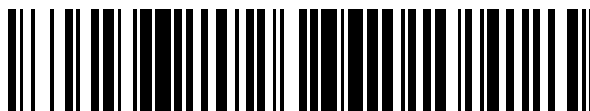


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 899**

51 Int. Cl.:

C09D 5/24 (2006.01)
C09D 143/02 (2006.01)
C09D 185/02 (2006.01)
C09D 133/26 (2006.01)
C09D 133/10 (2006.01)
C08F 230/02 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.11.2014 PCT/US2014/066738**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2015 WO15077519**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2014 E 14864891 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 3071655**

54 Título: **Composiciones de imprimación conductiva para un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica con electrolito no acuoso**

30 Prioridad:

22.11.2013 US 201314087845

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.07.2018

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

MCGEE, JOHN D.;
ZIMMERMAN, JOHN;
DONALDSON, GREGORY T.;
COMOFORD, JOHN J. y
DAHL, ANDREW M.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 676 899 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

Composiciones de imprimación conductiva para un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica con electrolito no acuoso

5

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

10

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento conductiva útil como imprimación y/o como un recubrimiento conductor sobre superficies metálicas de colectores de corriente usados en dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica que contienen un electrolito no acuoso. La presente invención también se refiere a un colector de corriente recubierto, a dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica que contienen un electrolito no acuoso que incorpora cualquiera de los anteriores, y a métodos para fabricarlos y usarlos.

15

2. Descripción de la técnica anterior

20

Los dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica que contienen electrolito no acuoso, tales como baterías y condensadores de iones de litio, generalmente incluyen recubrimientos activos aplicados a un colector de corriente para servir como un colector de corriente recubierto, por ejemplo, un electrodo.

25

Las baterías de iones de litio están compuestas principalmente de un cátodo y un ánodo, comprendiendo cada uno de estos electrodos un material activo diferente depositado en un colector de corriente, en contacto con el electrolito y separados por un separador. En general, los metales conductores se utilizan como el colector de corriente y existen varias formas para los colectores de corriente: malla, espuma, lámina y similares. Se prefieren las láminas metálicas que son delgadas y ligeras para mejorar la capacidad volumétrica de las celdas. Los colectores de corriente poseen alta conductividad eléctrica para reducir la resistencia de la celda y exhiben deseablemente estabilidad química en contacto con el electrolito en la ventana de operación del potencial eléctrico de los electrodos. Los colectores metálicos de corriente, aunque son altamente conductores, a menudo son atacados por el electrolito que tiende a acortar la vida útil de la batería.

30

35

Los recubrimientos activos comprenden un material activo que contiene típicamente litio, tal como a modo de ejemplo no limitante, fosfato de hierro y litio y/o diversos óxidos metálicos de litio, aditivos conductores y diversos aglutinantes. Los cátodos son óxidos o fosfatos que contienen litio y metales de transición de la primera fila, mientras que los ánodos se basan comúnmente ya sea en carbono, tal como grafito o los óxidos de litio y titanio.

40

45

Los problemas encontrados en dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica que contienen electrolito no acuoso, en particular electrolito líquido, incluyen la corrosión de la superficie metálica del colector de corriente por el electrolito, así como la adhesión insatisfactoria del recubrimiento activo al colector de corriente. Ambos defectos reducen la eficiencia y la vida útil de los dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica. Una forma de reducir tales problemas ha sido aplicar un recubrimiento de imprimación sobre las superficies metálicas del colector de corriente antes de la aplicación del recubrimiento activo. Aunque los recubrimientos de imprimación conductores se encuentran comercialmente disponibles, los inconvenientes de estos productos incluyen una pobre conductividad eléctrica del imprimador, es decir, una conductividad reducida del colector de corriente recubierto; adhesión inadecuada de la capa de imprimación al colector de corriente y/o el recubrimiento activo, así como ataque del electrolito sobre el recubrimiento de imprimación y el colector de corriente subyacente. Otro inconveniente de los imprimadores conductores comerciales es el uso de un soporte indeseable a base de disolvente.

50

55

Para mejorar el dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica, por ejemplo, la batería y el condensador, el rendimiento, sigue existiendo una significativa necesidad de reducir la resistencia eléctrica de los colectores de corriente que tienen recubrimientos conductores secos depositados sobre los mismos. Como tal, existe una necesidad significativa de reducir la resistencia eléctrica de estos recubrimientos secos, incluidas las capas de imprimación secas.

60

65

Existe una necesidad significativa de mejorar la resistencia (por ejemplo, insolubilidad y/o no reactividad) de recubrimientos conductores, en particular los recubrimientos de imprimación conductores, a electrolitos no acuosos. Resolver este problema es particularmente desafiante en el ambiente de uso, donde los recubrimientos de imprimación conductores se exponen a electrolitos, por ejemplo, electrolito líquido, dentro de los dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica, en condiciones electroquímicas variables durante la descarga y la recarga, así como a temperaturas que varían desde temperatura ambiente hasta temperaturas elevadas. Además, existe la necesidad de recubrimientos de imprimación conductores que permanezcan estables electroquímicamente en una amplia gama de voltajes de celda, es decir que todavía se necesita un recubrimiento de imprimación conductor que no se hinche, deslamine, disuelva y/o reaccione con el electrolito. Esta resistencia mejorada al electrolito deseablemente no debe hacerse a expensas de la conductividad y la adhesión de las capas secas. También sigue existiendo una necesidad significativa de mejorar las propiedades de adhesión de los recubrimientos conductores, en particular los recubrimientos de imprimación conductores, al colector de corriente. También es deseable un

recubrimiento activo, que tenga una adhesión mejorada al colector de corriente, que se puede aplicar directamente al colector de corriente en ausencia de un imprimador.

5 Excepto en las reivindicaciones y los ejemplos operativos, o cuando se indique expresamente lo contrario, todas las cantidades numéricas en esta descripción que indican cantidades de material o condiciones de reacción y/o uso deben entenderse como modificadas por la palabra "aproximadamente" al describir el alcance más amplio de la invención. La práctica dentro de los límites numéricos establecidos es generalmente preferida; sin embargo, el alcance de la invención incluye equivalentes que están fuera de estos límites. Además, a lo largo de la descripción, a menos que se indique expresamente lo contrario: el porcentaje, las "partes de", y los valores de relación son en peso o en masa; el término "polímero" incluye "oligómero", "copolímero", "terpolímero" y similares; la descripción de un grupo o clase de materiales como adecuada o preferida para un propósito dado en relación con la invención implica que las mezclas de cualesquiera dos o más de los miembros del grupo o clase son igualmente adecuadas o preferidas; la descripción de los constituyentes en términos químicos se refiere a los constituyentes en el momento de la adición a cualquier combinación especificada en la descripción o de generación in situ dentro de la composición mediante reacción o reacciones químicas señaladas en la especificación entre uno o más constituyentes recién agregados y uno más constituyentes ya presentes en la composición cuando se agregan los otros constituyentes, y no excluye las interacciones químicas no especificadas entre los constituyentes de una mezcla una vez mezclada; la especificación de los constituyentes en forma iónica implica adicionalmente la presencia de contraiones suficientes para producir neutralidad eléctrica para la composición como un todo y para cualquier sustancia añadida a la composición; cualquiera de los contraiones así especificados implícitamente preferiblemente se seleccionan de entre otros constituyentes explícitamente especificados en forma iónica, en la medida de lo posible; de lo contrario, tales contraiones se pueden seleccionar libremente, excepto para evitar contraiones que actúen de manera adversa con un objeto de la invención; la palabra "mol" significa "mol gramo", y la palabra misma y todas sus variaciones gramaticales se pueden usar para cualquier especie química definida por todos los tipos y números de átomos presentes en ella, independientemente de si la especie es iónica, neutra, inestable, hipotética o, de hecho, una sustancia neutra estable con moléculas bien definidas. Para los propósitos de solubilidad en agua de polímeros, la solubilidad es la determinada a 1 atmósfera de presión a 25°C. Generalmente, los polímeros solubles en agua son aquellos que formarán una solución homogénea con agua, mientras que un polímero insoluble en agua permanecerá como una fase orgánica separada, que es detectable por métodos conocidos en la técnica. Los términos "solución", "soluble", "homogéneo" y similares debe entenderse que incluyen no solo soluciones verdaderas en equilibrio u homogeneidad sino también dispersiones que no muestran una tendencia visualmente detectable hacia la separación de fases durante un período de observación de al menos 100, o preferiblemente al menos 1000 horas, durante las cuales el material se mantiene inalterado mecánicamente y la temperatura del material se mantiene dentro del intervalo de 18-25°C.

