



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117581395 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 20

(21) 申请号 202280045824.3

K · R · 克雷奇默 S · L · 德雷尔

(22) 申请日 2022.06.14

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

(30) 优先权数据

专利代理师 张双双 刘金辉

21181932.1 2021.06.28 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int.Cl.

2023.12.27

H01M 4/36 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/066240 2022.06.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/274723 EN 2023.01.05

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

申请人 卡尔斯鲁厄技术研究所

(72) 发明人 M · 比安奇尼 P · 哈特曼

T · 布雷泽辛斯基

权利要求书2页 说明书12页

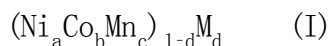
(54) 发明名称

制备涂覆的正极活性材料的方法以及涂覆的正极活性材料

(57) 摘要

制备涂覆的电极活性材料的方法,其中所述方法包括如下步骤:(a)提供通式 $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$ 的电极活性材料,其中TM为通式(I)的金属组合,并且x为0-0.2,含水量为500-1500ppm, $(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)_{1-d}\text{M}_d$ (I),其中:a为0.3-0.4,b为0-0.1,c为0.6-0.7,且d为0-0.1,M为Al或Ti或Zr或Mg,且 $a+b+c=1$, (b)在一个或多个子步骤中使所述电极活性材料与硅醇盐和烷基铝化合物反应, (c)将如此获得的材料在含氧气氛中在100-400℃的温度下热处理10分钟至4小时。

1. 制备涂覆的电极活性材料的方法, 其中所述方法包括如下步骤: (a) 提供通式 $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$ 的电极活性材料, 其中 TM 为通式 (I) 的金属组合, 并且 x 为 0-0.2, 含水量为 500-1500ppm,



其中:

a 为 0.3-0.4,

b 为 0-0.1,

c 为 0.6-0.7, 且

d 为 0-0.1,

M 为 Al 或 Ti 或 Zr 或 Mg, 且

$a+b+c=1$,

(b) 在一个或多个子步骤中使所述电极活性材料与硅醇盐和烷基铝化合物反应,

(c) 将如此获得的材料在含氧气氛中在 100-400°C 的温度下热处理 10 分钟至 4 小时。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述硅醇盐选自四甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷。

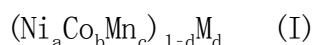
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中步骤 (b) 中的烷基金属化合物选自三甲基铝和三乙基铝。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中步骤 (b) 中硅与铝的摩尔比为 1:10 至 10:1。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中步骤 (b) 在至少一种有机溶剂的存在下进行。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中在步骤 (b) 中或在步骤 (b) 之前或之后的子步骤中, 将钴的羰基化合物或有机金属化合物施加于步骤 (a) 中提供的或由步骤 (b) 获得的电极活性材料。

7. 颗粒状正极活性材料, 其包括通式 $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$ 的芯材料, 其中 TM 为通式 (I) 的金属组合, 且 x 为 0-0.2, 其中所述芯材料的外表面不均匀地涂覆有均匀组成的铝和硅的混合氧化物,



其中:

a 为 0.3-0.4,

b 为 0-0.1,

c 为 0.6-0.7, 且

d 为 0-0.1,

M 为 Al 或 Ti 或 Zr 或 Mg, 且

$a+b+c=1$ 。

8. 根据权利要求 7 所述的颗粒材料, 其中所述涂层包含选自 LiAlSiO_4 和 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 的化合物以及选自 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 和 $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 的化合物。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的颗粒材料, 其中硅与铝的摩尔比为 1:20 至 1:1。

10. 正极, 其包括:

(A) 至少一种根据权利要求 7-9 中任一项所述的颗粒材料,

- (B) 导电形式的碳,和
- (C) 粘合剂聚合物。

制备涂覆的正极活性材料的方法以及涂覆的正极活性材料

[0001] 本发明涉及一种制备涂覆的电极活性材料的方法,其中所述方法包括如下步骤:

[0002] (a) 提供通式 $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$ 的电极活性材料,其中TM为Ni或式(I)的金属组合,并且x为0-0.2,含水量为500-1500ppm,

[0003] $(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)_{1-d}\text{M}_d$ (I)

[0004] 其中:

[0005] a为0.3-0.4,

[0006] b为0-0.1,

[0007] c为0.6-0.7,且

[0008] d为0-0.1,

[0009] M为Al或Ti或Zr或Mg,且

[0010] $a+b+c=1$,

[0011] (b) 在一个或多个子步骤中使所述电极活性材料与硅醇盐和烷基铝化合物反应,

[0012] (c) 将如此获得的材料在含氧气氛中在100-400℃的温度下热处理10分钟至4小时。

[0013] 此外,本发明涉及富Ni电极活性材料。

[0014] 锂离子二次电池组是储存能量的现代设备。许多应用领域已经并正在考虑,从小型设备如移动电话和笔记本电脑到汽车电池组和其他用于电动交通(e-mobility)的电池组。电池组的各个部件对于电池组的性能具有决定性作用,例如电解质、电极材料和隔膜。正极材料受到了特别的关注。已经提出了若干材料,例如磷酸铁锂、氧化钴锂和氧化镍钴锰锂。尽管已经进行了广泛的研究,但迄今为止发现的解决方案仍有改进的空间。

