

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B22F 9/06 (2006.01)

B22F 1/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880016180.5

[43] 公开日 2010年3月24日

[11] 公开号 CN 101678459A

[22] 申请日 2008.5.14

[21] 申请号 200880016180.5

[30] 优先权

[32] 2007.5.16 [33] US [31] 60/938,284

[32] 2008.5.13 [33] US [31] 12/152,212

[86] 国际申请 PCT/US2008/006126 2008.5.14

[87] 国际公布 WO2008/143854 英 2008.11.27

[85] 进入国家阶段日期 2009.11.16

[71] 申请人 FMC 公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 M·亚科夫列瓦 高原 李阳兴

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 段晓玲 李连涛

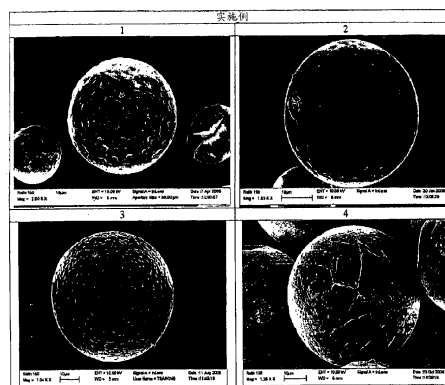
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 5 页

[54] 发明名称

用于 Li 离子应用的经稳定的锂金属粉末、组合物和方法

[57] 摘要

本发明提供了用于稳定锂金属粉末的方法。该方法包括以下步骤：将锂金属粉末加热到高于其熔点以提供熔融锂金属，分散该熔融锂金属，和将该分散的熔融锂金属与含磷化合物接触以在该锂金属粉末上提供基本连续的磷酸锂保护层。



1. 提供稳定的锂金属粉末的方法，包括以下步骤：
 - a) 将锂金属粉末加热到高于其熔点以提供熔融锂金属；
 - b) 分散该熔融锂金属；和
 - c) 将该分散的熔融锂金属与含磷化合物接触以在该锂金属粉末上提供基本连续的磷酸锂保护层。
2. 权利要求 1 的方法，其中该加热该锂金属的步骤是在烃油中进行的。
3. 权利要求 2 的方法，其中该烃油选自矿物油、石油、页岩油和深度精制油。
4. 权利要求 1 的方法，其中所述将该分散的熔融锂金属与含磷化合物接触的步骤 (c) 是在分散该熔融锂金属的步骤 (b) 的过程中进行的。
5. 权利要求 1 的方法，其中在步骤 (c) 之前将步骤 (b) 的该分散的熔融锂金属冷却。
6. 权利要求 1 的方法制备的稳定的锂金属粉末。
7. 权利要求 6 的稳定的锂金属粉末，进一步包括有机涂层。
8. 权利要求 7 的稳定的锂金属粉末，其中该有机涂层是蜡。
9. 权利要求 6 的稳定的锂金属粉末，其中该含磷化合物选自磷酸、 P_2O_5 和 POF_3 。
10. 具有基本连续的磷酸锂保护层的经稳定的锂金属粉末。
11. 权利要求 10 的经稳定的锂金属粉末，进一步包括有机涂层。
12. 权利要求 11 的经稳定的锂金属粉末，其中该有机层是蜡。
13. 提供稳定的锂金属粉末的方法，包括以下步骤：
 - a) 将锂金属粉末加热到高于其熔点以提供熔融锂金属；
 - b) 分散该熔融锂金属；和
 - c) 将该分散的熔融锂金属与磷酸接触以在该锂金属粉末上提供基本连续的磷酸锂保护层。
14. 权利要求 13 的方法，其中该加热该锂金属的步骤是在烃油中进行的。
15. 权利要求 14 的方法，其中该烃油选自矿物油、石油、页岩油和深度精制油。
16. 权利要求 13 的方法，其中该将该分散的熔融锂金属与磷酸接触

的步骤(c)是在分散该熔融锂金属的步骤(b)的过程中进行的。

17. 权利要求13的方法,其中在步骤(c)之前将步骤(b)的该分散的熔融锂金属冷却。

18. 权利要求13的方法制备的稳定的锂金属粉末。

19. 权利要求18的稳定的锂金属粉末,进一步包括有机涂层。

20. 权利要求19的稳定的锂金属粉末,其中该有机涂层是蜡。

用于 Li 离子应用的经稳定的锂金属粉末、组合物和方法

相关申请的交叉引用

[0001] 本申请要求 2007 年 5 月 16 日提交的美国临时申请序列号 60/938,284 的优先权，将其内容全部通过引用结合到本文中。

技术领域

[0002] 本发明涉及具有较好稳定性和较长储存寿命的稳定锂金属粉末 (“SLMP”)。这种改进的 SLMP 能够用于广泛应用，包括有机金属和聚合物合成、可再充电的锂电池和可再充电的锂离子电池。

