

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 995**

51 Int. Cl.:

H01M 4/66	(2006.01) H01M 4/76	(2006.01)
H01M 4/70	(2006.01) H01M 10/052	(2010.01)
H01M 12/08	(2006.01) H01M 10/0525	(2010.01)
C25D 3/42	(2006.01) H01M 10/054	(2010.01)
C25D 7/00	(2006.01) H01M 10/0562	(2010.01)
H01M 4/04	(2006.01) H01M 4/02	(2006.01)
H01M 4/134		(2010.01)
H01M 4/1395		(2010.01)
H01M 4/38		(2006.01)
H01M 4/58		(2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2014 PCT/FR2014/053380**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15092267**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2014 E 14828226 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 3084866**

54 Título: **Compartimento anódico con colector de aleación amorfa**

30 Prioridad:

18.12.2013 FR 1362919

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

12.04.2019

73 Titular/es:

**ELECTRICITÉ DE FRANCE (50.0%)
22-30 Avenue de Wagram
75008 Paris, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**STEVENS, PHILIPPE;
TOUSSAINT, GWENAËLLE;
PUECH, LAURENT y
VINATIER, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 708 995 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

Compartimento anódico con colector de aleación amorfa

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere al campo técnico de las baterías de litio y sodio recargables y más particularmente a un compartimento anódico para las baterías de ese tipo así como los métodos para su fabricación.

10 **Estado de la técnica**

La densidad de energía másica relativamente baja es en la actualidad la principal limitación para el uso de baterías de litio o sodio recargables en los equipos portátiles tales como la electrónica portátil o los vehículos eléctricos. Esto está relacionado en gran medida con los rendimientos de los materiales que componen las baterías. En la actualidad, los materiales para electrodos negativos presentan una capacidad específica comprendida entre 300 y 350 Ah/kg. Cuanto más elevada es la capacidad específica de un material, más puede aumentar la densidad de energía másica.

El litio metálico al tener una capacidad específica teórica superior a 3800 Ah/kg, hace que su uso como material para electrodos negativos parezca prometedor.

Desafortunadamente, este material usado como material activo en un electrodo negativo tiene la tendencia nefasta de crecer en forma de dendritas durante las fases de carga. Durante su crecimiento, estas dendritas atraviesan el electrolito líquido y en consecuencia pueden provocar un cortocircuito al unir eléctricamente el electrodo positivo con el electrodo negativo.

Con el fin de evitar el crecimiento del litio metálico en forma de dendritas durante las fases de carga, las baterías de ion litio usan un material de electrodo negativo en el que el ion litio se puede integrar durante la fase de carga y del cual se puede liberar durante la fase de descarga. El grafito es un ejemplo. Una ilustración del uso del grafito como material de electrodo negativo se proporciona en el documento US5053297.

Sin embargo, el grafito tiene el inconveniente de presentar una capacidad específica muy inferior (teóricamente 376 Ah/kg para el LiC_6 por ejemplo) a la del litio metálico.

Como alternativa, el litio metálico se puede usar en asociación con un electrolito de polímero formado por una matriz neutra tal como poli(óxido de etileno) (también denominado PEO) en la que se disuelve una sal de litio tal como la bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (también denominada LiTFSI). Tal es el caso en las baterías de litio-metal-polímero (baterías de LMP). Con el fin de limitar el riesgo de crecimiento del litio metálico en forma de dendritas, el grosor del litio metálico está limitado, generalmente entre 30 y 100 μm , en los electrodos negativos de las baterías de LMP. Por lo tanto, el litio metálico se lamina en forma de cintas sobre una hoja de electrolito polimérico para obtener un compartimento anódico en el que la densidad de carga útil por unidad de superficie es relativamente baja, por lo general entre 1 y 10 mAh/cm².

Además, en un electrolito polimérico de ese tipo, la conductividad iónica del electrolito se obtiene mediante la adición de la sal de LiTFSI. La movilidad de esta sal, en particular el anión, en la matriz neutra general un gradiente de concentración de sal durante el paso de una corriente iónica, en efecto, el número de transporte (es decir, la fracción de la corriente transportada por el ion) para el catión inferior a 1. Este gradiente de concentración es tanto más elevado cuanto más fuerte sea la densidad de corriente. Sin embargo, la formación de litio metálico en forma de dendritas se ve favorecida por los fuertes gradientes de concentración.

