

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 663**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2019** **E 19212644 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2024** **EP 3660954**

54 Título: **Cátodo para un acumulador electroquímico, acumulador, dispositivo de almacenamiento de energía y procedimiento de fabricación asociados**

30 Prioridad:

29.11.2018 FR 1872042

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.06.2024

73 Titular/es:

ARMOR BATTERY FILMS (100.0%)
20 rue Chevreul
44100 Nantes, FR

72 Inventor/es:

GUICHARD, PIERRE y
BLIN, MARIE-ANNE

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 972 663 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

Cátodo para un acumulador electroquímico, acumulador, dispositivo de almacenamiento de energía y procedimiento de fabricación asociados

5

CAMPO DE LA TÉCNICA DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere a un cátodo hecho mediante presentación de una composición de cátodo de naturaleza alcalina. La presente invención se refiere también a un acumulador electroquímico y a un dispositivo de almacenamiento de energía que incluye el cátodo anterior. La presente invención se refiere también a un procedimiento de fabricación del cátodo anterior.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] Un acumulador electroquímico comprende clásicamente un electrodo positivo, un electrodo negativo, un electrolito y colectores de corriente para cada electrodo. El conjunto de un electrodo negativo y de un colector de corriente forma un ánodo mientras que el conjunto de un electrodo positivo y de un colector de corriente forma un cátodo.

15

[0003] El principio de funcionamiento de dichos acumuladores se basa en el almacenamiento reversible de la energía eléctrica en energía química mediante la aplicación de dos reacciones electroquímicas separadas y acopladas. Los electrodos positivo y negativo se sumergen en el electrolito y son asiento de las reacciones electroquímicas, denominadas farádicas. Los electrodos están hechos especialmente de materiales activos que permiten almacenar y dejar de almacenar los iones por medio de reacciones de oxidación y de reducción.

20

[0004] Los electrodos se preparan mediante presentación de una composición, tal que la composición incluye principalmente uno o varios materiales activos, partículas conductoras que garantizan un transporte correcto de los electrones hacia el conjunto de los materiales activos y un ligante que permite garantizar la cohesión de las partículas y la adhesión al sustrato.

25

[0005] A continuación, los dos electrodos, positivos y negativos, se unen iónicamente mediante un electrolito que puede ser líquido, en forma de gel o sólido. En el curso de la descarga, el material activo en el electrodo negativo se oxida y libera, por una parte, electrones que son dirigidos por medio del colector de corriente hacia el circuito exterior y, por otra parte, cationes que migran a través del electrolito hacia el electrodo positivo. A continuación, los electrones y los cationes son captados por el material activo en el electrodo positivo que se reduce.

30

[0006] Tradicionalmente, la composición es una dispersión a base de un disolvente orgánico, también denominada base orgánica, tal como N-metilpirrolidona, también denotada por el acrónimo NMP. El ligante, normalmente polifluoruro de vinilideno (o PVDF), se disuelve en el disolvente. Las partículas conductoras y los materiales activos se ponen en suspensión en la solución.

40

[0007] Las composiciones a base de una mezcla de NMP y de PVDF presentan buenas propiedades viscomecánicas que permiten el recubrimiento a escala industrial a una velocidad de recubrimiento elevada.

[0008] Sin embargo, los procedimientos de fabricación industrial de los electrodos de base orgánica presentan también numerosas desventajas, entre ellas su coste elevado. Además, los disolventes orgánicos presentan una temperatura de vaporización elevada y la eliminación del disolvente durante el secado del electrodo se lleva a cabo así a una temperatura elevada, normalmente a 120°C en el caso del NMP. Además, el uso de disolventes orgánicos obliga a la puesta en marcha de procedimientos de reciclado complejos y costosos, a los cuales se añade la necesidad de aplicar medidas de protección específicas debido a los riesgos de inflamabilidad y de explosión de dichos disolventes.

45

[0009] El documento US 2015/214552 describe un cátodo de batería de litio que comprende un colector de corriente formado por un sustrato metálico y una capa conductora de protección que puede comprender un material a base de carbono, y un electrodo.

55

[0010] El documento US 2014/072873 se refiere a un cátodo de batería Li-S que comprende un colector de corriente, una capa de interfaz recubierta en el colector de corriente y que puede comprender un polímero que comprende grupos funcionales hidroxilo, y un electrodo.

60

[0011] El documento US 2013/209889 describe un cátodo de batería de ion de litio que comprende un colector de corriente, una capa de interfaz recubierta en el colector de corriente, que comprende partículas conductoras y un ligante, y un electrodo.

[0012] El documento US 2018/183047 se refiere a un procedimiento de fabricación de una composición de

65

cátodo para batería de litio, de manera que la composición de cátodo se presenta directamente sobre un colector de corriente de aluminio, sin capa de interfaz.

[0013] El documento WO 2018/180742 describe un cátodo que incluye un colector de corriente, una capa de interfaz recubierta en el colector de corriente y un electrodo, estando el electrodo formado por presentación de una primera composición a base de litio y tal que la capa de interfaz está formada por una segunda composición que comprende un segundo material ligante y un segundo aditivo conductor.

[0014] El documento US 2013/316232 se refiere a un cátodo que incluye un colector de corriente, una capa de interfaz recubierta en el colector de corriente y un electrodo. La capa de interfaz está formada por una segunda composición que comprende un segundo material ligante y un segundo aditivo conductor, comprendiendo el segundo material ligante un compuesto formado por un copolímero de etileno-alcohol vinílico solo o en mezcla con un polialcohol vinílico.

15 RESUMEN DE LA INVENCION

[0015] Existe así la necesidad de un cátodo cuya fabricación responda a una implementación más sencilla, y en particular de un cátodo que permita una fabricación más fácil y más rápida.

