



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104185522 B

(45)授权公告日 2018.02.06

(21)申请号 201380005443.3

U.埃梅尔

(22)申请日 2013.01.14

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 石克虎 林森

申请公布号 CN 104185522 A

(43)申请公布日 2014.12.03

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

B22F 1/00(2006.01)

102012200479.3 2012.01.13 DE

B22F 1/02(2006.01)

H01M 4/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2014.07.14

CN 101790806 A,2010.07.28,

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 101522343 A,2009.09.02,

PCT/EP2013/050570 2013.01.14

WO 02/41416 A2,2002.05.23,

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 101295788 A,2008.10.29,

W02013/104787 DE 2013.07.18

US 2008/0283155 A1,2008.11.20,

US 2009/0061321 A1,2009.03.05,

(73)专利权人 罗克伍德锂有限责任公司

审查员 王振

地址 德国法兰克福

(72)发明人 U.韦特曼 C.哈特尼希

权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

稳定化的用形成合金的元素涂覆的锂金属成型体及其制备方法

0或1;对于Si、Ge、Sn、Pb,x=0;如果x=0和A=B、Al、Ga、In、Tl,则没有R⁴。

(57)摘要

本发明涉及颗粒状的用形成合金的元素周期表第三和第四主族的元素稳定化的锂金属复合材料以及其通过锂金属与通式(I)或(II): $[AR^1R^2R^3R^4]Li_x$ (I)或 $R^1R^2R^3A-O-AR^4R^5R^6$ (II)的成膜元素前体的或者与含有元素B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb的一种或多种的聚合物在50-300℃,优选超过锂熔点180.5℃的温度在有机惰性溶剂中的反应的制备方法,其中: $R^1R^2R^3R^4R^5R^6$ 彼此独立地为烷基(C₁-C₁₂)、芳基、烷氧基、芳基氧基或卤素(F、Cl、Br、I);或者两个基团R一起表示1,2-二醇根(例如1,2-乙二醇根)、1,2-或1,3-二羧酸根(例如草酸根或丙二酸根)或2-羟基羧酸根二负离子(例如乳酸根或水杨酸根);基团R¹至R⁶可以含有其它官能团,例如烷氧基;A=硼、铝、镓、铟、铊、硅、锗、锡、铅;对于B、Al、Ga、In、Tl,x=

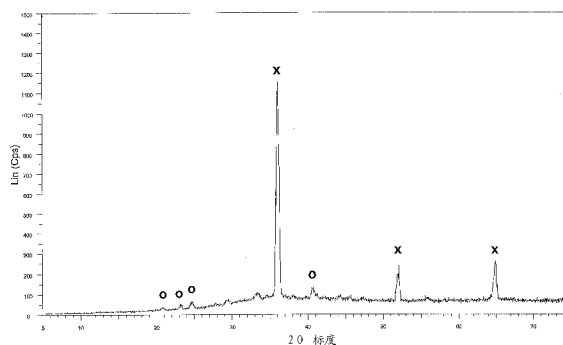


图1: 11.125 用低浓度的锂涂覆的电极(1: 18185)的XRD图(2θ/°)的曲线。曲线: 5.162° 曲线: 2.122° 曲线: 0.820° 曲线: 2.02° 曲线: 2.12° 曲线: 2.12° 曲线: 2.12° 曲线: 2.12° 曲线: 2.12° 曲线: 2.12°

1. 用于制备稳定化的用形成合金的元素涂覆的锂金属成型体的方法, 其特征在于, 使锂金属与成膜前体在超过锂熔点的180.5-300℃的温度在有机惰性溶剂中以所述金属在溶剂中的乳状液的形式接触, 其中该成膜前体含有元素周期表第三和/或第四主族的元素, 其中所用的成膜前体是一种或多种通式I或II的钝化剂:



其中

- $R^1R^2R^3R^4R^5R^6$ 彼此独立地为烷基 C_1-C_{12} 、芳基、烷氧基、芳基氧基; 或者两个基团R一起表示1,2-二醇根、1,2-或1,3-二羧酸根或2-羟基羧酸根二负离子;

-基团 R^1 至 R^6 含有或不含有其它官能团;

-A=硼、铝、镓、铟、铊、硅、锗、锡、铅;

-对于B、Al、Ga、In、Tl, $x=0$ 或1;

-对于Si、Ge、Sn、Pb, $x=0$;

-如果 $x=0$ 和A=B、Al、Ga、In、Tl, 则没有 R^4 ;

其中在所使用的锂金属中钠含量 $<200\text{ppm}$,

其中不使用气态或酸性的、侵蚀性的或有毒的钝化剂。

2. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 两个基团R一起表示1,2-乙二醇根、草酸根、丙二酸根、乳酸根、羟乙酸根或水杨酸根。

3. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 锂金属和钝化剂的摩尔比为100:0.01至100:5。

4. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 锂金属和钝化剂的摩尔比为100:0.05至100:1。

5. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 以纯的形式或以商购可得的分馏的混合物的形式使用选自下列的烃类作为惰性的有机溶剂: 己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十一烷、十二烷、甲苯、乙苯、异丙苯。

6. 根据权利要求1至5的一项的方法, 其特征在于, 在 $<180.5^\circ\text{C}$ 的温度下进行附加涂覆。

7. 稳定化的颗粒状锂金属, 其根据权利要求1至6的一项的方法获得, 其特征在于, 其具有金属锂形成的核, 并且该核被外部的钝化层包裹, 其中该钝化层含有一种或多种与锂能形成合金的元素周期表第三或/和第四主族的元素, 其中在外部的钝化层中含有的可与锂形成合金的元素以单质的形式或作为与锂的合金存在, 并且所述稳定化的颗粒状锂金属的平均粒径为最大 $5000\mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求7的稳定化的颗粒状锂金属, 其特征在于, 所述稳定化的颗粒状锂金属的平均粒径为最大 $1000\mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求7的稳定化的颗粒状锂金属, 其特征在于, 所述稳定化的颗粒状锂金属的平均粒径为最大 $300\mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求7的稳定化的颗粒状锂金属, 其特征在于, 其由含有球形锂颗粒的球状颗粒形成的锂粉末或锂粒料组成。

11. 根据权利要求7的稳定化的颗粒状锂金属, 其特征在于, 钠含量 $<200\text{ppm}$ 。

12. 根据权利要求11的稳定化的颗粒状锂金属, 其特征在于, 钠含量 $<100\text{ppm}$ 。

13. 根据权利要求12的稳定化的颗粒状锂金属, 其特征在于, 钠含量 $<50\text{ppm}$ 。

14. 根据权利要求7至13的一项的稳定化的颗粒状锂金属,其特征在于,所述能形成合金的元素为选自B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb的至少一种。

15. 根据权利要求1至6的方法经钝化的锂金属成型体用于预锂化电化学活性材料的用途。

16. 根据权利要求15的用途,用在锂电池的石墨阳极、合金阳极或转化阳极中。

17. 根据权利要求1至6的方法经钝化的锂金属成型体用于制备锂电池金属阳极的用途。

稳定化的用形成合金的元素涂覆的锂金属成型体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明描述了颗粒状的用形成合金的元素周期表第三和第四主族的元素稳定化的锂金属复合材料以及其通过锂金属与成膜元素前体在50-300℃,优选超过锂熔点的温度在有机惰性溶剂中的反应的制备方法。

背景技术

[0002] 锂属于碱金属。如同第一主族的较重的同系元素,其特征在于对于大量物质的剧烈反应能力。例如它们剧烈地与水、醇类和其它含有质子氢的物质反应,并且经常发生燃烧。在空气中,它也不稳定,并且与氧气、氮气和二氧化碳反应。因此,它通常在惰性气体下(稀有气体,如氩气)操作,并且在石蜡油形成的保护层中存储。

[0003] 此外,它与许多官能化的溶剂反应,甚至是不含质子氢的溶剂。例如,它可以打开环状醚(例如THF)而使环分裂,通常锂化和/或还原酯和羰基化合物。通常,所述化学品或环境物质之间的反应通过水催化。锂金属在干燥的空气中可以经较长的时间存储和加工,因为其形成了在一定程度上稳定的钝化层,该钝化层阻止了进一步的腐蚀。类似适用的是官能化的溶剂,例如N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),相比于水含量大于几百ppm的形式,无水的NMP具有对于锂基本上更低的反应性。

[0004] 为了提高锂金属的存储能力和加工中的安全性,已经开发了一系列降低腐蚀的涂覆方法。例如US 5,567,474和US 5,776,369中已知的,用二氧化碳处理熔化的锂金属。对于该涂覆,通常将液态锂在惰性烃中与至少0.3%的二氧化碳接触至少1分钟。然而,这样形成的保护不足以用于许多应用中,特别是不能用于在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)悬浮液中预锂化电池电极材料。

[0005] 另一种稳定锂金属的方法在于,将其加热超过其熔点,搅拌熔化的锂并且将其与氟化剂(例如全氟戊胺)接触(WO 2007/005983 A2)。缺点在于,氟化剂通常是有毒的或侵蚀性的,因此在工业实践中不愿意使用。

[0006] 另一种保护性表面处理锂金属的方法在于,将其用蜡层(例如聚乙烯蜡)涂覆(WO 2008/045557 A1)。缺点在于,需要消耗相对多的涂覆剂。在所述专利申请中的实施例中为约1%。

[0007] 在US 2008/0283155 A1中描述了一种稳定锂金属的方法,其特征在于下列步骤:

[0008] a) 将锂金属粉末加热超过其熔点来制备熔化的锂金属;

