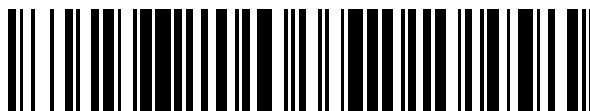


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 409**

51 Int. Cl.:

<b>H01M 10/0565</b>	(2010.01)	<b>H01M 4/1393</b>	(2010.01)
<b>B32B 15/00</b>	(2006.01)	<b>H01M 10/0525</b>	(2010.01)
<b>B32B 7/10</b>	(2006.01)	<b>H01M 4/1395</b>	(2010.01)
<b>H01M 10/24</b>	(2006.01)	<b>H01M 4/131</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/04</b>	(2006.01)	<b>H01M 4/1397</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/62</b>	(2006.01)	<b>H01M 4/36</b>	(2006.01)
<b>H01M 4/134</b>	(2010.01)	<b>H01M 10/0568</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/133</b>	(2010.01)	<b>H01M 10/0569</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/1391</b>	(2010.01)	<b>H01M 4/485</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/136</b>	(2010.01)	<b>H01M 4/58</b>	(2010.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2007** **E 07701741 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2015** **EP 1984175**

54 Título: **Material multicapa, procedimiento de fabricación y utilización como electrodo**

30 Prioridad:

**01.02.2006 CA 2535064**

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

**04.03.2016**

73 Titular/es:

**HYDRO-QUEBEC (100.0%)  
75, Boulevard René-Lévesque Ouest  
Montréal, Québec H2Z 1A4, CA**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Luis Alfonso**

**ES 2 562 409 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

Material multicapa, procedimiento de fabricación y utilización como electrodo

5 **Sector de la invención**

La presente invención se refiere a materiales multicapa que comprenden un soporte sólido y, como mínimo, dos capas superpuestas sólidas que contienen partículas de un material electroquímicamente activo. Estos materiales multicapa se caracterizan, concretamente, por una baja interpenetración entre las capas sólidas adyacentes.

10 La presente invención también se refiere a procedimientos de preparación de los materiales multicapa de la presente invención, concretamente los que comprenden una etapa de aplicación de una mezcla que comprende partículas de materiales electroquímicamente activos.

15 La presente invención también se refiere a los electrodos multicapa obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención y que presentan propiedades mecánicas y electroquímicas destacables.

Finalmente, la presente invención se refiere a los generadores electroquímicos que incorporan, como mínimo, un electrodo a base de un material multicapa de la presente invención y que se caracterizan por una seguridad excepcional. Estos generadores están particularmente adaptados para una utilización en los sistemas electrónicos portátiles y en los vehículos híbridos, concretamente gracias a una fuerte resistencia en presencia de sobrecarga.

20 **Estado de la técnica**

25 El interés de los electrodos de doble capa ha sido señalado recientemente por Naoki Imachi y otros, durante el 46º Simposio sobre baterías que se desarrolló del 16 al 18 de noviembre de 2005 en Nagoya, Japón, resumen páginas 168 a 169, publicado en los Proceedings. En él se menciona que un cátodo de doble capa, de las cuales la primera capa es a base de  $\text{LiFePO}_4$ , la segunda capa es a base de  $\text{LiCoO}_2$  que actúa como material activo, y el colector está constituido por una lámina de aluminio, tiene un efecto sobre la tolerancia a la sobrecarga basada en el cambio de resistencia de  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$  con respecto a x. Este cátodo de doble capa, a base de  $\text{LiFePO}_4/\text{LiCoO}_2$ , aunque conlleva cierto progreso, se ha mostrado de interés limitado.

Existía, por lo tanto, una necesidad de desarrollar materiales de electrodos desprovistos, como mínimo, de uno de los inconvenientes de los materiales conocidos y que ofrecieran, concretamente, una buena resistencia a las sobrecargas.

35 **Características**

La presente invención tiene como primer objeto la familia de los materiales multicapa que comprenden un soporte sólido y, como mínimo, dos capas sólidas superpuestas que contienen partículas de un material electroquímicamente activo, adhiriéndose la primera capa sólida al soporte sólido y adhiriéndose la segunda capa sólida a la primera capa sólida. Este material multicapa se caracteriza, además, porque presenta, como mínimo, una de las siguientes propiedades:

- 45 - un grosor de la primera capa sólida que es, medido según el método del microscopio electrónico, constante al 95% o más, y preferentemente constante al 97% o más;
- un grosor de la segunda capa sólida que es, medido según el método del microscopio electrónico de barrido, constante al 95% o más, y preferentemente constante al 97% o más; y
- 50 - una profundidad de penetración de la segunda capa sólida en la primera capa sólida que es inferior al 10% del grosor de la primera capa sólida, y preferentemente inferior al 5%, del grosor de la primera capa sólida.

Preferentemente, el material electroquímicamente activo puede ser un óxido complejo correspondiente a la fórmula general  $A_aM_mZ_zO_oN_nF_f$ , en la que:

- 55 - A comprende un metal alcalino;
- M comprende, como mínimo, un metal de transición, y opcionalmente un metal distinto de un metal de transición, o sus mezclas;
- Z comprende, como mínimo, un no metal;
- O es oxígeno; N, nitrógeno y F, flúor; y
- 60 - estando los coeficientes a, m, z, o, n, f  $\geq 0$  seleccionados para garantizar la electroneutralidad.

Una subfamilia preferente de materiales multicapa de la presente invención puede estar constituida por los materiales multicapa en los que la primera capa sólida es de una naturaleza diferente de la del material electroquímicamente activo presente en la segunda capa sólida.

65 Otra subfamilia preferente de materiales multicapa de la presente invención puede estar constituida por los

materiales en los que la primera y la segunda capas sólidas contienen, cada una, un aglutinante de las partículas electroquímicamente activas presentes en dicha primera y segunda capas sólidas y representando el aglutinante presente en una capa sólida, preferentemente, entre el 0 y el 99%, aún más preferentemente, entre el 1 y el 95% del peso de la capa sólida en la que está presente.

5 Preferentemente, el aglutinante presente en la primera capa sólida puede ser de una naturaleza diferente de la del aglutinante presente en la segunda capa sólida.

10 Ventajosamente, una de las capas sólidas puede contener un espesante, representando el espesante presente en una capa sólida, preferentemente, entre el 0 y el 98%, aún más preferentemente, entre el 0 y el 94%, del peso de la capa sólida en el que está presente.

15 El aglutinante presente en la primera capa es, a 25°C, soluble en un disolvente S<sub>1</sub> a una concentración superior a 1 gramo por litro y el aglutinante presente en la segunda capa sólida es, a 25°C, soluble en el disolvente S<sub>1</sub> a una concentración inferior a 1 gramo por litro.

20 El aglutinante presente en la segunda capa es, a 25°C, soluble en un disolvente S<sub>2</sub> a una concentración superior a 1 gramo por litro y el aglutinante presente en la primera capa es, a 25°C, soluble en el disolvente S<sub>2</sub> a una concentración inferior a 1 gramo por litro.

El aglutinante de una de las capas es soluble en agua y el aglutinante de la otra capa es PVDF o PTFE.

25 Una subfamilia preferente de materiales multicapa de la presente invención puede estar constituida por los materiales multicapa que comprenden una tercera capa de protección, preferentemente a base de un material sólido de tipo Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, que se adhiere a la segunda capa sólida sobre la superficie de la segunda capa que no está en contacto con la primera capa.

30 Una subfamilia preferente de materiales multicapa de la presente invención puede estar constituida por los materiales multicapa para un cátodo.

De forma ventajosa, en estos materiales multicapa:

35 - la primera capa sólida puede ser a base de un material seleccionado entre el grupo constituido por los materiales de tipo LiFePO<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub> recubierto de carbono, FePO<sub>4</sub>, FePO<sub>4</sub> recubierto de carbono, y de tipo mezcla de, como mínimo, dos de estos últimos; aún más preferentemente, la primera capa puede ser de tipo LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiMn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>2</sub>, (0 < x, y, z < 1), o de tipo mezcla de, como mínimo, dos de estos materiales; y/o  
 - la segunda capa sólida puede ser a base de un material de tipo LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiMn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>2</sub>, (0 < x, y, z < 1), o de una mezcla de, como mínimo, dos de estos materiales; aún más preferentemente, la segunda capa puede ser de tipo LiFePO<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub> recubierto de carbono, FePO<sub>4</sub>, FePO<sub>4</sub> recubierto de carbono, o de tipo mezcla de, como mínimo, dos de estos últimos.

De forma ventajosa, el aglutinante de la primera capa sólida puede ser de tipo aglutinante soluble en agua.

45 De forma también ventajosa, el aglutinante de la segunda capa sólida puede ser de tipo PVDF o PTFE.

Preferentemente, el aglutinante de la primera capa puede ser de tipo PVDF o PTFE.

Preferentemente, el aglutinante de la segunda capa puede ser de tipo aglutinante soluble en agua.

50 Ventajosamente, el espesante puede ser de tipo Cellogene®.

Según una combinación particularmente ventajosa, el aglutinante de la primera capa sólida puede ser de tipo aglutinante soluble en agua y el aglutinante de la segunda capa sólida puede ser de tipo NMP o ciclopentanona.

