

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 209**

51 Int. Cl.:

C23C 14/35 (2006.01)
C23C 14/14 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.08.2017** **PCT/GB2017/052248**
87 Fecha y número de publicación internacional: **08.02.2018** **WO18025036**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2017** **E 17761554 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2023** **EP 3494244**

54 Título: **Método para formar un recubrimiento de litio metálico**

30 Prioridad:

03.08.2016 RU 2016131905

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
19.06.2024

73 Titular/es:

SIGMA LITHIUM LIMITED (100.0%)
Culham Innovation Centre, D5 Culham Science
Centre
Abingdon OX14 3DB, GB

72 Inventor/es:

KOLOSNITSYN, VLADIMIR;
MOCHALOV, SERGEY;
NURGALIEV, AZAT;
IVANOV, ALEKSEI;
KUZMINA, ELENA y
KARASEVA, ELENA

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 973 209 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 para formar un recubrimiento de litio metálico

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a recubrimientos de litio. En particular, aunque no exclusivamente, esta invención se refiere a métodos de aplicar recubrimientos de litio a sustratos y a sustratos recubiertos de litio formados de esta manera.

10 Antecedentes de la invención

El litio se utiliza en una variedad de campos, en particular en electrodos para baterías, debido a su alta energía específica.

15 El litio metálico se puede moldear fácilmente mediante presión, extrusión y calandrado, debido a su naturaleza extremadamente suave y plástica. Sin embargo, el metal moldeado resultante tiene la desventaja de tener baja resistencia mecánica y extrema suavidad. Por lo tanto, es conveniente formar un recubrimiento de litio en los sustratos, para aumentar la resistencia mecánica.

20 La deposición física de vapor (PVD) es un proceso utilizado para depositar recubrimientos de material sobre sustratos. Los procesos de PVD comprenden tres pasos: (a) vaporización del material de un objetivo, (b) transporte del material vaporizado, típicamente en un vacío (parcial), a la superficie del sustrato y (c) condensación del material vaporizado sobre el sustrato para generar un recubrimiento depositado. Las dos técnicas de PVD más comunes son la evaporación térmica y la pulverización catódica. La evaporación térmica se basa en la vaporización del material
25 objetivo mediante el calentamiento del material. La pulverización catódica crea material vaporizado a partir del objetivo mediante el bombardeo con iones gaseosos acelerados.

La pulverización catódica es un proceso de vaporización en el cual los átomos de la superficie se expulsan físicamente de una superficie mediante la transferencia de momento de una partícula de bombardeo energética, por
30 ejemplo, un ion gaseoso acelerado desde un plasma. Así, la pulverización catódica puede crear material vaporizado sin evaporación térmica, aunque también puede ocurrir junto con la evaporación térmica.

El litio tiene una alta reactividad química y es capaz de reaccionar con una gran variedad de sustancias, incluyendo componentes atmosféricos como el oxígeno, el nitrógeno y el dióxido de carbono. Así, el litio metálico se caracteriza
35 porque se pasiva fácilmente y, en condiciones normales, contiene en su superficie una capa de pasivación compuesta de litio y componentes provenientes de la atmósfera.

La presencia de una capa de pasivación en el litio plantea desafíos particulares en el contexto de la deposición física de vapor (PVD) de litio, ya que dificulta la transferencia de la energía de vaporización necesaria a los objetivos de
40 litio metálico. La pasivación puede ocurrir en un objetivo de litio utilizado en PVD, lo que dificulta la vaporización y también, indeseablemente, puede transmitirse al material vaporizado, condensación y recubrimiento.

En este contexto, se considera convencionalmente que la deposición física de vapor (PVD) de litio metálico debe
45 llevarse a cabo en condiciones de alto vacío para reducir los componentes atmosféricos y minimizar la pasivación del litio. Esto conlleva grandes inconvenientes y altos costos.

La pulverización catódica con magnetron es un tipo de PVD en el cual se mantiene un plasma formado a partir de un gas de trabajo cerca de la superficie de un objetivo mediante el uso de un campo magnético. Las colisiones entre
50 iones del gas de trabajo y la superficie del objetivo provocan que material de la superficie del objetivo se eyecte (como material vaporizado) sobre el sustrato, lo que provoca la formación de un recubrimiento sobre el sustrato.

La formación de arco durante la pulverización catódica con magnetron es un problema conocido que causa problemas de control y calidad. Los arcos se forman debido a la acumulación de carga en áreas localizadas en el
55 objetivo, lo que crea una descarga intensamente enfocada y localizada. Una capa de pasivación en un objetivo de litio puede contribuir al problema de formación de arco. La formación de arco reduce la energía en el objetivo, lo que resulta en una disminución en la deposición sobre el sustrato.

Durante la formación de arco, se producen varios efectos negativos. Estos incluyen que el magnetron se desvíe de
60 su modo de operación normal, cambios en la presión del gas de trabajo en la cámara y la contaminación del gas de trabajo dentro de la cámara y del recubrimiento por material de una capa de pasivación.

Krat S A y otros "Deuterium release from lithium - deuterium films, deposited in the magnetron discharge" Vacuum
vol. 105, 2014 páginas 111-114 describe un método genérico para formar un recubrimiento de litio utilizando un
65 objetivo de litio sólido que se funde y vaporiza para formar un recubrimiento (ver página 112). Métodos genéricos para formar recubrimientos de litio utilizando un objetivo de litio sólido también se describen en los documentos US2007/0048170A1,

Los documentos US2014/13824A1 y US2002/028383A1.

