

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 205**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0563	(2010.01)	H01M 4/136	(2010.01)
H01M 4/36	(2006.01)	H01M 4/1397	(2010.01)
H01M 4/583	(2010.01)	H01M 4/62	(2006.01)
H01M 10/056	(2010.01)		
H01M 4/02	(2006.01)		
H01M 4/04	(2006.01)		
H01M 4/58	(2010.01)		
H01M 4/80	(2006.01)		
H01M 10/0525	(2010.01)		
H01M 4/587	(2010.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2011** **E 17152622 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019** **EP 3208869**

54 Título: **Celda electroquímica recargable**

30 Prioridad:

12.02.2010 EP 10001458

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.06.2020

73 Titular/es:

**INNOLITH ASSETS AG (100.0%)
Hirzbodenweg 95
4052 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**ZINCK, LAURENT;
PSZOLLA, CHRISTIAN;
RIPP, CHRISTIANE;
BORCK, MARKUS y
WOLLFARTH, CLAUDIA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 764 205 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

Celda electroquímica recargable

La invención se refiere a una celda de batería de litio recargable con un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito que contiene una sal conductiva.

5 Las celdas de batería recargables son de gran importancia en muchos campos técnicos. En muchos casos, se utilizan para aplicaciones en las cuales solo son necesarias corrientes relativamente bajas, tal como, por ejemplo, en los teléfonos móviles. También existe un gran requerimiento de celdas de batería para aplicaciones de alta corriente, siendo de especial importancia los sistemas de propulsión eléctricos para vehículos. La presente invención se refiere, en particular, a celdas que también son adecuadas para aplicaciones de alta corriente.

10 Un requisito importante es una alta densidad de energía. La celda debe contener la cantidad más grande posible de energía eléctrica por peso unitario y volumen. El litio es particularmente ventajoso como un metal activo en este respecto.

15 En la práctica, las celdas recargables son casi exclusivamente celdas de iones litio. Su electrodo negativo se compone de cobre revestido con carbono, en que los iones litio se insertan durante la carga. El electrodo positivo también se compone de un material de inserción, que es adecuado para absorber iones del metal activo. Por norma general, el electrodo positivo se basa en óxido de litio-cobalto, que es revestido sobre un elemento recolector de corriente hecho de aluminio. Ambos electrodos son muy delgados (un espesor generalmente menor que 100 μm). Durante la carga, los iones del metal activo son extraídos del electrodo positivo e insertados en el electrodo negativo. El proceso inverso tiene lugar durante la descarga. El transporte de los iones entre los electrodos es realizado por el electrolito, que proporciona la movilidad de iones requerida. Las celdas de iones litio contienen un electrolito que consiste en una sal de litio (p. ej., LiPF_6) disuelta en un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes (p. ej., basada en carbonato de etileno). En lo sucesivo, las celdas también serán referidas como "celdas de iones litio orgánicas".

25 Las celdas de iones litio orgánicas son problemáticas con respecto a la seguridad. Los riesgos de seguridad los presenta en particular el electrolito orgánico. Si una celda de iones litio comienza a arder o incluso explota, el disolvente orgánico del electrolito forma el material combustible. Con el propósito de evitar estos riesgos, es necesario tomar medidas adicionales, particularmente con respecto a la regulación exacta de los procesos de carga y descarga y con respecto a las medidas de seguridad adicionales en la construcción de baterías. Por ejemplo, la celda contiene componentes que se funden en el caso de un fallo e inundan la batería con plástico fundido. Sin embargo, estas medidas conducen a costes incrementados y a un aumento del volumen y del peso, reduciendo de ese modo la densidad de energía.

30 Los problemas son particularmente graves si las celdas de batería deben ser desarrolladas para aplicaciones de alta corriente. Los requisitos con respecto a la estabilidad y seguridad de operación a largo plazo son particularmente altos en este caso. Como "celdas de alta corriente" se designan en este documento celdas que (a un voltaje nominal) tienen una capacidad de carga de corriente referida al área de electrodo (en lo sucesivo "capacidad de carga de corriente específica de superficie") de por lo menos 10 mA/cm^2 , preferentemente por lo menos 50 mA/cm^2 y de manera especialmente preferente por lo menos 150 mA/cm^2 .

35 Existe una gran necesidad de celdas de batería recargables mejoradas que satisfagan en particular los siguientes requisitos:

- 40 - Datos de energía eléctrica muy buenos, en particular densidad de energía alta y simultáneamente corrientes extraíbles altas (densidad de energía).
- Seguridad, también bajo las difíciles condiciones ambientales en un vehículo.
- Vida útil elevada, en particular un gran número de ciclos útiles de carga y descarga.
- El precio más bajo posible, es decir, materiales económicos y procedimientos de producción con complejidad mínima.
- Otros requisitos importantes para la práctica tal como capacidad de sobrecarga y capacidad de descarga profunda.

45 La invención se basa en el problema técnico de proporcionar una celda de batería que - considerada en conjunto - satisfaga estos requisitos parcialmente contradictorios mejor que hasta el momento.

El problema técnico se resuelve mediante el objeto de las reivindicaciones independientes 1, 11 y 14. Además, se da a conocer una celda de batería de litio recargable electroquímica, con una carcasa, un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito que contiene una sal conductiva,

50 en donde

el electrolito se basa en SO_2 y

el electrodo positivo contiene un material activo con la composición $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{M}''_z(\text{XO}_4)_a\text{F}_b$, en donde

M' es al menos un metal, elegido del grupo consistente en los elementos Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn,

M'' es al menos un metal, elegido del grupo consistente en los metales de los grupos II A, III A, IV A, V A, VI A, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB y VIIB,

5 X se elige del grupo consistente en los elementos P, Si y S,

x es mayor que 0,

y es mayor que 0,

z es mayor que o igual a 0,

a es mayor que 0 y

10 b es mayor que o igual a 0.

Preferiblemente, el material activo es un fosfato, el componente X es, por lo tanto, fósforo. De manera particularmente preferida, el metal M' es hierro. De acuerdo con una forma de realización preferida adicional, a es igual a 0, por lo tanto, el material activo no contiene flúor.

15 "Al menos un metal" se ha de entender en el sentido de que los componentes M' y M'' se pueden componer de dos o más de los metales mencionados. Los sufijos y y z se refieren en esta caso a la totalidad de los metales que se representan por M' o bien M''. Naturalmente, debe tenerse en cuenta la condición de la neutralidad de carga. La suma de las cargas positivas de los componentes Li, M' y M'' debe ser, por lo tanto, igual a la suma de las cargas negativas de los componentes (XO₄) y (eventualmente) F.

20 Por motivos de simplificación, en lo sucesivo y de manera representativa también para los otros compuestos que caen bajo la definición arriba mencionada, y sin limitación de la generalidad, se hará referencia a fosfato de litio y hierro y para ello se utilizará la abreviatura "LEP".

25 En el contexto de la invención, la expresión "electrolito basado en SO₂" (SO₂ based electrolyte) designa un electrolito que contiene SO₂ no solo en una concentración baja como un aditivo, sino en que el SO₂ hace posible por lo menos en algún grado la movilidad de los iones de la sal conductiva contenida en el electrolito, asegurando de esa manera el transporte de carga. Preferiblemente, el electrolito está esencialmente libre de materiales orgánicos, por lo cual "esencialmente" se debe entender en el sentido de que la cantidad de cualquier material orgánico presente sea tan pequeña que no represente ningún riesgo de seguridad. Las celdas de litio con un electrolito basado en SO₂ se designan en lo sucesivo como celdas de Li-SO₂.

Desde hace mucho tiempo ha habido discusiones acerca de los electrolitos basados en SO₂ para celdas de litio. En

30 (1) "Handbook of Batteries", David Linden (Editor), 2ª edición McGraw-Hill, 1994

se enfatiza particularmente la alta conductividad iónica de un electrolito inorgánico basado en SO₂. Se establece que este electrolito también es ventajoso con respecto a otros datos eléctricos. Se establece además en el mismo que los sistemas con un electrolito basado en SO₂ han estado bajo investigación durante largo tiempo y aun son de interés para aplicaciones especiales. Sin embargo, la aplicabilidad comercial adicional está limitada, en particular puesto que el electrolito es tóxico y sumamente corrosivo.

35 el electrolito es tóxico y sumamente corrosivo.

Las celdas de batería con electrolitos de SO₂ se describen, por ejemplo, en los siguientes documentos:

(2) Patente de los Estados Unidos 5.213.914

(3) documento WO 00/44061 y Patente de los Estados Unidos 6.709.789

(4) documento WO 00/79631 y Patente de los Estados Unidos 6.730.441

40 (5) documentos WO 2005/031908 y US 2007/0065714

(6) L. Zinck *et al.* "Purification process for an inorganic rechargeable lithium battery and new safety concepts", J. Appl. Electrochem., 2006, 1291-1295

(7) documento WO 2008/058685 y Solicitud de Patente de los Estados Unidos 2010/0062341

(8) documento WO 2009/077140

45 En los ejemplos de realización de estos documentos, los electrodos positivos siempre se emplean a base de un óxido metálico de litio, en particular a base de óxido de litio-cobalto.

