

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 898**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/04** (2006.01)

**H01M 4/139** (2010.01)

**H01M 4/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2013 PCT/EP2013/053438**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013 WO13127684**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2013 E 13704977 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 2820699**

54 Título: **Cátodo de una batería de litio - azufre y procedimiento sin disolventes para su producción**

30 Prioridad:

**28.02.2012 DE 102012203019**

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

**17.04.2018**

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR  
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN  
FORSCHUNG E.V. (100.0%)  
Hansastraße 27 c  
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**BRÜCKNER, JAN;  
TSCHÖCKE, SEBASTIAN;  
ALTHUES, HOLGER;  
KASKEL, STEFAN y  
THIEME, SÖREN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 663 898 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Cátodo de una batería de litio - azufre y procedimiento sin disolventes para su producción

Los electrodos (ánodos y cátodos) para células de iones de litio se producen mayormente mediante procedimientos de revestimiento de pastas o de polvos en emulsión. Los materiales activos, como polvos, a través de la adición de un disolvente (en general n-metilpirrolidona), de un ligante y de otros aditivos, se convierten en un polvo en emulsión. La misma puede aplicarse sobre películas metálicas mediante diferentes procedimientos de aplicación, como dosificación, o mediante boquillas.

También nuevas tecnologías vinculadas a las baterías, como sistemas de litio - azufre, se estructuran en base a esos procedimientos establecidos. Es conocido el procesamiento de los componentes iniciales mediante pastas y barbotina en base a disolventes acuosos u orgánicos. A continuación tiene lugar la aplicación de esas pastas o pastas en suspensión en colectores de corriente, mediante dosificación o técnica de pulverización. Las desventajas de esos procedimientos son la utilización de un disolvente orgánico tóxico, costoso y con alto punto de ebullición, así como un paso de dispersión y un proceso de secado que implican una gran inversión. Al utilizar soluciones acuosas el secado es particularmente importante, ya que en una batería de litio secundaria los residuos de agua pueden reaccionar violentamente con la sal conductora y/o con los materiales activos, formando gases explosivos (y tóxicos). Debe considerarse también que las temperaturas elevadas durante el secado pueden provocar una sublimación del azufre (es decir del material catódico electroquímicamente activo). Para la producción a gran escala de películas de electrodos se consideran fundamentales ante todo los costes de producción, la reproducibilidad y la continuidad del proceso de producción. Se exigen velocidades de colada lo más elevadas posible, tiempos de secado cortos y una propensión reducida de la barbotina con respecto a fluctuaciones en la atmósfera ambiente (por ejemplo temperatura, humedad). Para cubrir la demanda pretendida por los fabricantes de baterías, para aumentar la productividad, son imprescindibles velocidades de avance superiores a 10 m/min. Para ello se necesitan secciones de secado de más de 15 m.

En el documento US2006/0246343 se describe un procedimiento para producir un cátodo para por ejemplo una batería de iones de litio, donde se proporciona una composición sin disolventes que contiene PTFE, un material de carbono eléctricamente conductor y eventualmente también el material de cátodos activo, y se fibrila a través de fuerzas de cizallamiento. La composición así obtenida es moldeada a continuación formando una película catódica. Por tanto, se considera de interés desarrollar un procedimiento de producción para electrodos de células de litio - azufre, sin que sea imprescindible la utilización de disolventes y, a pesar de ello, que conduzca a electrodos con valores de capacidad elevados. Con un procedimiento de esa clase, sin disolventes, a través de costes de inversión reducidos (instalaciones, secciones de secador), aspectos mejorados en cuanto a la energía, a la seguridad y al medio ambiente, velocidades del proceso más elevadas, una cantidad reducida de pasos del proceso, así como suprimiendo los costes para disolvente, pueden realizarse ahorros importantes. Considerando las realizaciones indicadas más arriba, el objeto de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento sin disolventes para producir un cátodo de una batería de litio - azufre. La efectividad mejorada del procedimiento de producción no debe alcanzarse a costas de la capacidad de potencia de la unidad de cátodos. Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar un cátodo de una batería de litio - azufre, al cual pueda accederse mediante un procedimiento de producción eficiente de esa clase y, a pesar de ello, presente una capacidad de potencia elevada. De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, el objeto se solucionará a través de un procedimiento para producir una película catódica de una batería de litio - azufre, el cual comprende:

(i) puesta a disposición de una composición seca, sin disolventes, la cual comprende politetrafluoroetileno, un material de carbono eléctricamente conductor, electroquímicamente inactivo y un material catódico electroquímicamente activo,

