

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 639**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04	(2006.01) H01M 10/0585	(2010.01)
H01M 10/0525	(2010.01) C25D 5/50	(2006.01)
C25D 13/02	(2006.01) H01M 4/485	(2010.01)
C25D 9/04	(2006.01) H01M 10/0562	(2010.01)
H01M 4/1391	(2010.01)	
C25D 5/10	(2006.01)	
C25D 13/22	(2006.01)	
C25D 15/00	(2006.01)	
H01M 4/139	(2010.01)	
H01M 4/66	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2012** **PCT/FR2012/052514**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2013** **WO13064779**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2012** **E 12794415 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017** **EP 2774196**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de baterías de capas delgadas enteramente sólidas**

30 Prioridad:

02.11.2011 FR 1159886

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

15.01.2018

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 2 649 639 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 BATERÍAS DE CAPAS DELGADAS ENTERAMENTE SÓLIDAS****5 Campo de la invención**

La presente invención recae en el campo de las baterías y en especial a las baterías de iones de litio. Se refiere más particularmente a las baterías de iones de litio enteramente sólidas y a un nuevo procedimiento de fabricación de tales baterías de capas delgadas.

10

Estado de la técnica

La batería ideal para la alimentación de dispositivos eléctricos autónomos (tales como teléfonos y ordenadores portátiles, herramientas portátiles, sensores autónomos) o para vehículos eléctricos de tracción debería tener una larga vida, ser capaces de almacenar a la vez grandes cantidades de energía y de potencia y no deberían presentar riesgo de sobrecalentamiento o incluso explosión.

Actualmente estos dispositivos eléctricos son alimentados esencialmente por unas baterías de iones de litio (denominadas en la presente memoria "baterías de Li-ion"), 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 producir las baterías de Li-ion.

Los modos de fabricación de las baterías de Li-ion son descritos en numerosos artículos y patentes y en la obra "Advances in Lithium-Ion Batteries" (ed. W. van Schalkwijk y B. Scrosati), publicada en 2002 (Kluwer Academic/Plenum Publishers) se ofrece una buena explicación. Los electrodos de las baterías Li-ion pueden ser fabricados usando técnicas de impresión (incluyendo revestimiento con rodillo, rasqueta, colada en cinta). Estas técnicas permiten hacer deposiciones de espesores comprendidos entre 50 y 400 μm . En función del grosor de las deposiciones de sus porosidades y del tamaño de las partículas activas, se puede modular la potencia y energía de la batería. Las tintas (o pastas) depositadas para formar los electrodos que contienen partículas de materiales activos, y también aglutinantes (orgánicos) del polvo de carbono permiten asegurar el contacto eléctrico entre las partículas, y disolventes las cuales se evaporaron en la etapa de secado de los electrodos. Para mejorar la calidad de los contactos eléctricos entre las partículas y compactar las, se realiza una etapa de calandrado sobre los electrodos. Después de esta etapa de compresión, las partículas activas de los electrodos ocupan aproximadamente el 60 % del volumen de la deposición, lo que significa que generalmente sigue siendo un 40 % de la porosidad entre las partículas. Las porosidades están rellenas con un electrolito.

Estas baterías comprenden además un separador situado entre el ánodo y el cátodo.

El separador es una película de polímero poroso de aproximadamente 20 μm de espesor. Es durante el ensamblaje final de la batería cuando el ánodo y el cátodo se pueden apilar o enrollar con el separador entre ellos, añadiéndose el electrolito. El electrolito migra a la vez en las porosidades contenidas en el separador y en los electrodos y asegura así la conducción iónica entre los electrodos. Puede ser líquido (disolvente aprótico en el cual se disuelve una sal de litio) o estar en forma de gel más o menos polimerizado impregnado con una sal de litio. Los aglutinantes utilizados en la formulación de las tintas también contribuyen al transporte de los iones de litio. Ellos están impregnados con electrolito que puede ser o bien un disolvente orgánico aprótico que contiene una sal de litio o bien un líquido iónico.

En función del grosor de las deposiciones, los tamaños y densidad de las partículas activas contenidas en la tinta, la potencia y la energía de la batería puede ser modulada. El aumento de la densidad de energía es necesariamente en detrimento de la densidad de potencia. Las células de las baterías de potencias elevadas necesitan el uso de electrodos y separadores de pequeños espesores y muy porosos, mientras que el aumento de la densidad de energía requiere por el contrario aumentar los 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 1995 demuestra los efectos respectivos de los espesores de los electrodos y de su porosidad sobre su régimen de descarga (potencia) y la densidad de energía.

Sin embargo, el aumento de la porosidad tiende a aumentar los riesgos de cortocircuitos internos en la célula de la batería. El litio metálico es susceptible de precipitar en los poros. De la misma manera, las partículas de los electrodos de tamaño muy pequeño se pueden separar del electrodo y migrar a estos poros.

60

Además, los electrolitos a base de disolventes orgánicos y sales de litio de electrolitos tienden a degradarse (oxidarse) bajo el efecto de potenciales eléctricos y/o temperaturas demasiado elevadas, trazas de humedad demasiado elevadas. Esta degradación puede ser lenta y continua durante la exposición de la célula de la batería en un entorno externo templado (envejecimiento), pero también puede llegar a ser rápido y sostenido en caso de sobrecalentamiento, o sobrecarga. La evaporación y la combustión de este electrolito pueden desencadenar una reacción violenta que puede conducir a la explosión de la célula.

65

Con el fin de reducir estos riesgos, unas películas de polímero denso conductoras de iones de litio pueden ser utilizadas como separadores. Estas películas son también más resistivas y su baja conductividad iónica debe ser compensada con un pequeño espesor a fin de no degradar el rendimiento de la batería. Las técnicas actuales para la fabricación de películas de polímero, así como sus deficientes propiedades mecánicas, no permiten presentar espesores de menos de 30 μm a 40 μm . Esto se describe por ejemplo en la solicitud de patente WO 2004/051769 (Avestor Ltd Parnetship). Para mejorar las propiedades mecánicas de las películas de polímero, se añadieron partículas de cerámica eventualmente conductoras de los iones de litio tal como se describe en la solicitud de patente EP 1 049 188 A1 (Ohara KK). Sin embargo, los espesores de las películas obtenidas son aproximadamente de 20 μm . Para reducir aún más los espesores de las películas, la solicitud de patente EP 1 424 743 A1 (Ohara KK) describe la deposición de una película de electrolito directamente sobre la superficie de los electrodos. Entre los métodos descritos, uno consiste en endurecer la superficie del electrodo con una tinta que contiene un electrolito de polímero y unas partículas de electrolito sólidas inorgánicas conductoras de iones de litio.

Además, las películas de polímeros obtenidas por estas técnicas sólo cubren las superficies de los electrodos, quedando los bordes de los electrodos restantes desnudos. En función de las tensiones mecánicas de la precisión de posicionamiento de estas películas, el aislamiento dieléctrico en los bordes de las células no es perfecto. Esto puede dar lugar a pequeñas corrientes de fuga que pueden inducir un fenómeno de auto-descarga o un cortocircuito interno en la célula.

Por otro lado, el uso de electrolitos orgánicos que contienen sales de litio limita la elección de los materiales de los electrodos pudiéndose ser utilizados, la mayoría de ellos reaccionando con potenciales fuertemente reductores u oxidantes de los ánodos y cátodos.

Se ha propuesto otro modo de realización de películas de electrolitos y electrodos. Esta consiste en depositar en vacío una película delgada de cerámica o de vitro cerámicas conductoras de iones de litio y materiales de electrodo con inserción de litio. Esta técnica permite obtener películas densas, sin porosidades, que tienen en consecuencia excelentes propiedades mecánicas que permiten evitar la aparición de cortocircuitos internos en la batería. La ausencia de porosidades permite asegurar el transporte de los iones de litio por difusión a través de la película, sin tener que recurrir a la utilización de electrolitos orgánicos basados en polímeros o disolventes que contienen sales de litio. Tales películas pueden cubrir la totalidad del electrodo, comprendiendo sus bordes.

Tales películas totalmente inorgánicas confieren excelentes rendimientos en el envejecimiento, seguridad y resistencia a la temperatura.

Por otra parte, la producción de películas delgadas densas y de calidad, con una composición química más o menos compleja, puede comprender varias fases, presenta muchas ventajas, y no solo para la fabricación de baterías de Li-ion, sino para muchas otras aplicaciones.

En cuanto a las baterías, el apilamiento sucesivo de láminas delgadas densas inorgánicas puede aumentar considerablemente el rendimiento de las baterías de Li-ion.

Se han utilizado diversas técnicas de deposición en vacío para la fabricación de capas delgadas densas en las baterías. En particular, las deposiciones de CVD (Chemical Vapor Deposition) son utilizadas para la fabricación de películas delgadas en el campo de la electrónica. Esta técnica y todas sus variantes (EVD OMCVD) permiten obtener películas de buena calidad, muy adherentes, pero la velocidad de deposición es baja del orden de 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ a 10 $\mu\text{m}/\text{h}$ y los procesos de reacción pueden requerir temperaturas elevadas, que pueden ser superiores a 600 $^{\circ}\text{C}$ y que no son compatibles con cualquier tipo de sustrato. Por otra parte, estas técnicas a menudo requieren la utilización de gas que puede ser muy corrosivo.

Las técnicas de deposición por la vía física presentan igualmente inconvenientes. Las técnicas de la "tecnología de pulverización térmica" son más adecuadas para la fabricación de deposiciones relativamente gruesas de varios cientos de micrómetros de espesor, son poco precisas y no permiten obtener películas delgadas con un espesor perfectamente homogéneo y controlado. Las técnicas de deposición PVD (Physical Vapour Deposition) incluyen varias variantes en función de los modos de pulverización. La vaporización de los compuestos a ser depositados se puede llevar a cabo por excitaciones de RF (radio frecuencia) o puede estar asistida por haz de iones (IBAD). La velocidad de deposición obtenida con estas tecnologías es del orden de 0,1 μm a 1 μm por hora. Las técnicas de deposición PVD permiten obtener deposiciones de muy buena calidad, no conteniendo casi defectos puntuales y permiten realizar las deposiciones a temperaturas relativamente bajas. Sin embargo, debido a la diferencia en la velocidad de evaporación entre los diversos elementos, es difícil depositar aleaciones complejas con tales técnicas y controlar la estequiometría de la deposición. Esta técnica está perfectamente adaptada para la producción de capas delgadas, pero si lo que se desea es aumentar el espesor de la deposición (por ejemplo, espesores superiores a 5 μm), aparecen crecimientos columnares y también es importante tener en cuenta el tiempo de deposición para una utilización industrial en el campo de las microbaterías de capas delgadas.

La deposición por PVD es la tecnología más utilizada actualmente para la fabricación de microbaterías de película

delgada. En efecto, estas aplicaciones necesitan películas libres de porosidad y otros defectos puntuales para garantizar una baja resistividad eléctrica y una buena conducción iónica necesaria para el funcionamiento de los dispositivos.

- 5 Sin embargo, las técnicas de deposición en vacío utilizadas para producir tales películas son muy costosas y difíciles de poner en práctica industrialmente en grandes superficies con una productividad elevada.

10 Otras tecnologías actualmente disponibles para la fabricación de capas delgadas comprenden unos modos de realización basados en la densificación de deposiciones compactas de partículas: Entre estas técnicas cabe citar la fabricación de deposiciones por vía de sol-gel. Esta técnica consiste en depositar sobre la superficie de un sustrato una red de polímero obtenida después de la etapa de hidrólisis, polimerización y condensación. La transición sol-gel aparece durante la evaporación del disolvente que acelera el proceso de reacción en la superficie. Esta técnica permite realizar deposiciones compactas muy delgadas. Las películas así obtenidas presentan un espesor de aproximadamente cien nanómetros. Para aumentar el espesor de la deposición, sin incurrir en el riesgo de aparición de fisuras o grietas, conviene proceder por etapas sucesivas. Por lo tanto, esta técnica plantea problemas de productividad industrial, ya que busca aumentar el espesor de la deposición.

20 Las técnicas de entintado descritas anteriormente pueden permitir realizar unas deposiciones delgadas. Sin embargo, para obtener deposiciones con un espesor entre 1 y 5 micrómetros, es necesario disponer de una tinta fluida. La fluidez de las tintas depende del contenido de los extractos sólidos, de tamaño de las partículas, la naturaleza del disolvente y de los eventuales compuestos orgánicos disueltos en esta tinta. Para la producción de las deposiciones de capas delgadas, es necesario reducir el extracto seco y no tener tamaños de partículas demasiado pequeños (tamaños superiores de cien nanómetros). Sin embargo, este aumento en la cantidad de disolvente conduce a acrecentar los riesgos de formación de fisuras, cavidades y aglomerados en la deposición durante las fases de secado. Las deposiciones se convierten en 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 porque las regiones de densidades más bajas, con porosidades localmente más débiles, se secan más rápidamente que las zonas con densidades más altas. Los efectos capilares inducidos por estas diferencias locales de nivel de secado conducirán a densidades más fuertes, incluso impregnadas para reagruparse. La densificación de estas deposiciones solo puede llevarse a cabo con la ayuda de compactación a muy fuerte presión (sobre todo más elevada cuando menor sea el tamaño de las partículas) y/o sinterización a temperaturas elevadas próximas a la temperatura de fusión del material que constituye las partículas.

35 Es necesario calentar a temperaturas muy elevadas para lograr densificar la estructura inicialmente porosa. El aumento de los niveles de temperatura es difícil de dominar si se quiere que la contracción asociada al llenado de todas estas porosidades en el espesor de la deposición no dé lugar a fisuras. Además, no todos los sustratos pueden soportar tales temperaturas, de modo que el aumento de temperatura en las técnicas actuales de deposición en fase líquida descritos anteriormente no permiten controlar con precisión el espesor de la deposición.

40 Por último, existe una última alternativa para la deposición de materiales de capas delgadas en dispositivos electroquímicos, en particular en las baterías. Esta es la deposición de partículas por electroforesis. Por ejemplo, la patente US-7.662.265 (Massachusetts Institute of Technology) describe la fabricación de dispositivos electroquímicos de capas delgadas (incluyendo las baterías) por electroforesis, en el cual uno de los electrodos (ánodo o cátodo) y el electrolito sólido, son obtenidos simultáneamente, formándose el otro electrodo previamente a la deposición electroforética. Se mencionan muchos materiales de cátodo, en particular, LiCoO_2 y LiFePO_4 , los electrolitos sólidos mencionados son unos electrolitos de polímero.

50 La patente US-6.887.361 (Universidad de California) describe un procedimiento para formar una membrana porosa de cerámica sobre un sustrato de dispositivo electroquímico en estado sólido. La deposición se lleva a cabo por electroforesis de una suspensión de partículas cerámicas en alcohol isopropílico, seguido de un secado y de una sinterización. El procedimiento es aplicable esencialmente a las células de combustible de óxido sólido (SOFC).

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

60 La patente US-7.790.967 (3G Solar Ltd) describe también 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 .

65 Algunos documentos describen la utilización de la electroforesis para la producción de determinadas partes de baterías de capas delgadas; en estos documentos, la electroforesis conduce a unas capas porosas.

La patente JP 4501247 (DENSO) describe un procedimiento de fabricación de un electrodo para una batería en la

cual una capa de un material activo esta formado por electroforesis. Más especialmente, esta patente describe un procedimiento en el cual un colector de carga es sumergido en una solución que comprende un material activo en un disolvente, siendo este procedimiento una parte de un procedimiento más general para la fabricación de un electrodo de batería. La electroforesis de dicha materia activa contenida en la solución se efectúa mediante la generación de un gradiente de potencial eléctrico en esta solución, formando la materia activa una capa de material activo en la superficie del colector y adhiriéndolo a dicha superficie del colector. Se menciona la fabricación de cátodos para las baterías de Li-ion mediante este procedimiento. Las técnicas utilizadas para producir el ánodo y el electrolito no se han indicado.

La solicitud de patente JP 2002-042792 (DENSO) describe un procedimiento de deposición de un electrolito sólido sobre un electrodo de una batería, efectuándose la deposición por electroforesis y no realizando ninguna densificación después de la deposición. Los electrolitos contemplados son esencialmente electrolitos poliméricos así como el yoduro de litio.

Objetos de la invención

Un primer objetivo de la presente invención es la fabricación de baterías de capas delgadas totalmente sólidas cuyas capas poseen una gran precisión geométrica, en particular un espesor controlado con precisión y un número muy pequeño de defectos, mediante un procedimiento que garantice una velocidad de deposición elevada y que presenten un costo de inversión y de explotación poco elevado.

Otro objetivo de la invención es fabricar baterías de capas delgadas mediante un procedimiento fácil de poner en práctica industrialmente y poco contaminante.

Aun otro objetivo más de la invención es de disponer de un procedimiento que permita producir muy simplemente capas delgadas de composiciones químicas variadas.

Otro objetivo es fabricar unas baterías que presenten a la vez una mejor densidad de potencia y una mejor densidad de energía.

Aún otro objetivo es la fabricación de unas baterías con una duración de vida mejorada que puedan soportar la exposición a temperaturas elevadas sin deteriorarse.

Estos objetivos se consiguen gracias a un procedimiento de fabricación de baterías de capas delgadas totalmente sólidas, comprendiendo dichas baterías una capa de material de ánodo ("capa de ánodo"), una capa de material de electrolito sólido ("capa de electrolito ") y una capa de material de cátodo ("capa de cátodo"), depositándose cada una de estas tres capas mediante un procedimiento de electroforesis, sabiendo que la capa de ánodo y la capa de cátodo se depositan cada una de ellas sobre un sustrato conductor, preferiblemente una película o tira de metal delgada o una película o tira de plástico metalizada o una película aislante metalizada, pudiéndose al menos uno de dichos sustratos conductores utilizar como colector de corriente y la capa de material de electrolito sólido es depositada sobre la capa de ánodo y/o cátodo, y sabiendo que dicho procedimiento comprende además al menos una etapa de apilado dichas hojas o tiras, de manera que forman al menos una batería de estructura apilada "colector/ánodo/electrolito/cátodo/colector". Ventajosamente, este procedimiento comprende además al menos una etapa de densificación para aumentar la densidad de al menos una de las capas depositadas por electroforesis, pudiéndose realizar al menos una etapa de densificación sobre el sustrato conductor provisto de al menos una capa de ánodo o al menos una capa de cátodo, pudiendo al menos una capa de ánodo o de cátodo estar recubierta opcionalmente con al menos una capa de electrolito y al menos una etapa de densificación pueda ser realizada antes del apilado y/o sobre la estructura apilada, comprendiendo la dicha al menos una etapa de densificación una etapa de compactación mecánica y/o una etapa de recocido a una temperatura T_R que preferiblemente no exceda de 0,7 veces la temperatura de fusión o descomposición (en °C) y preferiblemente no exceda de 0,5 veces (y más preferiblemente no exceda de 0,3 veces) la temperatura de fusión o de descomposición del material de ánodo, de cátodo o del electrolito con la temperatura de fusión más baja sometida a dicha etapa de recocido.

Más particularmente, estos objetivos se logran gracias a de un procedimiento de fabricación de baterías de capas delgadas completamente sólidas que comprende las etapas de:

(a) Proporcionar una primera suspensión coloidal "SP+" que contiene partículas "P+", el denominado "material de cátodo";

(b) Proporcionar una segunda suspensión coloidal "SP-" que contiene partículas "P-", el denominado "material de ánodo";

(c) Proporcionar una tercera suspensión coloidal "SPn" de partículas "Pn", los denominados "materiales de electrolito sólido" conductora;

(d) Proporcionar sustratos conductores, preferiblemente bajo la forma de una tira o una hoja;

(e) Sumergir un primer sustrato conductor en un baño de dicha suspensión SP^+ que contenga partículas P^+ de materiales de cátodo, en presencia de un contraelectrodo, seguido de la aplicación de una tensión eléctrica entre dicho primer conductor sustrato y dicho contraelectrodo para obtener una deposición electroforética que contenga partículas P^+ de materiales de cátodo sobre dicho primer sustrato de material conductor;

(f) Sumergir un segundo sustrato conductor en un baño de dicha suspensión de SP^- que contenga partículas P^- de materiales de ánodo en presencia de un contraelectrodo, seguido por la aplicación de una tensión eléctrica entre dicho segundo sustrato y dicho contraelectrodo con el fin de obtener una deposición electroforética que contenga partículas P^- de materiales de ánodo sobre dicho sustrato de material conductor;

(g) Sumergir el primer sustrato revestido en la etapa (e) y/o el segundo sustrato revestido en la etapa (f) en un baño de dicha suspensión SPn de partículas Pn de materiales de electrolito sólido en presencia de un contraelectrodo, seguido de la aplicación de una tensión eléctrica entre dicho primer y/o segundo sustrato revestido y el contraelectrodo con el fin de obtener una deposición electroforética de partículas de materiales de electrolito sólido inorgánico sobre dicho sustrato(s);

(h) Ensamblar (apilamiento) de los sustratos de cátodo y ánodo para obtener una batería.