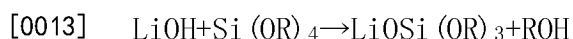
[0009] b) 分散该熔化的锂金属;和

[0010] c) 将该熔化的锂金属与含磷的物质接触,从而在锂金属粉末上产生基本上连续的磷酸锂保护层。通常和特别是在锂金属的存在下操作酸性的、侵蚀性的物质(磷酸)是不利的:这两种物质在接触时非常剧烈地相互反应而释放大量的热。此外,在锂金属和磷酸的反应中产生爆炸危险的氢气。

[0011] 在US2009/0061321 A1中建议,用一种基本上连续的聚合物涂层制备稳定化的锂

金属粉末。该聚合物可以选自聚氨酯、PTFE、PVC、聚苯乙烯等。这种方法的缺点在于,受保护的锂金属具有不确定的有机物质表面涂层,该涂层可能干扰其接下来的应用,例如预锂化电极材料的应用。

[0012] 最后,已知(WO 2010/101856 A1、US 2007/0082268 A1、US 2009/0220857 A1),用于电化学电池的阳极,其包括带有含氧涂层的金属材料,还带有另一个通过D-或P-块料(Block)-前体与含氧层的反应产生的保护层。通过用至少两种化合物处理具有含氧涂层的金属材料来制备金属阳极材料的保护层,其中第一种化合物是大分子化合物和第二种化合物是小分子化合物(US 7,776,385 B2、US 2011/0104366 A1)。在这种形成保护层的情况下,含氧的表面基团(例如羟基官能团)与D-或P-块料前体(例如硅酸酯)在非水解的溶胶-凝胶过程中相互反应,在阳极表面上形成例如二氧化硅膜。该化学反应可以如下表达(G.A.Umeda等人,J.Mater.Chem.2011,21,1593-1599):



[0015] 这种方法的缺点在于,其是多步骤的,即首先提供给金属材料(例如锂金属)一个含氧层,然后先后与两种不同的分子化合物(D-或P-块料前体)反应。

发明内容

[0016] 本发明的目的是,提供具有钝化性的覆盖层的锂金属成型体(Abformung)及这种金属成型体的制备方法,

[0017] -其可以不使用气态或酸性的、侵蚀性的或有毒的钝化剂,

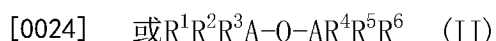
[0018] -其在锂表面上形成钝化性的保护层,该保护层由混合的无机/有机难溶膜组成,和

[0019] -其表面涂层在例如用作阳极材料的预锂化剂时不被破坏,和

[0020] -其在表面层中含有对于通常使用的粘合剂具有亲和性的元素。

[0021] 这样的锂金属成型体在极性的反应性溶剂中(如用于制备电极涂层的溶剂,例如NMP)至少在约50°C经过几天是稳定的。

[0022] 本发明的目的如下实现:锂金属成型体具有金属锂形成的核,并且该核被外部的层包裹,其中该外部层含有一种或多种可与锂形成合金的元素周期表第三和/或第四主族的元素。本发明的锂金属成型体通过与一种或多种通式I或II的钝化剂接触来制备:



[0025] 其中

[0026] - $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$ 彼此独立地为烷基(C_1 - C_{12})、芳基、烷氧基、芳基氧基或卤素(F、Cl、Br、I);或者两个基团R一起表示1,2-二醇根(例如1,2-乙二醇根)、1,2-或1,3-二羧酸根(例如草酸根或丙二酸根)或2-羟基羧酸根二负离子(例如羟乙酸根、乳酸根或水杨酸根);

[0027] -基团 R^1 至 R^6 可以含有其它官能团,例如烷氧基;

[0028] -A=硼、铝、镓、铟、铊、硅、锗、锡、铅;

[0029] -对于B、Al、Ga、In、Tl, $x=0$ 或1;

[0030] -对于Si、Ge、Sn、Pb, $x=0$;

[0031] -如果 $x=0$ 和 $A=B, Al, Ga, In, Tl$, 则没有 R^4 ;

[0032] 或者与含有元素 $B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb$ 的一种或多种的聚合物接触来制备。

[0033] 具有卤素键的化合物可以通过与锂接触部分地形成卤化锂而裂解。因为不溶于所使用的惰性烃基溶剂, 卤化锂可能在涂覆层中沉积, 即, 形成在其表面中也可能含有卤化锂的锂。当在通常含有液体电解质(进而含有极性有机溶剂)的锂电池中使用这样的粉末, 卤化锂溶解并且然后可以与所有的电池组分接触。卤化锂, 特别是氯化锂、溴化锂和碘化锂, 已知对由铝构成的阴极导流体起到腐蚀性的作用。通过这种作用, 电池的周期使用寿命受到影响(参见例如H.B.Han, J. Power Sources 196 (2011) 3623-32)。在由铝形成的外壳或者导流体的情况, 优选使用通过不含卤素的钝化剂处理过的锂成型体。

