

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 631**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 10/04 (2006.01)

H01M 10/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2014** **PCT/US2014/013514**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014** **WO14120718**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2014** **E 14745418 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019** **EP 2951872**

54 Título: **Introducción gradual de litio en el ánodo pre-tratado con litio de una celda electroquímica de iones de litio**

30 Prioridad:

30.01.2013 US 201361758481 P

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

29.05.2020

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;
ACHARIGE, ASELA, MAHA y
WOHL, RONALD

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 763 631 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

Introducción gradual de litio en el ánodo pre-tratado con litio de una celda electroquímica de iones de litio

5 Antecedentes de la invención

Al ensamblar y operar una celda de iones de litio, usualmente se realizan diversas etapas del procedimiento para optimizar el rendimiento: 1) ensamblaje; 2) secado al vacío; 3) llenado de electrolitos y aditivos protectores; 4) sellado; 5) envejecimiento ambiental; 6) ciclo de formación; 7) envejecimiento a temperatura elevada; 8) desgasificación y re-sellado; y 9) verificación del desempeño. Puede haber otras etapas en el procedimiento, pero estos pueden considerarse los más relevantes. El ensamblaje generalmente incluye el montaje de al menos un ánodo, un cátodo, un separador y al menos dos cables de contacto en una bolsa, una lata, una pila de botón u otro recinto hermético a los gases. El secado al vacío generalmente incluye una aplicación de vacío y calor antes del llenado de electrolitos. Este procedimiento puede durar desde aproximadamente 12 horas hasta aproximadamente tres días. El llenado de electrolitos generalmente se puede realizar inyectando una mezcla de electrolitos en un ensamblaje de bolsa secada al vacío y luego sellando al vacío la bolsa. El envejecimiento ambiental generalmente permite que la celda sellada al vacío adsorba completamente el electrolito antes del primer ciclo. El ciclo de formación ocurre al cargar la celda completa a una velocidad baja, usualmente durante un periodo de 12 horas o más, para formar una interfase electrolítica sólida (SEI) o una capa de pasivación principalmente en las superficies anódicas. Estas capas pasivan las superficies activas de litio frente a reacciones adicionales. Se puede perder una gran cantidad de litio en el primer ciclo de formación (5 a 30% de la capacidad inicial dependiendo del tipo de ánodo), pero pueden continuar ocurriendo pérdidas adicionales. Para algunos propósitos del usuario, el envejecimiento a temperatura elevada usualmente se usa para pre-envejecer las celdas, de modo que los ciclos restantes sean más estables desde el primer ciclo de usuario hasta el ciclo número 200 de usuario. La etapa de envejecimiento a temperatura elevada normalmente se realiza entre 50 y 60 grados centígrados, y puede durar hasta una semana. Durante esta etapa se pierde litio adicional junto con el consumo de moléculas de humedad y electrolitos. Luego se abre la celda, se desgasifica y se vuelve a sellar en condiciones de vacío. Después de completar estas etapas, la celda está lista para las pruebas de desempeño, incluida la capacidad inicial y la retención de capacidad. Las comprobaciones de desempeño se realizan ciclando la celda a una velocidad prescrita y las celdas se clasifican por categorías de venta.

Las pérdidas de litio se pueden clasificar: (1) desarrollo del ciclo de formación de capas de SE (principalmente en el ánodo) por descomposición del electrolito; (2) la reducción de las moléculas de agua que quedan del procedimiento de secado al vacío y por difusión a través de las paredes y sellos del paquete; y (3) re-desarrollo de las capas de IES requeridas debido a la expansión y contracción de las capas de material activo (principalmente en el ánodo). En las células de iones de litio estándar (no tratadas previamente con litio), el litio es suministrado por el cátodo durante el primer ciclo de carga, y parte del material del cátodo se vuelve inactivo a medida que se devuelve menos litio al cátodo en los ciclos de carga posteriores. Este material del cátodo no utilizado se convierte en "peso muerto". Cualquier pérdida adicional de litio se seguirá sustrayendo directamente de la capacidad específica. Se puede agregar litio a la celda antes del ensamblaje tal como se describe en la solicitud de patente de los Estados Unidos No. 13/688,912, para reemplazar las pérdidas del primer ciclo. La cantidad de pre-tratado con litio usualmente se selecciona para evitar la formación de litio metálico o dendritas sobre el ánodo; la capacidad máxima del ánodo no puede excederse durante ningún ciclo de carga, y particularmente no puede excederse durante el ciclo de carga inicial. Existe la necesidad de ampliar la capacidad del cátodo disponible para formación de ciclo y para maximizar la capacidad específica para el número objetivo de ciclos de usuario.

El agotamiento del electrolito ocurre durante: 1) El ciclo de formación y la formación de capas de IES iniciales, principalmente en el ánodo; 2) El ciclo de envejecimiento a temperatura elevada donde se consume electrolito adicional; y 3) ciclo del usuario. La reducción de estas pérdidas podría aumentar la vida útil de la celda. La reducción del consumo de electrolitos podría estabilizar la resistencia de la celda y mejorar la retención de capacidad. Reducir el consumo de aditivos electrolíticos podría reducir el coste de la celda.

El documento US 2006/011 0660 se refiere a una batería secundaria de litio que tiene como su electrodo negativo un material que aumenta de volumen durante la carga mediante aleación con litio. El documento US 2011/0236751 se refiere a una batería secundaria de litio que comprende un electrodo positivo que comprende una composición de intercalación de litio y un electrodo negativo que comprende una composición de intercalación/aleación de litio y ciclos de carga / descarga para el mismo.

Objeto de la invención

El objetivo de esta invención es aumentar o mejorar la capacidad específica, la densidad de capacidad volumétrica y la retención de capacidad (como se describe por la tasa de retención medida entre el primer y el enésimo ciclo de usuario) en una celda de iones de litio con el uso de la introducción gradual de litio en ánodos pre-tratados con litio de secuencia de celdas de iones de litio.

