

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 331**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04 (2006.01)
C23C 16/56 (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01)
C23C 16/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2021** **PCT/FR2021/051697**
87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2022** **WO22069842**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2021** **E 21799082 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2024** **EP 4222793**

54 Título: **Método de fabricación de un material litiado en capas delgadas**

30 Prioridad:

01.10.2020 FR 2010047

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.11.2024

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (16.7%)
3 rue Michel Ange
75016 Paris, FR;
UNIVERSITÉ DE LILLE (16.7%);
CENTRALE LILLE INSTITUT (16.7%);
UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-
FRANCE (16.7%);
UNIVERSITÉ D'ARTOIS (16.7%) y
NANTES UNIVERSITÉ (16.7%)**

72 Inventor/es:

**LETHIEN, CHRISTOPHE;
HALLOT, MAXIME;
ROUSSEL, PASCAL y
BROUSSE, THIERRY**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 988 331 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

Método de fabricación de un material litiado en capas delgadas

5 La presente invención se refiere a un método de fabricación de un material litiado. Más particularmente, la invención se refiere a un método de fabricación de un material que contiene litio depositado en capas delgadas sobre la superficie de un sustrato.

10 En el estado actual de la técnica se conocen métodos para formar capas delgadas de materiales sobre sustratos de diversos tipos, en particular métodos para producir capas de materiales litiados, es decir que contienen litio. Estos materiales litiados se utilizan en particular en baterías, por ejemplo, para la formación de electrodos o de barreras electrolíticas, o cualquier otro dispositivo eléctrico de almacenamiento. Estas capas pueden depositarse mediante una técnica de deposición de capas atómicas (técnica llamada Atomic Layer Deposition en inglés y comúnmente denominada por las siglas ALD) a partir de precursores, mediante una
15 técnica de deposición química de capas atómicas en fase de vapor (técnica llamada Chemical Vapor Deposition en inglés y comúnmente denominada por las siglas ALCVD), o incluso mediante una técnica de deposición por epitaxia de capas atómicas (técnica llamada Atomic Layer Epitaxy en inglés y comúnmente denominada por las siglas ALE). En particular, la técnica ALD es una técnica de deposición de capas delgadas que se basa en reacciones gas-superficie para exponer la superficie sobre la que se desea depositar una capa de un material a diferentes precursores químicos sucesivos. Un método de este tipo se describe, por ejemplo, en el documento WO 2009/084966 A1.

25 Sin embargo, en el estado actual de la técnica, no existe ningún método que permita fabricar un material litiado que contenga capas delgadas, es decir capas con espesores comprendidos entre 1 nm y 1 µm, constituido por materiales complejos electroquímicamente activos, y que son, entre otras cosas, homogéneos y que están adaptados para conformarse a los relieves más o menos complejos de la superficie del sustrato sobre el que se deposita el material litiado.

30 Por relieve complejo, en el sentido de la presente invención, se entiende un sustrato que tiene cavidades, tubos o pilares mecanizados en este sustrato para formar un esqueleto tridimensional que desarrolla una relación de superficie a volumen superior a 10.

35 Además, tampoco existe en el estado de la técnica ningún método de fabricación que permita fabricar una capa de electrodo positivo a base de material litiado adecuado para baterías tridimensionales o baterías 3D.

40 Por batería tridimensional o batería 3D, en el sentido de la presente invención, se entiende una batería que tiene un patrón definido por un espesor superior a 5 µm. Por ejemplo, como batería tridimensional o batería 3D, podemos tener una microbatería compuesta por al menos seis capas de materiales depositados de manera conforme sobre un sustrato que ha sido previamente estructurado para formar una estera tridimensional desarrollando una superficie específica predefinida. Estas seis capas son: una capa aislante, dos capas colectoras de corriente, una capa de electrodo negativo y una capa de electrodo positivo. Estas dos capas de electrodos están separadas por un electrolito sólido. Estas seis capas pueden protegerse opcionalmente con una capa de encapsulación adicional que evitaría el envejecimiento de la batería 3D.

45 La presente invención pretende en particular superar total o parcialmente los inconvenientes mencionados anteriormente.

