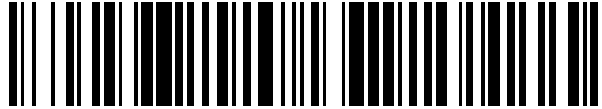


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 488 718**

51 Int. Cl.:

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2011 E 11749467 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 2599148**

54 Título: **Electrodo para acumulador de litio**

30 Prioridad:

29.07.2010 FR 1003193

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

28.08.2014

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**GIROUD, NELLY;
ROUAULT, HÉLÈNE y
SOLAN, SÉBASTIEN**

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 488 718 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

Electrodo para acumulador de litio

5 Campo técnico de la invención

La invención se refiere a un electrodo para acumulador de litio que incluye LiFePO_4 como material electroquímicamente activo y un aglutinante constituido por ácido poliacrílico.

10 La invención se refiere igualmente al uso de dicho electrodo en un acumulador de litio que tiene un modo de funcionamiento en potencia o en energía.

Estado de la técnica

15 Los acumuladores de litio presentan propiedades electroquímicas eficientes, especialmente en términos de potencial y de estabilidad de la capacidad de carga y de descarga.

Tal como se representa en la figura 1, los acumuladores de litio están constituidos clásicamente por una celda electroquímica 1 o una pila de celdas electroquímicas 1 en un encapsulado 2. Cada celda electroquímica 1 está formada por un electrodo negativo 3 y un electrodo positivo 4, separados por un electrolito 5. Cada uno de los electrodos positivo y negativo, respectivamente 3 y 4, está en contacto con un colector de corriente, 6a o 6b, que asegura el transporte de los electrones hacia un circuito eléctrico exterior (no representado). Según el tipo de acumulador de litio, el electrolito 1 puede presentarse en una forma sólida, líquida o en forma de un gel.

25 Los electrodos 3 y 4 están hechos generalmente por revestimiento de una tinta que contiene el material electroquímicamente activo en el colector de corriente, 6a o 6b. El material electroquímicamente activo se dispersa generalmente en un disolvente orgánico o acuoso. La etapa de revestimiento se sigue clásicamente del secado del conjunto tinta/colector para evacuar el disolvente contenido en la tinta. El electrodo, 3 y 4, así obtenido se adhiere al colector de corriente, 6a o 6b.

30 La tinta está formada generalmente por una mezcla del material electroquímicamente activo pulverulento, de un aglutinante y de un conductor electrónico. El aglutinante asegura la resistencia mecánica del electrodo, 3 ó 4, y mejora la interfaz entre el electrodo, 3 ó 4, y el electrolito 5.

35 El conductor electrónico se usa para mejorar la conductividad electrónica de los electrodos, 3 y 4.

El grosor de revestimiento define el gramaje del electrodo, 3 ó 4. Se entiende por gramaje la masa del material electroquímicamente activo por unidad de superficie. A partir de la capacidad específica del material activo que constituye el electrodo y del gramaje obtenido, se puede calcular la capacidad de superficie del electrodo, expresada en mAh.cm^{-2} .

El electrodo, 3 ó 4, así formado es comprimido o calandrado y después cortado en forma de pastillas de electrodo antes de su montaje en el acumulador de litio, normalmente un formato de pila de botón.

45 La compresión o el calandrado modifican la porosidad del electrodo, 3 ó 4, e interviene especialmente en la humectabilidad del electrodo con respecto al electrolito 5 y en la conducción electrónica del electrodo, 3 ó 4.

La composición de la tinta, especialmente el porcentaje de material electroquímicamente activo cambia en función de la aplicación planteada.

50 Así, se distinguen las formulaciones de electrodo para acumulador de litio denominado "de potencia" y las de acumulador de litio denominado "de energía".

Los acumuladores de litio de potencia soportan regímenes de carga y de descarga elevados, por ejemplo de pulsos de corriente. En general, son acumuladores que incluyen poca capacidad y necesitan electrodos con bajo gramaje, con capacidades de superficie poco elevadas. Los electrodos usados son finos, es decir, tienen un bajo grosor en seco, y presentan un gramaje del orden de 1 mAh.cm^{-2} . El porcentaje de material electroquímicamente activo es poco elevado, generalmente entre el 82 % y el 88 %. Por el contrario, el porcentaje de conductor electrónico es elevado con el fin de facilitar la transferencia de electrones y evitar limitar los rendimientos del acumulador de litio

debido a una transferencia de carga lenta.

La tabla (1) recoge a continuación las proporciones de los constituyentes de un electrodo de acumulador de litio de potencia según la técnica anterior.

5

TABLA 1

Constituyente del electrodo	Gama en porcentaje en peso (%)
Material electroquímicamente activo	80-88
Conductor electrónico	8-10
Aglutinante de polímero	5-10

Los acumuladores de litio de energía son acumuladores de alta capacidad que funcionan generalmente con regímenes de carga y descarga que están comprendidos entre C/20 y C en los casos más extremos. Requieren electrodos gruesos, con gramajes elevados, con capacidades de superficie elevadas, es decir, superiores o iguales a aproximadamente $2,3 \text{ mAh.cm}^{-2}$. Las capacidades específicas para los electrodos positivos son, ventajosamente, superiores o iguales a 4 mAh.cm^{-2} , preferentemente, a 5 mAh.cm^{-2} . El porcentaje de material electroquímicamente activo es elevado con el fin de incluir en el acumulador de litio una capacidad importante. El porcentaje de material electroquímicamente activo es, clásicamente superior al 90 % y el porcentaje de conductor electrónico es bajo.

15

La tabla 2 recoge a continuación las proporciones de los constituyentes de un electrodo de acumulador de litio de energía según la técnica anterior.

TABLA 2

Constituyente del electrodo	Gama en porcentaje en peso (%)
Material activo	90-96
Conductor electrónico	1,5-4
Aglutinante de polímero	2-6

20

A modo de ejemplo, la tabla (3) recoge a continuación diferentes formulaciones de electrodos usadas clásicamente en acumuladores de litio así como su aplicación correspondiente.

TABLA 3

Material de electrodo	Porcentaje de materia activa	Porcentaje de aglutinante de polímero	Porcentaje de conductor electrónico	Aplicación Potencia/Energía
C _{grafito}	96 %	2 %	2 %	Energía
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	82 %	6 %	12 %	Potencia
LiFePO ₄	90 %	6 %	4 %	Energía

25

Los aglutinantes para electrodo usados normalmente en la actualidad son aglutinantes de polímero solubles en los disolventes orgánicos tales como fluoruro de polivinilideno, denotado PVDF. El disolvente orgánico es, generalmente, N-metil-2-pirrolidona, denotada NMP. Además del coste elevado del PVDF y de la NMP, el procedimiento de fabricación de un electrodo por vía orgánica presenta la desventaja de usar un disolvente orgánico combustible, volátil, inflamable y tóxico. En efecto, la NMP se clasifica como compuesto Cancerígeno Mutágeno Reprotóxico (CMR) cuyo uso necesita la implantación de condiciones de manipulación particulares.

