

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 055**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/04** (2006.01)

**H01M 4/136** (2010.01)

**H01M 4/1397** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2010 PCT/FR2010/051871**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2011 WO11030058**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2010 E 10770541 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 2476153**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un material para electrodo positivo por extrusión en presencia de un disolvente acuoso, electrodo positivo obtenido mediante el procedimiento y aplicaciones**

30 Prioridad:

**09.09.2009 FR 0956168**

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

**04.06.2018**

73 Titular/es:

**BLUE SOLUTIONS (100.0%)  
Odet  
29500 Ergué Gabéric, FR**

72 Inventor/es:

**MADRAY, SOPHIE;  
DESCHAMPS, MARC y  
KERDRANVAT, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 671 055 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 preparación de un material para electrodo positivo por extrusión en presencia de un disolvente acuoso, electrodo positivo obtenido mediante el procedimiento y aplicaciones

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un material compuesto para electrodo positivo a base de fosfato de hierro, en particular a base de  $\text{LiFePO}_4$ , por extrusión, en presencia de agua o de una mezcla de agua y de al menos un disolvente hidromiscible, al electrodo positivo obtenido realizando este procedimiento y a sus aplicaciones.

Se aplica al campo de la fabricación de baterías de litio metal polímero (LMP). Este tipo de batería se presenta en forma de un ensamblaje de películas finas enrolladas (enrollado del patrón siguiente [electrodo/cátodo/colector/cátodo/electrodo/electrolito/litio] sobre n vueltas o de n películas finas apiladas (cortadas y superpuestas, es decir n apilamientos del patrón antes citado). Este patrón unitario apilado/complejado tiene un grosor del orden de un centenar de micrómetros. Cuatro hojas funcionales entran en su composición: i) un electrodo negativo (ánodo) generalmente constituido de una hoja de litio metálica o de una aleación de litio, ii) un electrolito compuesto de un polímero (generalmente polioxitileno (POE)) y sales de litio, iii) un electrodo positivo (cátodo) compuesto de un material activo de electrodo a base de óxido de metal (como por ejemplo  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ , etc.) o a base de fosfato de tipo  $\text{LiMPO}_4$  en el que M representa un catión metal seleccionado entre el grupo Fe, Mn, Co, Ni y Ti, o de combinaciones de estos cationes, como por ejemplo  $\text{LiFePO}_4$ , de carbono y de polímero, y finalmente iv) un colector de corriente generalmente constituido de una hoja de metal y que permite asegurar la conexión eléctrica.

Los procedimientos de preparación de películas finas de cátodo para baterías de tipo litio consisten generalmente en mezclar el material activo de electrodo, que está habitualmente en forma pulverulenta, con un material conductor de la electricidad, tal como unas partículas de carbono o de grafito o una mezcla de los dos, y un aglomerante polímero en un disolvente orgánico en forma de una pasta homogénea. Esta pasta se aplica después sobre un colector de corriente en forma de una película fina, después el disolvente orgánico se evapora por calentamiento. La película de electrodo obtenida mediante estos procedimientos es generalmente porosa y no contiene electrolito. Esta película de cátodo se ensambla después con los otros elementos de la batería, después el conjunto se satura con un electrolito líquido conductor iónico que comprende una sal de litio. La película porosa que constituye el cátodo está entonces rellena por el electrodo a fin de permitir los intercambios iónicos entre el cátodo y el ánodo.

Otros procedimientos de preparación de películas finas de material de electrodos positivos para baterías sólidas de litio (LMP) utilizan una mezcla que incorpora un electrolito constituido de un polímero solvatante y de una sal de litio. La mezcla comprende el material activo de electrodo en forma de partículas, el material conductor electrónico, el polímero solvatante y la sal de litio mezclada a un disolvente orgánico en forma de una pasta homogénea para electrodo. Esta pasta se aplica después sobre un colector de corriente en forma de una película o de una película fina, después el disolvente orgánico se evapora por calentamiento a fin de formar el electrodo. El electrodo positivo así obtenido presenta una baja porosidad en la medida en la que el electrolito se introduce inicialmente en el material de electrodo antes de la evaporación del disolvente y llena los espacios existentes entre las partículas de material activo de electrodo. Esta película de electrodo positivo se ensambla después con un separador sólido conductor iónico (electrolito polímero) y un contra-electrodo negativo para formar la batería sólida de litio.

En los dos casos, se utilizan unos disolventes orgánicos para disminuir la viscosidad de la mezcla utilizada para fabricar el cátodo y permitir la aplicación de la pasta de electrodo en forma de una película fina sobre el colector de corriente. Los disolventes orgánicos deben eliminarse después, generalmente por evaporación después del calentamiento, antes del ensamblaje de los diferentes componentes de la batería. Cuando este tipo de electrodo se fabrica en cantidades industriales, o mediante un procedimiento en continuo, los disolventes orgánicos evaporados se deben recuperar con el fin de no contaminar el medio ambiente. Los procedimientos de recuperación de los disolventes orgánicos requieren unas instalaciones especiales a fin de prevenir la liberación de vapores de disolvente en el medio ambiente, así como equipamientos adecuados para el almacenamiento y la manipulación de estos disolventes en grandes cantidades durante su utilización.

Ya se ha considerado la sustitución de los disolventes orgánicos utilizados durante estos procedimientos por un disolvente no contaminante, tal como agua, en particular en la solicitud internacional WO 2004/045007. Según este procedimiento, se recubre un soporte con una solución acuosa que contiene un material activo de electrodo positivo y un aglomerante constituido de un caucho sintético soluble en agua en mezcla con un agente espesante. Después, es necesario secar la película depositada sobre el soporte durante un tiempo de al menos de 12 a 24 horas para reducir el contenido en agua hasta un valor inferior a 2000 ppm, y preferentemente inferior a 50 ppm. No es posible incorporar sales de litio a esta solución en la medida en la que estas, debido a sus propiedades higroscópicas, tendrían el efecto de retener el agua presente en la película y aumentar aún más la duración de la etapa de secado necesaria para la eliminación del agua después del recubrimiento de la solución acuosa sobre el soporte. En este caso, la película obtenida es por lo tanto porosa para poder permitir su impregnación ulterior por una sal de litio durante el ensamblaje con los otros componentes de la batería, y permitir el intercambio iónico entre el cátodo y el ánodo. Por lo tanto, el procedimiento descrito en la solicitud internacional WO 2004/045007 no se puede utilizar para

producir unas baterías a base de litio en las que se requiere incorporar la sal de litio en el material de electrodo positivo antes de su ensamblaje con los otros componentes de la batería.

5 La patente US2006166093 describe un procedimiento de preparación por extrusión en presencia de un disolvente acuoso de un electrodo positivo que comprende un material activo de electrodo  $\text{LiFePO}_4$ , un polímero hidrosoluble aglomerante.

