

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 486 792**

51 Int. Cl.:

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.12.2011 E 11195979 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 2533335**

54 Título: **Composición ligante para electrodos positivos**

30 Prioridad:

06.06.2011 JP 2011126043

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

19.08.2014

73 Titular/es:

**JSR CORPORATION (100.0%)
9-2, Higashi-shinbashi 1-chome Minato-ku
Tokyo 105-0021, JP**

72 Inventor/es:

**OOTSUKA, YOSHIHARU;
KITAGUCHI, HIRONORI y
FUJIHARA, NOBUYUKI**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 486 792 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

Composición ligante para electrodos positivos

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a una composición ligante para electrodos positivos.

10 La composición ligante anteriormente indicada comprende partículas de aleación polimérica específico, resulta excelente en las propiedades de conductividad iónica, resistencia a la oxidación y adhesión, y resulta adecuada para la utilización como material ligante para los electrodos positivos de un dispositivo de almacenamiento eléctrico.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

15 Se ha requerido un dispositivo de almacenamiento eléctrico que presenta un voltaje elevado y una densidad de energía elevada como fuente de alimentación de un dispositivo electrónico. Especialmente las baterías de ión de litio y los condensadores de ión de litio son esperables como dispositivos de almacenamiento eléctrico que presentan un voltaje elevado y una densidad de energía elevada.

20 Un electrodo utilizado en estos dispositivos de almacenamiento eléctrico se fabrica generalmente mediante la aplicación de una mezcla de partículas de material activo y partículas de polímero que funcionan como ligante de electrodo a la superficie de un colector de corriente y el secado. Entre las propiedades características requeridas para las partículas de polímero utilizadas en un electrodo se incluyen la capacidad de unión entre las partículas de material activo, la cohesividad con las partículas de material activo y el colector de corriente, la resistencia a la
25 abrasión en la etapa de arrollamiento del electrodo y resistencia a la caída de los polvos en las que las partículas finas del material activo no se desprendan de una capa de composición para electrodos (en lo sucesivo denominada simplemente "capa de material activo") mediante el corte tras la etapa anterior. En el caso de que las partículas de polímero satisfagan los requisitos anteriormente indicados, el método de plegamiento del electrodo obtenido y el
30 diseño de la estructura de un dispositivo de almacenamiento eléctrico, tal como la fijación de un radio de arrollamiento, presentan un grado de libertad elevado, permitiendo de esta manera reducir el tamaño del dispositivo. Se ha encontrado empíricamente que la capacidad de ligamiento anteriormente indicada entre las partículas de material activo, la cohesividad con las partículas de material activo y el colector de corriente y la resistencia a la caída de los polvos son prácticamente proporcionados entre sí. Por lo tanto, dichas propiedades pueden representarse colectivamente con el término "adhesión" en lo sucesivo en el presente texto.

35 Resulta ventajoso que se utilice como ligante de electrodo un polímero orgánico que contiene flúor y presenta excelentes conductividad iónica y resistencia a la oxidación, tal como difluoruro de polivinilideno (PEVDF). Sin embargo, debido a que un polímero orgánico que contiene un átomo de flúor generalmente presenta una adhesión inferior, el electrodo obtenido adolece de problemas de resistencia mecánica y durabilidad. Por lo tanto, se han investigado y propuesto tecnologías para mejorar la adhesión, reteniendo simultáneamente la conductividad iónica y la resistencia a la oxidación de un polímero orgánico.

40 Por ejemplo, el documento de patente nº 1 (patente JP nº A 2011-3529) propone una tecnología para obtener la conductividad del ión de litio y la resistencia a la oxidación, así como la adhesión de un ligante para electrodos negativos mediante la utilización de tanto PVDF como un polímero basado en el caucho. El documento de patente nº
45 2 (patente JP nº A 2010-55847) propone una tecnología para mejorar la adhesión mediante la etapa de eliminación de un solvente a una temperatura baja tras la disolución de PVDF en un solvente orgánico específico y la solución resultante se aplica en la superficie de un colector de corriente. Además, el documento de patente nº 3 (patente JP nº A 2002-42819) propone una tecnología para mejorar la adhesión mediante la utilización de un ligante de electrodo que presenta una cadena lateral con un átomo de flúor en la cadena principal compuesta de un copolímero de fluoruro de vinilideno.

50 La patente US nº 2009-239147 (A1) describe una composición de polímero que comprende: (a) un polímero que contiene flúor y (b) un polímero que contiene un grupo funcional que contiene una unidad estructural originada en un
55 (met)acrilato de alquilo y se proporciona una unidad estructural originada en por lo menos un monómero seleccionado de entre el grupo que consiste de un monómero insaturado que contiene un grupo ácido sulfónico, un monómero insaturado que contiene un grupo amida y un grupo ácido sulfónico y un monómero insaturado que contiene un grupo amida.

60 DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCION

Sin embargo, según la tecnología del documento de patente nº 1, en el que se utilizan en combinación el polímero orgánico que contiene flúor y el polímero basado en caucho, aunque se mejora la adhesión, la conductividad iónica

del polímero orgánica se reduce y la resistencia a la oxidación resulta muy degradada. Por lo tanto, un dispositivo de almacenamiento eléctrico fabricado mediante la utilización de lo anterior presenta el problema de que las características de carga-descarga se deterioran irreversiblemente por las cargas y descargas repetidas. Por otra parte, según las tecnologías de los documentos de patente nº 2 y nº 3, en las que sólo se utiliza un polímero orgánico que contiene flúor como ligante de electrodo, el nivel de adhesión todavía resulta insatisfactorio.

De esta manera, en la técnica anterior, no se conoce ningún material ligante de electrodo que presente excelentes conductividad iónica y resistencia a la oxidación, así como adhesión. En particular, en el caso de que se utilice un ligante que comprenda un polímero orgánico en un electrodo positivo, resulta necesaria una elevada resistencia a la oxidación que pueda soportar la oxidación de una reacción de electrodo positivo. Por lo tanto, todavía no se conoce ningún material ligante para electrodos positivos que alcance niveles prácticos de conductividad iónica, resistencia a la oxidación y adhesión simultáneamente.

Un objetivo de la presente invención que se ha llevado a cabo en vista de la situación anteriormente indicada es proporcionar un material ligante para electrodos positivos que presente excelentes conductividad iónica, resistencia a la oxidación y adhesión.

El objetivo y ventaja anteriormente indicados de la presente invención se consiguen con una composición ligante para el electrodo positivo de un dispositivo de almacenamiento eléctrico, que comprende:

partículas de aleación de polímero compuesto de un polímero A que consiste de una o más unidades recurrentes derivadas de por lo menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste de fluoruro de vinilideno, tetrafluoruro de etileno y hexafluoruro de propileno y un polímero B que presenta una unidad recurrente derivada de un éster de ácido carboxílico insaturado, y agua, en las que el diámetro de partícula medio de las partículas de aleación de polímero es de entre 50 y 400 nm, las partículas de aleación de polímero se sintetizan mediante la adsorción de uno o más monómeros para constituir el polímero B con el polímero A y la polimerización del monómero o monómeros para constituir el polímero B con el fin de sintetizar el polímero B, y el monómero o monómeros para constituir el polímero B seleccionados de entre un grupo que consiste de metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilonitrilo, ácido acrílico y ácido metacrílico.

En el presente texto, el término "partícula" se refiere a una partícula granular que presenta un tamaño de partícula de tamaño por lo menos nanométrico y que no incluye una partícula fina de tamaño molecular, tal como un soluto disuelto en un solvente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La fig. 1 es un gráfico de CDB de las partículas de polímero obtenidas en el Ejemplo 3.

La fig. 2 es un gráfico de CDB de las partículas de polímero obtenidas en el Ejemplo comparativo 4.

La fig. 3 es un gráfico de CDB de las partículas de polímero obtenidas en el Ejemplo comparativo 5, y

la fig. 4 es un gráfico de CDB de las partículas de polímero obtenidas en el Ejemplo comparativo 6.

MEJOR MODO PARA PONER EN PRÁCTICA LA INVENCION

A continuación en la presente memoria se describe en detalle una realización preferente de la presente invención. Debe entenderse que la presente invención no se encuentra limitada a la realización siguiente y que pueden llevarse a cabo diversos cambios y modificaciones en la invención sin apartarse del espíritu y alcance de la misma.

1. Composición ligante para electrodos positivos

Tal como se ha indicado anteriormente, la composición de ligante para electrodos positivos de la presente invención comprende partículas de aleación de polímero compuestas de un polímero A que consiste de una o más unidades recurrentes derivadas de por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste de fluoruro de vinilideno, tetrafluoruro de etileno y hexafluoruro de propileno y un polímero B definido en la reivindicación 1 que presenta una unidad recurrente derivada de un éster de ácido carboxílico insaturado, y agua, en las que el diámetro de partícula medio de las partículas de aleación de polímero es de entre 50 y 400 nm.

1.1 Partículas de aleación de polímero

Las partículas de aleación de polímero contenidas en la composición de ligante para electrodos positivos de la presente invención están compuestas de un polímero A que consiste de una o más unidades recurrentes derivadas de por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste de fluoruro de vinilideno, tetrafluoruro de etileno y hexafluoruro de propileno y un polímero B definido en la reivindicación 1 que presenta una unidad recurrente derivada de un éster de ácido carboxílico insaturado.

La "aleación de polímero" es una "expresión colectiva para los polímeros multicomponente obtenidos mediante la mezcla o unión química de dos o más componentes poliméricos" y las "mezclas de polímeros obtenidas mediante la mezcla física de diferentes tipos de polímeros, copolímeros en bloque e injertados en los que se unen entre sí covalentemente diferentes tipos de componentes poliméricos, complejos poliméricos en los que se asocian entre sí diferentes tipos de polímeros mediante fuerzas intermoleculares y RPI (red polimérica interpenetrante) en la que se entrelazan entre sí diferentes tipos de polímeros" según la definición de "la quinta edición de Iwanami Physical and Chemical Dictionary-publicada por Iwanami Shoten. Sin embargo, las partículas de aleación de polímero contenidas en la composición de ligante para electrodos positivos de la presente invención son partículas compuestas de RPI de "aleaciones de polímero en las que diferentes tipos de componente polímero no se encuentran unidos covalentemente entre sí".

Se considera que el polímero A que constituye las partículas de aleación de polímero presenta una excelente conductividad iónica y que el segmento duro de una resina cristalina se aglomera proporcionando un punto de pseudo-entrecruzamiento, tal como C-H.. F-C con la cadena principal. Por lo tanto, al utilizar el polímero A solo como la resina ligante, aunque su conductividad iónica y resistencia a la oxidación resultan satisfactorias, su adhesión y flexibilidad no resultan satisfactorias, con el resultado de una baja adhesión. Por otra parte, debido a que el polímero B que constituye las partículas de aleación de polímero presenta excelentes adhesión y flexibilidad pero una baja resistencia a la oxidación, utilizada sola en un electrodo positivo como la resina ligante, se oxida y se descompone modificada por cargas y descargas repetidas, imposibilitando de esta manera la obtención de características de carga-descarga excelentes.

Sin embargo, la conductividad iónica y la resistencia a la oxidación, así como la adhesión, pueden obtenerse simultáneamente mediante la utilización de partículas de aleación de polímero que contienen el polímero A y el polímero B, posibilitando de esta manera la fabricación de un electrodo positivo con excelentes características de carga/descarga. En el caso de que las partículas de aleación de polímero estén compuestas de únicamente el polímero A y el polímero B, puede mejorarse adicionalmente la resistencia a la oxidación.

En el caso de que las partículas de aleación de polímero se midan con un calorímetro diferencial de barrido (CDB) según la norma JIS K7121, preferentemente sólo presentan un pico de absorción de calor en un intervalo de temperaturas de entre -50°C y 250°C. La temperatura de este pico de absorción de calor más preferentemente es de entre -30°C y +30°C.

