

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 881**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/58 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/1397 (2010.01)
C01D 15/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.07.2009** **PCT/CA2009/001025**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2010** **WO10012076**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2009** **E 09802302 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016** **EP 2319110**

54 Título: **Material de electrodo compuesto**

30 Prioridad:

28.07.2008 CA 2638410

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2016

73 Titular/es:

SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA (50.0%)
13-9 Shiba Daimon 1-chome, Minato-ku
Tokyo 105-8518, JP y
HYDRO-QUÉBEC (50.0%)

72 Inventor/es:

ZAGHIB, KARIM;
SOTOWA, CHIAKI;
GUERFI, ABDELBAST;
TAKEUCHI, MASATAKA y
CHAREST, PATRICK

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 592 881 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material de electrodo compuesto

La presente invención se refiere a un material de electrodo compuesto y a un procedimiento para su preparación.

Antecedentes

- 5 Se conoce el uso de electrodos compuesto en baterías de litio, en las que el material de electrodo compuesto comprende un óxido complejo como material activo, un material carbonáceo como conductor electrónico y un aglutinante.

10 El documento US-5.521.026 divulga una batería en la que el electrolito es un electrolito polimérico sólido, el ánodo es un ánodo de litio, y el cátodo comprende una mezcla de V_2O_5 y negro de carbono en un colector de corriente. El material de cátodo compuesto se obtiene por medio de molienda en un molino de bolas del óxido y el negro de carbono en un disolvente líquido, usando bolas de acero inoxidable. Los rendimientos de dicha batería se mejoran por medio de molienda de bolas en comparación con una batería en la que los componentes del cátodo simplemente se mezclan. No obstante, el uso de bolas de acero introduce impurezas en el material del cátodo lo cual conduce a reacciones secundarias.

15 El documento WO 2004/008560 describe un material de cátodo compuesto. Dicho material de cátodo se obtiene por medio de molienda de una mezcla de un material semi conductor o no conductor, un carbono de baja cristalinidad (C1) y un carbono de alta cristalinidad (C2). El negro de carbono es un ejemplo de carbono de baja cristalinidad, y grafito es un ejemplo de carbono de alta cristalinidad.

20 El documento US-6.855.273 describe un procedimiento para preparar un material de electrodo por medio de tratamiento térmico de un precursor carbonáceo en presencia de un óxido complejo o sus precursores, en una atmósfera controlada. El material de electrodo obtenido de este modo está formado por partículas de óxido complejo que tienen un revestimiento de carbono y su conductividad aumenta sustancialmente en comparación con las partículas de óxido no revestidas. La mayor conductividad se debe a la presencia del revestimiento de carbono que se une químicamente a la superficie de la partícula de óxido. Los enlaces químicos proporcionan una adhesión excelente y elevada conductividad local. El precursor carbonáceo puede ser un precursor polimérico o un precursor gaseoso. Se prepara un material de electrodo compuesto por medio de mezcla de las partículas revestidas con carbono con un negro de carbono, y PVDF como aglutinante. Se debe añadir negro de carbono a las partículas de óxido complejo cuando se prepara el electrodo para lograr una capacidad de 170 mAh/g que es la capacidad teórica.

30 El documento WO 2004/044289 divulga un material compuesto obtenido por medio de mezcla de fibras de carbono desarrolladas con vapor con un material de matriz, siendo dicho material de matriz una resina, un material cerámico o un metal, para mejorar la conductividad térmica y la conductividad eléctrica.

35 El documento US 2003/0198588 divulga una batería en la que un electrodo está formado por un material compuesto que comprende fibras de carbono tal como fibras de carbono desarrolladas con vapor. Las fibras de carbono exhiben una gran propiedad de intercalado como material carbonáceo para un electrodo negativo. Se prepara un electrodo negativo compuesto por medio de amasado de la mezcla de fibras de carbono y el aglutinante.

Los materiales compuestos similares y los procedimientos para su fabricación conocidos en la técnica anterior se divulgan en los siguientes documentos:

- 40 Documento 1: CN101145611
Documento 2: CN1781145 A.
Documento 3: US 2004/033360 A1.
Documento 4: Bhuvaneswari et al., en J. Power Resourc. vol., 2008, 180, n.º 1, páginas 553-560.
Documento 5: Endo et al., en Carbono 2001, vol. 39, n.º. 9, páginas 1287-1297.

Sumario

45 La presente invención proporciona un procedimiento para preparar un material compuesto, el material obtenido de este modo y un electrodo que comprende dicho material.

50 El material compuesto de la invención comprende fibras de carbono y partículas de óxido complejo, en el que las fibras de carbono y las partículas de óxido complejo tienen un revestimiento de carbono sobre al menos parte de su superficie, siendo dicho revestimiento de carbono un revestimiento no pulverulento, en el que el espesor del revestimiento de carbono sobre las partículas de óxido complejo y sobre las fibras de carbono es menor de 100 nm, las partículas de óxido complejo son partículas de tamaño nanométrico soportadas por las fibras de carbono revestidas de carbono, y las fibras de carbono consisten en filamentos de fibra que tienen un diámetro de 1 a 200 nm y una relación de aspecto, longitud/diámetro de 20 a 2000.

El procedimiento de la invención comprende mezclar un óxido complejo o sus precursores, un precursor de carbono orgánico y fibras de carbono, y someter la mezcla a tratamiento térmico.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una imagen TEM del material de la invención.

La Figura 2 muestra un perfil de tensión V (en voltios), como función del tiempo de carga-descarga T (en horas), de los ciclos primero y segundo, para un material de la invención representado en la fig. 1.

5 La Figura 3 muestra el perfil de tensión V (en voltios), como función del tiempo de carga-descarga T (en horas), de los ciclos primero y segundo, para otro material de la invención.

La Figura 4 muestra una imagen TEM de un material de la técnica anterior.

La Figura 5 muestra un perfil de tensión V (en voltios), como función del tiempo de carga-descarga (en horas), de los ciclos primero y segundo, para un material de la técnica anterior de la fig. 4.

10 La Figura 6 muestra la capacidad de descarga Q (en mAh/g) de la célula que contiene el material de la fig. 1, como función de la velocidad de descarga R (C).

La Figura 7 muestra la capacidad de descarga Q (en mAh/g) de la célula que contiene el material de la fig. 3, como función de la velocidad de descarga R (C).

15 La Figura 8 muestra la capacidad de descarga Q (en mAh/g) de la célula que contiene el material de la fig. 4, como función de la velocidad de descarga R (C).

