

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 956**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04	(2006.01) H01M 4/131	(2010.01)
H01M 4/38	(2006.01) H01M 10/0562	(2010.01)
H01M 10/04	(2006.01) H01M 4/134	(2010.01)
H01M 10/052	(2010.01)	
H01M 4/505	(2010.01)	
H01M 4/525	(2010.01)	
H01M 4/485	(2010.01)	
H01M 4/587	(2010.01)	
H01M 4/1395	(2010.01)	
H01M 4/133	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10354030 .8**
96 Fecha de presentación: **15.06.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2270900**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2011**

54 Título: **Microbatería de ión litio no equilibrada**

30 Prioridad:

29.06.2009 FR 0903159

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

02.01.2013

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

02.01.2013

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**OUKASSI, SAMI;
LE CRAS, FRÉDÉRIC;
MARTIN, STEVE y
SALOT, RAPHAËL**

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 393 956 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

Microbatería de ión litio no equilibrada

5 Ámbito técnico de la invención

La invención concierne a una microbatería de ión litio que comprende un electrodo positivo que tiene una capacidad de almacenamiento C_1 y un primer espesor en un primer material de inserción del litio, y un electrodo negativo que tiene una capacidad de almacenamiento C_2 y un segundo espesor en un segundo material de inserción del litio diferente del primer material.

Estado de la técnica

15 Las microbaterías de litio en capas delgadas se constituyen generalmente a partir de dos electrodos (positivo y negativo) separados por un electrólito. Una microbatería de este tipo comprende, además, unos colectores de corriente metálicos, de platino o tungsteno, por ejemplo. Todas las capas de la microbatería se hallan en forma de películas delgadas obtenidas por PVD («Physical Vapor Deposition») o CVD («Chemical Vapor Deposition»). El espesor total del apilamiento con las capas de encapsulado es del orden de 15 μm .

20 El electrodo positivo es generalmente un material de inserción del litio. Algunos materiales de inserción, por ejemplo los óxidos de metales litiados (LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 ...), precisan de un recocido térmico con el fin de aumentar la cristalización de las películas y su capacidad de inserción de los iones Li^+ . Otros materiales, amorfos, no requieren tal tratamiento y ya cuentan con un elevado porcentaje de inserción, en particular el oxisulfuro de titanio, denominado TiOS. El electrólito es un aislante eléctrico con una fuerte conductividad iónica tal como el LiPON. Existen varias categorías de microbatería que hacen intervenir los iones Li^+ , según la naturaleza del electrodo negativo.

30 Las microbaterías que incorporan un electrodo negativo de litio metálico constituyen una primera categoría, llamada de litio-metal. El principio de funcionamiento reside en la inserción-desinserción (o intercalación-desintercalación) de un ión Li^+ en el electrodo positivo. Este proceso de inserción-desinserción generalmente ocasiona pérdidas de iones Li^+ . Estas se deben, entre otras cosas, a la inserción irreversible de iones Li^+ en el electrodo positivo o a una oxidación, por ejemplo, a causa de un encapsulado defectuoso. Los iones Li^+ perdidos ya no participan en las reacciones electroquímicas. En las microbaterías de litio-metal, el litio metálico, generalmente en exceso, permite un aporte suplementario de iones Li^+ que compensa estas pérdidas. Así, las capacidades de carga y de descarga permanecen en un nivel estable con el paso de los ciclos de carga/descarga.

40 Este tipo de microbatería presenta las mejores propiedades electroquímicas, en particular en cuanto a potencial y estabilidad de la capacidad de carga y de descarga. No obstante, las microbaterías de litio-metal son difíciles de fabricar. En efecto, la presencia de litio metálico hace inapropiadas las técnicas usuales de microfabricación y ciertas etapas de encapsulación, en particular la soldadura en ola de estaño («solder reflow process» en inglés) que se efectúa a una temperatura superior a la temperatura de fusión del litio metálico.

45 A diferencia del electrodo negativo de una microbatería de litio-metal, el electrodo negativo de una microbatería de ión litio (o Li-ion) incorpora un material de intercalación, o de inserción, y litio. Los cationes Li^+ efectúan recorridos de ida y vuelta entre los electrodos negativo y positivo con cada carga y descarga de la microbatería. El material del electrodo negativo se selecciona por ejemplo de entre los óxidos de materiales de inserción tal como LiNiO_2 , SnO , el óxido de indio y de plomo, o los cristalógenos (Si, Ge, C...). Esta categoría de microbatería permite la utilización de las técnicas usuales de microfabricación, pero generalmente presenta un rendimiento electroquímico menos bueno en ciclado.

