

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 080**

51 Int. Cl.:

<b>H01G 11/24</b>	(2013.01) <b>H01M 4/136</b>	(2010.01)
<b>H01G 11/32</b>	(2013.01) <b>H01M 4/485</b>	(2010.01)
<b>H01G 11/38</b>	(2013.01) <b>H01M 4/505</b>	(2010.01)
<b>H01G 11/48</b>	(2013.01) <b>H01M 4/58</b>	(2010.01)
<b>H01G 11/50</b>	(2013.01) <b>H01M 4/587</b>	(2010.01)
<b>H01G 11/56</b>	(2013.01) <b>H01M 4/525</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/139</b>	(2010.01)	
<b>H01M 4/13</b>	(2010.01)	
<b>H01M 4/62</b>	(2006.01)	
<b>H01M 4/131</b>	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2004 PCT/FR2004/000529**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.09.2004 WO04082047**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2004 E 04717657 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 1602139**

54 Título: **Procedimiento de elaboración de un material compuesto de electrodo**

30 Prioridad:

**07.03.2003 FR 0302891**

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

**01.03.2018**

73 Titular/es:

**BLUE SOLUTIONS (50.0%)  
Odet  
29500 Ergué Gabéric, FR y  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GUYOMARD, DOMINIQUE;  
GUY, DELPHINE;  
LESTRIEZ, BERNARD;  
GAUBICHER, JOËL y  
DESCHAMPS, MARC**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 657 080 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

Procedimiento de elaboración de un material compuesto de electrodo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la elaboración de un material para un electrodo compuesto utilizable en particular en una batería electroquímica o en un supercondensador, así como el material obtenido.

10 Se conocen los electrodos compuestos constituidos por un material que comprende la materia activa y un polímero que tiene una composición másica en oxígeno superior al 15% como aglutinante. Se ha utilizado en particular el POE para las baterías de tipo litio metal/polímero seco. En las baterías de tipo litio ion, o litio metal/polímero gelificado, que contienen un electrolito líquido, se han utilizado unos polímeros diferentes que el POE debido a la solubilidad conocida de POE en los electrolitos líquidos que es nefasta para el mantenimiento de la cohesión mecánica de los conjuntos electrodo y electrodo/colector de corriente durante la impregnación por el electrolito líquido.

15 Se conoce además, por D. Guyomard, *et al.*, [Solid State Ionics 69 (1994) 222-237] la preparación de un electrodo compuesto mediante un procedimiento que consiste en introducir la materia activa de electrodo y negro de carbono en una solución de PVDF en la ciclopentanona, en extender la pasta obtenida sobre una hoja metálica que puede servir de colector y en evaporar el disolvente ciclopentanona. Al contacto de un electrolito líquido en una batería, el electrodo compuesto está impregnado por el electrolito, lo que le confiere una conductividad iónica. El electrolito puede ser una solución de una sal de litio en una mezcla de disolventes no volátiles, por ejemplo EC+DEE (carbonato de etileno + dietoxietano) o EC+DMC (carbonato de dimetilo). El disolvente no volátil del electrolito actúa como plastificante para el PVDF.

20 Por otro lado, N-M. Choi, *et al.*, [J. Power Sources 112 (2002) 61-66] describen la preparación de un electrodo compuesto en el que el aglutinante comprende un polímero PMMA y un polímero PVdF o PVdF-HFP. Después de su preparación, se sumergen unos cátodos que contienen como aglutinante diversas mezclas PMMA/PVdF o PMMA/PVdF-HFP en una solución EC/PC LiPF<sub>6</sub> antes de ser montados en una célula electroquímica. El aglutinante del material de electrodo compuesto está entonces constituido por la mezcla de polímeros y un plastificante líquido.

30 El documento JP 10 172573 describe un electrodo negativo de una batería secundaria de litio, en la que se aplica una pasta sobre un colector. La pasta comprende un aglutinante y un polvo de carbono capaz de insertar reversiblemente unos iones litio. El aglutinante es un polímero compuesto constituido por el 55-80% en peso de PVDF y por el 20-45% en peso de PMMA. El material compuesto no contiene disolvente no volátil. El documento US 2002/073720 describe la utilización de un aglutinante polímero que comprende un primer aglutinante halogenado, tal como PVdF y un segundo aglutinante que es una poliimida para la elaboración de un material compuesto para un electrodo que contiene además una materia activa de electrodo y eventualmente un material que confiere una conducción electrónica.

40 Los inventores han encontrado ahora que el procedimiento de preparación del material que constituye un electrodo compuesto era determinante para las propiedades de dicho material y, en consecuencia, para los rendimientos del electrodo cuando se utilizaba en un dispositivo electroquímico, por ejemplo en una batería, en particular una batería de litio.

45 Es por ello que la presente invención tiene por objeto un procedimiento para la preparación de un material para un electrodo compuesto, el material obtenido, así como su utilización para un electrodo de una batería o de un supercondensador según las reivindicaciones 1 a 25.

50 El procedimiento según la invención para la preparación de un material compuesto de electrodo comprende:

- una 1ª etapa de preparación de una solución viscosa que contiene al menos un polímero P1 que tiene una composición másica en heteroátomo O, N, P o S superior o igual a 15%, al menos un polímero P2 que tiene una composición másica en heteroátomo O, N, P o S inferior o igual al 5%, un material que confiere una conductividad electrónica C1, una materia activa de electrodo M1, y al menos un disolvente no volátil S1,

55 - una 2ª etapa de elaboración de una película a partir de la solución viscosa obtenida.

60 El procedimiento puede comprender además una etapa que consiste en añadir una sal. La sal se puede introducir en el material o bien añadiendo dicha sal (sola o en solución en un disolvente volátil) durante la preparación de la solución viscosa, o bien impregnando la película obtenida a partir de la solución viscosa por una solución de dicha sal en un disolvente volátil. La sal se selecciona en función de la utilización prevista para el material compuesto. Por ejemplo, si el material compuesto está destinado a formar un electrodo para una batería de litio, la sal se selecciona entre las sales de litio. Cuando el material está destinado a formar un electrodo para una supercapacidad, la sal se selecciona preferentemente entre las sales de cationes pesados.

65 El procedimiento puede también comprender una etapa de densificación de la película por aplicación de una presión

en caliente. La presión está comprendida preferentemente entre 10 y 1000 bares, y la temperatura entre 50°C y 140°C. Esta etapa se puede efectuar con la ayuda de una calandria.

5 Durante la preparación de la solución viscosa, los polímeros P1 y P2 se introducen en estado puro o en forma de una solución en un disolvente volátil; C1 se introduce al estado puro o en forma de una suspensión o de una solución (según su naturaleza) en un disolvente volátil.

