

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 980**

51 Int. Cl.:

H01M 4/26 (2006.01)
H01M 4/32 (2006.01)
H01M 4/52 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/74 (2006.01)
H01M 10/30 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2010 E 10162920 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016 EP 2254179**

54 Título: **Electrodo plastificado para batería alcalina**

30 Prioridad:

19.05.2009 FR 0902422

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

24.11.2016

73 Titular/es:

**SAFT GROUPE S.A. (100.0%)
12, rue Sadi Carnot
93170 Bagnolet, FR**

72 Inventor/es:

**BERNARD, PATRICK;
GOUBAULT, LIONEL;
GILLOT, STÉPHANE y
FEUGNET, THIERRY**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 590 980 T3

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

DESCRIPCIÓN

Electrodo plastificado para batería alcalina

Campo técnico

5 El campo técnico con el que se relaciona la invención es el de los electrodos positivos plastificados para baterías con electrolito alcalino, por ejemplo de tipo NiCd, NiMH o NiZn. La invención se relaciona también con el campo de los procedimientos de preparación de electrodos positivos plastificados para baterías (generadores electroquímicos) con electrolito alcalino.

Estado de la técnica

10 Los electrodos no sinterizados, denominados también plastificados, comprenden generalmente un soporte conductor de corriente sobre el que se deposita mediante revestimiento una pasta que comprende una materia electroquímicamente activa. Los electrodos no sinterizados de níquel utilizan generalmente un soporte conductor tridimensional de gran porosidad (superior al 90 %), de tipo esponja o fieltro de níquel. Un análisis de los costes por componente de un electrodo positivo convencional indica que el soporte del electrodo positivo representa más del 50 % del coste del electrodo.

15 Se ha desarrollado un electrodo positivo no sinterizado que contiene un soporte conductor de corriente barato a fin de reducir el coste de las baterías. Este electrodo utiliza un soporte conductor bidimensional de tipo lámina metálica perforada y una pasta que comprende una materia electroquímicamente activa a base de hidróxido de níquel, un compuesto conductor y un aglutinante.

20 El aglutinante es un compuesto esencial del electrodo ya que su papel es asegurar la cohesión de los granos de materia activa entre sí y sobre el soporte del electrodo, antes del ensamblado de la batería, y durante su funcionamiento. El aglutinante debe ser adhesivo con respecto a la materia activa y al soporte metálico, y suficientemente flexible y elástico para soportar las deformaciones que tienen lugar durante la fabricación de la batería. Asimismo, debe poseer una estabilidad química suficiente frente al electrolito alcalino fuertemente básico, y debe ser capaz de resistir la oxidación electroquímica por el oxígeno generado al final de la carga de la batería. En efecto, la reacción de oxidación del aglutinante genera carbonatos en el electrolito, lo que degrada el rendimiento de la batería. Por otro lado, esta reacción lleva consigo en paralelo una reacción de reducción en el electrodo negativo. Como consecuencia, la oxidación del aglutinante genera una disminución de la capacidad negativa excedentaria, proporcionalmente a la cantidad de electrones generados por la reacción de oxidación del aglutinante. Cuando el exceso de capacidad negativa se hace nulo, el electrodo negativo genera hidrógeno gaseoso durante la carga, la presión en el elemento aumenta hasta la apertura de la válvula de seguridad. Esto implica un desecamiento y el fin de la vida de la batería.

25 El politetrafluoroetileno (PTFE) utilizado como aglutinante en los electrodos positivos convencionales resiste totalmente la oxidación. Sin embargo, este polímero no es suficientemente adhesivo y flexible como para proporcionar electrodos positivos plastificados sobre un soporte conductor de corriente bidimensional. Se han desarrollado nuevas soluciones para resolver el problema del comportamiento mecánico del electrodo positivo no sinterizado.

30 Una solución descrita en el documento FR-A-2906083 consiste en utilizar una mezcla de un copolímero de etileno y de acetato de vinilo (EVA) y de un compuesto celulósico. El EVA presenta excelentes propiedades adhesivas. Es suficiente añadir una pequeña cantidad, es decir, inferior a un 1 % en peso con respecto al peso seco total de la materia depositada sobre el soporte conductor de corriente, para obtener una buena cohesión de la materia activa. El compuesto celulósico se usa esencialmente por sus propiedades espesantes, indispensables para la fabricación de la pasta, aunque permiten también mejorar la cohesión entre las partículas de hidróxido de níquel. Estos aglutinantes no resisten totalmente la oxidación en el electrodo positivo, aunque la cantidad de carbonatos generada es suficientemente pequeña como para obtener una duración satisfactoria. No obstante, mediciones recientes han demostrado que la autodescarga de estos elementos aumenta mucho en las aplicaciones en las que la temperatura es elevada ($T > 40\text{ °C}$). En efecto, tras la oxidación, los aglutinantes ya no permiten asegurar la cohesión del electrodo y partículas conductoras de materia activa migran al separador, generando micro-cortocircuitos. En este caso, la autodescarga de la batería puede ser lo suficientemente importante como para llevar a una incapacidad de la aplicación.

35 La solicitud de patente EP-A-0 930 663 tiene por objeto un electrodo positivo no sinterizado que comprende un soporte conductor y una pasta que comprende una materia electroquímicamente activa y un aglutinante; comprendiendo este aglutinante:

- un elastómero seleccionado entre un copolímero de estireno, de etileno, de butileno y de estireno (SEBS), un terpolímero de estireno, butadieno y vinilpiridina, un copolímero de estireno y de butadieno, que representa al menos un 25 % en peso de la mezcla de aglutinante;
- y un polímero cristalino seleccionado entre un polímero fluorado y una poliolefina.

La solicitud de patente FR-A-2 824 187 propone un electrodo positivo no sinterizado que comprende un soporte conductor metálico y una pasta que comprende una materia electroquímicamente activa y un aglutinante; comprendiendo este aglutinante:

- 5 - un elastómero constituido por un polímero de butadieno
 - y un copolímero de etileno y de acetato de vinilo.

La patente FR-A-2851081 propone un electrodo positivo no sinterizado que incluye un soporte bidimensional revestido con una capa que contiene un aglutinante caracterizado por que dicho aglutinante es una mezcla de un copolímero estireno-acrilato y de un compuesto celulósico seleccionado entre la carboximetilcelulosa (CMC), la hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), la hidroxipropilcelulosa (HPC), la hidroxietilcelulosa (HEC).

10 La patente FR-A-2 899 018 reivindica un electrodo positivo plastificado que comprende un soporte conductor metálico y una pasta que comprende una materia electroquímicamente activa y un aglutinante; comprendiendo este aglutinante:

- 15 a) un compuesto de tipo silano,
 b) y un polímero que contiene al menos un monómero acrílico, y que representa al menos un 0,15 % del peso de dicha pasta.

