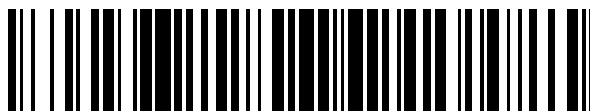


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 773**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04 (2006.01)
C23C 14/35 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)
C23C 14/06 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2016** **PCT/DE2016/000176**
87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2016** **WO16198033**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2016** **E 16726267 (4)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019** **EP 3308417**

54 Título: **Procedimiento para la producción de capas nanoestructuradas**

30 Prioridad:

10.06.2015 DE 102015007291

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.03.2020

73 Titular/es:

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH (100.0%)
52425 Jülich, DE

72 Inventor/es:

BÜNTING, AIKO y
UHLENBRUCK, SVEN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 747 773 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 para la producción de capas nanoestructuradas

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de capas nanoestructuradas, en particular de electrodos nanoestructurados, que pueden utilizarse en baterías y otras células electroquímicas.

Estado de la técnica

- 10 Los materiales nanoestructurados están constituidos por regla general por nanopartículas. Estas nanopartículas comprenden normalmente unos pocos cientos de átomos o moléculas, que forman unidades discretas. Presentan a lo largo de al menos una dimensión un tamaño en el intervalo nanométrico, o menor de 100 nm. Los materiales nanoestructurados muestran con frecuencia propiedades modificadas en comparación con las propiedades del mismo compuesto con dimensiones claramente mayores, por ejemplo, en el intervalo micrométrico. Presentan en particular una relación de superficie-volumen grande. Propiedades caracterizadoras adicionales de los materiales nanoestructurados son una alta estabilidad mecánica así como tolerancia frente a variaciones de volumen.

- Entre otros por el motivo mencionado anteriormente, los materiales nanoestructurados son especialmente adecuados para la utilización como electrodos en baterías. Debido a la relación superficie-volumen grande está aumentada ventajosamente la superficie de contacto entre el electrolito y el electrodo y está reducido el recorrido para el transporte de iones al material. De este modo, los materiales de electrodos nanoestructurados pueden conseguir regularmente una mayor eficiencia y reducir las pérdidas de polarización. Además, los electrodos nanoestructurados presentan una alta estabilidad frente a la inclusión de iones y la variación de volumen desventajosa asociada a ello, de modo que puede aumentarse la durabilidad de las baterías.

- 25 El método de producción más usual hasta la fecha para capas o recubrimientos nanoestructurados se basa en procedimientos químicos en húmedo. A estos pertenecen en particular la síntesis hidro-/solvotermal, procesos sol-gel, síntesis de microemulsiones o también la deposición electroquímica.

- 30 En estos procedimientos se recubren regularmente las composiciones o dispersiones de recubrimiento que contienen aglutinantes, aditivos de conductividad y materiales activos producidos como nanomateriales sobre láminas conductoras como colectores de corriente. En la producción de dispersiones correspondientes puede recurrirse tanto a agua como a disolventes orgánicos.

- 35 En B.-J. Hwang *et al.*, "Template-free reverse micelle process for the synthesis of a rod-like LiFePO_4/C composite cathode material for lithium batteries", Journal of Power sources, Elsevier SA, CH, tomo 194, n.º 1, 20 de octubre de 2009 (20-10-2009), páginas 515-519, se informa sobre un procedimiento para la síntesis de cátodos de LiFePO_4/C en forma de barra según el procedimiento de micelas inversas sin plantillas. Se descubrió que la morfología nanoestructurada en forma de barra mejora claramente la estabilidad estructural, la difusión de iones de litio y la conductividad electrónica del material compuesto LiFePO_4/C .

- 45 Sin embargo, de manera desventajosa, la viscosidad de la suspensión de recubrimiento puede variar en el plazo de varias horas, por ejemplo, debido a una composición de suspensión no perfectamente adecuada. Por ejemplo, puede producirse una reacción química entre componentes de la suspensión. Los disolventes orgánicos adecuados conocidos hasta la fecha para la producción de electrodos tienen además parcialmente la desventaja de que se clasifican como tóxicos.

- Con la síntesis hidro-/solvotermal, procesos sol-gel o también la deposición electroquímica también es posible producir directamente estructuras "autoportantes", lo que significa estructuras sin aglutinante.

- 50 En el marco de la invención, por procedimientos químicos en húmedo se entienden procedimientos en sentido amplio pero también aquellos en los con los procedimientos mencionados anteriormente se producen en primer lugar polvos. Estos se procesan a continuación a través de procedimientos de tecnología de polvos, tales como, por ejemplo, procedimientos de moldeo o procedimientos de compresión, en particular también con ayuda de adyuvantes, por ejemplo, líquidos, en particular disolventes, aglutinantes, dispersantes, agentes eliminadores de la tensión superficial o desespumantes, para dar capas. La mezcla de polvos con tales adyuvantes para el procesamiento adicional se denomina también emulsión.

- 60 Así, por el documento CN 103000879 B se conoce un procedimiento de producción químico en húmedo para un óxido de espinela-litio-níquel-manganeso, en el que se mezcla una disolución de sal de manganeso con disolución de ácido oxálico o de oxalato de amonio y se hace reaccionar. El oxalato de manganeso se separa y se seca y se calcina para dar microbarritas de oxalato de manganeso con una estructura monodimensional. A continuación se mezclan uniformemente estas con una fuente de litio y una fuente de níquel. Una nueva calcinación de la mezcla obtenida a alta temperatura conduce a un óxido de litio-níquel-manganeso de tipo espinela con la estructura porosa monodimensional.

También con los procedimientos mencionados anteriormente pueden generarse materiales nanoestructurados. De manera desventajosa, estos materiales nanoestructurados generados se encuentran independientes, es decir no se encuentran ya dispuestos sobre un sustrato conductor. Por tanto, en una segunda etapa de procedimiento tiene que producirse regularmente una emulsión de electrodo, compuesta por los materiales activos nanoestructurados producidos previamente, aditivos de conductividad y aglutinantes, y aplicarse sobre la lámina conductora o el sustrato conductor.

A este respecto, de manera desventajosa puede producirse una aglomeración de las nanopartículas, con lo que con frecuencia se pierden sus propiedades caracterizadoras. Además, la emulsión de electrodo contiene aglutinante y por regla general también carbono conductor adicional, con lo que por regla general se reduce de manera desventajosa la energía específica de la batería, en la que se utiliza el electrodo así producido.

