

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01M 4/50
H01M 4/58

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00813639.4

[43]公开日 2002 年 12 月 11 日

[11]公开号 CN 1384982A

[22] 申请日 2000.9.26 [21] 申请号 00813639.4
[30] 优先权
[32]1999.9.29 [33]US [31]09/408,043
[86] 国际申请 PCT/US00/26490 2000.9.26
[87] 国际公布 WO01/24293 英 2001.4.5
[85] 进入国家阶段日期 2002.3.29
[71] 申请人 科尔－麦基化学有限责任公司
地址 美国俄克拉何马州
[72] 发明人 维尔蒙特·弗雷德里克·小霍华德
史蒂芬·威尔弗雷德·希尔古德
蒙特·肖恩·乔丹
乔·莱恩·布莱索

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 于 辉

权利要求书 4 页 说明书 23 页 附图 3 页

[54] 发明名称 阴极嵌入组合物、其制备方法和含有该嵌入组合物的再充电式锂电池

[57] 摘要
本发明提供了含有其中分散有金属氧化物 (M_2O_3) 晶体的尖晶石结构的嵌入组合物, 该组合物具有通式 $Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ 。本发明还提供了制备所述嵌入组合物的方法和含有该嵌入组合物的再充电式锂电池。

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

1、一种具有尖晶石结构的嵌入组合物，其中尖晶石结构中分散有 M_2O_3 微晶，所述组合物具有通式 $Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ ，

其中 x 是大于 0 但小于或等于 0.25 的数值，

M 是一种或多种三价金属，

y 是大于 0 但小于或等于 0.5 的数值，

部分 M 在所述的 M_2O_3 微晶中。

2、根据权利要求 1 的组合物，其中 M 是不容易达到更高氧化态的一种或多种三价金属。

3、根据权利要求 1 的组合物，其中 M 选自铝、铬、镓、铟、铊的三价金属或所述金属中的两种或多种的混合物。

4、根据权利要求 1 的组合物，其中 M 是铝。

5、根据权利要求 1 的组合物，其堆积密度大于或等于 1.3g/cm^3 。

6、根据权利要求 1 的组合物，其 BET 表面积小于或等于 $2\text{m}^2/\text{g}$ 。

7、根据权利要求 1 的组合物，其中所述 M_2O_3 的微晶是用 X 射线衍射分析可检测的。

8、根据权利要求 1 的组合物，其中所述 M_2O_3 的微晶具有尖晶石特征。

9、根据权利要求 1 的组合物，其中所述 M_2O_3 的微晶尺寸小于大约 1000 埃。

10、一种制备具有尖晶石结构的嵌入组合物的方法，其中尖晶石结构中分散有 M_2O_3 微晶，所述组合物具有通式 $Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ ，其中 x 是大于 0 但小于或等于 0.25 的数值， M 是一种或多种三价金属， y 是大于 0 但小于或等于 0.5 的数值，部分 M 在所述的 M_2O_3 微晶中，所述方法包括如下步骤：

(a) 基于所述嵌入组合物通式所示的量，充分混合由氧化物形

式、可热分解盐形式或其混合物形式的锂、锰和一种或多种三价金属组成的颗粒固体反应物，

(b) 将所得充分混合的反应物加入到反应器中，

(c) 在空气或富氧气氛中，温度大约为 550℃—大约 900℃下在反应器中加热该混合的反应物不长于大约 48 小时，和

(d) 将步骤(c)形成的反应产物逐渐冷却到低于大约 500℃。

11、根据权利要求 10 的方法，其中根据步骤(c)在反应器中加热的混合反应物是在所述加热期间被连续搅拌的。

12、根据权利要求 10 的方法，其中 M 是选自铝、铬、镓、铟、铊的三价金属或所述金属中的两种或多种的混合物。

13、根据权利要求 10 的方法，其中 M 是铝。

14、根据权利要求 10 的方法，其中所述颗粒固体反应物在步骤(c)中所述反应物加热的温度下的平均颗粒尺寸小于大约 100 微米。

15、根据权利要求 10 的方法，其中步骤(c)中，所述反应物是在大约 650℃—850℃被加热的。

16、根据权利要求 10 的方法，其中步骤(c)中，所述反应物是在大约 700℃—800℃被加热的。

17、根据权利要求 10 的方法，其中步骤(c)中，所述反应物是在含有大于 20% 体积氧气的氛围中被加热的。

18、根据权利要求 10 的方法，其中步骤(c)中，所述反应物被加热的时间小于大约 10 小时。

19、根据权利要求 10 的方法，其中步骤(c)中，所述反应物被加热的时间大约为 2 小时—大约 5 小时。

20、根据权利要求 10 的方法，其中步骤(d)中，所述反应产物被冷却的时间为大约 4 小时—大约 6 小时。

21、根据权利要求 10 的方法，还包括将所述反应产物冷却到低于大约 100℃的温度。

22、根据权利要求 10 的方法，其中步骤(a)是在干混装置中进行的。

23、根据权利要求 22 的方法，其中所述装置是棒磨机。

24、根据权利要求 22 的方法，其中所述装置是球磨机。

25、根据权利要求 10 的方法，其中步骤(b)是通过输送装置进行的。

26、根据权利要求 10 的方法，其中所述反应器是旋转炉。

27、一种改进的二级再充电式锂电池，是由通过含有电解稳定的锂盐的电解质将可接受锂离子的阳极和锂嵌入阴极偶合在电化电池箱中组成的，所述锂嵌入阴极是由具有尖晶石结构的组合物组成，所述尖晶石结构中分散有 M_2O_3 微晶，所述组合物具有通式 $Li_{1-x}MyMn_{2-x-y}O_4$ ，

其中 x 是大于 0 但小于或等于 0.25 的数值，

M 是一种或多种三价金属，

y 是大于 0 但小于或等于 0.5 的数值，

部分 M 在所述的 M_2O_3 微晶中。

28、根据权利要求 27 的电池，其中 M 是不容易达到更高氧化态的一种或多种三价金属。

29、根据权利要求 27 的电池，其中 M 是选自铝、铬、镓、铟、铊的三价金属或所述金属中的两种或多种的混合物。

30、根据权利要求 27 的电池，其中 M 是铝。

31、根据权利要求 27 的电池，其中所述组合物的堆积密度大于或等于 1.3g/cm^3 。

32、根据权利要求 27 的电池，其中所述组合物的 BET 表面积小于或等于 $2\text{m}^2/\text{g}$ 。

33、根据权利要求 27 的电池，其中所述 M_2O_3 的微晶是用 X 射线衍射分析可检测的。

34、根据权利要求 27 的电池，其中所述 M_2O_3 的微晶具有尖晶石特征。

35、根据权利要求 27 的电池，其中所述 M_2O_3 的微晶尺寸小于大约 1000 埃。

36、根据权利要求 27 的电池，其中所述可接受锂离子的阳极是由能够可逆接受锂离子的材料组成的，所述能够可逆接受锂离子的材料选自碳、掺杂碳、金属氧化物、锂金属、锂合金和金属间金属。

37、权利要求 27 的电池，其中所述电解质是由 4 伏以上稳定的锂盐组成。

38、权利要求 37 的电池，其中所述锂盐选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、酰亚胺锂、甲基化锂和上述盐的衍生物。

39、根据权利要求 37 的电池，其中所述电解质还包括所述盐的载体，该载体选自 4 伏以上稳定的有机溶剂、4 伏以上稳定的聚合物和它们的混合物。

40、根据权利要求 37 的电池，其中所述电解质还包括由所述溶剂组成的所述盐的载体，所述溶剂选自 4 伏以上稳定的有机碳酸酯、有机醚、有机酯、有机砜和它们的混合物。

阴极嵌入组合物、其制备方法和 含有该嵌入组合物的再充电式锂电池

发明领域

本发明涉及在再充电式锂电池中作为活性阴极成分的嵌入组合物，更具体地说，本发明涉及用一种或多种其它金属改性的锂锰氧化物尖晶石，其制备方法和应用。

现有技术的描述

以前，锂钴氧化物在市售四伏再充电式锂电池中作阳极材料。由于锂锰氧化物嵌入组合物的低价位、对环境友好、易于制备和等价性能，因此它们被考虑在再充电式锂电池和锂离子电池中作阴极活性材料。术语“嵌入”表示组合物可逆地容纳客体离子，通常为碱金属离子的能力。在电池中使用锂锰氧化物嵌入组合物时遇到的问题是不怎么令人满意的性能，特别是容量衰减被认为不能满足当今的迫切要求。本文中使用的术语“容量”是指再充电式锂电池中阴极活性材料的初始充电容量。本文中使用的术语“容量衰减”或“循环衰减”是指每个循环中容量的减少，即每个充电和放电循环中容量的减少。

