

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 336**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2011 E 11712602 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2016 EP 2537198**

54 Título: **Procedimiento de preparación de una batería monolítica por sinterización bajo corriente pulsada**

30 Prioridad:

18.02.2010 FR 1051149

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

10.05.2016

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (100.0%)**

**3, rue Michel-Ange
75016 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**DOLLE, MICHAEL;
ROZIER, PATRICK;
DELAIZIR, GAELLE;
TARASCON, JEAN-MARIE;
VIALLET, VIRGINIE;
MORCLETTE, MATHIEU;
SEZNEC, VINCENT;
BOUCHET, RENAUD;
ABOULAICH, ABDELMAULA y
TORTET, LAURENCE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 569 336 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de una batería monolítica por sinterización bajo corriente pulsada

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una batería Lit-ion "totalmente sólida" de electrodos cerámicos de material compuesto, por sinterización bajo corriente pulsada, así como a la batería "totalmente sólida" obtenida por tal procedimiento.

10 Esta invención encuentra su aplicación para la fabricación de generadores electroquímicos "totalmente sólidos" volúmicos (en oposición a las microbaterías).

15 Las microbaterías son unas baterías "totalmente sólidas" ultrafinas de las cuales cada elemento está en forma de capa delgada sólida (materiales cerámicos estratificados). Están generalmente constituidas de al menos tres capas, a saber un electrodo negativo (ánodo), un electrodo positivo (cátodo) y un electrolito que separa el electrodo negativo del electrodo positivo y que asegura la conductividad iónica. Generalmente, el litio metálico se selecciona como material de electrodo negativo. Los materiales utilizados en el electrodo positivo son los mismos que en las baterías litio-ion clásicas. El electrolito sólido es generalmente un material vítreo a base de óxidos, a veces un oxisulfuro o un oxinitruro para una mejor conductividad iónica.

20 Las baterías litio-ion (Li-ion) ocupan hoy día un lugar predominante en el mercado de la electrónica portátil. Las baterías Li-ion presentan un cierto número de ventajas, en particular:

- no tienen ningún efecto memoria, contrariamente a los acumuladores a base de níquel;

25 - tienen una baja autodescarga;

- no necesitan mantenimiento;

30 - poseen una alta densidad de energía másica. Estas baterías son por lo tanto muy utilizadas en el campo de los sistemas de a bordo.

35 Las baterías Li-ion "totalmente sólidas", es decir en las que los dos electrodos y el electrolito están constituidos de materiales sólidos, presentan un interés importante debido a sus propiedades potencialmente superiores a las de las baterías convencionales a base de electrolitos líquidos o en forma de gel. Aportan en particular una solución fundamental a los problemas de seguridad y medioambientales de las baterías Li-ion clásicas. Las baterías recargables sin electrolito líquido presentan unas ventajas considerables que incluyen por ejemplo la estabilidad térmica, la ausencia de fuga y de contaminación, una gran resistencia a los choques y a las vibraciones, una gran ventana de estabilidad electroquímica y un impacto medioambiental en el reprocesamiento de células.

40 Las diferentes capas que constituyen los micro-generadores son principalmente preparadas mediante métodos de depósito físico en fase vapor, tales como la pulverización catódica y la evaporación térmica. Las diferentes capas son depositadas sucesivamente permitiendo así asegurar un encolado entre los materiales y crear unas interfaces bien definidas. El desarrollo de baterías "totalmente sólidas" volúmicas consiste frecuentemente en un apilamiento electrodo de material compuesto/electrolito/aleación metálica Li-M, en el que la cohesión entre las capas está más a menudo asegurada por simple compactación en frío. Kitaura H. *et al.* (Journal of Power Sources, 2009, 189, 145-148) describen por ejemplo la preparación de una batería "totalmente sólida" de tipo Li-In/Li₄Ti₅O₁₂ en la que el electrolito se prepara por cristalización de la cerámica, después el electrodo y el electrolito se ensamblan por prensado en frío. Sakuda A. *et al.* (Journal of Power Sources, 2009, 189, 527-530) describen por otro lado la preparación de una batería secundaria de litio que comprende un electrodo de LiCoO₂ con revestimiento de óxido (Li₂SiO₃ y SiO₂) y un electrolito cerámico (Li₂S-P₂S₅). Según el procedimiento descrito en este artículo, la capa cerámica de electrolito se prepara independientemente por tratamiento térmico (210°C durante 4 horas). El electrodo positivo se prepara a partir de una mezcla de polvo de LiCoO₂ y de electrolito cerámico triturado. El electrodo negativo es una hoja de indio. El ensamblaje de la batería necesita no obstante, en este segundo caso, varias etapas y condiciones restrictivas ya que se realiza por prensado de una capa de electrodo positivo y de electrolito cerámico en frío y después por aplicación de la hoja de indio, bajo atmósfera de argón en caja de guantes. Además, esta técnica de ensamblaje por compactación en frío no permite asegurar unas interfaces de buenas calidades entre las capas, lo que conlleva importantes limitaciones cinéticas que imponen la utilización de electrodos finos que contienen, por lo tanto, pocas materias activas (menos de 7 mg para una superficie de 0,79 cm², es decir menos de 9 mg/cm²).

60 Se ha propuesto también ya preparar unas capas delgadas (electrodos y/o electrolitos sólidos) por sinterizado bajo corriente pulsada. Es por eso que que, Xu X. *et al.* (Material Research Bulletin, 2008, 43, 2334-2341) describen la preparación de un electrolito sólido con estructura de tipo NASICON (estructura del compuesto: Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) por sinterización bajo corriente pulsada a partir de un nanopolvo de Li_{1,4}Al_{0,4}Ti_{1,6}(PO₄)₃ (LATP).

65 Nagata K. *et al.* (Journal of Power Sources, 2007, 174, 832-837) describen la preparación de baterías cerámicas

"totalmente sólidas" por sinterización. Se indica en este artículo que la preparación de baterías "totalmente sólidas" que comprenden un electrolito sólido de tipo óxido cristalino es difícil de realizar en la medida en la que el tratamiento térmico induce una reacción en estado sólido entre la capa de electrolito y los materiales activos de electrodos en contacto con ésta, lo que conduce a la desactivación electroquímica de la interfaz electrolito/electrodo.

5 Los autores utilizan un fosfato como electrolito sólido tal como el $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) y un fosfato como material activo de electrodo tal como LiCoPO_4 y $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, es posible proceder a una co-sinterización sin reacción química, permaneciendo entonces el interfaz activo. En este caso, la sinterización se realiza a 800°C durante 5 horas al aire. El material de electrodo utilizado según el procedimiento descrito en este artículo no contiene sin embargo ningún agente distinto del material de electrodo, que genera una conductividad electrónica, lo que impone

10 trabajar con grosores de electrodos muy pequeños (menos de $10\ \mu\text{m}$) para la obtención de baterías que presenten propiedades electroquímicas interesantes, pero cuyas capacidades son comparables con las de las microbaterías.

Finalmente, el documento EP 2 086 038 describe una batería totalmente sólida que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y, dispuesto entre los dos electrodos, un electrolito sólido. Cada electrodo comprende un material activo (por ejemplo, LiMn_2O_4 para el electrodo positivo o SiO_2 para el electrodo negativo), un agente iónicamente conductor (electrolito) y un agente conductor de electrones, tales como carbono o grafito. El contenido de electrolito no excede del 30% en peso con respecto al peso del electrodo. Este documento enseña en efecto que si el contenido de electrolito y de agente conductor de electrones es demasiado elevado, la cantidad de material activo en cada electrodo se verá reducida y que así la batería perderá en capacidad. Además, los grosores de las capas de electrodos obtenidas son débiles, del orden de 12 a $15\ \mu\text{m}$. Ahora bien, un grosor bajo reduce también la cantidad de energía que puede ser almacenada en una batería. Este documento describe también un procedimiento que permite obtener tal batería. Este procedimiento presenta varias etapas que consisten en fabricar por separado una placa de electrodo positivo, una placa de electrodo negativo y una placa intermedia de electrolito. Para ello, utiliza para cada placa un aglutinante a base de acrílico (polímero) que se eliminará posteriormente por quemado.

15 Después, las placas de electrodo se presionan contra la placa de electrolito y el conjunto se sinteriza.

Por lo tanto, no existe en la actualidad ningún método que permita acceder, en una sola etapa, a una batería Li-ion totalmente sólida con electrodos cerámicos gruesos (por ejemplo del orden de más de $30\ \mu\text{m}$) que presente muy buenas propiedades electroquímicas, asociadas en particular a la presencia de un agente que genere una conductividad electrónica en los electrodos de material compuesto, que no afecte a la densificación de estas últimas y a la buena adhesión en las interfaces electrodo/electrolito dentro incluso de estos electrodos de material compuesto.

20

Los inventores se han fijado por lo tanto como objetivo poner a disposición un procedimiento que permita acceder a tales baterías.

