

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200680030460.2

[51] Int. Cl.

H01M 4/50 (2006.01)

H01M 4/52 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100565982C

[22] 申请日 2006.7.7

[21] 申请号 200680030460.2

[30] 优先权

[32] 2005.8.25 [33] FR [31] 0508737

[86] 国际申请 PCT/FR2006/050686 2006.7.7

[87] 国际公布 WO2007/023235 法 2007.3.1

[85] 进入国家阶段日期 2008.2.21

[73] 专利权人 原子能委员会

地址 法国巴黎

[72] 发明人 塞巴斯蒂安·帕图

弗雷德里克·让·克拉斯

卡罗勒·波旁 塞韦里内·茹阿诺

[56] 参考文献

CN1183171A 1998.5.27

US5631104A 1997.5.20

JP2002-158007A 2002.5.31

CN1626447A 2005.6.15

审查员 王 波

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 蔡胜有 刘继富

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 3 页

[54] 发明名称

用于锂离子电池的基于镍和锰的具有尖晶石结构的高压正极材料

[57] 摘要

本发明的材料或尖晶石结构化合物具有通式 $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_{4-\delta}$ ，其中： $0.9 < y \leq 1.1$ ； $0 < x \leq 0.1$ ； $\delta > 0$ 。而且，所述材料或尖晶石结构化合物具有 $8.167 \text{ \AA}$ 至 $8.190 \text{ \AA}$ ，优选从 $8.179 \text{ \AA}$ 至 $8.183 \text{ \AA}$ 的晶胞参数。

1. 一种尖晶石结构化合物, 其特征在于:
 - ① 具有通式 $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_{4-\delta}$, 其中:
 - $-0.9 < y \leq 1.1$;
 - $-0 < x \leq 0.1$;
 - $-\delta > 0$;
 - ② 和具有 $8.167\text{\AA}$ 到 $8.190\text{\AA}$ 的晶胞参数。
2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于所述晶胞参数为 $8.179\text{\AA}$ 至 $8.183\text{\AA}$ 。
3. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于具有式 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4-\delta}$ 。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物, 其特征在于具有超过 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的均匀颗粒尺寸。
5. 根据权利要求 4 所述的化合物, 其特征在于具有在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 级别上的均匀颗粒尺寸。
6. 根据上述权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于具有 $0.5 \sim 1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积。
7. 一种制备根据权利要求 1 到 6 中任意一项所述化合物的方法, 所述方法包括如下步骤:
 - 混合在化学计量条件下的碳酸盐前体;
 - 对由此得到的均匀混合物进行温度为 $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 的第一热处理;
 - 对所述均匀混合物进行一个或更多个在 $700 \sim 950^\circ\text{C}$ 的退火步骤, 随后在含氧介质中冷却。
8. 根据权利要求 7 所述的制备化合物的方法, 其特征在于所述碳酸盐前体是碳酸锂、碳酸镍和碳酸锰。
9. 根据权利要求 7 所述的制备化合物的方法, 其特征在于所述碳酸盐前体的混合在 1 摩尔% ~ 5 摩尔% 过量的锂的存在下进行。
10. 根据权利要求 7 所述的制备化合物的方法, 其特征在于所述一个

或更多个退火步骤在高于 800℃ 的温度下进行。

11. 根据权利要求 7 所述的制备化合物的方法，其特征在于对所得颗粒进行通过筛分和/或通过在水溶液中处理随后干燥以分散所述颗粒的步骤。
12. 根据权利要求 7 所述的制备化合物的方法，其特征在于通过用磷酸根离子处理来对所述化合物的表面化学性质进行改性。
13. 一种电极，其包含根据权利要求 1 到 6 中任意一项所述的化合物作为其电化学活性材料。
14. 根据权利要求 13 所述的电极，其特征在于所述化合物处于分散形式并混合有导电添加剂和/或有机粘结剂。
15. 一种蓄电池，至少包含根据权利要求 13 或 14 的第一电极以及由能够接收锂离子的材料制成的第二电极，所述电极通过吸收有电解质的隔离物隔开。
16. 一种电池组，其包含根据权利要求 15 的至少一个蓄电池。

用于锂蓄电池的基于镍和锰的具有尖晶石结构的高压正极材料

技术领域

本发明涉及新的基于 Ni、Mn 和 Li 的具有明确确定的通式和晶胞参数的混合氧化物型的尖晶石结构化合物。

这样的化合物在稳定性和电化学性能方面具有优异的性能。

因此，所述化合物有利地应用于电极、电池和锂蓄电池。

背景技术

锂蓄电池越来越多地作为独立的能源，特别在便携式设备中其逐渐替代镍-镉蓄电池 (NiCd) 和镍金属氢化物蓄电池 (NiMH)。这种变化的原因在于锂蓄电池性能的持续改进使得它们具有显著优于 NiCd 和 NiMH 技术所提供的质量能量密度和体积能量密度。

