

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 776**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/66** (2006.01)

**H01M 4/485** (2010.01)

**H01M 6/18** (2006.01)

**H01M 10/0562** (2010.01)

**H01M 4/58** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04805421 .7**

96 Fecha de presentación: **09.11.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1680829**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.07.2006**

54 Título: **Electrolito sólido, en particular para una célula electroquímica en capas finas, y un procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:  
**14.11.2003 FR 0313378**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.11.2012**

73 Titular/es:  
**H.E.F. (100.0%)  
RUE BENOÎT FOURNEYRON ZONE  
INDUSTRIELLE SUD  
42160 ANDRÉZIEUX-BOUTHÉON, FR**

72 Inventor/es:  
**MARTIN, MICHEL y  
BLANDENET, OLIVIER**

74 Agente/Representante:  
**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

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).

ES 2 390 776 T3

**DESCRIPCIÓN**

Electrolito sólido, en particular para una célula electroquímica en capas finas, y un procedimiento de fabricación

La invención se refiere a un electrolito sólido, en particular, utilizable en células electroquímicas en capas finas.

5 Se dan algunos ejemplos de tales células electroquímicas en los documentos de las patentes francesas nº 2.638.764 o 2.762.448 (o en sus equivalentes de EE.UU. nº 5.202.201 y 6.355.376).

Estas células incluyen un sustrato, por ejemplo de vidrio o de silicio, cubierto de una capa colectora de corriente (por ejemplo de platino o de cromo), de una capa de oxisulfuro de titanio (pudiendo el azufre ser sustituido por Se o Te), de una capa de electrolito de vidrio conductor iónico, y de una capa de litio que constituye un electrodo negativo.

10 En estos documentos, se dan algunas enseñanzas sobre el material constitutivo del electrodo positivo, a saber la capa de oxisulfuro de titanio; más precisamente se enseña los valores en cuanto a las proporciones relativas de oxígeno y azufre.

15 El electrolito sólido utilizado en estos ejemplos es un borato de litio particular, a base de óxidos de boro ( $B_2O_3$ ), de óxido de litio ( $LiO_2$ ) y de sales de litio (cuyos aniones son por ejemplo halogenuros o sulfatos), cuya fórmula es  $1 B_2O_3; 0,8 Li_2O; 0,8 Li_2SO_4$ .

Se recuerda aquí que el electrolito sólido debe desempeñar dos papeles esenciales: ser un excelente aislante electrónico entre los dos electrodos, y ser un buen conductor iónico, frente al ion en cuestión, aquí  $Li^+$ .

20 En realidad, el electrolito se puede revelar un elemento totalmente crítico para los resultados de una célula electroquímica. En lo que se refiere a una batería secundaria en capas finas, es así importante obtener una buena reversibilidad durante los ciclos de carga/descarga (por lo tanto, una buena capacidad para soportar un gran número de ciclos de carga y de descarga) así como una buena estabilidad en el tiempo (conservación de su carga durante el tiempo, así como otras propiedades electroquímicas y mecánicas).

Es además por supuesto, importante tener la energía más elevada posible.

25 Es necesario también que la capa tenga una buena resistencia mecánica, para poder resistir a eventuales deformaciones durante la constitución de la célula electroquímica o durante su utilización, conservando sus propiedades con el paso del tiempo.

Hay por otro lado aplicaciones donde se tiene que satisfacer a las distintas condiciones antes citadas con células de tamaño muy pequeño.