65 Resumen de la invención

La invención se refiere a procedimientos para tratar con litio y/o para cargar una celda de iones de litio y a las celdas producidas por los procedimientos. El calor y/o el ciclo de formación parcial se utilizan para acelerar y controlar las pérdidas de litio que ocurren en la operación temprana de una batería de iones de litio. El procedimiento que se describe más adelante combina pre-tratamiento con litio del ánodo con la generación controlada de pérdida de litio y la transferencia controlada de litio entre el cátodo y el ánodo para maximizar la capacidad y la retención del ciclo de la celda.

Según un aspecto, se proporciona un procedimiento para maximizar la capacidad específica y la retención de capacidad de una celda de iones de litio de acuerdo con la reivindicación 1; el procedimiento comprende: a) pre-tratar con litio un ánodo; b) ensamblar el ánodo, un cátodo, un separador y un electrolito en una celda sellada; c) una carga parcial, cargando la celda a un voltaje por encima de la reducción de electrolitos, pero por debajo de ese voltaje que violaría la capacidad máxima de litio segura del ánodo; d) descargar o descargar parcialmente la celda; y e) cargar la celda al voltaje completo.

En una forma de realización, el procedimiento incluye las etapas de: opcionalmente descargar la celda y repetir la etapa de carga parcial, posiblemente a voltajes incrementalmente más altos para estimular una mayor pérdida de IES; opcionalmente aplicar una temperatura elevada durante $\frac{1}{2}$ a 7 o más días; y opcionalmente descargar la celda.

La invención puede usar ánodos pre-tratados con litio comercialmente disponibles o puede incluir la etapa de pre-tratar con litio el ánodo. Preferiblemente, el ánodo se trata previamente con litio de acuerdo con los procedimientos descritos en la publicación USSN 13 / 688,912. Alternativamente, el ánodo se puede tratar previamente con litio usando aditivos que soportan litio o polvos que soportan litio. La cantidad de pre-tratamiento con litio se calcula preferiblemente para que sea aproximadamente igual ($\pm 10\%$) a las pérdidas esperadas del ciclo de formación inicial y a las pérdidas en la etapa de envejecimiento aceleradas por el almacenamiento a temperatura elevada. Si el equilibrio de carga entre el cátodo y el ánodo lo permite, la cantidad de tratamiento previo con litio más preferida es mayor que la cantidad necesaria para compensar la formación y las pérdidas por envejecimiento, a fin de dejar un depósito de litio para mejorar la retención durante el ciclo de usuario. Las mediciones de media celda pueden ser útiles para estimar las capacidades reversibles del ánodo y el cátodo.

Descripción breve de los dibujos

Los anteriores y otros objetos, características y ventajas 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 ilustra en los dibujos adjuntos en los que los caracteres de referencia similares se refieren a las mismas partes en las diferentes vistas. Los dibujos no están necesariamente a escala, sino que se hace hincapié en ilustrar los principios de la invención.

Figura 1. Ilustración del movimiento del litio a través del ánodo y el cátodo durante la introducción gradual del litio en los ánodos pretratados con litio de la celda de iones de litio. Los porcentajes son relativos a la capacidad máxima de litio de cada electrodo.

Figura 2. Comparación de celdas. La celda que se muestra en las líneas superiores de cada gráfico utiliza la introducción gradual de litio en los ánodos pre-tratados con litio de la celda de iones de litio. La línea inferior de cada gráfico representa una celda de control.

Descripción detallada de la invención

Ejemplo cálculo de pre-tratamiento con litio

Capacidad reversible de cátodo, LiCoO_2	$C_r = 3,2 \text{ mAh/cm}^2$
Capacidad máxima de ánodo (100% en la figura 1)	$A_m = 3,5 \text{ mAh/cm}^2$
Cantidad de tratamiento previo con litio	$P = 1,5 \text{ mAh/cm}^2$
Pérdida de capacidad de formación	$F = 0,7 \text{ mAh/cm}^2$
Pérdida por envejecimiento a temperatura elevada	$E = 0,8 \text{ mAh/cm}^2$
Donación irreversible de Li^+ de cátodo	$I_c = 0,0 \text{ mAh/cm}^2$

Antes de determinar la cantidad de tratamiento previo con litio se miden los valores de capacidad de celda total de F y E para la combinación de ánodo y cátodo prevista. La cantidad añadida de tratamiento previo con litio está preferiblemente de acuerdo con la fórmula: $P \geq F + E - I_c$ sujeta a la restricción de que la cantidad total de litio que reside en el ánodo debe ser siempre menor que A_m . Por ejemplo, en la celda del Ejemplo 1, se midió que A_m era $3,5 \text{ mAh/cm}^2$, F se midió que era $0,7 \text{ mAh/cm}^2$; se midió que E era de $0,8 \text{ mAh/cm}^2$, se estimó que I_c era de $0,0 \text{ mAh/cm}^2$ y se determinó que P estaba entre $1,5$ y $3,5 \text{ mAh/cm}^2$.