10 El polímero P1 tiene una fuerte interactividad con el disolvente no volátil S1, confiriendo el material una conductividad electrónica C1 y la materia activa de electrodo M1. Se pueden seleccionar entre los poliéteres, los poliésteres, los polímeros poliacrílicos, los policarbonatos, las poliiminas, las poliamidas, las poliacrilamidas, los poliuretanos, los poliepóxidos, los polifosfazenos y las polisulfonas. Se prefieren particularmente los polímeros P1 en los que el heteroátomo es O o N. A título de ejemplo, se pueden citar los poliéteres tales como los homopolímeros y los copolímeros de óxido de etileno, de óxido de metileno, de óxido de propileno, de epíclorhidrona o de alilglicidiléter, los poliésteres tales como los homopolímeros y los copolímeros de etileno tereftalato, de butileno tereftalato o de acetato de vinilo, los polímeros poliacrílicos tales como los homopolímeros y los copolímeros de acrilamida, de acrilato de metilo, de acrilato de etilo, de acrilato de propilo, de acrilato de butilo, de acrilato de etilhexilo, de acrilato de estearilo, de etilenglicol diacrilato, de trietilenglicol dimetacrilato, de metacrilato de metilo o de ácido acrílico, los homopolímeros y los copolímeros de acrilonitrilo, los homopolímeros y los copolímeros de acetato de vinilo y de alcohol de vinilo, los policarbonatos tales como los homopolímeros y los copolímeros de carbonato de bisfenol A, las poli(etilenimina). Se pueden además citar las polisulfonas tales como los homopolímeros y copolímeros de vinilpirrolidona o de vinilsulfona. Por copolímero, se entiende, en el presente documento, un compuesto polimérico obtenido a partir de al menos dos monómeros diferentes. Los poli(óxido de etileno) POE y los poli(metacrilato de metilo) PMMA son particularmente interesantes.

25 El polímero P2 tiene una baja interactividad con M1 y C1. A título de ejemplo, se pueden citar los homopolímeros y los copolímeros de cloruro de vinilo, de fluoruro de vinilideno, de cloruro de vinilideno, de tetrafluoruro de etileno, de clorotrifluoroetileno y los copolímeros de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno (PVdF-HFP). Se pueden citar también las poliolefinas y los elastómeros tales como los homopolímeros y los copolímeros de etileno, de propileno, de estireno, de butadieno o de cloropreno.

30 El disolvente orgánico líquido no volátil S1 está constituido por uno o varios compuestos seleccionados entre:

- carbonatos lineales y cíclicos.

35 El disolvente S1 está constituido preferentemente por uno o varios carbonatos seleccionados entre el carbonato de etileno (EC), el carbonato de propileno (PC), el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo y el carbonato de metilo y de etilo.

40 El compuesto C1 puede estar constituido por grafito, fibras de carbono, nanoflos de carbono, nanotubos de carbono, o polímeros conductores electrónicos. Se prefiere particularmente el negro de carbono, que no cataliza la oxidación del electrolito de potencial elevado. Numerosos negros de carbono del comercio responden a esta condición. Se pueden citar en particular los compuestos Ensagri Super S<sup>®</sup> o Super P<sup>®</sup> comercializados por la compañía Chemetals.

45 Cuando el material compuesto según la invención está destinado a formar un electrodo positivo, la materia activa M1 se puede seleccionar en particular entre  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $0 < x < 4$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$ ,  $(0 < x < 3, 0 < n < 2)$ ,  $\text{LiFePO}_4$ , los fosfatos y sulfatos de hierro hidratados o no, los fosfatos y los sulfatos de vanadilo hidratados o no [por ejemplo  $\text{VO}_4$  y  $\text{Li}_x\text{VOPO}_4$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$   $(0 < n < 3, 0 < x < 2)$ ],  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , los compuestos derivados de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtenidos por sustitución, preferentemente, por Al, Ni y Co,  $\text{LiMnO}_2$ , los compuestos derivados de  $\text{LiMnO}_2$  obtenidos por sustitución, preferentemente por Al, Ni y Co,  $\text{LiCoO}_2$ , los compuestos derivados de  $\text{LiCoO}_2$  obtenidos por sustitución, preferentemente por Al, Ti, Mg, Ni y Mn [por ejemplo  $\text{LiAl}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ ,  $(x < 0,5, y < 1)$ ].

50 Cuando el material compuesto según la invención está destinado a formar un electrodo negativo, la materia activa M1 se puede seleccionar en particular entre:

55 - los compuestos carbonados (grafitos naturales o sintéticos, carbonos desordenados, etc.),

- las aleaciones con litio de tipo  $\text{Li}_x\text{M}$  (M=Sn, Sb, Si, etc.) (obtenidos a partir de SnO, de SnO<sub>2</sub>, de compuestos de Sn, Sn-Fe(-C), de compuestos de Si, de compuestos de Sb), o

60 - los compuestos  $\text{Li}_x\text{Cu}_6\text{Sn}_5$   $(0 < x < 13)$ , los boratos de hierro, los pnicturos (por ejemplo  $\text{Li}_{3-x-y}\text{Co}_y\text{N}$ ,  $\text{Li}_{3-x-y}\text{Fe}_y\text{N}$ ,  $\text{Li}_x\text{MnP}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{FeP}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{FeSb}_2$ , etc.), los óxidos simples con descomposición reversible (por ejemplo CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.), y los óxidos de inserción tales como los titanatos (por ejemplo TiO<sub>2</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), MoO<sub>3</sub> o WO<sub>3</sub>.

65 La preparación de la solución viscosa se puede efectuar en una sola fase o en dos fases sucesivas. Cuando se efectúa en dos fases sucesivas, un primer modo de realización consiste en preparar una solución viscosa que

contiene todos los constituyentes salvo S1, en formar una película a partir de esta solución, en secar la película para obtener un polvo, después en formar una nueva solución viscosa añadiendo S1 a este polvo, utilizándose esta nueva solución para la 2ª etapa. Un segundo modo de realización consiste en preparar una solución viscosa que contiene todos los constituyentes salvo P2, en formar una película a partir de esta solución, en secar la película para obtener un polvo, en formar una nueva solución viscosa añadiendo a este polvo una solución de P2 en un disolvente volátil, utilizándose esta nueva solución para la preparación de la película final.

