

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 264**

51 Int. Cl.:

<b>H01M 4/36</b>	(2006.01) <b>H01M 4/505</b>	(2010.01)
<b>B05D 5/12</b>	(2006.01) <b>H01M 4/525</b>	(2010.01)
<b>C09D 5/00</b>	(2006.01)	
<b>G11B 5/706</b>	(2006.01)	
<b>G11B 5/708</b>	(2006.01)	
<b>H01B 1/00</b>	(2006.01)	
<b>H01B 1/14</b>	(2006.01)	
<b>H01B 1/18</b>	(2006.01)	
<b>H01M 4/485</b>	(2010.01)	
<b>H01M 4/587</b>	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.01.2007 PCT/CA2007/000096**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2007 WO07085082**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2007 E 07719346 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2016635**

54 Título: **Mezcla cotriturada de un material activo y de un material conductor, procedimientos de preparación y sus usos**

30 Prioridad:

**26.01.2006 CA 2534276**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**24.07.2017**

73 Titular/es:

**HYDRO-QUEBEC (100.0%)  
75 RENE-LEVESQUE OUEST, 22E ETAGE  
MONTREAL, QUEBEC H2Z 1A4, CA**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 626 264 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

Mezcla cotriturada de un material activo y de un material conductor, procedimientos de preparación y sus usos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un material (o mezcla de polímero) que consiste en al menos una mezcla de partículas dispersadas en al menos un polímero, consistiendo dicha mezcla de partículas en partículas de un material activo que hacen de soporte y sobre las cuales están unidas partículas de un material conductor. Las partículas del material activo, así como las del material conductor se seleccionan de manera que tienen superficies específicas comprendidas en intervalos particulares y de manera que la relación (superficie específica del material conductor/superficie específica del material activo) también se incluye en un intervalo particular de valores.

La mezcla de partículas también está disuelta en una matriz polimérica.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar un material que consiste en al menos una mezcla de partículas dispersadas en al menos un polímero por cotrituración de partículas de un material activo y partículas de un material conductor y la dispersión del cotriturado dispersado en una solución de polímero.

La presente invención se refiere también a un electrodo para un dispositivo electroquímico que comprende dicho material de la invención, concretamente una batería de polímero o un acumulador con electrolito de polímero para una mezcla de polímero seco.

La presente invención también se refiere a una pintura o un revestimiento de banda magnética que incorpora dicho material de la invención.

**Estado de la técnica**

Los aditivos electroconductores se emplean generalmente en la preparación de cátodos para baterías de polímero de litio y de iones de litio para compensar la baja conductividad del material de carga tal como:  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  con el fin de permitir que estos materiales tengan un mejor rendimiento. Los aditivos a base de material conductor contribuyen a aumentar la capacidad y la ciclabilidad, así como a reducir la resistencia interna de la batería.

La preparación de una mezcla cotriturada por vía líquida se describe en la patente de Hydro-Quebec CA-A-2.140.456, publicada el 18 de enero de 1995. La mezcla cotriturada por vía líquida se prepara a partir de un pre-cotriturado de una solución que contiene un alto porcentaje de partículas (óxido más aditivo conductor que tiene una gran superficie específica y alta absorción de aceite) mezcladas en un disolvente o en una mezcla de disolventes, utilizando un "molino de bolas" o un "molino agitador" en presencia de bolas de acero. La mezcla cotriturada se evapora y se seca a 95 °C durante 48 horas al aire. El pre-cotriturado obtenido consiste en polvo seco de partículas aglomeradas. Este polvo seco se dispersa a continuación en una solución que comprende el polímero salificado o no salificado. La mezcla resultante forma la mezcla cotriturada para el revestimiento. Este procedimiento es caro y no ecológico, además de que los cátodos preparados contienen impurezas procedentes de las bolas de acero.

Una reproducción del procedimiento de la técnica anterior ha revelado, en particular en la preparación de electrodos poliméricos, que solo una pequeña parte de los aglomerados presentes en el negro de carbono utilizado como material conductor, se dispersan durante la preparación de mezclas de cotrituración.

Existía por lo tanto una necesidad de un procedimiento para preparar mezclas de partículas de un material conductor y partículas de un material activo, sin las desventajas de los procedimientos conocidos y especialmente en la producción de mezclas de tales partículas que tienen un contenido muy bajo de aglomerados residuales.

También había una necesidad de nuevos electrodos para una mayor capacidad, y de igual espesor.

55 **Sumario**

Un primer objeto de la presente invención es un material que consiste en al menos una mezcla de partículas dispersadas en al menos un polímero, caracterizado por que la mezcla de partículas consiste en partículas que tienen una distribución granulométrica  $d_{50}$  entre 0,1 y 50  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente una  $d_{50}$  comprendida entre 1 y 20  $\mu\text{m}$ , consistiendo dichas partículas en un soporte a base de al menos un material activo de  $M_1$  de tamaño medio  $T_1$  y de superficie específica  $S_1$  sobre la que están unidos, por enlaces físicos y/o químicos, partículas de al menos un material conductor de la electricidad  $M_2$  de tamaño medio  $T_2$  y de superficie específica  $S_2$ , siendo dicha mezcla de partículas tal que:

65 – la relación entre los tamaños medio  $T_1/T_2$  está comprendida entre 5 y 10.000, más preferiblemente entre 10 y 1.000;

## ES 2 626 264 T3

- la relación entre las superficies específicas  $S_1/S_2$  está comprendida entre 1/300 y 1/2, más preferiblemente entre 1/150 y 1/10 y
- la superficie específica  $S_2$  del material conductor de la electricidad  $M_2$  es menos a 200 m<sup>2</sup>/g;

5 teniendo dicho material una porosidad de menos de 20 %.

La cantidad de material activo presente en la mezcla preferiblemente representa más de 80 %, incluso más preferiblemente entre 90 y 97 % de la cantidad de material conductor.

10 La mezcla de partículas del material de la invención se obtiene por cotrituración.

Según otra realización ventajosa, las partículas del material activo  $M_1$  pueden estar recubiertas en 1 a 50 %, preferiblemente en 5 a 20 %, de su superficie por el material conductor de la electricidad  $M_2$ .

15 Preferiblemente, el material conductor que es preferiblemente un carbono, puede tener al menos una de las siguientes características:

- una nanoporosidad muy pequeña, medida según el método MET (microscopio electrónico de transmisión);
- una absorción de aceite, medida por el método de “absorción de yodo”, que es menos de 200 mg/g y preferiblemente comprendida entre 100 mg/g y 20 mg/g y
- una resistividad inferior a 0,2  $\Omega$ .cm

Preferiblemente, el material conductor utilizado presenta al menos una de las siguientes propiedades:

- 25 – una resistividad comprendida entre 0,03 y 0,2  $\Omega$ .cm;
- el material conductor tiene una superficie específica que está comprendida entre 20 y 100 m<sup>2</sup>/g;
- un grado de fluidez, medido por el método de medición del ángulo de reposo y la compresibilidad (“Powder Tester”, Hosokawa) que es superior a 65, obteniéndose dicho material preferiblemente espolvoreando la superficie de las partículas ( $M_1$ ) con el carbono, preferiblemente con carbono seleccionado del grupo que
- 30 consiste en negros de acetileno, en el que el material conductor se caracteriza por una baja absorción de aceite, que se mide según el método ASTM D-2414, preferiblemente inferior a 400 mg/g y aún más preferiblemente comprendido entre 10 y 100 mg/g y
- las partículas del material conductor presentes forman una mezcla homogénea que se caracteriza por una distribución monodispersada cuyo pico está entre 1 nm y 100 nm, preferiblemente el pico de monodistribución
- 35 está comprendido entre 20 y 80 nm.

Preferiblemente, el material conductor puede ser negro de carbono de tipo negro Denka.

40 Según otra realización ventajosa de la invención, el material activo puede tener una superficie específica superior a 0,1 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente la superficie está comprendida entre 1 y 10 m<sup>2</sup>/g.

Preferiblemente, el material activo presente en la mezcla se selecciona del grupo que consiste en:

- 45 a) óxidos de metales de transición, preferiblemente los seleccionados del grupo que consiste en  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{LiV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  litiado,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{LiCoO}_2$ ;
- b) fosfatos de transición, preferiblemente los seleccionados del grupo que consiste en  $\text{LiFePO}_4$  y  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$  ( $x \leq 1$ );
- c) silicatos de metales de transición, preferiblemente silicatos de hierro, y más preferiblemente los seleccionados del grupo que consiste en  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{GeSiO}_4$  y
- 50 d) una mezcla de al menos dos entidades químicas definidas en los puntos a) a c) anteriores.

Una subfamilia preferida de las mezclas de la invención puede incluir más de un material conductor y preferiblemente al menos uno de los materiales conductores se selecciona del grupo que consiste en negros de carbono, grafitos, fibras de carbono y mezclas de al menos dos de estos.

55 La mezcla de partículas del material de la invención se prepara por cotrituración en seco por fusión mecánica, en una relación de masas  $1 \leq M_2/M_1 \leq 15$  %:

- de un material activo ( $M_1$ ) que tiene una superficie específica  $S_1$  y
- 60 – de un material conductor de la electricidad ( $M_2$ ) que tiene una superficie específica  $S_2$ , estando comprendida  $S_1/S_2$  entre 1/300 y 1/2.

