



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106029577 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(21)申请号 201580009736.8

(22)申请日 2015.02.17

(30)优先权数据

14157008.5 2014.02.27 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.08.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/053257 2015.02.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/128219 EN 2015.09.03

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 A·沃尔科夫 B·米恩图斯

S·施勒德勒 J·K·兰伯特

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 肖威 刘金辉

(51)Int.Cl.

C01G 53/00(2006.01)

H01M 4/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

制备氟化锂化混合过渡金属氧化物的方法

(57)摘要

制备氟化锂化过渡金属氧化物的方法,包括用至少一种选自HF、NH₄F和(NH₄)₃AlF₆的氟化合物处理包含至少两种不同过渡金属阳离子和作为杂质的至少一种选自氢氧化锂、氧化锂和碳酸锂及其至少两种的组合的锂化合物的锂化过渡金属氧化物的步骤。

1. 制备通式(I)的氟化锂化过渡金属氧化物的方法:



其中:

x为0-0.2,

a为0.5-0.9,

b为0-0.35,

c为0.05-0.4,

d为0-0.2,

其中a+b+c+d=1,

M选自Al、Mg、Ca、V、Mo、Ti、Fe、Zn、Nb、W和Zr,

包括用至少一种选自HF、NH₄F和(NH₄)₃AlF₆的氟化合物处理包含至少两种不同过渡金属阳离子和作为杂质的至少一种选自氢氧化锂、氧化锂和碳酸锂及其至少两种的組合的锂化合物的锂化过渡金属氧化物的步骤。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述处理在300-500℃的温度下进行。

3. 根据权利要求1或2的方法,其中选自Li₂O、LiOH和Li₂CO₃的全部锂化合物杂质的量为0.1-2重量%,作为Li₂CO₃测定且相对于所述锂化过渡金属氧化物。

4. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中a、b、c和d如下所定义:

a为0.6-0.8,

b为0.01-0.25,

c为0.05-0.3,

d为0-0.1。

5. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中所述锂化过渡金属氧化物为具有1-50μm次级颗粒平均粒径的粉末。

6. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中使所述氟化合物以固态与所述锂化过渡金属氧化物接触。

7. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中在其与所述锂化过渡金属氧化物接触之前,通过升华或分解成盐和HF而将所述氟化合物转移至气相中。

8. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中用0.5-2重量%氟化合物处理包含至少两种不同过渡金属阳离子的所述锂化过渡金属氧化物。

9. 包含至少一种通式(I)化合物的氟化锂化过渡金属氧化物:



其中:

x为0-0.2,

a为0.5-0.9,

b为0-0.35,

c为0.05-0.4,

d为0-0.2,

其中a+b+c+d=1,

M选自Al、Mg、Ca、V、Mo、Ti、Fe、Zn、Nb、W和Zr,

其中上述化合物的颗粒被LiF型化合物覆盖。

10.根据权利要求9的氟化锂化过渡金属氧化物,其中所述氟化锂化过渡金属氧化物包含0.01-1重量%的 Li_2CO_3 ,作为 Li_2CO_3 测定且相对于所述氟化锂化过渡金属氧化物。

11.根据权利要求9或10的氟化锂化过渡金属氧化物,其中所述氟化锂化过渡金属氧化物为具有1-50 μm 次级颗粒平均粒径的粉末。

12.锂离子电池组的电极,其包含:

(A)至少一种根据权利要求9-11中任一项的氟化锂化过渡金属氧化物;

(B)呈导电状态的碳;

(C)粘合剂。

13.电化学电池,其包含至少一个根据权利要求12的电极。

制备氟化锂化混合过渡金属氧化物的方法

[0001] 本发明涉及一种制备氟化锂化过渡金属氧化物的方法,包括用至少一种选自HF、NH₄F和(NH₄)₃AlF₆的氟化合物处理包含至少两种不同过渡金属阳离子和作为杂质的至少一种选自氢氧化锂、氧化锂和碳酸锂及其至少两种的组合的锂化合物的通式(I)锂化过渡金属氧化物的步骤:

