

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 266**

51 Int. Cl.:

H01M 4/64 (2006.01)

H01M 6/40 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06793566 .8**

96 Fecha de presentación: **15.09.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1958220**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.08.2008**

54 Título: **Dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica que comprende una capa barrera de protección del colector**

30 Prioridad:

15.09.2005 FR 0509421

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

07.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

07.12.2012

73 Titular/es:

**BATSCAP (100.0%)
ODET
29500 ERGUÉ-GABÉRIC, FR**

72 Inventor/es:

DEPOND, JEAN-MICHEL

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 392 266 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

Dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica que comprende una capa barrera de protección del colector.

5 La presente invención se refiere al campo de los dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía eléctrica.

Se refiere, en particular, a las baterías y a los supercondensadores.

10 Estos dispositivos están formados por el ensamblaje de una pluralidad de capas electroquímicas.

Estos dispositivos comprenden generalmente un conjunto unitario multicapa que comprende unas capas de electrodos (cátodo y ánodo) y unas capas de separación interpuestas entre los electrodos. El dispositivo puede igualmente comprender una o más capas de colector, estando cada capa de colector en contacto con ciertas capas de electrodo.

15 En el caso de un dispositivo de electrolito líquido, la capa de separación (separador) está formada a partir de un material poroso y las diferentes capas están impregnadas de una disolución de electrolito líquido.

20 En el caso de un dispositivo de electrolito sólido, la capa de separación está constituida de una capa de electrolito sólido.

La capa de separación tiene por función mantener las capas de electrodo a distancia la una de la otra a fin de evitar un cortocircuito del dispositivo electroquímico permitiendo, al mismo tiempo el establecimiento de una corriente iónica entre las capas de electrodos, a través del electrolito.

25 Cada capa de colector tiene por función recoger y conducir la corriente procedente de un electrodo al que está asociado.

30 En un dispositivo de almacenamiento de tipo batería litio-polímero por ejemplo, la o las capas de cátodo está(n) formada(s) por una composición que comprende una mezcla de polímeros y de cargas activas. La mezcla de polímero contiene típicamente un polímero fluorado, tal como un polifluoruro de vinilideno (PVDF) o un politetrafluoroetileno (PTFE). Las cargas activas están por ejemplo constituidas de carbonos activos o de compuestos de intercalación de litio.

35 El dispositivo comprende una o más capas de colector asociada(s) a una o varias capas de cátodo. La o las capas de colector está(n) formada(s) de metal, tal como el aluminio o el cobre.

40 En un dispositivo de almacenamiento de tipo supercondensador, la o las capas de electrodos está(n) formada(s) por una composición que comprende una mezcla de polímeros y de cargas activas. La mezcla de polímero contiene típicamente un polímero fluorado, tal como un polifluoruro de vinilideno (PVDF) o un politetrafluoroetileno (PTFE). Las cargas activas están constituidas por ejemplo de carbonos activos.

45 El dispositivo comprende una o más capas de colector asociada(s) a una o varias capas de electrodo. La o las capas de colector está(n) formada(s) de metal, tal como el aluminio o el cobre.

La o las capas de colector de metal tiende(n) naturalmente a formar en su superficie una película superficial de óxido. Así, una capa de colector de aluminio forma una película de alúmina (Al_2O_3) en la superficie.

50 Durante el ensamblaje mecánico de una capa de colector sobre una capa de cátodo, la película de óxido que se encuentra en la interfaz entre la capa de colector y la capa de cátodo está rota.

Durante el funcionamiento del dispositivo electroquímico, los iones del electrolito se difunden a través del cátodo hasta el colector. Los iones del electrolito reaccionan con el metal del colector para formar una capa de pasivación. Así, la película de óxido es progresivamente sustituida o completada por la capa de pasivación procedente de reacciones entre unos iones contenidos en el electrolito y el metal del colector.

55 En el caso de un colector de aluminio, en presencia de iones fluoruro (F), la capa de pasivación contiene típicamente un fluoruro de aluminio (AlF_3) o de hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$).

60 En presencia de iones litio (Li^+) se observa la formación de una capa de óxido de litio (Li_2O) o de hidróxido de litio ($LiOH$) en sustitución de la película de óxido inicial.

65 Una vez formada, la capa de pasivación constituye una capa barrera que impide la difusión de ciertos iones del electrolito hasta la capa de colector y protege así el colector.

Sin embargo, la formación de la capa de pasivación conlleva un consumo de los iones contenidos en el electrolito y un ataque de la capa de colector.

5 Además, en el caso de un electrodo cargado, en caso de ruptura local de la capa de pasivación (por ejemplo a causa de un choque, de una rayadura o de una disolución química), la presencia de cargas gráficas en el electrodo induce a unas reacciones electroquímicas que disuelven el metal desnudo de la capa de colector. Estas reacciones pueden además producir unos gases potencialmente peligrosos (en particular un dihidrógeno) por efecto de la pila electroquímica.

10 Finalmente, en el caso de una capa de colector de aluminio y una capa de electrodo polimérico, la presencia de alúmina en la superficie de la capa de colector conlleva una mala adherencia de la capa de electrodo sobre la capa de colector.

15 El conjunto de estos fenómenos puede conllevar un consumo completo de la capa de colector durante la vida del dispositivo de energía y degradar fuertemente las características de funcionamiento del dispositivo.

20 La patente US nº 4.464.706 describe una batería litio-ión, en la que una capa eléctricamente conductora de nitruro de titanio o de zirconio está insertada entre un colector de corriente y la cara del electrodo en contacto con el colector de corriente, a fin de constituir una protección contra la corrosión.

Los documentos US 2004/0264110, US 6.565.701 y WO 03/094183 describen también unas estructuras en las que una capa intermedia está dispuesta entre un colector y un electrodo.

25 Un objetivo de la invención es preservar la capa de colector durante la vida útil del dispositivo electroquímico de almacenamiento de energía.

30 Este problema se resuelve en el ámbito de la presente invención gracias a un dispositivo de almacenamiento de energía conforme a la reivindicación 1. La estequiometría X se define como la relación del número de átomos de nitrógeno (N) sobre el número de átomos metálicos (Me) contenidos en la capa barrera.

La capa barrera protege el colector entre las especies reactivas presentes en el electrolito.

35 Además, la capa barrera desempeña un papel de inhibidor de las reacciones electroquímicas inducidas por la presencia de cargas gráficas en la capa de electrodo.

La capa barrera puede presentar ventajosamente las características siguientes:

- 40 - la capa barrera está formada a partir de nitruro de titanio (TiN), de nitruro de cromo (CrN) o de nitruro de titanio-aluminio ($TiAlN$),
- la capa barrera presenta una estructura de columna,
- 45 - la capa barrera está formada por pulverización reactiva por magnetrón o por evaporación reactiva por cañón de electrones activada por plasma,
- la capa barrera presenta una estructura granular,
- 50 - la capa barrera está formada por evaporación reactiva por arcos o por evaporación reactiva por cañón de electrones sin activación por plasma.

La invención se refiere asimismo a un procedimiento de ensamblaje de un dispositivo de almacenamiento de energía conforme a la reivindicación 7.

55 El procedimiento de ensamblaje puede ventajosamente comprender una etapa previa que consiste en seleccionar unos parámetros de tamaño de grano, de espesor y de estequiometría de la capa barrera en función de una duración de vida útil buscada del dispositivo de almacenamiento de energía.

Por otra parte, el procedimiento puede presentar ventajosamente las características siguientes:

- 60 - el procedimiento comprende una etapa que consiste en formar la capa barrera mediante depósito sobre una superficie de la capa de colector,
- el procedimiento comprende una etapa que consiste en formar la capa barrera mediante depósito sobre una superficie de la capa de electrodo,

- el procedimiento comprende una etapa preliminar que consiste en decapar una superficie de la capa de colector destinada a estar en contacto con la capa barrera,
- el procedimiento comprende una etapa que consiste en formar la capa barrera mediante pulverización reactiva por magnetrón, por evaporación reactiva por cañón de electrones activada por plasma, por evaporación reactiva por arcos o por evaporación reactiva por cañón de electrones sin activación por plasma o también mediante cualquier otro procedimiento que permite obtener una capa barrera que presenta los parámetros seleccionados.

