

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01G 45/00 H01M 4/50



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97194637. X

[45] 授权公告日 2003 年 1 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1097558C

[22] 申请日 1997. 4. 2 [21] 申请号 97194637. X

[30] 优先权

[32] 1996. 4. 8 [33] US [31] 08/629, 985

[86] 国际申请 PCT/US97/05464 1997. 4. 2

[87] 国际公布 WO97/37934 英 1997. 10. 16

[85] 进入国家阶段日期 1998. 11. 13

[73] 专利权人 杜拉塞尔公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 E · I · 王 W · L · 鲍登 P · 吉尼特

[56] 参考文献

JP01234329 1989. 9. 19

JP01234330 1989. 9. 19

JP01234331 1989. 9. 19

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 段承恩

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 锂锰氧化物尖晶石的制备方法

[57] 摘要

提出了一种制造具有尖晶石结构的锂锰氧化物的方法。该方法包括通过使氧化锰与氢氧化锂或锂盐反应使其预锂化的步骤,然后在第二步中使预锂化的氧化锰在较高的温度下反应形成锂锰氧化物尖晶石。在一个特定的实施方案中,二氧化锰粉末与氢氧化锂反应使二氧化锰预锂化,并把预锂化的二氧化锰从反应混合物中分离出来并加热并与碳酸锂在较高的温度下反应使其转变为锂锰氧化物尖晶石。所说的尖晶石产品可以很好地用于二次电池(可充电的)中。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种制造具有尖晶石结构的锂锰氧化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ 的方法，包括下列步骤：

a) 形成一种包括氧化锰和一种选自锂盐、氢氧化锂或其混合物的含锂反应物的反应混合物，其各组分的含量使得锂化的氧化锰 $\text{Li}_x(\text{氧化锰})$ 得以形成，其中， $0.015 < x < 0.2$ ，基本没有形成化学计量式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ 的具有尖晶石结构的锂锰氧化物，其中， $0.9 < x < 1.2$ ， $0 < \delta < 0.4$ ；

b) 使所说的氧化锰与所说的含锂反应物反应，形成所说的锂化的氧化锰 $\text{Li}_x(\text{氧化锰})$ ，其中，所说的反应在 $4 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间的温度范围内进行；

b. 1) 从所说的反应混合物中分离所说的锂化的氧化锰 $\text{Li}_x(\text{氧化锰})$ ；并

c) 使所说的锂化的氧化锰 $\text{Li}_x(\text{氧化锰})$ 与一种选自锂盐、氢氧化锂或其混合物的含锂反应物反应，产生一种具有尖晶石结构的锂锰氧化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ，其中， $0.9 < x < 1.2$ ， $0 < \delta < 0.4$ ，其中，所说的反应在 $650 \sim 900^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行。

2、根据权利要求1的方法，其中，在所说的反应混合物中的所说的氧化锰为 MnO_2 ， Mn_2O_3 ， Mn_3O_4 或 MnOOH 或任意两种或更多种所说氧化锰的混合物。

3、根据权利要求1或2的方法，其中，在所说的步骤(a)和(c)中的所说的锂盐为硝酸锂，乙酸锂，硫酸锂或碳酸锂或任意两种或更多种所说锂盐的混合物。

4、根据权利要求1或2的方法，其中，步骤(a)中所说的氧化锰包括二氧化锰。

5、一种制造具有尖晶石结构的锂锰氧化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ 的方法，包括下列步骤：

a) 形成一种包括二氧化锰和选自锂盐、氢氧化锂或其混合物的含

锂反应物的反应混合物，其各组分的含量使得锂化的二氧化锰 Li_xMnO_2 得以形成，其中， $0.015 < x < 0.2$ ，基本没有形成化学计量式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ 的具有尖晶石结构的锂锰氧化物，其中， $0.9 < x < 1.2$ ， $0 < \delta < 0.4$ ；

b) 使所说的二氧化锰与所说的含锂反应物反应，形成所说的锂化的二氧化锰 Li_xMnO_2 ，其中，所说的反应在 $4 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间的温度范围内进行；

b. 1) 从所说的反应混合物中分离所说的锂化的二氧化锰 Li_xMnO_2 ；并

c) 使所说的锂化的二氧化锰 Li_xMnO_2 与碳酸锂反应，产生一种具有尖晶石结构的锂锰氧化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ，其中， $0.9 < x < 1.2$ ， $0 < \delta < 0.4$ ，其中，所说的反应在 $650 \sim 800^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行。

