

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 680**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0564 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2012 PCT/FR2012/052497**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2013 WO13064772**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2012 E 12794399 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2774208**

54 Título: **Procedimiento de realización de películas finas de electrolito sólido para baterías de iones de litio**

30 Prioridad:

02.11.2011 FR 1159893

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

28.09.2017

73 Titular/es:

**I-TEN (100.0%)
6, rue des Aulnes
69410 Champagne-au-Mont-d'Or, FR**

72 Inventor/es:

**BOUYER, FRÉDÉRIC;
VUILLEMIN, BRUNO y
GABEN, FABIEN**

74 Agente/Representante:

ESPIELL VOLART, Eduardo María

ES 2 634 680 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 REALIZACIÓN DE PELÍCULAS FINAS DE ELECTROLITO SÓLIDO PARA BATERÍAS DE IONES DE LITIO**

5

Campo de la invención

La presente invención pertenece al campo de las baterías y en particular de baterías de iones de litio. Más particularmente, se refiere a las baterías de iones de litio enteramente sólidas, e incluso más particularmente a un nuevo procedimiento de fabricación de capas finas de electrolito sólido para tales baterías.

10

Estado de la técnica

La batería ideal para la alimentación de los dispositivos eléctricos autónomos (tales como: teléfono y ordenadores portátiles, herramientas portátiles, sensores autónomos) o bien para la tracción de vehículos eléctricos, debería presentar un periodo de duración elevado, debería ser capaz de almacenar a la vez grandes cantidades de energía y de potencia, y no debería presentar riesgo de sobrecalentamiento incluso de explosión.

15

Actualmente estos dispositivos eléctricos son alimentados esencialmente por baterías de iones de litio (denominadas en el presente documento « baterías de ion Li »), las cuales presentan la mejor densidad de energía entre las diferentes tecnologías de almacenamiento propuestas. Sin embargo, existen diferentes arquitecturas y composiciones químicas de electrodos que permiten realizar baterías de ion Li.

20

Los modos de fabricación de las baterías de ion Li son presentados en numerosos artículos y patentes, y el libro « Advances in Lithium-Ion Batteries » (ed. W. van Schalkwijk y B. Scrosati), publicado en 2002 (Kluwer Academic / Plenum Publishers) proporciona un buen estado de la situación.

25

Los electrodos de las baterías de ion Li se pueden fabricar con la ayuda de técnicas de revestimiento (por ejemplo mediante las técnicas denominadas corrientemente con sus nombres en inglés: revestimiento con rodillo, rasqueta, fundición en cinta). Estas permiten realizar unas deposiciones de un espesor comprendido entre 50 y 400 µm. En función del espesor de la deposición, de su porosidad y el tamaño de las partículas activas, la potencia y energía de la batería pueden ser moduladas. Las tintas (o pastas) depositadas sobre los electrodos contienen a la vez unas partículas de materiales activos, e igualmente unos aglutinantes (orgánicos), polvo de carbono que permiten asegurar el contacto eléctrico entre las partículas, y disolventes que se evaporan durante la etapa de secado de los electrodos.

30

35

Para mejorar la calidad de los contactos eléctricos entre las partículas y compactar las deposiciones, se realiza una etapa de calandrado sobre los electrodos. Después de esta etapa de compresión, las partículas activas de los electrodos ocupan aproximadamente un 60 % del volumen, lo que significa que generalmente permanece un 40 % de porosidad entre las partículas, relleno con un electrolito. Este electrolito asegura el transporte de los iones de litio entre las partículas (la difusión del litio en el espesor del electrodo). Puede ser indistintamente líquido (disolvente aprótico en el cual se disuelve una sal de litio) o en forma de polímero impregnado con una sal de litio. Los aglutinantes utilizados en la formulación de las tintas contribuyen generalmente al transporte de los iones de litio.

40

Estas baterías comprenden además un separador colocado entre el ánodo y el cátodo. Se trata de una película de polímero poroso de aproximadamente 20 µm de espesor. Durante el ensamblaje final de la batería, cuando el ánodo y el cátodo son apilados o se enrollan con el separador entre ellos, se añade el electrolito. El electrolito migra a la vez en las porosidades contenidas en el separador y en los electrodos y asegura de ese modo la conducción iónica entre los electrodos.

45

50

En función del espesor de las deposiciones, tamaños y densidad de las partículas activas contenidas en la tinta, la potencia y la energía de la batería pueden ser moduladas. Con tales arquitecturas, el aumento de la densidad de energía se efectúa necesariamente en detrimento de la densidad de potencia. Las celdas de batería de potencias elevadas necesitan unos electrodos de pequeño espesor, con partículas de pequeños diámetros, mientras que el aumento de la densidad de energía demanda por el contrario aumentar este mismo espesor.

55

Además, cuando se busca realizar baterías de potencia elevada, conviene aumentar la porosidad de la película separadora con el fin de reducir la resistencia al transporte de los iones de litio entre los dos electrodos. Sin embargo, este aumento de la porosidad tiende a aumentar los riesgos de cortocircuito interno en la celda de la batería, siendo el litio metálico susceptible de precipitar en los poros. De la misma manera, las partículas de electrodos de tamaño bastante pequeño se podrían desprender del electrodo y migrar en estos poros.

60

Los electrolitos a base de disolventes orgánicos y sales de litio, tienden a oxidarse más rápidamente bajo el efecto de temperaturas y/o potenciales eléctricos elevados, trazas de humedad demasiado elevadas. Esta oxidación puede ser lenta y continúa durante la exposición de la celda de la batería a un entorno externo templado (envejecimiento), pero también puede llegar a ser rápida y violenta en el caso de sobrecalentamiento, o sobrecarga. La evaporación y

65

la combustión de este electrolito pueden iniciar entonces una reacción violenta que puede conducir a la explosión de la celda.

5 Con el fin de reducir estos riesgos, como separadores se pueden utilizar películas de polímero densas y conductoras de los iones de litio. Estas películas son igualmente más resistivas y su baja conductividad iónica debe ser compensada con un pequeño espesor para no degradar demasiado los rendimientos de la batería. Las técnicas actuales de fabricación de películas de polímero, así como sus malas propiedades mecánicas, hacen que sea muy difícil obtener películas de espesor inferior a 30 μm o 40 μm . Las películas de este tipo son descritas por ejemplo en la solicitud de patente WO 2004/051769 (Avestor Ltd Partnership).

10 Para mejorar las propiedades mecánicas de las películas de polímero, han sido añadidas partículas de cerámica, eventualmente conductoras de iones de litio, así como se ha descrito por ejemplo en la solicitud de patente EP 1 049 188 A1 (Ohara KK). Sin embargo, los espesores de las películas obtenidas sigue siendo de aproximadamente 20 μm .

15 Para reducir los espesores de las películas, la patente EP 1 424 743 B1 (Ohara KK) describe la deposición de una película de electrolito directamente sobre la superficie de los electrodos. Entre los métodos descritos, uno consiste en endurecer la superficie del electrodo con una tinta que contiene un electrolito polímero y unas partículas de electrolito sólido orgánico, conductor de iones de litio. El espesor de la película de electrolito sólido es de aproximadamente 3 μm . Las partículas inorgánicas tienen un diámetro medio de 150 nm. El procedimiento de fabricación comprende además un ensamblaje del ánodo y el cátodo, revestidos respectivamente de electrolito, mediante prensado a través de paso en rodillos.

20 Así, las técnicas de revestimiento descritas anteriormente pueden permitir realizar unas deposiciones finas. Las deposiciones de espesores micrónicos pueden ser depositados por impresión de una tinta fluida. La fluidez de las tintas depende del contenido de los extractos secos, de los tamaños de las partículas, de la naturaleza del disolvente y de eventuales compuestos orgánicos disueltos en esta tinta. La viscosidad de las tintas aumenta cuando aumenta la concentración de las partículas, o cuando, para un extracto seco dado, el tamaño de las partículas disminuye. En efecto, cuando disminuye el tamaño de las partículas, las interacciones electrostáticas entre las superficies de las partículas aumentan lo que contribuye a aumentar la viscosidad de las tintas. Además, el aumento de la cantidad de disolvente aumenta los riesgos de formar fisuras, cavidades y aglomerados en la deposición, durante las fases de secado. Las deposiciones devienen entonces difíciles de compactar.

25 Esta etapa de secado es difícil de dominar ya que las regiones de densidades más bajas, es decir, las que comprenden menos partículas, se secarán más rápido que las zonas con densidades más elevadas. Los efectos capilares inducidos por estas diferencias locales de nivel desecado harán que las zonas de densidades más elevadas, incluso impregnadas, se reagrupen. Esto conduce, después del secado a la formación de cavidades, de aglomerados.

30 La eliminación de estos defectos por compactación no se puede efectuar más que con la ayuda de la aplicación de presiones muy elevadas, tanto más elevadas cuanto menor es el tamaño de las partículas.

35 Las películas de polímeros de electrolito y/o de separador obtenidas con estas técnicas no recubren más que las superficies de los electrodos, quedando desnudos los bordes de los electrodos. En función de las tensiones mecánicas, de la precisión de la colocación de estas películas, el aislamiento dieléctrico sobre los bordes de las celdas no se realiza totalmente bien. Esto da lugar al nacimiento de pequeñas corrientes de fugas que pueden dar lugar a un fenómeno de autodescarga, incluso un cortocircuito interno en la celda.

40 Además la utilización de electrolitos orgánicos que contienen sales de litio limita la elección de los materiales de electrodos que pueden ser utilizados, la mayoría de ellos reaccionando a los potenciales fuertemente reductores u oxidantes de los ánodos y los cátodos.

45 Otro modo de realización de película fina de electrolito ha sido propuesto. Se trata de depositar al vacío una película fina de cerámica o vitrocerámica conductoras de iones de litio. La deposición bajo vacío permite obtener unas películas de electrolito sólidas y densas, sin porosidades, que presentan excelentes propiedades mecánicas y que permiten evitar la aparición de cortocircuitos internos en la batería. Estas películas perfectamente densas, sin porosidades, recubren además la totalidad del electrodo comprenden sus bordes. Además, en tales películas totalmente inorgánicas, la ausencia de porosidades permite asegurar el transporte de los iones de litio por difusión a través de la película, sin recurrir a la utilización de electrolitos líquidos a base de polímeros o disolvente que contienen sales de litio.

50 Tales películas totalmente inorgánicas confieren a las baterías de ion Li excelentes rendimientos de envejecimiento, seguridad y comportamiento de temperatura.

55 Por lo tanto, las películas finas y densas de electrolito, tanto si son totalmente inorgánicas como si no lo son, presentan numerosas ventajas. Sin embargo, las técnicas de deposición en vacío son muy costosas y difíciles de

poner en práctica industrialmente sobre una gran superficie, con una productividad elevada.

Por último existe una última alternativa para la deposición de materiales en capas finas en los dispositivos electroquímicos y en particular en las baterías. Se trata de la deposición de partículas por electroforesis.

5 Por ejemplo, la patente US 7.662.265 (Instituto de Tecnología de Massachusetts) describe la fabricación de dispositivos electroquímicos con capas finas (entre otros, pilas) por electroforesis, en los que uno de los electrodos (ánodo o cátodo) y el electrolito sólido son obtenidos simultáneamente, estando el otro electrodo formado previamente a la deposición electroforética. El electrolito sólido obtenido con este procedimiento es el óxido de polietileno dopado con LiClO_4 .

10 La solicitud de patente JP 2002-042792 (DENSO) describe un procedimiento de deposición de un electrolito sólido sobre un electrodo de batería, siendo la deposición efectuada por electroforesis. Los electrolitos objeto son esencialmente unos electrolitos de polímeros tales como el óxido de polietileno, el poli(acrilonitrilo), el poli(fluoruro de vinilideno), así como electrolitos inorgánicos tales como el nitruro de litio, el yoduro de litio, los fosfatos de litio, los fosfatos de circonio y litio, los fosfatos de titanio y litio. El tamaño de las partículas depositadas por electroforesis debe ser inferior de preferencia a $1 \mu\text{m}$, y la capa formada tiene de preferencia un espesor inferior a $10 \mu\text{m}$. Después de la deposición no se efectúa ninguna densificación, y una sal de litio (LiPF_6) es impregnada en las porosidades de la batería.

20 Objeto de la invención

Un primer objetivo de la invención consiste en realizar unas películas finas de electrolito para batería de ion Li, que no contengan defectos, porosidades, y que puedan recubrir las superficies tridimensionales y que permitan evitar los riesgos de cortocircuitos internos, de autodescarga.

25 Un segundo objetivo de la invención es realizar una película que contenga únicamente compuestos cerámicos o vitrocerámicos conductores de los iones de litio, con el fin de aumentar la resistencia a la temperatura de la batería, limitar las pérdidas del periodo de duración por oxidación de los electrolitos, los riesgos de combustión interna y esta película totalmente inorgánica igualmente permita utilizar materiales más energéticos, es decir, capaces de funcionar a unos potenciales relativamente elevados, y por consiguiente almacenar más energía (siendo la energía la capacidad x la del potencial).

Otro objetivo de la invención es fabricar industrialmente películas finas de electrolito para batería de ion Li, a gran escala, y sobre grandes superficies con menor coste.

