



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112016018582-0 B1



(22) Data do Depósito: 13/02/2015

(45) Data de Concessão: 29/11/2022

(54) Título: PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE GRAFITE DE SÍNTESE LITIADO

(51) Int.Cl.: H01M 4/04.

(30) Prioridade Unionista: 13/02/2014 DE 10 2014 202 656.3.

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

(72) Inventor(es): ULRICH WIETELMANN; VERA NICKEL; STEFAN SCHERER; UTE EMMEL; THORSTEN BUHRMESTER; STEFFEN HABER; GERD KRÄMER.

(86) Pedido PCT: PCT EP2015053039 de 13/02/2015

(87) Publicação PCT: WO 2015/121391 de 20/08/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 12/08/2016

(57) Resumo: CÉLULAS GALVÂNICAS E ANODOS DE BATERIA DE LÍTIO (PARCIALMENTE) LITIADOS COM ALTA CAPACIDADE E PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO DE GRAFITE DE SÍNTESE. E descrita uma célula galvânica contendo um catodo, um sistema separador de eletrólito passível de intercalação com lítio e um anodo contendo grafite de síntese, sendo que o anodo contém pé de grafite litiado (parcialmente) preparado por via não eletroquímica a partir de grafite de síntese e pó de lítio, na preparação da célula (isto é, antes do primeiro ciclo de carga), ou consiste dele, um processo para litiação (parcial) sem corrente de grafite sintético, caracterizado pelo fato de que a litiação (parcial) sem corrente do grafite sintético em forma de pó ocorre após misturação de pé metálico de lítio em pé e é executada por misturação e/ou trituração com formação de intercalados de Li-grafite com a composição LiC_x, (com x = 6 -600).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE GRAFITE DE SÍNTESE LITIADO".

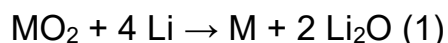
DESCRIÇÃO

[001] Células eletroquímicas para baterias de íons de lítio são construídas de modo padrão no estado descarregado. Isto tem a vantagem de que ambos os eletrodos estão presentes na forma estável a ar e água. O lítio eletroquimicamente ativo é introduzido assim exclusivamente na forma de material de catodo. O material do catodo compreende óxidos metálicos de lítio, como por exemplo, óxido de lítio-cobalto (LiCoO_2), como componente eletroquimicamente ativo. O material do anodo nas baterias atuais comerciais contém no estado descarregado, como massa ativa, um material grafítico com uma capacidade eletroquímica teórica de 372 Ah/kg. Em regra, ele é totalmente livre de lítio. Em projetos futuros, podem ser empregados também materiais (igualmente livres de lítio) com capacidade específica maior, por exemplo, anodos de ligas, frequentemente à base de silício ou estanho.

[002] Em sistemas de bateria reais uma parte do material lítio empregado nos catodos é perdida, graças a processos irreversíveis, sobretudo durante a primeira etapa de descarga. Além disso, o projeto clássico da bateria de íons lítio como anodo tem a desvantagem de que os materiais dos catodos potencialmente livres de lítio (por exemplo, MnO_2) não são utilizáveis.

[003] No caso do grafite acredita-se que, em especial grupos de tensoativos contendo oxigênio, na primeira etapa de carga de bateria, reagem irreversivelmente com lítio para formar sais estáveis. Esta parte do lítio ficou perdida para a etapa de carga/descarga eletroquímica subsequente, já que os sais formados são eletroquimicamente inativos. Situação similar ocorre no caso de anodos de ligas, por exemplo,

materiais de anodos de silício ou de estanho. Impurezas oxídicas consomem lítio de acordo com:



(M = Sn, Si entre outros)

[004] O lítio ligado na forma de Li_2O não é mais eletroquimicamente ativo. No emprego de materiais de anodos com uma potência < que cerca de 1,5 V, uma outra parte do lítio é irreversivelmente consumida para a formação de uma denominada camada de passivação (chamada de solid electrolyte Interface, SEI) nos eletrodos negativos. No caso de grafite, desta forma são perdidos entre no total cerca de 7 e 20% em peso do lítio empregado com a massa positiva (portanto no material do catodo). No caso de anodos de estanho ou de silício, essas perdas são em regra ainda maiores. O óxido de metal de transição "restante" (por exemplo, CoO_2), deslitiado de acordo com a seguinte equação (2) não pode contribuir, por falta do lítio ativo, para a capacidade eletroquimicamente reversível da célula galvânica:



(M = Si, Sn etc.; n = 1 ou 2)

[005] Existem muitos estudos com o objetivo de minimizar, ou de pelo menos igualar completamente, essas perdas irreversíveis do primeiro ciclo de carga/descarga. A limitação pode ser superada pelo fato de o lítio adicional na forma metálica, por exemplo, ser introduzido na bateria como um pó metálico estabilizado ("SLMP") na célula da bateria (por exemplo, US2008283155A1; B. Meyer, F. Cassel, M. Yakovleva, Y. Gao, G. Au, Proc. Power Sourc. Conf. 2008, 43^a, 105-108). Isto, porém, tem como desvantagem o fato de que os processos usuais para a produção de eletrodos de bateria, não poderem ser realizados para baterias de íons de lítio. Assim, segundo o estado da técnica, lítio passivado reage com os constituintes principais oxigênio e nitrogênio. A cinética dessa reação, embora seja muito fortemente desacelerada,

