

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 637**

51 Int. Cl.:
H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08708840 .7**
96 Fecha de presentación: **08.02.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2122724**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.11.2009**

54 Título: **Aglutinante para electrodo de sistema electroquímico, electrodo que comprende este aglutinante, y sistema electroquímico que comprende este electrodo**

30 Prioridad:
09.02.2007 FR 0753170

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.05.2012

73 Titular/es:
**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES
BATIMENT "LE PONANT D" 25, RUE LEBLANC
75015 PARIS, FR y
INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

72 Inventor/es:
**MEDLEGE, Franck;
ROUAULT, Hélène;
BELGACEM, Naceur y
BLAYO, Anne**

74 Agente/Representante:
Linage González, Rafael

ES 2 381 637 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

Aglutinante para electrodo de sistema electroquímico, electrodo que comprende este aglutinante, y sistema electroquímico que comprende este electrodo

- 5 **Campo técnico**
- La invención se refiere a un aglutinante para los electrodos de sistemas electroquímicos con electrolito no acuoso.
- 10 En particular, la invención se refiere a un aglutinante para los electrodos de acumuladores electroquímicos recargables con electrolito orgánico, en concreto para las baterías de litio.
- La invención se refiere, además, a un electrodo que comprende este aglutinante.
- 15 La invención también se refiere a una composición electroquímica con electrolito no acuoso que comprende dicho electrodo.
- La invención también se refiere a un acumulador electroquímico recargable con electrolito no acuoso que comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo, que comprende dicho aglutinante y un electrodo no acuoso.
- 20 Por último, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de un electrodo que comprende dicho aglutinante.
- 25 El campo técnico de la invención se puede definir de manera general como el de los electrodos que se utilizan en las composiciones electroquímicas con electrolito no acuoso, orgánico y, de manera más particular, como el de los acumuladores recargables con electrolito orgánico, como los acumuladores, o baterías, de litio.
- 30 Los electrodos de los acumuladores recargables con electrolito orgánico clásico contienen un producto electroquímicamente activo que constituye una estructura receptora en la que los cationes, por ejemplo los cationes litio, se insertan y se desinsertan a lo largo del ciclado. Cada electrodo se obtiene mediante depósito de una tinta o pasta sobre un colector de corriente, dicha tinta o pasta conteniendo el producto activo, eventualmente unos aditivos conductores, un aglutinante polímero y un disolvente.
- 35 El uso de un aglutinante polímero para fabricar el electrodo pretende, en primer lugar, garantizar la cohesión del producto activo que está en forma de polvo, sin ocultar una parte importante de la superficie electroquímicamente activa. Este efecto depende del poder de humectación del aglutinante. Una buena cohesión con el producto activo se garantiza por lo general con la existencia, en el aglutinante polímero, de grupos que dan lugar a unos enlaces químicos o de hidrógeno, como los hidroxilos, carboxilos o amidas. No obstante, se debe encontrar un equilibrio ya
- 40 que una interacción demasiado fuerte del aglutinante con el producto activo conduce a un recubrimiento excesivo de los granos de producto activo que implica una reducción de la superficie activa descubierta y, por lo tanto, de la capacidad.
- 45 El aglutinante también debe permitir la adhesión de la tinta sobre el colector de corriente, la adhesión también estará garantizada por la presencia de grupos polares en el polímero.
- Además, el aglutinante polímero debe conferir al electrodo una flexibilidad suficiente para la manipulación, en particular para soportar la etapa de bobinado, en el caso del montaje de acumuladores cilíndricos.
- 50 El aglutinante polímero debe seguir las variaciones dimensionales del producto activo durante los ciclos de carga y de descarga.
- El aglutinante polímero también debe estar dotado de algunas propiedades electroquímicas.
- 55 En particular, debe ser compatible con los electrolitos utilizados.
- Por último, al ser muy potentes los reductores y los oxidantes que se utilizan como productos activos, el aglutinante debe poseer una reactividad lo más baja posible para ser capaz de soportar, sin degradarse, unas condiciones de funcionamiento extremas.
- 60 Parece, por lo tanto, difícil cumplir todos estos objetivos utilizando un único aglutinante polímero.
- Además, para usarlo con éxito en un equipo de impresión y garantizar, en particular, la transferencia de un rodillo a otro de la pasta o tinta destinada a preparar el electrodo debe presentar unas propiedades reológicas y físico-químicas determinadas dependiendo del tipo de prensa seleccionada para realizar los electrodos.
- 65

En particular, la tensión superficial de la tinta, y de manera más particular la componente polar de la energía de superficie, debe estar perfectamente controlada.

5 En los acumuladores recargables clásicos de litio, se emplea de manera habitual como aglutinante un polímero como el politetrafluoroetileno (PTFE), que presenta una excelente estabilidad en el electrolito. Sin embargo, las propiedades antiadherentes del PTFE impiden la utilización de un soporte conductor fino como una banda, indispensable para la obtención de altas densidades de energía. Además, la estabilidad del PTFE con respecto a unos reductores potentes es baja debido a la presencia de numerosos átomos de flúor.

10 El documento EP-A2-0492586 describe un acumulador recargable con electrolito no acuoso.

Al menos uno entre el electrodo positivo y el electrodo negativo contiene un aglutinante en su disolvente, un producto electroquímicamente activo y eventualmente unos aditivos conductores electrónicos, el conjunto estando imprimado sobre un soporte metálico colector de corriente de poco espesor.

15 Se prepara de este modo una mezcla pulverulenta (de polvos) que comprende el producto activo en polvo y eventualmente unos aditivos conductores. La mezcla en polvo se dispersa a continuación en el aglutinante formado por el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) disuelto en un disolvente orgánico como la N-virilpirrolidona. Todos estos elementos forman una suspensión espesa, o pasta, a continuación esta suspensión o pasta o tinte, que por lo tanto comprende, en particular, el producto activo y el aglutinante polímero, se aplica sobre un colector de electrodos formado por una lámina metálica como por ejemplo una lámina de cobre o de aluminio de poco espesor.

La suspensión se seca a continuación para eliminar el disolvente.

25 En el caso del electrodo negativo, el producto activo es un material carbonado y el colector de electrodo está formado por una lámina de cobre, por ejemplo de 2 μm de espesor.

30 En el caso del electrodo positivo, el producto activo es, en particular, el LiCoO_2 , la mezcla de electrodo puede comprender, además, un agente conductor como el grafito y el colector de corriente está formado de manera general por una lámina de aluminio, por ejemplo, de 80 μm de espesor.

35 Las propiedades mecánicas y electroquímicas del PVDF permiten conseguir un buen equilibrio entre los múltiples objetivos expuestos. Sin embargo, su adherencia sobre los metales colectores, las bandas, sigue siendo mala, debido a la baja componente polar de la tensión superficial del PVDF, y es necesaria la adición de activadores de adhesión; en caso contrario, el polvo de carbono se separa del metal colector, como el banda o placa de cobre, lo que reduce de manera progresiva la capacidad del acumulador. Los acumuladores que utilizan el PVDF tienen, por lo tanto, unas vidas útiles cortas.

40 Además, cuando la temperatura del acumulador se eleva tras un cortocircuito o cualquier incidente similar, el PVDF se deposita para dar HF que reacciona violentamente de manera exotérmica con los compuestos que se forman sobre el electrodo negativo durante la carga, de tal modo que el acumulador se puede romper o explotar.

45 El documento EP-A2-0606533 describe unos acumuladores recargables en los que el electrodo negativo comprende polvo de carbono, cuyas partículas se consolidan con un aglutinante que es una resina poliimida (PI) o una resina polivinilformal (PVF). Se mezcla una solución de PI o de PVF en un disolvente orgánico, como la NMP, con un polvo de carbono y, si fuera necesario, con un agente conductor para preparar una suspensión, una pasta. Esta pasta se aplica sobre un colector metálico de corriente con una cuchilla, se seca la suspensión sobre el metal del colector para eliminar el disolvente, a continuación se endurece la resina mediante calentamiento a alta temperatura, por ejemplo a 350 $^{\circ}\text{C}$ en el caso de una resina PI.

50 Estos aglutinantes permiten obtener un buen equilibrio entre las propiedades electroquímicas y mecánicas, sin embargo las poliimidadas son unos polímeros caros.

55 Los elastómeros tales como el terpolímero etileno/propileno/dieno (EPDM) conocido por su fuerte resistencia a los ataques químicos, el látex estireno/butadieno (SBR), el látex acrilonitrilo/butadieno (NBR) y los copolímeros bloque SIS o SBS confieren al electrodo unas excelentes propiedades mecánicas, pero dan lugar a fuertes pérdidas de capacidad durante los ciclos.

60 Unos polímeros que presentan la ventaja de evitar tener que recurrir a disolventes orgánicos nocivos son los de la familia de los látex que comprende un gran número de copolímeros en emulsión en agua que no se han enumerado con anterioridad.