La mezcla es homogénea, con un número muy pequeño de aglomerados, representando la masa de aglomerados menos de 15 % de la masa total de la mezcla y estando comprendida la relación entre el tamaño de las partículas  $T_1/T_2$  entre 5 y 10.000.

65

Preferiblemente, el cotriturado puede llevarse a cabo a una temperatura entre 0 y 60 °C, y con un aporte de energía que está preferiblemente comprendido entre 0,1 kWh y 1,5 kWh por kg de polvo.

La cotrituración se lleva a cabo a sequedad.

5 Preferiblemente, la cotrituración puede llevarse a cabo en presencia de un gas seleccionado preferiblemente del grupo de los gases inertes y en particular de entre el grupo que consiste en argón, nitrógeno y mezclas de los mismos.

10 Preferiblemente, la cotrituración puede llevarse a cabo durante un período de tiempo que varía de 5 a 180 minutos, más preferiblemente durante un período de entre 15 y 90 minutos.

15 Según una realización preferida, el cotriturado se puede preparar en dos etapas que son una etapa de desaglomeración y de homogeneización del material activo y una etapa de añadir el conductor de la electricidad y la homogeneización de la mezcla cotriturada.

La mezcla de partículas de material de la invención puede ser obtenida por aplicación de un proceso como se definió anteriormente.

20 La mezcla de partículas puede ser utilizada en la preparación de electrodos en baterías, especialmente en los cátodos de batería líquidos o en pinturas, o como revestimiento de bandas magnéticas.

25 En el material según el primer objeto de la invención, dicha mezcla de partículas se dispersa en al menos un polímero (matriz polimérica), preferiblemente en forma de solución de polímero. La cantidad de polímero utilizada para la dispersión está preferiblemente entre 50 y 10 %, incluso más preferiblemente de 40 a 15 % de la cantidad total de material(es) de conducción y de los material(es) activo(s) presente(s) en la mezcla inicial.

30 Una subfamilia preferida de materiales de la invención puede obtenerse con polímeros seleccionados del grupo que consiste en polímeros de 3 ramas, más particularmente de entre el grupo de polímeros de tipo P70, polímeros con 4 ramas tipo Elexcel® comercializados por la empresa DKS-Japón, más preferiblemente aún los seleccionados del grupo que consiste en polímeros de tipo EG y/o mezclas de los mismos, así como el grupo de polímeros salificados correspondientes.

35 Un segundo objeto de la presente invención consiste en un procedimiento de preparación de un material como se define en el primer objeto de la presente invención, que consiste en:

- preparar una mezcla de partículas por cotriturado en seco mediante fusión mecánica, en una relación de masas  $1 \leq M_2/M_1 \leq 15$  %:
- un material de carga ( $M_1$ ) que tiene una superficie específica  $S_1$  y
- 40 – un material conductor ( $M_2$ ), que tiene una superficie específica  $S_2$  donde  $S_1/S_2$  está comprendida entre 1/300 y 1/2, variando la relación del tamaño de partículas  $T_1/T_2$  entre 5 y 10.000;

45 siendo dicha mezcla homogénea y con un porcentaje en masa de aglomerados que representa menos del 15 % (es decir, muy pocos aglomerados) y preferiblemente menos de 10 % de la masa total de la mezcla de polímero, incluso sin aglomerados y

- dispersar el cotriturado dispersado en una solución de polímero, comprendiendo dicha solución de polímero uno o más polímeros, de 5 a 35 % y de 65 a 95 %, más preferiblemente de 70 a 95 % de un disolvente seleccionado de entre el grupo de disolventes orgánicos y mezclas de al menos dos disolventes orgánicos seleccionados del grupo que consiste en disolventes no polares de tipo alifático o cicloalifático, más preferiblemente acetonitrilo, tolueno y mezclas de los mismos; o incluso
- dispersar el cotriturado dispersado en una solución de polímero, comprendiendo dicha solución de polímero aproximadamente 50 % de uno o más polímeros y aproximadamente 50 % de un disolvente seleccionado de entre el grupo de disolventes orgánicos y mezclas de al menos dos disolventes orgánicos seleccionados del grupo que consiste en disolventes no polares del tipo alifático o cicloalifático, más preferiblemente acetonitrilo, tolueno y mezclas de los mismos.

60 De acuerdo con una variante ventajosa, la mezcla cotriturada se puede mezclar con una solución de polímero para conseguir una mezcla de difusión que tiene una viscosidad comprendida entre 0,3 y 3,5 Pa/seg.

El material de acuerdo con el primer objeto de la invención se puede obtener mediante la aplicación de un procedimiento definido en el segundo objeto de la presente invención.

65 El material definido en el primer objeto o como se obtiene por el segundo objeto de la invención puede ser utilizado en una batería de líquido y/o una batería de polímero o gel o todo polímero, preferiblemente como un material

constituyente (preferiblemente al menos 15 %) del revestimiento del electrodo o en pinturas o como revestimiento de las bandas magnéticas.

5 La mezcla de partículas del material definido en el primer objeto de la invención o como se obtiene por un procedimiento como se define en el segundo objeto de la invención se puede incorporar en al menos uno de sus elementos constitutivos de los sistemas electroquímicos, concretamente de las baterías.

Preferiblemente, el sistema electroquímico es del tipo de batería de líquido.

10 El material tal como se define en el primer objeto de la invención o como se obtiene por el segundo objeto de la invención se puede incorporar en al menos uno de sus elementos constitutivos de los sistemas electroquímicos, en particular pilas de combustible.

15 Preferiblemente, el sistema electroquímico es del tipo batería de polímero o del tipo ACEP para una mezcla de polímero seco.

Un tercer objeto de la presente invención consiste en los electrodos, preferiblemente los cátodos, que comprenden al menos un material como se define en el primer objeto de la presente invención.

20 El electrodo también puede tener al menos una de las siguientes características:

- número de aglomerados por  $\text{cm}^2$  reducido, reducido preferiblemente en al menos 25 %, reducido más preferiblemente en al menos 50 %, particularmente en relación a los electrodos a base de negro de Ketjen de la técnica anterior;
- 25 – una capacidad variable entre 1 mAh/ $\text{cm}^2$  y 10 mAh/ $\text{cm}^2$ ;
- y
- una resistencia óhmica entre 5 y 50 ohm/ $\text{cm}^2$ .

### Breve descripción de los dibujos

30 Las Figuras 1A y 1B ilustran esquemáticamente una mezcla cotriturada de material activo ( $M_1$ ) y un conductor de la electricidad ( $M_2$ ) con y sin aglomerados, respectivamente.

35 Las Figuras 2A y 2B ilustran esquemáticamente un diagrama de una mezcla cotriturada de material activo ( $M_1$ ) y de un conductor de la electricidad ( $M_2$ ) dispersos en una solución de polímero con y sin aglomerados, respectivamente.

40 Las Figuras 3A y 3B son micrografías obtenidas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) del conductor de la electricidad ( $M_1$ ), el carbono Denka, utilizado en los Ejemplos 2-6.

Las Figuras 4A y 4B son micrografías obtenidas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) de las partículas del conductor de la electricidad ( $M_1$ ) con la determinación del tamaño de las partículas.

45 Las Figuras 5A y 5B son micrografías de la superficie de las partículas del conductor de la electricidad obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

La Figura 6 es un diagrama de distribución granulométrica del carbono Denka prensado al 100 %.

50 La Figura 7 es una micrografía obtenida en un microscopio electrónico de barrido de una mezcla de acuerdo con el Ejemplo 2, de un cotriturado en seco de  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  con carbono Denka obtenido en seco por fusión mecánica.

### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

55 En el contexto de esta divulgación, la expresión “mezcla homogénea” se usa para describir una mezcla de partículas de materiales activos y/o materiales conductores, caracterizada por un espectro obtenido en un microscopio electrónico de barrido, en el que la distribución de las especies electrónicas, con relación a la de las partículas de material activo se lleva a cabo de forma homogénea. Tal mezcla tiene un contenido mínimo de aglomerados de una cualquiera de las especies.

60 La homogeneidad de una mezcla de partículas de la invención se caracteriza así, para las partículas de material activo que lo constituyen, por un monopico de dispersión entre 0,10 y 20  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 0,5 y 10  $\mu\text{m}$ .

65 La medición de la resistencia de la mezcla dispersada en un aglutinante refleja, a su vez, la homogeneidad de la mezcla (método de espectroscopia de impedancia). En el caso de un aglutinante de tipo polímero poliéter con un peso molecular de 70.000 (P70), la resistividad umbral, medida a 25 °C, superada la cual se considerará que la mezcla es homogénea, está entre aproximadamente 5 y 50 ohm/ $\text{cm}^2$ .

En el contexto de esta divulgación, se considera como “material activo” un material electroquímicamente activo en una batería y más particularmente electroquímicamente activo en un electrodo.

Estos materiales se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en:

- 5 a) los óxidos de metales de transición, en particular los del grupo que consiste en  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiVeO}_{13}$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{LiV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  litiado,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  y las mezclas de al menos dos de estos últimos;  
 b) los fosfatos de transición, en particular los elegidos entre el grupo que consiste en  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$  con ( $x \leq 1$ ) y las mezclas de al menos dos de los mismos;  
 10 c) los silicatos de los metales de transición, más preferiblemente los seleccionados del grupo que consiste en silicatos de hierro y mezclas de al menos dos silicatos de hierro diferentes y por ejemplo  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{GeSiO}_4$  y  
 d) las mezclas de al menos dos especies químicas definidas en a), b) y/o c).

