

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 124**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/139** (2010.01)

**H01M 4/36** (2006.01)

**H01M 10/0562** (2010.01)

**H01M 10/0565** (2010.01)

**H01M 6/18** (2006.01)

**H01M 4/1391** (2010.01)

**H01M 4/1393** (2010.01)

**H01M 4/1397** (2010.01)

**H01M 10/052** (2010.01)

**H01M 4/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.09.2014 PCT/DE2014/000460**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15043564**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.09.2014 E 14792373 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 3050143**

54 Título: **Procedimiento de producción para pilas electroquímicas de una batería de cuerpo sólido**

30 Prioridad:

**27.09.2013 DE 102013016131**

**22.10.2013 DE 102013017594**

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

**12.12.2017**

73 Titular/es:

**FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH (100.0%)  
52425 Jülich, DE**

72 Inventor/es:

**FINSTERBUSCH, MARTIN;  
 TSAI, CHIH-LONG;  
 UHLENBRUCK, SVEN y  
 BUCHKREMER, HANS, PETER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 646 124 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

Procedimiento de producción para pilas electroquímicas de una batería de cuerpo sólido

La invención se refiere a la producción de una batería de cuerpo sólido, en especial a la combinación entre un ánodo y un cátodo a través de una capa electrolítica no conductora de electrones.

## 5 Estado de la técnica

Las baterías de iones de litio recargables, a continuación llamadas también baterías de iones de Li, han tenido éxito en los últimos años. Éstos se encuentran ya en muchos aparatos móviles. Además de vehículos híbridos y eléctricos, su campo de empleo se sitúa también en el posible almacenaje de la corriente de instalaciones de energía eólica y solar. No obstante, las actuales baterías de iones de Li no satisfacen algunos requisitos, por lo cual se realizan muchos esfuerzos para investigar conceptos de batería novedosos.

Para el almacenaje de energía eléctrica son apropiados especialmente acumuladores electroquímicos, que se basan en la pila galvánica, llamados baterías coloquialmente. Éstos están constituidos siempre por un ánodo, un cátodo y un electrólito. Las baterías pueden estar determinadas para un único empleo (batería primaria), o ser reutilizables (batería secundaria, acumulador).

15 En este caso existe una pluralidad de posibles materiales para ánodo y cátodo, a los que se puede recurrir para la clasificación, los más conocidos son cinc-carbono (baterías de Zn-C), baterías de álcali-manganeso (alcalinas), baterías de níquel-cadmio (baterías de Ni-Cd), baterías de níquel-hidruro metálico (Ni-MH), y baterías de plomo (Pb).

Adicionalmente, también se puede recurrir al electrólito para la clasificación, por ejemplo se pueden emplear electrólitos líquidos, en gel o polímeros en baterías de iones de Li. Los actuales tipos de batería estándar contienen casi exclusivamente electrólitos líquidos o de tipo gel.

Estos electrólitos líquidos, o bien de tipo gel, pueden representar considerables riesgos de seguridad en el caso. Éstos pueden contener, por ejemplo, ácidos o bases fuertes, o disolventes de cadena corta, que son fácilmente inflamables. En el caso de un calentamiento, por ejemplo, mediante cortocircuito, puede salir eléctrico y poner en peligro al usuario, o bien se puede inflamar la batería completa. Por ejemplo en el caso de baterías de iones de Li, esto es conocido como el denominado aluvión térmico, y tanto el empleo a gran escala de este tipo de baterías en autos, como también en aviones, ha planteado problemas considerables.

Un nuevo tipo de batería, que no posee de modo inherente los riesgos de seguridad citados anteriormente y, por lo tanto, es superior a los tipos convencionales en este punto, constituye el tipo de batería de cuerpo sólido, o bien batería electrolítica de cuerpo sólido. En este caso, en lugar del electrólito normalmente líquido, o bien estabilizado por medio de polímeros (gel), se emplea un cuerpo sólido conductor de electrones. Éste puede ser tanto orgánico (polímeros, etc.), como también inorgánico (cerámicas, vidrios, etc.). En este caso, para la funcionalidad de un electrólito es decisiva la baja conductividad electrónica con conductividad iónica y estabilidad (electro)química simultáneamente elevada frente al material anódico y catódico.

35 Son ejemplos de conductores iónicos de cuerpo sólido inorgánicos, por ejemplo, dióxido de circonio estabilizado con itrio u óxido de cerio estabilizado con gadolinio, que pueden conducir iones oxígeno y se pueden emplear como electrólito para baterías de alta temperatura de metal – óxido metálico, que presentan una estructura similar a la de una pila de combustible de cerámica oxídica. Otros ejemplos son óxido de  $\beta$ -aluminio, que puede contener iones de sodio y se puede emplear en baterías de metal líquido de Na, así como oxi-nitrato de litio-fósforo (LIPON), que puede contener iones de litio y se emplea en baterías de capa fina de litio. Esta serie se puede continuar para una pluralidad de iones ulteriores de elementos o compuestos ( $F^-$ ,  $CO_3^{2-}$ , ...), que podrían entrar en consideración para una aplicación de batería eventual y, por lo tanto, no constituye una lista exhaustiva, o representa un criterio de exclusión. Se deben destacar solo las principales propiedades del material electrolítico.

45 A modo de ejemplo, en la investigación es conocida una batería de cuerpo sólido de litio segura intrínsecamente, con contactos de Al y Cu, un cátodo de  $LiFePO_4$ , un electrólito de  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  y un ánodo de Si. También es conocida y ya está comercializada una batería de capa fina con estructura similar, que se distribuye por la firma Infinite Power Solutions y Markennamen Thinerger®. Las baterías de sodio de alta temperatura con el electrólito sólido de óxido de aluminio citado anteriormente se distribuyen ya por la firma Fiamm Sonick para aplicación en vehículos eléctricos.

50 Además, por el documento US 4,072,803 es conocida una batería de halogenuro de litio, en la que los conductos catódicos y anódicos están alojados en un elemento envolvente del ánodo de litio. Además es conocido un

procedimiento en el que se pliega la hoja de litio para dar un depósito de litio como elemento envolvente del ánodo de litio, y de este modo se aloja en el mismo una parte esencial del conducto catódico. De este modo se pueden realizar baterías de diferente tamaño bajo empleo del mismo molde.

5 Generalmente, en el caso de baterías en general, así como en el caso de baterías de cuerpo sólido – indistintamente baterías primarias o secundarias – el cátodo y el ánodo comprenden una mezcla mono- o polifásica. En este caso, las fases son una primera fase a, que comprende el material activo para el almacenaje, o bien la descarga de iones, una segunda fase b, que comprende el material para la conducción de iones, y una fase c ulterior, que presenta un material con una conductividad electrónica. En caso dado, un material de una fase diferente puede adoptar una o varias funciones. Las fases aisladas pueden – aunque no tienen por qué – presentarse en el mismo estado de  
10 agregación, y se denominan a continuación electrodos de conductividad mixta.

En el caso de una batería de iones de litio convencional, sobre el lado anódico se presenta, por ejemplo, una matriz porosa de carbono, que sirve tanto para el almacenaje de iones de litio, como también para el transporte de corriente. En el lado del cátodo se presenta una matriz porosa de  $\text{LiFePO}_4$  y carbono. Ambas matrices están impregnadas con un electrolito líquido. Por lo tanto, en el lado anódico se presenta una mezcla de 2 fases (sólida-  
15 líquida) y en el lado catódico se presenta una mezcla de 3 fases (sólido-sólido-líquido).

