

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 459 415**

51 Int. Cl.:

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 71/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2011** **E 11719591 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014** **EP 2553746**

54 Título: **Procedimiento de formación de una película de polímero fluorado de tipo polifluoruro de vinilideno utilizable como separador para acumuladores de litio**

30 Prioridad:

01.04.2010 FR 1001366

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

09.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PATOUX, SÉBASTIEN;
ALLOIN, FANNIE y
DANIEL, LISE**

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 459 415 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de formación de una película de polímero fluorado de tipo polifluoruro de vinilideno utilizable como separador para acumuladores de litio

5

Ámbito técnico de la invención

La invención concierne a un procedimiento de formación de una película de polímero fluorado de tipo polifluoruro de vinilideno, que comprende las siguientes etapas:

10

- depósito sobre un soporte de una disolución que contiene un disolvente en el que está disuelto el polímero fluorado, y

- precipitación del polímero fluorado por inversión de fases con el agua.

15

Estado de la técnica

Debido a la creciente demanda en la necesidad de almacenamiento de energía, los acumuladores de litio, tales como los acumuladores de Li-Ión, se han vuelto imprescindibles. Esta tecnología puede, en efecto, ser adaptada a diferentes aplicaciones, particularmente en función de una gran variedad de materiales activos de electrodos positivo y negativo, y de electrolitos.

20

En el caso de un electrolito líquido (sal y disolventes), la elección del elemento separador, destinado a separar los electrodos positivo y negativo y a estar embebido del electrolito líquido, también es determinante. A título de ejemplo, el artículo « A review on the separators of liquid electrolyte Li-Ion batteries » de Sheng Shui Zhang (Journal of Power Sources 164 (2007) 351 - 364) hace una revisión sobre las diferentes categorías de separadores utilizadas en las baterías de Li-Ión con un electrolito líquido, así como las calidades requeridas.

25

De entre estas diferentes categorías, la más extendida es aquella formada por las membranas poliméricas porosas destinadas a recibir un electrolito líquido, ventajosamente no acuoso.

30

Estas membranas están habitualmente formadas por materiales basados en la familia de las poliolefinas, que incluyen polipropileno (PP), polietileno (PE) o una mezcla de estos (PE - PP). Los elementos separadores más utilizados son los comercializados por la empresa Celgard, tales como la gama de separadores monocapa de PP Celgard®, la gama de separadores monocapa de PE Celgard® y la gama de separadores tricapa de PP / PE / PP Celgard®. Dichos elementos separadores han sido, en particular, privilegiados, ya que su pequeño espesor permite limitar la distancia entre los electrodos positivo y negativo, y compensar por lo tanto la relativa mala conductividad de los iones Li^+ debida a los disolventes orgánicos utilizados para el electrolito líquido, en comparación con los electrolitos acuosos. Además, estos elementos separadores presentan una tortuosidad y una porosidad suficientes para evitar la aparición de cortocircuitos en los electrodos, a través de la formación de dendritas en el electrodo negativo, cuando éste es de carbono grafito.

35

De forma alternativa, también se ha propuesto la utilización de un polímero fluorado de tipo polifluoruro de vinilideno (PVdF), para la fabricación de membranas poliméricas porosas, que forman los separadores de los acumuladores de litio.

45

La patente US5296318, por ejemplo, avanzaba el interés de películas separadas formadas por polímeros obtenidos mediante la copolimerización de fluoruro de vinilideno (VdF) con aproximadamente entre un 8 % y un 25 % de hexafluoruro de propileno (HFP).

50

La solicitud de patente WO-A-2005/119816 propone también un separador para acumuladores de litio de tipo polifluoruro de vinilideno, y más particularmente un copolímero de PVdF / HFP. En particular, se ha averiguado que un acumulador de litio con una membrana de PVdF / HFP con un espesor comprendido entre 60 y 120 μm y una porosidad comprendida entre el 50 % y el 90 % como elemento separador, permite la obtención de un buen funcionamiento de potencia, es decir, con una carga y una descarga rápidas. En efecto, el PVdF presenta una buena afinidad con los electrolitos líquidos empleados habitualmente en los acumuladores de litio, y particularmente con los disolventes de tipo carbonato de alquilo utilizados para disolver las sales de litio. Esta buena afinidad permite una caída en la conductividad menor durante la introducción de la membrana basada en PVdF en el acumulador, en comparación con la observada con los separadores de matriz de tipo poliolefina. Además, la estructura de dicha

55

membrana, en forma de un gel, asegura una mejor cohesión entre los electrodos con respecto a un separador de tipo poliolefina, también es capaz de limitar los riesgos de fugas de electrolito y permite realizar acumuladores con una arquitectura ligera.