Una última solución para evitar el crecimiento de litio metálico en forma de dendrita que se describirá en el presente documento es el uso de un electrolito sólido muy duro. La dureza elevada de estos electrolitos sólidos tiene la ventaja de impedir que las dendritas formadas atraviesen el electrolito sólido y generen un cortocircuito. En el artículo « *Lithium metal stability in batteries with block copolymer electrolytes* » (en francés: « *La stabilité du lithium metal dans les batteries avec électrolytes en copolymer en blocs* »), D. Hallinan *et al.*, han calculado que un electrolito polimérico de una dureza de aproximadamente 6 GPa es necesario para evitar la formación de dendritas (Journal of the Electrochemical Society, 160 (3) A464-A470 (2013)).

Los materiales cerámicos tales como Lisicon (« Li super ionic conductor », en francés conducteur superionique de lithium) o Nasicon (« Na super ionique Conductor », en francés conducteur superionique de sodium), que se pueden usar como electrolitos sólidos, presentan una duración de aproximadamente 6 GPa. Además con estos materiales cerámicos no dependen de ninguna sal disuelta en su matriz para presentar propiedades de conducción de iones ya que son intrínsecamente conductores de iones: la conducción iónica se obtiene únicamente por transporte de catión a través de la estructura cristalina de estos materiales cerámicos y la conducción de electrones es mínima. Por consiguiente, su número de transporte es igual a 1, lo que desfavorece tanto más el crecimiento de litio metálico en forma de dendritas.

- El uso de un electrolito cerámico abre por lo tanto la vía al uso de un electrodo negativo de grosor mucho más grande ya que el problema de la formación de dendritas no se presenta. Por lo tanto, se puede obtener un electrodo negativo con capacidad superficial mucho más elevada. La combinación de un electrodo negativo de capacidad superficial muy elevada con un electrodo positivo de gran capacidad tal como un electrodo de aire (usando el oxígeno del aire) o un electrodo de azufre por lo tanto puede conducir a la obtención de la batería de densidad de energía másica y volumétrica muy elevada. En una batería de ese tipo, se deposita metal, por ejemplo acero, sobre electrolito cerámicos, por ejemplo por pulverización catódica, en una capa fina para formar un colector de corriente. A continuación, el litio metálico crece entre el colector y electrolito cerámicos.
- En una batería de ese tipo con una densidad de energía másica y volumétrica muy elevada, la reducción de los cationes durante la fase de carga se produce en la superficie de contacto entre el electrolito cerámico y el material activo que es el litio metálico. Por lo tanto, el crecimiento del litio metálico se realiza a partir de esta superficie de contacto siguiendo una única dimensión.
- Sin embargo, el litio metálico puede crecer en forma de una capa densa y uniforme (véase la figura 7) o en forma de una deposición fibrosa o porosa (léase la figura 6). Los inventores han conservado que un electrodo negativo de litio metálico en forma fibrosa o porosa presentaba una resistencia que aumenta rápidamente con el número de ciclos de carga y descarga en comparación con un electrodo negativo de litio metálico en forma densa y uniforme.
- Atribuyen este aumento a una disminución de la superficie activa del electrodo negativo que se determina por la superficie de contacto entre el litio metálico y electrolito sólidos. La disminución de esta superficie comprende la de la capacidad del electrodo negativo y el aumento de la resistencia de la misma. Cuando la capa de líquido creada durante la fase de carga es densa y uniforme, no hay aumento de la resistencia del electrodo negativo y esta se puede usar durante un número de ciclos de carga y descarga más elevado.
- Además, los inventos han observado que el crecimiento de litio en forma fibrosa o porosa (forma poco densa) podía reducir la capacidad del electrodo negativo haciendo que una parte del litio metálico fuera inaccesible durante la fase de descarga: esta parte de litio metálico no se oxida. Por ejemplo, los inventores han analizado un electrodo negativo totalmente descargado y han observado que un 30 % del litio metálico formado durante la fase de carga no era accesible durante la fase de descarga y estaba presente en forma fibrosa o porosa. Esto se debe al hecho de que el líquido metálico ya no está en contacto eficaz con el electrolito sólido y por lo tanto no se puede oxidar en catión Li^+ durante la fase de descarga a nivel de la superficie de contacto. Sobre este mismo electrodo negativo, todas las partes que estaban presentes en forma densa y uniforme con una buena superficie de contacto con el electrolito sólido fueron accesibles durante la fase de descarga y se pudieron consumir totalmente.
- Buscando una solución para este problema, los inventores han descubierto que el uso de un metal amorfo para formar el colector de corriente evita la formación de litio poco denso y sólo se produce el líquido denso. La presente invención se basa en este descubrimiento.
- Los documentos JP2001/250559 y JP2005/209434 divulgan una batería de litio recargable con un electrolito sólido que comprende un ánodo con un colector de aleación amorfa.

