

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 769**

51 Int. Cl.:

H01M 4/62 (2006.01)

C08G 79/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2013 E 13169627 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2669976**

54 Título: **Composición de ligante para electrodo de dispositivo acumulador eléctrico**

30 Prioridad:

31.05.2012 JP 2012124509

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

29.01.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KOSE, OSAMU;
MATSUKI, YASUO y
SHINODA, TOMOTAKA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 527 769 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de ligante para electrodo de dispositivo acumulador eléctrico

5 Ámbito técnico

La presente invención se refiere a una composición de ligante para electrodo de un dispositivo acumulador eléctrico. De modo más específico, la invención se refiere a una composición de ligante para electrodo que proporciona un dispositivo acumulador eléctrico provisto de una gran capacidad de carga/descarga y un bajo grado de degradación de capacidad debida a la repetición del ciclo de carga/descarga.

10

Técnica anterior

Se requiere un dispositivo acumulador eléctrico que proporcione un voltaje elevado y una gran densidad de energía como fuente eléctrica para accionar equipos electrónicos. Para un uso de este tipo se destinan, por ejemplo, las células secundarias de ion litio y los condensadores de ion litio.

15

El electrodo empleado en un dispositivo acumulador eléctrico se produce por lo general aplicando una composición (dispersión o lodo para electrodo) formada por un material activo y un polímero que actúa como ligante de electrodo sobre una superficie de toma de corriente y secándola. Es necesario que el polímero empleado como ligante para electrodo tenga, por ejemplo, las características siguientes:

20

- (1) capacidad de unir materiales activos entre sí y capacidad de pegar un material activo a una toma de corriente;
- (2) resistencia a la fricción en el bobinado del electrodo; y
- (3) "tolerancia a la caída de polvo" de modo que el polvillo de un material activo no caiga de la película de recubrimiento de una composición aplicada y secada (denominada a continuación simplemente "capa de material activo"), incluso en los pasos posteriores, por ejemplo un paso de corte.

25

Un polímero que satisfaga estas características diversas de demanda puede aumentar el grado de libertad en diseño estructural (p. ej. el proceso de doblado de electrodo y el radio de bobinado del electrodo) de un dispositivo acumulador eléctrico, lo cual se traduce en la consecución de una reducción del tamaño del dispositivo.

30

Por experiencia se sabe que los grados de capacidad de unión de materiales activos entre sí, la capacidad de unión de un material activo a una toma de corriente y la tolerancia a la caída de polvo son aproximadamente proporcionales entre sí. Por lo tanto, a lo largo de la descripción, estas características pueden denominarse en sentido inclusivo como "adhesión".

35

Recientemente, con el fin de lograr tales demandas de una entrega más elevada y de una densidad de energía mayor de un dispositivo acumulador eléctrico, se ha investigado la aplicación de un material que tenga una gran capacidad de occlusión de litio como material activo de electrodo. Por ejemplo, el silicio en forma de compuesto intermetálico con litio puede ocluir y descargar el litio de modo reversible. La capacidad teórica máxima de este silicio es de aprox. 4.200 mAh/g, que es considerablemente elevada, si se compara con la capacidad teórica, aprox. de 370 mAh/g, de los materiales de carbono empleados de modo convencional. Por lo tanto, la capacidad de un dispositivo acumulador eléctrico aumentará de modo muy considerable empleando un material de silicio como material activo de electrodo negativo. No obstante, dado que los materiales de silicio conllevan grandes cambios de volumen asociados con la carga y la descarga, cuando el ligante de material de electrodo empleado de modo convencional se aplica directamente a un material activo de electrodo negativo empleando un material de silicio, la adhesión inicial no se mantiene, provocando un defecto que consiste en la reducción significativa de la capacidad en asociación con la carga y la descarga.

45

50

Se han propuesto métodos de uso de poliimididas como ligantes de electrodo para la sujeción de tal material de silicio en un capa de material activo (publicaciones de patente japonesa nº 2007-95670, 2011-192563, 2011-204592 y US 2010/055563 A1). Estas tecnologías se basan en la idea tecnológica de prevenir el cambio de volumen de un material de silicio encajonando dicho material de silicio dentro de la estructura molecular rígida de una poliimida. En estos documentos de patente se describe que la poliimida se genera aplicando una suspensión formadora de electrodo, formada por un ácido poliámico, sobre una superficie de toma de corriente para crear una película de recubrimiento y calentar dicha película de recubrimiento a una temperatura elevada para imidizar térmicamente el ácido poliámico. Sin embargo, el ligante basado en tal poliimida tiene una adhesión insuficiente y por ello el electrodo se degrada cuando se repiten la carga y la descarga y no presenta una vida en servicio suficientemente larga (durabilidad).

55

60

Resumen de la invención

La presente invención pretende superar los inconvenientes recién descritos. Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar una composición de ligante para electrodo que permita obtener un dispositivo acumulador

65

eléctrico provisto de una gran capacidad de carga y descarga y un grado reducido de degradación de la capacidad resultante de la repetición del ciclo de carga y descarga.

5 El objeto y las ventajas de la presente invención se alcanzan con una composición de ligante para electrodo de un dispositivo acumulador eléctrico, dicha composición de ligante contiene:

(A) por lo menos un polímero elegido entre el grupo formado por los ácidos poliámicos y los polímeros imidizados de los mismos, que tengan un índice de imidización del 50 % o menos; y

10 (B) agua, en la que

el cociente M_a/M_b del contenido de polímero (A), M_a (partes en peso) y el contenido de agua (B), M_b (partes en peso), se sitúa entre 500 y 5.000.

15 La composición de ligante para electrodo de la presente invención puede contener también (C) por lo menos un compuesto elegido entre el grupo formado por los compuestos provistos en cada caso de dos o más grupos carboxi y los anhídridos de los mismos, además del polímero (A) y del agua (B).

20 La composición de ligante para electrodo de la presente invención contiene el polímero (A) y el agua (B) como ingredientes esenciales y opcionalmente contiene el compuesto (C) y es con preferencia una composición en forma de solución, que contiene estos ingredientes disueltos en un medio líquido.

Descripción de las formas de ejecución

25 Ahora se describirán con detalle las formas de ejecución preferidas de la presente invención. No obstante se da por supuesto que la presente invención no se limita solo a las siguientes formas de ejecución sino que abarca diversas modificaciones dentro de su alcance, sin alterar el espíritu de la invención.

1. Composición de ligante para electrodo

30 La composición de ligante para electrodo de la presente invención contiene por lo menos un polímero (A) y agua (B).

1.1 Polímero (A)

35 El polímero (A) contenido en la composición de ligante para electrodo de la presente invención es por lo menos un polímero elegido entre el grupo formado por los ácidos poliámicos y los polímeros imidizados de los mismos. El polímero actúa como ligante en la capa de material activo que constituye un electrodo de un dispositivo acumulador eléctrico.

40 Cuando el polímero (A) contenido en la composición de ligante para electrodo de la presente invención contiene un polímero imidizado de un ácido poliámico, la proporción de imidización del polímero imidizado es del 50 % o menos y con preferencia del 20 % o menos. Cuando el polímero imidizado contenido en la composición de ligante para electrodo tiene un grado de imidización situado dentro del intervalo recién mencionado, la estabilidad de la dispersión para electrodo preparada empleando la composición de ligante no se deteriora y puede producirse un electrodo provisto de una adhesión excelente y un comportamiento excelente de carga y descarga y por ello se prefiere tal grado de imidización. Esta relación de imidización es la proporción entre el número de estructuras provistas de anillo imida y la suma de los números de estructuras de ácidos ámicos y el número de las estructuras provistas de anillo imida en un ácido poliámico, expresada en porcentaje. El grado de imidización de un ácido poliámico puede determinarse por RMN- H^1 .

50 Un ácido poliámico y un polímero imidizado del mismo pueden utilizarse juntos. El ácido poliámico y el polímero imidizado del mismo pueden utilizarse en cualquier cantidad, en el supuesto que el grado de imidización del polímero imidizado se sitúe dentro del intervalo preferido recién mencionado.

55 El ácido poliámico puede obtenerse por reacción entre un dianhídrido tetracarboxílico y una diamina. El polímero imidizado de un ácido poliámico puede obtenerse por imidización de una parte de estructuras de ácido ámico del ácido poliámico por ciclación de deshidratación.

60 Los ejemplos de dianhídrido tetracarboxílico empleado para la síntesis del ácido poliámico de la presente invención incluyen los dianhídridos tetracarboxílicos alifáticos, los dianhídridos tetracarboxílicos alicíclicos y los dianhídridos tetracarboxílicos aromáticos. Como ejemplos específicos de los mismos, los ejemplos de dianhídridos tetracarboxílicos alifáticos incluyen al dianhídrido butanotetracarboxílico; los ejemplos de dianhídridos tetracarboxílicos alicíclicos incluyen al dianhídrido 1,2,3,4-ciclobutano tetracarboxílico, el dianhídrido 2,3,5-tricarboxiciclopentilacético, la 1,3,3a,4,5,9b-hexahidro-5-(tetrahydro-2,5-dioxo-3-furanil)-nafto[1,2-c]furano-1,3-diona, la 1,3,3a,4,5,9b-hexahidro-8-metil-5-(tetrahydro-2,5-dioxo-3-furanil)-nafto[1,2-c]furano-1,3-diona, la 3-oxabicyclo[3.2.1]octano-2,4-diona-6-espiro-3'-(tetrahydrofurano-2',5'-diona), el anhídrido 5-(2,5-dioxotetrahydro-3-furanil)-3-metil-3-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico,

el dianhídrido de 3,5,6-tricarboxi-2-carboximetilnorbornano-2:3,5:6, el dianhídrido de 2,4,6,8-tetracarboxibiciclo-[3.3.0]octano-2:4,6:8 y la 4,9-dioxatriciclo[5.3.1.0^{2,6}]undecano-3,5,8,10-tetraona; y los ejemplos de dianhídridos tetracarboxílicos aromáticos incluyen al dianhídrido piromelítico, el dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico, y el dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfonatetracarboxílico. Como dianhídrido tetracarboxílico pueden utilizarse también los dianhídridos tetracarboxílicos descritos en la publicación de patente japonesa nº 2010-97188.

El dianhídrido tetracarboxílico empleado para la síntesis del ácido poliámico contiene con preferencia un dianhídrido tetracarboxílico aromático entre estos dianhídridos tetracarboxílicos. El dianhídrido tetracarboxílico de la presente invención está formado con preferencia por un dianhídrido tetracarboxílico aromático en exclusiva o es una mezcla formada solo por un dianhídrido tetracarboxílico aromático y un dianhídrido tetracarboxílico alifático, desde el punto de vista de la estabilidad de la composición de ligante para electrodo de la presente invención. Cuando el dianhídrido tetracarboxílico es una mezcla formada por un dianhídrido tetracarboxílico aromático y un dianhídrido tetracarboxílico alifático, la cantidad del dianhídrido tetracarboxílico alifático es con preferencia del 30 % molar o menos, con mayor preferencia del 20 % molar o menos, de la cantidad total del dianhídrido tetracarboxílico.

