

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 481 917**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/88** (2006.01)

**H01M 4/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2012 E 12169607 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2555293**

54 Título: **Suspensión acuosa para electrodos de baterías**

30 Prioridad:

**03.08.2011 GB 201113378**

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

**31.07.2014**

73 Titular/es:

**LECLANCHÉ S.A. (100.0%)  
42 Avenue des Sports  
1400 Yverdon-les-Bains, CH**

72 Inventor/es:

**BUQA, HILMI;  
SCHEIFELE, WERNER y  
BLANC, PIERRE**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 481 917 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

Suspensión acuosa para electrodos de baterías

5 La presente invención se refiere a electrodos para baterías secundarias. En particular, la presente divulgación se refiere a suspensiones o pastas para el uso en celdas electroquímicas que contienen ion litio.

Introducción y técnica relacionada

10 Los electrodos para celdas electrolíticas se fabrican a menudo uniendo un material de electrodo electroquímicamente activo a un colector de corriente. Los colectores de corriente conocidos son soportes rígidos o láminas flexibles fabricadas de un material conductor. Los ejemplos de colectores de corriente ampliamente usados incluyen cobre o aluminio, pero se pueden usar otros materiales. Los métodos para unir el material de electrodo electroquímico activo al colector de corriente comprenden laminación, pegado usando adhesivos o revestimiento.  
15 Estos métodos para fabricar electrodos son ampliamente usados en la técnica.

Se conoce una gran variedad de materiales de electrodo electroquímicamente activables o activos para fabricar ánodos y cátodos en diferentes sistemas de baterías y dependiendo de la aplicación de la batería. El material de electrodo electroquímico activo se fabrica como una suspensión o pasta y posteriormente se reviste sobre el colector de corriente o la suspensión se fabrica como una capa autosoportante que posteriormente se une al colector de corriente.  
20

La suspensión o pasta comprende usualmente una mezcla de un material electroquímicamente activable o activo y un material aglutinante para formar la pasta/suspensión. Se añaden a menudo componentes adicionales, tales como aditivos conductores (es decir, negro de carbono, grafito, fibras de carbono, VGCF fibras de carbono que crecen con vapor), etc.).  
25

Se conocen en la técnica un gran número de materiales aglutinantes. Se han encontrado que el poli(fluoruro de vilideno) (PVDF) o los copolímeros de poli(fluoruro de vilideno) hexafluoropropileno (PVDF-HFP) tienen excelentes propiedades químicas y mecánicas cuando se usan en un material aglutinante en una suspensión para electrodos positivos y negativos. En particular, PVDF proporciona una buena estabilidad electroquímica y una adhesión elevada a los materiales de electrodo y a los colectores de corriente. PVDF es por tanto un material aglutinante preferido para las suspensiones de electrodos. PVDF, sin embargo, tiene la desventaja de que se puede disolver solamente en algún disolvente orgánico específico, de tal manera que ha de usarse acetona, lo que requiere una manipulación específica, estándares de producción y reciclado de los disolventes orgánicos de una manera respetuosa con el medio ambiente. Se sabe también que el PVDF tiene cierta inestabilidad a largo plazo en la química de la celda.  
30  
35

Se prefiere el uso de soluciones acuosas en vez de disolventes orgánicos por motivos ambientales y de manipulación y se han considerado suspensiones con base acuosa. Los posibles aglutinantes para suspensiones con base acuosa conocidos en la técnica comprenden carboximetil celulosa (CMC) y caucho de estireno-butadieno (SBR): La publicación de H. Buqa y col. "Study of a styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries" en Journal of Power Sources, 161 (2006), 617-622 describe el uso de SBR y CMC como aglutinantes en soluciones acuosas y sus comportamientos electroquímicos en comparación con PVDF en un disolvente orgánico.  
40  
45

El documento EP 0 907 214, que corresponde al documento US 6.183.907, compara caucho de acrilonitrilo-butadieno combinado con CMC, combinaciones de CMC y SBS como aglutinante en una solución acuosa para dar poli(fluoruro de vinilideno) en un disolvente orgánico.

50 El documento JP 2000 357505A describe el uso de PVDF en una dispersión acuosa que actúa como material aglutinante. El disolvente orgánico en N-metil-2-pirrolidona (NMP) se añade a la solución.

