



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103813992 B

(45)授权公告日 2018.02.06

(21)申请号 201280045901.1

(22)申请日 2012.07.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103813992 A

(43)申请公布日 2014.05.21

(30)优先权数据

1156634 2011.07.21 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.03.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2012/053634 2012.07.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/011452 FR 2013.01.24

(73)专利权人 法商圣高拜欧洲实验及研究中心

地址 法国柯毕沃市艾莎斯大道18号米洛斯
区

(72)发明人 卡罗琳·利维

阿诺·阿费克斯博尔德

(74)专利代理机构 北京同达信恒知识产权代理

有限公司 11291

代理人 杨黎峰 石磊

(51)Int.Cl.

C03C 10/00(2006.01)

C03B 32/02(2006.01)

H01M 4/58(2006.01)

(56)对比文件

W0 2010114104 A1, 2010.10.07,

审查员 陈思言

权利要求书3页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

用于生产熔融材料的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于生产熔融材料的方法，所述熔融材料的结晶部分的大于99.3wt%由具有式 $(Li_{1-a}Aa)_{1+x}(G_{1-b}Jb)_y[(XO_4)_1dDd]_zEe$ 的单晶相构成，其中：Li为元素锂；A为锂的取代物，选自元素Na、K、H及其混合物，其中，a不大于0.2；G选自元素Fe、Mn、Ni、Co、V及其混合物；J为G的取代物，选自元素Nb、Y、Mg、B、Ti、Cu、Cr及其混合物，其中，b不大于0.5； XO_4 为含氧阴离子，其中，0表示元素氧，X选自元素P、S、V、Si、Nb、Mo、Al及其混合物；D选自阴离子F、OH、Cl及其混合物，其中，d不大于0.35；E选自元素F、元素Cl、元素O、基团OH或其混合物； $0 \leq e \leq 2$ ； $-0.2 \leq x \leq 2$ ； $0.9 \leq y \leq 2$ ；且 $1 \leq z \leq 3$ ，所述方法包括下列步骤：a)混合原材料，以形成始料；b)在大于在步骤e)结束时获得的熔融材料的熔化温度 T_f 的温度 T_m 下，熔化所述始料，直到获得液体物；c)冷却，直到所述液体物完全固化，以获得熔融材料，所述熔融材料的非

晶相小于其80wt%；d)可选地，对所述熔融材料进行粉碎和/或研磨和/或粒度选择；e)可选地，在低于所述熔融材料的熔化温度 T_f 且在 $T_f - 800^\circ\text{C}$ （或 500°C ，如果 $T_f - 800^\circ\text{C}$ 小于 500°C ）和 $T_f - 50^\circ\text{C}$ 之间的稳定温度下，在温度保持在所述稳定期间的大于90分钟的时段中，且在还原环境下，热处理所述熔融材料；和f)可选地，对所述熔融材料进行粉碎和/或研磨和/或粒度选择。

1. 一种用于生产熔凝产品的方法,所述方法包括下列步骤:

a) 混合原材料,以形成始料,

b) 在大于在步骤e)结束时获得的熔凝产品的熔点 T_m 的温度 T_{1m} 下,在氧化环境中熔化始料,直到获得液体物,

c) 冷却,直到所述液体物完全固化,以获得熔凝产品,其中,以重量计,非晶相的量小于70%,

d) 可选地对所述熔凝产品进行研磨和/或粒度选择,

e) 在小于所述熔凝产品的所述熔点 T_m 下,如果 $T_m-800^{\circ}\text{C}$ 小于 500°C 则在 500°C 和 $T_m-50^{\circ}\text{C}$ 之间的稳定温度下,否则在 $T_m-800^{\circ}\text{C}$ 和 $T_m-50^{\circ}\text{C}$ 之间的稳定温度下,且在还原环境下,热处理所述熔凝产品达大于90分钟的所述稳定温度下的保持时间,

f) 可选地,对所述熔凝产品进行粉碎和/或研磨和/或粒度选择,

步骤a)中的所述原材料和可选地步骤b)中的气态环境被确定成使得,所述熔凝产品具有的结晶部分的大于99.3wt%由式 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{Da}]_z\text{Ee}$ 的同一LAGJXODE结晶相组成,其中:

-Li为元素锂,

-A为锂的取代物,选自元素Na、K、H及其混合物,a小于或等于0.2,

-G选自元素Fe、Mn、Ni、Co、V及其混合物,

-J为G的取代物,选自Nb、Y、Mg、B、Ti、Cu、Cr及其混合物,b小于或等于0.5,

- XO_4 为含氧阴离子,其中,0表示元素氧,X选自元素P、S、Si、Nb、Mo及其混合物,

-D选自阴离子 F^- 、 OH^- 、 Cl^- 及其混合物,d小于或等于0.35,

-E选自元素F、元素Cl、基团OH及其混合物,

- $0 \leq e \leq 2$,

- $-0.2 \leq x \leq 1.5$,

- $0.9 \leq y \leq 1.5$,

- $1 \leq z \leq 3$ 。

2. 一种用于生产熔凝产品的方法,所述方法包括下列步骤:

a') 混合原材料,以形成始料,

b') 在大于在步骤c')结束时获得的所述熔凝产品的熔点 T_m 的温度 T_{1m} 下,在氧化环境中熔化所述始料,直到获得液体物,所述温度 T_{1m} 使得:

-如果元素Fe的大于97%的重量由 $\text{FePO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ (其中 $0 \leq n \leq 6$)提供,则 T_{1m} 大于 1250°C ,且小于 1350°C ,或

-如果元素Fe的大于3%的重量由 Fe_2O_3 提供,则 T_{1m} 大于 1350°C ,或

-如果元素Fe的大于5%的重量由 Fe_3O_4 提供,则 T_{1m} 大于 1350°C ,或

-如果元素Fe的大于97%的重量由FeO和 $\text{FePO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ (其中 $0 \leq n \leq 6$)的混合物提供,所述混合物包括小于97%的 $\text{FePO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ (其中 $0 \leq n \leq 6$),则 T_{1m} 大于 1250°C ,且小于 1350°C ,

c') 冷却,直到所述液体物完全固化,以获得熔凝产品,在该熔凝产品中,非晶相的量按重量计小于70%,

d) 可选地,对所述熔凝产品进行研磨和/或粒度选择,以获得所述熔凝产品的粉末,

e) 可选地,在小于所述熔凝产品的所述熔点 T_m 下,如果 $T_m-800^{\circ}\text{C}$ 小于 500°C 则在 500°C 和

$T_m-50^{\circ}\text{C}$ 之间的稳定温度下,否则在 $T_m-800^{\circ}\text{C}$ 和 $T_m-50^{\circ}\text{C}$ 之间的稳定温度下,且在还原环境下,热处理所述熔凝产品达大于90分钟的所述稳定温度下的保持时间,

步骤a')中的原材料和可选择地步骤b')中的气态环境被确定成使得,所述熔凝产品具有的结晶部分的大于99.3wt%由式 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{Fe}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{PO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z$ 的同一LAGJXODE结晶相组成,

其中:

-Li为元素锂,

-A为锂的取代物,选自元素Na、K、H及其混合物,a小于或等于0.2,

-J为G的取代物,选自Nb、Y、Mg、B、Ti、Cu、Cr及其混合物,b小于或等于0.5,

-D选自阴离子 F^- 、 OH^- 、 Cl^- 及其混合物,d小于或等于0.35,

- $-0.2 \leq x \leq 1.5$,

- $0.9 \leq y \leq 1.5$,

- $1 \leq z \leq 3$ 。

3. 根据权利要求2所述的用于生产熔凝产品的方法,其中,进行步骤e)的热处理。

4. 根据权利要求1或3所述的方法,其中,在步骤e)中,所述热处理的温度大于 $T_m-700^{\circ}\text{C}$ 和/或小于 $T_m-50^{\circ}\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1或3所述的方法,其中,在步骤e)中,所述稳定温度下的保持时间大于2小时和/或小于24小时。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,当G不是元素Fe时,在步骤b)中,所述液体的温度 T_{lm} 小于 $T_m+300^{\circ}\text{C}$ 。