背景技术

[0003] 锂金属（特别是高表面积锂金属粉末）的高活性（即自燃性）能阻碍其用于多种应用。因此锂金属通常处于稳定形式。已知通过使用 CO₂ 钝化该金属粉末表面以稳定锂金属粉末，例如美国专利号 5,567,474、5,776,369 和 5,976,403 中所述的，将其内容全部通过引用结合进来。然而该经 CO₂ 钝化的锂金属粉末仅能够在由于锂金属和空气的反应而使该锂金属含量减少之前在具有低湿度水平的空气中使用有限时间。

[0004] 另一种选择是用保护层涂覆锂粉末。例如，美国专利号 6,911,280B1 提出了用碱金属或碱土金属碳酸盐涂覆。美国专利号 4,503,088 提出在锂负极上涂覆环氧树脂作为钝化层。美国专利号 5,342,710 和 5,487,959 提出使用 I₂ 和聚-2-乙烯基吡啶的复合物作为钝化层。然而这些建议的钝化层通常导致传导率的降低和较弱的机械强度。

发明内容

[0005] 本发明提供了用于稳定锂金属粉末的方法。该方法包括以下步骤：将该锂金属粉末加热到高于其熔点以提供熔融锂金属，分散该熔融锂金属，和将该分散的熔融锂金属与含磷化合物（例如磷酸）接触以在该锂金属粉末上提供基本连续的磷酸锂保护层。

附图简述

[0006] 图 1 是依照实施例 1~4 制备的稳定锂粉末的 SEM 图像的比较。

[0007] 图 2 是依照实施例 1 和 5 制备的稳定锂粉末的 SEM 图像的比较。

[0008] 图 3 是对比实施例 1、对比实施例 2 和实施例 1 的空气稳定性比较。

[0009] 图 4 是比较对比实施例 1 和实施例 4 的稳定性的 Advanced Reactive Screening Tool Colorimeter (ARSST) 试验。

[0010] 图 5 是比较实施例 1 和实施例 5 在 NMP 中的稳定性的 Vent Sizing Package 2 (VSP2) 试验。

具体实施方式

[0011] 在附图和以下详述中, 详细描述了多种实施方案以使能够实施本发明。尽管参照这些特别实施方案描述本发明, 但应当理解本发明并不限于这些实施方案。而与此相反, 本发明包括多种替代方式、改进和等效方式, 考虑到以下详述和附图, 这将变得显而易见。

[0012] 此处所用的术语仅用于描述特别实施方案, 绝不意于限制本发明。此处所用的术语“和/或”包括相关所列项目中一种或多种的任意和所有组合。除非上下文明确有另外指出, 此处所用的单数形式“某(a)”、“某(an)”和“所述/该(the)”意于也包括复数形式。进一步认识到本说明书中所用的“包括”和/或“包含”指明所述特征、整体、步骤、操作、元素和/或组分的存在, 但并不排除一种或多种其他特征、整体、步骤、操作、元素、组分和/或组群的存在或增加。此外, 此处所述的术语“约”当涉及可测量值(例如本发明的化合物或试剂的量、剂量、时间、温度等)时, 意在包括指定量的 20%、10%、5%、1%、0.5% 或甚至 0.1% 的变化。

[0013] 除非另有定义, 此处所用的所有术语(包括技术和科学术语)都具有与本发明所属领域技术人员通常理解相同的含义。进一步将认识到术语(例如通常所用词典中所定义的那些)应当解释为具有与它们在相关现有技术内容中的含义相一致的含义; 除非此处清楚定义, 其

并不将以理想化或过分正式的含义而解释。

[0014] 此处提及的所有出版物、专利申请、专利和其他参考文献都通过引用全文结合进来。然而，此处参考文献的引用并不应当被解释为认可该参考文献是此处所述的本发明的现有技术。

[0015] 本发明涉及提供稳定的锂金属粉末的方法。该方法包括将该锂金属粉末在惰性气氛中加热到高于其熔点的步骤。典型地这高于约 200°C。通常这是通过加热不可燃性烃油而实现的。示例性的烃油包括矿物油或任何其他具有支链、直链或饱和环状结构且闪点高于约 200°F 的饱和烃溶剂。在本发明中可以使用多种烃油。此处所用的术语烃油包括多种主要或全部由烃的混合物组成的油性液体，且包括矿物油，即具有油公认的粘度限制的矿物来源的液体制品，因此包括但不限于石油、页岩油、石蜡油等。这些有用的烃油有很多制造商。深度精制油也在这些有用的烃油中，例如 Penreco Division of Pennzoil Products Inc. 制造的 Peneteck，其在 100°F 具有在 43 ~ 59 帕斯卡-秒范围内的粘度和 265°F 的闪点；Parol 100，其在 100°F 具有在 213 ~ 236 帕斯卡-秒的粘度和 360°F 的闪点（可获自 Penreco, Div. of Pennzoil Products）；和由 Sonneborn Div. of Witco 制造的 Carnation 白油（在 100°F 粘度=133 ~ 165 帕斯卡-秒）。甚至也可以使用沸点在包括锂的熔点的范围内的某些纯烃溶剂，例如 UNOCAL 的 140 溶剂。此外，也可以使用未精制的油，例如 Unocal 的 460 溶剂和 Hydrocarbon Seal Oil 和 Exxon 的 Telura 401 和 Telura 407。对烃油的选择将在本领域人员的技术范围之内。