35 Una "composición de recubrimiento conductora" como se usa en el presente documento incluye composiciones que forman recubrimientos, que conducen electricidad cuando las composiciones se secan y/o se curan los recubrimientos.

40 Los expertos en la técnica entenderán que el término "(met)acril" se refiere a materiales de metacril y acril, por ejemplo, (met)acrilato se refiere tanto a materiales de acrilato como metacrilato.

Sumario de la invención

45 La invención proporciona una composición de imprimación conductora que incluye un aglutinante polimérico orgánico que comprende uno o más polímeros solubles en agua, y ácido a base de fósforo unido a al menos uno de estos polímeros en porcentajes seleccionados. Las composiciones de recubrimiento conductoras, es decir, imprimaciones o composiciones de recubrimiento activas, de acuerdo con la invención exhiben resistencia mejorada del imprimador seco o recubrimiento activo resultante al electrolito no acuoso, en particular electrolito líquido no acuoso, adhesión mejorada del recubrimiento conductor resultante tal como el depositado en un colector de corriente y una resistencia eléctrica reducida, o al menos no aumentada, de la combinación de recubrimiento conductor/colector de corriente, que tiene una capa de imprimación conductora seca y/o un recubrimiento activo conductor seco.

55 El electrolito no acuoso del dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica puede incluir electrólito sólido, en gel y/o líquido, siendo preferible este último. En la técnica, se entiende que los electrólitos líquidos no acuosos significan electrólitos apróticos que generalmente son líquidos orgánicos, que típicamente comprenden menos de 20 ppm de agua. Dado que el agua en el electrolito reaccionará para formar HF, en casos extremos en los que la producción de la batería no se mantuvo seca, pueden estar presentes hasta 60 ppm - 100 ppm. Deseablemente, la cantidad de agua en un electrolito no acuoso es menor que 100, 50, 25, 20 ppm. Preferiblemente, la cantidad de agua no es más de 1, 2, 3, 4, 5 ppm, lo más preferiblemente no está presente agua en el electrolito no acuoso.

65 La mayoría de las composiciones de electrolitos de litio se basan en soluciones de una o más sales de litio en mezclas de dos o más disolventes. En algunos dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica, por ejemplo, bolsa o celdas prismáticas, se usa típicamente un electrolito líquido no acuoso adecuado, por ejemplo, un disolvente

orgánico líquido que tiene sales disueltas en el mismo. Los ejemplos de disolventes orgánicos adecuados incluyen un carbonato fluorado, carbonato de etileno, un éster cíclico, un éster lineal, un éter cíclico, un éter lineal o similar.

5 Las sales adecuadas útiles como soluto en el electrolito no acuoso son las conocidas en las industrias de baterías y cátodos e incluyen, por ejemplo, una sal de litio. A modo de ejemplo no limitativo, las sales de litio adecuadas pueden incluir una o más de LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCl y LiBr , y sales de litio orgánicas tales como $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$, $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{LiOSO}_2\text{C}_3\text{F}_7$, $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$, $\text{LiOSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$, $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ y $\text{LiOSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$.

10 Los objetivos de la invención se divulgan en las reivindicaciones.

Descripción detallada de la invención

15 En una primera realización, la presente invención proporciona una composición de imprimación conductora que incluye:

- 20 (a) un aglutinante polimérico orgánico que comprende uno o más polímeros solubles en agua,
 (b) un sistema disolvente que comprende agua,
 (c) ácido a base de fósforo unido a al menos uno de los polímeros solubles en agua y
 (d) partículas conductoras.

El aglutinante polimérico orgánico contiene uno o más polímeros solubles en agua y puede contener polímeros adicionales que son dispersables en agua.

25 En un aspecto, el aglutinante polimérico orgánico puede estar compuesto en su mayor parte por al menos un polímero soluble en agua que tenga grupos ácidos a base de fósforo unidos a él. Al menos 50, 60, 70, 80, 90 o 99% en peso del aglutinante polimérico orgánico puede estar constituido por un polímero o polímeros solubles en agua que tienen grupos ácidos a base de fósforo unidos a él.

30 En otro aspecto del aglutinante polimérico orgánico, también está presente un segundo polímero soluble en agua, diferente de al menos un polímero soluble en agua que tiene grupos ácidos a base de fósforo unidos a él. Este segundo polímero o polímeros pueden constituir la mayoría del aglutinante polimérico orgánico, por ejemplo, al menos 50, 60, 70, 80, 90, 95% en peso hasta un resto del aglutinante polimérico orgánico necesario para acomodar la presencia de suficiente polímero soluble en agua que tenga grupos ácidos a base de fósforo unidos a él para alcanzar la cantidad deseada de ácido a base de fósforo para la composición, como se describe en el presente documento.

35 En otro aspecto del aglutinante polimérico orgánico, el aglutinante polimérico orgánico comprende además uno o más polímeros dispersables en agua además de uno o más polímeros solubles en agua. Los polímeros dispersables en agua son típicamente polímeros orgánicos que se dispersan en agua como una fase orgánica separada, que puede estar presente como micelas en las composiciones basadas en agua de la invención. El polímero dispersable en agua puede constituir la mayoría del aglutinante polimérico orgánico, por ejemplo, al menos 50, 60, 70, 80, 90, 95% en peso hasta un resto del aglutinante polimérico orgánico necesario para acomodar la presencia de suficiente polímero soluble en agua que tenga grupos ácidos a base de fósforo unidos a él para alcanzar la cantidad deseada de fósforo ácido para la composición, como se describe en el presente documento.

40 En cualquiera de los anteriores, los grupos funcionales de entrecruzamiento pueden estar presentes en al menos uno de los polímeros que comprenden el aglutinante polimérico orgánico, deseablemente los grupos funcionales de entrecruzamiento pueden estar presentes en el polímero soluble en agua que tiene grupos ácidos a base de fósforo unidos a él. Opcionalmente, se puede agregar un entrelazador adecuado como un componente separado de la composición.

45 Los ejemplos de fuentes adecuadas de polímeros dispersables en agua incluyen polímeros de látex convencionales que se pueden preparar mediante polimerización en emulsión, por ejemplo, emulsiones de polímero (met)acrílico; dispersiones secundarias de polímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico y/o copolímeros preparados a partir de ácido (met)acrílico y uno o más monómeros de (met)acrilato y/o estireno, así como dispersiones de copolímeros de ácido (met)acrílico y monómeros olefínicos, tales como etileno y similares. Por ejemplo, polímeros dispersables en agua basados en ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, estireno, aldehídos y similares. Se prefiere que la naturaleza de los polímeros dispersables en agua sea tal que el polímero se pueda dispersar como una fase orgánica en composiciones acuosas de acuerdo con la invención. El aglutinante polimérico orgánico puede incluir polímeros dispersables en agua, como se describió anteriormente, que no interfieren con los objetivos de la invención o hacen que la composición no sea adecuada para su uso en el electrolito no acuoso.

50 Los uno o más polímeros solubles en agua son aquellos polímeros que tienen suficiente polaridad y/o grupos hidrofílicos en una cantidad tal que el polímero puede diluirse en agua, para formar soluciones transparentes, que no se separan al envejecer por lo menos en orden creciente de preferencia 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 semanas.

Los grupos hidrofílicos típicos incluyen grupos funcionales que contienen oxígeno y/o nitrógeno, por ejemplo, grupos hidroxilo, ácido carboxílico, sulfonato, fosfato, amino, imino y similares. Los polímeros solubles en agua como se describen en la presente invención están típicamente presentes en la fase acuosa de las composiciones de acuerdo con la invención.

Hay varios tipos de métodos de polimerización conocidos en la técnica para conseguir polímeros solubles en agua tales como, a modo de ejemplo no limitante, polimerización a granel, y polimerización en solución. En una realización, la polimerización por radicales se usa para generar polímeros solubles en agua de acuerdo con la invención.

Convenientemente, los polímeros seleccionados para uso en el aglutinante polimérico orgánico son insolubles y no reactivos con el electrolito no acuoso en el entorno de uso para un colector de corriente recubierto con las composiciones de la invención. Alternativamente, incluso si un polímero del aglutinante polimérico orgánico es soluble en el electrolito no acuoso, un recubrimiento seco de la composición que contiene este polímero es insoluble en el electrolito no acuoso.