在商业蓄电池中用作正极的活性电极化合物是层状化合物，例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和混合的 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al})\text{O}_2$ 化合物或具有类似于 LiMn_2O_4 的组成的尖晶石结构化合物。负极通常由碳 (石墨、焦炭等) 或可能由尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 或与锂 (Sn、Si 等) 形成合金的金属组成。上述正极化合物的理论和实际容量对于层状氧化物 (LiCoO_2 和 LiNiO_2) 分别为约 275 mAh/g 和 140 mAh/g，对于尖晶石 LiMn_2O_4 分别为 148 mAh/g 和 120 mAh/g。在每种情况下，对于金属锂获得约 4 V 的操作电压。类似地，对于特定应用 (混合动力车等) 通常选择橄榄石结构磷酸铁锂 LiFePO_4 (相对于 Li^+/Li 在 3.4 V 为 170 mAh/g; 即 580 Wh/kg) 作为正极材料，并可能是下一代锂蓄电池的几种竞争性材料的一种。

具有通式为 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ 的尤其是其中 M 为镍元素的“高压”尖晶石在极高的电势 (相对于 Li^+/Li ，大于 4.5 V) 下具有电化学氧化还原性能。

因此，在描述这些材料性能的第一文献 FR 2 738 673 中，表明了相对于 Li^+/Li 在约 4.7-4.75 V 的电势下，尖晶石结构化合物 $\text{LiNi}^{\text{II}}_{0.5}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1.5}\text{O}_4$ 是可逆电化学活性的。其理论比容量为 146.7 mAh/g，

因此其理论能量密度相对于金属锂为约 700 Wh/kg (对于 4.72 V 的平均电势精确地为 692.4 Wh/kg)。类似地, LiMn_2O_4 ($\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$) 相对于 Li^+/Li 在约 4.1 V 的平均电势下是可逆电化学活性的(理论上为 148.2 mAh/g 和 607.7 Wh/kg)。

通过比较, 化合物 LiCoO_2 具有 540 Wh/kg 活性材料的最大实际质量能量密度。

而且, 根据对尖晶石 LiMn_2O_4 进行的大量的工作, 众所周知该正极化合物由于其三维网状结构(在空间上三维地通道互连)而在高电流密度下提供非常好的电化学性能。这使得人们预测具有相同结构的其它材料具有好的功率行为, 特别是例如基于锂和锰的那些比如 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 化合物。

目前看起来提供最吸引人的电化学性能的“ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ”常规材料事实上具有明显不同的组成, 其中由于在合成中出现的少量 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 型杂质的存在和/或阳离子空缺的存在, 部分锰处于+3 氧化态。

事实上, 在 J.H. Kim 等的论文[J.H. Kim, S.T. Myung, C.S. Yoon, S.G. Kang 和 Y.K. Sun, Chem. Mater. 2004, 16, 906-914: Comparative Study of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathodes Having Two Crystallographic Structures: Fd-3m and P4₃32]中表明纯化学计量化合物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (其中 Ni 和 Mn 离子在两个单独的结晶位(分别为空间群 P4₃32 的位 4a 和 12d)有序)的电化学行为比其无序的非氧化化学计量等同物(Ni 和 Mn 占据空间群 Fd-3m 的相同的结晶位 16d)较不令人满意。因此就电化学性能而言, 由于氧空缺而在化合物中存在的 Mn^{3+} 离子可能是有益的。

读者应注意术语“电化学性能”涵盖了对于给定化合物不总是同时达到的几个标准:

- 根据能量密度(比容量和电势)的性能;
- 根据功率(满足高密度电流的能力)的性能; 和
- 根据稳定性(稳定循环容量)的性能。

当前锂离子电池的发展已经揭示了开发可用作正极材料的并具有如

上所述的最优电化学性能的新化合物的需要。

发明内容

在本发明的上下文中，本发明人获得了基于 Ni、Mn 和 Li 的具有新的化学式和形态以及所需性能的混合氧化物型尖晶石结构化合物。

本发明涉及具有通式 $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_{4-\delta}$ 的尖晶石结构化合物，其中：

$$-0.9 < y \leq 1.1;$$

$$-0 < x \leq 0.1;$$

$$-\delta > 0;$$

并且晶胞参数为 8.167Å 到 8.190Å，优选为 8.179Å 至 8.183Å。

本发明基于发明人的如下发现：用锰替代少量的镍得到替代物，该替代物能够得到具有改善的电化学性能的含有一部分处于氧化态+3 的锰的锂基高压尖晶石。

从理论的观点看，在这些化合物中的 $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 氧化还原对是可逆电化学活性的。应注意到用 $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ 对工作的化合物是有利的，这是因为它们能够每摩尔镍引入/导出两摩尔的锂离子（相对于 Li^+/Li 在 4.7 V 发生的电化学反应）。这个特性使得即使如在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 情况下 Mn/Ni 摩尔比小于 3:1，也能制造高容量、高能量密度的蓄电池。毕竟，明显应该避免过高的比例。