Es decir, la producción de materiales nanoestructurados como recubrimientos a través del enfoque químico en húmedo en el sentido amplio tiene lugar por regla general a través de varias etapas de proceso. A este respecto, así como durante la deposición química en fase de vapor se usan sustancias de partida en parte tóxicas, dispersantes, aglutinantes o disolventes. Además, en estos procedimientos se necesitan en parte máscaras o plantillas, los denominados "templates", y catalizadores.

Un procedimiento de recubrimiento de este tipo para la producción de electrodos nanoestructurados para acumuladores de energía eléctricos usando un disolvente y/o dispersantes especial se conoce, por ejemplo, por el documento DE 10 2009 034 799 A1.

Los desarrollos más recientes muestran que los electrodos nanoestructurados, que se producen a través de técnicas autoportantes, es decir sin aditivos ni aglutinantes, presentan múltiples ventajas con respecto a los electrodos producidos por química en húmedo, en particular en cuanto a su naturaleza superficial y sus propiedades de transporte electrónico mejoradas. En B. L. Ellis, P. Knauth, T. Djenizian, Three-dimensional self-supported metal oxides for advanced energy storage, Advanced Materials 2014, 26(21), 3368 - 3397 se proporciona una visión general sobre el papel de los óxidos nanoestructurados autoportantes tridimensionales como electrodos y material electrolítico para la acumulación de energía. A este respecto, por un electrodo autoportante se entiende que material electroactivo crece directamente sobre un sustrato conductor, y de este modo pueden evitarse aditivos y aglutinantes, tal como se encuentran con frecuencia en el caso de electrodos más grandes en la suspensión de electrodo.

Además se conoce el bombardeo catódico por magnetrón como método de producción para la deposición de múltiples recubrimientos, en el que en general puede aplicarse un recubrimiento relativamente denso a un soporte. Durante el bombardeo catódico, también denominado pulverización catódica, se disuelven átomos, iones o agrupaciones de los mismos de un sólido (la denominada diana) mediante el bombardeo con iones de energía elevada (predominantemente iones de gases nobles) y se pasan a la fase gaseosa, que a continuación se depositan sobre la superficie de un sustrato que debe recubrirse. Un procedimiento de producción de este tipo se emplea con frecuencia para recubrimientos densos duros, resistentes al desgaste, de baja fricción, resistentes a la corrosión o de decoración o recubrimientos con propiedades ópticas o eléctricas especiales, tal como se conoce por "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications", P. J. Kelly, R. D. Arnell, Vacuum, volumen 56, número 3, marzo de 2000, páginas 159-172.

La estructura de una capa depositada a través del bombardeo catódico por magnetrón depende en particular de los parámetros de procedimiento temperatura y presión. En el ejemplo de metales pudo mostrarse que en general durante el bombardeo catódico con una temperatura creciente se configura una capa más densa.

Para la descripción de este procedimiento se desarrolló en denominado modelo de estructura-zonas, que se muestra en la figura 1 y puede extraerse de "Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings von Thornton, J. A., Journal of Vacuum Science & Technology, 1975. 12(4): págs. 830-835.

Por "Thin film microstructure control using glancing angle deposition by sputtering", J. C. Sit, D. Vick, K. Robbie, M. J. Brett, Journal of Materials Research 14 (04), 1197 - 1199 se conoce además que también pueden generarse recubrimientos nanoestructurados de manera definida a través de un procedimiento de bombardeo catódico. A este respecto, el material de partida de la fuente de material se pasa mediante un proceso de pulverización, evaporación térmica o una irradiación con láser a la fase gaseosa. Sin embargo, para generar los recubrimientos nanoestructurados de manera definida es necesaria una construcción de ensayo particular, en la que el sustrato está dispuesto con respecto a la fuente de material de partida a un ángulo α (inclinado) con respecto al ángulo de incidencia del sustrato pulverizado, ascendiendo α normalmente incluso a más de 80°. Al mismo tiempo, el propio sustrato puede realizar durante la deposición, a través de un motor paso a paso, una rotación alrededor de un eje en perpendicular a la superficie de sustrato. Por consiguiente, la deposición del material en forma de columnas tiene lugar con una incidencia oblicua/rasante.

Por C. L. Liao *et al.*, "Preparation of RF-sputtered lithium cobalt oxide nanorods by using porous anodic alumina (PAA) template", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, tomo 414,

n.º 1-2, 13 de abril de 2006 (13-04-2006), páginas 302-309, se conoce un procedimiento para la producción de un electrodo nanoestructurado para una célula electroquímica, en el que se aplica material activo a un sustrato eléctricamente conductor, depositándose el material activo en una etapa de proceso con ayuda del bombardeo catódico por magnetrón sobre el sustrato eléctricamente conductor y utilizándose una diana cerámica, que comprende un material de electrodo.

También en el documento CN 103 579 623 A se informa sobre un procedimiento para la producción de material de electrodo de fosfato de litio para baterías por medio de bombardeo catódico por magnetrón.

El procedimiento se conoce también por el término “glancing angle deposition” (GLAD). A este respecto, el ángulo de incidencia α influye de manera decisiva en el espacio intermedio entre las deposiciones en forma de columna y con ello en la porosidad de la película depositada. Por tanto, para conseguir una película microestructurada de manera controlada, porosa, es necesario poder ajustar para el material pulverizado una distribución angular muy estrecha. Las estructuras conseguidas hasta la fecha presenta, por ejemplo, microestructuras en forma de zigzag, giradas en forma de espiral (en forma helicoidal) o en forma de columna.

En la producción hasta la fecha de materiales nanoestructurados por medio de deposición física en fase de vapor con incidencia oblicua resulta desventajosa una construcción de ensayo muy compleja, que por regla general está asociada con pérdidas en la tasa de deposición. Además, el recubrimiento está limitado a zonas con una superficie pequeña.

Objetivo y solución de la invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción de electrodos nanoestructurados para acumuladores de energía eléctricos, en particular para células de iones de litio, que supere las desventajas conocidas por el estado de la técnica. El objetivo de la invención es en particular generar y proporcionar tales electrodos nanoestructurados preferiblemente en una única etapa de proceso.

Este objetivo de la invención se alcanza sorprendentemente porque la producción de electrodos nanoestructurados tiene lugar por medio de deposición física en fase de vapor a través de una instalación de bombardeo catódico por magnetrón por medio de una diana cerámica según las características de la reivindicación principal. Los electrodos nanoestructurados con sus características identificadoras se obtienen de las reivindicaciones adicionales.

Configuraciones ventajosas del procedimiento de producción así como de los electrodos nanoestructurados se encuentran en las reivindicaciones dependientes que dependen de las mismas.

