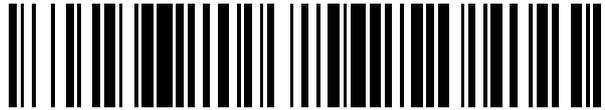


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 204**

51 Int. Cl.:

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/137 (2010.01)

H01M 4/60 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0566 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2012 E 12804920 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 2728659**

54 Título: **Batería secundaria de electrolito no acuoso y lámina de electrodo positivo de la misma**

30 Prioridad:

29.06.2011 JP 2011143690

03.04.2012 JP 2012084921

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

17.05.2016

73 Titular/es:

NITTO DENKO CORPORATION (100.0%)
1-2, Shimohozumi 1-chome
Ibaraki-shi, Osaka 567-8680, JP

72 Inventor/es:

ABE, MASAO;
OTANI, AKIRA;
KAWASHIMA, YUJIRO;
UETANI, YOSHIHIRO;
TAKE, HIROYOSHI;
KISHII, YUTAKA;
MATSUURA, AIMI;
KAJISA, YUKI y
ANDO, YOHEI

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 570 204 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

Batería secundaria de electrolito no acuoso y lámina de electrodo positivo de la misma

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una batería secundaria de electrolito no acuoso y a una lámina de cátodo de la misma. Más particularmente, la invención se refiere a una batería secundaria de electrolito no acuoso, preferiblemente una batería secundaria de litio, que es superior en cuando a la densidad de energía en peso y a la densidad de potencia en peso y además, en cuando a las características del ciclo. La invención se refiere adicionalmente a una lámina de cátodo para su uso en la batería secundaria de electrolito no acuoso.

Técnica anterior

15 Con el progreso y el avance de la electrónica en el ámbito de los ordenadores personales portátiles, teléfonos móviles y agendas de asistencia personal digitales (PDA) en los últimos años, una batería secundaria que se puede cargar y descargar repetidamente es de uso generalizado como dispositivo de almacenamiento eléctrico para estos dispositivos electrónicos.

20 Entre las baterías secundarias, la denominada batería secundaria de ion litio de tipo mecedora es particularmente de amplio uso como dispositivo de almacenamiento eléctrico para tales dispositivos electrónicos como se ha mencionado anteriormente por las razones siguientes: La llamada batería secundaria de iones de litio de tipo mecedora utiliza como material activo un óxido de metal de transición que contiene litio, tal como manganato de litio o cobaltato de litio para un cátodo y un material de carbono dentro del que se pueden insertar iones de litio y a partir del que los iones de litio son extraídos para un ánodo de modo que mientras se carga y se descarga, la concentración de iones de litio en la solución electrolítica no cambia sustancialmente. Por lo tanto, la batería secundaria de iones de litio de tipo mecedora necesita solución electrolítica en una cantidad menor que la denominada batería secundaria de tipo de reserva. Siendo este el caso, la batería secundaria de iones de litio de tipo mecedora puede reducirse de tamaño con más facilidad que la batería secundaria de tipo de reserva. Adicionalmente, la batería secundaria de iones de litio de tipo mecedora tiene una alta densidad de energía.

35 Sin embargo, la batería secundaria de iones de litio es un dispositivo de almacenamiento eléctrico que obtiene energía eléctrica mediante reacciones electroquímicas. Por lo tanto, tiene un problema de material de que tiene una densidad de potencia baja debido a que la velocidad de las reacciones electroquímicas es pequeña. Además, dado que la batería secundaria de iones de litio tiene una alta resistencia interna, puede ser difícil cargarla y descargarla rápidamente.

40 Además, dado que la batería secundaria de iones de litio contiene un material activo de cátodo que tiene una gravedad específica alta, ello deja lugar para la mejora de la densidad de la capacidad por unidad de peso y por otro lado, dado que el electrodo y la solución electrolítica se deterioran debido a las reacciones electroquímicas cuando la batería se carga y se descarga, ello tiene una vida insuficiente, o características de ciclo insuficientes.

45 En estas circunstancias, una batería secundaria de electrolito no acuoso en la que se utiliza como un material activo del cátodo un polímero conductor tal como polianilina que tiene un dopante ya se conoce (véase el documento de patente 1).

50 No obstante, en general, una batería secundaria de electrolito no acuoso que comprende un polímero conductor como un material activo del cátodo no puede contribuir a reducir el tamaño de una batería secundaria. La razón es que dado que la batería secundaria de electrolito no acuoso que comprende un polímero conductor como material activo del cátodo es una batería de tipo migración de aniones en la que el polímero conductor se dopa con aniones cuando la batería se carga y los aniones se desdopan del polímero cuando la batería se descarga, no se puede construir una batería secundaria de tipo mecedora cuando se usa un material de carbono como un material activo del ánodo en el que se insertan los iones de litio y del que se extraen los iones de litio y por tanto, la batería necesita una gran cantidad de solución electrolítica.

55 Con el fin de resolver el problema mencionado anteriormente se propone una batería secundaria de tipo migración de cationes en la que se forma un cátodo de un polímero conductor que tiene aniones de polímero tal como ácido polivinilsulfónico como dopante de forma que la concentración de iones en la solución electrolítica permanece sustancialmente invariable (véase el documento de patente 2). Sin embargo, el rendimiento de la batería aún no es suficiente.

60 Por otro lado, en los últimos años, se ha estudiado intensamente una estrategia para la resolución de un problema de contaminación del aire e incluso una estrategia para la resolución de un problema de calentamiento global. Como una de las estrategias, un vehículo híbrido y un vehículo eléctrico ya han alcanzado una etapa de uso práctico y se ha puesto en práctica una batería secundaria de iones de litio, en parte como un dispositivo de almacenamiento eléctrico para dichos vehículos.

5 Sin embargo, aunque se requiere que un dispositivo de almacenamiento eléctrico para vehículos híbridos o eléctricos tenga una alta densidad de potencia, en particular cuando se carga rápidamente a través de un proceso de freno generativo, o cuando se acelera un vehículo, una batería secundaria de iones de litio tiene una alta densidad de energía, pero tiene un problema de baja densidad de potencia, como se ha indicado anteriormente.

10 Por tanto la atención se pone sobre un condensador eléctrico de doble capa. El condensador eléctrico de doble capa es un dispositivo de almacenamiento eléctrico que utiliza un electrodo polarizable normalmente formado por un material de carbono conductor y poroso que tiene una gran área de superficie específica, tal como carbón vegetal en polvo y carbón vegetal fibroso y que hace uso de las características de adsorción física de iones de electrolitos de soporte en solución electrolítica. Por lo tanto, el condensador eléctrico de doble capa tiene una alta densidad de potencia y es capaz de ser cargado rápidamente y además tiene una vida muy larga. Sin embargo, por otro lado, ya que tiene una densidad de energía mucho más pequeña que una batería secundaria de iones de litio, es un problema si el condensador eléctrico de doble capa se puede poner en práctica como dispositivo de almacenamiento eléctrico para vehículos híbridos o eléctricos.

15 Por ejemplo, el condensador eléctrico de doble capa tiene una vida del ciclo aproximadamente 10-100 veces mayor y una densidad de potencia aproximadamente 5 veces más grande, que una batería secundaria de iones de litio; sin embargo, el condensador eléctrico de doble capa tiene una densidad de energía en peso aproximadamente 01/10 a 20 01/2 tanto como una batería secundaria de iones de litio y una densidad de energía en volumen de 1/50 - 1/20 tanto como una batería secundaria de iones de litio (véase el Documento de Patente 3).

Documentos de la técnica anterior

25 Documentos de patente

Documento de patente 1: JP 3-129679 A

30 Documento de patente 2: JP 1-132052 A

Documento de Patente 3: JP 2008-16446 A

Sumario de la invención

35 Problemas que debe solucionar la invención

40 La invención se ha realizado para resolver los problemas mencionados anteriormente implicados en los dispositivos de almacenamiento eléctrico convencionales, tales como baterías secundarias y condensadores eléctricos de doble capa. Por lo tanto, es un objeto de la invención proporcionar una batería secundaria de electrolito no acuoso novedosa que es superior en cuanto a las características de densidad de potencia en peso y de ciclo como un condensador eléctrico de doble capa y que tiene, por otra parte, una densidad de energía en peso mucho mayor que la de los condensadores eléctricos de doble capa convencionales. Es un objeto adicional de la invención proporcionar una lámina de cátodo para usar en la batería secundaria de electrolito no acuoso mencionada anteriormente.

45 Medios para resolver los problemas

50 La invención proporciona una batería secundaria de electrolito no acuoso que tiene un cátodo y un ánodo dispuestos en oposición uno de otro y una capa de electrolito colocada entre los mismos;

en la que el cátodo comprende:

- (a) un polímero conductor y
- 55 (b) al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un ácido policarboxílico y una sal metálica del mismo y

60 en el que el ánodo comprende un material en el que se pueden insertar un metal básico o iones del mismo y a partir del que se pueden extraer un metal básico o iones del mismo.

La invención proporciona además una lámina de cátodo para su uso en la batería secundaria de electrolito no acuoso, que comprende un material compuesto que comprende un colector y una capa de un material activo de cátodo dispuesto en el mismo,

65 en la que el material activo del cátodo comprende:

(a) un polímero conductor y

(b) al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un ácido policarboxílico y una sal metálica del mismo.

5 De acuerdo con la invención, la batería secundaria de electrolito no acuoso es, preferiblemente, una batería secundaria de litio y por lo tanto, la lámina de cátodo para su uso en la batería secundaria de electrolito no acuoso es, preferiblemente, una lámina de cátodo para su uso en la batería secundaria de litio.

10 Efecto de la invención

La batería secundaria de electrolito no acuoso de la invención es superior en cuanto a las características de densidad de potencia en peso y de ciclo como si fuera un condensador eléctrico de doble capa y además, tiene una densidad de energía en peso mucho mayor que la de los condensadores eléctricos de doble capa convencionales.
15 Es decir, la batería secundaria de electrolito no acuoso de la invención es una batería secundaria que tiene el rendimiento como el de un condensador.

Además, la batería secundaria de electrolito no acuoso de la invención que se obtiene mediante el uso de la lámina de cátodo de la invención así como un material en el que se pueden insertar un metal básico o iones del mismo y del que se pueden extraer un metal básico o iones del mismo dado que un ánodo es superior en cuanto a las características de densidad de potencia en peso y de ciclo a las de un condensador eléctrico de doble capa y además, tiene una densidad de energía en peso mucho mayor que la de los condensadores eléctricos de doble capa convencionales.
20

25 Breve explicación de las figuras

La FIG. 1 es un espectro de FT-IR de polvo de polianilina conductora que tiene aniones tetrafluoroborato como dopante;

30 La FIG. 2 es un espectro ESCA (barrido amplio) del polvo de polianilina conductor mencionado anteriormente;

La FIG. 3 es una micrografía electrones de barrido ampliada 20.000 veces del polvo de polianilina conductor mencionado anteriormente;

35 La FIG. 4 es un gráfico que muestra la relación entre el número de ciclo y la densidad de la capacidad en peso obtenida cuando un ejemplo de la batería secundaria de litio de la invención cuyo cátodo comprende una polianilina conductora que tiene aniones tetrafluoroborato como dopante se carga y descarga;

40 La FIG. 5 es un gráfico que muestra la relación entre el número de ciclo y la densidad de energía en peso obtenida cuando se carga y descarga el ejemplo mencionado anteriormente de la batería secundaria de litio de la invención;

La FIG. 6 es un gráfico (curva de carga/descarga) que muestra la relación entre la densidad de la capacidad en peso y el voltaje obtenida cuando se carga y descarga el ejemplo mencionado anteriormente de la batería secundaria de litio de la invención;
45

La FIG. 7 es un gráfico que muestra la relación entre los ciclos de carga/descarga y la retención de la densidad obtenida cuando se carga y descarga el ejemplo mencionado anteriormente de la batería secundaria de litio de la invención a una velocidad tan alta como de 8,3 C;

50 La FIG. 8 es un gráfico que muestra la relación entre la velocidad de carga/descarga y la densidad de energía en peso del ejemplo mencionado anteriormente de la batería secundaria de litio de la invención y una batería secundaria de litio como ejemplo comparativo;

La FIG. 9 es un gráfico que muestra la relación entre el número de ciclo y la densidad de la capacidad en peso obtenida cuando un segundo ejemplo de la batería secundaria de litio de la invención cuyo cátodo comprende una polianilina conductora que tiene aniones tetrafluoroborato como dopante se carga y descarga;
55

La FIG. 10 es un espectro FT-IR de polvo de polianilina reducida y desdopada obtenido neutralizando una polianilina conductora que tiene aniones de tetrafluoroborato como dopante y después, reduciendo la polianilina resultante;
60

La FIG. 11 es un gráfico que muestra la relación entre el número de ciclo y la densidad de la capacidad en peso obtenida cuando se carga y descarga un ejemplo de la batería secundaria de litio de la invención cuyo cátodo comprende el polvo de polianilina reducida y desdopada mencionado anteriormente;

65 La FIG. 12 es un gráfico que muestra la relación entre el número de ciclo y la densidad de energía en peso obtenida cuando se carga y descarga el ejemplo mencionado anteriormente de la batería secundaria de litio de la invención;

La FIG. 13 es un espectro de FT-IR de polvo de poli(o-toluidina) conductora que tiene aniones tetrafluoroborato como dopante;

5 La FIG. 14 es un gráfico que muestra la relación entre el número de ciclo y la densidad de la capacidad en peso obtenida cuando se carga y descarga el ejemplo mencionado anteriormente de la batería secundaria de litio de la invención cuyo cátodo comprende un polvo de poli(o-toluidina) conductora que tiene aniones tetrafluoroborato como dopante;

10 La FIG. 15 es un gráfico que muestra la relación entre el número de ciclo y la densidad de energía en peso obtenida cuando se carga y descarga el ejemplo mencionado anteriormente de la batería secundaria de litio de la invención;

La FIG. 16 es un gráfico que muestra la relación entre el número de ciclos de carga/descarga y la densidad de la capacidad en peso obtenida cuando se carga y descarga el ejemplo mencionado anteriormente de la batería secundaria de litio de la invención a una corriente constante;

15

La FIG. 17 es un gráfico que muestra la relación entre el número de ciclos de carga/descarga y la densidad de energía en peso obtenida cuando se carga y descarga el ejemplo mencionado anteriormente de la batería secundaria de litio de la invención a una corriente constante;

20

La FIG. 18 es un espectro de FT-IR de polvo de polipirrol conductor que tiene aniones de antraquinona-2-sulfonato como dopante;

25 La FIG. 19 es un gráfico que muestra el proceso de activación inicial de un ejemplo de la batería secundaria de litio de la invención cuyo cátodo comprende un polipirrol conductor que tiene aniones de antraquinona-2-sulfonato como dopante;

La FIG. 20 es un gráfico que muestra las características de velocidad de la batería secundaria de litio mencionada anteriormente de la invención;

30

La FIG. 21 es un gráfico que muestra la relación entre el número de ciclos de carga/descarga y la densidad de la capacidad en peso de la batería secundaria de litio mencionada anteriormente de la invención;

35 La FIG. 22 es una imagen TEM de polianilina reducida y desdopada después de que se ha teñido con ácido ruténico;

La FIG. 23 es una imagen TEM de una sección paralela a la superficie de una lámina de cátodo que comprende polianilina conductora;

40 La FIG. 24 es un espectro FT-IR de un polvo de poli(o-toluidina) reducida y desdopada (disco de KBr);

La FIG. 25 es un gráfico que muestra la relación entre el número de ciclo y la densidad de la capacidad en peso obtenida cuando se carga y descarga un ejemplo de la batería secundaria de litio de la invención cuyo cátodo comprende el polvo de poli(o-toluidina) reducida y desdopada mencionado anteriormente; y

45

La FIG. 26 es un gráfico que muestra los resultados de las pruebas de velocidad de una batería secundaria de litio como un ejemplo comparativo que está provista de una lámina de cátodo que comprende un aglutinante compuesto por una mezcla de caucho de copolímero de estireno-butadieno y poli (N-vinilpirrolidona), junto con una polianilina reducida y desdopada.

50

Modos de realización de la invención

La batería secundaria de electrolito no acuoso de la invención tiene un cátodo y un ánodo dispuestos en oposición uno de otro y una capa de electrolito colocada entre los mismos;

55

en la que el cátodo comprende:

(a) un polímero conductor y

60 (b) al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un ácido policarboxílico y una sal metálica del mismo y

en la que el ánodo comprende un material en el que un metal básico o iones de los mismos se pueden insertar y del que se pueden extraer un metal básico o iones de los mismos; y en la que el polímero conductor es un polímero que tiene como dopante al menos un ion de ácido protónico seleccionado del grupo que consiste en aniones de ácidos inorgánicos, aniones de ácido sulfónico polimérico y aniones de ácido polivinilsulfúrico.

65

La lámina de cátodo de la invención para usar en la batería secundaria de electrolito no acuoso comprende un material compuesto que comprende un colector y una capa de un material activo de cátodo dispuesto en el mismo,

5 en la que el material activo del cátodo comprende:

(a) un polímero conductor y

10 (b) al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un ácido policarboxílico y una sal metálica del mismo.

En el presente documento, polímero conductor significa un grupo de polímeros tales que cambian su conductividad cuando se insertan especies de iones en su interior o se extraen especies de iones del mismo de forma que se compensa el cambio de la carga eléctrica generada o eliminada mediante reacción de oxidación o reacción de reducción de las principales cadenas de polímero. Cuando las especies de iones se insertan en un polímero y como resultado, el polímero tiene una alta conductividad, se dice que el polímero está en un estado dopado y cuando las especies de iones se eliminan de un polímero y como resultado, el polímero tiene una conductividad baja, se dice el polímero está en un estado desdopado.

20 Si un polímero conductor pierde su conductividad a causa de la reacción de oxidación o de reducción para convertirse en aislante (es decir, desdopado), el polímero aislante puede convertirse de nuevo y de forma reversible en conductor mediante reacción de oxidación/reducción. Por lo tanto, en el presente documento de la invención, dicho polímero en un estado aislante también cae en la categoría de polímeros conductores.

25 Por lo tanto, de acuerdo con la invención, uno de los polímeros conductores preferidos es un polímero que tiene como dopante al menos un anión de ácido protónico seleccionado del grupo que consiste en aniones de ácidos inorgánicos, aniones de ácido sulfónico alifático, aniones de ácido sulfónico aromático, aniones de ácido sulfónico polimérico y aniones de ácido polivinilsulfúrico. Otro de los polímeros conductores preferidos es un polímero en un estado desdopado que se obtiene desdopando el polímero conductor mencionado anteriormente.

30 En la invención, el ácido policarboxílico es un polímero que tiene grupos carboxílicos en la molécula. El ácido policarboxílico es, preferiblemente, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, ácido polivinilbenzoico, ácido polialilbenzoico, ácido polimetilbenzoico, ácido polimaleico, ácido polifumárico, ácido poliglutamínico, ácido poliaspártico, ácido algínico, carboximetilcelulosa y un copolímero que comprende unidades de repetición de al menos dos de los polímeros enumerados en el presente documento. En este documento de la invención, el copolímero incluye un copolímero de injerto.

35 En la invención, la sal metálica del ácido policarboxílico es al menos una seleccionada del grupo que consiste en una sal de metal alcalino y una sal de metal alcalinotérreo. La sal de metal alcalino es preferiblemente una sal de litio y una sal de sodio y la sal de metal alcalinotérreo es preferiblemente una sal de magnesio y una sal de calcio.

40 De acuerdo con la invención, el polímero que proporciona un polímero conductor incluye, por ejemplo, polipirrol, polianilina, politiofeno, polifurano, poliselenofeno, poliisotianafteno, sulfuro de polifenileno, óxido de polifenileno, poliazuleno, poliazuleno, poli(3,4-etilendioxitiofeno), poliaceno y diversos derivados de estos polímeros. Entre estos polímeros, uno de los polímeros preferidos es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polianilina y derivados de los mismos ya que tienen una gran capacidad por unidad de peso.

45 De acuerdo con la invención, la polianilina es un polímero obtenido mediante polimerización electroquímica o mediante polimerización por oxidación química de la anilina y el derivado de la polianilina es un polímero obtenido mediante polimerización electroquímica o mediante polimerización por oxidación química de un derivado de anilina. Se pueden citar como ejemplos del derivado de anilina, por ejemplo, una anilina que tiene al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo ariloxi, un grupo alquilarilo, un grupo arilalquilo y un grupo alcoxialquilo en una posición salvo en la posición 4 de la anilina.

50 Los ejemplos preferidos del derivado de anilina incluyen anilinas o-sustituidas, tales como o-metilanilina, o-etilanilina, o-fenilanilina, o-metoxianilina y o-etoxianilina y anilinas m-sustituidas, tales como m-metilanilina, m-etilanilina, m-metoxianilina, m-etoxianilina y m-fenilanilina.

55 Sin embargo, de acuerdo con la invención, entre los derivados de anilina que tienen un sustituyente en la posición 4, la p-fenilaminoanilina se puede utilizar excepcionalmente como un derivado de anilina, ya que proporciona polianilina mediante polimerización por oxidación.

60 De acuerdo con la invención, entre los polímeros que proporcionan polímeros conductores, un segundo polímero preferido es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polipirrol y derivados del mismo, debido a que su

unidad de repetición tiene un peso de fórmula tan pequeño como de 65,08 de modo que posiblemente tienen una alta densidad de la capacidad por unidad de peso.

En la invención, polipirrol significa un polímero obtenido mediante polimerización por oxidación química o polimerización por oxidación electroquímica del pirrol y un derivado de polipirrol significa un polímero obtenido mediante polimerización por oxidación química o polimerización por oxidación electroquímica de un derivado de pirrol. Se pueden citar como ejemplos del derivado de pirrol, por ejemplo, un pirrol que tiene al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo arilalquilo y un grupo alcoxialquilo en una posición salvo en la posición 2 y en la posición 5.

Los ejemplos preferidos de los derivados de pirrol incluyen 3-metilpirrol, 3-etilpirrol, 3-etenilpirrol, 3-metoxipirrol, 3-etoxipirrol, 3-fenilpirrol, 3-fenoxipirrol, 3-p-toluoilpirrol, 3-bencilpirrol, 3-metoximetilpirrol, 3-p-fluorofenilpirrol, 3,4-dimetilpirrol, dietilpirrol, 3,4-dietenilpirrol, 3,4-dimetoxipirrol, 3,4-dietoxipirrol, 3,4-difenilpirrol, 3,4-difenoxipirrol, 3,4-di(p-toluoil)pirrol, dibencilpirrol, 3,4-dimetoximetilpirrol y 3,4-di(p-fluorofenil)pirrol.

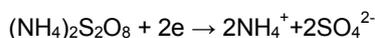
A continuación, "anilina o derivados de la misma" se denominan simplemente como "anilina " y "al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polianilina y derivados de la misma" simplemente se denomina como "polianilina" a menos que se especifique lo contrario. Del mismo modo, "pirrol o derivados del mismo" se denominan simplemente como "pirrol" y "al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polipirrol y derivados del mismo" simplemente se denomina como "polipirrol" en lo siguiente, a menos que se especifique lo contrario. Por lo tanto, si un polímero que proporciona un polímero conductor es un derivado de anilina o pirrol, el polímero puede denominarse simplemente como "una polianilina conductora" o "un polipirrol conductor", respectivamente.