50 El artículo «Characterization of tin oxyde / LiMn_2O_2 thin-film cell» (Journal of Power Sources 88, pp. 250 – 304, 254, 2000) describe un ejemplo de microbatería de ión litio, con unos electrodos positivo y negativo, respectivamente de LiMn_2O_4 y óxido de estaño (SnO_2). El artículo pone de manifiesto la pérdida de capacidad de una microbatería de este tipo, en ausencia de un exceso de litio, como consecuencia de una irreversibilidad de inserción en el primer ciclo.

Así, las microbaterías de ión litio necesitan muchas veces un equilibrado de los materiales de ánodo y de cátodo para limitar esta pérdida de capacidad, lo cual puede resultar delicado. Por equilibrado se entiende tener la misma capacidad de almacenamiento, o capacidad de inserción, de los iones Li^+ en cada electrodo.

60 El artículo «"Lithium-Free" Thin Film Battery With In Situ Plated Li Anode» (Journal of The Electrochemical Society, 147 (2), pp. 517 – 523, 2000) describe un tercer tipo de microbatería, comúnmente denominado «lithium-free». Esta

microbatería incorpora un colector metálico de corriente en calidad de electrodo negativo. Durante una primera carga, los iones Li^+ migran desde el electrodo positivo y quedan bloqueados por el colector de corriente, por ejemplo de cobre. Los iones Li^+ forman sobre el colector de corriente, por electrodeposición, una capa de litio metálico. A continuación, la batería se comporta de la misma manera que una batería de litio-metal, con una pequeña caída de la capacidad en el primer ciclo.

No obstante, las microbaterías «lithium-free» presentan una merma del rendimiento electroquímico en ciclado. En efecto, la electrodeposición en cada ciclo del litio sobre el colector, al crear nuevos volúmenes, propicia las tensiones y la fatiga de las capas del apilamiento. En el electrólito se forman dendritas fragilizadoras y penetrantes de litio, que conducen a cortocircuitos en la microbatería.

El documento WO00/60689 describe una microbatería «lithium-free». El ánodo de litio metálico se conforma *in situ* por electrodeposición sobre un colector de corriente de carbono saturado con litio, en una carga de activación de la microbatería.

En este tipo de microbatería, el litio insertado en el colector y el litio electrodepositado sobre el colector participan en los ciclos siguientes de carga y descarga. Estas repetidas inserciones-desinserciones provocan una fatiga mecánica del material constitutivo del colector de corriente. El material se deteriora acarreado una disminución progresiva del rendimiento de la microbatería, en particular de su capacidad de carga y de descarga.

Objeto de la invención

La invención tiene por finalidad un procedimiento de funcionamiento de una microbatería de ión litio que permite obtener un excelente rendimiento electroquímico, comparable al de las microbaterías de litio-metal, siendo al mismo tiempo químicamente estable.

De acuerdo con la invención, esta finalidad se consigue por el hecho de que, comprendiendo una microbatería:

- un electrodo positivo que tiene una capacidad de almacenamiento C_1 de los iones litio y un primer espesor en un primer material de inserción del litio,

- un electrólito, y

- un electrodo negativo que tiene una capacidad de almacenamiento C_2 de los iones litio y un segundo espesor en un segundo material de inserción del litio diferente del primer material, eligiéndose los espesores primero y segundo de manera que la razón C_1/C_2 sea mayor o igual que 10 y menor o igual que 1000,

el procedimiento de funcionamiento de la microbatería comprende las siguientes etapas:

- una primera carga de la batería para transferir, del electrodo positivo hacia el electrodo negativo, una primera cantidad de litio hasta saturación del electrodo negativo y una segunda cantidad de litio hasta la formación de una capa de litio metálico entre el electrólito y el electrodo negativo saturado con litio,

- ulteriores descargas y cargas por transferencia entre el electrodo positivo y el electrodo negativo únicamente de la segunda cantidad de litio depositada en forma de la capa de litio metálico.

