

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 681**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2012 PCT/FR2012/052498**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2013 WO13064773**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2012 E 12794400 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2774194**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de electrodos de baterías enteramente sólidas**

30 Prioridad:

02.11.2011 FR 1159896

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 2 634 681 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 FABRICACIÓN DE ELECTRODOS DE BATERÍAS ENTERAMENTE SÓLIDAS**

5

Campo de la invención

La presente invención pertenece al campo de las baterías y en particular a las baterías de iones de litio. Se refiere más particularmente a los electrodos de baterías de iones de litio enteramente sólidas, y un nuevo procedimiento de fabricación de tales electrodos de 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 están alimentados esencialmente por baterías de iones de litio (denominadas en el presente documento « baterías de ion Li »), que 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 fabricar las baterías de ion Li.

20

Los modos de fabricación de las baterías de ion Li están 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 una buena evaluación de la situación.

25

Los electrodos de las baterías de ion Li pueden ser fabricados con la ayuda de técnicas de revestimiento (en particular: revestimiento con rodillo, rasqueta, fundición en cinta). Con estos procedimientos, los materiales activos que sirven para fabricar los electrodos se encuentran en forma de polvos cuyo tamaño medio de las partículas se sitúa entre 5 y 15 μm de diámetro. Estas partículas están integradas en una tinta la cual está constituida por estas partículas y depositada en la superficie de un sustrato.

30

Estas técnicas permiten fabricar unas deposiciones de espesores comprendidos entre 50 y 400 μm . En función del espesor de las deposiciones, de sus porosidades y el tamaño de las partículas activas, la potencia y energía de la batería pueden ser modula.

35

Las tintas (o pastas) depositadas para formar los electrodos contienen partículas de materiales activos, y también aglutinantes (orgánicos), polvo de carbono que permite asegurar el contacto eléctrico entre las partículas, y disolventes que se evaporan durante la etapa de secado de los electrodos. 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 de la deposición, lo que significa que generalmente permanece un 40 % de porosidades entre las partículas.

40

El contacto entre cada una de las partículas es esencialmente puntual y la estructura del electrodo es porosa. Las porosidades se rellenan con un electrolito, que puede ser líquido (disolvente aprótico en el cual se disuelve una sal de litio) o en forma de gel más o menos polimerizado impregnado con una sal de litio. Al estar los espesores de los electrodos de las baterías de ion Li comprendidos generalmente entre 50 y 400 μm , el transporte de los iones litio en el espesor del electrodo se realiza a través de las porosidades que son rellenas con electrolito (que contiene sales de litio). En función de la cantidad y del tamaño de las porosidades, la velocidad de difusión del litio en el espesor del electrodo varía.

45

Para asegurar el buen funcionamiento de la batería, los iones litio se deben difundir a la vez en el espesor de la partícula y en el espesor del electrodo (es decir, del revestimiento). La difusión en la partícula de material activo, es más lenta que en el electrolito. Además, para garantizar buenos rendimientos en las potencias de las baterías, el tamaño de las partículas debe ser reducida, y en las baterías de ion Li convencionales se sitúa entre 5 y 15 μm .

50

Por otra parte, en función del espesor de las deposiciones, tamaños y densidad de las partículas activas contenidas en la tinta, las potencias y energías de la batería pueden moduladas. El aumento de las densidades de energía se realiza necesariamente en detrimento de la densidad de potencia.

55

Las celdas de batería de potencias elevadas necesitan utilizar unos electrodos y separadores de pequeños espesores y muy porosos, mientras que el aumento de la densidad de energía demanda por el contrario aumentar estos mismos espesores y reducir la tasa de porosidad. El artículo "Optimization of Porosity and Thickness of a Battery Electrode by Means of a Reaction-Zone Model" de John Newman, publicado en J. Electrochem. Soc., Vol. 142, N.º 1 en enero de 1995, demuestra los efectos respectivos de los espesores de los electrodos y de su porosidad en su régimen de descarga (potencia) y densidad de energía.

60

65

Sin embargo el aumento de la porosidad en los electrodos tiende a deteriorar la densidad de energía de la batería. Para aumentar la densidad de energía de los electrodos, es necesario reducir la porosidad. Sin embargo, en las baterías de ion Li actuales, son esencialmente las porosidades rellenas con electrolito situadas entre las partículas activas las que permiten asegurar la difusión de

los iones litio en el electrodo. En ausencia de porosidades rellenas con electrolito, el transporte de los iones litio de una partícula a la otra se realiza únicamente a nivel de los contactos entre las partículas, siendo este contacto sensiblemente puntual. La resistencia al transporte de los iones litio es tal que la batería no puede funcionar.

5 Además, para funcionar convenientemente, las porosidades de los electrodos deben ser rellenas con electrolito. Este relleno no es posible si las porosidades están abiertas. Además, en función del tamaño de las porosidades, su sinuosidad, la impregnación del electrodo con el electrolito puede llegar a ser muy difícil, incluso imposible. Cuando la tasa de porosidad, impregnada con electrolito, disminuye, la resistencia eléctrica de la deposición disminuye y su resistencia iónica aumenta. Cuando la porosidad desciende por debajo de un 30 % incluso de un 20 %, la resistencia iónica aumenta fuertemente ya que ciertas porosidades pueden ser entonces susceptibles de cerrarse, lo que impide la humectación del electrodo por el electrolito.

10 Por consiguiente, ya que se desea conseguir películas de electrodos sin porosidades para aumentar la densidad de energía, conviene limitar el espesor de estas películas a menos de 20 μm , y de preferencia menos de 10 μm , con el fin de permitir la difusión rápida de los iones litio en el sólido, sin pérdida de potencia.

15 Sin embargo, las técnicas actuales de deposición descritas anteriormente no permiten dominar el espesor de la deposición de forma precisa. Además los extractos secos utilizados y las viscosidades de las tintas asociadas no permiten descender por debajo de 20 μm de espesor.

20 Se ha propuesto otro modo de realización de películas de electrodos. Se trata de depositar mediante vacío una película fina de materiales de electrodo con inserción del litio. Esta técnica permite obtener películas densas, sin porosidades, que por consiguiente tienen densidades de energía excelentes, y temperaturas mantenidas.

25 La ausencia de porosidades permite asegurar el transporte de los iones litio por difusión a través de la película, sin tener que recurrir a la utilización de electrolitos orgánicos a base de polímeros o de disolvente que contiene sales de litio. Las películas de este tipo pueden recubrir la totalidad del electrodo, incluyendo sus bordes.

Las películas de este tipo totalmente inorgánicas proporcionan rendimientos excelentes de envejecimiento, seguridad y mantenimiento de la temperatura.

30 La deposición por PVD es la tecnología más utilizada en la actualidad para la fabricación de microbaterías con capas finas. En efecto, estas aplicaciones necesitan unas películas sin porosidad ni otros defectos puntuales para garantizar una baja resistividad eléctrica y la buena conducción iónica necesarias para el buen funcionamiento de los dispositivos.

35 La velocidad de deposición obtenida con las tecnologías de este tipo es del orden de 0,1 μm a 1 μm por hora. Las técnicas de deposición por PVD permiten obtener unas deposiciones de muy buena calidad, que casi no contienen defectos puntuales, y permiten producir unas deposiciones a temperaturas relativamente bajas. Sin embargo, debido a la diferencia de velocidad de evaporación entre los diferentes elementos, es difícil depositar aleaciones complejas con tales técnicas, y dominar la estequiometría de la deposición. Esta técnica está perfectamente adaptada para la realización de capas finas, pero dado que lo que se busca es aumentar el espesor de la deposición (a título de ejemplo espesores superiores a 5 μm), aparecen unos crecimientos en columnas, y el tiempo de deposición se hace demasiado largo como para considerar una utilización industrial en el campo de las microbaterías de capas finas.

40 Además, las técnicas de deposición al vacío utilizadas para producir tales películas tienen un coste muy elevado y son difíciles de poner en práctica industrialmente sobre grandes superficies, con una productividad elevada.

45 Las otras tecnologías actualmente disponibles para producir capas finas, comprenden modos de realización basados en la densificación de deposiciones compactas de partículas. Entre estas técnicas se puede mencionar la producción de deposiciones por vía sol-gel. Esta técnica consiste en depositar, sobre la superficie de un sustrato, una red polimérica obtenida después de las etapas de hidrólisis, polimerización y condensación. La transición sol-gel aparece durante la evaporación del disolvente que acelera los procesos de reacción en superficie. Esta técnica permite realizar unas deposiciones compactas de muy bajo espesor. Las películas obtenidas de este modo presentan un espesor del orden de la centena de nanómetros. Estos espesores son entonces demasiado pequeños para permitir un almacenamiento de energía razonable en las aplicaciones de baterías.

50 Para aumentar el espesor de la deposición sin inducir riesgos de aparición de fisuras o grietas, es conveniente proceder por etapas sucesivas. Por lo tanto esta técnica plantea problemas de productividad industrial, ya que lo que se busca es aumentar el espesor de la deposición.

55 Las técnicas de impresión que utilizan tintas fluidas pueden permitir producir deposiciones finas. Sin embargo, la fluidez de las tintas depende del contenido de extractos secos, de los tamaños de las partículas, de la naturaleza del disolvente y de los compuestos orgánicos opcionales disueltos en esta tinta. Para producir deposiciones en capas finas, es necesario reducir el contenido de extracto seco, y no tener tamaños de partícula demasiado pequeños (tamaños superiores a la centena de nanómetros). Por el contrario, este aumento de la cantidad de disolvente conduce al aumento de los riesgos en formar fisuras, cavidades y aglomerados en la deposición, durante las fases de secado. Las deposiciones se hacen entonces extremadamente difíciles de compactar. La compactación final de la deposición se obtiene por evaporación del disolvente contenido en la tinta. Esta etapa de secado es difícil de dominar ya que las regiones de densidades más bajas, con unas porosidades localmente más bajas, se secará más rápido que las zonas con densidades más elevadas. Los efectos capilares

60 Las deposiciones se hacen entonces extremadamente difíciles de compactar. La compactación final de la deposición se obtiene por evaporación del disolvente contenido en la tinta. Esta etapa de secado es difícil de dominar ya que las regiones de densidades más bajas, con unas porosidades localmente más bajas, se secará 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. La densificación de estas deposiciones no se puede realizar más que con la ayuda de compactación a presiones muy elevadas (tanto más elevadas cuanto más bajo sea el tamaño de las partículas) y/o sinterización a temperaturas elevadas, próximas a la

5

temperatura de fusión del material que constituye las partículas.
Para llegar a densificar la estructura inicialmente porosa es necesario calentar a unas temperaturas muy elevadas. Es difícil dominar los intervalos de aumento de temperatura si lo que se desea es la disminución relacionada con el relleno de todas estas porosidades en el espesor de la deposición y que no dé lugar a fisuras. Además, no todos los sustratos soportan tales temperaturas.

10

Por último existe una última alternativa para la deposición de materiales en capas finas en dispositivos electroquímicos y en particular en las baterías. Se trata de la deposición de partículas por electroforesis. Por ejemplo, la Patente US6.887.361 (Universidad de California) describe un procedimiento para formar una membrana porosa de cerámica sobre un sustrato de dispositivo electroquímico en estado sólido. La deposición es realizada por electroforesis de una suspensión de partículas de cerámica en el alcohol isopropílico, seguida por un secado y una sinterización. El procedimiento es aplicable esencialmente a las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). En esta patente, no se busca obtener una película densa, exenta de porosidades.

15

Las solicitudes de patente US 2007/184345, WO 2007/061928, US 2008/286651 y WO 2010/011569 (Infinite Power Solutions) describen unos dispositivos electroquímico que comprenden un cátodo depositado mediante técnicas distintas a la deposición al vacío; en particular describen la deposición de una capa catódica por electroforesis a partir de un polvo de LiCoO_2 de tamaño micrónico; sin embargo esta capa comprende cavidades, y se debe densificar mediante una sinterización a elevada temperatura, cercana a la temperatura de fusión del material depositado. Las otras partes de la batería son obtenidas mediante deposición al vacío.