La polianilina conductora puede obtenerse mediante polimerización electroquímica de anilina en presencia de un ácido protónico o mediante polimerización por oxidación química de anilina en presencia de un ácido protónico usando un agente oxidante en un disolvente apropiado, como es bien conocido y preferiblemente, mediante oxidación química de anilina utilizando un agente oxidante. El agua se utiliza generalmente como el disolvente, pero también se usa un disolvente mixto tal como una mezcla de disolvente orgánico hidrosoluble y agua, o una mezcla de agua y un disolvente orgánico no polar. Cuando se usan estos disolventes mixtos, en caso necesario se puede usar un agente tensioactivo.

Tomando la polimerización por oxidación química de anilina en agua como ejemplo, la producción de polianilina conductora se explica más específicamente. La polimerización por oxidación química de anilina se realiza usando un agente oxidante químico en presencia de un ácido protónico en agua. El agente oxidante químico puede ser hidrosoluble o insoluble en agua.

Los agentes oxidantes preferidos incluyen, por ejemplo, peroxodisulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, dicromato de potasio, permanganato de potasio, clorato de sodio, nitrato de amonio y cerio, yodato de sodio, cloruro de hierro, etc.

La cantidad de agente oxidante utilizado para la oxidación de la anilina tiene influencia en el rendimiento de la polianilina conductora obtenida. Cuando anilina se hace reaccionar cuantitativamente, se prefiere utilizar un agente oxidante en una cantidad de 2,5/n veces en moles tanto como la cantidad de la anilina usada en la que n es el número de electrones necesario para reducir una molécula del agente oxidante. Por lo tanto, cuando se usa peroxodisulfato de amonio, n es 2, como se ve a partir de la siguiente ecuación:



Sin embargo, en algunos casos, el agente oxidante se puede usar en una cantidad un poco menor que 2,5/n veces en moles tanto como la cantidad de la anilina usada, es decir, en una cantidad del 30 al 80 % de la cantidad 2,5/n veces en moles tanto como la cantidad de la anilina usada, de modo que se impide que la anilina llegue al estado de peroxidación.

En la producción de la polianilina, el ácido protónico se utiliza para que la anilina forme una sal en agua y se haga soluble en agua y el sistema de polimerización se mantiene fuertemente ácido a un pH de 1 o menos, pero también la polianilina resultante se dopa con el mismo por ello para, de este modo, ser conductora. De acuerdo con lo anterior, la cantidad de ácido protónico usada no está limitada siempre que se logre el propósito anteriormente mencionado y por lo general es de 1,1 a 5 veces en moles tanto como la cantidad de la anilina usada. Sin embargo, una cantidad preferida es de 1,1 a 2 veces en moles tanto como la cantidad de la anilina utilizada porque cuando la cantidad de ácido protónico es demasiada, el gasto para el tratamiento de residuos después de la polimerización por oxidación de la anilina aumenta en vano. Siendo este el caso, el ácido protónico preferido utilizado es uno fuertemente ácido y más específicamente, un ácido protónico tal que tiene una constante de disociación ácida pKa de menos de 3,0.

5 Como ácido protónico que tiene dicha constante de disociación ácida de menos de 3,0, se pueden mencionar, por ejemplo, un ácido inorgánico tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido perclórico, ácido tetrafluorobórico, ácido hexafluorofosfórico, ácido fluorhídrico y ácido yodhídrico, un ácido sulfónico aromático tal como ácido benzenosulfónico y ácido p-toluenosulfónico, un ácido alifático sulfónico (o un ácido sulfónico de alcano), tal como ácido metanosulfónico y ácido etanosulfónico.

10 Un polímero que tiene grupos de ácido sulfónico en la molécula, es decir, un ácido sulfónico de polímero, también se puede usar como un ácido protónico. Dicho ácido sulfónico de polímero incluye, por ejemplo, ácido poliestirenosulfónico, ácido polivinilsulfónico, ácido polialilsulfónico, poli(ácido acrílico amida t-butilsulfónico), resina novolac de ácido fenolsulfónico, ácido perfluorosulfónico representado por Nafion (marca registrada). En la invención, también se puede usar ácido polivinilsulfúrico como un ácido protónico.

15 Además de los mencionados anteriormente, también se puede usar un determinado tipo de fenoles tales como ácido pícrico, un cierto tipo de ácidos carboxílicos aromáticos, tales como ácido m-nitrobenzoico y un cierto tipo de ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido dicloroacético y ácido malónico como un ácido protónico en la producción de polianilina conductora ya que estos ácidos también tienen una constante de disociación ácida pKa de menos de 3,0.

20 Entre los diversos ácidos protónicos mencionados anteriormente, el ácido tetrafluorobórico y el ácido hexafluorofosfórico son ácidos protónicos que contienen la misma especie de anión como un electrolito o una sal de un metal básico en una solución electrolítica no acuosa en una batería secundaria de electrolito no acuoso. Es decir, en el caso de la batería secundaria de litio, hay ácidos protónicos que contienen la misma especie de anión como electrolito o una sal de litio en una solución electrolítica no acuosa en una batería secundaria de litio. Por lo tanto, preferentemente se usan como un ácido protónico en la producción de polianilina conductora.

25 Por otro lado, el polipirrol conductor se obtiene sometiendo el pirrol a una polimerización por oxidación química mediante el uso de un agente oxidante químico adecuado en una solución acuosa de pirrol que contiene un sulfonato orgánico, tal como alquilbenzenosulfonato de sodio, por ejemplo, dodecibenzosulfonato de sodio y antraquinonasulfonato de sodio. El polipirrol conductor también se obtiene como película delgada sobre un ánodo sometiendo el pirrol a polimerización por oxidación electroquímica usando un electrodo de acero inoxidable en una solución acuosa de pirrol que contiene un alquilbenzenosulfonato de sodio o un sulfonato orgánico.

30 En un procedimiento de este tipo para la producción de polipirrol conductor como se ha mencionado anteriormente, el alquilbenzeno-sulfonato de sodio y el sulfonato orgánico actúan como un electrolito, mientras que los aniones de alquilbenzeno-ácido sulfónico y los aniones orgánicos de ácido sulfónico funcionan como un dopante de polipirrol formado para proporcionar polipirrol con conductividad.

35 De acuerdo con la invención, como se ha expuesto anteriormente, el polímero conductor puede ser un polímero dopado con aniones de ácido protónico, o puede ser un polímero en un estado desdopado obtenido mediante desdopado del polímero anteriormente mencionado dopado con aniones de ácido protónico. Si es necesario, el polímero en estado desdopado puede reducirse aún más.

40 Como procedimiento para desdopar un polímero conductor, se puede mencionar un procedimiento en el que, por ejemplo, un polímero conductor dopado con un ácido protónico se neutraliza con un álcali. Asimismo, como procedimiento para desdopar y después reducir un polímero conductor dopado con un ácido protónico, se puede mencionar un procedimiento en el que, por ejemplo, un polímero conductor se desdopa mediante neutralización con un álcali y el polímero desdopado obtenido de este modo se reduce con un agente reductor.

45 Para neutralizar un polímero conductor dopado con un ácido protónico mediante el uso de un álcali, el polímero se introduce en una solución acuosa de un álcali tal como una solución de hidróxido de sodio, solución de hidróxido de potasio, o agua de amoniaco y la mezcla resultante se agita a una temperatura ambiente, o a una temperatura de 50-80 °C con calentamiento, si es necesario. Cuando la mezcla se trata con un álcali con calentamiento de este modo, la reacción de desdopado del polímero conductor se acelera y el polímero conductor se desdopa en un período de tiempo corto.

50 Por otra parte, a fin de reducir un polímero desdopado de este modo, el polímero desdopado se introduce en una solución de agente reductor tal como monohidrato de hidrazina, fenilhidrazina/alcohol, ditionito de sodio, o sulfito de sodio y la mezcla resultante se agita a temperatura ambiente, o a una temperatura de 50-80 °C con calentamiento, si es necesario.

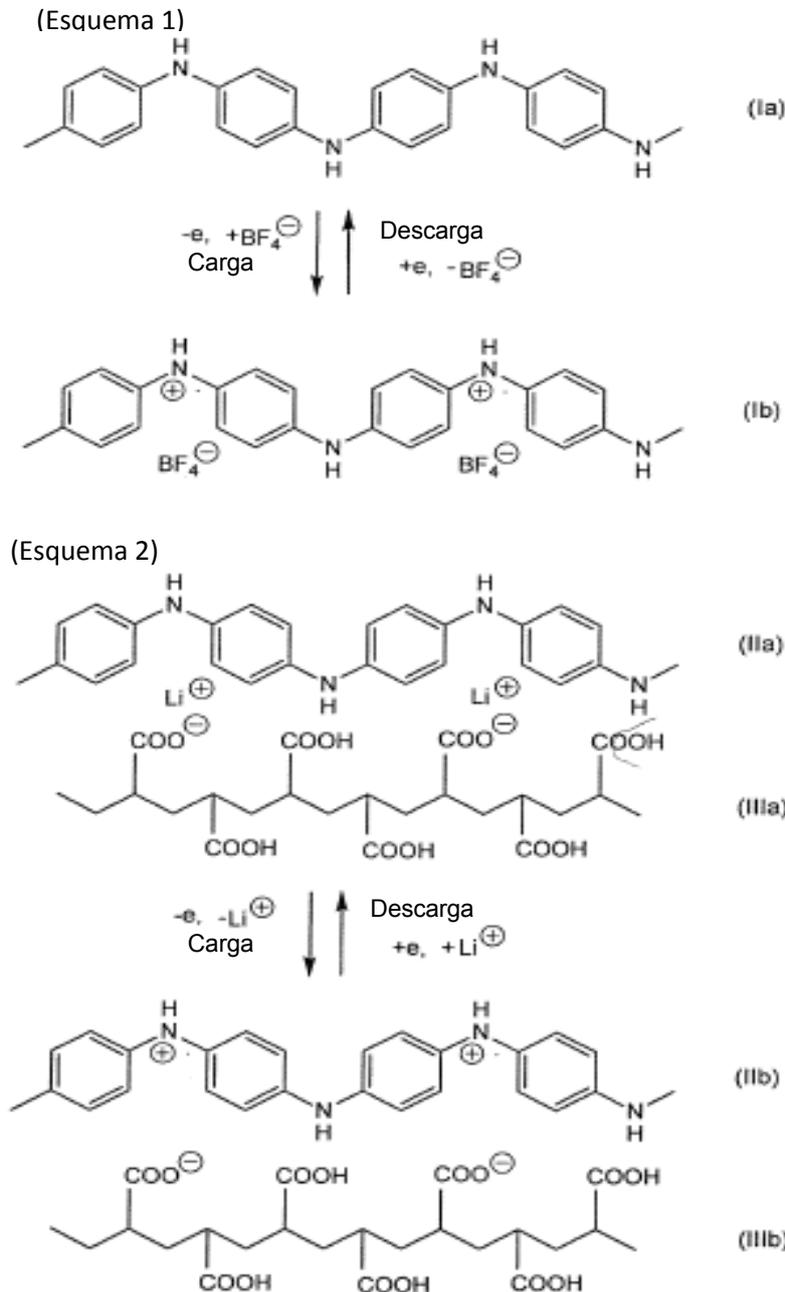
55 La lámina de cátodo de la batería secundaria de electrolito no acuoso de la invención comprende una lámina compuesta que comprende un colector de corriente y una capa que comprende un material activo de cátodo sólido y un agente auxiliar conductor, en el que el material activo de cátodo sólido comprende un polímero conductor como el expuesto anteriormente y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un ácido policarboxílico y una sal metálica del mismo. La capa que comprende el material activo de cátodo y el agente auxiliar conductor es porosa. El ácido policarboxílico y una sal metálica del mismo ya se han expuesto en el presente documento.

Tomando una batería secundaria de litio cuyo cátodo comprende una polianilina conductora como un polímero conductor como un ejemplo de batería secundaria de electrolito no acuoso preferida de la invención, el comportamiento de la polianilina cuando la batería se carga y descarga se explica con referencia a los esquemas 1 y 2 más adelante.

5 La polianilina obtenida mediante desdopado de polianilina conductora que se dopa con aniones de ácido protónico mediante tratamiento con un álcali y después mediante reducción del producto resultante con un agente reductor comprende unidades estructurales imino-p-fenileno que se muestran como una fórmula (1a). Cuando se carga una
10 batería secundaria cuyo cátodo comprende una polianilina que comprende dichas unidades estructurales imino-p-fenileno como se ha indicado anteriormente, se supone que se produce lo siguiente. Al menos alguno de los átomos de nitrógeno de la polianilina que tienen electrones desapareados están oxidados en un electrón y como resultado, se producen radicales de cationes y los aniones tales como aniones electrolíticos (por ejemplo aniones de tetrafluoroborato) en una solución electrolítica o aniones de ácido policarboxílico (es decir, aniones de policarboxilato) en el electrodo dopan la polianilina como contraiones para los cationes, para producir, de este modo,
15 una polianilina conductora dopada (1b) o (B).

Por otro lado, cuando se descarga la batería secundaria de litio, los sitios de los radicales catiónicos en la polianilina conductora mencionada anteriormente (1b) se reducen de forma que la polianilina conductora vuelve a la polianilina original (1a) que tiene pares de electrones sin compartir en los átomos de nitrógeno y es eléctricamente neutra, como
20 se muestra en una fórmula mostrada más adelante, con lo que si los aniones que están sometidos a interacción de Coulomb con la polianilina en los sitios de los radicales catiónicos mencionados anteriormente son aniones de electrolitos (por ejemplo, aniones de tetrafluoroborato), los aniones de electrolito migran hacia el electrolito desde las proximidades del polímero conductor.

25 No obstante, si los aniones que están sometidos a la interacción de Coulomb con la polianilina en los sitios de radicales catiónicos mencionados anteriormente son ácido carboxílico, por ejemplo, aniones carboxilato de ácido poliacrílico (IIIb), como se muestra más adelante, los aniones carboxilato no pueden migrar hacia el electrolito, al contrario que los aniones de electrolito (por ejemplo, aniones de tetrafluoroborato), ya que son aniones poliméricos, pero permanecen en las proximidades de la polianilina (IIa). Por tanto, los cationes de litio migran hacia las
30 proximidades del polímero conductor desde la solución electrolítica para hacer que los aniones carboxilato mencionados anteriormente sean eléctricamente neutros, de modo que forman sales (IIIa) como contracationes para los aniones carboxilato.



5 De acuerdo con la invención, la lámina de cátodo de la invención para su uso en la batería secundaria de electrolito no acuoso comprende una lámina compuesta que comprende un colector de corriente y una capa dispuesta en el colector de corriente, en el que la capa comprende un material activo del cátodo sólido que comprende un polímero conductor y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un ácido policarboxílico y una sal metálica del mismo y un agente auxiliar conductor. La capa que comprende el material activo de cátodo y el agente auxiliar conductor es sólida y porosa.

10 La lámina de cátodo para su uso en la batería secundaria de electrolito no acuoso se obtiene del siguiente modo. Por ejemplo, el al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un ácido carboxílico y una sal metálica del mismo se disuelve o dispersa en agua; polvo de un polímero conductor y si es necesario, un agente auxiliar conductor tal como negro de carbón se añade a la solución o dispersión resultante y se dispersan completamente en ella, para preparar una pasta de alta viscosidad que tenga una viscosidad de la solución de aproximadamente 0,05-

50 Pa-s; la pasta se coloca encima de un colector de corriente para formar una capa de la pasta; y después el agua se vaporiza desde la capa para proporcionar de este modo la lámina de cátodo en forma de una lámina compuesta que tiene sobre el colector de corriente una capa uniforme que comprende un material activo del cátodo que comprende un polímero conductor y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un ácido policarboxílico y una sal metálica del mismo (y un agente auxiliar conductor, en caso necesario).

Se prefiere que el agente auxiliar conductor sea un material conductor que es superior en lo que respecta a la conductividad y es eficaz para reducir la resistencia eléctrica entre los materiales activos de los electrodos y además, que no cambia sus propiedades en función del potencial eléctrico aplicado cuando la batería se carga y descarga. Como agente auxiliar conductor se usan generalmente negro de carbón conductor, tal como negro de acetileno y Ketjenblack y material de carbono fibroso tal como fibra de carbono, nanotubos de carbono y nanofibras de carbono.

En la batería secundaria de electrolito no acuoso de la invención, el ácido policarboxílico y una sal metálica del mismo tienen una función no solo de aglutinante en la preparación del cátodo, sino también de dopante de polímero conductor en el cátodo, como se expone más adelante, para contribuir de este modo a la mejora del rendimiento de la batería secundaria de electrolito no acuoso de la invención, aunque la invención no está limitada a ninguna teoría.

En la batería secundaria de electrolito no acuoso de la invención, el al menos uno seleccionado de un ácido policarboxílico y una sal metálica del mismo normalmente se usa en una cantidad de 1 a 100 partes en peso, preferentemente en una cantidad de 2 a 50 partes en peso, más preferentemente en una cantidad de 5 a 30 partes en peso, por 100 partes en peso de un polímero conductor. Cuando la cantidad del al menos uno seleccionado de un ácido policarboxílico y una sal metálica del mismo es demasiado pequeña en relación con la cantidad del polímero conductor, no se puede obtener una batería secundaria de electrolito no acuoso superior en cuanto a la densidad de potencia de peso. Cuando la cantidad del al menos uno seleccionado de un ácido policarboxílico y una sal metálica del mismo es demasiado grande en relación con la cantidad del polímero conductor, una batería secundaria de electrolito no acuoso superior en cuanto a la densidad de energía de peso no se puede obtener debido a aumento de peso de los miembros salvo el material activo del cátodo, al tener en cuenta todo el peso de la batería.

Se prefiere que la capa porosa del material activo del cátodo tenga una porosidad en un intervalo del 35 al 80 % de modo que él tiene un alto rendimiento como un electrodo.

Además en la batería secundaria de electrolito no acuoso de la invención, la capa de electrolito es, por ejemplo, una lámina de separador que está impregnada con una solución electrolítica, o una lámina formada por electrolito sólido. La lámina formada de electrolito sólido también sirve como separador.

Como el electrolito con el que están impregnados no solo un separador sino también electrodos, se pueden utilizar, por ejemplo, una combinación de un ion metálico básico con un contraión apropiado para el ion metálico básico, por ejemplo, ion sulfonato, ion perclorato, ion tetrafluoroborato, ion hexafluorofosforato, ion hexafluoroarseniato, ion bis(trifluorometanosulfonil)imida, ion bis(pentafluoroetanosulfonil)imida e ion halógeno.

Según la invención, el metal básico se refiere a un metal que tiene una tendencia a la ionización mayor que el hidrógeno y se oxida fácilmente en el aire (cuando se calienta). Un metal alcalino, tal como litio, sodio y potasio y un metal alcalinotérreo tal como magnesio y calcio y aluminio, cinc y plomo pertenecen al metal básico.

Por tanto, ejemplos del electrolito mencionado anteriormente incluyen LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, LiCl , NaCF_3SO_3 , NaClO_4 , NaBF_4 , NaPF_6 , NaAsF_6 , $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$, $\text{Ca}(\text{AsF}_6)_2$ y así sucesivamente.

El disolvente para el electrolito no acuoso incluye, por ejemplo, al menos un disolvente no acuoso seleccionado del grupo que consiste en un carbonato, un nitrilo, una amida y un éter, es decir, un disolvente orgánico. Dicho disolvente orgánico incluye, por ejemplo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de etilmetilo, acetonitrilo, propionitrilo, N,N'-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, dimetoxietano, dietoxietano y γ -butirolactona.

Cuando se usa un separador en la batería secundaria de electrolito no acuoso de la invención, el separador es tal que es una lámina aislante que es capaz de prevenir un cortocircuito eléctrico entre un cátodo y un ánodo que están dispuestos en oposición uno de otro y entre los que se intercala el separador y que es electroquímicamente estable y tiene una gran permeabilidad iónica y además, tiene una resistencia mecánica a un cierto grado. Por tanto, preferentemente se usa como un separador papel, tela no tejida y una película porosa formada por una resina, tal como polipropileno, polietileno y poliimida.

En la batería secundaria de electrolito no acuoso de la invención, como un ánodo se utiliza un metal básico o un material en el que se insertan los iones metálicos básicos y del que se extraen los iones de metales básicos en reacciones de oxidación/reducción. El metal básico incluye, por ejemplo, un metal alcalino tal como metal litio o

sodio, un metal alcalinotérreo tal como metal magnesio o calcio y el ion de metal básico incluye, por ejemplo, iones de los metales básicos indicados anteriormente.

5 De acuerdo con la invención, una batería secundaria de electrolito no acuoso preferida es una batería secundaria de litio. De acuerdo con lo anterior, un metal básico preferido es litio y los iones de metales básicos preferidos son iones de litio. Como un material en el que se insertan los iones de metales básicos y del que se extraen los iones de metales básicos, preferentemente se usa un material de carbono, pero también se usan silicio y estaño.

10 La batería secundaria de electrolito no acuoso de la invención es superior en densidad de potencia en peso y en características de ciclo como un condensador eléctrico de doble capa y además, tiene una densidad de energía en peso mucho mayor que la de los condensadores eléctricos de doble capa convencionales. Por lo tanto, se puede decir que la batería secundaria de electrolito no acuoso de la invención es una batería secundaria similar a un condensador.

15 Ejemplos

La invención se explicará con más detalle con referencia a los ejemplos siguientes, pero la invención no se limita en absoluto a estos ejemplos.

20 A continuación, se calculó la porosidad P de la capa del material activo de cátodo de la lámina de cátodo mediante la siguiente ecuación:

$$P = ((ST-V)/ST) \times 100$$

25 en la que S es un área (cm²) de la lámina de cátodo; T es un espesor (cm) de la lámina de cátodo salvo el espesor del colector de corriente; y V es un volumen (cm³) de la lámina de cátodo salvo el volumen del colector de corriente. El volumen de la lámina de cátodo, salvo el volumen del colector de corriente se calculó del siguiente modo. Usando la proporción del peso de los materiales que constituyen la lámina de cátodo y la densidad verdadera de cada uno de los materiales se calculó una densidad promedio de todos los materiales de la lámina de cátodo y después, el peso total de los materiales de la lámina de cátodo se dividió por la densidad promedio. Las densidades verdaderas de polianilina, negro de acetileno (negro Denka) y ácido poliacrílico son 1,2, 2,0 y 1,18, respectivamente.

Ejemplo 1

35 (Producción de polvo de polianilina conductora que tiene aniones tetrafluoroborato como dopante)

84,0 g (0,402 mol) del 42 % de la concentración en peso de la solución acuosa de ácido tetrafluorobórico (calidad especial; disponible en Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) se introdujeron en 138 g de agua sometida a intercambio de iones en un vaso de precipitados de vidrio de 300 ml de capacidad. En agitación con un agitador magnético se añadieron a la solución resultante 10,0 g (0,107 moles) de anilina. Al principio cuando se añadió la anilina a la solución acuosa de ácido tetrafluorobórico, se descubrió que la anilina se dispersaba como gotitas oleosas en la solución acuosa y después, en unos minutos, la anilina se disolvió en agua para proporcionar una solución acuosa uniforme y transparente de anilina. La solución acuosa de anilina obtenida de este modo se enfrió después a una temperatura de -4 °C o menor en un baño a temperatura baja constante.

45 Después, a la solución acuosa de anilina se añadieron en porciones pequeñas 11,63 g (0,134 mol) de dióxido de manganeso en polvo (calidad especial; disponible en Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), un agente oxidante, mientras se evitaba que la temperatura de la mezcla en el vaso de precipitados excediera de -1 °C. Cuando se añadió el agente oxidante a la solución acuosa de anilina del modo mencionado anteriormente, la solución acuosa de anilina se tornó inmediatamente verde oscura. Cuando se continuó la agitación durante un tiempo, comenzó a formarse un sólido verde oscuro.

