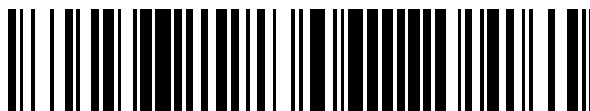


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 857**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/04** (2006.01)  
**H01M 4/1395** (2010.01)  
**H01M 4/38** (2006.01)  
**H01M 10/052** (2010.01)  
**H01M 4/02** (2006.01)  
**H01M 4/134** (2010.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2016** **PCT/RU2016/000031**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2016** **WO16122353**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2016** **E 16723187 (7)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019** **EP 3251158**

54 Título: **Materiales de composite**

30 Prioridad:

**29.01.2015 GB 201501507**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.05.2020**

73 Titular/es:

**SIGMA LITHIUM LIMITED (100.0%)**  
**Culham Innovation Centre, D5 Culham Science**  
**Centre**  
**Abingdon OX14 3DB, GB**

72 Inventor/es:

**KOLOSNITSYN, VLADIMIR;**  
**IVANOV, GLEB;**  
**MOCHALOV, SERGEY;**  
**NURGALIEV, AZAT;**  
**IVANOV, ALEKSEI;**  
**KUZMINA, ELENA y**  
**KARASEVA, ELENA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 761 857 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

Materiales de composite

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a materiales de composite útiles en la fabricación de electrodos para células electroquímicas. En particular, aunque no de forma exclusiva, la invención se refiere a un material permeable de composite, un procedimiento de preparación del material de composite, un electrodo para una célula que comprende el material de composite y un conjunto de electrodo o célula que comprende el electrodo.

**Antecedentes de la invención**

- 10 El grafito y otros alótropos de carbono son los tipos más ampliamente usados de material empleado en los electrodos de baterías. No obstante, en los últimos años, la atención se ha centrado en el desarrollo de electrodos a partir de materiales tales como silicio, composites de silicio-carbono y litio. Se sabe que los metales alcalinos, en particular litio, tienen la energía específica más elevada de todos los materiales de electrodo conocidos, lo cual les convierte en una elección prometedora de material para su empleo en los electrodos de baterías.

- 15 Cuando se emplea litio metálico en el electrodo negativo de una batería, es posible usar una amplia gama de materiales activos en el contraelectrodo positivo. Dichos materiales incluyen dióxido de manganeso no litiado, dióxido de vanadio, además de elementos tales como azufre, fósforo, selenio y similares.

- 20 Además, el uso de litio metálico como electrodo negativo puede aumentar significativamente la energía específica de la batería. Por ejemplo, en una batería con fosfato de litio como electrodo positivo, la sustitución de un electrodo negativo de grafito por un electrodo de litio metálico puede tener como resultado un aumento de un 30 % de la energía específica de la batería.

- 25 Existe un número de inconvenientes asociados al uso de litio metálico en los electrodos. El litio metálico es un material plástico, extremadamente blando que se puede moldear fácilmente para obtener la forma por medio de presión, extrusión y calandrado. No obstante, la manipulación de litio metálico durante la fabricación de electrodos es una cuestión desafiante, ya que se adhiere intensamente a muchos materiales estructurales implicados. También resulta difícil evitar el plegado y el desgarro, debido a la baja resistencia mecánica y la extrema blandura del litio metálico.

- 30 Una vez montado en una célula electroquímica, el litio metálico es susceptible de formación de dendrita durante la carga de la batería. Las dendritas son fibras microscópicas finamente dispersadas o partes de litio que se forman cerca de la superficie del electrodo. Queda esencialmente excluidas de la participación en los procedimientos electroquímicos que tienen lugar en la célula, y por tanto reducen la energía específica de la batería. En algunos casos, las dendritas pueden incluso alcanzar el electrodo opuesto, dando como resultado un cortocircuito potencialmente peligroso de la batería.

- 35 Otro problema asociado a la formación de dendritas es la reducción excesiva de electrolito por parte de litio. Esto tiene como resultado la pasivación del electrodo metálico de litio y la necesidad de aumentar la cantidad de electrolito, lo cual reduce la energía específica de la batería.

- 40 Existe una demanda aún por solucionar de baterías cada vez más pequeñas que puedan suministrar energía durante largos períodos de tiempo, sin necesidad de recarga. En particular, dichas baterías resultan altamente deseables en dispositivos electrónicos portátiles, por ejemplo, teléfonos móviles y tabletas, ya que permiten diseños más compactos y flexibles, al tiempo que mejoran el rendimiento del dispositivo. Con el fin de satisfacer esta demanda, resulta necesario encontrar modos de aumentar la energía específica de las baterías.

- 45 La energía específica de una batería o célula se puede aumentar reduciendo la masa total del litio metálico presente en el electrodo tanto como resulte posible, al tiempo que se mantiene la capacidad eléctrica de la batería. Típicamente, esto se logra a través del uso de papeles metalizados de litio, que se puede someter a calandrado con el fin de reducir su espesor. No obstante, debido a las escasas propiedades mecánicas del litio metálico, dichas tecnologías únicamente se desarrollan bien para la preparación de papeles metalizados de litio por debajo de un espesor de 100  $\mu\text{m}$ .

- 50 El documento WO 2013/121164 describe un procedimiento para la mejora de las propiedades mecánicas de litio metálico mediante la incorporación de mallas metálicas poliméricas como material de refuerzo. Se coloca una lámina de polipropileno entre las dos láminas de papel metalizado de litio y las capas se pliegan por presión de manera conjunta mediante calandrado. Este procedimiento permite la preparación de un electrodo con un espesor de aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ .

No obstante, la fabricación de dichos electrodos usando el presente procedimiento todavía presenta un número de dificultades técnicas, tales como, por ejemplo, la manipulación de los papeles metalizados de litio. Además, las propiedades electroquímicas de dichos electrodos dejan oportunidad para la mejora. El documento

US 2003/0003364 A1 divulga una batería secundaria de litio que incluye una estructura de laminado que comprende una capa de soporte de ion de litio que está en contacto directo con una capa basada en litio en estado amorfo.

El documento US 2004/0072066 A1 muestra un ánodo metálico de litio que tiene una capa metálica de litio y una película polimérica porosa integrada con una superficie de la capa metálica de litio.

- 5 El documento EP 0 205 913 A2 divulga un ánodo que comprende un polímero de cadena principal conjugado con impurificación-n electrónicamente conductora que tiene partículas de metal alcalino elemental finamente divididas dispersadas en el mismo.

- 10 El documento EP 2 629 352 A1 muestra un ánodo de papel metalizado que comprende una capa de refuerzo y una primera y segunda capas de papel metalizado que comprende litio y/o sodio, en la que la capa de refuerzo se deposita entre la primera y segunda capas de papel metalizado y se une por medio de presión de manera conjunta para formar una estructura de composite.

Un objetivo de la invención consiste en abordar al menos uno de los problemas anteriores, u otro problema asociado a la técnica anterior.

### **Afirmaciones de la invención**

- 15 Los aspectos de la invención proporcionan un material de composite para un electrodo, comprendiendo el material de composite: un soporte que define poros; y un depósito de metal alcalino sobre el soporte.

- 20 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un material de composite permeable para la preparación de un electrodo para una célula electroquímica, comprendiendo el material de composite: un soporte fibroso que comprende un material tejido o no tejido que define poros; y un depósito de metal alcalino sobre el soporte dentro de una pluralidad de dichos poros; en el que el soporte define poros pasantes desde un primer lado del soporte hasta un segundo lado del soporte y el metal alcalino se deposita sobre el soporte de manera que una pluralidad de poros pasantes quede retenida en el material de composite.

- 25 Se ha encontrado que dicho composite puede ofrecer un rendimiento electroquímico deseado cuando se usa como electrodo en una célula electroquímica. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, en comparación con los materiales impermeables, el material de composite permeable proporciona mejores condiciones para una reacción electroquímica que se ha de llevar a cabo igualmente en ambos lados del electrodo. Esto puede permitir un uso altamente eficaz del material de composite en el electrodo, o como electrodo, y la mejora del comportamiento electroquímico de un sistema electroquímico completo tal como la extensión del ciclo de vida y el aumento de la densidad energética.

- 30 Por medio del soporte, el material de composite tiene una resistencia adicional, en comparación con un metal alcalino que no tiene soporte. Además, la deposición del metal alcalino en los poros del soporte proporciona una dispersión ventajosa del metal alcalino, lo cual puede, a su vez, mejorar la energía específica y proporcionar propiedades electroquímicas deseables en el contexto de un electrodo de una célula.

- 35 El material de composite puede, de este modo, ofrecer ventajas estructurales tales como ser mecánicamente más fuerte y más ligero, conservando las ventajas electroquímicas que derivan de la permeabilidad y un depósito de metal alcalino dispersado.

El material de composite es poroso y comprende una pluralidad de poros abiertos. En general, se prefiere porosidad elevada, con tal de que exista un equilibrio con otras propiedades deseadas del material, por ejemplo, resistencia mecánica.

