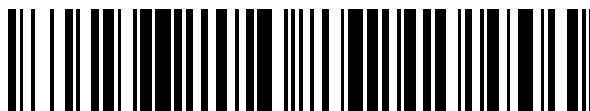


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 033**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

C25D 13/02 (2006.01)

C25D 13/12 (2006.01)

C25D 13/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2012 PCT/FR2012/052505**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2013 WO13064777**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2012 E 12794406 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2774195**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de microbaterías con películas finas de iones de litio, y microbaterías obtenidas con este procedimiento**

30 Prioridad:

02.11.2011 FR 1159898

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

05.04.2018

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 2 662 033 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 MICROBATERÍAS CON PELÍCULAS FINAS DE IONES DE LITIO, Y MICROBATERÍAS OBTENIDAS CON ESTE PROCEDIMIENTO**

5

Campo de la invención

La presente invención pertenece al campo de las baterías y en particular de las microbaterías. De manera más particular se refiere a las microbaterías de iones de litio totalmente sólidas, y un nuevo procedimiento de fabricación de las microbaterías de películas finas.

10

Estado de la técnica

Recientemente, la utilización de las técnicas de microfabricación ha permitido la fabricación de sensores de tamaños micrométricos. Estos sensores son utilizados en una red para detectar y rastrear acontecimientos o parámetros en grandes espacios. La fuente de alimentación de todos estos sensores distribuidos en redes no se puede preparar por medio de conexiones cableadas, numerosos desarrollos tienen como objeto preparar versiones completamente autónomas. Estos sensores están equipados con fuentes de alimentación y energía incorporadas, lo que les permite funcionar entre 10 y 20 años.

15

Aunque estos microsensores existen desde hace muchos años, las fuentes de microalmacenamiento de energía se encuentran todavía en fase de desarrollo y empiezan a aparecer en el mercado los primeros prototipos. Estas microbaterías se asocian en los sensores a dispositivos de producción de energía. De hecho, las miniceldas fotovoltaicas, generadores termoelectricos y generadores piezoeléctricos carecen de potencia, por lo que es necesario combinarlas con microbaterías que aseguren la función de reserva de energía y potencia para conseguir que el sensor funcione.

20

El tamaño de las microbaterías debe ser similar al de los componentes electrónicos, por lo que no se pueden seguir utilizando las técnicas convencionales de fabricación de baterías, como por ejemplo las que se utilizan para fabricar pilas de botón. Estas técnicas de fabricación convencionales no permiten fabricar dispositivos de dimensiones submilimétricas, sino que la reducción del volumen, la miniaturización de las pilas de botón, se traducen en una disminución exponencial de su densidad energética.

25

Como en el caso de la alimentación de los sensores autónomos, existen muchas otras aplicaciones para las que sería interesante la fabricación de microbaterías de grosores muy finos. Se trata principalmente del desarrollo de tarjetas de chips denominadas « inteligentes » y etiquetas RFID.

30

Además todas las aplicaciones de « respaldo de energía » que hasta ahora utilizaban pilas de botón, pueden utilizar de manera ventajosa las microbaterías recargables para asegurar esta función, reduciendo de ese modo el tamaño del dispositivo de almacenamiento de energía.

35

Para la fabricación de microbaterías de película fina se han utilizado diferentes técnicas de deposición al vacío. En particular, la deposición por PVD es la tecnología más ampliamente utilizada en la actualidad para la fabricación de estas microbaterías de película fina. La ausencia de electrolitos a base de disolventes o polímeros en estas baterías les confiere la resistencia térmica exigida por las etapas de montaje mediante soldadura de ondas en las tarjetas electrónicas. Esta ausencia de electrolito orgánico exige preparar películas de película fina sin porosidad y otros defectos puntuales para garantizar una baja resistividad eléctrica y la buena conducción de iones necesarias para que los dispositivos funcionen correctamente.

40

La preparación de las microbaterías de este tipo, provistas de películas finas densas, sin porosidad, les confiere una excelente densidad de energía y potencia que sin embargo siguen dependiendo del grosor de los electrodos.

45

Sin embargo, las técnicas de deposición a vacío utilizadas para preparar las películas de este tipo son de un coste muy elevado y son difíciles de preparar industrialmente en grandes superficies, con una productividad elevada.

50

Además estas técnicas necesitan trabajar sobre un sustrato, disolvente a base de sílice, lo que tiende a disminuir la densidad de energía, y de potencia de la batería cuando tiene un tamaño muy pequeño. Además, es necesario utilizar revestimientos de deposición de coste elevado, y el rendimiento de utilización de las materias primas es bajo. Los materiales pulverizados a vacío también se encuentran depositados sobre los revestimientos así como sobre las paredes del reactor.

55

Las otras tecnologías disponibles en la actualidad para preparar películas finas, comprenden modos de realización basados en la intensificación de las deposiciones compactas de partículas. Entre estas técnicas se pueden mencionar la realización de deposiciones por vía sol-gel. Esta técnica consiste en depositar, sobre la superficie de un sustrato, una red polimérica obtenida después de las etapas de hidrólisis, polimerización y condensación. La transición sol-gel aparece durante la evaporación del disolvente que acelera los procesos de reacción en superficie. Esta técnica permite preparar deposiciones compactas de muy poco grosor.

60

Las películas obtenidas de este modo presentan un grosor del orden de la centena de nanómetros, lo que es insuficiente para permitir que la batería disponga de autonomía suficiente.

5 Para aumentar el grosor de la deposición sin inducir riesgos de aparición de fisuras o grietas, es conveniente proceder mediante etapas sucesivas. Por lo tanto, esta técnica plantea unos problemas de productividad industrial, desde el momento en que se busca aumentar el grosor de la deposición.

10 Las técnicas de entintado se pueden poner en práctica para obtener unas deposiciones de varios micrómetros de grosor. Para esto, es necesario disponer de una tinta fluida. La fluidez de las tintas depende del contenido de extractos secos, los tamaños de las partículas, la naturaleza del disolvente y de los eventuales compuestos orgánicos disueltos en esta tinta. La viscosidad de las tintas aumenta cuando aumenta la concentración de partículas, o cuando para un extracto seco dado, disminuye el tamaño de las partículas. Además, el aumento de la cantidad de disolvente conduce a un aumento de los riesgos de que se formen fisuras, cavidades y aglomerados en la deposición durante las fases de secado. Las deposiciones se vuelven entonces extremadamente difíciles de compactar. La compactación final de la deposición se obtiene por evaporación del disolvente contenido en la tinta.

15 Esta etapa de secado es difícil de controlar debido a que las regiones con densidades más bajas, se secarán más rápido que las zonas con densidades más elevadas. Los efectos capilares inducidos por estas diferencias locales en el nivel de secado harán que las zonas con densidades más elevadas, incluso impregnadas, se reagrupen. Esto conduce a la formación de cavidades y aglomerados después del secado. La eliminación de estos defectos por compactación sólo se puede realizar mediante compactación a presiones muy elevadas (cuanto mayor sea menor será el tamaño de las partículas) y/o sinterización a temperaturas elevadas, aproximadas a la temperatura de fusión del material que constituye las partículas

20 También, es necesario calentar a unas temperaturas muy elevadas para conseguir densificar la estructura inicialmente porosa. Las etapas de aumento de temperatura son difíciles de controlar si lo que se desea es que la limitación relacionada con el llenado de todas estas porosidades en el grosor de la deposición no dé lugar a fisuras. Además, no todos los sustratos soportan tales temperaturas, incluso las técnicas actuales de deposición en fase líquida descritas anteriormente no permiten controlar con precisión el grosor de la deposición.

25 Al igual que para las tecnologías de deposición al vacío, la realización de deposiciones localizadas, con una buena resolución espacial, necesita utilizar revestimientos de deposición. A continuación las tintas se recubren sobre el sustrato recubierto con este revestimiento (estarcido) y las tintas se encuentran tan bien depositadas sobre el sustrato como sobre la superficie del revestimiento que ha servido para salvar el sustrato de forma local.

30 Por último, existe una última alternativa para la deposición de materiales de películas finas en estos dispositivos electroquímicos y en particular las baterías. Se trata de la deposición de partículas mediante electroforesis. Por ejemplo, la patente US 7.662.265 (Massachusetts Institute of Technology) describe la fabricación de dispositivos electroquímicos de películas finas (entre otras unas pilas) mediante electroforesis, en los que uno de los electrodos (ánodo o cátodo) y el electrolito sólido son obtenidos de manera simultánea, siendo el otro electrodo formado antes de la deposición electroforética. Se mencionan numerosos materiales de cátodo, en particular LiCoO_2 , y LiFePO_4 , los electrolitos sólidos mencionados son electrolitos poliméricos.

35 La patente US 6.887.361 (University of California) describe un procedimiento para formar un revestimiento cerámico sobre un sustrato de dispositivo electroquímico en estado sólido. La deposición se realiza mediante electroforesis de una suspensión de partículas de cerámica en alcohol isopropílico, seguido por un secado y una sinterización. El procedimiento se puede aplicar esencialmente a las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC).

40 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 mediante técnicas distintas a una deposición al vacío; éstas describen en particular la deposición de una película catódica mediante electroforesis a partir de un polvo de tamaño micrométrico de LiCoO_2 ; sin embargo esta película presenta unas cavidades, y ella debe ser densificada mediante una sinterización a elevada temperatura. Las otras partes de la batería se obtienen mediante deposición al vacío.

45 La patente US 7.790.967 (3G Solar Ltd) describe la deposición de un electrodo nanoporoso de TiO_2 mediante electroforesis a partir de una suspensión de nanopartículas de TiO_2 ; el grosor del electrodo es del orden de 10 μm .

50 Ciertos documentos describen la utilización de la electroforesis para la preparación de ciertas partes de baterías de películas finas; en estos documentos, la electroforesis conduce a unas películas porosas.

60 La patente JP 4501247 (DENSO) describe un procedimiento de fabricación de un electrodo para una batería en el cual una película de un material activo es formado mediante electroforesis. De forma más precisa, esta patente describe un procedimiento en el que cual colector de carga es sumergido en una solución que comprende un material activo en un disolvente, siendo este procedimiento una parte de

un procedimiento en minúscula más general de fabricación de un electrodo para batería. La electroforesis de dicho material activo contenido en la solución se realiza generando un gradiente de potencial eléctrico en esta solución, formando el material activo una película de material activo sobre la superficie del colector, y que se adhiere a dicha superficie del colector. Se menciona la fabricación de cátodos porosos para baterías de iones de Li con este procedimiento. Las técnicas usadas para preparar el ánodo y el electrolito no son indicadas.

La solicitud de patente JP 2002-042792 (DENSO) describe un procedimiento de deposición de un electrolito sólido sobre un electrodo de una batería, siendo la deposición realizada mediante electroforesis. Después de la deposición no se realiza ninguna densificación; la deposición es porosa. Los electrolitos apuntados son esencialmente electrolitos poliméricos, tal como yoduro de litio.

Objetos de la invención

Un primer objetivo de la presente invención es la fabricación de baterías de películas finas totalmente sólidas cuyas películas poseen una gran precisión geométrica, en particular un grosor controlado con precisión, y un número de defectos muy bajo, mediante un procedimiento que asegura una velocidad de deposición elevada y que presenta un coste de inversión y de explotación poco elevado.

Otro objetivo de invención es fabricar unas baterías de películas finas mediante un procedimiento de fácil puesta en práctica en la industria y poco contaminante.

Incluso otro objetivo de la invención es disponer de un procedimiento que permite preparar de manera muy sencilla películas finas de composiciones químicas variadas.

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

Incluso otro objeto es fabricar baterías con un periodo de duración mejorado que puede resistir exposiciones a temperaturas elevadas sin deteriorarse.

Incluso otro objetivo es fabricar baterías recargables. Incluso otro objetivo es fabricar baterías finas cuyo grosor no supere varias decenas incluso centenas de micrómetros, y que se pueden integrar en tarjetas electrónicas, tarjetas de chip, etiquetas RFID y otros dispositivos de pequeño tamaño y/o flexibles.