65 Más recientemente, el conjunto de los copolímeros de la familia de los látex se ha utilizado de este modo en asociación con un espesante, en particular de la familia de los derivados celulósicos CMC (carboximetilcelulosa), HMC (hidroximetilcelulosa), en forma de emulsiones en medio acuoso.

De este modo, el documento FR-A-2766969 describe un aglutinante para electrodo de sistema electroquímico con electrolito no acuoso que contiene caucho acrilnitrilo-butadieno y carboximetilcelulosa. Globalmente, la adhesión del aglutinante, las propiedades mecánicas y electroquímicas de los ánodos (electrodo negativo) que se describen en este documento son satisfactorias. Sin embargo, los aglutinantes que utilizan estos polímeros se ven limitados en la
 5 fabricación de cátodos (electrodo positivo) que no pueden dar un buen rendimiento electroquímico. Además, los polímeros de tipo látex se utilizan en disolventes acuosos, lo que implica la corrosión de los colectores de corriente, por ejemplo de aluminio, por el agua. Para resolver este problema, el documento FR-A-2 790 330 propone, en el caso de la utilización de un aglutinante diluido o en suspensión en el agua, recubrir la superficie del colector de corriente con una capa protectora que pueda anular cualquier corrosión. Los colectores de corriente tratados de este
 10 modo permiten obtener unas buenas propiedades electroquímicas.

Del mismo modo, se han propuesto como aglutinante para electrodo unas mezclas de polímeros con propiedades complementarias, por ejemplo las mezclas de un polímero perteneciente a la familia de los elastómeros no fluorados que confiere flexibilidad al electrodo, y de un polímero capaz de garantizar unos enlaces fuertes con el producto
 15 activo. El principal defecto de estas mezclas es, por una parte, la dificultad para obtener una pasta homogénea, a causa de la incompatibilidad de los componentes, y, por otra parte, la dificultad para predecir la distribución de los aglutinantes en el electrodo final, al tener los diferentes componentes unas propiedades de solubilidad o de coagulación diferentes en la etapa de eliminación del disolvente. En efecto, estas mezclas dan a menudo lugar en el secado a un fenómeno de desmezcla.

A la vista de lo anterior, se constata que ninguno de los aglutinantes descritos, se trate de los aglutinantes que comprenden un único polímero o de los aglutinantes que comprenden varios polímeros, permite cumplir con el conjunto de los criterios y exigencias que se han enumerado con anterioridad para este tipo de aglutinante ni
 20 alcanzar todos los objetivos que se han mencionado más arriba.

Existe, por lo tanto, la necesidad de un aglutinante para un electrodo de sistema electroquímico que permita alcanzar todos los objetivos y cumplir con todas las exigencias y con todos los criterios que se han enumerado con anterioridad.

30 En particular, existe la necesidad para este tipo de aglutinante de que se pueda aplicar con facilidad en forma de una pasta o tinta, que se pueda utilizar en cualquier dispositivo de transferencia térmica o de impresión.

Existe, por lo tanto, la necesidad para este tipo de aglutinante de que permita fabricar unos electrodos flexibles, resistentes, que se adhieran perfectamente a los colectores de corriente, y que presenten unas propiedades electroquímicas y mecánicas excelentes.

Existe, por último, la necesidad para este tipo de aglutinante de que no cause problemas de corrosión, de toxicidad y que sea poco costoso.

40 El objetivo de la presente invención es proporcionar un aglutinante para electrodo de sistema electroquímico que cumpla, entre otros, con estos objetivos, y que satisfaga en particular las exigencias y criterios que se han enumerado más arriba.

El objetivo de la presente invención es, incluso, proporcionar un aglutinante para electrodo de sistema electroquímico que no presente los inconvenientes, defectos, limitaciones y desventajas de los aglutinantes de la técnica anterior y que resuelva los problemas de los aglutinantes de la técnica anterior.

Este objetivo, y otros más, se alcanzan, de conformidad con la invención, mediante un aglutinante para electrodo de sistema electroquímico con electrolito no acuoso de acuerdo con la reivindicación 1, dicho aglutinante comprendiendo un primer polímero, que comprende unas funciones susceptibles de reaccionar con un agente de reticulación, reticulado con un agente de reticulación, el primer polímero reticulado formando una red tridimensional en la que se encuentra aprisionado un segundo polímero seleccionado entre los polímeros fluorados.

El aglutinante de acuerdo con la invención comprende la combinación de dos polímeros específicos, cada uno de los cuales aporta unas propiedades características complementarias.

No se ha descrito nunca antes un aglutinante que comprende la combinación de los dos polímeros específicos de acuerdo con la invención.

60 La asociación de estos dos polímeros en un aglutinante crea una auténtica sinergia, que lleva a la obtención simultánea de un conjunto de propiedades que nunca antes se habían presentado para un aglutinante, en particular para los aglutinantes que comprenden dos polímeros.

El aglutinante de acuerdo con la invención cumple con todas las necesidades, que se han mencionado más arriba, satisface todos los criterios y exigencias que se han enumerado con anterioridad y resuelve los problemas que presentaban los aglutinantes de la técnica anterior.

Uno de los polímeros es un polímero fluorado, mientras que el otro polímero es un polímero que comprende unas funciones susceptibles de reaccionar con un agente de reticulación, por ejemplo unas funciones hidroxilas.

- 5 De este modo, el primer polímero se puede definir, por ejemplo, como un polímero hidroxilado, en particular fuertemente hidroxilado.

Este primer polímero puede tener, de este modo, un índice de éster comprendido entre 8 y 200 mg (\pm de 5 a 20 mg respectivamente) de KOH por gramo de polímero.

- 10 De acuerdo con la invención, la mezcla de estos dos polímeros es de forma sorprendente termodinámicamente estable, es decir que es homogéneo de manera permanente y que no presenta ninguna desmezcla en la etapa de secado de la pasta o tinta depositada. Esta estabilidad termodinámica se debe, de acuerdo con la invención, al hecho de que el primer polímero, por ejemplo hidroxilado, se encuentra con la forma de una red tridimensional, obtenida mediante una reacción de reticulación entre un agente de reticulación y las funciones susceptibles de reaccionar con este agente que lleva el primer polímero, y porque el segundo polímero fluorado está entrelazado, encerrado, aprisionado dentro de esta red tridimensional.

- 20 Los electrodos que se fabrican con el aglutinante de acuerdo con la invención son flexibles sin la adición de plastificante (lo que favorece eventuales operaciones de bobinado), resistentes y adherentes perfectamente a los colectores de corriente sin que sea necesario añadir un activador de adhesión. Además, los electrodos presentan unas propiedades electroquímicas excelentes. No sea observado ningún fenómeno de corrosión y los polímeros que se utilizan son no tóxicos y poco costosos.

- 25 Otra ventaja del aglutinante de acuerdo con la invención es que se puede utilizar para la fabricación de todo tipo de electrodos, esto es tanto del ánodo como del cátodo, sin modificar las condiciones de elaboración y sin añadir ningún constituyente suplementario en el caso del cátodo.

- 30 El aglutinante de acuerdo con la invención comprende, por lo tanto, en primer lugar un primer polímero que comprende unas funciones susceptibles de reaccionar con un agente de reticulación.

Dichas funciones se pueden seleccionar entre las funciones hidroxilas, las funciones amidas, las funciones ácidas carboxílicas y sus ésteres.

- 35 De preferencia, el primer polímero es un polímero hidroxilado, de preferencia fuertemente hidroxilado, que puede presentar un índice de éster como el que se ha mencionado con anterioridad, con el fin de que pueda presentar una fuerte componente polar que garantice de este modo una fuerte energía de superficie próxima a 50 mJ/m^2 , para garantizar una buena adhesión al colector de corriente y unas buenas propiedades de transferencia sobre un dispositivo de impresión, por ejemplo, de preferencia sobre un dispositivo de impresión flexográfico.

- 40 De este modo el primer polímero puede ser un polímero hidroxilado, soluble en un medio orgánico, reticulado o no (no se trata aquí de la reticulación posterior con el agente de reticulación para formar la red tridimensional), susceptible de obtenerse mediante hidrólisis de un polímero no hidroxilado miscible con los polímeros fluorados.

- 45 Este polímero hidroxilado se puede seleccionar, por ejemplo, entre los poli(alcohol vinílico)s (PVA), los copolímeros de alcohol vinílico y de acetato de vinilo (PVA-co-PVAc), y sus mezclas.

- 50 Los PVA-co-PVAc tienen, de preferencia una tasa de hidrólisis superior o igual a un 5 %, de preferencia de entre un 5 y un 99 %, de más preferencia de entre un 5 y un 95 %, es decir un contenido en PVA (en moles %) superior o igual a un 5 %, de preferencia de entre un 5 y un 99 %, de preferencia de entre un 5 y un 95 %. El contenido máximo de PVA será, de preferencia, inferior o igual a un 95 %, de más preferencia inferior a un 95 %, de tal modo que se conserve una parte residual de PVAc, ya que el PVAc es miscible con el segundo polímero fluorado y su presencia permite evitar un fenómeno de desmezcla demasiado rápido, esto es una separación de los dos polímeros en la mezcla preparada de forma previa a la reticulación.