[0016] Para este fin, se propone un cátodo para un acumulador electroquímico que incluye un colector de corriente, una capa de interfaz, estando la capa de interfaz extendida sobre el colector de corriente, y un electrodo, de manera que el electrodo se forma por presentación, especialmente por recubrimiento, de una primera composición en la capa de interfaz, presentando la primera composición un potencial de hidrógeno superior o igual a 10, preferentemente superior o igual a 12, con el potencial de hidrógeno medido a una temperatura de 25°C, siendo la primera composición una composición de cátodo a base de agua que comprende un primer material de intercalación, un primer material ligante y un primer aditivo conductor, de manera que la capa de interfaz se forma por presentación, especialmente por recubrimiento, sobre el colector de corriente de una segunda composición, comprendiendo la segunda composición un segundo material ligante y un segundo aditivo conductor, y comprendiendo el segundo material ligante una mezcla de un primer polímero y de un segundo polímero,

tal que el primer polímero se elige entre poliimidadas, poliamida-imidas, poliéter-imidas y una mezcla de las mismas, y tal que el segundo polímero se elige entre polivinilpirrolidona, polialcoholes vinílicos, copolímeros de etileno-alcohol vinílico, ácido poliacrílico y una mezcla de los mismos.

[0017] Según realizaciones particulares, el cátodo comprende una o varias de las características siguientes, tomadas de forma aislada o según todas las combinaciones técnicamente posibles:

- el primer material de intercalación se elige entre óxidos de litio-níquel-cobalto-manganeso, óxidos de litio-níquel-cobalto-aluminio y una mezcla de los mismos, tal que el primer material de intercalación está presente en la composición en una forma disuelta.
- el primer material ligante se elige entre ácidos poliacrílicos, polialcohol vinílico, polivinilpirrolidona, hidroxipropilcelulosa, poliuretano, alginato de sodio, estireno-butadieno y una mezcla de los mismos.
- el segundo material ligante no contiene poliamida.
- la capa de interfaz presenta un grosor superior o igual a 1 micrómetro.
- la capa de interfaz presenta un grosor inferior o igual a 4 micrómetros.
- la capa de interfaz presenta un grosor inferior o igual a 2 micrómetros.
- el colector de corriente es una cinta metálica.
- el colector de corriente es una cinta de aluminio.

[0018] La presente descripción se refiere también a un acumulador electroquímico que incluye un cátodo tal como se describe anteriormente.

[0019] La presente descripción describe también un dispositivo de almacenamiento de energía que incluye un conjunto de acumuladores, de manera que al menos un acumulador es un acumulador tal como se describe anteriormente.

[0020] Según una realización particular, el dispositivo de almacenamiento de energía es una batería.

[0021] Según una realización particular, el dispositivo de almacenamiento de energía es una batería de ion de litio.

[0022] La presente descripción se refiere también a un procedimiento de fabricación de un cátodo para un acumulador electroquímico que comprende una etapa de preparación de una primera composición, tal que la primera composición presenta un potencial de hidrógeno superior o igual a 10, con el potencial de hidrógeno medido a una

temperatura de 25°C, una etapa de presentación, especialmente por recubrimiento, de la primera composición sobre un sustrato formado por un colector de corriente y una capa de interfaz, de manera que la primera composición se deposita, especialmente se extiende, sobre la capa de interfaz, siendo la primera composición una composición de cátodo a base de agua que comprende un primer material de intercalación, un primer material ligante y un primer aditivo conductor, comprendiendo una etapa de preparación de una segunda composición la puesta en solución de un segundo material ligante y de un segundo aditivo conductor en agua, tal que el segundo material ligante comprende una mezcla de un primer polímero y de un segundo polímero, de manera que el primer polímero se elige entre poliimidas, poliamida-imidas, poliéter-imidas y una mezcla de las mismas, y el segundo polímero se elige entre polivinilpirrolidona, polialcoholes vinílicos, copolímeros de etileno-alcohol vinílico, ácido poliacrílico y una mezcla de los mismos, y una etapa de presentación, especialmente por recubrimiento, de la segunda composición sobre el colector de corriente para formar la capa de interfaz.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

15 **[0023]** Otras características y ventajas de la invención aparecerán con la lectura de la descripción que se ofrece a continuación de realizaciones de la invención, dada a modo de ejemplo únicamente y en referencia a los dibujos que son:

- [Fig. 1] la figura 1 es una representación esquemática de un acumulador de batería que incluye un cátodo, y
- 20 - [Fig. 2] la figura 2 es una representación esquemática lateral en sección del cátodo del acumulador.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES

25 **[0024]** En la figura 1 se representa un acumulador 10 electroquímico.

[0025] El acumulador 10 está destinado a conectarse a otros acumuladores eléctricos para formar un dispositivo de almacenamiento de energía, especialmente un generador eléctrico de tensión y de capacidad deseadas.

30 **[0026]** Dicho generador se denomina batería de acumuladores o, más sencillamente, batería.

[0027] Según el ejemplo descrito, el acumulador 10 es un acumulador de ion de litio destinado a una batería de ion de litio.

35 **[0028]** El acumulador 10 usa una técnica de conversión reversible de energía para almacenar la energía y restituirla posteriormente.

[0029] Como el acumulador 10 descrito usa una reacción electroquímica, el acumulador 10 es un acumulador electroquímico.

40 **[0030]** El acumulador 10 incluye un electrolito 12, un ánodo 14 y un cátodo 16.

[0031] El acumulador 10 funciona como un acumulador electroquímico merced a la interacción entre el electrolito 12, el ánodo 14 y el cátodo 16.

45 **[0032]** El electrolito 12 está compuesto por diferentes sales iónicas que aportan iones que sirven para las reacciones de almacenamiento de cargas o farádico, de carbonatos y de un disolvente o mezcla de disolventes para permitir la solubilización de los iones.

50 **[0033]** Las sales iónicas se eligen entre hexafluorofosfato de litio (LiPF₆), sal de litio bis (trifluoro-metanosulfonil)imida (LiTFSI), tetrafluoroborato de litio (LiBF₄), bis oxalato borato de litio (LiBOB), litio difluorooxalatoborato de litio (LiDFOB) y una mezcla de los mismos.

55 **[0034]** Los carbonatos son, por ejemplo, carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de etilmetilo (EMC) o carbonato de dietilo (DEC).

[0035] Se puede encontrar también, en menor proporción, acetato de metilo o formiato de metilo, acetonitrilo, tetrahidrofurano o gamma-butirolactona, y mezclas binarias o ternarias, o incluso cuaternarias, de los mismos, así como líquidos iónicos.