(ii) formación de politetrafluoroetileno al menos parcialmente fibrilado a través del efecto de fuerzas de cizallamiento sobre la composición seca, sin disolventes, y obtención de una composición fibrilada,

(iii) moldeado de la composición fibrilada para formar una película catódica.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención ya no se necesita un paso costoso de secado de la película catódica. Tal como se describirá a continuación, dicho procedimiento efectivo conduce además a un cátodo eficiente en baterías de litio - azufre. Con respecto al politetrafluoroetileno que debe utilizarse en el paso (i) se considera importante que el mismo pueda formar fibrillas bajo el efecto de fuerzas de cizallamiento. Ese fenómeno, así como el politetrafluoroetileno adecuado para ello, en principio son conocidos por el experto. A modo de ejemplo, en ese punto puede mencionarse un politetrafluoroetileno producido mediante polimerización de emulsión, con peso molecular elevado.

Para la puesta a disposición de la composición seca, sin disolventes, en el paso (i) puede utilizarse politetrafluoroetileno en polvo o granulado.

5 De forma alternativa, para la puesta a disposición de la composición seca, sin disolventes, en el paso (i), puede utilizarse una suspensión de politetrafluoroetileno. La suspensión de PTFE y el material de carbono eléctricamente conductor, electroquímicamente inactivo, pueden mezclarse uno con otro y a continuación el medio de suspensión líquido puede ser extraído.

Preferentemente, el material de carbono eléctricamente conductor, electroquímicamente inactivo, se selecciona entre negro de carbón, carbonos porosos, nanotubos de carbono, grafeno, fibras de carbono, o de sus mezclas.

10 Materiales de negro de carbón adecuados como aditivos conductores (por ejemplo como el así llamado "negro de carbón conductor") en principio son conocidos por el experto.

En el marco de la presente invención, el término "nanotubos de carbono" se entiende en su significado usual, común para el experto, y se refiere a formaciones tubulares microscópicamente reducidas de carbono, las cuales pueden entenderse como una capa de grafeno enrollada (de una pared) o como varios tubos concéntricos formados por capas de grafeno enrollados (de varias paredes).

15 La longitud de los nanotubos de carbono puede variar en un amplio rango. Como longitud adecuada, a este respecto, puede mencionarse por ejemplo un rango de 0,1  $\mu\text{m}$  a 1000  $\mu\text{m}$  o también de 0,1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ .

El diámetro de los nanotubos puede ubicarse por ejemplo en el rango de 0,1-100 nm, preferentemente de 1-50 nm, de forma especialmente preferente de 5-20 nm.

20 En el marco de la presente invención, el término "grafenos" se entiende en su significado habitual, común para el experto, y denomina una modificación del carbono con estructura bidimensional, en donde cada átomo de carbono está rodeado por otros tres, de modo que se forma un patrón en forma de un nido de abejas. El grafeno puede utilizarse por ejemplo en forma de copos de grafeno. El carbono poroso se selecciona preferentemente de carbón activo (por ejemplo carbono esférico), de un carbono producido a partir de carburo (el así llamado "CDC": "carbono derivado de carburo"), carbono esférico o de sus mezclas. En el caso del carbono hueco esférico se considera especialmente adecuado el carbono hueco esférico producido por templado o sin templado. Esos carbonos porosos son conocidos por el experto y pueden obtenerse a través del comercio, así como pueden producirse mediante procedimientos estándar conocidos. Si en la composición seca, sin disolventes, se introduce carbono esférico, entonces el mismo presenta preferentemente un diámetro medio de las partículas de 25 nm a 125 nm.

30 Materiales catódicos electroquímicamente activos adecuados para baterías que contienen litio son conocidos en principio por el experto. En la batería de litio - azufre, el material catódico electroquímicamente activo es azufre o sulfuro de litio ( $\text{Li}_2\text{S}$ ), o una mezcla de los mismos. De manera preferente, el politetrafluoroetileno, el material de carbono eléctricamente conductor, electroquímicamente inactivo y el material catódico electroquímicamente activo se mezclan unos con otros en el paso (i) obteniendo la composición seca, sin disolventes.

35 Al proporcionarse la composición seca, sin disolventes, en el paso (i) puede tener lugar ya un mezclado intenso de los componentes, por ejemplo en un molino, como en un molino esférico o de mortero, o en una calandria. Sin embargo, de manera preferente, ese mezclado aún no tiene lugar bajo condiciones que provocan una fibrilación del politetrafluoroetileno. De forma alternativa, en el paso (i), los componentes sólo pueden mezclarse sueltos unos con otros y el mezclado intenso tiene lugar en el paso (ii) bajo condiciones que provocan después también la formación de fibrillas de politetrafluoroetileno.

