

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 143**

51 Int. Cl.:

H01M 4/131 (2010.01) **H01M 4/485** (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/40 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2007 E 07701717 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 1997169**

54 Título: **Partículas de óxido metálico recubiertas, con baja tasa de disolución, procedimientos de preparación y utilización en sistemas electroquímicos**

30 Prioridad:

25.01.2006 CA 2534243

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.11.2015

73 Titular/es:

**HYDRO-QUEBEC (100.0%)
75, BOULEVARD RENÉ-LÉVESQUE OUEST
Montréal, Québec H2Z 1A4, CA**

72 Inventor/es:

**CHAREST, PATRICK;
PERRIER, MICHEL;
DONTIGNY, MARTIN;
PETITCLERC, MICHEL;
GUERFI, ABDELBAST y
ZAGHIB, KARIM**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 550 143 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Partículas de óxido metálico recubiertas, con baja tasa de disolución, procedimientos de preparación y utilización en sistemas electroquímicos

5 La presente invención se refiere a un material para electrodos constituido por partículas que comprenden un núcleo a base de óxido metálico ácido, cuya superficie está recubierta, como mínimo parcialmente, por un polímero que presenta una estabilidad electroquímica mayor de 3,7 voltios.

10 La presente invención también se refiere a procedimientos que permiten la preparación de una mezcla de dichas partículas y en los que se llevan a cabo etapas de mezclado de los constituyentes de las partículas.

Estas partículas presentan la ventaja de tener una baja tasa de solubilidad del óxido metálico presente en el núcleo, incluso tras haber sido sometidas a un número considerable de ciclos electroquímicos.

15 Entre las muchas aplicaciones posibles del material para electrodos, según la presente invención, se puede citar el recubrimiento de los soportes de electrodos. Los electrodos obtenidos de este modo tienen un funcionamiento particularmente estable y, por consiguiente, pueden utilizarse ventajosamente en sistemas electroquímicos de alto rendimiento.

20 Los electrodos y generadores obtenidos de este modo constituyen también un objeto de la presente invención, del mismo modo que los procedimientos para la preparación de los electrodos y generadores, según la presente invención.

ANTECEDENTES

El documento "Study of Mn dissolution from LiMn₂O₄ spinel electrodes using in situ total reflection X-ray fluorescence analysis and fluorescence XAFS technique", de Yasuko Terada, en Journal of Power Sources 97-98 (2001), páginas 420-422, pone de manifiesto el fenómeno de disolución de los óxidos LiMn₂O₄ en baterías secundarias y la pérdida de capacidad que se deriva del mismo.

El documento "In situ XAFS study of the electrochemical deintercalation of Li from Li_{1-x}Mn_{2-y}CrO₄", de Izumi Nakai y otros, en Journal of Power Sources 97-98 (2001), páginas 412-414, describe también el fenómeno de disolución del óxido metálico y propone remediar parcialmente la inestabilidad de la estructura mediante la sustitución parcial del Mn por Cr, Co o Ni. Esta técnica resulta compleja y presenta inconvenientes por el hecho de que exige una nueva síntesis y el ajuste del dopante para que la estructura sea electroquímicamente estable.

El documento "Influence of the particle size on the electrochemical properties of lithium manganese oxide", de Chung-Hsin Lu y otros, en Journal of Power Sources 97-98 (2001), páginas 458-469, pone de manifiesto el efecto que tiene el tamaño de las partículas de los óxidos de litio y manganeso sobre los valores de capacidad específica y sobre la eficacia coulombica de las partículas de óxido metálico de litio y manganeso.

La patente US 6.174.623 describe partículas de materias activas de electrodo positivo que presentan un recubrimiento conductor constituido por un polímero conductor desde el punto de vista electrónico, tal como, por ejemplo, la polianilina.

En los últimos años, el interés comercial de los óxidos metálicos como el LiV₃O₈, el V₂O₅ y el LiMn₂O₄, como elementos constitutivos y funcionales de los sistemas electroquímicos, ha sido muy limitado. Esta limitación proviene particularmente de la baja estabilidad de los óxidos metálicos en el marco de los ciclos de carga y descarga, y de las considerables pérdidas de rendimiento que se derivan de ella.

Por consiguiente, existía una necesidad de aumentar el valor de estos óxidos metálicos, considerados inestables, particularmente de los que presentan buenas propiedades electroquímicas, como el LiMn₂O₄ o el LiV₃O₈, y unos costes de producción moderados, principalmente a causa de su abundancia natural.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

Un primer objeto de la presente invención consiste en un material para electrodos constituido por partículas que comprenden un núcleo y un recubrimiento que recubre, como mínimo parcialmente, preferentemente, como mínimo, el 80%, aún más preferentemente, como mínimo, el 90%, y de la forma más ventajosa el 100% de la superficie de dicho núcleo, caracterizándose dichas partículas porque:

- dicho núcleo está compuesto preferentemente, como mínimo, por el 90%, aún más preferentemente, por lo menos, por el 94% en peso, de un óxido metálico seleccionado dentro del grupo que comprende LiMn₂O₄, V₂O₅, LiMn_(2-x)V_xO₄ 0 ≤ x ≤ 1, V₆O₁₃ y LiV₃O₈;

- el recubrimiento del núcleo está constituido a base de un polímero con una estabilidad electroquímica mayor o igual a 3,7 voltios, siendo dicho polímero un polímero electrónicamente no conductor que se selecciona entre los polímeros de tres ramificaciones o cuatro ramificaciones, y

5 - el recubrimiento tiene un espesor medio preferentemente comprendido entre 500 nanómetros y 2 micrómetros, y el núcleo recubierto tiene un tamaño medio

- d_{50} preferentemente comprendido entre 500 nanómetros y 40 micrómetros, estando comprendido aún más preferentemente dicho tamaño entre 2 y 20 micrómetros.

10 Según una realización ventajosa de la presente invención, preferentemente, el polímero utilizado para llevar a cabo el recubrimiento es químicamente estable o muy estable, o incluso extremadamente estable.

15 Preferentemente, la estabilidad electroquímica del polímero utilizado para el recubrimiento está comprendida entre 3,75 y 5 voltios.

Preferentemente, el óxido metálico es el LiV_3O_8 .

20 Según una variante ventajosa, el núcleo de las partículas comprende entre el 1% y el 12%, preferentemente entre el 6% y el 10% en peso, de un carbón seleccionado, preferentemente, dentro del grupo que comprende negro de etileno, grafito natural, grafito artificial, carbón de Shawinigan, carbón de Ketjen y mezclas de, como mínimo, dos de los mismos.

25 El polímero electrónicamente no conductor presenta, como mínimo, 3 ramificaciones, y aún más preferentemente del tipo de 4 ramificaciones, tal como los polímeros que se describen en la solicitud internacional publicada el 31 de julio de 2003 con la referencia WO 03/063287 (y más particularmente en las páginas 5, 8 y 9), presentada a nombre de Hydro-Québec, así como en las columnas 1 y 2 de la patente estadounidense US-A-6.190.804 (Ishiko y otros), que presentan terminaciones híbridas acrilato (preferentemente metacrilato) y alcoxi (preferentemente alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, aún más preferentemente metoxi o etoxi), o incluso vinilo.

30 Ventajosamente, el óxido metálico puede ser una mezcla (50:50) de LiV_3O_8 y V_2O_5 .

35 Otra subfamilia preferente de partículas de la invención puede estar constituida por partículas que comprenden un núcleo del óxido metálico LiV_3O_8 , con un tamaño de 5 micras, recubierto en el 80% de su superficie por un recubrimiento constituido por un polímero de 4 ramificaciones y con un espesor medio comprendido entre 10 nanómetros y 5 micrómetros, preferentemente comprendido entre 15 nanómetros y 2 micrómetros, caracterizado por una t_s menor del 5%.

40 Otra subfamilia preferente de partículas de la invención puede estar constituida por partículas que comprenden un núcleo de óxido metálico V_2O_5 , con un tamaño de 5 micrómetros, recubierto en el 80% de su superficie por un recubrimiento constituido por un polímero de 4 ramificaciones y con un espesor medio comprendido entre 10 nanómetros y 5 micrómetros, preferentemente comprendido entre 15 nanómetros y 2 micrómetros, caracterizado por una t_s menor del 4%.

45 Un segundo objeto de la presente invención comprende un procedimiento de preparación de un material para electrodos, según el primer objeto de la presente invención.

50 La preparación se puede llevar a cabo, ventajosamente, mediante el mezclado del polímero y un óxido metálico, por vía seca, sin adición de ningún disolvente, preferentemente en unas proporciones en peso del 10% al 90%, preferentemente del 40% al 80%, para cada uno de los componentes de la mezcla, siendo la cantidad de óxido metálico presente en la mezcla preferentemente mayor que la de polímero.

55 La preparación también se puede llevar a cabo mediante el mezclado homogéneo de partículas, según el primer objeto de la presente invención, en el que el mezclado se lleva a cabo:

- por preparación de una mezcla del polímero y un óxido metálico, preferentemente en unas proporciones en peso del 10% al 90%, preferentemente del 40% al 80%, para cada uno de los componentes de la mezcla, siendo la cantidad de óxido metálico presente en la mezcla, preferentemente, mayor que la de polímero; y

60 - con la adición en el disolvente, como mínimo, de un disolvente seleccionado dentro del grupo constituido por acetona, acetonitrilo, tolueno, MEK, NMP, o mezclas de, como mínimo, dos de los mismos, representando preferentemente el disolvente utilizado entre el 10% y el 80% en volumen, más preferentemente entre el 20% y el 70% del volumen total de disolvente y mezcla.

65 Ventajosamente, el mezclado se puede llevar a cabo por "ball milling", "sand mill", HEBM ("Hot Electron Bolometer Mixer"), mecanofusión, "agglomaster", Nobita®, o por aplicación de, como mínimo, dos de estas técnicas,

preferentemente a una temperatura comprendida entre 10°C y 40°C y, ventajosamente, en presencia de un gas inerte seleccionado dentro del grupo que comprende nitrógeno, argón o aire seco.

5 Un tercer objeto de la presente invención está constituido por los electrodos constituidos por un soporte de electrodo, estando constituido dicho soporte, preferentemente, por un material metálico o un material plástico conductor, y preferentemente recubierto de forma homogénea, como mínimo parcialmente, por una mezcla constituida, como mínimo, por el 40%, preferentemente entre el 50% y el 80% en peso, del material para electrodos definido en el primer objeto de la presente invención u obtenido por uno de los procedimientos definidos en el segundo objeto de la presente invención.

10 Preferentemente, en los electrodos de la presente invención, como mínimo un polímero actúa como aglutinante de dicho electrodo mediante la creación de puentes entre el soporte de electrodo, las partículas a base de óxido metálico y el recubrimiento a base de polímeros.

15 Ventajosamente, el polímero aglutinante puede ser una mezcla de un polímero de recubrimiento de alta estabilidad y de carácter aglutinante y un polímero aglutinante (polímero que aglutina las partículas en el cátodo) diferente del polímero presente en el recubrimiento.

20 Preferentemente, el polímero aglutinante puede estar constituido únicamente por un polímero de recubrimiento con una estabilidad electroquímica elevada.

Según una realización ventajosa de la presente invención, los electrodos pueden comprender, como mínimo, un polímero que contiene, como mínimo, una sal de litio y, como mínimo, un carbón con una superficie específica mayor o igual a 1 m²/g, preferentemente mayor de 50 m²/g.

25 Preferentemente, la mezcla (polímero-óxido-sal-carbón) se obtiene sin adición de disolvente, ventajosamente aplicando el método Doctor Blade y/o por extrusión.

30 Según otra realización ventajosa, la mezcla (polímero-óxido-sal-carbón) se obtiene con la adición de disolvente, seleccionado preferentemente dentro del grupo constituido por acetona, acetonitrilo, tolueno, MEK, VC, DEC, DMC, EMC, DME o mezclas de, como mínimo, dos de los mismos, preferentemente mediante la aplicación del método Doctor Blade y/o por extrusión.

35 Ventajosamente, la composición del polímero puede representar entre el 1% y el 70% en peso, con respecto al peso total de la mezcla (polímero + sal + óxido + carbón).

Los electrodos en los que la composición del carbón representa entre el 1% y el 10% en peso, con respecto al peso total de la mezcla (polímero + sal + óxido + carbón), son particularmente interesantes.

