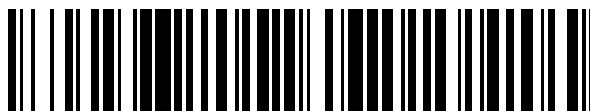


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 649**

51 Int. Cl.:

H01M 4/13	(2010.01) H01M 4/587	(2010.01)
H01M 4/131	(2010.01) H01M 4/62	(2006.01)
H01M 4/133	(2010.01) H01M 10/052	(2010.01)
H01M 4/139	(2010.01) H01M 10/058	(2010.01)
H01M 4/485	(2010.01) H01M 10/0562	(2010.01)
H01M 4/02	(2006.01)	
H01M 4/1391	(2010.01)	
H01M 4/1393	(2010.01)	
H01M 4/505	(2010.01)	
H01M 4/525	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2000** **E 00972802 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014** **EP 1236239**

54 Título: **Láminas para elementos estructurales electroquímicos y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

29.11.1999 DE 19957285

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

28.11.2014

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastraße 27c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**BIRKE, PETER y
BIRKE-SALAM, FATIMA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 523 649 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

Láminas para elementos estructurales electroquímicos y procedimiento para su producción

La presente invención se refiere a materiales conductores de iones novedosos, y en concreto especialmente a láminas, que son adecuadas como electrolito de cuerpo sólido en materiales compuestos en capas con propiedades electroquímicas para la producción de baterías y acumuladores, y concretamente, especialmente, también para sistemas recargables en tecnología de láminas, que en lo sucesivo se denominan también pilas o de manera muy general "sistemas" o materiales compuestos en capas electroquímicamente activos o que pueden activarse electroquímicamente. Estos sistemas comprenderán entre otros también los que se denominan en el área lingüística anglosajona *primary y secondary batteries, systems y cells*.

Desde el comienzo de los años setenta se han intentado producir elementos estructurales electroquímicos tales como acumuladores o similares en forma de capas finas. El objetivo es obtener materiales compuestos en láminas que, por una parte, sean tan flexibles que puedan, por ejemplo, enrollarse o adaptarse a otra forma deseada, y que, por otra parte, por medio de una superficie de contacto extremadamente elevada entre los componentes electroquímicos individuales tales como electrodos y electrolitos, con respecto al volumen usado de material electroquímicamente activo, presenten propiedades de carga y descarga particularmente favorables. Este modo de construcción (tecnología de láminas) debería ofrecer ventajas fundamentales con pocas excepciones. No se usarán, principalmente, solo cuando, (a) se plantean requisitos extremos al sistema o (b) existen ventajas electroquímicas particulares.

En la literatura de patentes se describe una serie de procedimientos de fabricación de dichas láminas. Con respecto a cualesquiera láminas que están previstas como capa de electrolito en elementos estructurales fabricados a partir de las mismas, existen dos enfoques diferentes.

En primer lugar se prepara una pasta a partir de todos los componentes esenciales. Esta pasta sirve, de este modo, como material de partida para la lámina. Para la fabricación de pastas se disuelve un electrolito sólido en material de pasta; después, se deposita una capa fina humectante o reticulante de este electrolito en la lámina mediante la extracción del disolvente. En la patente de Estados Unidos 5.009.970 se usa poli(óxido de etileno) (PEO) como polímero, al que se añade una sal de litio adecuada en agua, con lo que se forma un complejo de ambos componentes. El PEO se reticula mediante irradiación. Se obtiene un hidrogel que se secará a continuación al vacío. La patente de Estados Unidos 5.041.346 describe también una variante reticulada con oximetileno de un electrolito polimérico de óxido de etileno, en el que está presente adicionalmente un plastificante. Se ha informado, de todas las maneras, que la conductividad de iones de dichos complejos, en comparación con una sal de litio sólida pura, está drásticamente aumentada, lo que, sin embargo, no es suficiente para su uso como capa de electrolito en elementos estructurales electroquímicos. De hecho, se obtiene la deposición más homogénea con este procedimiento; no obstante, se paga el precio de una inestabilidad mecánica de la lámina formada (esta se agrieta, se enrolla, se adhiere). También es una desventaja que los conductores de litio solubles que se usan en esta tecnología son higroscópicos, parcialmente incluso susceptibles a la hidrólisis. Además, el agua no solo se adsorbe, sino que generalmente se incorpora como agua de cristalización. Además de una capacidad de almacenamiento muy complicada de las láminas obtenidas de este modo (que debe realizarse en sitios secos), las láminas no pueden laminarse en la práctica sin la formación de burbujas de vapor, ya que el agua no puede extraerse usando procedimientos convencionales debido a un enlace fuerte a estas sustancias. Se obtienen como resultado, generalmente, supresiones de contacto, agujeros hasta la forma de cráteres de explosión pequeños y una deliquesencia del laminado, por lo que este procedimiento puede usarse ventajosamente solo con pastas.

La segunda estrategia prevé la creación de una estructura de espuma de poro fino. De este modo, el documento US 5.456.000 describe pilas de batería recargables que se producen mediante laminado de pilas de electrodos y de electrolitos a partir de láminas autoportantes. Como electrodo positivo se usa una película o una membrana, que se produjo por separado a partir de LiMn_2O_4 en polvo en una solución de matriz de un copolímero y a continuación se secó. El electrodo negativo está constituido por un recubrimiento secado de una dispersión de carbono pulverizado en una solución de matriz de un copolímero. Entre las capas de los electrodos se dispone una membrana de electrolito/separadora. Para ello se hace reaccionar un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno en acetona o THF o similares con un plastificante, que sirve como disolvente para sales de electrolitos. Las láminas producidas a partir de estos componentes se laminan. Para activar la batería se la sumerge en la solución de electrolito correspondiente, empapándose completamente la membrana separadora con la solución de electrolito.

El elevado porcentaje de plastificante hace que las láminas presenten una resistencia al envejecimiento muy mala; después de tiempos de almacenamiento de varias semanas se observan alteraciones de la consistencia y fragilidad hasta la descomposición en polvo, lo que posiblemente se deba a una interacción con la humedad ambiental. Además, la laminación de las láminas puede realizarse, debido a la alta proporción de plastificante, solo a una temperatura muy inferior con respecto al punto de fusión del polímero. En la variante descrita como preferente, se expulsa, por lo tanto, previamente el agente plastificante, lo que debe realizarse mediante etapas de lavado complejas. Además, se reduce la capacidad de absorción de electrolitos, ya que mediante la laminación las láminas lavadas disminuyen de tamaño o se cierran una gran parte de los poros. Por lo tanto, la pila se lava de modo muy particularmente preferente solo después de la laminación. Mediante la etapa de lavado se producen, no obstante,

tensiones y supresiones de contacto en una pila fabricada con esta lámina; la estabilidad mecánica se ve muy perjudicada. También se observan descomposiciones electroquímicas cuando la pila se activa más tarde. Otro inconveniente es el contacto directo producido por la estructura de poros del electrolito líquido cargado después con las redes de contacto, que generalmente son de aluminio en el lado positivo y de cobre en el lado negativo. Por lo tanto, puede producirse, en consecuencia, la descomposición del electrolito entre dos metales sin referencia.

Tampoco es ventajoso, por lo tanto, incorporar el electrolito, tal como se ha propuesto hasta la fecha, de forma homogénea en el material de pasta orgánico que está previsto para la producción de láminas, ni obtener un grado de porosidad elevado en las láminas, que se producirá mediante una eliminación por lavado, generalmente múltiple, del plastificante

En la literatura de patentes se describe una serie de materiales inorgánicos que pueden activarse electroquímicamente que muestran conductividad de iones y se pueden usar como electrolito en elementos estructurales electroquímicos. Mientras que el documento WO 00/24068 A se refiere a materiales electrolíticos inorgánicos líquidos que pueden activarse electroquímicamente, las publicaciones WO 00/13249 A y WO 00/63984 A divulgan cintas de cuerpos sólidos (láminas de electrodos y de electrolitos) que contienen material de electrodo y de electrolito sólido, insoluble en la matriz, en una matriz polimérica orgánica, describiendo el documento WO 00/63984 A materiales nanocristalinos específicos. Ambas publicaciones mencionan la posibilidad, para la fabricación de un electrodo, de introducir adicionalmente un aditivo en forma de polvo tal como grafito o carbono amorfo, para mejorar propiedades específicas tales como la flexibilidad dinámica y la conductividad electrónica, debiendo ser estrictamente necesario que este aditivo, en el documento WO 00/63984 A, sea soluble en el disolvente.

El documento WO 98/18173 A describe una capa denominada "electrolito sólido" que está constituida por una matriz polimérica, un disolvente, una sal inorgánica y un solidificante, debiendo ser la sal soluble en el disolvente. El solidificante puede ser óxido de aluminio, dióxido de silicio o una zeolita y tiene la misión de hacer más estable el electrolito sólido, mejorar su unión al ánodo y al cátodo y, posiblemente, eliminar el agua presente. El documento EP 0 557 250 A se refiere a un material compuesto electrolítico polimérico a partir de compuestos complejos que está formado por sales de litio poliméricas, entre las que se entiende una combinación de poli(óxido de etileno) y perclorato de litio, y contiene un aditivo cerámico, por ejemplo zeolita cristalina, estando embebido el aditivo cerámico de forma heterogénea en la matriz homogénea iónica.

El documento WO 98/26468 A menciona una lámina de electrolito constituida por una matriz polimérica, una zeolita litiada, que mejora las propiedades estructurales de la capa de electrolito, y un electrodo líquido que sirve como sales de distintos compuestos de litio, realizándose la conducción de iones exclusivamente a través de la fase del electrolito líquido. Si se desea se pueden añadir cargas, por ejemplo dióxido de silicio ahumado, que acelera el proceso de activación de la batería, con lo que se produce una carga rápida y completa de los poros con solución de electrolito en una lámina correspondiente.

