(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 693 619**

(51) Int. CI.:

H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
C01B 33/02 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2004 E 12157204 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 2475032**

(54) Título: **Procedimiento de preparación de un electrodo a partir de un material poroso, electrodo así obtenido y sistema electroquímico correspondiente**

(30) Prioridad:

25.06.2003 CA 2432397

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.12.2018

(73) Titular/es:

HYDRO-QUEBEC (100.0%)
75, Boulevard René-Lévesque Ouest
Montréal, Québec H2Z 1A4

(72) Inventor/es:

ZAHHIB, KARIM;
GUERFI, ABDELBAST;
CHAREST, PATRICK;
KOSTECKI, ROBERT;
KINOSHITA, KIMIO y
ARMAND, MICHEL

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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 preparación de un electrodo a partir de un material poroso, electrodo así obtenido y sistema electroquímico correspondiente

Campo técnico de la invención

La presente invención tiene por objeto unos procedimientos de preparación de electrodos según las reivindicaciones depositadas, a partir de un material poroso, en particular los procedimientos de preparación de electrodos que implican la preparación de una aleación y aquellos durante los cuales los electrodos se recubren al menos parcialmente de carbono.

La presente invención tiene también por objeto los electrodos obtenidos a partir de un material poroso o que contiene un material poroso, en particular unos electrodos negativos para las micro-baterías de litio que contienen un silicio poroso.

Otro objeto de la presente invención está constituido por cualquier sistema electroquímico que contiene al menos un electrodo obtenido a partir de un material poroso o que contiene un material poroso, y más particularmente los sistemas electroquímicos que contienen unas micro-baterías constituidas de al menos un electrodo según la invención.

Descripción del estado de la técnica

Los generadores de electrolitos poliméricos recientemente desarrollados utilizan el litio metálico, a veces el sodio, u otros metales alcalinos, como flejes de ánodo. Los metales alcalinos son maleables y pueden realizarse en forma de películas delgadas, como se menciona en las patentes CA-A-2.099.526 y CA-A-2.099.524.

Sin embargo, el uso de litio metálico o de otros metales alcalinos presenta, en algunos casos de utilización extrema, es decir a temperaturas superiores a 100º Celsius, riesgos de fusión del litio o del metal alcalino y de destrucción de la célula electroquímica. Además, en condiciones forzadas de ciclado electroquímico, la formación de dendritas, por ejemplo de dendritas de litio, puede producirse, en particular en presencia de corrientes de recarga demasiado elevadas. La formación de dendritas se acompaña de numerosas desventajas. Mientras que la misma aleación, cuando funciona a un potencial más anódico, por ejemplo a un potencial cuyo valor está comprendido entre de +300 a 450 mVoltios para el litio aluminio frente a litio, no permite el depósito de litio ni el crecimiento dendrítico.

El uso de aleaciones de metales alcalinos, en particular el litio, se describe así en la patente US-A-4.489.143, en el caso de generadores que funcionan en medios sales fundidas.

En medios orgánicos, y más particularmente en medio polimérico, en el que los grosores de las películas de electrodos son inferiores a 100 micrómetros, se hace muy difícil realizar flejes de ánodo aleados (también denominados flejes a base de aleaciones). En efecto, los compuestos intermetálicos del lito utilizables como ánodos, tales como LiAl, $Li_{21}Si_5$, $Li_{21}Sn_5$, $Li_{22}Pb_5$ y otros, son duros y quebradizos y no pueden laminarse como el litio o como el litio débilmente aleado. Por otro lado, se menciona en la patente CA-A-1.222.543, que estos ánodos pueden elaborarse en películas delgadas produciendo unos compuestos constituidos de polvos del compuesto intermetálico unidos por el electrolito polimérico, o también, en la patente US-A-4.590.840, que es posible, en algunas condiciones, pre-litiar el fleje del metal hospedante del ánodo, tratando químicamente la superficie o cargando electroquímicamente una parte del fleje.

Sin embargo, estas técnicas, aunque son funcionales en algunas condiciones, utilizan materiales reactivos, y las aleaciones pre-insertadas son frecuentemente pirofóricas o plantean dificultades de realización y de optimización de los rendimientos. Cuando los ánodos se preparan en estado descargado, una de las dificultades principales a superar viene de la importante variación volúmica que resulta de la formación de la aleación que provoca una tensión significativa sobre la estructura.

Cuando se busca formar la aleación a partir de un fleje del metal hospedante no-litiado durante el ensamblaje o después del ensamblaje de un generador de electrolito polimérico, la expansión volúmica de la estructura en el sentido del grosor de los flejes se ha podido compensar solo por un diseño apropiado de la célula, acomodando por ejemplo el aumento de grosor total de los flejes superpuestos, especialmente en porque en la dirección del grosor, la variación es muy corta y por lo tanto mucho más despreciable.

En la conferencia, 1th ABA BRNO 2000, Advanced Batteries and Accumulators, June 28.8-1.9, 2000 Brno University of technology, Antoninska 1, Brmno, Czech Republic http://www.aba-brno.cz/aba2000/part_I/13-bludska.pdf, y en la referencia: Bull. Master. Science., Vol. 26, Nº 7, diciembre de 2003, p. 673-681 http://www.ias.ac.in/matersci/bmsdec2003/673.pdf se describen unas tecnologías conocidas para la realización de micro-baterías en un sistema electroquímico y necesitan la importación de la micro-batería en el sistema.

