

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 122**

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

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2012 E 17208143 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3358046**

54 Título: **Método para litiar 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:

19.03.2020

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

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 749 122 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 litiar ánodos

5 Antecedentes de la invención

En el campo de las baterías recargables o células electroquímicas donde los iones metálicos se transportan entre el cátodo y el ánodo a voltajes variables, la fuente inicial de iones metálicos (por lo general metal alcalino) es normalmente el material del cátodo. Un ejemplo de dichos iones metálicos incluye litio.

10 Durante el ciclo inicial de una batería recargable de iones de litio, se forman películas de pasivación sobre el ánodo y el cátodo, pero en particular sobre el electrodo negativo. Como se muestra en la Figura 1, pueden tener lugar varias reacciones a medida que se forma esta película sobre el electrodo negativo, incluyendo la reducción de disolventes, la reducción de sales, la formación de productos insolubles y la polimerización. La película de pasivación con frecuencia se denomina capa de ISE (interfase sólida de electrolitos), cuya formación da como resultado la pérdida de iones metálicos a través de una reacción irreversible, así como una pérdida significativa en la capacidad de la batería. Con mucha frecuencia, las baterías de iones de litio se describen como que tienen una pérdida inicial irreversible del 10 al 30 %. Un segundo tipo de pérdida irreversible de iones metálicos (por ejemplo, litio+) se debe a reacciones secundarias que se producen durante el "transporte" de iones metálicos durante cada ciclo de carga y descarga adicional de la batería de iones metálicos. Un tercer tipo de pérdida irreversible está representado por una formación de capa de pasivación catódica compuesta por sales de litio solubles e insolubles.

25 Se toman precauciones para limitar todo tipo de pérdidas irreversibles (ISE, capa de pasivación catódica y reacciones secundarias durante un ciclo largo). Sería ventajoso, sin embargo, si se pudiera proporcionar una fuente para compensar el exceso de requerimiento de iones metálicos, en una cantidad necesaria para soportar una vida útil prolongada. En la mayoría de los sistemas comerciales de baterías de iones metálicos, esta reserva es proporcionada por el cátodo y, por tanto, el cátodo debe dimensionarse necesariamente para que tenga un tamaño de aproximadamente el 135 al 150 % de la capacidad de descarga especificada de la batería, aumentando de este modo el peso total de la batería. Una vez que se completa la pérdida irreversible de iones metálicos relacionada con la formación de la ISE y la capa de pasivación del cátodo, hasta el 30 % del material donador de metal del cátodo se ha convertido en "peso muerto" o material no operativo. Son ejemplos de estos materiales del cátodo pesados y caros LiFePO_4 , LiMn_2O_4 etc.

35 Ha habido intentos de suministrar litio metal al ánodo durante la construcción del ánodo. Por ejemplo, FMC Corporation (Filadelfia, PA) ha desarrollado una fuente de litio estabilizado denominada polvo de litio metal estabilizado o PLME (Patente de los EE.UU. N.º 8.021.496). Este material puede mezclarse con carbono antes de una etapa de activación, tal como la trituración o la disolución mediante el electrolito (Patente de los EE.UU. N.º 7.276.314). Sin embargo, el PLME es una fuente de litio muy cara en comparación con los materiales donadores de cátodo comunes y puede ser difícil de distribuir de manera uniforme.

40 Otro ejemplo de suministro de metal al ánodo se encuentra en las baterías de Li/polímero, donde el Li metal se coloca en un colector de corriente para formar un ánodo que contiene toda la sobrecapacidad requerida. La eficacia culombiana de este enfoque, sin embargo, es baja en comparación con el enfoque de gel a base de ánodo de grafito o batería de electrolito líquido. Además, si bien la capacidad específica es la más alta posible, el coste de la lámina de litio metal es bastante alto y las velocidades de descarga de los electrolitos poliméricos sólidos necesarios son bajas.

50 Otros han intentado aumentar la cantidad de metal alcalino que está disponible durante la carga/descarga de una célula electroquímica mediante un proceso denominado prelitación, primera carga o precarga, en el que se forma una película de pasivación química o electroquímicamente sobre el ánodo antes del ensamblaje final de la batería (documentos US5595837; US5753388; US5759715; US5436093; y US5721067). En los casos en que se realizó la prelitación electroquímica, se empleó un electrodo que contenía litio (que con mucha frecuencia consistía en litio metal elemental) o una lámina de litio como fuente de litio. Un proceso alternativo que evita la formación de una película de pasivación y, por tanto, la necesidad de usar prelitación, se desvela en la Patente de los EE.UU. N.º 5.069.683.

55 El documento US 2011/195293 se refiere a un proceso continuo o semicontinuo para producir un polímero conductor en un electrodo de metal no noble.

Sumario de la invención

60 La presente invención se define por la reivindicación 1 adjunta y se relaciona con el descubrimiento de un proceso para litiar ánodos mejorado sobre procesos comerciales conocidos. Los nuevos procesos superan los problemas de la técnica anterior proporcionando un buen proceso electroquímico que es de rodillo a rodillo compatible con los métodos de ensamblaje actuales, pueden usar sales de bajo coste que llevan Li con una eficiencia de buena a excelente, en particular cuando se usan en combinación con disolventes no acuosos que no reaccionan con el ánodo durante la litación. Los disolventes no acuosos preferidos disuelven y no ionizan las sales de litio, se ajustan a la ventana electroquímica deseada o son sustancialmente inertes al material aglutinante anódico. Los disolventes

preferidos poseen un punto de ebullición distante al del agua. Se prefiere un disolvente o condición de disolvente que cumpla con todos los criterios, incluyendo la solubilidad de la sal, la conductividad iónica, la ventana electroquímica y la facilidad de separación del agua.

5 Aunque pueden usarse varias sales que llevan litio en la electrólisis, solo las menos caras tales como LiCl, LiBr, LiF, como ejemplos no limitantes, se prefieren para la producción de bajo coste. Hasta ahora, no ha habido ningún proceso que permita que este tipo de sales se utilicen como materia prima en la producción de ánodos de batería. Hasta ahora, un 30 % de eficiencia habría sido el límite usando disolventes no acuosos, lo que haría demasiado cara la producción. No se ha descubierto un proceso de refinamiento satisfactorio que produzca soluciones de sal/disolvente puro de baja
10 humedad. Los compuestos formados por reacciones secundarias con el tiempo interferirán con la formación de una capa de ISE satisfactoria; solo es deseable el material de ISE insoluble (por lo general formado en la célula de batería completa), mientras que estos subproductos de electrólisis típicos no lo son. Hasta ahora, no se ha descubierto un proceso de refinamiento continuo, lo que hace que sea poco práctico prelitariar baterías o ánodos de células electroquímicas usando sal como materia prima. Con el fin de eliminar las limitaciones mencionadas y crear un ánodo prelitado de bajo coste, se desvela ahora un nuevo proceso.

Para los fines del presente análisis, la litiación es la introducción electroquímica de litio dentro de y/o sobre un material (preferentemente un ánodo) e incluye: transportar electroquímicamente iones de litio dentro de un material anódico como en la intercalación; transportar electroquímicamente iones de litio sobre una superficie del colector de corriente del ánodo como en el chapado; transportar electroquímicamente iones de litio dentro de una aleación de un metal anódico como en la aleación; y/o transportar electroquímicamente iones de litio dentro de una capa superficial del ánodo, por ejemplo, una capa de ISE. El chapado se refiere a formar una capa de átomos sobre la superficie inmediata de un sustrato, por lo general un metal a través de un proceso electrolítico. La aleación se refiere a un proceso de chapado en el que los átomos de litio terminan en una mezcla homogénea dentro del sustrato hospedador, tal como
20 con aluminio o estaño. La intercalación se refiere a un proceso en el que los iones de litio se insertan entre planos de un material hospedador anódico, tal como carbono o silicio. En algunos casos dentro de la descripción, litiación, intercalación, chapado de litio o aleación se usan indistintamente. En cada caso donde la litiación con sal se analiza a continuación, se entiende que la litiación con una sal de haluro de litio cae dentro del alcance de la invención como se reivindica en las reivindicaciones adjuntas.

Mediante litiación del ánodo antes del ensamblaje de la batería, hay presente un excedente de litio que puede soportar una vida de ciclos más prolongada, pérdidas iniciales debido a la formación de ISE, pérdidas de iones de metales alcalinos relacionadas con el cátodo y/o necesidades de ciclo de materiales catódicos sin metales alcalinos. El método de litiación puede implementarse de forma continua o discontinua. En una realización, un material de intercalación de metales, tal como carbono, grafito, óxido de estaño y silicio, se aplica como recubrimiento sobre un colector de corriente de un material conductor tal como cobre, aluminio recubierto o fibra de carbono, formando el ánodo basado en intercalación. Un baño que contiene gamma butirrolactona (GBL) y, al menos, una sal de haluro de litio disuelta, tal como, pero sin limitación, LiCl, entra en contacto con el ánodo. Puede añadirse un gas rociado tal como CO₂ o SO₂ al baño de litiación con el fin de: aumentar la solubilidad de la sal de litio; aumentar la conductividad iónica; mejorar la
35 calidad de la capa de ISE; y/o aumentar la eficiencia de litiación como se ha descubierto. Se proporcionan placas de campo electrolíticas. Se aplica una corriente reductora al ánodo de manera que se litie. En la placa de campo, existe una corriente oxidante, por lo que existe la necesidad de usar un material inerte tal como platino o carbono. En otra realización preferida, el subproducto del proceso de litiación se limita a un gas de desprendimiento en el contraelectrodo (placa de campo). El complemento completo de iones de litio se proporciona de esta manera. En otra realización, un colector de corriente no interactivo de litio puede chaparse usando este método. En otra realización, una lámina o recubrimiento de metal de aleación puede litiarse mediante este método.

