

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 917**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)
H01M 10/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2014 PCT/EP2014/059841**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.11.2014 WO14184241**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2014 E 14724424 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2997621**

54 Título: **Depósito litio activo para baterías de iones de litio**

30 Prioridad:

16.05.2013 DE 102013209140

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

05.07.2019

73 Titular/es:

**ALBEMARLE GERMANY GMBH (100.0%)
Industriepark Höchst, Gebäude G 879
65926 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**WIETELMANN, ULRICH;
EMMEL, UTE;
SCHERER, STEFAN y
HARTNIG, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 718 917 T3

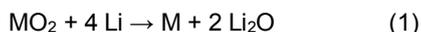
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Depósito litio activo para baterías de iones de litio

Se describen procedimientos para proporcionar un depósito litio activo con el fin de reducir pérdidas iniciales irreversibles y como fuente general de litio de, o para, materiales de electrodo y baterías de iones de litio.

- 5 Las baterías de iones de litio se montan en estado descargado. Esto tiene la ventaja de que ambos electrodos son estables al aire y al agua. El litio electroquímicamente activo se incorpora exclusivamente en forma del material de cátodo (en la mayoría de los casos, este consiste en óxidos de litio y metal tales como, por ejemplo, óxido de litio y cobalto, LiCoO_2). Puesto que el material de ánodo (que en las baterías comerciales actuales es grafito, en diseños futuros también se pueden utilizar materiales de aleación, por ejemplo a base de silicio o de estaño) no contiene litio, todo el litio procede del material de cátodo. En los sistemas de batería reales, una parte de este litio se pierde a través de procesos irreversibles, sobre todo durante el primer ciclo de carga y descarga. Además, el diseño clásico de batería de iones de litio con grafito exento de litio como ánodo tiene el inconveniente de que todo el litio tiene que ser incorporado con el material de cátodo litiado. Por esta razón no se pueden utilizar potenciales materiales de cátodo exentos de litio (por ejemplo, MnO_2).
- 10
- 15 En el caso del grafito se asume que especialmente los grupos superficiales que contienen oxígeno reaccionan irreversiblemente con litio en la primera carga para dar sales estables. Este litio se pierde para los posteriores procesos electroquímicos (reversibles) de carga y descarga. Sucede de manera similar en el caso de ánodos de aleación, por ejemplo materiales de ánodo de silicio o estaño. Las impurezas de óxido consumen litio según:



20 (M = Sn, Si y otros)

El litio fijado en forma de Li_2O ya no es electroquímicamente activo. Cuando se utilizan materiales de ánodo con un potencial < aprox. 1,5 V, una parte adicional del litio se consume de forma irreversible para formar una capa de pasivación (denominada interfaz de electrólito sólido o SEI, por sus siglas en inglés) sobre el electrodo negativo. En el caso del grafito se pierde de esta manera entre aproximadamente 7 y 20%, en total, del litio incorporado con la masa positiva (es decir, el material de cátodo). Por regla general, estas pérdidas son aún mayores en el caso de ánodos de estaño o de silicio. El óxido de metal de transición (por ejemplo, CoO_2) que queda como "residuo", que ha perdido el litio conforme a la ecuación (2) siguiente, no puede contribuir a la capacidad electroquímica de la celda galvánica debido a la falta de litio activo:

25



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

Existen muchos estudios dirigidos a minimizar o incluso compensar por completo estas pérdidas irreversibles del primer ciclo de carga y descarga. Se puede superar dicha limitación incorporando a la celda de la batería litio adicional en forma metálica, por ejemplo como polvo metálico estabilizado (SLMP, por sus siglas en inglés) (por ejemplo, en el documento US2008283155A1; B. Meyer, F. Cassel, M. Yakovleva, Y. Gao, G. Au, Proc. Power Sourc. Conf. 2008, 43^a, 105-108). Sin embargo, esto presenta el inconveniente de que no se puede llevar a cabo el método habitual para la producción de baterías de iones de litio. Según el estado de la técnica, el litio pasivado reacciona con los constituyentes principales del aire, el oxígeno y el nitrógeno. La cinética de esta reacción es mucho más lenta si se compara con el litio no estabilizado, pero en el caso de una exposición prolongada al aire, incluso en condiciones de sala seca, es de esperar una alteración de las superficies y una disminución en el contenido de metal. Un inconveniente aún más serio es la reacción extremadamente vigorosa del polvo de Li metálico con el disolvente comúnmente utilizado para la preparación de electrodos, N-metilpirrolidona (NMP). Aunque se han realizado progresos significativos hacia una manipulación más segura al proporcionar polvo de litio estabilizado o revestido, con frecuencia la estabilidad del polvo de litio estabilizado según el estado de la técnica es insuficiente para garantizar, en condiciones prácticas, el uso seguro de polvo de litio pasivado en el caso de procedimientos en suspensión basados en NMP. Mientras que los polvos metálicos no revestidos o deficientemente revestidos ya reaccionan vigorosamente con NMP (la reacción "se dispara") a temperatura ambiente después de un breve tiempo de inducción, en el caso del polvo de litio revestido este proceso solo tiene lugar a temperaturas elevadas (por ejemplo, 80 o 100 °C). Así, en el documento US2008/0283155 se describe que el polvo de litio revestido con ácido fosfórico del Ejemplo 1 reacciona de manera extremadamente vigorosa (la reacción se dispara) inmediatamente después de mezclarlo a 30 °C, mientras que un polvo revestido adicionalmente con una cera es estable a 30 °C en NMP durante al menos 24 horas. Los polvos de litio revestidos según el documento WO2012/052265 son cinéticamente estables en NMP hasta una temperatura cercana a 80 °C, pero se descomponen exotérmicamente a temperaturas superiores a esta, en parte con fenómenos similares a una reacción que se dispara.

35

40

45

50

55 Si se produce reacción entre litio metal y NMP, se debe contar con la liberación de grandes cantidades de energía y que la mezcla de reacción se descomponga violentamente con liberación de vapores y gases. En el caso de la preparación de un electrodo en suspensión es necesario mezclar de manera enérgica. Este proceso de mezcla

puede dañar la capa protectora de pasivación y, así, disminuir la temperatura (T_{inicio}) de la incipiente reacción de descomposición.

5 El documento WO2011/157958A1 propone el uso de sales de sacrificio para compensar las pérdidas irreversibles del primer proceso de carga, en donde la sal de sacrificio es un catión E^+ seleccionado del grupo de Li^+ , Na^+ , K^+ u onio y el anión (activo) redox se selecciona del grupo de azida, cetocarboxilato o hidrazida, y en donde la sal de sacrificio tiene un potencial más alto que el material activo del electrodo negativo. El potencial redox de la sal de sacrificio debe estar entre 2,0 y 4,6 V.

10 Los inconvenientes de este método son que las sales de sacrificio son en parte tóxicas y explosivas (azida de litio), en su mayoría no están disponibles comercialmente (hidrazidas y cetocarboxilato) o bien se descomponen solo a potenciales de oxidación demasiado elevados (> 4 V ($Li_2C_3O_5$, $Li_2C_4O_6$), algunos sólo $> 4,5$ V (oxalato de litio), es decir, fuera del rango de tensión de las baterías de iones de litio habituales (M. Armand *et al.*, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1344-7).

15 El documento DE102010044109A1 describe un elemento galvánico que contiene un ánodo de conversión que contiene oxígeno, sustancialmente exento de metales de transición. Este último contiene, cuando está cargado, hidruro de litio. El anión de este compuesto de litio, el ion hidruro, es resistente a la oxidación solo en grado limitado: cuando se supera un potencial de carga de aproximadamente 0,71 V frente a Li/Li^+ se oxida para dar hidrógeno elemental. Para evitar la descomposición del hidruro de litio y que se escape el hidrógeno necesario para la funcionalidad de la celda electroquímica con ánodo de conversión que contiene oxígeno (es decir, para proporcionar la reversibilidad según la ecuación $2 LiOH + 4 Li \rightleftharpoons 2 Li_2O + 2 LiH$), tiene una importancia esencial que el ánodo no se cargue por encima de un potencial de aproximadamente 0,71 V frente a Li/Li^+ .

