



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111801818 A

(43) 申请公布日 2020.10.20

(21) 申请号 201880080380.0

P·克里格 V·施密特

(22) 申请日 2018.12.04

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(30) 优先权数据

17206913.0 2017.12.13 EP

11247

17206915.5 2017.12.13 EP

代理人 张双双 刘金辉

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.06.12

(51) Int.CI.

H01M 4/1391 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/083496 2018.12.04

H01M 4/36 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/115291 EN 2019.06.20

H01M 4/62 (2006.01)

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

C08G 77/30 (2006.01)

(72) 发明人 M·A·门德斯阿古德洛

J·D·赫克尔 S·霍尔兹曼

C08G 77/48 (2006.01)

B·费赫特 M·科赫 L·孟泰戈

C08L 83/08 (2006.01)

H01M 4/1397 (2006.01)

C09D 183/00 (2006.01)

C09J 183/00 (2006.01)

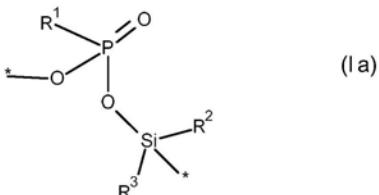
C08L 83/00 (2006.01)

C08G 77/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

制备阴极的方法以及适用于此的中间体



(57) 摘要

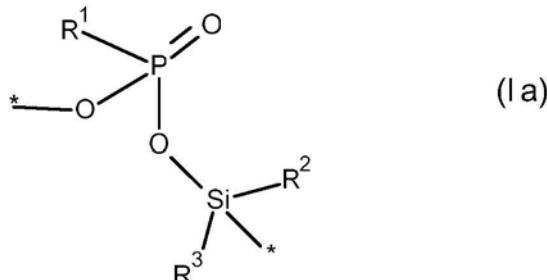
本发明涉及一种制备阴极的方法，所述方法包括以下步骤：(a) 提供选自层状锂过渡金属氧化物、锂化尖晶石、具有橄榄石结构的锂过渡金属磷酸盐和锂镍钴铝氧化物的阴极活性材料，(b) 用具有根据通式(Ia)的单元的低聚物以及任选地至少一种导电形式的碳和任选地粘合剂处理所述阴极活性材料，其中R¹相同或不同并且选自氢、C₁-C₄烷基、芳基和C₄-C₇环烷基，R²和R³在每次出现时独立地选自苯基、C₁-C₈烷基、C₄-C₇环烷基、C₁-C₈卤代烷基、OPR¹(O)-*和-(CR⁹₂)_p-Si(R²)₂-*，其中一个或多个非邻位CR⁹₂基团可以被^A氧替换，R⁹在每次出现时独立地选自H和C₁-C₄烷基，并且p为0-6的变量，并且其中总体多数的R²和R³选自C₁-C₈烷基，(c) 将所述经处理的阴极活性材料的浆料施加于集流器，和(d) 至少部分移除步骤(c)中使用的溶剂。

CN 111801818 A

1. 一种制备阴极的方法,包括以下步骤:

(a) 提供选自层状锂过渡金属氧化物、锂化尖晶石、具有橄榄石结构的锂过渡金属磷酸盐和锂镍钴铝氧化物的阴极活性材料,

(b) 用具有根据通式(Ia)的单元的低聚物以及任选地至少一种导电形式的碳和任选地粘合剂处理所述阴极活性材料,



其中

R¹相同或不同并且选自氢、C₁-C₄烷基、芳基和C₄-C₇环烷基,

R²和R³在每次出现时独立地选自苯基、C₁-C₈烷基、C₄-C₇环烷基、C₁-C₈卤代烷基、OPR¹(0)-*和-(CR⁹)_p-Si(R²)₂*,其中一个或多个非邻位CR⁹₂基团可以被氧替换,R⁹在每次出现时独立地选自H和C₁-C₄烷基,并且p为0-6的变量,

并且其中总体多数的R²和R³选自C₁-C₈烷基,

(c) 将所述经处理的阴极活性材料的浆料施加于集流器,和

(d) 至少部分移除溶剂。

2. 根据权利要求1的方法,其中在步骤(b)中,使用平均每分子具有至少两个P原子的低聚物。

3. 根据权利要求1或2的方法,其中R¹选自氢和甲基,并且所有R²和R³均为甲基。

4. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中步骤(b)在5-200℃的温度下进行。

5. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中所述低聚物被O-R⁴基团封端,其中R⁴选自C₁-C₄烷基。

6. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中步骤(c)用刮板或挤出机进行。

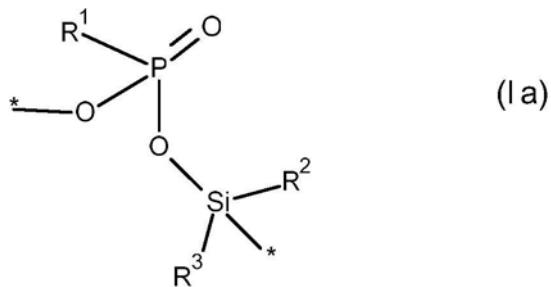
7. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中步骤(b)在非质子溶剂中进行,所述非质子溶剂选自在常压下的沸点为25-250℃的非质子溶剂。

8. 根据前述权利要求中任一项的方法,其包括在非质子溶剂存在下但在无所述阴极活性材料存在下将具有根据通式(Ia)的单元的低聚物与导电形式的碳和任选地粘合剂混合的额外步骤,其中所述额外混合步骤在步骤(b)之前进行。

9. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中所述阴极活性材料选自层状锂过渡金属氧化物和锂镍钴铝氧化物。

10. 选自层状锂过渡金属氧化物、锂化尖晶石、具有橄榄石结构的锂过渡金属磷酸盐和锂镍钴铝氧化物的阴极活性材料,其中所述阴极活性材料具有整个阴极活性材料的0.1-4重量%的涂层,其中该涂层包含重量范围为1.1:1-1.8:1的P和Si。

11. 根据权利要求10的阴极活性材料,其中该涂层具有根据通式(Ia)的单元:



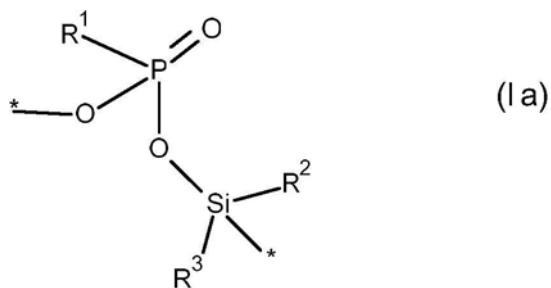
其中

R¹相同或不同并且选自氢、C₁—C₄烷基、芳基和C₄—C₇环烷基，

R²和R³在每次出现时独立地选自苯基、C₁—C₈烷基、C₄—C₇环烷基、C₄—C₇环烷基、C₁—C₈卤代烷基、OPR¹(O)-*和-(CR⁹)_p-Si(R²)₂-*，其中一个或多个非邻位CR⁹₂基团可以被氧替换，R⁹在每次出现时独立地选自H和C₁—C₄烷基，并且p为0—6的变量，

并且其中总体多数的R²和R³选自C₁—C₈烷基。

12. 具有根据式(Ia)的单元的低聚物：



其中

R¹相同或不同并且选自氢、C₁—C₄烷基、芳基和C₄—C₇环烷基，

R²和R³在每次出现时独立地选自苯基、C₁—C₈烷基、C₄—C₇环烷基、C₄—C₇环烷基、C₁—C₈卤代烷基、OPR¹(O)-*和-(CR⁹)_p-Si(R²)₂-*，其中一个或多个非邻位CR⁹₂基团可以被氧替换，R⁹在每次出现时独立地选自H和C₁—C₄烷基，并且p为0—6的变量，

并且其中总体多数的R²和R³选自C₁—C₈烷基，

其中每分子根据式(Ia)的单元的平均数为至少3个。

13. 根据权利要求12的低聚物，其中所述低聚物的总氯含量为1—100ppm。

14. 根据权利要求12或13的低聚物，其中所述低聚物的动态粘度在20℃下测得为10mPa·s至10,000mPa·s。

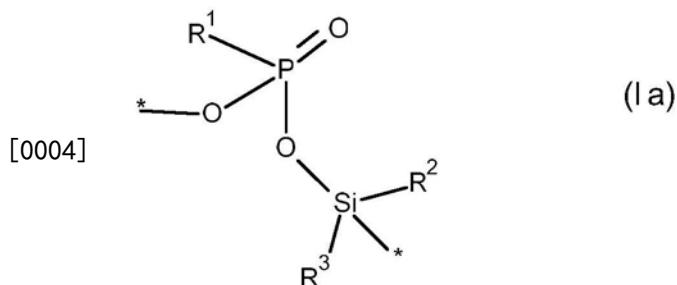
15. 根据权利要求12—14中任一项的低聚物，其中R¹选自氢和甲基，并且所有R²和R³均为甲基。

制备阴极的方法以及适用于此的中间体

[0001] 本发明涉及一种制备阴极的方法，所述方法包括以下步骤：

[0002] (a) 提供选自层状锂过渡金属氧化物、锂化尖晶石、具有橄榄石结构的锂过渡金属磷酸盐和锂镍钴铝氧化物的阴极活性材料，

[0003] (b) 用具有根据通式(Ia)的单元的低聚物以及任选地至少一种导电形式的碳和任选地粘合剂处理所述阴极活性材料，



[0005] 其中

[0006] R¹相同或不同并且选自氢、C₁-C₄烷基、芳基和C₄-C₇环烷基，

[0007] R²和R³在每次出现时独立地选自苯基、C₁-C₈烷基、C₄-C₇环烷基、C₁-C₈卤代烷基、OPR¹(0)-*和-(CR⁹)_p-Si(R²)₂-*，其中一个或多个非邻位CR⁹₂基团可以被氧替换，R⁹在每次出现时独立地选自H和C₁-C₄烷基，并且p为0-6的变量，

[0008] 并且其中总体多数的R²和R³选自C₁-C₈烷基，

[0009] (c) 将所述经处理的阴极活性材料的浆料施加于集流器，和

[0010] (d) 至少部分移除步骤(c)中使用的溶剂。

[0011] 储存电能是兴趣渐增的主题。电能的有效存储将允许在有利时产生电能并在需要时使用。二次电化学电池由于其再充电性而非常适合于此目的。由于锂的小原子量和大电离能而提供高能量密度，因此对于能量存储，二次锂电池组特别令人感兴趣，并且它们已广泛用作许多便携式电子设备如手机、笔记本电脑、微型相机等的电源。

[0012] 尽管这些年来已经进行了大量研究工作，但锂离子电池组仍然存在一些缺点。其中电池电阻增加是一个问题，其可能导致容量降低（“容量衰减”）。特别是在第一循环过程中，可能会产生需要移除的气体。该类气体可能源于各种来源和原因。一个原因为电解质分解。

