



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 349 867**

(51) Int. Cl.:

H01M 10/52 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/52 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **03776892 .6**

(96) Fecha de presentación : **10.11.2003**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1652262**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **03.05.2006**

(54) Título: **Cátodos activados en baterías de polímero de litio conteniendo Fe_3O_4 en vez de negro de carbón conductor.**

(30) Prioridad: **11.11.2002 DE 102 52 305**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.01.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.01.2011

(73) Titular/es: **DILO TRADING AG.**
Gubelstrasse 19
6300 Zug, CH

(72) Inventor/es: **Naarmann, Herbert y**
Kruger, Franz, Josef

(74) Agente: **Isern Jara, Jaime**

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

Cátodos activados en baterías de polímero de litio conteniendo Fe_3O_4 en vez de negro de carbón conductor.

5 La presente invención está relacionada con cátodos activados en baterías de polímero de litio en los que se emplea Fe_3O_4 . En particular, la invención está relacionada con cátodos activados de este tipo con características mejoradas y mejores propiedades de transformación. También está relacionada, además, con un procedimiento para la fabricación de este tipo de cátodos activados.

10 En la literatura especializada son ya conocidos y figuran descritos electrodos de óxido metálico de transición, a base, por ejemplo, de Co, Mn, V y Ti: *Handbook of Battery Materials*, ed. by I. O. Besenhard p. 293 - 336 (1999) Verlag Chemie, Weinheim (Lit. 1) y *Journal of Power Sources* 97 - 98 (2001), *Lithiated cobaltes for Li-ion batteries* p. 290 - 293, *electrophoretic fabrication of LiCoO_2* , p. 294 - 297, *Modified cathodes*, p. 298 - 312; *improved cathode for Li-ion-batteries (Y doped)*, p. 313 - 315; *role of nickel content*, p. 316.- 320, *nonstoichiometric LiCoO_2* , p. 287 - 289 y similares (Lit. 2).

Los cátodos habituales para baterías de polímero de litio contienen, por ejemplo, según DE 10 020 031 A1 (Lit. 3):

20 65 Ma% Óxido metálico intercalado con litio (Mn, Co o similares)

6,5 Ma% Negro de carbono conductor

25 4 Ma% Kynar 2801® (ligante polimérico)

6 Ma% Plex 6770® (ligante polimérico)

1,5 Ma% LiClO_4 (sal conductora)

30 8,5 Ma% EC (disolvente de carbonato de etileno)

8,5 Ma% γ -BL(disolvente de γ -butirolactona)

35 “Ma” significa en este caso “porcentajes en masa”.

Lit. 3 no alberga ninguna indicación sobre el comportamiento a largo plazo de los elementos allí descritos, y los datos indicados (de los dos tipos de baterías) para 24 ciclos no permiten establecer ninguna conclusión sobre el comportamiento a largo plazo requerido en el caso de artículos que vayan a comercializarse en el mercado.

40 Los cátodos para baterías de polímero de litio obtenidos aplicándose los últimos adelantos técnicos resultan problemáticos por este motivo, ya que presentan una insuficiente conductibilidad eléctrica, una resistencia eléctrica relativamente alta, una estabilidad eléctrica reducida, una pequeña capacidad de descarga y un elevado *fading* en baterías sometidas a test de larga duración. Además, el gran volumen de la masa catódica supone una desventaja al transformársela en un elemento de batería.

45 La presente invención se propone, por tanto, como tarea fabricar cátodos mejorados para baterías de polímero de litio, que puedan transformarse con facilidad en elementos de batería y presenten una capacidad eléctrica mejorada. Dicha tarea es solucionada mediante el cátodo activado definido en la reivindicación de patente 1 y mediante el procedimiento para su fabricación definido en la reivindicación de patente 15. Formas preferentes de ejecución se describen en las reivindicaciones secundarias.

En lo sucesivo van a describirse en detalle las formas de ejecución preferentes y las ventajas y mejoras conseguidas con la invención.

55 De acuerdo con el procedimiento conforme a la invención, el negro de carbono conductor que garantiza la suficiente conductibilidad eléctrica del material catódico se substituye con Fe_3O_4 . Esta operación conforme a la invención constituye una novedad y sus ventajas son múltiples.