40 Preferentemente, la concentración de sal presente en la mezcla (polímero-óxido-sal-carbón), y expresada con respecto al polímero, está comprendida entre 0,1 M y 3 M, preferentemente entre 0,7 M y 2 M.

45 Otra familia de electrodos de la presente invención puede estar constituida por los electrodos en los que el carbón, presente en la mezcla (polímero-óxido-sal-carbón), es una mezcla de un primer carbón de tipo grafito con una superficie específica menor de 50 m²/g y un segundo carbón de tipo gran superficie, no grafito, con una superficie específica mayor de 50 m²/g; la superficie específica se mide por el método BET.

50 Ventajosamente, el carbón presente en el electrodo es de tipo fibra de carbono VGCF, por ejemplo derivado de mesofase o de PAN (poliacrilonitrilo).

Preferentemente, en el electrodo, la sal está disuelta en el polímero y se selecciona dentro del grupo que comprende LiFSI, LiTFSI, LiBETI, LiPF₆ y mezclas de, como mínimo, dos de las mismas.

55 Según una realización ventajosa, se puede extender una mezcla líquida de óxido-polímero-sal-carbón sobre un colector de corriente de tipo metálico por extrusión o por "Doctor Blade", "slot die", "coma".

60 Según una forma de realización ventajosa, el polímero puede ser de tipo cuatro ramificaciones, preferentemente, como mínimo, con dos ramificaciones susceptibles de dar lugar a una reticulación, y se transforma en matriz polimérica por reticulación, opcionalmente en presencia de un disolvente orgánico, tras extender la mezcla sobre el soporte de electrodo. La reticulación se puede llevar a cabo, ventajosamente, sin la adición de otro agente de reticulación que no sea el óxido metálico.

65 Según otra variante ventajosa, el polímero puede ser de tipo EG, preferentemente, como mínimo, con dos ramificaciones susceptibles de dar lugar a una reticulación, y es transformado en matriz polimérica por reticulación, opcionalmente en presencia de un disolvente orgánico, tras extender la mezcla sobre el soporte de electrodo.

Un quinto objeto de la presente invención está constituido por un generador electroquímico que comprende, como mínimo, un material para electrodos tal como se ha definido en el primer objeto de la presente invención.

5 Ventajosamente, el generador electroquímico es de tipo generador de litio y el cátodo recubierto puede ser introducido en dicho generador de litio con un polímero seco como electrolito; la batería no contiene ningún disolvente líquido.

10 Según una realización ventajosa de dichos generadores electroquímicos, el electrolito está formado por el mismo material que el aglutinante y el recubrimiento.

Ventajosamente, el electrolito:

- está constituido por un material diferente del que constituye el aglutinante y/o el recubrimiento; y/o

15 - desempeña asimismo el papel de separador y está constituido por un polímero seco que presenta una estabilidad electroquímica mayor de 3,7 voltios; y/o

20 - desempeña asimismo el papel de separador y está constituido por un polímero seco que presenta una estabilidad electroquímica menor de 3,7 voltios.

Ventajosamente:

25 - el ánodo es de tipo litio o aleación de litio o carbón, grafito, fibra de carbono, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, WO_2 , preferentemente litio metálico o ligeramente aleado; y/o

- el litio está aleado con Al, Sn, carbón, Si, Mg, y el contenido de metal aleado es mayor de 50 ppm, preferentemente mayor de 500 ppm.

30 Se puede utilizar un generador, tal como se define en el quinto objeto de la presente invención, en un vehículo eléctrico, un vehículo híbrido, en telecomunicaciones, UPS y en dispositivos electrocrómicos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

35 La figura 1 muestra el fenómeno de disolución observado para partículas pequeñas, sin revestir, a base de óxido de vanadio litiado y de fórmula LiV_3O_8 .

La figura 2 muestra el fenómeno de disolución de partículas grandes, sin revestir, a base de óxido de vanadio litiado.

40 La figura 3 muestra el mecanismo de formación general de dendritas durante la disolución de un óxido metálico ácido en un sistema electroquímico de tipo batería de polímero de litio sólido.

La figura 4 muestra el comportamiento de un electrodo, según la presente invención, en el que las partículas de óxido metálico han sido recubiertas con un polímero estable que ralentiza la disolución del vanadio en el electrodo.

45 La figura 5 muestra el dispositivo utilizado para detectar la corriente de oxidación de un óxido metálico y para cuantificar el límite de la tensión de funcionamiento del polímero.

50 La figura 6 muestra los resultados, en forma de curvas, de la medición de la estabilidad de las partículas de óxido metálico LiV_3O_8 recubiertas, respectivamente, por un polímero de poliéter con un peso molecular MW de 70.000, en el primer caso, y por un polímero de 4 ramificaciones, en el segundo.

La figura 7 representa la evolución de la estabilidad química del polímero de poliéter con un peso molecular MW de 70.000, por un tratamiento térmico de 1 día, 3 días, a continuación de 1 semana y 2 semanas.

55 La figura 8 representa la evolución de la estabilidad química del polímero ERM-4B, que es un macromonomero con cuatro ramificaciones, con un peso molecular medio MW de 10.000, una viscosidad de 3,5 Pa·s a 25°C y caracterizado por un número de grupos funcionales acrilato por molécula de 3, por un tratamiento térmico con una duración de 3 días, correspondiendo las diferentes curvas a mediciones de estabilidad llevadas a cabo por un tratamiento térmico de 1 día, 3 días, a continuación de 1 semana, 2 semanas, y a la constatación de la reticulación.

60 La figura 9 representa la evolución de la estabilidad química del polímero EG-2500, comercializado con la marca Elexcel, que es un macromonomero hiperramificado, acrilato de polioxialquilenglicol con un número de grupos acrilato por molécula de 1,5, un peso molecular medio MW de 2.500 y caracterizado por una viscosidad de 0,3 Pa·s a 25°C, correspondiendo las diferentes curvas a mediciones de estabilidad llevadas a cabo por un tratamiento térmico de 1 día, 3 días, a continuación de 1 semana y 2 semanas, y a la constatación de la reticulación.

65

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERENTES

5 Tal como se utiliza en la presente descripción, la expresión “polímero salado” se refiere a un polímero que contiene una sal, tal como un polímero salado, como mínimo, por una sal seleccionada dentro del grupo que comprende sales de tipo LiFSI, LiTFSI, LiBETI, LiDCTA, LiBF₄ y LiPF₆.

Tal como se utiliza en la presente descripción, la expresión “estabilidad electroquímica” se refiere a la ventana de estabilidad del polímero; fuera de esta ventana, el polímero se degrada.

10 Tal como se utiliza en la presente descripción, la expresión “polímeros de 3 ramificaciones” se refiere, tal como se ilustra en el documento “Relationship between Structural Factor of Gel Electrolyte and Characteristics of Electrolyte and Lithium-ion Polymer Battery Performances”, de Hiroe Nakagawa y otros, The 44th Symposium in Japan, 4-6 de noviembre, 2003, abstract 3D26, a polímeros con tres ramificaciones que tienen forma de peine de 3 ramificaciones. Las 3 ramificaciones sustancialmente paralelas de estos polímeros están fijadas, preferentemente, en el centro y en los dos extremos de una cadena principal de tamaño pequeño, que comprende preferentemente 3 átomos, preferentemente 3 átomos de carbono, en la cadena.

En el caso de una cadena de 3 átomos de carbono, cada uno de estos átomos está unido a una ramificación.

20 Entre estos polímeros de tres ramificaciones, y en el contexto de la presente invención, resultan preferentes los que tienen un peso molecular medio (MW) comprendido entre 1.000 y 1.000.000, más preferentemente los que tienen un peso molecular medio comprendido entre 5.000 y 100.000.

25 Tal como se utiliza en la presente descripción, la expresión “polímeros de cuatro ramificaciones” se refiere a la solicitud de patente WO 03/063287 citada anteriormente, que se incorpora como referencia a la presente solicitud y que describe una familia preferente de polímeros de cuatro ramificaciones.

30 Dichos polímeros tienen forma de peine con 4 ramificaciones. Las 4 ramificaciones de estos polímeros, sustancialmente paralelas, están fijadas, respectivamente, entre los dos extremos (preferentemente fijadas a la cadena de forma simétrica) y a los dos extremos de una cadena de tamaño pequeño formada, preferentemente, por una cadena que comprende 4 átomos, que son preferentemente 4 átomos de carbono.

En el caso de una cadena de 4 átomos de carbono, cada átomo está unido a una ramificación.

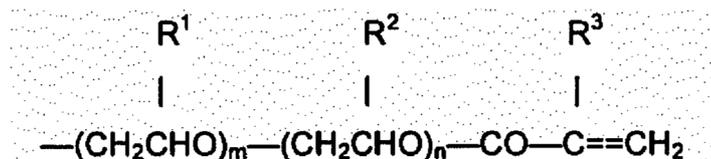
35 Preferentemente, dichos polímeros poseen terminaciones híbridas, más preferentemente terminaciones híbridas de tipo acrilato (preferentemente, metacrilato) y alcoxi (preferentemente, alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, aún más preferentemente metoxi o etoxi), o incluso vinilo, siendo susceptible de dar lugar a reticulación, como mínimo, una ramificación de dicho polímero de cuatro ramificaciones (y preferentemente, como mínimo, dos ramificaciones).

40 Preferentemente, el polímero de cuatro ramificaciones es uno de los definidos en las columnas 1 y 2 de la patente estadounidense US-A-6.190.804, citada anteriormente, que se incorpora como referencia a la presente solicitud.

45 Preferentemente, dicho polímero es un polímero de estrella de tipo poliéter, que posee, como mínimo, cuatro ramificaciones con terminaciones que contienen las siguientes funciones: acrilato o metacrilato y alcoxi, aliloxi y/o viniloxi, siendo activas, como mínimo, una de estas funciones, y preferentemente, como mínimo, dos de estas funciones, para permitir una reticulación.

50 Otras familias de poliéteres, con un peso molecular mayor o igual a 30.000, se utilizan ventajosamente en el contexto de la presente invención.

Según otra realización preferente de la presente invención, el polímero de 4 ramificaciones es un polímero tetrafuncional, preferentemente de peso molecular elevado, que responde a la fórmula (I):



55 en la que R¹ y R² representan, cada uno, un átomo de hidrógeno o un alquilo inferior (preferentemente entre 1 y 7 átomos de carbono); R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; m y n representan, cada uno, un entero mayor o igual a 0; en cada cadena de peso molecular elevado, m + n > 35, y cada uno de los grupos R¹, R², R³ y cada uno de los parámetros m y n pueden ser iguales o diferentes en las 4 cadenas de peso molecular elevado.

60

Entre estos polímeros de cuatro ramificaciones, son particularmente interesantes los que tienen un peso molecular medio comprendido entre 1.000 y 1.000.000, aún más preferentemente los que tienen un peso molecular medio comprendido entre 5.000 y 100.000.

5 Según otro modo preferente, se retienen los poliéteres de tipo estrella de, como mínimo, cuatro ramificaciones con una terminación híbrida (acrilato o metacrilato y alcoxi, aliloxi, viniloxi). Su tensión de estabilidad es significativamente mayor de 4.

10 Igualmente, los polímeros vinílicos de tipo EG, y más particularmente los descritos en la solicitud de patente EP-A-1249461 (Wendel y otros), que se incorpora como referencia en el presente documento, tienen un interés particular como material protector. Entre estos polímeros, son particularmente preferentes los que tienen un peso molecular medio comprendido entre 600 y 2.500.

15 Pueden obtenerse ventajosamente polímeros de esta familia por reacción de óxido de etileno y propanol-1-epoxi-2,3 con el material de partida, o por reacción del propanol-1-epoxi-2,3 con etilenglicol como material de partida, a fin de producir un compuesto polimérico. A esta etapa le sigue la introducción de grupos funcionales polimerizables y/o no polimerizables en cada extremo de una cadena principal y de las cadenas laterales del compuesto polimérico resultante.