60 **[0036]** El ánodo 14 está constituido por un material de intercalación de iones como el carbono. El carbono se usa muy mayoritariamente en forma de microperlas en mesofase, comúnmente designadas por la denominación en inglés «MesoCarbon MicroBeads» (MCMB), en forma de grafitos artificiales o naturales o materiales grafiticos como el carbono blando (más conocido por su denominación en inglés «soft carbon») o el carbono duro (más conocido por su denominación en inglés «hard carbon»). Como variante, el material de intercalación se elige entre otros tipos de materiales de electrodo negativo a base de titanato de litio, como el Li₄Ti₅O₁₂ (también designado por el acrónimo

LTO), o a base de silicio, estaño o aleaciones.

[0037] Por la expresión «el compuesto elegido entre un compuesto A, un compuesto B y un compuesto C» se entiende que dicho compuesto se elige en el grupo constituido por el compuesto A, el compuesto B y el compuesto C.

[0038] El cátodo 16 se representa más en detalle en la figura 2.

[0039] El cátodo 16 incluye un electrodo 18, una capa de interfaz 20 y un colector de corriente 22.

[0040] El electrodo 18, la capa de interfaz 20 y el colector de corriente 22 forman un apilamiento de capas según una dirección de apilamiento denotada por Z, con la capa de interfaz 20 dispuesta entre el electrodo 18 y el colector de corriente 22.

[0041] El electrodo 18 está en contacto con el electrolito 12.

[0042] El electrodo 18 presenta por ejemplo un grosor e_{18} comprendido entre 10 micrómetros y 100 micrómetros, de manera que el grosor e_{18} se mide según la dirección de apilamiento Z.

[0043] El electrodo 18 se forma por presentación de una primera composición C1 sobre la capa de interfaz 20.

[0044] La primera composición C1 incluye un primer material de intercalación MI1, un primer material ligante ML1, un primer aditivo conductor AC1 y un primer disolvente S1.

[0045] Preferentemente, la primera composición C1 está constituida por un primer material de intercalación MI1, un primer material ligante ML1, un primer aditivo conductor AC1 y un primer disolvente S1.

[0046] El material de intercalación se designa también por el término «material activo».

[0047] El primer material de intercalación MI1 se elige entre óxidos metálicos de litio. Preferentemente, el primer material de intercalación MI1 se elige entre óxidos de litio-níquel-cobalto-manganeso LiNiMnCoO_2 (designado por el acrónimo NMC), óxidos de litio-níquel-cobalto-aluminio o una mezcla de los mismos.

[0048] La primera composición C1 comprende un contenido en masa comprendido entre el 80 % y el 98 % del primer material de intercalación MI1. Preferentemente, la primera composición C1 comprende un contenido en masa comprendido entre el 91 % y el 95 % del primer material de intercalación MI1.

[0049] En lo sucesivo y salvo indicación en sentido contrario, el contenido en masa de un compuesto en una composición se define como la relación entre la masa de dicho compuesto y la masa total de los compuestos de dicha composición, excluida la masa del disolvente. Dicho contenido se designa también por la expresión «contenido en masa en seco».

[0050] En lo sucesivo, por «un valor está comprendido entre A y B» se entiende que el valor es superior o igual a A e inferior o igual a B.

[0051] Ventajosamente, el primer material de intercalación MI1 está presente en la primera composición C1 en una forma disuelta.

[0052] Por ello se entiende que al menos el 95 % en masa del primer material de intercalación MI1 en la primera composición C1 se encuentra en forma disuelta.

[0053] La elección del primer material ligante ML1 varía considerablemente mientras que el primer material ligante ML1 es inerte con respecto a los demás materiales del electrodo 18. El primer material ligante ML1 es un material habitualmente polimérico, que permite facilitar la implementación de los electrodos durante su fabricación.

[0054] El primer material ligante ML1 es soluble en agua a temperatura ambiente. Por «soluble en agua a temperatura ambiente» se entiende que la solubilidad del primer material ligante ML1 en agua a 20°C y a una presión de 0,1 MPa es superior o igual al 95 % en masa.

[0055] El primer material ligante ML1 comprende uno o varios polímeros elegidos entre polímeros termoplásticos, polímeros termoendurecibles, elastómeros y una mezcla de los mismos.

[0056] Los ejemplos de polímeros termoplásticos comprenden, de manera no limitativa, polímeros obtenidos de la polimerización de monómeros vinílicos alifáticos o cicloalifáticos, tales como poliolefinas (entre ellos polietilenos o polipropilenos), polímeros obtenidos de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos, tales como poliestirenos, polímeros obtenidos de la polimerización de monómeros acrílicos y/o (met)acrilatos, poliamidas,

polietercetonas y poliimidas.

[0057] Los ejemplos de polímeros termoendurecibles comprenden, de manera no limitativa, resinas termoendurecibles (tales como resinas de epóxidos o resinas de poliésteres) opcionalmente en mezcla con poliuretanos o con poliéteres polioles.

[0058] Los ejemplos de polímeros elastómeros comprenden, de manera no limitativa, cauchos naturales, cauchos sintéticos, copolímeros estireno-butadieno (conocidos también por la abreviatura «SBR»), copolímeros de etileno-propileno (conocidos también por la abreviatura «EPM») y siliconas.

[0059] Según una realización particular, el primer material ligante ML1 es una mezcla de polímero o polímeros termoplásticos, de polímero o polímeros termoendurecibles y/o de polímero o polímeros elastoméricos.

[0060] Otros primeros materiales ligantes ML1 apropiados comprenden polímeros reticulados, tales como los fabricados a partir de polímeros que tienen grupos carboxilo y agentes de reticulación.

[0061] Preferentemente, el primer material ligante ML1 se elige entre ácidos poliacrílicos, polialcohol vinílico, polivinilpirrolidona, carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, látex fluorado, poliuretano, alginato de sodio, estireno-butadieno y una mezcla de los mismos.

[0062] La primera composición C1 comprende un contenido en masa de primer material ligante ML1 comprendido entre el 1 % y el 10 %. El contenido en masa de primer material ligante ML1 en la primera composición C1 es preferentemente inferior o igual al 5 %. Normalmente, la primera composición C1 comprende un contenido en masa de primer material ligante ML1 comprendido entre el 2,5 % y el 5 %.

[0063] El primer aditivo conductor AC1 incluye uno o varios tipos de elementos conductores para mejorar la conductividad electrónica.