El documento JP2010111884A describe un método para formar un recubrimiento de metal, por ejemplo, cobre, utilizando un magnetrón.

Es un objeto de la invención abordar al menos uno de los problemas mencionados anteriormente, u otro problema asociado con el estado de la técnica.

La invención se describe en las reivindicaciones.

Aspectos de la invención se refieren a la deposición física de vapor de litio que comprende la agitación de un objetivo de litio. Tal agitación puede ayudar ventajosamente a dispersar una capa de pasivación de la superficie del objetivo de litio.

Un aspecto de la invención proporciona un método para formar un recubrimiento de litio sobre un sustrato, el método comprende: fundir un objetivo de litio sólido para formar un objetivo de litio fundido; agitar el objetivo de litio fundido; vaporizar al menos parte del objetivo de litio fundido agitado para formar material vaporizado; y condensar el material vaporizado en un sustrato para formar un recubrimiento de litio, caracterizado porque agitar el objetivo de litio fundido comprende crear un efecto magnetohidrodinámico en el objetivo de litio.

El objetivo de litio comprende litio, en particular litio metálico. El objetivo de litio puede comprender una capa de pasivación. Al fundir y agitar el objetivo de litio, se pueden mitigar o superar sustancialmente los efectos desfavorables de una capa de pasivación. En particular, la capa de pasivación puede dispersarse al menos parcialmente dentro del objetivo de litio como resultado de la agitación.

Al menos parte del objetivo de litio sólido se puede fundir para formar el objetivo de litio fundido. Para lograr la fusión, la temperatura del objetivo de litio puede elevarse, por ejemplo, mediante calentamiento o bombardeo iónico, para fundir el litio sólido en su interior y formar litio líquido.

El objetivo de litio fundido comprende litio líquido. Ventajosamente, se aplica un trabajo no mecánico, en este caso un campo magnético, al objetivo de litio fundido para provocar la agitación del litio líquido en su interior. Un campo magnético agita el objetivo líquido fundido al inducir un efecto magnetohidrodinámico (MHD) en él. Por lo tanto, agitar el objetivo de litio fundido comprende crear un efecto magnetohidrodinámico en el objetivo de litio. Otras formas de trabajo pueden utilizarse adicionalmente para lograr agitación.

Vaporización, por ejemplo, pulverización catódica, del objetivo de litio puede ocurrir durante la fusión y/o agitación del objetivo de litio. Sin embargo, en algunas modalidades de la invención, la vaporización antes de la agitación se reduce ventajosamente o se evita sustancialmente.

La vaporización del objetivo de litio agitado proporciona ventajas en términos de mayor pureza del material vaporizado, particularmente una vez que cualquier capa de pasivación se dispersa mediante la agitación. Además, se facilita la vaporización, lo que ayuda a evitar la formación de arco y conduce a una mayor velocidad de deposición.

La vaporización de al menos parte del objetivo de litio agitado puede comprender la evaporación térmica y/o el bombardeo del objetivo con partículas energéticas, como iones gaseosos acelerados, es decir, la pulverización catódica. El material vaporizado puede comprender o consistir en partículas expulsadas del objetivo de litio por pulverización catódica.

Adecuadamente, la vaporización puede llevarse a cabo mediante pulverización catódica, por ejemplo, pulverización catódica con magnetrón.

En algunas modalidades, el método comprende la pulverización catódica de al menos parte del objetivo de litio fundido agitado para expulsar material de este; y condensar el material expulsado sobre un sustrato para formar un recubrimiento de litio.

Se puede crear un campo magnético en la proximidad del objetivo de litio, por ejemplo, utilizando un magnetrón dispuesto para la pulverización catódica de litio vaporizado desde el objetivo. El campo magnético puede causar agitación del objetivo de litio. El magnetrón también puede utilizarse para fundir litio sólido en el objetivo de litio mediante el bombardeo iónico del objetivo.

Agitar el objetivo de litio fundido comprende crear un efecto magnetohidrodinámico (MHD) en el objetivo de litio fundido. Un magnetrón puede utilizarse para crear el efecto magnetohidrodinámico (MHD) en el objetivo de litio fundido.

El régimen de operación del magnetrón, por ejemplo, la potencia de la descarga magnetrónica, puede seleccionarse para fundir el objetivo de litio. El régimen de operación o la potencia de descarga del magnetrón pueden seleccionarse de manera que el efecto magnetohidrodinámico provoque la ruptura y eliminación de una película de pasivación en la superficie del objetivo de litio en un área de su superficie. Por ejemplo, la película de pasivación puede eliminarse de un área en la superficie del objetivo donde ocurre la pulverización catódica.

La fuerza del campo magnético puede controlarse seleccionando la potencia de la descarga magnetrónica de un magnetrón. El régimen de operación del magnetrón puede seleccionarse para iniciar el movimiento mecánico (agitación) del objetivo de litio fundido como resultado del efecto MHD. El movimiento mecánico del litio fundido rompe la capa de pasivación en el objetivo de litio y elimina los productos de pasivación de un área, por ejemplo, el área de pulverización catódica, en el objetivo.

