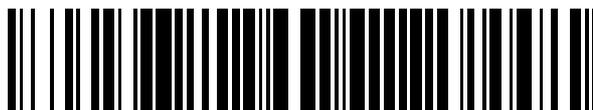


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 777**

51 Int. Cl.:

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08805646 .0**

96 Fecha de presentación: **04.06.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2176919**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2010**

54 Título: **Nueva composición para la fabricación de electrodos, electrodos y baterías resultantes de la misma**

30 Prioridad:

04.06.2007 FR 0703940

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

13.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

13.12.2012

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**JOUANNEAU-SI LARBI, SÉVERINE;
PORCHER, WILLY;
LESTRIEZ, BERNARD y
GUYOMARD, DOMINIQUE**

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 392 777 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

Nueva composición para la fabricación de electrodos, electrodos y baterías resultantes de la misma

La invención tiene por objeto una nueva composición para la fabricación de electrodos compuestos para su utilización en dispositivos electroquímicos tales como baterías, supercapacitores, pilas, células asimétricas, etc.

5 En particular, las baterías de litio son una fuente de almacenamiento muy prometedora para los vehículos eléctricos o híbridos y ya están ampliamente implantadas en equipos portátiles. El rendimiento de estas baterías en términos de densidad de energía (medida en Wh/kg o Wh/l) son muy superiores a los de las baterías de tipo níquel-cadmio (NiCd) y níquel-hidruro metálico (NiMH).

10 Estas baterías de litio comprenden principalmente electrodos negativos. El electrodo negativo del acumulador (parte elemental de una batería) es bien litio metálico (se habla de la familia tecnológica metal-Li), bien un compuesto huésped del litio, por ejemplo grafito (se habla de la familia tecnológica ión-litio).

15 Una batería de ion-Li está compuesta por dos electrodos compuestos que generan una corriente eléctrica mediante reacciones electroquímicas. Un electrodo compuesto para las baterías ión-Li está compuesto por un material conductor electrónico y un material de inserción que, dependiendo de su potencial electroquímico, le confiere las propiedades como material catódico o anódico.

20 Durante la utilización, por tanto durante la descarga del acumulador, el litio liberado por el electrodo negativo (material de intercalación huésped <H>), en forma iónica Li^+ , migra a través del electrolito conductor iónico y se intercala en la red cristalina del material activo del electrodo positivo (compuesto por inserción de litio de tipo óxido metálico <MLi>). El paso de cada ion Li^+ por el circuito interno del acumulador es compensado exactamente por el paso de un electrón por el circuito externo, generando así una corriente eléctrica. La densidad de energía másica liberada por estas reacciones es a la vez proporcional a la diferencia de potencial entre los dos electrodos y a la cantidad de litio que se intercalará en el material de inserción. Además es inversamente proporcional a la masa total del sistema.

25 Generalmente la conductividad electrónica del material de inserción es insuficiente para aplicaciones de potencia. Por consiguiente, una red de conducción electrónica debe permitir la circulación de los electrones del colector de corriente al material de inserción. Al electrodo se le añade un agente conductor electrónico.

30 Típicamente, un método para obtener una capa gruesa (entre 1 μm y 1 mm) de electrodo compuesto es un método en disolvente que se puede descomponer en tres etapas: en primer lugar se prepara una tinta incorporando y mezclando en un disolvente el material de inserción, el conductor electrónico y un ligante. La dispersión y la homogeneidad de los constituyentes de la tinta son propiedades necesarias para obtener un electrodo compuesto satisfactorio. A continuación, un procedimiento tal como estarcido o serigrafía permite conformar el electrodo compuesto directamente sobre el colector de corriente a partir de la tinta. Las propiedades reológicas de la tinta se optimizan en función de la técnica empleada. Finalmente, el electrodo compuesto se seca por evaporación del disolvente. El ligante permite asegurar la estabilidad mecánica del electrodo.

35 Globalmente, la cantidad de conductor electrónico a añadir se ha de mantener en el valor mínimo con el fin de aumentar al máximo la densidad de energía de la batería. Por consiguiente, la red de conducción electrónica debe ser eficaz y para ello ha de satisfacer tres condiciones. En primer lugar, desde un punto de vista macroscópico, el electrodo debe tener una conductividad electrónica volumétrica elevada. Se debe alcanzar el umbral de percolación, el punto crítico en el que el electrodo pasa de un comportamiento aislante a conductor. Desde un punto de vista microscópico, la densidad de puntos de contacto en la superficie del material de inserción con la red conductora electrónica debe ser elevada con el fin de que los puntos triples entre el electrolito, el material de inserción y el conductor electrónico, es decir, los lugares de la reacción de inserción y desinserción, sean numerosos. Es necesario que los contactos entre el material de inserción y el conductor electrónico sean de buena calidad para reducir la resistencia de contacto. Es preferible disponer de contactos plano-plano más que de contactos puntuales, por ejemplo. También es preferible reducir la distancia entre el material de inserción y el agente conductor electrónico en el emplazamiento de dichos contactos.

45 Los problemas resueltos por la presente invención son los siguientes: preparación de un electrodo compuesto por vía acuosa, con una densidad de energía mejorada con respecto a los electrodos del estado anterior de la técnica, una buena estabilidad mecánica, es decir, una estabilidad suficiente para que el electrodo sea manipulable durante la fabricación de la batería, y con rendimientos electroquímicos elevados en potencia, como la capacidad de inserción/desinserción del Li, que debe ser importante, en particular en caso de fuertes regímenes de corriente. Se ha buscado poner a punto una composición para la preparación de un electrodo que ya no necesitará el control del pH durante dicha fabricación, a diferencia de las composiciones del estado anterior de la técnica.

55 El método clásico de preparación de un cátodo para un acumulador de ión-litio es el siguiente: en primer lugar, un material de inserción (por ejemplo LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 o una mezcla de estos materiales) o aglomerados del material de inserción, con una dimensión de 1 a 50 μm , se dispersan en un disolvente orgánico. A esta dispersión se añade negro de carbón electroconductor y un ligante de tipo politetrafluoroetileno o difluoruro de polivinilideno. Después, la mezcla se aplica y prensa sobre una hoja de aluminio que sirve como colector de corriente.

5 Los documentos DE 102 50 747 11 y DE 101 18 639 11 describen una batería de litio que comprende un cátodo formado por un material de intercalación metálico Li-Co, un ligante polimérico, un compuesto polivinílico, un disolvente aprótico seleccionado de entre carbonatos de alquilo (carbonato de dimetilo en los ejemplos). El ánodo comprende un material carbonado de intercalación de litio, un aglutinante polimérico, un compuesto polivinílico y un disolvente aprótico seleccionado de entre carbonatos de alquilo (carbonato de dimetilo en los ejemplos).