Descripción detallada de la invención

20 El material compuesto de la invención comprende fibras de carbono y partículas de óxido complejo, en el que las fibras de carbono y las partículas de óxido complejo tienen un revestimiento de carbono sobre al menos parte de su superficie, siendo dicho revestimiento de carbono un revestimiento no pulverulento. El material compuesto comprende un 70-99,8 % del óxido complejo, un 0,1-20 % de fibras de carbono y un 0,1-10 % de revestimiento de carbono, en el que todos los porcentajes están en % en peso. El espesor del revestimiento de carbono sobre las partículas de óxido complejo y sobre las fibras de carbono es menor de 100 nm. La naturaleza no pulverulenta de dicho revestimiento se puede evidenciar por medio de microscopia electrónica de transmisión (TEM) o por medio de espectrometría de Raman.

25 En el material compuesto de la invención, las partículas de óxido complejo revestidas de carbono son partículas de tamaño nanométrico soportadas por medio de fibras de carbono revestidas con carbono. El revestimiento de carbono de ambas partículas de óxido complejo y las fibras de carbono proporciona una unión fuerte de las partículas y las fibras.

30 El óxido complejo corresponde a la fórmula general $A_aM_mZ_zO_oN_nF_f$ en la que A representa uno o más metales alcalinos, M representa uno o más metales de transición, y opcionalmente al menos un metal que no es de transición, o sus mezclas, y Z representa uno o más elementos no metálicos, en la que $a \geq 0$, $m \geq 0$, $z \geq 0$, $o > 0$, $n \geq 0$ y $f \geq 0$, estando seleccionados los coeficientes a, m, o, n, f y z para garantizar la electro neutralidad.

A representa preferentemente litio.

35 M representa un elemento de metal de transición preferentemente seleccionado entre Fe, Mn, V, Ti, Mo, Nb, W, Zn y sus mezclas, y opcionalmente un metal que no es de transición, preferentemente seleccionado entre Mg y Al.

Z representa un no metal preferentemente seleccionado entre P, S, Se, As, Si, Ge, B y sus mezclas.

Los ejemplos no limitantes de los óxidos complejos incluyen fosfato, oxifosfato, silicato, oxisilicato y fluorofosfato. LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiFeSiO_4 , SiO y SiO_2 son óxidos complejos preferidos.

40 Una fibra de carbono consiste en filamentos de fibras que tienen un diámetro de 1 a 200 nm y una relación de aspecto (longitud/diámetro) de 20 a 2000.

El material compuesto de la invención se prepara por medio de mezcla de un óxido complejo de sus precursores, un precursor de carbono orgánico y fibras de carbono, y sometiendo la mezcla a tratamiento térmico en una atmósfera inerte o reductora para la descomposición de los precursores.

45 Preferentemente, la mezcla se prepara en un disolvente orgánico. Preferentemente, el disolvente está seleccionado entre compuestos líquidos orgánicos que son capaces de disolver el precursor de carbono orgánico. Los ejemplos no limitantes son alcohol isopropílico (IPA), heptano, acetona o agua. Cuando se prepara la mezcla en un disolvente, el tratamiento térmico comprende una primera etapa de eliminación del disolvente y una segunda etapa de descomposición de los precursores.

50 El precursor de carbono orgánico puede estar seleccionado entre compuestos que están en estado líquido, o que son solubles en un disolvente, o que están en estado líquido tras el tratamiento térmico de descomposición, de manera que el precursor forma una capa uniforme sobre las partículas a revestir, que a su vez proporciona una capa de carbono uniforme sobre la partícula de óxido complejo. El tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura que proporciona pirolisis o deshidrogenación o deshidrohalogenación del precursor de carbono orgánico.

El precursor de carbono puede ser monóxido de carbono puro o diluido en un gas inerte, que proporciona un revestimiento de carbono tras la desproporción a una temperatura menor de 800 °C.

El precursor de carbono puede ser un hidrocarburo gaseoso que descompone a una temperatura de moderada a elevada para dar lugar a un depósito de carbono. Un hidrocarburo con baja energía de formación resulta particularmente apropiado, por ejemplo un alqueno, un alquino o un compuesto aromático.

El precursor de carbono orgánico puede ser un polímero orgánico que puede tener heteroátomos tales como O, N y F. Los ejemplos no limitantes son copolímeros de polioxietileno u óxido de etileno, polibutadieno, poli(alcohol vinílico), productos de condensación de fenol (incluyendo los procedentes de una reacción con aldehído), polímeros procedentes de alcohol furfurílico, poliestireno, polivinilbenceno, polinaftaleno, poliperileno, poliacrilonitrilo y polivinilacetato.

El precursor de carbono orgánico también puede ser un hidrocarburo o uno de sus derivados (tal como brea, derivados de alquitrán, perileno y sus derivados), o un compuesto polihídrico (tal como azúcares, lactosa, celulosa, almidón y sus ésteres o éteres).

El precursor de carbono puede ser de forma adicional un compuesto que tiene enlaces de carbono-halógeno, que se descompone a temperaturas de intervalo bajo a medio, menores de 400 °C, mediante reducción de los enlaces carbono-halógeno de acuerdo con la reacción $CY-CY + 2e^- \rightarrow -C=C- + 2Y^-$ en la que Y es un halógeno o un pseudo-halógeno. Ejemplos no limitantes de dichos compuestos son compuestos perhalocarbonados, tales como hexaclorobutadieno o hexaclorociclopentadieno o sus polímeros.

El precursor de carbono puede ser un compuesto que tenga grupos $-CH=CY$, que se descompone a temperaturas dentro del intervalo bajo a medio, menores 400 °C, por medio de la reacción $-CH-CY + B \rightarrow -C=C- + BHY$ en la que B es una base e Y es un halógeno o pseudo-halógeno. Los ejemplos no limitantes de dichos compuestos son compuestos de hidrocarburo, tales como polímeros de fluoruro de vinilideno, cloruro de vinilideno o bromuro de vinilideno.

Cuando el precursor de carbono es un compuesto que tiene enlaces carbono-halógeno o enlaces $-CH=CY$, se lleva a cabo un tratamiento térmico adicional a una temperatura de al menos 710 °C para carbonizar los productos resultantes de la descomposición a 400 °C.

En una realización, el material de electrodo compuesto se prepara a partir de una mezcla que contiene precursores de óxido complejo, las fibras de carbono y el precursor de carbono orgánico. Los precursores de óxido complejo, el precursor de carbono orgánico y las fibras de carbono se disuelven o se dispersan de forma homogénea en un disolvente, se somete posteriormente la mezcla homogénea resultante a un primer tratamiento térmico a una temperatura en la que se elimina el disolvente y a un segundo tratamiento térmico a una temperatura en la que se hacen reaccionar los precursores de óxido complejo para formar un óxido complejo y se carboniza el precursor de carbono orgánico.