25

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de una batería totalmente sólida Li-ion de cuerpo monolítico que comprende al menos una capa de un material compuesto de electrodo negativo, al menos una capa de un material compuesto de electrodo positivo, estando dichas capas separadas la una de la otra por al menos una capa intermedia de un electrolito sólido, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:

30

- la preparación de una mezcla pulverulenta (MP1) que comprende al menos un polvo de material activo de electrodo negativo, al menos un polvo de un electrolito sólido, y al menos un agente que genera una conductividad electrónica;

35

- la preparación de una mezcla pulverulenta (MP2) que comprende al menos un polvo de material activo de electrodo positivo a base de litio, al menos un polvo de un electrolito sólido, y al menos un agente que genera una conductividad electrónica;

40

y que está caracterizado por que:

45

- el ensamblaje de la batería se realiza en una sola etapa por superposición de al menos una capa de mezclado MP1 y de al menos una capa de mezclado MP2, estando dichas capas separadas la una de la otra por al menos una capa intermedia de un electrolito sólido en forma pulverulenta, y sinterización simultánea de las tres capas a una presión de al menos 20 MPa, bajo corriente pulsada,

50

- el electrolito sólido en forma pulverulenta presenta una granulometría inferior o igual a $5\ \mu\text{m}$,

55

- el contenido en electrolito sólido en cada una de las mezclas MP1 y MP2 varía independientemente del 10 al 80% en masa,

60

- el contenido en agente que genera una conductividad electrónica en cada una de las mezclas MP1 y NP2 varía independientemente del 2 al 25% en masa, y

65

- el contenido en material activo de electrodo en cada una de las mezclas MP1 y MP2 varía independientemente del 20 al 85% en masa.

- Según este procedimiento, la presencia de un electrolito sólido en cada una de las tres capas que constituye la batería permite asegurar una homogeneidad química, que asegura una densificación simultánea de los diferentes constituyentes para una misma temperatura y una continuidad de la red de conducción de los iones Li^+ de un electrodo de material compuesto a otro y en particular a las interfaces electrodo/electrolito. Además, al comprender el apilamiento de las tres capas cada una tal electrolito, se vuelve a crear un bloque de gradientes de concentraciones que permiten absorber las tensiones generadas por la asociación de materiales que presentan coeficientes de dilatación térmica diferentes.
- Con respecto a los procedimientos de la técnica anterior, el procedimiento conforme a la presente invención presenta las ventajas siguientes:
- permite acceder a baterías Li-ion "totalmente sólidas" con electrodos cerámicos en una sola etapa,
 - es rápido y simple de llevar a cabo: gracias a una sinterización simultánea de las tres capas a una temperatura única, contrariamente a los procedimientos multi-etapas que intervienen a unas temperaturas diferentes que conducen frecuentemente a reacciones químicas parásitas, que limitan regularmente la sinterización simultánea de dos capas; además, no necesita ninguna preparación previa (como la "green sheet", etc.) salvo una mezcla de los polvos de los electrodos de material compuesto.
 - no genera ninguna reacción parásita entre los constituyentes de las diferentes capas de la batería, en particular entre el agente que genera una conductividad electrónica y los demás constituyentes de los electrodos, y garantiza al mismo tiempo un buen contacto con las interfaces electrodos/electrolito,
 - permite acceder a baterías autosoportadas y que no necesitan sustrato,
 - da lugar a baterías que tienen electrodos de material compuesto que tienen buenas propiedades de conductividad electrónica y un grosor muy superior a los de las baterías Li-ion "totalmente sólidas" en las que el material de electrodo no contiene agente que genera una conductividad electrónica,
 - permite acceder a baterías en las que las capas de electrodos son más gruesas que en las baterías Li-ion totalmente sólidas hasta ahora disponibles técnicamente, en particular a baterías en las que cada una de las capas de electrodos puede tener un grosor superior a $30 \mu\text{m}$, y por lo tanto a baterías que tienen una capacidad de almacenamiento mucho mayor.
 - permite desarrollar baterías que presentan estabilidades térmicas superiores a las baterías Li-ion clásicas, tanto en estado cargado, como en estado descargado. Estas baterías ofrecen la posibilidad de funcionar a temperatura más alta ($>130^\circ\text{C}$ y hasta 350°C) que las baterías clásicas.
- La granulometría de los polvos de electrolitos sólidos utilizables en las mezclas MP1 y MP2 y en la capa intermedia de electrolito es preferentemente inferior a la granulometría de los demás componentes pulverulentos presentes en las mezclas MP1 y MP2. Según una forma de realización particularmente preferida de la invención, la granulometría de los polvos de electrolitos sólidos es inferior o igual a $1 \mu\text{m}$. En este caso, varía preferentemente de 0,1 a $1 \mu\text{m}$.
- La granulometría media de las mezclas MP1 y MP2 es preferentemente superior a la de los polvos de electrolitos sólidos. La granulometría media de las mezclas MP1 y MP2 varía independientemente de manera preferida de 1 a $10 \mu\text{m}$ y aún más preferiblemente de 1 a $3 \mu\text{m}$.
- Según una forma de realización preferida de la invención, la granulometría de la mezcla MP1 es sustancialmente idéntica a la granulometría de la mezcla MP2. En el sentido de la presente invención, los términos "granulometría sustancialmente idéntica", significan que la diferencia máxima de granulometría entre las mezclas MP1 y MP2 es de $\pm 2\mu\text{m}$.
- El material activo de electrodo negativo se puede seleccionar entre los fosfatos de litio, los óxidos de titanio y de litio tales como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, los fosfatos de niobio tales como $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$, el silicio y el grafito de carbono.
- Entre los fosfatos de litio utilizables como material activo de electrodo negativo, se prefiere muy particularmente $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ y sus mezclas.
- Los componentes mencionados anteriormente, que son convenientes como material activo de electrodo negativo (como $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) pueden estar recubiertos de una capa protectora, tal como AlPO_4 , Li_2SiO_3 , ZrO_2 , FePO_4 .
- Los electrolitos sólidos utilizables según la presente invención se seleccionan preferentemente entre los fosfatos de litio de fórmula general $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ y $0 < x < 1$. Entre tales fosfatos de litio, se prefieren particularmente los compuestos $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$.

Según una primera forma de realización de la presente invención, las tres capas que constituyen la batería contienen el mismo electrolito.

5 En el sentido de la presente invención, la expresión "mismo electrolito" significa que la naturaleza química y la granulometría del electrolito son idénticas en las mezclas MP1 y MP2 y en la capa intermedia de electrolito.

Según una segunda forma de realización de la presente invención, el electrolito sólido presente en la mezcla MP1 es diferente del electrolito sólido presente en la mezcla MP2.

10 En el sentido de la presente invención, la expresión "el electrolito es diferente" engloba tanto una diferencia de naturaleza química como una diferencia de naturaleza física, tal como una diferencia de granulometría.

15 Cuando el electrolito sólido presente en la mezcla MP1 es diferente del electrolito sólido presente en la mezcla MP2, la capa de mezcla MP1 contiene al menos un electrolito sólido E1, la capa de mezcla MP2 contiene al menos un electrolito sólido E2 diferente de E1 y la capa de electrolito que separa las capas de las mezclas MP1 y MP2 está constituida de al menos una capa de electrolito E1 en contacto con la capa de mezcla MP1 y de al menos una capa de electrolito E2 en contacto con la capa de mezcla MP2.

20 Según una forma de realización preferida, el contenido en electrolito sólido en cada una de las mezclas varía preferentemente del 10 al 80% en masa. Este contenido puede variar entre las mezclas MP1 y MP2 y depende de la granulometría y de las propiedades de conducción electrónica e iónica del material activo. Según un modo de realización aún más preferido, el contenido en electrolito sólido en cada una de las mezclas MP1 y MP2 varía independientemente del 30 al 80% en masa, y en particular del 35 al 80%, y de manera aún más preferida del 35% (no incluido) al 80%.

25 El material activo de electrodo positivo se selecciona preferentemente entre los fosfatos de litio y los óxidos de litio. Entre los fosfatos de litio utilizables como material activo de electrodo positivo, se prefiere muy particularmente LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , LiMnPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, y $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, y entre los óxidos de litio, se prefiere LiXO_2 (con $\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$, o una de sus combinaciones), y sus mezclas.

30 Estos diferentes compuestos que son convenientes como material activo de electrodo positivo pueden estar recubiertos de una capa protectora, tal como: AlPO_4 , Li_2SiO_3 , ZrO_2 o FePO_4 .

35 Según la invención, el contenido en material activo de electrodo en cada una de las mezclas MP1 y MP2 varía independientemente del 20 al 85% en masa.

Según una forma de realización preferida de la invención, el material activo de electrodo negativo, el o los electrolitos sólidos y el material activo de electrodo positivo se seleccionan entre los fosfatos de litio.

40 Preferentemente, durante el procedimiento de preparación de la batería todo sólido Li-ion, el material activo de electrodo positivo será diferente del material activo del electrodo negativo.

45 El agente que genera una conductividad electrónica se puede seleccionar entre los materiales carbonados (polvos, fibras, nanotubos, etc.), así como entre los metales tales como Ni, Cu, Al (estos metales se seleccionan en función de los potenciales de funcionamiento: estando Cu por ejemplo adaptado a los electrodos negativos, y estando Al, por ejemplo, adaptado a los electrodos positivos) y los nitruros metálicos, tales como por ejemplo TiN.

50 Según una forma de realización preferida de la invención, el agente que genera una conductividad electrónica es un material carbonado en forma de partículas de granulometría nanométrica.

55 Según la invención, el contenido de agente que genera una conductividad electrónica varía preferentemente del 2 al 25% másico. Este contenido puede variar entre las mezclas MP1 y MP2 y depende de la granulometría y de las propiedades de conducción electrónica del material activo.

La sinterización se realiza preferentemente a vacío primario o secundario, bajo atmósfera de argón o de nitrógeno.

60 La presión ejercida sobre las capas durante la sinterización puede variar. Según una forma de realización preferida de la invención, la sinterización se realiza a una presión de 100 MPa.

La temperatura máxima de sinterización puede variar de 500 a 1000°C.