[0016] 然后例如通过剧烈搅拌或搅动以施加高剪切力，分散该熔融锂金属。进行该使用高剪切力或其他等效力的分散步骤以形成锂金属的均匀液滴或颗粒，并便于将该液滴或颗粒分布在该烃油中，同时避免聚集。

[0017] 将该分散的熔融锂与含磷化合物（例如磷酸（ H_3PO_4 ））接触以在该锂金属粉末上提供基本连续的磷酸锂（ Li_3PO_4 ）保护层。也能够使用其他含磷化合物，特别是如果在其与锂反应过程中形成磷酸。例如，如果在水份存在下反应，则可以使用 P_2O_5 ，以首先生成 H_3PO_4 ，然后生成 Li_3PO_4 。可替代地，可以将 POF_3 气体水解成 HF 和 H_3PO_4 ，其然后可与锂反应生成 Li_3PO_4 。

[0018] 能够在高于锂熔点的温度在分散过程中或在将该锂分散体

冷却之后在较低的温度，将该含磷化合物引入与该锂液滴接触。该含磷化合物可以以晶体形式或在矿物油或任何其他适合溶剂中的溶液形式引入。认识到能够使用不同工艺参数的组合以实现特定的涂层特征。例如，对锂和含磷化合物之间的反应速率的控制对于防止形成空腔和/或裂纹是重要的。此外，将该涂层与有机涂层相结合是有利的，例如能够使用具有不同化学组成、分子量、熔点和硬度的不同类型蜡来实现用于特定应用等的特定涂层特征，以改进空气稳定性和极性溶剂稳定性，其会使得可以更安全地操作并使得可以使用溶解通常所用的聚合物粘结剂的通常使用的极性溶剂。

[0019] 适合的蜡能够是天然蜡，例如 12-羟基硬脂酸；合成蜡，例如低分子量聚乙烯；石油蜡，例如石蜡；和微晶蜡。可以在分散过程中或在冷却该锂分散体之后在较低的温度下将该蜡引入与锂液滴接触。应该认识到能够使用具有不同化学组成、分子量、熔点和硬度的不同类型的蜡的组合来实现用于特定应用的特定涂层特征。例如，能够控制粘性程度以允许使用“转移脱模纸(transfer release paper)”的概念引入 SLMP，其中需要一定的粘性程度。

[0020] 上述适合的蜡能够在锂颗粒上产生两种涂层：第一种代表物理或粘合型，其中使用非极性蜡；和第二种代表化学键合的涂层，其中使用具有同时具有疏水性和亲水性特征的官能团的蜡。该涂层厚度能够在约 20nm ~ 约 200nm 范围内变化。

[0021] 本发明还提供了由 Li_3PO_4 保护的锂金属粉末。本发明的薄的致密的基本连续的 Li_3PO_4 层例如与典型的 CO_2 和 LiF 钝化技术相比较提供了改进的保护。该磷酸锂层可以构成约 0.5wt% ~ 20wt% 的稳定锂金属粉末。该范围是基于 45 微米颗粒估算的：0.01 微米涂层相当于 0.74% Li_3PO_4 ，0.3 微米涂层相当于 18.6% Li_3PO_4 。所得到的锂金属粉末具有改进的稳定性和改进的储存寿命。为此，提供了更稳定的锂金属粉末。用 H_3PO_4 钝化该锂金属粉末。因为与 LiF （即在 25°C 在 100g H_2O 中为 0.133g）和 Li_2CO_3 （即在 25°C 在 100g H_2O 中为 1.29g）相比 Li_3PO_4 不溶于水（即在 25°C 在 100g H_2O 中为 0.04g），这种薄的致密的连续的 Li_3PO_4 层提供了更好的钝化。该 Li_3PO_4 钝化层用作对水份和大气的更佳屏障。