La solicitud de patente EP-A1-1 054 462 describe una batería de litio en la que el ánodo incluye un material sinterizado que contiene del 50 al 99% en masa de silicio y del 1 al 50% en masa de un material carbonado, y que posee una conductividad eléctrica de 1 S/cm.

Dimov *et al*. (Electrochimica Acta, 2003, 48, 1579-1587) describen la preparación de un ánodo para baterías de litio por recubrimiento de un polvo de silicio no poroso con un material carbonado.

Shin H. C. *et al*. (Electrochemical Society "Proceedings, Electrochemical Society, Pennington, NJ, US, vol. 2002-26; 2002, páginas 518-525) describen la utilización de ánodos constituidos de una capa delgada a base de silicona porosa que comprende eventualmente un revestimiento ultrafino de plomo en baterías de litio.

Existía por lo tanto la necesidad de nuevos materiales susceptibles de utilizarse como elemento constitutivo de un electrodo y desprovistas de uno o varios de los inconvenientes de los materiales tradicionalmente utilizados en esta aplicación.

Existía más particularmente la necesidad de un nuevo material de electrodo que presente al menos una de las propiedades siguientes:

- una gran capacidad en mAh/gramo;

- una gran capacidad en mAh/litro;

- una buena ciclabilidad;

- un bajo grado de autodescarga;

- una buena tolerancia medioambiental.

Existía también la gran necesidad de nuevos materiales de electrodo adaptados para la microtecnología, tal como las microbaterías.

Existía además la necesidad de electrodos muy poco fisurados al final de su fabricación, y esto en aras de la longevidad.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1-4 muestra el mecanismo de inserción del litio en el silicio por un procedimiento según la invención, con formación de una aleación Li_xSi_y.

La figura 2-4 muestra el mecanismo de formación electroquímico, según un modo de realización de la invención, de un silicio poroso que sirve como ánodo para micro-baterías.

La figura 3-4 se refiere a la fabricación de una microbatería según la invención a partir de un electrodo a base de silicio poroso recubierto de carbono. La función de este carbono es establecer un puente electroquímico entre el silicio y el litio. Además, el carbono asegura la conductividad electrónica del electrodo negativo a base de silicio poroso. Sirve también para la adhesión de las partículas de silicio durante la extensión volúmica.

Las diferentes etapas de esta fabricación son las siguientes:

1- deposición de capas delgadas de foto-resistencia;

2- colocación de una máscara, después paso de un haz UV para reticular las zonas deseadas;

3- Disolución de las zonas no reticuladas por un decapado químico;

4. Carbonización de la foto-resistencia no decapada (que formará el ánodo en la micro-batería);

5- Introducción del electrolito, seguida del cátodo;

6- Recorte en las zonas decapadas para obtener unas micro-baterías.

La figura 4-4 se refiere a una imagen óptica de una estructura de carbono obtenida por pirolisis láser de una capa de foto-resistencia. El gráfico de arriba representa el espectro Raman del carbono obtenido

Resumen de la invención

Procedimientos de preparación de electrodo para sistema electroquímico a partir de un material poroso que permiten preparar unos electrodos para sistemas electroquímicos que presentan unas propiedades muy interesantes en lo que se refiere a sus rendimientos fisicoquímicos pero también mecánicos. La tecnología presentada permite crear unas microbaterías, directamente en los circuitos electroquímicos.

Descripción general de la invención

Un primer objeto de la presente invención está constituido por un procedimiento de preparación de un electrodo para sistema electroquímico a partir de un material poroso. Preferentemente, el material poroso utilizado presenta una porosidad, medida según el método con mercurio referenciado a continuación, que varía del 1 al 99%, límites incluidos. Más ventajosamente aún, la porosidad del material varía del 20 al 80%, límites incluidos.

Según un modo ventajoso de realización de la invención, el material poroso utilizado es tal que el tamaño medio de los poros que se encuentran varía de 1 nanómetro a 1 micrómetro, límites incluidos. Más preferiblemente aún, el tamaño de los poros varía de 10 a 250 nanómetros, límites incluidos.

Según otro modo ventajoso de realización, la dispersión de los poros es sustancialmente uniforme. Preferentemente, esta distribución se selecciona de manera que su d50 se sitúe entre 100 y 150 nanómetros.

Los poros se sitúan ventajosamente en la superficie del material poroso y se extienden a través de dicho material poroso. Preferentemente, los poros presentan una profundidad comprendida entre 1 micrómetro y 3 milímetros y dicho material poroso un grosor comprendido entre 2 micrómetros y 3,5 milímetros. Es deseable que la mayoría de los poros presentes en el material poroso no atraviesen todo el material poroso de un lado a otro. Esto tendría como consecuencia fragilizar la película de electrodo. El material poroso es el silicio. La preparación de la aleación se realiza por vía química y/o electroquímica.

De manera sorprendente, se ha constatado que se obtienen unos resultados particularmente interesantes cuando el nivel de porosidad utilizado para formar el electrodo es tal que las cavidades del material poroso pueden absorber la extensión volúmica generada durante la formación de la aleación con el metal alcalino.