65 La duración de la sinterización varía en función de la temperatura. Esta duración está generalmente comprendida entre 1 y 60 minutos.

Según una forma de realización particularmente preferida de la invención, la sinterización se realiza bajo vacío

ES 2 569 336 T3

secundario, a una presión de 100 MPa a una temperatura máxima comprendida entre 600 y 700°C, mantenida durante un tiempo de 2 a 4 minutos. La duración total del tratamiento térmico es, en este caso, inferior a 15 minutos.

5 La temperatura de sinterización se puede alcanzar por niveles de temperaturas progresivos, aplicando unas corrientes pulsadas sobre varios periodos.

La intensidad de la corriente pulsada puede variar de 10 a 8000 A. La duración de cada impulso de corriente es del orden de algunos milisegundos. Esta duración varía preferentemente de 1 a 5 ms.

10 Según un modo de perfeccionamiento del procedimiento según la presente invención, durante la etapa de ensamblaje de la batería, al menos un colector de corriente está colocado en la cara externa de la capa de la mezcla MP1 y/o en la cara externa de la capa de la mezcla MP2, a fin de ser sinterizada simultáneamente con la capa de la mezcla MP1, la capa de electrolito y la capa de la mezcla MP2. Se entiende por "cara externa" de la capa de la mezcla MP1 y/o MP2, la cara de la capa de la mezcla MP1 y/o MP2 que no está en contacto con la capa intermedia de electrolito sólido.

El colector de corriente se presenta generalmente en forma de polvo, de rejilla o de hoja(s).

20 El material del colector de corriente se selecciona entre: el cobre, el níquel, el acero inoxidable, el aluminio, el carbono, el titanio, la plata, el oro, el platino o una de sus mezclas.

Se seleccionan en función del potencial de funcionamiento del material activo del electrodo positivo y negativo. No deben oxidarse o reducirse al contacto con el material del electrodo. Se preferirá así el cobre para los materiales de bajo potencial, mientras que se preferirá el aluminio para los materiales de alto potencial.

25 Generalmente, un primer colector de corriente está colocado en la cara externa de la capa de la mezcla MP1 y un segundo colector de corriente está posicionado en la cara externa de la capa de la mezcla MP2, a fin de realizar una sinterización simultánea de al menos cinco capas: primer colector/capa MP1/capa electrolito sólido/capa MP2/segundo colector.

30 La invención tiene también por objeto la batería totalmente sólida Li-ion obtenida utilizando el procedimiento de preparación conforme a la invención y tal como se ha descrito anteriormente, comprendiendo dicha batería un cuerpo monolítico formado de al menos 3 capas superpuestas de la siguiente manera:

35 - al menos una capa de un material compuesto de electrodo negativo que comprende al menos un material activo de electrodo negativo, al menos un electrolito sólido, y al menos un agente que genera una conductividad electrónica;

40 - al menos una capa de un material compuesto de electrodo positivo que comprende al menos un material activo de electrodo positivo a base de litio, al menos un electrolito sólido, y al menos un agente que genera una conductividad electrónica;

- al menos una capa intermedia de electrolito sólido que separa una de la otra dichas capas de materiales compuestos de electrodos negativo y positivo;

45 - el contenido de electrolito sólido en cada una de las capas de material compuesto de electrodo varía independientemente del 10 al 80% en masa;

- el contenido de agente que genera una conductividad electrónica en cada una de las capas de material compuesto de electrodo varía independientemente del 2 al 25% en masa; y

50 - el contenido de material activo de electrodo en cada una de las capas de material compuesto de electrodo varía independientemente del 20 al 85% en masa,

estando dicha batería caracterizada por que el grosor de cada una de las capas de electrodo varía, independientemente entre sí, de 30 a 1400 μm .

55 En particular, el contenido de electrolito sólido en cada una de las capas de material compuesto de electrodo varía independientemente del 30 al 80% en masa, preferentemente del 35 al 80%, y de manera aún más preferida del 35% (no incluido) al 80%.

60 Según la invención, el grosor de cada una de las capas de electrodo puede variar, independientemente la una de la otra, de 30 a 800 μm , preferentemente de 50 a 800 μm y de manera aún más preferida de 50 a 500 μm .

65 El grosor de la capa intermedia de electrolito varía preferentemente de 10 a 500 μm aproximadamente, y aún más preferiblemente de 10 a 60 μm .

Según una forma de perfeccionamiento de la invención, dicho cuerpo monolítico comprende también al menos un colector de corriente superpuesto a la capa del material compuesto de electrodo negativo y/o a la capa el material compuesto de electrodo positivo, a nivel de su cara externa.

- 5 Preferentemente, dicha capa de colector de corriente se selecciona entre: el cobre, el níquel, el acero inoxidable, el aluminio, el carbono, el titanio, la plata, el oro, el platino o una de sus mezclas.

10 La presente invención se refiere también a un conjunto de baterías (multi-cells pack), caracterizado por que comprende al menos dos baterías, tales como las descritas anteriormente, unidas por un colector de corriente que pertenece a una u otra de dichas baterías, formando dicho colector de corriente una barrera física al paso de los iones. Según la invención, la expresión "barrera física al paso de los iones" significa que el colector se presenta en forma de polvo sinterizado o de hoja, pero no en forma de rejilla, que no forma una barrera física a los iones.

15 Así, el colector de corriente une dos baterías a nivel de uno de sus electrodos, ya sea positivo o negativo. Es por esto que, preferentemente, éste es compatible al mismo tiempo con los dos electrodos que conecta. Además, el colector de corriente puede conectar dos electrodos negativos o dos electrodos positivos. En este caso, se dice que las baterías están montadas invertidas. El colector de corriente puede también conectar un electrodo negativo y un electrodo positivo. En este caso, se dice que las baterías están montadas en serie (arquitectura bipolar).

20 Además, es posible superponer dos colectores de corriente (uno que pertenece a cada una de las baterías) en la unión de dos baterías (con formación o no de una aleación entre los 2 colectores, si este último sigue siendo compatible con los potenciales de los electrodos en cuestión).

25 La presente invención se entenderá mejor y otros objetivos, detalles, características y ventajas de ésta aparecerán más claramente con la lectura de la descripción siguiente de ejemplos de realización.

Ejemplos

30 Los diferentes materiales inorgánicos no comerciales utilizados en los ejemplos se sintetizaron previamente según los métodos conocidos de la bibliografía:

- fosfato de hierro litiado (LiFePO_4): Delacourt, C. *et al.*, Solid State Ionics, 2004, 173, 113-118.

35 - fosfato de aluminio y de germanio litiado ($\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$): M. Cretin, P. Fabry, J Eur. Ceram. Soc., 1999, 19, 2931-2940.

- fosfato de vanadio litiado ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$): S. Patoux *et al.*, J. Power Sources, 2003, 119-121, 278-284

Ejemplo 1: Preparación de una batería Li-ion "totalmente sólida" según el procedimiento de la invención

40 En este ejemplo, se ha preparado una batería de 15 mm de diámetro en la que la relación de masa electrodo positivo/electrodo negativo era de 1,2 para unas composiciones de electrodos que contenían un 25% en masa de materia activo de electrodo, un 60% en masa de electrolito y un 15% en masa de agente que genera una conductividad electrónica.

45 Esta batería estaba constituida:

50 - de un electrodo positivo constituido de 0,0215 g de LiFePO_4 (LFP) que tiene una granulometría media de 15-20 μm , de 0,0515 g de $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAG) que tiene una granulometría media de 5-10 μm y de 0,0129 g de negro de carbono vendido bajo la denominación comercial Super P[®] por la compañía Timcal, que tiene una granulometría media de 50-100 nm. La mezcla de estos ingredientes se ha triturado manualmente en un mortero de ágata durante 20 minutos;

55 - de un electrodo negativo constituido de 0,0178 g de $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP) que tiene una granulometría media de 30-40 μm , de 0,0426 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm y de 0,0106 g de carbono Super P[®] de la compañía Timcal, que tiene una granulometría media de 50-100 nm. La mezcla de estos ingredientes se ha triturado manualmente en un mortero de ágata durante 20 minutos;

60 - de un electrolito sólido constituido de 0,2412 g de $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ de granulometría que va de 0,4 a 5 μm .

65 Las diferentes mezclas que constituyen el electrodo positivo, el electrolito y el electrodo negativo se han colocado después sucesivamente en una matriz en carbono de grafito (grado 2333, compañía Carbone Lorraine), de 15 mm de diámetro, y cuyo interior se ha protegido con una película de grafito flexible vendida bajo la denominación comercial Papyex[®] por la compañía Carbone Lorraine. La matriz se ha cerrado después por medio de pistones simétricos constituidos también de carbono de grafito de grado 2333 y después se introduce en la cámara de una máquina SPS vendida bajo la denominación comercial Dr Sinter 2080[®] por la compañía Sumitomo Inc., que se puso

después bajo vacío secundario. La configuración de la batería tuvo lugar aplicando dos rampas, a saber una rampa de presión y una rampa de temperatura. Se alcanzó una presión de 100 MPa en tres minutos y se mantuvo durante el resto de la síntesis (7 minutos). Se alcanzó una temperatura de 650°C en 2 etapas: una rampa de 100°C.min⁻¹ durante 5 minutos, después una rampa de 50°C.min⁻¹ durante 3 minutos. Esta temperatura se mantuvo entonces durante 2 minutos. Estas rampas de temperatura se obtuvieron por aplicación de corrientes directas pulsadas definidas en 14 periodos de 3,2 ms, incluyendo 12 periodos de pulsos y 2 periodos sin pulsos. La matriz se enfrió entonces dentro de la cámara de SPS. La batería así obtenida se ha pulido después con papel abrasivo para quitar la película de Papyex[®] residual.