Aquí se entiende por tratamiento previo con litio el litio agregado al ánodo antes del ensamblaje de la celda. Otras fuentes de litio incluyen las del cátodo. Se puede lograr una capacidad de litio reversible más alta para un ánodo mediante la introducción gradual de litio por medio del tratamiento previo con litio, formación, envejecimiento de la celda e introducción final de litio desde el cátodo mediante la etapa de carga de voltaje completo. Siguiendo esta secuencia se optimiza la capacidad reversible del ánodo sin violar nunca el contenido máximo de litio donde se formarían las dendritas. La Figura 2 indica las capacidades y características de retención de una celda tratada con la nueva secuencia pre-tratada con litio y un control. La celda de botón utilizada aquí, por ejemplo, está compuesta por un ánodo de grafito y un cátodo de óxido de litio y cobalto. Para otros tipos de cátodos y ánodos, el grado de mejora varía con las pérdidas de temperatura iniciales y elevadas de acuerdo con los cálculos mostrados anteriormente. Algunos cátodos están diseñados para dar litio extra durante la primera carga de manera irreversible, pero esta estrategia deja un peso muerto adicional como resultado. Para las celdas con tales cátodos, el método descrito aquí para limitar la carga del primer ciclo también puede beneficiar la capacidad final de la celda mientras que protege el ánodo de la violación del límite máximo de contenido de litio. La mayoría de los cátodos tienen bajos niveles de pérdidas irreversibles y reversibles. Algunos ánodos tienen bajas pérdidas iniciales, pero estos tipos de ánodos normalmente tienen una baja capacidad de velocidad. En general, esta introducción gradual de litio es más valiosa en los casos en que de otra manera se producirían pérdidas significativas.

El ánodo típicamente comprende un material anódico compatible que es un material que funciona como un ánodo en una celda electrolítica. El término ánodo está destinado a incluir electrodos negativos, películas conductoras, láminas de ánodo, sustratos de ánodo o películas no reactivas con capacidad de enchapado. 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 polidifluoruro de vinilideno (PVDF) y sus mezclas. En una forma de realización adicional, los materiales de ánodo que se intercalan con litio se seleccionan de grafito, coque, mesocarbonos, nanohilos de carbono, fibras de carbono, nanopartículas de silicio u otros nanomateriales metálicos y mezclas de los mismos. En otra forma de realización se pueden usar metales de aleación tales como estaño o aluminio para alojar el metal de litio.

Durante la etapa de tratamiento previo con litio, al ánodo se aplica una corriente reductora de manera que se intercala (o se aloja de otro modo) el litio. El ánodo se baña en una solución que comprende un disolvente no acuoso y al menos una sal de litio disuelta, preferiblemente LiCl. El término disolvente no acuoso es un disolvente orgánico de bajo peso molecular agregado a un electrolito que sirve para solvatar la sal de Li inorgánica. Ejemplos típicos de disolventes no acuosos son carbonato de butileno, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de vinileno, carbonato de vinil-etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de metil-etilo, acetonitrilo, gamma-butirolactona, triglima, tetraglima, sulfóxido de dimetilo, dioxolano, sulfolano, líquidos iónicos a temperatura ambiente (LITA) y sus mezclas. En una forma de realización, un disolvente no acuoso se selecciona de carbonato de etileno, carbonato de vinileno, carbonato de vinil-etileno, gamma-butirolactona y mezclas de los mismos. En una segunda forma de realización, un disolvente no acuoso es gamma-butirolactona. En una tercera forma de realización, se puede introducir un aditivo para soportar la formación de IES de alta calidad. El aditivo podría ser carbonato de vinileno, carbonato de etileno, carbonato de etileno fluorado o anhídrido maleico. En una cuarta forma de realización, la solución no acuosa se llena con un gas tal como CO₂ o SO₂ para: aumentar la solubilidad de la sal; aumentar la conductividad iónica; apoyar la formación de capas de IES de Li₂CO₃ o Li₂SO₃; e incrementar la eficiencia de tratamiento con litio.

Las sales económicas con productos de descomposición gaseosa pueden ser haluros como LiCl, LiBr y LiF. LiCl y otras sales simples pueden ser difíciles de disolver o ionizar en disolventes no acuosos. Los solventes como el carbonato de propileno (PC), el carbonato de dimetilo (DMC) y el acetonitrilo solo soportan pequeñas cantidades de LiCl en solución sin el uso de un agente complejante como AlCl₃. El AlCl₃ y otros agentes complejantes pueden ser difíciles de manejar con respecto al manejo de la humedad y la alta corrosividad. Además, algunos disolventes que pueden disolver sales de haluros, como DMSO o tetrahidrofurano (THF), no permiten la ionización completa de la sal y/o atacan los polímeros de enlace en los materiales composite anódicos. Se ha encontrado que la gamma-butirolactona facilita la disolución e ionización de las sales de haluros de metales alcalinos deseables. Esta combina una buena solubilidad de las sales de haluros de metales alcalinos con compatibilidad con TFE Teflon®, PVDF, caucho de butadieno y otros aglutinantes. El uso de sales de haluro con productos de descomposición gaseosa como LiCl minimiza la producción de precipitados sólidos durante el procedimiento de tratamiento con litio. Dado que los productos del procedimiento de tratamiento con litio son principalmente iones de litio y gas, hay pocos precipitados sólidos o compuestos intermedios que pueden acumularse en la solución de disolvente no acuosa. Se prefiere la eliminación del gas disuelto de la solución de disolvente 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 cerca de -3 voltios frente a un electrodo de hidrógeno estándar (EHS). Esta es un electrolito capaz con alta permitividad y bajo punto de congelación, y puede disolverse e ionizarse hasta una concentración de 1 M de LiCl. Se puede usar una cantidad modesta de calor para alcanzar este valor. En una forma de realización, el calor para disolver e ionizar hasta una concentración 1 M de LiCl está entre aproximadamente 20 °C y 65 °C, como entre 30 °C y 65 °C, como entre 38 °C y 55 °C. En una forma de realización más preferida, el calor está entre aproximadamente 25 °C y 55 °C. En una

forma de realización más preferida, el calor es de aproximadamente 25 °C. El tanque de tratamiento con litio también puede tener una bomba de circulación interna y un colector de distribución para evitar la privación de concentración de sal localizada.