El objetivo de litio y opcionalmente el magnetrón pueden colocarse horizontalmente. Esto tiene la ventaja de prevenir derrames del objetivo de litio fundido.

El método puede llevarse a cabo en una cámara que contiene el objetivo de litio, el sustrato y opcionalmente un magnetrón.

Adecuadamente, se puede aplicar energía al objetivo de litio a una primera velocidad para provocar la fusión y agitación del litio líquido en el objetivo de litio durante un primer período de tiempo y a una segunda velocidad, más alta, para vaporizar al menos parte del objetivo de litio agitado durante un segundo período de tiempo.

En un primer período de tiempo, se puede aplicar un primer régimen de potencia al objetivo de litio para iniciar la agitación del objetivo de litio fundido, y en un segundo período de tiempo, se puede aplicar un segundo régimen de potencia al objetivo de litio para iniciar la (aumentada) vaporización de al menos parte del objetivo de litio agitado. El voltaje en el primer régimen de potencia puede ser menor que el voltaje en el segundo régimen de potencia. La densidad de corriente en el primer régimen de potencia puede ser menor que en el segundo régimen de potencia.

En un período de tiempo preliminar, se puede aplicar un régimen de potencia preliminar para fundir el objetivo de litio. El voltaje y/o densidad de corriente en el régimen de potencia preliminar puede ser menor que en el primer régimen de potencia. Alternativamente, se puede seleccionar el primer régimen de potencia tanto para fundir el objetivo de litio como para iniciar la agitación del litio líquido en el objetivo de litio.

Los regímenes de potencia pueden ser regímenes de potencia eléctrica suministrados a un magnetrón dispuesto para la pulverización catódica con magnetrón del litio vaporizado desde el objetivo de litio, es decir, el bombardeo iónico del objetivo de litio.

El primer régimen de potencia puede seleccionarse de manera que no haya suficiente potencia para evaporar litio del objetivo mediante evaporación térmica o pulverización catódica térmica. Esto permite que la capa pasivante se elimine en el primer período de tiempo antes de que pueda comenzar la vaporización de litio (aumentada) en el segundo período de tiempo. Esto tiene la ventaja de mitigar el problema de los arcos que podrían ocurrir si la capa de pasivación estuviera expuesta a las condiciones de mayor potencia en el segundo período de tiempo. Además, al asegurarse de que la capa de pasivación se haya eliminado antes de que comience la vaporización (aumentada), se reduce la contaminación del recubrimiento.

El efecto magnetohidrodinámico (MHD) provoca el movimiento de partículas en el material objetivo, lo que provoca la mezcla mecánica. Este movimiento provoca la eliminación de capas pasivadas del objetivo de litio. Las capas pasivadas se empujan lejos de la superficie y se exponen partes limpias del objetivo. El uso del objetivo de litio en fase líquida permite que ocurra este movimiento.

Adecuadamente, la densidad de corriente de iones del objetivo de litio puede estar en el rango de 10-100 mA/cm², tal como 10-70 mA/cm², en particular 15-65 mA/cm², más en particular 15-45 mA/cm².

Agitar en el objetivo de litio comprende aplicar un campo magnético al objetivo de litio, por ejemplo, utilizando un magnetrón, para crear un efecto magnetohidrodinámico en el objetivo de litio. El régimen de operación del magnetrón puede seleccionarse de manera que el efecto MHD provoque el efecto de giro a una velocidad de rotación de 1-100 rotaciones por segundo o un movimiento de traslación a una velocidad de 0,1 - 10 metros/segundo. Se puede utilizar un magnetrón circular o lineal. El efecto MHD provocará movimiento rotacional del litio en un magnetrón circular y movimiento lineal en un magnetrón lineal.

Durante la agitación del líquido de litio en el objetivo de litio, la temperatura del objetivo de litio puede estar en el rango de 180 °C a 1000 °C, tal como de 180 °C a 300 °C o de 180 °C a 500 °C o de 500 °C a 1000 °C. A altas temperaturas, el aumento de la velocidad de deposición es el resultado de la combinación de dos mecanismos de pulverización catódica diferentes: la pulverización catódica con magnetrón y la pulverización catódica térmica. Sin embargo, el uso del efecto MHD también permite una alta velocidad de deposición de litio sobre el sustrato a temperaturas más bajas.

La presente invención tiene el efecto sorprendente de que un vacío relativamente bajo con una presión de hasta 10-2 mbar puede permitir la deposición efectiva y segura de litio sobre un sustrato. Un vacío relativamente bajo tiene la ventaja de reducir costos, pero hasta ahora se ha considerado inadecuado para la deposición de litio.

5 Adecuadamente, el método puede llevarse a cabo en una cámara que contiene gas de trabajo y en donde la presión del gas de trabajo se encuentra dentro del rango de 10^{-3} a 10^{-2} mbar.

10 El gas de trabajo puede seleccionarse de argón, neón, helio y otros gases inertes. El gas de trabajo puede seleccionarse de una mezcla de dos o más gases seleccionados entre argón, neón, helio y otros gases inertes. El gas de trabajo puede seleccionarse de una mezcla que comprende un primer gas que comprende argón, neón, helio u otro gas inerte y un segundo gas que comprende un gas no inerte. Por ejemplo, el gas no inerte puede comprender nitrógeno.