Estos ánodos y cátodos se separan respectivamente a través de un electrolito, que constituye una capa no conductora para electrones, pero presenta una conductividad iónica lo más elevada posible. En el caso de la batería de iones de Li convencional, esto se efectúa mediante un separador poroso adicional, no conductor de electrones o iones, impregnado con electrolito, que sirve, entre otras cosas, para la separación espacial de ánodo y cátodo  
20 impregnado en líquido. Esta separación espacial se debía mantener ventajosamente lo más delgada posible para mantener lo más reducida posible la resistencia interna total.

Procedimientos típicos para la producción o aplicación de un electrolito de cuerpo sólido son los procedimientos indicados a continuación, pero sin limitarse a los mismos:

25 Producción de capas delgadas por medio de procedimientos cerámicos típicos (por ejemplo serigrafía, extrusión, impresión de chorro de tinta), o por medio de procedimientos de capa fina físicos o químicos (por ejemplo precipitación en fase gaseosa física o química, procedimientos sol-gel (Dip coating, Spin coating, etc.)), o también a través de inyección térmica (inyección de plasma en vacío o atmosférica, etc.). Todos estos procedimientos se basan en la aplicación de una capa electrolítica adicional con las propiedades citadas anteriormente, baja conductividad electrónica y alta conductividad iónica, lo que puede plantear requisitos más elevados en control de  
30 proceso, selección de material y calidad de los ánodos, cátodos y electrolitos, y puede aumentar el gasto técnico, y con éste los costes de producción y del producto final.

Por la industria son conocidos ejemplos de realización de tales baterías de cuerpo sólido, o bien baterías con electrolitos de cuerpo sólido, pero hasta la fecha éstos son más bien un segmento de mercado debido a los costosos métodos de producción, y con éstos a los costes elevados (por unidad de capacidad). Una célula de capa fina de  
35 cuerpo sólido comercial a base de litio se comercializa, por ejemplo, por la firma "Infinite Power Solutions" bajo el nombre "Thinergy® MEC200". En este caso, cada componente de la célula se produce mediante un costoso procedimiento en fase gaseosa. De este modo se pueden realizar solo electrodos delgados, que reducen en gran medida la capacidad total de la pila

Otro ejemplo de aplicación constituye la batería "Zebra" comercializada por FIAMM, que es una batería líquido-  
40 sólido-líquido sobre técnica de iones de Na descrita anteriormente, y se acciona a aproximadamente 270° Celsius.

#### Problema y solución

La tarea de la invención es poner a disposición un nuevo procedimiento para la producción de una batería de cuerpo sólido, que prevea una capa lo más delgada posible, conductora de iones, pero aislante eléctricamente, como electrolito entre un ánodo y un cátodo de una celda, y en este caso es sencilla y/o económica.

45 La invención se disuelve mediante un procedimiento según la reivindicación principal. De las reivindicaciones relacionadas se pueden extraer acondicionamientos ventajosos del procedimiento.

#### Objeto de la invención

En tanto en la siguiente descripción de la invención se emplee el concepto batería de cuerpo sólido, éste comprende baterías tanto primarias, como también secundarias.

- La idea básica de la invención se basa en prescindir de la introducción, o bien aplicación de una capa electrolítica separada en la producción de una batería de cuerpo sólido, y utilizar directamente en su lugar la fase conductora de iones contenida en los electrodos de conductividad mixta para la separación electrónica de los electrodos. A tal efecto, en la producción de un ánodo y/o un cátodo se propone un nuevo paso de proceso, en el que la superficie de al menos uno de los electrodos de conductividad mixta producidos, o puestos a disposición, se modifica en una determinada profundidad de modo que la conductividad electrónica en esta zona modificada se reduce claramente, o bien se reduce por completo. No obstante, en este caso, la conductividad iónica presente en esta zona de superficie se debía reducir lo menos posible. A continuación, la zona modificada de este modo puede adoptar ventajosamente la función de una capa electrolítica.
- En un acondicionamiento ventajoso de la invención está previsto que se modifique de este modo respectivamente una superficie de ambos electrodos de conductividad mixta, es decir, tanto el ánodo, como también el cátodo, formándose conjuntamente la capa electrolítica en el ensamblaje mediante ambas zonas modificadas.
- Los electrodos de conductividad mixta típicos, que presentan configuración conductora, tanto de electrones, como también de iones, y que se pueden producir, o bien emplear en el ámbito de esta invención, comprenden generalmente una mezcla mono- o polifásica.
- El sentido de la modificación de la superficie de un electrodo según la invención mediante un tratamiento adicional es modificar una zona próxima a la superficie de uno o ambos electrodos de modo que esta zona, o bien las zonas, pueda, o bien puedan adoptar la función de un electrólito. Por consiguiente, es objetivo de la modificación reducir la conductividad electrónica en la zona de superficie de un electrodo de conductividad mixta hasta que se produzca una batería funcional tras el ensamblaje de ánodo y cátodo, siendo la zona de superficie modificada de al menos uno de ambos electrodos buena conductora de iones, pero mala conductora de electrones. La zona de superficie modificada según la invención impide de este modo un contacto electrónico directo entre los electrodos, y por lo tanto un cortocircuito.
- En el ámbito de esta invención, bajo el concepto “mala conductora de electrones” se entiende una conductividad electrónica de menos de  $1 \times 10^{-8}$  S/cm. Este valor se sitúa en el límite superior para impedir regularmente un cortocircuito electrónico entre ánodo y cátodo. No obstante, es ventajosa una conductividad electrónica de menos de  $1 \times 10^{-10}$  S/cm. No obstante, ya que la capa electrolítica debía presentar configuración lo más delgada posible, para esta zona modificada son especialmente deseables conductividades electrónicas aún menores, hasta en el intervalo alrededor de  $1 \times 10^{-12}$  S/cm, o aún más reducidas.
- Además de la aptitud para reducir la conductividad electrónica en la zona superficial de un electrodo, el método de tratamiento adicional debía presentar simultáneamente de modo ventajoso la propiedad de no influir desfavorablemente sobre la conductividad iónica de la zona de superficie modificada de los electrodos, previamente de conductividad mixta.
- Esto significa que, tras tal tratamiento adicional de la zona de superficie modificada, la conductividad iónica, generalmente necesaria para un electrólito – en el caso de baterías de iones de Li – debía presentar al menos  $10^{-6}$  S/cm<sup>-</sup>, pero ventajosamente al menos  $10^{-4}$  S/cm, y de modo especialmente ventajoso incluso más de  $10^{-2}$  S/cm.
- La conductividad iónica de la zona de superficie modificada, requerida en cada caso para una batería de cuerpo sólido, depende, entre otras cosas, también de su grosor de capa, ya que un grosor de capa especialmente delgado no puede compensar de nuevo parcialmente una conductividad iónica no tan buena.
- En el ámbito de la invención se deberían citar como métodos de tratamiento adicionales apropiados, que pueden reducir la conductividad electrónica en la zona de superficie de un electrodo de conductividad mixta, sin influir desfavorablemente sobre la conductividad iónica, pero en especial de modo no concluyente:
- Reacciones químicas con un reactivo líquido (por ejemplo la corrosión con un ácido o una lejía o también un dopaje);
  - Reacciones químicas con un reactivo gaseoso o un plasma (por ejemplo el calentamiento de la superficie en un gas, corrosión de gas, o también un tratamiento de plasma);
  - Reacciones químicas con un reactivo sólido (por ejemplo con un agente para juntas, que modifica químicamente el área de contacto en el ensamblaje del cátodo y del ánodo del modo citado anteriormente);
  - Transformaciones de fases físicas (por ejemplo el calentamiento de una superficie en un horno con o sin atmósfera de protección, calentamiento por medio de un tratamiento de láser o por medio de un plasma).