Los fosfatos de metal de litio también se conocen desde hace tiempo como un material de electrodo positivo para las celdas de iones litio con electrolitos orgánicos. Sobre investigaciones experimentales iniciales se informa en

(9) Patente de los Estados Unidos 5.910.382

- (10) Padhi *et al.* "Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries" J. Electrochem. Soc., 1997, 1188-1194

En los documentos (9) y (10) se investigan materiales de cátodo para celdas de litio que contienen el polianión $(\text{PO}_4)^{3-}$. La investigación se refiere a compuestos con los metales Mn, Fe, Co y Ni que están presentes en dos diferentes estructuras, a saber la estructura de olivino y la estructura de NASICON. Se describe la influencia de las estructuras sobre la inserción de litio y se informa sobre experimentos con celdas de baterías con las cuales se realizó un número pequeño de ciclos de carga (máximo de 25 ciclos).

Los documentos (9) y (10) también enfatizan los problemas que están asociados con el uso de electrodos de LEP en celdas de iones litio. Ya para un voltaje de la celda de solo 3,5 V se describe una densidad de corriente muy pequeña específica de superficie de 0,05 mA/cm². En comparación, el voltaje de la celda con un electrodo de óxido de litio-cobalto es 4 V, es decir, aproximadamente 14 % más alto. Adicionalmente, la conductividad eléctrica del LEP es muy mala. Esto conduce a una disminución significativa en el voltaje de la celda aun con densidades de corriente bajas. La capacidad de las celdas también muestra una fuerte dependencia en la densidad de corriente y desciende a valores de menos de 0,2 mA/cm² que hacen que la celda sea ampliamente inútil aun con una densidad de corriente específica de superficie.

De acuerdo con

- (11) la Patente de los Estados Unidos 7.338.734

estos problemas se pueden resolver en una celda de iones litio con electrolito orgánico, al agrandar el área superficial específica del material activo del electrodo positivo (con otras palabras, el material se compone de partículas muy pequeñas) y utilizar en lugar de un fosfato de litio-hierro puro un material que esta dopado con uno de los elementos de los grupos II A, III A, IV A, V A, VI A y III B del Sistema Periódico, en particular niobio.

Con ello, en comparación con las celdas de iones litio orgánicas que son conocidas previamente con un electrodo de LEP positivo, se alcanzan datos eléctricos esencialmente mejorados. Sin embargo, la fabricación de las celdas es muy compleja, particularmente debido al dopado requerido del material de LEP, debido a la producción de fracciones de LEP muy finas, debido a la fundición de capas de electrodo delgadas (en forma de película) y debido al montaje de las celdas con las capas de electrodo delgadas. En los documentos WO 2008/147751 A1, WO 02/103827 A2 y US 2006/199080 A1 se describe el estado de la técnica relevante adicional.

En el contexto de la presente divulgación se constató, sorprendentemente, que los datos de energía eléctrica muy buenos, también para aplicaciones de alta corriente, se pueden lograr de una manera considerablemente más sencilla si se emplea un electrodo de LEP positivo en una celda de Li-SO₂. A este respecto, es posible utilizar fosfato de hierro-litio incluso sin dopado y aun garantizar una alta capacidad de carga de corriente. Tampoco es necesario utilizar un LEP de grano extremadamente fino. En el contexto de la invención, se emplea ventajosamente un LEP con un área superficial específica no mayor que 40 m²/g, medida de acuerdo con el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), pudiendo utilizarse ventajosamente incluso materiales con a lo sumo 30 m²/g e incluso materiales con a lo sumo 15 m²/g. El tamaño de partícula promedio preferido es por lo menos 0,2 µm, pudiéndose utilizar ventajosamente también materiales con un tamaño de partícula promedio de por lo menos 0,5 µm, por lo menos 1 µm o incluso por lo menos 2 µm.

El electrodo positivo dado a conocer es preferentemente poroso. Sin embargo, preferentemente, la porosidad no debería ser demasiado alta. Por lo tanto, son particularmente preferidos los siguientes valores máximos para la porosidad, en este orden: 50 %, 45 %, 40 %, 35 %, 30 %, 25 %, 20 %.

En funcionamiento, los poros del electrodo positivo son llenados de preferencia por completo con electrolito. Como sales conductivas del electrolito se adecuan, en particular, aluminatos, haluros, oxalatos, boratos, fosfatos, arseniatos y galatos de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo. En el contexto de la invención se emplea preferentemente un tetrahaloaluminato de litio y de manera especialmente preferente un tetracloroaluminato de litio.

El electrolito contiene preferentemente por lo menos 2,0 moles de SO₂ por mol de sal conductiva, siendo adicionalmente preferidos los siguientes valores en este orden: por lo menos 2,5 moles de SO₂ por mol de sal conductiva, por lo menos 3,0 moles de SO₂ por mol de sal conductiva, por lo menos 4,0 moles de SO₂ por mol de sal conductiva. En el contexto de la invención se comprobó que, sorprendentemente, es ventajoso un electrolito con una concentración relativamente baja de sal conductiva a pesar de la presión de vapor resultante más alta, en particular con respecto a la estabilidad a lo largo de un número grande de ciclos.

Una celda es particularmente ventajosa si el espesor del electrodo positivo es de por lo menos 0,25 mm, preferentemente por lo menos 0,3 mm, más preferentemente por lo menos 0,4 mm, aún más preferentemente por lo menos 0,5 mm y de manera especialmente preferente por lo menos 0,6 mm. En este caso, la cantidad de material activo con respecto a la superficie del electrodo positivo ("carga") también debería ser alta. Preferiblemente, asciende por lo menos a 30 mg/cm², siendo aún más preferidos los siguientes valores, en este orden: 40 mg/cm², 60 mg/cm², 80 mg/cm², 100 mg/cm², 120 mg/cm² y 140 mg/cm².

Ventajas esenciales están asociadas con el gran espesor del electrodo positivo y la carga correspondientemente alta con el material activo. En particular, la capacidad referida al área del electrodo positivo ("capacidad específica de superficie") es muy alta. La capacidad teórica de LEP es 169 mAh/g. En una prueba experimental de la divulgación, se comprobó que este valor teórico se logra en una aproximación muy buena (más de 90 %) en una celda de Li-SO₂.
 5 La capacidad específica de superficie del electrodo positivo es preferentemente por lo menos 5 mAh/cm², siendo aún más preferidos los siguientes valores mínimos, en este orden: 7,5 mAh/cm², 10 mAh/cm², 12,5 mAh/cm², 15 mAh/cm², 20 mAh/cm², 25 mAh/cm².

En el contexto de la divulgación se comprobó que al combinar un electrodo de LEP y un electrolito a base de SO₂ es posible fabricar una celda de batería electroquímica que esta esencialmente mejorada con respecto a los requisitos combinados descritos anteriormente, las celdas son particularmente adecuadas para aplicaciones relacionadas con la electromovilidad (vehículos de baterías e híbridos, por ejemplo):
 10

- La elevada carga del electrodo positivo y la alta capacidad específica de superficie ligada a ello permiten la fabricación de celdas que tengan una alta capacidad total con un área de electrodo relativamente pequeña. La carga puede exceder claramente de los valores mínimos establecidos anteriormente y puede alcanzar un valor mayor que 100 mg/cm². Entonces se requiere un área de solo 60 cm² para una capacidad de 1 Ah. El área de electrodo requerida es un factor 3 veces menor que para los electrodos de LEP convencionales descritos para las celdas de iones litio orgánicas, los cuales tienen un espesor de 50 a 90 μm y una carga de superficie de 4 a 6 mAh/cm² y, por consiguiente, requieren un área de electrodo total de 170 a 250 cm² para proporcionar una capacidad de 1 Ah. Como resultado del área reducida del electrodo positivo, se requiere también menos área del separador y del electrodo negativo. Adicionalmente, p. ej., en el caso de celdas prismáticas con varios electrodos, se requiere un número más pequeño de lengüetas recolectoras de corriente para la conexión con las terminales de la celda, y la interconexión de los electrodos en el alojamiento es esencialmente más simple con un pequeño número de electrodos.
 15
 20

- La capacidad de carga de corriente es muy alta. Los electrodos positivos descritos pueden proporcionar, por ejemplo, una densidad de corriente específica de superficie de 300 mA/cm².
 25

- Por lo menos 90 % de la capacidad teórica del electrodo positivo se puede utilizar en la práctica. Por lo tanto, los iones litio pueden ser extraídos casi completamente del electrodo positivo durante la carga e insertados en el electrodo positivo nuevamente durante la descarga. De acuerdo con la invención también permite obtener buenos valores con respecto a la dependencia de la capacidad en la capacidad de carga de corriente. Con otras palabras, una gran parte de la capacidad original de la celda aún está disponible para la alta carga de corriente. En conjunto - durante la vida útil de la celda - la capacidad prácticamente útil de la celda descrita es más alta que con un electrodo de óxido de litio-cobalto, aunque la capacidad teórica del LEP solo sea de 60 % en comparación con el óxido de litio-cobalto.
 30