5
10 Otras características y ventajas se desprenderán también de la descripción siguiente, la cual es totalmente ilustrativa y no limitativa y se debe leer con relación a las figuras adjuntas entre las cuales:

- la figura 1 representa de manera esquemática un conjunto unitario multicapa en un dispositivo electroquímico de almacenamiento de energía eléctrica conforme a un primer modo de realización de la invención,
- 15 - la figura 2 representa de manera esquemática un conjunto unitario multicapa en un dispositivo electroquímico de almacenamiento de energía eléctrica conforme a un segundo modo de realización de la invención,
- las figuras 3 y 4 representan de manera esquemática unas estructuras de capas barreras,
- 20 - la figura 5 representa de manera esquemática un perfil de superficie de la capa de colector,
- las figuras 6 a 14 son unos diagramas que representan los parámetros de una capa de colector (estequiometría, densidad, espesor) para diferentes duraciones del dispositivo electroquímico de almacenamiento de energía de electrolito líquido,
- 25 - la figura 15 es un diagrama que representa los parámetros de una capa de colector (estequiometría, densidad, espesor) para diferentes duraciones del dispositivo electroquímico de almacenamiento de energía de electrolito sólido,
- 30 - la figura 16 representa, de manera esquemática, unas etapas de un procedimiento de ensamblaje de un dispositivo electroquímico conforme a un modo de realización de la invención,
- la figura 17 es un diagrama que representa de manera esquemática, unas técnicas de depósito de la capa barrera en función de un parámetro de estequiometría y de tamaño de granos de la capa barrera,
- 35 - la figura 18 es un diagrama que representa, de manera esquemática, una estructura de capa de colector en función de las condiciones de depósito.

40 Según un primer modo de realización, un dispositivo electroquímico de almacenamiento de energía está formado por una superposición de una pluralidad de conjuntos unitarios multicapas conformes al que se representa en la figura 1. Este primer modo de realización corresponde típicamente a una estructura de supercondensador.

45 El dispositivo se puede obtener mediante enroscamiento del conjunto unitario multicapa o por apilamiento de una pluralidad de conjuntos unitarios multicapas. El ensamblaje presenta así un motivo repetitivo definido por el conjunto unitario representado en la figura 1.

50 El conjunto unitario multicapa comprende una primera capa de colector 1, una primera capa barrera 2, una primera capa de electrodo 3, una primera capa de separación 4, una segunda capa de electrodo 5, una segunda capa barrera 6, una segunda capa de colector 7, una tercera capa barrera 8, una tercera capa de electrodo 9, una segunda capa de separación 10, una cuarta capa de electrodo 11 y una cuarta capa barrera 12. El dispositivo electroquímico comprende asimismo un electrolito líquido 13.

55 La primera capa de colector 1 está asociada a la primera capa de electrodo 3 y a una cuarta capa de electrodo 11 de un conjunto unitario adyacente. Dicho de otra manera, la primera capa de colector 1 está en contacto eléctrico con la primera capa de electrodo 3 y la cuarta capa de electrodo 11 del conjunto adyacente a fin de recoger la corriente procedente de la primera capa de electrodo 3 y de la cuarta capa de electrodo 11 del conjunto adyacente.

60 La primera capa barrera 2 está interpuesta entre la primera capa de colector 1 y la primera capa de electrodo 3. La primera capa barrera 2 es eléctricamente conductora (es decir que la capa barrera 2 es apta para conducir los electrones), de manera que la primera capa de colector 1 y la primera capa de electrodo 3 estén en contacto eléctrico por medio de la capa barrera 2.

65 La primera capa de separación 4 es una capa porosa que se extiende entre las dos capas de electrodo 3 y 5. La capa de separación 4 y las capas de electrodos 3 y 5 están impregnadas del electrolito líquido 13. La capa de separación permite mantener la primera capa de electrodo 3 y la segunda capa de electrodo 5 a distancia la una de la otra permitiendo al mismo tiempo una circulación de los iones del electrolito 13 entre los dos electrodos.

- La segunda capa de colector 7 está asociada por un lado a la segunda capa de electrodo 5 y por otro lado, a la tercera capa de electrodo. Dicho de otra manera, la segunda capa de colector 7 está en contacto eléctrico con las segunda y tercera capas de electrodo 5 y 9 a fin de recoger la corriente procedente de las segunda y tercera capas de electrodo 5 y 9.
- 5 La segunda capa barrera 6 está interpuesta entre la segunda capa de colector 7 y la segunda capa de electrodo 5. La segunda capa barrera 6 es eléctricamente conductora, de manera que la segunda capa de colector 7 y la segunda capa de electrodo 5 están en contacto eléctrico por medio de la capa barrera 6.
- 10 La tercera capa barrera 8 está interpuesta entre la segunda capa de colector 7 y la tercera capa de electrodo 9. La tercera capa barrera 8 es eléctricamente conductora, de manera que la segunda capa de colector 7 y la tercera capa de electrodo 9 están en contacto eléctrico por medio de la capa barrera 8.
- 15 La segunda capa de separación 10 se extiende entre las dos capas de electrodo 9 y 11. La capa de separación 10 y las capas de electrodos 9 y 11 están impregnadas del electrolito líquido 13. La capa de separación permite mantener la tercera capa de electrodo 9 y la cuarta capa de electrodo 11 a distancia la una de la otra permitiendo al mismo tiempo una circulación de los iones del electrolito 13 entre los dos electrodos.
- 20 La cuarta capa barrera 12 está interpuesta entre la cuarta capa de electrodo 11 y una primera capa de colector 1 de un conjunto unitario adyacente (representada en línea discontinua). La cuarta capa barrera 12 es eléctricamente conductora, de manera que la cuarta capa de electrodo 11 y la primera capa de colector 1 están en contacto eléctrico por medio de la capa barrera 12.
- 25 Las capas de electrodo 3, 5, 9 y 11 están formadas de una composición que comprende una mezcla de polímeros y de cargas activas.
- Las capas de colector 1 y 7 están formadas de aluminio.
- 30 El electrolito líquido 13 es un electrolito que presenta una viscosidad del orden de 0,5 a 1,5 centistokes (10^{-6} metros cuadrados por segundo) a 25 grados Celsius. El electrolito líquido 13 comprende una composición formada por ejemplo de acetonitrilo, de γ -butirolactona, de carbonato de propileno o de una mezcla de estos compuestos, o también de agua, y de una sal conductora, tal como por ejemplo tetra-etil-amonio-tetra-fluoroborato ($(\text{CH}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$).
- 35 Las capas barreras 2, 6, 8 y 12 están formadas de nitruro de titanio (TiN_x). Cada capa barrera 2, 6, 8, 12 presenta una estequiometría $x \geq 0,97$ y una estructura morfológica densa, es decir sin porosidad intrínseca. La estequiometría de las capas barrera 2, 6, 8, 12 permite garantizar una neutralidad de cada capa barrera 2, 6, 8, 12 frente a especies reactivas agresivas (tales como por ejemplo BF_4^- , F^- , OH^- , H^+ , H_2O , HCN) naturalmente presentes en las interfaces entre las capas de colector 1 ó 7, y las capas de electrodo 3, 5, 9 y 11 asociadas.
- 40 Según un segundo modo de realización, un dispositivo electroquímico de almacenamiento de energía está formado por superposición de una pluralidad de conjuntos unitarios multicapa conformes al representado en la figura 2. Este segundo modo de realización corresponde típicamente a una estructura de batería litio-polímero.
- 45 El dispositivo se puede obtener por enroscamiento del conjunto unitario multicapa o por apilamiento de una pluralidad de conjuntos unitarios multicapas. El ensamblaje presenta así un motivo repetitivo definido por el conjunto unitario representado en la figura 2.
- 50 El conjunto unitario multicapa comprende un apilamiento de una pluralidad de capas. El apilamiento comprende una capa de colector 1, una primera capa barrera 2, una primera capa de electrodo 3 (cátodo), una primera capa de electrolito sólido 14, una segunda capa de electrodo 15 (o ánodo), una segunda capa de electrolito sólido 16, una tercera capa de electrodo 11 (cátodo), una segunda capa barrera 12 y una segunda capa barrera 12.
- Cada una de las capas de cátodo 3 y 11 está asociada a una capa de colector.
- 55 La primera capa de electrodo 3 está asociada a la capa de colector 1 y la tercera capa de electrodo 11 está asociada a una capa de colector 1 de un conjunto unitario adyacente (representada en línea discontinua).
- 60 La primera capa barrera 2 está interpuesta entre la primera capa de colector 1 y la primera capa de electrodo 3. La primera capa barrera es eléctricamente conductora (es decir que la capa barrera 2 es apta para conducir los electrones), de manera que la primera capa de colector 1 y la primera capa de electrodo 3 están en contacto eléctrico por medio de la capa barrera 2.
- 65 La segunda capa barrera 12 está interpuesta entre la segunda capa de electrodo 11 y la capa de colector 1 y el conjunto unitario adyacente. La segunda capa barrera 12 es eléctricamente conductora, de manera que la segunda capa de electrodo 11 y la capa de colector 1 están en contacto eléctrico por medio de la capa barrera 12.