- 15 En el contexto de esta divulgación, los materiales activos usados preferiblemente tienen una superficie específica medida por el método BET que está comprendida entre 0,5 y  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , incluso más preferiblemente su superficie específica está comprendida entre 1 y  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ .

20 En el contexto de esta divulgación, con respecto a un “material conductor”, se selecciona el siguiente criterio de conductividad y/o no conductividad de un material.

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

25

30 En el contexto de esta divulgación, se clasifica como materiales, concretamente como polímeros, conductores aquellos que tienen una conductividad mayor que  $10^{-5} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  y como materiales (concretamente como polímeros) no conductores aquellos que tienen una conductividad inferior o igual a  $10^{-6} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ .

En el contexto de esta divulgación, los diversos métodos de referencia utilizados para medir el parámetro físico llamado “superficie específica” utilizan la adsorción física de un gas a baja temperatura. Estos métodos se basan en el trabajo de Brunauer, Emmett y Teller, más comúnmente conocido como las iniciales BET, que datan de 1938. El cálculo de la superficie específica se basa en el tratamiento analítico de la isoterma de adsorción determinada experimentalmente. Por lo tanto, es posible ajustar la cantidad de gas adsorbido en una monocapa completa y, a continuación, calcular el área de esta capa, por lo tanto, la superficie específica del polvo o sólido.

35

40 La ecuación para la adsorción física de un gas en un sólido - llamada ecuación BET – permite determinar el volumen adsorbido en la monocapa:  $V_m$ . Una vez conocido este volumen, se obtiene la superficie específica de la muestra mediante la ecuación:  $S = n \cdot S_m$ , en el que S representa la superficie total de la muestra y n es el número de moléculas de gas adsorbidas en una monocapa.  $S_m$  corresponde a la superficie de una molécula de gas.

$$S = [6 \cdot 10^{23} \cdot V_m / 22214] S_m / \text{masa de la muestra} = \text{Superficie específica en } \text{m}^2/\text{g}$$

45 Se conocen los valores de la superficie específica de una molécula de gas dada. La molécula de nitrógeno se caracteriza por una superficie específica de 16,2 Å, como la de Krypton de 20,2 Å y la de argón de 16,6 Å, por mencionar solo las más comunes. Estos valores se dan para una temperatura de 77 K.

50 En el contexto de esta divulgación, la “absorción de aceite” se mide de acuerdo con el método ASTM D-2414. Es el grado en el que se funden entre sí las partículas de material conductor para formar agregados.

Tal como se utiliza en el contexto de esta divulgación, la expresión “polímeros de 3 ramas”, se refiere, como se ilustra en el documento “Relationship between Structural Factor of Gel Electrolyte and Characteristics of Electrolyte and Lithium-ion Polymer Performances”, Hiroe Nakagawa et al., The 44th Symposium in Japan, Nov 4-6, 2003, resumen 3D26, a polímeros con tres ramas en la forma de un peine con tres ramas. Las 3 ramas sustancialmente paralelas de estos polímeros están fijadas preferiblemente en el centro y a ambos extremos de una pequeña columna vertebral, preferiblemente que tiene 3 átomos, preferiblemente 3 átomos de carbono en la cadena.

55

60 En el caso de una cadena de 3 átomos de carbono, cada uno de estos átomos está conectado a una rama.

Entre estos polímeros con tres ramas, y en el contexto de la presente invención, se prefieren los que tienen un peso molecular medio (MW) que varía de 1.000 a 1.000.000, más preferiblemente aquellos cuyo peso molecular medio varía de 5.000 a 100.000.

65 Los polímeros con 4 ramas tienen la forma de un peine de 4 ramas. Las 4 ramas sustancialmente paralelas de estos

polímeros están fijadas, respectivamente, entre los dos extremos (preferiblemente están fijadas a la cadena simétricamente) y a ambos extremos de una pequeña cadena, que consiste preferiblemente en una cadena que comprende 4 átomos que son preferiblemente 4 átomos de carbono.

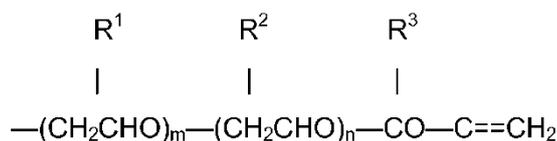
5 En el caso de una cadena de 4 átomos de carbono, cada átomo está conectado a una rama.

Tales polímeros tienen preferiblemente terminaciones híbridas, más preferiblemente aún terminaciones híbridas acrilatos (preferiblemente metacrilato) y alcoxi (preferiblemente alcoxi con de 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente metoxi o etoxi), o vinilo, siendo susceptible una rama al menos de dicho polímero de cuatro ramas (y  
10 preferiblemente al menos dos ramas) capaz de dar lugar a reticulación.

El polímero de 4 ramas es preferiblemente un polímero de estrella de tipo poliéter que tiene al menos cuatro ramas que tienen terminaciones que contienen las funciones siguientes: acrilato o metacrilato y alcoxi, aliloxi y/o viniloxi, de las cuales al menos una, y preferiblemente de las cuales al menos dos de estas funciones son activas para permitir  
15 la reticulación.

Otras familias de poliéteres que tienen un peso molecular mayor que o igual a 30.000 se usan preferiblemente en el contexto de la presente invención.

20 Según otra realización preferida de la presente invención, el polímero de 4 ramas es uno de los definidos en las columnas 1 y 2 de la Patente US-A-6.190.804 (DKS), es decir un polímero tetrafuncional preferiblemente de un peso molecular alto que tiene la fórmula (I):



25 en la que  $R^1$  y  $R^2$  representa cada uno un átomo de hidrógeno o un alquilo inferior (preferiblemente de 1 a 7 átomos de carbono);  $R^3$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; m y n representan cada uno un número entero mayor que o igual a 0; en cada cadena de alto peso molecular,  $m + n > 35$  y cada uno de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y cada uno de los parámetros m y n pueden ser idénticos o diferentes en las 4 cadenas de alto peso molecular.

30 Entre estos polímeros con cuatro ramas, los que tienen un peso molecular promedio entre 1.000 y 1.000.000, más preferiblemente los que tienen un peso molecular medio que varía de 5.000 a 100.000 son particularmente interesantes.

35 Según otra realización preferida, se seleccionan los poliéteres de tipo estrella de al menos cuatro ramas con una terminación híbrida (acrilato o metacrilato y alcoxi, aliloxi, viniloxi). Su voltaje de estabilidad es claramente mucho mayor que 4.

40 Igualmente, los polímeros de vinilo de tipo EG y más particularmente los descritos en la Solicitud patente EP-A-1249461 (DKS), son de particular interés como material de protección. Particularmente ventajosos entre estos polímeros son los que tienen un peso molecular medio que varía de 600 a 2.500.

45 Los polímeros de esta familia preferiblemente se pueden obtener por reacción de óxido de etileno y 1-propanol-2,3-epoxi con el material de partida, o mediante la reacción de 1-propanol-2,3-epoxi con etilenglicol como material de partida para producir un compuesto de polímero. Esta etapa va seguida por la introducción de grupos funcionales polimerizables y/o no polimerizables a cada extremo de una cadena principal y cadenas laterales en el compuesto polímero resultante.

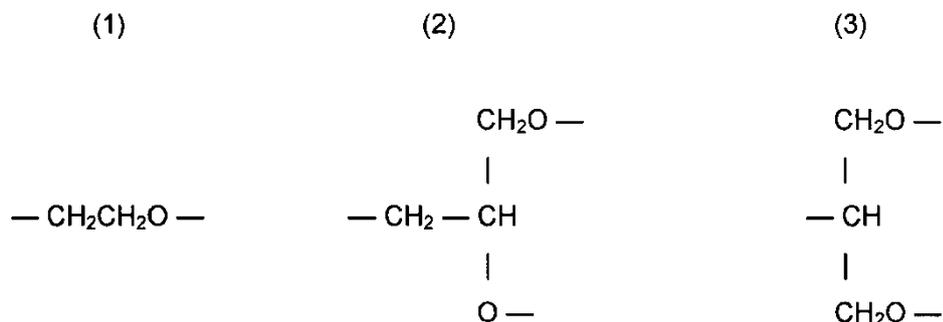
50 Los compuestos que tienen uno o más principios residuos de hidrógeno activos y alcóxidos también se pueden usar como materiales de partida.

Ejemplos de residuos de hidrógeno activo para el compuesto que tiene uno o más residuos de hidrógeno, incluyen un grupo hidroxilo, que tiene preferiblemente de 1 a 5 residuos de hidrógeno activo. Los ejemplos específicos de los compuestos que tienen uno o más residuos de hidrógeno activo incluyen monometiléter de trietilenglicol, etilenglicol,  
55 glicerina, diglicerina, pentaeritritol y sus derivados.

Los ejemplos específicos de alcóxidos también incluyen  $\text{CH}_3\text{ONa}$ , t-BuOK y sus derivados.