实际上，本发明人已经证实了在实际质量能量密度（高电势和实际容量）和循环稳定性（每个循环的最小容量损失）之间达到最优平衡的材料具有通式 $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_{4-\delta}$ 。

在这个通式中：

- y 优选基本上等于 1；
- x 优选基本上等于 0.1；

因此根据本发明的一种优选的化合物具有通式 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4-\delta}$ 。

δ 对应于通常由一般高的合成温度引起的轻微氧不足。此不足也由如本发明的一部分所描述的冷却条件来控制。该数值优选接近于 0。但是，排除数值 0。

这些化合物的另一个基本特征为它们的晶胞参数为 $8.167\text{\AA}$ ($x = 0$ 并且 $\delta = 0$) 至 $8.190\text{\AA}$ ($x = 0.1$)，优选 $8.179\text{\AA}$ 至 $8.183\text{\AA}$ 。

在本发明上下文中，本发明所要求保护的化合物与现有技术的那些化合物在它们的定义和它们的有利性能方面不同。当在锂蓄电池中测试时，根据本发明的化合物在以下方面具有改善的性能：

- 它们的比容量稳定性：在 C/5 时域中 130 mAh/g ，在超过 100 次循环中具有每循环的零损失，并且在超过此数目的循环时具有非常小的每循环的损失；和

- 能量密度： $> 600\text{ Wh/kg}$ 。

文献 JP-A-8 217452 涉及具有通式 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的尖晶石结构材料，其中 x 包括端值地从 0 到 0.5，M 是 Co、Ni、Fe 或 Cr，但是晶胞参数小于 $8.24\text{\AA}$ 。由于使用具有 $150 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积的氧化锰 MnO_2 ，此材料具有好的循环性能，但是其并没有具体说明。该专利申请暗示相对于 Li^+/Li 的电势范围为 $3.5 \sim 4.5\text{ V}$ ，并且没有超过该范围，因此该专利申请没有考虑相对于 Li^+/Li 通常为 $4.5 \sim 5.0\text{ V}$ 的元素 M (Co、Ni、Cr、Fe) 的氧化-还原。

另外，K. Takahashi 等的名称为 “Electrochemical and Structural Properties of a 4.7 V-Class $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Positive Electrode Material Prepared with a Self-Reaction Method” 的论文 [Koh Takahashi, Motoharu Saitoh, Mitsura Sano, Miho Fujita 和 Koichi Kifune, Journal of The Electrochemical Society, 151, A173-A177 (2004)] 提到了 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 化合物，但是关于晶胞参数没有进行说明。另外，没有突出电化学性能。特别是，提到了此化合物的比容量取决于实施的循环次数，但循环是在相对于 Li^+/Li 为 $4.3 \sim 4.9\text{ V}$ 的电势窗中进行的，因此排除了 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 氧化还原对。在这些条件下，从第一次循环时，比容量小于 110 mAh/g ，因此是相对不利的。

此外，在本发明的上下文中，需要根据本发明的化合物具有明确限

定的形态,即超过 1 微米并小于 20 μm 和在约 10 μm 具有单峰的粒径和 1 m^2/g ($\pm 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$) 级别的比表面积。

根据另一方面,本发明还涉及制备这种缺少氧并且含有少量 Mn^{3+} 离子(通常具有与材料并存的 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 型杂质)的材料的方法。

为了得到根据本发明的材料,明显必须完全掌握合成参数,特别是处理温度和处理时间以及所用的冷却类型。

因此本发明涉及制备所述化合物的方法,所述方法的基本步骤如下:

- 在化学计量的条件下,混合碳酸盐前体,优选碳酸锂、碳酸镍和碳酸锰,可能存在过量 1 摩尔% ~ 5 摩尔%的锂;
- 对所述均匀的混合物进行在 500 $^{\circ}\text{C}$ ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 的第一热处理;
- 对所述混合物进行一个或更多个 700 $^{\circ}\text{C}$ ~ 950 $^{\circ}\text{C}$ 优选高于 800 $^{\circ}\text{C}$ 的退火步骤,随后在含氧介质中冷却。

在第一步骤期间,通过在液体介质例如在己烷中机械粉碎 20 小时来均匀地混合前体,然后蒸发溶剂,以制备优异的均匀粉末。

在第二步骤中,为了确保锂很好地引入混合的 Ni 和 Mn 氧化物中,必须在约 600 $^{\circ}\text{C}$ 进行热处理。此加热可脱碳并形成所需产物。

为了引起氧缺失同时产生所需的形态,必须实施通常温度高于 800 $^{\circ}\text{C}$ 的第二热处理。

最后,在含氧介质中进行适合于前述处理的冷却以使得氧部分回归。必须保留一定量的相应于约 8.176 $\text{\AA}$ 晶胞参数的锰(III),例如对于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