En otra realización, el material de electrodo compuesto se prepara a partir de una mezcla que contiene el óxido complejo, las fibras de carbono y el precursor de carbono orgánico. El óxido complejo, el precursor de carbono orgánico y las fibras de carbono se disuelven o se dispersan de manera homogénea en un disolvente, se elimina el disolvente por medio de evaporación, y se somete la mezcla resultante a tratamiento térmico a una temperatura en la que el precursor de carbono orgánico se carboniza. El óxido complejo se prepara por medio de un procedimiento hidrotérmico, comenzando por compuestos precursores.

Las fibras de carbono se pueden obtener por medio de un procedimiento que comprende pulverizar una solución que contiene un precursor de carbono y un metal de transición en una zona de reacción y someter la fuente de carbono a descomposición térmica, calentando las fibras de carbono obtenidas de este modo en una atmósfera no oxidativa a una temperatura entre 800 °C y 1500 °C, y calentando de forma adicional las fibras de carbono en una atmósfera no oxidativa a 2000-3000 °C. Se puede encontrar información más detallada del procedimiento para la preparación de fibras de carbono desarrolladas con vapor en el documento WO 2004/044289. El segundo tratamiento térmico del carbono, a 2000-3000 °C, limpia la superficie de las fibras y tiene como resultado un aumento de la adhesión de las fibras de carbono al revestimiento de carbono de las partículas de óxido complejo. Las fibras de carbono obtenidas de este modo se denominan también fibras de carbono desarrolladas con vapor.

Las fibras de carbono desarrolladas con vapor también se encuentran comercialmente disponibles a partir de Showa Denko K.K. (Japón), con el nombre comercial VGFTM.

Un material compuesto de acuerdo con la presente invención resulta particularmente útil como material activo de un electrodo compuesto para células electroquímicas en las que el electrolito es un compuesto iónico que tiene iones de litio.

Un procedimiento para preparar un electrodo comprende:

- mezclar un material compuesto de la invención, un aglutinante y un disolvente orgánico que tiene

preferentemente un bajo punto de ebullición,

- aplicar la mezcla obtenida de este modo sobre un soporte conductor que actúa como colector de corriente, y eliminar el disolvente por medio de evaporación.

5 El aglutinante puede estar seleccionado entre polímeros basados en flúor, por ejemplo poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), y a partir de cauchos, por ejemplo un caucho de estireno y butadieno (SBR) o caucho natural.

10 En una realización preferida, el aglutinante y el disolvente orgánico se añaden al material compuesto de la invención, en forma de una solución en un disolvente apropiado. N-metil-2-pirrolidona es un disolvente para un aglutinante basado en flúor. Agua es un disolvente para un caucho de SBR. La cantidad de aglutinante añadido está seleccionada para proporcionar una mezcla que preferentemente tiene una viscosidad inferior a 10^6 Pa-s.

Si se pretende someter la célula electroquímica a tasas de descarga elevadas, preferentemente el material de electrodo compuesto contiene aproximadamente un 5 % en peso de carbono fibroso con el fin de proporcionar un elevado potencial de descarga. Si se pretende someter la célula electroquímica a una tasa de descarga baja, incluso un contenido bajo de carbono fibroso permite un elevado potencial de descarga.

15 El material de electrodo compuesto obtenido en el colector de corriente tras la evaporación del disolvente consiste en partículas de óxido complejo revestidas de carbono, fibras de carbono revestidas de carbono y un aglutinante, en el que el revestimiento de carbono de las partículas de óxido complejo están fuertemente unidas al núcleo de óxido complejo de las partículas, y las fibras de carbono desarrolladas con vapor están fuertemente unidas al revestimiento de carbono, por medio de un enlace C-C. Las partículas de óxido complejo son preferentemente
20 partículas de tamaño nanométrico.

Un material de electrodo compuesto de acuerdo con la invención preferentemente contiene de un 0,5 a un 20 % en peso de fibras de carbono desarrolladas con vapor. Un contenido de fibras de carbono más elevado de un 5 % en peso no proporciona una mejora significativa adicional de los rendimientos de electrodo, sino que genera un coste más elevado.

25 En una realización preferida, el material de electrodo contiene de un 0,5-5 % en peso de fibras de carbono desarrolladas con vapor, de un 70-95 % en peso de óxido complejo y un 1-25 % en peso de aglutinante polimérico, siendo el total un 100 %.

El material compuesto de la presente invención tiene varias ventajas cuando se usa como material activo de un electrodo compuesto.

30 El material compuesto de la invención tiene una resistencia mecánica elevada que es beneficiosa durante el intercalado y des-intercalado de litio en los que tiene lugar el cambio en volumen de las partículas y electrodo. El material compuesto es capaz de adsorber el cambio de volumen durante la carga/descarga de la célula.

35 En los materiales de electrodo compuestos que consisten en nanopartículas de las partículas de óxido complejo, resulta difícil crear una estructura de canal y una porosidad que resulte apropiada para un electrodo, cuando el electrodo está formado por calandrado. La presencia del carbono fibroso en el material compuesto que comprende nanopartículas crea una estructura de multi-canal, que mejora la aptitud de humectación del material por parte de un electrolito líquido. De este modo, la superficie y el núcleo de las partículas son accesibles al electrolito, que mejora la conductividad iónica localmente sobre la partícula.

40 Dado que el carbono fibroso tiene elevada conductividad, no es necesario añadir otra fuente de carbono al material de electrodo compuesto.

El carbono fibroso aumenta la conductividad localmente en cada partícula y crea una red conductora en el material de electrodo. La conductividad elevada tiene como resultado elevada capacidad (mAh/g) a tasas de carga/descarga elevadas. Además, todavía se logra elevada capacidad a baja temperatura, en particular a temperaturas menores de -20 °C.

45 Dado que se requieren pequeñas cantidades de carbono fibroso, una célula electroquímica que contiene el material compuesto como material de electrodo tiene una energía más elevada en peso y volumen.

50 La presencia de carbono fibroso en un material de electrodo compuesto contribuye a formar una capa de pasivación estable sobre la superficie del electrodo en una célula electroquímica que tiene un electrolito sólido, de manera que disminuye la pérdida de capacidad irreversible (ICL). Además, la presencia de carbono fibroso tal como VGCF evita la aglomeración de las partículas y contribuye a disminuir la viscosidad durante la preparación de la mezcla de los precursores.