- 55 Los PVA-co-PVAc tienen, por lo general, una masa molar media en peso de entre 5.000 y 600.000 g/mol.

- 60 El agente de reticulación se selecciona de manera general entre los compuestos dialdehídicos, en particular en el caso en el que las funciones del primer polímero susceptibles de reaccionar con el agente de reticulación son unas funciones hidroxilas.

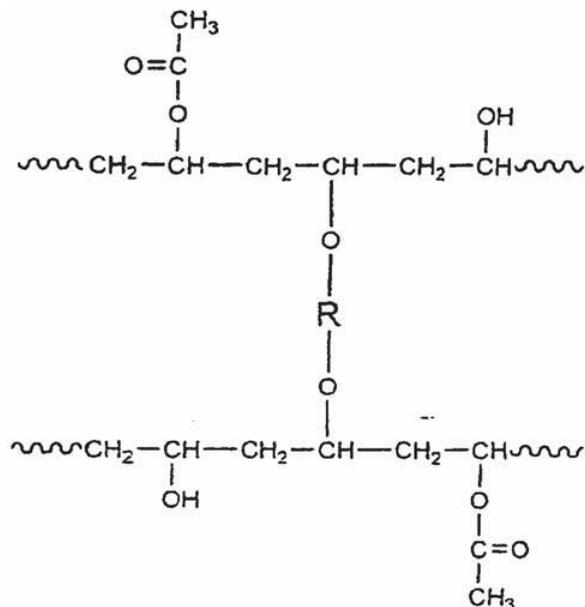
- 65 Estos compuestos dialdehídicos se pueden seleccionar entre los dialdehídos alifáticos como el etanodial (glioxal) y el glutaraldehído; y los dialdehídos aromáticos como el o-ftalaldehído (ftalaldehído); el m-ftalaldehído (isoftalaldehído), el p-ftalaldehído (tereftalaldehído), el 2,6-piridina dicarbaldehído y el 2,5-tiofenodicarbaldehído.

El aglutinante comprende, por lo general, entre un 2 y un 5 % en peso de agente de reticulación con respecto al

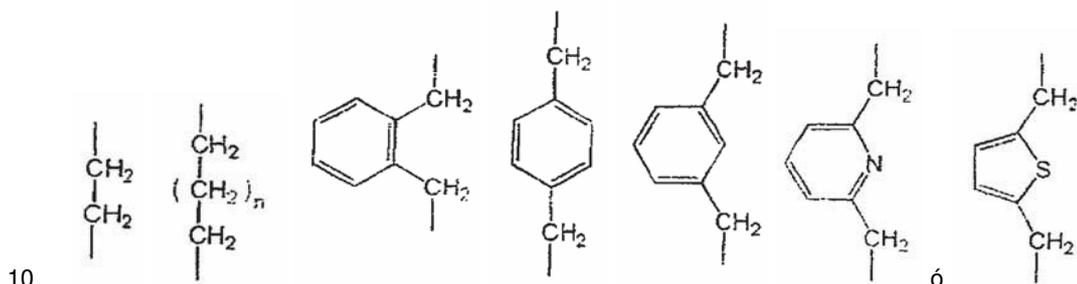
peso del primer polímero.

La estructura del primer polímero, cuando se trata de un PVA-co-PVAc, después de la reticulación con un agente de reticulación con la fórmula de los dialdehídos citados más arriba, responde a la siguiente fórmula:

5



en la que R representa:



10

donde n es un número entero de 0 (para el etanodial) a 10, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9.

15

De preferencia $n = 0$ ya que el etanodial es el más reactivo de los dialdehídos citados, lo que permite una reticulación muy rápida a unas temperaturas comprendidas entre 20 y 50 °C. Además, el etanodial posee una temperatura de ebullición de 50 °C, lo que garantiza la ausencia en el electrodo final después de la etapa de secado a 80 °C de etanodial residual que no ha reaccionado.

20

El segundo polímero se puede seleccionar entre los polímeros del fluoruro de vinilideno (PVDF); los copolímeros de este, por ejemplo, con el hexafluoropropileno: esto es, los poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno)s (PVDF-HFP); y sus mezclas.

25

El aglutinante de acuerdo con la invención comprende, de manera general, entre un 10 y un 90 % en peso del primer polímero y entre un 10 y un 90 % en peso del segundo polímero con respecto al peso total del aglutinante.

30

La invención se refiere, además, a un electrodo de sistema electroquímico con electrolito no acuoso que comprende un aglutinante como el que se ha descrito con anterioridad, un producto electroquímicamente activo de electrodo positivo o negativo, eventualmente uno o varios aditivos conductores electrónicos y un colector de corriente.

35

En particular, este electrodo puede ser un electrodo positivo de un acumulador electroquímico recargable con electrolito no acuoso.

40

En un electrodo positivo de este tipo, el producto electroquímicamente activo se puede seleccionar entre LiCoO_2 ; los compuestos derivados de LiCoO_2 obtenidos por sustitución, de preferencia por Al, Ti, Mg, Ni y Mn, por ejemplo $\text{LiAl}_x\text{Ni}_y\text{CO}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ o $x < 0,5$ y < 1 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$; LiMn_2O_4 ; LiNiO_2 ; los compuestos derivados de LiMn_2O_4 que se

obtienen por sustitución, de preferencia por Al, Ni y Co; LiMnO_2 ; los compuestos derivados de LiMnO_2 que se obtienen por sustitución, de preferencia por Al, Ni, Co, Fe, Cr y Cu, por ejemplo $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$; las olivinas LiFePO_4 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, LiMnPO_4 , LiCoPO_4 ; los sulfatos y sulfatos de hierro hidratados o no; $\text{LiFe}_2(\text{PO}_4)_3$; los fosfatos y los sulfatos de vanadilo hidratados o no, por ejemplo VOSO_4 y $\text{Li}_x\text{VOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 3$, $0 < n < 2$); $\text{Li}_{(1+x)}\text{V}_3\text{O}_8$, $0 < x < 4$; $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, con $0 < x < 3$ y $0 < n < 2$; y sus mezclas.

Dicho electrodo también puede ser un electrodo negativo de un acumulador electroquímico recargable con electrodo no acuoso.

En un electrodo negativo de este tipo, el producto electroquímicamente activo se puede seleccionar entre los compuestos carbonados, como los grafitos naturales o sintéticos y los carbonos desordenados; las aleaciones de litio del tipo Li_xM con $\text{M} = \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Si}$; los compuestos $\text{Li}_x\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ con $0 < x < 13$; los boratos de hierro; los óxidos simples con descomposición reversible, por ejemplo CoO , Co_2O_3 , Fe_2O_3 ; los nicuros, por ejemplo $\text{Li}_{(3-x-y)}\text{CO}_y\text{N}$, $\text{Li}_{(3-x-y)}\text{Fe}_y\text{N}$, Li_xMnP_4 , Li_xFeP_2 , Li_xFeSb_2 ; y los óxidos con inserciones como los titanatos, por ejemplo TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_xNiP_2 , Li_xNiP_3 , MoO_3 y WO_3 y sus mezclas, o cualquier producto habitual para el experto en la materia en este campo de la técnica.

El eventual aditivo conductor electrónico se puede seleccionar entre las partículas metálicas, como las partículas de Ag, el grafito, el negro de carbono, las fibras de carbono, los nanohilos de carbono, los nanotubos de carbono y los polímeros, conductores electrónicos, y sus mezclas.

La invención también se refiere a un sistema electroquímico con electrolito no acuoso que comprende al menos un electrodo como el que se ha descrito con anterioridad.

En particular, el sistema electroquímico puede ser un acumulador electroquímicamente recargable con electrolito no acuoso que comprende un electrodo positivo como el que se ha descrito con anterioridad, un electrodo negativo como el que se ha descrito más arriba y un electrodo no acuoso.

Este electrolito puede ser sólido o líquido.

Cuando el electrolito es líquido, está formado, por ejemplo, por una solución de al menos una sal conductora, como una sal de litio en un disolvente orgánico.

Cuando el electrolito es sólido, comprende un material polímero y una sal de litio.

La sal de litio se puede seleccionar, por ejemplo, entre LiAsF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiBOB , LiODBF , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ (LiTFSI), $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ (LiTFSM).

El disolvente orgánico es, de manera preferente, un disolvente compatible con los componentes de los electrodos, relativamente poco volátil, aprótico y relativamente polar. Se pueden citar, por ejemplo, los éteres, los ésteres y sus mezclas.

