(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 958 964**

(51) Int. Cl.:

H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2020 PCT/FR2020/051599**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **25.03.2021 WO21053293**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2020 E 20785813 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2023 EP 4008031**

(54) Título: **Procedimiento de fabricación de un electrodo que comprende una matriz polimérica que atrapa un electrolito**

(30) Prioridad:

17.09.2019 FR 1910257

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.02.2024

(73) Titular/es:

COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)
Bâtiment le Ponant 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR y
SOLVAY SA (50.0%)

(72) Inventor/es:

SALOMON, JÉRÉMIE;
ABUSLEME, JULIO;
AMESTOY, BENJAMIN;
BRAIDA, MARC-DAVID;
ROUAULT, HÉLÈNE y
BASCOUR, DOMINIQUE

(74) Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

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

Procedimiento de fabricación de un electrodo que comprende una matriz polimérica que atrapa un electrolito

Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un electrodo que comprende una matriz polimérica que atrapa un electrolito, más específicamente, un electrolito líquido capaz de formar un gel con la matriz polimérica (en cuyo caso el electrodo puede calificarse como un electrodo de ionogel), estando destinado este electrodo a ser incorporado en acumuladores electroquímicos.

El campo general de la invención puede definirse como el de los dispositivos de almacenamiento de energía, en particular el de los acumuladores electroquímicos.

Estado de la técnica

Los acumuladores electroquímicos funcionan según el principio de celdas electroquímicas capaces de suministrar una corriente eléctrica gracias a la presencia en cada una de ellas de un par de electrodos (respectivamente, un electrodo positivo y un electrodo negativo) separados por un electrolito, estando compuestos los electrodos de materiales específicos capaces de reaccionar según una reacción de oxidación-reducción, mediante la cual se produce un intercambio de electrones en el origen de la corriente eléctrica y un intercambio de iones que circularán de un electrodo a otro a través de un electrolito.

Entre los acumuladores que se adhieren a este principio, los acumuladores que funcionan según el principio de inserción-desinserción de un elemento metálico que interviene en los electrodos (y más concretamente en los materiales de los electrodos activos) y conocidos bajo la terminología de acumuladores metálicos-ionicos (por ejemplo, ion Li, ion Na, ion K, ion Ca, ion Mg o ion Al) han suplantado a otros tipos de acumuladores, como los acumuladores de ácido-plomo, los acumuladores de Ni-MH, especialmente por sus prestaciones en términos de densidad de energía. En efecto, los acumuladores de iones M, como los acumuladores de iones litio, permiten, en particular, obtener densidades de energía másica y volumétrica (que pueden ser superiores a 180 $Wh.kg^{-1}$) significativamente superiores a los de los acumuladores Ni-MH y Ni-Cd (que pueden oscilar entre 50 y 100 $Wh.kg^{-1}$) y ácido-plomo (que puede oscilar entre 30 y 35 $Wh.kg^{-1}$).

Desde un punto de vista funcional, en los acumuladores de iones metálicos, la reacción en el origen de la producción de corriente (es decir, cuando el acumulador está en modo de descarga) implica la transferencia, por medio de un electrolito conductor de iones metálicos, de cationes provenientes de un electrodo negativo que se intercalan en la red aceptora del electrodo positivo, mientras que los electrones provenientes de la reacción en el electrodo negativo alimentarán el circuito externo, al que están conectados los electrodos positivo y negativo.

Más específicamente, en el caso de un acumulador de iones Li, el electrodo positivo puede comprender, como materiales de inserción de litio, compuestos de fosfato a base de litio (por ejemplo, $LiFePO_4$), un óxido de manganeso litiado, opcionalmente sustituido (como $LiMn_2O_4$), un material a base de litio-níquel-manganeso-cobalto $LiNi_XMn_yCo_zO_2$ con x+y+z = 1 (también conocido bajo la abreviatura de NMC), tal como como $LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O_2$ o $LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O_2$, un material a base de litio-níquel-cobalto-aluminio $LiNi_XCo_yAl_zO_2$ con x+y+z = 1 (también conocido bajo la abreviatura de NCA), tal como $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$.

El electrodo negativo puede comprender, como materiales de inserción de litio, un material carbonoso como, por ejemplo, grafito, un compuesto a base de silicio como, por ejemplo, un carburo de silicio SiC o un óxido de silicio SiO_X, un óxido de titanio litiado, tal como Li_4TisO_{12}, una aleación de litio-germanio o una mezcla de varios de estos materiales de inserción de litio, tal como una mezcla que comprende grafito y un compuesto a base de silicio.

Como se mencionó con anterioridad, entre el electrodo negativo y el electrodo positivo, se coloca un electrolito, que permitirá el movimiento de iones (generalmente provenientes de una sal metálica presente en el electrolito) desde el electrodo positivo hacia el electrodo negativo durante la carga, y viceversa, durante la descarga.

Este electrolito puede estar en forma líquida y convencionalmente comprende uno o más disolventes orgánicos (por ejemplo, una mezcla de disolventes carbonatados), en los que se disuelven una o más sales metálicas (por ejemplo, una o más sales) de litio, cuando el acumulador es un acumulador de iones litio).

Sin embargo, el uso de un electrolito líquido tiene una serie de desventajas, entre las que se incluyen las siguientes:

- el problema de la fuga de electrolito líquido fuera de la celda;

- la posibilidad de que el electrolito líquido reaccione químicamente con el oxígeno del material activo del electrodo positivo, cuando se produce una fuga térmica en la celda que comprende este electrolito, pudiendo generar así un gran volumen de gas, cuya consecuencia puede ser una inflamación o incluso la explosión de la celda.

Para evitar estos inconvenientes, una alternativa consiste en prescindir del uso de un electrolito líquido sustituyéndolo, por ejemplo, por las siguientes soluciones:

- un vidrio o cerámica conductores de iones litio en forma puramente sólida, por ejemplo, una capa delgada depositada mediante deposición química de vapor (CVD) tal como una capa LIPON, o una capa de un material compuesto que comprende una matriz polimérica, por ejemplo, hecha de fluoruro de polivinilideno, y una carga que consiste en un óxido litiado, tal como $Li_7La_3Zr_2O_{12}$;

- un electrolito sólido polimérico seco compuesto por un polímero del tipo óxido de polietileno (POE) y una sal de litio, por ejemplo, bis(trifluorosulfonil)imida de litio (LiTFSI).

Sin embargo, todas estas diferentes soluciones presentan actualmente cierto número de desventajas.

En cuanto al uso de conductores de vidrio o cerámicos de iones litio, esto requiere técnicas de implementación o de síntesis muy complejas que deben desarrollarse en un contexto industrial, lo que puede resultar prohibitivo para una producción en gran escala.

En cuanto a los electrolitos poliméricos sólidos secos, su conductividad iónica, a temperatura ambiente, es generalmente inferior a 10^{-5} $S.cm^{-1}$, mientras que, para un electrolito líquido convencional, la conductividad iónica es del orden de 10^{-3} $S.cm^{-1}$, incluso 10^{-2} $S.cm^{-1}$ a temperatura ambiente. Por lo tanto, puede resultar necesario utilizar acumuladores que comprendan un electrolito de polímero seco a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, por ejemplo, una temperatura que oscila entre 60 y 80 °C para promover la difusión de iones litio dentro del electrolito.

Para superar las desventajas relacionadas con el uso de un electrolito líquido y las de los electrolitos sólidos mencionados con anterioridad, una nueva tecnología desarrollada e ilustrada en el documento WO2015169835 consiste en atrapar el electrolito líquido en una matriz polimérica que forma parte integrante del electrodo positivo y del electrodo negativo (estos electrodos pueden denominarse electrodos de ionogel), permitiendo esta tecnología obtener a temperatura ambiente rendimientos electroquímicos equivalentes a los de un acumulador de iones litio que comprende un electrolito líquido no atrapado en una matriz polimérica.

Estos electrodos se preparan de manera convencional mediante un procedimiento que comprende sucesivamente las siguientes etapas:

- una etapa de fabricación de una tinta (es decir, una dispersión líquida que comprende en suspensión los ingredientes sólidos del electrodo) mezclando los diferentes ingredientes destinados a entrar en la constitución del electrodo, a saber, el material activo, el o los aditivos electrónicamente conductoress, un (co)polímero fluorado que permite atrapar el electrolito líquido, al menos un disolvente de este copolímero fluorado (por ejemplo, acetona), una sal de litio, uno o varios disolventes del electrolito (como disolventes de carbonato) para solubilizar la sal de litio;

- una vez obtenida la tinta, una etapa de depósito de la misma, generalmente por recubrimiento sobre un soporte que forma el colector de corriente;

- una etapa de evaporación del disolvente o disolventes del (co)polímero fluorado seguida posiblemente de una etapa de calandrado mediante la cual permanece el electrodo específico.