35 Otro objetivo de la invención es realizar unas capas finas de gran precisión geométrica, con una cantidad de defectos muy baja y con velocidades de deposición elevadas, pudiendo servir para la realización de películas de electrolito para baterías.

40 Estos objetivos se consiguen gracias a un procedimiento de fabricación de una capa fina de electrolito sólido en una microbatería de capas finas enteramente sólida que comprende las etapas de:

- a) Suministro de una capa de sustrato eventualmente conductor, eventualmente recubierto con una capa de ánodo o de cátodo,
- 45 b) Deposición de una capa fina de electrolito por electroforesis, a partir de una suspensión de partículas de material de electrolito, sobre dicho sustrato y/o dicha capa de ánodo o de cátodo formada previamente,
- c) Secado de la capa así obtenida,
- d) Densificación de la capa fina de electrolito obtenida en la etapa precedente por compresión mecánica y/o tratamiento térmico.

50 El tamaño medio D_{50} de las partículas de material de electrolito sólido inferior a 100 nm y más preferentemente inferior o igual a 30 nm . Esto permite reducir la temperatura de densificación.

55 En un modo de realización, las partículas de electrolito están constituidas por al menos un material inorgánico. Esto permite obtener películas de electrolitos sólidos densos, sin porosidades, que tienen propiedades mecánicas excelentes, y asegurar el transporte de los iones de litio por difusión a través de la película. De preferencia, los materiales son seleccionados entre el grupo formado por:

- (i) los compuestos litiados a base de oxinitruro de litio y de fósforo (denominados LiPON) bajo la forma $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ con $x \sim 2,8$ y $2y + 3z \sim 7,8$ y $0,16 \leq z \leq 0,4$, y en particular $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, pero igualmente todas las variantes bajo la forma $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ con $2x + 3y + 2z = 5 = w$ y $3,2 \leq x \leq 3,8$, $0,13 \leq y \leq 0,4$, $0 \leq z \leq 0,2$, $2,9 \leq w \leq 3,3$ o bajo la forma $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ con $5x + 3y = 5$, $2u + 3v + 2w = 5 + t$, $2,9 \leq t \leq 3,3$, $0,94 \leq x \leq 0,84$, $0,094 \leq y \leq 0,26$, $3,2 \leq u \leq 3,8$, $0,13 \leq v \leq 0,46$, $0 \leq w \leq 0,2$.
- (ii) los compuestos litiados a base de oxinitruro de litio, de fósforo y de silicio (denominados LiSiPON), y en particular $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$;
- (iii) los oxinitruros de litio de tipos LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, tio-LiSiCON, LiPONB (en los que B, P y S

representan respectivamente boro, fósforo y azufre);

(iv) los compuestos $\text{La}_{0,51}\text{Li}_{0,34}\text{Ti}_{2,94}$, $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, LiAlGaSPO_4 ;

(v) las formulaciones a base de Li_4SiO_4 , Li_3PO_4 , Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$, P_2S_3 , Li_2S , Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (en el que $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{y/o Hf}$, y en el que $0 < x < 1$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (en el que $0 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y \leq 1$), $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ (en el que $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1,0$; $0 \leq z \leq 0,6$), y en particular las formulaciones $4,9\text{LiI}-34,1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_3$, $0,30\text{Li}_2\text{S}-0,26\text{B}_2\text{S}_3-0,44\text{LiI}$, $60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$, $0,02\text{Li}_3\text{PO}_4-0,98(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2)$, $2(\text{Li}_{1,4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12})-\text{AlPO}_4$, $0,7\text{Li}_2\text{S}-0,3\text{P}_2\text{S}_5$.

10 En otro modo de realización, las partículas de electrolito están constituidas por al menos un polímero impregnado con una sal de litio, seleccionándose el polímero preferentemente entre el grupo formado por el óxido de polietileno, las poliimidadas, el polifluoruro de vinilideno, el poliácridonitrilo, el polimetacrilato de metilo, los polisiloxanos, y la sal de litio siendo elegida de preferencia entre LiCl , LiBr , LiI , $\text{Li}(\text{ClO}_4)$, $\text{Li}(\text{BF}_4)$, $\text{Li}(\text{PF}_6)$, $\text{Li}(\text{AsF}_6)$, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CO}_2)$, $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)$, $\text{Li}(\text{SCN})$, $\text{Li}(\text{NO}_3)$.

15 En aún otro modo de realización, las partículas de material de electrolito están constituidas por una mezcla de partículas inorgánicas y de partículas orgánicas.

20 En otro modo de realización, la etapa de dicha densificación es una etapa de compactación mecánica por aplicación de una presión comprendida entre 20 MPa y 100 MPa, de preferencia entre 40 y 60 MPa.

25 En un modo de realización, la etapa denominada de densificación es una etapa de densificación térmica a una temperatura T_R que no supera 0,7 veces la temperatura de fusión (expresada en $^\circ\text{C}$), más preferentemente no supera 0,5 veces la temperatura de fusión (expresada en $^\circ\text{C}$) e incluso más preferentemente no supera 0,3 veces la temperatura de fusión (expresada en $^\circ\text{C}$) del material del electrolito más fusible, con el fin de poder utilizar unos sustratos conductores de bajo punto de fusión.

30 La expresión « temperatura de fusión » incluye en el presente documento la temperatura de descomposición para el caso de sustancias que no tienen punto de fusión.

35 En otro modo de realización, la etapa de densificación comprende una etapa de aplicación de una presión comprendida entre 20 y 100 MPa, seguida por una etapa de tratamiento térmico a una temperatura T_R que no supere 0,7 veces la temperatura de fusión (expresada en $^\circ\text{C}$), más preferentemente no supere 0,5 veces la temperatura de fusión (expresada en $^\circ\text{C}$), e incluso más preferentemente no supere 0,3 veces la temperatura de fusión (expresada en $^\circ\text{C}$) del material del electrolito más fusible.

40 En otro modo de realización, la etapa de densificación comprende un recalentamiento a una temperatura T_R que no supere 0,7 veces la temperatura de fusión (expresada en $^\circ\text{C}$), más preferentemente no supere 0,5 veces la temperatura de fusión (expresada en $^\circ\text{C}$), e incluso más preferentemente no supere 0,3 veces la temperatura de fusión (expresada en $^\circ\text{C}$) del material del electrolito más fusible, seguido de la aplicación de una presión comprendida entre 20 y 100 MPa, y de preferencia comprendida entre 40 y 60 MPa.

45 En aún en otro modo de realización, la etapa denominada de densificación es una etapa de tratamiento térmico bajo a presión, a una temperatura T_R que no supere 0,7 veces la temperatura de fusión (expresada en $^\circ\text{C}$), más preferentemente no supere 0,5 veces la temperatura de fusión (expresada en $^\circ\text{C}$), y aún más preferentemente no supere 0,3 veces la temperatura de fusión (expresada en $^\circ\text{C}$) del material del electrolito más fusible, y a una presión de preferencia comprendida entre 20 y 100 MPa.

50 La combinación de la aplicación de una presión y de un tratamiento térmico permite realizar el tratamiento térmico a unas temperaturas más bajas que si se efectuara solo, y/o realizar la compactación mecánica a unas presiones más bajas que si se efectuará sola.

55 Ventajosamente, la etapa de densificación d) es realizada bajo vacío o bajo atmósfera inerte (por ejemplo bajo argón) con el fin de evitar la oxidación del sustrato metálico.

En un modo de realización, el potencial zeta de la suspensión de partículas de material de electrolito es superior a 40 mV, y de preferencia superior a 60 mV. Tales suspensiones son muy estables y comprenden pocos aglomerados de partículas, permitiendo de este modo que las deposiciones comprendan pocos defectos.

60 La suspensión de partículas de material de electrolito puede contener además un estabilizante estérico o, de preferencia, electrostático. En ciertos casos, este estabilizante permite mejorar la estabilidad de la suspensión, y por consiguiente la calidad de la película depositada.

65 Sin embargo se prefieren las suspensiones estables de partículas de material de electrolito que no contengan estabilizantes. Estas suspensiones son obtenidas para extractos secos comprendidos entre 2 y 20 g/l, de preferencia entre 3 y 10 g/l, y más particularmente del orden de 4 g/l. En estas suspensiones, el tamaño de las partículas es

además de preferencia inferior a 100 nm, e incluso más preferentemente inferior a 50 nm. En este caso, el potencial Zeta de la suspensión es generalmente inferior a 40 mV, y más particularmente está comprendido entre 25 y 40 mV. La capa fina de electrolito depositada presenta un espesor inferior a 5 µm, y más preferentemente 2 µm. En otro modo de realización, la capa de electrolito depositada en la etapa b) recubre igualmente los bordes de dicha capa de ánodo o de cátodo formada previamente. Esto permite mejorar la resistencia a los cortocircuitos en la autodescarga de la batería que comprende la capa de electrolito así depositada.

Otro objetivo de la invención es fabricar unas baterías de ion Li enteramente sólidas que comprenden la película de electrolito sólido obtenido con el procedimiento mencionado anteriormente.

Este objetivo se consigue gracias a un procedimiento de fabricación de una batería enteramente sólida poniendo en práctica este procedimiento y que comprende las etapas de:

a) Suministro de una suspensión coloidal de partículas conductoras de los iones de litio, denominada de « materiales de electrolito sólido »;

b) Suministro de dos sustratos conductores planos, de preferencia metálicos, pudiendo servir dichos sustratos conductores como colectores de corriente de la batería, y que eventualmente están recubiertos sobre al menos una parte de al menos una de sus caras de una capa de cátodo, respectivamente de ánodo,

c) Deposición de una capa fina de electrolito por electroforesis, a partir de una suspensión de partículas de material de electrolito, sobre dicha capa de ánodo y/o dicha capa de cátodo y/o dichos sustratos obtenidos en la etapa b),

d) Secado de la capa así obtenida,

e) Ensamblaje ya sea:

- del apilamiento de sustrato/cátodo/electrolito obtenido en la etapa c) bien del apilamiento de sustrato/ánodo obtenido en la etapa a) o bien del apilamiento de sustrato/ánodo/electrolito obtenido en la etapa c) para obtener una batería de estructura apilada « colector / ánodo / electrolito / cátodo / colector »,
- del apilamiento de sustrato/ánodo/electrolito obtenido en la etapa c) o bien del apilamiento de sustrato/cátodo obtenido en la etapa a) o bien del apilamiento de sustrato/cátodo/electrolito obtenido en la etapa c) para obtener una batería de estructura apilada « colector / ánodo / electrolito / cátodo / colector ».

f) Densificación de la capa fina de electrolito obtenida en la etapa precedente por compresión mecánica y/o tratamiento térmico.

Descripción de las figuras

Las figuras 1(a), (b), (c) y (d) muestran de manera esquemática unas capas formadas por apilamiento de partículas de forma aproximadamente isotropa. La figura 1(e) muestra una película depositada por PVD sobre un sustrato.

La figura 1(a) muestra de manera esquemática una deposición compacta de partículas **2** sobre un sustrato **1**. Todas las partículas **2** están en contacto con sus primeras partículas relacionadas **2a**, **2b**, **2c**, **2d**. Las porosidades **3** se sitúan entre las partículas **2**. En esta figura (así como en las figuras 1(b), 1(c) y 1(d)), se ha representado voluntariamente un apilamiento menos denso que el apilamiento hexagonal compacto, con el fin de hacer más visibles las porosidades **3** entre las partículas **2**.

La figura 1(b) muestra de manera esquemática una deposición compacta de partículas **2** de modo tal que se puede obtener utilizando el procedimiento según la invención.

La figura 1(c) muestra una deposición de partículas **2** sobre un sustrato, deposición que presenta unos defectos. Estos defectos son esencialmente unas cavidades **6** relacionadas con la presencia de aglomerados **5**; estas cavidades **6** representan por tanto una porosidad inter-aglomerada, a diferencia de la porosidad intra-aglomerada **3** que se sitúa a una escala geométrica mucho más fina. En el caso de una deposición con el procedimiento según la invención, estos aglomerados **5** se forman cuando la suspensión utilizada no es suficientemente estable.

La figura 1(d) muestra una deposición de partículas con unas fisuras aparecidas después del secado; estas fisuras pueden ser fisuras abiertas (destapadas) **7** o fisuras internas (no destapadas) **8**.

La figura 1(e) ilustra una deposición densa **4** tal que puede ser obtenida mediante unas técnicas de tipo PVD; la porosidad de estas deposiciones densas es aproximadamente de un 0% ya que no están formadas por

apilamiento de partículas.

5 La figura 2 ilustra de manera esquemática un apilamiento o enrollamiento **10** de electrodos de batería entre los cuales se coloca un separador **11** en baterías del estado de la técnica. Más precisamente, cada cátodo **12** y cada ánodo **14** está relacionado con su colector catódico **13** y anódico **15**, respectivamente, y cada cátodo **12** está separado de su ánodo **14** por un separador **11** que asegura la función de transporte de los iones de litio a través de sus porosidades impregnadas con electrolito, y de aislamiento eléctrico entre los electrodos. Si el separador **11** está mal colocado entre los electrodos **12** y **14** (por ejemplo después de un defecto de colocación, una vibración, un golpe durante la fabricación), entonces puede aparecer un cortocircuito (o una corriente de fuga) entre los electrodos **12**, **14** en el defecto **16** sobre el borde de los electrodos.