30

Se han propuesto aglutinantes poliméricos solubles en un disolvente acuoso para remediar los inconvenientes del PVDF. En particular, las investigaciones están orientadas hacia la carboximetilcelulosa, denotada CMC, el caucho de nitrilo (en inglés "nitrile butadiene rubber", denotado NBR) y el caucho de estireno-butadieno (en inglés "styrene butadiene rubber", denotado SBR).

35

Más recientemente, se han propuesto electrodos que incluyen ácido poliacrílico (PAA) como aglutinante.

En particular, el documento US-A-2007026313 propone el uso de ácido poliacrílico en un electrodo negativo a base de silicio con el fin de remediar el problema de expansión y de contracción del material electroquímicamente activo a base de silicio, encontrado en la actualidad en el marco de los ciclos de cargas y de descargas de una batería que contiene dicho electrodo, y responsable *in fine* de la degradación de los rendimientos electroquímicos de dicha batería.

40

45

Además, se ha propuesto igualmente un electrodo negativo que contiene LiFePO_4 y ácido poliacrílico. Se puede citar, a modo de ejemplo, la solicitud internacional WO2009/117869 y el artículo Cai, Z.P. y col.; "Preparation and performances of LiFePO_4 cathode in aqueous solvent with polyacrylic acid as binder" (Journal of Power Sources, n° 189, (2009), 547-551). En particular, Cai y col. han descrito electrodos LiFePO_4 hechos a partir del 90% en peso de LiFePO_4 recubierto de carbono (2 % en peso) y el 10 % en peso de ácido poliacrílico que tiene un peso molecular medio de $1\ 000\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cai y col. han puesto de relieve los rendimientos mejorados de los electrodos preparados a partir del ácido poliacrílico comparativamente con los de los electrodos preparados con el PVDF.

Objeto de la invención

10

El objeto de la invención tiene como finalidad un electrodo de acumulador de litio que presenta rendimientos electroquímicos mejorados y una buena resistencia mecánica que facilita, especialmente, la impresión del electrodo, con una buena definición del motivo impreso.

15 El objeto de la invención tiene igualmente como finalidad realizar un electrodo de acumulador de litio económicamente viable y que hace intervenir materiales no contaminantes e inofensivos para el entorno.

Según la invención, esta finalidad se alcanza mediante un electrodo para acumulador de litio y el uso de dicho electrodo según las reivindicaciones adjuntas.

20

En particular, esta finalidad se alcanza porque el ácido poliacrílico tiene un peso molecular medio superior o igual a $1\ 250\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y estrictamente inferior a $2\ 000\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y porque el porcentaje en peso de LiFePO_4 es superior al 90 % y el porcentaje en peso de ácido poliacrílico es inferior o igual al 4 %, estando calculados dichos porcentajes con respecto al peso total del electrodo.

25

Según una forma de realización preferente, el porcentaje en peso de LiFePO_4 es superior al 94 % y el porcentaje en peso de ácido poliacrílico es inferior o igual al 3 %, estando calculados dichos porcentajes con respecto al peso total del electrodo.

30 Según un desarrollo de la invención, el porcentaje en peso de ácido poliacrílico con respecto al peso total del electrodo es inferior al 3 %.

Descripción sucinta de los dibujos

35 Otras ventajas y características se desprenderán más claramente de la descripción que se ofrece a continuación de las formas de realización particulares de la invención dadas a modo de ejemplos no limitativos y representadas en los dibujos anexos, en los que:

40 - La figura 1 representa, esquemáticamente y en sección transversal, un acumulador de litio según la técnica anterior.

- La figura 2 representa, en un mismo gráfico dos curvas de evolución de la capacidad específica en función del número de ciclos, de dos semipilas Li metálico/electrodo que corresponden a un electrodo según una forma de realización particular de la invención,

45

- La figura 3 representa, en un mismo gráfico cuatro curvas de evolución de la capacidad específica en función del número de ciclos, de cuatro semipilas Li metálico/electrodo que corresponden a un electrodo según una forma de realización particular de la invención y a tres ejemplos comparativos,

50 - La figura 4 representa, en un mismo gráfico cinco curvas de evolución de la capacidad específica en función del número de ciclos de cinco semipilas Li metálico/electrodo de porosidad diferente, según una forma de realización particular de la invención,

55 - La figura 5 representa una curva de voltametría cíclica realizada en una solución acuosa de ácido poliacrílico entre un potencial de 1 V y 6,5 V con respecto a Li^+/Li .

Descripción de formas de realización particulares

Un electrodo para acumulador de litio incluye un material electroquímicamente activo y un aglutinante constituido por

ácido poliacrílico.

El ácido poliacrílico, denotado PAA, se elige entre ácidos poliacrílicos que tienen un peso molecular medio superior o igual a $1\,250\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y estrictamente inferior a $3\,000\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5

El peso molecular medio del ácido poliacrílico está comprendido, preferentemente, entre $1\,250\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $2\,000\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

El ácido poliacrílico tiene, ventajosamente, un peso molecular medio superior o igual a $1\,250\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y estrictamente inferior a $2\,000\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

10

El porcentaje de material electroquímicamente activo es superior o igual al 90 % en peso con respecto al peso total del electrodo. El porcentaje de material electroquímicamente activo es además, inferior al 100 % con respecto al peso total del electrodo debido a la presencia esencial del aglutinante.

15

El material electroquímicamente activo, denotado MA, puede ser un material de electrodo positivo para acumulador de iones de litio, por ejemplo un material activo de inserción o de intercalación del ion litio Li^+ . Los materiales electroquímicamente activos pueden ser bien materiales no litiados como, por ejemplo, sulfuros o disulfuros de cobre (Cu o CuS_2), oxisulfuros de tungsteno (WO_yS_z), disulfuros de titanio (TiS_2), oxisulfuros de titanio (TiO_xS_y) u óxidos de vanadio (V_xO_y) o bien materiales litiados como, por ejemplo, óxidos mixtos a base de litio tales como óxido de litio y de cobalto (LiCoO_2), óxido de litio y de níquel (LiNiO_2), óxido de litio y de manganeso (LiMn_2O_4), pentóxido de litio y de vanadio (LiV_2O_5), fosfato de litio y de hierro (LiFePO_4) u óxido de litio, de manganeso y de níquel ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$).

20

El material electroquímicamente activo puede igualmente ser un material de electrodo negativo para acumulador de litio, por ejemplo, carbono de grafito, denotado C_{gr} , litio metálico o un óxido de litio y de titanio como del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

25

El material electroquímicamente activo es, ventajosamente, LiFePO_4 .

El material electroquímicamente activo puede estar constituido por partículas de material activo recubiertas por un material conductor eléctrico, especialmente, carbono obtenido según cualquier procedimiento conocido.