La resistencia de un electrodo compuesto que contiene carbono fibroso se reduce, de manera que la disminución de tensión (IR) es muy pequeña, lo cual proporciona una menor impedancia específica volumétrica (VSI) y una menor impedancia específica por área (ASI). Estas especificaciones son necesarias para las aplicaciones de alta energía

tales como herramientas de potencia y vehículos eléctricos híbridos.

Un electrodo compuesto de la invención es útil como cátodo de una batería recargable o no recargable que tiene un electrolito que comprende una sal de litio y un ánodo formado por litio, una aleación de litio o un compuesto capaz de intercambiar de forma reversible iones de litio.

- 5 De acuerdo con una realización específica, un cátodo de la invención es un cátodo de multicapa que comprende un colector de aluminio, una primera capa de material de acuerdo con la invención que comprende partículas de LiFePO_4 revestidas de carbono y fibras de carbono revestidas de carbono, y una segunda capa que comprende un material de cátodo de alta energía seleccionado por ejemplo entre $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, LiMnNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiMPO_4 (siendo M Mn, Co o Ni). La presencia de la primera capa de LiFePO_4 aumenta la potencia y la seguridad de la batería.

10 En una realización preferida, el óxido complejo es LiFePO_4 y el precursor orgánico es un acetato de celulosa. El tratamiento térmico de carbonización se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo de 600 °C a 750 °C bajo una atmósfera inerte o reductora, para evitar la formación de compuestos de Fe^{3+} como impurezas. Una atmósfera inerte puede ser argón o nitrógeno. Una atmósfera reductora puede ser una mezcla de H_2/N_2 , que preferentemente no contiene más de un 4 % de H_2 .

15 Si el procedimiento de la invención se complementa partiendo de LiFePO_4 comercial, o de LiFePO_4 preparado en una etapa preliminar, el procedimiento comprende las etapas de:

- disolver acetato de celulosa en un disolvente apropiado, por ejemplo acetona,
- dispersar LiFePO_4 y fibras de carbono en la solución obtenida,
- 20 - calentar a una temperatura dentro del intervalo de 600-750 °C, por ejemplo 710 °C, bajo atmósfera inerte o reductora.

Si se implementa el procedimiento de la invención partiendo de los precursores de LiFePO_4 , el procedimiento comprende las etapas de:

- 25 - preparar una mezcla de un precursor de carbono, un precursor de hierro, un precursor de fósforo y fibras de carbono en un disolvente;
- calentar la mezcla de reacción a 120 °C a vacío para eliminar el disolvente
- calentar la mezcla seca a una temperatura dentro del intervalo de 600-750 °C, por ejemplo 710 °C, en un atmósfera inerte o reductora

30 El precursor de hierro puede estar seleccionado entre óxido férrico, magnetita, fosfato férrico trivalente, hidroxifosfato férrico, nitrato férrico trivalente o sus mezclas.

El precursor de litio puede estar seleccionado entre óxido de litio, hidróxido de litio, carbonato de litio, hidroxifosfato de litio, fosfato neutro Li_3PO_4 , fosfato ácido LiH_2PO_4 , oxalato de litio, acetato de litio y sus mezclas.

El precursor de fósforo puede estar seleccionado entre ácido fosfórico y sus ésteres, fosfato neutro Li_3PO_4 , fosfato ácido LiH_2PO_4 , fosfatos de monoamonio y diamonio, fosfato férrico trivalente, hidroxifosfato de litio y sus mezclas.

35 Puede apreciarse que algunos de los precursores anteriores son precursores de más de un elemento.

El precursor de carbono es preferentemente acetato de celulosa.

La mezcla de un precursor de carbono, LiFePO_4 o sus precursores y las fibras de carbono en un disolvente se puede preparar de acuerdo con diversos procedimientos.

40 De acuerdo con un primer procedimiento, la mezcla se prepara disolviendo acetato de celulosa en un disolvente apropiado, por ejemplo acetona, dispersando los precursores de LiFePO_4 y fibras de carbono en la solución de acetato de celulosa.

De acuerdo con un segundo procedimiento, la mezcla se prepara por medio de una primera etapa de solución de acetato de celulosa en un disolvente, y dispersando VGCF en la solución; y una segunda etapa de dispersión de FeSO_4 , LiOH y H_3PO_4 en la solución polimérica que contiene las fibras de carbono.

45 De acuerdo con un tercer procedimiento, la mezcla se prepara disolviendo acetato de celulosa en un disolvente, dispersando los precursores de LiFePO_4 y las fibras de carbono en un disolvente, y mezclando la solución polimérica y los precursores y la solución de fibras.

De acuerdo con un cuarto procedimiento, la mezcla se prepara disolviendo acetato de celulosa en un disolvente, mezclando en seco FeSO_4 , LiOH , H_3PO_4 y fibras de carbono, y dispersando la mezcla en forma de polvo en una

solución polimérica. En el cuarto procedimiento, la mezcla en seco se puede llevar a cabo por medio de molienda de chorro, por medio de molienda de bolas, por medio de mecanofusión, en un dispositivo de formación de hidruros o un mezclador proporcionado por Hosokawa Micron Corp., con el nombre comercial Nobilta™.

Ejemplos

- 5 La presente invención también se explica por medio de los siguientes ejemplos, a los cuales no obstante no se encuentra limitada.

En los ejemplos, se prepararon los materiales compuestos partiendo de los siguientes productos:

LiFePO ₄	Un material que consiste en partículas de LiFePO ₄ , disponible en Phostech Lihium, Inc.;
VGCF™	Carbono fibroso disponible en Showa Denko K.K. (Japón). El diámetro de fibra es de 150 nm, la longitud de fibra es de aproximadamente 10 μm, el área específica es de 13 m ² /g, la conductividad eléctrica es de 0,1 mΩ.cm, y la pureza es > 99,95.
PVDF	Poli(fluoruro de vinilo) disponible en Kureha (Japón).
SBR	Caucho de estireno y butadieno, disponible con el nombre comercial BM400 de Zeon (Japón).

Se analizaron los materiales obtenidos por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) y Difracción de rayos-X (XRD).

10 Ejemplo 1

En una primera etapa, se disolvieron 9,0 g de lactosa en agua, después se añadieron 18,6 g de Li₂CO₃, 112,5 g de FePO₄ · 2H₂O y 5 g de VGCF. En una segunda etapa, se calentó la mezcla de reacción a 120 °C bajo atmósfera controlada de N₂ durante la noche para eliminar el disolvente. En una tercera etapa, la mezcla seca se sometió a combustión a 710 °C, bajo atmósfera de nitrógeno.