[0002] $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)_{1-x}\text{O}_2$ (I)

[0003] 其中:

[0004] x为0-0.2,

[0005] a为0.5-0.9,

[0006] b为0-0.35,

[0007] c为0.05-0.4,

[0008] d为0-0.2,

[0009] 其中a+b+c+d=1,

[0010] M选自Al、Mg、Ca、V、Mo、Ti、Fe、Zn、Nb、W和Zr。

[0011] 锂化过渡金属氧化物通常用作锂离子电池组的电极材料。在过去数年中已进行了广泛的研究和开发工作以改善性能,例如电荷密度、能量,以及其他性能,例如可不利影响锂离子电池组寿命和应用性的降低的循环寿命和容量损失。

[0012] 在制备锂离子电池组的阴极活性材料的通常方法中,首先通过共沉淀作为碳酸盐、氧化物或优选作为氢氧化物(可为或可不为碱性的)的过渡金属而形成所谓的前体。然后将前体与锂盐,例如但不限于LiOH、Li₂O、LiNO或者尤其是Li₂CO₃混合。

[0013] 在许多情况下,痕量物质会导致锂离子电池组循环行为的变劣。通常导致多个循环步骤后容量变劣的一种重要物质是锂化合物,如Li氧化物、氢氧化锂和碳酸锂。锂化过渡金属氧化物中的痕量碳酸锂可来自用作常见起始物质以将锂引入相应前体中的未反应的碳酸锂。尽管已建议用氢氧化锂或除碳酸锂之外的一些其他锂化合物代替碳酸锂,然而有利的价格和容易的处理性仍驱使许多生产商使用它。特别地,用锂盐转化包含60摩尔%或更多Ni(相对于总过渡金属含量)可能缓慢,从而导致未反应的锂盐。该未反应的锂盐可在空气下储存或处理期间转化成碳酸锂。Li₂CO₃可与在电池组充电或放电期间形成的任何痕量路易斯酸反应。在该反应后,将形成CO₂,这在操作中可破坏电池组。

[0014] 为了制备阴极,许多来源建议将阴极活性物质、粘合剂和碳淤浆化。然而,残留的LiOH以及Li₂O可导致该淤浆的胶凝。

[0015] 因此,本发明的目的是提供一种制备具有良好循环稳定性且因此提供延长的电池组寿命的电极材料的方法。此外,本发明的目的是提供一种用于锂离子电池组的电极材料,其具有良好的循环稳定性和寿命。此外,本发明的目的是提供电极材料的用途。

[0016] 因此,发现了开头所定义的方法。

[0017] 在第一方面中,本发明涉及一种方法(下文也称为本发明的方法或本发明方法)。本发明的方法为一种制备氟化锂化过渡金属氧化物的方法。就本发明而言,氟化锂化过渡金属氧化物是一种不仅包含氧阴离子,而且包含氟阴离子的氧化物。就本发明而言,氟化锂

化过渡金属氧化物中的氟阴离子优选不均匀地分布在相应氟化锂化过渡金属氧化物颗粒的外表面上和孔中。作为该氧化物的阳离子,存在锂和至少两种不同的过渡金属阳离子。

[0018] 优选地,在本发明方法的实施过程中,氟离子代替了碳酸根阴离子。

[0019] 就氟化锂化过渡金属氧化物和锂化过渡金属氧化物而言,诸如“包含过渡金属”或“包含锂”的措辞是指相应的阳离子。

[0020] 所述氟化氧化物中所含的两种过渡金属(下文也称为必要的过渡金属)各自以至少5摩尔%存在(相对于总过渡金属含量)。优选地,该必要过渡金属各自以至少10摩尔%存在。优选地,所述必要过渡金属为镍和锰。

[0021] 在本发明的一个实施方案中,必要过渡金属含量的总和为至少55摩尔%,优选至少65摩尔%(相对于总过渡金属含量)

