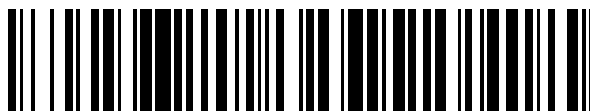


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 420**

51 Int. Cl.:

C25D 3/66 (2006.01)

C25D 3/54 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/139 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.11.2012** **PCT/US2012/067142**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013** **WO13082330**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2012** **E 12854244 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017** **EP 2786441**

54 Título: **Método para litificación de ánodos**

30 Prioridad:

01.12.2011 US 201161565580 P
20.06.2012 US 201261662115 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
12.04.2018

73 Titular/es:

NANOSCALE COMPONENTS, INC. (100.0%)
17 Friars Drive, Suite 10
Hudson NH 03051, US

72 Inventor/es:

GRANT, ROBERT, W.;
SWEETLAND, MATTHEW y
ACHARIGE, ASELA, MAHA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 663 420 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 litificación de ánodos

5 En el campo de las baterías recargables o de celdas electroquímicas donde los iones metálicos son transportados entre el cátodo y el ánodo a voltajes variables, la fuente inicial de iones de metal (habitualmente de metal alcalino) es normalmente el material del cátodo. Un ejemplo de dichos iones de metal incluye litio.

10 Durante el ciclo inicial de una batería recargable de ion de litio, se forman películas de pasivación sobre el ánodo y el cátodo, pero particularmente sobre el electrodo negativo. Tal como se muestra en la figura 1, varias reacciones tienen lugar a medida que se forma esta película sobre el electrodo negativo, que incluyen reducción de disolvente, reducción de sal, formación de producto insoluble y polimerización. Con frecuencia la película de pasivación se denomina película de SEI (solid electrolyte interphase o interfase de electrolito sólido), cuya formación da lugar a la pérdida de iones de metal debido a una reacción irreversible, así como también a una pérdida significativa en la capacidad de la batería. Casi siempre, las baterías de ion de litio tienen la descripción de tener una pérdida inicial irreversible de 10 a 30%. Un segundo tipo de pérdida irreversible de iones de metal (por ejemplo, litio+) se debe a reacciones colaterales que ocurren durante el "transporte" de iones de metal durante cada ciclo de carga y descarga adicional de la batería de ion de metal. Un tercer tipo de pérdida irreversible se representa por la formación de una capa de pasivación de cátodo que se compone de sales de litio solubles e insolubles.

20 Se toman precauciones para limitar todo tipo de pérdidas irreversibles (SEI, capa de pasivación de cátodo y reacciones colaterales durante muchos ciclos). Sería ventajoso, no obstante, si pudiera proporcionarse una fuente para compensar la exigencia excesiva de ion de metal, en una cantidad necesaria para apoyar una larga vida de ciclo. En la mayoría de sistemas comerciales de baterías de iones metálicos esta reserva es proporcionada por el cátodo y, por lo tanto, el tamaño del cátodo tiene que ser ajustado a aproximadamente 135 a 150% de la capacidad de descarga especificada de la batería, incrementando de esta manera el peso total de la batería. Una vez se completa la pérdida irreversible de iones de metal relacionados con SEI y la formación de capa de pasivación del cátodo, hasta el 30% del material donante de metal del cátodo se vuelve "peso muerto", o material no operativo. Ejemplos de estos materiales pesados y costosos de cátodo son LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , etc.

30 Ha habido intentos de suministrar metal de litio al ánodo durante la construcción del ánodo. Por ejemplo, la compañía FMC Corporation (Filadelfia, PA) ha desarrollado una fuente estabilizada de litio llamada polvo de metal de litio estabilizado, o SLMP (patente estadounidense No. 8,021,496). El material puede mezclarse con carbón antes de un paso de activación, tal como trituración o disolución por parte del electrolito (patente estadounidense No. 7,276,314). Sin embargo, SLMP es una fuente de litio muy costosa en comparación con los materiales donantes de cátodo que son comunes y puede ser difícil de distribuir de manera uniforme.

40 Otro ejemplo de abastecimiento de metal al ánodo se encuentra en baterías de Li/polímero, donde el metal de Li se coloca sobre un colector de corriente para formar un ánodo que contiene toda la sobrecapacidad requerida. La eficiencia coulombica de este modelo es, no obstante, bajo si se compara con el modelo de batería de gel o de electrolito líquido con ánodo de grafito. Además, mientras la capacidad específica es la más alta posible, el coste de la lámina de metal de litio es más o menos alta y las velocidades de descarga para los electrolitos de polímero sólido meses varios son bajas.

45 Otros han intentado incrementar la cantidad de metal alcalino que se encuentra disponible durante la carga/descarga de una celda electroquímica usando un procedimiento llamado pre-litificación, primera carga o pre-carga, en cuyo caso se forma una película de pasivación de modo químico o electroquímico sobre el ánodo antes del ensamblaje final de la batería (publicaciones US5595837; US5753388; US5759715; US5436093; y US5721067). En los casos en los que se lleva a cabo una pre-litificación electroquímica, como fuente de litio ha sido empleado un electrodo que contiene litio (que consiste casi siempre en litio metálico elemental), o una lámina de litio. Un procedimiento alterno que evita la formación de una película de pasivación y, por lo tanto, la necesidad de usar pre-litificación se divulga en la patente estadounidense No. 5,069,683.

50 La publicación US 2011/195293 se refiere a un procedimiento continuo o semicontinuo para producir un polímero conductor sobre un electrodo de metal que no es noble. La publicación US2008073217 se refiere a un método para compensar la capacidad irreversible de un material activo de electrodo negativo en el cual se permite que un precursor del electrodo negativo absorba iones de litio.

RESUMEN DE LA INVENCION

60 La presente invención se define por la reivindicación 1 adjunta y se refiere al descubrimiento de un procedimiento para litificación de ánodos que es mejor que los procedimientos comerciales conocidos. Los procedimientos nuevos superan problemas en la técnica anterior suministrando un buen procedimiento electroquímico de rollo a rollo que es compatible con procedimientos actuales de ensamblaje, pueden usar sales que tienen Li y que no son costosas, que tienen eficiencia buena a excelente, particularmente cuando se usan en combinación con disolventes no acuosos que no reaccionan con el ánodo durante la litificación. Los disolventes no acuosos preferidos disuelven y no ionizan

las sales de litio, coinciden con la ventana electroquímica deseada o son sustancialmente inertes para el material aglutinante de ánodo. Los disolventes preferidos poseen un punto de ebullición distante del del agua. Se prefiere un disolvente o una condición de disolvente que cumpla todos los criterios, que incluyen solubilidad de la sal, conductividad iónica, ventana electroquímica y facilidad de separación de agua.

Aunque pueden usarse varias sales que llevan litio en la electrólisis, solamente se prefieren las menos costosas, tales como LiCl, LiBr, LiF, como ejemplos no limitantes, para producción de bajo coste. Hasta ahora, no ha habido un procedimiento que permita que se usen estos tipos de sales como materia prima en la producción de ánodos de baterías. Hasta ahora, 30% de eficiencia habría sido el límite usando disolventes no acuosos, haciendo la producción demasiado costosa. No se ha encontrado un procedimiento de refinación satisfactorio para producir soluciones de disolvente puro/sal, de baja humedad. Los compuestos formados mediante reacciones colaterales interferirán eventualmente con la formación de una capa exitosa de SEI; solamente es deseable material insoluble de SEI (formado habitualmente en la celda de batería completa), mientras que los subproductos típicos de electrólisis no son deseables. Hasta ahora, no se ha encontrado un procedimiento de refinamiento continuo, lo cual lo hace impráctico para la pre-litificación de batería o de ánodos de celda electroquímica que usen sal como materia prima. Con el propósito de eliminar las limitaciones mencionadas y crear un ánodo pre-litificado de bajo costo se divulga ahora un nuevo procedimiento.

Con el propósito de esta discusión, la litificación es la introducción electroquímica de litio en y/o sobre un material (preferiblemente un ánodo) e incluye: transportar de modo electroquímico iones de litio a un material de ánodo, tal como en intercalación; transportar de modo electroquímico iones de litio sobre la superficie de un colector de corriente de ánodo, tal como en un enchapado; transportar de modo electroquímico iones de litio a una aleación de un metal de ánodo, tal como en la preparación de una aleación; y/o transportar de modo electroquímico iones de litio sobre una capa superficial del ánodo, por ejemplo una capa de SEI. El enchapado se refiere a formar una capa de átomos sobre la superficie inmediata de un sustrato, habitualmente un metal, por medio de un procedimiento electrolítico. La formación de una aleación se refiere a un procedimiento de enchapado en el cual los átomos de litio terminan en una mezcla homogénea dentro del sustrato hospedero, tal como con aluminio o estaño. La intercalación se refiere a un procedimiento en el cual los iones de litio se insertan entre planos de un material hospedero de un ánodo, tal como carbono o silicio. En algunos casos dentro de la descripción, la litificación, la intercalación, el enchapado de litio o la formación de aleaciones se usan de modo intercambiable. En cada caso en el que se discuta más adelante una litificación con sal, se entiende que se prefiere una litificación con una sal de haluro de litio.