Objeto de la invención

El procedimiento de producción según la invención para materiales nanoestructurados prevé en su posibilidad de uso más amplia que un soporte (sustrato) se recubra con al menos un material de recubrimiento con ayuda del método del bombardeo catódico por magnetrón.

A diferencia de los procedimientos de bombardeo catódico conocidos y en particular el procedimiento de “glancing angle deposition” (GLAD), en el marco de la invención se descubrió que con ayuda del bombardeo catódico por magnetrón puede depositarse con determinadas condiciones previas una capa nanoestructurada, que no presenta las estructuras columnares habituales, es decir estructuras de tipo columna con una dirección preferente en perpendicular a la superficie, sino que puede generarse una red nanoestructurada, en forma de fibras, finamente ramificada (nanoestructuración reticular) sin una dirección preferente especial. De este modo puede impedirse ventajosamente una aglomeración que de lo contrario se produce con frecuencia del material depositado.

La nanoestructuración según la invención del material activo presenta regularmente una estructura de red de escala nanométrica de tipo fibra.

El propio material activo presenta preferiblemente una porosidad de entre el 20 y el 90%.

Para la generación según la invención de la nanoestructuración de tipo red es necesario fundamentalmente que, además de los parámetros de proceso habituales para el procedimiento de bombardeo catódico, tal como rendimiento de proceso, gas de proceso, presión de proceso y flujo de gas, se ajuste de manera dirigida según la invención la temperatura de sustrato. A este respecto, es importante en particular que la temperatura de sustrato durante la deposición se ajuste suficientemente alta, esto significa mayor de 400°C, preferiblemente incluso mayor de 500°C.

El procedimiento de producción según la invención prevé en una configuración especial que se recubra un soporte (sustrato) eléctricamente conductor con al menos un material activo con ayuda del método del bombardeo catódico por magnetrón. Esta capa aplicada puede asumir entonces, por ejemplo, la función de una capa funcional de electrodo en una célula electroquímica.

Por un procedimiento de bombardeo catódico se entiende en el marco de esta invención en particular la pulverización catódica, en la que en una operación física se disuelven átomos, iones o agrupaciones de un sólido (diana) mediante el bombardeo con iones de energía elevada (principalmente iones de gases nobles) y se pasa a la fase gaseosa.

Por una deposición por bombardeo catódico se entiende en el marco de esta invención un recubrimiento o una operación de recubrimiento, que pertenece al grupo de los procedimientos de la deposición física en fase de vapor (en inglés *physical vapour deposition* = PVD). A este respecto, con ayuda de un procedimiento de bombardeo catódico se pulveriza en primer lugar material de una diana y se pasa a la fase gaseosa, que a continuación se deposita sobre un sustrato y configura una capa sólida. En el campo de la técnica de recubrimiento, la deposición por bombardeo catódico se denomina con frecuencia solo "bombardeo catódico".

Según la configuración del procedimiento, la pulverización del material de diana tiene lugar en átomos, iones o también agrupaciones más grandes o también porcentualmente en las tres formas. El material pulverizado se mueve o bien balísticamente o bien en el caso de partículas cargadas guiado por campos eléctricos a través de la cámara de bombardeo catódico y choca a este respecto con las piezas que deben recubrirse (sustrato), donde sobre la superficie del sustrato se configura una capa.

Los iones necesarios para el bombardeo catódico se generan en general mediante operaciones de ionización por impacto como consecuencia de campos eléctricos. Con un procedimiento de bombardeo catódico con un campo eléctrico constante y una corriente continua que resulta de ello ("bombardeo catódico con CC") pueden depositarse por regla general casi todos los metales, semimetales y también carbono en forma muy pura. Siempre que durante el procedimiento se suministren adicionalmente además gases reactivos tales como oxígeno, nitrógeno o hidrocarburos, también pueden depositarse los óxidos, nitruros o carburos correspondientes.

Además es posible depositar materiales cerámicos no conductores. A este respecto, básicamente es necesario hacer funcionar el proceso con una tensión alterna de alta frecuencia y como resultado de ello una corriente alterna ("bombardeo catódico con RF"), para evitar una carga de la diana. Alternativamente, también puede usarse un pulso de tensión (bipolar) (es decir un pulso eléctrico para la ionización gaseosa, conducción de corriente y deposición por bombardeo catódico, al que sigue dado el caso un pulso de tensión adicional para la descarga de la superficie de la diana) ("pulsed sputtering").

Con los procedimientos de bombardeo catódico mencionados anteriormente pueden depositarse principalmente capas delgadas en el intervalo de desde algunos nanómetros hasta algunos micrómetros, por ejemplo, desde 50 nm hasta 100 μm , sobre un sustrato. En el caso de capas densas, con un grosor de capa creciente aumentan regularmente las tensiones propias dentro de las capas. Esto conduce con frecuencia al desprendimiento de la capa aplicada del sustrato (delaminación) y es uno de los motivos por los cuales con un procedimiento de bombardeo catódico por regla general no pueden producirse capas de cualquier grosor.

Por un material activo se entiende en el marco de la invención en general un material, que posibilita la inclusión y exclusión reversible de partículas cargadas eléctricamente en células electroquímicas.

En una células de iones de litio, en el caso de las partículas cargadas eléctricamente se trata por regla general de iones de litio. Las operaciones de inclusión y exclusión tiene lugar durante la carga o descarga en cada caso en el cátodo y en el ánodo. Para la producción de ánodo y cátodo se usan por regla general en cada caso diferentes materiales activos.

Por tanto, en el procedimiento según la invención se utiliza una diana de un material activo (material de cátodo o de ánodo), que se selecciona preferiblemente del grupo que comprende

- grafito,
- carbonos amorfos (por ejemplo, carbono duro, carbono blando),
- metales, semimetales y aleaciones acumuladores de litio, incluyendo semiconductores (por ejemplo, silicio nanocristalino o amorfo y materiales compuestos de silicio-carbono, Sn, Al, Sb),
- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ o mezclas de estos materiales con materiales activos adicionales o con conductores de iones de litio o conductores de electrones,
- óxidos metálicos de litio del tipo LiM_xO_2 con $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}$, (por ejemplo, LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-2y}\text{Mn}_y)_{1-x}\text{O}_2$, en particular con $0 \leq x \leq 0,17$ y $0 \leq y \leq 0,5$),
- espinela de LiMn_2O_4 , también parcialmente sustituida con otros iones,

- fosfatos metálicos de litio del tipo LiMPO_4 con $M = \text{Fe, Mn, Co, V}$ dado el caso también con adición de carbono (por ejemplo, LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiVPO_4) también parcialmente sustituidos con otros iones, así como
- materiales de conversión tal como fluoruro de hierro(III) (FeF_3) o
- V_2O_5 .