Como un ejemplo apropiado de un método de tratamiento adicional a través de una reacción química se debe citar el calentamiento en oxígeno, aire u ozono, la corrosión de ozono por medio de un plasma, y el tratamiento de la superficie con un ácido oxidante, con el que también se puede modificar, por ejemplo, carbono.

5 Es un ejemplo apropiado de una transformación de fases un tratamiento por láser de la superficie en una atmósfera inerte, como por ejemplo He o Ar, o también el calentamiento de la superficie por medio de un plasma de He o Ar.

La profundidad hasta la que se debe destruir la conductividad electrónica del electrodo mediante el tratamiento adicional depende de diversos parámetros. En este caso, el más importante es la conductividad electrónica de la propia capa electrolítica producida mediante la modificación de los electrodos. Para el modo funcional como batería de cuerpo sólido se debía garantizar una autodescarga suficientemente reducida. En este caso son deseables valores para la conductividad electrónica de los electrolitos, o bien de la zona de superficie modificada, de un máximo de  $1 \times 10^{-8}$  S/cm, siendo especialmente ventajoso un valor alrededor de  $1 \times 10^{-10}$  S/cm mejor que un valor alrededor o menor que  $1 \times 10^{-12}$  S/cm. Cuanto más se pueda reducir la conductividad electrónica en la zona modificada del conductor mixto mediante el tratamiento adicional, tanto más reducido se puede seleccionar el grosor de capa hasta que el tratamiento sea suficiente.

15 La cohesión entre la tensión nominal  $U$  de una batería de cuerpo sólido, la corriente de autodescarga máxima  $I$ , el área de electrodo  $A$ , el grosor de capa del electrolito  $d$ , que, en el ámbito de la invención, corresponde al grosor de capa de la zona modificada de uno, o de los grosores de capa acumulados de las zonas modificadas de ambos electrodos – en tanto representen conjuntamente los electrolitos –, y la conductividad electrónica  $\sigma$  es dada por las siguientes fórmulas.

$$20 \quad I = \frac{U}{R} \quad \text{y} \quad R = \frac{d}{\sigma A}$$

Por consiguiente, en el caso de tensión nominal predeterminada  $U$  de una batería de cuerpo sólido, el área de electrodo  $A$  y la corriente de autodescarga máxima predeterminada  $I$ , la profundidad  $d$  de la zona a tratar se produce en dependencia de la conductividad electrónica  $\sigma$  obtenida mediante el tratamiento.

$$d = \frac{AU}{I} \sigma$$

25 Por consiguiente, según conductividad electrónica alcanzada, los grosores de capa necesarios para la zona de superficie modificada se sitúan en suma típicamente en el intervalo de 1 nm hasta algunas decenas de  $\mu\text{m}$ .

Además, también es razonable seleccionar la profundidad de tratamiento necesaria en relación con el tamaño de grano y la distribución de fases de los electrodos de conductividad mixta. Los polvos cerámicos comunes, que son apropiados para la producción de un electrodo de conductividad mixta, presentan un intervalo de tamaños de grano entre 1 nm y 1 mm. En este caso, para la mayor parte de aplicaciones convencionales es razonable, o bien relevante el intervalo inferior de 10 nm a 100  $\mu\text{m}$ . Un intervalo especialmente ventajoso se podía situar alrededor de 1  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano, pero éste puede oscilar según requisito específico de una aplicación.

35 En baterías de iones de Li convencionales se ha mostrado que la densidad de potencia presenta un comportamiento inversamente proporcional al tamaño de grano del material activo del ánodo, o bien del cátodo, es decir, granos más reducidos – corrientes de descarga mayores, o bien más elevadas (capacidad reducida), mientras que la densidad de energía presenta comportamiento proporcional al tamaño de grano del material activo del ánodo, o bien del cátodo, es decir, granos mayores – corrientes de descarga reducidas (capacidad elevada).

40 La superficie de los electrodos tratados de este modo se trata mediante el procedimiento según la invención de manera que se destruya, o bien se reduzca claramente la conductividad electrónica, pero no la conductividad iónica en la superficie de los electrodos. Mediante este tratamiento, esta zona de superficie tratada puede adoptar la función de un electrolito en lo sucesivo. En caso dado, pero no forzosamente, en el mismo o en un segundo paso se puede modificar también el material activo.

45 La modificación también del material activo puede hacerse necesaria, a modo de ejemplo, si el propio material activo posee una conductividad eléctrica no despreciable. De este modo, por ejemplo el material catódico  $\text{LiCoO}_2$  presenta una conductividad eléctrica relativamente buena, mientras que  $\text{FePO}_4$  como material catódico posee solo una conductividad eléctrica muy reducida.

En un acondicionamiento especial de la invención, ambos electrodos de conductividad mixta, es decir, tanto el ánodo, como también el cátodo, están sometidos a un tratamiento adicional, de modo que ambos electrodos presentan a continuación una zona de superficie con conductividad electrónica claramente reducida.

5 En este caso, según material de electrodo se pueden aplicar métodos de tratamiento tanto idénticos, como también diferentes. Métodos de tratamiento idénticos conducirían a otros ahorros ventajosos debidos al proceso, ya que hay que aplicar únicamente un único procedimiento adicional tanto para los ánodos, como también para los cátodos.

10 En el caso de que tanto el ánodo, como también el cátodo, se sometan a un tratamiento adicional, las estimaciones respecto al grosor de capa necesario de las zonas modificadas que forman entonces la capa electrolítica, citadas anteriormente, se refieren consecuentemente a la suma de grosores de capa de ánodo y cátodo aislados modificados.

15 En un acondicionamiento de la invención, la modificación de la superficie tanto del ánodo, como también del cátodo, se efectúa con ayuda de un procedimiento idéntico, y el grosor de capa necesario determinado se divide ventajosamente en dos mitades en ánodo y cátodo. Esto tendría la ventaja ulterior de que los ajustes de proceso se deben mantener casi idénticos, independientemente de que se deba modificar precisamente la superficie de un ánodo o de un cátodo.

20 A continuación se ensamblan y se unen de modo apropiado el ánodo y el cátodo, habiendo experimentado al menos uno de ellos uno de los tratamientos de superficie citados anteriormente. En este caso se debe conservar la funcionalidad de que sea posible una migración de los iones a la batería a producir a través de esta superficie límite. No obstante, en este caso la conexión electrónica no se debe producir de nuevo, es decir, se debe evitar un cortocircuito.

Para la conexión de ambos electrodos se puede emplear un procedimiento específico de material, nuevo o también ya conocido. En el caso de materiales cerámicos, la conexión se puede efectuar, a modo de ejemplo, de manera simple mediante sinterizado a temperaturas elevadas. Las pilas producida de este modo se puede elaborar ulteriormente para dar una pila compuesta y la verdadera batería de cuerpo sólido.

