

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102396092 A

(43) 申请公布日 2012. 03. 28

(21) 申请号 201080016988. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 04. 12

H01M 4/58(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 10/0525(2006. 01)

61/169, 999 2009. 04. 16 US

H01M 10/04(2006. 01)

12/752, 707 2010. 04. 01 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 10. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/030745 2010. 04. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02010/120690 EN 2010. 10. 21

(71) 申请人 威伦斯技术公司

地址 美国内华达州

(72) 发明人 黄海涛 M·耶齐德·赛义迪

(74) 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司 72003

代理人 吴小瑛 菅兴成

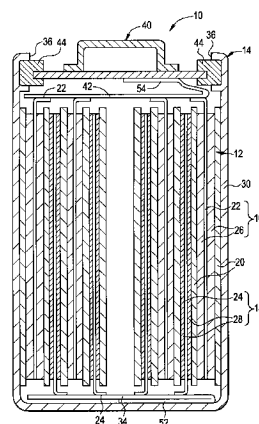
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 4 页

(54) 发明名称

用于二次电化学电池的电极活性材料

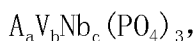
(57) 摘要

本发明提供电化学电池,其包括具有电极活性材料的第一电极、为第一电极的反电极的第二电极、和电解液。正电极活性材料由通式 $A_aV_bNb_c(PO_4)_3$ 表示,其中 $0 < a < 9$ 且 $0 < b, c < 2$ 。



1. 一种电池,其包括:

第一电极,所述第一电极包括由以下通式表示的第一电极活性材料:



其中:

(i) A 选自元素周期表中的 I 族元素及其混合物,且 $0 < a < 9$,

(ii) $0 < b < 2$,

(iii) $0 < c < 2$,且

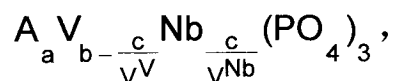
(iv) 其中选择 a、b 和 c 以便保持初始状态下的第一电极活性材料的电中性;

第二反电极;和

电解液,其用于与第一电极和第二电极的离子转移连通。

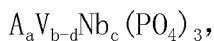
2. 如权利要求 1 所述的电池,其中 A 为锂。

3. 如权利要求 1 所述的电池,其中所述第一电极活性材料由以下通式表示:



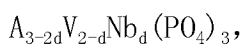
其中, V^V 和 V^{Nb} 分别表示在活性材料的初始状态下 V 和 Nb 的氧化态。

4. 如权利要求 1 所述的电池,其中所述第一电极活性材料由以下通式表示:



其中 $0 < d < 2$ 且 $0 < c \leq d$ 。

5. 如权利要求 1 所述的电池,其中所述第一电极活性材料由以下通式表示:



其中 $0 < d < 2$, $V^{Nb} = 5+$, $V^V = 3+$, 且

其中 V^V 和 V^{Nb} 分别表示在活性材料的初始状态下铌和钒的氧化态。

用于二次电化学电池的电极活性材料

[0001] 本申请要求于 2009 年 4 月 16 日递交的美国专利申请第 61/169,995 号的优先权。

技术领域

[0002] 本申请涉及电化学电池,更具体地涉及采用磷酸类活性材料的二次电化学电池。

背景技术

[0003] 电池堆 (battery pack) 由一个或多个电化学电池或电池组组成,其中每个电池通常包括正电极、负电极、和电解液或促进离子电荷载体在负电极和正电极之间运动的其它材料。当电池被充电时,阳离子从正电极迁移到电解液并同时从电解液迁移到负电极。在放电期间,阳离子从负电极迁移到电解液并同时从电解液迁移到正电极。

发明内容

[0004] 本发明提供采用由以下通式表示的正电极活性材料的新型的二次电化学电池:

[0005] $A_aV_bNb_c(PO_4)_3$,

[0006] 其中:

[0007] (i) A 选自元素周期表中的 I 族元素及其混合物,且 $0 < a < 9$,

[0008] (ii) $0 < b < 2$,

[0009] (iii) $0 < c < 2$, 且

[0010] 其中选择 a、b 和 c 以便保持在其初始或如合成 (as-synthesized) 状态下的正电极活性材料的电中性。

附图说明

[0011] 图 1 为说明本发明的非水电解质圆柱状电化学电池的结构示意性横截面图。

[0012] 图 2a 显示按照实施例 4 的教导合成的 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 的 X 射线衍射分析的结果。

[0013] 图 2b 显示按照实施例 1 的教导合成的 $Li_{2.6}V_{1.8}Nb_{0.2}(PO_4)_3$ 的 X 射线衍射分析的结果。

[0014] 图 3 为在由通式 $Li_{a-2d}V_{2-d}Nb_d(PO_4)_3$ 表示的电极活性材料中电子和离子导电性作为化学计量变量 d 的值的函数的图。

[0015] 图 4 是 $Li_{a-2d}V_{2-d}Nb_d(PO_4)_3/1M LiPF_6(EC/DMC)/Li$ 电池 ($d = 0, 0.1$ 和 0.2) 的电压曲线图。

[0016] 图 5 是 $Li_{a-2d}V_{2-d}Nb_d(PO_4)_3/1M LiPF_6(EC/DMC)/Li$ 电池 ($d = 0, 0.1$ 和 0.2) 的容量对电池电压的图。

[0017] 图 6 是 $Li_{a-2d}V_{2-d}Nb_d(PO_4)_3/1M LiPF_6(EC/DMC)/Li$ 电池 ($d = 0, 0.1$ 和 0.2) 的多个循环的阴极比容量图。

具体实施方式

[0018] 已发现本发明的新型电化学电池优于本领域已知的材料和设备。此优点包括但不限于以下优点的一个或多个：增加的容量、增强的循环能力、增强的可逆性、增强的离子导电性、增强的导电性、增强的倍率性能 (rate capability) 和降低的成本。从下文阐明的详细描述中，本发明的具体优点和实施方式是明显的。但是，应当理解的是，尽管说明那些优选的方式中的实施方式，详细的描述和具体的实施例只出于举例说明的目的而非用于限制本发明的范围。

[0019] 本发明涉及由通式 (1) 表示的正电极活性材料：



[0021] 其中：

[0022] (i) A 选自元素周期表中的 I 族元素及其混合物，且 $0 < a < 9$ ，

[0023] (ii) $0 < b < 2$ ，

[0024] (iii) $0 < c < 2$ ，且

[0025] 其中选择 a、b 和 c 以便保持在其初始或如合成状态下正电极活性材料的电中性。

[0026] 除非另外说明，本文描述的代数学变量如等于 (“=”)、小于或等于 (“≤”)、或者大于或等于 (“≥”) 某数值意指包括与该数值约等于或功能上相等的值或值的范围。如本文所用的，“族”是指在目前的 IUPAC 元素周期表中定义的元素周期表的族序号 (即：栏)。(例如，参见 2000 年 10 月 24 日授权的美国专利 6,136,472, Barker 等人，在此将其引入本文以供参考。) 另外，列举的元素、材料或其它组分 (从其中能够选择单个组分或组分的混合物) 的种类意指包括所列组分和其混合物的所有可能的亚种类的组合。