Los ejemplos de diamina empleada para la síntesis del ácido poliámico de la presente invención incluyen a las diaminas alifáticas, las diaminas alicíclicas, las diaminas aromáticas y los diaminoorganosiloxanos. Como ejemplos específicos de ello, los ejemplos de las diaminas alifáticas incluyen a la 1,1-metaxilenodiamina, la 1,3-propanodiamina, la tetrametilenodiamina, la pentametilenodiamina y la hexametilenodiamina; los ejemplos de las diaminas alicíclicas incluyen al 1,4-diaminociclohexano, la 4,4'-metilenobis(ciclohexilamina) y el 1,3-bis(aminometil)ciclohexano; y los ejemplos de diaminas aromáticas incluyen a la p-fenilenodiamina, el 4,4'-diaminodifenilmetano, el sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo, el 1,5-diaminonaftaleno, el 2,2'-dimetil-4,4'-diaminobifenilo, el 4,4'-diamino-2,2'-bis(trifluormetil)bifenilo, el 2,7-diaminofluoreno, el éter de 4,4'-diaminodifenilo, el 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano, el 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, el 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]hexafluorpropano, el 2,2-bis(4-aminofenil)hexafluorpropano, la 4,4'-(p-fenilenodiisopropilideno)bisanilina, la 4,4'-(m-fenilenodiisopropilideno)bisanilina, el 1,4-bis(4-aminofenoxi)benzeno, el 4,4'-bis(4-aminofenoxi)bifenilo, la 2,6-diaminopiridina, la 3,4-diaminopiridina, la 2,4-diaminopirimidina, la 3,6-diaminoacridina, la 3,6-diaminocarbazol, el N-metil-3,6-diaminocarbazol, el N-etil-3,6-diaminocarbazol, el N-fenil-3,6-diaminocarbazol, el N,N'-bis(4-aminofenil)-bencidina, la N,N'-bis(4aminofenil)-N,N'-dimetilbencidina, el 1,4-bis(4-aminofenil)-piperazina y el ácido 3,5-diaminobenzoico; y los ejemplos de los diaminoorganosiloxanos incluyen al 1,3-bis(3-aminopropil)-tetrametildisiloxano. Como diamina pueden utilizarse también las diaminas descritas en la publicación de patente japonesa nº 2010-97188.

La diamina empleada para la síntesis del ácido poliámico en la presente invención contiene con preferencia una diamina aromática en una cantidad del 30 % molar o más, con mayor preferencia del 50 % molar o más, y con preferencia especial del 80 % molar o más, porcentajes referidos a la cantidad total de la diamina.

Para la síntesis del ácido poliámico, puede sintetizarse un polímero modificado en un extremo empleando un modificador apropiado de peso molecular junto con el dianhídrido tetracarboxílico y la diamina mencionada previamente.

Los ejemplos de modificadores de peso molecular incluyen los monoanhídridos de ácidos, los compuestos monoamina y los compuestos monoisocianato. Como ejemplos específicos de ello, los ejemplos de los monoanhídridos de ácido incluyen al anhídrido maleico, el anhídrido ftálico, el anhídrido itacónico, el anhídrido n-decilsuccínico, el anhídrido n-dodecilsuccínico, el anhídrido n-tetradecilsuccínico y el anhídrido n-hexadecilsuccínico; los ejemplos de compuestos monoamina incluyen a la anilina, la ciclohexilamina, la n-butilamina, la n-pentilamina, la n-hexilamina, la n-heptilamina y la n-octilamina; y los ejemplos de compuestos monoisocianato incluyen al isocianato de fenilo y el isocianato de naftilo.

La cantidad de modificador de peso molecular es con preferencia de 20 partes en peso o menos, con mayor preferencia de 10 partes en peso o menos, cantidades referidas a 100 partes en peso de la suma del dianhídrido tetracarboxílico y la diamina empleados.

En la reacción de síntesis del ácido poliámico se emplean el dianhídrido tetracarboxílico y la diamina de tal manera que la cantidad de grupos anhídrido de ácido del dianhídrido tetracarboxílico sea con preferencia de 0,9 a 1,2 equivalentes, con mayor preferencia de 1,0 a 1,1 equivalentes, por cada equivalente de grupos amino de la diamina.

La reacción de síntesis del ácido poliámico se lleva a cabo con preferencia en un disolvente orgánico con preferencia entre -20 y 150°C y con mayor preferencia entre 0 y 100°C, con preferencia durante un tiempo de 0,1 a 24 horas y con mayor preferencia de 0,5 a 12 horas.

Aquí el disolvente orgánico puede ser cualquier disolvente orgánico empleado de modo habitual para la reacción de síntesis de un ácido poliámico, por ejemplo un disolvente aprótico polar, fenol o un derivado del mismo, un alcohol, una cetona, un éter, un éster o un hidrocarburo. Como ejemplos específicos de los disolventes orgánicos, los ejemplos de disolventes apróticos polares incluyen a la N-metil-2-pirrolidona, la N-t-butil-2-pirrolidona, la N-metoxietil-2-pirrolidona, la N,N-dimetilacetamida, la N,N-dimetilformamida, el sulfóxido de dimetilo, la γ -butirolactona, la

tetrametilurea y la hexametilfosforotriamida; los ejemplos de derivados de fenol incluyen al m-cresol, el xileno y los fenoles halogenados; los ejemplos de alcoholes incluyen al metanol, el etanol, el isopropanol, el ciclohexanol, el etilenglicol, el propilenglicol, el 1,4-butanodiol, el trietilenglicol y el éter de monometilo del etilenglicol; los ejemplos de cetonas incluyen a la acetona, la metiletilcetona, la metilisobutilcetona y la ciclohexanona; los ejemplos de éteres incluyen al éter de metilo del etilenglicol, el éter de etilo del etilenglicol, el éter de n-propilo del etilenglicol, el éter de i-propilo del etilenglicol, el éter de mono-n-butilo del etilenglicol, el éter de di-n-butilo del etilenglicol, el éter de dimetilo del etilenglicol, el acetato del éter de etilo del etilenglicol, el éter de dimetilo del dietilenglicol, el éter de dietilo del dietilenglicol, el éter de monometilo del dietilenglicol, el éter de monoetilo del dietilenglicol, el acetato del éter de monometilo del dietilenglicol, el acetato del éter de monoetilo del dietilenglicol y el tetrahidrofurano; los ejemplos de ésteres incluyen al lactato de etilo, el lactato de butilo, el acetato de metilo, el acetato de etilo, el acetato de butilo, el metoxipropionato de metilo, el etoxipropionato de etilo, el propionato de isoamilo, el isobutilato de isoamilo, el oxalato de dietilo y el malonato de dietilo; y los ejemplos de hidrocarburos incluyen al hexano, el heptano, el octano, el benceno, el tolueno y el xileno.

La reacción de ciclación por deshidratación de un ácido poliámico se lleva a cabo con preferencia por calentamiento del ácido poliámico o por adición de un agente deshidratante y un catalizador de ciclación por deshidratación a una solución del ácido poliámico en un disolvente orgánico y calentando la mezcla si fuera necesario.

La temperatura de reacción en el método de calentamiento del ácido poliámico se sitúa con preferencia entre 180 y 250°C y con mayor preferencia entre 180 y 220°C. Si la temperatura de reacción se elige por debajo de 180°C, puede suceder que la reacción de ciclación por deshidratación no progrese de modo suficiente, y en una temperatura de reacción superior a 250°C puede generarse un polímero imidizado que tenga un peso molecular bajo. El tiempo de reacción del método de calentamiento del ácido poliámico se sitúa con preferencia entre 0,5 y 20 horas y con mayor preferencia entre 2 y 10 horas.

En el método de la adición del agente deshidratante y del catalizador de ciclación por deshidratación a la solución del ácido poliámico, el agente deshidratante puede ser un anhídrido de ácido, por ejemplo el anhídrido acético, el anhídrido propiónico o el anhídrido trifluoroacético. La cantidad del agente deshidratante se sitúa con preferencia entre 0,01 y 1,0 moles por cada mol de estructura de ácido ámico del ácido poliámico. El catalizador de ciclación por deshidratación puede ser una amina terciaria, por ejemplo la piridina, la colidina, la lutidina o la trietilamina. La cantidad del catalizador de ciclación por deshidratación se sitúa con preferencia entre 0,01 y 1,0 moles por cada mol de agente deshidratante empleado. Los ejemplos de disolvente orgánico empleado en la reacción de ciclación por deshidratación incluyen los disolventes orgánicos mencionados previamente para la síntesis del ácido poliámico. La temperatura de reacción de ciclación por deshidratación se sitúa con preferencia entre 0 y 180°C y con mayor preferencia entre 10 y 150°C. El tiempo de reacción se sitúa con preferencia entre 1 y 10 horas y con mayor preferencia entre 2 y 5 horas.

Una solución del ácido poliámico así preparado o de un polímero imidizado del mismo en una concentración del 10 % en peso tiene con preferencia una viscosidad de solución de 2.000 a 100.000 mPa·s, con mayor preferencia de 5.000 a 30.000 mPa·s. La viscosidad de solución (mPa·s) del polímero es el valor de una solución que tiene una concentración del 10 % en peso del polímero en un disolvente apropiado (p. ej. la γ -butirolactona o la N-metil-2-pirrolidona) para el polímero, medida con un viscosímetro rotatorio de tipo E a 25°C.

El ácido poliámico así preparado o de un polímero imidizado del mismo tiene con preferencia un peso molecular promedio referido al peso equivalente de poliestireno (M_w) de 1.000 a 500.000, con mayor preferencia de 2.000 a 300.000, determinado por cromatografía de infiltración a través de gel (GPC). Además, el cociente (M_w/M_n) del M_w por el peso molecular promedio referido al número equivalente de poliestireno (M_n) determinado por cromatografía de infiltración a través de gel (GPC) se sitúa con preferencia en 15 o menos y con mayor preferencia en 10 o menos.

El ácido poliámico así preparado o de un polímero imidizado del mismo, ya sea directamente, ya sea después de la purificación por un método conocido si fuera necesario, se emplea para la preparación de una dispersión del electrodo descrita a continuación.

El ácido poliámico de la presente invención puede ser una solución comercial de un ácido poliámico. Los ejemplos de soluciones comerciales de ácidos poliámicos incluyen al U-varnish A (fabricado por Ube Industries, Ltd.).

1.2 Agua (B)

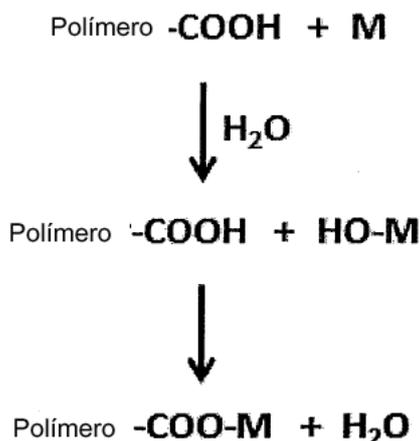
La composición de ligante para electrodo de la presente invención contiene agua (B).