[0022] 在本发明的一个实施方案中,所述必要过渡金属为Ni和Mn。

[0023] 所述氟化锂化过渡金属氧化物可具有尖晶石结构或优选具有层状结构。

[0024] 本发明方法的金属由提供锂化过渡金属氧化物开始。所述锂化过渡金属氧化物包含 Li^+ 和上文所定义的必要过渡金属。

[0025] 所述必要过渡金属各自以至少5摩尔%存在于锂化过渡金属氧化物中(相对于总过渡金属含量)。优选地,该必要过渡金属各自以至少10摩尔%存在。

[0026] 在本发明的一个实施方案中,锂化过渡金属氧化物中的必要过渡金属为Ni和Mn。

[0027] 在本发明的一个实施方案中,锂化过渡金属氧化物可包含除Ni和Mn之外的过渡金属。其他过渡金属的实例为Fe、Co、Ti、V、Mo和Zn。在优选的实施方案中,锂化过渡金属氧化物还包含Co。

[0028] 许多元素是普遍存在的。例如,钠和铁在几乎所有无机材料中以非常小的比例可检测到。就本发明而言,忽略小于相应锂化过渡金属氧化物阳离子的0.05摩尔%的比例。

[0029] 在本发明的一个实施方案中,锂化过渡金属氧化物可包含一种或多种金属M。金属M的实例为Al、Mg、Ca、V、Mo、Ti、Fe、Zn、Nb、W和Zr。

[0030] 所述锂化过渡金属氧化物为通式(I)的化合物:

[0031] $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)_{1-x}\text{O}_2$ (I)

[0032] 其中:

[0033] x为0-0.2,优选为0.005-0.05,

[0034] a为0.5-0.9,优选为0.6-0.8,

[0035] b为0-0.35,优选为0.01-0.25,

[0036] c为0.05-0.4,优选为0.05-0.3,

[0037] d为0-0.1,

[0038] 其中 $a+b+c+d=1$,

[0039] M选自Al、Mg、Ca、V、Mo、Ti、Fe、Zn、Nb、W和Zr。

[0040] 所述锂化过渡金属氧化物还包含作为杂质的至少一种选自如下组的锂化合物:氢氧化锂、氧化锂和碳酸锂及其至少两种的组合,例如 Li_2O 和 LiOH 的组合或 LiOH 和 Li_2CO_3 的组合或 Li_2O 和 Li_2CO_3 的组合或 LiOH 和 Li_2O 和 Li_2CO_3 的组合。就选自氢氧化锂、氧化锂和碳酸锂及其至少两种的组合的锂化合物而言,术语“杂质”意指该锂化合物来自于起始物质或者至少一种起始物质中的杂质或者在相应锂化过渡金属氧化物合成期间作为副反应形成。出于

计算目的,通常将碳酸根离子与锂阳离子组合。因此,在本发明中, Li_2CO_3 并非必然作为 Li_2CO_3 晶体包含,而是也可为计算值。 Li_2O 或 LiOH 的量也可作为 Li_2CO_3 计算。就本发明而言,该选自氢氧化锂、氧化锂和碳酸锂及其至少两种的組合的杂质锂化合物也可称为“ Li_2CO_3 杂质”。

[0041] 在本发明的一个实施方案中,锂化过渡金属氧化物的 Li_2CO_3 杂质含量为0.1-2重量%,相对于锂化过渡金属氧化物。碳酸盐含量可优选通过将相应锂化过渡金属氧化物淤浆化于蒸馏水中,随后过滤,且随后用0.1M HCl水溶液滴定滤液而确定,或者通过用IR光谱法测定无机碳而确定。

[0042] 在本发明的方法期间,用至少一种选自 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 或 NH_4F 或优选HF的氟化合物处理锂化过渡金属氧化物。