- 5 El gas disuelto, como CO₂ o SO₂, puede mejorar el procedimiento de tratamiento con litio. Aumenta la solubilidad de la sal, la conductividad iónica del disolvente no acuoso y duplica la eficiencia de tratamiento con litio. Dado que el CO₂ es económico, fácil de secar, químicamente seguro y un gas de bloque de construcción potencial para una capa de SEI de alta calidad, se ha seleccionado como el gas disuelto preferido. El CO₂ reacciona preferentemente con trazas de H₂O y Li⁺ durante el procedimiento de tratamiento con litio para formar un material de SEI estable e insoluble (Li₂O, Li₂CO₃, etc.). El nivel de humedad en el tanque de tratamiento con litio se reduce por el consumo de CO₂ y H₂O de acuerdo con este procedimiento, y se tiene cuidado de controlar el nivel de humedad en el tanque entre aproximadamente 5 y 20 ppm. De esta manera, se produce continuamente el tratamiento con litio anódica con un material SEI de calidad.
- 10
- 15 El procedimiento de intercalación o enchapado para iones de litio (o generalmente tratamiento con litio) a partir de sal de LiCl de 1 o 0,5 M, por ejemplo, en disolvente de gamma-butirolactona ocurrirá 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 tasas de intercalación aumentan demasiado más allá de esta densidad de corriente, pueden comenzar a producirse dendritas o placas de litio que dañan la batería final o el rendimiento de la celda electroquímica.
- 20 Este límite de densidad de corriente variará dependiendo de la porosidad del grafito u otro material anódico, etc. Para controlar con precisión tanto las corrientes como los voltajes dependientes, puede ser necesario dividir la placa de campo en zonas. Otros metales también pueden ser chapados o intercalados con este método, incluido el sodio como ejemplo. Como se mencionó anteriormente, el subproducto del procedimiento de intercalación cuando se usa una sal de haluro de metal alcalino es un gas en evolución en el contraelectrodo (placa de campo). En una forma de realización preferida, el gas en evolución se selecciona de F₂, Cl₂, Br₂ y mezclas de los mismos. En una realización más preferida, el gas en evolución es Cl₂.
- 25

- Antes de ingresar al baño de tratamiento con litio, el material del ánodo puede empaparse previamente en una solución electrolítica. El remojo previo del material del ánodo asegurará la humectación completa del material antes del inicio del procedimiento de tratamiento con litio. Este baño de remojo previo puede contener un solvente no acuoso con o sin una sal de litio, con o sin gas de aspersión y con o sin un aditivo promotor de SEI.
- 30

- La evolución del gas en la placa de campo o en el contraelectrodo puede dar lugar al gas en evolución que entra y/o 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 de trazas de agua que reacciona con cloro en forma de gas, para formar HCl durante la evolución del cloro en forma de gas. El montaje del tanque se puede configurar para controlar la introducción de humedad en el sistema mediante el uso de una capa de gas seco en la parte superior del líquido. En una 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 (SF₆), nitrógeno (N₂), aire seco, dióxido de carbono (CO₂) y sus mezclas. En una forma de realización preferida, el gas seco se selecciona de nitrógeno, argón, dióxido de carbono, aire seco y mezclas de los mismos. El ingreso de humedad también se puede controlar al tener un túnel de entrada y salida de un espacio 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.
- 35
- 40

- 45 El procedimiento y el aparato pueden controlar preferiblemente continuamente la humedad, el gas y pequeñas cantidades de compuestos orgánicos tratados con litio durante un procedimiento continuo de tratamiento con litio. El líquido se puede extraer de un baño a través de una serie de válvulas. El líquido puede enviarse en modo de lotes a una unidad de reflujo, o puede circular continuamente a través de un circuito 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 eliminará tanto el gas acumulado, como también la humedad del líquido. En una forma de realización, el gas acumulado se selecciona de F₂, Cl₂, Br₂ y mezclas de los mismos. En una forma de realización más preferida, el gas acumulado es Cl₂. El uso de acondicionamiento de reflujo en lugar de un procedimiento de destilación puede evitar un cambio en la concentración de sal del fluido de trabajo que daría lugar a una pérdida de contenido de sal por precipitación. Una vez que el líquido del lote se ha sometido a reflujo durante un período de tiempo designado, el líquido puede volver al baño con un contenido de humedad y gas más bajo. El tamaño y la velocidad de la unidad de reflujo pueden coincidir con la velocidad de entrada de humedad y la velocidad de producción de gas para mantener el líquido del baño en condiciones óptimas. La velocidad de reflujo se puede aumentar mediante el uso de múltiples lotes simultáneos y mediante el uso de equipo de reflujo de alta velocidad, como un evaporador rotativo y condiciones de alto vacío. El contenido de humedad del lote de reflujo normalmente se deteriora de manera exponencial y la tasa de rotación se puede ajustar para un control óptimo de la humedad con un mínimo aporte de energía y coste de equipo.
- 50
- 55
- 60

- La unidad de reflujo se puede colocar después de una unidad de dosificación de sal. La unidad de dosificación de sal se puede usar para agregar 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 una etapa de precalentamiento para la unidad de reflujo. En una realización, la unidad de dosificación mantiene una temperatura de procedimiento elevada de entre aproximadamente 20 °C y 65 °C,
- 65

tal como entre 30 °C y 65 °C o 38 °C y 55 °C. En una forma de realización más preferida, la unidad de dosificación mantiene una temperatura de procedimiento elevada de entre aproximadamente 25 °C y 55 °C. En una realización más preferida, la unidad de dosificación mantiene una temperatura de procedimiento elevada de aproximadamente 25 °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 en un estado completamente seco. Eliminar la humedad de una sal en fase sólida puede ser muy difícil. Sin embargo, una vez que la sal se disuelve en solución, el contenido de agua de la sal se puede eliminar mediante el procedimiento 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 asegura la disolución completa de la sal antes de la unidad de reflujo.