La etapa de fabricación de tinta, que generalmente ocurre en mezcladores tradicionales, como un dispersor o mezclador planetario, requiere una proporción significativa de solvente(s), lo que limita el porcentaje de masa sólida en la tinta. Más concretamente, el porcentaje de masa sólida con respecto a la masa total de la tinta está generalmente entre el 35 y el 49 % en masa, mientras que la masa del electrolito líquido (sal(es) disolvente(s) de electrolito) está entre el 6 y el 13 % de la masa total de la tinta y el(los) disolvente(s) del fluoro(co)polímero está entre el 45 y el 57 % de la masa total de la tinta.

La presencia de tal cantidad de disolvente(s) constituye un factor limitante para la implementación de tal procedimiento, particularmente a nivel industrial, porque implica implementar una gestión de los efluentes (en este caso, el disolvente utilizado en gran cantidad) tanto en términos de seguridad (en particular, debido a la potencial inflamabilidad del(los) disolvente(s) elegido(s) y/o a la toxicidad del(los) disolvente(s) elegido(s)) y en términos de eliminación del(los) disolvente(s), lo que se traduce, además, en importantes costes de implementación de este procedimiento.

En este contexto, los inventores se han fijado, por lo tanto, el objetivo de proponer un nuevo procedimiento de fabricación de un electrodo que comprende una matriz polimérica que contiene un electrolito, que permite limitar o incluso eliminar la utilización de una cantidad importante de disolvente(s) y lo que, de hecho, es menos costoso y limita las desventajas relacionadas con el uso de grandes cantidades de disolvente(s).

Descripción de la invención

Para ello, los inventores han desarrollado un procedimiento de fabricación de un electrodo que ya no implica la preparación previa de una tinta sino la preparación previa de una composición en forma de pasta que comprende los ingredientes destinados a entrar en la constitución del electrodo, siendo posible esta preparación gracias al uso de una batidora específica durante esta etapa.

Más específicamente, de acuerdo con la invención, el procedimiento de fabricación de un electrodo que comprende una matriz polimérica que atrapa un electrolito comprende las siguientes etapas:

a) una etapa de preparación de una composición que comprende los ingredientes destinados a entrar en la constitución del electrodo;

b) a partir de dicha composición, una etapa de formación del electrodo sobre un soporte;

caracterizada porque:

- la composición preparada en la etapa a) es una composición en forma de pasta que tiene una viscosidad dinámica superior a 5000 Pa.s medida a un gradiente de cizallamiento de 0,1 s^{-1} y a temperatura ambiente; y

- la etapa de preparación consiste en introducir y mezclar los ingredientes destinados a entrar en la constitución del electrodo en un mezclador con dos tornillos interpenetrantes corrotativos que giran en una funda cerrada, realizándose dicha etapa de preparación a una temperatura inferior a 100 °C.

Gracias al uso de este mezclador específico, es posible utilizar una cantidad menor de disolvente en comparación con un proceso que utiliza mezcladores convencionales y, por lo tanto, limitar los inconvenientes relacionados con la gestión de los efluentes.

En primer lugar, el procedimiento de la invención comprende una etapa de preparación de una composición en forma de una pasta que comprende los ingredientes constituyentes del electrodo introduciendo y mezclando dichos ingredientes en un mezclador con dos tornillos interpenetrantes corrotativos que giran en una funda cerrada.

La introducción de los ingredientes puede ser simultánea o sucesiva, y esta introducción puede realizarse en lugares separados (por ejemplo, la introducción de los constituyentes sólidos en una primera zona de introducción a través de una o más entradas del mezclador, y la introducción de los constituyentes líquidos a una segunda zona de introducción a través de una o más entradas del mezclador), como puede ser el caso del mezclador ilustrado en la Figura 3 adjunta, que comprende:

- una funda 1 cerrada;

- dos tornillos 3 y 5 interpenetrantes;

- una primera zona 7 de introducción (llamada zona A) de los ingredientes;

- una segunda zona 9 de introducción (denominada zona B) de los ingredientes; y

- una salida 11 para evacuar la composición formada;

- un motor 13 conectado a los tornillos para generar su rotación.

Más específicamente, esta composición puede comprender, como ingredientes constituyentes del electrodo:

- al menos un material de electrodo activo;

- al menos un polímero destinado a entrar en la constitución de la matriz polimérica;

- un electrolito;

- opcionalmente al menos un aditivo conductor electrónico.

El material del electrodo activo es un material capaz de insertar y desinsertar, en su estructura, iones metálicos, tales como iones alcalinos (por ejemplo, iones litio, cuando el acumulador es un acumulador de litio, iones sodio, cuando el acumulador es un acumulador de sodio, o iones potasio, cuando el acumulador es un acumulador de potasio), iones alcalinotérreos (por ejemplo, iones magnesio, cuando el acumulador es un acumulador de magnesio, iones calcio, cuando el acumulador es un acumulador de calcio), iones metálicos (por ejemplo, iones aluminio, cuando el acumulador es un acumulador de iones aluminio).

La naturaleza del material activo depende, por supuesto, de su destino, es decir, de si está destinado a un electrodo positivo o a un electrodo negativo.

Asimismo, cuando el procedimiento de la invención esté destinado a la fabricación de un electrodo positivo, como ejemplos de materiales de electrodos activos susceptibles de ser utilizados en la constitución de un electrodo positivo de un acumulador de litio, se podrán citar:

- calcogenuros metálicos de la fórmula $LiMQ_2$, en donde M es al menos un elemento metálico seleccionado de elementos metálicos, tales como Co, Ni, Fe, Mn, Cr, V, Al y Q es un calcógeno, tal como O o S, siendo los calcogenuros metálicos preferidos los de la fórmula $LiMO_2$, siendo M como se definió con anterioridad, tales como, preferiblemente, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiNi_XCo_{1-x}O_2$ (con $0 < x < 1$), un material a base de litio-níquel-manganeso-cobalto $LiNi_XMn_yCo_zO_2$ con $x+y+z = 1$ (también conocido bajo la abreviatura NMC), como $LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O_2$, o un material a base de litio-

níquel-cobalto-aluminio $LiNi_XCo_yAl_zO_2$ con x+y+z = 1 (también conocido bajo la abreviatura NCA), como tal como $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$;

- calcogenuros con estructura de espinela, como $LiMn_2O_4$;

- materiales litiados o parcialmente litiados de la fórmula $M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$, en donde M_1 es litio, que puede estar parcialmente sustituido por otro elemento alcalino hasta un porcentaje de sustitución inferior al 20 %, M_2 es un elemento metálico de transición de grado de oxidación +2 seleccionado de Fe, Mn, Ni y combinaciones de los mismos, que puede estar parcialmente sustituido por uno o más elementos metálicos adicionales de grado(s) de oxidación entre +1 y +5 hasta una tasa de sustitución inferior del 35 %, JO_4 es un oxianión en donde J se selecciona de P, S, V, Si, Nb, Mo y combinaciones de los mismos, E es un anión fluoruro, hidróxido o cloruro, f es la fracción molar del oxianión JO_4 y generalmente está comprendido entre 0,75 y 1 (incluidos 0,75 y 1).

Más específicamente, los materiales litiados o parcialmente litiados pueden ser a base de fósforo (lo que significa, en otras palabras, que el oxianión tiene la fórmula PO_4) y puede presentar una estructura de tipo olivino ordenada o modificada.

Los materiales litiados o parcialmente litiados pueden cumplir la fórmula específica $Li_{3-x}M'_yM''_{2-y}(JO_4)_3$, en donde $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 2$, M' y M" representan elementos metálicos idénticos o diferentes, siendo al menos uno de M' y M" un elemento metálico de transición, JO_4 es preferiblemente PO_4, que puede estar parcialmente sustituido por otro oxianión, seleccionándose J de S, V, Si, Nb, Mo y combinaciones de los mismos.

Los materiales litiados o parcialmente litiados pueden tener la fórmula $Li(Fe_XMn_{1-x})PO_4$, en la que $0 \leq x \leq 1$ y, preferiblemente, x es igual a 1 (lo que significa, en otras palabras, que el material correspondiente es $LiFePO_4$).