El agua de la composición de ligante para electrodo de la presente invención se emplea en una cantidad tal que el cociente M_a/M_b del contenido de polímero (A), M_a (partes en peso), por el contenido de agua (B), M_b (partes en peso), se sitúe en la composición entre 500 y 5.000. El cociente M_a/M_b se sitúa con preferencia entre 1.000 y 5.000 y con mayor preferencia entre 1.300 y 3.500. El uso del agua dentro del intervalo recién mencionado favorece la adhesión y mejora las propiedades eléctricas de la capa de electrodo resultante.

5 En el sector de los dispositivos acumuladores eléctricos se cree de modo convencional que el agua corroe los materiales activos del electrodo. Por lo tanto, es una idea generalizada en este ámbito que deberá evitarse en la medida de lo posible la adición y el mezclado de agua como impureza del ligante para electrodo durante su producción. Además, en el ámbito de los polímeros, se ha creído que el contacto del agua con un ácido poliámico o con un polímero imidizado del mismo hidroliza la estructura ácido ámico o el anillo imida, reduciendo su peso molecular.

10 Sin embargo, la composición de ligante para electrodo de la presente invención contiene agua (B) en una proporción específica con respecto a la cantidad de polímero (A) y de este modo el dispositivo acumulador eléctrico producido empleando la composición presenta un comportamiento de carga y descarga notoriamente excelente. Este efecto es notorio en particular en el caso de emplear un material activo que contenga átomos de silicio como material activo de electrodo. Aunque es incierto el mecanismo de este efecto, los inventores presentes han supuesto que el efecto se debe al siguiente mecanismo.

15 Cuando se forma la capa de material activo, un ácido poliámico o un polímero imidizado del mismo se aproxima a los átomos de metal (p. ej. Co) o de metaloide (p. ej. Si) de la superficie del material activo. Se cree que esta ocasión, un átomo de metal o de metaloide y un grupo carboxi del polímero (A) se unen entre sí mediante una molécula de agua, tal como se representa a continuación, para generar un efecto ligante fuerte. El grupo carboxi del polímero (A) puede estar presente en el extremo del polímero (A) o puede constituir la estructura ácido ámico de la cadena del polímero:



25 (en este esquema, "Polymer" significa la cadena de un polímero; y M significa un átomo de metal o de metaloide situado en la superficie del material activo).

30 Se ha puesto de manifiesto además que los efectos inconvenientes que se han encontrado en el ámbito de la técnica anterior no aparecen en el dispositivo acumulador eléctrico resultante, con la condición de que la cantidad de agua empleada en la composición de ligante para electrodo se sitúe dentro del intervalo mencionado previamente. Este es un hecho extraordinario, contrario al conocimiento técnico existente en este ámbito. Es probable que el agua de la composición de ligante para electrodo o el agua regenerada por unión del polímero (A) al átomo de metal o de metaloide existente en la superficie del material activo se disipe fácilmente por calentamiento realizado con preferencia en el paso de formación de la capa de material activo y no permanezca dentro de la capa de dicho material activo.

35 Se cree que el polímero (A) despliega el efecto ligante máximo por tal mecanismo y que el efecto nocivo del agua en las propiedades eléctricas de la capa de material activo se reduce en la mayor medida posible.

40 El contenido de agua (B) en la composición de ligante para electrodo de la presente invención puede medirse, por ejemplo, con un medidor de humedad de tipo Karl Fischer.

1.3 Compuesto (C)

45 La composición de ligante para electrodo de la presente invención contiene opcionalmente (C) por lo menos un compuesto elegido entre el grupo formado por los compuestos que tienen en cada caso dos o más grupos carboxi y los anhídridos de los mismos.

En el caso de la composición de ligante para electrodo de la presente invención que contiene el compuesto (C), el dispositivo acumulador eléctrico producido empleando la composición despliega un comportamiento de carga y descarga notoriamente excelente. A pesar de que el mecanismo de este efecto sea incierto, los inventores presentes han supuesto que el efecto se debe al siguiente mecanismo.

Hay casos, en los que el polímero (A) de la presente invención tiene un grupo amino (grupo amino primario) en uno de los extremos, en algunos casos. Se cree que este grupo amino corroe o erosiona los átomos de metal o de metaloide existentes en la superficie del material activo. Por lo tanto, se supone que un dispositivo acumulador eléctrico que contenga un polímero que tiene un grupo amino como ligante con el tiempo deteriorará el comportamiento de carga y descarga. Además, el polímero (A) que tiene un grupo amino en un extremo no puede formar una unión con un átomo de metal o de metaloide de la superficie del material activo incluso cuando el agua interviene entre ellos. Por consiguiente no tiene lugar ningún efecto ligante fuerte como los que se han descrito en el párrafo "1.2 Agua (B)".

No obstante, en la composición de ligante para electrodo de la presente invención, que contiene el compuesto (C), es probable que por lo menos uno de los grupos carboxi o un grupo anhídrido de ácido se una al grupo amino durante el calentamiento del paso de formación de la capa de material activo, que se traduce en la generación de un grupo carboxi o un grupo anhídrido de ácido en el extremo del polímero (A). Por lo tanto, la presencia del compuesto (C) puede prevenir el deterioro de los átomos de metal o de metaloide de la superficie del material activo y permite que estos átomos se unan a las cadenas de polímero, resultando de ello una mejora del comportamiento de carga y descarga. Si el compuesto (C) tiene tres o más grupos carboxi o es un anhídrido del mismo, entonces el polímero (A) que tiene un grupo amino en un extremo puede formar dos enlaces con átomos de metal o de metaloide de la superficie del material activo, esta unión presenta el efecto de modo acumulado.

Por las razones antes descritas, el compuesto (C) de la presente invención es con preferencia por lo menos un compuesto elegido entre el grupo formado por los compuestos que tienen tres o más grupos carboxi y los anhídridos de los mismos y con mayor preferencia por lo menos un compuesto elegido entre el grupo formado por los compuestos que tienen tres o cuatro grupos carboxi y los anhídridos de los mismos. El compuesto (C) tiene con preferencia un peso molecular aproximado de 40 a 1.000.

El compuesto (C) de la presente invención tiene con preferencia una primera constante de disociación de ácido (pK_{a1}) de 2 a 5 a 25°C. Esta constante de disociación de ácido puede medirse por ejemplo por un método que utiliza un valorador potenciométrico comercial (p. ej. el producto llamado "COM-980 Win" fabricado por la empresa Hiranuma Sangyo Co., Ltd.) o puede buscarse por ejemplo entre las constantes de disociación de ácido descritas en el manual Handbook of Chemistry (tercera revisión, editado por The Chemical Society of Japan, 25 de junio de 1984, Maruzen Company, Ltd.) o en la base de datos "pKaBASE" elaborada por la Compudrug Chemistry, Ltd.

Como ejemplos específicos de compuestos (C), los ejemplos de compuesto que tiene tres grupos carboxi incluyen al ácido trimelítico, el 1,2,3-tricarboxipropano, el piromelitato de monoetilo, el 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxilato de monoetilo y el 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxilato de monoetilo; los ejemplos de compuesto que tiene cuatro grupos carboxilo incluyen al ácido piromelítico, el ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico y el ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico y también los ácidos tetracarboxílicos obtenidos por hidratación de dianhídridos tetracarboxílicos descritos en la publicación de patente japonesa nº 2010-97188; y los ejemplos de anhídridos del compuesto antes mencionado incluyen el dianhídrido piromelítico, el dianhídrido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico y el dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico y también los dianhídridos tetracarboxílicos descritos en la publicación de patente japonesa nº 2010-97188.

Cuando el compuesto (C) es por lo menos uno elegido entre el grupo formado por los compuestos provistos en cada caso de grupos carboxi, con preferencia de tres o cuatro grupos carboxi, y los monoanhídridos de los mismos, el compuesto (C) puede utilizarse en forma de sal. Los ejemplos de contracciones de la sal incluyen a los iones litio, sodio, potasio, cesio, magnesio, calcio, amonio y alquil-amonio.

El compuesto (C) de la composición de ligante para electrodo de la presente invención es con preferencia por lo menos uno elegido entre el grupo formado por los compuestos que en cada caso tienen cuatro grupos carboxi en la molécula, las sales de los compuestos y los dianhídridos de los compuestos.

El compuesto (C) de la composición de ligante para electrodo de la presente invención se emplea en una cantidad tal que el cociente M_a/M_c del contenido de polímero (A), M_a (partes en peso), y el contenido del compuesto (C), M_c (partes en peso), de la composición se sitúe con preferencia entre 50 y 400 y con mayor preferencia entre 60 y 350. Es preferido el uso del compuesto (C) en tal concentración porque dicho uso permite al compuesto (C) inhibir su función en condiciones suaves y de este modo prevenir que cada uno de los ingredientes se deteriore por un calentamiento excesivo.

El contenido de compuesto (C) en la composición de ligante para electrodo de la presente invención puede medirse por ejemplo por cromatografía de líquidos.

1.4 Medio líquido

5 El medio líquido empleado en la composición de ligante para electrodo de la presente invención es con preferencia un medio no acuoso y los ejemplos específicos de ello incluyen a los alcoholes, por ejemplo el metanol, el etanol, el propanol, el isopropanol, el butanol, el alcohol bencílico y la glicerina; las cetonas, por ejemplo la acetona, la metilacetona, la ciclohexanona y la isoforona; los éteres, por ejemplo el éter de metilo y etilo, el éter de dietilo, el tetrahidrofurano y el dioxano; las lactonas, por ejemplo la γ -butirolactona y la δ -butirolactona; las lactamas, por ejemplo la β -lactama; los compuestos amida lineales o cíclicos, por ejemplo la dimetilformamida, la N-metilpirrolidona y la N,N-dimetilacetamida; los compuestos que tienen grupos nitrilo, por ejemplo la metileno-

10 cianhidrina, la etilencianhidrina, el 3,3'-tiodipropionitrilo y el acetonitrilo; los compuestos glicol, por ejemplo el dietilenglicol, el éter de monoetilo del dietilenglicol y el éter de etil-butilo del dietilenglicol. Estos medios pueden utilizarse solos o en combinación entre sí.

15 El medio líquido de la composición de ligante para electrodo de la presente invención se emplea en una cantidad tal que la concentración de sólidos de la composición de ligante para electrodo (la proporción entre el peso total de los ingredientes que no son el medio líquido de la composición y el peso total de la composición) se sitúe con preferencia entre el 5 y el 70 % en peso y con mayor preferencia entre el 10 y el 55 % en peso.

20 1.5 pH de la composición de ligante para electrodo

La composición de ligante para electrodo de la presente invención tiene con preferencia un pH de 5 a 9 y con mayor preferencia de 6 a 7. El pH de la composición puede ajustarse con un ácido conocido (excluyendo los correspondientes al compuesto (C)) o con una base. Los ejemplos de ácido incluyen al ácido clorhídrico, el ácido nítrico, el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico; y los ejemplos de base incluyen al hidróxido sódico, el hidróxido potásico, el hidróxido de litio y el amoníaco.

25

Por lo tanto, la composición de ligante para electrodo de la presente invención puede contener el ácido o la base como ingrediente opcional en un intervalo de cantidad necesario para ajustar el pH, además del polímero (A), el agua (B), el compuesto (C) y el medio líquido.

30

1.6 Método de preparación de la composición de ligante para electrodo

La composición de ligante para electrodo de la presente invención puede prepararse por cualquier método, en el supuesto que se incluyan los ingredientes mencionados previamente.