10 Así, se ha obtenido una batería Li-ion monolítica de 15 mm de diámetro y de grosor total de 870 μm, estando dicha batería constituida de una capa de un material compuesto de electrodo positivo de 220 μm de grosor, de una capa intermedia de electrolito sólido de 430 μm de grosor y de una capa de un material de electrolito negativo de 220 μm de grosor.

15 En esta batería, la relación de masa electrodo positivo/electrodo negativo es de 1,2 para unas composiciones de electrodos que contienen un 25% en masa de material activo de electrodo, un 60% en masa de electrolito Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO₄)₃ y un 15% en masa de carbono Super P[®].

20 La figura 1 anexa representa a) la batería totalmente sólida así obtenida, b) una imagen en sección de la batería que deja ver las tres capas superpuestas, y c) una fotografía de microscopía electrónica de barrido (MEB) de electrones retrodifundidos de esta misma sección.

Ejemplo 2: Preparación de una batería Li-ion "totalmente sólida" según el procedimiento de la invención.

25 En este ejemplo, se ha preparado una batería de 8 mm de diámetro en la que la relación de masa electrodo positivo/electrodo negativo era de 0,72 para composiciones de electrodos que contienen un 25% en masa de material activo de electrodo, un 60% en masa de electrolito y un 15% en masa de agente que genera una conductividad electrónica.

30 Este batería estaba constituida:

- de un electrodo positivo constituido de 0,0115 g de LFP que tiene una granulometría media de 15-20 μm, de 0,0276 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm y 0,0069 g de negro de carbono vendido bajo la denominación comercial Super P[®] por la compañía Timcal que tiene una granulometría media de 50-100 nm. La mezcla de estos ingredientes se trituro manualmente en un mortero de ágata durante 20 minutos;

35 - de un electrodo negativo constituido de 0,016 g de LVP que tiene una granulometría media de 30-40 μm, de 0,0384 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm y de 0,0096 g carbono Super P[®] de la compañía Timcal, que tiene una granulometría media de 50-100 nm. La mezcla de estos ingredientes se trituro manualmente en un mortero de ágata durante 20 minutos;

40 - de un electrolito sólido constituido de 0,078 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm.

45 Las diferentes mezclas que constituyen el electrodo positivo, el electrolito y el electrodo negativo se colocaron después sucesivamente en una matriz en carbono de grafito (grado 2333, compañía Carbone Lorraine), de 8 mm de diámetro, y cuyo interior está protegido por una película de Papyex[®]. Después, la matriz se ha cerrado por medio de unos pistones simétricos constituidos también de carbono de grafito de grado 2333 y después se ha introducido en la cámara de la máquina SPS utilizada anteriormente en el ejemplo 1, que se puso entonces bajo vacío secundario. Se efectúa entonces la conformación de la batería en las condiciones descritas anteriormente en el ejemplo 1.

50 Se ha obtenido una batería "totalmente sólida" de 8 mm de diámetro y de 1600 μm de grosor total, estando dicha batería constituida de una capa de un material compuesto de electrodo positivo de 400 μm de grosor, de una capa intermedia de electrolito sólido de 500 μm de grosor y de una capa de un material de electrodo negativo de 714 μm de grosor.

55 Después, esta batería se somete a ensayos electroquímicos. Con el fin de realizar estos ensayos electroquímicos, se ha depositado una capa de algunos centenares de nanómetros de oro sobre las dos caras de la batería por pulverización catódica. La batería se colocó después en una célula de laboratorio de tipo Swagelok[®] y se ensambló bajo atmósfera inerte en una caja de guantes. La batería se ensayó después en modo galvanostático utilizando un ciclador de tipo Solartron 1470[®]. Para los ensayos de temperatura, la célula se ha colocado en un recinto climático, que funciona en un intervalo de temperatura comprendido entre 25°C y 150°C. Los regímenes se expresan en C/n, lo que corresponde a una carga o descarga total de la batería en n horas.

65 La figura 2 anexa representa las curvas de ciclado obtenidas a 140°C (2 ciclos, curvas gris claro) y 120°C (6 ciclos, curvas en negro) al mismo régimen de ciclado de C/20, es decir una descarga y una carga completa en 20 horas. En

esta figura, el potencial V (Li^+/Li) depende de la cantidad de litio insertado por mol de materia activa al cátodo.

Estas curvas muestran i/q que se recupera toda la capacidad disponible y $ii/$ la buena ciclabilidad de esta batería.

5 Ejemplo 3: Preparación de una batería Li-ion "totalmente sólida" según el procedimiento de la invención.

En este ejemplo, se ha preparado una batería de 8 mm de diámetro en la que la relación de masa electrodo positivo/electrodo negativo es de 1,00 para composiciones de electrodos que contienen un 25% en masa de material activo de electrodo, un 60% en masa de electrolito y un 15% en masa de agente que genera una conductividad electrónica.

Esta batería estaba constituida:

15 - de un electrodo positivo y de un electrodo negativo, ambos constituidos de 0,0081 g de LVP que tiene una granulometría media de 30-40 μm , de 0,0195 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm y de 0,0049 g de negro de carbono vendido bajo la denominación comercial Super P[®] por la compañía Timcal, que tiene una granulometría media de 50-100 nm. La mezcla de estos ingredientes se trituró manualmente en un mortero de ágata durante 20 minutos;

20 - de un electrolito sólido constituido de 0,078 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm .

Las diferentes mezclas que constituyen el electrodo positivo, el electrolito y el electrodo negativo se colocaron después sucesivamente en una matriz en carbono de grafito (grado 2333, compañía Carbone Lorraine), de 8 mm de diámetro, y cuyo interior se ha protegido por una película de grafito flexible vendido bajo la denominación comercial Papyex[®] por la compañía Carbone Lorraine. La matriz se cerró después por medio de unos pistones simétricos constituidos también de carbono de grafito de grado 2333 y después se introdujo en la cámara de una máquina SPS vendida bajo la denominación comercial Dr Sinter 2080[®] por la compañía Sumitomo Inc., que se puso entonces bajo vacío secundario. La conformación de la batería tuvo lugar entonces aplicando dos rampas, a saber una rampa de presión y una rampa de temperatura. Se alcanzó una presión de 100 MPa en tres minutos y se mantuvo durante el resto de la síntesis (7 minutos). Se alcanzó una temperatura de 680°C en 2 etapas: una rampa de 100°C.min⁻¹ durante 6 minutos, después una rampa de 40°C.min⁻¹ durante 2 minutos. Esta temperatura se mantuvo entonces durante 2 minutos. Estas rampas de temperatura se obtuvieron por aplicación de corrientes directas pulsadas definidas en 14 periodos de 3,2 ms, incluyendo 12 periodos de pulsos y 2 periodos sin pulsos. La matriz se enfrió entonces dentro de la cámara del SPS. La batería obtenida así se ha pulido después con papel abrasivo para retirar la película de Papyex[®] residual.

Se ha obtenido una batería "totalmente sólida" de 8 mm de diámetro y de 1000 μm de grosor total, estando dicha batería constituida de una capa de un material compuesto de electrodo positivo de 250 μm de grosor, de una capa intermedia de electrolito sólido de 500 μm de grosor y de una capa de un material de electrodo negativo de 250 μm de grosor.

En esta batería, la relación de masa electrodo positivo/electrodo negativo era de 1 para unas composiciones de electrodos que contienen un 25% en masa de material activo de electrodo $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, un 65% en masa de electrolito $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ y un 15% en masa de carbono Super P[®].

Esta batería se sometió después a ensayos electroquímicos, como se ha descrito en el ejemplo 2.

La figura 3 anexa representa las curvas de ciclado obtenidas a 100°C (1 ciclo a C/40: curva en línea gris claro), a 110°C (3 ciclos a C/20: curva en línea negra) y finalmente a 120°C (3 ciclos a C/20: curva en línea discontinua). En esta figura, el potencial V (V^+/Li) depende de la capacidad (en mAh/g) y de la cantidad de litio insertado por mol de materia activa.

Estas curvas muestran que la ciclabilidad de esta batería es muy buena y que un aumento de temperatura mejora los rendimientos.

La figura 4 anexa representa la curva de evolución de la capacidad específica de la batería para diferentes regímenes y diferentes temperaturas. En esta figura, la capacidad de la batería (en mAh/g) depende del número de ciclos, los triángulos vacíos corresponden a la capacidad cargada (mAh/g) y los triángulos llenos a la capacidad descargada (mAh/g).

60 Ejemplo 4: Preparación de una batería Li-ion "totalmente sólida" según el procedimiento de la invención.

En este ejemplo, se ha preparado una batería de 8 mm de diámetro en la que la relación de masa electrodo positivo/electrodo negativo era de 0,5 para unas composiciones de electrodos que contienen un 25% en masa de material activo de electrodo, un 60% en masa de electrolito y un 15% en masa de agente que genera una

conductividad electrónica.