A litificar el ánodo antes de ensamblar la batería se encuentra presente un excedente de litio que puede soportar una vida de ciclo más larga, pérdidas iniciales debido a la formación de SEI, pérdidas de ion de metal alcalino relacionadas con el cátodo, y/o necesidades de reciclaje de material de cátodo libre de metal alcalino. El procedimiento de litificación puede implementarse sobre una base continua o por lotes. En una forma de realización, un material de intercalación de metal, tal como carbono, grafito, óxido de estaño y silicio, es recubierto en un colector de corriente de un material conductor tal como cobre, aluminio recubierto o fibra de carbono, formando el ánodo a base de intercalación. Un baño que contiene gamma butirrolactona (GBL), y se pone en contacto con al menos una sal de haluro de litio disuelta tal como, pero no limitada a LiCl. Se adiciona CO₂ al baño de litificación para: incrementar la solubilidad de sal de litio; incrementar la conductividad iónica; mejorar la calidad de la capa de SEI; y/o incrementar la eficiencia de litificación tal como ha sido descubierto. Se proporcionan placas de campo electrolítico. Se aplica una corriente reductora al ánodo para litificar. En la placa de campo hay una corriente oxidante, de modo que se necesita usar un material inerte tal como platino o carbono. En otra forma preferida de realización, el subproducto del procedimiento de litificación se limita a un gas que se desarrolla en el contra-electrodo (placa de campo). El complemento completo de los iones de litio se proporciona de esta manera. En otra forma de realización, un colector de corriente no interactivo de litio puede chaparse usando este procedimiento. En otra forma de realización, en este procedimiento puede litificarse una lámina de metal para aleación o un recubrimiento.

Después de la litificación, puede ser deseable reducir la cantidad de disolvente de litificación o de sal remanente en el ánodo. Puede llevarse a cabo una etapa adicional que comprende un enjuague con un disolvente (tal como GBL o DMC) pero sin el contenido de sal para reducir el contenido de sal remanente en el ánodo. De modo alterno puede usarse un par de rodillos para retirar los fluidos superficiales excesivos del ánodo a medida que este abandona el tanque de litificación. Como alternativa, el ánodo tratado y enjuagado puede secarse al vacío y de esta manera se retira el disolvente remanente, lo cual lo hace capaz de un almacenamiento a largo plazo y compatible con un uso subsiguiente en un procedimiento de ensamblaje normal de batería.

La invención proporciona un procedimiento para litificación de un ánodo, preferiblemente en un procedimiento continuo, que comprende las etapas de:

(a) suministrar un ánodo;

(b) suministrar un baño que comprende disolvente no acuoso, gamma-butirolactona y al menos una sal disuelta de haluro de litio, tal como cloruro de litio, y dióxido de carbono disuelto, en cuyo caso dicho baño se pone en contacto con el ánodo, preferiblemente en un procedimiento continuo y un gas seco envuelve dicho baño;

(c) suministrar una placa de campo electrolítica que comprende un material conductor inerte, y dicha placa de campo establece un campo entre el ánodo y la placa de campo; y

5 (d) aplicar una corriente reductora al ánodo y una corriente oxidante a la placa de campo, en cuyo caso los iones de metal del baño litifican el ánodo.

La invención también divulga un procedimiento para litificación de un ánodo en un procedimiento continuo, en el cual el ánodo litificado proporciona la capacidad reducida irreversible para toda la celda o proporciona la cantidad entera de litio necesario para operar un material de cátodo que contiene metal no litio, el cual comprende las etapas de:

(a) suministrar un ánodo que comprende un material activo de litio, o un sustrato inactivo que puede chaparse;

15 (b) proporcionar un baño que comprende gamma-butirolactona, al menos una sal disuelta de haluro de litio y dióxido de carbono disuelto, en el cual dicho baño se pone en contacto con el ánodo en un procedimiento continuo, y en el cual un gas seco envuelve dicho disolvente no acuoso y al menos una sal de haluro de litio disuelta;

(c) proporcionar una placa de campo electrolítica, la cual comprende un material conductor inerte, en cuyo caso dicha placa de campo establece un campo entre el ánodo y la placa de campo;

20 (d) aplicar una corriente reductora al ánodo, en el cual los iones de metal litificarán el ánodo en un procedimiento continuo;

(e) aplicar una corriente oxidante a la placa de campo; y

25 (f) recoger un gas que se desarrolla o un subproducto generado en la placa de campo.

En una forma de realización, el material de ánodo se selecciona de carbono, coque, grafito, estaño, óxido de estaño, silicio, óxido de silicio, aluminio, metales activos con litio, materiales de metal de aleación y mezclas de los mismos, en la cual con dicho material de ánodo es recubierto un colector de corriente de un material conductor, seleccionados de cobre y fibra de carbono.

En una forma de realización, la sal de haluro de litio se selecciona de LiCl, LiBr, LiF, y mezclas de los mismos. En una forma preferida de realización, la sal de haluro de litio es LiCl.

En otra forma de realización, el disolvente no acuoso contiene un aditivo que facilita la formación de una capa de SEI de alta calidad. Por ejemplo, al disolvente no acuoso podrían adicionarse VC, EC o anhídrido maleico.

CO₂ se incorpora al baño de litificación para: incrementar la solubilidad de sal, incrementar la conductividad iónica, soportar SEI de buena calidad en forma de Li₂CO₃ o Li₂SO₃, e incrementar la eficiencia de la intercalación. El gas rociado se hace burbujear para crear saturación hasta presión atmosférica. Niveles más altos de saturación también son benéficos, pero este nivel de saturación de gas es suficiente para incrementar la eficiencia de litificación. Se prefiere CO₂ debido a su coste más bajo y a su toxicidad más baja. Las muestras de ánodos de grafito fueron pre-litificadas a 1 mAh/cm² en el procedimiento descrito, pero con o sin saturación de CO₂ en el baño. Los ánodos resultantes fueron des-litificados frente a un contra electrodo de metal de litio en un vaso de cuarzo a +1 voltio sobre el metal de litio para determinar el contenido de litio reversible. En todos los casos, la cantidad de litio reversible fue mayor en los ejemplos con CO₂ que en aquellos sin CO₂. La figura 9 muestra el mejoramiento del procedimiento de litificación cuando se rocía CO₂ sobre el tanque del procedimiento de litificación. Esto representa una mejora significativa a cualquier aplicación comercial de pre-litificación.

En cada caso en los que se haya discutido el litio, las sales de litio y/o la litificación, antes/más adelante, se entiende que pueden usarse otros metales alcalinos y sales alcalinas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Figura 1: Caracterización de la capa de SEI sobre un electrodo negativo de carbono (ánodos).

Figura 2: Disposición del tanque de litificación.

Figura 3: Disposición del sistema de litificación con un sistema de acondicionamiento de disolvente y un sistema de reabastecimiento de sal.

Figura 4: Disposición de litificación en tanques múltiples.

Figura 5: Primera carga y descarga de un ánodo estándar frente a un cátodo de LiFePO₄.

Figura 6: Primera carga y descarga de un ánodo pre-litificado frente a un cátodo de LiFePO_4 .

Figura 7: Disposición de sistema de litificación con un sistema de acondicionamiento de disolvente, sistema de destilación de disolvente y sistema de reabastecimiento de sal.

Figura 8: Comparación de capacidad de control de celda de LiCoO_2 /grafito frente a celda de botón pre-litificado.

Figura 9: Eficiencia de intercalación de litio con CO_2 y CO_2 .

Figura 10: Eficiencia coulombica de celdas muestra pre-litificadas y de control.

Figura 11: Resultados del ensayo de calor comparativos de celdas muestra pre-litificadas y de control.