根据使用的合成方法,在水溶液中分散颗粒和/或化学改性氧化物表面的步骤可进一步改善电极材料的电化学性能。

在一定的情况下,发现获得的颗粒具有两个分布峰:一个通常约 10 μm , 另一个约 100 μm 。实际上,后者对应于较小尺寸颗粒的聚集体。然后可在水溶液中处理粉末。例如用超声搅拌器进行该处理几分钟或用

磁力搅拌器进行该处理 48 小时。在等于或低于 400℃ 下干燥(为了避免再次聚集), 产生仅仅含有约 10 μm 分布峰的颗粒的粉末。

此分散的主要效应是使得电解质更多渗透于活性材料颗粒之间, 因此显著提高了电流响应(对于给定循环时域的更高容量)。

作为替代, 为了收集粒径小于 20 μm 的颗粒, 可筛分未分散的粉末。

另外, 由于镍(具有催化性能的元素)的存在, 并且最重要的是在常规电解质中使用的溶剂的热力学稳定窗之外的更高操作电势(相对于 Li^+/Li , 大于 4.5 V), 所以对粉末表面及其物理化学性能进行改性可以是有益的, 以甚至进一步改善延长的循环性能(更长的使用寿命)。事实上, 虽然循环稳定性首先与结构稳定性相关, 但是也取决于和电解质的接触面积(粒径增大, 比表面积减小)。无论在室温还是在 55℃ 下, 通常当放大反应性时, 用合成方法获得的颗粒的形态和尺寸使得限制在高电势下对于电解质的反应性是部分可能的, 因此也有助于限制在循环期间的容量损失。

实践中, 表面处理包括使用其中放置了混合氧化物的不同浓度的含磷酸根离子(例如, LiH_2PO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 的水溶液。磁力搅拌此混合物几分钟到几十天, 优选 48 小时。在指定的时间后进行离心, 然后用超纯水和乙醇重复漂洗, 然后用烘箱在 60℃ 下干燥。最后, 在 350℃ ($\pm 25^\circ\text{C}$) 下进行热处理 2 小时到 5 小时。

由于要求保护化合物有利的电化学性能, 本发明也涉及电极和蓄电池, 所述电极和蓄电池在负极上具有包含所述化合物作为其活性材料的锂金属或嵌锂材料(锂离子型), 本发明更具体地涉及串联连接的蓄电池组成的电池。

沉积在金属箔上作为集流器的电极优选由具有导电添加剂(例如碳)和/或有机粘结剂(例如聚醚、聚酯、基于甲基丙烯酸甲酯的聚合物、丙烯腈、偏二氟乙烯)的活性材料分散体组成, 其具有好的导电性和满意的机械强度。在两个电极之间的机械隔离物(隔板)吸收有电解质(离子导体)。后者通常由阳离子至少部分为锂离子(LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCH_3SO_3 等)的盐和极性非质子溶剂(碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等)。

附图说明

通过随后参照附图的优选实施方案的描述,本发明及其优点会更显而易见。然而,在任何情况下这些实例都不是限制性的。

图 1: 图 1 为显示具有通式 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4-\delta}$ 的化合物的 X-射线衍射图谱的图 ($\lambda\text{CuK}\alpha$)。垂直的线相应于具有 $8.179\text{\AA}$ 晶胞参数的空间群 Fd-3m 计算的布拉格 (Bragg) 位置。

图 2: 图 2 为显示恒电流循环曲线的图 (第一充电/放电循环), 在该图上作为正极活性材料的组成的函数描绘了相对于 Li^+/Li 对的电势 ($\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4-\delta}$, 晶胞参数为 $8.179\text{\AA}$)。

图 3: 图 3 为显示对于三种含有 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_{4-\delta}$ ($x = 0$ 、 0.05 和 0.10) 的材料在 20°C 在 C/5 时域下在相对于 Li^+/Li 的 3.5 和 5V 之间作为循环次数函数的放电容量 (以 mAh/g 表示) 的图。

图 4: 图 4 为显示图 3 中所述的三种材料的以 Wh/kg 表示的活性材料的作为时域 (电流密度) 函数的质量能量密度 (放电) (电势和比容量的乘积) 的图。

图 5: 图 5 为显示含有晶胞参数为 $8.179\text{\AA}$ 的 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4-\delta}$ 的材料在 20°C 下在 C 时域下在相对于 Li^+/Li 的 3.5 和 5V 之间作为循环次数函数的放电容量和充电容量 (以 mAh/g 表示) 变化的图。

图 6: 图 6 为显示恒电流循环曲线的图 (第十充电/放电循环), 在该图上描绘了作为正极活性材料组成的函数的相对于 Li^+/Li 对的电势 ($\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4-\delta}$, 晶胞参数为 $8.179\text{\AA}$)。