- 40 De manera apropiada, la porosidad de dicho material de composite puede ser de al menos un 1 % v/v, o al menos un 2 % v/v, o al menos un 4 % v/v, o al menos un 6 % v/v, o al menos un 8 % v/v, o al menos un 10 % v/v, o incluso al menos un 11 % v/v, tal y como se mide de acuerdo con el Procedimiento Experimental 1 definido a continuación en la presente memoria.

- 45 De manera apropiada, la porosidad del material de composite puede ser como máximo de un 95 %, o como máximo un 70 % v/v, o como máximo un 50 % v/v, o como máximo un 30 % v/v, o como máximo un 25 % v/v, o como máximo un 20 % v/v, o como máximo un 17 % v/v, o incluso como máximo un 15 % v/v, tal y como se mide de acuerdo con el Procedimiento Experimental 1 definido a continuación en la presente memoria.

- 50 En una realización, el material de composite puede ventajosamente tener una porosidad dentro del intervalo de un 1 % a un 95 % v/v, o de un 1 % a un 70 % v/v, o de un 1 % a un 50 % v/v, o de un 1 % a un 30 % v/v, o de un 1 % a un 25 % v/v, o de un 1 % a un 20 % v/v, o de un 1 % a un 17 % v/v, o de un 1 % a un 15 % v/v.

En otra realización, el material de composite puede ventajosamente tener una porosidad dentro del intervalo de un 2 % a un 95 % v/v, o de un 2 % a un 70 % v/v, o de un 2 % a un 50 % v/v, o de un 2 % a un 30 % v/v, o de un 2 % a un 25 % v/v, o de un 2 % a un 20 % v/v, o de un 2 % a un 17 % v/v, o de un 2 % a un 15 % v/v.

En otra realización, el material de composite puede ventajosamente tener una porosidad dentro del intervalo de un 4 % a un 95 % v/v, o de un 4 % a un 70 % v/v, o de un 4 % a un 50 % v/v, o de un 4 % a un 30 % v/v, o de un 4 % a un 25 % v/v, o de un 4 % a un 20 % v/v, o de un 4 % a un 17 % v/v, o de un 4 % a un 15 % v/v.

- 5 En otra realización, el material de composite puede ventajosamente tener una porosidad dentro del intervalo de un 6 % a un 95 % v/v, o de un 6 % a un 70 % v/v, o de un 6 % a un 50 % v/v, o de un 6 % a un 30 % v/v, o de un 6 % a un 25 % v/v, o de un 6 % a un 20 % v/v, o de un 6 % a un 17 % v/v, o de un 6 % a un 15 % v/v.

En otra realización, el material de composite puede ventajosamente tener una porosidad dentro del intervalo de un 8 % a un 95 % v/v, o de un 8 % a un 70 % v/v, o de un 8 % a un 50 % v/v, o de un 8 % a un 30 % v/v, o de un 8 % a un 25 % v/v, o de un 8 % a un 20 % v/v, o de un 8 % a un 17 % v/v, o de un 8 % a un 15 % v/v.

- 10 En otra realización, el material de composite puede ventajosamente tener una porosidad dentro del intervalo de un 10 % a un 95 % v/v, o de un 10 % a un 70 % v/v, o de un 10 % a un 50 % v/v, o de un 10 % a un 30 % v/v, o de un 10 % a un 25 % v/v, o de un 10 % a un 20 % v/v, o de un 10 % a un 17 % v/v, o de un 10 % a un 15 % v/v.

- 15 En otra realización, el material de composite puede ventajosamente tener una porosidad dentro del intervalo de un 11 % a un 95 % v/v, o de un 11 % a un 70 % v/v, o de un 11 % a un 50 % v/v, o de un 11 % a un 30 % v/v, o de un 11 % a un 25 % v/v, o de un 11 % a un 20 % v/v, o de un 11 % a un 17 % v/v, o de un 11 % a un 15 % v/v.

En otra realización, el material de composite puede ventajosamente tener una porosidad dentro del intervalo de un 35 % a un 95 % v/v, o de un 35 % a un 70 % v/v, o de un 35 % a un 50 % v/v.

En otra realización, el material de composite puede ventajosamente tener una porosidad dentro del intervalo de un 50 % a un 95 % v/v, o de un 50 % a un 85 % v/v, o de un 50 % a un 75 % v/v.

- 20 Los poros del material de composite pueden ser de cualquier tamaño apropiado. En una realización, el material de composite puede comprender microporos con un tamaño menor de 2 nm, mesoporos con un tamaño dentro del intervalo de 2 a 50 nm, macroporos con una anchura mayor de 50 nm, o combinaciones de los mismos.

- 25 En una realización, el material de composite tiene un tamaño de poro de flujo medio dentro del intervalo de 1 nm a 300  $\mu\text{m}$ , tal como dentro del intervalo de 10 nm a 1  $\mu\text{m}$ , en particular dentro del intervalo de 20 nm a 200 nm, más en particular dentro del intervalo de 30 nm a 100 nm.

De manera apropiada, al menos un 50 %, o incluso al menos un 90 % del volumen total de los poros del material de composite puede estar formado por un tamaño de como máximo 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente como máximo 1  $\mu\text{m}$ , más preferentemente como máximo 500 nm.

- 30 Para proporcionar permeabilidad al material de composite, el soporte define poros pasantes desde un primer lado del soporte hasta un segundo lado del soporte y el metal alcalino se deposita sobre el soporte de manera tal que una pluralidad de poros pasantes quede retenida en el material de composite. De manera apropiada, el metal alcalino se puede depositar dentro de uno o más poros pasantes sin bloquear dichos poros. Adicional o alternativamente, el metal alcalino se puede depositar únicamente en algunos de los poros pasantes del soporte.

- 35 Los poros pasantes pueden ser de cualquier forma. Típicamente, los poros pasantes pueden ser poros tortuosos, por ejemplo, definidos por los intersticios en el soporte. En una realización, los poros pasantes están definidos por una o más paredes internas del soporte del material de composite, opcionalmente con un metal alcalino depositado sobre el mismo.

- 40 El material de composite es permeable en el sentido de que el electrolito pueda pasar desde un primer lado del material hasta un segundo lado del material, por ejemplo, en las condiciones explicadas en el Procedimiento Experimental 2 comentado a continuación en la presente memoria.

- 45 Se puede medir un grado de permeabilidad de acuerdo con la Norma Industrial Japonesa 8117:1998 Gurley (JIS Gurley). JIS Gurley se define como el tiempo en segundos necesario para que 100 cc de aire pasen a través de una pulgada cuadrada (6,45  $\text{cm}^2$ ) de película a una presión constante de 4,8 pulgadas (12,2 cm) de agua. De manera apropiada, el material de composite puede tener un valor de JIS Gurley dentro del intervalo de 10 a 5000 s, más preferentemente dentro del intervalo de 30 a 2000 s, o incluso más preferentemente dentro del intervalo de 50 a 1000 s.

En general, se prefiere una permeabilidad elevada, con la condición de que esté equilibrada con otras propiedades deseadas del material, por ejemplo, resistencia mecánica.

- 50 De manera apropiada, el material de composite puede ser generalmente plano con caras opuestas que definen un espesor del material. De manera apropiada, el material de composite puede ser una lámina.

El espesor del material de composite se puede escoger de manera coherente con la permeabilidad de equilibrio, la resistencia mecánica y la carga de metal o energía específica (para uso de electrodo). En una realización, el material de composite tiene un espesor dentro del intervalo de 1 a 500  $\mu\text{m}$ , tal como dentro del intervalo de 10 a 150  $\mu\text{m}$  o

incluso dentro del intervalo de 15 a 80  $\mu\text{m}$ . En una realización, el material de composite tiene un espesor de como máximo 59  $\mu\text{m}$ , en particular como máximo 57  $\mu\text{m}$  o como máximo 55  $\mu\text{m}$  o incluso como máximo 40  $\mu\text{m}$ .

Ventajosamente, el material de composite puede tener una resistencia de tracción dentro del intervalo de 100 a 5000  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , en particular de 10 a 2500  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , tal como dentro del intervalo de 100 a 1000  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , o incluso dentro del intervalo de 100 a 150  $\text{kg}/\text{cm}^2$ .

De manera apropiada, la relación en masa de metal alcalino con respecto a soporte en el material de composite puede estar dentro del intervalo de 5:95 p/p a 95:5 p/p. En algunas realizaciones, la relación en masa puede estar dentro del intervalo de 5:95 p/p a 50:50 p/p, en particular de 5:95 p/p a 30:70 p/p. En algunas realizaciones, la relación en masa puede estar dentro del intervalo de 50:50 p/p a 95:5 p/p, en particular de 70:30 p/p a 95:5 p/p.

En una realización, la cantidad de metal alcalino depositado sobre el soporte está dentro del intervalo de 1 a 20 mAh por  $\text{cm}^2$  de soporte, en particular dentro del intervalo de 2 a 1 a 20 mAh por  $\text{cm}^2$  de soporte o dentro del intervalo de 4 a 12 mAh por  $\text{cm}^2$  de soporte.

