

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 917 218**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/1393 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.07.2017** **PCT/FR2017/052031**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.02.2018** **WO18020117**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2017** **E 17754409 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2022** **EP 3491689**

54 Título: **Ánodo para celda de batería de iones de litio, procedimiento de fabricación del mismo y batería que lo incorpora**

30 Prioridad:

26.07.2016 FR 1657155

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.07.2022

73 Titular/es:

HUTCHINSON (100.0%)
2, rue Balzac
75008 Paris, FR

72 Inventor/es:

SONNTAG, PHILIPPE;
COURTAT, JULIE;
ZIMMERMANN, MARC;
ASTAFYEVA, KSENIA;
DUFOUR, BRUNO y
AYME-PERROT, DAVID

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 917 218 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

Ánodo para celda de batería de iones de litio, procedimiento de fabricación del mismo y batería que lo incorpora

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere a una composición polimérica para un electrodo adecuada para formar un ánodo de batería de iones de litio, a un procedimiento de preparación de esta composición, a un electrodo de este tipo y a una batería de iones de litio cuya o cada celda incorpora este electrodo.

10

Estado de la técnica

Hay dos tipos principales de baterías de acumuladores de litio: las baterías de metal de litio, en las que el electrodo negativo está hecho de litio metálico (un material que presenta problemas de seguridad en presencia de un electrolito líquido), y las baterías de iones de litio, en las que el litio permanece en el estado iónico.

15

Las baterías de iones de litio están constituidas por al menos dos electrodos conductores farádicos de diferente polaridad, el electrodo negativo o ánodo y el electrodo positivo o cátodo, electrodos entre los cuales se encuentra un separador que está constituido por un aislante eléctrico empapado en un electrolito aprótico a base de cationes de Li^+ que garantiza conductividad iónica. Los electrolitos utilizados en estas baterías de iones de litio suelen estar constituidos por una sal de litio, por ejemplo de fórmula LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 o LiClO_4 que está disuelta en una mezcla de disolventes no acuosos como acetonitrilo, tetrahidrofurano o, lo más habitualmente, un carbonato, por ejemplo, de etileno o propileno.

20

Una batería de iones de litio se basa en el intercambio reversible del ión de litio entre el ánodo y el cátodo durante la carga y descarga de la batería, y tiene una alta densidad de energía para una masa muy baja gracias a las propiedades físicas del litio.

25

El material activo del ánodo de una batería de iones de litio está diseñado para ser el sitio de una inserción/desinserción reversible de litio y está normalmente constituido por grafito (capacidad de 370 mAh/g y potencial redox de 0,05 V con respecto al par Li^+/Li) o, como variante, por óxidos metálicos mixtos entre los cuales se mencionan los óxidos de titanio litados de fórmula $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, por ejemplo. En cuanto al material activo del cátodo, habitualmente está constituido por un óxido de metal de transición o un fosfato de hierro litado. Estos materiales activos permiten así una inserción/desinserción reversible de litio en los electrodos, y cuanto mayores son sus fracciones en peso, mayor es la capacidad de los electrodos.

30

35

Estos electrodos también deben contener un compuesto eléctricamente conductor, como el negro de carbono y, para darles suficiente cohesión mecánica, un aglutinante polimérico.

40

Los ánodos de las baterías de iones de litio se fabrican con la mayor frecuencia mediante un procedimiento que comprende sucesivamente una etapa de disolución o dispersión de los componentes del ánodo en un disolvente, una etapa de esparcir la disolución o dispersión obtenida sobre un colector de corriente metálico y, finalmente, una etapa de evaporación del disolvente. Los procedimientos que utilizan un disolvente orgánico (como el presentado en el documento US-A1-2010/0112441) tienen inconvenientes en el campo del medio ambiente y de la seguridad, en particular porque es necesario evaporar grandes cantidades de estos disolventes que son tóxicos o inflamables. En cuanto a los procedimientos que utilizan un disolvente acuoso, su mayor inconveniente es que el ánodo debe secarse muy bien antes de poder utilizarlo, limitando las trazas de agua la vida útil de las baterías de litio. Puede mencionarse, por ejemplo, el documento EP-B1-1 489 673 para la descripción de un procedimiento de fabricación de un ánodo a base de grafito, un aglutinante elastomérico y utilizando un disolvente acuoso.

45

50

Por lo tanto, se han realizado intentos en el pasado para fabricar ánodos para baterías de iones de litio sin utilizar disolventes, en particular mediante técnicas de implementación por vía en estado fundido (por ejemplo, por extrusión). Lamentablemente, estos procedimientos por vía en estado fundido generan grandes dificultades en el caso de estas baterías que requieren una fracción en peso de material activo en la mezcla polimérica del ánodo de al menos el 85% para que tenga capacidad suficiente dentro de la batería. Sin embargo, a tales niveles de material activo, la viscosidad de la mezcla se vuelve muy elevada y conlleva a riesgos de sobrecalentamiento de la mezcla y de pérdida de cohesión mecánica después de su puesta en práctica. El documento US-A-5 749 927 describe un procedimiento para la preparación continua por extrusión de electrodos de batería de litio-polímero, que comprende mezclar el material activo del electrodo con un conductor eléctrico y una composición de electrolito sólido que comprende un polímero, una sal de litio y una mezcla de carbonato de propileno/carbonato de etileno en gran exceso con respecto a este polímero. En este documento, la fracción en peso de material activo presente en la composición polimérica del ánodo obtenida es inferior al 70%, claramente insuficiente para una batería de iones de litio.