[0027] 在进行在电化学电池中的循环之前，此处描述的电极活性材料处于其初始或如合成的状态。选择电极活性材料的组分以便提供在合成时电荷平衡的电极活性材料。组合物中的一个或多个元素的化学计量值可采用非整数，并通常由式 (A) 决定：

$$[0028] \quad a(V^A) + b(V^V) + c(V^{Nb}) = 9, (A)$$

[0029] 其中 V^A 、 V^V 和 V^{Nb} 分别表示在活性材料的初始状态下组合物变量 A、钒和铌的氧化态。

[0030] 对于本文描述的所有实施方式，组合物变量 A 含有至少一个以下元素：当含有本发明的活性材料的电化学电池充电时，所述元素能够形成正离子并从活性材料脱出。在一个实施方式中，A 选自元素周期表的 I 族元素及其混合物。在另一个下位的实施方式中，在如合成或新形式的状态的材料中，A 为锂 (Li)。在另一个下位的实施方式中，A 为钠 (Na)。

[0031] 优选地，应当存在足量 (a) 的组合物变量 A，以便允许钒在电化学电池的充电 / 放电期间分别进行氧化 / 还原。当在正常操作条件下操作电化学电池时，从电极活性材料除去一定量的组合物变量 A 伴随至少钒的氧化态的变化。如本文所用的，术语“正常操作条件”是指当电池充电时的期望电压。

[0032] 在活性材料中可用于氧化 / 还原的钒的量决定可去除的组合物变量 A 的量。在本领域中，此概念在通常的专利申请中已知，例如，如在 1984 年 10 月 16 日授权的 Fraioli 的美国专利 4,477,541；和在 2000 年 10 月 24 日授权的 Barker 等人的美国专利 6,136,472 中所公开的。

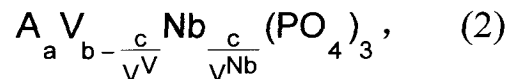
[0033] 对本文描述的所有实施方式， $0 < a < 9$ 。在一个下位的实施方式中， $0 < a \leq 6$ 。在另一个下位的实施方式中， $0 < a \leq 3$ 。在另一个下位的实施方式中， $2 \leq a \leq 5$ 。在另一

个下位的实施方式中, $a = 3$ 。

[0034] 对本文描述的所有实施方式, 通过等电荷 (isocharge) 或异价取代, V 可以化学计量地用 Nb 以等量或非等量的化学计量部分地取代。“等电荷取代”是指用具有相同氧化态的元素取代给定的晶体学位点上的一个元素 (例如, 用 Nb^{3+} 取代 V^{3+})。“异价取代”是指用具有不同氧化态的元素取代给定的晶体学位点上的一个元素 (例如, 用 Nb^{5+} 取代 V^{3+})。

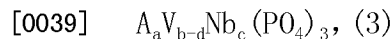
[0035] 在一个实施方式中, 通过, 通过异价或等电荷取代, 由“氧化地”等化学计量的 Nb 部分取代 V, 由此, 电极活性材料由通式 (2) 表示:

[0036]

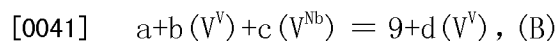


[0037] 其中 A、a、b、c、 V^V 和 V^{Nb} 如上文所定义。

[0038] 在另一实施方式中, 通过异价或等电荷取代, 由化学计量的 Nb 部分取代将 V, 由此, 电极活性材料由通式 (3) 表示:

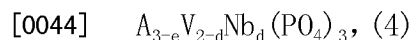


[0040] 其中 A、a 和 b 如上文所定义, $0 < d < 2, 0 < c \leq d$, 且 a、b、c 和 d 的选择通常由式 (B) 决定:



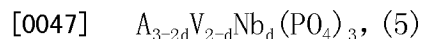
[0042] 其中 V^V 和 V^{Nb} 分别表示在活性材料的初始状态下组合物变量 A、钒和铌的氧化态。

[0043] 在另一实施方式中, 通过异价取代, 由等化学计量的 Nb 部分取代 V, 由此, 电极活性材料由通式 (4) 表示:



[0045] 其中 A 和 a 如上文所定义, $0 < d < 2$, 且 $e = d(V^{\text{Nb}}-V^V)$, 其中, V^{Nb} 和 V^V 分别表示在活性材料的初始状态下铌和钒的氧化态。

[0046] 在一个下位的实施方式中, 通过异价取代, 由等化学计量的 Nb 部分取代 V, 由此, 电极活性材料由通式 (5) 表示:



[0048] 其中 A 如上文所定义, $0 < d < 2, V^{\text{Nb}} = 5+, V^V = 3+$, 其中, V^{Nb} 和 V^V 分别表示在活性材料的初始状态下铌和钒的氧化态。

[0049] 活性材料的非限定性实例由包括以下的通式 (1) 至 (5) 表示: $\text{Li}_3 \text{V}_{1.9} \text{Nb}_{0.06} (\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_5 \text{V}_{1.95} \text{Nb}_{0.02} (\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{6.25} \text{V}_{0.75} \text{Nb}_{0.5} (\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3.05} \text{V}_{1.9} \text{Nb}_{0.05} (\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{2.6} \text{V}_{1.8} \text{Nb}_{0.2} (\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}_{2.6} \text{V}_{1.8} \text{Nb}_{0.2} (\text{PO}_4)_3$ 。

[0050] 在进行或不进行所包括的金属种类的同时氧化或还原的情况下, 通式 (1) 至 (5) 的活性材料容易通过在固态反应中使起始材料反应来合成。组合物变量 A 的来源包括锂、钠、钾、铷或铯的多种盐或离子化合物的任何一种。优选锂、钠和钾化合物。优选地, 以粉末或颗粒形式提供碱金属源。在无机化学领域中多种此类材料是已知的。非限定性实例包括锂、钠和 / 或钾的氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐、氢硫酸盐、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、碳酸盐、碳酸氢盐、硼酸盐、磷酸盐、磷酸氢铵盐、磷酸二氢铵盐、硅酸盐、锑酸盐、砷酸盐、锆酸盐、氧化物、醋酸盐、草酸盐等。还可以使用上述化合物的水合物以及混合物。具体地, 混合物可包含多于一种碱金属, 以便在反应中产生混合的碱金属活性材

料。

[0051] 非限定性的钒和铌源包括钒和铌的氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、硝酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐、氢硫酸盐、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、碳酸盐、碳酸氢盐、硼酸盐、磷酸盐、磷酸氢铵盐、磷酸二氢铵盐、硅酸盐、锑酸盐、砷酸盐、锗酸盐、氧化物、氢氧化物、醋酸盐、草酸盐等。还可以使用水合物,以及金属与碱金属的混合物,以便生产混合的金属的金属活性材料。如以下所讨论的,依赖于在期望的产品中需要的氧化态以及预期的氧化或还原条件,在起始材料中的钒和铌可具有任何氧化态。

[0052] 磷酸盐组分的源除磷酸盐源之外,还由含有正电阳离子的多种盐或化合物提供。此阳离子包括但不限于,金属离子如碱金属、碱性金属、过渡金属、或其它非过渡金属,以及复合阳离子如铵或季铵。在此化合物中的磷酸阴离子可为磷酸盐、磷酸氢铵盐、或磷酸二氢铵盐。对于以上讨论的碱金属源和金属源,磷酸类起始材料优选以颗粒或粉末形式提供。如可以使用上述化合物的混合物一样,可以使用任何上述化合物的水合物。