20

25

La patente US 7.790,967 (3G Solar Ltd) describe igualmente la deposición de un electrodo nanoporoso de TiO_2 por electroforesis a partir de una suspensión de nanopartículas de TiO_2 ; el espesor del electrodo es del orden de 10 μm .

30

La patente JP 4501247 (DENSO) describe un procedimiento de fabricación de un electrodo para una batería en la cual se forma una capa de un material activo por electroforesis. Más precisamente, esta patente describe un procedimiento en el que un colector de carga es sumergido en una solución que comprende una materia activa en un disolvente, siendo este procedimiento una parte de un procedimiento más general de fabricación de un electrodo para batería. La electroforesis de dicha materia activa contenida en la solución se realiza generando un gradiente de potencial eléctrico en esta solución, formando la materia activa una capa de material activo sobre la superficie del colector, y que se adhiere a dicha superficie del colector. Es mencionada la fabricación de cátodos para baterías de ion Li por este procedimiento. Las técnicas empleadas para fabricar el ánodo y el electrolito no son indicadas. Los citados obtenidos en esta patente son porosos.

35

Objetos de la invención

40

Un primer objetivo de la invención consiste en fabricar capas de electrodos (ánodo y/o cátodo) para batería de ion Li, comprendiendo pocos defectos.

Otro objetivo de la invención es fabricar unas capas de electrodo para batería de ion Li industrialmente, a gran escala, y sobre grandes superficies con un menor coste.

45

Otro objetivo de la invención es fabricar unas capas de gran precisión geométrica, con una cantidad de defectos muy baja y con velocidades de deposición elevadas, que pueden servir para la producción de películas de electrodo para baterías.

Estos objetivos se consiguen gracias a un procedimiento de fabricación de una capa fina de electrodo (ánodo o cátodo) en una batería enteramente sólida, que comprende las etapas sucesivas de:

50

a) Suministro de un sustrato,

b) Deposición de una capa de electrodo por electroforesis, a partir de una suspensión que contiene partículas de materiales de electrodo, sobre dicho sustrato,

c) Secado de la capa obtenida en la etapa precedente,

55

d) Densificación térmica de la capa de electrodo obtenida en la etapa precedente por sinterización, siendo la sinterización realizada 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 de electrodo más fusible.

60

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.

Ventajosamente, el procedimiento de fabricación de un electrodo comprende además una etapa de compactación mecánica (normalmente por compresión) de la capa secada, efectuada antes o simultáneamente a la etapa de densificación térmica. La combinación de la aplicación de una presión y un tratamiento térmico permite realizar la densificación térmica a temperaturas más bajas que si se realiza sola. De preferencia, la etapa de compactación mecánica es realizada por aplicación de una presión de compresión comprendida entre 20 y 100 MPa, y de preferencia entre 40 y 60 MPa. Sin embargo, en ciertos modos de preparación la presión aplicada es superior a 250 MPa, incluso superior a 400 MPa.

65

En ciertos modos de realización de la invención, la etapa de densificación térmica y/o de

ES 2 634 681 T3

compactación mecánica se realiza al vacío, con el fin de evitar la oxidación del sustrato metálico.

Dicho sustrato puede ser un sustrato conductor. El tamaño medio D_{50} de las partículas de material de electrodo es inferior a 100 nm y más preferentemente inferior o igual a 30 nm.

Dicho electrodo puede ser un ánodo o un cátodo.

5 De preferencia, las nanopartículas utilizadas para la realización de la película fina de electrodo, y en particular de cátodo escogidas, de manera no exhaustiva, entre uno o varios de los materiales siguientes:

- los óxidos LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ (en el que x se selecciona entre Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, otras tierras raras, y en el que $0 < x < 0,1$), LiFeO_2 ,
- 10 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$;
- los fosfatos LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$;
- todas las formas litiadas de los calcogenuros siguientes: V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , TiO_yS_z , WO_yS_z , CuS , CuS_2 .

Estos materiales permiten obtener unas capas de cátodo que tienen propiedades muy buenas.

15 De preferencia, las nanopartículas utilizadas para la realización de la película fina de electrodo, y en particular de ánodo son elegidas, de manera no exhaustiva, entre uno o varios de los materiales siguientes:

- (i) los oxinitruros de estaño (de fórmula normal SnO_xN_y);
- (ii) los oxinitruros mixtos de silicio y estaño (de fórmula normal $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ con $a > 0$, $b > 0$, $a + b \leq 2$, $0 < y \leq 4$, $0 < z \leq 3$) (también denominados SiTON), y en particular $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,72}$; así como los oxinitruros bajo la forma $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ con $a > 0$, $b > 0$, $a + b \leq 2$, $0 < c < 10$, $0 < y < 24$, $0 < z < 17$; $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ y $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ con X_n al menos uno de los elementos entre F, Cl, Br, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pb.
- (iii) los nitruros de tipo Si_xN_y (en particular con $x = 3$ e $y = 4$), Sn_xN_y (en particular con $x = 3$ e $y = 4$), Zn_xN_y (en particular con $x = 3$ e $y = 4$), $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (con $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$);
- 25 (iv) los óxidos SnO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$.

Estos materiales permiten obtener capas de ánodo con propiedades muy buenas.

Ventajosamente la capa de electrodo depositada presenta un espesor inferior a 20 μm , de preferencia inferior a aproximadamente 10 μm , e incluso más preferentemente inferior a 5 μm .

30 En un modo de realización particular, para aumentar la conductividad eléctrica, las nanopartículas conductoras eléctricas pueden ser depositadas conjuntamente con los materiales de electrodo.

En otro modo de realización, para aumentar la conductividad iónica de los electrodos, las nanopartículas de materiales conductores de los iones litio, más fusibles que las partículas de electrodos pueden ser depositadas simultáneamente en las partículas de material de electrodo. Este material más fusible vendrá a unir a las partículas entre ellas, asegurando de este modo la continuidad de la vía de difusión de los iones litio. El electrodo es enteramente sólido y las porosidades entre las partículas activas son rellenadas mediante esta fase fusible.

Como materiales que pueden servir para asegurar esta función de enlace, se pueden mencionar en particular:

- (i) los compuestos litiados a base de oxinitruro de litio y de fósforo (denominados LiPON) bajo forma de $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ con $x - 2,8$ y $2y + 3z - 7,8$ y $0,16 \leq z \leq 0,4$, y en particular $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, e igualmente todas las variantes bajo 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 forma $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ con $5x + 3y = 5$, $2u + 3v + 2w = 5 + t$, $2,9 \leq t \leq 3,3$, $0,94 \leq x \leq 0,84$, $0,094 \leq y \leq 0,26$, $3,2 \leq u \leq 3,8$, $0,133 \leq v \leq 0,46$, $0 \leq w \leq 0,2$.

- (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);

- 50 (iv) los compuestos $\text{La}_{0,51}\text{Li}_{0,34}\text{Ti}_{2,94}$, $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,4}\text{GeO}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, 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 $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}$, 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 $0 \leq y \leq 1$), $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_2 \cdot x\text{Si}_2\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ (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 $4,9\text{Li}_{1-34,1}\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_3$, $0,30\text{Li}_2\text{S}-0,26\text{B}_2\text{S}_3-0,44\text{Li}_{1,60}\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$, $0,02\text{Li}_3\text{PO}_4-0,98(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2)$, $2(\text{Li}_{1,4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12})-\text{AlPO}_4$, $0,7\text{Li}_2\text{S}-0,3\text{P}_2\text{S}_5$.

La realización de electrodos, ánodo y/o cátodo, completamente inorgánicos, sin adición de sales de litio u otros líquidos iónicos, en los cuales el transporte de los iones litio es favorecido mediante la adición de tales nanopartículas de materiales (cerámicos y/o vitrocerámicos) conductores de los iones litio permite evitar los problemas de corrosión sobre los colectores de corriente, limitar la sensibilidad a la temperatura y la humedad de las baterías que comprenden tales electrodos, mejorar la duración de la vida y la seguridad de la utilización de estas baterías.

En otros modos de realización, es posible utilizar materiales (esencialmente polímeros) que contienen sales de litio para asegurar esta conducción de los iones litio. Estas sales de litio pueden ser LiCl , LiBr , LiI , $\text{Li}(\text{ClO}_4)$, $\text{Li}(\text{BF}_4)$, $\text{Li}(\text{PF}_6)$, $\text{Li}(\text{AsF}_6)$, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CO}_2)$, $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)$, $\text{Li}(\text{SCN})$, $\text{Li}(\text{NO}_3)$. Las nanopartículas de polímero pueden ser poliimidadas, del PVDF, PEO (óxido de polietileno), polimetacrilatos, polisiloxanos.

En ciertos modos de realización, el potencial zeta de las suspensiones de partículas de materiales de electrodo es superior a 40 mV, y de preferencia superior a 60 mV. Las suspensiones de este tipo son

muy estables y comprenden pocos aglomerados de partículas, permitiendo de este modo que las deposiciones comprendan pocos defectos.

En ciertos modos de realización, las suspensiones de partículas de materiales de electrodo contienen además un estabilizante estérico o, de preferencia, electrostático. Este estabilizante permite mejorar incluso la estabilidad de la suspensión, y por consiguiente la calidad de la película depositada.

Sin embargo, se prefiere que las suspensiones de material de electrodo no contengan estabilizante. Las suspensiones sin estabilizantes estables tienen ventajosamente unos extractos secos comprendidos entre 2 y 20 g/l, siendo el tamaño de las partículas 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.

Otro objeto de la invención es la utilización del procedimiento en la fabricación de baterías, en particular de baterías de tipo iones de litio, enteramente sólidas.

Aún otro objeto es una capa de electrodo en una batería enteramente sólida, susceptible de ser obtenida por el método que se ha descrito anteriormente, caracterizado porque comprende al menos una fase constituida por materiales activos anódicos o catódicos, y al menos una fase conductora de iones litio y/o conductor electrónico, estando dichas fases cristalizadas con un tamaño de grano comprendido entre 1 y 100 nm.

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 isótropa. 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 vecinas **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** tal como puede ser obtenida utilizando el procedimiento según la invención.

La figura 1(c) muestra una deposición de partículas **2** sobre un sustrato, presentando la deposición unos defectos. Estos defectos son esencialmente unas cavidades **6** relacionadas con la presencia de aglomerados **5**; representando estas cavidades **6** pues una porosidad inter-aglomerado, contrariamente a la porosidad intra-aglomerada **3** que se sitúa a una escala geométrica mucho más fina. En el caso de una deposición por el procedimiento de 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 unas fisuras abiertas (abiertas) **7** o fisuras internas (no abiertas) **8**.

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

Las figuras 2 a 6 ilustran modos de realización de la invención.

Las figuras 2a, 2a', 2b, 2b', muestran los productos obtenidos en diferentes etapas de un modo de realización en particular del procedimiento según la invención.

Las figuras 3a, 3a', 3b, 3b', muestran los productos obtenidos en diferentes etapas de un modo de realización en particular del procedimiento según la invención.

Las figuras 4a, 4b, 4c, 4d 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 tira de polímero metalizado.

Las figuras 5a, 5b, 5c, 5d, 5e, 5f 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 está constituido por una lámina metálica recubierta sobre sus dos caras con polímero fotosensible, que puede servir para realizar una protección.

Las figuras 6a, 6b, 6c, 6d muestran los productos obtenidos en diferentes etapas de otro modo de realización particular del procedimiento según la invención, en el cual el sustrato sobre el que se depositan los electrodos es un sustrato aislante que comprende unas zonas metalizadas.

Los diagramas de la figura 7 y de la figura 11 presentan modos de realización normales del procedimiento según la invención.

Las figuras 8a y 8b representan de manera esquemática unos dispositivos para la puesta en práctica del procedimiento según la invención.

La figura 9 ilustra el principio de funcionamiento de las deposiciones por electroforesis

La figura 10 es una representación esquemática de una deposición de nanopartículas de dos tamaños diferentes.

