



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 065**

51 Int. Cl.:
H01M 10/40 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00975881 .4**
86 Fecha de presentación : **18.10.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1230708**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.08.2002**

54 Título: **Láminas para elementos estructurales electroquímicos así como procedimiento para su producción.**

30 Prioridad: **29.10.1999 DE 199 52 335**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

73 Titular/es: **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung
der Angewandten Forschung e.V.
Hansastraße 27C
80686 München, DE**

72 Inventor/es: **Birke, Peter y
Birke-Salam, Fatima**

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 295 065 T3

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

DESCRIPCIÓN

Láminas para elementos estructurales electroquímicos así como procedimiento para su producción.

5 La presente invención se refiere a materiales novedosos con propiedades electroquímicas, y en concreto especialmente a láminas y a materiales compuestos de capas producidos a partir de las mismas así como a masas pastosas que son adecuadas para la producción de estas láminas. La invención sirve para la producción de baterías, acumuladores, elementos electrocrómicos o similares, especialmente para sistemas recargables en tecnología de láminas, que en lo sucesivo se denominan también pilas o de manera muy general "sistemas". Estos sistemas comprenderán entre otros también aquéllos que se designan en el territorio lingüístico anglosajón con *primary y secondary batteries, systems y cells*.

15 Desde el comienzo de los años setenta se ha intentado generar elementos estructurales electroquímicos tales como acumuladores o similares en forma de capas finas. El objetivo es obtener materiales compuestos de láminas que por una parte sean tan flexibles que puedan por ejemplo enrollarse o adaptarse a otra forma deseada, y que por otra parte presenten propiedades de carga y descarga especialmente favorables mediante una superficie de contacto extremadamente alta entre los componentes electroquímicos individuales tales como electrodos y electrolitos, con respecto al volumen utilizado de material activo de manera electroquímica. Este modo de construcción (tecnología de láminas) debería ofrecer ventajas fundamentales con pocas excepciones. Entonces no se utilizarán principalmente sólo cuando, 20 (a) se plantean requisitos extremos con respecto al sistema o (b) existen ventajas electroquímicas especiales.

25 En la bibliografía de patentes se describe una serie de procedimientos para la producción de tales láminas. La patente estadounidense 5.009.970 describe la producción de un electrolito polimérico sólido para el uso en una pila electroquímica (por ejemplo en una pila de litio recargable). Como polímero se utiliza poli(óxido de etileno) (POE), que se mezcla con una sal de litio adecuada en agua, mediante lo cual se forma un complejo a partir de ambos componentes. Mediante irradiación se reticula el POE. Se obtiene un hidrogel, que a continuación debe secarse a vacío. La patente estadounidense 5.041.346 describe también una variante ramificada con oximetileno de un electrolito polimérico de óxido de etileno, en el que además está contenido un plastificante que preferiblemente presenta propiedades de solvatación de iones, por ejemplo un disolvente dipolar aprótico tal como puede ser γ -butirolactona. Sin embargo se 30 ha informado de que la conductividad iónica de tales complejos en comparación con la sal de litio sólida pura, aunque aumenta drásticamente, en cambio todavía no es suficiente para la utilización como capa electrolítica en elementos estructurales electroquímicos.

35 El documento US 5.707.759 describe un material de ánodos, igualmente para una pila de litio recargable, generándose en este caso el material polimérico a partir de poli(alcohol vinílico) y polivinilbutiral. Estos materiales se disuelven en un disolvente (agua, alcohol, N-metilpirrolidona) y se mezclan con el material que puede activarse electroquímicamente (grafito). La pasta formada se extiende sobre un soporte y se seca.

40 El documento US 5.456.000 describe pilas de batería recargables que se generan mediante laminación de pilas de electrodos y electrolitos a partir de láminas autoportantes. Como electrodo positivo se utiliza una película o una membrana, que se preparó por separado a partir de polvo de LiMn_2O_4 en una disolución de matriz de un copolímero y a continuación se secó. El electrodo negativo está compuesto por un revestimiento seco de una dispersión de carbono pulverizado en una disolución de matriz de un copolímero. Entre las capas de los electrodos se dispone una membrana electrolítica/separadora. Para ello se hace reaccionar un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno) - hexafluoropropileno en acetona o THF o similares con una gran cantidad de una sustancia tal como por ejemplo carbonato de propileno o ftalato de dimetilo u otro plastificante de punto de ebullición mayor, que sirve como disolvente para sales de electrolito. A partir de estos componentes se genera una película. Para activar la batería se la sumerge en la correspondiente disolución de electrolito, empapándose la membrana separadora con la disolución de electrolito. El elevado porcentaje de plastificante produce que las láminas presenten una resistencia al envejecimiento muy mala; tras 45 tiempos de almacenamiento de varias semanas se observan cambios de consistencia y fragilidad hasta la descomposición hasta polvo, lo que posiblemente se deba a una interacción con la humedad ambiental. En la variante descrita como preferida, se expulsa por tanto primero el agente plastificante, lo que debe realizarse mediante etapas de lavado complejas. Además se reduce la capacidad de absorción de electrolitos. Mediante la etapa de lavado se generan además tensiones y supresiones de contacto en una pila producida con esta lámina; la estabilidad mecánica se perjudica fuertemente. También se observan descomposiciones electroquímicas cuando la pila se activa más tarde. Dado que 50 las láminas se laminan antes de la eliminación del plastificante, la laminación puede realizarse sólo a una temperatura reducida con respecto al punto de fusión del polímero (aproximadamente 145-150°C), que dependiendo del porcentaje de plastificante no debe sobrepasar los 80-130°C. Otro inconveniente es el contacto directo producido mediante la estructura de poros del electrolito líquido llenado después con las redes de contacto, en las que por regla general se trata de aluminio sobre el lado positivo y cobre sobre el lado negativo. Por eso puede producirse en consecuencia la descomposición del electrolito entre dos metales sin referencia.

55 Todas las láminas del estado de la técnica discutido anteriormente presentan uno o varios de los siguientes inconvenientes:

65 (I) la laminación por presión o por calor de las láminas individuales para dar un material compuesto de capas electroquímico es insuficiente.

ES 2 295 065 T3

(II) La estabilidad electroquímica de los elementos generados a partir del producto laminado en hojas es poco satisfactorio.

(III) Las láminas se encogen, se resquebrajan o se adhieren tras la extracción del disolvente.

(IV) La estabilidad frente al envejecimiento de las láminas lista para su aplicación es insuficiente, especialmente en el caso de contaminaciones mecánicas o químicas, aunque éstas sean muy pequeñas.

(V) Una serie de los plastificantes propuestos tales como ftalatos de dialquilo son venenosos o tóxicos para las aguas. Otros no son, o sólo difícilmente reciclables.

(VI) Algunas de las láminas son higroscópicas. En un caso de este tipo, se suprime el contacto y se perturba parcialmente durante de la laminación debido al efecto del calor y de la presión mediante soplado con vapor de agua. Especialmente, las láminas para pilas de litio y para todos los sistemas en los que incluso con aprovechamiento de un potencial de sobretensión puede descomponer el agua, no pueden ser higroscópicas.

(VII) La flexibilidad y estabilidad de la lámina obtenida no es suficiente para producir a partir de ella sistemas activos de manera electroquímica enrollados.

En el documento WO 95/16285 A1 se describen pastas de electrolito polimérico, de cátodos y de ánodos, que a su vez se producen con utilización de óxido de etileno. Las mezclas contienen carbonato de propileno y triglima como disolvente en un porcentaje del 10-50% en peso, con respecto a la mezcla total de las pastas, que en el caso de las pastas de electrodos pueden contener como máximo en cada caso aproximadamente el 65% en peso de material de electrodos. La pasta de electrolito polimérico está libre de electrolito sólido insoluble.