6、根据权利要求 5 的方法，其中，在步骤(a)中所说的反应混合物包括电解二氧化锰(EMD)和氢氧化锂，所说的反应混合物的 pH 值在 $7 \sim 14$ 之间。

7、一种制造具有尖晶石结构的锂锰氧化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ 的方法，包括下列步骤：

a) 形成一种包括二氧化锰和选自锂盐、氢氧化锂或其混合物的含锂反应物的反应混合物，其各组分的含量使得锂化的二氧化锰 Li_xMnO_2 得以形成，其中， $0.015 < x < 0.2$ ，基本没有形成化学计量式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ 的具有尖晶石结构的锂锰氧化物，其中， $0.9 < x < 1.2$ ， $0 < \delta < 0.4$ ；

b) 使所说的二氧化锰与所说的含锂反应物反应，形成锂化的二氧化锰 Li_xMnO_2 ，其中，所说的反应在 $4 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间的温度范围内进行；

c) 加热所说的锂化的二氧化锰产生三氧化二锰锂($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$)，其中，所说的加热在 $550 \sim 600^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行；以及

d) 使所说的锂化的三氧化二锰与碳酸锂反应，产生一种具有尖晶石结构的锂锰氧化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ，其中， $0.9 < x < 1.2$ ， $0 < \delta < 0.4$ ，其中，所说的反应在 $650 \sim 900^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行。

8、根据权利要求 7 的方法，其中，在步骤(a)中的反应混合物包括电解二氧化锰(EMD)和氢氧化锂，所说的反应混合物的 pH 值在 $7 \sim 14$ 之间。

锂锰氧化物尖晶石的制备方法

本发明涉及一种具有尖晶石结构的锂锰氧化物化合物的制备方法，及其在二次电池中的应用。

现有技术公开了用于二次电池的具有尖晶石晶体结构的锂锰氧化物(LiMn_2O_4)的制备方法。在一种现有技术的方法中，通过在空气中约 $800^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ 之间加热碳酸锂和氧化锰粉末的混合物制备 LiMn_2O_4 粉末(D. G. Wickham & W. J. Croft, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 7, p. 351 (1958))。在另一种方法中(美国专利 5,135,732)，锂和氨的氢氧化物溶液与乙酸锰在溶胶-凝胶胶态悬浮体中反应形成锂锰氧化物尖晶石化合物。这些反应必须在惰性气氛中进行，产生凝胶状沉淀物，干燥后形成用于二次电池的颗粒状锂锰氧化物尖晶石。在另外一种方法中，碳酸锂与乙酸锰反应产生锂锰氧化物尖晶石沉淀物，然后干燥(英国专利申请 GB 2276155)。通过这些现有技术制备的锂锰氧化物尖晶石产品在二次电池充放电过程中表现出容量的大量损失。

本发明的方法涉及先形成一种包括氧化锰和锂盐或氢氧化锂或锂盐与氢氧化锂的混合物的反应混合物的步骤。例如，所说的氧化锰可以是 MnO_2 ， Mn_2O_3 ， Mn_3O_4 ，或 MnOOH 或其混合物。所说的锂盐优选的是硝酸锂、碳酸锂、乙酸锂、硫酸锂或其任意的混合物。可以使用氢氧化锂或其它的弱酸锂盐。使所说的混合物反应形成预锂化的氧化锰($\text{Li}_x(\text{氧化锰})$)，即分别为 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_3\text{O}_4$ 或 Li_xMnOOH ，其中，在每种情况下， $0.015 < x < 0.2$ 。然后优选的是把预锂化的氧化锰从反应混合物中分离出来，随后可以在一个单独的步骤中与氢氧化锂(LiOH)，硝酸锂(LiNO_3)，乙酸锂($\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$)，硫酸锂(Li_2SO_4)，或碳酸锂(Li_2CO_3)或其它锂盐反应，产生具有尖晶石结构的氧化锰。