Estos objetivos se consiguen gracias a un procedimiento de fabricación de baterías de películas finas totalmente sólidas, comprendiendo dichas baterías una película de materiales de ánodo (« película de ánodo ») en contacto eléctrico con un colector anódico, una película de materiales de electrolito sólido (« película de electrolito ») y una película de materiales de cátodo (« película de cátodo ») en contacto eléctrico con un colector catódico, procedimiento en el cual: una primera película de electrodo (cátodo o ánodo) es depositado mediante electroforesis sobre una zona conductora de un sustrato, pudiendo dicho sustrato, o sus elementos conductores, servir como colector de dicho electrodo (corriente catódica o anódica) de la batería; la película de electrolito es depositada mediante electroforesis sobre dicha primera película de electrodo; una segunda película de electrodo (ánodo o cátodo) es depositada sobre la película de electrolito ya sea mediante electroforesis o mediante otro procedimiento, tal como un procedimiento de deposición al vacío.

Dicho procedimiento comprende además una etapa denominada de densificación de las películas depositadas mediante electroforesis o bien varias etapas denominadas de densificación realizadas sucesivamente después de cada deposición de películas mediante electroforesis. Estas etapas de densificación tienen como efecto aumentar la densidad de las películas depositadas mediante electroforesis. La (las) densificación(es) se puede(n) realizar después de la deposición de la película de cátodo y/o después de la deposición de la película de electrolito, y/o después de la deposición de la película de ánodo. Se prefiere que ella(s) se realice(n) después de la deposición de la película de cátodo y/o después de la deposición de la película de electrolito, si la película de ánodo es depositada mediante una técnica distinta a la electroforesis, o después de la deposición de la película de ánodo si la película de ánodo es depositada mediante electroforesis.

Dicha densificación se puede realizar con un procedimiento mecánico, por ejemplo, mediante un paso entre dos rodillos, mediante prensado, de preferencia isostática, o mediante choque, o incluso mediante un tratamiento térmico, o bien mediante combinación de estos procedimientos.

En un modo ventajoso de realización, la etapa de densificación térmica, y eventualmente también la etapa de densificación mecánica, es realizada al vacío o con gas inerte.

La densificación térmica puede ir precedida o acompañada por una o varias etapas de densificación mecánica.

En un modo ventajoso de realización, una de dichas etapa de densificación es realizada a una temperatura T_R la cual, de preferencia, no supere 0,7 veces la temperatura de fusión o de descomposición (expresada en °C), y de preferencia no supere 0,5 veces (e incluso más preferentemente no supere 0,3 veces) la temperatura de fusión o de descomposición (expresada en °C):

- del material depositado mediante electroforesis, cuando lo que se busca es densificar una sola película
- del material más fusible co-depositado mediante electroforesis, cuando lo que se busca es densificar una película que contiene las partículas de diferentes composiciones químicas
- 5 - de los materiales de la película más refractaria cuando varias películas se van a densificar de forma simultánea.

En cualquier caso, es ventajoso no superar 600 °C, y es preferible no superar 500 °C incluso 400 °C. De forma más particular, el procedimiento de fabricación de baterías de películas finas totalmente sólidas de acuerdo con la invención comprende las etapas de:

- (a) Proporcionar una primera suspensión coloidal « $SP+$ » que contiene partículas « $P+$ » denominada « materiales de cátodo »;
- 15 (b) Proporcionar una segunda suspensión coloidal « SPn » de partículas « Pn » denominada « materiales de electrolito sólido »;
- (c) Proporcionar un sustrato aislante revestido total o parcialmente de superficies conductoras;
- (d) Inmersión del sustrato, que se puede suministrar localmente con un revestimiento aislante, en un baño de dicha suspensión $SP+$ que contiene partículas $P+$ de materiales de cátodo en presencia de un contraelectrodo, seguido por la aplicación de una tensión eléctrica entre dicho sustrato y dicho contraelectrodo con el fin de obtener una deposición electroforética que contiene partículas $P+$ de materiales de cátodo sobre dicho sustrato, para obtener un primer producto intermedio $BP+$;
- 20 (e) Inmersión de dicho primer producto intermedio $BP+$, que se puede suministrar localmente con un revestimiento aislante, en un baño de dicha suspensión SPn de partículas Pn de materiales de electrolito en presencia de un contraelectrodo, seguido por la aplicación de una tensión eléctrica entre dicho sustrato y dicho contraelectrodo con el fin de obtener una deposición electroforética de partículas Pn de materiales de electrolito sobre la superficie de la película de cátodo de dicho producto intermedio $BP+$, obteniendo de ese modo un segundo producto intermedio $BP+Pn$;
- 25 (f) Deposición de una película de ánodo sobre la película de electrolito de dicho segundo producto intermedio $BP+Pn$, que se puede suministrar localmente con un revestimiento, ya sea por deposición al vacío o mediante electroforesis a partir de una tercera suspensión coloidal « $SP-$ » que contiene partículas « $P-$ » denominada « materiales de ánodo », para obtener un tercer producto intermedio $BP+PnP-$.
- 30
- 35

Sobre la película de ánodo de dicho tercer producto intermedio $BP+PnP-$ a continuación se deposita una película de colector de corriente anódica para terminar la microbatería. Cuando un ánodo de litio o aleación de litio metálico es depositado como ánodo, este último también puede servir como colector de corriente y asegurar la conexión sobre una terminación depositada previamente sobre el sustrato.

Ventajosamente dichas partículas $P+$ y/o $P-$ y/o Pn son nanopartículas. El sustrato puede ser un aislante con unas zonas metalizadas. Estas metalizaciones pueden servir como colectores de corriente o bien como terminaciones eléctricas.

45 En un modo de realización, la deposición mediante electroforesis se realiza de preferencia con una suspensión coloidal de partículas de tamaño inferior a 1 μm , de preferencia inferior a 100 nm, o incluso inferior a 30 nm. La utilización de nanopartículas, y de preferencia de tamaño inferior a 100 nm, de preferencia inferior a 30 nm, permite obtener unas películas finas que presentan una gran densidad después de densificación. Esta densidad alcanza ventajosamente un 85 %, de manera preferente un 90 %, y de manera incluso más preferente un 95 % de la densidad teórica del cuerpo masivo.

50 Ventajosamente, la porosidad de al menos una de las películas después de densificación es inferior a un 15 %, preferentemente inferior a un 10 % e incluso más preferentemente inferior a un 5 %.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, de preferencia, el tamaño medio D_{50} de las nanopartículas de material de ánodo, de cátodo y/o de electrolito sólido es inferior a 1 μm , de manera preferente inferior a 100 nm, pero incluso son más preferentes las nanopartículas de dimensiones inferiores a 50 nm y lo más preferentemente inferiores a 30 nm. Esto permite densificar las películas finas por vía térmica a una temperatura más baja. Con este objetivo, son preferentes las partículas que presentan una forma aproximadamente esférica o una forma de cubo.

55 El tamaño de grano medio en al menos una de las películas de ánodo, de cátodo y/o de electrolito después de densificación térmica es inferior a 1 μm ; esto aumenta el periodo de duración de la batería, probablemente porque el desequilibrio local de la batería disminuye. La duración del tratamiento térmico se debería adaptar para evitar el riesgo de crecimiento excesivo (« parasitario ») de ciertos granos.

Otro objetivo de la invención es obtener al final de la deposición mediante electroforesis, unas películas de muy elevada compacidad, exentas en particular, de cavidades, fisuras y aglomerados, con el fin de facilitar la densificación a baja temperatura.

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

10 La deposición electroforética de las nanopartículas se puede facilitar gracias a una etapa de deposición de un compuesto destinado a reducir el potencial Zeta sobre las bandas conductoras previamente a la etapa de deposición de las partículas P+, P- y/o Pn.

Otro objetivo de la invención es la deposición de películas finas de composiciones químicas muy variadas, que pueden asociar varias fases y esto con el fin de aumentar las funcionalidades de las deposiciones. Este objetivo se consigue gracias a la utilización de la técnica de electroforesis que permite depositar fácilmente películas a partir de suspensiones de mezclas de partículas.

15 Otro objetivo de la invención es poder controlar de forma muy precisa los grosores depositados (en una gama de grosores que puede variar de varias centenas de nanómetros a varias decenas incluso centenas de micrómetros). De forma más precisa, se desea disponer de un procedimiento que asegure una homogeneidad perfecta del grosor sobre toda la superficie de la deposición, así como una excelente capacidad de reproducción y de repetición a escala industrial.

20 Incluso aun otro objetivo es economizar al máximo la materia prima.

Estos objetivos son conseguidos mediante la utilización de la electroforesis para la preparación de la película de cátodo, de la película de electrolito, y ventajosamente también de la película de ánodo, y mediante el control preciso de la corriente de deposición a lo largo de toda la deposición mediante electroforesis. En un modo de realización ventajoso, el grosor de la película de ánodo y/o de cátodo después de la densificación es inferior a 20 µm, preferentemente inferior a 10 µm, e incluso más preferentemente inferior a 5 µm.

25 Incluso aun otro objetivo es proponer una nueva microbatería de películas finas, fácil de preparar sobre un sustrato rígido o flexible, de una fiabilidad muy elevada, de periodo de duración largo y autodescarga baja, que se puede recargar y que presenta grandes densidades de almacenamiento energético. Este objetivo se consigue con una microbatería de películas finas totalmente sólidas fabricada con el procedimiento que se ha descrito anteriormente, en uno cualquiera de sus modos de realización y variantes, que comprende un apilamiento sucesivo de las siguientes películas: una película de electrodo catódico depositada sobre un colector de corriente catódica, una película de electrolito, una película de electrodo anódico, que se unirá de forma directa o indirecta a un colector de corriente anódica. De preferencia, al menos una de dichas películas de electrodo catódico, de electrolito y de electrolito anódico, y de preferencia las tres, presentan una porosidad inferior a un 20 %, de preferencia inferior a un 10 % e incluso más preferentemente inferior a un 5 %.

40 Descripción de las figuras

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

45 La figura 1(a) muestra de manera esquemática una deposición compacta de partículas 2 sobre un sustrato 1. Todas las partículas 2 están en contacto con sus primeras partículas próximas 2a, 2b, 2c, 2d. Las porosidades 3 se sitúan 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.

50 La figura 1(c) muestra una deposición de partículas 2 sobre un sustrato, presentando la deposición unos defectos. Estos defectos son esencialmente unas cavidades 6 relacionadas con la presencia de aglomerados 5; por lo tanto, estas cavidades 6 representan 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 lo suficientemente estable.

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

60 La figura 1(e) ilustra a una deposición densa 4 tal que se puede obtener mediante técnicas de tipo PVD; la porosidad de estas deposiciones densas es de aproximadamente un 0 % ya que no se forman por apilamiento de partículas.

5 Las figuras 2 ilustran un modo de realización de la invención. Las figuras 2a, 2b, 2c, 2d muestran los productos obtenidos en diferentes etapas de otro modo de realización en particular del procedimiento de acuerdo con la invención, en el que el sustrato sobre el cual se depositan los electrodos es una placa de sustrato aislante que comprende zonas metalizadas. En este modo de realización, el ánodo es una película de litio depositada al vacío que también sirve como colector de corriente unido a una terminación negativa, depositada previamente sobre el sustrato.

10 La figura 3 ilustra el procedimiento de deposición mediante electroforesis a través de un revestimiento aislante. El diagrama de la figura 4 presenta un modo de realización habitual del procedimiento de acuerdo con la invención.

15 Las figuras 5 representan otro modo de realización habitual del procedimiento de acuerdo con la invención.

Las figuras 6a, 6b, 6c, 6d representan vías de difusión del litio en diferentes configuraciones de montajes de partículas.

20 La figura 7a es una curva de voltamperometría para una suspensión de partículas de LTO a 10 g/l de extracto seco.

La figura 7b es una curva de voltamperometría para una suspensión de partículas de LTO a 2 g/l de extracto seco, que contiene algunos ppm de ácido cítrico.

La figura 8 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.