25 En este caso, el ensamblaje de la batería de cuerpo sólido se efectúa de tal manera que al menos una de las superficies de los ánodos y/o de los cátodos tratadas de este modo se encuentra como zona límite entre los electrodos y, por consiguiente, adopta la función del electrólito. De este modo se separan electrónicamente los ánodos de conductividad mixta y los cátodos de conductividad mixta, pero además se mantiene la conducción iónica.

30 En el ejemplo de realización, en el que se tratan ambos electrodos, el ensamblaje se efectúa preferentemente de tal manera que ambas superficies tratadas de los ánodos y de los cátodos se disponen en posición adyacente y, por consiguiente se encuentran entre los electrodos. Ambas superficies tratadas adoptan conjuntamente la función del electrólito.

35 En otro acondicionamiento de la invención se puede efectuar también una conexión en serie de estas pilas producidas de este modo, reuniéndose una unidad ánodo/cátodo de una pila con la siguiente unidad cátodo/ánodo directamente, o a través de un colector de corriente, hasta que se ha alcanzado el número deseado de unidades recurrentes para la pila.

40 Otra forma de realización de la invención considera que, en caso dado, también se pueden emplear materiales muy diferentes para la conductividad iónica o electrónica en ánodo y cátodo. En este caso se pueden emplear, a modo de ejemplo, materiales con conductividad claramente diferente. Además, o de modo alternativo, se pueden emplear también materiales activos diferentes, presentando un material, por ejemplo, una capacidad claramente más elevada. En estos casos, para la producción de una batería de cuerpo sólido es concebible también una (o varias) unidad(es) tipo sandwich, por ejemplo de 2 cátodos fuera con un ánodo en el centro (o también a la inversa correspondientemente). En este caso, según realización resultan generalmente ventajas en la densidad de potencia o la densidad de energía. La unidad tipo sandwich puede estar prevista en especial como realización tripolar.

50 Para la citada realización resultan diversas variantes en la producción. De este modo, desde el punto de vista técnico del procedimiento puede ser ventajoso tratar según la invención dos superficies enfrentadas únicamente en el electrodo central, y dotar éstas entonces de un contraelectrodo no tratado en cada caso. O bien los electrodos previstos para fuera se tratan respectivamente solo por un lado, y a continuación se unen con el electrodo central no tratado a través de esta zona.

También las pilas producidas de este modo se pueden reunir en forma de una conexión en serie directamente o a través de un colector de corriente, con la siguiente unidad tipo sandwich, hasta que se ha alcanzado el número deseado de unidades recurrentes para la pila.

5 En el ensamblaje de la batería de cuerpo sólido, la conexión entre ánodo y cátodo también se puede efectuar opcionalmente con ayuda de pasos de proceso ulteriores o materiales adicionales, a modo de ejemplo para suprimir el restablecimiento de la conexión eléctrica y/o facilitar el paso de iones a la superficie límite.

10 La producción de una conexión especialmente buena puede comprender, a modo de ejemplo, también el empleo de aditivos en los electrodos de conductividad mixta, o una aplicación adicional de las denominadas sustancias auxiliares de sinterización (o catalizadores, agentes de fluidez, etc.) en la superficie límite. A modo de ejemplo, en el caso de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) como una fase de electrodo se emplean ventajosamente sales de Li como aditivos, que forman una fusión, o también otros óxidos con un menor punto de fusión, como por ejemplo  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ .

Además, se debe entender por éstos también pasos de proceso mecánicos o químicos, que se emplean para la conexión óptima de las superficies de ánodo y cátodo, como por ejemplo un raspado previo o un calentamiento previo de las superficies límite, así como una fijación bajo presión.

15 El procedimiento según la invención posibilita ventajosamente un proceso de producción para una batería de cuerpo sólido, en el que, para la producción de un electrólito, se substituye un procedimiento de capa fina para un electrólito separado, hasta la fecha costoso y complicado en la mayor parte de los casos, por un procedimiento de tratamiento de superficies sensiblemente más sencillo en al menos uno de los electrodos.

20 De esto resultan, entre otras, ventajas respecto a tolerancias de superficie a ajustar, respecto a la selección de material y a la velocidad de proceso, que no constituyen en último término ventajas de costes frente a otros procesos de producción.

El procedimiento de producción según la invención se puede resumir como sigue, y comprende al menos los siguientes pasos de proceso:

- 25
- Se producen o se ponen a disposición ánodos de conductividad mixta y un cátodo de conductividad mixta;
  - La superficie de al menos uno de ambos electrodos se modifica mediante un paso de procedimiento adicional, de tal manera que, en una capa de electrodo próxima a la superficie a temperatura ambiente, se reduce la conductividad electrónica perpendicularmente a la pila a menos de  $10^{-8}$  S/cm, mientras que la conductividad iónica asciende a más de  $10^{-6}$  S/cm,

30

  - Efectuándose la modificación de la superficie de al menos un electrodo por medio de una reacción química con un reactivo líquido, gaseoso o sólido, o mediante una transformación de fases física,
  - A continuación se ensamblan los electrodos y se conectan de modo apropiado para dar una pila electroquímica, de tal manera que en la superficie límite entre ambos electrodos está dispuesta al menos una superficie modificada, o bien una de las superficies modificadas, y ésta adopta la función de un electrólito.

35 Parte de descripción especial

A continuación se explica más detalladamente la invención por medio de materiales apropiados, ejemplos de realización y explicaciones respecto a los pasos de proceso.

Entre otros, pero no exclusivamente, en el ejemplo de una batería de iones de Li se describen a continuación ejemplos de aplicación concretos de materiales y otras propiedades para esta invención.

40 a) Materiales activos apropiados para un cátodo de conductividad mixta para una batería de iones de Li (disponible comercialmente), que se pueden emplear en el procedimiento según la invención:

Material catódico	$\text{LiCoO}_2$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$	$\text{LiFePO}_4$
Capacidad reversible (mAh/g)	140	100	150	145
Tensión de trabajo (V)	3,6	3,8	3,8	3,2

## ES 2 646 124 T3

Material catódico	LiCoO <sub>2</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li(NiCoMn)O <sub>2</sub>	LiFePO <sub>4</sub>
Densidad de energía de la batería (Wh/kg)	180	100	170	130

Como otros posibles materiales activos posteriores de un cátodo de conductividad mixta, que se pueden emplear y modificar según la invención, se pueden citar: LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopado con Ni, Co, Fe, y LiAPO<sub>4</sub> con A = Fe, Ni, Co, Mn.

- 5 Como materiales activos apropiados para baterías de iones de sodio se deben citar, entre otros: NaFePO<sub>4</sub>, NaCoO<sub>2</sub>, Na<sub>2/3</sub>[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>, NaVPO<sub>4</sub>F, Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

b) Materiales activos apropiados para un ánodo de conductividad mixta para una batería de iones de Li, que se pueden emplear en el procedimiento según la invención:

Material anódico	Compuesto limitante	Tensión media frente a Li <sup>+</sup> /Li (V)	Capacidad teórica específica (mAh/g)	Densidad de capacidad teórica (Ah/L)	Dilatación de volumen al alcanzar la capacidad teórica (%)
Basado en carbono	LiC <sub>6</sub>	0,1	374	760	12,8
Basado en estaño	Li <sub>4.4</sub> Sn	0,4	992	7240	260
Basado en silicio	Li <sub>4.4</sub> Si	0,3	4200	9660	310
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Li <sub>7</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1,5	175	610	< 1

- 10 Como otro posible material activo de un ánodo de conductividad mixta, que se puede emplear y modificar según la invención, se debería citar, a modo de ejemplo, también Li metálico.