Los éteres se seleccionan, en particular, entre los carbonatos lineales, como el carbonato de dimetilo (DMC), el carbonato de dietilo (DEC), el carbonato de metiletilo (EMC), el carbonato de dipropilo (DPC), los carbonatos cíclicos como el carbonato de propileno (PC), el carbonato de etileno (EC), y el carbonato de butileno; los ésteres de alquilo como los formiatos, los acetatos, los propionatos y los butiratos; la gamma butirrolactona, el triglimo, el tetraglimo, las lactonas, el dimetilsulfóxido, el dioxolano, el sulfolano y sus mezclas. Los disolventes son, de manera preferente, unas mezclas que incluyen EC/DMC, EC/DEC, EC/DPC y EC/DMC.

El acumulador puede tener, en particular, la forma de una pila de botón.

Los diferentes elementos de una pila de botón, en acero inoxidable 316L, se describen en la figura 1.

Esos elementos son los siguientes:

- las partes superiores (5) e inferiores (6) de la caja de acero inoxidable;
- la junta de polipropileno (8);
- las cuñas de acero inoxidable (4), que sirven al mismo tiempo para el corte del litio metálico y luego, más tarde, para garantizar un buen contacto de los colectores de corriente con las partes externas de la pila;
- un muelle (7), que garantiza el contacto entre todos los elementos;
- un separador microporoso (2);

- unos electrodos (1) (3).

La invención también se refiere a un procedimiento de preparación de un electrodo como el que se ha descrito con anterioridad, en el que:

5 - se prepara una mezcla en polvo de producto activo de electrodo y eventualmente de uno o varios aditivos conductores electrónicos;

10 - se prepara una primera solución en un primer disolvente de un primer polímero que comprende unas funciones susceptibles de reaccionar con un agente de reticulación y una segunda solución en un segundo disolvente de un segundo polímero seleccionado entre los polímeros fluorados;

15 - se mezcla la primera y la segunda soluciones y se agita para obtener una mezcla homogénea de las dos soluciones;

- se añade un agente de reticulación a la mezcla homogénea de las dos soluciones de polímero;

20 - se añade a la mezcla homogénea de las dos soluciones de polímero y de agente de reticulación la mezcla en polvo de producto activo de electrodo y eventualmente de uno o varios aditivos conductores electrónicos y se agita para obtener una mezcla homogénea denominada tinta o pasta;

- se unta, se deposita o se imprima por medio de un dispositivo de impresión dicha tinta o pasta sobre un colector de corriente;

25 - se seca la tinta o pasta depositada;

- se calandra o se prensa la tinta o pasta depositada ya seca y el colector de corriente.

30 La tinta se aplica, de manera general, mediante un procedimiento seleccionado entre el revestimiento, el recubrimiento, el heliograbado, la flexografía, el offset, la serigrafía o el chorro de tinta.

La reticulación, esto es la reacción entre el primer polímero y el agente de reticulación, tiene lugar de manera general, de acuerdo con la invención, en la etapa de secado de la tinta o pasta.

35 La invención se refiere, por último, a una pasta o tinta que comprende, en un disolvente, entre un 70 y un 90 % en masa de producto activo como el que se ha definido con anterioridad, eventualmente entre un 1 y un 15 % de uno o varios aditivos conductores electrónicos, y entre un 1 y un 20 %, de preferencia entre un 1 y un 10 % en masa del aglutinante de acuerdo con la invención como se ha descrito más arriba, estos porcentajes expresándose con respecto al extracto seco.

40 El contenido en materias sólidas de la tinta definido por su extracto seco es, de manera general, de entre un 20 y un 80 % en peso.

45 Ahora se va a describir la invención de manera más precisa en la descripción que viene a continuación, que se da a título de ejemplo ilustrativo y no restrictivo en referencia a los dibujos que se adjuntan, en los que:

50 - la figura 1 es una vista esquemática en sección vertical de un acumulador en forma de pila de botón que comprende un electrodo, por ejemplo un electrodo que hay que probar de acuerdo con la invención o de acuerdo con la técnica anterior, como los electrodos que se preparan en los ejemplos 1 a 4;

- las figuras 2 y 3 representan la capacidad de descarga (expresada en porcentaje de la capacidad teórica que se puede alcanzar) restituida, recuperada en función del régimen de descarga que puede ir de D/50 a 30D, sabiendo que un régimen de D corresponde a una descarga de 1 hora, de los electrodos preparados en los ejemplos 1 a 4.

55 En la figura 2, las curvas 2 y 1 representan respectivamente los rendimientos de un electrodo positivo fabricado, de acuerdo con el ejemplo, con un aglutinante de la presente invención comparado con un electrodo realizado, de acuerdo con el ejemplo 1, con un aglutinante PVDF clásico de acuerdo con la técnica anterior.

60 En la figura 3, las curvas 4 y 3 representan respectivamente los rendimientos de un electrodo negativo fabricado, de acuerdo con el ejemplo 4, con el aglutinante de la presente invención comparado con un electrodo, de acuerdo con el ejemplo 3, realizado con un aglutinante PVDF clásico de acuerdo con la técnica anterior.

65 Esta descripción se refiere de manera más particular a un modo de realización en el que se fabrica un electrodo que comprende un aglutinante en el que el primer polímero es un polímero hidroxilado, como un PVA o un PVA-co-PVAc, y el agente de reticulación es un dialdehído, pero la siguiente descripción podrá ser fácilmente extensible a cualquier polímero y a cualquier agente de reticulación.

La primera etapa en la fabricación o elaboración de un electrodo positivo o negativo consiste en mezclar estrechamente el producto activo y los eventuales materiales o aditivos conductores electrónicos.

5 De este modo, el producto activo de ánodo o de cátodo como el que se ha descrito más arriba y uno o varios aditivos conductores electrónicos como los que se han mencionado en párrafos anteriores, se pesan previamente y a continuación se colocan en un dispositivo de trituración, como un bol de trituración manual o mortero.

10 Se puede añadir una pequeña cantidad de un diluyente, como el hexano, a la mezcla en polvo para favorecer la trituración.

Se continúa con la trituración durante el tiempo necesario, por ejemplo de 15 a 20 minutos, para obtener una mezcla íntima de todos los componentes. Por mezcla íntima se entiende, por ejemplo, que no se produce segregación.

15 Se evapora a continuación el diluyente, como un hexano, a partir de la mezcla en polvo, por ejemplo colocando a esta en una estufa con una temperatura, por lo general, de entre 50 y 80 °C, por ejemplo de 55 °C.

20 Se ha observado que la invención se basa, en particular, en el hecho de que es posible estabilizar una mezcla de polímeros que contiene un polímero fluorado, como el PVDF o uno de sus derivados, como el PVDF-HFP, con un polímero hidroxilado. Antes de la reticulación, se realiza, por lo tanto, una mezcla de los dos polímeros disueltos de tal modo que la preparación de los polímeros solo pueda tener lugar en reposo al cabo de varias horas, por ejemplo al cabo de 1 a 2 horas.

25 De este modo, para que este fenómeno de separación o desmezcla no se produzca en un plazo excesivamente corto (menos de una hora, por ejemplo), se utilizan de manera preferente unos primeros polímeros (P1), por ejemplo un polímero hidroxilado, de preferencia un PVA-co-PVAc, y unos segundos polímeros (P2), un polímeros fluorado, de preferencia un PVDF, con elevados pesos moleculares y se mezclan enérgicamente.

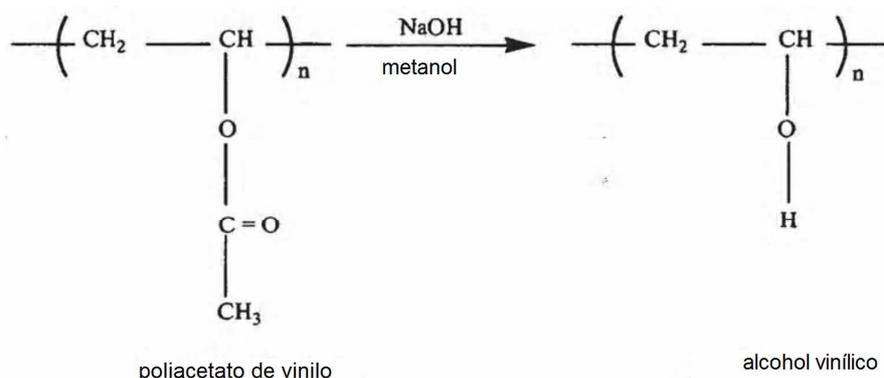
30 La solubilización de largas cadenas macromoleculares en el disolvente común, de preferencia la N-metilpirolidona, implica como consecuencia una mezcla de polímeros con una fuerte viscosidad, por ejemplo próxima a 1 Pa.s.

35 Los entrelazamientos son, por lo tanto, más difíciles de deshacer por erosión de las cadenas macromoleculares y la mezcla se puede estabilizar mediante la adición del agente reticulante del polímero P1 antes de que tenga lugar la desmezcla. En estado líquido, es decir en el sistema de polímeros P1 y P2 + disolvente, por ejemplo NMP + agente reticulante, se establecen unos enlaces de hidrógeno entre el agente reticulante y las funciones hidroxilas que lleva el polímero P1, y la formación de un gel de PVA-co-PVAc. Los enlaces covalentes se crearán con posterioridad en el secado mediante la eliminación de moléculas de agua.