[0034] 作为锂源, 优选使用纯的, 即特别是贫钠的品质。这样的金属品质在商业中称为“电池级”。优选地, 钠含量 $<200\text{ppm}$ 和特别优选 $<100\text{ppm}$ 。令人惊奇地发现, 使用贫钠的锂金属可以获得非常特别稳定的、可以安全操作的产品。

[0035] 锂金属和一种或多种本发明的钝化剂之间的反应可以在 $50-300^\circ\text{C}$, 优选 $100-280^\circ\text{C}$ 的温度范围进行。非常特别优选使用熔融液态的锂, 即反应温度至少为 180.5°C , 并且产生球状的锂颗粒(即由球状颗粒形成的锂粉末或锂粒料)和以熔化的状态用本发明的钝化剂处理。

[0036] 在一个非常特别优选的制备变型方案中, 首先将锂在惰性气体(稀有气体, 例如干燥的氩气)的情况下在有机惰性溶剂或溶剂混合物中(通常为烃基的)一直加热到超过锂熔点温度(180.5°C)。当使用的溶剂的沸点超过 180°C (例如十一烷、十二烷或合适的市购可得的矿物油混合物, 例如Shellsol)时, 该过程可以在常压下进行。相反地, 如果使用易挥发的烃类(例如己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯、乙苯或异丙苯), 则熔化过程在封闭的容器中在压力条件下进行。

[0037] 在完全熔化后, 制备金属在烃中的乳状液。根据希望的颗粒形状(直径), 通过用搅拌装置的均质化进行, 该搅拌装置可以施加对于各种成型体需要的剪切力。如果例如制备粒径小于 1mm 的粉末, 可以例如使用分散盘。准确的分散参数(即, 主要是转速和分散时间)取决于所希望的粒径。它们还取决于分散溶剂的粘度以及每种搅拌元件的几何参数(例如直径、齿圈的准确设定和大小)。对于本领域的技术人员, 用于提供所希望的颗粒分布的分散方法的精确设定可以通过相应的试验容易地确定。

[0038] 如果要制备粒径范围在 $5-100\mu\text{m}$ 的锂颗粒, 则搅拌频率通常为 $1000-25000$ 转/分钟(upm), 优选 $2000-20000\text{upm}$ 。分散时间(即分散装置全功率运行的时间)为 $1-60$ 分钟, 优选 $2-30$ 分钟。如果希望特别细的颗粒, 则可以使用最高效(höchsttourig)的特种装置, 例如通过商品名“Ultraturrax”可得的。

[0039] 在加热阶段开始之前, 已经可以与金属和溶剂一起加入钝化剂。但是, 优选在熔化金属之后(即, 在大于 180.5°C 的温度)才加入。在所述分散过程中, 可以不控制地进行添加(即, 一次性加入)。但是, 优选经过 $5-5000$ 秒, 特别优选 $30-1000$ 秒的时间加入钝化剂。

[0040] 或者, 颗粒的制备也可以通过喷射方法实现。在这种情况下, 将熔融液态的锂在惰性气体气氛下进行喷射。在冷却和凝固后得到的金属粉末然后可以分散在惰性有机溶剂中(通常是一种烃), 并且在低于锂熔点的温度下与一种或多种本发明的钝化剂反应。

[0041] 作为钝化剂,可以使用通式I或II的分子或“原子”化合物或者聚合物,其含有可与锂形成合金的元素周期表第三和/或第四主族的元素。特别优选硼、铝、硅和锡的化合物。

[0042] 特别优选的钝化剂的实例是:

[0043] -通式为 $B(OR)_3$ 的硼酸酯,

[0044] -卤化硼和卤化铝,即 $B(Hal)_3$ 和 $Al(Hal)_3$,

[0045] -式 $Li[B(OR)_4]$ 或 $Li[Al(OR)_4]$ 的硼酸锂和铝酸锂,

[0046] -通式 $Al(OR)_3$ 的醇化铝,

[0047] -通式 $AlR_{3-n}Hal_n$ ($n=0,1$ 或 2) 的烷基铝化合物,

[0048] -卤化硅和卤化锡 $Si(Hal)_4$ 和 $Sn(Hal)_4$,

[0049] -硅酸酯 $Si(OR)_4$ 和醇化锡 $Sn(OR)_4$,

[0050] -二硅氧烷和二锡氧烷 $R_3Si-O-SiR_3$ 和 $R_3Sn-O-SnR_3$,

[0051] -硅和锡的烷基化合物 SiR_4 、 SnR_4 ,

[0052] -硅和锡的混合烷基卤素化合物 $SiR_{4-n}Hal_n$ ($n=1,2$ 或 3) 或 $SnR_{4-n}Hal_n$ ($n=1,2$ 或 3),