Las figuras 3(a), 3(b), 3(c) y 3(d) con la figura 4 muestran los productos obtenidos en cuatro etapas de un modo de realización particular del procedimiento según la invención.

15 Las figuras 5a, 5b, muestran los productos obtenidos en diferentes etapas de un modo de realización particular del procedimiento según la invención.

Las figuras 6a, 6b muestran los productos obtenidos en diferentes etapas de un modo de realización particular del procedimiento según la invención.

20 Las figuras 7a, 7b, muestran los productos obtenidos en diferentes etapas de un modo de realización particular del procedimiento según la invención.

25 Las figuras 8a, 8b, muestran los productos obtenidos en diferentes etapas de otro modo de realización en particular del procedimiento según la invención, en el cual el sustrato sobre el cual se depositan los electrodos es una placa de polímero que comprende unas zonas metalizadas.

Los diagramas de las figuras 9 y 13 presentan modos de realización normales del procedimiento según la invención.

30 Las figuras 10a y 10b representan de manera esquemática unos dispositivos para la puesta en práctica del procedimiento según la invención.

La figura 11 ilustra el principio de funcionamiento de las deposiciones por electroforesis.

35 La figura 12 es una representación esquemática de una deposición de nanopartículas de dos tamaños diferentes.

Las figuras 14a, 14b, 14c representan vías de difusión del litio en diferentes configuraciones de conjuntos de partículas. La figura 14d representa la evolución de la porosidad en función de la densidad de la deposición.

40 La figura 15 representa un diagrama de DLS que muestra la distribución del tamaño de las nanopartículas de electrolito en una suspensión utilizada para la deposición electroforética de una capa de electrolito.

Listado de referencias

1	Sustrato
2, 2a, 2b, 2c, 2d	Partículas
3	Poros
4	Película obtenida por deposición de PVD
5	Aglomerado
6	Cavidad
7	Fisura abierta
8	Fisura no abierta
10	Batería según el estado de la técnica
11	Separador
12	Cátodo

ES 2 634 680 T3

13	Colector de cátodo
14	Ánodo
15	Colector de ánodo
16	Defecto
17	Partículas de tamaño inferior al de las partículas 2
20	Sustrato
21	Ánodo
22, 22a, 22b	Electrolito
23, 23a, 23b	Borde seccionado
24	Cátodo
25	Unión entre dos capas de electrolito
26	Alimentación eléctrica
27	Contraelectrodos para deposición por electroforesis
28	Deposición
29	Suspensión coloidal
30	Partículas
35, 36	Contactos eléctricos
41	Desenrollador
42	Suspensión coloidal
43	Contraelectrodo
44	Sustrato metálico
45	Horno de secado
46	Dispositivo de densificación mecánica
47	Secado del sustrato revestido de la película depositada por electroforesis
50	Parte del sustrato
63	Capa de cátodo
65	Sustrato aislante
66	Capa de electrolito
67	Capa de ánodo
68a, 68b	Películas metálicas sobre sustrato aislante 65
76	Zona de contacto superficial entre las partículas y el electrolito contenido en las porosidades (vía de difusión poco resistiva)
77	Zona de contacto puntual entre las partículas (estando la difusión del litio limitada sobre este contacto puntual)

78	Soldadura de las partículas durante la densificación que dio lugar a la aparición de vías de difusión en el sólido, para el transporte de las cargas eléctricas (electrones e iones)
79	Fase fusible habiendo consolidado las partículas entre ellas

Descripción detallada de la invención

5 En el marco de la presente invención se entiende, por « deposición electroforética » o « deposición por electroforesis » una capa depositada por un procedimiento de deposición de partículas eléctricamente cargadas en su superficie, previamente puestas en suspensión en un medio líquido, sobre un sustrato, siendo el desplazamiento de las partículas hacia la superficie del sustrato generado por la aplicación de un campo eléctrico entre dos electrodos colocados en la suspensión, constituyendo uno de los electrodos el sustrato conductor sobre el cual se efectúa la deposición, estando el otro electrodo (« contraelectrodo ») colocado en la fase líquida. Sobre el sustrato se forma una deposición compacta de partículas, si el potencial zeta presenta un valor apropiado tal como se explicará a continuación.

15 En el marco del presente documento, el tamaño de una partícula es su tamaño mayor. Por lo tanto, una « nanopartículas » es una partícula cuyo al menos uno de sus tamaños es inferior a 100 nm. El « tamaño de partículas » o « tamaño medio de partículas » de un polvo o de un conjunto de partículas es proporcionado en D₅₀.

20 El « potencial zeta » de una suspensión es definida como la diferencia de potencial existente entre el seno de la solución, y el plano de cizallamiento de una partícula de la suspensión. Es representativo de la estabilidad de una suspensión. El plano de cizallamiento (o radio hidrodinámico) corresponde a una esfera imaginaria alrededor de la partícula en la cual el disolvente se mueve con la partícula cuando las partículas se desplazan en la solución.

25 La base teórica y la determinación del potencial zeta son conocidas por el electroquímico que desarrolla las deposiciones por electroforesis; puede ser deducido a partir de la movilidad electroforética. Para la medición directa del potencial zeta, existen diferentes técnicas y dispositivos comercializados. Cuando el contenido de extracto seco es bajo, el potencial zeta se puede medir con la ayuda de un equipo de tipo Zetasizer Nano ZS de la compañía Malvern. Este equipo mide, con la ayuda de dispositivos ópticos, las velocidades de desplazamiento de las partículas en función del campo eléctrico que se les aplica. Además, es necesario que la solución sea muy diluida para permitir el paso de la luz. Cuando el contenido de extracto seco es más importante, es posible medir el potencial zeta con la ayuda de técnicas de acustoforesis, utilizando por ejemplo un dispositivo denominado « acoustosizer » de la compañía Colloidal Dynamics. La velocidad de las partículas son medidas con unas técnicas acústicas.

30 Se entiende por « dispersante » un compuesto apto para estabilizar la suspensión coloidal y en particular evitar que las partículas no se aglomeren.

35 Se entiende por « sinterización » un proceso que hace evolucionar, por tratamiento térmico, un sistema constituido por partículas individuales (o un aglomerado poroso), en ausencia de presión externa ejercida o bajo el efecto de una presión tal, de modo que al menos ciertas propiedades del sistema (si no todas) sean modificadas en el sentido de una reducción de la energía libre global del sistema. Paralelamente, esta evolución, entraña una disminución importante (sino completa) de la porosidad inicial. Por último, el proceso supone que al menos una fase sólida existe constantemente durante todo el tratamiento térmico, con el fin de conservar una cierta estabilidad de la forma y el tamaño del sistema considerado.

45 El procedimiento según la invención comprende la etapa esencial de deposición electroforética de partículas de materiales de electrolito sólido. Un tal procedimiento permite reducir de manera significativa la cantidad de defectos en las capas obtenidas con respecto a los procedimientos conocidos, en particular las grandes porosidades, cavidades, grietas y aglomerados; la calidad de las capas depositadas es mejor cuando la suspensión a partir de la cual es efectuada la deposición es suficientemente estable.

50 El procedimiento según la invención permite la deposición de capas finas de electrolito. Se entiende por « capas finas » a capas que tienen un espesor generalmente inferior a aproximadamente 10 µm, de preferencia inferior a aproximadamente 5 µm, e incluso más preferentemente inferior a 2 µm.

55 El método de deposición de capas finas de electrolitos sólidos según la presente invención presenta una alternativa ventajosa con respecto a las técnicas conocidas, y en particular a las técnicas de deposición de PVD, permitiendo realizar deposiciones muy densas, a baja temperatura, sobre grandes superficies de sustrato, con unas velocidades de deposición elevadas, unos espesores fácilmente controlables y de manera muy precisa (en función del tamaño de las partículas), en un gran intervalo de espesor que puede variar de la décima de micrómetro a varias decenas incluso centenas de micrómetros, sin incluir a inversiones muy costosas en máquinas complejas y poco productivas.

El diagrama de la figura 9 presenta un modo de realización normal del procedimiento según la invención:

5 1ª etapa: Preparación de las suspensiones. Se utilizan unos polvos de la composición química del revestimiento (de la capa fina) que se desea depositar.

10 2ª etapa: Inmersión de un sustrato, eventual y previamente recubierto con una capa de material de electrodo (ánodo o cátodo) en la suspensión coloidal. La suspensión coloidal puede recubrir la totalidad de la superficie del sustrato. En un modo de realización particular, puede ser aplicada una cobertura sobre la superficie del sustrato con el fin de limitar la superficie en contacto de la suspensión y en consecuencia reducir la superficie de deposición. En un modo de realización particular, la capa de electrolito es depositada directamente sobre un sustrato conductor. El ánodo (de litio) se forma durante la primera carga de la batería.

15 3ª etapa: Aplicación de un campo eléctrico entre el sustrato y un contraelectrodo situado en la suspensión coloidal. Este campo eléctrico puede ser constante y/o variable (alterno). El sentido del campo eléctrico, es decir, del potencial aplicado a los electrodos es adaptado a la carga de la partícula a depositar (cataforesis o anaforesis).

20 4ª etapa: Secado. Las condiciones de secado dependen del espesor depositado así como de la naturaleza del disolvente. Es posible efectuar una etapa de densificación mecánica sobre la capa húmeda antes del secado, por ejemplo mediante calandrado o compresión estática; esto puede permitir mejorar la calidad de la capa, pero no reemplaza a la densificación en seco.

5ª etapa: Densificación. La densificación es realizada por densificación mecánica y/o tratamiento térmico.

25 A continuación los inventores describen con detalle cada una de las etapas del procedimiento según la invención.

Preparación de las suspensiones

30 Con el fin de tener una deposición con un espesor perfectamente homogéneo, sin rugosidad, y con pocos defectos y lo más compacta posible al final del procedimiento de deposición por electroforesis, la deposición es preferentemente realizada a partir de suspensiones coloidales muy estables. Esto permite minimizar la formación de poros, cavidades y acumulaciones perjudiciales para la densificación de la deposición. La estabilidad de las suspensiones depende del tamaño de las partículas, del extracto seco así como de la naturaleza del disolvente utilizado y eventualmente del estabilizante que haya servido para estabilizar la suspensión coloidal.

35 La estabilidad de las suspensiones puede ser expresada por su potencial zeta. En el marco de la presente invención, la suspensión es considerada como estable cuando su potencial zeta es superior a 40 mV, y muy estable cuando es superior a 60 mV. Por el contrario, cuando el potencial zeta es inferior a 20 mV, pueden aparecer unos aglomerados de partículas. Además, para garantizar la buena compactación de la película fina, las deposiciones, en ciertos modos de realización, son realizadas a partir de suspensiones coloidales que tienen un potencial zeta superior a 40 mV, e incluso más preferentemente 60 mV (en valor absoluto). Sin embargo en otros modos de realización preferentes en el marco de la presente invención, las suspensiones tienen bajos contenidos de extractos secos de partículas y el potencial Zeta es inferior a 40 mV, de modo que esto se describe a continuación con más detalle.

45 Con el fin de facilitar la densificación térmica de la deposición y garantizar la posibilidad de efectuar deposiciones en capas finas con unos espesores y unos perfiles (rugosidad) muy precisos, las suspensiones coloidales deben contener unas partículas de tamaños nanométricos. Si en dicha suspensión coloidal están presentes varios materiales, es preferible que todos estén presentes bajo la forma de nanopartículas. Estas partículas tienen de preferencia un tamaño de partícula medio D_{50} inferior a 100 nm, y más preferentemente inferior a 30 nm. En efecto, con partículas de pequeños tamaños, la densificación térmica de la deposición se facilita en gran medida dado que la deposición es compacta. La densificación mecánica puede ser más difícil, pero los inventores encontraron que la coordinación entre una densificación mecánica y una densificación térmica conduce a la solución del problema.

55 Las suspensiones coloidales destinadas a ser utilizadas en electroforesis comprenden un disolvente aislante eléctrico, que puede ser un disolvente orgánico, o agua desmineralizada, o una mezcla de disolventes, y unas partículas a depositar; las suspensiones coloidales igualmente pueden comprender uno o varios estabilizantes. En una suspensión estable, las partículas no se aglomeran entre ellas para crear acumulaciones susceptibles de inducir unas cavidades, unos aglomerados y/o unos defectos importantes en la deposición. Las partículas permanecen aisladas en la suspensión.

60 Además, en un modo de realización de la presente invención, la estabilidad de la suspensión necesaria para la obtención de una deposición compacta es obtenida gracias a la adición de estabilizantes. El estabilizante permite evitar la floculación de los polvos y la formación de aglomerados. Puede actuar por un efecto electrostático o por un efecto estérico. La estabilización electrostática está basada en las interacciones electrostáticas entre las cargas y es obtenida por la distribución de especies cargadas en la superficie de las partículas. La estabilización electrostática es controlada por la naturaleza de las cargas superficiales; por consiguiente puede depender del pH. La estabilización

estérica pone en práctica los polímeros, tensioactivos no iónicos incluso proteínas, que, añadidos a la suspensión, llegan a adsorberse en la superficie de las partículas para causar la repulsión por la acumulación del espacio interparticular. Igualmente es posible una combinación de los dos mecanismos de estabilización. En el marco de la presente invención, es preferible la estabilización electrostática que es fácil de poner en práctica, reversible, de coste bajo, y que facilita los procesos posteriores de consolidación.