10 Es también posible preparar unos electrodos positivos por extrusión en seco (sin disolvente). En este caso, los diferentes componentes que entran en la composición del material de electrodo se introducen en una extrusora de un solo tornillo o de doble tornillo y después se extruyen a través de una matriz plana sobre un soporte. La mezcla de los diferentes componentes del material de electrodo presenta, no obstante, una fuerte viscosidad, lo que limita generalmente el contenido en material activo de electrodo que se puede incorporar. Así, en el caso en el que se utiliza  $\text{LiFePO}_4$  como material activo de electrodo positivo, el porcentaje máximo que se puede incorporar en el material final de electrodo es del 65% aproximadamente, generalmente inferior al 60% con respecto al peso total en seco del electrodo. A este respecto, no es posible en general recurrir a un aumento de la temperatura para disminuir la viscosidad del sistema durante la extrusión debido a la naturaleza misma del polímero utilizado (poliéter), que es termosensible y se degradaría. Por otro lado, la imprimación generalmente obtenida, de algunos centenares de micrones de grosor, debe laminarse o calandrarse para obtener una película de electrodo de algunas decenas de micrones, generalmente  $\leq 65 \mu\text{m}$  en función de las aplicaciones buscadas. Esta etapa de laminado o de calandrado no puede efectuarse generalmente directamente sobre el colector de corriente debido a tensiones de aplastamiento y de cizallamiento demasiado fuertes relacionadas con la viscosidad, que provocan, generalmente, la ruptura del colector de corriente (colector de aluminio  $< 30 \mu\text{m}$ ). Por lo tanto es necesario, en una primera etapa, preparar el material de electrodo y proceder después a una etapa suplementaria denominada de "complejación" (unión por termocompresión del cátodo al colector) durante la cual el material se ensamblará al colector de corriente. En este contexto de complejación "diferida" es generalmente más delicado obtener una calidad óptima de interfaz entre el material de electrodo y el colector de corriente, mientras que en el caso de un laminado o de un calandrado directo del material de electrodo extruido sobre el colector de corriente, las tensiones de laminado o de calandrado, además de sus funciones de calibración del grosor, favorecen el anclaje de la película de electrodo a la superficie del colector y crean así una interfaz de mejor calidad, beneficiosa para la homogeneidad y la calidad de los intercambios electrónicos dentro de la batería.

20 Existe por lo tanto la necesidad de un procedimiento de preparación de un material de electrodo positivo a base de fosfato de hierro y en particular a base de  $\text{LiFePO}_4$ , que permite:

- 35 - acceder a cátodos que tienen una cantidad elevada en material activo, en general superior al 60%, preferentemente superior al 70%, limitando al mismo tiempo al máximo su porosidad;
- poder depositar el material de cátodo directamente sobre el colector de corriente, sin proceder a una etapa de complejación;
- 40 - obtener unas películas de cátodo que tienen un grosor inferior a  $100 \mu\text{m}$ , preferentemente inferior a  $65 \mu\text{m}$ ;
- obtener películas de calidad (homogéneas, de baja porosidad, como se ha evocado anteriormente, que presenten un perfil de grosor regular sobre toda la anchura, sin reducción de los bordes, y que proporcionen buenos rendimientos electroquímicos);
- 45 - permitir, cuando se desee, la incorporación de sales de litio en la mezcla de constituyentes del electrodo antes de su ensamblaje con los otros componentes de la batería.

50 La presente invención tiene por lo tanto por objeto un procedimiento de preparación de un electrodo positivo según las reivindicaciones depositadas,

constituido de un material compuesto que comprende los ingredientes siguientes:

- 55 - al menos un material activo de electrodo positivo seleccionado entre los materiales a base de fosfato de hierro,
- al menos un polímero hidrosoluble y que tiene unas propiedades de conducción iónica en presencia de una sal de litio; y
- 60 - eventualmente al menos un material que confiere unas propiedades de conducción electrónica,

comprendiendo dicho procedimiento al menos una etapa de mezcla, por extrusión, de los ingredientes del material compuesto para obtener un material compuesto extruido, al menos una etapa de conformación del material extruido a través de una matriz, al menos una etapa de laminado o de calandrado del material compuesto extruido en forma de una película de electrodo positivo sobre un colector de corriente, y al menos una etapa de secado de la película de electrodo positivo aplicada sobre el colector de corriente,

caracterizándose dicho procedimiento por que la etapa de extrusión se realiza mediante una co-amasadora, de una extrusora de doble tornillo, o de una extrusora de múltiples tornillos (número de tornillos > 2), en presencia de un disolvente acuoso constituido de agua desmineralizada o destilada o de una mezcla de agua desmineralizada o destilada y de al menos un disolvente hidromiscible que representa como máximo el 30% en masa de la masa total del disolvente acuoso, representando dicho disolvente acuoso del 3 al 25% aproximadamente en masa con respecto a la masa total de los ingredientes que constituyen el material compuesto, y a una temperatura de 20 a 95°C.

El procedimiento conforme a la invención presenta las ventajas siguientes:

- el disolvente acuoso se utiliza como aditivo para facilitar la extrusión actuando como un plastificante que disminuye la viscosidad de la mezcla sin aportación térmica, lo que permite una temperatura de extrusión baja, compatible con la utilización de polímeros termosensibles (temperatura de extrusión de 20 a 95°C);

- la modularidad del perfil de tornillo, del perfil de temperatura y de las configuraciones de alimentación permiten asegurar la realización de diferentes formulaciones y entremezclar/matizar las propiedades del cátodo;

- la reducción de la viscosidad y de la temperatura de extrusión limita las tensiones mecánicas y térmicas habitualmente ejercidas en extrusión por vía seca, para fundir el material y recubrir las cargas. En consecuencia, no es indispensable añadir unos antioxidantes en el material compuesto de electrodo positivo;

- permite acceder a cátodos que tienen un contenido elevado en material activo, en general superior al 60%, preferentemente superior al 70%, limitando al mismo tiempo su porosidad y obtener unas películas de cátodo que tienen un grosor inferior a 100 µm, preferentemente inferior a 65 µm.

Con respecto a los procedimientos de preparación de materiales de electrodo por extrusión en vía seca, el procedimiento conforme a la invención presenta las ventajas siguientes:

- las tensiones generadas por la utilización de la extrusión en seco ejercen generalmente una acción de degradación sobre el polímero: lo que puede, además, generar la formación de contaminantes susceptibles de perturbar la electroquímica *in fine*;

- la etapa de mezcla en el equipamiento de extrusión se efectúa en línea con la etapa de laminado o de calandrado del material compuesto extruido sobre el colector de corriente;

- el laminado o calandrado directo del material extruido sobre el colector de corriente permite asegurar una cohesión y una interfaz de buena calidad. El procedimiento conforme a la invención permite el laminado o el calandrado de una película de cátodo de un grosor < 65 µm sobre un colector de corriente constituido por ejemplo de un sustrato de aluminio de quince micrones de grosor. Modulando la viscosidad, es posible laminar o calandrar una película de cátodo sobre unos sustratos de aluminio cuyo grosor es ≤ 12 µm;

- la baja viscosidad de la mezcla de los ingredientes que constituyen el material compuesto extruido facilita el paso de la matriz por la salida de la extrusora, y después el laminado o el calandrado en línea, y permite la obtención directa de una película de cátodo de anchura estable. Así, el procedimiento conforme a la invención permite fabricar unos cátodos de más de 700 mm de ancho sin que sea necesario recurrir a la utilización de bordes para obtener una película de anchura constante.

En consecuencia, el procedimiento por vía acuosa conforme a la invención consume menos energía, genera menos desgaste a nivel de los equipamientos, y resulta menos "disruptivo" para el polímero y la electroquímica.

La etapa de extrusión se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 35 a 80°C.

Según una forma de realización preferida de la invención, la etapa de extrusión se realiza mediante una extrusora de doble tornillo.

El doble tornillo de la extrusora utilizable según el procedimiento de la invención es preferiblemente un doble tornillo co-rotativo.

