



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105377765 B

(45)授权公告日 2018.01.26

(21)申请号 201480038891.8

(22)申请日 2014.05.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105377765 A

(43)申请公布日 2016.03.02

(30)优先权数据
13167005.1 2013.05.08 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.01.07

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/058966 2014.05.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/180743 DE 2014.11.13

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港

(72)发明人 S·施勒德勒
M·舒尔茨-多布里克

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 王丹丹 刘金辉

(51)Int.Cl.

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/485(2010.01)

C01G 53/00(2006.01)

(56)对比文件

WO 2007/114557 A1,2007.10.11,

CN 101616870 A,2009.12.30,

US 6274273 B1,2001.08.14,

CN 102368548 A,2012.03.07,

Yang-Kook Sun et al..A novel

concentration-gradient Li

[Ni_{0.83}Co_{0.07}Mn_{0.10}]₀₂ cathode material
for high-energy lithium-ion batteries.

《Journal of Materials Chemistry》.2011,第
21卷第10108页摘要、第10109页左栏第2段、右栏
第4段及图2、第10110页左栏第1-2段、右栏第1-2
段及图3.

审查员 张超磊

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

球形颗粒、其制备及用途

(57)摘要

本发明涉及包含选自镍、钴、锰、钛、钒、铬和铁的至少两种过渡金属的阳离子的过渡金属碳酸盐、过渡金属氢氧化物或过渡金属碳酸盐氢氧化物的球形颗粒,其中相对所述颗粒的半径绘出的至少一种过渡金属阳离子的浓度具有既不在所述颗粒的中心,也不在所述颗粒的边缘上的至少一个相对极值。

1. 过渡金属碳酸盐、过渡金属氢氧化物或过渡金属碳酸盐氢氧化物的球形颗粒,其包含选自镍、钴、锰、钛、钒、铬和铁的至少两种过渡金属的阳离子,其中相对所述颗粒的半径绘出的至少一种过渡金属阳离子的浓度具有既不在所述颗粒的中心,也不在所述颗粒的边缘上的至少一个相对极值,其中基于相对最大值与相对最小值为 ± 1 摩尔%或更小的浓度差应不认为是极值。

2. 根据权利要求1的球形颗粒,其中相对所述颗粒的半径绘出的至少两种过渡金属的阳离子浓度具有每种情况下既不在所述颗粒的中心,也不在所述颗粒的边缘上的至少一个相对极值。

3. 根据权利要求1的球形颗粒,其中相对所述颗粒的半径绘出的至少一种过渡金属的阳离子浓度具有至少一个转折点。

4. 根据权利要求2的球形颗粒,其中相对所述颗粒的半径绘出的至少一种过渡金属的阳离子浓度具有至少一个转折点。

5. 根据权利要求1-4中任一项的球形颗粒,其包含镍、钴和锰以及任选至少一种其它过渡金属的阳离子。

6. 根据权利要求1-4中任一项的球形颗粒,其中镍浓度在所述颗粒的半径上测定为40-80摩尔%。

7. 根据权利要求1-4中任一项的球形颗粒,其中至少一种过渡金属的阳离子浓度在颗粒内以常数函数的方式或者以不多于10摩尔%的步阶变化。

8. 根据权利要求1-4中任一项的球形颗粒,其具有1-30 μm 的中值直径(D50)。

9. 根据权利要求1-4中任一项的球形颗粒,其具有在直径上恒定的钴浓度。

10. 根据权利要求1-4中任一项的球形颗粒,其具有在直径上恒定的锰浓度。

11. 制备根据权利要求1-10中任一项的球形颗粒的方法,其具有以下步骤:

(A) 提供至少一种碱金属碳酸盐或碱金属碳酸氢盐或至少一种碱金属氢氧化物和任选至少一种化合物L的水溶液,所述化合物L选自有机胺和氨,

(B) 提供总计包含至少两种过渡金属的至少两种过渡金属盐水溶液(B1)和(B2),所述水溶液(B1)和(B2)具有不同的过渡金属摩尔比,

(C) 通过如下方式在至少两个搅拌罐的搅拌罐级联中或在间歇式反应器中进行混合过渡金属碳酸盐、过渡金属氢氧化物或过渡金属碳酸盐氢氧化物的沉淀,从而在不同过渡金属浓度下产生沉淀:

(C1) 将溶液(B1)和(B2)供入搅拌罐级联的各个搅拌罐中,或者

(C2) 将溶液(B1)和(B2)在不同的时间或者以不同的量供入间歇式反应器中,

(D) 除去因此沉淀的球形颗粒。

12. 根据权利要求1-10中任一项的球形颗粒在制备锂化混合过渡金属氧化物中的用途。

13. 制备锂化混合过渡金属氧化物的方法,其包括将根据权利要求1-10中任一项的球形颗粒与至少一种选自LiOH、Li₂O和Li₂CO₃的锂化合物混合,和使它们在600-1000 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下相互反应。

14. 颗粒形式的锂化混合过渡金属氧化物,其具有选自镍、钴、锰、钛、钒、铬和铁的至少两种过渡金属的阳离子,其中相对于所述混合过渡金属氧化物的半径绘出的至少一种过渡

金属阳离子的浓度具有既不在所述颗粒的中心,也不在所述颗粒的边缘上的至少一个相对极值。

15.根据权利要求14的锂化混合过渡金属氧化物,其中相对所述颗粒的半径绘出的至少两种过渡金属的阳离子浓度具有每种情况下既不在所述颗粒的中心,也不在所述颗粒的边缘上的至少一个相对极值。

16.根据权利要求14的锂化混合过渡金属氧化物,其中相对所述颗粒的半径绘出的至少一种过渡金属的阳离子浓度具有至少一个转折点。

17.根据权利要求15的锂化混合过渡金属氧化物,其中相对所述颗粒的半径绘出的至少一种过渡金属的阳离子浓度具有至少一个转折点。

18.根据权利要求14-17中任一项的锂化混合过渡金属氧化物,其包含镍、钴和锰的阳离子和任选至少一种离子形式的其它过渡金属。

19.根据权利要求14-17中任一项的锂化混合过渡金属氧化物,其中镍浓度在所述颗粒的半径上测定为40-80摩尔%。

20.根据权利要求14-17中任一项的锂化混合过渡金属氧化物,其中至少一种过渡金属的阳离子浓度在颗粒内以常数函数的方式或者以不多于10摩尔%的步阶变化。

21.根据权利要求14-17中任一项的锂化混合过渡金属氧化物,其具有在直径上恒定的钴浓度。

22.根据权利要求14-17中任一项的锂化混合过渡金属氧化物在制备用于锂离子电池的阴极中的用途。

球形颗粒、其制备及用途

[0001] 本发明涉及包含选自镍、钴、锰、钛、钒、铬和铁的至少两种过渡金属的阳离子的过渡金属碳酸盐、过渡金属氢氧化物或过渡金属碳酸盐氢氧化物的球形颗粒，其中相对所述颗粒的半径绘出的至少一种过渡金属阳离子的浓度具有既不在所述颗粒的中心，也不在所述颗粒的边缘上的至少一个相对极值。

[0002] 本发明进一步涉及制备本发明球形颗粒的方法。本发明进一步涉及可借助本发明颗粒制备的锂化混合过渡金属氧化物，和因此制备的锂化混合过渡金属氧化物的用途。

[0003] 储存能量长期以来是具有增长意义的主题。电化电池，例如电池或蓄电池可用于储存电能。截至目前，锂离子电池特别有意义。它们在一些技术方面优于常规电池。例如，它们可用于产生不能用基于含水电解质的电池得到的电压。