em comparação com lítio não estabilizado, dada uma exposição ao ar mais prolongada, mesmo sob condições de espaço seco, não evita uma modificação das superfícies e uma redução do teor de metal. Como desvantagem ainda mais agravante, deve ser avaliada a reação extremamente violenta do pó de metal Li com o solvente de N-metilpirrolidona (NMP), frequentemente empregado para a preparação de eletrodos. Com a preparação de pós de lítio estabilizados ou revestidos, apesar de importantes progressos no sentido de um manuseio mais seguro terem sido feitos, a estabilidade do pó de lítio, estabilizado segundo o estado da técnica, frequentemente não é, entretanto, suficiente para garantir sob as condições da prática, um emprego não perigoso de pó de lítio passivado no processo de preparação de eletrodos à base de NMP (processo de suspensão). Enquanto pós metálicos não revestidos ou pobremente revestidos puderam reagir fortemente, já à temperatura ambiente, com NMP logo após um curto tempo de indução (thermal run away), esse processo, no caso de pó de lítio revestido, ocorre somente a temperaturas elevadas (por exemplo, 30 ou 80°C). Assim, no US2008/0283155 é descrito que o pó de lítio revestido com ácido fosfórico do exemplo 1, imediatamente após a mistura, reage a 30°C extremamente violentamente (run away), enquanto um pó revestido adicionalmente com uma cera a 30°C em NMP, é estável por pelo menos 24 horas. Os pós de lítio revestidos segundo o WO2012/052265 são cineticamente estáveis até cerca de 80°C em NMP, mas eles se decompõem a temperaturas acima desta, de forma exotérmica, principalmente sob a forma de manifestações tipo run away. Principalmente por esses motivos, a utilização de pós de lítio como reservatório de lítio para baterias de íons de lítio, ou para pré-litiação de materiais eletrônicos, até hoje não pode prevalecer comercialmente.

[006] Alternativamente, lítio eletroquimicamente ativo adicional também pode ser introduzido por adição de compostos de intercalação

de grafite-lítio (LiC_x) ao anodo em uma célula eletroquímica de lítio. Tais compostos de intercalação de Li podem ser preparados ou eletroquimicamente ou quimicamente.

[007] A preparação eletroquímica ocorre automaticamente na carga de baterias de íons lítio convencionais. Através desse processo, materiais com estequiometrias de lítio : carbono de no máximo 1 : 6,0 podem ser obtidos (ver por exemplo N. Imanishi, "Development of the Carbon Anode in Lithium Ion Batteries", em: M. Wakihara e O. Yamamoto (ed). em: "Lithium Ion Batteries", Wiley-VCH, Weinheim 1998). O material parcialmente ou totalmente litiado produzido desta maneira, pode em princípio ser removido de uma célula de íons lítio carregada sob atmosfera de gás de proteção (argônio) e, depois de um condicionamento correspondente (lavado e secado com um produto), ser utilizado em novas células de bateria. Devido ao elevado dispêndio ligado a isso, esse procedimento é selecionado apenas para propósitos de análise. O processo, por esses motivos econômicos, não possui nenhuma relevância prática.

[008] Além disso, existem vias químicas de preparação para litiação de materiais de grafite. Sabe-se que o vapor de lítio, a partir de uma temperatura de 400°C , reage com grafite para formar compostos de intercalação de lítio (intercalados de lítio). Ultrapassando-se 450°C forma-se, entretanto, carbeto de lítio Li_2C_2 indesejado. A reação de intercalação funciona bem com grafite altamente orientado (HOPG = Highly Oriented Pyrolytic Graphite). No emprego de lítio líquido, já é suficiente uma temperatura de 350°C (R. Yazami, J. Power Sources 43-44 (1993) 39-46). O emprego de temperaturas mais elevadas é geralmente desfavorável por razões de energia. No caso do emprego de lítio ocorre uma alta reatividade e corrosividade do metal alcalino. Por isso essa variante de processo não tem, igualmente, nenhum significado importante.

[009] No emprego de pressões extremamente elevadas (2 GPa, correspondendo a 20.000 atm) já à temperatura ambiente pode ser alcançada uma intercalação de lítio (D. Guerard, A. Herold, C. R. Acad. Sei. Ser. C, 275 (1972) 571). Tais pressões elevadas só podem ser conseguidas com prensas hidráulicas muito especiais, que são apropriadas apenas para a preparação de quantidades menores de laboratório. Tratam-se também de processos técnicos industriais não apropriados para preparação de quantidades comerciais de compostos de intercalação de lítio-grafite.

[0010] Finalmente, a preparação de grafite natural litiado (grafite de Ceilão) é descrita por meio de trituração com alta energia em um moinho de esferas. Para tanto, o grafite natural estruturado principalmente hexagonalmente, do atual Sri Lanka pode ser reagido com pó de lítio (tamanho de partículas médio 170 μm) nas proporções de Li : C de 1 : 6; 1 : 4 e 1 : 2. Apenas com a proporção molar de 1 : 2 pode ser alcançada uma litiação completa para a proporção molar final de LiC_6 (R. Janot, D. Guerard, Progr. Mat. Sei. 50 (2005) 1 -92). Também essa variante de síntese é tecnicamente comercialmente desvantajosa. Por um lado, é necessário um grande excesso de lítio, para alcançar uma litiação suficiente ou total. A maior parte do lítio é perdida (no moinho e nas esferas de trituração) ou ele não é intercalado (apresenta-se, portanto, como antes, na forma elementar). Por outro lado, para a preparação de anodos para baterias de íons de lítio, em regra, não é empregado nenhum grafite natural não condicionado. A integridade mecânica de grafites naturais, devido à chamada esfoliação, é irreversivelmente destruída através da intercalação de íons lítio solvatizados nos ciclos da bateria, ver P. Kurzweil, K. Brandt "Secondary Batteries - Lithium Rechargeable Systems" em Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, J. Garche (ed.), Elsevier Amsterdã 2009, vol. 5, pp. 1-26). Por isso são empregados grafites sintéticos mais estáveis. Tais

grafites sintéticos são menos cristalinos e apresentam um menor grau de grafitização. Finalmente os tempos de trituração necessários para o grafite natural, de preferência de 12 horas (página 29), são desvantajosos. Devido aos motivos acima indicados o processo descrito não foi comercializado.