55

60

El documento EP-A1-2 639 860 s nombre del solicitante propone una composición de ánodo para una batería de iones de litio preparada por vía en estado fundido y sin evaporación de disolvente, que permite aumentar la fracción

65

en peso de material activo en el ánodo, confiriendo así un alto rendimiento a la batería de iones de litio que la incorpora. Las composiciones de ánodo presentadas en este documento comprenden:

- un material activo (por ejemplo, un grafito) según una fracción en peso superior al 85%,

- una carga eléctricamente conductora,

- un aglutinante elastomérico reticulado constituido, por ejemplo, por un copolímero de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR) "THERBAN 4307" completamente saturado (es decir, definido por una tasa residual de dobles enlaces como máximo igual al 0,9%) y que tiene un contenido en peso de unidades procedentes del acrilonitrilo igual al 43%,

- un sistema de reticulación por radicales del aglutinante elastomérico que comprende un peróxido, y

- un compuesto orgánico no volátil (por ejemplo, carbonato de alqueno) que se puede utilizar en el disolvente de electrolito de la batería.

El documento WO-A2-2015/124835 también en nombre del Solicitante presenta una composición de electrodo (por ejemplo, ánodo) para una batería de iones de litio preparada por vía en estado fundido y sin evaporación de disolvente, con la ayuda de una fase polimérica de sacrificio que se mezcla con un material activo, un aglutinante elastomérico reticulado o no y una carga conductora, que luego se elimina al menos parcialmente, por ejemplo por descomposición térmica, lo que permite obtener una plastificación y una fluidez mejoradas durante la puesta en práctica de la mezcla fundida a pesar de una fracción en peso de material activo utilizable en la composición superior al 80%, y una porosidad controlada de esta última que le confiere una capacidad de electrodo satisfactoria. Esta composición puede comprender, como aglutinante, un HNBR (por ejemplo, Zetpol® 2010L, que es un HNBR parcialmente saturado que tiene un contenido en peso de unidades procedentes del acrilonitrilo del 36%, un grado de hidrogenación del 96% y un índice de yodo del 11%, medido según la norma ASTM D5902-05).

Las composiciones de ánodo presentadas en estos dos últimos documentos son generalmente satisfactorias para una batería de iones de litio, sin embargo, el solicitante ha buscado en el curso de sus recientes investigaciones mejorar aún más sus propiedades electroquímicas.

Objeto de la invención

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proponer una nueva composición polimérica de ánodo que contenga un material activo que comprende un grafito que se puede usar en un ánodo de batería de iones de litio según una fracción en peso muy alta mientras que es adecuada conferir al ánodo una capacidad y un rendimiento de ciclos mejorados, y este objetivo se logra porque el solicitante acaba de descubrir, sorprendentemente, que si se mezcla con este material activo y con una carga eléctricamente conductora un aglutinante elastomérico que comprende al menos un copolímero de acrilonitrilo-butadieno no hidrogenado (NBR) y/o al menos un HNBR que tienen, cada uno, un contenido en peso de unidades procedentes de acrilonitrilo (contenido en peso de ACN para abreviar) igual o superior al 40% y reticulados mediante oxidación térmica, bajo una atmósfera que comprende oxígeno a una presión parcial de oxígeno superior a 10^4 Pa (0,1 bar) y a una temperatura comprendida entre 200°C y 300°C, entonces es posible obtener tanto por vía líquida como en estado fundido un ánodo que presenta capacidades a cinco y diez ciclos claramente superiores a 200 mAh/g de ánodo, con una tasa de retención tras cinco o diez ciclos con respecto al primer ciclo que es claramente superior al 80% (incluso superior al 90% e incluso al 100%).

En efecto, el solicitante ha descubierto que el oxígeno utilizado para esta oxidación térmica interacciona a alta temperatura con los grupos nitrilo $-C\equiv N$ del o de cada copolímero (grupos mucho más numerosos que los dobles enlaces de las unidades procedentes del butadieno, teniendo en cuenta el altísimo contenido en peso de ACN) para oxidar/deshidratar parcialmente estos grupos nitrilo enriqueciéndolos con átomos de oxígeno y empobreciéndolos con respecto a átomos de hidrógeno, lo que hace posible formar puentes de carbono entre las cadenas poliméricas de cada copolímero y por lo tanto reticularlo.

Por tanto, una composición polimérica para un electrodo adecuada para formar un ánodo de batería de iones de litio según la invención, comprendiendo la composición un material activo que comprende un grafito adecuado para realizar una inserción/desinserción reversible de litio en dicho ánodo, una carga eléctricamente conductora y un aglutinante elastomérico reticulado que comprende al menos un copolímero de acrilonitrilo-butadieno no hidrogenado (NBR) y/o al menos un copolímero de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR), que presentan, cada uno, un contenido en peso de ACN igual o superior al 40% y que se reticularan mediante oxidación térmica.

Por "aglutinante que comprende al menos un NBR y/o al menos un HNBR", se entiende aquí que dicho aglutinante puede comprender uno o varios NBR y/o uno o varios HNBR, cumpliendo cada uno la doble condición de tener este contenido en peso muy alto de ACN y de reticularse (exclusivamente o al menos en parte) mediante una reacción

química de termooxidación en presencia de los átomos de oxígeno de la atmósfera termooxidante que interaccionan con los grupos nitrilo.

En general, los elastómeros reticulados de NBR y/o HNBR que comprenden una composición según la invención pueden ser elastómeros funcionalizados o no, entendiéndose que es posible funcionalizar estos NBR y/o HNBR con grupos funcionales apropiados para conferir propiedades mejoradas (por ejemplo de adherencia) a la composición de electrodo según la invención, como por ejemplo grupos carbonilo (por ejemplo carboxilo, para la obtención de NBR carboxilados, también denominados XNBR), a modo no limitativo.