15 La fusión, agitación y/o vaporización del objetivo de litio se puede llevar a cabo en modo pulsado. Por ejemplo, el voltaje/corriente suministrada a un magnetrón dispuesto para la fusión y pulverización catódica de material vaporizado desde el objetivo puede ser pulsado. Cuando la vaporización de al menos parte del objetivo de litio agitado comprende evaporación térmica, el calor aplicado al objetivo puede ser pulsado.

20 La potencia puede suministrarse a un magnetrón en modo pulsado. El voltaje aplicado al magnetrón representa una secuencia de pulsos unipolares y/o bipolares. El modo de potencia pulsada puede tener una forma sinusoidal, cuadrada u otra forma adecuada.

25 El uso de potencia pulsada reduce la potencia promedio al magnetrón y evita la acumulación de carga en los productos de pasivación en el objetivo de litio, lo cual puede resultar en la producción de arcos sobre la superficie del litio.

30 La frecuencia del modo pulsado puede ser adecuadamente entre 1000 Hz y 100 000 Hz, tal como entre aproximadamente 1000 Hz y aproximadamente 60 000 Hz, en particular entre aproximadamente 1000 Hz y aproximadamente 50 000 Hz, más en particular entre aproximadamente 10 000 Hz y aproximadamente 30 000 Hz. El ciclo de trabajo, que define la relación entre la duración del pulso y el período, puede estar en el rango de 0,4 a 1.

35 El método puede resultar en una velocidad de deposición ventajosamente rápida. En una modalidad, la deposición se lleva a cabo para lograr una densidad de corriente en el objetivo de aproximadamente 40 mA/cm². En una modalidad, el litio puede depositarse a una velocidad de 2 µm/min.

40 El método es adecuado para depositar litio sobre cualquier superficie adecuada. El sustrato puede comprender un material poroso. El material poroso puede comprender un material polimérico. En una modalidad, el material polimérico se forma a partir de uno o más monómeros etilénicamente insaturados. Los materiales poliméricos adecuados incluyen poliestirenos, poliolefinas o polisulfonas, poliamidas, poliimidas, polibencimidazoles, óxidos de polifenileno, polietercetonas, diferentes tipos de celulosas y otros polímeros termoestables y combinaciones de los mismos. En una modalidad, el material polimérico comprende polipropileno y/o polietileno.

45 Ventajosamente, el sustrato puede ser fibroso, es decir, comprenda una o más fibras. Convenientemente, el sustrato fibroso puede comprender o consistir en un material tejido o no tejido. El material fibroso puede estar formado adecuadamente por fibras de un material no conductor, tal como fibras de polímero. Ventajosamente, las fibras pueden deformarse plásticamente bajo presión mientras mantienen su integridad y resistencia mecánica. Los ejemplos incluyen telas no tejidas, telas tejidas y malla (por ejemplo, malla de polímero). Los tejidos adecuados incluyen tejidos de polímero, tales como tejidos de polialquileño, poliamidas (caprón) y nailon. Se prefieren los tejidos de polipropileno, en particular los tejidos no tejidos de polipropileno.

50 El sustrato puede comprender o consistir en un material inherentemente poroso. Alternativamente o adicionalmente, se pueden introducir poros en el sustrato, por ejemplo, perforando el sustrato mediante medios mecánicos.

55 El sustrato puede comprender un material no poroso. Ejemplos adecuados comprenden lámina hecha de níquel, cobre, acero inoxidable y otros metales y sus aleaciones, películas de polímero hechas de óxido de polietileno, polipropileno, tereftalato de polietileno, polisulfonas y otros polímeros.

60 En algunas modalidades de la invención se contempla un método para formar un recubrimiento de litio sobre un sustrato, el método comprende: deposición de un recubrimiento de litio metálico sobre el sustrato mediante pulverización catódica de un objetivo de litio; caracterizado porque el objetivo de litio se encuentra en fase líquida y en donde se selecciona el régimen de operación del magnetrón para iniciar un efecto magnetohidrodinámico en el objetivo metálico de litio.

65 El método puede comprender un método para formar un electrodo recubierto de litio para una batería.

El método puede comprender la fabricación de un electrodo a partir del sustrato recubierto de litio, adecuadamente mediante la combinación del material con un terminal de conexión y/o colector de corriente. El método también puede comprender la fabricación de un conjunto de electrodos o una celda electroquímica a partir del electrodo.

5 Materiales y productos obtenibles

Un sustrato recubierto de litio se puede obtener mediante un método de acuerdo con cualquier aspecto o modalidad de la invención.

10 Se prevé además que un electrodo para una celda electroquímica pueda comprender un sustrato recubierto de litio obtenible mediante un método de acuerdo con cualquier aspecto o modalidad de la invención.

También se prevé un electrodo para una celda electroquímica, el electrodo comprende un sustrato recubierto de litio obtenible por cualquier método de acuerdo con cualquier aspecto o modalidad de la invención; y un terminal de conexión.

15 Adecuadamente, el electrodo puede ser un electrodo negativo.

20 El electrodo puede comprender un colector de corriente. El colector de corriente puede ser adecuadamente un colector de corriente poroso, que comprende, por ejemplo, una capa metálica conductora o una malla metálica conductora. Metales conductores adecuados incluyen acero inoxidable, níquel y cobre.