Breve descripción de los dibujos

Otras ventajas y características se desprenderán más claramente de la descripción subsiguiente de formas de realización particulares de la invención, dadas a título de ejemplos no limitativos y representadas en los dibujos que se acompañan, en los que:

las figuras 1 y 2 representan respectivamente el potencial V_+ del electrodo positivo de Li_xTiOS y el potencial V_- del electrodo negativo de Si en función de la capacidad C de una microbatería que funciona según la técnica anterior;

las figuras 3 y 4 representan respectivamente el potencial V_+ del electrodo positivo de Li_xTiOS y el potencial V_- del electrodo negativo de Si en función de la capacidad C de una microbatería según la invención;

las figuras 5 a 7 representan esquemáticamente unas etapas de un procedimiento de realización de una batería de litio según la invención.

Descripción de formas de realización particulares

La microbatería incorpora un electrodo positivo de un espesor t_1 en un primer material de inserción del litio y un electrodo negativo de un espesor t_2 en un segundo material de inserción del litio, diferente del primer material.

Por otro lado, los electrodos se hallan fuertemente desequilibrados en cuanto a capacidad de almacenamiento de los iones Li^+ , es decir, el electrodo negativo puede almacenar los iones Li^+ en el seno de su estructura en una cantidad netamente inferior respecto al electrodo positivo. Así, la capacidad C_1 de almacenamiento de iones Li^+ del electrodo positivo es superior a la capacidad de almacenamiento C_2 del electrodo negativo.

En el transcurso de la primera carga de tal microbatería, los iones Li^+ migran del electrodo positivo hacia el electrodo negativo para insertarse en él hasta la saturación. Esta saturación se manifiesta rápidamente, habida cuenta de la escasa capacidad de inserción de iones Li^+ del electrodo negativo. Cuando prosigue la carga inicial, los iones Li^+ ya no pueden insertarse en el material constitutivo del electrodo negativo y forman, por tanto, un depósito de litio metálico en la superficie del electrodo negativo, por el lado del electrolito. En los siguientes ciclos, la capa formada por este depósito de litio metálico se comporta como nuevo electrodo negativo de la microbatería.

En un ejemplo de realización, el electrodo positivo es de oxisulfuro de titanio litiado (Li_xTiOS). El electrolito convencionalmente es oxinitruro de fosfato litiado (LiPON). El electrodo negativo incorpora inicialmente una capa de silicio. La tabla que sigue da las capacidades de almacenamiento normalizadas respecto a la superficie (en cm^2) y al espesor (en μm) de los electrodos en los dos referidos materiales, así como las ventanas de potencial asociadas:

Material de inserción	Ventana de potencial (V)	Capacidad normalizada ($\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$)
Li_xTiOS	1 - 3	80
Si	0 - 1	400

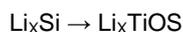
Tal como se ilustra en las figuras 1 y 2, en una configuración de microbatería de ión litio convencional, los electrodos se hallan equilibrados, es decir, sus capacidades de almacenamiento de iones Li^+ son sensiblemente iguales ($C_1 = C_2$). Por ejemplo, para una microbatería de una capacidad del orden de $120 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, el electrodo positivo de Li_xTiOS y el electrodo negativo de Si presentarían respectivamente un espesor de $1,5 \mu\text{m}$ y de $0,3 \mu\text{m}$. El producto de la capacidad normalizada y del espesor para cada electrodo corresponde a la capacidad de almacenamiento de los iones Li^+ (C_1 o C_2) y, por tanto, a la capacidad de la batería. En este caso, se obtiene $C_1 = C_2 = 120 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Durante una carga completa de una microbatería de este tipo, al estar equilibrados los electrodos, todos los iones Li^+ (cantidad X) migran del electrodo positivo de Li_xTiOS hacia el electrodo negativo de Si para insertarse en el mismo:



El potencial V_+ del electrodo positivo, representado en la figura 1, aumenta de 1 V a 3 V respecto al potencial de referencia del par Li^+/Li . A la inversa, el potencial V_- del electrodo negativo, representado en la figura 2, disminuye de 1 V a 0 V, respecto al potencial de referencia Li^+/Li , según los iones Li^+ se van insertando en él.

Durante la descarga de la microbatería, los X iones Li^+ migran en sentido inverso a la carga:



El potencial del electrodo positivo (Fig. 1) disminuye entonces de 3 V a 1 V respecto al potencial de referencia Li^+/Li . A la inversa, el potencial del electrodo negativo (Fig. 2) aumenta de 0 V a 1 V respecto al potencial de referencia Li^+/Li .