50 Después de la adición de agente oxidante durante un período de 80 minutos de esta manera, la mezcla de reacción que contiene el producto de reacción resultante se agitó adicionalmente durante 100 minutos mientras se enfriaba. A continuación se recogió el sólido resultante en papel de filtro n.º 2 mediante filtración por succión usando un embudo Buchner y una botella de succión para obtener el polvo. El polvo se agitó y se lavó en una solución acuosa de ácido tetrafluorobórico que tiene una concentración de aproximadamente 2 mol /dm³ utilizando un agitador magnético y después, en acetona varias veces, seguido de filtración al vacío. El polvo obtenido se secó al vacío a temperatura ambiente durante diez horas, de modo que se obtuvieron 12,5 g de polianilina conductora teniendo aniones tetrafluoroborato como dopante como un polvo de color verde brillante. (Análisis del polvo de polianilina conductora)

55 La FIG. 1 es un espectro FT-IR del polvo de polianilina conductora obtenida de este modo. Los picos de absorción en 2918 cm⁻¹ se derivan de la vibración de estiramiento del OH del anillo de benceno; 1559 y 1479 cm⁻¹ son la vibración de estiramiento por elongación del anillo de benceno 1297 y 1242 cm⁻¹ son de la vibración de deformación de ON; y 1122 y 1084 cm⁻¹ son de la polianilina dopante de ácido tetrafluorobórico.

La FIG. 2 son datos de un barrido amplio de ESCA (espectroscopia de fotoelectrones) del polvo de polianilina conductora mencionada anteriormente, en el que se observaron carbono, nitrógeno, boro y flúor, pero no se observaron azufre ni manganeso.

5 Basándose en los datos del barrido estrecho (no mostrados) del espectro ESCA del polvo de polianilina conductora mencionada anteriormente, se obtuvo la relación de los elementos de la polianilina conductora. Después, basándose en la relación de los elementos se obtuvieron la relación de 1/4 de los átomos de flúor y los átomos de nitrógeno en la polianilina conductora, así como la relación de los átomos de boro con los átomos de nitrógeno en la polianilina conductora. Es decir, se obtuvieron las relaciones dopantes. Como resultado se encontró que (F/4)/N era 0,33 y se encontró que B/N era 0,35.

15 Dado que la FIG. 3 muestra una micrografía electrónica de barrido (SEM) aumentada 20.000 veces, se encontró que el polvo de polianilina conductora eran aglomerados de partículas de tipo bastón de un diámetro de aproximadamente 0,1 µm.

(Conductividad del polvo de polianilina conductora)

20 Se molieron 130 mg de polvo de polianilina conductora mencionado anteriormente con un mortero de ágata. Lo resultante se sometió a moldeo por prensa de vacío durante diez minutos a una presión de 300 MPa usando una máquina de moldeo de comprimidos de KBr para la medición del espectro de infrarrojos para proporcionar un disco de la polianilina conductora que tiene un espesor de 720 m. Se encontró que la conductividad del disco medida mediante el procedimiento de van der Pauw de cuatro contactos era de 19,5 S/cm.

25 (Producción de la lámina de cátodo que comprende polvo de polianilina conductora)

30 A 3,9 g de agua sometida a intercambio de aniones se añadieron 0,1 g de ácido poliacrílico (que tiene un peso molecular promedio en peso de 1.000.000; disponible en Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y se dejó en reposo durante la noche para que se hinchara. Después, se trató el ácido poliacrílico durante un minuto usando un homogeneizador de ondas supersónicas para disolverse en el agua sometida a intercambio iónico para proporcionar 4 g de solución acuosa viscosa y uniforme de ácido poliacrílico que tiene una concentración del 2,5 % en peso.

35 0,8 g del polvo de polianilina conductora se mezclaron con 0,1 g de polvo de negro de carbón conductor (negro Denka; disponible de Denki Kagaku Kogyo K.K.). La mezcla se añadió a 4 g de la solución acuosa de ácido poliacrílico y se amasó con una espátula, seguido de tratamiento de la mezcla usando un homogeneizador de ondas supersónicas para proporcionar una pasta fluida. Después, la pasta se somete a efecto antiespumante usando un frasco de vacío y una bomba rotatoria.

40 La pasta sometida a efecto antiespumante se puso como recubrimiento sobre en una lámina de papel de aluminio grabado para los condensadores eléctricos de doble capa (30CB; disponibles en Hohsen Corporation) a una velocidad de recubrimiento de 10 mm/s con un aplicador de rasqueta provisto de micrómetro usando un dispositivo de aplicación de mesa automático fabricado por Tester Sangyo K.K. Después de dejar reposar 45 minutos a temperatura ambiente, la capa de la pasta sobre la hoja se secó sobre una placa caliente a una temperatura de 100 °C. Después, el producto resultante se prensó entre un par de placas de acero inoxidable de 15 cm cuadrados a una temperatura de 140 °C a una presión de 1,49 MPa durante cinco minutos usando una prensa de vacío (KVHC fabricado por Kitagawa Seiki K.K.) para proporcionar una lámina compuesta.

50 La lámina compuesta obtenida de este modo tenía un material activo de cátodo comprendido por ácido poliacrílico, el polvo de polianilina conductora y el polvo de negro de carbón conductor y que se encontró que tenía una porosidad del 55 %.

55 Un disco de la lámina compuesta se perforó utilizando una plantilla de perforación que tiene una cuchilla de perforación de 15,95 mm de diámetro para proporcionar una lámina de cátodo. Se usó litio metálico (litio metálico con forma de moneda; disponible de Honjo Kinzoku K.K.) como ánodo, mientras que tela no tejida TF40-50 fabricada por Hohsen Corporation y con una porosidad del 68 % se usó como un separador. Estos miembros se incorporaron en una celda HS de acero inoxidable para la batería secundaria de electrolito no acuoso experimental fabricada por Hohsen Corporation K.K. La lámina de cátodo y el separador se secaron al vacío a una temperatura de 100 °C durante cinco horas en un secador de vacío antes de su incorporación en la celda HS. El electrolito era una solución de 1 mol/dm³ de tetrafluoroborato de litio (LiBF₄) en carbonato de etileno/carbonato de dimetilo (disponible en Kishida Kagaku K.K.). Una batería secundaria de litio se montó en una caja de manipulación con guantes que tiene un punto de condensación de -100 °C en una atmósfera de gas argón de pureza superalta.

65 El rendimiento de la batería secundaria de litio montada de este modo se evaluó en un modo de carga de voltaje constante-corriente constante/descarga de corriente constante usando un dispositivo de carga/descarga de corriente (SD8 fabricado por Hokuto Denko K. K.). A menos que se especifique lo contrario, la batería secundaria de litio se cargó a una corriente constante con el voltaje de carga final de 3,8 V y una vez que el voltaje alcanzó los 3,8 V, la

batería secundaria de litio se cargó a un voltaje constante de 3,8 V hasta que el valor de la corriente alcanzó el 20 % del valor de la corriente cuando se cargaba a la corriente constante, seguido de descarga a una corriente constante hasta el voltaje de descarga final de 2,0 V.

5 Los resultados obtenidos cuando la batería secundaria de litio se sometió a la prueba del ciclo carga/descarga a una corriente de carga/descarga de 0,1 mA (salvo el periodo del ciclo número 29 y del 48 en los que la corriente de carga/descarga fue de 0,2 mA) se muestran en la FIG. 4 y la FIG. 5.

10 La FIG. 4 muestra la relación entre el número de ciclos de carga/descarga y la densidad de la capacidad en peso y la FIG. 5 muestra la relación entre el número de ciclo y la densidad de la energía en peso.

15 Como queda claro en la FIG. 4 y la FIG. 5, tanto la densidad de la capacidad en peso como la densidad de energía en peso de la batería secundaria de litio de la invención aumentaron a medida que aumentaba el número de ciclo y en el ciclo 62 alcanzaron un máximo, tras lo que se halló que la densidad de la capacidad en peso era 84,6 Ah/kg y se halló que la densidad de energía en peso era de 277 Wh/kg.

20 A continuación se evaluaron las características de velocidad de la batería secundaria de litio. La densidad de la capacidad en peso, la densidad de energía en peso y la densidad de potencia en peso se midieron cuando se cambió la velocidad carga/descarga de 0,5C a 110C. Los resultados se muestran en la TABLA 1. Las características de la velocidad son aquellas según el peso del material activo del cátodo, es decir según el peso neto de la polianilina conductora que tiene aniones de tetrafluoroborato como dopante.

Tabla 1

Velocidad de Carga/Descarga (C)	Base del peso del cátodo		
	Densidad de la capacidad en peso (Ah/kg)	Densidad de energía en peso (Wh/kg)	Densidad de potencia en peso (W/kg)
0,5	79,0	261,5	142
1,1	74,6	242,7	283
5	68,0	217,8	1394
11	65,0	205,6	2752
27	60,3	185,1	6669
54	54,3	160,6	12803
110	45,6	129,1	24316

25 Como es bien conocido, cuando una capacidad total de X (mAh) de una batería se descarga en una hora, el valor de la corriente es X (mA) y la velocidad de descarga es 1C. La C es la inicial de "capacidad". De acuerdo con lo anterior, cuando la carga/descarga se lleva a cabo a una velocidad de 2C, el valor de la corriente es 2X (mA) y la carga/descarga termina en media hora, es decir, 30 minutos. Por otro lado, cuando la carga/descarga se lleva a cabo a una velocidad de 10C, el valor de la corriente es 10X (mA) y la carga/descarga termina en 1/10 de hora, es decir, 6 minutos.

30 Por tanto, una batería que se puede cargar y descargar a un valor grande de C tiene una salida de la batería grande y puede ser cargada y descargada rápidamente. Como queda claro a partir de la Tabla 1, la batería secundaria de litio montada en el ejemplo 1 es una batería que tiene un rendimiento de salida muy alto porque se puede cargar y descargar a una velocidad tan elevada como de 100C o más.

35 La FIG. 6 es un gráfico (curva de carga/descarga) que muestra la relación entre la densidad de la capacidad en peso y el voltaje obtenido cuando la batería secundaria de litio se cargó y descargó a diversas velocidades en un intervalo de 0,5C a 110C como se muestra en la tabla 1. Aunque el valor de la corriente se cambió de 0,5C a 110C, es decir, 220 veces tanto como 0,5C, se halló que la capacidad disminuía de 79 Ah/kg a 45,6 Ah/kg, es decir, a aproximadamente el 60% de lo que era, lo que muestra que la batería secundaria de litio montada en el ejemplo 1 es considerablemente superior en cuanto a las características de producción. Una batería secundaria de iones de litio conocida convencionalmente sufriría considerable disminución de la capacidad cuando la velocidad alcanzara aproximadamente 3C.

45 Como se ha indicado anteriormente, la batería secundaria de litio provista de una lámina de cátodo que comprende un ácido poliacrílico y una polianilina conductora de acuerdo con la invención tiene una densidad de potencia en

peso alta y características de ciclo superiores como un condensador y además, tiene una densidad de energía en peso 10 o más veces la de un condensador.

5 La FIG. 7 muestra las características de ciclo obtenidas cuando la batería secundaria de litio se descargó a una velocidad tan alta como de 8,3C hasta 6.454 ciclos. La batería secundaria de litio se cargó a una corriente constante con el voltaje de carga final de 3,8 V y una vez que el voltaje alcanzó los 3,8 V, la batería secundaria de litio se cargó a un voltaje constante hasta que el valor de la corriente alcanzó el 20 % del valor de la corriente mientras se cargaba a la corriente constante, seguido de descarga a una corriente constante hasta el voltaje de descarga final de 3,0 V.

10 Como resultado, se halló que la batería secundaria de litio retenía el 90 % de la densidad de energía en peso inicial en el ciclo número 1.000 y el 50 % de la densidad de energía en peso inicial incluso en el ciclo número 3.000, lo que muestra que la batería secundaria de litio de la invención tiene características de ciclo alto considerablemente superiores en comparación con las baterías de iones de litio conocidas habitualmente.

15 **Ejemplo comparativo 1**

Se montó una batería secundaria de litio del mismo modo que en el ejemplo 1, salvo porque no se usó ácido poliacrílico, pero el polvo de polianilina conductora obtenida en el ejemplo 1 se usó como tal. Es decir, se incorporaron un ánodo de litio metálico y un separador en una celda HS disponible en Hohsen Corporation K.K.
 20 Después de humedecer el separador con la solución electrolítica, una cantidad predeterminada del polvo de polianilina conductora se adhirió al separador para montar la batería.

La tabla 2 muestra la relación entre la velocidad de carga/descarga y la densidad de energía en peso así como la densidad de potencia en peso de la batería secundaria de litio obtenida de este modo. La FIG. 8 también muestra la
 25 relación entre las velocidades de carga/descarga y la densidad de energía en peso de la batería secundaria de litio obtenida de este modo junto con las características de velocidad de la batería secundaria de litio montada en el ejemplo 1.

Tabla 2

Velocidad de carga/descarga (C)	Densidad de energía en peso (Wh/kg)	Densidad de potencia en peso (W/kg)
1,2	234,0	339
2,5	204,9	663
6,1	156,4	1570
12,3	116,1	2920
24,5	83,1	5422
36,8	65,9	7750
49,1	47,6	9835
61,3	29,5	11705
73,6	14,3	13299

30 Se halló que la batería secundaria de litio obtenida en el ejemplo comparativo 1 tenía una densidad de energía en peso menor en un intervalo completo medida en comparación con la batería secundaria de litio obtenida en el ejemplo 1.

35 **Ejemplo 2**

Salvo por el uso de un electrodo de carbono duro que se preparó mediante dopaje anterior con carbono duro, es decir, un material de carbono cristalino bajo disponible en Air Water K.K., con litio como ánodo en lugar de litio metálico y de otro modo, del mismo modo que en el ejemplo 1, se montó una batería.

40 En una caja de manipulación con guantes, una placa de metal litio perforada de forma que tuviera un diámetro de 15,5 se incorporó en la misma celda HS que se ha mencionado anteriormente en el presente documento y un separador hecho de tela no tejida se depositó en una capa sobre la placa de metal litio. En la celda HS se vertieron 100 µl de una solución electrolítica, es decir una solución 1 mol/dm³ de tetrafluoroborato de litio (LiBF₄) en carbonato

de etileno/carbonato de dimetilo y a continuación, un electrodo de carbono duro perforado de forma que tuviera un diámetro de 15,95 mm se incorporó en la celda para proporcionar una batería secundaria de litio.

5 La batería secundaria de litio montada de este modo se sacó de la caja de manipulación con guantes y un electrodo de trabajo de un potencio/galvanostato (HZ-5000 fabricado por Hokuto Denko K.K.) se conectó al electrodo de carbono y un contraelectrodo y electrodo de referencia al electrodo de metal litio. Se halló que el potencial espontáneo era de aproximadamente 3 V.

10 Mientras se reducía el electrodo de trabajo a una corriente constante de 1 mA, el potencial eléctrico del electrodo de trabajo disminuyó gradualmente hasta alcanzar 0,17 V. La carga a corriente constante se continuó durante una hora más para predopar el electrodo de carbono duro con litio. Después, cuando la batería se descargó a una corriente constante de 1 mA, se halló que la capacidad era de 195 mAh/g. Después de realizar el predopaje de litio de nuevo a una corriente constante de 1 mA, la celda de HS se colocó de nuevo en la caja de manipulación con guantes y se rompió para extraer el electrodo de carbono.

15 La batería secundaria de litio se montó usando el electrodo de carbono duro predopado con litio como un ánodo y se preparó un cátodo de la misma manera que en el ejemplo 1. Como se muestra en la FIG. 9, la batería alcanzó una densidad de energía en peso alta de 165 Wh/kg en el ciclo número 15, a un ciclo más corto que en el ejemplo 1..

20 **Ejemplo 3**

(Producción de polvo de polianilina en un estado reducido y desdopado)

25 La producción de polianilina conductora se llevó a cabo a una escala 10 veces más grande que en el Ejemplo 1 para proporcionar polvo de polianilina conductora que tiene aniones tetrafluoroborato como un dopante como polvo de color verde oscuro.

30 El polvo de polianilina conductora obtenido de este modo en un estado desdopado se añadió a una solución acuosa de 2 mol/dm³ de hidróxido de sodio y la mezcla se agitó durante 30 minutos para neutralizar la polianilina conductora, desdopando de ese modo los aniones tetrafluoroborato, el dopante de la polianilina, de la polianilina.

35 La polianilina desdopada de este modo se lavó con agua hasta que el filtrado se convirtió en neutro, se agitó y se lavó en acetona, se sometió a filtración usando un embudo Buchner y una botella de succión de modo que el polvo de polianilina desdopado se recogió sobre papel de filtro n.º: 2. La polianilina desdopada se secó al vacío durante 10 horas a una temperatura ambiente para proporcionar polianilina desdopada como un polvo marrón.

40 El polvo de polianilina obtenido de este modo en un estado desdopado se introdujo en una solución acuosa en metanol de fenilhidrazina y se agitó y se redujo durante 30 minutos, después de lo que el color del polvo de polianilina se tornó de marrón a gris.

45 Después del tratamiento de reducción indicado anteriormente, el polvo de polianilina resultante se lavó con metanol y después con acetona, seguido de recolección por filtración y secado al vacío a una temperatura ambiente, para proporcionar polvo de polianilina en un estado reducido y desdopado. La FIG. 10 es un espectro FT-IR del polvo de polianilina (disco de KBr) en estado reducido y desdopado.

A 100 g de solución acuosa a una concentración en peso del 4 % de ácido poliacrílico se añadieron 0,73 g de polvo de hidróxido de litio, para preparar una solución acuosa de semisal de litio de ácido poliacrílico en la que la mitad de los grupos carboxilo que poseía inicialmente el ácido poliacrílico estaban en forma de sales de litio.

50 4,0 g del polvo de polianilina en estado reducido y desdopado se mezclaron con 0,5 g de polvo de negro de carbón conductor (negro Denka; disponible en Denki Kagaku Kogyo K.K.). La mezcla resultante se añadió a 20,4 g de solución acuosa de la semisal de litio de ácido poliacrílico y se dispersó en ella usando un homogeneizador de ondas supersónicas para preparar una dispersión. La dispersión se sometió adicionalmente a tratamiento de dispersión suave con una fuerza de cizalladura alta usando una máquina de dispersión, Filmix (marca registrada) modelo 40-40 (fabricada por Primix Corporation) para obtener una pasta fluida. La pasta se sometió a efecto antiespumante usando un frasco de vacío y una bomba rotatoria.

60 La pasta se puso como recubrimiento sobre una lámina de papel de aluminio grabado para los condensadores eléctricos de doble capa (30CB; disponibles en Hohsen Corporation) a una velocidad de recubrimiento de 10 mm/s con un aplicador de rasqueta provisto de micrómetro usando un dispositivo de aplicación de mesa automático fabricado por Tester Sangyo K.K Después de dejar reposar 45 minutos a temperatura ambiente, la capa de la pasta sobre la hoja se secó sobre una placa caliente a una temperatura de 100 °C. Después el producto resultante se prensó entre un par de placas de acero inoxidable de 15 cm cuadrados a una temperatura de 140 °C a una presión de 1,49 MPa durante cinco minutos usando una prensa de vacío (KVHC fabricada por Kitagawa Seiki K.K.) para proporcionar una lámina compuesta. La lámina compuesta obtenida de este modo tenía un material activo de cátodo

65

que estaba compuesto de semisal de litio de ácido poliacrílico, polvo de polianilina conductora y polvo de negro de carbón conductor y que se encontró que tenía una porosidad del 71 %.

Un disco de la lámina compuesta se perforó utilizando una plantilla de perforación que tiene una cuchilla de perforación de 15,95 mm de diámetro para preparar una lámina de cátodo. Esta lámina de cátodo se incorporó en una celda HS para montar una batería secundaria de litio y el rendimiento de la batería se evaluó del mismo modo que en el ejemplo 1. La FIG. 11 muestra la relación de la densidad de la capacidad en peso frente al número de ciclos de carga/descarga y la FIG. 12 muestra la relación de la densidad de energía en peso frente al número de ciclos de carga/descarga.

Por tanto, en comparación con la batería secundaria de litio provista de un material activo de cátodo que comprende polvo de polianilina conductora que tenía aniones de tetrafluoroborato como un dopante y que estaba en un estado dopado y el ácido poliacrílico mencionado anteriormente en el presente documento, cuyos rendimientos se muestran en la FIG. 4 y FIG. 5, se halló que la batería secundaria de litio provista de un material activo de cátodo que comprende polvo de polianilina en estado reducido y desdopado y semisal de litio de ácido poliacrílico tenía una densidad de la capacidad en peso y una densidad de energía en peso cada una dos veces mayor que las de la batería anterior en relación con el número de ciclos de carga/descarga.

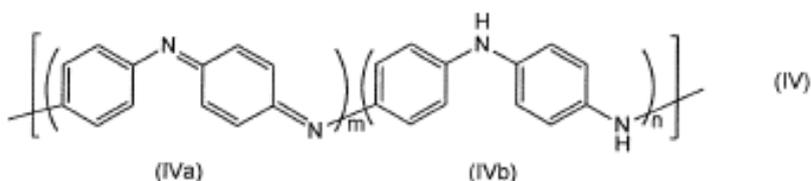
Dado que en este ejemplo se usó una polianilina reducida y desdopada, la densidad de la capacidad en peso y la densidad de energía en peso se calcularon usando únicamente el peso de la polianilina que estaba en estado reducido y desdopado y no tenía dopante.

Ejemplos 4-19

La producción de polvo de polianilina usado en estos ejemplos 4-19 se expone más adelante y los IGO (es decir, índices del grado de oxidación) de estas polianilinas se muestran en la tabla 3.

El polvo de polianilina usado en estos ejemplos se produjo del siguiente modo. El polvo de polianilina conductora que se dopó con aniones tetrafluoroborato y se obtuvo en el ejemplo 1 se añadió a una solución de 2 mol/dm³ de hidróxido de sodio, lo resultante se agitó con un agitador magnético durante 30 minutos, se lavó con agua y después con acetona y el producto neutralizado resultante se secó al vacío a temperatura ambiente, de modo que se obtuvo polianilina en estado desdopado.

Aproximadamente 0,5 mg de la polianilina en estado desdopado se disolvieron en 200 ml de N-metil-2-pirrolidona (NMP) para obtener una solución azul. La solución se introdujo en una celda de cuarzo que tiene una longitud de trayectoria de luz de 1 cm y el espectro electrónico se midió desde el ultravioleta hasta la región visible usando un espectrofotómetro de registro. Se halló que el espectro electrónico obtenido tenía dos máximos de absorción a longitudes de onda de 340 nm y 640 nm. Como se muestra en una fórmula a continuación, la absorción a 340 nm se asigna a una estructura de amina (IVb) de la polianilina, mientras que la absorción a 640 nm se asigna a una estructura de quinonadiimina (IVa) de la polianilina.



En el presente documento de la invención, un IGO de polianilina se define como una relación de la absorbancia A_{640} del máximo de absorción a 640 nm asignada a la estructura de quinonadiimina y la absorbancia A_{340} del máximo de absorción a 340 nm asignada a la estructura de amina, o una relación de A_{640}/A_{340} . Por lo tanto, el IGO es un índice para mostrar una relación de la estructura de quinonadiimina de la polianilina, es decir, una relación del estado oxidado de la polianilina.