35

La composición de ligante para electrodo de la presente invención puede prepararse por un método apropiado, por ejemplo un proceso de adición de agua (B) y los ingredientes opcionales a una mezcla de polimerización preparada por síntesis del polímero (A); o un proceso de disolución de un polímero aislado de la mezcla de polimerización preparada por síntesis del polímero (A) en un medio líquido junto con agua (B) y los ingredientes opcionales.

40

El primer proceso es preferido porque es el más conveniente.

45 2. Dispersión para electrodo

Puede producirse una dispersión o suspensión para electrodo empleando la composición de ligante para electrodo de la presente invención descrita previamente. La dispersión para electrodo es una dispersión que se emplea para formar una capa de material activo de electrodo en la superficie de una toma de corriente. La dispersión para electrodo en la presente invención comprende por lo menos la composición de ligante para electrodo de la presente invención y un material activo de electrodo.

50

2.1 Material activo de electrodo

Los ejemplos de material activo de electrodo contenido en la dispersión para electrodo que se produce empleando la composición de ligante para electrodo de la presente invención incluyen a los materiales de carbono, los óxidos que contienen átomos de litio, los materiales activos que contienen átomos de silicio, los compuestos de plomo, los compuestos de estaño, los compuestos de arsénico, los compuestos de antimonio y los compuestos de aluminio.

55

Los ejemplos de materiales de carbono incluyen al carbono amorfo, el grafito, el grafito natural, las microesferillas de mesocarbono (MCMB) y las fibras de carbono basadas en la brea.

60

Los ejemplos de óxidos que contienen átomos de litio incluyen al cobaltato de litio, el niquelato de litio, el manganato de litio, el manganato ternario de litio, níquel y cobalto, el LiFePO_4 , el LiCoPO_4 , el LiMnPO_4 y el $\text{Li}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{Nb}_{0.05}\text{Fe}_{0.30}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.30}\text{PO}_4$.

65

Los ejemplos de materiales activos que contienen átomos de silicio incluyen el silicio en masa simple, los óxidos de silicio, las aleaciones de silicio y también los materiales de silicio descritos en la publicación de patente japonesa nº 2004-185810. Los óxidos de silicio son con preferencia los que se representan mediante la fórmula abreviada: SiO_x (en la que $0 < x < 2$, con preferencia $0,1 \leq x \leq 1$). Las aleaciones de silicio son con preferencia los compuestos por silicio y por lo menos un metal de transición entre el grupo formado por el titanio, el circonio, el níquel, el cobre, el hierro y el molibdeno. Los siliciuros de estos metales de transición tienen una conductividad electrónica elevada y una resistencia mecánica grande y por ello son preferidos. Además, en un material activo que contiene tal metal de transición, el metal de transición presente en la superficie del material activo se oxida para formar un óxido que tiene un grupo hidroxilo en la superficie, dicha oxidación intensifica la capacidad de unión con el ligante y tales aleaciones de silicio son también preferidas desde este punto de vista. La aleación de silicio es con preferencia una aleación de silicio y níquel o una aleación de silicio y titanio, con preferencia especial una aleación de silicio y titanio. La proporción de contenido de silicio en la aleación de silicio se sitúa con preferencia en el 10 % molar o más, con mayor preferencia entre el 20 el 70 % molar, porcentaje referido al total de elementos metálicos de la aleación. El material activo que contiene átomos de silicio puede ser cualquier cristal individual, un policristal o una sustancia amorfa.

Cuando la composición de ligante para electrodo de la presente invención se emplea para producir el electrodo negativo de un dispositivo acumulador eléctrico, el material activo contenido en la dispersión para electrodo es con preferencia un material que contiene átomos de silicio. La cantidad de litio ocluido por unidad de peso de átomos de silicio es mayor que la de otros materiales activos. Por lo tanto, un material activo de electrodo que comprende un material activo que contiene átomos de silicio puede aumentar la capacidad de carga del dispositivo acumulador eléctrico resultante. Además, de ello se deriva que puede aumentarse la entrega o salida y la densidad de energía del dispositivo acumulador eléctrico. El material activo para un electrodo negativo consta con preferencia de una mezcla de un material activo que contiene átomos de silicio y un material de carbono. Los cambios de volumen de los materiales de carbono asociados con la carga y la descarga son pequeños. Por lo tanto, la influencia del cambio de volumen de un material activo que contiene átomos de silicio puede reducirse empleando una mezcla del material activo que contiene átomos de silicio y un material de carbono como material activo para el electrodo negativo. Como resultado de ello puede mejorarse la adhesión entre la capa de material activo y la toma de corriente. El material activo para el electrodo negativo consta con preferencia especial de una mezcla de un material activo que contiene átomos de silicio y grafito.

La proporción del material activo que contiene átomos de silicio referida al 100 % en peso del material activo de electrodo es del 1 % en peso o más, con mayor preferencia del 1 al 50 % en peso, con mayor preferencia del 5 al 45 % en peso y con preferencia especial del 10 al 40 % en peso.

El material activo tiene con preferencia una forma granulada. El diámetro de partícula (diámetro de partícula medio promediado) de las partículas granuladas es con preferencia de 0,1 a 100 μm y con mayor preferencia de 1 a 20 μm .

El material activo se emplea en una cantidad tal que la cantidad de polímero (A) en la composición de ligante para electrodo se sitúe con preferencia entre 0,1 y 25 partes en peso, con mayor preferencia entre 0,5 y 15 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de material activo. Tal cantidad permite la producción de un electrodo que tenga una adhesión más excelente y una menor resistencia de electrodo para desplegar un comportamiento de carga y descarga más excelente.

2.2 Otros ingredientes

La dispersión para electrodo de la presente invención puede contener otros ingredientes, si fuera necesario, además de la composición de ligante para electrodo y el material activo de electrodo. Los ejemplos de tales ingredientes opcionales incluyen un agente de aporta conductividad, un espesante y un medio líquido.

2.2.1 Agente de aporta conductividad

Los ejemplos específicos de agente que aporta conductividad incluyen al carbono para baterías secundarias de ion litio. Los ejemplos de carbono incluyen al carbón activo, el negro de acetileno, el negro de Cetjen, el negro de humo, el grafito, las fibras de carbono y el fullereno. Entre ellos son preferidos el negro de acetileno y el negro de Cetjen. La proporción del agente que aporta conductividad es con preferencia de 20 partes en peso o menos, con mayor preferencia de 1 a 15 partes en peso, y con preferencia especial de 2 a 10 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de material activo.

2.2.2 Espesante

La dispersión para electrodo puede contener un espesante desde el punto de vista de la mejora de las propiedades de aplicación. Los ejemplos específicos de espesantes incluyen a los derivados de celulosa, por ejemplo la carboximetilcelulosa, la metilcelulosa, la etilcelulosa, la hidroximetilcelulosa, la hidroxipropilmetilcelulosa y la hidroxietilmetilcelulosa; las sales de amonio y las sales de metales alcalinas de los derivados de celulosa; los ácidos

5 policarboxílicos, por ejemplo el ácido poli(met)acrílico y los ácidos poli(met)acrílicos modificados; las sales de metales alcalinos de ácidos policarboxílicos; los (co)polímeros basados en el alcohol polivinílico, por ejemplo el alcohol polivinílico, el alcohol polivinílico modificado y los copolímeros de etileno y alcohol vinílico; y los polímeros solubles en agua, por ejemplo, los copolímeros saponificados de ésteres de vinilo y los ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo el ácido (met)acrílico, el ácido maleico o el ácido fumárico.

El espesante se emplea en una cantidad tal que el cociente Wv/Wa entre el peso Wv del espesante, y el peso Wa del material activo de la dispersión para electrodo se sitúe con preferencia entre 0,001 y 0,1 y con mayor preferencia entre 0,005 y 0,05.

10 2.2.3 Medio líquido

15 La dispersión para electrodo comprende la composición de ligante para electrodo y por lo tanto comprende el medio líquido contenido en la composición de ligante para electrodo. No obstante, la dispersión para electrodo puede contener además un medio líquido aparte del medio líquido de la composición de ligante para electrodo.

20 El medio líquido añadido de forma complementaria a la dispersión para electrodo puede ser el mismo o diferente del medio líquido contenido en la composición de ligante para electrodo y se elige con preferencia entre los medios líquidos que se han descrito por ejemplo para la composición de ligante para electrodo.

25 El medio líquido de la dispersión para electrodo (incluido el de la composición de ligante para electrodo) se emplea en una cantidad tal, que la concentración de sólidos de la dispersión para electrodo (la proporción entre el peso total de los ingredientes distintos al medio líquido de la dispersión para electrodo y el peso total de la dispersión, esto mismo se aplicará a continuación) se sitúe con preferencia entre el 30 y el 70 % en peso y con mayor preferencia entre el 40 y el 60 % en peso.

2.3 Método de producción de la dispersión para electrodo

30 La dispersión para electrodo puede producirse por cualquier método, en el supuesto de que dicha dispersión contenga los ingredientes descritos antes.

35 Sin embargo, desde el punto de vista de producir una dispersión para electrodo que tenga una mejor dispersabilidad y estabilidad en los aspecto de eficacia y de menor coste económico, la dispersión puede producirse añadiendo los materiales activos y los ingredientes opcionales a la composición de ligante para electrodo y mezclando estos ingredientes.

La composición de ligante para electrodo y otros ingredientes se agitan por un método ya conocido y de este modo pueden mezclarse.

40 Por lo menos una parte del proceso de preparación de la dispersión para electrodo (operación de mezclar cada uno de los ingredientes) se lleva a cabo con preferencia a presión reducida para prevenir la aparición de burbujas de aire en la capa de electrodo positivo resultante. El grado de reducción de la presión es con preferencia de aprox. $5,0 \times 10^4$ a $5,0 \times 10^5$ Pa, como presión absoluta.

45 El mezclado y la agitación para producir la dispersión para electrodo deberían llevarse a cabo en un mezclador que pueda agitar los ingredientes de tal manera que en la dispersión no queden agregados de partículas de material activo, para ello se elegirán las condiciones necesarias y suficientes. El grado de dispersión puede medirse con un analizador de tamaño de partícula. El mezclado y la dispersión se llevan a cabo con preferencia por lo menos hasta que no queden agregados de partículas de un tamaño superior a 100 μm . Los ejemplos de mezclador que satisfaga estos requisitos incluyen a un molino de bolas, un molino de esferillas, un molino de arena, un desgasificador, un molino de color, un mezclador Raikai, un dispersador de ultrasonidos, un homogeneizador, un mezclador planetario y un mezclador Hobart.

55 3. Método de producción de un electrodo para un dispositivo acumulador eléctrico

Puede producirse un electrodo para un dispositivo acumulador eléctrico empleando la dispersión para electrodo descrita antes.

60 Se produce el electrodo para un dispositivo acumulador eléctrico aplicando una dispersión para electrodo preparada empleando la composición de ligante para electrodo de la presente invención sobre una superficie de una toma de corriente apropiada, por ejemplo una lámina metálica, para formar una película de recubrimiento y después eliminando el medio líquido de la película de recubrimiento. El electrodo así producido está compuesto por una toma de corriente y una capa de material activo que une a ambos, dicha capa de material activo contiene el polímero (A), el material activo y los ingredientes opcionales, si fueran necesarios. Se cree que el agua (B) contenida en la

composición de ligante para electrodo y la dispersión para electrodo se elimina durante el paso de eliminación del medio líquido y la concentración resultante de agua restante en la capa de material activo es baja.