Cuando el proceso de la invención está destinado a la fabricación de un electrodo negativo, como ejemplos de materiales de electrodos activos susceptibles de ser utilizados en la constitución de un electrodo negativo de un acumulador de litio, se pueden mencionar:

- materiales de carbono, tales como carbono grafítico capaz de intercalar litio que puede existir, típicamente, en forma de polvo, escamas, fibras o esferas (por ejemplo, microperlas de mesocarbono);

- compuestos a base de silicio, tales como carburo de silicio SiC u óxido de silicio SiO_X;

- litio metálico;

- aleaciones de litio, como las descritas en los documentos US 6203944 y/o WO 00/03444;

- óxidos de titanio litiados, tales como un óxido de la fórmula $Li_{(4-x)}M_XTi_5O_{12}$ o $Li_4M_yTi_{(5-y)}O_{12}$, en donde x e y van de 0 a 0,2, M representa un elemento seleccionado de Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Si y Mo, en donde $Li_4Ti_5O_{12}$ es un ejemplo específico, estos óxidos materiales de inserción de litio presentan un bajo nivel de expansión física después de insertar litio;

- óxidos de titanio no litiados, tales como TiO_2;

- óxidos de la fórmula $M_yTi_{(5-y)}O_{12}$, en donde y oscila entre 0 y 0,2 y M es un elemento seleccionado de Na, K, Mg, Nb, Al, Ni, Co, Zr, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Si y Mo;

- aleaciones de litio-germanio, tales como las que comprenden fases cristalinas de la fórmula $Li_{4.4}Ge$; o

- una mezcla de los mismos, tal como una mezcla que comprende grafito y un compuesto a base de silicio.

El o los polímeros capaces de entrar en la constitución de la matriz polimérica se seleccionan ventajosamente de los polímeros gelificantes capaces de gelificarse en contacto con el electrolito y atrapar así el electrolito (formando así el electrodo resultante un electrodo comúnmente denominado "electrodo de ionogel") y, más específicamente, pueden seleccionarse de los fluoropolímeros que comprenden al menos una unidad repetitiva resultante de la polimerización de un monómero fluorado y, preferiblemente, al menos una unidad repetitiva resultante de la polimerización de un monómero que comprende al menos un grupo ácido carboxílico, opcionalmente en forma de sal.

Se entiende que la(s) unidad(es) repetitiva(s) resultante(s) de la polimerización de un monómero fluorado y, en su caso, la(s) unidad(es) repetitiva(s) resultante(s) de la polimerización de un monómero que comprende al menos un grupo ácido carboxílico, opcionalmente en forma de una sal, son unidades repetitivas químicamente diferentes y, en particular, la(s) unidad(es) repetitiva(s) resultante(s) de la polimerización de un monómero fluorado no incluye grupo(s) de ácido carboxílico, posiblemente en forma de sal.

Para polímeros gelificantes, la(s) unidad(es) repetitiva(s) resultante(s) de la polimerización de un monómero fluorado puede ser, más específicamente, una o más unidades repetitivas resultantes de la polimerización de uno o más monómeros etilénicos que comprenden al menos un átomo de flúor y opcionalmente uno o más otros átomos de halógeno, siendo ejemplos de monómeros de este tipo los siguientes:

- perfluoroolefinas C_2-C_8, tales como tetrafluoroetileno, hexafluoropropeno (también conocido bajo la abreviatura HFP);

- fluoroolefinas hidrogenadas C_2-C_8, tales como fluoruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, 1,2-difluoroetileno y trifluoroetileno;

- perfluoroalquiletilenos de la fórmula CH_2=CHR^1, en donde R^1 es un grupo perfluoroalquilo C_1-C_6;

- fluoroolefinas C_2-C_6 que comprenden uno o más átomos de halógeno (tales como cloro, bromo, yodo), tales como clorotrifluoroetileno;

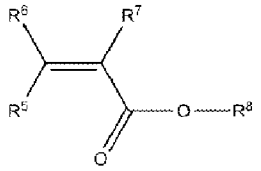
- (per)fluoroalquil vinil éteres de la fórmula CF_2=$CFOR^2$, en donde R^2 es un grupo fluoro o perfluoroalquilo C_1-C_6, como la CF_3, C_2F_5, C_3F_7;

- monómeros de la fórmula CF_2=$CFOR^3$, en donde R^3 es un grupo alquilo C_1-C_{12}, un grupo alcoxi C_1-C_{12} o un grupo (per)fluoroalcoxi C_1-C_{12}, tal como un grupo perfluoro-2-propoxipropilo; y/o

- monómeros de la fórmula CF_2=$CFOCF_2OR^4$, en donde R^4 es un grupo fluoro o perfluoroalquilo C_1-C_6, como la CF_2, C_2F_5, C_3F_7 o un grupo fluoro- o perfluoroalcoxi C_1-C_6, tal como -C_2F_5-O-CF_3.

Más particularmente, el o los polímeros gelificantes pueden comprender, como unidad(es) repetitiva(s) resultante(s) de la polimerización de un monómero fluorado, una unidad repetitiva resultante de la polimerización de un monómero de la categoría de las perfluoroolefinas C_2-C_8, como hexafluoropropeno y una unidad repetitiva resultante de la polimerización de un monómero de la categoría de fluoroolefinas hidrogenadas C_2-C_8, como el fluoruro de vinilideno.

La(s) unidad(es) repetitiva(s) resultante(s) de la polimerización de un monómero que comprende al menos un grupo ácido carboxílico, opcionalmente en forma de sal, puede ser, más específicamente, una o más unidades repetitivas resultantes de la polimerización de un monómero de la fórmula (I) siguiente:



(I)

en donde R^5 a R^7 representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_3 y R^8 representa un átomo de hidrógeno o un catión monovalente (por ejemplo, un catión alcalino, un catión de amonio), siendo ejemplos particulares de monómeros de este tipo el ácido acrílico o el ácido metacrílico.

Polímeros gelificantes particulares que pueden usarse en el contexto de la invención pueden ser polímeros que comprenden una unidad repetitiva resultante de la polimerización de fluoruro de vinilideno, una unidad repetitiva resultante de la polimerización de un monómero que comprende al menos un grupo ácido carboxílico, tal como ácido acrílico y posiblemente una unidad repetitiva resultante de la polimerización de un monómero fluorado distinto del fluoruro de vinilideno (y más específicamente, una unidad repetitiva resultante de la polimerización de hexafluoropropeno).

Aún más particularmente, los polímeros gelificantes que se pueden utilizar en el marco de la invención son polímeros gelificantes, de los cuales resultan de la polimerización las unidades repetitivas mencionadas con anterioridad:

- al menos el 70 % en moles de una fluoroolefina hidrogenada C_2-C_8, preferiblemente, fluoruro de vinilideno;

- del 0,1 al 15 % en moles de una perfluoroolefina C_2-C_8, preferiblemente hexafluoropropeno; y

- del 0,01 al 20 % en moles de un monómero de la fórmula (I) mencionado con anterioridad, preferiblemente ácido acrílico.

Además, el o los polímeros gelificantes presentan ventajosamente una viscosidad intrínseca medida a 25 °C en N,N-dimetilformamida que varía de 0,1 a 1,0 L/g, preferiblemente de 0,25 a 0,45 L/g.

Más específicamente, la viscosidad intrínseca se determina mediante la siguiente ecuación basada en el tiempo de caída, a 25 °C, de una solución obtenida disolviendo el polímero en cuestión en un disolvente (N,N-dimetilformamida) hasta una concentración de aproximadamente 0,2 g/dL usando un viscosímetro Ubbelhode:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp} + \Gamma . \ln \eta_r}{(1 + \Gamma) . c}$$

en la que:

- η corresponde a la viscosidad intrínseca (en dL/g);

- c corresponde a la concentración de polímero (en g/dL);

- η_r corresponde a la viscosidad relativa, es decir la relación entre el tiempo de caída de la solución y el tiempo de caída del disolvente;

- η_{sp} corresponde a la viscosidad específica, es decir, η_r - 1;

- Γ corresponde a un factor experimental fijado en 3 para el polímero en cuestión.

Ventajosamente, el electrolito es un electrolito líquido y, más específicamente, un electrolito líquido, que puede gelificarse en contacto con la matriz polimérica, cuando esta última comprende uno o más polímeros gelificantes.

El electrolito líquido puede comprender (o incluso consistir en) al menos un disolvente orgánico, al menos una sal metálica y opcionalmente un aditivo perteneciente a la categoría de los compuestos de carbonato (entendiéndose que este aditivo es diferente del o de los disolventes de carbonato incluidos, si es necesario, en el electrolito).