50 Para ello, según un primer aspecto, la invención se refiere a un método de fabricación de un material litiado sobre un sustrato, comprendiendo dicho material litiado varias capas delgadas y comprendiendo dicho método las siguientes etapas:

a) colocar en una cámara de reacción un sustrato hecho de un material destinado a ser utilizado en una batería,

55 c1) al menos un depósito por capa atómica de un precursor de un primer metal, elegido entre níquel, manganeso, cobalto, cromo, lantano, niobio, vanadio, hierro, titanio y aluminio, a través de dicha cámara de reacción, sobre al menos parte de una superficie de dicho sustrato,

c2) al menos una purga de dicha cámara de reacción,

c3) al menos una difusión de una primera especie oxidante a través de dicha cámara de reacción para obtener una capa delgada de un óxido del primer metal,

60 c4) al menos una purga de dicha cámara de reacción

f1) al menos una deposición por capa atómica de un precursor de litio a través de dicha cámara de reacción encima de dicha capa delgada de un óxido del primer metal para formar una capa delgada litiada,

f2) al menos una purga de dicha cámara de reacción,

dicho método se caracteriza porque comprende, además, después de la etapa f2), una etapa g) de recocido por cristalización a una temperatura entre 600 y 800 °C durante un periodo de entre 1 y 4 h para obtener un material litiado.

5 Por material destinado a ser utilizado en una batería, en el sentido de la presente invención, se entiende cualquier tipo de material que tenga la suficiente resistencia mecánica para no ser alterado mecánicamente por los tratamientos térmicos habitualmente implementados en los métodos de fabricación de baterías, que sea químicamente inerte y que sea electroquímicamente estable bajo el efecto de la temperatura.

10 Según este primer aspecto de la invención, es por tanto posible fabricar un material electroquímicamente activo que comprende al menos una capa delgada de un óxido de un primer metal como se ha indicado anteriormente y una capa delgada litiada sobre un sustrato. De este modo, es posible depositar sobre un sustrato materiales complejos electroquímicamente activos que sean capaces de proporcionar prestaciones electroquímicas adaptadas a las baterías tridimensionales. Por ejemplo, mediante este método de fabricación se puede fabricar un material litiado que contiene capas delgadas que sean, entre otras cosas, homogéneas sobre una superficie superior a 7,5 cm por cada lado.

Cabe señalar que este material litiado se puede utilizar, por ejemplo, en dispositivos de almacenamiento electroquímico. En particular, un material litiado de este tipo se puede utilizar para la fabricación de baterías bidimensionales o tridimensionales, en particular microbaterías tridimensionales, por ejemplo, de iones de Li, para diversas aplicaciones. En las baterías bidimensionales o tridimensionales, el sustrato puede adoptar la forma de un objeto bidimensional o tridimensional.

20 A los efectos de la presente invención, se entiende por objeto bidimensional un objeto plano, por ejemplo, de silicio, o cualquier objeto que permita actuar como base mecánica receptáculo de capas de materiales para la fabricación de una batería bidimensional.

A los efectos de la presente invención, se entiende por objeto tridimensional un objeto cubierto por una pila de materiales depositados, por ejemplo, en forma de capas delgadas por ALD. Por ejemplo, el objeto tridimensional puede presentar, en al menos una de sus superficies, una estructuración que puede producirse mediante técnicas de grabado microelectrónico o técnicas de crecimiento de micro/nano objetos.

30 Además, con tal método según la invención, cuando el sustrato está microestructurado, es decir cuando el sustrato tiene una cierta rugosidad superficial en al menos una de sus superficies, el material litiado depositado se adapta a esta microestructura de manera que es por tanto posible formar fácilmente un material litiado que coincida perfectamente con la microestructura del sustrato para obtener un material homogéneo que tenga un espesor equivalente en toda la superficie sobre la que se forma el material.

40 En particular, un sustrato microestructurado tiene una superficie específica mayor que un sustrato plano (es decir, no microestructurado). El área superficial de un sustrato se puede aumentar, por ejemplo, mediante la disposición de microestructuras que tengan una relación de aspecto alta en la superficie de dicho sustrato. La relación de aspecto de una microestructura corresponde, por ejemplo, a la relación entre su dimensión longitudinal y su dimensión transversal más pequeña (por ejemplo, la distancia transversal más pequeña entre dos microestructuras dispuestas consecutivamente sobre el sustrato).

45 Por ejemplo, como sustrato microestructurado, se pueden tener sustratos que comprenden microestructuras del tipo zanja, pilar y canal, o también microestructuras como se enseña en la publicación WO2015052412. También cabe señalar que el sustrato puede ser mecanizable mediante técnicas de microfabricación y debe ser resistente a los tratamientos térmicos aplicados durante la implementación de su método de fabricación, por ejemplo, durante las etapas de deposición y recocido.

Por ejemplo, como sustrato, podemos tener un sustrato elegido entre sustratos de silicio, SiO₂, Al₂O₃, Ti, vidrio, Kapton®. Además, el sustrato puede ser flexible o rígido.