Se observará que esta reticulación mediante oxidación térmica difiere de la reticulación por radicales con peróxido concretamente utilizada en el documento EP-A1-2 639 860 para reticular el aglutinante de HNBR, y que esta reticulación específica se refleja estructuralmente para la composición de la invención por el hecho de que puede estar ventajosamente desprovista de cualquier sistema de reticulación, como un sistema de reticulación por radicales, por ejemplo con peróxido, teniendo en cuenta que los sitios activos para la reticulación por termooxidación se aportan por el oxígeno de la atmósfera circundante que interacciona específicamente con los grupos nitrilo del NBR y/o del HNBR.

Como se ha indicado anteriormente, se observará como variante de esta reticulación exclusiva de dicho al menos un NBR y/o de dicho al menos un HNBR mediante oxidación térmica, que también es posible reticularlos en parte por vía radicalaria (por ejemplo, mediante la incorporación de un sistema de reticulación de peróxido en la composición) además de la reticulación proporcionada por dicha oxidación térmica.

Ventajosamente, dicho aglutinante reticulado comprende así el producto de una reacción química de oxidación térmica, bajo una atmósfera que comprende oxígeno según una presión parcial de oxígeno superior a 10^4 Pa y a una temperatura comprendida entre 200°C y 300°C, de dicho al menos un NBR y/o de dicho al menos un HNBR en estado no reticulado, de dicho material activo y de dicha carga eléctricamente conductora con el oxígeno de dicha atmósfera.

Se observará que la oxidación térmica según la invención modifica la composición inicial no reticulada (o reticulable en términos absolutos, si la composición incorpora un sistema de reticulación), para obtener una composición final reticulada por reacción química con el oxígeno de dicho al menos un NBR y/o de dicho al menos un HNBR no reticulados o reticulables.

Como se ha explicado anteriormente, dichas unidades derivadas de acrilonitrilo que comprenden dicho al menos un NBR y/o dicho al menos un HNBR reticulados en la composición reticulada según la invención están al menos parcialmente enriquecidas con átomos de oxígeno y empobrecidas con respecto a átomos de hidrógeno, mediante dicha oxidación térmica.

Preferentemente, dicho contenido en peso de ACN en dicho al menos un NBR y/o dicho al menos un HNBR es igual o superior al 44%, e incluso más preferentemente igual o superior al 48%.

También con carácter preferente, dicho aglutinante reticulado comprende, según una fracción en peso comprendida entre el 70% y el 100% inclusive, dicho al menos un NBR y/o dicho al menos un HNBR, estando presente dicho aglutinante reticulado presente en la composición según una fracción en peso inferior al 5%, preferentemente inferior o igual al 4%.

Según un ejemplo de realización de la invención, dicho aglutinante reticulado comprende al menos un HNBR que tiene:

- un índice de yodo, medido según la norma ASTM D5902-05, superior al 10%, ventajosamente superior al 15% e incluso más ventajosamente superior al 20%, y

- un grado de hidrogenación inferior al 95% y ventajosamente inferior al 92% (medido por espectroscopia de infrarrojos).

Cabe señalar que este índice de yodo (también denominado número de yodo y que representa por definición cg de yodo por g de HNBR) medido según esta norma (aprobada de nuevo en 2010 y 2015), indica una tasa de instauraciones residuales que puede ser relativamente alta para el HNBR según la invención, lo que demuestra que este HNBR está parcialmente hidrogenado y por lo tanto es de grado parcialmente saturado (a diferencia del HNBR "THERBAN 4307" anteriormente mencionado del documento EP-A1-2 639 860).

Sin embargo, se observará que el HNBR según la invención puede, como variante, de un grado completamente saturado e hidrogenado, es decir, presentando un índice de yodo inferior al 10% y un grado de hidrogenación cercano al 100%.

Ventajosamente, dicho aglutinante reticulado puede comprender una mezcla de dicho al menos un NBR y dicho al menos un HNBR (que tienen, cada uno, dicho contenido en peso de ACN igual o superior al 40% y que están ambos reticulados por dicha oxidación térmica, como se ha explicado anteriormente).

- 5 Se observará que la distribución homogénea en la composición de dicho aglutinante elastomérico reticulado permite garantizar la resistencia mecánica del electrodo.

Según otra característica de la invención, la composición según la invención puede comprender ventajosamente:

- 10 - según una fracción en peso superior al 90%, dicho material activo que comprende dicho grafito que es de tipo artificial o natural, por ejemplo, el grafito artificial C-ENERGY® L-SERIES (Timcal) o una de las series PGPT100, PGPT200, PGPT20 (Targray), y

- 15 - según una fracción en peso comprendida entre el 1% y el 6%, dicha carga eléctricamente conductora escogida del grupo constituido por negros de carbono, grafitos, grafitos expandidos, fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafenos y sus mezclas, preferentemente escogida de grafitos expandidos purificados conductores, negros de carbono de alta pureza y nanofibras de carbono.

- 20 Se observará que esta fracción en peso muy elevada de dicho material activo en la composición del electrodo permite conferir un alto rendimiento a la batería de iones de litio que la incorpora.

- 25 Ventajosamente, dicha composición de la invención puede estar desprovista de cualquier compuesto orgánico no volátil (es decir, que tenga un punto de ebullición superior a 150°C a una presión atmosférica de 1,013 10⁵ Pa), tal como un carbonato de alqueno, contrario a las enseñanzas del documento EP-A1-2 639 860 anteriormente mencionado.

- 30 Un electrodo según la invención es adecuado para formar un ánodo de batería de iones de litio, y está caracterizado porque el electrodo comprende al menos una película constituida por dicha composición polimérica definida anteriormente, y un colector de corriente metálico en contacto con dicha al menos una película.

- Una batería de iones de litio según la invención comprende al menos una celda que comprende un ánodo, un cátodo y un electrolito a base de una sal de litio y un disolvente no acuoso, y esta batería está caracterizada porque dicho ánodo está constituido por este electrodo de la invención.