Las figuras 12a, 12b, 12c representan unas vías de difusión del litio en diferentes configuraciones de ensamblajes de partículas. La figura 12d representa la evolución de la porosidad en función de la densidad de la deposición.

La figura 13 es una curva de voltamperometría para una suspensión de partículas de $L_{14}T_{15}O_{12}$ con

un extracto seco de 10 g/l.

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
9	Cobertura aislante
17	Partículas de tamaño inferior al de las partículas 2
24	Cátodo
26	Alimentación eléctrica
27	Contraelectrodo
28	Deposición
29	Suspensión coloidal
30	Partículas
41	Desenrollador
42	Suspensión coloidal
43	Contraelectrodo
44	Sustrato (fleje)
45	Horno de secado
46	Dispositivo de compactación mecánica
47	Secado del sustrato revestido de la película depositada por electroforesis
50	Parte del sustrato
60	Sustrato (película de polímero metalizado) (figuras 4a, a 4d)
61, 61a, 61b	Película de polímero
62	Capa metálica del sustrato 60 o del « sándwich » 70
63	Capa de cátodo
64a, 64b	Protección
65	Sustrato aislante
66	Capa de electrolito
67	Capa de ánodo
68a, 68b	Películas metálicas sobre sustrato aislante 65
70	Película metálica revestida con resina fotosensible sobre sus dos caras (figuras 5a a 5f)
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 que consolidó las partículas entre ellas

5 Descripción detallada de la invención

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 como se explicará a continuación.

En el marco del presente documento, el tamaño de una partícula es su mayor dimensión. Por lo tanto, una « nanopartícula » es una partícula cuyo al menos una de sus dimensiones es inferior a 100 nm. El « tamaño de partícula » o « tamaño medio de partícula » de un polvo o de un conjunto de partículas es dado en D_{50} .

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 la partícula. 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. La base teórica y la determinación del potencial zeta son

conocidas por el electroquímico que desarrolla las deposiciones por electroforesis; se puede deducir a partir de la movilidad electroforética. Para la medición directa del potencial zeta, existen diferentes técnicas y dispositivos comercializados. Cuando el extracto seco es bajo, el potencial zeta se puede medir con la ayuda de un equipo de tipo Zetasizer Nano ZS de la sociedad 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 esté muy diluida para permitir el paso de la luz. Cuando el 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 sociedad Colloidal Dynamics. La velocidad de las partículas es entonces medida por unas técnicas acústicas.

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

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 la presión tal, de modo que al menos ciertas propiedades del sistema (sino todas) sean modificadas en el seno de una reducción de la energía libre global del sistema. En paralelo, esta evolución comprende 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.

El procedimiento según la invención comprende la etapa esencial de deposición electroforética de partículas de materiales de cátodo y/o de ánodo. 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 la deposición efectuadas es suficientemente estable.

El procedimiento según la invención permite la deposición de capas de electrodos. Estas capas tienen un espesor generalmente inferior a aproximadamente 20 μm , de preferencia inferior a aproximadamente 10 μm , e incluso más preferentemente inferior a 5 μm .

El procedimiento de fabricación de baterías en capas finas enteramente sólidas 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 hacer unas deposiciones muy densas, a baja temperatura, sobre grandes superficies de sustrato, con unas velocidades de deposición elevadas, 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 centenares de micrómetros, sin conllevar inversiones muy costosas en máquinas complejas y poco productivas.

Las figuras 1a a 1c ilustran las diferencias entre las porosidades **3** intra aglomerados, situadas entre las partículas **2**, y que en el presente documento los inventores denominarán « porosidades », y las porosidades **6** inter aglomerados, situadas entre los aglomerados **5** y que los inventores denominarán « cavidades » **6**.

Una deposición compacta es una deposición que no comprende cavidades, ni fisuras. Por el contrario, comprende porosidades cuya tasa se expresa en porcentaje y se calcula de la manera siguiente:

$$\text{Porosidad [\%]} = \left[\frac{\text{densidad del material macizo} - \text{densidad real}}{\text{densidad real}} \right] \times 100$$

sabiendo que la « densidad real » es la densidad medida sobre la capa depositada y que la densidad del material macizo es la densidad masiva del material depositado, haciendo abstracción de la presencia de partículas cuyo apilamiento forma una porosidad.

En el presente documento los inventores describen con detalle cada una de las etapas del procedimiento según la invención.

Preparación de las suspensiones

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 realizada preferentemente a partir de suspensiones coloidales de $SP+$ o $SP-$ muy estables. La estabilidad de las suspensiones depende del tamaño de las partículas $P+$, $P-$, así como de la naturaleza del disolvente utilizado y del estabilizante que haya servido para estabilizar la suspensión coloidal.

Se entiende por « $SP+$ » una suspensión coloidal que contiene partículas « $P+$ » de materiales que permiten obtener una película de cátodo, por « $SP-$ » una suspensión coloidal que contiene partículas $P-$ de materiales que permiten obtener una película de ánodo.

- Con el fin de facilitar la posterior densificación eventual de la deposición y de garantizar la posibilidad de hacer unas deposiciones en capas finas con unos espesores y unos perfiles (rugosidad) muy precisos, son preferibles las suspensiones coloidales que contienen partículas de tamaño nanométrico. Estas partículas tienen de preferencia un tamaño de partícula medio D_{50} inferior a 100 nm, y más preferentemente (sobre todo en el caso en el que la suspensión comprende partículas de materiales con puntos de fusión elevados) inferior a 30 nm. De hecho, con partículas de pequeños tamaños, la densificación de la deposición se facilita en gran medida dado que la deposición es compacta.
- La realización de deposición electroforética a partir de suspensiones coloidales estables permite evitar la formación de poros, cavidades y acumulaciones perjudiciales para la densificación de la deposición. Además, con esta técnica, es posible obtener unas deposiciones que tienen una excelente capacidad de compactación, sin necesariamente tener que recurrir obligatoriamente a prensados mecánicos, y sea cual sea el tamaño de las partículas depositadas.
- La estabilidad de las suspensiones se puede expresar por su potencial Zeta. En el marco de la presente invención, la suspensión es considerada 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 aglomerados de partículas. Además, para garantizar la buena compacidad 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 preferidos 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 mayor detalle.
- 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 pueden igualmente comprender uno o varios estabilizantes.
- En una suspensión estable, las partículas no se aglomeran entre ellas para crear unas acumulaciones que pueden crear unas cavidades, aglomerados y/o defectos importantes en la deposición. Las partículas permanecen aisladas en la suspensión. 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 se basa en las interacciones electrostáticas entre cargas y es obtenida por la distribución de especies cargadas (iones) en la solución. La estabilización electrostática es controlada por la carga de superficie de las partículas; por consiguiente pueden depender del pH. La estabilización estérica pone en práctica los polímeros, tensioactivos no iónicos incluso las proteínas, que, añadidos a la suspensión, llegan a absorberse en la superficie de las partículas para causar la repulsión por el tamaño del espacio inter-particular. Una combinación de los dos mecanismos de estabilización es igualmente posible. En el marco de la presente invención, es preferida 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 electrodo utilizadas en el marco de la presente invención, es posible obtener 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 unos 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 estabilizantes son particularmente preferentes 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 conducen a unas películas depositadas de muy buena calidad.

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 contaminar las deposiciones, peor, los estabilizantes orgánicos, poco volátiles podrían conducir a aislar electrónicamente de las nanopartículas imposibilitando así cualquier respuesta electroquímica.

Cuando se utiliza agua como disolvente, se debe dar preferencia a las tensiones de deposición inferiores a 5 V. ya que de hecho, 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 disminuya su adherencia sobre el sustrato. Además, las reacciones galvánicas en un medio acuoso dan lugar a la formación de cationes metálicos susceptibles de contaminar las deposiciones.

En un modo de realización preferido, las deposiciones se efectúan en fase de disolvente. De ese modo es posible trabajar en unos valores de tensión más elevados, aumentando así las velocidades de las deposiciones.

Según la invención, las nanopartículas utilizadas para la realización de la película fina de cátodo se pueden escoger de manera preferente, pero no exhaustiva, entre uno o varios de los materiales siguientes: LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Nd}$, otras tierras raras, y $0 < x < 0,1$), LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LiCoPO_4 , LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$ así como todas las formas litiadas de los siguientes calcogenuros: V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , TiO_yS_z , WO_yS_z , CuS , CuS_2 .

Según la invención, las nanopartículas utilizadas para la realización de la película fina de ánodo se pueden escoger de manera preferente, pero no exhaustiva, entre uno o varios de los materiales siguientes:

- los oxinitruros de estaño (de fórmula normal SnO_xN_y);
- los oxinitruros mixtos de silicio y estaño (de fórmula normal $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ con $a > 0$, $b > 0$, $a + b \leq 2$, $0 < y \leq 4$, $0 < z \leq 3$) (también denominados SiTON), y en particular $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,72}$; así como los oxinitruros bajo la forma $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ con $a > 0$, $b > 0$, $a + b \leq 2$, $0 < c < 10$, $0 < y < 24$, $0 < z < 17$; $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ y $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ con X_n al menos uno de los elementos entre F, Cl, Br, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pb.
- los nitruros de tipo Si_xN_y (en particular con $x = 3$ e $y = 4$), Sn_xN_y (en particular con $x = 3$ e $y = 4$), Zn_xN_y (en particular con $x = 3$ e $y = 4$), $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (con $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$);
- los óxidos SnO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$.

Por otra parte, a los materiales mencionados anteriormente se les puede añadir nanopartículas de materiales conductores electrónicos, y en particular grafito, y/o materiales conductores de iones litio, y en particular materiales más fusibles que los materiales de electrodo. En efecto, ciertos materiales de electrodo son malos conductores iónicos y eléctricos, por consiguiente cuando los espesores depositados son superiores a 0,5 μm el electrodo puede ser demasiado resistivo, y no funciona más. O para los electrodos generalmente se desean espesores de 1 a 10 μm , con el fin de tener baterías con buenas densidades de energía. En este caso es necesario realizar una co-deposición de partículas de materiales de electrodo y partículas conductoras (iónicas y/o eléctricas).

Por ejemplo se pueden añadir los compuestos siguientes:

- 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 $x - 2,8$ y $2y + 3z - 7,8$ y $0,16 \leq z \leq 0,4$, y en particular $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, e 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 $3,2 \leq x \leq 3,8$,

ES 2 634 681 T3

$0,13 \leq y \leq 0,4$, $0 \leq z \leq 0,2$, $2,9 \leq w \leq 3,3$ o de la forma $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ con $5x + 3y = 5$, $2u + 3v + 2w = 5 + t$, $2,9 \leq t \leq 3,3$, $0,94 \leq x \leq 0,84$, $0,094 \leq y \leq 0,26$, $3,2 \leq u \leq 3,8$, $0,133 \leq v \leq 0,46$, $0 \leq w \leq 0,2$;

- 5
- compuestos litiados a base de oxinitruro de litio, de fósforo y de silicio (denominados LiSiPON), y en particular $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$;
 - los oxinitruros de litio de tipos LiBON, LiBSO, LiSiPON, LISON, tio-LiSiCON, LiPONB (o B, P y S representan respectivamente boro, fósforo y azufre);
 - 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 ;
- 10
- 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 $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}$, 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 $4,9\text{LiI}-34,1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_3$, $0,30\text{Li}_2\text{S}-0,26\text{B}_2\text{S}_3-0,44\text{LiI}$, $60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$, $0,02\text{Li}_3\text{PO}_4-0,98(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2)$, $2(\text{Li}_{1,4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12})-\text{AlPO}_4$, $0,7\text{Li}_2\text{S}-0,3\text{P}_2\text{S}_5$.

15

La adición de tales nanopartículas de materiales inorgánicos (cerámicos y/o vitrocerámicos) conductoras de iones litio permite conservar el carácter completamente sólido e inorgánico del electrodo. La ausencia de sales de litio y/o líquidos iónicos/impregnados permite evitar los problemas de corrosión en los colectores de corriente, los cuales pueden entonces ser los dos compuestos de aluminio, limitar la sensibilidad a la temperatura y a la humedad de las baterías que comprenden tales electrodos, mejorar la duración de la vida y la seguridad de la utilización de estas baterías.