40 En una forma de ejecución preferente, el material de carbono eléctricamente conductor, electroquímicamente inactivo y el material catódico electroquímicamente activo se introducen como material compuesto y se mezclan con el politetrafluoroetileno en el paso (i), para obtener la composición seca, sin disolventes.

45 Un material compuesto adecuado puede obtenerse por ejemplo debido a que el material catódico activo se aplica sobre la superficie (interna o externa) del material de carbono eléctricamente conductor. De forma alternativa también es posible que el material de carbono eléctricamente conductor se aplique sobre la superficie del material catódico activo, por ejemplo en forma de un revestimiento de material catódico en polvo o granulado.

50 Para lograr un contacto mejorado, puede ser preferente mezclar previamente el material de carbono eléctricamente conductor, electroquímicamente inactivo y el material catódico electroquímicamente activo, o separar el material catódico electroquímicamente activo sobre la superficie del material de carbono conductor (por ejemplo refundir o infiltrar) y a continuación agregar el politetrafluoroetileno, para proporcionar la composición seca, sin disolventes, en el paso (i).

5 A modo de ejemplo, el material catódico electroquímicamente activo, como por ejemplo el azufre, puede ser fundido o pasado a la fase gaseosa, y a continuación puede ser puesto en contacto con el material de carbono eléctricamente conductor, para separar así los componentes electroquímicamente activos sobre la superficie del material de carbono conductor. De forma alternativa, los componentes electroquímicamente activos pueden aplicarse sobre el material de carbono conductor mediante un disolvente, donde a continuación el disolvente se extrae nuevamente.

Del modo antes explicado, en el paso (ii) tiene lugar la formación de politetrafluoroetileno al menos parcialmente fibrilado, a través del efecto de fuerzas de cizallamiento sobre la composición seca, sin disolventes, debido a lo cual se obtiene una composición fibrilada.

10 Para el experto en principio son conocidos pasos de tratamiento adecuados para formar fibrillas de politetrafluoroetileno.

Mediante registros de microscopía de barrido electrónico puede observarse claramente si debido a las fuerzas de cizallamiento introducidas ya se formaron fibrillas. Las mismas pueden observarse claramente en el registro REM como hilos delgados. Las figuras 1 y 2 muestran una composición con politetrafluoroetileno fibrilado.

15 En el marco de la presente invención, como una composición fibrilada se entiende una composición en la cual el politetrafluoroetileno se encuentra presente fibrilado al menos de forma parcial (es decir en forma de fibrillas).

De manera preferente, la formación de las fibrillas de politetrafluoroetileno en el paso (ii) se alcanza a través de un tratamiento de trituración. Para ello pueden utilizarse dispositivos de trituración como por ejemplo molinos esféricos o de mortero.

20 La aplicación de fuerzas de cizallamiento suficientes y la formación de fibrillas PTFE pueden realizarse por ejemplo también a través del mezclado en un árbol de tornillo sin fin, tal como se encuentra presente por ejemplo en una extrusora.

Del modo antes presentado, en el paso (iii) tiene lugar el moldeado de la composición fibrilada para producir una película catódica.

25 Para transformar la composición fibrilada en una película, pueden usarse técnicas de moldeado usuales, conocidas por el experto.

En una forma de ejecución preferente, el moldeado de la composición fibrilada para producir una película en el paso (iii) tiene lugar a través de laminación. Esa laminación de la composición fibrilada puede realizarse en una calandria.

30 El moldeado puede realizarse a temperatura ambiente o a una temperatura aumentada, como por ejemplo de entre 50-150°C. Si el moldeado tiene lugar a temperatura ambiente, puede ser ventajoso que la composición contenga una sustancia sólida con morfología esférica de las partículas, como por ejemplo carbono esférico. El moldeado a temperatura aumentada (por ejemplo 50-150°C), en el caso de la laminación, por ejemplo puede tener lugar debido a que los cilindros son calentados.

35 Preferentemente, durante el proceso de laminación no debe predominar una presión de contacto elevada, sino más bien una presión de corte.

El moldeado de la composición fibrilada para producir la película catódica puede tener lugar también mediante un paso de prensado (por ejemplo prensado en caliente) o mediante extrusión. Tal como se explicará a continuación, un paso de prensado de esa clase puede utilizarse al mismo tiempo también para aplicar la película sobre un sustrato.