Esta batería estaba constituida:

- 5 - de un electrodo positivo constituido de 0,0125 g de LVP que tiene una granulometría media de 30-40 μm , de 0,03 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm y de 0,0075 g de negro de carbono vendido bajo la denominación comercial Super P[®] por la compañía Timcal, que tiene una granulometría media de 50-100 nm. La mezcla de estos ingredientes se trituro manualmente en un mortero de ágata durante 20 minutos;
- 10 - de un electrodo negativo constituido de 0,025 g de LVP que tiene una granulometría media de 30-40 μm , de 0,06 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm y de 0,015 g de negro de carbono vendido bajo la denominación comercial Super P[®] por la compañía Timcal, que tiene una granulometría media de 50-100 nm. La mezcla de estos ingredientes se trituro manualmente en un mortero de ágata durante 20 minutos;
- 15 - de un electrolito sólido constituido de 0,074 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm .

Las diferentes mezclas que constituyen el electrodo positivo, el electrolito y el electrodo negativo se colocaron después sucesivamente en una matriz en carbono de grafito (grado 2333, compañía Carbone Lorraine), de 8 mm de diámetro, y cuyo interior se ha protegido por una película de grafito flexible vendido bajo la denominación comercial Papyex[®] por la compañía Carbone Lorraine. La matriz se cerró después por unos pistones simétricos constituidos también de carbono de grafito de grado 2333 y después se introdujo en la cámara de una máquina SPS vendida bajo la denominación comercial Dr Sinter 2080[®] por la compañía Sumitomo Inc., que se puso entonces bajo vacío secundario. La conformación de la batería tuvo entonces lugar aplicando dos rampas, a saber una rampa de presión y una rampa de temperatura. Se alcanzó una presión de 100 MPa en tres minutos y se mantuvo durante el resto de la síntesis (7 minutos). Se alcanzó una temperatura de 680°C en 2 etapas: una rampa de 100°C·min⁻¹ durante 6 minutos, y después una rampa de 40 °C·min⁻¹ durante 2 minutos. Esta temperatura se mantuvo entonces durante 2 minutos. Estas rampas de temperatura se obtuvieron por aplicación de corrientes directas pulsadas definidas en 14 periodos de 3,2 ms, incluyendo 12 periodos de pulsos y 2 periodos sin pulsos. La matriz se enfrió entonces dentro de la cámara del SPS. La batería así obtenida se pulió con papel abrasivo para retirar la película de Papyex[®] residual.

Se ha obtenido una batería "totalmente sólida" de 8 mm de diámetro y de grosor total de 1630 μm , estando dicha batería constituida de una capa de un material compuesto de electrodo de 380 μm de grosor, de una capa intermedia de electrolito sólido de 500 μm de grosor y de una capa de un material de electrodo negativo de 750 μm de grosor.

En esta batería, la relación de masa electrodo positivo/electrodo negativo es de 0,5 para unas composiciones de electrodos que contienen un 25% en masa de material activo de electrodo $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, un 65% en masa de electrolito $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ y un 15 % en masa de carbono Super P[®].

Se sometió después esta batería a unos ensayos electroquímicos, tal como se ha descrito en el ejemplo 2.

La figura 5 anexa representa las curvas electroquímicas de la batería así obtenida a diferentes regímenes y diferentes ventanas de potencial (1-2,2V y 1-2,4V). En esta figura, el potencial V (Li^+/Li) depende de la capacidad (en mAh/g) y la cantidad de litio insertado por mol de materia activa al cátodo: la curva en línea negra corresponde al ciclado efectuado a 120°C (1 ciclo a C/20 entre 1 y 2,2 V), las curvas en línea gris claro corresponden a los ciclados efectuados a 120°C (3 ciclos a C/10 entre 1 y 2,2V) y finalmente las curvas en línea negra interrumpida por unas cruces corresponden a los ciclados efectuados a 120°C (1 ciclo a C/20 entre 1 y 2,4V).

Ejemplo 5: Preparación de una batería Li-ion "totalmente sólida" según el procedimiento de la invención

En este ejemplo, se ha preparado una batería de 8 mm de diámetro en la que la relación de masa electrodo positivo/electrodo negativo era de 1,0 para unas composiciones de electrodos que contienen un 42,5% en masa de material activo de electrodo, un 42,5% en masa de electrolito y un 15% en masa de agente que genera una conductividad electrónica.

Esta batería estaba constituida:

- 60 - de un electrodo positivo y de un electrodo negativo constituidos de 0,021g de LVP que tiene una granulometría media de 30-40 μm , de 0,021 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm y de 0,0075 g de negro de carbono vendido bajo la denominación comercial Super P[®] por la compañía Timcal, que tiene una granulometría media de 50-100 nm. La mezcla de estos ingredientes se trituro manualmente en un mortero de ágata durante 20 minutos;
- 65 - de un electrolito sólido constituido de 0,06 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm .

Las diferentes mezclas que constituyen el electrodo positivo, el electrolito y el electrodo negativo se colocaron después sucesivamente en una matriz en carbono de grafito (grado 2333, compañía Carbone Lorraine), de 8 mm de diámetro, y cuyo interior se ha protegido por una película de grafito flexible vendido bajo la denominación comercial Papyex[®] por la compañía Carbone Lorraine. La matriz se cerró después por medio de unos pistones simétricos constituidos también de carbono de grafito de grado 2333 y después se introdujo en la cámara de una máquina SPS vendida bajo la denominación comercial Dr Sinter 2080[®] por la compañía Sumitomo Inc., que se puso entonces bajo vacío secundario. La conformación de la batería tuvo entonces lugar aplicando dos rampas, a saber una rampa de presión y una rampa de temperatura. Se alcanzó una presión de 100 MPa en tres minutos y se mantuvo durante el resto de la síntesis (7 minutos). Se alcanzó una temperatura de 680°C en 2 etapas: una rampa de 100°C·min⁻¹ durante 6 minutos, y después una rampa de 40°C·min⁻¹ durante 2 minutos. Esta temperatura se mantuvo entonces durante 2 minutos. Estas rampas de temperatura se obtuvieron por aplicación de corrientes directas pulsadas definidas en 14 periodos de 3,2 ms, incluyendo 12 periodos de pulsos y 2 periodos sin pulsos. La matriz se enfrió entonces dentro de la cámara del SPS. La batería así obtenida se pulió en papel abrasivo para retirar la película de Papyex[®] residual.

Se ha obtenido una batería "totalmente sólida" de 8 mm de diámetro y de grosor total de 1240 μm, estando dicha batería constituida de una capa de un material compuesto de electrodo de 415 μm de grosor, de una capa intermedia de electrolito sólido de 410 μm de grosor y de una capa de un material de electrodo negativo de 415 μm de grosor.

En esta batería, la relación de masa electrodo positivo/electrodo negativo es de 1 para unas composiciones de electrodos que contienen un 42,5% en masa de material activo de electrodo Li₃V₂(PO₄)₃, un 42,5% en masa de electrolito Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO₄)₃ y un 15 % en masa de carbono Super P[®].

Se sometió después esta batería a unos ensayos electroquímicos, tal como se ha descrito en el ejemplo 2.

La figura 6 anexa representa las curvas electroquímicas de la batería así obtenida a 120°C, a diferentes regímenes. En esta figura, el potencial V depende de la cantidad de litio insertado por mol de materia activa (línea en gris claro: ciclos a C/32; línea negra: ciclos a C/20).

Ejemplo 6: Preparación de una batería Li-ion "totalmente sólida" según el procedimiento de la invención

En este ejemplo, se ha preparado una batería de 8 mm de diámetro en la que la relación de masa electrodo positivo/electrodo negativo era de 1 para unas composiciones de electrodos que contienen un 25% en masa de material activo de electrodo, un 60% en masa de electrolito y un 15% en masa de agente que genera una conductividad electrónica.

Esta batería estaba constituida:

- de un electrodo positivo constituido de 0,05 g de LiCoPO₄ (LCP) que tiene una granulometría media de 1 μm, de 0,12 g de Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO₄)₃ (LAG) que tiene una granulometría media de 5-10 μm y de 0,03 g de negro de carbono vendido bajo la denominación comercial Super P[®] por la compañía Timcal, que tiene una granulometría media de 50-100 nm. La mezcla de estos ingredientes se trituró manualmente en un mortero de ágata durante 20 minutos;

- de un electrodo negativo constituido de 0,05 g de Li₃V₂(PO₄)₃ (LVP) que tiene una granulometría media de 30-40 μm, de 0,12 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm y de 0,03 g de negro de carbono Super P[®] de la compañía Timcal, que tiene una granulometría media de 50-100 nm. La mezcla de estos ingredientes se trituró manualmente en un mortero de ágata durante 20 minutos;

- de un electrolito sólido constituido de 0,1 g de Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO₄)₃ de una granulometría que va de 0,4 a 5 μm.

Las diferentes mezclas que constituyen el electrodo positivo, el electrolito y el electrodo negativo se colocaron después sucesivamente en una matriz en carbono de grafito (grado 2333, compañía Carbone Lorraine), de 8 mm de diámetro, y cuyo interior se ha protegido por una película de grafito flexible vendido bajo la denominación comercial Papyex[®] por la compañía Carbone Lorraine. La matriz se cerró después por medio de unos pistones simétricos constituidos también de carbono de grafito de grado 2333 y después se introdujo en la cámara de una máquina SPS vendida bajo la denominación comercial Dr Sinter 2080[®] por la compañía Sumitomo Inc., que se puso entonces bajo vacío secundario. La conformación de la batería tuvo lugar entonces aplicando dos rampas, a saber una rampa de presión y una rampa de temperatura. Se alcanzó una presión de 100 MPa en tres minutos y se mantuvo durante el resto de la síntesis (7 minutos). Se alcanzó una temperatura de 650°C en 2 etapas: una rampa de 100°C·min⁻¹ durante 5 minutos, y después una rampa de 50°C·min⁻¹ durante 3 minutos. Esta temperatura se mantuvo entonces durante 2 minutos. Estas rampas de temperatura se obtuvieron por aplicación de corrientes directas pulsadas definidas en 14 periodos de 3,2 ms, incluyendo 12 periodos de pulsos y 2 periodos sin pulsos. La matriz se enfrió entonces dentro de la cámara del SPS. La batería así obtenida se pulió sobre papel abrasivo para retirar la película

de Papyex[®] residual.