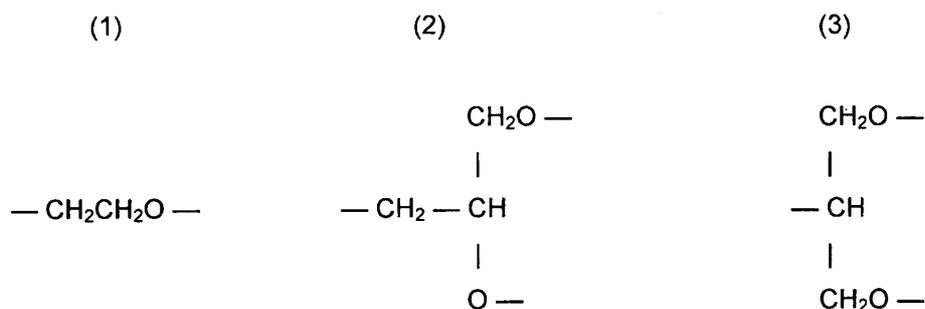
20 Los compuestos que presentan uno o varios residuos de hidrógeno activos y de alcóxido también pueden utilizarse como material de partida.

25 Entre los ejemplos de residuos de hidrógeno activos para el compuesto que tiene uno o varios residuos de hidrógeno activos, se incluyen el grupo de los hidroxilos, que tienen, preferentemente, entre 1 y 5 restos de hidrógeno activos. Entre los ejemplos específicos de compuestos con uno o varios residuos de hidrógeno activos se incluyen el monometiléter de trietilenglicol, el etilenglicol, la glicerina, la diglicerina, el pentaeritritol y sus derivados.

Entre los ejemplos específicos de alcóxido se incluyen también el CH₃ONa, el t-BuOK y sus derivados.

30 Los compuestos de polímero de poliéter, según la presente invención, tienen la unidad estructural representada por la fórmula (1), así como la unidad estructural representada por la fórmula (2) y/o la unidad estructural representada por la fórmula (3). El número de unidades estructurales representadas por la fórmula (1) en una molécula está comprendido entre 1 y 22.800, más ventajosamente entre 5 y 11.400, y aún más ventajosamente entre 10 y 5.700. El número de unidades estructurales de la fórmula (2) o (3) (pero cuando se incluyen las dos, es el número total)

35 está comprendido entre 1 y 13.600, más ventajosamente entre 5 y 6.800, y aún más ventajosamente entre 10 y 3.400, así como dentro de una molécula.



40 Entre los ejemplos de grupos funcionales polimerizables, introducidos en cada extremo molecular, se incluyen los residuos (met)acrilatos, los grupos alilo y los grupos vinilo, y entre los ejemplos de grupos funcionales no polimerizables se incluyen los grupos alquilo o los grupos funcionales que comprenden átomos de boro.

45 Como los grupos alquilo anteriores, los grupos alquilo que tienen entre 1 y 6 átomos de carbono son ventajosos, los que tienen entre 1 y 4 átomos de carbono son más ventajosos y los grupos metilo son particularmente ventajosos.

Entre los ejemplos de grupos funcionales que comprenden átomos de boro se incluyen los representados por las siguientes fórmulas (4) o (5):



5 R¹¹ y R¹², en la fórmula (4), y R²¹, R²², R²³, en la fórmula (5), pueden ser iguales o diferentes, y cada uno representa un hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxi, arilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, cicloalquilo, ciano, hidroxilo, formilo, ariloxi, alquiltio, ariltio, aciloxi, sulfoniloxi, amino, alquilamino, arilamino, carbonamino, oxisulfonilamino, sulfonamida, oxicarbonilamino, ureido, acilo, oxicarbonilo, carbamoilo, sulfonilo, sulfínilo, oxisulfonilo, sulfamoilo, carboxilato, sulfonato, fosfonato, grupo heterocíclico, -B(R^a)(R^b), -OB(R^a)(R^b) u OSi(R^a)(R^b)(R^c). (R^a), (R^b) y (R^c) representan, cada uno, un hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxi, arilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, cicloalquilo, ciano, hidroxilo, formilo, ariloxi, alquiltio, ariltio, aciloxi, sulfoniloxi, amino, alquilamino, arilamino, carbonamino, oxisulfonilamino, sulfonamida, oxicarbonilamino, ureido, acilo, oxicarbonilo, carbamoilo, sulfonilo, sulfínilo, oxisulfonilo, sulfamoilo, carboxilato, sulfonato, fosfonato, grupo heterocíclico o derivados de los mismos. R¹¹ y R¹², en la fórmula (4), y R²¹, R²², R²³, en la fórmula (5), pueden estar unidos para formar un anillo, y dicho anillo puede tener sustituyentes. Cada grupo también puede estar sustituido con grupos sustituibles. Además, X⁺, en la fórmula (5), representa un ion de metal alcalino, y es, ventajosamente, un ion de litio.

15 Los extremos de las cadenas moleculares del polímero de poliéter pueden ser, en todos los casos, grupos funcionales polimerizables o grupos funcionales no polimerizables, o pueden incluir a ambos.

20 El peso molecular medio (MW) de este tipo de compuesto de polímero de poliéter no está particularmente limitado, pero generalmente está comprendido, aproximadamente, entre 500 y 2 millones, y ventajosamente entre aproximadamente 1.000 y 1,5 millones.

25 Por otro lado, los polímeros de estas familias preferentes se seleccionan, ventajosamente, entre los polímeros reticulables por radiación ultravioleta, infrarrojo, tratamiento térmico y/o haz de electrones ("EBeam").

30 Según la presente invención, se ha descubierto, inesperadamente, que la naturaleza ácida o básica de un óxido metálico afecta en gran medida a su estabilidad. Así, los óxidos solubles, tales como el LiV₃O₈ y el V₂O₅, suelen presentar pH ácidos, mientras que los óxidos insolubles, tales como el LiFePO₄ y el LiCoO₂, suelen presentar pH básicos.

La tabla I muestra algunos valores de pH para los óxidos metálicos LiV₃O₈ y LiCoO₂, en presencia de cantidades variables de carbono mezclado con el óxido. El pH se midió por el procedimiento que se define a continuación.

Tabla I

Ensayo	Óxido	Ketjen (% en peso) pH = 10,6	Carbono (% en peso) pH = 8,2	Tiempo de muestreo	pH	Color
1	LiV ₃ O ₈	5		30	4,52	Amarillo
2	LiV ₃ O ₈	3,75		30	4,44	Amarillo
3	LiV ₃ O ₈	2,5	2,5	30	5,5	Amarillo
4	LiFePO ₄	5		30	10,1	Incoloro
5	LiFePO ₄	3,75		30	10,06	Incoloro
6	LiFePO ₄	2,5	2,5	30	10,04	Incoloro
7	LiFePO ₄			30	9,9	Incoloro
8	LiCoO ₂			30	8,6	Incoloro

35 Según la presente invención, también se ha descubierto que un recubrimiento con un polímero específico permite mejorar muy significativamente la estabilidad de las partículas de óxido metálico a pH ácido.

40 En efecto, las dificultades experimentadas con los óxidos metálicos solubles se han resuelto por el método descrito a continuación, y que está en línea con la idea principal de la presente invención, que consiste en recubrir la partícula de óxido metálico estable con un polímero de naturaleza específica.

Así, a modo de ejemplo, se protegen las partículas de LiV_3O_8 recubriéndolas con un polímero con un estabilidad electroquímica mayor o igual a 3,7 voltios.

5 Los polímeros utilizados para llevar a cabo el recubrimiento son, preferentemente, de tipo poliéter multiramificados o hiperramificados, particularmente los sintetizados por la empresa DKS y descritos en la patente US-A-6.190.804, que se incorpora como referencia en la presente solicitud.

10 Preferentemente, estos polímeros están salados, como mínimo, por una sal de tipo LiFSI , LiTFSI , LiBETI , LiBF_4 , LiPF_6 . Preferentemente, para el recubrimiento de las partículas de óxido se utiliza una mezcla (polímero-con como mínimo una sal) que es líquida a temperatura ambiente.

15 Según una realización ventajosa de la presente invención, el recubrimiento de las partículas de óxido metálico se lleva a cabo por uno de los procedimientos siguientes o por combinación, como mínimo, de dos de dichos procedimientos: "ball milling"; "jar milling"; HEBM ("High Energy Ball Milling"); mecanofusión; utilizando el dispositivo Nobulta, comercializado por la empresa Hosokawa, Japón; "Aggolmaster"; y "pebble mill".

El recubrimiento del óxido se puede llevar a cabo por diversos procedimientos, con o sin disolvente.

20 El polímero salado que recubre las partículas de óxido desempeña diversas funciones. Su función principal es garantizar la no disolución del óxido metálico, tal como el LiV_3O_8 . Su segunda función es la de aglutinante, entre las partículas de óxido presentes en la solución de recubrimiento del cátodo, por ejemplo, sobre un soporte de aluminio. La tercera función es la de garantizar la conductividad iónica de la sal entre las partículas y a través del separador.

25 Los siguientes parámetros, relativos a la naturaleza del polímero utilizado para el recubrimiento, tienen un papel importante en la estabilidad, es decir, en la baja disolución del óxido metálico ácido:

- la estabilidad electroquímica;

30 - estabilidad química del polímero; y

- el carácter conductor o no conductor.

35 Los diferentes procedimientos aplicados para la cuantificación de los diferentes parámetros de los polímeros utilizados para llevar a cabo el recubrimiento de las partículas de óxido metálico y para evaluar la estabilidad de las partículas de la invención se definen a continuación.

Método de medición del pH del óxido metálico

40 El pH del óxido metálico representa el valor medido mediante un electrodo de vidrio convencional en una solución acuosa del óxido, obtenida por la disolución, en condiciones normales de temperatura y presión, de 0,15 g del óxido en 10 cm^3 de agua. La solución se deja reposar durante una semana en condiciones normales de temperatura y, a continuación, se agita justo antes de tomar la medición con un aparato OAKTON serie 2100, comercializado por la empresa OAKTON. En el contexto de la presente invención, se clasifica como óxido metálico ácido toda muestra cuyo pH sea inferior a 7.

45 Cabe observar que la naturaleza y el porcentaje de carbón presente en la mezcla (carbón - óxido metálico) afecta al valor del pH, que difiere más o menos sustancialmente del óxido metálico solo. Este parámetro se puede utilizar para mejorar la estabilidad de los óxidos metálicos.

50 Con el fin de reducir la solubilidad y, de este modo, aumentar el pH del óxido, resulta preferente el siguiente método particular de recubrimiento de las partículas de óxido con carbono. El polvo de óxido se recubre con un polímero a base de PEO, poliacrilonitrilo, PMMA y/o PVC disuelto en un disolvente (acetonitrilo, agua, acetona, metanol,...). A continuación, la composición se seca y se carboniza a una temperatura de aproximadamente $600\text{-}700^\circ\text{C}$ en atmósfera inerte y durante 8-12 horas. La cantidad de polímero que se utiliza depende del contenido de carbón residual presente en la superficie de las partículas de óxido. La mezcla de óxido y solución de polímero se puede llevar a cabo por "jar mill", "ball mill" o mezclador de pintura.

55 Se ha demostrado que los óxidos solubles presentan generalmente pH ácidos, mientras que los óxidos insolubles, tales como el LiFePO_4 y el LiCoO_2 , tienen pH básicos.

60 También se ha descubierto que la marcada inestabilidad observada en los óxidos metálicos con carácter ácido, presentes en sistemas electroquímicos, se refleja por una migración de la especie soluble al ánodo, atravesando el electrolito y las películas de pasivación colocadas sobre el ánodo.

65 Este fenómeno negativo de disolución del óxido metálico y de formación de dendritas reduce considerablemente las propiedades fisicoquímicas de las películas de pasivación. Este fenómeno se puede observar en la figura 3, que

muestra el funcionamiento de la pila y el esquema de litio metálico no contaminado. Esta conclusión se deriva directamente de los resultados experimentales de XPS ("X-Ray-Photoelectron Spectroscopy") tras la disolución del vanadio que migra a través del electrolito sólido polimérico (SPE).

5 La figura 3 ilustra particularmente el mecanismo de formación general de dendritas durante la disolución de un óxido metálico ácido en un sistema electroquímico de tipo batería de polímero de litio sólido. SPE corresponde a Solid Polymer Electrolyte, y SEI se refiere a Solid Electrolyte Interface (película de pasivación). Las partículas de óxido metálico, inicialmente presentes solo en el cátodo, han reducido significativamente su tamaño durante los primeros 10 50 ciclos y han migrado parcialmente en el SPE y el ánodo de litio. Tras 100 ciclos, se han formado dendritas del óxido. Dichas dendritas se extienden desde el litio metálico al separador de litio, atravesando el electrolito. Las referencias utilizadas en la figura 3 son: 2 para litio (negativo), 4 para SPE ("Solid Polymer Electrolyte" - separador), 6 para carbono, 8 para óxido de vanadio, 10 para Li_2O , 12 para Li_2CO_3 , 14 para dendrita y 16 para cátodo.