Los objetos, características y ventajas, anteriores y otros, de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción más particular de las formas preferidas de realización de la invención, tal como se ilustran en los dibujos acompañantes en los cuales los caracteres de referencia similares se refieren a las mismas partes a lo largo de las diferentes vistas. Los dibujos no son necesariamente a escala y, en lugar, se hace énfasis en ilustrar los principios de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Se litifican ánodos compuestos de óxido de metal y aleaciones de metal o grafito o carbono o silicio o mezclas de silicio/carbono, tales como ánodos compuestos de grafito o de carbono, durante la primera etapa de carga en la operación de batería después de ensamblaje, con el litio viniendo del material de cátodo. En estos casos, el cátodo es el componente más pesado y más costoso en la batería. Por lo tanto, sería deseable y de importancia comercial reducir el peso del cátodo, con pérdida mínima en la eficiencia y en el rendimiento de la batería. Si pudiera eliminarse el peso muerto que resulta de SEI y la formación de capa por pasivación del cátodo suministrando los iones metálicos de manera tal que se alivien los efectos de las pérdidas irreversibles de los iones metálicos, entonces la capacidad específica y la densidad de capacidad volumétrica de la batería podrían incrementarse y podrían reducirse los costes de la batería.

La presente invención se refiere a un método para litificación de un ánodo a base de intercalación, una lámina no reactiva capaz de chaparse, o una película o una lámina que sean capaces de formar aleación, por lo cual la utilización de dicho ánodo litificado en una batería recargable o en una celda electroquímica del lugar a una capacidad incrementada de litio, disponible para reciclaje, una capacidad reversible mejorada durante carga y descarga. El litio adicional disponible también puede soportar el reciclaje de un material de cátodo que inicialmente no contiene litio. Tal como se ha mencionado antes, los ánodos compuestos de grafito o carbono o silicio o mezclas de silicio-carbono han sido litificados durante la primera etapa de carga en la operación de batería después de ensamblaje, con el litio viniendo del material de cátodo. En estos casos, el cátodo es el componente más pesado y más costoso en la batería. Una de las características deseadas en la tecnología de baterías de litio es reducir el peso de la batería que viene del material de cátodo excesivo, sin comprometer la eficiencia y el rendimiento de la batería.

En la figura 2 se divulga un procedimiento para fabricar un ánodo litificado que proporciona cantidades aumentadas de litio disponible para reciclaje, capacidad reversible mejorada durante carga y descarga de una batería recargable y, en consecuencia, una batería más ligera. Las placas de campo electrolíticas se mantienen a un voltaje necesario para establecer un campo entre el ánodo y la placa de campo y para litificar el ánodo, tal como para chapar o intercalar litio en una lámina, o en un sustrato u hoja de ánodo, o para formar una capa de SEI sobre el ánodo. Un voltaje típico de operación para esto es 4,1 V. Un electrodo de referencia apropiado, tal como una referencia no acuosa de Ag/AgNO_3 de Bioanalytical Systems, Inc., localizado cerca del electrodo negativo objetivo puede preferirse para monitorear las condiciones del ánodo. Es posible operar las placas de campo en cualquier modo de control de voltaje o de corriente. Con control de corriente, el potencial de operación completo puede obtenerse inmediatamente. Esta operación bajo control de corriente puede dar lugar a voltaje de operación inicial más bajo.

Este voltaje más bajo puede preferir reacciones colaterales secundarias, en lugar de la disociación de la sal de haluro de litio (por ejemplo, LiCl) y la intercalación resultante del material de ánodo. Operar bajo control de voltaje puede asegurar que el potencial de la placa de campo se ponga inmediatamente en un potencial suficiente para favorecer la disociación de la sal de haluro de litio (por ejemplo, 4,1 V para LiCl) y para minimizar reacciones colaterales secundarias. El control de corriente puede usarse de manera alternativa si el voltaje de operación subsiguiente permanece por encima del umbral de disociación de la sal de haluro de litio. Esto puede hacerse estableciendo una densidad de corriente inicial suficientemente alta (por ejemplo, $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$) que favorezca la disociación antes que las reacciones colaterales secundarias. Se aplica una corriente oxidante a la placa de campo, de modo que hay una necesidad de usar un material inerte o un óxido conductor. En una forma de realización, el material inerte que comprende la placa de campo se selecciona de carbono vídrioso, tantalio, oro, platino, plata y rodio. En una forma preferida de realización, el material inerte que comprende la placa de campo se selecciona de platino, oro o carbono. En una forma más preferida de realización, el material inerte que comprende la placa de

campo es carbono o carbono vidrioso. Las placas de campo también pueden estar compuestas de un material de base, tal como acero inoxidable, que se chapa con un material conductor inerte tal como oro, platino o carbón vidrioso. Las placas de campo se sumergen dentro del baño, con el ánodo pasando entre las placas de campo tal como se ilustra en las figuras 2 y 4. Las placas de campo pueden operarse como una sola entidad a un voltaje o una densidad de corriente, únicos controlados, o pueden implementarse múltiples placas que permiten un control independiente del voltaje o de la densidad de corriente en zonas múltiples. Esto se ilustra en las figuras 2 y 4.

El ánodo comprende normalmente un material anódico compatible que es cualquier material que funciona como un ánodo en una celda electrolítica. Tal como se describe en el presente documento, el término ánodo es equivalente a los términos electrodo negativo, lámina conductora, hoja de ánodo, sustrato de ánodo o lámina no reactiva, capaz de chapado. En una forma de realización, los ánodos son ánodos de intercalación de litio. Ejemplos de materiales que comprenden ánodos de intercalación de litio incluyen, pero no se limitan a carbono, grafito, óxido de estaño, silicio, óxido de silicio, aglutinante de difluoruro de polivinilideno (PVDF), y mezclas de los mismos. En otra forma de realización, los materiales de ánodo de intercalación de litio se seleccionan de grafito, coques, mesocarbonos, nanoalambres de carbono, fibras de carbono, nanopartículas de silicio u otros nanomateriales de metal y mezclas de los mismos. En otra forma de realización, los metales para la formación de aleaciones, tales como estaño o aluminio, pueden usarse para hospedar el metal de litio como resultado de la litificación. Se aplica una corriente reductora al ánodo para intercalar el litio. El ánodo es bañado en una solución que comprende un disolvente no acuoso y al menos una sal de litio disuelta. El término disolvente no acuoso es un disolvente orgánico de bajo peso molecular que se adiciona a un electrólito que sirve para el propósito de solvatar la sal de ion inorgánico.

Según la invención, el disolvente no acuoso es gamma-butirolactona. En otra forma de realización puede introducirse un aditivo para soportar la formación de SEI de alta calidad. El aditivo puede ser carbonato de vinilideno, carbonato de etileno o anhídrido carbónico. Para disolver CO_2 , este puede rociarse a la solución no acuosa para: aumentar la solubilidad de sal; aumentar la conductividad iónica; apoyar la formación de una capa de SEI de Li_2CO_3 o Li_2SO_3 ; y aumentar la eficiencia de litificación.

La figura 9 describe la eficiencia de intercalación reversible de litio a partir de una cantidad inicial de suministro de litio, medida en mAh. La cantidad perdida puede describirse como reacciones colaterales, tales como, pero no limitadas a, la formación de SEI.

El término sal de metal alcalino se refiere a una sal inorgánica que es adecuada para usar en un disolvente no acuoso. Según la invención, el catión de metal alcalino que comprende una sal de metal alcalino es Li^+ . Ejemplos de aniones de halógeno adecuados que comprenden una sal de metal alcalino son aquellos seleccionados de F^- , Cl^- , Br^- , I^- , y mezclas de los mismos. En una forma de realización, la sal de metal alcalino se selecciona de LiF , LiCl , LiBr , y mezclas de los mismos. En la forma preferida de realización, la sal de metal alcalino es el haluro LiCl .

Sales no costosas con productos gaseosos de descomposición pueden ser haluros tales como LiCl , LiBr , y LiF . LiCl y otras sales simples pueden ser difíciles de disolver o de ionizar en disolventes no acuosos. Los disolventes tales como carbonato de propileno (PC), carbonato de dimetilo (DMC), y acetonitrilo soportan cantidades de trazas de LiCl en solución sin el uso de un agente formador de complejos, tal como AlCl_3 . AlCl_3 y otros agentes formadores de complejo pueden ser difíciles de manejar con respecto al tratamiento de humedad y alta corrosividad. Adicionalmente, algunos disolventes que pueden disolverse sales de haluro, tales como DMSO o tetrahidrofurano (THF), no permiten la ionización completa de la sal, y/o atacan los polímeros de enlace en los materiales compuestos del ánodo. Se ha encontrado que la gamma-butirolactona facilitan la disolución y la ionización de las sales deseables de haluros de metal alcalino. Se combina la buena solubilidad de las sales de haluro de metal alcalino con la compatibilidad con TFE Teflonc, PVDF, caucho de butadieno y otros aglutinantes. El uso de las sales de haluro con productos gaseosos de descomposición, tales como LiCl , impide la producción de precipitados sólidos durante el procedimiento de litificación. Puesto que los productos del procedimiento de litificación son principalmente iones de litio y gas, hay pocos precipitados sólidos o compuestos intermedios que puedan acumularse en la solución del disolvente no acuoso. Se prefiere la remoción de gas disuelto de la solución de solvente no acuoso sobre los precipitados sólidos durante la operación continua a largo plazo de un sistema de producción.