60 Se mejora la conductibilidad eléctrica.

65 Se eleva considerablemente el humedecimiento y penetración del material catódico activo por la sal conductora y por el disolvente o disolventes, formándose como consecuencia vías eléctricas de conductores y reduciéndose la resistencia. Además, al substituirse el alto porcentaje de negro de carbono por Fe_3O_4 (con un peso específico de, por ejemplo, 5,2 g/cm³), se consiguen, además, mejores propiedades de transformación de la masa catódica, porque, contrariamente al negro de carbono conductor, el disolvente sufre una absorción considerablemente menor (en este caso debido a la menor superficie o al menor volumen del Fe_3O_4 en comparación con el negro de carbono). La adición de Fe_3O_4 al óxido metálico intercalado con litio muestra un sorprendente efecto sinérgico, sobre todo en lo relativo a

la estabilidad eléctrica y a la reducción de mecanismos de fracaso (en el sistema de baterías ya acabado, por ejemplo, empleándose un ánodo convencional, con un separador también convencional y un cátodo conforme a la invención).

Este efecto sinérgico resulta tanto más sorprendente por cuanto que en Lit. 1, p. 309, se afirma que “unfortunately Fe_3O_4 ... are unattractive insertion electrodes because the large und bulky transition metal ions in the interstitial space of the B_2O_4 spinel frame work impede the diffusion of the lithium ions ...”.

El procedimiento conforme a la invención consiste, pues, en utilizar Fe_3O_4 en combinación con los óxidos metálicos intercalables con litio, tales como, por ejemplo, Mn, Co, Ni, V, Cr, Mo, Ti y sus compuestos. Puede también emplearse una técnica especial de mezclado y de aplicación en calidad de recubrimiento de descargador para cátodos de baterías. En este caso, el porcentaje de los óxidos de metal pesado o de sus compuestos asciende preferentemente a entre el 60 y el 85% en masa, la adición de Fe_3O_4 asciende preferentemente a entre el 5 y el 10% en masa, el porcentaje de ligante polimérico preferentemente a entre el 6 y el 15% en masa, el volumen de sal conductora preferentemente a entre el 0,9 y el 2,5% en masa, el volumen de disolvente aprótico preferentemente a entre el 10 y el 20% en masa y el volumen de aditivos opcionales preferentemente a entre el 0,1 y el 10% en masa.

Componentes del cátodo:

1. Óxidos de metal pesado intercalables con litio: preferentemente los de Mn, Ni, Co, V, Cr, Mo y Ti, solos o en combinación.
2. Fe_3O_4 : en especial con un tamaño de grano de 0,5 a 30 μm y preferentemente sin porcentajes < 0,3 μm , siendo ventajoso un peso específico de 5,2 g/cm^3 con 625 mesh/equivalente a 20 μm .
3. Ligante polimérico: entran sobre todo en consideración polímeros a base de poliolefinas, poliisobuteno, poliestireno, polibutadieno, poliisopreno, copolímeros de estireno con butadieno y/o isopreno en tanto que copolímeros estadísticos o polímeros en bloque fabricados de manera aniónica; igualmente, pirrolidona de polivinilo, éter polivinílico, poliéter con grupos terminales bloqueados, por ejemplo con CH_3 - o $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}$ -, así como fluoroelastómeros, por ejemplo copolímeros que puedan emplearse en la mezcla con los polímeros arriba indicados, situándose en dicho caso el porcentaje de copolímeros de fluoroelastómeros en el compuesto polimérico preferentemente entre el 10 y el 90%, y terpolímeros de fluoroelastómeros que puedan emplearse por sí solos o también mezclados con los polímeros arriba enumerados. Los terpolímeros son en particular polímeros de tetrafluoroetileno, hexafluoropropeno, monómeros de fluoralcóxi y/o fluoruro de vinilideno.
4. Como sales conductoras entran en particular en consideración: LiClO_4 , LiBF_4 , organiloboratos de litio, por ejemplo oxalatoborato de litio, LiPF_6 , triflato de litio, sulfonilimida de trifluorometilo de litio y similares, según lo señalado en Lit. 1, p. 462 - 463.
5. Los disolventes apróticos son preferentemente carbonatos alquílicos y similares, en correspondencia con lo señalado en Lit. 1, p. 459 - 461, e igualmente éter glicólico, así como fluoroéter de bajo peso molecular y monometacrilatos y dimetacrilatos con residuos alquílicos perfluorados con C2 - C20, preferentemente C3 - C15, o n-metilpirrolidona (NMP).
6. Los aditivos que opcionalmente cabe emplear son materiales auxiliares indiferentes que sirven para mejorar la masa del cátodo y son causa de porosidad estructural y de reacciones de absorción, por ejemplo de ácidos y componentes perturbadores. Los materiales auxiliares preferidos se seleccionan a partir de MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , pero también pueden estar presentes acetilacetato de Li y similares, solos o en combinación.