55 Cabe señalar que el precursor del primer metal puede presentarse en forma líquida o en polvo. Por ejemplo, el precursor del primer metal puede elegirse entre los siguientes precursores: FeCl₂, FeCp₂, Fe(thd)₃, La(thd)₃, CoCp₂, MnCp₂, Mn(thd)₃, NiCp₂, TiCl₄, NbOEt₅, Cr(OCi)₂, sin limitarse a estos últimos.

60 Cabe señalar que la etapa c3) de difusión de una primera especie oxidante permite romper los enlaces químicos de los elementos situados en la superficie tras la implementación de la etapa c1). Esta primera especie oxidante se elige en función de la fuerza de los enlaces químicos de los elementos implicados. Por ejemplo, se utiliza preferiblemente ozono para favorecer la oxidación del manganeso y así asegurar la formación de MnO₂.

Preferiblemente, la capa delgada de un óxido del primer metal tiene un espesor de entre 5 y 15 nm. Esta primera capa también puede depositarse preferiblemente a una velocidad comprendida entre 0,5 y 1 Å por ciclo ALD.

- 5 Cabe señalar también que el precursor de litio puede estar en forma de polvo. Por ejemplo, el precursor de litio puede ser LiOtBu, sin limitarse a este último.

Preferiblemente, la capa delgada litiada tiene un espesor comprendido entre 5 y 1000 nm. Esta primera capa también puede depositarse preferiblemente a una velocidad comprendida entre 0,5 y 1 Å por ciclo ALD.

- 10 En una realización particular, es ventajoso funcionalizar el sustrato para facilitar las etapas de deposición posteriores, en particular para promover la adhesión al sustrato de las primeras monocapas atómicas del precursor del primer metal. Tal funcionalización también permite obtener un sustrato que tiene superficies que no comprenden elementos contaminantes o que comprenden muy pocos, con el fin de obtener un estado superficial propicio para las reacciones químicas deseadas durante las siguientes etapas de deposición. En consecuencia, en esta realización, el método comprende, además, entre las etapas a) y c1), al menos una etapa b1) de funcionalización del sustrato, consistiendo dicha etapa b1) de funcionalización en la difusión de agua a través de dicha cámara de reacción y siendo seguida por una etapa b2) de purgar dicha cámara de reacción de agua.

- 20 Preferiblemente, la etapa b1) de funcionalización se implementa a una temperatura de entre 180 °C y 220 °C.

- 25 Preferiblemente, el método comprende, además, preferiblemente, una etapa b3) de una primera iteración de las etapas b1) y b2) n_1 veces, realizándose dicha etapa b3) entre la etapa b2) y c1). Esta etapa permite reducir en gran medida, o incluso eliminar por completo, cualquier contaminación que pueda estar presente en las superficies del sustrato antes de implementar las etapas posteriores de deposición.

- 30 En una realización particular, es ventajoso fabricar un material litiado que comprende al menos una capa delgada de un óxido de un primer metal y una capa delgada de un óxido de un segundo metal en lugar de una única capa delgada de un óxido de un primer metal. En efecto, la presencia, en el material litiado, de al menos dos capas delgadas de un óxido de dos metales (de transición) diferentes permite obtener un material litiado, electroquímicamente activo, con un potencial superior a los utilizados actualmente. En particular, es posible así utilizar dicho material litiado para fabricar un electrodo positivo de una batería tridimensional que funciona a un potencial elevado, es decir que funciona a un potencial superior a 4 V frente a Li/Li⁺. En consecuencia, en esta realización, el método comprende, además, entre las etapas c2) y f1):

- 40 - al menos una etapa d1) de deposición por capa atómica de un precursor del segundo metal, elegido entre níquel, manganeso, cobalto, cromo, lantano, titanio y aluminio, o de un precursor de fosfato, a través de dicha cámara de reacción en al menos parte de dicha capa delgada de un óxido del primer metal,
- al menos una etapa d2) de purga de dicha cámara de reacción,
- al menos una etapa d3) de difusión de una segunda especie oxidante a través de dicha cámara de reacción para obtener una capa delgada de un óxido del segundo metal o fosfato, y
- al menos una etapa d4) de purga de dicha cámara de reacción.

- 45 Al igual que en la etapa c3) de difusión de una primera especie oxidante, la etapa d3) de difusión de una segunda especie oxidante permite romper los enlaces químicos de los elementos situados en la superficie después de la implementación de la etapa d1). Esta segunda especie oxidante se elige en función de la fuerza de los enlaces químicos de los elementos implicados.