La introducción de uno al menos de los constituyentes en forma de una solución en un disolvente volátil es ventajosa, debido a que mejora el contacto entre los diferentes constituyentes de la solución viscosa, y favorece la precipitación de P2 en forma cristalizada. Dicho disolvente se elimina después durante el secado de la película de la cual no constituye un componente.

La película se puede obtener a partir de la solución viscosa mediante cualquier medio convencional, por ejemplo mediante extrusión, o mediante esparcimiento sobre un sustrato seguido de un secado. En este último caso, es ventajoso utilizar como sustrato una hoja metálica susceptible de servir de colector para el electrodo, por ejemplo una hoja o una rejilla de aluminio o de acero inoxidable, una hoja o una rejilla de cobre o de níquel tratado por un revestimiento anticorrosión. La película sobre el sustrato así obtenida se puede utilizar directamente como electrodo.

El material compuesto según la invención está constituido por la materia activa de electrodo M1, confiriendo el material una conductividad electrónica C1, y un aglutinante orgánico que comprende un polímero P1 que tiene una composición másica en heteroátomo O, N, P o S superior o igual al 15%, un polímero P2 que tiene una composición másica en heteroátomo O, N, P o S inferior o igual al 5%, y un disolvente orgánico líquido no volátil S1. Se caracteriza por que, a escala submicrónica y a escala micrónica:

- el polímero P1 y el material C1 que confiere una conductividad electrónica forman una fase densa, homogénea y continua alrededor de los granos de materia activa;

- el polímero P2 está en forma de una fase dispersa que no contiene, o que contiene muy poco, material C1 (generalmente menos del 5% en masa) y cuya morfología que es de tipo esfera, cilindra, agujas o cintas crea una porosidad.

El material puede contener además una sal.

Los polímeros P1 y P2, el material C1, el disolvente no volátil S1, la materia activa de electrodo M1 y la sal son tales como se han definido anteriormente.

La presencia del disolvente líquido orgánico no volátil S1 en el material se puede detectar por un lado mediante análisis termogravimétrico y, por otro lado, por el espectro IR en el que las rayas específicas del disolvente son visibles.

La estructura submicrónica y micrónica del aglutinante se puede constatar en una muestra por la microscopía electrónica de barrido (MEB) y por la microscopía de fuerza atómica (AFM).

El material según la invención es útil para la elaboración de electrodos para unos dispositivos electroquímicos, en particular en las baterías de litio o en los supercondensadores. Otro objeto de la invención está constituido por un electrodo compuesto constituido por el material según la invención.

Una batería de litio comprende un electrodo negativo constituido por litio metálico, una aleación de litio o un compuesto de inserción del litio y un electrodo positivo, siendo los dos electrodos separados por el electrolito que contiene una sal de litio. El electrodo positivo puede ser un electrodo compuesto según la invención que contiene una materia activa de electrodo positivo tal como se ha definido anteriormente. Cuando el electrodo negativo está constituido por un compuesto de inserción del litio, puede también estar constituida por un material según la invención en el que la materia activa es una materia activa de electrodo negativo tal como se ha definido anteriormente. En los electrodos compuestos negativos o positivos de la batería de litio, la sal del material compuesto es una sal de litio, preferentemente idéntica a la sal de litio del electrolito, por ejemplo LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiC<sub>4</sub>BO<sub>8</sub>, Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, Li[(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>3</sub>], LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, y LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Se prefiere particularmente LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Un supercondensador está constituido por dos electrodos de gran superficie específica separados por un electrolito. Los electrodos compuestos positivos y negativos, tales como se han definido anteriormente, se pueden utilizar en un supercondensador. La sal del material compuesto se selecciona preferentemente entre las sales de un catión pesado. A título de ejemplo, se puede citar las sales de R<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (oxonio), NR<sub>4</sub><sup>+</sup> (amonio), RC(NHR<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> (amidinio), C(NHR<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> (guanidinio), C<sub>5</sub>R<sub>6</sub>N<sup>+</sup> (piridinio), C<sub>3</sub>R<sub>5</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> (imidazolio), C<sub>3</sub>R<sub>7</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> (imidazolinio), C<sub>2</sub>R<sub>4</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> (triazolio), SR<sub>3</sub><sup>+</sup> (sulfonio), PR<sub>4</sub><sup>+</sup> (fosfonio), IR<sub>2</sub><sup>+</sup> (yodonio), (C<sub>6</sub>R<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup> (carbonio), en los que los radicales R pueden ser idénticos o diferentes, seleccionándose dichos radicales preferentemente entre los radicales alquilo, alquenilo, oxaalquilo, oxaalquenilo, azaalquilo, azaalquenilo, tialquilo, tia-alquenilo, silaalquilo, silaalquenilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo,

alquenilarilo, dialquilamino y dialquilazo, teniendo dichos radicales preferentemente como máximo 5 átomos de carbono. Es particularmente ventajoso utilizar para el electrolito una sal idéntica a la que es parte del material del electrodo.

5 La presente invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes, a los que no está no obstante limitada. Se han preparado también unos electrodos según la técnica anterior y se han ensayado sus rendimientos con respecto a los electrodos de la invención.

#### Ejemplo 1

10 Se ha preparado un electrodo positivo constituido de un material compuesto cuya composición en peso es la siguiente:

15 \* 13% de POE que tiene una masa molar de 300 000 g/mol,

\* 13% de un copolímero PVdF-HFP al 12% en masa de HFP,

\* 20% de una mezcla EC-PC (50-50 en vol.),

20 \* 43% de  $\text{LiV}_3\text{O}_8$

\* 11% de carbono.

25 Se ha preparado una suspensión homogénea de carbono y de  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  en acrilonitrilo, y una solución de EC, PC, POE y PVdF-HFP en acrilonitrilo. Se ha añadido después la solución a la suspensión y se ha mantenido la mezcla a temperatura ambiente durante 24 h, para obtener una solución viscosa.

30 La solución viscosa se ha esparcido sobre una hoja de aluminio que se dejó al aire para permitir la evaporación del acrilonitrilo, después se colocó en un horno a 50°C bajo vacío durante 12 horas. El conjunto así obtenido puede constituir el electrodo positivo [designado a continuación mediante electrodo (a)] de una batería.

35 Las figuras 1 y 2 representan unas fotografías de microscopio electrónico de barrido (MEB) del material compuesto obtenido, respectivamente con un aumento de 300 y de 30000. Parece que el procedimiento según la invención permite obtener un material en el que el polímero P1 (POE) se impregna de manera homogénea por el disolvente no volátil que sirve de plastificante. Los granos de materia activa se recubren de manera homogénea por una mezcla de POE y de negro de carbono plastificado por el disolvente líquido plastificante EC+PC, lo que aumenta la conductividad iónica y la conductividad electrónica del electrodo compuesto. La presencia del polímero P2 (PVdF-HFP), que no tiene ninguna interacción con la superficie del material activo y el negro de carbono, crea una porosidad en el material del electrodo, lo que favorece la absorción de un electrolito líquido y, por lo tanto, la conductividad iónica.

