



(11) BR 112014017192-0 B1



* B R 1 1 2 0 1 4 0 1 7 1 9 2 B 1 *

(22) Data do Depósito: 14/01/2013

República Federativa do Brasil

Ministério da Economia

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(45) Data de Concessão: 09/07/2019

(54) Título: PROCESSO PARA PRODUZIR UM METAL DE LÍTIO EM PARTÍCULAS ESTABILIZADAS

(51) Int.Cl.: B22F 1/00; B22F 1/02; H01M 4/00.

(30) Prioridade Unionista: 13/01/2012 DE 10 2012 200 479.3.

(73) Titular(es): ROCKWOOD LITHIUM GMBH.

(72) Inventor(es): ULRICH WIETELMANN; CHRISTOPH HARTNIG; UTE EMMEL.

(86) Pedido PCT: PCT EP2013050570 de 14/01/2013

(87) Publicação PCT: WO 2013/104787 de 18/07/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 11/07/2014

(57) Resumo: Zusammenfassung Die Erfindung betrifft partikelförmige mit legierungsbildenden Elementen der 3. und 4. Hauptgruppe des PSE stabilisierte Lithiummetallkompositmaterialien sowie Verfahren zu deren Herstellung durch Umsetzung von Lithiummetall mit Filmbildungs-Elementprecursoren der allgemeinen Formeln (I) oder (II): [AR₁R₂R₃R₄]Lix (I), oder R₁R₂R₃A-O-AR₄R₅R₆ (II), worin bedeuten: R₁R₂R₃R₄R₅R₆ = unabhängig voneinander Alkyl (C₁-C₁₂), Aryl, Alkoxy, Aryloxy-, oder Halogen (F, Cl, Br, I); oder zwei Reste R bedeuten zusammengekommen ein 1,2-Diolat (z.B. 1,2-ethandiolat), ein 1,2- oder 1,3-Dicarboxylat (z.B. Oxalat oder Malonat) oder ein 2-Hydroxycarboxylatdianion (z.B. Lactat oder Salicylat); die Reste R₁ bis R₆ können weitere funktionelle Gruppen enthalten, beispielsweise Alkoxygruppen; A = Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Silicium, Germanium, Zinn, Blei; x = 0 oder 1 für B, Al, Ga, In, Ti; x = 0 für Si, Ge, Sn, Pb; im Falle x = 0 und A = B, Al, Ga, In, Ti entfällt R₄ oder mit Polymeren enthaltend eines oder mehrere der Elemente B, Al, Ga, In, Ti, Si, Ge, Sn, Pb bei Temperaturen zwischen 50 und 300°C, bevorzugt über der Lithiumschmelztemperatur von 180,5°C, in einem organischen, inerten Lösungsmittel
TRADUÇÃO DO RESUMO RESUMO Patente de Invenção: "MOLDAGENS METÁLICAS DE LÍTIO ESTABILIZADAS, REVESTIDAS COM ELEMENTOS FORMADORES DE LIGA E PROCESSO (...).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO PARA PRODUZIR UM METAL DE LÍTIO EM PARTÍCULAS ESTABILIZADAS".

[001] São descritos materiais compostos de metal de lítio estabilizados com elementos formadores de liga do 3º e 4º grupo principal do PSE, bem como processos para a produção dos mesmos por reação de metal de lítio com precursores de elementos formadores de filme, a temperaturas de 50 e 300°C, de preferência, acima da temperatura de fusão de lítio, em um solvente orgânico, inerte.

[002] Lítio pertence aos metais alcalinos. Tal como também os homólogos dos elementos pesados do primeiro grupo principal, ele está caracterizado por uma forte capacidade de reação contra uma pluralidade de substâncias. Assim, ele reage fortemente, frequentemente, sob inflamação com água, álcoois e outras substâncias que contêm hidrogênio prótico. Ao ar ele é instável e reage com oxigênio, nitrogênio e dióxido de carbono. Por esse motivo, normalmente, ele é manuseado sob gás inerte (gases nobres, tal como argônio) e armazenado sob uma camada protetora de óleo de parafina.

[003] Além disso, ele reage com muitos solventes funcionalizados, mesmo quando os mesmos não contêm hidrogênio prótico. Por exemplo, éteres cílicos, tal como THF, são abertos sob dissociação de anel, ésteres e compostos de carbonila, em geral, são litizados e/ou reduzidos. Frequentemente, a reação entre as substâncias químicas e substâncias ambientais são catalisados com água. Assim, metal de lítio pode ser armazenado e processado em ar seco, por períodos mais longos, uma vez que ele forma uma camada de passivação de certo modo estável, que impede uma corrosão progressiva. O similar vale para solventes funcionalizados, por exemplo, N-metil-2-pirrolidona (NMP), que em forma isenta de água é substancialmente menos reativo em relação a lítio do que, por exemplo, com teores de água > al-

guns 100 ppm.

[004] Para aumentar a capacidade de armazenamento de metal de lítio e a segurança no processamento, foi desenvolvida uma série de processos de revestimento redutores de corrosão. Assim, é conhecido, por exemplo, dos documentos US 5,567,474 e US 5,776,369, tratar metal de lítio fundido com CO₂. Para o revestimento, tipicamente, lítio líquido em um hidrocarboneto inerte pro pelo menos 1 minuto, é levado à composição com pelo menos 0,3% de CO₂. Mas, a proteção causada desse modo, para muitas aplicações, especialmente para a litização prévia de materiais de elétrodos de bateria em suspensão de N-metil-2- pirrolidona (NMP), não é suficiente

[005] Um outro método para estabilizar metal de lítio consiste em aquecer o mesmo acima de seu ponto de fusão, agitar o lítio fundido e pôr o mesmo em contato com um agente de fluoração, por exemplo, perfluorpentilamina (WO 2007/005983 A2). O desvantajoso é que os agentes de fluoração frequentemente são tóxicos ou corrosivos e, por esse motivo, não têm preferência de uso na prática industrial.

