[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C01G 1/00
C01G 45/00 H01M 4/48

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99814643.9

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1170773C

[22] 申请日 1999.11.19 [21] 申请号 99814643.9
[30] 优先权
[32] 1998.11.20 [33] US [31] 60/109,415
[86] 国际申请 PCT/US1999/027511 1999.11.19
[87] 国际公布 WO2000/030977 英 2000.6.2
[85] 进入国家阶段日期 2001.6.18
[71] 专利权人 FMC 公司
地址 美国宾夕法尼亚
[72] 发明人 Y·高 M·雅克夫莱娃
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 7 页

[54] 发明名称 含多种掺杂剂的含锂、锰和氧的化合物及其制备方法

[57] 摘要

本发明包含具有式 $LiMn_{1-x}[A]_xO_2$ 的化合物，其中 $0<x<0.5$，[A] 是两种或多种掺杂剂的组合，掺杂剂组合 [A] 的平均氧化态 N 为 $+2.8 \leq N \leq +3.2$。本发明还包含使用这些锂锰氧化物化合物作为正极材料的锂和锂离子二次电池。再者，本发明包含制备这些锂锰氧化物化合物的方法。

ISSN1008-4274

1. 具有下式的化合物:

$$LiMn_{1-x}[A]_xO_2$$

其中 $0<x<0.5$, [A]是两种或多种掺杂剂的组合, 掺杂剂组合物[A]的平均氧化态N为$+2.8\leqslant N\leqslant+3.2$。

2. 根据权利要求1的化合物, 其中$0<x\leqslant0.4$。

3. 根据权利要求1或2的化合物, 其中掺杂剂[A]中至少一种是Ti或Zr。

4. 根据权利要求1或2的化合物, 其中x=a; $[A]_x$是$A^1_{a/2}A^2_{a/2}$; A^1是Ti, Zr或其组合; 以及A^2是Mg, Ca, Sr, Zn, Ba或其组合。

5. 根据权利要求4的化合物, 其中A^1是Ti。

6. 根据权利要求4或5的化合物, 其中A^2是Mg。

7. 根据权利要求1的化合物, 其中$LiMn_{1-x}[A]_xO_2$具有式$LiMn_{1-b}Ni_cA^0_dA^1_eA^2_fO_2$, 其中$A^0$是Cr, Co或其组合; A^1是Ti, Zr或其组合; A^2是Mg, Ca, Sr, Zn, Ba或其组合; $b=c+d+e+f$; $0.1\leqslant b<0.5$; $0.1\leqslant c\leqslant0.3$; $0\leqslant d\leqslant0.4$; $0\leqslant e\leqslant0.2$; 以及$0\leqslant f\leqslant0.2$。

8. 根据权利要求7的化合物, 其中$0.1\leqslant b\leqslant0.4$和$0\leqslant d<0.4$。

9. 根据权利要求7或8的化合物, 其中A^0是Cr, A^1是Ti, A^2是Mg。

10. 根据权利要求1, 2, 7或8的化合物, 其中N为约+3.0。

11. 含任何权利要求1-10的化合物作为正极材料的锂或锂离子二次电池。

12. 一种制备具有式$LiMn_{1-x}[A]_xO_2$化合物的方法, 其中$0<x<0.5$, [A]是两种或多种掺杂剂的组合, 掺杂剂组合[A]的平均氧化态N为$+2.8\leqslant N\leqslant+3.2$, 所述方法包含以下步骤:

混合其量相应于式$LiMn_{1-x}[A]_xO_2$的含Li, Mn和[A]的各源化合物, 其中$0<x<0.5$, [A]是两种或多种掺杂剂的组合, 掺杂剂组合[A]的平均氧化态N为$+2.8\leqslant N\leqslant+3.2$;