[0011] Na publicação acima indicada de Janot e Guerard também são descritas as propriedades de emprego do grafite do Ceilão-litiado (cap. 7). A preparação dos eletrodos ocorre por compressão simples do grafite sobre uma rede de cobre. Como contraeletrodos e eletrodos de referência são empregadas faixas de lítio, como eletrólito é empregada uma solução 1 M de LiClO_4 em EC/DMC. O tipo de preparação de eletrodos por simples compressão não corresponde ao estado da técnica, como ela é utilizada na preparação de eletrodos de bateria comerciais. A simples compressão sem aglutinante e se apropriado adição de aditivos de condutividade não leva a eletrodos estáveis, já que as modificações de volume que ocorrem na carga/descarga devem levar inevitavelmente ao esmigalhamento dos eletrodos, com o que a capacidade funcional das células das baterias é destruída.

[0012] A invenção tem como tarefa colocar à disposição um grafite de anodo, parcialmente ou totalmente litiado, para células de bateria de lítio, assim como de colocar à disposição uma célula de lítio assim construída, cuja capacidade é aumentada pelo reservatório de lítio adicional, em comparação com o estado da técnica.

[0013] Além disso, deve ser indicado um método para atingir esse objetivo. Esse processo deve

1. partir de materiais baratos, disponíveis no mercado, em particular de grafites de síntese,
2. empregar o lítio com um elevado rendimento e
3. viabilizar os métodos de preparação usuais, isto é, especialmente, uma produção de anodos com o emprego de processos à

base de solventes, para verter a dispersão e revestir com a dispersão, sendo que o emprego de solventes usuais na produção dos anodos, por exemplo de NMP, deve ser o menos perigoso possível.

[0014] A tarefa é solucionada pelo emprego de uma célula de bateria de lítio, que contém no anodo, antes do primeiro ciclo de carga, grafite sintético em forma de pó parcialmente ou totalmente litiado com LiC_6 até a estequiometria limite termodinamicamente estável (a seguir designado de forma abreviada "litiada (parcialmente)" ou que (portanto o anodo) consiste deles, e onde a litiação do grafite sintético foi efetuada de modo não eletroquímico sob pressão normal ou uma baixa sobrepressão ($< \text{cerca de } 10 \text{ bar}$).

[0015] Grafites de anodos sintéticos são oferecidos por uma série de fabricantes, entre outros SGL Carbon, Hitachi e Timcal. Esses produtos possuem um significado particularmente grande para o emprego como materiais de anodos para baterias de íons de lítio. Por exemplo, o grafite de síntese SLP 30 da Firma Timcal consiste de partículas com um tamanho de partículas médio de $31,5 \mu\text{m}$ e ele apresenta uma capacidade irreversível de 43 mAh/g (baseado na capacidade reversível de 365 mAh/g correspondendo a cerca de 12%) (C. Decaux et al., *Electrochim. Acta* 86 (2012) 282).

[0016] Os pós de grafite de síntese (parcialmente) litiados e levados à reação, são preparados, de acordo com a invenção, misturando-se um grafite sintético em pó com pó de metal lítio e agitando, triturando e/ou comprimindo a pressões de ($< 10 \text{ bar}$) para formação de intercalados de grafite e Li da composição LiC_x (com $x = 6 - 600$). Dependendo da estequiometria final desejada, ambos os materiais mencionados são empregados na proporção molar de Li : C de 1 : pelo menos 3 até 1 : no máximo 600, de preferência 1 : pelo menos 5 e 1 : no máximo 600. O lítio empregado acima da estequiometria limite LiC_6 acredita-se que se situa, em uma forma finamente dividida, na superfície

do grafite.

[0017] A reação ocorre na faixa de temperatura entre 0 e 180°C, de preferência de 20 até 150°C, ou a vácuo ou sob uma atmosfera, cujos constituintes não reagem ou só reagem de forma aceitavelmente lenta com lítio metálico e/ou compostos de intercalação de lítio-grafite. Isto é, de preferência, ou ar seco ou um gás nobre, particularmente preferido argônio. A etapa de litiação ocorre a pressões ambientes normais ou apenas moderadamente elevadas (no máximo 10 bar).

[0018] O lítio é empregado em pó, consistindo de partículas com um tamanho médio de partícula entre cerca de 5 e 500 µm, de preferência 10 e 200 µm. Podem ser empregados tanto pós revestidos, como por exemplo um pó metálico estabilizado oferecido pela firma FMC (Lectromax powder 100, SLMP) com um teor de lítio de pelo menos 97% em peso, ou por exemplo um pó revestido com elementos formadores de liga com teores de metal de pelo menos 95% em peso (WO2013/104787A1). Particularmente preferentemente são empregados pós de lítio não revestidos com um teor de metal > 99% em peso. Para um emprego no campo das baterias, a pureza em relação às impurezas metálicas deve ser muito elevada. Entre outros, o teor de sódio não deve ser > 200 ppm. De preferência o teor de Na é < 100 ppm, particularmente preferido < 80 ppm.

[0019] Como grafite de síntese interessam todas as qualidades de grafite em pó, que são produzidos industrialmente e não são obtidos a partir de recursos naturais (mineração). Materiais de partida para grafites de síntese são carreadores de carbono grafitáveis, tais como coque de petróleo, coque de agulha, fuligem industrial, resíduos vegetais, etc. assim como aglutinantes grafitáveis, em particular breu de alcatrão de carvão ou resinas duroplásticas. Os grafites de síntese empregados são caracterizados por tamanhos de partículas médios na faixa de cerca de 1 até 200 µm, de preferência 10 até 100 µm. Os gra-