[0015] 目前,可以观察到对所谓富Ni电极活性材料的某种关注,例如,相对于总TM含量含有75mol%或更多Ni的电极活性材料。

[0016] 锂离子电池组(尤其是富Ni电极活性材料)的一个问题归因于电极活性材料表面上的不期望反应。该类反应可以是电解质或溶剂或二者的分解。因此,已经尝试在充电和放电期间保护表面而不妨碍锂交换。实例是用例如氧化铝或氧化钙涂覆电极活性材料的尝试,参见例如US 8,993,051。

[0017] 其他理论将不期望的反应与表面上的游离LiOH或 Li_2CO_3 联系起来。已经尝试通过用水洗涤电极活性材料来移除该游离的LiOH或 Li_2CO_3 ,参见例如JP 4,789,066B、JP 5,139,024B和US2015/0372300。然而,在一些情况下,观察到所得电极活性材料的性能没有改善。

[0018] 本发明的目的是提供一种制备具有优异电化学性能的电极活性材料的方法。目的还在于提供所谓的富Ni电极活性材料以及尤其是所谓的富Ni电极活性材料,其具有优异的电化学性能。

[0019] 因此,已经找到了开头所定义的方法,下文也称为“本发明的方法”。本发明的方法包括至少3个步骤,步骤(a)、步骤(b)和步骤(c)。下文将更详细地描述所述步骤。

[0020] 步骤(a)包括提供通式 $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$ 的电极活性材料,其中TM为Ni或式(I)的金属组合:

[0021] $(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)_{1-d}\text{M}_d$ (I)

[0022] 其中:

[0023] a为0.3-0.4,

[0024] b为0-0.1,

[0025] c为0.6-0.7,且

[0026] d为0-0.1,

[0027] M为Al或Ti或Zr或Mg,且

[0028] $a+b+c=1$,

[0029] 例如Ni和Mn,优选Ni以及Co和Mn的组合,以及任选地,至少一种选自Mg、Ti和Zr的金属,并且x为0-0.2,优选为0.01-0.05,含水量为500-1500ppm,优选为1000-1200ppm。至少60mol%的TM为锰。

[0030] 含水量可通过卡尔-费歇尔滴定测定。

[0031] 在本发明的一个实施方案中,颗粒材料具有3-20 μm ,优选5-16 μm 的平均颗粒直径(D50)。平均颗粒直径可通过例如光散射或激光衍射测定。颗粒通常包含初级颗粒的附聚物,且上述颗粒直径是指次级颗粒直径。

[0032] 在本发明的一个实施方案中,颗粒材料具有0.1-1.5 m^2/g 的比表面积,下文也称为“BET表面积”。BET表面积可通过将样品在200 $^{\circ}\text{C}$ 下脱气30分钟或更长时间内且除此之外根据DIN ISO 9277:2010进行氮气吸附测定。

[0033] $\text{Li}_{1-x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$ 和对应于式(I)的TM的变量x优选为0.05-0.2,更优选为0.1-0.15。

[0034] 步骤(a)中提供的电极活性材料通常不含导电碳,这意味着起始材料的导电碳含量相对于所述起始材料小于1重量%,优选为0.001-1.0重量%,甚至更低于检测水平。

[0035] 有些元素是普遍存在的。在本发明的上下文中,在本发明的说明书中将不考虑作为杂质的痕量的普遍存在的金属,如钠、钙、铁或锌。就此而言,痕量是指相对于起始材料的总金属含量为0.02mol%或更少的量。还忽略痕量的硫酸盐。

[0036] 步骤(a)中提供的电极活性材料具有500-1500ppm,优选1000-1200ppm的含水量,ppm为百万分之一份(重量)。该水分可通过用含水溶剂处理电极材料而引入。优选地,所述溶剂的沸点低于100 $^{\circ}\text{C}$ 。实例是含有水的 C_1 - C_3 链烷醇,例如异丙醇、乙醇、正丙醇,尤其是甲醇。

[0037] 在本发明的一个实施方案中,所述含水溶剂的含水量为0.05-5体积%,优选为0.1-0.5体积%。

[0038] 在本发明的一个实施方案中,含水溶剂与步骤(a)中提供的电极活性材料的体积比为1:1至10:1。溶剂的量越高,移除溶剂的工作就越多。过低量的溶剂可能导致用水分进行不平衡的处理,使得在步骤(a)中提供的一些电极活性材料不含水分,而步骤(a)中提供的其他电极活性材料用水分处理。

[0039] 在处理之后,移除溶剂,例如通过过滤或蒸发。在蒸发过程中,避免苛刻条件是有利的,例如在120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥。优选在减压下蒸发,例如在1-200毫巴(绝对)下蒸发。

[0040] 在其他实施方案中,含水量可通过在潮湿气氛中储存来实现。

[0041] 在步骤(b)中,使所述电极活性材料在一个或多个子步骤中,优选在一个步骤中与硅醇盐和烷基铝化合物反应。

[0042] 硅醇盐的实例为硅的 C_1 - C_4 链烷醇盐,例如 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Si(O-正-C_3H_7)_4$ 、 $Si(O-异-C_3H_7)_4$ 、 $Si(O-正-C_4H_9)_4$ 以及前述至少两种的组合,优选 $Si(OCH_3)_4$ 和 $Si(OC_2H_5)_4$ 。通过任何上述硅的 C_1 - C_4 链烷醇盐的部分水解形成的中间体也可以与电极活性材料反应,例如二硅化合物,例如但不限于 $(CH_3O)_3Si-O-Si(OCH_3)_3$ 和 $(C_2H_5O)_3Si-O-Si(OC_2H_5)_3$ 。