En el caso de que el polímero A que constituye las partículas de aleación de polímero exista solo, en general presenta un pico de absorción de calor (temperatura de fusión) de entre -50°C y 250°C. En general, el polímero B que constituye las partículas de aleación de polímero presenta un pico de absorción de calor diferente (temperatura de transición vítrea) del propio del polímero A. Por lo tanto, en el caso de que el polímero A y el polímero B contenidos en las partículas se separan en fases en forma de estructura de núcleo-cubierta, deberían observarse dos picos de absorción de calor en el intervalo de entre -50°C y 250°C. Sin embargo, en el caso de que únicamente se observe un pico de absorción de calor entre -50°C y 250°C, puede suponerse que las partículas son partículas de aleación de polímero.

Además, en el caso de que la temperatura de únicamente un pico de absorción de calor de las partículas de aleación de polímero se encuentre comprendida en el intervalo de entre -30°C y +30°C, las partículas pueden proporcionar mayores flexibilidad y adhesión a una capa de material activo, posibilitando de esta manera la mejora adicional de la adhesión ventajosamente.

El diámetro de partícula medio (D_a) de las partículas de aleación de polímero se encuentra comprendido en el intervalo de entre 50 y 400 nm, preferentemente de entre 100 y 250 nm. En el caso de que el diámetro de partícula medio de las partículas de aleación de polímero se encuentre comprendido dentro del intervalo anteriormente indicado, las partículas de aleación de polímero pueden adsorberse totalmente a las superficies de las partículas de material activo, con el resultado de que las partículas de aleación de polímero pueden desplazarse conjuntamente con el movimiento de las partículas de material activo. En consecuencia, resulta posible suprimir la migración exclusiva de cualquiera de los dos tipos diferentes de partícula y, por consiguiente, puede evitarse el deterioro de las características eléctricas. En el caso de que el diámetro de partícula medio de las partículas de aleación de polímero se encuentre comprendido dentro del intervalo anteriormente indicado, se deterioran las características eléctricas debido a la migración de las partículas de modo desventajoso. En el caso de que el diámetro de partícula medio de las partículas de aleación de polímero exceda el intervalo anteriormente indicado, la proporción entre el área superficial y la cantidad de partículas de aleación de polímero resulta baja, imposibilitando de esta manera el desarrollo de características de ligante excelentes. En consecuencia, la adhesión se degrada desventajosamente.

El diámetro de partícula medio de las partículas de aleación de polímero se mide con un medidor de distribución de tamaños de partícula utilizando un método de dispersión lumínica como principio de medición. Entre los ejemplos de medidores de distribución de tamaños de partículas se incluyen Coulter LS230, LS100 y LS13 320 (de Beckman

Coulter, Inc.) y FPAR-1000 (de Otsuka Electronics Co., Ltd.). Estos medidores de distribución de tamaño de partículas pueden evaluar no sólo las partículas primarias de las partículas de aleación de polímero, sino también las partículas secundarias formadas por la aglomeración de las partículas primarias. Por lo tanto, la distribución de tamaños de partícula medida por estos medidores de distribución de tamaño de partículas puede utilizarse como índice del estado de dispersión de las partículas de aleación de polímero contenidas en una suspensión para electrodos positivos. El diámetro de partícula medio de las partículas de aleación de polímero también puede medirse mediante un método de medición de un sobrenadante con el medidor de tamaños de partícula anteriormente indicado tras centrifugar la suspensión para electrodos positivos para sedimentar las partículas de material activo.

1.1.1 Polímero A

Las partículas de aleación de polímero contenidas en la composición ligante para electrodos de la presente invención comprenden el polímero A, que consiste de una o más unidades recurrentes de por lo menos un compuesto seleccionado de entre fluoruro de vinilideno, tetrafluoruro de etileno y hexafluoruro de propileno. Se considera generalmente que un componente polímero fluorado como el polímero A resulta excelente en su conductividad iónica y resistencia a la oxidación y con frecuencia ha sido utilizado en un electrodo positivo. Sin embargo, su adhesión es reducida. Por lo tanto, en la técnica anterior se han realizado estudios para mejorar la adhesión del polímero fluorado mediante diversas modificaciones. Sin embargo, el control preciso de las condiciones de síntesis del polímero resulta necesario en los intentos para mejorar la adhesión mediante la introducción de un grupo funcional en la cadena de polímero y ha resultado difícil conseguir el objetivo.

La presente invención posibilita el desarrollo de adhesión sin deterioro de la conductividad iónica y de la resistencia a la oxidación mediante la utilización del polímero A conjuntamente con el polímero B como partículas de aleación de polímero.

El contenido de la unidad recurrente derivada de fluoruro de vinilideno en el polímero A preferentemente es de entre 50% y 99% en peso, más preferentemente de entre 80% y 98% en peso. El contenido de la unidad recurrente derivada de tetrafluoruro de etileno en el polímero A preferentemente es de entre 1% y 50% en peso, más preferentemente de entre 2% y 20% en peso. El contenido de la unidad recurrente derivada de hexafluoruro de propileno en el polímero A preferentemente es de entre 1% y 50% en peso, más preferentemente de entre 2% y 20% en peso.

El polímero A puede fabricarse fácilmente mediante polimerización en emulsión de por lo menos un monómero insaturado seleccionado de entre los anteriormente indicados fluoruro de vinilideno, tetrafluoruro de etileno y hexafluoruro de propileno.

1.1.2 Polímero B

Las partículas de aleación de polímero contenidas en la composición ligante para electrodos positivos de la presente invención comprende el polímero B según la reivindicación 1 con una unidad recurrente derivada de un éster de ácido carboxílico insaturado. Se considera generalmente que un componente tal como el polímero B presenta una excelente adhesión pero baja conductividad iónica y baja resistencia a la oxidación y por lo tanto el polímero B no ha sido utilizado en un electrodo positivo. Sin embargo, la presente invención ha permitido desarrollar una conductividad iónica y una resistencia a la oxidación satisfactorias, conservando simultáneamente una excelente adhesión, mediante la utilización de una combinación del polímero B y el polímero A como partículas de aleación de polímero.

El éster de ácido carboxílico insaturado derivado de la unidad recurrente que constituye el polímero B es por lo menos un compuesto seleccionado de entre metacrilato de metilo y metacrilato de 2-etilhexilo.

El polímero B puede ser un polímero que presente únicamente una unidad recurrente derivada de un éster de ácido carboxílico insaturado y puede presentar una unidad constituyente derivada de otro monómero insaturado copolimerizable además de la unidad recurrente derivada de un éster de ácido carboxílico insaturado.

El contenido de unidad recurrente derivado de un éster de ácido carboxílico insaturado en el polímero B preferentemente no es inferior a 65% en peso, más preferentemente no es inferior a 75% en peso, basado en el peso total de polímero B.

El monómero insaturado anteriormente indicado se selecciona de entre acrilonitrilo, ácido acrílico y ácido metacrílico.

1.1.2.1 Unidad constituyente derivada de compuesto nitrilo α , β -insaturado

En el caso de que el polímero B presente una unidad recurrente derivada de un compuesto nitrilo α , β -insaturado, la propiedad de hinchado con una solución electrolítica de las partículas de aleación de polímero puede mejorarse adicionalmente. Es decir, la existencia de un grupo nitrilo facilita que el solvente penetre en una estructura de malla compuesta de una cadena polimérica, ensanchando el intervalo entre mallas, de manera que un ión de litio solvatado se mueve fácilmente por dicha estructura de malla. Se considera que la difusividad del ión de litio se mejora de esta manera, con el resultado de que cae la resistencia del electrodo, permitiendo de esta manera obtener excelentes características de carga-descarga.

El compuesto nitrilo α , β -insaturado es acrilonitrilo.

El contenido de la unidad constituyente derivada del compuesto nitrilo α , β -insaturado preferentemente no es superior a 35% en peso, más preferentemente de entre 10% y 25% en peso, basado en el total de todas las unidades constituyentes.

1.1.2.2 Unidad constituyente derivada de ácido carboxílico insaturado

En el caso de que el polímero B presente una unidad constituyente derivada de un ácido carboxílico insaturado, mejora la estabilidad de la suspensión para los electrodos positivos que comprenden la composición ligante para electrodos positivos de la presente invención.

El ácido carboxílico insaturado es ácido acrílico y/o ácido metacrílico. Puede utilizarse por lo menos uno seleccionado de entre ellos.

El contenido de la unidad recurrente derivada del ácido carboxílico insaturado preferentemente no es superior a 15% en peso, más preferentemente de entre 0,3% y 10% en peso, basado en el total de todas las unidades constituyentes.

1.2 Preparación de partículas de aleación de polímero

Las partículas de aleación de polímero contenidas en la composición ligante para electrodos positivos de la presente invención pueden sintetizarse fácilmente mediante procedimiento de polimerización en emulsión conocidos o combinándolos adecuadamente.

Las partículas de aleación de polímero pueden fabricarse fácilmente mediante un método en el que el polímero A que presenta una unidad recurrente derivada de por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste de fluoruro de vinilideno, tetrafluoruro de etileno y hexafluoruro de propileno se sintetiza en primer lugar mediante un método conocido, se añaden monómeros para constituir el polímero B al polímero A, los monómeros se adsorben totalmente en la estructura de malla de las partículas de polímero compuestas de polímero A y los monómeros adsorbidos se polimerizan en la estructura de malla del polímero A para sintetizar el polímero B. Para fabricar las partículas de aleación de polímero mediante dicho método, resulta esencial que los monómeros del polímero B se adsorben por completo en el polímero A. En el caso de que la temperatura de adsorción sea excesivamente baja o el tiempo de adsorción sea excesivamente corto, se obtienen sólo partículas de núcleo-cubierta o partículas con una estructura de tipo RPI en únicamente parte de la capa superficial, y en muchos casos no pueden obtenerse las partículas de aleación de polímero de la presente invención. En el caso de que la temperatura de adsorción sea excesivamente elevada, la presión del sistema de polimerización se eleva excesivamente, lo que resulta desventajoso desde los puntos de vista de la manipulación del sistema de reacción y el control de la reacción. Mediante la prolongación excesiva del tiempo de adsorción no se obtiene un resultado más ventajoso.

Desde el punto de vista anteriormente indicado, la temperatura de adsorción preferentemente es de entre 30°C y 100°C, más preferentemente de entre 40°C y 80°C, y el tiempo de adsorción preferentemente es de entre 1 y 12 horas, más preferentemente de entre 2 y 8 horas. En el caso de que la temperatura de adsorción sea baja, el tiempo de adsorción preferentemente se prolonga y en el caso de que la temperatura de adsorción sea elevada, resulta suficiente un tiempo de adsorción corto. Las condiciones que garantizan que el valor obtenido mediante multiplicación de la temperatura de adsorción (°C) por el tiempo de adsorción (horas) es de entre aproximadamente 120 y 300 (°C•h), preferentemente de entre 150 y 250 (°C•h), resultan adecuadas.

La operación de adsorber los monómeros del polímero B en la estructura de malla del polímero A preferentemente se lleva a cabo en un solvente conocido utilizado para la polimerización en emulsión, por ejemplo en agua.

El contenido de polímero A en las partículas de aleación de polímero preferentemente es de entre 3% y 60% en peso, más preferentemente de entre 5% y 55% en peso, mucho más preferentemente de entre 10% y 50% en peso, particularmente preferentemente de entre 20% y 40% en peso, basado en 100% en peso de partículas de aleación

de polímero. En el caso de que el polímero A se encuentre contenido en las partículas de aleación de polímero en el intervalo anteriormente indicado, mejora el equilibrio entre la conductividad iónica/resistencia a la oxidación y la adhesión.