La gamma-butirolactona también tiene una ventana electroquímica capaz, que incluye el potencial de litio cercano a -3 voltios vs. un electrodo de hidrógeno estándar (SHE). Es un electrólito capaz con alta permisividad y bajo punto de congelamiento, y puede disolver y ionizar hasta una concentración de 1 M de LiCl . Puede usarse una cantidad modesta de calor para alcanzar este valor. En una forma de realización, el calor para disolver y ionizar hasta una concentración de 1 M de LiCl se encuentra entre 30°C y 65°C . En una forma más preferida de realización, el calor se encuentra entre 38°C y 55°C . En la forma más preferida de realización, el calor es de 45°C . El tanque de litificación también puede tener una bomba de circulación interna y un colector de distribución a impedir la privación localizada de concentración de la sal.

Aquí se ha descubierto que un gas disuelto, tal como CO_2 , puede mejorar el procedimiento de litificación. Éste incrementa la solubilidad de la sal, la conductividad iónica del disolvente no acuoso y duplica la eficiencia de litificación. Puesto que el CO_2 no es costoso, se seca fácilmente, es químicamente seguro y es un gas potencial de bloqueo básico para una capa de SEI de alta calidad, se ha seleccionado como el gas disuelto preferido. CO_2

reacciona de manera preferente con trazas de H_2O y Li^+ durante el procedimiento de litificación para formar un material de SEI (Li_2O , Li_2CO_3 , etc.) estable, insoluble. Las figuras 8 y 10 ejemplifican la eficiencia de operación de las celdas de LiCoO_2 /grafito con y sin pre-litificación. El nivel de humedad en el tanque de litificación es conducido hacia abajo por el consumo de CO_2 y H_2O según este procedimiento, y se presta cuidado al control del nivel de humedad en el tanque entre aproximadamente 5 a 20 ppm (véase la figura 2). De esta manera, se produce continuamente la litificación del ánodo con un material de SEI de calidad.

El procedimiento de intercalación o de chapado para iones de litio (o generalmente litificación) a partir de la sal de LiCl de 1 M en disolvente de gamma-butirolactona ocurrirá a aproximadamente 4,1 V medidos entre la hoja del ánodo y el electrodo de referencia hasta una densidad de corriente reductora de 2 mA/cm^2 o más. A medida que las velocidades de intercalación aumentan demasiado, más allá de esta densidad de corriente, comienzan a tener lugar dendritas o chapado de litio que perjudican el desempeño final de la batería o de la celda electroquímica. Esto variará dependiendo de la porosidad del grafito, etc. Para controlar tanto las corrientes como los voltajes dependientes de manera exacta, puede ser necesario dividir la placa de campo en zonas, tal como se muestra en las figuras 2 y 4. Otros metales también pueden chaparse o intercalarse con este procedimiento que incluye sodio como un ejemplo. Tal como se ha mencionado antes, el subproducto del procedimiento de intercalación cuando se usa una sal de haluro de metal alcalino es un gas que se desarrolla en el contra-electrodo (placa de campo). En una forma preferida de realización, el gas que se desarrolla se selecciona de F_2 , Cl_2 , Br_2 , y mezclas de los mismos. En una forma más preferida de realización, el gas que se desarrolla es Cl_2 .

Antes de entrar al baño de litificación, el material del ánodo puede remojar previamente en una solución del electrolito, tal como se muestra en la figura 4. El remojo previo del material de ánodo asegurará una humectación completa del material antes de iniciar el procedimiento de litificación. Este baño de remojo previo puede contener un disolvente no acuoso con o sin sal de litio, con o sin un gas rociado, y con o sin un aditivo de promoción de SEI.

El desarrollo del gas en la placa de campo o en el contra-electrodo puede dar lugar a un gas que se desarrolla entrando en, y/o liberándose de, la solución del baño. Como resultado, se desea controlar el desarrollo de gas disuelto y liberado para impedir corrosión tal como, por ejemplo, en el caso hipotético de contaminación con trazas de agua que reaccionan con cloro gaseoso para formar HCl durante el desarrollo de cloro gaseoso. El ensamblaje del tanque puede configurarse para controlar la introducción de humedad al sistema usando una envoltura de gas seco en la parte superior del líquido. En una forma de realización, el gas seco (1-10 ppm de humedad) se selecciona de helio (He), neón (Ne), argón (Ar), criptón (Kr), xenón (Xe), hexafluoruro de azufre (SF_6), nitrógeno (N_2), aire seco, dióxido de carbono (CO_2) y mezclas de los mismos. En una forma preferida de realización, el gas seco se selecciona de nitrógeno, argón, dióxido de carbono, aire seco y mezclas de los mismos. El ingreso de la humedad también puede controlarse teniendo un túnel de entrada y salida de brecha larga y estrecha para la película del ánodo cuando se usa un gas seco a contra flujo para mitigar la entrada de aire al sistema.

Las figuras 2, 3, 4 y 7 ilustran un procedimiento y un aparato que controlan continuamente la humedad, gas, y pequeñas cantidades de compuestos orgánicos litificados durante un procedimiento continuo de litificación. El líquido se extrae del baño por medio de una serie de válvulas. El líquido puede entregarse en un modo de lotes a una unidad de reflujo, o puede circular continuamente por un bucle de acondicionamiento que incluye destilación u ósmosis inversa. La unidad de reflujo puede tomar lotes de material a través de un procedimiento de reflujo al vacío que retirará tanto el gas acumulado como también humedad del líquido. En una forma de realización, el gas acumulado se selecciona de F_2 , Cl_2 , Br_2 , y mezclas de los mismos. En una forma más preferida de realización, el gas acumulado es Cl_2 . El uso de acondicionamiento de reflujo, en lugar de un procedimiento de destilación puede impedir un cambio en la concentración de sal del fluido de trabajo lo cual daría lugar a una pérdida de contenido de sal por precipitación. Una vez el líquido del lote haya sido sometido a reflujo durante un periodo de tiempo designado, el líquido puede volver al baño con un contenido más bajo de humedad y de gas. El tamaño y la velocidad de la unidad de reflujo pueden corresponder a la velocidad de ingreso de humedad y a la velocidad de producción de gas para mantener el líquido del baño en óptimas condiciones. La velocidad de reflujo puede aumentar por el uso de múltiples lotes simultáneos y por el uso de equipo de reflujo de alta velocidad, tal como un evaporador giratorio y condiciones de alto vacío. El contenido de humedad del lote a reflujo normalmente se deteriora de una manera exponencial la velocidad de rotación puede ajustarse para un control óptimo de humedad con un ingreso mínimo de energía y mínimo costo de equipo.

La unidad de reflujo puede colocarse después de una unidad de dosificación de la sal. La unidad de dosificación de la sal puede usarse para sonar y mezclar la sal deseada a la solución de disolvente no acuoso. La temperatura de la unidad de dosificación puede mantenerse para maximizar la solubilidad de las sales de electrolito y puede también usarse la temperatura elevada como una etapa de precalentamiento para la unidad de reflujo. En una forma de realización, la unidad de dosificación mantiene una elevada temperatura de procedimiento entre 30°C y 65°C . En una forma más preferida de realización, la unidad de dosificación mantiene una elevada temperatura de procedimiento entre 38°C y 55°C . En la forma más preferida de realización, la unidad de dosificación mantiene una elevada temperatura de procedimiento de 45°C . El beneficio de dosificar la sal en una unidad de dosificación antes de la unidad de reflujo es que la sal no tiene que estar en un estado completamente seco. Retirar la humedad de una sal en fase sólida puede ser muy difícil. Sin embargo, una vez se disuelve una sal en una solución, el contenido de agua de la sal puede retirarse mediante el procedimiento de reflujo. Mantener la unidad de dosificación a una

temperatura elevada incrementa la solubilidad de la sal de litio en el disolvente no acuoso y asegura una disolución completa de la sal antes de la unidad de reflujo.

El bucle de acondicionamiento/reabastecimiento opera de un modo continuo y también puede usarse para retirar gases disueltos del líquido del baño mediante el uso de un contactador de membrana. El gas producido a partir del contactador de membrana y de la unidad de reflujo puede hacerse pasar por un lavador para capturar cualquier efluente, tal como cloro gaseoso, que se produzca por medio del procedimiento. En una forma de realización, los gases disueltos se seleccionan de F_2 , Cl_2 , Br_2 , y mezclas de los mismos. En una forma más preferida de realización, el gas disuelto es Cl_2 . El líquido del baño también puede ser emparejado frente al vacío o a un gas seco dentro del contactador de membrana para retirar gases no deseados. En una forma de realización, el gas seco se selecciona de helio (He), neón (Ne), argón (Ar), criptón (Kr), xenón (Xe), hexafluoruro de azufre (SF_6), nitrógeno (N_2), dióxido de carbono (CO_2), aire seco y mezclas de los mismos. En una forma preferida de realización, el gas seco se selecciona de nitrógeno, argón, dióxido de carbono, aire seco y mezclas de los mismos.