Según la invención, un ánodo se prepara a partir de un silicio poroso.

Un ánodo conforme a la invención puede así obtenerse por formación de una aleación a partir de al menos una fuente de silicio poroso y de al menos un metal alcalino seleccionado del grupo constituido por Li, Na, Ca y las mezclas de al menos dos de estos últimos. Ventajosamente, se prepara un ánodo a partir de un silicio poroso, cuya porosidad, medida según el método del porosímetro de mercurio, varía del 5 al 95% en volumen, límites incluidos. Más ventajosamente aún, la porosidad del silicio utilizado es de aproximadamente un 75% en volumen.

El silicio poroso utilizado como material poroso se obtiene a partir de una fuente de silicio seleccionada del grupo constituido por: obleas de silicio, pastillas de silicio, películas de silicio y las mezclas de al menos 2 de estos últimos.

Preferentemente, el silicio poroso utilizado como material poroso se obtiene a partir de un silicio monocristal.

Preferentemente, la aleación es a base de silicio poroso y está en forma Si_xLi_y, representando x un número comprendido entre 1 y 5, y representando y un número comprendido entre 5 y 21. Más preferiblemente aún, en la aleación, x representa aproximadamente 4 e y representa aproximadamente 21.

Según un modo ventajoso de realización de la invención, la aleación formada es de tipo Si_xLi_y y se obtiene electroquímicamente poniendo en contacto una fuente de silicio con litio y/o de litio metálico en forma de flejes o de obleas, a una temperatura comprendida entre 40 y 100º Celsius, preferentemente a una temperatura de aproximadamente 80º Celsius. La duración del contacto de la fuente de silicio, con litio y/o litio metálico en forma de flejes o de obleas, está comprendida entre 1 y 12 horas, preferentemente dicha duración es de aproximadamente 3 horas.

Un segundo objeto de la presente invención está constituido por los electrodos obtenidos por la realización de un procedimiento según uno cualquiera de los procedimientos descritos en el primer objeto de la invención.

Una sub-familia ventajosa de ánodos según la invención está constituida por los ánodos que contienen al menos un 60% másico y preferentemente al menos un 40% de silicio poroso recubiertos al menos parcialmente de carbono. Los ánodos según la invención presentan la ventaja de estar sustancialmente desprovistos de fisuras.

Un tercer objeto de la presente invención está constituido por los sistemas electroquímicos tales como los que comprenden al menos un ánodo obtenido por uno cualquiera de los procedimientos de preparación definidos en el primer objeto de la invención o tal como se definen en el segundo objeto de la invención.

A título de ejemplo preferido de sistemas electroquímicos particularmente preferidos, se pueden citar las baterías en

las que el electrolito es de tipo líquido, gel o polímero.

Preferentemente, en estas baterías, el cátodo es de tipo $LiCoO_2$, $LiFePO_4$, $LiNiO_2$, $LiNi_{0,5}Mn_{0,5}O_2$, $LiNi_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O_2$, y el cátodo es preferentemente de tipo 1 a 5 Voltios.

Se obtienen así unas baterías de tipo recargable que ofrecen unos rendimientos particularmente significativos, preferentemente son de tipo ion litio.

Una sub-familia de baterías de la invención de interés está constituida por aquellas en forma de micro-baterías, que tienen preferentemente unas dimensiones comprendidas entre 1 mm^2 y 10 cm^2, y que presentan al menos una de las propiedades electroquímicas siguientes:

- una capacidad electroquímica superior a 1 μWh

- una ciclabilidad superior a 500, preferentemente superior a 1000 ciclos;

- un porcentaje de autodescarga inferior al 5%, preferentemente inferior al 4%, más preferentemente aún inferior al 3%; y

- una vida útil, medida según el ensayo de almacenamiento realizado en las condiciones ambientales, que es superior a 3 años, preferentemente superior a 5 años.

Un cuarto objeto de la presente invención está constituido por la utilización de los ánodos de la invención en un sistema electroquímico. Preferentemente, el ánodo se utiliza como electrodo negativo para micro-baterías de litio.

Un quinto objeto de la presente invención está constituido por los procedimientos de fabricación de un ánodo a base de silicio poroso y recubierto al menos parcialmente de carbono, obtenido por pirolisis térmica de una capa de polímero, depositada preferentemente en una capa delgada sobre un soporte preferentemente aislante de silicio poroso tal como Si3N4. La pirolisis del polímero se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura comprendida entre 600 y 1100ºC, y preferentemente para una duración comprendida entre 30 minutos y 3 horas.

Según otra variante de la invención, durante la realización del procedimiento de fabricación de un electrodo a base de silicio poroso y recubierto al menos parcialmente de carbono, se realiza la pirolisis láser de una capa de polímero depositada preferentemente en una capa delgada sobre un soporte (aislante) de silicio. El haz utilizado proporciona preferentemente una intensidad comprendida entre 10 y 100 milivatios y se coloca preferentemente a una distancia comprendida entre 0,5 micrómetros y 1 milímetro del soporte de silicio. La capa de la foto-resistencia se carboniza por pirolisis con láser exponiendo la capa a esta última. Esto que implica la conversión de las funciones C-H-O en carbono. Preferentemente, la exposición se realiza durante un tiempo comprendido entre 1 segundo y un minuto. Preferentemente, el soporte de silicio está constituido por un monocristal de silicio y tiene un grosor comprendido entre 100 micrones y 3 milímetros.