Los grupos ácidos basados en fósforo están presentes en al menos uno de los polímeros solubles en agua en una cantidad seleccionada en relación con la cantidad total de todos los polímeros solubles en agua presentes en la composición. En esta realización, la cantidad de ácido a base de fósforo unido al polímero en el aglutinante polimérico orgánico se mide como un porcentaje de la cantidad total de uno o más polímeros solubles en agua presentes en el aglutinante. Los grupos ácidos basados en fósforo pueden estar presentes en una cantidad que es al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,08; 0,09; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0; 2,25; 2,5; 2,75; 3,0; 3,25; 3,5; 3,75 por ciento en peso e independientemente preferiblemente no es más que, 4,0; 4,25; 4,5; 4,75; 5,0; 5,25; 5,5; 5,75; 6,0; 6,25; 6,5; 6,75; 7,0; 7,25; 7,5; 7,75; 8,0; 8,25; 8,5; 8,75; 9,0; 9,25; 9,5% en peso de la cantidad total de uno o más polímeros solubles en agua (sólidos, es decir, en ausencia de disolvente).

Los ejemplos no limitantes de fuentes de los grupos ácidos basados en fósforo pueden incluir monómeros, que pueden polimerizarse en el polímero, tales como ácido vinilfosfónico, ácido vinildifosfónico y monómeros de éster fosfato basados en ácido (met)acrílico. En una realización, el grupo ácido basado en fósforo puede ser ácido vinilfosfónico (VPA). Alternativamente, los grupos ácidos basados en fósforo se pueden agregar a un polímero mediante reacciones químicas posteriores a la polimerización.

Aunque los grupos ácidos basados en fósforo pueden unirse a los polímeros mediante procesos de polimerización ordenados, se ha encontrado que la polimerización aleatoria de los polímeros con los grupos ácidos basados en fósforo proporciona un beneficio particular respecto a la adhesión del recubrimiento conductor resultante tal como el depositado en un colector de corriente dentro de dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica en presencia de electrolitos no acuosos.

Se pueden impartir grupos ácidos basados en fósforo al polímero soluble en agua de varias maneras. Por ejemplo, un monómero que porta grupos ácidos basados en fósforo puede polimerizarse con otros monómeros directamente tal como mediante polimerización por radicales libres. Un ejemplo no limitante es una polimerización por radicales libres de una mezcla de monómeros que comprende ácido vinil fosfónico. Alternativamente, los grupos ácidos basados en fósforo se pueden unir al polímero después de que se completa la polimerización. En este caso, se prepara un grupo funcional precursor X portador de polímero y luego se hace reaccionar con un material Y que es reactivo con el grupo funcional precursor X y también incluye grupos ácidos basados en fósforo. Un ejemplo no limitante de X es un monómero funcional de carbonato cíclico, tal como carbonato de vinil etileno, y un ejemplo no limitante de material reactivo Y es un material que porta grupos amina y grupos ácido basados en fósforo, tales como ácido 2-aminoetilfosfónico.

Las composiciones de la invención, a menos que se describa específicamente de otra manera, son composiciones basadas en agua. El sistema disolvente comprende agua y opcionalmente otros disolventes. Generalmente, el sistema disolvente de acuerdo con la invención puede comprender al menos 50, 60, 70, 80, 90% en peso de agua y puede comprender 100% en peso de agua. Las composiciones a base de agua de la invención generalmente evitan el costo adicional asociado con el uso de sistemas basados en disolventes orgánicos. Otro beneficio de las composiciones basadas en agua es menos preocupaciones ambientales en la fabricación y el uso de las composiciones. Menos disolvente orgánico en las composiciones conductoras tiende a reducir la presencia de disolvente orgánico residual indeseable en los recubrimientos conductores aplicados de acuerdo con la invención.

En una realización, el sistema disolvente está constituido exclusivamente por agua, aparte de pequeñas cantidades de disolventes orgánicos introducidos como inclusiones en los otros componentes de la composición. En algunas realizaciones, el sistema disolvente puede incluir agua y uno o más disolventes orgánicos, por ejemplo, disolventes orgánicos apróticos polares o alcoholes. Los ejemplos representativos no limitativos de alcoholes adecuados son metanol, etanol, propanol, isopropanol y éteres de glicol miscibles en agua tales como propilenglicol-metiléter. Los ejemplos representativos no limitantes de disolventes orgánicos apróticos adecuados incluyen n-metilpirrolidona, tetrahidrofurano, dimetilformamida y dimetilsulfóxido. Se conocen otros disolventes orgánicos apróticos, pero tienden

5 a presentar inconvenientes que los hacen inadecuados para su uso en la invención. Deseablemente, uno o más disolventes orgánicos, si están presentes, están incluidos en el sistema disolvente en cantidades de menos de 20, 15 o 10% en peso de la composición. En realizaciones en las que las composiciones de la invención se diluyen antes de la aplicación, pueden estar presentes cantidades mayores de disolvente orgánico como diluyente de aplicación.

10 Las partículas conductoras son capaces de conducir electricidad y pueden ser partículas sólidas que se dispersan en la composición. Deseablemente, las partículas conductoras son sustancial o completamente insolubles en las composiciones líquidas de acuerdo con la invención. Deseablemente, las partículas conductoras son insolubles en electrolito no acuoso. También es deseable que las partículas conductoras sean resistentes a reacciones electroquímicas indeseables en el entorno de uso del dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica, que puede incluir temperaturas elevadas de 32, 35, 37, 40, 43, 45, 48, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 o 100°C.

15 Las partículas conductoras deben estar presentes en una cantidad suficiente para aumentar la conductividad de las capas de recubrimiento conductoras secas de acuerdo con la invención sin interferir indebidamente con la adhesión de las capas de recubrimiento secas, de modo que las capas sean adecuadas para usar como recubrimientos para colectores de corriente útiles en dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica. Deseablemente, las partículas conductoras pueden estar presentes en la capa de imprimación en un intervalo de, independientemente en orden de preferencia creciente, al menos 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 20 67, 68% en peso, y no más de, en orden de preferencia creciente 80, 79, 78, 77, 76, 75, 74, 73, 72, 71, 70% en peso, medido como porcentaje del peso de recubrimiento seco.

25 Las partículas conductoras pueden incluir al menos uno entre negro de carbón, grafito y/o grafeno. En una realización, como se discutirá con más detalle a continuación, las partículas conductoras incluyen dos o más entre negro de carbón, grafito y grafeno. Las partículas conductoras pueden tener un tamaño medio de partícula de 0,001 a 50 micras. En una realización, las partículas conductoras tienen un tamaño medio de partícula de al menos 0,001; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,08; 0,09; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0; 1,1; 1,3; 1,5; 1,7; 1,9; 2,0; 2,25; 2,5; 2,75; 3,0; 3,25; 3,5; 3,75; 4,0; 4,25; 4,5; 4,75; 5,0; 5,25; 5,5; 5,75; 6,0; 6,25; 6,5; 6,75; 7,0; 7,25; 7,5; 7,75; 8,0; 8,25; 8,5; 8,75; 9,0; 9,25; 9,5; 9,75; 10,0; 10,25; 10,5; 10,75; 11,0; 11,5; 12,0; 12,5; 13; 13,5 micras, y preferiblemente 30 independientemente no mayor a, 50, 40, 30, 20, 15 micras. Los expertos en la técnica entenderán que ciertas partículas conductoras pueden tener una morfología no esférica, tal como plaquetas, láminas, nanoplaquetas, nanofibras, nanotúbulos o similares. El grafeno puede ser hojas y/o plaquetas. En una realización, se usan plaquetas de nanografeno, que pueden tener un espesor de aproximadamente 0,34-100 nm y una longitud/ancho de aproximadamente: 0,5-25 µm.

35 En una realización, el aglutinante polimérico orgánico se entrecruza con el secado, en particular el secado por aplicación de calor. Los polímeros en el aglutinante pueden contener grupos funcionales capaces de autoentrecruzamiento, entrecruzamiento con otros polímeros en el aglutinante o entrecruzamiento con un agente de entrecruzamiento auxiliar. Ejemplos de agentes de entrecruzamiento auxiliares adecuados incluyen entrecruzadores aminoplásticos como es conocido en la técnica, policarbodiimidas, isocianatos bloqueados, siendo preferidos entre 40 estos aquellos materiales que son solubles en las composiciones líquidas de acuerdo con la invención.