- 35 Ventajosamente, el cátodo de esta batería puede ser a base de un material activo que comprende al menos un compuesto o complejo polianiónico de litio que tiene una tensión de funcionamiento inferior a 4 V y preferentemente recubierto de carbono, tal como un fosfato de un metal M litiado con fórmula LiMPO₄ donde M es, por ejemplo, un átomo de hierro.

- 40 Un procedimiento de preparación según la invención de dicha composición polimérica definida anteriormente, comprende sucesivamente:

- 45 a) un mezclado de componentes de la composición que comprende dicho material activo, dicho aglutinante elastomérico en estado no reticulado y dicha carga eléctricamente conductora, para obtener una mezcla precursora de dicha composición,

b) una deposición de dicha mezcla sobre un colector de corriente metálico para que dicha mezcla forme una película no reticulada, luego

- 50 c) una oxidación térmica de dicha película no reticulada bajo una atmósfera que comprende oxígeno según una presión parcial de oxígeno superior a 10⁴ Pa y a una temperatura comprendida entre 200°C y 300°C, para obtener dicho electrodo en el que dicho aglutinante está reticulado.

Según una primera realización de la invención, se pone en práctica:

- 55 - la etapa a) mediante molienda por vía líquida de dichos componentes disueltos o dispersados en un disolvente,

- la etapa b) mediante recubrimiento con la ayuda de una rasqueta, y

- 60 - la etapa c), después de la evaporación de dicho disolvente tras la etapa b), mediante un recocido de dicha película a una temperatura comprendida entre 200 y 300°C.

Según una segunda realización de la invención, se pone en práctica:

- la etapa a) mediante mezclado de dichos componentes por vía en estado fundido y sin evaporación del disolvente, comprendiendo además dichos componentes adicionalmente una fase polimérica de sacrificio según una fracción en peso en dicha mezcla igual o superior al 28%,

5 - la etapa b) mediante calandrado, y

- la etapa c) mediante descomposición, a dicha temperatura comprendida entre 200 y 300°C, de dicha fase polimérica de sacrificio que tiene una temperatura de descomposición térmica al menos 20°C inferior a la de dicho aglomerante, para eliminar al menos parcialmente dicha fase polimérica de sacrificio.

10 Ventajosamente, dicha fase polimérica de sacrificio puede comprender al menos un polímero de sacrificio elegido de poli(carbonatos de alqueno) y puede estar presente en dicha mezcla según una fracción en peso comprendida entre el 30% y el 50%, y la etapa a) puede ponerse en práctica en un mezclador interno o una extrusora sin macroseparación de fases entre dicho aglutinante y dicha fase polimérica de sacrificio en dicha mezcla, en la que
15 dicho aglutinante se dispersa homogéneamente en dicha fase polimérica de sacrificio que es continua o bien forma una fase co-continua con esta última.

Puede hacerse referencia ventajosamente a las enseñanzas del documento WO-A1-2015/124835 mencionado anteriormente para la puesta en práctica de esta segunda realización de la invención, precisándose que el
20 procedimiento según esta segunda realización permite controlar la porosidad dentro de la composición mediante la cantidad de fase de sacrificio introducida controlándola en cuanto a tamaño, cantidad y morfología de los poros, y proporciona tiempos de puesta en práctica cortos, típicos de procedimientos plásticos convencionales como la extrusión por ejemplo.

25 En general, es posible añadir aditivos específicos a las composiciones de la invención para mejorar u optimizar su procedimiento de fabricación. También es posible añadir compuestos que permitan la reticulación del aglutinante así como agentes complementarios que pueden ayudar a la reticulación y a la homogeneización del mismo. Se pueden mencionar, por ejemplo, los peróxidos orgánicos como agente de reticulación y el cianurato de trialilo como agente
30 complementario. La reticulación permite garantizar la cohesión de la composición según la naturaleza del aglutinante. Se observará que el uso de un agente y de un agente complementario de reticulación es útil pero no necesario para la invención.

Descripción detallada de la invención

35 Otras características, ventajas y detalles de la presente invención se desprenderán de la lectura de la siguiente descripción de varios ejemplos de realización de la invención, facilitados a título ilustrativo y no limitativo con respecto al dibujo adjunto, en el que:

40 La figura única es un gráfico que ilustra los espectros de absorbancia medidos por espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (IRTF para abreviar) que muestran la evolución de la absorbancia en función del número de onda de dos películas elastoméricas que están constituidas por un aglutinante de HNBR, una de las cuales es una película de "control" no reticulada y la otra está reticulada según la invención mediante una oxidación térmica.

45 Ejemplos de "control", no según la invención y según la invención, de ánodos para baterías de iones de litio preparados por vía líquida:

En todos los siguientes ejemplos, se usó:

50 - como material activo, un grafito artificial con la denominación C-ENERGY® L-SRIES (Timcal);

- como carga conductora, un grafito expandido purificado conductor;

- como disolvente, N-metilpirrolidinona, de Aldrich (NMP);

55 - los siguientes dos aglutinantes de NBR de Versalis ENI:

* Europrene N 3360 con un contenido en peso de ACN del 33%, y

* Europrene N 4560 con un contenido en peso de ACN del 45%;

60 - los siguientes tres aglutinantes de HNBR de Zeon Chemicals L.P.:

* Zetpol® 4310, con un contenido en peso de ACN del 19%, índice de yodo de 15 y grado de hidrogenación (HYD) del 95%,

65

* Zetpol® 2010L con un contenido en peso de ACN del 36%, índice de yodo de 11 y grado de hidrogenación (HYD) del 96%,

* Zetpol® 0020 con un contenido en peso de ACN del 50%, índice de yodo de 23 y grado de hidrogenación (HYD) del 91%.