30

Según una primera forma de realización particular, el porcentaje en peso de material electroquímicamente activo es superior al 90 % y el porcentaje en peso de aglutinante es inferior o igual al 4 %, estando calculados dichos porcentajes con respecto al peso total del electrodo.

35

Ventajosamente, el porcentaje en peso de material electroquímicamente activo es superior al 94 % y el porcentaje en peso de aglutinante es inferior o igual al 3 %, estando calculados dichos porcentajes con respecto al peso total del electrodo.

El porcentaje en peso de ácido poliacrílico con respecto al peso total del electrodo es, preferentemente, inferior al 3 %.

40

Un electrodo puede, por ejemplo, estar constituido por el 90% en peso de material electroquímicamente activo y el 10 % de aglutinante, estando calculado el porcentaje con respecto al peso total del electrodo.

45

El electrodo se prepara en una solución acuosa según el procedimiento de fabricación descrito a continuación.

Una tinta se obtiene inicialmente mezclando en agua destilada, el material electroquímicamente activo (MA) y el ácido poliacrílico (PAA) en una razón de porcentaje en peso (%MA:%PAA) de 90:10.

50

El aglutinante tiene como función asegurar la resistencia mecánica del electrodo y mejorar la interacción entre el electrodo y el electrolito del acumulador de litio.

A continuación la tinta se deposita en forma de una capa de grosor variable en una lámina generalmente metálica que constituye un colector de corriente, para formar un conjunto tinta/colector.

55

A modo de ejemplo, se usa clásicamente una lámina de cobre para un electrodo de carbono de grafito, silicio o carburo de silicio y una lámina de aluminio para los electrodos LiFePO_4 o $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Normalmente, los electrodos negativos están revestidos o impresos en colectores de cobre y los electrodos positivos están recubiertos o impresos

en colectores de aluminio.

Finalmente, el conjunto tinta/colector se seca, según cualquier procedimiento conocido, para evaporar el agua y obtener un electrodo soportado en el colector de corriente.

5

El electrodo así formado puede, a continuación, ser comprimido o calandrado con el fin de mejorar la cohesión del electrodo y de aumentar la conductividad electrónica del electrodo. La compresión o el calandrado tienen como finalidad aproximar las partículas de material electroquímicamente activo entre sí, mejorando así la percolación eléctrica entre las partículas del material electroquímicamente activo del electrodo. Por el contrario, la compresión o el calandrado disminuyen simultáneamente la porosidad del electrodo. Ahora bien, el electrodo debe ser suficientemente poroso para permitir la impregnación del electrolito en el electrodo. La tasa de compresión o de calandrado debe ser ajustada con el fin de obtener una porosidad intermedia y evitar la obstrucción de los poros del electrodo.

10

15 El electrodo se corta a continuación en forma de pastillas de electrodo según cualquier procedimiento conocido y después se caracteriza. A modo de ejemplo, se obtienen pastillas de electrodo con troqueles de formas diversas y variadas, por ejemplo, cuadradas o redondas.

La capacidad, en miliamperios-hora (mAh), de la pastilla de electrodo es determinada en función del peso del material electroquímicamente activo contenido en la pastilla, denotada m_{MA} .

20

El peso del material electroquímicamente activo en la pastilla se calcula según la ecuación (1) siguiente:

$$m_{MA} = (m_{tot} - m_{colector}) \times \%MA \quad (1)$$

25

en la que, m_{MA} , m_{tot} y $m_{colector}$ representan, respectivamente, el peso de MA, el peso total de la pastilla de electrodo y el peso del colector de corriente y, $\%MA$ el porcentaje en peso de MA en el electrodo.

La capacidad de la pastilla, denotada $C_{pastilla}$ en mAh puede calcularse entonces según la ecuación (2) siguiente:

30

$$C_{pastilla} = m_{MA} \times C_{MA} \times 1000 \quad (2)$$

en la que

C_{MA} es la capacidad específica del material electroquímicamente activo en $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

35

El grosor del revestimiento determina, igualmente, el gramaje del electrodo que corresponde a la capacidad de superficie expresada en $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$. El gramaje es la relación de la capacidad C_{MA} en la superficie de la pastilla de electrodo.

40 A continuación las pastillas se secan al vacío a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 48 h y después se colocan en caja de manipulación con guantes antes del montaje en un acumulador de litio realizado según cualquier procedimiento conocido.

Se ha demostrado que la elección del peso molecular medio del ácido poliacrílico en el intervalo seleccionado, es decir, un peso molecular medio $\geq 1\ 250\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $< 3\ 000\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ permite obtener una mejor resistencia

45

mecánica, especialmente una mejor adhesión del electrodo en el colector de corriente.

Ventajosamente, en el interior de la gama seleccionada, el peso molecular medio del ácido poliacrílico se elige inferior a $2\ 500\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, preferentemente inferior incluso a $2\ 000\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

50 Se ha constatado igualmente una ausencia de agrietamientos y/o de despegue del electrodo en la gama de PAA seleccionada. La combinación del intervalo de peso molecular del PAA seleccionada descrita anteriormente con la elección de LiFePO_4 como material electroquímicamente activo es especialmente ventajosa. El electrodo descrito anteriormente, en particular el que incluye LiFePO_4 , presenta una mejor homogeneidad, flexibilidad y adherencia al colector de corriente. Los acumuladores de litio que incluyen al menos dicho electrodo tienen, en consecuencia,

55

rendimientos electroquímicos mejorados.

Ejemplo

Un electrodo en un colector de corriente de aluminio, denotado E1-PAA/90-10, se ha preparado según el procedimiento descrito anteriormente con una mezcla 90:10 en peso de LiFePO_4 y de un ácido poliacrílico que tiene un peso molecular medio de $1\,250\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5 LiFePO_4 constituye el material electroquímicamente activo y el PAA el aglutinante del electrodo.

El electrodo E1-PAA/90-10 es sometido a ensayo directamente después de secado sin etapa de compresión ni de calandrado.

10 Se han realizado igualmente ejemplos comparativos en las mismas condiciones con excepción del peso molecular medio del PAA. En particular, se han realizado tres electrodos comparativos, C1-PAA/90-10, C2-PAA/90-10 y C3-PAA/90-10 a partir de ácido poliacrílico que tiene un peso molecular medio, respectivamente, de $250\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $1\,000\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $3\,000\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

15 Las propiedades mecánicas de los electrodos así obtenidas y, especialmente, su calidad de adhesión en el colector de corriente han sido evaluadas sobre la base de características observables a simple vista. En particular, la calidad del electrodo ha sido evaluada sobre la base de sus propiedades de flexibilidad, es decir, la aptitud del electrodo antes del corte en pastillas para deformarse sin romperse y la presencia o la ausencia de despegue del electrodo del colector de corriente antes y/o después del corte en pastillas. Finalmente, la presencia de agrietamientos y/o de aglomeración reveladora de la heterogeneidad del electrodo ha sido, igualmente, tenida en consideración para evaluar la calidad de adhesión del electrodo LiFePO_4 en el colector de corriente de aluminio.

