

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 446**

51 Int. Cl.:

<b>H01M 4/36</b>	(2006.01) <b>H01M 10/052</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/04</b>	(2006.01) <b>H01B 1/20</b>	(2006.01)
<b>H01M 4/48</b>	(2010.01) <b>H01M 4/02</b>	(2006.01)
<b>H01M 4/62</b>	(2006.01)	
<b>H01M 4/58</b>	(2010.01)	
<b>H01M 4/136</b>	(2010.01)	
<b>H01M 4/1393</b>	(2010.01)	
<b>H01M 4/1397</b>	(2010.01)	
<b>H01M 4/131</b>	(2010.01)	
<b>H01M 4/485</b>	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2009 PCT/CA2009/000188**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2009 WO09105863**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2009 E 09715154 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 2260525**

54 Título: **Material de electrodo compuesto**

30 Prioridad:

**28.02.2008 CA 2623407**

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

**22.11.2019**

73 Titular/es:

**HYDRO-QUÉBEC (50.0%)  
75 Boulevard René-Lévesque Ouest  
Montréal, QC H2Z 1A4, CA y  
SHOWA DENKO K.K. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ZAGHIB, KARIM;  
SOTOWA, CHIAKI;  
CHAREST, PATRICK;  
TAKEUCHI, MASATAKA y  
GUERFI, ABDELBAST**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 732 446 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**

Material de electrodo compuesto

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un material de electrodo compuesto y a un método para la preparación del mismo.

**Antecedentes**

10 Se conoce el uso de electrodos compuestos en baterías de litio, en donde el material de electrodo compuesto comprende un óxido complejo como material activo, un material carbonoso como conductor electrónico y un aglutinante.

15 El documento JP2004186075 (MIKUNI COLOR LTD) da a conocer un material de electrodo, que se prepara combinando en seco una mezcla de un material de electrodo activo y fibras de carbono crecidas en fase de vapor y añadiendo un aglutinante.

20 El documento US 2007/026316 (Imachi *et al.*) da a conocer un fosfato de hierro y litio de tipo olivina  $\text{LiFePO}_4$  como material activo de electrodo positivo, que se mezcla con fibras de carbono en fase de vapor y negro de acetileno como agentes potenciadores de la conductividad para preparar un polvo de mezcla de electrodo positivo.

25 El documento KR2002 0079280 A (IL DONG CHEMICAL CO., LTD; KOREA ELECTRO TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) da a conocer una composición de material de ánodo basada en óxido de litio y metal de transición que contiene un óxido de litio y metal de transición, un agente conductor que comprende al menos uno de grafito que tiene un tamaño de partícula promedio de 0,1-10 micrómetros, negro de carbono y fibra de carbono de crecimiento por vapor y poli(fluoruro de vinilideno) como aglutinante.

30 El documento US 5.521.026 (Brochu *et al.*) da a conocer una batería en la que el electrolito es un electrolito de polímero sólido 10, el ánodo es un ánodo de litio, y el cátodo comprende una mezcla de V20 5 y negro de carbono sobre un colector de corriente. El material de cátodo compuesto se obtiene moliendo con bolas el óxido y el negro de carbono en un disolvente líquido, usando bolas de acero inoxidable. Las prestaciones de una batería de este tipo se mejoran mediante molienda con bolas en comparación con una batería en la que los componentes de cátodo 15 simplemente se mezclan. Sin embargo, usando bolas de acero se introducen impurezas en el material de cátodo que conducen a reacciones secundarias.

40 El documento WO 2004/008560 (Zaghib *et al.*) describe un material de cátodo compuesto. Dicho material de cátodo se obtiene mediante molienda con alta energía de una mezcla de un material no conductor o semiconductor, un carbono de baja cristalinidad (C1) y un carbono de alta cristalinidad 20 (C2). Negro de carbono es un ejemplo de carbono de baja cristalinidad, y grafito es un ejemplo de carbono de alta cristalinidad.

45 El documento US 6.855.273 (Ravet *et al.*) describe un método para preparar un material de electrodo mediante tratamiento térmico de un precursor carbonoso en presencia de un óxido complejo o los precursores del mismo, en una atmósfera controlada. El material de electrodo 25 así obtenido está compuesto por partículas de óxido complejo que tienen un recubrimiento con carbono y la conductividad de las mismas se aumenta sustancialmente en comparación con las partículas de óxido no recubiertas. La conductividad aumentada se debe al precursor gaseoso. Se prepara un material de electrodo compuesto mezclando las partículas recubiertas con carbono con un negro de carbono, y PVDF como aglutinante. Debe añadirse negro de carbono a las partículas de óxido complejo cuando se prepara el electrodo para lograr una capacidad de 170 mAh/g que es la capacidad teórica.

50 El documento WO 2004/044289 (Yano *et al.*) da a conocer un material compuesto obtenido mezclando fibras de carbono de crecimiento por vapor con un material de matriz, siendo dicho material de matriz una resina, una cerámica o un metal, para potenciar la conductividad térmica y conductividad eléctrica.

55 El documento US 2003/0198588 (Muramaki *et al.*) da a conocer una batería en la que se fabrica un electrodo de un material compuesto que comprende fibras de carbono tales como fibras de carbono de crecimiento por vapor. Las fibras de carbono muestran una gran propiedad de intercalación como material carbonoso para un electrodo negativo. Se prepara un material de electrodo negativo compuesto amasando una mezcla de fibras de carbono y un aglutinante.

**60 Sumario de la invención**

La presente invención proporciona un método para preparar un material de electrodo compuesto según la reivindicación 1 y el material de electrodo compuesto según la reivindicación 7.

65 Según la invención, el método de la invención comprende triturar conjuntamente un material de electrodo activo y

carbono fibroso, y añadir un aglutinante a la mezcla triturada conjuntamente para reducir la viscosidad de la mezcla.

Según la invención, el material de electrodo compuesto comprende carbono fibroso, un material de electrodo activo y un aglutinante.

5 El material de electrodo activo es un óxido complejo recubierto con carbono.

Según la invención, se proporciona un electrodo compuesto que comprende el material de electrodo compuesto sobre un colector de corriente.

## 10 Breve descripción de los dibujos

Las figuras 1 y 2 son microfotografías de SEM respectivamente de la mezcla de C-LiFePO<sub>4</sub> / VGCF™ del ejemplo 1 y de la mezcla de C-LiFePO<sub>4</sub> / AB del ejemplo comparativo 1, cada una tras trituración conjunta en la trituradora Nobilta® y eliminación de NMP.