El documento DE 198 19 752 A1 divulga una composición denominada "electrolito sólido y/o separador" constituida por un pigmento caracterizado como sólido inorgánico y un sistema de reticulación orgánico. Para lograr en este cuerpo sólido una conducción de iones debe incorporarse un compuesto denominado "sal conductora", que contiene cationes de litio disociables, y dado el caso otros aditivos, tales como disolventes orgánicos, como electrolito. El pigmento puede seleccionarse entre un número muy elevado de distintos materiales, entre los que se encuentran sólidos conductores de iones Li.

El objetivo de la presente invención es proporcionar láminas que contienen electrolitos de cuerpos sólidos con propiedades mejoradas, a partir de los cuales se pueden producir elementos estructurales electroquímicos en forma de materiales compuestos en capas finas. Los materiales compuestos en capas producidos de este modo no deben presentar las desventajas mencionadas del estado de la técnica.

Para lograr este objetivo se propone no producir las láminas a partir de una pasta con componentes homogéneos, es decir, materiales que pueden activarse electroquímicamente solubles en material polimérico, ni proporcionar materiales compuestos en láminas electroquímicamente activos con un elevado grado de porosidad, cuya conducción de iones se realiza exclusivamente usando un líquido. Más bien, deben proporcionarse materiales compuestos en capas y láminas adecuadas como capa de electrolito autoportantes o dispuestas sobre un sustrato que pueden usarse en elementos estructurales electroquímicos que pueden fabricarse a partir de masas pastosas y comprenden una mezcla heterogénea de al menos un polímero orgánico, su precursor o su prepolímero y dado el caso una matriz (A) que contiene un plastificante o está constituida por el mismo y un material inorgánico, insoluble en la matriz, que puede activarse electroquímicamente en forma de una sustancia sólida (B), que es adecuada como electrolito de cuerpo sólido. Las capas contienen adicionalmente un segundo electrolito, que se ha introducido en forma disuelta en la capa. Las capas o láminas pueden usarse para la producción de materiales compuestos en capas electroquímicamente activos.

La expresión "que puede usarse en elementos estructurales electroquímicos" implica, a este respecto, que el material inorgánico que puede activarse electroquímicamente en forma de una sustancia sólida debe ser un material conductor de iones, que sea adecuado como electrolito sólido.

Debido a que las láminas se fabrican a partir de mezclas de pasta heterogéneas, el parámetro que determina la cinética para la difusión química, es decir para el transporte de átomos hacia dentro o hacia fuera del material activo de un electrodo negativo o positivo es el tamaño de grano, que se encuentra en el intervalo de μm , y no el espesor de lámina, que es superior en al menos dos órdenes de magnitud. Por lo tanto, la difusión química se describe matemáticamente mediante el coeficiente de difusión

$$\tilde{D} = \frac{L^2}{2t} \quad (1)$$

en el que L es la longitud de difusión y t el tiempo de difusión. Si se soluciona esta fórmula con respecto al tiempo t, se obtiene

$$t = \frac{L^2}{2\tilde{D}} \quad (2)$$

El tiempo de difusión determina una cinética y una relajación de electrodos rápidas y, por lo tanto, la descarga máxima posible de corriente y la vida útil (polarizaciones altas perjudican la red huésped de los electrodos) de un acumulador u otro elemento estructural electroquímico. Se puede influir en el tiempo mediante la geometría, es decir, la longitud de difusión eficaz, o mediante los coeficientes de difusión, es decir, mediante distintos materiales de electrodo, debido a que el coeficiente de difusión mismo es una propiedad del material electroquímico. Debido a que los materiales de electrodos, por una parte, deben cumplir las exigencias con respecto a capacidad, medio ambiente y costes, y por otra parte son responsables de la densidad de potencia volumétrica y gravimétrica deseada del elemento estructural eléctrico (por ejemplo del acumulador), es casi siempre más sencillo reducir la longitud de difusión.

En el caso de materiales de electrodo, no reivindicados en el presente documento, tiene validez lo siguiente: Se puede usar polvo electroquímicamente activo (material (B)) con un tamaño de grano lo más pequeño posible. A este respecto, se requiere que este esté embebido en una matriz conductora mixta, es decir, conductora de iones y electrones, debiendo ser tanto la conducción de iones como también de electrones en esta matriz tan rápida como para no tener un efecto de desaceleración, es decir, se cumple el criterio

$$\tilde{D}_{\text{Matriz}} \gg \tilde{D}_{\text{Material de electrodos}} \quad (3)$$

debido a que la matriz determina la geometría real de la pila. Por lo tanto, debido a que la difusión química es un transporte mixto y simultáneo de iones y electrones, si se aprovecha la ventaja de una longitud de difusión pequeña en el intervalo de μm del material de electrodo, se convierte en esencial un transporte rápido de ambas especies a través de la matriz.

Los metales más conductores tienen una conductividad σ de 10^6 S/cm , inmediatamente seguida por modificaciones especiales del carbono; las conductividades iónicas más elevadas se alcanzan en sales en estado fundido o H_2SO_4 concentrado con 10^0 - 10^1 S/cm . Los mejores conductores de iones litio se encuentran en el orden de magnitud de 10^{-2} S/cm ; estos últimos se usan en pilas de litio. Generalmente, puede establecerse también

$$\sigma_{\text{iónica}} \ll \sigma_{\text{electrónica}}$$

Mientras que mediante la adición de hollines con alta conductividad se facilita que se cumpla el requerimiento de conductividad electrónica, debe estar presente un electrolito distribuido de forma fina y del mejor modo en la lámina para compensar la desventaja en la conductividad mediante la geometría de una superficie grande. Preferentemente, por lo tanto, se añade a la masa pastosa prevista para la producción de la capa de electrolito según la invención un material (C) que, en concreto, es preferentemente, de forma amplia, electroquímicamente inerte, que, no obstante, posee un efecto de transporte y/o de almacenamiento y/o un efecto de hinchamiento para un electrolito líquido.

La lámina de electrolito producida a partir de las pastas puede laminarse con láminas para electrodos negativos y positivos dando un material compuesto en láminas que puede impregnarse después con la solución de un segundo electrolito, o la lámina de electrolito se carga de forma separada ya antes de la producción del material compuesto en capas con la solución del segundo electrolito. A este respecto, el material (C), cuando está presente, no se añade

solo a las pastas que están previstas para la producción de la láminas de electrolito, sin también a las pastas a partir de las cuales se producirán láminas de electrodo para asegurar el mantenimiento y la movilidad del electrolito también en el electrodo.

- 5 Las figuras adjuntas explican la presente invención, mostrando la figura 1 el comportamiento de ciclo (ciclo 11 al 22) de una pila, cuya lámina de electrolito se ha producido según el ejemplo 2, mientras que las figuras 2a y 2b muestran, en cada caso, un aumento de la sección del ciclo N° 12.

10 El material (C) puede seleccionarse de un modo discrecional entre todas aquellas sustancias y sus mezclas que debido a su estructura o en combinación con la matriz (A) mediante un efecto capilar o similar aumentan la capacidad de absorción de capas producidas a partir de una pasta para una solución de electrolito. De este modo, pueden elegirse, por ejemplo, materiales que debido a su estructura porosa, su elevada superficie específica o su capacidad de hinchamiento desarrollan una fuerza capilar intensa para la solución de electrolito que se va a absorber. A este respecto, es posible que el material (C) presente propiedades de conductividad iónica que tienen importancia para la electroquímica de las capas o para los elementos constituyentes electroquímicos.

15 Ejemplos de sustancias que pueden usarse como material (C) son harina de piedra pómez, zeolitas, chamota o gel de sílice, dióxido de silicio ahumado (por ejemplo Cab-osil de Fluka) o tierra de diatomeas. Concretamente, se ha propuesto ya que una parte de estas sustancias se usen como agentes de soporte o de carga. No obstante, esto no ha sido nunca el caso con relación a una lámina o un material compuesto en láminas que además deba cargarse con un electrolito.

20 El material (C) puede introducirse de forma favorable en una cantidad de aproximadamente el 0,05-50 % en peso, preferentemente en una cantidad del 2 al 10 % en peso, con respecto a la totalidad de componentes del material de pasta, en la masa pastosa prevista para la capa.

25 En una realización especial, la invención, el material (B) electroquímicamente activo o que puede activarse mismo posee también una capacidad de absorción y de mantenimiento para el electrolito. Un material que presenta esta propiedad es espodumena de origen natural con un tamaño de grano $\leq 75 \mu\text{m}$, preferentemente $\leq 40 \mu\text{m}$, de modo particularmente preferente $\leq 1 \mu\text{m}$ como material electrolítico. Este material puede procesarse de un modo sobresaliente con los componentes habituales de la matriz (A) dando una lámina mecánicamente estable; también absorbe fácilmente una solución de electrolito. En casos extremos puede renunciarse totalmente, con ello, a la adición de material (C).

30 Una masa para la fabricación de la capa según la invención obtiene su consistencia pastosa mediante el uso de una matriz (A) adecuada. La expresión "pastosa" significará, a este respecto, que la masa puede tratarse tras su producción usando procedimientos de aplicación de pastas habituales, por ejemplo puede aplicarse sobre una base mediante calandrado, extrusión, colada, aplicación con brocha, aplicación con espátula, aplicación con rasqueta o con diversos procedimientos a presión, produciéndose sobre todo, pero no exclusivamente, capas autoportantes. Cuando sea necesario la masa puede mantenerse, a este respecto, de relativamente muy fluida a muy compacta.