Después de la litiación, puede ser deseable reducir la cantidad de sal o disolvente de litiación restante en el ánodo. Puede realizarse una etapa adicional que comprende un aclarado con un disolvente (tal como GBL o DMC) pero sin el contenido de sal para reducir el contenido de sal restante en el ánodo litiado. Como alternativa, puede usarse un par de rodillos para retirar el exceso de fluidos de la superficie del ánodo a medida que sale del tanque de litiación. Como alternativa, el ánodo procesado y aclarado puede secarse al vacío, retirando de este modo el disolvente restante, lo que lo hace susceptible de almacenamiento a largo plazo y compatible con el uso posterior en un proceso normal de ensamblaje de baterías.

La invención proporciona un método para la litiación de un ánodo, preferentemente, en un proceso continuo, que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar un ánodo;
- 60 (b) proporcionar un baño que comprende un disolvente no acuoso gamma-butirolactona y al menos una sal de haluro de litio disuelta, tal como cloruro de litio, en el que dicho baño entra en contacto con el ánodo, preferentemente en un proceso continuo, y en el que un gas seco protege dicho baño;
- (c) proporcionar una placa de campo electrolítica que comprende un material conductor inerte en el que dicha placa de campo establece un campo entre el ánodo y la placa de campo; y
- 65 (d) aplicar una corriente reductora al ánodo y una corriente oxidante a la placa de campo, en el que los iones metálicos del baño litan el ánodo.

La invención también desvela un método para litiar un ánodo en un proceso continuo, en el que el ánodo litiado proporciona la capacidad irreversible reducida para la célula completa o proporciona la cantidad total de litio necesaria para hacer funcionar un material catódico que no contiene litio metal, que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar un ánodo que comprende un material activo de litio o un sustrato inactivo que puede chaparse;
- (b) proporcionar un baño que comprende gamma-butilolactona y al menos una sal de haluro de litio disuelta, en el que dicho baño entra en contacto con el ánodo en un proceso continuo y en el que un gas seco protege dicho disolvente no acuoso y al menos una sal de haluro de litio disuelta;
- (c) proporcionar una placa de campo electrolítica, que comprende un material conductor inerte en el que dicha placa de campo establece un campo entre el ánodo y la placa de campo;
- (d) aplicar una corriente reductora al ánodo, en el que los iones metálicos litiarán el ánodo en un proceso continuo;
- (e) aplicar una corriente oxidante a la placa de campo; y
- (f) recoger un gas de desprendimiento o subproducto generado en la placa de campo.

En una realización, el material anódico se selecciona entre carbono, coque, grafito, estaño, óxido de estaño, silicio, óxido de silicio, aluminio, metales activos con litio, materiales metálicos de aleación y mezclas de los mismos, en el que dicho material anódico se aplica como recubrimiento sobre un colector de corriente de un material conductor seleccionado entre cobre y fibra de carbono.

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

En otra realización más, el disolvente no acuoso contiene un aditivo que facilita la formación de una capa ISE de alta calidad. Por ejemplo, podría añadirse VC, EC o anhídrido maleico al disolvente no acuoso.

En otra realización más, se incorpora un gas rociado tal como CO₂ o SO₂ en el baño de litio con el fin de: aumentar la solubilidad de la sal, aumentar la conductividad iónica, soportar una ISE de buena calidad en forma de Li₂CO₃ o Li₂SO₃ y aumentar la eficiencia de la intercalación. El gas rociado se burbujea para crear una saturación de presión hasta atmosférica. Los niveles más altos de saturación también son beneficiosos, pero este nivel de saturación de gas es suficiente para aumentar la eficiencia de la litiación. Se prefiere el CO₂ debido a su menor coste y menor toxicidad. Las muestras de ánodos de grafito se prelitiaron a 1 mAhr/cm² en el método descrito pero con y sin saturación de CO₂ en baño. Los ánodos resultantes se deslitiaron contra un contraelectrodo de litio metal en un vaso de precipitados de cuarzo a +1 voltio por encima del litio metal para determinar el contenido de litio reversible. En todos los casos, la cantidad de litio reversible fue mayor en los ejemplos de CO₂ que en aquellos sin CO₂. La Figura 9 muestra la mejora del proceso de litiación cuando se rocía CO₂ en el tanque del proceso de litiación. Esto representa una mejora significativa para cualquier aplicación comercial de prelitiación.

En cada caso donde se analiza/se ha analizado litio, sales de litio y/o litiación a continuación/anteriormente, se entiende que pueden usarse otros metales alcalinos y sales alcalinas.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1: Caracterización de la capa de ISE sobre el electrodo negativo de carbono (ánodo).

Figura 2: Diseño del tanque de litio.

Figura 3: Diseño del sistema de litiación con un sistema de acondicionamiento de disolventes y un sistema de reposición de sal.

Figura 4: Diseño de litiación de tanque múltiple.

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

Figura 6: Primera carga y descarga de un ánodo prelitiado frente a un cátodo de LiFePO₄.

Figura 7: Diseño de sistema de litiación con un sistema de acondicionamiento de disolventes, un sistema de destilación de disolventes y un sistema de reposición de sal.

Figura 8: Comparación de la capacidad de la célula de control de LiCoO₂/grafito frente a célula de botón prelitiada.

Figura 9: Eficiencia de intercalación de litio con CO₂ y sin CO₂.

Figura 10: Eficiencia culómbica de las células de muestra prelitiadas y de control.

Figura 11: Resultados comparativos del ensayo de calor de las células de muestra prelitiadas y de control.

Los anteriores y otros objetos, características y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción más particular de las realizaciones preferidas de la invención, como se ilustra en los dibujos adjuntos en los que caracteres con la misma referencia se refieren a las mismas partes a lo largo de las diversas vistas. Los dibujos no son necesariamente a escala, en su lugar, se pone énfasis en ilustrar los principios de la invención.

Descripción detallada de la invención

Se litián ánodos compuestos de óxidos metálicos o aleaciones metálicas o grafito o carbono o silicio o mezclas de silicio/carbono, tales como ánodos compuestos de grafito o carbono, durante la primera etapa de carga en el

funcionamiento de la batería después del ensamblaje, proviniendo el litio del material catódico. En estos casos, el cátodo es el componente más pesado y más caro de la batería. Por tanto, sería deseable y de importancia comercial reducir el peso del cátodo, con una pérdida mínima de la eficiencia y el rendimiento de la batería. Si el peso muerto resultado de la formación de ISE y capa de pasivación del cátodo pudiera eliminarse suministrando los iones metálicos de manera que se alivien los efectos de las pérdidas irreversibles de los iones metálicos, entonces la densidad de la capacidad volumétrica y la capacidad específica de la batería podrían aumentarse y el coste de la batería podría reducirse.

La presente invención se refiere a un método para la litación de un ánodo basado en intercalación, una lámina susceptible de recubrimiento no reactiva o una película o lámina susceptible de aleación por lo que la utilización de dicho ánodo litiado en una batería recargable o célula electroquímica da como resultado una cantidad aumentada de litio disponible para ciclos y una capacidad reversible mejorada durante la carga y la descarga. El litio adicional disponible también puede soportar los ciclos de un material catódico que inicialmente no contiene litio. Como se ha mencionado anteriormente, se han litiado ánodos compuestos de grafito o carbono o silicio o mezclas de silicio-carbono durante la primera etapa de carga en el funcionamiento de la batería después del ensamblaje, proviniendo el litio del material catódico. En estos casos, el cátodo es el componente más pesado y más caro de la batería. Una de las características deseadas en la tecnología de baterías de litio es reducir el peso de la batería proveniente del exceso de material catódico, sin comprometer la eficiencia y el rendimiento de la batería.