40 El primer polímero que forma la red tridimensional, tras su reticulación, es, por ejemplo, un poli(acetato de vinilo)-co-poli(alcohol vinílico) o cualquier otro polímero hidroxilado soluble en un medio orgánico, reticulado o no, y cuyo derivado no hidroxilado, es decir, el derivado a partir del cual se prepara el polímero hidroxilado mediante reacción de hidrólisis, se puede mezclar con los polímeros fluorados del tipo PVDF o PVDF-HFP, por ejemplo.

45 Los PVA-co-PVAc que se utilizan de acuerdo con la invención tienen, por lo general, una tasa de hidrólisis superior o igual a un 5 %, es decir, que contienen al menos un 5 % en moles de alcohol polivinílico, por ejemplo entre un 5 y un 99 %, y tienen una masa molar media en peso comprendida entre 5.000 y varias centenas de miles de g/mol, por ejemplo 600.000.

50 Un PVA completamente hidrolizado (al 99 %) siempre contiene unas funciones de acetato residuales. El siguiente esquema ilustra la reacción de hidrólisis de las funciones acetato en funciones hidroxilo:



El segundo polímero está fluorado, este puede ser el polifluoruro de vinilideno (PVDF) o uno de sus derivados como el poli(fluoruro de vinilideno-cohexafluoropropileno) (PVDF-HFP), por ejemplo.

5 El primer polímero, por ejemplo hidroxilado, (P1) y el segundo polímero fluorado (P2) deben ser solubles a razón de entre un 2 y un 30 % en peso en un disolvente común.

La concentración se selecciona en función de la masa molecular (molar) de cada uno de los polímeros, en efecto, cuanto mayor es la masa molecular, más baja se vuelve la concentración máxima en peso de un polímero dado en el disolvente común, más allá de esta concentración, se produce gelificación.

10 De preferencia, el disolvente que se utiliza es la N-metil-2-pirrolidona. De preferencia, un PVDF con una masa molar de 160.000 g/mol se disolverá al 12 % en la N-metil pirrolidona mientras que un PVA-co-PVAc con una masa molar de 250.000 g/mol se disolverá al 5 % en el mismo disolvente de tal modo que las dos soluciones S1 y S2 tengan unas viscosidades próximas.

15 El PVAc puro (no hidrolizado) es perfectamente miscible con los polímeros fluorados de tipo P2. Cuanto más aumenta la tasa de hidrólisis del PVA-co-PVAc (es decir, la mayor parte de PVA en el copolímero PVA-PVAc aumenta), más decrece la compatibilidad con los polímeros fluorados del tipo P2.

20 La hidrólisis casi total del PVA-co-PVAc en PVA lleva a un polímero no miscible con los polímeros de tipo P2 y se observa un fenómeno de desmezcla rápida cuando los dos polímeros están presentes.

25 Para realizar una mezcla íntima de los dos polímeros P1 y P2, la reacción de reticulación teniendo lugar de manera mayoritaria en la etapa de secado, hay que partir, de preferencia, de soluciones polímeros que presentan unas viscosidades próximas, por ejemplo de 1 Pa.s.

De preferencia, y con el fin de evitar un fenómeno de desmezcla demasiado rápido (separación de los dos polímeros), es preferible utilizar un PVA-co-PVAc con un contenido máximo en PVA inferior a un 95 % con el fin de conservar una parte residual de PVAc miscible con el segundo polímero fluorado.

30 Los polímeros fluorados del tipo P2 presentan una tensión superficial igual o inferior a 23 mN/m. El PVA completamente hidrolizado P1 presenta una tensión superficial próxima a 60 mN/m. Con el fin de que se pueda utilizar en un sistema de impresión, la tinta debe presentar una tensión superficial comprendida entre 35 y 40 mN/m. Con el fin de compensar la baja tensión superficial del polímero de tipo P2 es importante que la tasa de polímero P1 y en la mezcla, el aglutinante, sea elevada, la tasa de polímero P1 por lo general de entre un 40 y un 80 % en peso, de preferencia próxima a un 50 %, y la tasa de polímero P2 (fluorado) es, por lo tanto, de manera general, de entre un 20 y un 60 % en peso, de preferencia un 50 %.

40 La solución S1 de polímero P1 en un disolvente, como la N-metilpirrolidona, y la solución de polímero P2, de preferencia en el mismo disolvente, estas dos soluciones teniendo una viscosidad próxima se mezclan, en las proporciones deseadas, por ejemplo por medio de un agitador mecánico con cizallamiento durante el tiempo necesario, por ejemplo entre 10 y 30 minutos, en particular 30 minutos, para obtener una mezcla homogénea.

45 Se añade a continuación a esta mezcla homogénea de las soluciones S1 y S2 la cantidad deseada de agente de reticulación y se procede a continuación a una agitación en un aparato como el que se he mencionado con anterioridad durante el tiempo necesario, por ejemplo entre 2 y 10, en particular 5 minutos, para obtener una mezcla homogénea.

50 Una vez seleccionados la masa molecular media en peso y el grado de hidrólisis del PVA-co-PVAc, por ejemplo 250.000 g/mol y un 95 % de hidrólisis, tal y como se ha indicado más arriba, el agente de reticulación que reacciona con las funciones hidroxilo se añade en exceso de tal modo que todas las funciones hidroxilas se consuman durante la reticulación que interviene en la etapa de secado.

55 De este modo, para consumir la totalidad de las funciones hidroxilas de un polímero P1, por ejemplo un PVA-co-PVAc con una masa molecular media en peso de 250.000 g/mol y que presenta un grado de hidrólisis de un 95 %, es necesario añadir a la mezcla alrededor de un 2 % de agente de reticulación, por ejemplo el etanodial, con respecto a la masa de polímero P1 introducida en la mezcla.

60 De manera general, la cantidad de agente de reticulación que se añade representa entre un 2 y un 5 % en masa, de preferencia un 2 % con respecto a la masa de polímero P1.

65 La adición del agente de reticulación en el medio va a dar lugar a unos enlaces de hidrógeno entre las funciones hidroxilas del polímero P1 y las funciones aldehído del agente de reticulación. La reacción de acoplamiento tendrá lugar principalmente, e incluso únicamente, durante la etapa de secado, aunque se formarán unas moléculas de agua y se eliminarán por condensación. Las propiedades viscoelásticas de los polímeros presentes se controlan de forma previa con ayuda de un reómetro de tipo cono-placa.

La mezcla en polvo, del producto activo, y eventualmente de los materiales conductores electrónicos, preparada como se ha descrito más arriba, se añade a continuación a la mezcla de las soluciones S1 y S2 que contienen el agente de reticulación. Se agita todo, por ejemplo en un aparato similar al que ya se ha utilizado con anterioridad, durante un tiempo, por lo general, de entre 10 y 30 minutos, por ejemplo de 30 minutos.

Durante esta operación, no es necesario que la viscosidad sea demasiado alta ya que el aumento de la temperatura que se deriva de esta podría hacer que la tinta, la pasta, reticule dentro del recipiente o el crisol de mezcla. El control de la viscosidad se puede realizar, por ejemplo, mediante la adición puntual de disolvente.

Por ejemplo, el glioxal puede reaccionar con las funciones hidroxilas de los motivos de PVA de un copolímero PVA-co-PVAc a una temperatura próxima a 35 °C. Si la mezcla es muy viscosa, las hélices del mezclador van a hacer que la temperatura aumente con rapidez en el interior de la mezcla y el glioxal será susceptible de reaccionar en parte antes del secado.

Este efecto se puede evitar, por ejemplo, utilizando un crisol termostáticamente regulado para controlar la temperatura y reduciendo la velocidad de agitación. Incluso si el glioxal no reacciona, es susceptible de formar unos enlaces de hidrógeno.

Mediante una elección correcta del agente de reticulación y de su proporción relativa dentro de la mezcla, la tensión superficial, la viscosidad y las propiedades reológicas de la tinta se pueden controlar y ajustar con facilidad con el fin de que dicha tinta se pueda utilizar en cualquier equipo de transferencia térmica o de impresión: revestimiento, recubrimiento, heliogravado, flexografía, offset, serigrafía, chorro de tinta, etc.

La tinta o pasta que se obtiene contiene, de manera general, entre un 70 y un 95 %, por ejemplo un 70 %, en masa de producto activo, eventualmente entre un 1 y un 15 % de uno o varios aditivo(s) conductor(es) electrónicos y entre un 1 y un 20 %, de preferencia entre un 1 y un 10 %, del aglutinante de la invención.

Los porcentajes anteriormente mencionados se expresan con respecto al contenido en materias sólidas de la tinta definida por su extracto seco, de manera general entre un 20 y un 80 % en peso (materia sólida restante tras el secado con respecto a la masa total antes del secado y evaporación del disolvente). En efecto, la tinta contiene, además, una cierta cantidad de disolvente para darle la consistencia deseada.