La figura 3 representa el tiempo T (en segundos) en función de la densidad de electrodo D (g/cm<sup>3</sup>), para diversas mezclas de C-LiFePO<sub>4</sub> / carbono trituradas conjuntamente del ejemplo 4 y ejemplo comparativo 4.

20 La figura 4 muestra el tiempo T (en segundos) en función de la densidad de electrodo D (g/cm<sup>3</sup>) para diversas mezclas de C-LiFePO<sub>4</sub> / carbono trituradas conjuntamente del ejemplo 5 y ejemplo comparativo 5.

Las figuras 5, 6 y 7 representan el potencial (V frente a Li) en función de la capacidad de descarga (mAh/g) para las 3 composiciones de electrodo, respectivamente a una tasa de descarga de 0,5C (figura 5), 2C (figura 6) y 4C (figura 7), según el ejemplo 7.

La figura 8 muestra la resistencia eléctrica R en función de la densidad de electrodo D, para diversos electrodos, en una célula electroquímica que comprende además un ánodo de litio y un separador de Celgard 3501 impregnado con una disolución de LiPF<sub>6</sub> 1 M en EC-MEC (3:7).

## 30 Descripción detallada de la invención

El material de electrodo activo usado para preparar el material de electrodo compuesto de la invención es un óxido complejo recubierto con carbono. El óxido complejo es preferiblemente un sulfato, un fosfato, un silicato, un oxisulfato, un oxifosfato o un oxisilicato de un metal de transición y litio, o una mezcla de los mismos. LiFePO<sub>4</sub>, LiMnPO<sub>4</sub>, LiFeSiO<sub>4</sub>, son óxidos complejos preferidos. Un óxido recubierto con carbono se obtiene poniendo en contacto el óxido con un precursor orgánico de un material carbonoso, y sometiendo dicho precursor a pirólisis. El óxido complejo recubierto con carbono se usa en forma de partículas de tamaño nanométrico.

40 El carbono fibroso usado para preparar el material de electrodo compuesto de la invención consiste en fibras de carbono, en el que una fibra de carbono consiste en filamentos de fibra, teniendo dichos filamentos un diámetro de 5 a 500 nm y un relación de aspecto (longitud/diámetro) de 20 a 10000.

45 Pueden obtenerse fibras de carbono mediante un método que comprende pulverizar una disolución que contiene una fuente de carbono y un metal de transición en una zona de reacción y someter la fuente de carbono a descomposición térmica, calentar las fibras de carbono así obtenidas en una atmósfera no oxidante a una temperatura de entre 800°C y 1500°C, y calentar adicionalmente las fibras de carbono en una atmósfera no oxidante a 2000°C-3000°C. Puede encontrarse información más detallada sobre el método para preparar fibras de carbono de crecimiento por vapor en el documento WO 2004/044289 (Yano *et al.*). El segundo tratamiento térmico del carbono, a 2000-3000°C, limpia la superficie de las fibras y da como resultado un aumento de la adhesión de las fibras de carbono al recubrimiento con carbono de las partículas de óxido complejo. Las fibras de carbono así obtenidas se denominan fibras de carbono de crecimiento por vapor.

55 También hay fibras de carbono de crecimiento por vapor comercialmente disponibles de Showa Denko K.K. (Japón), con el nombre comercial VGCF™.

El aglutinante puede seleccionarse de polímeros basados en flúor, por ejemplo poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), y de cauchos, por ejemplo un caucho de estireno-butadieno (SBR), o caucho natural. La cantidad de aglutinante añadida se selecciona para reducir la viscosidad de la mezcla hasta menos de 10<sup>6</sup> Pas.

60 La trituración conjunta de las fibras de carbono y las partículas de óxido complejo recubiertas con carbono se realiza mediante mecanofusión.

La mecanofusión es un procedimiento en seco realizado en un reactor de mecanofusión que comprende una cámara cilíndrica que rota a alta velocidad y que está equipada en el interior con paletas y herramientas de compresión. La velocidad de rotación es generalmente superior a 1000 rpm. Se introducen las partículas de óxido complejo

recubiertas con carbono y el carbono fibroso en la cámara. Con la rotación de la cámara, las partículas se presionan entre sí y contra las paredes de la cámara. Las herramientas de compresión y la fuerza centrífuga creada por la alta velocidad de rotación fomentan la adhesión entre las fibras de carbono y las partículas de óxido complejo recubiertas con carbono.

5 Los ejemplos de reactores de mecanofusión son las trituradoras disponibles de Hosokawa Micron Corporation (Japón) con los nombres comerciales Nobilta® o Mechanofusion®, y las trituradoras disponibles de Nara Machinery Ltd con el nombre comercial Hybridizer.

10 No se recomienda la trituración conjunta en molinos de bolas (lo cual no forma parte de la presente invención), porque esto introducirá impurezas en el material. Si no se introducen impurezas durante la trituración conjunta de las fibras de carbono y las partículas de óxido complejo, no se producen reacciones secundarias con la carga/descarga electroquímica de los electrodos que comprenden el material compuesto, y dichos electrodos proporcionarán una seguridad muy alta en las células.

15 El aglutinante se añade a la mezcla obtenida tras la trituración conjunta, en forma de una disolución en un disolvente apropiado. N-metil-2-pirrolidona es un disolvente para un disolvente basado en flúor. Agua es un disolvente para un caucho de SBR. La cantidad de aglutinante añadida se selecciona para proporcionar una mezcla que tiene preferiblemente una viscosidad inferior a  $10^6$  Pas.

20 El material de baja viscosidad obtenido tras añadir la disolución de aglutinante a la mezcla triturada conjuntamente puede usarse para preparar un electrodo. Puede obtenerse un electrodo depositando una película de dicho material de baja viscosidad sobre un soporte conductor que actúa como colector de corriente, y eliminando el disolvente mediante evaporación.

25 El material de electrodo compuesto obtenido sobre el colector de corriente tras la evaporación del disolvente consiste en partículas de óxido complejo recubiertas con carbono, fibras de carbono y un aglutinante, en el que el recubrimiento con carbono de las partículas de óxido complejo se une fuertemente al núcleo de óxido complejo de las partículas, y las fibras de carbono de crecimiento por vapor se unen fuertemente al recubrimiento con carbono, mediante una formación química de enlaces químicos C-C. Las partículas de óxido complejo son preferiblemente partículas de tamaño nanométrico.