Objeto de la invención

- Por consiguiente, la presente invención propone una solución para solucionar los problemas encontrados en la técnica anterior que se ha descrito anteriormente.
- Para esto, la presente invención propone un compartimento anódico para baterías de litio o sodio recargables que comprende:
- un electrolito sólido;
 - un colector depositado sobre el electrolito sólido; y
 - un material activo de litio metálico o de sodio metálico que se ha hecho crecer entre el electrolito sólido y el colector con el fin de formar con el colector un electrodo de litio metálico o de sodio metálico,
- en el que el colector está fabricado con una aleación amorfa con un coeficiente de elongación relativo máximo superior a un 1,8 %.
- En un compartimento anódico de ese tipo, el material activo de litio metálico o de sodio metálico crece en forma densa. Por lo tanto, el electrodo negativo formado por el colector y por el material activo presenta una capacidad específica elevada entre 10 y 500 mAh/cm².
- Otras características opcionales y no limitantes son las siguientes. La aleación amorfa contiene de forma ventajosa menos de un 10 % en número de átomos de Si, Sn o Ag en total. La aleación amorfa es preferentemente $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$, con x comprendido entre 0,25 y 0,75.

El colector se puede presentar en forma de una fina capa de grosor inferior a 1 μm .

El electrolito sólido está fabricado de forma ventajosa con un material cerámico.

5 La presente invención también propone un método para la fabricación de un compartimento anódico para baterías de litio recargables que comprende:

- un electrolito sólido;
- un colector de aleación amorfa; y
- 10 - un material activo de litio metálico o de sodio metálico entre el electrolito sólido y el colector;

el método comprendiendo las etapas de:

- deposición de una aleación amorfa sobre el electrolito sólido para formar el colector;
- 15 - crecimiento de un material activo de litio metálico o de sodio metálico entre el electrolito sólido y el colector obteniendo de ese modo el compartimento anódico.

La aleación amorfa se puede depositar sobre el electrolito sólido por pulverización catódica o pulverización por haz de iones.

20 La aleación amorfa es preferentemente $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$, con x comprendido entre 0,25 y 0,75.

El material activo crece de forma ventajosa entre el electrolito sólido y el colector por deposición electroquímica.

25 El electrolito sólido está fabricado de forma ventajosa con un material cerámico.

La invención propone incluso una batería que comprende un compartimento anódico tal como se ha descrito anteriormente y un cátodo.

30 **Descripción de las figuras**

Otros objetos, características y ventajas aparecerán con la lectura de la descripción ilustrativa que sigue a continuación, en referencia a las figuras dadas a modo de ejemplo y no limitantes, entre las que:

- 35 - la figura 1 es una ilustración esquemática de un compartimento anódico de acuerdo con la invención sin revestimiento;
- la figura 2 es una ilustración esquemática de un compartimento anódico de acuerdo con la invención con revestimiento;
- la figura 3 es una ilustración esquemática de un compartimento anódico de acuerdo con la invención sin revestimiento y que comprende una carcasa;
- 40 - la figura 4 es una ilustración esquemática de un compartimento anódico de acuerdo con la invención con revestimiento y que comprende una carcasa;
- la figura 5 es un diagrama que ilustra de manera esquemática las diferentes etapas del método de fabricación de un compartimento anódico de acuerdo con la invención, con las etapas opcionales siendo indicadas en línea discontinua;
- 45 - la figura 6 es una fotografía que muestra el estado de la superficie de un colector de a cero después de una fase de carga; y
- la figura 7 es una fotografía que muestra el aspecto de un material activo de litio metálico denso.

50 **Descripción detallada de la invención**

En referencia a las figuras 1 a 4, un compartimento anódico para baterías de litio o sodio recargables de acuerdo con la invención se describirá a continuación.

55 Este compartimento anódico **1** comprende un electrolito sólido **2**, un colector **3** sobre el electrolito sólido **2**, y un material activo **4** de litio metálico o de sodio metálico entre el electrolito sólido **2** y el colector **3**. El material activo **4** resulta del crecimiento de litio metálico o de sodio metálico entre estos dos elementos y forma con el colector **3** un electrodo de litio metálico o de sodio metálico.

60 El compartimento anódico **1** tiene su originalidad en que el colector **3** se encuentra en forma de una aleación amorfa. En efecto, como ya se ha indicado anteriormente, los inventores han descubierto que un colector de ese tipo permitía el crecimiento de material activo en forma poco densa.