En este caso, la extrusora de doble tornillo utilizable conforme al procedimiento comprende preferentemente un manguito seccionador, modular, constituido de una decena de bloques sucesivos, individualmente regulados a una temperatura específica seleccionada y en los que giran dos tornillos paralelos, un motor-reductor a velocidad variable que arrastra los tornillos, uno o varios dispositivos de alimentación a caudales variables (dosificadores ponderales o volumétricos) destinados a alimentar la extrusora con los ingredientes que entran en la composición del material compuesto de electrodo, un sistema de introducción del disolvente acuoso líquido (dispositivo gravimétrico, o bomba de inyección líquida, dedicado a la introducción del disolvente acuoso en la extrusora), y eventualmente uno o varios dispositivos de cebado lateral para transportar la materia dentro la cámara del doble

5 tornillo. La extrusora de doble tornillo está además provista de diferentes pozos de alimentación (para los dosificadores y dispositivos de alimentación antes citados), de uno o varios conjuntos de manguitos específicos dedicados a la conexión eventual de la o de las boquillas de inyección líquida, y eventualmente de uno o varios conjuntos de manguitos destinados a recibir la o las conexiones de un cebador lateral. Estos diferentes equipamientos modulares pueden colocarse a lo largo del doble tornillo, según la configuración seleccionada. La posibilidad de dedicar un dosificador a cada materia que entra en la composición de la mezcla a extruir permite también alimentar indiferentemente granulados o polvo, en función del tipo de dosificador seleccionado.

10 La extrusora de doble tornillo permite asegurar la mezcla de los diferentes ingredientes para la obtención de una pasta homogénea gracias a la combinación de las fuerzas de cizallamiento aplicadas a la materia y de los flujos de mezcla distributivos y dispersivos. La calidad de la mezcla final depende esencialmente de los elementos constitutivos del perfil de tornillo, en particular de los amasadores, del grado de relleno, y de las velocidades de cizallamiento implicadas. En paralelo, la disminución de la viscosidad obtenida con la aportación de agua permite limitar las tensiones mecánicas y térmicas sobre la matriz polimérica a nivel del cruce de los diferentes pasadores de amasadores, y por lo tanto evitar el autocalentamiento susceptible de degradar el o los polímeros hidrosolubles que son termosensibles. La intensidad del cizallamiento y la gestión de los flujos dispersivos/distributivos se modulan por los elementos de doble tornillo, su naturaleza, número, estado y disposición a lo largo del tornillo. Es principalmente por el tipo de amasador seleccionado (monolóbulo, bilóbulos, trilóbulos, etc.), de la anchura de lóbulo (vértice del lóbulo sobre los cuales se ejercen las fuerzas de cizallamiento), del ángulo entre el eje de los lóbulos de 2 elementos amasadores sucesivos (ajustable en función de los efectos dispersivos/distributivos buscados), y de la distribución de estos amasadores a lo largo del tornillo, por lo que se podrá actuar sobre la calidad de la mezcla, para un tipo de configuración de alimentación dado. Se pueden emplear también unos elementos especiales tales como unos pasos inversos, o unos lóbulos acanalados, para optimizar la mezcla en función de la formulación, de las características del polímero, del tipo y de la estructura de las cargas, y de las propiedades finales buscadas.

25 La invención puede aplicarse tanto a pequeñas extrusoras de doble tornillo de tipo laboratorio (por ejemplo unas extrusoras de 18 mm de diámetro) como a extrusoras industriales cuyo diámetro puede exceder 200 mm; presentando estas extrusoras generalmente una relación longitud (L)/diámetro (D) (L/D) situada entre 25 y 55 y disponen de una decena de zonas aproximadamente (de 7 a 13 generalmente).

30 Entre los disolventes hidromiscibles eventualmente utilizables en el disolvente acuoso, se pueden citar los alcoholes inferiores tales como el metanol, el etanol, el propanol y el butanol, así como los glicoles. Entre tales disolventes, el etanol es preferido.

35 Cuando está presente, el disolvente hidromiscible representa preferentemente menos del 15% en masa con respecto a la masa total del disolvente acuoso.

40 Según una forma de realización preferida de la invención, la cantidad de disolvente acuoso utilizada durante la etapa de extrusión varía del 8 al 15% aproximadamente en masa con respecto a la masa total de los ingredientes que constituyen el material compuesto.

45 Es posible introducir el disolvente acuoso en la extrusora o bien en múltiples puntos, o bien en varias zonas distintas, si se desea modular los parámetros de amasado. Una primera fase de mezclado puede efectuarse en una pasta todavía relativamente viscosa, para intensificar la mezcla dispersiva y distributiva; pueden realizarse después otras fases sucesivas de introducción, lo que permite disminuir progresivamente la viscosidad para proseguir suavemente el amasado de la mezcla. De manera general, es posible modular la viscosidad de la pasta de cátodo en función del procedimiento, de la formulación y de las propiedades buscadas jugando sobre el porcentaje de disolvente acuoso introducido en el doble tornillo.

50 Para unas mezclas tipos ensayadas a una temperatura de 70°C, las viscosidades son del orden de 500 a 1000 Pa.s para un grado de cizallamiento de aproximadamente 500 s<sup>-1</sup>, de 100 a 500 Pa.s para un grado de cizallamiento del orden de 1000 s<sup>-1</sup> y generalmente inferiores a 250 Pa.s para un grado de cizallamiento > 2000 s<sup>-1</sup> (lo que revela un comportamiento tixotrópico, dicho de otra manera que la viscosidad disminuye con el grado de cizallamiento). Estas mediciones de viscosidad se realizaron en un reómetro capilar de dos canales vendido bajo la referencia RH 2200® por la compañía Rosand, que permiten integrar las correcciones de Bagley y Rabinowitch.

55 La introducción de la solución acuosa en una cantidad determinada puede llevarse a cabo también gravimétricamente en la o las zonas adaptadas de la extrusora.

60 Según una forma de realización preferida de la invención, un dispositivo de aumento y de estabilización de la presión se coloca en la salida de la extrusora, antes de la matriz, para asegurar el paso de la matriz, y la obtención de una imprimación regular. Como tales dispositivos, se pueden mencionar, por ejemplo, las extrusoras de tornillo único de recuperación y las bombas de extrusión de engranajes (bomba de fusión).

65 Según una forma de realización de la invención, se utiliza una extrusora de tornillo único de recuperación que tiene un perfil de temperatura de 20 a 95°C. La velocidad de rotación deberá adaptarse en función del caudal y del tamaño

del tornillo único según los conocimientos generales del experto en la materia.

Después, una matriz, generalmente cilíndrica o plana, colocada aguas abajo del dispositivo de aumento y de estabilización de la presión en el extremo de la línea de extrusión, presenta el extruido en la entrada del dispositivo de laminado o de calandrado. Según la presente invención, se prefiere la utilización de una matriz plana cuya forma se acerca a la geometría del producto final (electrodo positivo) y favorece la obtención de una anchura estable.

El extruido que sale de la matriz se lamina después o se calandra sobre el colector de corriente. Para resolver el problema eventual de unión del cátodo a los cilindros, se puede utilizar una película protectora que se desplaza a la velocidad del laminado o del calandrado (por ejemplo una película de polipropileno (PP), de tereftalato de polietileno (PET) o de películas de plástico dotadas de una función antiadherente. Esta película se retira después antes de la operación de secado. Es posible reciclar varias veces esta película que se tensiona poco mecánicamente y térmicamente durante la etapa de laminado o de calandrado. Una solución alternativa consiste en utilizar una correa antiadherente que se desplaza sobre el cilindro en contacto con el extruido. Es también posible recurrir a cilindros de material antiadhesivo o que están revestidos con recubrimientos antiadhesivos compatibles con la calidad de estado de superficie deseado del producto final.