La tinta realizada de este modo se unta o se deposita a continuación sobre un colector de corriente que puede ser una lámina o una chapa de aluminio en el caso de un cátodo y una lámina o una chapa de cobre, níquel o aluminio en el caso de un ánodo.

La tinta o pasta depositada se seca a continuación de manera general en las siguientes condiciones: a 55 °C durante en torno a unas doce horas. Antes de que se utilicen, se vuelven a secar los electrodos a 80 °C en vacío durante 24 horas.

Durante este secado, según la etapa de impresión o de recubrimiento de la tinta de electrodo, una parte de las funciones reticulables, por ejemplo las funciones hidroxilo del polímero P1, reacciona con un agente de reticulación, por ejemplo de la familia de los dialdehídos, para crear una red tridimensional en la que el polímero fluorado P2 se encuentra aprisionado, entrelazado. Gracias a esta estructura la mezcla de los dos polímeros sigue siendo estable y no se observa ninguna desmezcla durante la etapa de secado.

Ahora se va a describir la invención en referencia a los siguientes ejemplos que se dan a título ilustrativo y no restrictivo.

50 Ejemplos

En los ejemplos 1 a 4 que se dan a continuación, se preparan unos electrodos que comprenden un aglutinante de acuerdo con la invención (ejemplos 2 y 4) o un aglutinante clásico de la técnica anterior (ejemplos comparativos 1 y 3).

Ejemplo 1 - comparativo

En este ejemplo se prepara un electrodo que comprende un aglutinante no conforme con la invención que es el polifluoruro de vinilideno (PVDF).

La tasa de aglutinante en el electrodo final es de un 6 % en peso.

Se prepara una solución de PVDF al 12 % en la N-metil-pirrolidona (NMP) disolviendo 6 g de PVDF en 44 g de NMP.

65 Previamente se han mezclado y luego triturado 82 g de LiCoO₂ en el hexano con 6 g de carbono y se añaden 6 g de

grafito (aditivos conductores electrónicos) de manera progresiva a esta solución.

La tinta que se obtiene se unta sobre una chapa de aluminio, a continuación se seca el electrodo a 80 °C en vacío y luego se comprime hasta que se obtiene una porosidad comprendida entre un 30 y un 40 %.

5

Ejemplo 2

En este ejemplo, se prepara un electrodo que comprende un aglutinante de acuerdo con la invención que es el polifluoruro de vinilideno (PVDF) con poli(vinilalcohol)-co-poli(vinil-acetato) (PVA-co-PVAc) reticulado con un 2 % en masa de etanodial con respecto al peso de PVA-co-PVAc.

10

La tasa global de aglutinante en el electrodo final es de un 6 % en peso.

Se prepara una solución de PVDF al 12 % en la N-metil-pirrolidona (NMP) disolviendo 3 g de PVDF en 22 g de NMP y a continuación se mezcla con una solución de PVA-co-PVAc preparada disolviendo 3 g de PVA-co-PVAc en 60 g de NMP.

15

Previamente se han mezclado y luego triturado 82 g de LiCoO₂ en el hexano con 6 g de carbono y se añaden 6 g de grafito (aditivos conductores electrónicos) de manera progresiva a esta solución.

20

Se añaden entonces 0,06 g de etanodial a la mezcla en agitación.

La tinta que se obtiene se unta sobre una chapa de aluminio, a continuación se seca el electrodo a 80 °C en vacío y luego se comprime hasta que se obtiene una porosidad comprendida entre un 30 y un 40 %.

25

Ejemplo 3 - comparativo

En este ejemplo, se prepara un electrodo que comprende un aglutinante no conforme con la invención que es el polifluoruro de vinilideno (PVDF).

30

La tasa global de aglutinante en el electrodo final es de un 6 % en peso.

Se prepara una solución de PVDF al 12 % en la N-metil-pirrolidona (NMP) disolviendo 6 g de PVDF en 44 g de NMP.

35

Previamente se han mezclado y luego triturado 82 g de Li₄Ti₅O₁₂ en el hexano con 6 g de carbono y se añaden 6 g de grafito (aditivos conductores electrónicos) de manera progresiva a esta solución.

La tinta que se obtiene se unta sobre una chapa de aluminio, a continuación se seca el electrodo a 80 °C en vacío y luego se comprime hasta que se obtiene una porosidad comprendida entre un 40 y un 60 %.

40

Ejemplo 4

En este ejemplo se prepara un electrodo que comprende un aglutinante de acuerdo con la invención que es el polifluoruro de vinilideno (PVDF) con poli(vinilalcohol)-co-poli(vinil-acetato) (PVA-co-PVAc) reticulado con un 2 % en masa de etanodial con respecto al peso de PVA-co-PVAc.

45

La tasa global de aglutinante en el electrodo final es de un 6 % en peso.

Se prepara una solución de PVDF al 12 % en la N-metil-pirrolidona (NMP) disolviendo 3 g de PVDF en 22 g de NMP y a continuación se mezcla con una solución de PVA-co-PVAc preparada disolviendo 3 g de PVA-co-PVAc en 60 g de NMP.

50

Previamente se han mezclado y luego triturado 82 g de LiCoO₂ en el hexano con 6 g de carbono y se añaden 6 g de grafito (aditivos conductores electrónicos) de manera progresiva a esta solución.

55

Se añaden entonces 0,06 g de etanodial a la mezcla en agitación.

La tinta que se obtiene se unta sobre una chapa de aluminio, a continuación se seca el electrodo a 80 °C en vacío y luego se comprime hasta que se obtiene una porosidad comprendida entre un 30 y un 40 %.

60

Todos los electrodos preparados, que se han citado previamente en los ejemplos 1 a 4 se han probado electroquímicamente en una celda con forma de pila de botón.

Antes de probarlos en la formato de pila de botón, los electrodos preparados en los ejemplos 1 a 4 se secan en vacío a 80 °C durante 24 horas antes de introducirlos en una caja de guantes para el montaje de los acumuladores.

65

Cada pila de botón se monta entonces respetando de manera estricta el mismo protocolo. De este modo se apilan desde el fondo de la caja de la pila tal y como se muestra en la figura 1:

- 5 - el electrodo que se va a probar (1) Ø 14 mm;
- 200 µl de electrolito, LiPF_6 1 mol/litro en una mezcla EC/DMC 1:1;
- un separador microporoso de polipropileno Celgard® (2) Ø 16,5 mm;
- 10 - una pastilla de litio Ø 16 mm (3) u otro tipo de electrolito seleccionado entre los materiales clásicos que se han utilizado en el estado de la técnica para un electrodo positivo o negativo en un medio no acuoso;
- un disco o cuña de acero inoxidable (4);
- 15 - una tapa de acero inoxidable (5) y un fondo de acero inoxidable (6);
- un muelle de acero inoxidable (7) y una junta de polipropileno (8).

20 La caja de acero inoxidable se cierra entonces por medio de una engastadora, haciendo que sea perfectamente estanca al aire. Para verificar que las pilas están operativas, estas se controlan mediante la medición de la tensión de abandono.

25 Debido a la fuerte reactividad del litio y de las sales frente al oxígeno y al agua, la realización de la pila de botón se hace en una caja de guantes. Esta se mantiene con una ligera sobrepresión en atmósfera de argón anhidro. Unos sensores permiten vigilar de manera continua la concentración de oxígeno y de agua. De manera habitual, estas concentraciones deben seguir siendo inferiores al ppm.

30 Se utilizan un contra-electrodo de litio metálico u otro tipo de electrodo seleccionado entre los materiales habituales que se han utilizado en el estado de la técnica para un electrodo positivo o negativo en un medio no acuoso, y el electrodo, con la composición que se ha descrito en los diferentes ejemplos, enfrente. El electrolito contiene LiPF_6 con un mol por litro en una mezcla EC/DMC 1:1.

35 Los electrodos que se han preparado en los ejemplos 1 a 4 y se han montado dentro de las pilas de botón de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito con anterioridad experimentan un ciclado realizado a 140 mAh/g de LiCoO_2 cuando el electrodo es un electrodo positivo (ejemplos 1 y 2) y a 160 mAh/g de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cuando el electrodo es un electrodo negativo (ejemplos 3 y 4).

Los resultados de estos ciclados se dan en las figuras 2 y 3.

40 La curva 1 en la figura 2 representa el resultado de ciclado que se obtiene con los electrodos medidos a 0,6 mAh/cm² preparados de acuerdo con el ejemplo 1 y que presentan después de la compresión una porosidad de un 30 %. La capacidad total teórica calculada para 140 mAh/g de producto se recupera en D/50. El electrodo puede recuperar hasta un 33 % de su capacidad en 30D, esto es en 2 minutos.

45 La curva 2 en la figura 2 representa el resultado de ciclado que se obtiene con los electrodos medidos a 0,6 mAh/cm² preparados de acuerdo con el ejemplo 2 y que presentan después de la compresión una porosidad de un 35 %. La capacidad total teórica calculada para 140 mAh/g de producto se recupera en D/50. El electrodo puede recuperar hasta un 80 % de su capacidad en 30D, esto es en 2 minutos.