Se observa que la capa de ánodo 15 no está asociada a una capa de colector. La capa de ánodo 15 asegura ella misma una función de recogida de corriente.

5 Las capas de electrolito 14 y 16 están formadas de un electrolito sólido que presenta una viscosidad del orden de 3 a 4 centistokes (10^{-6} metros cuadrados por segundo) a 25 grados Celsius. El electrolito sólido comprende una composición formada por ejemplo de polioxietileno (POE) o de polietilenglicol (PEG) y de una sal conductora tal como litio bis-(trifluoro-metil-sulfonil)-imida (LiTFSi).

10 Las figuras 3 y 4 representan de manera esquemática unas estructuras de capas de protección depositadas sobre un sustrato.

En estas figuras, una capa de protección 2 se ha depositado sobre una superficie de una capa de sustrato 1.

15 Como se puede constatar en la figura 3, la capa 2 está formada de granos que presentan unas dimensiones medias sensiblemente idénticas o superiores a las dimensiones de los granos que forman la capa de sustrato 1.

En la figura 4, una capa 2 está formada de granos que presentan unas dimensiones medias muy inferiores a las dimensiones de los granos que forman la capa de sustrato 1.

20 El recubrimiento total y continuo de la superficie de sustrato impone que el tamaño medio de granos de la capa de protección sea inferior a la rugosidad de la superficie de la capa de sustrato.

25 En efecto, si el tamaño de los granos de la capa 2 es del orden de la rugosidad de la capa de sustrato 1 (figura 3), una gran parte de la superficie del sustrato no estará recubierta por la capa 2. Además, la capa 2 será mecánicamente frágil y más fácilmente porosa. En medio electrolito líquido (típicamente en el caso de un supercondensador), los intersticios entre los granos estarán rellenos de electrolito. En todos los casos, la capa de protección 2 no cumplirá una función de barrera frente a la capa de sustrato.

30 Sin embargo, si el tamaño de los granos de la capa 2 es muy inferior a la rugosidad de la capa de sustrato (figura 4), la superficie de la capa de sustrato estará totalmente tapizada por la capa de protección 2. La capa de protección 2 será solidaria mecánicamente de la capa de colector 1, naturalmente densa, y podrá desempeñar una función de barrera.

35 La figura 5 representa un perfil de superficie de la capa de sustrato.

La línea de perfil está formada de una sucesión de picos y de huecos.

La línea de base es la recta media de la línea de perfil.

40 La separación aritmética media R_a es la media aritmética de los valores absolutos de las separaciones entre las partes más altas de los picos o de los huecos y la línea de base.

45 La desviación estándar R_q es la media cuadrática de las separaciones entre las partes más altas de los picos o de los huecos y la línea de base.

Aparte de las características de rugosidad clásicas R_a y R_q que informan sobre el componente vertical de la rugosidad de una superficie, se definen dos tamaños característicos del componente horizontal de la rugosidad de una superficie:

50 La distancia media entre dos pasos consecutivos ascendentes de la línea de base, anotada S_m , se define a partir de un perfil de rugosidad.

$$S_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i$$

55 S_m se traduce como la anchura media de los huecos de la superficie o también un tamaño medio de granos.

La pendiente cuadrática media, anotada Δ_q , es la media cuadrática de la pendiente del perfil de rugosidad.

60 La longitud de onda cuadrática media, anotada λ_q , está definida a partir de los tamaños de rugosidad cuadrática media R_q y pendiente cuadrática media Δ_q .

$$\lambda_q = 2\pi \frac{R_q}{\Delta q}$$

γ_q se traduce como la periodicidad de la rugosidad de superficie.

5 Así, como se ilustra en la figura 4, la capa barrera 2 presenta preferiblemente un tamaño medio de granos del orden de 40 veces inferior a S_m o γ_q , parámetros que caracterizan la componente horizontal de la rugosidad de la superficie de la capa sustrato.

10 Estando completa esta condición, la capa barrera puede ser depositada sobre cualquier morfología de sustrato (liso, rugoso, estriado, grabado por acción química o por bombardeo electrónico o iónico, granular, etc.).

Ejemplos 1 a 12

15 Se realiza una pluralidad de supercondensadores de electrolito líquido (viscosidad ≤ 2 centistokes a 25 grados Celsius).

Cada supercondensador comprende una capa barrera formada a partir de nitruro de titanio (TiN_x). La capa barrera presenta un tamaño medio de granos, un espesor y una estequiometría dada.

20 Una estequiometría x se define como la relación del número de átomos de nitrógeno (N) sobre el número de átomos de titanio (Ti) contenidos en la capa barrera.

Se mide una vida útil del supercondensador obtenido.

25 Para un supercondensador, una vida útil n corresponde a una alimentación durante n horas a 70 grados Celsius bajo una tensión comprendida entre 2,3 y 2,8 voltios.

Se considera que el supercondensador ha alcanzado el fin de su vida cuando el supercondensador ha perdido el 20% de su capacidad inicial.

30 Se obtienen los resultados presentados en la tabla 1, entre los cuales los ejemplos 1 a 5 y 8 a 10 no pertenecen a la invención.

35 Tabla 1 – Vida útil de un supercondensador de electrolito líquido en función de parámetros de la capa barrera (tamaño de granos, espesor, estequiometría)

	Tamaño de grano (nm)	Espesor (μm)	Estequiometría x	Vida útil n
Ejemplo 1	40 ± 5	0,23	0,80	125
Ejemplo 2	40 ± 5	0,25	0,95	300
Ejemplo 3	40 ± 5	0,35	0,95	600
Ejemplo 4	30 ± 5	0,21	0,77	200
Ejemplo 5	30 ± 5	0,08	0,95	300
Ejemplo 6	30 ± 5	0,20	0,99	1000
Ejemplo 7	30 ± 5	0,30	0,85	1000
Ejemplo 8	30 ± 5	0,39	0,96	3000
Ejemplo 9	20 ± 5	0,08	0,97	600
Ejemplo 10	20 ± 5	0,16	0,83	900
Ejemplo 11	20 ± 5	0,15	0,95	1200
Ejemplo 12	20 ± 5	0,23	0,99	2100

40 Las figuras 6 a 14 son unos diagramas que representan los parámetros de una capa barrera (estequiometría, densidad, espesor) para diferentes duraciones de supercondensadores.

Los diagramas de las figuras 6 a 8 se establecieron para un tamaño de grano de 40 ± 5 nanómetros. Los ejemplos 1, 2 y 3 se han representado en estos diagramas.

En el diagrama de la figura 6, la zona grisácea corresponde a una duración de vida útil superior a 500.

En el diagrama de la figura 7, la zona grisácea corresponde a una duración de vida útil superior a 1000.

En el diagrama de la figura 8, la zona grisácea corresponde a una duración de vida útil superior a 2000.

Las figuras 9 a 11 se establecieron para un tamaño de granos de 30 ± 5 nanómetros. Los ejemplos 3, 4, 5, 6, 7 y 8 se representaron en estos diagramas.

En el diagrama de la figura 9, la zona grisácea corresponde a una duración de vida útil superior a 500.

En el diagrama de la figura 10, la zona grisácea corresponde a una duración de vida útil superior a 1000.

En el diagrama de la figura 11, la zona grisácea corresponde a una duración de vida útil superior a 2000.

Las figuras 12 a 14 se establecieron para un tamaño de granos de 20 ± 5 nanómetros. Los ejemplos 9, 10, 11 y 12 se representaron en estos diagramas.

En el diagrama de la figura 12, la zona grisácea corresponde a una duración de vida útil superior a 500.

En el diagrama de la figura 13, la zona grisácea corresponde a una duración de vida útil superior a 1000.

En el diagrama de la figura 14, la zona grisácea corresponde a una duración de vida útil superior a 2000.

Ejemplos 13 a 24

Se realiza una pluralidad de baterías litio-polímero de electrolito sólido (viscosidad > 2 centistokes a 25 grados Celsius).

