

(19)



(11)

EP 2 512 709 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
17.07.2019 Patentblatt 2019/29

(51) Int Cl.:
B22F 1/00 (2006.01) B22F 1/02 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10793242.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2010/069901

(22) Anmeldetag: **16.12.2010**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/073324 (23.06.2011 Gazette 2011/25)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES OBERFLÄCHENPASSIVIERTEN LITHIUMMETALLS**
METHOD FOR THE PRODUCTION OF SURFACE-PASSIVATED LITHIUM METAL
PROCÉDÉ DE FABRICATION DE LITHIUM MÉTALLIQUE PASSIVÉ EN SURFACE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **18.12.2009 DE 102009054947**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.10.2012 Patentblatt 2012/43

(73) Patentinhaber: **Albemarle Germany GmbH
65926 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder: **WIETELMANN, Ulrich
61381 Friedrichsdorf (DE)**

(74) Vertreter: **BASF IP Association
BASF SE
G-FLP-C006
67056 Ludwigshafen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
JP-A- H11 135 153 US-A1- 2004 253 510

EP 2 512 709 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Beschrieben wird ein Verfahren zur Oberflächenpassivierung von festem Lithiummetall mit einem phosphorhaltigen Passivierungsmittel in einem organischen Lösungsmittel.

Lithium gehört zu den Alkalimetallen. Wie auch die schwereren Elementhomologa ist es durch ein starkes Reaktionsvermögen gegenüber einer Vielzahl von Stoffen gekennzeichnet. So reagiert es heftig, häufig unter Entzündung mit Wasser, Alkoholen und anderen Stoffen, die protischen Wasserstoff enthalten. An Luft ist es unbeständig und es reagiert mit Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid. Es wird deshalb normalerweise unter Inertgas (Edelgase wie Argon) gehandhabt und unter einer schützenden Schicht aus Paraffinöl gelagert.

Des Weiteren reagiert es mit vielen funktionalisierten Lösungsmitteln, selbst wenn diese keinen protischen Wasserstoff enthalten. Beispielsweise werden zyklische Ether wie THF unter Ringspaltung geöffnet, Ester und Carbonylverbindungen generell lithiiert und reduziert. Häufig wird die Reaktion zwischen den genannten Chemikalien bzw. Umweltstoffen durch Wasser katalysiert. So kann Lithiummetall in trockener Luft über längere Zeiträume gelagert und verarbeitet werden, da es eine einigermaßen stabile Passivierungsschicht ausbildet, die weitergehende Korrosion verhindert. Ähnliches gilt für funktionalisierte Lösemittel, beispielsweise N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), welches in wasserfreier Form wesentlich weniger reaktiv gegenüber Lithium ist als z.B. mit Wassergehalten > 100 ppm.

Um die Lagerfähigkeit von Lithiummetall und die Sicherheit bei der Verarbeitung zu erhöhen, wurde eine Reihe von korrosionsvermindernden Beschichtungsverfahren entwickelt. So ist es beispielsweise aus US 5,567,474 und US 5,776,369 bekannt, geschmolzenes, feinzerteiltes Lithiummetall mit CO₂ zu behandeln. Für die Beschichtung wird typischerweise flüssiges Lithium in einem inerten Kohlenwasserstoff mindestens 1 Minute mit mindestens 0,3 % CO₂ in Verbindung gebracht. Der damit bewirkte Schutz reicht aber für viele Anwendungen, speziell für die Vorlithiierung von Batterieelektrodenmaterialien in NMP-Suspension nicht aus.

[0002] Eine weitere Methode, Lithiummetall zu stabilisieren besteht darin, es über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen, das geschmolzene Lithium zu rühren und es mit einem Fluorierungsmittel, beispielsweise Perfluoropentylamin, in Kontakt zu bringen (WO 2007/005983 A2). Nachteilig ist, dass Fluorierungsmittel häufig giftig oder ätzend sind und deshalb in der industriellen Praxis ungern eingesetzt werden.

[0003] Ein weiteres Verfahren zur schützenden Oberflächenbehandlung von Lithiummetall besteht darin, es mit einer Wachsschicht, beispielsweise einem Polyethylenwachs zu coaten (WO 2008/045557 A1). Nachteilig ist, dass bei sehr feinteiligen Lithiummetallpulvern relativ viel Coatingmittel aufzuwenden ist. In den Beispielen der genannten Patentanmeldung ca. 1 %.