15 Un metal del óxido soluble reacciona con el litio de la película de pasivación, convirtiéndolo en conductor electrónico y aumentando su espesor. La formación de dendritas puede provocar la perforación del SPE. Y, dado que las dendritas alcanzan un determinado tamaño, pueden tocar el cátodo y crear un cortocircuito que provoca la destrucción de la batería.

20 Las mediciones realizadas con una batería de polímero de litio de tipo laboratorio de 4 cm^2 de superficie muestran que, durante el ciclo, particularmente a una corriente elevada superior a C/1 (descarga en 1 hora), no se observa ninguna disolución para los óxidos insolubles de carácter básico, mientras que, a la misma corriente, los óxidos solubles sí se disuelven.

25 Método de medición de la estabilidad electroquímica del óxido metálico

Esta estabilidad se mide por el procedimiento desarrollado por el solicitante, que utiliza el dispositivo representado en la figura 3. Se utiliza una batería Mac con un modo potencioestático para caracterizar los materiales según la estabilidad electroquímica. Se trata de un ensayo de ciclovoltametría lenta. Se considera, cuando la velocidad de barrido es de 10 mV/h , que el material sigue encontrándose en su estado termodinámico estable. Los picos de corriente generados se encuentran, por consiguiente, en zonas en las que no hay actividad electroquímica. La degradación del material se presenta en zonas donde no hay actividad electroquímica del material. Dependiendo de la tensión, la degradación puede aumentar, formándose una pared electroquímica irreversible.

35 En la figura 6, se representa una curva de degradación del polímero. El inicio de la pared de oxidación indica el límite de estabilidad del polímero. Gracias al electrodo de carbón de alta superficie específica, tal como Ketjen o Shawinigan, la estabilidad electroquímica puede medirse fácilmente y puede detectarse la degradación del polímero.

40 Método de medición de la estabilidad electroquímica de un polímero

Para detectar el límite de la tensión eléctrica de funcionamiento del polímero con la corriente de oxidación, se utiliza el método electroquímico ya utilizado en la solicitud internacional publicada con la referencia WO/2003/063287 (que se incorpora como referencia en la presente solicitud), a nombre de Hydro-Québec, y se lleva a cabo utilizando el dispositivo que se muestra en la figura 5.

45 La figura 5 muestra el dispositivo utilizado para detectar la corriente de oxidación de un óxido metálico y para cuantificar el límite de la tensión de funcionamiento del polímero. Las referencias utilizadas en la figura 5 son: 28 para litio, 30 para SPE, 32 para carbón de Shawinigan y 34 para aglutinante (polímero con 4 ramificaciones).

50 El cátodo utilizado para las mediciones es un compuesto de polímero y carbón de superficie elevada distribuido sobre un colector de corriente de aluminio. Gracias a la superficie desarrollada por el carbón, este material actúa como detector y puede detectar cualquier corriente de oxidación con una intensidad tan baja como de aproximadamente 2 microamperios . El electrolito en forma sólida o líquida, empapado en una membrana de tipo poliolefina microporosa, tal como Celgard®, es estable a una tensión elevada.

55 El ánodo se compone de litio metálico, que actúa como electrodo de referencia y como contraelectrodo.

El método electroquímico utilizado es la ciclovoltametría lenta, aplicada con una velocidad de barrido de 10 mV/h . Dicho método ilustra la corriente de oxidación en función de la tensión: cada vez que la corriente se aproxima a cero, la tensión de funcionamiento del polímero es estable.

60 El valor de la estabilidad electroquímica se define como el valor de la tensión aplicada al sistema cuando se observa el cambio brusco de corriente/tensión (I en función de V).

Modelo de la estabilidad química como ensayo preliminar de la estabilidad electroquímica del polímero de recubrimiento

5 La estabilidad del polímero utilizado como electrolito en el cátodo se determina mediante la preparación de una muestra de solución de recubrimiento que comprende el óxido, el polímero, la sal y el disolvente de recubrimiento. Se toma una muestra de esta solución (0,3 g) y se introduce en una botella de muestras de 40 ml y a continuación se evapora el disolvente sometiendo las diversas muestras a vacío durante una noche. Las botellas de muestra se cierran herméticamente en atmósfera de argón y a continuación se transfieren a un autoclave para su tratamiento a 80°C. Se ha llevado a cabo un control de la estabilidad del polímero en función del tiempo disolviendo el cátodo en 10 THF e inyectándolo a continuación, tras su filtración, en un sistema de GPC a fin de determinar el peso molecular y la polidispersidad del polímero extraído. Posteriormente, estos resultados se comparan con los resultados de un polímero no sometido a ningún tratamiento térmico.

15 Los resultados se muestran en las figuras 7 a 9 en forma de curvas de GPC comparativas. La figura 7 muestra la evolución del peso molecular de un polímero estándar en función del tiempo tras un tratamiento térmico. Esta figura demuestra que, tras menos de dos horas a 80°C en presencia de óxido de vanadio en OCV ("open circuit voltage") a 3,55 voltios, el polímero inicia una degradación significativa. Esta degradación continúa hasta que el polímero se degrada por completo. Esta etapa se alcanza en menos de 2 días.

20 Las figuras 8 y 9 muestran la evolución del peso molecular de polímeros nuevos (respectivamente, el ERM-4B y el EG-2500) en las mismas condiciones de degradación. Dichas figuras demuestran, para estos dos polímeros, que las muestras de cátodos extraídas se mantienen estables durante un período de más de 2 horas a 80°C. A continuación, se observa una disminución de la tasa de extracción, aunque el peso molecular y la polidispersidad del extrayente se mantienen estables. Tras más de tres días para el ERM-4 ramificaciones (también llamado "4 ramificaciones") y un día, respectivamente, para el EG-2500, los polímeros están totalmente reticulados y no muestran ningún signo de 25 degradación. Entonces se extraen únicamente los subproductos asociados a la reacción de reticulación y se analizan por GPC.

30 Gracias a estos análisis de estabilidad, llevados a cabo a varias temperaturas, es posible concluir que los nuevos polímeros de tipo ERM-4B o EG-2500 son significativamente más estables a la oxidación que un óxido de vanadio y que, con el tiempo, es posible reticular in situ estos electrolitos en el cátodo, y que dicha reticulación permanece estable durante varias semanas a alta temperatura (80°C o 110°C).

35 Por consiguiente, se considera que un polímero es químicamente estable si su peso molecular, tras haber sido sometido a un tratamiento térmico a 80°C durante 1 día, no ha disminuido más del 10%.

Se considera, en estas condiciones, que un polímero es muy estable si la disminución de su peso molecular es menor del 5% en las mismas condiciones.

40 Un polímero se considera extremadamente estable si su peso molecular, tras haber sido sometido a un tratamiento térmico a 80°C durante 3 semanas, no ha disminuido más del 5%.

45 Los polímeros químicamente estables, preferentemente los polímeros moderadamente estables y, más preferentemente, los que se clasifican como muy estables, según este ensayo, se utilizan ventajosamente en el contexto de la presente invención para constituir el recubrimiento de las partículas de los óxidos metálicos solubles.

Definición de la tasa de solubilidad de un óxido metálico presente en el cátodo de un sistema electroquímico

50 En el contexto de la presente invención, se denomina tasa de solubilidad (t_s) del óxido metálico, en un tiempo fijo, el porcentaje de partículas de óxido metálico presentes inicialmente en el cátodo que migran hacia el electrolito y hacia el ánodo.

A continuación se ilustra un ejemplo de aplicación del método de medición de la tasa de solubilidad del óxido de vanadio y del método de cálculo de la tasa de disolución de vanadio.

55 Se observa al microscopio una vista en sección de una batería de litio (litio/SPE/cátodo) antes y después del ciclo.

60 Antes del ciclo: gracias a la EDX (energía dispersiva de rayos X) acoplada a un microscopio electrónico de barrido, que traza el mapa ("mapping") de la superficie del elemento vanadio en el cátodo. Esta superficie se toma como referencia del 100%, y cuando se analiza el mapa de vanadio en el separador (SPE) y el litio, no se detecta ninguna traza ni superficie de vanadio. Se habla entonces del 0% de vanadio disuelto.

65 Tras el ciclo: la superficie del mapa ("mapping") de vanadio en el SPE y el litio es del 5%, es decir, antes del ciclo, el mapa de vanadio del cátodo corresponde a una superficie de $15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm} = 225 \text{ cm}^2$. Tras el ciclo, la superficie de vanadio que se encuentra en el SPE y la superficie del litio es de $11,5 \text{ cm}^2$.

Este recuento permite evaluar la tasa de vanadio equivalente al 5% de vanadio disuelto.

Definición del criterio de conductividad y/o no conductividad de un polímero

5 La conductividad eléctrica de una sustancia, también denominada capacidad de una superficie para conducir una corriente eléctrica, se define como la inversa de la resistividad: $\sigma = 1/\rho$. Puesto que la intensidad del campo eléctrico en el material se expresa mediante la relación $E = V/L$, la ley de Ohm puede expresarse en términos de densidad de corriente mediante la fórmula $J = \sigma E$. Se consideran metales conductores los que cumplen la relación $\sigma > 10^5 (\Omega \cdot m)^{-1}$. Se consideran materiales semiconductores los que satisfacen la relación: $10^{-6} < \sigma < 10^5 (\Omega \cdot m)^{-1}$. Se consideran materiales aislantes los que satisfacen la relación $\sigma < 10^{-6} (\Omega \cdot m)^{-1}$.

En el contexto de la presente invención, se clasifican como polímeros conductores los que tienen una conductividad mayor de $10^{-5} (\Omega \cdot m)^{-1}$ y como polímeros no conductores los que tienen una conductividad menor o igual a $10^{-6} (\Omega \cdot m)^{-1}$.

15 Parámetros de fabricación de generadores electroquímicos que incorporan partículas de óxido metálico recubiertas, según la presente invención

El generador electroquímico o batería está formado, como mínimo, por 3 películas, que actúan, respectivamente, como ánodo, electrolito y cátodo.

20 Ánodo: una película de litio o de litio aleado, o de litio-carbón. Preferentemente, la película es de litio.

Electrolito (SPE): una película de polímero seco sin disolvente. Su naturaleza depende del óxido del cátodo.

25 Para los óxidos que funcionan entre 1 y 3,6 voltios

Este caso corresponde a la tensión asociada al potencial a media descarga/100 horas, la tensión de funcionamiento del óxido está relacionada con el potencial a media descarga en C/100 (descarga en 100 horas).

30 A título de ejemplo: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1,5 voltios), LiV_3O_8 (2,55 voltios). En este caso, el SPE puede tener la misma naturaleza que el polímero de recubrimiento u otra distinta, es decir, caracterizado por una estabilidad menor o igual a 3,7 voltios.

35 Para los óxidos que funcionan entre 3 y 5 voltios

En este caso, preferentemente, el SPE debe tener la misma naturaleza que el polímero que recubre el óxido: por ejemplo, LiCoO_2 (3,6 voltios) y/o LiFePO_4 (3,5 voltios).

40 Cátodo: está formado por un óxido soluble o insoluble; preferentemente, el óxido es soluble, con un recubrimiento de tipo polímero estable, con una estabilidad electroquímica mayor o igual a 3,7 voltios.

El aglutinante puede tener la misma naturaleza que el recubrimiento del óxido, dado que el potencial del óxido está comprendido entre 3 y 5 voltios.

45 **EJEMPLOS**

Los siguientes ejemplos se indican a título puramente ilustrativo y no deben interpretarse como limitantes, en ningún sentido, de los objetos de la presente invención.

50 La tabla I anterior resume los parámetros de preparación de las partículas según los siguientes ejemplos 1 a 11.

Ejemplo 1

55 Se prepara una mezcla de carbón de Shawinigan (0,91 g) con un polímero de poliéter P70 con un peso molecular de 70.000 (2,63 g) y con una sal de LiTFSI (0,78 g).

Esta mezcla de 3 componentes se añade a 27,3 ml de acetonitrilo y el conjunto se homogeneiza en un "jar milling" durante 24 horas.

60 La solución se extiende sobre un soporte de aluminio con un espesor de 17 μm por aplicación del método Doctor Blade. El electrodo obtenido se seca al vacío a 90°C durante 24 horas. Se obtiene así un electrodo de 37 micrómetros de espesor. Dicho electrodo se denomina P70-carb1.