- 5 La fabricación de las partículas de aleación de polímero de la presente invención, es decir, la polimerización del polímero A, la polimerización del polímero B que se lleva a cabo tras adsorberse los monómeros en el polímero A obtenido, o ambos, pueden llevarse a cabo en presencia de un emulsionante (surfactante) conocido, un iniciador de polimerización y un agente de control del peso molecular.
- 10 Entre los ejemplos del emulsionante anteriormente indicado se incluyen surfactantes aniónicos, tales como sales éster de ácido sulfúrico de un alcohol superior, sales de ácido alquilbencén-sulfónico, sales de ácido alquildifenil-éter-disulfónico, sales de ácido sulfónico alifático, sales de ácido carboxílico alifático, sales de ácido deshidroabiéntico, ácido naftalén-sulfónico; condensados de formalina y sales éster de ácido sulfúrico de un surfactante no iónico; surfactantes no iónicos, tales como alquil-ésteres de polietilenglicol, alquil-fenil-ésteres de polietilenglicol y alquil-éteres de polietilenglicol, y surfactantes basados en el flúor, tales como sales de ácido perfluorobutil-sulfónico, ésteres de ácido fosfórico que contienen grupos perfluoroalquilo, sales de ácido carboxílico que contienen grupos perfluoroalquilo y aductos de perfluoroalquilo-óxido de etileno. Puede utilizarse por lo menos uno seleccionado de entre ellos.
- 15 El iniciador de polimerización anteriormente indicado se selecciona convenientemente de entre iniciadores de polimerización solubles en agua, tales como persulfato de litio, persulfato potásico, persulfato sódico y persulfato amónico, e iniciadores de polimerización solubles en aceite, tales como hidroperóxido de cumeno, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de acetilo, hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de 1,1,3,3,tetrametilbutilo, azobis-isobutironitrilo y 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo). De entre ellos, resultan particularmente preferentes persulfato potásico, persulfato sódico, hidroperóxido de cumeno o hidroperóxido de t-butilo. La cantidad del iniciador de polimerización no se encuentra particularmente limitada aunque se fija convenientemente en consideración a la composición del monómero, el pH del sistema de reacción de polimerización y una combinación con otros aditivos.
- 20 Entre los ejemplos del agente de control del peso molecular anteriormente indicado se incluyen alquil-mercaptanos, tales como n-hexil-mercaptano, n-octil-mercaptano, t-octil-mercaptano, n-dodecil-mercaptano, t-dodecil-mercaptano y n-estearil-mercaptano; compuestos xantógeno, tales como disulfuro de dimetilxantógeno y disulfuro de diisopropil-xantógeno; compuestos tiuramo, tales como terpinoleno, disulfuro de tetrametil-tiuramo, disulfuro de tetraetil-tiuramo y monosulfuro de tetrametil-tiuramo; compuestos fenol, tales como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y fenol estirenado; compuestos alilo, tales como alcohol alílico; compuestos de hidrocarburo halogenado, tales como diclorometano, dibromometano y tetrabromuro de carbono; compuestos de éter vinílico, tales como α -benciloxi-estireno, α -benciloxi-acrilonitrilo y α -benciloxi-acrilamida; y trifenil-etano, pentafenil-etano, acroleína, metacroleína, ácido tioglicólico, ácido tiomálico, tioglicolato de 2-etilhexilo y dímero de α -metil-estireno. Puede utilizarse por lo menos uno seleccionado de entre ellos.

40 1.3 Composición ligante para electrodos positivos

La composición ligante para electrodos positivos de la presente invención comprende las partículas de aleación de polímero anteriormente indicadas. Preferentemente es un látex que contiene las partículas de aleación de polímero anteriormente indicadas en un medio acuoso en un estado emulsionado.

Como el látex se utiliza directamente como la composición ligante para electrodos positivos de la presente invención una mezcla de reacción de polimerización obtenida tras sintetizar (polimerizar) las partículas de aleación de polímero y preferentemente tras terminarse la reacción, tras ajustar su propiedad líquida según se requiera. Por lo tanto, la composición ligante para electrodos positivos de la presente invención puede contener otros componentes, tales como un emulsionante, un iniciador de polimerización o su residuo, un surfactante y un neutralizante además de las partículas de aleación de polímero anteriormente indicadas. El contenido total de los demás componentes preferentemente no es superior a 3% en peso, más preferentemente no es superior a 2% en peso, basado en el peso de contenido sólido de la composición.

La concentración de contenido sólido de la composición ligante para electrodos positivos de la presente invención (la proporción entre el peso total de componentes aparte del medio acuoso en la composición, y el peso total de la composición) preferentemente es de entre 30% y 50% en peso, más preferentemente de entre 35% y 45% en peso.

El pH de la composición ligante para electrodos positivos preferentemente es aproximadamente neutra, más preferentemente es de entre 6,0 y 8,5, particularmente preferentemente de entre 7,0 y 8,0. Para ajustar el pH de la composición puede utilizarse un ácido o base soluble en agua conocido. Entre los ejemplos del ácido se incluyen

ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico, y entre los ejemplos de la base se incluyen hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio y agua amoniacal.

2. Suspensión para electrodos positivos

Puede prepararse una suspensión para electrodos positivos mediante la utilización de la composición ligante para electrodos positivos de la presente invención.

La suspensión para electrodos positivos es un líquido de dispersión utilizado para formar una capa de material activo sobre un colector de corriente mediante la aplicación de la misma sobre la superficie del colector de corriente y su secado. La suspensión contiene por lo menos las partículas de aleación de polímero anteriormente indicadas, partículas de material activo y agua, y preferentemente contiene además un agente que proporciona conductividad.

2.1 Características de la suspensión para electrodos positivos

La proporción (D_a/D_b) entre el diámetro de partícula medio (D_a) de las partículas de aleación de polímero y el diámetro medio de partícula (D_b) de las partículas de material activo contenidas en la suspensión para electrodos positivos preparadas mediante la utilización de la composición ligante para electrodos positivos de la presente invención se encuentra comprendida en el intervalo de entre preferentemente 0,01 y 1,0, más preferentemente de entre 0,05 y 0,5. El significado técnico de lo anterior es el siguiente.

La suspensión para electrodos positivos contiene agua como medio de dispersión. En la etapa de secado de la película de recubrimiento formada tras aplicar esta suspensión para electrodos positivos en la superficie del colector de corriente, se confirma la migración de por lo menos uno de entre las partículas de aleación de polímero y las partículas de material activo. Es decir, las partículas se desplazan en la dirección del grosor de la película de recubrimiento al ser recibidas por la función de tensión superficial. Más concretamente, por lo menos uno de entre las partículas de aleación de polímero y las partículas de material activo se desplaza hacia un lado opuesto al lado en contacto con el colector de corriente de la película de recubrimiento, es decir, una cara de interfaz gas-sólido en donde se evapora el agua. En el caso de que se produzca esta migración, la distribución de las partículas de aleación de polímero y las partículas de material activo se vuelve no uniforme en la dirección del grosor de la película de recubrimiento, deteriorando de esta manera las características del electrodo positivo y perjudicando la adhesión. Por ejemplo, en el caso de que las partículas de aleación de polímero que funcionan como un ligante sangran hacia la cara de interfaz gas-sólido de la capa de material activo y la cantidad de partículas de aleación de polímero en la interfaz entre el colector de corriente y la capa de material activo baja hasta un valor relativamente bajo, resulta bloqueada la infiltración en la capa de material activo de la solución electrolítica, de manera que no se obtienen características eléctricas satisfactorias y la adhesión entre el colector de corriente y la capa de material activo se vuelve insatisfactoria, resultando en el desprendimiento. Además, las partículas de aleación de polímero sangran, deteriorando de esta manera la lisura de la superficie de la capa de material activo.

Sin embargo, en el caso de que la proporción (D_a/D_b) de los diámetros de partícula medios de ambas partículas se encuentre comprendida dentro del intervalo anteriormente indicado, resulta posible suprimir la incidencia del problema anteriormente indicado, y puede fabricarse con facilidad un electrodo positivo con excelentes características eléctricas y de adhesión. En el caso de que la proporción (D_a/D_b) sea inferior al intervalo anteriormente indicado, la diferencia de diámetro de partícula medio entre las partículas de aleación de polímero y las partículas de material activo se vuelve pequeña, con el resultado de que el área de contacto entre las partículas de aleación de polímero y las partículas de material activo se vuelve pequeño, de manera que la caída de resistencia de los polvos puede resultar insatisfactoria. En el caso de que la proporción (D_a/D_b) sea superior al intervalo anteriormente indicado, la diferencia de diámetro de partícula medio entre las partículas de aleación de polímero y las partículas de material activo se vuelve excesivamente grande, de manera que la fuerza de adhesión de las partículas de aleación de polímero puede resultar insatisfactoria y la cohesividad con el colector de corriente y la capa de material activo puede resultar insuficiente.

La suspensión anteriormente indicada para electrodos positivos presenta una concentración de contenido sólido (la proporción entre el peso total de componentes aparte del solvente contenido en la suspensión y el peso total de la suspensión) preferentemente es de entre 20% y 80% en peso, más preferentemente de entre 35% y 75% en peso.

La suspensión anteriormente indicada para electrodos positivos presenta una tendencia a formar hilos ("fibrosidad") de preferentemente 30% a 80%, más preferentemente de 33% a 79% y mucho más preferentemente de 35% a 78%. En el caso de que el nivel de "fibrosidad" caiga a un nivel inferior al intervalo anteriormente indicado y se aplique la suspensión para electrodos positivos al colector de corriente, la nivelación se vuelve insatisfactoria, de manera que puede resultar difícil obtener un grosor uniforme de un electrodo positivo. En el caso de que se utilice un electrodo positivo de grosor no uniforme, se produce una distribución en el plano de la reacción de carga/descarga, dificultando de esta manera el desarrollo de un rendimiento estable de la batería; en el caso de que el nivel de

fibrosidad exceda el intervalo anteriormente indicado y se aplique la suspensión para electrodos positivos al colector de corriente, existe una tendencia al goteo, de manera que es difícil que se obtenga un electrodo positivo de calidad estable. En el caso de que el nivel de fibrosidad se encuentre comprendido dentro del intervalo anteriormente indicado, puede suprimirse la aparición de dichos problemas y resulta fácil fabricar un electrodo positivo con excelentes características eléctricas y adhesión.

El nivel de fibrosidad en el presente texto se mide de la manera siguiente.

En primer lugar, se prepara un vaso de Zahn con una abertura de 5,2 mm de diámetro al nivel del fondo (vaso Zahn de viscosidad nº 5 fabricado por Taiyu Kizai Co., Ltd.). Con dicha abertura cerrada, se vertieron 40 g de la suspensión para electrodos positivos en el vaso de Zahn. A continuación, con la abertura abierta, se dejó salir la suspensión para electrodos positivos por la abertura. El tiempo en que se abre la abertura se representa como T_0 ; el tiempo en que finaliza la formación de hilo (fibrosidad) de la suspensión para electrodos positivos se representa como T_A y el tiempo en que finaliza la salida de la suspensión para electrodos positivos se representa como T_B ; el nivel de fibrosidad en el presente texto puede obtenerse mediante la expresión matemática (1) siguiente.

$$\text{Fibrosidad (\%)} = \left(\frac{T_A - T_0}{T_B - T_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Posteriormente se proporciona una descripción detallada de cada componente aparte de las partículas de aleación de polímero contenidas en la suspensión anteriormente indicada para electrodos positivos.

2.2 Partículas de material activo

El material que constituye las partículas de material activo contenido en la suspensión para electrodos positivos no se encuentra particularmente limitado y puede seleccionarse un material adecuado según el tipo de dispositivo de almacenamiento eléctrico de interés. Sin embargo, las partículas de material activo contenidas en la suspensión para electrodos positivos que se fabrica mediante la utilización de la composición ligante para electrodos positivos de la presente invención preferentemente es un óxido que contiene átomo de litio, más preferentemente un óxido que contiene átomo de litio que presenta una estructura de olivina.