30 Un material de electrodo compuesto según la invención contiene preferiblemente desde el 0,5 hasta el 20% en peso de fibras de carbono de crecimiento por vapor. Un contenido en fibra de carbono superior al 5% en peso no proporciona una mejora adicional significativa de las prestaciones del electrodo, pero genera un coste superior.

35 En una realización preferida, el material de electrodo contiene el 0,5-5% en peso de fibras de carbono de crecimiento por vapor, el 70-95% en peso de óxido complejo y el 1-25% en peso de polímero aglutinante, siendo el total el 100%.

40 Un material de electrodo compuesto según la presente invención es particularmente útil para células electroquímicas en las que el electrolito es un compuesto iónico que tiene iones de litio. Si la célula electroquímica está destinada a someterse a altas tasas de descarga, el material de electrodo compuesto contiene preferiblemente aproximadamente el 5% en peso de carbono fibroso con el fin de proporcionar un alto potencial de descarga. Si la célula electroquímica está destinada a someterse a una baja tasa de descarga, incluso un bajo contenido en carbono fibroso permite un alto potencial de descarga.

45 El material compuesto de la presente invención tiene varias ventajas cuando se usa como material activo de un electrodo compuesto.

50 El material compuesto de la invención tiene una alta resistencia mecánica que es beneficiosa durante la intercalación y desintercalación de litio cuando se produce el cambio de volumen de las partículas y el electrodo. El material compuesto puede adsorber el cambio de volumen durante la carga/descarga de la célula.

55 En materiales de electrodo compuestos que consisten en nanopartículas de unas partículas de óxido complejo, es difícil crear una estructura de canal y una porosidad que sea adecuada para un electrodo, cuando el electrodo se fabrica mediante calandrado. La presencia del carbono fibroso en el material compuesto que comprende nanopartículas crea una estructura de múltiples canales, lo cual mejora la humectabilidad del material por un electrolito líquido. Por tanto, la superficie y el núcleo de las partículas son accesibles para el electrolito, lo cual potencia la conductividad iónica de manera local en la partícula.

60 Dado que el carbono fibroso tiene una alta conductividad, no hay necesidad de añadir otra fuente de carbono en el material de electrodo compuesto.

65 El carbono fibroso aumenta la conductividad de manera local en cada partícula y crea una red conductora en el material de electrodo. La conductividad superior proporciona una alta capacidad (mAh/g) a altas tasas de

carga/descarga. Además, todavía se logra una alta capacidad a baja temperatura, en particular a temperaturas inferiores a -20°C.

5 Dado que se requieren pequeñas cantidades de carbono fibroso, una célula electroquímica que contiene el material compuesto como material de electrodo tiene una energía superior por peso y volumen.

10 La presencia de carbono fibroso en un material de electrodo compuesto contribuye a formar una capa de pasivación estable sobre la superficie del electrodo en una célula electroquímica que tiene un electrolito sólido, de modo que disminuye la pérdida de capacidad irreversible (ICL).

15 La resistencia de un electrodo compuesto que contiene carbono fibroso se reduce, de modo que la caída de tensión (IR) es muy pequeña, lo cual proporciona una impedancia específica volumétrica (VSI) inferior y una impedancia específica de área (ASI) inferior. Estas especificaciones son necesarias para aplicaciones de alta potencia tales como herramientas eléctricas y vehículos eléctricos híbridos.

20 La presente invención se explica adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos, a los que, sin embargo, no se limita.

En los ejemplos, los materiales compuestos se prepararon partiendo de los siguientes productos:

25 C-LiFePO<sub>4</sub> un material que consiste en partículas de LiFePO<sub>4</sub> recubiertas con carbono, disponible de Phostech Inc.

Negro de acetileno disponible con el nombre comercial Denka Black de Denka (Japón).

25 VGCF™ carbono fibroso disponible de Showa Denko (Japón). El diámetro de fibra es de 150 nm, la longitud de fibra es de aproximadamente 10 μm, el área específica es de 13 m<sup>2</sup>/g, la conductividad eléctrica es de 0,1 mΩ.cm, y la pureza es de >99,95.

30 PVDF poli(difluoruro de vinilo) disponible de Kureha (Japón).

SBR caucho de estireno-butadieno, disponible con el nombre comercial BM400 de Zeon (Japón).

La trituration conjunta se realizó en las siguientes trituradoras:

35 NOB300-Nobilta® disponible de Hosokawa Micron Corporation.

Mecanofusion disponible de Hosokawa Micron Corporation.

40 Los materiales obtenidos se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (XRD).

#### Ejemplo 1

45 Se mezclaron 300 g de C-LiFePO<sub>4</sub> y 9 g de VGCF™ en una trituradora Nobilta® durante 5 minutos. Después se añadieron 16,25 g de PVDF (que representan el 5% del peso total de LiFePO<sub>4</sub>, VGCF™ y PVDF) disueltos en NMP y se recubrió la suspensión obtenida sobre una lámina de polipropileno. Tras la eliminación de NMP mediante evaporación, la resistencia medida sobre el recubrimiento es de 7 Ω.cm.

#### Ejemplo comparativo 1

50 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, usando 9 g de negro de acetileno AB en lugar de VGCF™. La resistencia de la muestra es de 30 Ω.cm, lo cual es mucho mayor que en el ejemplo 1.

55 Las figuras 1 y 2 son microfotografías de SEM respectivamente de la mezcla de C-LiFePO<sub>4</sub> / VGCF™ y de la mezcla de CLiFePO<sub>4</sub> / AB, cada una tras trituration conjunta en la trituradora Nobilta® y eliminación de NMP. En la figura 1, las flechas muestran el carbono fibroso. En la figura 2, las flechas muestran el negro de acetileno no fibroso.

#### Ejemplo 2

60 Se mezclaron 300 g de C-LiFePO<sub>4</sub> y 9 g de VGCF™ en una trituradora Mechanofusion® durante 30 minutos. Después se añadieron 16,25 g de PVDF (que representan el 5% del peso total de LiFePO<sub>4</sub>, VGCF™ y PVDF) disueltos en NMP y se recubrió la suspensión obtenida sobre una lámina de polipropileno. Tras la eliminación de NMP, la resistencia medida sobre el recubrimiento es de 8 Ω.cm.