5 En la solicitud de patente WO-A-2005/119816, la membrana de PVdF / HFP puede ser fabricada mediante una técnica de inversión de fases por inmersión. Esta técnica comprende la solubilización del polímero en un disolvente, tal como N-metilpirrolidona (NMP), seguida del depósito de la disolución sobre un soporte rígido y de la inmersión del soporte en un no disolvente, es decir, en una disolución miscible con el disolvente pero en la cual el polímero no se disuelve, tal como etanol. Dicha inmersión provoca la precipitación del polímero por inversión de fases, y después el
10 soporte se coloca en una estufa de secado. Dicho procedimiento de fabricación permite la obtención de membranas con unas características adaptadas a la aplicación de un acumulador de litio, pero necesita un volumen muy importante de disolventes orgánicos. En efecto, con el fin de obtener una precipitación rápida del polímero, el no disolvente debe estar en un gran exceso con respecto a la disolución de polímero. Este procedimiento implica por lo tanto un gran volumen de una mezcla de disolventes, que por lo tanto es necesario tratar, lo que genera un coste del
15 procedimiento importante, así como problemas de reciclaje.

En el artículo « Fine structure of Poly(vinylidene fluoride) membranes prepared by phase inversion from a water/N-Methyl-2-pyrrolidone/Poly(vinylidene fluoride) system » de D.-J. Lin y col. (J. Power Sci., Part B, Polym. Phys., 42 (2004) 830 - 842), se ha propuesto la realización de membranas de PVdF por inversión de fase mediante inmersión,
20 a partir de una disolución de N-metil-2-pirrolidona (NMP) en la que se disuelve el PVdF y en un no disolvente constituido por agua pura o por una mezcla de agua y de NMP. No obstante, el empleo de agua como no disolvente no permite obtener una membrana utilizable como separador para un acumulador de litio. En efecto, el polímero precipita demasiado rápidamente. La membrana obtenida presenta por lo tanto una piel y unos poros cuyo tamaño medio es demasiado elevado para que la membrana pueda ser utilizada como separador para un acumulador de
25 litio.

En el artículo « Membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from vapor phase II. Membrane morphology, de Matsuyama y col. (J. Applied Polym. Science, vol 74, 171 - 178), se describe la formación de una membrana de polímero fluorado por inversión de fase con agua en una atmósfera cargada de vapor de agua.
30

Objeto de la invención

La invención tiene como objetivo proponer un procedimiento de formación de una película de un polímero fluorado de tipo polifluoruro de vinilideno poco costoso, no contaminante y que permita, más particularmente, la obtención de
35 una película utilizable como elemento separador de un acumulador de litio.

Según la invención, este objetivo se consigue mediante las reivindicaciones anexas. Este objetivo se consigue, más particularmente, por el hecho de que la película de polímero fluorado de tipo polifluoruro de vinilideno está formada por:
40

- un depósito sobre un soporte de una disolución que contiene un disolvente en el que está disuelto el polímero fluorado, y
- la precipitación del polímero fluorado por inversión de fase con el agua, obteniéndose dicha precipitación del
45 polímero al poner dicha disolución en presencia de un atmósfera cargada de vapor de agua,

sin la inmersión en un disolvente líquido, y particularmente en agua líquida.

En una forma de realización preferida, la etapa de precipitación del polímero fluorado se realiza a una temperatura comprendida entre 30 °C y 70 °C, con un disolvente elegido de entre acetona y/o butanona, con una proporción en
50 masa de polímero fluorado en la disolución, ventajosamente, comprendida entre el 11 % y el 20 % y aún más ventajosamente entre el 13 % y el 17 % y una humedad relativa durante la precipitación del polímero fluorado comprendida ventajosamente entre el 60 % y el 98 %, y aún más ventajosamente entre el 85 y el 98 %.