Baterías alcalinas de tipo NiCd o NiMH que comprenden como electrodos positivos electrodos sinterizados o electrodos con soporte tridimensional de tipo esponja o fieltro están disponibles en el mercado. El problema de la estabilidad de los rendimientos o de la estabilidad de la autodescarga es mucho menos marcado para este tipo de electrodos que para los electrodos no sinterizados de soporte bidimensional.

20 También es conocido el uso de electrodos positivos no sinterizados sobre soportes baratos, que normalmente son soportes metálicos que se han conformado en forma tridimensional o que presentan una gran rugosidad de superficie que permite la adhesión de la materia activa. Se puede citar el artículo científico publicado en el *Journal of The Electrochemical Society* (152, 5 (2005) A905-A912) que presenta los rendimientos de un electrodo positivo de una batería NiMH que comprende una lámina metálica de acero niquelado tridimensional y un aglutinante de tipo
 25 estireno-acrilato. La duración de esta batería es de 1000 ciclos a 25 °C y de solamente 180 ciclos a 45 °C debido a la descomposición del estireno-acrilato. La sustitución del estireno-acrilato por un aglutinante de tipo estireno anhídrido maleico (SMA) permite obtener una duración de 800 ciclos a 45 °C.

30 El documento de patente japonesa JP 3 165 469 propone un electrodo de níquel que comprende un soporte conductor poroso bidimensional, tal como una rejilla, un metal expandido o un metal perforado, revestido con una pasta que contiene hidróxido de níquel, un material conductor y un aglutinante termoplástico, tal como un copolímero butileno/etileno/estireno.

35 El documento de patente europea EP-A-0 750 358 describe un electrodo de níquel no sinterizado cuyo soporte es una placa metálica ondulada sobre la que se han formado asperezas para fijar una capa microrrugosa compuesta por polvo de níquel y/o de cobalto unida mediante butadieno y alcohol polivinílico PVAI. Sobre esta capa, se deposita una pasta que comprende carboximetilcelulosa CMC y un copolímero de estireno/butadieno SBR.

La solicitud de patente JP A 53 074 247 se refiere a un electrodo de níquel que contiene como materia activa un compuesto de níquel, por ejemplo un hidróxido, un material conductor tal como escamas de grafito y un aglutinante. El aglutinante es una mezcla de poliestireno y o bien un copolímero de etileno y de acetato de vinilo o bien un copolímero de estireno/butadieno.

40 El documento de patente JP 11-135112 propone un electrodo positivo compuesto por una lámina metálica que incluye asperezas, un polvo metálico o de carbono (1-15 %), polvo de cobalto o un óxido de cobalto (1-15 %), materia activa y un 0,5-5 % de una resina fluorada como aglutinante.

45 El documento US 5 525 444 describe un electrodo positivo no sinterizado de una batería con electrolito alcalino que comprende un soporte conductor de corriente y una pasta que comprende una materia electroquímicamente activa a base de hidróxido de níquel y un aglutinante que comprende un copolímero de acrilato de sodio y de alcohol vinílico, politetrafluoroetileno y carboximetilcelulosa.

50 El documento US 5 708 349 describe un electrodo positivo no sinterizado de una batería con electrolito alcalino que comprende un soporte conductor de corriente y una pasta que comprende una materia electroquímicamente activa a base de hidróxido de níquel y un aglutinante que comprende un poliacrilato, politetrafluoroetileno y carboximetilcelulosa.

El documento EP A-0 419 221 describe un electrodo positivo no sinterizado de una batería con electrolito alcalino que comprende un soporte conductor de corriente y una pasta que comprende una materia electroquímicamente activa a base de hidróxido de níquel y un aglutinante que comprende un poliacrilato, tal como poliacrilato de sodio o de potasio, una resina fluorada tal como politetrafluoroetileno y carboximetilcelulosa.

Existe la necesidad de una batería con electrolito alcalino que comprenda un electrodo positivo de níquel no sinterizado que utilice un soporte metálico distinto a la espuma o el fieltro, una cantidad limitada de aglutinante, y que presente una baja tasa de descarga así como una capacidad electroquímica elevada, durante toda la duración de la batería en la aplicación.

- 5 Existe también la necesidad de un procedimiento de fabricación de un electrodo no sinterizado que permita mejorar la adherencia de la materia electroquímicamente activa al soporte colector de corriente.

Resumen de la invención

10 La invención tiene por objeto un electrodo positivo no sinterizado de una batería con electrolito alcalino que comprende un soporte conductor de corriente y una pasta que comprende una materia electroquímicamente activa y un aglutinante; comprendiendo el aglutinante:

- al menos un polímero a), seleccionado entre el grupo que comprende un copolímero de estireno y de acrilato, un copolímero de etileno y de acetato de vinilo (EVA), o una mezcla de los mismos, no estando fluorado dicho polímero a), en una proporción en peso inferior o igual al 1 % del peso de la pasta;
 - al menos un polímero fluorado b), en una proporción en peso que varía del 0,5 al 4 % del peso de la pasta;
 - 15 - al menos un espesante c) que es:
 - o bien un polímero celulósico seleccionado entre el grupo que comprende carboximetilcelulosa (CMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilcelulosa (HEC),
 - o bien un polímero de tipo poli(ácido acrílico) (PAAC),
 - o bien una goma de xantano, o una mezcla de los mismos
- 20 en una proporción en peso inferior o igual al 0,3 % del peso de la pasta.

De acuerdo con una realización, la proporción en peso del polímero a) es del 0,1 al 1 %, preferentemente del 0,3 al 0,9 %, del peso de la pasta.

De acuerdo con una realización, la proporción en peso del polímero fluorado b) es del 0,1 al 4 %, preferentemente del 1 al 3 %, del peso de la pasta.

- 25 De acuerdo con una realización, la proporción en peso del espesante c) es del 0,01 al 0,3 %, preferentemente del 0,05 al 0,25 %, del peso de la pasta.

De acuerdo con una realización, el polímero fluorado se selecciona entre el grupo que comprende politetrafluoroetileno (PTFE), un copolímero fluorado etileno / propileno (FEP), hexafluoropropileno (HFP), o una mezcla de los mismos. Preferentemente se selecciona el politetrafluoroetileno (PTFE).

- 30 De acuerdo con una realización, el electrodo comprende adicionalmente un silano de fórmula general $X-Si(OR)_3$, en la que R se puede seleccionar entre el grupo que comprende los grupos metilo, etilo, isopropilo, ciclohexilo o fenilo, y en la que X se puede seleccionar entre el grupo que comprende los grupos epoxi, amina, estirilamina, metacrilato, vinilo, cloroalquilo.