30 En el ámbito de las pilas en capas finas, el documento de la patente de EE.UU. Nº 5.338.625 (así como los documentos de las patentes de EE.UU. nº 5.512.147, 5.567.210, 5.597.660 y 6.218.049 que tienen la misma descripción) propuso un nuevo electrolito que es estable electroquímicamente y que no reacciona con el ánodo de litio, en combinación con un cátodo de óxido de vanadio. Se trata de ortofosfato de litio ( $Li_3PO_4$ ) depositado bajo atmósfera de nitrógeno, lo que da una capa vítrea de  $Lix-POyNz$ , con x igual a 2.8 aproximadamente, el término  $2y+3z$  igual a aproximadamente 7.8, y z comprendida entre 0.16 y 0.46. En el ejemplo en cuestión en este documento el espesor de esta capa es del orden de micras. Se explica a propósito de este electrolito que combina una elevada conductividad iónica y una gran estabilidad frente al ánodo de litio: el nitrógeno se presenta como responsable, a pesar de un contenido en apenas 2 a 6% atómicos, del aumento de la conductividad en una relación de al menos 5 frente a películas similares sin nitrógeno, así como de la estabilidad frente al ánodo: se observó una conductividad de  $2,4$  a  $3,3 \cdot 10^{-6}$  S/cm.

40 La misma clase de electrolito sólido se propone en el documento de la patente de EE.UU. nº 5.612.152, que se refiere a un apilamiento de pilas elementales.

Debido a los nombres abreviados de los componentes de esta capa (Li, P, O y N), el material constitutivo de ésta a veces se llama a "Lipon"

45 Se conoce también, según el documento de la patente francesa nº 2.428.617, conductores catiónicos cuyo componente esencial es  $B_2O_3$ ; la composición del una de ellos es  $B_2O_3; 0,57 Li_2O; 0,14 Li_3PO_4$ .

50 Al uso, el lipon pareció tener una conductividad iónica del orden de 10 veces superior a la de un electrolito  $Li_2O-Li_2SO_4-B_2O_3$  tal como se describe en los documentos de las patentes francesas nº 2.638.764 y 2-762.448 antes citados. Desgraciadamente, también pareció presentar una resistencia mecánica mediocre, conduciendo, en consecuencia las operaciones de elaboración, a tensiones internas que se traducen frecuentemente en fenómenos de desconchadura y de fisura que puede arruinar los resultados de la célula electroquímica en cuestión.

La invención tiene por objeto un nuevo electrolito, combinando un elevado valor de conductividad iónica y una buena resistencia mecánica, en particular, en flexión, que permite minimizar los fenómenos catastróficos tales como la

desconchadura o la fisura.

- La invención propone a tal efecto un electrolito sólido para célula electroquímica en capas finas, cuya composición es:
- B, en un contenido atómico comprendido entre 0,001 y 0,20,
- 5 - P, en un contenido atómico comprendido entre 0,05 a 0,15,
- N, en un contenido atómico comprendido entre 0,02 y 0,18,
- Li, en un contenido atómico comprendido entre 0,20 y 0,50,
- O, en un contenido atómico comprendido entre 0,35 y 0,50,

siendo el total del contenido sensiblemente igual a 1.

10 Según características preferidas, eventualmente combinadas:

- el contenido en boro está comprendido entre 0,006 y 0,14
- el contenido en fósforo está comprendido entre 0,09 y 0,12
- el contenido en nitrógeno está comprendido entre 0,04 y 0,12
- el contenido en litio está comprendido entre 0,30 y 0,45
- 15 ▪ el contenido en oxígeno está comprendido entre 0,39 y 0,45

La invención propone por otro lado una célula electroquímica que incluye capas finas que forman respectivamente:

- un electrodo colector,
- un cátodo,
- un electrolito sólido vítreo del tipo antes citado,
- 20 - un ánodo.

Hay que tener en cuenta aquí que lo que precede se expuso en el caso de una célula electroquímica al litio.

Según características preferidas, eventualmente combinadas:

- el electrodo colector es de titanio, con preferentemente un espesor de aproximadamente orden de 0,1 a 0,5 micras, ventajosamente 0,2 micras,
- 25 ▪ el cátodo es de oxisulfuro de titanio, con preferentemente un espesor del orden de 1 a 5 micras, ventajosamente de aproximadamente 1,5 micras,
- el electrolito tiene preferentemente un espesor sensiblemente igual al del cátodo, del orden de 0,5 a 2 micras, ventajosamente de aproximadamente 1,5 micras,
- 30 ▪ el ánodo es de litio, con preferentemente un espesor del orden de la suma de los espesores del cátodo y del electrolito, por ejemplo del orden de 2 a 6 micras, ventajosamente de aproximadamente 3 micras.
- el espesor global es de aproximadamente 6 micras,
- las capas se depositan sobre un sustrato de silicio o sobre un sustrato de silicio cuya capa de pasivación es  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