En una forma de realización preferida de la invención, la matriz está posicionada cerca del laminador. El extruido o imprimador de algunos centenares de micrones de grosor se lamina o calandra al grosor requerido para obtener el grosor requerido una vez seco el material compuesto. El equipamiento de laminado o de calandrado es ajustable en temperatura, espacio de aire, fuerza de apoyo.

Según una forma de realización preferida de la invención, la etapa de laminado o de calandrado se realiza con la ayuda de un equipamiento de laminado o de calandrado constituido de 2 cilindros que giran en sentido inverso. Cada cilindro puede regularse individualmente en temperatura en un intervalo de 15 a 95°C. La velocidad lineal depende del caudal de materia en la entrada, de la anchura y del grosor del producto objetivo. La optimización de la distancia entre la matriz y el equipamiento de laminado o de calandrado permite gestionar la introducción del extruido entre los cilindros y el comportamiento estabilizado de la anchura final.

En una forma de realización preferida de la invención, el tiempo de estancia del agua en el material compuesto se minimiza, en particular para evitar la degradación del material activo a base de fosfato de hierro. Es también necesario minimizar el tiempo de estancia del agua cuando el material compuesto extruido no secado está en contacto con el colector de corriente para evitar algunos fenómenos de corrosión susceptibles de producirse en presencia de agua sobre algunos colectores en función de su revestimiento. Es por ello que la etapa de secado se efectúa preferentemente en línea, a fin de preservar la integridad del producto y optimizar su calidad, pero también para responder a los imperativos de ritmo industrial.

Según el procedimiento conforme a la invención, los diferentes ingredientes que constituyen el material compuesto se añaden directamente en la extrusora (no es necesario recurrir a preparativos particulares o a la preparación de mezclas previas).

Los ingredientes que entran en la composición del material compuesto de electrodo se pueden introducir así en la extrusora en forma de una mezcla contenida en un único dosificador ponderal o volumétrico, o bien distribuirse, en uno o varios, en unos dosificadores ponderales o volumétricos diferentes dispuestos en serie los unos con respecto a los otros. Alternativamente a la alimentación gravimétrica, es también posible conectar uno o varios dosificadores sobre uno o varios cebadores laterales acoplados a la extrusora y que permiten transportar la o las materias primas deseadas en la extrusora. Este tipo de periférico se utiliza habitualmente en extrusión para asegurar la introducción regular de productos eventualmente difíciles de dosificar gravimétricamente.

Según una forma de realización preferida de la invención, el material activo de electrodo positivo, el polímero hidrosoluble y el material que confiere unas propiedades de conducción electrónica están contenidos cada uno en dosificadores diferentes e introducidos sucesiva y/o simultáneamente en las diferentes zonas seleccionadas de la extrusora, aguas abajo o aguas arriba de la zona de introducción del disolvente acuoso.

La introducción, en cantidad determinada, del disolvente acuoso puede llevarse a cabo gravimétricamente en la o las zonas adaptadas de la extrusora. El disolvente acuoso se inyecta preferentemente directamente en la extrusora, mediante una bomba de inyección líquida.

Según una forma de realización preferida de la invención, la extrusión se realiza a un caudal de 2 a 200 kg de la mezcla de los ingredientes (materias secas) que entra en la composición del material de electrodo por hora. Así, y a título de ejemplo, para un caudal de ingredientes secos de 100 kg/h en el que se añade aproximadamente el 12% en masa de disolvente acuoso, el caudal total (ingredientes secos + disolvente acuoso) es entonces de aproximadamente 113,6 kg/h.

El material activo de electrodo es preferentemente el  $\text{LiFePO}_4$  que se presenta en forma de partículas desnudas o que comprende un recubrimiento carbonado. En este último caso, no es necesario añadir un material que confiera

propiedades de conducción electrónica a la mezcla de los ingredientes que entran en la composición del material compuesto, o entonces en una cantidad menor, debido a la presencia de carbono en la superficie de las partículas de  $\text{LiFePO}_4$ .

5 El material activo de electrodo representa preferentemente del 60 al 85% en masa aproximadamente, y aún más preferiblemente del 70 al 80% en masa aproximadamente de la masa total de los ingredientes que entran en la composición del material compuesto en estado seco.

10 El polímero hidrosoluble utilizable según la invención se presenta preferentemente en forma de polvo, de granulados o de una dispersión acuosa. Se selecciona preferentemente entre los poliéteres tales como los polímeros, copolímeros y terpolímeros de polioxietileno (PEO), polioxipropileno y polioxibutileno.

15 Este polímero representa preferentemente del 10 al 30% en masa aproximadamente y aún más preferiblemente del 15 al 25% en masa aproximadamente, con respecto a la masa total de los ingredientes que entran en la composición del material compuesto al estado seco.

20 El material que confiere propiedades de conducción electrónica puede ser carbono, preferentemente seleccionado entre los negros de carbono tales como el negro de acetileno, los negros de carbono de alta superficie específica tales como el producto vendido bajo la denominación Ketjenblack<sup>®</sup> EC-600JD por la compañía AKZO NOBEL, unos nanotubos de carbono, grafito, o mezclas de estos materiales. Puede también tratarse de una dispersión acuosa de negro de carbono o de grafito tal como el producto vendido bajo la denominación comercial Electrodag<sup>®</sup> EB-012 por la compañía ACHESON.

25 Según la invención, el material que confiere unas propiedades de conducción electrónica representa preferentemente del 0 al 10% en masa aproximadamente cuando se utilizan unos carbonos de baja superficie específica (a título indicativo, superficie específica inferior a  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) o entre el 0 y el 2,5% en masa aproximadamente cuando se utilizan unos carbonos de alta superficie específica (a título indicativo, superficie específica superior a  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ), expresándose dichos porcentajes con respecto a la masa total de los ingredientes que entran en la composición del material compuesto en estado seco. El porcentaje de carbono es modulará en función del porcentaje de carbono ya comprendido eventualmente en las partículas de  $\text{LiFePO}_4$ . La utilización de partículas de  $\text{LiFePO}_4$  suficientemente recubiertas de carbono permitiría librarse de la necesidad de añadir una carga carbonada. A la inversa, la utilización de partículas desnudas de  $\text{LiFePO}_4$  necesita generalmente incorporar un material conductor.

35 Para funcionar electroquímicamente, el material compuesto de electrodo positivo debe contener al menos un material que confiere unas propiedades de conducción iónica. Este material puede ser una sal de litio seleccionada en particular entre  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{O}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiSbCl}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{TiCl}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{SeCl}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  $\text{LiBETI}$ ,  $\text{LiFSI}$ , y  $\text{LiTFSI}$ .

40 El contenido final en sal de litio varía preferentemente del 3 al 10% aproximadamente en masa, y aún más preferiblemente del 4 al 8% aproximadamente en masa con respecto a la masa total del material compuesto de electrodo después del secado de la película.

45 Según una primera variante de la invención, la sal de litio se añade a los ingredientes que entran en la composición del material compuesto del electrodo durante la etapa de extrusión. En este caso, se trata de una sal hidrosoluble y no hidrolizable (contraíón estable en agua), tal como  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiClO}_4$  o  $\text{LiBETI}$ .

50 Según una forma de realización particular y preferida del procedimiento de la invención, el disolvente acuoso utilizado durante la etapa de extrusión contiene entonces dicha sal de litio en solución. La introducción de un disolvente acuoso que comprende una sal de litio presenta la ventaja de limitar los inconvenientes relacionados con la manipulación de sal en polvo (riesgos de contaminación y producto pegajoso/delicuescencia en atmósfera no anhidra).