El óxido que contiene átomo de litio que presenta una estructura de olivina anteriormente indicado es un compuesto representado por la fórmula general siguiente: (1) y que presenta una estructura cristalina de olivina.



(en la fórmula (1) anterior, M es por lo menos un ión metálico seleccionado de entre el grupo que consiste de Mg, Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Ga, Ge y Sn; X es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste de Si, S, P y V; x es un número que satisface $0 < x < 1$, y la valencia total del ión Li y el ión M es +3).

El potencial del electrodo positivo del óxido que contiene átomo de litio que presenta una estructura de olivina anteriormente indicado difiere según el tipo del elemento metal M. Por lo tanto, el voltaje de la batería puede fijarse en cualquier valor mediante la selección del tipo de elemento metal M. Entre los ejemplos típicos del óxido que contiene átomo de litio que presenta una estructura de olivina se incluyen LiFePO_4 , LiCoPO_4 and $\text{Li}_{0,90}\text{Ti}_{0,05}\text{Nb}_{0,05}\text{Fe}_{0,30}\text{Co}_{0,30}\text{Mn}_{0,30}\text{PO}_4$. Debido a que un compuesto de hierro como materia prima de LiFePO_4 de entre los anteriores resulta fácil de obtener y es económico, resulta preferente LiFePO_4 . Debido a que un compuesto que presenta un ión de Co, un ión de Ni o un ión de Mn en sustitución del ión Fe contenido en el compuesto anteriormente indicado presenta la misma estructura cristalina que el compuesto anteriormente indicado, presenta el mismo efecto como material activo de electrodo positivo.

El diámetro de partícula medio (D_b) de las partículas de material activo se selecciona para satisfacer la proporción anteriormente indicada (D_a/D_b), preferentemente de entre 0,4 y 10 mm, más preferentemente de entre 0,5 y 7 mm.

En el caso de que el diámetro de partícula medio de las partículas de material activo se encuentre comprendido dentro del intervalo anteriormente indicado, la distancia de difusión del litio contenido en las partículas de material activo se vuelve corto, permitiendo de esta manera reducir la resistencia producida por la eliminación e inserción del litio en el tiempo de carga y descarga, con el resultado de mejorar adicionalmente las características de carga-descarga. Además, en el caso de que la suspensión para electrodos positivos contenga un agente que proporcione conductividad, que se indicará posteriormente en la presente memoria, debido a que el diámetro de partícula medio de las partículas de material activo se encuentra comprendido dentro del intervalo anteriormente indicado, puede conseguirse un área de contacto suficiente entre las partículas de material activo y el agente que proporciona conductividad, mejorando de esta manera la conductividad de electrones del electrodo positivo y reduciendo adicionalmente la resistencia del electrodo positivo.

El diámetro de partícula medio (Db) de las partículas de material activo es un valor de diámetro de partícula (D50) que garantiza que la frecuencia acumulada sea de 50% en términos de porcentaje de volumen, obtenido mediante la medición de la distribución de tamaños de partícula con un medidor de la distribución de tamaños de partícula utilizando un método de difracción láser como principio de medición. Entre los ejemplos del medidor de distribución de tamaños de partícula de tipo difracción láser se incluyen HORIBA serie LA-300 y HORIBA serie LA-920 (de Horiba, Ltd.). Este medidor de distribución de tamaño de partículas evalúa no sólo las partículas primarias de las partículas de material activo, sino también las partículas secundarias formadas por la aglomeración de las partículas primarias. Por lo tanto, el diámetro de partícula medio (Db) obtenido mediante dicho medidor de distribución de tamaños de partícula puede utilizarse como índice del estado de dispersión de las partículas de material activo contenidas en la suspensión para electrodos positivos.

El diámetro de partícula medio (Db) de las partículas de material activo también puede medirse mediante centrifugación de la suspensión para electrodos positivos para sedimentar las partículas de material activo, eliminando el sobrenadante y midiendo las partículas de material activo precipitadas mediante el método anteriormente indicado.

2.3 Agua

La suspensión anteriormente indicada para electrodos positivos contiene además agua. En el caso de que la suspensión contenga agua, mejora la estabilidad de la suspensión para electrodos positivos y resulta posible fabricar un electrodo positivo con elevada reproducibilidad. Debido a que el agua presenta una tasa de evaporación más alta que un solvente de alto punto de ebullición (tal como N-metilpirrolidona) que se utiliza generalmente en la suspensión para electrodos positivos, puede esperarse la mejora de la productividad mediante la reducción del tiempo de eliminación de solvente y la supresión de la migración de las partículas.

2.4 Otros componentes

La suspensión anteriormente indicada para electrodos positivos puede contener otros componentes según se requiera además de los componentes anteriormente indicados. Entre los demás componentes se incluyen un agente que proporciona conductividad, un medio no acuoso y un espesante.

2.4.1 Agente que proporciona conductividad

Entre los ejemplos del agente que proporciona conductividad anteriormente indicado se incluyen carbono para baterías secundarias de ión litio, óxido de cobalto para el electrodo positivo de una batería secundaria de níquel-hidrógeno y polvos de níquel, óxido de cobalto, óxido de titanio y carbono para el electrodo negativo de la batería secundaria de níquel-hidrógeno. Entre los ejemplos del carbono para la utilización en ambas baterías se incluyen grafito, carbono activado, negro de acetileno, negro de horno, grafito, fibras de carbono y fullereno. De entre ellos puede utilizarse preferentemente negro de acetileno o negro de horno. La cantidad del agente que proporciona conductividad preferentemente no es superior a 20 partes en peso, más preferentemente 1 a 15 partes en peso, particularmente preferentemente 2 a 10 partes en peso, basado en 100 partes en peso de las partículas de material activo.

2.4.2 Medio no acuoso

La suspensión anteriormente indicada para electrodos positivos puede contener un medio no acuoso que presenta un punto de ebullición estándar de entre 80°C y 350°C desde el punto de vista de mejora de su capacidad de recubrimiento. Entre los ejemplos del medio no acuoso se incluyen compuestos amida, tales como N-metilpirrolidona, dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida; hidrocarburos, tales como tolueno, xileno, n-dodecano y tetralina; alcoholes, tales como 2-etil-1-hexanol, 1-nonanol y alcohol laurílico; cetonas, tales como metil-etil-cetona, ciclohexanona, forona, acetofenona e isoforona; ésteres, tales como acetato de bencilo, butirato de isopentilo, metil-lactato, etil-lactato y butil-lactato; compuestos amina, tales como o-toluidina, m-toluidina y p-toluidina; lactonas, tales como γ -butirolactona y δ -butirolactona; y compuestos sulfóxido sulfona, tales como dimetil-sulfóxido y sulfolano. Puede utilizarse por lo menos uno seleccionado de entre ellos. De entre ellos, preferentemente se utiliza N-metilpirrolidona, desde los puntos de vista de la estabilidad de las partículas de aleación de polímero y la manipulabilidad en el tiempo de aplicación de la suspensión para electrodos positivos.

2.4.3 Espesante

La suspensión anteriormente indicada para electrodos positivos puede contener un espesante desde el punto de vista de la mejora de su capacidad de recubrimiento. Entre los ejemplos del espesante se incluyen compuestos de celulosa, tales como carboximetil-celulosa, metil-celulosa e hidroxipropil-celulosa; sales amónicas y sales de metal alcalino de los compuestos de celulosa anteriormente indicados; ácidos policarboxílicos, tales como ácido

poli(meta)acrílico y ácido poli(meta)acrílico modificado; sales de metal alcalino de los ácidos policarboxílicos anteriormente indicados; (co)polímeros basados en el alcohol polivinílico, tales como alcohol polivinílico, alcohol polivinílico modificado y copolímero de etileno-alcohol vinílico, y polímeros solubles en agua, tales como productos saponificados de un copolímero de un ácido carboxílico insaturado, tal como ácido (meta)acrílico, ácido maleico o ácido fumárico y un éster de vinilo. De entre ellos, resultan particularmente preferentes como espesantes las sales de metal alcalino de carboximetil-celulosa y las sales de metal alcalino de ácido poli(meta)acrílico.

Entre los productos disponibles comercialmente de dichos espesantes se incluyen CMC1120, CMC1150, CMC2200, CMC2280 y CMC2450 (de Daicel Chemical Industries, Ltd.) como sales de metal alcalino de carboximetil-celulosa.

En el caso de que la suspensión para electrodos positivos contenga un espesante, el contenido del espesante preferentemente no es superior a 20% en peso, más preferentemente es de entre 0,1% y 15% en peso, mucho más preferentemente es de entre 0,5% y 10% en peso, basado en el contenido de sólidos totales de la suspensión para electrodos positivos.

2.5 Procedimiento de producción de suspensión para electrodos positivos

La suspensión anteriormente indicada para electrodos positivos puede prepararse mediante la mezcla de las partículas de aleación de polímero anteriormente indicadas, partículas de material activo, agua y aditivos opcionales. Estas sustancias pueden mezclarse entre sí mediante agitación por medios conocidos, tales como un agitador, un aparato desespumante, un molino de perlas o un homogeneizador de alta presión.

Por lo menos parte del procedimiento de preparación de la suspensión para electrodos positivos (la operación de mezclar entre sí los componentes) se lleva a cabo preferentemente bajo presión reducida. Lo anterior puede evitar la formación de burbujas de aire en la capa de electrodo positivo obtenida. La presión reducida preferentemente es de entre $5,0 \times 10^4$ y $5,0 \times 10^5$ Pa como presión absoluta.

Respecto a la mezcla y agitación para la preparación de la suspensión para electrodos positivos, debe seleccionarse un mezclador capaz de agitar dichos componentes en grado suficiente para que no persista un aglomerado de las partículas de material activo en la suspensión, así como condiciones de dispersión necesarias y satisfactorias. El grado de dispersión puede medirse con un medidor de partículas, y la mezcla y la dispersión preferentemente se llevan a cabo para garantizar que se eliminen los aglomerados de un tamaño de 100 μm o más. Entre los ejemplos de mezclador que satisfacen dicha condición se incluyen el molino de bolas, el molino de arena, el dispersador de pigmentos, la trituradora, el dispersor ultrasónico, el homogeneizador, el mezclador planetario y el mezclador Hobart.

3. Electrodo positivo

El electrodo positivo puede fabricarse mediante la aplicación de la suspensión anteriormente indicada para electrodos positivos en la superficie de un colector de corriente adecuado, tal como lámina metálica, para formar una película de recubrimiento y secar la película de recubrimiento. En el electrodo positivo fabricado tal como se ha indicado anteriormente, una capa de material activo que contiene las partículas de aleación de polímero anteriormente indicadas, las partículas de material activo y componentes opcionales según se requiera, se integran en la parte superior del colector de corriente. El electrodo positivo en el que se ha formado una capa de la suspensión anteriormente indicada para electrodos positivos sobre la superficie del colector de corriente presenta una elevada cohesividad con el colector de corriente y la capa de material activo y una elevada característica de tasa de carga-descarga que es una de sus características eléctricas. Este electrodo positivo resulta adecuado como el electrodo positivo de un dispositivo de almacenamiento eléctrico.

El colector de corriente no se encuentra particularmente limitado en el caso de que esté realizado de un material conductor. En una batería secundaria de ión de litio, se utiliza un colector de corriente realizado de un metal, tal como hierro, cobre, aluminio, níquel o acero inoxidable. Particularmente en el caso de que se utilice aluminio en el electrodo positivo y se utilice cobre en el electrodo negativo, se consigue más destacadamente el efecto del electrodo positivo fabricado mediante la utilización de la suspensión para electrodo positivo de la presente invención. En una batería secundaria de níquel-hidrógeno se utiliza como colector de corriente un metal punzonado, un metal expandido, una malla metálica, una espuma metálica, un producto sinterizado de fibra metálica de tipo malla o una lámina de resina con recubrimiento metálico.