- 50 Obsérvese que la primera especie oxidante puede ser idéntica a la segunda especie oxidante, pero no necesariamente.

- 55 Por tanto, como primera y/o segunda especie oxidante podemos citar el ozono, el agua o cualquier otro oxígeno que comprenda un compuesto gaseoso como el CO₂. También se pueden usar combinaciones de precursores de oxígeno, ya sea en etapas de difusión de especies oxidantes separadas o simultáneamente en la misma etapa de difusión de una primera o segunda especies oxidantes.

- 60 También es posible implementar más etapas similares a las etapas d1) a d4) antes mencionadas para obtener capas delgadas de un óxido metálico adicional. Por tanto, es posible obtener de este modo, por ejemplo, los siguientes materiales: $\text{Li}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{O}_z$ avec M1, M2 y M3 de metales de transición entre Ni, Mn, Co, Cr, Al tales como $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_t\text{O}_2$ (donde $y+z+t = 1$).

- 65 Preferiblemente, la capa delgada de un óxido del segundo metal o de fosfato puede tener un espesor comprendido entre 5 y 15 nm. Esta capa también puede depositarse preferiblemente a una velocidad comprendida entre 0,5 y 1 Å por ciclo ALD.

Cabe señalar que el precursor del segundo metal o fosfato es idéntico al depositado en la etapa c1) o diferente. Además, formando capas delgadas a partir de precursores de diferentes metales de transición, es posible formar materiales litiados ternarios, cuaternarios o quaternarios, por ejemplo.

5 Cabe señalar que el precursor del segundo metal o del fosfato puede presentarse en forma líquida o en polvo. Por ejemplo, el precursor del segundo metal o del fosfato puede elegirse entre los precursores siguientes: $\text{La}(\text{thd})_3$, CoCp_2 , MnCp_2 , $\text{Mn}(\text{thd})_3$, NiCp_2 , TiCl_4 , $\text{Cr}(\text{OCi})_2$, sin limitarse a estos últimos.

10 Preferiblemente, el método comprende además una etapa c5) de una segunda iteración de las etapas c1) a c4) n_2 veces. Cabe señalar que esta etapa c5) se realiza preferiblemente entre la etapa c4) y d1). Así, es posible obtener un crecimiento homogéneo del óxido del primer metal descrito en estas etapas c1) a c4) pero también controlar la estequiometría final del material litiado que deseamos fabricar.

15 Preferiblemente, el método comprende, además de una etapa d5), una tercera iteración de las etapas d1) a d4) n_3 veces, realizándose dicha etapa d5) entre la etapa d4) y f1). Así, es posible obtener un crecimiento homogéneo del óxido del segundo metal descrito por estas etapas d1) a d4) pero también controlar la estequiometría final del material litiado que deseamos fabricar.

20 Preferiblemente, el método comprende además una etapa e) de una cuarta iteración de las etapas c1) a d4) n_4 veces. Cabe señalar que esta etapa e) se realiza preferiblemente entre las etapas d5) y f1). Así, es posible aumentar los espesores de cada una de las capas delgadas de un óxido del primer y segundo metal, por tanto, de materiales activos, para mejorar las prestaciones de una batería tridimensional que incluiría dicho material litiado.

25 En una realización particular, es ventajoso reducir en gran medida, o incluso eliminar, las especies carbonosas que se habrían formado tras la implementación de la etapa f1) de deposición de capas atómicas del precursor de litio. En consecuencia, en esta realización, el método comprende, además, entre las etapas f2) y g), al menos una etapa f3) de oxidación forzada de dicha capa delgada litiada, consistiendo dicha etapa f3) de oxidación forzada en la difusión de agua en dicha cámara de reacción y estando seguida por una etapa f4) de purga de dicha cámara de reacción.

Preferiblemente, la etapa f3) de oxidación forzada se implementa a una temperatura de entre 180 °C y 220 °C.

35 En las etapas b1) y f3) el agua se desioniza preferiblemente.

Preferiblemente, el método comprende además una etapa f5) de una quinta iteración de las etapas f1) a f4) n_5 veces, realizándose dicha etapa f5) entre la etapa f4) y g). Por tanto, es posible aumentar el espesor de la capa atómica del precursor de litio.

40 Preferiblemente, n_5 se define de la siguiente manera $n_5 = 0,05 * (n_2 + n_3) * n_4$. Por ejemplo, de esta manera podemos optimizar la relación de los ciclos ALD de manganeso y níquel para permitir la formación de material litiado limitando la presencia de óxido de litio (NiO) y de Li_2MnO_3 .