[0004] 在锂离子电池中，制备电极的材料，更特别是制备阴极的材料起重要作用。

[0005] 在许多情况下，含锂混合过渡金属氧化物用作活性材料，尤其是含锂镍-钴-锰氧化物。

[0006] 在对电池的机械损害的情况下或者在过多热应力的情况下，由于不充分的循环稳定性，尤其是在高温下，例如在35-60℃下，以及寿命和可靠性，尤其是在短路方面，在许多电池中出现问題，且这些仍需要改进。另一问題是气体的发展，这可导致电池的快速失效，在富镍阴极材料的情况下尤其如此。仍未最终解决的另一问題是功率耐久性（倍率容量）。

[0007] 一些作者提出通过制备所谓的梯度材料或核-壳材料解决这类问題。例如，Y.-K. Sun等人在J. Mater. Sci. 2011, 21, 10108中提出具有非常高的镍含量的材料，所述颗粒具有83摩尔%的镍含量，且核具有90摩尔%的镍含量。

[0008] 解决的问题因此是提供用于锂离子电池的阴极材料，所述阴极材料具有改进的倍率容量和循环稳定性，在较高操作温度（35-60℃）尤其如此，而不必接受比容量以及因此能量密度方面的缺点。解决的另一目的是提供制备具有改进的倍率容量和循环稳定性，在较高操作温度（35-60℃）尤其如此，而不必接受能量密度方面的缺点的用于锂离子电池的阴极材料的方法。

[0009] 发现阴极材料的前体对阴极材料具有关键影响。因此，发现开头定义的前体，这些以球形颗粒的形式得到，在本发明上下文中也称为本发明球形颗粒或者简称为本发明颗粒。

[0010] 本发明颗粒具有基本球形形状。在该上下文中，球形颗粒应不仅包括确切球形的那些，而且包括其中至少95%（数均）代表性试样的最大与最小直径相差不多于25%，优选不多于15%的那些颗粒。在本发明一个具体实施方案中，本发明颗粒为确切球形的。

[0011] 本发明颗粒可具有例如通过光散射测量为0.1-35μm，优选1-30μm，更优选2-20μm的中值直径（D50）。合适的设备为市售的，例如Malvern Mastersizer。

[0012] 在本发明一个实施方案中，本发明球形颗粒具有窄粒径分布。因此，优选满足以下不等式： $(D_{10}) \geq 0.5 \cdot (D_{50})$ 且 $(D_{90}) \leq 1.7 \cdot (D_{50})$ 。

[0013] 本发明颗粒可以为初级颗粒的聚集体的形式。相应的初级颗粒可具有例如50nm至500nm的平均直径。

[0014] 本发明颗粒为过渡金属碳酸盐、过渡金属氢氧化物或过渡金属碳酸盐氢氧化物的颗粒。过渡金属碳酸盐还应当理解意指碱性过渡金属碳酸盐，过渡金属氢氧化物也应当理解意指过渡金属羟基氧化物，但其中在过渡金属碳酸盐的情况下，阴离子多于50摩尔%的程度为碳酸根离子，在过渡金属氢氧化物的情况下，阴离子多于50摩尔%的程度为氢氧根离子。

[0015] 在一个实施方案中，在过渡金属碳酸盐的情况下，阴离子基于所述本发明颗粒中的所有阴离子至至多99.9摩尔%的程度，优选至至多99.5摩尔%的程度为碳酸根离子。

[0016] 在一个实施方案中，在过渡金属氢氧化物的情况下，阴离子基于所述本发明颗粒中的所有阴离子至至多99.9摩尔%的程度，优选至至多99.5摩尔%的程度为氢氧根离子。

[0017] 在一个实施方案中，在过渡金属碳酸盐氢氧化物的情况下，阴离子基于所述本发明颗粒中的所有阴离子至至多99.9摩尔%的程度，优选至至多99.5摩尔%的程度，例如为1:10-10:1的摩尔比的碳酸根离子和氢氧根离子。

[0018] 其它阴离子，例如至少0.1摩尔%，优选至少0.5摩尔%，可以为例如阳离子或用作制备本发明球形颗粒的原料的盐的抗衡离子，例如硫酸根离子、卤离子、硝酸根离子或羧酸根离子，例如乙酸根。

[0019] 在本发明一个实施方案中，本发明颗粒包含选自镍、钴、锰、钛、钒、铬和铁的至少两种过渡金属的阳离子，优选上述过渡金属中至少三种的阳离子。

[0020] 在本发明一个实施方案中，本发明颗粒主要包含，例如基于所有阳离子至至少90摩尔%的程度的选自镍、钴、锰、钛、钒、铬和铁的至少两种过渡金属的阳离子，优选至至少95摩尔%的程度，优选上述过渡金属中至少三种的阳离子。

[0021] 在本发明一个实施方案中，本发明颗粒可包含锰、钴和镍以及任选至少一种其它过渡金属的阳离子。

[0022] 在本发明一个实施方案中，本发明颗粒可主要包含，例如至至少90摩尔%的程度的锰、钴和镍以及任选至少一种其它过渡金属的阳离子。

[0023] 优选，本发明颗粒包含不可测量或者仅非常小比例的锂，例如基于过渡金属阳离子为不多于0.0001-0.001重量%。

[0024] 在本发明一个实施方案中，本发明颗粒中的镍浓度在所述颗粒的半径上测定为40-80摩尔%，其中摩尔%基于所有过渡金属。在本发明上下文中，这意指整个所述颗粒上的镍离子浓度为40摩尔%或更高且80摩尔%或更小。

[0025] 本发明颗粒的特性特征是相对所述颗粒的半径绘出的至少一种过渡金属阳离子的浓度具有既不在所述颗粒的中心，也不在所述颗粒的边缘上的至少一个相对极值，例如镍阳离子或锰阳离子的浓度。优选相对所述颗粒的半径绘出的至少两种不同过渡金属阳离子的浓度各自具有至少一个极值，所述极值优选相互补充；例如，一种过渡金属的浓度为相对最大值，则第二过渡金属的浓度为相对最小值。

[0026] 在该上下文中，基于相对最大值与相对最小值为 ± 1 摩尔%或更小的浓度差在本发明上下文中应不认为是极值。

[0027] 在该上下文中，所述阳离子的浓度在所述颗粒的整个半径上不改变，但在一个变化方案中，可在一部分半径，例如一半，尤其是外半部分中改变，所述浓度在另半部分中是基本恒定的。在本发明优选实施方案中，在具有6至30 μm ，优选至15 μm 的平均直径的那些本

发明颗粒的情况下,例如具有至多5 μm 的直径的核中各过渡金属阳离子的浓度是基本恒定的,且在核的外部如上文所述改变。

[0028] 优选相对所述颗粒的半径绘出的至少一种过渡金属的浓度具有至少一个转折点。尤其优选相对所述颗粒的半径绘出的至少两种不同过渡金属阳离子的浓度点各自具有至少一个转折点,所述转折点优选相互补充。