El circuito de acondicionamiento/reabastecimiento funciona en modo continuo y también se puede utilizar para eliminar los gases disueltos del líquido del baño mediante el uso de un interruptor de membrana. La salida de gas del interruptor de membrana y la unidad de reflujo se puede pasar a través de un depurador para capturar cualquier efluente, como el gas de cloro, producido por el procedimiento. En una realización, los gases disueltos se seleccionan de F₂, Cl₂, Br₂ y mezclas de los mismos. En una realización más preferida, el gas disuelto es Cl₂. El líquido del baño también se puede emparejar frente a vacío o a un gas seco dentro del interruptor de membrana para eliminar los gases no deseados. En una realización, el gas seco se selecciona de 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 de nitrógeno, argón, dióxido de carbono, aire seco y mezclas de los mismos.

Se puede usar un calentador/enfriador en línea para mantener una temperatura deseada del tanque y mantener las condiciones de funcionamiento del baño, incluso con variaciones en la temperatura de la instalación. Las temperaturas controladas del tanque de tratamiento con litio pueden ayudar en la formación de una capa de SEI sellado de alta calidad. En una realización, el calentador / enfriador en línea mantiene una temperatura del tanque de entre aproximadamente 20 °C y 55 °C. En una realización más preferida, el calentador/enfriador en línea mantiene una temperatura del tanque de entre aproximadamente 20 °C y 30 °C. En una realización más preferida, el calentador en línea mantiene una temperatura elevada del tanque de aproximadamente 25 °C.

Se puede usar una unidad de filtro para eliminar cualquier contaminación por partículas acumuladas. La unidad de filtro se puede ubicar en varios puntos del circuito, incluso antes de la bomba y después de la unidad de dosificación de sal. La unidad de filtro se puede usar para eliminar partículas del disolvente no acuoso en los casos en que se usa una sal de litio que no es haluro, como LiNO₃, de modo que se pueda formar un precipitado en las placas de campo.

La sal de haluro de litio se puede agregar al disolvente no acuoso usando la unidad de dosificación de sal. Se puede mantener un exceso de sal de litio sólida dentro de la unidad de dosificación para mantener la concentración de sal de litio dentro del circuito 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 se puede configurar para evitar que la sal sólida ingrese al baño o a la unidad de reflujo. Al dosificar la sal antes de la unidad de reflujo, no hay necesidad de secar por separado la sal con su alta energía de retención de agua en su estado granular. En una realización, la sal de litio dentro de la unidad de dosificación de sal se selecciona de LiF, LiCl, LiBr y sus mezclas. 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 circuito. La velocidad de la bomba del bucle de circulación de fluido se puede ajustar para mantener una concentración constante de sal de litio en el tanque. Para una velocidad de procedimiento de sustrato de ánodo dada, una velocidad de circulación de bucle de ajuste dosificará la misma cantidad de sal de litio que consume el procedimiento de tratamiento con litio. A medida que aumenta o disminuye la velocidad del procedimiento del ánodo, la velocidad de circulación del circuito 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. Un bucle de circulación puede dosificar sal, eliminar gases disueltos, controlar la temperatura del baño y eliminar partículas contaminantes. Una unidad de reflujo es efectiva para eliminar gases disueltos y para eliminar el contenido de humedad sin reducir el contenido de sal de la solución. Una unidad de destilación es efectiva para eliminar gases disueltos, eliminar el contenido de humedad, eliminar todo el contenido de sal y eliminar los compuestos orgánicos tratados con litio. 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 usada para su reutilización en el procedimiento de tratamiento con litio. Por ejemplo, el disolvente DMC enjuagará todo excepto la sal insoluble para que la sal pueda reintroducirse en la unidad de dosificación. Los bucles de recirculación, la unidad de reflujo y las unidades de destilación se pueden compartir en 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 se trata con litio en la medida de la cantidad de pérdida cíclica prolongada e irreversible, así como la cantidad de ciclo prevista, se puede ensamblar en una batería o celda electroquímica con un material de cátodo que inicialmente no contiene litio. Este tipo de material catódico puede ser mucho menos costoso que los materiales catódicos que contienen litio y los ejemplos incluyen, entre otros, MnO₂, V₂O₅ y polianilina. El coste de la batería o

celda producida con este método será menor debido al menor costo de la sal de litio de la materia prima. Alternativamente, el cátodo puede contener litio.

El ánodo, el cátodo y el separador se ensamblan en una carcasa de celda, como una carcasa de celda de botón. La celda se seca preferiblemente al vacío.

Se agrega electrolito y la celda se sella, preferiblemente durante un vacío aplicado. Los electrolitos preferidos incluyen EC/DMC/DEC y LiPF_6 de 1 M y 1% de VC. Luego, la celda se sella (por ejemplo, sella al vacío) y se almacena preferiblemente a temperatura ambiente (entre aproximadamente 15 y 30 °C, preferiblemente aproximadamente 20 °C) durante 6 a 24 horas, preferiblemente entre 12 y 13 horas, para permitir la adsorción de electrolitos e hinchazón

La primera etapa de carga del ciclo de formación se puede realizar a un voltaje superior al de la reducción de electrolitos (típicamente alrededor de 3,7 voltios para un sistema de electrolitos a base de carbonato, como 1/1/1 EC/DMC/DEC y LiPF_6 de 1 M y 1% de VC con ánodos de grafito), pero por debajo de ese voltaje donde una dosis de litio resultante sería mayor que la capacidad máxima de litio del ánodo o que daría lugar a la formación de dendrita. La capacidad máxima de litio del ánodo se puede medir en media celda. El voltaje de carga del ciclo de formación apropiado se determina empíricamente midiendo la capacidad y asegurando que no se exceda la capacidad máxima de manejo de litio del ánodo. Esta etapa generalmente da lugar a o estimula una formación parcial de la capa de SEI. En una realización preferida, se forma aproximadamente el 90% de la capa SEI.