Gummow 等[Solid State Ionics 69, 59(1994)]指出，化学计量的 LiMn_2O_4 由于其化学和物理降解引起快速容量衰减因此不是理想的阴极成分。Thackeray 等[1994. 5. 31 授权的 US5316877]指出，通式为 $\text{Li}_1\text{D}_{x/b}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$ （其中 x 小于 0.33， D 是单价或多价金属阳离子， b 是 D 的氧化态， δ 是化合物电中性所需要的分数）的材料增加稳定性但降低放电容量。放电容量的不足在描述掺杂或改性的锂锰氧化物尖晶石的大多数系列论文或专利中都有记载。

近来, 定义掺杂的锂锰氧化物阴极材料的多价金属阳离子 (M) 的制备和性能的出版物包括 de Kock 等[J. Power Sources 70, 247(1998)], Iwata 等[EP885, 845 (1998, 12, 23)], Heider 等[W099/00329 (1999, 1, 7)], Pistoia 等, [W097/37394 (1997, 10, 9)] 和 Miyasaka [US5869208, 1999, 2, 9 授权的]。上述出版物中描述的那些制备方法中, 有代表性的方法要求充分混合反应前体, 通常用球磨研磨, 随后在高达 900℃ 下进行长时间反应, 通常伴随有多次煅烧和研磨步骤。多次煅烧和研磨步骤的目的是确保充分反应, 尖晶石产物中没有可检测到的副产物例如 M 氧化物。M₂O₃ 或 Li₂MnO₃。副产物杂质被认为降低可逆容量并导致工作电池系统的不稳定性。其它方法[Hemmer 等, W096/10538(1996, 4, 11)]要求溶解和混合前体金属盐, 产生原子水平的混合。随后在热处理之前除去溶剂。

锂锰氧化物(LiMn₂O₄)的理论初始放电容量是 148mAh/g, 煅烧过程中形成的晶格无序限制了嵌入通道的形成, 结果, 初始放电容量极少超过 130 mAh/g。无法接受的容量衰减即室温下每循环的衰减速率达到 0.5%也是它的特征。据 Thackeray 等[1994, 5, 31 授权的 US5, 316877]所示, 尖晶石中过量的锂降低了容量衰减速率, 但它同时也降低了容量。由于锂(如 Li₂O)是极好的助熔剂, 因此其它的锂通过增加反应物的阳离子移动而促进反应, 由此促进了嵌入通道的形成, 得到接近理论值的容量。Wada 等[1999, 2, 2 授权的 US5, 866, 279]指出, 带有 3.2mole%过量锂的锂锰氧化物产生 121mAh/g 容量(计算的为 122mAh/g), 循环衰减仅为 0.025%、

当再用金属离子改性剂(锂之外)加入到尖晶石晶格中时, 尽管稳定性可以增加, 但是观测到容量再次降低。例如, Li_{1.06}Cr_{0.1}Mn_{1.84}O₄列出的是 108 mAh/g 初始容量(计算的为 114 mAh/g)和 0.025%/循环衰减[Iwata 等, EP885, 845 (1998, 12, 23)], 但是 Li_{1.02}Mn_{0.98}O₄材料没有保护层时衰减大约为 0.3%/循环[Miyasaka, US5, 869, 208,

1999, 2, 9 授权]。de Kock 等[J. Power Sources 70, 247(1998)]公开的纯相 $\text{Li}_{1.01}\text{Al}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 仅产生 103 mAh/g (计算的为 146mAh/g), 但小于 0.03%/循环容量衰减。如 Faulkner 等, [W098/38648(1998, 9, 3)]所述, 这对于多种掺杂剂同样正确, 即低容量, 低循环衰减。二级再充电式锂电池在汽车业和其它近似工业中具有广泛的应用, 其中电池必需能够在高达 65℃ 的温度下操作和储存。上面提到的多种出版物没有提及描述的阴极活性材料是否是热稳定的, 即是否能够在 40℃—65℃ 下操作或储存而不快速损失所述的性能特征。

因此, 仍然需要改进能够在二级再充电式锂电池或锂离子电池中作活性阴极成分的锂锰氧化物嵌入材料, 所述电池在高达 65℃ 的温度下操作或储存时具有高的初始容量和低的循环衰减。

发明简述

本发明提供了满足上述要求并克服现有技术中上述缺陷的金属阳离子改性的锂锰氧化物阴极嵌入组合物, 其制备方法和含有该组合物作活性阴极成分的二级再充电式锂电池或锂离子电池。本发明的阴极嵌入组合物基本上是具有尖晶石结构并具有通式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ 的锂锰氧化物组合物, 其中所述尖晶石结构中分散有 M_2O_3 微晶, 其中 x 是大于 0 但小于或等于 0.25 的数值, M 是一种或多种三价金属阳离子, y 是大于 0 但小于或等于 0.5 的数值, 部分 M 在 M_2O_3 微晶中。能够用在本发明嵌入组合物中的三价金属包括铝、铬、镓、铟和铊中的一种或多种。

制备具有上述通式的锂锰氧化物嵌入组合物基本上由下述步骤组成: 基于上述通式所示的量, 充分混合由氧化物形式、可热分解盐形式或其混合物形式的锂、锰和一种或多种三价金属组成的颗粒固体反应物。将所得充分混合的反应物加入到反应器中, 在空气或

富氧气氛中，温度大约为 550℃—大约 850℃下在反应器中加热该混合的反应物不长于大约 48 小时，优选连续搅拌。随后，将形成的反应产物逐渐冷却到低于大约 500℃。

本发明改进的二级再充电式锂电池或锂离子电池是由通过含有电解稳定的锂盐的电解质将可接受锂离子的阳极和锂嵌入阴极偶合在电化电池箱中组成的，所述锂嵌入阴极是由具有上述通式的尖晶石结构的组合物组成。

因此，本发明的一般目的是提供改进的阴极嵌入组合物，其制备方法和含有该嵌入组合物的改进型再充电式锂电池或锂离子电池。

在结合附图阅读了下面优选实施方式的描述的基础上，本发明的其它目的、特征和优点对本领域技术人员来说是非常显而易见的。

附图的简要说明

图 1 是具有通式 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ （并具有表 III 和表 IV 中列出的性能）的标准锂锰氧化物尖晶石 C 的 X 射线衍射图谱，其中垂直线是计算机对化学计量的 LiMn_2O_4 产生的位置。

图 2 是具有通式 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ （并具有表 III 和表 IV 中列出的性能）的本发明实施例 7 中的尖晶石组合物的 X 射线衍射图谱，其中垂直线是计算机对 Si（由符号*标示的内部标准）， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （由符号+标示）， LiAl_5O_8 （由符号#标示）和化学计量的 LiMn_2O_4 产生的位置。

图 3 是具有通式 $\text{Li}_{1.033}\text{Ga}_{0.01}\text{Mn}_{1.957}\text{O}_4$ （并具有表 III 和表 IV 中列出的性能）的本发明实施例 22 中描述的尖晶石组合物的 X 射线衍射图谱，其中垂直线是对 Si（由符号*标示）和化学计量的 LiMn_2O_4 产生的位置。

优选实施方式的描述

本发明提供在再充电式锂电池或锂离子电池中用作活性阴极成分的新型嵌入组合物。本发明的阴极嵌入组合物具有大于或至少基本上等于计算的放电容量的优异的放电容量和温度高达 65°C 下降低的每循环容量衰减。本发明还提供制备该嵌入组合物的方法和含有该嵌入组合物的再充电式锂电池或锂离子电池。

本发明的阴极嵌入组合物具有通式 $\text{Li}_{1+x}\text{MyMn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ，并且具有其中分散有 M_2O_3 微晶的尖晶石结构，其中 x 是大于 0 但小于或等于 0.25 的数值， M 是一种或多种三价金属， y 是大于 0 但小于或等于 0.5 的数值，部分 M 在 M_2O_3 微晶中。