Un sexto objeto de la presente invención está constituido por los electrodos obtenidos por utilización de uno de los procedimientos definidos en el cuarto objeto de la invención.

Un séptimo objeto de la presente invención está constituido por los sistemas electroquímicos que comprenden al menos un ánodo según el quinto objeto de la invención.

Descripción de modos preferidos de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de un material poroso en una microbatería. Más particularmente, la invención se refiere a un generador electroquímico que incluye un electrodo negativo que comprende un metal poroso hospedante, en particular el silicio. El fleje de metal hospedante está destinado a constituir ulteriormente un electrodo negativo y posee la propiedad de absorber la expansión lateral y prevenir sustancialmente el cambio en el plano del metal poroso durante la formación de la aleación entre el metal hospedante y el metal alcalino.

En particular, después de la formación de la aleación de litio material hospedante, la aleación se fisura durante la actividad electroquímica. La posibilidad de obtener una expansión volúmica tiene un papel preponderante para la integridad del electrodo.

En esta tecnología se utiliza así, ventajosamente, el silicio poroso como material activo constitutivo del ánodo para la batería li-ion. La capacidad teórica del silicio poroso es de 1970 mAh/gramos y de 2280 mAh/l.

La extensión volúmica asociada a la aleación de silicio y de litio está preferentemente comprendida entre el 30 y el 40%. Así, las cavidades formadas en el silicio poroso sirven para compensar la expansión volúmica de la aleación a base de Li y de Si.

El mecanismo de la inserción de litio químico o electroquímico en el silicio poroso, según un modo de realización de la invención se ilustra en la figura 1-4.

El espacio vacío generado por la porosidad del silicio está ocupado por la extensión volúmica de la aleación Si_xLi_y, variando x de 1 a 5 y variando y de 4 a 21. Preferentemente, la aleación es de fórmula $Li_{21}Si_5$.

Preparación del silicio poroso

En el ámbito de los procedimientos de preparación de silicio poroso, se utiliza ventajosamente una mezcla de NH_4F para disolver Si y SiO_2 presentes como impurezas.

El silicio poroso se obtiene electroquímicamente en un electrolito a base de NH_4F (50%) + H_2O + metanol en una relación de (2:2:1), la adición del metanol permite evitar la formación del hidrógeno sobre la superficie. El nivel de porosidad se calcula según el grado de intercalación del litio que es proporcional a la extensión volúmica de la aleación Si_xLi_y. La porosidad se mide mediante el método de mercurio descrito en la referencia: The Powder Porosity Characterisation La bat NYS College of Ceramics at Alfred University, 18 de junio de 2002, http://nyscc.alfred.edu/external/ppc/ppc.html.

Esta técnica se describe más en detalle en el campo de los semi-conductores http://etd.caltech.edu/etd/available/etd-08062002-192958/unrestricted/Chapter3.pdf, en el capítulo 3 de la tesis de Ph.D titulada Effects OF SURFACE MODIFICATION ON CHARGECARRIER DYNAMICS AT SEMICONDUCTEUR INTERFACES por Agnes Juang, 2003, California Institute of Technologie Pasadena, California.

De manera sorprendente, se ha encontrado que unas microbaterías según la invención, que utilizan unos microeléctrodos que contienen carbono y a base de silicio poroso. se fabrican mediante diferentes técnicas originales explicadas a continuación de manera detallada.

Se trata de la pirolisis térmica o por láser de los heteroátomos de tipo H u O presentes en la superficie de la sílice que se han depositado como capas delgadas sobre el aislante también denominado el “aislante”.

Las dos técnicas implican la conversión de las funciones C-H-O en carbono, pero difieren en el procedimiento por la formación de microstructuras que forman los microeléctrodos en la microbatería. En las dos técnicas, se parte preferiblemente de una calidad comercial de silicio denominado silicio denso disponible en forma de obleas.

Según un enfoque ventajoso, las técnicas de preparación de semi-conductores implican el “modelado” del carbono mediante los métodos de fotolitografía que implican una fotomáscara que se utiliza para “moldear” las estructuras de electrodos que pueden ser superficies interdigitalizadas de los electrodos.

Primera técnica de preparación de un electrodo a base de silicio poroso

Un silicio convencional de transferencia de “oblea” con una capa de aislamiento sirve como sustrato para los microelectrodos. Según este enfoque innovador, se forman unos electrodos de carbono a partir de foto-resistencias regulares por tratamiento térmico (habitualmente a temperaturas de 600 a 1.110º Celsius en una atmósfera inerte durante una hora) que los carboniza y que hace la foto-resistencia eléctricamente conductora.

Los materiales de electrodos electroquímicamente activos pueden depositarse de manera selectiva sobre los carbonos mediante unos métodos electroquímicos, y para algunas aplicaciones, el carbono en sí mismo puede servir como electrodo.