Como materiales activos apropiados para baterías de iones de sodio se deben citar, entre otros: carbono, sodio metálico, así como materiales compatibles con el electrolito a generar y análogos a Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>.

- 15 c) Materiales apropiados como fase conductora de iones para el ánodo, o bien ánodo de conductividad mixta (en el ejemplo de un conductor de iones de Li de cuerpo sólido cerámico), que forman la capa electrolítica según la invención:

Fosfatos:	Li <sub>1+x</sub> Al <sub>x</sub> Ti <sub>2-x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (con x ~ 0,2), Li-NASICON), Li <sub>3+x</sub> PO <sub>4-x</sub> N <sub>x</sub> (mit x ~ 0,2), Vidrio LiPON
Óxidos:	Li <sub>5.5</sub> La <sub>3</sub> Nb <sub>1.75</sub> In <sub>0.25</sub> O <sub>12</sub> , Li <sub>6.625</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>1.625</sub> Ta <sub>0.375</sub> O <sub>12</sub> (estructura de granate), Li <sub>3x</sub> La <sub>(2/3-x)</sub> TiO <sub>3</sub> (perovskita),
Sulfatos:	Sistema Li <sub>2</sub> S - P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> , sistema Li <sub>4-x</sub> Ge <sub>1-x</sub> P <sub>x</sub> S <sub>4</sub> (tio-LISICON),

## ES 2 646 124 T3

Además, también se deben citar los materiales apropiados como materiales de electrolito sólido para baterías de iones de sodio, como óxido de  $\beta$ -, o bien  $\beta$ "-aluminio o  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 3$ ) (materiales NASICON).

1. Ejemplo de realización para el procedimiento de producción de una pila de cuerpo sólido de iones de Litio según la invención.

5 Producción de un cátodo de conductividad mixta que comprende:

Fase conductora de electricidad:	35 % en volumen	C
Fase conductora de iones:	35 % en volumen	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)
Material activo:	30 % en volumen	$\text{LiFePO}_4$

La capacidad del cátodo con un grosor de capa predeterminado de  $60 \mu\text{m}$  se calcula a partir del material activo ( $\text{LiFePO}_4$ ) con la densidad de  $3,6 \text{ g/cm}^3$ , la capacidad reversible de  $145 \text{ (mAh/g)}$  en un 30 % en volumen en:

$$0,3 \cdot 145 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \cdot 3,6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 10 \text{cm}^2 \cdot 60 \times 10^{-4} \text{cm} = 9,4 \text{mAh}$$

10 Producción de un ánodo de conductividad mixta que comprende:

Fase conductora de electricidad y material activo:	50 % en volumen	C
Fase conductora de iones:	50 % en volumen	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

El grosor mínimo de ánodo (C), que debía presentar la misma capacidad que el cátodo, se calcula con la densidad (grafito) de  $2,1 \text{ g/cm}^3$ , la capacidad teórica específica de  $374 \text{ (mAh/g)}$  en el caso de un 50 % en volumen en:

$$\frac{9,4 \text{mAh}}{0,5 \cdot 374 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \cdot 2,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 10 \text{cm}^2} = 24 \times 10^{-4} \text{cm} = 24 \mu\text{m}$$

15 Con ello resultan como especificaciones de una pila producida de este modo:

- Tensión de pila:		3,2 V
- Dimensiones:	Grosor de cátodo:	60,0 $\mu\text{m}$
	Grosor de ánodo:	24,0 $\mu\text{m}$
	Grosor de derivador de corriente: 2x	20,0 $\mu\text{m}$
	Grosor total de pila:	124,0 $\mu\text{m}$
	Área:	10,0 $\text{cm}^2$

## ES 2 646 124 T3

- Capacidad posible:	Pila	9,4 mAh
	Batería de 1 mm de grosor (8 pilas)	75,2 mAh

2. Ejemplo de realización para el procedimiento de producción de una pila de cuerpo sólido de iones de sodio según la invención:

5 Material activo catódico:  $\text{NaFePO}_4$  con 154mAh/g y aproximadamente 2,8 V frente a un ánodo de C con 187 mAh/g y un electrólito sólido de  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Producción de un cátodo de conductividad mixta que comprende:

Fase conductora de electricidad:	35 % en volumen	C
Fase conductora de iones:	35 % en volumen	$\beta\text{ Al}_2\text{O}_3$
Material activo:	30 % en volumen	$\text{NaFePO}_4$

10 La capacidad del cátodo con una densidad de capa predeterminada de 60  $\mu\text{m}$  se calcula a partir del material activo ( $\text{NaFePO}_4$ ) con la densidad de 3,66  $\text{g/cm}^3$ , la capacidad reversible de 154 (mAh/g) en el caso de un 30 % en volumen en:

$$0,3 \cdot 154 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \cdot 3,66 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 10\text{cm}^2 \cdot 60 \times 10^{-4} \text{cm} = 10,1\text{mAh}$$

Producción de un ánodo de conductividad mixta que comprende:

Fase conductora de electricidad y material activo:	50 % en volumen	C
Fase conductora de iones:	50 % en volumen	$\beta\text{ Al}_2\text{O}_3$

15 El grosor mínimo de ánodo (C), que debía presentar la misma capacidad que el cátodo, se calcula con la densidad (grafito) de 2,1  $\text{g/cm}^3$ , la capacidad teórica específica de 187 (mAh/g) en el caso de un 50 % en volumen en:

$$\frac{10,1\text{mAh}}{0,5 \cdot 187 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \cdot 2,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 10\text{cm}^2} = 51 \times 10^{-4} \text{cm} = 51\mu\text{m}$$

Especificaciones de una pila producida de este modo:

- Tensión de pila:		2,8 V
- Dimensiones:	Grosor de cátodo:	60,0 $\mu\text{m}$
	Grosor de ánodo:	51,0 $\mu\text{m}$

	Grosor de derivador de corriente: 2x	20,0 $\mu\text{m}$
	Grosor total de pila:	151,0 $\mu\text{m}$
	Área:	10,0 $\text{cm}^2$
- Capacidad posible:	Pila	10,1 mAh
	Batería de 1 mm de grosor (6,6 pilas)	66,7 mAh

d) Cálculo de una posible profundidad necesaria hasta la que el tratamiento de superficie según la invención debería reducir la conductividad electrónica:

5 La profundidad hasta la que se debe destruir, o bien reducir claramente la conductividad electrónica, depende de diversos parámetros. En este caso, el más importante es la conductividad electrónica del propio electrólito producido mediante la modificación de los electrodos. En este caso se debe garantizar una autodescarga suficientemente reducida. En este caso son deseables valores para la conductividad electrónica de los electrólitos, o bien de la superficie modificada, de  $1 \times 10^{-8}$  S/cm, debiéndose considerar especialmente ventajoso un valor alrededor de  $1 \times 10^{-12}$  S/cm.