Puede usarse un calentador en línea para mantener una temperatura de tanque elevada para mantener condiciones de operación del baño que sean consistentes, incluso con variaciones en la temperatura de la instalación. Las temperaturas elevadas del tanque de litificación pueden ayudar en la formación de una capa de SEI de alta calidad. En una forma de realización, el calentador en línea mantiene una elevada temperatura del tanque entre 30 °C y 55 °C. En una forma más preferida de realización, el calentador en línea mantiene una elevada temperatura de tanque entre 30 °C y 45 °C. En la forma más preferida de realización, el calentador en línea mantiene una elevada temperatura de tanque de 40 °C.

Una unidad de filtro puede usarse para retirar cualquier contaminación acumulada en forma de partículas. La unidad de filtro puede localizarse en varios puntos en el bucle, incluyendo antes de la bomba y después de la unidad de dosificación de la sal. La unidad de filtro, tal como se divulga en el presente documento, puede usarse para retirar partículas del disolvente no acuoso en los casos cuando se usa una sal de litio que no es de haluro, tal como $LiNO_3$, de modo que se formó un precipitado en las placas de campo.

La sal de haluro de litio puede adicionarse al disolvente no acuoso usando la unidad de dosificación de sal. Un exceso de sal de litio sólido puede mantenerse dentro de la unidad de dosificación para mantener la concentración de sal de litio dentro del bucle y dentro del baño al mismo nivel (es decir, una solución saturada de aproximadamente 0,5 M a 1,0 M) por largos períodos de tiempo. La unidad de dosificación puede configurarse para evitar que la sal sólida entre al baño o a la unidad de reflujo. Dosificando la sal antes de la unidad de reflujo no hay necesidad de secar por separado la sal con su alta energía de enlazamiento de agua en su estado granulado. En una forma de realización, la sal de litio dentro de la unidad de dosificación de sal se selecciona de LiF , $LiCl$, $LiBr$, y mezclas de los mismos. En una forma preferida de realización, la sal de haluro de litio dentro de la unidad de dosificación de la sal es $LiCl$. Las sales disueltas de litio pueden conducirse a través del resto del bucle. La velocidad de bombeo de bucle de circulación fluida puede hacerse corresponder para mantener una concentración constante de sal de litio en el tanque. Para una velocidad dada de procedimiento de sustrato del ánodo, una velocidad correspondiente de circulación de bucle dosificar a la misma cantidad de sal de litio que consume el procedimiento de litificación. A medida que la velocidad de procedimiento del ánodo se incrementa o se disminuye, la velocidad de circulación de bucle puede modificarse para mantener un estado de equilibrio dentro del baño.

Dependiendo de las condiciones específicas del tanque, el fluido del baño puede tratarse usando un bucle de circulación, una unidad de reflujo o una unidad de destilación, tal como se muestra en las figuras 2 y 4. Un bucle de circulación puede dosificarse sal, retirar gases disueltos, contra la temperatura del baño y retirar contaminantes en forma de partículas. Una unidad de reflujo es efectiva para remover gases disueltos y para retirar contenido de humedad sin reducir el contenido de sal de la solución. Una unidad de destilación es efectiva para retirar gases disueltos, retirar contenido de humedad, retirar todo el contenido de sal y retirar compuestos orgánicos litificados. El rendimiento de la unidad de destilación puede retroalimentarse a una unidad de dosificación y de reflujo para restablecer el contenido de sal, si se requiere. El efluente de la unidad de destilación puede conectarse y tratarse para recuperar sal usada para reutilizar en el procedimiento de litificación. Por ejemplo, el disolvente DMC enjuaga todo menos la sal insoluble para que la sal pueda reintroducirse a la unidad de dosificación. Los bucles de recirculación, la unidad de reflujo y las unidades de destilación pueden compartirse por múltiples tanques que tienen diferentes requisitos de entrada y salida, como un medio para minimizar el tamaño y el coste del equipo.

Cuando el ánodo es litificado a la medida de la cantidad de pérdida cíclica irreversible y extendida, puede ensamblarse a una batería recargable o una celda electroquímica con una cantidad más pequeña de material de cátodo que lleva litio que la que se requeriría de otra manera, mejorando de esta forma la capacidad específica, la energía específica, la densidad de capacidad volumétrica y la densidad de energía volumétrica de la celda, mientras se reducen sus costes.

Cuando el ánodo es litificado en la medida de la cantidad de pérdida irreversible y extendida, así como la cantidad de reciclaje pretendida, puede ensamblarse a una batería o a una celda electroquímica con un material de cátodo que inicialmente no contiene litio. Este tipo de material de cátodo puede ser mucho menos costoso que los materiales de cátodo que contienen litio y los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, MnO_2 , V_2O_5 y polianilina. El

coste de la batería o de la celda producida con este método será más bajo debido al coste más bajo de la sal de litio que sirve de materia prima.

Por lo tanto, las limitaciones previas que había para la producción de bajo coste de baterías y celdas electroquímicas de ion de litio más eficientes se ven superadas por los procedimientos nuevos descritos en el presente documento. Los materiales y los procedimientos de la presente invención se entenderán mejor en conexión con los siguientes ejemplos que están destinados a ser una ilustración solamente y no limitan el alcance de la invención.

EJEMPLOS

El siguiente es un ejemplo detallado de una preparación y tratamiento de un ánodo. Se limpió una lámina de cobre de 25 micras de grosor con alcohol isopropílico y paños Kimberly-Clark Kimwipes para retirar el aceite y residuos y luego se secó al aire. Fue preparada una solución adicionando 2,1 g de PVDF con un peso de 1.000.000 en polvo de Arkema Fluoropolymers Div. a 95 ml de disolvente NMP seco de Aldrich Chemical. La solución fue mezclada con una barra para revolver durante una noche para disolver completamente el material de PVDF. La solución se mantuvo en la oscuridad para impedir que reaccionara el disolvente sensible a la luz. Luego se adicionaron 33,9 ml de esta solución de PVDF a 15 g de grafito de Conoco Philips CPreme G5 y 0,33 g de negro de acetileno y se agitó durante 2 horas en un molino de bolas a 600 rpm sin mezclar bolas. La suspensión resultante fue moldeada en lámina de cobre usando una placa mantenida al vacío con capacidad de calentamiento. El grosor de grafito terminados después de moldear y secar a 120 °C fue de aproximadamente 100 micras o 14 mg/cm². La hoja del ánodo fue luego troquelada en discos de 15 mm de diámetro y luego prensada a aproximadamente 3000 psi y 120°C para usar en un ensamblaje de celda de botón 2032. Los discos del ánodo de cobre/grafito fueron horneados al vacío a 125 °C y aproximadamente a 1 mTorr en un horno al vacío modelo 5851 de National Appliance Company durante al menos 12 horas.

Los discos del ánodo fueron transferidos luego a una bolsa de guantes de aire seco de Terra Universal con un aire de un punto de rocío de -65°C suministrado por medio de aire seco comprimido que se ha hecho pasar a través de un secador regenerador de dos etapas de Kaeser. Los discos del ánodo fueron impregnados luego al vacío con un disolvente de GBL con una concentración de 0,5 M de la solución de sal de LiCl. Esta solución de electrolito había sido preparada calentando a 90 °C y luego sometiendo a reflujo al vacío de aproximadamente 1 mTorr durante 6 horas para disminuir la humedad a aproximadamente 10 ppm. Se permitió que los discos de ánodo fueran remojados durante una media hora en condiciones de vacío, una media hora en condiciones de presión atmosférica y una media hora en el mismo recipiente para litificación antes de hacer pasar cualquier corriente. El recipiente de litificación incluía un burbujeo constante de CO₂ gaseoso para lograr un nivel de saturación y una temperatura de 30 °C. Los conductores de prueba de un probador de batería de Maccor 4300 fueron conectados a la muestra del ánodo (operación en rojo) y el electrodo de carbono vidrioso (contador negro). El voltaje del electrodo de operación se monitorea por medio de un electrodo de Ag/AgNO₃ no acuoso. Fue aplicada una corriente reductora de 2 mA/cm² al ánodo de grafito hasta lograr un total de 1 mAhr/cm². El disco de ánodo previamente litificado fue enjuagado luego en GBL destilado puro y fue secado al vacío. Los discos de ánodo fueron ensamblados luego frente a discos de cátodo de LiFePO₄ o de LiCoO₂ de 12 mm de diámetro. El separador usado fue Celguard 2400, y fue usado alrededor de 0,2 ml de electrolito en el ensamblaje. El electrolito fue EC:DMC:DEC de 1:1:1 con sal LiPF₆ de 1M y VC al 1% con niveles de humedad de aproximadamente 10 ppm. Fue aplicado un vacío a la celda ensamblada para retirar burbujas antes de corruar en la herramienta de engaste MTI modelo MT-160D. Los ensayos eléctricos subsiguientes se llevaron a cabo luego en la unidad probadora de batería usando un retraso de 12 horas, dos ciclos de formación de aproximadamente C/12 al menos 3,7 voltios, ciclos de carga/descarga de aproximadamente C/3 y etapas de reposo de 20 minutos entre estos. Todas las pruebas de batería se llevaron a cabo en una cámara ambiental hecha en casa, controlada a 26 °C.