40 Para una capacidad de procesamiento mejorada en el paso (iii), a la composición fibrilada pueden añadirse aditivos adecuados para el proceso, líquidos o sólidos. La cantidad de esos aditivos, referido a la masa total de la composición, de manera preferente asciende a menos del 20 % en peso, de forma especialmente preferente a menos del 10 % en peso o inclusive a menos del 5 % en peso. El procedimiento de acuerdo con la invención, sin embargo, puede tener lugar también sin la adición de aditivos para el proceso líquidos o sólidos, en particular sin aditivos para el proceso líquidos.

45 La parte de politetrafluoroetileno en la película catódica puede variar dentro de un amplio rango, y se ubica preferentemente en el rango de 2 % en peso a 50, de modo más preferente de 3-20 % en peso, de modo aún más preferente de 5-10 % en peso.

Preferentemente, el material catódico electroquímicamente activo en la película catódica se encuentra presente en una cantidad de 40 % en peso a 90 % en peso, más preferentemente de 50-80 % en peso.

5 En el caso de una batería de iones de litio puede ser preferente que el material catódico electroquímicamente activo, en la película catódica, se encuentre presente en una cantidad de 40 % en peso a 85 % en peso, más preferentemente de 60-80 % en peso.

En el caso de una batería de litio - azufre puede ser preferente que el material catódico electroquímicamente activo, en la película catódica, se encuentre presente en una cantidad de 40 % en peso a 90 % en peso, más preferentemente de 50-70 % en peso.

10 Preferentemente, la película catódica producida a través del procedimiento de acuerdo con la invención presenta un grosor en el rango de 20-1000  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 50-500  $\mu\text{m}$ , de forma especialmente preferente de 80-300  $\mu\text{m}$ .

15 En una forma de ejecución preferente, la película catódica obtenida a través del procedimiento de acuerdo con la invención es autoportante, así como está separada. La película catódica autoportante, debido a su buena resistencia mecánica y a su elevada flexibilidad, puede utilizarse directamente en la batería que contiene litio, y no debe colocarse adicionalmente sobre un sustrato conductor. En una forma de ejecución preferente, por tanto, la película catódica obtenida en el paso (iii) ya no se aplica sobre un sustrato conductor, como por ejemplo un sustrato metálico o un sustrato de carbono.

20 De forma alternativa, sin embargo, también puede considerarse preferente que la película catódica se aplique sobre un sustrato eléctricamente conductor, preferentemente sobre un sustrato metálico o un sustrato de carbono (por ejemplo de fibras de carbono o de un tejido de carbono).

La aplicación de la película catódica sobre un sustrato puede tener lugar durante el paso (iii), es decir, durante el moldeado, por ejemplo a través de la aplicación de la composición fibrilada del paso (iii) sobre un sustrato y de un moldeado subsiguiente, formándose la película catódica sobre ese sustrato.

25 De forma alternativa, la película catódica separada o autoportante, obtenida en el paso (iii), puede aplicarse posteriormente sobre un sustrato, a través de pasos del procedimiento conocidos por el experto.

Como sustrato metálico adecuado puede mencionarse por ejemplo una película metálica, espuma metálica (por ejemplo espuma metálica de níquel o de aluminio), un metal desplegado, un metal perforado o chapa perforada, un tejido metálico, o también una combinación de las estructuras metálicas mencionadas. De este modo, un revestimiento de carbono puede utilizarse para reducir la resistencia al contacto y para mejorar la adhesión.

30 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el objeto se solucionará de forma alternativa a través de un procedimiento para producir una película catódica de una batería de litio - azufre, el cual comprende:

(i) puesta a disposición de una composición seca, sin disolventes, la cual comprende politetrafluoroetileno y un material de carbono eléctricamente conductor, electroquímicamente inactivo,

35 (ii) formación de politetrafluoroetileno al menos parcialmente fibrilado a través del efecto de fuerzas de cizallamiento sobre la composición seca, sin disolventes, y obtención de una composición fibrilada,

(iii) moldeado de la composición fibrilada para formar una película, y

40 (iv) introducción en la película de un material catódico electroquímicamente activo, obteniendo una película catódica. En esa variante alternativa del procedimiento, la introducción del material catódico electroquímicamente activo (por ejemplo del azufre) tiene lugar sólo después de que fue producida una película que comprende politetrafluoroetileno fibrilado y el material de carbono eléctricamente conductor, electroquímicamente inactivo.