20 Los resultados han sido recogidos en la tabla (4) representado a continuación en el que los signos "++", "+" y "-" corresponden a un orden de magnitud que permite cuantificar la característica observada.

TABLA 4

Peso molecular medio ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) / Ref. del electrodo	Despegue	Agrietamiento	Flexibilidad	Presencia de aglomeración
250 000/C1-PAA/90-10	+	++	-	++
1 000 000/C2-PAA/90-10	-	+	++	-
1 250 000/E1-PAA/90-10	-	-	++	-
3 000 000/C3-PAA/90-10	++	+	-	-

"++": mucho; "+": medio; "-" poco o nada

30 Los PAA de peso molecular medio inferior a $1\,250\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ están constituidos por cadenas de polímero que no son suficientemente largas para asegurar, en el electrodo, una buena cohesión de las partículas de material activo como LiFePO_4 , entre sí. Además, los PAA de bajo peso molecular medio tienen una concentración de función carboxílica elevada. Las numerosas funciones de ácido carboxílico interactúan fuertemente entre sí y con el material que constituye el colector de corriente. Estas interacciones provocan la aparición de agrietamientos después del secado, debidos al aumento de la rigidez del electrodo.

35 Los PAA de peso molecular medio superior a $3\,000\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ están constituidos por cadenas de polímero suficientemente largas para permitir la cohesión de las partículas de LiFePO_4 . Por el contrario, el número de función carboxílica en los PAA de alto peso molecular medio no es demasiado elevado para asegurar una buena adhesión del electrodo en el colector de corriente. En efecto, la concentración de función carboxílica disminuye proporcionalmente con el peso molecular medio del PAA.

La interacción entre el electrodo y el colector de corriente es, en consecuencia, menos intensa. El riesgo de despegue del electrodo del colector de corriente es más importante.

45 Los rendimientos electroquímicos del electrodo E1-PAA/90-10 se han medido en una semipila de litio metálico y se han comparado con los del electrodo de Cai, Z.P y col. usando un PAA de $1\,000\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La medida de los rendimientos electroquímicos del electrodo C3-PAA/90-10 no ha podido ser realizada a causa de la mala resistencia mecánica del electrodo que hace imposible su conformación.

50 Un electrodo de litio metálico es usado como electrodo negativo y electrodo de referencia en la semipila. El electrodo negativo está constituido por el electrodo E1-PAA/90-10.

El gramaje del electrodo probado E1-PAA/90-10 es de $2,0 \pm 0,1 \text{ mAh.cm}^{-2}$.

La semipila está montada con un separador de polímero macroporoso Celgard 2400 comercializado por la empresa Celgard y un electrolito LP10 comercializado por la empresa Novolyte. El electrolito LP10 es una solución de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) a una concentración de 1 mol.L^{-1} en una mezcla de carbonato de etileno (EC), de carbonato de propileno (PC) y de carbonato de dimetilo (DMC). Las proporciones EC/PC/DMC son de 1:1:3 en volumen y el 2 % en masa de carbonato de vinileno (VC) se han añadido igualmente a la mezcla EC/PC/DMC.

La semipila así formada se somete a un protocolo A de carga y de descarga que permite evaluar los rendimientos del acumulador para un modo de funcionamiento en energía. La estabilidad cíclica del electrodo es, en consecuencia, sometida a ensayo en el curso de varios ciclos de carga y de descarga. Se estima así la resistencia del acumulador. Se entiende por resistencia la ciclabilidad o el tiempo de duración del electrodo.

Protocolo A: Modo de funcionamiento en energía

15

El protocolo A aplicado a la semipila descrita anteriormente incluye las etapas sucesivas siguientes:

- 5 ciclos de carga y descarga para C/20-D/20,
- 995 ciclos de carga y descarga para el régimen C/10-D/10.

20

Tal como se representa en la figura 2, se han preparado dos pilas de botón, E1-PAA/90-10a y E1-PAA/90-10b, en las mismas condiciones y se han probado con el fin de consolidar los resultados. La capacidad específica de los electrodos, E1-PAA/90-10a y E1-PAA/90-10b, se eleva, respectivamente, a 149 mAh.g^{-1} y 147 mAh.g^{-1} . Los rendimientos electroquímicos del electrodo E1-PAA/90-10 son mejores que los del electrodo de Cai y col. cuya capacidad específica se eleva únicamente a 135 mAh.g^{-1} .

25

De forma sorprendente, se constata que la elección del peso molecular medio del PAA del electrodo tiene un efecto en la resistencia mecánica del electrodo e, igualmente, en los rendimientos del acumulador que contiene dicho electrodo.

30

Según una segunda forma de realización particular, un electrodo incluye un material electroquímicamente activo, el aglutinante PAA y un conductor electrónico.

El PAA se elige entre los PAA que tienen un peso molecular medio superior o igual a $1\,250\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ e inferior a $3\,000\,000 \text{ g.mol}^{-1}$.

35

En particular, el porcentaje de material electroquímicamente activo es superior al 90 % en peso y el porcentaje de PAA es inferior o igual al 4 % en peso, estando calculados los porcentajes con respecto al peso total del electrodo.

El electrodo incluye, preferentemente, más del 94 % en peso de material electroquímicamente activo y menos del 3 % en peso de PAA.

40

El porcentaje en peso de material electroquímicamente activo es, preferentemente, superior al 94 % y el porcentaje en peso de ácido poliacrílico es inferior o igual al 3 %, estando calculados dichos porcentajes con respecto al peso total del electrodo.

45

El electrodo incluye, ventajosamente, menos del 3 % de conductor electrónico.

El conductor electrónico puede contener uno o varios materiales conductores electrónicos. El conductor electrónico se elige, preferentemente, entre negro de carbono, fibras de carbono y una mezcla de los mismos.

50

A modo de ejemplos, se han preparado electrodos a partir de LiFePO_4 y de un ácido poliacrílico que tiene un peso molecular medio igual a $1\,250\,000 \text{ g.mol}^{-1}$, según el procedimiento de fabricación descrito a continuación.

Se obtiene una mezcla pulverulenta a partir de LiFePO_4 , de negro de carbono y de fibras de carbono. El negro de carbono y las fibras de carbono de tipo Vgcf (en inglés "Vapor grown carbon nanofiber") usados son productos comercializados, respectivamente, por la empresa Timcal con el nombre Super Plus (SP) y por la empresa Showa Denko con el nombre Vgcf H.

55

Después de la homogeneización de los polvos, el PAA disuelto al 5 % en peso en agua destilada se añade a la mezcla pulverulenta. El conjunto se mezcla, a continuación, con espátula según cualquier procedimiento conocido. Es deseable un tratamiento con ultrasonidos durante algunos minutos para suprimir los agregados formados eventualmente. A continuación, la tinta se mezcla mediante un mezclador de tipo DISPERMAT durante 10 a 30 minutos. La velocidad de mezcla está comprendida, por ejemplo, entre 4 000 vueltas·min⁻¹ y 6 000 vueltas·min⁻¹.