Un probador de batería Maccor modelo 4300 fue usado para ensayar las celdas de botón de tamaño CR2032 ensambladas con ánodos de grafito CPreme, cátodos de LiFePO₄ o LiCoO₂, y separadores Celguard 2400. Fueron usadas soluciones de electrolito que contienen una mezcla de EC:DMC:DEC de 1:1:1 con una concentración de 1 molar de la sal LiPF₆ y VC al 1%. Tanto ánodos como cátodos fueron moldeados con aglutinantes de PVDF. Los primeros ciclos de carga y descarga, llamados con frecuencia los ciclos de formación, se realizaron a una velocidad de corriente de aproximadamente C/12. Las figuras 5 y 6 ilustran la primera pérdida irreversible de ciclo usando ánodos de grafito previamente litificados y no previamente litificados montados contra cátodos de LiFePO₄. La capacidad de carga inicial absoluta de las dos muestras es diferente debido a la variación superflua del empaquetamiento. Sin embargo, las pérdidas irreversibles son representativas de los procedimientos descritos. En la figura 5, la capacidad reversible de la celda de botón es de 56%. En la figura 6, la capacidad reversible de la celda de botón cuando corresponde a un ánodo previamente litificado es de 98%. La figura 8 muestra LiCoO₂/grafito típico vs. un LiCoO₂/grafito previamente litificado, pero una muestra por lo demás idéntica, ensayada en un intervalo extendido de ciclos de carga y descarga aproximadamente una velocidad de C/3. Los resultados indican que hay un beneficio de larga duración para la celda de la batería debido a litificación previa usando los procedimientos descritos. La figura 11 muestra la efectividad de la capa de SEI que se forma durante el procedimiento de litificación previa, comparando la retención de capacidad de la celda con ánodo previamente litificado con una celda de control, y ambas celdas se someten a un calor de 50 °C durante 48 horas como una forma de ensayo de envejecimiento acelerado.

Las velocidades razonables de litificación también han sido logradas con LiNO_3 . Cuando se emparejaron los ánodos previamente litificados que usan LiNO_3 , cátodos de LiFePO_4 , no obstante, resultó un mal reciclaje posiblemente debido a un subproducto no identificado. Este problema puede resolverse por medio de un procedimiento de remoción ligeramente más complicado, tal como un enjuague adicional del ánodo.

5 Mientras que se ha ilustrado y descrito lo que en el momento presente se considera la forma preferida de realización de la presente invención, aquellos expertos en la técnica entenderán que pueden hacerse diversos cambios y modificaciones y pueden sustituirse equivalentes para elementos de los mismos sin apartarse del alcance verdadero de la invención, tal como se reivindica.

10 Por lo tanto, se pretende que esta invención no se limite a la forma particular de realización divulgada, sino que la invención incluya todas las formas de realización que caen dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para litificación de un ánodo que comprende las etapas de:
 - (a) proporcionar un ánodo;
 - (b) proporcionar un baño que comprende gamma-butirolactona, una sal de haluro de litio disuelta y dióxido de carbono disuelto, en cuyo caso dicho baño se pone en contacto con el ánodo y una cubierta de gas seco cubre dicho baño;
 - (c) suministrar una placa de campo electrolítica que comprende un material conductor inerte, donde dicha placa de campo establece un campo entre el ánodo y la placa de campo; y
 - (d) aplicar una corriente reductora al ánodo y una corriente oxidante a la placa de campo, en cuyo caso los iones de litio del baño litifican el ánodo.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual el material activo del ánodo se selecciona de carbono, coque, grafito, estaño, óxido de estaño, silicio, óxido de silicio, aluminio, metales activos con litio, materiales para formar aleaciones de metal, y mezclas de los mismos.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual la sal de haluro de litio disuelta es LiCl.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual la placa de campo electrolítica se selecciona de platino, oro, carbón vidrioso y grafito.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de ensamblar una batería recargable con el ánodo litificado.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además el paso de ensamblar una celda electroquímica con el ánodo litificado, en el cual el ánodo litificado se usa para proporcionar el litio necesitado para reciclar cuando se empareja con un cátodo que inicialmente no contiene litio.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual el gas que se desarrolla y se genera en la placa de campo es capturado por una unidad de reflujo.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de calentar el baño a una temperatura entre 30 °C y 65 °C, usando uno o más calentadores en línea.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el cual dicha temperatura es de 40°C.
10. El procedimiento como en la reivindicación 1, que comprende además la etapa de enjuagar el ánodo en un solvente en un baño separado de inmersión.
11. Un procedimiento como en la reivindicación 1, que comprende además la etapa de recuperar periódicamente la sal de haluro de litio mediante destilación de la gamma-butirolactona utilizada y enjuagando a continuación la sal de haluro de litio en un fluido que no genera solvatos.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual el ánodo es litificado en un procedimiento continuo.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el cual la velocidad de dicho procedimiento continuo puede aumentarse o disminuirse, en cuyo caso la velocidad de litificación continua del ánodo puede incrementarse o reducirse o en cuyo caso la velocidad de circulación de bucle puede incrementarse o reducirse.
14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual el baño comprende además un aditivo para facilitar la formación de SEI.
15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el cual el aditivo es carbonato de vinileno.