[0043] 在本发明的一个实施方案中,锂化过渡金属氧化物的处理在300-500°C,优选350-450°C的温度下进行。

[0044] 在本发明的一个实施方案中,在其与所述锂化过渡金属氧化物接触之前,通过升华将所述氟化合物,优选 NH_4F 转移至气相中。在本发明的另一实施方案中, NH_4F 通过分解可释放出 NH_4F (例如在加热后或者借助催化剂)的化合物而产生。该类化合物的实例为 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 。然后,将如此形成的 NH_4F 转移至气相中,然后与所述锂化过渡金属氧化物接触。

[0045] 在本发明的一个实施方案中,在其与所述锂化过渡金属氧化物接触之前,通过分解氟化合物而将所述氟化合物,优选HF转移至气相中。所述分解可分解成HF和盐。在本发明的另一实施方案中,HF通过分解可释放出HF(例如在加热后或者借助催化剂)的化合物而产生。该类化合物的实例为 NH_4F 和 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 。然后使如此形成的HF与所述锂化过渡金属氧化物接触。

[0046] 在本发明的一个实施方案中,本发明的方法通过将锂化过渡金属氧化物和 NH_4F 混合,然后将所得混合物加热至300-500°C而实施。然后使 NH_4F 升华并原位分解且与锂化过渡金属氧化物反应。

[0047] 在本发明的一个实施方案中,本发明的方法通过将锂化过渡金属氧化物与除HF之外的氟化合物混合,然后将所得混合物加热至300-500°C而实施。然后原位产生HF且与锂化过渡金属氧化物反应。

[0048] 在本发明的一个实施方案中,氟化合物与所述锂化过渡金属氧化物的所述接触在氧气下实现。在本发明的另一实施方案中,氟化合物与所述锂化过渡金属氧化物的所述接触在空气或惰性气体,例如氩气或氮气下进行。除空气或氮气或稀有气体之外的稀释剂是可能的,但不是优选的。

[0049] 在本发明的一个实施方案中,氟化合物与所述锂化过渡金属氧化物的所述接触在流化床中实现。

[0050] 在本发明的一个实施方案中,本发明的方法在常压下实施。在本发明的另一实施方案中,本发明的方法在减压,例如在500-995毫巴下实施。在本发明的另一实施方案中,本发明的方法在1000-2,700毫巴的压力下实施。

[0051] 适用于本发明方法的反应釜例如为具有或不具有额外釜的釜式反应器、流化床反应器、旋转窑、摆式窑(pendulum kiln)和转床窑。优选旋转窑。

[0052] 在本发明的一个实施方案中,用氟化合物在300-500°C的温度下处理锂化过渡金

属氧化物的时间为10分钟至3小时,优选为30-90分钟。

[0053] 本发明的另一方面涉及一种氟化锂化过渡金属氧化物,其包含至少一种通式(I)的化合物:



[0055] 其中:

[0056] x为0-0.2,优选为0.005-0.05,

[0057] a为0.5-0.9,优选为0.5-0.8,

[0058] b为0-0.35,优选为0.01-0.25,

[0059] c为0.05-0.4,优选为0.05-0.25,

[0060] d为0-0.2,

[0061] 其中 $a+b+c+d=1$,

[0062] M选自Al、Mg、Ca、V、Mo、Ti、Fe、Zn、Nb、W和Zr,

[0063] 其中上述化合物的颗粒被LiF部分覆盖。所述部分覆盖还可包括一些LiF进入孔中,尤其是进入所述氟化锂化过渡金属氧化物的初级颗粒之间的孔中。所述氟化锂化过渡金属氧化物在下文中也称为本发明的氟化锂化过渡金属氧化物。

[0064] 在本发明的一个实施方案中,本发明的氟化锂化过渡金属氧化物包含0.01-1重量%的 Li_2CO_3 ,作为 Li_2CO_3 测定且相对于所述氟化锂化过渡金属氧化物。