Un método para fabricar un ánodo litiado que proporciona cantidades aumentadas de litio disponible para los ciclos, una capacidad reversible mejorada durante la carga y descarga de una batería recargable y, por consiguiente, una batería más ligera, se desvela en la Figura 2. Las placas de campo electrolíticas se mantienen al voltaje necesario para establecer un campo entre el ánodo y la placa de campo y para litiar el ánodo, tal como para chapar o intercalar litio en una lámina, o en un sustrato o lámina de ánodo, o para formar una capa de ISE sobre el ánodo. Un voltaje de funcionamiento típico para esto es 4,1 V. Puede preferirse un electrodo de referencia apropiado, tal como una referencia no acuosa de Ag/AgNO₃ de Bioanalytical Systems, Inc., ubicado cerca del electrodo negativo objetivo, para controlar las condiciones del ánodo. Es posible hacer funcionar las placas de campo en modo de control de voltaje o de corriente. Con el control de corriente, es posible que no se obtenga el potencial operativo completo de inmediato. Este funcionamiento con control de corriente puede dar como resultado voltajes iniciales de operación más bajos. 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 catódico. El funcionamiento con control de voltaje puede garantizar que el potencial de la placa de campo se establezca inmediatamente a un potencial suficiente para favorecer la disociación de la sal de haluro de litio (por ejemplo, 4,1 voltios para LiCl) y para minimizar las reacciones colaterales secundarias. El control de corriente puede usarse como alternativa si el voltaje de funcionamiento posterior permanece por encima del umbral de disociación de sal de haluro de litio. Esto puede hacerse estableciendo una densidad de corriente inicial suficientemente alta (por ejemplo, 2 mA/cm²) que favorezca la disociación en lugar de las reacciones colaterales secundarias. Se aplica una corriente oxidante en la placa de campo, por lo que es necesario usar un material inerte o un óxido conductor. En una realización, el material inerte que comprende la placa de campo se selecciona entre carbono vídrioso, tantalio, oro, platino, plata y rodio. En una realización preferida, el material inerte que comprende la placa de campo se selecciona entre platino, oro o carbono. En una realización más preferida, el material inerte que comprende la placa de campo es carbono o carbono vítreo. Las placas de campo también pueden estar compuestas por un material base tal como acero inoxidable que está chapado con un material conductor inerte tal como oro, platino o carbono vítreo. Las placas de campo se sumergen dentro del baño, con el ánodo pasando entre las placas de campo como se ilustra en las Figuras 2 y 4. Las placas de campo pueden hacerse funcionar como una sola entidad a un solo voltaje o densidad de corriente controlados o pueden implementarse múltiples placas que permitan un control independiente del voltaje o la densidad de corriente en múltiples zonas. Esto se ilustra en las Figuras 2 y 4.

El ánodo normalmente comprende un material anódico compatible que es cualquier material que funcione como un ánodo en una célula electrolítica. Como se desvela en el presente documento, el término ánodo es equivalente a los términos electrodo negativo, lámina conductora, lámina anódica, sustrato anódico o lámina susceptible de enchapado no reactivo. En una realización, los ánodos son ánodos de intercalación de litio. Los ejemplos de materiales que comprenden ánodos de intercalación de litio incluyen, pero sin limitación, carbono, grafito, óxido de estaño, silicio, óxido de silicio, aglutinante de difluoruro de polivinilideno (PVDF) y mezclas de los mismos. En una realización adicional, los materiales de los ánodos de intercalación de litio se seleccionan entre grafito, coques, mesocarbonos, nanocables de carbono, fibras de carbono, nanopartículas de silicio u otros nanomateriales metálicos y mezclas de los mismos. En otra realización, pueden usarse metales de aleación tales como el estaño o el aluminio para alojar el litio metal como resultado de la litación. Se aplica una corriente reductora al ánodo de manera de intercalar el litio. El ánodo se baña 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 añadido a un electrolito que sirve para solvatar la sal de ion inorgánico. De acuerdo con la invención, el disolvente no acuoso es la gamma-butirolactona. En una realización adicional, puede introducirse un aditivo para apoyar la formación de ISE de alta calidad. El aditivo podría ser carbonato de vinileno, carbonato de etileno o anhídrido maleico. En una realización adicional, un gas tal como CO₂ o SO₂ se vierte en la solución no acuosa con el fin de: aumentar la solubilidad de la sal; aumentar la conductividad iónica; apoyar la formación de una capa de ISE de Li₂CO₃ o Li₂SO₃; y aumentar la eficiencia de litación. La Figura 9 describe la eficiencia de la intercalación de litio reversible a partir de una cantidad inicial de suministro de litio medida

en mAhr. La cantidad perdida puede describirse como reacciones secundarias tales como, pero sin limitación, formación de ISE.

5 La expresión sal de metal alcalino se refiere a una sal inorgánica que es adecuada para su uso en un disolvente no acuoso. De acuerdo con la invención, el catión de metal alcalino que comprende una sal de metal alcalino es Li^+ . Son ejemplos de aniones de halógeno adecuados que comprenden una sal de metal alcalino los seleccionados entre F^- , Cl^- , Br^- , I^- y mezclas de los mismos. En una realización, la sal de metal alcalino se selecciona entre LiF , LiCl , LiBr y mezclas de los mismos. En la realización preferida, la sal de metal alcalino es el LiCl de haluro.

10 Las sales económicas con productos de descomposición gaseosa pueden ser haluros tales como LiCl , LiBr y LiF . El LiCl y otras sales simples pueden ser difíciles de disolver o ionizar en disolventes no acuosos. Los disolventes tales como carbonato de propileno (PC), carbonato de dimetilo (DMC) y acetonitrilo solo soportan pequeñas cantidades de LiCl en solución sin el uso de un agente complejante tal como AlCl_3 . El AlCl_3 y otros agentes complejantes pueden ser difíciles de manipular con respecto al manejo de la humedad y la alta corrosividad. Además, algunos disolventes que
 15 pueden disolver sales de haluros, tales como DMSO o tetrahidrofurano (THF), no permiten la ionización completa de la sal y/o atacan los polímeros aglutinantes en los compuestos anódicos. Se ha descubierto que la gamma-butirolactona facilita la disolución e ionización de las sales de haluros de metales alcalinos deseables. Combina una buena solubilidad de las sales de haluros de metales alcalinos con la compatibilidad con TFE Teflón_c, PVDF, caucho de butadieno y otros aglutinantes. El uso de sales de haluro con productos de descomposición gaseosa tales como
 20 LiCl evita la producción de precipitados sólidos durante el proceso de litación. Puesto que los productos del proceso de litación son principalmente iones de litio y gas, existen pocos precipitados o compuestos intermedios sólidos que puedan acumularse en la solución de disolvente no acuosa. Se prefiere la retirada del gas disuelto de la solución de disolvente no acuosa sobre los precipitados sólidos durante el funcionamiento continuo a largo plazo de un sistema de producción.

25 La gamma-butirolactona también tiene una ventana electroquímica de capacidad, incluyendo el potencial de litio próximo a -3 voltios frente a un electrodo de hidrógeno convencional (EHC). Es un electrolito con capacidad, con alta permitividad y punto de congelación bajo, y puede disolverse y ionizarse hasta una concentración 1 M de LiCl . Puede usarse una cantidad modesta de calor para alcanzar este valor. En una realización, el calor para disolver y ionizar hasta una concentración de 1 M de LiCl está entre 30 °C y 65 °C. En una realización más preferida, el calor está entre
 30 38 °C y 55 °C. En una realización más preferida, el calor es de 45 °C. El tanque de litación también puede tener una bomba de circulación interna y un colector de distribución para evitar la privación localizada de concentración de sal.

35 Se ha descubierto en el presente documento que un gas disuelto tal como CO_2 o SO_2 puede potenciar el proceso de litación. Aumenta la solubilidad de la sal, la conductividad iónica del disolvente no acuoso y duplica la eficiencia de la litación. Puesto que el CO_2 es económico, fácil de secar, químicamente seguro y un gas componente básico potencial para una capa de ISE de alta calidad, se ha seleccionado como el gas disuelto preferido. El CO_2 reacciona preferentemente con trazas de H_2O y Li^+ durante el proceso de litación para formar un material de ISE estable e insoluble (Li_2O , Li_2CO_3 etc.). Las Figuras 8 y 10 ejemplifican la eficiencia operativa de las células de LiCoO_2 /grafito con y sin prelitación. El nivel de humedad en el tanque de litación se reduce por el consumo de CO_2 y H_2O de acuerdo
 40 con este proceso y se tiene cuidado de controlar el nivel de humedad en el tanque entre aproximadamente 5 y 20 ppm (véase la Figura 2). De esta manera, se produce continuamente litación anódica con un material de ISE de calidad.

45 El proceso de intercalación o chapado para iones de litio (o en general litación) de sal de LiCl 1 M en disolvente de gamma-butirolactona se producirá a aproximadamente 4,1 voltios medidos entre la lámina anódica y el electrodo de referencia hasta una densidad de corriente reductora de 2 mA/cm² o más. Como las velocidades de intercalación aumentan demasiado, más allá de esta densidad de corriente, pueden comenzar a producirse dendritas o chapado con litio que dañan la batería final o el rendimiento de la célula electroquímica. Esto variará dependiendo de la porosidad del grafito, etc. Con el fin de controlar con precisión tanto las corrientes como los voltajes dependientes,
 50 puede ser necesario dividir la placa de campo en zonas como se muestra en las Figuras 2 y 4. También pueden chaparse o intercalarse otros metales con este método incluyendo sodio como ejemplo. Como se ha mencionado anteriormente, el subproducto del proceso de intercalación cuando se usa una sal de haluro de metal alcalino es un gas de desprendimiento en el contraelectrodo (placa de campo). En una realización preferida, el gas de desprendimiento se selecciona entre F_2 , Cl_2 , Br_2 y mezclas de los mismos. En una realización más preferida, el gas de desprendimiento es Cl_2 .