El procedimiento que se utiliza para fabricar las estructuras de los microelectrodos utiliza una sucesión de etapas. En la primera etapa, una fina capa de Si_3N_4 (aproximadamente 100 nm) se deposita por deposición de vapor químico (CVD), que sirve de aislante para separar el silicio conductor “oblea” de la estructura carbonada. Unas etapas subsiguientes que implican el recubrimiento por “centrifugación”, el “modelado” y la pirolisis de foto-resistencia se utilizan para formar la estructura final carbonada. Al mismo tiempo la foto-resistencia negativa y la positiva son utilizables para formar los microelectrodos conductores carbonados.

Estas técnicas se describen en las referencias: Abs 253, IMLB 12 Meeting, 2004 The Electrochemical Society, Journal of Power Sources, Volume: 89, Emisión: 1 de julio de 2000 y Applied Physics Letters Vol 84(18) p. 3456-3458. 3 de mayo de 2004.

Segunda técnica de preparación de un electrodo a base de silicio poroso

El segundo enfoque no implica la utilización de una fotomáscara. En efecto, se utiliza solamente un estrecho haz láser con “recorrido”, controlado para desplazarse según una trayectoria específica de “recorrido”. El control del desplazamiento del haz láser sobre la superficie de la foto-resistencia por control informático permite la preparación de una amplia variedad de dispositivos de microelectrodos que comprenden unos canales. La intensidad de la

potencia del vapor láser se controla a fin de evitar la vaporización de la foto-resistencia, en lugar de su conversión en carbono, y esto minimiza también la pérdida de carbono por ablación con láser. En una etapa subsiguiente, las foto-resistencias que no han reaccionado en algunos sectores que no están expuestos al vapor láser se disuelven para dejar solamente los microelectrodos carbonados sobre la oblea de silicio. La radiación del haz láser es capaz de convertir el polímero foto-resistente en carbono. Asimismo, se obtienen unos resultados comparables a los obtenidos por la pirolisis térmica por utilización de un espectro Raman.

El documento How Semiconductors are made E. Reichmanis and O. Nalamasu, Bell Labs, Lucent Technologies, Intersil, 20,06,2003, Intersil Corporation Headquarters and Elantec Product Group, 675 Trade Zone Blvd, Milpitas, CA 95035 describe unas obleas de silicio (y su modo de preparación) utilizables en el ámbito de la presente invención.

El documento de Martin Key, titulado SU-8 Photosensitive Epoxy, CNM, Campus UAB, Bellaterra 08193, Barcelona, Spai (http://www.cnm.es/projects/microdets/index.html) ilustra unos métodos que permiten depositar un polímero carbonado sobre unas obleas de silicio.

El documento Direct Measurement of the Reaction Front in Chemically Amplified Photoresists, E. Reichmanis and O. Nalamasu, Bell Labs, Lucent Technologies, Sciences, 297, 349 (2002) describe unos métodos habitualmente utilizados para atacar unas zonas seleccionadas de foto-resistencias.

Ejemplos: se describen a continuación unas microestructuras carbono formadas por pirolisis con láser de foto-resistencia

Se ha utilizado una foto-resistencia (Oir 897-101, Olin Corp., Norwalk, CT) para producir una película delgada de un precursor orgánico sobre un sustrato Si. Un microscopio Raman integrado sistema Labram fabricado por el grupo ISA Horiba se ha utilizado para la pirólisis con láser de la foto-resistencia, y también para analizar la estructura del producto carbonado.

La longitud de onda de excitación se proporcionaba por un HeNe (632 nm) interno, un láser 20 mW o por un Ar-ion externo (514 nm), 2 W láser. La potencia del haz láser se ajustó a los niveles deseados con unos filtros neutros de diversas densidades ópticas variables.

El tamaño del haz láser en la superficie de la muestra puede modularse de 1,6 hasta algunos centenares de micrones; está controlado por las características de los microscopios ópticos y la distancia entre la muestra y las lentes objetivas. El diámetro del haz láser aplicado en nuestros experimentos era de 5 micrones. Para controlar la posición de la muestra con respecto al haz láser, se ha utilizado un microscopio XY de barrido motorizado, de 0,1 micrón de resolución. El tiempo de exposición de la foto-resistencia al haz láser se ha controlado o bien mediante la velocidad de barrido XY, o bien mediante un haz láser shutter digital (modelo 845 HP por Newport Corp.), que se ha utilizado en los experimentos estáticos.

El control del desplazamiento de la muestra de la foto-resistencia – Si por el programa informático permite concebir una amplia variedad de microelectrodos en forma de filas.

La densidad de potencia del haz láser debe controlarse a fin de evitar la vaporización de la foto-resistencia sin convertirla en carbono o minimizar la pérdida de carbono por ablación láser.

