(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102224622 B
(45)授权公告日 2014.06.11

(21)申请号 200980146830.2
(22)申请日 2009.11.23
(30)优先权数据
61/200,057 2008.11.24 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2011.05.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/SG2009/000441 2009.11.23
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2010/059134 EN 2010.05.27
(73)专利权人 新加坡国立大学
地址 新加坡新加坡城
(72)发明人 吕力 黎文安 王海龙 夏晖
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 蔡胜有 王春伟
(51)Int.Cl.
H01M 4/48(2006.01)
H01M 10/02(2006.01)
H01M 4/50(2006.01)
H01M 10/05(2006.01)
(56)对比文件
JP 特开 2005-322480 A,2005.11.17,
JP 特开 2005-322480 A,2005.11.17,
CN 1290973 A,2001.04.11,
US 6248477 B1,2001.06.19,
US 2003/0082453 A1,2003.05.01,
US 2008/0118833 A1,2008.05.22,
审查员 余志敏

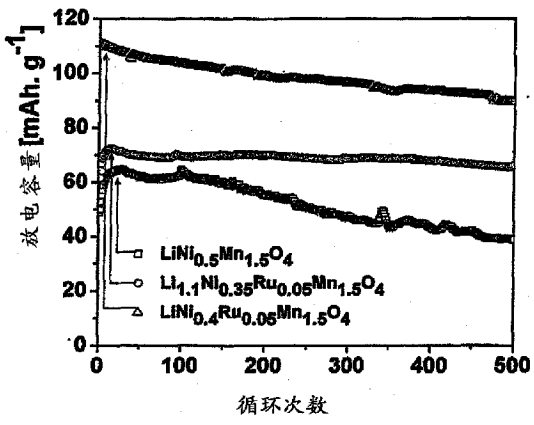
权利要求书2页 说明书5页 附图8页

(54)发明名称

高电流密度下具有改善的循环性能的电池的阴极材料

(57)摘要

用于电池阴极端子中的由掺杂有钌和任选的过渡材料的锂化的氧化锰制成的材料及其合成方法。该材料在高电流密度(1470mA/g和更高的电流密度)下具有改善的电导率和循环性能,并且由于其在高电流密度下的良好循环性能和其相对大的容量可以用于混合动力车和其它电子设备中。



CN 102224622 B

1. 一种电池，包括：第一端子和第二端子，所述第一端子包括掺杂有钌的锂化的氧化锰，所述锂化的氧化锰包含锂、锰和过渡金属，并具有尖晶石型晶体结构，其中所述钌仅位于以下位置之一：所述晶体结构内所述过渡金属的位置、锂的位置、或者所述过渡金属的位置和所述锂的位置。

2. 根据权利要求 1 所述的电池，其中所述过渡金属选自 Cr、Ni 和 Cu。

3. 根据权利要求 1 所述的电池，其中所述过渡金属是 Ni，并且钌位于具有式 $LiRu_xNi_{0.5-(Cx/2)}Mn_{1.5}O_4$ 的晶体结构内 Ni 的位置，其中 x 代表钌的含量并且是 0.0001 到 1 / C 的数，C 为钌的化合价。

4. 根据权利要求 1 所述的电池，其中所述过渡金属是 Ni，并且钌位于具有式 $Li_{1-Cx}Ru_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的晶体结构内锂的位置，其中 x 代表钌的含量并且是 0.0001 到 0.5 / C 的数，C 为钌的化合价。

5. 根据权利要求 1 所述的电池，其中所述过渡金属是 Ni，并且钌位于具有式 $Li[Li_{(C-2)x}Ru_xNi_{0.5-(C-1)x}]Mn_{1.5}O_4$ 的晶体结构内 Ni 和 Li 二者的位置，其中 x 代表钌的含量并且是 0.0001 到 0.5 / (C-1) 的数，C 为钌的化合价。

6. 根据权利要求 1 所述的电池，其中所述过渡金属是 Ni，并且钌部分替代 Ni 原子。

7. 根据权利要求 1 所述的电池，其中所述过渡金属是 Ni，并且钌部分替代锂原子。

8. 根据权利要求 1 所述的电池，其中所述过渡金属是 Ni，并且钌部分替代锂原子并且部分替代镍原子。

9. 一种合成具有尖晶石型晶体结构的掺杂有钌的锂化的氧化锰材料的方法，包括：

将锂化合物、过渡金属化合物、锰化合物和钌化合物混合，以获得混合物；

煅烧所述混合物；和

烧制经煅烧的所述混合物，

其中所述锂化合物、所述过渡金属化合物、所述锰化合物和所述钌化合物的量选择为使得氧化锰的含量不变。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述锂化合物为包含锂和至少一种其它元素的化合物。

11. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述锂化合物选自 Li_2CO_3、Li_2O、以及 LiOH。

12. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述过渡金属化合物为包含镍和至少一种其它元素的化合物。

13. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述过渡金属化合物选自 NiO、$NiCO_3$、以及 $Ni(OH)_2$。

14. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述锰化合物为包含锰和至少一种其它元素的化合物。

15. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述锰化合物选自 MnO_2 和 $Mn(OH)_4$。

16. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述钌化合物为包含钌和至少一种其它元素的化合物。

17. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述钌化合物为 RuO_2。

18. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述煅烧和所述烧制间歇性中断，并对所述混合物进行研磨。

19. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述煅烧在 200-700℃的温度下进行 1-50 小时。

20. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述烧制在 600-1400℃的温度下进行 1-50 小时。

21. 根据权利要求 9 所述的方法，其中所述化合物的量选择为使得所述钌掺杂的锂化的氧化锰是电中性的。

高电流密度下具有改善的循环性能的电池的阴极材料

技术领域

[0001] 本申请涉及用于电池的阴极材料，更特别地涉及用于锂离子和锂可再充电电池的阴极端子中的具有尖晶石型晶体结构的钌 (Ru) 掺杂的锂化的氧化锰材料，极大地提高了所述阴极材料在高工作电压和高电流密度下的循环性能。