Cuanto mayor es el valor de IGO, mayor es el grado de oxidación de la polianilina, mientras que cuanto menor es el valor de IGO, menor es el grado de oxidación de la polianilina, es decir, el polianilina está en un estado más reducido. Cuando la polianilina se ha reducido completamente y no tiene una estructura de quinonadiimina, sino que está compuesta solamente de la estructura de amina, el valor de A_{640} es cero y por lo tanto, la polianilina tiene un IGO de cero.

El polvo de polianilina conductora mencionado anteriormente que tiene aniones tetrafluoroborato como un dopante se trató con una solución acuosa de 2 mol/dm³ de hidróxido de sodio, se lavó con agua y después con acetona y se secó al vacío. Se halló que la polianilina resultante en un estado desdopado tenía un IGO de 0,87.

Un ácido poliacrílico que tiene un peso molecular promedio en peso de 1.000.000 y un ácido poliacrílico que tiene peso molecular promedio en peso de 25.000 se disolvieron respectivamente en agua o isopropanol (IPA) para preparar soluciones de ácido poliacrílico teniendo cada una de ellas una concentración mostrada en la tabla 3. Después, se añadió hidróxido sódico a y se disolvió en cada una de las soluciones en una cantidad mostrada en la tabla 4 para preparar soluciones de aglutinantes. En lo sucesivo las soluciones se denominan soluciones de ácido poliacrílico (sal de litio).

El polvo de polianilina, que se obtuvo de una manera tal como se ha mencionado anteriormente y que estaba en un estado reducido y desdopado se mezcló con el negro de carbón conductor (negro Denka; disponible de Denki Kagaku Kogyo KK) cada uno en una cantidad mostrada en la Tabla 3 y la mezcla resultante se añadió a la solución de ácido poliacrílico (sal de litio), seguido por someter a tratamiento de dispersión utilizando un homogeneizador de ondas supersónicas. Cuando la mezcla resultante tiene una viscosidad alta, se diluyó con un diluyente en una cantidad como se muestra en la tabla 4, de modo que tuviera una viscosidad adecuada para el siguiente tratamiento utilizando una máquina de dispersión, Filmix (marca registrada). Cuando se diluyó, la concentración de sólidos de la mezcla se muestra como una concentración de pasta en la Tabla 4. Después, la mezcla se sometió adicionalmente a tratamiento de dispersión suave con una fuerza de cizalladura alta usando una máquina de dispersión, Filmix (marca registrada) modelo 40-40 (fabricada por Primix Corporation.) para obtener una pasta fluida. La pasta se sometió a efecto antiespumante usando un frasco de vacío y una bomba rotatoria.

La cantidad y el IGO del polvo de polianilina, la proporción molar de ácido poliacrílico (sal de litio)/polianilina, la cantidad del agente auxiliar conductor, la cantidad y la concentración de ácido poliacrílico (sal de litio) en la solución de ácido poliacrílico (sal de litio), la cantidad de hidróxido de litio utilizada para litiar la proporción de ácido poliacrílico y litiación se muestran en la tabla 3 y la tabla 4. El peso total de la pasta obtenida de este modo, el contenido de sólidos, la concentración de pasta, el contenido de sólidos de la polianilina, el contenido de sólidos del agente auxiliar conductor, el contenido de sólidos del ácido poliacrílico y los espesores de recubrimiento (en húmedo) de la pasta en un colector se muestran en la tabla 4 y la tabla 5.

En los ejemplos 14 - 19, la pasta mencionada anteriormente se puso como recubrimiento en un espesor (en húmedo) mostrado en la Tabla 4 en una lámina de papel de aluminio grabada para los condensadores eléctricos de doble capa (30CB; disponibles en Hohsen Corporation) a una velocidad de revestimiento de 10 mm/s con un aplicador de rasqueta provisto de micrómetro usando un dispositivo de aplicación de mesa automático fabricado por Tester Sangyo KK. Después de dejar reposar durante 45 minutos a temperatura ambiente, se secó la capa de la pasta en el papel de aluminio sobre una placa caliente a una temperatura de 100 °C para obtener una lámina compuesta que comprende el colector y el material activo del cátodo formado sobre el mismo y que tiene una porosidad mostrada en la Tabla 5.

En los ejemplos 4 - 13, la pasta se puso como recubrimiento en un espesor (en húmedo) mostrado en la Tabla 5 en una lámina de papel de aluminio grabado para los condensadores eléctricos de doble capa (30CB; disponibles en Hohsen Corporation) a una velocidad de revestimiento de 10 mm/s con un aplicador de rasqueta provisto de micrómetro usando un dispositivo de aplicación de mesa automático fabricado por Tester Sangyo KK. Después de dejar reposar durante 45 minutos a temperatura ambiente, la capa de la pasta se secó sobre una placa caliente a una temperatura de 100 °C. Después el producto resultante se prensó entre un par de placas de acero inoxidable de 15 cm cuadrados a una temperatura de 140 °C a una presión de 1,49 MPa durante cinco minutos usando una prensa de vacío (KVHC fabricada por Kitagawa Seiki K.K.) para proporcionar una lámina compuesta que comprende el material activo del cátodo formado sobre el colector y que tiene una porosidad mostrada en la tabla 5.

A continuación, la lámina compuesta obtenida de este modo se cortó a un tamaño de 35 mm x 27 mm y una parte de la capa de material activo se eliminó de manera que la capa del material activo de la lámina compuesta tenía un área de 27 mm x 27 mm. Un electrodo de lengüeta se fijó a la parte en la que se había retirado la capa de material activo para preparar una lámina de cátodo. Utilizando esta lámina de cátodo se montó una batería laminada, en la que se fabricó un ánodo de modo que tenía un área de 29 mm x 29 mm, ligeramente más grande que la lámina de cátodo.

El peso de cada uno de los componentes del material activo del cátodo por lámina de cátodo, es decir, el peso de cada uno de la polianilina, el agente auxiliar conductor y el ácido poliacrílico, se muestran en la Tabla 5.

Un trozo de papel de aluminio de 50 µm de espesor se conectó a un colector de cátodo (papel de aluminio) con una soldadura por puntos para hacer un electrodo de lengüeta para sacar la corriente en el cátodo.

El cátodo al que se había unido un electrodo de lengüeta, un electrodo de malla de acero inoxidable como ánodo y un separador se secaron al vacío a una temperatura de 80 °C y después una pieza de litio metálico se presionó contra el electrodo de malla de acero inoxidable para pegar el metal litio en el mismo para preparar un ánodo en una caja de manipulación con guantes que tiene un punto de condensación de -100 °C. Un separador mostrado en la tabla 5 se interpuso entre el cátodo y el ánodo y el conjunto resultante se insertó en una célula laminada a través de una boca formada por sus tres bordes termosellados. La posición del separador se ajustó de manera que el cátodo y el ánodo estuvieran en posición opuesta entre sí correctamente y no se quedaran cortos. Además, se aplicó un

agente de sellado al electrodo de lengüeta de cada uno del cátodo y el ánodo y las porciones en las que se habían fijado los electrodos de lengüeta se termosellaron de este modo para dejar una abertura para una solución electrolítica.

5 Una cantidad predeterminada de solución electrolítica se vertió en la celda de laminado a través de la abertura utilizando una micropipeta y después, la abertura se termoselló y se cerró para obtener una célula de laminado. La cantidad de solución electrolítica utilizada se muestra en la Tabla 5.

10 Se evaluó el rendimiento de la batería de la célula de laminado obtenida de este modo. La tabla 6 muestra las condiciones para evaluar el rendimiento de la batería junto con la capacidad de carga inicial, la capacidad de descarga inicial, la densidad de la capacidad en peso inicial y la densidad de energía en peso inicial en el primer ciclo, así como la capacidad de descarga, la densidad de la capacidad en peso y la densidad de energía en peso en el quinto ciclo.

15

Tabla 3

Ejemplos	Materiales usados para la producción de la lámina de cátodo						
	Polianilina		Agente auxiliar conductor	Relación molar ácido poliacrílico/polianilina	Ácido poliacrílico	Solución de ácido poliacrílico	
	g	IGO	g	%	Peso molecular promedio	% p	g
4	4	0,25	0,5	27,8	1.000.000	4,4	20,0
5	6	0,21	0,75	27,8	1.000.000	4,4	30,0
6	6	0,21	0,75	27,8	1.000.000	4,4	30,0
7	4	0,04	0,5	27,8	1.000.000	4,4	20,0
8	4	0,11	0,5	28,4	25000	4,5	20,0
9	4	0,11	0,5	28,5	25000	4,4	20,5
10	4	0,22	0,5	50,4	1.000.000	7,6	21,0
11	6	0,024	0,75	28,7	1.000.000	4,4	31,0
12	4	0,21	0,5	27,8	1.000.000	4,4	20,0
13	4	0,21	0,5	27,7	1.000.000	7,6	11,5
14	4	0,06	0,5	28,4	1.000.000	4,4	20,4
15	4	0,06	0,75	28,4	1.000.000	4,4	20,4
16	4	0,06	1,0	28,4	1.000.000	4,4	20,4
17	4	0,06	0,5	28,4	1.000.000	4,4	20,4
18	4	0,06	0,5	28,4	1.000.000	4,4	20,4
19	4	0,02	0,5	2,83	1.000.000	4,2	21,3

Tabla 4

Ejemplos	Materiales usados para la producción de la capa de material activo de la lámina de cátodo			Pasta usada para la producción de la capa de material activo de la lámina de cátodo					
	Hidróxido de litio		Diluyente	Peso total	Concentración de la pasta	Contenido de sólidos de polianilina	Contenido de sólidos del agente auxiliar conductor	Contenido de sólidos de ácido poliacrílico	
	Peso	Relación de litiación							
	g	%		g	% p	% p	% p	% p	
4	0,00	0	Agua	24,50	22,0	74	9	16	
5	0,22	50	do.	36,97	22,4	72	9	19	
6	0,22	50	do.	36,97	22,4	72	9	19	
7	0,14	50	do.	26,14	21,1	72	9	19	
8	0,00	0	do.	24,50	22,0	74	9	17	
9	0,00	0	do.	24,99	21,6	74	9	17	
10	0,00	0	do.	27,50	22,2	66	9	26	
11	0,23	50	do.	39,98	20,9	72	9	19	
12	0,00	0	do.	24,50	22,0	74	9	16	
13	0,00	0	IPA	20,01	26,9	74	9	16	
14	0,15	50	Agua	29,05	19,1	72	9	19	
15	0,15	50	do.	30,30	19,1	69	13	18	
16	0,15	50	do.	30,55	19,8	66	17	17	
17	0,30	100	do.	32,20	17,7	70	9	21	
18	0,30	100	do.	38,20	14,9	70	9	21	
19	0,15	50	do.	28,95	19,1	72	9	19	

Tabla 5

Ejemplos	Espesor del recubrimiento de la pasta (en húmedo)	Capa de material activo de la lámina de cátodo					Batería secundaria de litio	
		Peso de los constituyentes de la capa de material activo por lámina de cátodo (mg)					Índice de huecos	Cantidad de solución electrolítica
		Poliánilina	Agente auxiliar conductor	Ácido poliacrílico	Relación de iitación del ácido poliacrílico	Separador		
	µm							µl
4	360	34,8	4,4	7,7	0	49,5	Tela no tejida x 2	164
5	360	37,9	4,7	8,3	50	52,8	*) CG2400 x 1	164
6	360	36,2	4,5	8,0	50	64,3	Tela no tejida x 2	164
7	360	70,4	8,8	15,5	50	55,1	CG2400 x 1	164
8	360	18,1	2,3	4,1	0	59,7	Tela no tejida x 2	164
9	360	36,2	4,5	8,2	0	70,0	Tela no tejida x 2	164
10	720	45,9	5,7	18,3	0	49,4	Tela no tejida x 2	164
11	360	34,4	4,3	7,8	50	63,6	Tela no tejida x 2	164
12	360	27,5	3,4	6,1	0	73,2	Tela no tejida x 2	164
13	360	37,2	4,7	8,1	0	68,6	Tela no tejida x 2	164
14	360	26,5	3,3	5,9	50	73,2	Tela no tejida x 2	246
15	360	26,2	4,9	5,9	50	71,4	Tela no tejida x 2	246
16	360	24,3	6,1	5,5	50	75,0	Tela no tejida x 2	246
17	360	28,3	3,5	6,4	100	68,5	Tela no tejida x 2	246
18	360	21,1	2,6	4,7	100	76,8	Tela no tejida x 2	246
19	360	25,4	3,2	5,7	50	71,3	Tela no tejida x 3	328

*) Separador hecho de polipropileno disponible en Ceguard (que tiene una porosidad del 41 %)

Tabla 6

Ejemplos		Rendimiento de la batería									
		Condiciones para la evaluación del rendimiento de la batería		Rendimiento de la batería en el primer ciclo				Rendimiento de la batería en el quinto ciclo			
		Valor de la corriente de carga/descarga	1C	Capacidad de carga inicial	Capacidad de descarga inicial	Densidad de la capacidad en peso inicial	Densidad de energía inicial	Capacidad de descarga	Densidad de la capacidad en peso	Densidad de energía en peso	
C	mA	mAh	mAh	Ah/kg	Wh/kg	mAh	Ah/kg	Wh/kg			
4	0,05	0,26	5,12	4,0	4,5	130	414	4,4	126	404	
5	0,05	0,28	5,57	3,4	3,7	96	301	4,1	108	345	
6	0,05	0,27	5,32	4,3	6,2	171	530	6,3	174	548	
7	0,05	0,52	10,35	0,2	4,7	67	200	4,8	68	205	
8	0,03	0,09	2,66	2,2	3,0	164	528	4,4	246	757	
9	0,03	0,18	5,32	4,2	7,2	200	636	6,8	188	582	
10	0,03	0,23	6,75	5,2	6,6	143	416	6,6	144	460	
11	0,05	0,25	5,06	4,2	6,3	185	555	6,4	186	592	
12	0,03	0,14	4,04	3,4	4,4	160	506	4,6	168	540	
13	0,03	0,19	5,47	4,1	3,8	103	322	3,4	91	293	
14	0,05	0,20	3,90	3,5	3,9	146	464	3,7	139	448	
15	0,05	0,19	3,85	3,6	4,1	155	495	4,2	161	523	
16	0,05	0,18	3,57	3,7	4,3	177	567	4,7	192	627	
17	0,05	0,21	4,16	4,4	4,5	159	511	4,7	167	544	
18	0,05	0,16	3,10	3,2	3,3	155	496	3,6	169	548	
19	0,05	0,19	3,74	3,2	4,3	167	539	4,1	160	518	

Ejemplo 20

Se usaron 11,47 g de toluidina en lugar de 10,0 g de anilina y por otro lado del mismo modo que en el ejemplo 1, se obtuvo poli(o-toluidina) conductora que tenía aniones tetrafluoroborato como dopante y que estaba en un estado oxidado y dopado como polvo. Usando esta poli(o-toluidina) conductora se montó una batería secundaria de litio del mismo modo que en el ejemplo 1 y se evaluó el rendimiento de la batería.

La FIG. 13 muestra un espectro FT-IR de poli(o-toluidina) conductora que tenía aniones tetrafluoroborato como un dopante y que estaba en estado oxidado y dopado (disco de KBr). La FIG. 14 muestra la relación de la densidad de la capacidad en peso frente al número de ciclos de carga/descarga. La FIG. 15 muestra la relación de la densidad de energía en peso frente al número de ciclos de carga/descarga. En la medición del rendimiento de la batería secundaria de litio, la batería se descargó a una corriente constante de 0,1 mA desde el ciclo primero al vigésimo y después se descargó a una corriente constante de 0,5 mA desde el ciclo cuadragésimo primero al sexagésimo.

Las relaciones de cada una de la densidad de la capacidad en peso y la densidad de energía en peso frente al número de ciclos de carga/descarga obtenido cuando la batería se descargó después a una corriente constante de 0,1 mA desde el primer ciclo hasta el decimosegundo se muestran en la FIG. 16 y la FIG. 17. La batería secundaria de litio mostró las características del ciclo estables..

Ejemplo 21

(Producción de polvo de polipirrol conductor que tiene aniones antraquinona-2-sulfonato como un dopante)

25 g de pirrol (0,373 mol) se disolvieron en 430 g de agua sometida a intercambio iónico con agitación para preparar una solución acuosa al 5,5 % en peso, en la que se disolvieron 30,5 g (0,093 mol) de monohidrato de antraquinona-2-sulfonato de sodio.

Después, se añadieron gota a gota 243 g de la solución acuosa al 35 % en peso de peroxodisulfato de amonio en porciones a la solución de pirrol que contiene antraquinona-2-sulfonato de sodio en dos horas. Después de la reacción, la mezcla de reacción resultante se filtró al vacío utilizando un embudo Buchner y una botella de succión para proporcionar polvo negro. El polvo se lavó con agua y después con acetona, seguido de secado al vacío en un desecador a temperatura ambiente durante diez horas, para proporcionar 25,5 g de polipirrol conductor que tiene aniones de antraquinona-2-sulfonato como un dopante en forma de polvo negro. La FIG. 18 es un espectro FT-IR del polvo de polipirrol conductor en estado dopado.

En el espectro FT-IR, 3455 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento de N-H; 1670 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento de los grupos carbonilo de los aniones de antraquinona-2-sulfonato; 1542 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento de los dobles enlaces de C-C de los anillos pirrol; 1453 cm^{-1} se asigna a la vibración de flexión de C-H de los anillos pirrol; 1290 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento de C-N de los anillos pirrol; y 1164 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento de los dobles enlaces S-O de los aniones de antraquinona-2-sulfonato.

Se halló que la relación atómica S/N en el polvo de polipirrol conductor mencionado anteriormente era 0,15 medida mediante ESCA, lo que muestra que la tasa de dopaje mediante los aniones de antraquinona-2-sulfonato era de 0,15.

(Conductividad del polvo de polipirrol conductor)

130 mg del polvo de polipirrol conductor mencionado anteriormente se moderaron por prensado para dar un disco de 13 mm de diámetro y un espesor de 720 μm . El disco se sometió a medición de la conductividad mediante el procedimiento de van der Pauw. Se halló que la conductividad era 10 S/cm.

(Producción de una lámina de cátodo que comprende polvo de polipirrol conductor)

3 g del polvo de polipirrol conductor se mezclaron con 0,44 g de negro de carbón conductor (negro Denka; disponible en Denki Kagaku Kogyo K.K.). La mezcla se añadió a 24 g de solución acuosa de 4,5 % en peso de semisal de litio de ácido poliacrílico. La mezcla resultante se amasó con una espátula y después se sometió a tratamiento de dispersión usando un homogeneizador de ondas supersónicas para proporcionar una dispersión. A la dispersión se añadieron 5 g de agua sometida a intercambio iónico y lo resultante se sometió a tratamiento de dispersión usando un homogeneizador de ondas supersónicas para proporcionar una pasta. A continuación, la pasta se sometió adicionalmente a tratamiento de dispersión suave a una velocidad lineal de 20 m/s durante 30 segundos con una fuerza de cizalladura alta usando una máquina de dispersión, Filmix (marca registrada) modelo 40-40 (fabricada por Primix Corporation) para obtener una pasta viscosa.

A continuación del mismo modo que en el ejemplo 1, la pasta se dispuso sobre una lámina de papel de aluminio grabado para condensadores eléctricos de doble capa (30CB; disponibles en Hohsen Corporation) a una velocidad

de recubrimiento de 10 mm/s con un aplicador de rasqueta provisto de micrómetro usando un dispositivo de aplicación de mesa automático fabricado por Tester Sangyo K.K. Después de secar al aire durante 45 minutos a temperatura ambiente, la capa de la pasta se secó sobre una placa caliente a una temperatura de 100 °C para proporcionar una lámina compuesta.

5 La lámina compuesta obtenida de este modo tenía un material activo de cátodo que comprendía el polvo de polipirrol conductor, ácido poliacrílico y el polvo de negro de carbón conductor y que se encontró que tenía una porosidad del 65,9 %.

10 Un disco de la lámina compuesta se perforó utilizando una plantilla de perforación que tiene una cuchilla de perforación de 15,95 mm de diámetro para preparar una lámina de cátodo. Se usó litio metálico (litio metálico con forma de moneda; de Honjo Kinzoku K.K.) como un ánodo, mientras que tela no tejida TF40-50 fabricada por Hohsen Corporation y con una porosidad del 68 % se usó como un separador. Estos miembros se incorporaron en una celda HS de acero inoxidable para la batería secundaria de electrolito no acuoso experimental fabricada por Hohsen Corporation. La lámina de cátodo y el separador se secaron al vacío a una temperatura de 100 °C durante cinco horas en un secador de vacío antes de su incorporación en la celda HS. La solución electrolítica usada fue una solución de 1 mol/dm³ de tetrafluoroborato de litio (LiBF₄) en carbonato de etileno/carbonato de dimetilo (disponible en Kishida Kagaku K.K.). Una batería secundaria de litio se montó en una caja de manipulación con guantes que tiene un punto de condensación de -100°C en una atmósfera de gas argón de pureza superalta.

20 El rendimiento de la batería secundaria de litio montada de este modo se evaluó en un modo de carga de voltaje constante-corriente constante/descarga de corriente constante usando un dispositivo de carga/descarga de corriente (SD8 fabricado por Hokuto Denko K. K.). Es decir, a menos que se especifique lo contrario, la batería secundaria de litio se cargó a una corriente constante con el voltaje de carga final de 3,8 V y una vez que el voltaje alcanzó los 3,8 V, la batería secundaria de litio se cargó a un voltaje constante hasta que el valor de la corriente alcanzó el 20 % del valor de la corriente mientras la batería secundaria de litio se cargaba a una corriente constante, seguido de descarga a una corriente constante hasta el voltaje de descarga final de 2,0 V.

25 Los resultados obtenidos cuando la batería secundaria de litio se sometió a una prueba de carga/descarga a una velocidad de carga/descarga de 0,5C se muestran como las curvas de PALiDR = 0,31(1) y (2) en la FIG. 19. En el recuadro del presente documento, PALiDR = 0,31 significa que en la preparación de material activo de cátodo, se usó la semisal de litio de ácido poliacrílico en una cantidad (en moles) 0,31 veces tanto como la cantidad (en moles) de los átomos de nitrógeno del polipirrol, es decir, la VD (velocidad de dopaje) fue 0,31.

35 Una batería secundaria de litio cuyo cátodo comprende polipirrol conductor tiene que cargarse/descargarse en cierta medida hasta obtener una capacidad predeterminada, es decir, la batería necesita activación inicial. La FIG. 19 muestra la relación entre el número de ciclos de carga/descarga y la densidad de la capacidad en peso durante el proceso de activación inicial de la batería secundaria de litio cuyo cátodo comprende polipirrol conductor.

40 Hasta ahora se ha dicho que la velocidad de dopaje del polipirrol es normalmente de 0,25 y cuando el polipirrol tiene la velocidad de dopaje, la densidad de la capacidad en peso teórica por peso de polipirrol es 103 mAh/g. No obstante, dado que el rendimiento de la batería secundaria de litio que comprende polipirrol conductor y ácido poliacrílico se muestra como la curva de PALiDR=0,31 en la FIG. 19, la densidad de la capacidad por peso de polipirrol en el cátodo es tan alta como 120-130 mAh/g, lo que supera el valor de 103 mAh/g. Este valor es 0,3 cuando se convierte a una velocidad de dopaje del polipirrol y es superior a 0,25, un valor que ha sido una velocidad de dopaje aceptada convencionalmente.