45 Además, ajustando los valores de n_1 a n_5 , es posible obtener diferentes estequiometrías de materiales que incluyen litio, níquel, manganeso y oxígeno (en adelante denominado material LNMO).

Además, cabe señalar que las etapas de purga consisten en impulsar un gas inerte a través de la cámara de reacción después de cada impulso del precursor, o incluso al mismo tiempo que el impulso del precursor. Alternativamente, se pueden realizar múltiples impulsos de purga entre cada impulso del precursor. Las etapas de purga están destinadas a eliminar cualquier reactivo que no haya reaccionado, asegurando así que la fabricación del material litiado se desarrolle según reacciones de gas-superficie autolimitantes. Además, la purga de la cámara de reacción se puede lograr haciendo circular un gas de purga a través de la cámara o, alternativamente, evacuando la cámara reduciendo la presión. Los gases de purga adecuados incluyen gases inertes como nitrógeno, argón, etc. aunque se puede pulsar cualquier gas o mezcla de gases adecuado que no reaccione con la capa delgada depositada de material que contiene los precursores.

Según un segundo aspecto, la invención se refiere al material litiado susceptible de ser obtenido mediante un método como el definido anteriormente.

La invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción que sigue, dada únicamente a modo de ejemplo y realizada con referencia a las figuras adjuntas, entre las cuales:

La Figura 1 representa esquemáticamente un ejemplo de implementación de un método de fabricación según la invención;

La Figura 2 representa una imagen TEM de una vista en sección del material del ejemplo 1 antes del recocido obtenido según una realización de la invención, depositándose además sobre este material una capa de alúmina (Al_2O_3) de protección; y

5 La Figura 3 representa una imagen TEM de una vista en sección del material del Ejemplo 1 después del recocido obtenido según una realización de la invención, depositándose además sobre este material una capa de alúmina (Al_2O_3) de protección.

Dispositivos/productos

10

Dispositivos:

- la cámara de reacción: Reactor ALD PICOSUN R200.

15

Productos:

- Sustrato: BT Electronics, Siltronix (Si (100), 5 a 10 ohm.cm, 2" a 4", 1 cara pulida)
- Precursores de ALD:

20

_ de platino: Trimetil)metilciclopentadienilplatino (IV), 99 %, Merck, STREM Chemical

_ de fosfato: Trimetilfosfato, mín. 97 %, Merck, STREM Chemical

_ de litio: T-butóxido de litio, más del 98 %, Merck, STREM Chemical

_ de alúmina: Trimetilaluminio, mín. 98 %, Merck, STREM Chemical

_ de níquel: Bis(ciclopentadienil)níquel, 99 % (nickeloceno), Merck, STREM Chemical

25

_ de manganeso: Tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato)manganeso (III), 99 % Mn(TMHD)3), Merck, STREM Chemical.

Ejemplos

30

Ejemplo 1: Fabricación de un primer material litiado según la invención

El material litiado fabricado en este ejemplo es $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) aplicado a un sustrato bidimensional y se obtiene como se indica a continuación utilizando la técnica de deposición de capas atómicas ALD.

35

El método seguido en este ejemplo incluye cuatro etapas principales:

- formación de una película delgada de MnO_2 ;
- formación de una película delgada de NiO;
- 40 - formación de una película delgada litiada en la superficie;
- recocido por cristalización que permite la formación del material LNMO.

45

Más particularmente, las etapas sucesivas implementadas en este ejemplo son las siguientes (ilustradas en la Figura 1):

a) colocación en una cámara de reacción de un sustrato de silicio bidimensional;

50

b1) funcionalización del sustrato consistente en una difusión de agua desionizada a través de dicha cámara de reacción elevada a una temperatura igual a 195 °C;

b2) purga de dicha cámara de reacción;

55

b3) primera iteración de las etapas b1) y b2) 10 veces;

c1) deposición de la capa atómica de un precursor de manganeso (Mn) pulsando Mn(thd)s a través de la cámara de reacción elevada a una temperatura igual a 195 °C para formar una capa delgada que comprende Mn sobre la superficie del sustrato;

60

c2) purga de la cámara de reacción;

c3) difusión de ozono arrastrando ozono a través de la cámara de reacción elevada a una temperatura igual a 195 °C para promover la reacción del ozono con la capa delgada que comprende Mn previamente formada sobre la superficie del sustrato al final de la etapa c1) y así formar una capa delgada de MnO_2 ;

65

c4) purga de la cámara de reacción;

c5) segunda iteración de las etapas c1) a c4) 27 veces;