[0053] -硅和锡的混合烷基烷氧基化合物 $SiR_{4-n}(OR)_n$ ($n=1,2$ 或 3) 或 $SnR_{4-n}(OR)_n$ ($n=1,2$ 或 3),

[0054] -硅基的聚合物,例如硅酮(聚有机硅氧烷如 $R_3SiO[R_2SiO]_nSiR_3$,例如聚(二甲基硅氧烷)),

[0055] 其中 $Hal=F, Cl, Br, I$; R =烷基、烯基或芳基或者两个基团 R 一起表示1,2-二醇根(例如1,2-乙二醇根)、1,2-或1,3-二羧酸根(例如草酸根或丙二酸根)或2-羟基羧酸根二负离子(例如水杨酸根、羟乙酸根或乳酸根)。

[0056] 以纯的形式或者以溶解在相对于锂金属惰性的溶剂(即,例如烃类)或弱反应性的非质子溶剂(例如醚)的形式添加钝化剂,从而形成锂金属和非质子、惰性溶剂的混合物。在添加钝化剂之后,进行后反应阶段,所述反应在该阶段中完成。后反应阶段的时间长度取决于反应温度和所选用的钝化剂相对于锂金属的反应性。根据本发明的金属粉末的平均粒径为最大 $5000\mu m$,优选最大 $1000\mu m$ 和特别优选最大 $300\mu m$ 。

[0057] 本发明的方法也适合于钝化非球形的锂金属成型体,例如锂箔。在这种情况下,用元素周期表第三和/或第四主族的成膜前体在低于锂熔点的温度进行钝化。

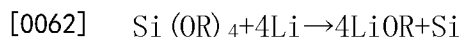
[0058] 在本发明中,也可以进行多步骤钝化,其中至少一次使用一种或多种本发明的钝化剂。例如,可以首先按照现有技术用脂肪酸或脂肪酸酯进行钝化,然后将所得到的颗粒状锂金属通过用本发明的钝化剂之一的附加涂覆进一步稳定化。这种附加钝化在烃溶剂中优选在低于锂熔点(即小于 $180.5^\circ C$)的温度下进行。

[0059] 用于表面涂层的钝化剂的量取决于粒径、钝化剂的化学结构和所希望的层厚度。通常,锂金属和钝化剂的摩尔比为 $100:0.01$ 至 $100:5$,优选 $100:0.05$ 至 $100:1$ 。对于聚合物钝化剂的情况,摩尔比由锂和每种单体单元的商计算。例如对于聚(二甲基)硅氧烷(单体单元= $(CH_3)_2SiO$),有效分子量为 $74g/mol$ 。

[0060] 当使用优选的钝化剂的量时,得到含量大于 95% ,优选大于 97% 的锂金属产品。

[0061] 令人惊奇地,本发明的经钝化的锂金属成型体含有形成合金的元素A,其至少部分以元素的形式或以与锂的合金的形式。当本发明的含硅的钝化剂与金属锂反应时,则形成硅,这些硅在第二步骤中形成富锂合金 $Li_{21}Si_5$ 。通常认为,例如在使用硅酸酯的时候,通过

氧化还原过程如下形成金属锂：



[0063] 产生的金属锂在第二步骤中形成一种已知的结晶锂合金(通常为存在的合金中最富含锂的那种,对于硅来说即 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$)。作为偶合产物得到的醇化锂可以根据所选择的制备条件进一步反应,例如生成氧化锂。以这种方式形成了锂成型体的多组分涂层,其由合金层和类似盐的含锂层组成。

[0064] 令人惊奇地,根据本发明经钝化的贫钠锂金属粉末在与反应性的极性溶剂(例如N-甲基-2-吡咯烷酮)接触时被证明是非常特别稳定的。

[0065] 在DSC测试中,本发明的锂金属粉末在N-甲基-2-吡咯烷酮的悬浮液中(小于约200ppm的水含量)在50℃和特别优选80℃存储至少15小时,令人惊奇地没有显示出显著的放热效应,特别是没有显示出“失控现象”。这种行为借助下面的实施例阐述。

[0066] 本发明的经钝化的锂金属成型体可以用于预锂化例如锂电池的石墨阳极、合金阳极或转化阳极中的电化学活性材料,或者按照合适的机械-物理化学预处理(压制、与粘合材料混合等)用于制备锂电池的金属阳极。

[0067] 下面借助五个实施例和两张附图进一步解释本发明,但它们并不限制要求保护的实施范围。

[0068] 借助DSC(差示扫描量热法)测定产品的稳定性。使用Systag(瑞士)公司的仪器(Radex-System)。在一个样品容器中,在保护气体气氛下称重约2g NMP和0.1g锂金属粉末。将样品在特定温度下存储15小时。粒径分布用Mettler-Toledo公司的仪器(Lasentec-FBRM-in-line-Analysator)测定。