65 Ejemplo comparativo 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, usando 9 g de negro de acetileno en lugar de VGCF™. La resistencia de la muestra es de 35  $\Omega$ .cm, lo cual es mucho mayor que en el ejemplo 2.

#### 5 Ejemplo 3

Se mezclaron 300 g de C-LiFePO<sub>4</sub> y 9 g de VGCF™ en una trituradora Mechanofusion® durante 30 minutos. Después se añadieron 16,25 g de PVDF (que representan el 5% del peso total de LiFePO<sub>4</sub>, VGCF™ y PVDF) disueltos en NMP y se recubrió la suspensión obtenida sobre un colector de aluminio. Tras la eliminación de NMP, se sumergió el electrodo así obtenido en carbonato de propileno (PC). Se impregnó completamente el electrodo con PC dentro del plazo de 5 segundos.

#### Ejemplo comparativo 3

15 Se repitió el procedimiento del ejemplo 3, usando 9 g de negro de acetileno en lugar de VGCF™. Se impregnó completamente el electrodo con PC tras 370 segundos, lo cual es mucho más largo que en el ejemplo 3.

#### Ejemplo 4

20 Se mezclaron 300 g de C-LiFePO<sub>4</sub> y 9 g de VGCF™ en una trituradora Mechanofusion® durante 30 minutos. Después se añadieron 17,98 g de SBR (que representan el 5,5% del peso total de LiFePO<sub>4</sub>, VGCF™ y SBR) disueltos en agua y se recubrió la suspensión obtenida sobre un colector de aluminio. Tras la eliminación de agua, la tasa de material compuesto sobre el colector es de 10 mg/cm<sup>2</sup>. Se sumergió el electrodo así obtenido en carbonato de propileno (PC).

25 Además se prepararon muestras según el mismo procedimiento, usando negro de acetileno en lugar de VGCF™, y después sin añadir nada de carbono.

30 La figura 3 representa el tiempo T (en segundos) en función de la densidad de electrodo D (g/cm<sup>3</sup>). "Densidad de electrodo" D significa el peso por unidad de volumen de material de electrodo, el material de electrodo que comprende el óxido complejo, el carbono añadido (fibra de carbono o negro de acetileno) si lo hay, y PC absorbido si lo hay. El tiempo T representa el tiempo para la absorción completa de 3  $\mu$ l de PC.

35 ♦ corresponde a la muestra sin carbono,

△ corresponde a la muestra con negro de acetileno y

■ corresponde a la muestra con VGCF™.

40 La figura 3 muestra que tras la absorción completa de 3  $\mu$ l de PC, la densidad de electrodo D es de aproximadamente 2 g/cm<sup>2</sup>. Esta densidad se logra dentro del plazo de 2000 segundos para un material que contiene fibras de carbono, dentro del plazo de 3000 segundos para un material que contiene negro de acetileno, y después de más de 3500 para un material sin carbono añadido.

#### 45 Ejemplo 5

Se mezclaron C-LiFePO<sub>4</sub> y VGCF™ en una trituradora Mechanofusion® durante 30 minutos. Después se añadió SBR disuelto en agua en una cantidad que representaba el 3% en peso del peso total de C-LiFePO<sub>4</sub>, VGCF™ y SBR, y se recubrió la suspensión obtenida sobre un colector de aluminio. Tras la eliminación de agua, la tasa de material compuesto sobre el colector es de 28 mg/cm<sup>2</sup>. Se sumergió el electrodo así obtenido en carbonato de propileno (PC).

Se prepararon muestras adicionales según el mismo procedimiento, usando negro de acetileno en lugar de VGCF™, y después sin añadir nada de carbono.

55 La figura 4 muestra el tiempo T (en segundos) en función de la densidad de electrodo D (g/cm<sup>3</sup>) que se refiere a la cantidad de PC absorbido. El tiempo T representa el tiempo para la absorción completa de 3  $\mu$ l de PC.

60 a corresponde a una muestra con el 3% (p/p) de negro de acetileno.

b corresponde a una muestra con el 1% (p/p) de VGCF™.

c corresponde a una muestra con el 2% (p/p) de VGCF™.

65 d corresponde a una muestra con el 0,5% (p/p) de VGCF™.

La figura 4 muestra que el material con negro de acetileno necesita un tiempo muy prolongado (más de 1500 segundos) para impregnarse por carbonato de propileno, mientras que los materiales con fibras de carbono absorben PC en menos de 1000 segundos.

5 Dado que la adición de carbono como agente conductor electrónico es útil para la capacidad de un material de electrodo, esta figura muestra que resulta ventajoso añadir carbono en forma de fibras de crecimiento por vapor, en lugar de en el negro de acetileno convencional.

#### 10 Ejemplo 6

Se preparó un electrodo según el procedimiento del ejemplo 3 y se ensambló en una célula que comprendía además un ánodo de litio y un separador de Celgard 3501 impregnado con una disolución de  $\text{LiPF}_6$  1 M en EC-DEC (3:7).

15 Se descargó la célula a diferentes tasas: C/2, 2C y 4C. La capacidad era de 155 mAh/g para C/2, 155 mAh/g para 2C y 153 mAh/g para 4C.

#### Ejemplo comparativo 6

20 Se ensambló una célula como en el ejemplo 6, pero usando un electrodo preparado según el ejemplo comparativo 3.

Se descargó la célula a diferentes tasas: C/2, 2C y 4C. La capacidad era de 150 mAh/g para C/2, 148 mAh/g para 2C y 120 mAh/g para 4C.

25 El ejemplo 6 y el ejemplo comparativo 6 muestran que el material de cátodo de la invención permite una capacidad de descarga superior, siendo la diferencia la más alta a una alta tasa de descarga, correspondiente a una alta corriente de descarga.

#### Ejemplo 7

30 Se mezclaron C- $\text{LiFePO}_4$  y VGCF™ en una trituradora Mechanofusion® durante 30 minutos. Después se añadió SBR disuelto en agua en una cantidad que representaba el 5,5% en peso del peso total de C- $\text{LiFePO}_4$ , VGCF™ y SBR, y se recubrió la suspensión obtenida sobre un colector de aluminio, a una tasa de 10 mg/cm<sup>2</sup>. Se sumergió el electrodo así obtenido en carbonato de propileno (PC) para obtener una densidad de electrodo de 1,7 g/cm<sup>3</sup>.