[0029] 非常尤其优选至少两种过渡金属阳离子的浓度具有几个相对极值和相应数目的转折点,例如镍阳离子和锰阳离子的浓度。

[0030] 在本发明一个实施方案中,本发明颗粒具有在直径上恒定的钴浓度。

[0031] 在本发明一个实施方案中,本发明颗粒具有在直径上恒定的锰浓度。

[0032] 在本发明一个实施方案中,一种或优选两种过渡金属阳离子具有极值和任选转折点,但第三过渡金属的浓度为基本恒定的,例如按 ± 0.1 摩尔%的尺度。

[0033] 在本发明非常特别优选的实施方案中,镍和锰的浓度具有相对极值,且钴的浓度保持基本恒定。

[0034] 在本发明一个实施方案中,在所述本发明颗粒内,至少一种过渡金属的阳离子浓度可以以常数函数的方式或者以不多于10摩尔%的步阶,例如以常数函数的方式或者以不多于5摩尔%的步阶,例如以2-7摩尔%的步阶变化。

[0035] 在本发明一个实施方案中,在所述本发明球形颗粒内,两个相对极值之间的至少一种过渡金属的阳离子浓度可相差至少6摩尔%,优选相差至少10摩尔%。

[0036] 当过渡金属阳离子的浓度以不多于10摩尔%的步阶或者优选以2-7摩尔%的步阶改变时,可在本发明颗粒中形成具有恒定组成的层。这类层可具有例如0.2-5 μm 的厚度,在这种情况下,具有至少10 μm 的直径的那些颗粒可具有例如具有0.5 μm 的最大厚度的层。

[0037] 在本发明一个实施方案中,本发明颗粒平均具有对应于下式(I)的组成:

[0038] $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d\text{O}_e(\text{OH})_f$ (I)

[0039] 其中变量如下文所定义:

[0040] M为Mg或Al和/或一种或多种选自Fe、Cr和V的过渡金属,

[0041] a为0.4-0.8,优选0.48-0.65,

[0042] b为0.1-0.4,优选0.15-0.25,

[0043] c为0.1-0.5,优选0.15-0.35,

[0044] d为0-0.2,优选0-0.02,

[0045] 其中: $a+b+c+d=1$,

[0046] e为0-1,优选0.5-0.8,

[0047] f为0.5-2,优选1.1-1.6,

[0048] 且其中Ni、Co和Mn的平均氧化态为2.1-3.2。

[0049] 在该上下文中,Ni、Co和Mn的平均氧化态应当理解意指经所述本发明颗粒中的所有过渡金属求平均值的氧化态。

[0050] 在本发明另一实施方案中,本发明颗粒平均具有对应于下式(Ia)的组成:

[0051] $\text{Ni}_a'\text{Co}_b'\text{Mn}_c'\text{M}_d'\text{O}_{e'}(\text{OH})_{f'}$ (Ia)

[0052] 其中变量如下文所定义:

[0053] M为Mg和/或一种或多种选自Fe、Cr和V的过渡金属,

- [0054] a' 为0.1-0.4,优选0.18-0.35,
- [0055] b' 为0-0.3,优选0.1-0.3,
- [0056] c' 为0.4-0.75,优选0.48-0.67,
- [0057] d' 为0-0.2,优选0-0.05,
- [0058] 其中: $a' + b' + c' + d' = 1$,
- [0059] e' 为0-1.2,优选0.1-0.6,
- [0060] f' 为0.5-2,优选1.0-1.9,
- [0061] 且其中Ni、Co和Mn的平均氧化态为2.1-3.2。
- [0062] 在本发明一个实施方案中,本发明颗粒平均具有对应于下式(II)的组成:
- [0063] $Ni_{a'}Co_{b'}Mn_{c'}M_{d'}O_{e'}(OH)_j(CO_3)_h$ (II)
- [0064] 其中变量如下文所定义:
- [0065] M为Mg和/或一种或多种选自Fe、Cr和V的过渡金属,
- [0066] a' 为0.1-0.4,优选0.18-0.35,
- [0067] b' 为0-0.3,优选0.1-0.3,
- [0068] c' 为0.4-0.75,优选0.48-0.67,
- [0069] d' 为0-0.2,优选0-0.05,
- [0070] 其中: $a' + b' + c' + d' = 1$,
- [0071] e' 为0-0.6,优选0-0.2,
- [0072] h 为0.4-1,优选0.7-1,
- [0073] j 为0-0.2,优选0.01-0.1。
- [0074] 本发明颗粒非常适于制备用于锂离子电池的电极材料,尤其是锂化(含锂)混合过渡金属氧化物。
- [0075] 本发明进一步提供制备本发明颗粒的方法,也简称为本发明生产方法。本发明生产方法优选为包括几个步骤的方法。在本发明优选实施方案中,本发明生产方法具有以下步骤:
- [0076] (A) 提供至少一种碱金属碳酸(氢)盐或至少一种碱金属氢氧化物和任选至少一种化合物L的水溶液,
- [0077] (B) 提供总计包含至少两种过渡金属的至少两种过渡金属盐水溶液(B1)和(B2),所述水溶液(B1)和(B2)具有不同的过渡金属摩尔比,
- [0078] (C) 通过如下方式在至少两个搅拌罐的搅拌罐级联中或在间歇式反应器中进行混合过渡金属碳酸盐、过渡金属氢氧化物或过渡金属碳酸盐氢氧化物的沉淀,从而在不同过渡金属浓度下产生沉淀:
- [0079] (C1) 将溶液(B1)和(B2)供入搅拌罐级联的各个搅拌罐中,或者
- [0080] (C2) 将溶液(B1)和(B2)在不同的时间或者以不同的量供入间歇式反应器中,
- [0081] (D) 除去因此沉淀的球形颗粒。
- [0082] 为进行步骤(A),将至少一种碱金属氢氧化物,例如氢氧化钾或者优选氢氧化钠,或者至少一种碱金属碳酸(氢)盐溶于水。相应溶液在本发明上下文中也称为“溶液(A)”。
- [0083] 碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐和碱金属碳酸氢盐的实例选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠和碳酸氢钾及其混合物。

[0084] 在本发明一个实施方案中,溶液(A)具有1-50重量%,优选10-25重量%的碱金属氢氧化物浓度。在本发明另一实施方案中,溶液(A)具有1重量%至饱和溶液的最大值,每种情况下在20℃下,在NaHCO₃的情况下,至约10重量%,在Na₂CO₃的情况下,至21.5重量%,或者在相应较高温度下更多的碱金属碳酸(氢)盐浓度。

[0085] 在本发明一个实施方案中,基于过渡金属,使用过量的碱金属氢氧化物或碱金属碳酸(氢)盐。摩尔过量可以为例如1.1:1-100:1。在本发明优选实施方案中,基于过渡金属,使用化学计量量的碱金属氢氧化物或碱金属碳酸(氢)盐。

[0086] 溶液(A)可包含至少一种化合物L。化合物L可用作至少一种过渡金属的配体。例如,L可以为有机胺或者尤其是氨。水在本发明上下文中应不认为是化合物L。

[0087] 在本发明优选实施方案中,使用足量的配体L,更优选足量的氨,所述量为0.05-1摩尔/升,优选0.1-0.7摩尔/升配体L,或者氨在母液中测量。非常特别优选母液中的镍溶解度为不多于1000pm,更优选不多于500ppm的氨量。“氨浓度”应当理解意指包括铵在内的氨浓度。因此,有机胺也应当理解意指有机质子化胺。

[0088] 为进行步骤(B),制备总计包含至少两种不同过渡金属的至少两种不同溶液(B1)和(B2),尤其是水溶性盐的形式,所述水溶液(B1)和(B2)具有不同的过渡金属摩尔比。“水溶性”应当理解意指所述过渡金属盐在20℃下在蒸馏水中溶解至至少10g/l,优选至少50g/l的程度。实例为镍、钴、锰、钛、钒、铬和铁的卤化物、硝酸盐、乙酸盐以及尤其是硫酸盐,优选其水配合物的形式。