Cuatro capas de una foto-resistencia positiva se han cubierto sobre una oblea de Si y después se ha cocido a 150 grados Celsius. Una imagen óptica que ilustra el resultado obtenido por la pirolisis láser para la producción de estructura carbono a partir de una foto-resistencia positiva se muestra en la figura 4-4. Un láser que trabaja a 632 nm , y con un tamaño de haz de 5 micrómetros y de una potencia de 8 mW, se ha utilizado para producir los carbonos modelados. Un programa informático se ha utilizado para controlar el movimiento de la muestra para formar las configuraciones carbono. La velocidad del movimiento de la muestra XY motorizada era de 8 mm por segundo. El ancho de la huella en la estructura interdigitalizada es de aproximadamente 20 micrómetros. Es ligeramente más ancho que la unión del carbono que los conecta por que cada dedo se ha expuesto dos veces al haz láser. El espectro Raman del carbono posicionado sobre uno de los dedos se muestra en la misma figura 4-4. Es destacablemente similar a aquel obtenido por pirolisis térmica estándar de la misma foto-resistencia a 1000º Celsius. Estos resultados preliminares demuestran que se obtiene fácilmente unos microeléctrodos de carbono que presentan un espectro Raman comparable a los obtenidos por tratamiento térmico.

Se propone así una nueva tecnología altamente eficaz y basada en la utilización del láser para la preparación de capacidades de un tamaño adaptado para dispositivos electrónicos de pequeño tamaño.

Este nuevo método de la invención denominado – litografía láser directa (DDL) – permite producir unos microeléctrodos a partir de precursores orgánicos e inorgánicos, adaptados para las baterías Li-ion y la creación, a partir de un tipo cualquiera de sustrato, de microbaterías funcionales completamente recargables.

La versatilidad de la tecnología DLL permite la producción a medida de fuente de micro-potencia y que pueden distribuirse e integrarse directamente a los componentes electrónicos.

Además, la tecnología DLL no necesita foto máscara para realizar la configuración deseada para los microelectrodos.

En consecuencia, DDL puede producir un diseño de microbatería más rápidamente que la fotolitografía convencional. Las microbaterías obtenidas ofrecen una energía específica y una potencia mejoradas debido a su peso y su volumen reducidos, cuando el sustrato electrónico se vuelve parte de los elementos de la batería.

El cátodo puede prepararse a partir de una diana de material del cátodo seleccionada preferentemente del grupo constituido por LiCoO2, $LiMn_2O_4$, $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$, $LiMn_{1/2}Ni_{1/2}O_2$, $LiMPO_4$ (M=Fe, Co, Ni, Mn) y las mezclas de al menos dos de estos últimos, preferentemente la diana de material se presiona, el láser se aplica sobre la diana a potencias que pueden variar de 20 mW a 2 W para crear el material poroso constitutivo del cátodo que se despoja después de la diana por láser y se deposita sobre la media-pila Si porosa/carbono/electrolito.

Se realiza una segunda técnica de preparación del cátodo por láser a partir de un compuesto en forma pastosa formado de una mezcla de un polvo de cátodo y de una solución portadora que es preferentemente un tolueno, heptano o una mezcla de estos últimos. La solución pastosa se recubre sobre una placa de soporte que es preferentemente de cristal y se coloca a 100 μm del sustrato (silicio u otro). El haz láser de radiación UV se aplica a través de la placa soporte y el cátodo se proyecta sobre el sustrato por pirolisis.

A pesar de que la presente invención haya sido descrita con la ayuda de realizaciones específicas, se entiende que varias variaciones y modificaciones pueden añadirse a dichas realizaciones, y la presente invención pretende cubrir tales modificaciones, usos o adaptaciones de la presente invención según, en general, los principios de la invención e incluyendo cualquier variación de la presente descripción que se volverá conocida o convencional en el campo de actividad en el que se encuentra la presente invención, y que puede aplicarse a los elementos esenciales mencionados anteriormente, de acuerdo con el alcance de las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un ánodo para sistema electroquímico a partir de un material poroso, siendo dicho ánodo a base de silicio poroso y recubierto al menos parcialmente de carbono, caracterizado por que comprende una etapa de pirolisis de una capa de polímero depositada en capa delgada sobre un soporte aislante de silicio poroso Si_3N_4 y por que dicho material poroso es susceptible de formar una aleación con un metal alcalino y se obtiene a partir de una fuente de silicio seleccionada del grupo constituido por: obleas de silicio, pastillas de silicio, películas de silicio y las mezclas de al menos 2 de estos últimos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la pirolisis del polímero se efectúa por vía térmica.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la pirolisis se efectúa a una temperatura comprendida entre 600 y 1100ºC, durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 3 horas.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la pirolisis del polímero se efectúa con la ayuda de un láser.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el haz láser tiene una intensidad comprendida entre 10 y 100 milivatios, y está dispuesto a una distancia comprendida entre 0,5 μm y 1 mm del soporte de silicio, durante un tiempo comprendido entre 1 segundo y un minuto.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la porosidad de dicho material varía del 20 al 80%, límites incluidos.

7. Procedimiento de preparación de un ánodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el tamaño medio de los poros en dicho material poroso varía de 1 nm a 1 μm, límites incluidos.

8. Procedimiento de preparación de un ánodo según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el ánodo es a base de un silicio poroso cuya porosidad, medida según el método del porosímetro de mercurio, varía del 5 al 95% en volumen, límites incluidos.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el soporte de silicio poroso está constituido por un monocristal de silicio y tiene un grosor comprendido entre 100 μm y 3 mm.