65 Se prepara una mezcla de carbón de Shawinigan (0,73 g) con un polímero "4 ramificaciones" Elexcel TA210 (2,06 g) y con una sal de LiTFSI (0,58 g). A continuación, los 3 componentes de la mezcla se mezclan con 28,9 ml de acetonitrilo. A continuación, la mezcla se homogeneiza en un "jar milling" durante 24 horas.

La solución se extiende sobre un soporte de aluminio por aplicación del método Doctor Blade. El electrodo obtenido se seca al vacío a 90°C. El espesor de dicho electrodo es de 35 micrómetros. Dicho electrodo se denomina 4B-carb1.

5 La batería se monta del siguiente modo:
- Litio/electrolito 1/4B - carbón 1 = Cell1

10 - Litio/electrolito 2/P70 - carbón 1 = Cell2

El litio está compuesto por una película de 55 micrómetros de espesor. El electrolito 1 es de tipo "4 ramificaciones", con un espesor de 20 micrómetros. El electrolito 2 es de tipo P70, con un espesor de 20 micrómetros.

15 Las baterías Cell1 y Cell2 se introducen en un autoclave a 80°C y se conectan a una pila Mac en modo potencioestático. Se aplica una ciclovoltametría lenta a las celdas Cell1 y Cell2, con una velocidad de barrido de 10 mV/h.

20 La batería Cell1 pone de manifiesto que el polímero de tipo "4 ramificaciones" (Figura 6) es estable hasta una tensión de 4,1 voltios.

La batería Cell2 pone de manifiesto que el polímero P70 (Figura 6) presenta una pequeña ola de degradación a aproximadamente 3,3-3,6 voltios, seguida por un primer pico de degradación a aproximadamente 3,74 voltios.

25 Ejemplo 2 - con polímero P70

Se mezclan 8,04 g de LiV_3O_8 , 0,43 g de carbón de Ketjen, 325 g de polímero P70 y 0,90 g de LiTFSI con 27 ml de acetonitrilo en un "jar milling" durante 24 horas, seguido de la evaporación del disolvente. Los resultados se muestran en la figura 7 en forma de curva de GPC comparativa. La figura 7 muestra la evolución del peso molecular del polímero en función de la duración del tratamiento térmico. Esta figura demuestra que, a partir de dos horas a 80°C, en presencia de óxido de vanadio a 3,55 voltios, el polímero inicia una degradación significativa. Esta degradación continúa hasta que el polímero se degrada por completo, lo que se alcanza en menos de 2 semanas.

35 Ejemplo 3 - con polímero de 4 ramificaciones

Se mezclan 8 g de LiV_3O_8 , 0,42 g de carbón de Ketjen, 3,25 g de polímero "4 ramificaciones" y 0,90 g de LiTFSI con 27 ml de acetonitrilo en un "jar milling" durante 24 horas.

40 Tras la evaporación del acetonitrilo a 80°C, las mediciones tomadas en la mezcla de partículas, y que se indican en la figura 8, ponen de manifiesto la evolución del peso molecular de los nuevos polímeros 4B, en las mismas condiciones de degradación que en el ejemplo 2.

45 Esta figura demuestra, para este polímero, que las muestras de cátodos extraídas se mantienen estables durante un período de más de 2 horas a 80°C. A continuación, se observa una disminución de la tasa de extracción, y esto a pesar de que el peso molecular y la polidispersidad del extrayente se mantienen estables. Tras más de 3 días, el ERM-4B está totalmente reticulado y no muestra ningún signo de degradación.

Se extraen únicamente los subproductos asociados a la reacción de reticulación y se analizan por GPC.

50 Ejemplo 4 - con polímero EG-2500

Se mezclan 8 g de LiV_3O_8 , 0,43 g de carbón de Ketjen, 3,25 g de polímero EG-2500 y 0,90 g de LiTFSI con 27 ml de acetonitrilo en un "jar milling" durante 24 horas.

55 Tras la evaporación del acetonitrilo a 80°C, las mediciones tomadas, que se indican en la figura 8, ponen de manifiesto la evolución del peso molecular del polímero EG-2500, en las mismas condiciones de degradación que los ejemplos 2 y 3. Por otro lado, esta figura demuestra, para este polímero, que las muestras de cátodos extraídas se mantienen estables durante un período de más de 2 horas a 80°C. A continuación, se observa una disminución de la tasa de extracción, y esto a pesar de que el peso molecular y la polidispersidad del extrayente se mantienen estables. Tras más de un día, el polímero EG-2500 está totalmente reticulado y no muestra ningún signo de degradación.

Se extraen únicamente los subproductos asociados a la reacción de reticulación y se analizan por GPC.

Ejemplo 5 - polímero P70 con óxido de LiV_3O_8 /pH menor de 7

Se mezclan en seco 8,04 g de LiV_3O_8 y 0,43 g de carbón de Ketjen por mecanofusión durante 45 minutos. El cotriturado LiV_3O_8 -carbón obtenido de este modo se mezcla con 3,25 g de polímero P70 y 0,904 g de LiTFSI, a los que se añaden 27 ml de acetonitrilo; esta mezcla se introduce en un recipiente metálico, en el que 1/3 del volumen está ocupado por la solución, 1/3 del volumen está ocupado por bolas de acero y 1/3 del volumen está desocupado. El recubrimiento se obtiene por HEBM durante 30 minutos a 25°C.

La solución se extiende sobre un colector de corriente de aluminio por aplicación del método Doctor Blade. El electrodo se seca al vacío durante 24 horas. El electrodo obtenido presenta un espesor de 45 micrómetros. El montaje de la pila se lleva a cabo del siguiente modo: Litio/SPE-/P70/LVO-P70.

La capacidad de la celda es de 5 mA·h, la batería se mantiene a 80°C durante 2 semanas, en modo potencioestático, a 3,6 voltios.

La capacidad se ha reducido en un 25% (3,75 mA·h); dicha pérdida de capacidad está directamente relacionada con la disolución del LiV_3O_8 , cuyo pH es menor de 7.

Ejemplo 6 - polímero de 4 ramificaciones con LiV_3O_8 /pH de 7

Se mezclan en seco 8,04 g de LiV_3O_8 y 0,43 g de carbón de Ketjen por mecanofusión durante 45 minutos. Este cotriturado LiV_3O_8 -carbón se mezcla con 3,25 g del polímero "4 ramificaciones" (Elexcel TA-210) y 0,904 g de LiTFSI, a los que se añaden 24,7 ml de acetonitrilo. La mezcla obtenida de este modo se introduce en un recipiente metálico, en el que 1/3 del volumen está ocupado por la solución de esta mezcla, 1/3 del volumen está ocupado por bolas de acero y 1/3 del volumen permanece desocupado. El recubrimiento se obtiene por HEBM durante 30 minutos a 25°C.

La solución se extiende sobre un colector de corriente de aluminio por el método Doctor Blade. El electrodo se seca al vacío durante 24 horas, y tiene un espesor de 45 micrómetros. El montaje de la pila se lleva a cabo del siguiente modo: Litio/SPE/-4 ramificaciones/LVO-4 ramificaciones.

La capacidad de la celda es de 5,5 mA·h, la batería se mantiene a 80°C durante 2 semanas, en modo potencioestático, a 3,6 voltios.

La capacidad medida en este momento es de 5,2 mA·h. La pérdida de capacidad es del 1%, que es el límite de error de la capacidad. Esto prueba que el LiV_3O_8 no está disuelto.

Ejemplo 7 - EG con LVO - EG

Se mezclan en seco 8,04 g de LiV_3O_8 y 0,43 g de carbón de Ketjen por mecanofusión durante 45 minutos. Este cotriturado LiV_3O_8 -carbón se mezcla con 3,25 g de polímero EG y 0,904 g de LiTFSI, a los que se añaden 45 ml de acetonitrilo; esta mezcla se introduce en un recipiente metálico, en el que 1/3 del volumen está ocupado por la solución de esta mezcla, 1/3 del volumen está ocupado por bolas de acero con un diámetro de 6,34 mm y 1/3 del volumen está desocupado. El recubrimiento se obtiene por HEBM durante 30 minutos a 25°C.

La solución se extiende sobre un colector de corriente de aluminio por el método Doctor Blade. El electrodo LVO-EG obtenido se seca al vacío durante 24 horas. El electrodo presenta un espesor de 45 micrómetros. El montaje de la pila se lleva a cabo del siguiente modo: Litio/SPE-EG-/LVO-EG.

La capacidad de la celda es de 5,5 mA·h, la batería se mantiene a 80°C durante 2 semanas, en modo potencioestático, a 3,6 voltios.

En este momento, la capacidad se ha reducido en un 25% (4,1 mA·h). Dicha pérdida de capacidad está directamente relacionada con la disolución del LiV_3O_8 , cuyo pH es menor de 7.

Ejemplo 8 - P70 con LiFePO_4 /pH mayor de 7

Se mezclan en seco 8 g de LiFePO_4 y 0,45 g de carbón de Ketjen por mecanofusión durante 45 minutos. Este cotriturado LiFePO_4 -carbón se mezcla con 3,25 g de polímero P70 y 0,9 g de LiTFSI, a los que se añaden 45 ml de acetonitrilo. Esta mezcla se introduce en un recipiente metálico, en el que 1/3 del volumen se llena con la solución de esta mezcla, 1/3 del volumen está ocupado por bolas de acero con un diámetro de 6,34 mm y 1/3 del volumen permanece desocupado. El recubrimiento se obtiene por HEBM durante 30 minutos a 25°C.

La solución se extiende sobre un colector de corriente de aluminio por aplicación del método Doctor Blade. El electrodo LiFePO_4 -P70 obtenido se seca al vacío durante 24 horas. El electrodo presenta un espesor de 45 micrómetros. El montaje de la pila se lleva a cabo del siguiente modo: Litio/SPE-P70-/LVO-P70.

La capacidad de la celda es de 4,5 mA·h, la batería se mantiene a 80°C durante 2 semanas, en modo potencioestático, a 3,63 voltios.

- 5 En este momento, la capacidad se ha reducido en un 27% (4,28 mA·h). Esta pérdida de capacidad está directamente relacionada con la inestabilidad en oxidación del polímero P70.

10 Cuando la batería se mantiene a 80°C durante 2 semanas, en modo potencioestático, a 4,00 voltios, la capacidad se reduce en un 51% (2,2 mA·h). Esta pérdida de capacidad está directamente relacionada con la inestabilidad en oxidación del polímero P70.

Ejemplo 9 - “4 ramificaciones” con LiFePO₄/pH mayor de 7

15 Se mezclan en seco 78 g de LiFePO₄ y 0,45 g de carbón de Ketjen por mecanofusión durante 45 minutos. Este cotriturado LiFePO₄-carbón se mezcla con 3,25 g de polímero “4 ramificaciones” y 0,9 g de LiTFSI, a los que se añaden 45 ml de acetonitrilo; esta mezcla se introduce en un recipiente metálico, en el que 1/3 del volumen se llena con la solución de mezcla, 1/3 del volumen está ocupado por bolas de acero con un diámetro de 6,34 mm y 1/3 del volumen está desocupado. El recubrimiento se obtiene por HEBM durante 30 minutos a 25°C.

20 La solución se extiende sobre un colector de corriente de aluminio por aplicación del método Doctor Blade; el electrodo LiFePO₄-4B se seca al vacío durante 24 horas, y tiene un espesor de 45 micrómetros. El montaje de la pila se lleva a cabo del siguiente modo: Litio/SPE-EG-/LiFePO₄-4B.

25 La capacidad de la celda es de 4,5 mA·h. La batería se mantiene a 80°C durante 2 semanas, en modo potencioestático, a 3,63 voltios.

La capacidad se mantiene invariable (4,5 mA·h); la conservación de la capacidad está directamente relacionada con la inestabilidad en oxidación del polímero “4 ramificaciones”.

30 Cuando la batería se mantiene a 80°C durante 2 semanas, en modo potencioestático, a 4,00 voltios, la pérdida de capacidad es del 1% (4,45 mA·h). Esta pérdida de capacidad está directamente relacionada con la inestabilidad en oxidación del polímero.

35 La conservación de la capacidad está directamente relacionada con la inestabilidad en oxidación del polímero “4 ramificaciones” (4B).