[006] Um outro processo para o tratamento de superfície protetor de metal de lítio consiste no fato de revestir o mesmo com uma camada de cera, por exemplo, uma cera de polietileno (WO2008/045557 A1). É desvantajoso que é preciso usar uma quantidade relativamente grande de agente de revestimento. Nos exemplos do pedido de patente citado, aproximadamente 1%.

[007] O documento US_2008/0283155 descreve um processo para estabilização de metal de lítio, que está caracterizado pelos seguintes passos:

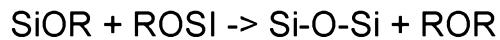
- a) aquecimento de pó de metal de lítio acima do ponto de fusão, para produzir metal de lítio fundido,
- b) dispersão do metal de lítio fundido, e
- c) contatar o metal de lítio fundido com uma substância que

contém fósforo, para gerar uma camada de proteção substancialmente contínua de fosfato de lítio sobre o pó de metal de lítio. O manuseio de substâncias ácidas, corrosivas (ácido fosfórico) em geral e particularmente, na presença de metal de lítio é desvantajoso: as duas substâncias reagem muito fortemente no contato uma com a outra, sob considerável liberação de calor. Além disso, na reação de metal de lítio com ácido fosfórico resulta gás de hidrogênio, que apresenta risco de explosão.

[008] No documento US 2009/0061321 A1 é proposto produzir um pó de metal de lítio estabilizado, com um revestimento polimérico substancialmente constante. O polímero pode estar selecionado do grupo poliuretano, PTFE, PVC, poliestireno, entre outros. Desvantajoso nesse processo é que o metal de lítio protegido recebe um revestimento de superfície indefinida de substâncias orgânicas, que podem interferir em seu uso subsequente, por exemplo, para a litização prévia de materiais de elétrodo.

[009] Finalmente, é conhecido um anódio para uma célula eletroquímica, que contém um material metálico com um revestimento que contém oxigênio, com uma outra camada protetora, que é formada por reação de precursores de bloco D ou P com essa camada que contém oxigênio (WO 2010/101856 A1, US 2007/0082268 A1, US 2009/0220857 A1). A camada protetora do material do anódio metálico é produzida por tratamento de um material metálico, que apresenta um revestimento que contém oxigênio, com pelo menos dois compostos, sendo que o primeiro composto é um composto molecular grande e o segundo composto um composto molecular pequeno (US 7,776,365 B2, US 2011/0104366 A1). Nessa espécie da formação de camada protetora, grupos de superfícies, que contêm oxigênio (por exemplo, funções hidroxila) reagem com precursores de blocos D ou P, por exemplo, um éster de ácido silícico em um processo de sol-gel não

hidrolítico e sobre a superfície do anódio forma-se, por exemplo, um filme constituído de SiO_2 . As reações químicas podem ser formuladas do seguinte modo (G.A. Umeda et al, J.Mater. Chem. 2011, 21, 1593-1599):



[0010] Desvantajoso nesse processo é que ele é de etapas múltiplas, isto é, inicialmente, o material metálico, por exemplo, metal de lítio, é dotado de uma camada que contém oxigênio e, depois, reagido sucessivamente com dois compostos moleculares diferentes (precursores de bloco D ou P).

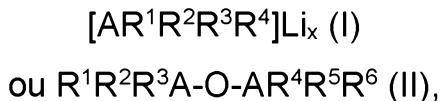
[0011] A invenção propôs-se a tarefa de indicar moldações de metal de lítio com uma camada de cobertura passivadora, bem como processos para produção dessas moldações de metal,

- que dispensam o uso de agentes de passivação gasosos ou ácidos, corrosivos ou tóxicos,
- que causam a formação e uma camada protetora passivadora, que consiste em um filme misto inorgânico/orgânico dificilmente solúvel sobre a superfície do lítio, e
- cujo revestimento de superfície, não perturba, no uso, por exemplo, como agente de litização prévia para materiais de anódio, e
- que contêm elementos na camada de superfície, que apresentam uma afinidade com aglutinantes normalmente usados.

[0012] Essas moldagens de lítio devem ser estáveis na presença de solventes reativos, polares, tais como são usados para a produção de revestimento de elétrodos, portanto, por exemplo, NMP, pelo menos até aproximadamente 50°C, ao longo de dias.

[0013] De acordo com a invenção, essa tarefa é solucionada pelo fato de que a moldagem de metal de lítio contém um núcleo de lítio metálico e o mesmo está envolto com uma camada externa, que con-

tém um ou mais elemento(s), que podem ser ligados com lítio, do 3º e/ou 4º grupo principal do sistema periódico dos elementos. As moldagens de metal de lítio são produzidos por contato com um ou mais agente(s) de passivação das fórmulas gerais I ou II:



[0014] onde significam:

- $R^1R^2R^3R^4R^5R^6$ = independentemente um do outro, alquila (C_1-C_{12}), arila, alcóxi, arilóxi, ou halogênio (F, Cl, Br, I); ou dois radicais R significam, em conjunto, um 1,2-diolato (por exemplo, 1,2-etandiolato), um 1,2- ou 1,3-dicarboxilato (por exemplo, oxalato ou malonato) ou uma 2-hidroxicarboxilatodianionia (por exemplo, lactato, glicolato ou salicilato);
- os radicais R^1 a R^6 podem conter outros grupos funcionais, por exemplo, grupos alcóxi;
- A = boro, alumínio, gálio, índio, tálio, silício, germânio, estanho, chumbo;
- $x = 0$ ou 1 para B, Al, Ga, In, Tl;
- $x = 0$ para Si, Ge, Sn, Pb;
- no caso de $x = 0$ e A = B = B. Al, Ge, In, Ti, R^4 é suprimido

[0015] ou com polímeros, que contêm um ou mais dos elementos B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb.