根据本发明的第一方面，提供一种制造具有尖晶石结构的锂锰氧化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ 的方法，包括下列步骤：

a) 形成一种包括氧化锰和一种选自锂盐、氢氧化锂或其混合物的含锂反应物的反应混合物，其各组分的含量使得锂化的氧化锰 $\text{Li}_x(\text{氧化锰})$ 得以形成，其中， $0.015 < x < 0.2$ ，基本没有形成化学计量式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ 的具有尖晶石结构的锂锰氧化物，其中， $0.9 < x < 1.2$ ， $0 < \delta < 0.4$ ；

b) 使所说的氧化锰与所说的含锂反应物反应，形成所说的锂化的氧化锰 $\text{Li}_x(\text{氧化锰})$ ，其中，所说的反应在约 $4 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间的温度范围内进行；

b.1) 从所说的反应混合物中分离所说的锂化的氧化锰 $\text{Li}_x(\text{氧化锰})$ ；并

c) 使所说的锂化的氧化锰 $\text{Li}_x(\text{氧化锰})$ 与一种选自锂盐、氢氧化锂或其混合物的含锂反应物反应，产生一种具有尖晶石结构的锂锰氧化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ，其中， $0.9 < x < 1.2$ ， $0 < \delta < 0.4$ ，其中，所说的反应在约 $650 \sim 900^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行。

根据本发明的第二方面，在上述第一方面的方法中，在所说的反应混合物中的所说的氧化锰为 MnO_2 ， Mn_2O_3 ， Mn_3O_4 或 MnOOH 或任意两种或更多种所说氧化锰的混合物。

根据本发明的第三方面，在上述第一或第二方面的方法中，在所说的步骤(a)和(c)中的所说的锂盐为硝酸锂，乙酸锂，硫酸锂或碳酸锂或任意两种或更多种所说锂盐的混合物。

根据本发明的第四方面，在任意上述第一方面至第三方面的方法中，步骤(a)中所说的氧化锰包括二氧化锰。

根据本发明的第五方面，提供一种制造具有尖晶石结构的锂锰氧化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ 的方法，包括下列步骤：

a) 形成一种包括二氧化锰和选自锂盐、氢氧化锂或其混合物的含锂反应物的反应混合物，其各组分的含量使得锂化的二氧化锰 Li_xMnO_2 得以形成，其中， $0.015 < x < 0.2$ ，基本没有形成化学计量式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ 的具有尖晶石结构的锂锰氧化物，其中， $0.9 < x < 1.2$ ， $0 < \delta < 0.4$ ；

b) 使所说的二氧化锰与所说的含锂反应物反应，形成所说的锂化

的二氧化锰 Li_xMnO_2 ，其中，所说的反应在约 $4\sim 400^\circ\text{C}$ 之间的温度范围内进行；

b. 1) 从所说的反应混合物中分离所说的锂化的二氧化锰 Li_xMnO_2 ；并

c) 使所说的锂化的二氧化锰 Li_xMnO_2 与碳酸锂反应，产生一种具有尖晶石结构的锂锰氧化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ，其中， $0.9 < x < 1.2$ ， $0 < \delta < 0.4$ ，其中，所说的反应在约 $650\sim 800^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行。

根据本发明的第六方面，在上述第五方面的方法中，在步骤(a)中所说的反应混合物包括电解二氧化锰(EMD)和氢氧化锂，所说的反应混合物的 pH 值在 $7\sim 14$ 之间。