55 Breve descripción de los dibujos

Otras ventajas y características surgirán más claramente de la descripción que sigue de las formas particulares de realización de la invención, proporcionadas a título de ejemplos no limitantes y representadas por los dibujos anexos, en los que:

- las figuras 1 a 3 representan las imágenes de microscopía electrónica de barrido de una película de PVdF formada mediante un procedimiento según la invención, respectivamente, en vista anterior, en vista posterior y en transversal.

5 - la figura 4 es un gráfico que representa la evolución del porcentaje de capacidad restituida en la descarga en función del régimen, para acumuladores de litio que comprenden diferentes elementos separadores.

Descripción de las formas particulares de realización

10 De forma sorprendente e inesperada se ha averiguado que una película (que igualmente pueden denominarse « membrana ») de polímero fluorado de tipo polifluoruro de vinilideno puede presentar unas propiedades adaptadas para su utilización como separador en un acumulador de litio, utilizando como procedimiento de formación la técnica de inversión de fase con agua. En el ámbito de la invención, la precipitación del polímero fluorado disuelto inicialmente en una disolución que contiene un disolvente se obtiene poniendo dicha disolución en presencia de una atmósfera cargada de vapor de agua, excluyendo cualquier inmersión en un no disolvente líquido tal como el agua.

15 Así, el agua está en forma gaseosa cuando se pone en presencia, al menos inicialmente, de dicha disolución. Así, al contrario que en la técnica anterior, no se produce, en el ámbito de la invención, una inversión de fase por inmersión en un disolvente no líquido, ya sea antes o después de poner en presencia de la disolución una atmósfera cargada de vapor de agua.

20 Así, en un primer momento, el polímero fluorado elegido para formar, en forma de una película porosa, un separador para un acumulador de litio, se disuelve en un disolvente. El disolvente se elige más particularmente de entre acetona, butanona, tetrahidrofurano, ciclopentanona, γ -butirolactona, dimetilsulfóxido y N-metilpirrolidona, y una mezcla de estos. El disolvente se elige, preferiblemente, de entre acetona, butanona y una mezcla de acetona y

25 butanona. La elección de estos disolventes es preferida, en efecto, ya que estos disolventes son volátiles, lo que facilita su eliminación tras la operación de precipitación y favorece la formación de una película que presenta un tamaño de poro pequeño (ventajosamente entre 0,5 y 4 micrómetros). Esto es particularmente interesante en el ámbito de aplicación de los acumuladores de litio.

30 La proporción en masa de polímero fluorado en la disolución está comprendida ventajosamente entre el 11 % y el 20 % y preferiblemente entre el 13 % y el 17 % y muy preferiblemente entre el 13 % y el 15 %. Además, lo más a menudo, cuanto menor sea la proporción en masa de polímero fluorado en la disolución, mayor será el índice de porosidad de la película.

35 Por otro lado, el polímero fluorado puede ser un homopolímero de PVdF o bien uno de sus derivados, por ejemplo, un copolímero obtenido por la copolimerización de fluoruro de vinilideno con uno o varios de otros monómeros tales como los copolímeros de PVdF / HFP, de PVdF / CTFE, de PVdF / TrFE, de PVdF / TFE, de PVdF / PTFE, de PVdF / PCTFE, de PVdF / ECTFE...

40 Tras la disolución completa del polímero fluorado en el disolvente, la disolución se deposita sobre un soporte, mediante cualquier técnica de depósito. El soporte puede ser cualquiera. Puede tratarse, por ejemplo, de un sustrato metálico tal como una película de aluminio, o bien de una película de un polímero inerte, de una placa de vidrio o incluso de uno de los electrodos de un acumulador de litio.

45 El soporte provisto del depósito se pone a continuación en presencia de una atmósfera cargada de vapor de agua, con el fin de obtener la precipitación del polímero fluorado por inversión de fase. La precipitación del polímero fluorado por inversión de fase se obtiene en el ámbito de la invención mediante la única operación de poner el soporte provisto del depósito en presencia de una atmósfera cargada de vapor de agua, excluyendo cualquier etapa de inmersión en un baño de un no disolvente líquido (de agua, por ejemplo). Por atmósfera cargada de vapor de

50 agua se entiende que el medio gaseoso que rodea el depósito está cargado con vapor de agua, es decir, que presenta un índice de humedad relativa no nulo, ventajosamente comprendido entre aproximadamente el 60 % y aproximadamente el 98 % y aún más ventajosamente entre el 85 % y el 98 %. Además, la temperatura a la que se realiza dicha etapa de precipitación, y más particularmente la temperatura del medio gaseoso circundante, está comprendida ventajosamente entre 30 °C y 70 °C.