10 El documento EP 1 722 439 A describe una batería electrolítica no acuosa que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrodo no acuoso. El electrodo negativo comprende un colector de corriente donde una o las dos superficies del mismo está(n) recubierta(s) por una composición que comprende un óxido compuesto Li-Ti; un material conductor que puede ser un negro de carbón; y un aglutinante elegido entre PTFE, PVdF, un caucho fluorado, un caucho de estireno-butadieno. El electrodo se fabrica poniendo los constituyentes en suspensión en un disolvente orgánico, seguido de secado y prensado. El electrodo positivo comprende un colector de corriente donde una o las dos superficies del mismo está(n) recubierta(s) por una composición que comprende un óxido metálico tal como un óxido compuesto de litio con un metal de transición; un polímero tal como polianilina o polipirrol; y un ligante elegido entre PTFE, PVdF y un caucho fluorado. El electrodo se fabrica poniendo los constituyentes en suspensión en un disolvente orgánico, seguido de secado y prensado. El electrolito no acuoso se prepara disolviendo un electrolito, tal como sales de litio, en un disolvente orgánico, como carbonatos cíclicos o lineales. Los ejemplos muestran que todas las composiciones se preparan en un medio orgánico.

20 El documento WO 2006/052313 A se refiere a una composición de electrodo para una batería secundaria que comprende un material en polvo (metales o sus aleaciones) que permite la intercalación del litio; y un ligante de poliimida (ciclo)alifática que asegura una alta adherencia de las partículas de metal o de aleación metálica. La composición de electrodo también puede incluir un diluyente conductor, por ejemplo negro de carbón. Tal como se indica en los ejemplos, la composición de electrodo se prepara en un medio disolvente orgánico.

25 El documento US 2002/00418706 A1 describe un electrodo que comprende un compuesto de intercalación de litio de fórmula $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ (siendo M y N metales de transición y los elementos de los grupos principales y teniendo x, y y z un valor entre 0 y 1); un material conductor eléctrico, por ejemplo negro de carbón; y un material conductor de iones litio en forma de matriz polimérica. Como ejemplo de polímero conductor electrónico se menciona la polianilina. Los electrodos se preparan a partir de composiciones en medio disolvente.

30 El documento EP 905 804 A describe un procedimiento de preparación de un electrodo para una batería de electrolito no acuoso. El electrodo comprende un colector metálico y una capa de un material activo y una pasta polimérica. La capa de material activo comprende el material activo, por ejemplo LiCoO_2 ; un ligante; un disolvente y eventualmente aditivos electroconductores. El polímero, que puede consistir por ejemplo en PVdF, se aplica sobre la capa de material activo. El disolvente utilizado para la preparación del material activo del electrodo y de la pasta de polímero es orgánico (NMP).

35 El documento US 2004/0048154 A1 describe un electrodo positivo para una batería de litio-azufre que comprende un material activo positivo basado en azufre, un agente conductor (como negro de carbón), un ligante orgánico y un aditivo que incluye un polímero con al menos un grupo amino en su cadena principal o en sus cadenas laterales, por ejemplo poli(etilenimina).

El documento US 2003 013419A1 describe una batería secundaria de electrolito no acuoso que comprende un electrodo positivo constituido por un material compuesto basado en polianilina y negro de carbón.

40 T. Cassagneau y col. (Advanced Materials, vol. 10, nº 11, 1998) describen la preparación de pilas recargables de litio de alta densidad por autoensamblaje de nanoplaquetas de óxido de grafito con poli(óxido de etileno) y un polielectrolito catiónico como poli(cloruro de dialildimetilamonio).

45 El documento WO 95/24741A describe un electrodo, en particular un cátodo, que contiene un compuesto particular electroactivo recubierto de una composición de un polímero conductor, como polianilina, y su utilización en células electroquímicas.

50 En el documento WO 02/47188A1 se describen dispersiones acuosas para la preparación de electrodos. Estas dispersiones tienen la ventaja de no recurrir a la utilización de disolventes orgánicos, considerados nocivos. En lugar de un ligante clásico, las composiciones comprenden una macromolécula hidrosoluble tal como gelatina, derivados de celulosa u otros polielectrolitos naturales. Según el procedimiento dado a conocer en dicho documento, el autoensamblaje de la composición se efectúa por floculación del negro de carbón con las partículas de material de inserción previamente tratadas con gelatina (o diferentes polielectrolitos naturales). De este modo se puede reducir la cantidad de carbono a introducir para asegurar una red de percolación eficaz y se optimiza la densidad de energía del electrodo. Igualmente, la polarización de los cátodos así preparados también se reduce considerablemente.

55 Sin embargo, los polielectrolitos naturales, como la gelatina, con frecuencia tienen estructuras químicas complejas y poco regulares. Además, su calidad varía de un lote a otro, lo que plantea problemas de reproducibilidad y de calidad de los rendimientos.

En el procedimiento indicado en dicho documento, el autoensamblaje de la composición se efectúa por floculación del negro de carbón con las partículas del material de inserción, lo tiene el inconveniente del uso de polielectrolitos de alto peso molecular y el espesamiento del polímero situado entre el negro de carbón y las partículas del material de inserción.

- 5 En el procedimiento del estado anterior de la técnica, se controla el pH para obtener una configuración de tipo polímero erizo, lo que tiene el inconveniente de complicar el procedimiento y de no ser compatible con todos los materiales de inserción.

10 El pH natural de una suspensión acuosa de un óxido oscila generalmente entre 7 y 10 y su punto de carga nula es generalmente inferior a 7. Por consiguiente, un óxido tiene naturalmente una carga superficial negativa. En el caso de los conductores electrónicos, y más concretamente en el caso del negro de carbón, debido a su elaboración a alta temperatura su carga superficial es generalmente débil porque posee muy pocos grupos ionizables en su superficie. En cuanto a su punto de carga nula se han notificado valores agrupados alrededor de 6,5. Por consiguiente, en suspensión acuosa, las cargas de superficie de los dos materiales del electrodo compuesto son del mismo signo.

15 Determinados óxidos no se prestan a una modificación del pH con el fin de influir en su carga superficial. Por ejemplo, en caso de una suspensión de LiFePO_4 , la introducción de un ácido o una base implica una sustitución de los iones litio por protones o una sustitución de iones fosfato por iones hidróxido, lo que implica una evolución del óxido, por un lado, y la imposibilidad de dominar el pH de la suspensión, por otro.