5 Se ha obtenido así una batería Li-ion monolítica de 8 mm de diámetro y de grosor total de 3030 μm , estando dicha batería constituida de una capa de un material compuesto de electrodo de 940 μm de grosor, de una capa intermedia de electrolito sólido de 740 μm de grosor y de una capa de un material de electrodo negativo de 1350 μm de grosor.

10 En esta batería, la relación de masa electrodo positivo/electrodo negativo es de 1 para unas composiciones de electrodos que contienen un 25% en masa de material activo de electrodo, un 60% en masa de electrolito $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ y un 15 % en masa de carbono Super P[®].

Ejemplo 7: Preparación de una célula Li-ion "totalmente sólida" según el procedimiento de la invención

15 En este ejemplo, se ha preparado un conjunto de baterías de 8 mm de diámetro en el que la relación de masa electrodo positivo/electrodo negativo era de 0,5 para composiciones de electrodos que contienen un 25% en masa de material activo de electrodo, un 60% en masa de electrolito y un 15% en masa de agente que genera una conductividad electrónica.

20 La figura 7 anexa representa una vista esquemática de esta célula 1 que comprende dos baterías montadas invertidas.

Esta célula 1 está constituida en el orden según la figura 7:

- 25 - de un colector de corriente 2 (hoja de cobre) de 20 μm ;
- de un primer electrodo negativo 3 constituido de 0,0125 g de LVP que tiene una granulometría media de 30-40 μm , de 0,03 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm y de 0,0075 g de carbono Super P[®] de la compañía Timcal, que tiene una granulometría media de 50-100 nm. La mezcla de estos ingredientes se ha triturado manualmente en un mortero de ágata durante 20 minutos;
- 30 - de un electrolito sólido 4 constituido de 0,03 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm ;
- de un primer electrodo positivo 5 constituido de 0,00625 g de LFP que tiene una granulometría media de 15-20 μm , de 0,015 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm y de 0,00375 g de negro de carbono vendido bajo la denominación comercial Super P[®] por la compañía Timcal, que tiene una granulometría media de 50-100 nm. La mezcla de estos ingredientes se ha triturado manualmente en un mortero de ágata durante 20 minutos;
- 35 - de un colector de corriente 6 (hoja de acero inoxidable) de 20 μm ;
- 40 - de un segundo electrodo positivo 7 idéntico al primer electrodo positivo 5;
- de un electrolito sólido 8 constituido de 0,03 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm ;
- de un segundo electrodo negativo 9 idéntico al primer electrodo negativo 3;
- 45 - de un colector de corriente 10 (hoja de cobre) de 20 μm .

50 Los diferentes elementos se han colocado sucesivamente en una matriz de carbono de grafito (grado 2333, compañía Carbone Lorraine), de 8 mm de diámetro, y cuyo interior se ha protegido por una película de Papyex[®]. La matriz se cerró después por medio de unos pistones simétricos constituidos también de carbono de grafito de grado 2333 y después se introduce en la cámara de la máquina SPS utilizada anteriormente en el ejemplo 1, y se pone entonces bajo vacío secundario. La conformación de la batería se efectúa entonces en las condiciones descritas anteriormente en el ejemplo 1.

55 Se ha obtenido una célula bipolar de 8 mm de diámetro y de grosor total de 1520 μm , estando constituido dicha célula de capas de un material compuesto de electrodo positivo de aproximadamente 170 μm de grosor, de capas intermedias de electrolito sólido de aproximadamente 200 μm de grosor y de capas de un material compuesto de electrodo negativo de aproximadamente 370 μm de grosor.

60 Ejemplo 8: Preparación de un ensamblaje de 2 baterías Li-ion "totalmente sólida" según el procedimiento de la invención

65 En este ejemplo, se ha preparado una batería de 8 mm de diámetro en la que la relación de masa electrodo positivo/electrodo negativo era de 0,5 para composiciones de electrodos que contienen un 25% en masa de material activo de electrodo, un 60% en masa de electrolito y un 15% en masa de agente que genera una conductividad

electrónica.

La figura 8 anexa representa una vista esquemática de esta célula bipolar 11 que comprende dos baterías montadas serie.

- 5 Este ensamblaje en serie (figura 8) está constituido:
- de un colector de corriente 12 (hoja de cobre) de 20 μm ;
 - 10 - de un primer electrodo negativo 13 constituido de 0,0125 g de LVP que tiene una granulometría media de 30-40 μm , de 0,03 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm y de 0,0075 g de carbono Super P[®] de la compañía Timcal, que tiene una granulometría media de 50-100 nm. La mezcla de estos ingredientes se ha triturado manualmente en un mortero de ágata durante 20 minutos;
 - 15 - de un electrolito sólido 14 constituido de 0,03 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm ;
 - de un primer electrodo positivo 15 constituido de 0,00625 g de LFP que tiene una granulometría media de 15-20 μm , de 0,015 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm y de 0,00375 g de negro de carbono vendido bajo la denominación comercial Super P[®] por la compañía Timcal, que tiene una granulometría media de 50-100 nm. La mezcla de estos ingredientes se ha triturado manualmente en un mortero de ágata durante 20 minutos;
 - 20 - de un colector de corriente 16 (hoja de acero inoxidable) de 20 μm ;
 - de un segundo electrodo positivo 17 idéntico al primer electrodo positivo 13;
 - 25 - de un electrolito sólido 19 constituido de 0,03 g de LAG que tiene una granulometría media de 5-10 μm ;
 - de un segundo electrodo negativo 19 idéntico al primer electrodo negativo 15;
 - 30 - de un colector de corriente 20 (hoja de acero inoxidable) de 20 μm .

Los diferentes elementos se han colocado sucesivamente en una matriz de carbono de grafito (grado 2333, compañía Carbone Lorraine), de 8 mm de diámetro, y cuyo interior se ha protegido por una película de Papyex[®]. La matriz se cerró después por medio de unos pistones simétricos constituidos también de carbono de grafito de grado 2333 y después se introduce en la cámara de la máquina SPS utilizada anteriormente en el ejemplo 1, y se pone entonces bajo vacío secundario. La conformación de la batería se efectúa entonces en las condiciones descritas anteriormente en el ejemplo 1.

40 Se ha obtenido un ensamblaje de dos baterías en serie de 8 mm de diámetro y de grosor total de 1550 μm , estando constituida dicha célula de capas de un material compuesto de electrodo positivo de aproximadamente 170 μm de grosor, de capas intermedias de electrolito sólido de aproximadamente 200 μm de grosor y de capas de un material compuesto de electrodo negativo de aproximadamente 370 μm de grosor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una batería totalmente sólida Li-ion con cuerpo monolítico que comprende al menos una capa de un material compuesto de electrodo negativo, al menos una capa de un material compuesto de electrodo positivo, estando dichas capas separadas la una de la otra por al menos una capa intermedia de un electrolito sólido, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:
- la preparación de una mezcla pulverulenta (MP1) que comprende al menos un polvo de material activo de electrodo negativo, al menos un polvo de un electrolito sólido, y al menos un agente que genera una conductividad electrónica;
 - la preparación de una mezcla pulverulenta (MP2) que comprende al menos un polvo de material activo de electrodo positivo a base de litio, al menos un polvo de un electrolito sólido, y al menos un agente que genera una conductividad electrónica;
- y estando caracterizado por que:
- el ensamblaje de la batería se realiza en una sola etapa por superposición de al menos una capa de la mezcla MP1 y de al menos una capa de la mezcla MP2, estando dichas capas separadas la una de la otra por al menos una capa intermedia de un electrolito sólido en forma pulverulenta, y sinterizado simultáneo de las tres capas a una presión de al menos 20 MPa, bajo corriente pulsada,
 - el electrolito sólido en forma pulverulenta presenta una granulometría inferior o igual a 5 μm ,
 - el contenido en electrolito sólido en cada una de las mezclas MP1 y MP2 varía independientemente del 10 al 80% en masa,
 - el contenido de agente que genera una conductividad electrónica en cada una de las mezclas MP1 y MP2 varía independientemente del 2 al 25% en masa, y
 - el contenido en material activo de electrodo en cada una de las mezclas MP1 y MP2 varía independientemente del 20 al 85% en masa.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el contenido de electrolito sólido en cada una de las mezclas MP1 y MP2 varía independientemente del 30 al 80% en masas.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la granulometría de los polvos de electrolitos sólidos utilizables en las mezclas MP1 y MP2 y en la capa intermedia de electrolito es inferior a la granulometría de los demás componentes pulverulentos presentes en las mezclas MP1 y MP2.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la granulometría de los polvos de electrolito sólido es inferior o igual a 1 μm .
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la granulometría media de las mezclas MP1 y MP2 varía independientemente de 1 a 10 μm .
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la granulometría de la mezcla MP1 es sustancialmente idéntica a la granulometría de la mezcla MP2.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material activo de electrodo negativo se selecciona entre los fosfatos de litio, los óxidos de titanio y de litio, los fosfatos de niobio, el silicio y el grafito de carbono, eventualmente recubierto de una capa protectora tal como AlPO_4 , Li_2SiO_3 , ZrO_2 , FePO_4 .
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el material activo de electrodo negativo es un fosfato de litio seleccionado entre $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, o una de sus mezclas.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los electrolitos sólidos se seleccionan entre los fosfatos de litio de fórmula general $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ con $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ et $0 < x < 1$.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que los fosfatos de litio se seleccionan entre $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las tres capas contienen el mismo electrolito.