65 En lo sucesivo, los inventores han querido identificar la causa de este crecimiento en forma poco densa del material activo en los colectores de la técnica anterior. Es de este modo que los inventores han observado que este crecimiento del litio metálico en forma poco densa se produce particularmente allí en donde el colector,

generalmente de acero, depositado sobre el electrolito sólido, y bajo el cual crece el litio metálico, presenta fisuras (véase la figura 6).

5 Los inventores suponen que este crecimiento en forma poco densa se debe al hecho de que en estas zonas de fisuras, el litio metálico no está presionado y por lo tanto tiene tendencia a formarse de manera más anárquica.

10 Para explicar la aparición de las fisuras, los inventores proponen la hipótesis según la cual durante el crecimiento del litio metálico entre el colector y el electrolito sólido se crea una tensión en la superficie del colector orientada de forma colineal a ésta y conduciendo a su ruptura.

15 Una aleación amorfa, a diferencia de una aleación cristalina, presenta la colocación de átomos que hacen que sea irregular a distancia mediana y grande. El colector **3** en la aleación amorfa de la invención no se fisura durante la fase de carga de una batería que comprende el compartimento anódico, lo que permite evitar el crecimiento del material activo en forma poco densa (fibrosa o porosa). Es capaz de deformarse de manera reversible (deformación elástica) para limitaciones importantes comprimiendo el material activo. En efecto, el coeficiente de elongación relativo máximo (ϵ_Y) de una aleación amorfa, igual a la presión (σ_Y) dividida entre el módulo de Young (E), es más elevado que el de un metal o aleación cristalina.

20 La aleación amorfa elegida tiene de forma ventajosa un coeficiente de elongación relativo máximo (ϵ_Y) superior a un 1,8 %.

25 La aleación amorfa está formada de preferencia por metales que no forman aleación con el litio metálico durante una deposición electroquímica de litio metálico a partir del colector **3** en una aleación de ese tipo. Por lo tanto, la aleación amorfa contiene de preferencia en total menos de un 10 % en número de átomos de silicio, estaño y plata.

De forma ventajosa, la aleación amorfa es $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$, con x comprendido entre 0,25 y 0,75, de preferencia, x es igual a aproximadamente 0,4.

30 El colector **3** se presenta en forma de una capa fina, de preferencia de grosor inferior a 1 μm . Por lo tanto el colector **3** es flexible.

35 El colector **3** se relaciona eléctricamente con un conductor electrónico flexible formado por una rejilla o una hoja metálica flexible, de preferencia una rejilla flexible de acero. Esta rejilla metálica flexible reviste al menos una parte, de preferencia la totalidad, de la superficie del colector de corriente. Con el fin de mejorar el contacto eléctrico entre el colector de corriente el conductor electrónico, de preferencia se aplica una laca de plata a nivel de su zona de contacto. El conductor electrónico permite conectar eléctricamente el colector **3** a un elemento exterior al compartimento anódico.

40 El electrolito sólido **2** está fabricado con un material cerámico conductor de cationes alcalinos, por ejemplo líquido o sólido, de preferencia litio.

45 Tales materiales cerámicos conductores de litio se conocen, por ejemplo el LIC-GC (para *Lithium Ion Conducting Glass Ceramic* de la compañía Ohara Inc. Japon). Se trata por ejemplo de cerámicas de fórmula $\text{Li}_{1-x}(\text{M}, \text{Ga}, \text{Al})_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ en la que M representa uno o varios metales elegidos entre Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb, y en la que $0 < x \leq 0,8$ y $0 \leq y \leq 1,0$. En la bibliografía también se conocen otros materiales de este tipo, tal como el LATP de fórmula $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ y se describe en el artículo « The effects of crystallization parameters on ionic conductivity of a lithium aluminum germanium phosphate glass-ceramics » de J. S. Thokchom, Y B. Kumar, , en J. Power Sources, vol. 195, p. 2870, 2010, en el que el LLZ de fórmula $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ y que se describe en el artículo « Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ » de R. Murugan, V. Thangadurai, y W. Weppner, en Angew. Chem. Int. Ed., 46 (2007), p. 7778.

50 Los materiales cerámicos conductores de sodio son por ejemplo materiales de fórmula $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ en la que $0 \leq x \leq 3$. En particular se describen en el documento de patente US6485622 y en el artículo « Comparison of Different Synthesis Methods for Nasicon Ceramics » de N. Gasmi *et al.*, J. of Sol-Gel Science and Technology 4 (3) (1995) p. 231-237, y se conocen en la bibliografía con la denominación Nasicon.