35 Para la matriz (A) puede usarse una pluralidad de materiales. A este respecto, se puede operar con sistemas exentos de disolvente o que contienen disolvente. Como sistemas exentos de disolventes son adecuados, por ejemplo, sistemas de resina reticulables, líquidos o pastosos. Ejemplos de los mismos son resinas de polímeros de adición o resinas de condensación reticulables. Así, pueden usarse por ejemplo precondensados de masas plásticas fenólicas (novolacas) o masas plásticas de amino, que después del desmoldeo de la masa pastosa se reticularan de manera terminal para dar capas de un material compuesto en capas electroquímico. Otros ejemplos son poliésteres insaturados, por ejemplo reticulables mediante copolimerización por injerto con estireno, resinas epoxi endurecibles mediante asociados de reacción bifuncionales (por ejemplo: resina epoxi de bisfenol A, endurecida en frío con poliamida), policarbonatos reticulables tales como poliisocianurato reticulable mediante un polioli, o poli(metacrilato de metilo) binario que también puede polimerizarse con estireno. La masa pastosa se forma a este respecto respectivamente a partir del polímero no reticulado o precondensado más o menos viscoso y del plastificante como matriz (A) o usando componentes esenciales de los mismos, junto con el componente (B).

40 Otra posibilidad es el uso de polímeros o precursores de polímeros junto con un disolvente o agente de hinchamiento para el polímero orgánico. En principio, en este caso no existe ninguna limitación con respecto a los polímeros naturales o sintéticos que pueden usarse. No son sólo posibles los polímeros con cadenas principales de carbono, sino también polímeros con heteroiones en la cadena principal tales como poliamidas, poliésteres, proteínas o polisacáridos. Los polímeros pueden ser homo- o copolímeros; los copolímeros pueden ser copolímeros estadísticos, copolímeros por injerto, copolímeros de bloque o combinaciones poliméricas; en este caso no se da ninguna limitación. Como polímeros con cadena principal de carbono pura pueden usarse por ejemplo cauchos naturales o sintéticos. Son particularmente preferentes polímeros de hidrocarburos fluorados tales como teflón, poli(fluoruro de vinilideno) (PFVD) o poli(cloruro de vinilo), dado que con ellos, en el caso de las capas o láminas formadas a partir de la masa pastosa, pueden conseguirse propiedades hidrófobas especialmente buenas. Esto confiere a los componentes estructurales electroquímicos producidos con los mismos una estabilidad a largo plazo especialmente buena. Otros ejemplos son poliestireno o poliuretano. Como ejemplos especialmente preferentes de copolímeros se mencionan copolímeros de teflón y polímeros fluorados amorfos así como poli(fluoruro de

vinilideno)/hexafluoropropileno (que puede obtenerse en el comercio como Kynarflex). Como ejemplos para polímeros con heteroátomos en la cadena principal se mencionan poliamidas del tipo de diamina-ácido dicarboxílico o del tipo de aminoácidos, policarbonatos, poliacetales, poliéteres y resinas acrílicas. Otros materiales comprenden polisacáridos naturales y sintéticos (homo- y heteroglicanos), proteoglicanos, por ejemplo almidón, celulosa, metilcelulosa. También pueden usarse sustancias tales como sulfato de condroitina, ácido hialurónico, quitina, ceras naturales o sintéticas y otras muchas sustancias. Adicionalmente, las resinas (precondensados) mencionadas anteriormente pueden usarse en disolventes o diluyentes.

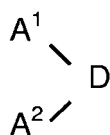
Las sustancias mencionadas anteriormente se introducen de un modo adecuado en una cantidad del 0,05 al 50 % en peso, preferentemente en una cantidad del 2 al 30 % en peso, con respecto a la cantidad total del material de pasta, en el mismo. A este respecto, una cantidad ≤ 10 % en peso es a menudo suficiente.

Los disolventes o agentes de hinchamiento para los polímeros mencionados son conocidos por el experto.

Un componente opcional de la matriz (A) es un agente plastificante (también denominado ablandador) para el o los polímeros usados. Por "plastificante" o "ablandador" se entenderán en este caso sustancias cuyas moléculas se unen mediante valencias secundarias (fuerzas de Van-der-Waals) a las moléculas de plástico y que, de esta manera, disminuyen las fuerzas de interacción entre las macromoléculas y, con ello, reducen la temperatura de ablandamiento y la fragilidad y dureza de los plásticos. Con los mismos, el presente documento comprenderá también una serie de sustancias que habitualmente se denominan agentes de hinchamiento. La adición de un plastificante en el sentido según la invención produce una elevada flexibilidad mecánica de la capa que puede producirse a partir de la masa pastosa.

Según la invención, el material que puede activarse electroquímicamente (B) de la capa no es soluble en el plastificante (y lógicamente tampoco en el disolvente o agente de hinchamiento usado, dado el caso, para el polímero).

Es particularmente preferente elegir como plastificantes sustancias y mezclas de sustancias que porten la agrupación



en la que A^1 y A^2 , independientemente uno de otro, significan R^1 , OR^1 , SR^1 o NHR^1 o A^1 y A^2 forman conjuntamente con D un heteroanillo de 5 miembros y D puede significar $C=O$, $S=O$, $C=NH$ o $C=CH_2$ y además, cuando D forme con A^1 y A^2 el heteroanillo de 5 miembros mencionados, también puede significar O, S, NH o CH_2 . R^1 representa un resto alquilo C_1 - C_6 (de cadena lineal o ramificada, dado el caso también cíclico). Preferentemente, R^1 es metilo, etilo, n- o iso-propilo, n- o iso-butilo.

Entre los criterios mencionados anteriormente se encuentran sobre todo carbonatos o ésteres y sus análogos de azufre y amino. Sustancias que son particularmente preferentes como plastificantes son dimetilsulfóxido, carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metilpropilo, carbonato de etileno, sulfito de etileno, N,N'-etilenurea, carbonato de propileno, dioxolano, tetrahidrofurano y butirolactona.

El plastificante de la composición según la invención tiene una influencia directa sobre la consistencia, homogeneidad y flexibilidad de la lámina. A este respecto son particularmente preferentes sustancias con una estructura de anillo asimétrica; en el caso de una estructura de anillo simétrica se obtienen igualmente muy buenos resultados, que solo son inferiores a los del primer grupo en una medida muy reducida. Sin anillo cerrado disminuye algo el resultado, posiblemente debido a una volatilidad más alta. De modo particularmente sorprendente se mejoran claramente la capacidad para el almacenamiento y la flexibilidad del material incluso en el caso de un porcentaje de plastificante muy reducido. Estas propiedades son tanto más asombrosas, ya que muchas sustancias, que se encuentran incluidas en la definición del plastificante que va a usarse según la invención, hasta ahora se conocían más bien como agentes de hinchamiento.

Es preferente que el plastificante no se use en una cantidad demasiado elevada. Puede ser útil que esté presente en la matriz el 0,05-50 % en peso, preferentemente hasta el 12 % en peso, de modo muy preferente aproximadamente el 10 % en peso o menos y de modo muy particularmente preferente no más de aproximadamente el 5 % en peso, siendo la cantidad con respecto a la cantidad del material que puede activarse electroquímicamente. A este respecto, es recomendable mantener la cantidad de plastificante siempre tan reducida como sea posible para el sistema correspondiente. Cuando sea deseable para consideraciones técnicas de procesamiento incorporar una cantidad relativamente grande en la masa pastosa, puede eliminarse de nuevo una parte del plastificante subsiguientemente (por ejemplo, después del desmoldeo de la lámina), por ejemplo mediante extracción al vacío a, por ejemplo, hasta 10^{-2} hPa, dado el caso a temperatura aumentada (hasta aproximadamente 150 °C,

preferentemente a 65-80 °C). Alternativamente, la extracción puede realizarse a presión ambiental mediante secado y calentamiento a preferentemente 120 °C, dado el caso también a 200 °C.

Una ventaja de cantidades reducidas de plastificante es, entre otras, la disminución del transporte de agua en las láminas (los plastificantes son mayoritariamente higroscópicos), que dado el caso permanecen y se incluyen allí. Se obtiene como resultado según la invención una inclusión de agua extremadamente reducida, y las láminas producidas de este modo pueden secarse fácilmente y de forma elegante según procedimientos estándar.

A partir de las masas pastosas se producen según la invención capas finas, por ejemplo láminas, a partir de las que pueden producirse baterías de películas finas y otros elementos estructurales electroquímicos correspondientes. Las capas o láminas individuales de estos elementos se denominan también "cintas". Estas capas o las producidas a partir de las mismas poniendo unas sobre otras de forma adecuada las capas electroquímicamente activas o que pueden activarse electroquímicamente correspondientes pueden sumergirse después, tal como se ha mencionado, en una solución de electrolito adecuada.

La presente invención comprende, por lo tanto, capas o láminas autoportantes o dispuestas sobre un sustrato, preferentemente con los espesores indicados. Las capas son preferentemente flexibles.

Las láminas obtienen su consistencia mediante la matriz (A) descrita en detalle anteriormente, que está constituida por polímeros de soporte tal como se ha descrito anteriormente, que dado el caso (y preferentemente) son solubles en un disolvente tal como acetona, así como uno o varios plastificante(s) (ablandador(es)) tal como se han descrito anteriormente. Además, pueden contener según la invención un material (C), descrito como anteriormente para las masas pastosas, que es capaz de mejorar el transporte y el almacenamiento de líquido electrolítico dentro de la lámina. Mientras que el disolvente usado dado el caso para la producción de la pasta se elimina de nuevo preferentemente durante o después de la solidificación de la pasta en forma de láminas (por ejemplo, mediante desgasificación a vacío y/o mediante calor), el plastificante permanece preferentemente al menos de manera proporcional en la lámina producida. La permanencia del plastificante contribuye a que se evite una sedimentación de los componentes en forma de polvo durante la producción de láminas. De hecho, muchas de las composiciones poliméricas descritas anteriormente (por ejemplo, una composición preferente de o usando proporciones esenciales de un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)/ hexafluoropropileno, (PFVD/HFP, Kynarflex)) tienen solo un grado de cristalinidad pequeño, alta flexibilidad y tienden solo ligeramente a volverse frágiles. Sin embargo no puede impedirse con seguridad, con ello, una posible disgregación de la mezcla ni una sedimentación durante la producción de láminas.