[0013] 已经基于各种理论尝试了多种方法，例如使阴极活性材料上的反应性基团失活。在US2009/0286157中公开了一种表面处理方法，其中作者描述了用选自某些卤代硅烷的有机金属化合物对阴极活性材料进行表面处理。然而，如果卤化物容易发生氧化或还原反应，则其作为离去基团起作用可能会导致问题。

[0014] K.Kellner等，Monatshefte Chemie 1990,121,第1031-1038页已经描述了0,0'-二烷基膦酸和卤代硅烷的聚合反应产物并建议作为杀真菌剂和杀细菌剂。K.Troev等，Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements 1992,68,第107-114页已经描述了进一步合成具有膦酸酯和磷酸酯端基的含磷和硅的单体和低聚物并建议用作生物活性物质。

[0015] 在US 2012/0068128中也描述了用磷和硫化合物对阴极活性材料进行表面处理。

[0016] 因此,本发明的目的为提供一种改善锂离子电池组的循环行为,特别是减少容量衰减和气体逸出而不会形成引起危害问题的副产物的方法。

[0017] 相应地,已经发现开头所定义的方法,下文中也将其定义为本发明方法或根据本发明的方法。

[0018] 本发明方法包括以下步骤,下文中也将其称为步骤(a)、步骤(b)、步骤(c)等。所述步骤将在下面更详细地描述。

[0019] 在步骤(a)中,提供阴极活性材料,其中所述阴极活性材料选自层状锂过渡金属氧化物、锂化尖晶石、具有橄榄石结构的锂过渡金属磷酸盐和锂镍钴铝氧化物。

[0020] 层状锂过渡金属氧化物的实例为LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂和具有层状结构的混合过渡金属氧化物,通常具有通式Li_(1+z)[Ni_aC_bM_c]_(1-z)O_{2+e},其中z为0-0.3;a,b和c可相同或不同并且独立地为0-0.95,其中a+b+c=1;且-0.1≤e≤0.1。层状锂过渡金属氧化物可为非掺杂的或掺杂的,例如掺杂有Ti、Al、Mg、Ca或Ba。

[0021] 锂化过渡金属磷酸盐的实例为LiMnPO₄、LiNiPO₄、LiFePO₄和LiCoPO₄以及含有Fe和Co或Fe和Mn或Fe和Ni的组合而非Fe的混合锂过渡金属磷酸盐。锂化过渡金属磷酸盐可含有少量,例如0.01-5摩尔%锂磷酸盐。锂磷酸盐的实例为Li₃PO₄和Li₄P₂O₇。

[0022] 在一个优选实施方案中,将锂化过渡金属磷酸盐与导电形式的碳一起提供,例如涂覆有导电形式的碳。在该类实施方案中,锂化过渡金属磷酸盐与碳的比例通常为100:1-100:10,优选100:1.5-100:6。在本发明的上下文中,术语“导电形式”和“导电多晶型物”可互换使用。

[0023] 锂化过渡金属磷酸盐通常具有橄榄石结构。

[0024] 含锰的实例为尖晶石如LiMn₂O₄和通式Li_{1+t}M_{2-t}O_{4-d}的尖晶石,其中d为0-0.4,t为0-0.4,M为Mn以及至少一种选自由Fe、Co、Ni、Cr、V、Mg、Ca、Al、B、Zn、Cu、Nb、Ti、Zr、La、Ce、Y或上述任意两种或更多种的混合物组成的组的其他金属。例如,M为Mn_zM_(2-z),并且z为0.25-1.95,优选0.5-1.75,更优选1.25-1.75。

[0025] 特别优选的尖晶石包括Li_{1+t}Mn₍₁₋₁₇₅₎Ni_(1-0.25)O₄。

[0026] 锂镍钴铝氧化物的实例,优选它们具有通式Li_(1+g)[Ni_hCo_iAl_j]_(1-g)O_{2+g}、h、i和j的典型值为:g=0-0.1,h=0.8-0.85,i=0.15-0.20,j=0.01-0.05。

[0027] 优选的阴极活性材料为层状锂过渡金属氧化物和锂镍钴铝氧化物。层状锂过渡金属氧化物的特别优选的实例为Li_(1+z)[Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}]_(1-z)O₂、Li_(1+z)[Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}]_(1-z)O₂、Li_(1+z)[Ni_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}]_(1-z)O₂、Li_(1+z)[Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}]_(1-z)O₂、Li_(1+z)[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]_(1-z)O₂、Li_(1+z)[Ni_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1}]_(1-z)O₂和Li_(1+z)[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]_(1-z)O₂,其中z在每种情况下选自0.1-0.25。

[0028] 阴极活性材料可以呈颗粒形式。就阴极活性材料而言,术语“颗粒”应是指所述材料以具有不超过32μm的最大粒径的颗粒形式提供。所述最大粒径可通过例如筛分测定。

[0029] 在本发明的一个实施方案中,步骤(a)中提供的阴极活性材料包含球形颗粒。球形颗粒为具有球形形状的颗粒。球形颗粒不仅应包括精确球形的那些,还应包括至少90%(数均值)的代表性样品的最大和最小直径相差不超过10%的那些颗粒。

[0030] 在本发明的一个实施方案中,步骤(a)中提供的阴极活性材料包含作为初级颗粒

的附聚物的次级颗粒。优选地，步骤(a)中提供的阴极活性材料包含作为初级颗粒的附聚物的球形次级颗粒。甚至更优选地，步骤(a)中提供的阴极活性材料包含球形次级颗粒，其为球形初级颗粒的附聚物，或片。

[0031] 在本发明的一个实施方案中，步骤(a)中提供的阴极活性材料的次级颗粒的平均粒径(D50)为6–12μm，优选7–10μm。在本发明的上下文中，平均粒径(D50)是指基于体积的粒径的中值，如可以通过例如光散射所测定的。

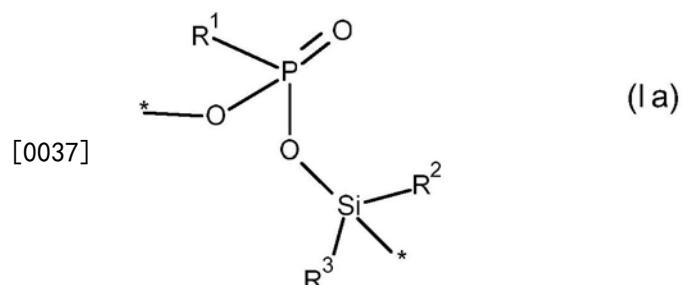
[0032] 在本发明的一个实施方案中，步骤(a)中提供的阴极活性材料的初级颗粒的平均直径为1–2000nm，优选10–1000nm，特别优选50–500nm。平均初级颗粒直径可以例如通过SEM或TEM测定。SEM为扫描电子显微镜的缩写，TEM为透射电子显微镜的缩写。

[0033] 在本发明的一个优选实施方案中，在步骤(a)中，可以提供两种或更多种不同阴极活性材料的混合物，例如两种具有不同过渡金属组成的层状锂化过渡金属氧化物，或层状锂过渡金属氧化物和锂镍钴铝氧化物，或两种具有不同组成的锂镍钴铝氧化物，或层状锂化过渡金属氧化物和锂化尖晶石。但优选仅提供一种阴极活性材料。

[0034] 在步骤(b)中，用至少一种具有根据式(Ia)的单元的低聚物处理在步骤(a)中提供的阴极活性材料。

[0035] 在本发明的一个实施方案中，具有根据通式(Ia)的单元的低聚物的量相对于阴极活性材料的总量为0.05–10重量%，优选0.1–5重量%。

[0036] 下文中还将具有根据通式(Ia)的单元的低聚物称为低聚物(I)。将更详细地描述低聚物(I)。低聚物(I)具有根据式(Ia)的单元：



[0038] 其中

[0039] R¹相同或不同并且选自氢、C₁–C₄烷基、芳基和C₄–C₇环烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基，优选的C₁–C₄烷基为甲基。

[0040] 优选地，低聚物(I)中的所有R¹相同并且选自氢和甲基。甚至更优选地，所有R¹为氢。

[0041] R²和R³在每次出现时独立地选自苯基、C₁–C₈烷基、C₄–C₇环烷基、C₁–C₈卤代烷基、OPR¹(0)–*和-(CR⁹)_p-Si(R²)₂–*，其中一个或多个非邻位CR⁹基团可以被氧替换，R⁹在每次出现时独立地选自H和C₁–C₄烷基，并且p为0–6的变量。

[0042] 其中一个或多个非邻位CR⁹基团可以被氧替换且p为0–6的变量的式-(CR⁹)_p-Si(R²)₂–*的基团的实例为-Si(CH₃)₂–、-CH₂-Si(CH₃)₂–、-O-CH₂-CH₂-O-Si(CH₃)₂–、-CH₂-CH₂-Si(CH₃)₂–和-C(CH₃)₂-Si(CH₃)₂–。

[0043] 苯基可以未取代或被一个或多个C₁–C₄烷基取代，实例为对甲基苯基、2,4–二甲基苯基、2,6–二甲基苯基。

[0044] C₁–C₈烷基和C₄–C₇环烷基的实例为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正

己基、正庚基、正辛基、异辛基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基，优选正构C₁-C₄烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基，优选的C₁-C₄烷基为甲基。

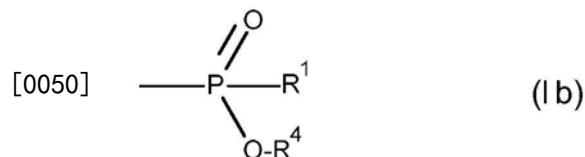
[0045] C₁-C₈卤代烷基的实例具有至少一个卤素原子，优选氟或氯。C₁-C₈卤代烷基可以被全卤代、单卤代或部分卤代。具体实例为氯甲基、二氯甲基、三氟甲基、 ω -氯乙基、全氟正丁基、 ω -氯正丁基和-(CH₂)₂-(CF₂)₅-CF₃。

[0046] 低聚物(I)因此优选具有顺序-O-P-O-Si-O-P-O。因此，它们不具有顺序-O-P-O-P或O-P-Si-O。

[0047] 在低聚物(I)中，总体多数的R²和R³选自C₁-C₈烷基，例如整个低聚物(I)每分子仅具有一个C₁-C₈烷基以外的基团R²或R³。

[0048] 在式(Ia)等单元中，星号*为至少一个多个式(Ia)单元或端基R⁴或支链的占位符，参见下文。

[0049] 在本发明的一个实施方案中，低聚物(I)被O-R⁴基团封端，其中R⁴选自C₁-C₄烷基，优选的R⁴为甲基。优选地，封端在磷上，例如通过根据下式的基团进行：