55 Antes de entrar en el baño de litación, el material del ánodo puede remojarse anteriormente en una solución electrolítica como se muestra en la Figura 4. El remojo previo del material del ánodo garantizará la humectación completa del material antes del inicio del proceso de litación. Este baño de remojo previo puede contener un disolvente no acuoso con o sin una sal de litio, con o sin gas de rociado y con o sin un aditivo promotor de ISE.

60 El desprendimiento del gas en la placa de campo o en el contraelectrodo puede dar como resultado el desprendimiento del gas que entra y/o que se libera de la solución del baño. Como resultado, se desea controlar la acumulación de gas disuelto y liberado para evitar la corrosión, como, por ejemplo, en el caso hipotético de contaminación con trazas de agua que reacciona con cloro gaseoso, para formar HCl durante el desprendimiento del cloro gaseoso. El ensamblaje del tanque puede configurarse para controlar la introducción de humedad en el sistema mediante el uso de una

atmósfera de gas seco encima del líquido. En una realización, el gas seco (1-10 ppm de humedad) se selecciona entre helio (He), neón (Ne), argón (Ar), criptón (Kr), xenón (Xe), hexafluoruro de azufre (SF₆), nitrógeno (N₂), aire seco, dióxido de carbono (CO₂) y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el gas seco se selecciona entre nitrógeno, argón, dióxido de carbono, aire seco y mezclas de los mismos. El ingreso de humedad también puede controlarse con un túnel de entrada y salida de hueco estrecho y largo para la película anódica donde se usa un gas seco que fluye a contracorriente para mitigar la entrada de aire en el sistema.

Las Figuras 2, 3, 4 y 7 ilustran un proceso y un aparato que controlan continuamente la humedad, el gas y pequeñas cantidades de compuestos orgánicos litiados durante un proceso de litación continuo. El líquido se extrae de un baño a través de una serie de válvulas. El líquido puede entregarse en modo discontinuo a una unidad de reflujo o puede circular continuamente a través de un bucle de acondicionamiento que incluye destilación u ósmosis inversa. La unidad de reflujo puede tomar lotes de material a través de un proceso de reflujo al vacío que retirará tanto el gas acumulado como la humedad del líquido. En una realización, el gas acumulado se selecciona entre F₂, Cl₂, Br₂ y mezclas de los mismos. En una realización más preferida, el gas acumulado es Cl₂. El uso de acondicionamiento por reflujo en lugar de un proceso de destilación puede evitar un cambio en la concentración de sal del fluido de trabajo que daría como resultado una pérdida de contenido de sal a través de precipitación. Una vez que el líquido del lote se ha sometido a reflujo durante un período de tiempo designado, el líquido puede devolverse al baño con un contenido de humedad y gas más bajo. El tamaño y la velocidad de la unidad de reflujo pueden ajustarse a la velocidad de ingreso de humedad y con la velocidad de producción de gas con el fin de mantener el líquido del baño en condiciones óptimas. La velocidad de reflujo puede aumentarse mediante el uso de múltiples lotes simultáneos y mediante el uso de equipos de reflujo de alta velocidad, tales como un evaporador rotativo y condiciones de alto vacío. El contenido de humedad del lote de reflujo normalmente decae de manera exponencial y la velocidad de renovación puede ajustarse para un control óptimo de la humedad con un aporte mínimo de energía y coste mínimo de equipo.

La unidad de reflujo puede colocarse después de una unidad de dosificación de sal. La unidad de dosificación de sal puede usarse para añadir y mezclar la sal deseada en la solución de disolvente no acuosa. La temperatura de la unidad de dosificación puede mantenerse para maximizar la solubilidad de la sal en el electrolito y la temperatura elevada también puede usarse como etapa de precalentamiento para la unidad de reflujo. En una realización, la unidad de dosificación mantiene una temperatura de proceso elevada de entre 30 °C y 65 °C. En una realización más preferida, la unidad de dosificación mantiene una temperatura de proceso elevada de entre 38 °C y 55 °C. En una realización mucho más preferida, la unidad de dosificación mantiene una temperatura de proceso elevada de 45 °C. El beneficio de la dosificación en la sal en una unidad de dosificación antes de la unidad de reflujo es que la sal no tiene que estar completamente seca. Retirar la humedad de una sal en fase sólida puede ser muy difícil. Una vez que una sal se disuelve en solución, sin embargo, el contenido de agua de la sal puede retirarse a través del proceso de reflujo. Mantener la unidad de dosificación a una temperatura elevada aumenta la solubilidad de la sal de litio en el disolvente no acuoso y garantiza la disolución completa de la sal antes de la unidad de reflujo.

El bucle de acondicionamiento/reabastecimiento funciona en modo continuo y también puede usarse para retirar los gases disueltos del líquido del baño a través del uso de un contactor de membrana. La salida de gas del contactor de membrana y la unidad de reflujo puede hacerse pasar a través de una torre de lavado para capturar cualquier efluente, tal como cloro gaseoso, producido por el proceso. En una realización, los gases disueltos se seleccionan entre F₂, Cl₂, Br₂ y mezclas de los mismos. En una realización más preferida, el gas disuelto es Cl₂. El líquido del baño también puede emparejarse contra vacío o un gas seco dentro del contactor de membrana con el fin de retirar gases no deseados. En una realización, el gas seco se selecciona entre helio (He), neón (Ne), argón (Ar), criptón (Kr), xenón (Xe), hexafluoruro de azufre (SF₆), nitrógeno (N₂), dióxido de carbono (CO₂), aire seco y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el gas seco se selecciona entre nitrógeno, argón, dióxido de carbono, aire seco y mezclas de los mismos.

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

Puede usarse una unidad de filtro para retirar cualquier partícula contaminante acumulada. La unidad de filtro puede ubicarse en diversos puntos del bucle, incluso antes de la bomba y después de la unidad de dosificación de sal. La unidad de filtro como se desvela en el presente documento puede usarse para retirar partículas del disolvente no acuoso en casos en los que se usa una sal de litio sin haluro tal como LiNO₃ de modo que se forma un precipitado en las placas de campo.

La sal de haluro de litio puede añadirse al disolvente no acuoso usando la unidad de dosificación de sal. Puede mantenerse un exceso de sal de litio sólida dentro de la unidad de dosificación para mantener la concentración de sal de litio dentro del bucle y dentro del baño al nivel deseado (es decir, una solución saturada de aproximadamente 0,5 M a 1,0 M) durante largos períodos de tiempo. La unidad de dosificación puede configurarse para evitar que la sal sólida entre en el baño o la unidad de reflujo. Dosificando la sal antes de la unidad de reflujo, no existe la necesidad de secar

por separado la sal con su alta energía de unión de agua en su estado granular. En una realización, la sal de litio dentro de la unidad de dosificación de sal se selecciona entre LiF, LiCl, LiBr y mezclas de los mismos. En una realización preferida, la sal de haluro de litio dentro de la unidad de dosificación de sal es LiCl. Las sales de litio disueltas pueden transportarse a través del resto del bucle. La velocidad de la bomba del bucle de circulación de fluido puede ajustarse para mantener una concentración constante de sal de litio en el tanque. Para una velocidad de proceso de sustrato anódico dada, una velocidad de circulación del bucle ajustada dosificará la misma cantidad de sal de litio que consume el proceso de litiación. A medida que aumenta o disminuye la velocidad del proceso anódico, la velocidad de circulación del 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 como se muestra en las Figuras 2 y 4. Un bucle de circulación puede dosificar en sal, retirar gases disueltos, controlar la temperatura del baño y retirar partículas contaminantes. Una unidad de reflujo es eficaz para retirar gases disueltos y para retirar el contenido de humedad sin reducir el contenido de sal de la solución. Una unidad de destilación es eficaz para retirar gases disueltos, retirar contenido de humedad, retirar todo contenido de sal y retirar compuestos orgánicos litiados. La salida de la unidad de destilación puede retroalimentarse a una unidad de dosificación y reflujo para restablecer el contenido de sal si es necesario. El efluente de la unidad de destilación puede recogerse y tratarse para recuperar la sal utilizada para su reutilización en el proceso de litiación. Por ejemplo, el disolvente DMC aclarará todo excepto la sal insoluble de manera que la sal pueda reintroducirse en la unidad de dosificación. Los bucles de recirculación, la unidad de reflujo y las unidades de destilación pueden compartirse en múltiples tanques que tienen diferentes requisitos de entrada y salida como medio para minimizar el tamaño y el coste del equipo.

Cuando el ánodo se litia hasta la medida de la cantidad de pérdida cíclica irreversible y extendida, puede ensamblarse en una batería recargable o célula electroquímica con una cantidad menor de material catódico que contiene litio que lo que de otro modo se requeriría, mejorando de este modo la capacidad específica, la energía específica, la densidad de capacidad volumétrica y la densidad de energía volumétrica de la célula reduciendo al mismo tiempo su coste.