当上述通式中的 M 是代替锰适应尖晶石结构的那些三价金属阳离子的任何离子时，仅有那些不容易达到更高氧化态的三价金属离子能够达到最佳效果（较大的容量，较低的衰减）。举例说明，这排除了铁或钴，但指向 IIIa 和 IIIb 族元素。虽然铬不是这种元素中的一种，但是由于其除去多余电子所需要的能量大于三价锰变成四价锰所需的电压平台，因此是合适的。镧系元素中的所有三价阳离子和钇由于它们尺寸大（导致晶格无序并倾向于抵制尖晶石结构）因此是不合适的。同样，硼太小并且是玻璃形成物而不是结晶剂。

因此，根据本发明适合使用、并在尖晶石晶格中具有八面体 (Oh) 位点倾向的三价金属阳离子（作为上面通式中的 M ）是铝、铬、镓、铟和铊中的一种或多种。这些三价金属阳离子易于取代三价锰并促进形成嵌入通道极少堵塞或无序的尖晶石。在这些可以使用的三价金属阳离子中，优选铝。

适合在上述通式中用作 M 的三价金属阳离子具有某些化学属性，该属性在锂提取和重新插入过程中有效地稳定本发明的尖晶石组合物。首先，它们是尖晶石形成物，为膨松锂锰氧化物提供模板。即使锂锰氧化物易于成为立方尖晶石结构，但是该结构含有大量非尖晶石区域，该区域经常不能在长时间且昂贵的热处理过程中完全除去。

氧化铝(Al_2O_3)和氧化镓(Ga_2O_3)的 γ 相是缺陷尖晶石,它在四方体位点上没有原子,当包括在反应物混合物中时帮助形成理想的结构。氧化钪(Sc_2O_3)具有类似的结构。氧化铬(Cr_2O_3)和氧化铟(In_2O_3)当与1或2价阳离子例如碱金属、碱土金属和过渡金属氧化物反应时是公知的碱金属形成模板。第二性能是,本发明的M三价金属阳离子在4.5伏特施加电位下是稳定的+3价氧化态,而不达到更高的氧化水平。铝、镓、铟和钪阳离子具有充满了的最外电子层,并且非常抵制进一步氧化,而铬III具有半充满电子层,这在高达大约4.7伏下极好地防止电子迁移。M金属高的电离能确保了它们不参加引起晶格通道的结构降解的与锰的还原/氧化循环。因此,本发明固定电荷的M金属降低了电化学循环过程中对碱金属晶格的破坏。

本发明M金属阳离子的另一个贡献还在于,当它们在氧化物晶格中时抵制酸解。由于M金属阳离子取代了锰,因此降低了金属离子从晶格的渗出,因此使得阴极材料更稳定。该稳定性降低了容量衰减并且在高温操作即 45°C — 65°C 的温度下酸攻击增加时特别有利。

如上所述,本发明阴极嵌入组合物的新的独特特征在于,据详细的Rietveld衍射分析所示,由 M_2O_3 金属氧化物晶体组成并具有尖晶石特征的通常尺寸小于大约1000埃的第二相分散在整个膨松尖晶石结构中。这些微米或纳米级区域通过允许离子跳跃通过富氧颗粒表面而促进了锂离子的导电性。这些金属氧化物区域在使用溶胶制备技术制备的锂锰氧化物中没有形成,这是由于金属掺杂剂易于在前体进行原子级混合时混入到晶体尖晶石晶格中。

本发明阴极嵌入组合物的其它优点包括平均颗粒尺寸低于大约50微米和低的表面积。电池制造商偏爱小颗粒尺寸的阴极材料以避免分离器破裂的问题和随后的电池失效。材料的低表面积使生产过程中的加工性得到提高,提高了储存能力并提高了安全性。阴极材料包括化学计量过量的锂和提高储存期和循环周期的一种或多种M阳离

子。这种阴极材料的 BET 表面积小于或等于 $2\text{m}^2/\text{g}$ ，材料的堆积密度大于或等于 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。可以猜想，与本文中描述的实验室组合物相比，更广泛的制造方法将降低本发明阴极嵌入组合物的表面积并增加密度。

上述本发明的嵌入组合物特别适合用作二级再充电式锂电池的活性阴极成分，最通常与为锂离子电池设计的碳阳极一起使用。如上所述，本发明的嵌入阴极组合物即使在高温下也具有低循环衰减下的高放电容量和高耐降解，而这种高温在现有组合物中引起快速容量降低。该嵌入组合物还具有相对低的成本，极小的健康环境危害。

制备本发明的阴极嵌入组合物的方法如下，所述组合物具有其中分散有 M_2O_3 微晶的尖晶石结构，且具有通式 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ，其中 x 是大于 0 但小于或等于 0.25 的数值， M 是一种或多种三价金属， y 是大于 0 但小于或等于 0.5 的数值，部分 M 在 M_2O_3 微晶中。将由氧化物形式、可热分解盐形式或其混合物形式的锂、锰和一种或多种三价金属组成的颗粒固体反应物按照上述嵌入组合物通式的量充分混合。将所得充分混合的反应物加入到反应器中，在空气或富氧气氛中，温度大约为 550°C —大约 850°C 下在反应器中加热该混合的反应物不长于大约 48 小时。随后，将形成的反应产物逐渐冷却到低于大约 500°C 。如上所述，一种或多种三价金属选自铝、铬、镓、铟和铊。其中，最优选的是铝。

锂、锰和一种或多种三价金属 M 优选是氧化物形式或如上所述的热可分解盐形式。该可分解盐非限定性地包括硝酸盐、碳酸盐、氢氧化物和羧酸盐。在三价金属 M 氧化物是不反应性的实施例，该三价金属的可溶盐能够溶解在适当的溶剂中。将锰氧化物加入到溶液中，然后将形成的淤浆在旋转式汽化器或类似汽化器中干燥，其中锰氧化物泡制在三价金属盐中。随后，将干燥的盐与锂氧化物或其热可分解盐充分混合。

反应物的充分混合可以使用多种混合器械进行,所述器械非限定性地包括棒磨机、球磨机、V 锥形掺合机、高剪切掺合机等。使用的反应器或煅烧炉优选是旋转式炉,该炉可以密实产物并得到所需的堆积密度,但是其它反应器例如烘箱、带式炉等也可以使用。将混合的反应物通过适当的输送装置加入到反应器中。锰反应物优选为,在反应器中锰氧化物被加热的温度下,是平均颗粒尺寸小于大约 100 微米,更优选小于 30 微米的特定氧化锰。如上所述,反应物在空气或富氧气氛中在反应器中被加热到大约 550℃—大约 900℃。更优选的温度是大约 650℃—大约 850℃,最优选的温度大约为 700℃—大约 800℃。反应器中的气氛优选含有大于 20% 体积的氧气。

如上所述,反应物在煅烧炉中的加热时间不长于 48 小时。更优选的时间大约为 10 小时,最优选的时间大约为 2 小时—大约 5 小时。最后,反应产物在从反应器中移出之前,在大约 4—6 小时内逐渐冷却到最终小于 500℃ 的温度。从反应器中移出后,将反应产物冷却到室温。

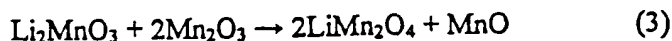
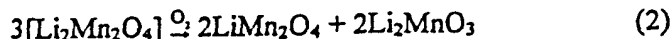
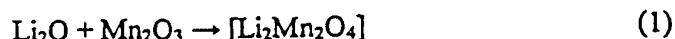
如上所述,阴极嵌入材料的通式为 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ 。部分三价金属阳离子或阳离子 M 是以与尖晶石有关结构的氧化物晶体的形式分散在膨松尖晶石晶格中。纯相材料的晶体晶格是空间群 Fd3m 的立方尖晶石结构,其中锂原子在 8a 晶格位点上,锰、过量锂和三价金属阳离子或阳离子在 16d 位点上,氧原子在 32c 位点上。

当过量的锂在嵌入组合物中用于稳定组合物防止容量衰减时,其伴随的初始容量的降低会使组合物不适合其意欲的用途。加入通常为金属或氟化物的现有掺杂剂或改性剂也存在相同的效果。本发明的三价金属,特别是优选的铝,没有完全混入到晶体晶格中,而是如上所述部分存在于由锂锰氧化物尖晶石相中分离的 M_2O_3 的区域中。尽管膨松氧化物本身是不导电的,但是这些晶体增加了锂在晶格内的导电性。这种现象由 Appetecchi 等[J. Electrochem. Soc. 143, 6(1996)]