Protocolo de puesta en práctica de ánodos por vía líquida:

Se fabricaron ánodos de baterías de iones de litio mediante mezclado de estos componentes en un molino de bolas, luego recubrimiento de la dispersión obtenida tras el mezclado sobre una tira metálica formando un colector de corriente, posterior secado y finalmente reticulación opcional de los ánodos obtenidos según la invención mediante recocido.

En primer lugar se mezcló el material activo, la carga conductora y el aglutinante (disuelto en NMP con una razón en peso de 1/10) en NMP mediante molienda en un molino de bolas durante 3 minutos a 350 revoluciones/minuto.

A continuación se recubrieron las dispersiones obtenidas sobre una tira de cobre desnudo con un grosor de 12 µm, con la ayuda de una rasqueta con una abertura de 150 µm. Después de la evaporación del disolvente a 60°C durante 2 horas, se recocieron las películas recubiertas a 240°C durante 30 minutos para el ánodo según la invención (sin este recocido final se obtuvo un ánodo no según la invención). Se obtuvo un grosor final de ánodo que iba de 50 µm a 100 µm.

La siguiente tabla 1 detalla las formulaciones de las composiciones utilizadas en las dispersiones iniciales y en los ánodos finalmente obtenidos (fracciones en peso en %).

Tabla 1:

	Dispersión inicial	Ánodo final
Ejemplo de control	C1	
Material activo: grafito	38,3	95,9
Carga conductora: grafito expandido	0,4	1,0
Aglutinante: HNBR (Zetpol® 2010L)	1,2	3,1
NMP	60,1	0
Peróxido de dicumilo (% con respecto al aglutinante)	3,0	
TAC 70 sobre sílice (% con respecto al aglutinante)	3,0	
Ejemplo de control	C2	
Material activo: grafito	38,0	94,0
Carga conductora: grafito expandido	1,2	3,0
Aglutinante: HNBR (Zetpol® 4310)	1,2	3,0
NMP	59,6	0
Ejemplo según la invención	I1 (con recocido final a 240° C)	
Ejemplo no según la invención	C3 (sin recocido final)	
Material activo: grafito	38,0	94,0
Carga conductora: grafito expandido	1,2	3,0
Aglutinante: HNBR (Zetpol® 0020)	1,2	3,0
NMP	59,6	0
Ejemplo de control	C4	
Material activo: grafito	32,9	90,0
Carga conductora: grafito expandido	2,6	7,0
Aglutinante: HNBR (Zetpol® 2010L)	1,1	3,0
NMP	63,4	0
Peróxido de dicumilo (% con respecto al aglutinante)	9,0	
TAC 70 sobre sílice (% con respecto al aglutinante)	8,2	
Ejemplo de control	C5	
Material activo: grafito	38,0	94,05
Carga conductora: grafito expandido	1,2	2,95
Aglutinante: HNBR (Zetpol® 2010L)	1,2	3,0
NMP	59,6	0
Ejemplo de control	C6	
Material activo: grafito	38	94
Carga conductora: grafito expandido	1,2	3
Aglutinante: NBR (Europrene N 3360)	1,2	3
NMP	59,6	0
Ejemplo no según la invención	C7	

Material activo: grafito	38	94
Carga conductora: grafito expandido	1,2	3
Aglutinante: NBR (Europrene N 4560)	1,2	3
NMP	59,6	0
Ejemplo no según la invención	C8	
Material activo: grafito	38	94
Carga conductora: grafito expandido	1,2	3
Aglutinante: NBR (Europrene N 4560)	1,2	3
NMP	59,6	0
Peróxido de dicumilo (% con respecto al aglutinante total)	9,0	
Ejemplo según la invención	I2 (con recocido final a 240°C)	
Ejemplo no según la invención	C9 (sin recocido final)	
Material activo: grafito	38	94
Carga conductora: grafito expandido	1,2	3
Aglutinante: HNBR (Zetpol® 0020)	0,6	1,5
Aglutinante: NBR (Europrene N 4560)	0,6	1,5
NMP	59,6	0
Peróxido de dicumilo (% con respecto al aglutinante total)	9,0	

Se observará que:

- 5 - el ánodo C1 de control comprende un aglutinante de HNBR no según la invención y se reticuló exclusivamente mediante un recocido final (oxidación térmica a 240°C),
- el ánodo C2 de control comprende otro aglutinante de HNBR no según la invención y se reticuló exclusivamente mediante un recocido final (oxidación térmica a 240°C),
- 10 - el ánodo C3 no según la invención se preparó con la misma formulación que el ánodo I1 según la invención, aunque se diferencia de este último por la ausencia de reticulación final por recocido. En otras palabras, I1 comprende como C3 un HNBR según la invención, pero sólo se ha reticulado I1 (exclusivamente mediante oxidación térmica a 240°C),
- 15 - el ánodo C4 de control comprende un aglutinante de HNBR no según la invención y se reticuló tanto por vía radicalaria como mediante oxidación térmica a 240°C.
- el ánodo C5 de control comprende este mismo aglutinante de HNBR no según la invención y se reticuló exclusivamente mediante oxidación térmica a 240°C.
- 20 - el ánodo C6 de control comprende un aglutinante de NBR no según la invención y no se reticuló,
- el ánodo C7 no según la invención comprende un aglutinante de NBR según la invención y no se reticuló,
- 25 - el ánodo C8 no según la invención comprende este mismo aglutinante de NBR según la invención y se reticuló exclusivamente por vía radicalaria, y
- el ánodo C9 no según la invención se preparó con la misma formulación que el ánodo I2 según la invención, aunque se diferencia de este último por la ausencia de reticulación final por recocido.
- 30 Más concretamente, I2 comprende, como C9, una mezcla de aglutinantes según la invención de NBR + HNBR cada uno según la invención, pero sólo I2 se reticuló en parte mediante oxidación térmica a 240°C (y además por vía radicalaria) ya que C9 se reticuló exclusivamente por vía radicalaria.