55 El electrolito sólido **2** está de preferencia en forma de una membrana. Su grosor depende de sus otras dos dimensiones. Cuanto más grande es la superficie de la membrana, más elevado de ser el grosor para resistir a las tensiones mecánicas. Además, el rendimiento eléctrico de una batería está gobernado en parte por la resistencia específica del electrolito, et y esta resistencia específica R se expresa con la fórmula:

$$R=(r \cdot e)/A,$$

65 en la que r designa la resistividad del electrolito, e el grosor de la membrana y A el área de su superficie. Por lo tanto, generalmente se buscará el uso, en la medida de lo posible, de los electrolitos sólidos de bajo grosor. El grosor de la membrana está comprendido de forma ventajosa entre 300 μm y 500 μm , de preferencia entre 50 μm Y

160 μm . Estos grosores son adecuados para superficies comprendidas superiores a 1 mm^2 , de preferencia comprendidas entre 1 mm^2 y 400 cm^2 , siempre de preferencia entre 4 cm^2 y 100 cm^2 .

5 El electrolito cerámico **2** se puede revestir sobre al menos una de sus superficies a partir de la cual va a crecer el material activo, en particular cuando éste es litio metálico. Como ejemplos se pueden mencionar, los revestimientos **5** a base de Li_3N , Li_3P , LiI , LiBr , LiF o de oxinitruro de litio y de fósforo (LiPON) (véase por ejemplo X. Yu *et al.*, J. Electrochem. Soc. (1997) 144 (2), página 524) para la conducción del líquido, y por ejemplo de vidrio borosilicatado con adición de Na_2O o de oxinitruro de sodio y de fósforo (NaPON) (véase por ejemplo S. Chun *et al.*, Proc. 124th Meeting Electrochem. Soc. (2008) 195) para la conducción de sodio.

10 El material activo **4** tiene de forma ventajosa un grosor máximo comprendido entre 50 μm y 5 mm, de preferencia comprendida entre 100 μm y 500 μm , al final de la fase de carga.

15 El compartimento anódico **1** puede comprender una carcasa **6** estanca y rígida en la que se encuentran el electrolito sólido **2**, el colector **3** y el material activo **2**. La superficie del electrolito sólido **2** enfrentada a la girada hacia el colector **3** forma al menos en parte una superficie exterior de la carcasa **6**. No importa la forma que tenga la carcasa **6** siempre y cuando permita integrarla en una batería, por ejemplo una forma cilíndrica o de paralelepípedo. Por lo tanto, la carcasa **6** y el electrolito sólido **2** delimitan un espacio interior estanco. La carcasa **6** se puede realizar con resina sintética, de preferencia en una resina termoendurecida o endurecida en frío. La naturaleza química de esta resina no es determinante a condición de que no interactúe de manera desventajosa con los componentes contenidos en el interior del compartimento anódico **1**, y los elementos de la batería en la que se usará el compartimento anódico **1**. Por ejemplo, las resinas de epóxidos, poliésteres insaturados, fenólicos y poliimidadas son adecuadas.

25 En este caso, y de manera ventajosa, el colector **3** reviste casi toda la cara del electrolito sólido **2** pero no totalmente, en particular con el fin de evitar que no entre en contacto con las paredes de la carcasa **6** estanca. En efecto, si el material activo presenta un grosor relativamente grande al final de la fase de carga, y si el colector **3** está en contacto con las paredes interiores de la carcasa **6**, se corre el riesgo de que el colector **3** se deformen y/o se rompa a medida que se aleja del electrolito sólido **2** cuando el material activo **4** crece durante la fase de carga. La superficie del colector **3** sobre el electrolito sólido **2** se dirige de manera que la distancia entre los bordes del colector **3** y las paredes de la carcasa **6** sea de preferencia como máximo igual a varios cientos de micrómetros.

35 Siempre en este caso, el compartimento anódico **1** también puede comprender entonces un elemento resistente que actúa sobre el colector **3** para que éste se vea forzado en la dirección del electrolito sólido **2** permitiendo de este modo la compresión continua del material activo **4**. El elemento resistente puede estar entre una o varias paredes de la carcasa **6** él mismo o en un bloque **7** en forma de material resistente como una espuma. En el segundo caso, el bloque de material resistente ocupa todo el espacio dejado libre en el casete cuando el material activo se ha consumido completamente, es decir, al final de la fase de descarga.

40 El bloque **7** de material resistente es por ejemplo de espumas de poli(cloropreno) (también denominado Néoprène®, de preferencia las espumas de neopreno comercializadas con la denominación Bulatex®, en particular Bulatex C166, por la compañía Hutchinson. Otro ejemplo podría ser el producto Sylomer® G, una espuma de poli (éter uretano) comercializada por la compañía Plastiform's.