在高于 700℃的温度加热源化合物的混合物以生成 $LiMn_{1-x}[A]_xO_2$ 化合物。

13. 根据权利要求 12 的方法，其中所述加热步骤包含在 800℃～1000℃的温度加热混合物。

含多种掺杂剂的含锂、锰和氧的化合物及其制备方法

发明领域

本发明涉及用于可充电锂和锂离子二次电池的锂锰氧化物及其制备方法。

发明背景

可充电锂和锂离子二次电池目前应用于便携式电子应用场合，并在为零排放交通工具提供动力方面是潜在长期候选方案。目前，$LiCoO_2$，$LiNiO_2$和$LiMn_2O_4$被认为是用于锂和锂离子二次电池的最具吸引力的阴极（正极）材料。$LiNiO_2$和$LiCoO_2$都具有大约275mAh/g的高理论容量。然而，不能在实际中实现这些化合物的全部容量，而仅可用大约140-150mAh/g。此外，从$LiNiO_2$和$LiCoO_2$中除去锂进一步降低这些化合物的循环特性并且导致氧化物的放热分解。该分解在高温释放氧，产生安全上的危险。$LiNiO_2$，特别地，由于其在比$LiCoO_2$更低的深度下表现出更强烈的放热反应，因而引起安全性问题。除了这些问题之外，Co和Ni相对比较贵，这样增加使用这些化合物的费用。

$LiMn_2O_4$通常被认为是$LiNiO_2$和$LiCoO_2$的理想替代，因为其便宜和被认为在过充电时较安全。特别地，$LiMn_2O_4$通常在过充电时没有可移走的锂以镀覆阳极。再者，充电部分的最终产物，MnO_2，认为比$LiNiO_2$和$LiCoO_2$充电部分各自的最终产物CoO_2和NiO_2更稳定。然而，$LiMn_2O_4$的理论容量仅为148mAh/g，典型地，具有良好的可循环性时仅能获得大约不超过115-120mAh/g的容量。

$LiMnO_2$由于具有大的理论容量（280mAh/g）而传统上被认为用作正极材料具有大的前景。还有，$LiMnO_2$具有稳定的充电部分最终产物（MnO_2）并且制备起来相对便宜。典型地，$LiMnO_2$以斜方晶体形式存在。当可充电锂或锂离子电池循环时，斜方形式转变成具有4V平台（立

方相）和3V平台（四方畸变尖晶石相）的尖晶石形式。然而，不幸的是，该尖晶石形式经两个平台循环时快速地失去容量。所以，这种形式在锂和锂离子电池中未发现有很大的用途。

为了提供适合于锂和锂离子电池的$LiMnO_2$化合物，进行了一些制备具有类似于$LiCoO_2$和$LiNiO_2$层状结构的层状晶体结构的$LiMnO_2$的尝试。例如，$LiMnO_2$相通过离子交换制备成具有与$LiCoO_2$相同层状阳离子分布。参见A. Armstrong和P. G. Bruce，自然 381，499（1996）。由于Jahn Teller效应，这种层状相的晶体结构是单斜的。但材料稳定性差，容量仅仅在10个循环就下降了。

最近，Jang 等描述了一种具有单斜晶体结构的层状化合物$LiMn_{1-x}AlxO_2$，它在超过900℃的温度通过固态反应制备。参见Y. Jang等《电化学和固态快报》1，13（1998）。Yang 等制备的掺铝材料表明具有比层状 $LiMnO_2$更好的循环性，可以维持超过 20 个循环。但是这种材料的可逆容量仅约110mAh/g，远远低于理论容量。还有，一些循环以后，该材料转变成具有在3V和4V分离平台的尖晶石形式，这样通过循环很快地丧失容量。

发明概述

本发明包含具有下式的含锂、锰和氧的化合物：

$$LiMn_{1-x}[A]_xO_2$$

其中 $0<x<0.5$，[A]是两种或多种掺杂剂的组合，掺杂剂组合[A]的平均氧化态N为$+2.8\leqslant N\leqslant+3.2$。对于这些化合物，N优选约+3.0且$0<x\leqslant0.4$。优选至少一种掺杂剂是Ti或Zr。