35 Ejemplos de "control" y según la invención ánodos para batería de iones de litio preparados por vía en estado fundido:

En todos los siguientes ejemplos, se usó:

- 40 - como material activo, el grafito artificial anteriormente mencionado con la denominación C-ENERGY® L-SERIES (Timcal),
- como carga conductora, el grafito expandido purificado conductor anteriormente mencionado, y
- 45 - como fase polimérica de sacrificio, una mezcla de los dos polímeros de sacrificio (poli(carbonatos de propileno), PPC para abreviar) Converge® Polyol 212-10 de Novomer y QPAC® 40 de Empower Materials.

En los ejemplos de "control", se utilizó el aglutinante de HNBR Zetpol® 2010L anteriormente mencionado (tasa de acrilonitrilo del 36%, índice de yodo de 11).

5 En los ejemplos según la invención, se utilizó el aglutinante de HNBR Zetpol® 0020 anteriormente mencionado (tasa de acrilonitrilo del 50%, índice de yodo de 23).

Protocolo de puesta en práctica de ánodos fundidos:

10 Se pusieron en práctica por vía en estado fundido los ánodos a base de dicho grafito por medio de un mezclador interno del tipo Haake PolyLab OS, con una capacidad de 69 cm³ y a una temperatura comprendida entre 60°C y 75°C.

15 Se calandraron las mezclas así obtenidas a temperatura ambiente utilizando un mezclador externo de cilindros Scamex hasta alcanzar un grosor de ánodo de 200 µm, luego se calandraron adicionalmente a 50°C hasta alcanzar un grosor de 50 µm. Se depositaron las películas obtenidas sobre un colector de cobre mediante calandria de láminas a 70°C.

20 Se colocaron los ánodos obtenidos en un horno para extraer de ellos la fase de sacrificio (PPC sólido y líquido). Se sometieron a una rampa de temperatura de 50°C a 250°C y luego a una isoterma de 30 min a 250°C.

La siguiente tabla 2 detalla las formulaciones de las composiciones utilizadas antes y después de la extracción de la fase de sacrificio (fracciones en peso en %).

Tabla 2:

25

Ejemplo de control	C'1	
	Antes de la extracción	Después de la extracción
Aglutinante: HNBR (Zetpol® 2010L)	3,6	6
Carga conductora: grafito expandido	0,6	1
Polímero de sacrificio: Polyol 212-10	26,1	0
Polímero de sacrificio: QPAC 40	14,0	0
Material activo: grafito	55,7	93
Ejemplo según la invención	I'1	
	Antes de la extracción	Después de la extracción
Aglutinante: HNBR (Zetpol® 0020)	1,8	3
Carga conductora: grafito expandido	1,8	3
Polímero de sacrificio: Polyol 212-10	25,6	0
Polímero de sacrificio: QPAC 40	13,8	0
Material activo: grafito	57,0	94
Ejemplo de control	C'2	
	Antes de la extracción	Después de la extracción
Aglutinante: HNBR (Zetpol® 2010L)	1,8	3
Carga conductora: grafito expandido	1,8	3
Polímero de sacrificio: Polyol 212-10	25,6	0
Polímero de sacrificio: QPAC 40	13,8	0
Material activo: grafito	57,0	94
Ejemplo según la invención	I'2	
	Antes de la extracción	Después de la extracción
Aglutinante: HNBR (Zetpol® 0020)	2,05	3
Carga conductora: grafito expandido	2,05	3
Polímero de sacrificio: Polyol 212-10	20,80	0
Polímero de sacrificio: QPAC 40	11,20	0
Material activo: grafito	63,90	94
Ejemplo de control	C'3	
	Antes de la extracción	Después de la extracción
Aglutinante: HNBR (Zetpol® 2010L)	2,25	3
Carga conductora: grafito expandido	2,25	3
Polímero de sacrificio: Polyol 212-10	16,30	0
Polímero de sacrificio: QPAC 40	8,80	0
Material activo: grafito	70,40	94

Se observará que todos los ánodos C'1, C'2, C'3 e I'1, I'2 obtenidos se reticularon exclusivamente mediante oxidación térmica según la invención, pero que sólo I'1 e I'2 comprenden un aglutinante según la invención.

Protocolo para la caracterización electroquímica de los ánodos C1-C9 y I1, I2 preparados por vía líquida y de los ánodos C'1-C'3 e I'1, I'2 preparados por vía en estado fundido:

- 5 Se troquelaron los ánodos C1-C9, I1, I2 y C'1-C'3, I'1, I'2 (diámetro de 16 mm, superficie de 2,01 cm²) y pesaron. El peso de material activo se determinó restando el peso del colector de corriente desnudo preparado en las mismas condiciones (tratamientos térmicos). Se pusieron en un horno conectado directamente a una caja de guantes. Se secaron a 100°C a vacío durante 12 horas, luego se transfirieron a la caja de guantes (atmósfera de argón: 0,1 ppm de H₂O y 0,1 ppm de O₂).
- 10 A continuación, se ensamblaron las pilas de botón (formato CR1620) utilizando un contraelectrodo de litio metálico, un separador Cellgard 2500 y un electrolito de calidad para batería LiPF₆ EC/DMC (50/50 en razón en peso). Se caracterizaron las pilas en un potencióstato Biologic VMP3, realizando ciclos de carga/descarga a corriente constante entre 1 V y 10 mV. El régimen fue de C/5 teniendo en cuenta el peso de material activo y una capacidad teórica de 372 mAh/g. Para comparar los rendimientos de los diferentes sistemas, se evaluaron las capacidades
- 15 (expresadas en mAh/g de ánodo) durante la primera descarga para la remoción de litio (capacidad inicial después del primer ciclo), en la quinta descarga (cinco a los ciclos capacidad) y la décima descarga (capacidad a los diez ciclos). Además, se calculó la tasa de retención R (%) para la razón de la capacidad a los diez ciclos con respecto a la capacidad en el primer ciclo.
- 20 La siguiente tabla 3 da los resultados de esta caracterización.