[0065] 在本发明的一个实施方案中,本发明氟化锂化过渡金属氧化物的表面积(BET)为 $0.2-10\text{m}^2/\text{g}$,优选为 $0.3-1\text{m}^2/\text{g}$ 。表面积(BET)可通过氮气吸附,例如根据DIN 66131测定。

[0066] 在本发明的一个实施方案中,本发明的氟化锂化过渡金属氧化物呈附聚的本发明氟化锂化过渡金属氧化物的初级颗粒形式。此时,该附聚体称为本发明氟化锂化过渡金属氧化物的次级颗粒。

[0067] 在本发明的一个实施方案中,本发明氟化锂化过渡金属氧化物的初级颗粒具有1-2000nm,优选10-1000nm,特别优选50-500nm的平均直径。平均初级颗粒直径可例如通过SEM或TEM,或通过激光散射技术,例如在0.5-3巴的压力下测定。

[0068] 在本发明的一个实施方案中,本发明氟化锂化过渡金属氧化物的次级颗粒的粒径(D50)为6-16 μm ,尤其为7-9 μm 。就本发明而言,平均粒径(D50)是指体积平均粒径的中值,其可例如通过光散射测定。

[0069] 特别地,本发明的氟化锂化过渡金属氧化物可用作电极材料。

[0070] 本发明的另一方面涉及包含至少一种本发明氟化锂化过渡金属氧化物的电极。其可特别用于锂离子电池组。包含至少一个本发明电极的锂离子电池组显示出非常好的放电和循环性能。优选地,循环稳定性和C倍率容量行为也得以改善。包含至少一种本发明电极材料的电极在下文中也称为本发明的电极或本发明电极。

[0071] 在本发明的一个实施方案中,本发明的电极包含:

[0072] (A)至少一种上文所述的氟化锂化过渡金属氧化物,

[0073] (B)呈导电状态的碳,和

[0074] (C)粘合剂。

[0075] 本发明的电极进一步包含呈导电形式的碳,也简称为碳(B)。碳(B)可选自炭黑、活性炭、碳纳米管、石墨烯和石墨。碳(B)可在本发明电极材料的制备期间原样添加。

[0076] 在本发明的一个实施方案中,碳(B)与本发明氟化锂化过渡金属氧化物之比为1-15重量%,优选为至少2重量%,相对于本发明的电极。

[0077] 本发明的电极可包含其他组分。其可包含集电器,例如但不限于铝箔。其进一步包含粘合剂(C)。

[0078] 合适的粘合剂(C)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)可选自例如可通过阴离子、催化或自由基(共)聚合获得的(共)聚合物,尤其是选自聚乙烯、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚苯乙烯,和至少两种选自乙烯、丙烯、苯乙烯、(甲基)丙烯腈和1,3-丁二烯的共聚单体的共聚物。聚丙烯也是合适的。此外,聚异戊二烯和聚丙烯酸酯是合适的。特别优选聚丙烯腈。

[0079] 就本发明而言,聚丙烯腈应理解为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。

[0080] 就本发明而言,聚乙烯应理解为不仅意指均聚乙烯,而且意指包含至少50摩尔%共聚乙烯和至多50摩尔%至少一种其他共聚单体,例如 α -烯烃如丙烯、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 C_1 - C_{10} 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的乙烯共聚物。聚乙烯可为HDPE或LDPE。

[0081] 就本发明而言,聚丙烯应理解为不仅意指均聚丙烯,而且意指包含至少50摩尔%共聚丙烯和至多50摩尔%至少一种其他共聚单体,例如乙烯和 α -烯烃如丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯和1-戊烯的丙烯共聚物。聚丙烯优选为全同立构或基本上全同立构聚丙烯。

[0082] 就本发明而言,聚苯乙烯应理解为不仅意指苯乙烯的均聚物,而且意指与丙烯腈、1,3-丁二烯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{10} 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 -甲基苯乙烯的共聚物。