在本发明的一个实施方案中，x=a以及$[A]_x$是$A^1_{a/2}A^2_{a/2}$。根据本实施方案，A^1是Ti，Zr或其组合；以及A^2是Mg，Ca，Sr，Zn，Ba或其组合。更优选，A^1是Ti，A^2是Mg以及，$0<a\leqslant0.4$。

在本发明的第二个实施方案中，本发明的含锂、锰和氧的化合物具有式$LiMn_{1-b}Ni_cA^0_dA^1_eA^2_fO_2$，其中$A^0$是Cr，Co或其组合；$A^1$是Ti，Zr或其组合；$A^2$是Mg，Ca，Sr，Zn，Ba或其组合；$b=c+d+e+f$；$0.1\leqslant b\leqslant$

0.5; 0.1≤c≤0.3; 0≤d≤0.4; 0≤e≤0.2; 0≤f≤0.2; 以及掺杂剂组合[Ni , A^0 , A^1, A^2]的平均氧化态 N 为+2.8≤N≤+3.2。在本实施方案中优选, A^0是 Cr, A^1是 Ti, A^2是 Mg, 以及 N 为约+3.0。

本发明还包括含有使用上述锂锰化合物做正极材料的锂和锂离子二次电池。此外, 本发明还包括去锂化(dilithiated)形式的本发明含锂、锰和氧的化合物, 具有式 $Li_{1-z}Mn_{1-x}[A]_xO_2$, 其中 0≤z≤1。

本发明还包括制备具有式 $LiMn_{1-x}[A]_xO_2$ 的锂锰化合物的方法, 其中, 0<x≤0.5, [A]是两种或多种掺杂剂的组合, 以及掺杂剂组合[A]的平均氧化态 N 为+2.8≤N≤+3.2。本发明的方法通过首先混合相应于式 $LiMn_{1-x}[A]_xO_2$ 的量的含锂、锰和[A]的各源化合物, 其中, 0<x≤0.5, [A]是两种或多种掺杂剂的组合, 以及掺杂剂组合[A]的平均氧化态 N 为+2.8≤N≤+3.2。然后在超过 700℃、优选在 800℃~1000℃的温度煅烧(加热)源化合物的混合物, 以生成 $LiMn_{1-x}[A]_xO_2$ 化合物。

本发明的这些和其它的特征和优点可以通过本领域熟练人员对下述详细描述和附图的参考变得更明显, 其描述了本发明的优选和替代的实施方案。

优选实施方案详述

在下面的详细描述中, 为使本发明得以实现, 详细地描述了优选方案。虽然本发明通过参考这些具体的优选实施方案进行了描述, 应理解为本发明不受这些优选实施方案的限制。恰恰相反, 本发明包含通过参考下述详细描述和附图而变得明显的各种替代方案、变化和等价形式。

本发明涉及使用多种掺杂剂以提高 $LiMnO_2$ 在循环中的稳定性。本发明的化合物具有基本上单相、层状结构并可包含一定量的单斜畸变。这些化合物的结构可以通过粉末 x 射线衍射或任何其它合适的方法确定。

本发明化合物可以通过下式表示:

$$LiMn_{1-x}[A]_xO_2$$

其中，$0<x<0.5$，[A]是两种或多种掺杂剂的组合，以及掺杂剂组合[A]的平均氧化态 N 为$+2.8\leqslant N\leqslant+3.2$。优选地，该平均氧化态为约+3.0。本领域熟练人员容易理解的是，平均氧化态 N 是基于使用的掺杂剂的摩尔量和使用的掺杂剂的化合价。例如，如果掺杂剂是 40%Ti^{4+}和 60%Mg^{2+}，以摩尔计，掺杂剂[A]的平均氧化态 N 为 $(0.4)(+4)+(0.6)(+2)=2.8$。

根据本发明，重要的是含锂、锰和氧的化合物 $LiMn_{1-x}[A]_xO_2$ 中锰含量大于 0.5，即 $0<x<0.5$。优选锰含量为 0.6 或更高，即，$0<x\leqslant0.4$。对于本发明的化合物，高于 0.5 以及优选 0.6 或更大的锰含量产生具有良好安全特性的化合物。再者，由于与本发明中使用的掺杂剂对比，锰相对便宜，这样可以使锂锰氧化物以相对低的成本制备。