5 En el electrodo que tiene una capa, en la superficie de la toma de corriente, formada con la dispersión para electrodo preparada empleando la composición de ligante para electrodo de la presente invención, la capacidad de unión entre la toma de corriente y la capa de material activo es excelente y el grado de deterioro de la capacidad de carga y descarga por repetición de los ciclos de carga y descarga es bajo.

3.1 Toma de corriente

10 La toma de corriente puede estar formada por cualquier material eléctricamente conductor, sin limitación específica. En una batería secundaria de ion litio se emplea una toma de corriente hecha de un metal, por ejemplo de hierro, cobre, aluminio, níquel o acero inoxidable. En una batería secundaria de ion litio, en particular, un batería que tenga un electrodo positivo de aluminio y un electrodo negativo de cobre, el efecto de la dispersión para electrodo positivo de la presente invención es máximo. En una batería secundaria de hidrógeno y níquel, como toma de corriente se emplea por ejemplo un metal punzonador, un metal expandido, una gasa metálica, un metal en forma de espuma, un compacto sinterizado de fibra metálica de tipo malla o una placa de resina con recubrimiento metálico.

20 La toma de corriente puede tener cualquier forma y grosor. El grosor de la toma de corriente se sitúa con preferencia entre 1 y 500 μm , con mayor preferencia entre 5 y 150 μm y con preferencia especial entre 10 y 50 μm . La forma de la toma de corriente es con preferencia de tipo lámina.

3.2 Método de formación de electrodo para dispositivo acumulador eléctrico

25 El electrodo para un dispositivo acumulador eléctrico de la presente invención puede producirse formando una capa de material activo en una toma de corriente por un proceso que consiste en aplicar una dispersión para electrodo que contiene por lo menos un material activo y una composición de ligante para electrodo sobre la toma de corriente para formar una película de recubrimiento y después calentar la película de recubrimiento para eliminar el medio de dispersión de la película de recubrimiento. Se cree que el agua se elimina también en el paso de eliminación del medio de dispersión.

35 La aplicación de la dispersión para electrodo sobre la toma de corriente puede llevarse a cabo por cualquier método y puede efectuarse por un método apropiado, por ejemplo el método de aplicación con rasqueta, el método de impregnación, el método de aplicación con rodillos invertidos, el método de rodillos directos, el método de grabación, el método de extrusión, el método de inmersión o el método de recubrimiento aplicado con brocha o cepillo. La dispersión para electrodo puede aplicarse en cualquier cantidad y la cantidad será tal que el grosor de la capa del material activo formada una vez se ha eliminado el medio líquido se sitúe con preferencia entre 5 y 250 μm y con mayor preferencia entre 20 y 100 μm .

40 El medio líquido puede eliminarse por cualquier método de la película de recubrimiento aplicada y puede eliminarse por ejemplo por secado con aire caliente, con aire muy caliente o con aire de baja humedad; por secado con vacío; o por irradiación con rayos infrarrojos (lejanos), rayos electrónicos y similares. El grado de secado puede determinarse de modo apropiado, de manera que el medio líquido pueda eliminarse lo más rápidamente posible sin causar craqueo debido a la concentración de estrés de la capa de material activo y pelado de la capa de material activo de la toma de corriente.

50 La temperatura de calentamiento se sitúa con preferencia en un intervalo tal que la estructura de ácidoámico contenida en la composición de ligante para electrodo de la película de recubrimiento no se imidice por completo por acción del calor. Debido a este requisito, la temperatura de calentamiento del paso de eliminación del medio de dispersión se situará con preferencia en un valor no superior a 150°C y con mayor preferencia no superior a 130°C. El tiempo de calentamiento se situará con preferencia entre 0,5 y 30 minutos y con mayor preferencia entre 1 y 15 minutos.

55 Además, la densidad de la capa de material activo se aumentará con preferencia presionando la toma de corriente después de la eliminación del medio líquido. La compresión puede llevarse a cabo por ejemplo con la presión de un molde o la presión de un rodillo. Las condiciones de la compresión deberían determinarse de modo apropiado en función del tipo de herramienta prensora empleada y del valor de densidad deseado para la capa de material activo. Estas condiciones pueden determinarse fácilmente si los expertos realizan un pequeño número de ensayos previos. Por ejemplo, la compresión con rodillo puede llevarse a cabo con un rodillo de tipo C o cuello de cisne, con un rodillo de presión lineal de 0,1 a 10 t/cm, con preferencia de 0,5 a 5 t/cm, con un temperatura de rodillo de 20 a 100°C, y con una velocidad de alimentación (velocidad de rotación del rodillo) de la película de recubrimiento después de haber eliminado el medio de dispersión de 1 a 80 m/min, con preferencia de 5 a 50 m/min.

65 La densidad de la capa de material activo después de la compresión, cuando el electrodo se emplea como electrodo positivo, se sitúa con preferencia entre 1,5 y 2,4 g/cm³ y con mayor preferencia entre 1,7 y 2,2 g/cm³; y cuando el

electrodo se emplea como electrodo negativo, se sitúa con preferencia entre 1,2 y 1,9 g/cm³ y con mayor preferencia entre 1,3 y 1,8 g/cm³.

La película de recubrimiento después de la compresión se sigue calentando con preferencia a presión reducida para eliminar por completo el medio líquido. El grado de reducción de la presión en esta ocasión es con preferencia de 50 a 200 Pa y con mayor preferencia de 75 a 150 Pa como presión absoluta. La temperatura de calentamiento se sitúa con preferencia en un intervalo tal que la estructura de ácido poliámico de la composición para electrodo no se imidice por completo por acción del calor y se situará con preferencia de 100 a 300°C y con mayor preferencia de 150 a 200°C. El tiempo de calentamiento es con preferencia de 2 a 12 horas y con mayor preferencia de 4 a 8 horas.

La temperatura de cada paso del proceso para la formación de la capa de material activo a partir de la dispersión para electrodo sobre la toma de corriente es con preferencia de 200°C o menos y con mayor preferencia de 180°C o menos. Aquí, los pasos para formar la capa de material activo incluyen todos pasos que los expertos llevan a cabo para formar la capa de material activo, por ejemplo el paso de aplicar la dispersión para electrodo, el paso de eliminar el medio de dispersión de la película de recubrimiento y los pasos opcionales de prensado, calentamiento a presión reducida y prensado. La temperatura de proceso se refiere a la temperatura de la dispersión para electrodo, la toma de corriente o la capa de material activo propiamente dicha, la temperatura de la atmósfera que los envuelve y la temperatura del dispositivo y de la herramienta que está en contacto con ellos o próxima a ellos.

En el electrodo para un dispositivo acumulador eléctrico producido de este modo, la adhesión entre la toma de corriente y la capa de material activo es excelente y la característica de ciclo como ejemplo de las características eléctricas es satisfactoria.

4. Dispositivo acumulador eléctrico

Puede producirse un dispositivo acumulador eléctrico empleando el electrodo para un dispositivo acumulador eléctrico de la presente invención recién descrito.

El dispositivo acumulador eléctrico consta del electrodo antes descrito y también de una solución electrolítica y puede producirse con arreglo al método habitual empleando componentes tales como un separador. Los ejemplos específicos del proceso de producción incluyen los pasos de depositar un electrodo negativo y un electrodo positivo que tengan un separador entre ellos, de enrollar o de forrar estos electrodos en función de la forma de la batería, de colocarlos dentro de un contenedor de batería, de inyectar una solución electrolítica dentro del contenedor de batería y de sellar el contenedor. La forma de la batería puede ser cualquier forma, por ejemplo la forma de moneda, la forma cilíndrica, la forma cuadrada o la forma de laminado.

La solución electrolítica puede ser un líquido o un gel y puede elegirse en función de los tipos de material activo de electrodo negativo y del material activo de electrodo positivo entre las soluciones electrolíticas ya conocidas que se emplean para dispositivos acumuladores eléctricos, de modo que pueden desempeñar con eficacia la función de batería.

La solución electrolítica puede ser la solución de un electrolito en un disolvente apropiado.

El electrolito puede ser cualquier sal de litio conocida, que se emplee de modo convencional por ejemplo para las baterías secundarias de ion litio y los ejemplos específicos de ello incluyen al LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiB₁₀Cl₁₀, LiAlCl₄, LiCl, LiBr, LiB(C₂H₅)₄, LiCF₃SO₃, LiCH₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N y los carboxilatos de litio de ácidos grasos inferiores.

El disolvente para disolver el electrolito puede ser cualquier disolvente y los ejemplos específicos del mismo incluyen a los compuestos carbonato, por ejemplo el carbonato de propileno, el carbonato de etileno, el carbonato de butileno, el carbonato de dimetilo, el carbonato de metil-etilo, el carbonato de dietilo y el carbonato de fluoretileno; los compuestos lactona, por ejemplo la γ -butirolactona; los compuestos éter, por ejemplo el trimetoximetano, el 1,2-dimetoxietano, el éter de dietilo, el 2-etoxietano, el tetrahidrofurano y el 2-metil-tetrahidrofurano; y los compuestos sulfóxido, por ejemplo el sulfóxido de dimetilo. Estos disolventes pueden utilizarse solo o en combinación entre ellos.

La concentración del electrolito en la solución electrolítica es con preferencia de 0,5 a 3,0 moles/l y con mayor preferencia de 0,7 a 2,0 moles/l.

Ejemplos

La presente invención se describirá a continuación de modo específico en base a los ejemplos, pero no se limita a estos ejemplos.

La viscosidad de una solución de polímero, el contenido de agua (B) de una composición de ligante y el contenido de compuesto (C) de una composición de ligante en los ejemplos siguientes se miden respectivamente del modo que se indica a continuación.

5 <Viscosidad de la solución de polímero>

La viscosidad de la solución de polímero preparada para cada ejemplo de síntesis se determina a 25°C con un viscosímetro rotatorio de tipo E.

10 <Contenido de agua (B) de la composición de ligante>

El contenido de agua (B) de la composición de ligante preparada para cada ejemplo o ejemplo comparativo se determina con un aparato medidor de la humedad según Karl Fischer (fabricado por la empresa Mitsubishi Chemical Corporation, modelo "CA-100").

15 <Contenido de compuesto (C) en la composición de ligante>

El contenido de compuesto (C) en la composición de ligante preparada para cada ejemplo o ejemplo comparativo se determina por cromatografía de líquidos en las condiciones siguientes:

20 aparato de medición: HLC-8220 (fabricado por Tosoh Corporation)
 desgasificador: SD-8000
 detector: UV8020 (detector de tipo absorción ultravioleta)
 columna: TSKGEL α -M y α -2500 (ambas fabricadas por Tosoh Corporation) conectadas en serie
 25 disolvente de revelado: solución en dimetilformamida que contiene 30 mmoles/l de LiBr y 10 mmoles/l de H₃PO₄
 caudal: 1 ml/min.