[0043] 烷基铝化合物的实例是Al的三- C_1 - C_4 烷基化合物,例如甲基二异丙基铝、三异丙基铝,三正丁基铝、乙基二甲基铝、三甲基铝和三乙基铝,特别是三甲基铝。可作为中间体形成的甲基铝氧烷也是可能的反应配对。

[0044] 在本发明的一个实施方案中,步骤(b)中硅醇盐和三烷基铝化合物中的硅与铝的摩尔比为1:10至10:1,优选为1:3至3:1。该比例对应于步骤(b)中使用的硅醇盐与三烷基铝化合物的比例。观察到,在许多情况下,三烷基铝化合物比硅醇盐更具反应性,并且在步骤(b)中的反应明显完成后,可以移除未反应的硅醇盐。

[0045] 在本发明的一个实施方案中,硅醇盐和烷基铝化合物的量各自为1-30g/kg步骤(a)中提供的电极活性材料。

[0046] 在本发明的优选实施方案中,步骤(b)的持续时间为1秒至2小时,优选1秒至10分钟。

[0047] 在本发明的一个实施方案中,步骤(b)在5-85℃,优选15-40℃的温度下进行。

[0048] 在本发明的一个实施方案中,步骤(b)在没有溶剂的情况下进行,且蒸发硅醇盐和三烷基铝,然后将步骤(a)中提供的电极材料暴露于蒸发的硅醇盐和三烷基铝中。

[0049] 在本发明的优选实施方案中,步骤(b)在至少一种有机溶剂的存在下进行。由于反应物的特性,该类有机溶剂应该是非质子的和无卤素的。优选地,选择烃作为溶剂,例如链烷烃、环烷烃或芳族烃、正己烷、正庚烷、正辛烷、异辛烷、环己烷、环庚烷,特别是芳族烃如甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯,以及三种二甲苯中至少两种的异构体混合物。

[0050] 在本发明的一个实施方案中,溶剂与步骤(a)中提供的电极活性材料的比例为0.1-4ml/g。

[0051] 步骤(b)可在一个步骤中或在两个或更多个子步骤中进行,优选一个步骤。子步骤可包括用硅醇盐处理的第一子步骤和用三烷基铝处理的第二子步骤。在另一个实施方案中,进行用三烷基铝处理的第一子步骤和用硅醇盐处理的第二子步骤。然而,优选硅醇盐和三甲基铝化合物同时进行处理。

[0052] 尤其是当在溶剂存在下进行,实施步骤(b)的压力不是关键的。出于实际目的,环境压力是优选的。

[0053] 在步骤(b)之后,移除,优选通过蒸发移除溶剂(如果存在)以及副产物(例如醇和链烷烃)。蒸发该溶剂的条件取决于其挥发性。温度可为50-150℃,且压力可为1-500毫巴。

[0054] 获得材料,随后进行步骤(c)。

[0055] 在本发明的方法的步骤(c)中,将如此获得的材料在含氧气氛中在100-400℃的温度下热处理10分钟至4小时。

[0056] 步骤(c)可在任何类型的烘箱中进行,例如辊道窑、推板窑、回转窑、摆式窑,或者对于实验室规模的试验,在马弗炉中进行。

[0057] 步骤(c)的热处理的温度可为100-400℃,优选为250-350℃。所述温度是指步骤(c)的最高温度。

[0058] 在本发明的一个实施方案中,在达到100-400℃的期望温度之前,使温度上升。例如,首先将由步骤(b)得到的材料加热至75-90℃的温度,然后保持恒定10分钟至0.5小时,然后将其升高至100-400℃。

[0059] 在本发明的一个实施方案中,步骤(c)中的加热速率为0.1-10℃/分钟。

[0060] 在本发明的一个实施方案中,步骤(c)在辊道窑、推板窑或回转窑或上述至少两种的组合中进行。回转窑的优点是其中制备的材料具有非常好的均匀性。在辊道窑和推板窑中,可以非常容易地针对不同步骤设定不同的反应条件。在实验室规模的试验中,箱式和管式炉以及对开管式炉(split tube furnace)也是可行的。

[0061] 在本发明的一个实施方案中,步骤(c)在含氧气氛中进行,例如在氮-空气混合物、稀有气体-氧气混合物、空气、氧气或富氧空气或纯氧中进行。在优选实施方案中,步骤(c)中的气氛选自空气、氧气和富氧空气。富氧空气可例如为空气和氧气的50:50体积比混合物。其他选项是空气和氧气的1:2体积比混合物,空气和氧气的1:3体积比混合物,空气和氧气的2:1体积比混合物,以及空气和氧气的3:1体积比混合物。甚至更优选纯氧。

[0062] 在本发明的一个实施方案中,步骤(c)的持续时间为10分钟至4小时。优选为60分钟至3小时。就此而言,忽略冷却时间。

[0063] 通过实施本发明的方法,获得了具有优异电化学性能的涂覆的电极活性材料。不希望受到任何理论的束缚,我们认为硅的烷氧基化合物和三烷基铝化合物的分解产物形成能够清除HF的化合物层,其沉积在电极活性材料的表面。在本发明的上下文中获得的涂覆的电极活性材料是指颗粒状正极活性材料批料的至少80%的颗粒被涂覆,且各颗粒的至少75%表面,例如75-99.99%,优选80-90%被涂覆。