Cada batería comprende una capa barrera formada de nitruro de titanio (TiN_x). La capa barrera presenta un tamaño medio de granos, un espesor y una estequiometría dada.

Una estequiometría x se define como la relación del número de átomos de nitrógeno (N) respecto al número de átomos de titanio (Ti) contenidos en la capa barrera.

Se mide una vida útil de la batería obtenida.

Para una batería, una vida útil n corresponde a n ciclos de carga y descarga entre 2 voltios y 3,3 voltios a 90 grados Celsius (temperatura de funcionamiento de la batería), teniendo la fase de carga una duración de 4 horas y la fase de descarga una duración de 2 horas.

Se considera que la batería alcanza el fin de su vida cuando la batería ha perdido el 20% de su capacidad inicial.

Se obtienen los resultados presentados en la tabla 2, entre los cuales los ejemplos 13 a 17 y 20 a 22 no pertenecen a la invención.

Tabla 2 – Vida útil de una batería de electrolito sólido en función de parámetros de la capa barrera (tamaño de granos, espesor, estequiometría)

	Tamaño de grano (nm)	Espesor (μm)	Estequiometría x	Vida útil n
Ejemplo 13	40 ± 5	0,23	0,80	1100
Ejemplo 14	40 ± 5	0,25	0,95	1200
Ejemplo 15	40 ± 5	0,35	0,95	1350
Ejemplo 16	30 ± 5	0,21	0,77	950
Ejemplo 17	30 ± 5	0,08	0,95	400
Ejemplo 18	30 ± 5	0,20	0,99	1200
Ejemplo 19	30 ± 5	0,30	0,85	1100
Ejemplo 20	30 ± 5	0,39	0,96	1300
Ejemplo 21	20 ± 5	0,08	0,97	550
Ejemplo 22	20 ± 5	0,16	0,83	1050
Ejemplo 23	20 ± 5	0,15	0,95	1100
Ejemplo 24	20 ± 5	0,23	0,99	1200

La figura 15 es un diagrama que representa los parámetros de una capa barrera (estequiometría, densidad, espesor) para diferentes duraciones de la batería. Este diagrama se ha establecido para unos tamaños de granos de 20 ± 5 nanómetros, 30 ± 5 nanómetros y 40 ± 5 nanómetros. Los ejemplos 13 a 24 se han representado en este diagrama.

5 En este diagrama, la zona representada en negro corresponde a una duración de vida útil superior o igual a 1000.

Se señala que, en el caso de un dispositivo de almacenamiento de energía de electrolito sólido, el tamaño medio de los granos de la capa barrera tiene poca influencia sobre la vida útil del dispositivo de almacenamiento de energía.

10 La figura 16 representa, de manera esquemática, unas etapas de un procedimiento de ensamblaje de un dispositivo electroquímico conforme a un modo de aplicación de la invención.

15 Según una primera etapa 100, se decapa una superficie de la capa de colector 1. Esta etapa de decapado consiste en eliminar una película superficial de óxidos y de depósitos de superficie (grasas, hidrocarburos, etc.) presente en la superficie de la capa de colector 1.

20 Esta primera etapa de decapado se realiza, por ejemplo, mediante una técnica de tratamiento o bombardeo iónico por plasma. El gas utilizado es el argón (y contiene eventualmente un dihidrógeno H_2 o amoníaco NH_3). La presión de trabajo está comprendida entre 10^{-1} y 10^{-3} milibares. La potencia del generador de plasma está comprendida entre 1 y 10 kilovatios y la duración del tratamiento es del orden de 10 a 30 segundos.

Según una segunda etapa 200, se seleccionan unos parámetros (tamaño de granos, espesor, estequiometría) de una capa barrera en función de una duración de vida útil buscada.

25 Durante esta etapa, se refiere a los diagramas de las figuras 6 a 14 o al diagrama de la figura 15.

Según una tercera etapa 300, se deposita sobre la superficie decapada de la capa de colector 1 una capa barrera 2 que presenta un tamaño de granos, un espesor y una estequiometría controlados.

30 Según una posibilidad, esta tercera etapa se realiza mediante una técnica de depósito por evaporación por cañón de electrones asistida por plasma. El depósito se realiza bajo una presión de trabajo comprendida entre 10^{-2} y 10^{-4} milibares, con una potencia del cañón de electrón comprendida entre 25 y 75 kilovatios, siendo el sustrato (colector) mantenido a una temperatura inferior a 100 grados Celsius, con un flujo de gas (dinitrógeno N_2) comprendido entre 10 y 10^4 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto).

35 Según otra posibilidad, esta tercera etapa se realiza mediante una técnica de depósito por evaporación por arco. El depósito se realiza bajo una presión de trabajo comprendida entre 10^{-2} y 10^{-4} milibares, con una potencia del generador de arcos comprendida entre 25 y 75 kilovatios, siendo el sustrato (colector) mantenido a una temperatura inferior a 100 grados Celsius, con un flujo de gas (dinitrógeno N_2) comprendido entre 10 y 10^4 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto).

40 Según aún otra posibilidad, esta tercera etapa se realiza mediante una técnica de depósito por pulverización reactiva por magnetrón. El depósito se realiza bajo una presión de trabajo comprendida entre 10^{-2} y 10^{-4} milibares, con una potencia del generador reactiva por magnetrón comprendida entre 5 y 30 kilovatios, siendo el sustrato (colector) mantenido a una temperatura inferior a 100 grados Celsius, con un flujo de gas (dinitrógeno N_2) comprendido entre 10 y 10^4 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto).

45 Según una cuarta etapa 400, se ensambla una capa de electrodo 3 y la capa de colector 1 asociada de manera que la capa barrera 2 se extiende entre la capa de electrodo 3 y la capa de colector 1.

50 En el procedimiento de ensamblaje que se acaba de describir, una capa barrera se deposita sobre una superficie de una capa de colector.

55 En el caso de un dispositivo de almacenamiento de energía de electrolito sólido, la capa barrera podría ser depositada sobre una capa de electrodo.

En este caso, durante la tercera etapa 300, se puede depositar sobre una superficie de la capa de electrodo 3 la capa barrera 2 que presenta un tamaño de granos, un espesor y una estequiometría controlados.

60 Según una posibilidad, esta tercera etapa se realiza mediante una técnica de depósito por pulverización reactiva por magnetrón. El depósito se realiza bajo una presión de trabajo comprendida entre 10^{-2} y 10^{-4} milibares, a una potencia comprendida entre 0,5 y 5 kilovatios, siendo el sustrato (electrodo) mantenido a una temperatura inferior a 25 grados Celsius, con un flujo de gas (dinitrógeno N_2) comprendido entre 1 y 10^3 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto).

La figura 17 es un diagrama que representa de manera esquemática unas técnicas de depósito de la capa barrera en función del parámetro de estequiometría y del tamaño de granos de la capa barrera.

5 Las técnicas de depósito por evaporación reactiva por cañón de electrón (dominio A) están adaptadas para obtener una estequiometría x comprendida de 0,7 a 0,8 y un tamaño de granos comprendido entre 40 y 50 nanómetros.

Las técnicas de depósito por evaporación reactivas por arcos (dominio B) están adaptadas para obtener una estequiometría x comprendida entre 0,9 y 1 y un tamaño de granos comprendido entre 30 y 40 nanómetros.

10 Las técnicas de depósito por evaporación reactiva por cañón de electrones asistidas por plasma (dominio C) están adaptadas para obtener una estequiometría x comprendida entre 0,8 y 1 y un tamaño de granos comprendido entre 20 y 30 nanómetros.

15 Las técnicas de depósito mediante pulverización reactiva por magnetrón (dominio D) están adaptadas para obtener una estequiometría x comprendida entre 0,95 y 1,05 y un tamaño de granos comprendido entre 10 y 20 nanómetros.

20 Para una vida útil de un dispositivo de almacenamiento de energía de electrolito líquido en aplicación estándar de tipo alimentación sin interrupción (vida útil de $n = 1000$), el dispositivo de almacenamiento de energía comprende una capa barrera cuyos parámetros están definidos por el dominio E. El dominio E corresponde a una estequiometría comprendida entre 0,85 y 1,05 y a un tamaño de granos comprendido entre 10 y 30 nanómetros.

25 Para una vida útil de un dispositivo de almacenamiento de energía de electrolito sólido en aplicación estándar de tipo vehículo eléctrico (vida útil de $n = 1000$), el dispositivo de almacenamiento de energía comprende una capa barrera cuyos parámetros están definidos por el dominio F. El dominio E corresponde a una estequiometría comprendida entre 0,75 y 1,05 y a un tamaño de granos comprendido entre 10 y 40 nanómetros.