- 5 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el electrolito sólido presente en la mezcla MP1 es diferente del electrolito sólido presente en la mezcla MP2, y por que la capa de la mezcla MP1 contiene al menos un electrolito sólido E1, la capa de la mezcla MP2 contiene al menos un electrolito sólido E2 diferente de E1 y la capa de electrolito que separa las capas de las mezclas MP1 y MP2 está constituida de al menos una capa de electrolito E1 en contacto con la capa de la mezcla MP1 y de al menos una capa de electrolito E2 en contacto con la capa de mezcla MP2.
- 10 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material activo de electrodo positivo se selecciona entre los fosfatos de litio y los óxidos de litio, eventualmente recubierto de una capa protectora, tal como AlPO_4 , Li_2SiO_3 , ZrO_2 , FePO_4 .
- 15 14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que los fosfatos de litio utilizables como material activo de electrodo positivo se seleccionan entre LiFePO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , LiNiPO_4 y sus mezclas.
- 20 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material activo de electrodo negativo, el o los electrolitos sólidos y el material activo de electrodo positivo se seleccionan entre los fosfatos de litio.
- 25 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el agente que genera una conductividad electrónica se selecciona entre los materiales carbonados, los metales y los nitruros.
- 30 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el agente que genera una conductividad electrónica es un material carbonado en forma de partículas de granulometría nanométrica.
- 35 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la sinterización se realiza bajo vacío primario o secundario, bajo atmósfera de argón o de nitrógeno.
- 40 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la sinterización se realiza a una presión de 100 MPa.
- 45 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la temperatura máxima de sinterización varía de 500 a 1000°C.
- 50 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la sinterización se realiza bajo vacío secundario, a una presión de 100 MPa a una temperatura máxima comprendida entre 600 y 700°C, mantenida durante un tiempo de 2 a 4 minutos.
- 55 22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la intensidad de la corriente pulsada varía de 10 a 8000 A y por que la duración de cada pulso varía de 1 a 5 ms.
- 60 23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, durante la etapa de ensamblaje de la batería, al menos un colector de corriente se posiciona en la cara externa de la capa de la mezcla MP1 y/o en la cara externa de la capa de la mezcla MP2, a fin de ser sinterizado simultáneamente con la capa de la mezcla MP1, la capa de electrolito y la capa de la mezcla MP2.
- 65 24. Procedimiento según la reivindicación 23, en el que dicho colector de corriente se selecciona entre: el cobre, el níquel, el acero inoxidable, el aluminio, el carbono, el titanio, la plata, el oro, el platino o una de sus mezclas.
25. Procedimiento según una de las reivindicaciones 23 o 24, en el que un primer colector de corriente está posicionado en la capa de la mezcla MP1 y un segundo colector de corriente está posicionado en la capa de la mezcla MP2, a fin de realizar una sinterización simultánea de al menos cinco capas: primer colector/capa MP1/capa electrolito sólido/capa MP2/segundo colector.
26. Batería "totalmente sólida" Li-ion obtenida realizando el procedimiento de preparación definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo dicha batería un cuerpo monolítico formado de al menos tres capas superpuestas de la siguiente manera:
- al menos una capa de un material compuesto de electrodo negativo que comprende al menos un material activo de electrodo negativo, al menos un electrolito sólido, y al menos un agente que genera una conductividad electrónica;
 - al menos una capa de un material compuesto de electrodo positivo que comprende al menos un material activo de electrodo positivo a base de litio, al menos un electrolito sólido, y al menos un agente que genera una conductividad electrónica;
 - al menos una capa intermedia de electrolito sólido que separa la una de la otra dichas capas de materiales compuestos de electrodos negativo y positivo;

ES 2 569 336 T3

- el contenido de electrolito sólido en cada una de las capas de material compuesto de electrodo varía independientemente del 10 al 80% en masa;
- 5 - el contenido de agente que genera una conductividad electrónica en cada una de las capas de material compuesto de electrodo varía independientemente del 2 al 25% en masa; y
- el contenido de material activo de electrodo en cada una de las capas de material compuesto de electrodo varía independientemente del 20 al 85% en masa,
- 10 caracterizándose dicha batería por que el grosor de cada una de las capas de electrodo varía, independientemente la una de la otra, de 30 a 1400 μm .
- 15 27. Batería según la reivindicación 26, en la que el grosor de cada una de las capas de electrodo varía, independientemente la una de la otra, de 50 μm a 800 μm .
- 20 28. Batería según la reivindicación 26 o 27, caracterizada por que el grosor de la capa intermedia de electrolito varía de 10 a 500 μm .
- 20 29. Batería según cualquiera de las reivindicaciones 26 a 28, en la que el contenido de electrolito sólido en cada una de las capas de material compuesto de electrodo varía independientemente del 30% al 80% en masa.
- 25 30. Batería según una de las reivindicaciones 26 a 29, caracterizada por que dicho cuerpo monolítico comprende también al menos un colector de corriente superpuesto a la capa del material compuesto de electrodo negativo y/o a la capa del material compuesto de electrodo positivo, a nivel de su cara externa.
- 30 31. Batería según la reivindicación 30, en la que dicha capa de colector de corriente se selecciona entre: el cobre, el níquel, el acero inoxidable, el aluminio, el carbono, el titanio, la plata, el oro, el platino o una de sus mezclas.
- 30 32. Conjunto de baterías, caracterizado por que comprende al menos dos baterías según una de las reivindicaciones 30 o 31, unidas por un colector de corriente que pertenece a una u otra de dichas baterías, formando dicho colector de corriente una barrera física al paso de los iones.