20 Aunque a partir del documento US 4.006.034 es conocido el proporcionar un exceso de capacidad en forma de una aleación de litio en el electrodo negativo durante la carga de la celda, añadiendo al sulfuro de litio del electrodo otros compuestos de litio tales como carburo de litio, nitruro de litio o hidruro de litio, ello se relaciona, sin embargo, con un procedimiento para producir un electrodo positivo para uso en una célula electroquímica secundaria, en la que se utiliza como electrólito una mezcla salina eutéctica de sales alcalinas o alcalinotérreas en estado fundido, es decir, en un rango de temperaturas por encima de 200 °C.

La invención se ha propuesto la misión de proporcionar procedimientos para compensar pérdidas irreversibles de litio durante los primeros ciclos de carga de baterías de iones de litio, por medio de aditivos donantes de litio,

- que utilicen aditivos donantes de litio comercialmente disponibles,
- 30 • que presenten un potencial de oxidación suficientemente bajo, de modo que se puedan utilizar para todos los materiales de cátodo comunes, es decir, los que tienen potenciales electroquímicos en el intervalo entre 2,5 y 6 V frente a Li/Li^+ .

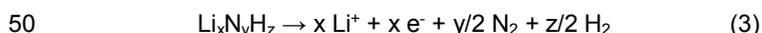
35 Además, el aditivo donante de litio debe ser lo más estable posible, es decir, hasta al menos aproximadamente 50 °C, en disolventes orgánicos apróticos polares tales como N-metilpirrolidona, y no mostrar una reacción de tipo descontrolado si se supera esta temperatura.

Según la invención, la misión se logra empleando al menos un aditivo donante de litio que contiene hidrógeno, seleccionado del grupo de hidruro de litio, amida de litio, imida de litio e hidruro de tetralitioamonio, al que se pone eléctricamente en contacto con un potencial de descomposición entre 0,5 y 2 V frente a Li/Li^+ de manera que

40 a) se mezcla el al menos un aditivo donante de litio con al menos un material de electrodo, teniendo lugar la liberación de litio con litiación simultánea de uno de estos materiales de electrodo dentro de una celda electroquímica y/o

b) se incorpora a una celda electroquímica el aditivo donante de litio como mezcla con al menos un material capaz de aceptar litio, en forma de un electrodo, y se utiliza allí y/o

45 c) se aplica el aditivo donante de litio como mezcla con al menos un material capaz de aceptar litio y un agente aglutinante sobre un material derivador de corriente. Son particularmente adecuados compuestos de litio que contienen hidrógeno, ya sea mezclados o en forma pura, seleccionados del grupo de hidruro de litio, amida de litio, imida de litio e hidruro de tetralitioamonio. Estos compuestos se descomponen cuando se supera su potencial normal de oxidación en una celda electroquímica, tras aplicar el potencial correspondiente, con liberación de litio y subproductos gaseosos:



con $x = 1, 2$ o 4 ; $y = 0$ o 1 ; $z = 1$ o 2 .

En el caso de los compuestos según la invención que contienen nitrógeno, también una parte del nitrógeno puede liberarse asimismo en forma de amoníaco gaseoso (NH_3). Para funcionar según la invención como depósito litio activo, es crucial que la polarización del electrodo que contiene el aditivo donante de litio sea durante el proceso de

formación de la celda electroquímica (que son los primeros ciclos de carga y descarga) lo suficientemente alta como para provocar la descomposición del aditivo, con liberación de litio según la fórmula general (3). Esta necesaria polarización corresponde al menos al potencial normal de oxidación (en el sentido de la invención: potencial de descomposición) del aditivo donante de litio. En la tabla siguiente se recopilan los potenciales de descomposición de los compuestos puros conformes a la invención:

5

Aditivo donante de litio	Energía de Gibbs normal ΔG°_f (kJ/mol)	Potencial E de descomposición frente a Li/Li ⁺ (V)	Fuente / comentario
LiH	-68,4	0,71	Ihsan Barin, <i>Thermochemical Data of Pure Substances</i> , Parte II, VCH Weinheim 1989.
LiNH ₂		1,16	P. Chen, <i>Phys.Chem.Chem.Phys.</i> 2012 (14) 1596-1606.
Li ₂ NH		0,70	P. Chen, <i>Phys.Chem.Chem.Phys.</i> 2012 (14) 1596-1606.
Li ₄ NH	-206,7	0,54	Crivello <i>et al.</i> , ICMPE, <i>Density functional study of Li₄NH and Li_{1,5}NH_{1,5} as intermediary compounds during hydrogenation of Li₃N</i> , 26.03.2010
<i>Li₃N</i> (ejemplo comparativo)	-122,2	0,44	A. Rabenau, <i>Solid State Ionics</i> 6 (1982) 277-293.