45 Los resultados de las pruebas de ciclos de carga/descarga de la batería secundaria de litio que comprende una lámina de cátodo preparada usando un aglutinante compuesto por una mezcla de copolímero de estireno-butadieno (SBR)/carboximetilcelulosa (CMC) en lugar de poliacrilato de litio también se muestran como las curvas de SBR/CMC (1) y (2) en la FIG. 19.

50 A su vez, PPy-PALi en la FIG. 20 es una curva representada de la densidad de la capacidad en peso obtenida cuando el valor de la corriente de carga/descarga de la batería secundaria de litio provista de un cátodo que comprende polipirrol conductor y ácido poliacrílico se incrementó de 0,05C a 100C, es decir, las características de la velocidad. De la misma manera, la curva de PPy-SBR/CM muestra las características de velocidad de la batería secundaria de litio provista de un cátodo que comprende polipirrol conductor y SBR/CMC. Ambas baterías secundarias de litio conservan una alta densidad de la capacidad a una velocidad de carga/descarga de 10C o superior, siendo, por lo tanto, el rendimiento de carga/descarga rápida superior.

55 La FIG. 21 muestra las características del ciclo de la batería secundaria de litio (PPy-PALi0.5) provista de un cátodo que comprende polipirrol conductor y ácido poliacrílico y de una batería secundaria de litio (PPy-SBR/CMC) provista de un cátodo que comprende polipirrol conductor y SBR/CMC a una velocidad de carga/descarga de hasta 10C. Se halló que ambas baterías mantenían una retención de la capacidad de hasta el 85-90 % incluso a un número relativamente elevado de ciclos de carga/descarga de 400.

60

65

Ejemplo comparativo 2

Se montó una batería secundaria de litio sin usar ácido poliacrílico ni SBR/CMC, pero usando polvo de polipirrol conductor obtenido en el ejemplo 21 porque era un aglutinante y de otro modo de la misma manera que en el ejemplo 21. Es decir, un ánodo de litio metálico y un separador se incorporaron en una celda HS fabricada por Hohsen Corporation y el separador se humedeció con solución electrolítica y después, una cantidad predeterminada de polvo de polipirrol conductor se adhirió sobre el separador, de modo que se montó una batería.

Los datos de densidad en peso y las características de carga/descarga en el proceso de activación inicial de la batería secundaria de litio obtenida de este modo se muestran como dos curvas de “ningún aglutinante (1)” y “ningún aglutinante (2)” en la FIG. 19 y como una curva de “PPY-ningún aglutinante” en la FIG. 20. Cuando el cátodo no contenía ácido poliacrílico ni SBR/CMC como aglutinante, la densidad de la capacidad en peso de la batería secundaria de litio resultante fue inferior a 103 mAh/g o la densidad de la capacidad teórica, como se muestra mediante “ningún aglutinante” en la FIG. 19. Es decir, queda claro que la batería secundaria de litio tenía una capacidad menor que la de la batería secundaria de litio obtenida usando ácido poliacrílico o SBR/CMC como aglutinante de acuerdo con la presente invención.

También queda claro que la batería secundaria de litio mencionada anteriormente es inferior en cuanto a las características de velocidad en comparación con la batería secundaria de litio obtenida usando ácido poliacrílico como aglutinante de acuerdo con la invención, como se muestra con los resultados de “PPY-sin aglutinante” en la FIG. 20.

Ejemplo 21

(Producción de la lámina de cátodo que comprende polvo de polianilina conductora)

4,00 g del polvo de polianilina conductor obtenido en el ejemplo 1 se mezclaron con 0,45 g de negro de carbón conductor (negro Denka; disponible en Denki Kagaku Kogyo K.K.). La mezcla se mezcló con 1,43 g de solución acuosa de ácido polimaleico (Nonpole PMA-50W que contiene ácido polimaleico en una cantidad del 50 % en peso disponible en Nichiyu K.K.) y 16,0 g de agua destilada y la mezcla resultante se amasó con una espátula. Después la mezcla se sometió a tratamiento de dispersión usando un homogeneizador de ondas supersónicas para proporcionar una dispersión y después se sometió a tratamiento de dispersión de velocidad alta a una velocidad lineal de 20 m/s durante 30 segundos usando una máquina de dispersión (marca registrada) modelo 40-40 (fabricado por Primix Corporation) para obtener una pasta fluida. La pasta se sometió a efecto desespumante durante tres minutos.

La pasta sometida a efecto desespumante se puso como recubrimiento sobre una lámina de papel de aluminio grabado para los condensadores eléctricos de doble capa (30CB; disponibles en Hohsen Corporation) a una velocidad de recubrimiento de 10 mm/s con un aplicador de rasqueta provisto de micrómetro usando un dispositivo de aplicación de mesa automático fabricado por Tester Sangyo K.K. Después de secar al aire durante 45 minutos a temperatura ambiente, la capa de la pasta se secó sobre una placa caliente a una temperatura de 100 °C para proporcionar una lámina compuesta.

La lámina compuesta obtenida de este modo tenía una capa del material activo de cátodo que comprendía el polvo de polianilina conductora, el polvo de negro de carbón conductor y ácido poliacrílico y se encontró que tenía un espesor de 44 pm y una porosidad del 56 %.

Una célula laminada se montó del mismo modo que en los ejemplos 4 a 19. Los materiales usados para la preparación de la lámina de cátodo, la composición de la pasta, las proporciones de los materiales en la capa de material activo, las condiciones para montar la célula laminada y los datos de rendimiento de la batería se muestran en la tabla 7 a la tabla 10. Se halló que la célula laminada montada usando ácido polimaleico como aglutinante tiene una densidad de la capacidad y densidad de energía altas de la misma manera que en el caso en el que se usó un aglutinante de ácido poliacrílico.

55

Tabla 7

Ejemplos		Materiales usados para la producción de la capa de material activo de la lámina de cátodo							
		Polianilina		Agente auxiliar conductor	Relación molar ácido polimaleico/polianilina	Ácido polimaleico	Solución de ácido polimaleico		
		g	IGO	g	%	Peso molecular promedio	% p	g	Disolvente
21		4	0,2	0,5	27,8	—	50	1,4	Agua

Tabla 8

Ejemplos		Materiales usados para la producción de la capa de material activo de la lámina de cátodo			Pasta usada para la producción de la capa de material activo de la lámina de cátodo					
		Hidróxido de litio		Diluyente	Contenido de sólidos	Peso total	Concentración de la pasta	Contenido de sólidos de polianilina	Contenido de sólidos del agente auxiliar conductor	Contenido de sólidos de ácido poliacrílico
		Peso	Relación de litificación							
21		—	—	Agua	5,2	22,1	24,0	77	9	14

Tabla 9

Ejemplos	Capa de material activo de la lámina de cátodo				Batería secundaria de litio					
	Espesor del recubrimiento de la pasta (en húmedo)	Peso de los constituyentes de la capa de material activo por lámina de cátodo (mg)		Relación de litificación del ácido poliacrílico	Separador	Cantidad de solución electrolítica				
		Polianilina	Agente auxiliar conductor				Ácido polimaleico	Porcentaje de huecos de la capa de material activo		
21	360	7,4	0,9	1,2	0	55,7	Constituyentes x número de láminas	Tela no tejida x 3	μl	230

Tabla 10

Ejemplos	Rendimiento de la batería								
	Condiciones para la evaluación del rendimiento de la batería		Rendimiento de la batería en el primer ciclo			Rendimiento de la batería en el quinto ciclo			
	Valor de la corriente de carga/descarga	1C	Capacidad de carga inicial	Capacidad de descarga inicial	Densidad de la capacidad en peso inicial	Densidad de energía inicial	Capacidad de descarga	Densidad de la capacidad en peso	Densidad de energía en peso
21	C	mA	mA	mAh	Ah/kg	Wh/kg	mAh	Ah/kg	Wh/kg
	0,05	0,101	2,03	1,9	145	458	2,0	147	472

Ejemplo 22

(Producción de una lámina de cátodo que comprende polianilina en un estado reducido y desdopado)

A 95,6 g de agua sometida a intercambio de iones se añadieron 4,4 g de ácido poliacrílico (que tiene un peso molecular promedio en peso de 1.000.000; disponible en Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y se dejó en reposo durante la noche para que se hinchara. Después, se trató la mezcla resultante durante un minuto usando un homogeneizador de ondas supersónicas para su disolución en el agua sometida a intercambio iónico para proporcionar 100 g de solución acuosa viscosa y uniforme de ácido poliacrílico que tenía una concentración de 4,4% en peso.

A 100 g de la solución acuosa de ácido poliacrílico se añadieron 0,73 g de hidróxido de litio para litiar la mitad de la cantidad de los grupos carboxílicos que el ácido poliacrílico poseía para preparar una solución acuosa de semisal de litio de ácido poliacrílico.

4,0 g del polvo de polianilina conductora que se obtuvo en el ejemplo 3 y estaba en estado reducido y desdopado se mezclaron con 0,5 g de polvo de negro de carbón conductor (negro Denka; disponible en Denki Kagaku Kogyo K.K.). La mezcla se añadió a 20,4 g de la solución acuosa de semisal de litio de ácido poliacrílico y se amasó con una espátula.

La mezcla resultante se sometió a tratamiento de dispersión usando un homogeneizador de ondas supersónicas para proporcionar una dispersión y después se sometió a tratamiento de dispersión suave con una fuerza de cizalladura alta usando una máquina de dispersión, Filmix (marca registrada) modelo 40-40 (fabricado por Primix Corporation) para obtener una pasta fluida. La pasta se sometió a efecto desespumante usando un frasco de succión y una bomba rotatoria.

La pasta sometida a efecto desespumante se puso como recubrimiento en un espesor de 360 μm en una lámina de papel de aluminio grabado para los condensadores eléctricos de doble capa (30CB; disponibles en Hohsen Corporation) a una velocidad de recubrimiento de 10 mm/s con un aplicador de rasqueta provisto de micrómetro usando un dispositivo de aplicación de mesa automático fabricado por Tester Sangyo K.K.

Lo resultante se secó al aire durante 45 minutos a temperatura ambiente y después se secó en una placa caliente a una temperatura de 100 °C, seguido de prensado entre un par de placas de acero inoxidable de 15 cm cuadrados a una temperatura de 140 °C a una presión de 1,5 MPa durante cinco minutos usando una prensa de vacío (KVHC fabricado por Kitagawa Seiki K.K.) para proporcionar una lámina compuesta. Esta lámina compuesta se usó como una lámina de cátodo tal como se expone a continuación. (Producción de célula laminada)

Dos láminas de membrana porosa formadas por polipropileno obtenidas en Hohsen Corporation (Celgard (marca registrada) 2400 producidas por Celgard; teniendo un espesor de 25 μm , una porosidad de 38 %, una permeabilidad al aire de 620 s/100 cm^3) se juntaron para preparar un separador. El ánodo era lámina de litio metálico de 50 μm de espesor obtenido de Honjo Kinzoku K. K.

A continuación, el ánodo, el cátodo y el separador se montaron para proporcionar una pila. Más particularmente, el separador se interpuso entre el cátodo y el ánodo para preparar la pila. La pila se introdujo en un paquete de laminado de aluminio y se secó al vacío a 80 °C durante dos horas.

Se disolvió LiPF_6 en una concentración de 1 mol/dm³ en un disolvente compuesto por carbonato de etileno y carbonato de dimetilo en una relación en volumen de 1:1 para preparar una solución electrolítica. La solución electrolítica se vertió en el envase laminado y después, el envase se selló para proporcionar una batería secundaria de electrolito no acuosa de la invención. La solución electrolítica se vertió en el envase en una caja de manipulación con guantes que tiene un punto de condensación de -90°C en una atmósfera de gas argón de pureza superalta.

El rendimiento de la batería secundaria de electrolito no acuoso montada de este modo se evaluó en un baño a temperatura constante a una temperatura de 25 °C. El rendimiento se evaluó en un modo de carga de voltaje constante-corriente constante/descarga de corriente constante usando un dispositivo de carga/descarga de corriente (SD8 fabricado por Hokuto Denko K. K.). La batería se cargó a 0,174 mA con la tensión de carga final de 3,8 V y después de que el voltaje alcanzó 3,8 V, la batería se cargó a un voltaje constante de 3,8 V hasta que el valor de la corriente se atenuó a 0,035 mA, con lo que se consideró la capacidad obtenida como la capacidad de carga. Después, la batería se descargó a una corriente constante de 0,174 mA hasta que se alcanzó el voltaje de carga final de 2,0 V.

Se evaluó el rendimiento de la batería de la célula de laminado obtenida de este modo. Se halló que la batería tenía una capacidad de carga de 3,7 mAh, una capacidad de descarga de 3,7 mAh, una densidad de la capacidad en peso de 157 Ah/kg y una densidad de energía en peso de 502 Wh/kg en el primer ciclo y una capacidad de descarga

de 3,5 mAh, una densidad de la capacidad en peso de 149 Ah/kg y una densidad de energía en peso de 480 Wh/kg en el tercer ciclo.

Las partículas de polianilina usadas en la invención tienen una estructura plegada, que se explica a continuación. La observación de las partículas de polianilina mediante microscopios electrónicos de transmisión (TEM) revela que la circunferencia de la partícula de polianilina tiene una estructura mínima y desigual compuesta por proyecciones 20 a 300 nm de altura a la que se puede hacer referencia como una estructura plegada. Dicha estructura plegada se puede confirmar mediante tinción de las partículas de polianilina con vapor de ácido ruténico para teñir las partículas con el metal pesado. La estructura plegada no se puede observar claramente cuando las partículas de polianilina no se tiñen con el metal pesado.

La tinción con el metal pesado del polvo de polianilina se llevó a cabo de un modo como se menciona más adelante. El polvo de polianilina en un estado reducido y desdopado se colocó en un recipiente de frasco de muestras hecho de cristal. Se preparó otro frasco que era el mismo que el recipiente de frasco para muestras mencionado anteriormente y se introdujo ácido ruténico en su interior. Los dos frascos se colocaron de modo que sus bocas estuvieran en oposición una de otra y conectadas entre sí mediante sellado de la porción conectada con la película de poliolefina, "Parafilm" (marca registrada; película elástica y adhesiva para uso en sellado; disponible en 3M), de este modo el polvo de polianilina se expuso a vapor de ácido ruténico para teñir el polvo con el metal pesado.

El polvo de polianilina teñido de este modo con el metal pesado se incluyó en una resina de inclusión (resina epoxi). Después de que la resina se curó, se prepararon secciones finas usando un microtomo, seguido de observación con TEM. La FIG. 22 muestra una imagen de TEM de polianilina teñida con ácido ruténico en un estado reducido y desdopado obtenido en el ejemplo 3. Las porciones que parecen blancas son la resina de inclusión, donde inicialmente había una cavidad. Las porciones que parecen grises son la polianilina y las porciones que parecen negras en las circunferencias de la polianilina son la "estructura plegada". Se observa que la estructura plegada se desarrolló en las interfaces tanto externa como interna.

Como se ha expuesto anteriormente, las porciones de estructura plegada se observan como proyecciones de 20-300 nm de altura en la circunferencia de las partículas de polianilina. Por tanto las partículas de polianilina tienen un área de superficie específica grande debido a la estructura plegada. Por lo tanto, la estructura plegada que tienen las partículas de polianilina puede ser una de las razones por las que la batería secundaria de litio provista de un cátodo que comprende la polianilina de acuerdo con la invención tiene un rendimiento de producción de carga/descarga alto.

En la observación en TEM de la lámina de cátodo que comprende el polvo de polianilina en un estado reducido y desdopado, al agente auxiliar conductor y el ácido poliacrílico mencionado en el ejemplo 3, la estructura plegada también se puede observar en las circunferencias de las partículas de polianilina. La FIG. 23 es una imagen TEM de una sección paralela a la superficie de la lámina de cátodo del ejemplo 3. En la imagen de TEM, las porciones negras en la parte superior izquierda están compuestas por resina de inclusión donde inicialmente había una cavidad. Las porciones en gris en la parte inferior izquierda son fases en las que hay mucha polianilina. Las porciones aproximadamente centrales contiguas a las porciones grises en las que las porciones blancas y las porciones grises están mezcladas minuciosamente son fases compuestas de gran cantidad de agente auxiliar conductor o negro de carbón y ácido poliacrílico. En las porciones no uniformes en las circunferencias de las fases compuestas por mucha polianilina se observa la estructura plegada.

La estructura plegada hallada en las partículas de polianilina también se confirmó en la imagen de TEM de la sección de la lámina de cátodo. Es decir, la presencia de la estructura plegada se confirmó en la superficie de las partículas de anilina en el cátodo.

50 **Ejemplo 23**

La producción de poli(o-toluidina) conductora se llevó a cabo a una escala 10 veces más grande que en el Ejemplo 20 para preparar polvo de poli(o-toluidina) conductora que tiene aniones tetrafluoroborato como un dopante como polvo de color verde oscuro.

El polvo de poli(o-toluidina) conductora obtenido de este modo en un estado dopado se añadió a una solución acuosa de 2 mol/dm³ de hidróxido de sodio y la mezcla se agitó durante 30 minutos para neutralizar la poli(o-toluidina) conductora, desdopando de ese modo los aniones tetrafluoroborato, el dopante de la poli(o-toluidina) conductora.

La poli(o-toluidina) desdopada de este modo se lavó con agua hasta que el filtrado se convirtió en neutro, se agitó y se lavó en acetona, se sometió a filtración usando un embudo Buchner y una botella de succión, de modo que el polvo de poli(o-toluidina) desdopada se recogió sobre un papel de filtro n.º 2. El polvo de poli(o-toluidina) desdopada se secó al vacío durante 10 horas a temperatura ambiente para proporcionar poli(o-toluidina) desdopada como un polvo marrón.

El polvo de poli(o-toluidina) desdopada de este modo se introdujo en una solución en metanol acuoso de fenilhidrazina y la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos, de modo que la poli(o-toluidina) desdopada se redujo, tras lo que el color del polvo de poli(o-toluidina) se tornó gris desde marrón.

5 El polvo de poli(o-toluidina) reducida de este modo se lavó con metanol y después con acetona, se recogió mediante filtración y el polvo obtenido se secó al vacío a temperatura ambiente, para proporcionar polvo de poli(o-toluidina) en un estado reducido y desdopado. La FIG. 24 es un espectro FT-IR de la poli(o-toluidina) en un estado reducido y desdopado (disco de KBr).

10 A 100 g de la solución acuosa de ácido poliacrílico de concentración en peso del 4,4 % se añadieron 0,73 g de polvo de hidróxido de litio para litiar la mitad de la cantidad de los grupos carboxílicos del ácido poliacrílico para preparar una solución acuosa de semisal de litio de ácido poliacrílico.

15 3,0 g del polvo de poli(o-toluidina) en estado reducido y desdopado se mezclaron con 3,0 g de polvo de negro de carbón conductor (disponible en Denki Kagaku Kogyo K.K.). La mezcla resultante se añadió a 13,3 g de solución acuosa de la semisal de litio de ácido poliacrílico y se dispersó en ella usando un homogeneizador de ondas supersónicas para preparar una dispersión. La dispersión se sometió a tratamiento de dispersión suave con una fuerza de cizalladura alta usando una máquina de dispersión, Filmix (marca registrada) modelo 40-40 (fabricada por Primix Corporation) para obtener una pasta fluida. La pasta se sometió a efecto antiespumante usando un frasco de vacío y una bomba rotatoria.

20 La pasta se puso como recubrimiento sobre una lámina de papel de aluminio grabado para los condensadores eléctricos de doble capa (30CB; disponibles en Hohsen Corporation) a una velocidad de recubrimiento de 10 mm/s con un aplicador de rasqueta provisto de micrómetro usando un dispositivo de aplicación de mesa automático fabricado por Tester Sangyo K.K usando un aplicador de rasqueta provisto de un micrómetro de un dispositivo de aplicación de mesa automático fabricado por Tester Sangyo K.K. Después de dejar reposar 45 minutos a temperatura ambiente, la capa de la pasta sobre la hoja se secó sobre una placa caliente a una temperatura de 100 °C para proporcionar una lámina compuesta. La lámina compuesta obtenida de este modo tenía un material activo en el cátodo que estaba comprendido por la semisal de litio de ácido poliacrílico, la poli(o-toluidina) en un estado reducido y desdopado y el polvo de negro de carbón conductor y que se halló que tenía una porosidad del 72 %.

25 Un disco de la lámina compuesta se perforó utilizando una plantilla de perforación que tiene una cuchilla de perforación de 15,95 mm de diámetro para preparar una lámina de cátodo. Esta lámina de cátodo se incorporó en una celda HS del mismo modo que en el ejemplo 1 para montar una batería secundaria de litio y el rendimiento de la batería se evaluó del mismo modo que en el ejemplo 1. La FIG. 25 muestra la relación entre la densidad de la capacidad en peso frente al número de ciclos de carga/descarga.

30 Se halló que la batería secundaria de litio que comprende la poli(o-toluidina) en un estado reducido y desdopado tenía una densidad de la capacidad en peso aproximadamente 2,5 veces más alta en relación con los ciclos de carga/descarga que la de la batería secundaria de litio que comprende la poli(o-toluidina) conductora que tiene aniones tetrafluoroborato como dopante, como queda claro cuando se compara la FIG. 25 con la FIG. 14.

35 En este ejemplo, en el que se usó poli(o-toluidina) en estado reducido y desdopado, la densidad de la capacidad en peso se calculó usando solo el peso de la poli(o-toluidina) que estaba en estado reducido y desdopado y no tenía dopante.

Ejemplo comparativo 3

40 (Rendimiento de la batería secundaria de litio provista de una lámina de cátodo que comprende un aglutinante que comprende una mezcla de caucho de copolímero de estireno-butadieno (SBR)/poli(N-vinilpirrolidona) y polianilina en un estado reducido y desdopado)

45 4,8 g del polvo de polianilina que se obtuvo en el ejemplo 3 y estaba en estado reducido y desdopado se mezclaron en seco con 0,6 g de negro de carbón conductor (negro Denka; disponible en Denki Kagaku Kogyo K. K.). Por separado, se mezclaron 0,37 g de emulsión de SBR (TRD2001; que tiene un contenido de SBR del 48 % en peso; disponible en JSR K.K.) y 2,12 g de solución de poli(N-vinilpirrolidona) (K-90W; que tiene un contenido de 19,8 % en peso; disponible en Nippon Shokubai K.K.) y se agitaron para preparar una dispersión acuosa blanca.

50 La mezcla mencionada anteriormente de polvo de polianilina en un estado reducido y desdopado y el negro de carbón conductor y después 6,9 g de agua sometida a intercambio iónico, se añadieron en este orden a la dispersión, seguido de tratamiento de dispersión utilizando un homogeneizador de ondas supersónicas. La dispersión resultante se sometió adicionalmente a tratamiento de dispersión usando un homogeneizador de ondas supersónicas para proporcionar una dispersión y después se sometió a tratamiento de dispersión suave con una fuerza de cizalladura alta usando una máquina de dispersión (marca registrada) modelo 40-40 (fabricado por Primix Corporation) para obtener una pasta fluida. La pasta se sometió a efecto desespumante usando un frasco de succión y una bomba rotatoria.

5 Se preparó una lámina de cátodo usando el aglutinante preparado de este modo de la misma manera que en el Ejemplo 3. La lámina de cátodo se incorporó en una celda HS para montar una batería secundaria de litio y se evaluó el rendimiento de la batería. Como resultado, se halló que la batería tenía una densidad de la capacidad en peso inicial de 100 Ah/kg cuando la batería se descargó a una velocidad de 0,05C. Los resultados de las pruebas de velocidad medida cambiando el valor de la corriente de carga/descarga se muestran en la FIG. 26.