25 El electrodo puede utilizarse en cualquier batería de litio adecuada. Ejemplos de baterías de litio adecuadas incluyen aquellas que tienen cátodos basados en compuestos de metales de transición, tales como óxidos, sulfuros o haluros de metales de transición. Ejemplos específicos incluyen celdas de Li-MnO_2 y Li-FeS_2 . Otros ejemplos incluyen celdas de litio en las que el cátodo se basa en dióxido de azufre, cloruro de tionilo, cloruro de sulfonilo, halógeno (por ejemplo, yodo) y monofluoruro de carbono. Ejemplos específicos incluyen celdas de Li-SO_2 , Li-SOCl_2 , $\text{Li-SO}_2\text{Cl}_2$, Li-(CF)_x y Li-I_2 .

30 Un conjunto de electrodos o celda puede comprender el electrodo.

El electrodo puede utilizarse, por ejemplo, en un conjunto de electrodos, tal como una pila que incluye capas colocadas consecutivamente de electrodos positivos y negativos separados por capas de un separador.

35 Por ejemplo, se puede proporcionar un conjunto de electrodos que comprende un ánodo, un cátodo y un separador colocado entre ellos, en donde el ánodo es un electrodo que comprende un sustrato recubierto de litio obtenible por cualquier método de acuerdo con cualquier aspecto o modalidad de la invención. Un electrolito puede estar presente de manera adecuada entre el ánodo y el cátodo.

40 El separador puede estar adecuadamente en contacto físico con el ánodo y/o cátodo. El conjunto de electrodos o una pila de conjuntos de electrodos puede estar convenientemente sellada en una carcasa, con terminales de conexión de los electrodos accesibles para la aplicación de una diferencia de potencial a través del (de los) ánodo(s) y cátodo(s).

45 Una celda electroquímica puede comprender un electrodo o un conjunto de electrodos como se describió anteriormente.

La celda electroquímica puede ser una celda primaria. Preferiblemente, sin embargo, la celda electroquímica es una celda secundaria.

50 La celda electroquímica puede incluir al menos un ánodo y al menos un cátodo en un electrolito. El ánodo es preferiblemente un electrodo que comprende un sustrato recubierto de litio obtenible por cualquier método de acuerdo con cualquier aspecto o modalidad de la invención. La celda puede incluir una pluralidad de ánodos y una pluralidad de cátodos. Preferiblemente, todos los ánodos de la celda están formados por un electrodo que comprende un sustrato recubierto de litio obtenible por cualquier método de acuerdo con cualquier aspecto o modalidad de la invención. Se puede colocar un separador entre el ánodo y el cátodo. El separador puede estar en contacto con el ánodo y/o el cátodo. La celda puede estar sellada en una carcasa, con el terminal de al menos uno de los ánodos y al menos uno de los cátodos accesibles para la carga y/o descarga de la celda.

60 Cuando se utiliza, el separador puede estar formado de un material eléctricamente aislante. Ejemplos incluyen polietileno, polipropileno, poliamidas, tejido de vidrio tejido, etc.

La celda puede ser adecuadamente una celda de iones de litio. Sin embargo, en una variante, la celda no es una celda de iones de litio. En una variante, la celda electroquímica es una celda de litio-azufre que comprende el electrodo como ánodo, un cátodo que contiene azufre y un electrolito.

El sustrato recubierto de litio formado por el método de esta invención es adecuado para muchos usos, por ejemplo, aquellos que requieren alta densidad de potencia, alta densidad de energía, mayor seguridad, ciclo y vida útil en el calendario.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de esta especificación, las palabras "comprender" y "contener" y sus variaciones, como "que comprende" y "comprende", significan "que incluye, pero sin limitarse a", y no excluyen otras partes, aditivos, componentes, números enteros o pasos. Además, el singular abarca el plural a menos que el contexto lo requiera de otra manera: en particular, cuando se utiliza el artículo indefinido, se debe entender que la especificación contempla tanto la singularidad como la pluralidad, a menos que el contexto requiera lo contrario.

En esta descripción - a menos que se indique lo contrario - las propiedades se miden bajo temperatura y presión estándar.

La presente invención se describirá más adelante con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes y a las figuras ilustrativas adjuntas, de las cuales:

La Figura 1 es una ilustración esquemática de una cámara de magnetrón; y

La Figura 2 es un diagrama de flujo que muestra un método para formar un recubrimiento de litio de acuerdo con una modalidad de la invención.

La Figura 1 muestra una cámara de vacío simplificada adecuada para recubrir un sustrato de electrodo de acuerdo con una modalidad de la invención. La cámara 10 contiene un magnetrón 12, un objetivo de litio 14 y un sustrato de electrodo 16. El magnetrón 12 y el objetivo de litio 14 (que actúa como cátodo) están conectados a una unidad de suministro de energía 18. Un controlador 20 controla el voltaje y la corriente de la unidad de suministro de energía 18 y permite que la potencia se suministre al magnetrón.

Una modalidad de un método de acuerdo con la invención se muestra en la Figura 2. Un sustrato y un objetivo de litio se cargan en la cámara 22 y la cámara se evacúa parcialmente 24. La cámara se llena entonces con gas de trabajo a baja presión 26, típicamente un gas inerte como el argón. La corriente y el voltaje aplicados al magnetrón se ajustan para producir condiciones en las cuales la película superficial en el objetivo de litio se graba 28. Las configuraciones de corriente y voltaje se ajustan a continuación para fundir el litio y crear condiciones para el efecto magnetohidrodinámico (MHD) 30, lo que resulta en el inicio de una rotación lenta del litio fundido; la velocidad de rotación está definida por la densidad de corriente en la superficie del objetivo. Como resultado de esta rotación, la superficie del objetivo de litio se limpia mecánicamente, eliminando continuamente el recubrimiento superficial de la zona de pulverización catódica. Después se establecen la corriente y el voltaje en un régimen o modo de pulverización catódica para pulverizar el litio sobre el sustrato 32.