60 Los compuestos de polímero de poliéter de la invención tienen la unidad de estructura representada por la fórmula (1) y la unidad estructural representada por la fórmula (2) y/o la unidad de estructura representada por la fórmula (3) a continuación. El número de unidades estructurales representadas por la fórmula (1) en una molécula es de 1 a 22.800, más preferiblemente de 5 a 11.400, y aún más preferiblemente de 10 a 5.700. El número de las unidades de

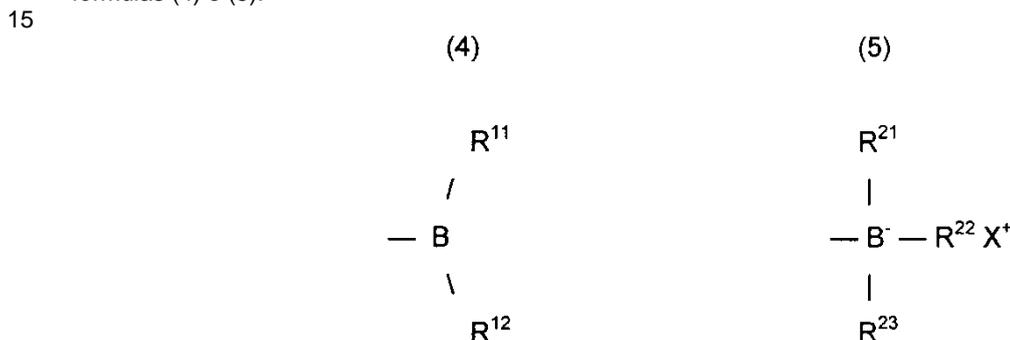
estructura de la fórmula (2) o (3) (pero cuando ambos están incluidos, es el número total) es de 1 a 13.600, más preferiblemente de 5 a 6.800 y más preferiblemente 10 a 3.400.



5 Ejemplos de grupos funcionales polimerizables introducidos en cada extremo molecular incluyen los restos (met)acrilato, los grupos alilo y los grupos vinilo y ejemplos de grupos funcionales no polimerizables incluyen los grupos alquilo o los grupos funcionales que comprenden átomos de boro.

10 Como los grupos alquilo anteriores, se prefieren los grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente los que tienen de 1 a 4 átomos de carbono y son especialmente preferidos los grupos metilo.

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



15 R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> en la fórmula (4) y R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup> en la fórmula (5) pueden ser idénticos o diferentes y cada uno representa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxi, arilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, cicloalquilo, ciano, hidroxilo, formilo, ariloxi, alquiltio, ariltio, aciloxi, sulfoniloxi, amino, alquilamino, arilamino, carbonamino, oxisulfonilamino, sulfonamida, oxicarbonilamino, ureido, acilo, oxicarbonilo, carbamoilo, sulfonilo, sulfinito, oxisulfonilo, sulfamoilo, carboxilato, sulfonato, fosfonato, heterocíclico, -B(R<sup>a</sup>)(R<sup>b</sup>), -OB(R<sup>a</sup>)(R<sup>b</sup>) o OSi(R<sup>a</sup>)(R<sup>b</sup>)(R<sup>c</sup>). (R<sup>a</sup>), (R<sup>b</sup>) y (R<sup>c</sup>) representan cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxi, arilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, cicloalquilo, ciano, hidroxilo, formilo, ariloxi, alquiltio, ariltio, aciloxi, sulfoniloxi, amino, alquilamino, arilamino, carbonamino, oxisulfonilamino, sulfonamida, oxicarbonilamino, ureido, acilo, oxicarbonilo, carbamoilo, sulfonilo, sulfinito, oxisulfonilo, sulfamoilo, carboxilato, sulfonato, fosfonato, heterocíclico o derivados de los mismos. R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> en la fórmula (4) y R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup> en la fórmula (5) pueden unirse entre sí para formar un anillo y el anillo puede tener sustituyentes. Cada grupo también puede estar sustituido con grupos sustituibles. Además, X<sup>+</sup> en la fórmula (5) representa un ion de metal alcalino y es preferiblemente un ion litio.

30 Los extremos de las cadenas moleculares en el polímero de poliéter pueden ser todos grupos funcionales polimerizables, grupos funcionales no polimerizables polimerizables o pueden incluir ambos.

35 El peso molecular medio (MW) de este tipo de compuesto polímero de poliéter no está especialmente limitado, pero es generalmente de aproximadamente 500 a 2 millones y preferiblemente de aproximadamente 1.000 a 1.500.000.

Los polímeros de estas familias preferidas se seleccionan además preferiblemente de entre polímeros que son reticulables por radiación ultravioleta, infrarrojos, tratamiento térmico y/o haz de electrones ("EBeam").

40 El propósito de un procedimiento de cotrituración se realiza disolviendo los aglomerados, concretamente de negro de carbono, y dispersando el conductor de la electricidad de manera uniforme con el material activo, consiguiendo así una mezcla íntima.

45 La dispersión se considera completa o casi completa cuando la mayoría de los agregados se separan.

Parece difícil dispersar homogéneamente el negro de carbono en una matriz de un segundo material, debido a la ligereza del material y de su forma de polvo (polvo).

5 Contrariamente a la enseñanza de la técnica anterior, se descubrió sorprendentemente que un área de superficie específica y una alta absorción de aceite hacen que la dispersión de partículas de la mezcla sea muy difícil y sobre todo cuando los negros se mezclan con materiales densos y/o muy viscosos.

10 También se descubrió que cuando los negros se dispersan de forma heterogénea en el cátodo, no solo el rendimiento de la batería se deteriora, sino que también se ve afectada la velocidad de producción (fabricación de electrodos).

Además, en este tipo de mezcla, las cargas de material activo y de negro de carbono deben ser altas, haciendo que la tarea para difundir los electrodos uniformemente sea incluso más laboriosa.

15 La buena distribución de las partículas de negro de carbono en la mezcla para la expansión proporciona una buena conductividad volumétrica del cátodo.

20 La presente invención se refiere en particular a nuevos materiales que mejoran notablemente el rendimiento de los sistemas electroquímicos en los que se incorporan.

25 En la mezcla homogénea de partículas activas y conductoras dentro del material de la invención, se ha descubierto que es particularmente ventajoso que el material activo esté tan cerca como sea posible de las especies conductoras de manera que se proporcione la ruta de acceso electrónica para la carga máxima de las partículas del cátodo (Figuras 1A, 1B y 2A, 2B).

30 La preparación de una mezcla de partículas cotrituradas en seco en el procedimiento de la invención permite la producción de películas de electrodo utilizables en las baterías de electrolito polímero de tipo ACEP (batería de electrolito polímero). Este procedimiento es particularmente ventajoso económicamente para la preparación de electrodos.

35 Según una realización ventajosa de la presente invención, el cotriturado del procedimiento de la invención se prepara a partir de una mezcla de óxidos y un carbono conductor que tiene una absorción de aceite baja, área de superficie baja y una buena conductividad eléctrica.

Este tipo de carbonos ha demostrado tener propiedades muy ventajosas para la preparación de soluciones de polímeros utilizados para el revestimiento.

40 La presente invención también resuelve los problemas encontrados durante la dispersión de las partículas de negro de carbono y óxido en una solución de polímero, y esto garantizando una buena conducción del electrodo, una baja porosidad y un buen rendimiento electroquímico .

45 Una de las características de la presente invención reside en proporcionar un procedimiento para preparar una mezcla cotriturada en presencia de un aditivo conductor de la electricidad particular que demuestra una dispersión favorable en un entorno líquido o seco, cuyas características son:

- una baja absorción de aceite;
- un área de superficie baja y
- un tamaño de partículas monodispersadas determinado (Figura 6).

50 Resultó, sorprendentemente, que el uso de este tipo de aditivo conductor en la preparación de un cotriturado en una solución de polímero (Figuras 2A, 2B), da como resultado una mezcla que tiene propiedades reológicas adecuadas. La viscosidad de la mezcla es más controlable, además la cantidad de disolvente usado para preparar la mezcla de cotriturado se reduce y la humectabilidad de las partículas cotrituradas se mejora en gran medida. Además, se aumenta la relación de masas de material activo/polímero.

55 Un aspecto de la presente invención reside, en una realización ventajosa, en un procedimiento para preparar un cotriturado en seco para revestimiento a base de una mezcla de partículas sólidas, preferiblemente de un óxido y al menos un aditivo conductor. La cotrituración en seco permite reducir el tiempo de preparación de soluciones de revestimiento, reducir la cantidad de disolvente utilizado y el coste de producción. Los resultados obtenidos mostraron que la preparación de cotriturado en presencia del disolvente aumenta el problema de la solubilidad del óxido. Este problema también genera problemas de pérdida de capacidad de la batería y limita su vida natural.

65 El óxido se mezcla preferiblemente con negro de carbono en una relación de masas que oscila entre 85/15 y 97/3, utilizando la fusión mecánica (Hosokawa). El tiempo de molienda varía entre 15 minutos y 3 horas. La potencia de rotación depende del peso del material a ser mezclado. El proceso se realiza preferiblemente con una energía constante. La potencia debe ajustarse en función del peso del cotriturado. Para este valor de potencia, los

precursores (óxido y negro de carbono) se mezclan homogéneamente y se rompen los aglomerados sin reducir el tamaño de las partículas. La temperatura en la cámara de mezcla se controla entre 20 y 30 °C. En la segunda etapa, el cotriturado obtenido se mezcla en una solución de un polímero salificado o no salificado. Esta solución se utiliza para revestir películas de cátodo/ánodo sobre sustratos, mediante el método del Doctor Blade.