根据本发明的第七方面，提供一种制造具有尖晶石结构的锂锰氧化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ 的方法，包括下列步骤：

a) 形成一种包括二氧化锰和选自锂盐、氢氧化锂或其混合物的含锂反应物的反应混合物，其各组分的含量使得锂化的二氧化锰 Li_xMnO_2 得以形成，其中， $0.015 < x < 0.2$ ，基本没有形成化学计量式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ 的具有尖晶石结构的锂锰氧化物，其中， $0.9 < x < 1.2$ ， $0 < \delta < 0.4$ ；

b) 使所说的二氧化锰与所说的含锂反应物反应，形成锂化的二氧化锰 Li_xMnO_2 ，其中，所说的反应在约 $4\sim 400^\circ\text{C}$ 之间的温度范围内进行；

c) 加热所说的锂化的二氧化锰产生三氧化二锰锂($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$)，其中，所说的加热在约 $550\sim 600^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行；以及

d) 使所说的锂化的三氧化二锰与碳酸锂反应，产生一种具有尖晶石结构的锂锰氧化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ，其中， $0.9 < x < 1.2$ ， $0 < \delta < 0.4$ ，其中，所说的反应在约 $650\sim 900^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行。

根据本发明的第八方面，在上述第七方面的方法中，在步骤(a)中的反应混合物包括电解二氧化锰(EMD)和氢氧化锂，所说的反应混合物的 pH 值在 $7\sim 14$ 之间。

本发明的方法比现有技术的方法更容易应用和控制。用本发明的方

法制备的锂锰氧化物尖晶石产品在用作其负极含有锂或锂离子的二次电池（可充电的）中的正极时表现出改进的可循环性和改进的储能特性。例如，所说的改进的性能特征在于，在二次电池的正极中使用所说的尖晶石时，在循环时不可逆的容量损失较少。虽然还不能确切地知道其原因，但是据推测预锂化至少构成了一部分尖晶石晶体结构的晶格骨架。这似乎使得更容易产生在尖晶石晶体结构中具有最少裂纹的最终锂锰氧化物尖晶石产品，从而提高了所说的尖晶石产品在二次电池中的性能特性。同时，据推测，少量吸附和化学结合在预锂化的氧化锰 $\text{Li}_x(\text{氧化锰})$ 表面上的锂可能对用其制成的尖晶石产品的形貌具有强烈的影响。这样的表面特性可能提高所说的尖晶石在二次电池中的性能。

所说的预锂化反应在可以达到上述希望的预锂化程度的温度范围内进行，但是该温度范围仍然要足够低使得基本没有化学计量式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($0.9 < x < 1.2$, $0 < \delta < 0.4$) 的尖晶石结构的锂锰氧化物形成。“基本没有形成”所说的锂锰氧化物尖晶石是指，如果在预锂化过程中形成了任何所说的锂锰氧化物尖晶石，它也只能由 5wt% 以下的起始氧化锰形成，即，在约为 0 ~ 5wt% 之间的起始氧化锰在预锂化过程中最后被转变成 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($0.9 < x < 1.2$, $0 < \delta < 0.4$)。取得这些结果的预锂化反应在约 4 ~ 400 °C 之间的温度范围内进行，更好的是在约 4 ~ 90 °C 之间，优选的是在约 20 ~ 50 °C 之间，反应时间优选的是在约 0.5~15 小时之间。所说的预锂化反应优选的是在水溶液中进行，但是也可以在固相中进行，例如，当反应物是硝酸锂或氢氧化锂时。然后所说的预锂化的氧化锰 $\text{Li}_x(\text{氧化锰})$ 可以与氢氧化锂或锂盐，优选的是硝酸锂、乙酸锂、硫酸锂或其任意的混合物反应，反应在较高的温度范围内进行，优选的是在约 650 ~ 900 °C 之间，反应时间优选的是在约 24 ~ 48 小时之间，以产生化学计量式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($0.9 < x < 1.2$, $0 < \delta < 0.4$) 的具有尖晶石结构的锂锰氧化物。