El documento JP 2008 135334 sugiere usar una capa polimérica fabricada de PVDF sobre la cual se reviste una suspensión que comprende CMC y SBS como materiales aglutinantes.  
55

Se han realizado estos y otros intentos para combinar PVDF con suspensiones con base acuosa a fin de usar las conocidas ventajas de PVDF como un aglutinante para las suspensiones de electrodos sin usar disolventes orgánicos que requieren tratamiento específico durante la fabricación, pero no se ha mostrado una implementación satisfactoria hasta ahora.  
60

Es un objetivo de la presente invención superar las desventajas de la técnica anterior.

Sumario de la invención

65 La presente divulgación proporciona una composición para una suspensión o una suspensión para la fabricación de un electrodo para una celda electroquímica. La celda electroquímica puede ser una celda de ion litio y puede ser una

- batería primaria o secundaria. La suspensión comprende una combinación de poli(ácido acrílico) (PAA), carboximetilcelulosa (CMC), caucho de estireno butadieno (SBR) y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) en una solución acuosa de acuerdo con la reivindicación 1. La suspensión comprende además un compuesto electroquímico activo o activable. De esta manera, se puede usar PVDF en una suspensión de base acuosa, que permite una manipulación más fácil y menos contaminación ambiental y costes reducidos manteniendo a la vez las ventajas químicas y electroquímicas del PVDF, es decir, la estabilidad electroquímica, posibilidad de laminación, estabilidad durante toda la vida, contenido de aglutinantes reducido que permite mayores velocidades de C, etc. La combinación de PVDF con SBR y CMC o PAA tiene también buenas propiedades adhesivas que permiten la laminación y/o el revestimiento de la suspensión sin el uso de adhesivos adicionales.
- Se ha encontrado que la combinación que consiste en PVDF con CMC y SBR en una solución acuosa se puede usar como aglutinante en una suspensión para un electrodo positivo o negativo, donde la CMC y el SBR se usan como aglutinante y PVDF se usa como agente de laminación.
- Alternativamente, CMC se puede sustituir por PAA como material aglutinante. Una combinación de PVDF con PAA y SBR se puede usar igualmente en una suspensión para un electrodo positivo o negativo. Se puede usar PAA para reducir el pH de la suspensión, lo que ayuda a evitar o suprimir la corrosión.
- Se puede usar también una combinación de PVDF con SBR, CMC y PAA en una solución acuosa combinando las ventajas de CMC y PAA.
- Se puede dispersar un látex en esta solución acuosa para estabilizar el PVDF en la solución acuosa. Usar una dispersión de PVDF-látex hace posible usar PVDF en soluciones acuosas, manteniendo las ventajas de PVDF como agente de laminación y evitando al mismo tiempo el uso de disolventes orgánicos.
- No se necesitan ni se utilizan disolventes orgánicos ni otros componentes adicionales además del látex para disolver el PVDF en la solución acuosa.
- La solución acuosa es agua desionizada.
- Se puede usar una concentración de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 10 % en peso de cada uno de la CMC, SBR y el PVDF para obtener una suspensión estable con buenas propiedades químicas y eléctricas
- La composición de la suspensión no requiere disolventes orgánicos, pero dichos disolventes podrían usarse sin cambiar el espíritu de la patente. Las suspensiones pueden estar exentas de cualquier disolvente orgánico y se evitan o reducen las caras y restrictivas y complicadas manipulaciones de los disolventes orgánicos durante la fabricación de la suspensión.
- En muchos casos, es importante tener un electrodo eficaz exento de agua antes de que se añada el electrolito. La suspensión del electrodo fabricado puede por tanto secarse.
- El material electroquímicamente activable puede comprender al menos uno de grafito, titanato, óxidos metálicos de litio tales como LMO (óxido de manganeso y litio), Li-NCA (óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio), LCO (óxido de litio y cobalto), LNCM (óxido de litio, níquel, cobalto y manganeso), LFP (fosfato de litio y hierro) y otros óxidos metálicos u otros materiales conocidos en la técnica, así como sus mezclas. La suspensión puede usarse para un electrodo positivo y o para un electrodo negativo.
- La presente divulgación se refiere también a un método o a la fabricación de un electrodo para una celda electroquímica. El método comprende preparar una suspensión que comprende una combinación de pAA CMC, SBR y PVDF de acuerdo con la reivindicación 8 en una solución acuosa, revestir o laminar la suspensión sobre un colector de corriente, y secar la suspensión. Se puede añadir látex a la solución acuosa para estabilizar la suspensión.
- Se puede usar látex en una dispersión con el PVDF en la solución acuosa. La solución acuosa puede comprender además al menos dos de los PAA; CMC, SBR se añaden a la dispersión.
- El método puede comprender además añadir un electrolito no acuoso al electrodo.
- El método y la suspensión tienen la ventaja de que se usan solamente soluciones acuosas, que es algo fácil de manipular y tiene un uso más económico.
- Breve descripción de las figuras
- La presente invención que se define por las reivindicaciones se describirá ahora con respecto a los ejemplos detallados y con referencia a las figuras adjuntas en que:

La Figura 1 muestra características del ciclo de vida de las celdas electroquímicas que contienen cátodos de Li-NCO y ánodos de grafito preparados con una mezcla aglutinante de base acuosa; y

La Figura 2 muestra un comportamiento de la capacidad de la velocidad de descarga de la celda electroquímica de Li-NCO/Grafito de la Figura 1.