在含有粉末陶瓷填料的聚合物电解质和 Nagasubramanian 等[Solid State Ionics 67, 51(1993)]在多相锂金属氧化物固体电解质中有记载。该富氧微晶表面有助于在“water-bug”效果中锂离子的转移。微晶颗粒越小，膨松尖晶石晶格的离子导电性越好。

本发明中， M_2O_3 微晶克服了尖晶石嵌入通道的无序以及伴随而来的通道堵塞。事实上，在低于 4.5 伏的嵌入过程中可以得到更大比例的锂，包括由八面体 16d 位点得到的锂。后者的发生似乎违反了锰或三价金属 M 在体系中的更高氧化态，但是最近由 Aydinol 和 Ceder[J. Electrochem, Soc. 144, 3832(1997)]和 Aydinol 等[Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 496, 65(1998)]作出的理论研究提供了一种解释。在本发明过量锂或改性剂例如一种或多种三价金属阳离子 M 中，围绕锰离子的离子环境增加，这通过氧电子云的共价特性的增加而得到平衡。最后效果允许氧电子参加电化学循环过程，产生比预期容量（基于尖晶石化学计量）更高的容量。正如现有技术所言，纯相物质不可能将本发明所具有的高放电容量和低容量衰减两者合二为一。

锂和锰前体反应形成锂锰氧化物尖晶石 ($LiMn_2O_4$) 是几步法制成的。假设氧化锂 (Li_2O) 和氧化锰 (Mn_2O_3) 原料在 500℃ 氧化气氛中是稳定的化合物并且将从那一点开始化学反应的话，该反应将根据下面的机理进行：



由于 Li_2O 是限制性反应物，从上述步骤 (3) 可以得到过量 Mn_2O_3 。重复进行反应 (3) 和 (4) 直到 Li_2MnO_3 或 Mn_2O_3 消耗完。如果整个反应没有进行完全，所有这两种物质都将作为杂质存在于产物中。

当将氧化物或盐形式的三价金属阳离子 M 加入到反应物中时, 假设 M 将占据 16c 尖晶石位点的话, 将有可能得到三种其它产物。不完备的制备过程将产生未反应的 M_2O_3 , 或者是 Li_xMO_y , 它经过不重复的捏和与 $Li_{1-x}Mn_2O_4$ 形成固体溶液。当反应完全进行时, 产生 $Li_{1-x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ 尖晶石。过量的锂 (Li_2O 形式) 作为促进固体溶解和多种存在的物质的反应的助溶剂。

当反应物颗粒大以致于锂离子不能深入膨松体并使反应进行完全时, 第二种产物就更常见了。结果本领域技术人员将限制平均反应物颗粒尺寸到小于 100 微米。氧化锰平均颗粒尺寸优选小于 25 微米, 最好的效果是当氧化锰的平均颗粒尺寸小于 10 微米时得到的。如果三价金属或使用的金属的氧化物比氧化锰更不活泼, 三价金属氧化物平均颗粒尺寸必需小于氧化锰的, 否则从实用目的考虑整个反应将进行得太慢。

具有上述通式和描述内容的本发明阴极嵌入组合物具有含有微分散的 M_2O_3 微晶的尖晶石晶体结构。这种组合物优选通过下述步骤制备: 以预定化学计量比干混锂、锰和三价金属的盐或氧化物, 将反应混合物加入到反应器、优选旋转炉中, 在氧化气氛 (优选含有至少 20% 氧气的氧化气氛)、大约 550°C—大约 850°C 的温度、连续搅拌下在反应器中加热反应混合物最长达大约 48 小时, 然后在将产物从反应器中移出之前, 逐渐冷却反应器中形成的反应产物到低于大约 500°C 的温度。随后, 进一步冷却产物到室温, 研磨或分级到所需的颗粒尺寸。产物的特征为, 堆积密度大于大约 1.3g/cm³, BET 表面积小于大约 2cm²/g, 平均颗粒尺寸小于大约 50 微米, 结合有低容量衰减的高可逆容量。本发明的嵌入组合物具有长的操作寿命, 当用在二级再充电式锂电池中时, 高温下保持大于 80% 的初始充电容量。

本发明改进了的再充电式锂电池基本上是由通过含有电解稳定的锂盐的电解质将可接受锂离子的阳极和锂嵌入阴极偶合在电化电

池箱中组成。锂嵌入阴极是由含有尖晶石结构的本发明的组合物组成，所述尖晶石结构中分散有 M_2O_3 微晶，组合物具有通式 $Li_{1-x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ ，其中 x 是大于 0 但小于或等于 0.25， M 是一种或多种三价金属， y 是大于 0 但小于或等于 0.5 的数值，部分 M 在 M_2O_3 微晶中。

锂离子阳极通常是能够嵌入锂的碳质材料即碳或掺杂碳，但它可以由具有类似性能的金属氧化物材料或锂金属或锂合金或金属间的金属形成。电解质是由 4 伏以上稳定的锂盐组成。这种锂盐非限定性地包括六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、酰亚胺锂、甲基化锂和上述盐的衍生物。该电解质还包括该盐的载体，该载体非限定性地包括 4 伏以上稳定的有机溶剂、4 伏以上稳定的聚合物和它们的混合物。有用的有机溶剂非限定性地包括有机碳酸盐、有机醚、有机酯、有机砜和这些溶剂的混合物。

除了本发明的活性嵌入组合物之外，电池的阴极通常包括碳质导电剂和粘合剂例如氟化聚合物。然而，还有许多可以同活性嵌入组合物结合使用的其它阴极组分，这些对本领域技术人员来说是公知的。电池还可以包括其它组分例如阳极和阴极下的电流收集器，包容电池系统的非反应性箱体和与本领域功能一致的其它组分。

有关电池的设计以前公开在，Thackeray 等的 1993 年 8 月 31 日授权的 US5240794 和 1994 年 5 月 31 日授权的 US5316877，Gozdz 等的 1994 年 3 月 22 日授权的 US5296318 和 1995 年 10 月 24 日授权的 US5460904，以及 Miyasaka 在 1999 年 2 月 9 日授权的 US5869208，所有这些文献都结合在本文中作参考。这种再充电式电池的这种设计以及其变体对本领域技术人员来说是公知的。

为了进一步说明本发明的阴极嵌入组合物，该组合物的制备方法和含有该组合物的二级再充电式电池，下面将给出实施例。

实施例中，反应物的重量是根据元素分析确定的，而不是理论组成。对于所有的实施例，除非说明， Mn_2O_3 是通过将 MnO_2 空气中加热

到大约 600 °C – 750 °C 下制备的。放电容量 cap_d 是根据表达式 $cap_d = cap_t(1 - 3x - y)(mw_s/mw_{ms})$ 计算的, 其中, cap_t 是 $LiMn_2O_4$ 的理论容量即 148.2mAh/g, x 和 y 是根据本发明阴极嵌入组合物的通式定义的, mw_s 和 mw_{ms} 是 $LiMn_2O_4$ 的分子量即 180.813g 和改性的尖晶石即阴极嵌入组合物的分子量。上述表达式假定 M 是三价金属阳离子。

阴极是通过在氩气中将总重量的 60% 的测试活性嵌入组合物, 35% 的石墨导电剂和 5% 的聚合物粘合剂 (PVDF 或 PTFE) 微粒化制成的。然后将大约 7mg 阴极混合物在 9000psig 压制成阴极盘。将阴极盘安装在石墨盘 (电流收集器) 上, 其背面贴有铝箔, 将所有的安装在硬币电池的半高处。将一种或多种聚合物分离隔板放置在阴极和锂箔阳极之间, 分离隔板之间的体积充满电解质 (在 1:1 的碳酸亚乙酯/碳酸二甲酯混合物中的 1M 的 $LiPF_6$)。当电池的顶部到位, 在计算机控制的电池循环控制装置中将电池卷曲密封并固定。使用的循环制通常为每大约 3.5 小时在 3.0-4.3 伏范围内为 50 个充放循环。

上面使用的阴极材料的坚固性的化学测试是锰浸滤测试。该测试是这样进行的, 将 1g 测试的阴极组合物与 10g 六氟磷酸锂电解质溶液混合, 并将混合物每天搅拌一次的情况下恒温在 60°C 一周。然后将该溶液进行锰含量分析。被广泛接受的是, 阴极尖晶石组合物的稳定性是通过从晶格中浸滤出的锰量来粗略测试的。也就是说, 当阴极组合物被用在再充电式电池中时, 沥滤液中锰浓度越低说明容量衰减越小。然而, 根据我们的测试结构, 这种结论仅是半定量的。