- Es posible el alto número de ciclos de carga y descarga requerido para aplicaciones de electromovilidad. Se lograron más de 9000 ciclos completos en la prueba experimental.
 35

- No es necesario regenerar el electrolito al sobrecargar la celda, tal como se describe, por ejemplo, en el documento (8). Con ello, la eficiencia coulométrica se incrementa. Sin embargo, la celda descrita tiene capacidad de sobrecarga si ésta se requiere en una aplicación específica.
 40

- La auto-descarga de la celda descrita es excepcionalmente baja. Por lo tanto, se puede almacenar durante un largo periodo en estado cargado y se puede utilizar inmediatamente sin renovar la carga. Adicionalmente, se elimina el riesgo de seguridad de la "inestabilidad térmica" asociada con la auto-descarga, como se describe, por ejemplo, en el documento (2).
 45

- La estabilidad de un electrodo de carbono negativo, tal como se utiliza preferentemente en el contexto de la divulgación, se mejora esencialmente. El electrodo negativo puede ser fabricado incluso sin un aglutinante.
 50

- No es necesario utilizar una porción relativamente alta de mejorador de la conductividad basado en carbono en el material activo del electrodo positivo, tal como se describe en los documentos (9), (10) y (11). Más bien, son suficientes cantidades relativamente pequeñas de mejorador de la conductividad. El contenido de carbono del electrodo positivo es preferentemente menor que el 10 % en peso, siendo preferidos adicionalmente los siguientes valores mínimos, en este orden: 7 % en peso, 5 % en peso, 2 % en peso.
 45

- La porción de aglutinante también puede ser muy baja. El electrodo positivo contiene preferentemente a lo sumo 10 % de aglutinante, siendo preferidos adicionalmente los siguientes valores, en este orden: 7 % en peso, 5 % en peso, 2 % en peso.
 50

Basándose en las informaciones disponibles sobre la base de la invención, no se podría esperar que una celda de Li-SO₂ con LEP como material activo del electrodo positivo fuera funcional e incluso particularmente ventajosa.

- Como se menciona, el voltaje de celda de una celda de iones litio con LEP se encuentra casi 15 % por debajo del voltaje de celda de una celda de iones litio con óxido de litio-cobalto. Por consiguiente, se debe esperar un correspondiente empeoramiento de la densidad de energía.
- 5 - En los documentos publicados hasta ahora sobre celdas de Li-SO₂ se representó siempre un electrodo positivo a base de un óxido, particularmente óxido de litio-cobalto, como ideal en combinación con el electrolito de SO₂. En el documento (5), se recomendó un proceso de limpieza activador para mejorar las propiedades del electrodo.
- Los electrodos están en contacto con el electrolito en la celda y, por lo tanto, pueden reaccionar en principio solo con el electrolito. Por lo tanto, el electrolito es decisivo para las posibles reacciones de los materiales contenidos en los electrodos. Una propiedad problemática de un electrolito a base de SO₂, como ya se describió en el documento (1), es su alta corrosividad. El comportamiento químico del LEP en un electrolito orgánico no dice nada acerca de su estabilidad en un electrolito inorgánico a base de SO₂ fundamentalmente diferente. Dado que el óxido de litio-cobalto se ha acreditado en una celda de Li-SO₂, se buscaron alternativas, si acaso, en compuestos de óxido químicamente relacionados.
- 10 - Se considera como ventaja más importante de un electrolito a base de SO₂ su buena conductividad. Por otra parte, se sabía que el LEP es un material de electrodo de conducción muy pobre. Partiendo de esto, parecía ilógico, cuando se desarrollaba una celda de batería también para aplicaciones de alta corriente, combinar un electrolito que fuese ventajoso con respecto a la resistencia interna de la celda con un material de electrodo que sea obviamente desventajoso a este respecto.
- 15 - Ya se apuntó en el documento (1) que la selección de materiales de electrodo positivo para una celda de Li-SO₂ está restringida a compuestos que son reducidos a potenciales por encima del potencial de reducción de SO₂. Puesto que el potencial de reducción de LEP con 2,9 V es considerablemente más bajo que el del óxido de litio-cobalto (3,5 V), solo queda un intervalo de voltaje reducido, dentro del cual la celda debe ser cargada y descargada completamente de manera preferible. Cuando se somete a prueba el LEP en una celda orgánica de acuerdo con los documentos (9) y (10), solo aproximadamente 60 % del litio se extrajo del LEP, aunque la carga y descarga tuvieron lugar con una densidad de corriente específica de superficie extremadamente baja de 50 µA/cm².
- 20 -
- 25 -

Tanto el electrodo positivo a base de LEP como el electrodo negativo a base de carbono son electrodos de intercalación que alojan en su estructura reticular el metal activo litio durante la carga o bien descarga. A electrodos de intercalación de este tipo, y generalmente también a otros electrodos de inserción que son adecuados para alojar en su interior litio, se refiere una ejecución preferida de la divulgación, de acuerdo con la cual por lo menos uno de los electrodos en las celdas de batería con un electrolito a base de SO₂ es un electrodo de inserción adecuado para el alojamiento de iones litio, el cual es tratado previamente para reducir las capas de recubrimiento. Una forma de realización de este tipo es ventajosa para la celda de batería de litio recargable, descrita anteriormente, con un electrodo positivo de LEP, pero también es de importancia para todos los electrodos de inserción en un electrolito a base de SO₂.

El tratamiento previo para la reducción de capas de recubrimiento se refiere a la formación de capas de recubrimiento sobre la superficie de electrodos de inserción durante los ciclos de carga iniciales. La formación de capas de recubrimiento no solo consume corriente de carga, sino que también conduce a un consumo irreversible de componentes activos del sistema de la batería y, de esta manera, a una reducción en la capacidad durante la vida útil restante de la batería. La pérdida de capacidad asociada con la formación de capas de recubrimiento se reduce por medio del tratamiento previo para la reducción de capas de recubrimiento.

La divulgación se ilustra con mayor detalle a continuación por medio de las Figuras. Las particularidades representadas y descritas pueden usarse individualmente o en combinación para crear ejecuciones preferidas de la invención. Muestran:

- la Figura 1, una representación en sección transversal de una celda de batería;
- la Figura 2, una representación en sección transversal de una espuma de metal adecuada para la invención;
- la Figura 3, una representación en sección transversal de un electrodo positivo;
- la Figura 4, la dependencia de la capacidad de descarga del número de ciclos para un experimento realizado con un electrodo positivo;
- 50 la Figura 5, la dependencia de la capacidad de descarga en la velocidad de descarga para un experimento realizado con un electrodo positivo en comparación con los resultados publicados;
- la Figura 6, la dependencia de la resistencia eléctrica de un electrodo del número de ciclos para un experimento realizado con un electrodo positivo;