- 5 Descripción detallada
- Se puede preparar una celda electroquímica de acuerdo con la presente divulgación mediante métodos convencionales conocidos por una persona experta en la técnica. Es de conocimiento común para una persona experta en la técnica usar suspensiones para fabricar electrodos positivos o negativos, es decir, cátodos o ánodos. La suspensión puede revestirse sobre un colector de corriente. El colector de corriente puede ser una lámina de metal y puede comprender materiales tales como cobre o aluminio, pero se pueden usar otros colectores con la presente invención.
- 10
- 15 Se preparó una suspensión de acuerdo con la presente divulgación mezclando un aglutinante con un material de electrodo activo en una solución acuosa. Se pueden añadir componentes adicionales.
- El aglutinante comprende una composición de carboximetil celulosa (CMC), caucho de estireno butadieno (SBR) como aglutinante y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como agente de laminación. No se usaron otros materiales aglutinantes. Alternativamente o además de CMC, se puede usar poli(ácido acrílico)
- 20
- (PAA) para reducir el pH de la suspensión. La cantidad total de aglutinante en la suspensión puede ser de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 30 % en peso. Se han obtenido buenos resultado con una cantidad total de aglutinante en la suspensión de aproximadamente el 10 % en peso. El aglutinante puede mezclarse en una solución acuosa preparada a partir de agua desionizada. Se puede añadir látex a una concentración de aproximadamente el 0,5-10 % para estabilizar la dispersión de PVDF acuosa.
- 25
- La suspensión comprende un material de electrodo activo y otros componentes tales como negro de carbono y opcionalmente aditivos adicionales.
- 30
- El ejemplo para el material del electrodo activo del ánodo puede ser grafito, Los ejemplos para un material del electrodo activo del cátodo comprenden LFP, LNCM, LCO, Li-NCA, LMO u otros óxidos metálicos y sus mezclas.
- Ejemplo 1 – Suspensión del electrodo del ánodo
- 35
- Una suspensión del electrodo de grafito puede comprender CMC o PAA al 2 %, SBR al 5 %, PVDF al 3 %, negro de carbono al 2 % y 88 % de grafito. Los componentes anteriores pueden mezclarse en forma de suspensión en una solución acuosa. La solución acuosa puede ser agua desionizada. Se puede añadir látex a la solución a fin de mantener en PVDF en una dispersión estable. Los materiales usados están comercialmente disponibles. No se usaron otros materiales. El contenido de agua depende de los materiales activos, el aglutinante y otros materiales conductores y su concentración usados en la suspensión.
- 40
- Ejemplo 2 – Suspensión del electrodo del cátodo
- 45
- Una suspensión del electrodo del cátodo puede mezclarse usando CMC o PAA al 4 %, SBR al 6 %, PVDF al 3 %, negro de carbono al 6 % y 88 % en peso de LFP u otro óxido metálico. Se puede añadir látex a la solución a fin de mantener el PVDF en una dispersión estable. El Li-NCO presentado en este esbozo se preparó usando PVDF como aglutinante y acetona como disolvente. Sin embargo, los electrodos de Li-NCO se pueden preparar usando NMP, agua, acetona, DMAC u otros disolventes orgánicos.
- 50
- Las anteriores suspensiones se han revestido en un colector de corriente del ánodo o sobre un colector de corriente del cátodo, respectivamente. El colector de corriente puede fabricarse a partir de cualquier material conocido tal como por ejemplo aluminio o cobre y puede estar en la forma de una lámina. El cátodo y el ánodo producidos de esta manera se insertaron en una celda electroquímica, separados mediante un separador.
- 55
- Las celdas electroquímicas producidas de dicha manera se han ensayado para determinar las características de su ciclo de vida y para determinar su comportamiento de capacidad de la velocidad de descarga dependiendo de la temperatura.
- 60
- La Fig 1 muestra las características del ciclo de vida de las celdas electroquímicas que contienen cátodos de Li-NCO y ánodos de grafito preparados con una mezcla aglutinante de base acuosa. La suspensión se preparó usando PVDF como aglutinante y acetona como disolvente. La retención de la capacidad es constante durante al menos doscientos ciclos de carga y recarga, indicando un buen ciclo de vida de las celdas electroquímicas basadas en suspensiones acuosas.
- 65
- La Fig. 2 muestra un comportamiento de la capacidad de la velocidad de descarga de las celdas de Li-NCO/grafito.