图 7: 图 7 为显示含有晶胞参数为 $8.179\text{\AA}$ 的 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4-\delta}$ 的材料在 20°C 在 C/5 时域下在相对于 Li^+/Li 的 3.5 和 5V 之间作为循环次数函数的放电容量变化 (以 mAh/g 表示) 的图。在进行分散步骤 (所谓的“分散”方法) 之后, 和在表面处理 (所谓的“涂敷”方法) 之后, 分别用根据本发明的基本方法 (所谓的“正常”方法), 以不同的方式处理该材料。

具体实施方式

实施例 1

通过在 Retsch 型行星式球磨机中在含有 13 到 15 个每个直径为 20 mm 重量为 10.8 g 的研磨球的 250 ml 研磨碗 (bowl) 内以 500 rpm 在己烷存在下 (浸没粉末) 研磨 20 小时 (4×5 小时), 得到具有 3 摩尔 % 过量 Li 的化学计量条件下的碳酸盐基前体 (8.168 g 碳酸镍、6.261 g 碳酸锂和 30.641 g 碳酸锰) 的均匀混合物。所述混合物在 55℃ 下干燥过夜, 随后在 600℃ 下处理 (10 小时), 然后在 900℃ 下处理 (15 小时), 随后以 1℃/分钟的速度冷却至室温。由此获得的混合物具有根据本发明的特征和 8.179Å 的晶胞参数。

图 1 至 7 举例说明了根据实施例 1 所得样品的性能。

实施例 2

通过在 Retsch 型行星式球磨机中在含有 13 到 15 个每个直径为 20 mm 重量为 10.8 g 的研磨球的 250 ml 研磨碗 (bowl) 内以 500 rpm 在己烷存在下 (浸没粉末) 研磨 20 小时 (4×5 小时), 得到具有 3 摩尔 % 过量 Li 的在化学计量条件下的碳酸盐基前体 (8.168 g 碳酸镍、6.261 g 碳酸锂和 30.641 g 碳酸锰) 的均匀混合物。所述混合物在 55℃ 下干燥过夜, 随后在 600℃ 下处理 (10 小时), 然后在 920℃ 下处理 (15 小时), 随后以 5℃/分钟的速度冷却至室温。由此获得的混合物具有根据本发明的特征和 8.1827Å 的晶胞参数。

实施例 3

通过在 600℃ 下热处理 (以 0.1℃/分钟从 30℃ 升温到 300℃, 然后在 300℃ 保持 3 小时, 然后以 0.2℃/分钟从 300℃ 升温到 600℃, 然后在 600℃ 保持 15 小时, 随后以 5℃/分钟的速率冷却至环境温度), 然后在 900℃ 下热处理 (24 小时), 随后以 3℃/分钟的速度冷却至环境温度, 获得具有 3 摩尔 % 过量 Li 的化学计量条件下的硝酸盐基前体 (22.076 g 硝酸锰、3.895 g 硝酸锂和 6.491 g 碳酸镍) 和 2 g 水的均匀混合物。由此获得的混合物具有根据本发明的特征和 8.1807Å 的晶胞参数。

分散实施例 1

将用实施例 1 的步骤制备的样品颗粒分散于水溶液中, 该颗粒具有两个分布峰: 一个约 10 μm , 另一个约 100 μm 。后者相应于较小尺寸颗粒的聚集体。然后在水溶液中处理该粉末。该处理在室温下用超声搅拌实施并持续 10 分钟。在等于或低于 400 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥(为了避免再次聚集), 产生了仅含有分布峰为约 10 μm 的颗粒的粉末。注意到(图 7)此分散可使得在电化学测试期间电解质更好地浸渍, 如在实施例 4 中所述的。该效果显著增加了电流响应(对给定的循环时域的更高容量)。由此获得的化合物仍具有根据发明的特性。

分散实施例 2

将用实施例 1 的步骤制备的样品的颗粒分散于水溶液中, 该颗粒具有两个分布峰: 一个约 10 μm , 另一个约 100 μm 。然后在水溶液中处理粉末。此处理在室温下用磁力搅拌在烧杯中进行并持续 48 小时。在等于或低于 400 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥(为了避免再次聚集), 产生了仅含有分布峰为约 10 μm 的颗粒的粉末。由此获得的混合物具有根据发明的特性。

分散实施例 3

通过连续机械筛分散用实施例 1 的步骤制备的样品的颗粒, 所述颗粒具有两个分布峰: 一个约 10 μm , 另一个约 100 μm 。收集尺寸小于 20 μm 的颗粒。由此获得的化合物具有根据发明的特性。

表面改性实施例

对 10 g $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4.8}$ 进行处理步骤以改变用实施例 1 的步骤制备的材料表面的化学性质。将该材料浸入含有 0.18 摩尔/l 的 LiH_2PO_4 的 250 ml 的水溶液中, 并在室温下机械搅拌 48 小时。离心并在用水然后用乙醇连续漂洗后, 在 55 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 小时。最后, 在 350 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 3 小时。由此获得的化合物也具有根据发明的特性。另外, 在如实施例 4 所述的电化学测试中, 也观察到了改善的循环稳定性(图 7: “涂敷的”曲线)。