A continuación se deposita la tinta en un colector de corriente de aluminio según un procedimiento de revestimiento clásico, para formar un conjunto tinta/colector. Antes del revestimiento, la lámina de aluminio que constituye el colector de corriente puede, en su caso, ser tratada térmicamente a 650 °C o por tratamiento con plasma según técnicas convencionales con el fin de mejorar la adhesión del electrodo en el colector de corriente. La textura de la tinta puede ser modificada ajustando la cantidad de agua destilada añadida. La calidad de la tinta obtenida permite realizar un revestimiento a una velocidad de revestimiento elevada, del orden de 11 cm·s⁻¹, adaptada a una aplicación industrial.

15 A continuación se seca el conjunto tinta/colector en un horno de circulación de aire a una temperatura de 60 °C durante un tiempo comprendido entre 1 H y 24 H. Después del corte según cualquier procedimiento conocido, se obtienen pastillas de electrodo listas para ser montadas en un acumulador de litio.

20 Las características de los electrodos así obtenidos según la segunda forma de realización particular así como sus propiedades mecánicas, especialmente su calidad de adhesión y de homogeneidad, se recogen en la tabla (5) siguiente:

TABLA 5

Referencia		E2-PAA794-4		E3-PAA/94-4		E4-PAA/94-4		E5-PAA/94-4		E6-PAA/94-4	
MA		LiFePO ₄									
%MA (en peso)		94									
Conductor electrónico	SP (% en peso)	1									
	Vgcf (% en peso)	1									
%PAA (% en peso)		4									
Grosor de revestimiento húmedo (□m)		650	550	500	300	500	400	300			
Gramaje (mAh·cm ⁻²)		4,1	3,9	2,2	1,1	4	3,3	2,4			
Adhesión/homogeneidad		++	++	++	++	++	++	++			

"++" bueno; "+" medio; "-" malo

25 Se han realizado igualmente tres ejemplos comparativos según la segunda forma de realización particular descrita anteriormente con la excepción de que el PAA es sustituido por un aglutinante de polímero soluble en agua constituido por una mezcla de carboximetilcelulosa (CMC) y de caucho de nitrilo (NBR), comercializado por la empresa Aldrich o Fluka para la CMC y Dow Chemicals para los cauchos (NBR, SBR, ...).

30 Las características de los electrodos comparativas así obtenidas según la segunda forma de realización particular así como sus propiedades mecánicas, especialmente su calidad de adhesión y de homogeneidad, se recogen en la tabla (6) siguiente:

TABLA 6

Referencia		C1-CMC/NBR/90-6		C2-CMC/NBR/92-4		C3-CMC/NBR/94-2	
MA		LiFePO ₄					
%MA (en peso)		90					
Conductor electrónico	SP (% en peso)	2					
	Vgcf (% en peso)	2					
CMC/NBR (% en peso)		6 (3-3)		4 (2-2)		2 (1-1)	
Grosor de revestimiento húmedo (□m)		450					
Gramaje (mAh·cm ⁻²)		3,2		3,9		2,8	
Adhesión/homogeneidad		+					

"++" bueno; "+" medio; "-" malo

Todos los electrodos que contienen el PAA a 1 250 000 g·mol⁻¹ como aglutinante presentan como para la primera

forma de realización, una excelente adhesión al colector de corriente, sin despegue antes y/o después del corte en pastillas. La flexibilidad y la homogeneidad de los electrodos E2-PAA/94-4, E3-PAA/94-4, E4-PAA/94-4, E5-PAA/94-4 y E6-PAA/95-3 son igualmente muy buenas con una ausencia de agrietamientos.

- 5 La formulación de los electrodos E2-PAA/94-4, E3-PAA/94-4, E4-PAA/94-4, E5-PAA/94-4 y E6-PAA/95-3 permite obtener un electrodo que tiene una tasa de gramaje elevada, ventajosamente, superior o igual a 4 mAh.cm^{-2} , sin afectar a las propiedades de adherencia y de homogeneidad del electrodo. La definición del motivo de las pastillas de electrodo formadas después del corte es igualmente muy buena, con independencia del gramaje del electrodo.
- 10 Los electrodos C1-CMC/NBR/90-6, C2-CMC/NBR/92-4 y C3-CMC/NBR/94-2 presentan problemas de adherencia en el colector de corriente de aluminio después del corte en pastillas y muestran tendencia a despegarse del colector de corriente. En comparación con los electrodos E2-PAA/94-4, E3-PAA/94-4, E4-PAA/94-4, E5-PAA/94-4 y E6-PAA/95-3, los electrodos C1-CMC/NBR/90-6, C2-CMC/NBR/92-4 y C3-CMC/NBR/94-2 son, igualmente, mucho menos homogéneos con la aparición de algunos agrietamientos.
- 15 Los rendimientos electroquímicos de las pastillas de electrodo E4-PAA/94-4 y de los tres electrodos comparativos C1-CMC/NBR/90-6, C2-CMC/NBR/92-4 y C3-CMC/NBR/94-2 han sido evaluados y comparados en una semipila de Li metálico/electrodo para probar, según el protocolo A descrito anteriormente.
- 20 Tal como se representa en la figura 3, los rendimientos del electrodo E4-PAA/94-4 son claramente superiores a los de los electrodos C1-CMC/NBR/90-6, C2-CMC/NBR/92-4 y C3-CMC/NBR/94-2 con una capacidad específica de aproximadamente 149 mAh.g^{-1} para el electrodo E4-PAA/94-4 que contiene el aglutinante PAA a $1.250.000 \text{ g.mol}^{-1}$ frente a aproximadamente 140 mAh.g^{-1} para el electrodo CMC/NBR/90-6 que muestra los mejores resultados entre los tres electrodos comparativos que contienen el aglutinante CMC/NBR.
- 25 Además, se observa para los tres electrodos comparativos C1-CMC/NBR/90-6, C2-CMC/NBR/92-4 y C3-CMC/NBR/94-2 una caída brutal de la capacidad específica después de aproximadamente un centenar de ciclos lo que conlleva la parada del funcionamiento de la semipila. Esta parada brutal traduce la existencia de una reacción parásita que inactiva la semipila en el caso de un aglutinante CMC/NBR.
- 30 Los acumuladores de litio que usan un electrodo con un aglutinante PAA tal como el descrito anteriormente son estables y tienen un tiempo de vida mucho más largo que el de los acumuladores que incluyen un electrodo con el aglutinante CMC/NBR.
- 35 Alternativamente, la invención se refiere al uso de PAA como aglutinante de electrodo en combinación con otro polímero soluble en agua, tomado por ejemplo entre carboximetilcelulosa o emulsiones de látex como los cauchos NBR y SBR. El PAA está siempre en cantidad mayoritaria o igual con respecto al otro polímero. Las pruebas efectuadas se recogen en las tablas 7, 8 y 9 siguientes:

40

TABLA 7

	F1	masa (g)	masa pesada (g)	cantidad de agua	% en peso de polímero	relación de aglutinantes
Materia activa	92	6,44	6,44	0	0	
SP	2	0,14	0,14	0	0	
Vgcf (fibras)	2	0,14	0,14	0	0	
CMC	2	0,14	7	6,86	2	50 %
NBR	0	0	0	0	41	0 %
PAA	2	0,14	4	3,86	3,5	50 %

TABLA 8

	F2	masa (g)	masa pesada (g)	cantidad de agua	% en peso de polímero	relación de aglutinantes
Materia activa	92	6,44	6,44	0	0	
SP	2	0,14	0,14	0	0	
Vgcf (fibras)	2	0,14	0,14	0	0	
CMC	1	0,07	3,5	3,43	2	25 %
NBR	0	0	0	0	41	0 %
PAA	3	0,21	6	5,79	3,5	75 %

TABLA 9

	F5	masa (g)	masa pesada (g)	cantidad de agua	% en peso de polímero	relación de aglutinantes
Materia activa	92	6,44	6,44	0	0	
SP	2	0,14	0,14	0	0	
Vgcf (fibras)	2	0,14	0,14	0	0	
CMC	0	0	0	0	2	0 %
NBR	2	0,14	0,341	0,201	41	50 %
PAA	2	0,14	4	3,86	3,5	50 %

Cada vez, se obtienen electrodos muy adherentes y flexibles. No se ha observado ningún agrietamiento.

- 5 Según una tercera forma de realización particular, los electrodos E4-PAA/94-4 y E5-PAA/94-4 se someten a una etapa de compresión en diferentes tonelajes durante 30 segundos, después de la etapa de corte en pastillas. Se obtienen pastillas de electrodo E4-PAA/94-4 y E5-PAA/94-4 que tienen porosidades diferentes.

Las porosidades son calculadas o medidas según una técnica **de tipo BET o porosidad de mercurio** y se recogen en la tabla (10) siguiente.

TABLA 10

Referencia	Presión aplicada (tonelada)	Porosidad obtenida (%)
E4-PAA/94-4/0	0	61
E4-PAA/94-4/2	2	50
E4-PAA/94-4/4	4	39
E4-PAA/94-4/8	8	30
E4-PAA/94-4/10	10	25
E5-PAA/94-4/0	0	55
E5-PAA/94-4/2	2	45
E5-PAA/94-4/4	4	37

Protocolo A: Modo de funcionamiento en energía

15 Los electrodos E4-PAA/94-4/0, E4-PAA/94-4/2, E4-PAA/94-4/4, E4-PAA/94-4/8 y E4-PAA/94-4/10 que tienen un gramaje de 2,8 mAh.cm⁻², han sido sometidos a ensayo en una semipila de Li metálico/E4-PAA/94-4 según el mismo protocolo A que para la primera forma de realización descrita anteriormente. El protocolo A permite evaluar los rendimientos electroquímicos de un electrodo en un acumulador de litio que tiene un modo de funcionamiento en energía.

Tal como se representa en la figura 4, todos los electrodos que contienen el aglutinante PAA a 1 250 000 g.mol⁻¹ presentan una buena estabilidad cíclica con independencia de la porosidad del electrodo probada y una capacidad específica superior o igual a 140 mAh.g⁻¹.

25 Se observa igualmente que aunque el electrodo E4-PAA/94-4/0 no haya experimentado compresión después de secado, permite no obstante restituir la capacidad teórica de LiFePO₄ del orden de 150 mAh.g⁻¹ en régimen C/10. Además, se constata que la pérdida de capacidad específica por ciclo sigue siendo baja, del orden de 0,039 mAh.g⁻¹ por ciclo.

30 Los resultados muestran buenos rendimientos de resistencia en carga y descarga. Además, la etapa de compresión del electrodo después de secado de las pastillas de electrodo descrita anteriormente puede, ventajosamente, ser suprimida en el procedimiento de fabricación del electrodo. En efecto, los resultados obtenidos anteriormente muestran que esta etapa de compresión o de calandrado no es una etapa esencial en el procedimiento de fabricación, para la obtención de una capacidad específica elevada.

Protocolo B: Modo de funcionamiento en potencia

40 Los electrodos E5-PAA/94-4/0, E5-PAA/94-4/2 y E5-PAA/94-4/4 que tienen un bajo gramaje de 1,1 mAh.cm⁻², han sido sometidos a ensayo en una semipila de Li metálico/E5-PAA/94-4 según un protocolo B destinado a evaluar la capacidad de la semipila de resistir regímenes de carga y de descarga elevados, por ejemplo pulsos de corriente. El

protocolo B permite evaluar los rendimientos electroquímicos de un electrodo en un acumulador de litio que tiene un modo de funcionamiento en potencia.

El protocolo B está compuesto por las etapas sucesivas siguientes:

- 5
- 2 ciclos de carga y descarga para C/20-D/20 para la etapa de formación,
 - 5 ciclos de carga y descarga para el régimen C/20-D/20,
 - 5 ciclos de carga y descarga para C/10-D/10,
 - 5 ciclos de carga y descarga para el régimen C/5-D/5,
- 10
- 5 ciclos de carga y descarga para C/2-D/2,
 - 5 ciclos de carga y descarga para el régimen C-D,
 - 5 ciclos de carga y descarga para 2C-2D y,
 - 5 ciclos de carga y descarga para 10C-10D.

15 Los resultados obtenidos se recogen en la tabla (8) siguiente:

TABLA 11

	Capacidad específica media (mAh.g ⁻¹)		
	E5-PAA/94-4/0	E5-PAA/94-4/2	E5-PAA/94-4/4
D/20	139,1	151,4	169,8
D/10	137,2	151,3	153,3
D/5	130,2	143,9	137,5
D/2	91	132,9	133,2
D	86,5	123,3	120,7
2D	2,4	110,7	108,1
10D	-	52,4	57,4

Aunque la formulación de los electrodos sometidos a ensayo corresponde a una formulación de electrodos de energía, es decir, que comprende un elevado porcentaje en peso de material electroquímicamente activo y un bajo porcentaje en peso de aglutinante, los resultados muestran que los tres electrodos E5-PAA/94-4/0, E5-PAA/94-4/2 y E5-PAA/94-4/4 siguen siendo, no obstante, eficaces para aplicaciones en potencia.

Los tres electrodos pueden usarse, ventajosamente, de forma indiferente en un acumulador de litio que tiene un modo de funcionamiento en potencia o en energía.

El electrodo descrito anteriormente es especialmente eficaz en un acumulador de iones de litio.