45 A continuación se describirá una batería que comprende el compartimento anódico que se ha descrito anteriormente.

Esta materia comprende, además del compartimento anódico, un electrodo positivo, opcionalmente un electrolito líquido.

50 El electrodo positivo puede ser por ejemplo un electrodo de aire o un electrodo que usará azufre.

55 Cuando el electrodo positivo es un electrodo de aire, éste se forma de preferencia con un material poroso conductor de electrones. Este material poroso es por ejemplo un compuesto de negro de carbono, de un catalizador a base de óxido de manganeso o de cobalto, de un aglutinante hidrófobo tal como HFP (hexafluoropropileno) o PTFE (politetrafluoroetileno), y de un colector de corriente tal como un colector en forma de una rejilla de níquel. Un polímero conductor de aniones se puede añadir en el electrodo tal como se describe en el documento de patente WO 2010/128242 A1, en particular cuando electrolito es acuoso. Este polímero tiene la función de impedir la carbonatación del electrolito acuoso por el CO_2 contenido en el aire. El aglutinante hidrófobo tiene la doble función de producir una estructura porosa integra mecánicamente a partir de un polvo en el que la percolación electrónica se asegura por contacto entre los granos de carbono, y que es suficientemente hidrófobo como para impedir que el electrolito atraviese el electrodo cuando éste es líquido.

65 Esta batería es por ejemplo una batería de litio-aire o de sodio-aire o incluso de litio-azufre. O cualquier material que use un ánodo de litio metálico o sodio metálico.

ES 2 708 995 T3

En referencia a la figura 5, a continuación se describe un método para la fabricación de un compartimento anódico tal como se ha presentado anteriormente.

5 Este método comprende la deposición de una aleación amorfa sobre el electrolito sólido para formar el colector y el crecimiento de un material activo de litio metálico o de sodio metálico entre el electrolito sólido y el colector obteniendo de ese modo el compartimento anódico.

10 La aleación amorfa se puede depositar sobre el electrolito sólido por pulverización catódica o por pulverización por haz de iones.

15 En el caso de una pulverización catódica, el material del objetivo principal usado puede ser directamente la aleación que se desea depositar sobre el electrolito sólido, el material puede ser cristalino o ya amorfo. Por el contrario se pueden usar varios objetivos principales y por lo tanto número máximo es el número de elementos metálicos que componen la aleación amorfa que se desea depositar sobre el electrolito sólido. En el caso en el que el número de objetivos principales sea inferior al número de elementos metálicos que componen la aleación amorfa, al menos uno de los objetivos principales está formado por una aleación. Se entiende que la definición de elemento metálico incluye todos los elementos químicos de transición así como el acero. Por ejemplo, el material del objetivo principal es una aleación de CuZr amorfo o cristalino. Otro ejemplo, se usan dos objetivos principales, uno de Cu y el otro de Zr.

20 La aleación amorfa se deposita sobre el electrolito sólido hasta conseguir un grosor inferior a 2 μm , de preferencia comprendido entre 200 y 400 nm.

25 El crecimiento del material activo entre el electrolito sólido y el colector se puede realizar de la siguiente manera. La cara del electrolito sólido no girada hacia el colector se pone en contacto, al menos en parte, con un electrolito líquido que contienen los cationes del metal alcalino que formará el material activo. A continuación se aplica un potencial reductor entre el colector y un electrodo positivo sumergido en el electrolito líquido que contienen los cationes del metal alcalino. El potencial reductor se mantiene entre el colector y el electrodo positivo durante un periodo de tiempo suficiente para que el material activo crezca entre el electrolito sólido y el colector hasta un grosor deseado.

35 El electrolito líquido puede ser, por ejemplo, LiOH para un material activo de litio metálico, o NaOH para un material activo de sodio metálico. La concentración de LiOH o NaOH es de preferencia al menos igual al 1 mol/l y puede variar hasta saturación incluso por encima de esta.

El electrodo positivo usado para el crecimiento de litio metálico o de sodio metálico puede ser un electrodo de metal o aleación estable en el electrolito líquido usado y con los potenciales de oxidación de los iones del electrolito líquido.

40 El potencial reductor aplicado se mantiene de preferencia en un valor comprendido entre -3,1 V y -3,6 V con respecto a un electrodo de referencia de Hg/HgO/KOH 1 M en el electrolito líquido. En efecto este potencial debe ser lo suficientemente elevado en valor absoluto como para que el ion alcalino se reduzca en metal alcalino. De preferencia con la intensidad de la corriente está comprendida entre 0,1 mAh/cm² y 100 mAh/cm².