La microbatería según la invención incorpora inicialmente (antes de cualquier carga) unos electrodos positivo 1 y negativo 2, no equilibrados en cuanto a capacidad de almacenamiento, y un electrolito 3 dispuesto entre los electrodos 1 y 2 (figura 5). Los espesores t_1 y t_2 de los electrodos son tales que la capacidad C_1 del electrodo positivo sea superior a la capacidad C_2 del electrodo negativo, habida cuenta de sus respectivos espesores, de la naturaleza de los materiales empleados, es decir, de su respectiva capacidad normalizada. Así, la razón C_1/C_2 es superior a 1 y mayor o igual que 1000. Preferiblemente, la razón C_1/C_2 es mayor o igual que 10 y menor o igual que 100.

Con los electrodos no equilibrados, las capacidades de almacenamiento C_1 y C_2 son desiguales. Por ejemplo, para una microbatería de una capacidad del orden de $120 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, el electrodo positivo 1 de Li_xTiOS y el electrodo

negativo 2 de Si tienen respectivamente un espesor de 2 μm y de 0,1 μm . La capacidad C_1 vale entonces 160 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ y la capacidad C_2 vale 40 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$. Por lo tanto, la razón C_1/C_2 es igual 4.

Tal como se ilustra en las figuras 3, 4 y 6, durante la carga de una microbatería no equilibrada, todos los iones Li^+ , en cantidad $X = X_1 + X_2$ equivalente a una capacidad de almacenamiento $C_1 = 160 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, migran desde el electrodo positivo 1 de Li_xTiOS . Una parte, en cantidad X_1 equivalente a una capacidad de almacenamiento $C_2 = 40 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, se inserta en el electrodo negativo 2 de silicio hasta saturación (Li_{x_1}Si). La segunda parte de los iones Li^+ , en cantidad X_2 equivalente a una capacidad de almacenamiento $C_1 - C_2 = 120 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, forma por electrodeposición una capa de litio metálico 4 entre el electrolito 3 y el electrodo negativo 2:



Así, la cantidad X_1 es netamente inferior a X_2 habida cuenta de la escasa capacidad de almacenamiento del electrodo negativo. El potencial V_+ del electrodo positivo aumenta de 1 V a 3 V respecto al potencial de referencia del par Li^+/Li . A la inversa, el potencial V_- del electrodo positivo disminuye de 1 V a 0 V respecto al potencial de referencia del par Li^+/Li , a medida que los iones Li^+ se van insertando en él hasta la saturación.

La carga continúa hasta transferencia de todos los iones Li^+ del electrodo positivo 1 al electrodo negativo 2, formando así la capa de litio metálico 4.

Durante la descarga de la microbatería, sólo los iones Li^+ que se han electrodepositado en forma de una capa de litio metálico 4 intervienen en el proceso y migran en sentido inverso:



El potencial del electrodo positivo (Fig. 3) disminuye entonces de 3 V a 1,7 V respecto al potencial de referencia del par Li^+/Li . Este potencial no vuelve a 1, ya que el Li_xTiOS no recupera la cantidad inicial $X_1 + X_2$ de iones Li^+ . Además, el potencial del electrodo negativo (Li_{x_1}Si) no evoluciona, ya que el litio se inserta definitivamente en el silicio. Se mantiene por tanto a 0 (Fig. 4).

De acuerdo con este modo de funcionamiento, el litio contenido en el electrodo negativo de Li_{x_1}Si nunca se desinserta en una descarga, a diferencia de las microbaterías «lithium-free» de la técnica anterior. Después de haber sido cargada una primera vez, la microbatería se comporta por tanto únicamente como una microbatería de Li-metal y no regresa a su estado inicial. Así, se puede evitar la fatiga mecánica del silicio.

El final de descarga de la microbatería se puede controlar mediante la tensión en bornes de la microbatería. Tan pronto como la tensión alcanza un valor límite correspondiente al inicio de la desinserción del litio del electrodo negativo, la descarga se interrumpe. Así, la transferencia del litio queda limitada a la capa de litio metálico. Este valor umbral está predeterminado en función de la naturaleza de los electrodos, especialmente de su capacidad de almacenamiento de los iones litio. En el ejemplo de las figuras 3 y 4, ésta vale 1,7 V.