El documento WO 97/49106 A describe materiales compuestos sólidos o parcialmente sólidos para electrolitos en disposiciones electroquímicas, que pueden obtenerse mediante el mezclado de una sal de triflato alcalina con poli(óxido de etileno), una mezcla de agentes de relleno inorgánicos con bajo peso molecular tal como Li_2O o MgO así como una mezcla de disolventes de ésteres (especialmente carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de dimetilo) y éteres (especialmente 1,2-dimetoxiéteres).

Según la enseñanza del documento US 5.972.055 A debe incorporarse plastificante tanto en la lámina de electrodos como en la lámina de separador, sin que se libere de nuevo más tarde, dado que el plastificante debe tener simultáneamente la función del disolvente para el electrolito líquido. Las cantidades de plastificante utilizadas son muy altas; por regla general entre aproximadamente el 20% en peso y más del 30% en peso de las pastas utilizadas para las láminas.

Es objetivo de la presente invención el proporcionar láminas con propiedades mejoradas, a partir de las que puedan producirse elementos estructurales electroquímicos en forma de materiales compuestos de capas finas. Las láminas así producidas no presentarán los inconvenientes mencionados del estado de la técnica y podrán laminarse especialmente a temperaturas en el intervalo del punto de fusión del polímero. Además se proporcionarán masas pastosas a partir de las que pueden producirse láminas de este tipo.

Especialmente, la invención proporcionará láminas con resistencia a la rotura y flexibilidad muy altas, proporcionando los materiales compuestos de capas laminados con propiedades electroquímicas productos tales como baterías (acumuladores) recargables, elementos estructurales electrocrómicos o similares, que igualmente presenten una alta flexibilidad y muy buenas propiedades de conducción de electrones y de iones.

Este objetivo se soluciona porque las masas pastosas según la invención, que pueden usarse en elementos estructurales electroquímicos, se proporcionan según la reivindicación 1.

A partir de estas masas pueden fabricarse láminas con las propiedades deseadas, que entonces por su parte pueden unirse a los elementos estructurales electroquímicos correspondientes.

La expresión “que puede usarse en elementos estructurales electroquímicos” implica a este respecto que el material inorgánico que puede activarse electroquímicamente en forma de una sustancia sólida debe ser un material conductor de iones o conductor de electrones que sirve como material de electrodos o electrolito sólido.

Esta mezcla no presentará un conductor distinto de (B) soluble en el plastificante (independientemente de si es conductor de iones, de electrones o mixto).

La invención se explica en detalle también mediante las figuras, mostrando las figuras 1-3 los datos del ciclo de tres pilas que se produjeron según el ejemplo 1.

La masa obtiene su consistencia pastosa mediante el uso de una matriz (A) adecuada. La expresión “pastosa” significará a este respecto que la masa puede tratarse tras su producción con la ayuda de procedimientos de aplicación de pasta de uso corriente, por ejemplo puede aplicarse sobre una base mediante calandrado, extrusión, colada, extensión, extensión con espátula, aplicación con rasqueta o con diversos procedimientos a presión, generándose sobre

todo, pero no exclusivamente capas autoportantes. Cuando sea necesario la masa puede a este respecto mantenerse de relativamente muy fluida a muy compacta.

Para la matriz (A) puede usarse un gran número materiales. A este respecto puede trabajarse con sistemas libres de disolvente o que contienen disolvente. Como sistemas libres de disolvente sirven por ejemplo sistemas de resina reticulables, líquidos o pastosos. Ejemplos para éstos son resinas de condensación o polímeros de adición reticulables. Así pueden utilizarse por ejemplo precondensados de masas plásticas fenólicas (novolacas) o masas plásticas de amino, que tras el desmoldeo de la masa pastosa se reticulan de manera terminal para obtener capas de un material compuesto de capas electroquímico. Otros ejemplos son poliésteres insaturados, por ejemplo reticulables mediante copolimerización por injerto con estireno, resinas epoxídicas endurecibles mediante reactivos bifuncionales (por ejemplo: resina epoxídica de bisfenol A, endurecida en frío con poliamida), policarbonatos reticulables tal como poliisocianurato reticulable mediante un polioliol, o poli(metacrilato de metilo) binario que igualmente puede polimerizarse con estireno. La masa pastosa se forma a este respecto respectivamente a partir del polímero no reticulado o precondensado más o menos viscoso y del plastificante como matriz (A) o usando componentes fundamentales de ellos, junto con el componente (B).

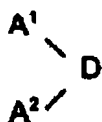
Otra posibilidad es el uso de polímeros o precursores poliméricos junto con un disolvente o agente de hinchamiento para el polímero orgánico. En principio, en este caso no existe ninguna limitación con respecto a los polímeros naturales o sintéticos que pueden utilizarse. No son sólo posibles los polímeros con cadenas principales de carbono, sino también polímeros con heteroiones en la cadena principal tales como poliamidas, poliésteres, proteínas o polisacáridos. Los polímeros pueden ser homo- o copolímeros; los copolímeros pueden ser copolímeros estadísticos, copolímeros por injerto, copolímeros de bloque o combinaciones poliméricas; en este caso no se da ninguna limitación. Como polímeros con cadena principal de carbono pura pueden usarse por ejemplo cauchos naturales o sintéticos. Se prefieren especialmente polímeros de hidrocarburos fluorados tales como teflón, poli(fluoruro de vinilideno) (PFVD) o poli(cloruro de vinilo), dado que con ellos, en el caso de las capas o láminas formadas a partir de la masa pastosa pueden conseguirse propiedades hidrófobas especialmente buenas. Esto confiere a los componentes estructurales electroquímicos generados con ellos una estabilidad a largo plazo especialmente buena. Otros ejemplos son poliestireno o poliuretano. Como ejemplos especialmente preferibles de copolímeros se mencionan copolímeros de teflón y polímeros fluorados amorfos así como poli(fluoruro de vinilideno)/hexafluoropropileno (que puede obtenerse en el comercio como Kynarflex). Como ejemplos para polímeros con heteroátomos en la cadena principal se mencionan poliamidas del tipo de diamina-ácido dicarboxílico o del tipo de aminoácidos, policarbonatos, poliacetales, poliéteres y resinas acrílicas. Otros materiales comprenden polisacáridos naturales y sintéticos (homo- y heteroglicanos), proteoglicanos, por ejemplo almidón, celulosa, metilcelulosa. También pueden utilizarse sustancias tales como sulfato de condroitina, ácido hialurónico, quitina, ceras naturales o sintéticas y otras muchas sustancias. Además las resinas (precondensados) mencionadas anteriormente pueden usarse en disolventes o diluyentes.

El experto conoce disolventes o agentes de hinchamiento para los polímeros mencionados anteriormente.

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

Según la invención, el material que puede activarse electroquímicamente de la masa (B) pastosa no es soluble en el plastificante (y lógicamente tampoco en el disolvente o agente de hinchamiento utilizado eventualmente para el polímero).

Sorprendentemente se determinó que pueden evitarse simultáneamente todos los inconvenientes enumerados anteriormente y conseguirse otras ventajas especiales enumeradas más adelante, cuando el plastificante se selecciona entre sustancias y mezclas de sustancias que portan la agrupación



pudiendo significar A^1 y A^2 independientemente entre sí R^1 , OR^1 , SR^1 o NHR^1 o formando A^1 y A^2 junto con D un hetero-5-anillo y pudiendo significar D $C=O$, $S=O$, $C=NH$ o $C=CH_2$ y además, cuando D forma con A^1 y A^2 el denominado hetero-5-anillo, pudiendo significar también O, S, NH o CH_2 . R^1 representa un resto alquilo C_1-C_6 (de cadena lineal o ramificada, eventualmente también cíclico). Se prefiere R^1 igual a metilo, etilo, n- o iso-propilo, n- o iso-butilo.

Entre los criterios mencionados anteriormente se encuentran sobre todo carbonatos o ésteres y sus análogos de azufre y amino.