实施例 4

具有负极的钮扣型电池, 包括:

- 沉积在作为集流器的镍盘上的锂盘(直径 16 mm, 厚度 130 μm),

- 由从 50 μm 厚的复合膜上取下的 14 mm 直径盘组成的正极, 所述复合膜包含使用分散实施例 1 的步骤制备的根据本发明的材料(80 重量 %)、作为导电材料的碳黑(10 重量 %)和作为粘结剂的聚六氟乙烯(10 重量 %), 所有这些均沉积在由铝制成的集流器上(20 μm 厚的箔)。

- 吸收了基于在碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯的混合物溶液中的 LiPF_6 盐(1 mol/L)的液体电解质的隔离物。

在 20 $^{\circ}\text{C}$ 在 C/5 时域中, 该系统产生 140 mAh/g 的容量, 即超过 640 Wh/kg 活性材料。在 C 时域中在相同的温度下, 该系统在 500 个循环得到了相对稳定的容量(130 ~ 110 mAh/g 活性材料), 等同于每次循环的损失小于 0.025 %。

实施例 5

具有负极的钮扣型电池, 包括:

- 沉积在作为集流器的镍盘上的锂盘(直径 16 mm, 厚度 130 μm),

- 由从 50 μm 厚的复合膜上取下的 14 mm 直径盘组成的正极, 所述复合膜包含根据本发明的表面改性实施例的步骤制备的材料(80 重量 %)、作为导电材料的碳黑(10 重量 %), 所有这些均沉积在由铝制成的集流器上(20 μm 厚的箔)。

- 吸收了基于在碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯的混合物溶液中的 LiPF_6 盐(1 mol/L)的液体电解质的隔离物。

在 20 $^{\circ}\text{C}$ 在 C/5 时域中, 本系统产生超过 130 mAh/g 活性材料的容量, 并且在 100 次循环中没有性能的损失。

实施例 6

包含包封在挠性包装中的由根据本发明的材料制成的厚电极(正极)和石墨(负极)的 2-Ah 锂离子蓄电池(卷绕有双侧电极的原型)。这样的电池在实际的使用条件下(例如等同于 C/5 的循环时域)能够产生约 240 Wh/kg(电池总能量密度; 可与 160-180 Wh/kg 的商业 LiCoO_2 /石墨电池直接相比)。

为了合成具有组成 $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_{4.8}$ 的几个样品, 采用上述合成

方法。

图 1 显示了用实施例 1 中所述方法获得的具有 $8.179\text{\AA}$ 的晶胞参数的 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4-\delta}$ 样品的 X-射线衍射图。

晶胞参数为 $8.179\text{\AA}$ 的 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4-\delta}$ 在相对于 Li^+/Li 为 4.6V 的平均电势下具有 147mAh/g 的理论比容量, 即 675.6 Wh/g 活性材料的理论密度。当从初始混合物中析出锂时 (对电池充电), Mn^{3+} 离子氧化为 Mn^{4+} ($\approx 20\%$ 容量) 并且 Ni^{2+} 离子氧化为 Ni^{4+} ($\approx 80\%$ 容量), 如图 2 所示。

图 3 描绘了三种具有组成 $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_{4-\delta}$ 的化合物的作为完成循环次数的函数的比容量。非常明显 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4-\delta}$ (即 $x = 0.1$) 比 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{1.55}\text{O}_{4-\delta}$ (即 $x = 0.05$) 提供了非常更好的循环性能 (完成给定次数循环后容量更高)。类似地, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4-\delta}$ 提供了更好的功率性能 (图 4)。

应指出质量能量密度的变化主要由于高电流密度的平均电势的增加。相反地, 电流密度的增加相对未影响比容量。例如, 比放电容量在 $C/8$ 时域中接近于 143 mAh/g ($>97\%$ 的理论值), 而在 $C/8$ 充电后, 对 $8C$ 达到 133 mAh/g ($>90\%$ 的理论值)。等同于充电容量与放电容量比的法拉第效率也很高 (例如, 在 $C/8$ 中 $>97\%$, 在 C 中 $>99\%$), 也如图 5 所示。在第一充电/放电循环期间极化 (或内阻) 很小, 在随后的 2-3 个循环降低并保持很小直至电池使用寿命结束 (即几百次或几千次循环后)。例如, 在 $C/5$ 时域中, 在 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{4-\delta}/\text{Li}$ 系统的第 10 次循环中的充电曲线和放电曲线之间的电势差小于 40 mV (图 6)。