[0089] 在本发明一个实施方案中,水溶液(B1)和(B2)每种情况下包含至少两种不同过渡金属,优选至少三种不同过渡金属的阳离子。

[0090] 对于水溶液(B1)和(B2),浓度可在宽范围内选择。优选选择浓度使得它们在总计1-1.8摩尔过渡金属/kg溶液,更优选1.5-1.7摩尔过渡金属/kg溶液的范围内。

[0091] 水溶液(B1)和(B2)可具有4-7的pH。

[0092] 优选水溶液(B1)和水溶液(B2)都不包含配体L。

[0093] 在本发明一个实施方案中,水溶液(B1)中至少一种过渡金属的含量与水溶液(B2)中的含量相差至少5摩尔%。例如,水溶液(B1)中Ni²⁺的含量可比(B2)中高至少5摩尔%。例如,水溶液(B1)中Mn²⁺的含量可比(B2)中低至少5摩尔%。该上下文中的含量基于全部过渡金属。

[0094] 为进行本发明方法的步骤(C),程序是在至少两个搅拌罐的搅拌罐级联中或在间歇式反应器中进行混合过渡金属碳酸盐、过渡金属氢氧化物或过渡金属碳酸盐氢氧化物的沉淀,所述沉淀通过以下方式在不同的过渡金属浓度下产生:

[0095] (C1) 将水溶液(B1)和(B2)供入搅拌罐级联的各个搅拌罐中,或者

[0096] (C2) 将溶液(B1)和(B2)在不同的时间或者以不同的量供入间歇式反应器中。

[0097] 通过进行步骤(C),在不同的过渡金属浓度下产生沉淀。这应当理解意指过渡金属阳离子的不同浓度和所用过渡金属阳离子的不同浓度比随着时间-变化方案(C2)-或者局部地-变化方案(C1)存在于液相中。在搅拌罐级联的特定部位或者在间歇式反应器中的特定沉淀时间时存在的所用过渡金属阳离子的浓度比则决定本发明颗粒中各个层或部位的组成。

[0098] 在步骤(C)期间,还优选可计量加入不具有或具有配体L的溶液(A)。

[0099] 在一个变化方案中,在步骤(C)期间,计量加入溶液(A)以及与其分开地,配体L,或者两种溶液(A),其中一种还包含配体L且另一种不包含。

[0100] 为进行步骤(C),程序优选是在沉淀期间可改变的至少两种过渡金属阳离子,例如 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 和任选 Co^{2+} 的摩尔比下工作,其中至少一种过渡金属阳离子如 Ni^{2+} 或 Mn^{2+} 或者任选 Co^{2+} 的浓度在沉淀期间通过至少一个局部最小值或局部最大值或者优选还通过至少一个转折点。就这点而言,如果理想的是在间歇式反应器中工作,则可在沉淀过程中计量加入包含相应过渡金属阳离子的不同溶液。如果理想的是在搅拌罐级联中工作,则可将包含相应过渡金属阳离子的不同水溶液(B1)和(B2)计量加入各个搅拌罐中。

[0101] 为进行步骤(C),前体优选在沉淀期间改变的 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 和任选 Co^{2+} 的摩尔比下工作,其中至少一种过渡金属如 Co^{2+} 或者优选 Ni^{2+} 和/或 Mn^{2+} 的浓度在沉淀期间通过至少一种局部最小值或局部最大值或者优选还通过至少一个转折点。就这点而言,如果理想的是在间歇式反应器中工作,则可在沉淀过程中计量加入包含镍盐、锰盐和任选钴盐的不同水溶液(B1)和(B2)。如果理想的是在搅拌罐级联中工作,则可将包含镍盐、锰盐和任选钴盐的不同水溶液(B1)和(B2)计量加入各个搅拌罐中。

[0102] 程序优选是首先将包含配体L的水溶液装入搅拌容器中,并在步骤(C)的阶段中计量加入包含镍盐、锰盐和任选钴盐的溶液(B1)以及同时溶液(A)。控制计量添加使得母液的pH为10.5-11.3。然后计量加入包含不同摩尔组成的镍盐、锰盐和任选钴盐的溶液(B2),同时计量加入包含至少一种碱金属氢氧化物或至少一种碱金属碳酸盐或至少一种碱金属碳酸氢盐的另一溶液(A)。

[0103] 更优选,程序是首先将包含配体L的水溶液装入搅拌容器,并在步骤(C)的阶段中计量加入包含镍盐、锰盐和任选钴盐的溶液(B1)以及同时溶液(A)。控制计量添加使得母液的pH为10.5-11.3。然后计量加入水溶液(B1)以及另外包含与(B1)不同的摩尔组成的镍盐、锰盐和任选钴盐的水溶液(B2),以及同时包含至少一种碱金属氢氧化物或至少一种碱金属碳酸盐或至少一种碱金属碳酸氢盐的另一溶液(A)。水溶液(B2)的计量添加可逐步或突然地进行。除水溶液(B1)的计量添加外或者代替它,可进行水溶液(B2)的计量添加。

[0104] 在本发明一个实施方案中,如果理想的是用间歇式反应器工作,则可不仅一次,而且几次改变过渡金属阳离子的浓度比。

[0105] 例如,可首先计量加入仅水溶液(B1),然后水溶液(B2)和任选水溶液(B1),然后再次仅水溶液(B1),然后再次溶液(B2)和任选水溶液(B1),例如一次或者交替至多20次。

[0106] 在另一变化方案中,通过首先以一个比,然后以另一比,然后再次以第一比,然后再次以另一比计量加入水溶液(B1)和水溶液(B2),例如一次或者交替至多20次而多于一次地改变过渡金属阳离子的浓度比。

[0107] 在优选实施方案中,水溶液(B1)和(B2)同时计量加入至少一段时间,在这种情况下,将两种溶液在进入反应器中以前,例如在静态混合机中混合。

[0108] 在本发明一个实施方案中,将水例如以所有水溶液(A)、(B1)和(B2)综合的0-300体积%,优选0-50%连续引入搅拌容器中一段时间。

[0109] 在本发明一个实施方案中,本发明生产方法的步骤(C)在10-85℃的温度下,优选在20-50℃的温度下进行。

[0110] 在本发明一个实施方案中,本发明生产方法的步骤(C)在7.5-12.5,优选11.3-

12.0的pH下进行。进行步骤(C)的过程中的pH可以为基本恒定的或者提高至多0.2个单位或者降低至多1.0个单位或者改变至多0.2个单位。然而,在氢氧化物沉淀的情况下,pH不会达到7.5的下限以下或者12.5的上限以上。如果理想的是使碳酸盐沉淀,则优选在各自在23℃下在母液中测量为7.5-8.5的pH内工作。

[0111] 在本发明一个实施方案中,本发明生产方法的步骤(C)可在500毫巴至20巴的压力,优选标准压力下进行。

[0112] 在进行本发明生产方法的步骤(C)期间,水溶液(B1)或(B2)的进料速率可以为每种情况下恒定的或者在特定极限内改变。

[0113] 本发明生产方法的步骤(C)可在空气下,在惰性气体气氛下,例如在稀有气体或氮气气氛下或者在还原气氛下进行。还原气体的实例包括例如CO和SO₂。优选在惰性气体气氛下工作。