5 d1) deposición de la capa atómica de un precursor de níquel (Ni) pulsando Ni (Cp)₂ a través de la cámara de reacción elevada a una temperatura igual a 195 °C para formar una capa delgada que comprende Ni sobre la superficie de la capa delgada de MnO₂;

10 d2) purga de la cámara de reacción;

d3) difusión de ozono arrastrando el ozono a través de la cámara de reacción elevada a una temperatura igual a 195 °C para promover la reacción del ozono con la capa delgada que comprende Ni previamente formada sobre la superficie de la capa delgada de MnO₂ formado al final de la etapa d1) y así formar una capa delgada de NiO;

15 d4) purga de la cámara de reacción;

d5) tercera iteración de las etapas d1) a d4) 10 veces;

20 e) cuarta iteración de las etapas c1) a d4) 52 veces: obtención de una capa de MnO₂-NiO;

f1) deposición de la capa atómica de un precursor de Li arrastrando LiOtBu a través de la cámara de reacción elevada a una temperatura aproximadamente igual a 225 °C para formar una capa delgada que comprende Li sobre la superficie de la capa de MnO₂-NiO;

25 f2) purga de la cámara de reacción;

30 f3) oxidación de la capa delgada litiada difundiendo agua desionizada a través de la cámara de reacción elevada a una temperatura aproximadamente igual a 225 °C para promover la reacción del agua con la capa que comprende Li previamente formada sobre la superficie de la capa de MnO₂-NiO formada al final de la etapa f1) para formar así una capa delgada de óxido de litio;

f4) purga de la cámara de reacción;

35 f5) quinta iteración de las etapas f1) a f4) 96 veces;

g) recocido por cristalización a una temperatura aproximadamente igual a 700 °C durante 2 horas en aire.

40 Procediendo de esta forma obtenemos un material litiado de LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ depositado sobre un sustrato de silicio y que tiene un espesor de 100 nm.

Cabe señalar que las etapas mencionadas anteriormente también se pueden aplicar a un sustrato microestructurado como el descrito en el documento WO2015052412.

45 Pruebas

Se realizaron análisis por microscopía electrónica de transmisión (comúnmente denominada por las siglas TEM) (ver Figuras 2 y 3) del material litiado obtenido según el Ejemplo 1 anterior (ver Figura 2) y después (ver Figura 3) de la implementación de la etapa g) de recocido. El material litiado se deposita sobre una capa de platino aplicada a partir de un precursor de platino y que puede actuar como capa colectora de una batería. El conjunto de capa de platino y material litiado fue protegido del corte por sonda de iones enfocados (comúnmente denominada por las siglas en inglés FIB) mediante una capa depositada por ALD de 85 nm de alúmina Al₂O₃ depositada a 300 °C sobre la capa de óxido de litio del material antes del recocido y aplicada a partir de un precursor de alúmina.

55 El análisis del material antes del recocido se muestra en la Figura 2. Las celdas A, B, C y D ilustran las diferentes capas superpuestas antes mencionadas (A y B según una primera escala, y C y D según una segunda escala como se indica en las figuras). En las celdas A y B de la Figura 2, de abajo hacia arriba, observamos una primera capa de alúmina, una primera capa de platino, una capa de manganeso-níquel, una segunda capa de alúmina y una segunda capa de platino. En las celdas C y D de la Figura 2, de abajo hacia arriba, observamos la primera capa de platino, la capa de manganeso-níquel y la segunda capa de alúmina.

65 Además, observamos que no existe espacio entre las diferentes capas antes mencionadas antes del recocido. Esta ausencia de espacio es característica de una adherencia suficiente entre las capas. Además, en las celdas E a L, no vemos ninguna interdifusión de la alúmina, ni del platino con el material litiado (aquí la capa de manganeso-níquel porque la capa de litio no es visible en las fotografías, siendo el litio no visible por

microscopía electrónica de transmisión). La capa de platino sobre la que se aplica el material litiado, en el caso de una batería esta capa puede ser una capa colectora, aparece rugosa en la superficie y la orientación de sus granos influye en la orientación del material litiado depositado encima, por lo que el material litiado desempeña el papel de la capa de electrodo positivo. También observamos que el manganeso y el níquel están íntimamente mezclados, formando así una capa homogénea e indicando una buena distribución de los elementos durante la deposición de ALD. Así, la capa delgada de Ni, formada después de la deposición de la capa delgada de Mn y por encima de ella, se difundió en el interior de la capa de Mn formando la capa de manganeso-níquel.