De acuerdo con una realización, R es un grupo metilo y X es un grupo epoxi.

- 35 De acuerdo con una realización, el silano es de tipo 3-glicidoxipropiltrimetoxi-silano.

De acuerdo con una realización, la proporción en peso de silano con respecto al peso de la pasta es inferior al 0,5 %, preferentemente de un 0,05 a un 0,25 %.

De acuerdo con una realización, el aglutinante comprende solamente:

- 40 a) un copolímero de etileno y de acetato de vinilo (EVA), o un copolímero de estireno y de acrilato o una mezcla de los mismos;
- b) un polímero fluorado;
- c) un espesante que es:
 - o bien un polímero celulósico seleccionado entre el grupo que comprende carboximetilcelulosa (CMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilcelulosa (HEC),
 - 45 - o bien un polímero de tipo poli(ácido acrílico) (PAAC),
 - o bien una goma de xantano, o una mezcla de los mismos

De acuerdo con una realización, el soporte conductor de corriente se selecciona entre el grupo que comprende una lámina metálica no perforada o perforada, un metal expandido, una rejilla.

- 50 De acuerdo con una realización, el soporte conductor tiene un espesor en la zona no perforada inferior a aproximadamente 0,1 mm.

De acuerdo con una realización, el electrodo comprende adicionalmente de un 5 a un 20 % en peso de la pasta de un material conductor, preferentemente de un 5 a un 15 % del peso de la pasta.

De acuerdo con una realización, la pasta contiene un compuesto a base de itrio, de iterbio, de niobio o de estroncio.

De acuerdo con una realización, el electrodo comprende adicionalmente fibras.

5 Ester electrodo se puede usar ventajosamente como electrodo positivo de una batería con electrolito alcalino de tipo NiCd, NiMH o NiZn. La combinación de los compuestos a), b) y c) en las proporciones mencionadas anteriormente permiten obtener un electrodo que presenta las siguientes propiedades:

- una baja tasa de descarga así como una capacidad electroquímica elevada, durante toda la duración de la batería,

10 - un buen comportamiento mecánico o estabilidad mecánica.

La invención también tiene por objeto una batería con electrolito alcalino que comprende un electrodo de acuerdo con la invención.

Finalmente, la invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un electrodo positivo no sinterizado de una batería con electrolito alcalino, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

15 a) preparación de una mezcla que comprende:

- una materia electroquímicamente activa,

- al menos un polímero seleccionado entre el grupo que comprende un copolímero de estireno y de acrilato, un copolímero de etileno y de acetato de vinilo (EVA), o una mezcla de los mismos, no estando fluorado dicho polímero a)

20 - un espesante que es:

- o bien un polímero celulósico seleccionado entre el grupo que comprende carboximetilcelulosa (CMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilcelulosa (HEC),

- o bien un polímero de tipo poli(ácido acrílico) (PAAC),

- o bien una goma de xantano, o una mezcla de los mismos

25 - agua

b) formación de una pasta;

c) adición de un polímero fluorado a la pasta obtenida en la etapa b), siendo la proporción en peso del polímero seleccionado entre el grupo que comprende un copolímero de estireno y de acrilato, un copolímero de etileno y de acetato de vinilo (EVA), o una mezcla de los mismos, inferior o igual al 1 % en peso de la pasta;

30 - variando la proporción en peso del polímero fluorado de un 0,5 a un 4 % del peso de la pasta;

- siendo la proporción en peso del espesante inferior o igual al 0,3 % del peso de la pasta.

d) depósito de la pasta obtenida en la etapa c) sobre un soporte conductor;

e) secado del electrodo.

35 - De acuerdo con una realización, en la etapa c), el polímero fluorado se añade a la pasta en forma de una solución acuosa.

Este procedimiento está especialmente adaptado para fabricar el electrodo de acuerdo con la invención. Asimismo, la adición del polímero fluorado separadamente de los otros constituyentes del aglutinante permite limitar las interacciones entre este polímero fluorado y los otros constituyentes del aglutinante. Debido a la ausencia de interacciones entre este polímero fluorado y los otros constituyentes del aglutinante, el electrodo obtenido presenta una mayor estabilidad mecánica.

40

Breve descripción de la figura

La Figura 1 representa una vista transversal de una lámina metálica perforada cuyo espesor en la zona no perforada es inferior o igual a 100 µm, y cuyo espesor entre picos en la zona de perforación es superior al espesor de la zona no perforada, por ejemplo, 200 µm.

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

El electrodo de acuerdo con la invención comprende un soporte conductor de corriente y una pasta que comprende una materia electroquímicamente activa y un aglutinante. El aglutinante comprende los siguientes constituyentes:

- al menos un polímero a), seleccionado entre el grupo que comprende un copolímero de estireno y de acrilato, un copolímero de etileno y de acetato de vinilo (EVA), o una mezcla de los mismos, no estando fluorado dicho polímero a), en una proporción en peso inferior o igual al 1 % del peso de la pasta;

50 - al menos un polímero fluorado b), en una proporción en peso que varía del 0,5 al 4 % del peso de la pasta;

- al menos un espesante c) que es:

- o bien un polímero celulósico seleccionado entre el grupo que comprende carboximetilcelulosa (CMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilcelulosa (HEC),
 - o bien un polímero de tipo poli(ácido acrílico) (PAAC),
- 5 - o bien una goma de xantano, o una mezcla de los mismos

en una proporción en peso inferior o igual al 0,3 % del peso de la pasta.

Preferentemente, la proporción en peso del polímero a) es del 0,1 al 1 %, preferentemente del 0,3 al 0,9 %, del peso de la pasta. Preferentemente, el polímero a) es un copolímero de etileno-acetato de vinilo en el que el porcentaje en peso del grupo acetato representa el 40-95 % del peso del copolímero.

- 10 El polímero fluorado b) se puede seleccionar entre el grupo que comprende politetrafluoroetileno (PTFE), un copolímero fluorado etileno / propileno (FEP), hexafluoropropileno (HFP), preferentemente politetrafluoroetileno (PTFE), o una mezcla de los mismos. Preferentemente, la proporción en peso del polímero b) es del 1 al 4 %, preferentemente del 1 al 3 %, del peso de la pasta.

- 15 El espesante c) se puede seleccionar entre el grupo de los polímeros celulósicos tales como carboximetilcelulosa (CMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilcelulosa (HEC), o una mezcla de las mismas. Igualmente, puede ser un polímero de tipo poli(ácido acrílico) (PAAC) o una goma de xantano. Preferentemente, la proporción en peso del espesante c) es del 0,05 al 0,25 % del peso de la pasta.

En una realización preferente, el aglutinante comprende solamente:

- 20 a) un copolímero de etileno y de acetato de vinilo (EVA), o un copolímero de estireno y de acrilato o una mezcla de los mismos;
- b) un polímero fluorado;
- c) un espesante.