Son especialmente adecuados para el procedimiento de aplicación según la invención en particular aquellos materiales, que experimentan una gran fluctuación de volumen durante la inclusión o exclusión de un proceso electroquímico.

Como materiales activos son adecuados en el marco de esta invención además también mezclas de estos materiales mencionados anteriormente. En particular dianas cerámicas, que están mezcladas con carbono (carbono blando/duro), son adecuadas para la producción de capas nanoestructuradas. A este respecto, por carbono blando se entienden carbonos no grafiticos, que a altas temperaturas de hasta 3200°C se transforman en grafito. Por carbono duro se entienden carbonos no grafiticos, que a las temperaturas implementadas en el estado de la técnica no se transforman en grafito. Como elementos de sustitución para los fosfatos metálicos de litio se tienen en cuenta, por ejemplo, magnesio o niobio, o sus iones.

A este respecto, como sustratos eléctricamente conductores son adecuados todos los sustratos de electrodo usuales, que son estables mecánica y térmicamente hasta temperaturas de al menos 400°C , preferiblemente hasta 500°C . A este respecto, entre otros también desempeña un papel la temperatura de deposición seleccionada.

A diferencia de en los procedimientos químicos en húmedo conocidos hasta la fecha, el material activo para los electrodos no tiene que proporcionarse previamente como polvo con partículas con dimensiones en el intervalo micrométrico, submicrométrico o nanométrico ("micro- o nanopolvo"), sino que en el marco del procedimiento de producción según la invención puede depositarse a través de un proceso de bombardeo catódico desde una diana directamente sobre la superficie del sustrato en forma de nanopartículas. Tampoco son necesarios otros tratamientos previos, tal como la aplicación de máscaras.

De este modo puede generarse ventajosamente en solo una única etapa de trabajo la capa nanoestructurada en forma de red, porosa, deseada, que entonces puede asumir la función de una capa funcional de electrodo. En el procedimiento según la invención tampoco están previsto tratamientos posteriores, tales como, por ejemplo, la eliminación de máscaras, una etapa de cristalización o un secado, o un quemado de espaciadores.

A diferencia de en el procedimiento GLAD conocido hasta la fecha, según la invención tampoco es necesario que el sustrato tenga que disponerse con respecto a la fuente de material de partida (diana) a un ángulo α (inclinado) con respecto al ángulo de incidencia del sustrato pulverizado. De este modo puede prescindirse ventajosamente de una construcción de producción compleja.

Los parámetros de proceso en el bombardeo catódico por magnetrón deben mantenerse en el procedimiento según la invención en un determinado margen. A estos pertenecen, por ejemplo:

Intervalo de presión de proceso:	de $1 \cdot 10^{-3}$ mbar a $5 \cdot 10^{-2}$ mbar,
Potencia de proceso:	de 0,5 a 4 W/cm^2 , en particular de 1,0 a 3 W/cm^2 ,
Gas de proceso:	en particular argón, pero también argón/oxígeno, argón/nitrógeno, argón/hidrógeno o argón/hidrocarburos,
Flujo de gas:	de 5 a 140 sccm, en particular de 10 a 50 sccm, que corresponde a $8,3 \cdot 10^{-8}$ - $233 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, en particular $16,6 \cdot 10^{-8}$ - $83 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
Tasas de deposición:	de 0,05 a $10 \text{ mg} \cdot \text{h/cm}^2$, en particular de 0,2 a $0,5 \text{ mg h/cm}^2$,
Intervalo de grosores de capa:	de 50 nm a 100 μm .

Si la presión de proceso se ajusta demasiado alta, regularmente ya no se obtiene una estructura de fibras a escala nanométrica, sino una capa delgada lisa. Se comporta a la inversa en el caso de presiones demasiado reducidas. El plasma ya no es estable y puede romperse.

La potencia de proceso tiene un efecto lineal sobre la tasa de deposición, es decir cuanto mayor sea la potencia de proceso, mayor será la tasa de deposición. Por tanto es deseable una potencia lo más alta posible. Sin embargo, en el caso de potencias demasiado altas puede destruirse la diana.

En el caso de usar argón, durante la deposición no tiene lugar ninguna reacción y el material de partida se deposita de manera inalterada en el caso ideal. En el caso de usar gases reactivos se produce una reacción, con lo que la composición del material depositado varía.

El flujo de gas desempeña solo un papel secundario. Sin embargo, debe ajustarse suficientemente grande, para que en la cámara de bombardeo catódico usada pueda alcanzarse la presión de proceso deseada.

- 5 En el presente caso se obtiene una tasa de deposición comparativamente alta, que posiblemente es decisiva de manera conjunta para la configuración de la nanoestructura de tipo red.

Los grosores de capa de las capas depositadas se encontraban normalmente en el intervalo de desde 50 nm hasta 100 μm . A este respecto, el tiempo de deposición varía entre 10 minutos y 10 horas, en particular entre 1 y 5 horas.

- 10 Sin embargo, en el material depositado son esenciales para la configuración de la nanoestructuración porosa de tipo red:

Intervalo de temperatura del sustrato:	de 400°C, preferiblemente de 500°C a 1200°C,
Contenido de carbono de la diana:	del 0,1 al 25% en peso, en particular del 2 al 7% en peso

- 15 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un electrodo nanoestructurado para una célula electroquímica, en el que se aplica material activo a un sustrato eléctricamente conductor, depositándose el material activo en una etapa de proceso con ayuda del bombardeo catódico por magnetrón sobre el sustrato eléctricamente conductor, utilizándose una diana cerámica que comprende un material de cátodo con un porcentaje adicional de carbono y manteniéndose el sustrato durante la deposición a temperaturas de entre 400°C y 1200°C.

- 20 En el procedimiento se utiliza como material activo en particular LiFePO_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, óxidos metálicos de litio del tipo LiM_xO_2 con $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}$, espinelas de LiMn_2O_4 , también parcialmente sustituidas, fosfatos metálicos de litio del tipo LiMPO_4 con $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{V}$, también parcialmente sustituidos, V_2O_5 o materiales de conversión, tal como FeF_3 .

- 25 En el procedimiento se selecciona el porcentaje adicional de carbono en la diana preferiblemente entre el 0,1 y el 25% en peso, en particular entre el 2 y el 7% en peso.

- 30 En el procedimiento se utiliza preferiblemente argón, argón/oxígeno, argón/nitrógeno, argón/hidrógeno o argón/hidrocarburos como gas de trabajo.