10 Como cálculo de ejemplo, en el caso de la pila estándar del anterior ejemplo de realización 1 resulta para la batería de iones de litio con 3,2 V un área de  $10 \text{ cm}^2$  y una corriente de autodescarga máxima de  $0,6 \mu\text{A}$ , un grosor de capa de  $500 \mu\text{m}$  para un electrólito para el que se podría reducir la conductividad electrónica a  $1 \times 10^{-9}$  S/cm. Si se pudiera reducir la conductividad electrónica del electrólito incluso a aproximadamente  $1 \times 10^{-12}$  S/cm, resultaría un grosor de capa necesario correspondientemente menor, de aproximadamente  $0,5 \mu\text{m}$ .

15 El valor de la corriente de autodescarga se estimó en este caso en  $0,6 \mu\text{A}$ , ya que un 5 % de capacidad máxima por mes como autodescarga es un valor típico en el caso de un polímero de litio de buena calidad (acumuladores para lectores de MP3, cámaras, etc).

Por consiguiente, para el ejemplo de realización 1 de una pila de cuerpo sólido de iones de litio citado anteriormente resultaría como corriente de autodescarga:

5 % de 9,4 mAh por pila:	$0,05 \cdot 9,40 \text{mAh} = 0,47 \text{mAh}$
Por mes (720 h)	$(720 \text{ h}) \rightarrow \frac{0,47 \times 10^{-3} \text{ Ah}}{720 \text{ h}} = 0,65 \times 10^{-6} \text{ A} = 0,65 \mu\text{A}$

20 En tanto la zona de superficie tratada se pudo reducir a una conductividad electrónica de  $1 \times 10^{-9}$  S/cm, esto proporcionaría como grosor de capa necesario de un electrólito a producir:

$$d = \frac{AU}{I} \sigma = \frac{10 \text{ cm}^2 \cdot 3,2 \text{ V}}{0,65 \times 10^{-6} \text{ A}} \cdot 1 \times 10^{-9} \frac{\text{A}}{\text{Vcm}} = 0,05 \text{ cm} = 500 \mu\text{m}$$

25 En tanto la zona de superficie a tratar presentara en resultado incluso una conductividad electrónica de solo  $1 \times 10^{-12}$  S/cm, el grosor de capa necesario de un electrólito a producir se reduce a:

$$d = \frac{AU}{I} \sigma = \frac{10 \text{ cm}^2 \cdot 3,2 \text{ V}}{0,65 \times 10^{-6} \text{ A}} \cdot 1 \times 10^{-12} \frac{\text{A}}{\text{Vcm}} = 0,5 \times 10^{-4} \text{ cm} = 0,5 \mu\text{m}$$

Además, también es razonable seleccionar la profundidad de tratamiento superficial necesaria en relación con el tamaño de grano y la distribución de fases de los electrodos de conductividad mixta. Los tamaños de grano de los

polvos cerámicos de uso común apropiados se sitúan regularmente en el intervalo entre 1 nm y 1 mm. en este caso es razonable, o bien relevante, el subintervalo de 100 nm a 100 μm para la mayor parte de aplicaciones convencionales. Un intervalo óptimo se podría situar alrededor de 1 μm de tamaño de grano, pero éste puede oscilar según requisito o aplicación específica.

- 5 Para el ejemplo de realización citado anteriormente, con una conductividad electrónica de la fase LLZ (fase conductora de iones) de aproximadamente  $1 \times 10^{-11}$  S/cm a temperatura ambiente y con una corriente de fuga deseada (corriente de autodescarga) de 0,65 μA, resulta el grosor de capa necesario para la zona de superficie a modificar de aproximadamente 5 μm. Para el caso de que las superficies de ambos electrodos se deban elaborar del mismo modo por medio de tratamiento superficial, la fase electrónicamente conductiva en cada electrodo se debía destruir, a modo de ejemplo, respectivamente a 2,5 μm, o bien reducir al correspondiente valor predeterminado. Éste es un valor realista con el tamaño de grano deseado de aproximadamente 1 μm de la matriz de LLZ Matrix.

e) Métodos de tratamiento de superficie apropiados según la invención:

- 15 Como un método de tratamiento concreto que podría ocasionar la modificación de la superficie de electrodo de conductividad mixta según la invención, se debe citar el tratamiento térmico, en el que se somete a combustión, a modo de ejemplo, carbono como fase eléctricamente conductiva, mediante calentamiento a temperaturas por encima de 600°C en una atmósfera que contiene oxígeno. El de la superficie se puede efectuar, a modo de ejemplo, en un horno convencional o un horno halógeno con tasa de calefacción elevada, en el que se insufla aire u oxígeno, o también por medio de una irradiación con láser en aire, y conduce regularmente a una combustión de carbono de la zona de superficie, determinando en especial el tiempo de acción la profundidad de descarga.

- 20 Para que en el calentamiento en el horno no se sometan todos los lados del electrodo al tratamiento térmico, los lados no previstos para un tratamiento se pueden proteger, a modo de ejemplo, de la siguiente manera:

1) Calentamiento en polvo protector (por ejemplo cerámica o carbono, etc.), es decir, la muestra se inserta de modo que solo queda descubierto el lado previsto para un tratamiento.

- 25 2) Arrollado del electrodo en una lámina delgada (por ejemplo oro, platino, otro metal con punto de fusión elevado), es decir, se deposita la muestra con el lado a proteger sobre la lámina, y se dobla ésta en los lados sin cubrir el lado previsto para un tratamiento.

- 30 Estos procesos de combustión ya se han investigado técnicamente de modo conveniente, y se investigaron las tasas de combustión ya para diversas modificaciones de carbono, a modo de ejemplo en la producción de cavidades en cuerpos de colada metálicos (DE19832718 A1) o para la estabilidad de materiales compuestos de fibra de carbono (investigaciones respecto a la estabilidad a la oxidación de láminas de grafito para acumuladores de calor Thomas Bauer Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) Institut für Technische Thermodynamik Arbeitskreis Thermophysik Sitzung, Karlsruhe el 4/5 de Marzo de 2010).

Por el contrario, el material electrolítico (fase conductora de iones)  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) se descompone solo a partir de  $> 1250^\circ\text{C}$  y, por lo tanto, no está afectado por esto.

- 35 Adicionalmente se pudo aumentar la temperatura ulteriormente hasta, a modo de ejemplo,  $800^\circ\text{C}$ . A esta temperatura, el material activo  $\text{LiFePO}_4$  (LFP)  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) se pudo descomponer en el cátodo, e impedir adicionalmente posibles cortocircuitos a través del material activo de este modo.

- 40 Una alternativa al procedimiento citado anteriormente podría ser también la disolución de carbono con ayuda de un ácido fuertemente oxidante, por ejemplo con ayuda de ácido sulfúrico (en caso dado ácido sulfúrico caliente) o ácido nítrico. El producto final en el caso de empleo de ácido nítrico sería, a modo de ejemplo, ácido melítico ( $\text{C}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$ ), que se puede emplear adicionalmente como catalizador  $\text{V}_2\text{O}_5$  para aumentar la reacción.

- 45 Adicionalmente, también es posible una oxidación electroquímica de carbono, por ejemplo con ayuda de fusiones de hidróxido (LiOH, KOH o NaOH) y aplicación de una tensión, como es sabido en pilas de combustible alcalinas (AFC) o pilas de combustible de carbono directas (DCFC). En este caso, intensidad de corriente y tiempo de acción determinan la profundidad de capa de oxidación. (Temperatura de operación alrededor de  $700^\circ\text{C}$ , grafito en los electrodos mixtos actúa como ánodo y "combustible", densidades de corriente típicas alrededor de  $100 \text{ mA/cm}^2$  a  $0,45 \text{ V}$ ).