[0064] 它们显示出优异的电化学性能。

[0065] 在本发明的特殊实施方案中,在步骤(b)中或在步骤(b)之前或之后的子步骤中,将钴的羰基化合物或有机金属化合物施加于步骤(a)中提供的或由步骤(b)得到的电极活性材料。术语“钴的羰基化合物”是指钴的CO络合物的化合物,其具有或不具有额外配体。该钴的羰基化合物的实例为 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ 、 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{CF}_3$ 、 $[\text{Co}(\text{CO})_3](\text{Co}-\text{C}_1-\text{C}_4\text{烷基})_2$ 和 $\text{HCo}(\text{CO})_3$ 。钴的有机金属化合物的实例为 $[\eta^5\text{-Cp}]_2\text{Co}$,其中Cp为环戊二烯基, $\eta^5\text{-CpCo}(\text{CO})_2$, $[\text{Co}(\eta^3\text{-烯丙基})(\text{CO})_3]$,和 $\eta^5\text{-Cp-Co-双脒}$ 。一些化合物,如 $\eta^5\text{-CpCo}(\text{CO})_2$,既可以作为钴的羰基化合物,也可以作为钴的有机金属化合物。

[0066] 取决于配体的类型,钴可以以Co(0)或具有高于零的氧化态沉积。

[0067] 在本发明的一个实施方案中,沉积1-5重量%的Co,相对于步骤(a)中提供的或由步骤(b)得到的电极活性材料,视情况而定。

[0068] 本发明的另一方面涉及涂覆的颗粒材料,下文也称为本发明的正极活性材料或本发明的颗粒材料或本发明的涂覆的颗粒材料。

[0069] 在本发明的上下文中,本发明的涂覆的颗粒材料是指颗粒材料批料的至少80%颗粒被涂覆,且各颗粒的至少75%表面被涂覆,例如75-99.99%,优选80-90%。

[0070] 该涂层的厚度可以非常低,例如0.1-5nm。在其他实施方案中,厚度可为6-15nm。在其他实施方案中,该涂层的厚度为16-50nm。就此而言,厚度是指通过计算每颗粒表面(以 m^2 计)的金属烷醇盐和烷基金属化合物的量并假设步骤(b)中的转化率为100%以数学方式确定的平均厚度。

[0071] 不希望受任何理论的束缚,据信颗粒的未涂覆部分由于颗粒的特定化学性质而不反应,例如化学反应性基团的密度,所述化学反应性基团例如但不限于羟基、具有化学约束的氧化物结构部分或吸附的水。

[0072] 在本发明的一个实施方案中,本发明的涂覆颗粒材料具有3-20 μm ,优选5-16 μm 的平均颗粒直径(D50)。平均颗粒直径可通过例如光散射或激光衍射测定。所述颗粒通常包含初级颗粒的附聚物,且上述颗粒直径是指次级颗粒直径。

[0073] 在本发明的一个实施方案中,本发明的涂覆颗粒材料具有0.1-1.5 m^2/g 的比表面积,下文中也称为“BET表面积”。BET表面积可在将样品在200 $^{\circ}\text{C}$ 下脱气30分钟或更长时间后且除此之外根据DIN ISO 9277:2010通过氮气吸附测定。

[0074] 本发明的颗粒状正极活性材料包括根据通式 $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$ 的芯材料,其中TM为通式(I)的金属组合,并且x为0-0.2,优选为0.05-0.2,更优选为0.1-0.15,其中所述芯材料的外表面不均匀地涂覆有均匀组成的铝和硅的混合氧化物。

[0075] 术语“均匀组成”应表示涂层不是排列在不同的层中,而是在整个相应颗粒上出现组成没有变化的涂层,例如,当使用EDX(能量色散X射线光谱法)面扫(mapping)观察时。“均匀组成”应包括具有均匀比例的两种或更多种化合物的混合物。

[0076] 在本发明的一个实施方案中,所述涂层包含选自 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 和 $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 的化合物,以及选自 LiAlSiO_4 和 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 的化合物。

[0077] 在本发明的一个实施方案中,所述涂层包含选自 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 、 LiAlSiO_4 和 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 并且其中至少一种化合物含有锂的至少两种化合物的组合。在该组合中,至少一种化合物含有Al,并且至少一种化合物含有Si。

[0078] TM为通式(I)的金属组合:

[0079] $(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)_{1-d}\text{M}_d$ (I)

[0080] 其中:

[0081] a为0.3-0.4,

[0082] b为0-0.1,

[0083] c为0.6-0.7,且

[0084] d为0-0.1,

[0085] M为Al或Ti或Zr或Mg,且

[0086] $a+b+c=1$ 。

[0087] 在本发明的一个实施方案中,涂层中硅与铝的摩尔比为1:20至1:1;优选为1:20至1:5。

[0088] 本发明的正极活性材料可通过本发明的方法获得。不希望受任何理论的束缚,据认为由于硅醇盐和烷基铝化合物对步骤(a)中提供的含水电极活性材料的不同反应性,沉积较高份额的三烷基铝,并且损失和移除较高份额的未反应的硅醇盐。

[0089] 本发明的正极活性材料显示出优异的性能,尤其是在循环稳定性和低容量衰减方面。

[0090] 本发明的另一方面涉及包含至少一种本发明电极活性材料的电极。它们对锂离子电池组特别有用。包括至少一个本发明电极的锂离子电池组显示出良好的放电行为。包含至少一种本发明电极活性材料的电极在下文中也称为本发明的正极或本发明正极。

[0091] 具体地,本发明的正极包含:

[0092] (A) 至少一种本发明的电极活性材料,

[0093] (B) 导电形式的碳,

[0094] (C) 粘合剂聚合物,也称为粘合剂或粘合剂(C)或(C),和优选地,

[0095] (D) 集流体。

[0096] 在优选实施方案中,本发明的正极包含:

[0097] (A) 80-98重量%的本发明的电极活性材料,

[0098] (B) 1-17重量%的碳,

[0099] (C) 1-15重量%的粘合剂聚合物,

[0100] 其中百分比相对于(A)、(B)和(C)之和。

[0101] 本发明正极可包括其他组分。它们可包括集流体,例如但不限于铝箔。它们可以进一步包括导电碳和粘合剂。

[0102] 本发明正极包含导电形式的碳,简言之也称为碳(B)。碳(B)可选自烟灰、活性炭、碳纳米管、石墨烯和石墨,以及上述至少两种的组合。

[0103] 合适的粘合剂(C)优选选自有机(共)聚合物。合适的(共)聚合物,即均聚物或共聚物,可选自例如可通过阴离子、催化或自由基(共)聚合获得的(共)聚合物,尤其是选自聚乙烯、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚苯乙烯,和至少两种选自乙烯、丙烯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸和1,3-丁二烯的共聚单体的共聚物。聚丙烯也是合适的。此外,聚异戊二烯和聚丙烯酸酯也是合适的。特别优选聚丙烯腈。

[0104] 在本发明的上下文中,聚丙烯腈应理解为不仅意指聚丙烯腈均聚物,而且意指丙烯腈与1,3-丁二烯或苯乙烯的共聚物。优选聚丙烯腈均聚物。

[0105] 在本发明的上下文中,聚乙烯应理解为不仅意指均聚乙烯,而且意指乙烯的共聚物,所述共聚物包含至少50mol%的共聚乙烯和至多50mol%的至少一种其他共聚单体,例如 α -烯烃如丙烯、丁烯(1-丁烯)、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-戊烯,以及异丁烯,乙烯基芳族化合物如苯乙烯,以及(甲基)丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸的C₁-C₁₀烷基酯,尤其是丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯,以及马来酸、马来酸酐和衣康酸酐。聚乙烯可为HDPE或LDPE。

[0106] 在本发明的上下文中,聚丙烯应理解为不仅意指均聚丙烯,而且意指丙烯的共聚物,所述共聚物包含至少50mol%的共聚丙烯和至多50mol%的至少一种其他共聚单体,例如乙烯和 α -烯烃如丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯和1-戊烯。聚丙烯优选为全同立构或基本上全同立构的聚丙烯。

[0107] 在本发明的上下文中,聚苯乙烯应理解为不仅意指苯乙烯的均聚物,而且意指与丙烯腈、1,3-丁二烯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸的C₁-C₁₀烷基酯、二乙烯基苯,尤其是1,3-二乙烯基苯、1,2-二苯基乙烯和 α -甲基苯乙烯的共聚物。

[0108] 另一优选的粘合剂(C)是聚丁二烯。

[0109] 其他合适的粘合剂(C)选自聚氧化乙烯(PEO)、纤维素、羧甲基纤维素、聚酰亚胺和聚乙烯醇。

[0110] 在本发明的一个实施方案中,粘合剂(C)选自平均分子量M_w在50,000至1,000,

000g/mol, 优选至500,000g/mol的范围内的那些(共)聚合物。

[0111] 粘合剂(C)可选自交联或非交联的(共)聚合物。

[0112] 在本发明的一个特别优选的实施方案中, 粘合剂(4)选自卤化(共)聚合物, 尤其选自氟化(共)聚合物。卤化或氟化(共)聚合物应理解为意指包含至少一种(共)聚合(共聚)单体的那些(共)聚合物, 所述(共)聚合(共聚)单体每分子具有至少一个卤原子或至少一个氟原子, 更优选每分子具有至少两个卤原子或至少两个氟原子。实例为聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯(PVdF)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP)、偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物、全氟烷基乙烯基醚共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-氯三氟乙烯共聚物和乙烯-氯氟乙烯共聚物。

[0113] 合适的粘合剂(C)尤其是聚乙烯醇和卤化(共)聚合物, 例如聚氯乙烯或聚偏二氯乙烯, 尤其是氟化(共)聚合物如聚氟乙烯, 尤其是聚偏二氟乙烯和聚四氟乙烯。

[0114] 本发明的正极可包含相对于电极活性材料为1-15重量%的粘合剂。在其他实施方案中, 本发明的正极可包含0.1重量%至小于1重量%的粘合剂。

[0115] 本发明的另一方面是一种电池组, 其含有至少一个正极、至少一个负极和至少一种电解质, 所述正极包含本发明的电极活性材料、碳和粘合剂。

[0116] 上文已经详细描述了本发明的正极的实施方案。

[0117] 所述负极可包含至少一种负极活性材料, 例如碳(石墨)、TiO₂、氧化锂钛、硅或锡。所述负极可额外包含集流体, 例如金属箔, 例如铜箔。

[0118] 所述电解质可包含至少一种非水溶剂、至少一种电解质盐和任选地添加剂。

[0119] 用于电解质的非水溶剂在室温下可以是液体或固体, 并且优选选自聚合物、环状或非环状醚、环状和非环状缩醛以及环状或非环状有机碳酸酯。

[0120] 合适的聚合物的实例特别是聚亚烷基二醇, 优选聚-C₁-C₄亚烷基二醇, 特别是聚乙二醇。此处, 聚乙二醇可包含至多20mol%的一种或多种C₁-C₄亚烷基二醇。聚亚烷基二醇优选具有2个甲基或乙基端基的聚亚烷基二醇。