[0064] Los ejemplos de elementos conductores comprenden, de forma no limitativa, carbonos conductores, grafitos, grafenos, nanotubos de carbono, fibras de carbón activo, nanofibras de carbono no activadas, copos metálicos, polvos metálicos, fibras metálicas y polímeros eléctricamente conductores.

[0065] Una nanofibra se define como una fibra que presenta un diámetro de dimensión máxima comprendida entre 1 nanómetro y 100 nanómetros y que se extiende según una dirección normal a dicho diámetro.

[0066] Un nanotubo se define como un tubo que presenta un diámetro exterior de dimensión máxima comprendida entre 1 nanómetro y 100 nanómetros y que se extiende según una dirección normal a dicho diámetro.

[0067] La primera composición C1 comprende un contenido en masa de primer aditivo conductor AC1 comprendido entre el 1 % y el 10 %.

[0068] El contenido en masa de primer aditivo conductor AC1 es preferentemente inferior o igual al 4 %. Por ejemplo, la primera composición C1 comprende un contenido en masa de primer aditivo conductor AC1 superior o igual al 2,5 %.

[0069] El primer disolvente S1 es agua, en estado líquido.

[0070] Debido a la presencia del primer disolvente S1, el cátodo 16 se designa por el nombre de cátodo a base de agua, o de cátodo de base acuosa.

[0071] La primera composición C1 presenta un potencial de hidrógeno, o pH, superior o igual a 10. El pH se mide a una temperatura de 25°C, a una presión de 0,1 megapascals (MPa).

[0072] El potencial de hidrógeno es una medida de la actividad química de los iones hidrógeno en solución, especialmente en solución acuosa donde estos iones forman con el agua los iones oxonio (también denominados hidronio) H_3O^+ . El potencial de hidrógeno, abreviado comúnmente como pH, refleja la acidez de la solución. Para una solución acuosa diluida, el pH está comprendido entre 0 y 14, estando incluidos los valores 0 y 14. Por ejemplo, en un medio acuoso diluido a 25°C, un pH de 7 se dice neutro, un pH estrictamente superior a 7 se dice básico (o alcalino) y un pH estrictamente inferior a 7 se dice ácido.

[0073] El pH de la composición C1 se define como el pH de la composición C1 en el momento de la presentación de la primera composición C1 sobre la capa de interfaz 20, como se describirá más en detalle posteriormente. Por «en el momento de la presentación» se entiende un lapso de tiempo inferior o igual a un minuto antes del comienzo de la deposición. En el curso de este lapso de tiempo no se añade ningún compuesto a la primera composición C1.

[0074] Preferentemente, la primera composición C1 presenta un pH superior o igual a 12.

[0075] El electrodo 18 se dispone en la capa de interfaz 20.

5

[0076] La capa de interfaz 20 presenta un grosor e20 inferior o igual a 5 micrómetros, con el grosor e20 medido según la dirección de apilamiento Z.

[0077] Preferentemente, la capa de interfaz 20 presenta un grosor e20 superior o igual a 10 nanómetros.
10 Ventajosamente, la capa de interfaz 20 presenta un grosor e20 comprendido entre 500 nanómetros y 2 micrómetros.

[0078] La capa de interfaz 20 se prepara mediante presentación de una segunda composición C2 sobre el colector de corriente 22.

15 **[0079]** La segunda composición C2 incluye un segundo material ligante ML2 y un segundo aditivo conductor AC2. Ventajosamente, la segunda composición C2 consiste en un segundo material ligante ML2, un segundo aditivo conductor AC2 y un segundo disolvente S2.

[0080] Debe observarse que el segundo material ligante ML2 no contiene poliamida.

20

[0081] Según la invención, el segundo material ligante ML2 comprende una mezcla de un primer polímero y de un segundo polímero.

25 **[0082]** El primer polímero se elige entre poliimidas, poliamida-imidas, poliéter-imidas y una mezcla de las mismas.

[0083] El segundo polímero se elige entre polivinilpirrolidona, polialcoholes vinílicos (también designados por el acrónimo PVA), copolímeros de etileno-alcohol vinílico (también designado por el acrónimo EVOH), ácido poliacrílico y una mezcla de los mismos.

30

[0084] Ventajosamente, el segundo material ligante ML2 comprende una mezcla de un polímero de la familia de las poliimidas con un copolímero de etileno-alcohol vinílico o una mezcla de un polímero de la familia de las poliimidas con un polialcohol vinílico.

35 **[0085]** Por «un polímero de la familia de las poliimidas» se entiende un polímero elegido entre poliimidas, poliamidas-imidas y poliéter-imidas.

[0086] Preferentemente, el segundo material ligante ML2 comprende una mezcla del primer polímero y del segundo polímero tal como se define anteriormente, siendo el contenido en masa del primer polímero en el segundo material ligante ML2 superior o igual al 20 %, preferentemente superior o igual al 40 % e inferior o igual al 80 %.

40

[0087] El segundo material ligante ML2 es amorfo, semicristalino o cristalino.

45 **[0088]** La segunda composición C2 comprende un contenido en masa de segundo material ligante ML2 superior o igual al 20 %.

[0089] El contenido en masa de segundo material ligante ML2 en la segunda composición C2 es preferentemente inferior o igual al 80 %. Por ejemplo, la segunda composición C2 comprende un contenido en masa de segundo material ligante ML2 comprendido entre el 40 % y el 70 %.

50

[0090] El segundo aditivo conductor AC2 incluye uno o varios elementos conductores para mejorar la conductividad electrónica.

[0091] Por ejemplo, el segundo aditivo conductor AC2 se elige entre negros de carbono conductores, negros de acetileno, grafitos, grafenos, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono no activadas y una mezcla de los mismos.

55

[0092] Preferentemente, el segundo aditivo conductor AC2 comprende una mezcla de negros de carbono y de grafito.

60

[0093] La segunda composición C2 comprende un contenido en masa de segundo aditivo conductor AC2 inferior o igual al 70 %.

[0094] El contenido en masa de segundo aditivo conductor AC2 en la segunda composición C2 es preferentemente superior o igual al 20 %. Por ejemplo, la segunda composición C2 comprende un contenido en masa

65

de segundo aditivo conductor AC2 comprendido entre el 30 % y el 60 %.