55 A título de ejemplo, esta etapa de precipitación del polímero fluorado puede realizarse colocando el soporte provisto del depósito en un recipiente termostatzado a una temperatura predeterminada y en el que la atmósfera está cargada con vapor de agua, con el fin de precipitar, de forma controlada, el polímero fluorado sobre el soporte. Dicho recipiente puede ser, más particularmente, una estufa con una humedad controlada.

La temperatura a la que está termostatizado el recipiente durante la operación de precipitación está comprendida ventajosamente entre 30 °C y 70 °C, y ventajosamente es del orden de 40 °C.

5 El índice de humedad relativa durante la operación de precipitación, y particularmente en el recipiente termostatizado, está además ventajosamente comprendido entre el 60 % y el 98 %, y de una forma aún más ventajosa entre el 85 % y el 98 %. Más particularmente, el índice de humedad relativa está controlado durante la operación de precipitación, y más particularmente regulado alrededor de un valor de referencia, mediante la introducción continua, desde un depósito de agua, de vapor de agua en dicho recipiente.

10

La duración de esta etapa es, ventajosamente, inferior o igual a 1 hora. Está comprendida, por ejemplo, entre 1 minuto y 60 minutos, y preferiblemente entre 10 minutos y 60 minutos.

Así, el hecho de poner la disolución que contiene el polímero fluorado disuelto en un disolvente en contacto con una atmósfera cargada de vapor de agua, con la posibilidad de poder controlar el índice de humedad relativa permite, de forma ventajosa, obtener una precipitación completa y controlada del polímero por inversión de fase, sin una inmersión en un no disolvente líquido, y obtener por tanto un índice de porosidad controlado en la película obtenida. La precipitación del polímero se controla, en efecto, mediante la incorporación progresiva y controlada de agua en la disolución que contiene el disolvente y el polímero fluorado. Además, esta incorporación progresiva de agua en dicha disolución está controlada por la presión parcial del vapor de agua contenido en la atmósfera en equilibrio con la disolución que contiene el polímero fluorado y el disolvente. Así, es posible limitar la cantidad de agua producida en la disolución, con respecto a una inmersión en una gran cantidad de agua líquida, lo que permite obtener una precipitación del polímero más lenta y por lo tanto impedir la formación de una piel (zona no porosa en la superficie de la membrana).

25

A continuación, la película en polímero fluorado puede sufrir una etapa de eliminación de cualquier resto residual de disolvente de agua en dicha película. Ésta se realiza ventajosamente mediante un secado a vacío. La etapa de secado a vacío se realiza ventajosamente a una temperatura comprendida entre aproximadamente 40 °C y aproximadamente 80 °C y preferiblemente del orden de 60 °C. Dicha etapa de eliminación no puede realizarse, en el ámbito de la invención, mediante inmersión en un baño líquido tal como de agua, ya que esto podría ser nocivo para el uso posterior de la película como separador para un acumulador de litio.

Así, la realización de la película excluye una etapa de inmersión en un no disolvente líquido, y más particularmente en agua líquida, ya sea antes o después de poner la disolución que contiene el disolvente en el que está disuelto el polímero fluorado en presencia de la atmósfera cargada con vapor de agua.

Dicho procedimiento de realización de la película es, además, poco costoso, fácil de realizar y no contaminante. Permite sobre todo obtener una película homogénea que presenta unas propiedades adaptadas a una utilización como separador para un acumulador de litio.

40

En efecto, la película obtenida gracias a dicho procedimiento de realización es simétrica, al contrario que la película obtenida por inversión de fase por inmersión en agua utilizada como disolvente líquido, tal como se describe particularmente en el artículo « Fine structure of Poly(vinylidene fluoride) membranes prepared by phase inversion from a water/N-Methyl-2-pyrrolidone/Poly(vinylidene fluoride) system » de D-J. Lin.