Referencias utilizadas en las figuras:

1	Sustrato
2, 2a, 2b, 2c, 2d	Partículas
3	Poro
4	Película obtenida por deposición de PVD
5	Aglomerado
6	Cavidad
7	Fisura desatascada
8	Fisura no desatascada
13	Colector de ánodo
20	Sustrato
21	Ánodo
22	Electrolito
23	Película metálica
24	Cátodo
25	Hilo de conexión
26	Colector catódico
27	Superficies metalizadas
28	Terminación eléctrica anódica
30	Partícula cargada en superficie
31	Nanopartícula en movimiento bajo la influencia del campo eléctrico
42	Suspensión coloidal
43	Contraelectrodo
44	Sustrato
45	Superficie metálica sobre el sustrato

46	Revestimiento aislante
47	Fuente de tensión
63	Película de cátodo
65	Sustrato aislante
66	Película de electrolito
67	Película de ánodo
68a, 68b	Películas metálicas sobre el sustrato aislante 65
76	Zona de contacto superficial entre las partículas y el electrolito contenido en las porosidades (vía de difusión poco resistiva)
77	Zona de contacto puntual entre las partículas (la difusión del litio estando limitada sobre este contacto puntual)
78	Soldadura de las partículas durante la densificación habiendo dado lugar a la aparición de vías de difusión en el sólido, para el transporte de las cargas eléctricas (electrones e iones)
79	Fase más fusible habiendo consolidado las partículas entre ellas

Descripción detallada de la invención

- 5 En el marco de la presente invención, por « deposición electroforética » o « deposición mediante electroforesis » se hace referencia a una película depositada mediante un procedimiento de deposición de partículas eléctricamente cargadas en superficie, puestas previamente en suspensión en un medio líquido, sobre un sustrato conductor, siendo generado el desplazamiento de las partículas hacia la superficie del sustrato por la aplicación de un campo eléctrico entre dos electrodos colocados en la suspensión, constituyendo uno de los electrodos el sustrato conductor sobre el cual se realiza la deposición, estando el otro electrodo (« contraelectrodo ») colocado en la fase líquida. Una deposición compacta de partículas se forma sobre el sustrato, si el potencial zeta presenta un valor apropiado como se explicará a continuación.
- 10 En el marco del presente documento, el tamaño de una partícula es su dimensión más grande. Por lo tanto, una « nanopartícula » es una partícula en la que al menos una de sus dimensiones es inferior a 100 nm. El « tamaño de partículas » o « tamaño medio de partículas » de un polvo o de un conjunto de partículas se proporciona en D_{50} .
- 15 El « potencial zeta » de una suspensión se define como la diferencia de potencial existente entre el seno de la solución, y el plano de cizallamiento de la partícula. Es representativo de la estabilidad de una suspensión. El plano de cizallamiento (o radio hidrodinámico) corresponde a una esfera imaginaria alrededor de la partícula en la cual el disolvente se mueve con la partícula cuando las partículas se desplazan en la solución. La base teórica y la determinación del potencial zeta son conocidas por el electroquímico que desarrolla deposiciones mediante electroforesis; se puede deducir a partir de la movilidad electroforética. Para la medición directa del potencial zeta, existen diferencias técnicas y dispositivos comercializados. Cuando el extracto seco es bajo, el potencial zeta se puede medir con la ayuda de un equipo de tipo Zetasizer Nano ZS de la sociedad Malvern. Este equipo mide, con la ayuda de dispositivos ópticos, las velocidades de desplazamiento de las partículas en función del campo eléctrico que se les aplica. Además, es necesario que la solución esté muy diluida para permitir el paso de la luz. Cuando el extracto seco es más elevado, es posible medir el potencial zeta con la ayuda de técnicas de acustoforesis, utilizando, por ejemplo, un dispositivo denominado « acoustosizer » de la compañía Colloidal Dynamics. La velocidad de las partículas es entonces medida con técnicas acústicas.
- 20 Por « dispersante » se hace referencia a un compuesto apto para estabilizar la suspensión coloidal y en particular para evitar que las partículas se aglomeren.
- 25 El término microbatería en el presente documento hace referencia no al tamaño total del dispositivo sino únicamente a su grosor. En efecto, una microbatería de iones de litio siempre es micrométrica, pero puede tener una longitud y una anchura mucho más elevadas, en función de las necesidades del dispositivo que alimenta, por ejemplo, de varios milímetros incluso varios centímetros.
- 30 El procedimiento de acuerdo con la invención comprende las etapas esenciales de deposición electroforética de partículas de materiales de cátodo, de ánodo y de electrolito sólido. Un procedimiento de este tipo permite reducir de manera significativa la cantidad de defectos en las películas obtenidas con respecto a los procedimientos conocidos, en particular las grandes
- 35
- 40

porosidades, cavidades, grietas y aglomerados; la calidad de las películas depositadas es mejor cuando la suspensión a partir de la que se realiza la deposición es suficientemente estable.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite la deposición de películas finas de electrodos y/o de electrolito. Estas películas tienen un grosor generalmente inferior a aproximadamente 20 μm , de preferencia inferior a aproximadamente 10 μm , e incluso más preferentemente inferior a 5 μm .

El procedimiento de fabricación de baterías de películas finas totalmente sólidas de acuerdo con la presente invención presenta una alternativa ventajosa a las técnicas conocidas, y en particular a las técnicas de deposición de PVD, al permitir hacer exposiciones muy densas, a baja temperatura, sobre grandes superficies de sustrato, con unas velocidades de deposición elevadas, unos grosores controlables fácilmente y de manera muy precisa (en función del tamaño de las partículas), sobre un gran intervalo de grosores que puede variar de la décima de micrómetro a varias decenas incluso centenas de micrómetros, sin necesitar inversiones de coste muy elevado en máquinas complejas y poco productivas.

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

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

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

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

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

Preparación de las suspensiones

Con el fin de tener una deposición con un grosor perfectamente homogéneo, sin rugosidad, y con pocos efectos y lo más compacto posible al final del procedimiento de deposición mediante electroforesis, la deposición se realiza preferentemente a partir de suspensiones coloidales SP_+ , SP_- , SP_n muy estables. La estabilidad de las suspensiones depende del tamaño de las partículas P_+ , P_- , P_n , así como de la naturaleza del disolvente utilizado y del estabilizante que ha servido 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 que contiene las partículas « P_+ » de materiales que permiten obtener una película de cátodo, por « SP_- » una suspensión coloidal que contiene partículas « P_- » de materiales que permiten obtener una película de ánodo, por « SP_n » una suspensión coloidal de partículas « P_n » de materiales que permiten obtener una película de electrolito.

Con el fin de facilitar la densificación posterior eventual de la deposición y garantizar la posibilidad de realizar unas deposiciones de películas finas con grosores y perfiles (rugosidad) muy precisos, las suspensiones coloidales que contienen partículas de tamaño nanométrico son preferidas. Estas partículas tienen de preferencia un tamaño de partícula medio D_{50} inferior a 100 nm, y más preferentemente (sobre todo en el caso en el que la suspensión comprende partículas de materiales de puntos de fusión elevados) inferior a 30 nm. De hecho, con las partículas de dimensiones pequeñas, la densificación de la deposición es facilitada en gran medida en el momento en el que la deposición es compacta. Igualmente se pueden utilizar partículas que tengan una forma paralelepípedica.

La realización de deposiciones electroforéticas a partir de suspensiones coloidales estables permite evitar la formación de poros, cavidades y apilamientos perjudiciales para la densificación de la deposición. Además, con esta técnica, es posible obtener deposiciones que tienen una compactación excelente, sin que sea necesario de forma obligatoria recurrir a unos prensados mecánicos, unas desaglomeraciones, y esto, sea cual sea el tamaño de las partículas depositadas.

Esta gran compactación de la deposición es obtenida aunque las suspensiones estén muy diluidas, con bajos contenidos de extractos secos.

La estabilidad de las suspensiones se puede expresar por su potencial zeta. En el marco de la presente invención, la suspensión se considera estable cuando su potencial zeta es superior a 40 mV, y muy estable cuando es superior a 60 mV. Por el contrario, cuando el potencial zeta es inferior a 20 mV, pueden aparecer aglomerados de partículas. Además, para garantizar la buena compactación de la película fina, las deposiciones se realizan de preferencia a partir de suspensiones coloidales que

tienen un potencial zeta superior a 40 mV, e incluso más preferentemente 60 mV (en valor absoluto).

Las suspensiones coloidales destinadas a ser utilizadas en electroforesis comprenden un disolvente aislante eléctrico, que puede ser un disolvente orgánico, o agua desmineralizada, o una mezcla de disolventes, y partículas a depositar; las suspensiones coloidales también pueden contener uno o

5

varios estabilizantes. En una suspensión estable, las partículas no se aglomeran entre ellas para crear unos apilamientos susceptibles de inducir cavidades, aglomerados y/o defectos elevados en la deposición. Las partículas permanecen aisladas en la suspensión. Además, en un modo de realización de la presente invención, la estabilidad de la suspensión necesaria para la obtención de una deposición compacta se obtiene

10

gracias a la adición de estabilizantes. El estabilizante permite evitar la floculación de los polvos y la formación de aglomerados. Puede actuar mediante un efecto electrostático o mediante un efecto estérico. La estabilización electrostática se basa en las interacciones electrostáticas entre las cargas y se obtiene mediante la distribución de partes cargadas (iones) en la solución. La estabilización electrostática es controlada mediante la concentración de iones; por consiguiente puede depender del pH. La estabilización estérica pone en práctica los polímeros, agentes tensioactivos no iónicos incluso las proteínas, que, añadidos a la suspensión, se van a absorber en la superficie de las partículas para producir la repulsión por el tamaño del espacio inter-particular. También es posible una combinación de los dos mecanismos de estabilización. En el marco de la presente invención, es preferente la estabilización electrostática que

15

20

es fácil de poner en práctica, reversible, de bajo coste, y que facilita los procesos posteriores de consolidación. Sin embargo, los inventores han observado que con las nanopartículas de los materiales de batería utilizadas en el marco de la presente invención, es posible obtener unas suspensiones coloidales de partículas estables de partículas no aglomeradas entre ellas y/o aglomerados de varias partículas, sin

25

adiciones de estabilizantes. Las partículas y/o aglomerados tienen de preferencia un tamaño inferior a 100 nm, y más preferentemente inferior a 50 nm. Estas suspensiones se obtuvieron para bajos contenidos de extractos secos, comprendidos entre 2 g/l y 20 g/l, de preferencia entre 3 y 10 g/l, y más particularmente para unos extractos secos del orden de 4 g/l, en unos disolventes de tipo alcohol y/o cetona. Estas suspensiones coloidales estables de partículas monodispersas sin adición de estabilizantes son particularmente preferidas en el marco de la presente invención.

30

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

35

En este tipo de suspensiones, las nanopartículas tienen carga negativa, por lo tanto son compatibles con deposiciones en anaforesis. La adición de estabilizantes o de cationes en la suspensión para modificar la carga superficial de las nanopartículas con el fin de hacerlas compatibles con polarizaciones cataforéticas podría conducir a la contaminación de las deposiciones. Algunos estabilizantes orgánicos, poco volátiles podrían conducir al aislamiento eléctrico de las nanopartículas impidiendo de ese modo cualquier respuesta electroquímica.

40

Cuando se utiliza agua como disolvente, las tensiones de deposición inferiores a 5 V deben ser privilegiadas. De hecho, más allá de 5 V el agua corre el riesgo de experimentar una electrólisis que da lugar a producciones de gas sobre los electrodos que hacen las deposiciones porosas y disminuyen su adherencia sobre el sustrato. Además, las reacciones galvánicas en medio acuoso dan lugar a la formación de cationes metálicos susceptibles de contaminar las deposiciones.

45

En un modo de realización preferido, las deposiciones se realizan en fase de disolvente. Por lo tanto es posible trabajar con valores de tensión más elevados, aumentando de ese modo las velocidades de las deposiciones.

50

De acuerdo con la invención, las nanopartículas utilizadas para la realización de la película fina de cátodo se eligen de manera preferida, entre uno o varios de los materiales siguientes:

55

- (i) los óxidos LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ (en el que x se selecciona entre Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, otras tierras raras, y en el que $0 < x < 0,1$), LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$;
- (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 siguientes calcogenuros: V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , TiO_yS_z , WO_yS_z , CuS , CuS_2 .