30 La figura 18 es un diagrama que representa de manera esquemática una estructura de capa barrera en función de las condiciones de depósito T_s designa la temperatura del sustrato (capa de colector) y T_m designa la temperatura de fusión del material depositado (capa barrera).

El diagrama comprende una primera zona (Zona 1) en la que la estructura del material depositado es granular porosa, una segunda zona (Zona 2) en la que la estructura del material depositado es columnar y una tercera zona (Zona 3) en la que la estructura del material depositado es cristalina.

35 La morfología de depósito que ofrece la densidad más fuerte se obtiene mediante crecimiento cristalino (Zona 3). Sin embargo, tal crecimiento no es posible ya que el sustrato (el colector o el electrodo) es policristalino y rugoso.

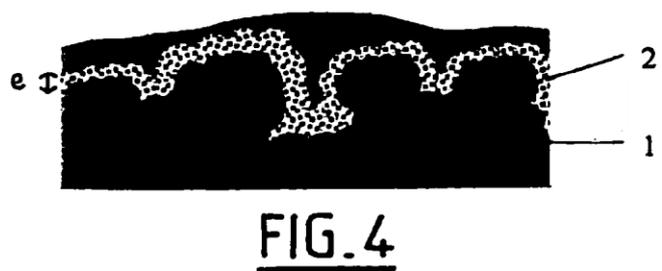
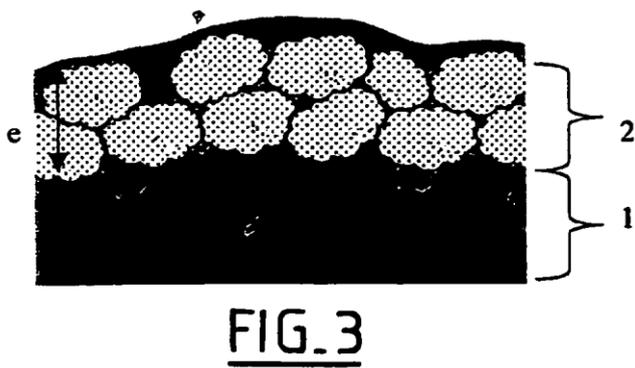
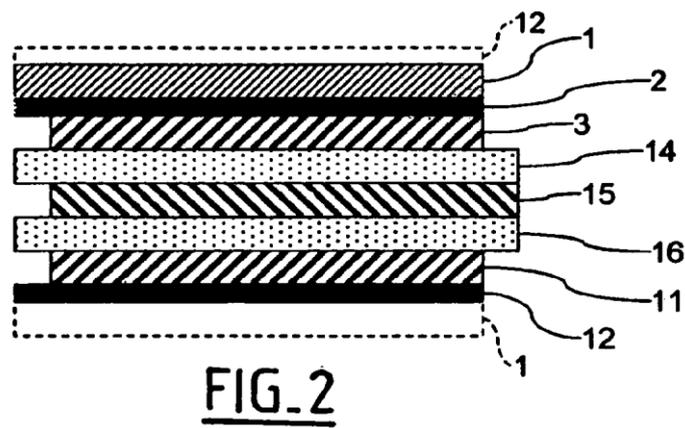
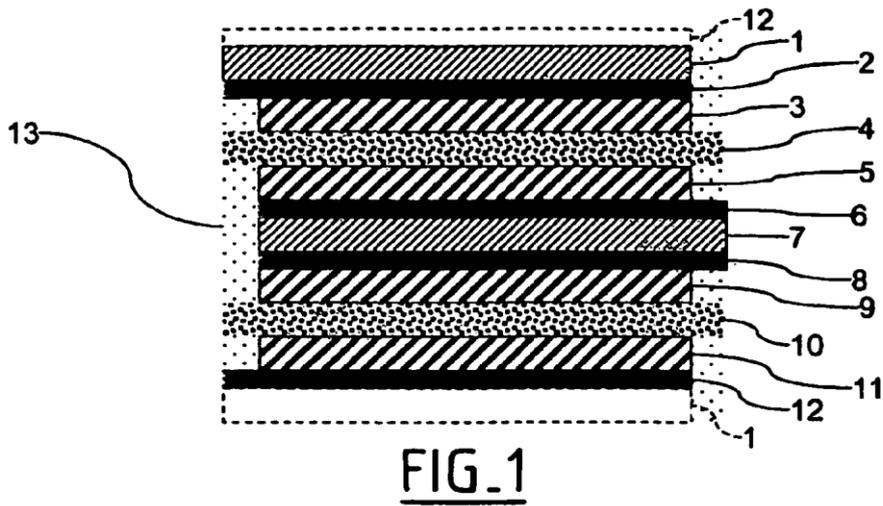
40 Por defecto, la morfología de depósito más apta para responder a la exigencia se obtiene mediante crecimiento columnar (Zona 2). Este tipo de crecimiento se observa en el caso de depósito mediante pulverización reactiva por magnetrón y en ciertas configuraciones de depósito por evaporación reactiva por cañón de electrones activada por plasma.

45 Una morfología de depósito que puede asimismo responder a la exigencia de densidad se obtiene mediante crecimiento granular (Zona 1). Este tipo de crecimiento se observa en el caso de depósito por evaporación reactiva por arcos o por evaporación reactiva por cañón de electrones sin activación por plasma. Sin embargo, las capas obtenidas son naturalmente porosas y la exigencia de densidad se puede alcanzar sólo si el tamaño de los granos es muy pequeño (diámetro aparente inferior a 20 nanómetros medido en microscopía de fuerza atómica por ejemplo), lo que supone trabajar a unas presiones muy bajas (< 10 miliTorr) difíciles de alcanzar ya que la reacción de nitruración necesita la presencia de un flujo de dinitrógeno (N_2).

50 Una morfología densa de depósito se puede obtener sólo si los óxidos e hidróxidos en superficie del sustrato (alúmina e hidróxido de aluminio por ejemplo para un colector a base de aluminio, óxidos de cobre CuO_x por ejemplo para un colector a base de cobre) están eliminados entre del depósito en sí. La etapa 100 de decapado de la superficie del colector es entonces necesaria antes de la realización de la capa barrera a base de nitruro metálico.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo de almacenamiento de energía, que comprende una capa (3, 5, 9, 11) de electrodo y una capa (1, 7) de colector asociado a la capa de electrodo, que comprende asimismo una capa barrera (2, 6, 8, 12) formada a partir de nitruro metálico MeN_x , en la que Me es un metal o varios metales, estando la capa barrera (2, 6, 8, 12) interpuesta entre la capa (3, 5, 9, 11) del electrodo y la capa (1, 7) del colector, siendo la capa barrera (2, 6, 8, 12) apta para impedir una difusión de iones contenidos en un electrolito (13, 14, 16) hasta la capa (1, 7) de colector, caracterizado porque la capa barrera (2, 6, 8, 12) presenta una estequiometría x comprendida entre 0,85 y 1,05, un tamaño de granos comprendido entre 10 y 30 nanómetros y un espesor comprendido entre 0,15 y 0,30 micrómetros.
2. Dispositivo según la reivindicación 1, en el que la capa barrera (2, 6, 8, 12) está formada a partir de nitruro de titanio (TiN), de nitruro de cromo (CrN) o de nitruro de titanio-aluminio ($TiAlN$).
3. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la capa barrera (2, 6, 8, 12) presenta una estructura de columna.
4. Dispositivo según la reivindicación 3, en el que la capa barrera (2, 6, 8, 12) está formada por pulverización reactiva por magnetrón o por evaporación reactiva por cañón de electrones activada por plasma.
5. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la capa barrera (2, 6, 8, 12) presenta una estructura granular.
6. Dispositivo según la reivindicación 5, en el que la capa barrera está formada por evaporación reactiva por arcos o por evaporación reactiva por cañón de electrones sin activación por plasma.
7. Procedimiento de ensamblaje de un dispositivo de almacenamiento de energía, que comprende una capa (3, 5, 9, 11) de electrodo y una capa (1, 7) de colector asociado a la capa (3, 5, 9, 11) de electrodo, que comprende una etapa (400) que consiste en interponer entre la capa (3, 5, 9, 11) de electrodo y la capa (1, 7) de colector, una capa barrera (2, 6, 8, 12) formada a partir de nitruro metálico MeN_x , en la que Me es un metal o varios metales, siendo la capa barrera (2, 6, 8, 12) apta para impedir una difusión de iones contenidos en un electrolito (13, 14, 16) hasta la capa (1, 7) de colector, caracterizado porque la capa barrera (2, 6, 8, 12) presenta una estequiometría x comprendida entre 0,85 y 1,05, un tamaño de granos comprendido entre 10 y 30 nanómetros y un espesor comprendido entre 0,15 y 0,30 micrómetros.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, que comprende una etapa (200) previa que consiste en seleccionar unos parámetros de tamaño de grano, de espesor y de estequiometría de la capa barrera (2, 6, 8, 12) en función de una duración de vida útil buscada del dispositivo de almacenamiento de energía.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 u 8, que comprende una etapa (300) que consiste en formar la capa barrera (2, 6, 8, 12) por depósito sobre una superficie de la capa (1, 7) de colector.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 u 8, que comprende una etapa (300) que consiste en formar la capa barrera (2, 6, 8, 12) por depósito sobre una superficie de la capa (3, 5, 9, 11) de electrodo.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 10, que comprende una etapa (100) preliminar que consiste en decapar una superficie de la capa (1, 7) del colector destinada a estar en contacto con la capa barrera (2, 6, 8, 12).
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 11, que comprende una etapa (300) que consiste en formar la capa barrera (2, 6, 8, 12) por pulverización reactiva por magnetrón, por evaporación reactiva por cañón de electrones activada por plasma, por evaporación reactiva por arcos o por evaporación reactiva por cañón de electrones sin activación por plasma.