5 El procedimiento en seco se lleva a cabo preferiblemente para recubrir las partículas de óxido con el aditivo conducción, en seco, por fusión mecánica. Las partículas del óxido y las del aditivo se desaglomerarán mediante esta técnica. A continuación, las partículas ligeras "aditivo conductor" se unen a la superficie de las partículas del óxido por desgaste; la combinación de ambas fuerzas, centrífuga y de fricción, en los conjuntos de partícula-partícula y partícula-pared de la cámara permite obtener soluciones de sólidos íntimas.

10 Según una realización ventajosa de la invención, el aditivo conductor utilizado para la aplicación del cotriturado en seco se basa en un carbono de tipo Denka negro de la empresa DENKA (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, Japón). Este carbono puede estar en la forma sin prensar o ser presionado a diferente velocidad de compresión de 0 %, 50 %, 75 % o 100 %.

15 De acuerdo con otra realización ventajosa, el aditivo conductor puede ser una mezcla de carbono Denka negro y grafito o fibra de carbono u otro conductor de la electricidad.

20 Este procedimiento es de particular interés en la preparación de películas delgadas de electrodos positivos para la batería ACEP (acumulador de electrolito de polímero).

También se encontró que la eficacia del procedimiento en seco reside en el hecho de que permite que las partículas finas de carbono recubran la superficie de partículas más grandes, haciendo que la humectabilidad del cotriturado sea más fácil y la conductividad eléctrica del electrodo sea más homogénea.

25 Inesperadamente, se ha encontrado también dentro del contexto de la presente invención que debe evitarse preferiblemente el recubrimiento total de las partículas portadoras; las explicaciones que se pueden avanzar en esta etapa de conocimiento del fenómeno son las siguientes:

30 i) tan pronto como se crea una ruta electrónica en la superficie de la partícula del material activo, cualquier cantidad del material conductor añadido está en exceso; de hecho, la tasa de recubrimiento de la superficie de partículas de óxido preferiblemente no debe exceder el 50 % y  
 35 ii) debe haber una humectación suficiente de las partículas del material activo con el polímero (aglutinante), que pueden o no contener sal, para asegurar la conducción iónica.

El negro de carbono utilizado preferiblemente en el contexto de la presente invención para ser fijado a la superficie de las partículas portadoras hechas de un material activo, no contiene nanoporos, tal como aparece en las Figuras 5A y 5B, teniendo en cuenta la escala de medición por MET (microscopio electrónico de transmisión). Esto le confiere una buena facilidad de dispersión en la matriz polimérica y reduce su poder de absorción de disolvente. Específicamente, cuando se lleva a cabo la preparación de electrodos, utilizando una mezcla cotriturada de partículas de la invención y que incorpora este tipo de carbono de alta superficie específica y baja porosidad, preferiblemente debe ajustarse la concentración del polímero/disolvente. Esto se hace mediante la reducción de la cantidad de disolvente.

45 Según otra realización ventajosa de la presente invención, la buena dispersión de este carbono hace que sea posible la obtención de electrodos con porosidades muy bajas (1-5 %), que es un parámetro esencial en la tecnología de polímeros de litio, a diferencia de la tecnología del iono Li en la que la porosidad se debe mantener alrededor de 30 % para tener un acceso de electrolito líquido a las partículas de material activo. La buena dispersión de este carbono en la solución de polímero permite electrodos más capacitivos, a través del aumento en la relación de óxido/polímero. Los cátodos a base de cotriturado  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ /negro de carbono (Denka) y de polímero P70 tienen capacidades que son superiores del 12 al 20 % a las obtenidas con una mezcla de partículas cotrituradas con negro de Ketjen, sin tener en cuenta la relación particular superficie específica que ha demostrado ser perjudicial para la obtención de electrodos más capacitivos, con porosidad débil.

55 Los cátodos comparables, preparados con negro de Ketjen utilizando las técnicas de la técnica anterior (CA-A-2.140.456) también presentan baja resistencia mecánica y son muy porosos.

60 Según otra realización ventajosa, se puede aumentar la barrera tecnológica para obtener un cátodo más capacitivo, mediante el uso del polímero de 4 ramas (preferiblemente de tipo Elexcel®) en lugar del P70. La mezcla cotriturada de  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ /negro de carbono (Denka) se dispersa a continuación en una solución de polímero de 4 ramas. La buena capacidad de humectación del polímero de 4 ramas, la buena dispersión del negro de carbono (Denka), así como la baja absorción de disolvente permite electrodos más capacitivos.

65 Es de destacar que, preferiblemente, se utiliza para la preparación de las mezclas de los polímeros de la invención, polímeros que no son conductores de la electricidad que tienen al menos 3 ramas, y aún más preferiblemente de

tipo 4 ramas, tales como los descritos en la solicitud internacional WO 03/063287 (especialmente en las páginas 5, 8 y 9), presentadas en nombre de Hydro-Québec, así como en las columnas 1 y 2 de la Patente de los EE.UU. US-A-6.190.804 y que tienen las terminaciones de acrilato híbridas (preferiblemente metacrilato) y alcoxi (preferiblemente alcoxi que tiene 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente grupos metoxi o etoxi) o incluso vinilo.

5 Según otra realización ventajosa, cuando se utiliza un negro de carbono con baja absorción de disolvente, en la preparación del electrodo, se obtienen tasas reducidas de vanadio disuelto, por un lado, mediante la preparación de una mezcla cotriturada en seco y, por otra parte, mediante la reducción de la cantidad de disolvente.

## 10 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se ofrecen solamente a modo de ejemplo y no deben ser considerados como que representan ninguna limitación de la invención.

### 15 **Ejemplo Comparativo 1** - cotriturado con carbono Ketjen y polímero de poliéter con un peso molecular de 70.000 (P70)

20 Se mezclan 7,2 gramos de partículas de  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  de un tamaño medio de 2  $\mu\text{m}$  y 0,38 gramos de partículas de carbono Ketjen con un tamaño medio de 30 nm por fusión mecánica en seco durante 45 minutos. El cotriturado de  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ -carbono así obtenido se mezcla con 3,25 gramos de polímero P70 y 0,71 gramos de partículas de LiTFSI, a lo que se añaden 29,4 ml de acetonitrilo; esta mezcla se introduce en un recipiente metálico donde 1/3 en volumen está ocupado por la solución, 1/3 por bolas de acero con un diámetro de 6,34 mm y 1/3 de volumen está libre. La dispersión se obtiene mediante HEBM durante 30 minutos a 25 °C.

25 La solución se extiende sobre un colector de corriente de aluminio mediante la aplicación del método del Doctor Blade. El electrodo se seca a vacío durante 24 horas, el electrodo obtenido presenta un espesor de 45 micrómetros. El cátodo contiene en su superficie grumos, lo que indica la no uniformidad del cátodo. La porosidad del cátodo es de 30 %. El cátodo tiene una capacidad de 5,5 mAh/cm<sup>2</sup>.

### 30 **Ejemplo 2** - cotriturado con carbono Denka y polímero P70

35 Se mezclan 7,2 gramos de partículas de  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  de un tamaño medio de 2  $\mu\text{m}$  y 0,38 gramos de partículas de carbono Denka con un tamaño medio de 30 nm por fusión mecánica en seco durante 45 minutos. El cotriturado de  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ -carbono así obtenido se mezcla con 3,25 gramos de polímero P70 y 0,71 gramos de partículas de LiTFSI, a lo que se añaden 29,4 ml de acetonitrilo; esta mezcla se introduce en un recipiente metálico donde 1/3 en volumen está ocupado por la solución, 1/3 por bolas de acero con un diámetro de 6,34 mm y 1/3 de volumen está libre. La dispersión se obtiene mediante HEBM durante 30 minutos a 25 °C.

40 La solución se extiende sobre un colector de corriente de aluminio mediante la aplicación del método del Doctor Blade. El electrodo se seca a vacío durante 24 horas, el electrodo obtenido presenta un espesor de 44,5 micrómetros. El cátodo es liso, no contiene ningún defecto, sin embargo es menos capacitivo, su capacidad es de 2,6 mAh/cm<sup>2</sup>.

45 Esto es debido a la concentración demasiado diluida de la mezcla de cotriturado y solución de polímero y al hecho de utilizar este carbono de baja absorción de disolvente. Por lo tanto la mezcla catódica está diluida y es necesario un ajuste de la concentración.

### **Ejemplo 3** - cotriturado con carbono Denka y grafito

50 Se mezclan 14,15 gramos de partículas de  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  de un tamaño de 2  $\mu\text{m}$ , 0,47 gramos de partículas de carbono Denka de un tamaño de 35 nm y 0,47 gramos de grafito natural por fusión mecánica en seco durante 45 minutos. El cotriturado de  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ -carbono-grafito así obtenido se mezcla con 5,0 gramos de polímero P70 y 1,0 gramos de LiTFSI, a lo que se añaden 19,4 ml de acetonitrilo; esta mezcla se introduce en un recipiente metálico donde 1/3 en volumen está ocupado por la solución, 1/3 por bolas de acero con un diámetro de 6,34 mm y 1/3 de volumen está libre. La dispersión se obtiene mediante HEBM durante 30 minutos a 25 °C.