[0016] Compostos com compostos de halogênio podem ser dissociados parcialmente no contato com lítio, sob formação de halogeneto de lítio. Como o halogeneto de lítio não é solúvel no solvente inerte usado na base de hidrocarboneto, o mesmo pode ser depositado na camada de revestimento, isto é, forma-se um lítio em partículas, que em sua superfície também pode conter o halogeneto de lítio. No uso desse pó em uma bateria de lítio, que, em geral, contém eletrólitos líquidos, que, por sua vez contêm solventes orgânicos polares, o halo-

geneto de lítio se desprende e pode, depois, entrar em contato com todos os componentes da bateria. É conhecido que halogenetos de lítio, especialmente, LiCl, LiBr e LiI têm uma ação corrosiva sobre o condutor de corrente de catódio, constituído de alumínio. Por esse ataque, o tempo de vida útil da bateria é afetado (veja, por exemplo, H.B. Han, J. Power Sources 196 (2011) 3623-32). No caso de carcaças ou condutores de corrente de alumínio, é preferido o uso de moldagens de lítio tratadas com agentes de passivação isentos de halogênio.

[0017] Como fonte de lítio é suada, de preferência, uma qualidade pura, isto é, particularmente com baixo teor de sódio. Essas qualidades estão no comércio como "battery grade". De preferência, o teor de Na < 200 ppm e, de modo particularmente preferido, < 100 ppm. Foi constatado, supreendentemente, que no uso de metal de lítio com baixa concentração de sódio podem ser obtidos produtos particularmente estáveis, manuseáveis com segurança.

[0018] A reação entre o metal de lítio e um ou mais dos agentes de passivação de acordo com a invenção dá-se no âmbito de temperatura entre 50 e 300°C, de preferência, entre 100 e 280°C. e modo particularmente preferido, é usado lítio líquido por fusão, isto é a temperatura situa-se em pelo menos 180,5°C e são geradas partículas de lítio esféricas (portanto, pó ou granulado de lítio, constituído de partículas em forma esférica), e em forma fundida, tratadas com um agente de passivação de acordo com a invenção.

[0019] Em uma variante de produção particularmente preferida, o lítio é inicialmente aquecido sob gás inerte (gás nobre, por exemplo, argônio seco), em um solvente ou mistura de solventes orgânico, inerte (em geral, na base de hidrocarboneto), até acima da temperatura de fusão do lítio (180,5°C). Esse processo pode dar-se à pressão normal, no uso de solventes com temperaturas de ebulação > 180°C (por

exemplo, undecano, dodecano ou misturas de óleos minerais correspondentes, correntes no comércio, por exemplo, Shellsol). Se, por outro lado, forem usados hidrocarbonetos mais facilmente voláteis, tais como, por exemplo, hexano, heptano, octano, decano, tolueno, etilbenzeno ou cumol, então o processo de fusão dá-se em um recipiente fechado, sob condições de pressão.

[0020] Depois da fusão completa, é produzida uma emulsão do metal no hidrocarboneto. Dependendo das geometrias de partícula desejadas (diâmetro), isso ocorre por homogeneização com ferramentas de agitação, que introduzem as forças de cisalhamento necessárias para a respectiva moldagem. Se, por exemplo, deve ser produzido um pó com tamanhos de partículas abaixo de 1 mm, pode ser usado, por exemplo, um disco de dispersão. Os parâmetros de dispersão exatos (isto é, principalmente, a velocidade de rotação e o tempo de dispersão) orientam-se pelo amanho de partícula desejado. Além disso, dependem da viscosidade do solvente de dispersão, bem como de parâmetros geométricos individuais do órgão de mistura (por exemplo, diâmetro, posição exata e tamanho dos dentes). A sintonia fina do processo de dispersão para preparação da distribuição de partículas desejada, pode ser facilmente determinada pelo técnico por ensaios correspondentes.

[0021] Se forem ser produzidas partículas de lítio no âmbito de tamanhos de grãos entre 5 e 100 μm , então a frequência de agitação perfaz, em geral, entre 1.000 e 25.000 revoluções por minuto (rpm), de preferência, 2.000 a 20.000. O tempo de dispersão, isso é, o período dentro do qual a ferramenta de dispersão funciona com capacidade total, perfaz entre 1 e 60 minutos, de preferência, 2 e 30 minutos. Se forem desejadas partículas especialmente finas, então podem ser usadas ferramentas especiais com revoluções máximas, que são obteníveis, por exemplo, no comércio, sob a designação de "Ultraturrax".

[0022] O agente de passivação já pode ser adicionado junto com o metal e o solvente, antes da fase de aquecimento. Mas, de preferência ele só é adicionado depois da fusão do metal, isto é, a temperaturas > 180,5°C. A adição pode dar-se sem controle (isto é, em uma porção) durante o processo de dispersão. Mas, de preferência, o agente de passivação é adicionado por um período de cerca de 5 s a 5000 s, de modo particularmente preferido 30 s a 1000 s.