10 Como queda claro por los resultados mostrados en la FIG. 26, se halló que la batería secundaria de litio tenía una densidad de la capacidad en peso de aproximadamente 100 Ah/kg. También en la prueba de la velocidad, cuando la velocidad de descarga alcanzó 5C, no se sacó casi ninguna capacidad. Por lo tanto, en comparación con la batería secundaria de litio provista de un cátodo obtenido usando un aglutinante que comprende ácido policarboxílico, se halló que la batería secundaria de litio obtenida en este ejemplo comparativo era notablemente inferior en cuanto a las características de velocidad.

15 Ejemplo comparativo 4

(Rendimiento de la batería secundaria de litio provista de un cátodo que comprende un aglutinante que comprende ácido sulfónico de poliestireno y polianilina en un estado reducido y desdopado)

20 Se usaron 7,5 g de una solución al 30 % en peso de ácido sulfónico de poliestireno (disponible en Sigma-Aldrich) en lugar de 20,4 g de solución acuosa de semisal de litio de ácido poliacrílico y de otro modo, de la misma manera que en el ejemplo 3, se montó una batería secundaria de litio usando una celda HS. Se evaluó el rendimiento de la batería resultante.

25 Como un resultado, se halló que la batería secundaria de litio tenía una densidad de la capacidad en peso muy baja. Se halló que la densidad de la capacidad en peso aumentaba gradualmente poco a poco con el número de ciclos de carga/descarga; sin embargo, como máximo fue de 2,2 mAh/g, incluso en el ciclo número 50. Por lo tanto, se halló que la batería secundaria de litio provista de un cátodo obtenido mediante el uso de un polímero que tiene grupos de ácido sulfónico como aglutinante tiene una densidad de la capacidad en peso muy baja e inferior en cuando al
30 rendimiento de la batería.

REIVINDICACIONES

1. Una batería secundaria de electrolito no acuoso que tiene un cátodo y un ánodo dispuestos en oposición uno de otro y una capa de electrolito colocada entre los mismos;

5

en la que el cátodo comprende:

(a) un polímero conductor y

10 (b) al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un ácido policarboxílico y una sal metálica del mismo,

en la que el ánodo comprende un material en el que un metal básico o iones de los mismos se pueden insertar y del que se pueden extraer un metal básico o iones de los mismos; y en la que el polímero conductor es un polímero que tiene como dopante al menos un anión de ácido protónico seleccionado del grupo que consiste en aniones de ácidos inorgánicos, aniones de ácido sulfónico alifático, aniones de ácido sulfónico aromático, aniones de ácido sulfónico polimérico y aniones de ácido polivinilsulfúrico.

15

2. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que un polímero que constituye el polímero conductor es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polianilina, un derivado de polianilina, polipirrol y un derivado de polipirrol.

20

3. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el ácido policarboxílico es al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, ácido polivinilbenzoico, ácido polialilbenzoico, ácido polimetallibenzoico, ácido polimaleico, ácido polifumárico, ácido poliglutamínico, ácido poliaspártico, ácido algínico, carboximetilcelulosa y un copolímero que comprende unidades de repetición de al menos dos de los polímeros enumerados en el presente documento.

25

4. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la sal metálica del ácido policarboxílico es al menos una seleccionada del grupo que consiste en una sal de metal alcalino de ácido policarboxílico y una sal de metal alcalinotérreo de ácido policarboxílico.

30

5. La batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que es una batería secundaria de litio.

35

6. Una lámina de cátodo para su uso en la batería secundaria de electrolito no acuoso, que comprende un material compuesto que comprende un colector y una capa de un material activo de cátodo dispuesto en el mismo,

en la que la capa de un material activo del cátodo comprende:

40

(a) un polímero conductor y

(b) al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un ácido policarboxílico y una sal metálica del mismo; en el que el polímero conductor es un polímero que tiene como dopante al menos un anión de ácido protónico seleccionado del grupo que consiste en aniones de ácidos inorgánicos, aniones de ácido sulfónico alifático, aniones de ácido sulfónico aromático, aniones de ácido sulfónico polimérico y aniones de ácido polivinilsulfúrico.

45

7. La lámina de cátodo para su uso en una batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con la reivindicación 6, en la que un polímero que constituye el polímero conductor es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polianilina, un derivado de polianilina, polipirrol y un derivado de polipirrol.

50

8. La lámina de cátodo para su uso en una batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el ácido policarboxílico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, ácido polivinilbenzoico, ácido polialilbenzoico, ácido polimetallibenzoico, ácido polimaleico, ácido polifumárico, ácido poliglutamínico, ácido poliaspártico, ácido algínico, carboximetilcelulosa y un copolímero que comprende unidades de repetición de al menos dos de los polímeros enumerados en el presente documento.

55

9. La lámina de cátodo para su uso en una batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la sal del ácido policarboxílico es al menos una seleccionada del grupo que consiste en una sal de metal alcalino de ácido policarboxílico y una sal de metal alcalinotérreo de ácido policarboxílico.

60

10. La lámina de cátodo para su uso en una batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, que es para su uso en una batería secundaria de litio.

65

FIG. 1

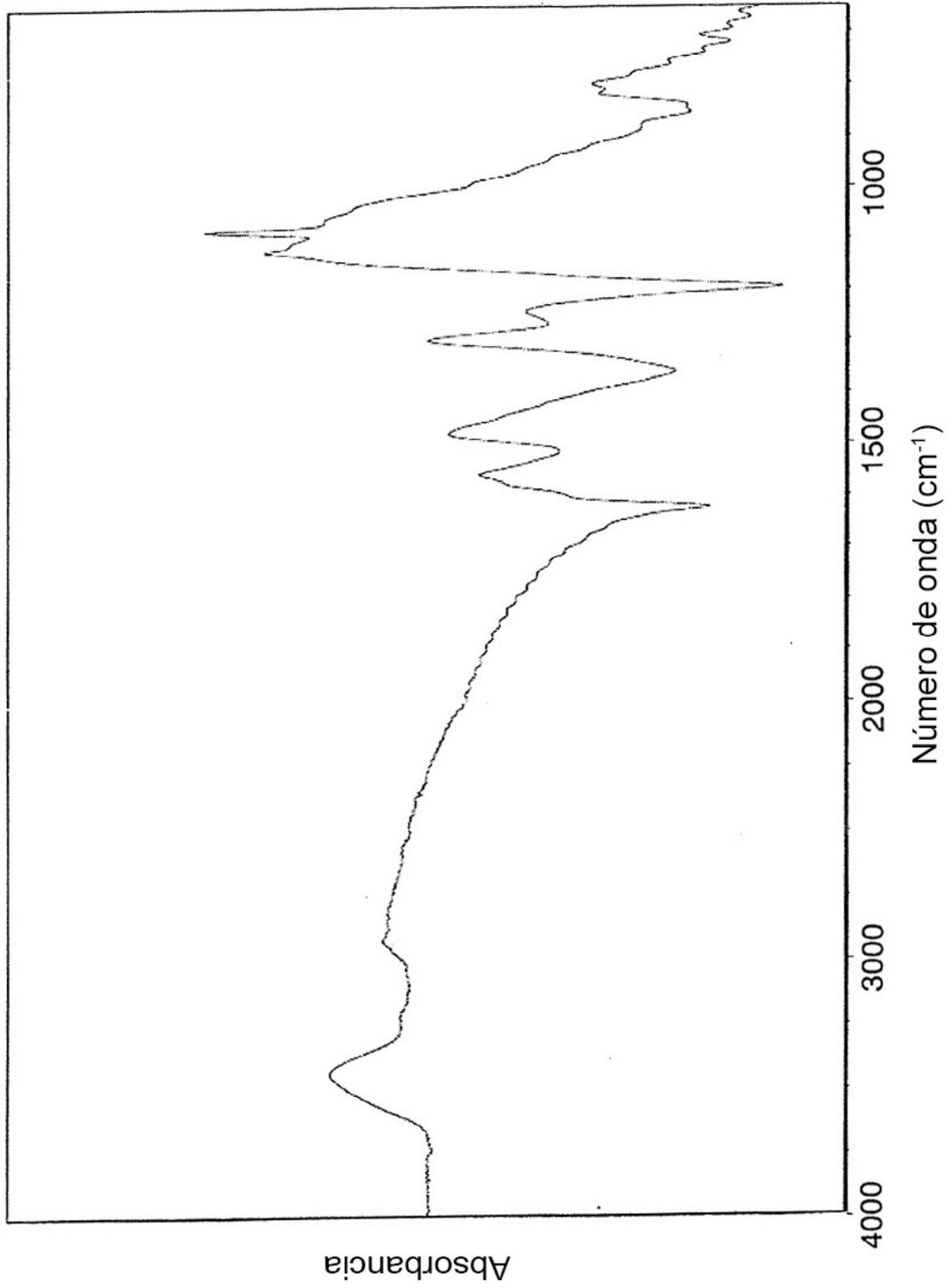


FIG. 2

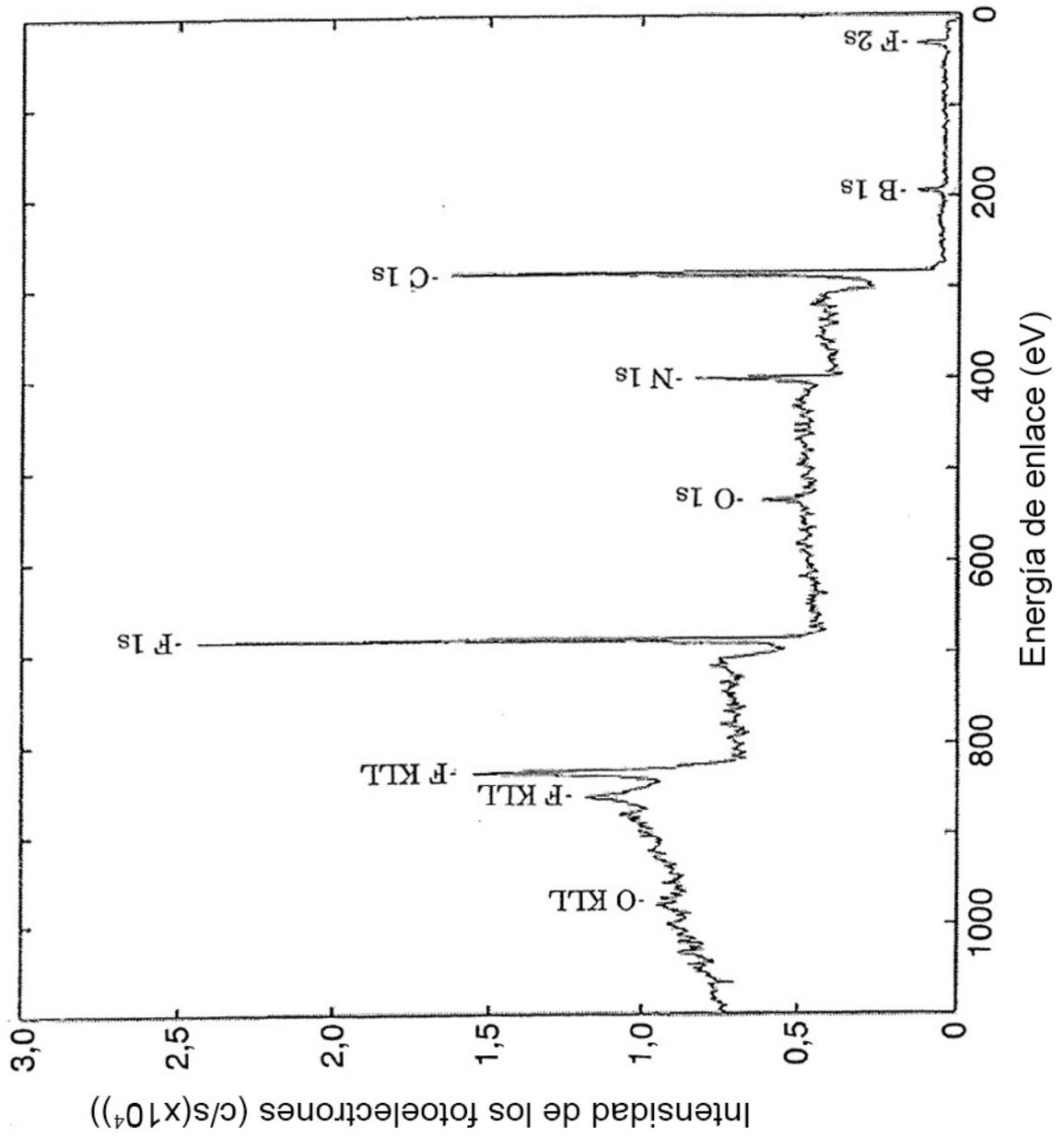
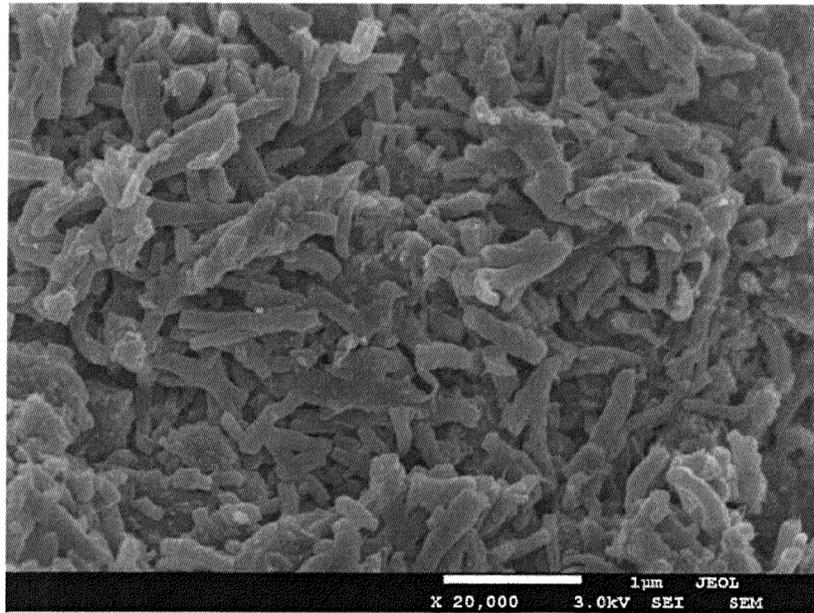


FIG. 3



1µm

FIG. 4

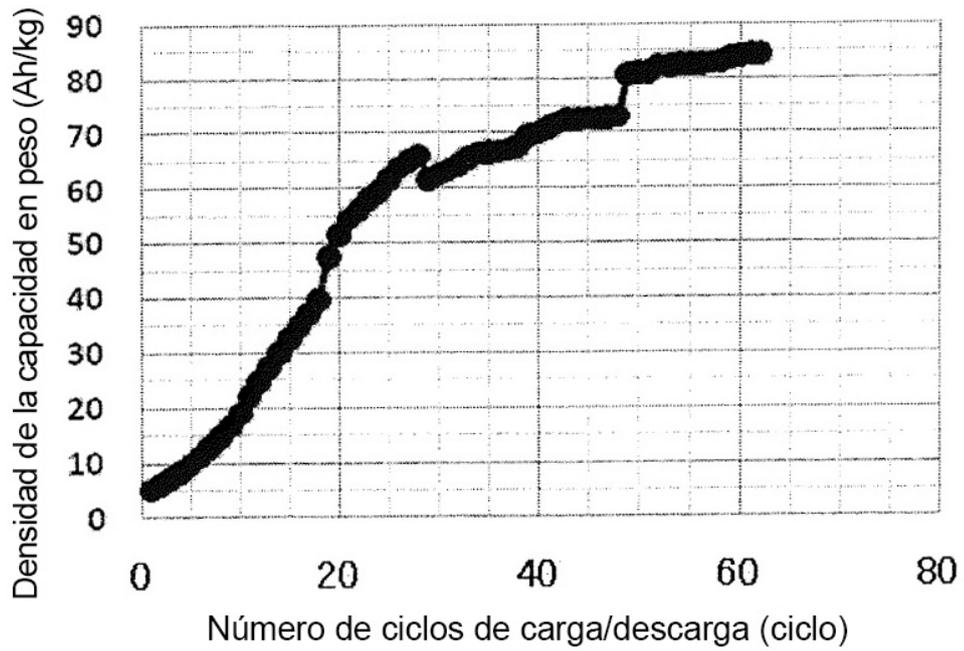
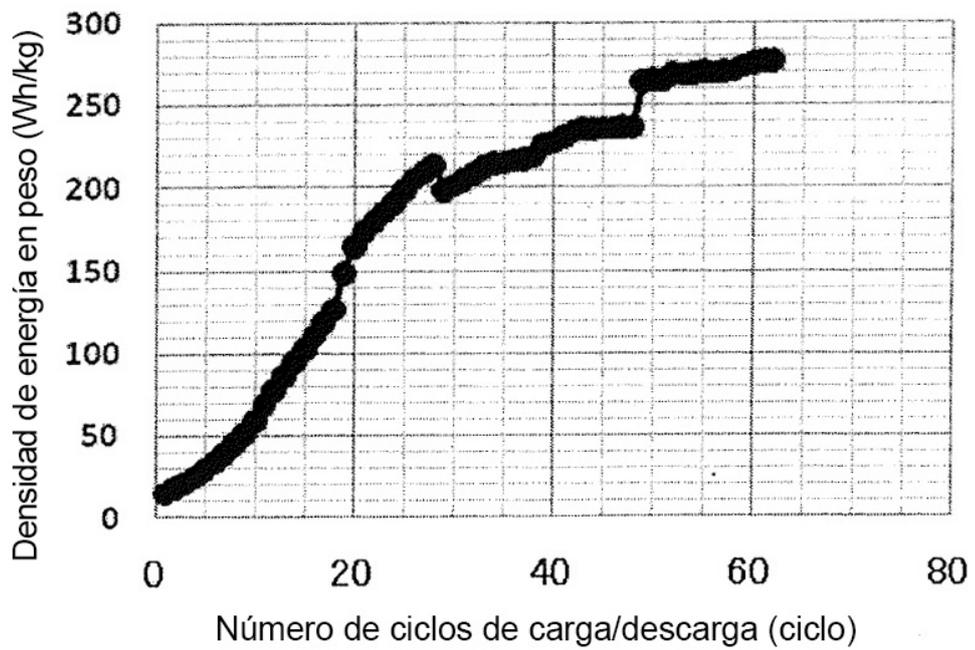