背景技术

[0002] 高锂含量电池作为电化学电源广泛用于现代生活中。存在两种类型的锂电池，即一次锂电池和二次锂电池。锂离子二次电池已经广泛用于移动电话、笔记本电脑和其它现代装置中。

[0003] 典型的可再充电的锂离子电池的阴极采用过渡金属氧化物材料，在将例如碳用作阳极材料时所述过渡金属氧化物材料在高电位差下可以可逆地使锂嵌入 / 脱嵌。在 1990 年由索尼公司 (Sony Corporation) 引入的最早的商品化锂离子电池使用 $LiCoO_2$ 作为阴极材料，其继续用在超过 90％的锂离子电池中。$LiCoO_2$ 具有良序分层晶体结构，易于制备并且能够使锂快速并可逆地嵌入。但是，$LiCoO_2$ 的热稳定性差且有毒，使其不适合于大型电池应用，例如要求电池稳定、经济、环境友好且性能良好的电动车和混合动力车。

[0004] 为了替代层结构的 $LiCoO_2$，多年来已经开发了其它阴极材料。这些其它阴极材料可以分为具有尖晶石型晶体结构的阴极材料和具有橄榄石型晶体结构的阴极材料。具有橄榄石型晶体结构的典型阴极材料例如 $LiFePO_4$ 具有约 170mAh/g 的高理论容量，成本低且无毒。然而，这类阴极材料的电子传导率差，限制了其在高充电 / 放电速率应用例如混合动力车中的使用。已经研究了许多改善橄榄石型锂基阴极材料的电导率的方法。例如，已经用薄碳层涂覆了 $LiFePO_4$ 颗粒或用一些金属阳离子掺杂了 $LiFePO_4$ 颗粒，并且已经合成了纳米尺寸的阴极颗粒。这些方法改善了电导率。

[0005] 与钴相比，具有尖晶石型晶体结构的锰的氧化物成本低、毒性小，并且已经表现出在过充电时比较安全。最容易制备的具有尖晶石型晶体结构的锂化的氧化锰是 $LiMn_2O_4$。$LiMn_2O_4$ 包括三维通道，其允许锂扩散。锂化的氧化锰具有高的工作电压 (约 4.2V)，但容量比 $LicoO_2$ 低，并且由于锂嵌入 / 脱嵌过程中 J-T 扭曲所以稳定性低。为了改善 $LiMn_2O_4$ 的性能，已经用过渡金属例如 Cr、Ni 和 Cu 掺杂 $LiMn_2O_4$，其中 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 具有在约 147mAh/g 的相对高的电流密度以下的相对好的循环性能、大的容量 (约 147mAh/g) 和较高的工作电压 (约 4.5-4.7V)。已经进行了许多努力，以通过合成纳米尺寸的锂化的氧化镍锰颗粒以使锂扩散更容易、和通过用金属阳离子掺杂锂化的氧化镍锰以改善其结构稳定性并提高其电导率，来进一步优化锂化的氧化镍锰在高电流密度下的电化学性能。然而，这些改善在使 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的结构稳定性和电导率适合于混合动力车方面并不那么有效。

[0006] 发明内容

[0007] $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 对于要求高工作电压的应用，特别是对于混合动力车是有前景的阴极材料。然而，由于 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的结构不稳定且电导率有限，因此在高电流密度下 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的循环性能差。本发明一方面有利地提供利用 Ru 掺杂来改善在高电流密度

下 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的循环性能的方法。

[0008] 本发明的一个目的是开发用于电池的新型阴极材料。根据本发明的新型材料的一个实例是开发具有尖晶石型结构的钌 (Ru) 掺杂的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 阴极材料。Ru 是一种具有从 +2 扩展到 +8 的大氧化态的金属。本发明的另一个目的是制备在高电流密度下表现出良好电化学特性的 Ru 掺杂的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 阴极材料粉末。

[0009] 根据本发明的电池包括第一端子和第二端子，其中第一端子由掺杂有钌的锂化的氧化锰制成，该锂化的氧化锰包含锂和锰并且具有尖晶石型晶体结构。在其优选形式中，钌掺杂的锂化的氧化锰还包含过渡金属，其可以选自 Cr、Ni、Cu。钌可以位于以下位置之一：晶体结构内过渡金属的位置、晶体结构内锂的位置、或者晶体结构内过渡金属的位置和锂的位置。本发明中所用的钌的化合价可以为 2^+ 到 8^+。

[0010] 在一个实施方案中，镍为过渡金属，钌位于晶体结构内镍的位置，该 晶体结构具有式 $Li[Li_{(C-2)x}Ru_xNi_{0.5-(C-1)x}]Mn_{1.5}O_4$，其中 x 为 0.0001 到 0.5/(C-1) 的数，C 为钌的化合价。因此，对于化合价为 4^+ 的钌来说，x 可以为 0.0001 到 0.1666。

[0011] 在另一个实施方案中，镍为过渡金属，钌位于晶体结构内锂的位置，所述晶体结构具有式 $Li_{1-Cx}Ru_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$，其中 x 为 0.0001 到 0.5/C 的数，C 为钌的化合价。因此，对于化合价为 4^+ 的钌来说，x 可以为 0.0001 到 0.125。

[0012] 在又一个实施方案中，镍为过渡金属，钌位于晶体结构内镍的位置，所述晶体结构具有式 $LiRu_xNi_{0.5-(Cx/2)}Mn_{1.5}O_4$，其中 x 为 0.0001 到 1/C 的数，C 为钌的化合价。因此，对于化合价为 4^+ 的钌来说，x 可以为 0.0001 到 0.25。

[0013] 一种合成根据本发明的材料的方法包括：将锂化合物、过渡金属化合物、锰化合物和钌化合物混合，以获得混合物；煅烧该混合物；和烧制经煅烧的该混合物。锂化合物可以选自 Li_2CO_3、Li_2O 和 LiOH，过渡金属化合物可以选自 NiO、$NiCO_3$ 和 $Ni(OH)_2$，锰化合物选自 MnO_2 和 $Mn(OH)_4$，钌化合物为 RuO_2。各化合物的量选择为使得钌掺杂的锂化的氧化锰是电中性的。煅烧可以在 200-700℃的煅烧温度下进行 1-50 小时。烧制可以在 600-1400℃的烧制温度下进行 1-50 小时。优选地，进行煅烧和烧制并且对混合物进行间歇研磨。