- 15 El material compuesto en forma de polvo obtenido de este modo se evaluó en una batería de botón (tamaño 2032) como material de cátodo. En la batería de botón, el ánodo es un papel metalizado de aluminio y el electrolito es una lámina microporosa de polipropileno impregnada con una solución 1 M de LiPF₆ en una mezcla 7:3 de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DEC) (UBE Japón). La preparación del electrodo y el sellado se llevaron a cabo en aire seco.

- 20 Se preparó el cátodo por medio de mezcla del material compuesto en forma de polvo con un aglutinante de poli(difluoruro de vinilideno) (PVDF) en una relación en peso de 92:8, homogeneizando la mezcla con N-metilpirrolidona (NMP) para obtener una suspensión, revistiendo la suspensión sobre un colector de aluminio, y secando la suspensión revestida durante la noche a vacío a 110 °C.

- 25 Se sometió a ciclado la batería de botón a corriente constante a una tasa de descarga de C/24 (carga y descarga durante 24 horas) entre 2 V y 4 V.

La Figura 1 muestra la imagen TEM del material obtenido. "1" indica el revestimiento de carbono, "2" indica una partícula de LiFePO₄ y "3" indica una fibra de carbono.

La Figura 2 muestra el perfil de voltaje como función del tiempo de carga-descarga de los ciclos primero y segundo. Este perfil muestra, a C/24:

- 30 - en el primer ciclo, la eficiencia culómbica EC1 es de un 95 %;
- en el segundo ciclo, la eficiencia culómbica EC2 es de un 100 %, y la capacidad específica reversible Q_{rev} es de 151,9 mAh/g.

Ejemplo 2

- 35 En una primera etapa, se disolvieron 3,56 g de acetato de celulosa en acetona, después 9,3 g de Li₂CO₃, 56,3 g de FePO₄ · 2H₂O y 2,5 g de VGCF. En una segunda etapa, se calentó la mezcla de reacción a 120 °C bajo atmósfera controlada de N₂ durante la noche para eliminar el disolvente. En una tercera etapa, se sometió a combustión la mezcla seca a 710 °C, bajo atmósfera de nitrógeno.

Se ensambló una batería de botón de la misma forma que en el ejemplo 1. Se sometió a ciclado la batería de botón a corriente constante a un régimen de C/24 entre 2 V y 4 V.

- 40 La Figura 3 muestra el perfil de voltaje como función del tiempo de carga-descarga de los ciclos primero y segundo. Este perfil muestra, a C/24:

- en el primer ciclo, la eficiencia culómbica EC1 es de un 97 %;

- en el segundo ciclo, la eficiencia culómbica EC2 es de un 100 %, y la capacidad específica reversible Qrev es de 159 mAh/g.

Ejemplo 3

- 5 Se dispersaron una mezcla de 94 g de LiFePO_4 , 3 g de negro de carbono y 3 g de grafito mecánicamente usando un mezclador NobiltaTM. El polvo mezclado obtenido de esta forma se usó para preparar un electrodo positivo y se ensambló una batería de botón de la misma forma que en el ejemplo 1.

Se sometió a ciclado la batería de botón a corriente constante a un régimen de C/24 entre 2 V y 4 V.

La Figura 4 muestra la imagen TEM del material obtenido. “1” designa el revestimiento de carbono y “2” designa una partícula LiFePO_4 .

- 10 La Figura 5 muestra el perfil de voltaje como función del tiempo de carga-descarga de los ciclos primero y segundo. Este perfil muestra, a C/24:

- en el primer ciclo, la eficiencia culómbica EC1 es de un 96 %;
- en el segundo ciclo, la eficiencia culómbica EC2 es de un 100 %, y la capacidad específica reversible Qrev es de 141 mAh/g.

- 15 Este ejemplo muestra que la presencia de un revestimiento de carbono sobre las partículas de LiFePO_4 y la presencia de fibras de carbono revestidas en lugar de partículas de grafito y partículas de negro de carbono mejora significativamente la capacidad específica reversible de una batería a un valor bajo de tasa de descarga;

Ejemplo 4

- 20 Se sometieron a ensayo tres baterías de botón, ensambladas respectivamente de acuerdo con el ejemplo 1, ejemplo 2 y ejemplo 3, en cuanto al rendimiento de potencia, a tasas de descarga elevadas. Las respectivas capacidades de descarga de las baterías se muestran en las figuras 6, 7 y 8. Las capacidades específicas proporcionadas a tasas de 1C y 10C por ejemplo se muestran en la tabla siguiente.

Célula de	Tasa de descarga a 1C	Tasa de descarga a 10C	Figura
Ejemplo 1	122 mAh/g	76 mAh/g	6
Ejemplo 2	130 mAh/g	105 mAh/g	7
Ejemplo 3	103 mAh/g	53 mAh/g	8