<Síntesis del polímero>

30 Ejemplo de síntesis 1

Con un cañón de calor se calienta un matraz de 3 l equipado con agitador, termómetro y condensador, a presión reducida para eliminar la humedad residual del interior del matraz y después se rellena con gas nitrógeno seco. Se introducen en este matraz 1.170 g de N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente deshidratado previamente por
 35 destilación de deshidratación empleando hidruro cálcico, 80,56 g (0,250 moles) de dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico como dianhídrido tetracarboxílico y 50,06 g (0,250 moles) de éter de 4,4'-diaminodifenilo como diamina, después se hacen reaccionar con agitación a 25°C durante 3 horas para obtener una solución de polímero que contiene un 10 % en peso de ácido poliámico P1.

40 La viscosidad de esta solución de polímero es de 12.000 mPa·s.

Ejemplo de síntesis 2

45 Se prepara una solución de polímero que contiene un 10 % en peso de ácido poliámico P2 de igual manera que en el ejemplo de síntesis 1 excepto que la cantidad de NMP como disolvente es de 1.059 g, el dianhídrido tetracarboxílico son 40,28 g (0,125 moles) del dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico y 27,27 g (0,125 moles) de dianhídrido piromelítico y la diamina son 50,06 g (0,250 moles) del éter de 4,4'-diaminodifenilo.

50 La viscosidad de esta solución de polímero es de 10.800 mPa·s.

Ejemplo de síntesis 3

55 Se prepara una solución de polímero que contiene un 10 % en peso de ácido poliámico P3 de igual manera que en el ejemplo de síntesis 1 excepto que la cantidad de NMP como disolvente es de 942 g, el dianhídrido tetracarboxílico son 54,53 g (0,250 moles) de dianhídrido piromelítico y la diamina son 50,06 g (0,250 moles) de éter de 4,4'-diaminodifenilo.

La viscosidad de esta solución de polímero es de 11.500 mPa·s.

60 Ejemplo de síntesis 4

65 Se prepara una solución de polímero que contiene un 10 % en peso de ácido poliámico P4 de igual manera que en el ejemplo de síntesis 1 excepto que el disolvente son 1.257 g de γ -butirolactona (GBL), el dianhídrido tetracarboxílico son 89,57 g (0,250 moles) de dianhídrido 3,3',4,4'-difenilsulfonetetracarboxílico y la diamina son 50,06 g (0,250 moles) de éter de 4,4'-diaminodifenilo.

La viscosidad de esta solución de polímero es de 9.800 mPa·s.

Ejemplo de síntesis 5

Se prepara una solución de polímero (1.300 g) que contiene un 10 % en peso de ácido poliámico de igual manera que en el ejemplo de síntesis 1.

A esta solución de polímero se le añaden 3,96 g de piridina y 5,11 g de anhídrido acético, a continuación se realiza la imidización por agitación a 110°C durante 4 horas.

Se vierte la solución reaccionante resultante sobre metanol para reprecipitar, obteniéndose el polímero imidizado P5 de ácido poliámico en forma de sólido blanco. Se disuelve el ácido polímero imidizado resultante en NMP en una concentración del 10 % en peso, obteniéndose una solución de polímero.

La viscosidad de esta solución de polímero es de 8.200 mPa·s y el grado de imidización del polímero P5 contenido en la solución de polímero es del 20 %.

El grado de imidización se determina a partir de un espectro RMN- H^1 del polímero, obtenido por eliminación del disolvente de la solución de polímero resultante a presión reducida, disolviendo el polímero recogido en sulfóxido de dimetilo deuterado y realizando la determinación empleando tetrametilsilano como material de referencia a temperatura ambiente, con arreglo a la siguiente ecuación (1):

$$\text{grado de imidación (\%)} = (1 - A1/A2\alpha) \times 100 \quad (1)$$

(en la que A1 significa el área del pico derivado del protón del grupo NH que aparece junto a un desplazamiento químico de 10 ppm; A2 significa el área del pico derivado de otros protones; y α significa la relación numérica entre los demás protones y el protón del grupo NH del ácido poliámico como compuesto previo de síntesis del polímero imidizado).

Ejemplo de síntesis 6

Se prepara una solución de polímero que contiene un 10 % en peso de ácido poliámico P6 de igual manera que en el ejemplo de síntesis 1 excepto que el dianhídrido tetracarboxílico son 80,56 g (0,250 moles) de dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico y la diamina son 49,86 g (0,249 moles) de éter de 4,4'-diaminodifenilo.

La viscosidad de esta solución de polímero es de 9.000 mPa·s.

Ejemplo de síntesis 7

Se prepara una solución de polímero que contiene un 10 % en peso de ácido poliámico P7 de igual manera que en el ejemplo de síntesis 1 excepto que el dianhídrido tetracarboxílico son 80,24 g (0,249 moles) de dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico y la diamina son 50,06 g (0,250 moles) de éter de 4,4'-diaminodifenilo.

La viscosidad de esta solución de polímero es de 8.000 mPa·s.

<Síntesis de material activo>

Ejemplo de síntesis 8

Con un caudal de gas nitrógeno (0,5 NL/min) se calienta en un horno eléctrico de modo controlado a un intervalo de temperatura entre 1.100 y 1.600°C una mezcla de carbón en polvo (diámetro medio de partícula: 35 μm) y un polvo de dióxido de silicio pulverizado (diámetro medio de partícula: 10 μm) durante 10 horas, obteniéndose un polvo (diámetro medio de partícula: 8 μm) de óxido de silicio representado por la fórmula abreviada: SiO_x ($x =$ de 0,5 a 1,1).

Se introduce este polvo de óxido de silicio (300 g) en un horno de calentamiento de material por lotes (discontinuo) y se calienta a razón de 300°C/h desde la temperatura ambiente (25°C) hasta 1.100°C manteniendo una presión absoluta reducida de 100 Pa con una bomba de vacío. A continuación se lleva a cabo el tratamiento térmico (tratamiento del recubrimiento de grafito) a 1.100°C durante 5 horas manteniendo la presión dentro del horno de calentamiento a 2.000 Pa y se introduce el gas metano con un caudal de 0,5 NL/min. Una vez finalizado el tratamiento del recubrimiento de grafito, se reduce la temperatura hasta temperatura ambiente con una razón de enfriamiento de 50°C/h, obteniéndose unos 330 g de un polvo de óxido de silicio recubierto con grafito.

Este óxido de silicio recubierto con grafito es un polvo eléctricamente conductor (material activo) de óxido de silicio que tiene la superficie recubierta con grafito y tiene un diámetro medio de partícula de 10,5 µm. La proporción del grafito es del 2 % en peso, referido al 100 % en peso del total del óxido de silicio recubierto con grafito resultante.

5 Ejemplo 1

(1) Preparación de la composición de ligante

10 Se prepara una composición de ligante añadiendo 2 µl de agua a 100 g de la solución de polímero que contiene el ácido poliámico P1 (que contiene 10 g de ácido poliámico P1) obtenido en el ejemplo de síntesis 1 que actúa como polímero (A) empleando una microjeringuilla en una vitrina accesible a través de guantes, dotada de atmósfera de Ar.

15 El contenido de agua de esta composición de ligante determinado por el método descrito previamente es de 0,003 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de la composición de ligante.

(2) Ensayo de adherencia de la composición de ligante

20 Se aplica la composición de ligante preparada antes sobre una plancha de cobre y una plancha de vidrio, cada una de ellas es un cuadrado de 10 cm, de tal manera que el grosor de capa una vez eliminado el disolvente sea de 90 µm, después se calienta a 150°C durante 15 minutos para formar una película delgada de ligante sobre la plancha de cobre y sobre la plancha de vidrio.

25 Las dos películas delgadas de ligante (películas de polímero) formadas antes se someten a un ensayo de adherencia de corte reticular con arreglo a la norma JIS K5400.

30 De modo específico se divide cada película delgada en 100 cuadrados en forma de rejilla por 11 líneas de cortes que tienen una profundidad que va desde la superficie de la película delgada hasta la plancha de cobre o la plancha de vidrio, formados a intervalos de 1 mm, empleando para ello una cuchilla (cutter) tanto en dirección longitudinal como en dirección transversal. Se pega la cinta adhesiva (fabricada por Teraoka Corporation, producto nº "650S") sobre la totalidad de la superficie de los 100 cuadrados, se arranca inmediatamente y se cuenta el número de cuadrados restantes.

35 En la tabla 1 se recogen los resultados de la evaluación como número de cuadrados restantes de los 100 cuadrados iniciales.

40 Dicho sea de paso, los inventores presentes han demostrado empíricamente por investigación que en este ensayo la adhesión entre la capa de material activo y la toma de corriente es proporcional a la adhesión entre la plancha de cobre y la película de polímero. Además se ha demostrado empíricamente que en este ensayo la capacidad de unión o de pegado como ligante para unir materiales activos entre sí es proporcional a la adhesión entre la plancha de vidrio y la película de polímero. Por lo tanto, una adhesión satisfactoria entre la plancha de vidrio y la película de polímero permite suponer que es satisfactoria la adhesión del polímero como ligante para unir materiales activos entre sí; y una adhesión satisfactoria entre la plancha de cobre y la película de polímero permite suponer que es satisfactoria la adhesión entre la toma de corriente y una capa de material activo. En este caso, cuando el número de cuadrados restantes es menor que 80, se considera que la adhesión es pobre; cuando el número de cuadrados restantes es de 80 o más, se considera que la adhesión es buena; y cuando el número de cuadrados restantes es de 90 o más, se considera que la adhesión es excelente. El número de cuadrados restantes es con preferencia especial 100 a partir de los 100 cuadrados iniciales cortados en forma de rejilla.

50 (3) Preparación de la dispersión para electrodo

55 En un mezclador planetario de doble husillo (fabricado por PRIMIX Corporation, nombre comercial: "TK HIVIS MIX 2P-03") se introducen 80 partes en peso (en términos de contenido sólido) de grafito que tiene un diámetro medio de partícula de 22 µm (fabricado por Hitachi Chemical Co., Ltd., nombre del producto: "SMG-HE1") y 20 partes en peso de óxido de silicio recubierto con grafito preparado en el ejemplo de síntesis 8 como materiales activos de electrodo negativo y 1 parte en peso de negro de acetileno (fabricado por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisya, nombre comercial: "Denka Black 50 % press Compressed") como agente que aporta conductividad y después se mezclan con una velocidad de giro de 20 rpm durante 3 minutos. A continuación se añaden 100 partes en peso de la composición de ligante preparada previamente y 20 partes en peso de NMP y se agitan con una velocidad de giro de 60 rpm durante 1 hora.

60 A continuación se agita la mezcla con un desgasificador agitador (fabricado por THINKY CORPORATION, nombre comercial: "ARV930-TWIN") a razón de 600 rpm con una presión absoluta reducida de 25 kPa durante 5 minutos para preparar la dispersión de electrodo.