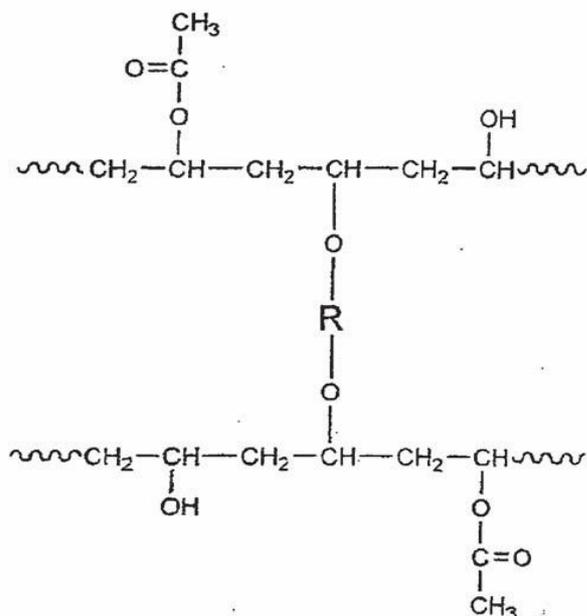
50 La curva 3 en la figura 3 representa el resultado de ciclado que se obtiene con los electrodos preparados de acuerdo con el ejemplo 3 y que presentan después de la compresión una porosidad de un 30 %. La capacidad total teórica calculada para 160 mAh/g de producto se recupera en D/50. El electrodo puede recuperar hasta un 5,3 % de su capacidad en 30D, esto es en 2 minutos.

55 La curva 4 en la figura 3 representa el resultado de ciclado que se obtiene con los electrodos medidos a 0,6 mAh/cm² preparados de acuerdo con el ejemplo 4 y que presentan después de la compresión una porosidad de un 35 %. La capacidad total teórica calculada para 140 mAh/g de producto se recupera en D/50. El electrodo puede recuperar hasta un 13,5 % de su capacidad en 30D, esto es en 2 minutos.

60 Las pruebas realizadas muestran los superiores resultados que se obtienen con los electrodos de acuerdo con la invención preparados con el aglutinante específico de acuerdo con la invención.

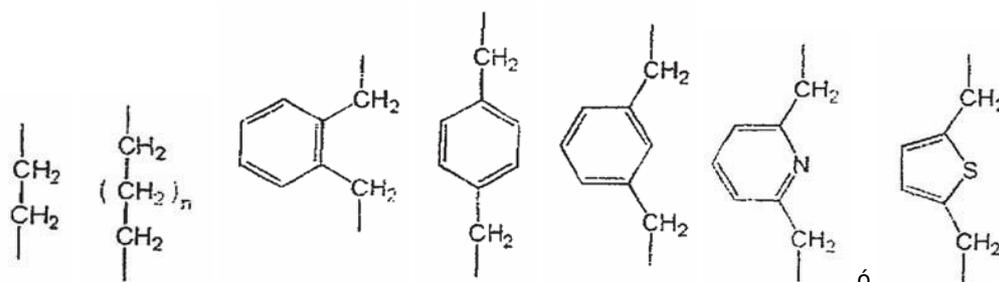
REIVINDICACIONES

1. Aglutinante para electrodo de sistema electroquímico con electrolito no acuoso, dicho aglutinante comprendiendo un primer polímero que comprende unas funciones susceptibles de reaccionar con un agente de reticulación, reticulado con un agente de reticulación, el primer polímero reticulado formando una red tridimensional en la que se encuentra aprisionado un segundo polímero que es un polímero fluorado seleccionado entre los polímeros del fluoruro de vinilideno (PVDF), los copolímeros de este, como el poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) (PVDF-HDF) y sus mezclas, aglutinante en el que el primer polímero es un polímero hidroxilado seleccionado entre los copolímeros de alcohol vinílico y de acetato de vinilo (PVA-co-PVAC) que presenta un contenido máximo de PVA inferior o igual a un 95 %; en el que el agente de reticulación se selecciona entre los compuestos dialdehídicos, de preferencia entre los dialdehídos alifáticos, como el etanodial y el glutaraldehído; y los dialdehídos aromáticos como el orto-ftalaldehído, el meta-ftalaldehído, el paraftalaldehído, el 2,6-piridinodicarbaldehído y el 2,5-tiofenodicarbaldehído; y en el cual el aglutinante comprende entre un 2 y un 5 % en peso de agente de reticulación con respecto al peso del primer polímero.
2. Aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los PVA-co-PVAC tienen una masa molar media en peso de entre 5.000 y 600.000 g/mol.
3. Aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer polímero es un PVA-co-PVAC y el polímero reticulado con el agente de reticulación responde a la siguiente fórmula:



en la que R representa:

25



donde n es un número entero de 0 a 10.

4. Aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprenden entre un 10 y un 90 % en peso del primer polímero y entre un 10 y un 90 % en peso del segundo polímero con respecto al peso total del aglutinante.
5. Electrodo de sistema electroquímico con electrolito no acuoso que comprende un aglutinante de acuerdo con una

cualquiera de las reivindicaciones anteriores, un producto electroquímicamente activo, eventualmente uno o varios aditivo(s) conductor(es) electrónico(s) y un colector de corriente.

5 6. Electrodo de acuerdo con la reivindicación 5, que es un electrodo positivo de un acumulador electroquímicamente recargable con electrolito no acuoso, en el cual el producto electroquímicamente activo se selecciona, de preferencia, entre LiO_2 ; los compuestos derivados de LiCoO_2 obtenidos por sustitución, de preferencia por Al, Ti, Mg, Ni y Mn, por ejemplo $\text{LiAl}_x\text{Ni}_y\text{CO}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ o $x < 0,5$ y < 1 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$; LiMn_2O_4 ; LiNiO_2 ; los compuestos derivados de LiMn_2O_4 que se obtienen por sustitución, de preferencia por Al, Ni y Co; LiMnO_2 ; los compuestos derivados de LiMnO_2 que se obtienen por sustitución, de preferencia por Al, Ni, Co, Fe, Cr y Cu, por ejemplo $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$; las olivinas LiFePO_4 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, LiMnPO_4 , LiCoPO_4 ; los sulfatos y sulfatos de hierro hidratados o no; $\text{LiFe}_2(\text{PO}_4)_3$; los fosfatos y los sulfatos de vanadilo hidratados o no, por ejemplo VOSO_4 y Li_xVOPO_4 ; $n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 3$, $0 < n < 2$); $\text{Li}_{(1+x)}\text{V}_3\text{O}_8$, $0 < x < 4$; $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, $n\text{H}_2\text{O}$, con $0 < x < 3$ y $0 < n < 2$; y sus mezclas.

15 7. Electrodo de acuerdo con la reivindicación 5 que es un electrodo negativo un acumulador electroquímicamente recargable con electrolito no acuoso, en el que el producto electroquímicamente activo se selecciona, de preferencia, entre los compuestos carbonados, como los grafitos naturales o sintéticos y los carbonos desordenados; las aleaciones de litio del tipo Li_xM con $\text{M} = \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Si}$; los compuestos $\text{Li}_xCu_6\text{Sn}_5$ con $0 < x < 13$; los boratos de hierro; los óxidos simples con descomposición reversible, por ejemplo CoO , Co_2O_3 , Fe_2O_3 ; los nicuros, por ejemplo $\text{Li}_{(3-x-y)}\text{CO}_y\text{N}$, $\text{Li}_{(3-x-y)}\text{Fe}_y\text{N}$, Li_xMnP_4 , Li_xFeP_2 ; Li_xFeSb_2 ; y los óxidos con inserciones, como los titanatos, por ejemplo TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_xNiP_2 , Li_xNiP_3 , MoO_3 y WO_3 y sus mezclas.

25 8. Electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que el aditivo conductor electrónico se selecciona entre las partículas metálicas, como las partículas de Ag, el grafito, el negro de carbono, las fibras de carbono, los nanohilos de carbono, los nanotubos de carbono y los polímeros conductores electrónicos, y sus mezclas.

9. Sistema electroquímico que comprende al menos un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8.

30 10. Acumulador electroquímico recargable con electrolito no acuoso que comprende un electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 6, un electrodo negativo de acuerdo con la reivindicación 7 y un electrolito no acuoso.

11. Acumulador de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el electrolito es líquido.

35 12. Acumulador de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el electrolito es sólido.

13. Acumulador de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el electrolito está formado por una solución de al menos una sal de litio en un disolvente orgánico.

40 14. Acumulador de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el electrolito comprende un material polímero y una sal de litio.

45 15. Acumulador de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, en el que la sal de litio se selecciona entre LiAsF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiBOB , LiOBF , $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)$, LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI), y $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiTFSM).