Ventajosamente dichas partículas P^+ y/o P^- y/o Pn son unas nanopartículas.

En este procedimiento, el orden de las etapas (a), (b), (c) y (d) no importa; igualmente el orden de las etapas (e) y (f) no importa. Antes de la etapa (g), se puede cortar el sustrato.

Otro objetivo de la invención es la realización de la deposición electroforética sobre sustratos que no soportan temperaturas muy elevadas.

Este objetivo se consigue mediante un procedimiento en el cual la etapa (h) comprende una etapa de densificación mecánica y/o sinterización a baja temperatura (T_R), llevadas a cabo sucesiva o simultáneamente, o en cuya etapa (h) va seguida de una tal etapa. La temperatura T_R ventajosamente no excede los 600 °C. En algunos modos de realización, no excede de 400 °C.

La etapa llamada de densificación tiende a aumentar la densidad de al menos una de las capas depositadas por electroforesis, pudiéndose realizar esta etapa sobre el sustrato conductor dotado de al menos de una capa de ánodo o al menos de una capa de cátodo, pudiendo eventualmente dicha al menos una capa de ánodo o una capa de cátodo estar revestida de al menos una capa de electrolito antes del apilado y/o sobre la estructura apilada.

Dicha etapa de densificación comprende al menos una etapa de compactación mecánica y/o una etapa de tratamiento térmico (recocido) a una temperatura T_R que preferiblemente no exceda de 0,7 veces la temperatura de fusión o de descomposición (expresada en °C), y preferiblemente no exceda de 0,5 veces (y más preferiblemente no excede de 0,3 veces) la temperatura de fusión o de descomposición (expresada en °C) del material de ánodo, de cátodo o del electrolito con la temperatura de fusión más baja sometido a recocido. El término "temperatura de fusión" incluye aquí la temperatura de descomposición para el caso de sustancias que no tienen ningún punto de fusión. En cualquier caso, se prefiere no superar una temperatura T_R de 600 °C y en algunos modos de realización, que no exceda de 400 °C. Cuando se realizan las dos etapas, tratamiento mecánico y térmico, el tratamiento térmico puede llevarse a cabo antes o después de la compactación, o bien las dos etapas se pueden realizar simultáneamente.

Al menos una de las capas depositadas por electroforesis, y preferiblemente todas, se densifican (densificación en Inglés se llama "consolidación"). Esta densificación puede realizarse en cada sustrato antes y/o después de la deposición del electrolito, y/o después de la etapa del ensamblaje o de apilado. Muy ventajosamente, una etapa de densificación es efectuada después de la etapa de ensamblaje o de apilado con el fin de obtener una buena unión entre las capas de electrolitos (en el caso donde hay una deposición de electrolito sobre cada electrodo) o entre la capa de electrodo y el electrolito que es colocado sobre dicha capa de electrodo.

La densificación puede hacerse por un procedimiento mecánico, por ejemplo haciendo pasar entre dos rodillos, por presión, preferiblemente isostática, o por choque, o incluso por un tratamiento térmico, o bien por combinación de estos procedimientos. La densificación térmica puede estar precedida, seguida o acompañada por una o más etapas de densificación mecánica.

En un modo de realización particular, la densificación y, en particular el tratamiento térmico se lleva a cabo en vacío o bajo atmósfera inerte.

La deposición electroforética es efectuada preferiblemente con una suspensión coloidal de partículas de talla menor a 1 μm , preferiblemente menor de 100 nm, o incluso menor de 30 nm. El uso de nanopartículas, y preferiblemente

de talla inferior a 100 nm, preferiblemente inferior de 30 nm, permite obtener una alta densidad después de la densificación. Esta densidad alcanza ventajosamente el 85 %, de manera preferible 90 % y aún de manera más preferible 95 % de la densidad teórica del cuerpo sólido.

- 5 Ventajosamente, la porosidad de al menos una de las capas después de la densificación es inferior del 15 %, preferiblemente inferior del 10 % e incluso más preferiblemente inferior del 5 %.

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención, preferiblemente, el tamaño medio D_{50} de las nanopartículas de material de ánodo, de cátodo y/o de electrolito sólido es inferior a 1 μm , preferiblemente inferior a 100 nm, pero aún más preferiblemente las nanopartículas de dimensiones inferiores a 50 nm y lo más preferiblemente inferiores a 30 nm. Esto permite densificar las capas delgadas por vía térmica a una temperatura más baja.

15 Para este objetivo, son preferidas unas partículas que presenten una forma aproximadamente esférica o una forma de cubo.

El tamaño medio del grano en al menos una de las capas de ánodo, de cátodo y/o electrolito después de la densificación térmica es inferior a 1 μm ; esto aumenta la vida útil de la batería, probablemente porque el desequilibrio local de la batería disminuye. La duración del tratamiento térmico debería estar adaptada para evitar el riesgo de un crecimiento excesivo ("parasitario") de ciertos granos.

20 Otro objetivo de la invención es obtener después de la deposición electroforética, unas capas de muy fuerte compacidad exentas especialmente de cavidades, fisuras y aglomerados con el fin de facilitar la densificación a baja temperatura.

25 En ciertos modos de realizaciones, el potencial zeta de las suspensiones coloidales suministradas con SP+, SP- y/o SPn en las etapas (a), (b) y (c) es superior a 40 mV, e incluso más preferiblemente superior de 60 mV, con el fin de tener suspensiones estables que no contengan aglomerados de partículas que puedan conducir a defectos en las capas depositadas. Estas suspensiones pueden contener un estabilizante estérico o, preferiblemente, electrostático.

30 Sin embargo, son preferidas que las suspensiones que no contengan estabilizante. Las suspensiones sin estabilizantes estables tienen ventajosamente unos extractos secos comprendidos entre 2 y 20 g/l, siendo preferiblemente el tamaño de las partículas inferiores a 100 nm, e incluso más preferiblemente inferiores a 50 nm. En este caso, el potencial Zeta de la suspensión es generalmente inferior a 40 mV, y más particularmente comprendidos entre 25 y 40 mV.

35 La deposición electroforética de las nanopartículas puede ser facilitada gracias a una etapa de deposición de un compuesto destinado a reducir el potencial Zeta de las tiras conductoras antes de la etapa de deposición de las partículas, antes de la deposición de las partículas P+, P- y/o Pn.

40 Otro objetivo de la invención es la deposición de películas delgadas de composiciones químicas, muy variadas que pueden implicar varias fases con el fin de aumentar las funcionalidades de las deposiciones. Este objetivo se logra gracias al uso de la técnica de electroforesis que permite que sea fácil depositar las capas a partir de suspensiones de mezclas de partículas.

45 Otro objetivo de la invención es poder controlar con mayor precisión el espesor depositado (en un intervalo de espesor que puede ir desde unos pocos cientos de nanómetros a unas pocas decenas o cientos de micrómetros). Más específicamente, se desea disponer de un procedimiento que asegure una perfecta homogeneidad del espesor sobre toda la superficie de la deposición, incluso en sustratos rugosos o de forma no plana, así como una excelente reproducibilidad y repetibilidad a escala industrial. Por otra parte, se desea disponer de una técnica que permita la deposición constante y continua sobre los cantos de los sustratos.

50 En una realización ventajosa, el espesor de la capa de ánodo y/o de cátodo después de la densificación es inferior a 10 μm y preferiblemente inferior a 5 μm . El espesor de la capa de electrolito después de la densificación es ventajosamente inferior a 5 μm , preferiblemente inferior a 2 μm y aún más preferiblemente inferior a 1 μm .

55 Aún otro objetivo es economizar mejor la materia prima.

60 Estos objetivos se consiguen mediante la utilización de la electroforesis y por el control preciso de la corriente de deposición todo a lo largo de la deposición, sabiendo que la deposición electroforética sólo se forma sobre un sustrato suficientemente conductor.

Otro objetivo de la invención es una batería de capas delgadas enteramente sólidas que pueden ser fabricadas por el procedimiento de acuerdo con la invención; ella presenta una densidad energética superior a 250 Wh/kg y/o superior a 500 Wh/litro.

65 Todavía otro objetivo es una batería de capas delgadas constituida por varios elementos

“colector/ánodo/electrolito/cátodo/colector” apilados en forma de una estructura monobloque rígida que no contiene sal de litio en calidad de electrolito.

Aun otro objetivo es una batería susceptible de ser obtenida por el procedimiento de acuerdo con la invención, que comprende además al menos una capa de revestimiento que contiene unos elementos metálicos, o terminación, depositada sobre los cantos de los electrodos, y una película aislante protectora que recubre las otras caras de la batería, de manera que dicha película aislante protectora y dicha al menos una capa de revestimiento metálico formen una protección hermética de la batería contra el aire ambiente.

Descripción de las figuras

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

La figura 1(a) muestra de manera esquemáticamente una deposición compacta de partículas **2** sobre un sustrato **1**. Todas las partículas **2** están en contacto con sus vecinas más cercanas **2a**, **2b**, **2c**, **2d**. Las porosidades **3** están situadas entre las partículas **2**. En esta figura (y en las figuras 1(b), 1(c) y 1(d)), se ha mostrado deliberadamente un apilamiento menos denso que el apilamiento hexagonal compacto con el fin de que sean 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 se puede obtener utilizando el procedimiento de acuerdo con la invención.

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

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

La figura 1(e) ilustra una deposición densa **4** tal como la que se puede obtener por técnicas de tipo PVD; la porosidad de estas deposiciones densas es cercana al 0 %, ya que no se forman por el apilamiento de partículas.

La figura 2 ilustra de manera esquemática un apilamiento y un enrollamiento **10** de electrodos de batería entre los cuales está situado un separador **11** en las baterías del estado de la técnica. Más específicamente, cada cátodo **12** y cada ánodo **14** está conectado a su colector catódico **13** y anódico **15**, respectivamente, y cada cátodo **12** está separado de su ánodo **14** por un separador **11** que asegura la función de transporte de los iones de litio a través de sus poros impregnados con electrolito, y de aislamiento eléctrico entre los electrodos. Si el separador **11** no está bien colocado entre los electrodos **12** y **14** (por ejemplo debido a un fallo de posicionamiento, una vibración, un choque durante la fabricación), después de un corto circuito (o corriente de fuga) puede aparecer entre los electrodos **12,14** en el defecto **16** el borde de electrodos.

Las figuras 3 a 25 ilustran modos de realizaciones de la invención.

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

Las figuras 5a, 5a', 5b, 5b', 5c, 5c' muestran los productos obtenidos en diferentes etapas de una realización particular del procedimiento de acuerdo con la invención.

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

Las figuras 7a, 7a', 7b, 7b', 7c, 7c' muestran los productos obtenidos en diferentes etapas de un modo de realización particular del procedimiento de acuerdo con la invención.

Las figuras 8, 9, 10 y 11 muestran diferentes tipos de baterías obtenidas al final del procedimiento de acuerdo con la invención.

Las figuras 12 y 13 muestran cada una un modo de realización de unos recortes en una tira de electrodo.

Las figuras 14a, 14b, 14c, 14d muestran los productos obtenidos en diferentes etapas de otro modo de realización particular del procedimiento de acuerdo con la invención, en el cual el sustrato sobre el cual se depositan los electrodos es una tira de polímero metalizada.

5 Las figuras 15a, 15b, 15c, 15d, 15e, 15f muestran los productos obtenidos en diferentes etapas de otra realización particular del procedimiento de acuerdo con la invención, en el cual el sustrato sobre el cual se depositan los electrodos está constituido por tiras de polímero fotosensible, o que puede ser utilizado para lograr un ahorro, rodeando una capa metálica.

10 Las figuras 16a, 16b, 16c, 16d muestran los productos obtenidos en diferentes etapas de otro modo de realización particular del procedimiento de acuerdo con la invención, en el cual el sustrato sobre el cual se depositan los electrodos es una placa de polímero que comprende zonas metalizadas.

15 Los diagramas de la figura 17 y la figura 22 presentan unos modos de realización típicas del procedimiento de acuerdo con la invención.

Las figuras 18a y 18b representan de manera esquemática unos dispositivos para la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con la invención.

20 La figura 19 ilustra el principio de funcionamiento de la deposición electroforética

La figura 20 es una representación esquemática de una deposición de nanopartículas de dos tamaños diferentes.

25 Las figuras 21a, 21b, 21c representan unos recorridos de difusión del litio en diferentes configuraciones de conjuntos de partículas. La figura 21d muestra la evolución de la porosidad en función de la densidad de la deposición.

La figura 22 muestra las etapas de un modio de realización del procedimiento de acuerdo con la invención

30 La figura 23a es una curva de voltamperometria para una suspensión de partículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con un extracto seco de 10 g/l. La figura 23b es una curva de voltamperometria para una suspensión de partículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con un extracto seco de 2 g/l y algunas ppm de ácido cítrico.

35 La figura 24 es un diagrama de DLS que muestra la distribución del tamaño de las partículas de electrolito ($\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$) en suspensión.

La figura 25 representa una batería, tal como en la figura 11, que comprende además unos revestimientos de **protección** contra los gases atmosféricos.

40 Lista de referencias

1	Sustrato
2, 2a, 2b, 2c, 2d	Partículas
3	Poro
4	Película obtenida por deposición PVD
5	Aglomerado
6	Cavidad
7	Fisura saliente
8	Fisura no saliente
9	Máscara aislante
10	Batería según la técnica anterior
11	Separador
12	Cátodo
13	Colector de corriente catódica
14	Ánodo
15	Colector de corriente anódica
16	Defecto
17	Partículas de tamaño inferior al de las partículas 2

20	Sustrato
21	Ánodo
22, 22', 22"	Electrolito
23, 23', 23"	Borde cortado
24	Cátodo
25	Enlace entre dos capas de electrolito
26	Alimentación eléctrica, fuente de energía
27	Sustrato y contraelectrodo
28	Deposición
29	Suspensión coloidal
30	Partículas
35, 36	Contactos eléctricos, terminación
41	Dispensador
42	Suspensión coloidal
43	Contraelectrodo
44	Sustrato (fleje)
45	Horno de secado
46	Dispositivo de compactación mecánica
47	Secado del sustrato revestido con la película depositada por electroforesis
50	Placa del sustrato
60	Película metálica recubierta de resina fotosensible
61, 61a, 61b	Película de polímero
62	Capa metálica del sustrato 60
63	Capa de cátodo
64a, 64b	Ahorro
65	Sustrato aislante
66	Capa de electrolito
67	Capa de ánodo
68a, 68b	Películas metálicas sobre sustrato aislante 65
71	Tira de cátodo
72	Tira de ánodo
73	Almena
74	Placa de ánodo
75	Placa de cátodo
76	Zona de contacto superficial entre las partículas y el electrolito contenido en los poros (trayectoria de difusión de baja resistividad)
77	Zona de contacto puntual entre las partículas (la difusión del litio es limitada en este punto de contacto puntual)
78	Soldadura de las partículas durante la densificación que dieron lugar a la aparición de trayectorias de difusión en el sólido, para el transporte de cargas eléctricas (electrones e iones)
79	Fase fundible donde se han consolidado las partículas entre ellas
80	Película de polímero protector
81, 82, 83	Capas de terminación
84	Recubrimiento de la película de polímero protector por las capas de finalización.

Descripción detallada de la invención

En el marco de la presente invención, se entiende por “deposición electroforética” o “deposición de electroforesis” una capa depositada por un procedimiento de deposición de partículas cargadas eléctricamente en la superficie, previamente suspendidas en un medio líquido, sobre un sustrato conductor, donde el desplazamiento de las partículas hacia la superficie del sustrato es generado por la aplicación de un campo eléctrico entre dos electrodos colocados en la suspensión, donde uno de los electrodos constituye el sustrato conductor sobre el cual se realiza la deposición, estando el otro electrodo (“contraelectrodo”) colocado en la fase líquida. Se forma una deposición compacta de partículas sobre el sustrato, si el potencial zeta presenta un valor apropiado como se explicará a continuación.

En el marco de este documento, el tamaño de una partícula es su dimensión más grande. Por lo tanto, una “nanopartícula” es una partícula que incluye al menos una dimensión inferior a 100 nm. El “tamaño de las partículas” o “tamaño medio de las partículas” de un polvo o de un conjunto de partículas viene dado en D_{50} .

El “potencial zeta” de una suspensión se define como la diferencia de potencial existente entre el seno de la solución y el plano de corte de la partícula. Es representativo de la estabilidad de una suspensión. El plano de corte (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 deposiciones por electroforesis y se puede inferir de la movilidad electroforética. Para la medición directa del potencial zeta, existen diferentes técnicas y dispositivos comercializados. Cuando el extracto seco sólido es débil se puede medir el potencial zeta con la ayuda de un equipo de tipo Zetasizer Nano ZS de la sociedad Malvern. Este equipo mide mediante la ayuda de dispositivos ópticos las velocidades de desplazamiento de las partículas en función del campo eléctrico aplicado al mismo. 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 usando técnicas de acustoforesis, utilizando por ejemplo un dispositivo llamado “Acoustosizer” de la empresa Colloidal Dynamics. La velocidad de las partículas se mide entonces por técnicas acústicas.

Se entiende por “dispersante” se entiende un compuesto apto para estabilizar la suspensión coloidal y en particular de evitar que las partículas se aglomeren.

El procedimiento de acuerdo con la invención comprende las etapas esenciales de la deposición electroforética de partículas de los materiales de cátodo, de ánodo y de electrolito sólido. Tal procedimiento permite reducir de manera significativa la cantidad de defectos en las capas obtenidas por los procedimientos conocidos, en particular las grandes porosidades, cavidades, grietas y aglomerados; la calidad de las capas depositadas es mejor cuando la suspensión de la cual está hecha la deposición es suficientemente estable.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite la deposición de capas delgadas de electrodos y/o electrolito. Estas capas tienen un espesor generalmente inferior a 20 μm , preferiblemente inferior de aproximadamente 10 μm y aún más preferiblemente inferior a 5 μm .

El procedimiento de fabricación de baterías de capas delgadas totalmente sólidas de acuerdo con la presente invención presenta una alternativa ventajosa a las técnicas conocidas, y en particular a las técnicas de deposición PVD, lo que permite hacer deposiciones muy densas a baja temperatura sobre grandes superficies de sustrato con elevadas velocidades de deposición, espesores fácilmente controlables y de manera muy precisa (dependiendo del tamaño de partículas), sobre un amplio intervalo de espesores que pueden ir desde una décima de micrómetro a varias decenas o cientos de micrómetros, sin necesidad de provocar inversiones muy costosas en máquinas complejas y poco productivas.

Las figuras 1A a 1C ilustran las diferencias entre las porosidades 3 intraaglomerados, situadas entre las partículas 2, y que en este documento se denominan “porosidades” y las porosidades 6 entre aglomerados situadas entre los aglomerados 5 y que se denominan “cavidades” 6.

Una deposición compacta es una deposición que no contiene cavidades, ni fisuras. Sin embargo, comprende porosidades cuya tasa se expresa en porcentajes y se calcula de la manera siguiente:

$$\text{Porosidad [\%]} = [(\text{densidad del material sólido} - \text{densidad real}) / \text{densidad real}] \times 100$$

donde la “densidad real” es la densidad medida sobre la capa depositada y la densidad del material macizo es la densidad de la masa del material depositado, haciendo caso omiso de la presencia de partículas cuyo apilamiento forma una porosidad.

A continuación se describe en detalle cada una de las etapas del procedimiento de acuerdo con la invención.

Preparación de las suspensiones

Con el objetivo de tener una deposición perfectamente homogénea en espesor, sin rugosidad, y con pocos defectos

y lo más compacta posible después del procedimiento de deposición electroforética, la deposición se hace preferiblemente a partir de suspensiones coloidales $SP+$, $SP-$, SPn muy estables. La estabilidad de las suspensiones depende del tamaño de las partículas $P+$, $P-$, Pn , así como de la naturaleza del disolvente utilizado y el estabilizante utilizado para estabilizar la suspensión coloidal. La provisión de estas suspensiones coloidales corresponde a las etapas (a), (b) y (c) de un modo de realización principal del procedimiento de acuerdo con la invención.

Por " $SP+$ " se entiende una suspensión coloidal de partículas " $P+$ " que contiene 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, por " SPn " una suspensión coloidal de partículas " Pn " de materiales que permiten obtener una película de electrolito.

Para facilitar la eventual intensificación futura de la deposición y garantizar la capacidad de depositar películas delgadas con espesores y perfiles (rugosidad) muy precisos, se prefieren las suspensiones coloidales que contienen partículas de tamaño nanométrico. Estas partículas tienen preferiblemente un tamaño de partículas medio D_{50} de menos de 100 nm, y más preferiblemente (especialmente en el caso en el que la suspensión comprenda partículas de materiales de elevado punto de fusión) inferior a 30 nm. En efecto, con partículas de pequeño tamaño, la densificación de la deposición se facilita en gran medida si la deposición es compacta.