[0121] 合适的聚亚烷基二醇, 特别是合适的聚乙二醇的分子量M_w可为至少400g/mol。

[0122] 合适的聚亚烷基二醇, 特别是合适的聚乙二醇的分子量M_w可为至多5000 000g/mol, 优选至多2 000 000g/mol。

[0123] 合适的非环状醚的实例例如二异丙基醚、二正丁基醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷, 优选1,2-二甲氧基乙烷。

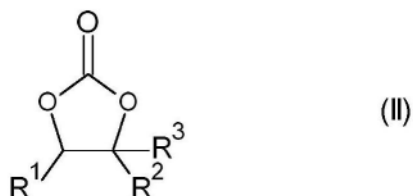
[0124] 合适的环状醚的实例为四氢呋喃和1,4-二噁烷。

[0125] 合适的非环状缩醛的实例例如二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、1,1-二甲氧基乙烷和1,1-二乙氧基乙烷。

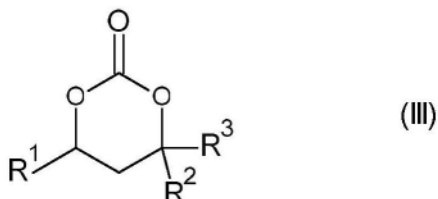
[0126] 合适的环状缩醛的实例为1,3-二噁烷(dioxane), 特别是1,3-二氧戊环(dioxolane)。

[0127] 合适的非环状有机碳酸酯的实例为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯。

[0128] 合适的环状有机碳酸酯的实例是根据通式(II)和(III)的化合物:



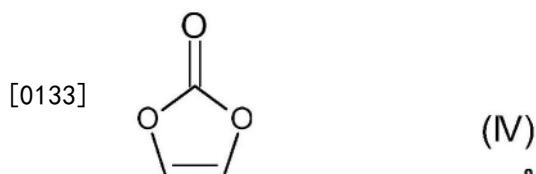
[0129]



[0130] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 可相同或不同,并且选自氢和 C_1 - C_4 烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基,其中 R^2 和 R^3 优选不同时为叔丁基。

[0131] 在特别优选的实施方案中, R^1 为甲基, R^2 和 R^3 各自为氢,或者 R^1 、 R^2 和 R^3 各自为氢。

[0132] 另一种优选的环状有机碳酸酯是碳酸亚乙烯酯,式(IV):



[0134] 所述一种或多种溶剂优选以无水状态使用,即水含量为1ppm至0.1重量%,这可例如通过卡尔·费歇尔滴定法测定。

[0135] 电解质进一步包含至少一种电解质盐。合适的电解质盐特别是锂盐。合适的锂盐的实例是 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、亚氨基锂(lithium imide)如 $LiN(CF_3SO_2)_2$,其中 n 为1-20的整数, $LiN(SO_2F)_2$ 、 Li_2SiF_6 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 和通式 $(C_nF_{2n+1}SO_2)_tYLi$ 的盐,其中 m 定义如下:

[0136] 当 Y 选自氧和硫时, $t=1$,

[0137] 当 Y 选自氮和磷时, $t=2$,且

[0138] 当 Y 选自碳和硅时, $t=3$ 。

[0139] 优选的电解质盐选自 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$,特别优选 $LiPF_6$ 和 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 。

[0140] 在本发明的一个实施方案中,本发明电池组包括一个或多个隔膜,借此将电极机械隔离。合适的隔膜是聚合物膜,特别是多孔聚合物膜,其对金属锂不具有反应性。用于隔膜的特别合适的材料是聚烯烃,特别是成膜性多孔聚乙烯和成膜性多孔聚丙烯。

[0141] 包含聚烯烃,特别是聚乙烯或聚丙烯的隔膜可具有35-45%的孔隙率。合适的孔径例如为30-500nm。

[0142] 在本发明的另一个实施方案中,隔膜可选自填充有无机颗粒的PET无纺布。该隔膜的孔隙率可为40-55%。合适的孔径例如为80-750nm。

[0143] 本发明电池组进一步包括壳体,该壳体可具有任何形状,例如立方体或圆柱形盘或圆柱形罐的形状。在一种变型中,将设定为袋的金属箔用作壳体。

[0144] 本发明电池组显示出良好的放电行为,例如在低温下(0°C或更低,例如低至-10°C

或者甚至更低),非常好的放电和循环行为。

[0145] 本发明电池组可包括两个或更多个彼此组合的电化学电池,例如可以串联连接或并联连接。优选串联连接。在本发明电池组中,至少一个电化学电池包含至少一个本发明正极。优选地,在本发明电化学电池中,大多数电化学电池包含本发明正极。甚至更优选地,在本发明电池组中,所有电化学电池都包含本发明正极。

[0146] 本发明进一步提供了本发明的电池组在设备中的用途,特别是在移动设备中。移动设备的实例是交通工具,例如汽车、自行车、飞机或水上交通工具,例如船或艇。移动设备的其他实例是手动移动的设备,例如计算机,尤其是笔记本电脑、电话或电动手持工具,例如在建筑行业中,尤其是钻头、电池组驱动的螺丝刀或电池组驱动的敲钉器。