Ejemplo 10 - “4 ramificaciones” con LiFePO₄/pH mayor de 7

40 Se mezclan en seco 78 g de LiFePO₄ y 0,45 g de carbón de Ketjen por mecanofusión durante 45 minutos. Este cotriturado LiFePO₄-carbón se mezcla con 3,25 g de polímero EG-2500 y 0,9 g de LiTFSI, a los que se añaden 45 ml de acetonitrilo. Esta mezcla se introduce en un recipiente metálico, en el que 1/3 del volumen está ocupado por la solución de esta mezcla, 1/3 del volumen está ocupado por bolas de acero con un diámetro de 6,34 mm y 1/3 del volumen permanece desocupado. El recubrimiento se obtiene por HEBM durante 30 minutos a 25°C.

45 La solución se extiende sobre un colector de corriente de aluminio por aplicación del método Doctor Blade. El electrodo LiFePO₄-4B se seca al vacío durante 24 horas, y presenta un espesor de 45 micrómetros. El montaje de la pila se lleva a cabo del siguiente modo: Litio/SPE-EG-/LiFePO₄-4B.

50 La capacidad de la celda es de 4,5 mA·h, la batería se mantiene a 80°C durante 2 semanas, en modo potencioestático, a 3,63 voltios.

La capacidad se mantiene invariable (4,5 mA·h); la conservación de la capacidad está directamente relacionada con la inestabilidad en oxidación del polímero “4 ramificaciones”.

55 Cuando la batería se mantiene a 80°C durante 2 semanas, en modo potencioestático, a 4,00 voltios, la pérdida de capacidad es del 1% (4,45 mA·h). Esta pérdida de capacidad está directamente relacionada con la inestabilidad en oxidación del polímero.

60 La conservación de la capacidad está directamente relacionada con la inestabilidad en oxidación del polímero “4 ramificaciones”.

Ejemplo 11 - EG-2500 con LiFePO₄/pH mayor de 7

65 Se mezclan en seco 78 g de LiFePO₄ y 0,45 g de carbón de Ketjen por mecanofusión durante 45 minutos. El cotriturado LiFePO₄-carbón obtenido se mezcla con 3,25 g de polímero EG-2500 y 0,9 g de LiTFSI, a los que se añaden 45 ml de acetonitrilo. La mezcla obtenida se introduce en un recipiente metálico, en el que 1/3 del volumen

se llena con la solución de esta mezcla, 1/3 del volumen está ocupado por bolas de acero con un diámetro de 6,34 mm y 1/3 del volumen permanece desocupado. El recubrimiento se obtiene por HEBM durante 30 minutos a 25°C.

5 La solución se extiende sobre un colector de corriente de aluminio con un espesor de 17 μm por aplicación del método Doctor Blade. El electrodo $\text{LiFePO}_4\text{-4B}$ se seca al vacío durante 24 horas, y presenta un espesor de 45 micrómetros. El montaje de la pila se lleva a cabo del siguiente modo: Litio/SPE-EG/-/LIFEPO₄-polímero 4B.

10 La capacidad de la celda es de 4,5 mA·h. La batería se mantiene a 80°C durante 2 semanas, en modo potencioestático, a 3,63 voltios.

10 La capacidad se mantiene invariable (4,5 mA·h); la conservación de la capacidad está directamente relacionada con la inestabilidad en oxidación del polímero "4 ramificaciones".

15 Cuando la batería se mantiene a 80°C durante 2 semanas, en modo potencioestático, a 4,00 voltios, la pérdida de capacidad es del 1% (4,45 mA·h). Esta pérdida de capacidad está directamente relacionada con la inestabilidad en oxidación del polímero.

La conservación de la capacidad está directamente relacionada con la inestabilidad en oxidación del polímero EG.

20 El material compuesto por las partículas recubiertas, según la presente invención, presenta excelentes propiedades electroquímicas, particularmente en lo que se refiere al ciclo de vida de las baterías en las que se incorpora y en cuanto a su valor económico.

25 La figura 1 ilustra el fenómeno de disolución observado para partículas pequeñas, sin revestir, a base de óxido de vanadio litiado y de fórmula LiV_3O_8 . La inserción de Li en el óxido de vanadio provoca un aumento volumétrico de las partículas; en el origen de un tamaño medio de 5 micrómetros (D50). Las partículas litiadas tienen un tamaño medio de 5,5 micrómetros (D55), lo que corresponde a un aumento de tamaño comprendido entre el 3% y el 4%. Tras 50 ciclos, las partículas de óxido metálico tienen un tamaño medio menor, de 3,5 micrómetros.

30 La figura 2 ilustra el fenómeno de disolución de partículas grandes, sin revestir, a base de óxido de vanadio litiado. La inserción de Li en el óxido de vanadio provoca un aumento volumétrico de las partículas. Las partículas litiadas tienen un tamaño medio de 33 micrómetros. Tras 100 ciclos, las partículas de óxido metálico tienen un tamaño medio de 23 micrómetros.

35 La figura 4 muestra el comportamiento de un electrodo según la presente invención, en el que las partículas de óxido metálico han sido recubiertas con un polímero estable que ralentiza la disolución del vanadio en el electrodo. Las referencias utilizadas en la figura 4 son: 18 para litio, 20 para SPE, 22 para carbón de Ketjen, 24 para (polímero 4 ramificaciones) que recubre el óxido y 5 para el núcleo de óxido.

REIVINDICACIONES

1. Material para electrodos constituido por partículas que comprenden un núcleo y un recubrimiento que cubre, como mínimo parcialmente, la superficie de dicho núcleo, caracterizándose dichas partículas porque:
- 5 - dicho núcleo está compuesto, como mínimo, por el 90% en peso de un óxido metálico seleccionado dentro del grupo que comprende LiMn_2O_4 , V_2O_5 , $\text{LiMn}_{(2-x)}\text{V}_x\text{O}_4$ $0 \leq x \leq 1$, V_6O_{13} y LiV_3O_8 ;
- 10 - el recubrimiento del núcleo está constituido a base de un polímero con una estabilidad electroquímica mayor o igual a 3,7 voltios, siendo dicho polímero un polímero electrónicamente no conductor que se selecciona entre los polímeros de tres ramificaciones o cuatro ramificaciones; y
- 15 - el recubrimiento tiene un espesor medio comprendido entre 500 nanómetros y 2 micrómetros, y el núcleo que se recubre tiene un tamaño medio d_{50} comprendido entre 500 nanómetros y 40 micrómetros.
2. Material, según la reivindicación 1, en el que el núcleo de las partículas comprende entre el 1% y el 12% de un carbón seleccionado dentro del grupo que comprende negro de etileno, grafito natural, grafito artificial, carbón de Shawinigan, carbón de Ketjen y mezclas de, como mínimo, dos de ellos.
- 20 3. Material, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el recubrimiento del núcleo está constituido a base de:
- 25 - uno o varios polímeros salados por, como mínimo, una sal seleccionada dentro del grupo que comprende LiFSI, LiTFSI, LiBETI, LiDCTA, LiBF_4 y LiPF_6 ; y
- 30 - como máximo, el 10% de una carga seleccionada dentro del grupo que comprende SiO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 , y las mezclas de, como mínimo, dos de ellos.
4. Material, según la reivindicación 1, caracterizado porque cada una de las ramificaciones del polímero, que presenta 3 o 4 ramificaciones, tiene un grupo terminal acrilato, alcoxi o vinilo.
- 35 5. Material, según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero es un poliéter en forma de estrella, que tiene 4 ramificaciones que presentan grupos terminales seleccionados entre los grupos acrilato, metacrilato, alcoxi, aliloxi y viniloxi.
6. Material, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el óxido metálico es una mezcla (50:50) de LiV_3O_8 y V_2O_5 .
- 40 7. Material, según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas comprenden un núcleo de LiV_3O_8 o V_2O_5 con un tamaño de 5 micras, recubierto en el 80% de su superficie por un recubrimiento constituido por un polímero de 4 ramificaciones con un espesor medio comprendido entre 10 nanómetros y 5 micrómetros, y en que la t_s es menor del 5%.
- 45 8. Procedimiento de preparación de un material para electrodos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que consiste en preparar una mezcla del polímero y un óxido metálico en una proporción en peso comprendida entre el 10% y el 90%, para cada uno de los constituyentes de la mezcla, efectuándose dicha mezcla:
- 50 - por vía seca, sin disolvente; o
- añadiendo, como mínimo, un disolvente seleccionado dentro del grupo constituido por acetona, acetonitrilo, tolueno, MEK, NMP, o mezclas de, como mínimo, dos de ellos, representando dicho disolvente entre el 10% y el 80% del volumen total de disolvente y de mezcla de polímero y óxido.
- 55 9. Electrodo constituido por un soporte de electrodo, constituido por un material metálico o un material plástico conductor, estando recubierto dicho soporte, como mínimo parcialmente, por un material para electrodos, según una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 60 10. Electrodo, según la reivindicación 9, en el que el material contiene, además, un polímero diferente del polímero que constituye el recubrimiento y que actúa como aglutinante entre las partículas del cátodo.
11. Electrodo, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, que comprende, como mínimo, un polímero que contiene, como mínimo, una sal de litio y, como mínimo, un carbón con una superficie específica mayor o igual a $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

12. Electrodo, según la reivindicación 9 a 11, en el que:

- el contenido de polímero representa entre el 1% y el 70% en peso, con respecto al peso total de la mezcla (polímero + sal + óxido + carbón);

5 - el contenido de carbón representa entre el 1% y el 10% en peso, con respecto al peso total de la mezcla (polímero + sal + óxido + carbón);

10 - la concentración de sal en la mezcla (polímero-óxido-sal-carbón) está comprendida entre 0,1 M y 3 M, preferentemente entre 0,7 M y 2 M, con respecto al polímero.

13. Generador electroquímico, que contiene, como mínimo, un elemento constituyente, que comprende un material para electrodos, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