El soporte puede ser cualquier material poroso. Preferentemente, el soporte puede ser no metálico, es decir, sustancialmente desprovisto de metal. Ventajosamente, el soporte puede comprender o consistir en un material eléctricamente no conductor, por ejemplo, que tenga una resistividad eléctrica ( $\text{Ohm}\cdot\text{m}$ ) a 20 °C de al menos 100, preferentemente al menos  $1 \times 10^5$ , más preferentemente al menos  $1 \times 10^{10}$ , aún más preferentemente al menos  $1 \times 10^{12}$ , incluso más preferentemente al menos  $1 \times 10^{14}$ . Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, el metal o los materiales de soporte conductores pueden quedar expuestos al electrolito durante el ciclado de una célula durante el uso y convertirse en un centro para la proliferación de dendrita. De manera apropiada, el soporte puede comprender o consistir en un material polimérico. En una realización, el material polimérico se forma a partir de uno o más monómeros etilénicamente insaturados. Los materiales poliméricos apropiados incluyen poliestirols, poliolefinas o combinaciones de los mismos. En una realización, el material polimérico comprende polipropileno y/o polietileno. Un material polimérico preferido es polipropileno.

El soporte es fibroso, es decir, comprende una o más fibras. El soporte fibroso comprende un material tejido o no tejido. El material fibroso, de manera apropiada, se puede formar a partir de fibras de un material no conductor, tal como fibras poliméricas. Ventajosamente, las fibras se pueden deformar plásticamente bajo presión al tiempo que mantienen su integridad y resistencia mecánica. Los ejemplos incluyen materiales textiles no tejidos, materiales textiles tejidos y mallas metálicas (por ejemplo, una malla metálica polimérica). Los materiales textiles apropiados incluyen materiales textiles poliméricos, tales como poli(materiales textiles de alquileno), poliamidas (capron) y nailon. Los poli(materiales textiles de propileno), en particular los materiales textiles no tejidos de propileno, resultan preferidos.

En una realización, el soporte puede comprender o consistir en un material que tenga una densidad menor de 6  $\text{g}/\text{cm}^3$ , preferentemente menor de 4  $\text{g}/\text{cm}^3$ , más preferentemente menor de 2  $\text{g}/\text{cm}^3$ , e incluso más preferentemente menor de 1,5  $\text{g}/\text{cm}^3$ . En una realización, el soporte puede tener o estar formado por un material que tenga una densidad de al menos 0,5  $\text{g}/\text{cm}^3$ , preferentemente al menos 0,7  $\text{g}/\text{cm}^3$ , más preferentemente al menos 0,8  $\text{g}/\text{cm}^3$ , e incluso más preferentemente al menos 0,9  $\text{g}/\text{cm}^3$ . En una realización preferida, el soporte tiene una densidad de 1 a 1,2  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Por medio del uso de un material que tiene una densidad relativamente baja, la masa total del material de composite se puede reducir, mejorando la energía específica.

De manera apropiada, la porosidad del soporte puede ser de al menos un 1 % v/v, o al menos un 2 % v/v, o al menos un 4,5 % v/v, o al menos un 6 % v/v, o al menos un 8 % v/v, o al menos un 10 % v/v, o incluso al menos un 11 % v/v, tal y como se mide de acuerdo con el Procedimiento Experimental 1 definido a continuación en la presente memoria.

De manera apropiada, la porosidad del soporte puede ser como máximo de un 95 % v/v, o como máximo de un 85 % v/v, o como máximo de un 70 % v/v, o como máximo de un 50 % v/v, o como máximo de un 35 % v/v, o como máximo de un 30 % v/v, o como máximo de un 25 % v/v, o incluso como máximo de un 20 % v/v, tal y como se mide por medio del Procedimiento Experimental 1 definido a continuación en la presente memoria.

Los poros de soporte pueden ser de cualquier tamaño apropiado. En una realización, el soporte puede comprender microporos con un tamaño menor de 2 nm, mesoporos con un tamaño dentro del intervalo de 2 a 50 nm, macroporos con una anchura mayor de 50 nm, o combinaciones de los mismos.

En una realización, el soporte tiene un tamaño de poro de flujo medio dentro del intervalo de 1 nm a 300  $\mu\text{m}$ , tal como dentro del intervalo de 10 nm a 1  $\mu\text{m}$ , en particular dentro del intervalo de 20 nm a 200 nm, más en particular dentro del intervalo de 30 nm a 100 nm.

De manera apropiada, al menos un 50 %, o incluso al menos un 90 %, del volumen total de poros del material de soporte puede estar formado por poros con un tamaño de como máximo 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente como máximo 1  $\mu\text{m}$ , más preferentemente como máximo 500 nm.

Para proporcionar un material de composite permeable, el soporte es permeable. En una realización, el soporte puede tener un valor de JIS Gurley dentro del intervalo de 10 a 5000 s, o más preferentemente dentro del intervalo de 30 a 2000 s, o incluso más preferentemente dentro del intervalo de 50 a 1000 s.

- 5 El soporte define poros pasantes desde un primer lado del soporte hasta un segundo lado del soporte. Los poros pasantes pueden ser de cualquier forma apropiada. Típicamente, los poros pasantes pueden ser poros tortuosos, por ejemplo, definidos por los intersticios del soporte.

El soporte es permeable en el sentido de que el electrolito puede pasar desde un primer lado del material a un segundo lado del material, por ejemplo, en las condiciones explicadas en el Procedimiento Experimental 2 que se comenta a continuación en la presente memoria.

- 10 Generalmente, el soporte puede ser plano de manera apropiada con caras opuestas que definen un espesor del material. De manera apropiada, el soporte puede ser una lámina.

En una realización, el soporte tiene un espesor dentro del intervalo de 1 a 500  $\mu\text{m}$ , tal como dentro del intervalo de 2 a 100  $\mu\text{m}$ , o incluso dentro del intervalo de 10 a 60  $\mu\text{m}$ .

- 15 Ventajosamente, el soporte puede tener una resistencia de tracción dentro del intervalo de 100 a 5000  $\text{kg/cm}^2$ , en particular de 10 a 2500  $\text{kg/cm}^2$ , tal como dentro del intervalo de 100 a 1000  $\text{kg/cm}^2$ , o incluso dentro del intervalo de 100 a 150  $\text{kg/cm}^2$  ( $1 \text{ kg/cm}^2 = 9,8 \text{ N/cm}^2$ ).

El depósito de metal alcalino puede ser cualquier metal alcalino depositado sobre el soporte. El metal alcalino puede estar depositado no solo sobre los poros del soporte sino también sobre otras partes del mismo. De manera apropiada, el metal alcalino puede estar depositado sobre una o más caras del soporte.

- 20 De manera apropiada, el metal alcalino puede estar depositado sobre sustancialmente la totalidad de una o más caras del soporte. Ventajosamente, el metal alcalino puede estar depositado sobre las caras opuestas del soporte, preferentemente sobre sustancialmente la totalidad de las caras. En una realización, el metal alcalino puede estar depositado sobre una cara individual del soporte. En una realización, el metal alcalino está depositado sobre sustancialmente la totalidad de la superficie del soporte.

- 25 Ventajosamente, el metal alcalino puede comprender o consistir en litio y/o sodio (por ejemplo, metal o aleación). Preferentemente, el metal alcalino puede comprender o consistir en metal de litio o aleación de litio. En una realización, el metal alcalino consiste esencialmente en litio.

De manera apropiada, el metal alcalino puede estar depositado sobre el soporte, en particular sobre una o más caras porosas del mismo, como adherente y/o como revestimiento de conformación o depósito.

- 30 El material de composite puede estar formado, en principio, por medio de cualquier procedimiento apropiado. El metal alcalino se deposita por medio de vapor sobre el soporte. En una realización, el metal alcalino es un depósito de deposición física por vapor.

Opcionalmente, el material de composite se puede someter a calandrado. De este modo, el material de composite se puede someter o no a calandrado.

- 35 De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento de preparación de un material de composite permeable para la preparación de un electrodo para una célula electroquímica, comprendiendo el procedimiento: proporcionar un soporte que comprende un material tejido o no tejido fibroso que define poros pasantes desde un primer lado del soporte hasta un segundo lado del soporte; y depositar por medio de vapor un metal alcalino sobre el soporte dentro de una pluralidad de poros para formar el material de composite con una pluralidad de poros pasantes retenidos en el material de composite.

El material de composite, el soporte y el metal alcalino pueden ser, cada uno de forma independiente, como se describe o define con anterioridad en cualquier parte de la presente memoria.

En una realización, el procedimiento comprende exponer el soporte a una fuente de vapor de metal alcalino a vacío para depositar el metal alcalino.

- 45 Ventajosamente, el procedimiento puede comprender deposición física de vapor del metal alcalino.

De manera apropiada, el procedimiento puede comprender: evaporar el metal alcalino y depositar el litio evaporado sobre el soporte a vacío.