Ejemplo 1

Se colocó una muestra rectangular de polipropileno no tejido de 6 cm x 4 cm a una altura de 6 cm sobre un magnetrón colocado horizontalmente con un objetivo de litio. El magnetrón, la muestra no tejida y el objetivo de litio se configuraron en una cámara de magnetrón y se bombeó hasta 10^{-4} mmHg (10^{-4} mbar). La cámara del magnetrón se llenó adicionalmente con argón seco de manera que la presión en la cámara alcanzó 5×10^{-3} mbar. Se utilizó una unidad de suministro de energía para controlar la corriente y el voltaje al magnetrón.

Se utilizó un controlador especialmente diseñado para proporcionar potencia de pulso con una frecuencia regulada en el rango de 1 - 50 kHz y un ciclo de trabajo de aproximadamente 0,5.

La descarga magnetrónica inicial se realizó a densidades de corriente constantes en el objetivo de 20 mA/cm² y una amplitud de voltaje de aproximadamente -200 V. Bajo estas condiciones, se inició el grabado del objetivo de litio.

El voltaje se aumentó después a -260 V, manteniendo la corriente al mismo nivel. Bajo estas condiciones, el objetivo de litio se fundió.

El voltaje se aumentó después a -300 V para iniciar la agitación del litio líquido mediante el efecto magnetohidrodinámico.

Para lograr la deposición mediante pulverización catódica en un modo de pulverización catódica, se aumentó la densidad de corriente en el objetivo a 40 mA/cm². El voltaje se aumentó gradualmente a -320 V. Bajo estas condiciones, se observaron velocidades de deposición de 2 µm/min (o 0,4 mAh/min).

La pulverización catódica se continuó durante 5 minutos, después de lo cual se depositó un recubrimiento de litio metálico en la muestra con un espesor de 10 µm.

Ejemplo 2

La pulverización catódica de un objetivo de litio metálico se llevó a cabo sobre un sustrato de lámina de cobre. La presión en la cámara de vacío fue similar a la del Ejemplo 1, con una distancia de 4 cm entre el objetivo y la muestra.

El suministro de energía para la descarga magnetrónica se configuró para pulsar a una frecuencia de 20 kHz y un ciclo de trabajo de aproximadamente 0,5.

El voltaje se estableció inicialmente en 400 V para fundir el objetivo de litio con una densidad de corriente de -50 mA/cm^2 .

Durante la transición de la fase líquida al régimen de pulverización catódica, la amplitud de voltaje variaba de 400 a 460 V. Durante esta transición, se observó la agitación del litio líquido.

En modo de pulverización catódica, la densidad de corriente en el objetivo era de 50 mA/cm^2 y el voltaje era de 460 V. Durante la pulverización catódica, que duró 3 minutos, la superficie del sustrato de cobre se recubrió con litio con un espesor de $6 \mu\text{m}$.

Ejemplo 3

La pulverización catódica de un objetivo de litio metálico se llevó a cabo sobre un sustrato de lámina de cobre. La presión de trabajo en la cámara se estableció de la siguiente manera: el sistema se evacuó hasta alcanzar una presión de trabajo de $5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$, luego se purgó con argón a la misma presión durante 30 minutos. Esto fue seguido del uso del mismo método descrito en el Ejemplo 2.

Durante la pulverización catódica, que duró 3 minutos, el sustrato de cobre se recubrió con litio con un espesor de $6 \mu\text{m}$.

Ejemplo 4

La pulverización catódica de litio metálico se llevó a cabo utilizando un método similar al Ejemplo 3, con la excepción de que el material del sustrato era un trozo de polipropileno no tejido de $3 \times 4 \text{ cm}$.

La corriente de descarga se estabilizó en 20 mA/cm^2 para los pasos de fundir el objetivo de litio, iniciar la agitación en el objetivo de litio y el modo de pulverización catódica.

Durante el tiempo de pulverización catódica de 1,5 minutos, el sustrato de polipropileno se recubrió con litio hasta un espesor de $0,6 \mu\text{m}$.

Ejemplo 5

En un ejemplo comparativo, se repitieron las condiciones del ejemplo 1 pero limitando el voltaje la densidad de corriente en el objetivo de litio para evitar el efecto magnetohidrodinámico.

Se colocó una muestra rectangular de polipropileno no tejido de $6 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ a una altura de 6 cm sobre un magnetrón colocado horizontalmente con un objetivo de litio. El magnetrón, la muestra no tejida y el objetivo de litio se configuraron en una cámara de magnetrón y se bombeó hasta 10^{-4} mmHg (10^{-4} mbar). La cámara del magnetrón se llenó adicionalmente con argón seco de manera que la presión en la cámara alcanzó $5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$. Se utilizó una unidad de suministro de energía para controlar la corriente y el voltaje al magnetrón.