[0004] US 2008/0283155A1 beschreibt ein Verfahren zur Stabilisierung von Lithiummetall, das durch folgende Schritte gekennzeichnet ist: a) Erhitzen von Lithiummetallpulver über den Schmelzpunkt, um geschmolzenes Lithiummetall herzustellen, b) Dispergieren des geschmolzenen Lithiummetalls; und c) Inkontaktbringen des geschmolzenen Lithiummetalls mit einer Phosphor-enthaltenden Substanz, um eine im Wesentlichen kontinuierliche Schutzschicht von Lithiumphosphat auf dem Lithiummetallpulver zu erzeugen. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass Lithiumpulver zunächst aufgeschmolzen werden muss und die Beschichtung bei Temperaturen über dem Lithiumschmelzpunkt erfolgt. Zum einen erfordern die relativ hohen Temperaturen einen entsprechenden Energieaufwand, zum anderen wirkt geschmolzenes Lithium außerordentlich korrosiv auf verschiedenste Werkstoffe wie Gläser, Dichtstoffe und viele metallische Werkstoffe wie beispielsweise kohlenstoffhaltige Stähle. Dessen Handhabung stellt somit gerade im industriellen Maßstab ein unerwünschtes Sicherheitsrisiko dar. Weiterhin ist das Hantieren mit sauer-ätzenden Stoffen (Phosphorsäure) generell und insbesondere in Gegenwart von Lithiummetall nachteilig, da die beiden Stoffe beim Inkontaktbringen sehr heftig unter erheblicher Wärmefreisetzung miteinander reagieren. Darüber hinaus entsteht bei der Umsetzung von Lithiummetall mit Phosphorsäure explosionsgefährliches Wasserstoffgas.

[0005] Aus dem Dokument US 2004/0254510 A1 ist gleichfalls ein aktives, metallisches Anodenmaterial bekannt, bei dem das aktive Metall mit einem ionenleitenden, schützenden Film beschichtet ist, der mehrwertige Ionen enthält. Der mehrwertige Ionen enthaltende, schützende Film enthält eine Kombination von Salzen des aktiven Metalls umfassend die aktiven Metallphosphate, aktiven Metallmetaphosphate und weiterhin aktiven Metallsulfate sowie Kombinationen dieser Verbindungen. Dieses aktive Anodenmaterial soll erzeugt werden durch die Behandlung des metallischen Anodenmaterials mit einem einen schützenden Film auf der Anode bildenden Agens, welches ausgewählt ist aus H₃PO₄, HPO₃, XH₂PO₄ und NR₄H₂PO₄ sowie deren Mischungen mit einem oder mehreren Agenzien umfassend H₂SO₄ und LiHSO₄, wobei X ein Atom des aktiven Metalls und R eine Alkylgruppe ist.

[0006] Zusätzlich ist aus dem Dokument JP H11 135153 A eine einen nicht wässrigen Elektrolyten enthaltende Sekundärbatterie bekannt, die eine Anode aus Lithiummetallpartikeln besitzt, welche mit einem stabilisierenden Film versehen sind. Dieser stabilisierende Film umfasst Fluor- und Karbonatverbindungen und soll durch eine Fluorierungsbehandlung der Oberfläche der metallischen Partikel in einem organischen Lösungsmittel erhalten werden, welches Fluorwasserstoff löst. Gemäß den im Dokument JP H11 135153 A beschriebenen Beispielen erfolgt dies in der Weise, dass das Anodenmaterial mit einem LiPF₆ als Leitsalz enthaltenden Elektrolyten, dem eine definierte Menge Wasser zugesetzt wurde, behandelt wird.

[0007] Schließlich wird in US2009/0061321 vorgeschlagen, ein stabilisiertes Lithiummetallpulver mit einer im Wesentlichen kontinuierlichen Polymerbeschichtung herzustellen. Das Polymer kann ausgewählt sein aus der Gruppe Polyurethane, PTFE, PVC, Polystyrol u.a. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass das geschützte Lithiummetall eine undefinierte Oberflächenbeschichtung organischer Substanzen bekommt, die bei seiner Verwendung beispielsweise für die Prälithiierung von Elektrodenmaterialien stören können.

[0008] Es ist ein Verfahren zur Beschichtung von Lithiummetall mit einer passivierenden Deckschicht gesucht,

- welches ohne Verwendung gasförmiger oder sauer-ätzender oder giftiger Passivierungsmittel auskommt,
- das nicht die Bildung von Wasserstoffgas bewirkt,
- das bei Temperaturen unterhalb des Lithiumschmelzpunktes anwendbar ist,
- das nicht die Bildung undefinierter Organika, speziell keiner organischen Polymere zur Folge hat und
- das die Ausbildung einer passivierenden Schutzschicht auf der Lithiumoberfläche bewirkt.

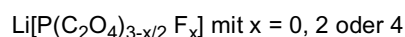
[0009] Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch die im Hauptanspruch angegebenen Merkmale gelöst. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen dargelegt.

Das oberflächenpassivierte Lithiummetall weist eine Kompositdeckschicht auf, die mindestens zwei schwerlösliche lithiumhaltige Komponenten enthält oder daraus besteht.