在本发明的一个优选的实施方案中，使二氧化锰粉末（更优选的是电解二氧化锰(EMD)）与氢氧化锂反应，氢氧化锂具有预锂化二氧化锰形成 Li_xMnO_2 ($0.015 > x > 0.070$) 的作用。然后优选的是加热预锂化的二

氧化锰使其转变为三氧化二锰锂($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$), 然后优选的是再与碳酸锂(Li_2CO_3)反应形成锂锰氧化物尖晶石。另外, 通过使所说的预锂化二氧化锰直接与碳酸锂反应形成锂锰氧化物尖晶石可以省略把所说的预锂化的二氧化锰转变为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$ 的中间步骤。

根据本发明的一个特定实施方案, 二氧化锰粉末最好先用酸洗, 优选的是用硫酸, 硫酸具有除去二氧化锰颗粒中夹杂的痕量钠离子或其它可离子交换的阳离子的作用。酸洗的 MnO_2 , 先漂洗, 然后悬浮在新鲜的去离子水中。在约 0.5~15 小时的时间内向所说的悬浮液中加入氢氧化锂, 而且把加入氢氧化锂的悬浮液一直保持在约 20 ~ 50 °C 之间的温度下。在这段时间内加入氢氧化锂直至 pH 值达到约 7 ~ 14 之间, 优选的是在约 7 ~ 11 之间, 形成化学计量式为 Li_xMnO_2 ($0.015 > x > 0.070$) 预锂化的二氧化锰。把预锂化的二氧化锰过滤并干燥, 随后在约 550 °C 和 600 °C 之间的温度下加热, 使其转变为三氧化二锰锂 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$ ($0.015 > x > 0.070$)。然后使三氧化二锰锂 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$ 与碳酸锂 Li_2CO_3 在约 650 ~ 800 °C 之间的温度下反应, 形成化学计量式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ 的锂锰氧化物尖晶石, 其中 $0.9 < x < 1.2$, $0 < \delta < 0.4$ 。(将会理解的是化学计量式 Li_xMnO_2 和 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$ 分别表示包括其氧含量略大于或略小于所述式所表示的值的相同的化合物。因此, 应该理解的是当参考本文中的这些化合物时, 均可以分别使用更一般的通式 $\text{Li}_x\text{MnO}_{2+\phi}$ 和 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{3+\varepsilon}$ 。一般来说, ϕ 可以在约 -0.05 和 +0.05 之间, ε 可以在约 -0.01 和 +0.01 之间。)

在另一个实施方案中, 如上所述制备预锂化的二氧化锰(Li_xMnO_2), 但是, 可以省略使其先转变为三氧化二锂($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$)的步骤。取而代之的是通过使预锂化的二氧化锰在约 650 °C ~ 800 °C 之间的范围内直接与碳酸锂反应, 可以将其直接转变为锂锰氧化物尖晶石。虽然该实施方案具有省略了一个步骤的优点, 但是其缺点是最终的尖晶石含有更多的晶格水分(在尖晶石结构中的缺陷位置上 OH 取代了氧原子)。因此, 在最终转变为尖晶石之前, 先把预锂化的二氧化锰转变为三氧化二锰锂, 可以得到更纯的尖晶石产品, 即其具有更少的晶格水

分,例如,如上所述,最终的转变可以通过使三氧化二锰锂与碳酸锂反应来进行。这样的更纯的尖晶石产品在其用作二次电池的正极时,其性能特性得到了提高。本发明的其它特定实施方案反映在下列典型的实施例中。

实施例 1

首先向 300 毫升去离子水中加入过量的氢氧化锂 100 克制备氢氧化锂的饱和溶液,并把该混合物在搅拌的条件下维持一夜。次日把未溶解的固体过滤出去,得到饱和的氢氧化锂溶液,储存备用。