Para fabricar el cátodo de acuerdo con el procedimiento conforme al invento pueden utilizarse con preferencia con buenos resultados las siguientes variantes de procedimiento: todos los materiales de aplicación se transforman en atmósfera de gas protector, representado preferentemente por argón.

Todos los materiales de aplicación se desgasifican, antes de utilizarlos, a temperaturas situadas entre, por ejemplo, 20°C y 250°C, y presiones comprendidas entre, por ejemplo, 10^5 y $1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa (760 torr a 10^{-4} torr), preferentemente a temperaturas ambiente de hasta 110°C y presiones de entre 13 y 1,3 Pa (0,1 a 0,01 torr).

La transformación de los componentes del cátodo (1. a 6.) se realiza convenientemente moliéndose los óxidos de metal pesado (1.) con el Fe_3O_4 (2.), añadiéndose los materiales auxiliares indiferentes (6.) y, si hubiere lugar para ello, las sales conductoras (4.), preferentemente los organiloboratos de litio. Después de molerse los componentes arriba enumerados, por ejemplo en un molino de clavijas, un molino de bolas, un baño por ultrasonidos o similar, en atmósfera de gas protector a temperaturas situadas entre, por ejemplo, -20 y 100°C, preferentemente a una temperatura ambiente de hasta 50°C, se adiciona, según una forma de ejecución preferente (a), la sal conductora (4), de no haber sido ella agregada con anterioridad, junto con el disolvente (5.), y la mezcla así obtenida puede molerse como dispersión entre, por ejemplo, 30 y 60 minutos en las condiciones arriba referidas y, a continuación, conducirse a una extrusora

Collin, preferentemente alimentada en paralelo con el ligante polimérico (3.) y que extrusione a temperaturas situadas entre, por ejemplo, 75 y 120°C la masa del cátodo, la cual se laminará a continuación sobre un descargador (por ejemplo, una lámina de aluminio imprimada). La extrusión puede dar lugar, por ejemplo mediante una boquilla de ranura ancha, a una lámina de entre 100 y 150 mm de ancho y aprox. 10 - 60 μm de espesor. Pero no está obligada a sujetarse a estas medidas.

La transformación ulterior en un sistema combinado, preferentemente con un separador intermedio y el ánodo, así como las posteriores operaciones de arrollado o estratificado, encapsulado y fijación de la polaridad hasta obtenerse una batería acabada, pueden llevarse a cabo siguiéndose el proceso habitual ya conocido.

Una variante de procedimiento (b) consiste en agregar al final, tras la anterior fase de molienda, el ligante polimérico (3.) al producto molido de (1.), (2.), (4.), (5.) y (6.) y ponerlo a punto a temperaturas ambiente de hasta, por ejemplo, 120°C. En este caso, una forma preferente de ejecución está compuesta por la fase de mezcla, tras la cual puede introducirse la mezcla de (1.) - (6.), si fuera necesario mediante una tubuladura de alimentación -habiéndola granulado previamente si fuera preciso-, y extrusionársela en la extrusionadora (por ejemplo, en una extrusionadora Collin de dos árboles) hasta obtenerse la lámina arriba mencionada. Tanto en estas como en las variantes de procedimiento nombradas a continuación, la selección de las sales conductoras y del disolvente aprótico y las condiciones adaptadas de reacción (y de transformación) determinarán la temperatura de transformación.