ES 2 295 065 T3

La estructura espacial del plastificante determinado según la invención como especialmente ventajoso comprende, tal como puede apreciarse fácilmente a partir de la fórmula anterior, el grupo A¹-D-A², en el que los enlaces de D se encuentran bajo tensión del anillo por un cierre del anillo entre A¹ y A² o bien en el que D contiene un átomo tetravalente, que forma un doble enlace y dos enlaces simples. Esto da como resultado que el grupo A¹-D-A² presenta una estructura fundamental tetraédrica, tetraédrica plana o plana.

En una configuración A¹ y A² están formados a partir de los grupos O, CHR², NH o S, siendo R² hidrógeno, metilo o etilo, y forman junto con D un hetero-5-anillo. Más preferiblemente A¹ más A² están en este anillo -E¹-CHR²-CHR²-E²-, en el que E¹ y E² pueden ser iguales o diferentes y significan S, O, CHR² o NH. Los plastificantes muy especialmente preferidos se representan en la siguiente tabla, que enumera al mismo tiempo la clasificación de la(s) sustancia(s) en la respectiva clase de peligro químico.

TABLA 1

Nombre	Apariencia	Fórmula bruta	Clasificación
Dimetilsulfóxido*	tetraédrico	C ₂ H ₆ OS	X_i
Carbonato de dimetilo Carbonato de etilmetilo Carbonato de dietilo Carbonato de metilpropilo	tetraédrico, en parte lineal	C ₃ H ₆ O ₃ C ₄ H ₈ O ₃ C ₅ H ₁₀ O ₃ C ₅ H ₁₀ O ₃	inofensivo
Carbonato de etileno 1* Sulfito de etileno 2* N-N'-Etilenurea 3* Carbonato de propileno Grupo CH₃ 4* Dioxolano	tetraédrico, anillo pentagonal de tipo éter	C ₃ H ₄ O ₃ C ₂ H ₄ O ₃ S C ₃ H ₆ N ₂ O C ₄ H ₆ O ₃ C ₃ H ₆ O ₂	X_i Inofensivo X_n X_i inofensivo
5* Tetrahidrofurano 6* g-Butirolactona Grupo O	Anillo pentagonal, de tipo éter	C ₄ H ₈ O C ₄ H ₆ O ₂	X_i X_n
El dimetilsulfóxido puede derivarse estructuralmente del carbonato de dimetilo, suprimiendo los dos átomos de oxígeno que están unidos con enlaces simples al átomo de C central del tetraedro y sustituyendo el átomo de C central por azufre, 1 En el caso de sulfito de etileno con respecto al carbonato de etileno está sustituido el átomo de C central del tetraedro por azufre, 2* En el caso de N-N'-etilenurea con respecto al carbonato de etileno se reemplazan los dos átomos de oxígeno, que están unidos con enlaces simples al tetraedro,			

5 por grupos NH, 3* El carbonato de propileno dispone con respecto al carbonato
 10 de etileno de un grupo metilo CH₃ adicional, que está sustituido por un
 15 hidrógeno del grupo CH₂, 4* En el caso de dioxolano con respecto al carbonato
 20 de etileno se reemplaza el átomo de oxígeno, que está unido con un doble
 25 enlace al átomo de C del tetraedro, por un grupo H₂; el carácter se desplaza de
 esta manera en la dirección de un éter, 5* El tetrahidrofurano deriva del
 carbonato de etileno, sustituyendo el átomo de C central del tetraedro por un
 átomo de oxígeno así como los átomos de oxígeno, que estaban unidos
 mediante enlaces simples con el tetraedro por grupos CH₂, el tetraedro
 desaparece de esta manera y permanece la estructura de anillo pentagonal, el
 carácter químico se desplaza en la dirección de un éter cíclico, 6* La γ -
 butirrolactona se deriva a su vez de tetrahidrofurano mediante la utilización de
 dos hidrógenos de un grupo CH₂, que está unido directamente con el átomo de
 oxígeno del anillo, mediante un átomo de oxígeno.

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

40 La estabilidad electroquímica mejorada según la invención de los elementos estructurales electroquímicos pro-
 ducidos a partir de las pastas y capas o láminas descritas anteriormente, posiblemente puede desarrollarse porque
 mediante una reacción secundaria electroquímica durante la formación (primeros ciclos y cargas) de la pila sobre am-
 bos o exclusivamente sólo uno de los dos lados (es decir, del electrodo positivo/negativo) se forma una capa sólida,
 fina, conductora de iones o conductora mixta como producto de reacción del plastificante con litio y/u otros compo-
 45 nentes del electrodo. Especialmente el azufre y el nitrógeno del plastificante parecen potenciar la formación de una de
 aquellas capas unida con buena conductividad iónica en el lado negativo. La estabilidad electroquímica frente a la oxi-
 dación (lado positivo) se favorece enormemente por un tetraedro y/o por un anillo en la estructura de la molécula del
 plastificante. Las sustituciones con azufre, nitrógeno, hidrógeno o grupos formados por ellos en la molécula parecen
 ser contrarias a estabilidades frente a la oxidación muy altas.

50 Es fundamental que el plastificante se utilice en una cantidad no demasiado grande, y concretamente no debe estar
 presente más de aproximadamente el 5% en peso en la matriz, refiriéndose la cantidad a la cantidad del material que
 puede activarse electroquímicamente. A este respecto es recomendable mantener la cantidad de plastificante siem-
 pre tan pequeña como sea posible para el sistema respectivo. Cuando se desee, debido a consideraciones técnicas de
 55 tratamiento, añadir una cantidad relativamente grande en la masa pastosa, puede eliminarse de nuevo una parte del
 plastificante a continuación (por ejemplo tras el desmoldeo de la lámina), por ejemplo mediante extracción a vacío a
 por ejemplo hasta 10⁻¹ kPa, eventualmente a una temperatura elevada (hasta aproximadamente 150°C, preferiblemente
 a 65-80°C). Como alternativa la extracción puede realizarse a presión ambiental secando y calentando a preferible-
 mente 120°C, eventualmente también hasta 200°C.

60 Las masas pastosas según la invención se producen normalmente mediante el mezclado de los componentes nece-
 sarios, preferiblemente en presencia de un disolvente para el polímero orgánico o su precursor o sus prepolímeros de
 la matriz (A). La aplicación de presión, por ejemplo mediante la utilización de una prensa extrusora, a este respecto
 por regla general no es necesaria, pero eventualmente puede considerarse.

65 Fue sorprendente la determinación según la invención, de que la presencia de plastificantes, especialmente de las
 estructuras preferidas mejora claramente las propiedades de la lámina generada, debiendo mantenerse en cambio lo
 más pequeña posible la cantidad de este plastificante de manera ventajosa. Es posible que una propiedad inesperada de
 las mezclas polímero - ablandador sea corresponsable de ello: si se usa una cantidad mínima apenas tolerable para la

ES 2 295 065 T3

consistencia de la lámina, entonces la laminación de las láminas puede asombrosamente realizarse a temperaturas en el intervalo del punto de fusión del polímero o un poco por encima, aunque las mezclas de polímero - ablandador muestran por regla general una depresión del punto de fusión. De esto resultan productos laminados, que están laminados a través del polímero y que por tanto son especialmente duraderos y presentan propiedades de contacto especialmente buenas. Por el contrario, la laminación se realiza en parte a través del plastificante, lo que ocurre inevitablemente en el caso de altos porcentajes de plastificante en la matriz, de modo que esto tiene consecuencias desfavorables, entre otras, porque el plastificante puede difundirse en el producto laminado con el tiempo.

Otra ventaja de cantidades de plastificante pequeñas es la disminución del transporte de agua en las láminas (la mayoría de los plastificantes son higroscópicos), que eventualmente puede permanecer e incluirse allí. La fabricación da como resultado según la invención una inclusión de agua extremadamente pequeña, y las láminas así producidas pueden secarse fácil y finamente según procedimientos convencionales.