El anterior ciclo de formación, o etapa de carga puede repetirse opcionalmente una o más veces para completar aún más la formación de la SEI. Se considera que la capa SEI preferida es más completa cuando los ciclos posteriores exhiben una baja pérdida de capacidad, lo que indica la baja pérdida de litio o la alta retención de capacidad. Opcionalmente, el (los) ciclo(s) de formación se pueden realizar a una temperatura elevada, como 50 grados centígrados, para combinar los beneficios del ciclo de formación con el del envejecimiento a temperatura elevada mencionado a continuación.

Una vez que se completan los ciclos de formación, la celda se deja opcionalmente en estado cargado o parcialmente cargado y se envejece bajo calor durante 12 horas a una semana (o más) entre 25 °C y aproximadamente 60 °C o más. Preferiblemente, la etapa de envejecimiento se realiza entre 1 y 10 días, más preferiblemente 3 días. Se pueden usar temperaturas más altas si no son perjudiciales para la celda. Después de que la celda se envejece y se enfría nuevamente a las condiciones ambientales, la celda se descarga opcionalmente.

La celda puede entonces cargarse al voltaje de carga deseado para el sistema de cátodo-ánodo o celda. Por ejemplo, en el ánodo de grafito y el sistema de cátodo LiCoO_2 , el voltaje de carga es típicamente de 4,2 voltios.

La celda ahora está lista para descargarse para pruebas de rendimiento. En este punto han ocurrido pérdidas de litio del ánodo debido a los ciclos de formación y al envejecimiento acelerado y se han compensado con la dosificación pre-litiada de litio, sin exceder el límite de carga de litio del ánodo y evitando la formación de dendritas (ver Figura 2). Cuando ahora la celda se somete a un ciclo, la cantidad de litio reversible del cátodo se puede reciclar y queda poco peso muerto en el cátodo (se muestra un valor pequeño en el diagrama solo para la presencia del cátodo). Una capacidad de cátodo similar se exhibe en la media celda donde no hay limitación de litio. Opcionalmente, la celda se puede abrir y volver a sellar al vacío en este momento.

Al gestionar la fuente y el momento de la introducción de litio de esta manera, la celda de iones de litio se puede optimizar de forma segura para una capacidad volumétrica específica y retención de capacidad. Opcionalmente, el ciclo de formación puede realizarse a una temperatura elevada tal como alrededor de 35 °C a 50 °C para acelerar las pérdidas y posiblemente mejorar la naturaleza del material de SEI.

Este método es diferente de las técnicas de ensamblaje alternativas tanto para los ánodos estándar (no pretratados con litio), como los pretratados con litio. En una condición de ánodo estándar, la masa del cátodo se selecciona para evitar el enchapado de litio (Li) en el ánodo durante la primera carga después de tener en cuenta las pérdidas de litio debido a la pérdida inicial de capacidad del ciclo de formación. Las pérdidas secundarias debido al almacenamiento a temperatura elevada y al ciclo del cliente impactan directamente en la capacidad de la celda. Si el cátodo inicial es demasiado grande, el litio se depositará en el ánodo durante el primer ciclo de formación, lo que causará dendritas y provocará una falla temprana de la celda debido al cortocircuito entre el ánodo y el cátodo. Si el cátodo inicial es demasiado pequeño, la capacidad específica de la celda será menor. En ambos casos, habrá "peso muerto" asociado con la capacidad del cátodo no utilizado después del primer ciclo de formación y este "peso muerto" aumentará durante el almacenamiento de temperatura calentada y el ciclo del usuario.

Si se carga un ánodo pre-tratado con litio contra el cátodo adecuado, pero sin uno o más ciclos de formación inicial de capacidad limitada, habrá dendritas o una oportunidad perdida de soportar la capacidad total del cátodo con la máxima retención de capacidad. La compensación por la pérdida de SEI solo sigue siendo una mejora con respecto a la situación estándar del ánodo no pretratado con litio, pero no se pueden recuperar las pérdidas de litio que ocurren durante la etapa de almacenamiento calentado y/o el ciclo posterior.

La combinación de pre-tratar con litio un ánodo, limitar los ciclos de formación inicial y acelerar el envejecimiento a través del almacenamiento calentado y/o la formación calentada permite la adición máxima de litio para compensar las pérdidas de SEI y otras pérdidas de litio durante todo el procedimiento de fabricación. Esto da como resultado una mayor capacidad específica y volumétrica y retención de capacidad (Ver Figura 2).

Además de una sola etapa de formación limitada (etapa de carga) de una celda antes del almacenamiento opcional a temperatura elevada, también se pueden realizar una serie de etapas de formación incrementales limitados, posiblemente a voltajes de celda variables, como una carga inicial de 3.7 V, seguido por una descarga, luego una carga secundaria a 3.8 V.

Ejemplo

El siguiente es un ejemplo detallado de una preparación y procesamiento de ánodos. La lámina de cobre de 25 micras de grosor se limpió con alcohol isopropílico y pañitos Kimberly-Clark Kimwipes para eliminar el aceite y los desechos y luego se secó al aire. Se preparó una solución agregando 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 reaccionara el disolvente sensible a la luz. Luego 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 agitó durante 2 horas en un molino de bolas a 600 RPM con una sola bola de acero inoxidable de 3/8" de diámetro. La suspensión resultante se fundió sobre la lámina de cobre usando una placa de retención al vacío con capacidad de calentamiento. El espesor de grafito terminado después de la fundición y secado a 120 °C fue de aproximadamente 100 micras o 14 mg/cm². La lámina del ánodo se troqueló para obtener discos con un diámetro de 15 mm y luego prensados a aproximadamente 3000 psi y 120 °C para su uso en un ensamblaje de celda de botón 2032. Los discos de ánodo de cobre/grafito se hornearon al vacío a 125 °C y aproximadamente 1 mTorr en un horno de vacío modelo 5851 de la National Appliance Company durante al menos 12 horas.