55 Según otra combinación particularmente interesante, el aglutinante de la primera capa puede ser de tipo NMP o ciclopentanona y el aglutinante de la segunda capa puede ser de tipo aglutinante soluble en agua.

Una subfamilia preferente de materiales multicapa de la presente invención puede estar constituida por los materiales multicapa para ánodo. En estos materiales multicapa, preferentemente:

60 - la primera capa sólida puede ser de tipo grafito natural, de tipo grafito artificial o de tipo mezcla de, como mínimo, dos de estos últimos, y la segunda capa sólida puede ser de tipo Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Sn, Al, Ag, Si, SiO<sub>x</sub>, SiO<sub>x</sub>-grafito, SiO<sub>x</sub>-carbono, o de tipo mezcla de, como mínimo, dos de estos últimos, siendo x superior a 0 e inferior o igual a 2; o  
 65 - la primera capa sólida puede ser de tipo Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Sn, Al, Ag, Si, SiO<sub>x</sub>, SiO<sub>x</sub>-grafito, SiO<sub>x</sub>-carbono, y la segunda capa sólida puede ser de tipo grafito natural, grafito artificial, o de tipo mezcla de, como mínimo, dos de estos últimos, siendo x superior a 0 e inferior o igual a 2.

Según una realización ventajosa, el aglutinante presente en la primera capa sólida puede ser, entonces, soluble en agua.

5 Según otra realización ventajosa, la primera capa sólida puede contener un espesante de tipo Cellogene®.

Ventajosamente, el aglutinante presente en la segunda capa sólida del material multicapa puede ser PVDF.

Preferentemente, el aglutinante presente en la primera capa sólida puede ser PVDF o PTFE.

10 Ventajosamente, el aglutinante utilizado en la primera capa sólida puede ser PVDF o PTFE y NMP o ciclopentanona.

De forma aún más ventajosa, el aglutinante presente en la segunda capa sólida puede ser soluble en agua.

15 Preferentemente, el aglutinante utilizado en la segunda capa sólida puede ser PVDF o PTFE y NMP.

Según una variante de interés particular, el aglutinante utilizado en la segunda capa sólida puede ser soluble en agua.

20 Una subfamilia preferente de materiales multicapa de la presente invención puede estar constituida por los materiales en los que el soporte sólido está constituido por un material seleccionado:

- en el caso de un ánodo: entre el grupo constituido por cobre, aluminio y níquel, y preferentemente cobre; y

25 - en el caso de un cátodo: entre el grupo constituido por aluminio, aluminio carbonado, titanio y platino, preferentemente entre el grupo constituido por aluminio y aluminio carbonado.

Preferentemente, en los materiales multicapa de la presente invención, el grosor de:

- la primera capa puede estar comprendido entre 1 y 200  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 10 y 120  $\mu\text{m}$ ;

30 - la segunda capa puede estar comprendido entre 1 y 200  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 10 y 120  $\mu\text{m}$ ; y

- la capa protectora puede estar comprendido entre 500 nanómetros y 16  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 1 y 5  $\mu\text{m}$ .

Una subfamilia particularmente interesante de materiales de la presente invención puede estar compuesta por los materiales multicapa para ánodo que comprenden un soporte sólido y dos capas sólidas superpuestas:

35 - comprendiendo la primera capa sólida:

- entre el 1 y el 100, preferentemente entre el 15 y el 97% en peso de un material activo;

- entre el 0 y el 99, preferentemente entre el 2 y el 84% en peso de un aglutinante;

40 - entre el 0 y el 98, preferentemente entre el 1 y el 83% en peso de un espesante, y

- comprendiendo la segunda capa sólida:

- entre el 1 y el 100, preferentemente entre el 15 y el 97% en peso de un material activo;

45 - entre el 0 y el 99, preferentemente entre el 2 y el 84% en peso de un aglutinante; y

- entre el 0 y el 98, preferentemente entre el 1 y el 83% en peso de un espesante.

Una subfamilia particularmente interesante de materiales de la presente invención puede estar compuesta por los materiales multicapa para cátodo que comprenden un soporte sólido y dos capas sólidas superpuestas:

50 - comprendiendo la primera capa sólida:

- entre el 1 y el 100, preferentemente entre el 15 y el 97% en peso de un material activo;

- entre el 0 y el 98, preferentemente entre el 2 y el 84% en peso de un aglutinante;

55 - entre el 0 y el 99, preferentemente entre el 1 y el 83% en peso de un espesante, y

- comprendiendo la segunda capa sólida:

- entre el 1 y el 100, preferentemente entre el 15 y el 97% en peso de un material activo y;

60 - entre el 0 y el 98, preferentemente entre el 2 y el 84% en peso de un aglutinante; y

- entre el 0 y el 99, preferentemente entre el 1 y el 83% en peso de un espesante.

Otra subfamilia particularmente interesante de materiales multicapa para ánodo puede comprender un soporte sólido, dos capas sólidas superpuestas y una capa de protección:

65 - la primera capa sólida comprende:

- entre el 1 y el 100, preferentemente entre el 15 y el 97% en peso de un material activo;
- entre el 0 y el 99, preferentemente entre el 2 y el 84% en peso de un aglutinante; y
- entre el 0 y el 98, preferentemente entre el 1 y el 83% en peso de un espesante,

5

- comprendiendo la segunda capa sólida:

- entre el 1 y el 100, preferentemente entre el 15 y el 97% en peso de un material activo;
- entre el 0 y el 99, preferentemente entre el 2 y el 84% en peso de un aglutinante; y
- entre el 0 y el 98, preferentemente entre el 1 y el 83% en peso de un espesante

10

- comprendiendo la capa de protección:

- entre el 1 y el 100, preferentemente entre el 15 y el 97% en peso de un material activo;
- entre el 0 y el 99, preferentemente entre el 2 y el 84% en peso de un aglutinante; y
- entre el 0 y el 98, preferentemente entre el 1 y el 83% en peso de un espesante.

15

Otra subfamilia preferente puede estar constituida por los materiales multicapa para cátodo que comprenden un soporte sólido, dos capas sólidas superpuestas y una capa de protección:

20

- comprendiendo la primera capa sólida:

- entre el 1 y el 100, preferentemente entre el 15 y el 97% en peso de un material activo;
- entre el 0 y el 99, preferentemente entre el 2 y el 84% en peso de un aglutinante; y
- entre el 0 y el 98, preferentemente entre el 1 y el 83% en peso de un espesante,

25

- comprendiendo la segunda capa sólida:

- entre el 1 y el 100, preferentemente entre el 15 y el 97% en peso de un material activo;
- entre el 0 y el 99, preferentemente entre el 2 y el 84% en peso de un aglutinante; y
- entre el 0 y el 98%, preferentemente entre el 1 y el 83% en peso de un espesante

30

- comprendiendo la capa de protección:

- entre el 1 y el 100, preferentemente entre el 15 y el 97% en peso de un material activo;
- entre el 0 y el 99, preferentemente entre el 2 y el 84% en peso de un aglutinante; y
- entre el 0 y el 98, preferentemente entre el 1 y el 83% en peso de un espesante.

35

Otra subfamilia preferente de materiales multicapa, según la presente invención, puede estar constituida por los materiales en los que:

40

- el soporte tiene un grosor comprendido entre 1 y 100 m
- la primera capa tiene un grosor comprendido entre 1 y 200 m;
- la segunda capa sólida tiene un grosor comprendido entre 1 y 200 m
- la capa de protección, si está presente, tiene un grosor comprendido entre 0,5 y 5 m.

45

Un segundo objeto de la presente invención está constituido por los procedimientos para la preparación de un material multicapa que comprende un soporte sólido y, como mínimo, dos capas sólidas superpuestas,

50

- la primera capa sólida que contiene partículas de un primer material electroquímicamente activo, unidas entre sí por un aglutinante de dichas partículas, que se adhiere al soporte sólido; y
- la segunda capa sólida que contiene partículas de un segundo material electroquímicamente activo, unidas entre sí o no por un aglutinante de dichas partículas, que es de una naturaleza diferente de la del material electroquímicamente activo presente en la primera capa sólida,

55

comprendiendo estos procedimientos:

- como mínimo, las siguientes etapas:

60

- a) aplicación, sobre el soporte sólido, de una mezcla que comprende las partículas del primer material electroquímicamente activo, un aglutinante de este primer material electroquímicamente activo y el disolvente del aglutinante;
- b) evaporación del disolvente aún presente en la primera capa después de la aplicación y formación de la primera capa sólida;

65

- c) aplicación sobre la primera capa sólida de una mezcla que comprende las partículas del segundo material electroquímicamente activo, un aglutinante del segundo material electroquímicamente activo y un disolvente del

aglutinante; y

d) evaporación del disolvente presente en la segunda capa después de la aplicación y formación de la segunda capa sólida,

5 Preferentemente, según una realización ventajosa de los procedimientos de la presente invención, la mezcla de disolvente-aglutinante utilizada en la etapa c) no puede disolver la primera capa sólida, o solamente puede disolverla muy poco, y esto, preferentemente, en un valor inferior a 1 gramo por litro a 25°C.

Los procedimientos de la presente invención pueden utilizarse ventajosamente para la fabricación de cátodos.

10 La fabricación de la primera capa sólida puede realizarse ventajosamente mediante cuchilla raspadora ("Doctor Blade") o mediante extrusión sobre un colector de aluminio y la segunda capa puede aplicarse sobre la primera capa.