除了化学计量的锂锰氧化物 ($LiMn_2O_4$) 之外, 上述方式中测试的所有未改性阴极材料在电解质中都漏出小于 250ppm 的锰。此外, 铝改性的尖晶石沥滤出小于 100ppm, 通常 40-60ppm 的锰到电解质中。根据下面表 III 和表 IV 中表示的衰减速率的不同, 显然至少存在第二种引起容量衰减的机理。尽管, 锰沥滤测试对含有其它三价金属的锂锰氧化物尖晶石来说是定量地可采用的测试, 但是对含有不同量未

反应的 Mn_2O_3 的尖晶石来说不太可靠。这种杂质引起晶格错位并且损害阴极性能并增加了产生可溶 Mn^{+2} 的酸辅助置换反应 ($2\text{Mn}^{+3} \rightarrow \text{Mn}^{+2} + \text{Mn}^{+4}$) 的敏感性。

下面表 I 中列出的四个级别的锂锰氧化物尖晶石是在中间试验工厂中制备的, 含有化学计量过量的锂, 但它们不含有三价金属改性剂。对于每个级别来说, 将 Li_2CO_3 和 Mn_2O_3 在棒磨机中混合 2—4 小时, 并将该混合物加入到高达 5rpm 转速下通过量高达 50kg/h 下操作的旋转炉中。最高温度为 750°C, 溶胀时间为 2 小时, 空气流量为 2 英尺³/分钟。冷却速率大约为 1°C/分钟, 直到达到 500°C。将产物研磨和/或按要求分级, 去掉亚微米级颗粒和大小大于 70 微米的颗粒。用字母 A、B、C 和 D 表示四个级别的锂锰氧化物尖晶石, 以它们为标准制备了本发明的改进了的尖晶石组合物。图 1 表示的标准组合物 C 的 X 射线衍射图谱是典型的标准组合物, 表示与单相锂锰氧化物一致的散射信号。

表 1 半商业性的锂锰氧化物的反应物重量

标准编号	组成	Li_2CO_3 , kg	Mn_2O_3 , kg
A	$\text{Li}_{1.035}\text{Mn}_{1.965}\text{O}_4$	56.9	229.1
B	$\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$	27.7	108.9
C	$\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$	28.1	108.9
D	$\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$	28.4	107.5

实施例 1

化学计量 LiMn_2O_4 是通过将 2000g Mn_2O_3 和 462.9g Li_2CO_3 充分混合制成的。将该混合物以 2°C 的速率升温到 750°C, 并在 2 标准英尺³/小时吹入空气下, 在该温度下的箱式炉中煅烧 16.67 小时。将部分反应的物质冷却到室温, 同上面一样在稍小的颗粒尺寸下再次混合、再

次加热并再次煅烧。最后以 0.9°C 的速率冷却到室温。测试制成的化学计量的 LiMn_2O_4 的初始容量、容量衰减速率和晶格常数。这些测试的结果列在下面的表 IV 中。

将表 I 中的标准半商业性锂锰氧化物组合物以及上面实施例 1 制备的化学计量的 LiMn_2O_4 以及下面多个实施例中制备的试验组合物列在下面表 IV 中，一起列出的还有得到的电化学和物理试验结果。从表 IV 中可以看出，标准半商业性等级的 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (编号为 A、B、C 和 D) 具有可接受的初始放电容量和从一般到好的容量衰减速率。这些含有过量锂的标准锂锰氧化物尖晶石比实施例 1 中化学计量的 LiMn_2O_4 要好。仅仅 20 循环后，实施例 1 的化学计量的尖晶石具有 120.9mAh/g 的容量，而标准尖晶石的组分 C 具有 121mAh/g 的容量。从下面表 III 中可以看出，更高温度 (55°C) 循环下，这种差异甚至更大。也就是说，从表 III 中可以看出，同表 IV 中给出的室温下的衰减速率相比，该衰减速率以 1.5-3 的系数增加。这些结果是正常的，即对于锂锰氧化物尖晶石组合物来说，容量和衰减速率随锂含量的增加而降低是正常的。

实施例 2

将 100g 平均颗粒尺寸为 25微米 的化学计量的 LiMn_2O_4 与 1.62g 粉末化 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 0.28g 具有亚微米颗粒尺寸的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合。将该混合物以 $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温到 500°C ，浸透 6 小时。然后将该混合物以 $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温到 750°C ，并在 $2\text{标准英尺}^3/\text{小时}$ 吹入空气下，在该温度下的箱式炉中煅烧 16.67 小时。将部分反应的物质冷却到室温，在稍小的颗粒尺寸下再次混合、再次加热并再次煅烧 16.67 小时。最后将产物 $\text{Li}_{1.046}\text{Al}_{0.02}\text{Mn}_{1.934}\text{O}_4$ 以 0.9°C 的速率冷却到室温。按照实施例 1 的方法测试该产物，同时测试堆积密度和表面积，这些测试的结果列在下面的表 IV 中。

上面用 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的产物表明, 在 500°C 下为熔融脱水物的该盐浸渍 LiMn_2O_4 并作为金属掺杂剂铝的载体。在产物的 X 射线衍射图谱中, 没有未反应 Al_2O_3 或副产物的痕迹。X 射线衍射图谱表明, 期望的峰随立方晶体的收缩而移向更高的 2θ 角。下面表 IV 表明, 实施例 2 中的产物比具有非常接近的 Li: 金属比的标准物 B 的放电容量更大, 容量衰减更低。此外, 测试容量为 128mAh/g , 比计算的理论值高 0.9mAh/g , 而标准物 B 产生的容量比计算的低 5.7mAh/g 。

实施例 3

将 $50\text{g Mn}_2\text{O}_3$, $11.94\text{g Li}_2\text{CO}_3$ 和 1.51g 亚微米大小的 TiO_2 混合并在 2 标准英尺³/小时吹入空气下, 以 $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率加热到 750°C 。反应 16.67 小时后, 将产物冷却, 再混合, $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 速率升温到 750°C 并再煅烧 16.67 小时。最后以 0.9°C 的速率冷却到室温。制成的产物名义上为 $\text{Li}_{1.007}\text{Mn}_{1.933}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_4$ 。X 射线衍射图谱的分析表示有大的晶格常数 (8.252 埃) 和 Mn_3O_4 杂质, 这些都是差的容量衰减特性的公知指示。该产物没有进行循环测试。

实施例 4—13

除了空气流速为 3 标准英尺³/小时之外, 按照实施例 2 中的两个步骤混合反应物并加热煅烧制成 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ 阴极组合物的两种基质。下面表 II 中列出了反应物的计算组分和重量。

表 II 对铝改性的锂锰氧化物尖晶石的反应物重量

实施例编号	组成	Mn ₂ O ₃ , g	Li ₂ CO ₃ , g	α-Al ₂ O ₃ , g
4	LiAl _{0.05} Mn _{1.95} O ₄	50.0	11.89	0.81
5	LiAl _{0.075} Mn _{1.925} O ₄	50.0	12.05	1.23
6	LiAl _{0.125} Mn _{1.875} O ₄	50.0	12.37	2.11
7	LiAl _{0.15} Mn _{1.85} O ₄	100.0	25.02	5.14
8	LiAl _{0.2} Mn _{1.8} O ₄	100.0	25.72	7.04
9	Li _{1.046} Al _{0.049} Mn _{1.906} O ₄	50.0	12.66	0.81
10	Li _{1.046} Al _{0.073} Mn _{1.881} O ₄	50.0	12.83	1.23
11	Li _{1.046} Al _{0.122} Mn _{1.832} O ₄	50.0	13.17	2.11
12	Li _{1.046} Al _{0.147} Mn _{1.808} O ₄	100.0	26.78	5.14
13	Li _{1.046} Al _{0.195} Mn _{1.759} O ₄	100.0	27.52	7.04