FIG. 5



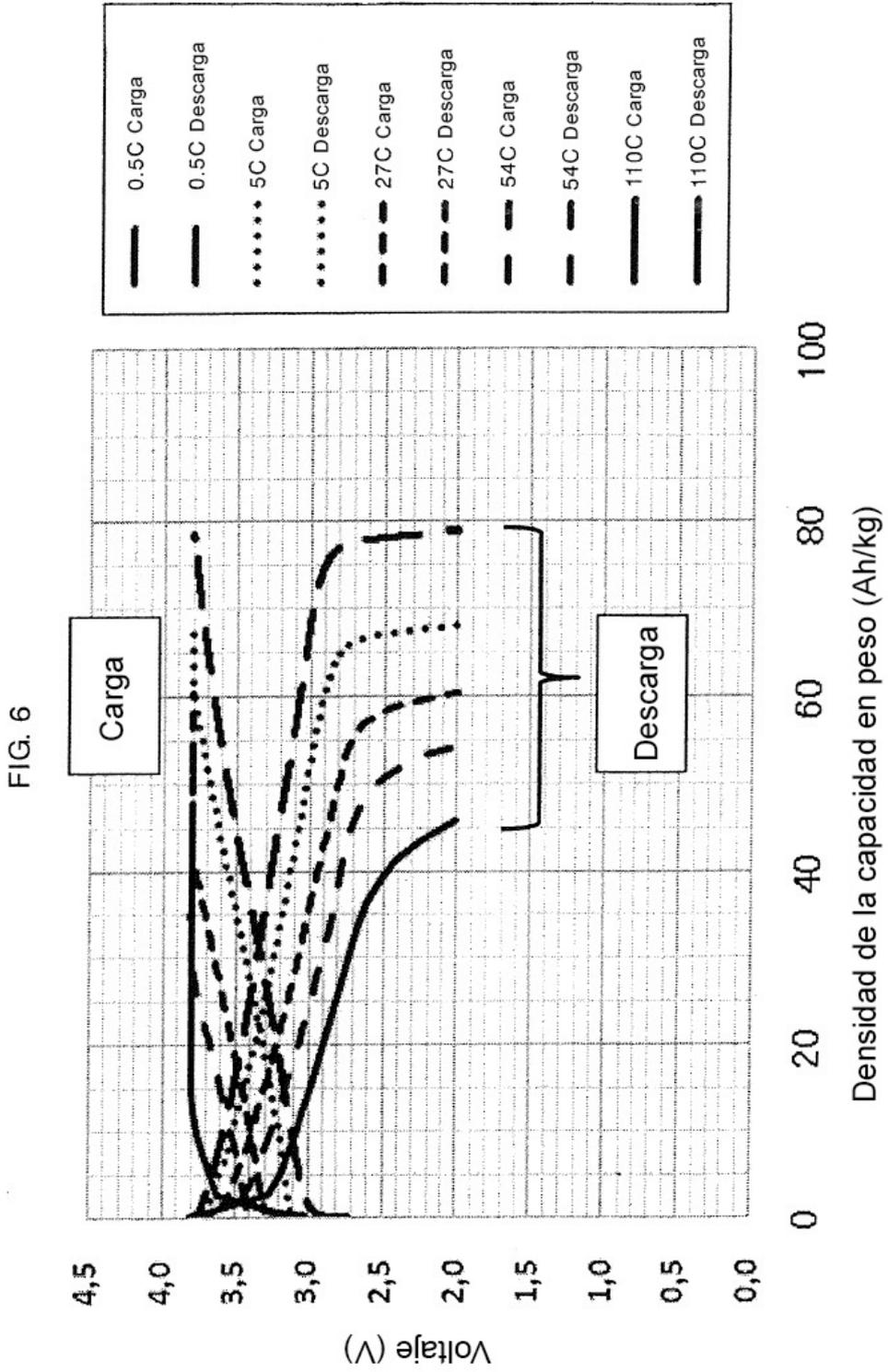


FIG. 7

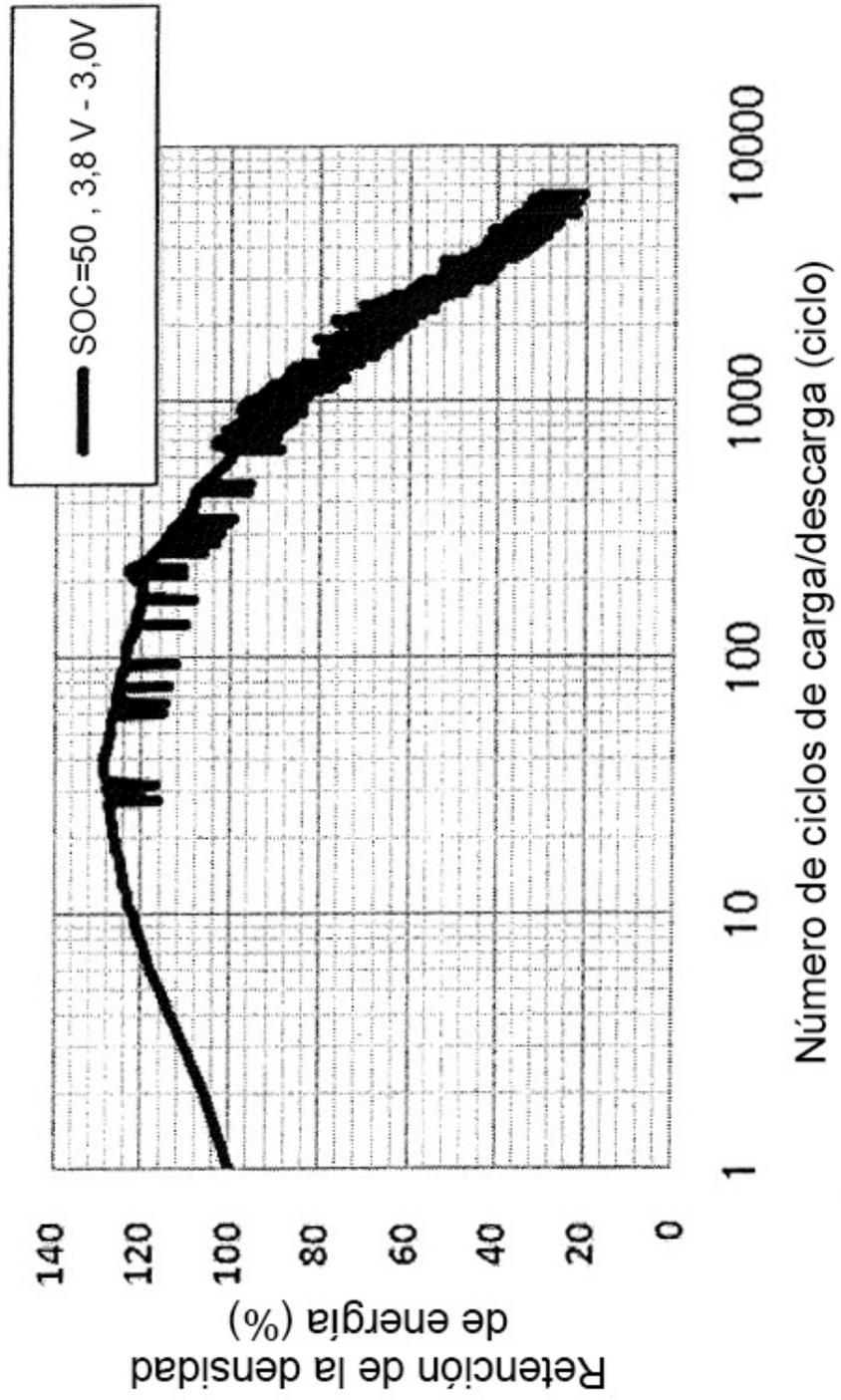


FIG. 8

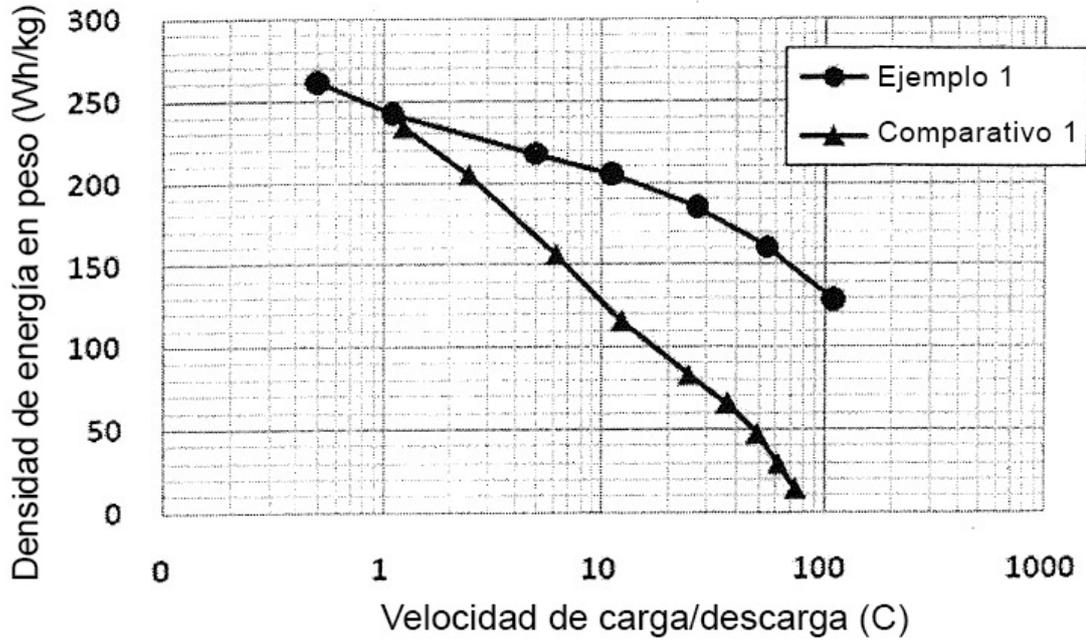


FIG. 9

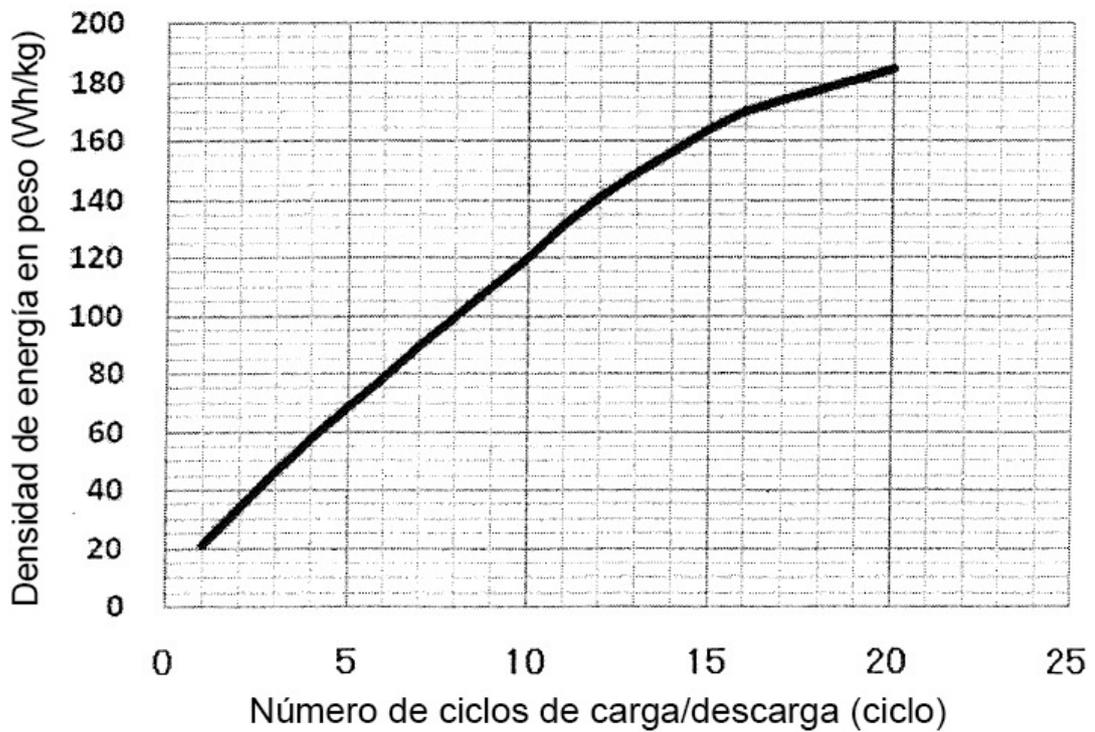


FIG. 10

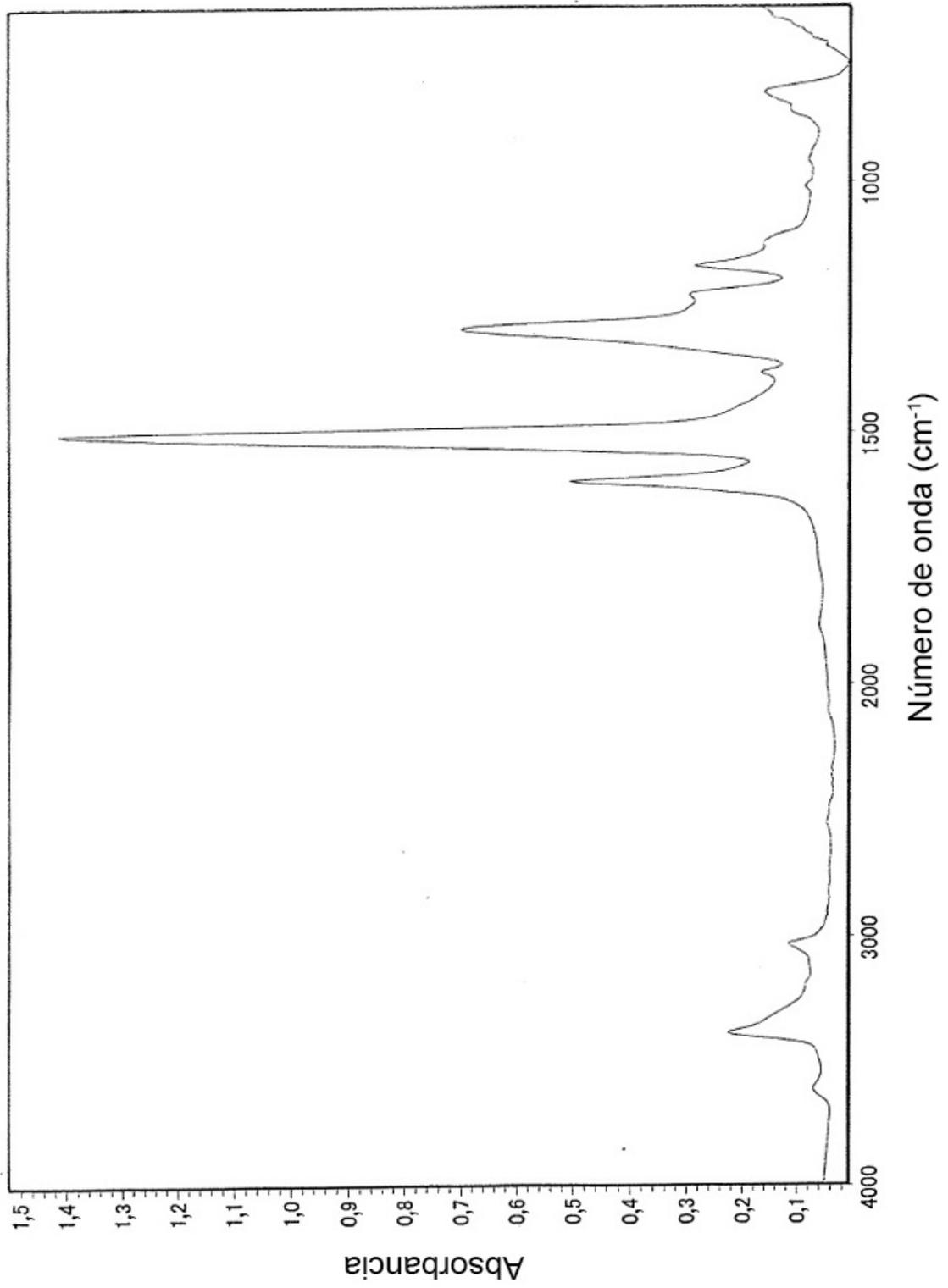


FIG. 11

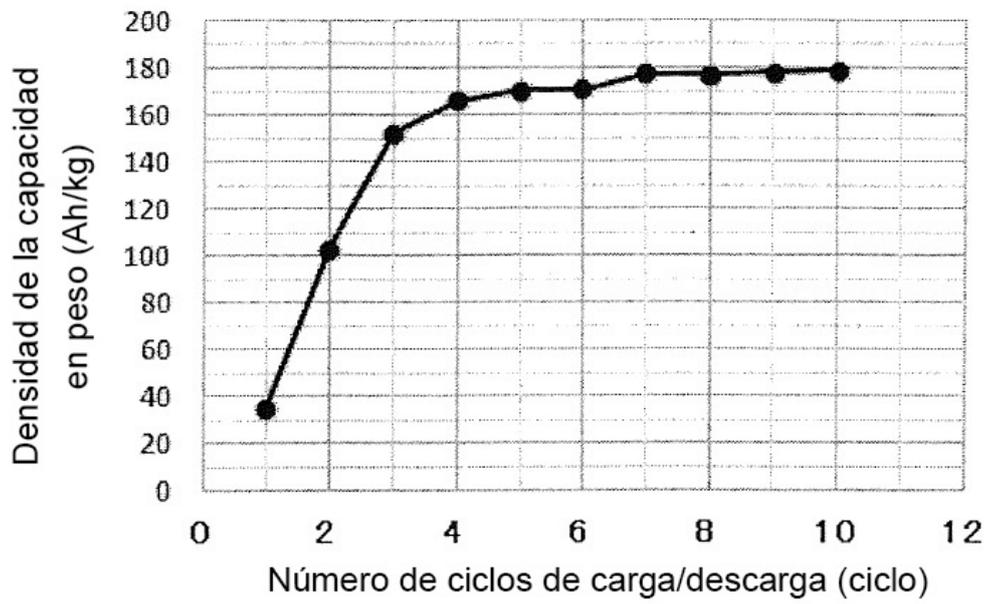


FIG. 12

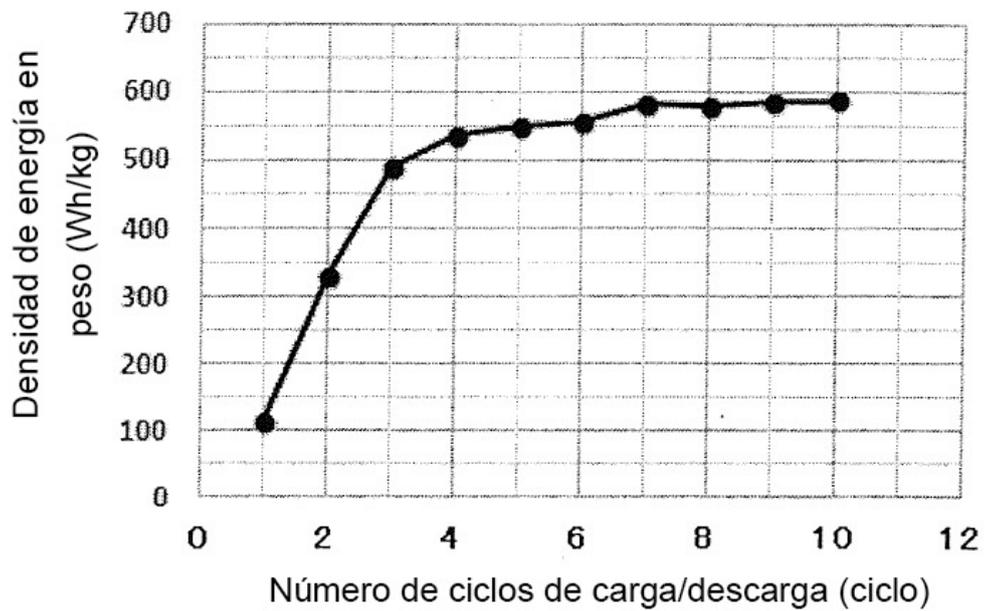


FIG. 13

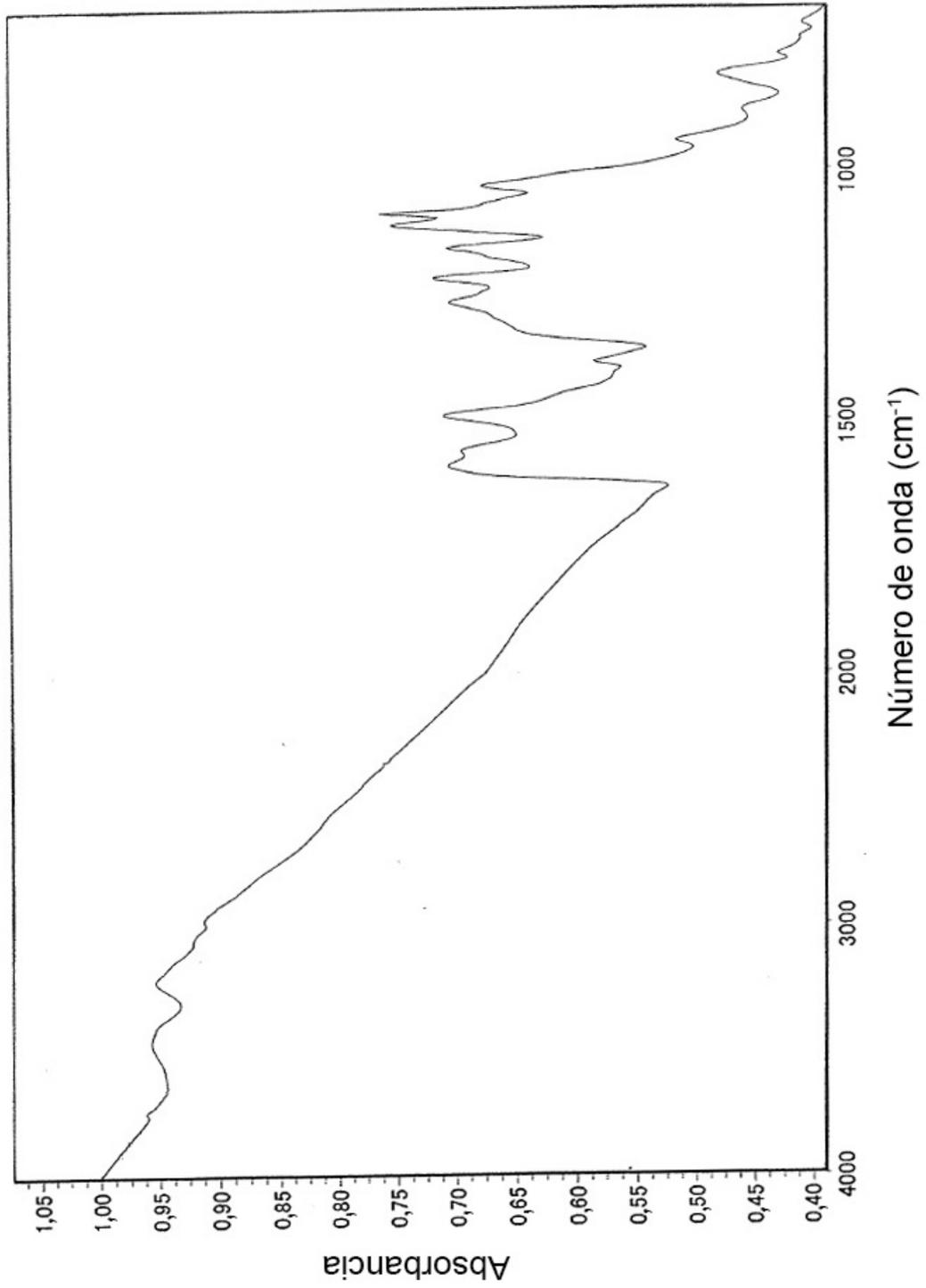


FIG. 14

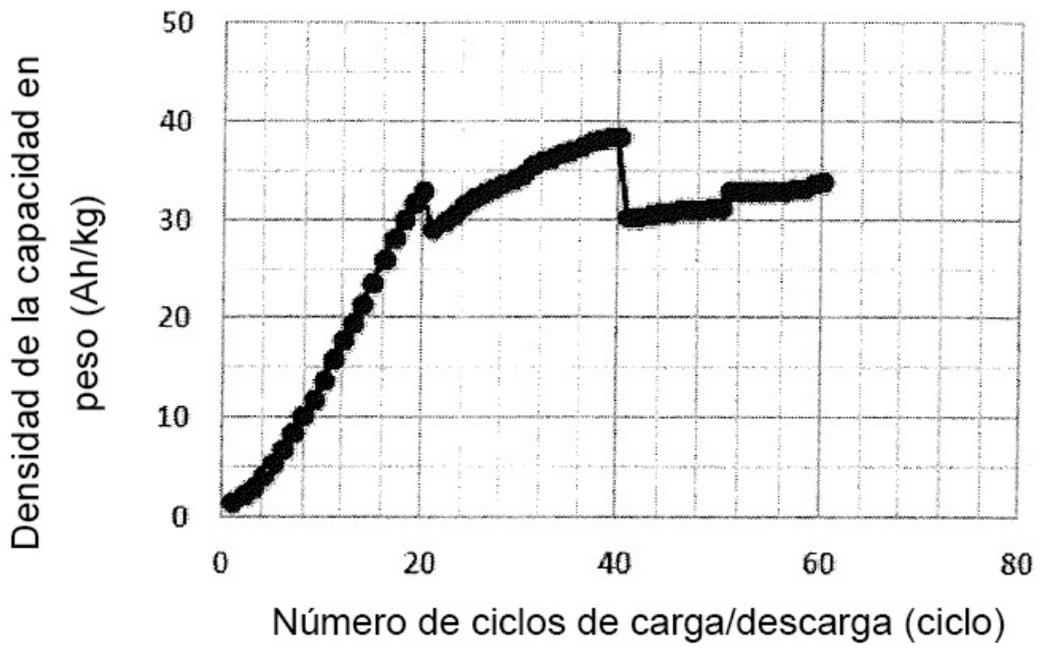


FIG. 15

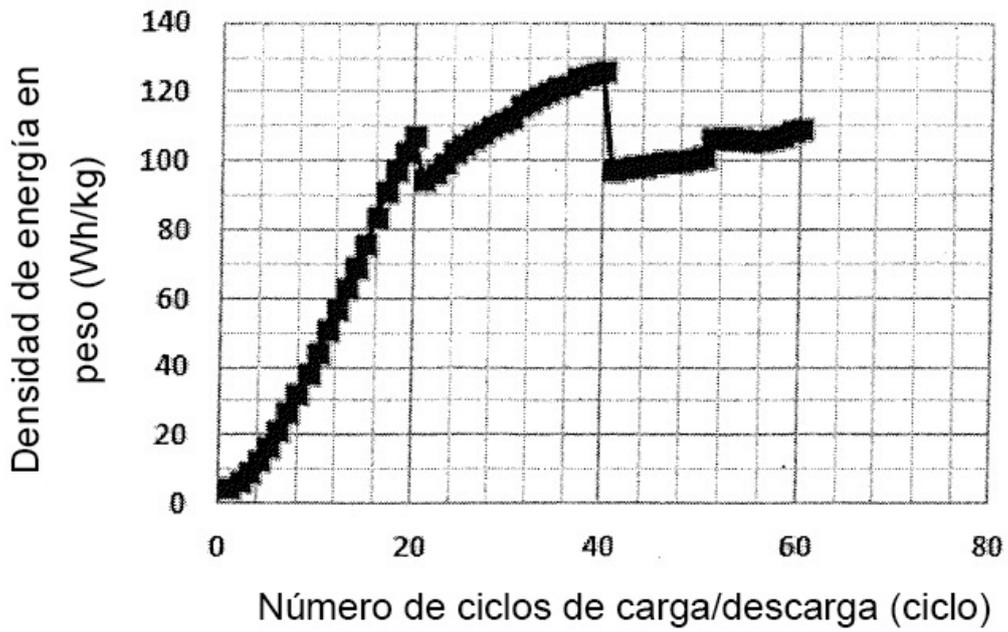


FIG. 16