60

De acuerdo con la invención, las nanopartículas utilizadas para la realización de la película fina de ánodo mediante electroforesis se eligen de manera preferida, entre uno o varios de los materiales siguientes:

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

Para la realización del ánodo o del cátodo, a los materiales mencionados anteriormente se les pueden añadir nanopartículas de materiales conductores electrónicos, y en particular de grafito, y/o nanopartículas de materiales conductores de iones litio, del tipo de los utilizados para realizar las películas de electrolito. En efecto, ciertos materiales de electrodo son malos conductores iónicos y eléctricos, por consiguiente cuando los grosores depositados son superiores a $0,5 \mu\text{m}$ el electrodo puede ser demasiado resistivo, y no funciona más. O generalmente para los electrodos son deseables grosores de 1 a $10 \mu\text{m}$, con el fin de tener baterías con buenas densidades de energía. En este caso es necesario realizar una co-deposición de partículas de materiales de electrodo y partículas conductoras (iónicas y/o eléctricas).

Si la película de ánodo se deposita con un procedimiento distinto a la electroforesis, se realiza preferentemente por deposición al vacío, y el material depositado es de preferencia litio o una aleación de litio.

El electrolito debe ser un buen conductor iónico pero un aislante eléctrico. De acuerdo con la invención, las nanopartículas utilizadas para realización de la película fina del electrolito se eligen de manera preferente, entre uno o varios de los siguientes materiales:

- (i) los compuestos litiados a base de oxinitruro de litio y fósforo (denominados LiPON) en forma $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ con $x \sim 2,8$ y $2y + 3z \sim 7,8$ y $0,16 \leq z \leq 0,4$, y en particular $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{NO}_{0,46}$, y también todas las variantes bajo la fórmula $\text{Li}_w\text{PO}_x\text{N}_y\text{S}_z$ 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 fórmula $\text{Li}_i\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ 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, fósforo y silicio (denominados LiSiPON) y en particular $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$;
- (iii) los oxinitruros de litio de tipos LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, tio-LiSiCON, LiPONB (en los que B, P y S representan respectivamente boro, fósforo y azufre);
- (iv) los compuestos $\text{La}_{0,51}\text{Li}_{0,34}\text{Ti}_{2,94}$, $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, LiAlGaSPO_4 ; las formulaciones a base de Li_4SiO_4 , Li_3PO_4 , Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$, P_2S_3 , Li_2S , Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (en el que $\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}$, y/o Hf , y en el que $0 < x < 1$), $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (en el que $0 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y \leq 1$), $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ (en el que $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1,0$; $0 \leq z \leq 0,6$), y en particular las formulaciones $4,9\text{LiI}-34,1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_3$, $0,30\text{Li}_2\text{S}-0,26\text{B}_2\text{S}_3-0,44\text{LiI}$, $60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$, $0,02\text{Li}_3\text{PO}_4-0,98(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2)$, $2(\text{Li}_{1,4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12})-\text{AlPO}_4$, $0,7\text{Li}_2\text{S}-0,3\text{P}_2\text{S}_5$.

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

Sin embargo, de manera ventajosa, se utilizan unas suspensiones que no contienen estabilizantes, y en particular unas suspensiones que tienen bajos contenidos de extractos secos (generalmente inferior a 10 g/l), y en particular unas suspensiones que contienen unas partículas de tamaño inferior a 100 nm , y de preferencia inferior a 50 nm . En este caso el potencial Zeta de la suspensión está comprendido generalmente entre 25 y 40 mV .

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

Entre los estabilizantes estéricos susceptibles de ser utilizados, se pueden mencionar en particular polietilén imina (PEI), ácido poliacrílico (PAA), ácido cítrico, nitrocelulosa a condición de que sean solubles en el disolvente orgánico elegido.

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

La conductividad eléctrica de la suspensión se puede controlar para obtener un gradiente de potencial importante entre los dos electrodos, sin riesgo de ruptura dieléctrica. De preferencia la conductividad de la suspensión coloidal está comprendida entre 1 y $20 \mu\text{S/cm}$. Para controlar la conductividad de la

suspensión y cargar las superficies de las partículas se pueden añadir ácidos y bases fuertes en bajas cantidades.

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

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

Deposición de las películas mediante electroforesis

15 De acuerdo con la invención, al menos la película de cátodo y la película de electrolito se depositan por vía electroforética. La deposición electroforética de partículas se realiza mediante la aplicación de un campo eléctrico entre el sustrato sobre el cual se realiza la deposición y un contraelectrodo, lo que permite poner las partículas cargadas de la suspensión coloidal en movimiento, y depositarlas sobre el sustrato. La ausencia de aglutinantes y otros disolventes depositados en la superficie con las partículas permite obtener unas deposiciones muy compactas. La compactación obtenida gracias a la deposición electroforética, y la ausencia de compuestos orgánicos en grandes cantidades en la deposición permite limitar incluso evitar los riesgos de formación de grietas o aparición de otros defectos en la deposición durante las etapas de secado.

20 Por otra parte, dado que la deposición obtenida mediante electroforesis no contiene aglutinantes, u otros compuestos orgánicos, el procedimiento de acuerdo con la presente invención no necesita etapas de calcinación, o de evaporación de compuestos corrosivos o nocivos. O, el aumento de las limitaciones económicas y ambientales obliga a reducir los vertidos en la atmósfera, de modo que la presente invención responde bien a estas limitaciones.

30 Además, la calcinación de estos compuestos orgánicos tiende a crear unas zonas vacías, unas cavidades en la deposición que después serán difíciles de rellenar. Estas etapas de desaglomeración también pueden conducir a la contaminación de las superficies de las partículas depositadas.

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 µm/min.

35 La figura 3 ilustra el principio de funcionamiento de las deposiciones mediante electroforesis.

El inventor ha observado que esta técnica permite realizar unas deposiciones sobre superficies muy grandes con una homogeneidad excelente y con una precisión muy grande (con la condición de que las concentraciones de partículas y campos eléctricos sean homogéneas sobre la superficie del sustrato). Esta técnica igualmente permite revestir superficies tridimensionales.

40 El grosor de cada una de las películas de cátodo, ánodo y electrolito sólido está comprendido de preferencia entre 1 µm y 10 µm.

Después de la deposición de la película y antes de la etapa opcional de sinterización por tratamiento térmico, se puede realizar una etapa de densificación mecánica (por ejemplo mediante prensado) con el fin de compactar de antemano las partículas e inducir deformaciones de las partículas que facilitarán incluso más la densificación posterior.

45 La deposición mediante electroforesis se puede poner en práctica en un proceso de tipo « discontinuo » (estático) o en un proceso continuo.

50 Durante la deposición electroforética, una alimentación estabilizada permite aplicar una tensión entre el sustrato conductor y un contraelectrodo situado en la suspensión coloidal. Esta tensión puede ser continua o alterna. Un seguimiento preciso de las corrientes obtenidas permite seguir y controlar con precisión los grosores depositados. Cuando las películas depositadas son aislantes, en función de su grosor, pueden influir en el valor del campo eléctrico, además, en este caso, se prefiere un modo de deposición en corriente controlada. En función de la resistividad de la superficie de contacto, el valor del campo eléctrico se modifica.

55 Además esta técnica de deposiciones permite un revestimiento perfecto de las superficies sea cual sea su geometría, la presencia de defectos de aspereza. Ello permite garantizar por consiguiente las propiedades dieléctricas de la película de electrolito.

60 Cuando los materiales poco o no conductores eléctricos son depositados sobre la superficie de un sustrato, las eventuales zonas menos bien revestidas, son más conductoras y concentran de ese modo localmente una velocidad de deposición más importante que tiende a compensar e incluso a eliminar el defecto. Las deposiciones obtenidas tienen por lo tanto una excelente calidad intrínseca, con pocos defectos y muy homogéneas.

El diagrama de la figura 4 presenta un modo de realización habitual del procedimiento de acuerdo con

la invención, representado en el presente documento para cada una de las películas:

- 5 1ª etapa: Preparación de las suspensiones. Se utilizan polvos de la composición química del revestimiento (de la película fina) que se desea depositar.
- 2ª etapa: Inmersión del sustrato en la suspensión coloidal. La suspensión coloidal puede revestir la totalidad de la superficie del sustrato. En un modo de realización particular, un revestimiento se puede aplicar 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.
- 10 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 del potencial aplicado a los electrodos está adaptado a la carga de la partícula a depositar (cataforesis o anaforesis).
- 15 4ª etapa: Secado. Las condiciones de secado dependen del grosor depositado así como de la naturaleza del disolvente. Es posible realizar una etapa de densificación mecánica sobre la película húmeda antes de su secado, por ejemplo mediante calandrado o compresión estática; esto puede permitir mejorar la calidad de la película, pero no sustituye a la densificación en seco.
- 20 5ª etapa: Densificación. La densificación se realiza mediante densificación mecánica y/o tratamiento térmico. La densificación se puede realizar después de la deposición de cada nueva película o sobre varias películas a la vez.
- La figura 5 representa otro modo de realización del procedimiento de acuerdo con la invención.

Densificación de la deposición

25 Ventajosamente, las películas depositadas se densifican, con el fin de reducir la tasa de porosidad del revestimiento. Esta etapa de densificación de la deposición se puede realizar:

- 30 - por un medio mecánico, en particular mediante compresión isostática. La presión aplicada es, en ciertos modos de realización, superior a 250 MPa incluso superior a 400 MPa. Sin embargo, de manera ventajosa, la presión aplicada está comprendida entre 30 y 100 MPa, y de preferencia entre 40 y 60 MPa.
- 35 - mediante un tratamiento térmico. La temperatura depende en gran medida de la composición química de los polvos depositados. De acuerdo con la naturaleza de los materiales depositados, además puede ser útil mantener una atmósfera controlada con el fin de evitar la oxidación del revestimiento;
- mediante una combinación de medios técnicos y mecánicos, en particular mediante sinterización a presión.

40 El sustrato está compuesto por un material aislante con unas zonas metalizadas, conductoras, y generalmente es metálico. Se prefiere evitar calentarlo a temperaturas elevadas durante la fabricación de la batería, con el fin de evitar cualquier riesgo de oxidación y de deterioro de las propiedades superficiales. La reducción de la oxidación de la superficie es particularmente beneficiosa para disminuir las resistencias de contacto eléctrico, punto esencial para el funcionamiento de dispositivos de almacenamiento y/o producción de energía.

45 La obtención de películas electroforéticas de muy buena calidad tal como se ha descrito anteriormente, y en particular de películas compactas, permite reducir el periodo de tiempo y la temperatura de los tratamientos térmicos y limitar estos tratamientos, y obtener una estructura nanocristalina homogénea. Esto contribuye a la obtención de películas densas sin defectos.

50 El inventor ha observado que cuanto más disminuye el tamaño de las partículas depositadas, más se puede disminuir la temperatura del tratamiento térmico. De este modo es posible realizar deposiciones de películas finas, o relativamente gruesas, con unas tasas de porosidad inferior a un 10 %, de preferencia inferior a un 5 % incluso un 2 %, sin recurrir a temperaturas y/o periodos de tratamiento térmico elevados. Además, esa tecnología de compactación de las deposiciones a baja temperatura reduce considerablemente los riesgos de estrechamiento. Además, no es necesario recurrir a ciclos de tratamiento térmico muy complejos y de coste elevado para consolidar las deposiciones de electrodos y de electrolito de baterías.