45 La introducción del material catódico electroquímicamente activo, como por ejemplo del azufre, en la película obtenida en el paso (iii), tiene lugar por ejemplo mediante la fase de fusión o la fase gaseosa. De este modo, el material catódico activo se difunde hacia la película, debido a lo cual se obtiene una película catódica. En cuanto a las propiedades preferentes del politetrafluoroetileno, del material de carbono eléctricamente conductor, electroquímicamente inactivo, así como del material catódico electroquímicamente activo, puede remitirse a las explicaciones anteriores.

También en cuanto a las características preferentes del paso de fibrilación (ii) y del paso de moldeado (iii) puede remitirse a las explicaciones anteriores. En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención también es posible que el material catódico electroquímicamente activo se introduzca ya en el paso (i), y que el suministro adicional del material catódico activo tenga lugar después del paso (iii).

5 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención se proporciona una película catódica de una batería de litio - azufre, donde esa película catódica comprende:

- politetrafluoroetileno que se encuentra fibrilado al menos de forma parcial,
- un material de carbono eléctricamente conductor, electroquímicamente inactivo,
- un material catódico electroquímicamente activo.

10 En cuanto a las propiedades preferentes del politetrafluoroetileno, del material de carbono eléctricamente conductor y del material catódico electroquímicamente activo, puede remitirse a las explicaciones anteriores.

De manera preferente, la película catódica contiene el politetrafluoroetileno al menos parcialmente fibrilado en una cantidad de 2 % en peso a 50 % en peso, de forma más preferente de 3 % a 20 % en peso, de forma especialmente preferente de 5 % en peso a 10 % en peso. Preferentemente, la película catódica contiene el material de carbono eléctricamente conductor en una cantidad de 1 % en peso a 55 % en peso, de modo más preferente de 5 % en peso a 35 % en peso. Preferentemente, la película catódica contiene el material catódico electroquímicamente activo en una cantidad de 40 % en peso a 90 % en peso, de modo más preferente de 50 % en peso a 70 % en peso.

En una forma de ejecución preferente, la película catódica está separada o es autoportante, es decir que no se aplica sobre un sustrato conductor, especialmente sobre un sustrato metálico.

20 De forma alternativa, sin embargo, también puede considerarse preferente que la película catódica se aplique sobre un sustrato eléctricamente conductor, preferentemente sobre un sustrato metálico o sustrato de carbono. En cuanto a las propiedades preferentes del sustrato metálico o del sustrato de carbono puede remitirse a las explicaciones anteriores. En ese caso, por tanto, la película catódica y el sustrato forman en conjunto la unidad catódica.

De manera preferente, la película catódica se produce mediante el procedimiento antes descrito, o puede producirse mediante ese procedimiento.

25 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención se proporciona una batería que contiene litio, la cual contiene la película catódica antes descrita.

Preferentemente, la batería que contiene litio se trata de una batería de litio - azufre o de una batería de iones de litio. Con respecto a otras particularidades de ese tipo de baterías puede remitirse a las ejecuciones antes mencionadas.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

Se puso a disposición la siguiente composición inicial seca, sin disolventes:

- 0,450 g de carbono activo (YP 50F, Kuraray Chemical Co., LTD) como material de carbono poroso, conductor,
- 35 0,450 g de azufre como material catódico electroquímicamente activo,
- 0,050 g de negro de carbón conductor (Super C65, TIMCAL Ltd. Group) como material de carbono conductor,
- 0,050 g de politetrafluoroetileno.

Los materiales antes mencionados se colocan en un molino de mortero de acero (es decir puesta a disposición de la composición seca, sin disolventes). A través de un triturado de dos minutos, a una presión horizontal y vertical de 20 kg, se provoca una fibrilación del politetrafluoroetileno. Se obtiene una composición fibrilada. Dicha composición se lamina a 155°C en una calandria, a un grosor de 150 µm. Se obtiene una película catódica autoportante, así como separada.

Las buenas propiedades mecánicas de esa película autoportante, entre otras cosas, se observan en el hecho de que la misma puede ser enrollada y posibilita una aplicación de fuerzas de extracción horizontales. Las fuerzas de compresión (por ejemplo durante la estructuración de la célula) no provocan ninguna modificación de la película. Además la película puede ser troquelada.

5 **Ejemplo 2**

Se puso a disposición la siguiente composición inicial seca, sin disolventes:

0,300 g de carbono esférico (TV 505, Blücher Adsor-Tech GmbH) como material de carbono poroso, conductor,

0,600 g de azufre como material catódico electroquímicamente activo,

0,050 g de negro de carbón conductor (SuperC65, TIMCAL Ltd. Group) como material de carbono conductor,

10 0,050 g de politetrafluoroetileno.