20 Por consiguiente, se ha buscado proporcionar un procedimiento y composiciones que den acceso a electrodos con una densidad de energía más elevada, que tengan rendimientos mejorados y con una resistencia de interfase entre el colector de corriente y el electrodo compuesto que sea mucho más débil. Además, el procedimiento que se ha puesto a punto no requiere ninguna modificación del pH.

Uno de los objetivos de la presente invención es favorecer el acoplamiento en suspensión del material de inserción y del agente conductor mediante un mecanismo de autoensamblaje basado en la complementariedad del signo de la carga de superficie de los dos materiales de un electrodo compuesto para baterías de ión-Li.

- 25 La solución a los problemas arriba enunciados es proporcionar una nueva composición para la fabricación de un electrodo compuesto.

La composición de la invención se caracteriza porque incluye al menos:

- i) un material de inserción de litio;
- ii) un material conductor electrónico;
- 30 iii) un polielectrolito catiónico amino-funcional seleccionado entre los polímeros resultantes de la combinación de monómeros portadores de funciones elegidas de entre la siguiente lista: aminal, oxima, nitrilo, imina, amina primaria, amina secundaria, amina terciaria, piridina, enamina, inamina, hidrazona, amida, aminoácido, aminoéster, isocianato, nitreno, carbamato, carbazato, hidrazina, oxaziridina, β -lactama, enamida, cianhidrina, pirimidina, hidropirimidina, pirazina, piperazina, imidazolidina, piridazina, aziridina, azetidina, pirrolidina, piperidina, oxazol, oxazolina, oxazolidina, oxazolidinona, imidazoles, pirrol, ácido carbámico, urea, imida, ácido hidroxímico, triazol e isooxazol, eventualmente en combinación con monómeros no iónicos;
- 35 iv) agua.

La composición de la invención se prepara ventajosamente en el acto en el momento de la fabricación del electrodo. Se obtiene mezclando las dos composiciones definidas a continuación:

- 40
- Una suspensión acuosa A, que comprende uno de los dos materiales del electrodo consistentes en los materiales de inserción basados en litio (i) y el conductor electrónico (ii), y al menos un polielectrolito catiónico amino-funcional (iii) elegido entre los polímeros resultantes de la combinación de monómeros portadores de funciones seleccionadas de entre la siguiente lista: aminal, oxima, nitrilo, imina, amina primaria, amina secundaria, amina terciaria, piridina, enamina, inamina, hidrazona, amida, aminoácido, aminoéster, isocianato, nitreno, carbamato, carbazato, hidrazina, oxaziridina, β -lactama, enamida, cianhidrina, pirimidina, hidropirimidina, pirazina, piperazina, imidazolidina, piridazina, aziridina, azetidina, pirrolidina, piperidina, oxazol, oxazolina, oxazolidina, oxazolidinona, imidazoles, pirrol, ácido carbámico, urea, imida, ácido hidroxímico, triazol e isooxazol, eventualmente en combinación con monómeros no iónicos, oscilando la cantidad de polielectrolito entre el $1 \cdot 10^{-5}$ y el 5% en masa con respecto a la cantidad del material (i) o (ii) igualmente presente en A, preferentemente entre el $1 \cdot 10^{-3}$ y el 1%.
- 45
- Una composición B que puede estar en forma de polvo o en forma de suspensión en agua y que comprende el otro material del electrodo elegido entre (i) y (ii).
- 50

Además, la composición B puede comprender eventualmente uno o varios componentes seleccionados entre:

- un agente dispersante,
- un polielectrolito sintético aniónico.

Esta asociación de la suspensión A y la composición B constituye otro objeto de la invención.

De forma más detallada:

5 Cuando se quiere fabricar un cátodo:

El material de inserción de cátodo, definido arbitrariamente como poseedor de un potencial electroquímico superior a 2 V con respecto a la pareja de litio, se elige ventajosamente entre el grupo formado por:

- 10
- Óxidos de metales de transición con estructura espinela de tipo LiM_2O_4 , representando M un átomo metálico que incluye al menos uno de los átomos metálicos seleccionados entre el grupo formado por Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B y Mo.

Preferentemente, los óxidos de metales de transición con estructura espinela son de tipo LiM_2O_4 , representando M un átomo metálico que incluye al menos uno de los átomos metálicos seleccionados entre el grupo formado por Mn y Ni.

- 15
- Óxidos de metales de transición con estructura laminar de tipo LiMO_2 , representando M un átomo metálico que incluye al menos uno de los átomos metálicos seleccionados entre el grupo formado por Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B y Mo.

Preferentemente, los óxidos de metales de transición con estructura laminar son de tipo LiMO_2 , representando M un átomo metálico que incluye al menos uno de los átomos metálicos seleccionados entre el grupo formado por Mn, Co y Ni.

- 20
- Óxidos con esqueletos polianiónicos de tipo $\text{LiM}_y(\text{XO}_z)_n$, representando M un átomo metálico que incluye al menos uno de los átomos metálicos seleccionados entre el grupo formado por Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B y Mo, y representando X un átomo seleccionado de entre el grupo formado por P, Si, Ge, S y As, siendo y , z y n números enteros positivos.

Preferentemente, los óxidos con esqueletos polianiónicos tienen estructura olivino, tal como LiFePO_4 .

- 25
- Óxidos basados en vanadio.

Cuando se quiere fabricar un ánodo:

- 30
- El material de inserción de ánodo, definido arbitrariamente como poseedor de un potencial electroquímico inferior a 2 V con respecto a la pareja de litio, se elige ventajosamente de entre el grupo formado por: una aleación de litio; una nanodispersión de una aleación de litio en un óxido de litio; carbono; grafito, una espinela de litio y titanio $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2-x-x/4}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$); un nitruro de litio y de metal de transición; un óxido de titanio, o una mezcla de varios de estos materiales.