Para producir tanto las capas autoportantes (láminas, cintas) como las capas dispuestas sobre un sustrato puede recurrirse a los procedimientos habituales conocidos en el estado de la técnica que puedan usarse para los materiales poliméricos correspondientes de la matriz. Las técnicas importantes son la denominada *tape-casting* (colado en cinta), la denominada *"reverse-roll-on-coating"* (recubrimiento interior de superficies cilíndricas), colada, pulverización, aplicación con pincel o aplicación con rodillo. La solidificación de las masas pastosas se realiza a este respecto según el material, por ejemplo mediante endurecimiento (de resinas u otros precondensados), mediante reticulación de prepolimerizados o polimerizados lineales, mediante evaporación del disolvente o de modo similar. Para obtener láminas autoportantes puede conformarse, por ejemplo, una masa pastosa adecuada sobre calandrias con el espesor adecuado. En este caso puede remitirse a la tecnología convencional. Las capas autoportantes pueden formarse también mediante la aplicación de la masa pastosa sobre un sustrato y la retirada de la capa producida tras su solidificación. El recubrimiento puede llevarse a cabo con procedimientos de aplicación de pasta habituales. En este caso se mencionan a modo de ejemplo aplicación con brocha, aplicación con rasqueta, rociado, *spincoating* (recubrimiento por rotación) y similares. También son posibles técnicas a presión. La laminación de láminas para obtener el material compuesto se realiza a una temperatura adecuada, para el sistema PFVD/HFP mencionado anteriormente, por ejemplo, de un modo adecuado a 100-250 °C, preferentemente en el intervalo de 135-150 °C. Dado el caso, pueden realizarse gradientes de temperatura. Las láminas continuas pueden laminarse de manera dinámica y en continuo. A este respecto, la presión asciende preferentemente a aproximadamente 0,5 kg/20 cm².

En una realización de la invención se usan masas de resinas reticulables (precondensados), tal como se han descrito anteriormente para las masas pastosas, y tras el desmoldeo de la capa se endurecen mediante irradiación UV o de electrones. Puede producirse un endurecimiento de manera natural, térmica o química (por ejemplo sumergiendo la capa producida en un baño correspondiente). Dado el caso, se añaden a las masas iniciadores o aceleradores o similares adecuados para la reticulación respectiva.

La producción de láminas previstas para elementos estructurales electroquímicos según la presente invención ofrece una serie de ventajas: (a) la fabricación de cantidades elevadas de piezas con capacidad para el almacenamiento de los materiales de partida es favorable (las capas que todavía no se han unido para dar el material compuesto electroquímico en capas pueden almacenarse de manera muy segura). (b) Es posible un conformado flexible y con muchas variaciones. (c) Las láminas pueden almacenarse ahorrando espacio (por ejemplo mediante cintas de láminas apiladas y/o enrolladas). (d) Mediante la ausencia de materiales de bajo punto de ebullición y el uso de conductores de iones sólidos se proporciona una resistencia frente a temperaturas altas. (e) Las láminas son resistentes a la corrosión y a prueba de fugas debido al estado sólido del agregado de los componentes que pueden

activarse electroquímicamente. (f) Debido a que de un modo preferente se usan matrices y plastificantes esencialmente inocuos para la salud, pueden extraerse de nuevo después del uso de los aglutinantes y los materiales de partida pueden recuperarse por filtración y reciclarse.

Como se ha mencionado, después de la producción de las láminas estas se impregnan antes o después de la laminación para dar material compuesto en láminas con un (segundo) electrolito disuelto. Esto puede ocurrir por ejemplo porque la disolución de electrolito se pulveriza sobre la lámina o el material compuesto en láminas laminado o se sumerge la lámina o el material compuesto en láminas en la disolución correspondiente. Esto puede realizarse de modo particularmente preferente en el caso de láminas/materiales compuestos en láminas de los que se ha eliminado un exceso de plastificante previamente tal como se ha descrito anteriormente, o en los que ya inicialmente se ha usado solo muy poco plastificante. Tras el llenado de la lámina, o del material compuesto en láminas, esta se seca de manera ventajosa. Mientras esto se realiza de un modo habitual, calentando durante algunas horas, por ejemplo manteniendo a 70-90 °C, la adición del material (C) posibilita una reducción del tiempo y/o una conversión incluso a temperatura ambiente. En esta "conversión" se puede formar una capa conductora de iones muy fina, flexible, de los productos de reacción del polímero, plastificante y electrolito. El electrolito se gelifica o solidifica a este respecto como consecuencia del proceso de absorción; la cinta o la pila así producidas (es decir, la lámina o el material compuesto en láminas) poseen a pesar del uso de un electrolito disuelto, una alta seguridad a prueba de fugas.

Como electrolitos para la solución de electrolito son muy adecuadas, por ejemplo, las sales de litio. De modo particularmente ventajoso se usan LiClO_4 , LiNO_3 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiSO_3CF_3 , $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ o $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ o mezclas de los mismos. También se usan sustancias explosivas tales como las sales perclorato o nitrato mencionadas anteriormente debido a la gelificación o la solidificación, sin que puedan provocar una explosión en la carga incluso con corrientes elevadas, debido a que la absorción y unión según la invención del electrolito líquido producen un sistema (pila) sin riesgo de explosión. Como disolventes se usan preferentemente plastificantes tal como se han definido anteriormente como componente opcional de la matriz (A), de entre los mismos preferentemente aquellos con la agrupación $\text{A}^1\text{-D-A}^2$ tal como se ha definido también anteriormente, solos o en mezcla. El plastificante elegido o la mezcla de plastificantes elegida debe ser líquido a la temperatura de tratamiento.

En una realización preferente de la invención, el disolvente para el electrolito comprende una sustancia con buenas propiedades de hinchamiento. A este respecto, puede tratarse, por ejemplo, de uno de los plastificantes mencionados, siempre que estén presentes dichas propiedades, por ejemplo carbonato de propileno. De modo particularmente preferente una sustancia de este tipo está presente en una cantidad del 2 al 10 % en peso, de modo muy preferente de aproximadamente el 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de disolvente para el electrolito. Si se añade una cantidad demasiado elevada de esta sustancia o se usan como disolvente para los electrolitos plastificantes que tienen un efecto de hinchamiento en total demasiado fuerte, el hinchamiento demasiado fuerte puede provocar, en primer lugar, supresiones del contacto dentro de la pila, que después pueden tener como consecuencia hasta un ablandamiento total y una descomposición de la pila. Por el contrario, el efecto de hinchamiento provoca, en caso de un hinchamiento moderado, que el contacto iónico dentro de las láminas, así como de las láminas entre sí, se mejore, cerrándose cavidades pequeñas, que pueden generarse, por ejemplo, en el secado de las láminas mediante la extracción del disolvente.

En otra realización especial de la invención la matriz en láminas (A) contiene un plastificante y el líquido electrolítico previsto para la impregnación constituido por, o que contiene, electrolito, que también está disuelto en el plastificante. A este respecto, puede estar presente o servir como disolvente para el electrolito el mismo, otro o parcialmente otro plastificante en la matriz (A). Preferentemente, la cantidad del plastificante presente en la lámina, mediante la adición de cantidades correspondientes en caso de producción de la masa pastosa subyacentes o mediante extracción de una parte de las mismas más tarde tal como se ha descrito anteriormente, se elige de modo que la lámina con plastificante no esté saturada, en particular por mucho. Esto tiene la consecuencia de que en la impregnación con la solución de electrolito el plastificante penetra en la lámina mediante el gradiente de concentración presente, sirviendo a este respecto como vehículo para la absorción del material electrolítico soluble. En casos extremos, la totalidad del electro puede transferirse a la lámina de este modo, de modo que no se necesita de ningún modo un material (C) como se ha definido anteriormente en la lámina.

El espesor de las láminas según la invención no está particularmente limitado; el experto elegirá correspondientemente en cada caso el espesor según la aplicación. Por ejemplo son adecuados espesores de aproximadamente 10 μm , más preferentemente desde aproximadamente 50 μm hasta aproximadamente de 1 mm a 2 mm y dado el caso también superiores (por ejemplo hasta aproximadamente 10 mm, pudiendo preverse también láminas de este tipo para troquelar a partir de las mismas formas de pequeñas dimensiones, por ejemplo para baterías y acumuladores para su uso en medicina, tales como baterías para audífonos). Las láminas para la producción de elementos estructurales electroquímicos en la denominada "tecnología de película gruesa" presentan preferentemente un espesor en el intervalo desde aproximadamente 50 μm hasta 500 μm , de modo muy particularmente preferente en el intervalo desde aproximadamente 100-200 μm . De todas las maneras, también es posible según la invención producir elementos estructurales de capa fina correspondientes (este concepto comprende espesores desde preferiblemente 100 nm hasta varios μm). No obstante, esta aplicación puede estar limitada, debido a que los elementos estructurales correspondientes no pueden satisfacer en muchos casos los

requisitos de capacidad habituales. De todas las maneras, es concebible la aplicación por ejemplo para *Backup-Chips* (placas de reserva).

La presente invención se refiere además a materiales compuestos en capas con propiedades electroquímicas, tales como especialmente acumuladores recargables y otras baterías, que se forman mediante una sucesión correspondiente de las capas mencionadas anteriormente o que las comprenden.

Para la producción de materiales compuestos en capas pueden aplicarse las masas pastosas individuales por capas una sobre otra por medio de procedimientos de aplicación de pasta. A este respecto puede suministrarse cada capa individual para reticularla o liberarla de disolventes o bien de otra manera en forma de capas; sin embargo puede efectuarse también una solidificación de las matrices individuales mediante reticulación o evaporación del disolvente o del agente de hinchamiento o similares tras la finalización de la aplicación de todas las capas necesarias. Esto último es ventajoso, por ejemplo, cuando las capas individuales que pueden activarse electroquímicamente se aplican con un procedimiento a presión, que se realiza de manera análoga a una impresión policroma. Como ejemplo de ello se menciona la técnica de impresión flexográfica, con la que pueden imprimirse varios metros/segundo de un sustrato con las capas necesarias que pueden activarse electroquímicamente.