45 Otros aditivos adecuados que pueden usarse en composiciones de acuerdo con la invención incluyen catalizadores para entrecruzamiento; biocidas; agentes humectantes; auxiliares de dispersión y procesamiento.

50 Los ejemplos no limitantes del polímero soluble en agua pueden incluir uno o más de los siguientes monómeros polimerizados: acrilamida, n-metilol acrilamida, metacrilamida, n-metilol metacrilamida, vinilformamida, n-metilol vinilformamida, ácido acrílico, ácido metacrílico y acrilato. Deseablemente, los monómeros pueden polimerizarse en solución. En un ejemplo, al menos el 70% en peso del polímero soluble en agua está compuesto por uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en acrilamida, n-metilol acrilamida, metacrilamida, n-metilol metacrilamida, vinilformamida y n-metilol vinilformamida.

55 Se pueden usar también otros polímeros solubles en agua sin apartarse del alcance de la presente invención. Por ejemplo, el aglutinante polimérico orgánico puede ser un copolímero con adición de grupos funcionales preparado con un monómero de amida que se ha hecho reaccionar con un aldehído, siendo la n-metilol acrilamida un ejemplo preferido. Un medio para conseguir un polímero que tenga grupos n-metilol, tal como en este ejemplo, es polimerizar directamente un monómero portador de n-metilol, tal como n-metilol acrilamida, con otros monómeros polimerizables. Alternativamente, pueden impartirse grupos funcionales n-metilol al polímero después o durante la 60 polimerización por reacción de un aldehído tal como formaldehído con grupos amida dentro de las unidades repetitivas de la cadena polimérica.

65 Como se indicó anteriormente, el ácido basado en fósforo unido al polímero soluble en agua puede estar presente en un intervalo de 0,025-10,0% en peso de los uno o más polímeros solubles en agua. En un intervalo más preferible, los grupos ácidos basados en fósforo pueden estar presentes en un intervalo de 0,05-2,0% en peso del polímero soluble en agua. Los ejemplos no limitantes de los grupos ácidos basados en fósforo pueden incluir

monómeros tales como ácido vinilfosfónico, ácido vinildifosfónico y monómeros de éster fosfato basados en ácido (met)acrílico.

Alternativamente, los grupos ácidos basados en fósforo se pueden unir al polímero después de que se completa la polimerización. En este caso, se prepara un polímero portador del grupo funcional precursor X y luego se hace reaccionar con un material Y que es reactivo con el grupo funcional precursor X y también incluye grupos ácidos basados en fósforo. En un ejemplo, se prepara primero un copolímero mediante polimerización por radicales de una mezcla de acrilamida, ácido vinilfosfónico y carbonato de vinileno. En este ejemplo, los grupos carbonato cíclicos constituyen el grupo funcional precursor X. Posteriormente, el ácido 2-aminoetilfosfónico (material Y) se hace reaccionar con el grupo funcional precursor para proporcionar un polímero que comprende grupos ácidos basados en fósforo.

El aditivo se puede añadir a una composición de recubrimiento conductora en una cantidad que sea al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0; 2,25; 2,5; 2,75; 3,0; 3,25; 3,5% en peso e independientemente preferiblemente no mayor que, en orden de preferencia creciente 5,5; 5,25; 5,0; 4,75; 4,5; 4,25; 4,0; 3,75% en peso. Deseablemente, el aditivo se puede usar junto con un aglutinante de una composición de recubrimiento conductor en una cantidad de aditivo en un intervalo de 0,1-5,0% en peso con base en los sólidos secos de la composición de recubrimiento conductora, y preferiblemente en un intervalo de 0,2- 3,5% en peso.

Las composiciones de recubrimiento conductoras en las que se puede incorporar el aditivo incluyen composiciones que tienen aglutinantes que comprenden: 1) aglutinantes termoplásticos solubles en agua, 2) aglutinantes termoendurecibles solubles en agua, 3) aglutinantes organosolubles termoplásticos, 4) aglutinantes organosolubles termoendurecibles, y mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitantes de estos aglutinantes incluyen mezclas de hidroxietil celulosa y agentes de entrecruzamiento aminoplásticos, emulsiones de tipo aceite en agua, dispersiones de copolímero de ácido etilén acrílico amoniacal y un poliol acrílico en forma de un látex con un entrelazador de melamina. En la segunda realización, al menos uno de los aditivos y la composición de recubrimiento conductora en la que se incorpora el aditivo puede incluir (c) partículas conductoras.

De acuerdo con la divulgación anterior, otra realización de la presente invención incluye un colector de corriente revestido, por ejemplo, un electrodo, para uso dentro de un electrolito no acuoso en un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica. El colector de corriente revestido incluye un colector de corriente, por ejemplo, un sustrato de lámina de aluminio y un recubrimiento de imprimación conductor adherido al colector de corriente. En esta realización, el recubrimiento de imprimación conductor que se superpone al colector de corriente puede incluir cualquiera de las características de los recubrimientos de imprimación conductores y las composiciones de imprimación conductoras, tal como las secas, como se describe en esta divulgación.

De acuerdo con la divulgación anterior, la presente invención también incluye un método de fabricación de un colector de corriente recubierto, por ejemplo, un electrodo, para uso dentro de dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica que contienen electrolito no acuoso. El método comprende:

proporcionar un colector de corriente, que comprende una superficie conductora de metal; deseablemente un sustrato de metal delgado, preferiblemente un sustrato de lámina de aluminio como se usa convencionalmente en dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica; en general, el colector de corriente es de metal desnudo, que puede limpiarse y/o desoxidarse;

aplicar una composición de imprimación conductora como se describe en este documento al colector de corriente; secar la composición de imprimación conductora para formar una capa de imprimación conductora adherente, y opcionalmente, depositar una composición de recubrimiento conductiva que comprende un material activo sobre la capa de imprimación conductora adherente antes o después de secar la composición de imprimación conductora. Si la composición de recubrimiento conductora que comprende un material activo se deposita después del secado de la composición de imprimación, se usa una segunda etapa de secado para formar una capa de recubrimiento activa conductora.

La composición de imprimación conductora que se aplica al colector de corriente puede incluir cualquiera de las características de la composición de imprimación conductora como se describe en la divulgación anterior. La etapa de secado incluye deseablemente un secado térmico a temperaturas de 100, 125, 150, 175 o 200°C durante tiempos de al menos 10, 15, 20, 30 o 45 segundos y preferiblemente no más de 120, 90, 60, 50 segundos. En algunas realizaciones, el proceso de secado incluye componentes de entrecruzamiento de la composición de imprimación conductora, la composición de recubrimiento activa conductora o ambas. En una realización, la capa de imprimación y la capa activa están entrecruzadas entre sí.

Los métodos de aplicación de las composiciones de acuerdo con la invención incluyen atomización; laminación, por ejemplo, huecogrado; recubrimiento de ranura; y otros métodos de recubrimiento en espiral como se conocen en la técnica. Para algunos métodos de aplicación, las composiciones de recubrimiento pueden diluirse con agua y/o disolventes adicionales compatibles con la composición y el proceso de aplicación para facilitar la deposición a los espesores/pesos de recubrimiento deseados. Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención se

pueden aplicar en cantidades en una sola capa o en serie en múltiples capas, prefiriéndose una única etapa de recubrimiento por economía. Para los recubrimientos de imprimación, las composiciones de recubrimiento líquidas se depositan en una cantidad tal que el peso de recubrimiento seco del recubrimiento de imprimación varía de 0,1 a 5 g/m², deseablemente de 0,2 a 1 g/m². Para las composiciones de recubrimiento conductoras usadas para formar un recubrimiento conductor activo, la composición de recubrimiento conductor se aplica en una cantidad tal que el peso de recubrimiento seco del recubrimiento conductor activo varía de 50 a 250 g/m².

De acuerdo con la divulgación anterior, otra realización de la presente invención incluye un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica, por ejemplo, una batería o un condensador que comprende un electrolito no acuoso, un colector de corriente recubierto que comprende un recubrimiento conductor como se describe en este documento, estando dicho colector de corriente recubierto en contacto con el electrolito no acuoso y siendo el recubrimiento insoluble en dicho electrolito no acuoso.