El análisis del material después del recocido se muestra en la Figura 3. En esta Figura 3, en las celdas A y B, de abajo hacia arriba, observamos una primera capa de alúmina, una capa de platino, una capa de manganeso-níquel, una segunda capa de alúmina. En las celdas C y D de la Figura 2, de abajo hacia arriba, observamos la capa de platino, la capa de manganeso-níquel, la segunda capa de alúmina. Además, aquí es posible distinguir aún más la influencia de la orientación de los granos de la capa colectora, de platino, sobre la orientación preferencial de los granos del material LNMO. En general, observamos una separación entre manganeso y níquel. De hecho, observamos que las zonas empobrecidas en níquel se enriquecen en manganeso y viceversa, pero en proporciones diferentes. También cabe señalar que se observa NiO después del recocido y la formación del material LNMO.

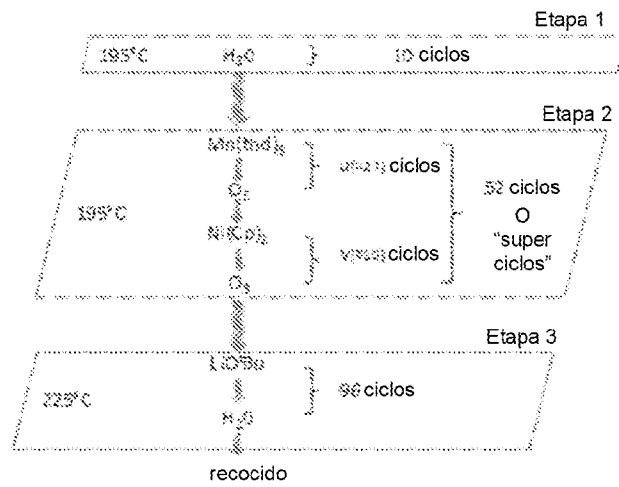
Cada una de las celdas de las Figuras 2 y 3 corresponde a un mapa químico de las capas apiladas sobre el sustrato de silicio. Los elementos químicos se indican en la leyenda de cada celda E a L. A cada elemento químico se le asigna un color (o un nivel de gris). La técnica de análisis utilizada también permite superponer los colores, o nivel de gris, de los diferentes elementos (ver celdas B y C de la Figura 2, y celdas B y D de la Figura 3).

En cada una de estas dos figuras (2 y 3), encontramos dos escalas diferentes (una escala para las celdas A y B y otra escala para las celdas C y D). En las imágenes de las celdas se representan el análisis TEM y luego el mapeo químico con todos los elementos superpuestos. En las celdas E a L de la Figura 2 y E a L de la Figura 3, cada elemento químico (Al, Pt, Ni, Mn) está representado solo. Esto permite tener un acceso más preciso a información como la interdifusión o no de los elementos entre capas sucesivas o incluso la distribución de estos diferentes elementos. En las celdas G y H, y K y L en la Figura 3, se observa una desmezcla de elementos de manganeso-níquel para las proporciones de manganeso-níquel tomadas en cuenta en la Figura 1. Tampoco podemos ver interdifusión entre las capas de platino y alúmina o incluso entre las capas de platino y manganeso-níquel en las celdas F a H o I, K y L en la Figura 3.