Aunque la forma y grosor del colector de corriente no se encuentran particularmente limitados, el colector de corriente preferentemente es similar a una lámina con un grosor de entre aproximadamente 0,001 y 0,5 mm.

El método de aplicación de la suspensión para electrodos positivos en el colector de corriente no se encuentra particularmente limitado. La suspensión para electrodos positivos puede aplicarse mediante recubrimiento con rasqueta, recubrimiento por inmersión, recubrimiento con rodillos a contragiro, recubrimiento con rodillos directo, recubrimiento mediante fotograbado, recubrimiento por extrusión, inmersión o con brocha. Aunque la cantidad de

aplicación de la suspensión para electrodos positivos no se encuentra particularmente limitada, el grosor de la capa de material activo formado tras eliminar el medio líquido preferentemente es de entre 0,005 y 5 mm, más preferentemente de entre 0,01 y 2 mm.

5 El método de secado de la película de recubrimiento tras el recubrimiento (el método de eliminación del agua y un medio no acuoso utilizado opcionalmente (colectivamente denominados en lo sucesivo "medio líquido")) no se encuentra particularmente limitado y puede utilizarse el secado con aire templado, aire caliente, aire de baja humedad, secado al vacío, o secado mediante la aplicación de radiación del infrarrojo (lejano) o un haz de electrones. La velocidad del secado se fija convenientemente de un intervalo en el que la capa de material activo no resulta agrietada por la concentración de tensión o la capa de material activo no resulta separada del colector de corriente, de manera que el medio líquido puede eliminarse con la máxima rapidez.

Además, el colector de corriente tras el secado preferentemente se comprime para incrementar la densidad de la capa de material activo. La compresión puede llevarse a cabo con una prensa de metales o una prensa de rodillos. La densidad de la capa de material activo tras la compresión preferentemente es de entre 1,6 y 2,4 g/cm³, más preferentemente de entre 1,7 y 2,2 g/cm³.

4. Dispositivo de almacenamiento eléctrico

20 Puede fabricarse un dispositivo de almacenamiento eléctrico mediante la utilización del electrodo positivo anteriormente indicado.

El dispositivo de almacenamiento eléctrico presenta el electrodo positivo anteriormente indicado, contiene una solución electrolítica y puede fabricarse mediante la utilización de componentes tales como un separador según un método utilizado comúnmente. Como método de fabricación más específico, se ensamblan entre sí un electrodo negativo y un electrodo positivo con un separador entre ellos, el conjunto resultante se enrolla o se dobla según la forma de una batería y se introduce en un recipiente para baterías, se inyecta una solución electrolítica en el recipiente para baterías y se sella el recipiente para baterías. La forma de la batería puede ser de moneda, botón o lámina, cilíndrica, cuadrada o plana.

30 La solución electrolítica puede ser líquida o gel, y una solución electrolítica que pueda servir eficazmente como batería puede seleccionarse de entre soluciones electrolíticas conocidas que se utilizan en dispositivos de almacenamiento eléctrico según los tipos de material activo de electrodo negativo y de material activo de electrodo positivo.

35 La solución electrolítica puede ser una solución que contenga un electrolito disuelto en un solvente adecuado.

40 Como el electrolito anteriormente indicado puede utilizarse una sal de litio convencionalmente conocida para baterías secundarias de ión de litio. Entre los ejemplos de la sal de litio se incluyen LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiB₁₀Cl₁₀, LiAlCl₄, LiCl, LiBr, LiB(C₂H₅)₄, LiCF₃SO₃, LiCH₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N y carboxilato de litio-ácido graso inferior.

45 El solvente para disolver el electrolito anteriormente indicado no se encuentra particularmente limitado y entre los ejemplos del mismo se incluyen compuestos carbonato, tales como carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de metil-etilo y carbonato de dietilo; compuestos de lactona, tales como γ-butil-lactona; compuestos éter, tales como trimetoximetano, 1,2-dimetoxietano, éter dietílico, 2-etoxietano, tetrahidrofurano y 2-metiltetrahidrofurano, y compuestos sulfóxido, tales como dimetil-sulfóxido.

50 La concentración del electrolito en la solución electrolítica preferentemente es de entre 0,5 y 3,0 moles/l, más preferentemente de entre 0,7 y 2,0 moles/l.

Una solución acuosa convencionalmente conocida de hidróxido potásico que presenta una concentración de 5 moles/l o más puede utilizarse como la solución de electrolito para baterías secundarias de níquel-hidrógeno.

Ejemplos

55 Los ejemplos siguientes se proporcionan con el fin de ilustrar mejor la presente invención pero no deben considerarse en modo alguno como limitativos.

60 Las "partes" y "%" en los ejemplos y ejemplos comparativos siguientes están basados en masa, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

<Preparación de composición ligante>

(1) Síntesis de polímero A

5 Tras sustituir por completo con nitrógeno el interior de un autoclave con un volumen interior de aproximadamente 6 litros y dotado de un agitador electromagnético, se alimentaron 2,5 litros de agua pura desoxidada y 25 g de perfluorodecanoato amónico como emulsionante y se calentaron hasta 60°C bajo agitación a 350 rpm. A continuación, se alimentó en el autoclave un gas mixto de 70% de fluoruro de vinilideno (VDF) y 30% de hexafluoruro de propileno (HFP) como monómeros hasta que la presión interna alcanzó 20 kg/cm². Se inyectaron 25 g de una solución de Freon 113 que contenía 20% de peroxidicarbonato de diisopropilo como iniciador de polimerización, mediante la utilización de un gas nitrógeno para iniciar la polimerización. Se inyectó un gas mixto de 60,2% de VDF y 39,8% de HFP en el autoclave, manteniendo la presión interna a 20 kg/cm³ durante la polimerización, de manera que se mantuviese la presión a 20 kg/cm². Debido a que la tasa de polimerización caía a medida que se producía la polimerización, tras el paso de 3 horas, se inyectó la misma cantidad de la misma solución de iniciador de polimerización utilizada anteriormente en el autoclave mediante la utilización del gas nitrógeno para continuar la reacción durante 3 horas adicionales. A continuación, se enfrió la solución de reacción y se detuvo la agitación simultáneamente, se descargaron los monómeros no reaccionados y se terminó la reacción, obteniendo una dispersión acuosa que contenía 40% de partículas finas de polímero A.

20 Al obtener el polímero obtenido mediante RMN-F¹⁹, la proporción de masas de VDF a HFP era de 21/4.

(2) Síntesis de partículas de aleación de polímero (polimerización de polímero B)

25 Tras sustituir por completo con nitrógeno el interior de un matraz separable con un volumen de 7 litros, se alimentaron 1.600 g (correspondientes a 25 partes del polímero A) de la dispersión acuosa que contenía partículas finas de polímero A obtenidas en (1), 0,5 partes de ADEKA REASOAP SR1025 (nombre comercial, fabricado por ADEKA Corporation), 30 partes de metacrilato de metilo (MMA), 40 partes de acrilato de 2-etilhexilo (AHE), 5 partes de ácido metacrílico (AMA) y 130 partes de agua, en el matraz separable en secuencia y se agitaron a 70°C durante 3 horas de manera que se adsorbiesen los monómeros en el polímero A. A continuación, se añadieron 20 ml de una solución de tetrahidrofurano que contenía 0,5 partes de azobis-isobutironitrilo, que es un iniciador de polimerización soluble en aceite, y se calentó a 75°C para llevar a cabo la reacción durante 3 horas y adicionalmente a 85°C durante 2 horas. Tras enfriar la solución de reacción, se terminó la reacción y se ajustó el pH de la solución de reacción a 7 con una solución acuosa de hidróxido sódico 2,5 N, de manera que se obtuviese una dispersión acuosa (composición ligante) que contenía 40% de partículas de polímero.

35 Al medir la distribución de tamaños de partícula de la dispersión acuosa obtenida mediante la utilización de un medidor de distribución de tamaños de partícula utilizando un método de dispersión lumínica dinámica como principio de medición (FPAR-100 de Otsuka Electronics Co., Ltd.) con el fin de obtener su diámetro de partícula modal a partir de la distribución de tamaños de partícula, se obtuvo que el diámetro de partícula medio en número era de 330 nm.

45 Se alimentaron aproximadamente 10 g de la dispersión acuosa obtenida en una placa de Petri de teflón con un diámetro de 8 cm y se secó a 120°C durante 1 hora para formar una película. Se dosificaron con precisión 1 g de la película obtenida (polímero), se recogieron, se sumergieron en 400 ml de tetrahidrofurano (THF) y se agitaron a 50°C durante 3 horas. Tras obtener el contenido insoluble en THF a partir de un valor de medición del peso (Y(g)) del residuo obtenido mediante la evaporación y eliminación del THF como materia de disolución basándose en la ecuación (2) tras filtrar la fase de THF con una red metálica de malla 300 para separar las materias insolubles, se obtuvo que el contenido insoluble en THF de las partículas de polímero anteriormente indicadas era de 85%.

$$\text{Contenido insoluble en THF (\%)} = \{(1-Y)/1\} \times 100 \quad (2)$$

50 Además, tras medir las partículas finas obtenidas con un calorímetro diferencial de barrido (CDB), no se observó ninguna temperatura de fusión T_m y se observó una única temperatura de transición vítrea T_g a -2°C. Por lo tanto, se considera que las partículas de polímero obtenidas eran partículas de aleación de polímero.

<Preparación de partículas de material activo>

55 Se trituró fosfato de hierro-litio (LiFePO₄) disponible comercialmente con un mortero de ágata y las partículas obtenidas se clasificaron con un tamiz con el fin de obtener partículas de material activo con un diámetro de partícula (valor D₅₀) de 0,5 mm.

60 <Preparación de suspensión para electrodos positivos>

Se inyectó 1 parte (en términos de contenido de sólidos) de un espesante (CMC1120 de Daicel Chemical Industries, Ltd.), 100 partes de las partículas de material activo preparadas en la sección "preparación de partículas de material activo" anterior, 5 partes de negro de acetileno y 68 partes de agua, en un mezclador planetario de doble husillo (TK Hivis Mix 2P-03 de Primix Corporation) y se agitaron a 60 rpm durante 1 hora. A continuación, se añadió la composición ligante preparada en la sección "preparación de composición ligante" anterior para garantizar que la cantidad de partículas de polímero contenidas en la composición alcanzase un valor mostrado en la Tabla 1 y se agitaron adicionalmente con el fin de obtener una pasta. Se añadió agua a la pasta obtenida para ajustar el contenido de sólidos a 50% y la solución resultante se agitó y se mezcló con un dispositivo de desespumado-agitación (mezclador Thinky de Thinky Corporation) a 200 rpm durante 2 minutos, a 1.800 rpm durante 5 minutos y adicionalmente a 1.800 rpm durante 1,5 minutos bajo vacío (aproximadamente $5,0 \times 10^3$ Pa) con el fin de preparar una suspensión para electrodos positivos.

- Medición del nivel de fibrosidad de la suspensión para electrodos positivos

Se midió el nivel de fibrosidad de dicha suspensión para electrodos positivos de la manera siguiente.

En primer lugar, se preparó un vaso de Zahn con una abertura de 5,2 mm de diámetro al nivel del fondo de este recipiente (vaso Zahn de viscosidad nº 5 fabricado por Taiyu Kizai Co., Ltd.). Con la abertura de dicho vaso de Zahn cerrada, se vertieron 40 g de la suspensión para electrodos positivos preparada anteriormente en el vaso. Tras abrir la abertura, salió la suspensión del vaso. En este punto, el tiempo en que se abrió la abertura se representó como T_0 y el tiempo durante el que la suspensión siguió formando un hilo durante su flujo de salida del vaso se midió visualmente y se representó como T_A . Además, se continuó la medición tras cesar la suspensión de formar hilo y se midió el tiempo T_B en que la suspensión para electrodos positivo dejó de fluir hacia el exterior. Se obtuvo el nivel de fibrosidad de la suspensión mediante inserción de los valores medidos T_0 , T_A y T_B en la expresión matemática (1) anteriormente proporcionada.