Alternativamente, cada capa o lámina puede transformarse individualmente en su estado endurecido final. Si se trata de láminas autoportantes, entonces los componentes correspondientes del elemento estructural que se va a formar pueden almacenarse por separado, por ejemplo como láminas enrolladas y a continuación unirse entre sí mediante laminación. Para ello pueden usarse técnicas convencionales de laminación. A este respecto se puede mencionar, por ejemplo, el recubrimiento por extrusión, uniéndose la segunda capa mediante rodillos de presión con una capa de soporte, recubrimiento por calandrado con dos o tres aberturas entre rodillos, en las que se introducen la cinta transportadora además de la masa pastosa, o doblado (unión a presión y contrapresión de cilindros preferentemente calentados). El experto encontrará sin más las técnicas correspondientes que se deducen o se proponen en función de la elección de las matrices para las masas pastosas correspondientes.

Las presentes masas pastosas según la invención y las láminas o capas producidas a partir de las mismas son adecuadas, tal como ya se ha mencionado, para una pluralidad de elementos estructurales electroquímicos. Para ello, el experto puede seleccionar las mismas sustancias sólidas (B) que usaría para elementos estructurales electroquímicos clásicos, es decir, aquellas a las que no se han añadido plásticos.

Especialmente para sistemas de litio, que pueden proporcionar las densidades de energía práctica volumétrica así como gravimétrica más altas, debe recurrirse a láminas debido a la necesidad de la creación de superficies de contacto mayores para la compensación de la conductividad iónica más reducida en tres órdenes de magnitud con respecto a los sistemas acuosos. Los mercados con números elevados de piezas en millones tales como el mercado 3C demandan un procedimiento de producción en continuo sobre láminas con un rodillo, dado que de otro modo no pueden alcanzarse los tiempos de ciclo necesarios.

A continuación se mencionará a modo de ejemplo una serie de sistemas de litio de este tipo:

- electrodos de derivación inferiores Al, Cu, Pt, Au, C
- electrodo positivo todas las combinaciones posibles y compuestos multinarios de óxidos de cobalto y litio, de litio y níquel y de litio y manganeso, dado el caso sustituidos con magnesio, aluminio o flúor
- electrolito $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiTaO}_3 \cdot \text{SrTiO}_3$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$,
- electrodo negativo carbono (en cualquier modificación), TiO_2 , TiS_2 , WO_2 , MoO_2 titanato de litio, un metal que puede alearse con litio, óxido, yoduro, sulfuro o nitrato, un semiconductor que puede alearse con litio y mezclas heterogéneas de los mismos
- electrodos de derivación superiores Al, Cu, Mo, W, Ti, V, Cr, Ni.

Son ejemplos de aplicación pilas de litio, pilas de polímeros de litio, pilas de plástico de litio, pilas sólidas de litio o pilas de iones de litio.

Sin embargo, la presente invención no está limitada lógicamente a acumuladores en la tecnología de litio, sino que comprende, tal como ya se mencionó anteriormente, todos aquellos sistemas que también pueden producirse mediante la técnica "convencional", es decir, sin la adición de una matriz polimérica orgánica.

A continuación se describirán algunas realizaciones especiales de las capas de electrolito descritas según la invención. Debido a que los componentes que pueden activarse electroquímicamente usados en este caso no son todavía del estado de la técnica, se debe aclarar que estas sustancias pueden usarse también en "forma en masa", es decir sin matriz polimérica, en los elementos estructurales electroquímicos correspondientes.

Mediante la elección adecuada de las sustancias electroquímicamente activas pueden producirse los elementos estructurales electroquímicos, por ejemplo acumuladores, que en las curvas de carga/descarga presentan características, por medio de las que es posible un control dirigido del estado de carga/descarga del acumulador. Así

- pueden usarse como sustancia sólida (B) que puede activarse electroquímicamente para el electrodo positivo o el negativo mezclas de los dos materiales de electrodos mencionados anteriormente u otros materiales de electrodos correspondientes, que tienen etapas de oxidación/reducción diferentes. Una de las dos sustancias puede sustituirse alternativamente por carbono. Esto tiene como consecuencia transcurso característicos de las curvas de carga/descarga, que permiten una detección ventajosa del estado de carga o descarga de un acumulador producido usando dichas masas. A este respecto, las curvas presentan dos mesetas diferentes. Si se alcanza la meseta próxima al estado de descarga, este estado puede mostrarse al usuario, de modo que este sepa que debe realizar pronto una recarga y viceversa.
- Si a una masa pastosa prevista para un electrodo negativo se introduce carbono y un elemento aleable con litio, se confiere a los electrodos que pueden producirse a partir de la misma (con propiedades de un electrodo de aleación y uno de intercalación) una capacidad especialmente alta para una estabilidad electroquímica mejorada. Además la expansión de volumen es menor que en el caso de un electrodo de intercalación puro.
- Sorprendentemente se ha demostrado que la introducción de una mezcla de fases de $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ en una masa pastosa independientemente de sus fines de uso electroquímicos previstos, tiene como consecuencia una mejora de la plasticidad de los electrodos o electrolitos sólidos producidos a partir de la misma. Para esto es necesario que la mezcla de fases esté molida de modo extraordinariamente fino. El tamaño de grano extremadamente reducido puede ser causa de un efecto de deslizamiento intrínseco mejorado.
- La sustancia (B) sólida adecuada como electrolito de cuerpo sólido puede estar constituida por un conductor de iones de litio y uno o varios conductores de otros iones (Li, Cu, Ag, Mg, F, Cl, H). Las capas de electrolito producidos con la misma presentan propiedades electroquímicas particularmente favorables tales como la capacidad, densidad de energía, estabilidad mecánica y electroquímica.
- Los componentes descritos anteriormente, a partir de los que se produce la capa según la invención, pueden mezclarse de modo convencional, preferentemente mediante agitación o amasado de los componentes. Preferentemente se disuelven previamente o se hinchan previamente los polímeros orgánicos o sus precursores con el plastificante en un disolvente o agente de hinchamiento, antes de que se añada el componente (B).
- Mediante el embebido de las sustancias (B) sólidas en la matriz (A) se suprime el sinterizado del polvo de las sustancias que pueden activarse electroquímicamente a altas temperaturas, tal como es habitual para los elementos estructurales electroquímicos "convencionales". Un sinterizado de este tipo no proporcionaría ninguna consistencia pastosa de las sustancias de partida.
- Los elementos estructurales electroquímicos que pueden producirse con las masas pastosas según la invención no están limitados. Las realizaciones que se describen a continuación han de entenderse por lo tanto solo como ejemplos o realizaciones particularmente preferentes.
- Así pueden producirse pilas electroquímicas recargables en la tecnología de capa gruesa, es decir con capas individuales que pueden activarse electroquímicamente con un espesor desde aproximadamente 10 μm hasta aproximadamente de 1 a 2 mm y preferentemente desde aproximadamente 100-200 μm . Cuando la pila electroquímica debe basarse en la tecnología de litio, son apropiadas como sustancias sólidas para las capas de electrolito aquellas sustancias que ya se han enumerado para ello anteriormente. A este respecto pueden preverse al menos tres capas, concretamente una que actúa como electrodo positivo, una que actúa como electrolito de cuerpo sólido y una que actúa como electrolito negativo.
- Según la invención se ha demostrado que las densidades de corriente especialmente ventajosas se logran en el acumulador cuando se cumplen determinadas condiciones límites. La densidad de corriente puede ajustarse de manera conocida mediante la resistencia del electrolito. Si se selecciona demasiado alta, entonces pueden destruirse a largo plazo los electrodos mediante polarización; si es demasiado baja, entonces la conducción del acumulador producido solo es suficiente para unos pocos sectores de uso. Las condiciones límite mencionadas se encuentran preferentemente a 1 mA/cm^2 . Cuando por ejemplo un electrolito tiene una conductividad de $10^{-4} \text{ S}/\text{cm}$, entonces es particularmente ventajoso que la capa de electrolito sea de aproximadamente 100 μm de espesor. Una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 produce entonces concretamente una caída de la tensión causada por la resistencia de 0,1 V despreciable. Cuando la conductividad del electrolito, por el contrario, es por ejemplo de $10^{-5} \text{ S}/\text{cm}$, el espesor de la capa de electrolito puede disminuir hasta aproximadamente 10 μm . Por tanto es aconsejable seleccionar el espesor d de la capa en relación a la conductividad σ_{ion} y a una resistencia (Ω) iónica y con respecto a la superficie A , de modo que se cumpla la fórmula siguiente:

$$200 \Omega < d/(\sigma_{\text{ion}} \cdot A).$$

La denominada pila de tres capas (o cualquier otro elemento estructural electroquímico compuesto por electrodo positivo/electrolito/electrodo negativo) puede estar provista adicionalmente de electrodos de derivación. Estos están

constituidos de manera conveniente por láminas de materiales adecuados (materiales para electrodos de derivación que pueden usarse en la tecnología de litio se describen más adelante).