- 50 Los metales alcalinos, tales como litio, tienen una reactividad química y son capaces de reaccionar con una gran diversidad de sustancias que incluyen componentes atmosféricos tales como oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono. Por consiguiente, el procesado a vacío de metales alcalinos generalmente tiene lugar en condiciones de alto vacío que evitan que el metal alcalino reaccione con componentes de la atmósfera para formar una capa de pasivación. Se pretende que dichas condiciones faciliten la formación de un metal alcalino en lugar de la formación

de productos de reacción de litio sobre el sustrato.

No obstante, se ha encontrado que, sorprendentemente, un vacío relativamente bajo con una presión de hasta  $10^{-2}$  mbar a puede permitir una deposición segura y eficaz de metal alcalino sobre un sustrato poroso. Dicho vacío relativamente bajo con una presión de hasta 0,1 mbar a tiene la ventaja de un menor coste, pero, hasta ahora, se ha considerado inapropiado para la deposición de litio.

De manera apropiada, el vacío puede tener una presión dentro del intervalo de  $10^{-3}$  mbar a a 0,1 mbar, o dentro del intervalo de  $10^{-3}$  mbar a a  $5 \times 10^{-2}$  mbar a, o  $10^{-3}$  mbar a a  $10^{-2}$  mbar a.

También se puede usar un vacío más elevado si se desea. Por ejemplo, en una realización, el vacío puede venir definido por una presión de como máximo  $10^{-3}$  mbar a. De manera apropiada, el vacío puede tener una presión dentro del intervalo de  $10^{-6}$  mbar a a  $10^{-3}$  mbar a.

El procedimiento puede comprender una tasa de deposición ventajosamente rápida. En una realización, el metal alcalino se deposita a una tasa dentro del intervalo de 1 a 10 mAh por  $\text{cm}^2$  de soporte por minuto, tal como dentro del intervalo de 2 a 8 mAh por  $\text{cm}^2$  de soporte por minuto, o incluso dentro del intervalo de 3 a 5 mAh por  $\text{cm}^2$  de soporte por minuto. En una realización, el metal alcalino se puede depositar a una tasa de 3 mAh por  $\text{cm}^2$  de soporte por minuto.

Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que dicha tasa de deposición rápida facilita el uso de condiciones de vacío relativamente bajo. En particular, la deposición de metal alcalino sobre el soporte puede, ventajosamente, ser más rápida que su interacción con los componentes de la atmósfera presente en el vacío. En tal caso, únicamente una pequeña proporción de litio (0,1-1 %) puede reaccionar con los gases atmosféricos residuales en la cámara.

Ventajosamente, el procedimiento puede comprender evaporar el metal alcalino bajo aplicación de calor por pulsos y depositar el litio evaporado sobre el soporte a vacío. La aplicación de calor por pulsos se puede lograr, por ejemplo, haciendo pasar una corriente eléctrica por pulsos a un dispositivo de calentamiento eléctrico, dispuesto para calentar el metal alcalino.

Sorprendentemente, se ha encontrado que la evaporación por pulsos del metal alcalino resulta útil en la ruptura de cualquier capa de pasivación que se pudiera haber formado sobre el metal alcalino, en particular en condiciones de bajo vacío. Por consiguiente, la aplicación de calor por pulsos al metal alcalino puede permitir la deposición de vapor del metal alcalino en condiciones de baja presión que, hasta la fecha, se considerada que conducían a niveles prohibitivos de pasivación que interferían con la evaporación (continua).

De manea apropiada, la aplicación de valor por pulsos puede ser a una frecuencia dentro del intervalo de 0,05 a 10 Hz.

Opcionalmente, el procedimiento puede comprender el calandrado o la presión del material de composite. Las condiciones apropiadas de calandrado incluyen una velocidad de rotación de 1 a 10 cm/min y una separación de los rodillos dentro del intervalo de 1 a 500  $\mu\text{m}$ , tal como dentro del intervalo de 30 a 100  $\mu\text{m}$ , o incluso dentro del intervalo de 50 a 70  $\mu\text{m}$ .

El procedimiento puede comprender la preparación de un electrodo a partir del material de composite, de manera apropiada por medio de la combinación del material con un terminal de conector y/o un colector de corriente.

El procedimiento también puede comprender la preparación de un conjunto de electrodo o célula electroquímica a partir del electrodo.

Aspectos de la invención proporcionan un electrodo para una célula electroquímica, comprendiendo el electrodo un material de composite de acuerdo con cualquier aspecto o realización de la invención o que se puede obtener por medio de cualquier procedimiento de acuerdo con cualquier aspecto o realización de la invención.

De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona un electrodo para una célula electroquímica, comprendiendo el electrodo un material de composite de acuerdo con cualquier aspecto o realización de la invención, o que se puede obtener por medio de cualquier procedimiento o cualquier aspecto o realización de la invención; y un terminal de conexión.

En una realización, el electrodo es un electrodo negativo.

En una realización, el electrodo comprende un colector de corriente. El colector de corriente puede ser, de manera apropiada, un colector de corriente poroso, que comprende, por ejemplo, una capa de metal conductor o una malla metálica de metal conductor. Los metales conductores apropiados incluyen acero inoxidable, níquel y cobre.

El electrodo se puede usar en cualquier batería de litio apropiada. Los ejemplos de baterías de litio apropiadas incluyen las que tienen cátodos basados en compuestos de metal de transición, tales como óxidos de metal de transición, sulfuros o haluros. Los ejemplos específicos incluyen células de  $\text{Li-MnO}_2$  y  $\text{Li-FeS}_2$ . Otros ejemplos

incluyen células de litio en las cuales el cátodo está basado en dióxido de azufre, cloruro de tionilo, cloruro de sulfurilo, halógeno (por ejemplo, yodo) y monofluoruro de carbono. Los ejemplos específicos incluyen células de  $\text{Li-SO}_2$ ,  $\text{Li-SOCl}_2$ ,  $\text{Li-SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Li}(\text{CF})_x$  y  $\text{Li-I}_2$ .

5 Aspectos de la invención proporcionan un conjunto de electrodo o célula que comprende un electrodo de acuerdo con cualquier aspecto o realización de la invención.

Las realizaciones del electrodo que comprende el material de composite con permeabilidad son de ventaja particular en el presente contexto.

El electrodo, por ejemplo, se puede usar en un conjunto de electrodo, tal como una pila que incluye capas ubicadas consecutivamente de electrodos positivos y negativos separados por capas de un separador.

10 Cuando un electrodo no tiene porosidad, la reacción electroquímica se localiza únicamente en la superficie del electrodo. Dado que los electrodos fabricados industrialmente siempre tienen cierta variación en los parámetros, es probable que la distribución de las reacciones electroquímicas sobre la superficie de los electrodos no porosos no sea uniforme. De este modo, durante el ciclado prolongado del electrodo, las áreas con mayor densidad de corriente experimentan una degradación más rápida que las de menor densidad de corriente, dando como resultado una  
15 degradación más rápida.

El uso de un electrodo permeable tiene como resultado una distribución más uniforme de las reacciones electroquímicas debido a que el electrolito y los iones pueden penetrar en el lado opuesto del electrodo a través de su estructura porosa.

20 De acuerdo con un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un conjunto de electrodo que comprende un ánodo, un cátodo y un separador ubicado entre los mismos, en el que el ánodo es un electrodo de acuerdo con cualquier aspecto o realización de la invención. De manera apropiada, un electrolito puede estar presente entre el ánodo y el cátodo, y en los poros del ánodo.

25 De manera apropiada, el separador puede estar en contacto físico con el ánodo y/o cátodo. El conjunto de electrodo o pila de conjuntos de electrodo se puede sellar de manera apropiada en una carcasa, con terminales de conexión de los electrodos accesibles para la aplicación de una diferencia de potencial a lo largo del(de los) ánodo(s) y cátodo(s).

De acuerdo con un quinto aspecto, la invención proporciona una célula electroquímica que comprende un electrodo o conjunto de electrodo de acuerdo con cualquier aspecto o realización de la invención.

30 La célula electroquímica puede ser una célula primaria. Preferentemente, no obstante, la célula electroquímica es una célula secundaria.

35 La célula electroquímica puede incluir al menos un ánodo y al menos un cátodo en un electrolito. El ánodo es preferentemente un electrodo de acuerdo con cualquier aspecto o realización de la invención. La célula puede incluir una pluralidad de ánodos y una pluralidad de cátodos. Preferentemente, todos los ánodos de la célula están formados por un electrodo de acuerdo con cualquier aspecto o realización de la invención. Se puede colocar un separador entre el ánodo y el cátodo. El separador puede estar en contacto con el ánodo y/o el cátodo. La célula se puede sellar en un alojamiento, con el terminal de al menos uno de los ánodos y al menos uno de los cátodos accesible para la carga y/o descarga de la célula.

Cuando se usa, el separador puede estar formado por un material eléctricamente aislante. Los ejemplos incluyen polietileno, polipropileno, poliamidas, material textil de vidrio tejido, etc.