Ejemplos:

Ejemplo 1: Polimerización de un aglutinante polimérico orgánico que comprende al menos un polímero soluble en agua con grupos funcionales ácidos basados en fósforo

La siguiente divulgación proporciona un ejemplo de polimerización de un aglutinante polimérico orgánico de acuerdo con la invención. Dos mil veinticinco (2255) partes de agua desionizada, doscientas cincuenta y una (251) partes de acrilamida, tres (3) partes de ácido vinil fosfónico (VPA), ciento treinta y tres (133) partes de n-metilol acrilamida (48% en agua) y doscientas cuarenta y seis (246) partes de isopropanol se añadieron a un matraz equipado con un agitador, condensador, entrada de nitrógeno y recipiente de adición. Luego se disolvieron cinco (5) partes de persulfato de amonio en ciento cincuenta y nueve (159) partes de agua desionizada y se añadieron al recipiente de adición. El matraz se colocó en atmósfera de nitrógeno y se calentó a 65°C. Los contenidos del recipiente de adición se introdujeron luego y se mantuvo una temperatura de 80°C. Después de que la solución de persulfato de amonio se añadió completamente al matraz, se mantuvo una temperatura de 80°C durante una hora, después de lo cual el matraz se enfrió a temperatura ambiente.

El polímero soluble en agua resultante comprendía un copolímero de acrilamida con adición de grupos funcionales n-metilol que porta grupos ácidos basados en fósforo unidos a él en una cantidad de 0,25-10,0% en peso, basado en la cantidad total de polímero presente soluble en agua. Específicamente, los grupos ácidos basados en fósforo comprendían el 0,71% en peso del polímero soluble en agua del Ejemplo 1.

Ejemplo 2: Preparación de la dispersión # 1 de partículas conductoras:

Como se indicó anteriormente, en una realización, la composición de imprimación conductora también incluye partículas conductoras que son insolubles en agua, así como en el electrolito no acuoso. Las partículas conductoras incluyen al menos uno de negro de carbón, grafito y/o grafeno. En una realización, como se discutirá con más detalle a continuación, las partículas conductoras incluyen negro de carbón, grafito y grafeno. La siguiente descripción proporciona dos ejemplos no limitantes de las etapas de formulación y fabricación para las partículas conductoras incorporadas en la composición de imprimación conductora de la primera realización.

Dispersión #1 de partículas conductoras			
	Material	Peso (g)	% en peso
Parte A	Agua desionizada	2753,9	68,8
	Hidroxietil celulosa	14,2	0,4
	Biocida	5,9	0,1
Parte B	Polivinilpirrolidona en polvo	77,0	1,9
	Agente de humectación	5,9	0,1
Parte C	Negro de carbón conductor	284,3	7,1
Parte D	Grafito	858,8	21,5
	Total	4000,0	100

En la fabricación, la Parte A se cargó en un recipiente de mezcla equipado con una cuchilla de dispersión de alta velocidad y luego se mezcló a alta velocidad durante quince (15) minutos, después de lo cual se añadió la parte B. Después de quince (15) minutos adicionales de mezclar la parte A y la parte B, se añadió la Parte C, seguido de la adición de la Parte D. Luego se continuó mezclando a alta velocidad durante aproximadamente dos (2) horas para obtener una premezcla. Esta premezcla se pasó luego a través de un molino de medios para proporcionar un tamaño medio de partícula de 13,7 micrómetros. La dispersión de partículas conductoras resultante tenía sólidos de 34,0% y un pH de 8,5.

Ejemplo 3: Preparación de la dispersión # 2 de partículas conductoras:

Para el Ejemplo 3, se preparó una premezcla de acuerdo con el procedimiento descrito para el Ejemplo 2, usando los componentes que se muestran en la tabla a continuación. Esta premezcla se pasó luego a través de un molino de medios para proporcionar un tamaño medio de partícula de 13,9 micras. La dispersión de partículas conductoras resultante tenía sólidos de 34,0% y un pH = 8,2.

Dispersión # 2 de partículas conductoras			
	Material	Peso (g)	% en peso
Parte A	Agua desionizada	2753,9	68,8
	Hidroxietil celulosa	14,2	0,4
	Biocida	5,9	0,1
Parte B	Polivinilpirrolidona en polvo	77,0	1,9
	Agente de humectación	5,9	0,1
Parte C	Negro de carbón conductor	190,5	4,8
Parte D	Grafito	952,6	23,8
	Total	4000,0	100

Ejemplo 4: Preparación de una composición de imprimación conductora de la invención:

Se preparó un ejemplo de una composición de imprimación conductora de acuerdo con la invención usando un aglutinante polimérico orgánico preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 con los componentes enumerados a continuación:

Composición # 1 de imprimación conductora	% en peso
Aglutinante polimérico orgánico que incluye un polímero soluble en agua con grupo funcionales ácidos a base de fósforo (Véase el Ejemplo 1) (10,5% de sólidos)	48,3
Polímero sin grupos funcionales ácidos a base de fósforo	0
Dispersión #1 de partículas conductoras (Véase el Ejemplo 2)	41,5
Agua desionizada	10,2
Total	100,0

Estos componentes se mezclaron para formar la composición # 1 de imprimación conductora. Como se ilustra en la tabla anterior, la composición de imprimación conductora incluía un aglutinante polimérico orgánico de acuerdo con la invención como se describió anteriormente en el Ejemplo 1. La composición de imprimación conductora incluía aproximadamente 3% en peso de negro de carbón y aproximadamente 9% en peso de grafito.

Ejemplo 5: Preparación de una composición de imprimación conductora del ejemplo comparativo:

Los componentes enumerados en la tabla siguiente se mezclaron para formar la composición # 2 de imprimación conductora (Ejemplo comparativo). El polímero de la formulación del ejemplo comparativo proporcionó un contenido similar de sólidos del polímero a la composición de imprimación conductora como aquel de la composición # 1 de imprimación conductora:

Composición # 2 de imprimación conductora: (Ejemplo comparativo 1)	% en peso
Polímero no soluble en agua sin grupos funcionales ácidos a base de fósforo (40% de sólidos)	12,8
Dispersión #1 de partículas conductoras (Véase Ejemplo 2)	41,5
Agua desionizada	45,7
Total	100,0

Como se ilustra en la formulación anterior, la composición # 2 de imprimación conductora (ejemplo comparativo) no incluye un aglutinante polimérico orgánico que tenga al menos un aglutinante polimérico soluble en agua que contenga grupos ácidos a base de fósforo. Los sólidos totales del aglutinante polimérico presente en ambos imprimadores fueron comparables: el ejemplo de la invención tenía 5,1% en peso de sólidos aglutinantes poliméricos y el ejemplo comparativo tenía 5,1% en peso de sólidos aglutinantes poliméricos.

Ejemplo 6: Polimerización de un polímero soluble en agua que porta grupos ácidos a base de fósforo:

En este ejemplo, dos mil trescientos veinticinco (2325) partes de agua desionizada, trescientas seis (306) partes de acrilamida, seis (6) partes de ácido vinil fosfónico y doscientas catorce (214) partes de isopropanol se añadieron a un matraz equipado con un agitador, un condensador, una entrada de nitrógeno y un recipiente de adición. Se

5 disolvieron cinco (5) partes de persulfato de amonio en ciento cincuenta (150) partes de agua desionizada y la mezcla se añadió luego al recipiente de adición. El matraz se puso en una atmósfera de nitrógeno y se calentó a 65°C. El contenido del recipiente de adición se introdujo luego y se mantuvo una temperatura de 80°C. Después de que la solución de persulfato de amonio se añadió completamente al matraz, se mantuvo una temperatura de 80°C durante una hora, después de lo cual el matraz se enfrió a temperatura ambiente. Los grupos ácidos a base de fósforo comprendían el 1,4% en peso del polímero soluble en agua. Luego se añadió hidróxido de amonio de manera que se alcanzó una solución de pH 8.

10 Ejemplo 7: Preparación de composiciones de imprimación conductoras de la invención:

15 Se prepararon tres composiciones de imprimación conductoras, composición # 3 de imprimación conductora y composición # 4 de imprimación conductora combinando el polímero soluble en agua que contenía grupos ácidos a base de fósforo del Ejemplo 6 con un segundo polímero soluble en agua que no contenía grupos ácidos a base de fósforo y otros componentes como se enumeran a continuación. Una tercera composición de imprimación conductora, composición # 5 de imprimación conductora, se preparó usando un polímero soluble en agua diferente que contenía grupos ácidos a base de fósforo (un copolímero de ácido acrílico y VPA) como se muestra a continuación.

