(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 610 217**

(51) Int. Cl.:

H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01)
H01M 4/1397 (2010.01)
H01M 4/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2013** **E 13151469 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016** **EP 2618409**

(54) Título: **Cátodo para célula de batería de ion de litio, su procedimiento de fabricación y esta batería que lo incorpora**

(30) Prioridad:

17.01.2012 FR 1250457

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.04.2017

(73) Titular/es:

HUTCHINSON (100.0%)
2, rue Balzac
75008 Paris, FR

(72) Inventor/es:

VOILLEQUIN, BAPTISTE;
AYME-PERROT, DAVID;
DUFOUR, BRUNO y
SONNTAG, PHILIPPE

(74) Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 610 217 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

Cátodo para célula de batería de ion de litio, su procedimiento de fabricación y esta batería que lo incorpora

Sector de la técnica

La presente invención concierne a un cátodo utilizable en una célula de batería de ion de litio, a un procedimiento de fabricación de este cátodo y a una batería de ion de litio en la que las células incorporan este cátodo.

Estado de la técnica

Existen dos tipos principales de baterías de acumuladores de litio: las baterías de litio metálico, en las que el electrodo negativo está formado por litio metálico (un material que presenta problemas de seguridad en presencia de un electrolito líquido), y las baterías de ion de litio, en las que el litio está en estado iónico.

Las baterías de ion de litio están constituidas por al menos dos electrodos farádicos conductores con polaridades diferentes, el electrodo negativo o ánodo (generalmente de grafito) y el electrodo positivo o cátodo (generalmente de un óxido de un metal de transición, tal como un óxido de vanadio o de cobalto o de un fosfato de hierro litiado, como se describe, por ejemplo, en los documentos US-B1-6 514 640 o WO-A1-2011/092283), entre esos electrodos se encuentra un separador que está constituido por un aislante eléctrico embebido en un electrolito aprótico basado en cationes de Li+ que asegura la conductividad iónica. Los electrolitos utilizados en estas baterías de ion de litio están constituidos habitualmente por una sal de litio, por ejemplo, de fórmula $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$ o $LiClO_4$, que está disuelta en una mezcla de disolventes no acuosos, tales como acetonitrilo, tetrahidrofurano o, lo más a menudo, un carbonato, por ejemplo, de etileno o de propileno.

La sustancia activa del cátodo de una batería de ion de litio permite una inserción/extracción reversible del litio en este cátodo, y además la fracción de masa de esta sustancia activa es elevada, además la capacidad del cátodo es grande. El cátodo debe contener igualmente un compuesto conductor eléctrico, tal como negro de carbón y, para conferirle una cohesión mecánica suficiente, un ligante polimérico. Una batería de ion de litio se basa por lo tanto en el intercambio reversible del ion de litio entre el ánodo y el cátodo durante la carga y la descarga de la batería, y posee una elevada densidad de energía para una masa muy baja gracias a las propiedades físicas del litio.

Los cátodos de las baterías de ion de litio son fabricados lo más a menudo mediante un procedimiento que comprende sucesivamente una etapa de disolución o de dispersión de los diferentes ingredientes del cátodo en un disolvente, una etapa de dispersión de la solución obtenida sobre un colector metálico de corriente, y después finalmente una etapa de evaporación de este disolvente. Pueden utilizarse numerosos tipos de ligantes poliméricos, entre los cuales puede mencionarse en primer lugar el PVDF (polifluoruro de vinilideno), más fácilmente compatible con el cátodo que funciona a una elevada tensión de funcionamiento (más de 4 V) a causa de la presencia del flúor, pero también, por ejemplo, poliacrilonitrilos (PAN) con polibutilacrilatos de látex.

Los procedimientos de fabricación de los cátodos de las baterías de ion de litio que utilizan un disolvente orgánico presentan numerosos inconvenientes en los ámbitos del medio ambiente y de la seguridad. En particular, en este caso es necesario evaporar unas cantidades importantes de dichos disolventes, que son tóxicos o inflamables.