- 25 Igualmente el aglutinante puede comprender un compuesto de tipo silano de fórmula general $X-Si(OR)_3$, en la que R se puede seleccionar entre el grupo que comprende los grupos metilo, etilo, isopropilo, ciclohexilo o fenilo, y en la que X se puede seleccionar entre el grupo que comprende los grupos epoxi, amina, estirilamina, metacrilato, vinilo, cloroalquilo. Preferentemente, R es un grupo metilo y X es un grupo epoxi. En una realización preferente, el silano es de tipo 3-glicidoxipropiltrimetoxi-silano. Generalmente, la proporción en peso de silano con respecto al peso de la pasta es inferior al 0,5 %, preferentemente de un 0,05 a un 0,25 %.

- 30 Todos estos polímeros o bien son solubles en agua o bien están disponibles en dispersión acuosa, lo que facilita la fabricación de los electrodos mediante revestimiento por vía húmeda seguido de secado.

- 35 La materia electroquímicamente activa es preferentemente un hidróxido a base de níquel. Se entiende por "hidróxido a base de níquel" un hidróxido de níquel, un hidróxido que contiene principalmente níquel, aunque también un hidróxido de níquel que contiene al menos un hidróxido sincristalizado de un elemento seleccionado entre el zinc (Zn), el cadmio (Cd), el magnesio (Mg), el aluminio (Al), y al menos un hidróxido sincristalizado de un elemento seleccionado entre el cobalto (Co), el manganeso (Mn), el aluminio (Al), el itrio (Y), el calcio (Ca), el zirconio (Zr), el cobre (Cu). Un hidróxido sincristalizado contenido en el hidróxido de níquel es un hidróxido que forma una solución sólida con el hidróxido de níquel, es decir, que ocupa, en una proporción continuamente variable, los sitios atómicos definidos por la red cristalina del hidróxido de níquel.

- 40 Preferentemente, este hidróxido posee una forma esferoidal y presenta una granulometría comprendida entre 7 y 25 μm . El hidróxido de níquel, preferentemente, puede estar revestido con un revestimiento (recubrimiento) a base de hidróxido de cobalto, opcionalmente parcialmente oxidado, o asociado a un compuesto conductor, constituido principalmente por $Co(OH)_2$. Se pueden añadir a la materia activa otros compuestos tales como Co, CoO , $LiCoO_2$, polvos metálicos, carbonos, ZnO , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Nb_2O_3 , $SrSO_4$, $Sr(OH)_2$. De acuerdo con una realización, la pasta comprende de un 5 a un 20 % de material conductor, preferentemente de un 5 a un 15 % del peso de la pasta.

- 45 Se puede incorporar a la pasta un compuesto de itrio, de iterbio, de niobio o de estroncio, en un porcentaje en peso generalmente inferior al 1 % del peso de la pasta.

Asimismo, se puede incorporar a la pasta fibras conductoras o no conductoras. Preferentemente, la cantidad de fibras añadidas es inferior al 1,5 % del peso de la pasta. Preferentemente, se tratará de fibras poliméricas de polipropileno por ejemplo, con un diámetro comprendido entre 10 y 35 μm y con una longitud inferior a 2 mm.

- 50 En una primera etapa, se mezcla la materia electroquímicamente activa, los aditivos, tal como el material conductor y los constituyentes del aglutinante a excepción del polímero fluorado. Se añade agua a fin de obtener una pasta que se amasa.

En una segunda etapa, se incorpora a la pasta el polímero fluorado. En una realización preferente de la invención, el polímero fluorado se incorpora a la pasta en forma de una solución acuosa. Para obtener un electrodo positivo

plastificado que presenta una buena adhesión entre la materia y el soporte, el polímero fluorado debe ser introducido separadamente de los otros aglutinantes y al final, a fin de limitar las interacciones con los otros aglutinantes.

Se deposita la pasta sobre un soporte conductor de corriente. Se comprime el conjunto formado por la pasta depositada sobre el colector de corriente. Se seca el electrodo obtenido al aire a aproximadamente 130 °C.

- 5 El soporte conductor de corriente excluye la espuma o el fieltro de metal. Este puede ser una lámina metálica no perforada o perforada, un metal expandido, una rejilla, cuyo espesor en general es inferior o igual a 100 µm. Este puede ser también una lámina metálica perforada cuyo espesor en la zona no perforada es inferior o igual a 100 µm, y cuyo espesor entre picos en la zona de perforación es superior al espesor de la zona no perforada (por ejemplo, 200 µm). Tal lámina metálica se representa en la figura 1, en la que Ep1 representa el espesor del soporte en la zona no perforada y Ep2 representa el espesor entre picos del soporte en la zona perforada.

Preferentemente, se usa una lámina metálica de acero niquelado perforada, caracterizada por un espesor en la zona no perforada comprendido entre 20 y 100 µm, una densidad superficial comprendida entre 2 y 6 g/dm², una tasa de perforaciones comprendida entre un 20 y un 80 %, un diámetro de perforaciones comprendido entre 0,1 y 3 mm.

- 15 Aún más preferentemente, se usa una lámina metálica de acero niquelado perforada, que presenta una tasa de perforaciones comprendida entre un 35 y un 60 %, un diámetro de perforaciones comprendido entre 0,5 y 1,5 mm.

Aún más preferentemente, se usa una lámina metálica de acero niquelado perforada, que presenta una tasa de perforaciones comprendida entre un 45 y un 55 %, un diámetro de perforaciones comprendido entre 0,9 y 1,2 mm.

- 20 La invención también tiene por objeto una batería alcalina, por ejemplo, de tipo NiCd o NiMH, que utiliza un electrodo positivo no sinterizado descrito anteriormente y que contiene un electrolito a base de KOH y/o NaOH y/o LiOH y un separador a base de fibras de poliolefinas no tratadas, o tratadas con ácido acrílico o sulfonadas o a base de fibras de poliamida.

La batería puede ser de tipo cilíndrico o prismático, abierta o hermética (regulada con una válvula), para aplicaciones portátiles o industriales (automóviles e iluminación de seguridad, principalmente).

Ejemplos

- 25 Se prepara un electrodo positivo plastificado de la técnica anterior (P1) con una pasta que tiene la siguiente composición en peso:

Materia electroquímicamente activa	87,5 %
Material conductor Co(OH) ₂	10 %
Polímero A (EVA)	0,7 %
Polímero C (CMC)	0,3 %
Fibras de polipropileno	1,0 %
Y ₂ O ₃	0,5 %

- 30 La materia electroquímicamente activa pulverulenta está constituida por un hidróxido a base de níquel, y contiene los aditivos siguientes: cobalto y zinc. La viscosidad de la pasta se ajusta con agua. La pasta se deposita simultáneamente sobre los dos lados de una lámina metálica de acero niquelado perforada con un espesor de 75 µm de forma homogénea. El conjunto se seca a continuación para eliminar el agua, después se lamina hasta el espesor deseado y se corta para obtener un electrodo positivo. El electrodo terminado presenta una porosidad del 35 % y 13 g de materia depositada seca por dm².