Cuando el ánodo se litia hasta la medida de la cantidad de pérdida cíclica irreversible y extendida, así como la cantidad de ciclos prevista, puede ensamblarse en una batería o célula electroquímica con un material catódico que inicialmente no contiene litio. Este tipo de material catódico puede ser mucho menos caro que los materiales catódicos que contienen litio y los ejemplos incluyen, pero sin limitación, MnO₂, V₂O₅ y polianilina. El coste de la batería o célula producida con este método será menor debido al coste menor de la sal de litio materia prima.

Por tanto, las limitaciones previas de la producción de bajo coste de baterías de iones de litio y células electroquímicas más eficientes se superan mediante los nuevos procesos que se describen en el presente documento. Los materiales y procesos de la presente invención se comprenderán mejor en relación con los siguientes ejemplos, que están destinados únicamente a ilustrar y no limitar el alcance de la invención.

Ejemplos

El siguiente es un ejemplo detallado de preparación y procesamiento de un ánodo. Una lámina de cobre de 25 micrómetros de espesor se limpió con alcohol isopropílico y toallitas Kimwipes Kimberly-Clark para retirar el aceite y los desechos, y después se secó al aire. Se preparó una solución mediante la adición de 2,1 gramos de polvo de PVDF de 1.000.000 de peso de Arkema Fluoropolymers Div. a 95 ml de disolvente seco NMP de Aldrich Chemical. La solución se mezcló con una barra de agitación durante la noche para disolver completamente el material de PVDF. La solución se mantuvo en la oscuridad para evitar que el disolvente sensible a la luz reaccionase. Después se añadieron 33,9 ml de esta solución de PVDF a 15 gramos de grafito Conoco Philips CPreme G5 y 0,33 gramos de acetileno negro y se agitaron durante 2 horas en un molino de bolas a 600 RPM sin ninguna bola de mezcla. La suspensión resultante se vertió sobre la lámina de cobre usando una placa de retención por vacío con capacidad de calentamiento. El espesor de grafito terminado después del vertido y el secado a 120 °C era de aproximadamente 100 micrómetros o 14 mg/cm². La lámina anódica se troqueló en discos de 15 mm de diámetro y después se prensó a aproximadamente 20,68 MPa (3000 psi) y 120 °C para su uso en un ensamblaje de célula de botón 2032. Después, los discos anódicos de cobre/grafito se hornearon al vacío a 125 °C y aproximadamente 0,13 Pa (1 mTorr) en un horno de vacío modelo 5851 de National Appliance Company durante al menos 12 horas.

Los discos anódicos se transfirieron después a una caja de guantes de aire seco Terra Universal con aire de punto de rocío de -65 °C suministrado mediante aire seco comprimido hecho pasar a través de un secador regenerador de dos etapas Kaeser. Después, los discos anódicos se infiltraron al vacío con un disolvente GBL con una concentración 0,5 M de solución de sal de LiCl. Esta solución electrolítica se había preparado calentando a 90 °C y después sometiendo a reflujo al vacío a aproximadamente 0,13 Pa (1 mTorr) durante 6 horas para retirar la humedad hasta aproximadamente 10 ppm. Los discos anódicos se dejaron en remojo durante media hora en condiciones de vacío, media hora en condiciones de presión atmosférica y media hora en el recipiente de litiación antes de que se hiciese pasar cualquier corriente. El recipiente de litiación incluía un burbujeo constante de CO₂ gaseoso para conseguir un nivel de saturación y una temperatura de 30 °C. Se conectaron los cables de ensayo de un dispositivo de ensayo de baterías Maccor 4300 a la muestra de ánodo (rojo de trabajo) y al electrodo de carbón vídrioso (negro contra). El voltaje en el electrodo de trabajo se controla a través de un electrodo no acuoso Ag/AgNO₃. Se aplicó una corriente

reductora de 2 mA/cm^2 al ánodo de grafito hasta que se alcanzó un total de 1 mAh/cm^2 . El disco de ánodo prelitado se aclaró después en GBL destilada pura y se secó al vacío. Los discos anódicos después se ensamblaron contra discos catódicos de 12 mm de diámetro de LiFePO_4 o LiCoO_2 . El separador utilizado fue Celguard 2400 y se usaron aproximadamente 0,2 ml de electrolito en el ensamblaje. El electrolito fue EC:DMC:DEC 1:1:1 con sal de LiPF_6 1 M y VC al 1 % con niveles de humedad de aproximadamente 10 ppm. Se aplicó un vacío a la célula ensamblada para retirar las burbujas antes de engarzar en una herramienta de engarce MTI modelo MT-160D. Después se realizaron ensayos eléctricos posteriores sobre la unidad de dispositivo de ensayo de batería usando un retraso de 12 horas, dos ciclos de formación de aproximadamente C/12 a al menos 3,7 voltios, ciclos de carga/descarga de aproximadamente C/3 y etapas de descanso de 20 minutos entre ellos. Todos los ensayos de batería se realizaron en una cámara ambiental casera controlada a $26 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se usó un dispositivo de ensayo de batería Maccor modelo 4300 para someter a ensayo las células de botón de tamaño CR2032 ensambladas con ánodos de grafito CPreme, cátodos de LiFePO_4 o LiCoO_2 y separadores Celguard 2400. Se usaron soluciones electrolíticas que contenían una mezcla 1:1:1 de EC:DMC:DEC con una concentración 1 molar de sal de LiPF_6 y VC al 1 %. Tanto los ánodos como los cátodos se vertieron con aglutinantes de PVDF. Los primeros ciclos de carga y descarga, con frecuencia denominados *ciclos de formación*, se realizaron a una velocidad de corriente de aproximadamente C/12. Las Figuras 5 y 6 ilustran la pérdida irreversible del primer ciclo usando ánodos de grafito prelitados y no prelitados montados contra cátodos de LiFePO_4 . La capacidad de carga absoluta inicial de las dos muestras es diferente debido a la variación de embalaje extraña. Sin embargo, las pérdidas irreversibles son representativas de los métodos descritos. En la Figura 5, la capacidad reversible de la célula de botón es del 56 %. En la Figura 6, la capacidad reversible de la célula de botón cuando se ajusta a un ánodo prelitado es del 98 %. La Figura 8 muestra una muestra de LiCoO_2 /grafito típico frente a una muestra de grafito LiCoO_2 /prelitado, pero por lo demás idéntica, sometida a ensayo en un intervalo extendido de ciclos de carga y descarga aproximadamente a una velocidad de C/3. Los resultados indican que hay un beneficio duradero para la célula de batería debido a la prelitación usando los métodos descritos. La Figura 11 muestra la eficacia de la capa de ISE formada durante el proceso de prelitación, comparando la retención de capacidad de la célula con ánodo prelitado con una célula de control, sometiéndose ambas células a 48 horas de calor a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ como una forma de ensayo de envejecimiento acelerado.

También se han conseguido velocidades razonables de litación con LiNO_3 . Cuando los ánodos prelitados usando LiNO_3 se emparejaron con cátodos de LiFePO_4 , sin embargo, esto dio como resultado ciclos malos, posiblemente debido a un subproducto sin identificar. Este problema puede resolverse mediante un proceso de retirada un poco más complicado, tal como un aclarado adicional del ánodo.

Aunque se ha ilustrado y descrito lo que actualmente se considera la realización preferida de la presente invención, los expertos en la materia entenderán que pueden realizarse diversos cambios y modificaciones y que los equivalentes pueden sustituirse por elementos de los mismos sin apartarse del verdadero alcance de la invención. Por tanto, se pretende que la presente invención no se limite a la realización particular desvelada, sino que la invención incluya todas las realizaciones que se encuentren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la litación de un ánodo, que comprende las etapas de:
 - 5 (a) proporcionar un ánodo;
 - (b) proporcionar un baño que comprende gamma-butirolactona y al menos una sal de haluro de litio disuelta, en el que dicho baño entra en contacto con el ánodo, preferentemente en un proceso continuo, y en el que una atmósfera de gas seco cubre dicho baño;
 - 10 (c) proporcionar una placa de campo electrolítica que comprende un material conductor inerte en el que 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 el que los iones de litio del baño se litian en el ánodo.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el material anódico activo se selecciona entre carbono, coque, grafito, estaño, óxido de estaño, silicio, óxido de silicio, aluminio, metales activos con litio, materiales metálicos de aleación y mezclas de los mismos.
3. El método de la reivindicación 1, en el que el baño comprende adicionalmente un aditivo para facilitar la formación de interfaz electrolítica sólida, opcionalmente en el que el aditivo es carbonato de vinileno.
4. El método de la reivindicación 1, en el que la sal de haluro de litio disuelta es:
 - 25 (a) LiCl;
 - (b) LiBr; o
 - (c) LiF.
5. El método de la reivindicación 1:
 - 30 (a) en el que el halógeno de la sal de haluro de litio disuelta se selecciona entre F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ y mezclas de los mismos;
 - (b) en el que la placa de campo electrolítica se selecciona entre platino, oro, carbono vítreo y grafito;
 - (c) que comprende la etapa de realizar un ciclo de precarga sobre el ánodo externamente antes del ensamblaje de una célula electroquímica; o
 - 35 (d) en el que el gas de desprendimiento generado en la placa de campo es capturado por una unidad de reflujo, un contactor de membrana, una torre de lavado y combinaciones de los mismos.
6. El método de la reivindicación 1:
 - 40 (a) que comprende adicionalmente la etapa de ensamblar una batería recargable con el ánodo litiado; o
 - (b) que comprende adicionalmente la etapa de ensamblar una célula electroquímica con el ánodo litiado, en el que el ánodo litiado se usa para proporcionar el litio necesario para los ciclos cuando se empareja con un cátodo que inicialmente no contiene litio.
- 45 7. El método de la reivindicación 1, en el que el ánodo se litia en un proceso continuo.
8. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente la etapa de calentar el baño a una temperatura entre 30 °C y 65 °C usando uno o más calentadores en línea, opcionalmente en el que dicha temperatura es de 40 °C.
- 50 9. El método según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente la etapa de aclarar el ánodo en un disolvente en un baño de inmersión separado.
10. Un método según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente la etapa de recuperar periódicamente la sal de haluro de litio por destilación de la gamma-butirolactona utilizada y aclarar posteriormente la sal de haluro de litio en un fluido no solvador.
- 55 11. El método de las reivindicaciones 1 o 7, en el que la velocidad de dicho proceso continuo puede aumentarse y disminuirse.
- 60 12. El método de las reivindicaciones 1 o 7, en el que la velocidad de litación continua del ánodo puede aumentarse y disminuirse.
13. El método de las reivindicaciones 1 o 7, en el que la velocidad de circulación de bucle puede aumentarse y disminuirse.
- 65 14. El método de la reivindicación 1, en el que se añade un gas disuelto, opcionalmente en el que el gas disuelto es