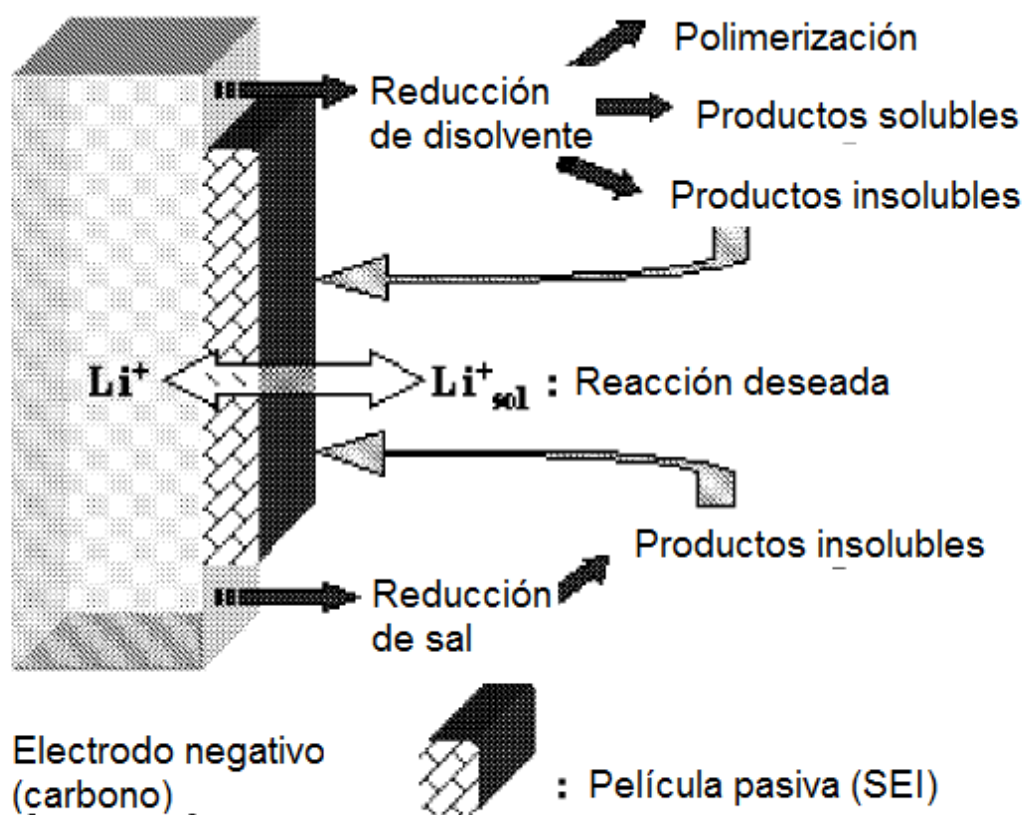


FIG. 1

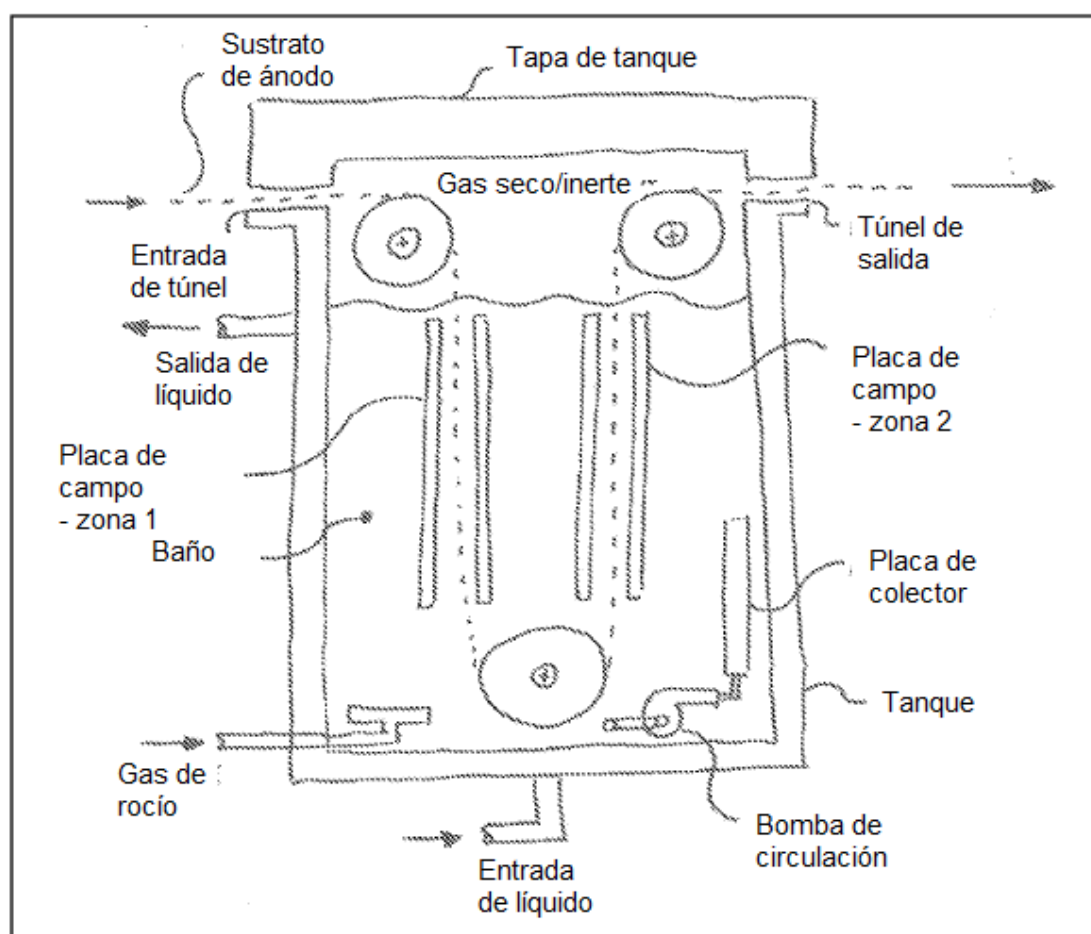


FIG. 2

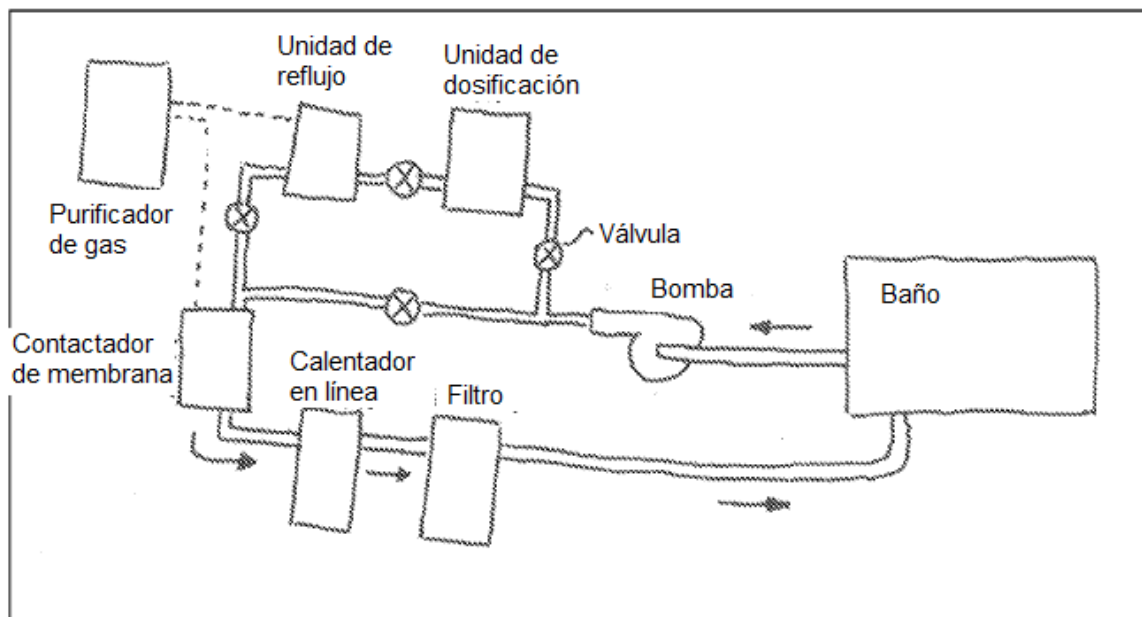


FIG. 3

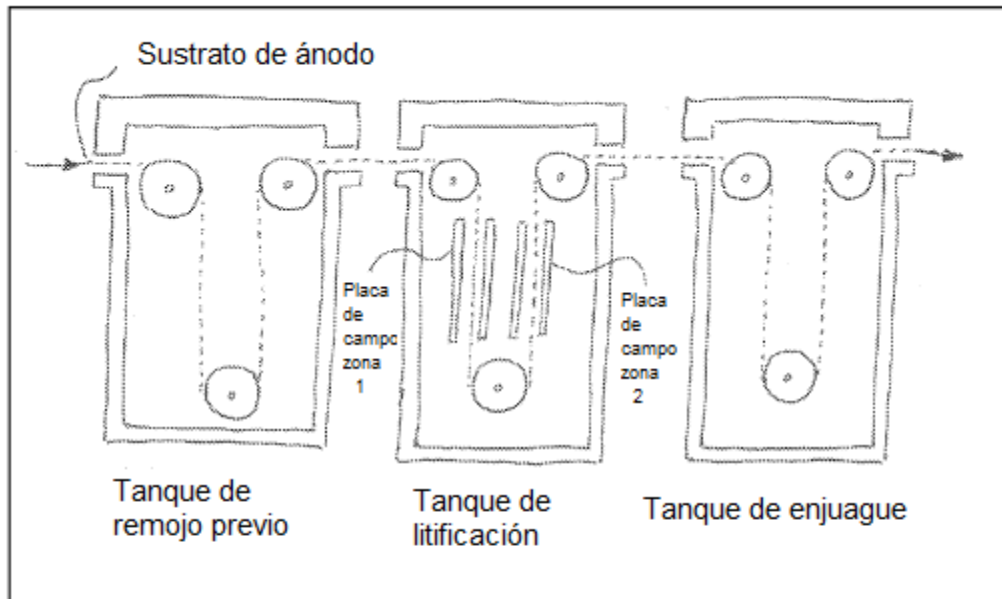


FIG. 4

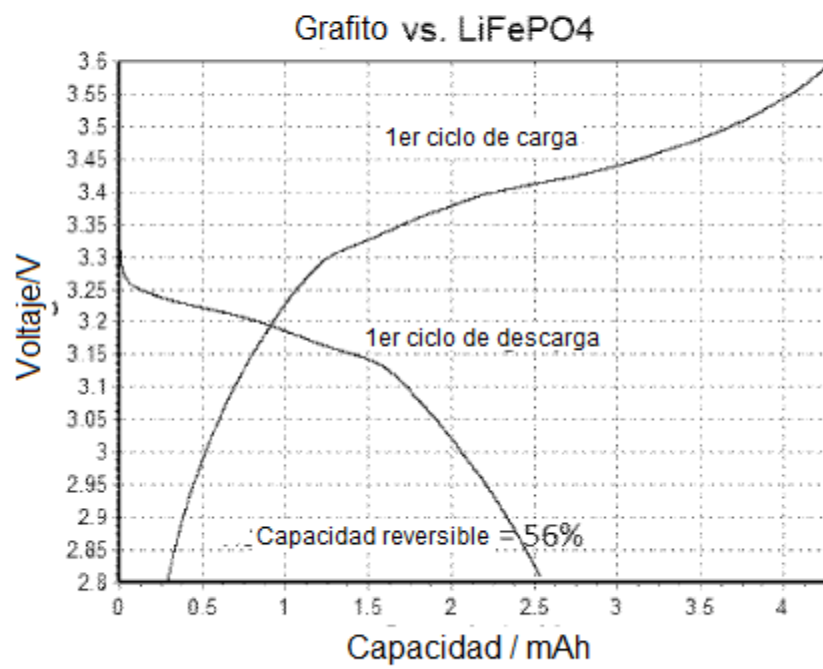


FIG. 5