El o los disolventes orgánicos pueden ser disolventes carbonatados y, más específicamente:

- disolventes de carbonato cíclico, tales como carbonato de etileno (simbolizado por la abreviatura EC), carbono de propileno (simbolizado por la abreviatura PC), carbonato de butileno, carbonato de vinileno, carbonato de fluoroetileno, carbonato de fluoropropileno y mezclas de los mismos;

- disolventes de carbonato lineal, tales como carbonato de dietilo (simbolizado por la abreviatura DEC), carbonato de dimetilo (simbolizado por la abreviatura DMC), carbonato de etilmetilo (simbolizado por la abreviatura EMC) y mezclas de los mismos.

El o los disolventes orgánicos también pueden ser disolventes éster (tales como propionato de etilo, propionato de n-propilo), disolventes de nitrilo (tales como acetonitrilo) o disolventes de éter (tales como éter dimetílico, 1,2-dimetoxietano).

El o los disolventes orgánicos también pueden ser líquidos iónicos, es decir, convencionalmente, compuestos formados por la combinación de un catión cargado positivamente y un anión cargado negativamente, que se encuentra en estado líquido a temperaturas inferiores a 100 °C bajo presión atmosférica.

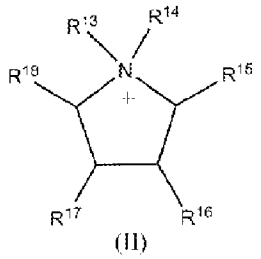
Más específicamente, los líquidos iónicos pueden incluir:

- un catión seleccionado de los cationes imidazolio, piridinio, pirrolidinio, piperidinio, amonio cuaternario, fosfonio cuaternario, pirazolio, estando dichos cationes eventualmente sustituidos, por ejemplo, por al menos un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono;

- un anión seleccionado de aniones halogenuros, aniones perfluorados y aniones borato.

Aún más concretamente, el catión puede seleccionarse los siguientes cationes:

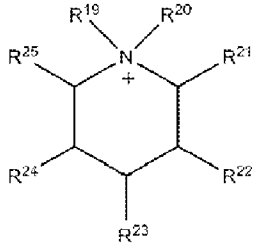
- un catión pirrolidinio de la fórmula (II) siguiente:



(II)

en donde R^{13} y R^{14} representan, independientemente entre sí, un grupo alquilo C_1-C_8 y R^{15}, R^{16}, R^{17} y R^{18} representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{30}, preferiblemente, un grupo alquilo C_1-C_{18}, más preferiblemente, un grupo alquilo C_1-C_8;

- un catión piperidinio de la fórmula (III) siguiente:



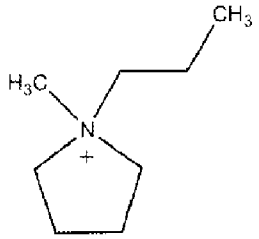
(III)

en donde R^{19} y R^{20} representan, independientemente entre sí, un grupo alquilo C_1-C_8 y R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24} y R^{25} representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{30}, preferiblemente, un grupo alquilo C_1-C_{18}, más preferiblemente, un grupo alquilo C_1-C_8;

- un catión de amonio cuaternario;
- un catión fosfonio cuaternario;
- un catión imidazolio; y
- un catión pirazolio.

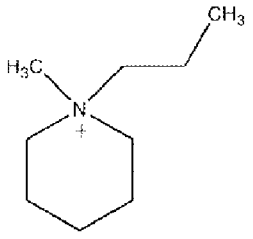
En particular, el catión cargado positivamente puede seleccionarse de los cationes siguientes:

- un catión pirrolidinio de la fórmula (II-A) siguiente:



(II-A)

- un catión piperidinio de la fórmula (III-A) siguiente:



(III-A)

Cuando se trata de un catión de amonio cuaternario, este puede corresponder a un catión tetraalquilamonio, a un catión trialquilarilamonio o a un catión tetraarilamonio, siendo los grupos alquilo, cuando están presentes, idénticos o diferentes y pueden corresponder a grupos alquilos, lineales o ramificados, que comprenden de 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono y los grupos arilo, cuando están presentes, son idénticos o diferentes y que pueden corresponder a un grupo fenilo, a un grupo bencilo o a un grupo naftilo. Más específicamente, puede ser un catión tetraetilamonio, un catión tetrapropilamonio, un catión tetrabutilamonio, un catión trimetilbencilamonio, un catión metiltributilamonio, un catión N,N-dietil-N-metil-N-(2-metoxietil)amonio, un catión N,N,N-dimetil-N-etil-N-(3-metoxipropil)amonio, un catión N,N-dimetil-N-etil-N-bencilamonio, un catión N,N-dimetil-N-etil-N-feniletil-amonio, un catión N-tributil-N-metilamonio, un catión N-trimetil-N-butilamonio, un catión N-trimetil-N-hexilamonio, un catión N-trimetil-N-propilamonio.

Cuando se trata de un catión fosfonio cuaternario, éste puede corresponder a un catión tetraalquilfosfonio, a un catión trialquilarilfosfonio o a un catión tetraarilamonio, siendo los grupos alquilo, cuando están presentes, idénticos o diferentes y pueden corresponder a grupos alquilos, lineales o ramificados, que comprenden de 4 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono y los grupos arilo, cuando están presentes, son idénticos o

diferentes y que pueden corresponder a un grupo fenilo, a un grupo bencilo o a un grupo naftilo. Más específicamente, puede ser un catión trihexil(tetradecil)fosfonio, un catión tetrabutilfosfonio.

Cuando se trata de un catión imidazolio, puede corresponder a un catión 1,3-dimetilimidazolio, un catión 1-(4-sulfobutil)-3-metilimidazolio, un catión 1-alil-3H-imidazolio, un catión 1-butil-3-metilimidazolio, un catión 1-etil-3-metilimidazolio, un catión 1-hexil-3-metilimidazolio, un catión 1-octil-3-metilimidazolio.

En concreto, el anión cargado negativamente puede seleccionarse de:

- 4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazol (conocido como TDI);

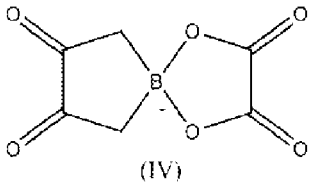
- bis(fluorosulfonil)imida (conocida por la abreviatura FSI);

- bis(trifluorometilsulfonil)imida de la fórmula $(SO_2CF_3)_2NO^-$;

- hexafluorofosfato de la fórmula PF_6^-;

- tetrafluoroborato de la fórmula BF_4^-;

- oxaloborato de la fórmula (IV) siguiente:



(IV)

Un líquido iónico específico que puede usarse según la invención puede ser un líquido iónico compuesto por un catión de la fórmula (II-A) como se define con anterioridad y un anión de la fórmula $(SO_2CF_3)_2NO^-$, PF_6^- o BF_4^-.

La(s) sal(es) metálica(s) se puede(n) seleccionar de las sales de las fórmulas siguientes: MeI, $Me(PF_6)_n$, $Me(BF_4)_n$, $Me(ClO_4)_n$, Me(bis(oxalato)borato)$_n$ (que puede ser designado por la abreviatura $Me(BOB)_n$), $MeCF_3SO_3$, $Me[N(FSO_2)_2]_n$, $Me[N(CF_3SO_2)_2]_n$, $Me[N(C_2F_5SO_2)_2]_n$, $Me[N(CF_3SO_2)(R_FSO_2)]_n$, en donde R_F es un grupo $-C_2F_5$, $-C_4F_9$ o $-CF_3OCF_2CF_3$, $Me(AsF_6)_n$, $Me[C(CF_3SO_2)_3]_n$, Me_2S_n, $Me(C_6F_3N_4)$ ($C_6F_3N_4$ correspondiente al 4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazol y, cuando Me es Li, la sal corresponde al 4,5-diciano-2-(trifluorometil)imidazol de litio, siendo conocida esta sal con la abreviatura LiTDI), en donde Me es un elemento metálico y, preferiblemente, un elemento metálico de transición, un elemento alcalino o un elemento alcalinotérreo y, más preferiblemente, Me es Li (en particular, cuando el acumulador de la invención es un acumulador de iones litio o litio-aire), Na (en particular, cuando el acumulador es un acumulador de iones sodio), K (en particular, cuando el acumulador es un acumulador de iones potasio), Mg (en particular, cuando el acumulador es un acumulador de iones Mg), Ca (en particular, cuando el acumulador es un acumulador de iones calcio) y Al (en particular, cuando el acumulador es un acumulador de iones aluminio) y n corresponde al grado de valencia del elemento metálico (típicamente, 1, 2 o 3).