45

Se entiende por película (o membrana) simétrica una película con una densidad de poros y un tamaño de poro sensiblemente constante a lo largo de todo el espesor de la película. En particular, las superficies opuestas de la película presentan unas densidades de poros y unos tamaños de poro equivalentes sensiblemente iguales. En efecto, la disimetría de una película produce a menudo la presencia de una piel (superficie no porosa) o bien de macroporos. Ahora bien, estos dos fenómenos son nefastos para el buen funcionamiento de un acumulador de litio, en la medida en que el primero provoca una resistencia interna elevada y el segundo permite cortocircuitos.

La película es, además, autosoportada y macroporosa. El tamaño medio de los poros de dicha película está comprendido preferiblemente entre aproximadamente 0,5 μm y aproximadamente 10 μm , y aún más preferiblemente comprendido entre 0,5 μm y 4 μm .

Finalmente, el espesor de dicha película está comprendido ventajosamente entre 10 μm y 100 μm , y preferiblemente entre 20 μm y 50 μm . Dicho espesor de película es, además, ajustable si el depósito de la disolución sobre el soporte se realiza con la intermediación de un aplicador de película con una altura de ranura regulable.

El índice de porosidad de la película está comprendido, más particularmente, entre el 35 % y el 95 %, y ventajosamente entre el 60 % y el 80 %. Además, ventajosamente, es sensiblemente constante en todo el espesor de la película. El índice de porosidad, igualmente denominado porosidad (ϵ_p) se define, en particular, como la

5 proporción entre la diferencia en la densidad teórica del polímero fluorado (denominada $\rho_{teórica}$ y de aproximadamente $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para el PVdF) y la densidad aparente de la película ($\rho_{aparente}$) y la densidad teórica del polímero fluorado: $\epsilon_p = (\rho_{teórica} - \rho_{aparente}) / \rho_{teórica}$. Además, la densidad aparente de la película se define simplemente con respecto a la masa de la película y su volumen (superficie x espesor).

- 10 Según un primer ejemplo (indicado a continuación como ejemplo n° 1), se ha realizado una película de un homopolímero de PVdF comercializado por la empresa Arkema con el nombre de Kynar® 741, poniendo dicho homopolímero en disolución en acetona. La proporción en masa de polímero en la disolución es del 15 %. Por otro lado, la disolución se realiza ventajosamente a una temperatura de 60 °C, con el fin de facilitar la disolución del polímero en el disolvente. La disolución obtenida se vierte a continuación en una hoja de aluminio, y después se
- 15 coloca en una estufa termostatzada, manteniendo la temperatura a 40 °C y la humedad relativa mantenida a un índice del 85 %, durante 60 minutos. La película obtenida se seca a continuación durante 12 horas a vacío a una temperatura de 60 °C, con el fin de eliminar cualquier resto de disolvente o de agua.

Las figuras 1 a 3 representan las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de la película

20 obtenida según el ejemplo n° 1, respectivamente, en vista anterior, en vista posterior y en transversal. Dicha película presenta un espesor de 75 μm , el tamaño de poro está comprendido entre 2 μm y 4 μm y el índice de porosidad es del 80 %.

Se han realizado otras tres películas de homopolímero de PVdF (Kynar® 741) en unas condiciones similares a las

25 del primer ejemplo, como se indica en la tabla, a continuación (Ejemplos n° 2 a 4), pero modificando el índice de humedad relativa en el recipiente termostatzado y/o el disolvente utilizado para disolver el PVdF.

Según un segundo ejemplo (indicado a continuación como ejemplo n° 5), se ha realizado una película con un homopolímero de PVdF comercializado por la empresa Arkema con el nombre de Kynar® 741 poniendo dicho

30 homopolímero en disolución en butanona. La proporción en masa del polímero en la disolución es del 15 %. Por otro lado, la disolución se realiza ventajosamente a una temperatura de 70 °C, con el fin de facilitar la disolución del polímero en el disolvente. La disolución obtenida se vierte a continuación en una hoja de aluminio, y después se coloca en una estufa termostatzada, manteniendo la temperatura a 40 °C y la humedad relativa mantenida a un índice del 85 %, durante 40 minutos. La película obtenida se seca a continuación durante 12 horas a vacío a una

35 temperatura de 60 °C, con el fin de eliminar cualquier resto de disolvente. Dicha película presenta un espesor de 60 μm y, como se indica en la tabla, a continuación, el tamaño de los poros está comprendido entre 2 μm y 3 μm , y el índice de porosidad es del 60 %.