[0053] 起始材料可提供多于一种如以上明显列出的组合物成分 A、V、Nb 和 PO_4 。在本发明的多种实施方式中,提供组合例如组合物成分 A 和 PO_4 的起始材料,由此仅需要添加钒和铌。在一个实施方式中,提供含碱金属、V 和 Nb 之一、以及磷酸盐的起始材料。还可以使用提供每个组分的起始材料的组合。优选选择具有产生挥发性副产物的抗衡离子的起始材料。由此,当可能时,理想的是选择铵盐、碳酸盐、氧化物等。具有这些抗衡离子的起始材料趋于形成挥发性副产物,如水、氨和二氧化碳,其可以从反应混合物中容易地去除。

[0054] 当加热足够形成反应产物的时间和温度时,组合物成分 A、V、Nb 和 PO_4 的源可一起以固态形式反应。起始材料能够以粉末或颗粒形式提供。用多种方式中的任一种,如球磨而不摩擦、在研钵和研杵中混合等,将粉末混合在一起。此后,将粉末状起始材料的混合物压成片和 / 或与粘结材料结合在一起以形成紧密粘合的反应混合物。典型地在约 400°C 或更高的温度在炉中将反应混合物加热,直到形成反应产物。示例性的用于反应的时间和温度在以下实施例中给出。

[0055] 在较低温度下进行反应的其它方式为水热方式。在水热反应中,将起始材料与小量液体如水混合,并放置在加压储气瓶中。反应温度限于能够通过加热在产生增加的压力连续容积中的液态水和所使用的特定反应容器而实现的温度。

[0056] 可以不发生氧化还原反应或如果期望可在还原或氧化条件下进行反应。当不发生氧化还原反应而进行反应时,在反应产物中组分的氧化态与在起始材料中的氧化态相同。可通过在空气中进行反应而提供氧化条件。由此,来自空气中的氧用于氧化含过渡金属的起始材料。

[0057] 还可以通过还原来进行反应。例如,可在还原性气氛如氢气、氨气、甲烷或还原性气体的混合物中进行反应。可选地,还原可通过以下在原位进行:在反应混合物中包括还原剂,所述还原剂将参与反应以在最终反应产物中将一个或多个反应组分还原至该组分的氧化态,但所述还原剂将产生副产品,所述副产品当以后用于电极或电化学电池中时将不干扰活性材料。用于制备本发明的活性材料的一个方便的还原剂是还原碳。在优选的实施方式中,在惰性气氛如氩气、氮气或二氧化碳中进行反应。此还原碳通过元素碳或通过反应条件下能够分解以形成元素碳或含有具有还原性粉末物种的类似碳的有机材料来便利地提供。此类有机材料包括但不限于,甘油、淀粉、糖、焦炭、以及有机聚合物,所述有机聚合物

在反应条件下碳化或热解 (pyrolyze) 以产生还原形式的碳。优选的还原碳源为元素碳。

[0058] 通常容易提供化学计量过量的还原剂并在反应后需要时除去过量的还原剂。在还原性气体和使用还原性碳如元素碳的情况下,任何过量的还原性试剂都不会产生问题。在前者情况下,气体是挥发性的且容易从反应混合物分离,而在后者的情况下,在反应产物中的过量碳对活性材料的性质无害,因为通常将碳加入活性材料以形成用于本发明的电化学电池和电池的电极材料。同样方便的是,副产物一氧化碳或二氧化碳(在碳的情况下)或水(在氢的情况下)容易从反应混合物除去。

[0059] 混合金属磷酸盐的合成的碳热还原法已描述于 Barker 等人的 PCT 公开 W001/53198 中。可使用碳热法使起始材料在还原碳的存在下反应以形成各种产物。相应于在对应的起始材料中的活性材料组分的氧化态,碳起到还原一个或多个活性材料组分的作用。将还原碳,例如以元素碳粉的形式,与其它起始材料混合并加热。为了最好的结果,温度应为约 400°C 或更高,直至约 950°C。可使用更高的温度,但通常不需要。

[0060] 本发明的活性材料也可以通过湿混合法来生产。该方法包括形成至少含有 H₂O、聚合材料、磷酸阴离子源、组合物变量 A 源、铌源、钒源如 V₂O₅ 或 V₂O₃、以及碳源的水性混合物。然后将该水性混合物湿混合,接着喷雾干燥以形成前体组合物。将前体组合物任选地球磨然后制粒。然后,将前体组合物或球粒状前体组合物加热或煅烧以生产产物活性材料。

[0061] 一个具体的湿混合法包括使五氧化二钒 (V₂O₅) 与例如磷酸 (H₃PO₄) 的酸性磷酸盐溶液反应以形成浆液。然后,将浆液与含水和例如氢氧化锂 (LiOH) 的碱性锂化合物的溶液混合以形成第二浆液。将聚合材料和碳源加入第二浆液以形成第三浆液。将第三浆液湿混合,接着喷雾干燥以形成前体组合物。然后将前体组合物任选地球磨并制粒。然后,将前体组合物或球粒状前体组合物加热足够的时间和温度,以生产本发明的电极活性材料。

[0062] 通过从中性升高或降低 pH 值,将五氧化二钒部分或全部溶于基于水的溶液。这实现提供磷酸钒锂材料的更快或更低温度的合成的均匀的前体混合物。在一个实施方式中,首先将 V₂O₅ 加入 H₃PO₄, 然后与组合物变量 A 的氢氧化物溶解于水中的溶液混合。在另一实施方式中,将 V₂O₅ 与组合物变量 A 的氢氧化物反应,然后通过添加酸如 H₃PO₄ 来中和。

[0063] 另一湿混合法包括制备组合物变量 A 的氢氧化物的水溶液。然后将五氧化二钒部分溶解于水溶液中。然后,将磷酸 (H₃PO₄) 加入水溶液中以形成中性溶液。将聚合材料、铌源和碳源加入中性溶液以形成浆液。聚合材料还起到在整个产物电极活性材料形成导电网络的作用。将浆液湿混合然后通过喷雾干燥或加热来干燥,以形成前体组合物。然后将前体组合物任选地球磨并制粒。然后,将前体组合物或球粒状前体组合物加热,以生产本发明的电极活性材料。

[0064] 另一湿混合法包括形成包含具有沸点的溶剂、以及聚合材料、磷酸盐源、组合物变量 A 源、钒源和铌源的混合物,在高于所述溶剂沸点的温度下加热如此形成的混合物足够除去基本上所有溶剂的一段时间,以生产基本干燥的混合物,加热如此获得的干燥的混合物以生产本发明的电极材料。磷酸盐源和聚合材料优选能够在溶剂中形成基本上与所述溶剂没有相分离的溶液。

[0065] 所述方法可以包括在溶剂中溶解聚合材料以形成第一溶液,向第一溶液中添加磷酸盐源或含磷酸盐和组合物变量 A 的源,同时搅拌以形成第一浆液,向第一浆液中添加钒和铌源,同时搅拌以形成第二浆液,加热所述第二浆液足够的温度和时间以形成基本上干