7. 根据权利要求2所述的方法,其中,在步骤a')中:

-元素Fe的大于99%的重量由 $\text{FePO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ 提供,其中, $0 \leq n \leq 6$,或

-元素Fe的大于5%的重量由 Fe_2O_3 提供,或

-元素Fe的大于10%的重量由 Fe_3O_4 提供,或

-元素Fe的大于99%的重量由FeO提供。

8. 根据权利要求2所述的方法,其中,

-如果元素Fe的大于97%的重量由 $\text{FePO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ 提供,其中, $0 \leq n \leq 6$,则 T_{lm} 大于 1260°C ,和/或小于 1330°C ,或

-如果元素Fe的大于3%的重量由 Fe_2O_3 提供,则 T_{lm} 大于 1400°C ,和/或小于 1550°C ,或

-如果元素Fe的大于5%的重量由 Fe_3O_4 提供,则 T_{lm} 大于 1400°C ,和/或小于 1550°C ,或

-如果元素Fe的大于97%的重量由FeO提供,则 T_{lm} 小于 1100°C ,或

-如果元素Fe的大于97%的重量由FeO和 $\text{FePO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ 的混合物提供,其中, $0 \leq n \leq 6$,所述混合物包括大于3%且小于97%的 $\text{FePO}_4(\text{H}_2\text{O})_n$,其中, $0 \leq n \leq 6$,则 T_{lm} 大于 1260°C 。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,分别在冷却步骤c)或冷却步骤c')中,冷却速率小于 1000K/s 。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中,分别在所述冷却步骤c)或冷却步骤c')中,冷却速率小于 100K/s 。

11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中, $a < 0.15$,和/或 $b < 0.40$,和/或 $d < 0.30$ 。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中,G选自Fe、Co、Mn、V及其混合物,和/或取代元素J

选自Nb、Y、Mg、B、Ti及其混合物,和/或X选自P、S、Si及其混合物,和/或E是元素F。

13. 根据权利要求2所述的方法,其中,取代元素J选自Nb、Y、Mg、B、Ti及其混合物。

14. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,D为F⁻。

15. 根据权利要求1或2所述的方法,其中, $x \geq 0$ 和/或 $x \leq 1$ 。

16. 根据权利要求1所述的方法,其中, $e = 2$,或 $e \leq 1.5$,或 $e = 0$ 。

17. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述结晶部分的大于99.7wt%由所述LAGJXODE相组成。

18. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,基于所述熔凝产品的重量,以重量计,所述非晶相的量小于50%。

19. 一种由根据权利要求1或2所述的方法而获得的熔凝产品。

20. 一种根据权利要求19所述的产品的颗粒的粉末。

21. 根据权利要求20所述的粉末,其中,以数量计,所述颗粒中的大于50%的颗粒不包覆有碳。

22. 一种包括根据权利要求19所述的熔凝产品或根据权利要求21所述的粉末的用于锂离子电池的阴极。

23. 一种包括根据权利要求22所述的阴极的电池。

用于生产熔融材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种基于锂的熔凝产品和用于生产所述产品的方法。该产品可尤其用作电极材料,特别是锂离子电池中的电极材料。

[0002] 本发明也涉及这种电池。

背景技术

[0003] 已知具有式 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z\text{Ee}$ 的一类结晶相,其中:

[0004] -Li为元素锂,

[0005] -A为锂的取代物,选自元素Na、K、H及其混合物,a小于或等于0.2(取代度小于或等于20at%(原子百分率)),

[0006] -G选自元素Fe、Mn、Ni、Co、V及其混合物,

[0007] -J为G的取代物,选自Nb、Y、Mg、B、Ti、Cu、Cr及其混合物,b小于或等于0.5(取代度小于或等于50at%),

[0008] - XO_4 为含氧阴离子,其中,0表示元素氧,X选自元素P、S、V、Si、Nb、Mo、Al及其混合物,

[0009] -D选自阴离子 F^- 、 OH^- 、 Cl^- 及其混合物,d小于或等于0.35(取代度小于或等于35at%),d可以为0,

[0010] -E选自元素F、元素Cl、元素O、基团OH及其混合物,

[0011] $-0 \leq e \leq 2$,

[0012] $-0.2 \leq x \leq 2$,

[0013] $-0.9 \leq y \leq 2$,

[0014] $-1 \leq z \leq 3$ 。

[0015] 富含 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z\text{Ee}$ 相的产品尤其包括通过固相烧结或通过软化学所获得的产品和熔凝产品。

[0016] 通过固相烧结或通过软化学所获得的产品可具有相对于总的结晶相而非常高百分率的 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z\text{Ee}$ 相。然而,生产这些产品比生产熔凝产品昂贵得多。

[0017] 例如,熔凝产品描述在W02005/062404中或在M.Gauthier等人的文章“Melt casting LiFePO_4 ”(Journal of the Electrochemical Society,157(4)A453-A462(2010))中。与烧结产品相比,可以降低的成本工业地生产熔凝产品,但该熔凝产品并不那么富含 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z\text{Ee}$ 相。

[0018] 可通过快速地冷却大量的熔融液体以便形成大体上非晶形的结构,然后进行结晶化的热处理,来生产熔凝产品。这生成维特洛陶瓷。特别地,这种方法描述在EP 2295385、W0 2011/049034或W0 2010/114104中。Nagamine等人的文章“Lithium ion conductive glass-ceramics semi mix with $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and YAG laser-induced local crystallization in lithium phosphate ion glasses”(Solid State Ionics 179

(2008) 508-515) 描述了通过激光技术绘制晶体的图案的可行性。

[0019] 根据这些方法, 淬火通常形成包含大于90wt%的非晶相的产品。

[0020] 此外, 锂为天然的熔剂, 如果熔点太高, 其升华。为了生产这些熔凝产品, 因此, 按照惯例, 熔点被确定为尽可能接近始料的原材料的熔点。

[0021] 大批制造的锂离子电池可包含富含 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z\text{Ee}$ 相的产品, 尤其用于制造锂离子电池的阴极。除了其他方面, 锂离子电池的性能以及使用寿命取决于所用产品的 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z\text{Ee}$ 相的丰富度。

[0022] 因此, 需要一种富含 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z\text{Ee}$ 相、适合作为电极材料且可以以工业数量和降低的成本来生产的产品。

[0023] 本发明的一个目的是至少部分地满足这个需求。

发明内容

[0024] 根据本发明, 通过其结晶部分的大于99.3wt%由同一相 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z\text{Ee}$ (被称为“LAGJXODE相”) (为了清晰) 构成的产品, 来实现这个目的。这种产品值得注意的地方在于其是熔凝的, 即, 其是通过熔融、然后固化而获得的。

[0025] 尽管生产具有LAGJXODE相的熔凝产品是公知的, 但发明人出乎意料地已发现了一种方法, 正如将在说明书的剩余部分中更加详细地看到的, 该方法可生产非常富含LAGJXODE相的熔凝产品。

[0026] 有利地, 根据本发明的产品因此可以以降低的成本和以工业数量来生产。

[0027] “同一相 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z\text{Ee}$ ”或“LAGJXODE相”意为通过固定的a、b、d、e、x、y、z、A、G、J、X、D和E所限定的具有式 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z\text{Ee}$ 的结晶相。因此, 例如, 包含90%的第一相 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z\text{Ee}$ ($a=a_1, b=b_1, d=d_1, e=e_1, x=x_1, y=y_1, z=z_1, A=A_1, G=G_1, J=J_1, X=X_1, D=D_1$ 和 $E=E_1$) 和9.5%的第二相 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z\text{Ee}$ ($a=a_2, b=b_2, d=d_2, e=e_2, x=x_2, y=y_2, z=z_2, A=A_2, G=G_2, J=J_2, X=X_2, D=D_2$ 和 $E=E_2$), 使得 $a_1 \neq a_2$ 和/或 $b_1 \neq b_2$ 和/或 $d_1 \neq d_2$ 和/或 $e_1 \neq e_2$ 和/或 $x_1 \neq x_2$ 和/或 $y_1 \neq y_2$ 和/或 $z_1 \neq z_2$ 和/或 $A_1 \neq A_2$ 和/或 $G_1 \neq G_2$ 和/或 $J_1 \neq J_2$ 和/或 $X_1 \neq X_2$ 和/或 $D_1 \neq D_2$ 和/或 $E_1 \neq E_2$ 的产品不符合本发明。