[0014] 参照附图，由本发明的以下描述，本发明的其它特征和优点会变得明显。

附图说明

[0015] 图 1A 显示煅烧和烧制工艺之前 Ru 掺杂的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 粉末体系的 X 射线衍射 (XRD) 谱。

[0016] 图 1B 显示煅烧和烧制工艺之后 Ru 掺杂的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 粉末体系的 X 射线衍射 (XRD) 谱。

[0017] 图 2A-2C 显示 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$（图 2A）、$Li_{1.1}Ni_{0.35}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$（图 2B）和 $LiNi_{0.4}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$（图 2C）的扫描电子显微镜 (SEM) 结果。

[0018] 图 3 显示涉及在不同温度下测得的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 和 $Li_{1.1}Ni_{0.35}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$ 的电导率的数据。

[0019] 图 4 显示涉及在 1470mA/g 的高电流密度下充电 / 放电的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$、$Li_{1.1}Ni_{0.35}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$ 和 $LiNi_{0.4}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$ 的容量保持的数据。

[0020] 图 5 显示涉及在 29.4mA/g(0.2C) 下充电并在不同电流密度下放电的

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$、$Li_{1.1}Ni_{0.35}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$ 和 $LiNi_{0.4}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$ 的比容量的数据。

[0021] 图 6A-6B 显示在 800 ℃下烧结 15 小时和在 1000 ℃下烧结 2 小时的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$（图 6A）和 $Li_{1.1}Ni_{0.35}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$（图 6B）丸粒从 -20℃到 40℃的 Nyquist 图的比较。

[0022] 图 7 公开了涉及电导率测量的数据，表明电子传导率随 Ru 浓度的提高而增大。

[0023] 图 8 显示涉及在 1470mA/g 的高电流密度下充电 / 放电的 $Li_{0.88}Ru_{0.03}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的容量保持的数据。

[0024] 详细描述

[0025] 典型的电池包括第一端子（例如阴极端子）和第二端子（例如阳极端子）。根据本发明，电池的第一阴极端子由掺杂有钌的具有尖晶石型晶体结构的锂化的氧化锰（$LiMn_2O_4$）制成。根据本发明的锂化的氧化锰优选掺杂有过渡金属例如铬（Cr）、镍（Ni）或铜（Cu），其中钌原子位于晶体结构内原本由锂原子占据的位置（即部分替代锂原子），位于晶体结构内原本由过渡金属占据的位置（即部分替代过渡金属），或者位于原本由锂原子占据的位置和原本由过渡金属占据的位置（即部分替代锂原子并且部分替代过渡金属）。因此，在一个示例性实施方案中，镍用作过渡金属，钌可以占据锂化的氧化锰的晶体结构内锂的位置、或晶体结构内镍的位置、或者二者。本发明中所用的钌可以具有 2^+ 到 8^+ 的化合价。

[0026] $Li[Li_{(C-2)x}Ru_xNi_{0.5-(C-1)x}]Mn_{1.5}O_4$（式 1）是根据本发明的一种材料体系的通式，其中 x 为 0.0001 到 0.5/(C-1) 的数，C 为钌的化合价。应注意，在该材料体系中钌含量应该选择为使得掺杂后总离子含量应导致电中性。因此，对于化合价为 4^+ 的钌来说，x 可以为 0.0001 到 0.1666，该式可以改写成 $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$。注意，在根据式 1 的材料体系中，镍原子部分 被钌替代并且部分被锂原子替代。

[0027] $LiRu_xNi_{0.5-(Cx/2)}Mn_{1.5}O_4$（式 2）是材料体系的另一通式，其中钌替代晶体结构内的镍原子。在式 2 中，x 为 0.0001 到 1/C 的数，C 为钌的化合价。因此，对于化合价为 4^+ 的钌来说，x 可以为 0.0001 到 0.25。在该实例中，钌部分替代材料体系中的镍离子。

[0028] $Li_{1-Cx}Ru_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$（式 3）是材料体系的通式，其中钌部分替代晶体结构内的锂。在式 3 中，x 为 0.0001 到 0.5/C 的数，C 为钌的化合价。因此，对于化合价为 4^+ 的钌来说，x 可以为 0.0001 到 0.125。

[0029] 注意，在上述各实例中，镍或锂的含量根据钌含量而变化。然而，氧化锰的含量不变。因此，各式可以改写成 $(A)Mn_{1.5}O_4$，其中 A 是 $Li_{1+(C-2)x}Ru_xNi_{0.5-(C-1)x}$、$LiRu_xNi_{0.5-(Cx/2)}$ 和 $Li_{1-Cx}Ru_xNi_{0.5}$ 中之一。应注意，虽然所公开的实例基于通式为 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的尖晶石型晶体结构，但是在一些情况下 O_4 可以为 $O_{(4-a)}$，其中 a 大于 0 并且 Mn 和 Ni 的化合价可以不是 4^+ 和 2^+。因此，该化合物可以包括 $Mn_{(1.5-b)}$ 和 $Ni_{(0.5-c)}$，其中 b 和 c 是大于 0 的数。本领域技术人员会理解，在 Mn 和 / 或 Ni 含量改变的情况下，代表化合物的化学组成的式必须相应改变，并且可以不必对应于本文作为实例所公开的式。

[0030] 一种合成根据本发明的材料的方法包括：将锂化合物、镍化合物、锰化合物和钌化合物混合，以获得混合物；煅烧该混合物；和烧制经煅烧的该混合物。煅烧和烧制可以间歇性中断，并对混合物进行研磨。锂化合物可以选自 Li_2CO_3、Li_2O 和 LiOH，镍化合物可以选自 NiO、$NiCO_3$ 和 $Ni(OH)_2$ 或其它含 Ni 化合物，锰化合物选自 MnO_2 和 $Mn(OH)_4$ 或其它含 Mn 化合物，钌化合物为 RuO_2 或其它含 Ru 化合物。煅烧可以在 200-700℃的煅烧温度下进行 1-50