Sin embargo los inventores han observado que con las nanopartículas de materiales de electrolito utilizadas en el marco de la presente invención, es posible obtener unas suspensiones coloidales estables de partículas no aglomeradas entre ellas y/o aglomerados de algunas partículas, sin adiciones de estabilizantes. Las partículas y/o aglomerados tienen de preferencia un tamaño inferior a 100 nm, y más preferentemente inferior a 50 nm.

Estas suspensiones han sido obtenidas para bajos contenidos de extractos secos, comprendidos entre 2 g/l y 20 g/l, de preferencia entre 3 y 10 g/l, y más particularmente para contenidos de extractos secos del orden de 4 g/l, en un disolvente orgánico de tipo alcohol y/o cetona. Estas suspensiones coloidales estables de partículas sin adición de estabilizante son particularmente preferidas en el marco de la presente invención.

El potencial Zeta de tales suspensiones es generalmente inferior a 40 mV, y más particularmente está comprendido entre 25 y 40 mV. Esto podría significar que tales suspensiones tienden a ser inestables, sin embargo los inventores han observado que el empleo de estas suspensiones para la deposición electroforética conducía a unas películas depositadas de calidad muy buena.

En estas suspensiones las nanopartículas están generalmente cargadas negativamente, por lo tanto, son compatibles con las deposiciones en anaforesis.

La adición de estabilizantes o de cationes en tales suspensiones para modificar la carga de superficie de las nanopartículas con el fin de hacerlas compatibles con polarizaciones cataforéticas conduciría a la contaminación de las deposiciones, peor, los estabilizantes orgánicos, poco volátiles que podrían conducir al aislamiento eléctrico de las nanopartículas imposibilitando de ese modo cualquier respuesta electroquímica.

Cuando el agua es utilizada como disolvente, se debe dar preferencia a las tensiones de deposición inferiores a 5 V, ya que por encima de 5 V se corre el riesgo de que el agua experimente electrolisis dando lugar a producciones de gas en los electrodos lo que hace que las deposiciones sean porosas y disminuyan su adherencia sobre el sustrato. Además, las reacciones galvánicas en medio acuoso dan lugar a la formación de cationes metálicos susceptibles de contaminar las deposiciones. En un modo de realización preferido, las deposiciones se realizan en fase de disolvente. Es así posible trabajar con unos valores de tensión más elevados, aumentando de ese modo las velocidades de las deposiciones.

Para preparar una película fina de electrolitos en una batería de ion Li, sabiendo que esta película debe ser un buen conductor iónico y además un aislante eléctrico, las nanopartículas utilizadas pueden ser ventajosamente escogidas y de manera no exhaustiva entre uno o varios de los siguientes materiales (siendo todas las composiciones molares): LiPON (compuesto litiado de oxinitruro de fósforo: $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$), LiSiPON (compuesto litiado de oxinitruro de fósforo y silicio: $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$), o formulaciones a base de Li_4SiO_4 , Li_3PO_4 , Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$, P_2S_3 , Li_2S , Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $4,9\text{LiI}-34,1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$, $0,30\text{Li}_2\text{S}-0,26\text{B}_2\text{S}_3-0,44\text{LiI}$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $0,02\text{Li}_3\text{PO}_4-0,98(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2)$, $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$, $2(\text{Li}_{1,4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12})-\text{AlPO}_4$, $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,25}\text{S}_4$, $0,7\text{Li}_2\text{S}-0,3\text{P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, con $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Hf}$ y $0 < x < 1$, $\text{Li}_{1+x,y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$, ($0 < x < 0,8$; $0 < y < 1,0$; $0 < z < 0,6$), LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, tio, LiSiCON, $\text{La}_{0,51}\text{Li}_{0,34}\text{TiO}_{2,94}$, $\text{Li}_3,4\text{V}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, LiPONB, LiAlGaSPO₄, polímeros, que pertenecen en particular a las siguientes familias: poliimida, PVDF, PEO (óxido de polietileno), polimetacrilato, polisiloxano, impregnados con una sal de litio. Estas sales de litio pueden LiCl, LiBr, LiI, Li(ClO₄), Li(BF₄), Li(PF₆), Li(AsF₆), Li(CH₃CO₂), Li(CF₃SO₃), Li(CF₃SO₂)₂N, Li(CF₃SO₂)₃, Li(CF₃CO₂), Li(B(C₆H₅)₄), Li(SCN), Li(NO₃).

Deposición de la capa de electrolito

Según la invención, la capa fina densa de electrolito sólido es depositada por vía electroforética. La deposición electroforética de partículas se efectúa mediante la aplicación de un campo eléctrico entre el sustrato sobre el cual se realiza la deposición y un contraelectrodo, lo que permite poner las partículas cargadas de la suspensión coloidal en movimiento, y depositarlas sobre el sustrato. La ausencia de aglutinantes y de otros disolventes depositados en la superficie con las partículas permite obtener unas deposiciones muy compactas. La compactación obtenida gracias a la deposición electroforética, y la ausencia de compuestos orgánicos en grandes cantidades en la deposición permite limitar incluso evitar los riesgos de rupturas o aparición de otros defectos en la deposición durante las etapas de secado. Se puede efectuar una compactación mecánica, por ejemplo mediante prensado, antes del secado para mejorar la calidad de la capa; esto no reemplaza a la densificación mecánica después del secado cuyo efecto es diferente.

Por otra parte, dado que la deposición obtenida por electroforesis no contiene aglutinantes, u otros compuestos orgánicos, el método procedimiento según la presente invención no necesita etapas de calcinación, o de

evaporación de compuestos corrosivos o nocivos. Sin embargo, el aumento de las constricciones económicas y ambientales impone reducir las emisiones a la atmósfera, por lo tanto la presente invención cumple bien estas constricciones.

5 Además, la velocidad de deposición puede ser muy elevada en función del campo eléctrico aplicado y la movilidad electroforética de las partículas de la suspensión. Para una tensión aplicada de 200 V, la velocidad de deposición puede alcanzar aproximadamente 10 $\mu\text{m}/\text{min}$.

10 El inventor ha observado que esta técnica permite realizar deposiciones sobre superficies muy grandes con una homogeneidad excelente (con la condición de que las concentraciones de partículas y campos eléctricos sean homogéneas sobre la superficie del sustrato). También es adecuada para un procedimiento continuo en tira, al igual que en un procedimiento discontinuo sobre placas.

15 La capa de electrolito sólido es depositada sobre una capa de ánodo y/o una capa de cátodo formadas ellas mismas sobre un sustrato conductor con un procedimiento apropiado, y/o directamente sobre un sustrato metálico. Cuando la película de electrolito es depositada directamente sobre el sustrato conductor, entonces el ánodo es formado por electrodeposición del litio entre el sustrato y la película de electrolito durante la primera carga de la batería. A título de ejemplo, se puede utilizar para el sustrato conductor un fleje de cobre o de aluminio, con un espesor que puede ser por ejemplo de 6 μm , o una tira de polímero que presenta una deposición de superficie eléctricamente

20 conductora. La deposición de las capas de ánodo y de cátodo puede ser efectuada por electroforesis, o por entintado o por deposición al vacío.

25 La deposición por electroforesis puede ser puesta en práctica en un procedimiento de tipo « discontinuo batch » (estático) o en un procedimiento continuo. Las figuras 10a y 10b ilustran diferentes modos de realización de deposiciones por electroforesis, para realizar deposiciones sobre una cara o dos caras de un sustrato.

Durante la deposición electroforética, una alimentación estabilizada permite aplicar una tensión entre el sustrato conductor y dos electrodos situados a cada lado de este sustrato. Esta tensión puede ser continua o alterna. Un seguimiento preciso de las corrientes obtenidas permite seguir y controlar precisamente los espesores depositados.

30 Cuando las capas depositadas son aislantes, en función de su espesor, pueden influir en el valor del campo eléctrico, también, en este caso, se puede favorecer un modo de deposición en corriente controlada. En función de la resistividad de la superficie de contacto, el valor del campo eléctrico es modificado.

35 La figura 10a muestra de manera esquemática una instalación para poner en práctica el procedimiento según la invención. La alimentación eléctrica situada entre los contraelectrodos **43** y el sustrato conductor **44** no se ha representado. Entre los dos contraelectrodos **43** y el sustrato **44** se aplica un campo eléctrico para depositar unas partículas de la suspensión coloidal **42** sobre las dos caras del sustrato **44**.

40 La bobina de fleje (tira) conductor eléctrico **44** que sirve de sustrato se desenrolla a partir de un desenrollador **41**. Después de la deposición, la capa depositada es secada en un horno de secado **45** y a continuación se consolida mediante compactación mecánica con la ayuda de un medio de compactación **46** apropiado. La densificación puede ser realizada en atmósfera controlada y para temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y la temperatura de fusión de los materiales depositados.

45 La representación de la figura 10a es interesante para la fabricación de deposiciones de electrolito sólido sobre las dos caras de un sustrato previamente recubiertas con un material de electrodo. Sin embargo, se puede limitar a revestir solamente una cara del sustrato previamente recubiertas con un material de electrodo. También, la figura 10b representa un dispositivo para realizar un revestimiento sobre una sola cara conductora, sin compactación mecánica.

50

La deposición de una capa de electrolito por electroforesis permite un recubrimiento perfecto de la superficie de la capa de electrodo sea cual sea su geometría, la presencia de defectos de aspereza. Por consiguiente permite garantizar las propiedades dieléctricas de la deposición.

55 La ausencia de contactos mecánicos permite realizar estas deposiciones sobre superficies extremadamente grandes. En efecto, con técnicas de deposiciones de tinta, es difícil garantizar una perfecta homogeneidad del espesor sobre sustratos grandes, lo que hace que las líneas de revestimiento tengan a menudo una longitud limitada. A título de ejemplo, cuando se desea realizar deposiciones de electrodos de batería de ion Li, con la precisión requerida para garantizar el equilibrio eléctrico de los electrodos, la longitud máxima de la tira se sitúa

60 aproximadamente de 200 a 300 mm, lo que limita en gran medida la capacidad de producción de las líneas de revestimiento según el estado de la técnica.

65 Cuando se depositan materiales poco o nada conductores eléctricos sobre la superficie de un sustrato, las eventuales zonas revestidas de peor manera, son más conductoras y concentran de ese modo localmente una velocidad de deposición más importante que tiende a compensar incluso borrar el defecto. Las deposiciones obtenidas de ese modo se depositan intrínsecamente sobre toda la superficie. El espesor de la capa depositada por

electroforesis puede variar entre varias decenas de μm y $0,1 \mu\text{m}$, pero también son posibles capas más gruesas o menos gruesas. Sin embargo, es preferido que la deposición electroforética de electrolito tenga un espesor inferior a $5 \mu\text{m}$, y de preferencia inferior a $2 \mu\text{m}$; con el fin de no inducir resistencias demasiado elevadas en la batería a la vez que se garantiza una buena integridad mecánica de la celda.

5

Densificación de la deposición

El procedimiento según la invención implica una densificación de la capa fina de electrolito depositada por electroforesis y secado. En efecto, el apilamiento de las partículas obtenido después de deposición electroforética y secado es frágil, en particular debido a que es poroso. No posee las propiedades mecánicas que permiten garantizar la integridad de la separación física entre los electrodos.

10

La densificación permite proporcionar a la deposición una densidad casi, incluso idéntica, a la de un material macizo. Así, la estructura de la película densa se aproxima a la obtenida con las técnicas de deposición al vacío, la película es continua sin porosidades y los iones pueden migrar fácilmente, sin que sea necesario añadir electrolitos líquidos que contengan sales de litio, estando tales electrolitos líquidos en el origen de los rendimientos térmicos bajos, y del mal comportamiento de envejecimiento.

15

La densificación de la deposición puede ser realizada:

20

a) mediante un medio mecánico, en particular por compresión isostática;

b) mediante un tratamiento térmico. La temperatura depende en gran medida de la composición química de los polvos depositados, e igualmente depende del tamaño de las partículas y de la compacidad de la deposición. De preferencia es conveniente mantener una atmósfera controlada con el fin de evitar la oxidación, a la contaminación superficial de las partículas depositadas;

25

c) mediante una combinación de medios térmicos y mecánicos, en particular mediante tratamiento térmico a presión.