[0023] Alternativamente, a produção de partículas também pode dar-se por um processo de atomização. Nesse caso, lítio líquido por fusão é pulverizado em uma atmosfera de gás inerte. O pó metálico obtido depois do esfriamento e solidificação pode depois ser disperso em um solvente orgânico inerte (em geral, um hidrocarboneto) e reagido a temperaturas abaixo do ponto de fusão de lítio, com um ou mais dos agentes de passivação de acordo com a invenção.

[0024] Como agentes de passivação são usados os compostos moleculares ou "at" das fórmulas gerais I ou II ou polímeros, que contêm elementos do 3º e/ou 4º grupo principal do PSE, que podem ser ligados com lítio. São particularmente preferidos compostos do boro alumínio, silício e estanho. Exemplos de agentes de passivação particularmente preferidos são:

- éster de ácido bórico da fórmula geral $B(OR)_3$,
- halogenetos de boro e alumínio $B(Hal)_3$ ou $Al(Hal)_3$,
- boratos e aluminatos de lítio das fórmulas $Li[B(OR)_4]$ ou

$Li[Al(OR)_4]$,

- alcoolatos de alumínio da fórmula geral $Al(OR)_3$,
- compostos de alquilalumínio da fórmula geral $AlR_{3-n}Hal_n$ ($n = 0, 1$ ou 2),
- halogenetos de silício e estanho $Si(Hal)_4$ e $Sn(Hal)_4$,
- ésteres de ácido silílico $Si(OR)_4$ e alcoolatos de estanho $Sn(OR)_4$,

- dissiloxanos e distanoxanos $R_3Si-O-SiR_3$ e $R_3Sn-O-SnR_3$,
- compostos, de alquila do silício e estanho, SiR_4 , SnR_4 ,
- compostos de alquilhalogênio mistos do silício e estanho $SiR_{4-n}Hal_n$ ($n = 1, 2$ ou 3) ou $SnR_{4-n}Hal_n$ ($n = 1, 2$ ou 3),
- compostos de alquilalcóxi mistos do siício e estanho $SiR_{4-n}(OR)_n$ ($n = 1, 2$ ou 3) ou $SnR_{4-n}(OR)_n$ ($n = 1, 2$ ou 3),
- polímeros baseados em silício, tais como silicones (poliorganossiloxanos, tal como $R_3SiO[R_2SiO]_nSiR_3$, por exemplo, poli(dimetilsiloxano)

[0025] Com $Hal = F, Cl, Br, I$: R = radical de alquila, alquenila ou arila ou dois radicais R significam, em conjunto, um 1,2-diolato (por exemplo, 1,2-etanodiolato), um 1,2-hidroxicarbolxilatodianionia (por exemplo, salicilato, glicolato ou lactato).

[0026] Os agentes de passivação são adicionados em forma pura ou dissolvidos em um solvente inerte em relação ao metal de lítio (portanto, por exemplo, hidrocarbonetos) ou um solvente aprótico pouco reativo (por exemplo, um éter) para misturas de metal de lítio e o solvente aprótico, inerte. Após a adição do agente de passivação, segue-se uma fase de reação adicional, durante a qual a reação é completada. O comprimento da fase de reação adicional depende da temperatura de reação e da reatividade do agente de passivação selecionado em relação ao metal de lítio. O tamanho de partícula médio dos pós metálicos de acordo com a invenção situa-se, no máximo, em $5000 \mu m$, de preferência, no máximo, $1000 \mu m$, e, de modo particularmente preferido, no máximo, $300 \mu m$.

[0027] O processo de acordo com a invenção, porém, também é apropriado para passivação de moldagens de metal de lítio não esféricas, por exemplo, de filme de lítio. Nesse caso, a passivação é realizada com os precursores da formação de filme do 3º e/ou 4º grupo principal do sistema periódico, a temperaturas abaixo do ponto de fu-

são de lítio.

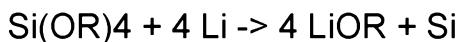
[0028] No sentido da invenção também é possível realizar uma passivação de vários estágios, sendo que pelo menos um de um ou vários dos agentes de passivação de acordo com a invenção é/são usado(s). Por exemplo, primeiramente pode ser realizada uma passivação de acordo com o estado da técnica com ácidos graxos ou ésteres de ácido graxo e o metal de lítio em partículas obtido ainda é estabilizado adicionalmente por um revestimento adicional com um agente de passivação de acordo com a invenção. Essa passivação adicional é realizada em um solvente de hidrocarboneto, de preferência, a temperaturas abaixo do ponto de fusão de lítio (portanto < 180,5°C).

[0029] A quantidade do agente de passivação usado para o revestimento de superfície orienta-se de acordo com o tamanho de partícula, da estrutura química do agente de passivação e da espessura de camada desejada. Em geral, a relação molar entre metal de Li e agente de passivação perfaz 100:0,01 a 100:5, de preferência, 100:0,5 a 100: 1. No caso de agentes de passivação poliméricos, a relação molar é calculada do quociente de lítio e uma unidade monomérica individual. Por exemplo, no caso de poli(dimetil)siloxano (unidade monomérica = $(CH_3)_2SiO$) perfaz uma massa moral efetiva de 74 g/mol.

[0030] No uso da quantidade de passivação preferida resultam produtos metálico de lítio com teores > 95%, de preferência > 97%.