40 De manera apropiada, la célula puede ser una célula de ion de litio. No obstante, en una realización, la célula no es una célula de ion de litio. En una realización, la célula electroquímica es una célula de litio-azufre que comprende el electrodo como ánodo, un cátodo que contiene azufre y un electrolito. El electrodo que contiene azufre puede comprender una suspensión que contiene azufre. La suspensión se puede depositar sobre una placa conductora, tal como una placa metálica o papel metalizado. Una placa apropiada o papel metalizado se puede formar a partir de  
45 aluminio.

La suspensión se puede formar por medio de mezcla de azufre elemental con un soporte, tal como un soporte de carbono. También puede estar presente un aglutinante, por ejemplo, un aglutinante polimérico. Los aglutinantes poliméricos se pueden formar a partir de al menos uno de, por ejemplo, poli(óxido de etileno), politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno), caucho de etileno-propileno-dieno, metacrilato (por ejemplo, metacrilato apto para curado UV) y ésteres divinílicos (por ejemplo, ésteres divinílicos aptos para curado térmico).  
50

Durante toda la descripción y las reivindicaciones de la presente memoria descriptiva, los términos “comprender” y “contener” y las variaciones de las palabras, por ejemplo “que comprende” y “comprende”, significan “que incluye pero no de forma limitante”, y no excluyen otros restos, aditivos, componentes, números enteros o etapas. Además, el singular engloba el plural, a menos que el contexto lo requiera; en particular, cuando se usa el artículo indefinido,

la memoria descriptiva se debe comprender como que contempla la pluralidad, así como la singularidad, a menos que el contexto requiera lo contrario.

Las características preferidas de cada aspecto de la invención pueden ser como se describe en conexión con cualquiera de los otros aspectos. Otras características de la invención resultarán evidentes a partir de los siguientes ejemplos. En términos generales, la invención se extiende a cualquier característica novedosa, o cualquier combinación novedosa de características divulgadas en la presente memoria descriptiva (incluyendo cualesquiera reivindicaciones adjuntas y dibujos). Estas características, números enteros, compuestos, restos químicos o grupos descritos junto con un aspecto, realización o ejemplo particular de la invención se deben comprender como aplicables a cualquier otro aspecto, realización o ejemplo descrito en la presente memoria a menos que resulte incompatible con el mismo. Además, a menos que se afirme lo contrario, cualquier característica divulgada en la presente memoria se puede sustituir por una característica alternativa que sirva para el mismo fin o para un fin similar.

Cuando se citan límites superiores e inferiores para una propiedad, entonces también se hace referencia a un intervalo de valores definido por medio de la combinación de cualesquiera de los límites superior con cualquiera de los límites inferiores.

En la presente memoria descriptiva – a menos que se indique lo contrario – las propiedades se miden bajo temperatura y presión estándar.

Ahora se describe la presente invención de forma adicional con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes y los dibujos ilustrativos adjuntos, de los cuales:

La Figura 1(a) muestra los datos de impedancia de un electrodo de acuerdo con el Ejemplo 4;

La Figura 1(b) muestra los datos de impedancia de un electrodo de acuerdo con el Ejemplo 1;

La Figura 2 es una comparación de sobretensión vs número de ciclos para el electrodo de litio blando del Ejemplo 4 y el electrodo de litio poroso de composite del Ejemplo 1;

La Figura 3(a) es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la morfología de la superficie de litio de un electrodo de acuerdo con el Ejemplo 2;

La Figura 3(b) es una imagen SEM de la morfología de la superficie de litio de un electrodo de acuerdo con el Ejemplo 3;

La Figura 4 es una comparación de los datos de impedancia de una semi-celda de litio ensamblada a partir del electrodo de porosidad de un 70 % del Ejemplo 2 y una semi-celda de litio ensamblada a partir del electrodo de porosidad de un 45 % del Ejemplo 3; y

La Figura 5 es una comparación de la sobretensión promedio del ciclado de una semi-celda de litio ensamblada a partir del electrodo de porosidad de un 70 % del Ejemplo 2 y una semi-celda de litio ensamblada a partir de un electrodo de porosidad de un 45 % del Ejemplo 3.

## Ejemplos

### Procedimiento experimental 1 – Porosidad

A menos que se especifique lo contrario, los valores de porosidad de los materiales porosos mencionados en la presente memoria se determinan de acuerdo con el procedimiento siguiente:

En una caja con guantes, bajo atmósfera inerte de argón, se cortó una muestra de 1 cm<sup>2</sup> cuadrada y se midió el espesor de la muestra usando un micrómetro.

Se lavaron los poros de la muestra con poli(carbonato de propileno) (PC). Posteriormente, se rellenaron los poros de la muestra con PC. Se aplicaron lavados PC adicionales y vacío a la muestra de forma secuencial, varias veces, hasta que no se apreció más la formación de microburbujas. Se usó una espátula para retirar el PC en exceso de la superficie de la muestra, y se pesó la muestra “húmeda” resultante.

A continuación, se colocó la muestra en una cámara de vacío y se retiró PC de los poros a vacío (entre 1,3 y 2,6 mbar) a una temperatura de 40 a 50 °C. Se secó la muestra a vacío durante al menos 24 horas, hasta que se estabilizó el peso. Posteriormente, se registró el peso de la muestra “seca”.

Usando la diferencia de peso de la muestra en “húmedo” y “seco”, se calculó el peso de PC que estuvo presente en los poros de la muestra “húmeda”. A continuación, se calculó el PC presente en los poros de la muestra a partir del peso y la densidad conocida de PC.

El volumen total de PC que estuvo presente en los poros es igual al volumen total de los poros. Por tanto, se determinó la porosidad como la relación de volumen de poros con respecto al volumen total de la muestra, obtenido

multiplicando  $1 \text{ cm}^2$  por el espesor de la muestra.

#### Procedimiento experimental 2 – Permeabilidad

A menos que se especifique lo contrario, se determina la permeabilidad de los materiales en la presente memoria de acuerdo con el siguiente procedimiento: se cortó una muestra de  $1 \text{ cm}^2$  cuadrada y se colocó sobre papel de filtro seco. Se aplicó una gota de un electrolito (solución 1 M de perclorato de litio en sulfolano) por medio de una pipeta hasta el lado superior de la muestra y se dejó durante 15 minutos, después de lo cual se retiró cualquier electrolito restante sobre el lado superior de la muestra usando una bola de algodón. A continuación, se retiró con precaución la muestra del papel de filtro. Se confirmó la presencia de poros pasantes, es decir un material permeable, cuando se apreció la humectación del papel de filtro en la parte inferior de la muestra.

#### Ejemplo 1 – Fabricación de un electrodo de litio de composite poroso (porosidad de 12-14 %)

Se colocó una pieza de película de polipropileno no tejida que tenía caras opuestas con dimensiones de  $4 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$  y las propiedades mostradas en la Tabla 1, dentro de una cámara de vacío a una presión de 0,03 mbar a.

Tabla 1

| Propiedad                                      | SpanBel F |
|------------------------------------------------|-----------|
| Espesor ( $\mu\text{m}$ )                      | 15        |
| Densidad superficial ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) | 20-25     |
| Porosidad v/v (%)                              | 18-20 %   |
| Permeabilidad                                  | Si        |

Se evaporó el litio metálico a partir de una unidad de evaporación a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . Se depositó el litio metálico evaporado sobre un lado de la superficie de la pieza, que se mantuvo entre  $20$  y  $50^\circ\text{C}$ . La tasa de deposición fue de  $4 \text{ mAh}$  por  $\text{cm}^2$  por minuto (Nota:  $1 \text{ g}(\text{Li}) = 3884 \text{ mAh}$ ). La cantidad total de litio metálico depositado fue de aproximadamente  $4 \text{ mAh}$  por  $\text{cm}^2$  en cada lado.

Tras la deposición en un lado, se volvió la pieza y se repitió el procedimiento de deposición. Tras la deposición, se sometió la pieza a calandrado en una prensa de rodillos hasta un espesor total de  $55 \mu\text{m}$ . Se determinó que la capacidad eléctrica total del electrodo resultante fue de  $8 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ . Se determinó que la porosidad del electrodo resultante fue de un 12-14 %.

Para facilitar la evaporación del litio metálico donde se formó la película de pasivación, se operó la unidad de evaporación eléctrica en modo pulsado (encendido/apagado), a una frecuencia de 0,5 Hz.

#### Ejemplo 2 – Fabricación de un electrodo de litio de composite poroso (70 % de porosidad)

Se colocó una pieza de película de polipropileno no tejida que tenía caras opuestas con dimensiones de  $4 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$  y las propiedades mostradas en la Tabla 2, dentro de una cámara de vacío a una presión de 0,03 mbar a.

Tabla 2

| Propiedad                                      | Span Bel F modificado mecánicamente |
|------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Espesor ( $\mu\text{m}$ )                      | 110                                 |
| Densidad superficial ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) | 13                                  |
| Porosidad v/v (%)                              | 88                                  |
| Permeabilidad                                  | Si                                  |

Se llevó a cabo deposición térmica de bajo vacío del litio metálico sobre la película de polipropileno de acuerdo con el procedimiento general del Ejemplo 1. Se midió la cantidad de litio depositado como  $0,522 \text{ mg}/\text{cm}^2$  (por lado), que es equivalente a la cantidad total de  $2 \text{ mAh}$  por  $\text{cm}^2$  (por lado). La deposición tardó aproximadamente 2 minutos. Se determinó que la porosidad del electrodo resultante fue de un 70 %.