Componente	Composición de imprimación conductora		
	# 3 (% en peso)	# 4 (% en peso)	# 5 (% en peso)
Solución acuosa al 10% de hidroxietilcelulosa	29,6	29,6	31,6
Agente de entrecruzamiento de urea formaldehído	1,8	1,8	1,9
Ejemplo 6	3,5	3,5	
Copolímero de ácido acrílico y VPA (solución 8,8%)			0,5
Catalizador a base de ácido sulfónico bloqueado (solución 25% en peso)	0,1	0,1	0,1
Dispersión #1 de partículas conductoras (Véase el Ejemplo 2)	41,5	-	41,5
Dispersión #2 de partículas conductoras (Véase el Ejemplo 3)	-	41,5	
Agua desionizada	9,0	9,0	9,6
Isopropanol	14,8	14,8	14,8
Total	100,0	100,0	100,0

20 Antes de la adición a la composición, el copolímero de ácido vinilfosfónico y ácido acrílico se neutralizó a un pH de 7 con hidróxido de amonio

25 Ejemplo 8: Preparación y ensayo de capas de recubrimiento de imprimación conductoras de la invención y un ejemplo comparativo

30 Cada una de las composiciones # 1 a # 5 de imprimaciones conductoras se aplicó individualmente directamente a piezas separadas de papel de aluminio limpio, con un peso de recubrimiento seco de 0,3 g/m² y se secaron en un horno de aire forzado durante treinta (30) segundos a una temperatura de 110°C. Las láminas imprimadas, teniendo cada una de ellas una de las composiciones de imprimación conductoras secadas sobre ellas para formar un colector de corriente que tiene un recubrimiento de imprimación conductor seco, se caracterizaron directamente y después de la aplicación posterior de una capa de recubrimiento activa. El electrolito no acuoso usado en la prueba fue LiPF₆ 1 M disuelto en una mezcla de disolventes de carbonato. En los casos en que la capa de recubrimiento de imprimación se caracterizó directamente, se calentó posteriormente primero en condiciones similares a las empleadas en el secado térmico de recubrimiento activo. La condición de calentamiento posterior utilizada para simular lo que se haría durante el secado térmico del recubrimiento activo aplicado fue de 1 hora a 120°C al vacío. La adhesión, la resistencia al ataque de electrolitos/disolución del disolvente y la resistencia al contacto eléctrico de las láminas imprimadas que tienen el recubrimiento de imprimación conductor seco depositado sobre ellas se comparó usando las pruebas descritas a continuación:

40 Adherencia: La capa de imprimación conductora generada aplicando y secando composiciones de imprimación conductoras, como se describió anteriormente, se ensayó para la adhesión de la capa de imprimación conductora a la hoja de aluminio dentro de un compartimento de caja seca. Para los fines de esta prueba, la adhesión de la imprimación a la lámina se caracterizó sumergiendo la lámina imprimada (es decir, la lámina que tiene la capa de imprimación conductora seca depositada en su superficie) en un electrolito no acuoso dentro de un recipiente sellado, calentándolo durante un tiempo y temperatura especificados (es decir, 2 horas a una temperatura de 85°C). La lámina imprimada se retiró del electrolito, se eliminó el exceso de disolvente poniéndolo en contacto con una toalla de papel limpia y posteriormente se determinó la adhesión de la capa de imprimación a la lámina aplicando cinta adhesiva Scotch # 610 a la superficie de la lámina imprimada, halando de la cinta en un ángulo de 90° con respecto a la superficie de la lámina imprimada, y observando qué porcentaje del área sometida a prueba tenía pérdida de recubrimiento de imprimación.

Resistencia al electrolito: Se ensayaron las capas de imprimación conductora para determinar la resistencia a la exposición a electrolito no acuoso dentro de un compartimiento de caja seca. Este ensayo es significativo porque las capas de imprimación conductoras formadas a partir de las composiciones de imprimación conductoras se expondrán o sumergirán en un electrolito no acuoso en el dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica durante la vida útil del dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica. La resistencia al electrolito se caracterizó sumergiendo la lámina imprimada en electrolito como se describe para la prueba de adhesión. La lámina imprimada se retiró del electrolito, el disolvente en exceso se eliminó poniéndose en contacto con una toalla de papel limpia y posteriormente se frotó la lámina imprimada con un copo de algodón saturado con N-metil-2-pirrolidona (NMP), y se registró el número de dobles frotamientos antes de que el imprimador se eliminara visiblemente. El frotamiento se interrumpió si el imprimador aún estaba intacto después de alcanzar 100 frotamientos dobles.

Resistencia de contacto/conductividad eléctrica: Se ensayaron las capas de imprimación conductora para determinar la conductividad eléctrica probando la resistencia de contacto de la lámina imprimada, así como la resistencia de contacto de la lámina imprimada que tiene depositado y secado sobre ella un recubrimiento activo. Todas las muestras se probaron con un peso de recubrimiento fijo, área de contacto fija y carga fija. Cuanto mayor sea el valor de resistencia probado por unidad de área, menor será el rendimiento del colector de corriente revestido, por ejemplo, el electrodo. Esta prueba es significativa porque la baja resistencia eléctrica es una característica de rendimiento clave requerida de un colector de corriente recubierto, por ejemplo, lámina imprimada, para ser útil en dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica.

El uso de un polímero soluble en agua que porta grupos ácidos a base de fósforo en un aglutinante polimérico orgánico de la composición de imprimación conductora mejora el rendimiento en comparación con la formulación del ejemplo comparativo. Los siguientes resultados experimentales proporcionan datos de prueba objetivos para respaldar esta conclusión.

Imprimador usado para formar la capa de imprimación probada	% de pérdida de adhesión (halado de la cinta después del envejecimiento en electrolito calentado)	Resistencia al disolvente después de envejecimiento en electrolito calentado	Resistencia al contacto de la lámina imprimada Ohms/cm ²	Resistencia al contacto de la lámina imprimada + recubrimiento activo (fosfato de hierro y litio) Ohms/cm ²
Composición #2 de imprimación conductora (Ejemplo comparativo)	27%	1	0,08	0,72
Composición #1 de imprimación conductora	0%	>100	0,05	0,15
Composición #3 de imprimación conductora	0%	>100	0,03	0,29
Composición #4 de imprimación conductora	0%	>100	0,03	0,24
Composición #5 de imprimación conductora (Ejemplo de referencia)	0%	28	0,03	0,49

Como se mostró anteriormente, el uso de la composición de imprimación conductora de acuerdo con la invención, composiciones #1 y 3-5 de imprimación conductoras, para formar una capa de imprimación conductora dio como resultado una pérdida de adhesión cero de la capa de imprimación conductora de la lámina de aluminio. Una capa de imprimación de la composición #2 de imprimación conductora (Ejemplo comparativo) se sometió a la misma prueba de adhesión con resultados de prueba de 27% de pérdida de adhesión.

La resistencia a la exposición al electrolito no acuoso calentado usado típicamente en dispositivos de almacenamiento de energía que contienen litio, según se determinó evaluando la resistencia al disolvente después del envejecimiento en electrolito calentado, fue al menos 25 veces mejor en las capas de imprimación conductoras de acuerdo con la invención comparado con las capas de imprimación elaboradas a partir del ejemplo comparativo. Entre las composiciones de acuerdo con la invención, se observó una resistencia significativamente mejorada al electrolito para los imprimadores basados en las composiciones 1, 3 y 4, de imprimación conductoras que fueron más de 3 veces mejores que el imprimador basado en la composición # 5 de imprimación conductora (ejemplo de referencia) y 100 veces mejor que el ejemplo comparativo.

Finalmente, las capas de imprimación conductoras de acuerdo con la invención mostraron una resistencia al contacto eléctrico notablemente disminuida tanto en la lámina imprimada como en la lámina imprimada más un recubrimiento activo en comparación con la capa de imprimación de la composición #2 de la imprimación conductora (ejemplo comparativo). Sorprendentemente, la resistencia al contacto de la lámina imprimada para la capa de imprimación de la invención de la composición # 1de imprimación conductora mostró una reducción con respecto al ejemplo comparativo de más del 37%, y la mejora fue incluso mayor para la lámina imprimada más la capa de recubrimiento activa, que mostró una reducción en la resistencia de contacto de aproximadamente el 79%.