De acuerdo con una ulterior variante de procedimiento (c), los óxidos de metal pesado intercalables con litio (1.) pueden mezclarse con el Fe_3O_4 (2.), si fuera necesario con los materiales auxiliares (6.), por ejemplo MgO y/o acetilacetato de litio, y luego molérselos como en (a), mezclárselos con un disolvente aprótico (5.), por ejemplo PC (carbonato de polipropileno), empastárselos y mezclárselos con el ligante polimérico (3.) y extrusionárselos en la extrusionadora -como se hace, por ejemplo, en (a)- y laminárselos sobre un descargador imprimado de aluminio. Luego puede extraerse el disolvente (por ejemplo PC) en un proceso de secado. Antes de procederse a la transformación ulterior en un sistema combinado de cátodo (masa catódica + descargador), (si fuera necesario, separador), ánodo (masa anódica + descargador), puede adicionarse al cátodo (según (c)) el volumen requerido de electrolito (sal conductora + disolvente aprótico). De emplearse organilborato de litio (por ejemplo, oxalatoborato de litio), esa sal conductora de temperatura relativamente estable (4) puede molerse también directamente con (1.), (2.), (6.) y (4.). Al fabricarse el sistema combinado, puede luego anularse la agregación de la sal conductora (4.), por lo que únicamente tendrá entonces que adicionarse disolvente aprótico.

De acuerdo con una diferente variante de procedimiento (d), se opera siguiéndose en general el procedimiento (a), pero empleándose en este caso como ligante polimérico (3.) un aceite de polibutadieno de bajo peso molecular, pudiendo ser la mitad del disolvente (5.) un metacrilato con un residuo perfluorado de butilo o de pentilo, mientras que el residuo de (5.) puede consistir en una mezcla 1:1 de carbonato de etileno y carbonato de propileno. La transformación puede realizarse mediante una extrusionadora, en la que la mezcla de (1.) - (6.) se dosifique, por ejemplo, mediante una tubuladura de alimentación, y pueda extraerse desde, por ejemplo, una boquilla de ranura ancha una pasta viscosa preferentemente a 75 - 80°C y aplicársela sobre un descargador de aluminio (imprimado).

De acuerdo con una ulterior variante de procedimiento (e) puede trabajarse según el principio de recubrimiento como en (a) o en (c), en cuyo caso pueden molerse el óxido de metal pesado (por ejemplo, óxido de Co) (1.) y el Fe_3O_4 (2) en presencia de sal conductora (4.) (por ejemplo, oxalatoborato de litio) y material auxiliar (6.) (por ejemplo, MgO), generándose a continuación, gracias a una intensa agitación con n-metilpirrolidona (NMP), una dispersión fina poco viscosa, que pueda en una fase posterior aplicarse sobre una lámina de aluminio imprimada y (por ejemplo en paralelo) transformarse de forma ventajosa tras un proceso de secado continuo en una capa catódica delgada flexible con un espesor de 24 - 30 μm . Al fabricarse el sistema combinado, se adiciona también disolvente aprótico al cátodo fabricado según la variante (e). De no haberse utilizado sal conductora (4), junto con los disolventes apróticos (5.) habrá de agregarse todavía la sal conductora necesaria. El proceso de secado, del que se ha hablado arriba en relación con la extracción del disolvente NMP, puede diseñarse de modo que, en paralelo al secado, se verifique la polimerización del metacrilato por sí solo o la copolimerización con el aceite de polibutadieno.

De acuerdo con una ulterior variante de procedimiento (f), puede trabajarse de forma análoga a (e), sólo que empleándose como ligante polimérico (3.) una dispersión acuosa, por ejemplo de Dyneon THV®, de un terpolímero de PVDF, HFP y de un derivado de perfluoroalcoxi. El molido se realiza en el orden ya descrito, aunque en este caso puede prescindirse de NMP. La dispersión conforme al invento de (1.), (2.), (3.), (4.), por ejemplo oxalatoborato de litio, puede aplicarse convenientemente con una rasqueta sobre una lámina de aluminio imprimado y a continuación secarse, por ejemplo en un canal de secado. El espesor de la capa asciende preferentemente en este caso a entre 25 y 28 μm . Para fabricar un sistema combinado que pueda funcionar como una batería, se adicionan también al recubrimiento del cátodo fabricado según la variante (f) disolvente aprótico y, si fuera necesario, también sal conductora (4.) o materiales auxiliares (6.). En lo relativo a la composición y la preparación se ofrecen todo tipo de detalles en los ejemplos.