[0028] 优选地, 根据本发明的产品还包括下列可选特征中的一种、优选几种:

[0029] - $a < 0.15$ 、优选 $a < 0.1$ 、优选 $a < 0.05$ 。在一个实施方式中, $a = 0$ (无锂的取代物);

[0030] -特别地, 当A为元素氢H时, 优选 $a > 0.05$;

[0031] -G选自Fe、Co、Mn、V及其混合物、优选选自Fe、Co、Mn及其混合物;

[0032] -G为Fe;

[0033] - $b < 0.40$ 、优选 $b < 0.35$ 、优选 $b < 0.30$ 、优选 $b < 0.25$ 、或甚至 $b < 0.20$ 、或甚至 $b < 0.15$; 在一个实施方式中, $b > 0.05$ 、或甚至 $b > 0.1$;

[0034] -取代物元素J选自Nb、Y、Mg、B、Ti及其混合物;

[0035] -X选自P、S、Si及其混合物;

[0036] -优选地, X为元素P;

[0037] - $d < 0.30$ 、或甚至 $d < 0.25$ 、或甚至 $d < 0.20$ 、或甚至 $d < 0.15$ 、或甚至 $d < 0.10$ 、或甚至 $d < 0.05$ 。在一个实施方式中, $d = 0$ 。

- [0038] -D为F-;
- [0039] -E为元素F(氟);
- [0040] - $x \geq -0.1$ 、优选 $x \geq -0.05$ 、或甚至 $x \geq 0$ 和/或 $x \leq 1.5$ 、优选 $x \leq 1.3$ 、优选 $x \leq 1.2$ 、优选 $x \leq 1$;
- [0041] -在一个实施方式中, $x=0$;
- [0042] -在一个实施方式中, $y=2$;
- [0043] -在一个实施方式中, $y \leq 1.5$;
- [0044] -在一个实施方式中, $y=1$;
- [0045] -在一个实施方式中, $y \geq 1$;
- [0046] -在一个实施方式中, $e=2$;
- [0047] -在一个实施方式中, $e \leq 1.5$,或甚至 $e \leq 1$;
- [0048] -在一个实施方式中, $e=1$;
- [0049] -在一个实施方式中, $e=0$;
- [0050] -在一个实施方式中, $z=1$;
- [0051] -结晶部分的大于99.5wt%、优选大于99.7wt%、优选大于99.8wt%、优选大于99.9wt%、优选大约100wt%由所述LAGJXODE相组成;
- [0052] -LAGJXODE相为 LiFePO_4 、或 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、或 LiMnPO_4 、或 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、或 LiVPO_4F 、或 LiCoPO_4 、或 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 、或 $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$ 、或 LiFePO_4F 、或 LiFeSO_4F 、或 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、或 LiVPO_4 ;
- [0053] -产品为退火产品,即,在凝固之后,经历了热处理;
- [0054] -优选地,产品不包覆有碳层;在一个实施方式中,产品为颗粒的粉末形式,且以数量计,大于50%、优选大于70%、优选大于90%、优选大于95%、优选大于99%、优选大约100%的所述颗粒不包覆有碳,甚至部分地不包覆有碳;
- [0055] -产品是多晶的;
- [0056] -以重量计,基于熔凝产品的重量,非晶相的量小于80%、小于70%、小于60%、小于50%、小于40%、小于30%、小于20%、小于10%、小于5%、小于3%、小于2%、或小于1%;
- [0057] -以重量百分比计,其中铁的化合价大于或等于3的LAGJXODE相的量,尤其是相 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 的量,小于30%、优选小于20%、优选小于10%、优选小于5%、优选小于1%。
- [0058] 有利地,这些可选的特征提高了电化学性能,使产品在可选的研磨之后,特别适合于生产用于锂离子电池的阴极。
- [0059] 根据本发明的产品可为块体的形式,其所有的尺寸优选大于1mm、优选大于2mm、优选大于1cm、优选大于5cm、更优选大于15cm。优选地,根据本发明的块体的重量大于200g。
- [0060] 本发明也涉及根据本发明的熔凝产品的粉末。粉末的粒度中值优选大于 $0.05\mu\text{m}$ 和/或小于 $100\mu\text{m}$ 。
- [0061] 在特定实施方式中,粉末的粒度中值在 $0.05\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$ 之间、优选在 $0.05\mu\text{m}$ 和 $2\mu\text{m}$ 之间、优选在 $0.05\mu\text{m}$ 和 $0.2\mu\text{m}$ 之间。在特定实施方式中,粉末的粒度中值在 $5\mu\text{m}$ 和 $20\mu\text{m}$ 之间、优选在 $7\mu\text{m}$ 和 $15\mu\text{m}$ 之间。
- [0062] 以数量计,大于50%、优选大于70%、优选大于90%、优选大于95%、优选大于99%、优选大约100%的颗粒可至少部分地、优选全部地覆盖有碳或碳的前体。

[0063] 方法

[0064] 本发明也涉及用于生产根据本发明的熔凝产品的第一方法,包括下列步骤:

[0065] a) 混合原材料,以形成始料,

[0066] b) 在大于在步骤e)结束时获得的熔凝产品的熔点 T_m 的温度 T_{1m} 下,熔化始料,直到获得液体物(该温度 T_{1m} 可大于对于始料的熔融是严格必要的温度),

[0067] c) 冷却,直到所述液体物完全固化,以获得熔凝产品,

[0068] d) 可选地,对所述熔凝产品进行粉碎和/或研磨和/或粒度选择,

[0069] e) 在小于所述熔凝产品的熔点 T_m 且在 $T_m-800^{\circ}\text{C}$ 或 500°C (如果 $T_m-800^{\circ}\text{C}$ 小于 500°C)和 $T_m-50^{\circ}\text{C}$ 之间的稳定温度下,且在还原环境下,热处理所述熔凝产品达大于90分钟的稳定保持时间,

[0070] f) 可选地,对所述熔凝产品进行粉碎和/或研磨和/或粒度选择,

[0071] 步骤a)中的原始材料和可选地步骤b)中的气态环境被确定成使得,所述熔凝产品的结晶部分具有大于99.3wt%的如上文所限定的同一相 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z\text{Ee}$ 。

[0072] 优选地且显著地,在步骤b)中,在中性环境或含氧环境下,优选在空气下,进行熔融。这点有助于进行熔融过程。

[0073] 优选地,在步骤c)中,直到液体物完全固化的冷却速率小于 1000K/s 、或甚至小于 800K/s 、或甚至小于 500K/s 。

[0074] 本发明也涉及用于生产根据本发明的熔凝产品的第二方法,在所述熔凝产品中,结晶部分具有大于99.3wt%的同一相 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{Fe}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{PO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z$,所述方法包括下列步骤:

[0075] a') 混合原材料,以形成始料,

[0076] b') 在大于在步骤c')结束时获得的熔凝产品的熔点 T_m 的温度 T_{1m} 下,熔化始料,直到获得液体物,温度 T_{1m} 使得:

[0077] ○如果元素Fe的大于97%的重量由 $\text{FePO}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (其中 $0 \leq n \leq 6$)提供,则 T_{1m} 大于 1250°C ,且优选小于 1350°C ,或