En una variante de realización ilustrada en la figura 7, la microbatería incorpora en primera instancia un electrodo positivo 1 en un material inicial no litiado, por ejemplo TiOS. A continuación se deposita una capa de litio metálico 5 sobre la cara externa libre del electrodo negativo 2, es decir, sobre la cara superior. Esta capa 5 constituye el aporte de litio de la microbatería y la cantidad de litio depositada es igual a la cantidad de litio que el electrodo positivo 1 puede almacenar. Esta cantidad equivale pues a la capacidad de inserción de los iones Li^+ del electrodo positivo de TiOS. A continuación, el electrodo positivo 1 y la capa de litio metálico 5 son puestos en cortocircuito. Los iones Li^+ de la capa 5 se insertan entonces en su totalidad en el material de inserción (TiOS) que constituye inicialmente el electrodo positivo 1, para formar el material litiado del electrodo positivo (LiTiOS). La microbatería así obtenida es idéntica a aquella de la figura 5 y está lista para la carga inicial según se ha descrito anteriormente.

Es de señalar que, en el citado artículo «Characterization of tin oxide/LiMn₂O₂ thin-film cell», Park sugiere que un desequilibrio entre los dos electrodos de inserción de una microbatería de ión litio generalmente es nefasto para el correcto funcionamiento del dispositivo.

Sin embargo, en las condiciones de desequilibrio anteriormente expuestas, la microbatería de litio, al incorporar la formación de litio metálico sobre el electrodo negativo saturado con litio, presenta un gran rendimiento electroquímico, en particular una estabilidad de la capacidad en el transcurso del ciclado. Este rendimiento se debe a la presencia de litio metálico en la superficie del electrodo negativo y es comparable al de las microbaterías de litio-metal.

La fina capa de silicio del electrodo negativo actúa en primera instancia como una capa de inserción y, a

continuación, como una capa de germinación y de crecimiento en la electrodeposición del litio metálico. El crecimiento parece tener lugar de este modo de una manera homogénea, evitando así toda formación de dendritas susceptibles de ocasionar un fallo de la microbatería.

5 Además, la utilización de este tipo de configuración permite obviar cualquier irreversibilidad de inserción que pueda tener lugar en el electrodo negativo. En efecto, el litio que se inserta en el electrodo negativo en el transcurso de la primera carga no desempeña ninguna función en los ciclos siguientes de carga-descarga.

10 Por otro lado, la realización de la microbatería permite obviar la etapa de equilibrado de los electrodos positivo y negativo, etapa necesaria y muchas veces crítica en la realización de microbaterías Li-ion convencionales.

15 La estructura inicial de la microbatería, antes de la primera carga determinante de la capa de litio metálico, permite una fabricación con la ayuda de las técnicas usuales de microfabricación. En efecto, los materiales de inserción empleados (TiOS litiado y Si, por ejemplo) son compatibles con estas técnicas, especialmente con los tratamientos térmicos que sobrepasan la temperatura de fusión del litio metálico.

Finalmente, el potencial suministrado por tal microbatería varía de manera continua y repetitiva. La integración de la microbatería en un sistema electrónico global y el control de su estado de carga se ven entonces facilitados.

20 Los valores de capacidades, potenciales y espesores de los electrodos han sido dados anteriormente a título de ejemplo. En particular, el material del electrodo positivo podrá seleccionarse entre otros materiales de inserción litiados, por ejemplo LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiV_2O_5 ... El material del electrodo negativo podrá seleccionarse de entre los cristalógenos Ge, SiGe, C... Los espesores de los electrodos pueden variar de 100 nm a 10 μm para el electrodo positivo y de 5 nm a 1 μm para el electrodo negativo. Preferentemente, el espesor del electrodo positivo estará
25 comprendido entre 1 y 5 μm y el espesor del electrodo negativo, entre 10 nm y 400 nm.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de funcionamiento de una microbatería de ión litio que comprende:
- 5 - un electrodo positivo (1) que tiene una capacidad de almacenamiento C_1 de los iones litio y un primer espesor (t_1) en un primer material de inserción del litio,
- un electrolito (3), y
- 10 - un electrodo negativo (2) que tiene una capacidad de almacenamiento C_2 de los iones litio y un segundo espesor (t_2) en un segundo material de inserción del litio diferente del primer material, eligiéndose los espesores primero y segundo (t_1, t_2) de manera que la razón C_1/C_2 sea mayor o igual que 10 y menor o igual que 1000,
- comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:
- 15 - una primera carga de la microbatería para transferir, del electrodo positivo (1) hacia el electrodo negativo (2), una primera cantidad (X_1) de litio hasta saturación del electrodo negativo (2) y una segunda cantidad de litio (X_2) hasta formación de una capa de litio metálico (4) entre el electrolito (3) y el electrodo negativo (2) saturado con litio,
- 20 - ulteriores descargas y cargas por transferencia entre el electrodo positivo (1) y el electrodo negativo (2) únicamente de la segunda cantidad de litio (X_2) depositada en forma de la capa de litio metálico (4).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** las descargas de la microbatería se interrumpen cuando la tensión en bornes de la microbatería alcanza un valor umbral.
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque**, siendo un material inicial del electrodo positivo (1) un material no litiado, el procedimiento comprende inicialmente una puesta en cortocircuito del electrodo positivo (1) y de una capa de litio metálico (5) dispuesta sobre una cara externa libre del electrodo negativo (2) para formar el material del electrodo positivo.
- 30