- 35 Se prepara un electrodo positivo plastificado de la técnica anterior (P2) con una pasta que tiene la siguiente composición en peso:

Materia electroquímicamente activa	85,5 %
Material conductor Co(OH) ₂	10 %
SBR carboxilado	0,7 %
Polímero B (PTFE)	2,0 %
Polímero C (CMC)	0,3 %
Fibras de polipropileno	1,0 %
Y ₂ O ₃	0,5 %

- 40 La materia electroquímicamente activa pulverulenta está constituida por un hidróxido a base de níquel, y contiene los aditivos siguientes: cobalto y zinc. La viscosidad de la pasta se ajusta con agua. El PTFE se introduce en el agua al final de la preparación de la pasta. La pasta se deposita simultáneamente sobre los dos lados de una lámina metálica de acero niquelado perforada con un espesor de 75 µm de forma homogénea. El conjunto se seca a

ES 2 590 980 T3

continuación para eliminar el agua, después se lamina hasta el espesor deseado y se corta para obtener un electrodo positivo. El electrodo terminado presenta una porosidad del 35 % y 13 g de materia depositada seca por dm^2 .

- 5 Se prepara un electrodo positivo plastificado de la técnica anterior (P3) con una pasta que tiene la siguiente composición en peso:

Materia electroquímicamente activa	87,3 %
Material conductor $\text{Co}(\text{OH})_2$	10 %
Polímero A (PoliEstireno-Acrilato) (PSA)	0,9 %
Polímero C (CMC)	0,3 %
Fibras de polipropileno	1,0 %
Y_2O_3	0,5 %

- 10 La materia electroquímicamente activa pulverulenta está constituida por un hidróxido a base de níquel, y contiene los aditivos siguientes: cobalto y zinc. La viscosidad de la pasta se ajusta con agua. La pasta se deposita simultáneamente sobre los dos lados de una lámina metálica de acero niquelado perforada con un espesor de 75 μm de forma homogénea. El conjunto se seca a continuación para eliminar el agua, después se lamina hasta el espesor deseado y se corta para obtener un electrodo positivo. El electrodo terminado presenta una porosidad del 35 % y 13 g de materia depositada seca por dm^2 .

Se prepara un electrodo positivo plastificado fuera del ámbito de la invención (P4) con una pasta que tiene la siguiente composición en peso:

Materia electroquímicamente activa	87,6 %
Material conductor $\text{Co}(\text{OH})_2$	10 %
Polímero A (EVA)	0,7 %
Polímero B (PTFE)	0,4 %
Polímero C (CMC)	0,3 %
Fibra de polipropileno	1,0 %
Y_2O_3	0,5 %

- 15 La materia electroquímicamente activa pulverulenta está constituida por un hidróxido a base de níquel, y contiene los aditivos siguientes: cobalto y zinc. La viscosidad de la pasta se ajusta con agua. El PTFE se introduce en el agua al final de la preparación de la pasta. La pasta se deposita simultáneamente sobre los dos lados de una lámina metálica de acero niquelado perforada con un espesor de 75 μm de forma homogénea. El conjunto se seca a continuación para eliminar el agua, después se lamina hasta el espesor deseado y se corta para obtener un electrodo positivo. El electrodo terminado presenta una porosidad del 35 % y 13 g de materia depositada seca por dm^2 .

20 Se prepara un electrodo positivo plastificado fuera del ámbito de la invención (P5) con una pasta que tiene la siguiente composición en peso:

Materia electroquímicamente activa	84,5 %
Material conductor $\text{Co}(\text{OH})_2$	10 %
Polímero A (EVA)	1,2 %
Polímero B (PTFE)	2,5 %
Polímero C (CMC)	0,3 %
Fibras de polipropileno	1,0 %
Y_2O_3	0,5 %

- 25 La materia electroquímicamente activa pulverulenta está constituida por un hidróxido a base de níquel, y contiene los aditivos siguientes: cobalto y zinc. La viscosidad de la pasta se ajusta con agua. El PTFE se introduce en el agua al final de la preparación de la pasta. La pasta se deposita simultáneamente sobre los dos lados de una lámina metálica de acero niquelado perforada con un espesor de 75 μm de forma homogénea. El conjunto se seca a continuación para eliminar el agua, después se lamina hasta el espesor deseado y se corta para obtener un electrodo positivo. El electrodo terminado presenta una porosidad del 35 % y 13 g de materia depositada seca por dm^2 .

30 Se prepara un electrodo positivo plastificado fuera del ámbito de la invención (P6) con una pasta que tiene la siguiente composición en peso:

ES 2 590 980 T3

Materia electroquímicamente activa	83,0 %
Material conductor $\text{Co}(\text{OH})_2$	10 %
Polímero A (EVA)	0,7 %
Polímero B (PTFE)	4,5 %
Polímero C (CMC)	0,3 %
Fibras de polipropileno	1,0 %
Y_2O_3	0,5 %

5 La materia electroquímicamente activa pulverulenta está constituida por un hidróxido a base de níquel, y contiene los aditivos siguientes: cobalto y zinc. La viscosidad de la pasta se ajusta con agua. El PTFE se introduce en el agua al final de la preparación de la pasta. La pasta se deposita simultáneamente sobre los dos lados de una lámina metálica de acero niquelado perforada con un espesor de 75 μm de forma homogénea. El conjunto se seca a continuación para eliminar el agua, después se lamina hasta el espesor deseado y se corta para obtener un electrodo positivo. El electrodo terminado presenta una porosidad del 35 % y 13 g de materia depositada seca por dm^2 .

10 Se prepara un electrodo positivo plastificado de acuerdo con la invención (P7) con una pasta que tiene la siguiente composición en peso:

Materia electroquímicamente activa	85,0 %
Material conductor $\text{Co}(\text{OH})_2$	10 %
Polímero A (EVA)	0,7 %
Polímero B (PTFE)	2,5 %
Polímero C (CMC)	0,3 %
Fibras de polipropileno	1,0 %
Y_2O_3	0,5 %

15 La materia electroquímicamente activa pulverulenta está constituida por un hidróxido a base de níquel, y contiene los aditivos siguientes: cobalto y zinc. La viscosidad de la pasta se ajusta con agua. El PTFE se introduce en el agua al final de la preparación de la pasta. La pasta se deposita simultáneamente sobre los dos lados de una lámina metálica de acero niquelado perforada con un espesor de 75 μm de forma homogénea. El conjunto se seca a continuación para eliminar el agua, después se lamina hasta el espesor deseado y se corta para obtener un electrodo positivo. El electrodo terminado presenta una porosidad del 35 % y 13 g de materia depositada seca por dm^2 .