[0078] ○如果元素Fe的大于3%的重量由 Fe_2O_3 提供,则 T_{1m} 大于 1350°C ,且优选小于 1550°C ,或

[0079] ○如果元素Fe的大于5%的重量由 Fe_3O_4 提供,则 T_{1m} 大于 1350°C ,且优选小于 1550°C ,或

[0080] ○如果元素Fe的大于97%的重量由FeO提供,则 T_{1m} 优选小于 1100°C ,或

[0081] ○如果元素Fe的大于97%的重量由FeO和 $\text{FePO}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (其中 $0 \leq n \leq 6$)的混合物提供,所述混合物包括大于3%且小于97%的 $\text{FePO}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (其中 $0 \leq n \leq 6$),则 T_{1m} 大于 1250°C ,且优选小于 1350°C ,

[0082] c') 冷却,直到所述液体物完全固化,以获得根据本发明的熔凝产品,

[0083] d') 可选地,对所述熔凝产品进行研磨和/或粒度选择,以获得所述熔凝产品的粉末,

[0084] 步骤a')中的原材料和可选择地步骤b')中的气态环境被确定成使得,所述熔凝产品的结晶部分具有大于99.3wt%的同一相 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{Fe}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{PO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z$ 。

[0085] 有利地,这种第二生产方法可以生产含有小于30%、优选小于20%、优选小于10%、优选小于5%、优选小于1%的 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{Fe}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{PO}_4)_{1-d}\text{Da}]_z$ 相(其中,铁的化合价大于或等于3)、尤其是含有少量的 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 的熔凝产品。有利地,其中铁的化合价大于或等于3的相的低的含量提高了包括根据本发明的熔凝产品的电池的电化学性能。

[0086] 优选地且显著地,在步骤b')中,在中性环境或含氧环境下,优选在空气下,进行熔融。这点有助于进行熔融过程。

[0087] 在这种第二方法可以获得根据本发明的熔凝产品 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{Fe}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{PO}_4)_{1-d}\text{Da}]_z$ 而在熔融步骤之后无需热处理步骤(与根据本发明的包括步骤e)的第一生产方法相比)的方面而言,这种第二方法也是引人注目的。

[0088] 在一个实施方式中,在步骤a)中或在步骤a')中,原材料可处于固体和/或液体状态,优选固体。

[0089] 在一个实施方式中,在步骤b)或步骤b')中,可以以气体形式、特别是用于提供元素氯Cl或元素氟F的气体形式,提供一种或多种原材料。

[0090] 本发明的方法可用于生产颗粒或块体。这些方法可被调整,使得熔凝产品具有一种或多种上述可选的特征。

[0091] 本发明也涉及所生产的产品或可以已经由根据本发明的方法而生产出的产品。

[0092] 本发明也涉及根据本发明的熔凝产品或所生产的熔凝产品或可以已经由根据本发明的方法而生产的熔凝产品在生产用于锂离子电池的阴极中的用途。

[0093] 本发明最后涉及用于锂离子电池的阴极和包括这种阴极的锂离子电池,所述阴极包括根据本发明的熔凝产品或所生产的熔凝产品或可以已经由根据本发明的方法而生产的熔凝产品。特别地,可通过形成根据本发明的粉末,来获得阴极。

附图说明

[0094] 从下文给出的描述和实施例,通过细阅附图,本发明的其他的目的、方面、性质和优点将变得更加清晰,其中,图1示出根据本发明的电池的一部分的剖视图。

[0095] 定义

[0096] -“LAGJXODE相的比例”为相对于产品的全部结晶相的LAGJXODE相的百分比,该全部结晶相被称为“结晶部分”。

[0097] 对于所考虑的LAGJXODE相,使用ICDD(“国际衍射数据中心”)数据文件,可以确定对应于所述LAGJXODE的衍射峰的角度。例如,数据文件ICDD40-1499为橄榄石相 LiFePO_4 的数据文件。

[0098] LAGJXODE相的比例可由下面的公式(1)估算:

$$T = 100 * (A_{\text{LAGJXODE}}) / (A_{\text{LAGJXODE}} + A_{\text{第二相}}) \quad (1)$$

[0100] 其中:

[0101] - A_{LAGJXODE} 为LAGJXODE相的不重叠的最高强度的衍射峰的面积、或其不重叠的最高强度的衍射多重峰的面积,其在例如由BRUKER公司的配备有铜DX管的衍射仪D5000型的仪器所获得的所述产品的X射线衍射图样上测量。利用这个设备,在 5° 和 80° 之间的角域 2θ 上,以步宽为 0.02° ,计数时间为1s/步,来获取衍射图样。样品围绕其自身轴线旋转,以限制优先取向。可例如利用EVA软件处理所获得的图样,而没有去卷积处理。

[0102] -A_{第二相}为在没有去卷积处理的同一图样上所测量的第二相的面积的和。第二相的面积为其不重叠的最高强度的衍射峰的面积、或其不重叠的最高强度的衍射多重峰的面积。第二相为除了LAGJXODE相,通过X射线衍射可检测到的相。其中,尤其当LAGJXODE为LiFePO₄时,Fe₂O₃、FePO₄、Li₃PO₄、AlPO₄或Li₃Fe₂(PO₄)₃可以为在X射线衍射图样上所确定的第二相。“不重叠的”衍射峰为对应于单相的衍射峰(对应于两个不同相的两个峰的不重叠)。此外,“不重叠的”衍射多重峰为对应于单相的衍射多重峰。

[0103] 这种测量的精度等于0.3%绝对精度。

[0104] -当产品通过利用原材料熔融直到获得液体物(所述液体物可以含有固体颗粒,但颗粒的量不足以使所述液体物结构化,使得所述液体物必须被置于容器中来保持其形状)、然后通过冷却固化的方法而获得时,照惯例,产品被称为“熔凝的”。

[0105] -“颗粒”意为尺寸小于10mm、优选在0.01μm和5mm之间的固体物。

[0106] -颗粒的“尺寸”意为具有相同体积的球体的直径。照惯例,通过利用激光粒度分析仪所进行的粒度分布表征,来估算粉末的颗粒的尺寸。例如,激光粒度分析仪可以为HORIBA公司的Partica LE-950。

[0107] -第50百分位数(D₅₀)和第99.5百分位数(D_{99.5})分别为对应于在粉末的粒度的累积粒度分布曲线(粒度以递增次序分类)上的50%和99.5%的重量百分比的粒度。例如,99.5%(以重量计)的粉末颗粒具有小于D_{99.5}的尺寸,0.5%(以重量计)的颗粒具有大于D_{99.5}的尺寸。百分位数可以由采用激光粒度分析仪所获得的粒度分布来确定。

[0108] -“粉末的最大尺寸”为所述粉末的第99.5百分位数(D_{99.5})。

[0109] -“粉末的粒度中值”为所述粉末的第50百分位数(D₅₀)。

[0110] -“块体”意为不是颗粒的固体物。

[0111] -“杂质”意为伴随着原材料无意地和必然地引入的或来源于这些组分的反应的不可避免的组分。杂质为不必要的组分,仅仅是可容许的组分。例如,如果以下化合物的存在是不想要的,即,它们不被包括在待生产的LAGJXODE产品的组合物中,则形成钠和其他碱金属、铬、钇、镁、硼、铜和铈的氧化物、氮化物、氮氧化物、碳化物、碳氧化物、碳氮化物和金属物种的部分的化合物为杂质。

[0112] -“碳的前体”为通过热处理、尤其通过热解至少部分地被转化成碳的化合物。有机聚合物,如聚乙二醇或PEG,为碳的前体的示例。

[0113] -除非另有说明,所有的含量为重量百分比。

[0114] -含有一”,“包括一”或“具有一”意为“包括至少一个”,另有说明除外。

具体实施方式

[0115] 现详细地描述根据本发明的第一方法的实施例。

[0116] 在步骤a)中,用于生产根据本发明的熔凝产品的始料由组分锂、A、G、J、D、X和E形成,或由这些组分的化合物形成,尤其是由氧化物化合物和/或碳酸盐化合物和/或氢氧化物化合物和/或草酸盐化合物和/或硝酸盐化合物和/或磷酸盐化合物和/或金属化合物和/或氯化物化合物和/或氟化物化合物和/或硫化物化合物和/或氮化合物形成。优选地,这些化合物选自磷酸盐、碳酸盐和氧化物。这些化合物可优选地选自Li₂O、Li₂CO₃、LiOH、LiH₂PO₄、Li₃PO₄、LiF、Na₂CO₃、NaOH、KOH、Fe、Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeO、FePO₄·n·H₂O(其中,0≤n≤6)、Co₃O₄、