La producción de deposiciones electroforéticas 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 deposiciones que tienen una excelente compacidad, sin tener necesariamente que recurrir a prensados mecánicos e independientemente de cual sea el tamaño de las partículas depositadas.

La estabilidad de las suspensiones puede ser expresada por su potencial zeta. En el marco de la presente invención, la suspensión es considerada como estable cuando su potencial zeta es superior a 40 mV, y muy estable cuando es superior a 60 mV. Sin embargo, cuando el potencial zeta es inferior a 20 mV, se pueden producir aglomerados de partículas. Además, para garantizar la buena compacidad de la película delgada, las deposiciones se realizan en ciertos modos de realización, a partir de suspensiones coloidales que tienen un potencial zeta mayor a 40 mV, e incluso más preferiblemente 60 mV (en valor absoluto). Sin embargo, en otros modos de realización preferidos dentro del marco de la presente invención, las suspensiones tienen partículas con un bajo contenido de extractos secos y el potencial zeta es inferior a 40 mV, como se describe más adelante.

Las suspensiones coloidales destinadas a ser usadas en electroforesis comprenden un disolvente eléctricamente aislante que puede ser un disolvente orgánico o agua desionizada, o una mezcla de disolventes y de las partículas a depositar.

En una suspensión estable, las partículas no se aglomeran entre ellas para crear acumulaciones capaces de inducir cavidades, aglomerados y/o defectos importantes en la deposición. Las partículas permanecen aisladas en la suspensión.

También, en un modo de realización de la presente invención, es obtenida la estabilidad de la suspensión necesaria para obtener una deposición compacta 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 un efecto estérico. La estabilización electrostática se basa en las interacciones electrostáticas entre las cargas y se obtiene por la distribución de especies cargadas (iones) en la solución.

La estabilización electrostática es controlada por la carga superficial de las partículas; por lo tanto, puede depender del pH. La estabilización estérica utiliza polímeros, tensioactivos no iónicos o proteínas, que, cuando se añaden a la suspensión se absorben a la superficie de las partículas para causar la repulsión por saturación del espacio inter-partícula. Una combinación de dos mecanismos de estabilización también es posible. En el marco de la presente invención, se prefiere la estabilización electrostática, que es fácil de poner en práctica, es reversible, de bajo coste y facilita los posteriores procesos de consolidación.

Sin embargo, los inventores han observado que con las nanopartículas de los materiales de batería utilizados en el marco de la presente invención, es posible obtener suspensiones coloidales estables de partículas no aglomeradas entre sí y/o aglomerados de varias partículas, sin la adición de estabilizantes. Las partículas y/o aglomerados preferiblemente poseen un tamaño inferior a 100 nm, más preferiblemente inferior a 50 nm.

Estas suspensiones han sido obtenidas con un bajo contenido de extractos secos, a partir de 2 g/l y 20 g/l, preferiblemente entre 3 y 10 g/l, y más particularmente con un contenido de extractos secos de aproximadamente 4 g/l, en alcohol y acetona. Estas suspensiones coloidales estables de partículas sin adición de estabilizante, son preferidas particularmente en el marco de la presente invención.

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

depositadas de muy buena calidad.

5 En este tipo de suspensiones, las nanopartículas son cargadas negativamente y son, por tanto, compatibles con deposiciones en anaforesis. La adición de estabilizantes o cationes en la suspensión para modificar la carga superficial de las nanopartículas con el fin de hacerlas compatibles con las polarizaciones cataforéticas podría dar lugar a deposiciones contaminadas. Los estabilizantes orgánicos poco volátiles podrían conducir a aislar eléctricamente las nanopartículas, impidiendo así cualquier respuesta electroquímica.

10 Cuando se usa agua como disolvente, deben preferirse las tensiones de deposición inferiores a de 5V. En efecto, con valores superiores a 5V el agua tiene el riesgo de sufrir una electrólisis dando lugar a la producción de gas en los electrodos, lo que hace que las deposiciones sean porosas y reduciendo su adherencia al sustrato. Además, las reacciones galvánicas en medio acuoso dan lugar a la formación de cationes metálicos susceptibles de contaminar las deposiciones.

En un modo de realización preferido, las deposiciones se efectúan en fase solvantada. Así, es posible trabajar con valores de tensión más elevados, aumentando así las velocidades de deposición.

De acuerdo con la invención, las nanopartículas utilizadas para la producción de la película delgada de cátodo son escogidas preferiblemente, pero no exhaustivamente, entre uno o más de los materiales Mx siguientes:

- (i) los óxidos LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ (donde X se selecciona entre Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, otras tierras raras y donde $0 < x < 0,1$), LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$;
- (ii) los fosfatos LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$;
- (iii) 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 .

De acuerdo con la invención, las nanopartículas utilizadas para la producción de la película delgada de ánodo son seleccionadas preferiblemente, pero no exhaustivamente, entre uno o varios de los materiales siguientes:

- (i) los oxinitruros de estaño (de fórmula típica SnO_xN_y);
- (ii) los oxinitruros mixtos de silicio y de estaño (de fórmula típica $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ con $a > 0$, $b > 0$, $a+b \leq 2$, $0 < y \leq 4$, $0 < z \leq 3$) (llamados también SiTON) y en particular el $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,72}$, así como los oxinitruros bajo la forma de $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ 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 $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ siendo X_n al menos uno de los elementos seleccionados 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 $x=3$ y $y=4$), Sn_xN_y (en particular con $x=3$ y $y=4$), Zn_xN_y (en particular con $x=3$ y $y=4$), $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (con $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$);
- (iv) los óxidos SnO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$.

Para la producción del ánodo o del cátodo, pueden añadirse a los materiales mencionados anteriormente nanopartículas de materiales conductores electrónicos y, en particular, grafito y/o nanopartículas de materiales conductores de iones de litio, del tipo usados para realizar las películas de electrolito. En efecto, ciertos materiales de electrodo son malos conductores iónicos y eléctricos y, por lo tanto, cuando los espesores depositados son superiores a de 0,5 μm , el electrodo puede ser demasiado resistivo y ya no funciona más. O los espesores de 1 a 10 μm son generalmente deseables para los electrodos, con el fin de tener baterías con buenas densidades de energía. En este caso, es necesario llevar a cabo una co-deposición de partículas de materiales de electrodo y de partículas conductoras (iónicas y/o eléctricas).

El electrolito debe ser un buen conductor iónico pero igualmente un aislante eléctrico. De acuerdo con la invención, las nanopartículas utilizadas para la producción de la película delgada de electrolito son seleccionadas preferiblemente entre uno o varios de los materiales Mx siguientes:

- (i) los compuestos litiados a base de oxinitruro de litio y de fósforo (llamados LiPON) bajo la 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 el $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, aunque igualmente todas las variantes en la forma de $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ con $2x+3y+2z = 5-w$ y $3,2 \leq x \leq 3,8$, $0,13 \leq y \leq 0,4$, $0 \leq z \leq 0,2$, $2,9 \leq w \leq 3,3$ o bajo la forma de $\text{Li}_p\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ 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 (llamados LiSiPON), y, en particular el $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$;
- (iii) los oxinitruros de litio de los tipos LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, tio-LiSiCON, LiPONB (donde 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 , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (donde $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{y/o Hf}$, y donde $0 < x < 1$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (donde $0 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y \leq 1$), $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ (donde $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1,0$; $0 \leq z \leq 0,6$), y en particular las formulaciones $4,9\text{LiI}-34,1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_3$, $0,30\text{Li}_2\text{S}-0,26\text{B}_2\text{S}_3-0,44\text{LiI}$, $60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$, $0,02\text{Li}_3\text{PO}_4-0,98(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2)$, $2(\text{Li}_{1,4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12})-\text{AlPO}_4$, $0,7\text{Li}_2\text{S}-0,3\text{P}_2\text{S}_5$.

Una vez que se ha definido la composición química objetivo deseada, es decir, la naturaleza del polvo o de las mezclas de polvos, las nanopartículas son disueltas en una fase líquida apropiada. En algunos modos de realización, se añade un estabilizante para obtener una suspensión en la que el potencial zeta es preferiblemente superior a 40 mV, y más preferiblemente superior a 60 mV.

Sin embargo, de manera ventajosa, se utilizan unas suspensiones que no

contienen estabilizantes, y en particular suspensiones que presentan un bajo contenido de extractos secos (generalmente menos de 20 g/l, y preferiblemente menos de 10 g/l), y en particular suspensiones que contienen partículas con un tamaño inferior a 100 nm, y preferiblemente inferior a 50 nm. En este caso el potencial Zeta de la suspensión está generalmente comprendido entre 25 y 40 mV.

Por ejemplo, los disolventes utilizados pueden estar basados en cetona, alcohol o una mezcla de ambos.

Entre los estabilizantes estéricos susceptibles de ser utilizados pueden mencionarse particularmente la polietilenimina (PEI), el ácido poliacrílico (PAA), el ácido cítrico, la nitrocelulosa siempre que sean solubles en el disolvente orgánico seleccionado.

5 Las estabilizaciones electrostáticas pueden ser realizadas mediante la adición de yoduro, adiciones de ácidos o bases. La acidificación o basificación de la solución puede llevarse a cabo mediante la adición de trazas de agua y de ácidos cuando la suspensión se lleva a cabo en fase disolvente.

10 La conductividad eléctrica de la suspensión puede ser controlada para obtener un gradiente de potencial importante entre dos electrodos, sin ningún riesgo de ruptura dieléctrica. Preferiblemente, la conductividad de la suspensión coloidal está comprendida entre 1 y 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Los ácidos y las bases fuertes se pueden añadir en pequeñas cantidades para controlar la conductividad de la suspensión y cargar las superficies de las partículas.

15 Para obtener una suspensión estable, con partículas de tamaño nanométrico sin aglomerados, puede ser necesario para realizar una etapa de trituración y/o dispersión de polvos, antes de suspender 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 para reducir la dispersión de tamaño. También igualmente se pueden poner en práctica ultrasonidos para ayudar a la desaglomeración y a la suspensión de las partículas.

20 Los defectos creados en las partículas durante las etapas de molienda y dispersión son también susceptibles de disminuir la temperatura de densificación, así como la realización de compresiones mecánicas.

Deposición de las capas

25 De acuerdo con la invención, todas las capas de la batería (es decir el ánodo, el electrolito sólido y el cátodo) se depositan por electroforesis, (etapas (e), (f)), de uno de los modos principales realizaciones del procedimiento de acuerdo con la invención, véase también la figura 22, las etapas 1.A, 1.B, 4.1 y 4.B para otro modo de realización de la invención). La deposición electroforética de las partículas se efectúa mediante la aplicación de un campo eléctrico entre el sustrato sobre el cual se lleva a cabo la deposición y un contraelectrodo, lo que permite poner en movimiento las partículas cargadas de la suspensión coloidal y depositarlas en el sustrato. La ausencia de aglutinantes y de otros disolventes depositados sobre la superficie con las partículas, permite obtener deposiciones muy compactas. La compacidad obtenida gracias ala deposición electroforética, y la ausencia de compuestos orgánicos en una gran cantidad en la deposición permite limitar o incluso evitar los riesgos de grietas o la aparición de otros defectos en la deposición durante las etapas de secado.

35 Por otra parte, el hecho de que la deposición obtenida por electroforesis no contenga aglutinantes u otros compuestos orgánicos, permite que el procedimiento de acuerdo con la presente invención no requiera etapas de combustión, o de evaporación de los compuestos corrosivos o nocivos. Así, la presente invención cumple bien con las mayores limitaciones económicas y ambientales impuestas para reducir las emisiones a la atmósfera.

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

45 La figura 19 ilustra el principio de funcionamiento de las deposiciones por electroforesis.

El inventor ha encontrado que esta técnica permite realizar unas deposiciones sobre superficie muy grandes con una excelente homogeneidad (siempre que las concentraciones de partículas y los campos eléctricos sean homogéneos sobre la superficie del sustrato). También se presta bien a un proceso continuo en una tira, es decir, el sustrato es ventajosamente una tira; durante la deposición electroforética, la tira está ventajosamente inmóvil en relación con la fase líquida.

55 El sustrato puede ser una hoja o una tira que presenta una superficie conductora o unos elementos conductores, por ejemplo, unas zonas conductoras; su aprovisionamiento representa la etapa (d) de un modo de realización principal del procedimiento de acuerdo con la invención. Por ejemplo, se puede utilizar un fleje de cobre o aluminio, de un espesor que puede ser por ejemplo de 6 μm , o una banda polimérica que presenta una deposición de superficie eléctricamente conductora.

60 Ventajosamente, el sustrato es una hoja delgada de aluminio. De hecho, los sustratos de aluminio son compatibles con los procedimientos anafóricos de deposición, a diferencia de algunos otros metales y en particular del cobre, que tiende a disolverse en la polarización anódica. Esta disolución en superficie de las tiras de cobre no permite crear una base de agarre estable para las deposiciones de electrodo. Ahora, los inventores han descubierto que con las nanopartículas de los materiales de batería, era posible obtener suspensiones coloidales de partículas monodispersas, sin añadir estabilizantes, pero que estas nanopartículas estaban siempre cargadas negativamente y, por lo tanto, eran compatibles con deposiciones en anaforesis. Estas suspensiones se obtuvieron con un bajo

contenido de sólidos, del orden de 4 g/l, en un disolvente orgánico de tipo alcohol (por ejemplo etanol) y/o cetona (por ejemplo acetona).

El sustrato se puede preparar por ejemplo de la manera siguiente: se suministra un fleje de aluminio de un espesor comprendido entre 5 y 20 μm y preferiblemente del orden de 15 μm . El fleje es colocado a continuación de manera que se mantiene "plano". La superficie del fleje de aluminio se ha limpiado preferentemente, por ejemplo por inmersión en un baño de limpieza. Esta limpieza se puede realizar por ejemplo mediante inmersiones en un baño de lavado de tecnología NGL con ultrasonidos, seguido de aclarado con agua destilada.

El fleje es tratado con electropulido con el fin de reducir su espesor, y/o suprimir las rugosidades y/o las microrrugosidades de la superficie. Este tratamiento de electropulido puede ser realizado en una solución que tiene la siguiente composición química: 80 % de etanol absoluto, 13,8 % de agua destilada, 6,2 % de ácido perclórico al 70 %. La tensión aplicada es del orden de 15V. Si es necesario, el baño de tratamiento puede ser enfriado para evitar los sobrecalentamientos asociados a las fuertes densidades de corriente.

Para una superficie de mejor calidad, se pueden utilizar otras formulaciones de baño, como por ejemplo, baños a base de soluciones de tipo EPS 1250 o EPS 1300 de EP-Systems.

Después del tratamiento de electropulido, la superficie es enjuagada con agua destilada. El espesor del fleje al final de este tratamiento está generalmente comprendido entre 1 y 10 μm .

Este fleje se usa ventajosamente como sustrato de ánodo y como sustrato de cátodo en el procedimiento de acuerdo con la invención.

Opcionalmente, se puede realizar directamente un tratamiento de niquelado sobre la superficie del fleje justo después de su tratamiento de electropulido. Este tratamiento se puede realizar de diferentes maneras, ya sea por deposición electroquímica o por inmersión en una solución que contiene sales de níquel, o ambas sucesivamente. A título de ejemplo, la electrodeposición puede llevarse a cabo en un baño de la siguiente composición: sulfamato de níquel 300 g/l, H_3BO_3 a 30 g/l, NiCl_2 a 30 g/l. El niquelado se lleva a cabo sobre el fleje de aluminio cuya superficie ha sido activada de antemano por electropulido a una densidad de corriente de aproximadamente 2 A/dm², utilizando un contraelectrodo de níquel. Este tratamiento de niquelado permite evitar la formación de una capa de óxido en la superficie de aluminio y mejorar la calidad de los contactos eléctricos y la adherencias de las deposiciones.

El espesor de cada una de las capas de cátodo y de ánodo está preferiblemente comprendido entre 2 μm y 10 μm . El espesor de la capa de electrolito es preferentemente inferior a 2 μm .

Después de la deposición de la capa y antes de cualquier etapa de tratamiento térmico de sinterización, se puede efectuar una etapa de densificación mecánica (por ejemplo, por prensado) con el fin de compactar adicionalmente las partículas y provocar las deformaciones de las partículas lo cual facilitará aún más la densificación.

Sin embargo se prefiere en otros modos de realización llevar a cabo el tratamiento térmico antes de la etapa de densificación posterior.

La deposición electroforética puede ser puesta en práctica en un procedimiento de tipo "batch"(estático) o en un proceso continuo. Las figuras 18a y 18b ilustran diferentes modos de realización de deposiciones por electroforesis para realizar tanto en tiras delgadas como en unos revestimientos sobre el 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 supervisar y controlar con precisión los espesores depositados. Cuando las capas depositadas son aislantes, en función de su espesor, pueden afectar al valor del campo eléctrico, también en este caso se prefiere un modo de deposición de corriente controlada. En función de la resistividad de la interfaz, el valor del campo eléctrico es modificado.

La figura 18a muestra de manera esquemática una instalación para poner en práctica el procedimiento de acuerdo con la invención. La fuente de alimentación eléctrica situada entre los contraelectrodos **43** y el sustrato conductor **44** no está representada. Se aplica un campo eléctrico entre los dos contraelectrodos **43** y el sustrato **44** 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 se desenrolla de una desbobinadora **41**. Después de la deposición es secada la capa depositada en un horno de secado **45** y a continuación se consolida por compactación mecánica con ayuda de un medio de compactación **46** apropiado. La compactación puede llevarse a cabo bajo atmósfera controlada y para temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y la temperatura de fusión de los materiales depositados.

La representación de la figura 18a es interesante para la fabricación de deposiciones de materiales activos sobre

unos colectores de corriente que sirvan para la producción de electrodos de batería. Sin embargo, se puede limitar a revestir sólo una cara del sustrato. También, la Figura 18b representa un dispositivo para la fabricación de un revestimiento sobre una sólo cara conductora, sin densificación mecánica.

- 5 Además, esta técnica de deposición permite un revestimiento perfecto de la superficie independientemente de su geometría, sin la presencia de defectos de aspereza. Por lo tanto, permite en consecuencia garantizar las propiedades dieléctricas de la deposición.

10 La ausencia de contactos mecánicos permite realizar estas deposiciones sobre superficies extremadamente grandes. En efecto, con unas técnicas de deposición conocidas, tales como el revestimiento con rodillo, rasqueta etc. es difícil garantizar una perfecta homogeneidad de espesor sobre los sustratos de gran tamaño, lo que significa que las líneas de revestimiento son a menudo limitadas en cuanto a su anchura. A título de ejemplo, cuando se desea producir deposiciones de baterías de Li-ion de potencia, o dicho de otro modo, deposiciones de espesores delgados, el ancho máximo de la banda es de aproximadamente 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 anterior.

15 Cuando los materiales poco o nada eléctricamente conductores se depositan en la superficie de un sustrato, las eventuales zona menos revestidas son más conductoras y de ese modo concentran localmente una mayor velocidad de deposición que tiende a compensar o a eliminar el defecto. Las deposiciones obtenidas son por lo tanto de una calidad intrínsecamente excelente, con pocos defectos y muy homogéneas.

El diagrama de la Figura 17 presenta un modo de realización típica del procedimiento de acuerdo con la invención:

25 1ª Etapa: Preparación de las suspensiones. En una primera etapa utilizamos los polvos de la composición química de revestimiento (de la capa delgada) deseada.

30 2ª Etapa: Inmersión de un sustrato metálico en la suspensión coloidal. La suspensión coloidal puede recubrir toda la superficie del sustrato. En un modo de realización particular, puede aplicarse una máscara sobre la superficie del sustrato con el fin de limitar la superficie en contacto con la suspensión y en consecuencia reducir la superficie de deposición.

35 3ª Etapa: Aplicación de un campo eléctrico entre el sustrato y un contraelectrodo situado en la suspensión coloidal. Este campo eléctrico puede ser constante y/o variable (alterno). El sentido medio del campo eléctrico, es decir, el potencial aplicado a los electrodos se adapta a la carga de la partícula a depositarse (cataforesis o anaforesis).

40 4ª Etapa: Las condiciones de secado dependen del espesor depositado así como y de la naturaleza del disolvente.

5ª Etapa: Densificación de la deposición.

Densificación de la deposición

45 Ventajosamente, las capas depositadas se densifican con el fin de reducir al mínimo las cavidades, poros, fisuras y otros defectos de compacidad. Esta etapa de densificación de la deposición puede ser realizada:

- 50 – por un medio mecánico, en particular por compresión isostática. La presión aplicada es preferiblemente comprendida entre 30 y 100 MPa; un valor del orden de 50 MPa da muy buenos resultados; en otros modos de realización la presión aplicada es superior a 250 MPa, o incluso superior a de 400 MPa.
- por tratamiento térmico. La temperatura depende en gran medida de la composición química de los polvos depositados. Dependiendo de la naturaleza de los materiales depositados, puede ser útil también mantener una atmósfera controlada para evitar la oxidación del revestimiento;
- 55 – por una combinación de medios térmicos y mecánicos, en particular, por sinterización a presión.