的混合物,然后加热所述混合物足够的温度和时间以生产本发明的电极活性材料。

[0066] 所述方法还可以包括在溶剂中溶解聚合材料以形成第一溶液。所述溶剂可以为能够溶解聚合材料的任何挥发性溶剂。优选地,所述溶剂为具有低于约 300°C,优选低于约 200°C,且更优选低于 120°C 的沸点的挥发性溶剂。在优选的实施方式中,溶剂为水。将磷酸盐源(或含磷酸盐和组合物变量 A 的源)添加至第一溶液,同时搅拌以形成第一浆液。然后,将钒和铌源添加至第一浆液以形成第二浆液。然后,在高于溶剂沸点的温度下加热二次浆液以生产基本上干的混合物。然后,将干混合物球磨并加热,以生产本发明的电极活性材料。

[0067] 应理解且本领域技术人员将认识到的是,尽管以上描述的优选实施方式叙述了加入聚合材料、磷酸盐源以及钒和铌源以形成浆液的顺序,但能够以任意顺序将磷酸盐源、钒源和铌加入至溶剂中。例如,可将组合物变量 A、 PO_4 、V 和 Nb 的源加入溶剂中,然后可将聚合材料加入。或者,可将组合物变量 A、V 和 Nb 的源加入溶剂中,然后加入聚合材料,然后加入磷酸盐源。在另外的实施方式中,首先可将聚合物加入溶剂,然后将组合物变量 A、Nb 和 V 源加入,然后将磷酸盐源加入。

[0068] 在优选的实施方式中,首先将聚合材料加入,由于聚合材料在溶剂中溶解,因此当聚合材料溶解时容易识别。在优选实施方式中,然后将磷酸盐源加入。磷酸盐源也在溶剂中溶解,因此当磷酸盐源溶解时能够容易地确定。最后加入组合物变量 A、V 和 Nb 源,因为这些源可能不溶于溶剂中且可能使溶液变色,如在 V_2O_3 的情况下溶液变黑。

[0069] 在本发明优选的实施方式中,将一定量的聚合材料溶于水以形成第一溶液。将含组合物变量 A 和磷酸盐的源添加至第一溶液,同时搅拌以形成第一浆液。将 V 和 Nb 源添加至第一浆液,同时搅拌以生产第二浆液。然后,在高于溶剂沸点的温度下将第二浆液干燥 24 小时。然后将所得的干粉末制粒并在管式炉中烧制。

[0070] 制备由通式 (1) 至 (5) 描述的电极活性材料的方法通常是本领域已知的,并描述于文献中,同样也描述于:WO 01/54212, Barker 等人,公开于 2001 年 7 月 26 日;国际公开 WO 98/12761, Barker 等人,公开于 1998 年 3 月 26 日;WO 00/01024, Barker 等人,公开于 2000 年 1 月 6 日;WO 00/31812, Barker 等人,公开于 2000 年 6 月 2 日;WO 00/57505, Barker 等人,公开于 2000 年 9 月 28 日;WO 02/44084, Barker 等人,公开于 2002 年 6 月 6 日;WO 03/085757, Saidi 等人,公开于 2003 年 10 月 16 日;WO 03/085771, Saidi 等人,公开于 2003 年 10 月 16 日;WO 03/088383, Saidi 等人,公开于 2003 年 10 月 23 日;美国专利 6,528,033, Barker 等人,授权于 2003 年 3 月 4 日;美国专利 6,387,568, Barker 等人,授权于 2002 年 5 月 14 日;美国专利申请公开第 2003/0027049 号, Barker 等人,公开于 2003 年 2 月 2 日;美国专利申请公开第 2002/0192553 号, Barker 等人,公开于 2002 年 12 月 19 日;美国专利申请公开第 2003/0170542 号, Barker 等人,公开于 2003 年 9 月 11 日;以及美国专利申请公开第 2003/1029492 号, Barker 等人,公开于 2003 年 7 月 10 日。

[0071] 化合物如单斜磷酸钒锂 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 或 LVP 通常在 700°C 或更高的温度合成。在这些温度下,这些材料容易因在合成气氛中存在的少量氢而损坏。氢气可以是有意加入气氛中的或者其可以为合成反应的副产物。在合成气氛中氢气的存在使在此气氛中生产的材料的初始比容量降低并增加循环衰减。因此,优选在无氢气气氛下合成 LVP。

[0072] 为防止氢气损害,必须在前体达到 700°C 之前去除所有氢气源。水和有机蒸汽很可

能是 LVP 形成反应的副产物,且两者都是氢气的潜在来源,尤其是在残余碳的存在下。为防止在合成期间来自氢气的潜在损害,以下技术可能是有用的。1) 在加热匀变过程 (heating ramp profile) 中可采用等待步骤,以允许在低于 700°C 的温度下放出副产物;例如在 350°C 的温度下停止加热匀变,并在此温度下保持约 1 至约 2 小时。2) 改进的炉负载条件,例如粉体床 (powder bed) 浅于约 4cm 的深度,且更优选浅于约 2cm 的深度,这将防止在粉体床中俘获气体副产物,以及 3) 更快的气体吹扫速率能够在达到高温之前加速去除产氢的副产物。

[0073] 本发明还提供含有以下的电化学电池或电池组:

[0074] (a) 第一电极(通常也称为正电极或阴极),其包括本发明的活性材料;

[0075] (b) 第二电极(通常也称为负电极或阳极),其为第一电极的反电极;和

[0076] (c) 电解液,其用于与第一和第二电极离子转移连通。

[0077] 电池的构造不限于任何特定构造,可选自圆柱形卷绕 (cylindrical wound) 设计、Z-折叠设计、卷绕棱柱 (wound prismatic) 和平板棱柱 (flat-plate prismatic) 设计、以及聚合物层压设计。

[0078] 参考图 1,在一个实施方式中,电化学电池 10 包括封闭于密封容器(优选如图 1 中所示的刚性圆柱状外壳 14) 中的螺旋盘绕或卷绕的电极组件 12。在一个下位的实施方式中,电池 10 为棱柱型电池,所述壳具有基本上为矩形的横截面(未示出)。

[0079] 再次参考图 1,电极组件 12 包括:正电极 16,除了其它,其包括由下文描述的通式 (1) 至 (5) 表示的电极活性材料;反相负电极 18;插入第一和第二电极 16、18 之间的分隔物 20。分隔物 20 优选电绝缘的离子传导性微孔膜,并由选自聚乙烯、聚氧化乙烯、聚丙烯腈和聚偏二氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚硅氧烷、其共聚物及其混合物的聚合物材料组成。

[0080] 各电极 16、18 分别包括集电器 22 和 24,用于在电极 16、18 以及外载荷之间提供电连通。各集电器 22、24 为导电金属如铁、铜、铝、钛、镍、不锈钢等的箔或格栅,厚度为 5 μm 至 100 μm ,优选 5 μm 至 20 μm 。任选地,集电器可用脱氧剂如弱酸等处理,并用导电涂剂涂敷用于抑制在集电器 22、24 表面上形成电绝缘氧化物。合适的涂剂的实例包括含同质地分散的导电材料(例如,碳)的聚合材料,此聚合材料包括:丙烯酸类,包括丙烯酸和甲基丙烯酸,和酯,包括乙烯丙烯酸共聚物;乙烯类材料,包括聚(乙酸乙烯酯)和偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物;聚酯类,包括己二酸-乙二醇共聚物;聚氨酯类;氟橡胶类;以及它们的混合物。