Figura 1

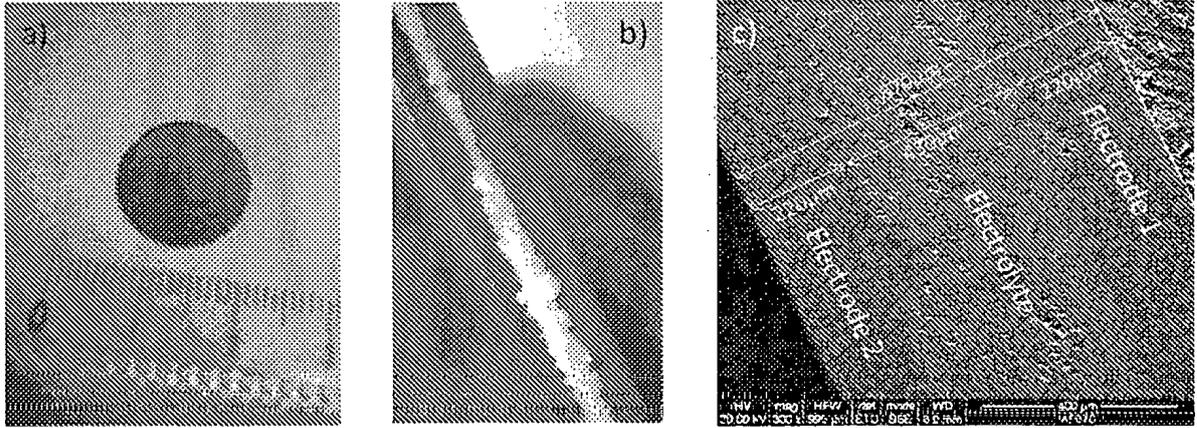


Figura 2

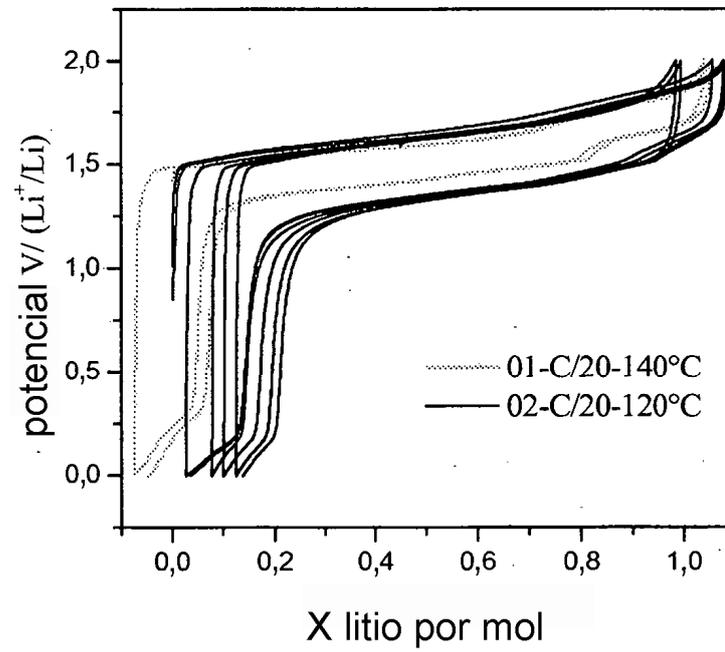


Figura 3

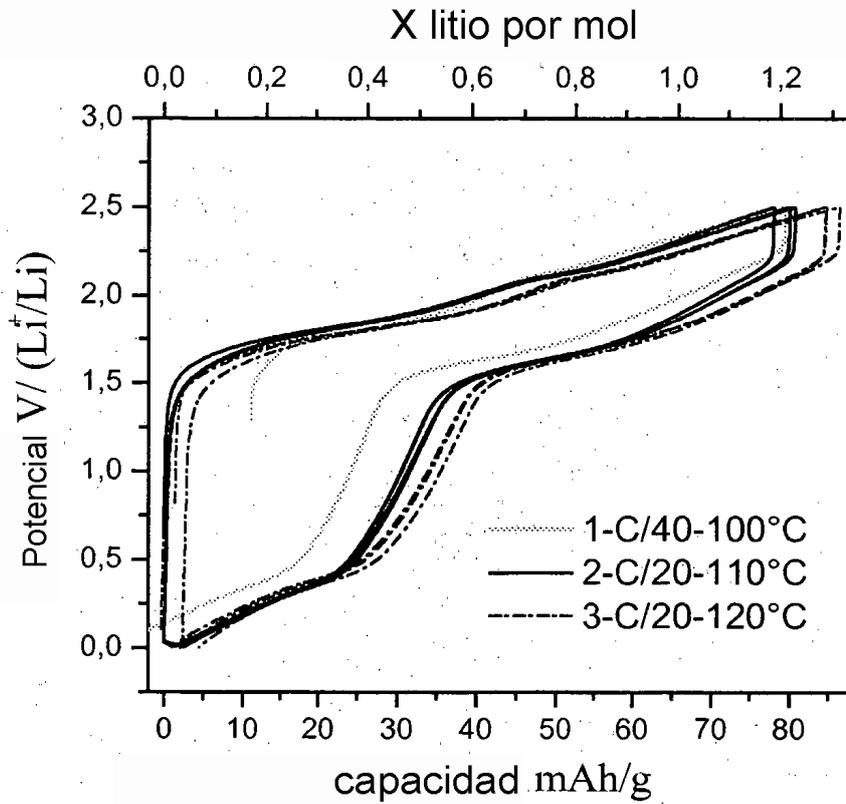


Figura 4

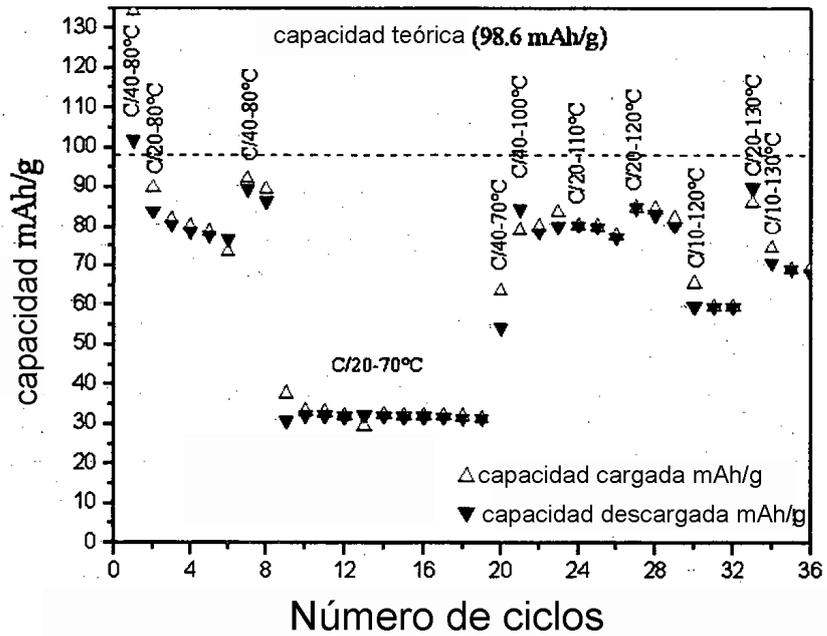


Figura 5

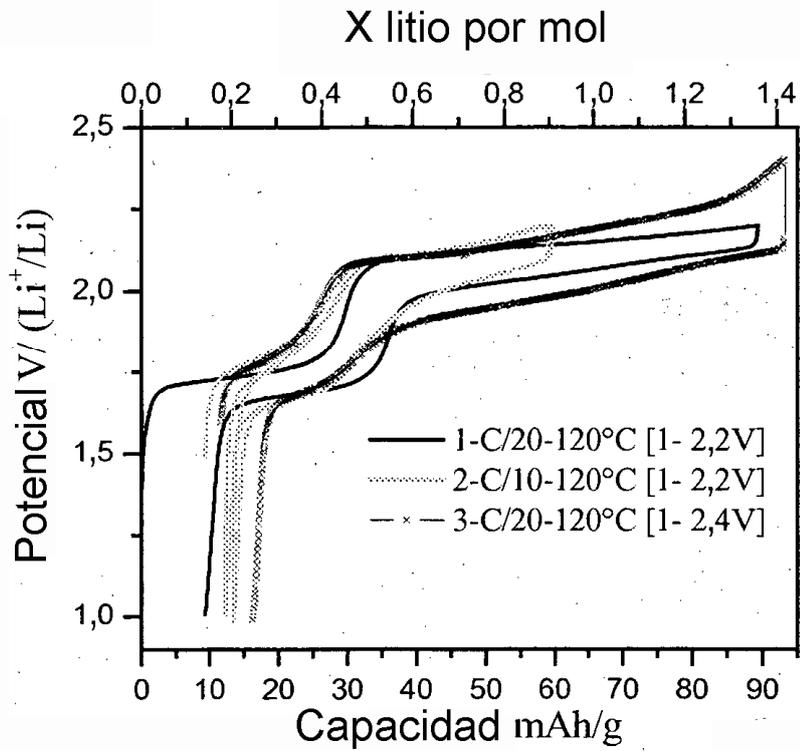


Figura 6

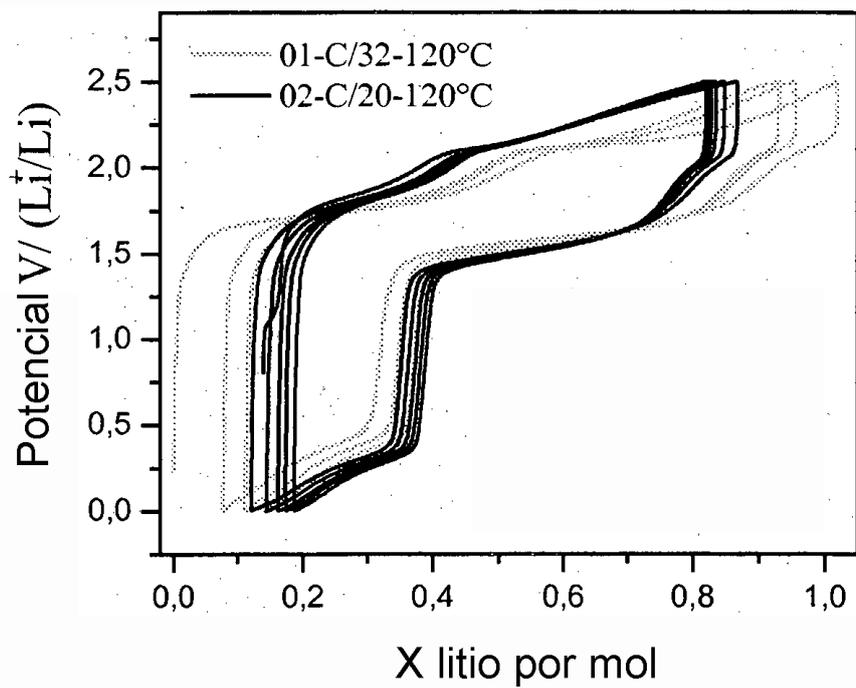


Figura 7

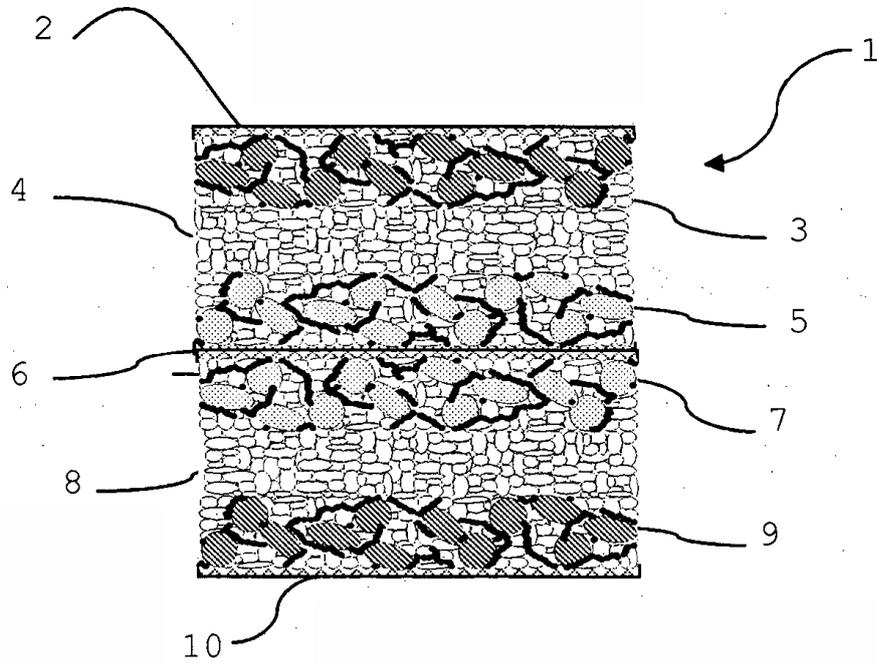


Figura 8