Las masas pastosas según la invención sirven, tal como se ha mencionado, para generar capas finas, por ejemplo láminas, a partir de las que pueden producirse baterías de película fina y otros elementos estructurales electroquímicos correspondientes tales como por ejemplo elementos estructurales electrocrómicos. Las capas o láminas individuales de estos elementos se denominan también "bandas". Para ello se aplican unas sobre otras capas activas o que pueden activarse electroquímicamente y se ponen en contacto íntimo.

Por tanto, la presente invención comprende además capas o láminas activas o que pueden activarse electroquímicamente, autoportantes o colocadas sobre un sustrato, preferiblemente en los espesores indicados, que pueden generarse a partir de las masas pastosas descritas anteriormente. Las capas son preferiblemente flexibles.

Las láminas obtienen su consistencia a través de matriz descrita en detalle anteriormente, que está constituida por polímeros de soporte tal como se describió anteriormente, que eventualmente (y preferiblemente) son solubles en un disolvente tal como acetona, así como uno o varios plastificante(s) (ablandador(es)) tal como se describió anteriormente. Mientras que el disolvente utilizado eventualmente para la producción de la pasta se elimina de nuevo preferiblemente durante o después de la solidificación de la pasta en forma de hojas (por ejemplo, mediante desgasificación a vacío y/o mediante calor), el plastificante permanece al menos proporcionalmente en la lámina formada. La permanencia del plastificante contribuye a que se evite una sedimentación de los componentes en forma de polvo durante la producción de láminas. Sin embargo muchas de las composiciones poliméricas descritas anteriormente (por ejemplo, una composición preferida de o usando porcentajes fundamentales de un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno)/hexafluoropropileno, (PFVD/HFP, Kynarflex)) tienen sólo un grado de cristalinidad pequeño, alta flexibilidad y tienden sólo ligeramente a volverse frágiles. Sin embargo no puede impedirse de manera segura con ello una posible segregación y sedimentación durante la producción de láminas.

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

En una configuración de la invención se utilizan masas de resinas reticulables (precondensados), tal como se describieron anteriormente para las masas pastosas, y tras el desmoldeo de la capa se endurecen mediante irradiación UV o de electrones. Un endurecimiento puede producirse de manera natural, térmica o química (por ejemplo sumergiendo la capa generada en un baño correspondiente). Eventualmente se añaden a las masas iniciadores o aceleradores o similares adecuados para la reticulación respectiva.

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

ES 2 295 065 T3

que de manera preferida se utilizan matrices y plastificantes inofensivos para la salud fundamentales, pueden extraerse de nuevo tras la utilización de los aglutinantes y recuperarse y reutilizarse los materiales de partida mediante filtrado. (g) Pueden incorporarse distintos materiales de electrolito y de electrodos independientemente de su geometría y tamaño de grano, su densidad y sus grupos funcionales en la superficie de las láminas. Esto es válido también para polvo metálico, que puede utilizarse como mejorador de la conductividad de electrones, también con superficies especiales (por ejemplo en forma de copos tales como copos de níquel).

En una configuración especial de la invención se impregnan las láminas según la invención producidas a partir de las masas pastosas a continuación con un segundo electrolito disuelto. Esto puede ocurrir por ejemplo porque la disolución de electrolito se pulveriza sobre la lámina o el material compuesto de láminas laminado o se sumerge la lámina o el material compuesto de láminas en la disolución correspondiente. Esto puede realizarse de manera especialmente preferida en el caso de láminas/materiales compuestos de láminas de los que se eliminó un exceso de plastificante previamente tal como se describió anteriormente, o en los que ya inicialmente se utilizó sólo muy poco plastificante. Tras la carga de la lámina o del material compuesto de láminas se seca ésta/éste de manera ventajosa, por ejemplo se mantiene durante unas horas a 70-90°C. Durante este “proceso de conversión” se forma una capa conductora de iones muy fina, flexible de los productos de reacción del polímero, ablandador y electrolito. El electrolito se gelifica o solidifica a este respecto como consecuencia del proceso de absorción; la banda o la pila así producidas (es decir, la lámina o el material compuesto de láminas) tienen a pesar del uso de un electrolito disuelto, una alta seguridad a prueba de fugas. Como electrolitos sirven bien por ejemplo las sales de litio. De manera especialmente ventajosa se utilizan preferiblemente plastificantes, según se definió anteriormente como componente según la invención de la matriz (A), de entre éstos preferiblemente aquéllos con la agrupación A¹-D-A² según se definieron igualmente antes, solos o en mezcla. El plastificante seleccionado o la mezcla de plastificantes seleccionada debe ser líquido a la temperatura de tratamiento.

El espesor de las láminas según la invención no está especialmente limitado; el experto elegirá correspondientemente en cada caso el espesor según la aplicación. Por ejemplo son adecuados espesores de aproximadamente 10 µm, más preferiblemente desde aproximadamente 50 µm hasta aproximadamente de 1 mm a 2 mm y eventualmente también superiores (por ejemplo hasta aproximadamente 10 mm, pudiendo preverse también láminas de este tipo para troquelar a partir de ellas formas de pequeñas dimensiones, por ejemplo para baterías y acumuladores para su uso en la medicina, tales como baterías para audífonos). Las láminas para la producción de elementos estructurales electroquímicos en la denominada “tecnología de película gruesa” presentan preferiblemente un espesor en el intervalo desde aproximadamente 50 µm hasta 500 µm, con especial preferencia en el intervalo desde aproximadamente 100-200 µm. Sin embargo también es posible según la invención producir elementos estructurales de capa fina correspondientes (este concepto comprende espesores desde preferiblemente 100 nm hasta varios µm). En cambio esta aplicación puede estar limitada, dado que los elementos estructurales correspondientes no pueden satisfacer en muchos casos los requisitos de capacidad habituales. Sin embargo es concebible la aplicación por ejemplo para Backup-Chips (lascas de reserva).

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

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

Como alternativa cada capa o lámina puede transformarse individualmente en su estado reticulado terminal. Si se trata de láminas autoportantes, entonces los componentes correspondientes del elemento estructural que va a formarse pueden almacenarse por separado, por ejemplo como láminas enrolladas y a continuación unirse entre sí mediante laminación. Para esto pueden utilizarse técnicas convencionales de laminación. En este caso se menciona por ejemplo el revestimiento por extrusión, uniéndose la segunda capa mediante rodillos de presión con una capa portadora, revestimiento por calandrado con dos o tres aberturas entre rodillos, en las que se introducen la tira portadora además de la masa pastosa, o doblado (unión a presión y contrapresión de cilindros preferiblemente calentados). El experto encontrará sin más las técnicas correspondientes que resultan o se ofrecen mediante la elección de las matrices para las masas pastosas respectivas.

Las presentes masas pastosas según la invención y las láminas o capas producidas a partir de ellas sirven, tal como ya se mencionó para un gran número de elementos estructurales electroquímicos. Para ello el experto puede seleccionar las mismas sustancias (B) sólidas que usaría para elementos estructurales electroquímicos clásicos, es decir, aquellos sin la adición de plásticos.

ES 2 295 065 T3

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

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

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

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

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

A continuación se describirán algunas configuraciones especiales de las masas pastosas, que son adecuadas para los elementos estructurales o componentes del elemento estructural especiales. En cuanto a los componentes que pueden activarse electroquímicamente utilizados en este punto no son todavía del estado de la técnica, se aclarará que estas sustancias pueden usarse también en "forma en masa", es decir sin matriz polimérica, en los elementos estructurales electroquímicos correspondientes.