En la práctica, la tensión de descomposición a aplicar para la descomposición según la ecuación (3) puede variar dentro de ciertos límites. Entre otras cosas, depende de la temperatura y la conexión eléctrica, es decir, la bondad del contacto eléctrico de las partículas donantes de litio. Por lo tanto, en el caso individual concreto puede ser necesario para liberar el litio un potencial que supere el potencial normal de oxidación antes mencionado. El experto en la materia reconoce la liberación de litio, entre otras cosas, por la formación de gas y el consumo de corriente que la acompañan, y puede ajustar así el adecuado rango de potencial.

10

Los aditivos donantes de litio conformes a la invención pueden incorporarse de diversas maneras a una celda electroquímica con electrolito aprótico. La primera posibilidad consiste en mezclar materiales sólidos de electrodo (ánodo o cátodo), en ausencia de disolvente, con el aditivo y otros componentes, por ejemplo aditivos para conductividad (tales como grafito o negro de humo) y agentes aglutinantes (tales como PTFE en polvo) y luego aplicar esta mezcla mediante un procedimiento mecánico (prensado, calandrado) sobre una lámina derivadora de corriente.

15

Sin embargo, también son posibles procedimientos en suspensión (es decir, asociados a dispersantes). La selección del dispersante adecuado, por lo general un disolvente orgánico aprótico, depende del agente aglutinante utilizado, entre otras cosas. Por ejemplo, si se va a utilizar poliisobutileno como aglutinante, se pueden emplear hidrocarburos inertes, es decir, menos reactivos (compuestos tanto insaturados como saturados, por ejemplo tolueno, xileno, hexano o decano). Cuando se utiliza poli(difluoruro de vinilideno) (PVdF) deben emplearse disolventes polares, por ejemplo N-metilpirrolidona (NMP) o acetona, ya que el aglomerante fluorado mencionado no se disuelve en disolventes apolares como los hidrocarburos. Se ha hallado, sorprendentemente, que el hidruro de litio, por ejemplo, reacciona con NMP de manera menos vigorosa que el litio metal o el nitruro de litio.

25

Para demostrarlo, se introdujeron en viales de vidrio para cromatografía de gases, bajo atmósfera de gas inerte, mezclas de NMP seca (contenido de agua 164 ppm) y polvo de litio metal revestido (preparado según el documento WO2012/052265), así como sales de litio en forma de polvo, y se calentaron gradualmente. Se realizaron las siguientes observaciones:

30

Aditivo donante de litio	2 h a aprox. 25 °C	2 h a 50 °C	1 h a 80 °C	1 h a 100 °C	1 h a 120 °C
Polvo de litio revestido (ejemplo comparativo)	sin cambio	sin cambio	sin cambio	reacción muy vigorosa con formación de gas, mezcla negra	no aplicable
Hidruro de litio	sin cambio	sin cambio	sin cambio	sin cambio	se colorea de amarillo, sólido tras enfriar; sin formación de gas
Amida de litio	sin cambio	se colorea de amarillo, líquido	se colorea de amarillo, sólido tras enfriar; sin formación de gas	no aplicable	no aplicable
Imida de litio	sin cambio	se colorea de amarillo, líquido	se colorea de amarillo, sólido tras enfriar; sin formación de gas	no aplicable	no aplicable
Hidruro de tetralitioamonio	sin cambio	se colorea de amarillo, líquido	se colorea de amarillo, sólido tras enfriar; sin formación de gas	no aplicable	no aplicable
Nitruro de litio (ejemplo comparativo)	reacciona inmediatamente; autocalentamiento hasta aprox. 80 °C	no aplicable	no aplicable	no aplicable	no aplicable