15 Según otra variante de interés, la fabricación de la primera capa puede obtenerse por aplicación vertical sobre un colector de aluminio de tipo metal expandido ("expanded metal"), pudiendo obtenerse la segunda capa por aplicación vertical sobre la primera capa.

20 La fabricación de la segunda capa puede obtenerse ventajosamente mediante cuchilla raspadora ("Doctor Blade") o mediante extrusión sobre la primera capa.

La segunda capa puede aplicarse, preferentemente, sobre un soporte de -PP- (polipropileno), y a continuación transferirse por laminación sobre la primera capa.

25 Ventajosamente, el aglutinante utilizado para fabricar las dos capas puede ser de tipo PVDF o PTFE y el disolvente utilizado puede ser de tipo NMP o ciclopentanona, no debiendo el disolvente utilizado para preparar la segunda capa disolver el aglutinante de la primera capa.

30 Según otra realización ventajosa de la presente invención, como mínimo una de las capas puede prepararse por, como mínimo, una técnica seleccionada entre el grupo constituido por las técnicas: plasma, evaporación, CVD, pulverización, y las mezclas de, como mínimo, dos de estas técnicas.

35 El aglutinante utilizado para la fabricación de la primera capa puede ser diferente del aglutinante utilizado para la fabricación de la segunda capa.

Los procedimientos de la presente invención pueden utilizarse ventajosamente para la fabricación de materiales multicapa para cátodo.

40 La primera capa sólida puede ser, entonces, ventajosamente a base de, preferentemente estar constituida por, materiales de tipo  $\text{LiFePO}_4$ .

45 Preferentemente, la segunda capa sólida puede ser, entonces, a base de, preferentemente estar constituida por, un material seleccionado entre el grupo constituido por los materiales de tipo  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ , ( $0 < x, y, z < 1$ ), y por los materiales de tipo mezclas de, como mínimo, dos de estos últimos.

Según una realización preferente, la primera capa puede ser de tipo  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ , ( $0 < x, y, z < 1$ ), o su mezcla, y la segunda capa es de tipo  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$  recubierto de carbono,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{FePO}_4$  recubierto de carbono, o de tipo mezclas de, como mínimo, dos de estos últimos.

50 El aglutinante de la primera capa sólida puede ser ventajosamente de tipo aglutinante soluble en agua.

El aglutinante de la segunda capa sólida puede ser preferentemente de tipo PVDF o PTFE.

Según otra variante, el disolvente utilizado para la aplicación puede ser ventajosamente de tipo acuoso.

55 Según otra variante de un interés particular, el disolvente utilizado para la aplicación puede ser de tipo NMP o ciclopentanona.

El aglutinante de la primera capa sólida puede ser, preferentemente, de tipo PVDF o PTFE.

60 El aglutinante de la segunda capa sólida puede ser, ventajosamente, de tipo aglutinante soluble en agua.

Preferentemente, el disolvente utilizado para la aplicación puede ser de tipo NMP o ciclopentanona.

65 Ventajosamente, el disolvente utilizado para la aplicación puede ser de tipo agua.

El procedimiento puede ser particularmente interesante cuando el aglutinante de la primera capa sólida es de tipo aglutinante soluble en agua y el aglutinante de la segunda capa sólida es de tipo NMP o ciclopentanona.

5 El procedimiento puede ser particularmente ventajoso cuando el disolvente utilizado para la aplicación de la primera capa sólida es de tipo agua y el utilizado para la aplicación de la segunda capa sólida de tipo NMP o ciclopentanona.

Ventajosamente, el aglutinante de la primera capa sólida puede ser de tipo NMP o ciclopentanona y el aglutinante de la segunda capa sólida de tipo aglutinante soluble en agua.

10 Cuando el disolvente utilizado para la aplicación de la primera capa sólida es de tipo agua, el utilizado para la aplicación de la segunda capa sólida puede ser ventajosamente de tipo sin disolvente.

15 Los procedimientos de la presente invención presentan un interés particular en la preparación de electrodos de tipo ánodo. En este caso, la primera capa sólida puede ser ventajosamente de tipo grafito natural o artificial y la segunda capa sólida puede ser de tipo  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Sn, Al, Ag, Si,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x$ -grafito,  $\text{SiO}_x$ -carbono, siendo x superior a 0 e inferior o igual a 2.

20 Según otra variante, la primera capa sólida puede ser de tipo  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Sn, Al, Ag, Si,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x$ -grafito,  $\text{SiO}_x$ -carbono, siendo x superior a 0 e inferior o igual a 2, y la segunda capa sólida puede ser de tipo grafito natural o artificial.

Según una variante interesante del procedimiento, el aglutinante y el disolvente utilizados en la primera capa pueden ser, respectivamente, un aglutinante soluble en agua y agua.

25 Según otra variante interesante, el aglutinante y el disolvente utilizados para la preparación de la primera capa pueden ser, respectivamente, PVDF o PTFE y NMP o ciclopentanona.

Según otra variante ventajosa, el aglutinante y el disolvente utilizados para la preparación de la segunda capa pueden ser, respectivamente, PVDF o PTFE y NMP o ciclopentanona.

30 Preferentemente, el aglutinante y el disolvente utilizados en la segunda capa pueden ser, respectivamente, un aglutinante soluble en agua y agua.

35 Un tercer objeto de la presente invención está constituido por los materiales multicapa obtenidos mediante la implementación de uno de los procedimientos definidos en el segundo objeto de la presente invención.

40 Un cuarto objeto de la presente invención está constituido por los generadores electroquímicos que comprenden, como mínimo, un ánodo, como mínimo, un cátodo y, como mínimo, un electrolito. Estos generadores se caracterizan porque contienen, como mínimo, un electrodo que contiene uno de los materiales definidos en el primer objeto de la presente invención, o que se obtiene mediante uno de los procedimientos definidos en el segundo objeto de la presente invención.

Las subfamilias preferentes de generadores de la presente invención corresponden:

45 - a los generadores electroquímicos de tipo cátodo/electrolito/ánodo; y  
- a los generadores electroquímicos de tipo electrolito líquido, siendo ventajosamente el electrolito, en este caso, de tipo gel.

50 Preferentemente, en los generadores de la presente invención, el electrolito puede estar compuesto por, como mínimo, una sal y un disolvente.

55 Ventajosamente, en dichos generadores electroquímicos, la sal puede seleccionarse entre el grupo constituido por las sales de tipo LiFSI, LiTFSI,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_2$ , LiBETI, LiBOB, LiDCTA, y por las mezclas de, como mínimo, dos de estas últimas.

Preferentemente, el disolvente puede seleccionarse entre el grupo de los disolventes de tipo EC, DEC, PC, DMC, EMC, GBL, y las mezclas de, como mínimo, dos de estos últimos.

60 Según otra realización ventajosa, el electrolito de tipo gel puede estar formado, como mínimo, por un polímero, una sal y un plastificante. En este caso, el polímero puede seleccionarse, preferentemente, entre el grupo de los polímeros de tipo poliéter, PVDF, PAN, PMMA, y entre las mezclas de, como mínimo, dos de estos últimos.

65 Según otra realización ventajosa, la sal puede seleccionarse entre el grupo de las sales de tipo LiFSI, LiTFSI,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_2$ , LiBETI, LiBOB, LiDCTA, y las mezclas de, como mínimo, dos de estas últimas.

Ventajosamente, en los generadores de la presente invención, el plastificante puede seleccionarse entre los

plastificantes de tipo EC, DEC, PC, DMC, EMC, GBL, TESA, VC, y las mezclas de, como mínimo, dos de estos últimos.

5 La formación del gel puede realizarse, entonces, térmicamente mediante IR, UV, haz de electrones ("Electron-Beam") o mediante una mezcla de, como mínimo, dos de estas técnicas.

Los generadores electroquímicos de la presente invención se caracterizan porque son seguros y resistentes a las sobrecargas.

10 Estos generadores electroquímicos se caracterizan también porque la temperatura en el generador, en presencia de una sobrecarga superior o igual a 12 voltios, es inferior a 80°C.

15 Una subfamilia preferente de generadores de la presente invención puede estar constituida por los generadores que presentan menos de 100 ppm, y preferentemente ningún resto de depósito de litio metálico durante una carga rápida.

20 Un quinto objeto de la presente invención está constituido por los cátodos a base de, como mínimo, un material multicapa para cátodo definido anteriormente en el primer y el segundo objeto, o tal como se obtienen mediante los procedimientos del tercer objeto de la presente invención.

Una subfamilia preferente de estos cátodos puede estar constituida por aquellos en los que, como mínimo, uno de los materiales electroquímicamente activos presente en el material multicapa es básico y, preferentemente, se selecciona entre el grupo constituido por las partículas de LiFePO<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y las mezclas de estos últimos.

25 Ventajosamente, como mínimo uno de los materiales electroquímicamente activos presente en el material multicapa puede estar recubierto por una capa de un material básico.

30 Un sexto objeto de la presente invención está constituido por los ánodos a base de, como mínimo, un material multicapa para ánodos definido anteriormente en el primer y el segundo objeto, o tal como se obtienen mediante los procedimientos del tercer objeto de la presente invención.