Tabla 3:

ánodos	Capacidad inicial (mAh/g)	Capacidad a los 5 ciclos (mAh/g)	Capacidad a los 10 ciclos (mAh/g) - R (%)
C1 (curado mediante oxidación térmica mediante recocido)	100	80	60 - 60%
C2 (curado mediante oxidación térmica mediante recocido)	240	150	150 - 62%
C3 (no reticulado)	100	85	85 - 85%
I1 (curado mediante oxidación térmica mediante recocido)	250	230	225 - 90%
C4 (reticulado por vía radicalaria y mediante oxidación térmica mediante recocido)	210	160	150 - 71%
C5 (curado mediante oxidación térmica mediante recocido)	220	140	140 - 64%
C6 (no reticulado)	180	90	60 - 33%
C7 (no reticulado)	170	130	90 - 53%
C8 (entrecruzado por vía radicalaria)	150	125	105 - 70%
C9 (entrecruzado por vía radicalaria)	110	100	100 - 91%
I2 (reticulado por vía radicalaria y mediante oxidación térmica mediante recocido)	240	250	250 - 104%
C'1 (curado mediante oxidación térmica)	120	100	95 - 79%
I'1 (curado mediante oxidación térmica)	200	210	210 - 105%
C'2 (curado mediante oxidación térmica)	110	120	
I'2 (curado mediante oxidación térmica)	220	240	240 - 109%
C'3 (curado mediante oxidación térmica)	No se adhiere al colector		

- 25 La tabla 3 muestra que los ánodos I1 e I2 preparados por vía líquida según la primera realización de la invención, es decir, cuyo aglutinante es un HNBR con un contenido de ACN de al menos el 40% y que se reticuló por una oxidación térmica en aire a 240°C, tienen cada uno una capacidad claramente superior a 200 mAh/g de ánodo incluso después de cinco y diez ciclos (capacidad incluso superior a 220 mAh/g), así como un rendimiento de ciclos cercano al 100% entre el primer y el décimo ciclo. Estos resultados satisfactorios para los ánodos I1 e I2 contrastan
- 30 con los insuficientes obtenidos para los ánodos C1 a C9 y demuestran el efecto sinérgico entre el alto contenido de ACN según la invención en los NBR y/o HNBR sometidos a prueba y la reticulación mediante oxidación térmica, en particular en comparación con:

- 35 - los ánodos C1, C2, C4, C5 también reticulados mediante oxidación térmica pero no con este alto contenido de ACN en el HNBR,

- los ánodos C3 y C7 no según con la invención (capacidad inferior o igual a 130 mAh/g del quinto al décimo ciclo) que comprenden un aglutinante de HNBR o NBR con un alto contenido de ACN pero no reticulado, y

- comprendiendo los ánodos C8 y C9 un aglutinante de NBR con un alto contenido de ACN pero reticulado exclusivamente por vía radicalaria.

5 Además, el ánodo I2 según la invención muestra un efecto sinérgico complementario proporcionado por la mezcla de aglutinantes de NBR + HNBR ambos con un alto contenido de ACN y reticulados mediante oxidación térmica en comparación con el ánodo I1 que comprende únicamente un HNBR como aglutinante (véanse las capacidades y el rendimiento de ciclos superiores).

Se observará que los ánodos de la invención pueden comprender alternativamente como aglutinante:

10 - un NBR con un alto contenido de ACN reticulado exclusivamente mediante oxidación térmica y, opcionalmente, además por vía radicalaria, y

15 - la combinación de un NBR y un HNBR, cada uno con un alto contenido de ACN y ambos reticulados exclusivamente mediante oxidación térmica (siendo opcional el sistema de reticulación por peróxido incluido en la composición de ánodo I2).

20 Para ilustrar el efecto de este recocido final a 240°C y en aire sobre el rendimiento capacitivo de los ánodos I1 e I2 según la invención preparados por vía líquida, se realizaron mediciones de absorbancia por espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier (IRTF para abreviar, "FTIR" en inglés para "Fourier transform infrared spectroscopy") en función del número de onda.

25 Para ello, se depositó una película constituida por el aglutinante de HNBR según la invención (Zetpol® 0020) de 100 µm de grosor sobre cobre, y se trató durante 30 minutos a 240°C en aire. Luego, se estudió esta película mediante IRTF en modo "ATR" (para "attenuated total reflectance" en inglés, es decir, reflectancia total atenuada). La figura única muestra los dos espectros obtenidos S1 y S2, respectivamente antes y después de este recocido.

El espectro S2 después de este recocido muestra:

30 - una ligera disminución en la banda a 2240 cm⁻¹, característica de los grupos nitrilo -C≡N,
- una aparición de una banda alrededor de 1600 cm⁻¹ atribuida a la aparición de enlaces C=C y C=N, y
- una aparición de una banda alrededor de 1740 cm⁻¹ atribuida a la aparición de grupos C=O.

35 Estas bandas son características de la oxidación parcial de los grupos nitrilo y de la reticulación del HNBR mediante oxidación/deshidratación de estos grupos nitrilo (que son claramente más numerosos que las insaturaciones procedentes del butadieno debido al alto contenido de ACN en el HNBR).