fites de síntese empregados apresentam em regra um grau de grafitação ou grau de ordem mais baixos (e uma menor cristalinidade) do que grafites naturais típicos, por exemplo o grafite do Ceilão/Sri Lanka. O grau de grafitação de um material gráfitico pode ser caracterizado por uma medição precisa do diâmetro dos domínios coerentes L_a (portanto do diâmetro do cristalito no plano) por raio X ou (mais facilmente) por medições espectroscópicas Raman. Grafites apresentam uma absorção Raman típica em torno de $1575\text{-}1581\text{ cm}^{-1}$ ("Banda G"). Essa absorção se deve a oscilações de vibração no plano (E_{2g} Modo G) das grades não perturbadas de carbonos ligados a sp^2 . No caso do grafite policristalino ou com falhas de ordenação ocorrem picos Raman tipicamente em 1355 cm^{-1} (A_{1g}) assim como (em menor intensidade) em 1620 , 1500 e 1550 cm^{-1} (denominados "Banda D", D = Defeito). A partir da proporção de sinal entre as intensidades da Banda D e Banda G $I_D : I_G$, pode ser calculado o diâmetro do domínio L_a , que descreve o grau da cristalinidade e com isso o grau de grafitação (A.C. Ferrari e J. Robertson, Phys. Rev. B, 61 (2000) 14095- 107; Y.-R. Rhim et al., Carbono 48 (2010) 1012-1024). Grafite cristalino de alto grau (HOPG) e grafite natural bem ordenado possuem uma proporção de $I_D : I_G$ de 0 – até cerca de 0,3 (W. Guoping et al., Solid State Ionics 176 (2005) 905-909). O grafite natural do Ceilão/Sri Lanka possui uma proporção $I_D : I_G$ de cerca de 0,1 (correspondendo a um diâmetro de domínio L_a de cerca de 40 nm, ver M. R. Ammar, Carbon -Amer. Carbon Soc- edição impressa 611 - 2, 2000). Por outro lado, apresentam, a $T < 1000^\circ\text{C}$, proporções visivelmente mais elevadas de grafite sintético temperado $I_D : I_G$ –tipicamente de 1 (L_a corresponde a = cerca de 4 nm, S. Bhardwaj et al., Carbon Lett. 8 (2007) 285-291). Através da têmpera a alta temperatura, embora o diâmetro dos domínios L_a possa ser aumentado, entretanto através desse processo, a perda irreversível do primeiro ciclo de carga/descarga é aumentada no seu emprego como

um material de anodo. Por isso grafites de anodos sintéticos devem ser submetidos a um tratamento de superfície, que aperfeiçoa as propriedades eletroquímicas. Assim, por exemplo, no WO2013/149807 é descrito que um grafite sintético com $L_a = 40$ nm ($I_D : I_G =$ cerca de 0,15), através de um pós tratamento com oxigênio, sofre uma redução do diâmetro de L_a de 15 nm ($I_D : I_G =$ cerca 0,39). As perdas irreversíveis decrescem assim de 27 a 11,5%.

[0020] De acordo com a invenção são preferidos tais grafites de síntese, que apresentam uma proporção de $I_D : I_G$ de pelo menos 0,2 particularmente preferido pelo menos 0,5 (correspondendo a um diâmetro de domínios de L_a de no máximo 29 nm, particularmente preferido no máximo 12 nm).

[0021] A reação (portanto a litiação (parcial)) ocorre durante uma mistura ou trituração de ambos os componentes de pó de lítio e pó de grafite. No laboratório, a trituração pode ocorrer por meio de almofariz e pilão. De preferência a reação ocorre em um moinho, por exemplo, um moinho de hastes, um moinho vibratório ou um moinho de esferas. Particularmente vantajosa é a reação feita em um moinho de esferas planetárias. Em escala de laboratório, pode ser empregado para tanto por exemplo, o moinho de esferas planetárias Pulverisette 7 premium line da firma Fritsch. No emprego de moinhos de esferas planetárias conseguem ser realizados, surpreendentemente, tempos de reação curtos, muito vantajosos de < 10 h, frequentemente até mesmo < 1 h.

[0022] A mistura de pó de lítio e de grafite é de preferência triturada no estado seco. Entretanto, também podem ser adicionada, de ambos os materiais fluidos inertes, até uma proporção em peso de no máximo 1 : 1 (Soma Li+C : fluido). O fluido inerte trata-se de preferência de um solventes de hidrocarboneto anidro, por exemplo um alcano líquido ou mistura de alcanos ou um solvente aromático. Através da

adição de solventes, a violência da etapa de trituração é amortecida e as partículas de grafite são menos fortemente trituradas.

[0023] A duração da trituração é devida às diversas exigências e parâmetros de processo:

- proporção em peso das esferas de trituração para a mistura do produto
- característica das esferas de trituração (por exemplo dureza e densidade)
- Intensidade da trituração (frequência das rotações do prato de trituração)
- Reatividade do pó de lítio (por exemplo tipo do revestimento)
- proporção em peso de Li : C
- propriedades dos materiais específicos do produto
- tamanhos desejados das partículas etc.

[0024] As condições apropriadas podem ser verificadas pelo especialista através de experimentos simples de otimização. Em geral as durações de trituração oscilam entre 5 minutos e 24 horas, de preferência entre 10 minutos e 10 horas.

[0025] O pó de grafite de síntese (parcialmente) litiado de acordo com o processo descrito acima é ainda "ativo" frente às condições ambientais (ar e água) assim como frente a muitos solventes funcionalizados e soluções eletrolíticas líquidas, isto é, pode reagir por longos períodos, entretanto em regra não violentamente ou mesmo sob manifestações run-away. Quando exposto ao ar normal, o lítio obtido reage lentamente para formar sais estáveis, tais como hidróxido de lítio, óxido de lítio e/ou carbonato de lítio. Essa vulnerabilidade pode ser evitada, ou pelo menos ainda mitigada, por um processo de revestimento (coating). Para isto, o pó de grafite de síntese (parcialmente) litiado é reagido ("passivado"), de uma maneira apropriada, em uma etapa de