55 La solución se extiende sobre un colector de corriente de aluminio mediante la aplicación del método del Doctor Blade. El electrodo se seca a vacío durante 24 horas. El electrodo obtenido presenta un espesor de 44 micrómetros. El cátodo es liso y no contiene ningún defecto. Presenta además una capacidad muy buena de 5,2 mAh/cm<sup>2</sup>. Estos resultados ponen en evidencia la ventaja tecnológica obtenida con la producción de películas delgadas homogéneas finas, a la vez que se reduce la cantidad de disolvente requerida. La porosidad del cátodo se reduce en un 87 % respecto a la obtenida en el Ejemplo 1 mediante la ayuda de la mezcla de cotriturado con carbono Ketjen.

### **Ejemplo 4** - cotriturado con carbono Denka y polímero 4B - incremento en la capacidad del cátodo

65 Se mezclan 59,2 gramos de partículas de  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  de un tamaño medio de 2  $\mu\text{m}$  y 3,1 gramos de partículas de

carbono Denka de un tamaño medio de 35 nm por fusión mecánica en seco durante 45 minutos. El cotriturado de  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ -carbono así obtenido se mezcla con 5,0 gramos de polímero 4B y 1,0 gramos de partículas de LiTFSI, a lo que se añaden 19,4 ml de acetonitrilo; esta mezcla se introduce en un recipiente metálico donde 1/3 en volumen está ocupado por la solución, 1/3 por bolas de acero con un diámetro de 6,34 mm y 1/3 de volumen está libre. La dispersión se obtiene mediante HEBM durante 30 minutos a 25 °C.

La solución se extiende sobre un colector de corriente de aluminio mediante la aplicación del método del Doctor Blade. El electrodo se seca a vacío durante 24 horas. El electrodo obtenido presenta un espesor de 52 micrómetros. El cátodo es liso, no contiene ningún defecto y tiene una capacidad muy buena de 5,6 mAh/cm<sup>2</sup>. La porosidad del cátodo determinada es del 8 %. Esto confirma la ventaja tecnológica obtenida con la producción de cátodos más capacitivos, homogéneos a la vez que se reduce la cantidad de disolvente. El porcentaje de óxido en el cátodo se incrementa en un 18 % debido a la buena dispersión del carbono Denka y a la buena humectabilidad del polímero 4B (Elexcel® TA 210).

#### 15 **Ejemplo 5** - cotriturado con carbono Denka y polímero EG 2500

Se mezclan 7,3 gramos de partículas de  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  de un tamaño medio de 2 μm y 0,375 gramos de partículas de carbono Denka con un tamaño medio de 35 nanómetros por fusión mecánica en seco durante 45 minutos. El cotriturado de  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ -carbono así obtenido se mezcla con 3,23 gramos de polímero EG2500 y 0,70 gramos de partículas de LiTFSI, a lo que se añaden 29,4 ml de acetonitrilo; esta mezcla se introduce en un recipiente metálico donde 1/3 en volumen está ocupado por la solución, 1/3 por bolas de acero con un diámetro de 6,34 mm y 1/3 de volumen está libre. La dispersión se obtiene mediante HEBM durante 30 minutos a 25 °C.

La solución se extiende sobre un colector de corriente de aluminio mediante la aplicación del método del Doctor Blade. El electrodo se seca a vacío durante 24 horas, el electrodo así obtenido presenta un espesor de 47,5 micrómetros. El cátodo es liso, no contiene ningún defecto, sin embargo, tiene una buena capacidad de 5,35 mAh/cm<sup>2</sup>. La porosidad del cátodo es del 3 %.

#### 30 **Ejemplo 6** - cotriturado de $\text{LiFePO}_4$ con carbono Denka y polímero

Se mezclan 78 gramos de partículas de  $\text{LiFePO}_4$  de un tamaño medio de 2 μm y 0,45 gramos de partículas de carbono Denka con un tamaño medio de 35 nm por fusión mecánica en seco durante 45 minutos. Este cotriturado de  $\text{LiFePO}_4$ -carbono se mezcla con 3,25 gramos de polímero 4B (Elexcel® TA210) y 0,9 gramos de partículas de LiTFSI, a lo que se añaden 45 ml de acetonitrilo; esta mezcla se introduce en un recipiente metálico donde 1/3 en volumen está ocupado por la solución, 1/3 por bolas de acero con un diámetro de 6,34 mm y 1/3 de volumen está libre. La dispersión se obtiene mediante HEBM durante 30 minutos a 25 °C.

La solución se extiende sobre un colector de corriente de aluminio mediante la aplicación del método del Doctor Blade. El electrodo de  $\text{LiFePO}_4$ -4B se seca a vacío durante 24 horas, el electrodo presenta un espesor de 45 micrómetros, con una capacidad de 4,57 mAh/cm<sup>2</sup>. La porosidad del cátodo es del 7 %.

Las Figuras 3A y 3B son micrografías obtenidas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) del conductor de la electricidad ( $M_1$ ), el carbono Denka, utilizado en los Ejemplos 2-6.

45 Las Figuras 4A y 4B son micrografías obtenidas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) de las partículas del conductor de la electricidad ( $M_1$ ) con la determinación del tamaño de las partículas.

La Figura 7 es una micrografía obtenida en un microscopio electrónico de barrido de una mezcla de acuerdo con el Ejemplo 2, de un cotriturado en seco de  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  con carbono Denka obtenido en seco por fusión mecánica.

50 En conclusión, la preparación de electrodos a partir de mezclas de partículas del material de la invención tiene una importante ventaja económica y ambiental. Así, a modo de ejemplo, en el caso de la utilización de un carbono de tipo Denka prensado al 50-100 %, este carbono se selecciona de la variedad de productos de negro de acetileno, la cantidad de disolvente necesaria para hacer soluciones pastosas de "revestimiento" se reduce en un factor de 15 % en comparación con un carbono conductor estándar de tipo Ketjen de la empresa (Akzo Nobel). Además, es necesario considerar los costes de reciclaje de los disolventes utilizados.

60 Por el contrario, durante la preparación de electrodos a partir de una mezcla cotriturada y utilizando el negro Shawinigan, con una conducción eléctrica aceptable, es necesario aumentar la cantidad de este último en la mezcla de la invención y con relación al material activo hasta un valor de al menos dos veces el del carbono Denka.

Otro aspecto económico consiste en aumentar el porcentaje de material activo en la composición del electrodo en hasta un 20 %, lo que aumenta el contenido de energía de la batería de polímero.

65 Gracias a la selección de un material conductor, es decir, de un negro de carbono con características de porosidad y de superficie específica, así como mediante la selección de un tipo particular de polímeros, es decir, polímeros con 4

ramas, se pueden realizar expansiones con una cantidad de material activo más elevada, por lo que el contenido energético puede aumentar hasta un 25-30 %.

Los electrodos de las pilas de combustible requieren electrodos más gruesos.

- 5 El uso de materiales de la invención, especialmente los que contienen las mezclas de partículas de carbono que tienen características específicas, en las pilas de combustión, mejora significativamente el rendimiento y reduce el coste de estos sistemas electroquímicos.
- 10 Aunque la presente invención ha sido descrita mediante realizaciones específicas, se entiende que pueden hacerse muchas variaciones y modificaciones y la presente invención tiene como objetivo abarcar tales modificaciones, usos o adaptaciones de la presente invención siguiendo en general los principios de la invención e incluyendo cualquier variación de la presente divulgación que sea conocida o convencional en el campo de la actividad en la que se encuentra la presente invención, lo que puede aplicarse a los elementos esenciales mencionados anteriormente.