- la Figura 7, la dependencia de la capacidad del número de ciclos para un experimento realizado con dos diferentes electrodos positivos;
- la Figura 8, la dependencia de la capacidad del número de ciclos para un experimento adicional realizado con dos diferentes electrodos positivos;
- 5 la Figura 9, la dependencia de la capacidad de descarga en el número de ciclos para un experimento realizado con dos diferentes electrodos positivos;
- la Figura 10, la dependencia de la capacidad del número de ciclos para un experimento de larga duración;
- la Figura 11, la dependencia de la tensión eléctrica de la capacidad de carga para tres electrodos negativos tratados previamente de manera diferente.
- 10 El alojamiento 1 de la celda de batería 2 recargable mostrado en la Figura 1 incluye una disposición de electrodos 3 que incluye varios (tres en el caso mostrado) de electrodos positivos 4 y varios (cuatro en el caso mostrado) de electrodos negativos 5. Los electrodos 4, 5 están conectados de la manera usual con los contactos terminales 9, 10 correspondientes de la batería por medio de contactos de electrodos 6, 7. La celda es llenada de este modo con un electrolito a base de SO₂, no representado en las Figuras, de tal manera que el electrolito penetra preferentemente por completo dentro de todos los poros, particularmente dentro de los electrodos 4, 5.
- 15 Los electrodos 4, 5 están configurados planos de una forma habitual, es decir, como capas que tienen un espesor que es pequeño en relación con su extensión en superficie. Están separados entre sí por separadores 11. El alojamiento 1 de la celda prismática representada es esencialmente paralelepípedica, extendiéndose los electrodos y las paredes representadas en sección transversal en la Figura 1 perpendicularmente al plano de dibujo y discurren esencialmente rectos y planos. Sin embargo, la celda también se puede diseñar como una celda enrollada helicoidalmente.
- 20 Los electrodos 4, 5 presentan, como es habitual, un elemento recolector de corriente, que se compone de metal y sirve para posibilitar la conexión electrónicamente conductiva requerida del material activo del electrodo respectivo. El elemento recolector de corriente está en contacto con el material activo que participa en la reacción del electrodo respectivo. Preferentemente, el elemento recolector de corriente del electrodo positivo, de manera particularmente preferida también el elemento recolector de corriente del electrodo negativo, está configurado en forma de una estructura metálica, porosa, tridimensional, particularmente en forma de una espuma de metal. La expresión "estructura metálica, porosa, tridimensional" designa en este contexto cada una de las estructuras hechas de metal que no solo se extiende como una chapa delgada a lo largo de la longitud y anchura del electrodo plano, sino que también se extiende a lo largo de su dimensión de espesor, y la cual es porosa de tal manera que el material activo del electrodo puede incorporarse en los poros.
- 25 La Figura 2 muestra una imagen de microscopio electrónico de una superficie en sección transversal de una estructura de espuma de metal adecuada para la invención. Basándose en la escala indicada, se reconoce que los poros P tienen en promedio un diámetro mayor que 100 μm, es decir, son relativamente grandes. En lugar de la espuma de metal, también es posible utilizar una estructura metálica, tridimensional, diferente, por ejemplo en forma de un velo de metal o tejido de metal.
- 30 Durante la fabricación del electrodo, el material de LEP se incorpora en la estructura porosa del elemento recolector de corriente de tal manera que llena uniformemente sus poros a lo largo de todo el espesor de la estructura metálica. El material se prensa luego bajo alta presión, el espesor después del proceso de prensado es preferentemente no mayor que 50 %, de manera especialmente preferida no mayor que 40 %, del espesor inicial.
- 35 La estructura de electrodo resultante en este caso se muestra en la Figura 3, nuevamente en forma de una imagen de microscopio electrónico. Con el fin de impedir que las características estructurales fuesen falsificadas por un proceso de corte, el material de electrodo se enfrió en nitrógeno líquido y, a continuación, se rompió. A pesar de ciertos deterioros del material cierto provocados por el proceso de ruptura, se pueden reconocer bien en la Figura 3 las características esenciales de la estructura de un electrodo positivo de acuerdo con la invención.
- 40 El electrodo es muy grueso en comparación con los electrodos de LEP conocidos. En el caso representado, el espesor d es de aproximadamente 0,6 mm. La estructura metálica, porosa, tridimensional 13 del elemento recolector de corriente se extiende esencialmente a lo largo de todo el espesor d del elemento recolector de corriente y el material de LEP activo 15 está distribuido esencialmente de manera homogénea en el mismo. Con respecto a las dos condiciones mencionadas, "esencialmente" se debe interpretar de tal manera que la función de la celda solo es deteriorada ligeramente por eventuales desviaciones. En cualquier caso, la estructura metálica porosa debe extenderse a lo largo de por lo menos 70 %, preferentemente por lo menos aproximadamente 80 %, del espesor del electrodo.
- 45 El electrodo positivo contiene un aglutinante para mejorar su resistencia mecánica. En el contexto de la divulgación se han acreditado los aglutinantes fluorados, en particular THV (terpolímero a base de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno) y PVDF (poli(fluoruro de vinilideno)). Ventajosamente, es suficiente que el aglutinante esté contenido en el electrodo en una concentración relativamente baja.
- 50
- 55

El electrodo negativo contiene como material activo preferentemente carbono en una forma adecuada como material de inserción para el alojamiento de iones litio. La estructura es preferentemente similar a la del electrodo positivo, con las siguientes características:

- 5 - También para el electrodo negativo el elemento recolector de corriente tiene preferentemente una estructura metálica, porosa, tridimensional, en particular en forma de una espuma de metal.
- Es relativamente gruesa, teniendo un espesor de por lo menos 0,2 mm y siendo adicionalmente preferidos los siguientes valores, en este orden: 0,3 mm, 0,4 mm, 0,5 mm, 0,6 mm.
- 10 - La cantidad del material activo del electrodo negativo con respecto a su superficie asciende por lo menos a 10 mg/cm², siendo adicionalmente preferidos los siguientes valores, en este orden: 20 mg/cm², 40 mg/cm², 60 mg/cm², 80 mg/cm², 100 mg/cm².
- La capacidad específica de superficie es preferentemente por lo menos 2,5 mAh/cm², siendo adicionalmente preferidos los siguientes valores, en este orden: 5 mAh/cm², 10 mAh/cm², 15 mAh/cm², 20 mAh/cm², 25 mAh/cm², 30 mAh/cm².
- 15 - Es preferentemente porosa, ascendiendo su porosidad a lo sumo a 50 %, y siendo adicionalmente preferidos los siguientes valores, en este orden: 45 %, 40 %, 35 %, 30 %.
- La proporción de aglutinante asciende preferentemente a lo sumo a 5 % en peso, más preferentemente a lo sumo a 3 % en peso y de manera especialmente preferida a lo sumo a 1 % en peso. Un electrodo negativo muy particularmente preferido es uno que no contiene aglutinante alguno.

20 Informaciones adicionales sobre la invención y sus ejecuciones preferidas resultan de los experimentos descritos a continuación.

Experimento 1:

A partir de los siguientes componentes:

- 25 94 % en peso de fosfato de litio-hierro no dopado con un revestimiento superficial de carbono; tamaño de partícula promedio de aproximadamente 2 - 3 μm
 - 2 % en peso de negro de humo como inductor de la conductividad
 - 4 % en peso de THV como aglutinante,
- se preparó una pasta, en donde primero el aglutinante se disolvió en acetona, luego el negro de humo se añadió a la solución bajo agitación y finalmente la masa activa se añadió alternadamente con disolvente adicional, asimismo bajo agitación.

30 La pasta se incorporó homogéneamente en una espuma de metal con una porosidad inicial mayor que 90 % y se secó durante una hora a 50° C. Después del enfriamiento, el material de electrodo se comprimió por medio de una calandria a un espesor de 0,6 mm, comenzando a partir de un espesor inicial de 1,6 mm. Luego se sometió a un proceso de temple a 180° C. El material de electrodo resultante tenía una sección transversal correspondiente a la Figura 3.

35 A partir del material de electrodo se cortaron piezas con un tamaño de 1 cm². Las piezas tenían una capacidad de aprox. 13 mAh. Luego se examinaron en una celda E con una disposición de tres electrodos, en la cual el electrodo de referencia y el contraelectrodo se componían de litio metálico. El electrolito utilizado en la celda E tenía la composición LiAlCl₄ * 1,5 SO₂.

40 Con el propósito de determinar las capacidades de descarga de los electrodos para diferentes densidades de corriente, se realizaron 40 ciclos de carga y descarga en las celdas E, en donde la carga en cada caso con la misma tasa de carga de 1 C ("C" indica el factor de la capacidad nominal cargada o descargada en una hora). La descarga tuvo lugar después de cada proceso de carga, en donde las celdas fueron descargadas con las siguientes tasas en los 40 ciclos:

10 ciclos 1 C
 en cada caso 4 ciclos 2 C, 4 C, 8 C, 10 C, 15 C
 10 ciclos 1 C.

45 La carga tuvo lugar hasta una tensión de 3,7 V. La descarga termino a una tensión de 3,2 V.

La Figura 4 muestra, como valores promedio a lo largo de ocho experimentos, la dependencia de la capacidad de descarga Q_D en mAh/g del número de ciclos. Se reconoce que una gran parte de la capacidad nominal aún está disponible incluso con velocidades de descarga muy altas. Si, por ejemplo, la celda se descarga tan rápidamente que está vacía en seis minutos (10 C), aún es posible extraer dos tercios de la capacidad nominal.

50 La Figura 5 muestra recopilados los resultados representados en la Figura 4, que muestran la dependencia de la capacidad de descarga Q_D de la tasa de descarga C (curva A). La curva B muestra valores de la publicación

- (12) W. Porcher *et al.* "Design of Aqueous Processed Thick LiFePO₄ Composite Electrodes for High-Energy Lithium Battery, J. Electrochem. Soc., 2009, A133 - A144.

Esta publicación describe la fabricación de electrodos relativamente gruesos para celdas de iones litio orgánicas, en donde un espesor de 0,2 mm ya se considera como grueso (en comparación con los espesores previamente usuales). Los electrodos son fabricados con un aglutinante soluble en agua en una suspensión acuosa. La capacidad específica para la superficie ("densidad de capacidad") alcanzada en este caso se indica con 3 mAh/cm², en el caso de una carga de 20 mg/cm² y un espesor de electrodo de 200 μm. Los datos de medición representados gráficamente en la Figura 5 se tomaron de la Figura 1 en la página A135 de la publicación para su mejor material ("CMC"). Se reconoce que la capacidad disminuye con la tasa de descarga mucho más rápidamente que en el caso del electrodo de acuerdo con la invención. Por ejemplo, para una tasa de descarga de 10 C, el electrodo positivo descrito en la publicación para una celda de iones litio orgánica tiene una capacidad de descarga de 18 mAh/g en comparación con 100 mAh/g en el caso de la presente invención. La comparación se resume por medio de la siguiente Tabla 1:

Tabla 1:

	Invención	Porcher et al.
Capacidad superficial [mAh/cm ²]	13	3
Carga con masa activa [mg/cm ²]	76	20
Espesor del electrodo [μm]	500	200
Capacidad de descarga específica por 10C [mAh/g]	100	18

En la Figura 6 se representan los valores de la resistencia R del electrodo en función del número de ciclos que se midieron en las celdas E después de la carga. A pesar de las tasas de descarga muy altas, la resistencia del electrodo permanece estable en gran medida en el intervalo entre 0,6 y 0,8 ohm.