Vorzugsweise enthält oder besteht die Kompositdeckschicht aus den schwerlöslichen Komponenten Lithiumcarbonat, Lithiumfluorid und Lithiummetaphosphat. Besonders bevorzugt enthält oder besteht die Kompositdeckschicht aus den schwerlöslichen Komponenten Lithiumcarbonat und Lithiummetaphosphat.

Der Phosphor-Gehalt beträgt 0,01 bis 2 Masse% vorzugsweise 0,03 bis 1 Masse% des oberflächenpassivierten Lithiummetalls.

[0010] Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung des oberflächenpassivierten Lithiummetalls in der Weise, dass Lithiummetall unterhalb 180 °C, also im festen Zustand mit einem Passivierungsmittel der allgemeinen Formel



in einem inerten, aprotischen Lösungsmittel umgesetzt wird.

[0011] Vorzugsweise wird als Passivierungsmittel Lithium *tris*(oxalato)phosphat eingesetzt. Dass Lithiummetall wird im Temperaturbereich zwischen 100 und 175 °C mit dem Passivierungsmittel behandelt.

Als inerte, aprotische Lösungsmittel werden Kohlenwasserstoffe, Ether oder Gemische der genannten Lösemittelgruppen eingesetzt.

Vorzugsweise werden als Lösemittel aromatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Toluol, Xylol, Cumol oder Tetralin eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird das Passivierungsmittel in gelöster Form eingesetzt.

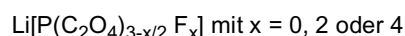
Als Lösungsmittel für das Passivierungsmittel werden Ether vorzugsweise THF, THP; Ester vorzugsweise Ethylacetat, Butylbutyrat; Lactone vorzugsweise γ -Butyrolacton (GBL) oder Kohlensäureester vorzugsweise Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethylcarbonat oder Gemische aus den genannten Lösemitteln eingesetzt. Das Lithiummetall wird als Pulver mit einer Partikelgröße < 0,5 mm, Granulat mit einer Partikelgröße im Bereich von 0,5 mm bis 10 mm oder Folie mit einer Dicke bis maximal 1 mm eingesetzt.

Vorzugsweise weist das Pulver eine mittlere Partikelgröße (D50) von < 200 μm , bevorzugt < 100 μm und besonders bevorzugt < 50 μm auf.

Die Kontaktzeit zwischen dem Passivierungsmittel und dem Lithiummetall beträgt mindestens 5 Minuten, bevorzugt mindestens 10 Minuten.

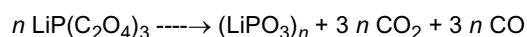
Das Passivierungsmittel wird in einem Molverhältnis von 0,2 bis 20 : 1000 vorzugsweise 0,5 bis 10 : 1000 bezogen auf Lithiummetallpulver und 0,02 bis 1 : 1000 vorzugsweise 0,05 bis 0,5 : 1000 bezogen auf Granulat oder Folie eingesetzt.

[0012] Als Passivierungsmittel wird eine phosphorhaltige Substanz der allgemeinen Formel



eingesetzt. Bevorzugt ist $x = 0$, d.h. das Passivierungsmittel ist fluorfrei, wobei als Passivierungsmittel besonders bevorzugt Lithium *tris*(oxalato)phosphat ("LiTOP") ist.

[0013] LiTOP zersetzt sich bei Temperaturen oberhalb von ca. 140 °C gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung:



[0014] Die entstehenden gasförmigen Zersetzungsprodukte reagieren mit Lithiummetall unter Bildung eines Lithiumcarbonat-haltigen Oberflächenfilms. Überraschend wurde gefunden, dass das mit entstehende Lithiummetaphosphat

ebenfalls in den Oberflächenfilm eingebaut wird, so dass das Entstehen einer Carbonat-/Metaphosphat-Mischphase zu erwarten ist. Wird das phosphorhaltige Passivierungsmittel als Lösung in einem nicht inerten, polaren aprotischen Lösungsmittel (beispielsweise einem Kohlensäureester) eingesetzt, so kann der Schutzfilm zusätzlich Abbauprodukte aus diesem Lösungsmittel enthalten. Das erfindungsgemäße Verfahren weist folgende Vorteile auf:

- In einem Verfahrensschritt entsteht eine Komposit-Passivierungsschicht, während nach dem Stand der Technik Kompositdeckschichten nur durch mehrstufige Verfahren, z.B. zunächst Umsetzung mit CO₂-Gas, dann Umsetzung mit Phosphorsäure hergestellt werden können.
- Die Handhabung gasförmiger Passivierungsmittel wird vermieden.
- Die passivierungsaktiven Wirkstoffe entstehen durch Zersetzung des Phosphor (P)-haltigen Passivierungsmittels in homogener Phase, d.h. alle Lithiumpartikel werden gleichmäßig mit dem Passivierungsmittel in Kontakt gebracht und beschichtet.
- Keine Handhabung saurer Stoffe.
- Durch Verwendung verschiedener, gegenüber Lithiummetall reaktiver Lösungsmittel lässt sich der Oberflächenfilm hinsichtlich des Organikaanteils und dessen Zusammensetzung variieren und den unterschiedlichen Bedürfnissen anpassen.
- Da unterhalb des Li-Schmelzpunktes gearbeitet wird, bleibt die Form des eingesetzten Lithiummetalls erhalten.
- Das Passivierungsverfahren arbeitet bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen.