[0114] 在进行步骤(C)期间,可将母液从搅拌罐级联或间歇式反应器中取出而不取出已经沉淀的颗粒。母液指水溶性盐和存在于溶液中的任何其它添加剂。有用的水溶性盐包括例如过渡金属的抗衡离子的碱金属盐,例如乙酸钠、乙酸钾、硫酸钠、硫酸钾、硝酸钠、硝酸钾,卤化钠,尤其是氯化钠,卤化钾,以及其它盐,所用任何添加剂,和任何过量的碱金属碳酸盐或碱金属氢氧化物以及配体L。另外,母液可包含痕量的可溶性过渡金属盐。用于取出母液而不取出沉淀颗粒的合适设备的实例为沉降器、斜式澄清器、离心机、过滤器和澄清设备,以及利用母液与颗粒之间的密度差的分离设备。

[0115] 在本发明一个实施方案中,可使用分成两个部分的冲击澄清器取出母液,其中不仅除去沉淀颗粒,而且除去通过在搅拌容器中搅拌而引入悬浮液中的气泡。

[0116] 在本发明一个实施方案中,程序是在与间歇式反应器连接的容器中产生水溶液(B2),然后将它计量加入间歇式反应器中。就这点而言,例如,在与间歇式反应器连接的容器中,可首先产生具有一定的过渡金属摩尔比的水溶液(B1)并计量加入间歇式反应器中。当计量加入一定比例的水溶液(B1)时,过渡金属盐以不同的过渡金属摩尔比加入以产生水溶液(B2)。然后将水溶液(B2)计量加入间歇式反应器中。在该实施方案中,水溶液(B2)优选不具有恒定组成。

[0117] 在本发明一个实施方案中,提供包含与水溶液(B1)和(B2)的过渡金属阳离子的摩尔比不同的摩尔比的过渡金属阳离子的第三水溶液(B3),并将它计量加入级联的第三搅拌罐中或者在不同的时间加入间歇式反应器中。

[0118] 在本发明一个实施方案中,程序是选择L的浓度和pH使得母液中可溶性Ni²⁺盐的浓度为1000ppm以下,且可溶性Co²⁺盐和Mn²⁺盐的浓度各自为200ppm以下,母液中可溶性Ni²⁺盐的浓度优选为400ppm以下,可溶性Co²⁺盐和Mn²⁺盐的浓度各自为50ppm以下。可溶性Ni²⁺盐、Co²⁺盐和Mn²⁺盐的总和的下限每种情况下为5ppm。

[0119] L的浓度可保持恒定或者优选在步骤L的进行期间改变,它更优选例如通过加入比随母液取出的更少的配体L而降低。

[0120] 在本发明一个实施方案中,方法涉及搅拌以将多于2W/1,优选多于4W/1的能量引入形成的悬浮液中。在一个变化方案中,能量输入在反应时间期间改变;例如,可通过在进行本发明生产方法期间搅拌而改变能量输入。在一个具体的变化方案中,程序是在反应时间的前三分之一期间在比随后三分之二中,例如其中4W/1、5.5W/1或6.3W/1更高的平均搅

拌输入下,例如在8W/1下工作。在优选实施方案中,引入不多于20W/1的平均搅拌器输出。

[0121] 在本发明一个实施方案中,当在间歇式反应器中工作时,步骤(C)可经30分钟至48小时的持续时间进行。

[0122] 如果理想的是在搅拌罐级联中工作,则步骤(C)的持续时间在理论上不受限制,且平均停留时间可以为30分钟至48小时。

[0123] 在本发明生产方法的步骤(D)中,将因此制备的本发明颗粒尤其从母液中取出。取出可例如通过过滤、离心、倾析、喷雾干燥或沉降,或者通过上述操作中两种或更多种的组合进行。合适的设备例如为压滤机、带式过滤器、喷雾干燥器、水力旋流器、斜式澄清器或者上述设备的组合。

[0124] 为改进取出,可例如用纯水或者用碱金属碳酸盐或碱金属氢氧化物的水溶液,尤其是用碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾或氨的水溶液洗涤。优选水和碱金属氢氧化物,尤其是氢氧化钠的水溶液。

[0125] 洗涤可例如使用高压或高温,例如30–50℃进行。在另一变化方案中,洗涤在室温下进行。洗涤的效率可通过分析措施检查。例如,可分析洗涤水中的过渡金属含量。在一个变化方案中,可测量洗涤水的导电率。

[0126] 如果洗涤用水而不是用碱金属氢氧化物的水溶液进行,则可借助关于洗涤水的导电率研究检查是否仍可将水溶性物质如水溶性盐洗出。

[0127] 本发明颗粒的取出之后可以为干燥。干燥可例如用惰性气体或者用空气进行。干燥可例如在30–150℃的温度下进行。如果干燥用空气进行,在许多情况下观察到一些过渡金属部分氧化,例如 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{4+} , Co^{2+} 氧化成 Co^{3+} ,并观察到本发明颗粒变黑。优选用空气干燥。

[0128] 本发明颗粒良好地适于转化成用于锂离子电池的阴极材料。因此,本发明进一步提供本发明颗粒在制备含锂混合过渡金属氧化物中的用途。本发明进一步提供使用本发明颗粒制备含锂混合过渡金属氧化物的方法,也简称为本发明操作。

[0129] 为进行本发明操作,程序可以为例例如将本发明颗粒与至少一种锂化合物混合并使它们在500–1000℃的温度下相互反应。

[0130] 选择的锂化合物可优选为锂盐,例如 Li_2O 、 LiOH 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 、 LiCl 或 Li_2CO_3 ,其每种情况下为无水形式,或者如果它存在的话,作为水合物,优选 LiOH ,例如作为一水合物,特别优选 Li_2CO_3 。

[0131] 选择本发明颗粒和锂化合物的量以得到阴极材料的所需化学计量。优选选择本发明颗粒和锂化合物使得锂与所有过渡金属和任何M的总和的摩尔比为1:1–1.3:1,优选1.01:1–1.1:1。

[0132] 在500–1000℃下的转化可在炉中,例如在旋转管式炉中,在马弗炉中,在摆式炉中,在辊底式炉中或者在推过式炉中进行。上述炉中两种或更多种的组合也是可能的。

[0133] 在500–1000℃下的转化可经30分钟至24小时的时间进行。可在一个温度下转化或者运行温度廓线。

[0134] 当转化在500–1000℃,例如100℃或至少925℃下经非常长的时间,例如24小时进行时,可观察到镍、锰、钴和任何M的阳离子扩散。该扩散可以为理想的。然而,为制备本发明球形颗粒,优选在1000℃或优选925℃下经较短的时间,例如30分钟至4小时进行转化。如果

在950℃下进行本发明颗粒的制备是理想的,则优选30分钟至4小时的时间,在900℃的温度下,优选30分钟至6小时。

[0135] 本发明操作的进行提供颗粒形式的含锂混合过渡金属氧化物,这也形成本发明主题的一部分。

[0136] 本发明尤其提供颗粒形式的含锂混合过渡金属氧化物,也简称为本发明混合氧化物或本发明混合过渡金属氧化物。本发明混合氧化物的特征是它们具有选自镍、钴、锰、钛、钒、铬和铁的至少两种过渡金属的阳离子,其中相对于所述混合过渡金属氧化物的半径绘出的至少一种过渡金属阳离子的浓度具有至少一个相对极值。

[0137] 本发明混合氧化物为球形颗粒的形式。在该上下文中一也如本发明颗粒的情况一球形颗粒应不仅包括确切球形的那些,而且包括其中至少95% (数均) 代表性试样的最大与最小直径相差不多于5%的那些颗粒。