55 Según una segunda variante de la invención, la sal de litio se incorpora después en el material compuesto del electrodo, es decir después de la etapa de secado de la película, por difusión desde un electrolito después de la puesta en contacto de este último con la superficie de la película de electrodo.

60 Según la invención, la etapa de laminado o de calandrado se efectúa directamente sobre una al menos de las dos caras de un colector de corriente, por aplicación del material compuesto extruido en la salida de la matriz. Esta etapa de laminado o de calandrado se efectúa preferentemente a una temperatura de 20 a  $95^\circ\text{C}$ , y aún más preferiblemente de 30 a  $70^\circ\text{C}$ .

65 La película del material compuesto aplicado sobre el colector de corriente presenta preferentemente un grosor inferior o igual a  $100 \mu\text{m}$  aproximadamente, y aún más preferiblemente inferior o igual a  $65 \mu\text{m}$  aproximadamente.

El colector de corriente para el electrodo positivo se constituye generalmente de una hoja de aluminio de un grosor

- que va de 4  $\mu\text{m}$  a 30  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 5 a 15  $\mu\text{m}$ , poseyendo además unas capas de protección anticorrosión sobre cada una de las caras en contacto con el material compuesto de electrodo, para evitar cualquier reacción química al contacto con sus constituyentes, en particular con la sal de litio, tanto si ésta pertenece a los ingredientes introducidos en el doble tornillo de la extrusora o si se añade ulteriormente durante el ensamblaje de los diferentes componentes de la batería. Esta capa de protección anticorrosión puede, por ejemplo, estar constituida de una laca conductora electrónicamente, químicamente inerte frente a componentes del cátodo, o bien de un revestimiento químicamente inerte frente a componentes del cátodo como, por ejemplo, una capa de oro o una capa de nitruro de titanio.
- La etapa de secado de la película aplicada sobre el colector de corriente se efectúa preferentemente en línea. Tiene como objetivo eliminar el agua utilizada durante la etapa de extrusión presente en la película. Se pueden utilizar diferentes técnicas de secado de la película, habituales en el campo y bien conocidas por el experto en la técnica, eventualmente en combinación, durante la etapa de secado. Entre tales técnicas, se puede mencionar la conducción térmica, la conexión térmica y la radiación.
- Según una forma de realización preferida del procedimiento conforme a la invención, el secado de la película aplicada sobre el colector de corriente (hoja) se efectúa por conexión en un horno de secado que integra la técnica de flotación horizontal (auto-sustentación), es decir en un horno de secado que dispone de láminas de aire superiores e inferiores dispuestas en serie las unas con respecto a las otras, permitiendo asegurar la sustentación de la hoja, también denominado túnel de secado.
- En este caso, el colector de corriente que soporta la película de material compuesto introducido en el horno es auto-portante, es decir que se mantiene a una altitud dada en el horno por las cuchillas de aire orientadas alternativamente hacia la superficie inferior y la superficie superior de la película. Estas cuchillas de aire se emiten por boquillas de soplado dispuestas alternativamente a ambos lados de la película a fin de asegurar la sustentación de la hoja sin ningún contacto mecánico con las boquillas y/o las otras partes mecánicas del horno. Tal horno está generalmente constituido de diferentes zonas individualmente reguladas en temperatura y que permiten crear un perfil de temperatura del aire de secado, así como adaptarlo a la velocidad del aire mediante el ajuste de la presión/caudal de soplado a nivel de las boquillas. La película circula en el horno a la velocidad de laminado o de calandrado fijada para un caudal dado y un formato de cátodo dado. El agua se elimina de la película por convección térmica forzada. También se puede integrar en el horno un sistema de deshumidificación, a fin de secar el aire en la entrada del secador a fin de optimizar la capacidad de absorción de agua del aire. A título de ejemplo, se puede utilizar en particular un túnel de secado que comprende varias zonas distintas de secado, de algunos metros de largo cada una, y en el que se calienta el aire. De manera general, la temperatura del aire puede variar de 60°C a 200°C, y la velocidad de soplado del aire procedente de las boquillas es del orden de 25 a 50 m/S en cada una de las zonas. En cada zona de temperatura, la velocidad de circulación del aire puede fijarse específicamente a fin de limitar una cantidad máxima de moléculas de disolvente acuoso presentes en la película sin causar su deformación y sin crear porosidad. Cada una de estas zonas provoca la eliminación de una cantidad cada vez más importante de disolvente acuoso hasta la obtención de una película sustancialmente seca, es decir de una película que contiene menos de 1000 ppm, y aún más preferiblemente menos de 600 ppm de agua. El túnel de secado puede, por supuesto, comprender más o menos zonas de secado en función de su geometría y su longitud útil, y niveles de temperatura necesarios para el secado adecuado de la película.
- El electrodo positivo obtenido según el procedimiento descrito anteriormente constituye otro objeto de la invención, según las reivindicaciones depositadas.
- Está caracterizada por que se presenta en forma de una película de un material compuesto en el que el material activo de electrodo es un material a base de fosfato de hierro, preferentemente  $\text{LiFePO}_4$ , y por que:
- el contenido en material activo de electrodo es superior al 60%, preferentemente superior al 70% en masa con respecto a la masa total del electrodo al estado seco,
  - su grosor es inferior a 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente inferior a 65  $\mu\text{m}$ ,
  - su porosidad es inferior al 3%, preferentemente al 1%,
  - su contenido en agua es inferior a 1000 ppm, preferentemente inferior a 600 ppm.
- El electrodo conforme a la invención puede presentarse en varias anchuras, que varían típicamente de los anchos más pequeños, es decir del orden del centímetro, hasta valores que pueden ser superiores a 700 mm. En efecto, la utilización del procedimiento conforme a la presente invención permite alcanzar unas anchuras importantes, superiores a las anchuras generalmente realizables según los procedimientos conocidos de la técnica anterior, y esto sin que se observe una alteración excluyente de las características intrínsecas del electrodo positivo.
- La invención tiene por objeto la utilización de un electrodo positivo tal como se ha definido anteriormente, para la fabricación de una batería de litio, en particular de una batería LMP.



Finalmente, la invención tiene también por objeto una batería de litio que comprende al menos un electrodo positivo, un electrodo negativo, un electrolito y un colector de corriente, caracterizada por que el electrodo positivo es un electrodo tal como se ha definido anteriormente.

5 La presente invención se ilustra por el ejemplo de realización siguiente, al que, no obstante, no está limitada.

#### Ejemplos

10 Ejemplo 1: Preparación de un electrodo positivo según el procedimiento de la invención

En este ejemplo, se ha preparado un electrodo positivo según el procedimiento conforme a la invención, a un caudal de 10 kg/h, utilizando una extrusora de doble tornillo co-rotativa equipada de varios dosificadores ponderales, de los cuales uno se conecta sobre un cebador lateral, así como una bomba de inyección líquida, un tornillo único de recuperación acoplado a una matriz plana, una unidad de laminado sobre un colector de corriente y un túnel de secado.

El montaje utilizado está representado en la figura 1 anexa, en la que una extrusora de doble tornillo (1) de 1,1 metro de largo, que comprende 10 zonas y que tiene un diámetro de 25 mm se alimenta con ingredientes secos por unos dosificadores ponderales (2a, 2b, 2c), y con disolvente acuoso (agua desmineralizada + LiTFSI) por una bomba a inyección líquida (3), la extrusora (1) está acoplada a un tornillo único de recuperación (4) que tiene un diámetro de 30 mm, y a su vez equipada de una matriz plana (5), que desemboca en una estación de laminado (6) y termina en un horno de secado por convección forzada (7).