35 Una subfamilia preferente de estos ánodos puede estar constituida por aquellos en los que, como mínimo, uno de los materiales electroquímicamente activos presente en el material multicapa es un depósito de capacidad, cuya capacidad es de, como mínimo, el 10% de la capacidad total del ánodo.

Preferentemente, el material de depósito de capacidad puede seleccionarse entre el grupo constituido por Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Ag, Sn, Si, Al, SiO<sub>x</sub>, SiO<sub>x</sub>-grafito, SiO<sub>x</sub>-carbono, siendo x superior a 0 e inferior o igual a 2, y las mezclas de, como mínimo, dos de estos últimos.

40 Un séptimo objeto de la presente invención está constituido por los materiales multicapa según el primer objeto, o tal como se obtiene mediante uno de los procedimientos según el segundo objeto de la presente invención, y en el que el material conductor electrónico es de tipo carbono, grafito, fibra, o mezcla de, como mínimo, dos de estos últimos. En este caso, el carbono puede ser, preferentemente, de tipo Ketjen, Shawinigan, Denca, o de tipo mezclas de, como mínimo, dos de estos últimos. Aún más ventajosamente, el grafito puede ser de tipo artificial o natural. En este caso, la fibra puede ser de tipo VGCF, (fibras de carbono crecidas en fase de vapor o "vapour growth carbon fibre"), exmesofase, expal(polvinilacronitrilo), o de tipo mezcla de, como mínimo, dos de estos últimos.

50 Un octavo objeto de la presente invención está constituido por los procedimientos según el segundo objeto para la preparación de un material, según uno de entre el primer, el cuarto y el quinto objetos, utilizando:

- una solución acuosa particularmente adaptada para la aplicación sobre un soporte de ánodo, que está formulada de la siguiente manera, estando los porcentajes formulados en peso:

- 55
- como mínimo, el 64% de grafito; y
  - como mínimo, el 3% de aglutinante soluble en agua,
  - del 0,1 al 2% de espesante; y
  - como máximo, el 27% de agua, o

60 - una solución acuosa particularmente adaptada para la aplicación sobre un soporte de cátodo, que está formulada de la siguiente manera, una solución acuosa utilizada para la aplicación que contiene, en peso:

- 65
- como mínimo, el 64% de LiFePO<sub>4</sub>; y
  - como mínimo, el 3% de un aglutinante soluble en agua;
  - del 0,1 al 2% de un espesante; y
  - como máximo, el 27% de agua.



**Descripción breve de los dibujos**

La figura 1 representa una de las configuraciones de material multicapa de la presente invención, según las variantes I, II, III y IV explicitadas.

La figura 2 representa una de las configuraciones posibles para los materiales multicapa de la presente invención, para el ánodo y para el cátodo y en los que las capas adyacentes se prepararon con diferentes sistemas acuosos/orgánicos; estas configuraciones difieren de las representadas en la figura 1 en que, en este caso, el material activo presente en las capas -A- y -A'- está presente, respectivamente, en las capas -B- y -B'-.

La figura 3 representa la preparación de un material multicapa de la presente invención por transferencia de la capa -B-, inicialmente fijada al soporte de -PP-, sobre la capa -A-.

La figura 4 representa un material multicapa de la presente invención, en el que la capa -A- se obtuvo por pulverización (sin aglutinante) del material activo -A- sobre el soporte sólido -1-.

La figura 5 representa, para el caso 1, un material multicapa de la presente invención, en el que el material activo incorporado en la segunda capa está constituido por partículas de un material activo recubierto por partículas de menores tamaños de  $\text{LiFePO}_4$ , en el caso 2, y el caso 3, que representa una ampliación del caso 2, una comparación de la forma de una sección de material multicapa de la técnica anterior en el que el mismo aglutinante está presente en las dos capas con la forma de un material de la presente invención (caso 1), en el que el aglutinante no es el mismo en las dos capas.

La figura 6 representa un material multicapa de la presente invención, en el que un material electroquímicamente activo está constituido por partículas recubiertas por una capa de partículas básicas.

La figura 7 representa un material multicapa de la presente invención, en el que el material electroquímicamente activo presente en, como mínimo, una capa sólida es conductor iónico.

**Descripción detallada de las realizaciones preferentes**

En el marco de la presente divulgación, la expresión "electrodo multicapa" se refiere a un electrodo caracterizado por una superposición de, como mínimo, dos capas en su superficie.

En el marco de la presente divulgación, la "constancia del grosor de una capa" se mide mediante el método del microscopio electrónico de barrido (MEB). En el caso de la presente invención, el MEB utilizado es un HITACHI S-3500N con calculadora integrada. El aparato está equipado con un programa que proporciona la medida del grosor de cada milímetro lineal de la muestra. Los valores obtenidos son tratados con ayuda del programa Excel® y presentados en forma de curvas bidimensionales: longitud de la muestra y grosores medidos en cada milímetro del segmento. La medida de las desviaciones entre el valor medio del grosor de la muestra y los valores extremos medidos permite determinar la constancia. De este modo, un grosor medio de muestra de 40 micrómetros constante al 95% significa que el grosor medio varía entre 38 y 42 micrómetros.

En el marco de la presente divulgación, la "profundidad media de penetración de una capa en otra" se mide mediante el método del microscopio electrónico de barrido (MEB), y representa la media estadística de las penetraciones medidas en todos los milímetros lineales de la muestra.

En el marco de la presente divulgación, el término "aplicación" representa un método de revestimiento del electrodo sobre un soporte.

En el marco de la presente divulgación, un aglutinante tiene como función unir químicamente las partículas de un material electroquímicamente activo presentes en una solución, y también cuando están presentes en la capa sólida.

En el marco de la presente divulgación, un espesante tiene como función aumentar la viscosidad de la solución de la mezcla a aplicar y que contiene las partículas de un material electroquímicamente activo y el aglutinante, así como el disolvente.

Toda clase de aglutinantes son utilizables. Los descritos en la solicitud internacional WO 2004/045 007 y en la solicitud europea correspondiente, que lleva el número EP 1.573.834 (HYDRO-QUÉBEC), son particularmente ventajosos en el marco de la preparación de las estructuras multicapa de la presente invención, y más particularmente en el marco de las técnicas de preparación de capas sólidas por aplicación a partir de, como mínimo, una mezcla acuosa de un material electroquímicamente activo.

Preferentemente, el aglutinante y el espesante seleccionados son generalmente solubles, como mínimo, en el 20% en agua cuando se introducen, a temperatura ambiente, a razón de 20 gramos en 100 gramos de agua. Preferentemente, son solubles, como mínimo, en el 50% y aún más ventajosamente, como mínimo, en el 90%.

- Aún más ventajosamente, el espesante es soluble en agua y puede seleccionarse entre el grupo constituido por celulosas naturales, celulosas modificadas física y/o químicamente; polisacáridos naturales, polisacáridos modificados química y/o físicamente y que presentan un peso molecular comprendido entre 27.000 y 250.000.
- 5 El espesante se selecciona ventajosamente entre el grupo constituido por carboximetilcelulosas, hidroximetilcelulosas y metiletilhidroxilcelulosas.
- 10 Según una realización preferente, el espesante se selecciona entre el grupo constituido por carboximetilcelulosas de tipo Cellogen®, comercializadas por la compañía Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd de Japón, concretamente con las denominaciones comerciales EP, 7A, WSC, BS-H y 3H.
- El aglutinante soluble se selecciona, ventajosamente, entre el grupo constituido por cauchos naturales y/o sintéticos.
- 15 El aglutinante es de tipo no fluorado o de tipo escasamente fluorado. En efecto, a modo de ejemplo, al no ser el LiF soluble en agua, no puede utilizarse en el contexto de la presente invención.
- Entre los cauchos, aquellos de tipo sintético, y más particularmente los seleccionados entre el grupo constituido por los SBR (*Styrene Butadiene Rubber*), los NBR (*butadiene-acrylonitrile rubber*), los HNBR (NBR hidrogenados), los CHR (*epichlorhydrines rubber*) y los ACM (*acrylate rubber*), son particularmente ventajosos.
- 20 Los cauchos solubles utilizados, y concretamente los de la familia de los SBR, se presentan preferentemente en forma de pasta.
- 25 Se puede mencionar, a modo de ejemplo, el SBR comercializado por la compañía NIPPON ZEON'S BINDER BATTERY GRADE con la denominación comercial (BM-400B) o equivalente y los espesantes de tipo Cellogen® conocidos con las abreviaturas EP y/o 3H.
- 30 Habitualmente, la relación espesante/aglutinante varía del 10 al 70%, preferentemente del 30 al 50%. El contenido de aglutinante está comprendido ventajosamente entre el 1 y el 70%, y el de espesante entre el 1 y el 10%, en una solución acuosa.
- En el caso en el que se utiliza PVDF como aglutinante, su contenido es del 3 al 40% y el del material activo es del 60 al 97%.
- 35 Una solución acuosa particularmente adaptada para la aplicación sobre un soporte de ánodo puede formularse de la siguiente manera, estando los porcentajes formulados en peso:
- 40 - como mínimo, el 64% de grafito; y  
 - como mínimo, el 3% de aglutinante soluble en agua,  
 - del 0,1 al 2% de espesante; y  
 - como máximo, el 27% de agua.
- Una solución acuosa particularmente adaptada para la aplicación sobre un soporte de cátodo puede formularse de la siguiente manera, la solución acuosa utilizada para la aplicación contiene, en peso:
- 45 - como mínimo, el 64% de LiFePO<sub>4</sub>; y  
 - como mínimo, el 3% de un aglutinante soluble en agua,  
 - del 0,1 al 2% de un espesante; y  
 50 - como máximo, el 27% de agua.
- Durante la implementación del procedimiento, se seca el electrodo eliminando, preferentemente, como mínimo, en el 95%, el agua presente en la solución utilizada para realizar la etapa de aplicación.
- 55 Diversas técnicas conocidas por el experto en la materia considerada son utilizables para eliminar los restos de H<sub>2</sub>O presentes en la superficie del electrodo, después del recubrimiento de este último por la solución acuosa. Estos restos son eliminados concretamente por vía térmica en línea del procedimiento EXT, DBH y/o DB, o por infrarrojos a una temperatura ventajosamente comprendida entre 80 y 130°C durante un periodo comprendido entre 1 y 12 horas.
- 60 En el marco de la presente divulgación, el término "colector" se refiere a un soporte de electrodo que es electroquímicamente inactivo y conductor electrónico.
- 65 En el marco de la presente divulgación, la expresión "cuchilla raspadora (*"Doctor Blade"*)" representa un método de aplicación en modo vertical.