45 En el caso en el que se prevé un revestimiento sobre el electrolito sólido, este se deposita sobre el electrolito sólido antes de la deposición de la aleación amorfa por pulverización catódica por ejemplo.

50 En el caso en el que el compartimento anódico se presenta en forma de una carcasa, la carcasa se sumerge alrededor del conjunto constituido por el electrolito sólido, opcionalmente el revestimiento, el material activo, el colector y opcionalmente el bloque de material resistente.

REIVINDICACIONES

1. Compartimento anódico para baterías de litio o sodio recargables que comprende:
- 5 - un electrolito sólido;
 - un colector depositado sobre el electrolito sólido; y
 - un material activo de litio metálico o de sodio metálico que se ha hecho crecer entre el electrolito sólido y el colector con el fin de formar un electrodo de litio metálico o de sodio metálico con el colector,
- 10 en el que el colector es una aleación amorfa,
caracterizado por que la aleación amorfa tiene un coeficiente de elongación relativo máximo superior a un 1,8 %.
2. Compartimento anódico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la aleación amorfa contiene en total menos de un 10 % en número de átomos de Si, Sn y Ag.
- 15 3. Compartimento anódico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la aleación amorfa es Cu_xZr_{1-x} , con x comprendido entre 0,25 y 0,75.
- 20 4. Compartimento anódico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el colector se presenta en forma de una fina capa de grosor inferior a 1 μm .
- 25 5. Compartimento anódico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el electrolito sólido está fabricado con un material cerámico.
- 30 6. Método para la fabricación de un compartimento anódico para baterías de litio recargables que comprende:
- un electrolito sólido;
 - un colector de aleación amorfa; y
 - un material activo de litio metálico o de sodio metálico entre el electrolito sólido y el colector;
- 35 el método comprendiendo las etapas de:
- deposición de una aleación amorfa sobre el electrolito sólido para formar el colector;
 - crecimiento de un material activo de litio metálico o de sodio metálico entre el electrolito sólido y el colector obteniendo de ese modo el compartimento anódico, **caracterizado por que** la aleación amorfa tiene un coeficiente de elongación relativo máximo superior a un 1,8 %.
- 40 7. Método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la aleación amorfa se deposita sobre el electrolito sólido por pulverización catódica o pulverización por haz de iones.
- 45 8. Método de acuerdo con la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que la aleación amorfa es Cu_xZr_{1-x} , con x comprendido entre 0,25 y 0,75.
- 50 9. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el material activo se hace crecer entre el electrolito sólido y el colector por deposición electroquímica.
10. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 9, en el que el electrolito sólido está fabricado con un material cerámico.
11. Batería que comprende un cátodo, un electrolito líquido y un compartimento anódico de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.