El electrodo positivo se ha preparado introduciendo en el dosificador (2a) un copolímero poli(óxido de etileno-óxido de butileno) en forma de granulados vendido bajo la denominación comercial HQSEB por la compañía DKS DAI-ICHI JOGYO SEIYAKU, en el dosificador (2b) unas partículas de carbono de alta superficie específica vendidas bajo la denominación comercial Ketjen Black EC-600 JD por la compañía AKZO NOBEL y en el dosificador (2c) conectado sobre el cebador lateral, unas partículas de  $\text{LiFePO}_4$ . Los caudales de los dosificadores ponderales se ajustaron a fin de obtener, después de la mezcla en la extrusora y antes del secado, un material compuesto extruido que contiene un 16,4% en masa de polímero, un 1,3% en masa de partículas de carbono y un 65,1% en masa de  $\text{LiFePO}_4$ . El contenido de dosificadores (2a), (2b) y (2c) se introdujo sucesivamente en el doble tornillo (1a y 1b). Se introdujo también agua desmineralizada que contiene un 30% en masa de LiTFSI mediante la bomba de inyección líquida (3) en el doble tornillo (1c), en una cantidad suficiente para obtener, después de la mezcla del conjunto de los ingredientes en el doble tornillo de la extrusora (1), un material compuesto extruido que contiene un 10% en masa de agua. El caudal total en seco se ajustó a 10 kg/h, es decir a un caudal de aproximadamente 11,1 kg/h teniendo en cuenta la masa de agua inyectada. La extrusión se realizó a una temperatura de 80°C con una velocidad de rotación del doble tornillo del orden de 220 rpm. El material compuesto que resulta de la extrusión se recogió después por el tornillo único de recuperación (4), a una velocidad de 25 rpm y a una temperatura de 80°C, para ser transportado hasta la matriz plana (5) antes de la etapa final de laminado (6) durante la cual la mezcla extruida se ha laminado sobre un colector de corriente constituido de una hoja de aluminio de 15  $\mu\text{m}$  de grosor, revestida en cada cara de una laca protectora conductora electrónica que tiene un grosor de 2  $\mu\text{m}$  y constituida del 30% en masa de negro de acetileno y del 70% en masa de polifluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno (PVDF/HFP), a una velocidad de laminado de 4,5 m/min. La película de material extruido aplicado sobre el colector de corriente se secó después en línea para eliminar el agua mediante el paso en un horno de secado (7) de longitud útil de 6 metros por convección forzada con un caudal de aire seco de secado al punto de condensación -30°C del orden de 120 m<sup>3</sup>/h que circula a contracorriente a una temperatura de 130°C.

Se obtuvo así un electrodo positivo, depositado directamente sobre un colector de corriente, presentándose dicho electrodo en forma de una película fina de material compuesto que tiene un grosor de  $62 \pm 2 \mu\text{m}$ , una porosidad inferior al 1,5%, una anchura de  $250 \pm 1 \text{ mm}$  y un contenido en agua inferior a 600 ppm.

En la figura 2 anexa se representa un cliché tomado en microscopia electrónica de barrido (MEB) (aumento x 1000).

55 Este cliché muestra que la película de electrodo presenta unos bordes de buena calidad y un grosor regular.

Por otro lado, y a fin de validar la ausencia de degradación del polímero utilizado durante la preparación del electrodo, se efectuaron unas mediciones de viscosidad en solución sobre el polímero HQSEB antes de la extrusión. Las etapas del protocolo de realización comprenden la disolución del polímero en presencia de sal de litio en agua al 1% másico (18h a 40°C bajo agitación suave en un baño maría), la filtración sobre papel de tipo "Durieux<sup>®</sup> sin cenizas, filtración denominada rápida" y la medición de la viscosidad cinemática sobre un conjunto de viscosimetría de la marca Schott<sup>®</sup> constituido de un tubo capilar Ubbelohde (serie Ic, K~0,03 calibrado) colocado en un baño termostático (Schott<sup>®</sup> modelo CT32) a 30°C sobre una base provista de sensores ópticos conectados a una grabadora de tiempo (Schott<sup>®</sup> Geräte de tipo AVS 310) que permite medir con precisión el tiempo de descenso de un volumen preciso específico de la solución a través del capilar de diámetro específico conocido. La viscosidad se

dedujo del tiempo de mezcla utilizando la ley de Poiseuille. Una viscosidad de  $7 \pm 0,1 \text{ mm}^2/\text{s}$  se obtuvo antes de la extrusión. Se ha llevado a cabo el mismo análisis sobre el polímero procedente de una muestra de la película de cátodo extruido después de una primera etapa de disolución del cátodo (18h a  $40^\circ\text{C}$  bajo agitación suave en un baño maría), para obtener una solución del 1% másico en polímero al final, una segunda etapa de separación de las cargas (materia activa y carga carbonada) por centrifugación (20 minutos a 350 rpm) y una etapa de filtración (sobre filtro DURIEUX® antes de la introducción de la solución en el tubo Ubbelohde.

Se obtuvo una viscosidad de  $6,8 \pm 0,1 \text{ mm}^2/\text{s}$  después de la extrusión, lo que demuestra que el procedimiento de extrusión conforme a la invención no degrada el polímero que entra en la composición de la mezcla utilizado para la fabricación del electrodo.

Ejemplo 2: Preparación de un electrodo positivo según el procedimiento de la invención

En este ejemplo, se ha preparado un electrodo positivo según el procedimiento conforme a la invención, a un caudal de 100 kg/h, utilizando una extrusora de doble tornillo co-rotativa equipada de varios dosificadores ponderales, de los cuales está uno conectado sobre un cebador lateral, así como de una bomba de inyección líquida, un tornillo único de recuperación acoplado a una matriz plana, una unidad de laminado sobre un colector de corriente y un túnel de secado.

El montaje utilizado es similar al del ejemplo 1.

El electrodo positivo se ha preparado introduciendo en el dosificador (2a) un copolímero poli(óxido de etileno-óxido de butileno) en forma de granulados vendido bajo la denominación comercial HQSEB por la compañía DKS DAI-ICHI JOGYO SEIYAKU, en el dosificador (2b) unas partículas de carbono de alta superficie específica vendidas bajo la denominación comercial Ketjen Black EC-600 JD por la compañía AKZO NOBEL y en el dosificador (2c) conectado sobre el cebador lateral, unas partículas de  $\text{LiFePO}_4$ . Los caudales de los dosificadores ponderales se ajustaron a fin de obtener, después de la mezcla en la extrusora y antes del secado, un material compuesto extruido que contiene un 16,4% en masa de polímero, un 1,3% en masa de partículas de carbono y un 65,1% en masa de  $\text{LiFePO}_4$ . El contenido de dosificadores (2a), (2b) se introdujo sucesivamente en el doble tornillo por gravedad (1a y 1b). Se introdujo el contenido del dosificador 2c en el doble tornillo a través de un cebador lateral. Se introdujo también agua desmineralizada que contiene del 15 al 40% en masa de LiTFSI mediante la bomba de inyección líquida (3) en el doble tornillo (1c), en una cantidad suficiente para obtener, después de la mezcla del conjunto de los ingredientes en el doble tornillo de la extrusora (1), un material compuesto extruido que contiene del 8 al 16% en masa de agua. El caudal total en seco se ajustó a 100 kg/h, es decir a un caudal de aproximadamente 108 a 119 kg/h teniendo en cuenta la masa de agua inyectada. La extrusión se realizó a una temperatura de  $65^\circ\text{C}$  con una velocidad de rotación del doble tornillo del orden de 180 rpm. El material compuesto que resulta de la extrusión se recogió después por el tornillo único de recuperación (4), a una velocidad de 24 rpm y a una temperatura de  $65^\circ\text{C}$ , para ser transportado hasta la matriz plana (5) antes de la etapa final de laminado (6) durante la cual la mezcla extruida se ha laminado sobre un colector de corriente constituido de aluminio de  $12 \mu\text{m}$  de grosor y revestido de una laca protectora conductora electrónica de  $2 \mu\text{m}$  de grosor sobre cada cara idéntica a la descrita en el ejemplo 1 anterior, a una velocidad de laminado de 35 m/min. La película de material extruido aplicado sobre el colector de corriente se secó después para eliminar el agua mediante el paso en flotación horizontal en un túnel de secado (7) de longitud comprendida entre 30 y 50 m, con unas velocidades de aire soplado por las boquillas inferiores y superiores de 30 a 60 m/s, aplicando unas temperaturas de 60 a  $180^\circ\text{C}$  según la posición de las zonas.