dióxido de carbono.

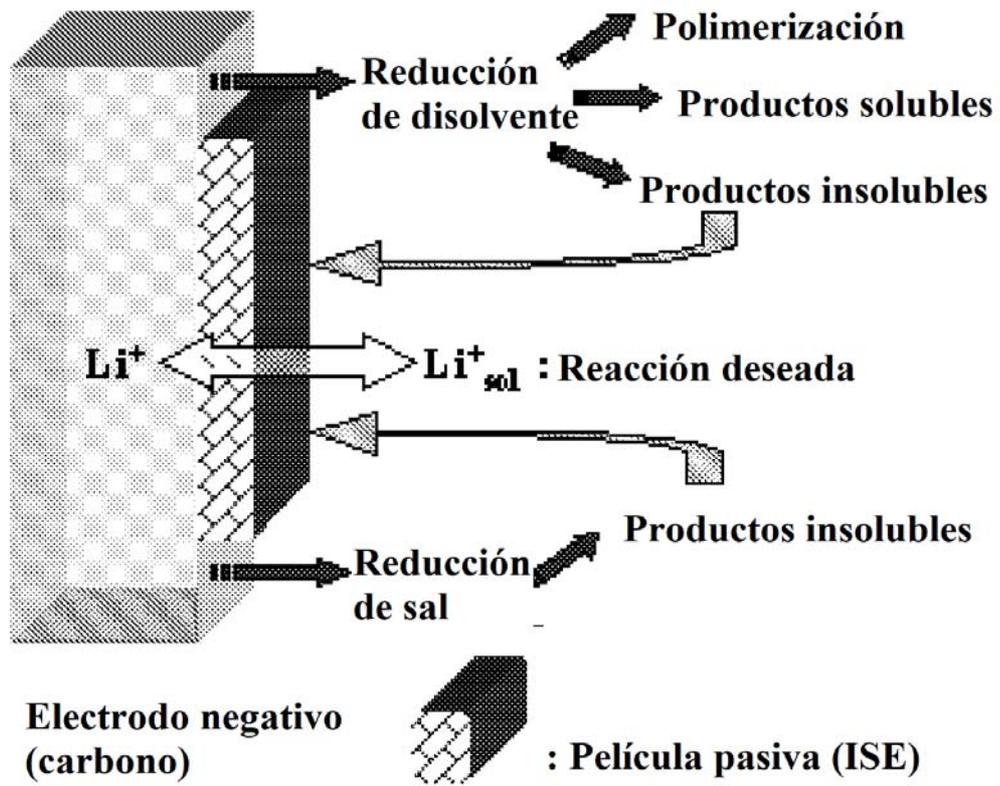


FIG. 1

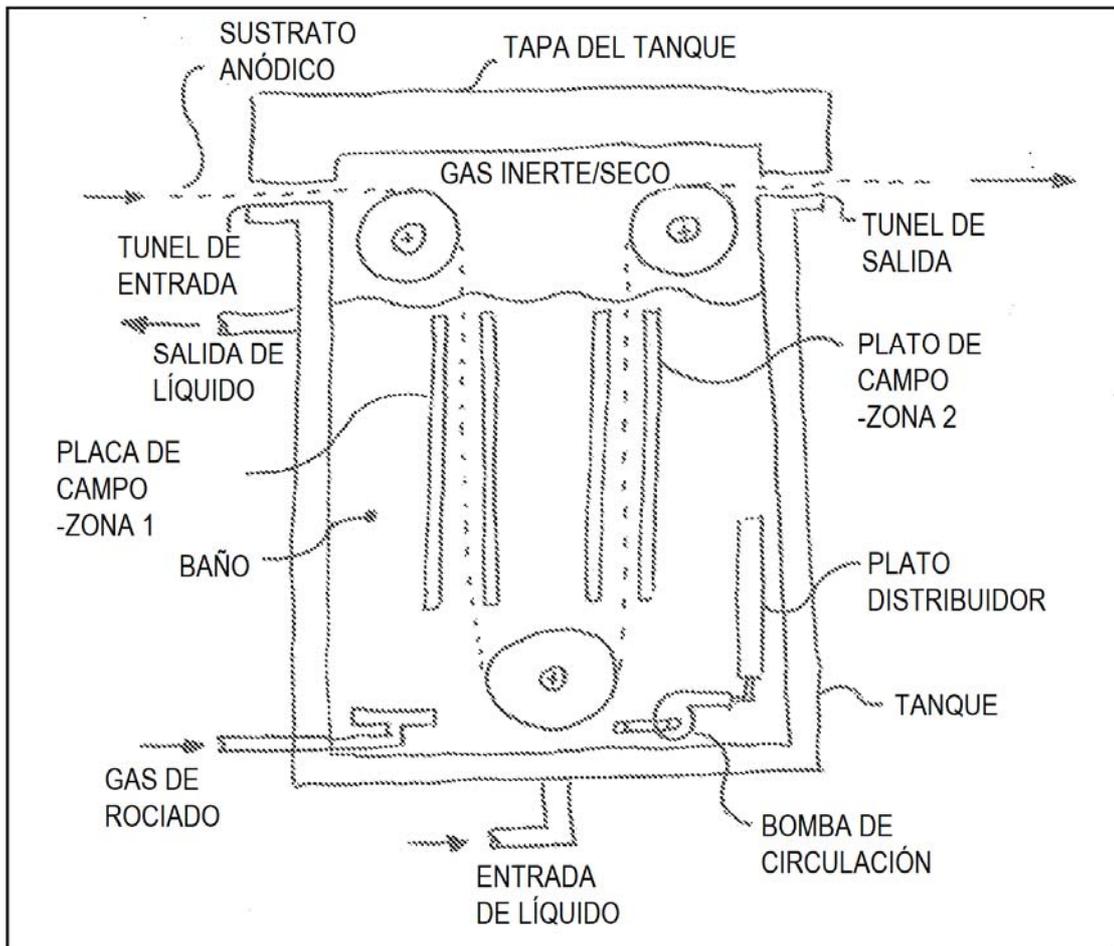


FIG. 2

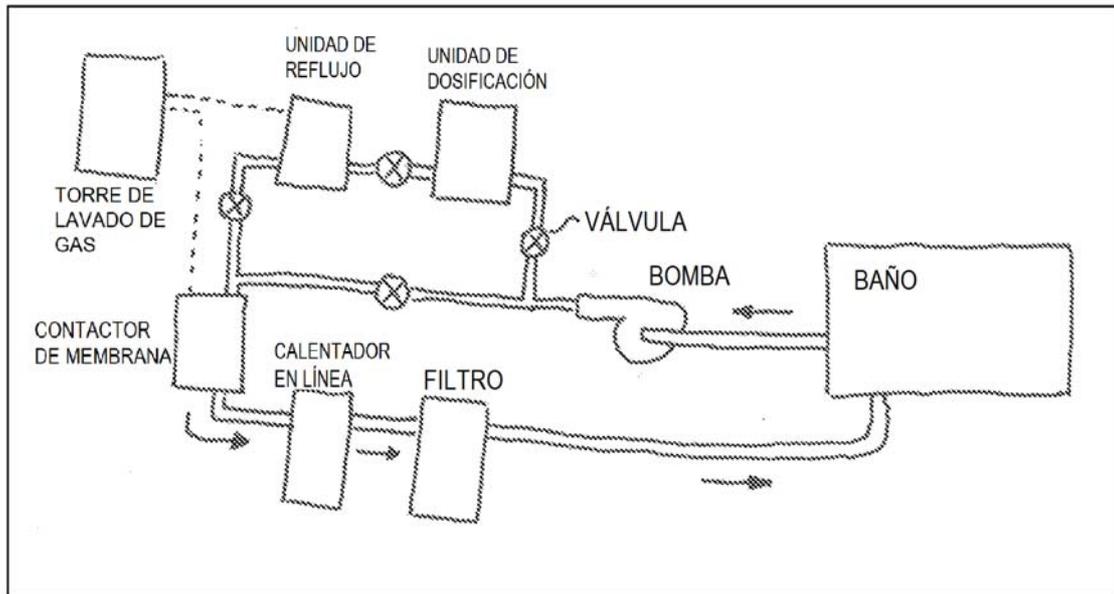


FIG. 3

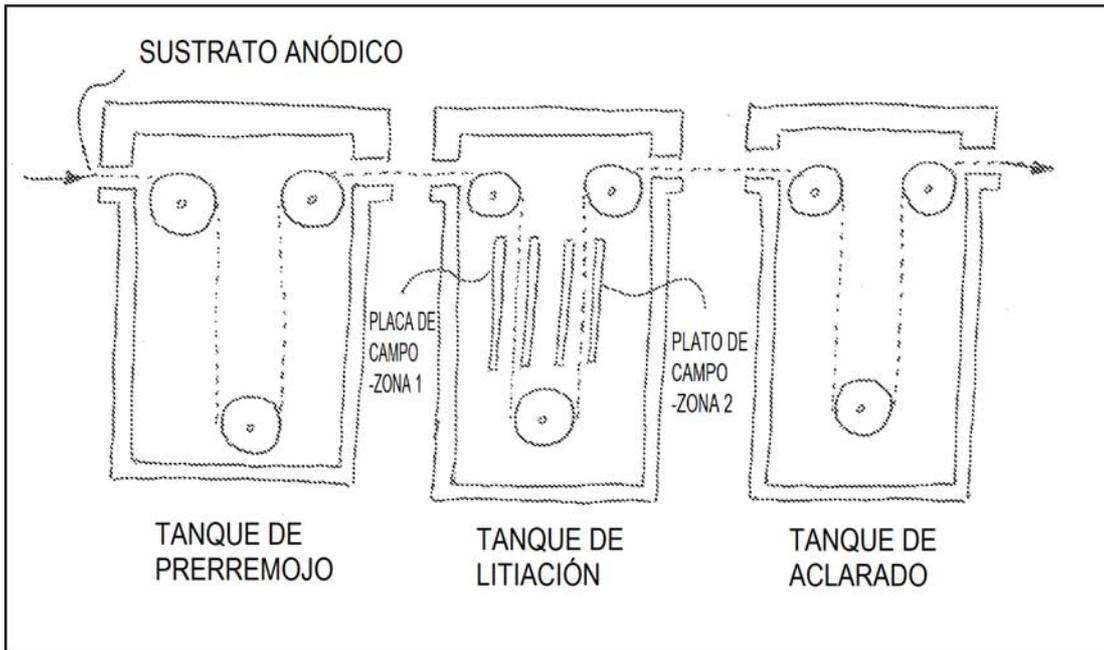