[0031] A moldagem de metal de lítio passivada de acordo com a invenção contém, supreendentemente, o elemento formador de liga A, pelo menos em forma elementar ou em forma de uma liga com o lítio.

[0032] Assim, na reação de agentes de passivação, que contêm Si de acordo com a invenção, com lítio metálico forma-se silício, que em um segundo passo forma a liga rica em Li, Li_2Si_5 . Presume-se que lítio metálico forma-se por um processo de redox, por exemplo, no uso de ésteres de ácido silícico, do seguinte modo:



[0033] O silício metálico formado forma em um segundo passo uma das ligas de Li cristalinas, conhecidas (na maioria das vezes, a mais rica em lítio das ligas existentes, no caso, Si, portanto $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$). O alcoolato de lítio formado como produto de acoplamento, dependendo das condições de produção selecionados, pode reagir adicionalmente, por exemplo, para óxido de lítio. Dessa maneira, é formado um revestimento de componentes múltiplos da moldagem de lítio, que consiste em uma camada de liga e uma camada, que contém Li, que contém sal.

[0034] Pós de metal de lítio, com baixa concentração de sódio, que foram passivados de acordo com a invenção, supreendentemente, mostram-se particularmente estáveis no contato com solventes polares, reativos, por exemplo, N-metil-2-pirrolidona. O pó de metal de lítio mostra no teste de DSC, em suspensão com N-metil-2-pirrolidona (teor de água < cerca de 200ppm), em um armazenamento de pelo menos 15 horas, a 50°C, e, de modo particularmente preferido, a 80°C, supreendentemente, nenhum efeito exotérmico significativo, particularmente, nenhum fenômeno de "run away". Esse comportamento é explicado por meio dos seguintes exemplos.

[0035] As moldagens passivadas de acordo com a invenção podem ser usadas para litização prévia de materiais eletroquimicamente ativos, por exemplo, anódios de grafita, liga ou conversão, para baterias de lítio ou, depois de tratamento prévio mecânico-fisioquímico apropriado (compressão, mistura com materiais aglutinantes etc.), para a produção de anódios metálicos pra baterias de lítio.

[0036] A invenção é explicada mais detalhadamente a seguir, por meio de cinco exemplos e duas figuras, sem que, com isso, o alcance da invenção reivindicado deva ser limitado.

[0037] A estabilidade do produto é determinada por meio de DSC

("differential scanning calorimetry"). Foi usado um aparelho da empresa Systag, Suíça (o sistema Radex). Nos recipientes de amostra foram carregados, sob atmosfera de gás de proteção, aproximadamente 2 g de NMP e 0,1 g de pó de metal de lítio. As amostras foram armazenadas a temperaturas determinadas por 15 horas. A distribuição de tamanhos de partículas foi determinada com um aparelho da empresa Mettler-Toledo, o analisador Lasentec-FBRM-in-line

[0038] Mostram:

Fig. 1: difractograma de raios X do pó metálico, passivado com uma camada contendo Si, do Exemplo 1,

x: reflexos de metal de lítio

o: reflexos de $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$

Figura 2: difractograma de raios X do pó metálico, passivado com uma camada contendo Si, do Exemplo 2

Exemplo 1: Produção de um pó metálico de lítio, com baixa concentração de sódio, passivado com uma camada contendo silício (tetraetilsilicato, "TEOS", como agente de passivação)

[0039] Em um reator de camisa dupla de aço fino de 2l, seco, inertizado com argônio, com um agitador de dispersão, são carregados 405 g de Shellsol® D 100 e 20,1 g de aparas de metal de lítio. O lítio tem um teor de sódio de 40ppm. Sob agitação fraca (aproximadamente 50rpm), a temperatura interna é aumentada para 240°C por aquecimento da camisa e por meio do dispositivo de dispersão é produzida uma emulsão metálica. Depois, são adicionados com uma seringa 1,5 g de TEOS, dissolvidos em 10 ml de Shellsol® D 100, dentro de aproximadamente 5 minutos. Durante a adição, agita-se com forte ação de cisalhamento. Depois, o agitador é parado e a suspensão é esfriada para a temperatura ambiente. A suspensão é descarregada sobre um filtro de sucção de vidro, o resíduo de filtração é lavado repetidas vezes com hexano para ficar livre de óleo e, depois, secado no vácuo.

Rendimento: 19,2 g (95% teóricos);

Tamanho de partículas médio 140 µm (analisador FBRM de tamanhos de partículas de Mettler-Toledo);

Teor metálico: 99,5% (volumétrico de gás);

Estabilidade em NMP, teor de água 167 ppm: 15 h estável a 80°C; a 90°C, depois de 2,5 h, run away;

Teor de Si: 0,40% em peso;

Exame da superfície por XRD: proporções de fase de $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$

Exemplo 2: Produção de um pó metálico de lítio, com baixa concentração de sódio, passivado com uma camada contendo silício (viniletóxissilano como agente de passivação)

[0040] Em um reator de camisa dupla de aço fino de 2l, seco, inertizado com argônio, com um agitador de dispersão, são carregados 415 g de Shellsol® D 100 e 98,4 g de aparas de metal de lítio. O lítio tem um teor de sódio de 40 ppm. Sob agitação fraca (aproximadamente 50 rpm), a temperatura interna é aumentada para 240°C por aquecimento da camisa e por meio do dispositivo de dispersão é produzida uma emulsão metálica. Depois, são adicionados com uma seringa 2,7 g de viniltetóxissilano, dissolvidos em 20 ml de Shellsol® D 100, dentro de aproximadamente 5 minutos. Durante a adição, agita-se com forte ação de cisalhamento. Depois, o agitador é parado e a suspensão é esfriada para a temperatura ambiente. A suspensão é descarregada sobre um filtro de succão de vidro, o resíduo de filtração é lavado repetidas vezes com hexano para ficar livre de óleo e, depois, secado no vácuo.