60 El sustrato de las capas delgadas de las baterías está compuesto de un material eléctricamente conductor 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 el riesgo de la oxidación y el deterioro de las propiedades de la superficie. La reducción de la oxidación de la superficie es particularmente beneficioso para reducir las resistencias de contacto eléctrico, punto esencial para el funcionamiento de los dispositivos de almacenamiento y/o producción de energía.

65 La obtención de capas electroforéticas de muy buena calidad tal como se describió anteriormente, y en particular en capas compactas, permite reducir la duración y la temperatura de los tratamientos térmicos y limitar la restricción de

estos tratamientos y obtener una estructura nanocristalina homogénea. Esto contribuye a la obtención de capas densas y sin defectos.

El inventor ha constatado que además de disminuir el tamaño de las partículas depositadas, se puede disminuir la temperatura del tratamiento térmico. Por tanto, es posible realizar las deposiciones de capas delgadas o relativamente gruesas, con porcentajes de porosidad de menos de 5 % o incluso 2 % sin la necesidad de recurrir a unas altas temperaturas y/o duraciones de tratamientos térmicos importantes. Además, esta tecnología de compactación de deposiciones a bajas temperaturas reduce considerablemente el riesgo de contracción. Además, ya no es necesario tener que recurrir a los ciclos de tratamiento térmico muy complejos y costosos para consolidar las deposiciones cerámicas de las películas de electrodos y del electrolito de las baterías.

Durante la fase de densificación mecánica y/o térmica, puede ser ventajoso trabajar al vacío o en una atmósfera inerte con el fin de evitar la aparición de contaminación en las superficies de las partículas que podrían dañar al mecanismo de densificación de las partículas entre si.

Para tamaños de partículas tales como aquellas utilizadas en el procedimiento de acuerdo con la invención es el aumento de las energías de superficie lo que se convierte en la principal fuerza motriz de la densificación por tratamiento térmico; esto se traduce en una fuerte caída de las temperaturas de densificación cuando el tamaño de partícula disminuye. Sin embargo, para que esta reducción de las temperaturas de consolidación sea eficaz, puede ser necesario que las partículas se compacten primero mecánicamente y/o se depositen en un apilado compacto. En este caso, la multiplicación de los contactos mecánicos entre estas partículas permite facilitar los procesos de difusión al inicio de la densificación. También, para compactar las deposiciones, generalmente se aplican prensados. Esta técnica de compactación por prensado (calandrado) se adapta bien a las deposiciones constituidas por partículas de tamaños micrométricos o superiores.

La presencia de aglomerados, cavidades inter-aglomerados igualmente influye en la densificación. Cuando aumenta su tamaño, más aumenta la distancia de difusión y más se eleva la temperatura de densificación para obtener una buena densificación.

Por lo tanto, con unas nanopartículas electroforéticamente depositadas se puede aproximar a la densidad geométrica teórica de un apilamiento compacto de esferas (74 %), sin una etapa de compactación mecánica.

Tal resultado no es posible mediante las técnicas de entintado. La deposición de nanopartículas mediante la técnica de tinta mencionada anteriormente es muy difícil de realizar con capa fina ya que la disminución del tamaño de las partículas conduce a un aumento de la viscosidad de las suspensiones. Es por lo tanto necesario reducir el contenido de sólidos mediante el aumento de la proporción de disolvente; se observa entonces que la eliminación de una gran cantidad de disolvente de las capas acumuladas hace crecer el número de poros y cavidades que serán prácticamente imposibles de colmar sin recurrir a altas temperaturas y/o presiones extremas.

La fuerte compacidad de la deposición obtenida por electroforesis, y la pequeña cantidad de disolvente que se evapora reduce 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 por un tratamiento térmico (a veces denominado en este contexto: "sinterización"). La densificación de la deposición puede así llevarse a cabo a temperaturas que no exceden de $0,7T_f$ ó $0,5T_f$ o $0,3T_f$ donde T_f es la temperatura de fusión o descomposición (en °C) del material sólido de la composición química idéntica a la de la partícula depositada. Cuando se co-depositan varias partículas, se considera la más fundible de las dos. Para reducir aún más esta temperatura de densificación, es posible igualmente aplicar una compresión mecánica en esta deposición con el fin de aumentar ventajosamente su compacidad, y/o crear defectos puntuales que ayudarán a acelerar los procesos de densificación para la obtención de capas delgadas sin porosidades.

Un tal proceso de fabricación de capas delgadas puede ser utilizado directamente en sustratos tales como flejes de aluminio, que tienen temperaturas de fusión bajas.

Las nanopartículas son muy sensibles a la contaminación de las superficies, es preferible llevar a cabo estos tratamientos de consolidación en vacío o bien en atmósfera inerte.

La figura 22 muestra de manera esquemática las etapas de fabricación de una batería de acuerdo con la invención mediante un modo de realización del procedimiento de acuerdo con la invención; el producto obtenido en cada etapa se muestra de manera esquemática en las figuras 3(a) a 3(d) y 4. En las etapas 1.A y 1.B se deposita electroforéticamente una película de cátodo **24** y de ánodo **21**, respectivamente, sobre el sustrato conductor **20**. Como se muestra en la Figura 3 (a) para el ánodo **21**, esta deposición se puede ser efectuada en ambas caras del sustrato conductor. En las etapas 2.A y 2.B se seca la película depositada por electroforesis. En las etapas 3.A y 3.B se densifica por medio mecánico y/o térmico. Esta densificación mecánica permite obtener una densidad mayor de 90 % de la densidad teórica del cuerpo sólido, o incluso mayor del 95 %. El secado se puede realizar antes o después de la densificación mecánica.

En esta etapa, es importante recordar que con las técnicas electroforéticas, es posible obtener deposiciones que

presentan una muy buena compacidad de partida. Por lo tanto, una deposición de este tipo tiene sólo una pequeña limitación durante la densificación y por lo tanto en las películas hay pocos o ningún defecto, incluso cuando se realizan en superficies grandes y con grandes espesores. Además, esta etapa de densificación se hará más fácilmente a baja temperatura durante un corto tiempo, la película de partida será compacta, con partículas de dimensiones pequeñas. Para incrementar ventajosamente la compacidad antes de la sinterización, es ventajoso utilizar partículas de tamaño pequeño (<30 nm) y/o de formas paralelepípedicas.

En las etapas 4.A y 4.B se deposita sobre el ánodo **21** y el cátodo **24**, respectivamente, la película de electrolito **22**. Su espesor puede ser del orden de 1 µm. Esta deposición también cubre los bordes (es decir los cantos) de los electrodos, como se muestra de manera esquemática en la Figura 3(b), o como se ve también en la Figura 12b. Este aislamiento de los bordes evita tanto el riesgo de un cortocircuito como el riesgo de corrientes de fuga. En las etapas 5.A y 5.B bis se seca esta deposición de electrolito.

En las etapas 6.A y 6.B se corta uno de los bordes de los electrodos, como se muestra en la Figura 12. Ventajosamente, cortando el borde unido a la tira con el fin de dejar tres aristas revestidas del electrolito sobre el canto. Al ser este electrolito un dieléctrico, permitirá en la siguiente etapa de apilamiento que no aparezcan los contactos anódicos a un lado de la célula, respectivamente catódicos en el otro, con el fin de producir ensamblajes en paralelo de los elementos de la batería con el fin de constituir una célula de batería de mayor capacidad. La figura 3(c) muestra esquemáticamente dicha sección de células después del corte: el sustrato **20** se revistió (aquí sobre las dos caras) de una película de cátodo **21** y se cortó en un canto **23**. En la etapa 7 se llevó a cabo el apilado de manera que sobre dos lados opuestos del apilamiento se encuentran alternativamente una sucesión de bordes **23'** ánodo **21** cortado y bordes de cátodo **24** revestido de electrolito **22**. La figura 4 muestra un apilamiento de dos sustratos **20**, uno de los cuales lleva sobre las dos caras una película de ánodo **21**, la otra una película de cátodo **24**, estando las dos caras de la película de electrolito **22'**, **22''** dispuestas la una sobre la otra para formar una interfaz común **25**. En la etapa 8 este apilado puede ser densificado con el fin de obtener una buena unión ("soldadura") entre las dos caras **22'**, **22''** de la capa de electrolito **22**. Si la temperatura de fusión de las capas de ánodo y cátodo es significativamente superior a la de la capa de electrolito, es preferible llevar a cabo la densificación térmica de las capas de ánodo y cátodo por separado antes del apilado y después de efectuar una densificación térmica del apilado para densificar la capa de electrolito.

Una vez realizado el apilado, se añaden las terminaciones (contactos eléctricos) **35**, **36** al nivel donde los colectores de corriente catódicos, respectivamente anódicos, están expuestos (no revestidos de electrolito aislante). Estas zonas de contacto pueden estar en lados opuestos del apilado para recoger la corriente como se muestra en la Figura 4, aunque igualmente en los mismos lados o en los lados adyacentes.

En un modelo de realización particular, el apilamiento mostrado en la Figura 4 está hecho mediante el enrollamiento de dos semielectrodos (uno de los cuales se muestra en la figura 3(c)) entre los mismos en un mandril con el fin de obtener una célula de forma cilíndrica. En cuanto a la configuración de la figura 4, las conexiones anódicas salen de un lado, mientras que las conexiones catódicas salen por el otro lado.

En todas las figuras siguientes se muestran solo dos células en los apilamientos, pero es evidente que el número de celdas apiladas puede ser mucho más importante.

Las figuras 5a a 5c' ilustran las diferentes etapas de una deposición electroforética de acuerdo con la invención.

La figura 5a representa la provisión de un sustrato, aquí en forma de fleje metálico 1, que corresponde a la etapa d) del modo de realización principal de la invención.

La figura 5a' representa la provisión de un sustrato, aquí en forma de fleje metálico 1, que corresponde a la etapa d) del modo de realización principal de la invención, en esta etapa se lleva a cabo una protección parcial de la superficie del sustrato 1 con ayuda de una máscara aislante 9. Esta máscara puede ser una película polimérica desprendible o una máscara aislante flexible (cliche).

Las figuras 5b y 5b' son la deposición electroforética de las nanopartículas del cátodo 24 en las partes conductoras del sustrato 1 que corresponden a la etapa e) de un modo de realización principal del procedimiento, seguido por una densificación del revestimiento. En la Figura 5b la deposición tiene lugar sobre toda la superficie y sobre ambas caras del sustrato 1, mientras que en la figura 5b' una parte del sustrato está protegido por la máscara aislante 9.

Las figuras 5c y 5c' representan una deposición electroforética de las nanopartículas de electrolito sobre el cátodo correspondiente a la etapa g) de un modo de realización principal del procedimiento.

El producto obtenido por el procedimiento de acuerdo a las figuras 5a a 5c' corresponde al caso en que el sustrato es suministrado en forma de tira, y las placas de sustrato revestido del cátodo y del electrolito son cortadas después en la tira.

Las figuras 6a a 6c' representan unos productos idénticos a los de las figuras 5a a 5c', excepto que la capa de

cátodo y la capa de electrolito recubren además un canto del sustrato. Este producto se obtiene partiendo de una placa de sustrato 1 precortada sobre la cual se depositan las capas de cátodo después del electrolito.

Las figuras 7a a 7c' representan unos productos idénticos a los de las figuras 5a a 5c', excepto que la capa de electrolito cubre también una oblea del sustrato. En este modo de realización, la deposición electroforética de las nanopartículas de cátodo se hace en una tira que se corta a continuación, y el electrolito se deposita después del corte.

La figura 8 muestra una batería obtenida después del proceso de acuerdo con la invención. Esta batería está constituida por apilamientos electrolíticos **22**/ánodo **21**/sustrato **1**/ánodo **21**/electrolito **22** y electrolito **22**/cátodo **24**/sustrato **1**/cátodo **24**/electrolito **22**, unidos a nivel de sus capas de electrolito. En la batería representada en esta figura, para limitar los riesgos de cortocircuito en los bordes de los electrodos, las terminaciones se hacen únicamente en los extremos de los sustratos no revestidos pero protegidos por una máscara aislante durante la deposición.

La figura 9 muestra una batería obtenida después del procedimiento de acuerdo con la invención. Esta batería está constituida por apilamientos de electrolito **22**/ánodo **21**/sustrato **1**/ánodo **21**/electrolito **22** y electrolito **22**/cátodo **24**/sustrato **1**/cátodo **24**/electrolito **22**, unidos a nivel de sus capas de electrolito. En la batería representada en esta figura, para limitar los riesgos de cortocircuito en los bordes de los electrodos, las terminaciones son tomadas en los bordes de los electrodos ligeramente escalonados.

La figura 10 muestra una batería obtenida al final del procedimiento de la invención. Esta batería está constituida por apilamientos de electrolito **22**/ánodo **21**/sustrato **1**/ánodo **21**/electrolito **22** y de electrolito **22**/cátodo **24**/sustrato **1**/cátodo **24**/electrolito **22**, unidos a niveles de sus capas de electrolito. En la batería representada en esta figura, una parte o la totalidad de los cantos de cada apilamiento está recubierta con material de ánodo, de cátodo o de electrolito. Esto permite reanudar los contactos mediante el apoyo de un colector de corriente en las zonas de los cantos no recubiertos.

La figura 11 representa una batería construida según un modo de realización similar a la de la figura 10, excepto que los apilamientos están contruidos de acuerdo con el modo de realización de las figuras 7a a 7c'.

En los modos de realización representadas por las figuras 8 a 11, la batería es un componente tridimensional de múltiples capas. Este tipo de componente está a menudo destinado para ser montado en superficie de circuitos integrados mediante la técnica de tipo "pick and place". Esta batería de capas delgadas totalmente sólidas puede ser fabricada según las normas dimensionales establecidas por la Electronic Industries Alliance.

La fuerte densidad de energía y de potencia volumétrica obtenida con las baterías de las figuras 8 a 11 es debida a la ausencia de sustrato y a la presencia de grandes cantidades de baterías apiladas y conectadas en paralelo.

Esta arquitectura de componente tridimensional es de mayor rendimiento que el componente que no está integrado en una carcasa, sin embargo, puede ser necesario proteger el apilamiento multicapa de la humedad y del aire y de la oxidación con el fin de no degradar el rendimiento con el tiempo y aumentar su vida útil. La figura 25 representa un modo de realización de una batería de capas delgadas enteramente sólidas de acuerdo con la Figura 11, con una estructura multicapa, que comprende además unos elementos de protección **80**, **81**, **82**, **83**.

Como se muestra en la Figura 25, para obtener una protección de la célula con respecto a los elementos atmosféricos, una película protectora **80** mejora la protección ofrecida por la película de electrolito en los bordes superior e inferior de la batería.

Esta protección está colocada en la parte superior e inferior de la batería, generalmente bajo la forma de una película **80**. El espesor y la naturaleza de la película de protección son determinados por los valores de permeabilidad que se deseen. El valor de la permeabilidad deseada para la película protectora depende, en particular, del carácter protector de la película de electrolito **22** situada por debajo. De manera general, para garantizar la vida útil de la batería, se necesita una permeabilidad inferior a de $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{día}$ de exposición al aire. Entre las resinas que se pueden utilizar para lograr esta película de protección se pueden citar de manera no *limitativa*, las resinas epoxi, poliuretanos, acrílicos, polipropileno, polietileno, poliéster (tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno). Estas resinas pueden ser polimerizables bajo radiación UV como por ejemplo las resinas de tipo HumiSeal® UV40 de la empresa HumiSeal.

La película protectora **80** esta depositada sobre la parte superior e inferior de la batería. Los cantos de los electrodos no están protegidos por esta película **80**. Se mantienen en contacto potencial con los elementos atmosféricos susceptibles de deteriorar los rendimientos con el tiempo.

Para proteger estos cantos situados en los lados de la batería a la vez que se asegura la conexión eléctrica, estos lados están recubiertos con un revestimiento que contiene unos elementos metálicos **81**, **82**, **83**, revestimientos que preferiblemente sobrepasan ligeramente los extremos **84**, de manera que cubren las películas de polímeros **80** y

garantizan así una protección óptima de la batería.

En algunos modos de realización (no mostrados), estas terminaciones (revestimientos que contienen elementos metálicos) pueden estar contruidos bajo la forma de una única capa metálica 83, de estaño por ejemplo,

En un modo de realización preferido, pueden estar contruidos por multicapas **81, 82, 83** como se muestra en la Figura 25. Las diferentes capas **81, 82, 83** son respectivamente, pero sin limitarse a, una capa de polímero conductor (tal como una resina cargada de plata), una capa de níquel y una capa de estaño.

Aparte de su papel de protección contra el deterioro por los gases atmosféricos, las diferentes capas tienen cada una una función particular. La capa de estaño **83** permite asegura la capacidad de soldadura de la interfaz de la batería. La capa de níquel **82** protege la capa de polímero **81** durante las etapas de ensamblaje por soldadura. En algunos modos de realización, una capa de imprimación de cobre (no mostrada) es depositada adicionalmente bajo la capa de polímero conductor.

La capa de polímero conductor **81** al ser deformable, puede absorber las posibles deformaciones sufridas por la batería soldada sobre un circuito electrónico cuando dicho circuito está en sí mismo sometido a deformaciones. Esta capa conductora relativamente blanda permite evitar eventuales roturas a nivel de interfaces solicitadas mecánicamente. Además, los materiales de inserción de litio utilizadas preferiblemente para la fabricación de la batería, incluso si se consideran dimensionalmente estables, poseen un cierto grado de deformación en función de su índice de inserción (por ejemplo 1 % para el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en comparación con $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Por lo tanto, la capa 81 permite contactos eléctricos más fiables en cuanto a la absorción de las deformaciones durante las etapas de inserción y desinserción de los materiales de los electrodos.

Las terminaciones producidas de este modo y constituidas por varias capas protegen los cantos de los electrodo.

En algunos modos de realización ventajosos, las deposiciones de película polimérica y de las terminaciones se llevan a cabo en una atmósfera totalmente seca (es decir, con un punto de rocío preferiblemente por debajo de -50°C) y a una temperatura ambiente controlada a aproximadamente 20 °C. En efecto, para garantizar la vida de la batería, no sólo hace falta que las películas de protección y las terminaciones tengan propiedades de barrera contra los gases de la atmósfera, sino también que no haya rastro alguno de humedad atrapada bajo estos revestimientos durante las etapas de fabricación.

Por otra parte, es posible soldar los diversos conectores en los extremos de las baterías en forma de virutas. Estos conectores pueden montarse en una última etapa de fabricación por soldadura (como por soldadura por reflujo = solder reflow), en un horno continuo de paso, por infrarrojos o en fase de vapor. Por lo tanto, sin la necesidad de invertir en nuevas máscaras de fabricación, sin cambiar las gamas de fabricación, es posible diferenciar en el último momento las interfaces de los componentes. Su conexión a continuación, puede formarse por hilos, lengüetas u otros.

En una palabra, esta arquitectura de batería en capas delgadas tridimensional no contiene litio metálico ni electrolitos orgánicos, pudiendose probar antes del montaje a la carta, y ser soldada sin riesgo de daño si se encuentra en un estado parcialmente cargado o descargado.

La protección de la batería ha sido descrita anteriormente en relación a la batería de la figura 25, sin embargo este tipo de protección también puede ser utilizada para los modos de realización de las Figuras 8, 9, 10, 11. Opcionalmente, la película de polímero 80 también puede cubrir igualmente los lados de los apilamientos. Esto puede ser particularmente en los modos de realización de las baterías de las figuras 8 y 9 donde los cantos de los electrodos no están cubiertos o están mal recubiertos con electrolito.

La figura 12 ilustra un modo de realización de los cortes en las tiras de ánodo **72** y de cátodo **71**, donde cada una comprende almenas **73**, así como su apilamiento para producir a continuación células de baterías. Las tiras en almena de ánodo y de cátodo están superpuestas la una sobre la otra con el fin de alinear los planos de corte A y B entre sí. Una vez realizados los cortes, se obtienen unos apilamientos alternados tales como los representados en la figura 11.

La figura 13 ilustra una adaptación de los cortes de la Figura 12 para un trabajo en placas. Los sombreados no se han representado por razones de claridad. De la misma manera, las placas de ánodo **74** y de cátodo **75** revestidas de película de electrolito son apilados con los cortes pies contra cabeza para hacer coincidir los planos de corte A y B, entre si.

Para cada una de los modos de realización de las figuras 5 a 13, el fleje de sustrato metálico puede ser reemplazado por película de polímero metalizada, siendo la película "desprendible", es decir, que se puede disolver en una solución apropiada o separable.

La figura 14a representa la provisión de un sustrato **60**, aquí en forma de película de polímero "desprendible" **61**

revestido con una capa metálica **62**, correspondiente a la etapa d) de la realización principal de la invención.