小时。在一个优选实施方案中，将混合物煅烧 2 小时。烧制可以在 600-1400℃的烧制温度下进行 1-50 小时。这些参数应提供足以使前体材料结晶并生长以形成良好结晶的阴极材料的热能和时间。

[0031] 注意，钌含量应选择为使得即使被掺杂该材料也会是电中性的。

[0032] 注意，用于混合物的化合物优选为金属氧化物，但可以是其它化合物。此外，混合可以通过球磨、共沉淀、溶胶 - 凝胶或 Pechini 工艺来进行，其中混合要进行足以形成均匀分布的粉末的时间。因此，例如，可以首先将 金属氧化物前体 / 化合物与钌阳离子的氧化物混合在一起。为了获得一定的均匀度，优选将混合物球磨约 1-3 小时，或者作为替代方案，在连续搅拌 1-24 小时下使混合物溶解在合适的溶剂中。优选将所有前体球磨至少 1 小时或者在连续搅拌至少 1 小时下溶解在溶液中，以至少获得一定的均匀度。

[0033] 除了改变前体 / 化合物的组成之外，还可以通过改变工艺参数例如煅烧温度、烧结温度和停留时间来改变粉末的性质和品质。有利地控制这些参数以获得优化的性能。

实施例

[0034] 下面的实施例仅用于举例说明本发明的实施方案，不应被解释为以任何方式限制本发明。

[0035] 实施例 1 ：Ru 掺杂在 Ni 位置中 - 式 1 和式 2 体系

[0036] 在该实施例中，C 为 4+，由此就钌含量而言该式可改写成 $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$（式 1）和 $LiRu_xNi_{0.5-2x}Mn_{1.5}O_4$（式 2）。对于 $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 体系（式 1）和 $LiRu_xNi_{0.5-2x}Mn_{1.5}O_4$ 体系（式 2）来说，Ru 含量为 0.05（$x = 0.05$）。根据相应的式 1 和式 2，分别将化学计量量的 LiOH、NiO、MnO_2 和 RuO_2 混合。首先将混合物球磨 120 分钟，以形成粉末混合物。球磨之后，在 650℃下煅烧 3000 分钟。观察到 $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 的形成。图 1A 和 1B 显示固态反应之前和之后 $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 粉末体系的 X 射线衍射 (XRD) 谱。图 1A 显示球磨的粉末混合物的 XRD 谱，其中可以看到 NiO、MnO_2 和 RuO_2 的衍射峰。在固态反应之后，纯 NiO、MnO_2 和 RuO_2 的衍射峰消失，检测到新的尖晶石型 $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 相。图 2A、2B 和 2C 中示出了 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$、$Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 和 $LiRu_xNi_{0.5-2x}Mn_{1.5}O_4$ 的微结构。如由图 2A-2C 可以看出的，在相同合成条件下，$Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 实现了相对较小的粒径。图 3 中示出了 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 和 $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 的电导率。可以看出，在室温下，$Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 的电导率几乎是 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的电导率的 8 倍，并且在整个测试温度范围内 $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 的电导率总是 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的电导率的数倍。图 4 中示出了在 1470mA/g 下这三种阴极材料的循环性能。$Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 在几次循环之后达到约 70mAh/g 的最大容量，并且该容量在 500 次循环之后几乎保持恒定不变；而 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 体系达到其约 65mAh/g 的最大容量，并且在 500 次循环之后急剧下降到 40mAh/g。显示出 $LiRu_xNi_{0.5-2x}Mn_{1.5}O_4$ 可以产生 111mAh/g 的最高容量。图 5 中绘出了这三种材料体系的比容量，其中在相同充电速率但不同放电速率下循环这三种体系。虽然当充电速率低于 0.5C 时所有体系的容量都相同，但是在高充电速率下，$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的比容量急剧下降。已经显示 Ru 掺杂的 $Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$ 的电阻比未掺杂的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的电阻低（图 6）。图 7 显示利用 DC 极化进行的电导率测量。该测量表明电导率随 Ru 浓度提高而增大。

[0037] 实施例 2 ：Ru 掺杂在 Li 的位置 - 式 3 体系

[0038] 在该实施例中，钌掺杂在 Li 离子位点，使得形成一些锂离子空位。根据相应的式 3，将化学计量量的 LiOH、NiO、MnO_2 和 RuO_2 混合。首先将混合物球磨 120 分钟，以形成粉末混合物。球磨之后，在 650℃下煅烧 3000 分钟。由于锂离子被钌离子部分替代，因此在低的充电和放电速率下容量略微降低。然而，在 10C(1470mA/g) 的高充电和放电速率下，其容量比 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的容量高 (图 8)。另外，在 10C 的速率下几乎没有容量消减。

[0039] 虽然上述实施例涉及基于锂化的氧化镍锰的材料体系，但是本领域技术人员会认识到本发明的原理也可以适用于其中可以应用钌掺杂的其它阴极材料体系。

[0040] 虽然针对其特定实施方案描述了本发明，但是许多其它的变化和改变以及其它应用对于本领域技术人员来说将变得明显。因此，优选本发明不受本文的具体公开内容限制，而仅受所附权利要求限制。