A pesar de la ausencia de etapa de compresión en el procedimiento de fabricación del electrodo, el electrodo E5-PAA/94-4/0 da resultados suficientemente buenos para plantear una aplicación en potencia o en energía.

Prueba de estabilidad electroquímica

Se han realizado pruebas electroquímicas en voltametría cíclica en una solución acuosa que contiene el 3,5 % en peso de ácido poliacrílico que tiene un peso molecular medio de 1 250 000 g·mol⁻¹. La gama de potenciales usada está comprendida entre 2,1 V y 6,5 V y la velocidad de barrido es igual a 5 mV·s⁻¹.

Se ha realizado un montaje clásico en voltametría cíclica con un electrodo de trabajo y un contraelectrodo de platino así como un electrodo de referencia de calomelanos saturado. A continuación se han recalculado los potenciales con respecto a una referencia en Li/Li⁺.

Tal como se ilustra en la figura 5, el PAA es muy estable desde el punto de vista electroquímico. Con excepción de una reacción de oxidorreducción totalmente reversible que se produce hacia 2,4 V, no se constata ninguna degradación del polímero ni en reducción ni en oxidación, en el conjunto de los potenciales que cubren la gama [1,2; 6,5] V frente a Li/Li⁺. Además, se constata que las densidades de corriente son igualmente muy bajas, en particular, inferiores a 10 mA·cm⁻¹.

La ventana de estabilidad muy elevada del PAA hace posible el uso del PAA como aglutinante de numerosos materiales electroquímicamente activos. El PAA puede usarse, por ejemplo, con carbono de grafito, Li₄Ti₅O₁₂ e,

igualmente, con los materiales de espinelas de alto potencial tales como $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

La elección de un PAA como aglutinante que tiene un peso molecular medio superior o igual a $1\,250\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e inferior a $3\,000\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, combinado con la selección de un porcentaje de material electroquímicamente activo superior o igual al 90% permite obtener un electrodo con rendimientos electroquímicos mejorados y una mejor resistencia mecánica.

En particular, al contrario que los electrodos de la técnica anterior, el electrodo según la invención presenta una buena homogeneidad y una resistencia mecánica que permite imprimir con facilidad el electrodo con independencia de la forma del motivo, incluso para gramajes de electrodo elevados, sin aparición de fisuras o de agrietamientos, ni despegue del electrodo del colector de corriente.

Además, el electrodo según la invención tiene una estructura particular en red que permite una percolación eléctrica mejorada y una mejor cohesión. Esta estructura puede compensar, ventajosamente, la ausencia de compresión o de calandrado en el procedimiento de fabricación del electrodo.

Los acumuladores de litio que comprenden al menos un electrodo tal como se ha descrito anteriormente presentan una capacidad específica elevada que puede responder a regímenes de carga y de descarga elevados.

El electrodo según la invención es notable porque puede usarse, ventajosamente, en un acumulador de litio que tiene un modo de funcionamiento tanto en potencia como en energía. El electrodo según la invención es especialmente interesante para una aplicación industrial en cuestión de coste y de rendimiento de producción.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo para acumulador de litio que incluye LiFePO_4 como material electroquímicamente activo y un aglutinante constituido por ácido poliacrílico, **caracterizado porque** el ácido poliacrílico tiene un peso molecular medio superior o igual a $1\,250\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y estrictamente inferior a $2\,000\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y **porque** el porcentaje en peso de LiFePO_4 es superior al 90% y el porcentaje en peso de ácido poliacrílico es inferior o igual al 4%, siendo calculados dichos porcentajes con respecto al peso total del electrodo.
2. Electrodo según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el peso molecular medio del ácido poliacrílico es igual a $1\,250\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
3. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** tiene una tasa de gramaje superior o igual a $4\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$.
4. Electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el porcentaje en peso de LiFePO_4 es superior al 94 % y el porcentaje en peso de ácido poliacrílico es menor o igual que el 3%, siendo calculados dichos porcentajes con respecto al peso total del electrodo.
5. Electrodo según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el porcentaje en peso de ácido poliacrílico con respecto al peso total del electrodo es inferior al 3 %.
6. Electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** incluye un conductor electrónico.
7. Electrodo según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el conductor electrónico se elige entre negro de carbono, fibras de carbono y una mezcla de los mismos.
8. Electrodo según una de las reivindicaciones 6 y 7, **caracterizado porque** incluye menos del 3 % de conductor electrónico.
9. Uso de un electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en un acumulador de litio que tiene un modo de funcionamiento en potencia o en energía.
10. Uso según la reivindicación 9, **caracterizado porque** el acumulador de litio es un acumulador de iones de litio.