10. Procedimiento de preparación de un ánodo según una de las reivindicaciones 1 a 71, en el que la aleación a base de silicio poroso está en forma Si_xLi_y, representando x un número comprendido entre 1 y 5, y representando y un número comprendido entre 5 y 21.

11. Ánodo a base de silicio poroso y recubierto al menos parcialmente de carbono, en el que el tamaño medio de los poros en dicho silicio poroso varía de 1 nm a 1 μm, límites incluidos.

12. Ánodo según la reivindicación 11, caracterizado por que contiene al menos un 60% másico de silicio poroso.

13. Sistema electroquímico que comprende al menos un ánodo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, al menos un cátodo y al menos un electrolito.

14. Batería formada por un sistema electroquímico según la reivindicación 13, en la que la materia activa del cátodo es $LiCoO_2$, $LiFePO_4$, $LiNiO_2$, $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ o $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}O_2$, y el cátodo es de tipo 1 a 5 voltios.

15. Batería según la reivindicación 14, de tipo recargable, de tipo litio ion.

Patente de Silicio

Fig. 1

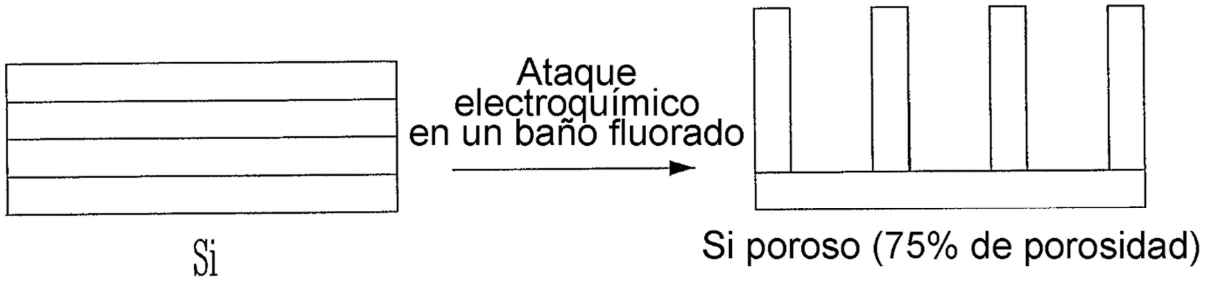
Patente de Silicio
Ataque
electroquímico
en un baño fluorado
Si
Si poroso (75% de porosidad)

FIG. 2

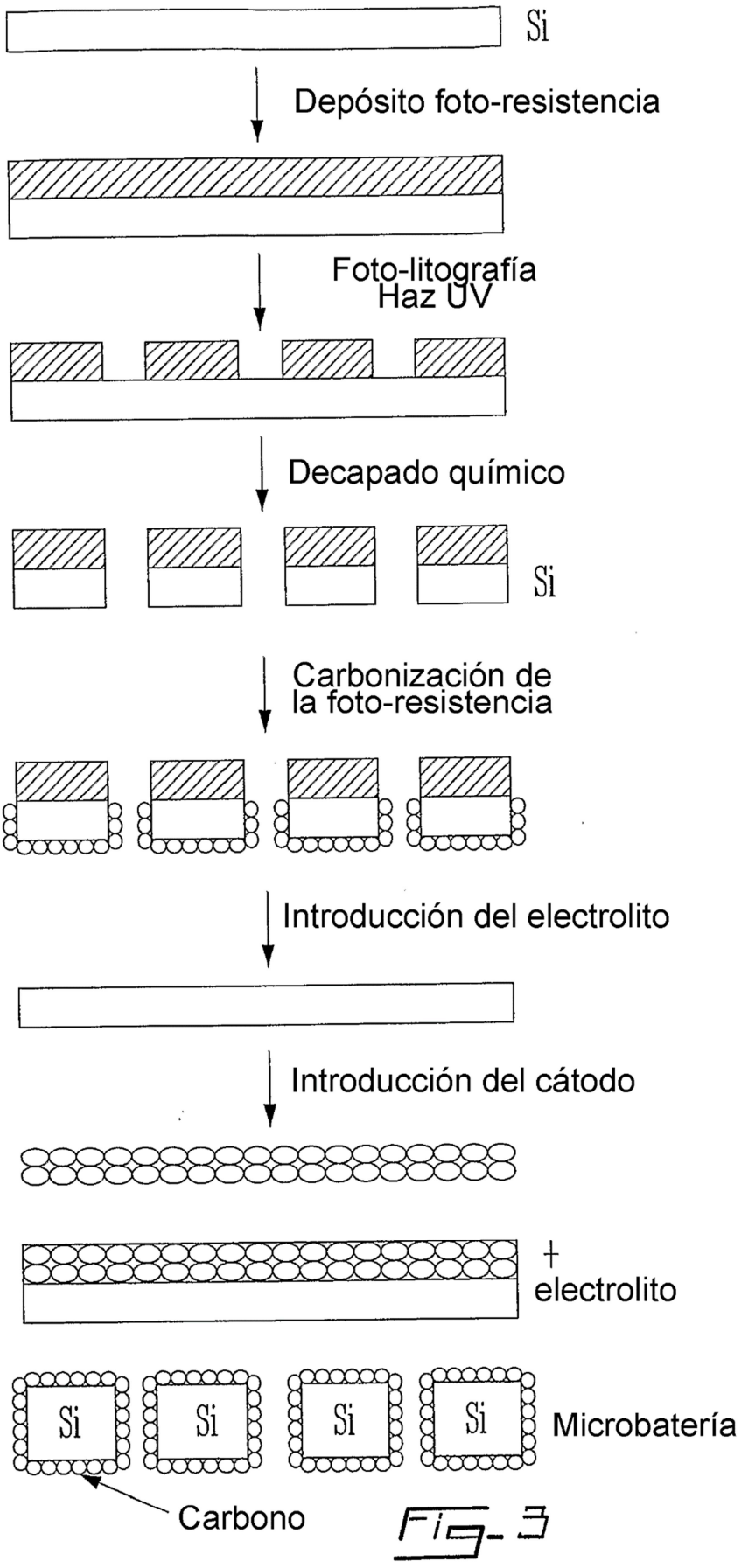
Si
Depósito foto-resistencia
Foto-litografía
Haz UV
Decapado químico
Si
Carbonización de
la foto-resistencia
Introducción del electrolito
Introducción del cátodo
+
electrolito
Si
Si
Si
Si
Microbatería
Carbono