La figura 14b representa la deposición electroforética de las nanopartículas de cátodo **63** en las partes conductoras del sustrato **60** correspondiente a la etapa e) de una realización principal del procedimiento.

La figura 14C representa la separación (o pelado) de la película de polímero.

La figura 14d representa la deposición de las nanopartículas de cátodo **63** sobre la capa metálica **62** que ha quedado expuesta en la etapa de la figura 14C.

La figura 15a representa la provisión de un sustrato **60**, aquí en forma de una película metálica **62** revestida en ambos lados con una película de resina de polímero fotosensible **61a**, **61b**, correspondiente a la etapa d) del modo de realización principal de la invención.

La figura 15b representa el ahorro conseguido con el polímero **61a** parcialmente aislado y desarrollado en una de las caras de la película metálica **62**, con la realización de un ahorro **64a**.

La figura 15c representa la deposición electroforética de las nanopartículas de cátodo **63** en las partes conductoras del sustrato **60** (parte no recubierta de polímero o resina fotosensible) correspondiente a la etapa e) de un modo de realización principal del procedimiento.

La figura 15d representa el chorro conseguido con el polímero **61b** parcialmente aislado y desarrollado en la otra cara de la película metálica **62**, con la realización de un ahorro **64b**.

La figura 15e representa la deposición electroforética de las nanopartículas del cátodo **63** en las partes conductoras del sustrato **60** (parte de la película metálica **62** no recubierta de polímero o resina fotosensible, ni de las partículas de cátodo **63**) correspondiente a la etapa e) de un modo de realización principal del procedimiento.

La figura 15f representa la eliminación de los ahorros **64a**, **64b**.

La figura 16a muestra la provisión de un sustrato, aquí en forma de una placa aislante **65** parcialmente recubierto con películas metálicas **68a**, **68b** correspondiente a la etapa d) del modo de realización principal de la invención.

La figura 16b representa la deposición electroforética de las nanopartículas de cátodo **63** en la parte metálica del sustrato **68a** correspondiente a la etapa e) de un modo de realización principal del procedimiento.

La figura 16c representa la deposición por electroforesis de las nanopartículas de electrolito **66** en la parte metálica del sustrato **68a** recubierto del cátodo **63**, correspondiente a la etapa f) de un modo de realización principal del procedimiento.

La figura 16d representa una vista en sección de la batería después de la deposición de la película delgada de ánodo.

La figura 20 representa la deposición compacta de nanopartículas de tamaños no homogéneos **2**, **17**. Un apilamiento de este tipo puede ser obtenido directamente por la co-deposición de una mezcla de nanopartículas de diferentes tamaños o por deposición sucesiva de partículas de diferentes tamaños.

La figura 21a representa la trayectoria de difusión de litio en un apilamiento compacto de partículas impregnadas con electrolito. Existe una zona de superficie de contacto **76** entre las partículas y el electrolito contenido en las porosidades. La trayectoria de difusión es de baja resistividad. También existe una zona de contacto puntual **77** entre las partículas. La difusión del litio en este punto de contacto es limitada.

La figura 21b representa la evolución de la interfase entre las partículas durante la consolidación. La trayectoria de difusión **78** se puede lograr en fase sólida, sin la necesidad de recurrir a un electrolito líquido en las porosidades.

La figura 21c muestra la estructura obtenida después de la densificación de una deposición de material compuesto que contiene una fase "fundible" **79**.

La figura 21d muestra de manera esquemática la influencia de la densificación sobre el tipo de porosidad. Este punto puede ilustrar y explicar porque las baterías de acuerdo con la invención tienen menos de 30 % de porosidad. A este nivel, están cerradas y no pueden ser impregnadas de electrolito.

Cuanto mayor sea la porosidad, mejores serán los rendimientos (Wh/l Wh/kg) si la batería es de capas delgadas.

La electroforesis permite la deposición de capas de composiciones difíciles o imposibles de obtener mediante vacío; por ejemplo, los polímeros se pueden incorporar en una fase mineral, o depositar compuestos de tipo espinela

(LiMn_2O_4) u olivino (LiMPO_4 en la que M representa ventajosamente Fe, Co o Mn) difícilmente conseguibles por deposición al vacío.

Las baterías susceptibles de ser obtenidas por el procedimiento de acuerdo con la invención se distinguen de las baterías conocidas por varias particularidades estructurales. El electrolito es enteramente sólido. Las capas pueden presentar una composición que no se puede obtener por deposición al vacío. La tasa de porosidad de la capas de ánodo, de cátodo y de electrolito sólido, expresada como la relación entre la densidad real y la densidad teórica de las capas es baja, y puede alcanzar valores por debajo de 10 % o incluso 5 %, mientras que los procedimientos conocidos dan lugar a una tasa de porosidad que permanece generalmente por encima del 20 %. El tamaño de los granos puede ser mucho menor que en las baterías de películas delgadas depositadas por las tintas porque la capa depositada por electroforesis es más densa, incluso antes de la densificación. Dada la densificación a temperatura relativamente baja, las capas pueden incorporar polímeros.

Ventajosamente, en las baterías de acuerdo con la invención, todos los colectores pueden ser de aluminio, que es menos caro que el cobre o la plata. En las baterías de acuerdo con la técnica anterior, el uso de aluminio a menudo no es posible o se limita al cátodo, o bien porque su fabricación implica unas temperaturas elevadas con respecto al punto de fusión del aluminio o porque un colector de aluminio podría ser corroído por las sales de litio contenidas en los electrolitos y por las presiones extremas a las que están sometidas los colectores en las baterías. El hecho de no emplear dentro de una misma batería nada más que un solo material para los colectores, facilita su reciclaje.

Otra característica estructural de las baterías de acuerdo con la invención es que la capa de electrolito recubre, al menos en un lado, una parte de canto de las capas del ánodo y del cátodo.

Una característica estructural final de las baterías de acuerdo con la invención es su estabilidad dimensional durante su uso: algunos materiales de electrodo (incluyendo las espinelas, el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, los olivinos), que no son fácilmente obtenibles por deposición al vacío, la inserción del litio no conduce a variaciones de volumen. Esto mejora la vida útil de la batería, especialmente de aquellas fabricadas por apilamiento de varias estructuras "colector/ánodo/electrolito/cátodo/colector".

La invención presenta numerosas ventajas. El procedimiento de fabricación de las capas del ánodo, del electrolito sólido y del cátodo mediante electroforesis es simple, rápido y barato. El procedimiento no necesita ser puesto en práctica en una atmósfera seca, contrariamente con los procedimientos según la técnica anterior que emplean sales de litio o litio metálico, muy sensibles a la humedad. Las baterías obtenidas presentan una fuerte densidad de potencia; presentan igualmente una fuente de energía (aproximadamente el doble de las baterías de iones de litio conocidas) debido a la muy baja tasa de porosidad y poco espesor de las películas de electrolito. La ausencia de sales de litio corrosivos mejora la duración de la batería, disminuye el riesgo de cortocircuito interno y también mejora su resistencia a la temperatura; por lo tanto, las baterías de acuerdo con la invención pueden someterse a una operación de soldadura en oleadas, contrariamente a las baterías de iones de litio de capas delgadas conocidas. Por lo tanto, las baterías de acuerdo con la invención presentan un mayor nivel de seguridad. Además, su tasa de autodescarga es más fiable debido a que la capa de electrolito recubre los bordes de los electrodos.

Ejemplos

El procedimiento de acuerdo con la invención puede ponerse en práctica de la manera siguiente.

Ejemplo 1 - fabricación de una batería de capas delgadas

1- Preparación de la suspensión coloidal SP+

Para obtener la suspensión SP+ de partículas P+ de material de cátodo se sintetiza un polvo de LiMn_2O_4 constituido por grupos de nanopartículas. Para ello 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° 3, 1996. Después de la etapa de calcinación a 600 °C, el polvo contiene grupos cuyo tamaño está comprendido entre 50 nm y 100 nm.

Este polvo es puesto en suspensión en etanol a una concentración de 20 g/l.

La suspensión de SP+ es introducida en el recipiente de un molino de bolas previamente llenado con bolas de cerámica de 0,1 mm de diámetro. La molienda durante 2 horas en presencia de unos pocos mililitros de ácido poliacrílico, que sirve como un agente complejante, permite obtener una solución coloidal que presenta 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

Las partículas de LiMn_2O_4 contenidas en la suspensión se depositan entonces sobre un sustrato constituido por una

hoja de cobre de 100 μm de espesor. La deposición se lleva a cabo aplicándola entre el sustrato y un contraelectrodo, sumergidos ambos en la suspensión coloidal, bajo una tensión de 100 V hasta obtener una deposición de 4 μm de espesor. Esta deposición es a continuación compactada bajo una presión de 500 MPa, es secada durante 1 hora a 90 °C antes de ser densificada por un tratamiento térmico de 500 °C, que se lleva a cabo durante 1 hora. La deposición obtenida representa una porosidad inferior al 10 %.

3 - Preparación de la suspensión coloidal SP-

En un primer tiempo, un polvo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ constituido por grupos de partículas de tamaño nanométrico es sintetizado de acuerdo con 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 lleva a cabo mediante la mezcla en atmósfera de argón de una solución de LiOEt 0,9 M y de butóxido de titanio (IV) en etanol. La mezcla se prepara con la relación estequiométrica de $\text{Li/Ti} = 4:5$. La solución resultante se hidroliza a continuación con una solución acuosa al 4 % de polietilenglicol. La mezcla se mezcla a continuación durante 11 horas antes de ser evaporada a 40 °C hasta obtener una pasta viscosa. Después de la calcinación a 500 °C, se obtiene un polvo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Este polvo es a continuación puesto en suspensión en alcohol a una concentración de 20 g/l en el cual las nanopartículas de negro de carbono se añaden en pequeñas cantidades. La suspensión es introducida en el recipiente de un molino de bolas previamente llenado con bolas de cerámica de 0,1 mm de diámetro. La molienda durante 3 horas en presencia de ácido poliacrílico, que sirve como un agente complejante, permite obtener una solución coloidal que presenta partículas cuyo tamaño (D_{50}) es igual a aproximadamente 40 nm. El potencial zeta de la suspensión es igual a 60 mV.

4 - Deposición de la película de ánodo

Las partículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y de carbono contenidas en la suspensión se depositan a continuación sobre un sustrato construido por una película de cobre 100 μm de espesor. La deposición se lleva a cabo mediante la aplicación entre el sustrato y un contraelectrodo, ambos sumergidos en la suspensión coloidal, en una tensión de 200 V hasta obtener una deposición de 4 μm de espesor. Esta deposición se compacta a continuación bajo una presión de 500 MPa, se seca durante 1 hora a 90 °C antes de ser densificada mediante un tratamiento térmico a 450 °C, llevado a cabo durante 2 horas. La deposición así resultante presenta una porosidad inferior al 10 %.

5 - Preparación de la suspensión coloidal SPn

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

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

6 - Preparación de la célula electroquímica

Las partículas de $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ obtenidas en la suspensión se depositan a continuación sobre la deposición de LiMn_2O_4 densificada mediante la aplicación entre el sustrato y un contraelectrodo, inmersos en la suspensión coloidal, a una tensión de 100 V hasta obtener una deposición de 2 μm de espesor.

El cátodo (LiMn_2O_4) revestido de la película delgada de nanopartículas de electrolito (no sinterizadas) se recubre a continuación con el ánodo. El apilamiento colector+/cátodo/electrolito/ánodo/colector se comprime a continuación bajo 400 MPa y después se densifica a vacío a 300 °C durante 30 minutos hasta obtener una célula de batería de Li-ion totalmente compacta e inorgánica.

Ejemplo 2: fabricación de una lámina de ánodo

1- Preparación del sustrato

Se dispone un fleje de aluminio de 15 μm de espesor. El fleje es colocado a continuación en una desbobinadora, y

es posicionado en un bastidor de sujeción, a fin de crear una estructura rígida que sostiene el fleje de aluminio sin crear arrugamiento del fleje. Este bastidor de sujeción está concebido con una superficie exterior aislante, pero con la presencia de contactos eléctricos en el interior. Estas superficies interiores conductoras están en contacto con el fleje de aluminio y permiten imponerle un potencial. El fleje de aluminio en su bastidor se sumerge a continuación en un baño de limpieza de la superficie. Esta limpieza se lleva a cabo mediante inmersiones en un baño de lavado de la tecnología NGL con ultrasonidos, seguido de aclarado con agua destilada.

Una vez limpia la superficie, se realizó un tratamiento de electropulido en una solución que tiene la siguiente composición química: 80 % de etanol absoluto, 13,8 % de agua destilada, 6,2 % de ácido perclórico al 70 %. El electropulido del aluminio se llevó a cabo con una polarización a 15V con un contraelectrodo de plomo. El baño de tratamiento se enfrió para evitar el sobrecalentamiento asociado a las fuertes densidades de corriente.

Después del tratamiento de electropulido, la superficie fue enjuagada con agua destilada.

2 - Preparación de una suspensión coloidal SP-

Esta suspensión coloidal se llevó a cabo sin la adición de estabilizantes con el fin de garantizar un excelente nivel de pureza del electrodo. Para ello, se preparó una suspensión coloidal de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en alcohol (por ejemplo, etanol) mediante molienda y dispersión de nanopartículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Las nanopartículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fueron adquiridas a la firma Aldrich, y luego se trituraron en alcohol etílico a una concentración de 10 g/l. Después de esta etapa de molienda y dispersión, la suspensión se sometió a ultrasonidos y luego se dejó decantada. Después de la decantación se extrajo solamente el sobrenadante de la suspensión para garantizar la obtención de una suspensión coloidal de nanopartículas monodispersas, sin aglomerados de tamaño superior a 100 nm.

Se obtuvo así una suspensión que no contuvo estabilizante. De hecho, hemos observado que la estabilidad de los nanocoloides depende en gran medida del tamaño de las partículas y de su concentración en la suspensión. Cuando el tamaño de las partículas se acerca al decena de nanómetros, las suspensiones pueden ser estables sin la adición de estabilizantes. La fuerte superficie específica de estas partículas y su pequeña masa conduce a un equilibrio de interacciones por el cual el sistema se comporta como un gas real susceptible de condensarse, que da nacimiento a un cristal coloidal. Las deposiciones electroforéticas de estas nanopartículas nos permite condensar sobre la superficie del sustrato esta fase llamada cristal coloidal.

3 - Deposición de la película de ánodo

Las partículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fueron depositadas mediante electroforesis en una capa delgada sobre el fleje de aluminio electropulido obtenido en la etapa 1 anterior.

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

A continuación, la deposición se recoció a 500 °C durante 1 hora y luego se presionó a 50 MPa.

Se obtuvo así un ánodo.

Se trazó una curva de voltamperometría cíclica a 0,1 V/seg en este electrodo con el fin de validar sus propiedades de inserción frente a los iones de litio. Una ilustración de la curva así obtenida es dada en la figura 23a.

Ejemplo 3: Fabricación de una película de ánodo

El sustrato es el mismo que en el Ejemplo 2.

El procedimiento de preparación de la suspensión de partículas SP- es similar al del Ejemplo 2, excepto que la suspensión de partículas $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se diluyó a 2 g/l y que el ácido cítrico se añadió a la suspensión a una concentración de 1,10-3 M. La suspensión se sometió a ultrasonidos, y se recuperó el sobrenadante después de la decantación.

La deposición de las partículas SP- se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2. La deposición se secó a continuación y se consolidó a 50 MPa.

Se trazó una curva de voltamperometría cíclica a 0,1 V/seg en este electrodo con el fin de validar sus propiedades de inserción frente a los iones de litio. La curva está representada en la Figura 23b.

El electrodo así obtenido es enteramente sólido y adherido al sustrato sin tener que añadir aglutinantes de tipo PVDF en la deposición.

Ejemplo 4 - Fabricación de una película de cátodo

1- Preparación de una suspensión coloidal de partículas SP+

Unos polvos nanométricos de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$ fueron sintetizados con ayuda del método descrito en el Ejemplo 6a que sigue. Estos nanopolvos se trituraron y dispersaron en alcohol con el fin de obtener una suspensión con 20 g/l de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$.

La molienda con dispersión se llevó a cabo hasta que el tamaño de las partículas en suspensión alcanzó los 30 nm. Esta suspensión se diluyó a continuación en un disolvente a base de cetona para obtener una suspensión de 5 g/l. Las condiciones de deposición fueron 70 mV/cm, lo que permitió producir una deposición de aproximadamente 1 μm después de sólo algunos segundos de anafosis.

Ejemplo 5 - Fabricación de una película de electrolito

1 - Preparación de una suspensión coloidal de partículas SPn

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

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

La distribución granulométrica de las nanopartículas en suspensiones coloidales se determinó por DLS (dispersión de luz dinámica) también conocida como espectroscopía de correlación de fotones con un aparato comercial Zetasizer de Malvern Instruments. El principio de medición se basa en el movimiento browniano de las partículas en suspensión. Esta técnica de medida cuantifica la velocidad de difusión de las partículas en solución con el fin de deducir su radio hidrodinámico. Las mediciones DLS presentadas en la Figura 24 ilustran la distribución del tamaño de las partículas en suspensión:

El tamaño medio de las partículas en suspensión es de 60 nm. Al igual que antes, para asegurarse de no extraer los aglomerados, se trabaja casi exclusivamente con los sobrenadantes de las suspensiones después de su decantación.

Ejemplo 6 - Síntesis de nanopartículas utilizables como materiales de ánodo, cátodo o electrolitoa) $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$

Se disuelve un polvo de Li_2CO_3 en pequeñas cantidades en una mezcla de ácido cítrico y etilenglicol calentada a 70°C. Se observa un desprendimiento de CO_2 con cada porción añadida. La temperatura de la mezcla se lleva a 90 °C y luego se añade en cantidad estequiométrica $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, del $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y del $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a la última solución y después se aumenta la temperatura de la mezcla a 140 °C hasta que se obtiene una masa dura con burbujas. Esta última se coloca a continuación en una estufa a 250 °C hasta que se obtiene un polvo. El polvo resultante se calcinó finalmente a 800 °C durante 6 h. El polvo obtenido puede ser utilizado para preparar películas de cátodo en las baterías de tipo Li-ion.

b) LiMnPO_4

En un mortero se muele 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 molido obtenido se coloca en un autoclave a 190 °C durante 12 h. El producto obtenido es lavado, se centrifuga y después se seca a 40 °C durante una noche. El polvo obtenido puede ser utilizado para preparar películas de cátodo en las baterías de tipo Li-ion.

c) LiFePO_4

Se muele en un mortero 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 molido obtenido se coloca en un autoclave a 190 °C durante 12 h. El producto obtenido se lava, se centrifuga y se seca a 40 °C durante una noche. El polvo obtenido puede ser utilizado para preparar películas de cátodo en las baterías de tipo Li-ion.

d) $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_3,3\text{N}_{0,36}/\text{Li}_{2,9}\text{PO}_3,3\text{N}_{0,46}(\text{LIPON})$

Se coloca un polvo nanométrico de Li_3PO_4 no tratado térmicamente a alta temperatura en una barquilla de aluminio colocada en un horno tubular. El polvo se trató a continuación térmicamente a 650 °C durante 2 h en una atmósfera

de amoníaco. El polvo así obtenido se puede utilizar para preparar películas de electrolito en las baterías de tipo Li-ion.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de baterías de capas delgadas enteramente sólidas, comprendiendo dichas baterías comprenden una capa de materiales de ánodo ("capa de ánodo"), una capa de materiales de electrolito sólido ("capa de electrolito") y una capa de materiales de cátodo ("capa de cátodo"), **caracterizado porque**:

- cada una de estas tres capas es depositada usando un procedimiento de electroforesis,
- la capa de ánodo y la capa de cátodo son depositadas cada una sobre un sustrato conductor, preferiblemente una hoja o tira delgada metálica o una hoja o tira o película aislante metalizada, donde dichos sustratos conductores, o sus elementos conductores pueden servir como colectores de corriente de la batería,
- la capa de electrolito es depositada sobre la capa de ánodo y/o cátodo,

y **caracterizado porque** dicho procedimiento también comprende al menos una etapa de apilado de dichas hojas o tiras para formar al menos una batería de estructura apilada "colector / ánodo / electrolito / cátodo / colector".

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** también comprende al menos una etapa denominada de densificación destinada a aumentar la densidad de al menos una de las capas depositadas por electroforesis, pudiéndose llevar a cabo al menos una etapa de densificación, sobre el sustrato conductor dotado al menos de una capa de ánodo o al menos una capa de cátodo, pudiéndose eventualmente estar revestida una capa de ánodo o de cátodo con al menos una capa de electrolito, y pudiéndose efectuar al menos una etapa de densificación antes del apilado y/o sobre la estructura apilada, comprendiendo dicha al menos una etapa de densificación, una etapa de compactación mecánica y/o una etapa de recocido a una temperatura T_R , la cual preferiblemente no exceda 0,7 veces la temperatura de fusión o de descomposición (expresada en °C) y preferiblemente no exceda 0,5 veces (y aún más preferiblemente no exceda 0,3 veces) la temperatura de fusión o de descomposición (expresada en °C) del material de ánodo, de cátodo o de electrolito con la temperatura de fusión más baja sometida a dicha etapa de recocido.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** se efectúa una etapa de densificación después de la etapa de apilado, estando dicha densificación eventualmente realizada al vacío o bajo una atmósfera inerte.