65

(4) Producción de electrodo para dispositivo acumulador eléctrico

La dispersión para electrodo preparada en el anterior "(3) Preparación de dispersión para electrodo" se aplica de modo uniforme sobre la superficie de una toma de corriente hecha de una lámina de cobre de 10 µm de grosor por el método de la rasqueta, en un grosor tal que el peso de la capa de material activo depositado una vez eliminado el disolvente sea de 4,50 mg/cm², después se seca a 120°C durante 5 minutos para formar la película de recubrimiento. A continuación se comprime la película de recubrimiento con una prensa de rodillos de holgura ajustable (fabricada por Tester Sangyo Co., Ltd., nombre comercial: "SA-601") en las condiciones siguientes: temperatura de rodillos de 30°C, presión lineal de 1 t/cm y velocidad de alimentación de 0,5 m/min para ajustar la densidad de la capa de electrodo a 1,60 g/cm³. Además se calienta la película de recubrimiento a 160°C con una presión absoluta reducida de 100 Pa durante 6 horas para convertirla en una capa de material activo y de este modo generar un electrodo para un dispositivo acumulador eléctrico.

La capa de material activo del electrodo para un dispositivo acumulador eléctrico tiene una densidad de 1,62 g/cm³.

(5) Producción de un dispositivo acumulador eléctrico

Se produce un electrodo que tiene un diámetro de 15,5 mm por moldeo de troquelado o estampación del electrodo producido en "(4) Producción de electrodo para dispositivo acumulador eléctrico" en una vitrina accesible a través de guantes que mantiene en atmósfera de argón, de modo que el punto de rocío sea de -80°C o menos y el electrodo resultante se coloca en una celdilla bipolar de tipo moneda (fabricada por Hohsen Corporation, nombre comercial: "HS Flat Cell") de modo que la capa de material activo esté situada en la cara superior. A continuación se coloca sobre el electrodo un separador (fabricado por Celgard, nombre comercial: "Celgard #2400") fabricado con una lámina de polipropileno poroso, perforado, que tiene un diámetro de 24 mm, se inyectan 500 µl de una solución electrolítica, de tal manera que no contenga aire, y entonces se produce la lámina de litio de un grosor de 200 µm y un diámetro de 16,6 mm por moldeo de troquelado o estampación y se coloca como electrodo opuesto. A continuación se sujeta con tornillos la carcasa exterior de la celdilla bipolar de tipo moneda y se sella para el montaje de la celdilla de batería de ion litio (dispositivo acumulador eléctrico).

La solución electrolítica empleada aquí es una solución preparada por disolución del LiPF₆ en una mezcla de disolventes formada por carbonato de etileno y carbonato de etilo y metilo = 1/1 (proporción en peso) en una concentración de 1 mol/l.

Se repite el mismo procedimiento y se producen en total dos dispositivos acumuladores eléctricos. Uno se emplea para "(6) Evaluación de dispositivo acumulador eléctrico (evaluación de las características de ciclo de carga y descarga)" y el otro se emplea para "(7) Evaluación del grado de cambio del grosor de la capa de material activo".

(6) Evaluación de dispositivo acumulador eléctrico (evaluación de las características de ciclo de carga y descarga)

Se inicia la carga del dispositivo acumulador eléctrico producido en "(5) Producción de dispositivo acumulador eléctrico" con una corriente constante (0,2 C); cuando el voltaje alcanza los 0,01 V, se continúa la carga a un voltaje constante (0,01 V); y cuando el valor de la corriente alcanza los 0,05 C, la carga se da por finalizada (corte). A continuación se inicia la descarga con una corriente constante (0,2 C); y cuando el voltaje alcanza los 2,0 V, se da por finalizada la descarga (corte). De este modo se ha concluido la primera carga y descarga.

Después se lleva a cabo la carga/descarga a 0,5 C empleando el dispositivo acumulador eléctrico sometido a la primera carga/descarga.

En primer lugar se inicia la carga con una corriente constante (0,5 C); cuando el voltaje alcanza los 0,01 V, se continúa la carga a voltaje constante (0,01 V); y cuando el valor de carga alcanza los 0,05 C, se da por finalizada la carga (corte). A continuación se inicia la descarga con una corriente constante (0,2 C); cuando el voltaje alcanza los 2,0 V, se da por finalizada la descarga (corte); y se mide la capacidad de descarga a 0,5 C (capacidad de descarga a 0,5 C en el primer ciclo = A).

Se repite esta carga/descarga a 0,5 C y se mide la capacidad de descarga B a 0,5 C en el ciclo número 100. La retención de capacidad después de 100 ciclos se calcula mediante la siguiente ecuación (2):

$$\text{retención de capacidad (\%)} = B/A \times 100 \quad (2)$$

Los resultados de la evaluación se recogen en la tabla 1.

Cuando la retención de capacidad después de 100 ciclos es del 90 % o más y menos del 95 %, se considera que las características de ciclo de carga y descarga son excelentes; y cuando la retención de capacidad es del 95 % o más, las se considera que las características de ciclo de carga y descarga son notoriamente excelentes.

(7) Evaluación del grado de cambio del grosor de la capa de material activo

5 Se inicia la carga del dispositivo acumulador eléctrico producido en “(5) Producción de dispositivo acumulador eléctrico” con una corriente constante (0,2 C); cuando el voltaje alcanza los 0,01 V, se continúa la carga a un voltaje constante (0,01 V); y cuando el valor de la corriente alcanza los 0,05 C, la carga se da por finalizada (corte). A continuación se inicia la descarga con una corriente constante (0,2 C); y cuando el voltaje alcanza los 2,0 V, se da por finalizada la descarga (corte). De este modo se ha concluido la primera carga y descarga.

10 Después se inicia la carga del dispositivo acumulador eléctrico ya sometido a la primera carga/descarga con una corriente constante (0,2 C); cuando se alcanza un voltaje de 0,01 V, se continúa la carga con un voltaje constante (0,01 V); y cuando el valor de corriente alcanza 0,05 C, se da por finalizada la carga (corte).

15 Se desmonta este dispositivo acumulador eléctrico en un recinto seco (temperatura ambiente: 25°C), cuyo punto de rocío es de -60°C o menos y se extrae el electrodo (electrodo negativo) del dispositivo acumulador eléctrico. A continuación se lava el electrodo por inmersión en carbonato de dimetilo durante 1 minuto en este recinto seco. Se saca el electrodo del carbonato de dimetilo y se deja en reposo en el recinto seco durante 30 minutos para eliminar el carbonato de dimetilo por evaporación.

20 Se mide el grosor de la capa de material activo de este electrodo después de la carga. El cociente entre el grosor de la capa de material activo del electrodo después de la carga y el grosor de la capa de material activo del electrodo (en estado no cargado) inmediatamente después de la producción y medido previamente se calcula mediante la ecuación siguiente (3):

25
$$\text{relación de grosor de película después de la carga (\%)} = \frac{\text{grosor después de la carga}}{\text{grosor inmediatamente después de la producción}} \times 100 \quad (3)$$

Los resultados de la evaluación se recogen en la tabla 1.

30 Cuando este valor es superior al 120 %, la expansión del volumen del material activo debida a la carga no se reduce en la capa de material activo y se considera que el material activo se ha separado debido al estrés mecánico aplicado a dicho material activo. En cambio, cuando este valor es de 120 % o menos, con independencia de la expansión del volumen del material activo debida a la carga, el material activo queda fuertemente retenido en la capa de material activo y se considera que está bien protegido contra la separación.

35 Ejemplos 2 y 3 y ejemplos comparativos 1 y 2

40 Se preparan las composiciones de ligante de igual manera que en el ejemplo 1, excepto que se emplea la solución de polímero (concentración: 10 % en peso) preparada con arreglo a uno cualquiera de los ejemplos de síntesis de 1 a 3 en una solución en NMP de manera que el tipo y la cantidad de polímero (A) sean los que se recogen en la tabla 1 y que la cantidad (cantidad añadida) de agua (B) es la que se indica en la tabla 1.

Se prepara una dispersión para electrodo de igual manera que en el ejemplo 1 empleando en cada caso una composición de ligante y se producen dispositivos acumuladores eléctricos que se evalúan.

45 Los resultados de la evaluación se recogen en la tabla 1.

Ejemplos de 4 a 7 y de 9 a 11 y ejemplos comparativos de 3 a 6

50 Se preparan las composiciones de ligante de igual manera que en el ejemplo 1, excepto que se emplea la solución de polímero (concentración: 10 % en peso) preparada con arreglo a uno cualquiera de los ejemplos de síntesis de 1 a 7 en una solución en NMP de manera que el tipo y la cantidad de polímero (A) sean los que se recogen en la tabla 1; que la cantidad (cantidad añadida) de agua (B) es la que se indica en la tabla 1; y que el tipo y la cantidad del compuesto (C) son los que se indican en la tabla 1. Aquí, los disolventes de los ejemplos 4, 6 y de 9 a 11 y de los ejemplos comparativos de 3 a 6 son la NMP y los disolventes de los ejemplos 5 y 7 son la GBL.

Se prepara una dispersión para electrodo de igual manera que en el ejemplo 1 empleando en cada caso una composición de ligante y se producen dispositivos acumuladores eléctricos que se evalúan.

60 Los resultados de la evaluación se recogen en la tabla 1.

Ejemplo 8 y ejemplo comparativo 7

65 Como polímero (A) se emplea un ácido poliámico comercial (fabricado por Ube Industries, Ltd., nombre comercial: “U-Varnish A”, una solución de ácido poliámico en NMP).

5 Se vierte por goteo el U-Varnish A sobre el metanol con agitación para precipitar (solidificar) el ácido poliámico. Se seca el ácido poliámico precipitado con una presión absoluta reducida de 4 kPa a 25°C durante 5 horas. Se disuelve el ácido poliámico secado (10 g) en NMP hasta una concentración del 10 % en peso. Se le añade agua (B) en una cantidad que se indica en la tabla 1 y a continuación se le añade una solución en NMP que contiene un 10 % en peso de ácido piromelítico como compuesto (C) de modo que la cantidad de ácido piromelítico contenido en la solución tenga el valor indicado en la tabla 1 para preparar cada una de las composiciones de ligante.

10 Se prepara una dispersión para electrodo de igual manera que en el ejemplo 1 empleando en cada caso una composición de ligante y se producen dispositivos acumuladores eléctricos que se evalúan.

Los resultados de la evaluación se recogen en la tabla 1.