Cuando Me es Li, la sal es preferiblemente $LiPF_6$.

La concentración de la sal metálica en el electrolito líquido es ventajosamente al menos 0,01 M, preferiblemente al menos 0,025 M y, más preferiblemente, al menos 0,05 M y, ventajosamente, como máximo 5 M, preferiblemente como máximo 2 M y, más preferiblemente, como máximo 1 M.

Además, el electrolito líquido puede comprender al menos un aditivo perteneciente a la categoría de los compuestos de carbonato (entendiéndose que este aditivo es diferente del o de los disolventes de carbonato incluidos, en su caso, en el electrolito) como, por ejemplo, carbonato de vinileno o carbonato de fluoroetileno, estando incluido este aditivo en el electrolito en un contenido que no excede el 5 % en peso de la masa total del electrolito.

Un electrolito líquido que se puede utilizar, en particular cuando el electrodo fabricado según el procedimiento de la invención está destinado a un acumulador de iones litio, es un electrolito que comprende una mezcla de disolventes de carbonato (por ejemplo, una mezcla de disolventes de carbonato cíclicos, tal que una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de propileno o una mezcla de disolventes de carbonato cíclico y disolvente(s) de carbonato lineal, tal como una mezcla de carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de dimetilo), una sal de litio, por ejemplo, $LiPF_6$ (por ejemplo, 1 M) y opcionalmente un aditivo, tal como carbonato de vinileno, carbonato de fluoroetileno.

Como se ha mencionado con anterioridad, la composición puede contener al menos un aditivo conductor electrónico, es decir un aditivo capaz de dar al electrodo en donde está incorporado una conductividad electrónica, pudiendo este aditivo ser, por ejemplo, seleccionado de materiales de carbono tales como negro de humo, nanotubos de carbono, fibras de carbono (en particular, fibras de carbono obtenidas en fase de vapor conocidas con la abreviatura VGCF), grafito en forma de polvo, fibras de grafito, grafeno y mezclas de los mismos.

Además, la composición puede comprender al menos un disolvente (aparte, en su caso, del o de los posibles disolventes orgánicos del electrolito) del o de los polímeros destinados a entrar en la constitución de la matriz polimérica, pudiendo este disolvente ser un disolvente de la familia de las cetonas (tal como la acetona), cuando el o los polímeros se seleccionan de la familia de los fluoropolímeros que comprenden al menos una unidad repetitiva resultante de la polimerización de un fluoromonómero y, preferiblemente, al menos una unidad repetitiva resultante de la polimerización de un monómero que comprende al menos un grupo ácido carboxílico, opcionalmente en forma de sal. Gracias al uso del mezclador específico, este o estos disolventes se pueden utilizar en menor cantidad en comparación con un proceso que implica el uso de un mezclador tradicional.

En el caso en que la composición comprenda al menos un disolvente como el mencionado con anterioridad, el proceso comprende ventajosamente, después de la etapa de formación, una etapa de evaporación, por ejemplo, selectiva, del(los) disolvente(s) del(los) polímero(s) destinados a entrar en la constitución de la matriz polimérica, por ejemplo, mediante secado en línea por evaporación selectiva.

La etapa de preparación se lleva a cabo a una temperatura inferior a 100 °C, preferiblemente a una temperatura inferior a 80 °C y, aún más preferiblemente, a una temperatura inferior a 70 °C y, preferiblemente, a una temperatura superior o igual a 5 °C, más preferiblemente, mayor o igual a 10 °C, e incluso más preferiblemente, mayor o igual a 15 °C.

Más específicamente, la etapa de preparación se puede llevar a cabo a temperatura ambiente (es decir, la temperatura del ambiente en donde tiene lugar la etapa de preparación, sin aporte de calor por ningún elemento calefactor, por ejemplo, una temperatura que oscila entre 15 y 35 ºC, y más específicamente, una temperatura igual a 25 °C) o se puede llevar a cabo a una temperatura superior a la temperatura ambiente, por ejemplo, una temperatura superior a la temperatura ambiente pero inferior a 100 °C. Más específicamente, la etapa de preparación puede llevarse a cabo a una temperatura superior a la temperatura ambiente pero inferior a la temperatura de ebullición del(los) disolvente(s) del(los) polímero(s) destinado(s) a entrar en la constitución de la matriz polimérica, cuando ésta(s)) están presentes disolventes en la composición o cuando este o estos disolventes no están presentes, a una temperatura superior a la temperatura ambiente pero inferior a la temperatura de fusión del o de los polímeros destinados a entrar en la constitución de la matriz polimérica (entendiendo que el La temperatura a la que se lleva a cabo la etapa de preparación es siempre inferior a 100 °C).

La etapa de preparación permite obtener una composición en forma de pasta homogénea y que presenta una viscosidad dinámica muy elevada, y más concretamente una viscosidad dinámica superior a 5.000 Pa.s, preferiblemente superior a 6.000 Pa.s y, preferiblemente, incluso mayor que 7.000 Pa.s, medido a una velocidad de corte de 0,1 s^{-1} y a temperatura ambiente.

Se especifica que, por temperatura ambiente, se entiende la temperatura del ambiente en donde se realiza la medición de la viscosidad dinámica, sin aporte de calor por ningún elemento calefactor, por ejemplo, una temperatura que oscila entre 15 y 35 °C como, por ejemplo, una temperatura igual a 25 °C.

Más concretamente, la viscosidad dinámica de la composición se mide con un reómetro Bohlin CVO de la marca Malvern equipado con un soporte Peltier y un cono-plano móvil de 40 mm de diámetro y un ángulo de 4°. Para ello, se deposita la composición entre el soporte Peltier y el móvil en un entrehierro de 150 µm. Cuando sea apropiado, cuando la composición comprende al menos un disolvente del o de los polímeros que constituyen la matriz polimérica, se añaden trampas de disolvente al sistema para evitar una evaporación demasiado rápida del o de los disolventes. La medición se lleva a cabo en modo viscosimétrico a una velocidad de corte de 0,1 s^{-1} y a temperatura ambiente durante un tiempo de integración de 5 segundos.

Además, la composición en forma de pasta generalmente tiene una viscosidad dinámica que no excede los 20.000 Pa.s, preferiblemente no excede los 18.000 Pa.s, en las condiciones definidas con anterioridad (es decir, a una velocidad de cizallamiento de 0,1 s^{-1} y a temperatura ambiente). Se han obtenido resultados muy ventajosos cuando la composición está en forma de una pasta que tiene una viscosidad dinámica que oscila entre 7.000 y 12.000 Pa.s en las condiciones definidas con anterioridad (es decir, con un gradiente de cizallamiento de 0,1 s^{-1} y a temperatura ambiente).

Un aspecto particularmente ventajoso del procedimiento de la invención reside, de hecho, en su capacidad para permitir la preparación de una composición formadora de electrodos que tiene una viscosidad dinámica muy elevada, lo que permite minimizar el uso de electrolito líquido y/u disolventes orgánicos. Esto supone una ventaja respecto a las técnicas bien establecidas de fabricación de electrodos a partir de tintas fabricadas utilizando mezcladores tradicionales del tipo dispersor o mezclador planetario, que tienen una viscosidad dinámica inferior a 5000 Pa.s, o incluso inferior a 1000 Pa.s no medida en las condiciones mencionadas con anterioridad.

Cuando las composiciones comprenden al menos un disolvente del o de los polímeros destinados a entrar en la constitución de la matriz polimérica, estas composiciones pueden comprender, al final de la etapa de preparación, del 50 al 80 % de masa sólida con respecto a la masa total de la composición.

Más específicamente, cuando las composiciones comprenden, como ingredientes constituyentes, al menos un material de electrodo activo, al menos un polímero destinado a entrar en la constitución de la matriz polimérica, un electrolito y opcionalmente al menos un aditivo conductor electrónico y al menos un disolvente del o de los polímeros,

las composiciones obtenidas al final de esta etapa de preparación presentan ventajosamente un porcentaje de masa sólida con respecto a la masa total de la composición que puede oscilar entre el 50 y el 80 % (frente al 35 y el 49 % en los procedimientos que implican mezcladores tradicionales). Además, estas composiciones pueden comprender una masa de electrolito en una cantidad del 6 al 11 % de la masa total de la composición y una masa del disolvente(s) del(los) polímero(s) en una cantidad del 11 al 42 % de la masa total de la composición (comparado con el 45 al 57 % con procesos que involucran mezcladores tradicionales).