El nitruro de litio reacciona con NMP ya a temperatura ambiente (t. a.), pero sin que se formen gases ni se observe una acumulación significativa de presión en un sistema cerrado. Por el contrario, las mezclas con los compuestos de Li amida de litio, imida de litio e hidruro de tetralitioamónio son significativamente más estables. Mientras que a temperatura ambiente (t. a.) no se producen cambios visibles durante horas y, en particular, tampoco se produce formación de gas, a partir de una temperatura de almacenamiento de 50 °C se observa un amarilleamiento de la mezcla. Esta permanece líquida, sin embargo, incluso después de enfriar a t. a. Sorprendentemente, la suspensión que contiene hidruro de litio demuestra ser la más estable. Incluso a 100 °C no se observan cambios visibles y la mezcla permanece líquida, aun después de enfriar a temperatura t. a. A una temperatura de almacenamiento de 120 °C, la mezcla toma un color amarillento y el disolvente parece polimerizarse: tras enfriar a temperatura ambiente se presenta un sólido amarillento similar a un polímero. El proceso de descomposición no va acompañado de formación de gas, es decir, no se observa acumulación de presión en un recipiente cerrado.

El polvo de litio metal revestido reacciona muy vigorosamente a temperaturas por encima de aproximadamente 100 °C, con formación de vapores y gases permanentes. En recipientes cerrados hay que contar con una correspondiente acumulación repentina de presión. Por el contrario, sorprendentemente en ninguno de los aditivos donantes de litio conformes a la invención se forman gases, y la descomposición tiene lugar por polimerización del disolvente, con liberación de solamente un ligero calor de reacción.

Los calores de descomposición se determinaron mediante DSC (siglas inglesas de calorimetría diferencial de barrido). Se utilizó un aparato de la empresa *Systag*, de Suiza (el sistema Radex). Se pesaron en los recipientes para muestra, bajo una atmósfera de gas protector, aproximadamente 2 g de NMP y 100 mg del aditivo donante de litio conforme a la invención. Se calentaron estas muestras a un ritmo de calentamiento de 45 K/h hasta una temperatura final de 180 °C. Se denomina T_{inicio} a la temperatura a la que comienza una descomposición térmica exotérmica.

Mezcla de NMP con	T_{inicio} (°C)	$\Delta H_{\text{desc.}}$ (J/g de mezcla)	Presión tras enfriar a t. a.
polvo de Li revestido (ejemplo comparativo)	90	380	600 kPa (6 bar)
LiNH_2	aprox. 55	aprox. 80	ninguna
Li_2NH	75	89	ninguna
LiH	95	65	ninguna

Se puede ver que, en contacto con NMP, el hidruro de litio es el más seguro de manejar: la reacción de descomposición comienza a las temperaturas más altas, es la menos exotérmica y no se forman gases. Por esta razón, en la preparación de electrodos en suspensión NMP se prefiere el uso de hidruro de litio en polvo. Si para la producción en suspensión se emplean disolventes menos reactivos tales como, por ejemplo, hidrocarburos o éteres, también se pueden utilizar los otros aditivos donantes de litio de acuerdo con la invención.

El o los aditivos donantes de litio se utilizan en forma de polvo. Las partículas pulverulentas tienen un diámetro de 500 μm como máximo, con preferencia 200 μm como máximo. Lo más preferiblemente, la mediana (D_{50}) de la distribución de tamaños de partícula se sitúa en el intervalo entre 1 y 100 μm , utilizándose con preferencia hidruro de litio en polvo.

Los aditivos donantes de litio conformes a la invención se pueden utilizar para litiar materiales de ánodo electroquímicamente activos, por ejemplo materiales de grafito, de aleación, de inserción o de conversión, en baterías de iones de litio. Este proceso de litiación puede tener lugar al nivel del material fuera de una celda electroquímica ("*ex situ*") o, preferiblemente, dentro de una celda electroquímica ("*in situ*").