35 La invención propone por otro lado un procedimiento de preparación de un elemento electroquímico según el cual se realiza una capa de electrolito sólido por pulverización sobre un sustrato, bajo nitrógeno, de un material compuesto de  $(\text{Li}_3\text{PO}_4)_a$ ;  $(\text{B}_2\text{O}_3)_b$ ;  $(\text{Li}_2\text{O})_c$ , donde  $a \geq 0,5$ ,  $b \geq 0,025$  y  $c \geq 0,025$  con  $a + b + c = 1$ .

De manera ventajosa, la pulverización es una pulverización catódica magnetrón de alta frecuencia, en condiciones clásicas de tiempo y de temperatura, en particular, para depósitos de lipon), por ejemplo durante 60 a 120 minutos, a una temperatura comprendida entre 100 y 150°C bajo una presión de nitrógeno comprendida entre 0,4 Pa y 4 Pa.

40 Objetos, características y ventajas de la invención resultan de la descripción que sigue, en lo que se refiere a distintos ejemplos de realización, conformes o no a las enseñanzas de la invención.

5 Se obtiene ventajosamente un electrolito sólido según la invención a partir de un producto diana compuesto de  $(\text{Li}_3\text{PO}_4)_a$ ;  $(\text{B}_2\text{O}_3)_b$ ;  $(\text{Li}_2\text{O})_c$  donde  $a \geq 0,5$ ,  $b \geq 0,025$ ,  $c \geq 0,025$  con  $a + b + c = 1$ . Este diana preferentemente es pulverizada bajo nitrógeno por pulverización catódica magnetrón de alta frecuencia, lo que tiene como efecto hacer disminuir la tasa de oxígeno y hacer aparecer un poco de nitrógeno en la composición, hasta una tasa máxima de aproximadamente 18%.

Se puede tener en cuenta que, con respecto al lipon que se forma a partir del único ortofosfato, el producto diana utilizado aquí se forma para a lo sumo un 95% de ortofosfato, y para al menos un 5% de óxidos de boro o de óxido de litio (la relación entre el contenido en óxido de boro y el contenido en óxido de litio está comprendida preferentemente entre 0,05 y 19)-

10 Así, como esto resulta de los ejemplos que siguen, la adición de estos óxidos de litio y de boro permite conservar buenos niveles de conductividad iónica, suprimiendo al mismo tiempo, de manera inesperada, los problemas de tensiones internas susceptibles de deteriorar, de manera eventualmente catastrófica, la resistencia mecánica en servicio.

**Ejemplo nº 1: conforme a la invención**

15 Se fabrica un lote de 100 microbaterías cuya superficie elemental es de  $2 \text{ cm}^2$  depositando sucesivamente:

- un electrodo colector de titanio de  $0,2 \mu\text{m}$  de espesor,
- un cátodo de oxisulfuro de titanio de  $1,5 \mu\text{m}$  de espesor,
- un electrolito vítreo de composición  $\text{Li}_{0,38}\text{P}_{0,12}\text{B}_{0,006}\text{O}_{0,43}\text{N}_{0,06}$  de espesor  $1,5 \mu\text{m}$ ,
- un ánodo de litio de espesor  $3 \mu\text{m}$ .

20 La composición del electrolito vítreo corresponde a los valores siguientes, en lo que se refiere al objetivo inicial:

- $a = 0,95$ ,
- $b = 0,025$ ,
- $c = 0,025$ .

25 Estas cuatro capas se realizan por depósito físico en fase vapor. La capa de electrolito se realiza por pulverización catódica magnetrón de alta frecuencia, durante un tiempo de 90 minutos, a una temperatura de  $130^\circ\text{C}$ , bajo una presión de nitrógeno de  $0,8 \text{ Pa}$ .