附图说明

[0069] 其中显示了：

[0070] 图1:实施例1的用含硅层钝化的金属粉末的X射线衍射图

[0071] x:锂金属的发射

[0072] o: $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 的反射；

[0073] 图2:实施例2的用含硅层钝化的金属粉末的X射线衍射图。

具体实施方式

[0074] 实施例1:制备用含硅层钝化的贫钠的锂金属粉末(四乙基硅酸酯,“TEOS”作为钝化剂)

[0075] 在干燥的、用氩气惰性化的、装配有分散搅拌装置的2升不锈钢双套层反应器中,预先加入405g的Shellsol® D100和20.1g锂金属切段。所述锂的钠含量为40ppm。在微弱搅拌下(约50upm),通过加热套将内部温度升高到240℃,并且借助分散器制备金属乳状液。然后将溶解在10ml的Shellsol® D100中的1.5g的TEOS在约5分钟内通过注射器加入。在加入过程中,通过剧烈的剪切作用进行搅拌。然后停止搅拌器,并将悬浮液冷却到室温。

[0076] 将所述悬浮液通过玻璃吸滤器,用己烷多次洗涤滤饼直至不含油,然后真空干燥。

[0077] 产率:19.2g(理论值的95%)；

[0078] 平均粒径:140μm(FBRM-粒径分析仪,MettlerToledo)；

- [0079] 金属含量:99.5% (气体体积法);
- [0080] 在水含量为167ppm的NMP中的稳定性:在80℃稳定15小时,在90℃在2.5小时后失控;
- [0081] 硅含量:0.40重量%;
- [0082] 通过XRD的表面检测:相成分 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 。
- [0083] 实施例2:制备用含硅层钝化的贫钠的锂金属粉末(乙烯基三乙氧基硅烷作为钝化剂)
- [0084] 在干燥的、用氩气惰性化的、装配有分散搅拌装置的2升不锈钢双套层反应器中,预先加入415g的Shellsol® D100和98.4g锂金属切段。所述锂的钠含量为40ppm。在微弱搅拌下(约50upm),通过加热套将内部温度升高到240℃,并且借助分散器制备金属乳状液。然后将溶解在20ml的Shellsol® D100中的2.7g的乙烯基三乙氧基硅烷在约5分钟内通过注射器加入。在加入过程中,通过剧烈的剪切作用进行搅拌。然后停止搅拌器,并将悬浮液冷却到室温。
- [0085] 将所述悬浮液通过玻璃吸滤器,用己烷多次洗涤滤饼直至不含油,然后真空干燥。
- [0086] 产率:95.2g (理论值的97%);
- [0087] 平均粒径:101 μm (FBRM-粒径分析仪,MettlerToledo);
- [0088] 金属含量:99.7% (气体体积法);
- [0089] 在水含量为167ppm的NMP中的稳定性:在80℃稳定15小时,在90℃在2小时后微弱放热(没有失控);
- [0090] 硅含量:0.26重量%;
- [0091] 通过XRD的表面检测:非常少的相成分 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 。
- [0092] 实施例3:制备用含硅层钝化的贫钠的锂金属粉末(聚二甲基硅氧烷,“PDMS”作为钝化剂)
- [0093] 在干燥的、用氩气惰性化的、装配有分散搅拌装置的2升不锈钢双套层反应器中,预先加入405g的Shellsol® D100和20.6g锂金属切段。所述锂的钠含量为40ppm。在微弱搅拌下(约50upm),通过加热套将内部温度升高到240℃,并且借助分散器制备金属乳状液。然后将3.3g的聚二甲基硅氧烷(CAS-Nr.9016-00-6)在约3分钟内通过注射器加入。在加入过程中,通过剧烈的剪切作用进行搅拌。在约210℃继续搅拌30分钟,然后停止搅拌器,并将悬浮液冷却到室温。
- [0094] 将所述悬浮液通过玻璃吸滤器,用己烷多次洗涤滤饼直至不含油,然后真空干燥。
- [0095] 产率:20.1g (理论值的98%);
- [0096] 平均粒径:51 μm (FBRM-粒径分析仪,MettlerToledo);
- [0097] 金属含量:99% (气体体积法);
- [0098] 在水含量为167ppm的NMP中的稳定性:在80℃稳定15小时,在100℃在几分钟后失控;
- [0099] 硅含量:0.70重量%。
- [0100] 实施例4:制备用含硼层钝化的贫钠的锂金属粉末(双(草酸根合)硼酸锂,“LiBOB”作为钝化剂)

[0101] 在干燥的、用氩气惰性化的、装配有分散搅拌装置的2升不锈钢双套层反应器中,预先加入396g的 Shellsol® D100和19.1g锂金属切段。所述锂的钠含量为40ppm。在微弱搅拌下(约50upm),通过加热套将内部温度升高到210℃,并且借助分散器制备金属乳状液。然后将6.1g的LiBOB在THF中的30%溶液在约4分钟内通过注射器加入。在加入过程中,通过剧烈的剪切作用进行搅拌。然后停止搅拌器,并将悬浮液冷却到室温。