[0095] El segundo disolvente S2 se elige entre agua, etanol, butanol, alcohol isopropílico (también denominado isopropanol), éter de glicol y una mezcla de los mismos.

[0096] La capa de interfaz 20 forma una interfaz entre el colector de corriente 22 y el electrodo 18.

[0097] Esto significa en particular que la capa de interfaz 20 es una capa en contacto, por una parte con el colector de corriente 22 y, por otra parte, con el electrodo 18.

[0098] El colector de corriente 22 presenta un grosor e22 comprendido entre 8 micrómetros y 30 micrómetros, preferentemente comprendido entre 12 micrómetros y 20 micrómetros.

[0099] El colector de corriente 22 está hecho de un material suficientemente conductor para garantizar el transporte electrónico, ligero, fino y mecánicamente resistente para servir de sustrato al electrodo 18.

[0100] Por ejemplo, el colector de corriente 22 es una cinta metálica, preferentemente una cinta de aluminio. Como variante, el colector de corriente 22 está hecho de una aleación de aluminio.

[0101] El funcionamiento del acumulador 10 está de acuerdo con el funcionamiento de un acumulador electroquímico del estado de la técnica.

[0102] El funcionamiento del acumulador 10 según la invención se basa en el intercambio reversible de iones litio Li^+ entre el cátodo 16 y el ánodo 14.

[0103] Debe observarse que la capa de interfaz 20 mejora la interfaz entre el colector de corriente 22 y el electrodo 18, por optimización de la adhesión y de la resistencia de contacto. La resistencia de contacto tiene un efecto mayor sobre la conductividad electrónica del conjunto, de manera que una alta resistencia actúa como una barrera para la transferencia de los electrones durante el ciclo de carga/descarga. La capa de interfaz 20 ayuda a reducir este fenómeno, mejorando el camino de conducción.

[0104] La capa de interfaz 20 protege el colector de corriente 22 cortando el acceso del electrolito al colector de corriente 22.

[0105] La capa de interfaz 20 actúa sobre la estabilización del potencial de la interfaz entre el colector de corriente 22 y el electrodo 18, como ilustran los resultados del experimento 1 detallados a continuación.

[0106] La capa de interfaz 20 actúa también como una barrera física para el acceso de los iones responsables de la corrosión.

[0107] Cuando el colector de corriente 22 es de aluminio, la capa de interfaz 20 protege el colector de corriente 22 de la corrosión impidiendo la formación de iones $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ o AlO_2^- en la superficie de colector de corriente 22. La formación de dichos iones degrada los rendimientos de un acumulador del estado de la técnica aumentando la resistencia eléctrica de interfaz y reaccionando con el material de intercalación MI1 del electrodo. En ausencia de protección, la cinta metálica se degrada en unos segundos por causa de las soluciones alcalinas cuyo pH es superior a 8,5 a 25°C a 0,1 megapascals (MPa).

[0108] Con respecto a un acumulador del estado de la técnica, los rendimientos se mejoran.

[0109] Además, el cátodo 16 es fácil y rápido de fabricar, lo que lo convierte en especialmente adaptado para una producción a gran escala. Especialmente, la primera composición C1 es estable, fácil y rápida de presentar sobre la capa de interfaz 20.

[0110] El uso de un cátodo 16 a base de agua reduce los costes con respecto a un cátodo de base orgánica, especialmente al simplificar los procedimientos de reciclado y de tratamiento de los residuos, y limita los riesgos de inflamabilidad y de explosión.

[0111] La fabricación del cátodo 16 tiene una puesta en práctica más sencilla que un cátodo del estado de la técnica.

[0112] El procedimiento de fabricación del cátodo 16, que se presentará a continuación, es sencillo de implementar a gran escala.

[0113] El procedimiento de fabricación del cátodo 16 comprende una fase de preparación de la primera composición C1, una fase de preparación de la segunda composición C2, una fase de fabricación de la capa de interfaz

20 y una fase de fabricación del electrodo 18.

[0114] La fase de fabricación de la capa de interfaz 20 incluye una etapa de presentación de la segunda composición C2 preparada en un colector de corriente 22. El colector de corriente 22 es preferentemente una cinta metálica, en especial una cinta de aluminio o de aleación de aluminio.

[0115] La presentación de la segunda composición C2 se implementa según una técnica elegida entre las técnicas de recubrimiento o de impresión.

10 **[0116]** Por ejemplo, la segunda composición C2 se presenta sobre el colector de corriente 22 según una técnica elegida entre las técnicas de recubrimiento o de impresión en continuo por vía húmeda, especialmente la técnica de recubrimiento por rasqueta (también designada por la denominación en inglés «bare-coater»), la técnica de recubrimiento por boquilla plana a menudo designada por la expresión en inglés «Slot-Die» que significa «matriz ranurada», procedimientos de heliogrado, procedimientos de serigrafía y procedimientos de flexografía.

15 **[0117]** La fase de fabricación del electrodo 18 comprende una etapa de presentación de la primera composición C1 sobre la capa de interfaz 20.

[0118] La presentación de la primera composición C1 se lleva a cabo según una técnica elegida entre las técnicas de recubrimiento o de impresión descritas anteriormente.

[0119] Se obtienen así el electrodo 18 y el cátodo 16.

25 **[0120]** El cátodo 18 presenta así una buena resistencia a la corrosión, a la vez que presenta rendimientos electroquímicos satisfactorios, como se detallará a continuación en la sección experimental.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

30 **[0121]** El experimento mostrado a continuación se llevó a cabo en muestras carentes de composición de cátodo con el fin de estudiar el impacto de diferentes capas de interfaz en las propiedades de las muestras, especialmente su resistencia química a una composición que presenta un pH alcalino.

Experimento 1

35 *Materiales*

[0122] En este estudio se usó una cinta de aluminio (serie 1000, grosor de 20 micrómetros) como colector de corriente.

40 **[0123]** Se prepararon seis formulaciones a base de carbono destinadas a constituir la capa de interfaz.

[0124] Las composiciones (abreviadas como *Comp.*) de las diferentes formulaciones sometidas a ensayo se reúnen en la tabla 1 mostrada a continuación.