CoO、V₂O₅、Nb₂O₅、Y₂O₃、B₂O₃、TiO₂、Cu₂O、CuO、Cr₂O₃、NH₄H₂PO₄、(NH₄)₂HPO₄、H₃PO₄、P₂O₅、SiO₂、Al₂O₃、MoO₃、MnO、Mn₂O₃、MnO₂、Mn₃O₄、MgO、MgCO₃、NiO。优选地，这些化合物选自Li₂O、Li₂CO₃、Li₃PO₄、Na₂CO₃、Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeO、FePO₄·n·H₂O（其中，0≤n≤6）、Co₃O₄、CoO、V₂O₅、Nb₂O₅、Y₂O₃、B₂O₃、TiO₂、Cu₂O、CuO、Cr₂O₃、NH₄H₂PO₄、(NH₄)₂HPO₄、H₃PO₄、P₂O₅、SiO₂、Al₂O₃、MoO₃、MnO、Mn₂O₃、MnO₂、Mn₃O₄、MgO、MgCO₃、NiO。

[0117] 在一个实施方式中，以气体形式提供元素F。

[0118] 在一个实施方式中，以气体形式提供元素Cl。

[0119] 优选地，以重量百分比计，组分锂、A、G、J、D、X和E的化合物总共占始料的组分的大于90%，大于95%，大于98%，优选大于99%。优选地，这些化合物与杂质一起占始料的组分的100%。

[0120] 优选地，除了提供组分锂、A、G、J、D、X和E的化合物之外，没有化合物被故意地引入到始料中，因此，存在的其他组分为杂质。

[0121] 始料的组分锂、A、G、J、D、X和E基本上存在于所生产的熔凝产品中。然而，根据熔融条件可变的这些组分的一部分（例如，锰和/或锂）可在熔融步骤期间蒸发。因此，本领域的技术人员知道如何调整始料的组成，以在步骤e)结束时获得根据本发明的熔凝产品。

[0122] 在一个实施方式中，始料包括小于10%、小于5%、小于1%、或甚至不包括硅氧化物和/或铝氧化物和/或铌氧化物和/或硼氧化物和/或锆氧化物和/或镓氧化物和/或铈氧化物和/或铋氧化物。然而，这些元素可以以除了氧化物外的形式存在于始料中。

[0123] 所用的粉末的粒度测定可以是在熔融技术中普遍遇到的测定。

[0124] 原材料的均匀混合物可在混合器中制成。然后，将该混合物注入熔炉中。

[0125] 在步骤b)中，在大于在步骤e)结束时获得的熔凝产品的熔点T_m的温度T_{1m}下，优选在电弧炉中，熔化始料，直到获得液体物。事实上，电熔化可以以高产量生产大量的熔凝产品。

[0126] 例如，可以使用Hérault型电弧炉，该电弧炉包括两个电极，具有直径大约0.8m的槽，该槽可含有大约180kg的熔化的液体。

[0127] 然而，所有已知的炉是可料到的，如，感应炉、等离子体炉或其他类型的Hérault炉，条件是它们允许始料完全熔化。

[0128] 特别地，对于熔凝的LiFePO₄产品，功率在400kWh/T和1200kWh/T之间是非常适宜的。

[0129] 在热处理炉中，优选在电炉中，优选在中性环境或还原环境下，也可进行坩埚熔化。

[0130] 优选使用电弧炉或感应炉。

[0131] 并不总是适用的情况是，如FR 1 208 577中提及的，可以通过利用中性气体鼓泡来提高混合的质量。特别地，通过利用氮气鼓泡可提高熔化液体的混合质量。优选地调整所述气体的流速和/或温度，使得该气体的添加对液体物的温度影响不大。

[0132] 出人意料地，发明人发现，在根据本发明的第一方法中，在熔融步骤b)中的环境对于在步骤e)结束时获得的熔凝产品具有很小的影响。因此，可以在中性或氧化环境中，优选在空气下，进行熔融步骤b)。因此，方法的进行被有利地简化了。

[0133] 优选地，当G不是元素Fe时，进行加热使得熔化的液体物的温度T_{1m}小于T_m+300℃、

优选小于 $T_m+150^{\circ}\text{C}$ ，和/或大于 $T_m+20^{\circ}\text{C}$ 、优选大于 $T_m+50^{\circ}\text{C}$ 。

[0134] 在步骤b)结束时，始料处于液体物的形式，该液体物可以可选地含有一些固体颗粒，但量不充足以产生所述液体物的结构化。按照定义，为了保持其形状，液体物必须被置于容器中。

[0135] 在第一实施方式中，步骤c)包括下列操作：

[0136] $c_1)$ 将液体物分散成液滴的形式，

[0137] $c_2)$ 通过与流体接触，优选与含氧流体接触，优选在空气下，固化这些液滴，以获得熔凝颗粒。

[0138] 通过简单地调整始料的组成，于是，尤其通过鼓风或喷射的常规的分散方法可以由熔化的液体物制成在根据本发明的熔凝产品中的具有各种尺寸的颗粒。

[0139] 在操作 $c_1)$ 中，熔化液体的细流被分散成液滴。分散可以由将风吹过液体物的细流而形成。然而，本领域的技术人员已知的液体物的任何其他的雾化方法是可设想的。

[0140] 在操作 $c_1)$ 中，使所述液体物与流体、优选中性流体或含氧流体、优选含氧流体、优选具有至少20vol%的氧气的优选气态的流体、更优选与空气接触。

[0141] 在操作 $c_2)$ 中，液滴通过与流体、优选中性流体或含氧流体、优选含氧流体、优选具有至少20vol%的氧气的优选气态的流体、更优选与空气接触，而转化成固体颗粒。

[0142] 优选地，所采用的用于操作 $c_1)$ 和操作 $c_2)$ 的流体是相同的。

[0143] 优选地，该方法设置成使得，熔化液体的液滴一旦形成，就与所述流体接触。更优选地，分散(操作 $c_1)$)和固化(操作 $c_2)$)是大致同时的，液体物通过能够冷却和固化所述液体的流体，优选气体，而被分散。

[0144] 优选地，保持与所述流体的接触，至少直到液滴完全固化。

[0145] 在室温下利用空气鼓风是可以的。

[0146] 在操作 $c_2)$ 结束时，根据分散条件，优选获得尺寸在 $0.01\mu\text{m}$ 和 5mm 之间、或甚至在 $0.01\mu\text{m}$ 和 3mm 之间的固体颗粒。

[0147] 在步骤 $c_2)$ 结束时，根据本发明的熔凝产品可处于小于 $50\mu\text{m}$ 的颗粒形式。为了制造阴极，于是，所述颗粒的研磨是可选的。

[0148] 在第二实施方式中，步骤c)包括下列操作：

[0149] $c_1')$ 将液体物注入到模具中；

[0150] $c_2')$ 冷却以固化被注入到模具中的液体物，直到获得至少部分地固化的块体；

[0151] $c_3')$ 将块体从模具中去除。

[0152] 在操作 $c_1')$ 中，液体物被注入到能够承受熔化的液体物的模具中。优选使用由石墨、铸铁制成的模具或US 3993119中限定的模具。在感应炉的情况下，线圈被认为构成模具。优选在空气下进行铸造。

[0153] 在步骤 $c_2')$ 中，在模具中的液体物的铸件被冷却，直到获得至少部分地固化的块体。

[0154] 在固化期间的熔化液体的冷却速率总是小于 1000K/s ，或甚至小于 500K/s ，或甚至小于 100K/s 。

[0155] 在一个实施方式中，在固化期间，液体物与中性流体或含氧流体、优选含氧流体、优选具有至少20vol%的氧气的优选气态的流体、更优选与空气接触。通常，所述液体物和/