[0015] Das oberflächenpassivierten Lithiummetall ist zur chemischen Lithiierung von elektrochemisch aktiven Materialien, vorzugsweise Graphit-, Legierungs- oder Konversionsanoden von Lithiumbatterien geeignet.

Nachfolgend wird die Erfindung an Hand von drei Beispielen, einem Vergleichsbeispiel und drei Abbildungen näher erläutert, ohne dass dadurch die beanspruchte Ausführungsbreite beschränkt werden soll.

[0016] Es zeigen:

Abb. 1: Thermisches Verhalten des LiTOP-gecoateten Li-Pulvers aus Beispiel 1 bei 40°C-Lagerung

Abb. 2a: Thermisches Verhalten des ungecoateten Li-Pulvers aus Vergleichsbeispiel 4 bei 40°C-Lagerung (Zoom 2 h)

Abb. 2b: Thermisches Verhalten des ungecoateten Li-Pulvers aus Vergleichsbeispiel 4 bei 40°C-Lagerung (18 h-Darstellung)

Beispiel 1

Herstellung von LiTOP-gecoatetem Lithiummetallpulver

[0017] In einem inertisierten (d.h. ausgeheizten und mit Argon gefüllten) 100 ml-Schlenkglaskolben mit Rückflußkühler werden 5,06 g Lithiumdispersion (< 50 µm) in 17,2 g Cumol vorgelegt und mittels Ölbad und unter magnetischem Rühren zum Rückfluß (ca. 152 °C) erhitzt. Dann werden 1,47 g einer 30 Masse-%igen Lösung von LiTOP in Propylencarbonat durch ein Septum innerhalb von 10 Minuten zugespritzt (Spritzendosierpumpe). Während der Zugabe wird leichtes Schäumen und Gasentwicklung beobachtet. Nach Zugabeende wird noch weitere 10 Minuten unter Rückfluß gekocht und dann auf Raumtemperatur (RT)abgekühlt. Die Suspension wird über eine Umkehrfritte filtriert, mit 2 x 20 ml Cumol und 3 x 20 ml Hexan gewaschen und dann bei Raumtemperatur 20 Minuten vakuumgetrocknet.

Ausbeute: 4,85 g

P-Gehalt: 0,70 Masse %

Metallgehalt: 98,5 Masse % (gasvolumetrisch ermittelt)

Beispiel 2

Stabilität von LiTOP-gecoatetem Lithiummetallpulver in NMP

[0018] 99 mg des gecoateten Lithiumpulvers aus Beispiel 1 werden in einer Argon-gefüllten Handschuhbox in ein 5 ml-Stahlautoklaven eingewogen und mit 2,27 g 1-Methyl-2-pyrrolidon (Wassergehalt nach Karl Fischer 190 ppm) versetzt. Das Gefäß wurde mit einem Deckel, der mit einem Druckaufnehmer verbunden ist, verschlossen und in einer speziellen DSC-Apparatur (Radex von Firma Systag, Schweiz) auf 40 °C erhitzt. Wie Abb. 1 zu entnehmen ist, ist die Mischung über einen Zeitraum von gut 2 Stunden stabil. Erst danach ist der Beginn einer exothermen Reaktion zu beobachten. Dabei steigt der Druck schwach von 2,2 auf ca. 2,8 bar an. Während der weiteren Lagerzeit bei einer Temperatur von 40°C werden keine weiteren thermischen Ereignisse mehr beobachtet.

Nach Abkühlung auf RT wurde das Stahlgefäß geöffnet und der Metallrestgehalt bei Hydrolyse mit Wasser bestimmt. Er betrug 78 Masse%.

Beispiel 3

Untersuchung der pyrophoren Eigenschaften

[0019] Gecoatetes Lithiummetallpulver, hergestellt wie in Beispiel 1 wird dem offiziellen UN-Test N.2, dem Test auf pyrophore Eigenschaften von Feststoffen, unterworfen. In keinem der Einzelexperimente wurde eine Entzündung des Pulvers beobachtet. Das Produkt kann deshalb als nicht-pyrophor eingestuft werden.

