

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96195030.7

[45]授权公告日 2002 年 5 月 8 日

[11]授权公告号 CN 1084305C

[22]申请日 1996.6.5 [24]颁证日 2002.5.8
[21]申请号 96195030.7
[30]优先权
[32]1995.6.7 [33]US [31]08/474,806
[86]国际申请 PCT/US96/09461 1996.6.5
[87]国际公布 WO96/40590 英 1996.12.19
[85]进入国家阶段日期 1997.12.25
[73]专利权人 杜拉塞尔公司
地址 美国康涅狄格
[72]发明人 W·L·伯登 E·王 A·卡尔米斯
[56]参考文献
US5266299 1993.11.30 C01G4512
US5370710 1994.12.6 H01M450
审查员 左嘉勋

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 龙传红

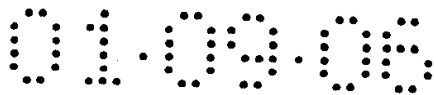
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种制造富锂的锂锰尖晶石的改进的方法

[57]摘要

提出了一种制备分子式为 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的富锂锂锰尖晶石的方法,包括在一定温度下使分子式为 LiMn_2O_4 的锂锰尖晶石与羧酸锂化合物反应,反应时间应该足以使所说的羧酸盐化合物分解放出锂形成所说的富锂尖晶石。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1、一种制备分子式为 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$, 其中 $0 < x \leq 1$, 的富锂的锂锰尖晶石化合物的方法, 包括在 $150^\circ\text{C} \sim$ 低于 350°C 之间的温度下使分子式为 LiMn_2O_4 的锂锰尖晶石化合物与羧酸锂反应 10 分钟 ~ 15 小时, 反应时间应该足以使所说的羧酸盐分解并形成所说的富锂尖晶石。

2、根据权利要求 1 的方法, 其中, 所说的羧酸锂选自由醋酸锂、柠檬酸锂、乳酸锂和其它羧酸锂组成的组中, 其中, 所说的其它羧酸锂中的羧基连着一个相对于甲基是吸电子的基团。

3、根据权利要求 2 的方法, 其中, 所说的羧酸锂是醋酸锂。

4、根据权利要求 1 的方法, 其中, 所说的温度范围为 $150^\circ\text{C} \sim$ 低于 300°C 。

5、根据权利要求 1 的方法, 其中, 所说的反应时间范围为 2 ~ 8 小时。

6、根据权利要求 1 的方法, 其中, 所说的反应在惰性气氛中进行。

7、根据权利要求 1 的方法, 其中, 所说的锂锰尖晶石化合物在惰性气氛中在 $230^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 的温度下与醋酸锂反应 2 ~ 8 小时。

说明书

一种制造富锂的锂锰尖晶石的改进的方法

本发明涉及一种制造富锂的尖晶石化合物的改进的方法。具体地，本发明涉及一种使锂锰尖晶石锂化形成锂过量的尖晶石的方法，这种尖晶石用于二次电化学锂电池中的电化学活性组分。

锂二次电池，或可充电电池一般包括一个含锂的嵌入化合物作为正极和一个碳负极，一般为石墨的负极，用非水的锂离子电解质分开。一般式为 LiMn_2O_4 的锂锰尖晶石通常用作电化学活性的阴极组分。然而，锂在石墨中的嵌入的研究表明当锂锰尖晶石用在阳极或负极是石墨电极的锂离子可充电电池中时，在第一个充电循环过程中，电容量存在一个明显的、有害的不可逆损失。最初的解决这个问题的方法是简单地使用更大质量的正极 $[(1+x)\text{LiMn}_2\text{O}_4]$ 补偿在第一个循环过程中锂在石墨阳极上的损失。但是，在考虑性能效率时，增大阴极质量不是有效的补偿措施。为了补偿所说的锂损失而不会不希望地严重冲击电池的质量或体积性能特性，已经开发了富锂的锂锰尖晶石结构，其特征是锂过量 ($\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$)。尖晶石化合物中的这种过量的锂可以用于补偿与负极相关的最初的锂损失，而且储存一定量的平衡石墨的可逆容量所需要的锂，并维持所说的电池中的有用的能量水平。