[0081] 正电极 16 进一步包括形成于正电极集电器 22 的至少一侧上,优选正电极集电器 22 的两侧上的正电极膜 26,各个膜 26 的厚度为 10 μm 至 150 μm ,优选 25 μm 至 125 μm ,以实现电池 10 的最佳容量。正电极膜 26 由 80 重量%至 95 重量%的由通式 (1) 至 (5) 表示的电极活性材料、1 重量%至 10 重量%的粘结剂和 1 重量%至 10 重量%的导电剂组成。

[0082] 适合的粘结剂包括:聚丙烯酸;羧甲基纤维素;二乙酰纤维素;羟丙基纤维素;聚乙烯;聚丙烯;乙烯-丙烯-二烯共聚物;聚四氟乙烯;聚偏二氟乙烯;丁苯橡胶;四氟乙烯-六氟丙烯共聚物;聚乙烯醇;聚氯乙烯;聚乙烯吡咯烷酮;四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物;偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物;偏二氟乙烯-氯三氟乙烯共聚物;乙烯四氟乙烯共聚物;聚氯三氟乙烯;偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚物;丙烯-四氟乙烯共聚物;乙烯-氯三氟乙烯共聚物;偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物;偏二氟乙烯-全氟甲基乙烯

醚-四氟乙烯共聚物;乙烯-丙烯酸共聚物;乙烯-甲基丙烯酸共聚物;乙烯-丙烯酸甲酯共聚物;乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物;丁苯橡胶;氟化橡胶;聚丁二烯;以及它们的混合物。在这些材料中,最优选的是聚偏二氟乙烯和聚四氟乙烯。

[0083] 适合的导电剂包括:天然石墨(如片状石墨等);制造石墨;炭黑,如乙炔黑、科琴黑(Ketjen black)、槽法碳黑、炉黑、灯黑、热裂法碳黑等;导电纤维,如碳纤维和金属纤维;金属粉末,如氟化碳、铜、镍等;和有机导电材料,如聚亚苯基衍生物。

[0084] 负电极 18 由形成于负电极集电器 24 的至少一侧上,优选负电极集电器 24 的两侧上的负电极膜 28 形成。在一个实施方式中,负电极为碱金属箔,如锂金属箔。在另一实施方式中,负电极膜 28 由 80 重量%至 95 重量%的插入材料、2 重量%至 10 重量%的粘结剂、和(任选的)1 重量%至 10 重量%的导电剂组成。

[0085] 本文中适合的插入材料包括:过渡金属氧化物、金属硫族化合物、碳或碳质材料(例如,石墨)及其混合物。在一个实施方式中,插入材料是石墨。

[0086] 再次参考图 1,圆柱状外壳 14 包括圆柱状本体构件 30,该圆柱状本体构件 30 具有经由负极导线 34 与负电极 18 电连通的闭合端 32、以及由卷边 36 限定的开口端。在运行中,圆柱状本体构件 30,且更具体地闭合端 32,为导电的并在负电极 18 和外载荷(未示出)之间提供电连通。将绝缘构件 38 插入螺旋盘绕的或卷绕的电极组件 12 与闭合端 32 之间。

[0087] 经由正电极导线 42 与正电极 16 电连通的正端帽 40 在正电极 16 与外载荷(未示出)之间提供电连通。衬垫部件 42 密封地将圆柱状本体部件 30 的上部与正端帽 40 相接合。

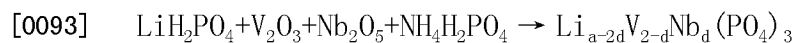
[0088] 非水电解质(未示出)在电化学电池 10 的充电和放电过程中,通过在正电极 16 与负电极 18 之间转移离子型电荷载体,在正电极 16 和负电极 18 之间提供离子传输。电解质包括非水溶剂和溶于其中的碱金属盐。适合的溶剂包括:环碳酸酯,如碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯或碳酸亚乙烯酯;非环碳酸酯,如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯或碳酸二丙酯;脂肪族羧酸酯,如甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯或丙酸乙酯; γ -内酯,如 γ -丁内酯;非环醚,如 1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷或乙氧基甲氧基乙烷;环醚,如四氢呋喃或 2-甲基四氢呋喃;非质子有机溶剂,如二甲亚砜、1,3-二氧戊环、甲酰胺、乙酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、丙腈、硝基甲烷、乙基乙二醇二甲醚(ethyl monoglyme)、磷酸三脂、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、3-甲基-2-噁唑烷酮、碳酸丙烯酯衍生物、四氢呋喃衍生物、乙醚、1,3-丙烷磺内酯、苯甲醚、二甲亚砜和 N-甲基吡咯烷酮;及其混合物。优选环碳酸酯和非环碳酸酯的混合物,或环碳酸酯、非环碳酸酯和脂肪族羧酸酯的混合物。

[0089] 合适的碱金属盐包括: LiClO_4 ; LiBF_4 ; LiPF_6 ; LiAlCl_4 ; LiSbF_6 ; LiSCN ; LiCl ; LiCF_3SO_3 ; LiCF_3CO_2 ; $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$; LiAsF_6 ; $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$; $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$; 双(草酸)硼酸锂;低级脂肪族羧酸锂; LiCl ; LiBr ; LiI ; 氯硼锂;四苯基硼酸锂;酰亚胺锂;前述锂盐的钠和钾类似物;及其混合物。优选所述电解质至少包含 LiPF_6 。

[0090] 以下非限定性实施例示出了本发明的组合物和方法。

[0091] 实施例 1

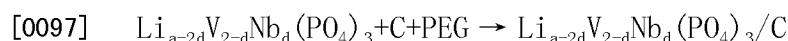
[0092] 根据以下普遍反应方案,对于化学计量变量 d 的多个值,制备由通式 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3$ 表示的电极活性材料。



[0094] 为制备 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3$ 活性材料,将需要量的(基于化学剂量变量 d 的目标值) LiH_2PO_4 (1wt% 过量)、 V_2O_3 、 Nb_2O_5 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 前体预混合,然后使用氧化锆介质在含丙酮的陶瓷罐中研磨 20 小时。研磨后,将丙酮提取出,并将干燥的粉末制粒,放置在管式炉中并在流动氩气气氛下以 5°C / 分钟的速率加热直到 950°C 的终温度。保持此温度 2 小时,之后,将样品碾碎并再次球磨(无丙酮) 20 小时,再次制粒,并在与上述相同的煅烧条件下加热,以产生产物活性材料。

[0095] 实施例 2

[0096] 按照实施例 1 的教导合成由通式 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3$ 表示的电极活性材料,根据以下普通反应方案进一步加工以生产含碳材料。



[0098] 为制备含碳 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 材料,将按照实施例 1 的教导合成的 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3$ 反应产物首先在含丙酮的陶瓷罐中使用氧化锆介质球磨 20 小时。研磨后,将丙酮提取出,将 11g 干燥的 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3$ 活性材料与 0.4583g 碳(Super P)和 0.33g 聚乙二醇(PEG)混合。将所得的混合物在陶瓷罐中使用氧化锆介质球磨 20 小时,随后放置在管式炉中并在流动氩气气氛中以 5°C / 分钟的速率加热至 650°C 的终温度。保存此温度 2 小时以生产产物 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料。