[0022] 以下实施例仅是对本发明的举例说明，并不对其限制。

实施例

实施例 1

[0023] 将电池级锂金属（411 克）切成 2×2 英寸片，并在室温下在恒定的干氩气流下添加到具有装备有与固定高速搅拌器马达相连的搅拌轴的 4"盖子的 3 升不锈钢烧瓶反应器中。该反应器装备有顶部和底部加热罩。组装该反应器，添加 1078g Peneteck™ 油。然后将该反应器加热到约 200℃，保持在 250rpm ~ 800rpm 范围的缓慢搅拌，以确保所有金属熔融。然后将该混合物在高速下（高至 10000 rpm）搅拌 2 分钟。将 8.22g 油酸添加到该反应器中，继续再高速搅拌 3 分钟。然后停止高速搅拌，去除加热罩，并将该分散体冷却到约 46℃。然后，将预先熔融在 68.59 克油中的 21.4 克磷酸添加到该反应器中，同时以约 800rpm 搅拌，注意到有 2℃ 的温升。将该分散体再搅拌 10 分钟，然后将其转移到储存瓶中。然后，在封闭烧结玻璃过滤漏斗中将锂分散体过滤并用己烷洗涤三次，并用正戊烷洗涤一次，以除去烃油介质。用热风器加热该漏斗以除去痕量的溶剂，将所得到的自由流动粉末转移到紧密封盖的储存瓶中。

实施例 2

[0024] 将包含 124.5g 中间粒度为 45 微米的锂的、1102g 在油中的未稳定的锂分散体（11.3%）在室温下在恒定的干氩气流下添加到装备有与固定高速搅拌器马达相连的搅拌轴的 2 升三颈玻璃烧瓶反应器中。将 7.81g 磷酸（Aldrich）在 8g 矿物油中的 2 相溶液形式以 21℃ 添加到该反应物中。注意到 4℃ 的温升，同时显著起泡并搅拌再持续 1 小时，然后转移到储存瓶中。然后，在封闭烧结玻璃过滤漏斗中将锂分散体过滤并用己烷洗涤三次，并用正戊烷洗涤两次，以除去烃油介质。用热风器加热该漏斗以除去痕量的溶剂，将所得到的自由流动粉末转移到紧密封盖的储存瓶中。

实施例 3

[0025] 将包含 126.4g 中间粒度为 63 微米的锂的、1128.5g 在油中的未稳定的锂分散体（11.2%）在室温下在恒定的干氩气流下添加到装备有与固定高速搅拌器马达相连的搅拌轴的 5 升三颈玻璃烧瓶反应器中。将 7.81g 磷酸（Aldrich）在 8g 矿物油中的 2 相溶液形式以 20℃ 在 6 分钟时间内逐滴添加到该反应器中；使用比实施例 2 中高的搅拌速度。

注意在 20 分钟内 4.5°C 的温升，没有观察到起泡，并搅拌再持续 5 小时，然后转移到储存瓶中。然后，在封闭烧结玻璃过滤漏斗中将锂分散体过滤并用己烷洗涤三次，并用正戊烷洗涤两次，以除去烃油介质。用热风器加热该漏斗以除去痕量的溶剂，将所得到的自由流动粉末转移到紧密封盖的储存瓶中。

实施例 4

[0026] 将包含 6.20 克中间粒度 (medium particle size) 为 63 微米的锂的、55.00 克在油中的未稳定的锂分散体 (11.275%) 加入到装备有 1" Teflon 涂覆搅拌棒的 120ml Hastelloy 罐中。将该溶液加热到 200°C，并将 0.4g 之前熔融在 2ml 矿物油中的无水 H_3PO_4 添加到该锂分散体中。将该混合物在 200rpm 连续搅拌 30 分钟，同时将温度保持在 200°C。将样品冷却到室温并转移到储存瓶中。然后，在封闭烧结玻璃过滤漏斗中将锂分散体过滤并用己烷洗涤三次，并用正戊烷洗涤两次，以除去烃油介质。用热风器加热该漏斗以除去痕量的溶剂，将所得到的自由流动粉末转移到紧密封盖的储存瓶中。

[0027] 图 1 证明了工艺参数影响涂覆的质量。从左到右：空腔/裂纹量减少，为 Li 颗粒提供了更好的密封度。实施例 4 代表了液/液反应界面，据相信提供了甚至更好的保护：钝化层类似微晶 Li_3PO_4 的外壳。添加例如蜡将确保所有的孔隙、裂纹、空腔都受到保护不受水份和大气的影晌。

实施例 5

[0028] 将实施例 1 中制备的包含 6.3 克中间粒度为 31 微米的锂的、52.3 克在油中的锂分散体 (12.0%) 加入到装备有 1" Teflon 涂覆搅拌棒的 120ml Hastelloy 罐中。将 0.34g LuwaxS 干粉末也添加到该罐中。将该混合物以 5°C/min 的速率从环境温度加热到 75°C，并保持 10 分钟。进一步将该样品以 5°C/min 的速率从 75°C 加热到 175°C，并保持 1 小时。最后，将该混合物以 20°C/min 的速率从 175°C 加热到 190°C，然后缓慢冷却到环境温度。在加热阶段过程中对该混合物以 200rpm 连续搅拌。在冷却到室温之后，将该样品转移到玻璃储存瓶中。然后，在封闭烧结玻璃过滤漏斗中将锂分散体过滤并用己烷洗涤三次，并用正戊烷洗涤两次，以除去烃油介质。用热风器加热该漏斗以除去痕量的溶剂，将所得到的自由流动粉末转移到紧密封盖的储存瓶中。