虽然已经证明这样的富锂的锂锰尖晶石化合物在二次或可充电电化学电池是有用且有效的阴极材料，但是已知的生产 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石的方法成本高，难以从实验室规模放大到工业化规模。例如，一种这样的生产方法包括使 LiMn_2O_4 与加热的碘化锂的乙腈溶液进行还原反应；另一种方法包括锂锰尖晶石与正丁基锂的己烷溶液进行的还原反应。这两种含锂的反应物是非常昂贵的，而且生产过程涉及有机溶剂，此外，正丁基锂具有有毒、自燃的性质。因此，需要一种工业规模的生产富锂的锂锰尖晶石的可行的方法。

现在已经发现可以通过一种简单的方法经济地制得分子式为 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$

的富锂的锂锰尖晶石，即使分子式为 LiMn_2O_4 的锂锰尖晶石与羧酸锂化合物在一定的温度下接触足够的时间，使所说的羧酸盐化合物分解放出锂形成所说的富锂的 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石。已经发现这种富锂的尖晶石化合物作为锂离子电化学二次电池的正极是特别有用的。

本方法生产分子式为 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的富锂的锂锰尖晶石，其中， $0 < x \leq 1$ ；优选的是 x 值的范围约为 $0.05 - 1.0$ ；最优选的是 x 值的范围约为 $0.05 - 0.3$ 。

本方法在足以使所说的羧酸锂反应物分解并形成富锂的尖晶石化合物的反应温度下进行，但是低于约 350°C ，以避免所说的尖晶石化合物的分解。在约 300°C 以上，所说的尖晶石化合物开始分解成为不能用作电化学锂二次电池的阴极组分的非尖晶石分解产物，如 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ 和 MnO_2 。反应温度范围一般约为 $150 - 300^\circ\text{C}$ ；优选的是反应温度范围约为 $230 - 250^\circ\text{C}$ 。

反应时间取决于反应物和反应温度的选择。一般来说，反应时间范围约为 10 分钟 ~ 15 小时；优选的是约为 2 ~ 8 小时，因为已经发现这样的反应时间能提供最好的结果。

优选的是，所说的合成在惰性气氛中进行，以避免氧化反应的发生，从而导致电化学阴极应用中不希望出现的副产品的形成，如 Li_2CO_3 和/或 Li_2MnO_3 。合适的惰性气氛包括惰性气体（He, Ne, Ar, Kr, Xe 和 Rn）、真空、及其组合，以及类似的物质。氩气氛是优选的。

在本方法中所使用的羧酸锂反应物是任何单羧酸和多羧酸的锂盐，其特点是分解温度低于约 300°C ，在低于 300°C 的温度下与 LiMn_2O_4 尖晶石接触加热时，可以有效地使所说的尖晶石富锂。用于本方法的合适的羧酸锂的实例包括醋酸锂、柠檬酸锂、甲酸锂、乳酸锂和其它羧酸锂，其中，羧酸基团连着一个相对于甲基是吸电子的基团（如氢、全氟烷基、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CH}_2$ 、和 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ），及类似的基团。醋酸锂作为羧酸锂是特别优选的。

本发明的方法可以用各种技术进行。在一个实施方案中，先把颗粒状的 LiMn_2O_4 与羧酸锂溶液，优选的是水溶液混合形成糊状。然后，干燥所说的糊除去溶剂，把这样形成的尖晶石和羧酸盐的均匀混合物加热到一定的温度，加热时间应该足以使所说的羧酸盐分解并开始形成 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石的反应。

在本方法的另一个替换的实施方案中，把颗粒状的 LiMn_2O_4 与羧酸锂盐干混形成均匀的混合物。然后把干的混合物热处理使所说的尖晶石富锂形成需要的 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 产物。可以使用任何合适的干混技术形成所说的反应物混合物；这样的技术包括转鼓式混合器、球式混合器、棒式混合器以及类似的技术。