Con respecto a los procedimientos que utilizan un disolvente acuoso para la fabricación de estos cátodos, su principal inconveniente es que el cátodo debe secarse de una forma muy profunda antes de poder ser utilizado, se sabe que los restos de agua limitan la vida útil de los acumuladores de litio.

Por lo tanto, es altamente deseable la preparación de unos cátodos para las baterías de ion de litio que estén fabricados sin la utilización de disolventes. Es en este contexto en el que se han descrito en la bibliografía los procedimientos de fabricación de cátodos para una batería de ion de litio mediante unas técnicas que implementan una vía en fundido (por ejemplo, mediante extrusión).

Desafortunadamente, estos procedimientos en fundido producen unas dificultades importantes en el caso de las baterías de ion de litio, que se sabe que requieren una fracción de masa de sustancia activa en la mezcla polimérica del cátodo de al menos el 90 % para que ésta presente una capacidad suficiente en el seno de la batería de ion de litio. Ahora bien, con estos índices de sustancia activa, la viscosidad de la mezcla polimérica del cátodo resulta demasiado elevada e implica riesgos de sobrecalentamiento de la mezcla y de pérdida de la cohesión mecánica después de su implementación.

El documento US-B2-6 939 383 describe la extrusión de una composición polimérica que comprende un copolímero de óxido de polietileno-óxido de polipropileno-poliglicidil éter como el polímero conductor iónico, para la implementación sin disolvente de un cátodo de una batería de polímero de litio. No obstante, la fracción de masa de sustancia activa en la única composición polimérica de cátodo fabricada en este documento es únicamente del 64,5 %.

El documento US-A-5 749 927 presenta un procedimiento de preparación en continuo por extrusión de baterías de polímero de litio, que comprende una mezcla de la sustancia activa con un conductor eléctrico y una composición de electrolito sólido que comprende un polímero, una sal de litio y una mezcla de carbonato de propileno / carbonato de etileno en un amplio exceso con respecto a este polímero. En este documento, la fracción en masa de sustancia activa presente en la composición polimérica del cátodo es igualmente inferior al 70 %.

Así, un importante inconveniente de estos procedimientos conocidos de fabricación en fundido de cátodos para acumuladores de litio es que las fracciones en masa de sustancia activa en la composición polimérica del cátodo resultan insuficientes para la obtención de un cátodo con un alto rendimiento específicamente para una batería de ion de litio.

Objeto de la invención

Un objeto de la presente invención es, por lo tanto, la concepción de un procedimiento de fabricación de un cátodo que remedia el conjunto de inconvenientes mencionados anteriormente, y este objetivo se consigue con lo que la Demandante acaba de descubrir de una forma sorprendente, que si se mezcla en caliente en fundido y sin la evaporación de disolvente una sustancia activa y aditivos que comprenden una matriz de elastómero reticulada, una carga conductora eléctrica y un compuesto orgánico no volátil (es decir, que presenta un punto de ebullición superior a 150 ºC a la presión atmosférica de 1,013 10^5 Pa), entonces se obtiene una composición polimérica de cátodo que es utilizable en una batería de ion de litio como electrolito basado en una sal de litio, y un disolvente no acuoso con una fracción de esta sustancia activa en la composición netamente superior a las obtenidas hoy en día en fundido, y ventajosamente igual o superior al 90 % y con esto(s) compuesto(s) orgánico(s) que es(son) ventajosamente utilizado(s) como disolvente de este electrolito.

Un cátodo según la invención, utilizable en una célula de batería de ion de litio de un electrolito basada en una sal de litio y un disolvente no acuoso, se basa por lo tanto en una composición polimérica obtenida en fundido y sin la evaporación de disolvente que es el producto de una reacción de mezcla en caliente de una sustancia activa y de aditivos que comprenden un ligante polimérico y una carga conductora eléctrica, y el cátodo es tal que este ligante está basado en al menos un elastómero reticulado y que estos aditivos comprenden además al menos un compuesto orgánico no volátil utilizable en este disolvente de electrolito, comprendiendo la composición la sustancia activa según una fracción de masa ventajosamente igual o superior al 90 %.