Se ensayan a continuación estas baterías midiendo su tensión de salida antes y después de haberlas sometido a un ensayo de flexión según la norma ISO 7816.

30 Se constata que, antes del ensayo de flexión, un 90% de las microbaterías tienen una tensión en vacío superior a 2,4 voltios. Después del ensayo de flexión, esta cifra pasa a 85%, las baterías restantes antes de una tensión comprendida entre 0 y 2 voltios. La tasa de rechazo, antes del ensayo de flexión, es conforme a la que se puede esperar con este tipo de fabricación, con el lipon normal (sin boro). Las baterías así realizadas resistieron extraordinariamente a la flexión puesto que solamente el 5% fueron afectadas por este ensayo. Las tensiones internas del electrolito medidas por deflexión sobre un testigo de silicio son del orden de  $- 50 \text{ Mpa}$ .

**35 Ejemplo nº 2: no conforme a la invención**

Se fabrica un lote de 100 microbaterías cuya superficie elemental es de  $2 \text{ cm}^2$  depositando sucesivamente:

- un electrodo colector de titanio de  $0,2 \mu\text{m}$  de espesor,
- un cátodo de oxisulfuro de titanio de  $1,5 \mu\text{m}$  de espesor,
- un electrolito vítreo de composición  $\text{Li}_{0,38}\text{P}_{0,13}\text{O}_{0,43}\text{N}_{0,06}$  de espesor de  $1,5 \mu\text{m}$ ,
- un ánodo de litio de espesor de  $3 \mu\text{m}$ .

40 La composición del electrolito vítreo corresponde a los valores siguientes, en lo que se refiere al diana inicial:

- $a = 1,00$ ,
- $b = 0,00$ ,
- $c = 0,00$ .

Estas cuatro capas se realizan por depósito físico en fase vapor en las mismas condiciones que las del ejemplo 1 luego se ensayan de la misma manera.

5 Antes del ensayo de flexión, se constata que 80% de las microbaterías tienen una tensión en vacío superior a 2,4 voltios. Después del ensayo de flexión, esta cifra ya no es más que del 20%, teniendo las baterías restantes una tensión comprendida entre 0 y 2 voltios.

Este electrolito, privado de presencia de boro, conduce por una parte a una fiabilidad menos buena del procedimiento de fabricación, y por otra parte a una fragilidad más importante de las microbaterías así realizadas. Este resultado se puede imputar a las tensiones internas del LiPON que, medidas de la misma manera que en el ejemplo 1, están a un nivel doble, o sea -100 Mpa.

#### 10 **Ejemplo nº 3: conforme a la invención**

15 Para medir la conductividad iónica del electrolito de las microbaterías, se realiza por pulverización catódica bajo vacío un dispositivo particular constituido de un electrodo de titanio de 0,2 µm de espesor, de un depósito de electrolito de 1,5 µm de espesor, y finalmente de un segundo electrodo de titanio de 0,2 µm de espesor sobre un sustrato de silicio. Se encapsula a continuación el conjunto por una capa que contiene nitruro de silicio realizada por PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, en inglés) de tal modo que pueda dirigir el conjunto al aire ambiente sin riesgo de degradación de la célula de medida. La medida de conductividad del electrolito se realizó según el método de impedancia complejo clásicamente utilizado para este tipo de material.

En el marco de este ejemplo, el electrolito realizado tiene la composición  $\text{Li}_{0,44}\text{P}_{0,09}\text{B}_{0,01}\text{O}_{0,39}\text{N}_{0,07}$ . Esto corresponde, para el producto diana inicial, a los siguientes valores:

- 20
- a = 0,50,
  - b = 0,475,
  - c = 0,025.

Sobre 100 sistemas realizados, la media de los valores de conductividad iónica del electrolito a 25°C es de  $5 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ , con una separación tipo de  $1 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ .

25 Tal valor es totalmente satisfactorio; en comparación con el mencionado en los documentos antes citados con respecto al lipon, a saber  $2,40 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$  a  $3,30 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ , se constata que la adición del boro y el aumento del contenido en litio se traducen en una mejora de la conductividad iónica.