En el marco de la presente divulgación, el término “extrusión” representa un método de aplicación particular, en el que la mezcla a aplicar es enviada a presión a una boquilla para acelerar el proceso de aplicación.

5 En el marco de la presente divulgación, el término “calandrado” representa un prensado de electrodos para obtener una densidad óptima de electrodo que se expresa en gramos por  $\text{cm}^3$ .

10 En el marco de la presente divulgación, en lo que concierne al pH de las partículas de materiales electroquímicamente activos (MEA), el pH de un MEA representa el valor medido, con ayuda de un electrodo clásico de vidrio, en una solución del MEA obtenida por disolución, en las condiciones normales de temperatura y de presión, de 0,15 gramos del MEA en  $10 \text{ cm}^3$  de agua. Se deja reposar durante una semana en las condiciones normales de temperatura, y a continuación se agita justo antes de realizar la medida con un aparato OAKTON serie 2100, comercializado por la compañía OAKTON. En el marco de la presente invención, se clasifica como MEA ácido cualquier muestra cuyo pH es inferior a 7 y como MEA básico cualquier muestra cuyo pH es superior a 7.

15 En el marco de la presente divulgación, las “técnicas físicas” comprenden las técnicas como plasma, evaporación, pulverización, y cualesquiera técnicas análogas bien conocidas por el experto en la materia.

20 En el marco de la presente divulgación, las “técnicas químicas” comprenden: el depósito en fase de vapor “*Chemical Vapor Deposition*” (CVD) o el recubrimiento por rotación “*spin coating*”.

La preparación de un material multicapa de tipo (PVDF, ASA) o (ASA, PVDF) -siendo ASA la abreviatura para Aglutinante Soluble en Agua- y la utilización de aglutinante híbrido en un cátodo o ánodo de múltiples capas se explican a continuación.

25 Una realización particularmente ventajosa de la presente invención se basa en un procedimiento de aplicación multicapa que utiliza dos aglutinantes que tienen químicas diferentes: una siendo a base de un sistema no acuoso y la otra a base de un sistema acuoso.

30 Cátodo - El cátodo está constituido, como mínimo, por dos capas de materiales activos, respectivamente -A- y -B-, tal como se describe mediante la figura 1.

35 En el caso I, la capa -A- es de tipo  $\text{LiFePO}_4$  con un aglutinante soluble en agua. El grosor de la capa -A- puede ser superior o inferior al de la capa -B-. La aplicación del cátodo -A- es al 100% a base de agua. El cátodo -B- está constituido por  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  o por una mezcla de, como mínimo, dos de estos últimos. El aglutinante utilizado para la capa -B- es a base de PVDF o PTFE. El grosor de esta capa -B- puede ser superior o inferior al de la capa -A-. El disolvente utilizado para la aplicación de la capa -B- es orgánico, preferentemente de tipo NMP o ciclopentanona.

40 Debido a que se utilizan disolventes de aplicación diferentes en las capas -A- y -B-, el aglutinante de la capa interna -A- no es solubilizado por el disolvente de la capa externa -B-. Además, proporciona estabilidad mecánica y química a la capa -A- (figura 1), particularmente debido a que el aglutinante no es soluble en el disolvente utilizado para preparar la segunda capa.

45 En el caso II, la capa -A'- es de tipo  $\text{LiFePO}_4$ , y se utiliza un aglutinante de tipo PVDF o PTFE soluble en un disolvente de tipo NMP o ciclopentanona. El grosor de la capa -A'- puede ser superior o inferior al de la capa -B'-. La capa -B'- está constituida por  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  o su mezcla. El aglutinante utilizado para la aplicación de la capa -B- es a base de agua y el disolvente utilizado está constituido por el 100% de agua. El grosor de esta capa -B'- puede ser superior o inferior a la capa -A'- (figura 2).

50 El procedimiento de fabricación se realiza mediante la técnica de cuchilla raspadora (“*Doctor Blade*”) o por extrusión sobre un colector de aluminio. La primera capa se aplica sobre el colector de aluminio, la segunda capa se aplica sobre la primera capa sin disolución o deformación significativa de la capa interna -A- o -A'-.

55 Pueden utilizarse otros procedimientos de aplicación, tales como aplicación vertical sobre rejilla de aluminio (*expanded metal*). La primera capa -A- o -A'- se aplica sobre la rejilla de aluminio, la segunda capa -B- o -B'- se extiende sobre la primera capa -A- o -A'- sin disolución o deformación significativa de la capa interna -A- o -A'-.

60 En el caso III, en otra realización ventajosa de la presente invención, las dos capas se preparan a partir del mismo aglutinante y del mismo disolvente. La primera capa -A- se aplica sobre el colector de aluminio. La capa -B- se aplica sobre un polipropileno (-PP-). Inmediatamente después, la capa -B- se transfiere sobre la capa -A- por laminación. Las dos capas se preparan a partir de PVDF o de PTFE disuelto en NMP o en ciclopentanona.

65 En un segundo caso, las dos capas se preparan a partir de un aglutinante soluble en agua y el disolvente utilizado está constituido por el 100% de agua (figura 3).

En las dos configuraciones, el grosor de la capa -A- puede ser superior o inferior al de la capa -B-.

5 Pueden utilizarse otros procedimientos de aplicación, tal como aplicación vertical sobre rejilla de cobre (*expanded metal*). La primera capa -A- se aplica sobre una película de cobre. La segunda capa -B- se extiende sobre una película de -PP-. A continuación esta última etapa -B- se transfiere sobre la primera capa -A- mediante laminación sin ninguna deformación de la capa interna -A-.

### Ánodo

10 En el caso I, la primera capa -A- es de tipo grafito natural o artificial, el aglutinante es de tipo soluble en agua. El disolvente utilizado para la aplicación de la capa -A- está constituido por el 100% de agua. El grosor de esta capa -A- puede ser superior o inferior a la capa -B-. La capa -B- está compuesta por carbono duro (*hard carbon*),  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Sn, Al, Ag, Si,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x$ -grafito,  $\text{SiO}_x$ -carbono, siendo x superior a 0 e inferior o igual a 2. El aglutinante utilizado en esta capa -B- es de tipo PVDF o PTFE y el disolvente utilizado es de tipo NMP o ciclopentanona (figura 1).

15 En el caso II, la capa -A'- es de tipo grafito natural o artificial utilizado con un aglutinante de tipo PVDF o PTFE soluble en un disolvente de tipo NMP o ciclopentanona. El grosor de la capa -A'- puede ser superior o inferior al de la capa -B'-.

20 La capa -B'- está compuesta por carbono duro ("*hard carbon*"),  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Sn, Al, Ag, Si,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x$ -grafito,  $\text{SiO}_x$ -carbono u otro, siendo x superior a 0 e inferior o igual a 2. El aglutinante utilizado en esta capa -B'- es a base de agua y el disolvente utilizado está constituido por el 100% de agua. El grosor de esta capa -B'- puede ser superior o inferior a la capa -A'-.

25 La fabricación del ánodo multicapa se realiza mediante la técnica de cuchilla raspadora ("*Doctor Blade*") o mediante extrusión sobre un colector de cobre. La primera capa se aplica sobre el colector de cobre, la segunda capa -B- o -B'- se aplica sobre la primera capa sin ninguna disolución o deformación de la capa interna -A- o -A'-.

30 Otros procedimientos de aplicación pueden utilizarse ventajosamente, a saber, la aplicación vertical sobre rejilla de cobre ("*expanded metal*"). La primera capa -A- o -A'- se aplica sobre la rejilla de cobre, la segunda capa -B- o -B'- se extiende sobre la primera capa -A- o -A'- sin ninguna disolución o deformación significativa de la capa interna -A- o -A'-.

35 En el caso III, en otra realización preferente de la presente invención, las dos capas se preparan a partir del mismo aglutinante y del mismo disolvente. La primera capa -A- se aplica sobre el colector de cobre. La capa -B- se aplica sobre un polipropileno (-PP-). Inmediatamente después, la capa -B- se transfiere sobre la capa -A- mediante laminación. Las dos capas se preparan a partir de PVDF o de PTFE disuelto en NMP o en ciclopentanona.