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

Para unos tamaños de partículas tales como los utilizados en el procedimiento de acuerdo con la invención, el aumento de las energías superficiales es lo que se convierte en la principal fuerza motriz de la densificación por tratamiento térmico; esto se traduce en una gran disminución de las

- temperaturas de densificación cuando disminuye el tamaño de las partículas. Sin embargo, para que esta reducción de las temperaturas de consolidación sea eficaz, es necesario que las partículas se compacten previamente por vía mecánica, y/o se depositen con un apilamiento compacto. La multiplicación de los contactos mecánicos entre estas partículas es lo que permite facilitar los procesos de difusión en el origen de la densificación. Además, para compactar las deposiciones, generalmente se aplican prensados.
- La presencia de aglomerados, cavidades inter-aglomerados también influye en la densificación. Cuanto más aumentan sus tamaños, 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 depositadas mediante electroforesis uno se puede aproximar a la densidad teórica geométrica de un apilamiento compacto de esferas (74 %) sin etapa de compactación mecánica.
- Un resultado de este tipo no es posible con las técnicas de entintado. La deposición de nanopartículas con la técnica de las tintas mencionada anteriormente es muy difícil en película fina ya que la disminución del tamaño de las partículas conduce al aumento de la viscosidad de las suspensiones. Entonces es necesario disminuir el extracto seco aumentando la proporción de disolvente; entonces se observa que la eliminación de una gran cantidad de disolvente de las películas brutas crea unos poros y unas cavidades, que será casi imposible de sellar sin recurrir a temperaturas y/o presiones extremas.
- La gran capacidad de compactación de la deposición obtenida mediante electroforesis, y la baja cantidad de disolvente a evaporar limita muy sensiblemente el riesgo de aparición de fisuras después del secado. Además, el pequeño tamaño de las partículas, su gran superficie específica tiende a facilitar las etapas de consolidación mediante un tratamiento térmico (denominado en ocasiones en este contexto: « sinterización »). La densificación de la deposición también se puede realizar a unas temperaturas aproximadas a $0,7T_f$ incluso, $0,5T_f$, ó $0,3T_f$ en los que T_f es la temperatura de fusión (expresada en °C) del material masivo de composición química idéntica a la de la partícula depositada. La expresión « temperatura de fusión » incluye en el presente documento la temperatura de descomposición para el caso de las sustancias que no tienen punto de fusión.
- Cuando la película está formada por una mezcla de materiales, la temperatura de tratamiento térmico se elige con respecto a la temperatura de fusión del material más fusible, es decir, el que tiene la temperatura de fusión más baja. Para reducir incluso esta temperatura de densificación, también es posible aplicar una compresión mecánica a esta deposición con el fin de aumentar más intensamente su capacidad de compactación, y/o crear defectos puntuales que contribuirán a la aceleración del proceso de densificación, de obtención de películas finas sin porosidades.
- Un procedimiento de fabricación de películas finas de este tipo se puede utilizar directamente sobre unos sustratos tales como polímeros metalizados, láminas de aluminio, que tienen bajas temperaturas de fusión.
- Siendo las nanopartículas muy sensibles a las contaminaciones de superficies, sin embargo es preferible realizar estos tratamientos de consolidación al vacío, o bien en atmósfera inerte.
- La figura 2a representa la provisión de un sustrato, en el presente documento en forma de una placa aislante **65** revestida parcialmente con películas metálicas **68a**, **68b** que corresponde a un modo de realización principal de la invención. La figura 2b representa la deposición mediante electroforesis de las nanopartículas de cátodo **63** sobre la parte metálica del sustrato **68a**. La figura 2c representa la deposición mediante electroforesis de las nanopartículas del electrolito **66** sobre la parte metálica del sustrato **68a** revestida de cátodo **63**.
- La figura 2d representa una vista en sección de la batería después de la deposición de la película fina de ánodo.
- En este ejemplo, el ánodo es obtenido por evaporación de una película de litio metálico que sirve a la vez de ánodo pero también para asegurar el contacto eléctrico con el colector de corriente anódica depositados sobre el sustrato.
- La figura 3 representa la vista en sección del procedimiento de deposición mediante electroforesis de las nanopartículas **30** de material catódico contenidas en una suspensión coloidal **42** alrededor de un revestimiento aislante **46** sobre un sustrato **44** que presenta una superficie metalizada **45**. Las partículas cargadas **31** se depositan bajo la influencia de un campo eléctrico generado por la fuente de tensión **47** sobre la superficie metalizada **45** del sustrato **44**. Esta figura ilustra el principio de funcionamiento de las deposiciones mediante electroforesis, y también corresponde a la realización de la figura 2b.
- La figura 5 representa, etapa por etapa, otro ejemplo, de realización, derivado del de la figura 2, pero en el cual la película anódica **21** no es metálica, sino por ejemplo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Un hilo de conexión **25** establece la unión eléctrica entre el colector anódico **13**, normalmente una película depositada sobre la película anódica **21**, y una deposición metálica **28** que sirve de terminación eléctrica sobre la que se puede derivar la corriente (por ejemplo mediante contacto mecánico o mediante soldadura con un elemento metálico) hacia el componente consumidor, pudiendo conectarse al segundo contacto con la

película metálica **23** que se comporta como colector de corriente catódica.

La figura 6a representa la vía de difusión del litio en un apilamiento compacto de partículas impregnado con electrolito. Existe una zona de contacto superficial **76** entre las partículas y el electrolito contenido en las porosidades. La vía de difusión es poco resistiva. También existe una zona de contacto puntual **77** entre las partículas. La difusión del litio sobre este contacto puntual está limitada.

La figura 6b representa la evolución de la superficie de contacto entre las partículas durante la consolidación. La vía de difusión **78** puede asegurarse en fase sólida, sin recurrir a un electrolito líquido en las porosidades.

La figura 6c representa la estructura obtenida después de la densificación de una deposición compuesta que contiene una fase «fusible» **79**.

La figura 6d muestra de manera esquemática la influencia de la densificación sobre el tipo de porosidad. Este punto puede justificar que las baterías de los inventores tengan una porosidad inferiores a un 30 %. A este nivel, están cerradas y no se pueden impregnar con electrolito.

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

La electroforesis permite depositar películas de composiciones difíciles incluso imposibles de obtener por vía del vacío; por ejemplo, en una fase mineral se pueden incorporar polímeros, o depositar compuestos de tipo espinela (LiMn_2O_4), olivino (LiFePO_4) difícilmente disponibles mediante deposición al vacío.

Es conveniente señalar que si se efectúa densificación del cátodo o del electrolito antes de la deposición electroforética de la película siguiente (en este caso : electrolito o ánodo), existe el riesgo de que el litio migre hacia la superficie sobre la cual se realiza la deposición electroforética : el potencial aplicado en particular a la película de electrolito para depositar por vía electroforética la película de ánodo es muy superior al potencial de carga de la batería formada, lo que supone el riesgo de destruir la batería formada.

Por consiguiente conviene adaptar la carga de superficie de las partículas a depositar así como el sentido del campo eléctrico con el fin de evitar cualquier migración de los iones litio de las películas finas depositadas.

Las microbaterías susceptibles de ser obtenidas con el procedimiento de acuerdo con la invención se distinguen de las baterías conocidas por varias particularidades estructurales. El electrolito es totalmente sólido. Las películas pueden presentar una composición que no puede ser obtenida por deposición al vacío. La tasa de porosidad de las películas de ánodo, de cátodo y de electrolito sólido, expresada mediante la proporción entre la densidad real y la densidad teórica de las películas es elevada y puede alcanzar 0,9 incluso 0,95. El tamaño de los granos puede ser incluso más bajo que en las baterías de películas finas depositadas por unas tintas, ya que la película depositada mediante electroforesis es más compacta y se puede densificar a baja temperatura.

Ventajosamente, en las baterías según la invención, todos los colectores son de aluminio, que tiene un coste menos elevado que el cobre o la plata; y también es más ligero. En las baterías según el estado de la técnica, la utilización del aluminio a menudo no es posible o se limita al cátodo, ya sea porque su fabricación implica unas temperaturas demasiado elevadas con respecto al punto de fusión del aluminio, ya sea porque un ánodo de aluminio presentaría el riesgo de ser atacado por las sales de litio que se depositan en el mismo. El hecho de no usar en el seno de una misma batería más que un solo material para los colectores facilita su reciclaje. Ventajosamente, los colectores son unas láminas u hojas de aluminio; estas láminas u hojas pueden haber sido tratadas mediante electro-pulido con el fin de disminuir su grosor y alisar su superficie. Pueden estar tratadas con níquel para evitar la formación de una película de óxido resistiva sobre la superficie del aluminio.

Otra característica estructural de las baterías según la invención es que la película de electrolito reviste, al menos sobre un lado, el borde de las películas de ánodo y de cátodo.

Una última característica estructural de las baterías de acuerdo con la invención es su estabilidad dimensional durante su utilización: en ciertos materiales de ánodo (en particular tal como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), que son difícilmente accesibles mediante deposición al vacío, la inserción del litio no conduce a una variación del grosor. Esto mejora el periodo de duración de la vida de las baterías, sobre todo las fabricadas mediante apilamiento de varias estructuras de « colector / ánodo / electrolito / cátodo / colector ».

La invención presenta numerosas ventajas. El procedimiento de fabricación de las películas de ánodo, de electrolito sólido y de cátodo mediante electroforesis es sencillo, rápido, bajo en coste. No es necesario que el procedimiento se ponga en práctica en una atmósfera seca, al contrario que los procedimientos de acuerdo con el estado de la técnica que ponen en práctica unas sales de litio o litio metálico, muy sensibles a la humedad. Las baterías obtenidas presentan una gran densidad de potencia; también presentan igualmente una gran densidad de energía (aproximadamente dos veces más que las baterías de iones de litio conocidas) debido a la tasa de porosidad muy baja, y al bajo grosor de las películas de electrolito. La ausencia de sales de litio corrosivas en los electrolitos, así

como la posibilidad de sustituir los ánodos a base de litio metálico por unos materiales de inserción mejora la duración de la batería, disminuye el riesgo de cortocircuito interno y mejora igualmente su resistencia a la temperatura; de este modo, las baterías de acuerdo con la invención pueden experimentar una operación de soldadura de onda. Por lo tanto, las baterías de acuerdo con la invención presentan un mejor nivel de seguridad. Además, su tasa de autodescarga es más baja, ya que la película de electrolito no presenta defectos, porosidades y recubre los bordes de los electrodos. El procedimiento según la invención puede ponerse en práctica de la manera siguiente. Los ejemplos que siguen a continuación se proporcionan a título de ilustración, sin limitar el alcance de la invención.

10 Ejemplo 1 - fabricación de una batería

1- Preparación de la suspensión coloidal de SP+

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

20 A continuación este polvo se pone en suspensión en etanol con un extracto seco de LiMn_2O_4 iguala 20 g/l.

La suspensión de SP+ es introducida en el cuenco de una trituradora de bolas previamente rellena con bolas de cerámica de 0,1 mm de diámetro. La trituración durante 2 horas en presencia de varios cientos de ppm de plata formadora de complejos, por ejemplo de ácido poliacrílico permite obtener una solución coloidal que presenta partículas (D_{50}) cuyo tamaño es igual a 10 nm. El potencial zeta de la suspensión se eleva a aproximadamente 65 mV.

2 - Deposición de la película de cátodo

30 Las partículas de LiMn_2O_4 contenidas en la suspensión se depositan a continuación sobre una zona metalizada del sustrato (véase la fig. 2b). La deposición se realiza localmente debido a la utilización de un revestimiento aislante (Véanse las figs. 2b y 3). La deposición se realiza aplicando entre la zona metalizada del sustrato sobre la cual se realizará la deposición y un contraelectrodo, los dos sumergidos en la suspensión coloidal, una tensión de 100 V hasta obtener una deposición de 5 μm de grosor. Esta deposición se seca a continuación durante 1 hora a 90 °C.

La deposición, a continuación es compactada, mediante una compresión, después se vuelve a cocer a 500 °C durante 900 segundos.

3 - Preparación de la suspensión coloidal de SPn

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

La suspensión es introducido en el cuenco de una trituradora de bolas rellena previamente con bolas de cerámica de 0,1 mm de diámetro. La trituración durante 3 horas en presencia de una pequeña cantidad de ácido poliacrílico que desempeña el papel de agente formador de complejos permitió obtener una solución coloidal presentando partículas cuyo tamaño D_{50} fue igual a 15 nm. El potencial zeta de la suspensión es del orden de 60 mV.

4 - Deposición de la película de electrolito

60 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 , se densifica, aplicando entre el sustrato y un contraelectrodo, los dos sumergidos en la suspensión coloidal, una tensión de 100 V hasta obtener una deposición de 1,5 μm de grosor.

El cátodo (LiMn_2O_4) se reviste con la película fina de nanopartículas de electrolito. La película de electrolito se hace secar a $90\text{ }^\circ\text{C}$.