Vergleichsbeispiel 1

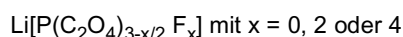
Stabilität von ungecoatetem Lithiummetallpulver in NMP

[0020] 102 mg unbehandeltes Lithiummetallpulver ($< 50 \mu\text{m}$) wurden in Mischung mit 2,2 g NMP (Wassergehalt 190 ppm) in einen Stahlautoklaven gefüllt und wie in Beispiel 2 beschrieben einem thermischen Stabilitätstest unterzogen. Es wird bereits wenige Minuten nach Erreichen von 40°C ein explosionsartiger Anstieg des Druckes von 0 auf 38 bar beobachtet, begleitet von einem intensiven Exotherm (s. Abb. 2a und 2b).

Nach Abkühlung auf RT wurde das Stahlgefäß geöffnet und der Metallrestgehalt bei Hydrolyse mit Wasser bestimmt. Er betrug 49 Masse%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines oberflächenpassivierten Lithiummetalls, **dadurch gekennzeichnet, dass** Lithiummetall unterhalb 180°C , also im festen Zustand mit einem Passivierungsmittel der allgemeinen Formel



in einem inerten, aprotischen Lösungsmittel umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Passivierungsmittel Lithium tris(oxalato)phosphat eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Lithiummetall im Temperaturbereich zwischen 100 und 175°C mit dem Passivierungsmittel behandelt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** als inerte, aprotische Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe, Ether oder Gemische der genannten aus Kohlenwasserstoff und Ether eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als inerte, aprotische Lösemittel aromatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Toluol, Xylole, Cumol oder Tetralin eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Passivierungsmittel in gelöster Form eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Lösungsmittel für das Passivierungsmittel Ether vorzugsweise THF, THP; Ester vorzugsweise Ethylacetat, Butylbutyrat; Lactone vorzugsweise γ -Butyrolacton oder Kohlensäureester vorzugsweise Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethylcarbonat oder Gemische aus den genannten Lösemitteln eingesetzt werden.

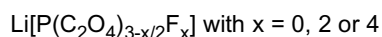
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lithiummetall als Pulver mit einer Partikelgröße $< 0,5 \text{ mm}$, Granulat mit einer Partikelgröße im Bereich von $0,5 \text{ mm}$ bis 10 mm oder Folie mit einer Dicke bis 1 mm eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pulver bevorzugt eine mittlere Partikelgröße (D50) von $< 200 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 100 \mu\text{m}$ und besonders bevorzugt $1 \mu\text{m}$ bis $50 \mu\text{m}$ aufweist

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kontaktzeit zwischen dem Passivierungsmittel und dem Lithiummetall mindestens 5 Minuten, bevorzugt mindestens 10 Minuten beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Passivierungsmittel in einem Molverhältnis von 0,2 bis 20 : 1000 vorzugsweise 0,5 bis 10 : 1000 bezogen auf Lithiummetallpulver und 0,02 bis 1 : 1000 vorzugsweise 0,05 bis 0,5 : 1000 bezogen auf Granulat oder Folie eingesetzt wird.

Claims

1. A method for the production of a surface passivated lithium metal, **characterized in that** lithium metal is reacted below 180 °C, i. e. in the solid state, with a passivating agent of the general formula



in an inert, aprotic solvent.

2. The method according to claim 1, **characterized in that** lithium-tris-(oxalato)phosphate is used as passivating agent.

3. The method according to claim 1 or 2, **characterized in that** lithium metal is treated with the passivating agent in the temperature range between 100 and 175 °C.

4. The method according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that** hydrocarbons, ethers or mixtures of hydrocarbon and ether are used as inert, aprotic solvent.

5. The method according to claim 4, **characterized in that** aromatic hydrocarbons, preferably toluene, xylenes, cumene or tetralin are used as inert, aprotic solvents.

6. The method according to any one of claims 1 to 5, **characterized in that** the passivating agent is used in dissolved form.

7. The method according to claim 6, **characterized in that** ethers, preferably THF, THP; esters, preferably ethyl acetate, butyl butyrate; lactones, preferably γ -butyrolactone; or carbonic acid esters, preferably ethylene carbonate, propylene carbonate, dimethyl carbonate or mixtures of the solvents mentioned are used as solvent for the passivating agent.

8. The method according to any one of claims 1 to 7, **characterized in that** the lithium metal is used as a powder with a particle size < 0.5 mm, granules with a particle size in the range of 0.5 mm to 10 mm, or film with a thickness of up to 1 mm.

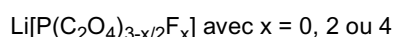
9. The method according to claim 8, **characterized in that** the powder preferably has an average particle size (D50) of < 200 μm , preferably < 100 μm and particularly preferably 1 μm to 50 μm .

10. The method according to any one of claims 1 to 9, **characterized in that** the contact time between the passivating agent and the lithium metal is at least 5 minutes, preferably at least 10 minutes.