[0029] 图2描述了实施例1和实施例5的SEM图像的比较,证明了多涂覆方法(a multi-coating approach)的效果。

对比实施例1

[0030] 将电池级锂金属441克切成2×2英寸片,并在室温下在恒定的干氩气流下添加到具有装备有与固定高速搅拌器马达相连的搅拌轴的4”盖子的3升不锈钢烧瓶反应器中。该反应器装备有顶部和底部加热罩。然后组装该反应器,添加1215g PenetecTM油(Penreco, Division of the Penzoil products Company)。然后将该反应器加热到约200℃,保持在250rpm~800rpm范围的缓慢搅拌,以确保所有金属熔融。然后将该混合物在高速下(高至10000rpm)搅拌2分钟。将4.41g油酸添加到该反应器中,继续再高速搅拌3分钟。然后停止高速搅拌,去除加热罩,并将该分散体冷却到约100℃,在该温度将32.6克氟化剂FC70(全氟戊胺)添加到该反应器中,同时以约800rpm搅拌直至冷却到约45℃并转移到储存罐中。然后,在封闭烧结玻璃过滤漏斗中将锂分散体过滤并用己烷洗涤三次,并用正戊烷洗涤一次,以除去烃油介质。用热风器加热该漏斗以除去痕量的溶剂,将所得到的自由流动粉末转移到紧密封盖的储存瓶中。

对比实施例2

[0031] 将电池级锂金属441克切成2×2英寸片,并在室温下在恒定的干氩气流下添加到具有装备有与固定高速搅拌器马达相连的搅拌轴的4”盖子的3升不锈钢烧瓶反应器中。该反应器装备有顶部和底部加热罩。然后组装该反应器,添加1215g PenetecTM油(Penreco, Division of the Penzoil products Company)。然后将该反应器加热到约200℃,保持在250rpm~800rpm范围的缓慢搅拌,以确保所有金属熔融。然后将该混合物在高速下(高至10000rpm)搅拌2分钟。将4.41g油酸添加到该反应器中,继续再高速搅拌3分钟。然后停止高速搅拌,去除加热罩,并将该分散体冷却到约100℃,在该温度将32.6克氟化剂FC70(全氟戊胺)添加到该反应器中,同时以约800rpm搅拌直至冷却到约45℃并转移到储存罐中。然后,在封闭烧结玻璃过滤漏斗中将锂分散体过滤并用己烷洗涤三次,并用正戊烷洗涤一次,以除去烃油介质。用热风器加热该漏斗以除去痕量的溶剂,将所得到的自由流动粉末转移到紧密封盖的储存瓶中。实施例1~4和对比实施例1和2的物理性质提供在表1

中。该表显示物理性质表明所述性质相似，且没有表面积影响。

[0032] 参照图 3，在该标准空气稳定性试验中，实施例 1 明确保持更多的金属锂。将锂金属粉末在皮氏培养皿中铺展成薄层，并暴露于特定的水份/温度条件。监控金属锂浓度，保留越多的金属锂，该样品的稳定性越好。

表 1: 物理性质的对比

	涂层类型	D50, 微米	SA 计算值, m ² /g
对比实施例 1	Li ₂ CO ₃	32	0.22
对比实施例 2	LiF	34	0.19
实施例 1	Li ₃ PO ₄	31	0.20
实施例 2	Li ₃ PO ₄	45	0.14
实施例 3	Li ₃ PO ₄	65	0.11
实施例 4	Li ₃ PO ₄	63	0.11

[0033] 参照图 4，提供了实施例 4 和对比实施例 1 在 0.6% 水掺杂 NMP 中的稳定性的比较。该试验显示在暴露于掺杂水份的溶剂约 48 小时 CO₂ 涂覆的 SLMP 表现出失控反应，而依照本发明的实施例 4 制备的 SLMP 具有显著改进的对潮湿 NMP 的容忍度。该实施例 4 的 SLMP 当暴露于室温 72 小时和当暴露于 55°C 约 30 小时没有失控反应 (runaway reaction)。

[0034] 参照图 5，提供了依照实施例 1 和实施例 5 制备的样品在 NMP 中的稳定性的比较。试验显示对于包含实施例 1 样品的反应系统立即观察到失控，而对于包含实施例 5 样品的系统没有观察到失控反应。该试验在 30°C 进行 24 小时。

[0035] 尽管这样描述了本发明的特别实施方案，但应当认识到后附权利要求定义的本发明并不限于上述说明书中提出的特别细节，因为在不脱离后面要求保护的本发明的精神或范围的情况下可以对其进行很多显而易见的改变。