15

## REIVINDICACIONES

1. Material que consiste en al menos una mezcla de partículas dispersadas en al menos un polímero, **caracterizado por que** la mezcla de partículas consiste en partículas que tienen una distribución granulométrica  $d_{50}$  comprendida entre 0,1 y 50  $\mu\text{m}$ , consistiendo dichas partículas en un soporte basado en al menos un material activo  $M_1$  de tamaño medio  $T_1$  y de superficie específica  $S_1$  sobre la cual están unidas, a través de enlaces físicos y/o químicos, partículas de al menos un material conductor de la electricidad  $M_2$  de tamaño medio  $T_2$  y de superficie específica  $S_2$ , siendo dicha mezcla de partículas tal que:
- 5
- 10
- la relación de tamaños medios  $T_1/T_2$  está comprendida entre 5 y 10.000;
  - la relación de superficies específicas  $S_1/S_2$  está comprendida entre 1/300 y 1/2;
  - y la superficie específica  $S_2$  del material conductor de la electricidad  $M_2$  es inferior a 200  $\text{m}^2/\text{g}$ ;
- teniendo dicho material una porosidad inferior al 20 %.
- 15
2. Material de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas del material activo  $M_1$ , están recubiertas en 1 al 50 % de su superficie con el material conductor de la electricidad  $M_2$ .
3. Material de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material conductor de la electricidad  $M_2$  presenta una resistividad comprendida entre 0,03 y 0,2  $\Omega\cdot\text{cm}$ .
- 20
4. Material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el material conductor de la electricidad  $M_2$  presenta una superficie específica  $S_2$  que está comprendida entre 20 y 100  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 25
5. Material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que las partículas del material conductor de la electricidad  $M_2$  constituyen una mezcla homogénea y **caracterizado por** una distribución monodispersada, cuyo pico está comprendido entre 1 nm y 100 nm.
- 30
6. Material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el material activo  $M_1$  presenta una superficie específica  $S_1$ , que está entre comprendida entre 1 y 10  $\text{m}^2/\text{g}$ .
7. Material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el material activo  $M_1$  se selecciona del grupo que consiste en:
- 35
- a) óxidos de metales de transición, preferiblemente los seleccionados del grupo que consiste en  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{LiV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  litiado,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{LiCoO}_2$ ;
  - b) fosfatos de transición, preferiblemente los seleccionados del grupo que consiste en  $\text{LiFePO}_4$  y  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$  ( $x \leq 1$ );
  - c) silicatos de metal de transición, preferiblemente silicatos de hierro, y más preferiblemente aquellos seleccionados del grupo que consiste en  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{GeSiO}_4$  y
  - d) una mezcla de al menos dos entidades químicas definidas en los puntos a) ac) anteriores.
- 40
8. Material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende más de un material conductor de la electricidad  $M_2$ , al menos uno de los cuales se selecciona del grupo que consiste en negros de carbono, grafitos, fibras de carbono y mezclas de al menos dos de los mismos.
- 45
9. Material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el polímero es un polímero de 3 ramas o un polímero de 4 ramas seleccionado del grupo que consiste en polímeros de tipo EG y/o mezclas de los mismos, así como del grupo de los correspondientes polímeros salificados.
- 50
10. Material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** la cantidad de polímero representa del 10 % al 50 % de la cantidad total de material conductor de la electricidad  $M_2$  y de material activo  $M_1$ .
- 55
11. Procedimiento de preparación de un material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las siguientes etapas:
- 60
- preparar una mezcla por cotriturado en seco por fusión mecánica en una relación de masas de  $1\% \leq M_2/M_1 \leq 15\%$  de un material activo  $M_1$  que tiene una superficie específica  $S_1$  y un material conductor de la electricidad  $M_2$  que tiene una superficie específica  $S_2$  tal que  $S_1/S_2$  está comprendida entre 1/300 y 1/2, estando comprendida la relación del tamaño de las partículas  $T_1/T_2$  entre 5 y 10.000;
- siendo dicha mezcla homogénea y con un porcentaje en masa de aglomerados que representan menos del 15 % y
- 65
- dispersar el cotriturado dispersado en una solución de polímero, comprendiendo dicha solución de polímero de 5

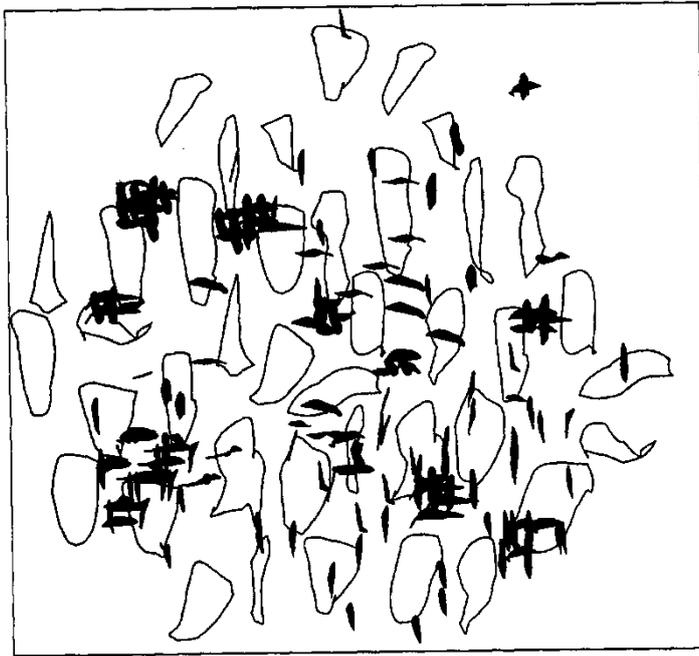
% a 35 % de uno o más polímeros y de 65 % a 95 % de un disolvente o 50 % de uno o más polímeros y 50 % de un disolvente, siendo seleccionado dicho disolvente del grupo de disolventes orgánicos o mezclas de al menos dos disolventes orgánicos seleccionados del grupo que consiste en disolventes no polares alifáticos o cicloalifáticos.

5 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la cotrituración se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 60 °C y con un aporte de energía que está comprendido entre 0,1 kWh y 1,5 kWh por kg de polvo.

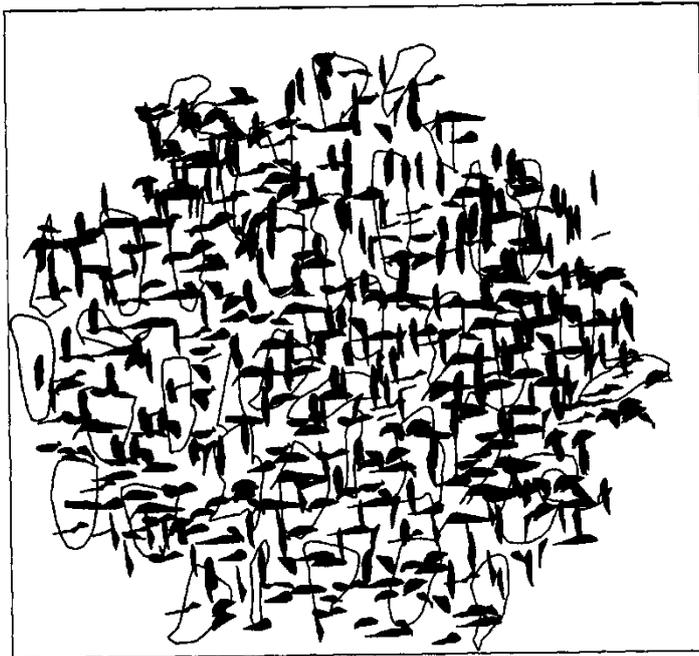
10 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, en el que la cotrituración se lleva a cabo en presencia de un gas inerte.

15 14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que la cotrituración se lleva a cabo durante un periodo de tiempo que varía de 5 a 180 minutos.

20 15. Electrodo para un dispositivo electroquímico, **caracterizado por que** comprende un material polimérico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, siendo dicho dispositivo electroquímico del tipo de batería de polímero o del tipo de batería de electrolito polimérico para una mezcla de polímero seco.