Mediante la elección adecuada de las sustancias activas electroquímicamente pueden producirse los elementos estructurales electroquímicos, por ejemplo acumuladores, que en las curvas de carga/descarga presentan características, por medio de las que es posible un control dirigido del estado de carga/descarga del acumulador. Así pueden utilizarse como sustancia (B) sólida que puede activarse electroquímicamente para el electrodo positivo o el negativo mezclas de los dos materiales de electrodos mencionados anteriormente u otros materiales de electrodos correspondientes, que tienen etapas de oxidación/reducción diferentes. Una de las dos sustancias puede sustituirse alternativamente por carbono. Esto conduce a transcurros característicos de las curvas de carga/descarga, que permiten una detección ventajosa del estado de carga o descarga de un acumulador producido usando tales masas. A este respecto, las curvas presentan dos mesetas diferentes. Si se alcanza la meseta próxima al estado de descarga, este estado puede mostrarse al usuario, de modo que éste sabe que debe realizar pronto una recarga y viceversa.

Si a una masa pastosa prevista para un electrodo negativo se adiciona carbono y un elemento aleable con litio, entonces esto confiere a los electrodos que pueden producirse a partir de ella (con propiedades de un electrodo de aleación y uno de intercalación) una capacidad especialmente alta en el caso de estabilidad electroquímica mejorada. Además la expansión de volumen es menor que en el caso de un electrodo de intercalación puro.

Cuando la masa pastosa de la presente invención está prevista para un electrodo, puede preverse que se añada adicionalmente un mejorador de la conductividad. Para esto son adecuados grafito o carbono amorfo (negro de humo) o una mezcla de ambos, pero también un polvo metálico o un nitruro. Son especialmente ventajosos en este caso porcentajes en peso desde aproximadamente el 2,5% en peso hasta aproximadamente el 35% en peso de carbono amorfo, con respecto a los componentes que pueden activarse electroquímicamente. Si la masa está prevista para un electrodo positivo, entonces ha de esperarse como propiedad ventajosa la acción de engrase del carbono, que mejora la flexibilidad mecánica de una capa generada a partir de la masa pastosa. Si la masa está prevista para un electrodo negativo, entonces se mejora adicionalmente la estabilidad electroquímica y la conductividad electrónica, tal como ya se ha descrito anteriormente.

La masa pastosa según la invención puede usarse también para otros electrodos como electrodos de intercalación. Un ejemplo de esto es la utilización de polvo metálico en combinación con una sal alcalina o alcalinotérrea como sustancia (B) sólida que puede activarse electrolíticamente. Una masa pastosa generada con esto puede servir para la producción de electrodos de descomposición. Con esto se suprime la expansión de volumen típica para los electrodos de intercalación, lo que conduce a una resistencia al envejecimiento mejorada. Como ejemplo de esto se menciona la combinación cobre más sulfato de litio.

ES 2 295 065 T3

Sorprendentemente también se ha mostrado que la adición de una mezcla de fases de $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ a la masa pastosa según la invención, independientemente de sus fines de uso electroquímicos previstos, conduce a una mejora de la plasticidad de los electrodos generados a partir de ella. Para esto es requisito que la mezcla de fases esté molida de manera excelentemente fina. El tamaño de grano extremadamente reducido puede ser el origen para una acción de deslizamiento intrínseca mejorada.

Independientemente de si la sustancia (B) sólida es un material de electrodo o un material de electrolito, puede estar compuesta por un conductor de iones de litio y uno o varios conductores de otros iones (Li, Cu, Ag, Mg, F, Cl, H). Las capas de electrolito y los electrodos producidos con esto presentan propiedades electroquímicas especialmente favorables tales como la capacidad, densidad de energía, estabilidad mecánica y electroquímica.

Los componentes descritos anteriormente, a partir de los que se produce la masa pastosa según la invención, pueden mezclarse de manera y modo convencional, preferiblemente mediante agitación o mezclado intensos de los componentes. Preferiblemente se disuelven previamente o se hinchan previamente los polímeros orgánicos o sus precursores con el plastificante en un disolvente o agente de hinchamiento, antes de que se añada el componente (B).

Mediante la inclusión de las sustancias (B) sólidas en la matriz (A) se suprime el sinterizado del polvo de las sustancias que pueden activarse electroquímicamente a altas temperaturas, tal como es habitual para los elementos estructurales electroquímicos "convencionales". Un sinterizado de este tipo no proporcionaría ninguna consistencia pastosa de las sustancias de partida.

Los elementos estructurales electroquímicos que pueden producirse con la masa pastosa según la invención no están limitados. Las configuraciones descritas a continuación han de entenderse por tanto sólo como ejemplos o configuraciones especialmente preferidas.

Así pueden producirse pilas electroquímicas recargables en la tecnología de película gruesa, es decir con capas individuales que pueden activarse electroquímicamente en un espesor desde aproximadamente $10 \mu\text{m}$ hasta aproximadamente de 1 a 2 mm y preferiblemente desde aproximadamente $100\text{-}200 \mu\text{m}$. Cuando la pila electroquímica debe basarse en la tecnología de litio, se ofrecen como sustancias sólidas para las capas de electrodos y de electrolito respectivas aquellas sustancias que ya se ha enumerado para esto anteriormente. A este respecto ha de preverse al menos tres capas, concretamente una que actúe como electrodo positivo, una que actúe como electrolito de cuerpo sólido y una que actúe como electrolito negativo.

Según la invención se ha destacado que las densidades de corriente especialmente ventajosas se obtienen en el acumulador, cuando se cumplen algunas condiciones límites. La densidad de corriente puede ajustarse de manera conocida mediante la resistencia del electrolito. Si se selecciona demasiado alta, entonces pueden destruirse a largo plazo los electrodos mediante polarización; si es demasiado baja, entonces la conducción del acumulador producido sólo es suficiente para pocas áreas de utilización. Las condiciones límites mencionadas se encuentran preferiblemente a 1 mA/cm^2 . Cuando por ejemplo un electrolito tiene una conductividad de 10^{-4} S/cm , entonces es especialmente ventajoso si la capa de electrolito es de aproximadamente $100 \mu\text{m}$ de espesor. Una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 produce entonces concretamente una caída de la tensión condicionada por la resistencia de $0,1 \text{ V}$ despreciable. Cuando la conductividad del electrolito por lo contrario asciende por ejemplo a 10^{-5} S/cm , el espesor de la capa de electrolito puede disminuir hasta aproximadamente $10 \mu\text{m}$. Por tanto es aconsejable seleccionar el espesor d de la capa en proporción a la conductividad σ_{ion} y una resistencia (Ω) iónica y con respecto a la superficie A , de modo que se cumple la siguiente fórmula:

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

La denominada pila de tres capas (o cualquier otro elemento estructural electroquímico, compuesto por electrodo positivo/electrolito/electrodo negativo) puede dotarse adicionalmente con electrodos de derivación. Estos están compuestos de manera conveniente por láminas de materiales adecuados (los materiales para electrodos de derivación, que pueden usarse en la tecnología de litio, se describen más adelante).

En una configuración especial de la invención se añade entre el electrodo de derivación inferior y su electrodo colindante así como el electrodo de derivación superior y su electrodo colindante una capa de plástico delgada adicional ("banda intermedia"), que también puede producirse con ayuda de una masa pastosa de la presente invención. Esta capa de plástico delgada debe contener elementos metálicos, conductores o aleaciones de tales elementos, que son adecuados para transportar electrones del material de electrodos respectivo hacia el electrodo de derivación respectivo. Ejemplos de esto son los elementos oro, platino, rodio y carbono o aleaciones de estos elementos, cuando la capa de plástico debe estar dispuesta entre el electrodo positivo y el electrodo de derivación correspondiente. Cuando deben estar dispuestas entre el electrodo negativo y el electrodo de derivación, se mencionan los elementos como níquel, hierro, cromo, titanio, molibdeno, wolframio, vanadio, manganeso, niobio, tántalo, cobalto o carbono. Para la concentración y la formación de las masas pastosas, de las que se forman estas capas, lógicamente también es válido lo dicho anteriormente para los electrodos y electrolitos.