Los cátodos y sistemas combinados de baterías fabricados según el procedimiento conforme al invento introducen mejoras considerables en el estado actual de nuestros conocimientos técnicos.

En efecto, de acuerdo con el procedimiento conforme al invento se emplean, en comparación con lo señalado en Lit. 3, otras sales conductoras que LiClO_4 , disolvente apróticos distintos de $\gamma\text{-BL}$ (γ -butirolactona) y ligantes poliméricos

diferentes de PLEX (polimetilmetacrilato) entre otros materiales. De fabricarse elementos según el procedimiento conforme al invento, dimensionados en correspondencia con los del ejemplo 1 o 2 de Lit. 3, se obtienen capacidades nominales claramente superiores a 15 Ah y 30 Ah.

5

Ejemplo 1

Fabricación de la masa catódica

10 Se muelen íntimamente un 65% en masa de óxido de cobalto de Li, un 6,5% en masa de Fe_3O_4 y un 1,5% en masa de oxalatoborato de litio en atmósfera de gas protector Ar en un molino de bolas a temperatura ambiente durante 100 minutos, se desgasifica a continuación el producto molido a 100°C y $1,3 \text{ Pa}$ (10^{-2} torr) durante 60 minutos, luego se muele de nuevo en atmósfera de gas protector tras agregarse un 1% en masa de MgO y un 8,5% en masa de carbonato de etileno a entre 30 y 50°C durante 60 minutos, se adicionan a continuación un 9% en masa de Dyneon THV 200®
15 (terpolímero de fluoroelastómero) y un 7,5% en masa de carbonato de propileno y se entremezcla a continuación con intensidad durante 60 minutos a $80 - 100^\circ\text{C}$ en un mezclador a aproximadamente 40 - 50 revoluciones por minuto; la masa se había granulado a temperatura ambiente y desgasificado de nuevo a temperatura ambiente y $1,3 \text{ Pa}$ (10^{-2} torr) durante 60 minutos.

20

Ejemplo 2

Extrusión y recubrimiento de la masa catódica, fabricación del cátodo

25 La masa catódica fabricada según el ejemplo 1 se introdujo como granulado en una extrusora Collin de dos árboles con disco de amasado, extrusionándola a $110 - 120^\circ\text{C}$; el tiempo de permanencia fue de aproximadamente 5 - 7 minutos, y la masa se extrajo a través de una boquilla de ranura ancha como una capa de 150 mm de ancho y de aproximadamente $30 - 35 \mu\text{m}$ de espesor, aplicándose sobre una lámina de aluminio (con negro de carbono 30% de porcentaje en peso y Dyneon THV D imprimada) y laminándose a aprox. $50 - 65^\circ\text{C}$ en una capa de $28 - 30 \mu\text{m}$ de espesor, de modo que se obtuviera un cátodo conforme al invento.
30

Ejemplo 3

Fabricación de un sistema combinado de batería y construcción de un elemento bobinado

El cátodo fabricado según el ejemplo 2 se equipó con un separador Cellgard®, impregnado con 0,5 M de una solución de oxalatoborato de litio en carbonato dimetilico, y con un ánodo (fabricado de manera análoga al cátodo, aunque sin óxidos de metal pesado y con MCMB como masa anódica activa), y se bobinó en una bobinadora, siendo
40 su diámetro de 7,2 cm. Las láminas de descargador se contactaron con puntas de plasma, se fijó su polaridad y el sistema se encapsuló en una lámina encogible.