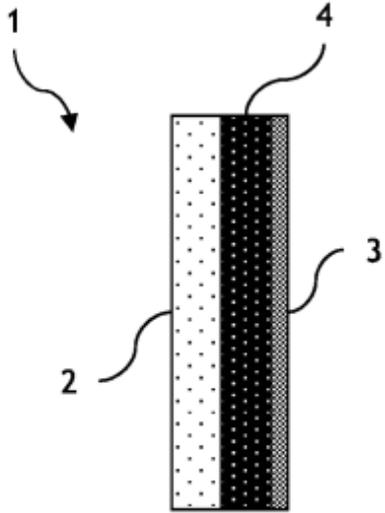


FIG. 1

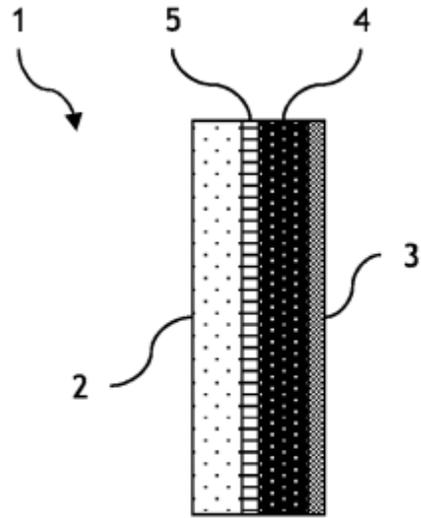


FIG. 2

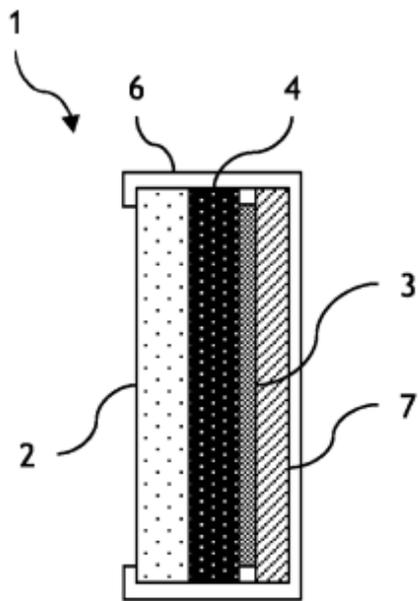


FIG. 3

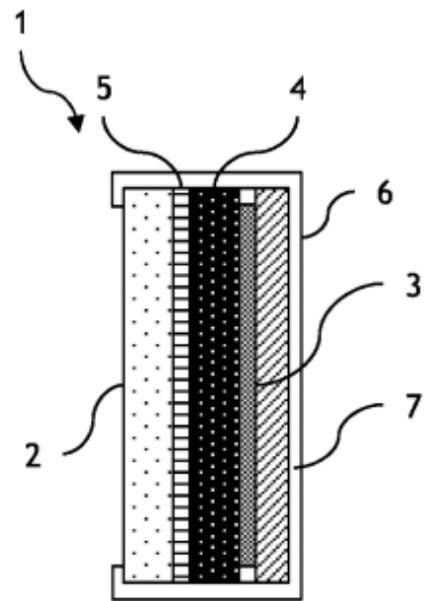


FIG. 4

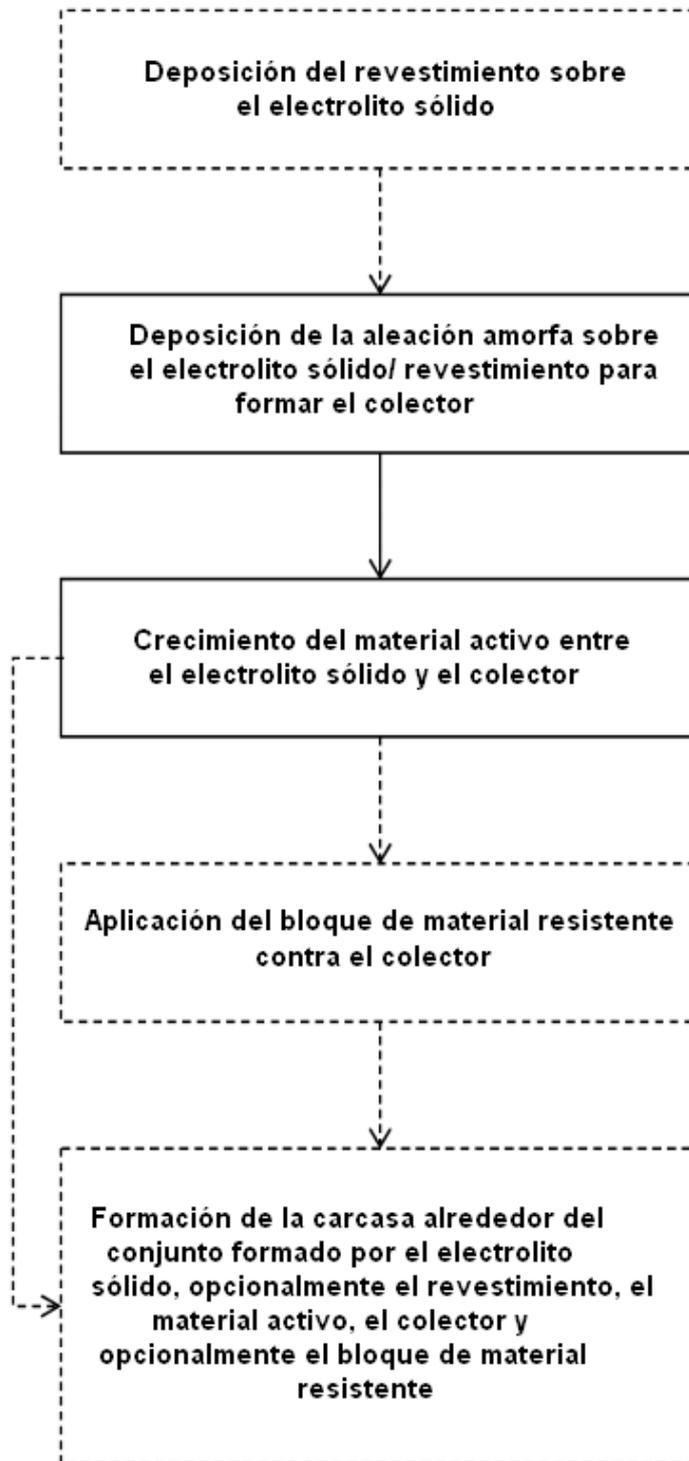


FIG. 5