20

En otros modos de realización, es posible igualmente utilizar materiales, esencialmente polímeros, que contienen sales de litio para asegurar la conducción de los iones litio en los electrodos. Las sales de litio pueden ser LiCl , LiBr , LiI , $\text{Li}(\text{ClO}_4)$, $\text{Li}(\text{BF}_4)$, $\text{Li}(\text{PF}_6)$, $\text{Li}(\text{AsF}_6)$, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CO}_2)$, $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)$, $\text{Li}(\text{SCN})$, $\text{Li}(\text{NO}_3)$. Los polímeros pueden ser poliimidadas, del PVDF, PEO (óxido de polietileno), de los polimetacrilatos, de los polisiloxanos.

25

Una vez que se define la composición química diana, es decir, la naturaleza del polvo o de las mezclas de polvos, las nanopartículas son puestas en suspensión en una fase líquida apropiada. En ciertos modos de realización, se añade un estabilizante con el fin de obtener una suspensión cuyo potencial zeta es de preferencia superior a 40 mV, y más preferentemente superior a 60 mV.

30

Sin embargo, ventajosamente, se utilizan suspensiones que no contienen estabilizantes, y en particular suspensiones que tienen bajos contenidos de extractos secos (generalmente inferior a 20 g/l), y en particular suspensiones que contienen partículas de tamaño inferior a 100 nm, y de preferencia inferior a 50 nm. En este caso, el potencial Zeta de la suspensión está comprendido generalmente entre 25 y 40 mV.

35

A título de ejemplo los disolventes utilizados pueden ser a base de cetona, alcohol o una mezcla de los dos.

40

Entre los estabilizantes estéricos que pueden utilizarse, pueden mencionarse, en particular, la polietilénimina (PEI), el ácido poliacrílico (PAA), el ácido cítrico, la nitrocelulosa con la condición de que sean solubles en el disolvente orgánico escogido.

Las estabilizaciones electrostáticas pueden ser realizadas por adición de yoduro, por adiciones de ácidos o bases. La acidificación o basificación de la solución puede ser realizada por adición de trazas de agua y ácidos cuando la suspensión es realizada en fase de disolvente.

45

La conductividad eléctrica de la suspensión puede ser controlada para obtener un gradiente de potencial importante entre los dos electrodos, sin riesgo de ruptura dieléctrica. De preferencia la conductividad de la suspensión coloidal está comprendida entre 1 y 20 mS/cm. Para controlar la conductividad de la suspensión y cargar las superficies de las partículas se pueden añadir ácidos y bases fuertes en bajas cantidades.

50

Para obtener una suspensión estable, con partículas de tamaños nanométricos sin aglomerados, puede ser necesario realizar una etapa de trituración y/o de dispersión de los polvos, previamente a la puesta en suspensión de las nanopartículas, con el fin de desaglomerar las partículas y eventualmente ajustar su tamaño (para obtener un tamaño medio inferior a 100 nm o incluso inferior a 30 nm) y reducir la dispersión de tamaño. Para ayudar a la desaglomeración y a la puesta en práctica de las partículas igualmente pueden ser usados los ultrasonidos.

55

Los defectos creados en las partículas durante las etapas de trituración, dispersión, son igualmente susceptibles de disminuir la temperatura de densificación, al igual que la realización de compresiones mecánicas.

Deposición de las capas

60

Según la invención, la capa de electrodo es depositada por vía electroforética. La deposición electroforética de partículas se hace 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

65

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.

Por otra parte, dado que la deposición obtenida por electroforesis no contiene aglutinantes, u otros compuestos orgánicos, el procedimiento según la presente invención no necesita etapas de calcinación, o de evaporación de compuestos corrosivos o nocivos. Sin embargo, el aumento de las limitaciones económicas y ambientales impone reducir las emisiones a la atmósfera, por lo tanto la presente invención responde bien a estas limitaciones.

Además, estas etapas de desaglutinación conducen a la aparición de numerosos defectos en la deposición de electrodo.

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, pueden ser obtenidas velocidades de deposición del orden de 10 $\mu\text{m}/\text{min}$.

La figura 9 ilustra el principio de funcionamiento de las deposiciones por electroforesis.

El inventor ha observado que esta técnica permite realizar deposiciones sobre superficies muy grandes con una excelente homogeneidad (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, es decir, el sustrato es ventajosamente una tira; durante la deposición por electroforesis, la tira es ventajosamente estacionaria en relación con la fase líquida.

El sustrato puede ser una lámina o una tira que presenta una superficie conductora. A título de ejemplo, se puede usar 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 conductora.

Ventajosamente el sustrato es una lámina fina de aluminio. En efecto, los sustratos de aluminio son compatibles con los procedimientos de deposición anafóricos, a diferencia de otros ciertos metales y en particular el cobre que tiene tendencia a disolverse en polarización anódica. Esta disolución en superficie de las tiras de cobre no permite crear una base de agarre estable para las deposiciones de electrodo. Sin embargo los inventores han observado que con las nanopartículas de los materiales de batería, era posible obtener unas suspensiones coloidales de partículas, sin adiciones de estabilizantes, pero que estas nanopartículas siempre tenían carga negativa y, en consecuencia, compatibles con deposiciones en anaforesis

El espesor de cada una de las capas de cátodo y ánodo está de preferencia comprendido entre 5 μm y 20 μm .

Después de la deposición de la capa y su secado, y antes de la eventual etapa de sinterización por tratamiento térmico, se puede efectuar una etapa de compactación mecánica (por ejemplo mediante prensado) con el fin de compactar mucho más las partículas e inducir unas deformaciones de las partículas que facilitarán aún más la densificación posterior.

La deposición por electroforesis puede ser puesta en práctica en un procedimiento de tipo "batch" « discontinuo » (estático) o en un método continuo. Las figuras 8a y 8b ilustran diferentes modos de realización de deposiciones por electroforesis, para realizar también tiras finas o bien unos revestimientos sobre sustrato conductor.

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. Cuando las capas depositadas son aislantes, en función de su espesor, pueden afectar 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.

La figura 8a 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 está representado. Entre los dos contraelectrodos **43** y el sustrato **44** se aplica un campo eléctrico para depositar las partículas de la suspensión coloidal **42** sobre las dos caras del sustrato **44**.

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

La representación de la figura 8a es interesante para la fabricación de deposiciones de materiales activos sobre colectores de corriente que sirven para realizar los electrodos de batería. Sin embargo, se puede limitar a revestir solamente una cara del sustrato. También, la figura 8b representa un dispositivo para realizar un revestimiento sobre una sola cara conductora, sin compactación mecánica. Por otro lado, esta técnica de deposición permite un revestimiento perfecto de la superficie sea cual sea su geometría, la presencia de defectos de aspereza.

La ausencia de contactos mecánicos permite realizar estas deposiciones sobre superficies extremadamente grandes. En efecto, con técnicas de posiciones conocidas tales como revestimiento con rodillo, rasqueta, etc., es difícil garantizar una perfecta homogeneidad del espesor sobre sustratos grandes, lo que hace que las líneas de revestimiento sean a menudo de una longitud limitada. A título de ejemplo, cuando se desea realizar unas deposiciones de baterías de ion Li de potencia, dicho de otro modo, deposiciones de espesores finos, la longitud máxima de la tira se sitúa alrededor 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.

Cuando son depositados materiales poco o nada conductores eléctricos por electroforesis sobre la superficie de un sustrato, las zonas eventuales revestidas de peor manera, son más conductoras y concentran así localmente una velocidad de deposición más importante que tiende a compensar incluso borrar el defecto. Las deposiciones obtenidas son así intrínsecamente de excelente calidad, con pocos defectos y muy homogéneas.

El diagrama de la figura 7 presenta un modo de realización normal del procedimiento según la invención:

- 10 1ª etapa: Preparación de las suspensiones. En una primera etapa se prepara una suspensión coloidal a partir de polvos de la composición química del revestimiento (de la capa fina) deseada.
- 15 2ª etapa: Puesta en contacto de la superficie a revestir y de la suspensión coloidal, normalmente por inmersión del sustrato metálico en la suspensión coloidal. La suspensión coloidal puede revestir la totalidad de la superficie del sustrato. En un modo de realización particular, puede aplicarse una cobertura sobre la superficie del sustrato con el fin de limitar la superficie de contacto de la suspensión y como en consecuencia reducir la superficie de deposición.
- 20 3ª etapa: Aplicación de un campo eléctrico entre la superficie a revestir y un contraelectrodo igualmente situado en la suspensión coloidal el tiempo necesario para obtener la cantidad depositada deseada. Este campo eléctrico puede ser constante y/o variable (alternativo). El sentido medio del campo eléctrico, es decir, el potencial aplicado a los electrodos es adaptado a la carga de la partícula a depositar.
- 25 4ª etapa: Secado del revestimiento. Las condiciones de secado dependen del espesor depositado así como de la naturaleza del disolvente.
- 5ª etapa: Densificación de la deposición por sinterización y/o compactación mecánica.

Densificación de la deposición

30 Ventajosamente, las capas depositadas son densificadas, con el fin de minimizar las cavidades, poros, fisuras y otros defectos de compactación. Esta etapa de densificación de la deposición puede ser realizada:

- 35 - por un tratamiento térmico. La temperatura depende en gran medida de la composición química de los polvos depositados. Según la composición química de las partículas depositadas, además puede ser necesario mantener una atmósfera controlada con el fin de evitar la oxidación del revestimiento;
- por una combinación de medios técnicos y mecánicos, en particular por sinterización bajo presión.

40 De una manera general, para la temperatura de densificación, es preferido no superar 600 °C, incluso más preferentemente no superar los 500 °C. En ciertos modos de realización, la temperatura está comprendida entre 180 °C y 400 °C.

La densificación a tales temperaturas necesita que la película obtenida al final de la deposición sea compacta, es decir, sin medias porosidades (fisuras, cavidades), agregadas. Esto está permitido con el procedimiento de deposición por electroforesis tal como se ha descrito anteriormente. Además es necesario que las partículas depositadas tengan tamaños nanométricos tal como se ha descrito más arriba, y preferentemente con un tamaño inferior a 50 nm, más preferentemente inferior a 30 nm.

45 Por otra parte, la temperatura de tratamiento térmico depende igualmente de la aplicación o no de una presión, pudiendo ser la presión aplicada antes, después o durante el tratamiento térmico. Cuando es aplicada una presión, la temperatura de tratamiento térmico puede ser rebajada.

En todos los casos, la presión aplicada está ventajosamente comprendida entre 20 y 100 MPa.

50 Sin embargo si fuera necesario puede ser superior. En ciertos modos de realización, la presión aplicada es superior a 250 MPa, incluso superior a 400 MPa.

El sustrato de las capas de electrodos está de preferencia compuesto por un material conductor eléctrico generalmente metálico. Cuando el sustrato es metálico, se prefiere evitar el calentamiento a temperaturas elevadas durante la fabricación de la batería, con el fin de evitar cualquier riesgo de oxidación y deterioro de las propiedades de las superficies. La reducción de la oxidación de la superficie es particularmente beneficiosa para disminuir resistencias de contacto eléctrico, punto esencial para el funcionamiento de dispositivos de almacenamiento y/o producción de energía.

La obtención de capas de electroforéticas de muy buena calidad tal como se ha descrito anteriormente, y en particular capas compactas, permite reducir la duración y la temperatura de los tratamientos térmicos y limitar la reducción de estos tratamientos, y obtener una estructura nanocrystalina homogénea. Esto contribuye a la obtención de capas densas sin defectos.

60 El inventor ha observado que cuanto más disminuye el tamaño de las partículas depositadas, más se puede disminuir la temperatura del tratamiento térmico. De ese modo es posible realizar deposiciones en capas finas, o relativamente gruesas, con unas tasas de porosidad inferior a un 5 % incluso un 2 % sin tener que recurrir a temperaturas y/o periodos de duración del tratamiento térmico importantes. Además, esta tecnología de compactación de las deposiciones a temperatura baja reduce considerablemente los riesgos de estrechamiento. Además, ya no es necesario tener que recurrir a ciclos de tratamiento térmico muy complejos y de coste elevado para consolidar las deposiciones de cerámicas de las películas de electrodos de las baterías.