- 25 Este ejemplo muestra que la presencia de un revestimiento de carbono sobre las partículas de LiFePO_4 y la presencia de fibras de carbono revestidas en lugar de partículas de grafito y partículas de negro de carbono mejora significativamente la capacidad específica reversible de una batería a una tasa de descarga elevada, que se requiere para baterías en las que la potencia es importante tal como baterías para vehículos híbridos y para el enchufado de una aplicación híbrida.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto que comprende fibras de carbono y partículas de óxido complejo, en el que las fibras de carbono y las partículas de óxido complejo tienen un revestimiento de carbono sobre al menos parte de su superficie, siendo dicho revestimiento de carbono un revestimiento no pulverulento, **caracterizado porque:**
 - 5 - el espesor del revestimiento de carbono sobre las partículas de óxido complejo y sobre las fibras de carbono es menor de 100 nm,
 - las partículas de óxido complejo son partículas de tamaño nanométrico soportadas mediante fibras de carbono revestidas con carbono, y
 - 10 - las fibras de carbono consisten en filamentos de fibra que tienen un diámetro de 1 a 200 nm y una relación de aspecto de longitud/diámetro de 20 a 2000.
2. El material compuesto de la reivindicación 1, que comprende un 70-99,8 % de óxido complejo, un 0,1-20 % de fibras de carbono y un 0,1-10 % de revestimiento de carbono, estando todos los porcentajes en %.
3. El material compuesto de la reivindicación 1, en el que el óxido complejo corresponde a la fórmula general $A_aM_mZ_zO_oN_nF_f$, en la que A representa uno o más metales alcalinos, M representa uno o más metales de transición y opcionalmente al menos un metal no de transición o sus mezclas, y Z representa uno o más elementos no metálicos, en la que $a \geq 0$, $m \geq 0$, $z \geq 0$, $o > 0$, $n \geq 0$ y $f \geq 0$, estando seleccionados los coeficientes a, m, o, n, f y z para garantizar la electro neutralidad.
 - 15 4. El material compuesto de la reivindicación 3, en el que A representa litio.
 5. El material compuesto de la reivindicación 3, en el que M representa un elemento de metal de transición preferentemente seleccionado entre Fe, Mn, V, Ti, Mo, Nb, W, Zn y sus mezclas, y opcionalmente un metal no de transición.
 - 20 6. El material compuesto de la reivindicación 3, en el que Z representa un no metal seleccionado entre P, S, Se, As, Si, Ge, B y sus mezclas.
 7. El material compuesto de la reivindicación 3, en el que el óxido complejo está seleccionado entre fosfato, oxifosfato, silicato, oxisilicato y fluorofosfato.
 - 25 8. El material compuesto de la reivindicación 3, en el que el óxido complejo es $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$, $LiFeSiO_4$, SiO o SiO_2 .
 9. Un procedimiento de preparación de un material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que comprende mezclar un óxido complejo o sus precursores, un precursor de carbono orgánico y fibras de carbono, y someter la mezcla a tratamiento térmico en una atmósfera inerte o reductora para la descomposición de los precursores, y en el que el precursor de carbono orgánico está seleccionado entre compuestos que están en estado líquido o un compuesto que es soluble en un disolvente, o un compuesto que está en estado líquido tras el tratamiento térmico de descomposición.
 - 30 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que la mezcla se prepara en un disolvente orgánico y el tratamiento térmico comprende una primera etapa de eliminación del disolvente y una segunda etapa de descomposición de los precursores.
 - 35 11. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el material compuesto de electrodo se prepara a partir de una mezcla que contiene los precursores de óxido complejo, las fibras de carbono y el precursor de carbono orgánico, en el que los precursores de óxido complejo, el precursor de carbono orgánico y las fibras de carbono se disuelven o se dispersan de manera homogénea en un disolvente, entonces la mezcla homogénea resultante se somete a un primer tratamiento térmico a una temperatura en la que el disolvente se elimina y a un segundo tratamiento térmico a una temperatura en la que los precursores de óxido complejo se hacen reaccionar para formar el óxido complejo y se carboniza el precursor de carbono orgánico.
 - 40 12. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el material compuesto de electrodo se prepara a partir de una mezcla que contiene el óxido complejo, las fibras de carbono y el precursor de carbono orgánico, en el que el óxido complejo, el precursor de carbono orgánico y las fibras de carbono se disuelven o se dispersan de forma homogénea en un disolvente, a continuación el disolvente se elimina mediante evaporación y la mezcla resultante se somete a tratamiento térmico a una temperatura en la que se carboniza el precursor de carbono orgánico.
 - 45 13. Un electrodo que tiene un material de electrodo sobre un colector de corriente, en el que el material de electrodo es una mezcla de un material compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y un aglutinante, y consiste en partículas de óxido complejo de tamaño nanométrico revestidas de carbono, fibras de carbono revestidas de carbono y un aglutinante.
 - 50 14. Un electrodo de la reivindicación 13, en el que el aglutinante es un polímero basado en flúor.

15. Un electrodo de la reivindicación 13, en el que el material de electrodo contiene de un 0,5 a un 20 % en peso de fibras de carbono desarrolladas con vapor.

5 16. Un electrodo de la reivindicación 13, en el que el material de electrodo contiene un 0,5-5 % en peso de fibras de carbono desarrolladas con vapor, un 70-95 % de óxido complejo y 1-25 % en peso de aglutinante polimérico, siendo el total de un 100 %.

17. Un procedimiento de preparación de un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, en el que dicho procedimiento comprende:

10 - mezclar un material compuesto, un aglutinante y un disolvente orgánico que tiene un bajo punto de ebullición,
- aplicar la mezcla obtenida de este modo sobre un soporte conductor que actúa como colector de corriente, y
eliminar el disolvente mediante evaporación.

18. Una batería recargable o no recargable que tiene un electrolito que comprende una sal de litio y un ánodo formado por litio, una aleación de litio o un compuesto capaz de intercambiar iones de litio de forma reversible, en la que el cátodo es un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16.