Para facilitar la evaporación del litio metálico donde se formó la película de pasivación, se operó la unidad de evaporación eléctrica en modo pulsado (encendido/apagado), a una frecuencia de 0,5 Hz.

### Ejemplo 3 – Fabricación de un electrodo de litio de composite poroso (45 % de porosidad)

- 5 Se colocó una pieza de película de polipropileno no tejida que tenía caras opuestas con dimensiones de 4 cm x 6 cm y las propiedades mostradas en la Tabla 3, dentro de una cámara de vacío a una presión de 0,03 mbar a.

Tabla 3

| Propiedad                                      | Span Bel F modificado mecánicamente |
|------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Espesor ( $\mu\text{m}$ )                      | 78                                  |
| Densidad superficial ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) | 13                                  |
| Porosidad v/v (%)                              | 82                                  |
| Permeabilidad                                  | Si                                  |

- 10 Se llevó a cabo deposición térmica de bajo vacío del litio metálico sobre la película de polipropileno de acuerdo con el procedimiento general del Ejemplo 1. Se midió la cantidad de litio depositado como  $0,722 \text{ mg}/\text{cm}^2$  (por lado), que es equivalente a la cantidad total de 3 mAh por  $\text{cm}^2$  (por lado). La deposición tardó aproximadamente 3 minutos. Se determinó que la porosidad del electrodo resultante fue de un 45 %.

Para facilitar la evaporación del litio metálico donde se formó la película de pasivación, se operó la unidad de evaporación eléctrica en modo pulsado (encendido/apagado), a una frecuencia de 0,5 Hz.

### Ejemplo 4 – Fabricación de un electrodo de papel metalizado de litio metálico

- 15 Se cortó un electrodo negativo convencional a partir de un papel metalizado de litio blando que tenía un espesor de  $60 \mu\text{m}$ .

### Ejemplo 5 – Comparativo – Fabricación de un electrodo de papel metalizado de litio metálico reforzado

Se preparó un electrodo de litio reforzado de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo del documento WO 2013/121164.

- 20 Se reforzó una lámina de papel metalizado de litio (Li) con un espesor de  $60 \mu\text{m}$  usando una lámina de polipropileno (PP) no tejida que tenía un espesor de  $50 \mu\text{m}$ . Se formó un composite de Li/PP/Li que tenía un espesor inicial de  $170 \mu\text{m}$  y posteriormente se laminó usando rodillos de acero sobre una prensa de rodillos.

Tras el laminado, el espesor final del electrodo fue de  $60 \mu\text{m}$ .

Comparación 1 – Propiedades físicas de electrodos porosos y de papel metalizado

- 25 Se compararon la porosidad, permeabilidad y resistencia mecánica de los electrodos de los Ejemplos 1 a 5. Los resultados se muestran en la Tabla 4:

Tabla 4

| Electrodo            | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Porosidad v/v (%)    | 12-14 %   | 70 %      | 45 %      | 0 %       | 0 %       |
| Permeabilidad        | Si        | Si        | Si        | No        | No        |
| Resistencia mecánica | Buena     | Buena     | Buena     | Pobre     | Buena     |

Comparación 2 – Propiedades electroquímicas de electrodos porosos y de papel metalizado

- 30 Se investigaron las propiedades electroquímicas de los electrodos de los Ejemplos 1, 4 y 5 mediante medición de sus espectros de impedancia.

En cada caso se ensambló una célula de dos electrodos a partir de un par de cada tipo de electrodos y un separador

sumergido con el electrolito. Cada electrodo tuvo caras opuestas que presentaban cada una de ellas un área de  $5 \text{ cm}^2$ . El espesor del separador fue de  $200 \text{ a } 200 \text{ }\mu\text{m}$ . Se usó una solución  $1 \text{ M}$  de perclorato de litio en sulfolano (de  $15 \text{ a } 20 \text{ }\mu\text{l}$  por  $\text{cm}^2$  de uno de las caras opuestas de uno de los electrodos, es decir  $5 \text{ cm}^2$ ) como el electrolito.

5 Se midió la impedancia eléctrica de la célula en el intervalo de frecuencias de  $25 \text{ Hz}$  a  $100 \text{ kHz}$  usando un espectrómetro de impedancia Solatron.

Los resultados obtenidos con respecto a la célula que contenía el electrodo del Ejemplo 1 se muestran en la Figura 1(a). En particular, la Figura 1(a) presenta los espectros de impedancia de la célula que contenía el electrodo del Ejemplo 1 a  $1 \text{ h}$  y  $20 \text{ h}$  después del ensamblaje.

10 A modo de comparación, los espectros de impedancia de una célula que contiene electrodos formados a partir del electrodo del Ejemplo 4 se presentan en la Figura 1(b). En particular, la Figura 1(b) presenta los espectros de impedancia de la célula que contenía el electrodo del Ejemplo 4 a  $1 \text{ h}$  y  $15 \text{ h}$  después del ensamblaje.

Los espectros de impedancia para el Ejemplo 5 son casi idénticos a los mostrados en la Figura 1B para el Ejemplo 4.

15 La comparación de las Figuras 1(a) y 1(b) muestran que los electrodos producidos de acuerdo con el Ejemplo 1 tienen una resistencia superficial mucho menor, son más estables y menos susceptibles de pasivación en los sistemas de electrodo.

Comparación 3 – Sobretensión vs número de ciclos de los electrodos porosos y de papel metalizado

Se expusieron las células de la Comparación 2 a ciclado galvanostático con  $i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$  y  $Q_K = 1,0 \text{ mAh/cm}^2$ .

20 Con referencia a la Figura 2, se encontró que la célula producida a partir del electrodo del Ejemplo 1 tenía una vida de ciclo mejor que la célula producida a partir del electrodo del Ejemplo 4.

Comparación 4 – Morfología superficial de litio de acuerdo con porosidad variable

Se usó un microscopio de barrido electrónico (SEM) para formar imágenes de la superficie de litio de los electrodos de acuerdo con los Ejemplos 2 y 3. La Figura 3 muestra una comparación de las morfologías superficiales de los electrodos de los Ejemplos 2 y 3.

25 La Figura 3(a) muestra la morfología de la superficie de litio de un electrodo poroso al  $70 \%$  de acuerdo con el Ejemplo 2. La Figura 3(b) muestra la morfología de la superficie de litio de un electrodo poroso al  $45 \%$  de acuerdo con el Ejemplo 3.

Comparación 5 – Propiedades electroquímicas de acuerdo con porosidad variable

30 Se investigaron las propiedades electroquímicas del material de composite de litio con diferentes niveles de porosidad (Ejemplos 2 y 3) por medio de ciclado galvanostático e impedancia eléctrica.

Los estudios se llevaron a cabo en una célula electroquímica de dos electrodos (denominada semi-celda). Los electrodos de trabajo y contra electrodo se fabricaron tal y como se describe en el Ejemplo 2 y Ejemplo 3. Todas las células incorporaron un separador de polipropileno, (Celgard 3501™), que se sumergió con la solución de electrolito formada por perclorato de litio  $1 \text{ M}$  ( $\text{LiClO}_4$ ) en sulfolano.

35 La composición de los electrodos de trabajo y contra electrodo fue la siguiente:

(1) LiNPP – litio depositado sobre polipropileno no tejido,  $Q = 2 \text{ mAh/cm}^2$ , preparado como se describe en el Ejemplo 2 (porosidad de un  $70 \%$ ).

(2) LiNPP – litio depositado sobre polipropileno no tejido,  $Q = 2 \text{ mAh/cm}^2$ , preparado como se describe en el Ejemplo 3 (porosidad de un  $45 \%$ ).

40 Los correspondientes hodográficos de impedancia se representan en las Figuras 4(a) y (b), con los siguientes parámetros:  $i = \pm 0,2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $U = \pm 0,5 \text{ V}$ , temperatura ambiente.

Los conjuntos de célula descritos anteriormente se sometieron también a ciclado en modo catódico-anódico galvanostático con los siguientes parámetros:  $i_c = i_a = 0,2 \text{ mA/cm}^2$ ;  $Q_c = 0,3 \text{ mAh/cm}^2$ ,  $U = \pm 0,5 \text{ V}$ , temperatura ambiente. La relación entre la sobretensión y el número de ciclos viene representada en las Figuras 5(a) y (b).

45 La muestra del Ejemplo 2 (Figura 5(a)) demostró una vida de ciclo significativamente mejor a impedancia más baja (Figura 4(a)) que la muestra del Ejemplo 3 que se caracteriza por una porosidad más baja.