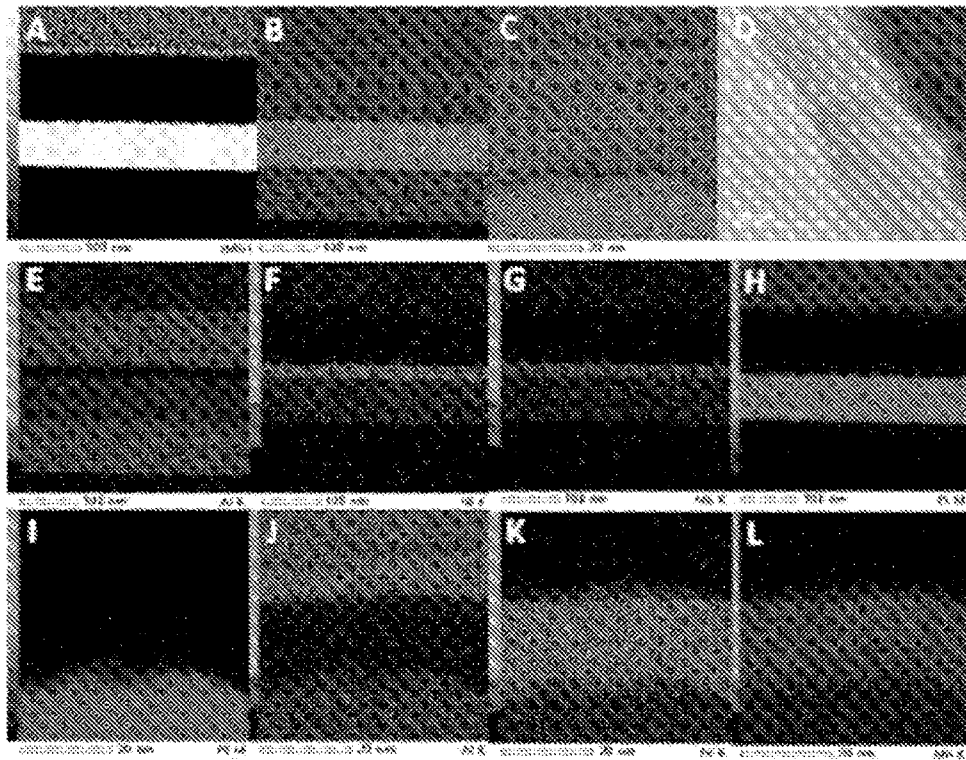
REIVINDICACIONES

1. Método para fabricar un material litiado sobre un sustrato, comprendiendo dicho material litiado varias capas delgadas y comprendiendo dicho método las siguientes etapas:
 - a) colocar en una cámara de reacción un sustrato hecho de un material destinado a ser utilizado en una batería,
 - c1) al menos un depósito por capa atómica de un precursor de un primer metal, elegido entre níquel, manganeso, cobalto, cromo, lantano, niobio, vanadio, hierro, titanio y aluminio, a través de dicha cámara de reacción, sobre al menos parte de una superficie de dicho sustrato,
 - c2) al menos una purga de dicha cámara de reacción,
 - c3) al menos una difusión de una primera especie oxidante a través de dicha cámara de reacción para obtener una capa delgada de un óxido del primer metal,
 - c4) al menos una purga de dicha cámara de reacción
 - f1) al menos una deposición por capa atómica de un precursor de litio a través de dicha cámara de reacción encima de dicha capa delgada de un óxido de un primer metal para formar una capa delgada litiada,
 - f2) al menos una purga de dicha cámara de reacción,
 dicho método se caracteriza porque comprende, además, después de la etapa f2), una etapa g) de recocido por cristalización a una temperatura entre 600 °C y 800 °C durante un período de entre 1 y 4 h para obtener un material litiado.
2. Método según la reivindicación 1, que comprende, además, entre las etapas a) y c1), al menos una etapa b1) de funcionalización del sustrato, consistiendo dicha etapa b1) de funcionalización en la difusión de agua a través de dicha cámara de reacción y siendo seguida por una etapa b2) de purga de dicha cámara de reacción de agua.
3. Método según la reivindicación 2, que comprende además una etapa b3) de una primera iteración de las etapas b1) y b2) n_1 veces, realizándose dicha etapa b3) entre la etapa b2) y c1).
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además una etapa c5) de una segunda iteración de las etapas c1) a c4) n_2 veces.
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende, además, entre las etapas c2) y f1):
 - al menos una etapa d1) de deposición por capa atómica de un precursor del segundo metal, elegido entre níquel, manganeso, cobalto, cromo, lantano, titanio y aluminio, o de un precursor de fosfato, a través de dicha cámara de reacción en al menos parte de dicha capa de un óxido del primer metal,
 - al menos una etapa d2) de purga de dicha cámara de reacción,
 - al menos una etapa d3) de difusión de una segunda especie oxidante a través de dicha cámara de reacción para obtener una capa delgada de un óxido del segundo metal o fosfato, y
 - al menos la etapa d4) de purga de dicha cámara de reacción.
6. Método según la reivindicación 5, que comprende además la etapa d5) de una tercera iteración de las etapas d1) a d4) n_3 veces, realizándose dicha etapa d5) entre la etapa d4) y f1).
7. Método según una de las reivindicaciones 5 o 6, que comprende además una etapa e) de una cuarta iteración de las etapas c1) a d4) n_4 veces.
8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende, además, entre las etapas f2) y g), al menos una etapa f3) de oxidación forzada de dicha capa delgada litiada, consistiendo dicha etapa f3) de oxidación forzada en la difusión de agua en dicha cámara de reacción y siendo seguida por una etapa f4) de purga de dicha cámara de reacción.
9. Método según la reivindicación 8, que comprende además la etapa f5) de una quinta iteración de las etapas f1) a f4) n_5 veces, realizándose dicha etapa f5) entre la etapa f4) y g).

[Figura 1]



[Figura 2]



[Figura 3]