15 Tabla 1. Composiciones y resultados de la evaluación (1/6)

			ejemplo 1	ejemplo 2	ejemplo 3		
dispersión para electrodo	composición de ligante	polímero (A)	tipo	P1	P2	P3	
			Ma (partes en peso)	10	10	10	
		agua (B)	cantidad añadida (partes en peso)	0,002	0,002	0,002	
			valor actual (en términos de partes en peso)	0,0030	0,0022	0,0021	
		componente (C)	tipo	-	-	-	
			cantidad añadida (partes en peso)	0	0	0	
			valor actual (en términos de partes en peso)	-	-	-	
		Ma/Mb (valor base actual)			3333	4545	4762
		Ma/Mc (valor base actual)			-	-	-
		adhesión	plancha de Cu	100/100	100/100	100/100	
			plancha de vidrio	100/100	100/100	100/100	
		material activo	C/SiO (partes en peso)	20	20	35	
grafito (partes en peso)	80		80	65			
electrodo	cantidad de electrodo (mg/cm ²)	4,45	4,68	4,55			
	densidad de electrodo (g/cm ³)	1,62	1,60	1,59			
dispositivo acumulador eléctrico	grado de retención de capacidad de descarga (%) después de 100 ciclos	91	90	90			
	relación (%) de grosor de capa de material activo después de la carga	118	119	120			

(continúa en la tabla siguiente)

Tabla 1. Composiciones y resultados de la evaluación (2/6)

				ejemplo 4	ejemplo 5	ejemplo 6	
dispersión para electrodo	composición de ligante	polímero (A)	tipo	P1	P4	P5	
			Ma (partes en peso)	10	10	13	
		agua (B)	cantidad añadida (partes en peso)	0,003	0,004	0,003	
			valor actual (en términos de partes en peso)	0,0036	0,0045	0,0040	
		componente (C)	tipo	C3	C4-1	C4-2	
			cantidad añadida (partes en peso)	0,15	0,03	0,1	
			valor actual (en términos de partes en peso)	0,14	0,03	0,08	
		Ma/Mb (valor base actual)			2778	2222	3250
		Ma/Mc (valor base actual)			71	334	170
		adhesión	plancha de Cu		100/100	100/100	100/100
			plancha de vidrio		100/100	100/100	100/100
material activo	C/SiO (partes en peso)		30	20	15		
	grafito (partes en peso)		70	80	85		
electrodo	cantidad de electrodo (mg/cm ²)		4,62	4,66	4,39		
	densidad de electrodo (g/cm ³)		1,62	1,61	1,63		
dispositivo acumulador eléctrico	grado de retención de capacidad de descarga (%) después de 100 ciclos		95	96	94		
	relación (%) de grosor de capa de material activo después de la carga		115	117	116		

5 (continúa en la tabla siguiente)

Tabla 1. Composiciones y resultados de la evaluación (3/6)

				ejemplo 7	ejemplo 8	ejemplo 9	
dispersión para electrodo	composición de ligante	polímero (A)	tipo	P4	UVA	P1	
			Ma (partes en peso)	15	10	10	
		agua (B)	cantidad añadida (partes en peso)	0,010	0,005	0,003	
			valor actual (en términos de partes en peso)	0,0106	0,0051	0,0032	
		componente (C)	tipo	C4-2	C4-1	C4-3	
			cantidad añadida (partes en peso)	0,2	0,1	0,15	
			valor actual (en términos de partes en peso)	0,13	0,12	0,14	
		Ma/Mb (valor base actual)			1415	1961	3125
		Ma/Mc (valor base actual)			114	83	71
		adhesión	plancha de Cu		100/100	100/100	100/100
	plancha de vidrio		100/100	100/100	100/100		
	material activo	C/SiO (partes en peso)		20	20	20	
grafito (partes en peso)		80	80	80			
electrodo	cantidad de electrodo (mg/cm ²)		4,58	4,52	4,41		
	densidad de electrodo (g/cm ³)		1,60	1,60	1,63		
dispositivo eléctrico	acumulador	grado de retención de capacidad de descarga (%) después de 100 ciclos		94	92	93	
		relación (%) de grosor de capa de material activo después de la carga		114	118	117	

5 (continúa en la tabla siguiente)

Tabla 1. Composiciones y resultados de la evaluación (4/6)

				ejemplo 10	ejemplo 11	ejemplo comp. 1
dispersión para electrodo	composición de ligante	polímero (A)	tipo	P6	P7	P1
			Ma (partes en peso)	10	10	10
		agua (B)	cantidad añadida (partes en peso)	0,002	0,002	0,030
			valor actual (en términos de partes en peso)	0,0032	0,0032	0,033
		componente (C)	tipo	C2	C2	-
			cantidad añadida (partes en peso)	0,1	0,1	0
			valor actual (en términos de partes en peso)	0,14	0,14	-
		Ma/Mb (valor base actual)		3125	3125	303
		Ma/Mc (valor base actual)		71	71	-
		adhesión	plancha de Cu	100/100	100/100	86/100
	plancha de vidrio		100/100	100/100	92/100	
	material activo	C/SiO (partes en peso)		25	25	20
		grafito (partes en peso)		75	75	80
electrodo	cantidad de electrodo (mg/cm ²)		4,44	4,42	4,88	
	densidad de electrodo (g/cm ³)		1,63	1,61	1,61	
dispositivo acumulador eléctrico	grado de retención de capacidad de descarga (%) después de 100 ciclos		95	90	78	
	relación (%) de grosor de capa de material activo después de la carga		115	119	133	

5 (continúa en la tabla siguiente)

Tabla 1. Composiciones y resultados de la evaluación (5/6)

				ejemplo comp. 2	ejemplo comp. 3	ejemplo comp. 4
dispersión para electrodo	composición de ligante	polímero (A)	tipo	P2	P1	P1
			Ma (partes en peso)	10	10	10
		agua (B)	cantidad añadida (partes en peso)	0	0	0,0008
			valor actual (en términos de partes en peso)	ND	ND	0,0006
		componente (C)	tipo	-	C5	CP
			cantidad añadida (partes en peso)	0	0,3	0,02
			valor actual (en términos de partes en peso)	-	0,29	0,02
		Ma/Mb (valor base actual)		-	-	16667
		Ma/Mc (valor base actual)		-	34	501
		adhesión	plancha de Cu	50/100	50/100	50/100
	plancha de vidrio		50/100	50/100	50/100	
	material activo	C/SiO (partes en peso)	55	20	5	
grafito (partes en peso)		45	80	95		
electrodo	cantidad de electrodo (mg/cm^2)	4,44	4,51	4,56		
	densidad de electrodo (g/cm^3)	1,63	1,62	1,66		
dispositivo acumulador eléctrico	grado de retención de capacidad de descarga (%) después de 100 ciclos	76	71	69		
	relación (%) de grosor de capa de material activo después de la carga	151	138	132		

5 (continúa en la tabla siguiente)

Tabla 1. Composiciones y resultados de la evaluación (6/6)

				ejemplo comp. 5	ejemplo comp. 6	ejemplo comp. 7	
dispersión para electrodo	composición de ligante	polímero (A)	tipo	P3	P5	UVA	
			Ma (partes en peso)	10	10	10	
		agua (B)	cantidad añadida (partes en peso)	0,0006	0,0005	0,0004	
			valor actual (en términos de partes en peso)	0,0005	0,0006	0,0006	
		componente (C)	tipo	C1	C2	C4-1	
			cantidad añadida (partes en peso)	0,8	1,2	0,1	
			valor actual (en términos de partes en peso)	0,74	1,07	0,10	
		Ma/Mb (valor base actual)			20000	16667	16667
		Ma/Mc (valor base actual)			14	9	99
		adhesión	plancha de Cu		99/100	85/100	50/100
	plancha de vidrio		100/100	80/100	50/100		
	material activo	C/SiO (partes en peso)		35	5	55	
		grafito (partes en peso)		65	95	45	
electrodo	cantidad de electrodo (mg/cm ²)		4,38	4,59	4,61		
	densidad de electrodo (g/cm ³)		1,59	1,60	1,62		
dispositivo acumulador eléctrico	grado de retención de capacidad de descarga (%) después de 100 ciclos		63	72	61		
	relación (%) de grosor de capa de material activo después de la carga		142	135	153		

5 (fin de la tabla 1)

Las abreviaturas empleadas en la tabla 1 se refieren a los ingredientes siguientes:

<Ingrediente (A) >

5 UVA: U-Varnish A (nombre comercial, fabricado por Ube Industries, Ltd., una solución de ácido poliámico en NMP)

<Ingrediente (C) >

10 C1: ácido acético
C2: ácido maleico
C3: ácido cítrico
C4-1: ácido piromelítico
C4-2: ácido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico
C4-3: dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico
15 C5: ácido bencenopentacarboxílico
CP: ácido poliacrílico (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., peso molecular ponderal promedio Mw = 25.000)

<Material activo>

20 C/SiO: óxido de silicio recubierto con grafito preparado en el ejemplo de síntesis 6
grafito: fabricado por Hitachi Chemical Co., Ltd., nombre del producto: "SMG-HE1"

25 El término "ND" de la tabla significa que no se ha detectado el sujeto pretendido en la detección.

Efectos ventajosos de la invención

30 La presente invención proporciona una composición de ligante para electrodo que permite obtener un dispositivo acumulador eléctrico que tiene una gran capacidad de carga y descarga y una degradación lo más reducida posible de la capacidad debida ala repetición de los ciclos de carga y descarga.

Por lo tanto, el dispositivo acumulador eléctrico producido empleando la composición de ligante para electrodo de la presente invención tiene una gran capacidad y una larga duración de la vida en servicio.

35 Se proporciona una composición de ligante para electrodo de un dispositivo acumulador eléctrico. La composición de ligante contiene (A) por lo menos un polímero elegido entre el grupo formado por los ácidos poliámicos y los polímeros imidizados de los mismos que tienen un grado de imidización del 50 % o menos y (B) agua. El cociente Ma/Mb del contenido de polímero (A), Ma (partes en peso), por el contenido de agua (B), Mb (partes en peso), se sitúa entre 500 y 5.000. La composición de ligante para electrodo de la presente invención proporciona un
40 dispositivo acumulador eléctrico que tiene una gran capacidad de carga y descarga y un bajo grado de degradación de la capacidad debida a la repetición de los ciclos de carga y descarga.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de ligante para electrodo de un dispositivo acumulador eléctrico, la composición de ligante contiene:
- 5 (A) por lo menos un polímero elegido entre el grupo formado por los ácidos poliámicos y los polímeros imidizados de los mismos que tienen un grado de imidización del 50 % o menos; y
(B) agua, en la que
el cociente M_a/M_b del contenido de el polímero (A), M_a (partes en peso), por el contenido de agua (B), M_b (partes en peso), se sitúa entre 500 y 5.000.
- 10 2. La composición de ligante para electrodo según la reivindicación 1, que contiene además (C) por lo menos un compuesto elegido entre el grupo formado por los compuestos provistos en cada caso de dos o más grupos carboxi y los anhídridos de los mismos.
- 15 3. La composición de ligante para electrodo según la reivindicación 2, en la que el cociente M_a/M_c del contenido de polímero (A), M_a (partes en peso), por el contenido de compuesto (C), M_c (partes en peso), se sitúa entre 50 y 400.
- 20 4. Una dispersión para electrodo de un dispositivo acumulador eléctrico, dicha dispersión contiene:
la composición de ligante para electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3; y
un material activo de electrodo.
- 25 5. La dispersión para electrodo según la reivindicación 4, en la que el material activo de electrodo contiene por lo menos un material elegido entre el grupo formado por el silicio en masa simple, los óxidos de silicio y las aleaciones de silicio.
- 30 6. Un dispositivo acumulador eléctrico que tiene un electrodo formado por:
una toma de corriente; y
una capa de material activo depositada sobre la toma de corriente, en el que
la capa de material activo se forma a partir de la dispersión para electrodo según la reivindicación 4.
- 35 7. Un dispositivo acumulador eléctrico que tiene un electrodo formado por:
una toma de corriente; y
una capa de material activo depositada sobre la toma de corriente, en el que
la capa de material activo se forma a partir de la dispersión para electrodo según la reivindicación 5.