En el procedimiento se ajusta preferiblemente una densidad de potencia de desde 0,5 hasta 2 W/cm^2 , en particular una densidad de potencia de desde 1,0 hasta 1,5 W/cm^2 en la cámara de proceso.

- 35 En el procedimiento se ajusta preferiblemente un flujo de gas de desde 5 hasta 50 sccm, en particular un flujo de gas de desde 10 hasta 25 sccm en la cámara de proceso.

En el procedimiento se ajusta preferiblemente una tasa de deposición de desde 0,1 hasta 1 $\text{mg}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$, en particular una tasa de deposición de desde 0,2 hasta 0,5 $\text{mg}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$.

- 40 En el procedimiento tiene lugar la deposición entre 10 minutos y 10 horas, en particular entre 1 y 5 horas.

La invención se refiere a además un electrodo nanoestructurado para una célula electroquímica, que comprende un recubrimiento de un material activo sobre un sustrato eléctricamente conductor, presentando el material activo nanoestructurado una estructura porosa, que no presenta ninguna dirección preferente en perpendicular a la superficie de sustrato.

- 45 El material activo nanoestructurado del electrodo presenta preferiblemente una estructura fibrosa, presentando las fibras un diámetro en el intervalo de desde 10 hasta 500 nm, en particular en el intervalo de entre 10 y 200 nm.

50 El electrodo nanoestructurado comprende preferiblemente LiFePO_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, óxidos metálicos de litio del tipo LiM_xO_2 con $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}$, espinelas de LiMn_2O_4 , también parcialmente sustituidas, fosfatos metálicos de litio del tipo LiMPO_4 con $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{V}$, también parcialmente sustituidos, V_2O_5 o materiales de conversión tal como FeF_3 como material activo.

- 55 En el electrodo nanoestructurado, el material activo presenta preferiblemente una porosidad de entre el 20 y el 90%.

El electrodo nanoestructurado puede producirse ventajosamente según los procedimientos mencionados anteriormente.

- 60

Parte descriptiva especial

La invención se explicará a continuación más detalladamente mediante ejemplos de realización y figuras, sin que de ese modo tenga lugar una limitación.

La producción del electrodo nanoestructurado tiene lugar por medio de una pulverización catódica por magnetrón (bombardeo catódico por magnetrón) sin usar una máscara/plantilla y sin utilizar un catalizador. Durante la producción de los electrodos nanoestructurados no se necesitan ni materiales de partida tóxicos ni disolventes.

El electrodo nanoestructurado según la invención se define en el marco de la invención como un electrodo, que presenta, por ejemplo, estructuras que pueden resolverse con un microscopio electrónico con dimensiones en el intervalo nanométrico sin dirección preferente especial.

El material de partida para la producción (diana) se pasa a la fase gaseosa y a continuación se condensa ventajosamente en las condiciones de proceso necesarias en la forma nanoestructurada deseada. Sin embargo, en la adición de carbono en la diana se ha descubierto que el propio carbono no se deposita conjuntamente, pero influyen de manera decisiva en la deposición del material activo con respecto a la estructura.

La deposición del material de partida puede tener lugar de manera ventajosa directamente sobre un colector de corriente, con lo que se suprimen etapas de proceso adicionales para la creación y aplicación de una emulsión de electrodo sobre el colector de corriente y el electrodo nanoestructurado no contiene además ningún aglutinante.

En general, las capas, que se produjeron por medio de bombardeo catódico por magnetrón, porque son muy densas.

En la figura 2 se representan a este respecto capas de TiN y LiFePO₄ densas sobre un soporte de silicio, tal como se conocen, por ejemplo, por J. A. Thornton "Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings", Journal of Vacuum Science & Technology, 1975. 12(4): págs. 830-835, y que se han aplicado por medio de bombardeo catódico por magnetrón.

Cuando durante el bombardeo catódico por magnetrón se generan estructuras porosas, entonces se generan por regla general solo a temperaturas bajas, lo que significa a temperatura ambiente o a temperaturas de hasta algunos cientos de grados, dado que en este caso hay una difusión superficial reducida, tal como se conoce por Mahieu, S., *et al.*, "Biaxial alignment in sputter deposited thin films", Thin Solid Films, 2006. 515(4): págs. 1229-1249. En el caso de aumentar la temperatura, la porosidad de la capa disminuye regularmente, dado que operaciones de difusión de manera potenciada conducen a una morfología más densa.

Sin embargo, en el presente procedimiento según la invención hay un comportamiento opuesto. En la deposición por bombardeo catódico por magnetrón de una capa de LiFePO₄ + C a temperatura ambiente, la capa está libre de poros (véase la figura 3 a la izquierda) (C describe en este caso muy en general carbono). Solo en el caso de una deposición a temperaturas aumentadas de, por ejemplo, 600°C la capa se vuelve porosa (véase la figura 3 a la derecha).

La porosidad P de una capa en % puede definirse tal como sigue:

$$P = (1 - \rho_{\text{capa}} / \rho_{\text{densidad teór.}}) * 100$$

Con ello se obtiene en el presente caso (véase la figura 3 a la derecha) una porosidad P de aproximadamente el 70%. Por consiguiente, en principio una capa es porosa, en cuanto la densidad es menor que la densidad teórica.

A este respecto, la capa porosa según la invención, depositada sobre un sustrato liso, se constituye mediante una red fibrosa, de elementos muy finos. Las fibras individuales de esta red presentan un diámetro en el intervalo nanométrico, lo que significa de desde 10 hasta 200 nm (véase la figura 4, a la izquierda). El sustrato liso se ha pulido, con lo que se consiguió una superficie brillante (perfectamente lisa).

En el caso de la deposición sobre sustratos algo rugosos, lo que significa sobre sustrato sin pulir con superficie mate, se forma una red porosa menos reticulada. En este caso, las fibras individuales crecen prácticamente en perpendicular hacia arriba. Las fibras son en este caso algo más gruesas y tienen un diámetro en el intervalo de desde 10 hasta aproximadamente 500 nm (véase la figura 4, a la izquierda).

La generación de las estructuras y redes de fibras mostradas en este caso es ventajosamente independiente del material de sustrato.

Un comportamiento comparable, es decir solo a temperaturas mayores se ajusta una estructura porosa, se ha observado hasta la fecha solo en la deposición de metales (níquel, oro, plata, aluminio, cinc). Véase a este respecto también A. F. Jankowski, y J. P. Hayes, Sputter deposition of a spongelike morphology in metal coatings, Journal of Vacuum Science & Technology A, 2003. 21(2): págs. 422-425 y R. Gazia, *et al.*, An easy method for the room-temperature growth of spongelike nanostructured Zn films as initial step for the fabrication of nanostructured ZnO. Thin Solid Films, 2012. 524(0): págs. 107-112. En un determinado intervalo de presión y a una temperatura de producción, que corresponde aproximadamente a la mitad de la temperatura de fusión del metal, puede observarse una estructura porosa. Para materiales no metálicos no se conoce este fenómeno hasta la fecha.