FIG. 4

Grafito frente a LiFePO₄

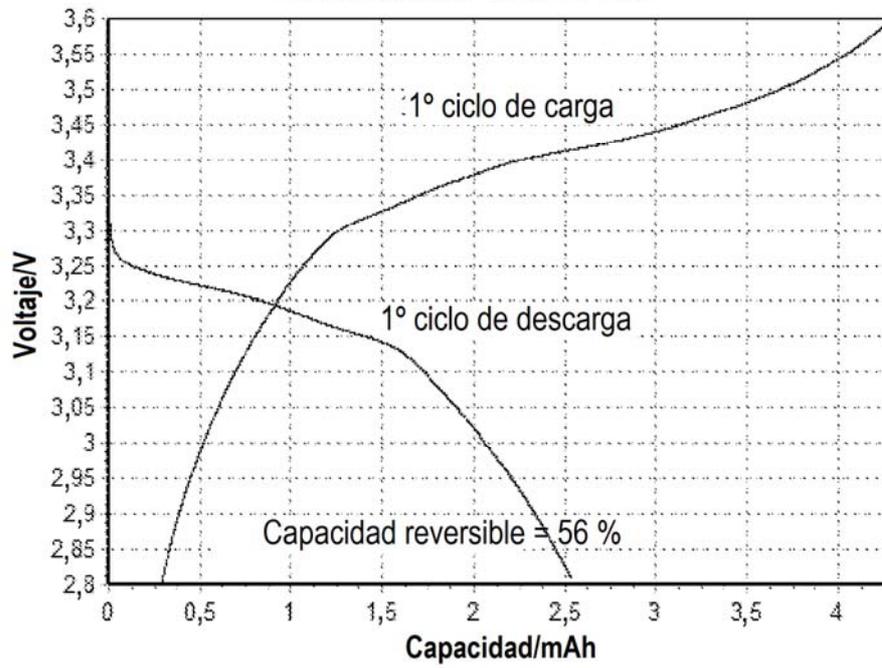


FIG. 5

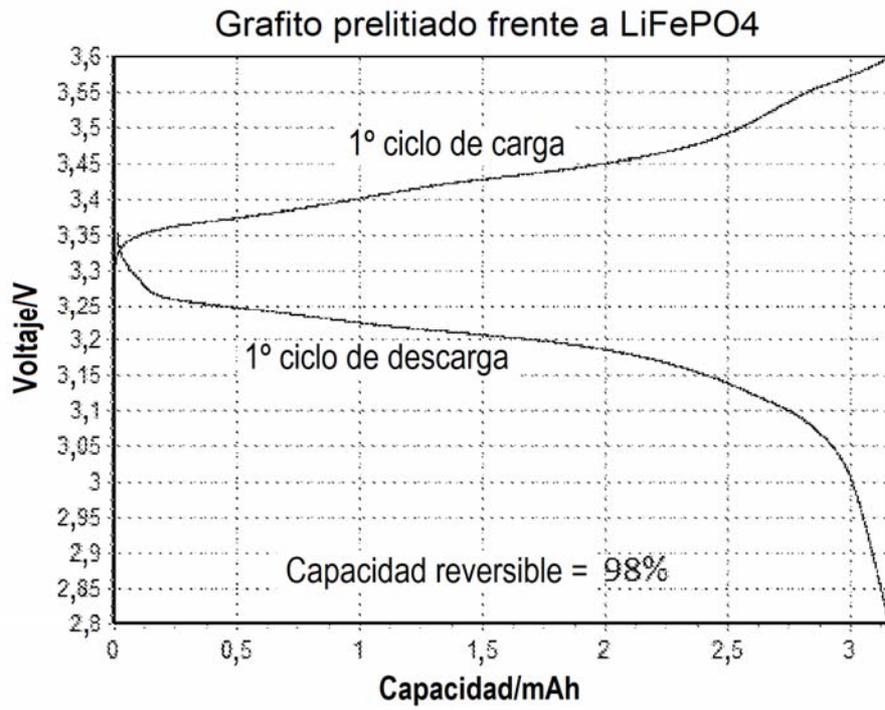


FIG. 6

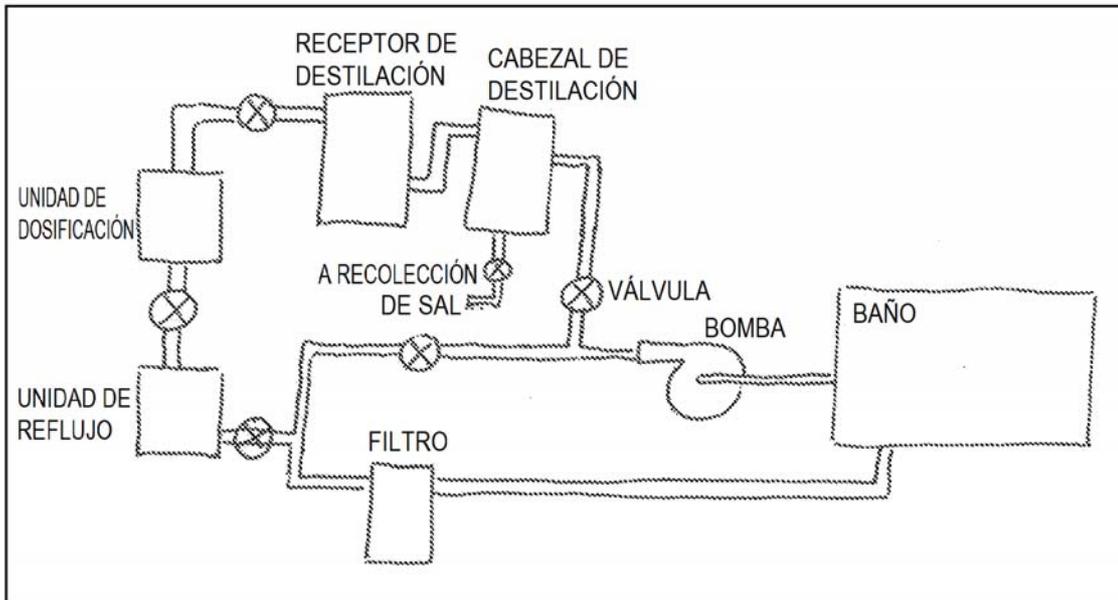


FIG. 7