4. Procedimiento de fabricación de baterías de capas delgadas enteramente sólidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende las etapas de:

- (a) Proporcionar una primera suspensión coloidal "SP+" que contenga partículas "P+", denominada "material de cátodo";
- (b) Proporcionar una segunda suspensión coloidal "SP-" que contenga partículas "P-", denominada "material de ánodo";
- (c) Proporcionar una tercera suspensión coloidal "SPn" de partículas "Pn", denominadas "materiales de electrolito sólido" conductoras;
- (d) Proporcionar sustratos conductores, preferiblemente bajo la forma de una tira o de una hoja;
- (e) Sumergir un primer sustrato conductor en un baño de dicha suspensión SP+ que contenga unas partículas P+ de materiales de cátodo, en presencia de un contraelectrodo, seguido de la aplicación de una tensión eléctrica entre dicho primer sustrato conductor y dicho contraelectrodo para obtener una deposición electroforética de partículas P+ de materiales de cátodo sobre dicho primer sustrato de material conductor;
- (f) Sumergir un segundo sustrato conductor en un baño de dicha suspensión de SP- que contenga partículas P- de materiales de ánodo en presencia de un contraelectrodo, seguido de la aplicación de una tensión eléctrica entre dicho segundo sustrato y dicho contraelectrodo con el fin de obtener una deposición electroforética de partículas P- de materiales de ánodo sobre dicho sustrato de material conductor;
- (g) Sumergir el primer sustrato revestido en la etapa (e) y/o del segundo sustrato revestido en la etapa (f) en un baño de dicha suspensión SPn de partículas Pn de materiales de electrolito sólido en presencia de un contraelectrodo, seguido de la aplicación de una tensión eléctrica entre dicho primer y/o segundo sustrato revestido y el contraelectrodo con el fin de obtener una deposición electroforética de partículas de materiales de electrolito sólido inorgánico sobre dichos sustrato(s);
- (h) Apilamiento de los sustratos de cátodo y ánodo para obtener una batería que comprenda eventualmente una etapa de densificación térmica, realizada eventualmente al vacío o bajo atmósfera inerte y eventualmente precedida o acompañada de una etapa de densificación mecánica, preferiblemente isostática o por impacto.

5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado porque** las deposiciones electroforéticas de las partículas SP + y/o SP- y/o SPn son efectuadas por anafóresis.

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** los sustratos conductores utilizados para la deposición de las capas de ánodo y de cátodo son de aluminio, obtenidos preferiblemente por electrolulido de un fleje de aluminio, teniendo dichos sustratos preferiblemente un espesor comprendido entre 1 y 10 μm .

7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el tamaño medio D_{50} de las partículas del material de ánodo, de cátodo y/o de electrolito sólido es inferior a 1 μm , de preferencia inferior a 100 nm, e incluso más preferiblemente inferior o igual a 30 nm.

5 8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizado porque** el material de ánodo es escogido entre uno o varios de los materiales siguientes:

- (i) los oxinitruros de estaño (de fórmula típica SnO_xN_y);
- (ii) los oxinitruros mixtos de silicio y estaño (de fórmula típica $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ con $a>0$, $b>0$, $a+b\leq 2$, $0<y\leq 4$, $0<z\leq 3$) (llamados también SiTON) y en particular el $\text{Si}_{0,87}\text{Sn}_{0,12}\text{O}_{1,72}\text{N}_{1,72}$, así como los oxinitruros bajo la forma de $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ con $a>0$, $b>0$, $a+b\leq 2$, $0<c\leq 10$, $0<y\leq 24$, $0<z\leq 17$; $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ y $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ siendo X_n al menos uno de los elementos seleccionados 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 $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$);
- (iv) los óxidos SnO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$.

9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado porque** el material del cátodo es seleccionado entre uno o varios de los materiales M_x siguientes:

- los óxidos LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ (donde X es seleccionado entre Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, otras tierras raras y donde $0 < x < 0,1$), LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$;
- (ii) 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 .

25 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 **caracterizado porque** el material electrolítico es seleccionado entre uno o varios de los materiales M_x siguientes:

- los compuestos litiados a base de oxinitruro de litio y de fósforo (llamados 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 el $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$, aunque igualmente todas las variantes bajo forma de $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ 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 de $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ con $5x+3y=5$, $2u+3v+2w=5+t$, $2,9\leq t\leq 3,3$, $0,94\leq x\leq 0,84$, $0,094\leq y\leq 0,26$, $3,2\leq u\leq 3,8$, $0,133\leq v\leq 0,46$, $0\leq w\leq 0,2$;
- los compuestos litiados a base de oxinitruro de litio, de fósforo y de silicio (llamados LiSiPON), y, en particular el $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$;
- los oxinitruros de litio de tipos LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, tio-LiSiCON, LiPONB (donde B, P y S representan respectivamente el boro, el fósforo y el 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 ;
- 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 , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (donde $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{y/o Hf}$, y donde $0 < x < 1$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (donde $0\leq x\leq 1$ y $0\leq y\leq 1$), $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ (donde $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1,0$; $0 \leq z \leq 0,6$), y en particular las formulaciones $4,9\text{LiI}-34,1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_3$, $0,30\text{Li}_2\text{S}-0,26\text{B}_2\text{S}_3-0,44\text{LiI}$, $60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$, $0,02\text{Li}_3\text{PO}_4-0,98(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2)$, $2(\text{Li}_{1,4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12})-\text{AlPO}_4$, $0,7\text{Li}_2\text{S}-0,3\text{P}_2\text{S}_5$.

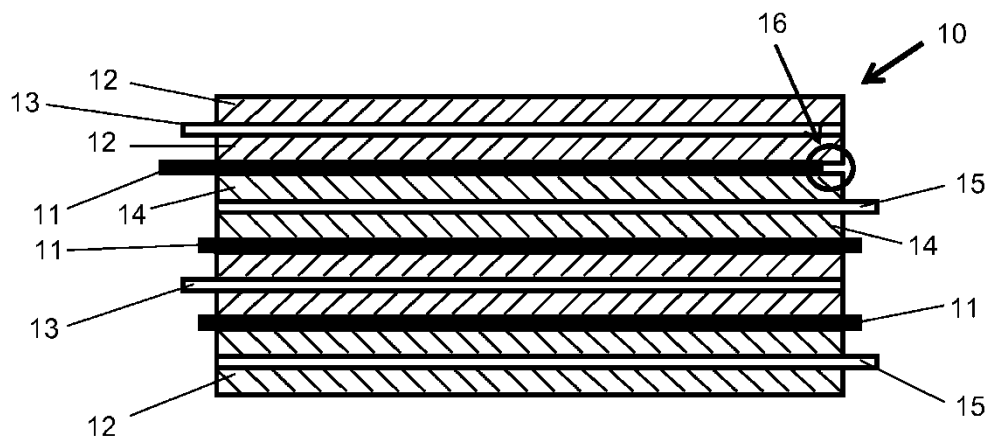
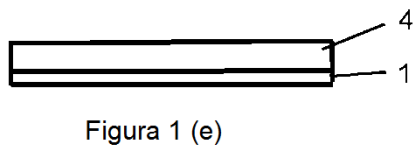
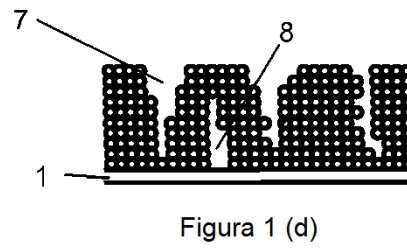
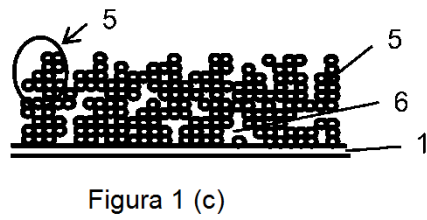
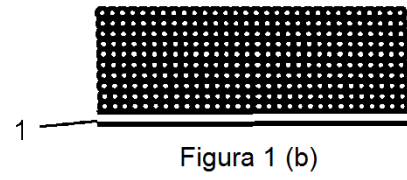
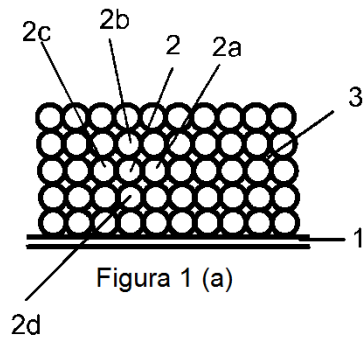
45 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 **caracterizado por que** las nanopartículas conductoras de electrones y/o conductoras de iones de litio se depositan al mismo tiempo que las nanopartículas del material de electrodo.

50 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 **caracterizado porque** las nanopartículas conductoras están constituidas de materiales cerámicos o vitrocerámicos elegidos preferiblemente entre compuestos del tipo LIPON (y particularmente el $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$), los compuestos de tipo LISIPON (y particularmente el $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$), 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 , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, con $\text{M}=\text{Ge}, \text{Ti}, \text{Hf}$ y $0<x<1$, $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$, ($0\leq x\leq 0,8$; $0\leq y\leq 1,0$; $0\leq z\leq 0,6$) las mezclas de polvos $4,9\text{LiI}-34,1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_3$, $30\text{Li}_2\text{S}-26\text{B}_2\text{S}_3-44\text{LiI}$, $60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$, $2\text{Li}_3\text{PO}_4-98(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2)$, $(\text{Li}_{1,4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}) / \text{AlPO}_4$ (en la relación 2:1), $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$, LiBO_2 , LiBON , LiBSO , LiSiPON , LiSON , tio-LiSiCON , $\text{La}_{0,51}\text{Li}_{0,34}\text{Ti}_{2,94}$, $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, LiPONB , LiAlGaSPO_4 .

60 13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 **caracterizado porque** al menos una de las suspensiones SP^+ , SP^- y SPn no contiene estabilizante.

14. Batería de capas delgadas enteramente sólidas susceptibles de ser fabricadas por el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde dicha batería presenta una energética superior a 250 Wh/kg y/o superior a 500 Wh/litro.

15. Batería de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizada porque** también comprende al menos una capa de revestimiento que contenga elementos metálicos o de terminación (81, 82, 83), depositada sobre los cantos de los electrodos, y una película protectora aislante (80) que recubre las otras caras de la batería, de manera que dicha o dichas películas aislantes protectoras (80) y dicha al menos una capa de revestimiento metálico (81, 82, 83) formen una protección hermética de la batería frente al aire ambiente.
- 5



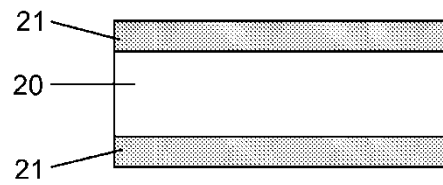


Figura 3(a)

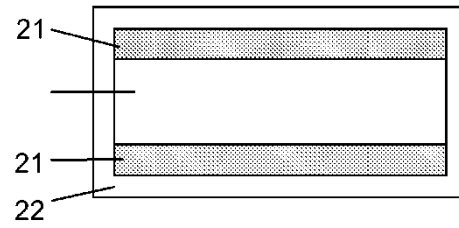


Figura 3(b)

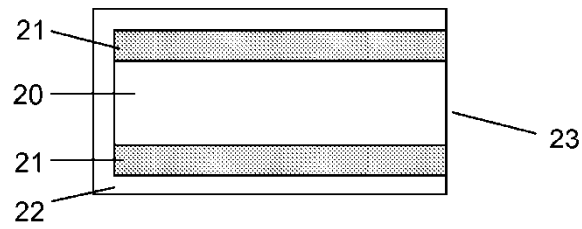


Figura 3(c)

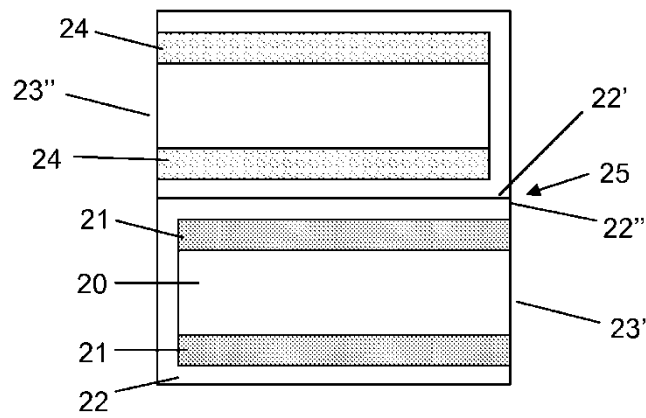


Figura 3(d)

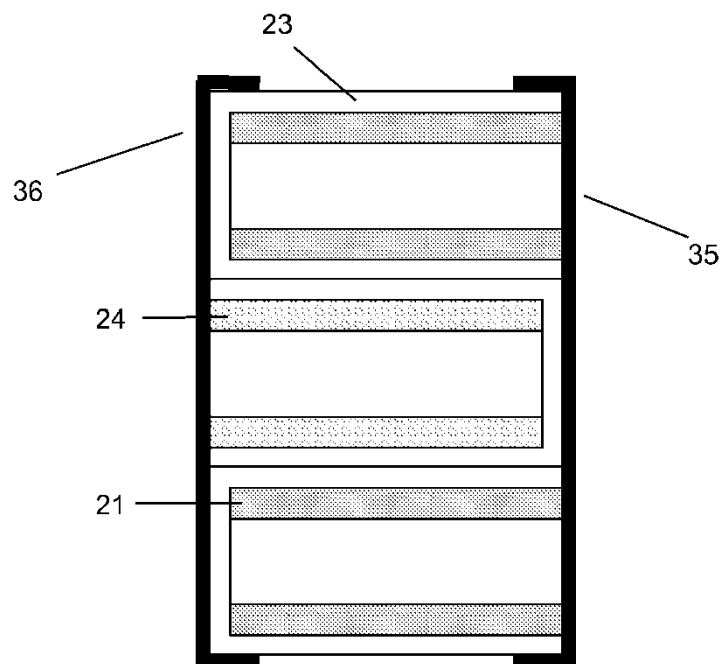


Figura 4



Figura 5a

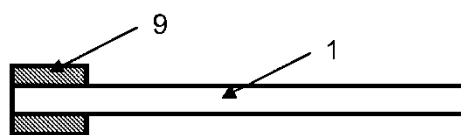


Figura 5a'

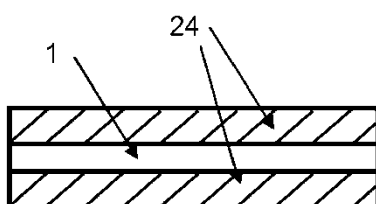


Figura 5b

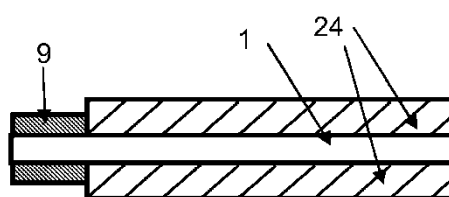


Figura 5b'

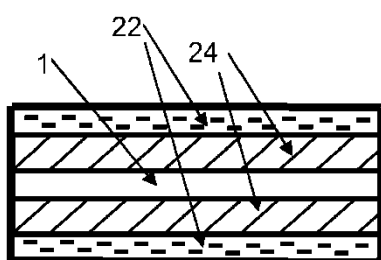


Figura 5c

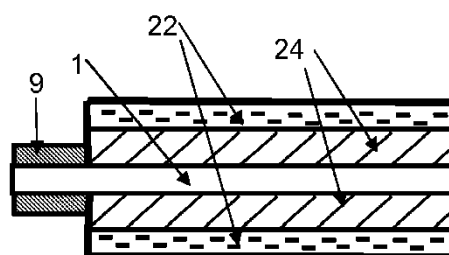


Figura 5c'

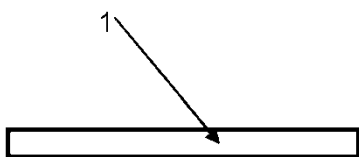


Figura 6a

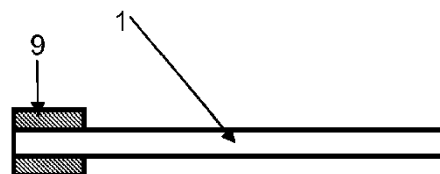


Figura 6a'

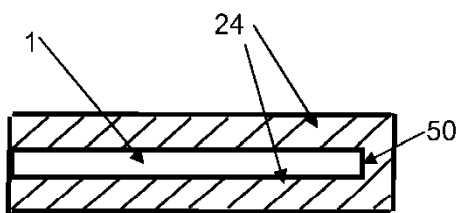


Figura 6b

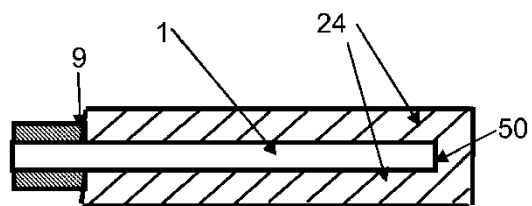


Figura 6b'

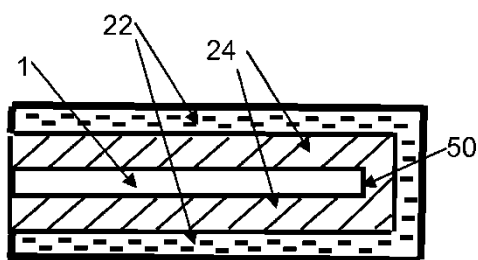


Figura 6c

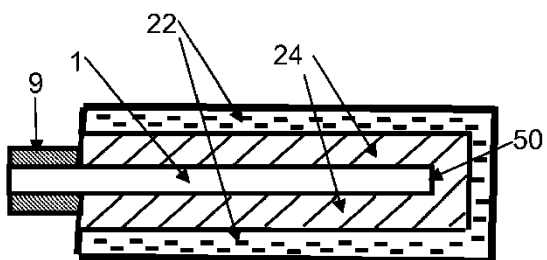


Figura 6c'

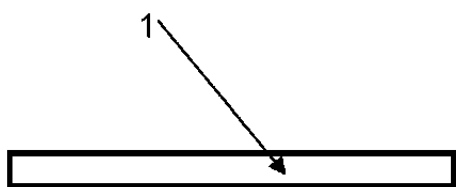


Figura 7a

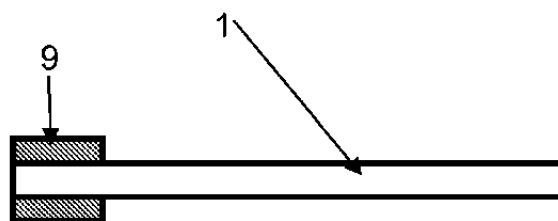


Figura 7a'

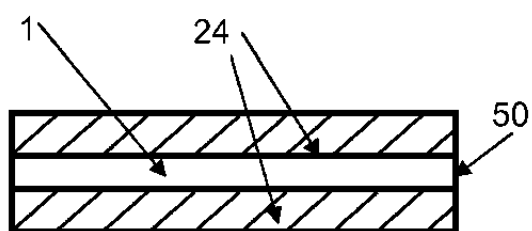


Figura 7b

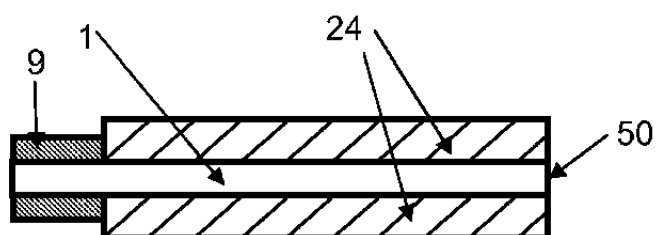


Figura 7b'

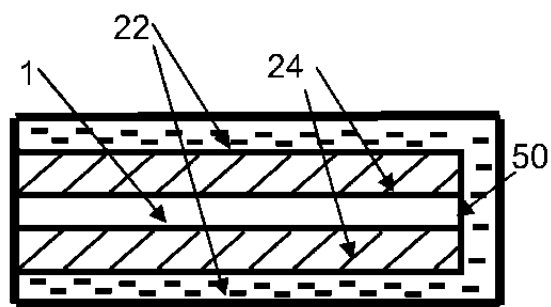


Figura 7c

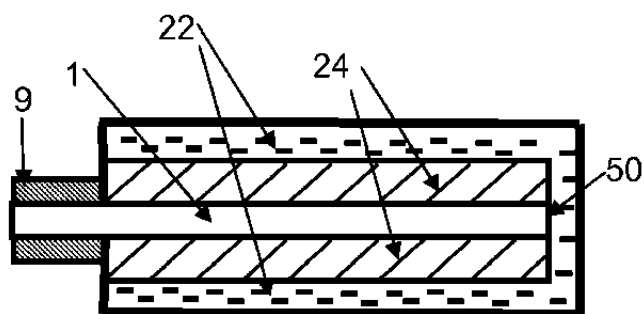


Figura 7c'