<Fabricación y evaluación de electrodo positivo y dispositivo de almacenamiento eléctrico>

(1) Fabricación del electrodo positivo

La suspensión para electrodos positivos preparada anteriormente se aplicó uniformemente en la superficie de un colector de corriente compuesto de lámina de aluminio con una rasqueta para garantizar que el grosor de la película tras el secado fuese de 100 μm y se secó a 120°C durante 20 minutos. A continuación, se comprimió la película de recubrimiento con una prensa de rodillos para garantizar que la densidad de la película (capa de material activo) alcanzase el valor mostrado en la Tabla 1 de manera que se obtuviese un electrodo positivo.

(2) Evaluación de la proporción de agrietamiento del electrodo positivo

Se cortó dicho electrodo positivo en una placa polar con un grosor de 2 mm y una longitud de 10 cm y se llevó a cabo un ensayo de pliegue repetido mediante el pliegue de la placa de electrodo positivo a lo largo de una barra redonda de 2 mm de diámetro en la dirección de la anchura 100 veces. Se observó el tamaño de cada grieta formada a lo largo de la barra redonda y se midió visualmente para obtener la proporción de agrietamiento. Se define la proporción de agrietamiento mediante la ecuación siguiente (3).

$$\text{Proporción de agrietamiento (\%)} = \left\{ \frac{\text{long. de agriet. (mm)}}{\text{longitud de placa polar completa (mm)}} \right\} \times 100 \quad (3)$$

Una placa de electrodo de excelentes flexibilidad y adhesión presenta una proporción de agrietamiento baja. Aunque la proporción de agrietamiento deseablemente es de 0%, al producir las placas polares al enrollar una placa de electrodo positivo y una placa de electrodo negativo espiralmente con un separador entre ellas, se permite una proporción de agrietamiento de hasta 20%. Sin embargo, en el caso de que la proporción de agrietamiento sea superior a 20%, la placa de electrodo positivo se rompe con facilidad y resulta imposible fabricar placas polares, reduciendo de esta manera la productividad de placas polares. Por lo tanto, se considera que el valor umbral de proporción de agrietamiento es de 20%.

En la Tabla 1 se muestran los resultados de las mediciones de proporción de agrietamiento.

(3) Fabricación del electrodo negativo

Se inyectaron 4 partes (en términos de contenido de sólidos) de polifluoruro de vinilideno (PVDF), 100 partes (en términos de contenido de sólidos) de grafito como un material activo de electrodo negativo y 80 partes de N-metilpirrolidona (NMP), en un mezclador planetario de doble husillo (TK Hivis Mix 2P-03 de Primix Corporation) y se agitaron a 60 rpm durante 1 hora. A continuación se inyectaron 20 partes de NMP en el mezclador y se agitaron con

un dispositivo desespumante-agitador (mezclador Thinky de Thinky Corporation) a 200 rpm durante 2 minutos, a 1.800 rpm durante 5 minutos y adicionalmente a 1.800 rpm durante 1,5 minutos bajo vacío para preparar una suspensión para electrodos negativos.

5 La suspensión para electrodos negativos preparada anteriormente se aplicó uniformemente en la superficie de un colector de corriente compuesto de lámina de cobre con una rasqueta y se secó a 120°C durante 20 minutos para garantizar que el grosor de la película de recubrimiento tras el secado alcanzase 150 mm. A continuación, se comprimió la película de recubrimiento con una prensa de rodillos para garantizar que la densidad de la película alcanzase 1,5 g/cm³, obteniendo de esta manera un electrodo negativo.

10

(4) Ensamblaje de celda de batería de ión de litio

15 Un producto moldeado obtenido mediante punzonado del electrodo negativo fabricado en "(2) fabricación de electrodo negativo" a partir de un trozo de 16,16 mm de diámetro en una caja con guantes con atmósfera interior sustituida por Ar para garantizar que el punto de condensación fuese de -80°C o inferior y para moldearlo se introdujo en una celda tipo moneda bipolar (HS Flat Cell de Hohsen Corporation). A continuación, se colocó un separador (Celgard nº 2400 de Celgard Co., Ltd.) que estaba compuesto de una película porosa de polipropileno que presentaba un diámetro de 24 mm sobre el producto moldeado, se inyectaron 500 ml de una solución electrolítica de manera que no contuviese aire, un producto obtenido mediante punzonado del electrodo positivo fabricado en "(1) fabricación del electrodo positivo" a partir de un trozo de 15,95 mm de diámetro se colocó sobre el separador, y la celda de tipo moneda bipolar anteriormente indicada se selló mediante el cierre del cuerpo exterior con husillos para ensamblar una celda de batería de ión de litio (dispositivo de almacenamiento eléctrico).

20

25 La solución electrolítica utilizada en la presente memoria es una solución preparada mediante la disolución de LiPF₆ en un solvente mixto de carbonato de etileno y carbonato de etil-metilo (proporción en peso de 1/1) hasta una concentración de 1 mol/l.

(5) Evaluación del dispositivo de almacenamiento eléctrico (evaluación de característica de tasa de carga-descarga)

30 La carga del dispositivo de almacenamiento eléctrico fabricado anteriormente se inició a una corriente constante (0,2C), se continuó la carga a un voltaje constante (4,2 V) tras alcanzar el voltaje 4,2 V, y se midió la capacidad de carga a 0,2 C al completar la carga (corte) tras alcanzar el valor de corriente 0,01C. A continuación, se inició la descarga a una corriente constante (0,2C) y se midió la capacidad de descarga a 0,2C al completarse la descarga (corte) tras alcanzar el voltaje 2,7 V.

35

La carga de la misma celda se inició a una corriente constante (3C), se continuó la carga a un voltaje constante (4,2 V) tras alcanzar el voltaje 4,2 V, y se midió la capacidad de carga a 3C al completar la carga (corte) tras alcanzar el valor de corriente 0,01C. A continuación, se inició la descarga a una corriente constante (3C) y se midió la capacidad de descarga a 3C al completarse la descarga (corte) tras alcanzar el voltaje 2,7 V.

40

Mediante la utilización de los valores medidos anteriormente indicados, se calculó la proporción (porcentaje) entre la capacidad de carga a 3C y la capacidad de carga a 0,2C con el fin de obtener la tasa de carga (%) y la proporción (porcentaje) entre la capacidad de descarga a 3C y la capacidad de descarga a 0,2C se calculó para obtener una tasa de descarga (%).

45

En el caso de que la tasa de carga y la tasa de descarga sean ambas inferiores a 80%, puede evaluarse que la característica de tasa de carga-descarga es excelente.

Los valores medidos de tasa de carga y tasa de descarga se muestran en la Tabla 1.

50

"1C" como condición de medición se refiere a un valor de corriente al que la descarga se completa en 1 hora al descargar a una corriente constante una celda que presenta una determinada capacidad eléctrica. Por ejemplo, "0,1C" se refiere a un valor de corriente al que se completa la descarga en 10 horas, y "10C" se refiere a un valor de corriente al que la descarga se completa en 0,1 horas.

55

Ejemplos 2 a 8 y Ejemplos comparativos 1 y 2

<Preparación de composición ligante>

60 Una dispersión acuosa que contiene partículas finas del polímero A que presenta la composición mostrada en la Tabla 1 se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que la composición del gas monómero y la cantidad del emulsionante se modificaron convenientemente en "(1) síntesis del polímero A" en el Ejemplo 1 anterior,

y se eliminó el agua bajo presión reducida o se añadió según la concentración de contenido sólido de la dispersión acuosa con el fin de obtener una dispersión acuosa con una concentración de contenido sólido de 40%.

5 A continuación, se utilizó la dispersión acuosa anteriormente indicada en la cantidad mostrada en la Tabla 1 en términos de contenido de sólidos, la cantidad (partes) del monómero y la temperatura y tiempo para adsorber el monómero en el polímero A se modificaron tal como se muestra en la Tabla 1, y la cantidad del emulsionante se modificó convenientemente en "(2) síntesis de partículas de aleación de polímero" en el Ejemplo 1 con el fin de obtener una dispersión acuosa (composición ligante) que contenía partículas de polímero con un diámetro de partícula mostrado en la Tabla 1.

10 Los resultados de la medición del contenido insoluble en THF y la medición de CDB (temperatura de transición vítrea Tg, temperatura de fusión Tm y si las partículas finas eran partículas de aleación de polímero o no) de las partículas finas obtenidas se muestran en la Tabla 1.

15 <Preparación de partículas de material activo>

Se prepararon partículas de material activo con un diámetro de partícula (valor de D50) mostrado en la Tabla 1, mediante la modificación conveniente de la apertura del tamiz utilizado en "preparación de partículas de material activo" en el Ejemplo 1 anterior.

20 <Preparación de suspensión para electrodos positivos>

25 Se preparó una suspensión para electrodos positivos de la misma manera que en "preparación de suspensión para electrodo positivo" en el Ejemplo 1, excepto en que las partículas de material activo y la composición ligante preparados anteriormente fueron utilizados en las cantidades mostradas en la Tabla 1 y el espesante de un tipo mostrado en la Tabla 1 se utilizó en la cantidad mostrada en la Tabla 1 para medir su nivel de fibrosidad. Se muestran los valores de fibrosidad en la Tabla 1.

30 <Fabricación y evaluación de electrodo positivo y dispositivo de almacenamiento eléctrico>

Se fabricaron un electrodo positivo y un dispositivo de almacenamiento eléctrico y se evaluaron igual que en el Ejemplo 1, excepto en que se utilizaron los materiales obtenidos anteriormente.

35 Se muestran los resultados de la evaluación en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

<Preparación de composición ligante>

40 Se obtuvo una dispersión acuosa que contenía partículas finas de un polímero A que presentaba la composición mostrada en la Tabla 1, de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que la composición del gas monómero se modificó convenientemente en "(1) síntesis de polímero A" en el Ejemplo 1 anterior.

45 A continuación, se utilizó la dispersión acuosa anteriormente indicada en la cantidad mostrada en la Tabla 1 en términos de contenido de sólidos, se modificó la cantidad del monómero de polímero (B) tal como se muestra en la Tabla 1, y la cantidad del emulsionante se modificó en "(2) síntesis de partículas de aleación de polímero" en el Ejemplo 1 con el fin de obtener una dispersión acuosa que contenía partículas de polímero con un diámetro de partícula de 400 nm mostrado en la Tabla 1.

50 Además, se llevó a cabo la sustitución del solvente mediante la utilización de N-metilpirrolidona (NMP) como solvente, de manera que se obtuvo una composición ligante. El polímero se disolvió en el solvente en dicha composición ligante.

55 <Preparación de partículas de material activo>

Se prepararon partículas de material activo con un diámetro de partícula (valor de D50) de 1,0 mm mediante la modificación de la apertura del tamiz utilizado en "preparación de partículas de material activo" en el Ejemplo 1 anterior.

60 <Preparación de suspensión para electrodos positivos y fabricación y evaluación del dispositivo de almacenamiento eléctrico>

5 Se inyectaron 10 parts (contenido de sólidos) de un espesante (CMC1150 de Daicel Chemical Industries, Ltd.), 100 partes de las partículas de material activo preparadas en la sección anterior "preparación de partículas de material activo", 5 partes de negro de acetileno, 4 partes (en términos de contenido de sólidos) de la composición ligante preparada en la sección anterior "preparación de composición ligante" y 68 partes de NMP, en un mezclador planetario de doble husillo (TK Hivis Mix 2P-03 de Primix Corporation) y se agitaron a 60 rpm durante 2 horas, obteniendo una pasta. Se añadió NMP a la pasta obtenida para ajustar el contenido de sólidos a 45 % y la mezcla resultante se agitó y se mezcló con un dispositivo de desespumado-agitación (mezclador Thinky de Thinky Corporation) a 200 rpm durante 2 minutos, a 1.800 rpm durante 5 minutos y adicionalmente a 1.800 rpm durante 1,5 minutos bajo vacío con el fin de preparar una suspensión para electrodos positivos.