Se ha obtenido así un electrodo positivo, depositado directamente sobre un colector de corriente, presentándose dicho electrodo en forma de una película fina de material compuesto que tiene un grosor de  $52 \pm 2 \mu\text{m}$  (muestra medida en laboratorio con la ayuda de una sonda micrométrica de la marca MITUTOYO®, una porosidad inferior al 2,5%, una anchura de  $380 \pm 1,5 \text{ mm}$  y un contenido en agua inferior a 600 ppm.

Una medición en línea de grosor que efectúa una referencia 0 sobre el sistema colector de corriente a fin de apreciar el grosor de la primera cara de cátodo post-secado ha confirmado el grosor medio de  $52 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$ . La medición de grosor en línea se realizó mediante un dispositivo óptico de tipo barrera LED Keyence® de referencia LS 7030 que funciona en "travelling" (recorrido en sentido transversal a fin de analizar la anchura completa).

La porosidad se midió mediante la técnica clásica masa/volumen que permite deducir la densidad verdadera del producto; unas mediciones realizadas sobre un picnómetro de helio de la marca Micromeritics AccuPyc 1330 han podido confirmar los bajos valores de porosidad. Las mediciones de densidad real realizadas atestiguan el bajo nivel de porosidad del producto final. Unas observaciones MEB de superficie y en el canto han permitido confirmar estas características (no representadas). No se ha observado poros en superficie, ni lagunas en las muestras examinadas.

Un sistema de detección de defectos en línea (cámara lineal de alta definición 4096 píxeles AVIIVA® ref. SM2 con el programa INCORE Systems®) ha permitido también, a lo largo de la producción, supervisar la calidad de la película (ausencia de cuerpos extraños, arañazos, poros, etc.) y controlar en línea la anchura del cátodo y los desbordamientos de colector. El valor medio de  $380 \pm 1,5 \text{ mm}$  procede de este sistema de medición.

5 La segunda cara de cátodo se extruyó y se procesó según los mismos parámetros sobre la cara libre del anterior sistema {colector de corriente/cátodo de primera cara}. Se obtuvo así un colector de corriente recubierto de una película de electrodo positivo sobre cada cara, que tiene un grosor global de  $120 \pm 4 \mu\text{m}$  (incluyendo cada una de las caras de cátodo, el colector de corriente y sus capas de protección), una porosidad inferior al 1,5%, una anchura de  $380 \pm 1,5 \text{ mm}$  y un contenido en agua inferior a 500 ppm. Una medición en línea de grosor que efectúa esta vez una referencia 0 sobre el primer sistema colector de corriente/cátodo a fin de apreciar el grosor específico de la segunda cara de cátodo post-secado ha proporcionado un grosor estático medio de  $52 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$ .

10 Ejemplo 3: Preparación de una batería de litio

En este ejemplo, se ha preparado una batería de litio que contiene:

15 - el electrodo positivo fabricado en el ejemplo 2 anterior,

Un electrolito constituido de una película bicapa como se describe en la solicitud de patente FR-A-2 881 275, es decir una película constituida de una primera película de  $10 \mu\text{m}$  en contacto con el cátodo y que contiene, en masa, un 38% de polióxido de etileno (POE), un 53% de PVDF/HFP, un 9% de LiTFSI y de una segunda película de  $10 \mu\text{m}$  en contacto con el litio que contiene un 70% de POE, un 2,2% de PVDF/HFP, un 17,8% de LiTFSI y un 10% de MgO,

20 - una película de litio que tiene un grosor de  $70 \mu\text{m}$  como electrodo negativo, y

25 - un colector de corriente de aluminio.

El ensamblaje de estos elementos se realizó por devanado.

30 Se hace funcionar la batería con un régimen de C/2 a la descarga y un régimen de C/4 a la descarga, imponiendo una tensión comprendida entre 3,6 V y 2,5 V en los bornes.

Las curvas tensión = f(capacidad) obtenidas (no representadas) eran normales y no presentaban ningún defecto relacionado con el procedimiento.

35 La duración de vida útil constatada fue de 1308 ciclos (el final de vida corresponde a una pérdida del 20% de la capacidad inicial de la batería) lo que es ampliamente superior al objetivo fijado que era de 1000 ciclos.

Parece por lo tanto que la utilización del procedimiento de preparación de película de electrodo positivo conforme a la invención no conllevaba bajada de rendimientos de las baterías que utilizan esta película.