Según un modo de realización particular y ventajoso, la composición puede estar desprovista de disolvente(s) del(los) polímero(s) destinado(s) a entrar en la constitución de la matriz polimérica. En estas condiciones, las composiciones pueden comprender, al final de la etapa de preparación, del 83 al 90 % de masa sólida con respecto a la masa total de la composición.

Más específicamente, cuando las composiciones comprenden, como ingredientes constituyentes, al menos un material de electrodo activo, al menos un polímero destinado a entrar en la constitución de la matriz polimérica, un electrolito y eventualmente al menos un aditivo conductor electrónico pero están desprovistas de disolventes del(los) polímero(s), el porcentaje de masa sólida puede representar del 83 al 90 % de la masa total de la composición y la masa de electrolito puede representar del 10 al 17 % de la masa total de la composición.

En estas condiciones, la etapa de evaporación del disolvente mencionada con anterioridad no es necesaria.

La etapa de preparación se puede realizar en forma continua, es decir la introducción de los ingredientes y la mezcla de los mismos en el mezclador específico se realiza en forma continua, es decir durante toda la duración de su implementación del procedimiento.

La etapa de formar el electrodo a partir de la composición se puede llevar a cabo mediante deposición. *a través de* una matriz, por ejemplo, una matriz plana, siendo transportada dicha composición sobre el soporte, *a través de* una matriz cuya finalidad es hacer fluir la composición desde una geometría circular a una geometría rectangular, para formar una tira sobre el soporte.

Previamente, la composición puede eventualmente ser laminada antes de acceder al soporte, para reducir su espesor, la composición así laminada puede depositarse sobre el soporte a través de una operación de colaminación con el soporte.

Antes de la etapa de formación y después de la etapa de fabricación, la composición puede pasar a través de otro mezclador, por ejemplo, un dispositivo transportador bajo presión, tal como un transportador de un solo tornillo que gira en una funda cerrada y que soporta además altas presiones que el mezclador usado durante la etapa de fabricación, la etapa de formación en este caso también se puede llevar a cabo a través de una matriz dispuesta preferiblemente a la salida del otro mezclador, teniendo esta matriz también la finalidad de hacer fluir la composición de una geometría circular a una geometría rectangular, para formar una banda sobre el soporte.

Antes de su introducción en el otro mezclador, tal como un transportador de un solo tornillo, la composición puede estar en forma de gránulos, formándose estos gránulos a la salida del mezclador de doble tornillo utilizado para la etapa de fabricación, mediante, por ejemplo, una matriz redondeada colocada a la salida del mezclador, para formar una varilla, estando equipada esta matriz con un sistema de corte dispuesto a la salida del mezclador de doble tornillo.

Después de la etapa de formación del electrodo y la posible etapa de evaporación, el proceso puede comprender además una etapa de calandrado del electrodo, para aumentar la densidad de energía en volumen.

El proceso de fabricación puede ser un proceso continuo, es decir un proceso que se desarrolla sin interrupción durante toda su ejecución, lo que significa, en otras palabras, que el electrodo se fabrica sin interrupción durante toda la ejecución del proceso. En otras palabras, esto significa que la etapa a) y la etapa b) se implementan de manera concomitante y sin interrupción durante toda la duración del procedimiento, lo que significa, en otras palabras, que en cada instante t de la duración del procedimiento, una fracción de la composición se somete a la etapa de fabricación mientras que otra fracción de la composición se somete a la etapa de formación. También se entiende, en este caso, que todas las etapas opcionales del proceso (por ejemplo, la etapa de laminado, la etapa de secado) se llevan a cabo, cuando están presentes, de manera continua.

La invención se describirá ahora a la luz de los ejemplos que se dan a continuación, a modo de ilustración y no de limitación.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es un gráfico que ilustra la evolución de la tensión U (en V) en función de la capacidad C (en mAh/g) para el electrodo negativo obtenido según el procedimiento del ejemplo 1, siendo la curva a) la del primer ciclo y curva b) siendo la del segundo ciclo.

La figura 2 es un gráfico que ilustra la evolución de la tensión U (en V) en función de la capacidad C (en mAh/g) para el electrodo positivo obtenido según el procedimiento del ejemplo 3, siendo la curva a) la del primer ciclo y curva b) siendo la del segundo ciclo.

La figura 3, ya descrita, es una vista en sección de un mezclador de doble tornillo específico utilizable en el contexto del proceso de la invención.

Descripción detallada de realizaciones particulares

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la fabricación mediante un proceso continuo según la invención de un electrodo negativo que comprende un 55 % de masa sólida con respecto a la masa total del electrodo.

En primer lugar, se prepara una pasta de electrodo de ionogel introduciendo y amasando continuamente a 25 °C los constituyentes del electrodo en presencia de acetona en un mezclador con dos tornillos interpenetrantes corrotativos que giran en una funda cerrada, efectuándose la introducción en primer lugar mediante la introducción de los componentes sólidos y luego, en segundo lugar, mediante la introducción de los componentes líquidos. La composición de la masa es la siguiente: 39,2 % en masa de grafito (D_{50} = 20 µm), 13,1 % en masa de grafito (D_{50} = 3,5 µm), 2,7 % en peso del copolímero que constituye la matriz polimérica (cuyo copolímero es un copolímero que comprende unidades repetidas resultantes de la polimerización de fluoruro de vinilideno (96,7 % en moles), ácido acrílico (0,9 % en moles) y hexafluoropropeno (2,4 % en moles) y que tiene una viscosidad intrínseca de 0,30 L/g en dimetilformamida a 25 °C), 37,5 % en peso de acetona anhidra y 7,5 % en peso de electrolito en $LiPF_6$ 1 M en una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de propileno (1:1) que contiene 2 % en masa de carbonato de vinileno.

La viscosidad dinámica de la composición se midió en un reómetro Bohlin CVO de la marca Malvern equipado con un soporte Peltier y un cono-plano móvil con un diámetro de 40 mm y un ángulo de 4°. Para ello, se deposita la pasta entre el soporte Peltier y el móvil a una distancia de aire de 150 µm, se añade al sistema una trampa de disolvente para evitar una evaporación demasiado rápida de la acetona y se realiza la medición en modo viscosimetría a una velocidad de corte de 0,1 s^{-1} y 25 °C durante un tiempo de integración de 5 segundos.

El valor de viscosidad dinámica obtenido es de 7200 Pa.s.

En segundo lugar, la pasta de electrodo así formada se recubre, a la salida del mezclador específico, sobre una tira de cobre de 10 µm de espesor, luego se seca y se calandra, formando así un electrodo de ionogel de grafito. El peso del electrodo es de 11,3 mg/cm^2 (3,6 mAh/cm^2) para un espesor de 90 µm. La capacidad del electrodo se verificó en una pila de botón recubierta de metal litio.

La capacidad total medida es de 350 mAh/g y la capacidad reversible es de 300 mAh/g durante el primer ciclo en C/20. La capacidad reversible es de 350 mAh/g durante el segundo ciclo a C/20, estando estos datos ilustrados en la Figura 1, que ilustra la evolución de la tensión U (en V) en función de la capacidad C (en mAh/g), siendo la curva a) la del primer ciclo y curva b) siendo la del segundo ciclo.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la fabricación de una pasta de electrodo de ionogel, preparándose dicha pasta de acuerdo con la etapa de fabricación del proceso de la invención y comprendiendo un 65 % de masa sólida con respecto a la masa total del electrodo.

Esta pasta de electrodo se prepara introduciendo y mezclando continuamente a 25 °C los constituyentes del electrodo en presencia de acetona en un mezclador con dos tornillos interpenetrantes corrotativos que giran en una funda cerrada, efectuándose la introducción, en primer lugar, por la introducción de componentes sólidos y, en segundo lugar, mediante la introducción de componentes líquidos. La composición de la masa es la siguiente: 46,4 % en masa de grafito (D_{50} = 20 µm), 15,4 % en masa de grafito (D_{50} = 3,5 µm), 3,2 % en peso del copolímero que constituye la matriz polimérica (copolímero que es un copolímero que comprende unidades repetidas resultantes de la polimerización de fluoruro de vinilideno (96,7 % en moles), ácido acrílico (0,9 % en moles) y hexafluoropropeno (2,4 % en moles) y que tiene una viscosidad intrínseca de 0,30 L/g en dimetilformamida a 25 °C), 24,2 % en peso de acetona anhidra y 10,8 % en peso de electrolito a $LiPF_6$ 1 M en una mezcla de carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de dimetilo (1:1:3) que contiene 2 % en masa de carbonato de vinileno.

La viscosidad dinámica de la composición obtenida no pudo medirse con un reómetro Bohlin CVO de la marca Malvern debido a una viscosidad dinámica demasiado alta (significativamente superior a 10.000 Pa.s con un gradiente de cizalla de 0,1 s^{-1}).