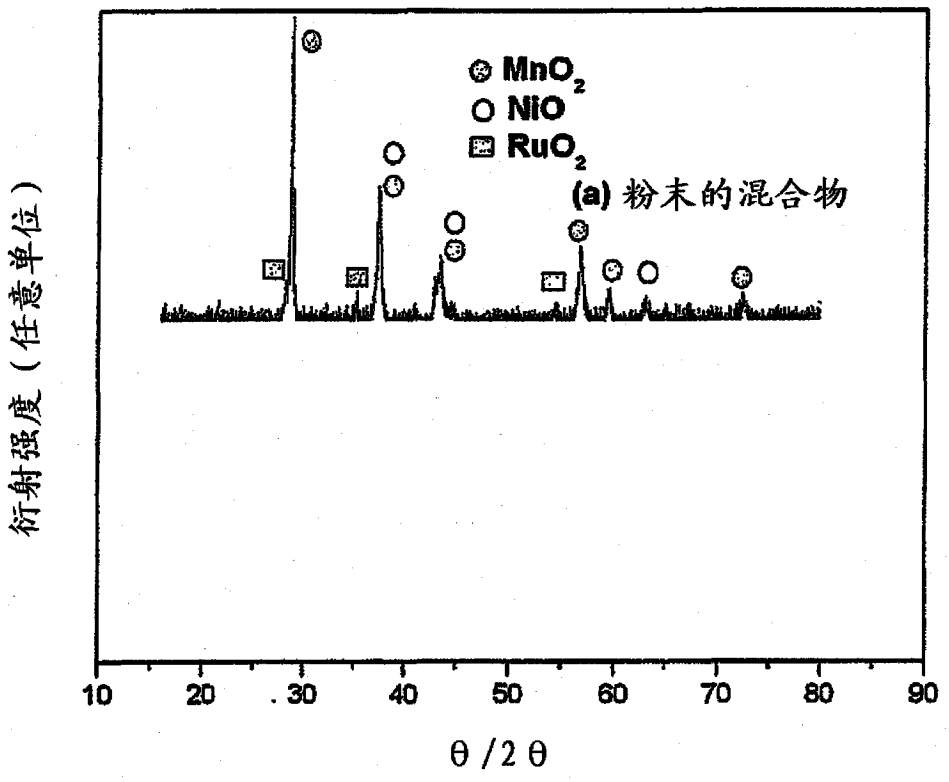


图 1A

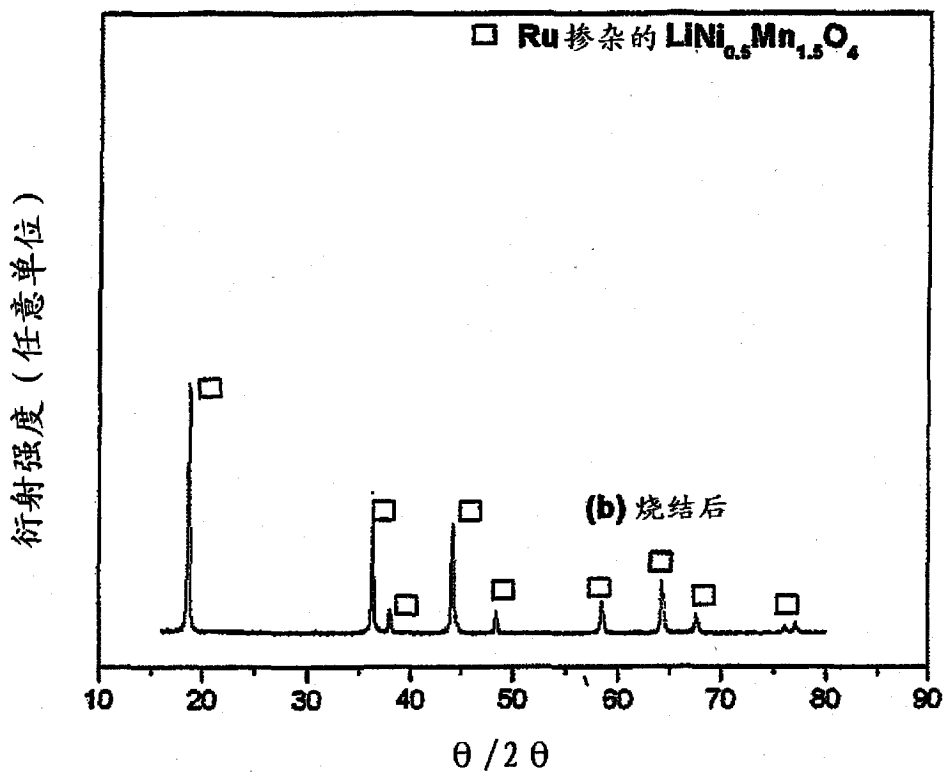

□ Ru掺杂的$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$
(b) 烧结后
衍射强度（任意单位）
10
20
30
40
50
60
70
80
90
θ /2 θ