[0138] 观察到颗粒内过渡金属离子的迁移率在本发明操作期间是极低的。与本发明颗粒有关的关于组成的均匀性的论述因此相应地适用于本发明混合氧化物。

[0139] 在本发明一个实施方案中,本发明混合氧化物颗粒作为初级颗粒的聚集体存在。初级颗粒可例如具有10nm至500nm的平均直径。

[0140] 本发明混合氧化物颗粒可具有例如通过光散射测量为0.1–35μm,优选2–30μm的中值直径(D50)。合适的设备是市售的,例如Malvern Mastersizer。

[0141] 在本发明一个实施方案中,本发明混合氧化物颗粒具有窄粒径分布。例如,优选满足以下不等式: $0.5 \cdot (D_{10}) \geq (D_{50})$ 且 $(D_{90}) \leq 1.7 \cdot (D_{50})$ 。

[0142] 在本发明一个实施方案中,本发明混合氧化物颗粒具有至多10m²/g的BET表面积。优选,本发明混合氧化物颗粒具有至少0.1m²/g的BET表面积。

[0143] 本发明提供本发明混合氧化物作为或者在制备用于锂离子电池的阴极材料中的用途。

[0144] 除本发明混合氧化物外,阴极材料可包含导电多形体的碳,例如炭黑、石墨、石墨烯、碳纳米管或活性碳的形式。

[0145] 阴极材料可进一步包含至少一种粘合剂,例如聚合物粘合剂。

[0146] 合适的粘合剂优选选自有机(共)聚合物。合适的(共)聚合物,即均聚物或共聚物可例如选自可通过阴离子、催化或自由基(共)聚合而得到的(共)聚合物,尤其是选自聚乙烯、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚苯乙烯,和选自乙烯、丙烯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸和1,3-丁二烯的至少两种共聚单体的共聚物。聚丙烯也是合适的。聚异戊二烯和聚丙烯酸酯也是合适的。特别优选聚丙烯腈。

[0147] 聚丙烯腈在本发明上下文中应当理解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。

[0148] 在本发明上下文中,聚乙烯应当理解不仅意指均聚乙烯,而且意指包含至少50摩尔%的共聚形式的乙烯和至多50摩尔%的至少一种其它共聚单体的共聚物,所述其它共聚单体例如为α-烯烃,例如丙烯、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,例如苯乙烯,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。聚乙烯可以为HDPE或LDPE。

[0149] 在本发明上下文中,聚丙烯应当理解不仅意指均聚丙烯,而且意指包含至少50摩尔%的共聚形式的丙烯和至多50摩尔%至少一种其它共聚单体的丙烯共聚物,所述其它共聚单体例如为乙烯和 α -烯烃,例如丁烯、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全同立构聚丙烯。

[0150] 在本发明上下文中,聚苯乙烯应当理解不仅意指苯乙烯的均聚物,而且意指与以下单体的共聚物: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。

[0151] 另一优选的粘合剂为聚丁二烯。

[0152] 其它合适的粘合剂选自聚氧化乙烯(PEO)、纤维素、羧甲基纤维素、聚酰亚胺和聚乙烯醇。

[0153] 在本发明一个实施方案中,粘合剂选自具有50 000至1 000 000g/mol,优选至500 000g/mol的平均分子量M_w的那些(共)聚合物。

[0154] 粘合剂可以为交联或未交联(共)聚合物。

[0155] 在本发明特别优选的实施方案中,粘合剂选自卤化(共)聚合物,尤其是氟化(共)聚合物。卤化或氟化(共)聚合物应当理解意指包含共聚形式的至少一种每分子具有至少一个卤原子或至少一个氟原子,优选每分子具有至少两个卤原子或至少两个氟原子的(共聚)单体的那些(共)聚合物。

[0156] 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。

[0157] 合适的粘合剂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,例如聚氟乙烯,尤其是聚偏二氟乙烯和聚四氟乙烯。

[0158] 导电碳质材料可例如选自石墨、炭黑、碳纳米管、石墨烯和上述物质中至少两种的混合物。在本发明上下文中,导电碳质材料也可简称为碳(B)。

[0159] 在本发明一个实施方案中,导电碳质材料为炭黑。炭黑可例如选自灯黑、炉黑、火焰黑、热黑、乙炔黑和工业黑。炭黑可包含杂质,例如烃,尤其是芳族烃,或者含氧化合物或含氧基团,例如OH基团。另外,含硫或含铁杂质在炭黑中可能的。

[0160] 在一个变化方案中,导电碳质材料为部分氧化的炭黑。

[0161] 在本发明一个实施方案中,导电碳质材料包碳质纳米管。碳纳米管(简称为CNT),例如单壁碳纳米管(SW CNT),优选多壁碳纳米管(MW CNT)是本身已知的。其制备方法和一些性能例如由A.Jess等人描述于Chemie Ingenieur Technik 2006,78,94-100中。

[0162] 在本发明一个实施方案中,碳纳米管具有0.4-50nm,优选1-25nm的直径。

[0163] 在本发明一个实施方案中,碳纳米管具有10nm至1mm,优选100nm至500nm的长度。

[0164] 在本发明上下文中,石墨烯应当理解意指具有与各石墨层类似的结构几乎理想或理想地二维六角形碳晶体。

[0165] 在本发明一个实施方案中,本发明混合过渡金属氧化物与导电碳质材料的重量比为200:1-5:1,优选100:1-10:1。

[0166] 本发明另一方面是包含至少一种如上所述制备的混合过渡金属氧化物、至少一种导电碳质材料和至少一种粘合剂的阴极。

[0167] 本发明混合过渡金属氧化物和导电碳质材料描述于上文中。

[0168] 本发明进一步提供使用至少一个本发明阴极生产的电化电池。本发明进一步提供包含至少一个本发明阴极的电化电池。

[0169] 在本发明一个实施方案中,根据本发明制备的阴极材料包括:

[0170] 60-98重量%,优选70-96重量%本发明混合过渡金属氧化物,

[0171] 1-20重量%,优选2-15重量%粘合剂,

[0172] 1-25重量%,优选2-20重量%导电碳质材料。

[0173] 本发明阴极的几何可在宽极限内选择。优选以薄膜,例如以厚度为10 μ m至250 μ m,优选20-130 μ m的薄膜构造本发明阴极。

[0174] 在本发明一个实施方案中,本发明阴极包含箔或膜,例如金属箔,尤其是铝箔,或者聚合物膜,例如聚酯膜,其可以为未经处理或渗硅的。

[0175] 本发明进一步提供本发明阴极材料或本发明阴极在电化电池中的用途。本发明进一步提供使用本发明阴极材料或本发明阴极生产电化电池的方法。本发明进一步提供包含至少一种本发明阴极材料或至少一个本发明阴极的电化电池。

[0176] 本发明电化电池包含对电极,所述对电极在本发明上下文中定义为阳极,且可例如为碳阳极,尤其是石墨阳极、锂阳极、硅阳极或钛酸锂阳极。

[0177] 本发明电化电池可以为例如电池或蓄电池。

[0178] 除阳极和本发明阴极外,本发明电化电池可包含其它组分,例如导电盐、非水溶剂、隔片、例如由金属或合金制成的输出导体以及电缆连接和外壳。

[0179] 在本发明一个实施方案中,本发明电池包含至少一种在室温下为液体或固体的非水溶剂,优选选自聚合物、环状或非环状醚、环状和非环状缩醛,和环状或非环状有机碳酸酯。