在一个优选的工艺中，把作为羧酸锂反应物的醋酸锂溶解在水中，把锂锰尖晶石加入到所说的溶液中形成糊。然后把所说的 $\text{LiOAc}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 糊在空气中干燥，干燥温度约为 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ ，优选的是约为 100°C 。然后在氩气氛中把所说的干燥混合物加入到约 $230 \sim 250^\circ\text{C}$ 使其反应，反应时间约为 $2 \sim 8$ 小时。

下面提供一些实施例进一步说明本发明。

实施例 1

通过把 1.695 克醋酸锂 (LiOAc) 溶解在约 30ml 去离子 (DI) 水中制备分子式为 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的富锂尖晶石。把 30 克化学计量的颗粒状锂锰尖晶石 LiMn_2O_4 加入到所说的 LiOAc 溶液中，搅拌所得的浆料保持所说的尖晶石的悬浮并保证尖晶石和 LiOAc 反应物之间的均匀性，并且把所说的浆料在 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 加热约 3 小时除去多余的水并把所说的浆料转变成为糊。然后在 80°C 真空干燥所说的糊。在流动的氩气存在的条件下，在管式炉中把所得的粉末在 1.5 小时内缓慢地从室温加热到 250°C ，并在该温度下保温 2 小时，形成蓝黑色的粉末产物。在流动的氩气中把所说的粉末在 3 小时内冷却到 110°C 。在反应过程中，水在管式炉的下游端冷凝。反应过程中的失重约为所说的 LiOAc 和尖晶石反应物的总重量的 $17 \sim 20\%$ 。通过原子吸收 (AA) 分析所说的 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石粉末产物的 Li 和 Mn 浓度，并用 X-射线衍射 (XRD) 分析表征所说的尖晶石粉末产物。

实施例 2

通过把 3.39 克 LiOAc 溶解在约 30ml 去离子 (DI) 水中用醋酸锂制备分子式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的富锂尖晶石。把 30 克化学计量的颗粒状锂锰尖晶石 LiMn_2O_4 加入到所说的 LiOAc 溶液中，搅拌所得的浆料保持所说的尖晶石的悬浮并保证尖晶石和 LiOAc 反应物之间的均匀性，并且把所说的浆料在

80 ~ 90 °C 加热约 3 小时除去多余的水直至所说的浆料转变成糊。然后在 80 °C 真空干燥所说的糊。在流动的氩气存在的条件下，在管式炉中把所得的粉末在 1.5 小时内缓慢地从室温加热到 250 °C，并在该温度下保温 2 小时，形成 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的尖晶石产物，一种蓝黑色的粉末。在流动的氩气中把所说的粉末在 3 小时内冷却到 110 °C。在反应过程中，水在管式炉的下游端冷凝。用 X-射线粉末衍射 (XRD) 分析表征所说的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石粉末，并通过原子吸收 (AA) 分析所说的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石粉末产物的 Li 和 Mn 浓度以证实其结构。

实施例 3

通过把 16.95 克醋酸锂 (LiOAc) 溶解在约 30ml 去离子 (DI) 水中制备分子式为 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的富锂尖晶石。把 30 克化学计量的颗粒状锂锰尖晶石 LiMn_2O_4 加入到所说的 LiOAc 溶液中，搅拌所得的浆料保持所说的尖晶石的悬浮并保证尖晶石和 LiOAc 反应物之间的均匀性，并且把所说的浆料在 80 ~ 90 °C 加热约 3 小时除去多余的水直至所说的浆料转变成糊。然后在 80 °C 真空干燥所说的糊。在流动的氩气存在的条件下，在管式炉中把所得的粉末在 1.5 小时内缓慢地从室温加热到 250 °C，并在该温度下保温 2 小时。在流动的氩气中把所说的粉末在 3 小时内冷却到 110 °C。在反应过程中，水在管式炉的下游端冷凝。反应过程中观察到颜色从蓝黑色变成棕色，所说的 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石产物是棕色的，这不同于 LiMn_2O_4 尖晶石反应物的蓝黑色。用 x-射线衍射 (XRD) 分析表征所说的尖晶石粉末产物并通过原子吸收 (AA) 分析所说的 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石粉末产物的 Li 和 Mn 浓度。