FIG. 1

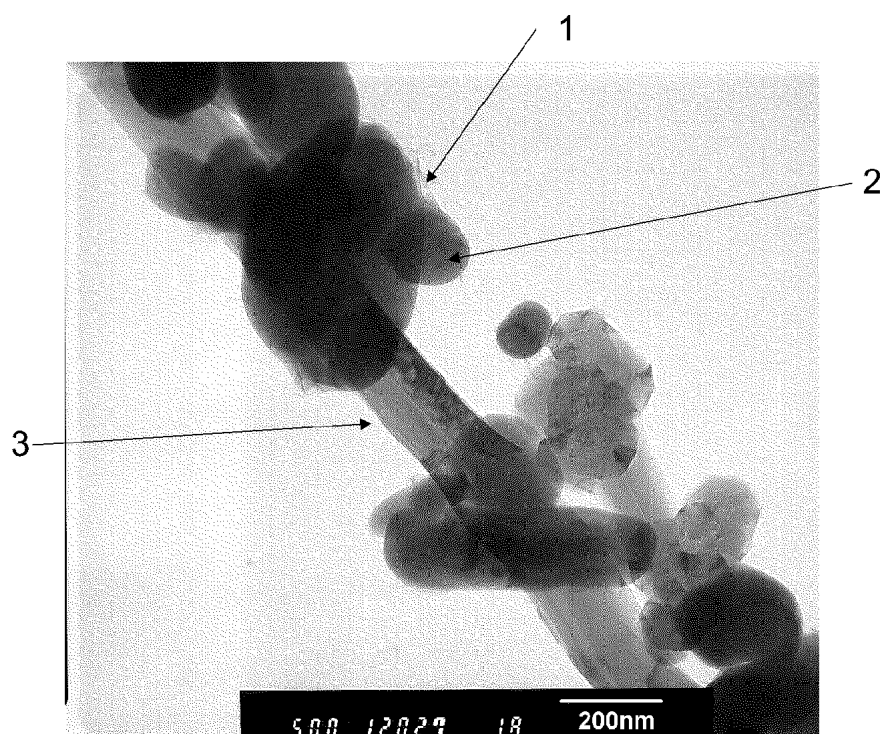


FIG. 2

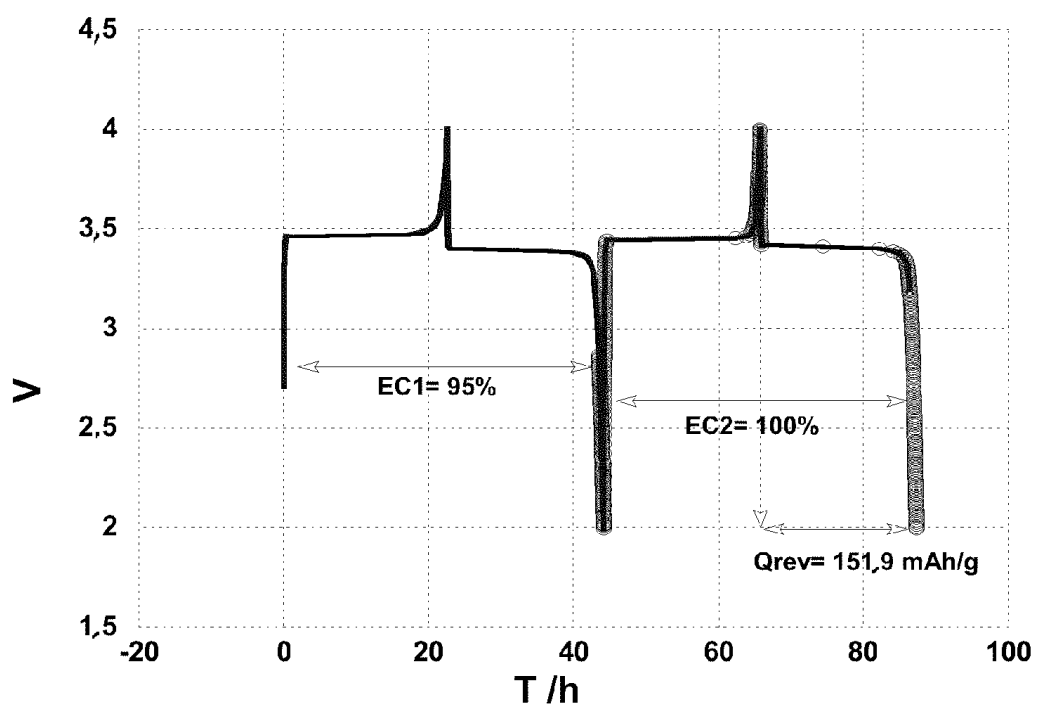


FIG. 3

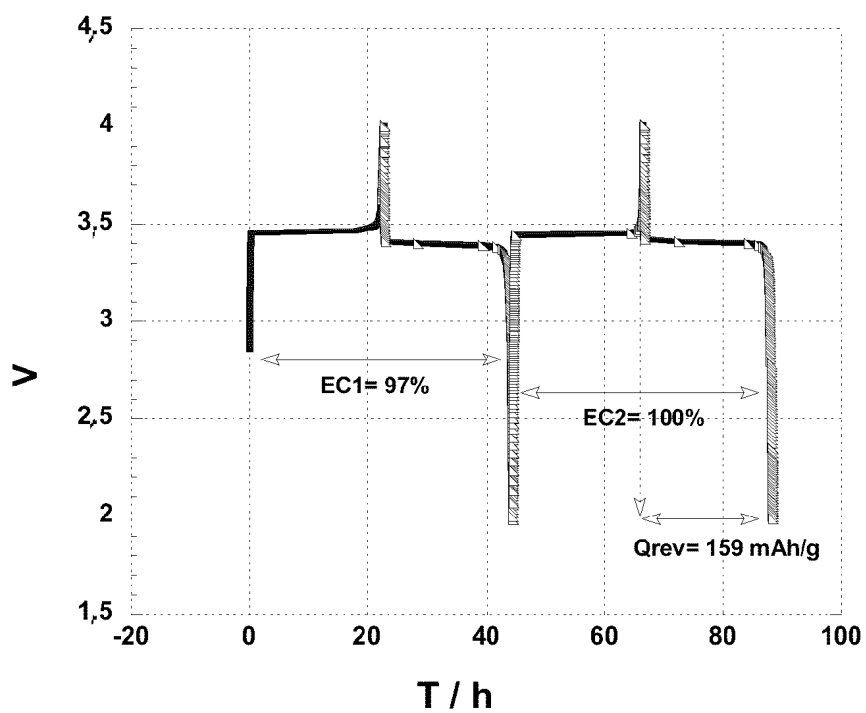


FIG. 4