## REIVINDICACIONES

1. Un material de composite permeable para la preparación de un electrodo para una célula electroquímica, comprendiendo el material de composite:
  - 5 un soporte fibroso que comprende un material tejido o no tejido que define poros; y
  - un depósito de metal alcalino sobre el soporte dentro de una pluralidad de dichos poros
  - en el que el soporte define poros pasantes desde un primer lado del soporte hasta un segundo lado del soporte y el metal alcalino se deposita sobre el soporte de manera que una pluralidad de poros pasantes queda retenida en el material de composite.
- 10 2. El material de la reivindicación 1, que tiene una porosidad dentro del intervalo de un 10 % a un 95 % v/v y/o un valor JIS Gurley dentro del intervalo de 10 a 5000 s.
3. El material de cualquier reivindicación anterior, que generalmente es plano con caras opuestas que definen un espesor del material, estando el espesor dentro del intervalo de 15 a 80  $\mu\text{m}$ .
- 15 4. El material de cualquier reivindicación anterior, en el que el soporte comprende un material polimérico formado a partir de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, opcionalmente un material textil no tejido de polipropileno.
5. El material de cualquier reivindicación anterior, en el que el metal alcalino se deposita sobre el soporte como un adherente y/o un revestimiento de conformación y opcionalmente se deposita a vacío sobre el soporte.
- 20 6. Un procedimiento de preparación de un material de composite permeable para la preparación de un electrodo de una célula electroquímica, comprendiendo el procedimiento: proporcionar un soporte que comprende un material tejido o no tejido fibroso que define poros pasantes desde un primer lado del soporte hasta un segundo lado del soporte; y depositar por medio de vapor un metal alcalino sobre el soporte dentro de una pluralidad de dichos poros para formar dicho material de composite con una pluralidad de poros pasantes retenida en el material compuesto.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, que comprende la deposición física de vapor del metal alcalino.
- 25 8. El procedimiento de la reivindicación 6 o 7, que comprende evaporar el metal alcalino y depositar el metal alcalino evaporado sobre el soporte a vacío que opcionalmente tiene una presión dentro del intervalo de  $10^{-3}$  mbar a a 0,1 mbar a, más opcionalmente dentro del intervalo de  $10^{-3}$  mbar a a  $10^{-2}$  mbar a.
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, que comprende evaporar el metal alcalino bajo aplicación de calor por pulsos y depositar el metal alcalino evaporado sobre el soporte a vacío, siendo la aplicación de calor por pulsos opcionalmente a una frecuencia dentro del intervalo de 0,05 a 10 Hz.
- 30 10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, que comprende someter a calandrado el material de composite.
11. Un material de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, o un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6-10, en el que el metal alcalino consiste en metal de litio o una aleación de litio.
- 35 12. Un electrodo para una célula electroquímica que comprende un material de composite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 u 11, un terminal de conexión y opcionalmente un colector de corriente.
13. Un conjunto de electrodo que comprende un ánodo, un cátodo y un separador ubicado entre ellos, en el que el ánodo es un electrodo de acuerdo con la reivindicación 12.
14. Una célula electroquímica que comprende un electrodo de acuerdo con la reivindicación 12 o un conjunto de electrodo de acuerdo con la reivindicación 13.
- 40 15. La célula de la reivindicación 14, en la que la célula es una célula primaria y/o una célula secundaria y/o en la que la célula es una célula de ion de litio, opcionalmente una célula de litio-azufre que comprende un electrodo de acuerdo con la reivindicación 12 como ánodo, un cátodo que contiene azufre y un electrolito.

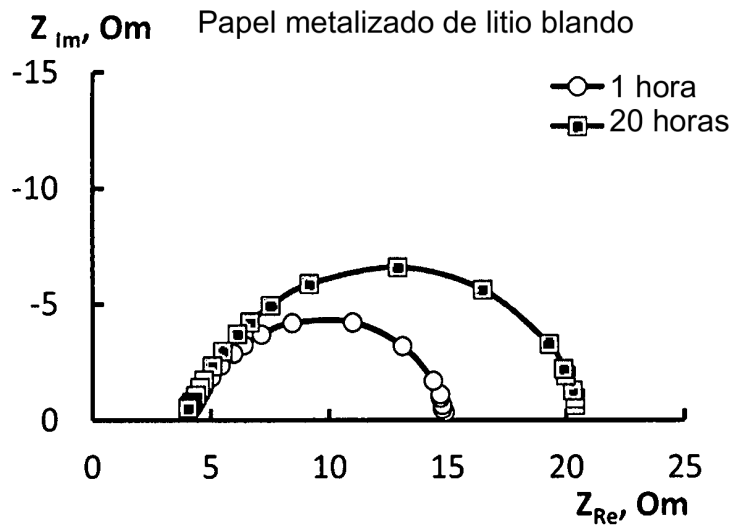


Figura 1(a)

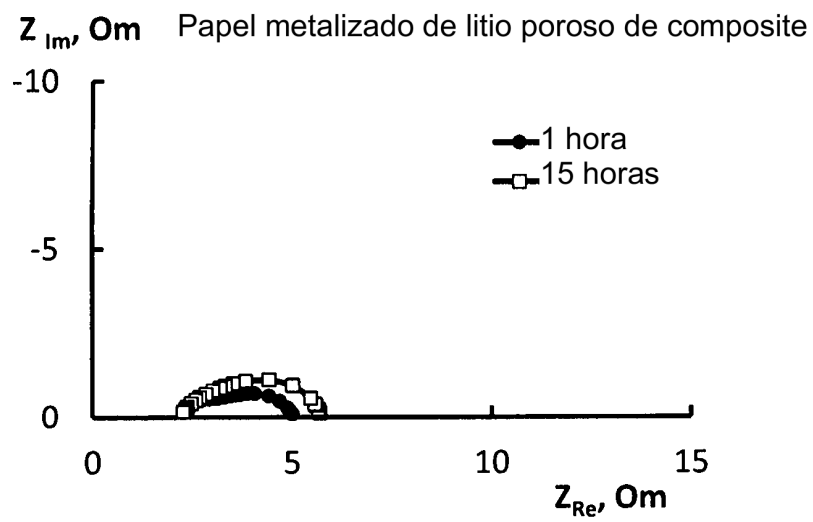


Figura 1(b)

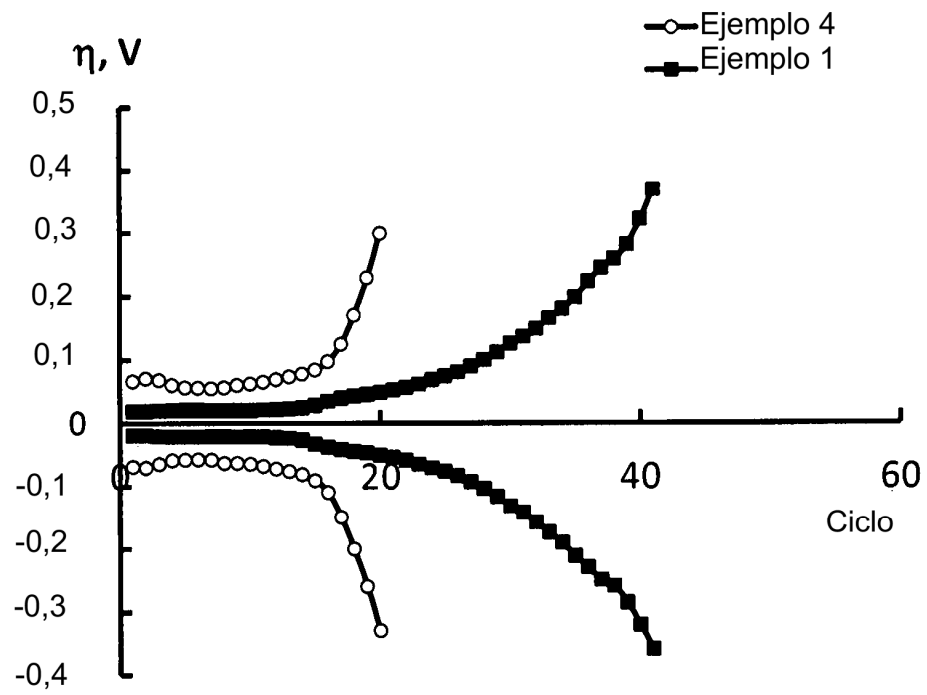
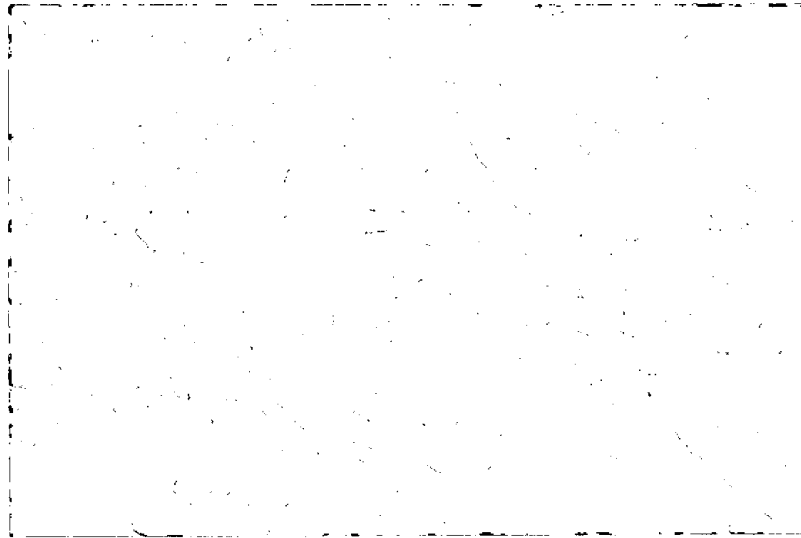
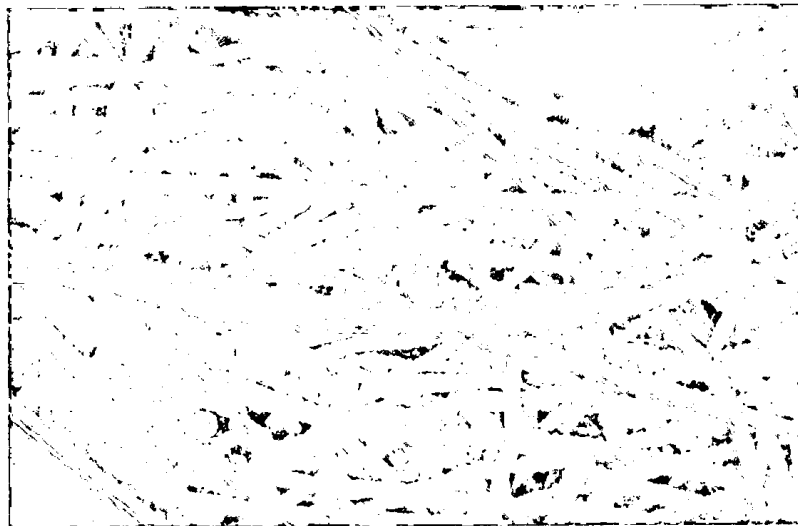