Se utilizó un controlador especialmente diseñado para proporcionar potencia de pulso con una frecuencia regulada en el rango de 1 - 50 kHz y un ciclo de trabajo de aproximadamente 0,5.

La descarga magnetrónica inicial se realizó a densidades de corriente constantes en el objetivo de 20 mA/cm^2 y una amplitud de voltaje de aproximadamente -200 V. Bajo estas condiciones, se inició el grabado del objetivo de litio.

El voltaje se aumentó después a -260 V, manteniendo la corriente al mismo nivel. Bajo estas condiciones, el objetivo de litio se fundió.

Bajo estas condiciones, no se observó ningún efecto magnetohidrodinámico. Se observó algo de grabado y evaporación del objetivo de litio, pero no se depositó ningún recubrimiento sobre la superficie del sustrato.

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar un recubrimiento de litio sobre un sustrato, el método comprende: fundir un objetivo de litio sólido para formar un objetivo de litio fundido; agitar el objetivo de litio fundido; vaporizar al menos parte del objetivo de litio fundido agitado para formar material vaporizado; y condensar el material vaporizado sobre un sustrato para formar un recubrimiento de litio, caracterizado porque la agitación del objetivo de litio fundido comprende crear un efecto magnetohidrodinámico en el objetivo de litio.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el objetivo de litio comprende una capa de pasivación que se dispersa al menos parcialmente dentro del objetivo de litio mediante la agitación.
3. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la vaporización de al menos parte del objetivo de litio agitado comprende el bombardeo del objetivo de litio con partículas energéticas.
4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la vaporización de al menos parte del objetivo de litio agitado comprende pulverización catódica con magnetrón.
5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se utiliza un magnetrón para fundir el objetivo de litio.
6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se utiliza un magnetrón para crear el efecto magnetohidrodinámico en el objetivo de litio.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la potencia de descarga magnetrónica del magnetrón se selecciona de manera que el efecto magnetohidrodinámico provoque la ruptura y eliminación de una capa de pasivación en la superficie de un área en la superficie del objetivo.
8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en un primer período de tiempo se aplica un primer régimen de potencia al objetivo de litio para fundir el objetivo de litio e iniciar la agitación del objetivo de litio fundido y en un segundo período de tiempo se aplica un segundo régimen de potencia al objetivo de litio para iniciar una mayor vaporización de al menos parte del objetivo de litio agitado, en donde opcionalmente el voltaje y/o densidad de corriente en el primer régimen de potencia es menor que en el segundo régimen de potencia.
9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde en un período de tiempo preliminar, se aplica un régimen de potencia preliminar para fundir el objetivo de litio, el voltaje y/o densidad de corriente en el régimen de potencia preliminar es opcionalmente menor que en el primer régimen de potencia.
10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la agitación del objetivo de litio comprende utilizar un magnetrón para crear el efecto magnetohidrodinámico en el objetivo de litio y en donde el régimen de operación del magnetrón se selecciona de manera que el efecto magnetohidrodinámico provoque que el litio del objetivo se mueva a una velocidad de rotación de 1-100 rotaciones por segundo o una velocidad lineal de 0,1 - 10 metros/segundo.
11. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde durante la agitación del litio líquido en el objetivo de litio, la temperatura del objetivo de litio se encuentra en el rango de 180 °C a 1000 °C, en particular en el rango de 180 °C a 500 °C o en el rango de 500 °C a 1000 °C.
12. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el método tiene lugar en una cámara que contiene gas de trabajo y en donde la presión del gas de trabajo está dentro del rango de 10^{-3} a 10^{-2} mbar, opcionalmente el gas de trabajo se selecciona de argón, neón, helio, una mezcla de gases inertes y una mezcla de gases inertes con otros gases.
13. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fusión, agitación y/o vaporización del objetivo de litio se lleva a cabo en un modo pulsado, opcionalmente el modo pulsado tiene una frecuencia entre 1000 Hz y 100 000 Hz y/o un ciclo de trabajo de 0,4 a 1.
14. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sustrato comprende un material poroso o un material no poroso.
15. Un método para formar un electrodo recubierto de litio para una batería, que comprende llevar a cabo un método para formar un recubrimiento de litio sobre un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y que comprende además fabricar un electrodo a partir del sustrato recubierto de litio.