30

La densificación que permite obtener una película densa puede ser realizada mediante un tratamiento térmico a temperatura denominada « baja ». Esta temperatura es de preferencia inferior a $0,7T_f$, más preferentemente inferior a $0,5T_f$ e incluso más preferentemente inferior a $0,3T_f$, en las que T_f es la temperatura de fusión del material depositado más fusible. La temperatura del tratamiento térmico depende en particular de la temperatura de fusión del material depositado, del tamaño de las partículas, y de la compacidad del apilamiento de las partículas. De una manera general, es preferente no superar $600 \text{ }^\circ\text{C}$, incluso más preferentemente no se superan los $500 \text{ }^\circ\text{C}$. En ciertos modos de realización, la temperatura está comprendida entre $180 \text{ }^\circ\text{C}$ y $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

35

La densificación a tales temperaturas necesita que la película obtenida al final de la deposición sea compacta, es decir, sin meso porosidades ni agregados. Se entiende por « meso-porosidad » las cavidades y las fisuras. Esto está permitido con el procedimiento de deposición por electroforesis tal como se ha descrito anteriormente. Además, es necesario que las partículas depositadas sean de tamaños nanométricos tal como se ha descrito anteriormente, y preferentemente con un tamaño inferior a 100 nm , más preferentemente inferior a 50 nm , e incluso más preferentemente inferior a 30 nm .

45

Por otra parte, la temperatura de tratamiento térmico igualmente depende de la aplicación o no de una presión, pudiendo ser la presión aplicada antes o durante el tratamiento térmico. Cuando se aplica una presión, la temperatura de tratamiento térmico puede ser reducida.

50

Cuando la película de electrolito contiene partículas de polímero, o está constituida por un polímero impregnado con una sal de litio, la presión de compactación es ventajosamente del orden de 100 MPa .

En ciertos casos, la densificación puede ser obtenida únicamente por compresión (aplicación de una presión mecánica). En particular, en el caso en el que la película está constituida por un polímero impregnado con una sal de litio, no es necesario realizar un tratamiento térmico de densificación, siendo las partículas de polímero fácilmente deformadas, y comprimidas a unas presiones relativamente bajas.

55

Cuando la película de electrolito está constituida únicamente por materiales inorgánicos, la presión aplicada debe ser, en ciertos modos de realización, superior a 250 MPa incluso superior a 400 MPa . Sin embargo, ventajosamente, la presión aplicada está comprendida entre 30 y 100 MPa y preferentemente entre 40 y 60 MPa .

60

De este modo es posible realizar deposiciones en capas finas, o relativamente gruesas, con unas tasas de porosidad inferiores a un 5% incluso un 2% sin tener que recurrir a unas temperaturas y/o periodos de duración del tratamiento térmico importantes. Además, la densificación de las deposiciones compactas a temperatura baja reduce considerablemente los riesgos de reducción. Además, ya no es necesario tener que recurrir a unos ciclos de tratamiento térmico muy complejos y costosos para consolidar las deposiciones de cerámicas de las películas de

65

electrolito de las baterías.

Durante la fase de densificación mecánica y/o térmica puede ser ventajoso trabajar al vacío, o bajo atmósfera inerte con el fin de evitar la aparición de algunas contaminaciones sobre las superficies de las partículas, las cuales podrían perjudicar al mecanismo de densificación de las partículas entre ellas.

Para unos tamaños de partículas tales como los utilizados en el procedimiento según la invención, este aumento de las energías de superficie se convierte en la fuerza motriz principal de la densificación por tratamiento térmico; esto se traduce en una fuerte disminución de las temperaturas de densificación cuando disminuye el tamaño de las partículas. Sin embargo, para que esta reducción de las temperaturas de consolidación sea efectiva, es necesario que las partículas sean previamente compactadas mecánicamente y/o sean depositadas con un apilamiento compacto. La multiplicación de los contactos mecánicos entre estas partículas es lo que permite facilitar los procesos de difusión en el origen de la densificación. También, para compactar las deposiciones, por lo general, se aplican prensados.

La presencia de aglomerados, de cavidades inter-aglomeradas igualmente influye en la densificación. Cuanto más aumentan sus tamaños, más aumenta la distancia de difusión y más aumenta la temperatura de densificación para obtener una buena densificación.

Así, con unas nanopartículas depositadas por electroforesis se puede hacer una aproximación de la compactación teórica de un apilamiento compacto de esferas (74 %) sin etapa de densificación mecánica.

Un tal resultado no es posible con las técnicas de entintado. La deposición de nanopartículas con la técnica de las tintas mencionada anteriormente es muy difícil en capa fina ya que la disminución del tamaño de las partículas conduce al aumento de la viscosidad de las suspensiones. Es necesario, entonces, disminuir el extracto seco aumentando la proporción de disolvente; se observa entonces que la eliminación de una gran cantidad de disolvente de las capas en bruto induce poros y cavidades, lo que será casi imposible sellar sin tener que recurrir a unas temperaturas y/o presiones extremas.

La fuerte compactación de la deposición obtenida por electroforesis, y la baja cantidad de disolvente a evaporar limita muy sensiblemente el riesgo de aparición de fisuras después del secado. Además, el pequeño tamaño de las partículas, su gran superficie específica tiende a facilitar las etapas de consolidación mediante un tratamiento térmico. De ese modo la densificación de la deposición se puede realizar a unas temperaturas aproximadas a $0,7 T_f$, de preferencia $0,5 T_f$, incluso $0,3 T_f$ en las que T_f es la temperatura de fusión (expresada en °C) del material macizo (el más fusible) de composición química idéntica a la de la partícula depositada. Para reducir incluso esta temperatura de densificación, es posible igualmente aplicar una compresión mecánica en esta deposición con el fin de aumentar más ampliamente su compactación, y/o crear unos defectos puntuales que van a contribuir a acelerar el proceso de densificación, de obtención de capas finas sin porosidades.

Un procedimiento tal de fabricación de capas finas puede ser utilizado directamente sobre unos sustratos tales como unos flejes de aluminio, que tienen temperaturas de fusión bajas.

La densificación (tratamiento térmico) a baja temperatura de la capa de electrolito depositada por electroforesis según el procedimiento de la presente invención evita los riesgos de inter-difusión entre las capas de electrodos y electrolito, la oxidación de los electrodos, los riesgos de deterioro (fusión o deformación de un metal) de los colectores de corriente, y la pérdida de contenidos de litio en los materiales para inserción.

La figura 13 muestra de manera esquemática las etapas de fabricación de una batería que comprende una capa de electrolito según la invención con un modo de realización del procedimiento según la invención; el producto obtenido en cada etapa es mostrada de manera esquemática en las figuras 3(b) a 3(d) y 4.

En las etapas 1.A y 1.B, se suministra un ánodo **21**, respectivamente un cátodo **24**. En las etapas 2.A y 2.B, sobre el ánodo **21** y sobre el cátodo **24**, respectivamente, se deposita la película de electrolito **22**, cuyo espesor puede ser del orden de $1 \mu\text{m}$. Esta deposición reviste igualmente al menos tres de los cuatro bordes (es decir, las partes) de los electrodos, como se muestra de manera esquemática en la figura 3(b). Este aislamiento de los bordes de los electrodos evita a la vez el riesgo de corto-circuito y el riesgo de corrientes de fuga. En las etapas 3.A y 3.B esta deposición de electrolito es secada.

En las etapas 4.A y 4.B, se recorta un borde de los electrodos. De manera ventajosa, es recortado el borde unido a la tira, con el fin de dejar tres aristas revestidas con electrolito sobre la parte. Este electrolito es un dieléctrico, durante la siguiente etapa de apilamiento no permite que aparezcan los contactos anódicos por un lado de la celda, respectivamente catódicos sobre el otro, con el fin de realizar unos ensamblajes en paralelo de los elementos de la batería con el fin de constituir una celda de batería de mayor capacidad. La figura 3(c) muestra esquemáticamente una tal sección de celda después del recorte. La figura 3(d) muestra la sección de este sustrato **20** revestido (en el presente documento sobre las dos caras) con una película de cátodo **21** y cortado sobre una parte **23**.

En la etapa 5 se realiza un apilamiento de manera que sobre dos caras opuestas del apilamiento se encuentra alternativamente una sucesión de bordes **23a** de ánodo **21** recortado y de bordes de cátodo **24** revestido con electrolito **22**. La figura 4 muestra un apilamiento de dos sustratos **20**, uno que porta sobre las dos caras una película de ánodo **21**, el otro una película de cátodo **24**, estando colocadas las dos caras de la película de electrolito **22a**, **22b** la una sobre la otra para formar una superficie de contacto común **25**. En la etapa 6, este apilamiento está sometido a un tratamiento térmico y/o a una compactación mecánica con el fin de obtener una película densa de electrolito. Esto permite además obtener una buena unión (« soldadura ») entre las dos caras **22a**, **22b** de la capa de electrolito **22**.

10 En este punto, es importante llamar la atención que con las técnicas de electroforesis, es posible obtener unas posiciones que tienen una compactación de partida muy buena. Así, una tal deposición no presenta más que una baja limitación durante la densificación y por lo tanto tiene pocos o ningún defecto en las películas, incluso cuando son realizados sobre grandes superficies y con grandes espesores. Además, esta etapa de densificación es realizada tanto más fácilmente a baja temperatura, durante periodos de tiempo cortos, que la película de partida es compactada con unas partículas de pequeñas dimensiones. Para aumentar aún más la compactación antes del tratamiento térmico, es ventajoso utilizar partículas de pequeños tamaños (< 30 nm) y/o de formas paralelepípedicas.

Una vez que ha realizado el apilamiento, son añadidas unas terminaciones (contactos eléctricos) **35**, **36** al nivel en el que los colectores de corriente catódicos, respectivamente anódicos, son aparentes (no revestidos con electrolito aislante). Estas zonas de contacto pueden estar sobre las caras opuestas del apilamiento para hacer de colector de corriente así que esto es representado en la figura 4, pero igualmente sobre las mismas caras o sobre caras adyacentes.

En un modo particular de realización, el apilamiento ilustrado en la figura 4 se realiza por enrollado de dos semi-electrodos (de los cuales uno se muestra en la figura 3(c)) entre ellos sobre un mandril con el fin de obtener una celda de forma cilíndrica. Al igual que para la configuración de la figura 4, las conexiones anódicas salen entonces de un lado, mientras que las conexiones catódicas salen del otro lado.

En todas las figuras que siguen a continuación solamente se representan dos celdas en los apilamientos, pero es evidente que el número de celdas apiladas puede ser mucho más elevado.

Las figuras 5a y 5b ilustran las diferentes etapas de una deposición por electroforesis según la invención. La figura 5a representa el suministro de un sustrato, en el presente documento en forma de fleje metálico **1** recubierto con una capa de cátodo **24**. La figura 5b representa una deposición por electroforesis de las nanopartículas de electrolito sobre el cátodo. El producto obtenido con el procedimiento según las figuras 5a y 5b corresponde al caso en el que el sustrato se suministra en forma de tira, y a continuación las placas de sustrato revestido con cátodo y electrolito se recortan en la tira.

Las figuras 6a y 6b representan productos idénticos a los de las figuras 5a y 5b, excepto porque la capa de cátodo y la capa de electrolito recubren además una parte **50** del sustrato **1**. Este producto es obtenido partiendo de una placa de sustrato **1** recortada previamente sobre la cual son depositadas las capas de cátodo y a continuación de electrolito.

Las figuras 7a y 7b representan productos idénticos a los de las figuras 5a y 5b, excepto porque la capa de electrolito recubre además una parte **50** del sustrato **1** y de la capa de cátodo **24**. En este modo de realización, la deposición por electroforesis de las nanopartículas de cátodo se ha hecho sobre una tira que a continuación es recortada, y el electrolito es depositado después del recorte.

La figura 8a representa la deposición por electroforesis de las nanopartículas de electrolito **66** sobre la parte metálica del sustrato **68a** recubierta con el cátodo **63**. En este modo de realización, se suministra un sustrato en forma de una placa aislante **65** revestida parcialmente con películas metálicas **68a**, **68b**. La figura 8b representa una vista en sección de la batería obtenida después de la deposición de la película fina de ánodo.

La figura 12 representa la deposición compacta de nanopartículas de tamaños no homogéneos **2**, **17**. Un tal apilamiento puede ser obtenido directamente por co-deposición de una mezcla de nanopartículas de tamaños diferentes o por deposiciones sucesivas de partículas de tamaños diferentes.

La figura 14a representa la vía de difusión del litio en un apilamiento compacto de partículas impregnado con electrolito según el estado de la técnica. Existe una zona de contacto superficial **76** entre las partículas y el electrolito contenido en las porosidades. La vía de difusión es poco resistiva. Existe igualmente una zona de contacto puntual **77** entre las partículas. La difusión del litio sobre este contacto puntual es limitada. La figura 14b representa la evolución de la superficie de contacto entre las partículas durante la consolidación de la capa de electrolito según el procedimiento de la presente invención. La vía de difusión **78** puede ser asegurada en fase sólida, sin recurrir a un electrolito líquido en las porosidades.

La figura 14c representa la estructura obtenida después de la densificación de una deposición compuesta que

contiene una fase «fusible» 79. La figura 14d muestra de manera esquemática la influencia de la densificación sobre el tipo de porosidad. Este punto puede justificar que las baterías de los inventores tengan unas porosidades inferiores a un 30 %. A este nivel, ellas están cerradas y no se pueden impregnar más con electrolito.