A continuación la deposición se compacta mediante una comprensión, después se vuelve a cocer a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 900 segundos.

5

5 - Deposición de la película de ánodo

El sustrato con las deposiciones de cátodo y de electrolito se coloca a continuación en un recinto al vacío, y el ánodo de litio se deposita localmente sobre una superficie que cubre sobre el electrolito con respecto al cátodo así como la terminación eléctrica depositada sobre el sustrato.

10

Cuando se utiliza un ánodo de litio metálico, se debe depositar una película de encapsulación para proteger la pila de batería de las agresiones externas.

15 Ejemplo 2 : fabricación de una película de ánodo

15

1 - Preparación del sustrato

Se proporcionó una lámina de aluminio de $15\text{ }\mu\text{m}$ de grosor. La lámina se colocó a continuación en un aparato desenrollador, y se colocó sobre un cuadro de mantenimiento, con el fin de crear una estructura rígida de mantenimiento de la lámina de aluminio sin producir el arrugamiento de la lámina. Este cuadro de mantenimiento está concebido con una superficie externa aislante, pero con la presencia de contactos eléctricos en el interior. Estas superficies internas conductoras están en contacto con la lámina de aluminio y permiten imponerle un potencial. La lámina de aluminio en su cuadro es sumergido a continuación en un baño de limpieza de la superficie. Esta limpieza se realiza mediante inmersiones en un baño de detergente de tecnología de ultrasonidos NGL, seguido por un aclarado con agua destilada.

20

25

Una vez que la superficie se ha limpiado, los inventores realizaron un tratamiento de electropulido en una solución que tenía la siguiente composición química: 80 % de etanol absoluto, 13,8 % de agua destilada, 6,2 % de ácido perclórico a un 70 %. El electropulido del aluminio se realizó con una polarización a 15 V con un contraelectrodo de plomo. El baño de tratamiento se refrigeró para evitar los calentamientos relacionados con las densidades de corriente elevadas. Para una calidad de superficie mejor, se pueden utilizar otras formulaciones de baño, como por ejemplo, baños a base de soluciones de tipo EPS 1250 o EPS 1300 proporcionadas por la sociedad EP-Systems.

30

35

Después del tratamiento de electropulido, la superficie es aclarada con agua destilada.

2 - Preparación de una suspensión coloidal de SP-

Esta suspensión coloidal se realiza sin adiciones de estabilizantes, y esto, con el fin de garantizar un excelente nivel de pureza del electrodo. Para esto, los inventores prepararon una suspensión coloidal de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en alcohol mediante trituración y dispersión de nanopartículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

40

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

45

Una suspensión que no contenía estabilizante se obtuvo de ese modo. En efecto, los inventores pudieron observar que la estabilidad de los nanocoloides dependía en gran medida del tamaño de las partículas y de su concentración en la suspensión. Cuando el tamaño de las partículas se aproxima a la decena de nanómetros, éstas pueden ser estables en suspensiones sin adición de estabilizantes.

50

La gran superficie específica de estas partículas y su masa pequeña conducen a que el equilibrio de las interacciones conduzca a que el sistema se comporte como un gas real susceptible de condensarse produciendo el nacimiento de un cristal coloidal. Las deposiciones electroforéticas de estas nanopartículas permitieron a los inventores condensar en la superficie del sustrato denominada esta fase de cristal coloidal.

55

3 - Deposición de una película de ánodo

Las partículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se depositaron en película fina mediante electroforesis sobre la lámina de aluminio electropulida obtenida en la etapa 1 mencionada anteriormente.

60

Las condiciones de deposición utilizadas fueron de 10 V/cm, lo que permitió obtener una deposición compacta de aproximadamente $0,5\text{ }\mu\text{m}$ de grosor solamente después de treinta segundos de anaforesis.

La deposición se volvió a recocer a continuación a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora y a continuación se prensó

bajo 50 MPa.

De este modo se obtuvo un ánodo.

5 Una curva de voltamperometría cíclica se trazó a 0,1 V/s sobre este electrodo con el fin de validar sus propiedades de inserción con respecto a los iones de litio. Una ilustración de la curva obtenida de este modo se proporciona en la figura 23a.

Ejemplo 3 : fabricación de una película de ánodo

El sustrato es el mismo que en el ejemplo 2.

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

15 La deposición de las partículas de partículas SP- se realizó en las mismas condiciones que en el ejemplo 2. La deposición se secó a continuación, y después se consolidó bajo 50 MPa.

Una curva de voltamperometría cíclica se trazó a 0,1 V/s sobre este electrodo con el fin de validar sus propiedades de inserción con respecto a los iones de litio. La curva se presenta en la figura 23b.

20 El electrodo obtenido de este modo es totalmente sólido y se adhiere sobre el 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+

25 Se sintetizaron polvos nanométricos de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$ con la ayuda del procedimiento que se describe a continuación:

30 Un polvo de Li_2CO_3 se disuelve en pequeña cantidad en una mezcla de ácido cítrico y de etilenglicol calentado a 70 °C. Se observa una liberación de CO_2 en cada porción añadida. La temperatura de la mezcla se eleva a 90 °C, a continuación se añade en cantidad estequiométrica, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a esta última solución y a continuación la temperatura de la mezcla se aumenta a 140 °C hasta la obtención de una masa dura con burbujas. A continuación esta última se pasa al horno a 250 °C hasta la obtención de un polvo. Por último el polvo obtenido se calcina a 800 °C durante 6 horas.

35 Estos nanopulvos se trituraron y dispersaron en alcohol con el fin de obtener una suspensión a 20 g/l de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$. La trituración de la dispersión se realizó hasta que el tamaño de las partículas en suspensión alcanzó 30 nm. Esta suspensión se diluyó a continuación en un disolvente a base de tipo cetona con el fin de obtener una suspensión a 5 g/l.

Ejemplo 5 – fabricación de una película de electrolito

40 1 - Preparación de una suspensión coloidal de partículas de SPn

Para preparar la suspensión coloidal que contiene partículas del electrolito, en primer lugar se sintetizan polvos nanométricos de $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ utilizando el procedimiento descrito en la publicación "thin-film lithium-ion battery derived from $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ sintered pellets" por Xiao *et al.*, que apareció en *Trans. Nonferrous Me. Soc. China* 16 (2006), p. 281-285.

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

50 La distribución granulométrica de las nanopartículas de las suspensiones coloidales se determinó por DLS (dispersión de luz dinámica - difusión dinámica de la luz) también denominada 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 medición cuantifica la velocidad de difusión de las partículas en solución, con el fin de reducir su radio hidrodinámico. Las mediciones de DLS presentes en la figura 8 ilustra la distribución de tamaños de partículas en suspensión.

55 El tamaño medio de las partículas en suspensión es de 60 nm. Como se ha mencionado anteriormente, con el fin de asegurar que no se extraen aglomerados, los inventores trabajan casi exclusivamente con los sobrenadantes de las suspensiones después de decantación.

Ejemplo 5 - Batería de película fina totalmente sólida dotada de colector totalmente de aluminio

60 1 - Fabricación del cátodo :

A partir de la suspensión coloidal de nanopulvos de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$ preparada en el ejemplo 2-a mencionado anteriormente, los inventores realizan una deposición mediante anaforesis de las

nanopartículas de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$ sobre un sustrato de aluminio con un grosor inicial de 15 μm que se redujo en cuya superficie se alisó y se decapó mediante electropulido. Las condiciones de deposición utilizadas fueron de 90 V/cm lo que permitió obtener una deposición de aproximadamente un micrómetro solamente después de algunos segundos de anaforesis.

- 5 A continuación esta deposición se secó y se intensificó mediante un calentamiento bajo presión uniaxial.

2 - Fabricación del ánodo :

- 10 Los inventores prepararon una suspensión coloidal de nanopartículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y de nanopartículas de negro de carbono y esto sin adiciones de estabilizantes, con el fin de garantizar un excelente nivel de pureza del electrodo. Esta suspensión se preparó en alcohol mediante trituración-dispersión de nanopartículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y de carbono. Las nanopartículas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se adquirieron en la compañía Aldrich, las nanopartículas de negro de carbono de tipo Ketjenblack en la firma Akzo nobel,
- 15 a continuación se trituraron juntas en alcohol etílico con una concentración de 10 g/l. Después de esta etapa de trituración-dispersión la suspensión se pasó por ultrasonidos y a continuación se dejó en decantación. Únicamente se retiró el sobrenadante de la suspensión después de la decantación con el fin de estar seguros de obtener una suspensión coloidal monodispersa de nanopartículas, sin aglomerados de tamaños superiores a 100 nm.
- 20 A partir de esta suspensión coloidal los inventores realizan una deposición mediante anaforesis de las nanopartículas contenidas en la suspensión sobre un sustrato de aluminio con un grosor inicial de 15 μm que se redujo y cuya superficie se alisó y se decapó mediante electropulido. Las condiciones de deposición utilizadas fueron de 10 V/cm lo que permitió obtener una deposición de aproximadamente un poco menos de un micrómetro solamente después de varios segundos de anaforesis.
- 25 A continuación esta deposición se secó y se densificó mediante un calentamiento bajo presión uniaxial.

3 - Montaje de la célula de la batería :

- 30 A continuación los dos electrodos se revistieron con una película fina de electrolito, depositada mediante electroforesis a partir de la suspensión que se describe en el ejemplo 2-b. Esta película de nanopartículas de $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ se obtuvo bajo un campo de 10 V/cm durante 30 segundos. Los dos semielectrodos revestidos con la película fina de nanopartículas de electrolito fueron a continuación se ensamblaron aplicando conjuntamente las dos caras de cada uno de los electrodos
- 35 revestidos con electrolito y a continuación haciendo que experimenten un tratamiento térmico a 300 °C bajo presión uniaxial.
- Por lo tanto los inventores prepararon una batería de película fina totalmente sólida, dotada de colector totalmente de aluminio.

40 Ejemplo 6 - Síntesis de nanopartículas utilizables como materiales de ánodo o de cátodo

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

- Se disolvió un polvo de Li_2CO_3 en pequeña cantidad en una mezcla de ácido cítrico y etilenglicol calentada a 70 °C. Se observa una liberación de CO_2 en cada porción añadida. La temperatura de la
- 45 mezcla se eleva a 90 °C, a continuación se añade, en cantidad estequiométrica, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a esta última solución y a continuación la temperatura de la mezcla se eleva a 140 °C hasta la obtención de una masa dura con burbujas. A continuación esta última se pasa al horno a 250 °C hasta la obtención de un polvo. Por último el polvo obtenido se calcina a 800 °C durante 6 horas. El polvo obtenido se puede utilizar para preparar películas de cátodo en baterías de tipo ion de Li.
- 50

b) LiMnPO_4

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

c) LiFePO_4

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

utilizado para preparar películas de cátodo en baterías de tipo ion de Li.

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

- 5 Un polvo nanométrico de Li_3PO_4 no tratado térmicamente es colocado a alta temperatura en una barquilla de aluminio colocada en un horno tubular. A continuación el polvo es tratado térmicamente a $650\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h en atmósfera de amoníaco. El polvo obtenido de este modo puede ser utilizado para preparar películas de electrolito en baterías de tipo ion de Li.