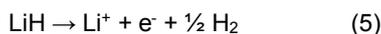
En el caso de la litiación fuera de una celda electroquímica, se pone en contacto con este aditivo donante de litio un material electroquímicamente activo con un potencial de descomposición superior al que posee el aditivo donante de litio utilizado. Este proceso se lleva a cabo con preferencia bajo gas inerte (argón, nitrógeno) o aire seco (punto de rocío -30 °C, como máximo) a temperaturas ambientes o con calor, preferiblemente en el intervalo de temperatura entre aproximadamente 20 y 80 °C. Para completar la reacción, la mezcla de uno o varios materiales de electrodo y el aditivo donante de litio se prepara en condiciones de homogeneización o molienda, ya sea en suspensión con disolvente o en forma de la mezcla de los sólidos. Se prefiere particularmente poner en contacto la mezcla de material de electrodo y aditivo donante de litio en condiciones de molienda. Son adecuados para este proceso molinos de varillas, vibratorios, de impacto o de bolas, conforme al estado de la técnica. El proceso de molienda se puede llevar a cabo en presencia o en ausencia de un disolvente aprótico, por ejemplo NMP, éteres o hidrocarburos. En la molienda asistida por disolvente se prefiere el uso de hidrocarburos (aromáticos o alifáticos con puntos de ebullición entre aproximadamente 50 y 300 °C, y también mezclas usuales en el comercio).

También se pueden aplicar otras formas de activación mecánica. Por ejemplo, la reacción entre las partículas sólidas se puede favorecer mediante la irradiación con ultrasonido o por microondas. El tratamiento con ultrasonido se efectúa preferiblemente en suspensión, utilizando un agente suspensionante líquido aprótico.

5 Como ejemplo de una de tales reacciones puramente químicas, se formula la reacción de un óxido de metal de transición con hidruro de litio:



La otra variante del proceso, es decir, la liberación de litio y la litiación en la celda electroquímica (*in situ*) ocurre durante el primer proceso de carga o durante los primeros ciclos de carga y descarga. Para ello se aplica a una lámina derivadora de corriente (mediante un método por colada, revestimiento por centrifugación, método de cepillo de aire, etc.) la mezcla de material de electrodo y aditivo donante de litio según la invención, eventualmente utilizando otras agentes auxiliares (tales como aglutinantes y/o aditivos mejoradores de la conductividad). Si este proceso se lleva a cabo utilizando un disolvente (por ejemplo, NMP o hidrocarburos) (es decir, se trata de un procedimiento de colada en suspensión), en un paso posterior se elimina en primer lugar este disolvente. Se puede elaborar ulteriormente de manera mecánica (por ejemplo, mediante calandrado) el preelectrodo seco y luego instalarlo según el estado de la técnica en una celda de batería. En el caso considerado, la liberación del litio desde el aditivo donante de litio conforme a la invención tiene lugar por completo, o al menos predominantemente, solo cuando se supera el potencial de carga más allá de la zona de estabilidad del aditivo utilizado. Cuando se utiliza hidruro de litio, este potencial (la denominada tensión de descomposición) asciende a, por ejemplo, aproximadamente 0,71 V frente a Li/Li⁺. Dado que este denominado proceso de formación va acompañado de formación de gas, es preferible procurar la compensación de la presión al menos durante el primer ciclo o durante los primeros 5 ciclos, más o menos, esto es, los primeros ciclos se ejecutan con la carcasa de la celda sin cerrar. Solo después de finalizar el desprendimiento y evacuación de los subproductos gaseosos, se cierra la celda electroquímica. Como subproductos gaseosos se forman, dependiendo del aditivo donante de litio utilizado, hidrógeno, amoníaco y/o nitrógeno. Por ejemplo, la descomposición oxidativa del hidruro de litio discurre a un potencial \geq aprox. 0,71 V frente a Li/Li⁺ conforme a la siguiente ecuación:



Para garantizar el mejor contacto eléctrico posible del aditivo donante de litio, se prefiere el uso de electrólitos líquidos o en gel.