[0147] 通过以下工作实施例进一步说明本发明。

[0148] 平均颗粒直径(D50)通过动态光散射(“DLS”)测定。除非另有特别说明,否则百分比为重量%。

[0149] $\text{LiOH} \cdot \text{OH}$ 购自Rockwood Lithium。

[0150] 基础电极活性材料的制备是在箱式炉(型号:VMK-80-S,Linn High Term)中进行的。

[0151] 根据标准实验室方法对甲醇和甲苯进行预干燥。

[0152] 除非另有说明,所有合成步骤均在手套箱(MB200B,MBraun)中在氩气气氛下进行,其中氧气和水的浓度低于0.1ppm。

[0153] $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 以2M甲苯溶液的形式使用,可由Sigma-Aldrich商购获得。

[0154] $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (“ $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ”)以本体形式使用,可由Merck KGaA商购获得。

[0155] I.基础电极活性材料的制备

[0156] I.1前体P-CAM.1的制备

[0157] 使用体积为2.3L的连续搅拌釜反应器,在55°C下在氮气气氛下进行氢氧化镍的沉淀。将硫酸镍、氨和氢氧化钠的水溶液供入反应器中。调节各个流速以确保pH值为12.6(± 0.2),镍与氨的摩尔比为0.8,停留时间为约8小时。通过过滤移除获得的固体,用去离子水洗涤12小时,并在120°C下干燥16小时。所得 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (“P-CAM.1”)的平均颗粒直径D50为10 μm 。

[0158] I.2基础电极活性材料B-CAM.1(LiNiO_2)的制备

[0159] 将P-CAM.1(12.981g,0.140mol,1.00当量)和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5.933g,0.141mol,1.01当量)充分混合,并将所得混合物在氧气流(5.00L $\cdot\text{h}^{-1}$,等于每小时约0.65个反应器体积交换)下在700°C下煅烧6小时,采用3°C $\cdot\text{min}^{-1}$ 的加热和冷却速率。将煅烧产物转移到手套箱中,并用45 μm 金属筛筛分,得到13.272g B-CAM.1。卡尔-费歇尔滴定显示含水量低于50ppm的检测水平。

[0160] I.3前体P-CAM.2的制备, $\text{TM}=\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.5}$

[0161] 使用体积为2.3L的连续搅拌釜反应器在55°C下在氮气气氛下进行沉淀反应。向连续搅拌釜反应器中加入1.5L上述 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液。然后,使用25重量%的氢氧化钠水溶液将溶液的pH值调节至11.5。将含有 NiSO_4 、 CoSO_4 和 MnSO_4 的金属水溶液(摩尔比85:10:5,总金属浓度:1.65mol/kg)、氢氧化钠水溶液(25重量%的NaOH)和氨水溶液(25质量%的氨)同时引入容器中。将氨与金属的摩尔比调节至0.265。设定体积流量的总和,从而将平均停留时

间调节为5小时。通过pH调节回路调节NaOH的流速以将容器中的pH值保持在11.58的恒定值。该装置连续操作,使容器中的液位保持恒定。从容器中通过自由溢流收集Ni、Co和Mn的混合氢氧化物。所得产物浆料含有约120g/l的Ni、Co和Mn的混合氢氧化物,平均颗粒直径(D50)为10.5 μm ,P-CAM.2。通过过滤移除P-CAM.2,用去离子水洗涤12小时,并在120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥16小时。

[0162] I.4B-CAM.2的制备

[0163] 随后,将P-CAM.2与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以1.02:1的Li:TM摩尔比混合,并在780 $^{\circ}\text{C}$ 下在纯氧流中煅烧,停留时间为10小时。加热速率为3 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 。获得颗粒状B-CAM.2,并使用32 μm 筛目进行筛分。卡尔-费歇尔滴定显示含水量低于50ppm的检测水平。

[0164] I.5含水电极活性材料的制备

[0165] I.5.1含水B-CAM.1的制备,步骤(a.1)

[0166] 将3.5g量的B-CAM.1在15 μl 去离子水于5ml预干燥甲醇中的溶液中浆化,并振荡5分钟的时间。用注射器移除上清液液相,然后将含水B-CAM.1在环境温度和 $1 \cdot 10^{-3}$ 毫巴压力下在Schlenk线上干燥2小时。通过卡尔·费歇尔滴定确认润湿,表明含水量为1150ppm。

[0167] I.5.2含水B-CAM.2的制备,步骤(a.2)

[0168] 将3.5g量的B-CAM.2在15 μl 去离子水于5ml预干燥甲醇中的溶液中浆化,并振荡5分钟的时间。用注射器移除上清液液相,然后将含水B-CAM.2在环境温度和 $1 \cdot 10^{-3}$ 毫巴压力下在Schlenk线上干燥2小时。通过卡尔·费歇尔滴定确认润湿,表明含水量为1150ppm。

[0169] II.本发明的正极活性材料的合成

[0170] II.1基于B-CAM.1的本发明的正极活性材料的合成

[0171] 一般程序

[0172] 步骤(b.1):在含有磁力搅拌棒的烘箱干燥的Schlenk烧瓶中加入7mL预干燥的甲苯。然后,根据表1添加处于甲苯中的 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 的组合。然后,加入2.5g含水B-CAM.1。使所得浆料在搅拌下在环境温度下反应2小时,然后将Schlenk烧瓶转移至Schlenk线,该线和烧瓶之间具有冷阱,在其中真空移除溶剂和过量试剂。当不再看到液相时,将烧瓶直接连接至Schlenk线,并将所得材料在环境温度和 $1 \cdot 10^{-3}$ 毫巴压力下干燥15小时的时间。