Figura 2



(a)



(b)

Figura 3

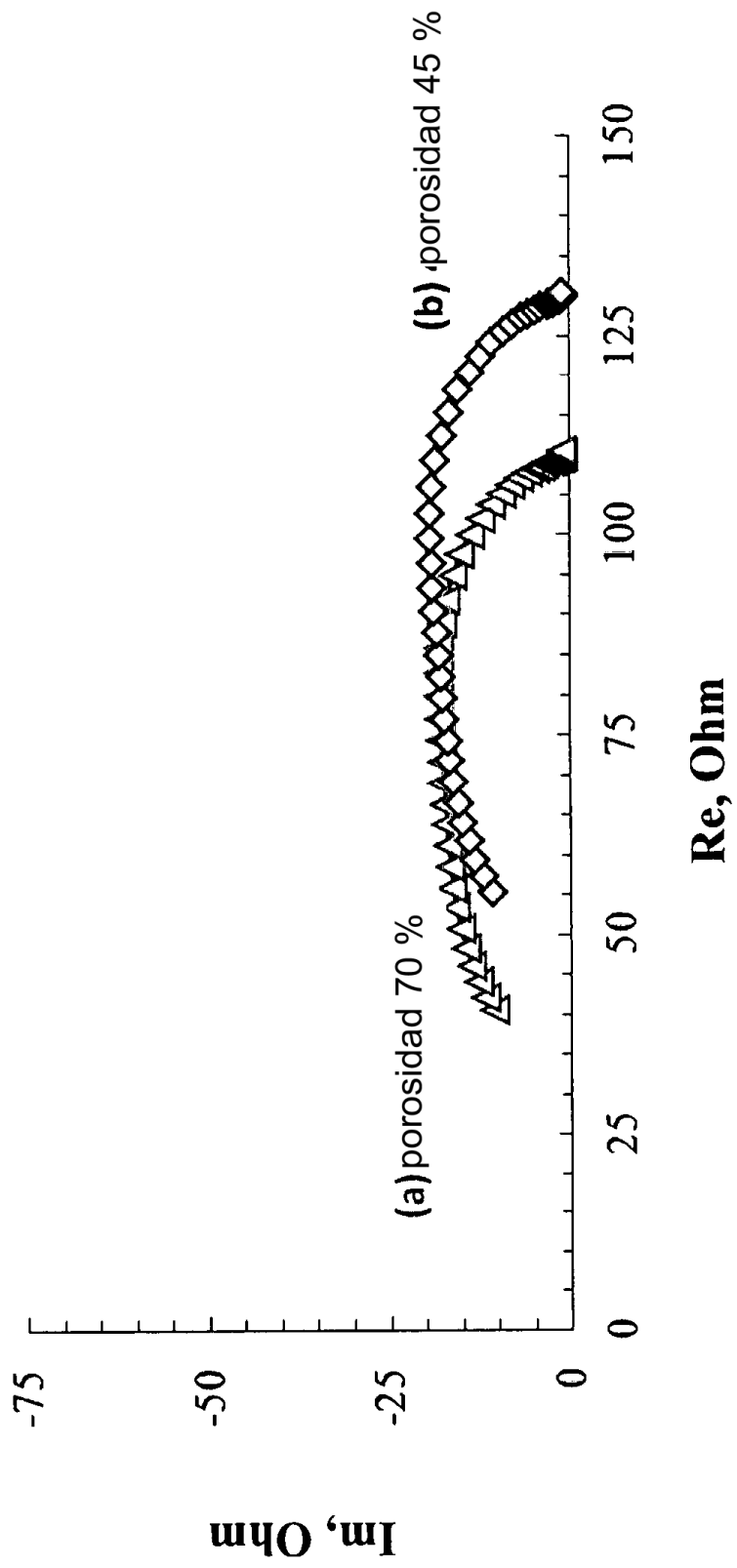


Figura 4

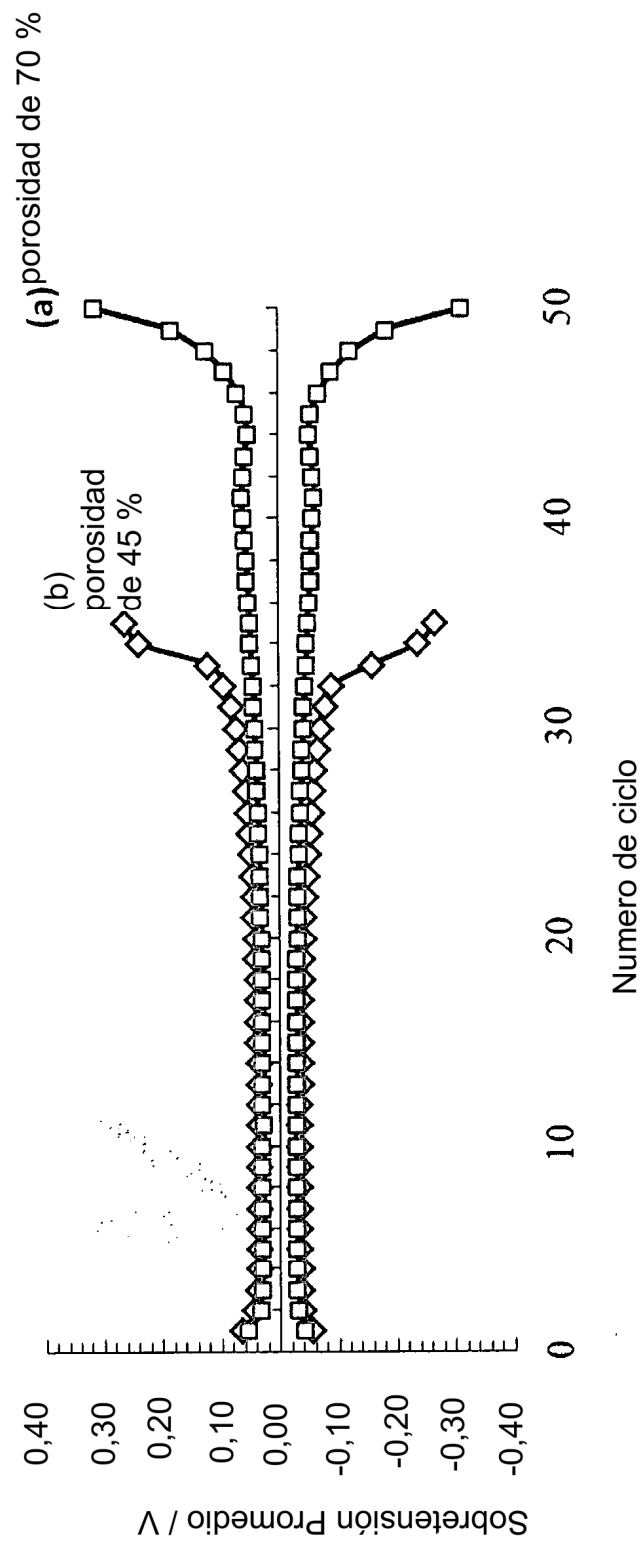


Figura 5