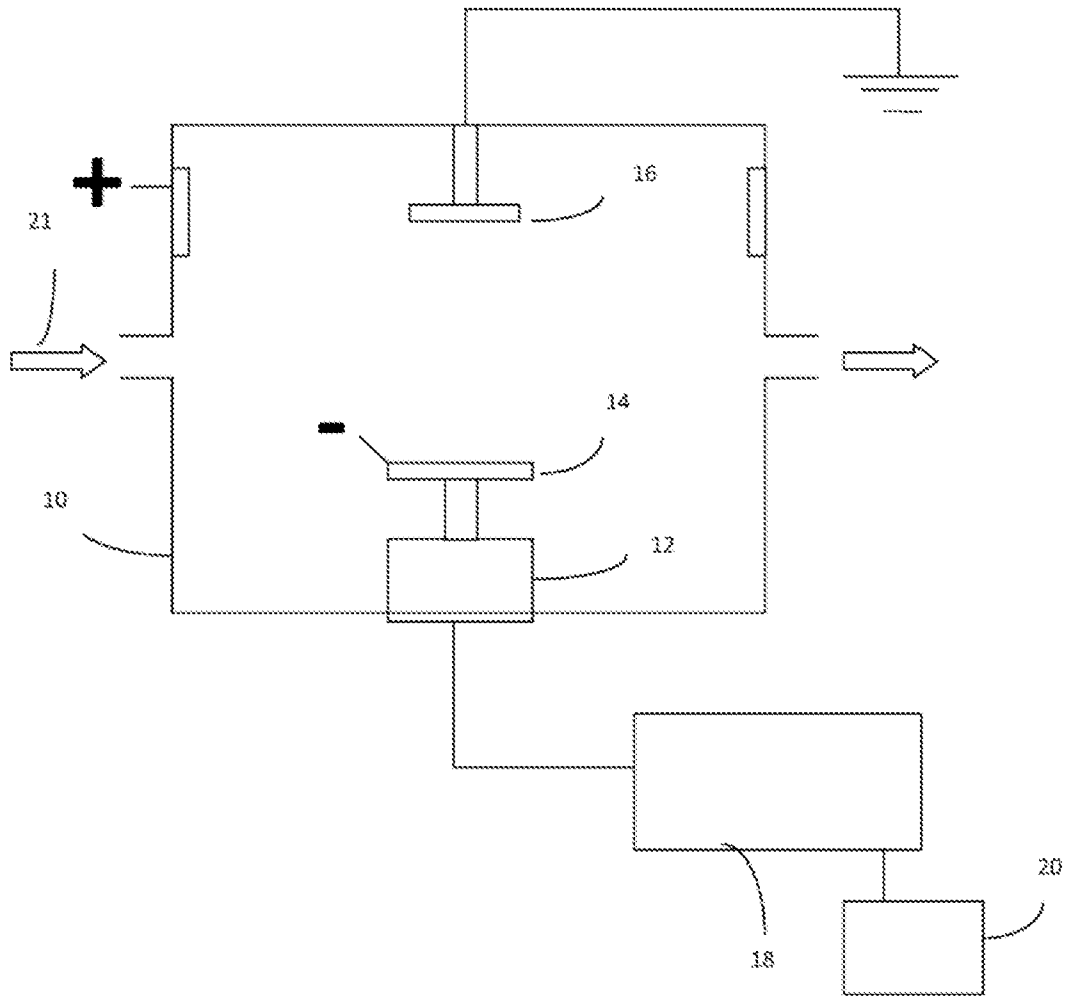


Figura 1

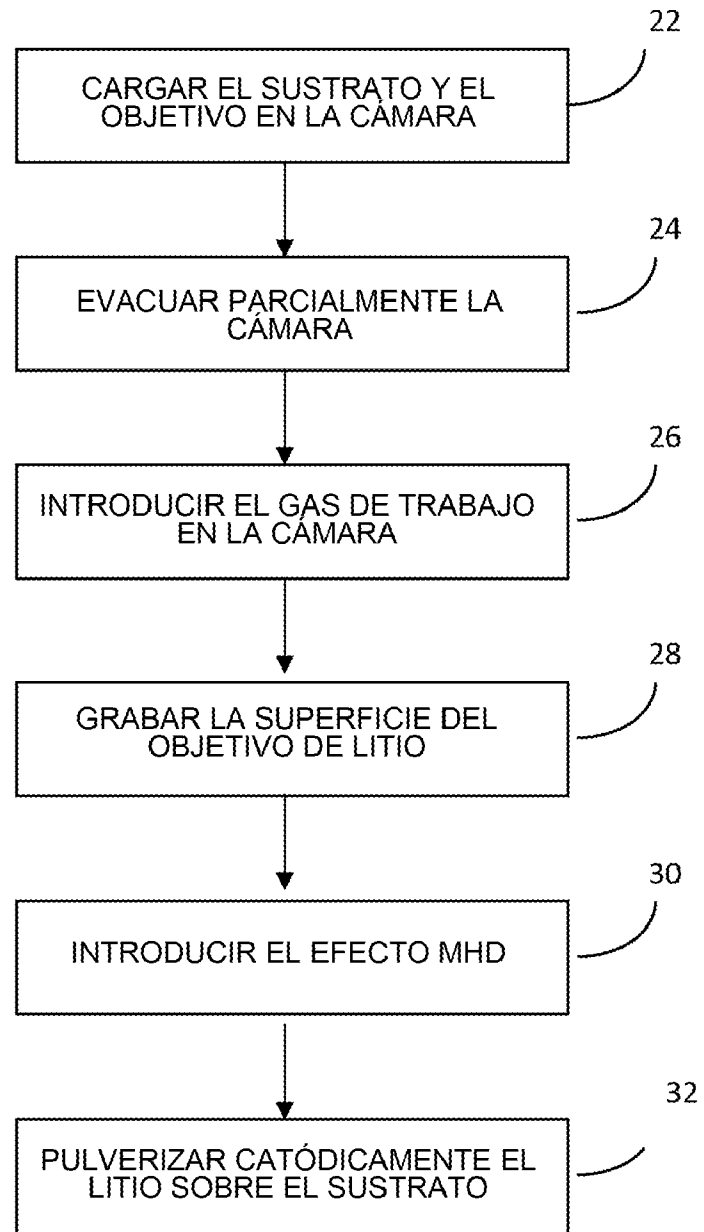


Figura 2