40 El electrodo (a) se ha montado en una batería que tiene un ánodo de litio y un electrolito líquido constituido por una solución de LiTFSI en una mezcla EC-PC. Se midieron los rendimientos en ciclado y se compararon a las de una batería similar en la que el electrodo positivo es un electrodo (b) cuya composición inicial es 54% $\text{LiV}_3\text{O}_8$ , 14%C, 16%PVdF-HFP y 16% POE, siendo la mezcla EC/PC introducida a posteriori por impregnación del electrodo por el electrolito durante el ciclado según una técnica análoga a la de la técnica anterior Choi antes citada. El ciclado se ha efectuado entre 3,3 V y 2 V, a regímenes de reducción y de oxidación de (D/5-C/10).

45 Los espectros infra-rojos (ATR-IR) en función del número de onda  $\nu$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) son representados en la figura 3 para el material compuesto según la invención que constituye el electrodo (a) y en la figura 4 para el material cuya composición inicial es la del electrodo (b). Parece que el material obtenido según la invención presenta una marca ATR-IR diferente de la del material obtenido según la técnica anterior. Esta diferencia es la presencia de picos de absorción del disolvente no volátil (aquí EC-PC a 1775 y 1800  $\text{cm}^{-1}$ ).

50 La figura 5 representa la evolución de la capacidad Q (en mAh/g) en función del número de ciclos N. La correspondencia entre las dos curvas y las muestras es la siguiente: Curva -■-■-: muestra a según la invención Curva -●-●-: muestra b comparativa

55 La comparación de las curvas de ciclado muestra una mejora sustancial de la capacidad cuando el disolvente EC/PC se introduce durante la fabricación del material compuesto que constituye el electrodo.

#### Ejemplo 2

60 De la misma manera que en el ejemplo 1, se han preparado tres electrodos positivos constituidos por un material cuya composición (en partes en peso) es la siguiente:

65

Constituyente	Muestra b	Muestra c	Muestra d
LiV <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	59,5	38	38
Carbono	4,9	10	10
PVdF-HFP	4,5	11	11
POE	0	0	11
PMMA	1,1	11	0
EC/PC 50/50	30	30	30

5 Se ha preparado una suspensión homogénea de carbono y de LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> en acrilonitrilo, una solución de EC, PC, POE y PVdF-HFP en acrilonitrilo (para la muestra d) y una solución de EC, PC, PMMA y PVdF-HFP en una mezcla de acrilonitrilo y de THF (para las muestras c y d). Para cada ensayo, se ha añadido después la solución a la suspensión y se ha mantenido la mezcla a temperatura ambiente durante 24 h, para obtener una solución viscosa.

La solución viscosa se ha esparcido sobre una hoja de aluminio que se ha dejado al aire libre para permitir la evaporación del disolvente volátil, después se colocó en un horno a 50°C bajo vacío durante 12 horas.

10 Cada uno de los electrodos así obtenidos se ha montado en una batería que tiene un ánodo de litio y un electrolito líquido constituido por una solución de LiTFSI en una mezcla EC-PC. Se midieron los rendimientos en ciclado.

15 A título comparativo, se ha preparado también un electrodo compuesto según la técnica anterior Choi, *et al.* antes citado, que no contiene disolvente no volátil plastificante y que tiene la composición inicial (en partes en peso) siguiente (muestra a):

LiV <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Carbono	PVdF-HFP	PMMA
85	7	6,4	1,6

20 Se ha preparado una suspensión homogénea de carbono y de LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> en acrilonitrilo, y una solución de PMMA y PVdF-HFP en una mezcla de acrilonitrilo y de THF. Se ha añadido después la solución a la suspensión y se ha mantenido la mezcla a temperatura ambiente durante 24 h, para obtener una solución viscosa. La solución viscosa se ha esparcido sobre una hoja de aluminio que se ha dejado al aire para permitir la evaporación del disolvente volátil, después se colocó en un horno a 50°C bajo vacío durante 12 horas. El conjunto así obtenido ha formado un electrodo positivo que se ha montado en una batería análoga a la que se utilizó para los electrodos según la invención, y se han medido los rendimientos en ciclado en condiciones análogas a las que se han utilizado para los tres electrodos del presente ejemplo conforme a la invención.

30 La figura 6 representa la evolución de la capacidad Q (en mAh/g) en función del número de ciclos N. El ciclado se ha efectuado entre 3,3 V y 2 V, a regímenes de reducción y de oxidación de (D/5-C/10). La correspondencia entre las curvas y las muestras es la siguiente:

Curva -●--●-: muestra a según la técnica anterior

Curva -■--■-: muestra b según la invención

35 Curva -◆--◆-: muestra c según la invención

Curva -▲--▲-: muestra d según la invención.

40 La muestra a corresponde a un electrodo compuesto constituido por un material que contiene únicamente la materia activa del electrodo, el carbono, el polímero P2 y el polímero P1 (PMMA). La muestra b corresponde a un electrodo compuesto constituido por un material que contiene un 70% en peso de una composición idéntica a la de la muestra a y un 30% en peso de un disolvente plastificante EC/PC. Como en el ejemplo 1, la comparación de las curvas de ciclado respectivas muestra una mejora sustancial de la capacidad cuando el material compuesto de electrodo contiene el disolvente no volátil plastificante a partir del origen.

45 Las muestras c y d corresponden a unos electrodos constituidos por un material similar al de la muestra b, en el que el polímero P1 se ha sustituido por POE (muestra c), es decir la proporción de polímero P1 se ha modificado. Parece que el cambio de polímero P1 o el cambio de proporciones de polímero P1 no modifica el buen nivel de rendimiento obtenido por la presencia del disolvente plastificante en el material compuesto a partir del origen.

50 Ejemplo 3

De la misma manera que en el ejemplo 1, se ha preparado un electrodo positivo constituido por un material cuya composición (en partes en peso) es la siguiente:

55

constituyente	Muestra 3
LiV <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	40
Carbono	10,4
PVdF-HFP	8,8
POE	8,8
LiTFSI	2
EC/PC 50/50	30

Se ha preparado una suspensión homogénea de carbono y de LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> en acrilonitrilo, y una solución de EC, PC, LiTFSI, POE y PVdF-HFP en acrilonitrilo. Se ha añadido después la solución a la suspensión y se ha mantenido la mezcla a temperatura ambiente durante 24 h, para obtener una solución viscosa.