10 Se fabricaron un electrodo positivo y un dispositivo de almacenamiento eléctrico y se evaluaron igual que en "fabricación y evaluación de electrodo positivo y dispositivo de almacenamiento eléctrico" en el Ejemplo 1, excepto en que se utilizó la suspensión anteriormente indicada para electrodos positivos.

15 Se muestran los resultados de la evaluación en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 4

20 <Preparación de composición ligante>

Se obtuvo una dispersión acuosa que contenía partículas finas del polímero A que presentaba la composición mostrada en la Tabla 1, de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que la composición del gas monómero se modificó en "(1) síntesis de polímero A" en el Ejemplo 1 anterior y se utilizó como composición ligante (no se llevó a cabo posteriormente la "(2) síntesis de partículas de aleación de polímero").

25 <Preparación de suspensión para electrodos positivos y fabricación y evaluación de electrodo positivo y dispositivos de almacenamiento eléctrico>

30 Se preparó una suspensión para electrodos positivos y se fabricaron un electrodo positivo y un dispositivo de almacenamiento eléctrico mediante la utilización de la misma y se evaluaron de la misma manera que en "preparación de suspensión para electrodos positivos" y "fabricación y evaluación de electrodo positivo y dispositivo de almacenamiento eléctrico" en el Ejemplo 1, excepto en que se utilizó la composición ligante preparada anteriormente y se utilizaron 10 partes (en términos de contenido de sólidos) de CMC220 (de Daicel Chemical Industries, Ltd.) como espesante.

35 Se muestran los resultados de la evaluación en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 5

40 <Preparación de composiciones ligantes>

45 Se obtuvo una dispersión acuosa que contenía partículas de polímero de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que no se utilizó la dispersión acuosa que contenía el polímero A, se modificó la cantidad del emulsionante ADEKA REASOAP SR1025 a 1,0 parte y se modificó la cantidad de agua a 145 partes y se modificó la cantidad (partes) del monómero de polímero (B) tal como se muestra en la Tabla 1 en "(2) síntesis de partículas de aleación de polímero" en el Ejemplo 1 anterior y se utilizó como composición ligante.

50 <Preparación de suspensión para electrodos positivos y fabricación y evaluación de electrodo positivo y dispositivos de almacenamiento eléctrico>

55 Se preparó una suspensión para electrodos positivos y se fabricaron un electrodo positivo y un dispositivo de almacenamiento eléctrico mediante la utilización de la misma y se evaluaron de la misma manera que en "preparación de suspensión para electrodos positivos" y "fabricación y evaluación de electrodo positivo y dispositivo de almacenamiento eléctrico" en el Ejemplo 1, excepto en que se utilizó la composición ligante preparada anteriormente y se utilizaron 10 partes (en términos de contenido de sólidos) de CMC1120 (de Daicel Chemical Industries, Ltd.) como espesante.

Se muestran los resultados de la evaluación en la Tabla 1.

60 Ejemplo comparativo 6

<Preparación de composición ligante>

- 5 Se obtuvo una dispersión acuosa que contenía 40% de partículas de polímero (composición ligante) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se añadieron 0,5 partes de ADEKA REASOAP SR1025 (de ADEKA Corporation) como emulsionante a 1.600 g (correspondiente a 25 partes de polímero A) de una dispersión acuosa que contenía partículas finas del polímero A, la temperatura se elevó a 75°C, se añadieron 30 partes de metacrilato de metilo (MMA), 40 partes de acrilato de 2-etilhexilo (AEH), 5 partes de ácido metacrílico (AMA), 130 partes de agua y 0,5 partes de azobis-isobutironitrilo prácticamente de manera simultánea para iniciar la polimerización y se llevó a cabo una reacción a 75°C durante 3 horas y después a 85°C durante 2 horas en "(2) síntesis de partículas de aleación de polímero" en el Ejemplo 1 anterior.
- 10 <Preparación de suspensión para electrodos positivos y fabricación y evaluación de electrodo positivo y dispositivos de almacenamiento eléctrico>
- 15 Se preparó una suspensión para electrodos positivos y se fabricaron un electrodo positivo y un dispositivo de almacenamiento eléctrico mediante la utilización de la misma y se evaluaron de la misma manera que en "preparación de suspensión para electrodos positivos" y "fabricación y evaluación de electrodo positivo y dispositivo de almacenamiento eléctrico" en el Ejemplo 1, excepto en que se utilizó la composición ligante preparada anteriormente y se utilizó 1 parte (en términos de contenido de sólidos) de CMC1120 (de Daicel Chemical Industries, Ltd.) como espesante.
- 20 Se muestran los resultados de la evaluación en la Tabla 1.

Tabla 1 ejemplos de producción y resultados de evaluación

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	
Suspensión para electrodos positivos	Polímero A	VDF (partes) 21	20	24	20	4	20	40	21	
		BPP (partes) 4	5	1	-	1	5	10	4	
		TFE (partes) -	-	-	5	-	-	-	-	
		Cantidad (partes) 25	25	25	25	5	25	50	25	
	Polímero B	MMA (partes) 30	30	30	30	30	40	10	20	30
		EHA (partes) 40	40	40	40	40	50	40	25	40
		AN (partes) -	-	-	-	-	-	20	-	-
		AA (partes) -	-	5	-	-	-	5	-	-
	Partículas de polímero	MAA (partes) 5	-	-	5	5	5	-	5	5
		Condiciones de adsorción de monómero Temperatura (°C) 70	50	50	40	80	60	60	30	70
Tiempo (h) 3		5	5	6	2	4	4	3	3	
Diámetro de partícula (nm) 330		210	330	330	330	390	200	160	60	
contenido insoluble en THF (% en peso) 85		95	95	95	85	85	90	85	90	
CDB		Tg (°C) -5	-5	-5	1	-2	-10	0	5	-5
		Tm (°C) -	-	-	-	-	-	-	-	-
		aleación de polímero o no? O	O	O	O	O	O	O	O	O
		Cantidad (partes) 1	2	0.5	5	1	1	1	1	1
Material activo		Diámetro medio de partícula (D50) (µm) 0.5	10	3.0	6.8	1.0	1.0	1.4	0.5	0.5
	Cantidad (partes) 100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	Tipo CMC1120	CMC2280	CMC2200	CMC1120	CMC1150	CMC1120	CMC1150	CMC1150	CMC1120	
	Cantidad (partes) 1	4	3	7	0.1	10	4	2	2	
Espesante	Solvente agua	agua	agua	agua	agua	agua	agua	agua	agua	
	Cantidad (partes) 65	43	50	75	32	73	60	65	65	
	Stringiness (%) 1.6	1.8	2.4	1.8	1.7	2.2	1.9	2.1	2.1	
	Densidad de capa de material activo (g/cm³) 15	1	7	1	5	9	17	14	14	
Dispositivo de almacenamiento eléctrico	Proporción de agrietamiento 89	90	86	86	84	86	88	86	86	
	Tasa de carga (%) 87	88	84	85	81	83	87	84	84	

Ej.: Ejemplo

Tabla 1 (continuación) Ejemplos de producción y resultados de evaluación

		Ej.C. 1	Ej.C. 2	Ej.C. 3	Ej.C. 4	Ej.C. 5	Ej.C. 6
Suspensión para electrodos positivos	Polímero A	VDF (partes)	20	2	20	-	21
		HFP (partes)	5	0.5	5	-	4
		TFE (partes)	-	-	-	-	-
	Polímero B	Cantidad (partes)	25	2.5	25	0	25
		MMA (partes)	50	42.5	-	30	30
		EVA (partes)	20	50	-	40	40
		AN (partes)	-	-	-	-	-
		AA (partes)	-	-	-	-	-
		MMA (partes)	5	5	5	5	5
		Temperatura (°C)	70	70	70	-	-
Partículas de polímero	Condiciones de adsorción de monómero	3	3	3	-	-	
	Diámetro de partícula (nm)	40	410	{dissolved}	150	300	
	Contenido insoluble en THF (% en peso)	85	85	85	90	70	
	CDB	T _g (°C)	-5	35	-10	-	-9
		T _m (°C)	-	-	-	115	-
	aleación de polímero o no?		○	○	○	X	X
			○	○	○	X	X
	Material activo	Cantidad (partes)	1	4	4	4	4
		Diámetro medio de partícula (D50) (µm)	15	0.5	1.0	0.5	0.5
		Cantidad (partes)	100	100	100	100	100
Espesante	Tipo	CN2280	CMC1120	CMC1150	CMC2200	CMC1120	
	Cantidad (partes)	4	15	10	10	10	
Electrodo positivo	Solvente	agua	agua	NMP	agua	agua	
		48	82	25	60	70	
	Striminess (%)	1.4	1.8	1.9	1.8	1.7	
	Densidad de capa de material activo (g/cm ²)	23	25	45	43	6	
	Proporción de agrietamiento	75	85	64	87	68	
Dispositivo de almacenamiento eléctrico	Tasa de carga (%)	74	84	65	87	67	
	Tasa de descarga (%)					70	

Ej.C.: Ejemplo comparativo

Los símbolos en la Tabla 1 representan los componentes siguientes.

[monómero de polímero A]

FVD: fluoruro de vinilideno HFP: hexafluoruro de propileno TFE: tetrafluoruro de etileno

[monómero de polímero B]

5 MAM: metacrilato de metilo
AEH: acrilato de 2-etilhexilo AN: acrilonitrilo AA: ácido acrílico AMA: ácido metacrílico

[solvente]

10 NMP: N-metilpirrolidona

[aleación de polímero o no]

O: aleación de polímero

15 X: no es aleación de polímero

[espesante]

20 Los nombres comerciales de productos de Daicel Chemical Industries, Ltd. y espesantes compuestos de una sal de metal alcalino de carboximetilcelulosa son CMC1120, CMC1150, CMC2200, CMC2280 y CMC2450. En la Tabla 1, "-" se refiere a que el componente correspondiente no se utiliza o la operación correspondiente no se lleva a cabo.

25 Tal como resulta evidente a partir de la Tabla 1, anteriormente, la suspensión para electrodos positivos preparada mediante la utilización de cada una de las composiciones ligantes de la presente invención mostradas en los Ejemplos 1 a 8 presenta una elevada cohesividad con el colector de corriente y la capa de material activo y una baja proporción de agrietamiento y proporciona un electrodo positivo que presenta una elevada adhesión. Los dispositivos de almacenamiento eléctrico (batería de ión de litio) que presentan dichos electrodos positivos presentan una excelente característica de tasa de carga-descarga.

30 Sin embargo, no se obtuvo un dispositivo de almacenamiento eléctrico que mostrase excelentes características de carga-descarga a partir de la composición ligante del Ejemplo comparativo 1. No se obtuvo un electrodo positivo que presentase elevada adhesión a partir de la composición ligante del Ejemplo comparativo 2. Por lo menos uno de entre la adhesión de un electrodo positivo y la característica de tasa de carga-descarga de un dispositivo de almacenamiento eléctrico obtenido a partir de las composiciones ligantes de los Ejemplos comparativos 4 y 5 resultaba insatisfactoria. Se utilizó un medio de dispersión no acuoso en el Ejemplo comparativo 3, se disolvieron las partículas de polímero y, por lo tanto, tanto la adhesión de un electrodo positivo como la característica de tasa de carga-descarga de un dispositivo de almacenamiento eléctrico resultaron insatisfactorios.

40 Tal como se ha indicado anteriormente, se supuso a partir del gráfico de CDB que las partículas de polímero en la presente invención eran partículas de aleación de polímero.