- 35
- El conductor electrónico es un material con una conductividad superior a $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25°C . Ventajosamente, el conductor electrónico tiene una granulometría inferior a la del material de inserción para reducir al mínimo la fracción de conductor electrónico a incorporar y así aumentar al máximo la densidad de energía de la batería ión-Li. Ventajosamente, el conductor electrónico tiene una superficie específica alta, superior a $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, con el fin de reducir al mínimo la fracción de conductor electrónico a incorporar y así aumentar al máximo la densidad de energía de la batería ión-Li. Aunque el conductor electrónico no está limitado a sustancias determinadas, preferentemente se selecciona de entre el grupo formado por negro de carbón y carbón activado. También se puede emplear una mezcla de varios tipos de conductores electrónicos para reducir al mínimo la cantidad de conductor electrónico a incorporar y aumentar al máximo la densidad de energía de la batería de ión-Li.
- 40

- 45
- En el marco de la presente invención, por polielectrolito se entiende cualquier polímero soluble en agua que, en solución, porte numerosos grupos ionizables (al menos el 20% de los monómeros) que induzcan cargas electrostáticas. La existencia de cargas electrostáticas a lo largo de la cadena molecular induce interacciones de medio y corto alcance, lo que confiere unas excelentes propiedades fisicoquímicas a los polielectrolitos. Los polielectrolitos tienen numerosos campos de aplicación: medicina, papelería, pintura, industria agroalimentaria, cosmética, farmacia, tratamiento de aguas, etc. Los polielectrolitos se utilizan por sus propiedades reológicas y de absorción en interfases, generalmente irreversibles.

Un agente tensioactivo se diferencia de un polielectrolito en que sólo posee algunos grupos ionizables, en general de uno a tres.

- 50 Los diferentes polielectrolitos se clasifican en función de su origen, es decir:

- polielectrolitos naturales,
- polielectrolitos sintéticos,
- biopolímeros modificados químicamente.

También se clasifican en función de su naturaleza:

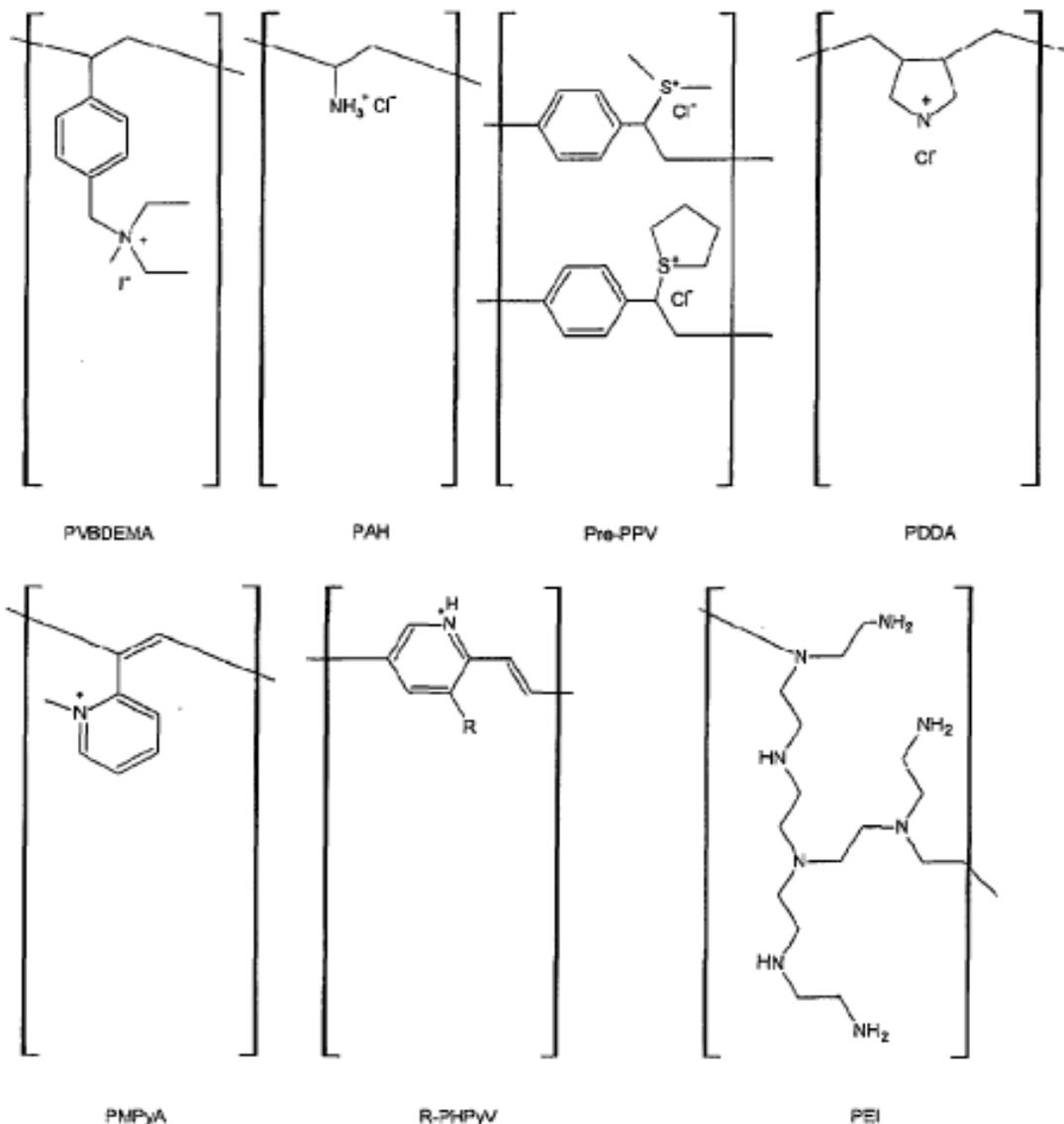
- 5 - polielectrolito aniónico con $\text{pH} > \text{pKa}$,
- polielectrolito catiónico con $\text{pH} < \text{pKa}$,
- polielectrolito neutro.

10 El polielectrolito debe responder a las diferentes limitaciones vinculadas con la introducción de un polímero en un electrodo para un acumulador de ión-Li, es decir, suficiente elasticidad para experimentar una dilatación durante los ciclos de inserción y desinserción, estabilidad química y sobre todo electroquímica. En efecto, su ventana de estabilidad de potencial debe ser compatible con la del electrodo considerado en la batería, que depende de los materiales y los potenciales de funcionamiento.

15 Los polielectrolitos catiónicos amino-funcionales se pueden derivar sin limitación. Preferentemente se eligen polielectrolitos de síntesis. Éstos consisten en polímeros resultantes de la combinación de monómeros portadores de funciones elegidas entre la siguiente lista: amina, oxima, nitrilo, imina, amina primaria, amina secundaria, amina terciaria, piridina, enamina, inamina, hidrazona, amida, aminoácido, aminoéster, isocianato, nitreno, carbamato, carbazato, hidrazina, oxaziridina, β -lactama, enamida, cianhidrina, pirimidina, hidropirimidina, pirazina, piperazina, imidazolidina, piridazina, aziridina, azetidina, pirrolidina, piperidina, oxazol, oxazolona, oxazolidina, oxazolidinona,

20 imidazoles, pirrol, ácido carbámico, urea, imida, ácido hidroxímico, triazol e isooxazol, eventualmente en combinación con monómeros no iónicos.