45 **[Tabla 1]**

[0125]

Tabla 1: Composiciones de las diferentes formulaciones sometidas a ensayo, con los porcentajes expresados con respecto al peso total de la formulación

	Comp. A (comparativa)	Comp. B (comparativa)	Comp. C (invención)	Comp. D (invención)	Comp. E (invención)	Comp. F (comparativa)
Carbono conductor	46 %	46 %	46 %	46 %	46 %	46 %
Poliimida	54 %	0 %	34 %	48 %	43 %	0 %
EVOH	0 %	54 %	20 %	6 %	11 %	0 %
Poliamida	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	54 %

50

[0126] Las seis formulaciones se recubrieron con un aplicador automático de película sobre la cinta de aluminio desnuda para formar siete muestras. Las condiciones térmicas aplicadas a los diferentes colectores son del orden de 1 a 5 min a temperaturas de 180°C a 220°C. El grosor de las capas de interfaz después de secado está comprendido entre 1 µm y 4 µm tal como se refiere en la tabla 2.

Caracterización

[0127] La adherencia de la capa de interfaz sobre la cinta de aluminio se evalúa realizando un ensayo de pelado con un adhesivo Scotch™ 2525 de la marca 3M™ que presenta una anchura de 25 milímetros y una adherencia de 7,5 N/cm (newtons por centímetro). Se aplica una banda del adhesivo en los colectores de corriente revestidos con capas de interfaz, a presión controlada. La banda se retira manualmente según un ángulo de 180°. Se describe un procedimiento similar en la norma AFERA 5001. Se observa el perfil de ruptura a simple vista. Se evalúa el perfil de ruptura en una escala de 1 a 4 en función de la cantidad de revestimiento restante en el sustrato. Un nivel de clasificación de 4 significa que no se desprende nada del revestimiento, lo que se asocia a una adherencia máxima de la capa de interfaz con el colector de corriente. Un nivel de clasificación de 1 significa que se desprende el revestimiento totalmente, lo que se asocia a una adherencia mínima de la capa de interfaz con el colector de corriente.

[0128] Se evalúa la resistencia eléctrica transversal de un colector presionando los colectores de corriente revestidos o no con capas de interfaz entre dos pastillas conductoras, conectadas a un ohmímetro, que permiten el paso de la corriente en el sentido transversal del colector de corriente. La presión aplicada entre las pastillas conductoras es de 0,27 MPa. Cuanto menor es la resistencia eléctrica transversal, mejor es el paso de la corriente.

[0129] Se evalúa la resistencia del revestimiento al electrolito en muestras de colectores revestidos con capas de interfaz de 3 centímetros por 2 centímetros, secados al vacío y después sumergidos en un frasco lleno de electrolito formado por una mezcla de carbonato de etileno, carbonato de dimetilo y hexafluorofosfato de litio a 1 mol/litro durante 72 horas a 60°C. Después de la inmersión se someten las muestras a un ensayo de fricción manual para evaluar la resistencia química del revestimiento. Cuando el revestimiento sigue presente en el colector de corriente, el nivel de clasificación es 4, y cuando el revestimiento se elimina totalmente, el nivel de clasificación es 1.

[0130] Se evalúa la resistencia química alcalina depositando cinco gotas de sosa de un volumen de 500 microlitros cada una en el colector de corriente revestido o no con una capa de interfaz y corresponde al tiempo al cabo del cual aparecen las primeras burbujas. La aparición de burbujas indica el inicio de la reacción de oxidorreducción entre la sosa y el aluminio, caracterizada por un desprendimiento de burbujas de dihidrógeno (H₂).

[0131] La solución de sosa usada simula el contacto de los electrodos 18 de naturaleza alcalina con los colectores de corriente 22 revestidos y permite evaluar la propiedad de las capas de interfaz 20 para proteger los colectores de corriente de la alcalinidad de los electrodos. Por correlación con los pH máximos de los electrodos acuosos alcalinos, los ensayos se realizan con sosa de pH igual a 12 y pH igual a 13.

[0132] Se sometieron a ensayo las siete muestras E1 a E7 y los resultados se detallan en la tabla 2 mostrada a continuación. Una muestra E0 no contiene capa de interfaz y sirve de referencia para evaluar el impacto de la capa de interfaz en las diferentes propiedades sometidas a ensayo.

[Tabla 2]

[0133]

Tabla 2: Estudio de la influencia de la capa de interfaz en las propiedades del cátodo

	E0	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
Composición de la capa de interfaz	/	Comp. A	Comp. B	Comp. B	Comp. C	Comp. D	Comp. E	Comp. F
Grosor de la capa de interfaz (en micrómetros)	No pertinente	1 a 2 µm	1 a 2 µm	4 µm	1 a 2 µm	1 a 2 µm	1 a 2 µm	1 a 2 µm
Adherencia de la capa de interfaz (clasificación de 1 a 4)	No pertinente	2	4	4	4	4	4	4
Resistencia eléctrica transversal (en miliohmios)	No pertinente	10	5	8 a 10	5 a 10	5 a 10	5 a 10	> 300
Resistencia del revestimiento al electrolito (clasificación de 1 a 4)	No pertinente	2	4	4	4	3	3	2

(continuación)

	E0	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
Resistencia química alcalina a pH 12	2 segundos	>1 hora	De 2 a 7 minutos	De 3 a 10 minutos	De 45 minutos a 1 hora	>1 hora	>1 hora	>1 hora
Resistencia química alcalina a pH 13	2 segundos	>1 hora	1 minuto	1 minuto	15 a 30 minutos	50 minutos	40 minutos	>1 hora

Resultados y discusiones

5 **[0134]** Estos resultados muestran claramente que, en ausencia de capa de interfaz (muestra E0), el colector de corriente es degradado inmediatamente por la sosa.

[0135] La capa de interfaz (muestra E1 a E7) retarda la degradación del colector de corriente por la sosa durante al menos un minuto a un pH de 13, y durante al menos varios minutos a un pH de 12.

10 **[0136]** El uso de una poliimida en la composición de interfaz (muestra E1) permite retardar considerablemente la degradación del colector de corriente por la sosa.