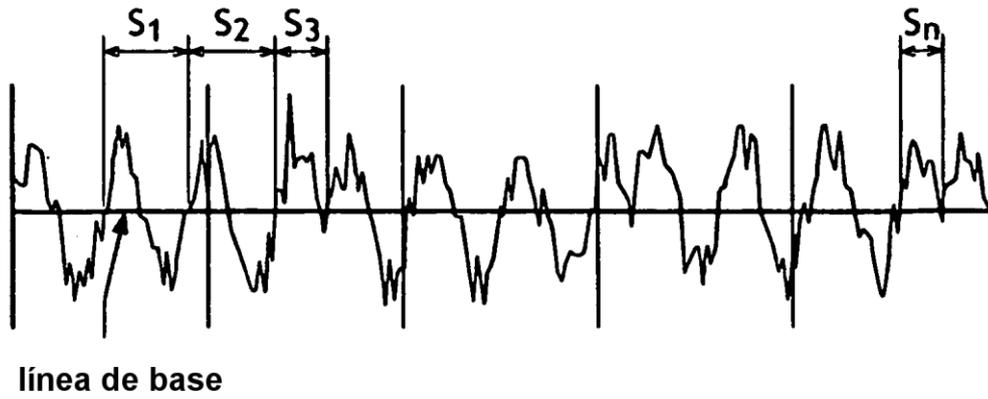


FIG.5

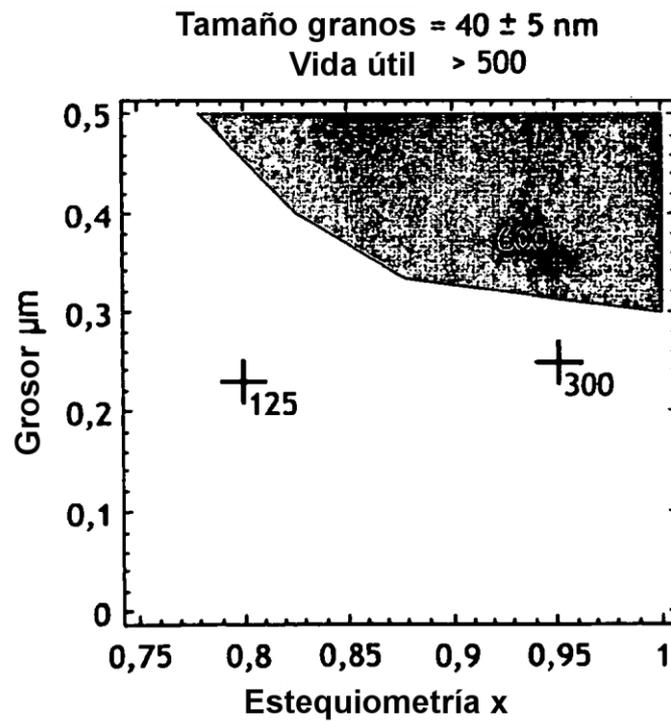


FIG.6

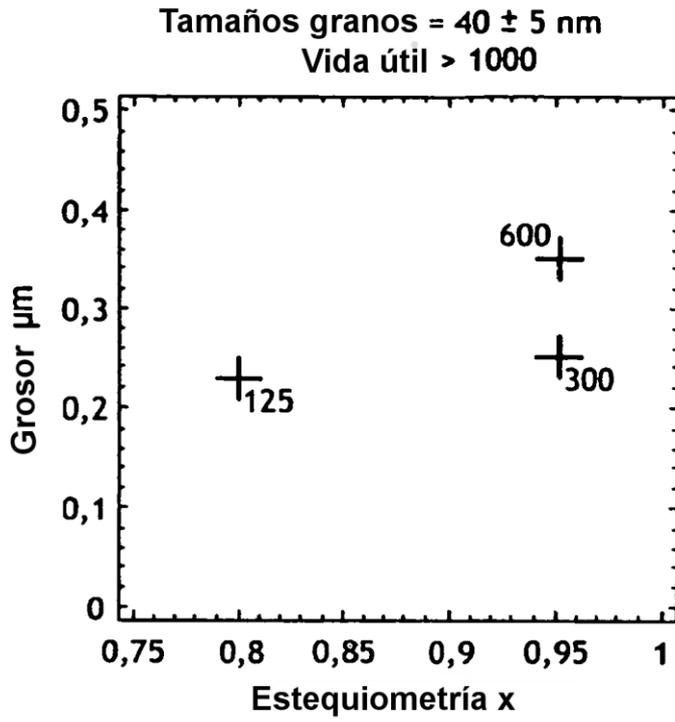


FIG.7

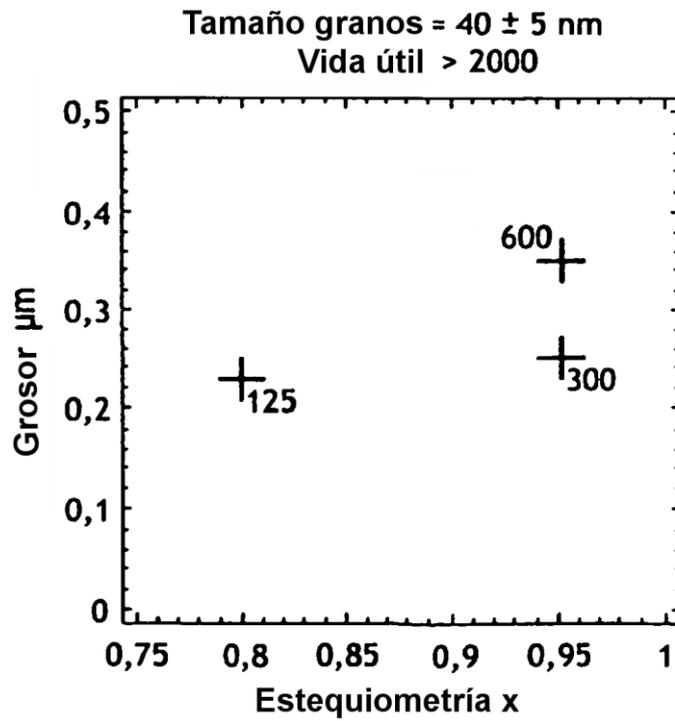


FIG.8

Tamaño granos = 30 ± 5 nm
Vida útil > 500

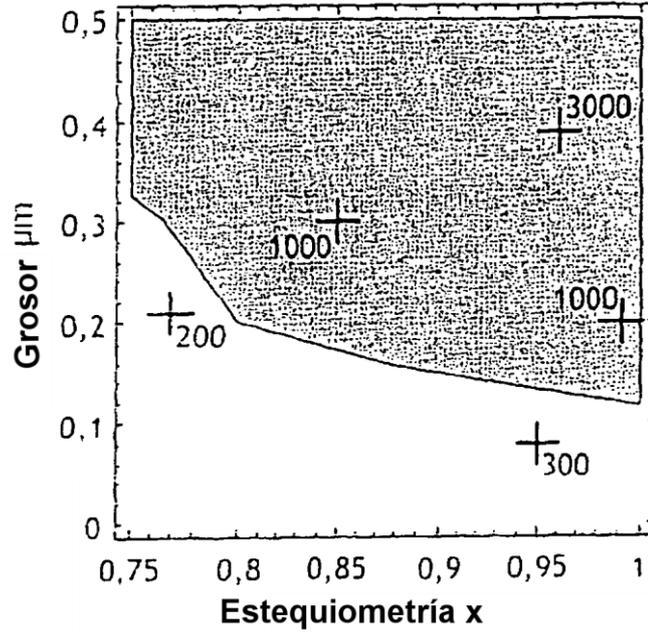


FIG. 9

Tamaño granos = 30 ± 5 nm