Se apreciará que esta fracción de masa tan elevada de la sustancia activa en el cátodo según la invención permite conferir un rendimiento elevado a la, o a cada, célula así obtenida, y por lo tanto, a la batería de ion de litio que la incorpora.

Se apreciará igualmente que la distribución homogénea en la composición de dicho al menos un elastómero reticulado permite asegurar la resistencia mecánica del cátodo.

Ventajosamente, dicha sustancia activa puede comprender al menos un compuesto o un complejo polianiónico litiado que tiene una tensión de funcionamiento inferior a 4 V y preferentemente está recubierto de carbono, tal como un fosfato de un metal M litiado de fórmula $LiMPO_4$ (también conocido con el nombre de fosfo-olivino), tal como un fosfato de litio y de hierro recubierto de carbono que responde a la fórmula C-$LiFePO_4$.

Se apreciará, en efecto, que la sustancia activa utilizada en la composición de la presente invención puede estar constituida por partículas elementales recubiertas de carbono, o por aglomerados de partículas elementales que comprenden un revestimiento o un depósito de carbono.

Preferentemente, dicho al menos un elastómero es un elastómero diénico reticulado con peróxido y, de una forma aún más preferente, un caucho de nitrilo hidrogenado (HNBR). Igualmente de una forma preferente, dicho al menos un elastómero puede estar presente en dicha composición según una fracción en masa comprendida entre un 1 % y un 5 %.

Ventajosamente, dicho al menos un compuesto orgánico no volátil puede comprender un carbonato, preferentemente un carbonato de al menos una olefina, tal como etileno, que se utiliza preferentemente en la composición del electrolito.

Se apreciará que la utilización de dicho carbonato, tal como un carbonato de etileno, permite ventajosamente:

- conseguir el índice de carga de la composición,
- evitar los riesgos inherentes a la toxicidad de los compuestos orgánicos volátiles (COV) utilizados en los procedimientos clásicos de fabricación de cátodos, por el hecho de que este carbonato es un producto sólido a la temperatura ambiente mucho menos tóxico durante su manipulación, y
- utilizar esta composición polimérica de cátodo sin una evaporación previa del carbonato y facilitar la interacción del electrolito en el seno del cátodo, por el hecho de que este carbonato es uno de los constituyentes principales de los electrolitos utilizados actualmente en el seno de las baterías de ion de litio.

Igualmente ventajosamente, dicho al menos un compuesto orgánico puede estar presente en dicha composición según una fracción en masa comprendida entre un 0,1 % y un 5 %.

Se apreciará que la invención puede permitir la incorporación de las sales necesarias para la utilización del cátodo en el transcurso de su procedimiento de fabricación.

Según otra característica de la invención, dichos aditivos pueden comprender además un sistema de reticulación que está presente en la composición según una fracción en masa comprendida entre un 0,05 % y un 0,20 %, y que comprende preferentemente un peróxido orgánico y un co-agente de reticulación en el caso en el que dicho al menos un elastómero sea un elastómero diénico, tal como un caucho de nitrilo hidrogenado (HNBR).

Según otra característica de la invención, dicha carga conductora eléctrica puede seleccionarse entre el grupo constituido por negro de carbón, grafito, grafito expandido, fibras de carbonos, nanotubos de carbono, grafeno y sus mezclas, y está presente en la composición según una fracción en masa comprendida entre un 1 % y un 5 %.

Un procedimiento de fabricación según la invención de un cátodo tal como el definido anteriormente se caracteriza por que comprende:

a) una mezcla en fundido y sin ninguna evaporación de disolvente, en un mezclador interno o en una extrusora, de dicha sustancia activa y de dichos aditivos que comprende dicho ligante y dicho compuesto orgánico en estado sólido, para la obtención de dicha composición en un estado reticulable, comprendiendo esta sustancia activa preferentemente al menos un compuesto o un complejo polianiónico litiado tal como un fosfato de hierro litiado recubierto de carbono de fórmula C-$LiFePO_4$, y
b) una reticulación y eventualmente un moldeo en caliente de esta composición, para la obtención de dicha composición reticulada.