#### **Ejemplo nº 4: no conforme a la invención**

30 Se procede de la misma manera que en el ejemplo nº 3 pero el electrolito tiene la composición  $\text{Li}_{0,38}\text{P}_{0,13}\text{O}_{0,43}\text{N}_{0,06}$  y se mide de la misma manera la conductividad iónica de las capas depositadas sobre un lote de 100 muestras. La conductividad iónica media del electrolito a 25°C es de  $3 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ , con una separación tipo de  $2 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ . Los valores de conductividad iónica obtenidos con el LiPON son por lo tanto más bajos que los del electrolito que contiene boro del ejemplo 3. Se constata también una desviación tipo doble para el electrolito sin boro comparado con el electrolito que contiene boro. El boro, aunque en muy baja cantidad, tiene un efecto estabilizante sobre el electrolito.

35

#### **Ejemplo nº 5: no conforme a la invención**

40 Se procede de la misma manera que el ejemplo nº 3 pero el electrolito tiene la composición  $\text{Li}_{0,18}\text{P}_{0,11}\text{B}_{0,21}\text{O}_{0,42}\text{N}_{0,08}$  (lo que corresponde a valores de a = 0,20, b = 0,60 y c = 0,20) y se mide de la misma manera la conductividad iónica de las capas depositadas sobre un lote de 100 muestras. La conductividad iónica media del electrolito a 25°C es de  $4 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ , con una desviación tipo de  $2 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ . Cuando la tasa de boro se vuelve demasiado elevada la conductividad iónica disminuye mucho.

#### **Ejemplo nº 6: conforme a la invención**

Se fabrica un lote de 100 microbaterías cuya superficie elemental es 25 mm<sup>2</sup> sobre silicio cubierto de una capa de pasivación de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> realizada en PECVD depositando sucesivamente:

- 45
- un electrodo colector de titanio de 0,2 µm de espesor,
  - un cátodo de oxisulfuro de titanio de 1,5 µm de espesor,
  - un electrolito vítreo de composición  $\text{Li}_{0,23}\text{P}_{0,07}\text{B}_{0,14}\text{O}_{0,44}\text{N}_{0,12}$  de espesor 1,5 µm,
  - un ánodo de litio de espesor 3 µm.

Este electrolito vítreo se obtiene a partir de un producto diana que tiene los valores  $a = 0,50$ ,  $b = 0,475$  y  $c = 0,025$ .

Estas cuatro capas se realizan por depósito físico en fase vapor y son seguidas de una capa protectora que contiene  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de  $0,5 \mu\text{m}$ .

5 Se observan las microbaterías así realizadas y no se constata desconchadura. El nivel de tensiones internas, durante el depósito preserva la integridad mecánica de la capa.

10 Se ensayan a continuación estas baterías midiendo su tensión de salida antes y después de haberlas sometido a un ensayo de envejecimiento según la norma ISO 4586-2: 1997. Se constata que, antes del ensayo de envejecimiento, un 95% de las microbaterías tienen una tensión en vacío superior a 2,4 voltios. Después del ensayo de envejecimiento, esta cifra pasa a 82%, teniendo las baterías restantes una tensión comprendida entre 0 y 2 voltios y que deja aparecer picaduras. La tasa de rechazo, antes del ensayo de envejecimiento, es conforme a la que se puede esperarse con este tipo de fabricación. Las baterías así realizadas de acuerdo con la invención resisten extraordinariamente bien al envejecimiento puesto que sólo 13% fueron afectadas por este ensayo.

**Ejemplo nº 7: no conforme a la invención.**

15 Se fabrica un lote de 100 microbaterías de la misma forma que en el ejemplo 6. No obstante el electrolito del ejemplo 7 tiene la composición  $\text{Li}_{0,37}\text{P}_{0,13}\text{O}_{0,43}\text{N}_{0,06}$ .

Se observan las microbaterías así realizadas y se constata que 50% presentan desconchaduras. Esta composición de electrolito induce por lo tanto tensiones internas dañinas.