En una realización especial de la invención se introduce entre el electrodo de derivación inferior y su electrodo adyacente, así como el electrodo de derivación superior y su electrodo adyacente, una capa de plástico fina adicional ("cinta intermedia"), que también puede producirse usando una masa pastosa de la presente invención. Esta capa de plástico fina debería contener elementos conductores y/o metálicos o aleaciones de dichos elementos que sean adecuados para transportar electrones del material de electrodos respectivo hacia el electrodo de derivación respectivo. Ejemplos de los mismos son los elementos oro, platino, rodio y carbono o aleaciones de estos elementos, cuando la capa de plástico debe estar dispuesta entre el electrodo positivo y el electrodo de derivación correspondiente. Cuando deben estar dispuestas entre el electrodo negativo y el electrodo de derivación, se pueden mencionar elementos tales como níquel, hierro, cromo, titanio, molibdeno, volframio, vanadio, manganeso, niobio, tántalo, cobalto o carbono. Para la concentración y la formación de las masas pastosas, a partir de las que se forman estas capas, lógicamente, también se aplica lo dicho anteriormente para los electrodos y electrolitos.

Los elementos estructurales electroquímicos, en los que pueden usarse las capas de la presente invención, pueden sellarse por ejemplo en una carcasa a base de plástico, preferentemente una lámina de aluminio recubierta de plástico. En comparación con las carcasas metálicas, a este respecto se reduce a modo de ejemplo el peso; surgen ventajas además para la densidad de energía.

El material compuesto en capas electroquímico (el elemento estructural electroquímico) puede incluirse también entre dos o más láminas de un plástico recubierto con cera o parafina. Estos materiales actúan como sellado y adicionalmente debido a sus propiedades inherentes pueden ejercer una presión mecánica sobre el material compuesto en capas, mediante lo cual se obtiene de manera ventajosa una mejora del contacto en el material compuesto en capas mediante acción compresiva.

Mientras que el elemento estructural electroquímico se sella tal como anteriormente o de otra manera, puede someterse el interior a una presión parcial de hidrógeno/oxígeno indicada anteriormente, que produce una estabilidad electroquímica elevada. Esto puede producirse por ejemplo mediante el sellado del elemento electroquímico en un entorno de este tipo con parámetros seleccionados y ajustados de manera correspondiente.

El sellado deseado puede mejorarse añadiendo al material compuesto en láminas antes del sellado en o con el material previsto en cada caso (de nuevo) un agente de hinchamiento, por ejemplo carbonato de propileno. Con ello, se asegura un contacto estrecho de todos los componentes entre sí, la pila se sella frente a la entrada de gases y se evita la migración de líquidos en la pila.

En otra realización de la presente invención se selecciona como capa de electrolito una capa que está compuesta por dos láminas laminadas entre sí de distinta composición, que en cada caso están adaptadas al electrodo con el que están en contacto. Esto afecta de manera ventajosa a la estabilidad de los límites de fase entre el electrodo positivo y el electrolito 1, así como el electrodo negativo y el electrolito 2. Un ejemplo concreto para esta realización es el uso de yoduro de litio como material de electrolito de la primera capa y $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ como material de electrolito de la segunda capa.

Las secuencias de capas de elementos estructurales electroquímicos con la capa de electrolito según la invención pueden disponerse de forma discrecional. Por ejemplo pueden enrollarse los materiales compuestos de capas flexibles, mediante lo cual se obtiene una geometría especialmente ventajosa para acumuladores compactos. En el caso de volumen estructural pequeño del acumulador existe aquí una superficie muy grande activa por batería.

Los materiales compuestos en capas no autoportantes también pueden aplicarse sobre bases sólidas tales como paredes para el ahorro de energía integrado (naturalmente también los materiales compuestos en láminas autoportantes pueden aplicarse o adherirse). En este caso pueden usarse grandes superficies; no se da una misma necesidad espacial para los acumuladores. Un ejemplo especial para una realización de este tipo es la integración de materiales compuestos de capas para acumuladores en sustratos para pilas solares. Mediante esto pueden crearse unidades de suministro de energía autosuficientes. Las secuencias de capas para acumuladores también pueden aplicarse sobre sustratos flexibles o sólidos para que sirvan en construcciones electrónicas al ahorro de energía integrado.

A continuación, ejemplos concretos explicarán con más detalle la invención:

Ejemplo 1 (no según la invención)

1.1 Una lámina de batería (electrodo negativo) para una pila de litio recargable se produce agitando 6 g de grafito altamente cristalino (Timcal SLM 44), 1,5 g de negro de acetileno (calidad de batería), 0,6 g de carbonato de etileno, 1,5 g de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno en aproximadamente 50 g de acetona al menos 4 h o bien con un agitador magnético o bien un disolvente. A este respecto, la mezcla se calienta en primer lugar a 100 °C, después de alcanzar esta temperatura se enfría a 50 °C y después se mantiene a esta temperatura. Después de finalizar el tiempo de agitación, se espesa hasta que pueda colarse o aplicarse con rasqueta y la lámina se estira con un equipo de colado en cinta. A este respecto, la muesca de rasqueta se elige de modo que después del secado

se logre un espesor de lámina de 150-200 μm . La lámina se seca durante la noche a 70 °C y 1 hPa de presión final en una cabina de secada al vacío. 1.2 Se repite el ejemplo 1.1 con la modificación de que en vez de 6 g de grafito y 1,5 g de negro de acetileno se usan 7,5g de MCMB (Osaka Gas).

Ejemplo 2

- 5 2.1 Una lámina de batería (electrolito) para una pila de litio recargable se genera a partir de 9 g de $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (espodumena) finamente pulverizado, 0,9 g de carbonato de etileno, 0,9 g de harina de piedra pómez, 3,0 g de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno, preparada en aproximadamente 30 g de acetono como el electrodo negativo, y se estira hasta un espesor de 70-100 μm . 2.2 Otra lámina de batería para una pila de litio recargable se genera a partir de 9,9 g de espodumena de origen natural con un tamaño de grano en el intervalo de
10 respectivamente 75 μm , 40 μm o 1 μm , 0,9 g de carbonato de etileno, 3,0 g de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno, preparada en aproximadamente 30 g de acetona como el electrodo negativo, y se estira hasta un espesor de 70-100 μm .

Ejemplo 3 (no según la invención)

- 15 Una lámina de batería (electrodo positivo) para una pila de litio recargable se produce a partir de 8 g LiCoO_2 finamente pulverizado (SC 15, Merck), 1,2 g de negro de acetileno (calidad de batería), 0,8 g de carbonato de etileno, 0,3 g SiO_2 ahumado (Cabosil, Fluka), 2,0 g poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno y aproximadamente 30 g de acetona como el electrodo negativo.

Ejemplo 4

- 20 Después de cortar a medida se lamina cada una de las láminas de los ejemplos 1 a 3 hasta proporcionar una pila individual completa.

La pila terminada se suelda parcialmente a una lámina de aluminio de 60 μm de espesor recubierta de forma asimétrica con plástico; las redes se llevan al exterior, a este respecto, a través de dos lengüetas de contacto. A continuación, la pila se activa con un segundo electrolito sólido que se añade en una solución retirable y después se sueldan herméticamente.

- 25 La tabla siguiente indica las soluciones de electrolito usadas:

Electrolito	Disolvente (% en peso)		
	EC	DMC	PC
0,66 mol/l de LiBF_4	64,7	33,3	-
1 mol/l de LiBF_4	66,7	33,3	-
1 mol/l de LiBF_4	63,3	31,7	5,0
0,66 mol/l de LiBF_4	66,7	33,3	-
0,66 mol/l de LiBF_4	66,7	33,3	-
EC = carbonato de etileno DMC = carbonato de dimetilo PC = carbonato de propileno			

- 30 La **Figura 1** muestra el comportamiento de ciclo de una pila que se ha producido en cada caso a partir de láminas de los ejemplos 1.1, 2.1 y 3. Se representan los ciclos N° 11-22. La pila 87 mAh se cargo con aproximadamente C/4 (20 mA) de corriente constante, después se cargó a 4,1 V de tensión constante, hasta que la corriente disminuyó al 10 % y después se cargó con aproximadamente C/4 (20 mA) a 3 V. Se pudieron lograr una constante de ciclo y una reproducibilidad altas. En las diferentes ampliaciones de secciones mostradas en las **Fig. 2a y 2b** del ciclo N° 12 se puede reconocer un salto de tensión (caída de tensión IR) extraordinariamente reducido al conmutar de carga a descarga y viceversa. Este y la curva de descarga que permanece durante un largo tiempo a más de 3,5 V están directamente correlacionados con una reducción considerable de la resistencia interna de la pila.

- 35 Ejemplo 5

Una lámina de batería para una pila primaria se produce mezclando 9 g de MnO_2 (dióxido de manganeso), 1,2 g de negro de acetileno (calidad de batería), 0,9 g de carbonato de etileno, 0,9 g de tierra de diatomeas, 3,0 g

poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno en aproximadamente 30 g de acetona y se procesan como en el ejemplo 1.

Las observaciones muestran, en general, que la capacidad funcional electroquímica y la procesabilidad de las láminas no se ven afectadas por los aditivos según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Capa autoportante o dispuesta sobre un sustrato, que comprende una mezcla heterogénea de

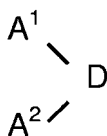
(1.) una matriz (A) que contiene al menos un polímero orgánico, sus precursores o sus prepolímeros o que está constituida por los componentes mencionados, así como

5 (2.) un material inorgánico que puede activarse electroquímicamente, insoluble en la matriz y en agua, en forma de una sustancia sólida (B), que es adecuado como electrolito de cuerpo sólido,

caracterizada por que contiene adicionalmente un segundo electrolito, que se ha introducido en forma disuelta en la capa.

10 2. Capa autoportante o dispuesta sobre un sustrato según la reivindicación 1, en la que la mezcla heterogénea comprende un material (C) que posee un efecto sobre el transporte y/o el almacenamiento de un electrolito líquido o que puede hincharse bajo su influencia.

3. Capa autoportante o dispuesta sobre un sustrato según las reivindicaciones 1 o 2, que contiene plastificantes que están seleccionados entre sustancias de la fórmula



15 en la que A¹ y A², independientemente uno de otro, significan R¹, OR¹, SR¹ o NHR¹ o A¹ y A² forman conjuntamente con D un heteroanillo de 5 miembros y D puede significar C=O, S=O, C=NH o C=CH₂ y además, cuando D forme con A¹ y A² el heteroanillo de 5 miembros mencionados, también puede significar O, S, NH o CH₂.