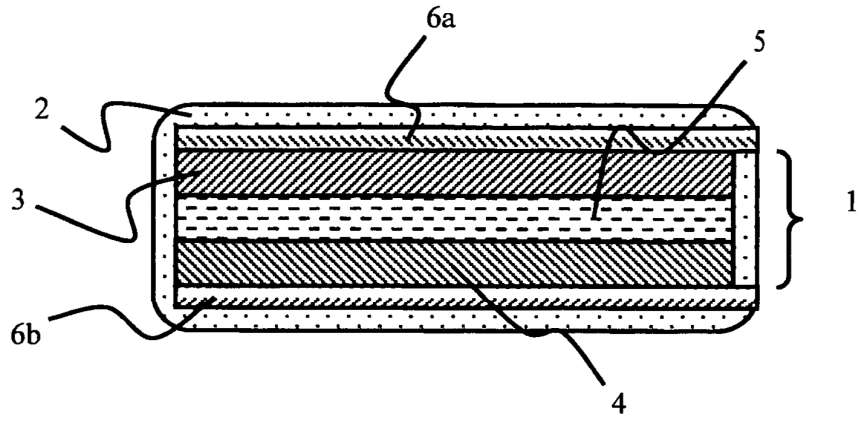


Figura 1

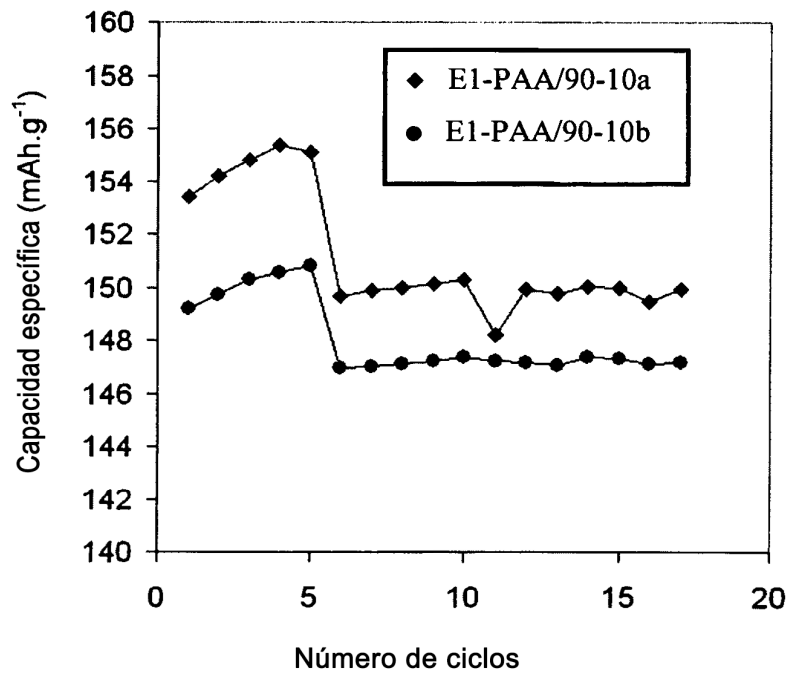


Figura 2

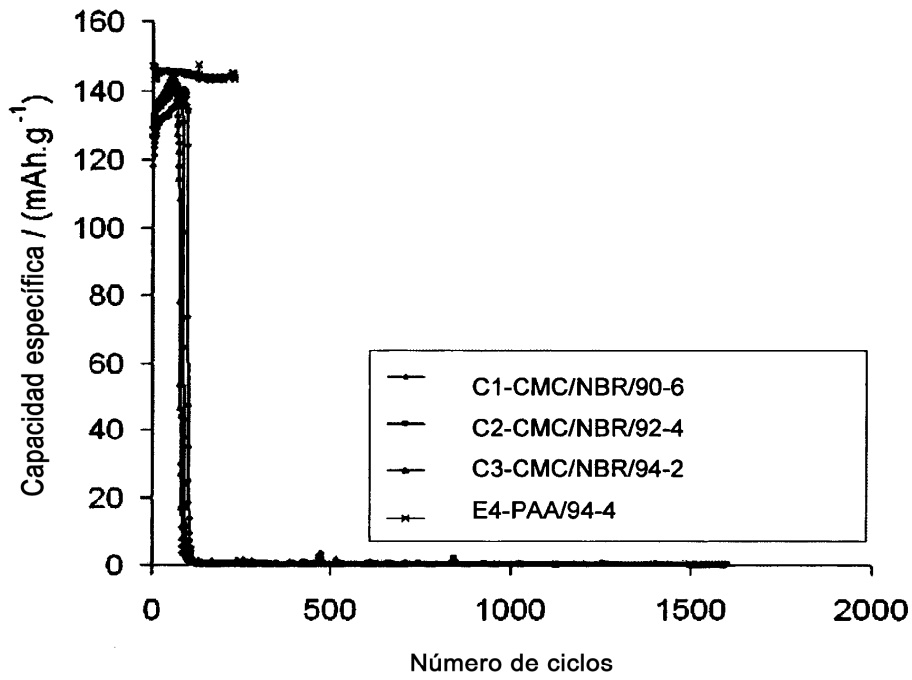


Figura 3

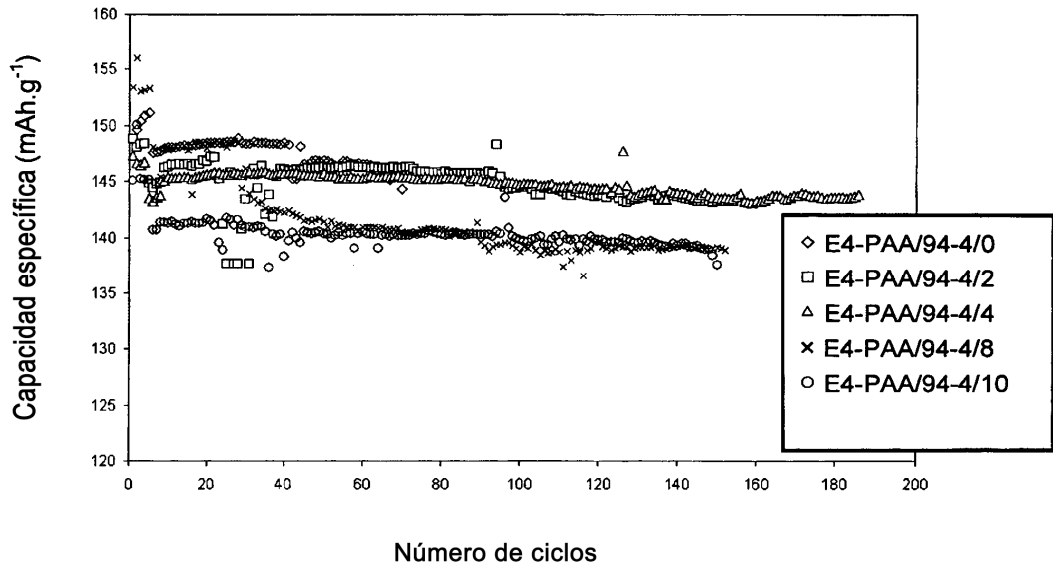


Figura 4

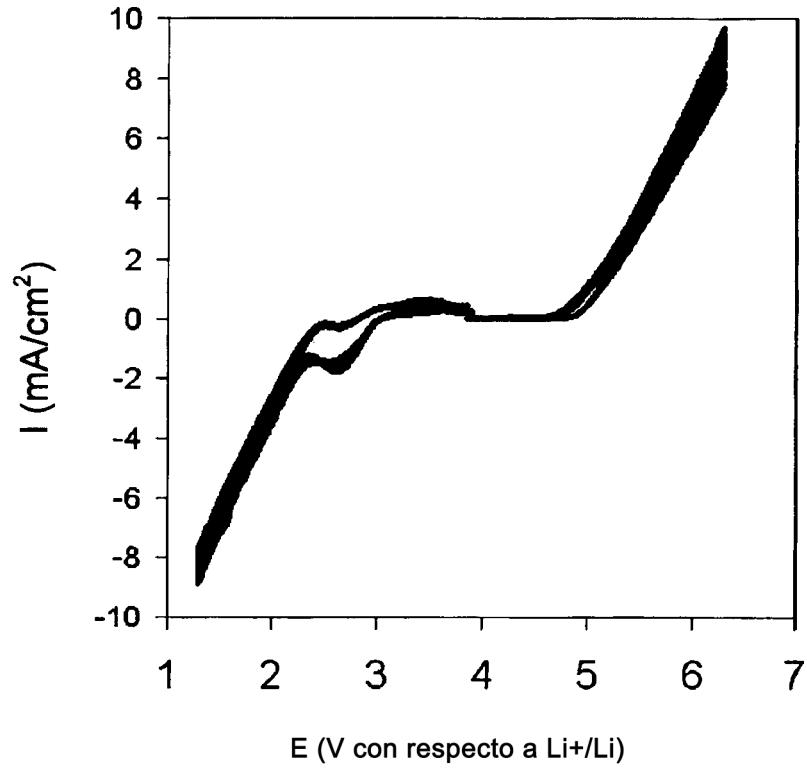


Figura 5