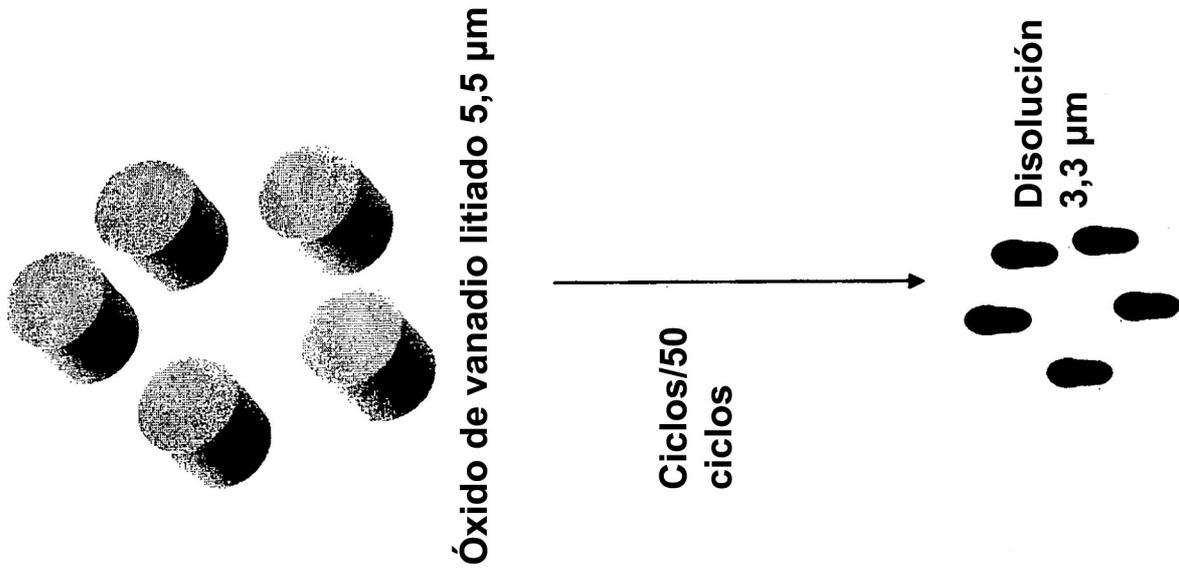


FIG. 1

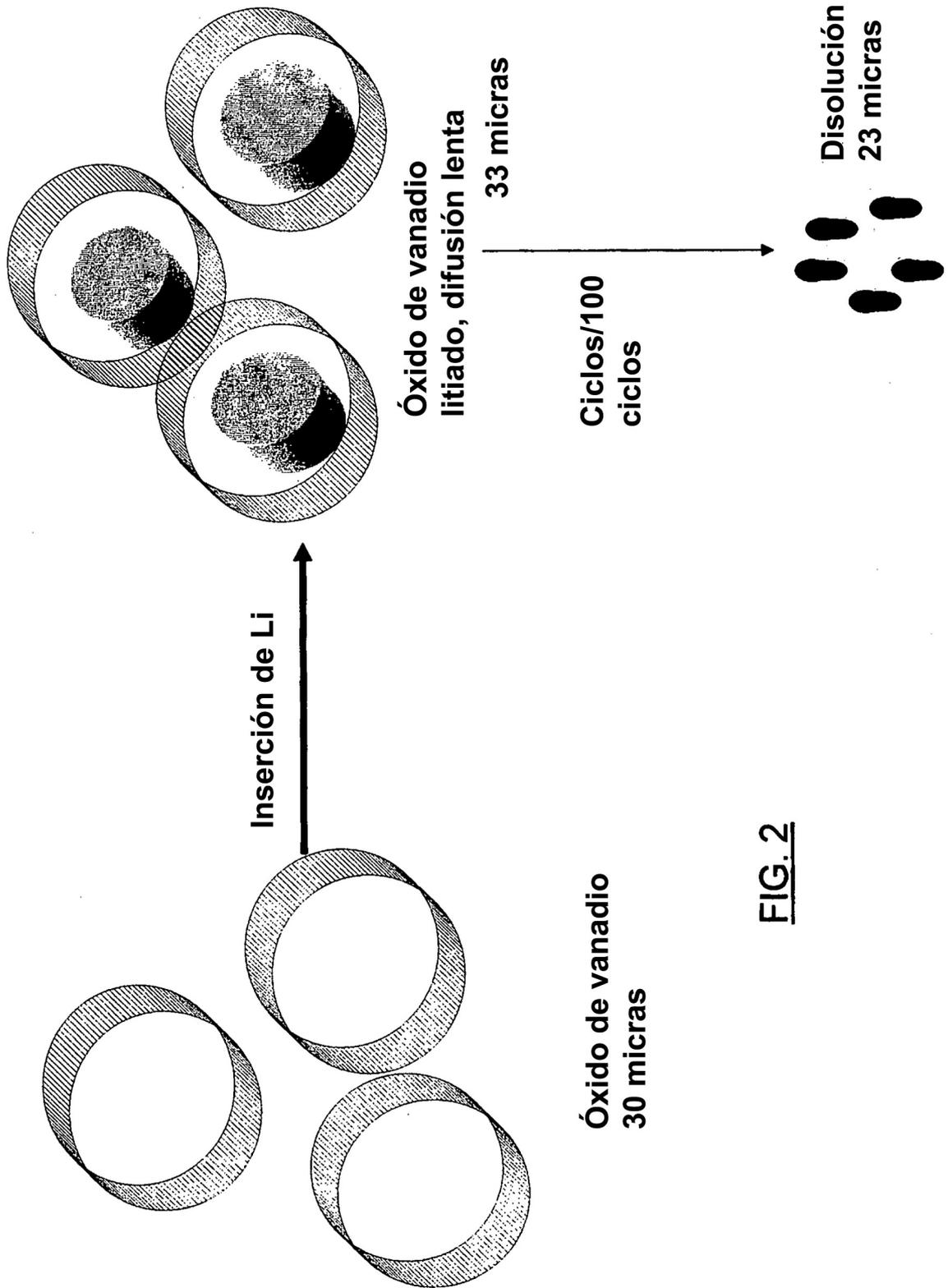


FIG. 2

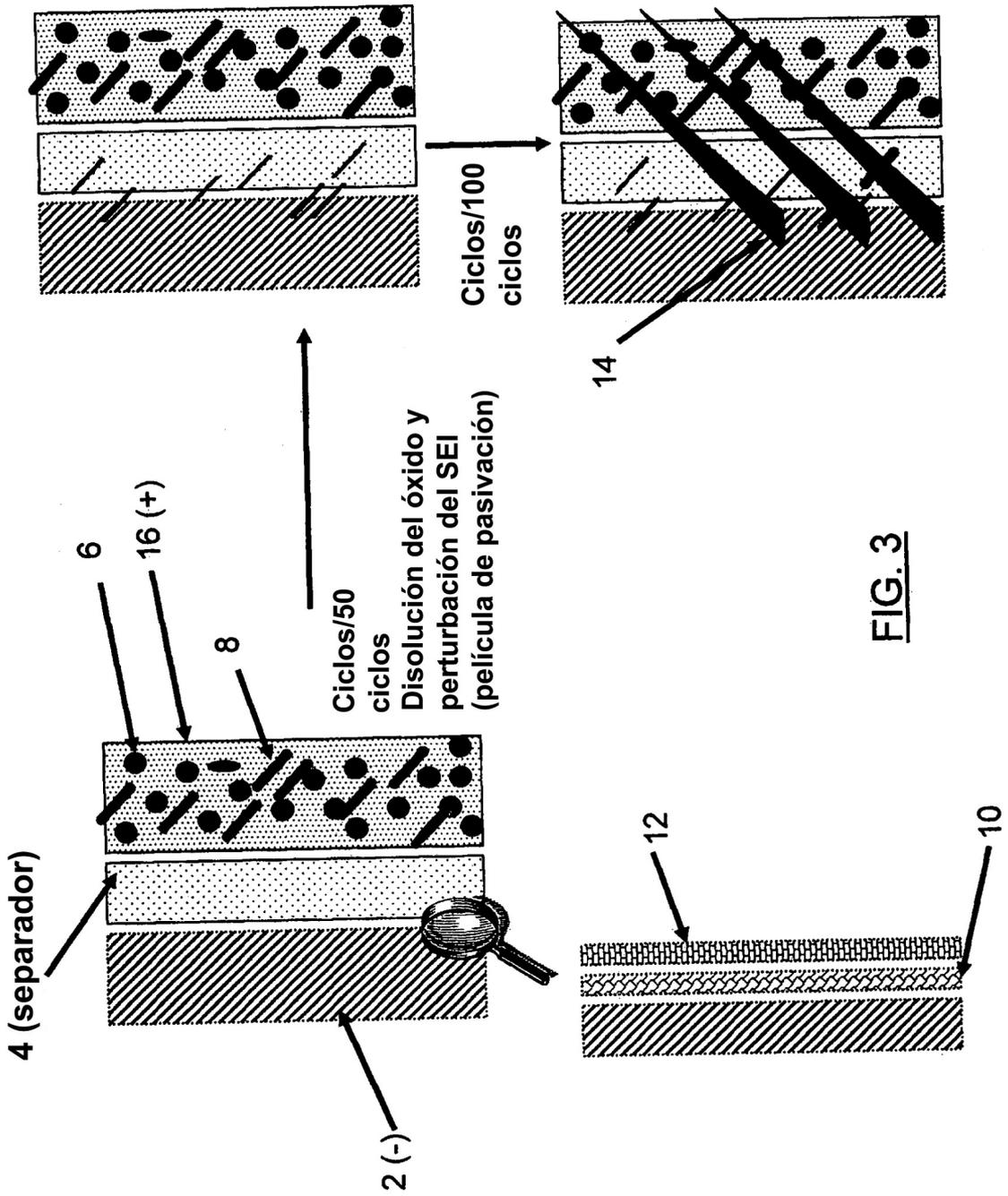


FIG. 3

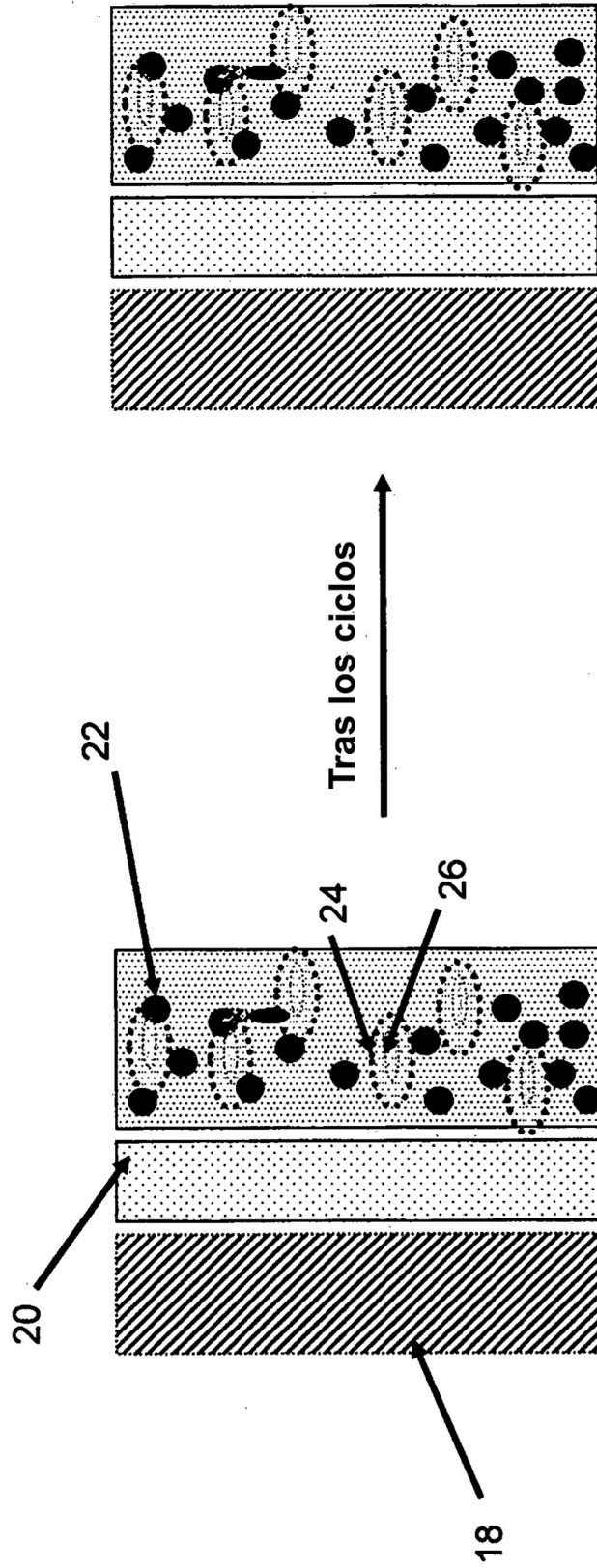


FIG. 4

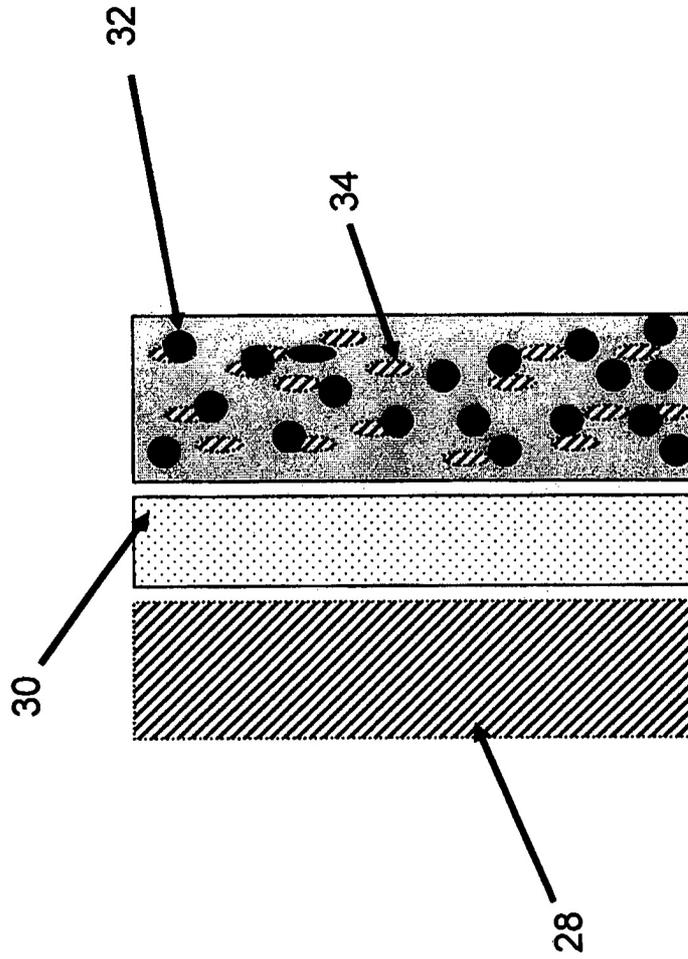