实施例 4—8 是对于锂来说是化学计量的铝改性尖晶石的亚组。下面表 IV 清楚地表示了由增加铝含量引起的期望趋势，即更低的初始容量、更小的容量衰减和收缩的晶格常数。图 2 中表示的实施例 7 的 X 射线衍射图谱不但显示了期望的 LiAl_{0.15}Mn_{1.85}O₄ 尖晶石图谱，而且还显示了 α-Al₂O₃ 和 LiAl₅O₈ 杂质（两者都是尖晶石）。后者是 LiAlO₂ 和 δ-Al₂O₃ 的固溶液。经过衍射数据的 Rietveld 提纯后，在含有 Al 的实施例中通常都能发现两种 Al₂O₃ 相。

尽管实施例 4、5 和 6 具有对商业电池太高的衰减速率，与标准物 C 和 D 相比，分别用铝代替 7.5% 和 10% 的锰的实施例 7 和 8 产生具有竞争性的电解池性能的阴极嵌入组合物。在实施例 7 和 8 中，用更经济的铝代替锰使得它们更具吸引力。实施例 4—8 的计算容量为 142—122mAh/g 表明，根据标准阴极组合物的性能，测试值基本上比期望值更好。

实施例 9—13 与标准物 B 有关，分别有 2.5%—10% 的锰被铝取

代。尽管与实施例 4—8 相比，过量的锂降低了实施例 9—13 的容量、衰减和晶格值，但是观测到了与实施例 4—9 同样的初始容量、容量衰减和晶格常数趋势。这对于容量衰减速率是最有利的。例如，实施例 13 在经过 1000 循环后剩余了 80% 的初始放电容量（这是电池业电池的标准使用寿命的最高值）。该计算是根据表达式 $\text{cap}_n/\text{cap}_i=(R)^n$ ，其中 cap_i 和 cap_n 是初次和 n 次放电循环的容量， R 是由图表表示的衰减速率， n 是循环次数。在计算中， $\text{cap}_n/\text{cap}_i$ 被设定为 0.8，循环次数 n 是测试的。尽管实施例 9—13 的容量比实施例 4—8 的容量有些低，但是实施例 9—13 的观测容量超过了计算的理论容量。实施例 9 是极端，其计算容量为 123.4mAh/g，而观测到的为 128 mAh/g，实施例 13 的计算容量为 103.5 mAh/g，观测到的为 111 mAh/g。含有化学计量过量的锂的铝改性的所有尖晶石都观测到高于计算容量的功能容量。此外，实施例 4—11 中的容量等于或超过半商业性标准的那些容量，所有的实施例表明容量衰减速率得到改进。

由实施例 4—8 和实施例 9—13 的容量衰减速率的比较表明了三价铝改性剂与化学计量过量的锂的协同作用。容量衰减速率以系数 5 的大小降低。这种现象归功于过量 Li_2O 的助溶作用，其中过量 Li_2O 促进了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 固溶液的形成以及随后的反应形成产物 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ 。当镓阳离子改性剂被用作下面描述的实施例 19 和 20 中时这种效果特别明显，其结果列在下面表 IV 中。氧化镓非常顽固，反应慢，化学计量过量的 Li_2O 对镓在锂锰氧化物晶格中的结合是必不可少的。

实施例 14

将 40g Mn_2O_3 ，10.1g Li_2CO_3 和 0.27g 氧化钌 (RuO_2) 混合，并以 1 $^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温到 745 $^\circ\text{C}$ ，在空气流速为 2 标准英尺³/小时下，

将混合物在 745℃ 下的箱式炉中煅烧 16.67 小时。将部分反应的物质冷却到室温，再次混合并将物质以 2℃/分钟的速度加热到 745℃，并在该温度下再煅烧 16.67 小时。将产物 $\text{Li}_{1.062}\text{Ru}_{0.008}\text{Mn}_{1.930}\text{O}_4$ 以 0.9℃/分钟的速度冷却到室温。

实施例 15

按照实施例 14 中相同的方法，用 40g Mn_2O_3 ，10.23g Li_2O_3 和 0.51g 氧化钌 (RuO_2) 制备 $\text{Li}_{1.071}\text{Ru}_{0.015}\text{Mn}_{1.914}\text{O}_4$ 。

尽管实施例 14 和 15 中的钌掺杂了的尖晶石组合物的容量比计算容量大约大 1mAh/g，但是它们具有同标准物 A—D 相同数量级的容量。容量衰减由于钌的加入稍微有所提高。尽管观测到轻微的改进，但是氧化钌的高成本排除了它在锂锰氧化物阴极组合物中的工业应用。

实施例 16

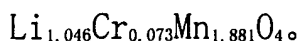
将 100g Mn_2O_3 ，26.42g Li_2CO_3 和 7.81g 氧化铬 (Cr_2O_3) 混合，除了空气流速为 3 标准英尺³/小时之外，按照实施例 2 的两个步骤加热和煅烧。所得产物为 $\text{Li}_{1.046}\text{Cr}_{0.122}\text{Mn}_{1.832}\text{O}_4$ 。

实施例 17

按照上面实施例 16 的两个步骤，将 100g Mn_2O_3 ，24.69g Li_2CO_3 和 7.81g 氧化铬 (Cr_2O_3) 混合、加热和煅烧。所得产物为 $\text{LiCr}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ 。

实施例 18

按照上面实施例 16 的两个步骤，将 100g Mn_2O_3 ，25.73g Li_2CO_3 和 4.57g 氧化铬 (Cr_2O_3) 混合、加热和煅烧。所得产物为



实施例 16 和 18 中铬离子改性的锂锰氧化物尖晶石组合物分别类似于实施例 11 和 6 中含有铝的尖晶石组合物, 表 IV 中将循环和 X 射线衍射的结果进行比较是有意义的。含有三价铬的晶格中晶胞尺寸稍微大点, 这是预料之中的, 因为三价铝阳离子比铬阳离子更小。鉴于相对大的 a_0 (8.238 埃), 因此实施例 17 中 $\text{LiCr}_{0.125}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$ 的容量衰减非同寻常地低。此外, 当如实施例 16 那样与过量锂偶合时, 尖晶石组合物的推定电池寿命超过 2000 循环。注意的是, 铬阳离子改性剂 (实施例 16) 比铝 (实施例 11) 的观测容量低, 但是含有铬的组合物仍然具有比计算容量大大约 4mAh/g 的观测容量。

实施例 19

将 30g Mn_2O_3 (由 MnCO_3 在空气中的热分解制成), 8.24g Li_2CO_3 和 0.35g 氧化镓 (Ga_2O_3) 混合, 然后以 1°C/分钟的速度升温到 745°C, 并在该温度下煅烧 16.7 小时。冷却后, 再次混合并将物质以 2°C/分钟的速度加热到 745°C, 并在该温度下再煅烧 16.7 小时。加热和煅烧是在空气流速为 2 标准英尺³/小时下, 在箱式炉中进行的。所得产物为 $\text{Li}_{1.108}\text{Ga}_{0.01}\text{Mn}_{1.882}\text{O}_4$ 。

实施例 20

将 1.30g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 100mL 甲醇中并将 50g Mn_2O_3 加入到溶液中。将所得淤浆通过旋转蒸发干燥, 将得到的 Ga 泡制粉末与 12.86g Li_2CO_3 和 0.83g Al_2O_3 混合。在空气流速为 2 标准英尺³/小时下, 将混合物以 1°C/分钟的升温速度升高到 750°C, 煅烧 16.67 小时后, 将产物冷却, 再次混合并以 2°C/分钟的速度升高到 750°C, 并在该温度下再煅烧 16.67 小时。随后以 0.9°C/分钟的速率冷却到升温。

所得产物为 $\text{Li}_{1.046}\text{Al}_{0.049}\text{Ga}_{0.01}\text{Mn}_{1.895}\text{O}_4$ ，产物 X 射线衍射表明是纯相尖晶石组合物。

实施例 21

按照实施例 20 的方法，将 7.1g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 泡制在 50g Mn_2O_3 中。将所得粉末与 11.99g Li_2CO_3 混合，并按照实施例 20 的方法进行反应以制成 $\text{LiGa}_{0.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ 。

实施例 22

按照实施例 20 的方法，将 2.32g $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 泡制在 50g Mn_2O_3 中。将干燥的粉末与 12.27g Li_2CO_3 混合，并按照实施例 20 的方法进行反应。所得产物为 $\text{Li}_{1.033}\text{Ga}_{0.01}\text{Mn}_{1.957}\text{O}_4$ 。