A continuación se muestran algunos ejemplos a título ilustrativo.



Preferentemente, los polielectrolitos catiónicos amino-funcionales se eligen entre: poli(hidrocloruro de alilamina) (PAH), poli(cloruro de dialildimetilamonio) (PDDA), poli(vinilpiridina) (PVPy), poli(anilina) (PANi), poli(etilenimina) (PEI) y poli(cloruro de N,N,N-trimetilamonio acrilato de etilo) y sus mezclas.

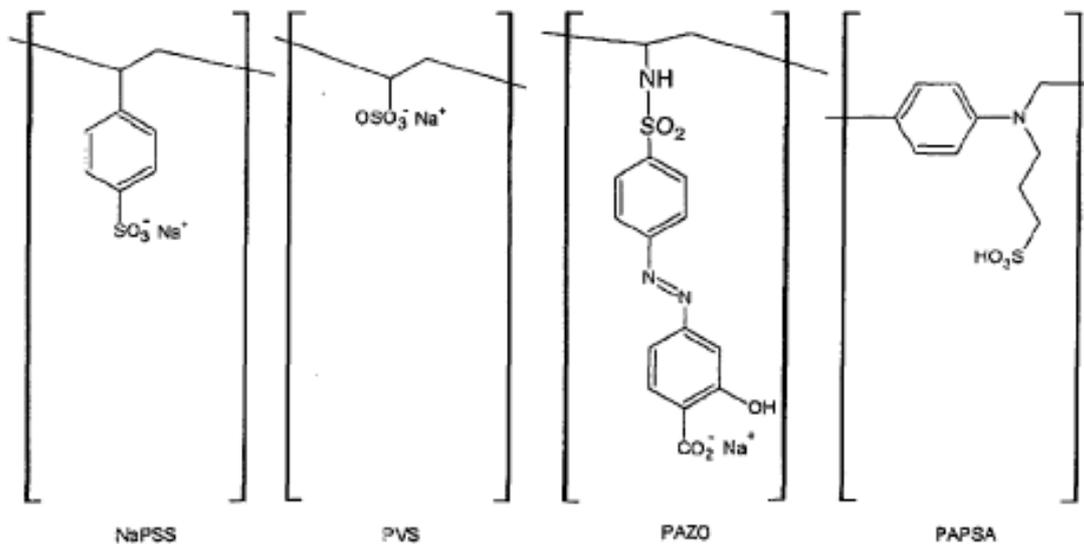
- 5 Preferentemente, este polielectrolito catiónico amino-funcional es sintético para aumentar su eficacia en la influencia de la carga superficial del material en el que es adsorbido. De este modo, las cantidades de polielectrolito catiónico amino-funcional a introducir son más bajas en caso de un polielectrolito sintético. La densidad de energía del acumulador ión-Li es mayor. Igualmente, la resistencia de interfase, inducida por el polímero adsorbido, entre el material de inserción y el conductor electrónico es menor en caso de un polímero sintético, ya que es proporcional a la exponencial del espesor del polímero adsorbido.
- 10

Una cantidad de polielectrolito catiónico introducido en A permite realizar el autoensamblaje de la composición, pero no es suficiente para que este polielectrolito desempeñe el papel de ligante, o pegamento, para mantener los diferentes elementos del electrodo unidos mecánicamente entre sí.

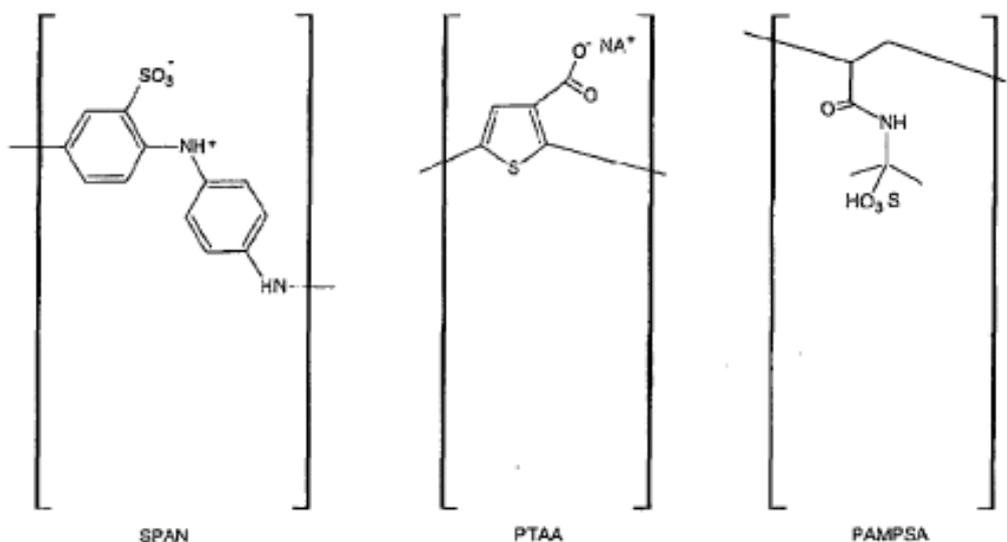
- 15 El autoensamblaje, o coagulación inducida por el sustrato, ha sido definido en particular por A. Basch y col., Journal of Applied Electrochemistry (2005), 35: 169-176: se trata de un procedimiento para revestir una superficie de cualquier naturaleza (cerámica, vidrio, polímero, metal) con un material compuesto de partículas finas. Este procedimiento produce un revestimiento superficial prácticamente sin ligante formado por pequeñas partículas. Este procedimiento se basa en la floculación o la coagulación de las partículas en suspensión cuando las dos composiciones se mezclan y se ponen en contacto con un sustrato.

Los polielectrolitos aniónicos son polímeros resultantes de la combinación de monómeros portadores de funciones elegidas de entre la siguiente lista: ácido carboxílico, ácido sulfónico y sus sales, sulfatos, eventualmente en combinación con monómeros no iónicos.

A continuación se muestran algunos ejemplos de polielectrolitos aniónicos a título ilustrativo:



5



Preferentemente, el polielectrolito aniónico utilizado en la presente invención presenta grupos ácido sulfónico y éster sulfato, como poli(estireno-sulfonato de sodio) y poli(vinilsulfato de sodio), respectivamente, pudiendo los contraiones ser diferentes de sodio.

10 El dispersante es un material elegido de entre el grupo de los agentes tensioactivos no iónicos. Preferentemente se emplea 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil-polietilenglicol (comercializado bajo la marca Triton® X100).