把 100 克颗粒状的电解二氧化锰(来自 Kerr-McGee 公司 lot no. 9864 的电池级 EMD)试样通过加入 1000 毫升 1 摩尔的 H_2SO_4 并搅拌该混合物 1 小时进行酸洗。到达 1 小时后,停止搅拌,倒出酸液,留下所说的电解二氧化锰(EMD)。把所说的 EMD 用 1 摩尔的 H_2SO_4 进行与第一次相同的第二次酸洗。在第二次酸洗之后,倒出酸溶液,用去离子水漂洗并静置一夜。次日,用新鲜的去离子水再把 EMD 另外漂洗 3 次。在最后一次水漂洗后,倒出水,留下 EMD。

然后把氢氧化锂饱和溶液倒在 EMD 上并把所说的混合物保持在 $22\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下搅拌 24 小时。次日,从氢氧化物溶液中过滤出固体物质并干燥。分析表明所说的物质具有化学计量式 $\text{Li}_{0.15}\text{MnO}_2$ 。然后将其加热到 $600\text{ }^\circ\text{C}$,保温 24 小时使其转变为 $\text{Li}_{0.15}\text{Mn}_2\text{O}_3$ 。然后把这种物质与碳酸锂一起在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下加热 24 小时形成化学计量式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($x=1.05, \delta=0.2$) 的锂锰氧化物尖晶石。

实施例 2

把 2000 克颗粒状的电解二氧化锰(来自 Kerr-McGee 公司 lot no. 9864 的电池级 EMD)试样通过加入 2500 毫升 1 摩尔的 H_2SO_4 并将混合物搅拌 1 小时进行酸洗。到达 1 小时后,停止搅拌,倒出酸液,留下电解的二氧化锰(EMD)。把 EMD 用 1 摩尔的 H_2SO_4 进行与第一次相同的第二次酸洗。在第二次酸洗之后,倒出酸溶液,用去离子水漂洗 EMD 并静置一夜。次日,用新鲜的去离子水再把 EMD 另外漂洗 3 次。在最后一次水漂洗后,将 EMD 悬浮在新鲜的去离子水中,在约 5 分钟的时

间内加入 85 克氢氧化锂使 pH 值达到 11.0，并一直将所说的混合物保持在 22 °C。在该温度下把所说的溶液搅拌 30 分钟，然后过滤出固体物质并干燥。分析表明所说的物质具有化学计量式 $\text{Li}_{0.067}\text{MnO}_2$ 。然后把该物质加热到 600 °C，保温 24 小时使其转变为 $\text{Li}_{0.067}\text{Mn}_2\text{O}_3$ 。然后把这种物质与碳酸锂一起在 750 °C 的温度下加热 24 小时形成化学计量式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($x=1.05, \delta=0.2$) 的尖晶石产品。

实施例 3

把 500 克颗粒状的电解二氧化锰(来自 Kerr-McGee 公司 product no. 9864 的电池级 EMD)试样通过加入 2 升 1 摩尔的 H_2SO_4 并搅拌 1 小时进行酸洗。然后倒出酸液，对电解二氧化锰(EMD)用新鲜的酸溶液进行与第一次相同的第二次酸洗。然后将 EMD 浸在新鲜的去离子水中进行漂洗，并使其静置一夜，然后过滤并干燥。

把 EMD 分成四个等份，(每份 125 克)，用这四个等份制备四个尖晶石试样(试样 3A-3D)。把四份 125 克的 EMD 的每一份悬浮在新鲜的去离子水中并搅拌 15 分钟。每份 EMD 用水再漂洗两次，然后过滤并干燥。把第一份 125 克的 EMD 放置起来用于制造对比的尖晶石产品(试样 3A)，这种对比产品没有使所说的 EMD 经过用氢氧化锂处理的步骤，其余三份 EMD 用于制备使用本发明的预锂化步骤的尖晶石产品。

没有预锂化的对比尖晶石(试样 3A)制造如下：

把 125 克的漂洗并干燥的 EMD 加热到 600 °C，保温 24 小时使其转变为 Mn_2O_3 。把这种物质与碳酸锂一起加热到约 700 ~ 900 °C 之间的温度形成式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($x=1.05, \delta=0.2$) 的尖晶石产品。