- 5 Si ambos métodos anteriores fueran incompatibles con el material electrolítico empleado, a modo de ejemplo por presentar los electrodos un material diferente a  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ), por ejemplo un fosfato, que se descompone ya a  $T > 800\text{ }^\circ\text{C}$ , el carbono se puede eliminar también de modo más cuidadoso, a modo de ejemplo, con una purificación con ozono. Tal procedimiento se emplea en la industria análogamente a la purificación con plaquita de Si. Ya que también se emplea frecuentemente carbono como fase eléctrica en ánodos de conductividad mixta, el mismo procedimiento también se puede emplear ventajosamente para el tratamiento de un ánodo.

En todas las medidas citadas anteriormente, en especial también en el calentamiento en un horno, se deben adoptar medidas correspondientes para que solo la superficie que se debe modificar correspondientemente se modifique también de modo correspondiente mediante el tratamiento.

- 10 En el calentamiento en el horno, a modo de ejemplo el electrodo se puede proteger en las superficies que no se deben modificar dotándose estas superficies de una capa protectora, a modo de ejemplo una capa de grafito adicional. En el caso de un tratamiento con un reactivo líquido, el electrodo se puede sumergir en el líquido, a modo de ejemplo solo con la superficie a modificar, o la superficie a modificar se humedece solo superficialmente con el líquido.
- 15 Las siguientes tablas indican a modo de ejemplo, en el sentido de la invención, otros ánodos y cátodos de conductividad mixta en combinación con procedimientos de tratamiento de superficie apropiados a tal efecto en cada caso:

Ánodo	"Electrolito" producir	a	Aditivo (eléctrico) conductivo	Método de tratamiento
$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$	$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Tb}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$		Sn (=ánodo)	Plasma de $\text{O}_3$ o disolución de HCl
Li metálico	LiPON		Li-Metall (=ánodo)	Oxidación en aire u oxígeno, o nitración en $\text{N}_2$
$\text{Li}_{4,4}\text{Si}$	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$		B (Si dopado)	Oxidación a $800\text{ }^\circ\text{C}$ en aire (horno)
Na metálico	$\beta\text{ Al}_2\text{O}_3$		Na (=ánodo)	Gas de $\text{Cl}_2 \rightarrow$ formación de NaCl
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	$\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$		C	Calentamiento en oxígeno/aire o ácido oxidante
Cátodo	"Electrolito" producir	a	Aditivo (eléctrico) conductivo	Método de tratamiento
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$		C	Plasma de $\text{O}_3$ o ácido oxidante
$\text{LiCoO}_2$	LiPON		Co	Oxidación en aire u oxígeno o ácido HCl
$\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$		Ni	Oxidación en aire u oxígeno o ácido HCl
$\text{NaCoO}_2$ ,	$\beta\text{ Al}_2\text{O}_3$		Co	Oxidación en aire u oxígeno o ácido HCl
$\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$	$\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$		C	Calentamiento en oxígeno/aire o ácido oxidante

f) Tratamiento de ánodo y/o cátodo:

La decisión de tratar aún adicionalmente las superficies de ánodo y cátodo, que se deben ensamblar para la batería de cuerpo sólido, y qué decisión produce los resultados óptimos, depende, entre otras cosas, de la fase de ánodo y cátodo conductora de electrones, y la compatibilidad de material de electrodo y método de tratamiento.

- 5 En tanto ambos electrodos de conductividad mixta presenten la misma fase que es causante de la conductividad electrónica, bajo ciertas circunstancias es posible utilizar el mismo procedimiento para la reducción de la conductividad electrónica en la superficie, tanto de cátodo, como también de ánodo. Esto podría ser ventajoso a escala industrial bajo el punto de vista de velocidad de proceso. De este modo, el tratamiento de un área doble hasta una profundidad definida podría ser más ventajoso que el tratamiento de solo una superficie pero hasta una profundidad doble.
- 10 En tanto las demás fases, es decir, el material activo y la fase conductora de iones, de ambos electrones, sean compatibles con el procedimiento de superficie seleccionado, se pueden aplicar ventajosamente los mismos procedimientos para ambos electrodos. Por el contrario, en caso dado para mantener la ventaja de velocidad de proceso citada anteriormente, se deben seleccionar dos métodos de tratamiento superficial diferente, lo que podría conducir posiblemente, no obstante, a costes de inversión más elevados.
- 15 En tanto el ánodo y el cátodo a emplear presenten dos materiales diferentes para la conductividad electrónica, o una de estas fases posea dos propiedades que se pueden influir sin independencia entre sí, se puede ofrecer eventualmente tratar solo uno de los electrodos de conductividad mixta.

g) Métodos apropiados para la conexión de ánodo y cátodo en la/las superficie(s) tratada(s):

- 20 En un ejemplo concreto de realización de la invención se superpusieron y se sinterizaron sin presión a 1200°C durante 35 horas en aire, a modo de ejemplo, matrices de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ), como se podrían presentar también tras la modificación según la invención de una superficie de un ánodo y un cátodo de conductividad mixta. Como comparación se tomó una muestra de matriz de LLZ del mismo tamaño. Se analizó la conductividad de la muestra a través de la superficie límite, y como se modifica la misma mediante la puesta en contacto. Como resultado se determinó que la conductividad total, en comparación con la muestra comparativa continua del mismo tamaño, se redujo únicamente de  $8,8 \times 10^{-5}$  S/cm, en el factor 1,5, a  $5,8 \times 10^{-5}$  S/cm.
- 25

- 30 En las figuras 1 a 4 se representan diferentes configuraciones de posible formación de conexión de ambos electrodos para dar una pila electroquímica. En las figuras E significa = electrodos de conductividad mixta (ánodo o cátodo) y E' = contraelectrodos de conductividad mixta correspondientes (cátodo o ánodo). E<sub>m</sub> caracteriza la zona de superficie modificada del electrodo E, y E'<sub>m</sub> caracteriza la zona de superficie modificada del contraelectrodo E'. Con CC se caracterizan tomas de corriente.

En las figuras 1 y 2 se representan esquemáticamente rutas de producción alternativas para una pila electroquímica, según se modifique únicamente una superficie de electrodo de conductividad mixta, o tanto la del ánodo, como también la del cátodo.

- 35 En las figuras 3 y 4 se representan posibles modificaciones, o bien variantes de disposición en forma de una unidad tipo sandwich, que proporcionan regularmente tensiones, o bien densidades de corriente ventajosamente más elevadas, y de este modo densidades de energía, o bien densidades de potencia más elevadas para determinados sistemas materiales.

h) Características de identificación de una pila producida por medio de esta reivindicación:

- 40 Mediante el tratamiento de superficie la fase conductora de iones no se modifica en el caso ideal, con lo cual también se conserva la estructura en el punto de ensamblaje posterior. Si en el ensamblaje final de ánodo y cátodo de conductividad mixta tampoco se modifica la misma, esta zona se puede identificar fácilmente, en caso dado, mediante procedimientos de microscopía apropiados. En este caso se pudo utilizar el diferente contraste de fase modificada, o bien la completa ausencia de fase conductiva eléctricamente en la matriz de la fase conductora de iones, por lo demás no modificada.