15 La cantidad de polielectrolito a introducir en la suspensión A depende de la estructura química del polielectrolito, de la superficie específica y de la carga superficial del material en el que será adsorbido el polielectrolito. Esta cantidad de polielectrolito oscila entre un $1 \cdot 10^{-5}$ y un 5% en masa con respecto a la cantidad de material del electrolito (material de inserción (i) o conductor electrónico (ii)) igualmente presente en A. Esta cantidad de polielectrolito oscila preferentemente entre un $1 \cdot 10^{-3}$ y un 1% en masa con respecto a la cantidad de material del electrodo ((i) o (ii)).

La composición B puede consistir:

- bien simplemente en el segundo material del electrodo, denominado material B (donde el material (i) o (ii) no está presente en la suspensión A),

- bien en el segundo material del electrodo, denominado material B (el material (i) o (ii) no está presente en la suspensión A), en un disolvente que eventualmente incluye:

- 5 • Un dispersante: La función de este dispersante es doble. Permite humedecer el material con el disolvente y dispersarlo por acción química. Este dispersante consiste preferentemente en un agente tensioactivo. La cantidad de dispersante depende de la estructura química del dispersante y de la superficie específica y la naturaleza de la superficie del material en el que será adsorbido el dispersante. La cantidad de dispersante oscila entre un $1 \cdot 10^{-5}$ y un 25% en masa con respecto a la cantidad del material B. Esta cantidad de dispersante oscila preferentemente entre un $1 \cdot 10^{-3}$ y un 5% en masa con respecto a la cantidad del material B.
- 10 • Un polielectrolito sintético aniónico: La función de este polielectrolito es triple. Puede permitir humedecer el material con el disolvente, dispersarlo mediante acción química y fijar el potencial superficial del mismo. La cantidad de polielectrolito se ajusta en función del valor del potencial zeta a alcanzar. Esta cantidad de polielectrolito oscila entre un $1 \cdot 10^{-5}$ y un 5% en masa con respecto a la cantidad del material B. Esta cantidad de polielectrolito oscila preferentemente entre un $1 \cdot 10^{-3}$ y un 1% en masa con respecto a la cantidad del material B.

El disolvente de la composición B es agua.

- 20 A la composición de la invención, resultante de la mezcla de la composición A (suspensión) y la composición B, se le pueden añadir eventualmente un espesante y un ligante para otorgar a la composición propiedades reológicas adaptadas a la técnica de conformación, o para mejorar la estabilidad cinética de la composición o para asegurar la estabilidad mecánica del electrodo. Las cantidades de espesante y ligante oscilan preferentemente entre el 0 y el 10% en masa con respecto a la masa total (i) + (ii) - (iii).

- 25 En la composición de la invención, y en las asociaciones de las que ésta procede, el conductor electrónico (ii) representa entre el 1 y el 10% en masa con respecto a la masa total de los componentes (i) + (ii) + (iii), ventajosamente entre el 1 y el 5%. La cantidad de material de inserción (i) oscila entre el 70 y el 99% en masa con respecto a la masa total de los componentes (i) + (ii) + (iii), preferentemente entre el 85 y el 99% en masa.

Los extractos secos de las composiciones de la invención se ajustan de tal modo que las limitaciones durante el secado sean aceptables para obtener un electrodo compuesto con buena estabilidad mecánica. Ventajosamente oscilan entre el 25 y el 70% en masa. A priori, el procedimiento de preparación no presenta ninguna etapa de filtración, enjuague o secado.

- 30 Para la preparación de la composición A o de la composición B se pueden prever etapas de agitación mecánica o de tratamiento por ultrasonidos. Al finalizar la mezcla de la suspensión A y la composición B, la composición de la invención se utiliza generalmente de forma casi inmediata para la fabricación de un electrodo. No obstante, también se puede prever un período de almacenamiento, siempre que esta composición se mantenga bajo agitación y en condiciones que permitan evitar la evaporación de los disolventes.

- 35 Para la composición A se puede prever un procedimiento de preparación en al menos dos etapas:

- disolver el polielectrolito catiónico amino-funcional (iii) en agua, y después
- introducir un material de electrodo seleccionado entre: (i) un material de inserción y (ii) un material conductor electrónico.

- 40 Para la composición B, si comprende un disolvente y un compuesto elegido entre un dispersante y/o un polielectrolito aniónico, se puede prever una preparación en al menos dos etapas:

- disolver el dispersante y/o el polielectrolito aniónico en el disolvente, y después
- introducir el material de electrodo seleccionado entre: (i) un material de inserción y (ii) un material conductor electrónico.

Dependiendo del caso, se puede prever una etapa de filtración de la composición B.

- 45 La invención también tiene por objeto un procedimiento de preparación de una composición para la fabricación de un electrodo compuesto, que incluye las siguientes etapas:

- a) preparación de una composición A tal como se describe más arriba,
- b) preparación de una composición B tal como se describe más arriba,
- c) mezcla de las composiciones A y B.

Esta mezcla se puede completar mediante agitación mecánica y/o tratamiento por ultrasonidos.

La invención también tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un electrodo compuesto, caracterizado porque:

1. se prepara una composición de acuerdo con el procedimiento arriba descrito,
- 5 2. la composición se aplica sobre un colector de corriente.

La aplicación de la composición sobre el colector de corriente se realiza de forma conocida, mediante estarcido o serigrafía, pero también mediante otros métodos de depósito, como proyección o pulverización. En "Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment", vol. 17A, Parte I, VCH, 1996, se describen tales métodos.

- 10 La invención también tiene por objeto un electrodo que comprende un colector de corriente sobre el que se ha depositado una capa de una composición tal como se describe más arriba.

El colector de corriente consiste preferentemente en un soporte conductor bidimensional, como una banda completa o perforada basada en carbono o en un metal, por ejemplo cobre, níquel, acero, acero inoxidable o aluminio.

El espesor de la capa de depósito después del secado puede oscilar entre 1 μm y 1 mm.