图 7 显示了在水溶液中分散颗粒的步骤或化学改性氧化物的表面进一步改善了根据本发明的电极材料的电化学性能。

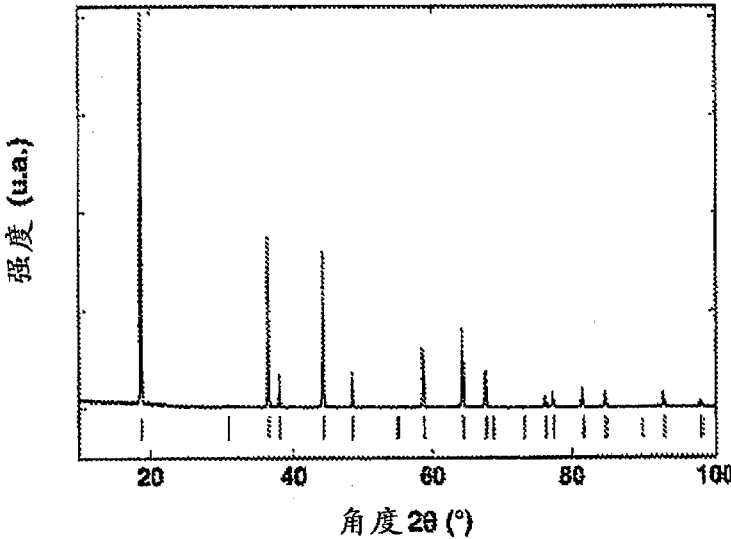


图1

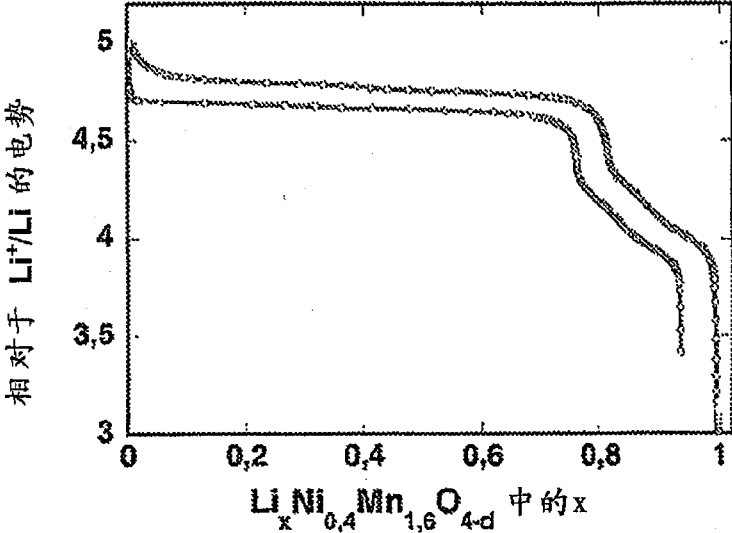
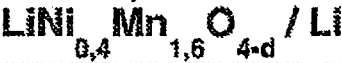