或块体可在操作 c_1')中和/或在操作 c_2')中和/或在操作 c_3')中和/或在操作 c_3')后与所述含氧流体接触。

[0156] 因此,一旦进行铸造,就可实施这种接触。然而,仅优选在铸造之后开始这种接触。由于实际原因,与流体的接触优选仅在模具解除之后开始。

[0157] 在步骤 c_3')中,从模具中去除块体。

[0158] 在步骤d)中,可选地,粉碎和/或研磨处于颗粒或块体形式的熔凝产品。可使用所有类型的粉碎机和研磨机。优选地,使用空气喷射磨机或球磨机。

[0159] 在一个实施方式中,方法包括步骤d)。

[0160] 优选地,研磨熔凝产品,以获得最大尺寸 $D_{99.5}$ 小于 $100\mu\text{m}$ 、优选小于 $80\mu\text{m}$ 、优选小于 $50\mu\text{m}$ 、优选小于 $30\mu\text{m}$ 、优选小于 $10\mu\text{m}$ 、优选小于 $5\mu\text{m}$ 、优选小于 $1\mu\text{m}$ 的粉末。

[0161] 可选地在研磨之后,根据目的应用,例如通过筛选,对熔凝产品优选进行粒度选择的操作。

[0162] 无论考虑什么实施方式,源自原材料的杂质可存在。

[0163] 特别地,当LAGJXODE相被要求不含有元素Ba、Sr、Yb、Ce、Ca、和Si、S、Na、K、Nb、Y、B、Ti、Cu、Cr、Mg、Al时,这些元素可被看作是杂质。

[0164] 优选地,以重量计,杂质的总含量小于2%、优选小于1%、优选小于0.7%。更优选地,

[0165] -Ca<0.2%、优选地Ca<0.1%,和/或

[0166] -如果 XO_4 不含有铝,则Al<0.5%、优选地Al<0.3%、优选地Al<0.2%,和/或

[0167] -如果 XO_4 不含有硅,则Si<0.2%、优选地Si<0.15%,和/或

[0168] -如果A不含有钠,则Na<0.8%、优选地Na<0.6%、优选地Na<0.5%、优选地Na<0.4%,和/或

[0169] -如果G不含有钛,则Ti<0.2%、优选地Ti<0.1%。

[0170] 在步骤e)中,对熔凝产品进行结晶化的热处理,这有利地可以降低非晶相的量且增加LAGJXODE相的量。

[0171] 在步骤e)中,优选地,热处理的稳定温度大于 $T_m-700^\circ\text{C}$ 、优选大于 $T_m-600^\circ\text{C}$ 、优选大于 $T_m-530^\circ\text{C}$ 、优选大于 $T_m-480^\circ\text{C}$ 、优选大于 $T_m-430^\circ\text{C}$ 、优选大于 $T_m-380^\circ\text{C}$ 、优选大于 $T_m-330^\circ\text{C}$,和/或优选小于 $T_m-80^\circ\text{C}$ 、优选小于 $T_m-130^\circ\text{C}$ 、优选小于 $T_m-180^\circ\text{C}$ 、优选小于 $T_m-230^\circ\text{C}$ 。例如,对于 LiFePO_4 熔凝产品,热处理的温度大于 500°C 、优选大于 550°C 、优选大于 600°C 、优选大于 650°C ,和小于 930°C 、优选小于 900°C 、优选小于 850°C 、优选小于 800°C 、优选小于 750°C 。

[0172] 优选地,在稳定温度下的保持时间大于2小时和/或小于24小时,优选小于15小时、优选小于10小时。 700°C 的稳定温度保持5小时是非常适宜的。

[0173] 通过诸如CO/ CO_2 混合物或 N_2/H_2 混合物的气流,可以形成还原环境。然而,可以利用现有技术已知的任何可以产生还原环境的方法。

[0174] 优选地,颗粒在通过气体形成的还原环境下退火。

[0175] 在步骤f)中,可选地,根据目的应用,退火的熔凝颗粒可被研磨和/或例如通过筛选可对退火的熔凝颗粒进行粒度选择的操作,特别地,使得所获得的颗粒构成粒度中值大于 $0.05\mu\text{m}$ 和/或小于 $100\mu\text{m}$ 的粉末。

[0176] 在特定实施方式中,粉末的粒度中值在 $0.05\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$ 之间、优选在 $0.05\mu\text{m}$ 和 $2\mu\text{m}$ 之间、优选在 $0.05\mu\text{m}$ 和 $0.2\mu\text{m}$ 之间。在特定实施方式中,粉末的粒度中值在 $5\mu\text{m}$ 和 $20\mu\text{m}$ 之间、优选在 $7\mu\text{m}$ 和 $15\mu\text{m}$ 之间。

[0177] 在进一步的步骤中,以数量计,来自在步骤e)或步骤f)结束时获得的粉末的熔凝产品的颗粒的大于50%的颗粒可至少部分地包覆有碳或碳的前体。

[0178] 在一个实施方式中,以数量计,所述包覆有碳或碳的前体的熔凝产品的颗粒占粉末颗粒的大于70%、大于90%、大于95%、大于99%、大约100%,这点有利地可以提高它们的导电率,因此提高包括由所述粉末制成的阴极的电池的性能。

[0179] 照惯例,通过热解进行碳或碳的前体的沉积。也可利用其他的方法,例如,在EP 1 325 525和EP 1 325 526中所描述的方法。

[0180] 现详细地描述根据本发明的第二方法的实施例。

[0181] 所有上文所描述的对于根据本发明的第一方法的步骤a)的特征同样适用于步骤a')。

[0182] 始料的几乎所有的组分锂、A、Fe、J、D、P和E存在于所生产的熔凝产品中。然而,根据熔融条件可变的这些组分(例如,锰和/或锂)的一部分可在熔融步骤期间蒸发。因此,本领域的技术人员知道如何调整始料的组成,以在步骤c')结束时获得根据本发明的熔凝产品。

[0183] 在一个实施方式中,在步骤a')中,元素Fe的优选大于99wt%、优选基本上100wt%由 $\text{FePO}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (其中, $0 \leq n \leq 6$)提供。

[0184] 在一个实施方式中,在步骤a')中,元素Fe的优选大于5wt%、或甚至大于15wt%、或甚至大于25wt%由 Fe_2O_3 提供。

[0185] 在一个实施方式中,在步骤a')中,元素Fe的优选大于99wt%、优选基本上100wt%由FeO提供。

[0186] 在一个实施方式中,在步骤a')中,元素Fe的优选大于10wt%、或甚至大于15wt%、或甚至大于25wt%由 Fe_3O_4 提供。

[0187] 在步骤b')中,在大于在步骤c')结束时获得的熔凝产品的熔点 T_m 的温度 T_{1m} 下,熔化始料,直到获得液体物,温度 T_{1m} 使得:

[0188] ○如果元素Fe的大于97%的重量由 $\text{FePO}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (其中, $0 \leq n \leq 6$)提供,则 T_{1m} 优选大于 1260°C 、优选大于 1280°C ,和/或优选小于 1330°C ,或

[0189] ○如果元素Fe的大于3%的重量由 Fe_2O_3 提供,则 T_{1m} 大于 1400°C ,和/或小于 1500°C ,或

[0190] ○如果元素Fe的大于5%的重量由 Fe_3O_4 提供,则 T_{1m} 大于 1400°C ,和/或小于 1500°C ,或

[0191] ○如果元素Fe的大于97%的重量由FeO提供,则 T_{1m} 可小于 1050°C ,或

[0192] ○如果元素Fe的大于97%的重量由FeO和 $\text{FePO}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (其中, $0 \leq n \leq 6$)的混合物提供,所述混合物包括大于3%且小于97%的 $\text{FePO}_4 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (其中, $0 \leq n \leq 6$),则 T_{1m} 大于 1260°C 、优选大于 1280°C ,和/或优选小于 1330°C 。

[0193] 出人意料地,发明人发现,在上文描述的条件下,在步骤c')结束时,可以获得具有大于99.3%的相 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{Fe}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{PO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z$ 的比例的熔凝产品,而没有依赖于如在