5 La solución viscosa se ha esparcido sobre una hoja de aluminio que se ha dejado al aire libre para permitir la evaporación del disolvente volátil, después se colocó en un horno a 50°C bajo vacío durante 1 hora.

10 El electrodo así obtenido se ha montado en una batería que tiene un ánodo de litio y un electrolito líquido constituido por una solución de LiTFSI en una mezcla EC-PC. Se ha medido el rendimiento en ciclado.

La figura 7 representa la evolución de la capacidad Q (en mAh/g) en función del número de ciclos N. El ciclado se ha efectuado entre 3,7V y 2V a regímenes de reducción y de oxidación de (D/5-C/10).

15 La presencia de sal y de disolvente plastificante en el material compuesto a partir del origen asegura una capacidad elevada de 250 mAh/g estable en ciclado.

#### Ejemplo 4

20 De la misma manera que en el ejemplo 1, se han preparado dos electrodos positivos constituidos por un material cuya composición (en partes en peso) es la siguiente:

constituyente	Muestra 4a	Muestra 4b
VOSO <sub>4</sub>	71	54
Carbono	18	14
PVdF-HFP	11	8
POE	0	8
EC/PC 50/50	0	16

25 Se ha preparado una suspensión homogénea de carbono y de VOSO<sub>4</sub> en acrilonitrilo, y una solución de EC, PC, POE y PVdF-HFP en acrilonitrilo (para la muestra 4b según la invención) o una solución de PVdF-HFP en acrilonitrilo (para la muestra 4a comparativa). Se ha añadido después la solución a la suspensión y se ha mantenido la mezcla a temperatura ambiente durante 24 h, para obtener una solución viscosa.

30 La solución viscosa se ha esparcido sobre una hoja de aluminio que se ha dejado al aire para permitir la evaporación del disolvente volátil, después se colocó en un horno a 50°C bajo vacío durante 12 horas.

Cada uno de los electrodos así obtenidos se ha montado en una batería que tiene un ánodo de litio y un electrolito líquido constituido por una solución de LiTFSI en una mezcla EC-PC. Se midieron los rendimientos en ciclado.

35 La figura 8 representa la evolución de la capacidad Q (en mAh/g) (curvas designadas -μ--μ-) y la evolución de la energía E (en Wh/kg) (curvas designadas -λ--λ-) en función del número de ciclos N. Se ha efectuado el ciclado entre 3,5 V y 2,0 V a regímenes de reducción y de oxidación de (D/5-C/10) para los seis primeros ciclos, después de (D/10-C/10) para los siguientes.

40 Se constata un aumento de capacidad y de energía de aproximadamente el 60% y el 82% respectivamente después de la utilización de un material que contiene unos polímeros de tipo P1 y P2, y un disolvente no volátil plastificante introducido a partir del origen.

#### Ejemplo 5

45 De la misma manera que en el ejemplo 1, se han preparado dos electrodos positivos constituidos por un material compuesto cuya composición (en partes en peso) es la siguiente:

Constituyente	Muestra 5a	Muestra 5b
LiFePO <sub>4</sub>	71	54
Carbono	18	14
PVdF-HFP	11	8
POE	0	8
EC/PC 50/50	0	16

- 5 Se ha preparado una suspensión homogénea de carbono y de LiFePO<sub>4</sub> en acrilonitrilo, y una solución de EC, PC, POE y PVdF-HFP en acrilonitrilo (para la muestra 5b según la invención) o una solución de PVdF-HFP en acrilonitrilo (para la muestra 5a comparativa). Se ha añadido después la solución a la suspensión y se ha mantenido la mezcla a temperatura ambiente durante 24 h, para obtener una solución viscosa.
- 10 La solución viscosa se ha esparcido sobre una hoja de aluminio que se ha dejado al aire para permitir la evaporación del disolvente volátil, después se colocó en un horno a 50°C bajo vacío durante 12 horas.
- Cada uno de los electrodos así obtenidos se ha montado en una batería que tiene un ánodo de litio y un electrolito líquido constituido por una solución de LiTFSI en una mezcla EC-PC. Se midieron los rendimientos en ciclado.
- 15 La figura 9 representa la evolución de la capacidad Q (en mAh/g) (curvas designadas -o-o-) y la evolución de la energía E (en Wh/kg) (curvas designadas -●-●-) en función del número de ciclos N. Se ha efectuado el ciclado entre 3,7 y 2,7 V a regímenes de reducción y de oxidación de (D/5-C/5) para a, y de (D/5-C/5) para los tres primeros ciclos, después (D/10-C/10) para los siguiente en el caso de b.
- 20 Como en los ejemplos anteriores, se constata un aumento de capacidad y de energía de aproximadamente el 60% y el 70% respectivamente en el primer ciclo tras la utilización de un material que contiene un disolvente no volátil plastificante a partir del origen.