[0137] Una capa de interfaz que contiene un copolímero de etileno-alcohol vinílico solamente (muestras E2 y E3) protege el colector de corriente de una degradación alcalina durante al menos un minuto. Dicho colector de corriente revestido resiste bien la corrosión inducida por el electrolito y la resistencia eléctrica se divide por dos con respecto al colector de corriente de la muestra E1. El nivel de protección alcalina conferida al colector de corriente (del orden del minuto) es interesante para procedimientos de preparación que permiten una velocidad de recubrimiento importante y un tiempo de secado corto.

20 **[0138]** Un colector de corriente revestido con una capa de interfaz que contiene una poliimida y un copolímero de etileno-alcohol vinílico (muestras E4 a E6) presenta un tiempo de resistencia a la sosa de varias decenas de minutos, lo que es compatible con numerosos procedimientos de recubrimiento. Además, las propiedades de adherencia al metal, de resistencia química al electrolito y de resistencia eléctrica son similares a las observadas para los colectores de corriente revestidos con una capa de interfaz que contiene un copolímero de etileno-alcohol vinílico solamente.

[0139] Estos resultados muestran que el uso de un colector de corriente revestido con una capa de interfaz que comprende al menos uno entre un primer polímero y un segundo polímero tal como se define anteriormente protege el colector de corriente de la corrosión generada durante la presentación del electrodo acuosa sobre su soporte.

[0140] La comparación de las muestras E2 y E3 muestra que un colector hecho con un copolímero de etileno-alcohol vinílico permite obtener una baja resistencia eléctrica transversal y una buena resistencia química al electrolito (al menos 4). Se observan también resistencias químicas alcalinas superiores a varios minutos.

35 **[0141]** Así, el empleo de un copolímero de etileno-alcohol vinílico para realizar un colector de corriente revestido permite obtener dicho colector cuyas propiedades son una baja resistencia eléctrica transversal, un alto nivel de adherencia al aluminio y una buena resistencia química al electrolito a la vez que se mejora significativamente la resistencia química alcalina frente al electrodo acuoso.

40 **[0142]** El empleo de una poliimida en mezcla con un copolímero de etileno-alcohol vinílico (muestra E4 a E6) permite obtener un colector de corriente revestido cuyas propiedades son una baja resistencia eléctrica transversal, un alto nivel de adherencia al aluminio y una buena resistencia química al electrolito a la vez que se mejora enormemente la resistencia química alcalina frente al electrodo acuoso, lo que permite plantearse proceder a la presentación de electrodos alcalinos por encima de un minuto. Se otorga así una mayor flexibilidad a los fabricantes de electrodos en la puesta a punto de los procedimientos de recubrimiento de componentes corrosivos.

45 **[0143]** Un colector de corriente revestido con una capa de interfaz que contiene una poliimida (muestra E7) presenta un tiempo de resistencia a la sosa, propiedades de adherencia al metal y propiedades de resistencia química al electrolito comparables a los de un colector de corriente revestido con una capa de interfaz que contiene una poliimida y un copolímero de etileno-alcohol vinílico (muestras E4 a E6).

50 **[0144]** Como contrapartida, dicho colector (muestra E7) presenta una resistencia eléctrica transversal muy elevada que no permite alcanzar rendimientos eléctricos correctos. Al contrario que en las muestras E1 a E6, la muestra E7 no combina a la vez propiedades de alta resistencia alcalina y de baja resistencia eléctrica.

REIVINDICACIONES

1. Cátodo (16) para un acumulador (10) electroquímico que incluye:
 - 5 - un colector de corriente (22),
- una capa de interfaz (20), de manera que la capa de interfaz (20) se extiende sobre el colector de corriente (22),
y
- un electrodo (18), estando el electrodo (18) formado por presentación, especialmente por recubrimiento, de una
primera composición (C1) sobre la capa de interfaz (20), presentando la primera composición (C1) un potencial de
10 hidrógeno superior o igual a 10, tal que el potencial de hidrógeno se mide a una temperatura de 25°C,
siendo la primera composición (C1) una composición de cátodo a base de agua que comprende un primer material de
intercalación (MI1), un primer material ligante (ML1) y un primer aditivo conductor (AC1),
15 estando la capa de interfaz (20) formada por presentación, especialmente por recubrimiento, sobre el colector de
corriente (22) de una segunda composición (C2), tal que la segunda composición (C2) comprende un segundo
material ligante (ML2) y un segundo aditivo conductor (AC2),
comprendiendo el segundo material ligante (ML2) una mezcla de un primer polímero y de un segundo polímero,
de manera que el primer polímero se elige entre poliimidas, poliamida-imidas, poliéter-imidas y una mezcla de las
20 mismas, y
el segundo polímero se elige entre polivinilpirrolidona, polialcoholes vinílicos, copolímeros de etileno-alcohol
vinílico, ácido poliacrílico y una mezcla de los mismos.
2. Cátodo (16) según la reivindicación 1, donde el primer material de intercalación (MI1) se elige entre
25 óxidos de litio-níquel-cobalto-manganeso, óxidos de litio-níquel-cobalto-aluminio y una mezcla de los mismos, tal que
el primer material de intercalación (MI1) está presente en la composición en una forma disuelta.
3. Cátodo (16) según la reivindicación 1 o 2, donde el primer material ligante (ML1) se elige entre ácidos
poliacrílicos, polialcohol vinílico, polivinilpirrolidona, hidroxipropilcelulosa, poliuretano, alginato de sodio, estireno-
30 butadieno y una mezcla de los mismos.
4. Cátodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la capa de interfaz (20) presenta un grosor
(e20) superior o igual a 1 micrómetro, preferentemente inferior o igual a 4 micrómetros, preferentemente inferior o igual
a 2 micrómetros.
35
5. Cátodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el colector de corriente (22) es una cinta
metálica, preferentemente una cinta de aluminio.
6. Acumulador (10) electroquímico que incluye un cátodo (16) según cualquiera de las reivindicaciones 1
40 a 5.
7. Dispositivo de almacenamiento de energía que incluye un conjunto de acumuladores, tal que al menos
un acumulador es un acumulador (10) según la reivindicación 6.
- 45 8. Dispositivo de almacenamiento de energía según la reivindicación 7, siendo el dispositivo una batería,
preferentemente una batería de ion de litio.
9. Procedimiento de fabricación de un cátodo (16) para un acumulador (10) electroquímico que comprende:
 - 50 - una etapa de preparación de una primera composición (C1), presentando la primera composición (C1) un
potencial de hidrógeno superior o igual a 10, de manera que el potencial de hidrógeno se mide a una temperatura
de 25°C,
- una etapa de presentación, especialmente por recubrimiento, de la primera composición (C1) sobre un sustrato
formado por un colector de corriente (22) y una capa de interfaz (20), de manera que la primera composición (C1)
55 se presenta, especialmente se extiende, sobre la capa de interfaz (20), siendo la primera composición (C1) una
composición de cátodo a base de agua que comprende un primer material de intercalación (MI1), un primer material
ligante (ML1) y un primer aditivo conductor (AC1),
- una etapa de preparación de una segunda composición (C2) que comprende la puesta en solución de un segundo
material ligante (ML2) y de un segundo aditivo conductor (AC2) en agua, comprendiendo el segundo material
60 ligante (ML2) una mezcla de un primer polímero y de un segundo polímero,
tal que el primer polímero se elige entre poliimidas, poliamida-imidas, poliéter-imidas y una mezcla de las
mismas, y
tal que el segundo polímero se elige entre polivinilpirrolidona, polialcoholes vinílicos, copolímeros de etileno-
alcohol vinílico, ácido poliacrílico y una mezcla de los mismos, y
65