[0099] 实施例 3

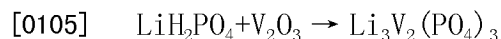
[0100] 根据以下普遍反应方案,对于化学计量变量 d 的多个值,制备由通式 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3$ 表示的含碳电极活性材料。



[0102] 为制备含碳 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 材料,将需要量的(基于化学剂量变量 d 的目标值) LiH_2PO_4 (1wt% 过量)、 V_2O_3 、 Nb_2O_5 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、碳(Super P)和聚乙二醇(PEG)前体预混合,然后使用氧化锆介质在陶瓷罐中研磨 20 小时。研磨后,将混合物放置在管式炉中并在流动氩气气氛下以 5°C / 分钟的速率加热直到 950°C 的终温度。保存此温度 4 小时以生产产物 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 活性材料。

[0103] 实施例 4

[0104] 根据以下反应方案制备具有式 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的电极活性材料。



[0106] 为制备 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 活性材料,将 23.4136g 的 LiH_2PO_4 (1wt% 过量)和 11.1991g 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 预混合,然后在含丙酮的陶瓷罐中使用氧化锆介质研磨 20 小时。研磨后,将丙酮提取出,并将干燥的粉末制粒,放置在管式炉中并在流动氩气气氛下以 5°C / 分钟的速率加热直到 950°C 的终温度。保持此温度 2 小时,之后,将样品碾碎并再次球磨(无丙酮) 20 小时,再次制粒,在与上述相同的煅烧条件下加热,以产生产物活性材料。

[0107] 实施例 5

[0108] 将按照实施例 1 的教导合成的 $\text{Li}_{2.6}\text{V}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ 活性材料通过 x-射线粉末衍射 $\text{CuK}\alpha$ 辐射分析, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 产生以下值: $a = 8.613034 \text{ \AA}$; $b = 8.636577 \text{ \AA}$; $c = 12.060527$; 晶胞体积 (cell volume) = 897.148 \AA^3 。按照实施例 4 合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Li}_{2.6}\text{V}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ 的 x-射线衍射图样在图 2 中分别以图样 (a) 和 (b) 表示。

[0109] 实施例 6

[0110] 按照实施例 1 的教导,对于 $d = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15$ 和 0.2 , 合成通式 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3$ 表示的电极活性材料。

[0111] 为测量电极活性材料的离子导电率,进行以下实验。将 1g 的各个产物活性材料在不锈钢盘和相对的铜盘 (各自 2.85cm^2) 之间在 10 磅的压力下压制,同时将 0.5V 的电压施加至盘 60 秒。在此 dc 极化期间,初始电流从离子和电子载体两者发生, $I_{\text{初始}} = \frac{V_{\text{施加}}}{R_0}$ 和

$R_{\text{初始}} = \frac{R_{\text{离子}} \times R_e}{R_{\text{离子}} + R_e}$, 其中 $R_{\text{离子}}$ 和 R_e 分别是指由于阳离子和电子载体的离子和电子电阻。随

着时间的增加,封闭电子 (block electron) 的部分电流降低,并最终消失,导致稳定电流为

$I_{\text{稳定}} = \frac{V_{\text{施加}}}{R_e}$, 其中总电流仅通过非封闭载体 (non-blocked carrier) 承载。从此极化实验

测量的离子导电性示于图 3。如图 3 所示,当化学计量变量 d 的值为 0.025 以上时,铌取代增强此活性材料的离子和电子导电性约 50 倍 (5,000%)。

[0112] 实施例 7

[0113] 按照实施例 2 的教导,对于 $d = 0, 0.1$ 和 0.2 , 合成由通式 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3$ 表示的电极活性材料样品。

[0114] 对于各样品,电极由 88% $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3$ 活性材料、8% 导电碳 (Super P) 和 4% PVDF 粘结剂 (KYNAR® HSV 900) 构成,将这些组分混合于 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中,并将所得浆液涂敷在铝箔上,然后在真空下在 120°C 干燥。各电极的活性负载为 $8\text{--}9\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0115] 构建锂金属电池,各个电池采用阴极之一、锂金属反电极、含 1M LiPF_6 的碳酸乙二醇/碳酸二甲酯 (2 : 1, 重量比) 溶液的电解液,并将干玻璃纤维滤器 (Whatman, Grade GF/A) 用作电极隔板 ($\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3/1\text{M LiPF}_6(\text{EC}/\text{DMC})/\text{Li}$)。阴极面积为 2.85cm^2 。

[0116] 在 C/10 将各个电池充电至 4.8V 以使 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3$ 活性材料脱锂。图 4 示出各 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3/1\text{M LiPF}_6(\text{EC}/\text{DMC})/\text{Li}$ 电池的电压曲线。铌取代导致对于第一锂区域电压曲线出现倾斜,当铌取代量 (化学计量变量 d 的值) 从 0 增加至 0.2 时其变得更明显。

[0117] 在 C/5 在 2.5V 和 4.2V 之间,将含 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3$ ($d = 0, 0.1$ 和 0.2) 活性材料的电池充电并放电。图 5 显示各个 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3/1\text{M LiPF}_6(\text{EC}/\text{DMC})/\text{Li}$ 电池 ($d = 0, 0.1$ 和 0.2) 的充电和放电曲线。

[0118] 实施例 8

[0119] 按照实施例 3 的教导,对于 $d = 0, 0.1$ 和 0.2 , 合成由通式 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3$ 表示的电极活性材料样品。

[0120] 对于各样品,电极由 88% $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3$ 活性材料,8% 导电碳 (Super P) 和 4% PVDF 粘结剂 (KYNAR® HSV 900) 构成,将这些组分混合于 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中,并将所得浆液涂敷在铝箔上,然后在真空下在 120°C 干燥。各电极的活性负载为 $8\text{--}9\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0121] 构建锂金属电池,各个电池采用阴极之一、锂金属反电极、含 1M LiPF_6 的碳酸乙二醇/碳酸二甲酯 (2 : 1, 重量比) 溶液的电解液,并将干玻璃纤维滤器 (Whatman, Grade GF/A) 用作电极隔板 ($\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3/1\text{M LiPF}_6(\text{EC}/\text{DMC})/\text{Li}$)。阴极面积为 2.85cm^2 。

[0122] 在 C/5 在 2.5V 和 4.3V 之间,将含 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3$ ($d = 0, 0.1$ 和 0.2) 活性材料

的电池进行循环。图 6 显示 $\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3$ /1M LiPF_6 (EC/DMC)/Li 电池的循环行为。与没有掺杂的活性材料 ($\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3$, $d = 0$) 相比, 含铌掺杂活性材料 ($\text{Li}_{a-2d}\text{V}_{2-d}\text{Nb}_d(\text{PO}_4)_3$, $d = 0.1$ 和 0.2) 的电池在多个循环下表现较少的容量损失。

[0123] 本文描述的实施例和其它实施方式是示例性的, 而不是意图限定描述本发明的组合物和方法的完整范围。可以在本发明的范围内进行具体实施方式、材料、组合物和方法的等同变换、改进和变化, 其具有基本类似的结果。