processo posterior, com um agente de revestimento (coating) gasoso ou líquido. Agentes de revestimento (coating) apropriados, frente ao lítio metálico, assim como frente a compostos de intercalação de lítio-grafite, contêm grupos funcionais reativos ou constituintes de molécula e reagem, portanto, com o lítio presente na superfície. Ocorre uma reação da zona da superfície contendo lítio com formação de sais de lítio não reativos ou pouco reativos com o ar (portanto, termodinamicamente estáveis) (como por exemplo, carbonato de lítio, fluoreto de lítio, hidróxido de lítio, alcoólatos de lítio, carboxilatos de lítio, etc.). Nesta operação de revestimento (coating), a maior parte do lítio que não se encontra na superfície das partículas (por exemplo, a fração intercalada) permanece na forma ativa, isto é, com um potencial eletroquímico \leq cerca de 1 V vs. Li/Li⁺. Tais agentes de revestimento (coating) são conhecidos da tecnologia das baterias de íons de lítio como formadores de filme in situ (também referidos como formadores SEI) para os eletrodos negativos, e são descritos, por exemplo, nos seguintes artigos de revisão: A. Lex-Balducci, W. Henderson, S. Passerini, Electrolytes for Lithium Ion Batteries, in Lithium-Ion Batteries, Advanced Materials and Technologies, X. Yuan, H. Liu e J. Zhang (Hrsg.), CRC Press Boca Raton, 2012, ppp. 147-196. A seguir são indicados como exemplo os agentes de revestimento (coating) apropriados. Como gases são apropriados N₂, CO₂, CO, O₂, N₂O, NO, NO₂, HF, F₂, PF₃, PF₅, POF₃ entre outros. Agentes de revestimento revestimento (coating) líquidos são, por exemplo: ésteres de ácido carbônico (por exemplo carbonato de vinileno (VC), carbonato de viniletileno (VEC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dimetila (DMC), carbonato de dietila (DEC), carbonato de etila (EMC), carbonato de fluoroetileno (FEC)); soluções de quelato de lítio (por exemplo bis(oxalato)borato de lítio (LiBOB); bis(salicilato)borato de lítio (LiBSB); bis(malonato)borato de lítio (LiBMB); difluoroxalatoborato de lítio

(LiDFOB), como soluções em solventes orgânicos, selecionados de preferência de: heterociclos contendo oxigênio, tais como tetrahidrofurano (THF), 2-metil-tetrahidrofurano (2-metil-THF), dioxolano, carbonatos, tais como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetila, carbonato de dietila, e/ou carbonato de etilmetila, nitrilas, tais como acetonitrila, glutarodinitrila, ésteres de ácido carboxílico, tais como acetato de etila, formiato de butila e cetonas, tais como acetona, butanona); compostos orgânicos de enxôfre (por exemplo sulfitos (sulfito de viniletileno, sulfito de etileno), sulfonas, sultonias, entre outros); compostos orgânicos contendo N (por exemplo pirrola, piridina, vinilpiridina, picolinas, 1-vinil-2-pirrolidinona), ácido fosfórico, compostos orgânicos contendo fósforo (por exemplo ácido vinilfosfônico), compostos orgânicos e inorgânicos contendo flúor (por exemplo hidrocarbonetos parcialmente fluorados, PF_3 , PF_5 , LiPF_6 , LiBF_4 , os últimos dois compostos dissolvidos em solventes apróticos), compostos contendo silício (por exemplo, óleo de silicone, alquilsiloxanas) entre outros.

[0026] O revestimento (coating) aperfeiçoa não apenas as propriedades de manuseio e a segurança na produção dos eletrodos (em geral anodos), mas também as propriedades de utilização nas células de baterias eletroquímicas. No emprego de materiais de anodos previamente revestidos, exclui-se, a saber, a formação in situ de uma SEI (Solid Electrolyte Interface) no contato do material de anodo de grafite (parcialmente) litiado com os eletrólitos líquidos da célula da bateria. A camada de revestimento (coating) estabilizadora formada fora da célula eletrolítica corresponde, em suas propriedades, a uma denominada SEI artificial. No caso ideal, prescinde-se do processo de formação da célula eletroquímica necessário no atual estado da técnica ou ele é pelo menos simplificado.

[0027] No emprego de agentes de revestimento (coating) líquidos, o processo de revestimento (coating) ocorre em geral sob atmosfera

de gás inerte (por exemplo atmosfera de proteção de argônio) a temperaturas entre 0 e 150°C. Para aumentar o contato entre o agente de revestimento (coating) e o pó de grafite de síntese (parcialmente) litiado, condições de misturação ou de agitação são vantajosas. O tempo de contato necessário entre o agente de revestimento (coating) e o pó de grafite de síntese (parcialmente) litiado é dependente da reatividade do agente de revestimento (coating), da temperatura predominante e de outros parâmetros de processo. Em geral, são úteis os tempos entre 1 minuto e 24 horas. Os agentes de revestimento (coating) gasosos são empregados na forma pura ou, de preferência, misturados com um gás carreador, por exemplo, um gás nobre tal como argônio.

[0028] O pó de grafite de síntese (parcialmente) litiado segundo o processo descrito acima (e opcionalmente previamente revestido) pode ser empregado para preparação de eletrodos de bateria. Para este fim, sob condições inertes ou de ambiente seco, mistura-se e homogeneiza-se com pelo menos um material de ligação e opcionalmente um ou mais outros material(is) em pó passíveis de intercalação com lítio com um potencial eletroquímico $\leq 2 \text{ V vs Li/Li}^+$, assim como, igualmente se apropriado, com um aditivo aperfeiçoador da condutividade (por exemplo, fuligem ou pó de níquel), bem como com um solvente orgânico, e essa dispersão é aplicada através de um processo de revestimento (processo de fundição, spincoating ou processo por air-brush) sobre um coletor de corrente, e é seca. O pó de grafite (parcialmente) litiado produzido segundo o processo de acordo com a invenção é surpreendentemente apenas moderadamente reativo perante N-metilpirrolidona (NMP). No emprego de solventes altamente reativos, tais como NMP, são empregados pó de grafite (parcialmente) litiado com uma proporção molar estequiométrica de C:Li de no mínimo 6, de preferência no mínimo 12. No caso do pó de grafite (parcialmente) litiado estabilizado por um revestimento (coating), também podem ser

empregadas proporções molares de C:Li mais baixas (portanto, teores mais altos de Li) de até no mínimo 3. Caso sejam mantidas essas restrições, os pós de grafite (parcialmente) litiados podem ser processados sem problemas com NMP e o material de ligação PVdF (difluoreto de polivinilideno) para formar uma dispersão entornável ou borrifável. Alternativamente também podem ser empregados os solventes N-etilpirrolidona, sulfóxido de dimetila, éteres cíclicos (por exemplo tetra-hidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano), cetonas (por exemplo acetona, butanona) e/ou lactonas (p.ex. γ -butirolactona). Outros exemplos de materiais de ligação apropriados são: carboximetilcelulose (CMC), ácido algínico, poliacrilatos, teflon e poliisobutileno (por exemplo Oppanol da firma BASF). No emprego de aglutinantes de poliisobutileno são utilizados de preferência hidrocarbonetos (aromáticos, por exemplo tolueno ou hidrocarbonetos saturados, p.ex. hexano, ciclohexano, heptano, octano).