5 El procedimiento según la invención presenta, por tanto, numerosas ventajas:

10 Permite realizar unas películas finas de electrolito conductoras de los iones de litio con un espesor inferior a 10 μm . Las películas de electrolito sólido obtenidas con el procedimiento según la invención pueden recubrir el borde de los electrodos, y evitar los riesgos de cortocircuito. El procedimiento según la invención no necesita recurrir a las técnicas del vacío, y por lo tanto es más simple ponerlo en práctica y más económico. Las películas de electrolito sólido obtenidas con el procedimiento según la invención tienen una porosidad inferior a un 10 % y preferentemente inferior a un 5 %. El método de acuerdo con la invención permite fabricar películas compuestas de electrolito sólido y compuestas por varias fases distintas. Las películas de electrolito sólido obtenidas con el procedimiento según la invención se producen a baja temperatura, y en consecuencia se pueden producir sobre sustratos sensibles a las temperaturas elevadas. Debido a la baja porosidad de las películas obtenidas con el método de acuerdo con la invención, los riesgos de inter difusión de una capa a la otra son limitados. El tamaño de grano de la capa obtenida es generalmente inferior a 1 μm .

20 Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de la suspensión coloidal de material de electrolito

25 Para realizar la suspensión coloidal que contiene partículas de electrolito, en primer lugar se sintetizan polvos nanométricos del $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ utilizando el procedimiento descrito en la publicación « Thin-film lithium-ion battery derived from $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ sintered pellets » de Xiao *et al*, publicado en Trans. Nonferrous Me. Soc. China 16 (2006), p. 281-285. El $\text{Li}(\text{CH}_3\text{-COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se disuelven en cantidad estequiométrica en $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, a continuación a esta mezcla se añade $\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ con agitación. Después de haber añadido la cantidad estequiométrica de agua desmineralizada para la hidrólisis de los alcóxidos, la suspensión obtenida es secada a 140 °C durante 4 horas para formar un gel de $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$. A continuación este gel es calcinado a 900 °C durante 2 horas y para obtener un polvo aglomerado de $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$; a continuación este polvo se pone en suspensión en etanol y con una concentración igual a 20 g/l.

35 La suspensión es introducida en el recipiente de un molino de bolas relleno previamente con bolas de cerámica de diámetro 0,1 mm. La trituración durante 3 horas en presencia de varios mililitros de ácido poliacrílico que sirve como agente formador de complejos permite obtener una solución coloidal que presenta partículas cuyo tamaño D_{50} es igual a 15 nm. El potencial zeta de la suspensión es del orden de 60 mV.

40 Realización de la celda electroquímica

Las partículas de $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ obtenidas en la suspensión a continuación son depositadas sobre el revestimiento de cátodo, aplicando entre el sustrato y un contra-electrodo, los dos sumergidos en la suspensión coloidal, una tensión de 100 V hasta obtener una deposición de 1 μm de espesor.

45 El cátodo revestido con la película fina de nanopartículas de electrolito (no sinterizado) es apilado a continuación con el ánodo igualmente recubierto con una película fina de nanopartículas de electrolito (no sinterizado). A continuación, el apilamiento del colector+/cátodo / electrolito / ánodo / colector es comprimido a 400 MPa y después densificado a 300 °C durante 30 minutos hasta la obtención de una celda de batería de ion Li totalmente compacta e inorgánica.

50 Ejemplo 2

Han sido sintetizados polvos de $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ de la misma manera que en el ejemplo 1.

55 Los polvos nanométricos de $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ han sido puestos en suspensión coloidal en alcohol etílico mediante trituración-dispersión. No se han añadido ningún estabilizante a la suspensión coloidal, que tenía un extracto seco de 10 g/l. La suspensión así obtenida fue perfectamente estable.

60 La distribución granulométrica de las nanopartículas de las suspensiones coloidales ha sido determinado por DLS (dynamic light scattering - difusión dinámica de la luz) igualmente denominada espectroscopia de correlación de fotones con un aparato comercial Zetasizer de Malvern Instruments. El principio de la medición está basado en el movimiento browniano de las partículas en suspensión. Esta técnica de medición cuantificada velocidad de difusión de las partículas en solución, con el fin de deducir su radio hidrodinámico. Las mediciones de DLS presentadas en la figura 15 ilustran la distribución de tamaños de partícula en suspensión.

65 El tamaño medio de las partículas en suspensión es de 60 nm. Con el fin de asegurarse de no obtener aglomerados,

los inventores trabajaron casi exclusivamente con los sobrenadantes de las suspensiones después de la decantación.

5 Esta película de nanopartículas de $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ ha sido obtenida a partir de esta suspensión por electroforesis (anaforesis) bajo un campo de 10 V/cm durante 30 segundos.

Ejemplo 3 - Síntesis de nanopartículas utilizables como materiales de ánodo, cátodo o electrolito:

$\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,36}/\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$ (LiPON)

10 Un polvo nanométrico de Li_3PO_4 no tratado térmicamente a alta temperatura situado en una barquilla de aluminio es colocado en un horno tubular. A continuación el polvo es tratado térmicamente a 650 °C durante 2 h bajo atmósfera de amoníaco. El polvo así obtenido puede ser utilizado para preparar unas películas de electrolito en unas baterías de tipo ion Li.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una capa fina de electrolito sólido de batería, comprendiendo las etapas de:

- 5 a) Suministro de una capa de sustrato eventualmente conductor, eventualmente recubierto previamente con una capa de ánodo o de cátodo,
 b) Deposición de una capa fina de electrolito por electroforesis, a partir de una suspensión de partículas de material de electrolito, sobre dicho sustrato y/o dicha capa de ánodo o de cátodo previamente formada,
 c) Secado de la capa así obtenida,
 10 d) Densificación de la capa fina de electrolito obtenida en la etapa precedente por compresión mecánica y/o tratamiento térmico.

caracterizado porque el espesor de la capa de electrolito depositada es inferior a 5 μm ,

- 15 y **porque** el tamaño medio D_{50} de las partículas de material de electrolito sólido es inferior a 100 nm y más preferentemente inferior o igual a 30 nm.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado porque** las partículas de electrolito están constituidas por al menos un material inorgánico, de preferencia seleccionado entre el grupo formado por:

- 20 (1) los compuestos litiados a base de oxinitruro de litio y de fósforo (denominados LiPON) bajo la forma de $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ con $x \sim 2,8$ y $2y + 3z \sim 7,8$ y $0,16 \leq z \leq 0,4$, y en particular el $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, pero igualmente todas las variantes de la forma $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ con $2x + 3y + 2z = 5 = w$ y $3,2 \leq x \leq 3,8$, $0,13 \leq y \leq 0,4$, $0 \leq z \leq 0,2$, $2,9 \leq w \leq 3,3$ o bajo la forma $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ con $5x + 3y = 5$, $2u + 3v + 2w = 5 + t$, $2,9 \leq t \leq 3,3$, $0,94 \leq x \leq 0,84$, $0,094 \leq y \leq 0,26$, $3,2 \leq u \leq 3,8$, $0,13 \leq v \leq 0,46$, $0 \leq w \leq 0,2$.
 25 (2) los compuestos litiados a base de oxinitruro de litio, de fósforo y de silicio (denominados LiSiPON), y en particular $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$;
 (3) los oxinitruros de litio de tipos LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, tío-LiSiCON, LiPONB (en los que B, P y S representan respectivamente boro, fósforo y azufre);
 (4) los compuestos $\text{La}_{0,51}\text{Li}_{0,34}\text{Ti}_{2,94}$, $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, LiAlGaSPO_4 ;
 30 (5) las formulaciones a base de Li_4SiO_4 , Li_3PO_4 , Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$, P_2S_3 , Li_2S , Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (en el que $\text{M} = \text{Ge}$, Ti , y/o Hf , y en el que $0 < x < 1$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (en el que $0 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y \leq 1$), $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ (en el que $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1,0$; $0 \leq z \leq 0,6$), y en particular las formulaciones $4,9\text{LiI}-34,1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_3$, $0,30\text{Li}_2\text{S}-0,26\text{B}_2\text{S}_3-0,44\text{LiI}$, $60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$, $0,02\text{Li}_3\text{PO}_4-0,98(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2)$, $2(\text{Li}_{1,4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12})-\text{AlPO}_4$,
 35 $0,7\text{Li}_2\text{S}-0,3\text{P}_2\text{S}_5$.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** las partículas de electrolito comprenden/están constituidas por al menos un polímero impregnado con una sal de litio, estando el polímero preferentemente escogido entre el grupo formado por el óxido de polietileno, las poliimidias, el polifluoruro de vinilideno, el poliacrilonitrilo, el polimetacrilato de metilo, los polisiloxanos, y la sal de litio estando elegida de preferencia entre LiCl, LiBr, LiI, Li(ClO₄), Li(BF₄), Li(PF₆), Li(AsF₆), Li(CH₃CO₂), Li(CF₃SO₃), Li(CF₃SO₂)₂N, Li(CF₃SO₂)₃, Li(CF₃CO₂), Li(B(C₆H₅)₄), Li(SCN), Li(NO₃).

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la etapa denominada de densificación es una etapa de densificación mecánica por aplicación de una presión comprendida entre 20 y 100 MPa.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la etapa denominada de densificación es una etapa de tratamiento térmico a una temperatura T_R que no supere 0,7 veces la temperatura de fusión (expresada en °C), preferentemente no supere 0,5 veces la temperatura de fusión (expresada en °C), e incluso más preferentemente no supere 0,3 veces la temperatura de fusión (expresada en °C) del material del electrolito más fusible.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la etapa denominada de densificación comprende una etapa de aplicación de una presión comprendida entre 20 y 100 MPa, seguida por una etapa de tratamiento térmico a una temperatura T_R que no supere 0,7 veces la temperatura de fusión (expresada en °C), preferentemente no supere 0,5 veces la temperatura de fusión (expresada en °C), e incluso más preferentemente no supere 0,3 veces la temperatura de fusión (expresada en °C) del material del electrolito más fusible.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la etapa denominada de densificación comprende una etapa de recalentamiento a una temperatura T_R que no supere 0,7 veces la temperatura de fusión (expresada en °C), preferentemente no supere 0,5 veces la temperatura de fusión (expresada en °C), e incluso más preferentemente no supere 0,3 veces la temperatura de fusión (expresada en °C) del material del electrolito más fusible, seguida por una etapa de aplicación de una presión comprendida entre 20 y 100 MPa.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la etapa denominada de densificación es una etapa de tratamiento térmico bajo presión, a una temperatura T_R que no supere 0,7 veces la temperatura de fusión (expresada en °C), más preferentemente no supere 0,5 veces la temperatura de fusión (expresada en °C), e incluso más preferentemente no supere 0,3 veces la temperatura de fusión (expresada en °C) del material del electrolito más fusible, y a una presión comprendida entre 20 y 100 MPa.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** la etapa de densificación d) es realizada al vacío o bajo atmósfera inerte.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la suspensión de partículas de material de electrolito tiene un extracto seco comprendido entre 2 y 20 g/l, y de preferencia entre 3 y 10 g/l.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la suspensión de partículas de material de electrolito no contiene estabilizante.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** la capa de electrolito también recubre igualmente los bordes de dicha capa de ánodo o de cátodo previamente formada.
13. Procedimiento de fabricación de una batería que pone en práctica el procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes y que comprende las etapas de:
- Suministro de una suspensión coloidal de partículas conductoras de los iones de litio, denominada « materiales de electrolito sólido »;
 - Suministro de dos sustratos conductores planos, de preferencia metálicos, pudiendo servir dichos sustratos conductores como colectores de corriente de la batería, y estando eventualmente recubiertos sobre al menos una parte de una de sus caras con una capa de cátodo, respectivamente de ánodo,
 - Deposición de una capa fina de electrolito por electroforesis, a partir de una suspensión de partículas de material de electrolito, sobre dicha capa de ánodo y/o dicha capa de cátodo y/o dicho sustrato obtenidos en la etapa b),
 - Secado de la capa así obtenida,
 - Ensamblaje ya sea:
 - del apilamiento de sustrato/cátodo/electrolito obtenido en la etapa c) y bien del apilamiento de sustrato/ánodo obtenido en la etapa a) o del apilamiento de sustrato/ánodo/electrolito obtenido en la etapa c) para obtener una batería de estructura apilada de tipo « colector / ánodo / electrolito / cátodo / colector »,
 - del apilamiento de sustrato/ánodo/electrolito obtenido en la etapa c) o bien del apilamiento de sustrato/cátodo obtenido en la etapa a) o bien del apilamiento de sustrato/cátodo/electrolito obtenido en la etapa c) para obtener una batería de estructura apilada « colector / ánodo / electrolito / cátodo / colector ».
 - Densificación de la capa fina de electrolito obtenida en la etapa precedente por compresión mecánica y/o tratamiento térmico.
14. Batería que comprende una capa de electrolito fabricada según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

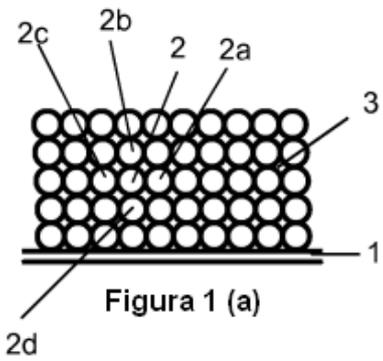


Figura 1 (a)