Ejemplo 4

45

Carga, configuración y test del elemento

El elemento bobinado fabricado según el ejemplo 3 se configuró y cargó en un proceso de 3 etapas con una corriente de $0,15 \text{ mA/m}^2$ de manera galvanostática a 1,5 V, 2,8 V, 4,2 V, y a continuación de manera potencioestática a 4,2 V. El programa de carga y los aparatos habían sido fabricados por la empresa Digatron Aachen. La descarga se verificó, igualmente, con una corriente de $0,15 \text{ mA/m}^2$ hasta una tensión de descarga de 2,8 V. La capacidad de descarga asciende a 35 Ah; tras 150 ciclos se detectó un *fading* $< 2,5\%$.
50

Ejemplo comparativo 5

En lugar de Fe_3O_4 se empleó negro de carbono; la transformación se realizó en atmósfera de gas protector Ar, pero sin desgasificarse los materiales de partida.

60

a) la fabricación de la masa catódica resultó bastante más complicada; el material estaba seco y sólo pudo transformárselo con dificultad;

b) la extrusión fue inquieta, resultando difícil recubrir de forma uniforme la lámina de aluminio;

65

c) el elemento, en condiciones por lo demás idénticas, alcanzaba únicamente una capacidad de descarga de 26 Ah; después de 20 ciclos el *fading* era $> 2,5\%$.

ES 2 349 867 T3

Ejemplo 6

Fabricación de una masa catódica

5 Substitución de oxalatoborato de litio por LiPF_6

En la fórmula faltaba oxalatoborato de litio - como en el ejemplo 1

10 Extrusión y recubrimiento - como en el ejemplo 2

Fabricación del sistema combinado de batería

15 En lugar del 0,5 M de solución de oxalatoborato de litio se seleccionó 1 M de solución de LiPF_6 en dimetilcarbonato/etilcarbonato 1:1 (v/v).

Al comprobarse la batería, los resultados se correspondieron con los del ejemplo 4:

20 Capacidad de descarga: ~37 Ah

Fading (después de 150 ciclos) < 2,5

25 Ejemplo 7

Fabricación de una masa catódica

30 Se mezclaron los materiales de aplicación del ejemplo 1 (sin los disolventes apróticos carbonato de etileno o carbonato de propileno) con 5 veces la cantidad (cantidad en peso) de NMP, se disolvió el ligante polimérico a entre 30 y 50°C, se molió intensamente la dispersión en un molino de clavijas durante 300 minutos, y a continuación se aplicó en una instalación de recubrimiento sobre la lámina de aluminio imprimada (como en el ejemplo 2) y se secó en un túnel de secado integrado. Anchura de recubrimiento: 148 - 149 mm; espesor de la capa seca: 25 - 28 μm .

35 Para fabricar el sistema combinado de batería se impregna (como en el ejemplo 6) el separador con 1 M de solución de LiPF_6 (dimetilcarbonato/etilcarbonato).

Los resultados obtenidos en la comprobación de la batería se corresponden con los del ejemplo 4 o 6:

40 Capacidad de descarga: ~39 Ah

Fading (después de 100 ciclos) < 2,5%

45 Ejemplo 8

Fabricación de una masa catódica

50 Se mezclaron los materiales de aplicación del ejemplo 1 con 3 veces la cantidad en peso de carbonato de propileno, mezclándolos intensamente en una mezcladora intensiva a entre 30 y 50°C durante aprox. 2 horas y transformándolos a continuación mediante una extrusora a entre 150 y 170°C. La masa evacuada mediante una boquilla de ranura ancha se descargó sobre una lámina de aluminio imprimada, formando una capa de 150 mm de anchura y de entre 20 y 40 μm de espesor, desgasificada a continuación mediante un secador de volumen. Tras el secado, se obtuvo una capa de entre 27 y 30 μm de espesor, que se integró en el sistema de batería conforme a lo previsto en el ejemplo 7: los test se correspondieron con los de los ejemplos 4, 6 y 7:

Capacidad de descarga: 33 Ah

60 *Fading* (después de 100 ciclos) aprox. 2%

Documentos enumerados en la descripción

65 La lista que se reproduce a continuación de los documentos citados por el solicitante cumple como única función la de informar al lector y no es parte integrante del documento europeo de la patente. Aunque la lista se ha confeccionado con sumo cuidado, la EPA no se responsabiliza de la presencia de posibles errores u omisiones en ella.