Según otra característica de la invención, se puede llevar a cabo la etapa a) mediante la mezcla de dicho ligante con una premezcla en estado pulverulento de los otros ingredientes de la composición, por ejemplo, a una temperatura comprendida entre 60 ºC y 80 ºC en una mezcladora interna.

Según otra característica de la invención, se puede llevar a cabo la etapa b) mediante una compresión en caliente de la composición reticulable.

Ventajosamente, este procedimiento de la invención puede comprender a continuación una etapa c) de calandrado de dicha composición reticulada para depositarla en un colector metálico de corriente que equipa dicho cátodo.

Una batería de ion de litio según la invención comprende al menos una célula con ánodo, por ejemplo, basado en grafito, con cátodo como el definido anteriormente, y con electrolito basado en una sal de litio y un disolvente no acuoso.

Según otra característica ventajosa de la invención, dicho disolvente del electrolito puede comprender dicho al menos un compuesto orgánico no volátil del cátodo.

Según otro aspecto de la invención, dicho cátodo comprende un colector metálico de corriente que está en contacto con al menos una película constituida por dicha composición polimérica.

Otras características, ventajas y detalles de la presente invención surgirán a partir de la lectura de la siguiente descripción de un ejemplo de realización de la invención, proporcionado a título ilustrativo y no limitante.

Descripción detallada de la invención

<u>Ejemplo 1:</u>

Se prepara, en una mezcladora Haacke, a 70 ºC, una composición polimérica de cátodo que tiene la siguiente composición, expresada en fracción en masa (%):

Ligante de HNBR (« Therban 4307 »)	2,68
Negro de carbón	2,68
Carbonato de etileno	0,54
Sustancia activa de C-$LiFePO_4$	**93,97**
Sistema de reticulación:	
Peróxido de dicumilo	0,08

Cianurato de trialilo (TAC) 0,05

Se introducen sucesivamente en esta mezcladora interna los diferentes compuestos, en primer lugar el caucho de nitrilo hidrogenado como elastómero diénico reticulable (ligante de HNBR), después una premezcla en forma de polvo de los demás ingredientes anteriores. Después de esta mezcla y de una compresión en caliente a 170 ºC durante 10 minutos que permite simultáneamente la reticulación del ligante, se obtiene directamente un electrodo de 1 mm de grosor apto para formar un cátodo en el interior de una célula de una batería de ion de litio, después del depósito en un colector de corriente que equipa el cátodo.

Se apreciará que la fracción en masa tan elevada (superior al 93 %) de la sustancia activa en este cátodo permite conferir un rendimiento elevado a la, o a cada, célula así obtenida, y por lo tanto, a la batería de ion de litio que la incorpora.

Ejemplo « de control » no conforme con la invención:

Se ha preparado mediante dispersión / disolución en un disolvente constituido por MIBK (metil isobutil cetona) - es decir, siguiendo un procedimiento no conforme con el procedimiento en fundido de la invención - una composición « de control » caracterizada por la misma formulación (es decir, los mismos ingredientes y cantidades) que la del ejemplo 1, depositándose esta composición « de control » mediante un recubrimiento sobre un colector de corriente.

Se constata que el cátodo « de control » obtenido mediante dispersión / disolución presenta unas características físicas intrínsecas que son muy diferentes a las del cátodo del ejemplo 1, particularmente en términos de morfología (típicos en el « MEB »: microscopio electrónico de barrido), de densidad aparente y de conductividad eléctrica, como puede apreciarse en la siguiente tabla 1.

En particular, puede apreciarse que la densidad aparente de este cátodo obtenido en fundido (ejemplo 1 sin disolvente) es netamente superior a 1 - estando comprendida entre 1,5 y 2 - lo que es más de dos veces superior a la densidad aparente del cátodo « de control » obtenido con disolvente.