[0180] 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,尤其是聚乙二醇。聚乙二醇可包含至多20摩尔%的共聚形式的一种或多种C₁-C₄亚烷基二醇。聚亚烷基二醇优选为双重甲基-或乙基封端的聚亚烷基二醇。

[0181] 合适的聚亚烷基二醇,尤其是合适的聚乙二醇的分子量M_w可以为至少400g/mol。

[0182] 合适的聚亚烷基二醇,尤其是合适的聚乙二醇的分子量M_w可以为至多5 000 000g/mol,优选至多2 000 000g/mol。

[0183] 合适的非环状醚的实例例如为二异丙基醚、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。

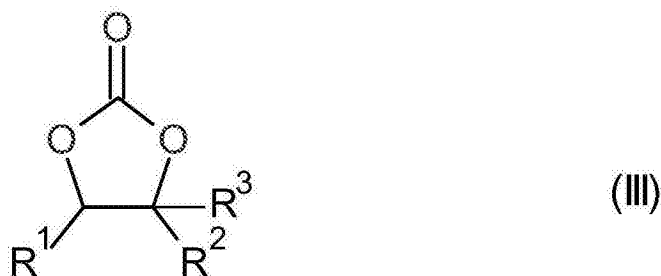
[0184] 合适的环醚的实例为四氢呋喃和1,4-二噁烷。

[0185] 合适的非环状缩醛的实例例如为二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、1,1-二甲氧基乙烷和1,1-二乙氧基乙烷。

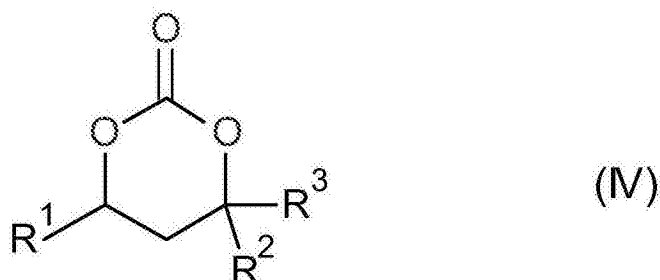
[0186] 合适的环缩醛的实例为1,3-二噁烷,尤其是1,3-二氧戊环。

[0187] 合适的非环状有机碳酸酯的实例为碳酸二甲酯、碳酸乙基甲酯和碳酸二乙酯。

[0188] 合适的环状有机碳酸酯的实例为通式(III)和(IV)的化合物:



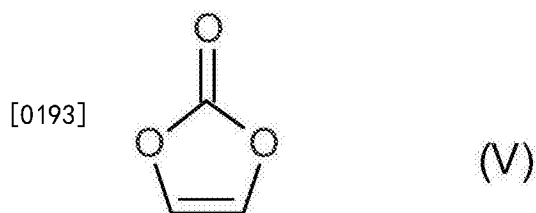
[0189]



[0190] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 可以相同或不同,且各自选自氢和 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 和优选 R^3 不都是叔丁基。

[0191] 在特别优选的实施方案中, R^1 为甲基且 R^2 和 R^3 各自为氢,或者 R^1 、 R^2 和 R^3 各自为氢。

[0192] 另一优选的环状有机碳酸酯为式(V)的碳酸亚乙烯基酯:



[0194] 优选使用所谓无水状态,即具有例如通过Karl Fischer滴定可测量为1ppm至0.1重量%的水含量的溶剂。

[0195] 本发明电化电池进一步包含至少一种导电盐。合适的导电盐尤其是锂盐。合适的锂盐的实例为 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC(C_nF_{2n+1}SO_2)_3$, 酰亚胺锂, 例如 $LiN(C_nF_{2n+1}SO_2)_2$, 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 t 如下文所定义:

[0196] 当 Y 选自氧和硫时, $t=1$,

[0197] 当 Y 选自氮和磷时, $t=2$, 和

[0198] 当 Y 选自碳和硅时, $t=3$ 。

[0199] 优选的导电盐选自 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$, 特别优选 $LiPF_6$ 和 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 。

[0200] 在本发明一个实施方案中, 本发明电化电池包含一个或多个隔片, 通过所述隔片将电极机械地相互分离。合适的隔片为对金属锂不具有反应性的聚合物膜, 尤其是多孔聚合物膜。特别适于隔片的材料为聚烯烃, 尤其是多孔聚乙烯膜和多孔聚丙烯膜。

[0201] 聚烯烃隔片, 尤其是聚乙烯或聚丙烯隔片可具有35-45%的孔隙率。合适的孔径为例如30-500nm。

[0202] 在本发明另一实施方案中,隔片可选自填充有无机颗粒的PET非织造物。这类隔片可具有40-55%的孔隙率。合适的孔径例如为80-750nm。

[0203] 本发明电化电池进一步包含可具有任何形状,例如立方体或者扁平圆柱体形状的外壳。在一个变化方案中,所用外壳为加工成袋的金属箔。

[0204] 本发明电化电池赋予高电压并且由于高能量密度和良好稳定性而著名。更特别地,本发明电化电池具有改进的倍率容量和循环稳定性,尤其是在较高的操作温度(35-60℃)下,而不具有能量密度方面的任何缺点。

[0205] 本发明电化电池可相互组合,例如串联连接或并联连接。优选串联连接。

[0206] 本发明进一步提供本发明电化电池在装置,尤其是移动装置中的用途。移动装置的实例为车辆,例如汽车、自行车、飞机,或者水上交通工具,例如艇或船。移动装置的其它实例为便携式的那些,例如计算机,尤其是膝上型电脑、电话机或电动工具,例如来自建筑领域的,尤其是钻具、电池驱动的螺丝起子或电池驱动的钉枪。

[0207] 本发明电化电池在装置中的使用提供在再充电以前的较长操作时间的优点。如果本发明实现与具有较低能量密度的电化电池相同的运行时间,则必须接受较高的电化电池重量。

[0208] 通过工作实施例进一步阐述本发明。

[0209] 一般性注释:除非另外说明,升应当理解意指标准升。

[0210] 除非另外明确说明,百分数在本发明上下文中为重量%。

[0211] 前体中的元素分析通过SEM-EDX(扫描电子显微镜与能量分散x射线光谱)测定。

[0212] I. 阴极材料的制备

[0213] I.1 前体—过渡金属氢氧化物的球形颗粒的制备

[0214] 实施例和对比例在具有8升总体积的反应器体系中进行,且反应器体系包含具有7升体积的搅拌罐和具有1升体积的采用斜式澄清器与沉降器组合的形式的固体/液体分离设备。使用该分离设备,在反应期间可使用泵将液相从搅拌罐中取出而不同时取出固体。

[0215] 开始时,将反应器体系用8升硫酸铵溶液(浓度36g (NH₄)₂SO₄/kg溶液)填充并加热至45℃。

[0216] 在反应期间将搅拌罐的内容物不断地混合,在内容物上消耗约45瓦特的机械功。搅拌罐中的比功率输入因此为约6.4瓦特每升。在分离设备中,不引入搅拌器输出。

[0217] 反应器体系装配有斜桨式搅拌器和隔板。使用电机以来自速度和扭矩的扭矩测量测量搅拌器功率。另外,反应器体系具有几个具有计量泵的计量单元,以及用于pH测量的电极和温度传感器。另外,液位传感器存在于搅拌罐中,且这调节分离设备的液体侧连接处的排料泵使得搅拌罐中的液位保持基本恒定。固体从分离设备再循环返回反应器中。