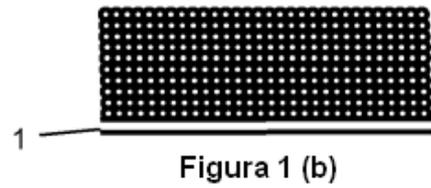


Figura 1 (b)



Figura 1 (c)

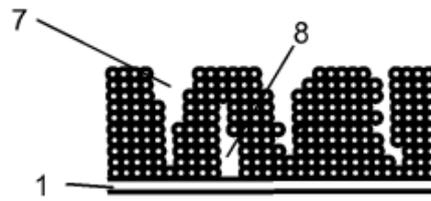


Figura 1 (d)

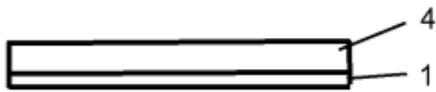


Figura 1 (e)

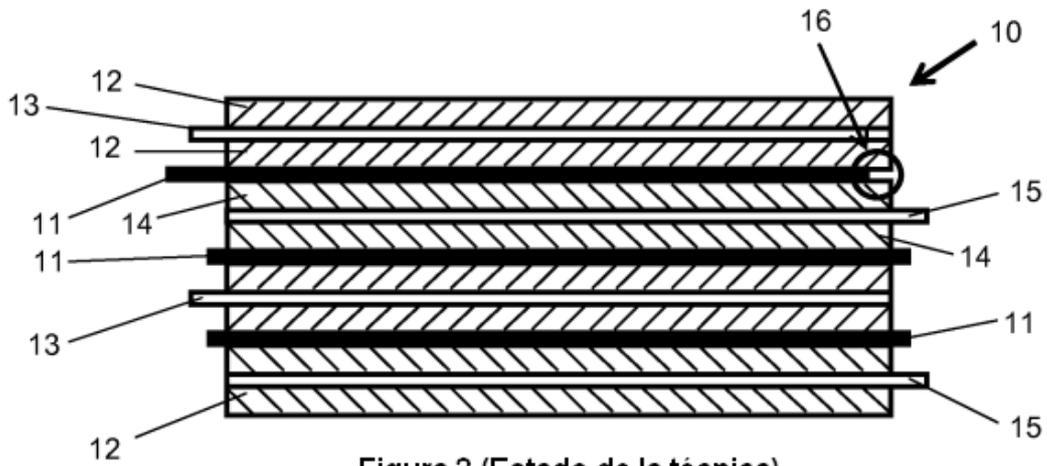


Figura 2 (Estado de la técnica)

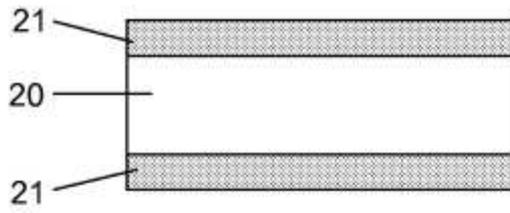


Figura 3(a)

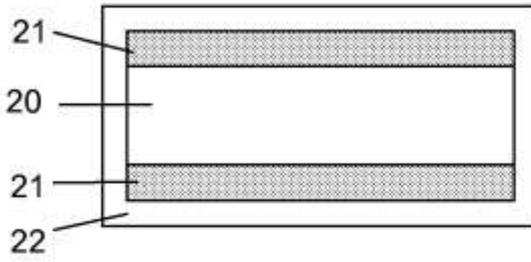


Figura 3(b)

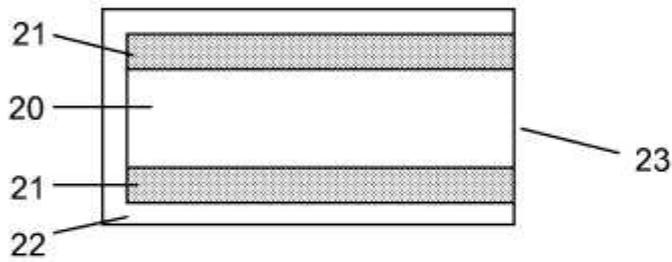


Figura 3(c)

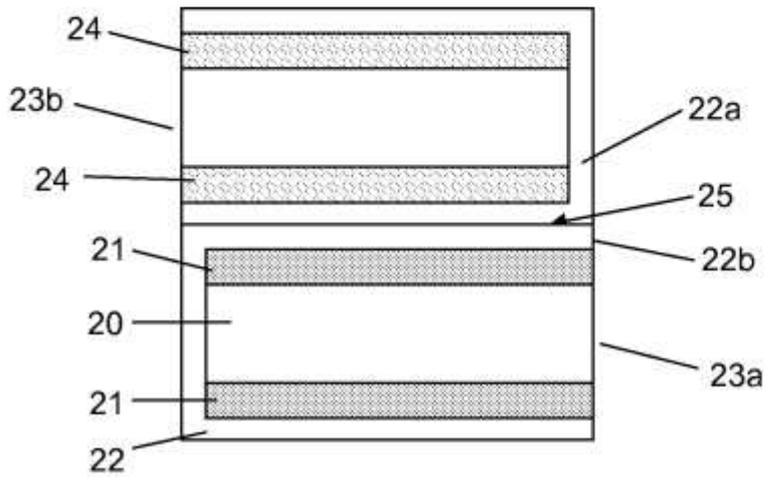


Figura 3(d)