Los elementos estructurales electroquímicos de la presente invención pueden sellarse por ejemplo en una carcasa a base de plástico, preferiblemente una lámina de aluminio revestidas de plástico. Comparado con las carcasas metálicas, en este caso se reduce a modo de ejemplo el peso; surgen ventajas además para la densidad de energía.

ES 2 295 065 T3

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

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

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

Como ejemplo para una pila galvánica con propiedades electrocrómicas se mencionan una serie de capas, que está constituida por la siguiente secuencia:

Conductor 1/Y/alcoholato de MeX/ WO_3 /conductor 2.

En esta secuencia puede seleccionarse el metal Me por ejemplo entre litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, cuyo anión X, por ejemplo de los haluros, cloruro, bromuro y yoduro. El conductor 1 puede seleccionarse por ejemplo de óxido de estaño e indio (ITO), óxido de aluminio y cinc ($\text{Zn}_x\text{Al}_y\text{O}_z$) y plata. El conductor 2 puede seleccionarse por ejemplo entre óxido de estaño e indio (ITO) y óxido de aluminio y cinc ($\text{Zn}_x\text{Al}_y\text{O}_z$).

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

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

A continuación ejemplos concretos explicarán en más detalle la invención:

Ejemplo 1

Se produce una lámina de batería (electrodo negativo), agitando al menos durante 4 h con un agitador magnético o bien un aparato de disolución 5 g de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, finamente pulverizado, 1,0 g de negro de acetileno (calidad de batería), 0,5 g de carbonato de etileno con 1,25 g de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno en aproximadamente 50 g de acetona. A este respecto se calienta la mezcla en primer lugar hasta 100°C, tras obtener esta temperatura se enfría hasta 50°C y luego se mantiene a esta temperatura. Tras finalizar el tiempo de agitación se traba la colabilidad o la capacidad de rasquetado y se estira la lámina con una instalación de colada de banda. La muesca de la rasqueta se selecciona a este respecto de modo que tras el secado se consiga un espesor de lámina de 150-200 μm . La lámina se seca durante la noche a 70°C y presión final de 0,1 kPa en una cámara de secado a vacío.

Ejemplo 2

Se produce una lámina de batería (electrolito) a partir de 9 g de $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (espodumena) finamente pulverizado, 0,9 g de carbonato de etileno, 3,0 g de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno, preparada en aproximadamente 30 g de acetona como el electrodo negativo y se estira hasta un espesor de 70-100 μm .

Ejemplo 3

Se produce una lámina de batería (electrodo positivo) a partir de 8 g de LiCoO_2 finamente pulverizado, 1,2 g de negro de acetileno (calidad de batería), 0,8 g de carbonato de etileno, 2,0 g de poli(fluoruro de vinilideno)-hexafluoropropileno y aproximadamente 30 g de acetona como el electrodo negativo.

En todas las láminas la pureza de los materiales de partida no queda esencialmente por debajo del 99%.

ES 2 295 065 T3

Tras cortar a medida, las láminas individuales según la tabla 2 se laminan para obtener una pila individual completa.

TABLA 2

Etapa		Lámina	Temperatura	Fuerza en 6 x 3 cm ²	Tiempo de exposición
1a	Laminación en red de Cu	Electrodo negativo Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	150°C	15 kN	20 s
1b	Laminación en red de Al	Electrodo positivo LiCoO ₂	150°C	10 kN	10 s
2	Laminación de electrolito en electrodo negativo	Electrolito LiAlSi ₂ O ₆ (espodumena) + electrodo negativo	130°C	4 kN	60 s
3	Laminación simétrica de 2 electrodos posit. en laminado de etapa 2	Electrodos positivos + laminado de 2	130°C	4 kN	60 s

En total son especialmente ventajosas 4 etapas de laminación por razones de aporte de calor, 1a y 1b pueden cambiarse en todo el orden de sucesión, en el caso de 2 y 3 se aumentó el tiempo para la laminación en comparación con 1a y 1b, dado que el electrolito conduce mucho peor el calor que los electrodos. Las redes, sobre las que se laminan los electrodos en las etapas 1a y 1b, se tratan previamente con una mezcla polimérica + negro de humo. A este respecto permanece la flexibilidad.

La calidad de la laminación es muy alta, no pudo observarse ni burbujas ni falta de contacto.

La pila acabada se suelda parcialmente a una lámina de aluminio de 60 μm de espesor recubierta con plástico de manera asimétrica, a este respecto las redes se guían a través de dos lengüetas de contacto. A continuación se activa la pila con dos electrolitos sólidos, que se añaden a una disolución retráctil (0,66 mol/l de LiBF₄ en una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de dimetilo en la razón en peso de 2:1) y después se suelda por densidad.

El titanato de litio, Li₄Ti₅O₁₂, se selecciona como candidato para el electrodo negativo, dado que en un principio el polvo fino blanco/gris blanco es un aislante iónico y electrónico y por consiguiente representa un gran reto. Una conexión a la superficie de gránulos del titanato de litio y la capacidad unida a ello de la pila para ciclar es posible sólo en el caso de una lámina heterogénea óptima, que obtiene a través del negro de acetileno la conductividad electrónica y de un segundo electrolito la conductividad iónica.

Las figuras 1-3 muestran los datos de ciclo de las tres pilas, que se han producido según el procedimiento descrito. La reproducibilidad como función del espesor de la capa y la calidad de las láminas así como del proceso de laminación es elevada.

ES 2 295 065 T3

Un resultado muy esencial es la obtención de un factor de carga de prácticamente 1. Este factor describe la razón entre cargas introducidas y retiradas. Uno significa que la pila no tiene autodescarga. Las pilas de Ni-Cd o Ni-MeH se encuentran en comparación en 1,6. Igualmente puede deducirse a simple vista a partir de las curvas que las pilas forman ciclos estables, es decir no están sujetas a ninguna o excepcionalmente a pérdidas mínimas de la carga que pueden introducirse o retirarse de manera absoluta con cada carga o descarga siguiente. No puede señalarse todavía en este momento un índice máximo de ciclos de carga, dado que tras varios cientos de ciclos no se produce todavía ninguna degeneración y las mediciones de larga duración con más de 100 ciclos pueden sobrepasar fácilmente 1 año.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

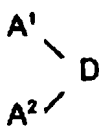
5 1. Masa pastosa que puede usarse en elementos estructurales electroquímicos, que comprende una mezcla heterogénea de

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

10 (2.) un material inorgánico conductor de iones o conductor de electrones insoluble en la matriz y en agua en forma de una sustancia (B) sólida, que sirve como material de electrodo o electrolito sólido,

15 con la condición de que no esté presente en la mezcla un conductor distinto de (B) soluble en el plastificante, **caracterizada** porque el plastificante se encuentra en un porcentaje de hasta el 5% en peso, con respecto a la cantidad del material que puede activarse electroquímicamente.

20 2. Masa pastosa según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el plastificante se selecciona entre sustancias que portan la agrupación



25 pudiendo significar A¹ y A² independientemente entre sí R¹, OR¹, SR¹ o NHR¹ con R¹ igual a alquilo C₁-C₆ o formando A¹ y A² junto con D un hetero-5-anillo y pudiendo significar D C=O, S=O, C=NH o C=CH₂ y además, cuando D forma un hetero-5-anillo con A¹ y A², pudiendo significar también O, S, NH o CH₂.

30 3. Masa pastosa según la reivindicación 2, **caracterizada** porque A¹ y A² están formados independientemente entre sí por los grupos O, CHR², NH o S, siendo R² hidrógeno, metilo o etilo, y formando junto con D un hetero-5-anillo y especialmente, porque A¹ y A² son juntos -E¹-CHR²-CHR²-E²-, en la que E¹ y E² son iguales o distintos y significan S, O, NH o CHR².

35 4. Masa pastosa según una de las reivindicaciones 2 ó 3, en la que el plastificante se selecciona entre dimetilsulfóxido, carbonato de dimetilo, carbonato de etilmetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metilpropilo, carbonato de etileno, sulfito de etileno, carbonato de propileno, dioxolano, tetrahidrofurano, γ -butirolactona o una mezcla de éstos.