[0083] 其他优选的粘合剂(C)为聚丁二烯。

[0084] 其他合适的粘合剂(C)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。

[0085] 在本发明的一个实施方案中,粘合剂(C)选自具有50,000-1,000,000g/mol,优选至多500,000g/mol的平均分子量 M_w 的那些(共)聚合物。

[0086] 粘合剂(C)可为交联的或未交联的(共)聚合物。

[0087] 在本发明的特别优选的实施方案中,粘合剂(C)选自卤化(共)聚合物,尤其是选自氟化(共)聚合物。卤化或氟化(共)聚合物应理解为意指包含至少一种每分子具有至少一个卤原子或至少一个氟原子,更优选每分子具有至少两个卤原子或至少两个氟原子的(共)聚合(共聚)单体的那些(共)聚合物。实例为聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯(PVdF)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP)、偏氟乙烯-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、偏氟乙烯-氯三氟乙烯共聚物和乙烯-氯氟乙烯共聚物。

[0088] 合适的粘合剂(C)尤其为聚乙烯醇和卤化(共)聚合物,例如聚氯乙烯或聚偏氯乙

烯,尤其是氟化(共)聚合物,例如聚氟乙烯,尤其是聚偏氟乙烯和聚四氟乙烯。

[0089] 本发明的电极可包含1-15重量%粘合剂(C),相对于电极材料(A)、碳(B)和粘合剂(C)的总和。

[0090] 本发明的另一方面为一种电化学电池,其包含:

[0091] (a)至少一个包含氟化锂化过渡金属氧化物、碳(B)和粘合剂(C)的阴极,

[0092] (b)至少一个阳极,和

[0093] (c)至少一种电解质。

[0094] 阴极(a)的实例已在上文详细描述。

[0095] 阳极(b)可包含至少一种阳极活性材料,例如碳(石墨)、TiO₂、锂钛氧化物、硅或锡。阳极(b)可额外包含集电器,例如金属箔如铜箔。

[0096] 电解质(c)可包含至少一种非水溶剂,至少一种电解质盐和任选的添加剂。

[0097] 电解质(c)的非水溶剂在室温下可为液体或固体,优选选自聚合物、环状或无环醚、环状或无环缩醛,和环状或无环有机碳酸酯。

[0098] 合适聚合物的实例特别为聚亚烷基二醇,优选聚C₁-C₄亚烷基二醇,特别为聚乙二醇。此处,聚乙二醇可包含至多20摩尔%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。

[0099] 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可为至少400g/mol。

[0100] 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可为至多5,000,000g/mol,优选至多2,000,000g/mol。

[0101] 合适无环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。

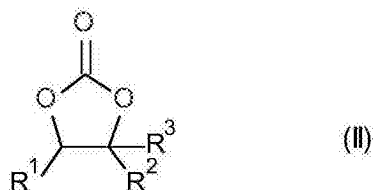
[0102] 合适环状醚的实例为四氢呋喃和1,4-二噁烷。

[0103] 合适无环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。

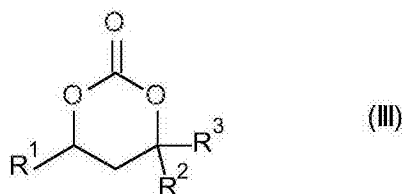
[0104] 合适环状缩醛的实例为1,3-二噁烷,特别是1,3-二氧戊环。

[0105] 合适无环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。

[0106] 合适环状有机碳酸酯的实例为通式(II)和(III)的化合物:



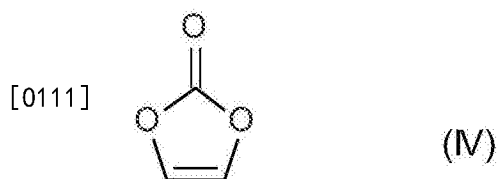
[0107]



[0108] 其中R¹、R²和R³可相同或不同,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R²和R³优选不同时为叔丁基。

[0109] 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。

[0110] 另一优选的环状有机碳酸酯为式(IV)的碳酸亚乙烯基酯:



[0112] 溶剂优选以无水状态使用, 即水含量为1ppm至0.1重量%, 这可例如通过Karl-Fischer滴定测定。

[0113] 电解质(c)进一步包含至少一种电解质盐。合适的电解质盐特别为锂盐。合适锂盐的实例为 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ 、亚氨基锂如 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$, 其中 n 为1-20的整数, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 和通式 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_t\text{YLi}$ 的盐, 其中 m 定义如下:

[0114] 当 Y 选自氧和硫时, $t=1$;

[0115] 当 Y 选自氮和磷时, $t=2$; 且

[0116] 当 Y 选自碳和硅时, $t=3$ 。

[0117] 优选的电解质盐选自 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 , 特别优选 LiPF_6 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 。

[0118] 在本发明的实施方案中, 本发明的电池组包含一个或多个隔膜(d), 借此将电极机械隔离。合适的隔膜(d)为对金属锂不具有反应性的聚合物膜, 特别是多孔聚合物膜。特别合适的隔膜(d)材料为聚烯烃, 特别是成膜性多孔聚乙烯和成膜性多孔聚丙烯。

[0119] 由聚烯烃, 特别是聚乙烯或聚丙烯组成的隔膜(d)可具有35-45%的孔隙率。合适的孔径例如为30-500nm。

[0120] 在本发明的另一实施方案中, 隔膜(D)可选自填充有无机颗粒的PET无纺布。该隔膜可具有40-55%的孔隙率。合适的孔径例如为80-750nm。

[0121] 本发明的电化学电池可进一步包含外壳, 其可具有任何形状, 例如立方体或圆柱盘的形状。在一个方案中, 使用设置成囊的金属箔作为外壳。

[0122] 本发明的电化学电池提供了非常好的放电和循环行为, 特别是就容量损失而言。

[0123] 本发明的电池组可包含两个或更多个彼此组合, 例如可串联连接或并联连接的电化学电池。串联连接是优选的。在本发明的电池组中, 至少一个电化学电池包含至少一个本发明的电极。优选地, 在本发明的电化学电池中, 绝大多数电化学电池包含本发明的电极。甚至更优选地, 在本发明的电池组中, 所有电化学电池均包含本发明的电极。

[0124] 本发明进一步提供了本发明的电池组在器械, 特别是移动器械中的用途。移动器械的实例为交通工具, 例如汽车、自行车、飞机或水上交通工具如船或艇。移动器械的其他实例为人工移动的那些, 例如计算机, 尤其是笔记本电脑、电话或电动手持工具, 例如在建筑领域中, 尤其是钻、电池组驱动的螺丝起子或电池组驱动的敲钉器。

[0125] 通过工作实施例进一步阐释本发明。

实施例

[0126] I. 制备锂化过渡金属氧化物

[0127] I.1制备锂化过渡金属氧化物(I.a)

[0128] 在捏合机中,将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 与 LiOH 混合,从而使得 Li /总过渡金属的摩尔比为1.03/1。将如此获得的混合物在箱式炉在氧气气氛下使用如下温度程序:以3K/分钟升至400℃,在400℃下保持3小时,以3K/分钟升至675℃,在675℃下保持6小时,以3K/分钟升至800℃,在800℃下保持6小时。随后,将如此获得的材料在氧气气氛下在12小时内冷却至室温,在研钵中解附聚,并经具有32μm筛目的筛过筛。获得锂化过渡金属氧化物(I.a)。

[0129] II.用氟化合物处理

[0130] II.1制备本发明的氟化锂化过渡金属氧化物FM.1

[0131] 将其量为20g的锂化过渡金属氧化物(I.a)在研钵中与1.0重量%的 NH_4F 混合,然后插入箱式炉中,并在氧气下使用如下温度程序处理:以3K/分钟升至410℃,在410℃下保持1小时。然后,将如此获得的材料在氧气下在12小时内冷却至室温,在研钵中解附聚,并经具有32μm筛目的筛过筛。获得本发明氟化锂化过渡金属氧化物FM.1。