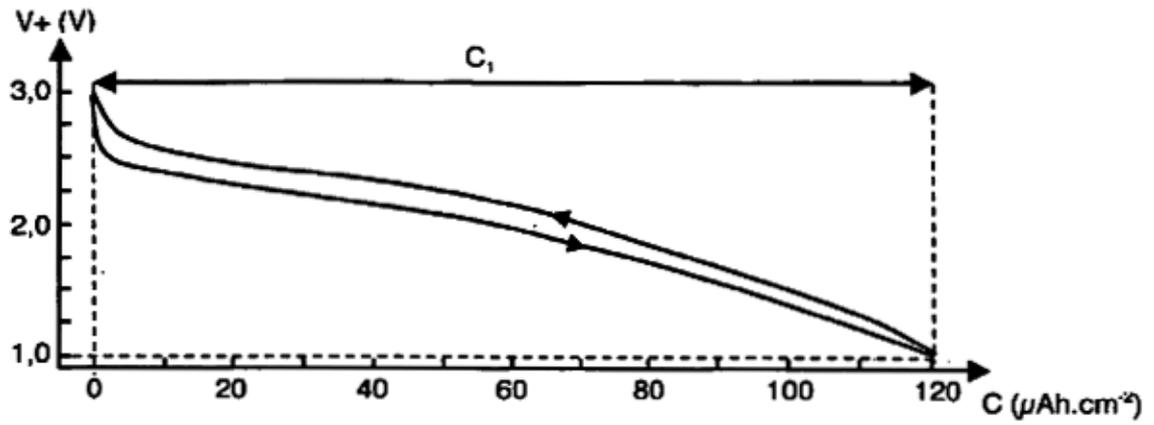


Fig. 1 (técnica anterior)

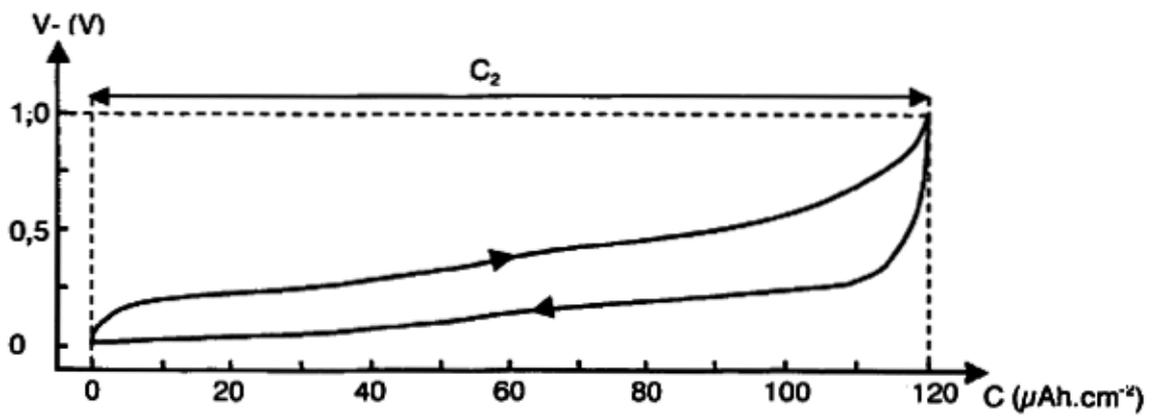


Fig. 2 (técnica anterior)