40 En un segundo caso, las dos capas se preparan a partir del aglutinante soluble en agua y el disolvente utilizado es agua al 100%.

En las dos configuraciones, el grosor de la capa -A- puede ser superior o inferior al de la capa -B-.

45 Pueden utilizarse otros procedimientos de aplicación, tales como aplicación vertical sobre rejilla de cobre ("*expanded metal*"). La primera capa -A- se aplica sobre una película de cobre. La segunda capa -B- se extiende sobre una película de -PP-. A continuación, esta última capa -B- se transfiere sobre la primera capa -A- mediante laminación sin ninguna deformación de la capa interna -A-.

50 Según otra realización ventajosa, como mínimo una de las capas del ánodo o del cátodo se deposita mediante técnicas físicas, tales como: plasma, evaporación, pulverización, o químicas, tales como: CVD, "*spin coating*" u otra técnica (figura 5).

55 Según otra variante preferente de la presente invención, las partículas del material multicapa del cátodo ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{2/3}\text{O}_2$ ) se recubren con el material  $\text{LiFePO}_4$  con ayuda de técnicas de tipo mecanofusión, plasma, evaporación, pulverización, o químicas, tales como: CVD, "*spin coating*" u otras técnicas equivalentes.

De la misma forma, el material del ánodo (grafito natural o artificial o carbono) se recubre ventajosamente con uno de los elementos:  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Sn, Al, Ag, o Si, o una mezcla de, como mínimo, dos de estos últimos.

60 Estos materiales recubiertos se utilizan para fabricar el cátodo o el ánodo con un aglutinante (*binder*) de tipo PVDF o PTFE, o con un aglutinante soluble en agua.

### Ejemplos

65 Los siguientes ejemplos se proporcionan a título puramente ilustrativo y no debería interpretarse que constituyen limitación alguna del objeto de la presente invención.

Ejemplo 1 - Material multicapa  $\text{LiCoO}_2/\text{LiFePO}_4/\text{Al}$

46,87 gramos de  $\text{LiFePO}_4$ , 3,01 gramos de negro de humo, 1,42 gramos de espesante Cellogene® y 1,77 gramos de aglutinante de tipo SBR se mezclan en agua.

5 La aplicación de 10 micrómetros de electrodo se realiza, sobre un colector de aluminio carbonado, mediante cuchilla raspadora ("Doctor Blade"). La película de  $\text{LiFePO}_4/\text{Al}$  obtenida constituye la primera capa sólida.

10 33,09 gramos de  $\text{LiCoO}_2$ , 2,12 gramos de negro de humo y 4,80 gramos de PVDF se mezclan en NMP (N-metil pirrolidona).

La aplicación del cátodo de  $\text{LiCoO}_2$  se efectúa sobre la película de  $\text{LiFePO}_4/\text{Al}$ , la capa de  $\text{LiCoO}_2$  presenta un grosor de 40 micrómetros, el cátodo es de doble capa, de tipo  $\text{LiCoO}_2/\text{LiFePO}_4/\text{Al}$  y llamado Configuración 1.

15 La constancia medida para el grosor de la capa 1 es del 95%. Lo mismo ocurre para la capa sólida 2.

Ejemplo 2 - Material multicapa  $\text{LiN}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4/\text{Al}$

20 46,85 gramos de  $\text{LiFePO}_4$ , 3,05 gramos de negro de humo, 1,45 gramos de espesante Cellogen® y 1,78 gramos de aglutinante de tipo SBR se mezclan en agua.

La aplicación de 10 micrómetros de la primera capa de  $\text{LiFePO}_4/\text{Al}$  se obtiene mediante cuchilla raspadora ("Doctor Blade").

25 La segunda capa se prepara a partir de 33,11 gramos de  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , de 2,13 gramos de negro de humo y de 83 gramos de PVDF mezclados en NMP. La segunda capa se deposita mediante cuchilla raspadora ("Doctor Blade") sobre la primera capa de  $\text{LiFePO}_4/\text{Al}$ . La segunda capa presenta un grosor de 40 micrómetros.

30 El material multicapa obtenido de este modo es de tipo  $\text{LiN}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4/\text{Al}$  y se denomina Configuración 2.

La constancia medida para el grosor de la capa 1 es del 95%. Lo mismo ocurre para la capa sólida 2.

Ejemplo 3 - Material multicapa Grafito:SNG12/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Cobre

35 46,81 gramos de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 3 gramos de negro de humo y 1,43 gramos de espesante con 1,75 gramos de aglutinante de tipo SBR se mezclan en agua. El electrodo se aplica mediante cuchilla raspadora ("Doctor Blade") sobre un colector de cobre. El grosor de la primera capa de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  es de 10 micrómetros.

40 33,12 gramos de grafito natural SNG12 con 1,06 gramos de negro de humo, 4,80 gramos de PVDF se mezclan en el disolvente NMP.

45 La segunda capa de grafito se deposita sobre  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /cobre mediante cuchilla raspadora ("Doctor Blade"). El grosor de la segunda capa es de 50 micrómetros. La configuración Grafito SNG12/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Cobre se denomina Configuración 3.

La constancia medida para el grosor de la capa 1 es del 95%. Lo mismo ocurre para la capa sólida 2.

Ejemplo 4 - Material multicapa  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /SNG12/Cobre

50 33,15 gramos de grafito natural, 1,05 gramos de negro de humo, 4,83 gramos de PVDF se mezclan en el disolvente NMP. La primera capa de grafito se aplica mediante cuchilla raspadora ("Doctor Blade") sobre un colector de cobre. El grosor de la primera capa obtenida de este modo es de 45 micrómetros.

55 33,12 gramos de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  + 3,12 gramos de negro de humo, 1,42 gramos de espesante de tipo Cellogene® + 1,774 gramos de aglutinante de tipo SBR se mezclan en agua.

60 La aplicación de la segunda capa se realiza mediante cuchilla raspadora ("Doctor Blade") sobre la primera capa de grafito/cobre; el grosor de la segunda capa es de 10 micrómetros. La configuración  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /SNG12/Cobre obtenida se denomina Configuración 4.

El grosor de la capa 1 es de 45 más o menos 2 micrómetros, lo que corresponde a una constancia del 95,6%.

Ejemplo 5 - Batería de litio con material multicapa según la Configuración 1

65 Una pila de tipo Configuración 1/ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}/\text{Li}$  se carga hasta 12 voltios. La temperatura de la batería se

asciende a 75°C y vuelve a 25°C después de 1 minuto.

Ejemplo 6 - Batería de tipo Configuración 2

- 5 Una pila de tipo  $\text{LiCoO}_2/\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}/\text{Li}$  se carga hasta 12 voltios, la temperatura se lleva hasta 150°C y vuelve a 60°C después de 1 minuto.

Ejemplo 7 - Batería de litio Configuración 1/ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ /Configuración 3

- 10 Una pila de tipo Configuración 1/ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ /Configuración 2 se carga en 2 C (30 minutos) y se mantiene el voltaje a 4,2 voltios durante 24 horas.

No se detecta ninguna dendrita o depósito de litio en el ánodo de (Configuración 3).

- 15 Ejemplo 8 - Batería de litio Configuración 2/ $\text{LiPF}_6$ /Configuración 4

Una pila de tipo Configuración 2/ $\text{LiPF}_6$ /Configuración 4 se carga en 2C (30 minutos) y se mantiene el voltaje a 4,3 voltios durante 24 horas.

- 20 No se observó ninguna dendrita o depósito de litio en el ánodo (Configuración 4).

Ejemplo 9 - Batería  $\text{LiCoO}_2/\text{LiPF}_6$ /Grafito

- 25 Una pila de tipo  $\text{LiCoO}_2/\text{LiPF}_6$ /Grafito en la que los materiales de electrodo son de tipo capa simple, se carga en 2 C (30 minutos) y se mantiene a 4,2 voltios durante 24 horas.

En esta pila, se observa la formación de un depósito de litio en el ánodo.

- 30 Una de las ventajas determinantes de los materiales multicapa de la presente invención se basa en la resistencia mejorada a la sobrecarga que otorgan a los generadores en los que se incorporan como elemento constitutivo de electrodo.

- 35 En presencia de sobrecargas provocadas por agentes externos, el cátodo del generador se vuelve muy ácido y reacciona con el electrolito, en partículas con la sal, para formar ácidos de tipo  $\text{HF}(\text{LiPF}_6)$  o  $\text{HCl}(\text{LiClO}_4)$ . Estas reacciones de formación son exotérmicas, generan oxígeno a partir de  $\text{LiCoO}_2$  y contribuyen a aumentar considerablemente la temperatura del generador, los ácidos se vuelven vapor y reaccionan con los componentes de la batería, hasta producir fuego en el interior del generador.

- 40 La utilización de los cátodos de tipo  $\text{LiFePO}_4$ , o de pH muy básicos, hace considerablemente más segura la batería, concretamente evitando la formación de ácido e impidiendo la generación de oxígeno.

- 45 Otra posibilidad de optimizar más la capacidad de resistencia a la sobrecarga se basa en el recubrimiento de las partículas de material electroquímicamente activo con una capa de un material muy básico, tal como  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  u otros. Esto evita concretamente el contacto ácido del cátodo con el electrolito durante la carga.