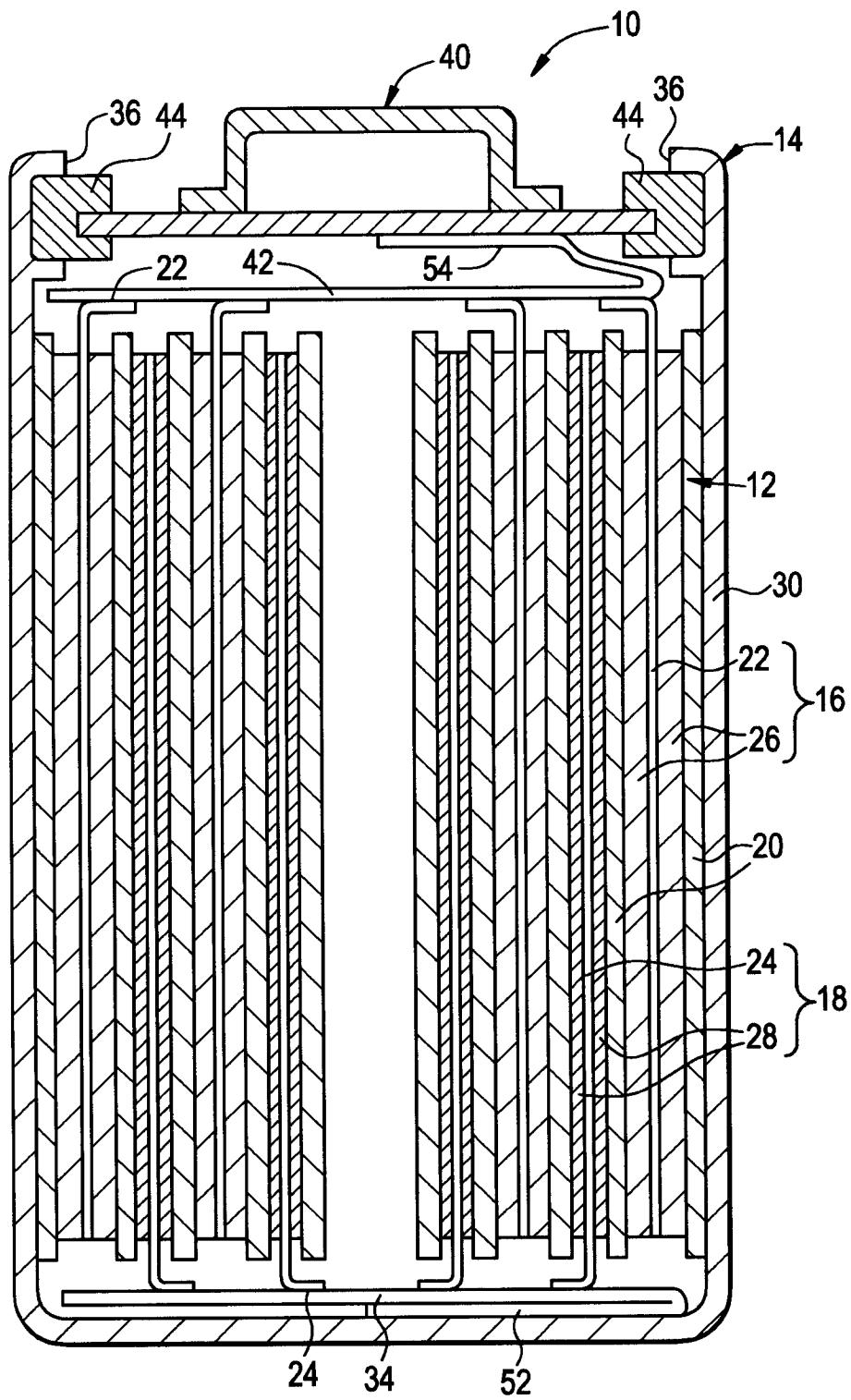


图 1

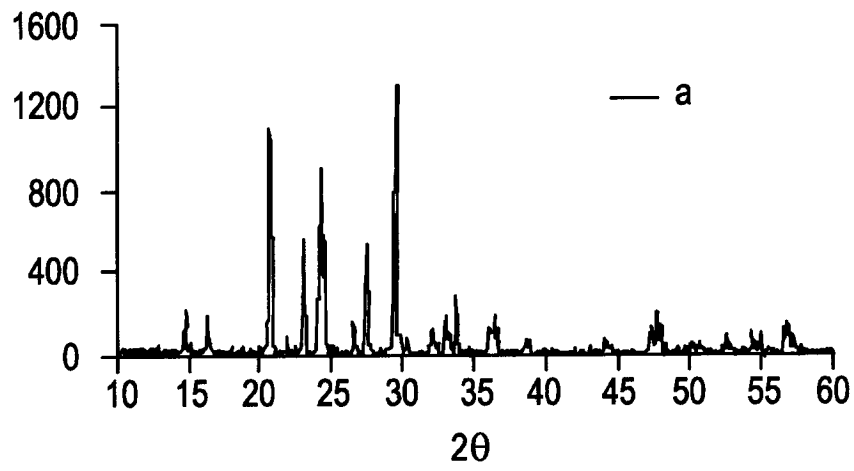


图 2A

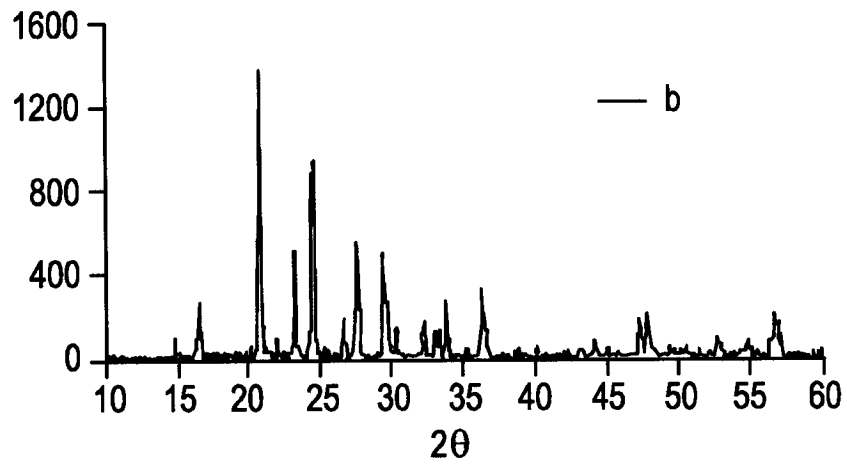


图 2B

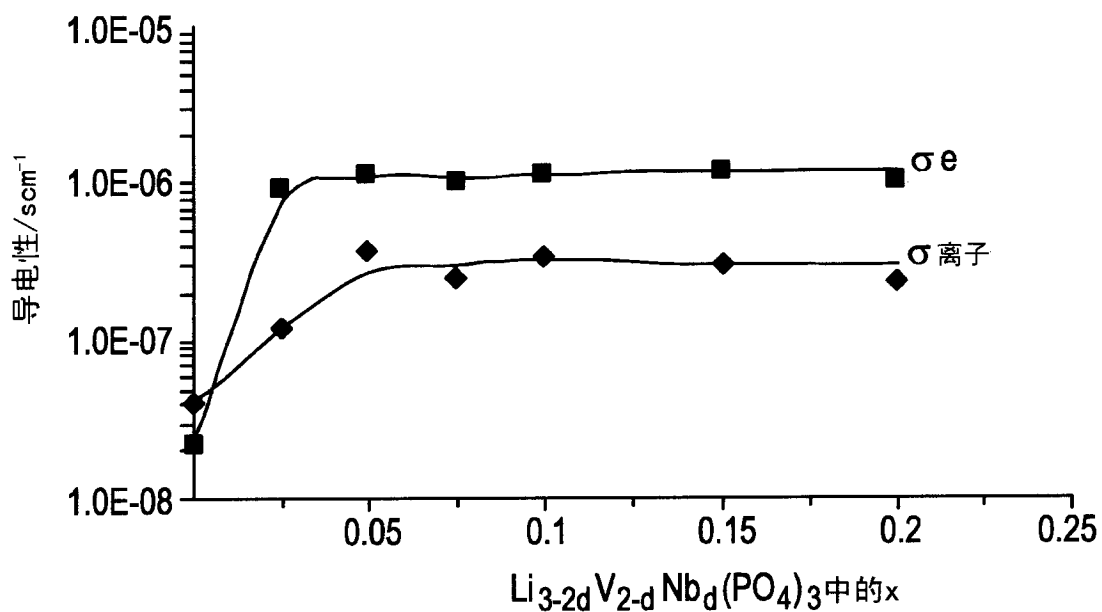