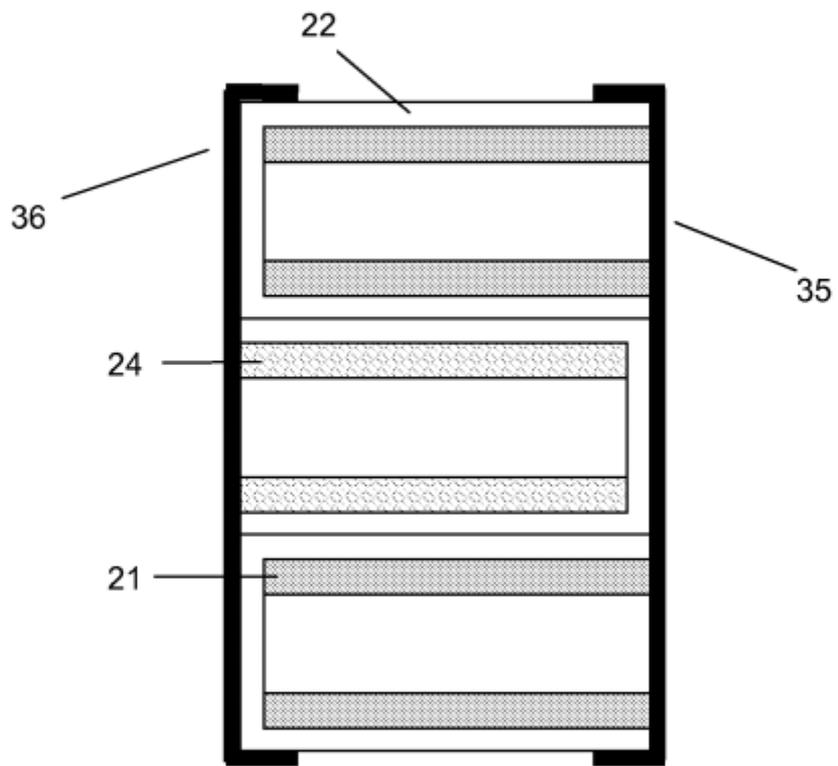


Figura 4

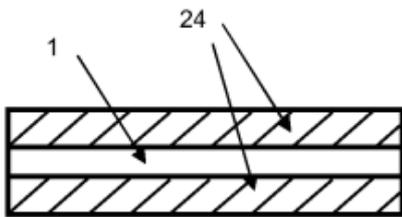


Figura 5a

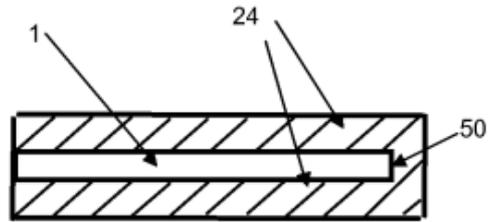


Figura 6a

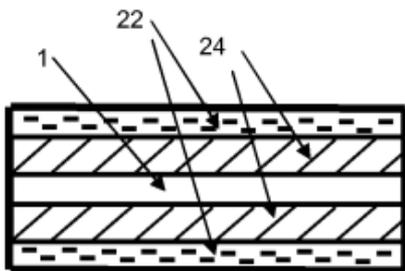


Figura 5b

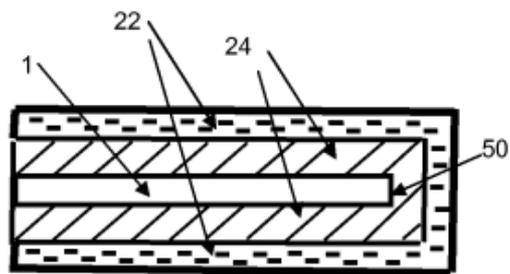


Figura 6b

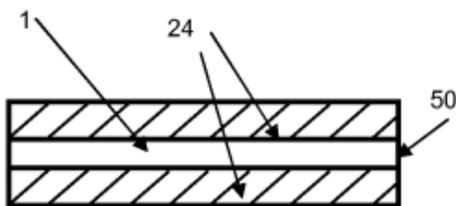


Figura 7a

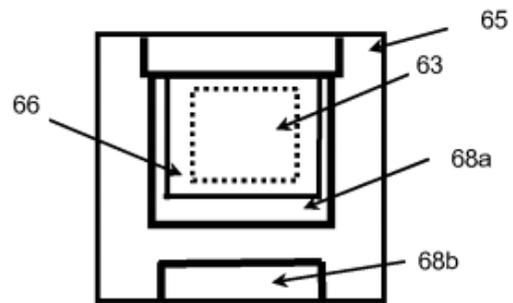


Figura 8a

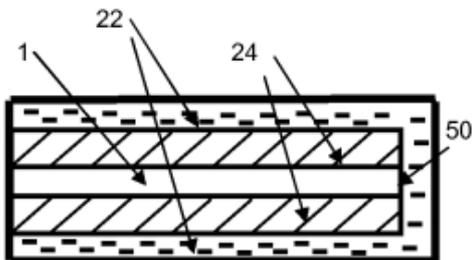


Figura 7b

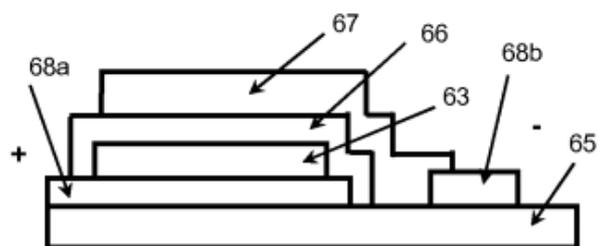


Figura 8b

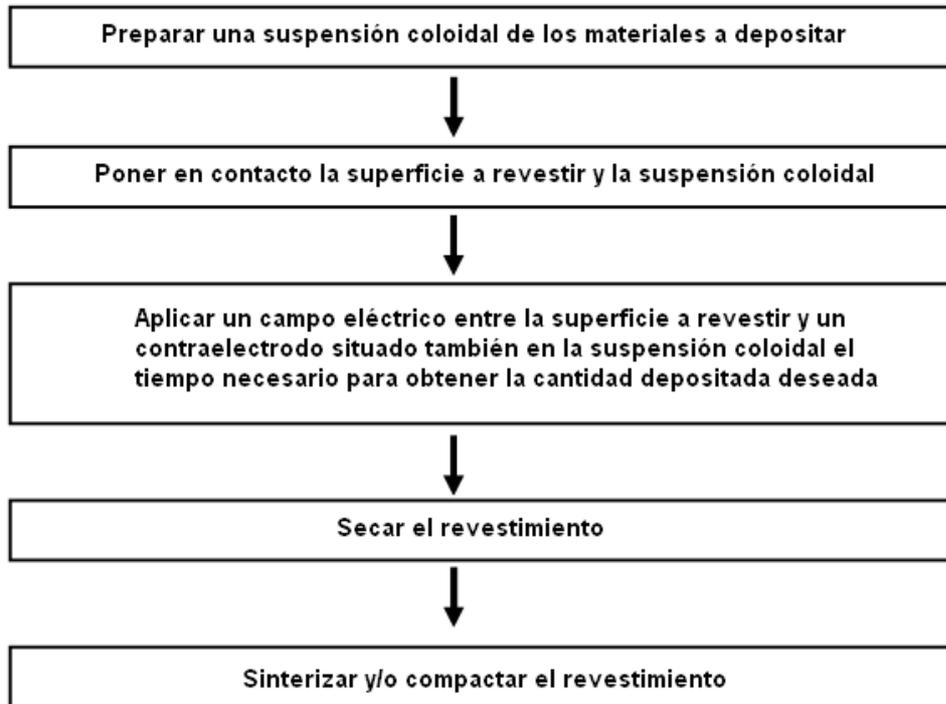


Figura 9

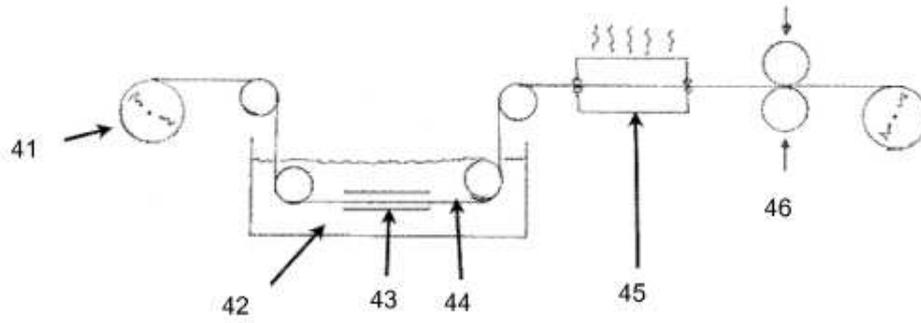


Figura 10a

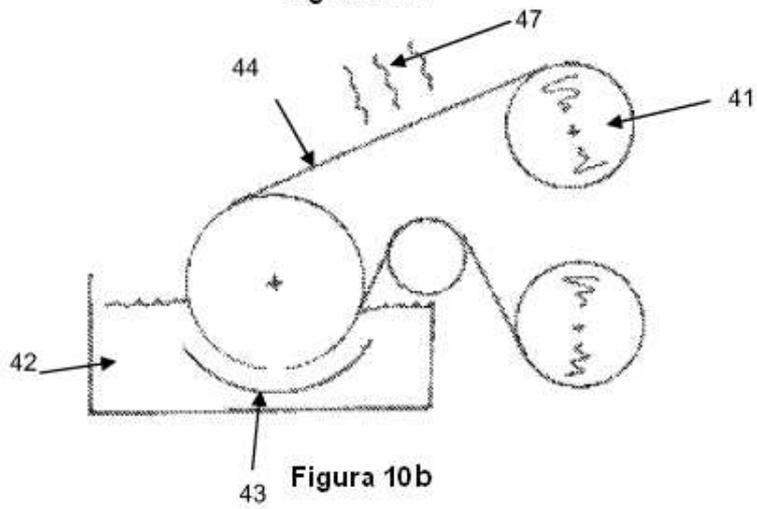


Figura 10b

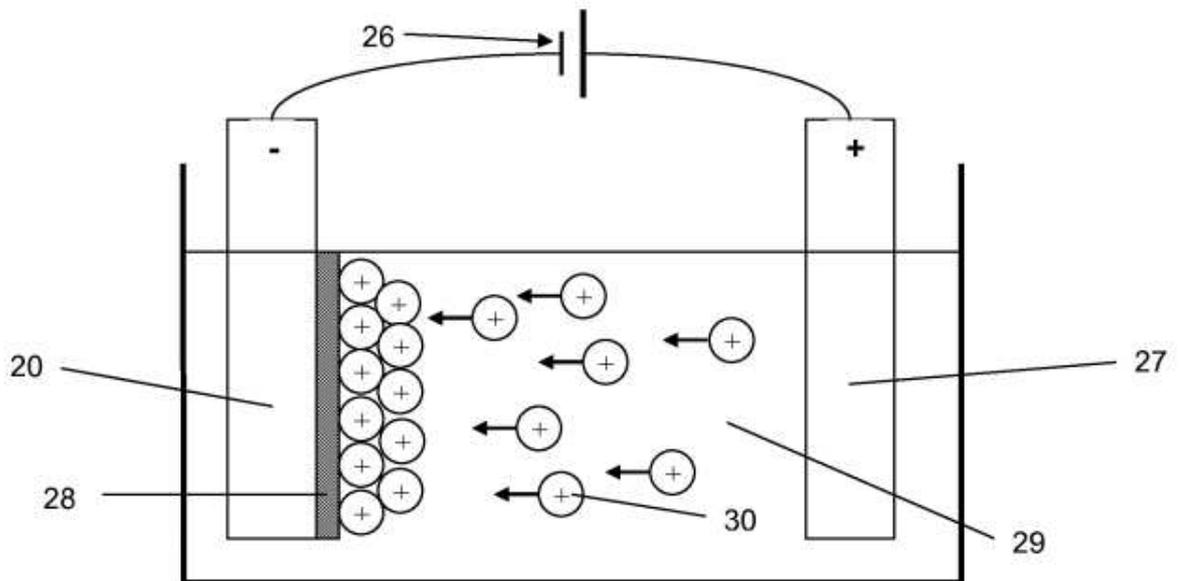


Figura 11

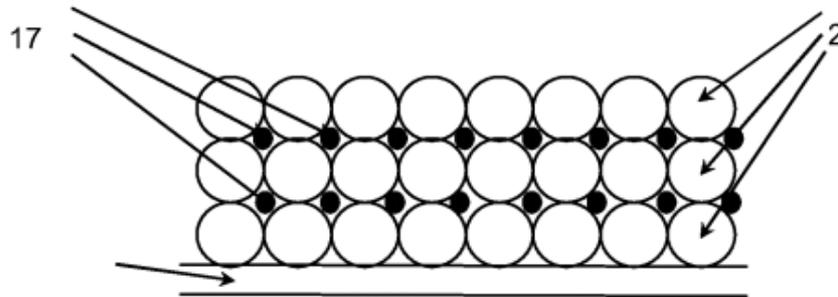


Figura 12

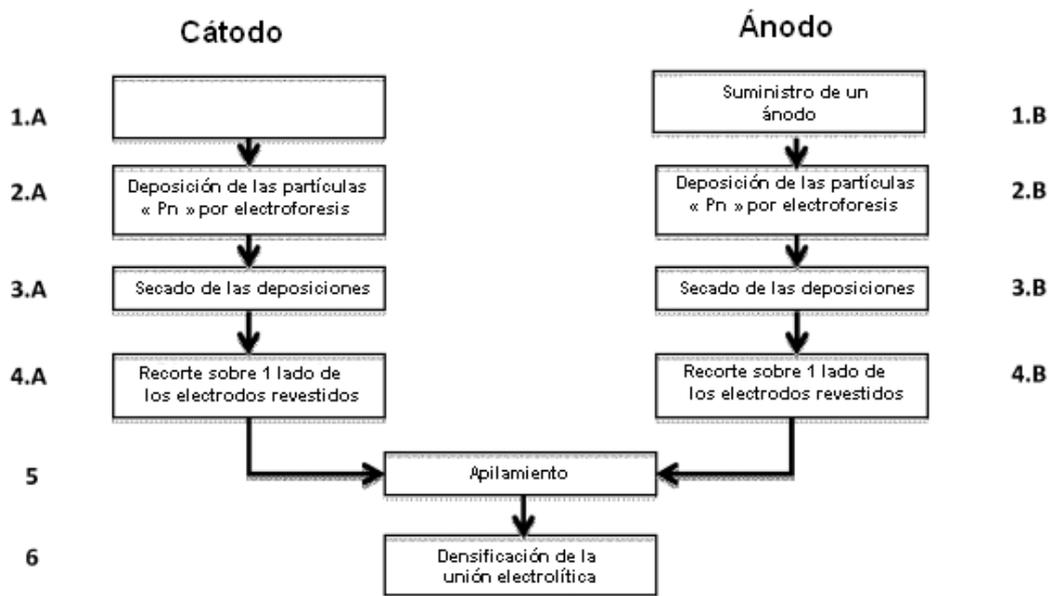


Figura 13

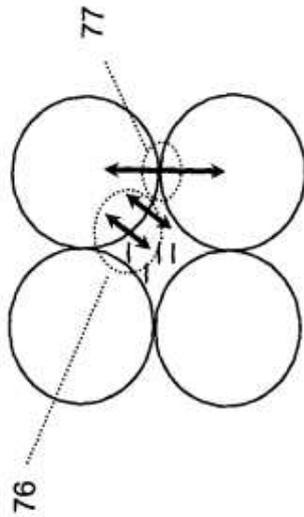


Figura 14 a

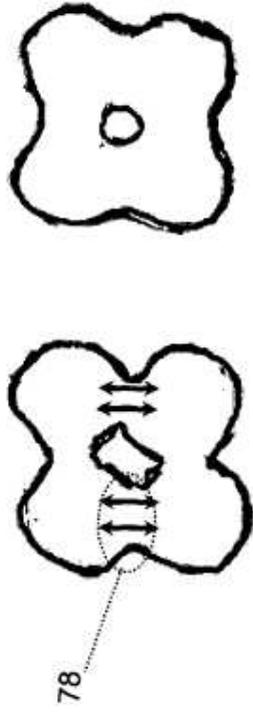


Figura 14 b

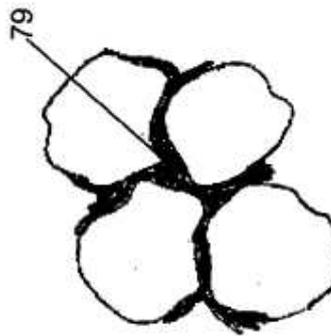


Figura 14 c

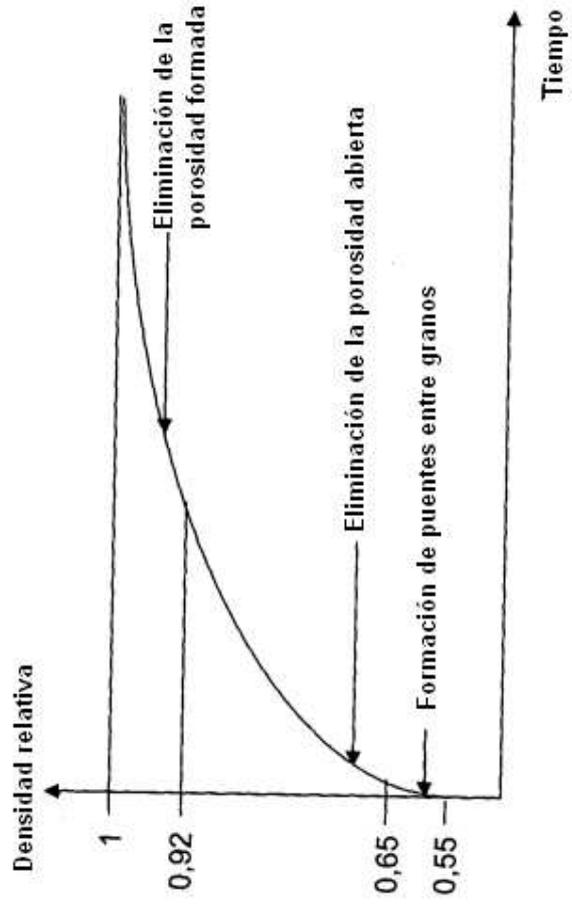


Figura 14 d

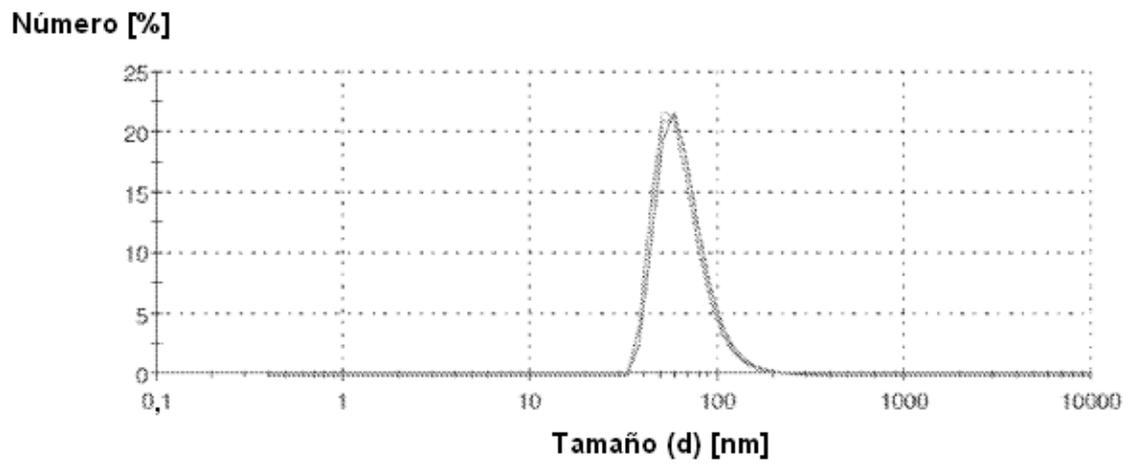


Figura 15

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Este listado de referencias citadas por el solicitante tiene como único fin la conveniencia del lector. No forma parte del documento de la Patente Europea. Aunque se ha puesto gran cuidado en la compilación de las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la EPO rechaza cualquier responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- WO 2004051769 A [0011]
- EP 1049188 A1 [0012]
- EP 1424743 B1 [0013]
- US 7662265 B [0023]
- JP 2002042792 A [0024]

Bibliografía no especificada en la descripción de la patente

- Advances in Lithium-ion batteries. Kluever Academic, 2002 [0004]
- **XIAO et al.** Thin-film lithium-ion battery derived from $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{10,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ sintered pellets. *Trans. Non-ferrous Me. Soc. China*, 2006, vol. 16, 281-285 [0118]