[0218] 在进行沉淀期间将反应器体系中的气体空间(2升)用40升/小时氮气清洗。

[0219] 使用以下水溶液:

[0220] 水溶液(A):包含5.59摩尔NaOH每kg溶液和1.55摩尔NH₃每kg溶液,由25重量%含水NaOH和25重量%氨水溶液制备。

[0221] 水溶液(B1):包含1.275摩尔每kg溶液的硫酸镍和0.375摩尔每kg溶液的硫酸钴,其通过将相应的水合配合物溶于水而制备。

[0222] 水溶液(B2):包含0.579摩尔每kg溶液的硫酸镍、0.347摩尔每kg溶液的硫酸钴和

0.724摩尔每kg溶液的硫酸锰,其通过将相应的水合配合物溶于水中而制备。

[0223] 水溶液(C):包含6.25摩尔NaOH每kg溶液。

[0224] 水溶液(A)、(B1)和(B2)通过计量泵计量加入;计量加入溶液(C)使得搅拌罐中的pH保持恒定(pH调节)。

[0225] 实验程序

[0226] 通过加入溶液(C)而将上述硫酸铵溶液调整至在23℃下测量为11.82的pH。然后使用计量泵将溶液(B1)、(B2)和(A)以恒定质量流速(780/170/516克/小时)计量加入接近反应器体系的搅拌罐的搅拌器叶片的湍流区中。在进入反应器中以前将溶液(B1)和(B2)在静态混合机中预混合。通过调节装置,通过加入溶液(C)而将pH保持恒定为11.82(在23℃下测量)。形成悬浮液(颗粒中的摩尔比:Ni:Co:Mn=70:22:8)。在6小时以后,改变(B1)和(B2)的流速,使得在3小时以后保持在(B1)的情况下170克/小时,和在(B2)的情况下780克/小时的流速(摩尔比Ni:Co:Mn=43:21:36)。流速以直线方式,即以每单位时间恒定的流速变化改变。然后将流速(B1)和(B2)分别在170克/小时或780克/小时下保持1小时。这之后是流速的其它变化:

[0227] -经3小时直线变化至780克/小时(B1)和170克/小时(B2)

[0228] -780克/小时(B1)和170克/小时(B2)的流速恒定1小时

[0229] -经3小时直线变化至170克/小时(B1)和780克/小时(B2)

[0230] -170克/小时(B1)和780克/小时(B2)的流速恒定3小时

[0231] -经3小时直线变化至780克/小时(B1)和170克/小时(B2)

[0232] -780克/小时(B1)和170克/小时(B2)的流速恒定3小时

[0233] -经3小时直线变化至170克/小时(B1)和780克/小时(B2)

[0234] -170克/小时(B1)和780克/小时(B2)的流速恒定4小时。

[0235] 总运行时间为33小时,然后不用进料而将混合物搅拌另外15分钟。

[0236] 这得到具有57:22:21的Ni:Co:Mn摩尔比的过渡金属氢氧化物悬浮液。将作为反应器内容物(搅拌容器和澄清设备的内容物)得到的过渡金属氢氧化物悬浮液通过吸滤器过滤,将滤饼用水洗涤并在105℃下经18小时时间干燥。因此可得到的本发明颗粒具有每种情况下基于颗粒为37重量%镍、14.6重量%钴和12.9重量%锰的组成,并且为部分氧化的形式。将颗粒筛分(网目大小32μm;粗糙材料:0.2%)并测定振实密度(2.12kg/l)。将一部分悬浮于水中并通过光散射(Malvern Mastersizer 2000)测定粒度。中值粒度D50为12.4μm,具有窄粒径分布(D10=9.1μm;D90=16.9μm)。

[0237] 本发明过渡金属氢氧化物颗粒具有在半径上测定具有3个镍的相对最大值—具有3个锰的相对最小值—其既不在所述颗粒的边缘上也不在中心。钴的浓度每种情况下是恒定的。

[0238] I.2本发明锂化混合过渡金属氧化物的制备

[0239] 将因此得到的颗粒与细碎碳酸锂密切混合,且锂与存在的过渡金属的总和的摩尔比为1.03。将一部分(40g)该混合物在马弗炉中在氧气气氛(最大温度:900℃)下热处理。得到约30g的本发明活性材料(AM.1)。将这筛分(网目大小32μm;无粗糙材料)。得到基本无聚集体的粉末,可将其加工以得到本发明电极。

[0240] 测定本发明活性材料中的粒度(D50)、振实密度和残余碳酸锂(Li₂CO₃)含量。粒径

D50:14.1 μ m;振实密度2.34kg/l; Li_2CO_3 :0.23重量%。

[0241] II.制备本发明电极和本发明电化电池的一般方法

[0242] 所用材料:

[0243] 粘合剂(BM.1):偏二氟乙烯的聚合物,作为在NMP中的10重量%溶液,作为**Kynar**[®] HSV900由Arkema, Inc市购的粉末。

[0244] 导电碳质材料:

[0245] 碳1:炭黑,约60m²/g的BET表面积,作为“Super C65”由Timcal市购

[0246] 碳2:石墨,作为“SFG6L”由Timcal市购

[0247] 除非另外明确说明,以%表示的数字涉及重量%。

[0248] 使用本发明活性材料(AM.1)的实例的一般方法:

[0249] 随着加入19.5g N-甲基吡咯烷酮(NMP)而将0.87g碳1、1.46g碳2和17.25g粘合剂(BM.1)混合以得到糊。在下一步骤中,将4.35g该糊与6.0g本发明活性材料(AM.1)混合。将具有厚度30 μ m的铝箔用上述糊涂覆(活性材料负载约12mg/cm²)。在105℃下干燥以后,冲孔出来因此涂覆的铝箔的圆形部分(直径17.5mm)。因此可得到的电极用于生产本发明电化电池EC.1。

[0250] 所用电解质为LiPF₆在碳酸亚乙酯/碳酸二乙酯(基于质量份1:1)中的1摩尔/升溶液,其还包含2重量%碳酸亚乙烯基酯。阳极由石墨涂覆的铜箔组成,其通过由玻璃纤维纸制成的隔片与阴极分开。

[0251] 随后,将电池在室温下组装并在60℃下循环。循环电流基于阴极的活性材料为75A/kg,并且还在约50个循环中以一定间隔测定在150Ah/kg、300Ah/kg和450Ah/kg下的倍率容量。选择的电压范围为2.8-4.1伏特。

[0252] 在75A/kg进行充电直至获得上限切断电压,然后在恒定电压下进行充电另外30分钟。总是仅进行放电直至获得下限切断电压。

[0253] EC.1:电池包含本发明材料。

[0254] C-EC.1:电池包含具有与本发明材料相当的平均组成,但具有在径向上不断变化而不具有极值的过渡金属组成的材料。粒径D50:15.4 μ m;振实密度:2.21kg/l; Li_2CO_3 :0.24重量%。对于其余部分,电极和电池对应于本发明的那些。

[0255] C-EC.2:电池包含具有与本发明材料相当的平均组成,但具有在径向上基本恒定的过渡金属组成的材料。粒径D50:13.2 μ m;振实密度:2.22kg/l; Li_2CO_3 :0.25重量%。对于其余部分,电极和电池对应于本发明的那些。

[0256] 表1:本发明电化电池和对比电池的容量(放电, A • h/kg)

[0257]

循环	EC.1	C-EC.1	C-EC.2
10	158	160	155
100	148	148	144
200	139	137	136
250	135	132	132