Documentos de patente citados en la descripción

- DE 10020031 A1 [0003]

5 Bibliografía citada en la descripción y que no versa sobre patentes

- *Handbook of Battery Materials*. Verlag Chemie, 1999, 293-336 [0002]
- *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98 [0002]

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Cátodo activado para baterías de polímero de litio, que presenta óxido de metal pesado de litio, ligante polimérico y sal conductora, **caracterizado** por comprender Fe_3O_4 como aditivo al óxido de metal pesado intercalable con litio y haberse seleccionado el óxido de metal pesado intercalable con litio entre óxidos de Mn, Ni, Co, V, Cr, Mo y Ti, solos o en combinación.
2. Cátodo según la reivindicación 1, **caracterizado** por estar presente el Fe_3O_4 en un tamaño de grano comprendido entre 0,5 y 30 μm .
3. Cátodo según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** por estar presente el Fe_3O_4 en una cantidad situada entre el 5 y el 10% de la masa total de la masa catódica.
4. Cátodo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** por estar presente el óxido de metal pesado intercalable con litio en cantidades comprendidas entre el 60 y el 85% en masa.
5. Cátodo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por haberse seleccionado el ligante polimérico entre poliolefinas, poliisobuteno, poliestireno, polibutadieno, poliisopreno, copolímeros de estireno con butadieno y/o isopreno como copolímeros estadísticos o polímeros en bloque fabricados de manera aniónica, así como pirrolidona polivinílica, éteres polivinílicos, poliéteres con grupos terminales bloqueados, o fluoroelastómeros, incluyendo copolímeros de los mismos, solos o en combinación.
6. Cátodo según la reivindicación 5, **caracterizado** por haberse seleccionado los fluoroelastómeros entre copolímeros -ascendiendo en dicho caso el porcentaje de los copolímeros de fluoroelastómeros en la mezcla polimérica a entre el 10 y el 90%- y terpolímeros, en particular de tetrafluoroetileno, hexafluoropropeno, monómeros de fluoralcóxi y/o fluoruro de vinilideno.
7. Cátodo según las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado** por estar presente el ligante polimérico en cantidades situadas entre el 6 y el 15% en masa.
8. Cátodo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por haberse seleccionado la sal conductora entre LiClO_4 , LiBF_4 , organilboratos de litio, LiPF_6 , triflatos de litio, sulfonilimidas de trifluorometilo de litio y sus derivados.
9. Cátodo según la reivindicación 8, **caracterizado** por estar presente la sal conductora en cantidades situadas entre el 0,9 y el 2,5% en masa.
10. Cátodo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por presentar además el cátodo un disolvente aprótico seleccionado entre n-metilpirrolidona, alquilcarbonatos, éteres glicólicos, perfluoréteres y mono-metacrilatos y/o dimetacrilatos con residuos alquílicos perfluorados con entre 2 y 20 átomos de carbono, solos o en combinación.
11. Cátodo según la reivindicación 10, **caracterizado** por estar presente el disolvente aprótico en cantidades situadas entre el 10 y el 20% en masa.
12. Cátodo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por presentar además el cátodo un material auxiliar seleccionado entre MgO , Al_2O_3 , SiO_2 y acetilacetato de litio.
13. Cátodo según la reivindicación 12, **caracterizado** por estar presente el material auxiliar en cantidades situadas entre el 0,1 y el 10% en masa.
14. Procedimiento para la fabricación de un cátodo activado según la reivindicación 1, **caracterizado** por las etapas siguientes:
 - mezcla de óxido de metal pesado intercalable con litio de Mn, Co, Ni, V, Cr, Mo, Ti y sus compuestos con Fe_3O_4 y, si hubiere lugar para ello, con una sal conductora, un material auxiliar y/o un disolvente aprótico o con compuestos de los mismos, así como con un ligante polimérico,
 - conducción del compuesto así obtenido a una extrusionadora, extrusión de una masa catódica y laminado de la masa catódica extruída sobre una lámina de descargador.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** por molerse íntimamente la mezcla de óxidos de metal pesado intercalables con litio con Fe_3O_4 y, si hubiere lugar para ello, con sal conductora y material auxiliar, dispersársela a continuación con el disolvente aprótico o compuestos del mismo, conducirse dicha dispersión a una extrusionadora alimentada por el ligante polimérico, y extraerse después la masa catódica mediante una boquilla de ranura ancha y laminarse la lámina así obtenida sobre una lámina de descargador de aluminio imprimada.