 Aglomerado



 Material activo  
 Conductor de la electricidad

FIG. 1B

FIG. 1A

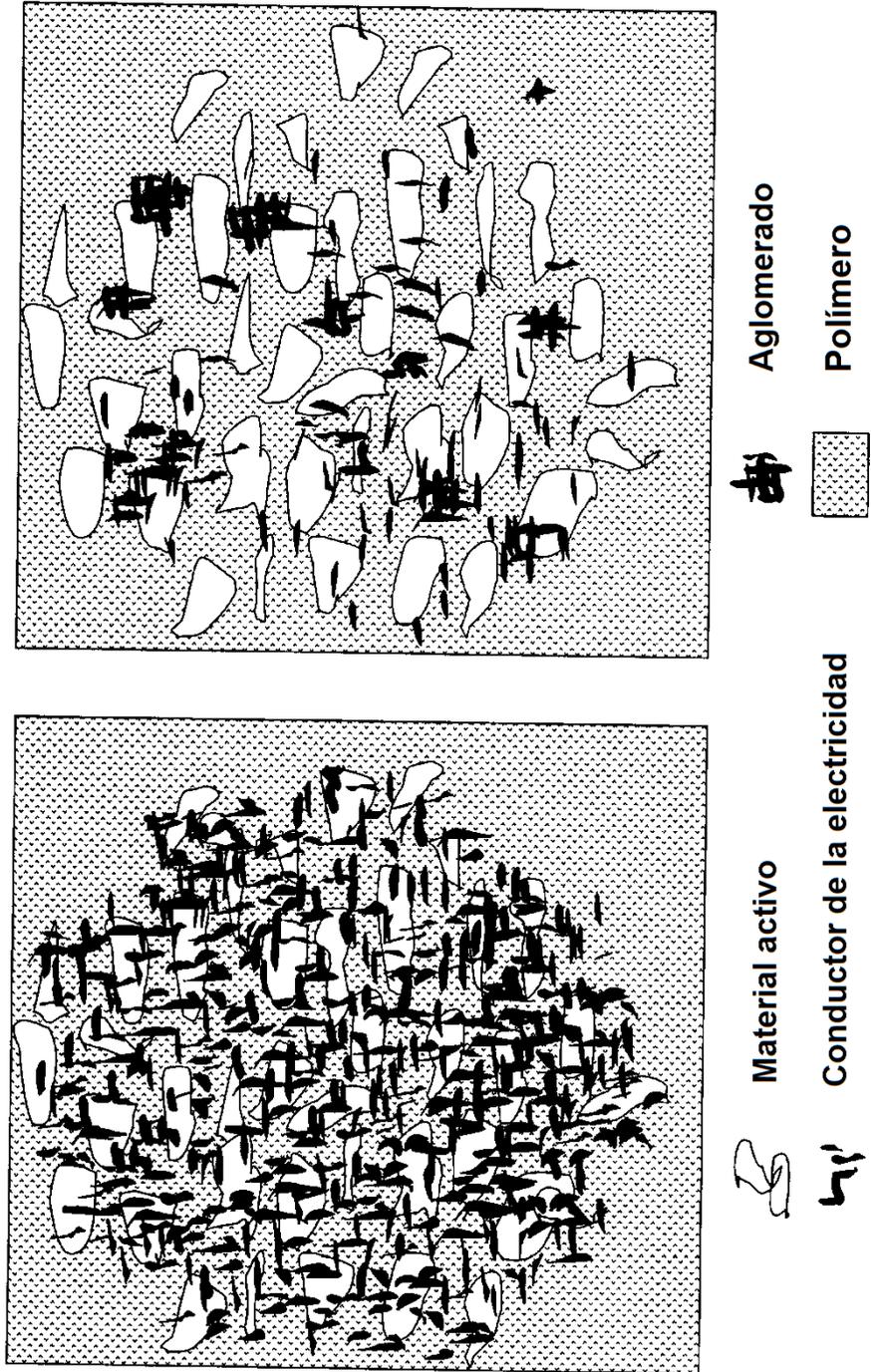


FIG. 2B

FIG. 2A

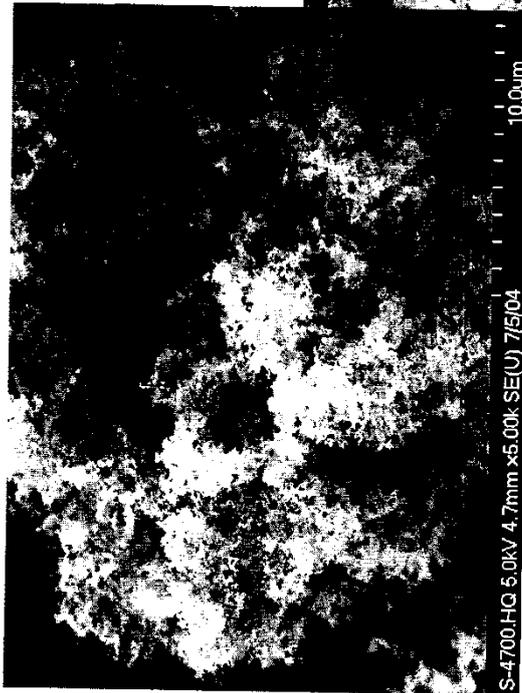


FIG. 3A

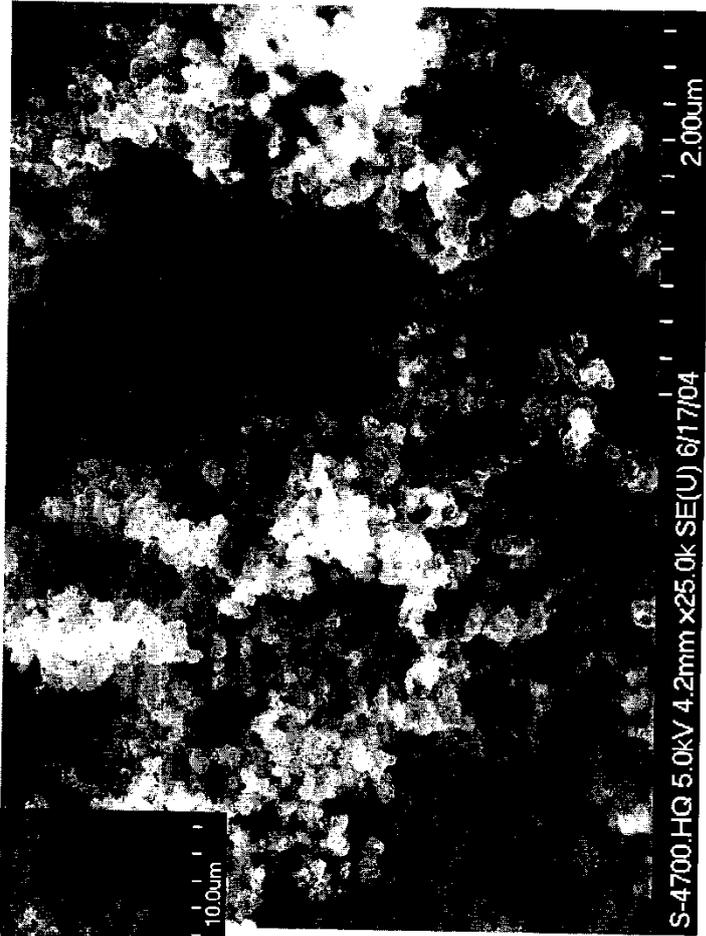


FIG. 3B

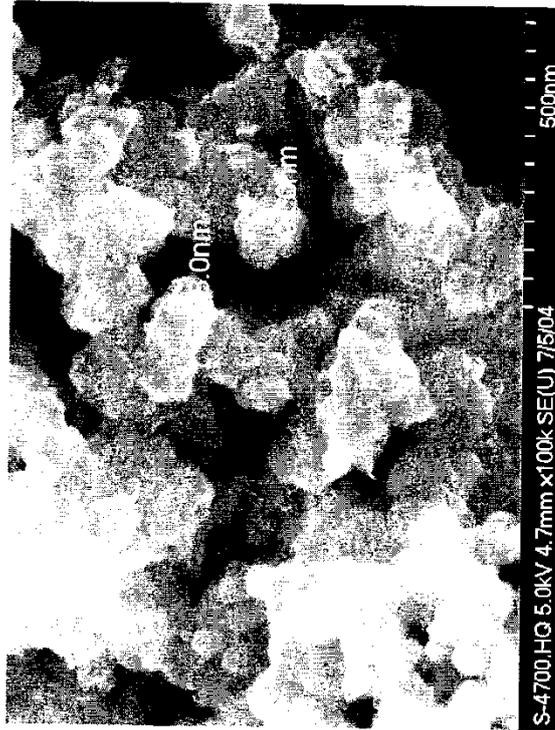


FIG. 4B

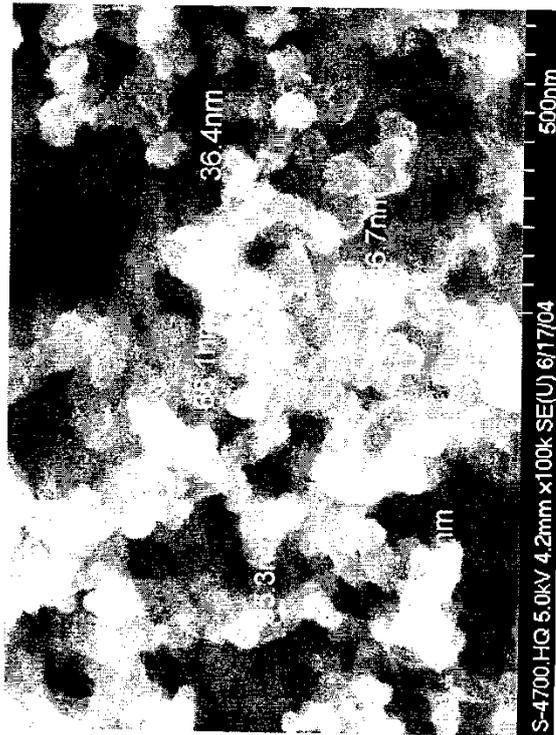


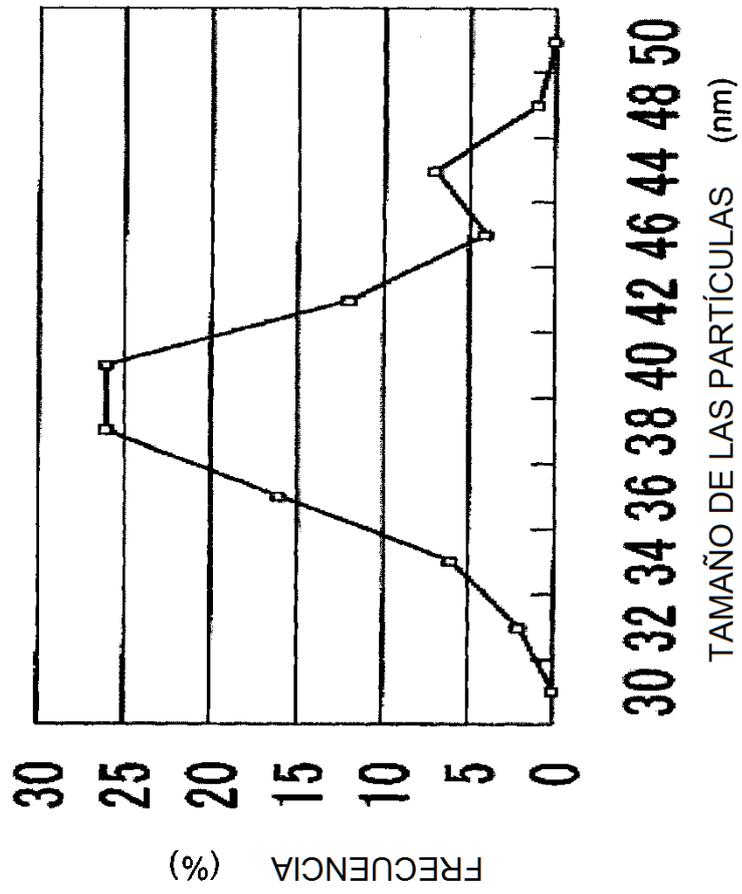
FIG. 4A



FIG. 5B



FIG. 5A



**FIG. 6**



FIG. 7