Durante la o las fase(s) de densificación térmica y/o compactación mecánica puede ser ventajoso trabajar en vacío, o bajo atmósfera inerte con el fin de evitar la aparición de contaminación sobre las superficies de las partículas que podrían perjudicar al mecanismo de densificación de las partículas entre ellas.

5 Para tamaños de partículas tales como las utilizadas en el procedimiento según la invención, el aumento de las energías de superficie es lo que se convierte en la principal fuerza motriz 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 se compacten
10 previamente por vía mecánica, y/o se depositen en 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, los prensados son generalmente aplicados.

15 La presencia de aglomerados, de cavidades inter-aglomeradas influye igualmente a 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.

Por lo tanto, con nanopartículas depositadas por electroforesis se puede hacer una aproximación a la densidad teórica geométrica de un apilamiento compacto (74 %) sin etapa de compactación mecánica. Un tal resultado no es posible con las técnicas de entintado. La deposición de nanopartículas con la
20 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. Entonces es necesario disminuir el contenido de 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 de sellar sin tener que recurrir a temperaturas y/o presiones extremas.

25 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 (denominado en ocasiones en este contexto: « sinterización »). La densificación de la deposición puede así ser realizada a unas temperaturas inferiores a $0,7 T_f$, preferentemente $0,5T_f$, incluso $0,3T_f$ en la que T_f es la temperatura de fusión (expresada en °C) del material macizo de composición química idéntica a la de la partícula depositada. Cuando la capa de electrodo está compuesta por una mezcla de materiales, la temperatura de
30 tratamiento térmico es escogido con respecto a la temperatura de fusión del material más fusible, es decir, el que tiene la temperatura de fusión más baja. 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 compacidad, y/o crear unos defectos puntuales que contribuirán a acelerar el proceso de densificación, de obtención de capas finas sin porosidades.

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

Las nanopartículas son muy sensibles a la contaminación de superficies, sin embargo es preferible realizar estos tratamientos de consolidación en vacío, o bien bajo atmósfera inerte.

El procedimiento según la invención puede ser utilizado en la fabricación de una batería de ion Li.

45 Para ilustrar un tal modo de realización, las etapas de fabricación son descritas a continuación con referencia a la figura 11.

En las etapas 1.A y 1.B se deposita por electroforesis una película de cátodo y de ánodo, respectivamente, sobre un sustrato conductor. Esta deposición puede ser efectuada sobre las dos caras del sustrato conductor. En las etapas 2.A y 2.B es secada la película depositada por electroforesis. En las etapas 3.A y 3.B se densifican por un medio mecánico y/o térmico. Esta
50 densificación permite obtener una densidad superior a un 90 % de la densidad teórica del cuerpo macizo, incluso superior a un 95 %.

55 Con las técnicas electroforéticas, es posible obtener unas deposiciones que tienen una buena compacidad de salida. Por lo tanto, una tal deposición no presenta más que una baja limitación durante la densificación por tratamiento térmico, y tiene pocos o ningún defecto en las películas, incluso cuando son realizadas sobre grandes superficies y de grandes espesores. Además, la etapa de densificación por tratamiento térmico es realizada aún más fácilmente a baja temperatura, para unos tiempos cortos, que la película de salida compactada con las partículas de tamaños pequeños. Para aumentar aún más la compactación antes de la sinterización, es ventajoso utilizar partículas de tamaños pequeños (< 30 nm) y/o formas paralelepípedicas.

60 En las etapas 4.A y 4.B, es depositada sobre el ánodo y sobre el cátodo, respectivamente, la película de electrolito, mediante cualquier medio apropiado. El espesor de la película depositada puede ser del orden de 1 μm . De preferencia, esta deposición reviste igualmente los bordes (es decir, los bornes) de los electrodos. Este aislamiento de los bordes de los electrodos evita a la vez el riesgo de cortocircuito y el riesgo de corrientes de fuga. En las etapas 5.A y 5.B es secada esta deposición de electrolito.

65 En las etapas 6.A y 6.B, se recortó un borde de los electrodos. Ventajosamente, se recortó el borde unido a la tira, con el fin de dejar tres aristas revestidas de electrolito sobre el canto. Siendo este electrolito un dieléctrico, permitirá, durante la siguiente etapa de apilamiento, que no 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 batería con el fin de constituir una celda de

batería de capacidad más elevada.

- En la etapa 7 el apilamiento se realiza de manera que, sobre dos lados opuestos del apilamiento, se encuentre alternativamente una sucesión de bordes de ánodo recortado y de bordes de cátodo revestido con electrolito. En la etapa 8, este apilamiento puede ser densificado con el fin de obtener una buena unión (« soldadura ») entre las dos caras de la capa de electrolito.
- 5 Si la temperatura de fusión de las capas de ánodo y de cátodo es significativamente superior a la de la capa de electrolito, es preferible efectuar la densificación térmica de las capas de ánodo y de cátodo separadamente, antes del apilamiento, y a continuación efectuar una densificación térmica del apilamiento para densificar la capa de electrolito.
- 10 Una vez que se ha realizado el apilamiento, son añadidas unas terminaciones (contactos eléctricos) al nivel en el que los colectores de corriente catódicos, respectivamente anódicos son aparentes (no revestidas con electrolito aislante). Estas zonas de contacto pueden ser los lados opuestos del apilamiento para captar corriente, pero igualmente sobre los mismos lados o sobre los lados adyacentes.
- 15 En un modo de realización particular, el apilamiento es realizado por enrollado de dos semielectrodos entre ellos sobre un mandril con el fin de obtener una celda de forma cilíndrica. Las conexiones anódicas salen entonces de un lado, mientras que las conexiones catódicas salen del otro lado. Las figuras 2a a 2b' ilustran las diferentes etapas de una deposición de una capa de electrodo por electroforesis según la invención.
- 20 La figura 2a representa el suministro de un sustrato, en el presente documento en forma de fleje metálico **1**. La figura 2a' representa el suministro de un sustrato, en el presente documento en forma de fleje metálico **1**, en esta etapa es realizada una protección parcial de la superficie del sustrato **1** con la ayuda de una cobertura aislante **9**. Esta cobertura puede ser una película de polímero desprendible.
- 25 Las figuras 2b y 2b' representan la deposición por electroforesis de las nanopartículas de cátodo **24** sobre las partes conductoras del sustrato **1**. En la figura 2b la deposición se realiza sobre toda la superficie, y sobre las dos caras, del sustrato **1**, mientras que en la figura 2b' una parte del sustrato está protegida por la cobertura aislante **9**.
- 30 El producto obtenido con el procedimiento según las figuras 2a a 2b' corresponde al caso en el que el sustrato es suministrado en forma de tira. Las figuras 3a a 3b' representan unos productos idénticos a los de las figuras 2a a 2b', a excepción de que la capa de cátodo recubre además una parte del sustrato. Para cada uno de los modos de realización de las figuras 2 a 3, el fleje de sustrato metálico puede ser sustituido por una película de polímero metalizado, siendo la película « desprendible », es decir, puede ser disuelta en una disolución apropiada, o pelable.
- 35 La figura 4a representa el suministro de un sustrato **60**, en el presente documento en forma de película de polímero « desprendible » **61** revestido con una capa metálica **62**. La figura 4b representa la deposición por electroforesis de las nanopartículas de cátodo **63** sobre las partes conductoras del sustrato **60**.
- 40 La figura 4c representa el desprendimiento (o pelado) de la película de polímero. La figura 4d representa la deposición de las nanopartículas de cátodo **63** sobre la capa metálica **62** puesta al descubierto en la etapa de la figura 4c. La figura 5a representa el suministro de un sustrato **70**, en el presente documento en forma de una película metálica **62** revestido sobre sus dos caras con una película de resina de polímero fotosensible **61a**, **61b**.
- 45 La figura 5b representa la protección realizada con el polímero **61a** parcialmente expuesto al sol y desarrollada sobre una de las caras de la película metálica **62**, con realización de una protección **64a**. La figura 5c representa la deposición por electroforesis de las nanopartículas de cátodo **63** sobre las partes conductoras del sustrato **60** (parte no recubierta de polímero o resina fotosensible).
- 50 La figura 5d representa la protección realizada con el polímero **61b** parcialmente expuesto al sol y desarrollada sobre la otra cara de la película metálica **62**, con realización de una protección **64b**. La figura 5e representa la deposición por electroforesis de las nanopartículas de cátodo **63** sobre las partes conductoras del sustrato **60** (parte de la película metálica **62** no recubierta de polímero o resina fotosensible, ni con partículas de cátodo **63**).
- 55 La figura 5f representa el desprendimiento de las protecciones **64a**, **64b**. La figura 6a representa el suministro de un sustrato, en el presente documento en forma de una placa aislante **65** revestida parcialmente de películas metálicas **68a**, **68b** que corresponden a la etapa d) del modo de preparación principal de la invención.
- 60 La figura 6b representa la deposición por electroforesis de las nanopartículas de cátodo **63** sobre la parte metálica del sustrato **68a**. La figura 6c representa la deposición de una película de electrolito **66** sobre la parte metálica del sustrato **68a** recubierta de cátodo **63**. La figura 6d representa una vista en sección de la batería después de deposición de la película fina de ánodo.
- 65 La figura 10 representa la deposición compacta de nanopartículas de tamaños no homogéneos **2**, **17**. Un tal apilamiento puede ser obtenido directamente mediante co-deposición de una mezcla de nanopartículas de tamaños diferentes o por deposiciones sucesivas de partículas de tamaños diferentes. La figura 12a representa la vía de difusión del litio en un apilamiento compacto de partículas

impregnado de electrolito. 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 está limitada.

La figura 12b representa la evolución de la superficie de contacto entre las partículas durante la consolidación. La vía de difusión **78** puede ser asegurada en fase sólida, sin recurrir a un electrolito líquido en las porosidades.

La figura 12c representa la estructura obtenida después de densificación de una deposición compuesta que contiene una fase «fusible» **79**.

La figura 12d muestra de manera esquemática la influencia de la densificación sobre el tipo de porosidad. Este punto puede justificar el que las baterías de los inventores tengan unas porosidades inferiores a un 30 %. A este nivel, están cerradas y no pueden ser impregnadas más con electrolito.

Cuanto más baja es la porosidad mejores serán los rendimientos (Wh/l, Wh/kg) si la batería presenta capas finas.

La electroforesis permite depositar unas capas de composiciones difíciles incluso imposibles de obtener mediante el vacío; por ejemplo, en una fase mineral se pueden incorporar polímeros, o depositar compuestos de tipo espinela (LiMn_2O_4) u olivino (LiMPO_4 con $M = \text{Fe, Co, Mn, Ni} \dots$) difícilmente accesibles por deposición al vacío.

Los electrodos susceptibles de ser obtenidos con el procedimiento según la invención se distinguen de los electrodos conocidos por diversas particularidades estructurales. El electrodo es de preferencia completamente sólido, y puede presentar una composición que no puede ser obtenida por deposición al vacío. La tasa de porosidad de las capas de ánodo y/o de cátodo, expresada por la proporción de diferencia entre densidad teórica de las capas y densidad real / densidad teórica de las capas, es pequeña y puede ser inferior a un 10 % incluso a un 5 %, mientras que los procedimientos conocidos conducen a una tasa de porosidad que en general permanece superior a un 20 %.

El tamaño de los granos puede ser mucho menor que en las baterías de capas finas depositadas mediante tintas, ya que la capa depositada por electroforesis es más densa, incluso antes de la densificación.