Alternativamente pueden producirse nanoestructuras a través de bombardeo catódico por magnetrón mediante el procedimiento de *glancing* u *oblique angle deposition* (OAD, GLAD) (J. C. Sit, *et al.*, Thin film microstructure control using glancing angle deposition by sputtering, Journal of Materials Research, 1999. 14(4): págs. 1197-1199). Sin embargo, para ello se necesita una construcción especial, que tiene como consecuencia menores tasas de deposición. Además, este procedimiento se ha puesto en práctica hasta la fecha solo para un número limitado de materiales (D. Manova, J. W. Gerlach y S. Mandl, Thin Film Deposition Using Energetic Ions. Materials, 2010. 3(8): págs. 4109-4141.). Una aplicabilidad industrial del procedimiento no parece posible de manera razonable.

Ejemplo de realización 1:

Mediante el procedimiento en el que se basa esta invención es posible producir electrodos de fosfato de litio y hierro (LiFePO_4) nanoestructurados con carbono aditivo, que pueden utilizarse como materiales de cátodo en baterías de iones de litio. Como material de partida se usó una diana de LiFePO_4 , que contiene adicionalmente el 7% en peso de carbono grafitico. La diana tiene un diámetro de 250 mm y la distancia con respecto al sustrato asciende a 55 mm. Para la producción de los electrodos nanoestructurados se aplicó una potencia de proceso de 600 W. Esto corresponde a una densidad de potencia de $1,2 \text{ W/cm}^2$. Como gas de proceso se utilizó argón. El flujo de gas ascendía a 20 sccm y la presión de proceso a $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. La temperatura de sustrato se ajustó a 600°C . En estas condiciones se alcanzó una tasa de deposición de $0,3 \text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$.

La nanoestructura resultante que comprende LiFePO_4 sin carbono adicional tras un tiempo de deposición de cuatro horas se representa en las figuras 3 derecha y 3 izquierda. Como sustrato se usó una oblea de silicio oxidada térmicamente, recubierta con nitruro de titanio.

La producción del material de electrodo nanoestructurado tiene lugar por medio de pulverización catódica por magnetrón, de modo que como condición previa se necesita una cámara de proceso, con la que pueda realizarse este procedimiento. En este procedimiento se pasa un material de partida mediante bombardeo iónico en primer lugar a la fase gaseosa y a continuación se condensa sobre un sustrato. La generación de los iones tiene lugar a través de un gas de proceso, que se ioniza mediante una tensión aplicada. El sustrato se encuentra frente a la diana, que contiene el material de electrodo que debe depositarse. No es necesaria una posición oblicua del sustrato con respecto a la diana.

La figura 5 muestra la curva de medición de la actividad electroquímica de los electrodos de fosfato de litio y hierro (LiFePO_4) nanoestructurados producidos según la invención según el ejemplo de realización 1 frente a un ánodo de litio metálico. Como electrolito se usó un electrolito líquido, a base de LiPF_6 , disuelto en una mezcla 1:1 de carbonato de etileno y carbonato de dimetilo. La célula producida se cargó y descargó con una corriente de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en el intervalo de tensión de entre 2,8 V y 4,0 V. La curva de medición demuestra que el electrodo de LiFePO_4 nanoestructurado presenta el comportamiento de carga y descarga característico de LiFePO_4 . Esto puede reconocerse en que durante la carga y descarga se configura una meseta de tensión a aproximadamente 3,4 V. Además se muestra que durante la carga y descarga se alcanza una capacidad comparable, lo que corresponde a una alta reversibilidad.

Este ejemplo muestra que la nanoestructura porosa de tipo red pudo generarse con un material no metálico (LiFePO_4), que puede aprovecharse ventajosamente como material de electrodo para baterías de iones de litio.

Siempre que este procedimiento pueda extrapolarse también a otros materiales no metálicos, el campo de aplicación podría ampliarse claramente.

Como materiales adecuados adicionales para la aplicación como capas nanoestructuradas se tienen en cuenta en principio todos los materiales de cátodo (por ejemplo, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , V_2O_5 , $\text{LiMPO}_4 + \text{C}$ (con $\text{M} = \text{Ni, Co, Mn}$)) y materiales de ánodo (C , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Sin embargo, en particular son muy prometedores aquellos materiales, que experimentan una gran fluctuación de volumen durante una inclusión y exclusión del litio, tal como, por ejemplo, silicio.

Sin embargo, además del campo de aplicación mencionado anteriormente de la producción de electrodos, el procedimiento según la invención también podría resultar interesante en campos de aplicación adicionales, por ejemplo, en la producción de capas de aislamiento térmico, células de combustible, condensadores, filtros ópticos, sensores, acumuladores magnéticos o también catalizadores.

Resumiendo, puede decirse que para la generación de la nanoestructuración según la invención es fundamentalmente necesario que los parámetros de proceso potencia de proceso, gas de proceso, presión de proceso, flujo de gas y temperatura de sustrato se ajusten de manera dirigida. A este respecto, resulta ventajoso que la presión de proceso se ajuste a presiones suficientemente pequeñas (menores de $5 \cdot 10^{-2}$ mbar). Resulta esencial una temperatura de sustrato, que se ajuste suficientemente alta, en particular entre 400 y 1200°C, y el uso de una diana cerámica con un porcentaje de carbono.

La particularidad del electrodo producido según la invención en el marco de esta invención no son en primer línea las propiedades electroquímicas, sino que el electrodo presenta una nanoestructuración en forma de red, porosa, que puede producirse por medio de un procedimiento de bombardeo catódico por magnetrón sencillo en solo una etapa de proceso. Hasta la fecha se producen nanoestructuras a menudo a través de un planteamiento basado en disolvente, tal como, por ejemplo, síntesis solvothermal, electrodeposición o anodización. Estos procedimientos requieren por regla general varias etapas y se utilizan en parte disolventes/sustancias de partida tóxicas. En estos procedimientos es necesaria además una etapa de secado y en parte también una etapa de cristalización. Además se utilizan en parte máscaras, para obtener las estructuras deseadas. La aplicación y la retirada de las máscaras aumentan adicionalmente la inversión de tiempo.