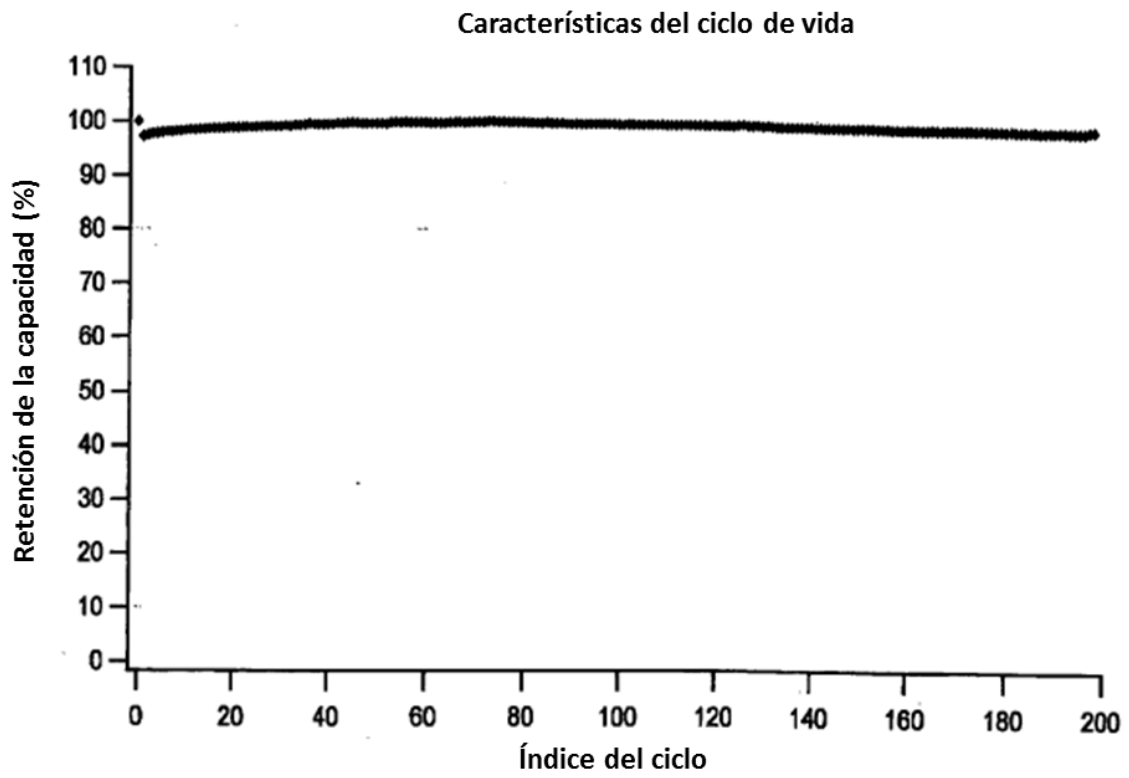
5 Los electrodos de grafito se prepararon con la mezcla de aglutinante basada en agua del ejemplo 1. Los resultados indican que no existen diferencias en el uso de las suspensiones con base acuosa en comparación con las suspensiones basadas en disolventes orgánicos u otras suspensiones. El uso de las suspensiones con base acuosa permite por tanto reducir o evitar el uso de disolventes orgánicos en las suspensiones facilitando la fabricación de las suspensiones.

10 Debe señalarse que se pueden preparar suspensiones exentas de disolventes orgánicos. Sin embargo, se puede usar una determinada concentración de disolventes orgánicos en algunas aplicaciones de la presente divulgación. El disolvente orgánico, sin embargo, no es necesario para disolver el material aglutinante y se puede usar el aglutinante en la solución acuosa.