20 4. Capa autoportante o dispuesta sobre un sustrato según la reivindicación 3, en la que el plastificante está seleccionado entre dimetilsulfóxido, carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metilpropilo, carbonato de etileno, sulfito de etileno, carbonato de propileno, dioxolano, tetrahidrofurano, γ -butirolactona o una mezcla de los mismos.

25 5. Capa autoportante o dispuesta sobre un sustrato según las reivindicaciones 3 o 4, **caracterizada por que** el plastificante está presente en una cantidad del 0,05-50 % en peso, preferentemente del 5-12 % en peso, de modo muy particularmente preferente del 10 % en peso o menos, con respecto al material que puede activarse electroquímicamente.

6. Capa autoportante o dispuesta sobre un sustrato según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el polímero orgánico de la matriz (A) es un polímero hinchable y/o clorado o fluorado, preferentemente poli(cloruro de vinilideno), poli(óxido de etileno) o un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno o una mezcla que contenga al menos uno de estos polímeros.

30 7. Capa autoportante o dispuesta sobre un sustrato según la reivindicación 2 o una de las reivindicaciones dependientes de la misma, **caracterizada por que** el material (C) está seleccionado entre harina de piedra pómez, zeolitas, chamota, gel de sílice, dióxido de silicio ahumado o tierra de diatomeas.

35 8. Capa autoportante o dispuesta sobre un sustrato según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** como segundo electrolito se usa al menos una sal de litio, seleccionada preferentemente entre perclorato, nitrato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, trifluorometilsulfonato, tri-(trifluorometilsulfonil)metilo o bis(trifluorometilsulfonil)amida.

9. Capa autoportante o dispuesta sobre un sustrato según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el disolvente para el electrolito está seleccionado entre disolventes que actúan como plastificantes sobre la matriz (A).

40 10. Capa autoportante o dispuesta sobre un sustrato según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el segundo electrolito se ha introducido en la capa disuelto en un plastificante mediante un gradiente de concentración.

11. Capa autoportante o dispuesta sobre un sustrato según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la capa es una lámina flexible.

45 12. Uso de una capa según una de las reivindicaciones 1 a 11 para la preparación de una capa compuesta con propiedades electroquímicas que comprende

- (1.) una capa que es adecuada como electrodo positivo,
- (2.) una capa según una de las reivindicaciones 1 a 11, y
- (3.) una capa que es adecuada como electrodo negativo,
- 5 **13.** Uso según la reivindicación 12, **caracterizado por que** la mezcla heterogénea prevista en cada caso para una capa se lleva a la forma de una capa autoportante, por que las capas producidas de este modo se laminan a continuación y la capa compuesta resultante se pone a continuación en contacto con un electrolito sólido disuelto de forma que este penetre en el material compuesto en capas, después de lo cual el material compuesto en capas se seca a una temperatura en el intervalo de temperatura ambiente a aproximadamente 70-90 °C.
- 10 **14.** Uso de una capa según una de las reivindicaciones 1 a 11 para la producción de o en una pila electroquímica recargable en tecnología de capa gruesa, que comprende un material compuesto en capas con propiedades electroquímicas, que comprende
- (1.) una capa que es adecuada como electrodo positivo,
- (2.) una capa según una de las reivindicaciones 1 a 11, y
- (3.) una capa que es adecuada como electrodo negativo.
- 15 **15.** Uso de una capa según una de las reivindicaciones 1 a 11 para la producción de o en una pila electroquímica recargable que comprende un material compuesto en capas con propiedades electroquímicas, que comprende
- (1.) una capa que es adecuada como electrodo positivo,
- (2.) una capa según una de las reivindicaciones 1 a 11, y
- (3.) una capa que es adecuada como electrodo negativo,
- 20 **caracterizado por que** el material que puede activarse electroquímicamente para el electrodo positivo se selecciona entre óxido de cobalto y litio, óxido de litio y níquel, óxido de manganeso y níquel, solos o en mezcla o como compuesto multinario y/o sustituido con magnesio, aluminio o flúor, y/o en el que el material que puede activarse electroquímicamente para los electrolitos se selecciona entre sales y minerales de litio de origen natural, preferentemente espodumena, β -eucryptita y petalita, y sales de litio sintéticas, preferentemente las que contienen otros cationes, seleccionadas entre las que contienen elementos de los grupos principal y secundarios, y/o en el que
- 25 el material que puede activarse electroquímicamente para el electrodo negativo se selecciona entre una modificación discrecional de carbono, dióxido de titanio, disulfuro de titanio, dióxido de wolframio, dióxido de molibdeno, titanato de litio, un metal aleable con litio, materiales semiconductores, óxidos, yoduros, sulfuros, nitruros o mezclas heterogéneas de los mismos, o en esta pila.
- 30 **16.** Uso según las reivindicaciones 14 o 15, en el que la pila electroquímica se produce mediante las etapas siguientes:
- (a) producción de una capa que puede activarse electroquímicamente, autoportante o sobre un sustrato, según una de las reivindicaciones 1 a 11,
- 35 (b) laminación de capas adecuadas de este tipo para dar un material compuesto en capas que puede activarse electroquímicamente
- (c) impregnación del material compuesto en capas con la solución de un electrolito adecuado en un plastificante, en donde la capa que se va a impregnar no presenta ningún plastificante o solo lo presenta en una cantidad tan reducida que la solución de electrolito penetre al menos parcialmente debido al gradiente de concentración del plastificante en la capa o en el material compuesto en capas.
- 40 **17.** Procedimiento de producción de una capa adecuada como capa de electrolito, autoportante o dispuesta sobre un sustrato, para usar en un elemento estructural electroquímico según una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende las etapas
- (a) producción de una capa que puede activarse electroquímicamente, autoportante o dispuesta sobre un sustrato, mediante solidificación de una masa pastosa, que comprende una mezcla heterogénea de
- 45 (1.) una matriz (A) que contiene al menos un polímero orgánico, sus precursores o sus prepolímeros o que está constituida por los componentes mencionados,
- (2.) un material inorgánico insoluble en la matriz y en agua, en forma de una sustancia sólida (B), que es adecuado como electrolito de cuerpo sólido, y dado el caso

(3.) un material (C), que es capaz de mejorar el transporte y el almacenamiento de líquido electrolítico en el elemento estructural,

(b) puesta en contacto de la capa secada con un electrolito sólido disuelto de modo que este penetre en la capa, después de la cual se seca la lámina a una temperatura en el intervalo de temperatura ambiente a aproximadamente 70-90 °C.

18. Procedimiento según la reivindicación 17, siendo la capa una lámina flexible según la reivindicación 11, **caracterizado por que** en la etapa (a) la mezcla heterogénea se aplica sobre una base en forma de capa, se extiende y la capa así obtenida se seca, realizándose el secado preferentemente a una subpresión de hasta 10^{-2} mbar y a una temperatura entre temperatura ambiente hasta 150 °C, de modo particularmente preferente en el intervalo de 65-80 °C, o a presión ambiental a una temperatura de hasta 200 °C, de modo particularmente preferente en el intervalo de aproximadamente 120 °C.

19. Procedimiento de preparación de una capa autoportante según la reivindicación 17, en el que la capa seca se impregna con una solución de un electrolito adecuado en un plastificante, en el que la capa que se va a impregnar no presenta ningún plastificante o solo lo presenta en una cantidad tan reducida que la solución de electrolito penetre al menos parcialmente debido al gradiente de concentración del plastificante en la capa o en el material compuesto en capas.

20. Uso de un material (C), que posee un efecto de transporte y/o de almacenamiento para un electrolito líquido o que puede hincharse con su influencia como componente de una mezcla heterogénea que contiene una matriz (A) que contiene al menos un polímero orgánico, sus precursores o sus prepolímeros o que está constituida por los componentes mencionados y un material inorgánico que puede activarse electroquímicamente, insoluble en la matriz y en agua, en forma de una sustancia sólida (B) y que es adecuado para la preparación de una capa autoportante o dispuesta sobre un sustrato según la reivindicación 2.

21. Uso según la reivindicación 20, **caracterizado por que** el material (C) se selecciona entre harina de piedra pómez, zeolitas, chamota, gel de sílice, dióxido de silicio ahumado o tierra de diatomeas o por que el material (C) es al mismo tiempo el material inorgánico insoluble en la matriz y en agua, en forma de una sustancia sólida (B) o una parte del mismo.