20 Se prepara un electrodo positivo plastificado fuera del ámbito de la invención (P8) con una pasta que tiene la siguiente composición en peso:

Materia electroquímicamente activa	84,9 %
Material conductor $\text{Co}(\text{OH})_2$	10 %
Polímero A (EVA)	0,7 %
Polímero B (PTFE)	2,5 %
Polímero C (CMC)	0,4 %
Fibras de polipropileno	1,0 %
Y_2O_3	0,5 %

25 La materia electroquímicamente activa pulverulenta está constituida por un hidróxido a base de níquel, y contiene los aditivos siguientes: cobalto y zinc. La viscosidad de la pasta se ajusta con agua. El PTFE se introduce en el agua al final de la preparación de la pasta. La pasta se deposita simultáneamente sobre los dos lados de una lámina metálica de acero niquelado perforada con un espesor de 75 μm de forma homogénea. El conjunto se seca a continuación para eliminar el agua, después se lamina hasta el espesor deseado y se corta para obtener un electrodo positivo. El electrodo terminado presenta una porosidad del 35 % y 13 g de materia depositada seca por dm^2 .

30 Se prepara un electrodo positivo plastificado fuera del ámbito de la invención (P9) con una pasta que tiene la siguiente composición en peso:

Materia electroquímicamente activa	85,0 %
Material conductor $\text{Co}(\text{OH})_2$	10 %
Polímero A (EVA)	0,7 %
Polímero B (PTFE)	2,5 %

ES 2 590 980 T3

Polímero C (CMC)	0,3 %
Fibras de polipropileno	1,0 %
Y ₂ O ₃	0,5 %

5 La materia electroquímicamente activa pulverulenta está constituida por un hidróxido a base de níquel, y contiene los aditivos siguientes: cobalto y zinc. La viscosidad de la pasta se ajusta con agua. El PTFE se introduce en el agua simultáneamente con el EVA al inicio de la preparación de la pasta. La pasta se deposita simultáneamente sobre los dos lados de una lámina metálica de acero niquelado perforada con un espesor de 75 µm de forma homogénea. El conjunto se seca a continuación para eliminar el agua, después se lamina hasta el espesor deseado y se corta para obtener un electrodo positivo. El electrodo terminado presenta una porosidad del 35 % y 13 g de materia depositada seca por dm².

10 Se prepara un electrodo positivo plastificado de acuerdo con la invención (P10) con una pasta que tiene la siguiente composición en peso:

Materia electroquímicamente activa	85,0 %
Material conductor Co(OH) ₂	10 %
Polímero A (EVA)	0,5 %
Polímero B (PTFE)	2,5 %
Polímero C (CMC)	0,3 %
Polímero D (Silano)	0,2 %
Fibras de polipropileno	1,0 %
Y ₂ O ₃	0,5 %

15 La materia electroquímicamente activa pulverulenta está constituida por un hidróxido a base de níquel, y contiene los aditivos siguientes: cobalto y zinc. La viscosidad de la pasta se ajusta con agua. El PTFE se introduce en el agua al final de la preparación de la pasta. La pasta se deposita simultáneamente sobre los dos lados de una lámina metálica de acero niquelado perforada con un espesor de 75 µm de forma homogénea. El conjunto se seca a continuación para eliminar el agua, después se lamina hasta el espesor deseado y se corta para obtener un electrodo positivo. El electrodo terminado presenta una porosidad del 35 % y 13 g de materia depositada seca por dm².

20 Se prepara un electrodo positivo plastificado de acuerdo con la invención (P11) con una pasta que tiene la siguiente composición en peso:

Materia electroquímicamente activa	84,8 %
Material conductor Co(OH) ₂	10 %
Polímero A (PSA)	0,9 %
Polímero B (PTFE)	2,5 %
Polímero C (CMC)	0,3 %
Fibras de polipropileno	1,0 %
Y ₂ O ₃	0,5 %

25 La materia electroquímicamente activa pulverulenta está constituida por un hidróxido a base de níquel, y contiene los aditivos siguientes: cobalto y zinc. La viscosidad de la pasta se ajusta con agua. El PTFE se introduce en el agua al final de la preparación de la pasta. La pasta se deposita simultáneamente sobre los dos lados de una lámina metálica de acero niquelado perforada con un espesor de 75 µm de forma homogénea. El conjunto se seca a continuación para eliminar el agua, después se lamina hasta el espesor deseado y se corta para obtener un electrodo positivo. El electrodo terminado presenta una porosidad del 35 % y 13 g de materia depositada seca por dm².

Ensayo mecánico

30 A fin de asegurar un buen comportamiento mecánico de los electrodos, se lleva a cabo un ensayo de caída del siguiente modo: se pesa cada electrodo y después se deja caer desde una altura de 50 cm sobre una superficie plana. La caída se repite 10 veces. A continuación se pesa de nuevo el electrodo. El resultado del ensayo se expresa como la relación del peso inicial menos el peso final con respecto al peso inicial. Un electrodo será más sólido cuanto menor sea esta relación, y cuando la pérdida de materia en el ensayo de caída es superior al 0,5 % la batería no se puede realizar industrialmente.

Evaluación electroquímica en una batería hermética

Un generador electroquímico secundario hermético NiCd de formato Cs, cuyo electrodo positivo es un electrodo

limitante, y cuya capacidad nominal es de 1600 mAh, está constituido por los electrodos positivos descritos anteriormente y un electrodo negativo de tipo conocido que posee como materia electroquímicamente activa un hidróxido de cadmio. El electrodo positivo se sitúa junto a un electrodo negativo del que está separado por un separador no tejido de polipropileno para formar el grupo de placas electroquímicas. El grupo de placas enrollado en espiral se inserta en un vaso metálico y se impregna con un electrolito alcalino que es una solución alcalina acuosa constituida por una mezcla de hidróxido potásico KOH 7,5 N, hidróxido sódico NaOH 0,4 N e hidróxido de litio LiOH 0,5 N para constituir las baterías A a K. La composición de cada una de las baterías se describe en las tablas 1 y 2.

■ Formación eléctrica:

Tras un reposo de 48 horas a temperatura ambiente, se realiza una formación eléctrica de las baterías en las condiciones siguientes:

Ciclo 1:

Reposo 2 h a 80 °C

Carga a una corriente de 0,025 I_c durante 8 h a 80 °C, en la que I_c es la corriente necesaria para descargar la capacidad nominal C del generador en 1 h.