FIG. 5

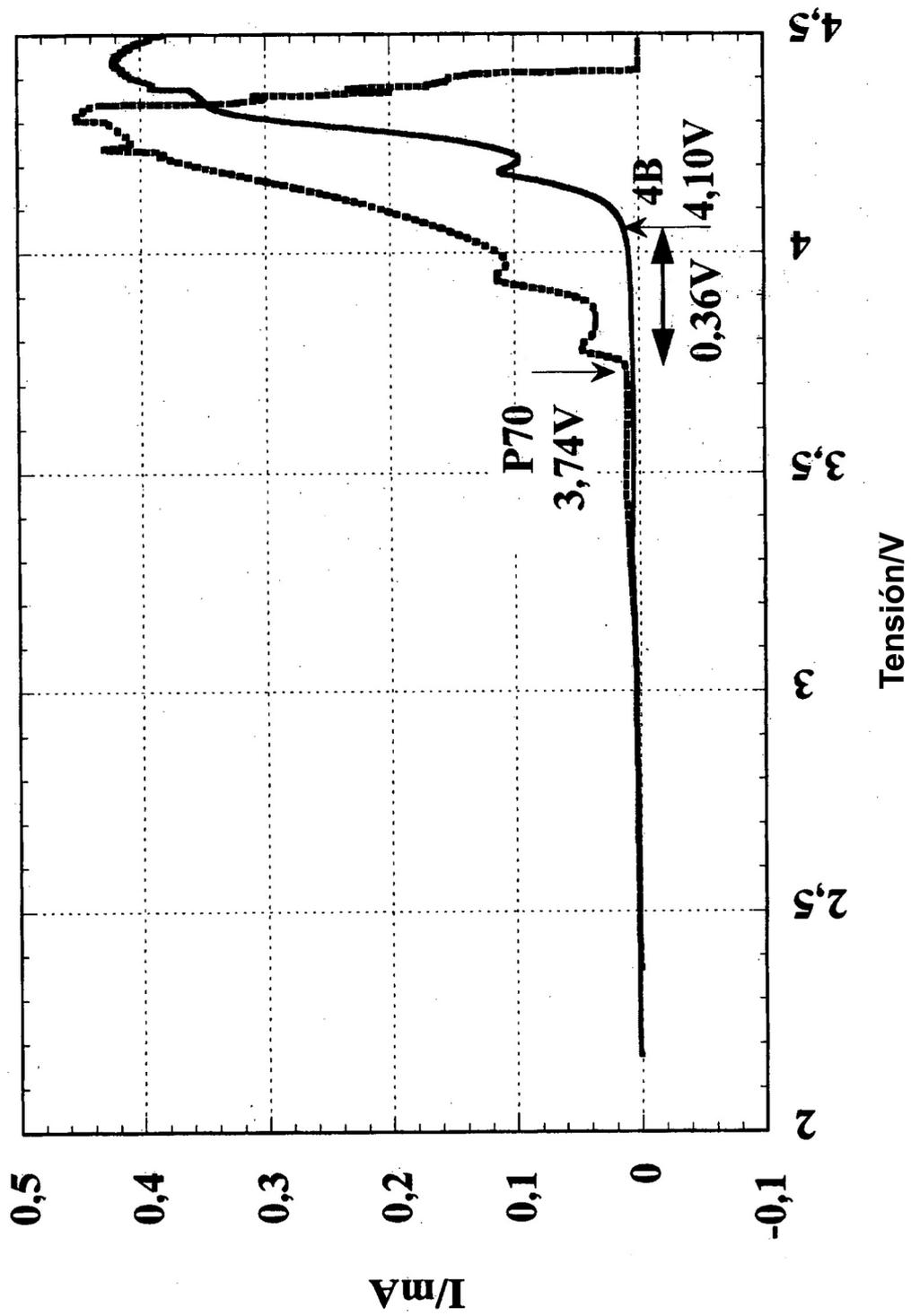


FIG. 6

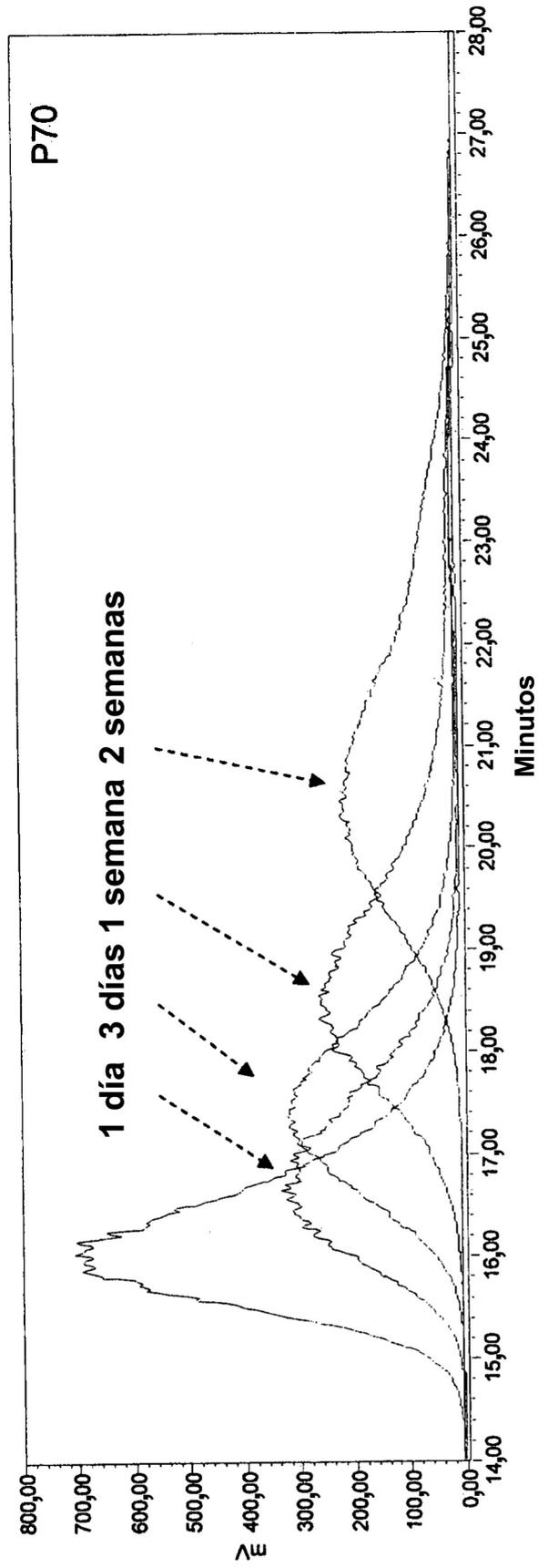


FIG. 7

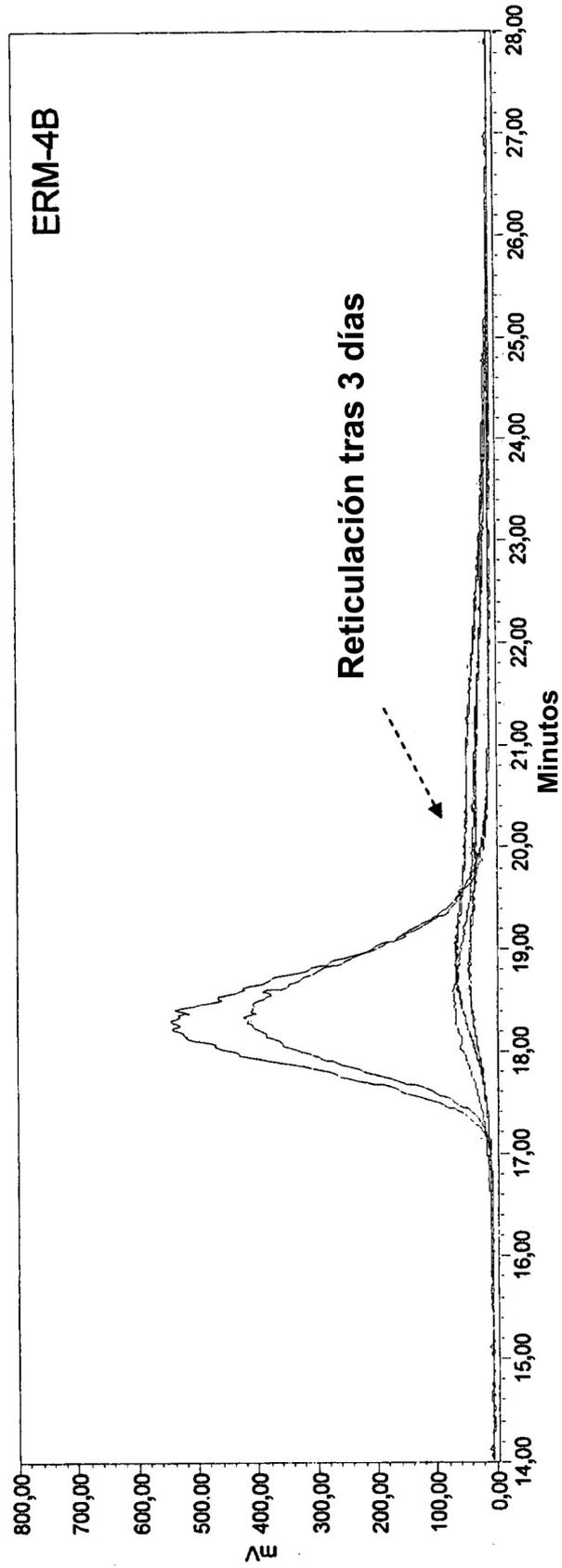


FIG. 8

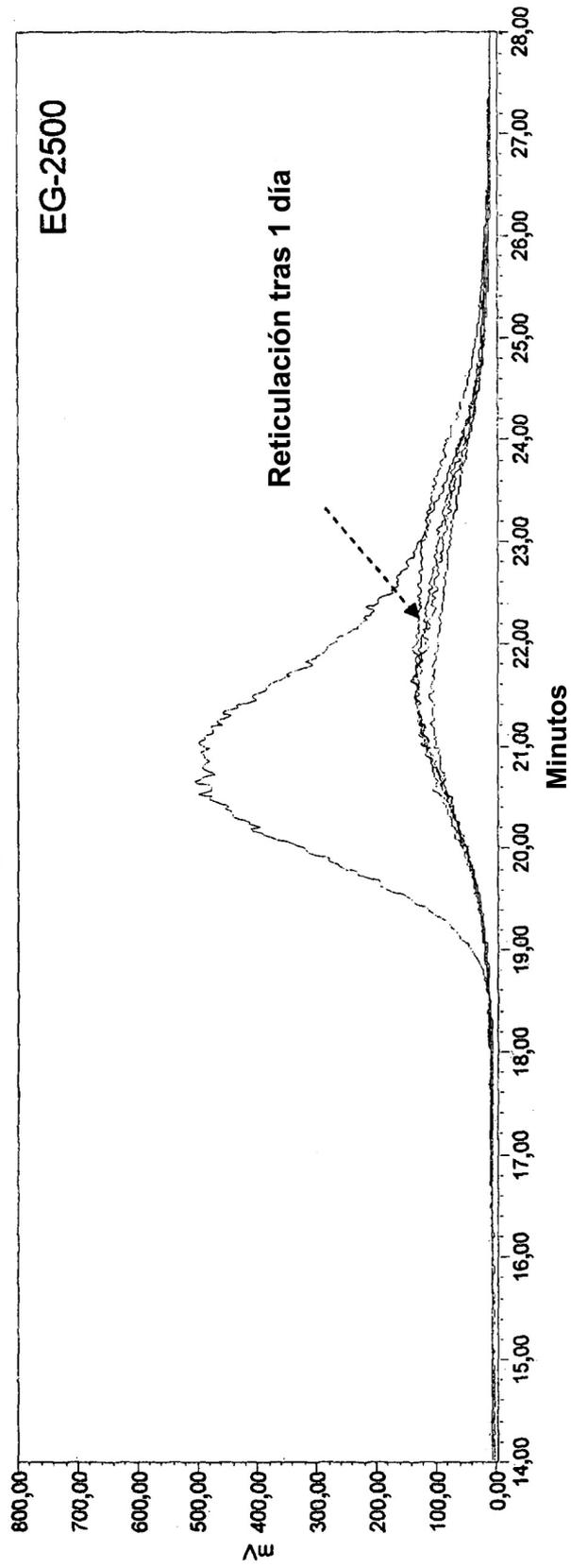


FIG. 9