实施例 4

通过把 3.482 克柠檬酸锂溶解在约 30ml 去离子 (DI) 水中制备分子式为 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的富锂尖晶石。把 30 克化学计量的颗粒状锂锰尖晶石 LiMn_2O_4 加入到所说的柠檬酸锂溶液中，搅拌所得的浆料保持所说的尖晶石的悬浮并保证尖晶石和柠檬酸锂反应物之间的均匀性，并且在搅拌的条件下把所说的浆料在 80 ~ 90 °C 加热约 3 小时除去多余的水直至所说的浆料转变成糊。然后在 80 °C 加热 3 小时真空干燥所说的糊。在流动的氩气存在的条件下，在管式炉中把所得的粉末在 1.5 小时内缓慢地从室温加热到 250 °C，并在该温度下保温 2 小时，形成蓝黑色的粉末产物。在流动的氩气中把所

说的粉末在 3 小时内冷却到 110 °C。在反应过程中，水在管式炉的下游端冷凝。反应过程中的失重约为所说的柠檬酸锂和尖晶石反应物的总重量的 40 ~ 45 %。用 XRD 表征所说的粉末，通过原子吸收(AA)分析所说的 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石粉末产物的 Li 和 Mn 浓度以证实其结构为 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石。

实施例 5

通过把 6.964 克柠檬酸锂溶解在约 30ml 去离子(DI) 水中制备分子式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的富锂尖晶石。把 30 克化学计量的颗粒状锂锰尖晶石 LiMn_2O_4 加入到所说的柠檬酸锂溶液中，搅拌所得的浆料保持所说的尖晶石的悬浮并保证尖晶石和柠檬酸锂反应物之间的均匀性，并且在搅拌的条件下把所说的浆料在 80 ~ 90 °C 加热约 3 小时除去多余的水直至所说的浆料转变成成为糊。然后在 80 °C 加热几个小时真空干燥所说的糊。在流动的氩气存在的条件下，在管式炉中把所得的粉末在 1.5 小时内缓慢地从室温加热到 250 °C，并在该温度下保温 2 小时，形成一种粉末产物。在流动的氩气中把所说的粉末在 3 小时内冷却到 110 °C。在反应过程中，水在管式炉的下游端冷凝。反应过程中观察到颜色从蓝黑色变成棕色，所说的粉末产物是棕色的，这不同于 LiMn_2O_4 尖晶石的蓝黑色。用 XRD 表征所说的粉末并分析所说的粉末产物的 Li 和 Mn 浓度以证实其结构为 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石。

实施例 6

通过把 34.82 克柠檬酸锂溶解在约 30ml 去离子(DI) 水中制备分子式为 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的富锂尖晶石。把 30 克化学计量的颗粒状锂锰尖晶石 LiMn_2O_4 加入到所说的柠檬酸锂溶液中，搅拌所得的浆料保持所说的尖晶石的悬浮并保证尖晶石和柠檬酸锂反应物之间的均匀性，并且在搅拌的条件下把所说的浆料在 80 ~ 90 °C 加热约 3 小时除去多余的水直至所说的浆料转变成成为糊。然后在 80 °C 真空干燥所说的糊。在流动的氩气存在的条件下，在管式炉中把所得的粉末在 1.5 小时内缓慢地从室温加热到 250 °C，并在该温度下保温 2 小时，形成一种粉末产物。在流动的氩气中把所说的粉末在 3 小时内冷却到 110 °C。在反应过程中，水在管式炉的下游端冷凝。反应过程中观察到颜色从蓝黑色变成棕色，所说的粉末产物是棕色的，这不同于 LiMn_2O_4 尖晶石的蓝黑色。用 x - 射线粉末衍射 (XRD) 表征所说的粉末产物并用原子吸收(AA)分析所说的粉末产物的 Li 和 Mn 浓度以证实其结构为

$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石.