图2

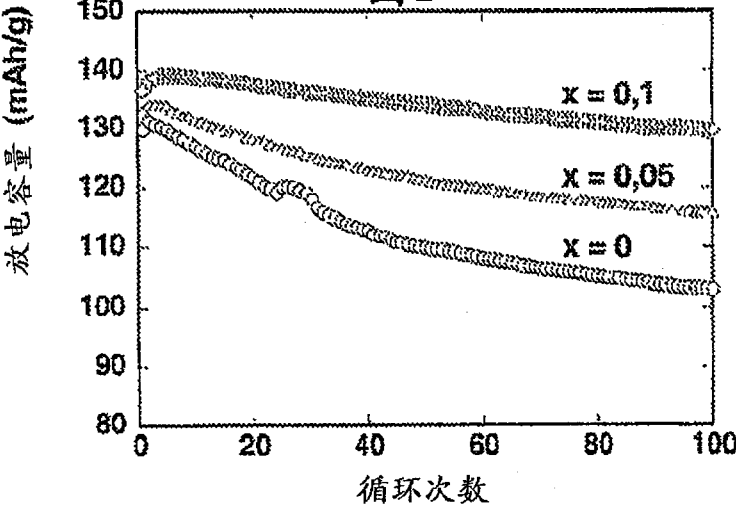


图3

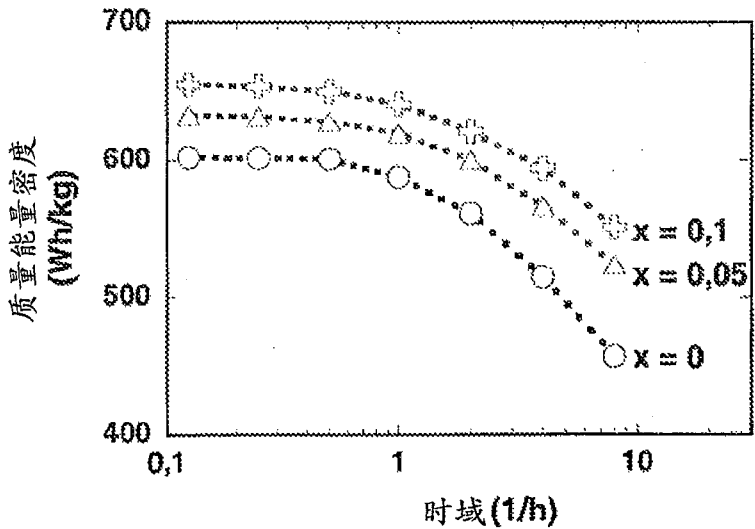


图 4

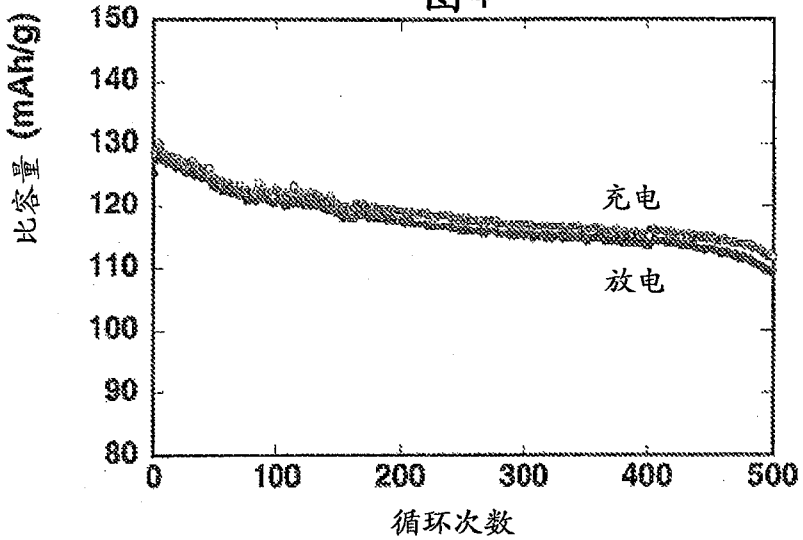


图 5

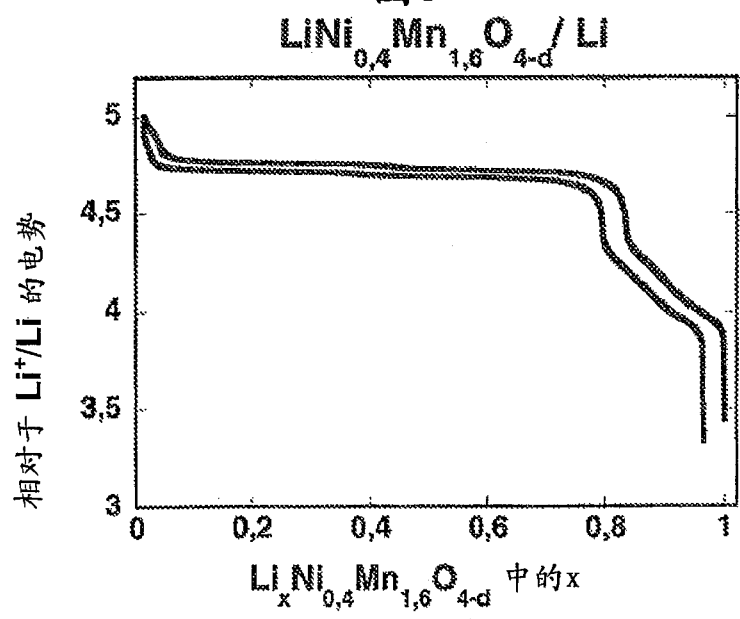


图 6

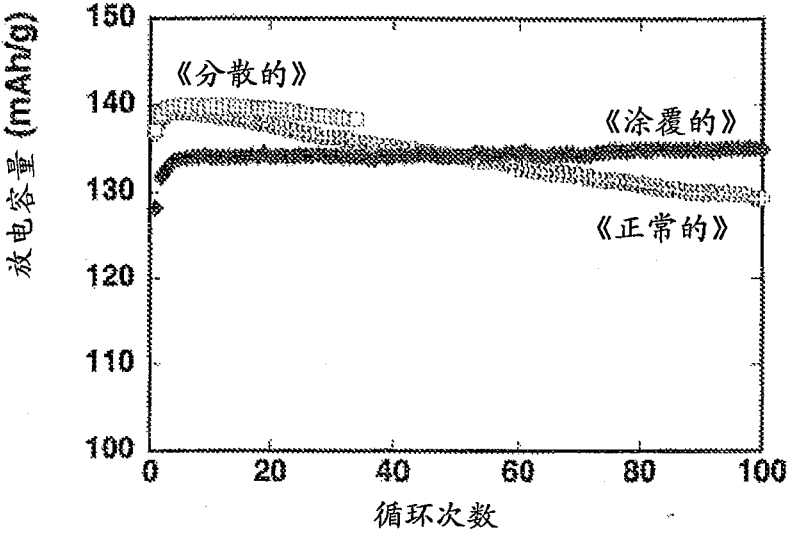


图7