如下面表 IV 所示，镓离子对尖晶石晶格常数极为有效。也就是说，非常少量的镓掺杂剂，特别是与过量锂一起引起极限晶格收缩。这种属性与容量衰减速率的降低有关，但不能说与此一定有关。图 3 是实施例 22 的 X 射线衍射图谱。注意，明显的纯相材料具有由化学计量 LiMn_2O_4 偏移的实质 X 射线峰。

实施例 23

将 100g Mn_2O_3 和 29.26g Li_2CO_3 与 8.81 g $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合，并按照实施例 1 描述的相同方法进行处理得到 $\text{Li}_{1.065}\text{Al}_{0.232}\text{Mn}_{1.703}\text{O}_4$ 。

实施例 24

将 100g Mn_2O_3 和 30.30g Li_2CO_3 与 10.40 g $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合，并按照实施例 1 描述的相同方法进行处理得到 $\text{Li}_{1.065}\text{Al}_{0.290}\text{Mn}_{1.645}\text{O}_4$ 。

以前 Al 改性的尖晶石循环的统计分析结果表明，相对高含量的 Li 和 Al 尖晶石具有极低的衰减特性。实施例 23 和 24 的 Al 改性尖

晶石 55℃下的衰减速率（表 III）比任何其它的 Al 改性材料好将近 5 倍。正如所料，容量非常低，但是仍然比理论值（表 V）高 10%，X 射线衍射表明 Al_2O_3 的缺陷尖晶石相的存在。

表 III 对标准的和金属阳离子改性的尖晶石在 55℃下的循环数据

实施例编号	容量, mAh/g	容量衰减, %/循环	循环数
A	121	0.43	50
B	133	0.45	50
C	127	0.22	50
D	118	0.16	50
1	137	1.3	50
6	132.5	0.45	50
7	125	0.32	70
9	128	0.19	138
10	126.5	0.12	50
11	118	0.06	50
12	116.5	0.11	71
18	119	0.065	59
20	129	0.21	92
21	108	0.081	138
22	119	0.10	68
23	99.2	0.029	41
24	91.8	0.033	44

表 IV 对标准的和金属阳离子改性的尖晶石的室温循环和分析数据

标准物	容量, mAh/g		容量衰减	a_0	堆积	表面积	Rietveld
和实施	观测的	计算的	%/循环 (数)	(埃)	密度	m ² /g	杂质
例					g/cc		
A	120	133.9	0.10(50)	8.239	2.40	0.5	无
B	122	127.7	0.11(50)	8.229	2.32	0.46	无
C	123	119.3	0.08(50)	8.229	2.30	0.48	无
D	119	110.8	0.07(50)	8.224	2.30	0.7	
1	131	148.2	0.4(50)	8.246			
2	128	127.1	0.097(80)	8.234	1.3	1.0	
3	---	136.8	---	8.252			痕量 Mn ₃ O ₄ , TiO ₂
4	134.5	141.9	0.43(40)	8.242			
5	131	138.7	0.25(120)	8.242	1.0	1.3	
6	130.5	132.2	0.20(50)	8.236	1.0	1.4	无
7	125	129.0	0.09(85)	8.232			1.4% α -Al ₂ O ₃ , 3% γ -Al ₂ O ₃
8	122	122.3	0.07(30)	8.227			γ -Al ₂ O ₃
9	128	122.9	0.053(50)	8.231	1.2	1.3	无
10	126	119.7	0.039(50)	8.226	1.1	1.4	2.2% γ -Al ₂ O ₃
11	121	113.2	0.028(50)	8.222	1.5	1.4	无
12	116	109.8	0.06(100)	8.211			无
13	111	103.2	0.022(52)	8.209			无
14	122	121.2	0.10(64)	8.226			
15	117	116.2	0.07(75)	8.224	1.3	0.7	
16	116	111.2	0.011(42)	8.228	1.2	0.7	
17	116	129.9	0.045(42)	8.238			
18	121.5	118.5	0.074(85)	8.234			

19	---	101.5	---	8.219	1.9	0.5
20	119	120.6	0.038(62)			
21	---	143.4	---	8.218		
22	---	132.9	---	8.199		
23	98.4	89.7	0.019(41)	8.200	1.0	2-4%总的 α, γ - Al_2O_3
24	90.6	81.4	0.014(44)	8.200	1.2	2-4%总的 α, γ - Al_2O_3

如上所述,用在充电式锂电池和锂离子电池的阴极嵌入组合物必需能够经受高达 65℃ 的温度下的操作和储存。理想的操作标准是 55℃ 下 250 循环, 20% 的总容量衰减, 即容量衰减为 0.09%/循环。从上面的表 III 中可以看出, 现有技术争论的具有通式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的尖晶石达不到该标准。然而, 上面表 III 中实施例 11、18 和 21 中说明的本发明的阴极嵌入组合物超过该标准。由于其高初始容量, 低成本和低的环境危害性, 因此实施例 11 即 $\text{Li}_{1.046}\text{Al}_{0.122}\text{Mn}_{1.832}\text{O}_4$ 是优选的。

因此, 本发明可很好地达到上文所述的目的和优点以及本文中隐含的那些目的和优点。本领域技术人员可以对其作出多种改变, 但是这种改变包括在后面权利要求限定的本发明的精神内。