35 Se prepararon varios electrodos que contenían respectivamente el 2% en peso, el 3% en peso y el 5% en peso de VGCF™.

40 Se ensambló cada electrodo en una célula que comprendía además un ánodo de litio y un separador de Celgard 3501 impregnado con una disolución de  $\text{LiPF}_6$  1 M en EC-MEC (3:7). Se descargó la célula a diferentes tasas: C/2, 2C y 4C.

45 Las figuras 5, 6 y 7 representan el potencial (V frente a Li) en función de la capacidad de descarga (mAh/g) para las 3 composiciones de electrodo, respectivamente a una tasa de descarga de 0,5C (figura 5), 2C (figura 6) y 4C (figura 7).

Δ corresponde al electrodo con el 5% en peso de VGCF™.

50 ♦ corresponde al electrodo con el 3% en peso de VGCF™.

■ corresponde al electrodo con el 2% en peso de VGCF™.

55 Las figuras 5 - 7 muestran que, a altas tasas de descarga, el contenido superior de VGCF™ proporciona un potencial de descarga superior. A bajas tasas de descarga, un contenido en VGCF™ bajo es suficiente para proporcionar un alto potencial de descarga. Si el electrodo que comprende el material compuesto de la invención está destinado a usarse en un dispositivo en el que las tasas de descarga son bajas, sólo se necesita un contenido muy bajo en VGCF™. Si el dispositivo se somete a altas tasas de descarga, el contenido en VGCF™ es preferiblemente alto, más preferiblemente próximo al 5% en peso.

#### 60 Ejemplo 8

65 Se mezclaron C- $\text{LiFePO}_4$  y carbono en una trituradora Mechanofusion® durante 30 minutos. Después se añadió SBR disuelto en agua en una cantidad que representaba el 5,5% en peso del peso total de C- $\text{LiFePO}_4$ , carbono y SBR, y se recubrió la suspensión obtenida sobre un colector de aluminio, a una tasa de 10 mg/cm<sup>2</sup>. Se sumergió el electrodo así obtenido en carbonato de propileno (PC).

Se prepararon varios electrodos que contenían respectivamente el 2% en peso, el 3% en peso y el 5% en peso de VGCF™, el 2% en peso y el 3% en peso de negro de acetileno AB, y que no contenían nada de carbono.

5 Se ensambló cada electrodo en una célula que comprendía además un ánodo de litio y un separador de Celgard 3501 impregnado con una disolución de LiPF<sub>6</sub> 1 M en EC-MEC (3:7). Se midió la resistencia eléctrica R para diversas densidades de electrodo D. Los resultados se representan en la figura 8.

En la figura 8:

10 ♦ corresponde al electrodo con el 2% en peso de VGCF™.

■ corresponde al electrodo con el 3% en peso de VGCF™.

15 • corresponde al electrodo con el 5% en peso de VGCF™.

Δ corresponde al electrodo con el 2% en peso AB.

× corresponde al electrodo con el 5% en peso AB.

20 ○ corresponde al electrodo sin carbono añadido.

La figura 8 muestra que la resistencia más alta se obtiene con un electrodo que no tiene nada de carbono conductor añadido, y la resistencia más baja se obtiene con el contenido más alto de VGCF™. A un contenido en carbono dado, la resistencia es más alta con AB que con VGCF™.

25

## REIVINDICACIONES

1. Método para preparar un electrodo que comprende un material de electrodo compuesto en un colector de corriente, comprendiendo dicho método preparar una composición de material de electrodo compuesto que contiene un material activo de electrodo, carbono fibroso y un aglutinante, y depositar una película de la composición de material de electrodo compuesto sobre un colector de corriente, caracterizado porque la composición de material de electrodo compuesto se prepara mediante un método que comprende triturar conjuntamente un material de electrodo activo y carbono fibroso mediante mecanofusión, y añadir un aglutinante y un disolvente a la mezcla triturada conjuntamente para reducir la viscosidad de la mezcla, en el que:
- el disolvente se elimina mediante evaporación,
  - el material de electrodo activo son partículas de tamaño nanométrico de óxido complejo recubiertas con carbono obtenidas poniendo en contacto un óxido con un precursor orgánico de un material carbonoso, y sometiendo dicho precursor a pirólisis;
  - el carbono fibroso son fibras de carbono de crecimiento por vapor.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el óxido complejo es un sulfato, un fosfato, un silicato, un oxisulfato, un oxifosfato o un oxisilicato de un metal de transición y litio, o una mezcla de los mismos.
3. Método según la reivindicación 1, en el que el óxido complejo se selecciona de  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$  y  $\text{LiFeSiO}_4$ .
4. Método según la reivindicación 1, en el que las fibras de carbono de crecimiento por vapor comprenden filamentos de fibra, teniendo dichos filamentos un diámetro de 5 a 500 nm y una relación de aspecto (longitud/diámetro) de 20 a 10000.
5. Método según la reivindicación 1, en el que el aglutinante se selecciona de PVDF, PTFE, caucho de estireno-butadieno SBR, o caucho natural.
6. Método según la reivindicación 1, en el que el aglutinante se añade a la mezcla triturada conjuntamente en forma de una disolución en un disolvente.
7. Electrodo que comprende un material de electrodo compuesto sobre un colector de corriente, consistiendo dicho material de electrodo compuesto en partículas de tamaño nanométrico de óxido complejo recubiertas con carbono, fibras de carbono de crecimiento por vapor y un aglutinante, en el que dicho electrodo se obtiene mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y además en el que el recubrimiento con carbono de las partículas de tamaño nanométrico de óxidos complejos se une fuertemente al núcleo de óxido complejo de las partículas, y las fibras de carbono de crecimiento por vapor se unen fuertemente al recubrimiento con carbono, mediante una formación química de enlaces C-C.
8. Electrodo según la reivindicación 7, que contiene desde el 0,5 hasta el 20% en peso de fibras de carbono de crecimiento por vapor.
9. Electrodo según la reivindicación 7, que contiene el 0,5-5% en peso de fibras de carbono de crecimiento por vapor, el 70-95% en peso de óxido complejo y el 1-25% en peso de polímero aglutinante, siendo el total el 100%.