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la fabricación mediante un proceso continuo según la invención de un electrodo positivo que comprende un 70 % de masa sólida con respecto a la masa total del electrodo.

En primer lugar, se prepara una pasta de electrodo de ionogel introduciendo y amasando continuamente a 25 °C los constituyentes del electrodo en presencia de acetona en un mezclador con dos tornillos interpenetrantes corrotativos que giran en una funda cerrada, efectuándose la introducción en primer lugar mediante la introducción de los componentes sólidos y luego, en segundo lugar, mediante la introducción de los componentes líquidos. La composición de la masa es la siguiente: 65,8 % en masa de $LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O_2$, 2,8 % en peso de un aditivo electrónicamente conductor, 1,4 % en peso del copolímero que constituye la matriz polimérica (cuyo copolímero es un copolímero que comprende unidades repetidas resultantes de la polimerización del fluoruro de vinilideno (96,7 % en moles), ácido acrílico (0,9 % en moles) y hexafluoropropeno (2,4 % en moles) y que tiene una viscosidad intrínseca de 0,30 L/g en dimetilformamida a 25 °C), 22,4 % en peso de acetona anhidra y 7,6 % en peso de electrolito en $LiPF_6$ 1 M en una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de propileno (1:1) que contiene 2 % en masa de carbonato de vinileno.

La viscosidad dinámica de la composición se midió en un reómetro Bohlin CVO de la marca Malvern equipado con un soporte Peltier y un cono-plano móvil con un diámetro de 40 mm y un ángulo de 4°. Para ello, se deposita la pasta entre el soporte Peltier y el móvil a una distancia de aire de 150 µm, se añade al sistema una trampa de disolvente para evitar una evaporación demasiado rápida de la acetona y se realiza la medición en modo viscosimetría a una velocidad de corte de 0,1 s^{-1} y 25 °C durante un tiempo de integración de 5 segundos.

El valor de viscosidad dinámica obtenido es de 11.000 Pa.s.

En segundo lugar, la pasta de electrodo así formada se recubre, a la salida del mezclador, de forma continua sobre una tira de aluminio de 20 µm de espesor, luego se seca y se calandra, formando así un electrodo de ionogel. El peso del electrodo es de 19,5 mg/cm^2 (2,9 mAh/cm^2) para un espesor de 95 µm. La capacidad del electrodo se verificó en una pila de botón recubierta de metal litio. La capacidad total medida es de 170 mAh/g y la capacidad reversible es de 147 mAh/g durante el primer ciclo en C/20. La capacidad reversible es de 143 mAh/g durante el segundo ciclo a C/20, estando estos datos ilustrados en la Figura 2, que ilustra la evolución de la tensión U (en V) en función de la capacidad C (en mAh/g), siendo la curva a) la del primer ciclo y curva b) siendo la del segundo ciclo.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la fabricación mediante un proceso continuo según la invención de un electrodo positivo que comprende un 80 % de masa sólida con respecto a la masa total del electrodo.

En primer lugar, se prepara una pasta de electrodo de ionogel introduciendo y amasando continuamente a 25 °C los constituyentes del electrodo en presencia de acetona en un mezclador con dos tornillos interpenetrantes corrotativos que giran en una funda cerrada, efectuándose la introducción, en primer lugar, mediante la introducción de los componentes sólidos y luego, en segundo lugar, mediante la introducción de los componentes líquidos. La composición de la masa es la siguiente: 75,2 % en masa de $LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O_2$, 3,2 % en peso de un aditivo electrónicamente conductor, 1,6 % en peso del copolímero que constituye la matriz polimérica (copolímero que es un copolímero que comprende unidades repetidas resultantes de la polimerización de fluoruro de vinilideno (96,7 % en moles), ácido acrílico (0,9 % en moles) y hexafluoropropeno (2,4 % en moles) y que tiene una viscosidad intrínseca de 0,30 L/g en dimetilformamida a 25 °C), 11,3 % en peso de acetona anhidra y 8,7 % en peso de electrolito en $LiPF_6$ 1 M en una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de propileno (1:1) que contiene 2 % en masa de carbonato de vinileno.

La viscosidad dinámica de la composición obtenida no pudo medirse con un reómetro Bohlin CVO de la marca Malvern debido a una viscosidad dinámica demasiado alta (significativamente superior a 10.000 Pa.s con un gradiente de cizalla de 0,1 s^{-1}).

En segundo lugar, a la pasta de electrodo así formada se le da forma de tira a través de una matriz plana colocada a la salida del mezclador, luego la tira se enrolla para reducir su espesor y luego se deposita por colaminación sobre un colector de corriente de aluminio para formar el electrodo de ionogel.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la fabricación mediante un proceso continuo según la invención de un electrodo positivo que comprende un 90 % de masa sólida con respecto a la masa total del electrodo.

En primer lugar, se prepara una pasta de electrodo de ionogel introduciendo y amasando continuamente a 25 °C los constituyentes del electrodo en presencia de acetona en un mezclador con dos tornillos interpenetrantes corrotativos que giran en una funda cerrada, efectuándose la introducción, en primer lugar, mediante la introducción de los componentes sólidos y luego, en segundo lugar, mediante la introducción de los componentes líquidos. La composición de la masa es la siguiente: 84,6 % en masa de $LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O_2$, 3,6 % en peso de un aditivo electrónicamente conductor, 1,8 % en peso del copolímero que constituye la matriz polimérica (cuyo copolímero es un copolímero que comprende unidades repetidas resultantes de la polimerización del fluoruro de vinilideno (96,7 % en moles), ácido acrílico (0,9 % en moles) y hexafluoropropeno (2,4 % en moles) y que tiene una viscosidad intrínseca de 0,30 L/g en dimetilformamida a 25 °C), 10 % en peso de electrolito a $LiPF_6$ 1 M en una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de propileno (1:1) que contiene 2 % en masa de carbonato de vinileno.

La viscosidad dinámica de la composición obtenida no pudo medirse con un reómetro Bohlin CVO de la marca Malvern debido a una viscosidad dinámica demasiado alta (significativamente superior a 10.000 Pa.s con un gradiente de cizalla de 0,1 s^{-1}).

En segundo lugar, a la pasta de electrodo así formada se le da forma de tira a través de una matriz plana colocada a la salida del mezclador, luego la tira se enrolla para reducir su espesor y luego se deposita por colaminación sobre un colector de corriente de aluminio para formar el electrodo de ionogel.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un electrodo que comprende una matriz polimérica que atrapa un electrolito, en donde dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

a) una etapa de preparación de una composición que comprende los ingredientes destinados a entrar en la constitución del electrodo;

b) a partir de dicha composición, una etapa de formación del electrodo sobre un soporte;

caracterizado porque:

- la composición preparada en la etapa a) es una composición en forma de pasta que tiene una viscosidad dinámica superior a 5000 Pa.s medida con un gradiente de cizalla de 0,1 s^{-1} y a temperatura ambiente; y

- la etapa de preparación consiste en introducir y mezclar los ingredientes destinados a entrar en la constitución del electrodo en un mezclador con dos tornillos interpenetrantes corrotativos que giran en una funda cerrada, realizándose dicha etapa de preparación a una temperatura inferior a 100 °C.

2. Procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición comprende, como ingredientes constituyentes del electrodo:

- al menos un material activo de electrodo;

- al menos un polímero destinado a formar parte de la matriz polimérica;

- un electrolito;

- opcionalmente al menos un aditivo conductor electrónico.

3. Procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el o los polímeros se seleccionan de los polímeros gelificantes capaces de gelificarse en contacto con el electrolito y así atrapar el electrolito.

4. Procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en donde el o los polímeros se seleccionan de los fluoropolímeros que comprenden al menos una unidad repetitiva resultante de la polimerización de un fluoromonómero y, preferiblemente, al menos una unidad repetitiva resultante de la polimerización de un monómero que comprende al menos un grupo ácido carboxílico, opcionalmente en forma de sal.

5. Procedimiento de fabricación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde el electrolito es un electrolito líquido que comprende al menos un disolvente orgánico, al menos una sal metálica y eventualmente un aditivo perteneciente a la categoría de los compuestos carbonatados.

6. Procedimiento de fabricación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en donde la composición comprende, además, al menos un disolvente del o de los polímeros destinados a entrar en la constitución de la matriz polimérica.

7. Procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende, además, después de la etapa de conformación, una etapa de evaporación del o de los disolventes del o de los polímeros destinados a entrar en la constitución de la matriz polimérica.