- De forma particularmente interesante, se utilizan como partículas de material electroquímicamente activo, aquellas que presentan un pH superior a 7, tales como partículas de  $\text{LiFePO}_4$ , que tienen un pH de 9,9, y las de  $\text{LiCoO}_2$ , que tienen un pH de 8,6.

- 50 Los dos mecanismos posibles para minimizar e incluso inhibir el fenómeno indeseable de sobrecarga se representan en las figuras 1 a 4 y 6 y 7.

- 55 Aunque la presente invención se haya descrito con ayuda de realizaciones específicas, se entiende que varias variaciones y modificaciones pueden implantarse en dichas realizaciones, y la presente invención pretende cubrir dichas modificaciones, usos o adaptaciones de la presente invención, que se volverá conocida o convencional en el campo de actividad en el que se encuentra la presente invención, y que puede aplicarse a los elementos esenciales mencionados anteriormente.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Material multicapa que comprende un soporte sólido y, como mínimo, dos capas sólidas superpuestas que contienen, cada una, partículas de un material electroquímicamente activo y un aglutinante, adhiriéndose la primera capa sólida al soporte sólido y adhiriéndose la segunda capa sólida a la primera capa sólida, estando dicho material multicapa, además, **caracterizado porque**:
- 10 - presenta, como mínimo, una de las siguientes propiedades: un grosor de la primera capa sólida que, medido según el método del microscopio electrónico de barrido, es constante al 95% y más; un grosor de la segunda capa sólida que, medido según el método del microscopio electrónico de barrido, es constante al 95% y más; y una profundidad media de penetración de la segunda capa sólida en la primera capa sólida que es inferior al 10% del grosor de la primera capa sólida;
- 15 - el aglutinante de la primera capa es soluble, a 25°C, en un disolvente S<sub>1</sub> a una concentración superior a 1 g/l, y el aglutinante de la segunda capa es soluble, a 25°C, en el disolvente S<sub>1</sub> a una concentración inferior a 1 g/l;
- 15 - el aglutinante de la segunda capa es soluble, a 25°C, en un disolvente S<sub>2</sub> a una concentración superior a 1 g/l, y el aglutinante de la primera capa es soluble, a 25°C, en el disolvente S<sub>2</sub> a una concentración inferior a 1 g/l;
- el aglutinante de una de las capas es soluble en agua y el aglutinante de la otra capa es PVDF o PTFE.
- 20 2. Material multicapa, según la reivindicación 1, en el que el aglutinante presente en una capa sólida representa entre el 2 y el 55% del peso de la capa sólida.
3. Material multicapa, según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** el material electroquímicamente activo es un óxido complejo correspondiente a la fórmula general A<sub>a</sub>M<sub>m</sub>Z<sub>z</sub>O<sub>o</sub>N<sub>n</sub>F<sub>f</sub>, en la que:
- 25 - A comprende un metal alcalino;
- M comprende, como mínimo, un metal de transición, y opcionalmente un metal distinto de un metal de transición, o sus mezclas;
- Z comprende, como mínimo, un no metal;
- O es oxígeno y N, nitrógeno y F, flúor; y
- 30 - los coeficientes a, m, z, o, n, f ≥ 0 se seleccionan para garantizar la electroneutralidad.
4. Material multicapa, según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el material electroquímicamente activo de la primera capa sólida es diferente del material electroquímicamente activo de la segunda capa sólida.
- 35 5. Material multicapa, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que, como mínimo, una de las capas sólidas contiene un espesante, que representa del 5 al 30% del peso de la capa sólida que lo contiene.
6. Material multicapa, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que consta de una tercera capa de un material sólido de tipo Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, que se adhiere a la segunda capa sólida.
- 40 7. Material multicapa, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** contiene, además, un material conductor electrónico de tipo carbono, grafito, fibra, o mezcla de, como mínimo, dos de estos últimos.
8. Material multicapa, según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque**:
- 45 - el material electroquímicamente activo de una de las capas se selecciona entre el grupo constituido por LiFePO<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub> recubierto de carbono, FePO<sub>4</sub>, FePO<sub>4</sub> recubierto de carbono, y sus mezclas;
- el material electroquímicamente activo de la otra capa se selecciona entre el grupo constituido por LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiMn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>2</sub>, (0 < x, y, z < 1), y sus mezclas.
- 50 9. Material multicapa, según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el material electroquímicamente activo de una de las capas se selecciona entre grafito natural, grafito artificial y sus mezclas, y el material electroquímicamente activo de la otra capa se selecciona entre Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Sn, Al, Ag, Si, SiO<sub>x</sub>, SiO<sub>x</sub>-grafito, SiO<sub>x</sub>-carbono y sus mezclas, siendo 0 < x ≤ 2.
- 55 10. Procedimiento de preparación de un material multicapa, según una de las reivindicaciones 1 a 9, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:
- 60 a) aplicación, sobre un soporte sólido, de una mezcla que comprende las partículas de un primer material electroquímicamente activo, un aglutinante de este primer material electroquímicamente activo y el disolvente del aglutinante;
- b) evaporación del disolvente presente en la primera capa después de la aplicación, para formar la primera capa sólida;
- 65 c) aplicación sobre la primera capa sólida de una mezcla que comprende las partículas de un segundo material electroquímicamente activo, un aglutinante del segundo material electroquímicamente activo, y un disolvente del aglutinante; y

d) evaporación del disolvente presente en la segunda capa después de la aplicación, para formar la segunda capa sólida;

siendo el aglutinante de una de las capas soluble en agua y siendo el aglutinante de la otra capa PVDF o PTFE.

5 11. Electrodo constituido por un material multicapa, según la reivindicación 8, en el que el soporte sólido está constituido por un material seleccionado entre aluminio, aluminio carbonado, titanio y platino, formando dicho electrodo un cátodo.

10 12. Electrodo constituido por un material multicapa, según la reivindicación 9, en el que el soporte sólido está constituido por cobre, aluminio o níquel, formando dicho electrodo un ánodo.

15 13. Electrodo, según la reivindicación 11 o 12, en el que, como mínimo, uno de los materiales electroquímicamente activos está recubierto por una capa de un material básico.

14. Generador electroquímico que comprende, como mínimo, un ánodo, como mínimo, un cátodo y, como mínimo, un electrolito, estando dicho generador **caracterizado porque** contiene, como mínimo, un electrodo, según la reivindicación 11, como cátodo y/o, como mínimo, un electrodo, según la reivindicación 12, como ánodo.

20





**CONFIGURACIÓN DEL CÁTODO:**

A:  $\text{LiFePO}_4$   
 B:  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  
 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

**CONFIGURACIÓN DEL ÁNODO:**

A: Grafito natural o artificial o  
 carbono  
 B:  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Sn, Al, Ag,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x$ -  
 grafito,  $\text{SiO}_x$ -carbono,  $0 < x \leq 2$

**Caso I:**

1- Colector de corriente  
 A- Capa a base de aglutinante soluble al agua  
 B- Capa a base de aglutinante soluble en un disolvente orgánico

**Caso II:**

A'-Capa a base de aglutinante soluble en un disolvente orgánico  
 B'-Capa a base de aglutinante soluble al agua

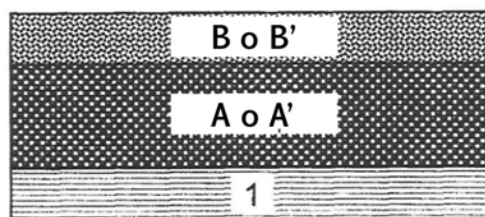
**Caso III:**

1- Colector de corriente  
 A- Capa sin aglutinante  
 B- Capa con aglutinante

**Caso IV:**

A'- Capa con aglutinante  
 B'- Capa sin aglutinante

**FIG. 1**



**CONFIGURACIÓN DEL CÁTODO:**

A:  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  
 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$   
 B:  $\text{LiFePO}_4$

**CONFIGURACIÓN DEL ÁNODO:**

B:  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Sn, Al, Ag,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x$ -  
 grafito,  $\text{SiO}_x$ -carbono,  $0 < x \leq 2$   
 A: Grafito natural o artificial o  
 carbono

**Caso I:**

1- Colector de corriente

A- Cátodo a base de aglutinante soluble al agua

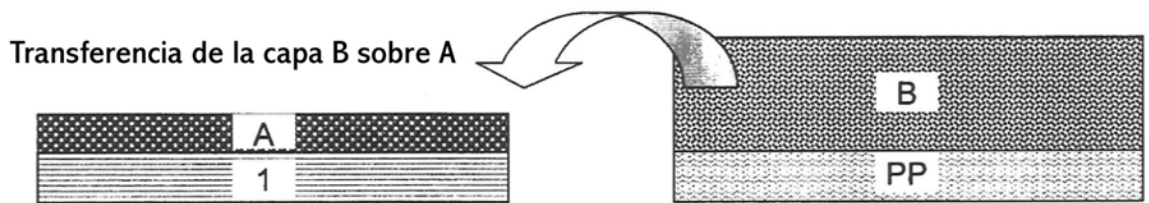
B- Cátodo a base de aglutinante soluble en un disolvente orgánico