Reposo 2 h a 20 °C

Carga 3 h a una corriente de 0,33 I_c

Descarga a 0,2 I_c hasta una tensión de 1 V.

■ Rendimientos eléctricos:

Tras la formación, se mide la capacidad de las baterías mediante los ciclos siguientes:

Ciclos 2 a 4:

Carga 16 h a una corriente de 0,1 I_c

Descarga a una corriente de 0,2 I_c hasta una tensión de 1 V.

Después se efectúa una medición de la autodescarga en el estado inicial efectuando el ciclo siguiente:

Ciclo 5:

Carga 16 h a una corriente de 0,1 I_c

Reposo 28 días a temperatura ambiente

Descarga a I_c hasta una tensión de 1 V. La autodescarga inicial se calcula como la relación de la capacidad medida en el ciclo 5 respecto a la capacidad medida en el ciclo 4.

Después de esto, las baterías se sometieron a ciclos de carga/descarga a una temperatura elevada de 55 °C, lo que favorece, por una parte, el hinchamiento del electrodo positivo y, por otra, la reacción de degradación de los aglutinantes:

Ciclos 6 a 56:

Carga 24 h a una corriente de 0,05 I_c a 55 °C.

Descarga a una corriente de 1 C hasta una tensión de 1 V a 55 °C.

Después de 50 ciclos, la capacidad de las baterías se controla mediante el ciclo siguiente:

Ciclo 57:

Carga 24 h a una corriente de 0,05 I_c

Descarga a una corriente de I_c hasta una tensión de 1 V.

A continuación se efectúa de nuevo una medición de la autodescarga:

Ciclo 58:

Carga 24 h a una corriente de 0,05 I_c

Reposo 28 días a temperatura ambiente

Descarga a una corriente de I_c hasta una tensión de 1 V.

La pérdida de capacidad por la autodescarga tras el envejecimiento se calcula como la relación de la capacidad medida en el ciclo 58 respecto a la capacidad medida en el ciclo 57.

Tabla 1: Resultados obtenidos con electrodos positivos de la técnica anterior

Batería	A	B	C
Electrodo	P1	P2	P3
Soporte	Lámina metálica	Lámina metálica	Lámina metálica
Polímero A (%)	0,7	0,7 SBR carboxilado	0,9 PSA
Polímero B (%)	0	2,0	0
Polímero C (%)	0,3	0,3	0,3
Polímero D (%)	0	0	0
Pérdida de materia (%)	0,4	0,4	0,4
Ciclo 4 (mAh)	1618	1592	1603
Ciclo 57 (mAh) Pérdida // ciclo 5 (%)	1490 8 %	961 40 %	1458 9 %
Ciclo 58 Autodescarga (%)	100 %	23 %	71 %
Incorporación del polímero B simultáneamente o separadamente de los otros constituyentes del aglutinante	-	separado	-

Tabla 2: Resultados obtenidos con las composiciones de aglutinante dentro y fuera del ámbito de la invención

Batería	D	E	F	G	H	J	K
Electrodo	P4	P5	P6	P7	P8	P10	P11
Soporte	Lámina metálica						
Polímero A (%)	0,7	1,2	0,7	0,7	0,7	0,5	0,9 PSA
Polímero B (%)	0,4	2,5	4,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Polímero C (%)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3
Polímero D (%)	0	0	0	0	0	0,2	0
Pérdida de materia (%)	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4
Ciclo 5 (mAh)	1612	1470	1450	1605	1605	1603	1595
Ciclo 57 (mAh) Pérdida // ciclo 5 (%)	1480 8,1 %	1255 14,6 %	1334 8,0 %	1480 7,8 %	1412 12 %	1499 6,3 %	1459 8,5 %
Ciclo 58 Autodescarga (%)	58 %	26 %	22 %	27 %	23 %	22 %	22 %
Incorporación del polímero B simultáneamente o separadamente de los otros constituyentes del aglutinante	separado						

- 5 Los electrodos positivos plastificados de la técnica anterior P1, P2 y P3 presentan un comportamiento mecánico inicial que permite realizar industrialmente baterías cilíndricas (pérdida de materia inferior al 0,5 %). Los electrodos P1 a P3 presentan una pérdida de capacidad medida tras 50 ciclos inferior al 10 %. Sin embargo, la autodescarga de las baterías que comprenden los electrodos P1 y P3 después de 50 ciclos a 55 °C, es decir, tras un envejecimiento acelerado, no es satisfactoria. En efecto, se mide en el ciclo 58 unas tasas de autodescarga para el P1 y el P3 del 100 % y del 71 %, respectivamente. Esto se puede explicar por la presencia de partículas de materia activa positiva que han migrado al separador y generan micro-cortocircuitos. Las baterías B que contienen los electrodos P2 de la técnica anterior presentan, después del envejecimiento acelerado, una pérdida de capacidad por autodescarga satisfactoria, pero su capacidad en el ciclo 57 se ha reducido en un 40 % del valor obtenido en el ciclo 4. En efecto, los electrodos P2 contienen un copolímero de estireno y butadieno que, en las condiciones de ciclado, se degrada más rápidamente que el copolímero de etileno y de acetato de vinilo o el copolímero de estireno y de acrilato, lo que genera más carbonatos que son perjudiciales para el funcionamiento de la batería.
- 10
- 15

5 Las baterías que contienen los electrodos positivos plastificados de la invención P7, P10 y P11, para los que el PTF se ha introducido en último lugar durante la fabricación de la pasta, en una cantidad superior al 0,4 % en inferior al 4 %, muestran una pérdida de capacidad inferior al 9 % y una mejora de la autodescarga en condiciones de envejecimiento acelerado. En efecto, la tasa de autodescarga para estas baterías está comprendida entre el 22 y el 27 %, lo cual es satisfactorio.

Las baterías que contienen los electrodos positivos plastificados fuera del ámbito de la invención P5 y P6, que comprenden respectivamente una cantidad de polímero a) superior al 1 % y de polímero b) superior al 4 %, presentan una capacidad insuficiente en el ciclo 5 (antes del envejecimiento).

10 Cuando la tasa de CMC es superior al 0,3 % (Electrodo P8), la pérdida de capacidad tras el envejecimiento acelerado aumenta de un 6,3 % (P10) a un 12 %, siendo la cantidad de carbonatos generada la más importante.

Cuando la tasa de PTFE es inferior al 0,5 % (Electrodo P4), la cantidad de aglutinante estable en el electrodo positivo es insuficiente para evitar los micro-circuitos y la autodescarga aumenta (58 %).

15 Se observa según estos resultados que un electrodo positivo de esponja convencional, debido a su soporte tridimensional, se puede realizar solamente usando un espesante y PTFE, mientras que un electrodo positivo plastificado que contiene como aglutinante solamente el PTFE y un espesante no presenta un comportamiento mecánico suficiente para soportar todas las operaciones de fabricación de las baterías sin pérdidas de materia importantes.