Se han realizado otras dos películas de homopolímero de PVdF (Kynar® 741) en unas condiciones similares a las

40 del segundo ejemplo, como se indica en la tabla, a continuación (Ejemplos n° 6 y 7), pero modificando el índice de humedad relativa en el recipiente termostatzado.

Según un tercer ejemplo (indicado a continuación como ejemplo n° 8), se ha realizado una película con un homopolímero de PVdF comercializado por la empresa Arkema con el nombre de Kynar® 741 poniendo dicho

45 homopolímero en disolución en ciclopentanona. La proporción en masa del polímero en la disolución es del 15 %. Por otro lado, la disolución se realiza ventajosamente a una temperatura de 70 °C, con el fin de facilitar la disolución del polímero en el disolvente. La disolución obtenida se vierte a continuación en una hoja de aluminio, y después se coloca en una estufa termostatzada, manteniendo la temperatura a 40 °C y la humedad relativa mantenida a un índice del 95 %, durante 40 minutos. La película obtenida se seca a continuación durante 12 horas a vacío a una

50 temperatura de 60 °C, con el fin de eliminar cualquier resto de disolvente. Dicha película presenta un espesor de 65 μm y, como se indica en la tabla, a continuación, el tamaño de los poros está comprendido entre 0,7 y 1 μm , y el índice de porosidad es del 65 %.

55

Tabla

Ejemplos	Proporción en masa de polímero en la disolución (en %)	Disolvente utilizado para disolver el polímero	Humedad relativa (en %)	Índice de porosidad (%)	Tamaño de los poros (μm)
1	15	Acetona	85	80	2 - 4 μm
2	15	Acetona	98	87	0,8 - 1 μm
3	15	Acetona	95	76	3 - 4 μm
4	13	Acetona	95	88	1 - 2,5 μm
5	15	Butanona	85	60	2 - 3 μm
6	15	Butanona	95	75	1,5 - 2 μm
7	13	Butanona	95	84	1 - 2 μm
8	15	Ciclopentanona	95	65	0,7 - 1 μm

Además, las películas realizadas según los ejemplos 1 a 8 tienen, todas, la propiedad de ser películas simétricas.

- 5 Pueden utilizarse como separador para un acumulador de litio, dispuestas entre los electrodos negativo y positivo, y embebidas en un electrolito líquido, ventajosamente no acuoso. Los materiales susceptibles de formar los electrodos positivo y negativo y el electrolito del acumulador de litio pueden ser de cualquier tipo conocido.
- 10 A título de ejemplo, se han realizado acumuladores de litio con el formato « pila de botón » con cada una de las películas realizadas según los ejemplos 1 a 4 y con dos separadores comerciales vendidos con el nombre de C480® (tricapa de PP / PE / PP con un espesor de 21,5 μm) y C2400® (monocapa de PP con un espesor de 25 μm) comercializados por Celgard.
- 15 Cada acumulador de litio comprende:
- un electrodo negativo constituido por un disco de 16 mm de diámetro retenido sobre una película de composite de 25 μm de espesor (aproximadamente 1,5 mAh·cm⁻²) formada por una mezcla de Li₄Ti₅O₁₂ (82 % en masa), carbono (12 % en masa) y PVdF (6 % en masa) como ligante, estando el disco depositado sobre un colector de corriente formado por una hoja de aluminio de 20 μm de espesor,
 - un electrodo positivo constituido por un disco de 14 mm de diámetro retenido sobre una película de composite de 25 μm de espesor formada por una mezcla de LiFePO₄ (82 % en masa), carbono (12 % en masa) y PVdF (6 % en masa) como ligante, estando el disco depositado sobre un colector de corriente formado por una hoja de aluminio de 20 μm de espesor,
 - un separador según los ejemplos 1 a 4, C480 o C2400, embebido de un electrolito líquido basado en la sal LiPF₆ (1 mol·l⁻¹) en disolución en una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de dimetilo.
- 30 Estos diferentes acumuladores se han probado a entre 0,05 V y 2,8 V a temperatura ambiente en modo galvanostático con el siguiente protocolo:
- un ciclo de carga y de descarga a un régimen C/5
- 35 - una carga a un régimen C/5 seguida de una descarga a un régimen 360C
- una carga a un régimen C/5 seguida de una descarga a un régimen 120C
 - una carga a un régimen C/5 seguida de una descarga a un régimen 60C
- 40