[0029] O material opcionalmente utilizado passível de intercalação com lítio em pó é, de preferência, selecionado dos grupos grafite, grafeno, nitretos de lítio-metal de transição estruturados em camada (por exemplo, $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$, LiMoN_2 , Li_7MnN_4 , $\text{Li}_{2,7}\text{Fe}_{0,3}\text{N}$), que podem reagir com metal em pó passível de formação de liga com lítio (por exemplo Sn, Si, Al, Mg, Ca, Zn ou suas misturas), óxidos metálicos do grupo principal com um metal, o qual está na forma reduzida (portanto, como metal) ligado com lítio (por exemplo, SnO_2 , SiO_2 , SiO , TiO_2), hidretos metálicos (por exemplo MgH_2 , LiH , TiNiH_x , AlH_3 , LiAlH_4 , LiBH_4 , Li_3AlH_6 , LiNiH_4 , TiH_2 , $\text{LaNi}_{4,25}\text{Mn}_{0,75}\text{H}_5$, $\text{Mg}_2\text{NiH}_{3,7}$), amida de lítio, imida de lítio, hidreto nitreto de tetralítio, fósforo preto, assim como óxidos de metais de transição, os quais podem reagir com lítio segundo um mecanismo de conversão com absorção de lítio (por exemplo Co_3O_4 , CoO , FeO , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO , MoO_3 , MoO_2 , CuO , Cu_2O). Uma visão geral sobre materiais de anodo empregáveis pode ser deduzida da con-

tribuição da visão geral de X. Zhang et al., Energy & Environ. Sei. 2011, 4, 2682. A dispersão de anodos preparada de acordo com a invenção contendo um pó de grafite de síntese (parcialmente) litiado preparado por meios não eletroquímicos é aplicada a um laminado condutor de corrente consistindo de preferência de uma chapa de cobre ou de níquel fina, secado e de preferência calandrado. O laminado de anodo preparado desta forma pode ser combinado, através de combinação com um sistema separador de eletrólito passível de condução de lítio e um laminado de catodos apropriado contendo um composto de lítio com um potencial $> 2 \text{ V vs Li/Li}^+$ (por exemplo óxidos metálicos de lítio, tais como LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_2$ ou sulfetos, tais como Li_2S , FeS_2) para formar uma bateria de lítio com uma capacidade maior se comparada com o estado da técnica. A preparação técnica de tais células galvânicas (entretanto, sem o emprego do pó de grafite de síntese (parcialmente) litiado) é suficientemente conhecida e descrita, por exemplo por P. Kurzweil, K. Brandt, Secondary Batteries, Lithium Rechargeable Systems: Overview, na: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, ed. J. Garche, Elsevier, Amsterdã 2009, vol. 5, pp. 1 -26).

[0030] A invenção refere-se em detalhes a um:

[0031] – Processo para preparação de anodos de bateria de lítio, no qual um grafite de síntese litiado (parcialmente) em pó, preparado por um processo sem corrente, sob condições inertes ou de ambiente seco, com pelo menos um material aglutinante e, se apropriado, um ou mais outro(s) material(is) em forma de pó passível(is) de intercalação com lítio, com um potencial eletroquímico de $\leq 2 \text{ V vs Li/Li}^+$, assim como, igualmente se apropriado, misturado e homogeneizado com um aditivo aprimorador da condutividade, bem como a um solvente, e essa dispersão é aplicada, por meio de um processo de revestimento, sobre um laminado coletor de corrente e é secada.

[0032] – Processo no qual os grafites de síntese apresentam uma proporção ID : IG determinada por espectroscopia Raman de no mínimo 0,2, particularmente preferido no mínimo 0,5.

[0033] – Processo no qual o material passível de intercalação com lítio em pó opcionalmente empregado é selecionado de preferência dos grupos grafite, grafeno, nitretos de lítio- metal de transição estruturados em camadas, com pó de metal passível de intercalação com lítio, óxidos metálicos do grupo principal com um metal, que forma liga na forma reduzida (portanto, como metal) com lítio, hidreto metálico, amida de lítio, imida de lítio, nitreto hidreto de tetralítio, fósforo preto, assim como, óxidos do metal de transição, que podem reagir com lítio segundo um mecanismo de conversão com absorção de lítio.

[0034] – Processo no qual a litiação (parcial) sem corrente do grafite sintético em pó, ocorre após a misturação com pó de lítio metálico e, é executada por agitação, trituração, e/ou compressão, com formação de intercalados de Li-grafite com a composição LiC_x (com $x = 6 - 600$).

[0035] – Processo no qual a proporção molar de ambos os tipos de átomos Li : C se situa entre 1 : pelo menos 3 e 1 : no máximo 600, de preferência entre 1 : pelo menos 5 e 1 : no máximo 600.

[0036] – Processo no qual o processo de litiação é realizado a uma pressão ambiente de no máximo (10 bar).

[0037] – Processo no qual o processo de litiação é realizado na faixa de temperatura entre 0 e 180°C.

[0038] – Processo no qual um pó de lítio revestido (coated) ou de preferência não revestido (uncoated) é empregado com dimensões médias de partículas entre 5 e 500 μm .