20 Se observa igualmente que las etapas de incorporación de los constituyentes del aglutinante en la pasta de un electrodo sobre el que se aplica, influyen en la estabilidad mecánica de la materia electroquímicamente activa con respecto al soporte conductor de corriente. Cuando se introduce el PTFE al inicio de la fabricación de la pasta (P9), este desarrolla interacciones con los otros aglutinantes, lo que degrada la cohesión de la materia aplicada, haciendo que no sea factible la fabricación industrial de los electrodos. El ensayo de caída da un valor de 2,2 %, muy superior al valor de 0,5 % usado como criterio, tal y como se ha expuesto anteriormente. La introducción del PTFE en la pasta de un electrodo plastificado separadamente de los otros constituyentes del aglutinante permite aumentar el contenido de materia electroquímicamente activa sobre el soporte colector de corriente. Esto viene confirmado por la comparación del electrodo P7 de acuerdo con la invención, que presenta una tasa de caída de materia activa del 0,4 %, con el electrodo P9 fuera del ámbito de la invención, que presenta una tasa de caída del 2,2 %, siendo idénticas la naturaleza y las proporciones de los constituyentes del aglutinante en ambos casos.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo positivo no sinterizado de una batería con electrolito alcalino que comprende un soporte conductor de corriente y una pasta que comprende una materia electroquímicamente activa y un aglutinante; comprendiendo el aglutinante:
- 5 - al menos un polímero a), seleccionado entre el grupo que comprende un copolímero de estireno y de acrilato, un copolímero de etileno y de acetato de vinilo (EVA), o una mezcla de los mismos, no estando fluorado dicho polímero a) y siendo su proporción en peso inferior o igual al 1 % del peso de la pasta;
 - al menos un polímero fluorado b), en una proporción en peso que varía del 0,5 al 4 % del peso de la pasta;
 - al menos un espesante c) que es:
- 10 - o bien un polímero celulósico seleccionado entre el grupo que comprende carboximetilcelulosa (CMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilcelulosa (HEC),
 - o bien un polímero de tipo poli(ácido acrílico) (PAAC),
 - o bien una goma de xantano,
- o una mezcla de los mismos, en una proporción en peso inferior o igual al 0,3 % del peso de la pasta.
- 15 2. Electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la proporción en peso del polímero a) es del 0,1 al 1 % o, preferentemente, del 0,3 al 0,9 %, del peso de la pasta.
3. Electrodo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la proporción en peso del polímero fluorado b) es del 0,1 al 4 % o, preferentemente, del 1 al 3 % del peso de la pasta.
- 20 4. Electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, en el que la proporción en peso del espesante c) es del 0,01 al 0,3 % o, preferentemente, del 0,05 al 0,25 % del peso de la pasta.
5. Electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero fluorado se selecciona entre el grupo que comprende el politetrafluoroetileno (PTFE), un copolímero fluorado etileno / propileno (FEP), el hexafluoropropileno (HFP), o una mezcla de los mismos.
- 25 6. Electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente un silano de fórmula general $X-Si(OR)_3$, en la que R se puede seleccionar entre el grupo que comprende los grupos metilo, etilo, isopropilo, ciclohexilo o fenilo;
 en la que X se puede seleccionar entre el grupo que comprende los grupos epoxi, amina, estirilamina, metacrilato, vinilo, cloroalquilo.
7. Electrodo de acuerdo con la reivindicación 6, en el que R es un grupo metilo y X es un grupo epoxi.
- 30 8. Electrodo de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el silano es de tipo 3-glicidoxipropiltrimetoxi-silano.
9. Electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, en el que la proporción en peso de silano con respecto al peso de la pasta es inferior al 0,5 % o, preferentemente de un 0,05 a un 0,25 %.
10. Electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el aglutinante comprende solamente:
- 35 a) un copolímero de etileno y de acetato de vinilo (EVA), o un copolímero de estireno y de acrilato o una mezcla de los mismos;
 b) un polímero fluorado;
 c) un espesante que es:
- 40 - o bien un polímero celulósico seleccionado entre el grupo que comprende carboximetilcelulosa (CMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilcelulosa (HEC),
 - o bien un polímero de tipo poli(ácido acrílico) (PAAC),
 - o bien una goma de xantano
- o una mezcla de los mismos.
- 45 11. Electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el soporte conductor de corriente se selecciona entre el grupo que comprende una lámina metálica no perforada o perforada, un metal expandido, una rejilla.
12. Electrodo de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el soporte conductor tiene un espesor en la zona no perforada inferior a 0,1 mm.
13. Electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente de un 5 a un 20 % en peso de la pasta de un material conductor o, preferentemente, de un 5 a un 15 % del peso de la pasta.
- 50 14. Electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la pasta contiene un compuesto a

base de itrio, de iterbio, de niobio o de estroncio.

15. Electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente fibras.

16. Batería con electrolito alcalino que comprende un electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15.

5 17. Procedimiento de fabricación de un electrodo positivo no sinterizado de una batería con electrolito alcalino, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

a) preparación de una mezcla que comprende:

- 10
- una materia electroquímicamente activa,
 - al menos un polímero seleccionado entre el grupo que comprende un copolímero de estireno y de acrilato, un copolímero de etileno y de acetato de vinilo (EVA), o una mezcla de los mismos, no estando fluorado dicho polímero;
 - un espesante que es:

- 15
- o bien un polímero celulósico seleccionado entre el grupo que comprende carboximetilcelulosa (CMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxietilcelulosa (HEC),
 - o bien un polímero de tipo poli(ácido acrílico) (PAAC),
 - o bien una goma de xantano,

o una mezcla de los mismos,
- agua;

b) formación de una pasta;

c) adición de un polímero fluorado a la pasta obtenida en la etapa b);

20

- siendo la proporción en peso del polímero seleccionado entre el grupo que comprende un copolímero de estireno y de acrilato, un copolímero de etileno y de acetato de vinilo (EVA), o una mezcla de los mismos, inferior o igual al 1 % en peso de la pasta;

25

- variando la proporción en peso del polímero fluorado de un 0,5 a un 4 % del peso de la pasta;
- siendo la proporción en peso del espesante inferior o igual al 0,3 % del peso de la pasta; d) depósito de la pasta obtenida en la etapa c) sobre un soporte conductor;

e) secado del electrodo.

18. Procedimiento de acuerdo la reivindicación 17, en el que en la etapa c), el polímero fluorado se añade a la pasta en forma de una solución acuosa.

30 19. Procedimiento de fabricación de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 18, en el que el electrodo es un electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15.