Experimento 2:

Para este experimento, se fabricó una celda enrollada helicoidalmente del tipo SubC, cuyos electrodos tenían una capacidad de 17 mAh/cm² (electrodo positivo con masa de LEP como en el Experimento 1).

Los electrodos se enrollaron en una espiral junto con un separador colocado entre ellos y se incorporaron en el alojamiento SubC. Después se llenó con una solución de electrolito con la composición LiAlCl₄·6SO₂.

La celda se cargó con una tasa de carga de 0,7 C con 831 mAh. La corriente de descarga fue 10 A, que corresponde a una tasa de descarga de 7 C. La descarga se detuvo a una tensión de la celda de 2 voltios y con una capacidad extraída de 728 mAh. Esto corresponde a 88 % de la capacidad cargada. De esta manera, fue posible comprobar la alta capacidad de carga de corriente.

Experimento 3:

Con un electrodo positivo de acuerdo con la invención y un electrodo positivo que coincidía en las restantes características, que contenía óxido de litio-cobalto como material activo, se determinó la dependencia de la capacidad en el número de ciclos de carga y descarga (en cada caso con 1 C) en una celda E.

La Figura 7 muestra los resultados obtenidos en este caso utilizando un electrolito de SO₂ que contenía 1,5 moles de SO₂ por mol de sal conductiva (tetracloroaluminato de litio). Se representa la capacidad de descarga Q_D en porcentaje del valor teórico frente al número de los ciclos de carga y descarga realizados, en donde la curva A se refiere al electrodo de LEP y la curva B al electrodo de óxido de litio-cobalto. Se reconoce que con el electrodo de LEP puede utilizarse prácticamente casi la capacidad teórica completa, mientras que en promedio solo alrededor de 60 % de la capacidad teórica está disponible en la práctica para el electrodo de comparación. Con ello se compensa prácticamente la capacidad teórica más alta del óxido de litio-cobalto (273 mAh/g) en comparación con el LEP (170 mAh/g).

La Figura 8 muestra los resultados de un experimento que difirió del experimento que sirvió como base para la Figura 7 únicamente con respecto a la concentración de la sal conductiva en el electrolito. En este caso, fue 4,5 moles de SO₂ por mol de LiAlCl₄. Se reconoce que el electrodo de LEP también se comporta muy bien en el electrodo que contiene una concentración más baja de sal conductiva (curva A), mientras que la capacidad para el electrodo de óxido de litio-cobalto desciende rápidamente a valores inaceptablemente bajos (curva B).

Experimento 4:

La Figura 9 muestra los resultados de un experimento en el que la función de una celda completa con un electrodo de carbono negativo, un electrolito de SO₂ y un electrodo positivo de acuerdo con la invención con una capacidad de 19 mAh/cm² (curva A) se comparó con una celda que coincidía en los restantes valores, pero con un electrodo positivo a base de óxido de litio-cobalto (curva B). En este caso, el electrolito contenía 6 moles de SO₂ por mol de LiAlCl₄.

5 Se representa la capacidad de descarga Q_D en porcentaje del valor nominal frente al número de ciclos. Después de una disminución inicial, la capacidad extraíble para la celda de acuerdo con la invención es casi constante, mientras que disminuye rápidamente a valores inaceptablemente bajos para la celda de comparación. Esto confirma la superioridad de la celda de acuerdo con la invención, en particular en combinación con un electrolito que contiene una proporción relativamente alta de SO_2 .

En conjunto, se comprobó en el contexto de la invención que es ventajoso emplear un electrolito con un contenido relativamente bajo de sal conductiva en relación con la cantidad de SO_2 . Esto contradice las recomendaciones proporcionadas predominantemente en las publicaciones anteriores sobre las celdas de litio- SO_2 , de emplear un electrolito con una proporción relativamente baja de SO_2 , en particular con respecto a la presión de vapor.

10 Alternativa o adicionalmente a la elevada proporción de SO_2 , la estabilidad de capacidad de la invención se puede mejorar debido a que contiene un haluro de litio, preferentemente un cloruro de litio, en donde esta sal de acuerdo con otra forma de realización preferida está contenida preferentemente como una mezcla en la masa activa del electrodo positivo.

15 La Figura 10 muestra los resultados de un experimento de larga duración con una celda como para la Figura 9, curva A, en donde la capacidad extraída Q_D se representa gráficamente de nuevo frente al número de ciclos. La representación muestra aproximadamente 9700 ciclos, en los cuales la reducción en la capacidad extraíble por cada 100 ciclos es excepcionalmente baja, específicamente menor que 0,4 %.

Tratamiento previo para reducir las capas de recubrimiento:

20 Como se describiera anteriormente, es posible mejorar la estabilidad de capacidad de las celdas de litio- SO_2 con al menos un electrodo de inserción, particularmente un electrodo de intercalación, por medio de un tratamiento previo para reducir las capas de recubrimiento en por lo menos un electrodo de inserción. Existen varias posibilidades para esta finalidad.

25 Una primera posibilidad consiste en someter al electrodo de inserción a un tratamiento térmico. En particular, esto es válido para los electrodos de carbono, los cuales son templados a una temperatura de por lo menos $900^\circ C$ bajo la exclusión de oxígeno (preferentemente bajo un gas protector) durante un largo tiempo (por lo menos 10, preferentemente por lo menos 20 y de manera especialmente preferente por lo menos 40 horas).

Alternativa o adicionalmente, la formación de capas de recubrimiento sobre un electrodo de carbono negativo se puede reducir mediante el uso de un material de grafito con un área superficial específica relativamente baja.

30 De acuerdo con una forma de realización adicionalmente preferida, el tratamiento previo para reducir las capas de recubrimiento se realiza debido a que se provee al electrodo correspondiente de un revestimiento superficial delgado.

Un revestimiento superficial de este tipo puede efectuarse, en particular, por medio de la deposición atómica de capas. Este procedimiento ha sido utilizado en los últimos tiempos para numerosos propósitos. Una visión general se proporciona, por ejemplo, en la publicación

(13) S. M. George "Atomic Layer Deposition: An Overview", Chem. Rev. 2010, 111-131.

35 En este caso, los parámetros de proceso deben adaptarse a los requisitos del electrodo. En el contexto de la invención, se comprobó que se obtienen ventajas particulares si el electrodo de carbono es tratado previamente con NO_2 -TMA (dióxido de nitrógeno-trimetilaluminio). Con ello, se siembra una primera capa funcional sobre el carbono, la cual es ventajosa para el tratamiento de ALD subsiguiente. En este contexto, se puede hacer referencia adicionalmente a

(14) G. M. Sundaram *et al.* "Leading Edge Atomic Layer Deposition Applications" ECS Transactions, 2008, 19-27.

40 Preferentemente, por medio de ALD se aplica una capa delgada a base de Al_2O_3 . De acuerdo con el estado de conocimiento actual, es también posible la aplicación de SiO_2 .

45 Una posibilidad adicional para aplicar un revestimiento superficial adecuado para reducir las capas de recubrimiento es el revestimiento por inmersión. Para ello, cualquier material activo de inserción previsto para el procesamiento en el electrodo o el electrodo completo se pone en contacto con una solución de reacción que contiene materiales de partida adecuados para la formación de la capa. A continuación se realiza un tratamiento térmico para formar y endurecer la capa. Por ejemplo, se puede utilizar el siguiente procedimiento:

50 Isopropanol, agua, ácido clorhídrico 1 molar y ortosilicato de tetraetilo se mezclan en una relación molar de 3:1:1:1. La solución se mantiene a temperatura ambiente. Luego se diluye con isopropanol en la relación en volumen de 1:1. Los electrodos a ser tratados se sumergen en la solución de reacción durante 30 segundos o, en el caso de que se observe la formación de burbujas, hasta que se haya detenido la formación de burbujas. Los electrodos se secan después en un armario de secado a $200^\circ C$ sin vacío durante 48 horas.

La Figura 11 muestra los resultados de un experimento con los siguientes materiales de electrodo:

ES 2 764 205 T3

- A electrodo negativo sin tratamiento previo para reducir las capas de recubrimiento
- B electrodo negativo, en el que el material activo se trató previamente por medio del revestimiento por inmersión bajo la formación de una capa de SiO_2 , antes de la incorporación en el electrodo
- 5 C electrodo negativo que se trató previamente en su conjunto por medio del revestimiento por inmersión bajo la formación de una capa de SiO_2 .