根据本发明的第一方法的步骤e)中那样的热处理。

[0194] 然而,可以在根据本发明的第二方法的步骤d')之后,进行如根据本发明的第一方法的步骤e)中所限定的热处理步骤。

[0195] 与步骤b)一样,例如,可以使用Héroult型电弧炉,该电弧炉包括两个电极,具有直径大约0.8m的槽,槽可含有大约180kg的熔化液体。然而,所有已知的炉是可以的,如,感应炉、等离子体炉或其他类型的Héroult炉,条件是它们可以完全熔化始料。

[0196] 在热处理炉中,优选在电炉中,优选在中性或还原环境下,也可进行坩埚熔化。

[0197] 优选使用电弧炉或感应炉。

[0198] 特别对于 LiFePO_4 熔凝产品,功率在400kWh/T和1200kWh/T之间是非常适宜的。

[0199] 并不总是适用的情况是,按照FR 1 208 577中提及的,可以通过利用中性气体鼓泡来提高混合的质量。特别地,通过利用氮气鼓泡可提高熔化液体的混合质量。调整所述气体的流速和/或温度,使得该气体的添加对液体物的温度影响不大。

[0200] 出人意料地,发明人发现,在根据本发明的第二方法中,在熔融步骤b')中的环境对于在步骤c')结束时获得的熔凝产品具有很小的影响。这有利地简化了方法的进行,可以在中性或氧化环境中,优选在空气下,进行熔融步骤b')。

[0201] 在步骤b')结束时,始料处于液体物的形式,该液体物可以可选地含有一些固体颗粒,但量不足以产生所述液体物的结构化。按照定义,为了保持其形状,液体物必须被置于容器中。

[0202] 所有上文所描述的对于根据本发明的第一方法的步骤c)的特征同样适用于步骤c')。

[0203] 所有上文所描述的对于根据本发明的第一方法的步骤d)的特征同样适用于步骤d')。

[0204] 根据本发明的熔凝产品可有利地具有各种尺寸,生产方法不受限于亚微米粉末的生产。因此,其极佳地适合于工业生产。

[0205] 熔凝产品可包覆有碳层或碳前体层。

[0206] 在优选的实施方式中,熔凝产品不包覆有碳层。有利地,这扩大了可能用途的范围。

[0207] LAGJXODE相的比例,更一般地说,结晶度优选是尽可能高的。特别地,通过降低在固化期间的冷却速率,可增大这些比例。

[0208] 此外,根据本发明的粉末可有利地用于生产用于锂离子电池的阴极。为此,根据本发明的粉末可与粘结剂和粉末状碳黑混合在溶剂中。例如通过利用刀片(或“刮片”)刮削或通过卷到卷(roll-to-roll)技术,将所获得的混合物沉积在集流体的通常为铝的表面上,来形成阴极。然后,干燥和/或热轧阴极,以蒸发溶剂,获得在集流体上的良好的粘附以及在阴极层的颗粒之间的良好的接触。

[0209] 图1示出电池2的一部分,该电池2由分离器4、阳极6、在阳极层面上的集流体12、阴极8、和在阴极层面上的集流体10,所有这些元件浸在电解液中。

[0210] 照惯例,电池由如上文所述的几个部分组成。

[0211] 实施例

[0212] 下面的实施例是为了说明的目的而给出,不限制本发明。如下生产熔凝产品。

[0213] 首先,将下面的起始原材料均匀地混合在混合器中:

[0214] -纯度大于99wt%、粒度中值小于420 μm 的粉末状的碳酸锂 Li_2CO_3 ;

[0215] -纯度大于99wt%、粒度中值大约为50nm的粉末状的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

[0216] -纯度大于91wt%、粒度中值大约为45 μm 的粉末状的 MnO_2 。

[0217] 对于实施例1至实施例6,将重量为4kg的始料注入到Hérault型熔化电弧炉中。然后,在120V的电压、48kW的瞬时功率、大约等于800kWh/T的施加功率下熔化之后,始料熔融,以完全且均匀地熔融全部的始料。在空气下进行熔融。

[0218] 对于根据实施例1、而不是根据本发明的产品,在始料熔融之后,熔化的液体物处于1200 $^{\circ}\text{C}$ 的测量温度 T_{lm} 下。然后,在步骤c)中,倾倒液体物,以便形成细流。

[0219] 在室温下,在8巴的压强下,通过干燥的压缩空气鼓风,打碎细流,将熔化的液体分散成液滴。

[0220] 鼓风冷却这些液滴,将液滴固化成熔凝颗粒的形式。冷却速率在300K/s和800K/s之间。

[0221] 根据鼓风的条件,熔凝颗粒可以是球形的或非球形的、中空的或实心的。熔凝颗粒的尺寸在0.005mm和5mm之间。

[0222] 对于根据实施例2的由根据本发明的第二方法生产的产品,在步骤b')中,在熔融始料之后,熔化的液体的测量温度 T_{lm} 为1300 $^{\circ}\text{C}$ 。然后,在空气下,将液体物注入到如在US 3993119中所限定的铸铁模具中,以此方式,使铸件的厚度等于5mm。冷却速率小于500K/s。

[0223] 对于由根据本发明的第一方法生产的实施例3,步骤a)至步骤c)与对于根据实施例1(不是根据本发明)的产品所进行的步骤a)至步骤c)是相同的。在步骤d)中,在由Retsch公司销售的振动盘磨机RS100中,研磨根据实施例1的100g的熔凝产品,以获得粒度中值等于11 μm 的粉末。在步骤e)中,将该粉末放置在氧化铝箱中。将该箱放置在Nabertherm HT 16/17电炉中,与用于气体(96vol%的 N_2 -4vol%的 H_2)循环的系统连接,以在热处理期间,在所述箱中形成还原环境。在该还原环境中,在700 $^{\circ}\text{C}$ 下,对粉末加热5小时,温度升高速率为100 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$,温度下降速率为100 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 。在冷却后,在该箱中,重新获得根据实施例3的产品的粉末。

[0224] 对于根据实施例4的由根据本发明的第二方法生产的产品,在步骤b')中,在熔融始料之后,熔化的液体的测量温度 T_{lm} 为1275 $^{\circ}\text{C}$ 。然后,在步骤c')中,倾倒液体物,以便形成细流。在室温下,在8巴的压强下,通过干燥的压缩空气鼓风,打碎细流,将熔化的液体分散成液滴。鼓风冷却这些液滴,然后将其固化成熔凝颗粒的形式。冷却速率在300K/s和800K/s之间。

[0225] 对于根据实施例5和实施例6的由根据本发明的第二方法生产的产品,在步骤b')中,在熔融始料之后,熔化的液体的测量温度 T_{lm} 分别为1260 $^{\circ}\text{C}$ 和1320 $^{\circ}\text{C}$ 。步骤c')与实施例4的产品的步骤c')相同。

[0226] 对研磨之后的粒度中值小于40 μm 的样品进行化学分析和物相测定。

[0227] 通过X射线荧光和通过“电感耦合等离子体”或“ICP”,对锂和杂质进行化学分析。

[0228] 由通过BRUKER公司的配备有铜DX管的D5000衍射仪所获得的X射线衍射图样,确定LAGJXODE相的比例。

[0229] 利用EVA软件(由BRUKER公司销售),在减去连续的背景(背景0.8)之后,可以测量

LAGJXODE的衍射的主峰或主多重峰的面积 $A_{LAGJXODE}$ (没有去卷积处理), 和对于每个第二相, 测量不重叠的最高强度的峰或不重叠的最高强度的多重峰的面积 A_{ps} (没有去卷积处理)。然后, 总面积 $A_{第二相}$ 可被计算为面积 A_{ps} 的总和。然后, 由公式 (1) 计算LAGJXODE相的比例。

[0230] 因此, 如果LAGJXODE相是在X射线衍射图样中存在的唯一的相, 则LAGJXODE相的比例等于100%。

[0231] 由BRUKER公司的配备有铜DX管和也由BRUKER公司销售的2D, GADDS, 计数器的D8Discover衍射仪型的仪器, 以 7° 的入射角, 而获得的X射线衍射图样, 确定非晶相的以重量计的量。