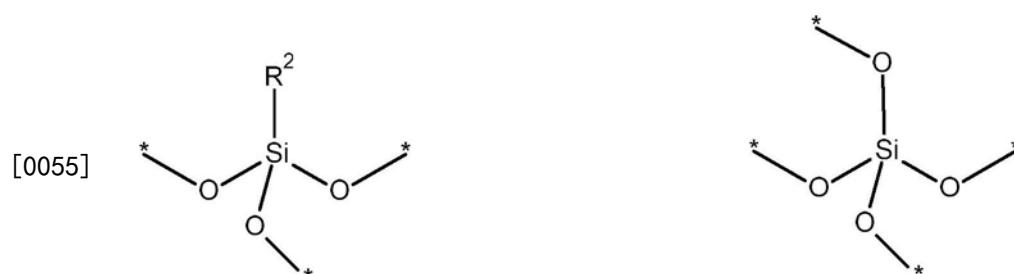


[0051] 其中R⁴为C₁-C₄烷基，特别是甲基或乙基。R¹如上所定义。

[0052] 在本发明的一个实施方案中，低聚物(I)每分子具有至少一个Si原子和至少两个P原子。

[0053] 在本发明的一个优选实施方案中，低聚物(I)每分子具有2-100个，优选3-20个根据通式(Ia)的单元。该类数值应理解为数均值。该类数均值可以例如通过¹H-NMR光谱测定。

[0054] 在本发明的一个实施方案中，本发明低聚物每分子可具有一个或多个支链，优选在硅上，例如：



[0056] 低聚物(I)的合成在下面进一步更详细地描述。

[0057] 根据步骤(b)的处理可以通过将步骤(a)中提供的阴极活性材料与低聚物(I)一起在溶剂中浆化来进行。所述溶剂可以为两种或更多种溶剂的混合物。然而，在优选实施方案中，在步骤(b)中，仅使用一种溶剂。适用于步骤(b)的溶剂为非质子的。在本发明的上下文中，“非质子”是指溶剂不具有可在25℃下用1M NaOH水溶液移除的质子。

[0058] 适用于步骤(b)的溶剂为例如脂族或芳族烃、有机碳酸酯以及醚、缩醛、缩酮和非质子酰胺和酮。实例包括：正庚烷、正癸烷、十氢化萘、环己烷、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、乙醚、二异

丙基醚、二正丁基醚、甲基叔丁基醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,1-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1,1-二乙氧基乙烷、四氢呋喃(THF)、1,4-二恶烷、1,3-二氧戊环、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、丙酮、甲基乙基酮、DMSO(二甲亚砜)和环己酮。

[0059] 在本发明的一个优选实施方案中，步骤(b)中使用的溶剂选自在常压下沸点为105-250°C的非质子溶剂。合适溶剂的实例为N,N-二甲基甲酰胺(“DMF”)、N,N-二甲基乙酰胺(“DMA”)、N-C₁-C₈-2-烷基吡咯烷酮，例如N-甲基-2-吡咯烷酮(“NMP”)、N-乙基-2-吡咯烷酮(“NEP”)、N-正丁基-2-吡咯烷酮，和N-C₅-C₈-2-环烷基吡咯烷酮，例如N-环己基-2-吡咯烷酮。优选的实例为DMF、NMP和NEP。

[0060] 在本发明的一个优选实施方案中，步骤(b)中使用的溶剂具有低水含量，例如小于1重量%，优选3-100重量ppm，甚至更优选5-50重量ppm。

[0061] 溶剂与总固体的重量比可以为10:1-1:5，优选5:1-1:4。该含量中的固体为阴极活性材料和低聚物(I)，以及导电多晶型物形式的碳和粘合剂(如果适用)。

[0062] 在步骤(b)的一个实施方案中，可以将步骤(a)中提供的阴极活性材料与导电形式的碳一起浆化。导电形式的碳可以选自石墨、炭黑、乙炔黑、碳纳米管、烟灰、石墨烯或至少两种上述物质的混合物。

[0063] 在步骤(b)中，可以通过将步骤(a)中提供的阴极活性材料与一种或多种粘合剂，例如一种或多种有机聚合物如聚乙烯、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚异戊二烯和选自乙烯、丙烯、苯乙烯、(甲基)丙烯腈和1,3-丁二烯的至少两种共聚单体的共聚物，尤其是苯乙烯-丁二烯共聚物，以及卤化(共)聚合物如聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物、四氟乙烯和1,1-二氟乙烯的共聚物以及聚丙烯腈一起浆化。

[0064] 步骤(b)中的浆化通过混合进行。可以在数个选项中选择各种成分的加入顺序。但优选在引入一种或多种固体之前首先将低聚物(I)与溶剂混合(视情况而定)。

[0065] 在本发明的一个实施方案中，在容器中装入低聚物(I)和溶剂的混合物，或将低聚物(I)溶解在溶剂中。然后，加入阴极活性材料、导电多晶型物形式的碳和粘合剂(如果适用)，优选在搅拌或振摇下。所述容器可以为搅拌釜反应器或混合鼓。在其中选择混合鼓的实施方案中，所述混合可以通过旋转混合鼓来进行。

[0066] 在本发明的另一实施方案中，在容器中装入阴极活性材料、导电多晶型物形式的碳和粘合剂(如果适用)。然后，优选在搅拌或旋转下，加入低聚物(I)在溶剂中的溶液。

[0067] 混合可以在一个或多个容器中进行，例如在两个或更多个搅拌釜反应器的级联中或在搅拌容器和挤出机的顺序中进行。在其中浆料的固体含量为80%或更高的实施方案中，挤出机为优选的容器。在浆料的固体含量为70%或更低的实施方案中，优选搅拌釜反应器。

[0068] 在本发明的一个实施方案中，额外步骤为在非质子溶剂存在下但在无阴极活性材料存在下将具有根据通式(Ia)的单元的低聚物与导电形式的碳和任选地粘合剂混合。所述额外混合步骤在步骤(b)之前进行。

[0069] 在本发明的一个实施方案中，与导电形式的碳同时制备阴极活性材料或在导电形式的碳存在下制备阴极活性材料。在其中阴极活性材料选自锂化过渡金属磷酸盐如

LiFePO₄或LiCoPO₄或LiMnPO₄的实施方案中,该实施方案为优选的。在该类实施方案中,在本发明的一个实施方案中,步骤(b)通过将该阴极活性材料与碳一起与溶剂和低聚物(I)以及任选地粘合剂以及任选地与更多导电形式的碳混合而进行。

[0070] 根据步骤(b)的浆化可以在10–100°C,优选20–60°C的温度下进行。

[0071] 步骤(b)的持续时间可以为1分钟至10小时,优选2分钟至2小时,更优选5分钟至1小时。优选将各种成分浆化,直至获得无团块的浆料。

[0072] 在本发明的一个实施方案中,步骤(b)的持续时间为30秒至24小时,优选5分钟至12小时,甚至更优选30分钟至5小时。

[0073] 在本发明的一个实施方案中,步骤(b)在惰性气体如氮气或稀有气体如氩气下进行。在其他实施方案中,步骤(b)在氧含量为1–18体积%的富含氮的空气中进行。

[0074] 在本发明的一个实施方案中,步骤(b)在5–200°C,优选10–100°C,甚至更优选15–60°C的温度下进行。如果需要,加热可以通过间接加热进行。在甚至更多的实施方案中,在混合过程中发生传热,并且必须进行冷却。步骤(b)优选在密闭容器中进行以防止溶剂蒸发。在其他实施方案中,回流冷凝器与混合装置连接。

[0075] 通过浆化并在浆化过程中,使低聚物(I)与阴极活性材料相互作用。不希望受到任何理论的束缚,据信相应低聚物(I)与阴极活性材料的游离羟基反应且由此防止电解质随后在电化学电池中的反应。

[0076] 在步骤(b)的其他实施方案中,所述处理在无溶剂下进行。实例为干混和流化床处理。

[0077] 流化床处理可以通过用进气料流使阴极活性材料的颗粒流化并由此形成流化床,并将低聚物(I)的溶液或浆料喷雾于该流化床之中或之上而进行。

[0078] 上文中描述了溶剂和低聚物(I)在该溶剂中的可能浓度。

[0079] 喷雾通过一个或多个喷嘴进行。合适喷嘴为例如高压转鼓式雾化器、旋转雾化器、三流体喷嘴、单流体喷嘴和双流体喷嘴,其中优选单流体喷嘴和双流体喷嘴。在使用双流体喷嘴的实施方案中,分别地,第一流体为低聚物(I)的浆料或溶液,第二流体为压缩气体,也称为进气料流,例如压力为1.1–7巴。进气料流的温度可为至少25°C至250°C,优选40–180°C,甚至更优选50–120°C。

[0080] 进体速度可为10–150m/s,并且可以适合于待涂覆的阴极活性材料的平均直径。

[0081] 干混可以在无溶剂或非常少量下进行,例如用10–100体积%的溶剂稀释的低聚物(I)。然后将所需量的未稀释或稀释的低聚物加入相应阴极活性材料中并将二者混合。

[0082] 混合可以在搅拌容器中,犁铧式混合器(ploughshare mixer)、桨式混合器和铲式混合器中进行。优选犁铧式混合器。优选的犁铧式混合器水平安装,术语水平是指混合元件围绕其旋转的轴。优选地,本发明方法在铲式混合工具中、在桨叶混合工具中、在Becker叶片混合工具中,并且最优选在犁铧式混合器中进行(根据翻浆和回旋原理)。

[0083] 在本发明的一个优选实施方案中,本发明方法在自由下落混合器(free fall mixer)中进行。自由下落混合器利用重力实现混合。在一个优选实施方案中,本发明方法的步骤(b)在绕其水平轴旋转的鼓形或管状容器中进行。在一个更优选的实施方案中,本发明方法的步骤(b)在具有挡板的旋转容器中进行。

[0084] 通过进行步骤(b),得到经处理的阴极活性材料。

[0085] 适用于流化床处理和干混(如果适用)的溶剂的实例为非质子有机溶剂。实例为脂族或芳族烃、有机碳酸酯以及醚、缩醛、缩酮和非质子酰胺和酮。

[0086] 具体实例包括:正庚烷、正癸烷、十氢化萘、环己烷、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、乙醚、二异丙基醚、二正丁基醚、甲基叔丁基醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,1-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1,1-二乙氧基乙烷、四氢呋喃(THF)、1,4-二恶烷、1,3-二氧戊环、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N-乙基吡咯烷酮(NEP)、丙酮、甲基乙基酮、二甲亚砜(DMSO)和环己酮。

[0087] 步骤(c)和(d)可以以任何顺序进行。

[0088] 在步骤(c)期间,将经处理的阴极活性材料的浆料施加于集电器上。集电器优选选自膜,例如金属箔或聚合物膜。所述聚合物膜可用作转移介质。优选的金属箔为镍箔、钛箔和不锈钢箔,甚至更优选铝膜。优选的聚合物膜为聚酯膜,例如可以未经处理或经聚硅氧烷处理的聚对苯二甲酸丁二醇酯膜。