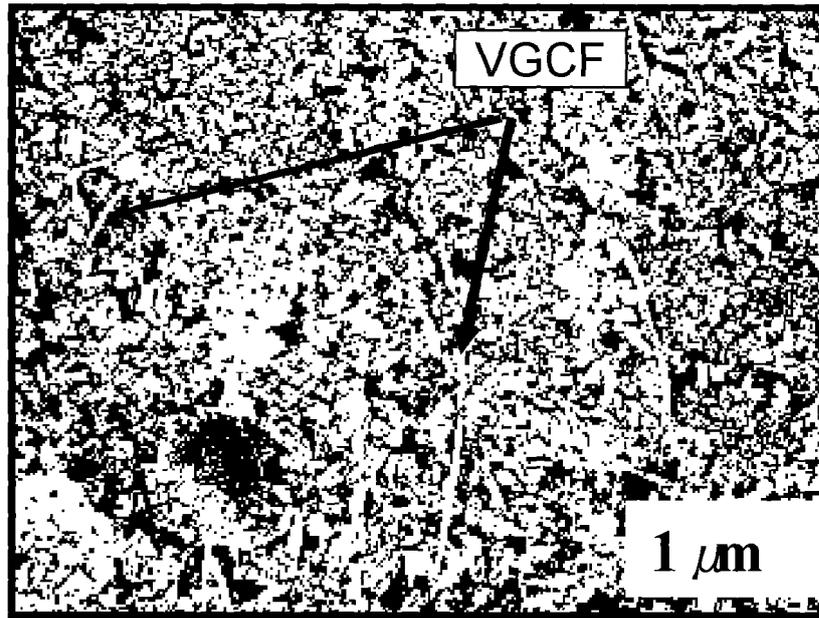


FIG. 1

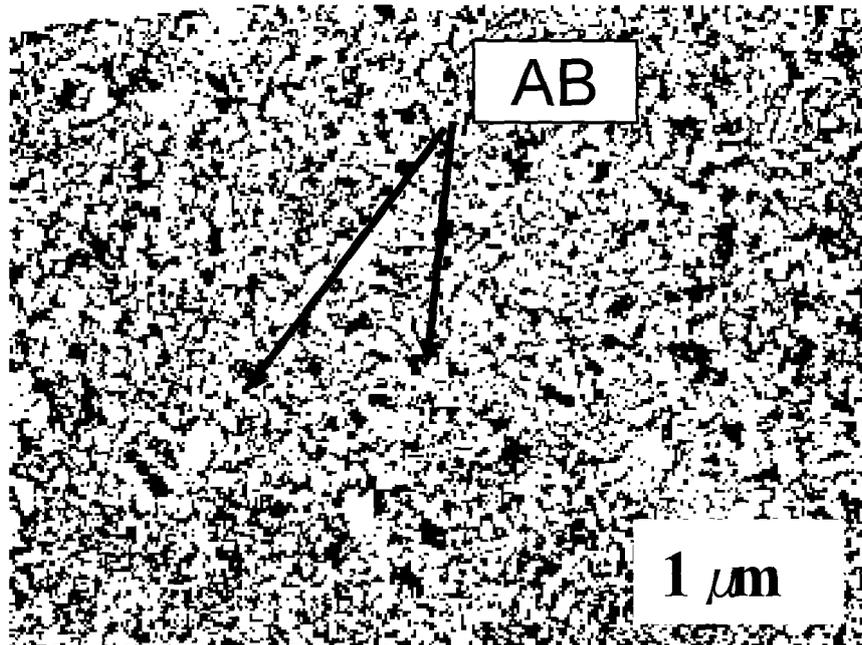


FIG. 2

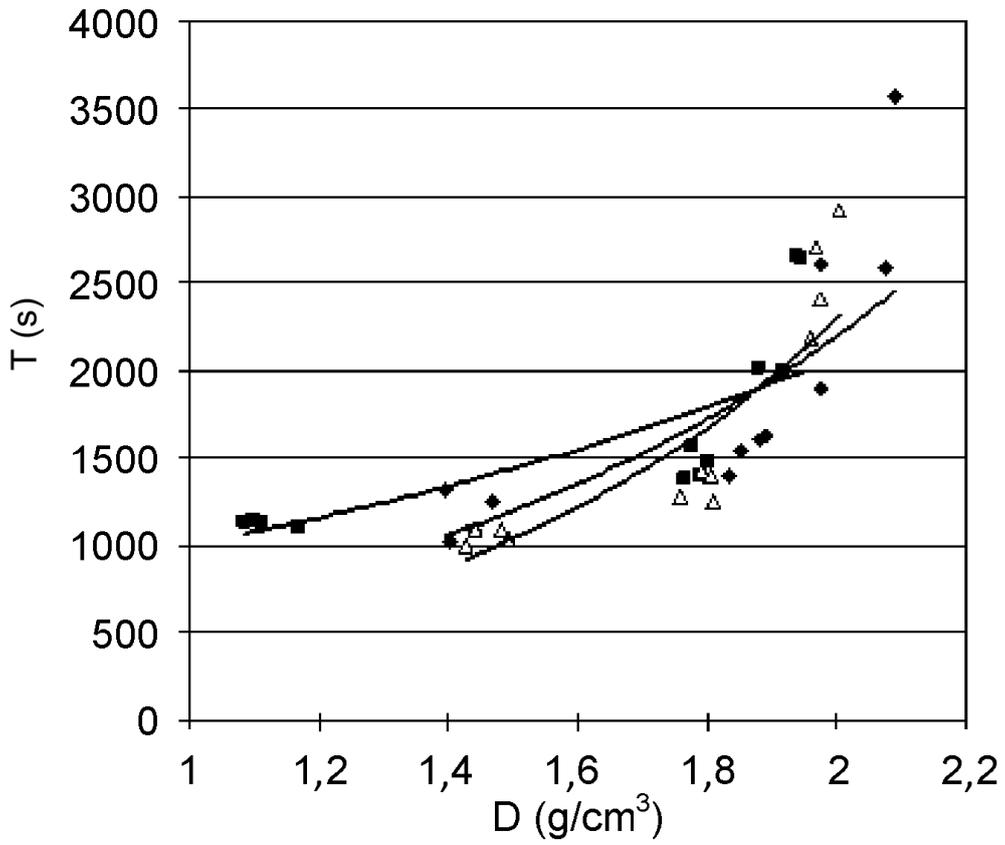