10 Los tres electrodos experimentales se examinaron por medio de una celda E, en donde durante la carga del electrodo, se registró el transcurso de la tensión U frente a litio en voltios frente al estado de carga Q, referido a la capacidad nominal Q_N . Los tres grupos de curvas representados muestran los resultados de en cada caso varios experimentos con los electrodos descritos anteriormente. En la Figura 11, el área bajo la curva corresponde a la capacidad de la celda perdida debido a la formación de capas de recubrimiento. Se reconoce que la pérdida de capacidad para los dos electrodos tratados previamente es esencialmente menor que para el electrodo no tratado, el electrodo tratado previamente es en su totalidad ligeramente mejor que el otro electrodo tratado previamente.

REIVINDICACIONES

1. Celda de batería de litio recargable con un alojamiento, un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito que se basa en SO_2 y que contiene una sal conductiva, en donde al menos uno de los electrodos tiene un material activo y es un electrodo de inserción adecuado para el alojamiento de iones litio, el cual contiene un elemento recolector de corriente de metal que está en contacto con el material activo del electrodo y en donde el material activo está presente en una forma adecuada para el alojamiento de iones litio y está tratado previamente para reducir las capas de recubrimiento.
2. Celda de batería según la reivindicación 1, caracterizada por que el tratamiento previo del al menos un electrodo comprende un tratamiento superficial del material activo del electrodo.
3. Celda de batería según la reivindicación 2, caracterizada por que el revestimiento superficial se aplica mediante deposición de capa atómica (ALD) o mediante revestimiento por inmersión.
4. Celda de batería según la reivindicación 2 o 3, caracterizada por que el revestimiento superficial contiene Al_2O_3 o SiO_2 .
5. Celda de batería según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el electrodo previamente tratado es el electrodo positivo.
6. Celda de batería según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el electrodo positivo el electrodo positivo contiene un material activo con la composición $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{M}''_z(\text{XO}_4)_a\text{F}_b$, en donde
- M' es al menos un metal, elegido del grupo consistente en los elementos Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn,
- M'' es al menos un metal, elegido del grupo consistente en los metales de los grupos II A, III A, IV A, V A, VI A, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB y VIIB,
- X se elige del grupo consistente en los elementos P, Si y S,
- x es mayor que 0,
- y es mayor que 0,
- z es mayor que o igual a 0,
- a es mayor que 0 y
- b es mayor que o igual a 0.
7. Celda de batería según la reivindicación 6, caracterizada por que X es el elemento P, en donde preferentemente M' es el metal Fe y de manera particularmente preferida b es igual a 0.
8. Celda de batería según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el electrodo previamente tratado es el electrodo negativo.
9. Celda de batería según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el electrodo negativo contiene carbono como material activo para el alojamiento de iones litio.
10. Celda de batería según la reivindicación 1, caracterizada por que el elemento recolector de corriente presenta una estructura metálica, porosa, tridimensional, en particular en forma de una espuma de metal.
11. Procedimiento de revestimiento por inmersión para la fabricación de un electrodo de batería, cuyo electrolito contiene SO_2 , que comprende las siguientes etapas:
- preparación de una solución de reacción que contiene sustancias de partida para la formación de una capa adecuada para el revestimiento superficial reductor de las capas de recubrimiento de un electrodo,
 - puesta en contacto del material activo de inserción previsto para el procesamiento en el electrodo o de todo el electrodo que contiene el material de inserción con la solución de reacción,
 - secado del material activo de inserción o de todo el electrodo,
 - fabricación de un electrodo de batería a partir del material activo de inserción secado o de todo el electrodo secado.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que la solución de reacción contiene sustancias de partida para la formación de una capa de dióxido de silicio (capa de SiO_2) sobre el material activo de inserción o sobre todo el electrodo.

13. Procedimiento según la reivindicación 11, para la fabricación de un electrodo de batería, que comprende la siguiente etapa:

- preparación de una solución de reacción a base de disolvente, agua, ácido y ortosilicato de tetraetilo.

5 14. Procedimiento para la fabricación de una celda de batería electroquímica recargable, que comprende las siguientes etapas:

- provisión de un electrolito que se basa en SO_2 y contiene una sal conductiva,
- formación de un electrodo de inserción adecuado para el alojamiento de litio a base de material activo y un elemento recolector de corriente de metal,
- 10 • tratamiento previo del material activo para la reducción de la formación de capas de recubrimiento sobre el electrodo de inserción,
- formación de una celda de batería electroquímica recargable mediante reunión del electrodo de inserción, de otro electrodo y del electrolito en un alojamiento.

15 15. Procedimiento para la fabricación de una celda de batería electroquímica recargable según la reivindicación 14, caracterizado por que la etapa de tratamiento previo del material activo tiene lugar después de la formación del electrodo de inserción y comprende un revestimiento superficial del electrodo de inserción.

16. Procedimiento para la fabricación de una celda de batería electroquímica recargable según la reivindicación 14 o 15, caracterizado por que la etapa de tratamiento previo del material activo contiene revestimiento por inmersión o deposición de capa atómica.

20 17. Procedimiento para la fabricación de una celda de batería electroquímica recargable según una de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado por que la etapa de tratamiento previo del material activo contiene un tratamiento térmico.

25 18. Procedimiento para la fabricación de una celda de batería electroquímica recargable según la reivindicación 14, caracterizado por que la etapa de tratamiento previo del material activo comprende el tratamiento previo de todo el electrodo de inserción y se lleva a cabo después de haber formado el electrodo de inserción a partir de material activo y un elemento recolector de corriente.

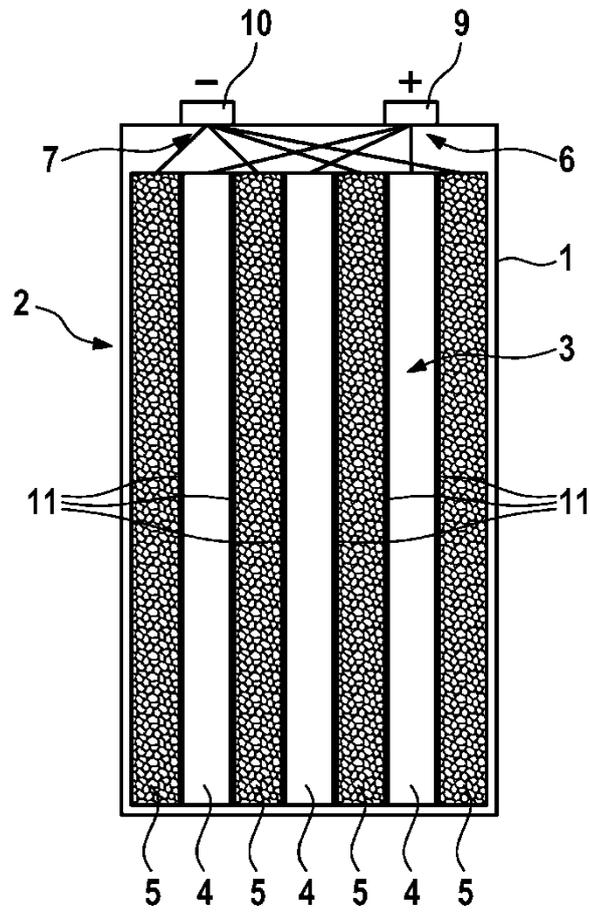
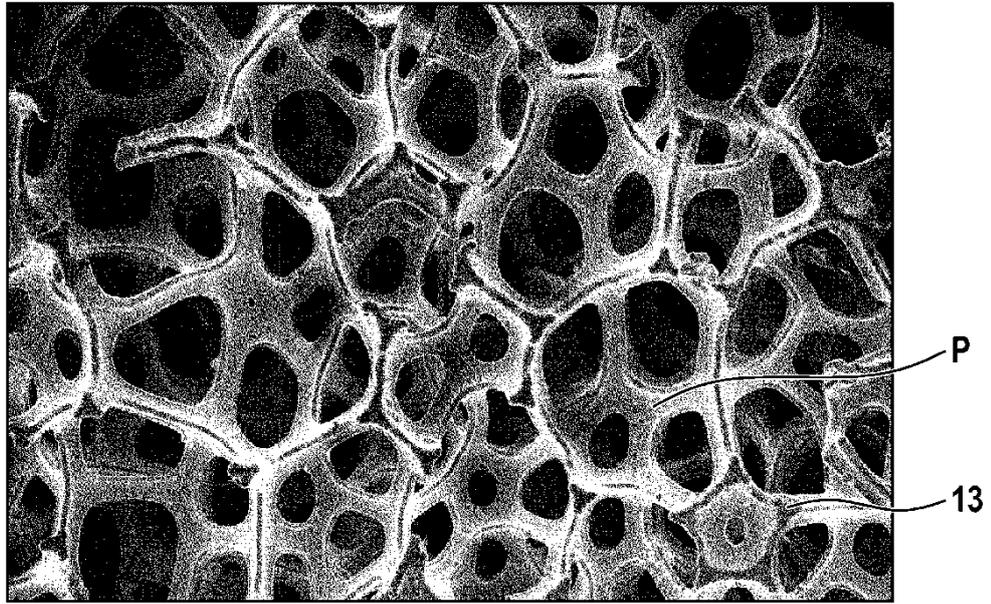
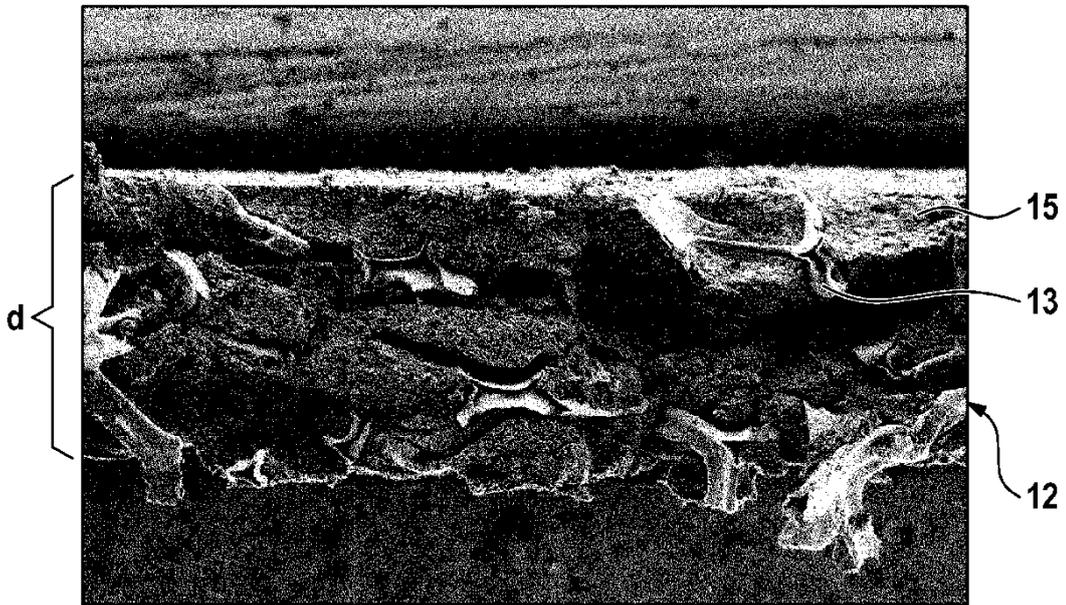