[0089] 适用于步骤(c)的溶剂的实例为N,N-二甲基甲酰胺("DMF"),N,N-二甲基乙酰胺("DMA"),N-C₁-C₈-2-烷基吡咯烷酮,例如N-甲基-2-吡咯烷酮("NMP")、N-乙基-2-吡咯烷酮("NEP")、N-正丁基-2-吡咯烷酮,和N-C₅-C₈-2-环烷基吡咯烷酮,例如N-环己基-2-吡咯烷酮。优选的实例为DMF、NMP和NEP。

[0090] 在本发明的一个实施方案中,集电器选自平均厚度为5-50μm,优选10-35μm的金属箔。甚至更优选平均厚度为5-50μm,优选10-35μm的铝箔。

[0091] 在本发明的一个实施方案中,集电器选自平均厚度为8-50μm,优选12-35μm的聚合物膜。甚至更优选平均厚度为8-50μm,优选12-35μm的聚对苯二甲酸丁二醇酯膜。该类聚合物膜可以用作前体,并且在施加浆料和干燥后,通过转移涂层或转移层压将阴极材料施加于金属箔上。

[0092] 在本发明的一个实施方案中,通过将集电器涂覆、喷涂或浸入浆料中而将浆料施加于集电器上。优选的装置为刮板或挤出机。在其中浆料的固体含量为75%或更高的实施方案中,挤出机为优先用于将所述浆料施加于相应集电器的装置。

[0093] 在本发明的一个实施方案中,步骤(b)的浆化和根据步骤(c)将所述浆料施加于相应集电器上借助相同的挤出机进行,其中混合在挤出机的第一部分中进行且施加用喷嘴进行。

[0094] 在本发明方法的步骤(d)中,将用于浆化的溶剂至少部分移除。

[0095] 所述溶剂的移除可以通过例如过滤、萃取洗涤、蒸馏移除溶剂、干燥和蒸发来进行。在一个优选实施方案中,通过蒸发移除所有或几乎所有溶剂,例如99重量%或更多。

[0096] 在蒸馏移除溶剂("蒸发")的实施方案中,步骤(d)可以在50-200°C的温度下进行。在过滤或萃取洗涤的实施方案中,步骤(d)可以在0-100°C的温度下进行。

[0097] 在其中步骤(d)作为溶剂的蒸馏移除或蒸发进行的实施方案中,可以施加1-500毫巴的压力。在过滤或萃取洗涤的实施方案中,步骤(d)也可以在环境压力下进行。

[0098] 通过本发明方法,获得了作为锂离子电池组中的阴极材料显现出优异性能的材料。特别是就电池电阻增加、降低的电池阻抗积累、导电碳的分散性、对集电器的粘附性和电容衰减以及在标准和高压操作下的稳定性而言,观测到优异的性能。

[0099] 在本发明的一个实施方案中,本发明方法可以包括一个或多个额外步骤,例如辊压,例如用压延机,或通过后处理,例如通过浸涂。

[0100] 在本发明的一个实施方案中,本发明方法的步骤(b)和(c)基本通过将阴极活性材料、导电形式的碳和粘合剂的浆料施加于集电器且然后通过用低聚物(I)处理该阴极,例如通过将该低聚物(I)本体或以溶液喷涂于该阴极上,或通过用低聚物(I)溶液浸渍该阴极而以相反顺序进行。喷涂可例如在喷涂室中进行。

[0101] 在本发明的一个实施方案中,适用于该相反过程的温度条件为环境温度至100°C。

[0102] 根据本发明方法处理的阴极材料可与任何类型的电解质和任何类型的阳极一起用于锂离子电池组。

[0103] 锂离子电池组中的阳极通常含有至少一种阳极活性材料,例如碳(石墨)、TiO₂、锂钛氧化物("LTO")、硅或锡。阳极可额外含有集电器,例如金属箔如铜箔和粘合剂。

[0104] 可用于锂离子电池组的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。

[0105] 可用于锂离子电池组的电解质的非水溶剂在室温下可以为液体或固体,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。

[0106] 合适的聚合物的实例尤其是聚亚烷基二醇,优选聚C₁-C₄亚烷基二醇,特别是聚乙二醇。聚乙二醇可包含至多20mol%的一种或多种C₁-C₄亚烷基二醇。聚亚烷基二醇优选为具有两个甲基或乙基端基的聚亚烷基二醇。

[0107] 合适聚亚烷基二醇,特别是合适聚乙二醇的分子量M_w可以为至少400g/mol。合适聚亚烷基二醇,特别是合适聚乙二醇的分子量M_w可以为至多5,000,000g/mol,优选至多2,000,000g/mol。

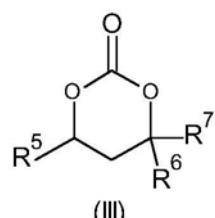
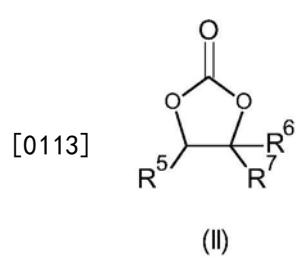
[0108] 合适非环状醚的实例为例如二异丙基醚、二正丁基醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷,其中优选1,2-二甲氧基乙烷。

[0109] 合适环状醚的实例为四氢呋喃和1,4-二噁烷。

[0110] 合适非环状缩醛的实例为例如二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、1,1-二甲氧基乙烷和1,1-二乙氧基乙烷。

[0111] 合适环状缩醛的实例为1,3-二噁烷,尤其是1,3-二氧戊环。

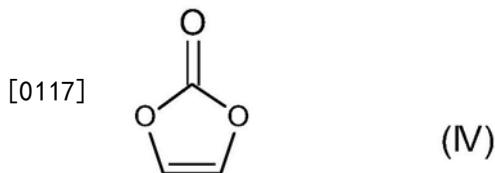
[0112] 合适非环状有机碳酸酯的实例为碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯和碳酸二乙酯。合适环状有机碳酸酯的实例为通式(II)和(III)的化合物:



[0114] 其中R⁵、R⁶和R⁷可以相同或不同并且选自氢和C₁-C₄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R⁵和R⁶优选不都为叔丁基。在本发明的另一实施方案中,R⁵可以为氟,并且R⁶和R⁷可以相同或不同并且选自氢和C₁-C₄烷基。

[0115] 在特别优选的实施方案中,R⁵为甲基且R⁶和R⁷各自为氢,或R⁵、R⁶和R⁷各自为氢。

[0116] 另一优选的环状有机碳酸酯为式(IV)的碳酸亚乙烯酯。



[0118] 其他实例为 γ -丁内酯和氟化醚。

[0119] 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%,其可以例如通过卡尔-费歇尔滴定法测定。

[0120] 可用于锂离子电池组的电解质还包含至少一种电解质盐。合适的电解质盐尤其是锂盐。合适锂盐的实例为LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₂、LiC(C_nF_{2n+1}SO₂)₃,亚氨基锂如LiN(C_nF_{2n+1}SO₂)₂,其中n为1-20的整数。其他实例为LiN(SO₂F)₂、Li₂SiF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄和通式(C_nF_{2n+1}SO₂)_tYLi的盐,其中n定义如上且t定义如下:

[0121] 当Y选自氧和硫时,t=1,

[0122] 当Y选自氮和磷时,t=2,和

[0123] 当Y选自碳和硅时,t=3。

[0124] 优选的电解质盐选自LiC(CF₃SO₂)₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄,其中特别优选LiPF₆和LiN(CF₃SO₂)₂。

[0125] 通过实施本发明方法,获得显示出优异循环行为的阴极。特别是就电池电阻增加、降低的电池阻抗积累、导电碳的分散性、对集电器的粘附性和电容衰减以及在标准和高压操作下的稳定性而言,观测到优异的性能。

[0126] 本发明的另一方面涉及选自层状锂过渡金属氧化物、锂化尖晶石、具有橄榄石结构的锂过渡金属磷酸盐和锂镍钴铝氧化物的阴极活性材料,其中所述阴极活性材料的涂层为整个阴极活性材料的0.1-4重量%,其中该涂层包含重量范围为1.01:1-1.8:1的P和Si。该类阴极活性材料在下文中也称为本发明阴极活性材料或根据本发明的阴极活性材料。

[0127] 在本发明的一个优选实施方案中,所述涂层包含重量范围为1.1:1-1.75:1,更优选1.2-1.5的P和Si。

[0128] 上面已经说明了层状锂过渡金属氧化物、锂化尖晶石、具有橄榄石结构的锂过渡金属磷酸盐和锂镍钴铝氧化物。优选层状锂过渡金属氧化物,例如根据通式Li_(1+z)[Ni_aCobMn_c]_(1-z)O_{2+e}的层状锂过渡金属氧化物,其中z为0-0.3;a、b和c可以相同或不同并且独立地为0-0.95,其中a+b+c=1;和-0.1≤e≤0.1。层状锂过渡金属氧化物可以为非掺杂的或掺杂的,例如掺杂有Ti、Al、Mg、Ca或Ba。

[0129] 本发明阴极活性材料具有包含重量范围为1.01:1-1.8:1的P和Si的涂层。该涂层可以包含通式(Ia)的单元或低聚物(I)的分解产物。不希望受到任何理论的束缚,可据信例如在根据本发明方法的步骤(a)的处理过程中,低聚物(I)可取决于温度和其他处理条件在一定程度上分解。

[0130] 该涂层可以为完整的或不完整的、均匀的或不均匀的。在本发明的一个实施方案中,涂层为完整的。这意指基本上,例如至少95%的基础阴极活性材料的颗粒表面具有P和Si物质,特别是低聚物(I)的层,例如单分子层。

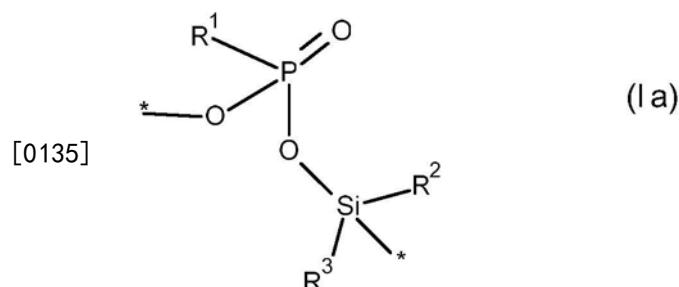
[0131] 在本发明的一个替换实施方案中,涂层为不完整的。这意指仅一部分表面显示一

些P和Si，而其他部分则没有。不希望受任何理论的束缚，据信在该类情况下，P和Si-以及尤其是低聚物(I)-仅在催化活性位点与原始阴极活性材料反应。例如，可能10至小于95%基础阴极活性材料的表面显示出一些沉积的P和Si物质，优选低聚物(I)。

[0132] 在本发明的一个实施方案中，在本发发明阴极活性材料中，P和Si的层的厚度近似相同。在其他实施方案中，P和Si的层具有各种厚度，例如2-100nm。

[0133] 在本发明方法的步骤(b)过程中，一些低聚物(I)可能会扩散至基础阴极活性材料的二次颗粒的孔中。然而，特别是聚合度为10或更高的低聚物往往不会扩散至孔中。