[0039] – Processo no qual o pó metálico de lítio não revestido (uncoated) apresenta uma pureza (isto é, um teor de lítio metálico) de pe-

lo menos 99% em peso.

[0040] - Processo no qual a trituração do pó de lítio ocorre com o pó de grafite sintético no estado seco.

[0041] - Processo no qual a trituração do pó de lítio ocorre com o pó de grafite sintético na presença de um fluido inerte, sendo que o teor em peso do fluido não ultrapassa o dos sólidos (portanto no máximo 1 :1 p:p).

[0042] - Processo no qual o teor de Na do pó de Li é no máximo de 200 ppm, de preferência no máximo 100 ppm, particularmente preferido no máximo 80 ppm.

[0043] - Processo no qual o grafite sintético (parcialmente) litiado sem corrente é revestido em uma etapa posterior para aperfeiçoamento do manuseio e maior redução de perdas irreversíveis com materiais, que na superfície de grafite são capazes de formar um SEI artificial.

[0044] - Processo no qual os agentes de revestimento (coating) são selecionados entre N₂, CO₂, CO, O₂, N₂O, NO, NO₂, HF, F₂, PF₃, PF₅, POF₃, ésteres de ácido carboxílico, soluções de quelato borato de lítio, compostos orgânicos de enxofre, compostos orgânicos contendo nitrogênio, ácido fosfórico, compostos orgânicos contendo fósforo orgânico, compostos orgânicos e inorgânicos contendo flúor, compostos contendo silício.

[0045] - Emprego do pó de grafite (parcialmente) litiado, preparado segundo o processo de acordo com a invenção, como constituinte/material ativo de eletrodos de baterias de lítio.

[0046] - Células galvânicas contendo um catodo, um sistema separador de eletrólitos passível de condução de lítio e um anodo contendo grafite de síntese, sendo que o anodo, na preparação da célula (isto é, antes do primeiro ciclo de carga), contém um pó de grafite (parcialmente) litiado de grafite de síntese e pó de lítio, preparado por

vias não eletroquímicas, ou consiste dele.

[0047] Células galvânicas nas quais o grafite de síntese empregado para a litiação apresenta uma determinada proporção ID : IG, de pelo menos 0,2 determinada por espectroscopia Raman, de pelo menos 0,2, particularmente preferido pelo menos 0,5.

[0048] Células galvânicas nas quais a proporção molar entre grafite (C) e lítio (Li) eletroquimicamente ativo é no mínimo 3 : 1 e no máximo 600 : 1.

Exemplos

Exemplo 1: Preparação de LiC_x ($x = \text{ca. } 6$) a partir do grafite de síntese SLP 30 e lítio não revestido em um moinho planetário de esferas.

[0049] Sob atmosfera de gás de proteção (caixa de luvas preenchida com argônio) foram enchidos, em um béquer de vidro de 50 ml de óxido de zircônio, 5,00 g de pó de grafite de síntese SLP30 da Firma Timcal, assim como 0,529 g de pó de lítio não revestido com um tamanho de partículas médio de $D_{50} = 123 \mu\text{m}$ (Método de medição: reflexo à laser, aparelho Lasentec FBRM da Firma Mettler Toledo), e foram misturados com uma espátula. Depois, encheu-se com cerca de 27 g de esferas de moagem de óxido de zircônio (diâmetro das esferas 3 mm). A mistura foi triturada em um moinho planetário de esferas (Pulverisette 7 linha Premium da Firma Fritsch) durante 15 minutos com uma frequência de rotação de 800 rpm.

[0050] O produto triturado foi peneirado em uma caixa de luvas e foram obtidos 4,6 g de um pó preto, com brilho dourado e escoável.

[0051] Por difractometria de raio X pode ser mostrado que se formou um produto uniforme com uma estequiometria de C : Li intercalado de cerca de 12:1. Lítio metálico não pode ser mais detectado.

Exemplo 2: Preparação de LiC_x ($x = 6 - 12$) do grafite de síntese SLP 30 e lítio revestido por Si em um moinho de esferas planetá-

rio

[0052] Sob atmosfera de gás de proteção (caixa de luvas preenchida com argônio), em um béquer de trituração de 50 ml de óxido de zircônio foram enchidos 5,00 g de pó de grafite de síntese SLP30 da Firma Timcal assim como 0,529 g de pó de lítio revestido por Si (preparação de acordo com WO2013/104787A1) com um tamanho médio de partícula de $D_{50} = 56 \mu\text{m}$ (Método de medição: reflexão a laser, aparelho Lasentec FBRM da Firma Mettler Toledo), e foram misturados com uma espátula. Depois foram preenchidos cerca de 27 g de esferas de trituração de óxido de zircônio (diâmetro de esferas 3 mm). A mistura foi triturada em um moinho planetário de esferas (Pulverisette 7 linha Premium da Firma Fritsch) durante 15 minutos com uma frequência de rotação de 800 rpm.

[0053] O produto triturado foi peneirado em uma caixa de luvas e obteve-se 4,9 g de um pó preto, passível de escoamento.

[0054] Por difractometria de raio x pode ser mostrado que a intercalação de lítio ocorreu; entretanto grafite não modificado ainda pode ser notado. Pelo contrário, nenhum lítio elementar nem nenhum lítio metálico é mais detectado.

Exemplo 3: Estabilidade do grafite de síntese litiado do exemplo 1 em contato com NMP assim como EC/EMC

[0055] A verificação da estabilidade térmica foi realizada com o auxílio de um aparelho da firma Systag, Suíça, o sistema Radex. Além disso, as substâncias ou misturas de substâncias a serem testadas, são pesadas e aquecidas em autoclaves de aço, com uma capacidade de cerca de 3 ml. A partir das medições de temperatura do forno e recipiente, podem se derivar dados termodinâmicos.