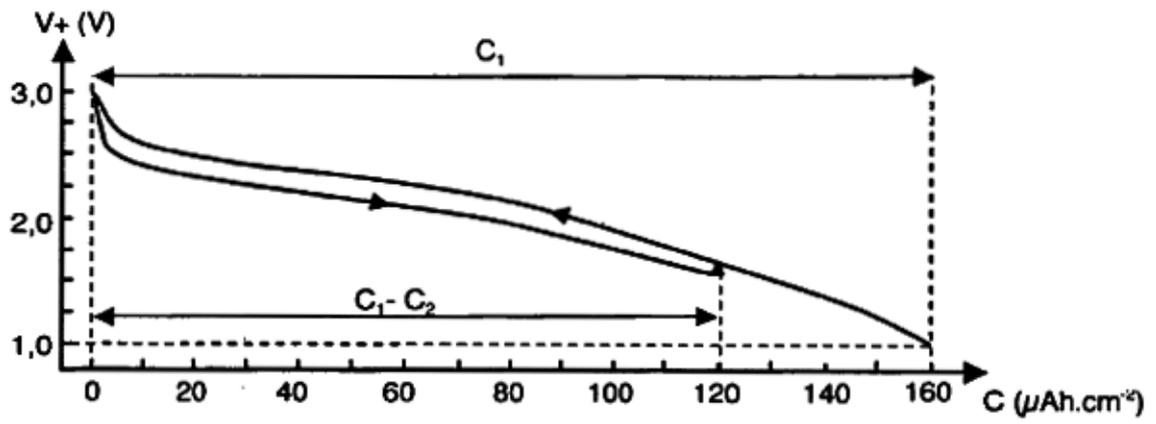


Fig. 3

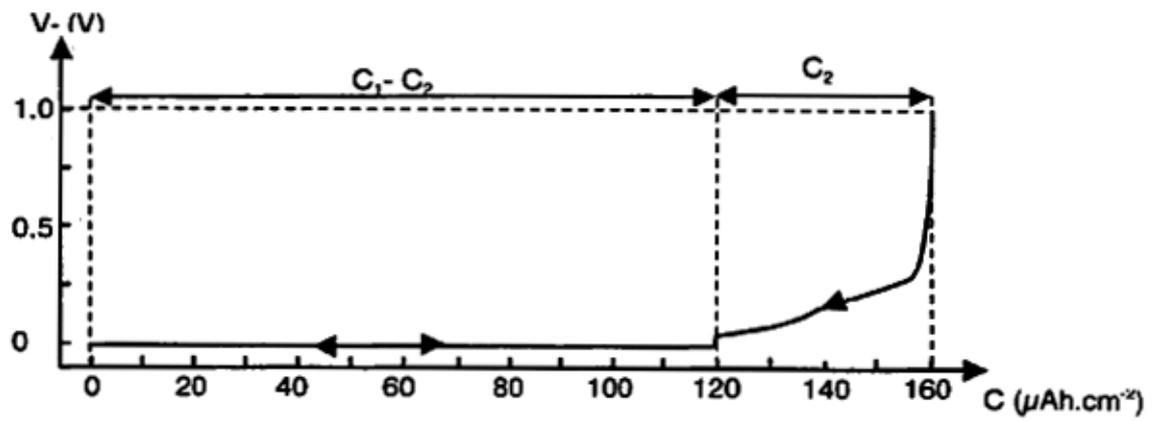


Fig. 4



Fig. 5

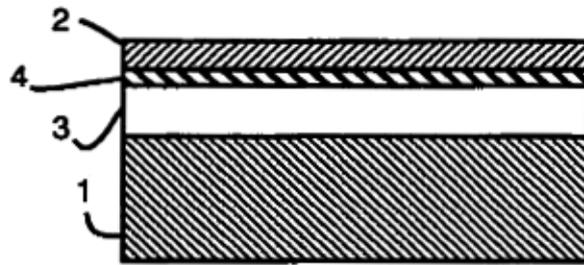


Fig. 6

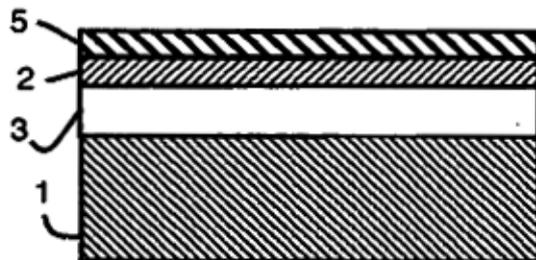


Fig. 7