- una etapa de presentación, especialmente por recubrimiento, de la segunda composición (C2) sobre el colector de corriente (22) para formar la capa de interfaz (20).

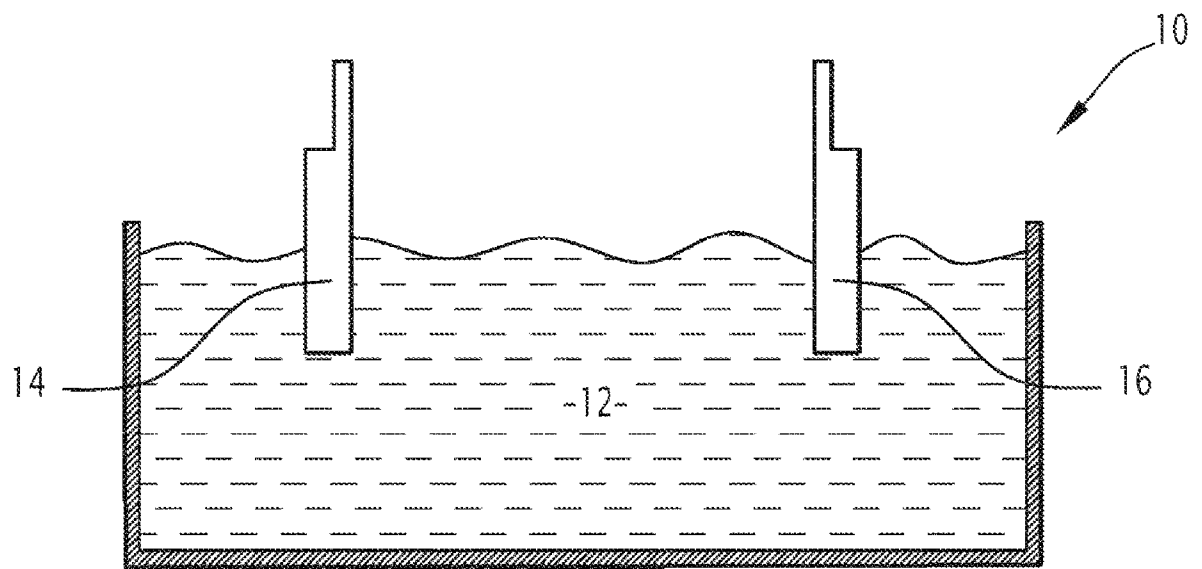


FIG.1

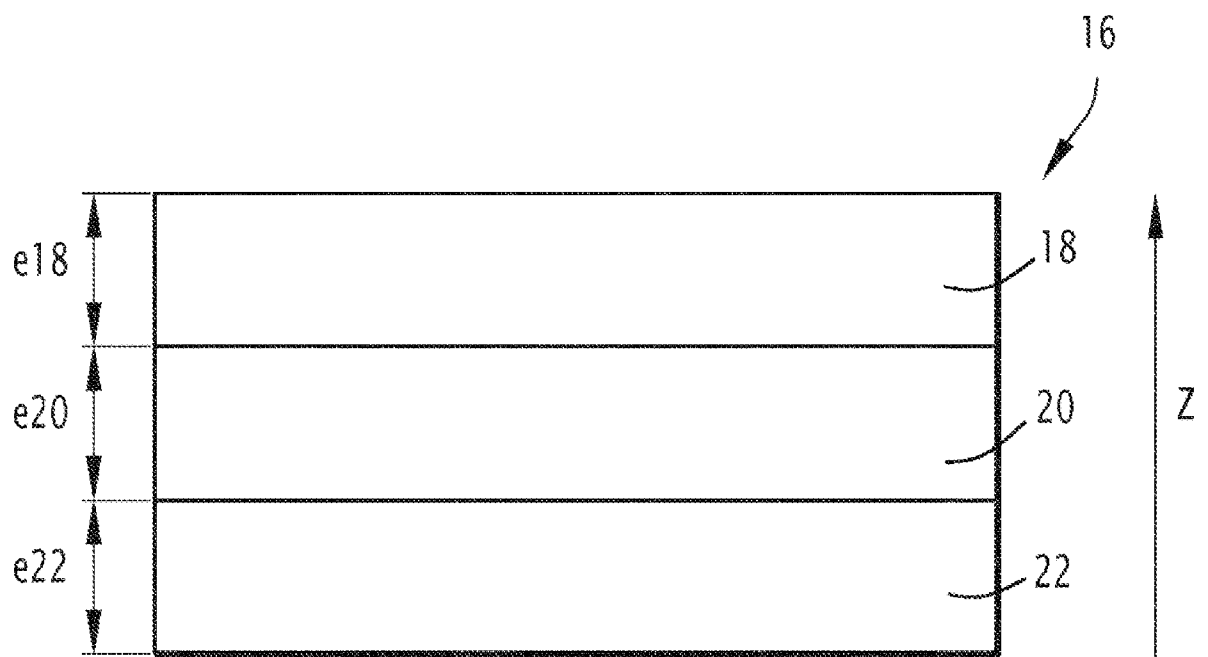


FIG.2