En un modo de realización particular, el electrodo está compuesto únicamente de materiales inorgánicos los cuales no contienen ni sales de litio ni líquidos iónicos impregnados, lo que permite evitar los problemas de corrosión sobre los colectores de corriente, que entonces pueden estar los dos compuestos por aluminio, de menor coste que el cobre o la plata. En las baterías según el estado de la técnica, la utilización de aluminio a menudo no es posible o se limita al cátodo, ya sea porque su fabricación implica temperaturas demasiado elevadas con respecto al punto de fusión del aluminio o bien porque un colector de aluminio correría el riesgo de ser corroído por las sales de litio contenidas en los electrolitos y por las tensiones extremas a las cuales están sometidos los colectores en las baterías. El hecho de no usar en el seno de una misma batería más que un solo material para los colectores facilita su reciclaje.

La invención presenta numerosas ventajas. El procedimiento de fabricación de las capas de ánodo y de cátodo por electroforesis es sencillo, rápido y de bajo coste.

Además, en unos modos de realización ventajosos de la invención, la capa de electrodo no contiene materiales orgánicos ni sales de litio. En este caso, no es necesario poner en práctica el procedimiento según la invención en una atmósfera seca, contrariamente a los procedimientos según el estado de la técnica que ponen en práctica sales de litio o litio metálico, muy sensibles a la humedad. La ausencia de sales de litio corrosivas mejora la duración de la vida de la batería, disminuye el riesgo de cortocircuito interno y mejora igualmente su resistencia a la temperatura; de este modo, las baterías comprenden una capa de electrodo depositada por el procedimiento según la invención pueden experimentar una operación de soldadura por vacío, contrariamente a las baterías de iones de litio en capas finas conocidas. Por lo tanto, las baterías según la invención presentan un mejor nivel de seguridad.

50 Ejemplos

El procedimiento según la invención puede ponerse en práctica según los ejemplos que se presentan a continuación.

55 Ejemplo 1- Película de cátodo

1-. *Preparación de la suspensión coloidal de SP+*

Para obtener la suspensión de SP+ de partículas P+ de material de cátodo, se sintetiza un polvo de LiMn_2O_4 constituido por acumulación de nanopartículas. Para esto se utiliza el método de Pechini descrito en el artículo « Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase LiMn_2O_4 Cathode Materials Prepared by the Pechini Process », W. Liu, G.C. Farrington, F. Chaput, B. Dunn, J. Electrochem. Soc., vol. 143, N.º 3, 1996. Después de la etapa de calcinación a 600 °C, el polvo contiene acumulaciones cuyo tamaño está comprendido entre 50 nm y 100 nm.

Este polvo se pone a continuación en suspensión en etanol con una concentración de 20 g/l.

La suspensión de SP+ es introducida en el recipiente de un molino de bolas relleno previamente con bolas de cerámica de diámetro 0,1 mm. La trituration durante 2 horas en presencia de ácido poliacrílico que sirve de agente formador de complejos, permitió obtener una solución coloidal presentando unas partículas (D_{50}) cuyo tamaño es igual a 30 nm. El potencial zeta de la suspensión se eleva a aproximadamente 65 mV.

2- Deposición de la película de cátodo

5 Las partículas de LiMn_2O_4 contenidas en la suspensión son depositadas a continuación sobre un sustrato constituido por una lámina de cobre de 100 μm de espesor. La deposición es realizada aplicando, entre el sustrato y un contraelectrodo, los dos sumergidos en la suspensión coloidal, una tensión de 100 V hasta obtener una deposición de 4 μm de espesor. A continuación esta deposición es compactada bajo una presión de 500 MPa, se seca durante 1 hora a 90 °C antes de ser densificada por un tratamiento térmico a 500 °C, realizado durante 1 hora. La deposición así obtenida presenta una porosidad inferior a un 10 %.

Ejemplo 2 - Suspensión de partículas de cátodo y deposición de un cátodo

15 Unos polvos nanométricos de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$ como se sintetizaron describe en el ejemplo 5a que sigue a continuación. Estos nanopulvos han sido molidos y dispersados en alcohol con el fin de obtener una suspensión de 20 g/l de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$. La trituration de la dispersión ha sido realizado hasta que el tamaño de las partículas en suspensión alcance 30 nm. A continuación esta suspensión se ha diluido en un disolvente a base de cetona con el fin de obtener una suspensión de 5 g/l. Las condiciones de deposición fueron de 70 V/cm, lo que permitió obtener una deposición de aproximadamente 1 μm de espesor después de solamente varios segundos de anafosis.

Ejemplo 3 - Película de ánodo1- Preparación de la suspensión coloidal de SP-

25 En un primer momento se sintetizó un polvo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ constituido por una acumulación de partículas de tamaño nanométrico según el procedimiento descrito en el artículo « Phase-pure nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for a lithium-ion battery » de M. Kalbac *et al.*, J Solid State Electrochem (2003) 8: 2-6. La síntesis se efectúa por mezcla bajo atmósfera de argón de una solución de LiOEt a 0,9 M y de butóxido de titanio(IV) en etanol. La mezcla se realizó con la proporción estequiométrica de Li/Ti = 4:5. La solución obtenida es hidrolizada a continuación con una solución acuosa a un 4 % de polietilenglicol. La mezcla a continuación es mezclada durante 11 horas antes de ser evaporada a 40 °C hasta obtener una pasta viscosa. Después de calcinación a 500 °C, se obtiene un polvo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

30 Este polvo es a continuación puesto en suspensión de etanol con una concentración igual a 20 g/l. La suspensión es introducida en el recipiente de un molino de bolas relleno previamente con bolas de cerámica de diámetro 0,1 mm. La trituration durante 3 horas en presencia de varios mililitros de ácido poliacrílico que sirve de agente formador de complejos, permite obtener una solución coloidal que presenta unas partículas cuyo tamaño (D_{50}) es igual a aproximadamente 8 nm. El potencial zeta de la de la suspensión es igual a 60 mV.

2- Deposición de la película de ánodo

45 Las partículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ contenidas en la suspensión son depositadas a continuación en un sustrato constituido por una lámina de cobre de 100 μm de espesor. La deposición es realizada aplicando, entre el sustrato y un contraelectrodo, los dos sumergidos en la suspensión coloidal, una tensión de 200 V hasta obtener una deposición de 8 μm de espesor. A continuación esta deposición es compactada bajo una presión de 500 MPa, secada durante 1 hora a 90 °C antes de ser densificada por un tratamiento térmico a 450 °C, realizado durante 2 horas. La deposición así obtenida presenta una porosidad inferior a un 10 %.

Ejemplo 4 - Película de ánodo1. Preparación de la suspensión coloidal de SP-

55 Las nanopartículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se adquirieron en la firma Aldrich, a continuación se tritararon en alcohol etílico con una concentración de 10 g/l. Después de esta etapa de trituration- dispersión, la suspensión se pasó por ultrasonidos y a continuación se dejó decantada. Los inventores tomaron únicamente el sobrenadante de la suspensión después de la decantación con el fin de estar seguros de obtener una suspensión coloidal monodispersa de nanopartículas, sin aglomerados de tamaños superiores a 100 nm.

60 Una suspensión, así ha sido obtenida sin adiciones de estabilizante. En efecto, los inventores pudieron observar que la estabilidad de los nanocoloides dependía en gran medida del tamaño de las partículas y de sus concentraciones en la suspensión. Cuando el tamaño de las partículas se acerca a la decena de nanómetros, pueden ser estables en suspensiones sin la adición de estabilizantes. La gran superficie específica de estas partículas y su masa baja lleva a que el balance de las interacciones conduzca a que el sistema se comporte como un gas real susceptible de condensación dando lugar a un cristal coloidal. Las deposiciones electroforéticas de estas nanopartículas permiten a los inventores condensar a la superficie del sustrato esta fase denominada de cristal coloidal.

2-. Deposición de la película de ánodo

En el siguiente ejemplo, el electrodo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ha sido depositado en capa fina por electroforesis de las nanopartículas sobre un fleje de aluminio electro poli.

5 Las condiciones de deposición utilizadas fueron 10 V/cm, lo que permitió obtener una deposición compacta de aproximadamente 0,5 μm de espesor después de solamente treinta segundos de anaforesis.

La deposición a continuación se volvió a recocer a 500 °C durante 1 hora y a continuación se sometió bajo una presión de 50 MPa.

10 Una curva de voltamperometría cíclica se trazó a 0,1 V/seg. sobre este electrodo con el fin de validar sus propiedades de inserción con respecto a los iones litio. En la figura 13a se proporciona una ilustración de la curva así obtenida.

Ejemplo 5 - Síntesis de nanopartículas utilizables como materiales de ánodo o de cátodo

15

a) $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$

Un polvo de Li_2CO_3 se disolvió en pequeñas cantidades en una mezcla de ácido cítrico y de etilenglicol calentada a 70 °C. Se observa una liberación de CO_2 en cada porción añadida. La temperatura de la mezcla es llevada a 90 °C, y a continuación es añadida en cantidad estequiometría $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a esta última solución y a continuación es aumentada la temperatura de la mezcla a 140 °C hasta la obtención de una masa dura con burbujas. Esta última es pasada a continuación al horno a 250 °C hasta la obtención de un polvo. El polvo obtenido es finalmente calcinado a 800 °C durante 6 h. El polvo obtenido puede ser utilizado para preparar películas de cátodo en baterías de tipo ion Li.

25

b) LiMnPO_4

En un mortero se tritura un polvo de Li_3PO_4 y un polvo de $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en cantidad estequiométrica. El polvo triturado obtenido es colocado en un autoclave a 190 °C durante 12 h. El producto obtenido es lavado, es centrifugado y a continuación es secado a 40 °C durante una noche. El polvo obtenido puede ser utilizado para preparar películas de cátodo en baterías de tipo ion Li.

30

c) LiFePO_4

En un mortero se tritura un polvo de Li_3PO_4 y un polvo de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en cantidad estequiométrica. El polvo triturado obtenido es colocado en un autoclave a 190 °C durante 12 h. El producto obtenido es lavado, es centrifugado y a continuación es secado a 40 °C durante una noche. El polvo obtenido puede ser utilizado para preparar películas de cátodo en baterías de tipo ion Li.