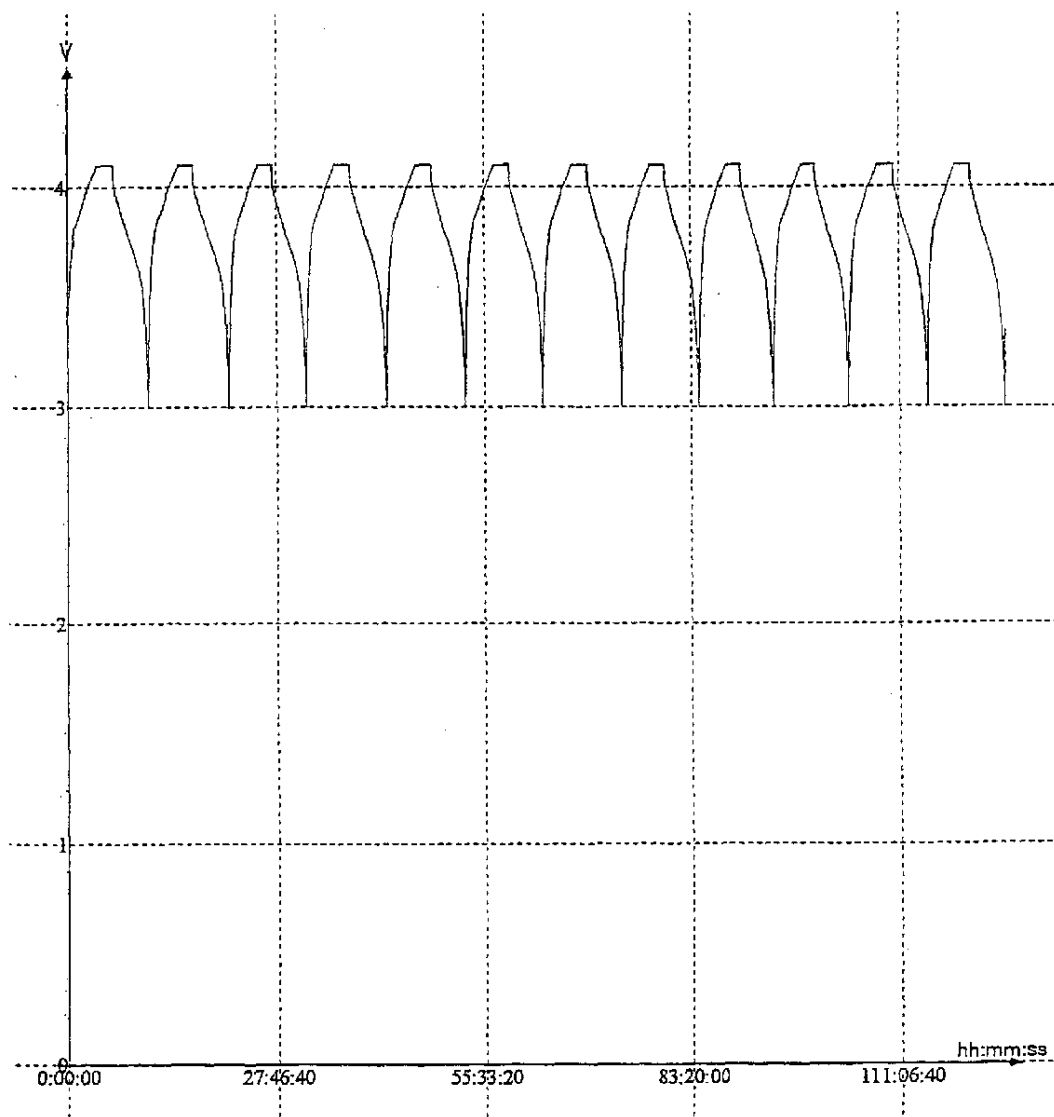


Figura 1

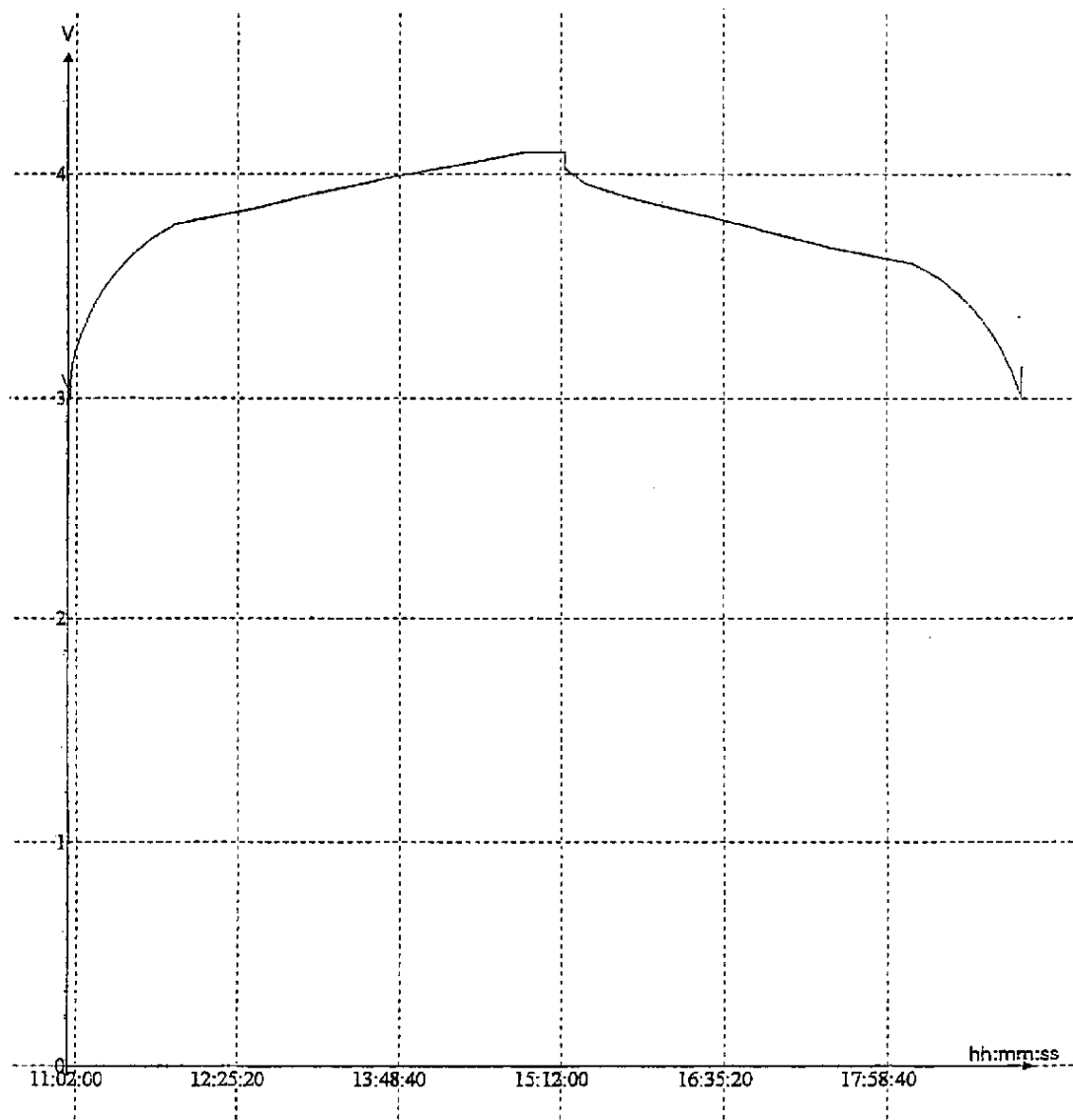


Figura 2a

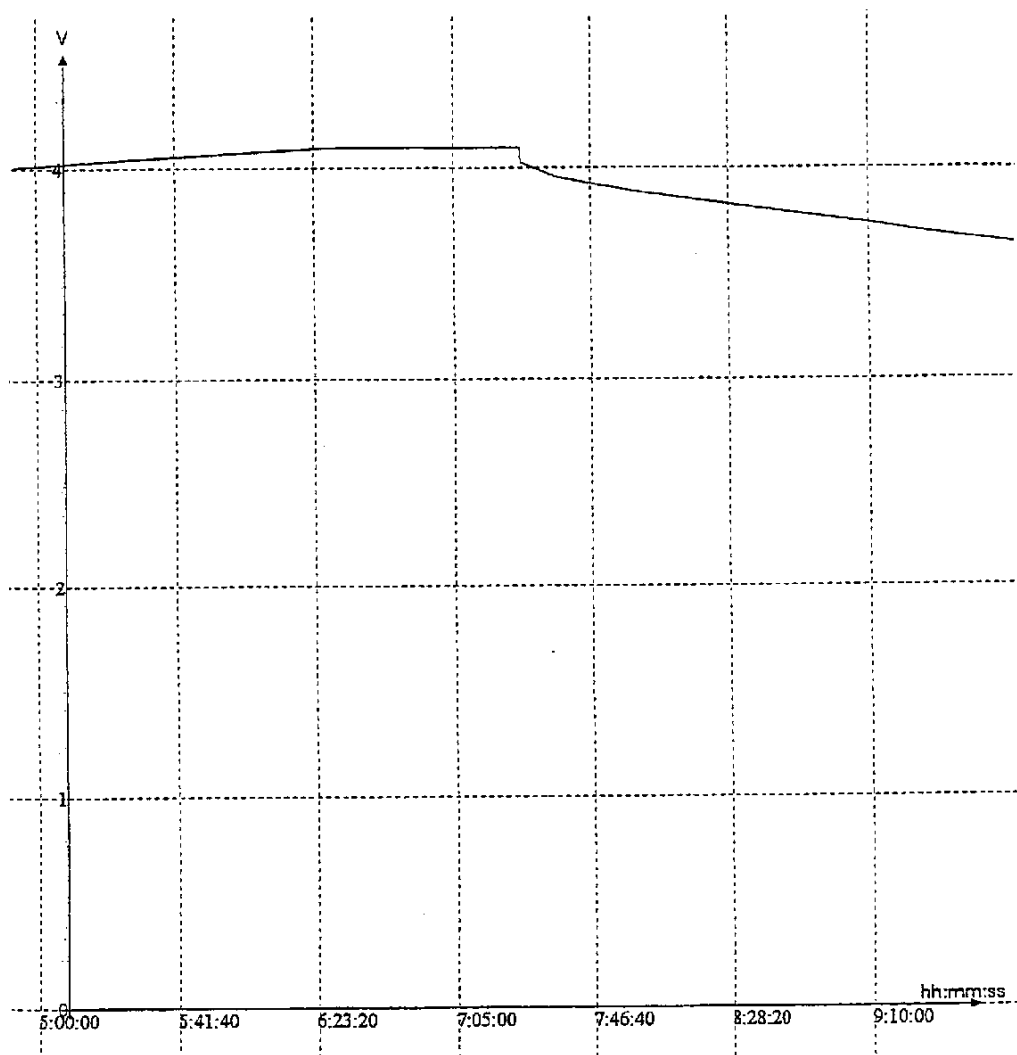


Figura 2b