20 Se ensayan a continuación estas baterías midiendo su tensión de salida antes y después de haberlas sometido a un ensayo de envejecimiento según la norma ISO 4586-2: 1997. Se constata que, antes del ensayo de envejecimiento, un 50% de las microbaterías tienen una tensión a vacío superior a 2,4 voltios. Después del ensayo de envejecimiento, esta cifra pasa a 0%, teniendo todas las baterías una tensión comprendida entre 0 y 2 voltios y deja aparecer picaduras y delaminaciones. La tasa de rechazo, antes del ensayo de envejecimiento, es mucho más elevada que la que se puede esperar con este tipo de fabricación. Las baterías así realizadas resistieron muy mal al envejecimiento puesto que todas fueron afectadas por este ensayo. En comparación con el ejemplo 6, se constata que el boro ha aportado un efecto estabilizador inesperado frente a este ejemplo 7.

25 La única figura describe un ejemplo de célula electroquímica conforme a la invención.

Su estructura permite identificar su procedimiento de fabricación.

30 Esta célula 10 incluye un sustrato 11, por ejemplo de silicio, una capa colectora de corriente 12, aquí de titanio, un cátodo 13, aquí de oxisulfuro de titanio, un electrolito vítreo 14 según uno cualquiera de los buenos ejemplos antes citados, un ánodo 15 preferentemente de litio.

La capa 12 tiene aquí un espesor de 0,2 micras, el cátodo un espesor de 1,5 micras, la capa de electrolito un espesor de 1,5 micras y el ánodo un espesor de 3 micras.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Electrolito sólido vítreo para célula electroquímica en capas finas, cuya composición es:
- B, en un contenido atómico comprendido entre 0,001 y 0,20,
  - P, en un contenido atómico comprendido entre 0,05 a 0,15,
  - 5 - N, en un contenido atómico comprendido entre 0,02 y 0,18,
  - Li, en un contenido atómico comprendido entre 0,20 y 0,50,
  - O, en un contenido atómico comprendido entre 0,35 y 0,50,
- Siendo el total del contenido sensiblemente igual a 1.
- 10 2.- Electrolito según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido en boro está comprendido entre 0,006 y 0,14.
- 3.- Electrolito según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque el contenido en fósforo está comprendido entre 0,09 y 0,12.
- 4.- Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el contenido en nitrógeno está comprendido entre 0,04 y 0,12.
- 15 5.- Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el contenido en litio está comprendido entre 0,30 y 0,45.
- 6.- Electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el contenido en oxígeno está comprendido entre 0,39 y 0,45.
- 7.- Célula electroquímica que incluye capas finas que forman respectivamente:
- 20 - un electrodo colector,  
- un cátodo,  
- un electrolito sólido vítreo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,  
- un ánodo.
- 8.- Célula electroquímica según la reivindicación 7, caracterizada porque el ánodo es de litio.
- 25 9.- Célula según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, caracterizada porque el espesor del ánodo está comprendido entre 2 y 6 micras.
- 10.- Célula según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizada porque el espesor del electrolito sólido está comprendido entre 0,5 y 2 micras, aproximadamente.
- 30 11.- Célula según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizada porque el cátodo es de oxisulfuro de titanio.
- 12.- Célula según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizada porque el cátodo tiene un espesor comprendido entre 1 y 5 micras, aproximadamente.
- 13.- Célula según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, caracterizada porque el electrodo colector de corriente es de titanio.
- 35 14.- Célula según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, caracterizada porque su espesor es del orden de 6 micras.
- 15.- Célula según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 14, caracterizada porque se realiza sobre un sustrato de silicio o sobre un sustrato de silicio cuya capa de pasivación es  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .
- 40 16.- Procedimiento de preparación de un electrolito sólido según el cual se realiza una capa por pulverización sobre un sustrato, bajo nitrógeno, de un material compuesto de  $(\text{Li}_3\text{PO}_4)_a$ ;  $(\text{B}_2\text{O}_3)_b$ ;  $(\text{Li}_2\text{O})_c$ , donde  $a \geq 0,5$ ,  $b \geq 0,025$  y  $c \geq 0,025$  con  $a + b + c = 1$ .
- 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque la pulverización es una pulverización catódica magnetrón de alta frecuencia.