Tabla 1:

	Cátodo del ejemplo 1	Cátodo « de control »
Densidad aparente	1,854	0,777
Conductividad eléctrica (S/cm)	0,0392	0,0065

REIVINDICACIONES

1. Cátodo utilizable en una célula de batería de ion de litio con electrolito basado en una sal de litio y un disolvente no acuoso, estando basado el cátodo en una composición polimérica obtenida en fundido y sin la evaporación de disolvente, que es el producto de una reacción de mezcla en caliente de una sustancia activa y de aditivos que comprende un ligante polimérico y una carga conductora eléctrica, **caracterizado por que** dicho ligante está basado en al menos un elastómero reticulado y **por que** dichos aditivos comprenden además al menos un compuesto orgánico no volátil utilizable en dicho disolvente de electrolito, comprendiendo la composición dicha sustancia activa según una fracción en masa igual o superior al 90 %.

2. Cátodo según la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicha sustancia activa comprende al menos un compuesto o un complejo polianiónico litiado que tiene una tensión de funcionamiento inferior a 4 V y está revestido preferentemente con carbono, tal como un fosfato de un metal M litiado de fórmula $LiMPO_4$ en la que M es, por ejemplo, un átomo de hierro.

3. Cátodo según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** dicho al menos un elastómero es un elastómero diénico reticulado con peróxido, preferentemente un caucho de nitrilo hidrogenado (HNBR).

4. Cátodo según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** dicho al menos un elastómero está presente en dicha composición según una fracción en masa comprendida entre un 1 % y un 5 %.

5. Cátodo según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** dicho al menos un compuesto orgánico comprende un carbonato, preferentemente un carbonato de al menos una olefina tal como etileno.

6. Cátodo según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** dicho al menos un compuesto orgánico está presente en dicha composición según una fracción en masa comprendida entre un 0,1 % y un 5 %.

7. Cátodo según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** dichos aditivos comprenden además un sistema de reticulación que está presente en dicha composición según una fracción en masa comprendida entre un 0,05 % y un 0,20 %, y que comprende preferentemente un peróxido orgánico y un co-agente de reticulación en el caso en el que dicho al menos un elastómero sea un elastómero diénico tal como un caucho de nitrilo hidrogenado (HNBR).

8. Cátodo según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** dicha carga conductora eléctrica se elige entre el grupo constituido por negro de carbón, grafito, grafito expandido, fibras de carbonos, nanotubos de carbono, grafeno y sus mezclas, y está presente en dicha composición según una fracción en masa comprendida entre un 1 % y un 5 %.

9. Procedimiento de fabricación de un cátodo según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** comprende:

a) una mezcla en fundido y sin ninguna evaporación de disolvente, en un mezclador interno o en una extrusora, de dicha sustancia activa y de dichos aditivos que comprende dicho ligante y dicho compuesto orgánico en estado sólido, para la obtención de dicha composición en un estado reticulable, comprendiendo esta sustancia activa preferentemente al menos un compuesto o un complejo polianiónico litiado tal como un fosfato de hierro litiado recubierto de carbono de fórmula C-$LiFePO_4$, y
b) una reticulación y eventualmente un moldeo en caliente de esta composición, para la obtención de dicha composición reticulada.

10. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 9, **caracterizado por que** se lleva a cabo la etapa a) mediante la mezcla de dicho ligante con una premezcla en estado pulverulento de los otros ingredientes de la composición, por ejemplo, a una temperatura comprendida entre 60 ºC y 80 ºC en un mezclador interno.

11. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 9 o 10, **caracterizado por que** se lleva a cabo la etapa b) mediante una compresión en caliente de dicha composición reticulable.

12. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado por que** comprende a continuación una etapa c) de calandrado de dicha composición reticulada para depositarla en un colector metálico de corriente que equipa dicho cátodo.

13. Batería de ion de litio que comprende al menos una célula con ánodo, por ejemplo, basado en grafito, con cátodo y con electrolito basado en una sal de litio y un disolvente no acuoso, **caracterizada por que** dicho cátodo es tal como el definido en una de las reivindicaciones 1 a 8.

14. Batería de ion de litio según la reivindicación 13, **caracterizada por que** dicho disolvente de electrolito comprende dicho al menos un compuesto orgánico no volátil del cátodo.

15. Batería de ion de litio según la reivindicación 13 o 14, **caracterizada por que** dicho cátodo comprende un colector metálico de corriente que está en contacto con al menos una película constituida por dicha composición polimérica.