40 5. Masa pastosa según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el polímero orgánico de la matriz (A) es un polímero halogenado, más preferiblemente un polímero fluorado y muy preferiblemente es un copolímero de poli(fluoruro de vinilideno) - hexafluoropropileno.

45 6. Masa pastosa según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la matriz (A) contiene además un disolvente o agente de hinchamiento para el polímero orgánico, sus precursores o sus prepolímeros.

50 7. Masa pastosa según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el material (B) que puede activarse electroquímicamente se selecciona entre sustancias que sirven como material de electrodo positivo, o sustancias que sirven como material de electrodo negativo, o sustancias que sirven como electrolitos sólidos, o sustancias que sirven como materiales de electrodo activo de manera electrocrómica, o sustancias que sirven como conductores intermedios iónicos o electrónicos entre dos de tales sustancias o materiales que pueden disponerse de manera contigua en un elemento estructural electroquímico.

8. Capa autoportante o colocada sobre un sustrato, que comprende una mezcla heterogénea de

55 (1.) una matriz (A) que contiene al menos un polímero orgánico así como un plastificante o constituida por los componentes mencionados según se define en una de las reivindicaciones 1 a 6 y

60 (2.) un material inorgánico conductor de iones o conductor de electrones, insoluble en la matriz, en forma de una sustancia (B) sólida, que sirve como material de electrodo o electrolito sólido, según se define en una de las reivindicaciones 1 ó 7, así como eventualmente

(3.) un mejorador (C) de la conductividad.

65 9. Capa autoportante o colocada sobre un sustrato según la reivindicación 8, **caracterizada** porque la capa es una lámina flexible.

10. Capa autoportante o colocada sobre un sustrato según la reivindicación 8 o reivindicación 9, **caracterizada** porque además contiene un electrolito que se incorporó en forma disuelta a la capa.

ES 2 295 065 T3

11. Material compuesto de capas con propiedades electroquímicas que comprende

- (1.) una capa según una de las reivindicaciones 8 a 10, en la que el material (B) inorgánico se selecciona entre aquellas sustancias que son conductoras de electrones y adecuadas como materiales para electrodos positivos, y/o
- (2.) una capa según una de las reivindicaciones 8 a 10, en la que el material (B) inorgánico se selecciona entre sustancias conductoras de iones con propiedades de electrolito sólido, y/o
- (3.) una capa según una de las reivindicaciones 8 a 10, en la que el material (B) inorgánico se selecciona entre aquellas sustancias que son conductoras de electrones y adecuadas como materiales para electrodos negativos.

12. Pila electroquímica recargable en tecnología de película gruesa que comprende un material compuesto de capas con propiedades electroquímicas según la reivindicación 11.

13. Pila electroquímica recargable según la reivindicación 12, **caracterizada** porque el material que puede activarse electroquímicamente para el electrodo positivo se selecciona entre óxido de cobalto y litio, óxido de litio y níquel, óxido de manganeso y níquel, solos o en mezcla o como compuesto multinario y/o sustituidos con magnesio, aluminio o flúor, y/o en la que el material que puede activarse electroquímicamente para los electrolitos se selecciona entre minerales y sales de litio que se producen en la naturaleza, preferiblemente espodumena, β -eucryptita y petalita, y sales de litio sintéticas, preferiblemente aquellas que contienen otros cationes, seleccionados entre aquellos que contienen elementos de los grupos a y b, y/o en la que el material que puede activarse electroquímicamente para el electrodo negativo se selecciona entre una modificación discrecional de carbono, dióxido de titanio, disulfuro de titanio, dióxido de wolframio, dióxido de molibdeno, titanato de litio, un metal aleable con litio, materiales semiconductores, óxidos, yoduros, sulfuros, nitruros o mezclas heterogéneas de los mismos.

14. Pila electroquímica recargable según una de las reivindicaciones 12 ó 13, **caracterizada** porque presenta una capa (1.), una capa (2.) y una capa (3.) según se define en la reivindicación 11 y al menos la capa (2.) contiene además un electrolito que se incorporó en forma disuelta a la(s) capa(s).

15. Pila electroquímica recargable según una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizada** porque las capas o láminas contenidas en ella presentan una ventana de estabilidad en el intervalo entre 0-3 voltios y 0-5 voltios, preferiblemente 0-4,5 voltios frente a litio.

16. Procedimiento para la producción de una lámina flexible según la reivindicación 9, **caracterizado** porque se aplica una masa pastosa según una de las reivindicaciones 1 a 7 sobre una base en forma de capa y la capa así obtenida se seca en condiciones de subpresión de hasta aproximadamente 10^{-1} kPa y a una temperatura entre la temperatura ambiente y hasta 150°C, preferiblemente en el intervalo de 65-80°C, o bien a presión ambiental a una temperatura de hasta 200°C, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 120°C.

17. Procedimiento para la producción de una capa autoportante según la reivindicación 10, **caracterizado** porque

- (1.) se aplica una masa pastosa según una de las reivindicaciones 1 a 7 en forma de capa y se seca la capa así obtenida y
- (2.) se pone en contacto la capa secada con un electrolito disuelto de tal manera que éste penetra en la capa, después de lo cual se seca la lámina a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 70-90°C.

18. Procedimiento para la producción de un material compuesto de capas según la reivindicación 11, **caracterizado** porque las masas pastosas respectivamente previstas para una capa se aplican individualmente en forma de una capa autoportante y a continuación se laminan estas capas, efectuándose la laminación preferiblemente a una temperatura en el intervalo entre 5°C por encima y por debajo del punto de fusión o de reblandecimiento del polímero orgánico utilizado.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque la laminación se realiza en un intervalo de temperatura entre 100°C y 250°C, preferiblemente entre 135°C y 150°C.

20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 18 ó 19, **caracterizado** porque la laminación se realiza con una presión mínima de 0,5 kg/20 cm².

21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 18 a 20, **caracterizado** porque el material compuesto de capas laminado a continuación se pone en contacto con un electrolito disuelto, de tal manera que éste penetra en el material compuesto de capas, después de lo cual se seca el material compuesto de capas a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 70-90°C.