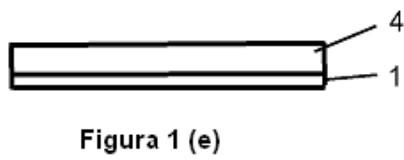
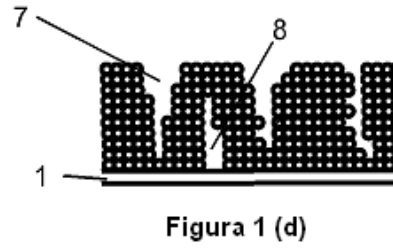
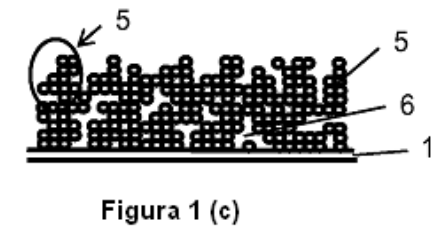
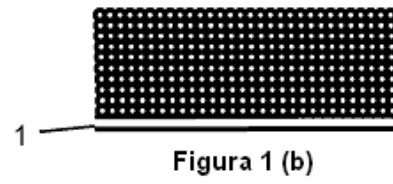
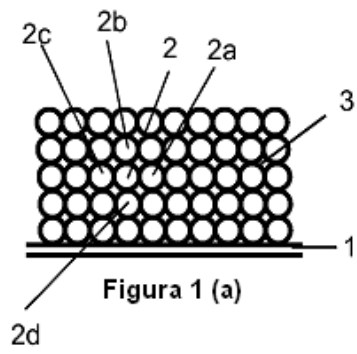
REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de fabricación de microbaterías de películas finas totalmente sólidas, comprendiendo dichas microbaterías una película de materiales de ánodo, denominada película de ánodo, una película de materiales de electrolito sólido, denominada película de electrolito, y una película de materiales de cátodo, denominada película de cátodo, en contacto eléctrico con un colector catódico, **caracterizado porque**
- 10 - una primera película de electrodo, cátodo o ánodo, es depositada mediante electroforesis sobre un sustrato el cual es conductor o que presenta al menos una zona conductora, pudiendo servir dicho sustrato o dicha al menos una zona conductora pudiendo servir como colector de corriente, anódica o catódica, de dicho electrodo de la microbatería,
- 15 - la película de electrolito es depositada mediante electroforesis sobre dicha primera película de electrodo,
- una segunda película de electrodo, ánodo o cátodo, es depositada sobre la película de electrolito mediante electroforesis o mediante un procedimiento de deposición a vacío.
- 20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** comprende además al menos una etapa denominada de densificación, de preferencia una densificación mecánica y/o una densificación térmica, para aumentar la densidad de al menos una de las películas, y de preferencia de todas las películas, depositadas mediante electroforesis, siendo dicha etapa de densificación realizada de preferencia:
- 25 - después de la deposición de la película de cátodo y/o después de la deposición de la película de electrolito, si la película de ánodo es depositada mediante una técnica distinta a la electroforesis,
- después de la deposición de la película de ánodo si la película de ánodo se depositada mediante electroforesis.
- 30 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** dicha etapa de densificación es una etapa de densificación térmica realizada a una temperatura T_R que no supera 0,7 veces la temperatura de fusión o de descomposición expresada en °C, y de preferencia que no supera 0,5 veces, e incluso más preferentemente que no supera 0,3 veces, la temperatura de fusión o de descomposición, expresada en °C, del material de ánodo, de cátodo o de electrolito más fusible que es sometida a este tratamiento, e incluso más preferentemente no superando 600 °C.
- 35 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** la etapa de densificación térmica, y eventualmente también la etapa de densificación mecánica, es realizada al vacío o bajo gas inerte.
- 40 5. Procedimiento de fabricación de baterías de películas finas totalmente sólidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las etapas de:
- 45 (a) Proporcionar una primera suspensión coloidal « $SP+$ » que contiene partículas « $P+$ » denominada « materiales de cátodo »;
- (b) Proporcionar una segunda suspensión coloidal « SPn » de partículas « Pn » denominada « materiales de electrolito sólido »;
- (c) Proporcionar un sustrato aislante revestido total o parcialmente de superficies conductoras;
- 50 (d) Sumergir el sustrato, pudiendo ser localmente ahorrado por un revestimiento aislado, en un baño de dicha suspensión $SP+$ que contiene unas partículas $P+$ de materiales de cátodo en presencia de un contraelectrodo, seguido por la aplicación de una tensión eléctrica entre dicho primer sustrato conductor y dicho contraelectrodo con el fin de obtener una deposición electroforética que contiene unas partículas $P+$ de materiales de cátodo sobre dicho sustrato de material conductor, para obtener un primer producto intermedio $BP+$;
- 55 (e) Sumergir dicho producto intermedio $BP+$, que se puede ser localmente ahorrado mediante un revestimiento aislante, en un baño de dicha suspensión SPn de partículas Pn de materiales de electrolito en presencia de un contraelectrodo, seguido de la aplicación de una tensión eléctrica entre dicho sustrato y dicho contraelectrodo con el fin de obtener una deposición electroforética de partículas Pn de materiales de electrolito sobre la superficie de la película de cátodo de dicho producto intermedio $BP+$, obteniendo de ese modo un segundo producto intermedio $BP+Pn$;
- 60 (f) Depositar una película de ánodo sobre la película de electrolito de dicho producto intermedio

- 5 BP+Pn, pudiendo ser localmente ahorrado por un revestimiento, ya sea por deposición al vacío o mediante electroforesis a partir de una tercera suspensión coloidal « SP- » la cual contiene partículas « P- » denominada « materiales de ánodo », para obtener un tercer producto intermedio BP+PnP-, y eventualmente una etapa suplementaria de deposición de una película de colector de corriente anódica sobre dicha película de ánodo de dicho producto intermedio BP+PnP- obtenido;
- 10 **caracterizado porque** el tamaño medio D_{50} de las partículas de material de cátodo y/o de material de electrolito sólido y/o, si fuera el caso, material de ánodo presentes en dichas soluciones coloidales depositadas mediante electroforesis es inferior a 1 μm , de preferencia inferior a 100 nm e incluso más preferentemente inferior o igual a 30 nm.
- 15 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 **caracterizado porque** el extracto seco de al menos una de las suspensiones SP+, SP- y/o SPn está comprendido entre 2 y 20 g/l.
- 20 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6 **caracterizado porque** al menos una de las suspensiones SP+, SP- y/o SPn no contiene estabilizante.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** dichas películas de cátodo, de electrolito y de ánodo presentan una porosidad inferior a un 20 %, de preferencia inferior a un 10 % e incluso más preferentemente inferior a un 5 %.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** dicha película de materiales de ánodo es depositada a partir de una suspensión de nanopartículas elegidas entre uno o varios de los materiales siguientes:
- 35 (i) oxinitruros de estaño de fórmula general SnO_xN_y ;
- (ii) oxinitruros mixtos de silicio y estaño de fórmula general $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z$ con $a > 0$, $b > 0$, $a + b \leq 2$, $0 < y \leq 4$, $0 < z \leq 3$, también denominados SiTON, y en particular $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,72}$; así como oxinitruros con la fórmula $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z$ con $a > 0$, $b > 0$, $a + b \leq 2$, $0 < c < 10$, $0 < y < 24$, $0 < z < 17$; $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{C}_c\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ y $\text{Si}_a\text{Sn}_b\text{O}_y\text{N}_z\text{X}_n$ con Xn al menos uno de los elementos entre F, Cl, Br, I, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Ge, Pb.
- (iii) 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 $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$;
- 40 (iv) los óxidos SnO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{SnB}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_{2,9}$.
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** dicha película de materiales de cátodo es depositada a partir de una suspensión de nanopartículas elegidas entre uno o varios de los materiales siguientes:
- 50 (i) los óxidos LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{X}_x\text{O}_4$ en el que x se selecciona entre Al, Fe, Cr, Co, Rh, Nd, otras tierras raras, y en el que $0 < x < 0,1$, LiFeO_2 , $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$;
- 55 (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 siguientes calcogenuros: V_2O_5 , V_3O_8 , TiS_2 , TiO_yS_z , WO_yS_z , CuS , CuS_2 .
- 60 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** dicha película de materiales de electrolito sólido es depositada a partir de una suspensión de nanopartículas elegidas entre uno o varios de los siguientes materiales:
- 65 (i) los compuestos litiados a base de oxinitruro de litio y fósforo, denominados LiPON, en forma $\text{Li}_x\text{P}_y\text{N}_z$ con $x \sim 2,8$ y $2y + 3z \sim 7,8$ y $0,16 \leq z \leq 0,4$, y en particular $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{NO}_{0,46}$, y también todas las variantes con la fórmula $\text{Li}_w\text{P}_x\text{N}_y\text{S}_z$ 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 con la fórmula $\text{Li}_t\text{P}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v\text{S}_w$ con $5x + 3y = 5$, $2u + 3v + 2w = 5 + t$, $2,9 \leq t \leq 3,3$, $0,94 \leq x \leq 0,84$, $0,094 \leq y \leq 0,26$, $3,2 \leq u \leq 3,8$, $0,133 \leq v \leq 0,46$, $0 \leq w \leq 0,2$;
- (ii) los compuestos litiados a base de oxinitruro de litio, fósforo y silicio, denominados LiSiPON, y en particular $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$;
- 70 (iii) los oxinitruros de litio de tipos LiBON, LiBSO, LiSiPON, LiSON, tio-LiSiCON, LiPONB, en los que B, P y S representan respectivamente boro, fósforo y azufre;
- (iv) los compuestos $\text{La}_{0,51}\text{Li}_{0,34}\text{Ti}_{2,94}$, $\text{Li}_{3,4}\text{V}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, LiAlGaSPO_4 ; las formulaciones a base de Li_4SiO_4 , Li_3PO_4 , Li_2CO_3 , B_2O_3 , Li_2O , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{LiF}$, P_2S_3 , Li_2S , Li_3N , $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$, $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{0,35}\text{La}_{0,55}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,25}\text{S}_4$, $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ en el que $M = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{y/o Hf}$, y en el que $0 < x < 1$,

$\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (en el que $0 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y \leq 1$), $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ en el que $0 \leq x \leq 0,8$; $0 \leq y \leq 1,0$; $0 \leq z \leq 0,6$, y en particular las formulaciones $4,9\text{LiI}-34,1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_3$, $0,30\text{Li}_2\text{S}-0,26\text{B}_2\text{S}_3-0,44\text{LiI}$, $60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$, $0,02\text{Li}_3\text{PO}_4-0,98(\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2)$, $2(\text{Li}_{1,4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12})-\text{AlPO}_4$, $0,7\text{Li}_2\text{S}-0,3\text{P}_2\text{S}_5$.

- 5
12. Batería de películas finas totalmente sólidas susceptible de ser fabricada mediante procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende un apilamiento sucesivo de las siguientes películas:
- 10
- una película de colector de corriente catódica,
 - una película catódica,
 - una película de electrolito,
 - una película anódica,
 - una película de colector de corriente anódica.
- 15
13. Batería de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizada porque** todas las películas de colector de corriente catódica y anódica son de aluminio, de preferencia de lámina de aluminio electropulida.
- 20
14. Batería de acuerdo con la reivindicación 12 ó 13, **caracterizada porque** la película de electrolito recubre, al menos sobre un lado, el borde de las películas de ánodo y de cátodo.
- 25
15. Batería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizada porque** al menos una de dichas películas de cátodo, de electrolito y de ánodo, y de preferencia todas las tres, presentan una porosidad inferior a un 20 %, de preferencia inferior a un 10 % e incluso más preferentemente inferior a un 5 %.