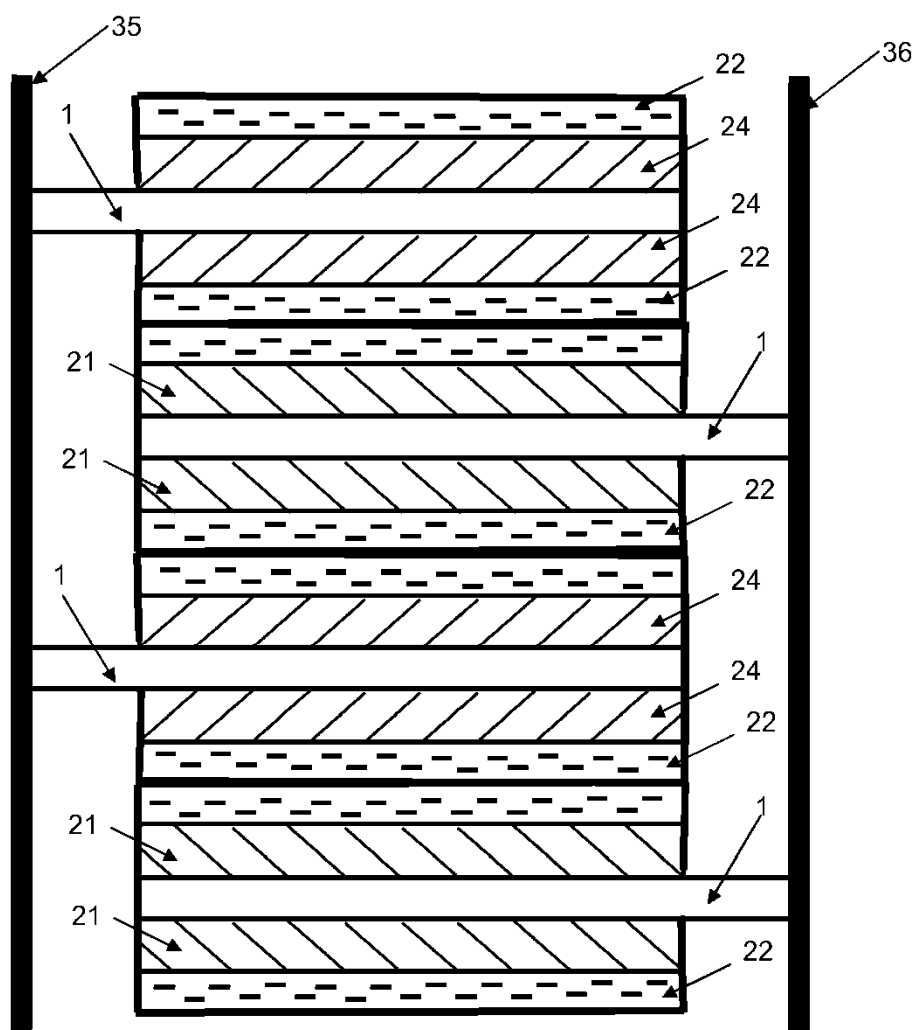


Figura 8

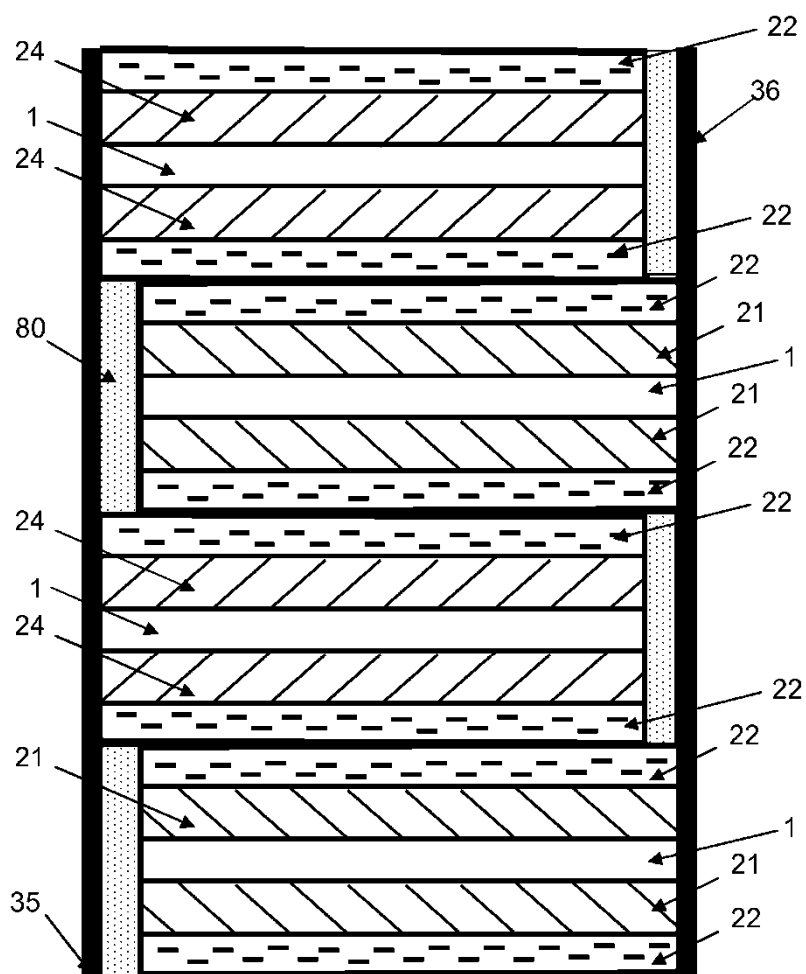


Figura 9

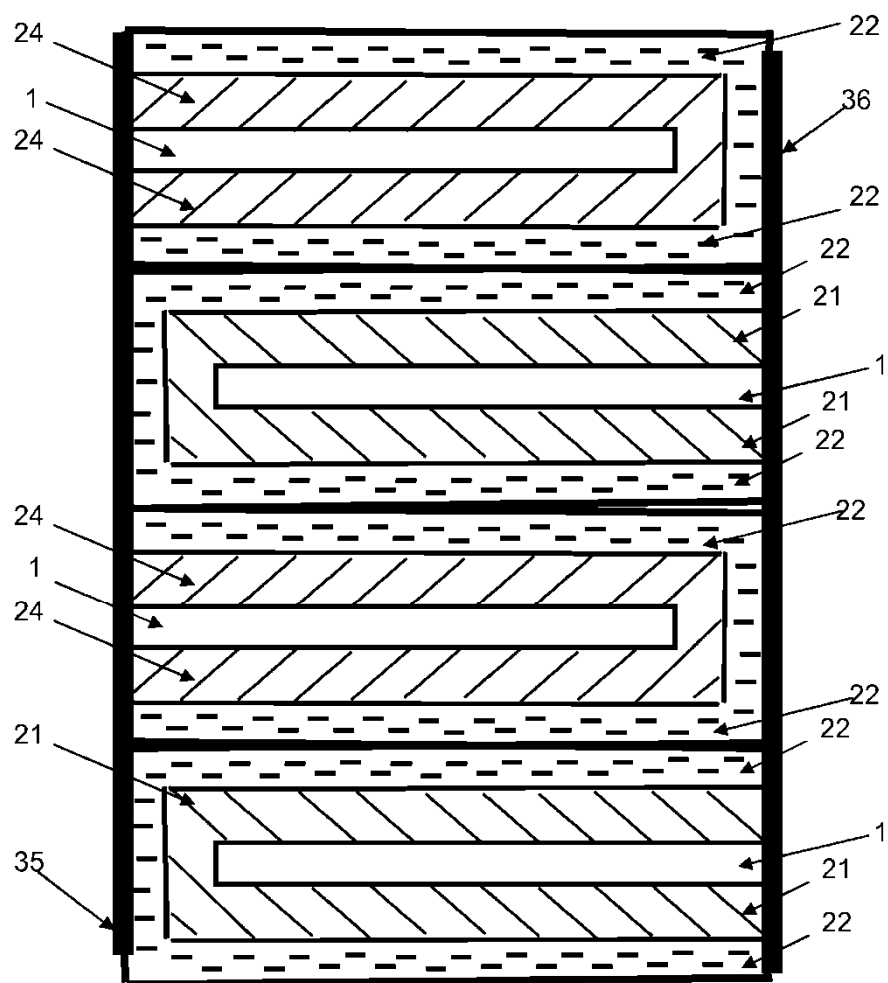


Figura 10

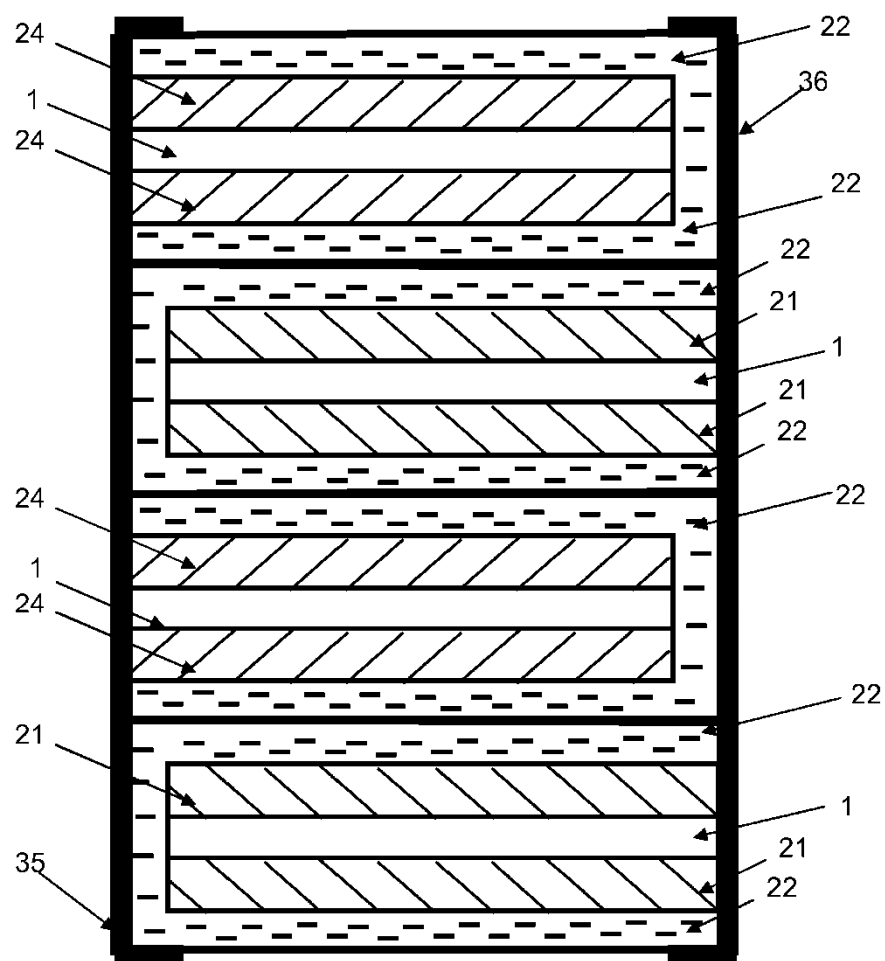


Figura 11

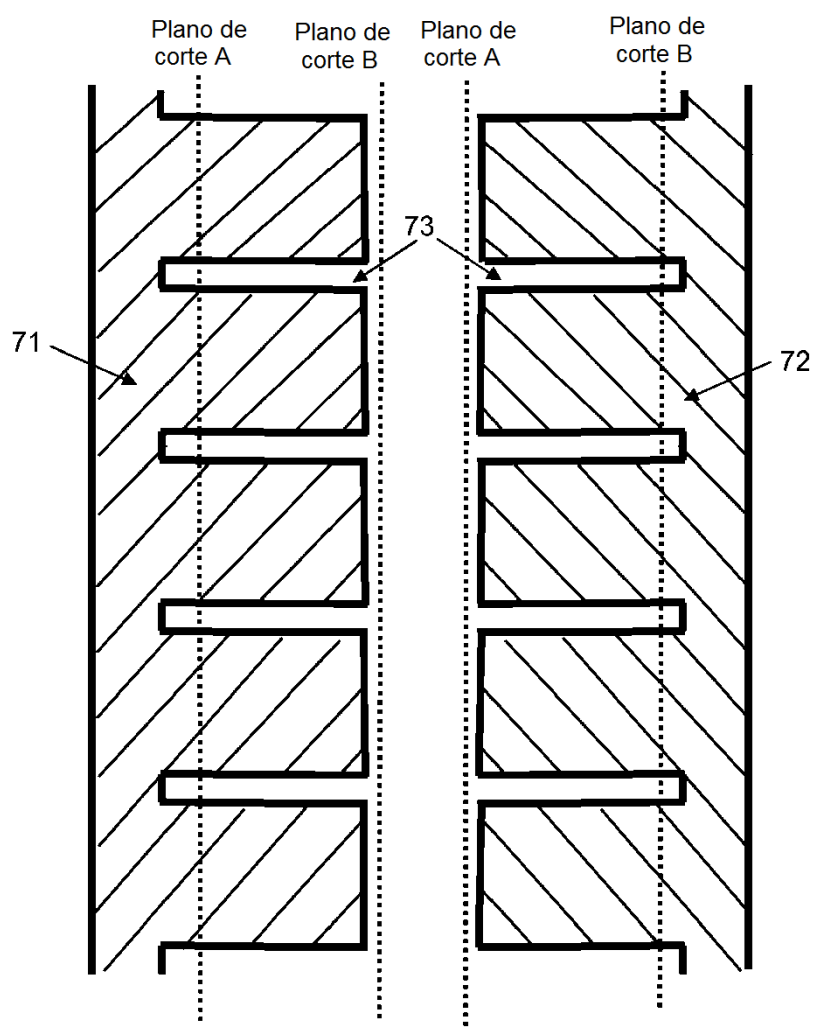


Figura 12

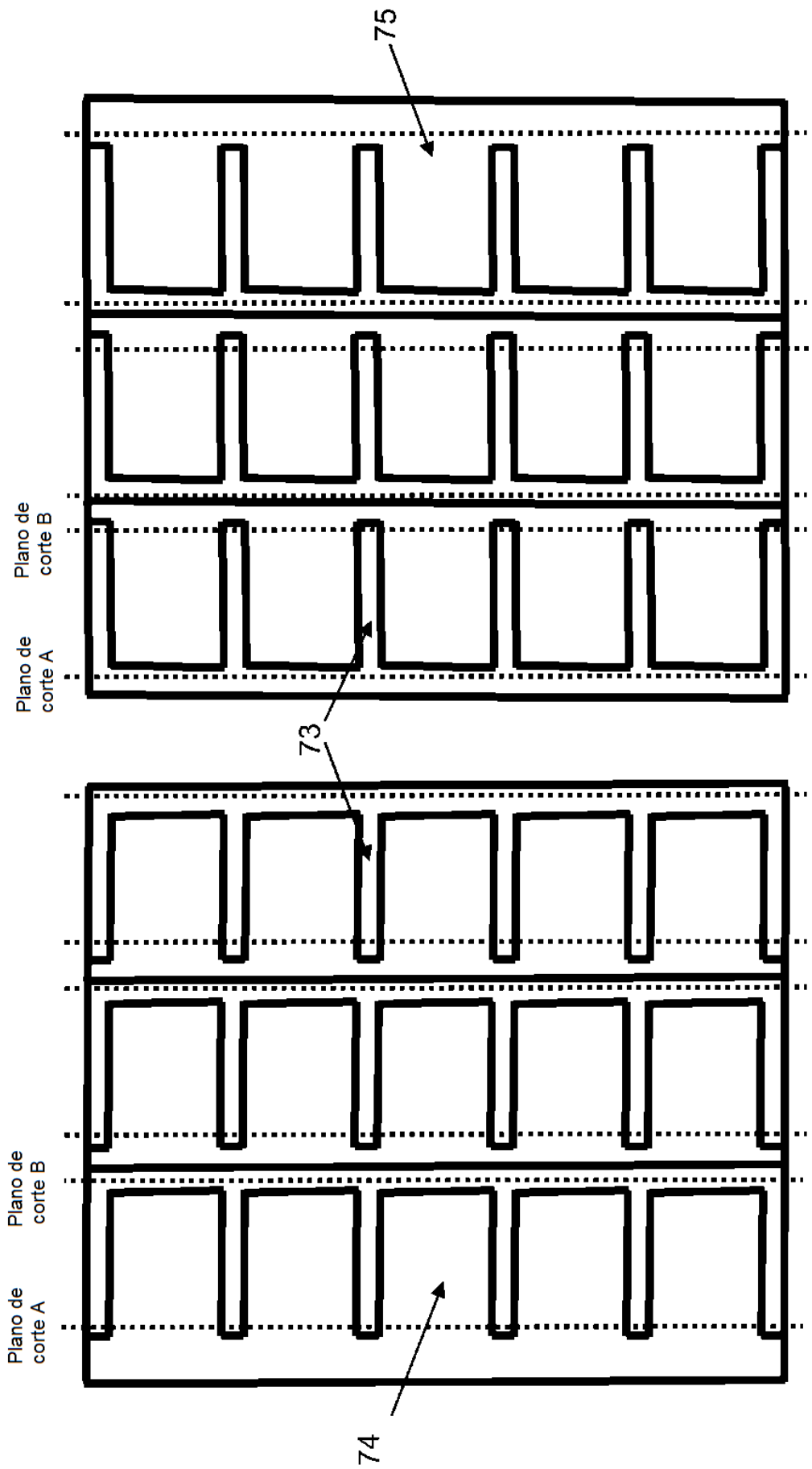


Figura 13

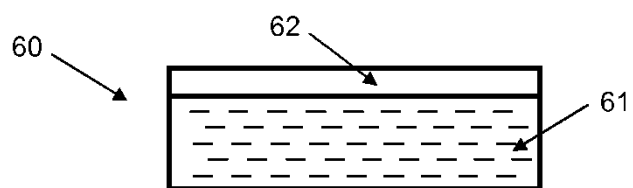


Figura 14a

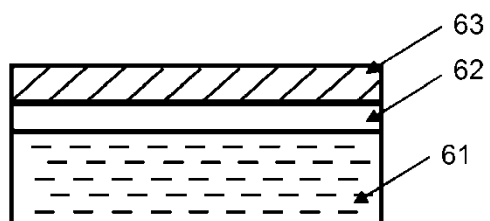


Figura 14b

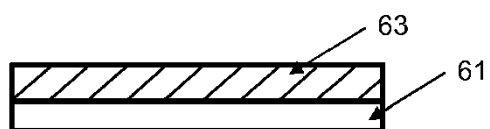


Figura 14c

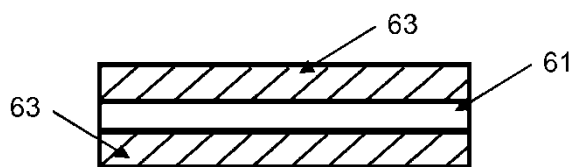


Figura 14d

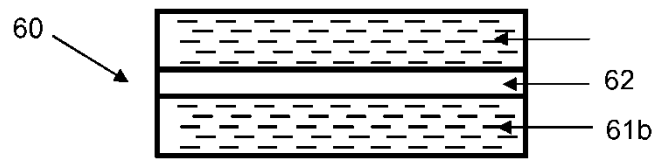


Figura 15a

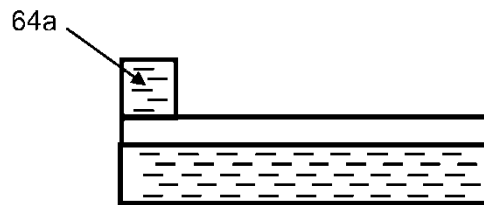


Figura 15b

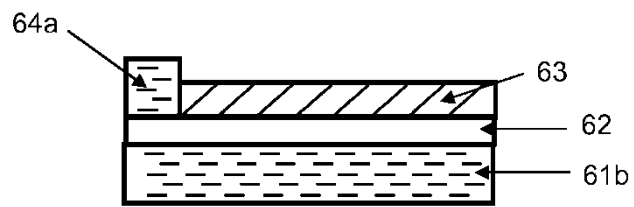


Figura 15c

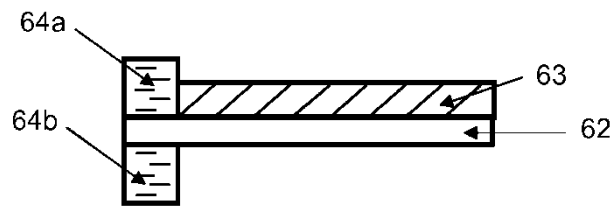


Figura 15d

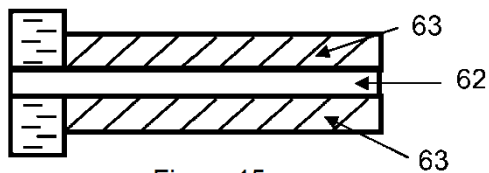


Figura 15e

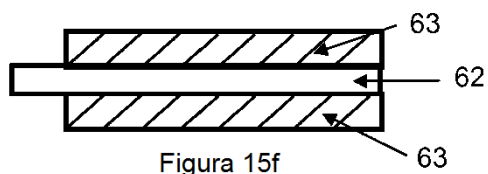


Figura 15f

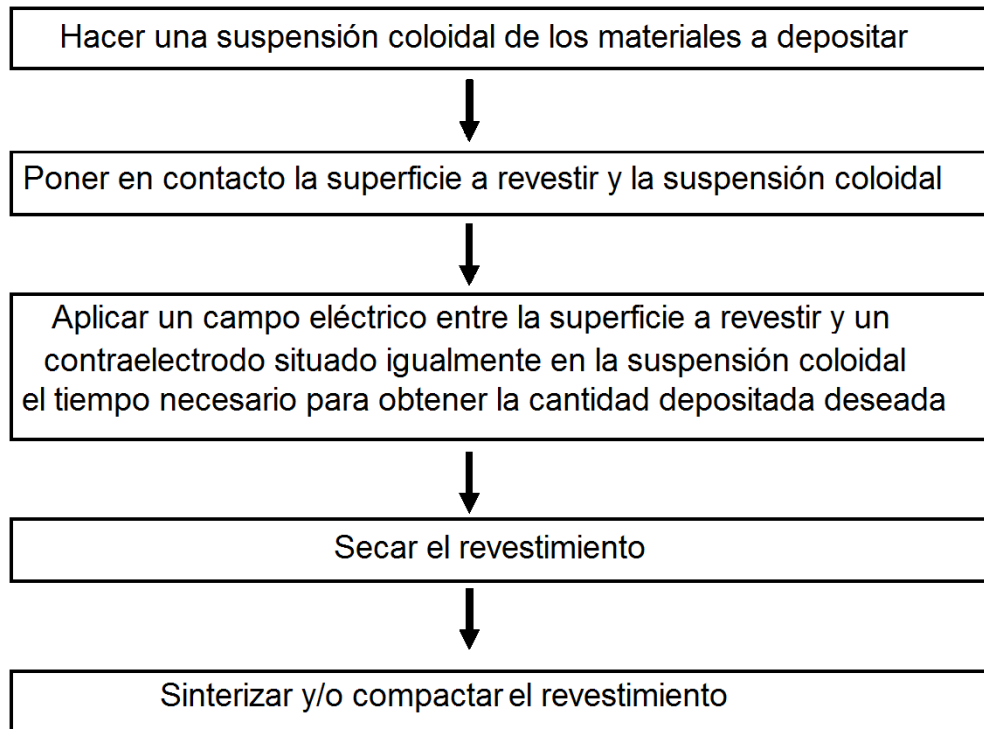
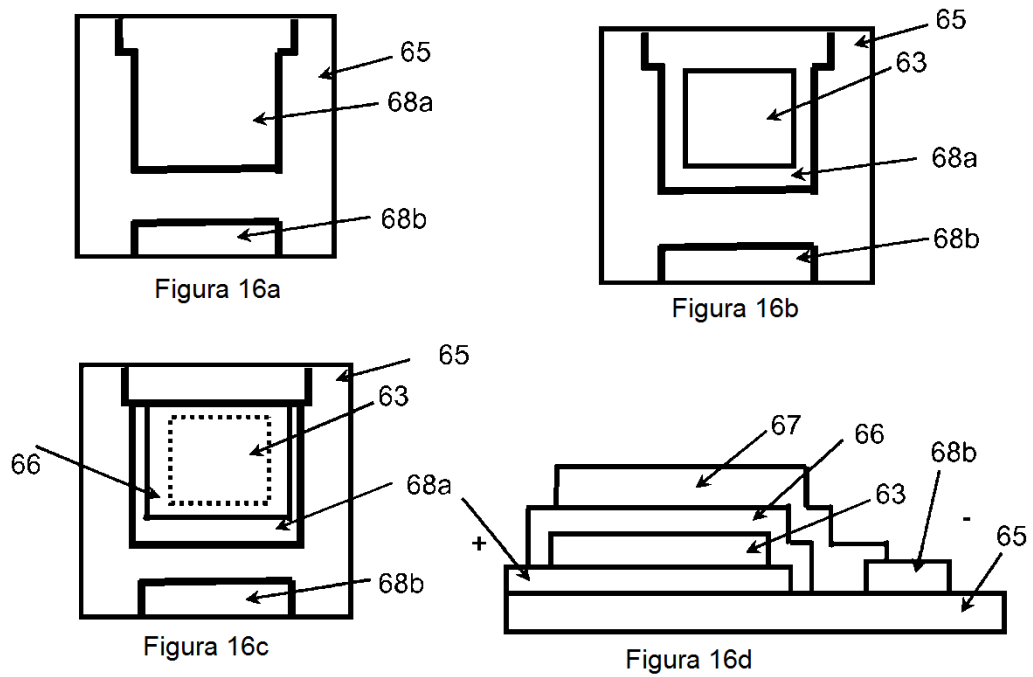


Figura 17

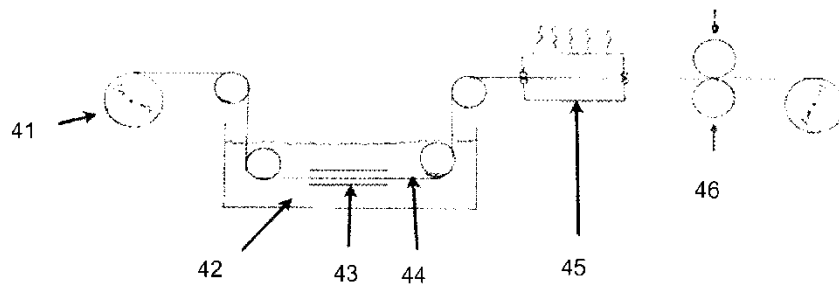


Figura 18a

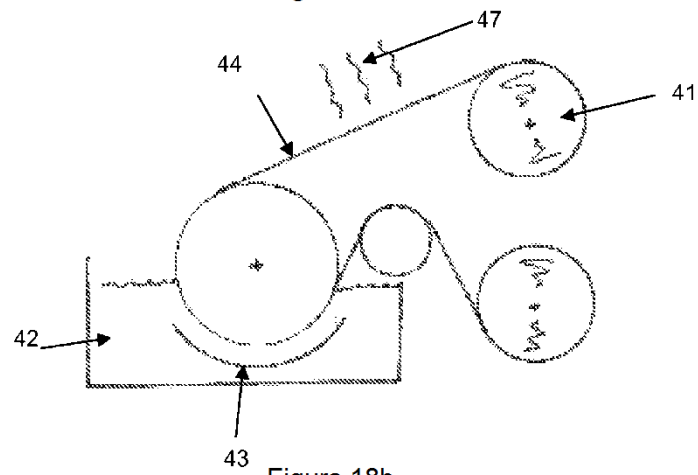


Figura 18b

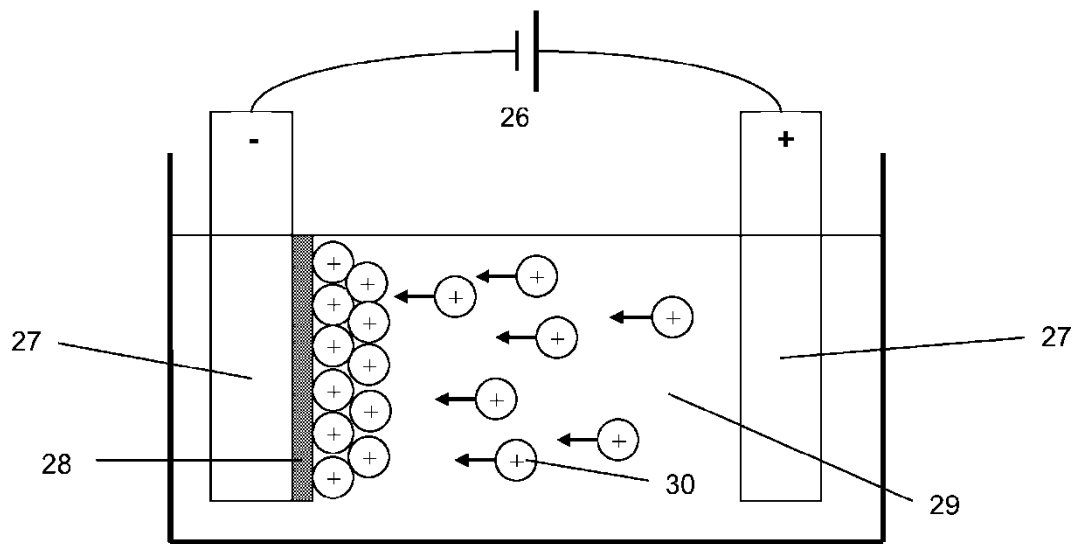


Figura 19

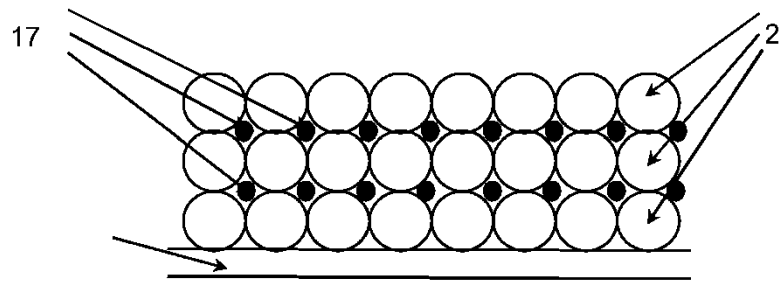


Figura 20

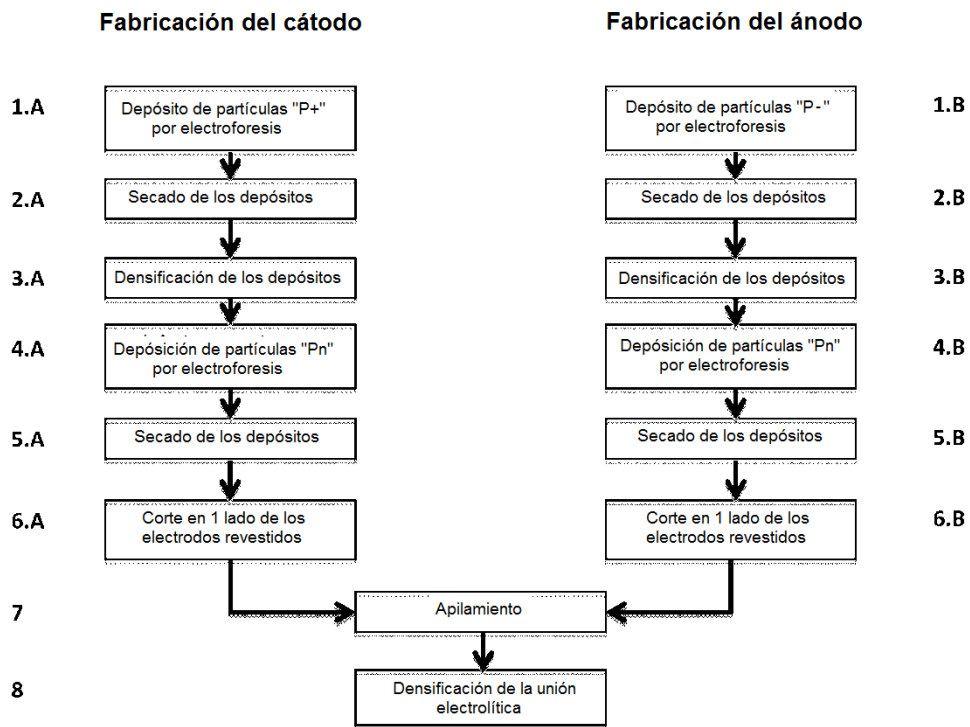


Figura 22

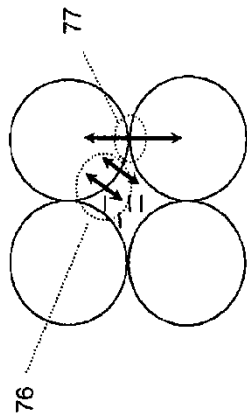


Figura 21a

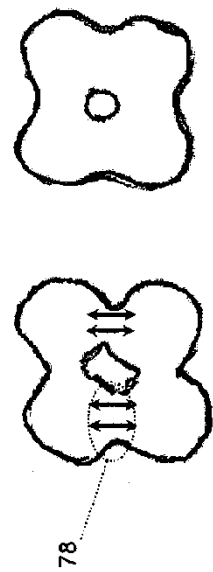


Figura 21b

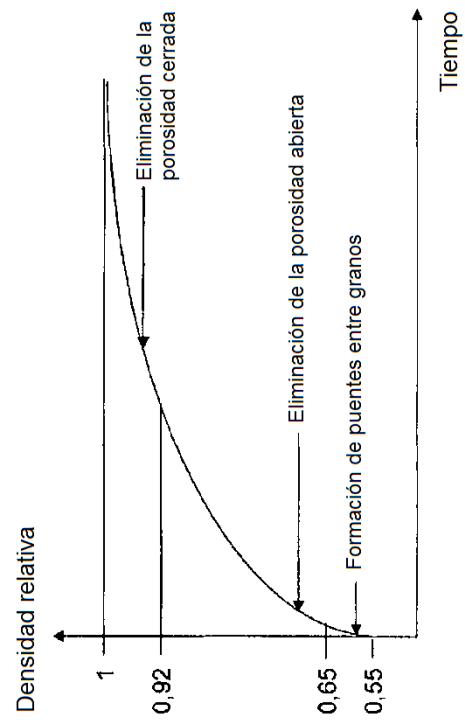


Figura 21d