Vida útil > 1000

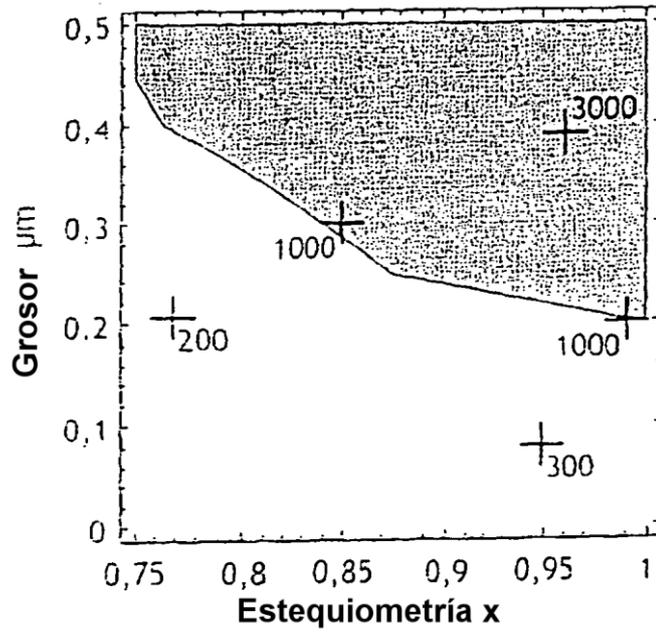


FIG. 10

Tamaño granos = 30 ± 5 nm
Vida útil > 2000

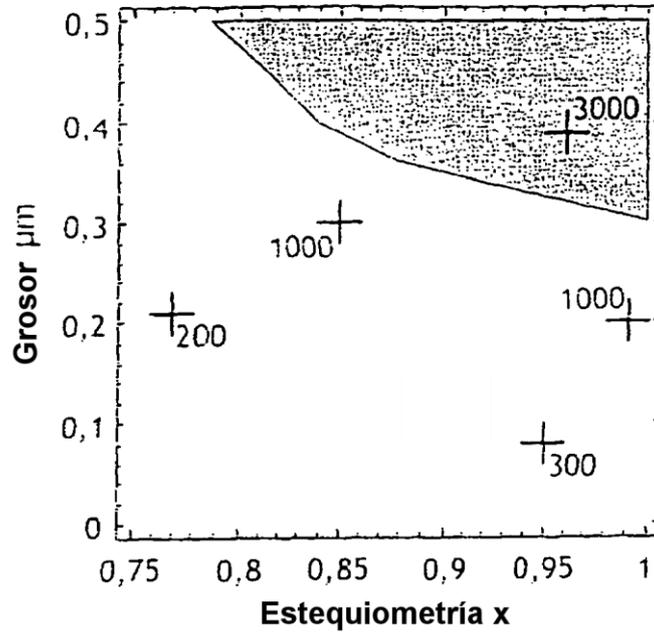


FIG. 11

Tamaño granos = 20 ± 5 nm
Vida útil > 500

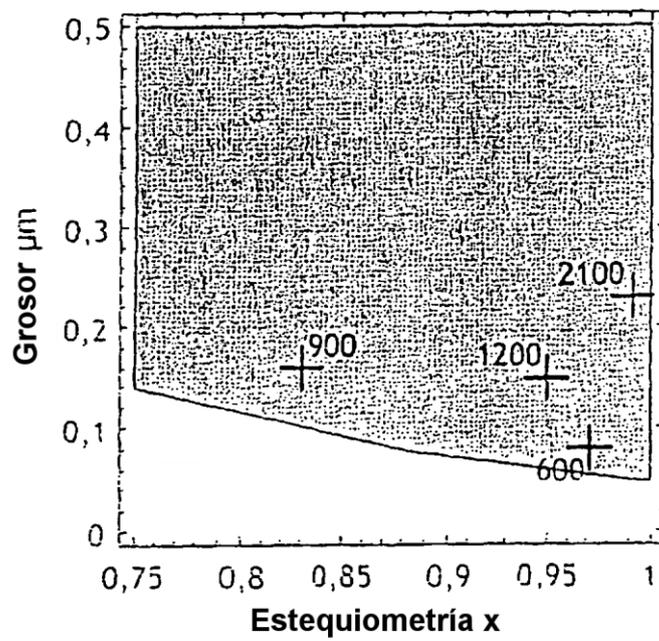


FIG. 12

Tamaño granos = 20 ± 5 nm

Vida útil > 1000

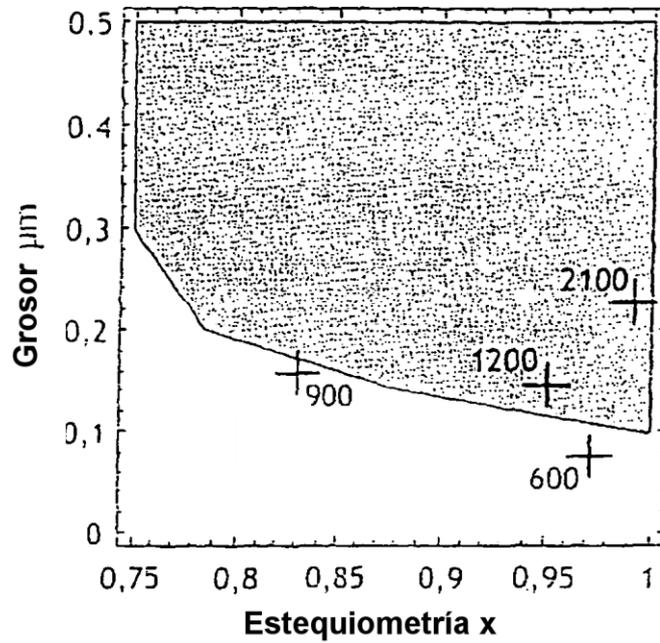