Ejemplo 9: Ensayo de un polímero soluble en agua que contiene acrilamida que porta grupos ácidos a base de fósforo como un aditivo para composiciones de imprimación conductoras

Se sometió a prueba un polímero soluble en agua que contenía grupos ácidos a base de fósforo elaborados de acuerdo con el Ejemplo 6 como un aditivo para uso en dos composiciones de imprimación conductoras disponibles comercialmente que comprenden aglutinantes no solubles en agua.

En todos los ejemplos, la adhesión de la imprimación a la lámina se caracterizó antes y después de la modificación con el polímero soluble en agua con grupos funcionales ácidos a base de fósforo incorporado como un aditivo. Tanto las composiciones de imprimación modificados como no modificados como se describe a continuación se aplicaron a las láminas a razón de 0,6 g/m² y se secaron durante un (1) minuto a 204°C. Las láminas imprimadas se analizaron de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 8.

Composición de imprimación usada para formar la capa de imprimación analizada	Formulación de imprimación conductora	Aditivo	% de pérdida de adhesión (cinta) después del electrolito calentado
Composición #6 de imprimación conductora	Composición de imprimación termoendurecible a base de acrílico/melamina que contiene grafito y negro de carbón	Ejemplo 6 adicionado al 2%*	1%
Ejemplo Comparativo 2	Composición de imprimación termoendurecible a base de acrílico/melamina que contiene grafito y negro de carbón	Ninguno	30%
Composición #7 de imprimación conductora	Composición de imprimación termoplástica a base de grafito y negro de carbón	Ejemplo 6 adicionado al 2%*	0%
Ejemplo comparativo 3	Composición de imprimación termoplástica a base de grafito y negro de carbón	Ninguno	55%

* Las composiciones de imprimación se modificaron mediante la adición del Ejemplo 6 en una cantidad para proporcionarle al recubrimiento 2% en peso del polímero soluble en agua medido como porcentaje del peso del recubrimiento seco.

Como se evidencia por los resultados experimentales, en ambas situaciones, la incorporación del aditivo que contiene polímero a base de acrilamida en las composiciones de imprimación conductoras da como resultado un rendimiento de adhesión mejorado cuando se compara con composiciones de imprimación conductoras idénticas que no incluyen el aditivo.

Ejemplo 10: Preparación de la dispersión # 3 de partículas conductoras:

Como se discutió anteriormente con respecto a la composición de imprimación conductora, las partículas conductoras pueden incluir negro de carbón, grafito y grafeno. De acuerdo con esta divulgación, los dos ejemplos siguientes proporcionan modificaciones de la composición de la dispersión de partículas conductoras del Ejemplo 2, en el que una porción del negro de carbón se ha eliminado y reemplazado con un peso igual de nanografeno. En esta realización preferida, el grafeno está presente en una relación en peso de aproximadamente 0,2:1 a 5:1 con respecto al negro de carbón.

La dispersión #3 de partículas conductoras se realizó a partir de los componentes enumerados a continuación de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 2. (0,5:1 de grafeno: negro de carbón).

Dispersión # 3 de partículas conductoras

	Material	Peso adicionado
Parte A	Agua desionizada	2753,9
	Hidroxietil celulosa	14,2
	Biocida	5,9
Parte B	Polivinilpirrolidona en polvo	77,0
	Agente humectante	5,9
Parte C	Negro de carbón conductor	189,5
Parte D	Grafito	858,8
Parte E	Nanografeno	94,8
	Total	4.000,0

- 5 La dispersión #3 de partículas conductoras ilustra el reemplazo de 1/3 del peso de negro de carbón con nano grafeno.

Ejemplo 11: Formulación de la Dispersión #4 de partículas conductoras

- 10 La dispersión #4 de partículas conductoras se preparó a partir de los componentes enumerados a continuación de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 2. La dispersión #4 de partículas conductoras ilustra el reemplazo de 2/3 del peso de negro de carbón por nanografeno. (2:1 de grafeno:negro de carbón)

	Material	Peso adicionado
Parte A	Agua desionizada	2753,9
	Hidroxietil celulosa	14,2
	Biocida	5,9
Parte B	Polivinilpirrolidona en polvo	77,0
	Agente humectante	5,9
Parte C	Negro de carbón conductor	94,8
Parte D	Grafito	858,8
Parte E	Nanografeno	189,5
	Total	4.000,0

- 15 Ejemplo 12: Comparación de formulaciones de composiciones de recubrimiento conductor con base en el contenido de partículas conductoras:

Las diversas partículas conductoras, es decir, "Dispersión #1 de partículas conductoras", "Dispersión #3 de partículas conductoras" y "Dispersión #4 de partículas conductoras", se incorporaron en diversas composiciones de imprimación conductoras como se ilustra en los siguientes ejemplos de formulaciones.

- 20

Componente	Composition No. de imprimación conductora				
	#8	#9	#10	#11	#12
Solución acuosa al 8,3% de hidroxietilcelulosa	42,1	42,1	42,1		
Polímero soluble en agua del Ejemplo 1				48,0	48,0
Agente de entrecruzamiento alto en imino melamina metilada	1,21	1,21	1,21		
Polímero soluble en agua del Ejemplo 6	3,2	3,2	3,2		
Dispersión #1 de partículas conductoras	39,4			41,7	
Dispersión #3 de partículas conductoras		39,4			41,7
Dispersión #4 de partículas conductoras			39,4		
Agua desionizada				10,3	10,3
Metoxipropanol	14,0	14,0	14,0		
Catalizador ácido bloqueado	0,1	0,1	0,1		
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Las composiciones #8-12 de imprimación conductoras se aplicaron a la lámina de aluminio y se secaron durante un minuto a 204°C produciendo un peso en seco de 0,3 g/m².

Los recubrimientos de imprimación secos resultantes se ensayaron para determinar la estabilidad electroquímica de acuerdo con la voltametría de barrido lineal (LSV) y el cambio en las pruebas experimentales de voltaje inicial, como sigue: se obtuvo la clasificación de estabilidad electroquímica mediante voltametría de barrido lineal de cada lámina imprimada en electrolito LiPF_6 . Las calificaciones se basaron en el área bajo la curva y el potencial de inicio. El área bajo la curva corresponde a la corriente de oxidación total que se produce cuando se barre el voltaje en una simulación de carga de la batería, donde los porcentajes más bajos indican un mejor rendimiento. Los aumentos de voltaje inicial que son más altos indican una mejor estabilidad electroquímica. La LSV inicial de esta prueba se definió como el voltaje al cual la corriente excede $5 \times 10^{-6} \text{ Amp/cm}^2$. Se determinó la LSV y el voltaje de inicio para cada recubrimiento de imprimación seco.

Como se ilustra en los siguientes resultados de prueba, la estabilidad electroquímica de un recubrimiento de imprimación conductor mejora a medida que aumenta el nivel de grafeno en la formulación de composición de imprimación conductora. Esto es particularmente significativo porque las mejoras de la estabilidad electroquímica de la lámina imprimada hacen que la composición de imprimación conductora sea más adecuada para su uso con una variedad de tipos de recubrimientos activos que operan en diferentes intervalos de voltaje.

Composición de imprimación conductora	Área de LSV (Corriente/cm ²)	Cambio en el voltaje de inicio
Composición #8 de imprimación conductora	100%	Ninguno
Composición #9 de imprimación conductora	45%	Incremento de 0,2V
Composición #10 de imprimación conductora	22%	Incremento de 0,3V
Composición #11 de imprimación conductora	100%	Ninguno
Composición #12 de imprimación conductora	16,8%	Incremento de 0,24V

Ejemplo 13: Comparación de las formulaciones de composiciones de recubrimiento conductoras con base en el contenido de partículas conductoras de grafeno:

En otro ejemplo, las composiciones de imprimación que incorporan una dispersión de partículas conductoras que sustituye una porción del negro de carbón por grafeno mostraron una mejora en la resistencia química de la composición de imprimación después de la exposición al electrolito calentado. La preparación de la fórmula se muestra a continuación y en primer lugar incluye la realización de una operación de humectación seguida de una operación de molienda para obtener el material final.