- 15 La introducción de un polielectrolito catiónico amino-funcional presenta diversas ventajas con respecto a una formulación de electrodo compuesto sin polielectrolito:

- La humectación, mediante el disolvente de la composición, del material sobre el que se adsorbe el polielectrolito es mejor. La presencia de grupos ionizables inducidos por la adsorción del polielectrolito en la superficie del material disminuye su tensión superficial.
- 20 – La dispersión en la composición del material sobre el que está adsorbido el polielectrolito es mejor y la repulsión electrostática estabiliza la suspensión, limitando así la aglomeración. La cantidad de polielectrolito se fija de modo que el potencial zeta del material con el polielectrolito adsorbido es superior a un valor absoluto de 30 mV. Por tanto, esta cantidad de polielectrolito añadido depende de la estructura química del polielectrolito, de la superficie específica y de la carga superficial del material sobre el que será adsorbido el polielectrolito. Esta dispersión se puede favorecer mediante una acción mecánica o ultrasónica.
- 25 – En caso de un polvo formado por partículas elementales que corresponden a la definición de coloides, la estabilidad cinética de la suspensión de material de inserción está asegurada. De este modo, el polielectrolito participa en la obtención de electrodos gruesos de espesor homogéneo.
- 30 – Cuando el segundo material se añade a la suspensión del material sobre el que está adsorbido el polielectrolito, e igualmente durante la fase de secado, el acoplamiento de los dos materiales resulta favorecido por el signo opuesto de sus cargas de superficie. De este modo se incrementa la cantidad de puntos de contacto entre el material de inserción y el percolador electrónico, y los contactos entre los dos materiales son más íntimos. Por el contrario, en el caso de las composiciones con materiales que tienen cargas de superficie del mismo signo, durante el secado se observa localmente una segregación de las dos fases con una baja cantidad de contactos entre los dos materiales y una calidad de los contactos que los hace similares a enlaces
- 35 puntuales.
- La invención tiene la ventaja de favorecer los contactos eficaces entre el colector de corriente y el material sobre el que está adsorbido el polielectrolito durante la fase de secado. Si el colector de corriente es de aluminio, está recubierto de alúmina, que es un óxido, y tiene un signo negativo a los valores pH usuales. Por consiguiente, mediante la adsorción de un polielectrolito catiónico amino-funcional se favorece la formación de
- 40 contactos en gran cantidad y poco resistivos con el colector de corriente.
- El acoplamiento entre los dos materiales inducido por el polielectrolito también contribuye a la estabilidad mecánica del electrodo compuesto.

Por último, las ventajas relativas aportadas por el procedimiento de la invención con respecto a los procedimientos del estado anterior de la técnica son las siguientes:

- 45 – La fracción de polielectrolito a introducir es menor gracias a la selectividad de los grupos del polielectrolito introducido. Por consiguiente, la densidad es mayor.
- La capa de polielectrolito entre el material de inserción y el conductor electrónico es más pequeña. Por consiguiente, la resistencia de interfase inducida por el polímero adsorbido es mucho más débil y los rendimientos de los electrodos compuestos son mucho mejores en caso de densidades de corriente elevadas.
- 50 – El procedimiento no requiere ninguna modificación del pH.

- El procedimiento favorece los contactos con el colector de corriente. La resistencia de interfase entre el colector de corriente y el electrodo compuesto es mucho más débil.
- Como material de cátodo se puede introducir LiFePO_4 .

5 La invención también tiene por objeto un dispositivo electroquímico que comprende un electrodo de la invención, ya sea el cátodo o el ánodo. El otro electrodo puede consistir bien en un electrodo de ión-litio, que comprende un material de inserción de ion litio tal como se describe más arriba, bien un electrodo de litio metálico.

10 El dispositivo electroquímico comprende además una solución de una sal cuyo catión contiene al menos un ion litio, por ejemplo de LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiCH_3SO_3 , etc., en un disolvente aprótico (carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metiletilo...), sirviendo el conjunto como electrolito (conductor iónico).

Los dispositivos electroquímicos de la invención se pueden utilizar en cualquier aplicación usual para estos dispositivos, por ejemplo en automóviles, equipos electrónicos portátiles (*walkman*, teléfono, ordenador, consola de juegos...).

Ejemplo: Fabricación de una batería de ión-litio

15 Se fabrica una batería de litio que contiene un electrodo positivo preparado a partir de LiFePO_4 y un polielectrolito catiónico amino-funcional de acuerdo con el siguiente procedimiento de realización:

Para el electrodo positivo:

- Una suspensión A de LiFePO_4 y polietilenimina (PM = 1.200 g/mol) se homogeneiza a 200 rpm durante 24 horas. Su materia seca está formada por un 99,9% de LiFePO_4 y un 0,1% de PEI.
- 20 - Paralelamente, una suspensión B de Carbone Super P® (TIMCAL Graphite & Carbone) y Triton® X100 (Union Carbide Corporation) se homogeneiza a 200 rpm durante 24 horas. Su materia seca está formada por un 95% de Carbone Super P® y un 5% de Triton® X100. La preparación de esta suspensión se termina mediante tratamiento con ultrasonidos durante 5 minutos.
- Las suspensiones A y B se mezclan (en una proporción 95:5) durante 15 minutos a 10.000 rpm. Después se añade una suspensión que contiene un espesante basado en HPMC (hidroxipropilmetilcelulosa) (PM = 86.000 g/mol) y una suspensión que contiene un ligante de tipo mezcla PVA-PEG (alcohol polivinílico-polietilenglicol) (PM = 78.000 g/mol en el caso del PVA), con porcentajes en el electrodo final del 2 y el 3%, respectivamente.
- 25 - La suspensión se agita a 10.000 rpm durante 15 minutos.
- La composición se deposita sobre un colector de corriente de aluminio (20 μm de espesor).
- 30 - La sal de la batería es LiPF_6 (1M) y el disolvente aprótico es una mezcla de carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de dimetilo en una proporción 1:1:3.

Para el electrodo negativo:

- Una suspensión A de Carbone Super P® (Timcal Graphite & Carbone) y poli(vinilpiridina) (Polysciences Ltd.) se homogeneiza a 200 rpm durante 24 horas. Su materia seca está formada por un 99,5% de Carbone Super P® y un 0,5% de PVPy. La preparación de esta suspensión se termina mediante tratamiento con ultrasonidos durante 5 minutos.
- 35 - La suspensión A se mezcla con $\text{Li}_4\text{Tl}_5\text{Q}_{12}$ (en una proporción 2:98) durante 15 minutos a 10.000 rpm.
- Después se añade una suspensión acuosa que contiene un 1 y un 2% de espesante y ligante, respectivamente. El espesante es una carboximetilcelulosa (PM = 250.000 g/mol) y el ligante consiste en un copolímero de estireno-butadieno (BASAf).
- 40 - La composición se deposita sobre un colector de corriente de cobre (20 μm de espesor).