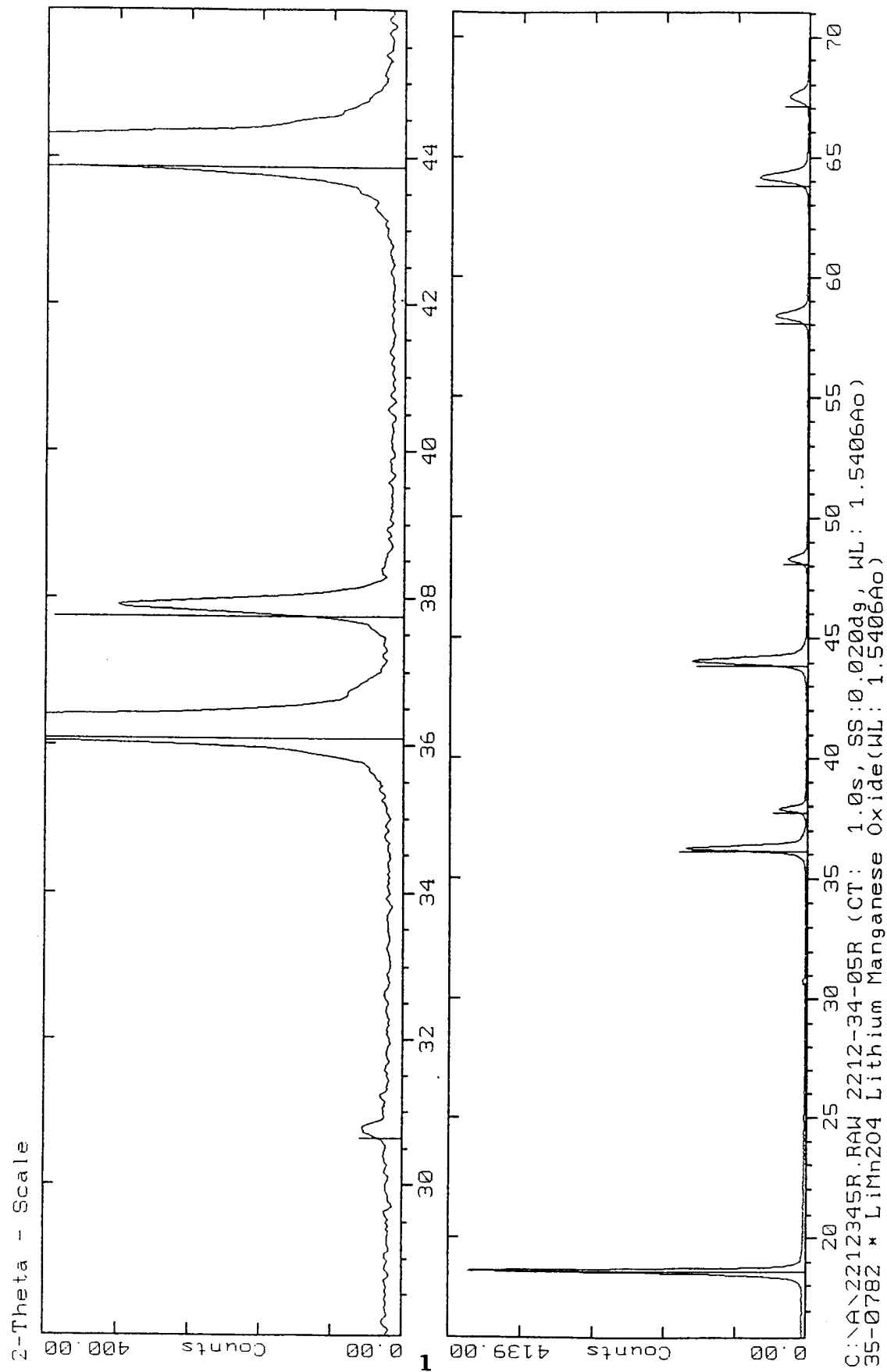


图 1

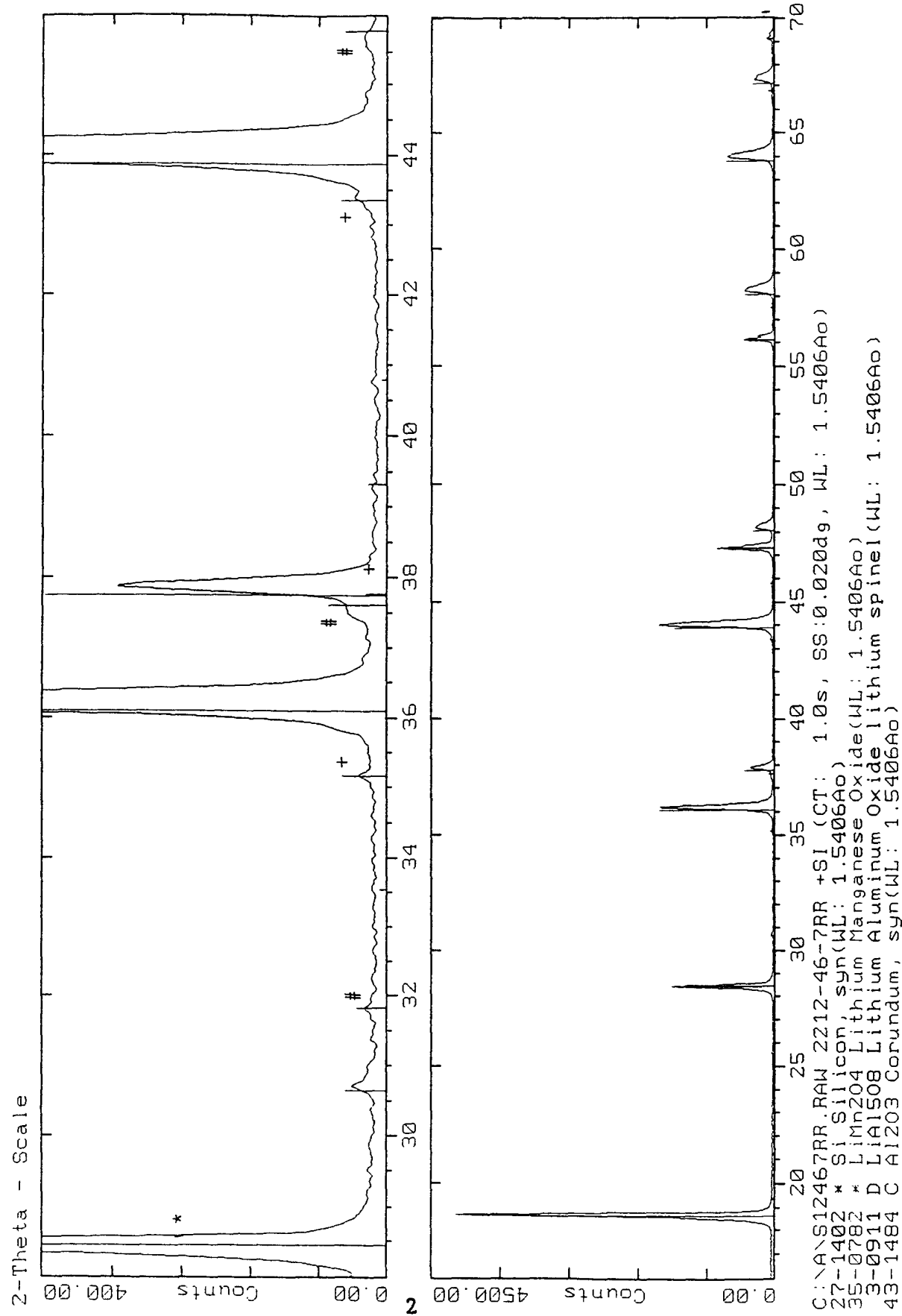


图 2

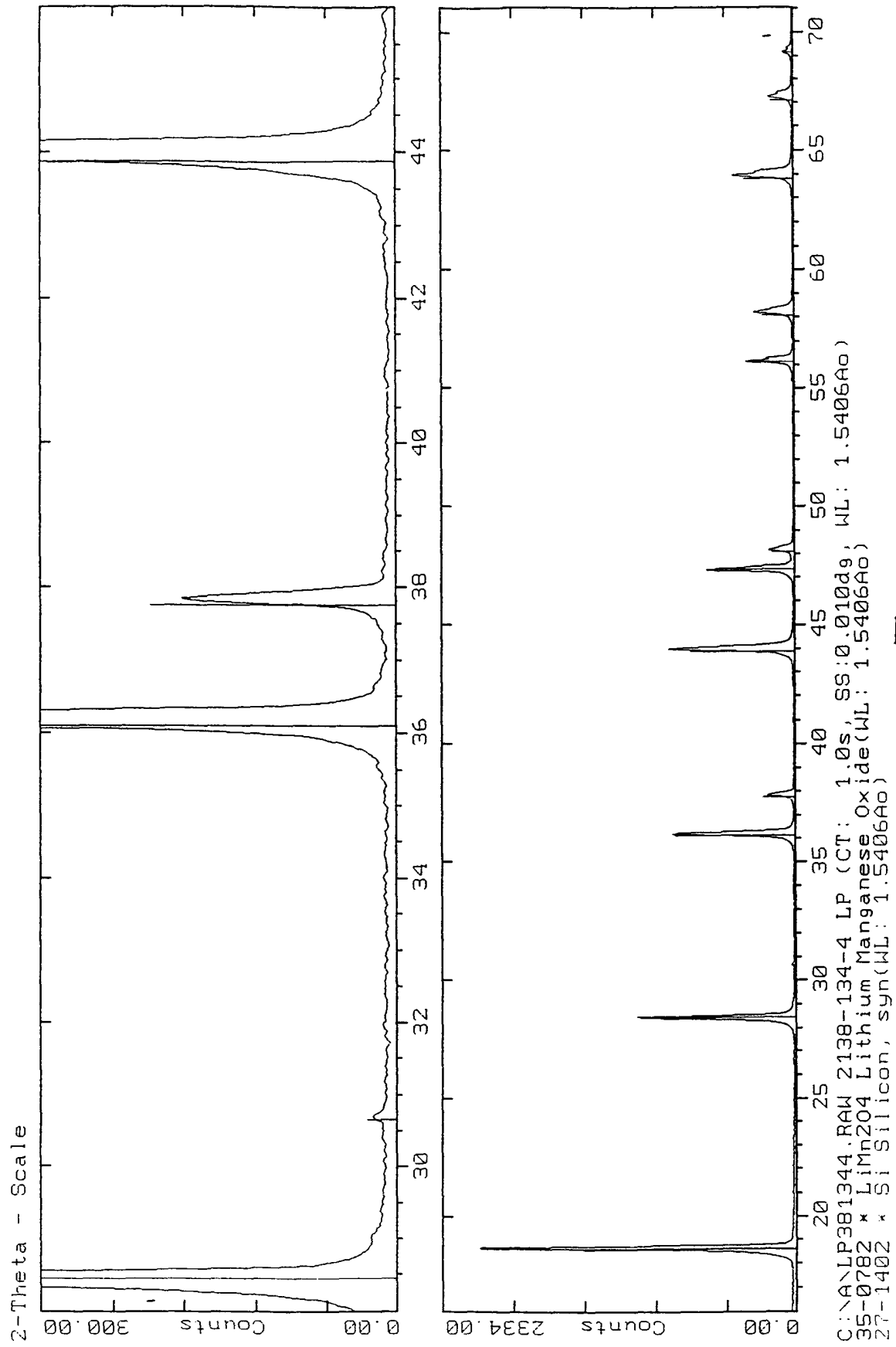


图 3