El bombardeo catódico por magnetrón ofrece la gran ventaja de que la capa de electrodo terminada puede producirse en una etapa. No es necesario ningún tratamiento previo (tal como, por ejemplo, aplicación de catalizadores, máscaras) ni tratamiento posterior (tal como, por ejemplo, retirada de las máscaras, etapa de cristalización, secado). Además, el electrodo puede depositarse directamente sobre un colector de corriente, con lo que no es necesario ningún aglutinante ni aditivo conductor adicional. No es necesaria ninguna sustancia de partida tóxica y el bombardeo catódico por magnetrón puede emplearse también sobre sustratos grandes.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de un electrodo nanoestructurado para una célula electroquímica,

- 5 - en el que se aplica material activo con ayuda del bombardeo catódico por magnetrón a un sustrato eléctricamente conductor,
- en el que se utiliza una diana cerámica, que comprende un material de electrodo con un porcentaje adicional de carbono de entre el 0,1 y el 25% en peso, y
- 10 - en el que el material activo se deposita en una etapa de proceso sobre el sustrato eléctricamente conductor, manteniéndose el sustrato durante la deposición a temperaturas de entre 400°C y 1200°C, y configurándose durante la deposición una red porosa de tipo fibrosa.
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que como material activo se utiliza LiFePO_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, óxidos metálicos de litio del tipo LiM_xO_2 con $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}$, espinelas de LiMn_2O_4 , también parcialmente sustituidas, fosfatos metálicos de litio del tipo LiMPO_4 con $\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{V}$, también parcialmente sustituidos, V_2O_5 o materiales de conversión tal como FeF_3 .
- 20 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el porcentaje adicional de carbono en la diana asciende a entre el 2 y el 7% en peso.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que como gas de trabajo se utiliza argón, argón/oxígeno, argón/nitrógeno, argón/hidrógeno o argón/hidrocarburos.
- 25 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la cámara de proceso se ajusta una densidad de potencia de desde 0,5 hasta 2 W/cm^2 , en particular una densidad de potencia de desde 1,0 hasta 1,5 W/cm^2 .
- 30 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la cámara de proceso se ajusta un flujo de gas de desde $8,3 \times 10^{-8}$ hasta $83 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (de 5 a 50 sccm), en particular un flujo de gas de desde $16,7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ hasta $41,7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (de 10 a 25 sccm).
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la cámara de proceso se ajusta una tasa de deposición de desde 0,1 hasta 1 $\text{mg} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$, en particular una tasa de deposición de desde 0,2 hasta 0,5 $\text{mg} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$.
- 35 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se ajusta un tiempo de deposición de entre 10 minutos y 10 horas, en particular de entre 1 y 5 horas.

40

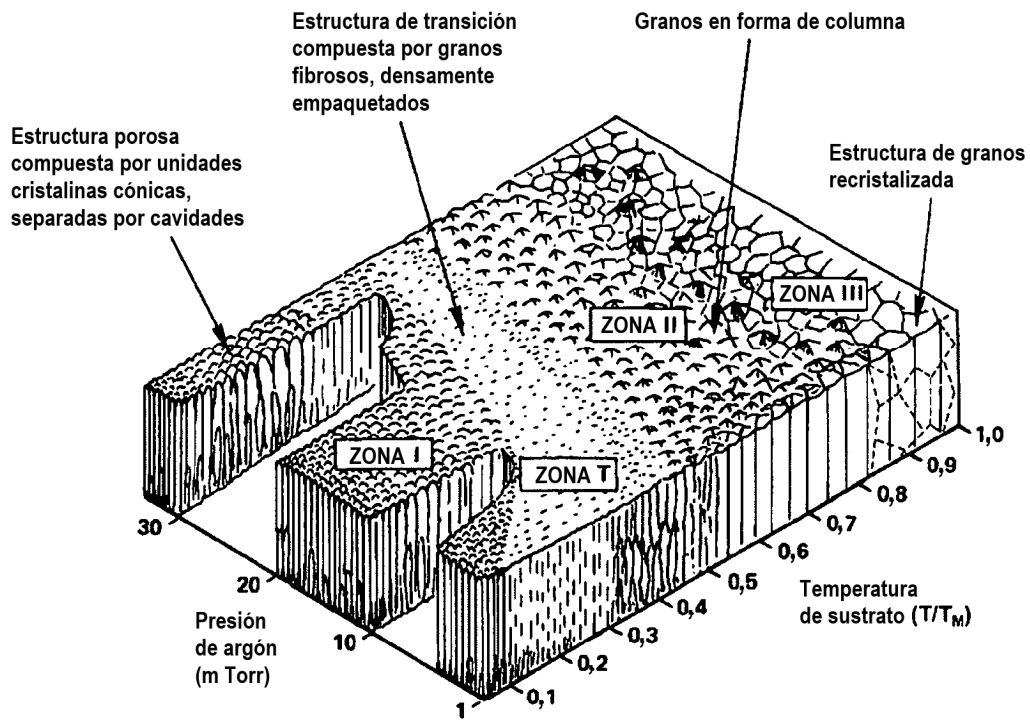


Figura 1 (estado de la técnica)