35

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

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

45

REIVINDICACIONES

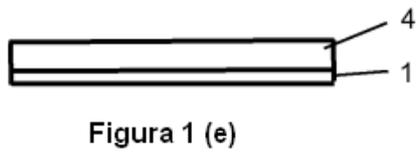
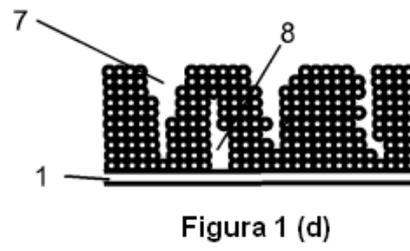
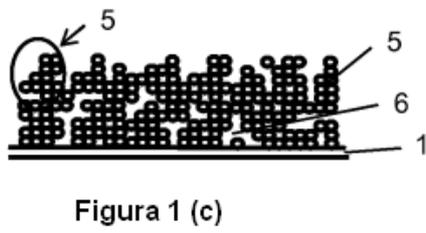
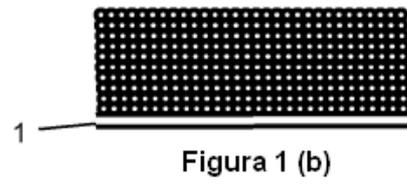
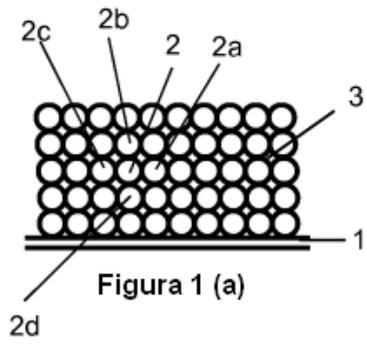
1. Procedimiento de fabricación de una capa de electrodo para una batería enteramente sólida, que comprende las etapas de:
- 5 a) Suministro de un sustrato, de preferencia conductor,
 b) Deposición de una capa de electrodo por electroforesis, a partir de una suspensión que contiene partículas de material de electrodo, sobre dicho sustrato,
 c) Secado de la capa obtenida en la etapa precedente,
 10 d) Densificación térmica de la capa de electrodo obtenida en la etapa precedente por sinterización, siendo la sinterización realizada 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 de electrodo más fusible, **caracterizado porque** el tamaño medio D_{50} de las partículas de material de electrodo es inferior a 100 nm y más preferentemente inferior o
 15 igual a 30 nm.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** comprende además una etapa de compactación mecánica de la capa secada, efectuada antes, después o simultáneamente a la etapa de sinterización, siendo dicha etapa de compactación mecánica realizada de preferencia por aplicación de una presión de compresión comprendida entre 20 y 100 MPa, de preferencia comprendida entre 40
 20 y 60 MPa.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la etapa de densificación térmica y/o mecánica es realizada al vacío o bajo atmósfera inerte.
- 25 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el sustrato es una película de aluminio.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la deposición por electroforesis es efectuada por anaforesis.
- 30 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** la capa de electrodo depositada tiene un espesor inferior a 20 μm , de preferencia inferior a aproximadamente 10 μm , e incluso más preferentemente inferior a 5 μm .
- 35 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** las nanopartículas utilizadas para la preparación de la capa de electrodo pueden ser elegidas entre uno o varios de los materiales siguientes:
- los óxidos LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ en el que x se selecciona entre Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, otras tierras raras, y en el que $0 < x < 0,1$, LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$;
 - los fosfatos LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$;
 - todas las formas litiadas de los siguientes calcogenuros: V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , TiO_yS_z , WO_yS_z , CuS , CuS_2 .
- 40 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** las nanopartículas utilizadas para la realización de la capa de electrodo pueden ser elegidos entre uno o varios de los siguientes materiales:
- (i) los oxinitruros de estaño de fórmula natural SnO_xN_y ;
 - 50 (ii) los oxinitruros mixtos de silicio y estaño de fórmula normal $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ con $a > 0$, $b > 0$, $a + b \leq 2$, $0 < y \leq 4$, $0 < z \leq 3$ también denominados SITON, y en particular $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,72}$; así como los oxinitruros bajo la forma $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ con $a > 0$, $b > 0$, $a + b \leq 2$, $0 < c < 10$, $0 < y < 24$, $0 < z < 17$; $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ y $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ con X_n al menos uno de los elementos entre F, Cl, Br, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pb.
 - 55 (iii) los nitruros de tipo Si_xN_y en particular con $x = 3$ e $y = 4$, Sn_xN_y en particular con $x = 3$ e $y = 4$, Zn_xN_y en particular con $x = 3$ e $y = 4$, $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ con $\text{M} = \text{Co}$, Ni , Cu ;
 - (iv) los óxidos SnO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$.
- 60 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** las nanopartículas conductoras electrónicas y/o conductoras de iones litio son depositadas simultáneamente en las nanopartículas de materiales de electrodo.
10. Procedimiento según la reivindicación 9 **caracterizado porque** las nanopartículas conductoras están constituidas por materiales cerámicos o vitrocerámicos escogidos de preferencia entre los
 65 siguientes compuestos:
- (i) los compuestos litiados a base de oxinitruro de litio y de fósforo denominados LiPON bajo 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 $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, e 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 de la forma $\text{Li}_i\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ con

ES 2 634 681 T3

$5x + 3y = 5$, $2u + 3v + 2w = 5 + t$, $2,9 \leq t \leq 3,3$, $0,94 \leq x \leq 0,84$, $0,094 \leq y \leq 0,26$, $3,2 \leq u \leq 3,8$, $0,133 \leq v \leq 0,46$, $0 \leq w \leq 0,2$.

- (ii) los compuestos litiados a base de oxinitruro de litio, de fósforo y de silicio denominados LiSiPON y en particular $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$;
- 5 (iii) los oxinitruros de litio de tipos LiBON, 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
- 15

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** las suspensiones de partículas de materiales de electrodo tienen un extracto seco comprendido entre 2 y 20 g/l.
- 20 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** las suspensiones de partículas de materiales de electrodo no contienen estabilizante.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** dichas suspensiones de partículas de materiales de electrodo comprenden además unas nanopartículas de materiales conductores electrónicos, y en particular grafito, y/o materiales conductores de iones litio, y en particular materiales más fusibles que los materiales de electrodo.
- 25
14. Utilización de un Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en la fabricación de baterías.
- 30
15. Capa de electrodo para una batería enteramente sólida, susceptible de ser obtenida según el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizada porque** comprende al menos una fase constituida por de materiales activos anódicos o catódicos, y al menos una fase conductora de iones litio y/o conductor electrónico, estando dichas fases cristalizadas con un tamaño de grano comprendido entre 1 y 100 nm.
- 35



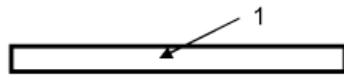


Figura 2a

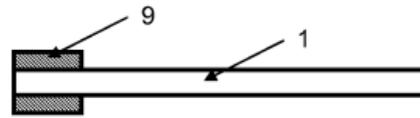


Figura 2a'

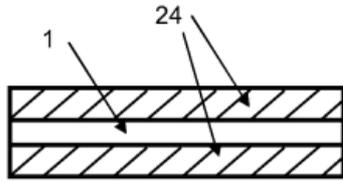


Figura 2b

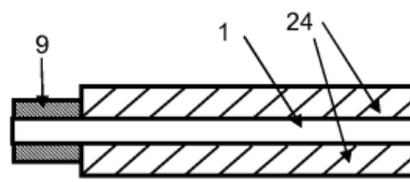


Figura 2b'

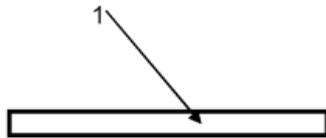


Figura 3a

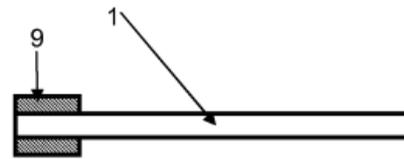


Figura 3a'

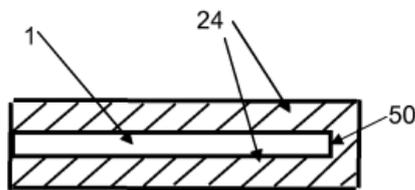


Figura 3b

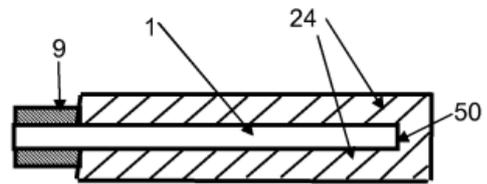


Figura 3b'