图 1B

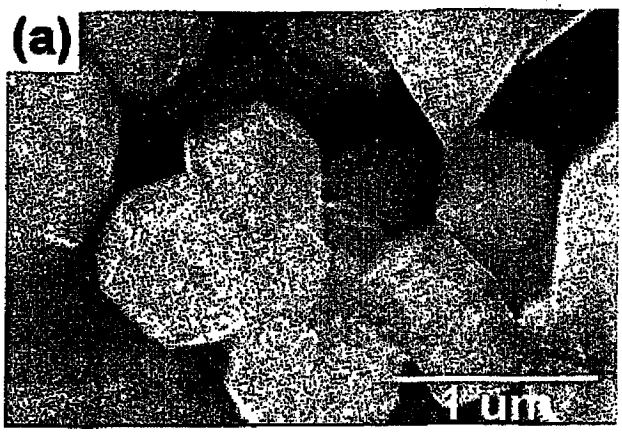

(a)
1 um

图 2A

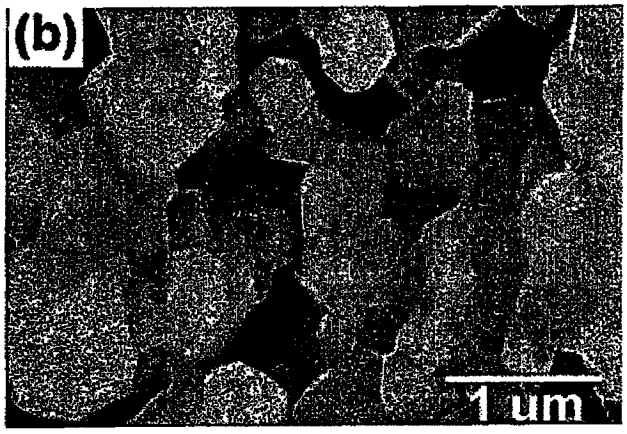


图 2B

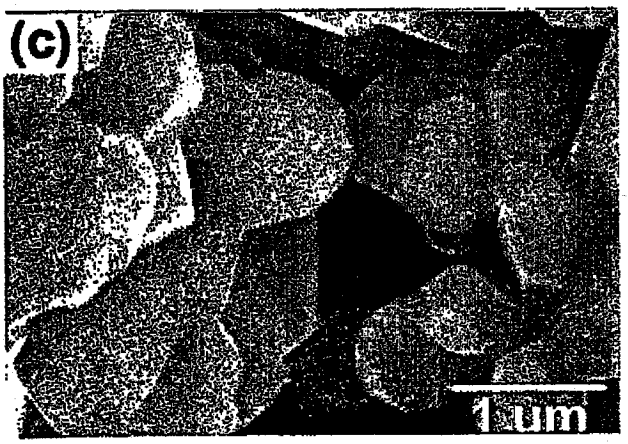


图 2C

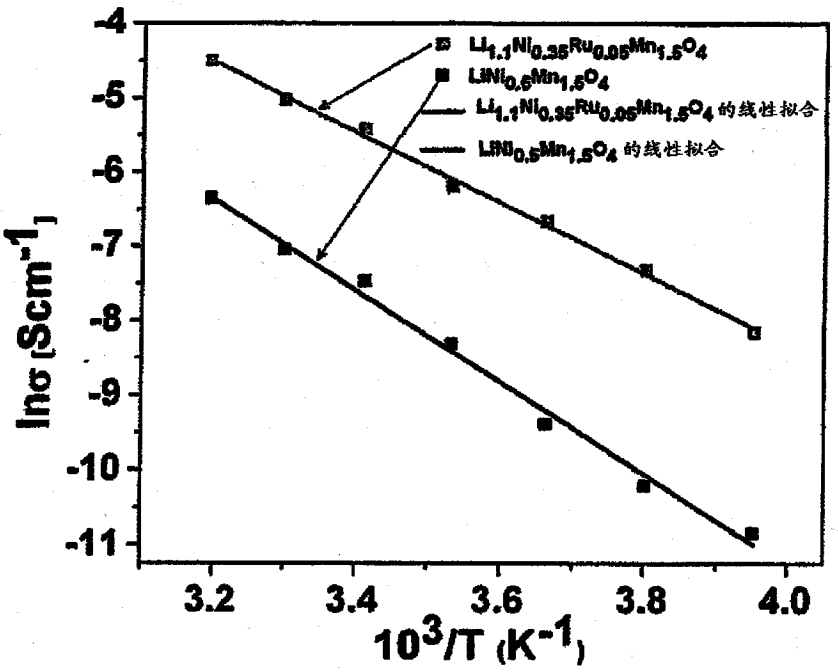

$Li_{1.1}Ni_{0.35}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$
$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$
$Li_{1.1}Ni_{0.35}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$ 的线性拟合
$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的线性拟合
$\ln\sigma\ (Scm^{-1})$
$10^3/T\ (K^{-1})$
-4
-5
-6
-7
-8
-9
-10
-11
3.2
3.4
3.6
3.8
4.0

图 3

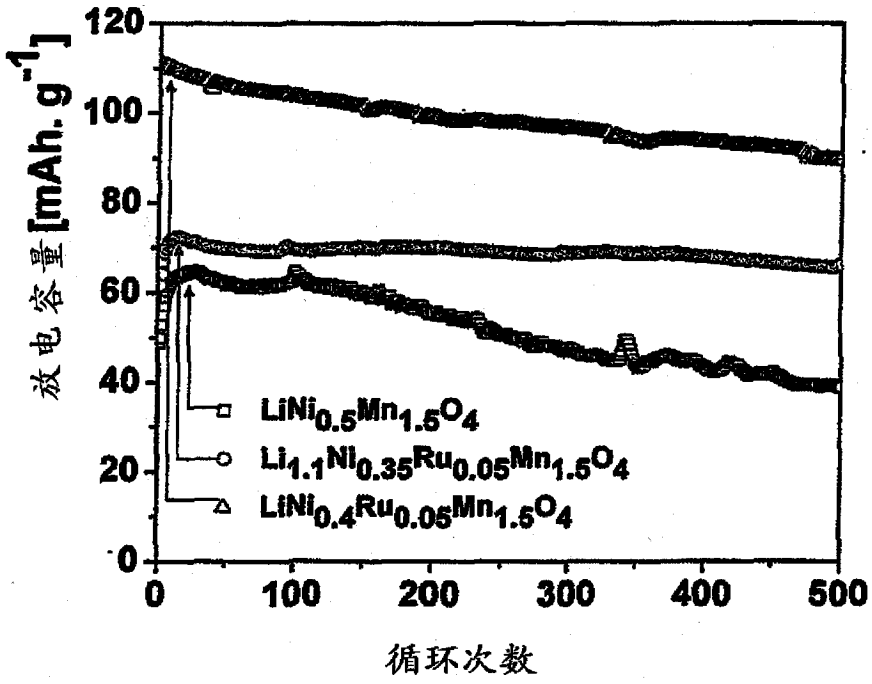

放电容量[mAh.g^{-1}]
循环次数
120
100
80
60
40
20
0
0
100
200
300
400
500
$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$
$Li_{1.1}Ni_{0.35}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$
$LiNi_{0.4}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$