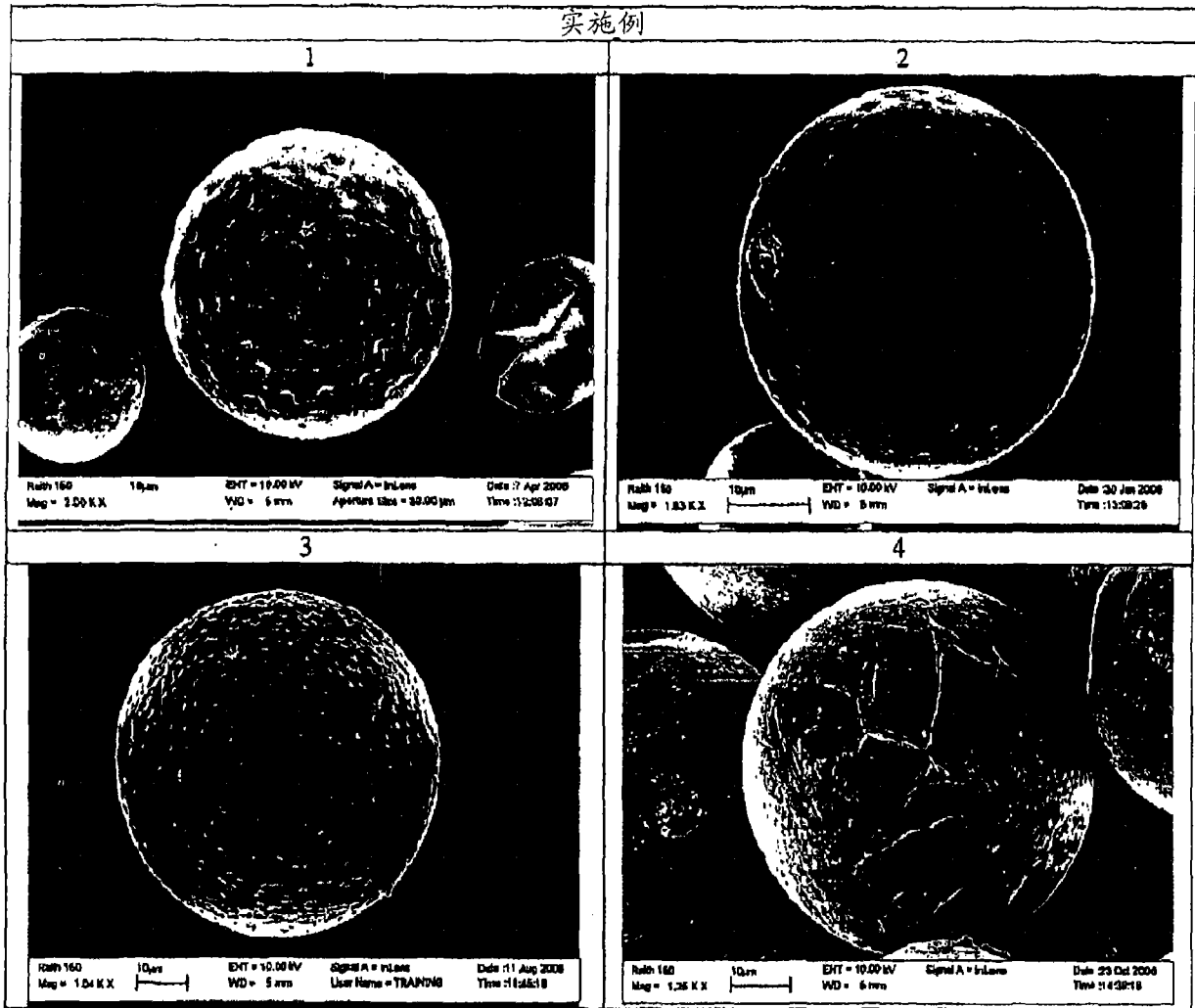


图 1

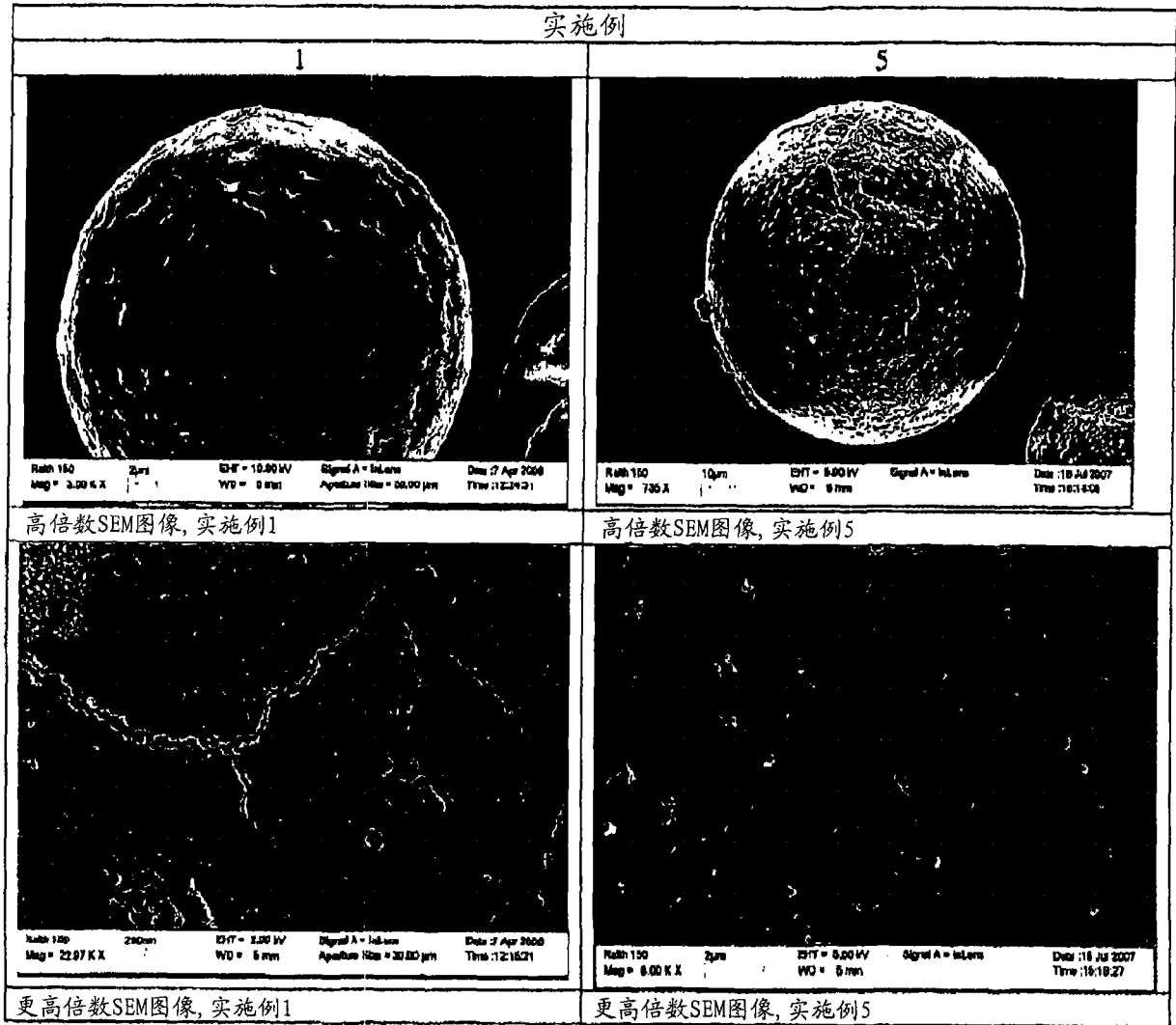