ES 2 349 867 T3

16. Procedimiento según las reivindicaciones 14 o 15, **caracterizado** por adicionarse la sal conductora, si hubiere lugar para ello junto con disolvente aprótico, a la masa catódica antes de configurarse por laminación el sistema combinado de batería.

5 17. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** por adicionarse el ligante polimérico al producto molido integrado por óxidos de metal pesado intercalables con litio, Fe_3O_4 , sal conductora, material auxiliar y disolvente aprótico, mezclarlo íntimamente y, a continuación, extrusionarse esa masa, si hubiere lugar para ello como granulado, y laminarla hasta configurarse un cátodo.

10 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 14 a 17, **caracterizado** por agregarse óxidos de metal pesado intercalables con litio, Fe_3O_4 , sal conductora y ligante polimérico a una cantidad de disolvente aprótico equivalente al 50% de la masa catódica empleada, mezclarlos íntimamente y, a continuación, laminarlos por medio de una extrusora en forma de lámina sobre un descargador de aluminio imprimado, secándose seguidamente la lámina e impregnándose después, antes de fabricarse el sistema combinado de batería, con disolvente aprótico solo o
15 mezclado con otros disolventes apróticos.

19. Procedimiento según la reivindicación 14 o 15, **caracterizado** por impregnarse la masa catódica, que había sido preparada previamente sin sal conductora, con sal conductora y disolvente aprótico después de la extrusión y del secado y antes de fabricarse el sistema combinado de batería.

20 20. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** por formarse una dispersión con el compuesto, sometiendo a una mezcla intensiva con el disolvente aprótico n-metilpirrolidona, integrado por óxido de metal pesado intercalable con litio, Fe_3O_4 , sal conductora, ligante polimérico y, si hubiere lugar para ello, material auxiliar, y aplicarse la dispersión resultante de la masa catódica en una instalación de recubrimiento, en un espesor previamente
25 definido, sobre una lámina de un descargador.

21. Procedimiento según la reivindicación 20, **caracterizado** por presentar el recubrimiento de la masa catódica un espesor situado entre 24 y 30 μm .

30 22. Procedimiento según una de las reivindicaciones 14 a 21, **caracterizado** por emplearse como ligante polimérico un aceite de polibutadieno reticulable.

23. Procedimiento según la reivindicación 22, **caracterizado** por presentar el aceite de polibutadieno reticulable una masa molar comprendida entre 10.000 y 30.000.

35 24. Procedimiento según una de las reivindicaciones 14 a 23, **caracterizado** por emplearse como disolvente aprótico octafluoropentiléster de ácido metacrílico.

40 25. Procedimiento según la reivindicación 20, **caracterizado** por molerse íntimamente los óxidos de metal pesado intercalables con litio con Fe_3O_4 y con el material auxiliar, mezclarlos con el ligante polimérico en forma de una dispersión acuosa y molerlos íntimamente, aplicarse la dispersión obtenida en una instalación de recubrimiento sobre una lámina de aluminio imprimada y secarla, e impregnarse con sal conductora y disolvente aprótico la masa catódica obtenida de un espesor de 15 a 30 μm sobre la lámina de descargador antes de fabricarse el sistema combinado de
45 batería.

26. Procedimiento según una de las reivindicaciones 14 a 25, **caracterizado** por llevarse a cabo todos los pasos en una atmósfera de gas protector, representado preferentemente por argón.

50 27. Procedimiento según una de las reivindicaciones 14 a 26, **caracterizado** por desgasificarse todos los materiales de aplicación a temperaturas situadas entre 20 y 250°C y presiones comprendidas entre $1,0 \cdot 10^5$ Pa (760 torr) y $1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa (10^{-4} torr).

55

60

65