- una carga a un régimen C/5 seguida de una descarga a un régimen 12C
- una carga a un régimen C/5 seguida de una descarga a un régimen 6C
- 5 - una carga a un régimen C/5 seguida de una descarga a un régimen 2C
- una carga a un régimen C/5 seguida de una descarga a un régimen C y
- una carga a un régimen C/5 seguida de una descarga a un régimen C/5.

10

La figura 4 ilustra entonces el porcentaje de carga restituído en la descarga en función del régimen para los diferentes acumuladores probados con las membranas de los ejemplos 1 a 4 obtenidas según el procedimiento de la invención, y con las membranas comerciales C2400® y C480® comercializadas por Celgard.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de formación de una película de polímero fluorado de tipo polifluoruro de vinilideno, que comprende las siguientes etapas:
- 5
- depósito sobre un soporte de una disolución que contiene un disolvente en el que está disuelto el polímero fluorado, y
 - precipitación del polímero fluorado por inversión de fases con el agua, **caracterizada porque** la precipitación del polímero se obtiene poniendo dicha disolución en presencia de un atmósfera cargada de vapor de agua y **porque** el procedimiento no comprende una etapa de inmersión en un no disolvente líquido.
- 10
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la etapa de precipitación del polímero fluorado se realiza a una temperatura comprendida entre 30 °C y 70 °C.
- 15
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** el disolvente se elige de entre acetona, butanona, N-metilpirrolidona, tetrahidrofurano, dimetilsulfóxido, ciclopentanona, γ -butirolactona y una mezcla de estos.
- 20
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la proporción en masa del polímero fluorado en la disolución está comprendida entre el 11 % y el 20 %.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** la proporción en masa en polímero fluorado en la disolución está comprendida entre el 13 % y el 17 %.
- 25
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la etapa de precipitación del polímero fluorado se obtiene poniendo el soporte sobre el cual está depositada la disolución en un recipiente que contiene la atmósfera cargada de vapor de agua.
- 30
7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el recipiente está termostatzado a una temperatura comprendida entre 30 °C y 70 °C durante la precipitación del polímero fluorado.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el índice de humedad relativa durante la precipitación del polímero fluorado está comprendido entre el 60 % y el 98 %
- 35
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** el índice de humedad relativa durante la precipitación del polímero fluorado está comprendido entre el 85 % y el 98 %.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la etapa de precipitación del polímero fluorado está seguida por una etapa de secado a vacío a una temperatura comprendida entre 40 °C y 80 °C, y ventajosamente a una temperatura de 60 °C \pm 5 °C.
- 40
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la duración de la etapa de precipitación del polímero fluorado está comprendida entre 1 minuto y 60 minutos, y ventajosamente entre 10 minutos y 60 minutos.
- 45
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el soporte está formado por un electrodo para un acumulador de litio.
- 50
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** la disolución es depositada sobre dicho soporte a través de un aplicador de película de altura de ranura regulable.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el depósito tiene un espesor comprendido entre 10 μ m y 100 μ m, y ventajosamente entre 20 μ m y 50 μ m.
- 55
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** la película presenta un índice de porosidad comprendido entre el 35 % y el 95 %.
16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** la película

presenta unos poros con un tamaño medio comprendido entre 0,5 μm y 10 μm .

17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado porque** la película presenta unos poros con un tamaño medio comprendido entre 0,5 μm y 4 μm .