11. The method according to any one of claims 1 to 10, **characterized in that** the passivating agent is used in a molar ratio of 0.2 to 20 : 1000, preferably 0.5 to 10 : 1000, based on lithium metal powder, and 0.02 to 1 : 1000, preferably 0.05 to 0.5 : 1000, based on granules or film.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un lithium métallique passivé en surface, **caractérisé en ce que** du lithium métallique est converti en dessous de 180 °C, c'est-à-dire à l'état solide avec un agent de passivation de formule générale



en un solvant aprotique inerte.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on utilise comme agent de passivation du *tris*(oxalato)phosphate de lithium.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** du lithium métallique est traité dans une plage de températures entre 100 et 175 °C avec l'agent de passivation.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'on utilise comme solvant aprotique inerte, des hydrocarbures, des éthers ou des mélanges d'hydrocarbure et d'éther.
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** l'on utilise comme solvant aprotique inerte, des hydrocarbures aromatiques, de préférence du toluène, des xylènes, du cumène ou de la tétraline.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'on utilise l'agent de passivation sous forme dissoute.
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'on utilise comme solvant pour l'agent de passivation, des éthers, de préférence THF, THP ; des esters, de préférence acétate d'éthyle, butyrate de butyle ; des lactones, de préférence γ -butyrolactone ou des esters d'acide carboxylique, de préférence carbonate d'éthylène, carbonate de propylène, carbonate de diméthyle ou des mélanges des solvants mentionnés.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le lithium métallique est utilisé sous forme de poudre présentant une taille de particules < 0,5 mm, un granulé présentant une taille de particules dans la plage de 0,5 mm à 10 mm ou un film présentant une épaisseur jusqu'à 1 mm.
9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la poudre présente de préférence une taille moyenne de particules (D50) de < 200 μm , de préférence < 100 μm et de manière particulièrement préférée de 1 μm à 50 μm .
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le temps de contact entre l'agent de passivation et le lithium métallique est d'au moins 5 minutes, de préférence d'au moins 10 minutes.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** l'agent de passivation est utilisé en un rapport molaire de 0,2 à 20 : 1000, de préférence de 0,5 à 10 : 1000 par rapport à la poudre de lithium métallique et de 0,02 à 1 : 1000, de préférence de 0,05 à 0,5 : 1000 par rapport au granulé ou au film.