15 Aunque se ha proporcionado la anterior descripción de un ejemplo detallado solo para fines ilustrativos, se pueden usar otros materiales para el electrodo activo con CMC, SBR y PVDF como materiales aglutinantes en una solución acuosa. Una persona experta en la técnica optimizará las concentraciones de CMC, SBR y PVDF dependiendo del material para el electrodo activo usado y en las propiedades deseadas de la suspensión.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una suspensión para la fabricación de un electrodo para una celda electroquímica que contiene un ion litio, **caracterizada por que** la suspensión comprende una combinación de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y caucho de estireno-butadieno (SBR) y al menos uno de poli(ácido acrílico) (PAA) y carboximetilcelulosa (CMC) en una solución acuosa y un material electroquímicamente activable.
- 10 2. La suspensión de la reivindicación 1, que comprende además látex en la solución acuosa.
- 15 3. La suspensión de la reivindicación 2, que comprende una dispersión del poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y el látex en la solución acuosa.
- 20 4. La suspensión de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la solución acuosa comprende agua desionizada.
- 25 5. La suspensión de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición está exenta de disolvente orgánico.
- 30 6. La suspensión de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la concentración de cada uno del poli(ácido acrílico) (PAA), la carboximetil celulosa, el caucho de estireno-butadieno y el poli(fluoruro de vinilideno) es aproximadamente del 0,5 % a aproximadamente el 10 % en peso.
- 35 7. La suspensión de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material electroquímicamente activable comprende al menos uno de grafito, titanato, óxidos metálicos de litio tales como LMO, Li-NCA, LCO, LNCM, LFP y otros óxidos metálicos, así como sus mezclas.
- 40 8. Un método para la fabricación de un electrodo para el uso en una celda electroquímica que contiene ion litio, **caracterizado por que** el método comprende:
  - 30 preparar una suspensión que comprende una combinación de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y caucho de estireno-butadieno (SBR) y al menos uno de un poli(ácido acrílico) (PAA) y carboximetil celulosa (CMC) como aglutinante en una solución acuosa,
  - 35 revestir o laminar la suspensión en un colector de corriente.
- 40 9. El método de la reivindicación 8, donde preparar la suspensión comprende dispersar látex en la solución acuosa a fin de mantener el PVDF en una dispersión estable.
- 45 10. El método de las reivindicaciones 8 o 9, que comprende además añadir un electrolito no acuoso.
11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, donde la concentración de cada uno del poli(ácido acrílico) (PAA), la carboximetil celulosa, el caucho de estireno-butadieno y el polímero de poli(fluoruro de vinilideno) es aproximadamente del 0,5 % a aproximadamente el 10 % en peso.
12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende además secar la suspensión.



**Fig. 1**

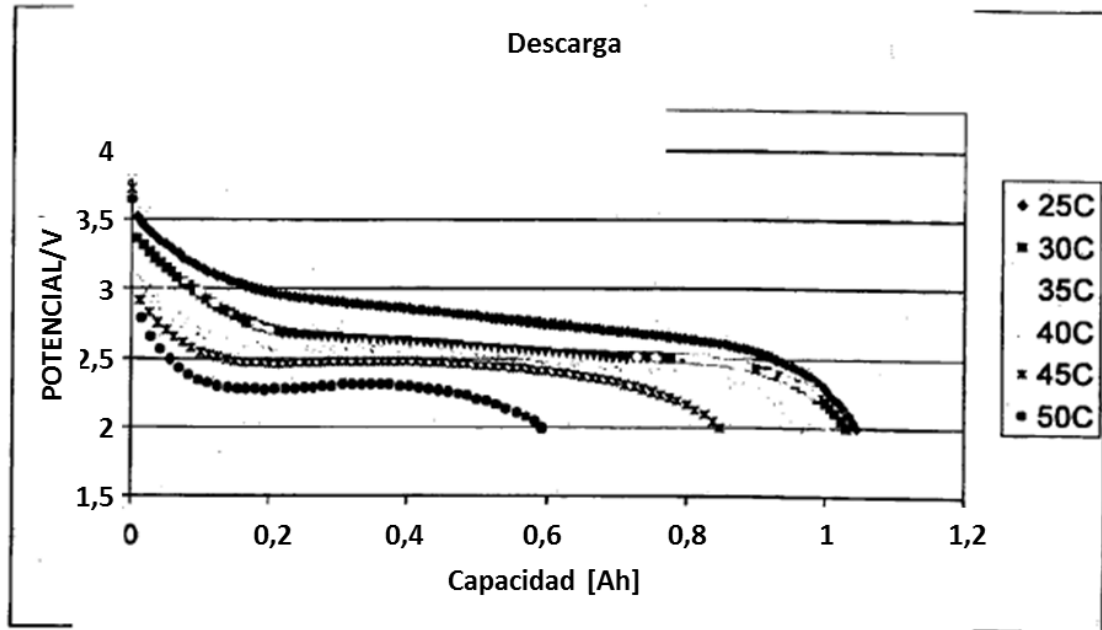


Fig. 2