实施例 7

通过把 1.591 克乳酸锂溶解在约 30ml 去离子(DI) 水中制备分子式为 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的富锂尖晶石. 把 30 克化学计量的颗粒状锂锰尖晶石 LiMn_2O_4 加入到所说的乳酸锂溶液中, 搅拌所得的浆料保持所说的尖晶石的悬浮并保证尖晶石和乳酸锂反应物之间的均匀性, 并且在搅拌的条件下把所说的浆料在 80 ~ 90 °C 加热约 3 小时除去多余的水直至所说的浆料转变成为糊. 然后在 80 °C 真空干燥所说的糊. 在流动的氩气存在的条件下, 在管式炉中把所得的粉末在 1.5 小时内缓慢地从室温加热到 250 °C, 并在该温度下保温 2 小时, 形成一种蓝黑色粉末产物. 在流动的氩气中把所说的粉末在 3 小时内冷却到 110 °C. 在反应过程中, 水在管式炉的下游端冷凝. 反应过程中的失重约为所说的乳酸锂和尖晶石反应物的总重量的 20 %. 用 x-射线粉末衍射(XRD) 表征所说的粉末产物并用原子吸收(AA) 分析所说的粉末产物的 Li 和 Mn 浓度以证实其结构为 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石.

实施例 8

通过把 3.182 克乳酸锂溶解在约 30ml 去离子(DI) 水中制备分子式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的富锂尖晶石. 把 30 克化学计量的颗粒状锂锰尖晶石 LiMn_2O_4 加入到所说的乳酸锂溶液中, 搅拌所得的浆料保持所说的尖晶石的悬浮并保证尖晶石和乳酸锂反应物之间的均匀性, 并且在搅拌的条件下把所说的浆料在 80 ~ 90 °C 加热约 3 小时除去多余的水直至所说的浆料转变成为糊. 然后在 80 °C 真空干燥所说的糊. 在流动的氩气存在的条件下, 在管式炉中把所得的粉末在 1 小时内缓慢地从室温加热到 250 °C, 并在该温度下保温 2 小时, 形成一种蓝黑色粉末产物. 在流动的氩气中把所说的粉末在 3 小时内冷却到 110 °C. 在反应过程中, 水在管式炉的下游端冷凝. 用 x-射线粉末衍射(XRD) 表征所说的粉末产物并用原子吸收(AA) 分析所说的粉末产物的 Li 和 Mn 浓度以证实其结构为 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石.

实施例 9

通过把 15.91 克乳酸锂溶解在约 30ml 去离子(DI) 水中制备分子式为 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的富锂尖晶石. 把 30 克化学计量的颗粒状锂锰尖晶石 LiMn_2O_4 加入到所说的乳酸锂溶液中, 搅拌所得的浆料保持所说的尖晶石的悬浮并保证

尖晶石和乳酸锂反应物之间的均匀性，并且在搅拌的条件下把所说的浆料在 $80 \sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热约 3 小时除去多余的水直至所说的浆料转变成为糊。然后在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥所说的糊。在流动的氢气存在的条件下，在管式炉中把所得的粉末在 1 小时内缓慢地从室温加热到 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，并在该温度下保温 2 小时，形成一种粉末产物。在流动的氢气中把所说的粉末在 3 小时内冷却到 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在反应过程中，水在管式炉的下游端冷凝。反应过程中观察到颜色从蓝黑色变成棕色，所说的粉末产物是棕色的，这不同于 LiMn_2O_4 尖晶石的蓝黑色。用 x-射线粉末衍射 (XRD) 表征所说的粉末产物并用原子吸收 (AA) 分析所说的粉末产物的 Li 和 Mn 浓度以证实其结构为 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石。