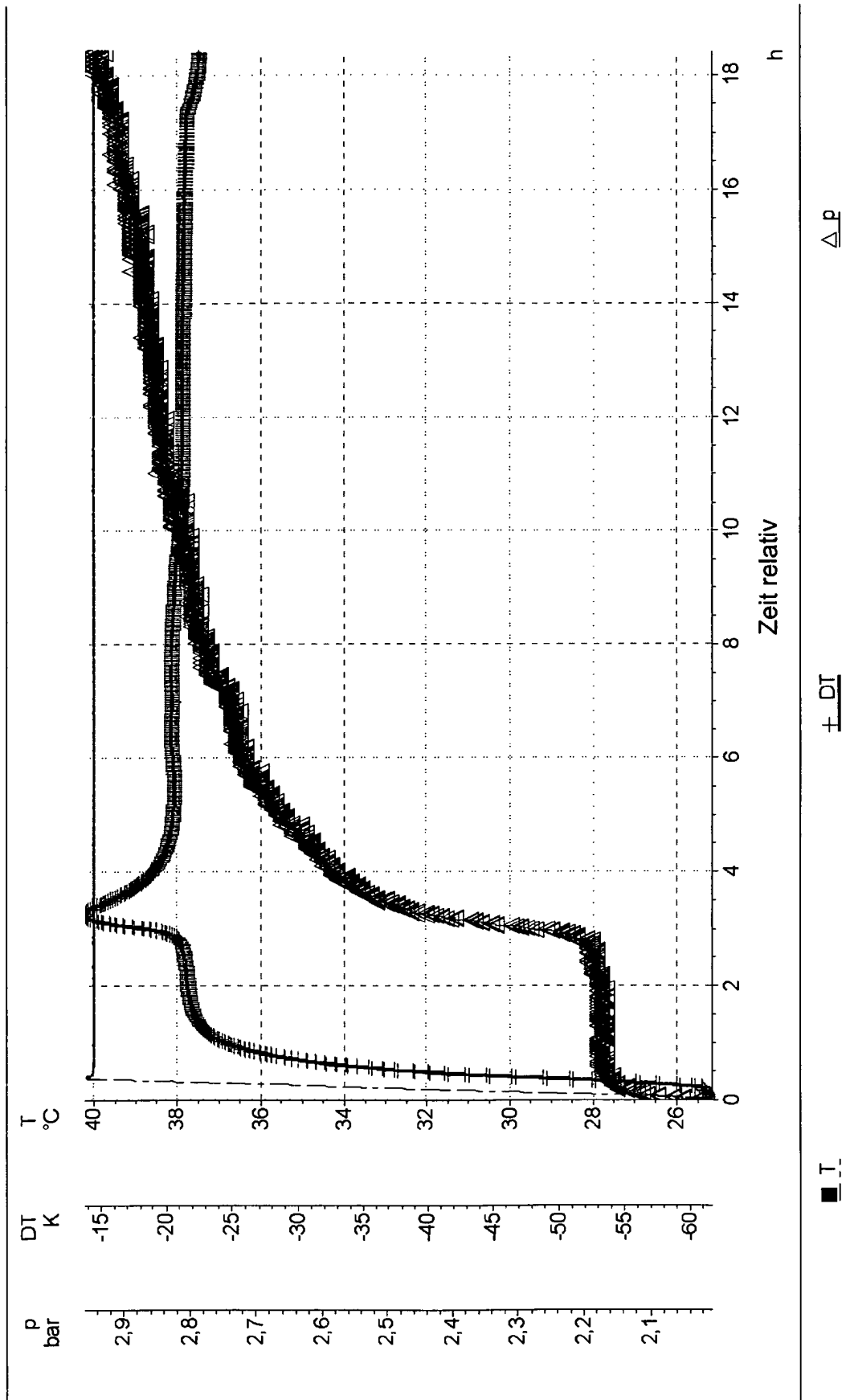


Abb. 1

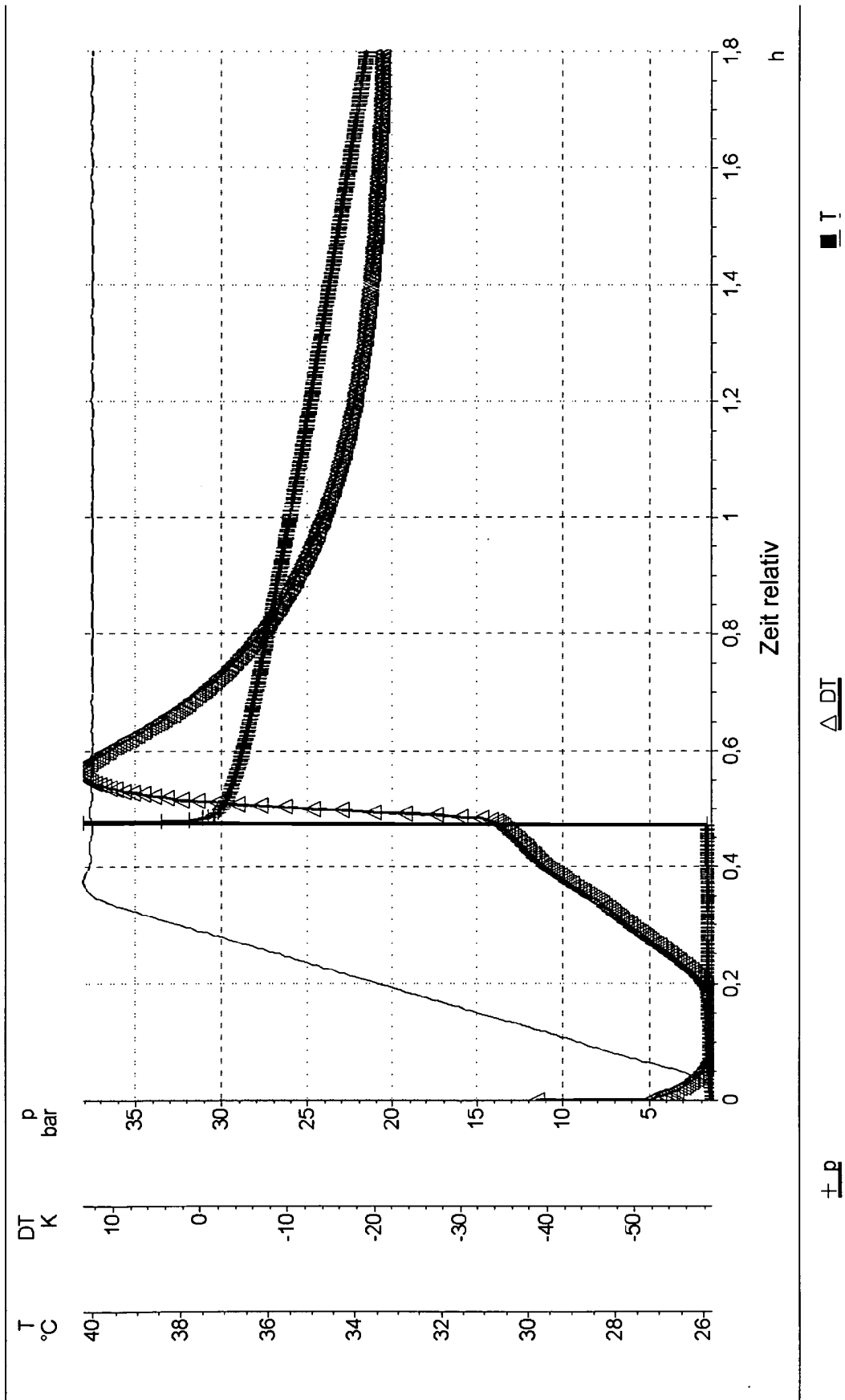


Abb. 2a

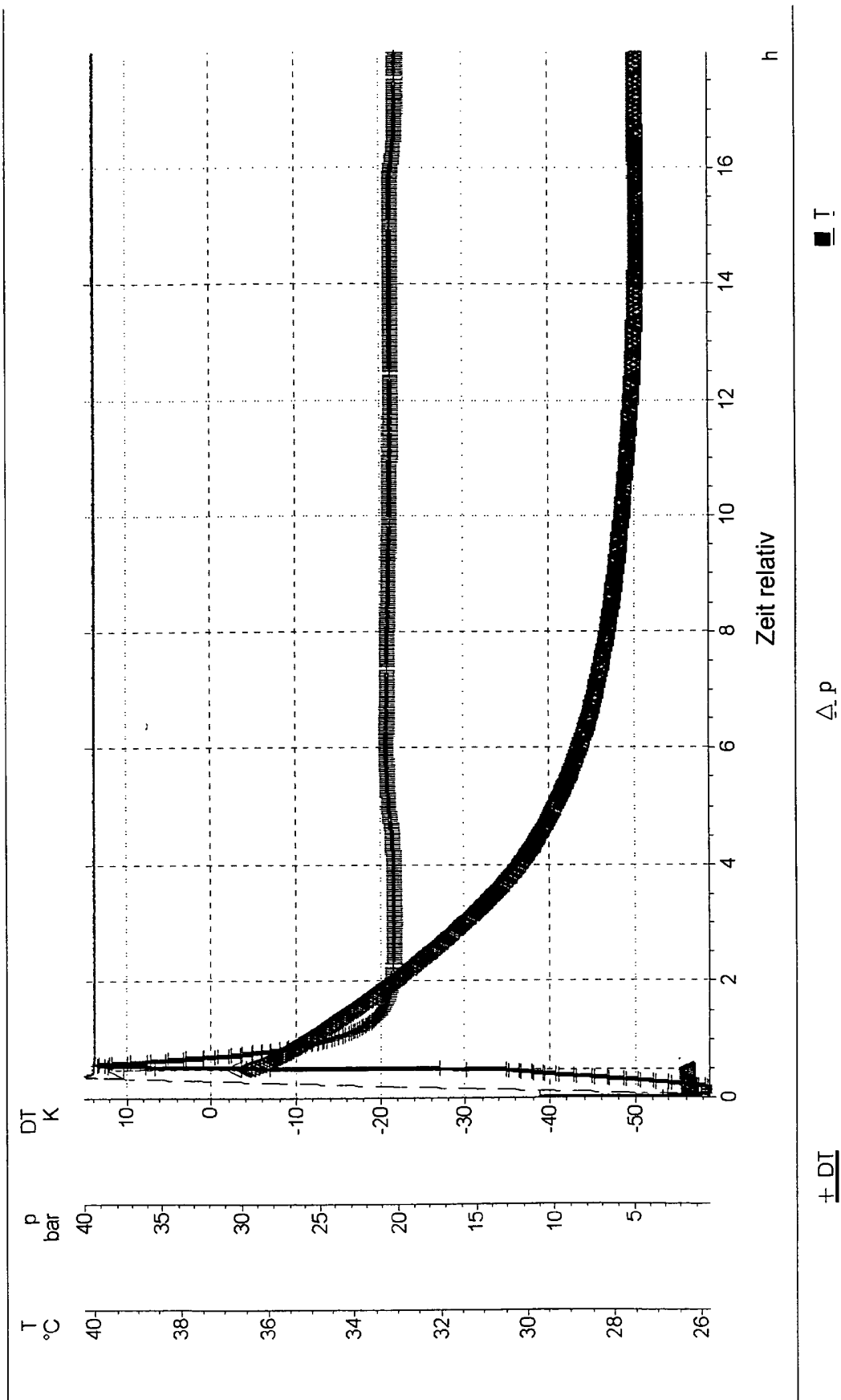


Abb. 2b

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 5567474 A [0001]
- US 5776369 A [0001]
- WO 2007005983 A2 [0002]
- WO 2008045557 A1 [0003]
- US 20080283155 A1 [0004]
- US 20040254510 A1 [0005]
- JP H11135153 A [0006]
- US 20090061321 A [0007]