30 Dado que los aditivos según la invención se descomponen a potenciales por debajo de 2 V frente a Li/Li⁺, para el electrodo positivo (cátodo) se pueden utilizar prácticamente todos los materiales de cátodo conocidos, en particular los que tienen potenciales redox \geq 2 V, preferiblemente \geq 2,5 V, frente a Li/Li⁺. Entre otros, se pueden utilizar como materiales de cátodo óxidos metálicos (por ejemplo, MnO₂, óxidos de vanadio), óxidos de litio y metal (por ejemplo, LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiMnO_{1,5}Ni_{0,5}, Li(Mn,Co,Ni)O₂, etc.) y fosfatos de litio y metal (LiFePO₄, LiMnPO₄, LiCoPO₄, etc.). Para el electrodo negativo (ánodo) se pueden utilizar, entre otros, materiales a base de carbono (grafitos, grafeno, carbón de coque, etc.), materiales aleables (por ejemplo, a base de Si, Sn, Al o Co) o nitruros de metal de transición.

40 La cantidad de uso de los aditivos conformes a la invención es específica para cada caso; depende principalmente de los materiales activos de electrodo utilizados y del electrólito empleado. Concretamente, en función del electrólito utilizado se necesitan diferentes cantidades de litio para formar la SEI. Preferiblemente, la cantidad total de aditivo donante de litio se sitúa, como máximo, en el valor que corresponde a la capacidad máxima de absorción de litio de los materiales de electrodo por intercalación (es decir, almacenamiento reversible de litio en el material de electrodo en cuestión), formación de aleación u otra absorción (por ejemplo, reacción irreversible con grupos superficiales) más la cantidad de litio que se consume irreversiblemente para la formación de la capa protectora ("formación de SEI"), principalmente sobre el electrodo negativo (ánodo).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para proporcionar un depósito litio activo en baterías de iones de litio con electrolito líquido o en forma de gel, materiales de cátodo seleccionados del grupo consistente en óxidos metálicos, óxidos de litio y metal y fosfatos de litio y metal, y electrodo negativo a base de materiales basados en carbono, sustancias capaces de alearse con litio o nitruros de metal de transición, caracterizado por que se utiliza al menos un aditivo donante de litio que contiene hidrógeno, seleccionado del grupo de hidruro de litio, amida de litio, imida de litio e hidruro de tetralitioamonio, al que se pone eléctricamente en contacto con un potencial de descomposición entre 0,5 y 2 V frente a Li/Li^+ de manera que a) se mezcla el al menos un aditivo donante de litio con al menos un material de electrodo, teniendo lugar la liberación de litio con litiación simultánea de uno de estos materiales de electrodo dentro de una celda electroquímica y/o
- 5
- b) se incorpora a una celda electroquímica el aditivo donante de litio como mezcla con al menos un material capaz de aceptar litio, en forma de un electrodo, y se utiliza allí y/o c) se aplica el aditivo donante de litio como mezcla con al menos un material capaz de aceptar litio y un agente aglutinante sobre un material derivador de corriente.
- 10
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se realiza al menos un ciclo de carga y descarga con la carcasa de la celda abierta.
- 15
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se pone en contacto un material electroquímicamente activo con un potencial de descomposición superior al del aditivo donante de litio empleado con un potencial de descomposición entre 0,5 y 2 V frente a Li/Li^+ , bajo gas inerte o aire seco con un punto de rocío de $-30\text{ }^\circ\text{C}$ como máximo, a temperaturas ambientes o con calor, para la litiación fuera de una celda electroquímica.
- 20
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que se ponen en contacto el material de electrodo y el aditivo donante de litio en condiciones de molienda en forma seca o en presencia de un agente dispersante líquido.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que se utilizan aditivos donantes de litio como máximo en una cantidad que corresponde a la capacidad máxima de absorción de litio de los materiales de electrodo por intercalación, formación de aleación u otra absorción, más la cantidad de litio que se consume irreversiblemente para la formación de la capa protectora, principalmente sobre el electrodo negativo.
- 25
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que los aditivos donantes de litio se utilizan como polvo que contiene partículas con un diámetro de $500\text{ }\mu\text{m}$ como máximo.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la mediana (D_{50}) de la distribución de tamaños de partícula del aditivo donante de litio se sitúa en el intervalo entre 1 y $100\text{ }\mu\text{m}$.
- 30
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que se utiliza como aditivo donante de litio hidruro de litio en polvo, con una mediana (D_{50}) de la distribución de tamaños de partícula en el intervalo entre 1 y $100\text{ }\mu\text{m}$.