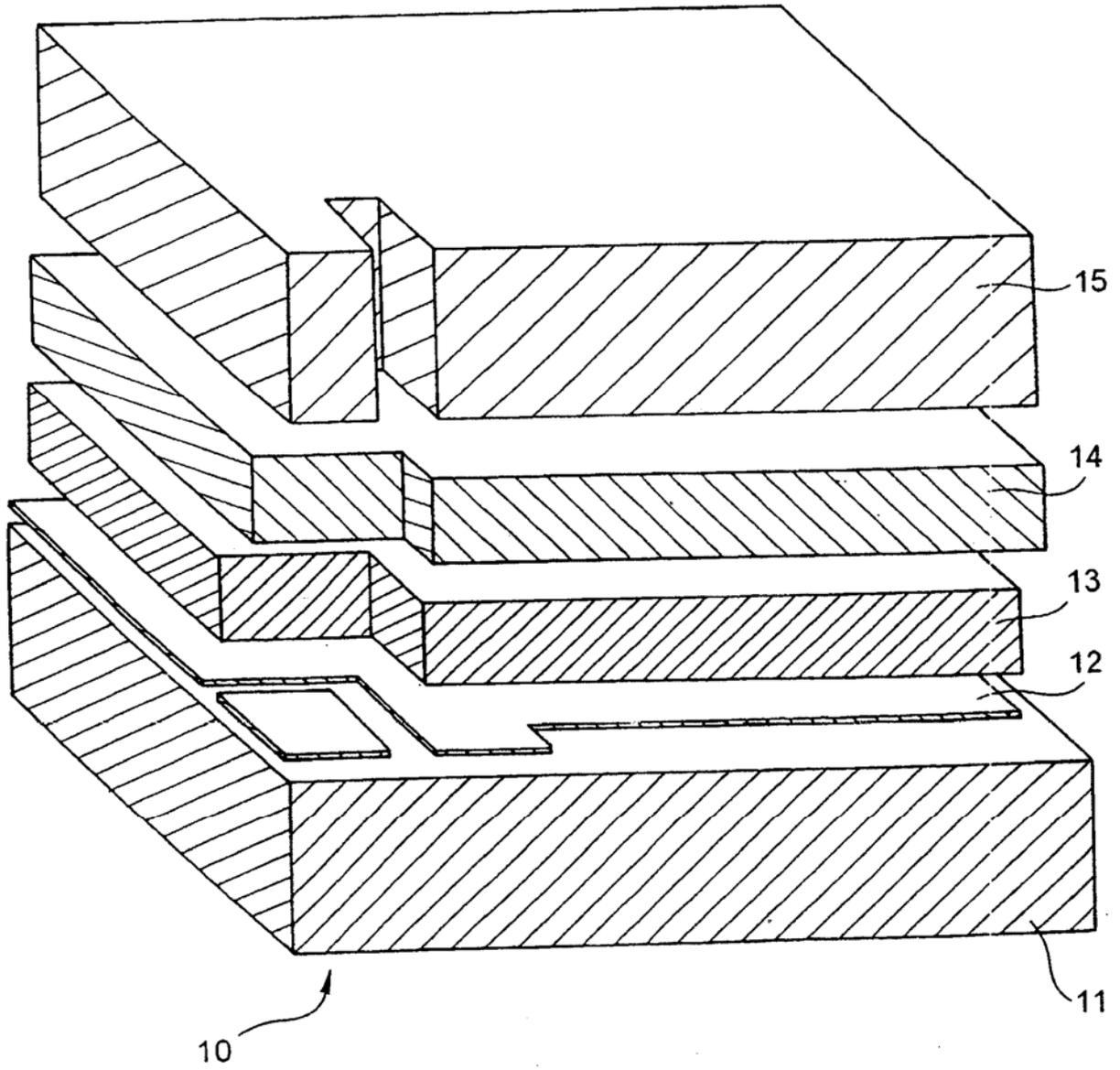


Fig.