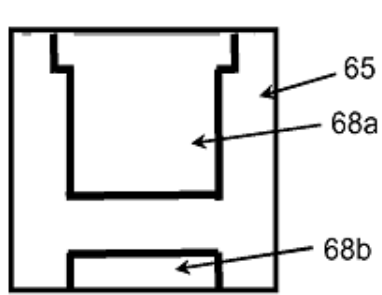


Figura 2a

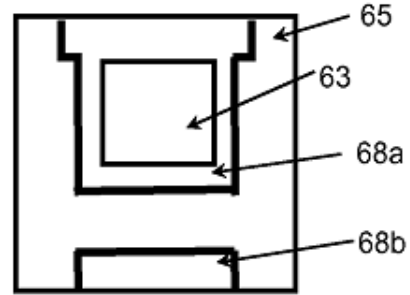


Figura 2b

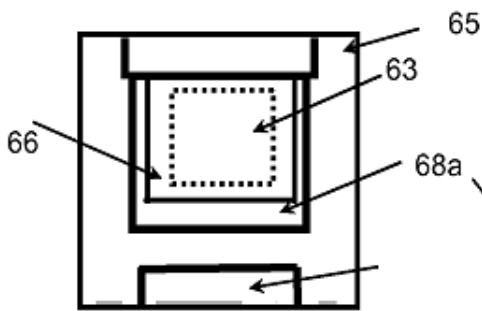


Figura 2c

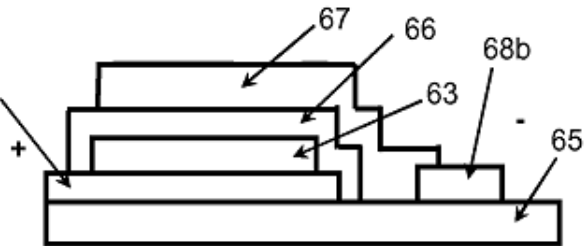


Figura 2d

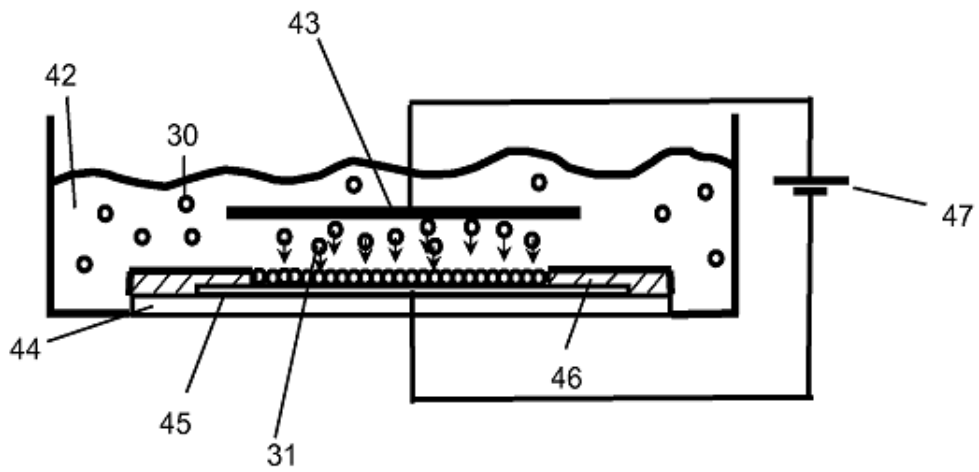


Figura 3

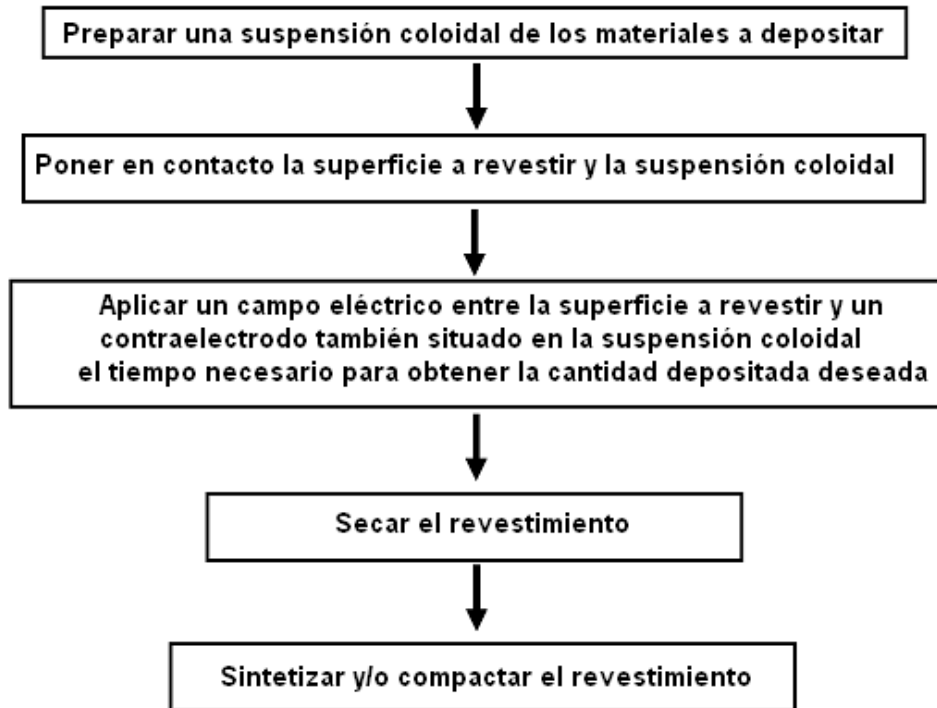


Figura 4

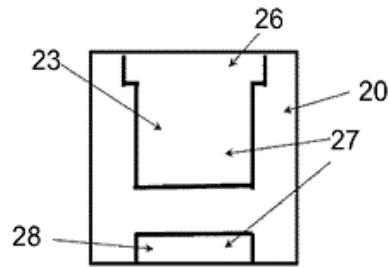


Figura 5a

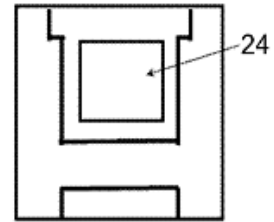


Figura 5b

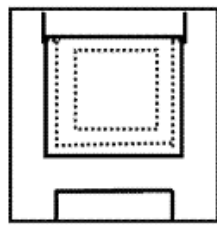


Figura 5c

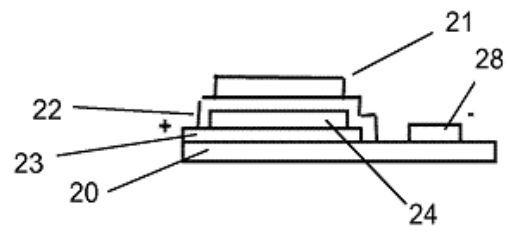


Figura 5d

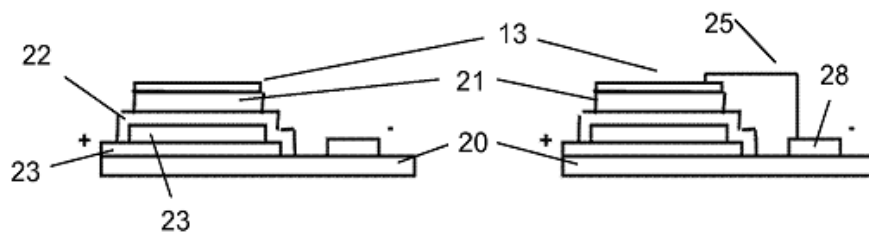


Figura 5e

Figura 5f

Figura 5

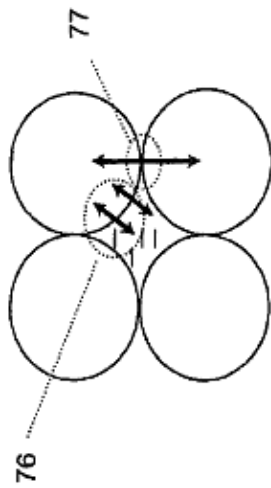


Figura 6a

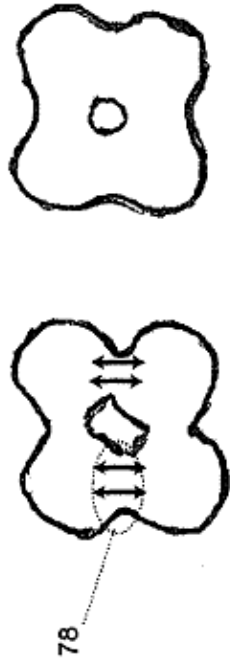


Figura 6b

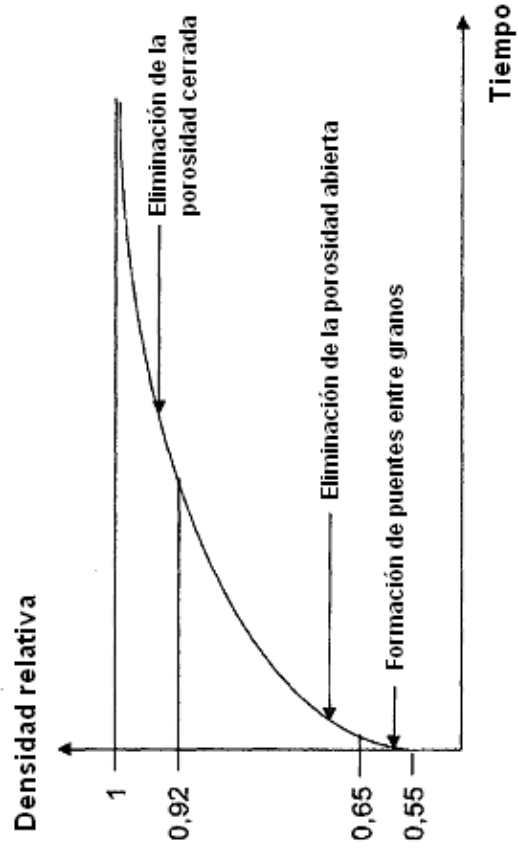


Figura 6d

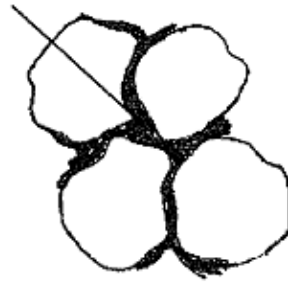


Figura 6c

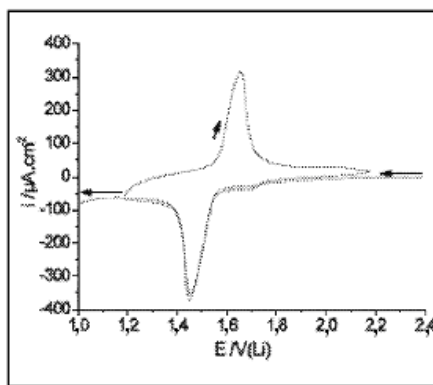


Figura 7a

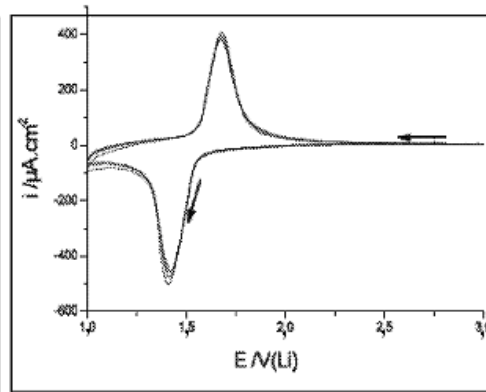


Figura 7b

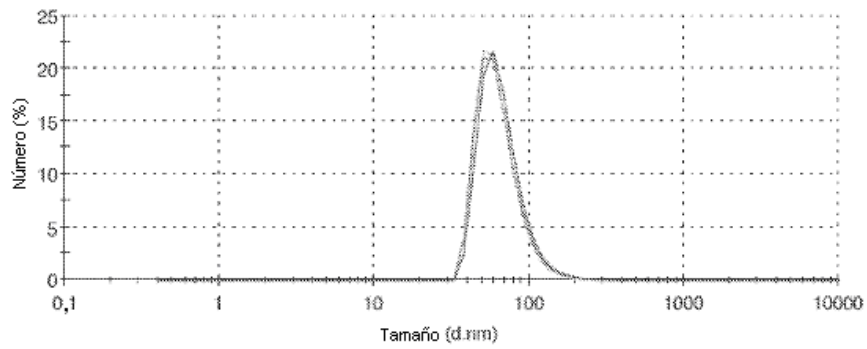


Figura 8

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

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

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 7662265 B [0018]
- US 6887361 B [0019]
- US 2007184345 A [0020]
- WO 2007061928 A [0020]
- US 2008286651 A [0020]
- WO 2010011569 A [0020]
- US 7790967 B [0021]
- JP 4501247 B [0023]
- JP 2002042792 A [0024]

Bibliografía no especificada en la descripción de la patente

- **W. LIU ; G.C. FARRINGTON ; F. CHAPUT ; B. DUNN.** Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase LiMn_2O_4 Cathode Materials Prepared by the Pechini Process. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143 (3 [0141]
- **XIAO et al.** Thin-film lithium-ion battery derived from $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{1,0}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ sintered pellets. *Trans. Non-ferrous Me. Soc. China*, 2006, vol. 16, 281-285 [0146]
- **XIAO.** thin-film lithium-ion battery derived from $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{1,0}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ sintered pellets. *Trans. Non-ferrous Me. Soc. China*, 2006, vol. 16, 281-285 [0172]