[0134] 在本发明的一个实施方案中，本发发明阴极活性材料的涂层具有根据通式(Ia)的单元：



[0136] 其中

[0137] R¹相同或不同并且选自氢、C₁-C₄烷基、芳基和C₄-C₇环烷基，

[0138] R²和R³在每次出现时独立地选自苯基、C₁-C₈烷基、C₄-C₇环烷基、C₁-C₈卤代烷基、OPR¹(O)-*和-(CR⁹)_p-Si(R²)₂-*，其中一个或多个非邻位CR⁹基团可以被氧替换，R⁹在每次出现时独立地选自H和C₁-C₄烷基，并且p为0-6的变量，

[0139] 并且其中总体多数的R²和R³选自C₁-C₈烷基。

[0140] 变量R¹-R³和p已在上面更详细地定义。

[0141] 在本发明的一个实施方案中，本发发明阴极活性材料额外包含导电形式的碳，例如选自石墨、炭黑、乙炔黑、碳纳米管、烟灰、石墨烯或至少两种上述物质的混合物。

[0142] 本发发明阴极活性材料可以呈颗粒形式。就本发发明阴极活性材料而言，术语“颗粒”应是指所述材料以具有不超过32μm的最大粒径的颗粒形式提供。所述最大粒径可通过例如筛分测定。

[0143] 在本发明的一个实施方案中，本发发明阴极活性材料包含球形颗粒。球形颗粒是具有球形形状的颗粒。球形颗粒不仅应包括精确球形的那些，还应包括至少90% (数均值) 的代表性样品的最大和最小直径相差不超过10% 的那些颗粒。

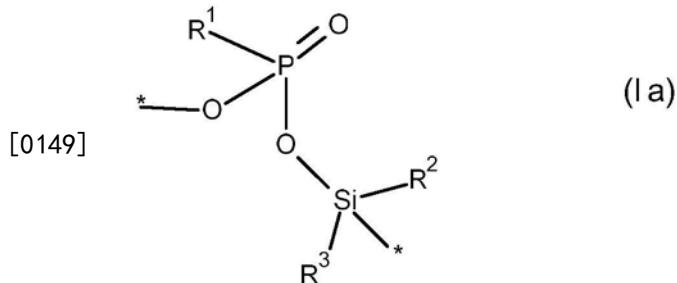
[0144] 在本发明的一个实施方案中，本发发明阴极活性材料包含作为初级颗粒的附聚物的次级颗粒。优选地，本发发明阴极活性材料包含作为初级颗粒的附聚物的球形次级颗粒。甚至更优选地，本发发明阴极活性材料包含球形次级颗粒，其为球形初级颗粒的附聚物，或片。

[0145] 在本发明的一个实施方案中，本发发明阴极活性材料的次级颗粒的平均粒径(D50)为6-12pm，优选7-10pm。在本发明的上下文中，平均粒径(D50)是指基于体积的粒径的中值，如可以通过例如光散射所测定的。

[0146] 在本发明的一个实施方案中，本发发明阴极活性材料的初级颗粒的平均直径为1-2000nm，优选10-1000nm，特别优选50-500nm。平均初级颗粒直径可以例如通过SEM或TEM测定。SEM为扫描电子显微镜的缩写，TEM为透射电子显微镜的缩写。

[0147] 包含本发明阴极活性材料的阴极在用于锂离子电池组时显现出改善循环行为,特别是降低的容量衰减和气体逸出而不会形成引起危害问题的副产物。

[0148] 本发明的另一方面涉及具有根据式(Ia)的单元的低聚物:



[0150] 其中

[0151] R¹相同或不同并且选自氢、C₁-C₄烷基、芳基和C₄-C₇环烷基,

[0152] R²和R³在每次出现时独立地选自苯基、C₁-C₈烷基、C₄-C₇环烷基、C₁-C₈卤代烷基、OPR¹(O)-* 和-(CR⁹₂)ₚ-Si(R²)₂-*，其中一个或多个非邻位CR⁹₂基团可以被氧替换,R⁹在每次出现时独立地选自H和C₁-C₄烷基，并且p为0-6的变量,

[0153] 并且其中总体多数的R²和R³选自C₁-C₈烷基,

[0154] 其中每分子根据式(Ia)的单元的平均数为至少3个。

[0155] 该低聚物在下文中也称为本发明低聚物或根据本发明的低聚物。

[0156] 在本发明的一个实施方案中,本发明低聚物被O-R⁴基团封端,其中R⁴选自C₁-C₄烷基。

[0157] 具体而言,

[0158] R¹相同或不同并且选自氢、C₁-C₄烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基,优选的C₁-C₄烷基为甲基。

[0159] 优选地,低聚物(I)中的所有R¹相同并且选自氢和甲基。甚至更优选地,所有R¹为氢。

[0160] R²和R³在每次出现时独立地选自:

[0161] 苯基,

[0162] C₁-C₈烷基,例如苯基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正己基、正庚基、正辛基、异辛基,优选正构C₁-C₄烷基、例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基,优选的C₁-C₄烷基为甲基。

[0163] C₄-C₇环烷基,环丁基、环戊基、环己基、环庚基,

[0164] C₁-C₈卤代烷基,其具有至少一个卤素原子,优选氟或氯,例如全卤代、单卤代或部分卤代的C₁-C₈卤代烷基。具体实例为氯甲基、二氯甲基、三氟甲基、ω-氯乙基、全氟正丁基、ω-氯正丁基和-(CH₂)₂-(CF₂)₅-CF₃,OPR¹(O)-*,如上所定义,和

[0165] -(CR⁹₂)ₚ-Si(R²)₂-*，其中一个或多个非邻位CR⁹₂基团可以被氧替换,R⁹在每次出现时独立地选自C₁-C₄烷基和特别地H,并且p为0-6,特别为2-4的变量。

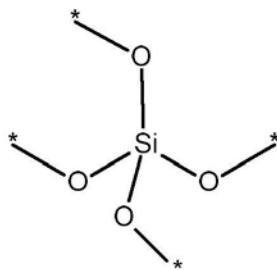
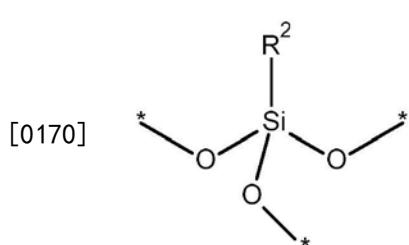
[0166] 在式-(CR⁹₂)ₚ-Si(R²)₂-*中,特别优选所有R⁹为氢。

[0167] 因此,本发明低聚物优选具有顺序-O-P-O-Si-O-P-O。因此,它们不具有顺序O-P-O-P或O-P-Si-O。

[0168] 在本发明低聚物中,总体多数的R²和R³选自C₁-C₈烷基,例如整个本发明低聚物每

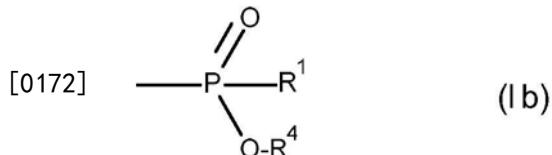
分子仅具有一个C₁-C₈烷基以外的基团R²或R³。

[0169] 在本发明的一个实施方案中,本发明低聚物每分子可具有一个或多个支链,优选在硅上,例如



。

[0171] 在本发明的一个实施方案中,本发明低聚物被O-R⁴基团封端,其中R⁴选自C₁-C₄烷基,优选的R⁴为甲基。封端可以在硅上,但优选封端在磷上,例如通过根据下式(Ib)的基团封端:



[0173] 其中R⁴为C₁-C₄烷基,尤其是甲基或乙基。R¹如上所定义。

[0174] 优选的封端为根据通式(Ib)的基团。

[0175] 在一个优选实施方案中,R¹选自氢和甲基,并且所有R²和R³均为甲基。

[0176] 优选地,本发明低聚物每分子具有2-100个,优选2-20个,甚至更优选3-8个通式(Ia)的单元。该类数值应被理解为平均值,并且是指数均值。本发明低聚物非常适合于制备本发明阴极。

[0177] 本发明低聚物可以通过使至少一种根据通式(V)的化合物与至少一种根据通式(VI)的硅化合物反应来制备:

[0178] (R⁴O)₂R¹P=O (X¹)₂SiR²R³

[0179] (V) (VI)

[0180] 其中R⁴为相同或不同的C₁-C₄烷基,尤其是甲基或乙基,并且

[0181] 其中R¹相同或不同并且选自氢和C₁-C₄烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基,优选的C₁-C₄烷基为甲基。

[0182] X¹相同或不同并且选自Cl、Br、O-COR⁸和O-R⁸,其中R⁸选自C₁-C₄烷基。优选的R⁸为甲基或乙基。甚至更优选地,所有X¹为Cl。

[0183] 在其中需要引入间隔基的实施方案中,该类间隔基可以通过加入一种或多种根据通式X¹-Si(R²)₂-(CR⁹)_p-Si(R²)₂-X¹的化合物来引入,其中p如上所定义,并且其中在(CR⁹)_p中,一个或多个非邻位CR⁹₂基团可以被氧替换。一个实例为X¹-Si(R²)₂-O-Si(R²)₂-X¹,特别是ClSi(CH₃)₂OSi(CH₃)₂Cl。

[0184] 在需要引入支化的实施方案中,可以加入其他反应物如(X¹)₃SiR²或Si(X¹)₄。

[0185] 在本发明的一个实施方案中,本发明低聚物的动态粘度为10mPa·s至10,000mPa·s,优选20mPa·s至5,000mPa·s,更优选50mPa·s至2,500mPa·s,在每种情况下

均在20°C下测定。

[0186] 在本发明的一个实施方案中,本发明低聚物的氯含量范围为1-100ppm,优选2-50ppm,作为AgCl以重量方式测定。

[0187] 本发明的另一方面涉及本发明低聚物(I)的制备,下文也称为本发明制备方法。本发明低聚物可以通过使至少一种根据通式(V)的化合物与至少一种根据通式(VI)的硅化合物反应来制备。在该反应过程中,形成本发明低聚物,并裂解出X¹-R⁴。本发明制备方法可以在加热或冷却下进行。取决于X¹-R⁴的分子式-并因此取决于沸点,调节冷却器的温度,使得一部分X¹-R⁴蒸除,并且将一部分X¹-R⁴返回至反应容器中。例如,当X¹-R⁴为CH₃C1时,将冷却器温度保持在-25°C至+25°C,优选-10°C至+15°C是有利的。当X¹-R⁴为C₂H₅C1时,将冷却器温度保持在-20°C至+30°C的范围内是有利的。