La producción de una película catódica autoportante con un grosor de 150 µm tuvo lugar de forma análoga a los pasos del procedimiento descritos en el ejemplo 1.

**Ejemplo 3**

Se puso a disposición la siguiente composición inicial seca, sin disolventes:

15 0,250 g de carbono esférico (TV 505, Blücher Adsor-Tech GmbH) como material de carbono poroso, conductor,

0,500 g de azufre como material catódico electroquímicamente activo,

0,200 g de nanotubos de carbono (NC7000, Nanocyl) como material de carbono conductor,

0,050 g de politetrafluoroetileno.

20 La producción de una película catódica autoportante con un grosor de 150 µm tuvo lugar de forma análoga a los pasos del procedimiento descritos en el ejemplo 1. Con la película catódica autoportante producida en el ejemplo 3 fue determinada la curva de descarga del primer ciclo en una batería de litio - azufre. Eso se representa en la figura 3. Pudo determinarse un valor de capacidad de descarga elevado, de 1150 mAh/g de azufre. De forma aproximada, esto corresponde a los valores que se alcanzan también en el estado del arte para baterías de litio - azufre, véase la solicitud US 6,569,573.

25 **Ejemplo 4**

(no acorde a la invención)

Se puso a disposición la siguiente composición inicial seca, sin disolventes:

0,150 g de negro de carbón conductor (SuperC65, TIMCAL Ltd. Group) como material de carbono conductor,

0,800 g de LiFePO<sub>4</sub> (P2, Phostech Lithium Inc.) como material catódico electroquímicamente activo,

30 0,050 g de politetrafluoroetileno.

La producción de una película catódica autoportante con un grosor de 150 µm tuvo lugar de forma análoga a los pasos del procedimiento descritos en el ejemplo 1.

Con la película catódica autoportante producida en el ejemplo 4 fue determinada la tensión como función de la capacidad (mAh / g de LiFePO<sub>4</sub>) en una batería de LiFePO<sub>4</sub>. Eso se representa en la figura 4.

35

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producir una película catódica de una batería de litio - azufre, el cual comprende:
  - (i) puesta a disposición de una composición seca, sin disolventes, la cual comprende politetrafluoroetileno, un material de carbono eléctricamente conductor, electroquímicamente inactivo y un material catódico electroquímicamente activo,
  - (ii) formación de politetrafluoroetileno al menos parcialmente fibrilado a través del efecto de fuerzas de cizallamiento sobre la composición seca, sin disolventes, y obtención de una composición fibrilada,
  - (iii) moldeado de la composición fibrilada para formar una película catódica.
2. Un procedimiento para producir una película catódica de una batería de litio - azufre, el cual comprende:
  - (i) puesta a disposición de una composición seca, sin disolventes, la cual comprende politetrafluoroetileno y un material de carbono eléctricamente conductor, electroquímicamente inactivo,
  - (ii) formación de politetrafluoroetileno al menos parcialmente fibrilado a través del efecto de fuerzas de cizallamiento sobre la composición seca, sin disolventes, y obtención de una composición fibrilada,
  - (iii) moldeado de la composición fibrilada para formar una película, y
  - (iv) introducción en la película de un material catódico electroquímicamente activo, obteniendo una película catódica.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el politetrafluoroetileno, el material de carbono eléctricamente conductor, electroquímicamente inactivo y el material catódico electroquímicamente activo se mezclan unos con otros en el paso (i) obteniendo la composición seca, sin disolventes; o donde el material de carbono eléctricamente conductor, electroquímicamente inactivo y el material catódico electroquímicamente activo se introducen como material compuesto y se mezclan con el politetrafluoroetileno en el paso (i), para obtener la composición seca, sin disolventes.
4. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde el material de carbono eléctricamente conductor, electroquímicamente inactivo, se selecciona entre negro de carbón, carbonos porosos, nanotubos de carbono, grafito, fibras de carbono, o de sus mezclas.
5. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde la formación de politetrafluoroetileno al menos parcialmente fibrilado en el paso (ii) tiene lugar a través de triturado, de mezclado en un árbol de tornillo sin fin, o de combinaciones de los mismos.
6. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde el moldeado de la composición fibrilada para producir la película o película catódica tiene lugar en el paso (iii) a través de laminación, prensado o extrusión.
7. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde la película catódica obtenida en el paso (iii) o en el paso (iv) es autoportante.
8. El procedimiento según una de las reivindicaciones 2 ó 4-7, donde la introducción del material catódico electroquímicamente activo en la película tiene lugar mediante la fase de fusión o la fase gaseosa.
9. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, donde el politetrafluoroetileno en la película catódica se encuentra presente en una cantidad de 2 % en peso a 50 % en peso; y/o donde el material catódico electroquímicamente activo en la película catódica se encuentra presente en una cantidad de 40 % a 90 % en peso.
10. Una película catódica de una batería de litio - azufre, la cual comprende:
  - politetrafluoroetileno que se encuentra fibrilado al menos de forma parcial,
  - un material de carbono eléctricamente conductor, electroquímicamente inactivo,
  - un material catódico electroquímicamente activo.