**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de preparación de un material compuesto de electrodo, que comprende:
- una 1ª etapa de preparación de una solución viscosa que contiene al menos un polímero P1 que tiene una composición másica en heteroátomo O, N, P o S superior o igual al 15%, al menos un polímero P2 que tiene una composición másica en heteroátomo O, N, P o S inferior o igual al 5%, un material que confiere una conductividad electrónica C1, una materia activa de electrodo M1, y al menos un disolvente no volátil S1,
  - 10 - una 2ª etapa de elaboración de una película a partir de la solución viscosa obtenida.
- caracterizado por que, durante la 1ª etapa, los polímeros se introducen en estado puro o en forma de una solución en un disolvente volátil; C1 se introduce en estado puro o en forma de una suspensión o de una solución en un disolvente volátil; M1 se introduce en estado puro o en forma de una suspensión en un disolvente volátil; y por que:
- P1 se selecciona entre los poliéteres, los poliésteres, los polímeros poliacrílicos, los policarbonatos, las poliiminas, las poliamidas, las poliacrilamidas, los poliuretanos, los poliepóxidos y los polifosfazenos, las polisulfonas;
  - 20 - P2 se selecciona entre los homopolímeros y los copolímeros de cloruro de vinilo, de fluoruro de vinilideno, de cloruro de vinilideno, de tetrafluoruro de etileno, de clorotrifluoroetileno, los copolímeros de fluoruro de vinilideno y de hexafluoropropileno; las poliolefinas y los elastómeros;
  - el disolvente orgánico líquido no volátil S1 está constituido por uno o varios compuestos seleccionados entre los carbonatos lineales y cíclicos;
  - 25 - C1 está constituido por grafito, fibras de carbono, nanohilos de carbono, nanotubos de carbono, o polímeros conductores electrónicos.
- 30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende la introducción de una sal en el material.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la sal se introduce en el material añadiendo dicha sal sola o en solución en un disolvente volátil durante la preparación de la solución viscosa.
- 35 4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la sal se introduce impregnando la película obtenida a partir de la solución viscosa, por una solución de dicha sal en un disolvente volátil.
- 40 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende además una etapa de densificación que consiste en someter la película a una presión en caliente.
- 45 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el polímero P1 es un poliéter seleccionado entre los homopolímeros y los copolímeros de óxido de etileno, de óxido de metileno, de óxido de propileno, de epiclorhidrina o de alilglicidiléter, o un poliéster seleccionado entre los homopolímeros y los copolímeros de tereftalato de etileno, de tereftalato de butileno o de acetato de vinilo.
- 50 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el polímero P1 es un polímero poliacrílico seleccionado entre los homopolímeros y los copolímeros de acrilamida, de acrilato de metilo, de acrilato de etilo, de acrilato de propilo, de acrilato de butilo, de acrilato de etil-hexilo, de acrilato de estearilo, de diacrilato de etilenglicol, de dimetacrilato de trietilenglicol, de metacrilato de metilo o de ácido acrílico.
- 55 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el polímero P1 se selecciona entre los homopolímeros y los copolímeros de acrilonitrilo, los homopolímeros y los copolímeros de acetato de vinilo y de alcohol de vinilo, los homopolímeros y los copolímeros de carbonato de bisfenol A, las poli(etilenimina), los homopolímeros y copolímeros de vinilo pirrolidona o de vinilsulfona.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el disolvente volátil se selecciona entre el acrilonitrilo, el acetonitrilo, la ciclohexanona y el THF.
- 60 10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la preparación de la solución viscosa se efectúa en una sola fase.
- 65 11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la preparación de la solución viscosa comprende dos fases sucesivas, consistiendo la primera fase en preparar una solución viscosa que contiene todos los constituyentes salvo S1, en formar una película a partir de esta solución, y en secar la película para obtener un polvo, la segunda fase consiste en formar una nueva solución viscosa añadiendo S1 a este polvo, utilizándose esta

nueva solución para la elaboración de la película final.

12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la preparación de la solución viscosa comprende dos fases sucesivas, la primera fase consiste en preparar una solución viscosa que contiene todos los constituyentes salvo P2, en formar una película a partir de esta solución, en secar la película para obtener un polvo, la segunda fase consiste en formar nueva solución viscosa añadiendo a este polvo una solución de P2 en un disolvente volátil, utilizándose siendo esta nueva solución para la preparación de la película final.

13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, durante la 2ª etapa, la película se obtiene a partir de la solución viscosa preparada durante la 1ª etapa, por extrusión o por esparcimiento sobre un sustrato seguido de un secado.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que el sustrato utilizado para el esparcimiento es una hoja o una rejilla metálica susceptible de servir de colector para el electrodo.

15. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la materia activa de electrodo M1 se selecciona entre  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $0 < x < 4$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$ , ( $0 < x < 3$ ,  $0 < n < 2$ ),  $\text{LiFePO}_4$ , los fosfatos y sulfatos de hierro hidratados o no, los fosfatos y los sulfatos de vanadilo hidratados o no,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , los compuestos derivados de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtenidos por sustitución de Mn por Al, Ni y Co,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , los compuestos derivados de  $\text{LiMnO}_2$  obtenidos por sustitución de Mn por Al, Ni y Co,  $\text{LiCoO}_2$ , los compuestos derivados de  $\text{LiCoO}_2$  obtenidos por sustitución de Co por Al, Ti, Mg, Ni y Mn.

16. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la materia activa de electrodo M1 se selecciona entre:

- los compuestos carbonados,

- las aleaciones con litio de tipo  $\text{Li}_x\text{M}$  ( $\text{M}=\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Si}$ , etc.) (obtenidas a partir de  $\text{SnO}$ , de  $\text{SnO}_2$ , de compuestos de Sn, Sn-Fe(-C), de compuestos de Si, de compuestos de Sb), o

- los compuestos  $\text{Li}_x\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $0 < x < 13$ ), los boratos de hierro, los pnicturos (seleccionados entre  $\text{Li}_{3-x-y}\text{Co}_y\text{N}$ ,  $\text{Li}_{3-x-y}\text{Fe}_y\text{N}$ ,  $\text{Li}_x\text{MnP}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{FeP}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{FeSb}_2$ ), los óxidos simples con descomposición reversible, y los óxidos de inserción tales como los titanatos,  $\text{MoO}_3$  o  $\text{WO}_3$ .

17. Material obtenido mediante un procedimiento según la reivindicación 1, constituido por al menos un polímero P1 que tiene una composición másica en heteroátomo O, N, P o S superior o igual al 15%, al menos un polímero P2 que tiene una composición másica en heteroátomo O, N, P o S inferior o igual al 5%, un material que confiere una conductividad electrónica C1, una materia activa de electrodo M1 y al menos un disolvente no volátil S1, caracterizado por que, a escala submicrónica y a escala micrónica:

- el polímero P1 y el material C1 que confiere una conductividad electrónica forman una fase densa, homogénea y continua alrededor de los granos de materia activa;

- el polímero P2 está en forma de una fase dispersa que no contiene, o que contiene muy poco, material C1 y cuya morfología que es de tipo esfera, cilindra, agujas o cintas crea una porosidad.

18. Material según la reivindicación 17, caracterizado por que contiene una sal.

19. Electrodo compuesto, caracterizado por que está constituido por una película de un material compuesto según la reivindicación 17, depositada sobre un colector.

20. Electrodo compuesto, caracterizado por que está constituido por una película de un material compuesto según la reivindicación 18, depositado sobre un colector.

21. Electrodo compuesto según la reivindicación 20, caracterizado por que la sal del material compuesto es una sal de litio seleccionada entre  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiC}_4\text{BO}_8$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$  y  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ .

22. Electrodo compuesto según la reivindicación 20, caracterizado por que la sal del material compuesto es una sal de un catión seleccionado entre los cationes  $\text{R}_3\text{O}^+$  (oxonio),  $\text{NR}_4^+$  (amonio),  $\text{RC}(\text{NHR}_2)_2^+$  (amidinio),  $\text{C}(\text{NHR}_2)_3^+$  (guanidinio),  $\text{C}_5\text{R}_6\text{N}^+$  (piridinio),  $\text{C}_3\text{R}_5\text{N}_2^+$  (imidazolio),  $\text{C}_3\text{R}_7\text{N}_2^+$  (imidazolinio),  $\text{C}_2\text{R}_4\text{N}_3^+$  (triazolio),  $\text{SR}_3^+$  (sulfonio),  $\text{PR}_4^+$  (fosfonio),  $\text{IR}_2^+$  (yodonio),  $(\text{C}_6\text{R}_5)_3\text{C}^+$  (carbonio), en los que los radicales R pueden ser idénticos o diferentes, seleccionándose dichos radicales preferentemente entre los radicales alquilo, alquenilo, oxaalquilo, oxaalquenilo, azaalquilo, azaalquenilo, tialquilo, tia-alquenilo, silaalquilo, silaalquenilo, arilo, arilalquilo, alquilarilo, alquenilarilo, dialquilamino y dialquilazo.

23. Electrodo compuesto según la reivindicación 22, caracterizado por que los radicales R tienen preferentemente como máximo 5 átomos de carbono.

5 24. Batería constituida por un electrodo positivo y un electrodo negativo separado por un electrolito que comprende una sal de litio, caracterizado por que uno al menos de sus electrodos es un electrodo según una de las reivindicaciones 19 o 21.

10 25. Supercondensador constituido por dos electrodos separados por un electrolito, caracterizado por que uno al menos de los electrodos es un electrodo según una de las reivindicaciones 19 o 22.