[0188] 在其中施用过量的通式(VI)化合物的实施方案中,主要获得二聚体。

[0189] 本发明低聚物的制备可以在非质子溶剂中进行。适用于制备本发明低聚物的溶剂为例如脂族或芳族烃、有机碳酸酯以及醚、缩醛、缩酮和非质子酰胺和酮。实例包括:正庚烷,正癸烷,十氢化萘,环己烷,甲苯,乙苯,邻二甲苯,间二甲苯和对二甲苯,碳酸二甲酯,碳酸二乙酯,碳酸甲乙酯,碳酸亚乙酯,碳酸亚丙酯,乙醚,二异丙基醚,二正丁基醚,甲基叔丁基醚,1,2-二甲氧基乙烷,1,1-二甲氧基乙烷,1,2-二乙氧基乙烷,1,1-二乙氧基乙烷,四氢呋喃(THF),1,4-二噁烷,1,3-二氧戊环,N,N-二甲基甲酰胺,N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮,N-乙基吡咯烷酮,丙酮,甲基乙基酮和环己酮。

[0190] 然而,在本发明的一个优选实施方案中,本发明低聚物的制备在本体中进行,因此无需溶剂。

[0191] 在本发明的一个实施方案中,本发明低聚物的制备在100毫巴至10巴的压力下进行。优选常压-1013毫巴。

[0192] 优选地,使用本发明低聚物而无需纯化步骤。

[0193] 本发明通过工作实施例进一步说明。

[0194] I. 综合

[0195] 一般说明:

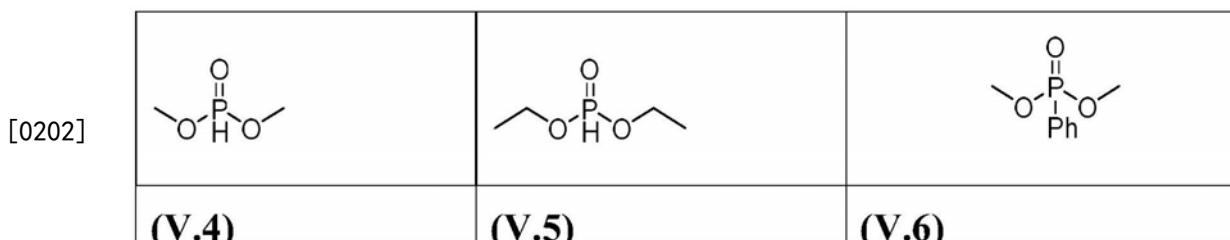
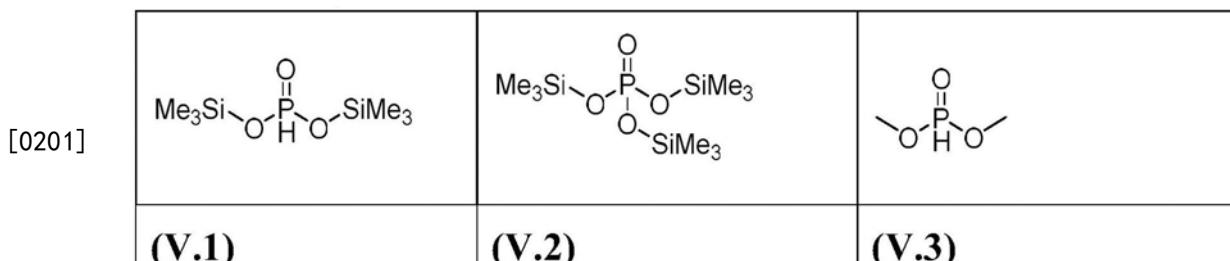
[0196] 所有化合物在制备后直接使用¹H NMR光谱和³¹P NMR光谱分析。制备样品并在惰性气氛下使用CDCl₃(7.26ppm)作为参照进行测量;当分析本发明低聚物时,使用配备有填充有C₆D₆(7.16ppm)作为参照的内管的螺帽NMR管。光谱在配备有CryoProbe Prodigy探头的Bruker Avance III上或在以¹H:500.36MHz,³¹P:202.56MHz的频率操作的Varian NMR系统400上记录。为了清晰起见,将³¹P NMR数据以与质子{¹H}解耦合的形式收集。相应地将用于³¹P NMR测量的弛豫时间D1提高至60秒以测定各P物质的量。使用MNova软件来分析光谱。

[0197] 为了计算本发明低聚物的M_n,将³¹P-NMR光谱中的封端信号(以弛豫时间D1=60s定量测量)设置为2。结果,重复单元的信号得到重复单元数n。数均分子量通过将各末端基团的分子量、n x重复单元的分子量和额外CH₃)₂SiO₂-单元的分子量相加而计算出。

[0198] 为了测量粘度,使用了Anton Paar Physica MCR 51。测量在20°C下以10-1000S¹的剪切应力曲线进行,并计算平均值。

[0199] 反应产率基于原料的量、烷基氯的释放量和所获得的低聚物的重量之差计算。

[0200] I.1 原料概述



[0203] I. 2本发明低聚物和对比化合物的合成

[0204] 对比例1: 亚磷酸二甲酯 (V.3) = 1.4mPa • s

[0205] 对比例2: 亚磷酸双(三甲基甲硅烷基)酯 (C1), 动态粘度: 2.3mPa • s

[0206] 对比例3: 磷酸三(三甲基甲硅烷基)酯 (C2), 动态粘度: 4.3mPa • s

[0207] 本发明低聚物 (1.1) : 动态粘度: 170mPa • s

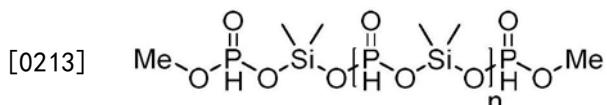
[0208] 本发明低聚物 (1.4) : 动态粘度: 12mPa • s

[0209] 表1示出了示例性本发明低聚物的概述。

[0210] 实验1-本发明低聚物 (1.1) :

[0211] 在250毫升具有回流冷凝器的三颈烧瓶中装入88.0g (1.0eq, 800mmol) 亚磷酸二甲酯 (V.3)。在室温下,加入104.8g Me_2SiCl_2 ((VI.1), 1.0eq, 800mmol), 然后在搅拌下加热至90°C并搅拌1小时,直到氯甲烷的形成停止。冷却器温度为20°C。具有所形成的无色残留物的烧瓶配有蒸馏桥并加热 (1h, 100°C, 0.2毫巴) 以得到作为无色油状物的平均分子量 M_n 为957g/mol的本发明低聚物 (1.1) (105g, 产率为95%; 氯化物含量55ppm)。

[0212] 理论上,根据如下结构,本发明低聚物 (1.1) 可分为不同单元:两个含P的末端基团 [2 $x\text{CH}_3\text{OP(0)H}$, 总计158.03g/mol], n个含Si和P的重复单元 [$n_x(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2\text{P(0)H}$ -单元, 每单元138.14g/mol] 和一个额外 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2$ -单元 (90.15g/mol)



[0214] 其中 $\text{Me} = \text{CH}_3$ 。

[0215] 为了计算数均分子量,将 ^{31}P -NMR光谱中的末端基团的信号(以弛豫时间 $D_1 = 60\text{s}$ 定量测量)设置为2(化学位移为-2.5ppm的信号)。结果,重复单元的信号得到重复单元数n(具有在-14至-17.5ppm的区域中的化学位移的信号的积分)。数均分子量通过将各末端基团的分子量、nx重复单元的分子量和额外的 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2$ -单元的分子量相加而计算出。

[0216] 动态粘度: 170mPa • s

[0217] 实验2-本发明低聚物 (I.2) :

[0218] 按照实验1中所述的条件,使 Me_2SiCl_2 (0.9eq, 765mmol, 98.7g)、 MeSiCl_3 (0.1eq, 85mmol, 12.7g) 和亚磷酸二甲酯 (1.0eq, 850mmol, 93.5g, (V.3)) 转化而得到本发明低聚物

(I.2) (95.0g,产率为87%)。 ^{31}P NMR光谱中末端和重复单元的化学位移处于与实验1相同的范围内。

[0219] 动态粘度:180mPa • s

[0220] 实验3-本发明低聚物(I.3):

[0221] 按照实验1中所述的条件,使 Me_2SiCl_2 (0.9eq,72mmol,9.47g)、 SiCl_4 (0.1eq,8mmol,1.4g)和亚磷酸二甲酯(1.0eq,80mmol,8.8g,(V.3))转化而得到本发明低聚物(I.3)。 ^{31}P NMR光谱中末端和重复单元的化学位移处于与实验1相同的范围内。

[0222] 实验4-本发明低聚物(I.4):

[0223] 按照实验1中所述的条件,使 Me_2SiCl_2 (4.0eq,320mmol,4,.30g)和亚磷酸二甲酯(1.0eq,80mmol,8.80g,(V.3))转化而得到本发明低聚物(I.4)(5.00g,产率为44%)。 ^{31}P NMR光谱中末端和重复单元的化学位移处于与实验1相同的范围内。

[0224] 动态粘度:12mPa • s

[0225] 实验5-本发明低聚物(I.5):

[0226] 按照实验1中所述的条件,使 Me_2SiCl_2 (1.0eq,70mmol,9.12g)和甲基膦酸二甲酯(1.0eq,70mmol,8.95g,(V.4))转化而得到本发明低聚物(I.5)(9.80g,产率为92%)。在 ^{31}P NMR光谱中,重复单元的化学位移在8-12ppm的范围内,末端基团的化学位移在21-23ppm。

[0227] 实验6-本发明低聚物(I.6):

[0228] 按照实验1中所述的条件,使 Me_2SiCl_2 (1.0eq,50mmol,6.45g)和亚磷酸二乙酯(1.0eq,50mmol,7.12g,(V.5))转化而得到本发明低聚物(I.6)(3.80g,产率为53%)。在 ^{31}P NMR光谱中,重复单元的化学位移在-14至-17.5ppm的范围内,末端基团的化学位移在-4.2ppm。

[0229] 实验7-本发明低聚物(I.7):

[0230] 按照实验1中所述的条件,使 Me_2SiCl_2 (1.0eq,70mmol,9.17g)和苯基膦酸二甲酯(1.0eq,70mmol,13.30g,(V.6))转化而得到本发明低聚物(I.7)(13,6g,产率为88%)。本发明低聚物(I.7)的平均分子量 M_n 为753g/mol且动态粘度为1520mPa • s。在 ^{31}P NMR光谱中,重复单元的化学位移在-0.2至-2.5ppm范围内,末端基团的化学位移在10.4ppm。

[0231] 如对实验1所述,通过 ^{31}P NMR测定 $M_n=753\text{g/mol}$,除了使用根据I.7的结构的末端基团[2 • $\text{CH}_3\text{OP}(0)\text{H}-$,总和:310.24g/mol]、n个含Si和P的重复单元[n • $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2\text{P}(0)\text{H}-$ 单元,每单元214.25g/mol]和一个额外 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2-$ 单元(90.15g/mol)的数值。

[0232] 动态粘度:1520mPa • s

[0233] 实验8-本发明低聚物(I.8):

[0234] 按照实验1中所述的条件,使 Et_2SiCl_2 (1.0eq,70mmol,7.86g)和亚磷酸二甲酯(1.0eq,70mmol,11.34g,(V.3))转化而得到本发明低聚物(I.8)(15.3g,产率为98%)。在 ^{31}P NMR光谱中,重复单元的化学位移在-14至-17.5ppm范围内,末端基团的化学位移在-4.2ppm。