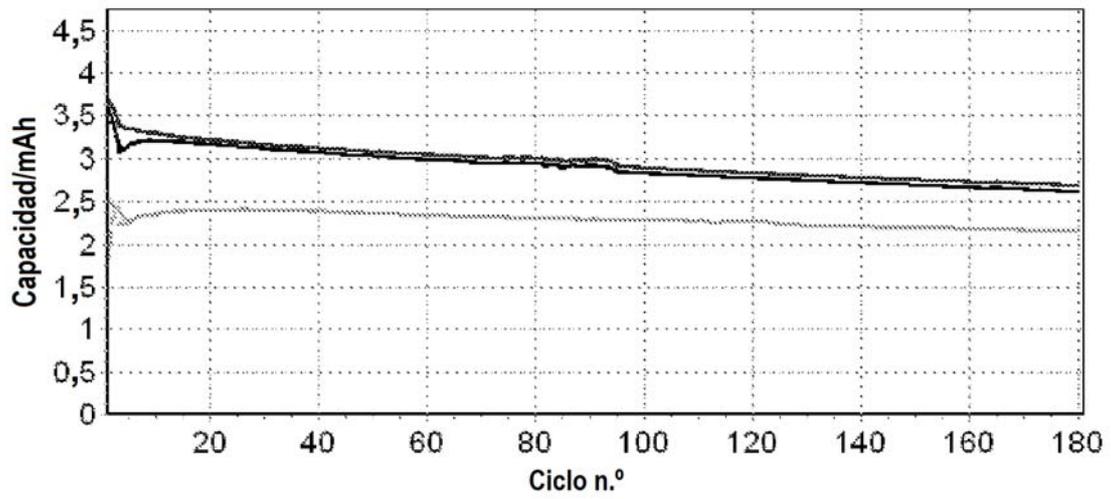


FIG. 8

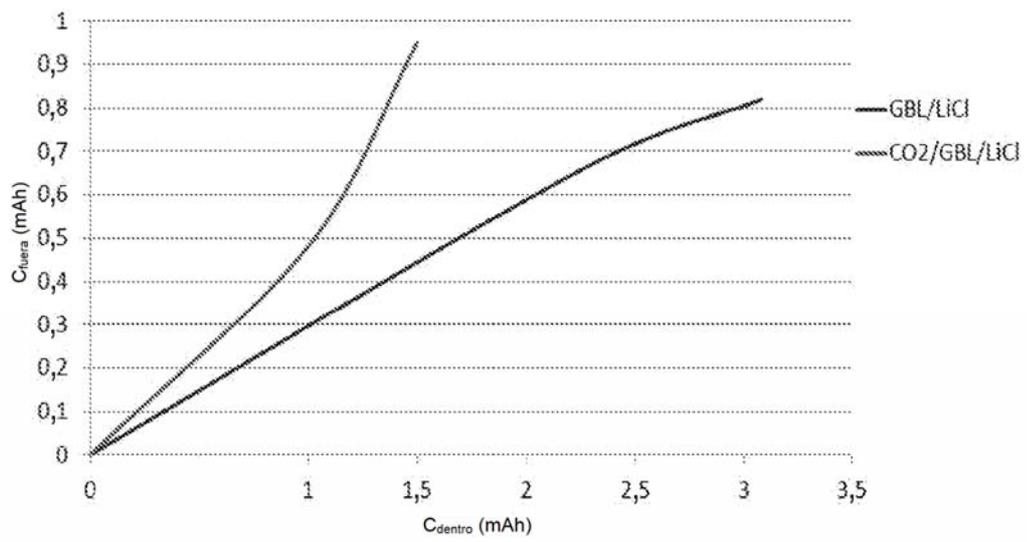


FIG. 9

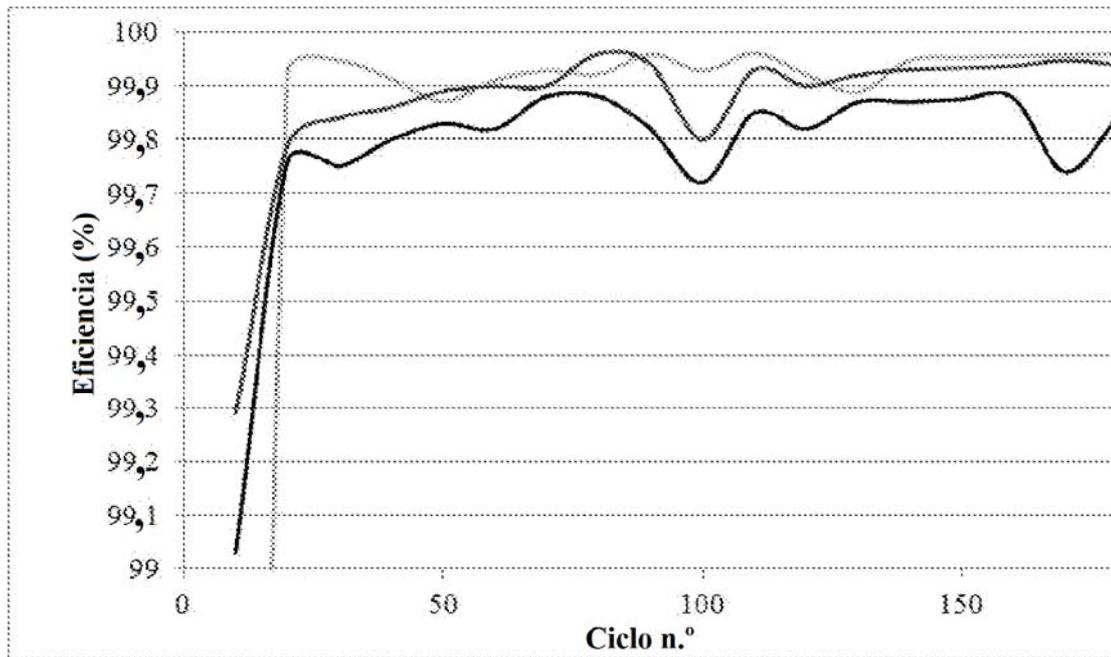


FIG. 10

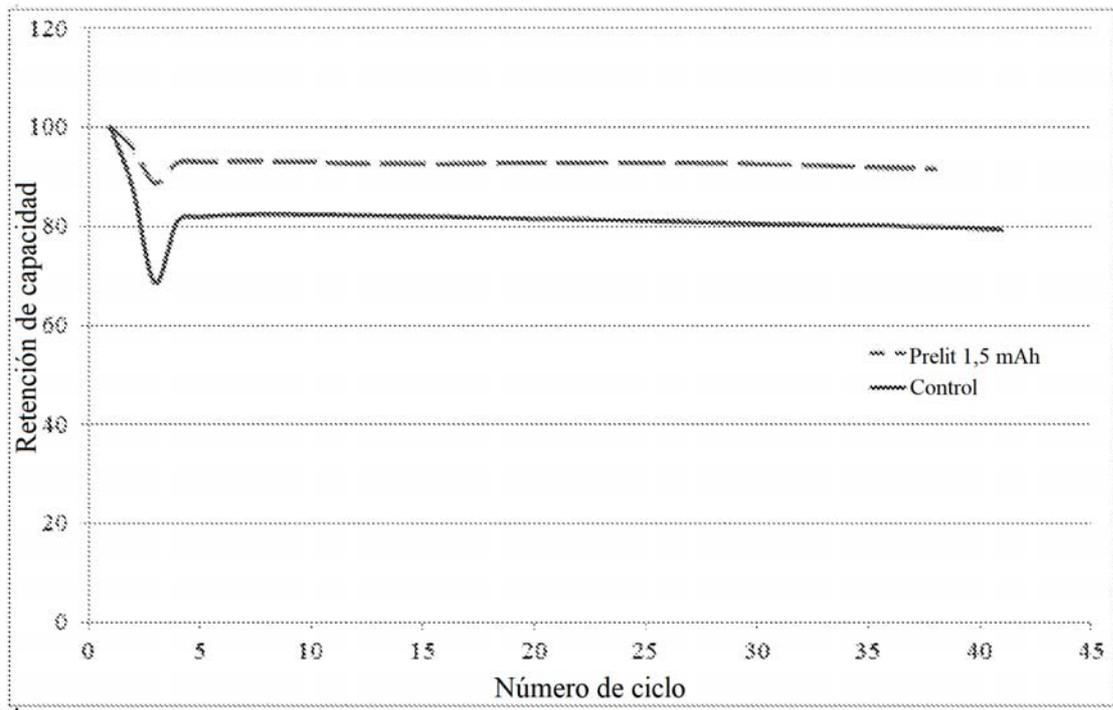


FIG. 11