图 2

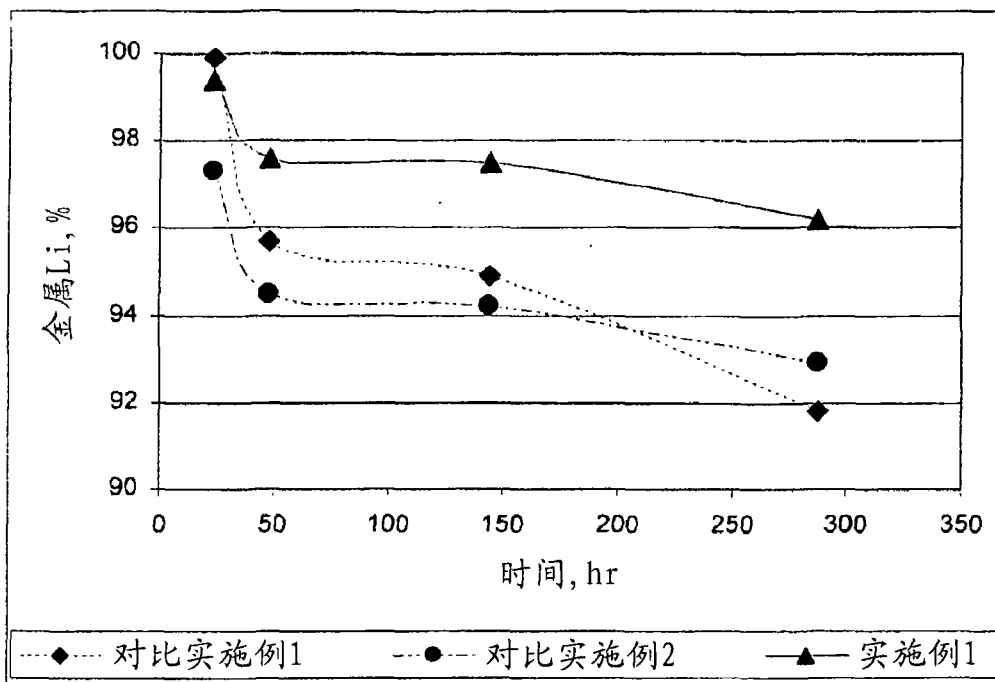


图 3