[0235] 实验9

[0236] 按照实验1中所述的条件,使 $\text{C}_1\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Cl}$ (1.0eq,80mmol,6.45g)和亚磷酸二甲酯(1.0eq,80mmol,9.00g,(V.3))转化而得到本发明低聚物(I.9)(15.40g,产率为87%)。在 ^{31}P NMR光谱中,重复单元的化学位移在在-15至-17.5ppm范围内,末端基团的化学位移

在-2.7ppm。

[0237] 如实验1所述制备和分析本发明低聚物I.2-I.9,其中在表1中列出离析物、离析物比例和反应条件。表1中还显示了所得混合物的组成。

[0238] 表1:本发明低聚物

低聚物	原料的摩尔比	额外组分[eq.]	条件	末端基团: 重复单元
(I.1)	1:1 (V.3): Me ₂ SiCl ₂	-	90°C, 60 min	27:73
	(I.2) 1:0.9 (V.3): Me ₂ SiCl ₂	0.1 (MeSiCl ₃)	90°C, 60 min	36:64
(I.3) 1:0.9 (V.3): Me ₂ SiCl ₂	0.1 (SiCl ₄)	90°C, 60 min	20:80	
	(I.4) 1:4 (V.3): Me ₂ SiCl ₂	-	90°C, 60 min	88:12
	(I.5) 1:1 (V.4): Me ₂ SiCl ₂	-	90°C, 60 min	30:70
	(I.6) 1:1 (V.5): Me ₂ SiCl ₂	-	90°C, 60 min	82:18
	(I.7) 1:1 (V.6): Me ₂ SiCl ₂	-	90°C, 60 min	56:44
	(I.8) 1:1 (V.3): Et ₂ SiCl ₂	-	90°C, 60 min	91:9
	(I.9) 1:1 (V.3): ClSiMe ₂ OSiMe ₂ Cl	-	90°C, 60 min	19:81

[0241] Me:CH₃,Et:CH₂CH₃

[0242] I.3冷却温度影响的研究实验10:

[0243] 在配备有4叶片斜叶桨涡轮机、由恒温器调节的强冷器(长度40cm,10°C),用于反应以及用于废气控制的温度计的伴随加热(trace-heated)的250mL搅拌玻璃容器中,在25°C下在惰性气氛中将Me₂SiCl₂(1.0eq,1mol,131.0g)加入亚磷酸二甲酯(1.0eq,1mol,112.3g,(V.3))中。将无色清澈混合物在90分钟内逐步加热至90°C并在该温度下保持30分钟。将反应混合物冷却至RT,用蒸馏桥代替冷却器,并移除所有挥发物(90°C,1小时,0.5毫巴),以澄清油状物得到动态粘度为243mPa • s的本发明低聚物I.10(134.6g,产率为97%;氯化物含量为15ppm)。³¹P NMR分析显示末端与重复单元之比为21:79。

[0244] 实验11:

[0245] 按照实验10中所述的条件,将冷却温度设置为25°C而非10°C,以得到动态粘度为49mPa • s且基于³¹P NMR分析末端与重复单元之比为44:56的本发明低聚物I.11(126.9g,产率为91%)。

[0246] 实验12:

[0247] 按照实验13中所述的条件,将冷却温度设置为-10°C而非+10°C,以得到动态粘度为590mPa • s且基于³¹P NMR分析末端与重复单元之比为13:87的本发明低聚物I.12(135,6g,产率为95%)。

[0248] I.4制备本发发明阴极活性材料

[0249] 为了用甲硅烷基-H-膦酸酯湿涂覆阴极材料,使用用于微蒸馏的Büchi玻璃烘箱,装备有30rpm(每分钟转数)的旋转干燥烧瓶(30mL)的B-585。步骤(a.1)和(a.2):

[0250] 使用了以下原始阴极活性材料:

[0251] $0.42\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.58\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ (A.1)。总体式为 $\text{Li}_{1.21}(\text{Ni}_{0.23}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.65})_{0.79}\text{O}_{2.06}$ 。D50: 9.62 μm , 激光衍射在来自Malvern Instruments的Mastersize 3000仪器中进行。

[0252] $\text{Li}_{1.03}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{0.97}\text{O}_2$ (A.2)。D50: 10.8 μm , 激光衍射在来自Malvern Instruments的Mastersize 3000仪器中进行。

[0253] 实验I.4.1/步骤(b.1) :

[0254] 在惰性气氛下向Büchi玻璃烘箱的烧瓶中装入25g的量的(A.1)。加入本发明低聚物(I.1) (0.25g, 1重量%) 在40ml干燥二氯甲烷中的溶液, 并使其在25℃下相互作用45分钟。然后将Büchi玻璃烘箱在减压(400毫巴和30rpm)下加热至50℃, 从而在溶剂完全蒸发并在0.1毫巴下干燥1小时后, 获得细颗粒固体。获得本发明CAM.1。

[0255] 实验I.4.2/步骤(b.2) :

[0256] 重复实验I.4.1, 但使用40ml干燥THF代替二氯甲烷。获得本发明CAM.2。

[0257] 实验I.4.3/步骤(b.3) :

[0258] 重复实验I.4.1, 但使用40ml干燥乙酸乙酯代替二氯甲烷。获得本发明CAM.3。

[0259] 实验I.4.4/步骤(b.4) :

[0260] 重复实验I.4.1, 但使用40ml干燥丙酮代替二氯甲烷。获得本发明CAM.4。

[0261] 实验I.4.5/步骤(b.5) :

[0262] 重复实验I.4.4, 但使用0.125g本发明低聚物(1.2)代替(1.1)(0.5重量%)。获得本发明CAM.5。

[0263] 实验I.4.6/步骤(b.6) :

[0264] 重复实验I.4.4, 但使用0.063g本发明低聚物(1.2)代替(1.1)(0.25重量%)。获得本发明CAM.6。

[0265] 对比实验I.4.7/步骤C-(b.7) :

[0266] 重复实验I.4.4, 但不使用任何本发明低聚物。获得C-CAM.7。

[0267] 实验I.4.8/步骤(b.8) :

[0268] 在惰性气氛下向Büchi玻璃烘箱的烧瓶中装入25g的量的(A.2)。加入本发明低聚物(I.2) (0.025g, 0.1重量%) 在40ml干燥丙酮中的溶液, 并使其在25℃下相互作用45分钟。然后将Büchi玻璃烘箱在减压(400毫巴)下加热至50℃, 从而在溶剂完全蒸发并在0.1毫巴下干燥1小时后, 获得细颗粒固体。获得本发明CAM.8。

[0269] 实验I.4.9/步骤(b.9) :

[0270] 重复实验I.4.4, 但使用0.125g本发明低聚物(1.2)(0.5重量%)。获得本发明CAM.9。

[0271] 对比实验I.4.10/步骤C-(b.10) :

[0272] 重复实验I.4.8, 但不使用任何本发明低聚物。获得C-CAM.10。

[0273] I.5干涂程序

[0274] 对于用本发明低聚物处理阴极活性材料的一个替换方式, 使用具有偏心设置的混合工具的旋转和倾斜的混合盘-可以以装备有针型转子的Eirich实验室混合器EL/5市购。混合速度为300rpm, 倾斜度为20°, 惰性气氛为氩气, 除非另有说明。

[0275] 对比实验I.5.1/步骤C-(b.11)

[0276] 在惰性气氛下,向Erich实验室混合器EL/5的混合室中装入417g阴极材料粉末(A.1)。开始混合(300rpm,在25℃下),此后立即在1分钟内加入12.0g干燥丙酮,然后以5000rpm重新混合4分钟。获得C-CAM.11。

[0277] ICP测量:P<0.03%;Si<0.03% (低于检测水平)

[0278] 实验I.5.2/步骤(b.12) :

[0279] 在惰性气氛下,向Erich实验室混合机EL/5的混合室中装入452g阴极活性材料(A.1)。开始混合(300rpm,在25℃下),此后立即在1分钟内加入在10.4g干燥丙酮中的2.3g本发明低聚物(I.2)(0.5重量%),然后以5000rpm重新混合4分钟。获得本发明CAM.12。

[0280] ICP测量:P=0.11%;Si=0.07%

[0281] 实验I.5.3/步骤(b.13) :

[0282] 在惰性气氛下,向Erich实验室混合机EL/5的混合室中装入428g阴极活性材料(A.1)。开始混合(300rpm,在25℃下),此后立即在1分钟内加入在8.6g干燥丙酮中的4.3g本发明低聚物(I.2)(1.0重量%),然后以5000rpm重新混合4分钟。获得本发明CAM.13。

[0283] ICP测量:P=0.21%;Si=0.11%

[0284] 对比实验I.5.4/步骤C-(b.14)

[0285] 在惰性气氛下,向Erich实验室混合器EL/5的混合室中装入496g阴极活性材料(A.2)。开始混合(300rpm,在25℃下),此后立即在1分钟内加入20.7g干燥丙酮,然后以5000rpm重新混合4分钟。获得C-CAM.14。

[0286] ICP测量:P<0.03%;Si<0.03% (低于检测水平)。

[0287] 实验I.5.5/步骤(b.15) :

[0288] 在惰性气氛下,向Erich实验室混合机EL/5的混合室中装入497g阴极活性材料(A.2)。开始混合(300rpm,在25℃下),此后立即在1分钟内加入在7.9g干燥丙酮中的1.3g本发明低聚物(I.2)(0.25重量%),然后以5000rpm重新混合4分钟。获得本发明CAM.15。

[0289] ICP测量:P=0.05%;Si=0.04%

[0290] 实验I.5.6/步骤(b.16) :

[0291] 在惰性气氛下,向Erich实验室混合机EL/5的混合室中装入513g阴极活性材料(A.2)。开始混合(300rpm,在25℃),此后立即在1分钟内加入在5.2g干燥丙酮中的2.6g本发明低聚物(I.2)(0.5重量%),然后以5000rpm重新混合4分钟。获得本发明CAM.16。

[0292] ICP测量:P=0.11%;Si=0.07%

[0293] 表X1所用本发明阴极活性材料

	阴极活性材料	基于	实施例编号
[0294]	(A.2)(对比例)	A.2(原始)	-
	CAM.1(本发明实施例)	A.1	I.4.1/步骤(b.1)
	CAM.2(本发明实施例)	A.1	I.4.2/步骤(b.2)
	CAM.3(本发明实施例)	A.1	I.4.3/步骤(b.3)

[0295]

CAM.4(本发明实施例)	A.1	I.4.4/步骤(b.4)
CAM.5(本发明实施例)	A.1	I.4.5/步骤(b.5)
CAM.6(本发明实施例)	A.1	I.4.6/步骤(b.6)
C-CAM.7(对比例)	A.1	I.4.7/步骤(b.7)
CAM.8(本发明实施例)	A.2	I.4.8/步骤(b.8)
CAM.9(本发明实施例)	A.2	I.4.9/步骤(b.9)
C-CAM.10(对比例)	A.2	I.4.10/步骤(b.10)