[0102] 将所述悬浮液通过玻璃吸滤器,用己烷多次洗涤滤饼直至不含油,然后真空干燥。

[0103] 产率:20.5g(理论值的107%);

[0104] 平均粒径:43μm(FBRM-粒径分析仪,MettlerToledo);

[0105] 金属含量:96%(气体体积法);

[0106] 在水含量为167ppm的NMP中的稳定性:在80℃稳定15小时,在100℃在4小时后失控。

[0107] 实施例5:制备用含硼层钝化的贫钠的锂金属粉末(三异丙基硼酸酯作为钝化剂)

[0108] 在干燥的、用氩气惰性化的、装配有分散搅拌装置的2升不锈钢双套层反应器中,预先加入435g的 Shellsol® D100和19.6g锂金属切段。所述锂的钠含量为17ppm。在微弱搅拌下(约50upm),通过加热套将内部温度升高到210℃,并且借助分散器制备金属乳状液。然后将溶解在20ml的 Shellsol® D100中的2.7g的三异丙基硼酸酯在约10分钟内通过注射器加入。在加入过程中,通过剧烈的剪切作用进行搅拌。然后停止搅拌器,并将悬浮液冷却到室温。

[0109] 将所述悬浮液通过玻璃吸滤器,用己烷多次洗涤滤饼直至不含油,然后真空干燥。

[0110] 产率:19.4g(理论值的99%);

[0111] 平均粒径:125μm(FBRM-粒径分析仪,MettlerToledo);

[0112] 金属含量:97%(气体体积法);

[0113] 在水含量为167ppm的NMP中的稳定性:在80℃稳定15小时,在100℃稳定15小时,在120℃在几分钟后失控;