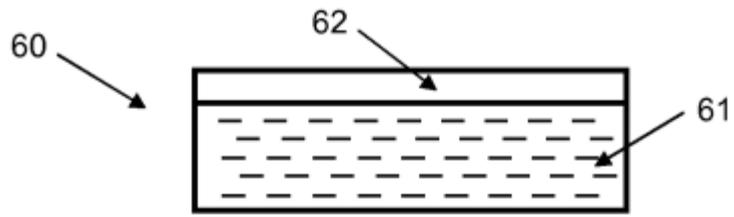


Figura 4a

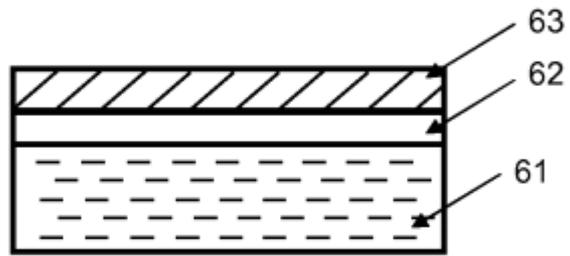


Figura 4b

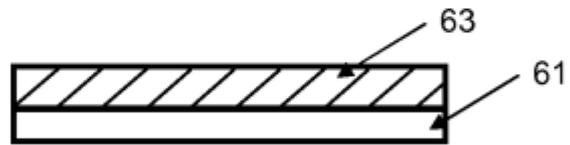


Figura 4c

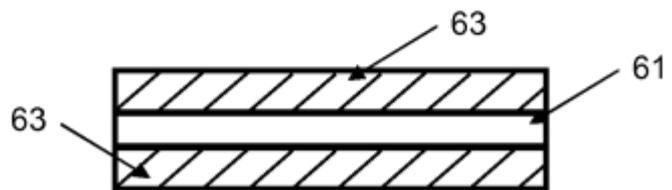


Figura 4d

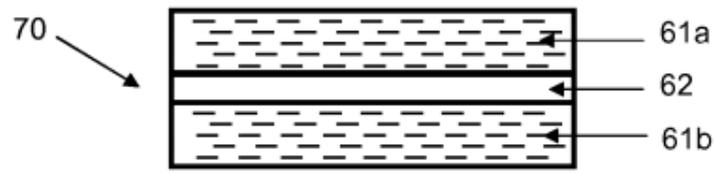


Figura 5a

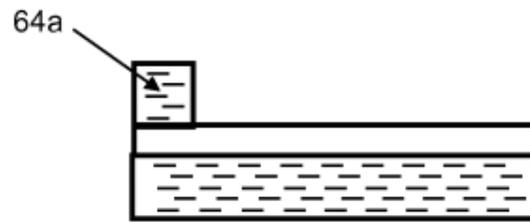


Figura 5b

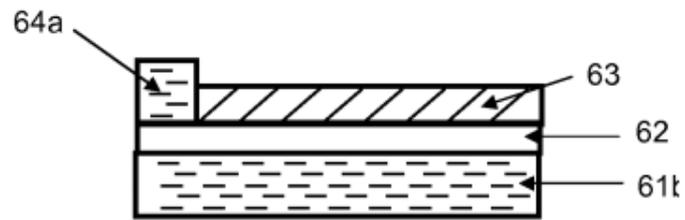


Figura 5c

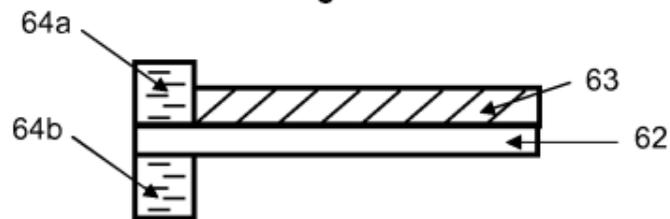


Figura 5d



Figura 5e

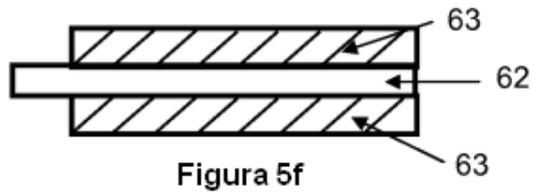


Figura 5f

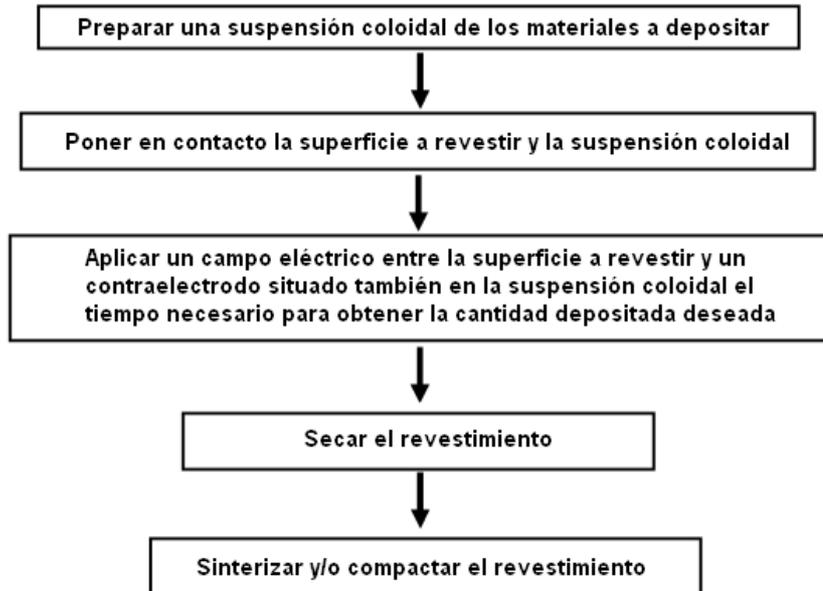
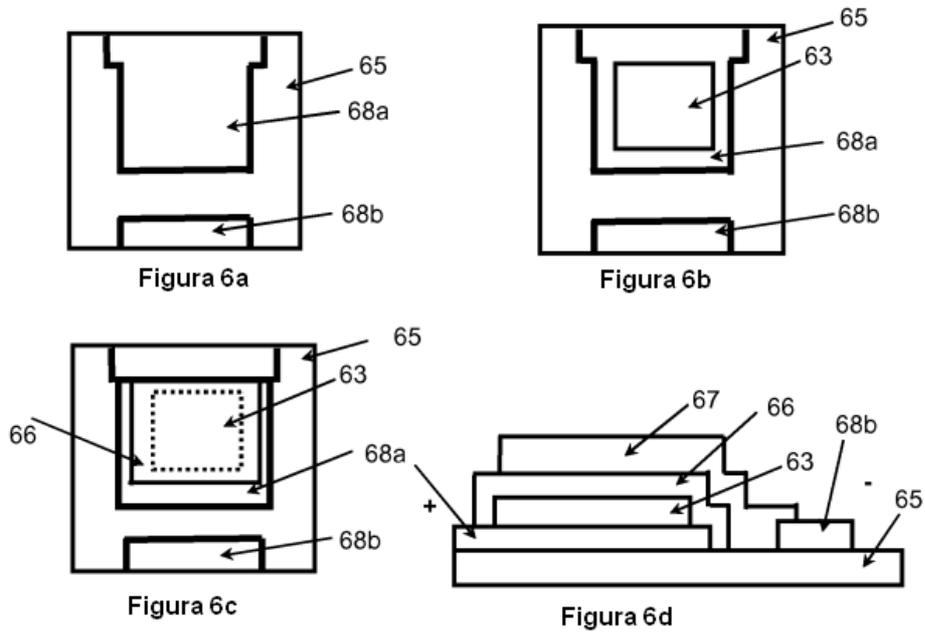


Figura 7

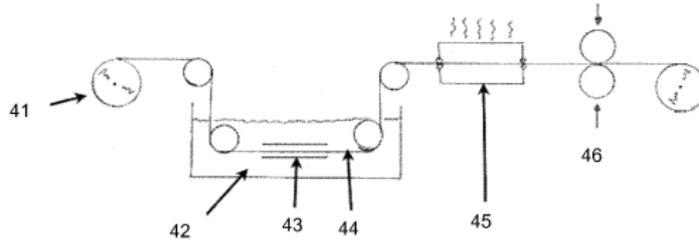


Figura 8a

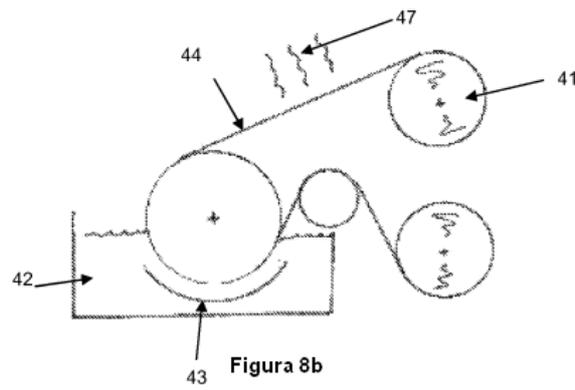


Figura 8b

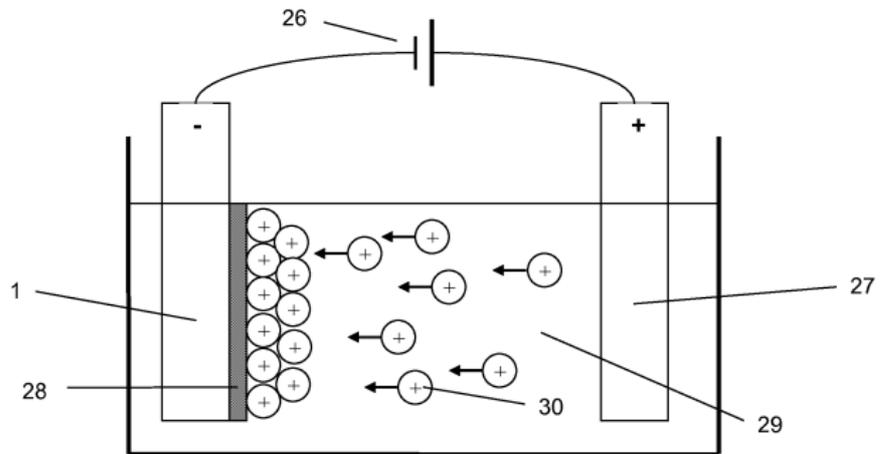


Figura 9

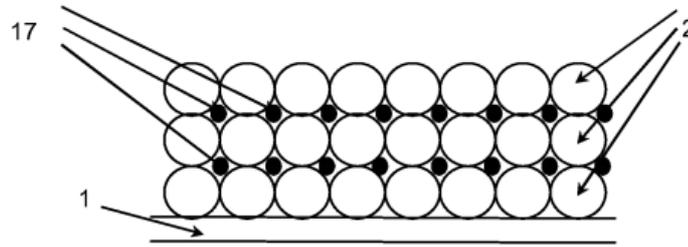


Figura 10

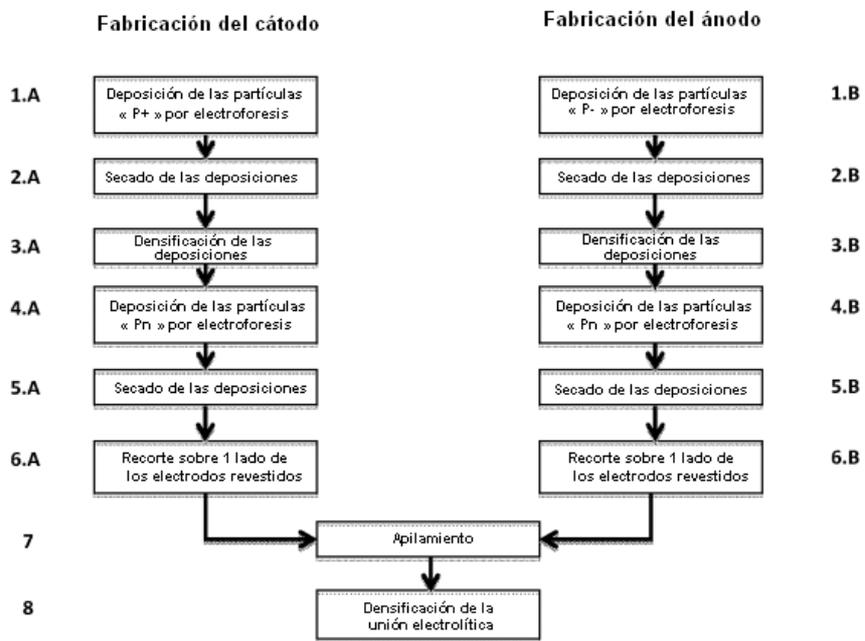


Figura 11

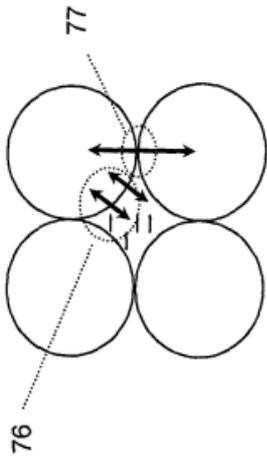


Figura 12a

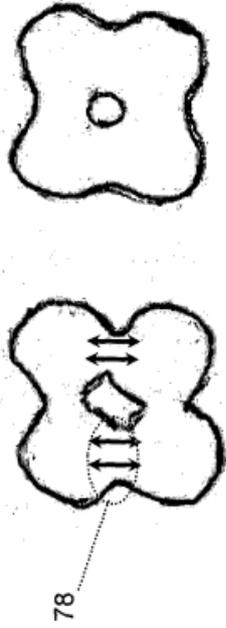


Figura 12b

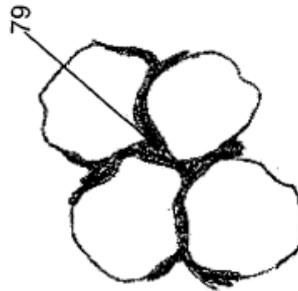


Figura 12c

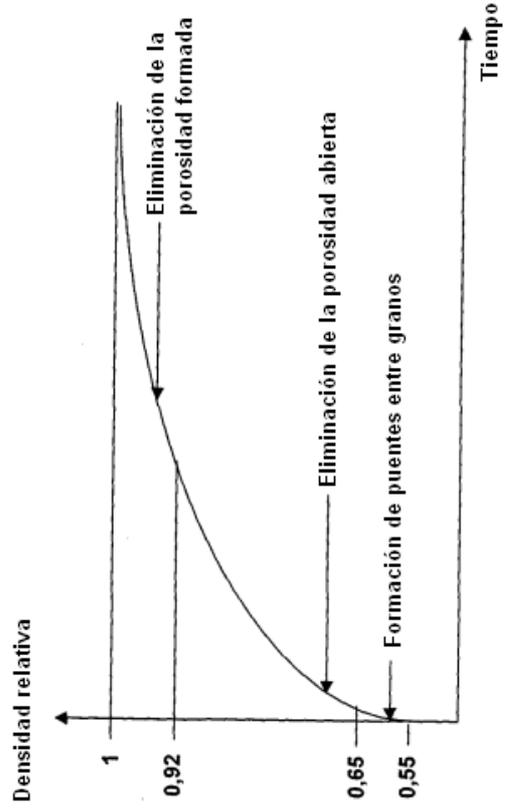


Figura 12d

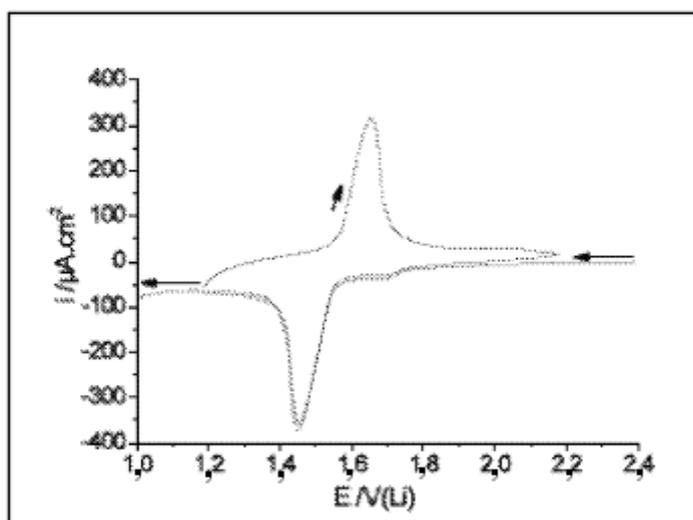


Figura 13

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

- US 6887361 B [0025]
- US 2007184345 A [0026]
- WO 2007061928 A [0026]
- US 2008286651 A [0026]
- WO 2010011569 A [0026]
- US 7790967 B [0027]
- JP 4501247 B [0028]

Bibliografía no especificada en la descripción de la patente

- Advances in Lithium-Ion Batteries. Kluwer Academic, 2002 [0004]
- **JOHN NEWMAN**. Optimization of Porosity and Thickness of a Battery Electrode by Means of a Reaction-Zone Model. *J. Electrochem. Soc.*, Janvier 1995, vol. 142 (1) [0010]
- **W. LIU ; G.C. FARRINGTON ; F. CHAPUT ; B. DUNN**. Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase LiMn₂O₄ Cathode Materials Prepared by the Pechini Process. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143 (3) [0174]
- **M. KALBAC et al.** Phase-pure nanocrystalline Li₄Ti₅O₁₂ for a lithium-ion battery. *J Solid State Electrochem*, 2003, vol. 8, 2-6 [0179]