如上定义，掺杂剂[A]在本发明含锂、锰和氧的化合物中用来代替锰而不用于代替锂离子。因此，在本发明化合物中可逆容量得以最大。本发明使用的掺杂剂实例可以是在自然界中是阳离子性的非金属或金属。这些掺杂剂通常是具有 Pauling 电负性不超过 2.05 的非锰元素或 Mo。优选地，这些掺杂剂是 Li，Ni，Cr，Co，Al，Ti，Zr，Mg，Ca，Sr，Zn 和 Ba 的两种或更多种。

根据本发明，含锂、锰和氧的化合物中使用的至少一种掺杂剂优选是 Ti 或 Zr。已发现，作为掺杂剂的 Ti 或 Zr 的存在，可以使本发明的锂锰氧化物具有较好的结构稳定性。除 Ti，Zr 或其组合之外，含锂、锰和氧的化合物典型地包含一价掺杂剂（如 Li）和/或二价掺杂剂（如 Mg，Ca，Sr，Zn 或 Ba）以提供掺杂剂[A]期望的平均氧化态 N。

在本发明的一实施方案中，含锂、锰和氧的化合物可由式 $LiMn_{1-a}A^1_{a/2}A^2_{a/2}O_2$ 描述，即，其中 x=a 和 $[A]_x$ 被 $A^1_{a/2}$ $A^2_{a/2}$ 代替。在本方案中，A^1 优选 Ti，Zr 或其组合，更优选为 Ti。此外，A^2 优选 Mg，Ca，Sr，Zn，Ba 或其组合，更优选为 Mg，还优选 $0<a\leqslant0.4$。

在本发明另一实施方案中，含锂、锰和氧的化合物可具有式 $LiMn_{1-b}Ni_cA_d^0A_e^1A_fO_2$，其中 A^0 为 Cr，Co 或其组合；A^1 为 Ti，Zr 或其组合；A^2 为 Mg，Ca，Sr，Zn，Ba 或其组合；$b=c+d+e+f$；$0.1\leqslant b<0.5$；

$0.1 \leqslant c \leqslant 0.3$; $0 \leqslant d \leqslant 0.4$; $0 \leqslant e \leqslant 0.2$; 以及 $0 \leqslant f \leqslant 0.2$. 优选地, $0.1 \leqslant b \leqslant 0.4$; $0.1 \leqslant c \leqslant 0.3$; $0 \leqslant d < 0.4$; $0 \leqslant e \leqslant 0.2$; 以及 $0 \leqslant f \leqslant 0.2$. 在本方案中, A^0优选为 Cr, A^1优选 Ti , A^2优选 Mg. 换言之, 优选式为 $LiMn_{1-b}Ni_cCr_dTi_eMg_fO_2$.

本发明的含锂、锰和氧的化合物可以通过混合含 Li, Mn 和[A]的化学计量的量的各源化合物以给出上述式 $LiMn_{1-x}[A]_xO_2$ 期望的摩尔比率而制备。源化合物(原材料)可以是纯元素(单质)但典型地是含所述元素的化合物如其氧化物或盐。例如, 源化合物可以是典型的水合的或无水的氧化物, 氢氧化物, 碳酸盐, 硝酸盐, 硫酸盐, 氯化物或氟化物, 但还可以是在所得含锂、锰和氧的化合物中不引起元素缺陷的任何其它合适的源化合物。此外, 含锂、锰和氧的化合物中的元素可以以单独源化合物分别供应, 或者由相同源化合物提供至少两种元素供应。此外, 源化合物可以以任何期望的顺序混合。