REIVINDICACIONES

1. Asociación que comprende una suspensión acuosa A y una composición B, caracterizada porque la suspensión acuosa A comprende:
- uno de los dos materiales seleccionados entre:
 - 5 i) materiales de inserción de litio,
 - ii) un conductor electrónico,
 así como
 - 10 (iii) al menos un polielectrolito catiónico amino-funcional elegido entre los polímeros resultantes de la combinación de monómeros portadores de funciones seleccionadas de entre la siguiente lista: amina, oxima, nitrilo, imina, amina primaria, amina secundaria, amina terciaria, piridina, enamina, inamina, hidrazona, amida, aminoácido, aminoéster, isocianato, nitreno, carbamato, carbazato, hidrazina, oxaziridina, β -lactama, enamida, cianhidrina, pirimidina, hidropirimidina, pirazina, piperazina, imidazolidina, piridaceno, aziridina, azetidina, pirrolidina, piperidina, oxazol, oxazolona, oxazolidina, oxazolidinona, imidazoles, pirrol, ácido carbámico, urea, imida, ácido hidroxímico, triazol e isooxazol, eventualmente en combinación con monómeros no iónicos, oscilando la cantidad de polielectrolito entre el $1 \cdot 10^{-5}$ y el 5% en masa con respecto a la cantidad del material (i) o (ii) igualmente presente en A,
- y porque la composición B, que puede estar en forma de polvo o en forma de suspensión en agua, comprende el otro material elegido entre (i) y (ii).
2. Asociación según la reivindicación 1, caracterizada porque el material de inserción de litio se elige de entre el grupo consistente en:
- 20 ▪ óxidos de metales de transición con estructura espinela de tipo LiM_2O_4 , representando M un átomo metálico que incluye al menos uno de los átomos metálicos seleccionados entre el grupo formado por Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B y Mo;
 - 25 ▪ óxidos de metales de transición con estructura laminar de tipo LiMO_2 , representando M un átomo metálico que incluye al menos uno de los átomos metálicos seleccionados entre el grupo formado por Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B y Mo;
 - 30 ▪ óxidos con esqueletos polianiónicos de tipo $\text{LiM}_y(\text{XO}_z)_n$, representando M un átomo metálico que incluye al menos uno de los átomos metálicos seleccionados entre el grupo formado por Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B y Mo, y X representa un átomo seleccionado entre el grupo formado por P, Si, Ge, S y As, siendo y, z y n números enteros positivos;
 - óxidos basados en vanadio.
3. Asociación según la reivindicación 1, caracterizada porque el material de inserción de litio se elige entre el grupo formado por: una aleación de litio; una nanodispersión de una aleación de litio en un óxido de litio; carbono; grafito, una espinela de litio y titanio $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$); un nitruro de litio y de metal de transición; un óxido de titanio, o una mezcla de estos materiales.
- 35 4. Asociación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el conductor electrónico se selecciona de entre el grupo formado por negro de carbón, carbón activado y mezclas de los mismos.
5. Asociación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el polielectrolito catiónico amino-funcional se elige entre: poli(hidrocloruro de alilamina) (PAH), poli(cloruro de dialildimetilamonio) (PDDA), poli(vinilpiridina) (PVPy), poli(anilina) (PANi), poli(etilenimina) (PEI) y poli(cloruro de N,N,N-trimetilamonio-acrilato de etilo) y sus mezclas.
- 40 6. Asociación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la cantidad de electrolito oscila entre el $1 \cdot 10^{-3}$ y el 1% en masa con respecto a la cantidad total del material elegido entre el material de inserción (i) y el conductor electrónico (ii) igualmente presente en A.
- 45 7. Asociación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el conductor electrónico representa entre el 1 y el 10% en masa con respecto a la masa total de los componentes (i) + (ii) + (iii), ventajosamente entre el 1 y el 5%.
8. Asociación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la cantidad de material de inserción (i) oscila entre el 70 y el 99% en masa con respecto a la masa total de los componentes (i) + (ii) + (iii), preferentemente entre el 85 y el 99% en masa.
- 50

9. Asociación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición B comprende además uno o varios componentes seleccionados entre:
- un agente dispersante,
 - un polielectrolito sintético aniónico.
- 5 10. Composición resultante de la mezcla de las composiciones A y B de la asociación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque incluye al menos:
- i) un material de inserción de litio;
 - ii) un material conductor electrónico;
 - 10 iii) un polielectrolito catiónico amino-funcional elegido entre los polímeros resultantes de la combinación de monómeros portadores de funciones elegidas entre la siguiente lista: amina, oxima, nitrilo, imina, amina primaria, amina secundaria, amina terciaria, piridina, enamina, inamina, hidrazona, amida, aminoácido, aminoéster, isocianato, nitreno, carbamato, carbazato, hidrazina, oxaziridina, β -lactama, enamida, cianhidrina, pirimidina, hidropirimidina, pirazina, piperazina, imidazolidina, piridazina, aziridina, azetidina, pirrolidina, piperidina, oxazol, oxazolona, oxazolidina, oxazolidinona, imidazoles, pirrol, ácido carbámico, urea, imida, ácido hidroxímico, triazol e isooxazol, eventualmente en combinación con monómeros no iónicos;
 - 15 iv) agua.
11. Composición según la reivindicación 10, caracterizada porque su extracto seco oscila entre el 25 y el 70%.
- 20 12. Procedimiento de preparación de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado porque incluye las siguientes etapas:
- a) preparar una composición A en al menos dos etapas:
 - disolver el polielectrolito catiónico amino-funcional (iii) en agua, y después
 - introducir un material de electrodo seleccionado entre: (i) un material de inserción y (ii) un material conductor electrónico.
 - 25 b) preparar una composición B,
 - c) mezclar las composiciones A y B.
13. Procedimiento de fabricación de un electrodo compuesto, caracterizado porque:
- 30 1. se prepara una composición según cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11 de acuerdo con el procedimiento según la reivindicación 12,
 - 2. la composición se aplica sobre un colector de corriente.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la aplicación de la composición sobre el colector de corriente se realiza mediante estarcido o serigrafía.
- 35 15. Electrodo que incluye un colector de corriente sobre el que se ha depositado una capa de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11.
16. Electrodo según la reivindicación 15, caracterizado porque el colector de corriente consiste en un soporte conductor bidimensional, como una banda completa o perforada basada en carbono o en un metal.
17. Dispositivo electroquímico que comprende un electrodo según una de las reivindicaciones 15 y 16.
- 40 18. Dispositivo electroquímico según la reivindicación 17, caracterizado porque el electrolito consiste en una solución de una sal cuyo catión contiene al menos un ion litio en un disolvente aprótico.
19. Utilización de un dispositivo electroquímico según cualquiera de las reivindicaciones 17 y 18 en un vehículo automóvil o en un equipo electrónico portátil.