一种预锂化的尖晶石产品(试样 3B)制造如下：

把约 125 克的漂洗并干燥的 EMD 悬浮在新鲜的去离子水中，在约 5 分钟的时间内加入 1.2 克氢氧化锂直至溶液的 pH 值为 7.0。这种混合物一直维持在约 22 °C 的温度。在该温度下把所说的混合物搅拌 30 分钟，然后过滤并干燥。分析表明干燥后的物质具有化学计量式 $\text{Li}_{0.017}\text{MnO}_2$ 。然后把该物质加热到 600 °C，保温 24 小时使其转变为

$\text{Li}_{0.017}\text{Mn}_2\text{O}_3$ 。然后把该物质与碳酸锂一起在 $700 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的温度加热形成化学计量式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($x=1.05, \delta=0.2$) 的尖晶石产品。

一种预锂化的尖晶石产品(试样 3C)制造如下:

把约 125 克的漂洗并干燥的 EMD 悬浮在新鲜的去离子水中, 加入 3.7 克氢氧化锂使溶液的 pH 值为 11.0。把这种混合物一直维持在约 $22\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度。在该温度下把所说的混合物搅拌 30 分钟, 然后过滤并干燥。分析表明干燥后的物质具有化学计量式 $\text{Li}_{0.052}\text{MnO}_2$ 。然后把该物质加热到 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 24 小时使其转变为 $\text{Li}_{0.052}\text{Mn}_2\text{O}_3$ 。然后把该物质与碳酸锂一起加热到 $700 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的温度形成化学计量式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($x=1.05, \delta=0.2$) 的尖晶石产品。

实施例 4

把 2000 克颗粒状的电解二氧化锰(来自 Kerr-McGee 公司 lot no. 9864 的电池级 EMD) 试样通过加入 2500 毫升 1 摩尔的 H_2SO_4 并搅拌 1 小时进行酸洗。到达 1 小时后, 停止搅拌, 倒出酸液, 留下电解二氧化锰(EMD)。把 EMD 用 1 摩尔的 H_2SO_4 进行与第一次相同的第二次酸洗。在第二次酸洗之后, 倒出酸溶液, 用去离子水漂洗 EMD 并将其静置一夜。次日, 用新鲜的去离子水再把 EMD 另外漂洗 3 次。在最后一次水漂洗后, 将 EMD 悬浮在新鲜的去离子水中, 在约 5 分钟的时间内加入 85 克氢氧化锂使 pH 值达到 11.0。所说的溶液一直保持在约 $22\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下。在该温度下把该溶液搅拌 30 分钟, 然后过滤出固体物质并干燥。分析表明所说的物质具有化学计量式 $\text{Li}_{0.067}\text{MnO}_2$ 。把该物质加热到 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 24 小时使其转变为 $\text{Li}_{0.067}\text{Mn}_2\text{O}_3$ 。然后把这种物质与硝酸锂一起在 $700 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的温度下加热 24 小时形成化学计量式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($x=1.05, \delta=0.2$) 的尖晶石产品。

实施例 5

把 2000 克颗粒状的电解二氧化锰(来自 Kerr-McGee 公司 lot no. 9864 的电池级 EMD) 试样通过加入 2500 毫升 1 摩尔的 H_2SO_4 并搅拌 1 小时进行酸洗。到达 1 小时后, 停止搅拌, 倒出酸液, 留下电解二氧化锰(EMD)。把 EMD 用 1 摩尔的 H_2SO_4 进行与第一次相同的第二次酸

洗。在第二次酸洗之后，倒出酸溶液，用去离子水漂洗 EMD 并将其静置一夜。次日，用新鲜的去离子水再把 EMD 另外漂洗 3 次。在最后一次水漂洗后，将 EMD 悬浮在新鲜的去离子水中，在约 5 分钟的时间内加入 85 克氢氧化锂使 pH 值达到 11.0。所说的溶液一直保持在约 22℃。在该温度下把所说的溶液搅拌 30 分钟，然后过滤出固体物质并干燥。分析表明所说的物质具有化学计量式 $\text{Li}_{0.067}\text{MnO}_2$ 。然后把这种物质与碳酸锂一起在 700 ~ 900℃ 之间的温度下加热 24 小时形成化学计量式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($x=1.05, \delta=0.2$) 的尖晶石产品。