8. Procedimiento de fabricación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en donde la composición está desprovista de disolvente(s) del(los) polímero(s) destinado(s) a entrar en la constitución de la matriz polimérica.

9. Proceso de fabricación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de preparación se realiza de forma continua.

10. Procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 6 u 8, en donde la etapa de preparación se lleva a cabo a temperatura ambiente o se lleva a cabo a una temperatura superior a la temperatura ambiente pero inferior a 100 °C.

11. Procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 6, 8 o 10, en donde la etapa de preparación se realiza a una temperatura superior a la temperatura ambiente pero inferior a la temperatura de ebullición del o de los disolventes del o de los polímeros destinados a entrar en la constitución del matriz polimérica, cuando este o estos disolventes están presentes en la composición, o cuando este o estos disolventes no están presentes, a una temperatura superior a la temperatura ambiente pero inferior a la temperatura de fusión del o de los polímeros destinados a entrar en la constitución de la matriz polimérica.

12. Procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 2, 6 u 8, en donde la composición al final de la etapa de fabricación comprende del 50 % al 80 % de masa sólida con respecto a la masa total de la composición, cuando comprende uno o más disolventes del o de los polímeros destinados a entrar en la constitución de la matriz polimérica

o comprende del 83 al 90 % de masa sólida con respecto a la masa total de la composición, cuando no incluye disolvente(s) del o polímeros destinados a entrar en la constitución de la matriz polimérica.

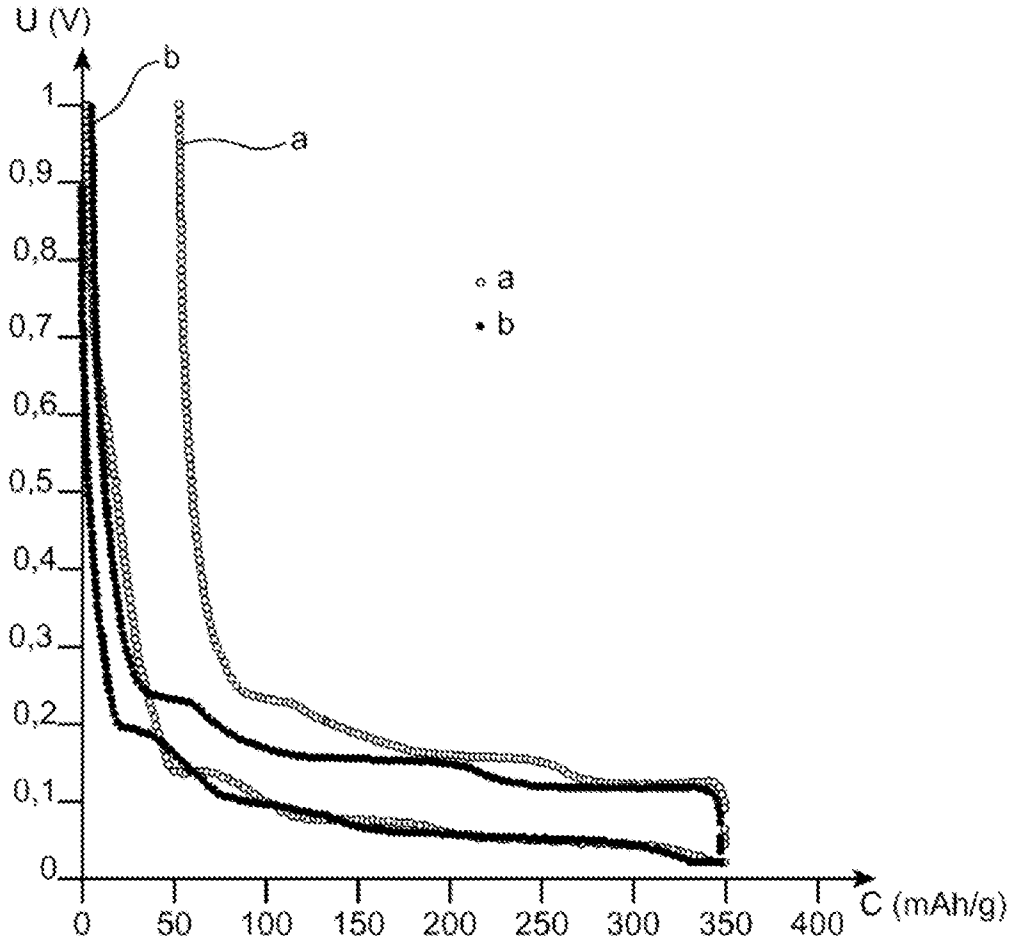

U (V)
b
a
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
a
b
0
50
100
150
200
250
300
350
400
C (mAh/g)

FIG. 1

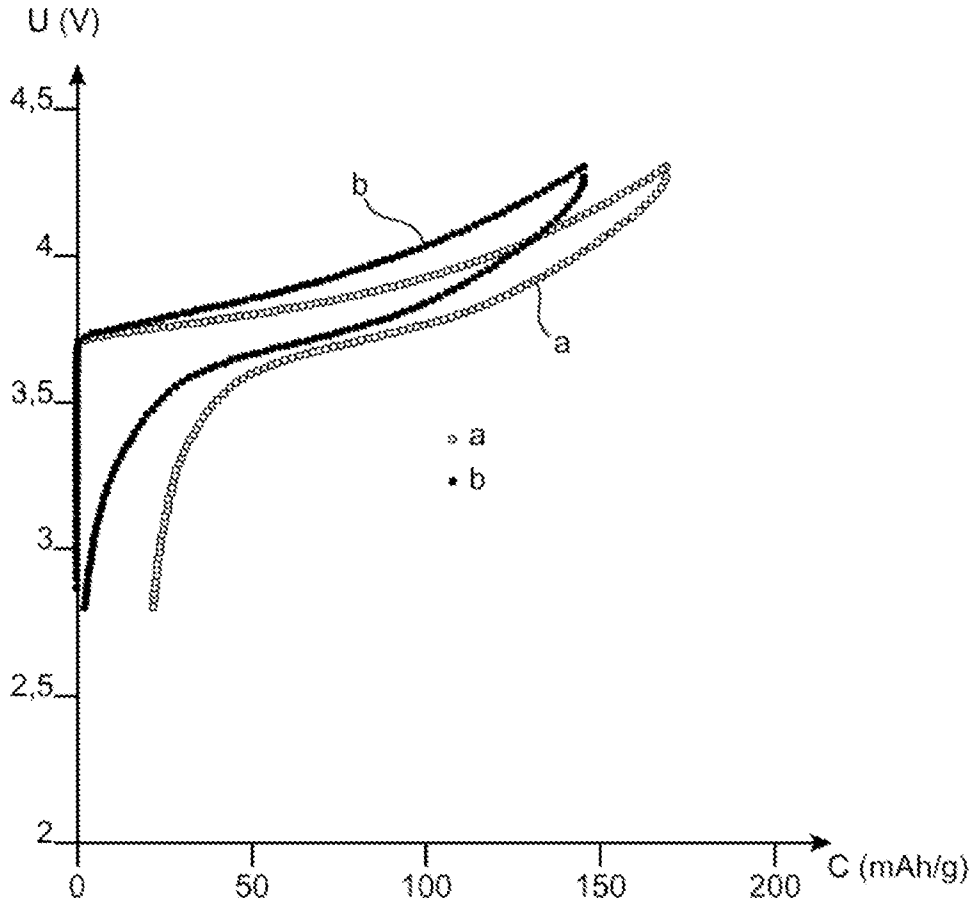


FIG. 2

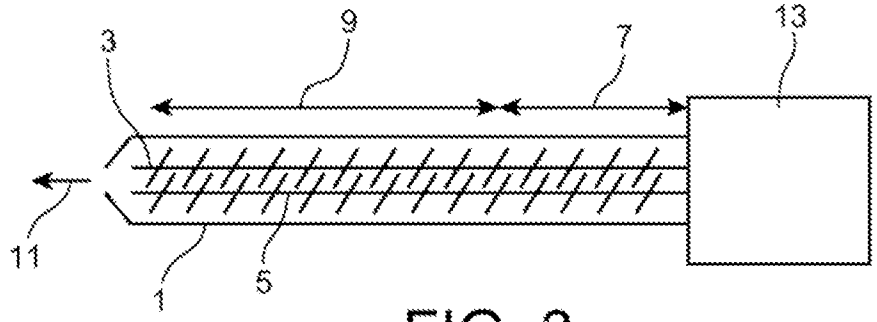


FIG. 3