Fig. 1



100μm

Fig. 2



100μm

Fig. 3

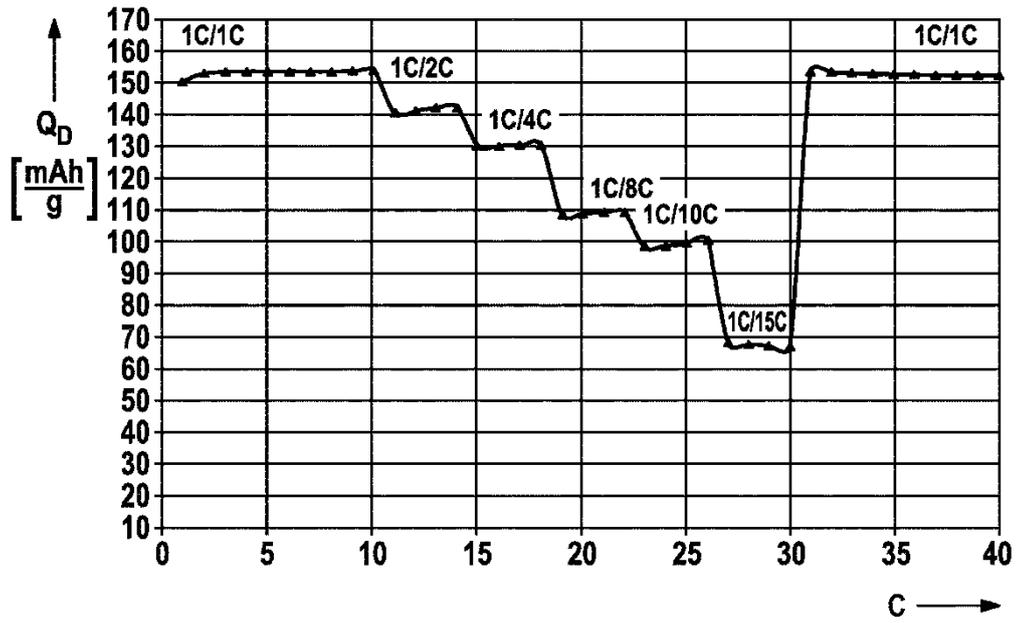


Fig. 4

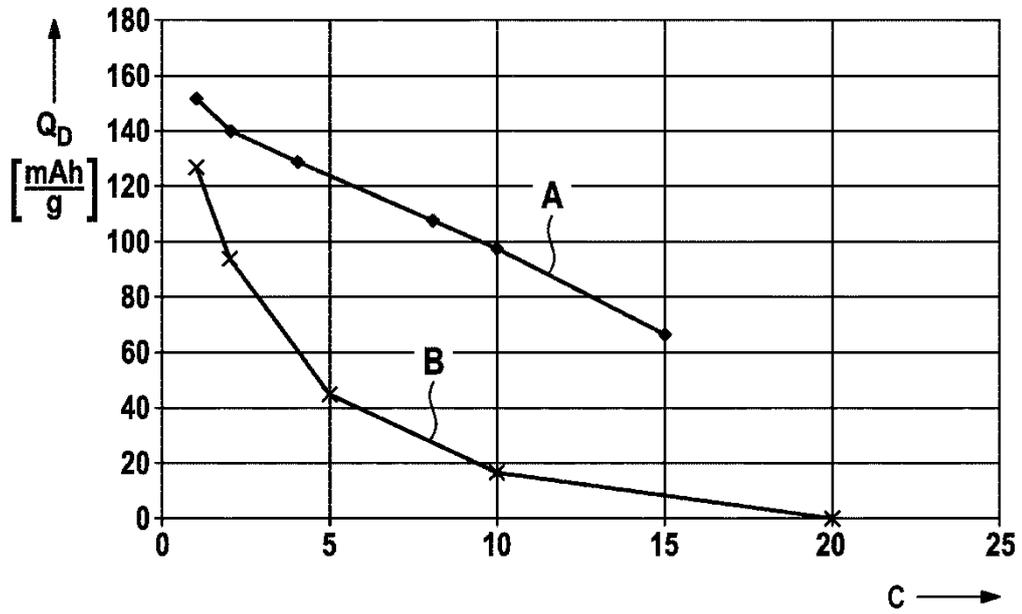


Fig. 5

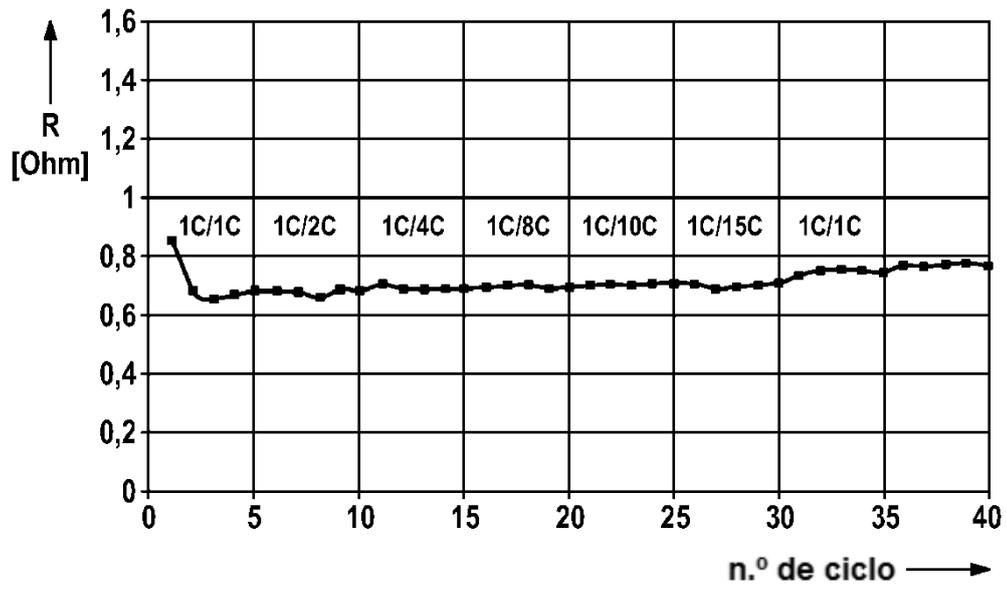


Fig. 6

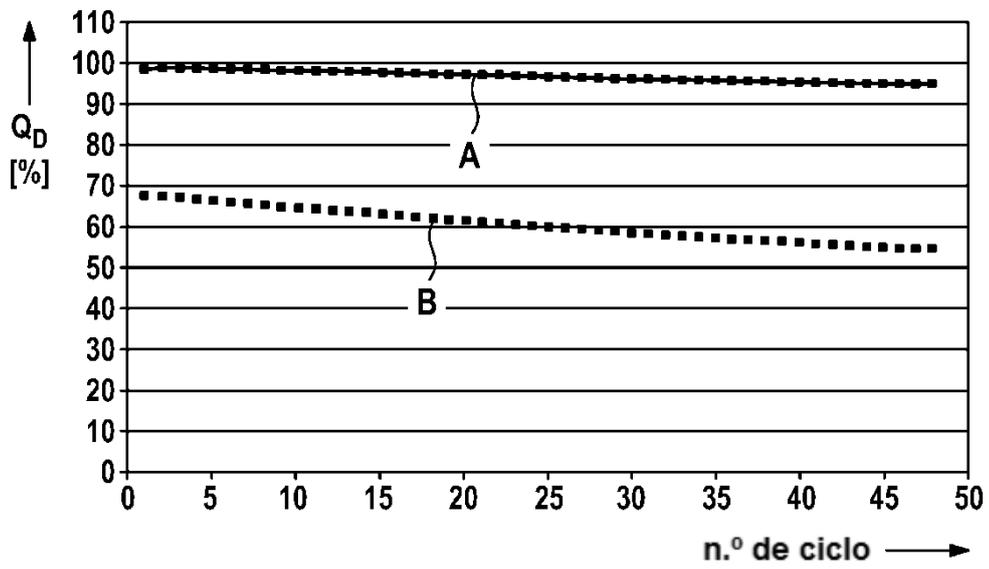