图 3

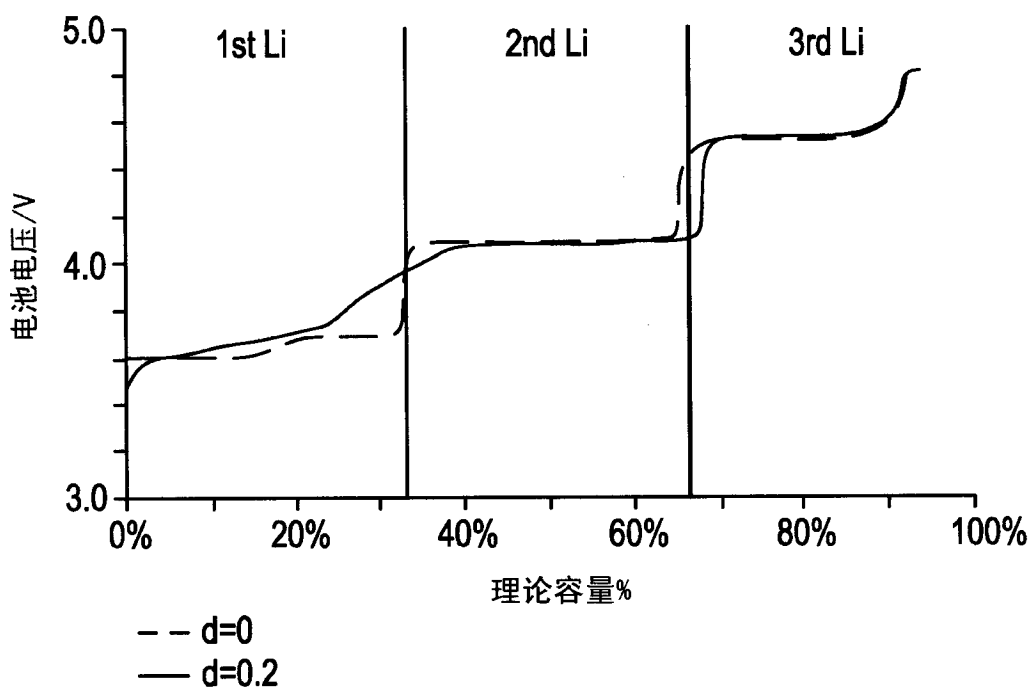


图 4

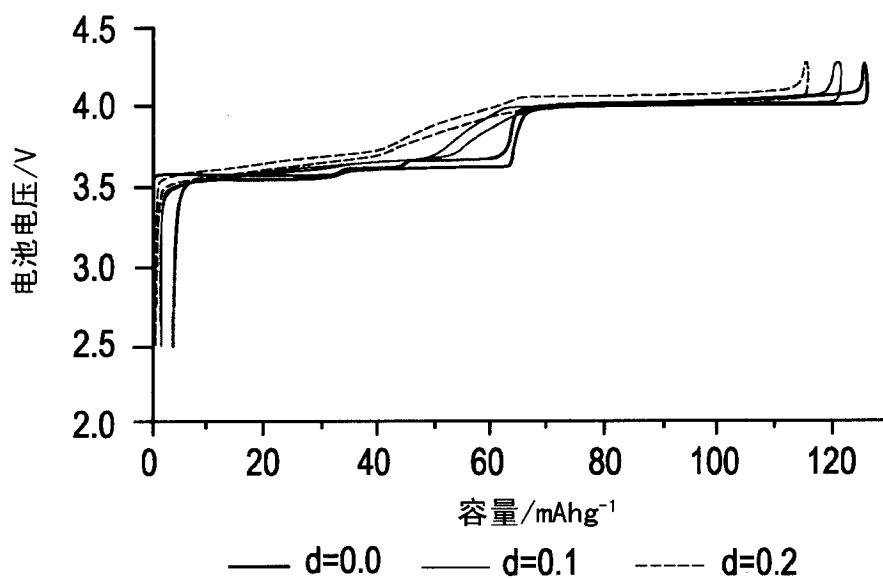


图 5

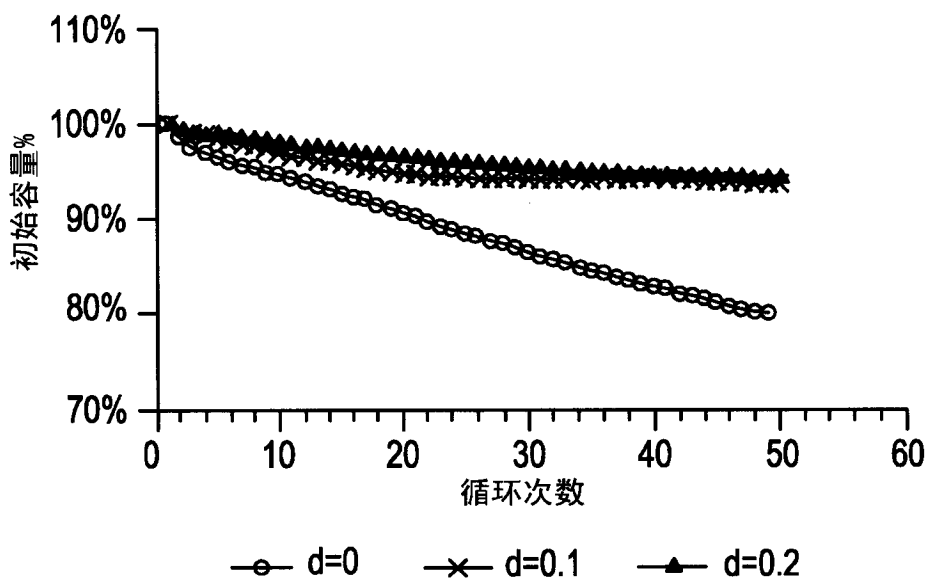


图 6