Los discos anódicos se transfirieron luego a una guantera de aire seco Terra Universal con aire de punto de rocío de - 65 ° C suministrado por aire seco comprimido que pasó a través de un secador regenerativo de dos etapas Kaeser. Los discos anódicos se infiltraron luego al vacío con un disolvente GBL con una concentración de 0,5 M de solución salina de LiCl. Esta solución electrolítica se había preparado calentando a 90 °C y luego haciendo reflujo al vacío a aproximadamente 1 mTorr durante 6 horas para eliminar 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 mismo recipiente de tratamiento con litio antes de que pasara cualquier corriente. El recipiente de tratamiento con litio incluyó un burbujeo constante de gas CO₂ para lograr un nivel de saturación y una temperatura de 30 °C. Los cables de prueba de un probador de batería Maccor 4300 se conectaron a la muestra del ánodo (trabajo en negro) y al electrodo de carbón vidrioso (contador rojo). El voltaje en el electrodo de trabajo se monitorea mediante un electrodo de referencia no acuoso Ag/AgNO₃. Se aplicó una corriente reductora de 2 mA/cm² al ánodo de grafito hasta que se alcanzó un total de 1,5 mAh/cm². El disco de ánodo pre-tratado con litio se enjuagó luego en GBL destilado puro y se secó al vacío. Los discos anódicos se ensamblaron luego contra discos catódicos de 12 mm de diámetro de LiFePO₄ o LiCoO₂. El separador utilizado fue Celguard 2400, y se usaron aproximadamente 0,2 ml de electrolito en el ensamblaje. El electrolito era 1:1:1 EC:DMC:DEC con sal LiPFa de 1 M y 1% de VC con niveles de humedad de aproximadamente 10 ppm. Se aplicó un vacío a la celda ensamblada para eliminar las burbujas antes de ventilar con un gas seco y engarzar en una herramienta de engarce modelo MTI MT-160D. La celda de botón de grafito / óxido de cobalto de litio se conectó al sistema de ensayo de batería Maccor Series 4000 para procesar de la siguiente manera: 1) Se aplicó una primera carga a la celda mediante una corriente constante de 0,25 mA/cm² a un voltaje de 3,7 para llevar 1,7 mAh/cm² de litio adicional en el ánodo. La cantidad total de litio dosificado (1,5 mAh/cm² desde la pre-tratamiento con litio y 1,7 mAh/cm² desde el cátodo) en el ánodo estaba de manera segura por debajo de la cantidad máxima de 3,5 mAh/cm². A este voltaje, se ha producido una importante formación de SEI y se ha consumido alrededor de 0,7 mAh de litio equivalente. Esto se refleja en la Figura 1 como Ciclo de carga después de la formación/limitada. 2) La celda se sometió luego a una temperatura elevada de aproximadamente 50 °C durante 3 días para acelerar el envejecimiento que generalmente tiene lugar dentro de los primeros 200 ciclos de usuario, más o menos. Esto representa un equivalente adicional de 0,8 mAh/cm² de pérdida de litio. La Figura 1 representa esta etapa como el ciclo de envejecimiento después de la temperatura. 3) La celda ahora se vuelve a conectar al sistema de prueba Maccor 4000 a temperatura ambiente y se carga hasta el voltaje normal para el sistema de cátodo a una velocidad de C/3. El ajuste de voltaje fue de 4,2V para la carga y 2V para la descarga y la corriente fue de 1 mA/cm². Esto está representado por la carga de cátodo completo en la Figura 1.4) La celda luego se descargó y se cargó para las pruebas de rendimiento con los resultados mostrados en la Figura 2.

Si bien esta invención se ha mostrado y descrito particularmente con referencias a realizaciones preferidas de la misma, los especialistas en la materia entenderán que se pueden realizar diversos cambios en la forma y los detalles en la misma sin apartarse del alcance de la invención abarcada por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para maximizar la capacidad específica y la retención de capacidad de una celda de iones de litio que comprende: a) pre-tratar con litio un ánodo; b) ensamblar el ánodo, un cátodo, un separador y un electrolito en una celda sellada; c) una carga parcial, cargando la celda a un voltaje por encima de aquel de la reducción de electrolitos pero por debajo de ese voltaje que violaría la capacidad máxima de litio segura del ánodo; d) descargar o descargar parcialmente la celda; y e) cargar la celda al voltaje completo.
- 10 2. Un procedimiento como el de la reivindicación 1, donde la celda se descarga y se repite la etapa de carga parcial c), preferiblemente a voltajes incrementalmente más altos para estimular más una pérdida de interfase de electrolitos sólidos (SEI).
- 15 3. Un procedimiento como en la reivindicación 1, donde se aplica una temperatura elevada a la celda después de la carga parcial inicial de la etapa c) durante $\frac{1}{2}$ a 7 o más días.
4. Un procedimiento como en la reivindicación 1, en la que los ciclos de formación se realizan a temperaturas elevadas.
- 20 5. Un procedimiento como en la reivindicación 1, en la que la etapa (d) comprende descargar la celda y el procedimiento comprende además una etapa de almacenamiento a temperatura elevada antes de la etapa e.