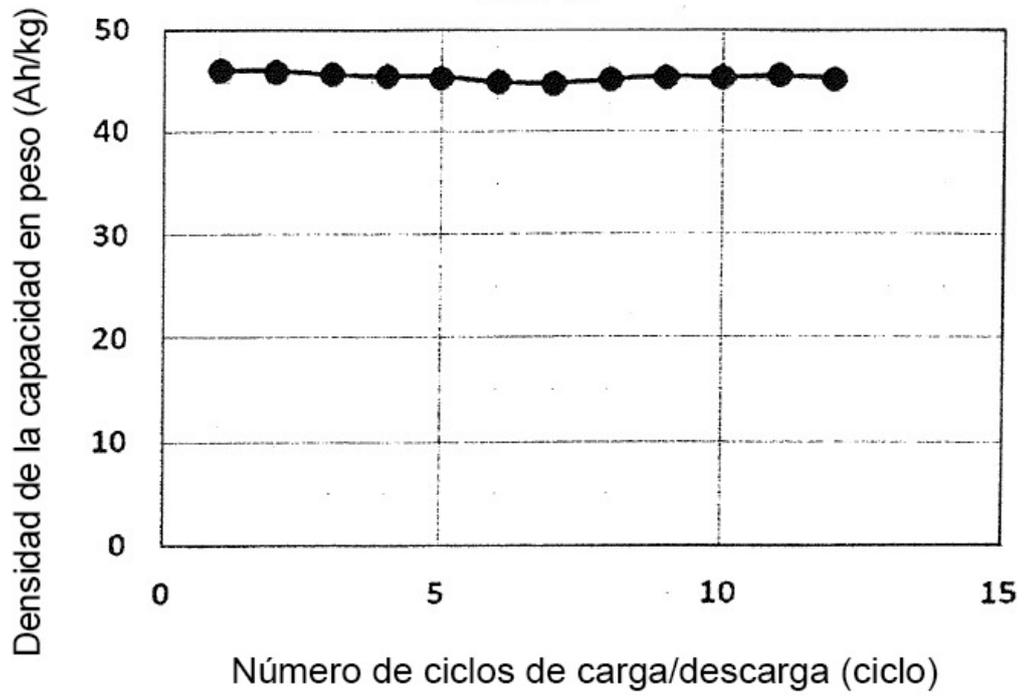


FIG. 17

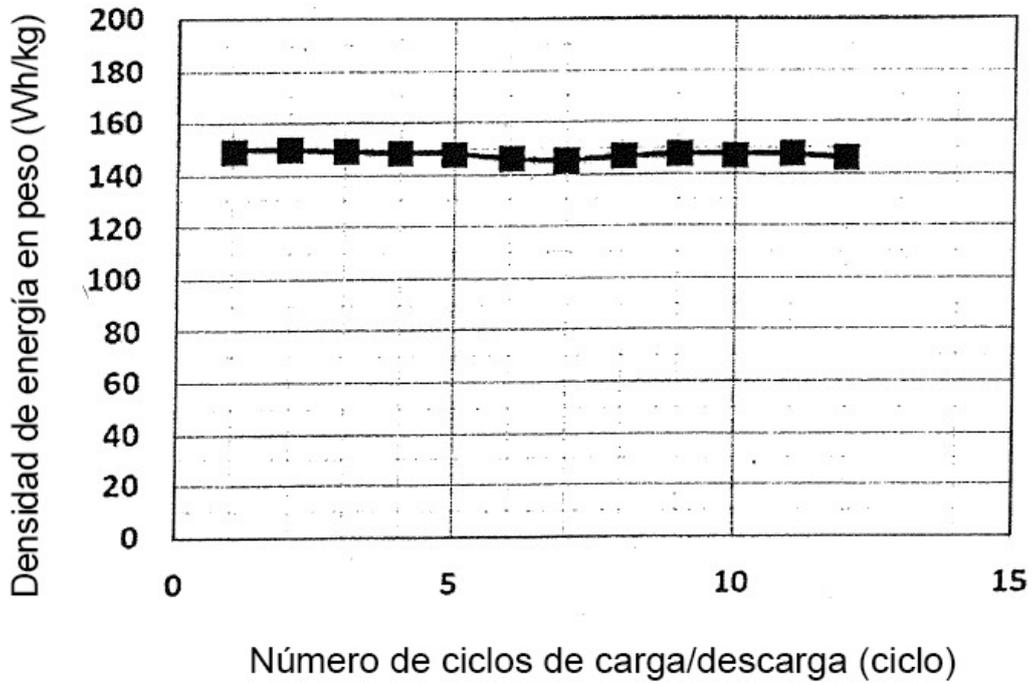


FIG. 18

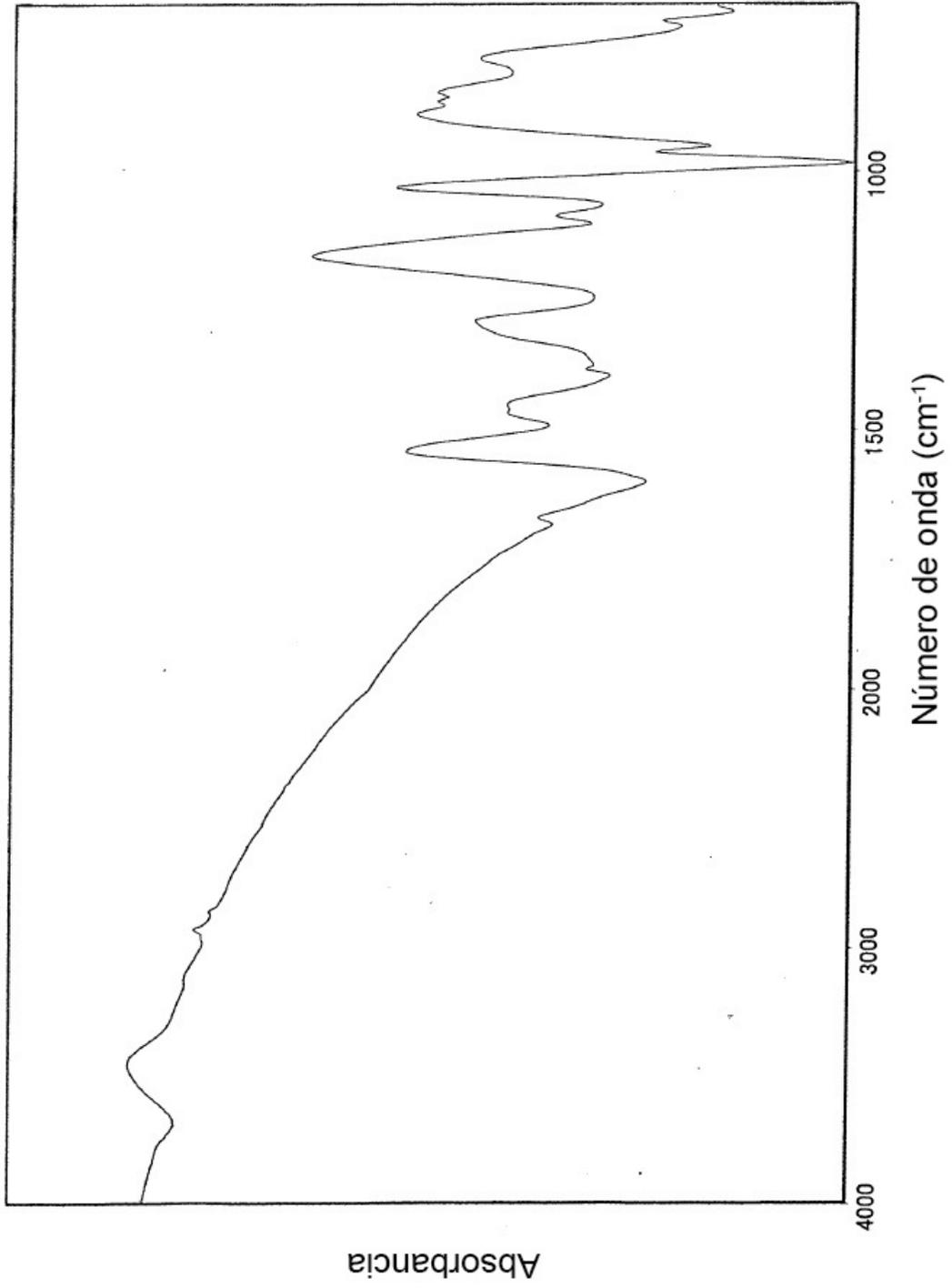


FIG. 19

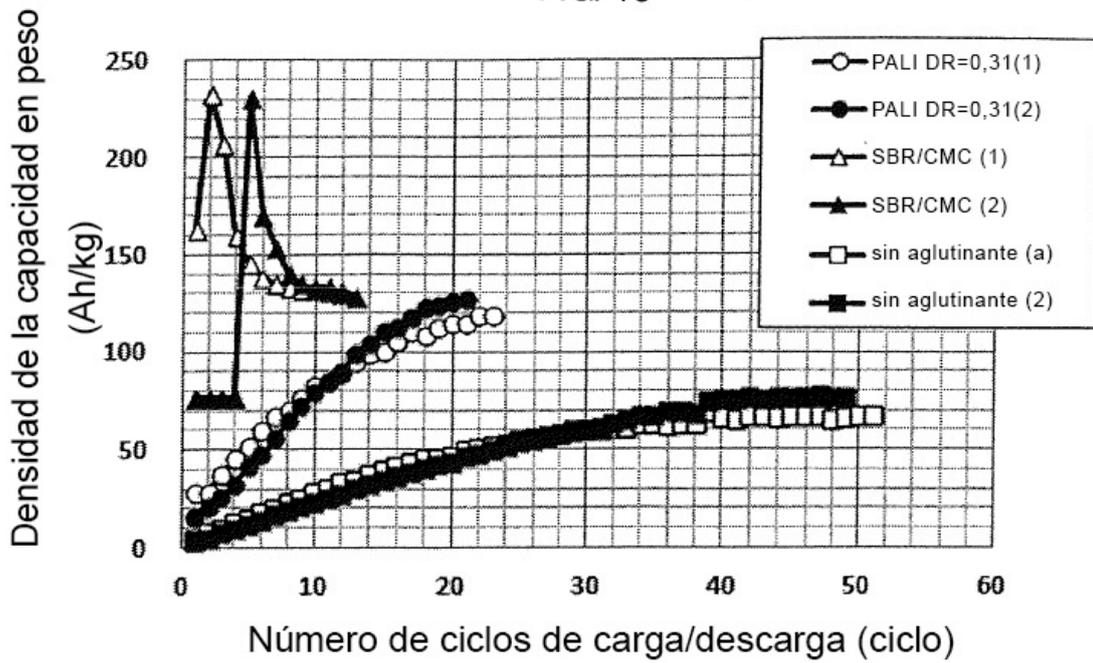


FIG. 20

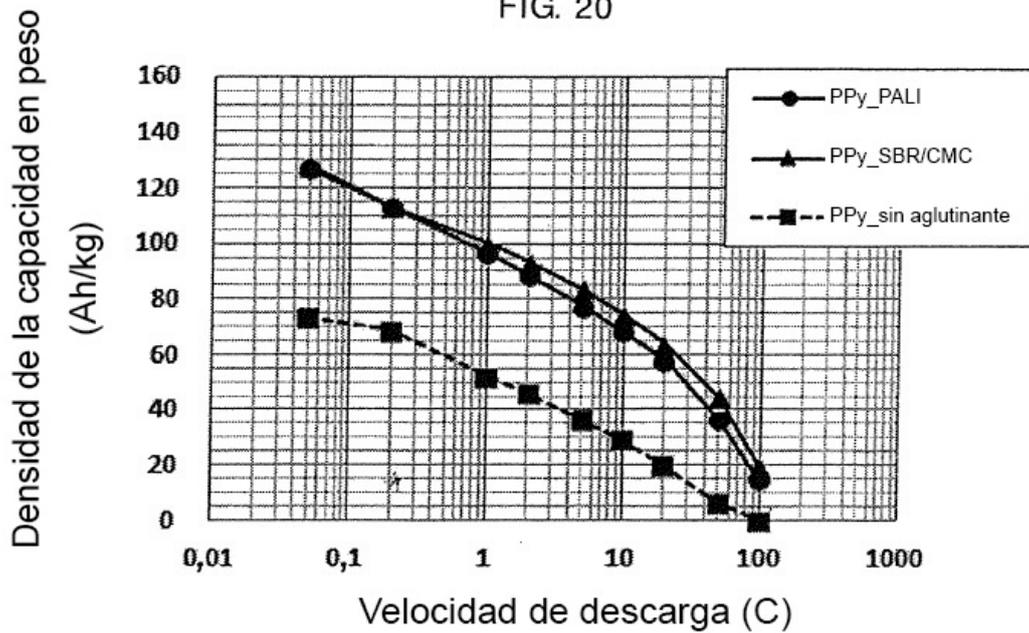


FIG. 21

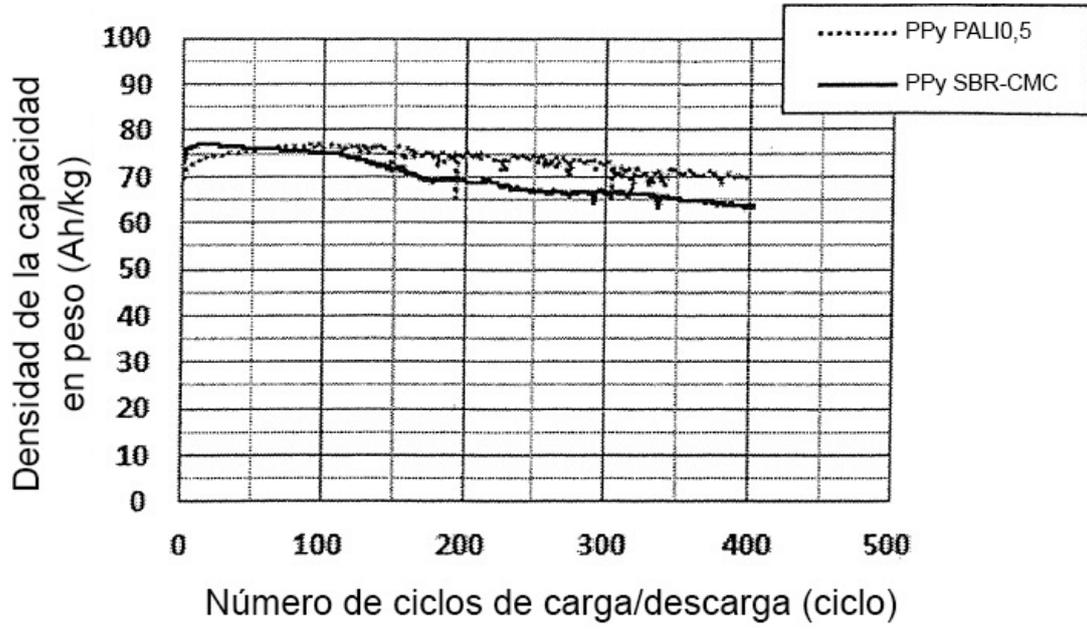
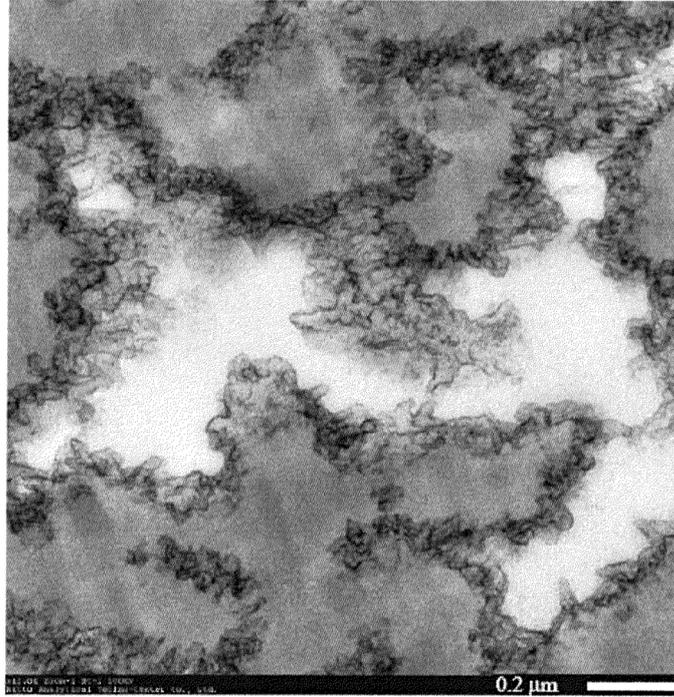
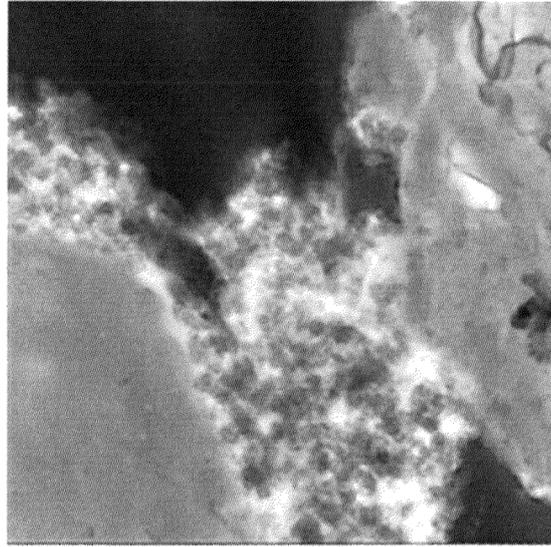


FIG. 22



0.2μm

FIG. 23



0.5 μm 

FIG. 24

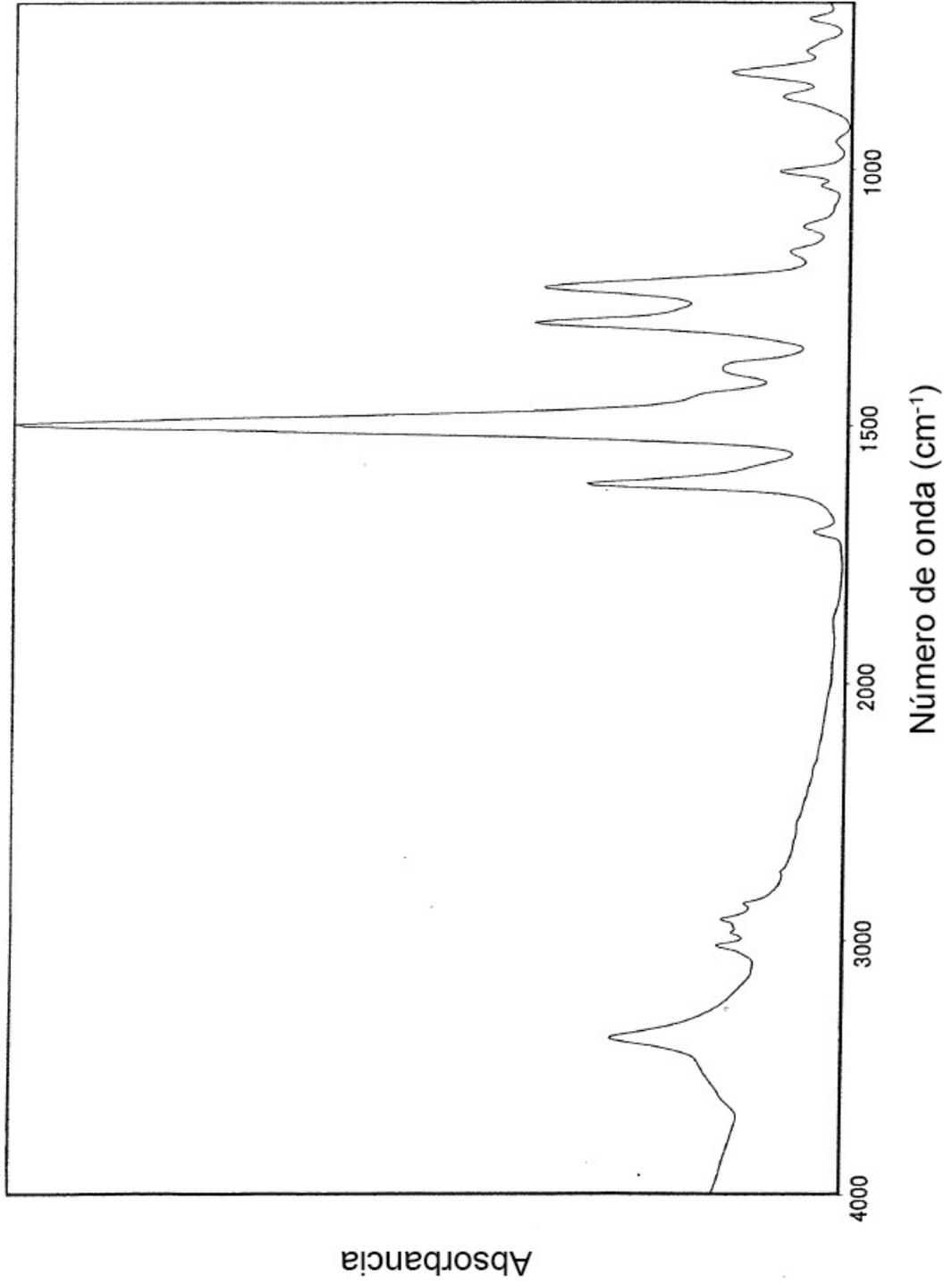


FIG. 25

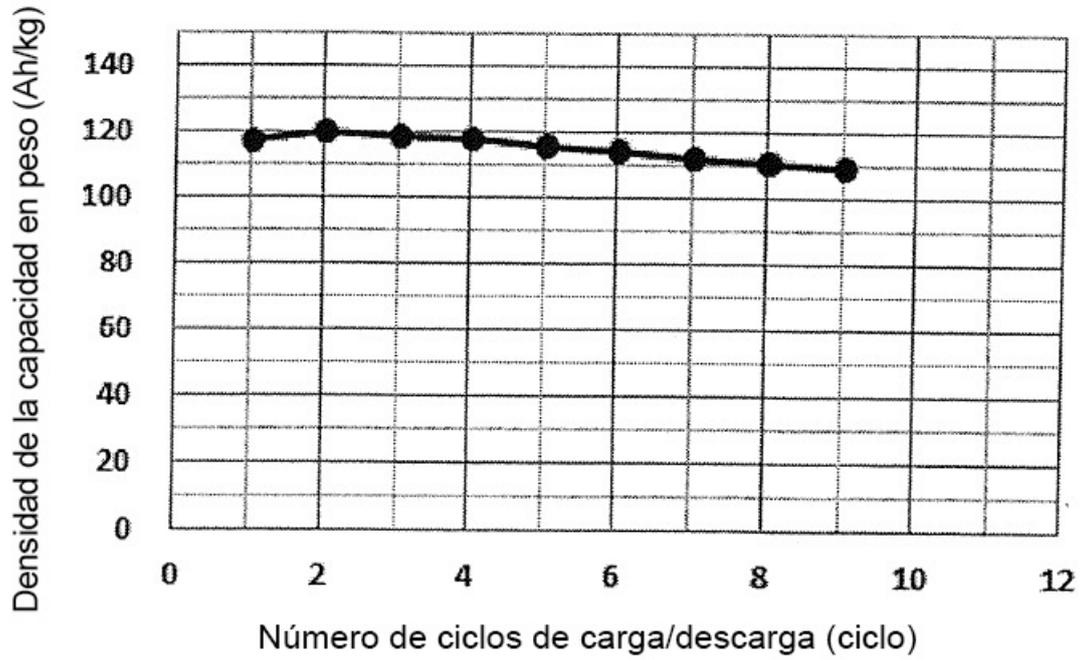


FIG. 26