根据本发明使用的特殊的源化合物依赖于各种因素, 包括: 源化合物的成本、可分散性、反应性和副产品。尤其是, 由于氧化物、氢氧化物和碳酸盐不需要附加装置除去副产品(但可能比产生必须除去的副产品的硝酸盐、硫酸盐、氯化物或氟化物的反应性低), 因此优选在一些情况中使用。例如, 本发明含锂、锰和氧的化合物可以例如使用 Li_2CO_3, LiOH 和 MnO_2 以提供 Li 和 Mn 以及各种源化合物(如 TiO_2, $Mg(OH)_2$, NiO, $Ni(OH)_3$, $Cr(NO_3)_3$, $Cr(OH)_3$)以提供掺杂剂而制备。

虽然含锂、锰和氧的化合物优选通过固态反应制备, 单独使用湿化学技术如溶胶-凝胶类型反应, 或其与固态反应联合使原料发生反应也是有利的。例如, 含 Mn 和掺杂剂[A]的源化合物可以制成在溶剂如水中的溶液, 并且 Mn 和掺杂剂[A]从溶液中以紧密混合的化合物如氢氧化物形式析出。该混合的化合物随后与锂源化合物混合。反应混合物还可以通过在其它源化合物的溶液中悬浮源化合物以及喷雾干燥所得浆液以获得紧密混合物而制备。典型地, 反应方法的选择依赖于使用的原材料和期望的最终产物而变化。

混合物一旦制备后可发生反应生成本发明的含掺杂剂的锂锰氧化物。优选地，通过在高于700℃、优选在800℃～1000℃的温度煅烧混合物并保持足够长时间以生成单相化合物，使该混合物发生反应。通常在一步或多步中加热，其中至少一步在高于700℃的温度发生，总的加热时间为大约4～48小时。混合物可以在含氧气氛中加热，其中需要另外的氧来形成所述化合物。优选地，混合物在惰性气氛（如氩气）中加热。可以使用任何合适的设备包含如旋转煅烧炉、固定炉或隧道窑以煅烧化合物。所得化合物随后以慢冷却速度（如小于约5℃/min）或快冷却速度（如大于约8℃/min）冷却至室温。优选地，所得化合物以约8℃/min～140℃/min的速度冷却。

除了上述讨论的制备本发明化合物 $LiMn_{1-x}[A]_xO_2$ 的方法以外，本发明的化合物还可以通过离子交换制备。特别地，可以使用碱金属例如 Na 或 K 代替 Li 按上述方法制备化合物，以及所得化合物（$NaMn_{1-x}[A]_xO_2$ 或 $KMn_{1-x}[A]_xO_2$）可以在含 Li^+ 离子的溶液中与 Li 进行离子交换以获得 $LiMn_{1-x}[A]_xO_2$。

本发明化合物可以用作锂和锂离子电池的电化学电池的活性阴极材料。典型地，这些化合物与碳质材料和聚合物粘合剂结合以形成电化学电池的阴极。锂或锂离子电池的负极可以是锂金属或合金，或任何相对于锂金属其电化学电势在约 0.0V～0.7V 之间的能够可逆地锂化和脱锂化的材料。负极材料的例子包括含 H，B，Si 和 Sn 的碳质材料；锡氧化物；锡-硅氧化物；和复合锡合金。在电池中用电子分隔隔板隔开负极与正极材料。电化学电池还包括电解质。该电解质可以是非水液体，凝胶或固体，并优选含锂盐如 $LiPF_6$。

使用本发明含锂、锰和氧的化合物做正极材料的电化学电池可以结合用于便携电子设备如蜂窝电话、摄录一体机和膝上计算机，以及大功率应用场合如电动交通工具和混合动力交通工具。

本发明还包含上述化合物的去锂化（dilithiated）形式。特别地，本发明的含锂、锰和氧的化合物允许锂离子在电池充放电过程中均容易地扩散。在这些锂锰氧化物的放电循环中每式单位 z 个 Li 被电化学

移去，该锂锰氧化物具有式 $Li_{1-z}Mn_{1-x}[A]_xO_2$，其中 $0 \leqslant z \leqslant 1$。

可以理解，通过阅读本发明的上述描述和参见附图，本领域熟练人员可以在此基础上进行改进和变化。