[0132] II.2制备本发明氟化锂化过渡金属氧化物FM.2

[0133] 将其量为20g的锂化过渡金属氧化物(I.a)在研钵中与0.5重量%的 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 混合,然后插入箱式炉中,并在氧气下使用如下温度程序处理:以3K/分钟升至410℃,在410℃下保持1小时。然后,将如此获得的材料在氧气下在12小时内冷却至室温,在研钵中解附聚,并经具有32μm筛目的筛过筛。获得本发明氟化锂化过渡金属氧化物FM.2。

[0134] II.3制备参比材料

[0135] 出于参比目的,将其量为20g的不含 NH_4F 的纯锂化过渡金属氧化物(I.a)插入与上文相同的箱式炉中,并在氧气下使用与上文相同的温度程序处理:以3K/分钟升至410℃,在410℃下保持1小时。在所述处理后,将如此获得的材料在氧气下冷却至室温,在研钵中解附聚,并经具有32μm筛目的筛过筛。获得对照氟化锂化过渡金属氧化物C-TM.3。

[0136] 上述本发明材料和参比材料的放电容量C/5和无机碳含量(作为 Li_2CO_3 测定)汇总在表1中。

[0137] 表1:本发明材料和参比材料的放电容量C/5和无机碳含量(作为 Li_2CO_3 测定)

	试样	电池组	放电容量C/5 [mAh/g]	无机碳含量(Li_2CO_3) [重量%]
[0138]	FM.1	(BAT.1)	197	0.09
	FM.2	(BAT.2)	195	0.40
	C-TM.3	C-(BAT.3)	183	0.68

[0139] III.制备阴极和电化学电池及其测试

[0140] III.1制备本发明的电池组

[0141] 为了制备阴极(a.1),将下列成分彼此混合:

[0142] 88g FM.1,

[0143] 6g聚偏二氟乙烯(d.1)(“PVdF”),以Kynar **Flex**[®] 2801购自Arkema Group,

[0144] 3g炭黑(c.1),BET表面积62m²/g,以“Super C 65L”购自Timcal,

[0145] 3g石墨(c.2),以KS6购自Timcal。

[0146] 在搅拌下,添加足量的N-甲基吡咯烷酮(NMP),并用Ultraturrax搅拌所述混合物,直至获得无团块的稠糊。

[0147] 阴极如下制备：使用15 μm 刮刀将所述糊施加至30 μm 厚的铝箔上。干燥后的负载量为2.0mAh/cm²。将负载的箔在真空箱中在105℃下干燥过夜。在通风橱中冷却至室温后，由所述箔冲出盘状阴极。然后将所述阴极盘称重，并引入氩气手套箱中，在其中将其再次真空干燥。然后，使用所述阴极盘构建电池。

[0148] 在“TC1”纽扣式电池中进行电化学测试。所用的电解质(c.1)为LiPF₆于碳酸乙基甲基酯/碳酸亚乙酯(体积比1:1)中的1M溶液。

[0149] 隔膜(D.1)：玻璃纤维。阳极(B.1)：石墨。所述电池的电势范围：3-4.3V。

[0150] 获得本发明的电池组(BAT.1)。

[0151] III.2制备本发明的阴极和电池组以及对比阴极和电池组

[0152] 为了制备本发明的电池组(BAT.2)，遵循上述程序，但用相同量的FM.2代替FM.1。

[0153] 出于对比目的，遵循上述程序，但用相同量的C-TM.3代替FM.1。

[0154] 获得对比电池组C-(BAT.3)。

[0155] 对本发明的电池组 and 对比电池组各自实施如下循环程序：电池的电势范围3.0-4.3V, 0.1C(第一和第二次循环)、0.5C(从第三次循环起)。1C=150mA/g。温度：环境温度。

[0156] 放电容量汇总在表1中。