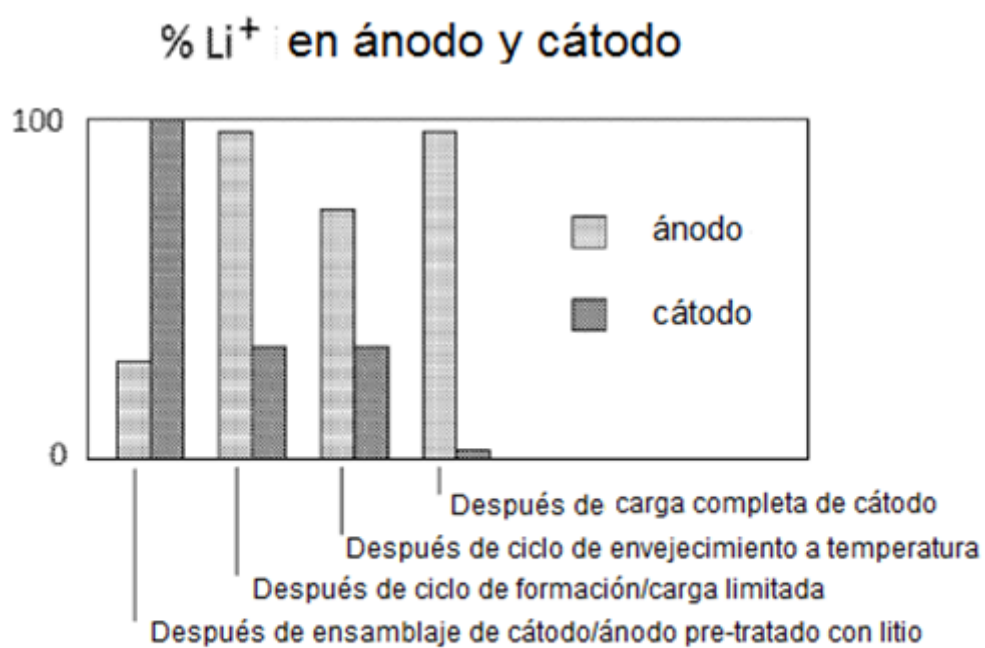


FIG. 1

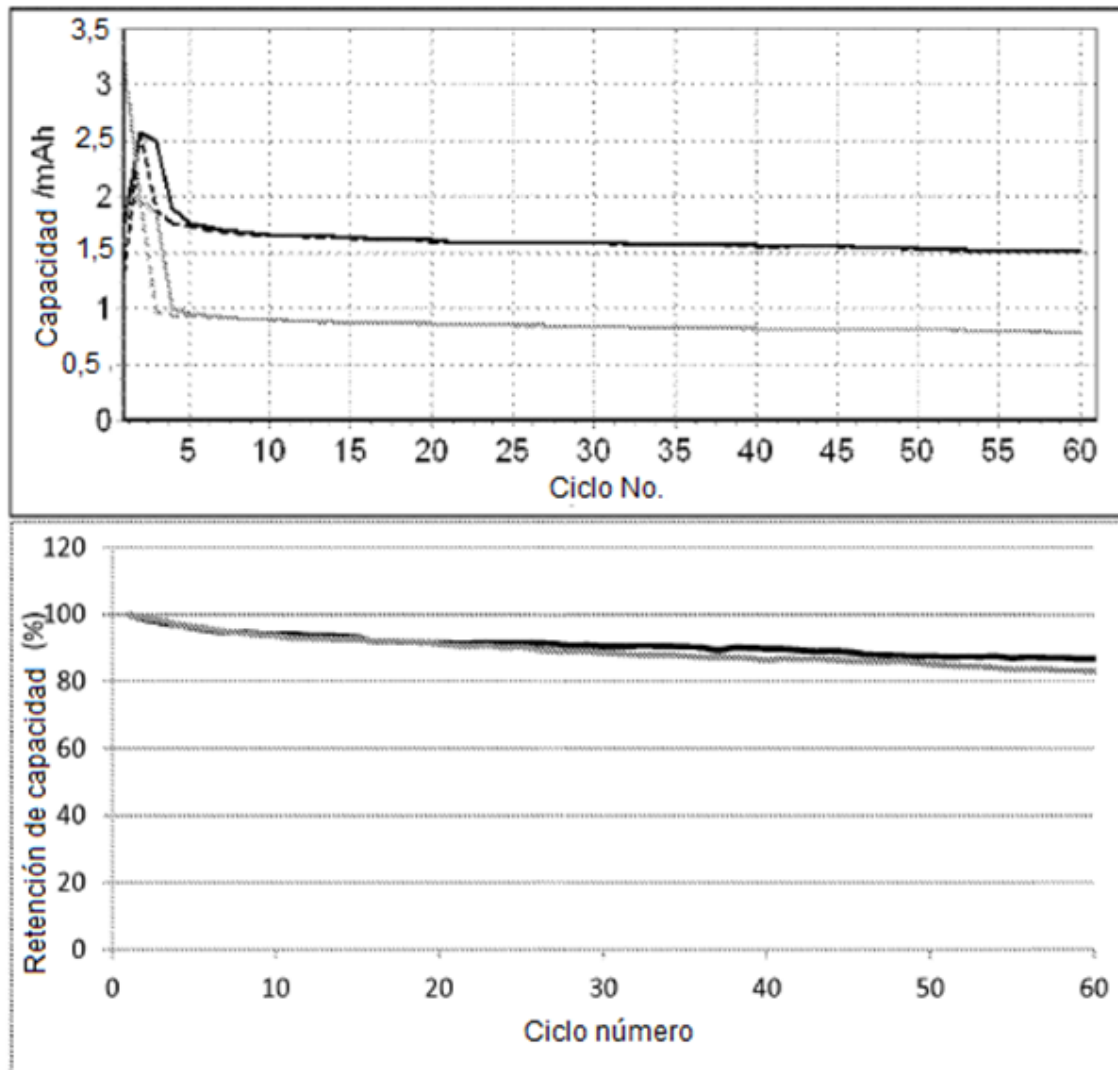


FIG. 2