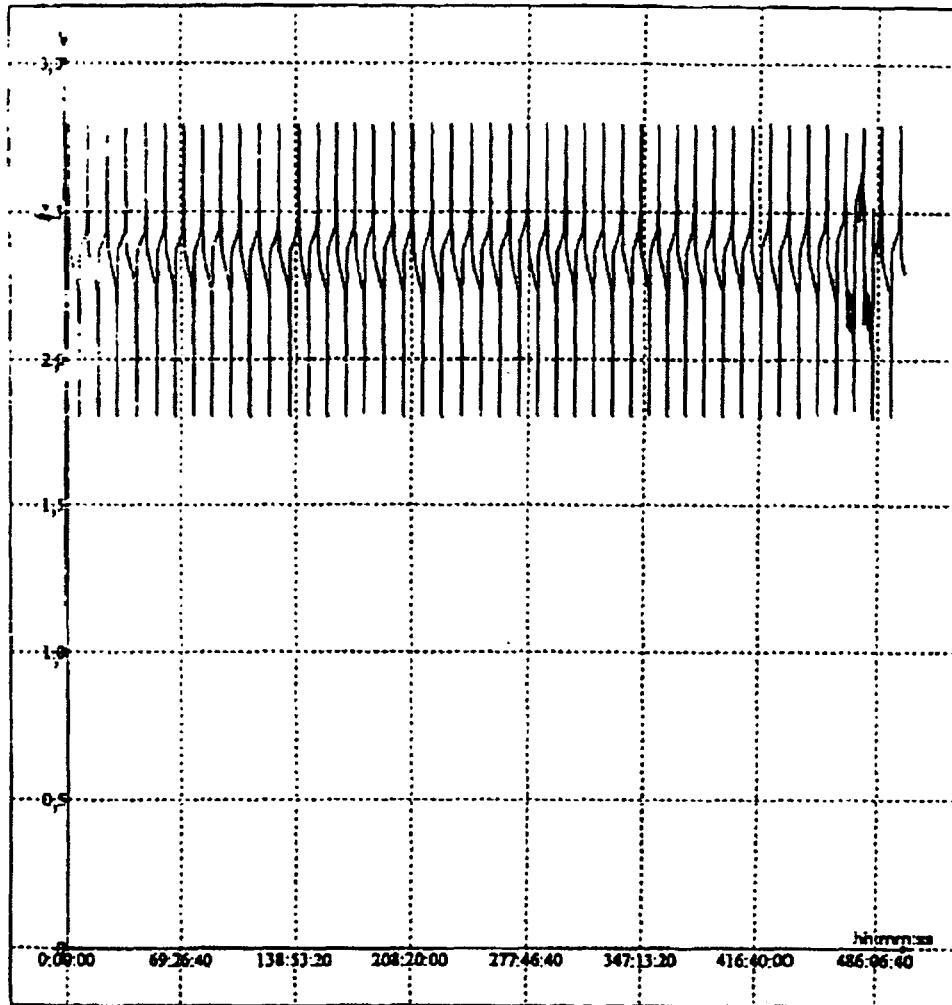


Fig. 1

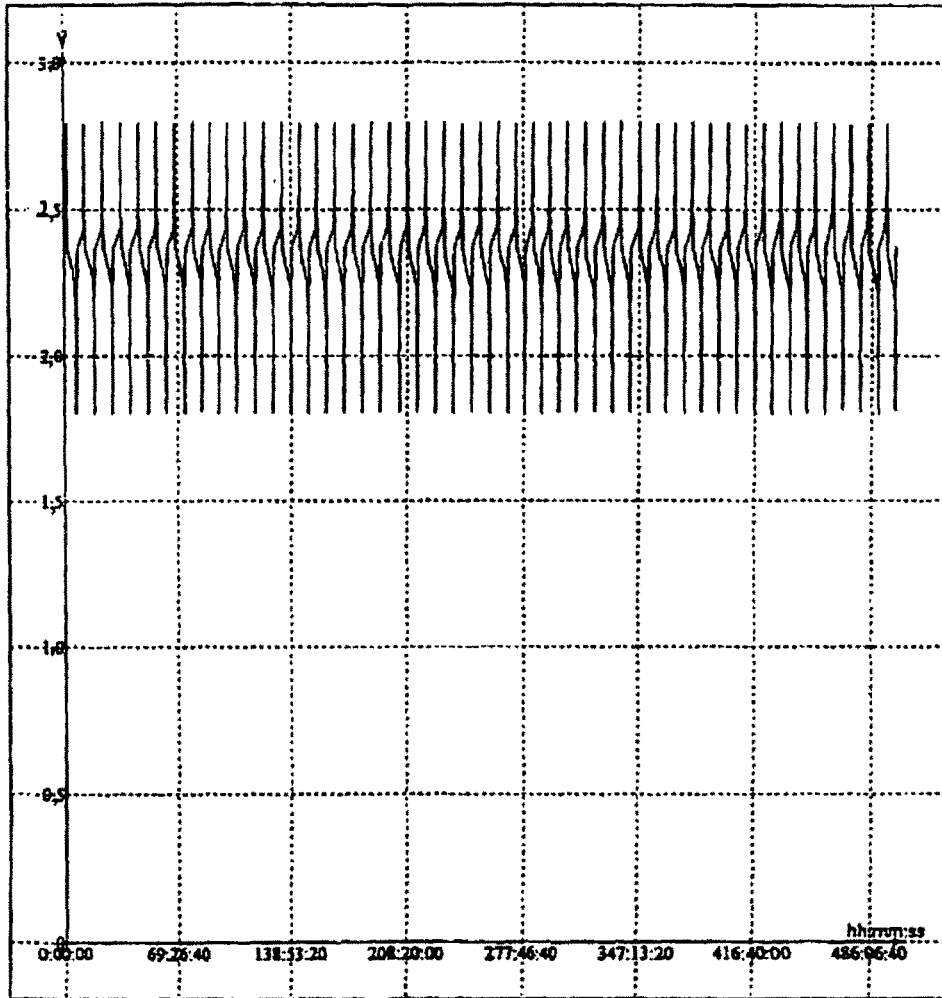


Fig. 2

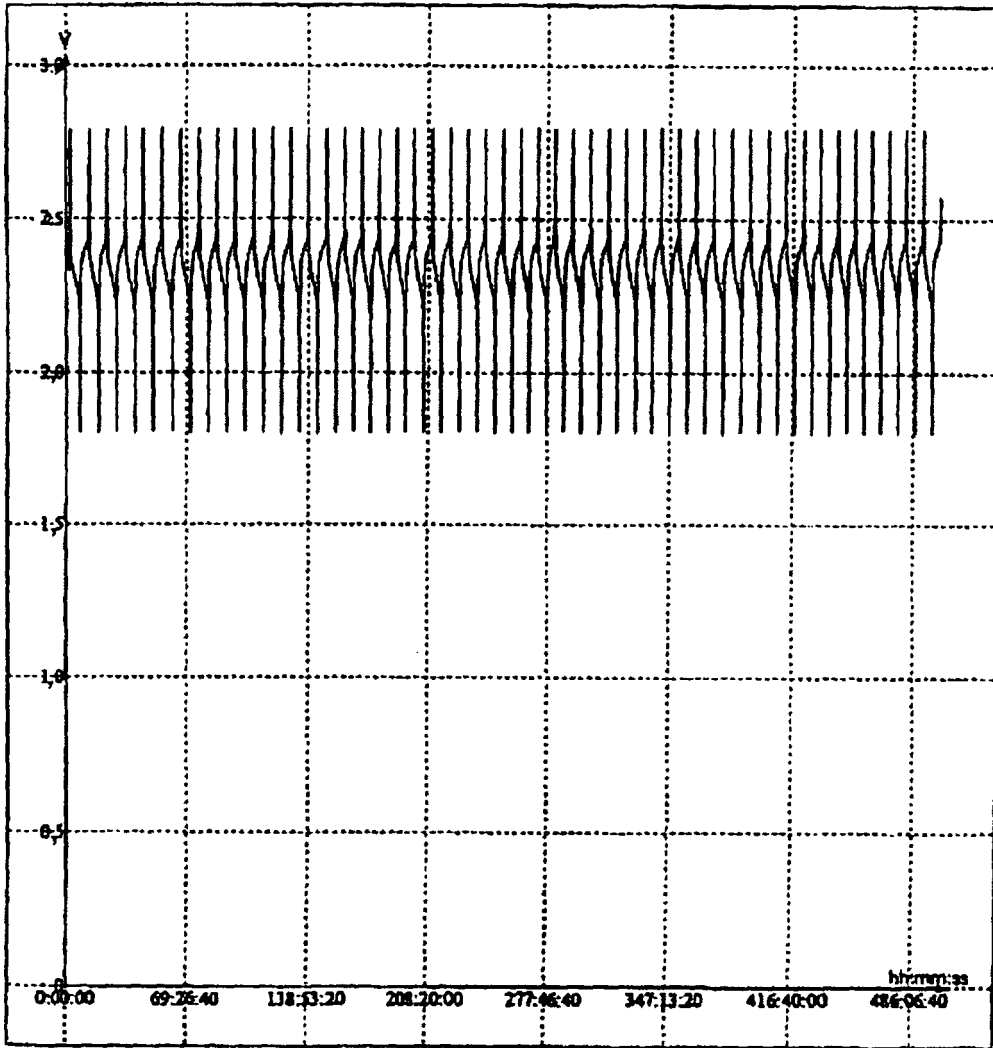


Fig. 3