45 Los gráficos de CDB de las partículas de polímero obtenidos en el Ejemplo 3 y Ejemplos comparativos 4, 5 y 6 anteriormente indicados se muestran en las figs. 1 to 4, respectivamente.

La fig. 2 es un gráfico de CDB al utilizar únicamente el polímero A; la fig. 3 es un gráfico de CDB al utilizar únicamente el polímero B; la fig. 4 es un gráfico de CDB al utilizar una mezcla de los polímeros A y B, y la fig. 1 es un gráfico de CDB de partículas de aleación de polímero compuestas de polímero A y polímero B.

50 Se observó la temperatura de fusión T_m del polímero A en la fig. 2 y la temperatura de transición vítrea T_g del polímero B se observó en la fig. 3.

55 Debido a que tanto la temperatura de fusión T_m del polímero A como la temperatura de transición vítrea T_g del polímero B se observan en la fig. 4 (el caso de que el monómero de polímero B no se encuentra adsorbido dentro del polímero A), las partículas de polímero se consideraron una mezcla del polímero A y el polímero B. Debido a que ni la temperatura de fusión T_m del polímero A ni la temperatura de transición vítrea T_g del polímero B fueron observadas y se observó en la fig. 1 una única nueva temperatura de transición vítrea T_g que era diferente de la T_m del polímero A y la T_g del polímero B, las partículas de polímero se consideraron partículas de aleación de polímero.

60 La presente invención no se encuentra limitada a la realización anteriormetne indicada y puede modificarse de diversas maneras. La presente invención incluye una constitución que es sustancialmente igual a la constitución descrita en la realización (por ejemplo una constitución que presenta la misma función, método y resultado, o la constitución que presenta el mismo objetivo y efecto). La presente invención incluye además una constitución

obtenida mediante la sustitución de una parte no esencial de la constitución descrita en la realización anterior por otra constitución. La presente invención incluye además una constitución que proporciona la misma función y efecto que la constitución descrita en la realización anterior o una constitución que puede alcanzar el mismo objetivo. La presente invención incluye todavía adicionalmente una constitución obtenida mediante la adición de la técnica anterior a la constitución descrita en la realización anterior.

Efecto de la invención

La composición ligante para electrodos positivos de la presente invención presenta excelentes conductividad iónica y resistencia a la oxidación y puede proporcionar un electrodo positivo que presenta una elevada adhesión.

Un dispositivo de almacenamiento eléctrico que comprende un electrodo positivo fabricado mediante la utilización de la composición ligante para electrodos positivos de la presente invención presenta una característica de tasa de carga-descarga extremadamente excelente que es una de sus características eléctricas.

La presente invención se refiere a una composición ligante para el electrodo positivo de un dispositivo de almacenamiento eléctrico, que comprende: partículas de aleación de polímero compuestas de un polímero A que presenta una unidad recurrente derivada de por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste de fluoruro de vinilideno, tetrafluoruro de etileno y hexafluoruro de propileno, y un polímero B que presenta una unidad recurrente derivada de un éster de ácido carboxílico insaturado, y agua, en el que el diámetro de partícula medio de las partículas de aleación de polímero es de entre 50 y 400 nm, las partículas de aleación de polímero se sintetizan mediante la adsorción de un monómero para constituir el polímero B con el polímero A y polimerizar el monómero para constituir el polímero B con el fin de sintetizar el polímero B, y el monómero para constituir el polímero B es un éster de ácido carboxílico insaturado, o una mezcla de un éster de ácido carboxílico insaturado y por lo menos un monómero seleccionado de entre el grupo que consiste de un compuesto nitrilo α,β -insaturado, un ácido carboxílico insaturado, un compuesto dieno conjugado, α -metil-estireno, p-metil-estireno, vinil-tolueno, cloro-estireno, divinil-benceno, un éster de vinilo carboxílico y un anhídrido ácido de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado.

REIVINDICACIONES

1. Composición ligante para el electrodo positivo de un dispositivo de almacenamiento eléctrico, que comprende:
- 5 partículas de aleación de polímero compuestas de un polímero A que consiste de una o más unidades recurrentes derivadas de por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste de fluoruro de vinilideno, tetrafluoruro de etileno y hexafluoruro de propileno y un polímero B que presenta una unidad recurrente derivada de un éster de ácido carboxílico insaturado, y agua, en las que el diámetro de partícula medio de las
- 10 partículas de aleación de polímero es de entre 50 y 400 nm, las partículas de aleación de polímero se sintetizan mediante la adsorción de uno o más monómeros para constituir el polímero B con el polímero A y la polimerización del monómero o monómeros para constituir el polímero B con el fin de sintetizar el polímero B, y el monómero o monómeros para constituir el polímero B seleccionados de entre un grupo que consiste de metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilonitrilo, ácido acrílico y ácido metacrílico.
- 15 2. Composición ligante para electrodos positivos según la reivindicación 1, en la que, al medir las partículas de aleación de polímero con un calorímetro diferencial de barrido (CDB) según la norma JIS K7121, únicamente se observa un único pico de absorción de calor en un intervalo de temperaturas de entre -50°C y +250°C.
- 20 3. Composición ligante para electrodo positivo según la reivindicación 2, en la que el único pico de absorción de calor que se observa en un intervalo de temperaturas de entre -50°C y +250°C se observa en un intervalo de temperaturas de entre -30°C y +30°C.
- 25 4. Composición ligante para electrodos positivos según la reivindicación 1, en la que el contenido del polímero A en las partículas de aleación de polímero es de entre 1% y 60% en peso basado en 100 partes en peso de las partículas de aleación de polímero.
5. Electrodo positivo para un dispositivo de almacenamiento eléctrico, que se fabrica mediante la utilización de la composición ligante para electrodos positivos proporcionada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 30 6. Dispositivo de almacenamiento eléctrico que presenta el electrodo positivo según la reivindicación 5.

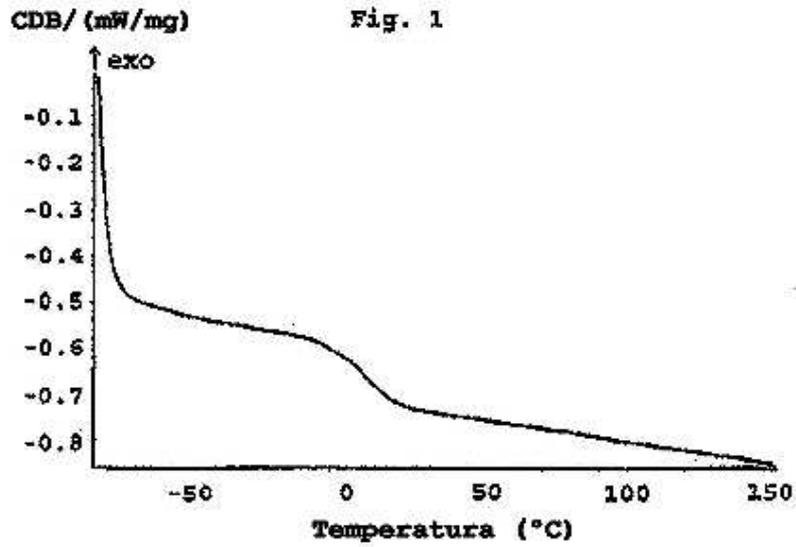


Fig. 1 partículas de polímero del Ejemplo 3 (aleación de polímero A y polímero B)

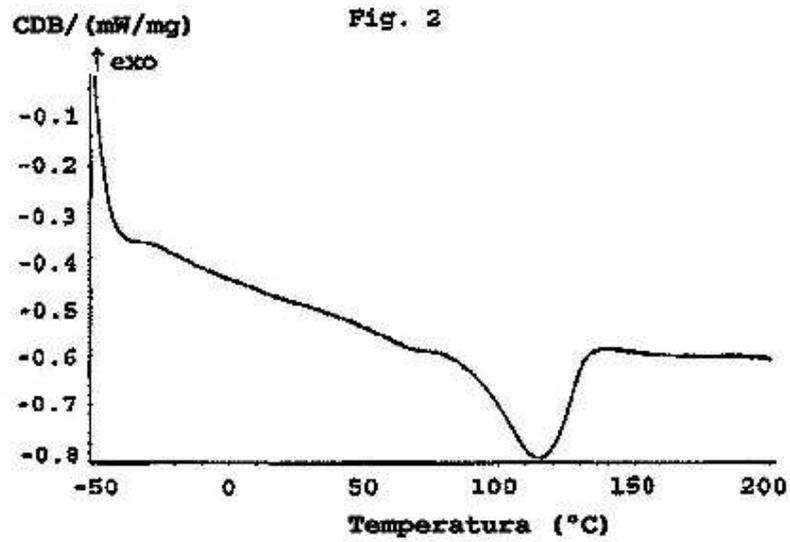


Fig. 2 partículas de polímero del Ejemplo comparativo 4 (polímero A)

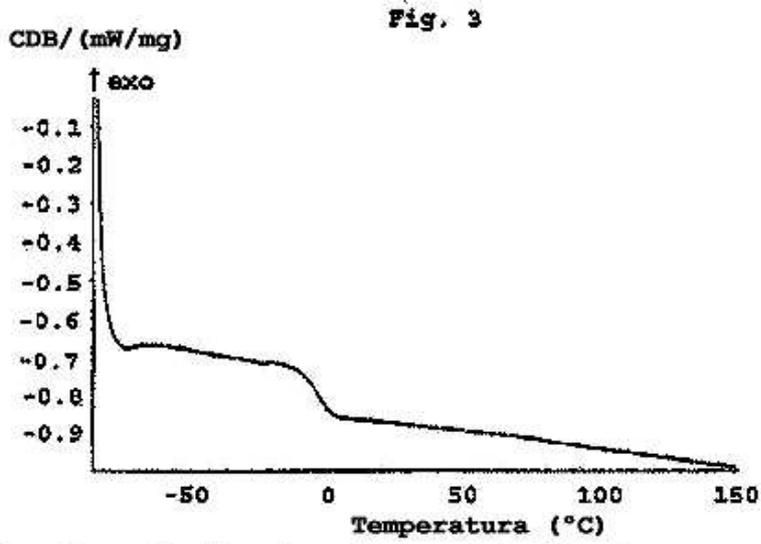


Fig. 3 partículas de polímero del Ejemplo comparativo 5 (polímero B)

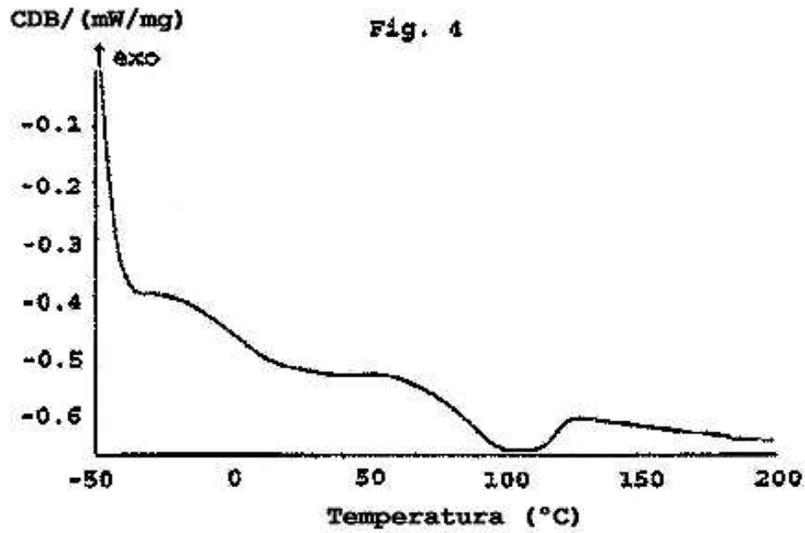


Fig. 4 partículas de polímero del Ejemplo comparativo 6 (una mezcla de polímero A y polímero B)