FIG. 3

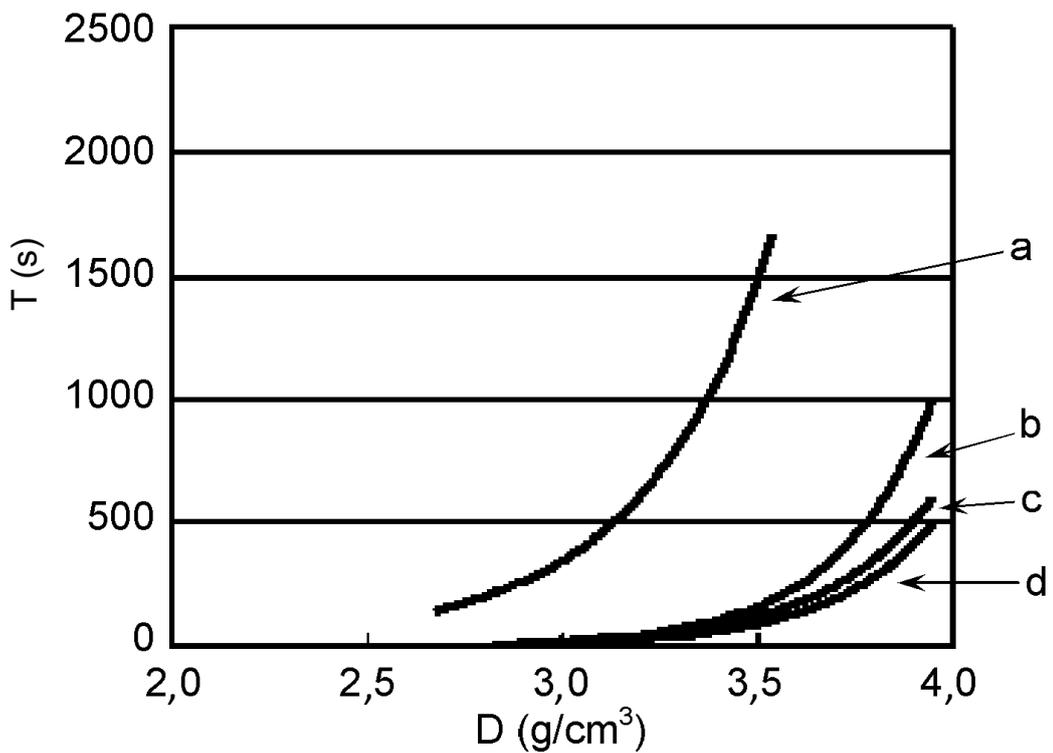


FIG. 4

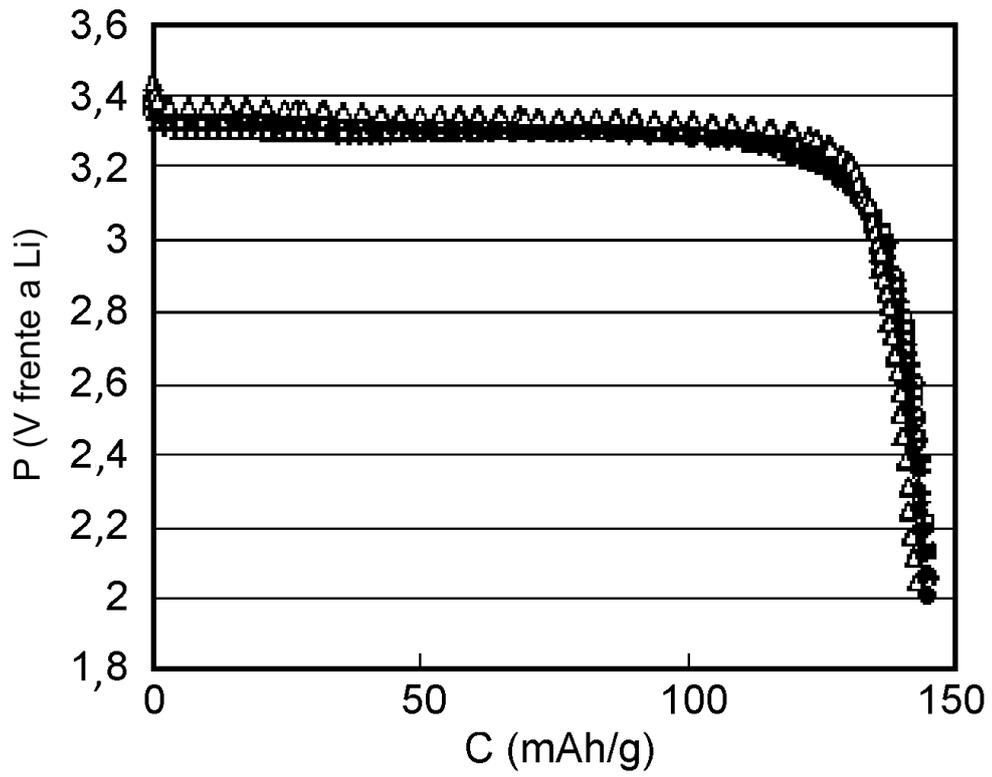


FIG. 5