图 4

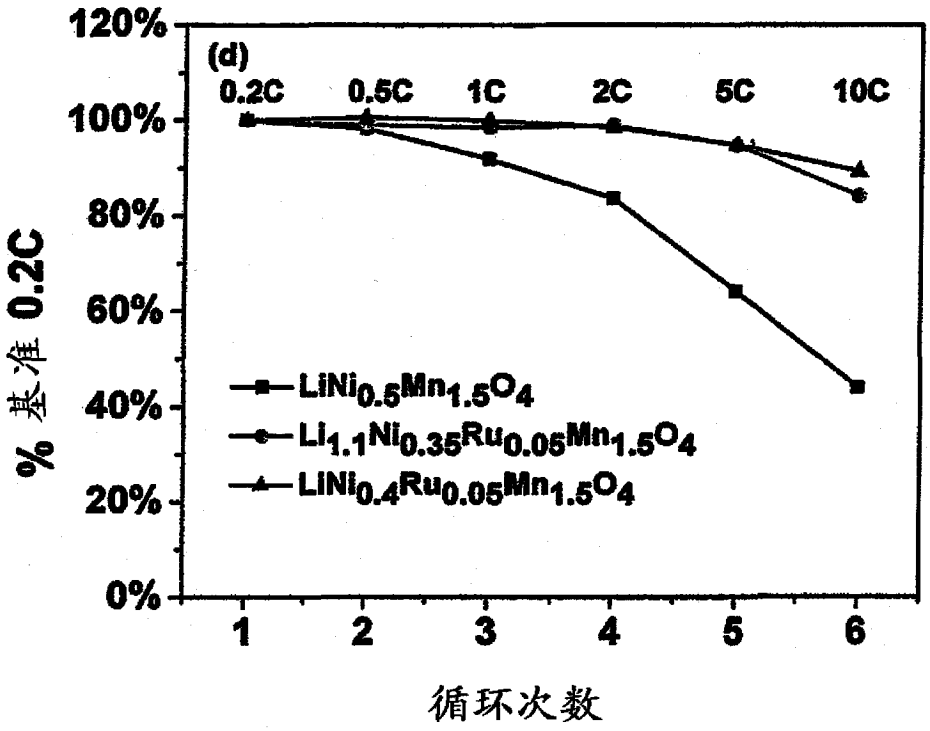

(d)
0.2C
0.5C
1C
2C
5C
10C
120%
100%
80%
60%
40%
20%
0%
% 基准 0.2C
LiNi0.5Mn1.5O4
Li1.1Ni0.35Ru0.05Mn1.5O4
LiNi0.4Ru0.05Mn1.5O4
1
2
3
4
5
6
循环次数

图 5

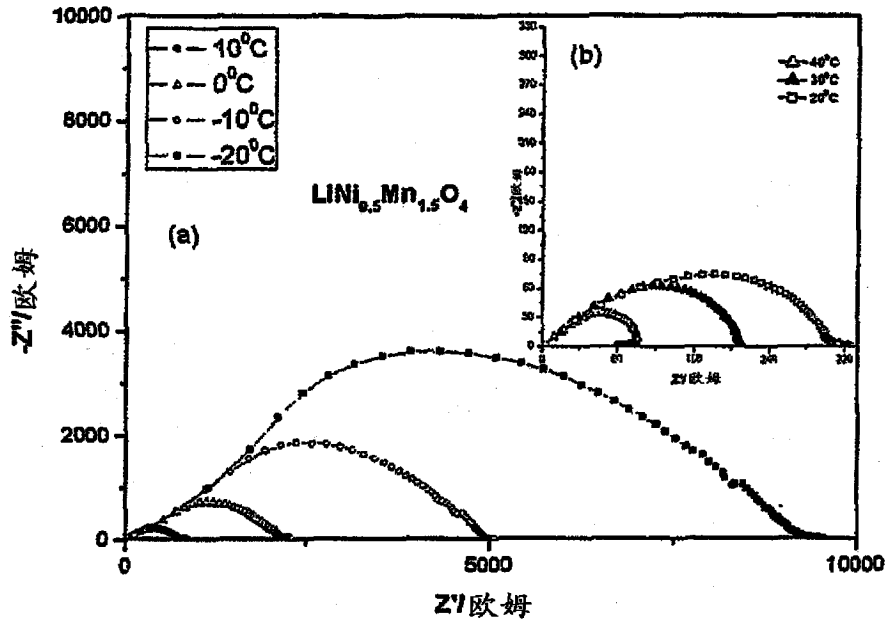

10000
8000
6000
4000
2000
0
-Z''/欧姆
10°C
0°C
-10°C
-20°C
LiNi0.5Mn1.5O4
(a)
(b)
0
5000
10000
Z'/欧姆

图 6A

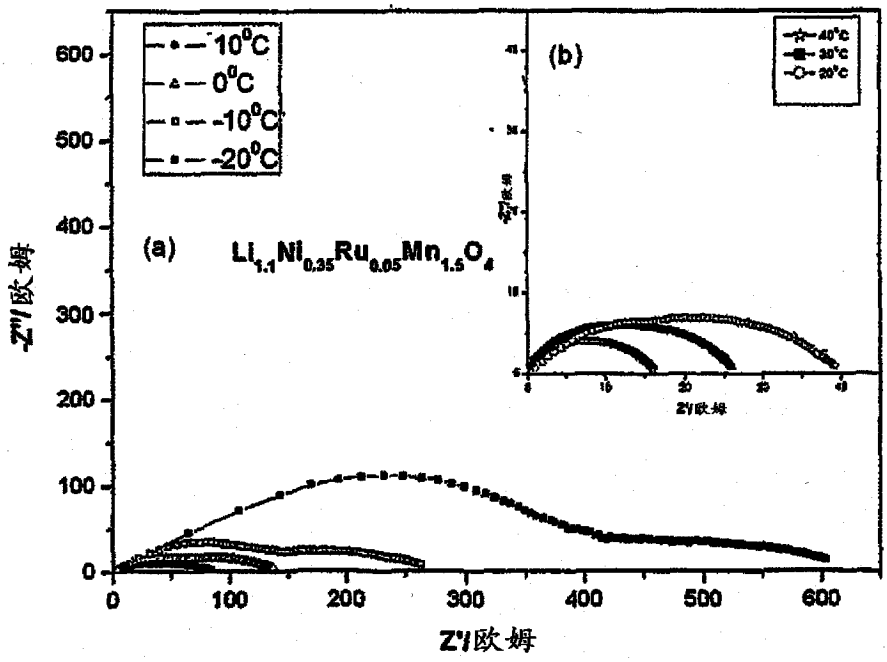

10°C
0°C
-10°C
-20°C
(a)
Li1.1Ni0.35Ru0.05Mn1.5O4
(b)
40°C
30°C
20°C
-Z''/欧姆
Z'/欧姆
0
100
200
300
400
500
600