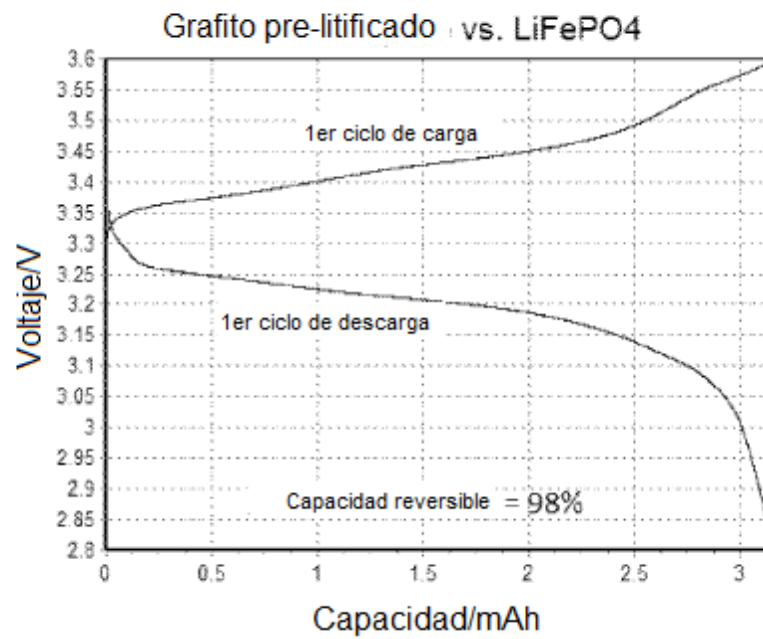


FIG. 6

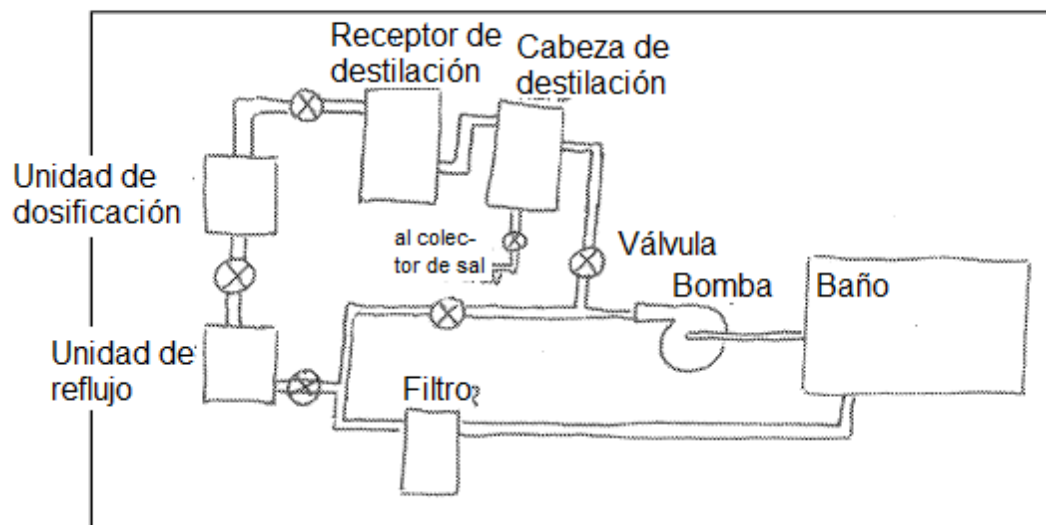


FIG. 7

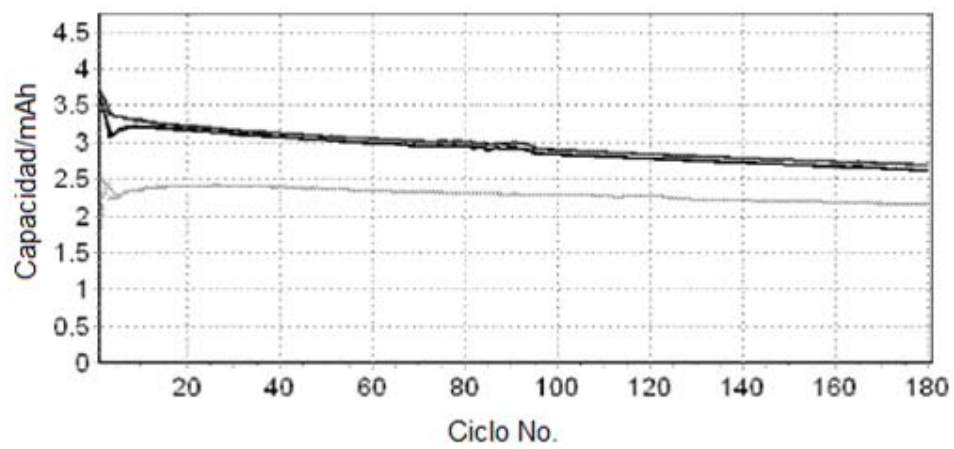


FIG. 8

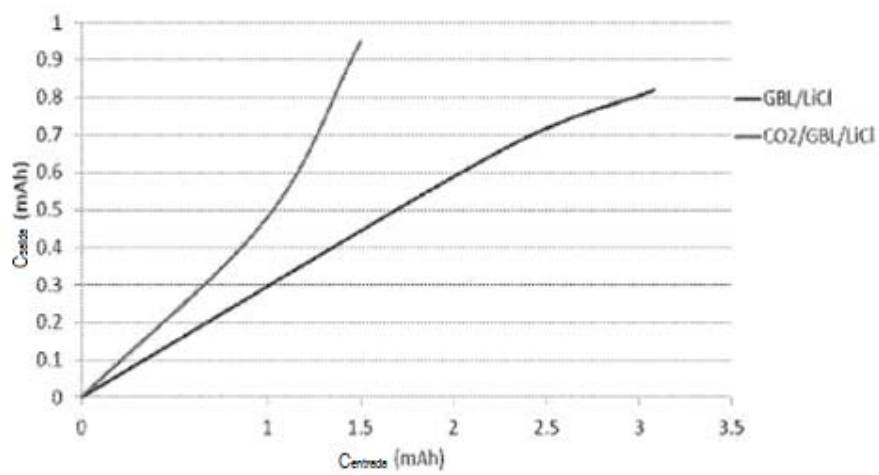


FIG. 9

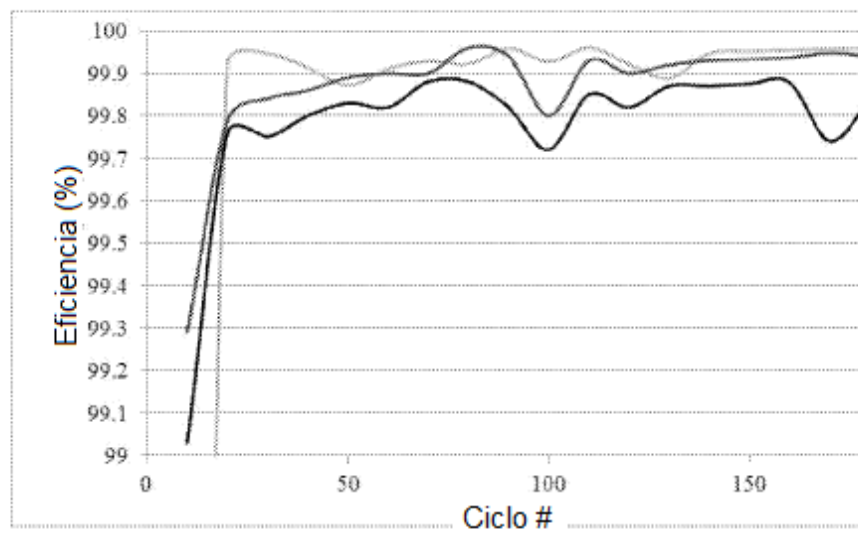


FIG. 10