Rendimento: 95,2 g (97% teóricos);

Tamanho de partículas médio 101 µm (analisador FBRM de tamanhos de partículas de Mettler-Toledo);

Teor metálico: 99,7% (volumétrico de gás);

Estabilidade em NMP, teor de água 167 ppm: 15 h estável a 80°C; a 90°C, depois de 2 h, uma fraca reação exotérmica, sem run away;

Teor de Si: 0,26% em peso;

Exame da superfície por XRD: proporções de fase de Li₂₁Si₅ muito pequenas

Exemplo 3: Produção de um pó metálico de lítio, com baixa concentração de sódio, passivado com uma camada contendo silício (polidimetilsiloxano, "PDMS", como agente de passivação)

[0041] Em um reator de camisa dupla de aço fino de 2l, seco, inertizado com argônio, com um agitador de dispersão, são carregados 405 g de Shellsol® D 100 e 20,6 g de aparas de metal de lítio. O lítio tem um teor de sódio de 40ppm. Sob agitação fraca (aproximadamente 50rpm), a temperatura interna é aumentada para 240°C por aquecimento da camisa e por meio do dispositivo de dispersão é produzida uma emulsão metálica. Depois, são adicionados com uma seringa 3,3 g de polidimetilsiloxano (No. CAS 9016-00-6), dentro de aproximadamente 3 minutos. Durante a adição, agita-se com forte ação de cisalhamento. Agita-se, adicionalmente, por mais 30 minutos, a aproximadamente 210°C, depois, o agitador é parado e a suspensão é esfriada para a temperatura ambiente. A suspensão é descarregada sobre um filtro de sucção de vidro, o resíduo de filtração é lavado repetidas vezes com hexano para ficar livre de óleo e, depois, secado no vácuo.

Rendimento: 20,1 g (98% teóricos);

Tamanho de partículas médio 51 µm (analisador FBRM de tamanhos de partículas de Mettler-Toledo);

Teor metálico: 99% (volumétrico de gás);

Estabilidade em NMP, teor de água 167 ppm: 15 h estável a 80°C; a 100°C, depois de poucos minutos, run away;

Teor de Si: 0,70% em peso;

Exemplo 4: Produção de um pó metálico de lítio, com baixa concentração de sódio, passivado com uma camada contendo boro (lítio bis(oxalato)borato, "LiBOB", como agente de passivação)

[0042] Em um reator de camisa dupla de aço fino de 2l, seco, inertizado com argônio, com um agitador de dispersão, são carregados 396 g de Shellsol® D 100 e 19,1 g de aparas de metal de lítio. O lítio tem um teor de sódio de 40 ppm. Sob agitação fraca (aproximadamente 50rpm), a temperatura interna é aumentada para 210°C por aquecimento da camisa e por meio do dispositivo de dispersão é produzida uma emulsão metálica. Depois, são adicionados com uma seringa 6,1 g de uma solução de 30% de LiBOB dentro de aproximadamente 4 minutos. Durante a adição, agita-se com forte ação de cisalhamento. Depois, o agitador é parado e a suspensão é esfriada para a temperatura ambiente. A suspensão é descarregada sobre um filtro de succção de vidro, o resíduo de filtração é lavado repetidas vezes com hexano para ficar livre de óleo e, depois, secado no vácuo.

Rendimento: 20,5 g (107% teóricos);

Tamanho de partículas médio 43 µm (analisador FBRM de tamanhos de partículas de Mettler-Toledo);

Teor metálico: 96% (volumétrico de gás);

Estabilidade em NMP, teor de água 167 ppm: 15 h estável a 80°C; a 100°C, depois de 4 horas, run away;

Exemplo 5: Produção de um pó metálico de lítio, com baixa concentração de sódio, passivado com uma camada contendo boro (triisopropilborato como agente de passivação)

[0043] Em um reator de camisa dupla de aço fino de 2l, seco, inertizado com argônio, com um agitador de dispersão, são carregados 435 g de Shellsol® D 100 e 19,6 g de aparas de metal de lítio. O lítio tem um teor de sódio de 17 ppm. Sob agitação fraca (aproximadamente 50rpm), a temperatura interna é aumentada para 210°C por aque-

cimento da camisa e por meio do dispositivo de dispersão é produzida uma emulsão metálica. Depois, são adicionados com uma seringa 2,7 g de triisopropilborato, dentro de aproximadamente 10 minutos. Durante a adição, agita-se com forte ação de cisalhamento. Depois, o agitador é parado e a suspensão é esfriada para a temperatura ambiente. A suspensão é descarregada sobre um filtro de sucção de vidro, o resíduo de filtração é lavado repetidas vezes com hexano para ficar livre de óleo e, depois, secado no vácuo.