FIG.13

Tamaño granos = 20 ± 5 nm

Vida útil > 2000

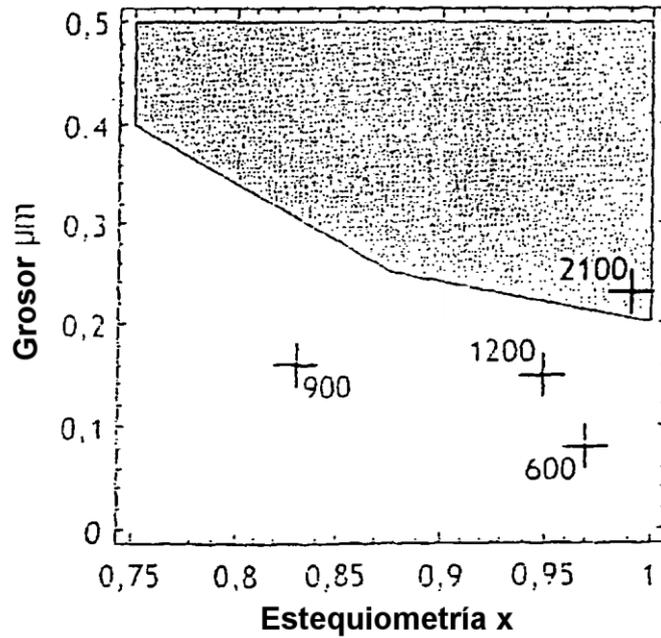


FIG.14

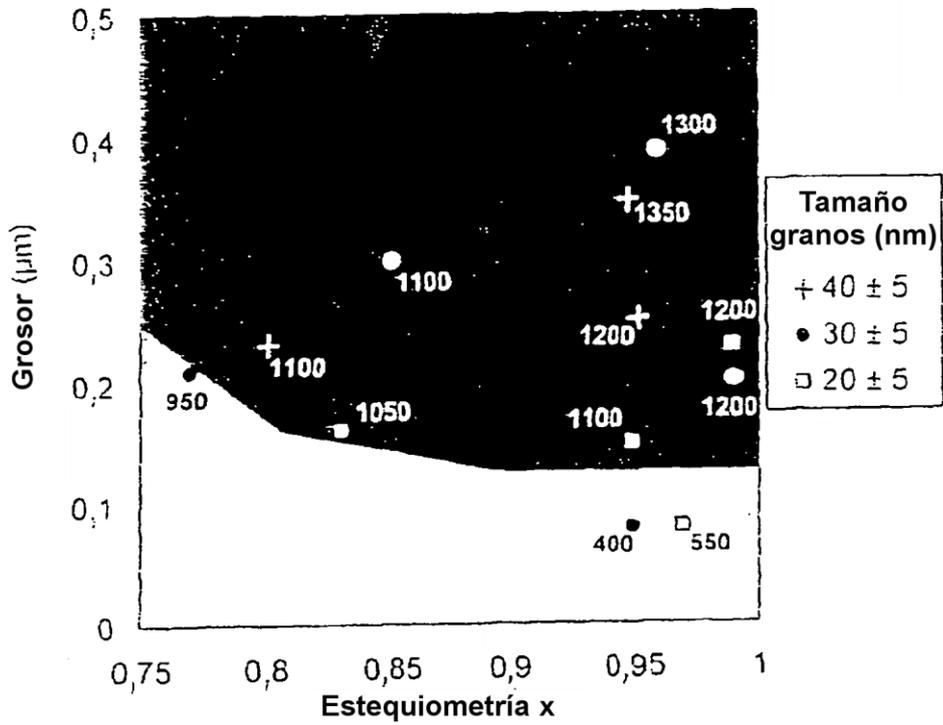


FIG. 15

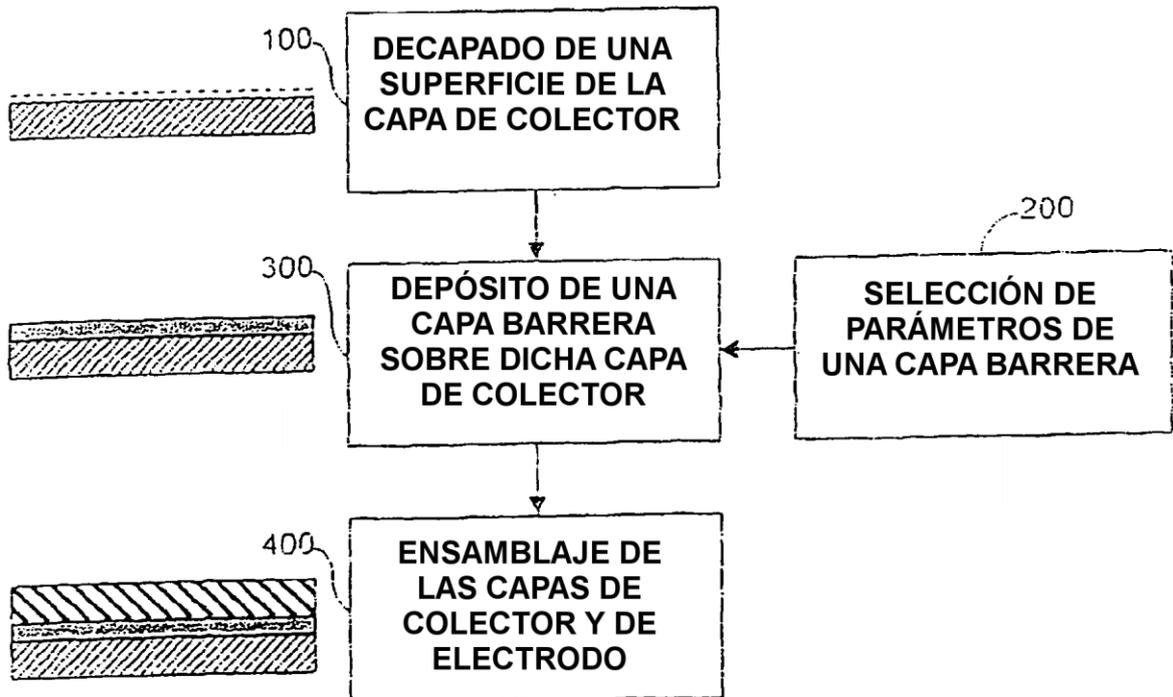


FIG. 16

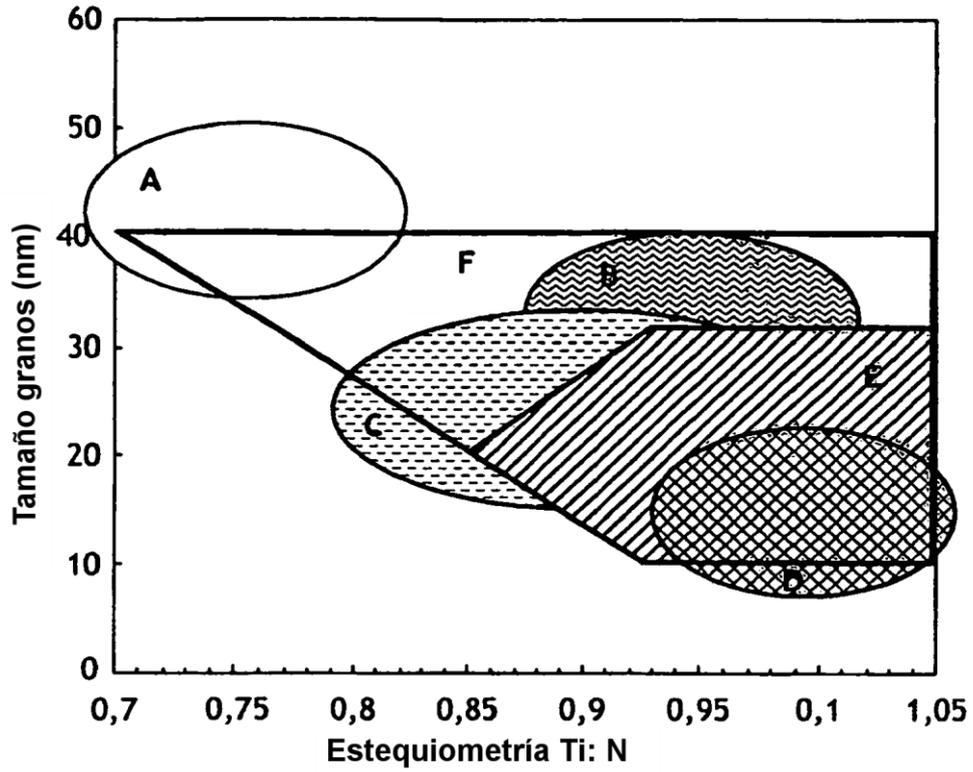


FIG.17

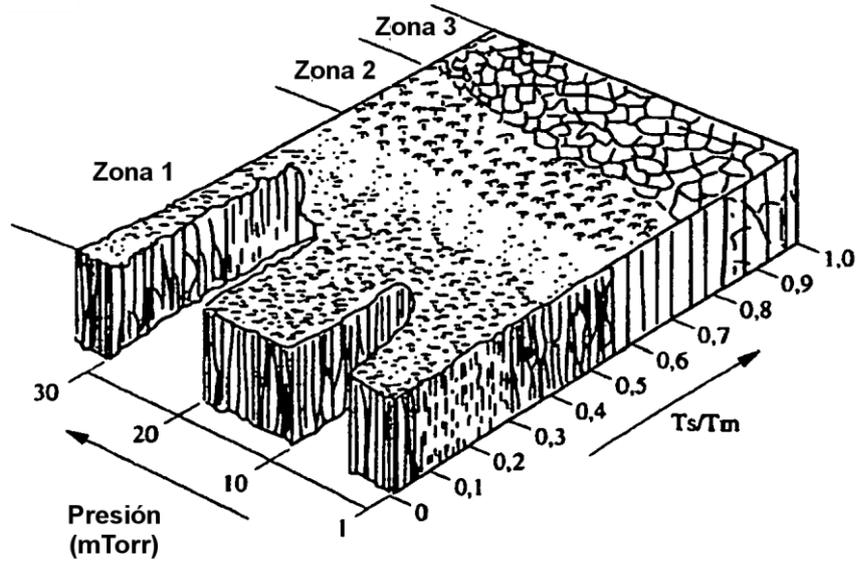


FIG.18