40 La tabla 3 también muestra que los ánodos I'1 e I'2 preparados por vía en estado fundido según el segundo modo de la invención, es decir, cuyo aglutinante es un HNBR con un contenido de ACN de al menos el 40% que se reticuló mediante oxidación térmica durante la descomposición de la fase polimérica de sacrificio, tiene una capacidad igual o superior a 200 mAh/g de ánodo incluso después de cinco y diez ciclos (capacidad de al menos 210 mAh/g), así como un rendimiento de ciclos superior al 100% entre los ciclos primero y décimo. Estos resultados satisfactorios
45 para los ánodos I'1 e I'2 contrastan con la imposibilidad de adherir la película elastomérica al colector para el ánodo C'3 (para el cual se utilizó concretamente una fracción en peso de fase de sacrificio antes de la extracción del 25,1%, muy por debajo del 39,4% y el 32% respectivamente utilizados para los ánodos I'1 e I'2).

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica para electrodo adecuada para formar un ánodo de batería de iones de litio, comprendiendo la composición un material activo que comprende un grafito adecuado para realizar una inserción/desinserción reversible de litio en dicho ánodo, una carga eléctricamente conductora y un aglutinante de elastómero reticulado, caracterizada porque dicho aglutinante reticulado comprende al menos un copolímero de acrilonitrilo-butadieno no hidrogenado (NBR) y/o al menos un copolímero de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR) que presentan cada uno un contenido en peso de unidades procedentes del acrilonitrilo igual o superior al 40% y que están reticulados mediante oxidación térmica.
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho aglutinante reticulado comprende el producto de una reacción química de oxidación térmica, bajo una atmósfera que comprende oxígeno según una presión parcial de oxígeno superior a 10^4 Pa y a una temperatura comprendida entre 200°C y 300°C, de dicho al menos un NBR y/o de dicho al menos un HNBR en estado no reticulado, de dicho material activo y de dicha carga eléctricamente conductora con el oxígeno de dicha atmósfera.
3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque dichas unidades procedentes del acrilonitrilo que comprende dicho al menos un NBR y/o dicho al menos un HNBR reticulados están al menos parcialmente enriquecidas en átomos de oxígeno y empobrecidas en átomos de hidrógeno por dicha oxidación térmica.
4. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición está desprovista de cualquier sistema de reticulación de dicho al menos un NBR y/o dicho al menos un HNBR reticulados, tal como un sistema de reticulación por radicales, por ejemplo por peróxido.
5. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicho aglutinante reticulado comprende, según una fracción en peso que comprende de manera inclusiva entre el 70% y el 100%, dicho al menos un NBR y/o dicho al menos un HNBR, estando dicho aglutinante reticulado presente en la composición según una fracción en peso inferior al 5%, preferentemente inferior o igual al 4%.
6. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicho aglutinante reticulado comprende al menos un HNBR que presenta un índice de yodo, medido según la norma ASTM D5902-05, superior al 10% y ventajosamente superior al 15%.
7. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicho aglutinante reticulado comprende una mezcla de dicho al menos un NBR y dicho al menos un HNBR.
8. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicho contenido en peso de unidades procedentes del acrilonitrilo es igual o superior al 44%, preferentemente igual o superior al 48%.
9. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición comprende:
 - según una fracción en peso superior al 90%, dicho material activo que comprende dicho grafito que es de tipo artificial, y
 - según una fracción en peso comprendida entre el 1% y el 6%, dicha carga eléctricamente conductora que se elige del grupo constituido por negros de carbono, grafitos, grafitos expandidos, fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafenos y sus mezclas.
10. Electrodo adecuado para formar un ánodo de batería de iones de litio, caracterizado porque el electrodo comprende al menos una película constituida por una composición según una de las reivindicaciones anteriores y un colector de corriente metálico en contacto con dicha al menos una película.
11. Batería de iones de litio que comprende al menos una celda que comprende un ánodo, un cátodo y un electrolito a base de una sal de litio y un disolvente no acuoso, caracterizada porque dicho ánodo está constituido por un electrodo según la reivindicación 10.
12. Procedimiento de preparación de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el procedimiento comprende sucesivamente:
 - a) un mezclado de componentes de la composición que comprende dicho material activo, dicho aglutinante elastomérico en estado no reticulado y dicha carga eléctricamente conductora, para obtener una mezcla precursora de dicha composición,

b) una deposición de dicha mezcla sobre un colector de corriente metálico, para que dicha mezcla forme una película no reticulada, luego

5 c) una oxidación térmica de dicha película no reticulada bajo una atmósfera que comprende oxígeno según una presión parcial de oxígeno superior a 10^4 Pa y a una temperatura comprendida entre 200°C y 300°C, para obtener dicho electrodo en el que dicho aglutinante está reticulado.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se pone en práctica:

10 - la etapa a) mediante molienda por vía líquida de dichos componentes disueltos o dispersados en un disolvente, y

15 - la etapa c), después de la evaporación de dicho disolvente tras la etapa b), mediante un recocido de dicha película.

14. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se pone en práctica:

20 - la etapa a) mediante mezclado de dichos componentes por vía en estado fundido y sin evaporación del disolvente, comprendiendo dichos componentes adicionalmente una fase polimérica de sacrificio según una fracción en peso en dicha mezcla igual o superior al 28%, y

25 - la etapa c) mediante descomposición térmica de dicha fase polimérica de sacrificio que presenta una temperatura de descomposición térmica al menos 20°C inferior a la de dicho aglutinante, para eliminar al menos parcialmente dicha fase polimérica de sacrificio.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque dicha fase polimérica de sacrificio comprende al menos un polímero de sacrificio elegido de los poli(carbonatos de alqueno) y está presente en dicha mezcla según una fracción en peso comprendida entre el 30% y el 50%, y porque la etapa a) se lleva a cabo en un mezclador interno o una extrusora sin macroseparación de fases entre dicho aglutinante y dicha fase polimérica de sacrificio en dicha mezcla, en el que dicho aglutinante se dispersa homogéneamente en dicha fase polimérica de sacrificio que es continua o bien forma una fase co-continua con esta última.

30