**Caso II:**

A'- Cátodo a base de aglutinante soluble en un disolvente orgánico

B'- Cátodo a base de aglutinante soluble al agua

**FIG. 2**



**CONFIGURACIÓN DEL CÁTODO :**

A:  $\text{LiFePO}_4$   
 B:  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  
 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

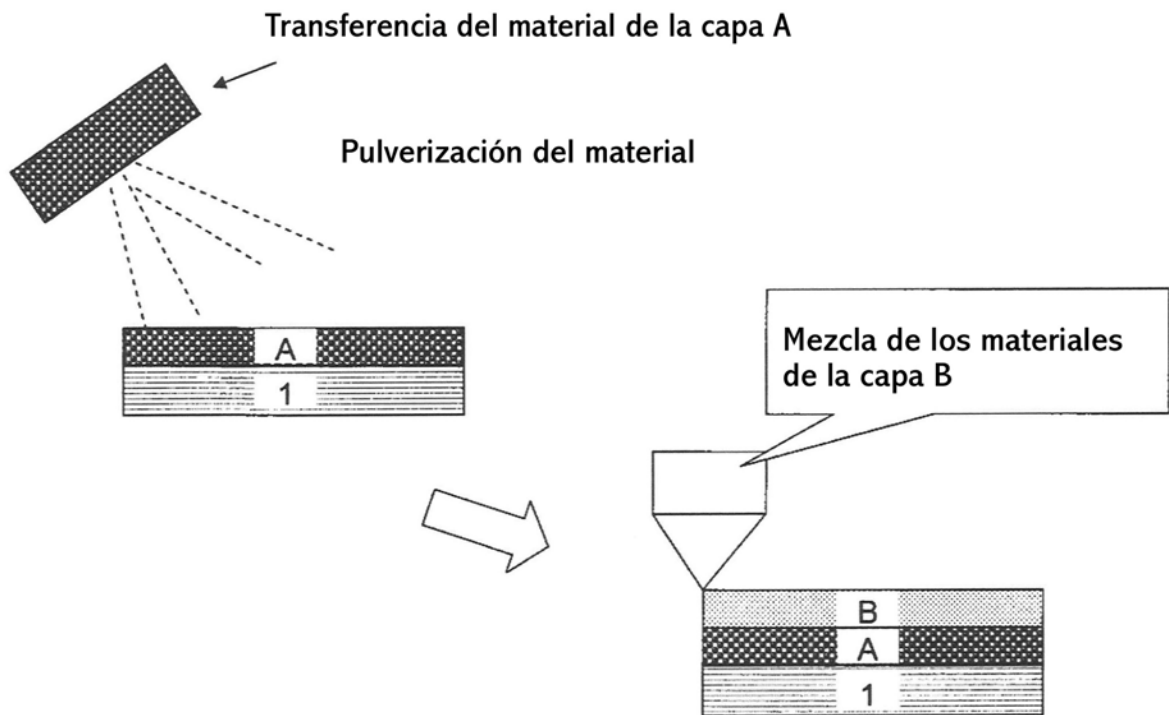
**CONFIGURACIÓN DEL ÁNODO:**

A: Grafito natural o artificial o  
 carbono  
 B:  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Sn, Al, Ag,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiO}_x$ -  
 grafito,  $\text{SiO}_x$ -carbono,  $0 < x \leq 2$

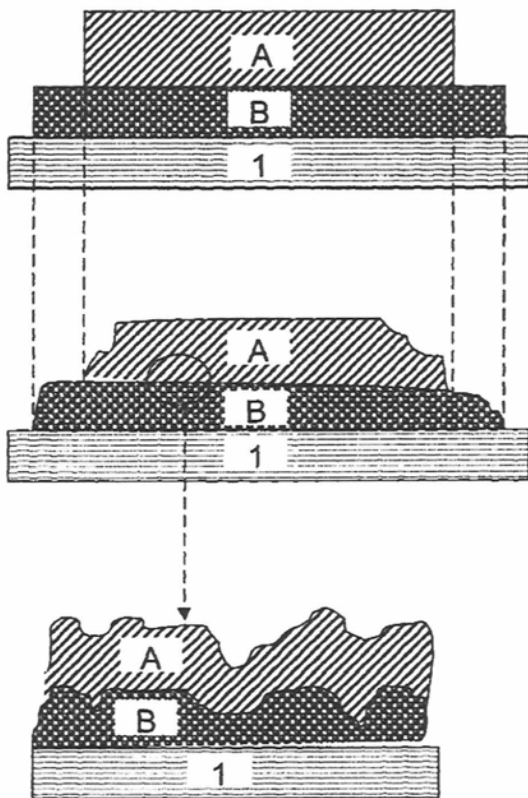
**Caso 3:**

- 1- Colector de corriente
- A- Capa a base de aglutinante soluble en agua o disolvente orgánico
- B- Capa a base de aglutinante soluble en agua o disolvente orgánico

**FIG. 3**



**FIG. 4**



Caso 1:

1- Colector de corriente

A-Capa a base de aglutinante de tipo PVDF

B-Capa a base de aglutinante soluble en agua

Caso 2:

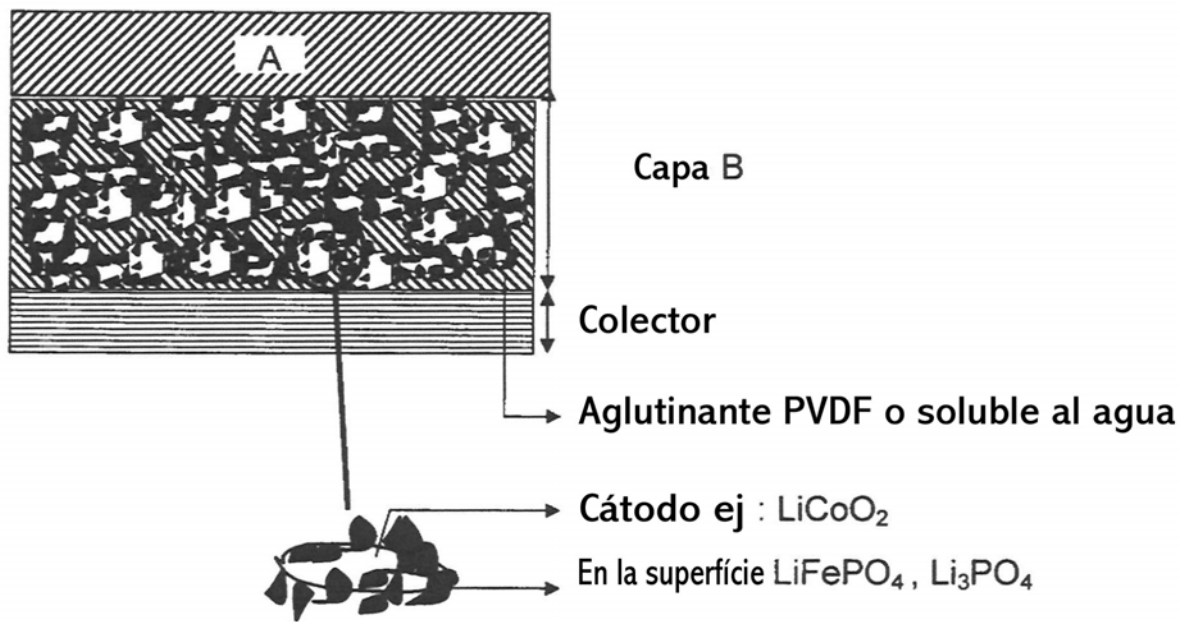
1- Colector de corriente

A y B- Capas a base del mismo aglutinante  
(ej: de tipo PVDF)

Caso 3 detalle del caso 2

Solapamiento de la interfaz entre las  
capas A y B

FIG. 5



**Material de cátodo :** LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  
LiNiO<sub>2</sub>, LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, LiMFePO<sub>4</sub>

**Material de recubrimiento:** LiFePO<sub>4</sub>

**Recubrimiento por vía física,** mecanofusión, mecano-micro,  
pulverización, evaporación, plasma  
**o por vía química:** Aglomaster, CVD

**FIG. 6**

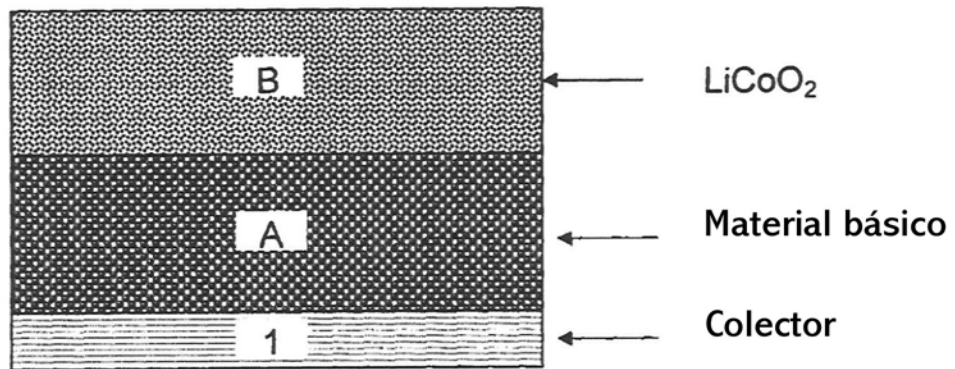


FIG. 7