5

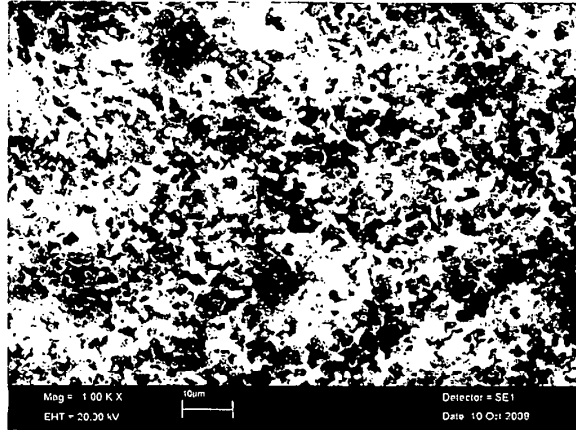


Figura 1

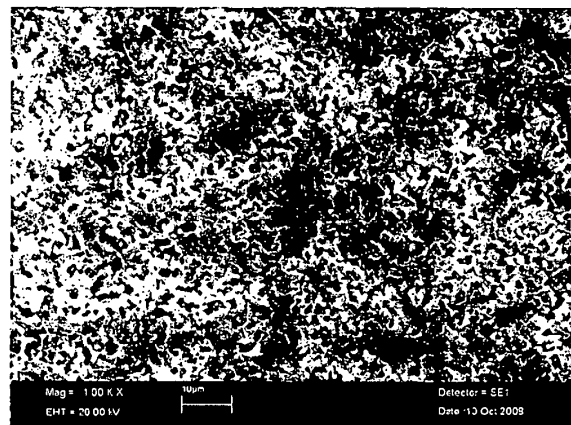


Figura 2

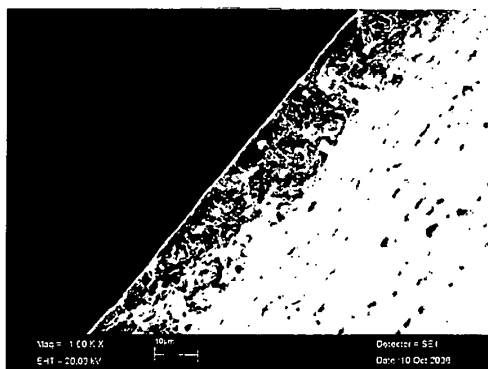


Figura 3

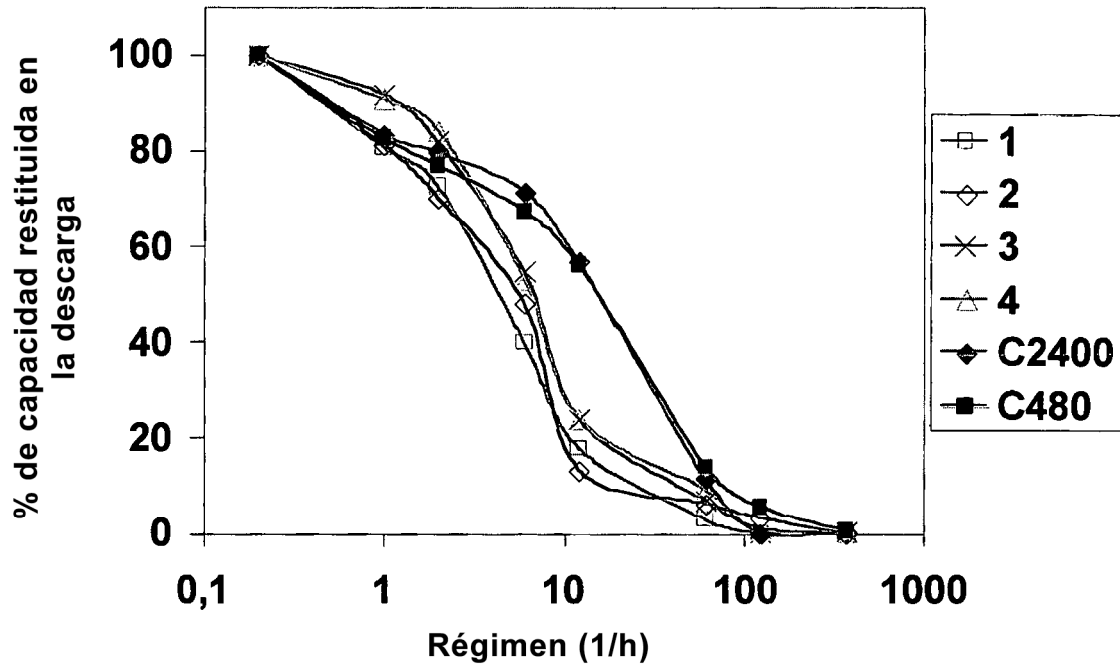


Figura 4