Rendimento: 19,4 g (99% teóricos);

Tamanho de partícula médio 125 μm (analisador FBRM de tamanhos de partículas de Mettler-Toledo);

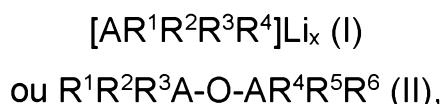
Teor metálico: 97% (volumétrico de gás);

Estabilidade em NMP, teor de água 167 ppm: 15 h estável a 80°C; 15 h estável a 100°C; a 120°C, depois de poucos minutos, run away;

Teor de B: 0,68% em peso.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir um metal de lítio em partículas estabilizadas, apresentando um núcleo de lítio metálico envolto com uma camada externa passivadora, que contém um ou mais elemento(s), que pode(m) ser ligado(s) com lítio, do 3º e/ou 4º grupo principal do sistema periódico dos elementos, caracterizado pelo fato de que como agentes de passivação das fórmulas gerais I ou II tem-se:



onde significam:

$R^1R^2R^3R^4R^5R^6$ = independentemente um do outro, alquila (C_1-C_{12}), arila, alcóxi, arilóxi ou halogênio; ou dois radicais R significam, em conjunto, um 1,2-diolato, um 1,2- ou 1,3-dicarboxilato ou uma 2-hidroxicarboxilatodianionia;

os radicais R^1 a R^6 podem conter outros grupos funcionais;

A é selecionado do grupo contendo boro, alumínio, gálio, índio, tálio, silício, germânio, estanho ou chumbo;

onde $x = 0$ ou 1 quando A é boro, alumínio, gálio, índio, tálio; e

onde $x = 0$ quando A é silício, germânio, estanho ou chumbo;

e onde no caso de $x = 0$ e A é boro, alumínio, gálio, índio, tálio então R^4 é suprimido,

são usados a uma temperatura acima do ponto de fusão do lítio na faixa de 180,5 °C a 300 °C em um solvente orgânico inerte como uma emulsão do metal que é trazida em contato com o dito agente de passivação, sendo que o conteúdo de sódio no lítio é menor do que 200 ppm e o metal de lítio em partículas estabilizadas é passivado em uma maneira que prescinde o uso de agentes de passivação gasosos, ácidos, cáusticos ou tóxicos.

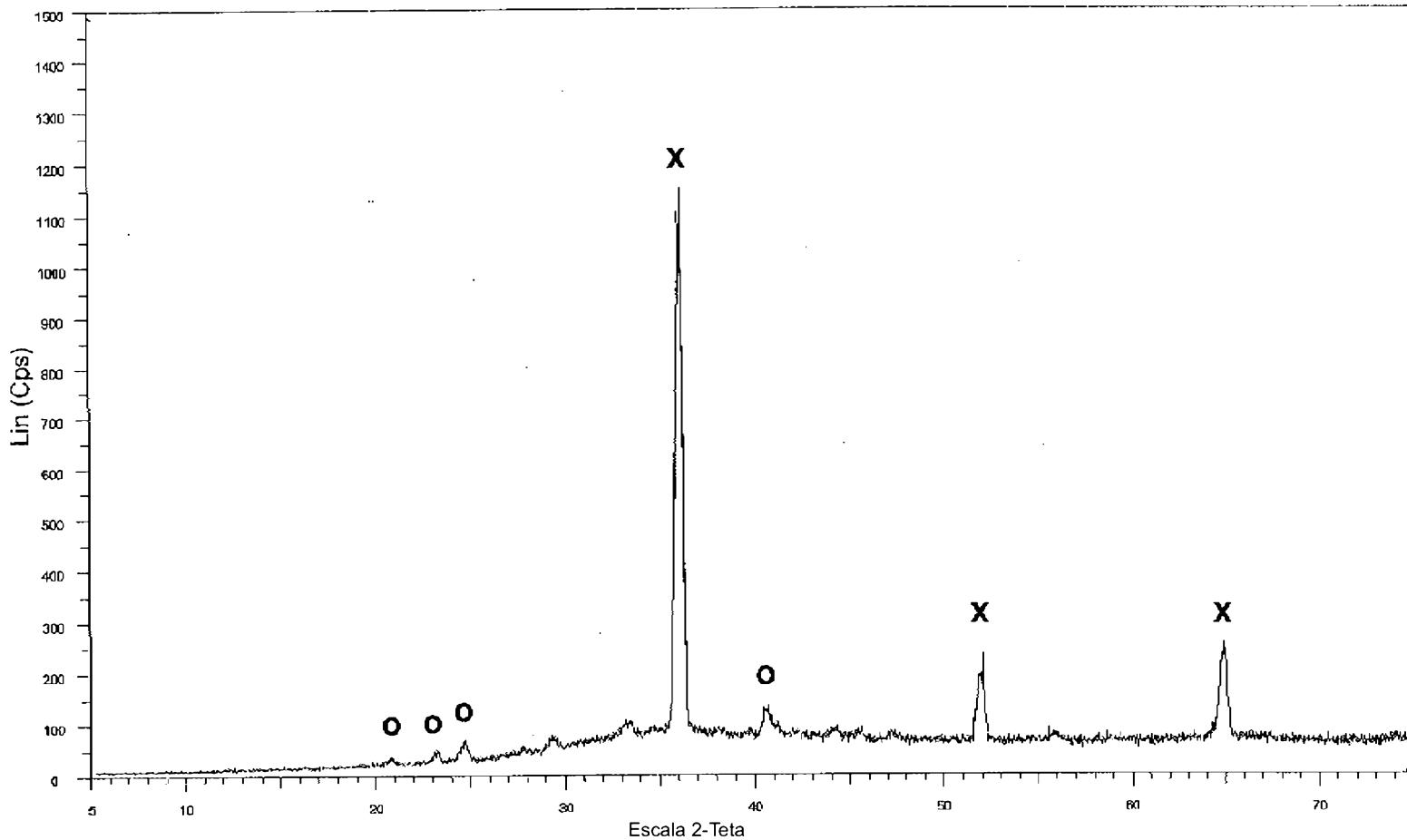
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que dois radicais R juntos significa 1,2-etandiolato, oxalato, malonato, salicilato, glicolato ou lactato.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a relação molar entre metal de Li e agente de passivação perfaz 100:0,01 a 100:5,

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a relação molar entre metal de Li e agente de passivação perfaz 100:0,05 a 100:1.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o solvente orgânico inerte é selecionado do grupo que consiste em hexano, heptano, octano, decano, undecano, dodecano, tolueno, etilbenzeno, cumol, ou em forma pura ou em mistura como misturas de ebulição obteníveis comercialmente.