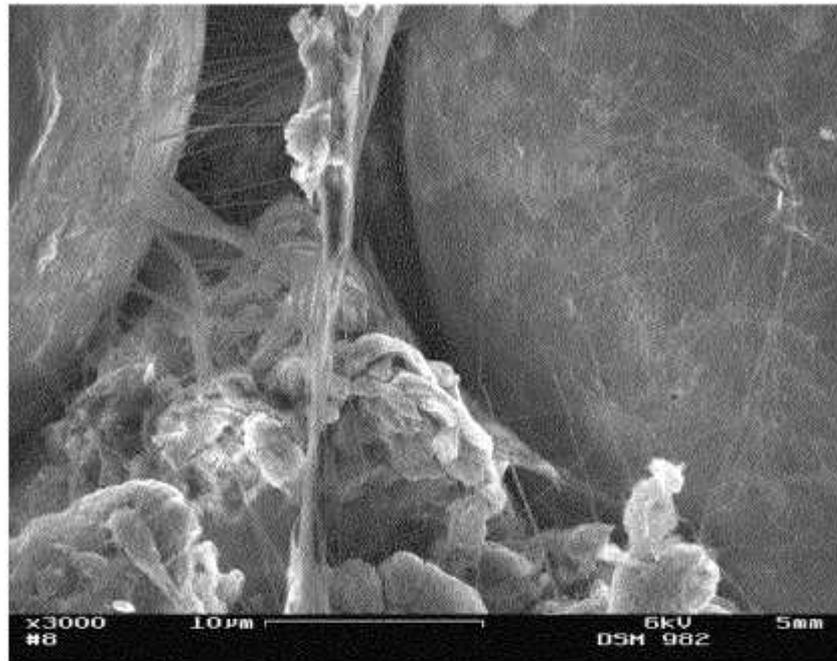


Fig. 1

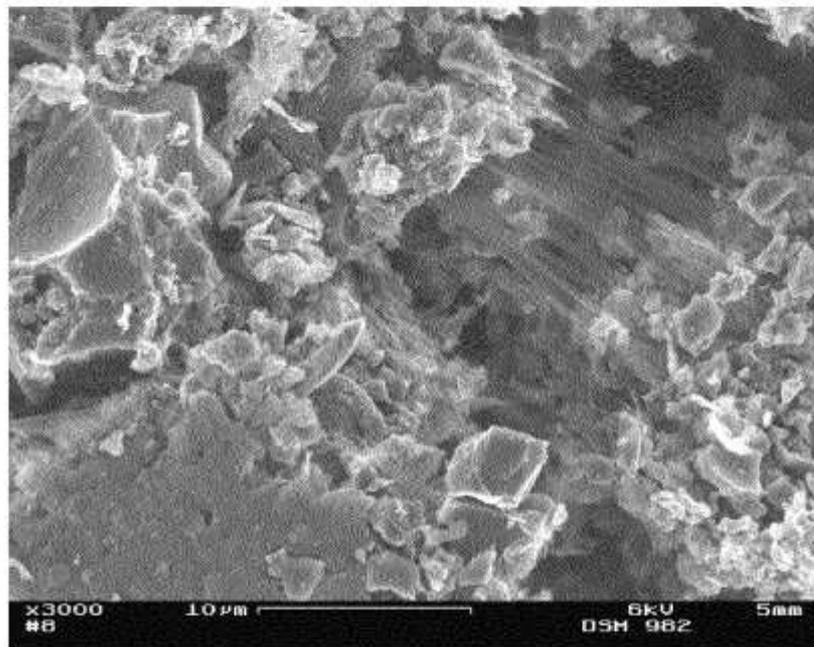


Fig. 2