图 6B

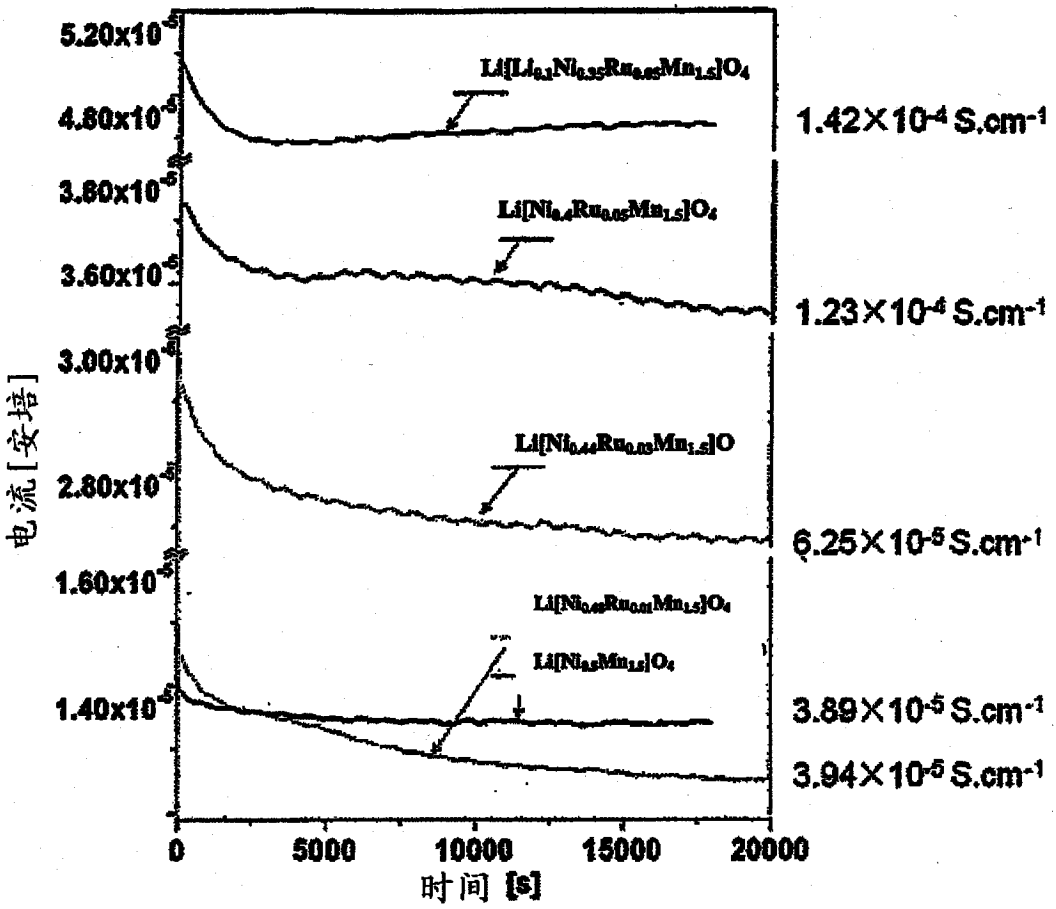

5.20x10⁻⁵
4.80x10⁻⁵
3.80x10⁻⁵
3.60x10⁻⁵
3.00x10⁻⁵
2.80x10⁻⁵
1.60x10⁻⁵
1.40x10⁻⁵
电流[安培]
Li[Li0.1Ni0.35Ru0.05Mn1.5]O4
Li[Ni0.4Ru0.05Mn1.5]O4
Li[Ni0.45Ru0.05Mn1.5]O
Li[Ni0.05Ru0.01Mn1.5]O4
Li[Ni0.5Mn1.5]O4
1.42×10⁻⁴ S.cm⁻¹
1.23×10⁻⁴ S.cm⁻¹
6.25×10⁻⁵ S.cm⁻¹
3.89×10⁻⁵ S.cm⁻¹
3.94×10⁻⁵ S.cm⁻¹
0
5000
10000
15000
20000
时间 [s]

图 7

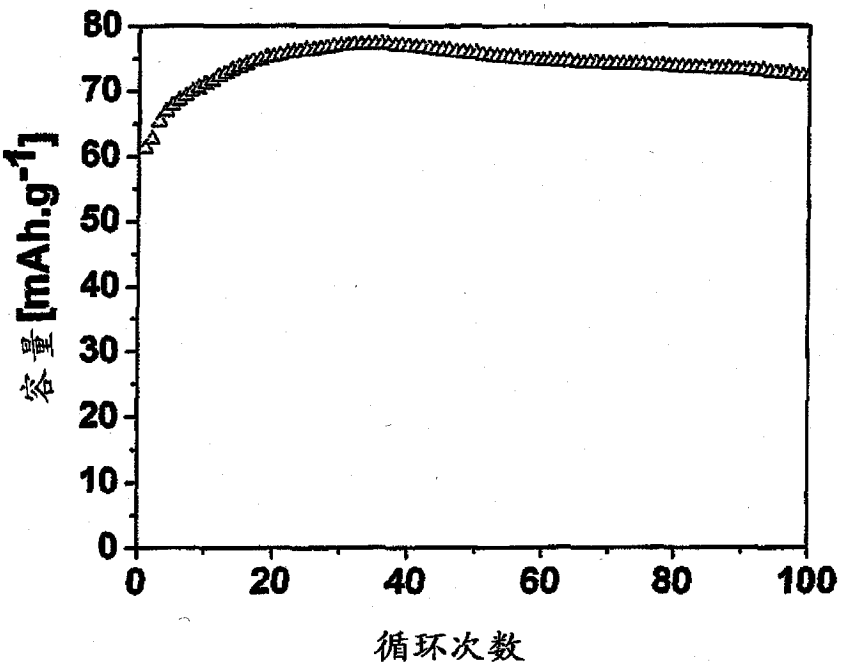


图 8