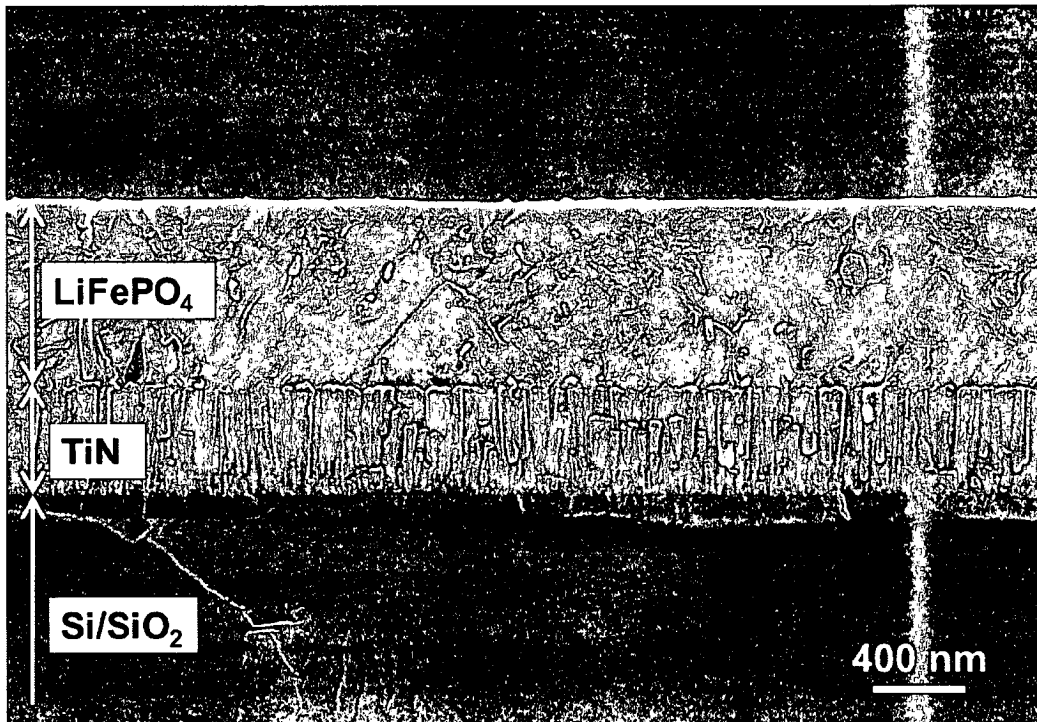


Figura 2

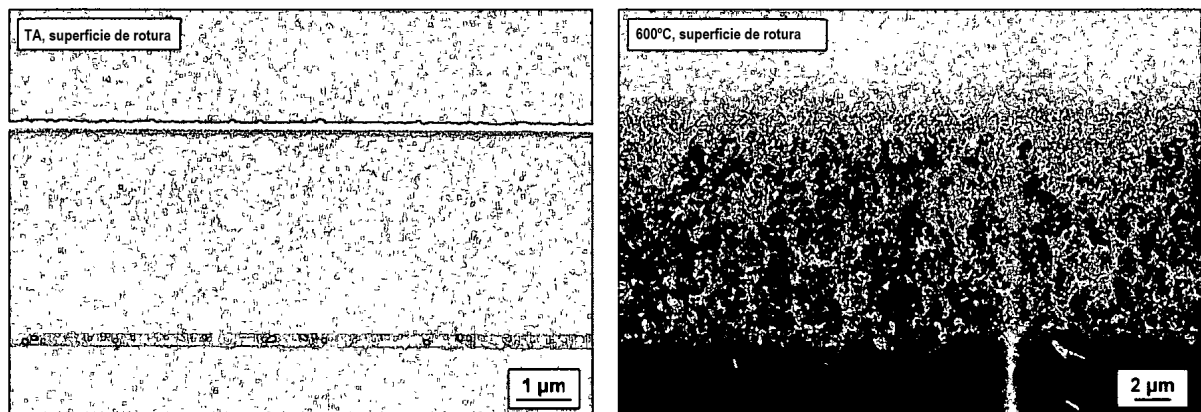


Figura 3

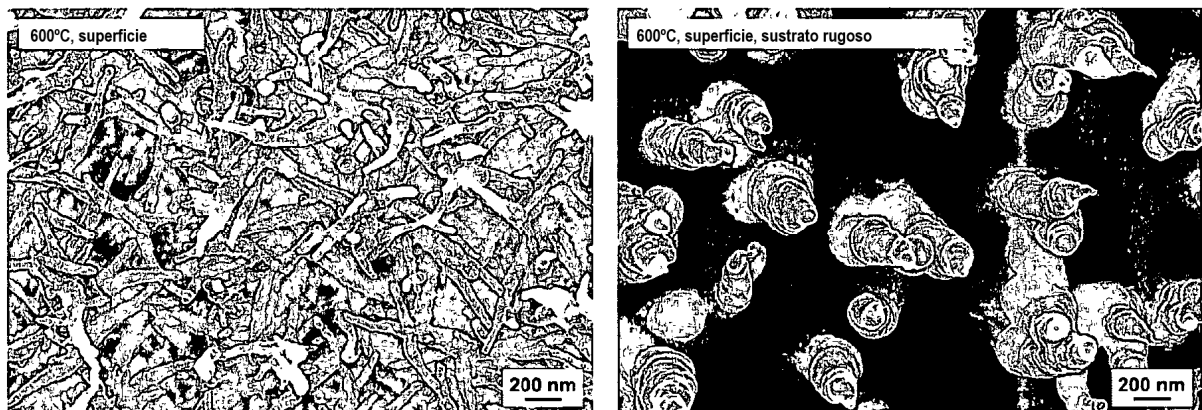


Figura 4

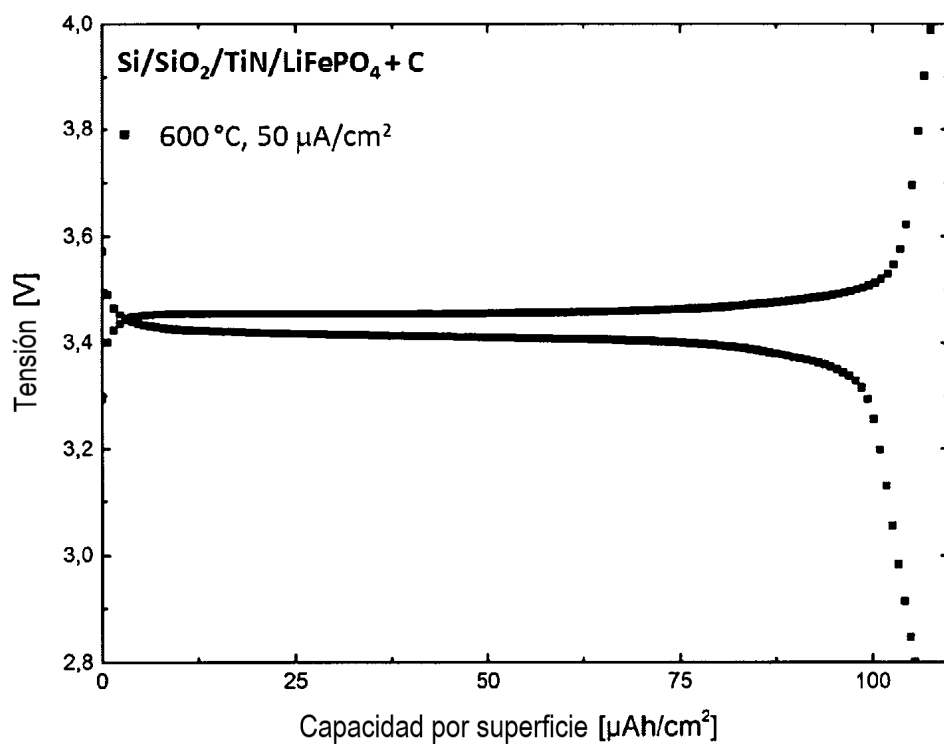


Figura 5