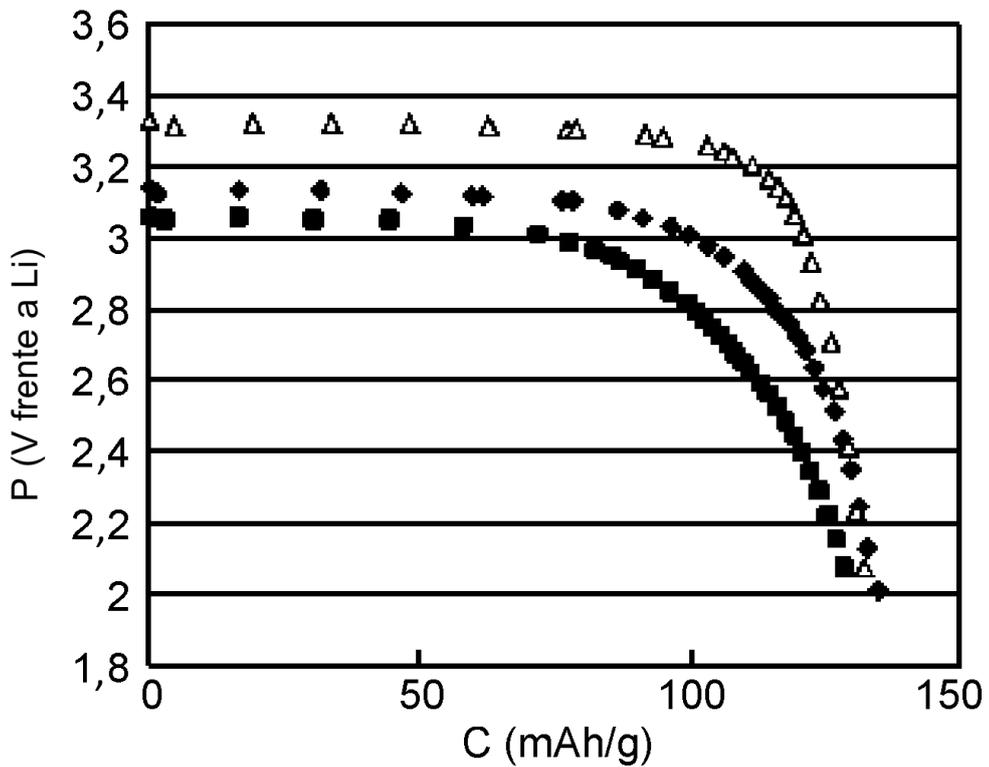


FIG. 6

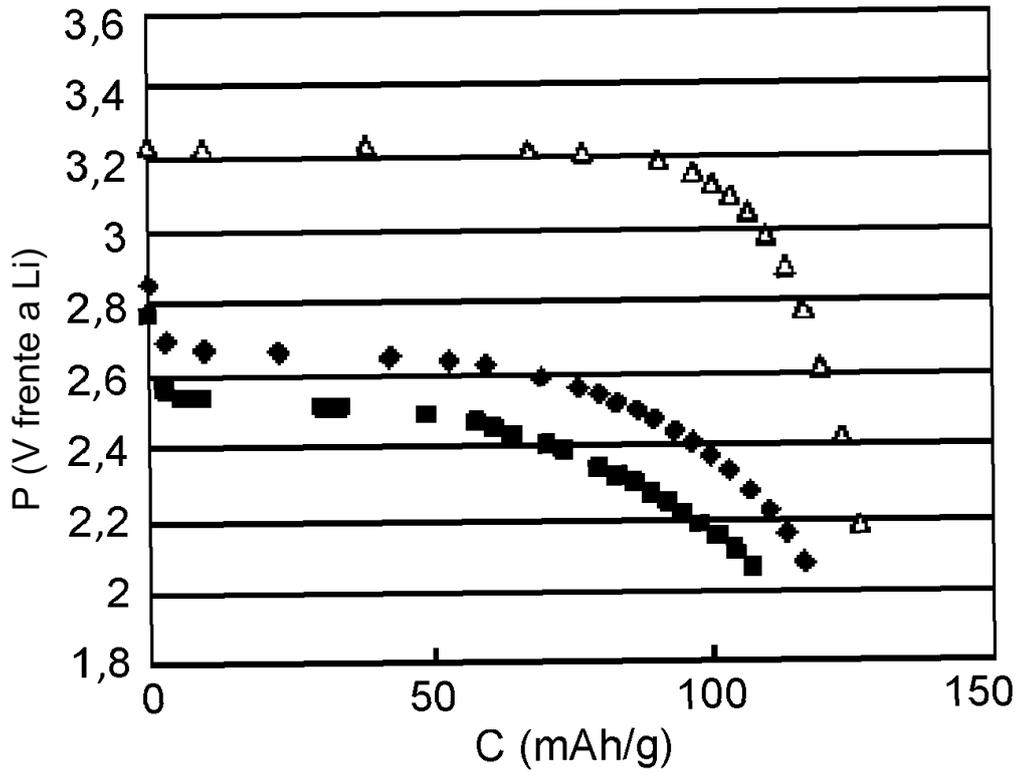


FIG. 7

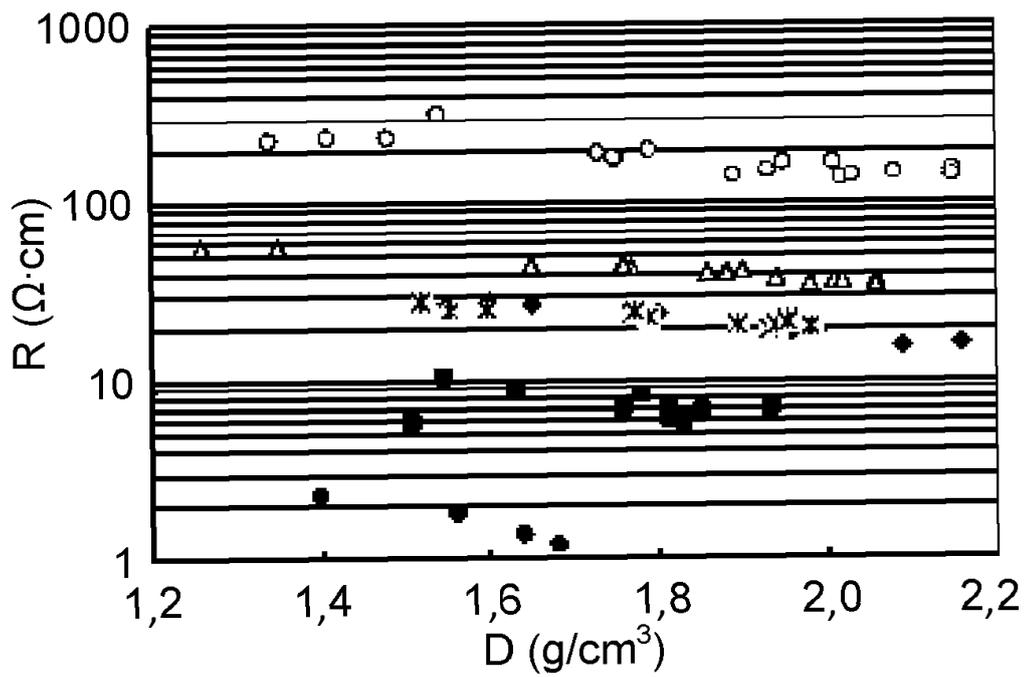


FIG. 8