50 16. Acumulador de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el disolvente orgánico se selecciona entre los éteres, los ésteres y sus mezclas; de preferencia el disolvente orgánico se selecciona entre los carbonatos lineales, como el carbonato de dimetilo (DMC), el carbonato de dietilo (DEC), el carbonato de metiletilo (EMC), el carbonato de dipropilo (DPC); los carbonatos cíclicos, como el carbonato de propileno (PC), el carbonato de etileno (EC) y el carbonato de butileno; los ésteres de alquilo, como los formiatos, los acetatos, los propionatos y los butiratos; la gamma butirrolactona; el triglimo; el tetraglimo; las lactonas; el fimetilsulfóxido; el dioxolano; el sulfolano; y sus mezclas, como las mezclas que incluyen EC/DMC, EC/DEC, EC/DPC y EC/DMC.

55 17. Procedimiento de preparación de un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que:

- se prepara una mezcla en polvo de producto activo de electrodo y eventualmente de uno o varios aditivos conductores electrónicos;

60 - se prepara una primera solución en un primer disolvente de un primer polímero que comprende unas funciones susceptibles de reaccionar con un agente de reticulación y una segunda solución en un segundo disolvente de un segundo polímero seleccionado entre los polímeros fluorados;

65 - se mezclan la primera y la segunda soluciones y se agita para obtener una mezcla homogénea de las dos soluciones;

ES 2 381 637 T3

- se añade un agente de reticulación a la mezcla homogénea de las dos soluciones de polímero;
 - se añade a la mezcla homogénea de las dos soluciones de polímero y de agente de reticulación la mezcla en polvo de producto activo de electrodo y eventualmente de uno o varios aditivo(s) conductor(es) electrónico(s) y se agita para obtener una mezcla homogénea denominada tinta o pasta;
- 5
- se unta, se deposita o se imprima por medio de un dispositivo de impresión dicha tinta o pasta sobre un colector de corriente;
- 10
- se seca la tinta o pasta depositada;
 - se calandra o se prensa la tinta o pasta depositada ya seca y el colector de corriente.
- 15
18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en el que dicha tinta se aplica mediante un procedimiento seleccionado entre el revestimiento, el recubrimiento, el heliograbado, la flexografía, el offset, la serigrafía o el chorro de tinta.
- 20
19. Tinta que comprende, en un disolvente, entre un 70 y un 90 % en masa de producto activo, eventualmente entre un 1 y un 15 % en masa de uno o varios aditivos conductores electrónicos, y de un 1 a un 20 % en masa del aglutinante, de preferencia de un 1 a un 10 % en masa del aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

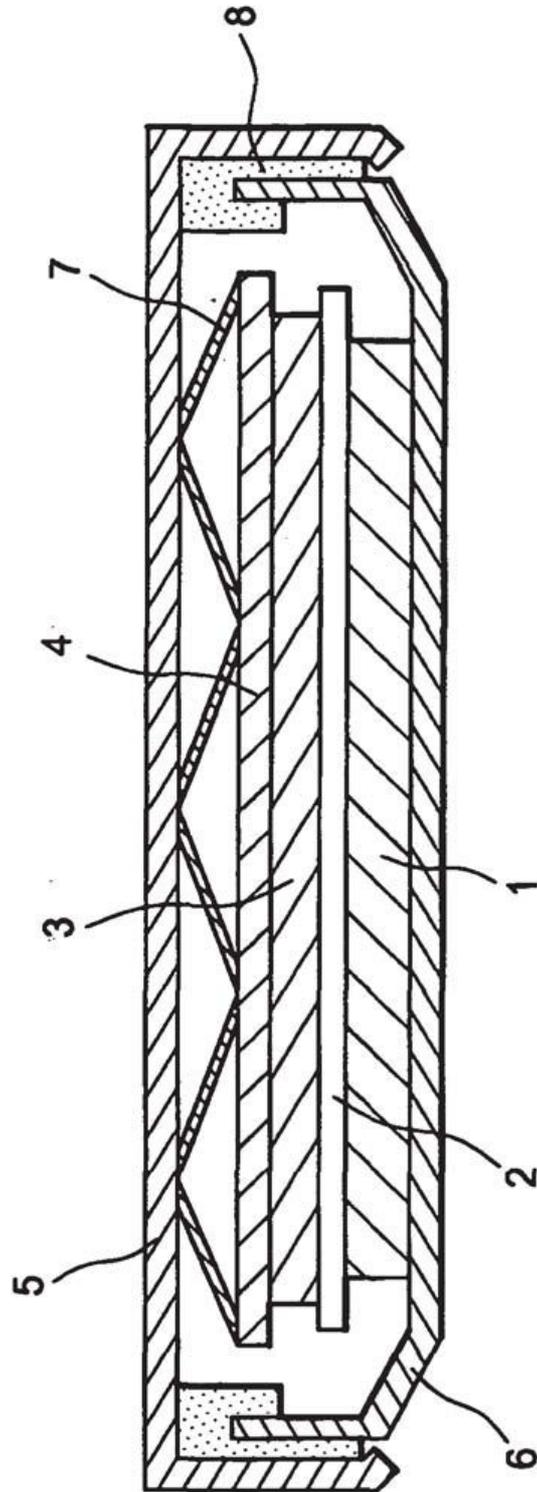


FIG. 1

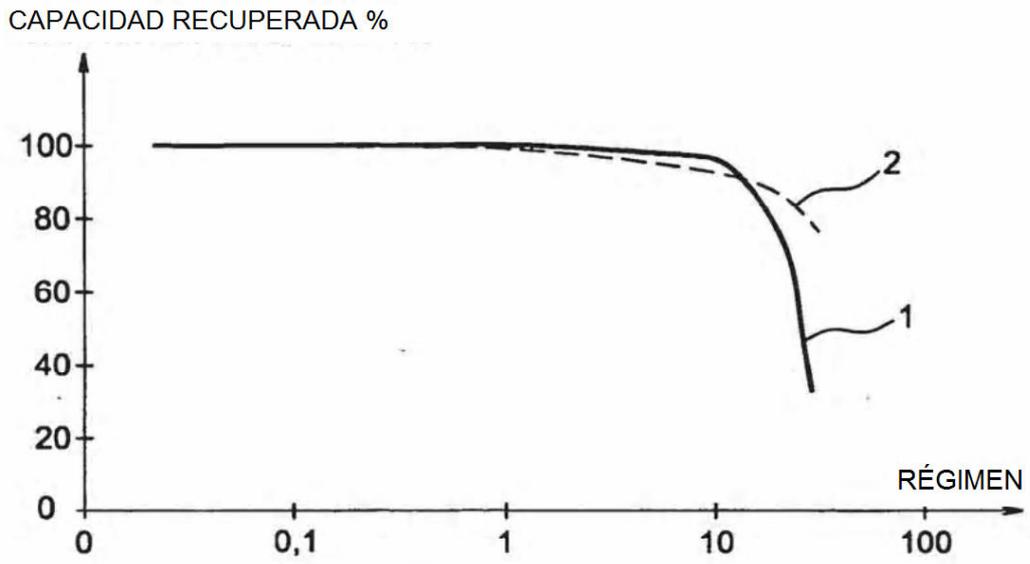


FIG. 2

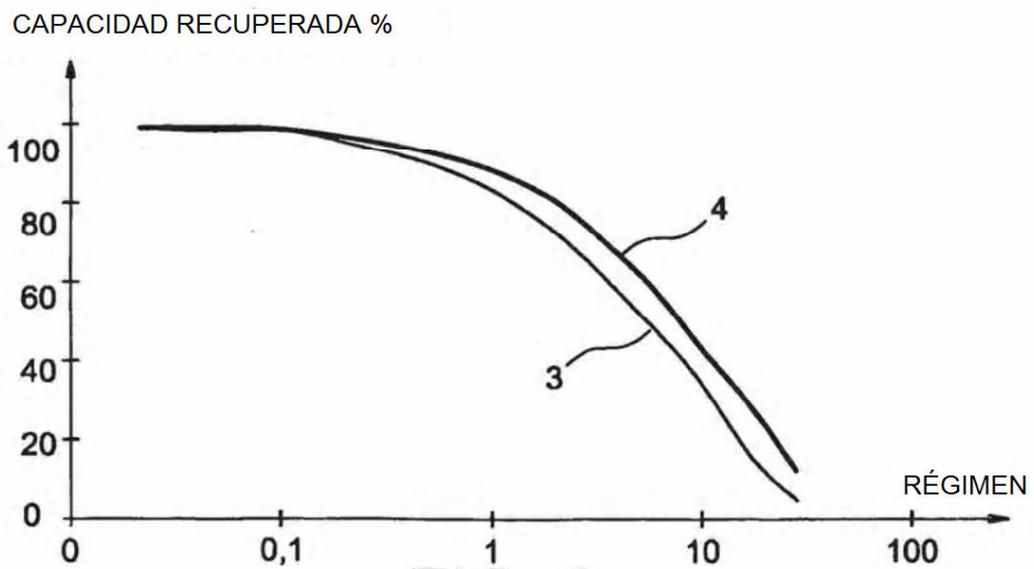


FIG. 3