[0056] No presente caso foram pesados 0,1 g da mistura de Li/C ou compostos com 2 g de EC/EMC sob condições de gás inerte, e foram aquecidos a uma temperatura de forno de 250°C. Somente quan-

do ela ultrapassa cerca de 190°C a mistura do material de LiC_x de acordo com a invenção e EC/EMC começa a se decompor.

[0057] Na misturação do composto Li/C do exemplo 1 com NMP é observada uma reação espontânea, entretanto fraca (sem manifestações run-away). No experimento Radex subsequente, até uma temperatura final de 250°C não foi notado nenhum efeito exotérmico significativo. A mistura termolizada é, como antes, líquida.

Exemplo Comparativo 1 : Estabilidade de misturas de pó de metal lítio e grafite de síntese revestidas e não revestidas (proporção molar 1 : 5) em NMP assim como EC/EMC

[0058] Como no exemplo 3 foram pesadas misturas de 0,09 g de pó de grafite SLP30 e 0,01 g de pó de lítio com 2 g de solvente nas autoclaves de aço de 3 ml e testadas em eventos térmicos.

[0059] Em ambas as misturas com o solvente NMP altamente reativo, são verificadas exotermas de decomposição visíveis (run-away) com temperaturas de pico de 110-120°C. A mistura com o pó não revestido reage já a temperaturas mais baixas do que aquelas observadas com o pó revestido.

[0060] As misturas termolisadas são predominantemente sólidas e polimerizadas. Também a mistura análoga de pó de lítio não revestido reage muito violentamente com uma mistura de 1 : 1 de EC/EMC quando se excede cerca de 170°C.

Exemplo 4: Revestimento de um pó de grafite de síntese litiado preparado de acordo com a invenção de estequiometria LiC_6 por meio de uma solução de LiBOB em EC/EMC

[0061] 4,5 g de um pó de grafite de síntese litiado preparado sob atmosfera de argônio, foram misturados em um recipiente de vidro com 10 ml de uma solução de 1% de LiBOB (LiBOB = bis(oxalato)borato de lítio) em EC/EMC anidro (1 :1 p/p) e agitados por duas horas à temperatura ambiente. Depois a dispersão foi filtrada,

sob exclusão de ar, três vezes lavada com carbonato de dimetila e cada um deles foi lavado uma vez com dietiléter e hexano. Após 3 horas de secagem à vácuo à temperatura ambiente foram obtidos 4,3 g de um pó escuro com brilho dourado.

Exemplo 6: Estabilidade do produto revestido do Exemplo 4 em EC/EMC e NMP

[0062] O material revestido do exemplo 5 assim como uma amostra do pó de grafite litiado não tratado (preparação análoga ao exemplo 1) foram examinados no aparelho Radex quanto à sua estabilidade térmica na presença de uma mistura de EC/EMC.

[0063] O material não revestido, já a cerca de 130°C, começou a se decompor, enquanto o pó revestido só reagiu de forma exotérmica acima de cerca de 170°C.

[0064] Na mistura com NMP à temperatura ambiente não foi notada nenhuma reação. No experimento Radex são registradas exotermas muito fracas somente a > 90°C.

[0065] A mistura permaneceu líquida.

Exemplo 7: Preparação de LiC_x (x = 12) a partir de grafite de síntese SLP 30 e lítio revestido com Si em um moinho planetário de esferas e estabilidade em NMP

[0066] No moinho descrito no exemplo 1, 5,00 g de grafite de síntese SLP 30 e 0,26 g de pó de lítio não revestido foram triturados por 30 minutos a 800 rpm. Foram obtidos 4,8 g de um pó preto de fácil escoamento. Em mistura com NMP não foi registrado nenhum evento no experimento DSC com um aparelho Radex.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de preparação de grafite de síntese parcialmente litiado, caracterizado pelo fato de que uma litiação parcial sem corrente de grafite sintético, em forma de pó, com pó metálico de lítio é efetuada por trituração a pressões ambientais de no máximo 1×10^6 Pa (10 bar) com a formação de intercalados de Li-grafite com a composição LiC_x (com $x = 6 - 600$), em que, dependendo da estequiometria final desejada, o grafite sintético, em forma de pó, com o pó metálico de lítio são utilizados na proporção molar dos dois tipos de átomos Li:C entre 1: pelo menos 3 e 1: máximo 600 grafites mistos e sintéticos com um diâmetro de domínio L_a de no máximo 29 nm e o processo de litiação é realizado na faixa de temperatura entre 0 e 180°C , sendo utilizado um pó de lítio não revestido com tamanhos médios de partículas entre 5 e $500\ \mu\text{m}$.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que são empregados grafites de síntese com um diâmetro de domínio L_a de no máximo 12 nm.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que dependendo da estequiometria final desejada, o grafite sintético em pó é misturado com o pó metálico de lítio, sendo a proporção molar dos dois tipos de átomos Li:C entre 1: pelo menos 5 e 1: no máximo 600.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o processo de litiação é executado na faixa de temperatura entre 20 a 150°C .

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o pó metálico de lítio não revestido apresenta uma pureza de pelo menos 99% em peso.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a trituração do pó de lítio ocorre

com o pó de grafite sintético no estado seco.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a trituração do pó de lítio com o pó de grafite sintético ocorre na presença de um fluido inerte, sendo que a parcela em peso dos materiais sólidos não excede a do fluido.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o teor de Na do pó de Li é de no máximo 200 ppm.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o grafite sintético litiado parcialmente sem corrente é revestido em uma etapa posterior, para aprimoramento do manuseio e maior redução das perdas irreversíveis com materiais que conseguem formar uma SEI artificial na superfície do grafite.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que os agentes de revestimento são selecionados do grupo que consiste em: N_2 , CO_2 , CO , O_2 , N_2O , NO , NO_2 , HF , F_2 , PF_3 , PF_5 , POF_3 , ésteres carboxílicos, soluções de quelato borato de lítio, compostos orgânicos de enxofre, compostos orgânicos contendo nitrogênio, ácido fosfórico, compostos orgânicos contendo fósforo, compostos orgânicos e inorgânicos contendo flúor, compostos contendo silício.