40

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un electrodo positivo constituido de un material compuesto que comprende los ingredientes siguientes:
- 5 - al menos un material activo de electrodo positivo seleccionado entre los materiales a base de fosfato de hierro,
- al menos un polímero hidrosoluble y que tiene unas propiedades de conducción iónica en presencia de una sal de litio,
- 10 - al menos una sal de litio; y
- eventualmente al menos un material que confiere unas propiedades de conducción electrónica,
- 15 comprendiendo dicho procedimiento al menos una etapa de mezclado, por extrusión, de los ingredientes del material compuesto para obtener un material compuesto extruido, al menos una etapa de conformación del material extruido a través de una matriz, al menos una etapa de laminado o de calandrado del material compuesto extruido en forma de una película de electrodo positivo sobre un colector de corriente, y al menos una etapa de secado de la película de electrodo positivo aplicado sobre el colector de corriente,
- 20 caracterizándose dicho procedimiento por que la etapa de extrusión se realiza mediante un co-amasador, una extrusora de doble tornillo, o una extrusora de múltiples tornillos, en presencia de un disolvente acuoso constituido de agua desmineralizada o destilada o de una mezcla de agua desmineralizada o destilada y de al menos un disolvente hidromiscible que representa como máximo un 30% en masa de la masa total del disolvente acuoso,
- 25 representando dicho disolvente acuoso del 3 al 25% aproximadamente en masa con respecto a la masa total de los ingredientes que constituyen el material compuesto, y a una temperatura de 20 a 95°C,
- y por que el polímero hidrosoluble se selecciona entre los polímeros, copolímeros y terpolímeros de polioxietileno, polioxipropileno y polioxibutileno.
- 30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la etapa de extrusión se lleva a cabo a una temperatura de 35 a 80°C.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la etapa de extrusión se realiza mediante una
- 35 extrusora de doble tornillo.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el doble tornillo de la extrusora es un doble tornillo-co-rotativo.
- 40 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que la extrusora de doble tornillo comprende un manguito seccionador, modular, constituido de una decena de bloques sucesivos, individualmente regulados a una temperatura específica seleccionada y en los que giran dos tornillos paralelos, un motor-reductor a velocidad variable que arrastra los tornillos, uno o varios dispositivos de alimentación a caudales variables destinados a alimentar la extrusora con los ingredientes que entran en la composición del material compuesto de electrodo, un
- 45 sistema de introducción del disolvente acuoso líquido, y eventualmente uno o varios dispositivos de cebado lateral, estando dicha extrusora de doble tornillo provista además de diferentes pozos de alimentación, de uno o varios conjuntos de manguitos específicos dedicados a la conexión eventual de la o de las boquillas de inyección líquida, y eventualmente de uno o varios conjuntos de manguitos destinados a recibir la o las conexiones de un cebador lateral.
- 50 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el disolvente hidromiscible se selecciona entre el metanol, el etanol, el propanol, el butanol y los glicoles.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, cuando está presente, el disolvente hidromiscible representa menos del 15% en masa con respecto a la masa total del disolvente acuoso.
- 55 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la cantidad de disolvente acuoso utilizada durante la etapa de extrusión varía del 8 al 15% en masa con respecto a la masa total de los ingredientes que constituyen el material compuesto.
- 60 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que un dispositivo de subida y de estabilización de la presión se posiciona en la salida de la extrusora, antes de la matriz.
- 65 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que dicho dispositivo es una extrusora a tornillo único de recuperación que tiene un perfil de temperatura de 20 a 95°C.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la matriz es una matriz plana.
- 5 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa de laminado o de calandrado se realiza con la ayuda de un equipamiento de laminado o de calandrado constituido por 2 cilindros que giran en el sentido inverso.
- 10 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa de secado se efectúa en línea.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material activo de electrodo positivo, el polímero hidrosoluble y el material que confiere unas propiedades de conducción electrónica están cada uno contenidos en dosificadores diferentes e introducidos sucesiva y/o simultáneamente en las diferentes zonas seleccionadas de la extrusora, aguas abajo o aguas arriba de la zona de introducción del disolvente acuoso.
- 15 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el disolvente acuoso se inyecta directamente en la extrusora, mediante una bomba de inyección líquida.
- 20 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la extrusión se realiza a un caudal de 2 a 200 kg de la mezcla de los ingredientes (materias secas) que entran en la composición del material de electrodo por hora.
- 25 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material activo de electrodo es el  $\text{LiFePO}_4$  que se presenta en forma de partículas desnudas o que comprende un revestimiento carbonado.
- 30 18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material activo de electrodo representa del 60 al 85% en masa de la masa total de los ingredientes que entran en la composición del material compuesto en estado seco.
- 35 19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polímero hidrosoluble se presenta en forma de polvo, de granulados o de una dispersión acuosa.
20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polímero hidrosoluble representa del 10 al 30% en masa con respecto a la masa total de los ingredientes que entran en la composición del material compuesto en estado seco.
- 40 21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material que confiere unas propiedades de conducción electrónica es carbono y se selecciona entre los negros de carbono, los nanotubos de carbono, el grafito o unas mezclas de estos materiales.
- 45 22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado por que el material que confiere unas propiedades de conducción electrónica es una dispersión acuosa de negro de carbono o de grafito.
23. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material compuesto de electrodo positivo contiene una sal de litio seleccionada entre  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{O}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiSbCl}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{TiCl}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{SeCl}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  $\text{LiBETI}$ ,  $\text{LiFSI}$ , y  $\text{LiTFSI}$ .
- 50 24. Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado por que el contenido final en sal de litio varía del 3 al 10% en masa, con respecto a la masa total del material compuesto de electrodo después del secado de la película.
25. Procedimiento según la reivindicación 23 o 24, caracterizado por que la sal de litio se añade a los ingredientes que entran en la composición del material compuesto del electrodo durante la etapa de extrusión y se selecciona entre  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiClO}_4$  y  $\text{LiBETI}$ .
- 55 26. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25, caracterizado por que el disolvente acuoso utilizado durante la etapa de extrusión contiene dicha sal de litio en solución.
- 60 27. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa de laminado o de calandrado se efectúa directamente sobre una al menos de las dos caras de un colector de corriente, por aplicación del material compuesto extruido en la salida de la matriz.
- 65 28. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el colector de corriente para el electrodo positivo está constituido por una hoja de aluminio de un grosor que va de 4  $\mu\text{m}$  a 30  $\mu\text{m}$ .

29. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa de secado de la película aplicada sobre el colector de corriente se efectúa por convección en un horno de secado que integra la técnica de auto-sustentación.
- 5
30. Electrodo positivo obtenido mediante la realización del procedimiento tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se presenta en forma de una película de un material compuesto en el que el material activo de electrodo es un material a base de fosfato de hierro, y por que:
- 10
- el contenido en material activo de electrodo es superior al 60%, en masa con respecto a la masa total del electrodo en estado seco,
  - su grosor es inferior a 100  $\mu\text{m}$ ,
- 15
- su porosidad es inferior al 3%,
  - su contenido en agua es inferior a 1000 ppm.
- 20
31. Electrodo según la reivindicación 30, caracterizado por que su porosidad es inferior al 1%.
32. Electrodo según la reivindicación 30 o 31, caracterizado por que su ancho varía del centímetro hasta valores superiores a 700 mm.
- 25
33. Utilización de un electrodo positivo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 30 a 32, para la fabricación de una batería de litio.
- 30
34. Batería de litio que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo, un electrolito y un colector de corriente, caracterizada por que el electrodo positivo es un electrodo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 30 a 32.

Figura 1

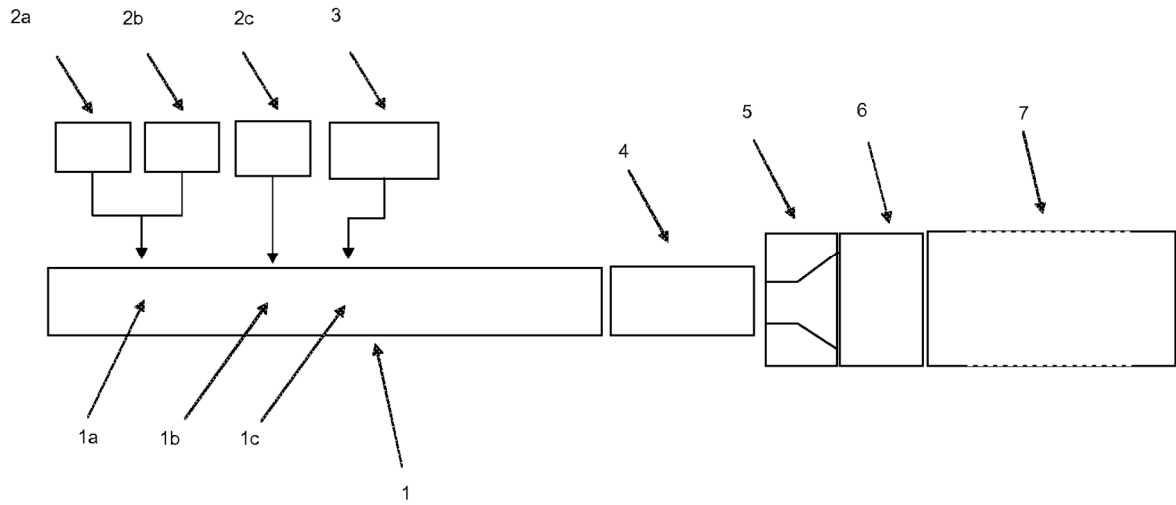


Figura 2