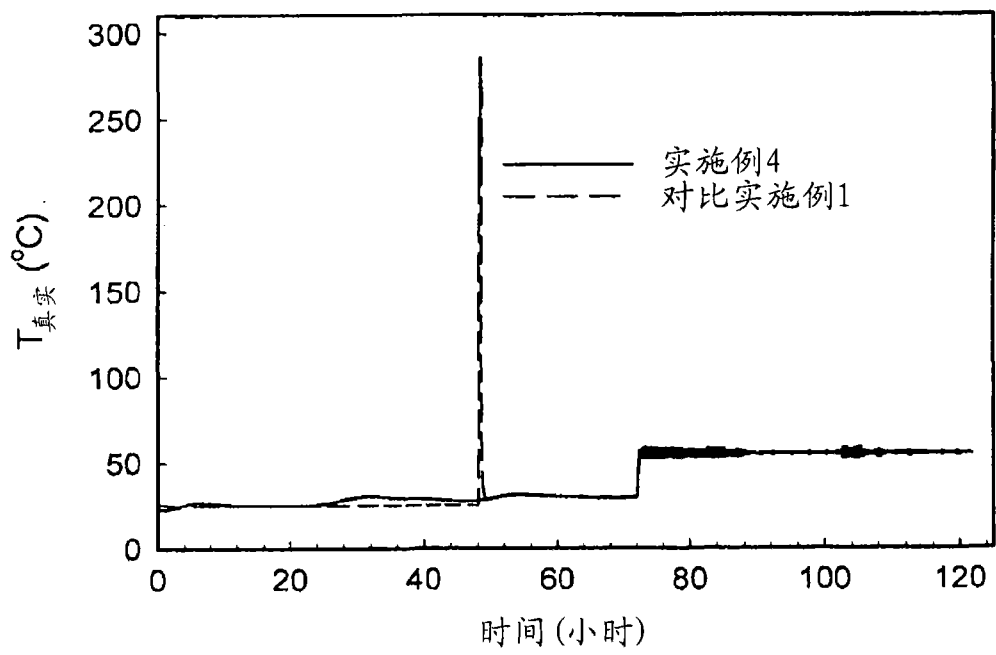


图 4

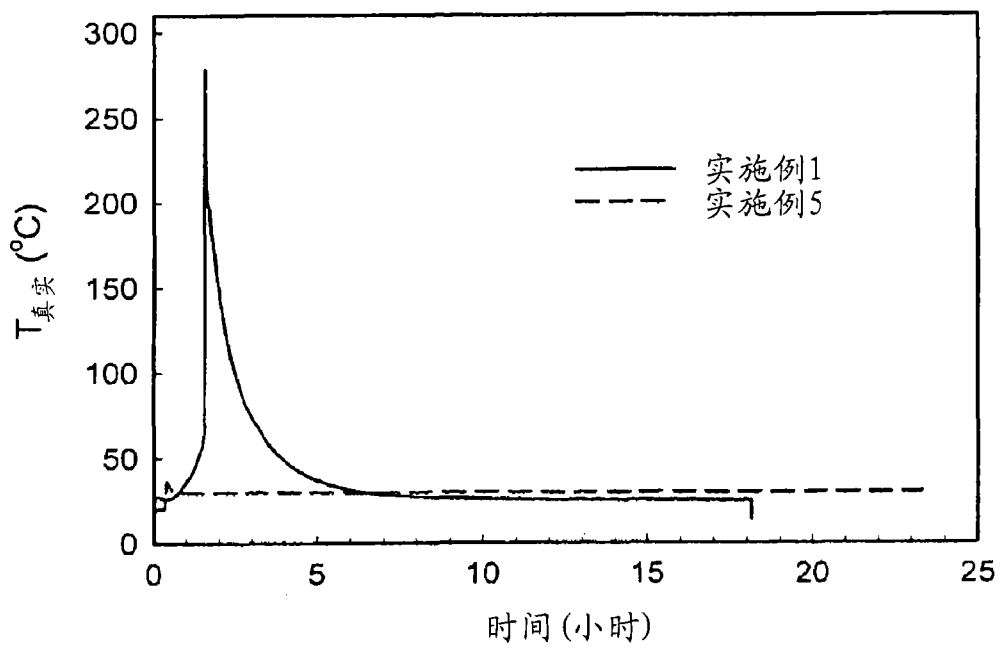


图 5