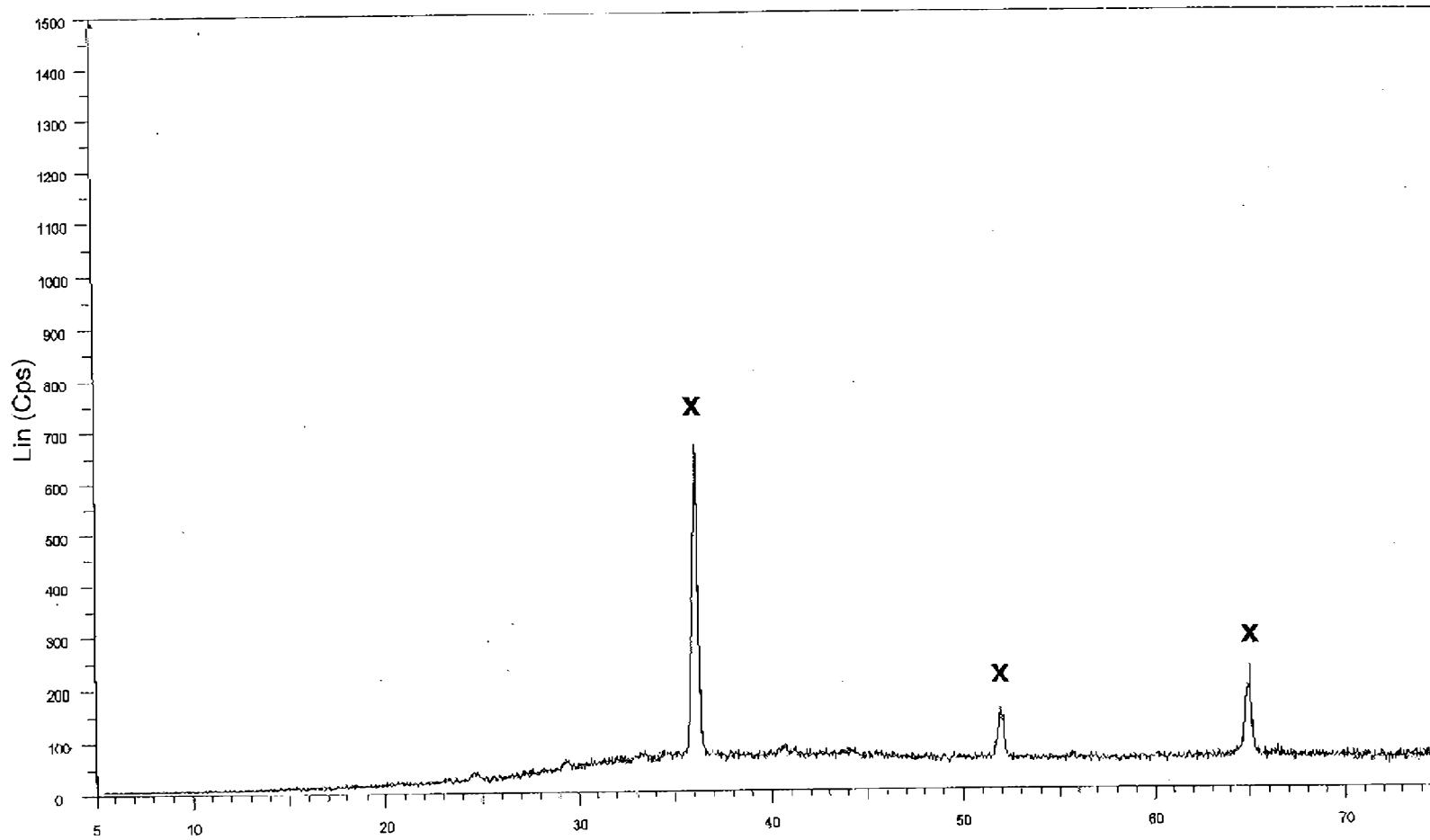
6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que um revestimento adicional é realizado a temperaturas < 180,5°C.



UEL 11 125 Li revestido com Si – Arquivo:15-18.1953.bruto – Tipo: 2Th/Th bloqueado- Início:5.182° - Fim: 75.129° - Passo:0.020° -
Passo tempo: 2 s – Temp: 25°C (ambiente) – Tempo de início; 12 s – 2-Theta 5.162° - OPERAÇÃO; Deslocamento – 0.354 | Importado

1/2

Fig. 1



2/2

UEL 11 128 Li revestido com Si – Arquivo:15-18.1954.bruto – Tipo: 2Th/Th bloqueado- Início:5.182° - Fim: 75.129° - Passo:0.020° - Passo tempo: 2 s –
Temp: 25°C (ambiente) – Tempo de início; 12S – 2-Theta 5.162° - OPERAÇÃO; Deslocamento – 0.354 | Importado

Fig. 2