[0114] B-含量:0.68%。

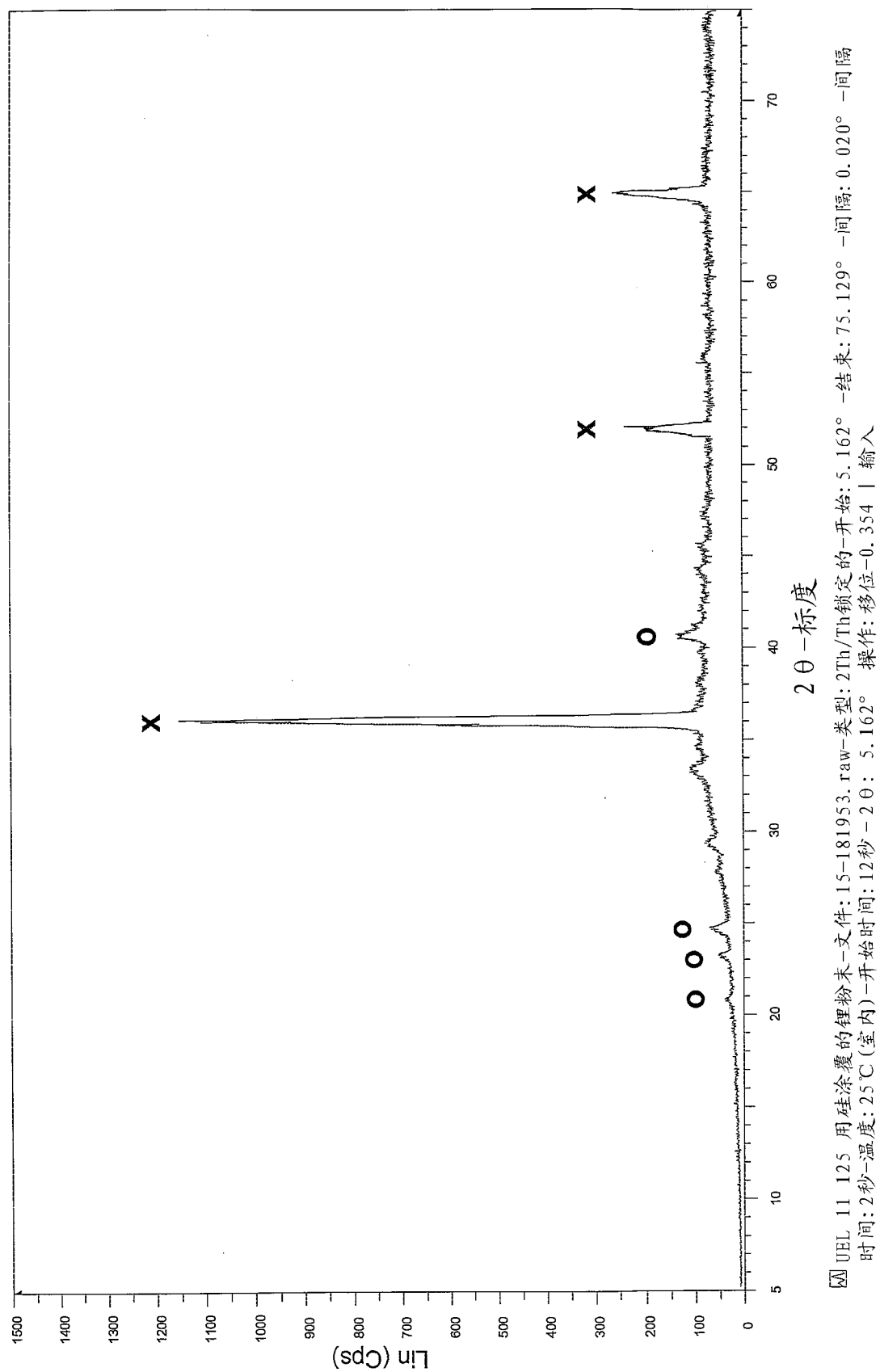


图 1

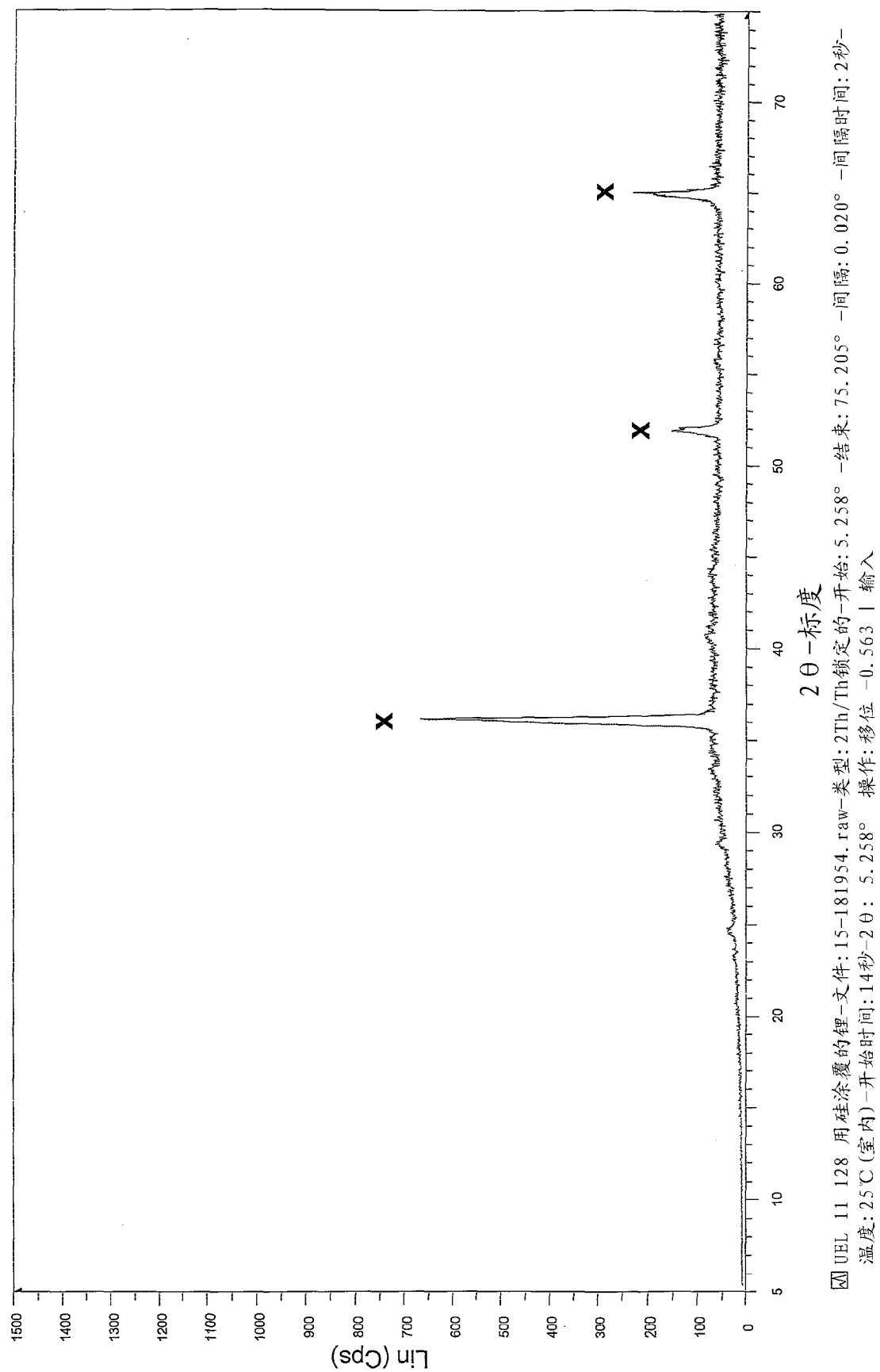


图 2