Fig. 1

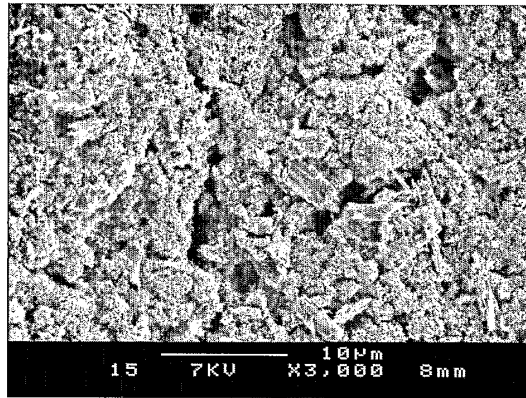


Fig. 2

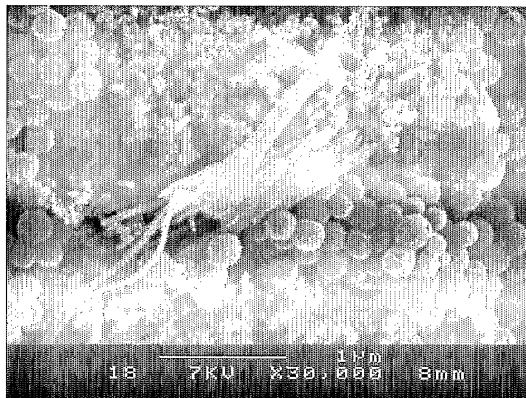


Fig. 3

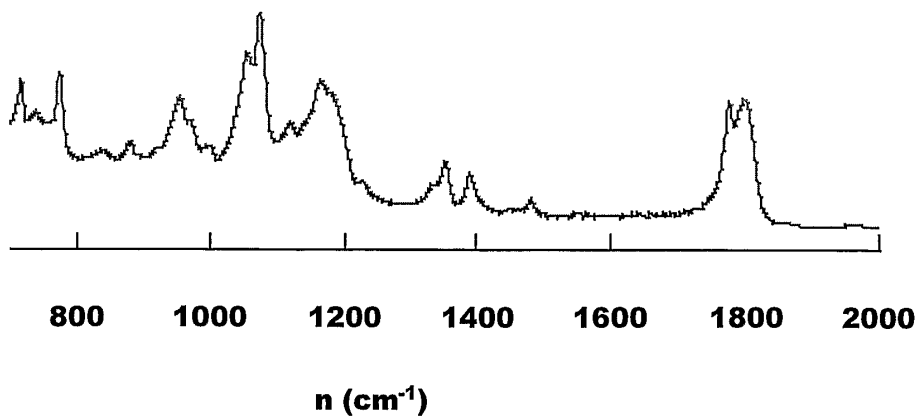


Fig. 4

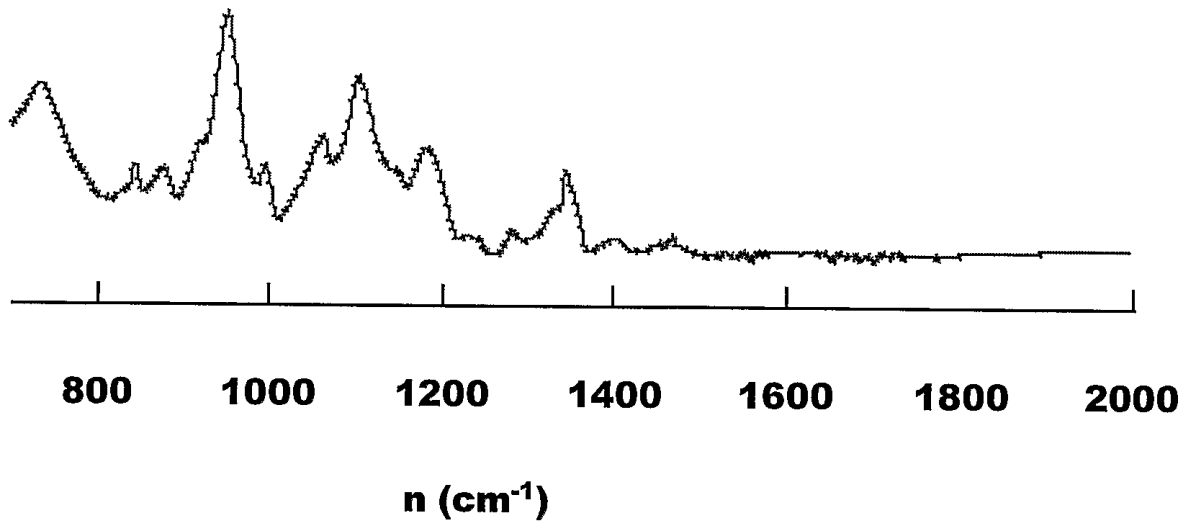


Fig. 5

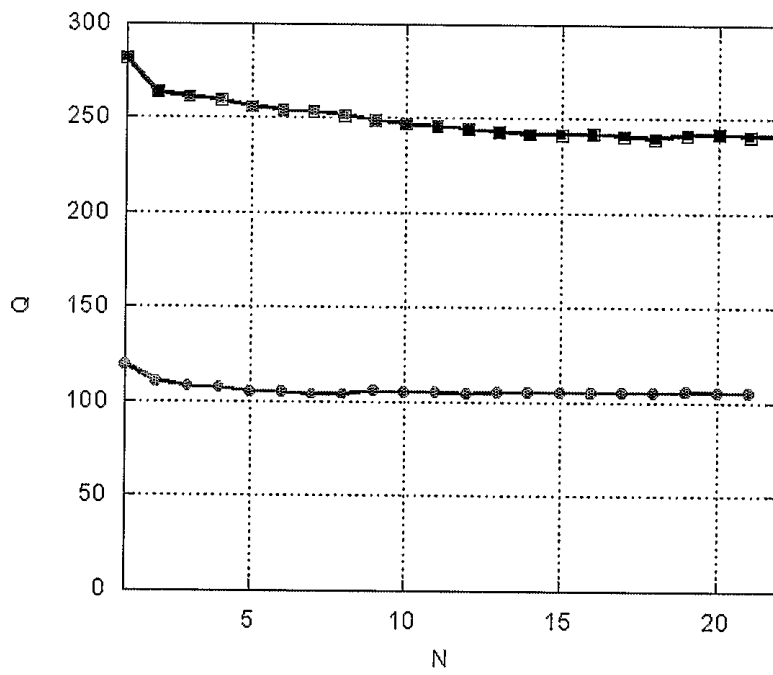


Fig. 6

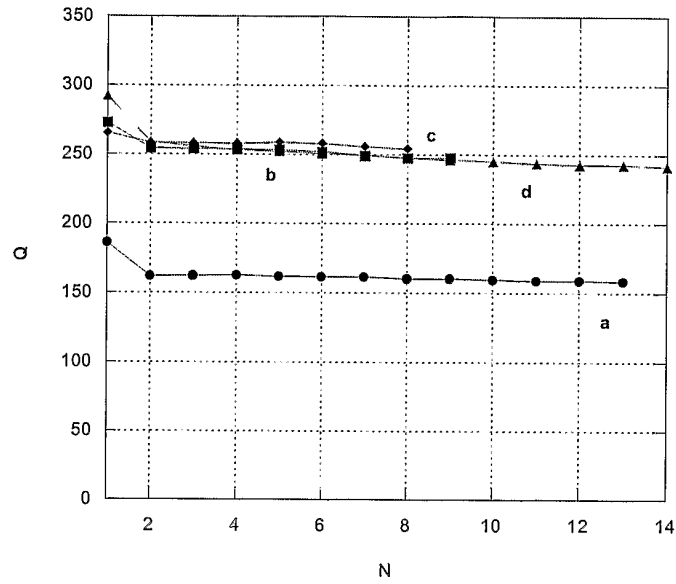


Fig. 7

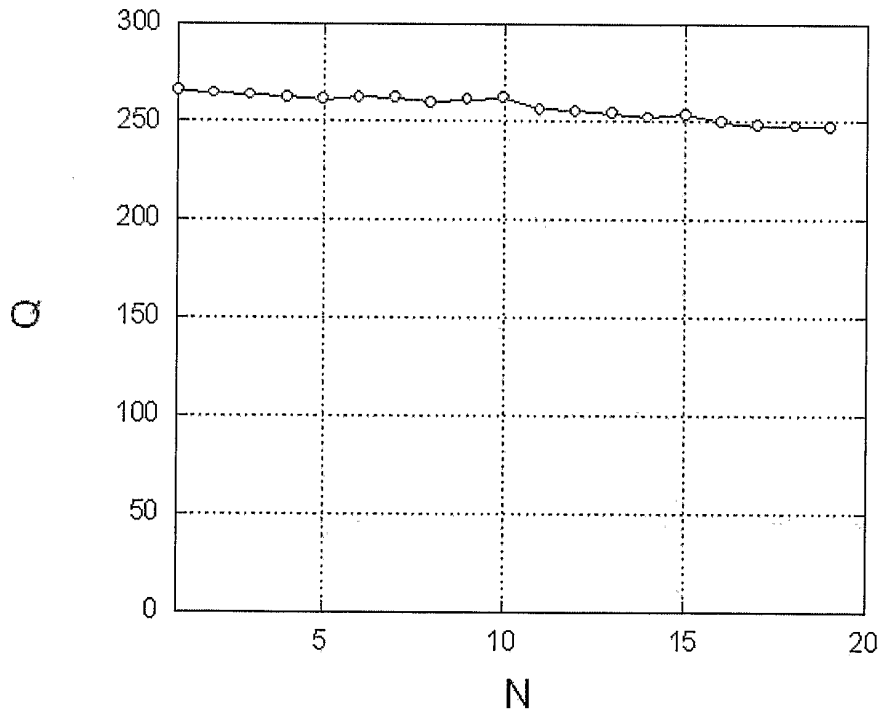


Fig. 8

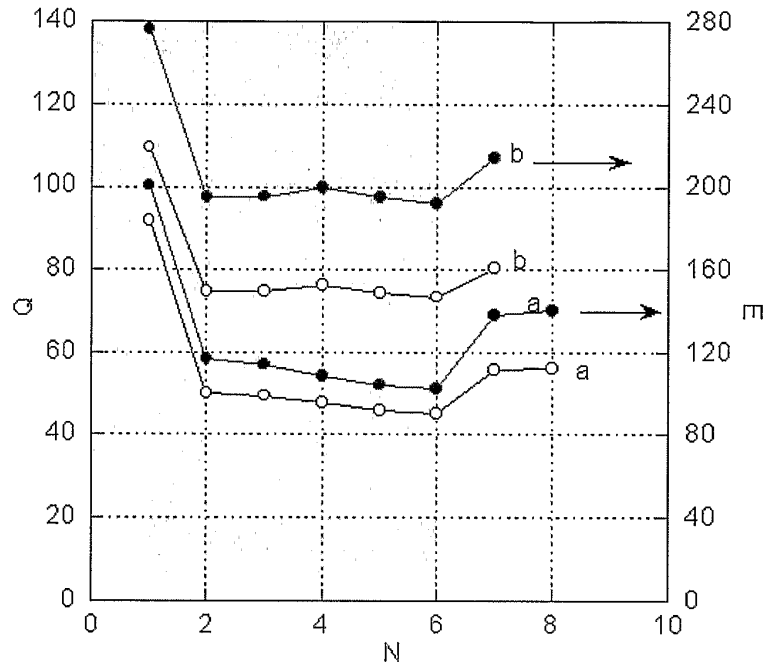


Fig. 9