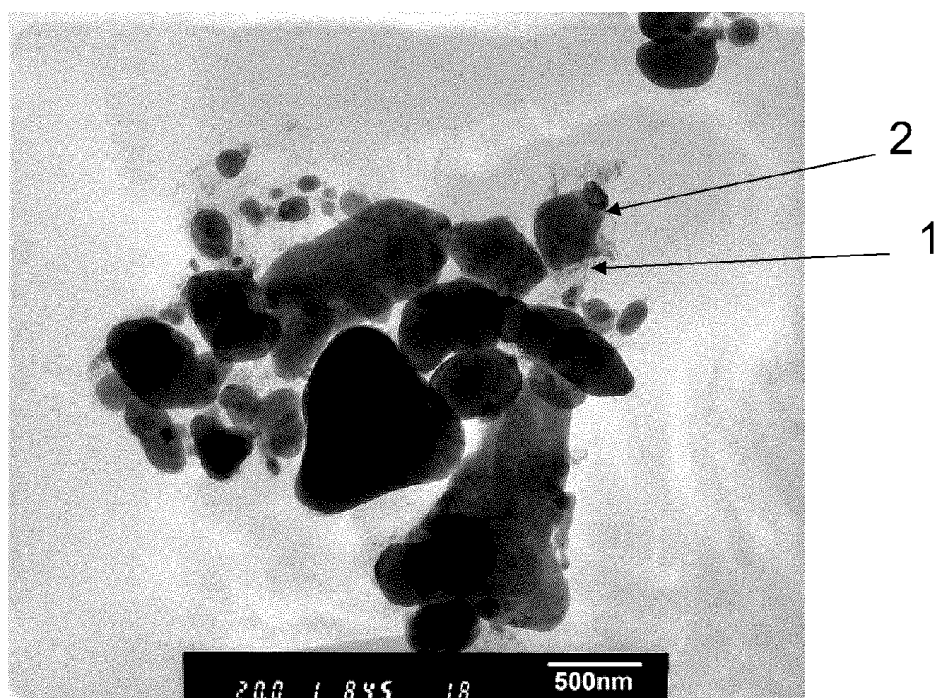


FIG. 5

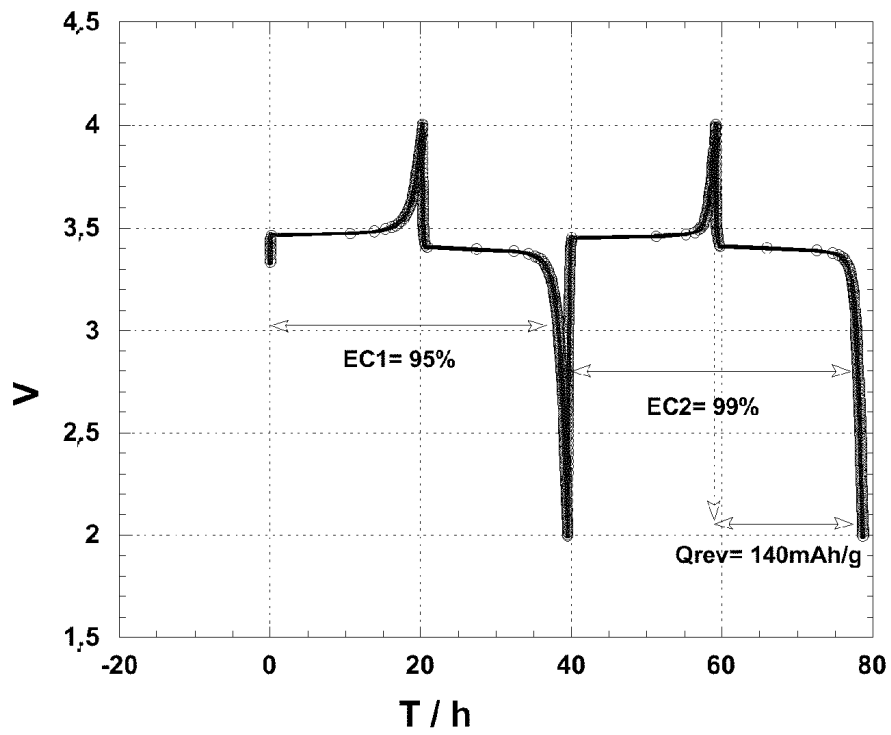


FIG. 6

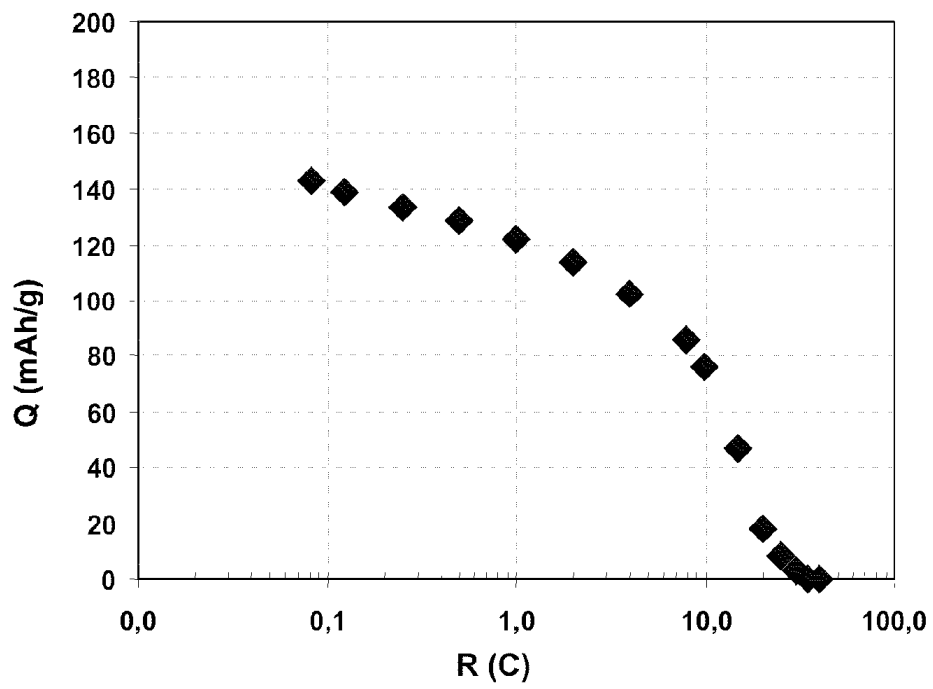


FIG. 7

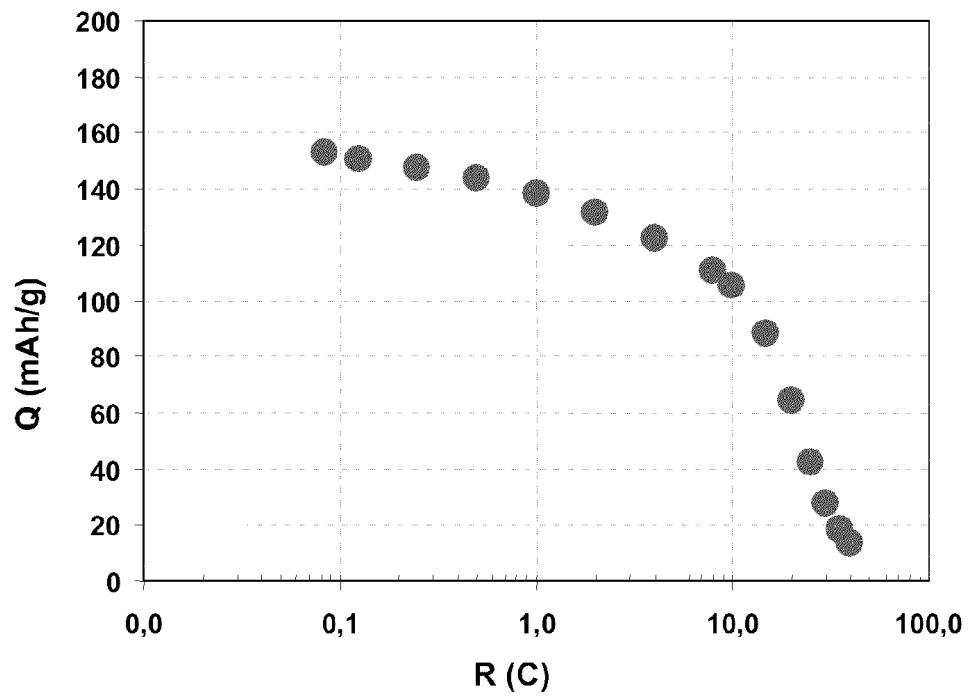


FIG. 8