[0296] II. 本发明阴极的制备

[0297] 基于表X2所示的组成制备了表X1所示的用于阴极活性材料的电化学循环实验的正极。除阴极活性材料外，该类组分为聚偏二氟乙烯 (PVdF) 粘合剂、导电添加剂如活性炭 (来自Timcal的Super C65L) 和石墨 (来自Timcal的SFG6L)。混入这些组分的比例取决于所用阴极活性材料并在表X2中给出。通常，所有浆料均基于20g阴极活性材料制备并且NEP的用量使得总固体含量 (CAM+SuperC65L+SFG6L) 在59–62%的范围内。额外地，在某些选定的情况下，在浆料制备过程中加入本发明低聚物 (I.1) 或 (I.2)，参见以相对于浆料中存在的阴极活性材料总量的重量百分比计的表X2。各组分以如下顺序混合：

[0298] 步骤 (c.1)：在行星式混合器 (2000rpm) 中，根据表X2加入给定量的N-乙基吡咯烷酮 (NEP)、粘合剂 (PVdF) 和本发明低聚物 (I.1) 或 (I.2) (如果适用) 并混合3分钟或直至两种组分完全溶解。根据表X2向如此所得溶液中加入Super C65L和SFG6L并在行星式混合器 (2000rpm) 中混合15分钟或直至获得具有无结块外观的浆料。加入20g根据1.4获得的CAM。将所得浆料在行星式混合器 (2000rpm) 中再混合15分钟或直至获得具有无结块外观的浆料。

[0299] 步骤 (d.1)：借助刮刀将由步骤 (c.1) 获得的浆料施加于20μm厚的铝箔上。由此获得经负载的铝箔。

[0300] 步骤 (e.1)：将来自步骤 (d.1) 的经负载的铝箔在真空烘箱中在120℃下真空干燥20小时。在冷却至室温后，将电极压延并在14毫米直径的圆盘中冲孔。然后称重所得电极，在真空下于120℃再次干燥并引入充有氩气的手套箱中。

[0301] 所得本发明阴极带总结在表X2中。

[0302] 表X2. 用于制备阴极带的各组分的比例

阴极 el	PVdF 粘合剂 (重量%)	Super C65 (重量%)	石墨 SFG6 (重量%)	CAM (重量%)	CAM	本发明 低聚物	低聚物 浓度 [%]*
C-CT.1	3	1	2	94	A.2	-	-
CT.2(本发明)	3	1	2	94	A.2	(I.2)	0.1
CT.3(本发明)	3	1	2	94	A.2	(I.2)	0.5
CT.4(本发明)	3	1	2	94	CAM.8	-	-
CT.5(本发明)	3	1	2	94	CAM.9	-	-
C-CT.6	3.5	2	2	92.5	A.1	-	-
CT.7(本发明)	3.5	2	2	92.5	A.1	(I.1)	1
CT.8(本发明)	3.5	2	2	92.5	A.1	(I.2)	1
C-CT.9	3.5	2	2	92.5	A.1	(V.1)	1
C-CT.10	3.5	2	2	92.5	C-CAM.7	-	-
CT.11(本发明)	3.5	2	2	92.5	CAM.1	-	-
CT.12(本发明)	3.5	2	2	92.5	CAM.2	-	-
CT.13(本发明)	3.5	2	2	92.5	CAM.3	-	-
CT.14(本发明)	3.5	2	2	92.5	CAM.4	-	-
CT.15(本发明)	3.5	2	2	92.5	CAM.5	-	-
CT.16(本发明)	3.5	2	2	92.5	CAM.6	-	-

[0303] [0304] 在对比例9中,加入双三甲基甲硅烷基膦酸酯(V.1)

[0305] * :重量百分比是指CAMIII.全硬币电池的制备

[0306] 用于电化学循环实验的含有NCM-622的正电极如上所述制备且将来自Elexcel Corporation Ltd.的市售石墨涂敷带用作负电极。使用正、负复合电极,聚丙烯隔片(Celgard)和相应的电解质制造2032块硬币电池。将所有电池在氧气和水含量小于1.0ppm的氩气填充手套箱中组装并在Maccor4000电池组测试系统中进行其电化学测试。

[0307] 对于表X2中的全硬币电池C-CT.1至CT.5,电解质由溶于重量百分数比例为50:50的碳酸亚乙酯和碳酸乙基甲基酯且额外含有2重量%的碳酸亚乙烯酯的溶剂混合物中的1M LiPF₆组成。

[0308] 对于表X2中的全硬币电池C-CT.6及其以后的电池,电解质由在以12:64:24的体积百分数比例混合的FEC:DEC:K2(FEC=碳酸氟代亚乙酯,DEC=碳酸二乙酯,K2=1H,1H,5H-全氟戊基-1,1,2,2-四氟乙基醚)中的1M LiPF₆组成。

[0309] IV.评价本发明电化学电池

[0310] IV.1基于C-CT.1至CT.5的硬币电池的循环的评价

[0311] IV.1在25℃下的形成

[0312] 将相应硬币全电池以0.1C的恒电流充电至4.2V的电压(CCCV充电,CV-步骤最大持续时间为30分钟)并以0.1C放电(截止值为2.7V)放电(循环1)。此后立即将电池在25℃下以0.5C的恒电流充电至4.2V的电压(CCCV充电,CV-步骤最大持续时间为30分钟)并以0.1C放电(截止值为2.7V)(循环2)。再重复循环2的充电程序3次(循环3-5)。然后,将电池以0.5C的恒电流充电至4.2V的电压,以4.2V充电30分钟,并在保持这些充电条件恒定的同时,然后将电池以1C(2次,循环6-7),2C(2次,循环8-9)和3C(2次,循环10-11)的恒电流放电至2.7V的放电电压。最后,按照与循环2中使用的相同的程序对电池进行11次充电和放电。

[0313] IV.2在25℃和作为上截止电压的4.35V下的硬币电池的循环的评价

[0314] 在形成电池后,以0.2C的恒电流将其充电至4.35V的电压,然后以0.1C的恒电流放电至3.0V的放电电压。重复该程序一次(循环12和13)。将循环13的充电容量设定为0.2C下获得的参照放电容量值,对应于100%(以0.2C的程序进行容量检查),并进一步用作后续循环的参照值(循环14),其中电池在0.2C的恒电流下以25%SOC步骤的顺序充电。在各充电步骤之后,通过施加电流中断来进行DC内部电阻(DCIR)测量而测定电池电阻。在达到100%SOC(4个25%SOC充电步骤)后,将电池以0.2C放电至3.0V(电池电阻测定程序)。

[0315] 在循环14中进行第一次电池电阻测量之后,以1C的恒电流将电池充电至4.35V的电压,在4.35V下充电直至电流达到0.01C的值或2小时的最大值,以1C的恒电流放电至3.0V的电压(循环15)。将在循环15中测量的放电容量设定为在1C下获得并且对应于100%的参照放电容量值。将该充电和放电程序重复100次。在进行100个1C循环后的放电容量表示为在循环15中测量的参照放电容量的百分比(1C延长的循环程序)。然后,将由0.2C下的容量检查、电池电阻的测定和1C延长的循环组成的程序顺序最少重复两次,或直至电池在1C下达到在循环15中的参照值的70%以下的容量。表X3中给出了各实施例在300个1C循环后的结果。

[0316] 表X3.电化学数据

阴极	在 300 个 1C 循环 后的残留容量	在 300 个 0.2C 循环 后的残留容量	在 300 个循环后 的电池电阻增加
C-CT.1	75.7%	77.8%	361%
CT.2(本发明)	81.2%	83.8%	253%
CT.3(本发明)	85.8%	86.5%	272%
CT.4(本发明)	87.0%	88.9%	261%
CT.5(本发明)	88.5%	88.0%	227%

[0317] [0318] IV.1.3在25℃下基于C-CT.6至CT.16的硬币全电池中的循环和电池电阻的评价

[0319] 在25℃下,将相应硬币全电池以0.067C的恒电流充电至4.7V的电压并以0.067C的恒电流放电至2.0V的放电电压(第一活化循环;循环1)。此后立即将电池在25℃下以0.1C的恒电流充电至4.6V电压。将电池在4.6V下进一步充电,直至电流达到0.05C的值且然后以0.1C的恒电流放电至2.0V的放电电压(循环2)。重复与第二个循环相同的程序一次(循环3)。然后将电池以0.1C的恒电流充电至4.6V的电压,然后以0.1C的恒电流放电至2.0V的放电电压(循环4)。将循环4的充电容量设定为在0.1C下获得的参照放电容量值,对应于100%

(在0.1C程序下进行容量检查)。该循环的充电容量也用作后续循环(循环5)的参照值,其中将电池以0.1C的恒电流充电,直至循环5的充电容量的40% (40% SOC)。在电池达到40% SOC后,通过施加电流中断(电池电阻测定程序)进行DC内部电阻(DCIR)测量。

[0320] 在循环6-7中,将电池在25°C下以0.2C的恒电流充电至4.6V电压。将电池在4.6V下进一步充电,直到电流达到0.05C的值,然后以0.5C的恒电流放电至2.0V的放电电压。然后,将电池以0.7C的恒电流充电至4.6V的电压,在4.6V下充电直至电流达到0.05C的值,在使这些充电条件保持恒定的同时,以1C(2次,循环8-9),2C(2次,循环10-11)和3C(2次,循环12-13)的恒电流将电池放电至2.0V的放电电压。

[0321] 在改变放电速率之后,通过将电池以0.7C的恒电流充电至4.6V的电压,在4.6V下充电直至电流达到0.05C的值并以1C的恒电流下放电至2.0V的放电电压进行长时间循环(循环14)。将在循环14中测得的放电容量记录为在1C下的最初放电容量并设置为在1C下获得且对应于100%的参照放电容量值。重复该充电和放电程序至少100次,或者直至测得的充电容量低于循环14的充电容量的70%。在长时间循环实验过程中,每100个循环进行0.1C下的容量检查和40% SOC下的DC内部电阻(DCIR)测量。后者通过每100个1C循环重复对循环2-5所述的循环顺序来进行。表X4中列出了各实施例的结果。

[0322] 表X4. 电化学数据

[0323]

阴极	在 100 个 1C 循环后的 1C 下残留容量	在 100 个 1C 循环后的 0.1 下残留容量	在 100 个 1C 循环后的电池电阻增加
C-CT.6	< 70%	-	-
CT.7	89.5%	89.4%	120.3%
CT.8	87.1%	84.0%	148.8%
C-CT.9	< 70 %	-	-
C-CT.10	< 70%	-	-
CT.11	87.6%	88.0%	135.0%
CT.12	89.4%	90.5%	131.6%
CT.13	92.8%	90.8%	171.1%
CT.14	89.2%	87.6%	156.5%