Fig. 3

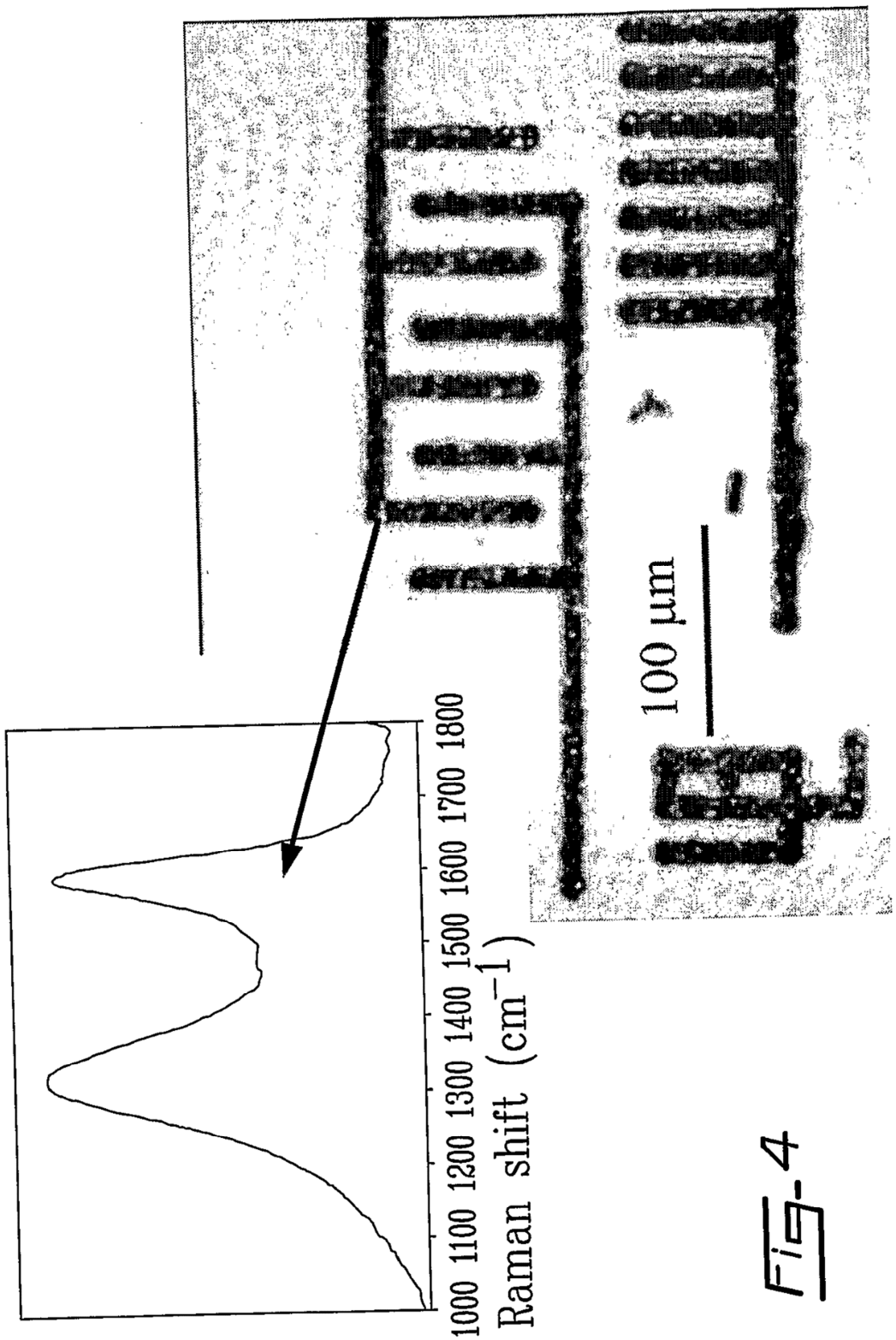
100 µm
1000 1100 1200 1300 1400 1500 1600 1700 1800
Raman shift (cm^{-1})

Fig. 4