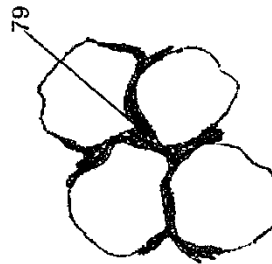


Figura 21c

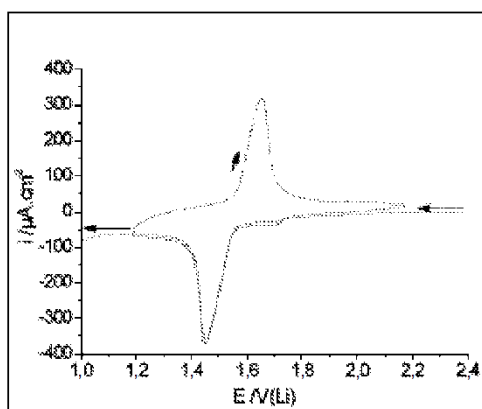


Figura 23a

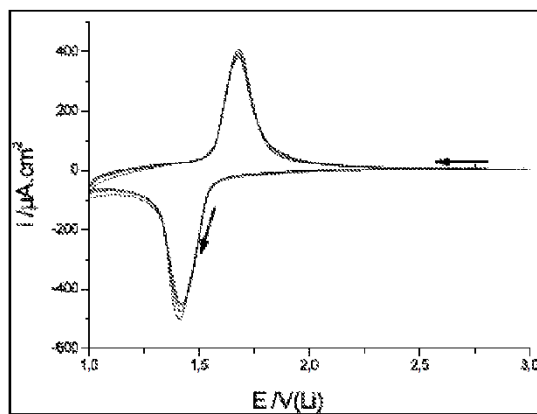


Figura 23b

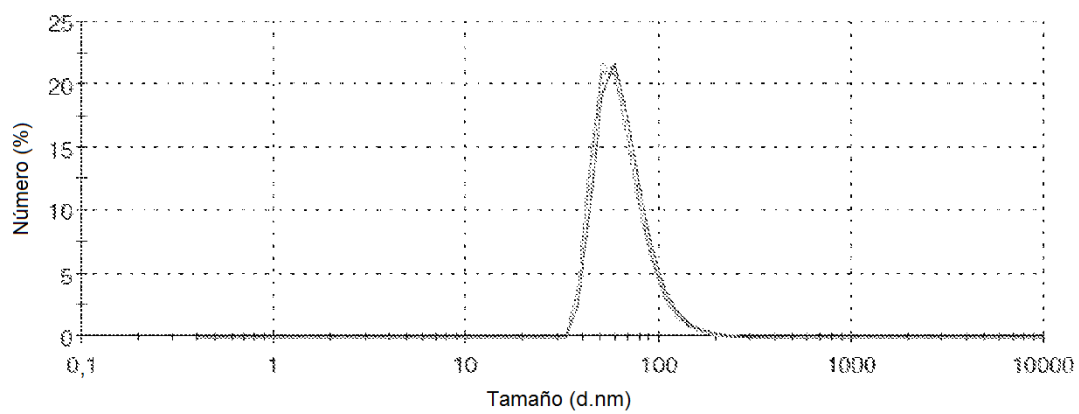


Figura 24

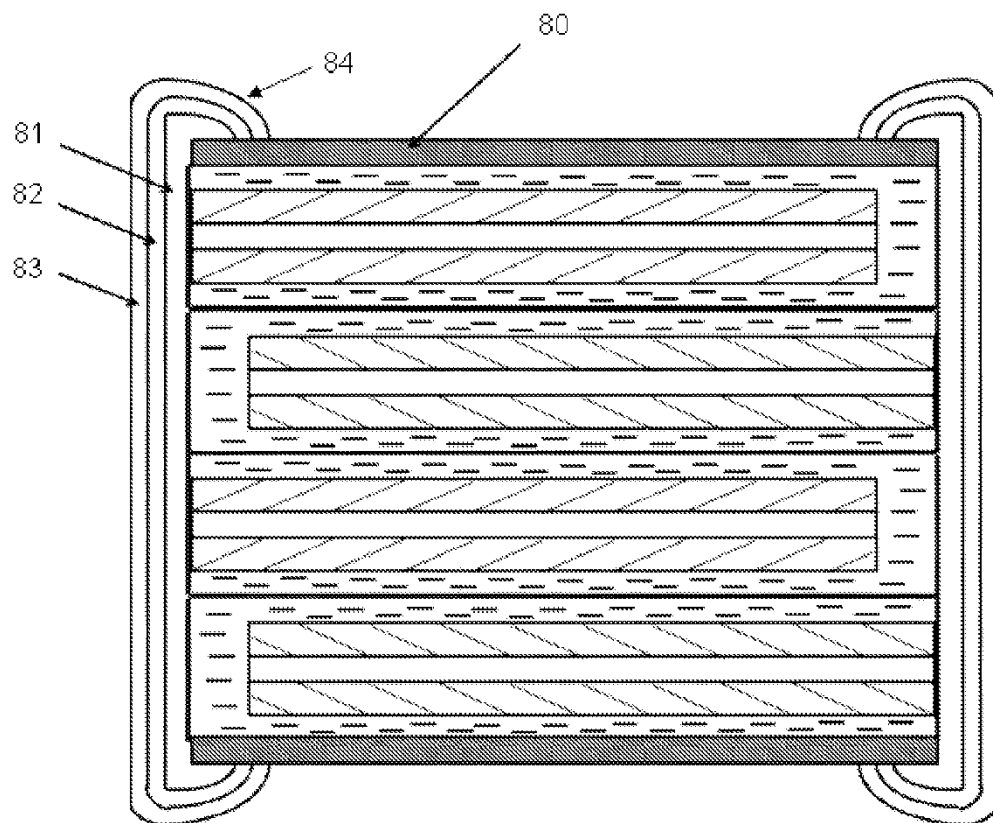


Figura 25

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

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

Documentos de patentes citados en la descripción

- WO 2004051769 A [0010]
- EP 1049188 A1, Ohara KK [0010]
- EP 1424743 A1, Ohara KK [0010]
- US 7662265 B [0024]
- 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, DENSO [0029]
- JP 2002042792 A, DENSO [0030]

Bibliografía no especificada en la descripción de la patente

- Advances in Lithium-Ion Batteries. Kluwer Academic / Plenum Publishers, 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 [0007]
- **W. LIU ; G.C. FARRINGTON ; F. CHAPUT ; B. DUNN.** Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase LiMn₂O₄ Cathode Materials Prepared by the Pechini. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143 (3 [0203]
- **M. KALBAC et al.** Phase-pure nanocrystalline Li₄Ti₅O₁₂ for a lithium-ion battery. *J Solid State Electrochem*, 2003, vol. 8, 2-6 [0207]
- **XIAO et al.** Thin-film lithium-ion battery derived from Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO₄)₃ sintered pellets. *Trans. Non-ferrous Me. Soc. China*, 2006, vol. 16, 281-285 [0210]