45

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de al menos una pila electroquímica de una batería de cuerpo sólido, que comprende un ánodo de conductividad mixta, un cátodo de conductividad mixta, así como una capa electrolítica dispuesta entre ánodo y cátodo, con los pasos
- 5           - Se produce o se pone a disposición un ánodo de conductividad mixta,  
           - Se produce o se pone a disposición un cátodo de conductividad mixta;  
           - La superficie de al menos uno de ambos electrodos se modifica mediante un paso de procedimiento adicional, de tal manera que, en una capa de electrodo próxima a la superficie a temperatura ambiente, se reduce la conductividad electrónica perpendicularmente a la pila a menos de  $10^{-8}$  S/cm, mientras que la
- 10           conductividad iónica asciende a más de  $10^{-6}$  S/cm,  
           - Efectuándose la modificación de la superficie de al menos un electrodo por medio de una reacción química con un reactivo líquido, gaseoso o sólido, o mediante una transformación de fases física,  
           - A continuación se ensamblan el ánodo y el cátodo para dar una batería de cuerpo sólido, de tal manera que en la capa modificada superficialmente se dispone al menos un electrodo en el límite entre ánodo y cátodo
- 15           como capa electrolítica, y de este modo se separan electrónicamente los electrodos de conductividad mixta
- 2.- Procedimiento según la reivindicación precedente, en el que se emplea un ánodo que comprende  $\text{LiC}_6$ ,  $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ ,  $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ ,  $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  Na o Li metálico como material activo.
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que se emplea un cátodo que comprende  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ,  $\text{NaFePO}_4$ ,  $\text{NaCoO}_2$ ,  $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ ,  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  o  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  como material activo.
- 20           4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la modificación de la superficie de al menos un electrodo se efectúa mediante una reacción química de los electrodos con un reactivo líquido.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la modificación de la superficie de al menos un electrodo se efectúa mediante una reacción química de los electrodos con un producto sólido.
- 25           6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la modificación de la superficie de al menos un electrodo se efectúa mediante una reacción química de los electrodos con un reactivo gaseoso.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la modificación de superficie de al menos un electrodo se efectúa mediante una transformación de fases física.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se modifican ambas superficies de electrodo.
- 30           9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el grosor de capa de la superficie modificada o de las superficies modificadas en el ensamblaje presenta en suma un grosor de capa de al menos 0,1 nm y un máximo de 100  $\mu\text{m}$ , en especial un grosor de capa entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ .
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la conductividad electrónica se reduce perpendicularmente a la pila a menos de  $10^{-9}$  S/cm y ventajosamente a menos de  $10^{-12}$  S/cm mediante la
- 35           modificación de la superficie de al menos un electrodo a temperatura ambiente.
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que se introduce un aditivo en la superficie límite en el ensamblaje de ambos electrodos con al menos una capa modificada próxima a la superficie.
- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la conductividad iónica a temperatura ambiente presenta al menos  $10^{-4}$  S/cm, pero en especial más de  $10^{-2}$  S/cm, tras la modificación de la superficie en esta zona.
- 40

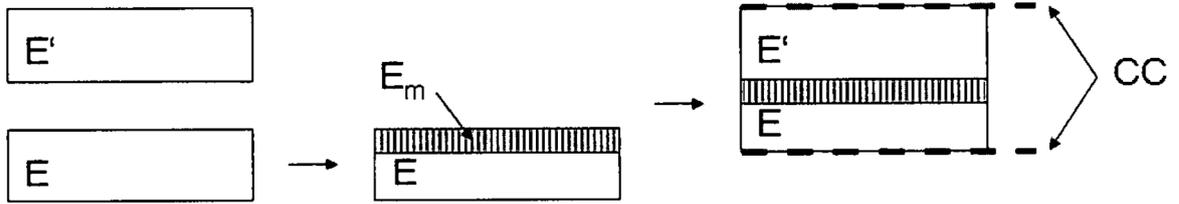


Figura 1

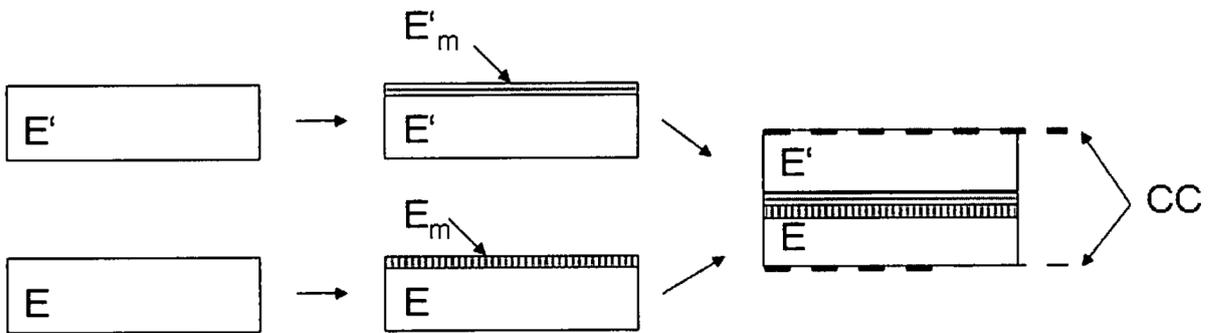


Figura 2

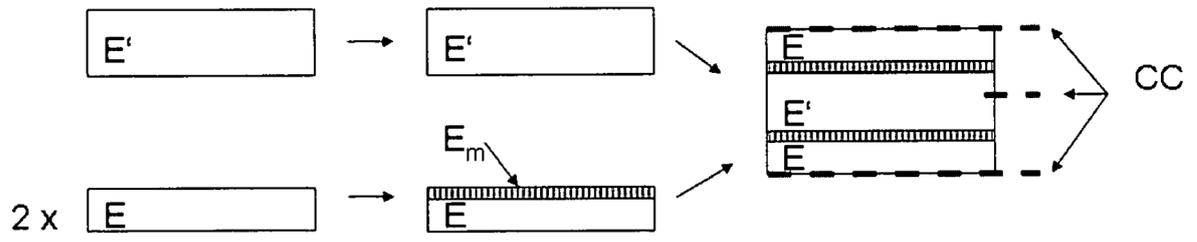


Figura 3

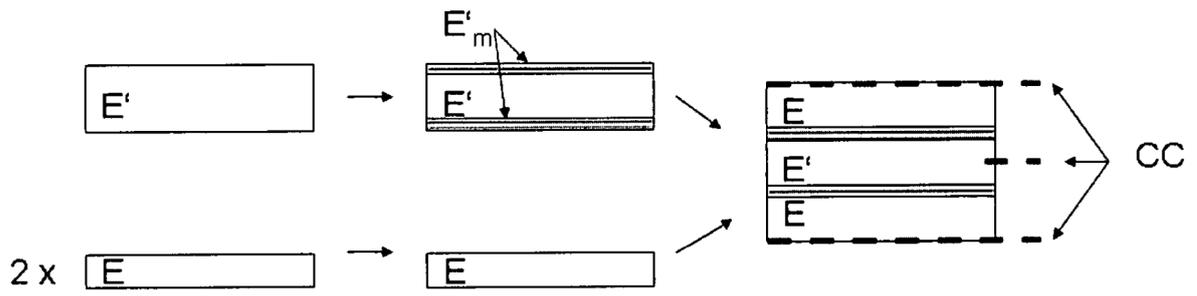


Figura 4