[0173] 步骤(c.1):将由步骤(b.1)获得的材料在管式炉(P330,Nabertherm)中在300 $^{\circ}\text{C}$ 下在氧气流($1.00\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$,等于每小时1.5个反应器体积交换)下退火1小时。加热和冷却速率为2.3 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 。获得CAM.1.1。

[0174] 步骤(b.2)几乎与步骤(b.1)相同,但使用含水B-CAM.2代替含水B-CAM.1作为起始材料。获得CAM.2.1。

[0175] 表1:步骤(b.1)和(b.2)的细节

[0176]		B-CAM	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{g B-CAM,}$ [μmol]	$\text{Si}(\text{OEt})_4/\text{g B-CAM,}$ [μmol]
	CAM.1.1	B-CAM.1	150	150
[0177]	CAM.2.1	B-CAM.2	150	150

[0178] 表2:本发明的正极活性材料和相应基础材料的分析数据

[0179]	材料	涂层厚度, 获自 TEM-EDX[nm]	Al含量, 获自 ICP-OES[重量%]	Si含量, 获自 ICP-OES[重量%]
	B-CAM.1	-	0.0029	0.0075
	CAM.1.1	5-20	0.0709	0.0195
	B-CAM.2	-	0.0013	n.d.
	CAM.2.1	10-30	0.0802	0.0149

[0180] n.d.:未测定

[0181] III. 正极和纽扣电池制备

[0182] III.1 正极制备/一般程序:

[0183] 正极制备所需的正极浆料是通过首先将聚偏二氟乙烯 (PVDF, Solef5130, Solvay) 在N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP, $\geq 99.5\%$, Merck KGaA) 中的7.5重量%粘合剂溶液与导电炭黑 (Super C65, TIMCAL Ltd.) 和NMP在行星式离心混合器 (ARE-250, Thinky) 中在2000rpm下混合3分钟, 然后在400rpm下搅拌3分钟而制备的。在第一次混合之后, 将相应的CAM添加至浆料中。对于基于B-CAM.1的正极活性材料, 使用可密封的螺帽混合杯, 并在手套箱中添加相应的正极活性材料。对于基于B-CAM.2的正极活性材料, 使用开放式混合杯。然后将混合物在2000rpm下再次搅拌3分钟且在400rpm下搅拌3分钟, 得到均匀的深黑色浆料。然后, 使用自动涂膜机 (Erichsen Coatmaster 510), 使用刮膜机将浆料立即涂布在0.03mm厚的铝箔上, 对于CAM2.1或B-CAM.2, 狭缝高度为120 μm , 对于CAM1.1或C-CAM.1, 狭缝高度为140 μm , 从而获得约10 $\text{mg}_{\text{CAM}} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的面积载荷。将获得的胶带在120 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥12小时, 然后在实验室压延机 (Sumet Messtechnik) 中在15 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$ 线压下在两个钢辊之间进行压延。

[0184] III.2 袋式电池的制备

[0185] 在干燥室 (露点 $< -55^{\circ}\text{C}$) 中组装单层袋状电池, 使用50 $\cdot$ 30 mm^2 微孔聚丙烯隔膜 (Celgard 2500)、500 μL 电解质 (由处于3:7重量比的EC:DEC中的1.0M LiPF_6 和2%碳酸亚乙烯酯添加剂组成), 以及42 $\cdot$ 22 mm^2 石墨负极。

[0186] 测试方案:

[0187] 通常, 对于每个实验, 将至少三个电池成功循环, 结果显示为这些电池的平均值。它们使用电池组测试系统 (4000系列, MACCOR) 在25 $^{\circ}\text{C}$ (基于B-CAM.1的材料) 或45 $^{\circ}\text{C}$ (基于B-CAM.2的材料) 下进行循环。前两次循环涉及以0.1C的倍率恒流充电至4.2V, 对于B-CAM.2和CAM.2.1, 1C=195 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 对于B-CAM.1和CAM.1.1, 1C=225 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在达到电压极限后, 继续充电1小时或直到电流降至低于0.02C, 这取决于首先满足哪个条件。在静置5分钟后, 将电池以0.1C倍率放电至2.8V, 然后静置5分钟。在这些初始循环后, 将充电倍率设定为0.5C。10次循环的放电倍率为1C, 然后进行速率测试, 分别在0.5C、1C、2C和3C下进行两次循环。对于长期循环, 在每个1C下的100次循环后重复倍率测试。

[0188] 表3: 电化学测试结果

[0189]

CAM	第一次 循环 DC	第三次 循环 DC	第3次循 环平均放 电电压 [V]	第100 次循环 DC	CR第 3-100次 循环	第1000 次循环 DC	CR第 3-1000次 循环	第1000次 循环平均 放电电压 [V]
B-CAM.1	219.7	204.0	3.67	154.5	75.7	70.0	34.3	3.11
CAM.1.1	214.5	194.8	3.63	165.8	85.1	121.2	62.2	3.45
B-CAM.2	191.7	185.4	3.69	171.5	92.5	128.5	69.3	3.44
CAM.2.1	194.5	184.7	3.68	174.3	94.4	139.1	75.3	3.60

[0190] DC:放电容量,mAh/g_{CAM}

[0191] CR:容量保持率(%)。