实施例 6

把 2000 克颗粒状的电解二氧化锰(来自 Kerr-McGee 公司 lot no. 9864 的电池级 EMD)试样通过加入 2500 毫升 1 摩尔的 H_2SO_4 并搅拌 1 小时进行酸洗。到达 1 小时后，停止搅拌，倒出酸液，留下电解二氧化锰(EMD)。把 EMD 用 1 摩尔的 H_2SO_4 进行与第一次相同的第二次酸洗。在第二次酸洗之后，倒出酸溶液，用去离子水漂洗 EMD 并将其静置一夜。次日，用新鲜的去离子水再把 EMD 另外漂洗 3 次。在最后一次水漂洗后，将 EMD 悬浮在新鲜的去离子水中，在约 5 分钟的时间内加入 85 克氢氧化锂使 pH 值达到 11.0。所说的溶液一直保持在约 22℃。在该温度下把所说的溶液搅拌 30 分钟，然后过滤出固体物质并干燥。分析表明所说的干燥物质具有化学计量式 $\text{Li}_{0.067}\text{MnO}_2$ 。然后把该物质加热到 850 ~ 1000℃ 之间的温度，保温 24 小时使其转变为 $\text{Li}_{0.067}\text{Mn}_3\text{O}_4$ 。然后把这种物质与碳酸锂一起在 700 ~ 900℃ 之间的温度下加热 24 小时形成化学计量式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($x=1.05, \delta=0.2$) 的尖晶石产品。

通过将所说的尖晶石产品用作可充电的(二次)电池的阴极(正极)材料试验实施例 3 中制造的各种锂锰氧化物尖晶石产品(试样 3A~3D)的性能。通过形成一种尖晶石(60wt%)，碳(35wt%)和特氟隆(四氟乙烯)(5wt%)的混合物，利用每种尖晶石产品形成了阴极。压缩该混合物，并利用 60 毫克所说的压缩混合物作为阴极材料。把所制备的阴极放入含有金属锂阳极和在等份的碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯溶剂中的 1

摩尔 LiPF_6 电解质的钮扣电池中。

使每个钮扣电池经过循环（充电/放电）试验，其中，所说的锂电池在 $0.5 \text{ 毫安}/\text{cm}^2$ 的电流密度下在 4.3 和 3.0 伏之间进行循环。在试验中电池的充电和放电状态之间的尖晶石可以具有 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($0.1 < x < 1.2$) 的化学计量式。所说的尖晶石的比容量的损失（50 次循环中的平均的毫安 小时/克 每次循环）记录在下表中。如实施例 3 中所述，包括预锂化步骤的根据本发明的方法制造的尖晶石在 50 次循环后表现出比没有使用预锂化步骤的对比尖晶石（试样 3A）更好的循环特性，即更小的容量损失。

表 1

试样	用 LiOH 预处理, 最终的 pH 值	尖晶石 ¹ , 容量损失 毫安-小时/克 每次 循环 (50 次循环)	预锂化的二氧化 锰 Li_xMnO_2
3A ²	无	-0.39	MnO_2
3B	7.0	-0.17	$\text{Li}_{0.017}\text{MnO}_2$
3C	10.0	-0.14	$\text{Li}_{0.041}\text{MnO}_2$
3D	11.0	-0.11	$\text{Li}_{0.052}\text{MnO}_2$

注： 1. 在每种情况下的尖晶石产品在电池循环之前是 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_{4.2}$ 。

2. 对比试样 - 在制造尖晶石产品之前没有进行 MnO_2 的预锂化。

虽然已经参考特定的实施方案描述了本发明，但是应该理解的是，可能有各种变化而不偏离本发明的范围和概念。因此，本发明不意味着局限于本文描述的特定实施方案，而是由权利要求书及其等同的内容确定。