[0232] 利用这个设备, 在 14° 和 80° 之间的角域 2θ 上, 以窗口为 19° , 计数时间为72s/窗口, 来获取衍射图样。样品围绕其自身轴线旋转, 以限制优先取向, 获得平均数据。

[0233] 利用EVA软件, 如下处理所获得的图样:

[0234] -第一步包括从背景噪声中去除基线 (或线性处理)。这个功能包括两个调整值: “阈值” 和 “曲率”。通过“阈值”的适当值, 而不是通过“曲率”, 来进行这种减法。从最初所获得的图样中减去该基线。获得图样Patt1。

[0235] -第二步包括当非晶相存在时, 对与非晶相相关的单衍射峰建模。当非晶相存在时, EVA软件的功能“增强”可在 20° 和 30° 之间的角域 2θ 中创建与非晶相相关的单衍射峰的模型。当情况不是这样时, 软件试图求得更高的角度 2θ (通常地, 大于 40°) 的数学解答, 这表明没有非晶相可被模拟。在这种情况下, 以重量计, 非晶相的量被认为是零。当在 20° 和 30° 之间的角域 2θ 中, 峰可被模拟时, 从图样Patt1中减去这个峰, 以获得图样Patt2。

[0236] -第三步包括在所获得的图样Patt1和图样Patt2的峰下测量面积。利用EVA软件的功能“函数净面积”, 进行该面积测量。

[0237] 以百分比表示, 非晶相的以重量计的量等于:

[0238] $100 \times [1 - (\text{Patt2的峰面积} / \text{Patt1的峰面积})]$

[0239] 根据上文所述的方法, 在实施例1至实施例6中的产品不包括非晶相。

[0240] 所获得的结果总结在表1和表2中:

[0241] 表1

[0242]

实施例	始料			在步骤 b) 或步骤 b') 中液体物的温度, T_{lm} (°C)
1 (*)	Li_2CO_3 : 0.64kg	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 3.36kg	-	1200
2	Li_2CO_3 : 0.64kg	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 3.36kg	-	1300
4	Li_2CO_3 : 0.64kg	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 3.36kg	-	1275
5	Li_2CO_3 : 0.64kg	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 3.36kg	-	1260
6	Li_2CO_3 : 0.63kg	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 3.21kg	MnO_2 : 0.16kg	1320

[0243] (*) :不是根据本发明

[0244] 表2

[0245]

实施例	化学分析 (重量百分比) (氧构成补足至 100%的余量)							LiAGJXODE 相	LAGJXODE 相的比例
	Li	Fe	P	Mn	Al	Zr	其他		
1 (*)	4.63	32	19.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	$\text{Li}_{1.08}\text{Fe}_{0.93}\text{PO}_4$	95.6%
2	4.44	31.8	18.9	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	$\text{Li}_{1.05}\text{Fe}_{0.93}\text{PO}_4$	>99.9%
3	4.63	32	19.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	$\text{Li}_{1.08}\text{Fe}_{0.93}\text{PO}_4$	>99.9%
4	4.50	31.7	19.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	$\text{Li}_{1.03}\text{Fe}_{0.90}\text{PO}_4$	>99.9%
5	4.18	33.6	16.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	$\text{Li}_{1.12}\text{Fe}_{1.11}\text{PO}_4$	>99.9%
6	4.20	30.4	17.2	3.30	<0.1	<0.1	<0.1	$\text{Li}_{1.09}\text{Fe}_{0.98}\text{Mn}_{0.11}\text{PO}_4$	99.7%

[0246] (*) :不是根据本发明

[0247] 这些实施例证明了根据本发明的方法的有效性。

[0248] 实施例1和实施例2中熔融的结果比较表明,如果元素Fe由 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 提供,液体物的温度 T_{lm} 等于1200°C,且没有热处理的步骤e),则不会获得 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z\text{Ee}$ 相的比例大于99.3%的熔凝产品。相比之下,在实施例2中的由根据本发明的第二方法制备的产品具有大于99.9%的 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z\text{Ee}$ 相的比例,其中,在步

骤a')中,元素Fe的大约100%的重量由 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 提供,在步骤b')中,液体物的温度 T_{1m} 等于 1300°C 。

[0249] 实施例1和实施例4中熔融的结果比较表明,如果元素Fe由 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 提供,液体物的温度 T_{1m} 等于 1300°C ,且没有热处理的步骤e),则获得 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z\text{Ee}$ 相的比例大于99.3%的熔凝产品,其中,用于根据实施例1的产品的步骤c)和用于根据实施例4的产品的步骤c')是相同的。根据实施例4的产品具有大于99.9%的 $(\text{Li}_{1-a}\text{Aa})_{1+x}(\text{G}_{1-b}\text{Jb})_y[(\text{XO}_4)_{1-d}\text{Dd}]_z\text{Ee}$ 相的比例。

[0250] 实施例1和实施例3中的产品比较表明,通过根据本发明的包括热处理步骤e)的第一方法,可获得 $\text{Li}_{1.08}\text{Fe}_{0.93}\text{PO}_4$ 相的比例大于99.9%的产品。

[0251] 正如目前清楚的,根据本发明的方法可以简单且经济地以工业数量生产结晶部分包括大于99.3%的LAGJXODE相的熔凝产品。

[0252] 如果这些产品的用途所需要,则例如通过研磨成粉末形式,可减小这些产品的尺寸。也可直接以颗粒的形式获得这些产品。

[0253] 当然,本发明不受限于所述的实施方式,这些实施方式被提供作为说明性的非限制性的实施例。

[0254] 特别地,根据本发明的产品不局限于特定的形状或大小。

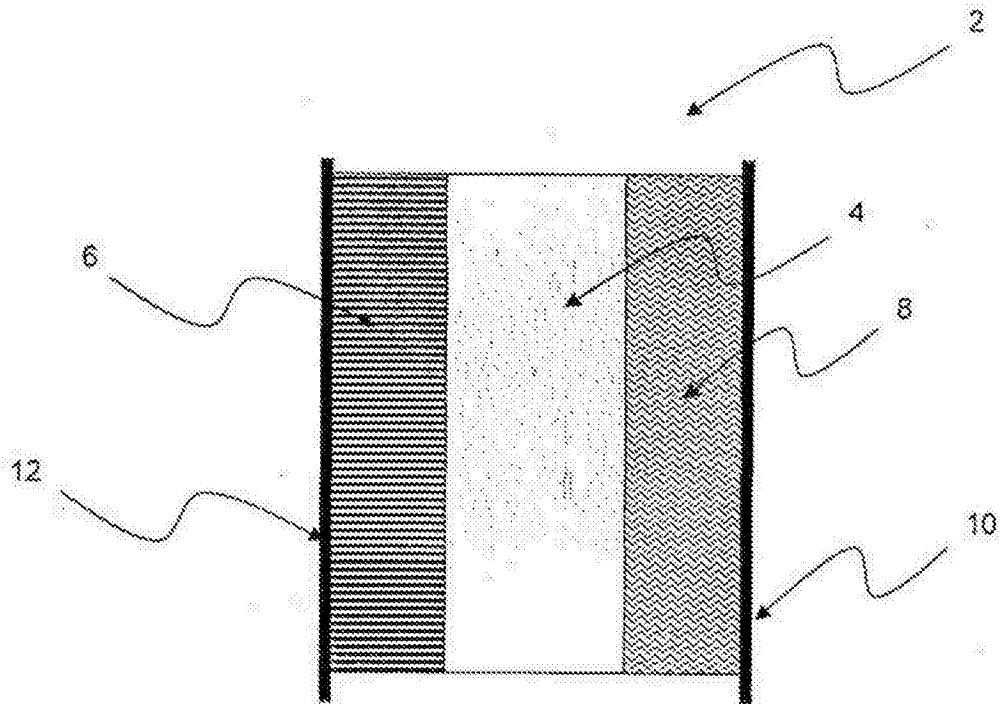


图1