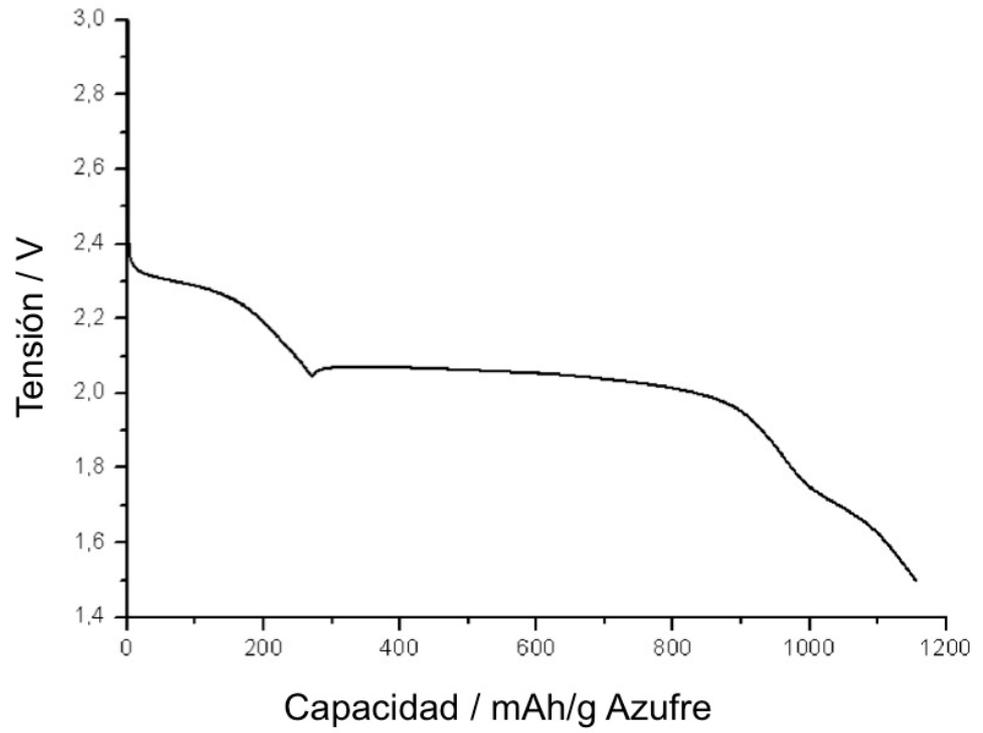


Fig. 3

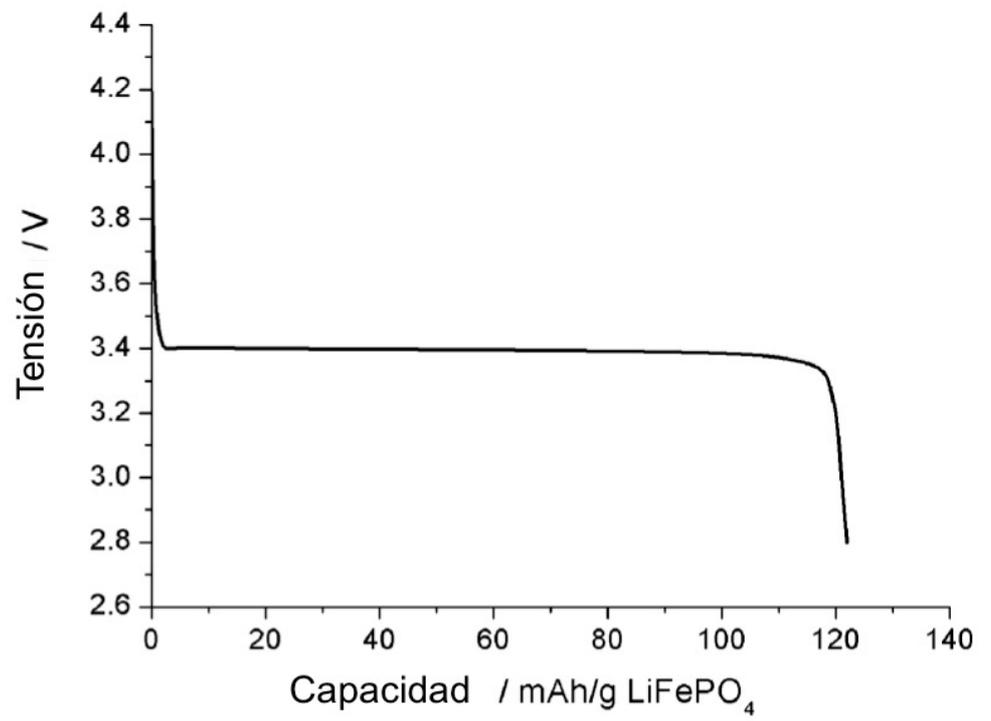


Fig. 4