	Material (g)	Dispersión #5 de partículas conductoras	Dispersión #6 de partículas conductoras	Dispersión #7 de partículas conductoras
Parte A	Agua desionizada	186,2	186,2	186,2
	Hidroxietil celulosa	1,0	1,0	1,0
	Biocida	0,4	0,4	0,4
Parte B	Agente dispersante	5,2	5,2	5,2
	Agente humectante	0,4	0,4	0,4
Parte C	Partículas conductoras de negro de carbón	19,2	12,8	6,4
Parte D	Grafito conductor	58,0	58,0	58,0
Parte E	Nanografeno conductor	0	6,4	12,8
Total (g)		270,4	270,4	270,4

La fabricación de las partículas conductoras, o pasta conductora como se menciona en la tabla, incluyendo primero la adición de agua a un recipiente de acero inoxidable que se fijó a un dispersor de alta velocidad usando una cuchilla Cowles. Los componentes de la Parte A se combinaron con la mezcla. Luego se agregó la Parte B y luego se agregaron las Partes C, D y E. Todo la pasta o partículas conductoras se mezclaron luego a 1.700 rpm durante una hora. La suspensión de partículas conductoras húmedas se sometió entonces a molienda para reducir el tamaño de partícula. El tamaño de partícula por dispersión de luz muestra el siguiente D90 (el 90% de las partículas estaban por debajo de este tamaño).

Dispersión de partículas conductoras:	#5	#6	#7
D90 (micras)	19,9	37,0	38,3

Estas partículas conductoras se usaron luego como se muestra a continuación para preparar imprimadores conductores con o sin partículas conductoras que incluyen grafeno

Composición de imprimación conductora:	#13	#14	#15
Material	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)
Solución acuosa al 5% de hidroxietilcelulosa	51,1	51,1	51,1
Solución de alcohol al 80% de entrelazador de imino melamina	0,9	0,9	0,9
Aditivo soluble en agua (véase Ejemplo 6)	2,4	2,4	2,4
Solución al 25% de catalizador de ácido sulfónico bloqueado	0,1	0,1	0,1
Composición de imprimación conductora:	#13	#14	#15
Material	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)
Agua desionizada	6,7	6,7	6,7
Isopropanol	10,2	10,2	10,2
Dispersión #5 de partículas conductoras	28,7		
Dispersión #6 de partículas conductoras		28,7	
Dispersión #7 de partículas conductoras			28,7
Total	100,0	100,0	100,0

5 Las muestras de imprimación se aplicaron entonces a la lámina de aluminio y se secaron durante un minuto a 204°C, produciendo un peso seco de 0,3 g/m². La resistencia a los electrolitos se determinó entonces como se describió anteriormente en el Ejemplo 4. Ambos lados de la lámina se recubrieron y se dieron clasificaciones para ambos lados.

10 Como se muestra en los resultados siguientes, la incorporación de grafeno en la composición de imprimación conductora mejora la resistencia electrolítica de la composición de imprimación después de la exposición al electrolito calentado. En particular, se mostraron resultados significativamente mejorados cuando dos tercios del negro de carbón de las partículas conductoras de control se reemplazaron por grafeno, es decir, pasta de grafeno B.

Composición de imprimación conductora	Pastas de partículas conductoras utilizadas en imprimaciones	Frotaciones dobles posteriores al electrolito
#13	Dispersión #5 de partículas conductoras	3
		3
#14	Dispersión #6 de partículas conductoras	2
		2
#15	Dispersión #7 de partículas conductoras	>100
		>100

15 La descripción anterior de las realizaciones se ha proporcionado con fines de ilustración y descripción. No pretende ser exhaustiva o limitar la invención. Los elementos o características individuales de una realización particular generalmente no están limitados a esa realización particular, sino que, cuando sea aplicable, son intercambiables y pueden usarse en una realización seleccionada, incluso si no se muestran o describen específicamente. Lo mismo también puede variarse en muchas formas. Tales variaciones no deben considerarse como una desviación de la invención, y todas estas modificaciones están destinadas a estar incluidas dentro del alcance de la invención.

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de imprimación conductora para uso en un colector de corriente dentro de un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica que contiene un electrolito no acuoso, comprendiendo dicha composición de imprimación conductora:
- (a) un aglutinante polimérico orgánico que comprende uno o más polímeros solubles en agua;
- (b) un sistema disolvente que comprende agua;
- 10 (c) ácido a base de fósforo unido a al menos uno de los uno o más polímeros solubles en agua y presente en un intervalo de 0,025-10,0% en peso de una cantidad total de dicho uno o más polímeros solubles en agua en donde al menos uno de dichos uno o más polímeros solubles en agua que tienen ácido a base de fósforo unido a ellos están constituidos por al menos 70% en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en acrilamida, n-metilol acrilamida, metacrilamida, n-metilol metacrilamida, vinilformamida, n-metilolvinilformamida, ácido acrílico y ácido metacrílico, en donde al menos una porción de dichos uno o más monómeros es acrilamida; y
- 15 (d) partículas conductoras.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho aglutinante polimérico orgánico comprende además uno o más polímeros dispersables en agua dispersados en la composición.
- 20 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un entrelazador.
4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho ácido a base de fósforo se selecciona de al menos uno de ácido vinilfosfónico, ácido vinildifosfónico y monómero del éster fosfato basado en ácido (met)acrílico, preferiblemente de ácido vinilfosfónico.
- 25 5. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho ácido a base de fósforo se selecciona de ácido vinil fosfónico y dichos uno o más monómeros comprenden n-metilol acrilamida.
6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dichas partículas conductoras comprenden al menos uno de negro de carbón, grafito y grafeno.
- 30 7. La composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dicho grafeno y dicho negro de carbón están presentes en la composición en una relación en peso de aproximadamente 0,2:1 a 5:1.
- 35 8. Un artículo de fabricación que comprende un colector de corriente recubierto para usar dentro de un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica que contiene un electrolito no acuoso, comprendiendo dicho colector de corriente recubierto:
- A) una superficie metálica conductora; y
- 40 B) una capa de imprimación conductora adherida directamente a la superficie metálica conductora,
- en el que dicha capa de imprimación conductora comprende partículas conductoras y un aglutinante polimérico orgánico que comprende uno o más polímeros orgánicos en donde al menos uno de dichos uno o más polímeros orgánicos comprende 70% en peso o más de acrilamida y monómeros seleccionados del grupo que consiste en n-metilol acrilamida, metacrilamida, n-metilol metacrilamida, vinilformamida, n-metilolvinilformamida, ácido acrílico y ácido metacrílico, en donde al menos una porción de dichos uno o más monómeros es acrilamida, y comprende ácido a base de fósforo unido a dicho al menos uno de dichos uno o más polímeros orgánicos en una cantidad de 0,025-10,0% en peso de una cantidad total de dichos uno o más polímeros orgánicos.
- 45 9. Un artículo de fabricación compuesto por un electrodo que comprende el colector de corriente recubierto de la reivindicación 8 que ha depositado sobre dicha capa de imprimación conductora B), un recubrimiento conductor activo C).
- 50 10. El artículo de fabricación de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicha capa de imprimación conductora y/o dicho recubrimiento conductor está entrecruzado.
- 55 11. El artículo de fabricación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8, 9 y 10, en el que dichas partículas conductoras comprenden al menos uno de negro de carbón, grafito y grafeno.
- 60 12. Un método para fabricar un colector de corriente recubierto para usar dentro de un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica que contiene un electrolito no acuoso, que comprende las etapas de:
- a.) proporcionar un colector de corriente que comprende una superficie conductora metálica; y
- 65 b.) aplicar una composición de imprimación conductora de acuerdo con la reivindicación 1 directamente a la superficie conductora metálica para formar una capa de imprimación conductora; y

c.) secar, y opcionalmente entrecruzar, dicha capa de imprimación conductora sobre dicha superficie conductora metálica para formar una capa de imprimación conductora adherente.

5 13. El método de fabricación de un colector de corriente recubierto de acuerdo con la reivindicación 12 que comprende además una etapa de:

depositar una composición de recubrimiento conductora que comprende un material activo sobre la capa de imprimación conductora antes o después de la etapa c); y

10 secar, y opcionalmente entrecruzar, la composición de recubrimiento conductora, y si es antes de la etapa c) la capa de imprimación conductora, para formar un electrodo.

14. Un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica que comprende:

15 el colector de corriente recubierto de acuerdo con la reivindicación 8; y
un electrolito no acuoso en contacto con el colector de corriente recubierto;
en el que dicha capa de imprimación conductora es insoluble en dicho electrolito no acuoso.