Fig. 7

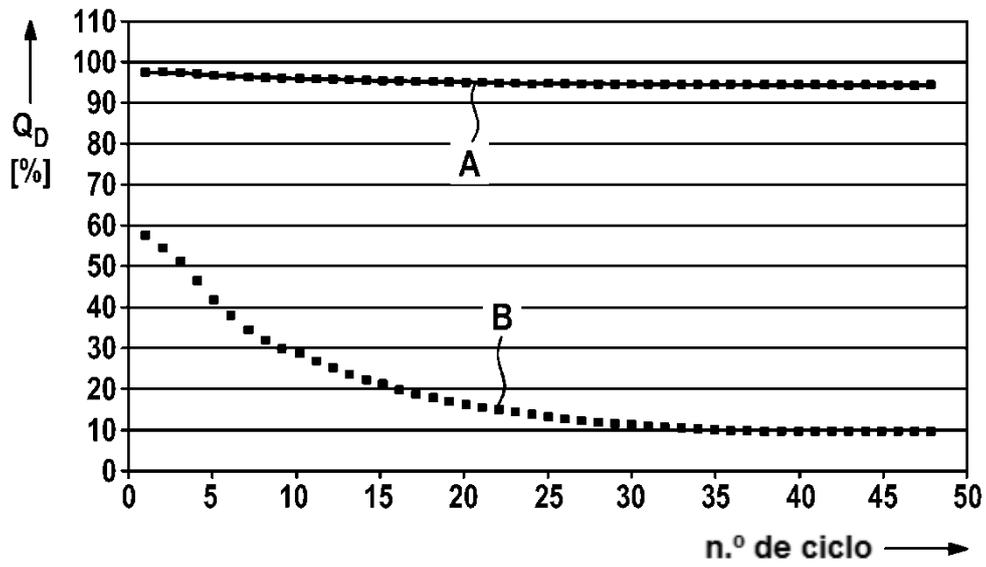


Fig. 8

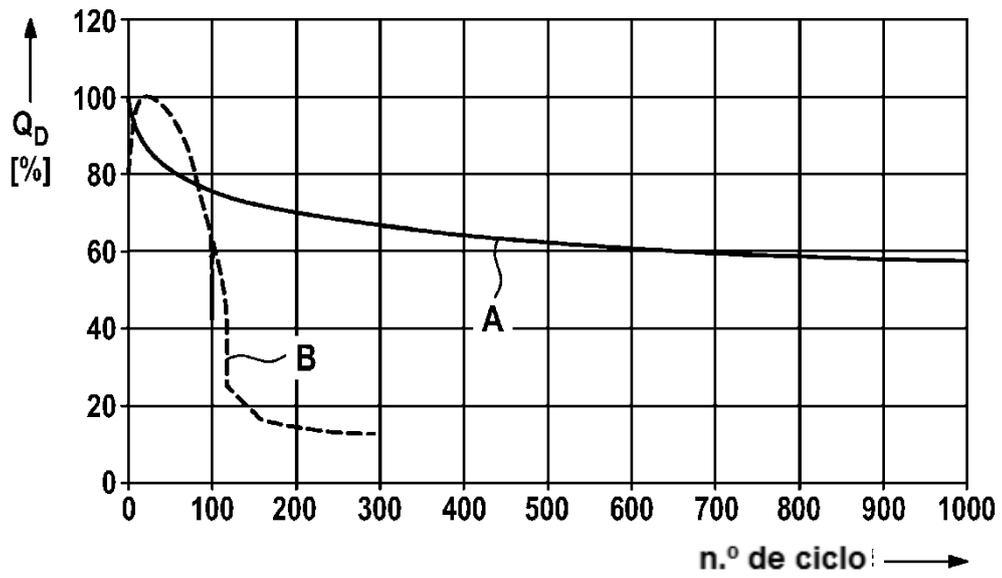


Fig. 9

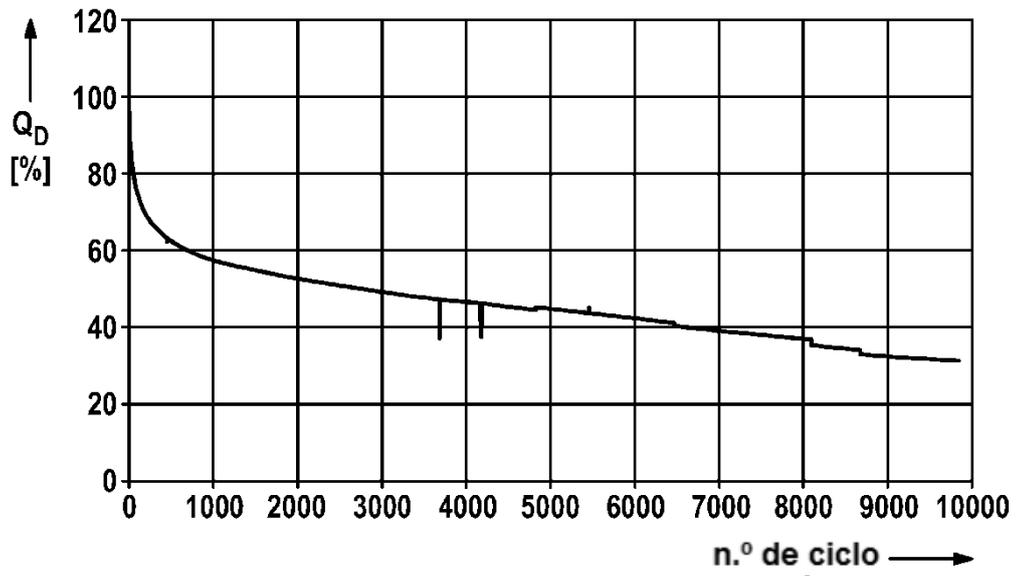


Fig. 10

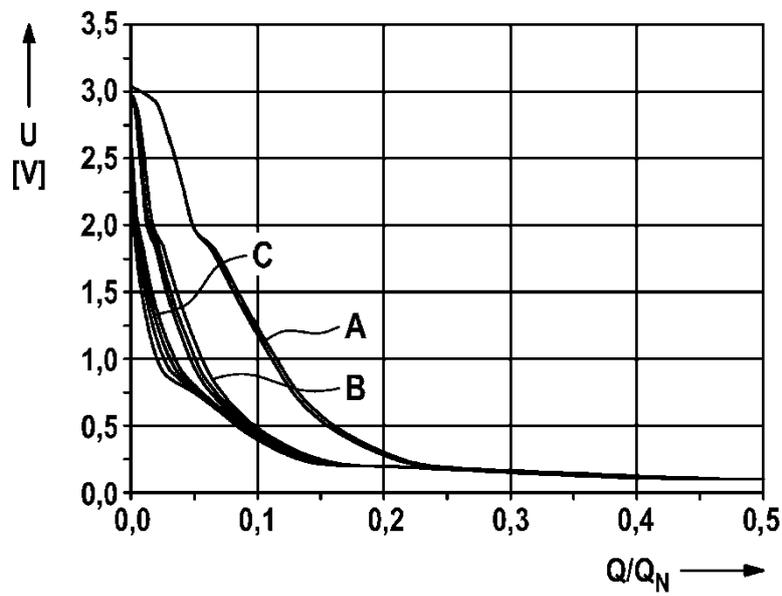


Fig. 11