



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104603050 B

(45)授权公告日 2017.09.08

(21)申请号 201380042860.5

(22)申请日 2013.08.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104603050 A

(43)申请公布日 2015.05.06

(30)优先权数据

12180404.1 2012.08.14 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.02.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/067038 2013.08.14

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2014/027046 EN 2014.02.20

(73)专利权人 庄信万丰股份有限公司

地址 英国伦敦

(72)发明人 N·阮恩 G·卢斯普

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳

(51)Int.Cl.

C01B 25/37(2006.01)

H01M 4/525(2006.01)

(56)对比文件

US 2010/0297496 A1,2010.11.25,

US 2010/0297496 A1,2010.11.25,

WO 2011/092281 A8,2011.08.04,

CN 102249208 A,2011.11.23,

CN 101997118 A,2011.03.30,

FR 2932396 A1,2009.12.18,

CN 102290245 A,2011.12.21,

WO 2010/150686 A1,2010.12.29,

审查员 张恒超

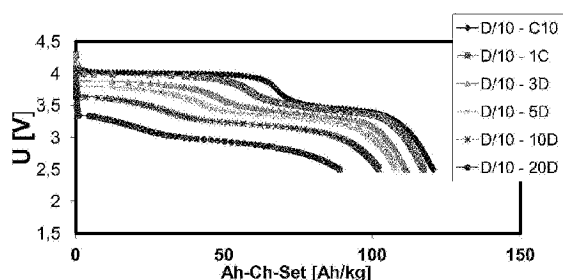
权利要求书1页 说明书11页 附图9页

(54)发明名称

含有硫酸盐的混合锂-锰-金属磷酸盐

(57)摘要

本发明涉及式 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 的含有硫酸盐的混合锂-锰铁磷酸盐、其制造方法以及其作为二次锂离子电池中阴极材料的用途,其中M是选自Co、Ni、Al、Mg、Sn、Pb、Nb、B、Cu、Cr、Mo、Ru、V、Ga、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Cd及其混合物的金属,并且其中 $0.9 \leq x \leq 1.5$, $0 \leq y < 1$, 且 $0.5 \leq (y+z) \leq 1$ 且 $0.0 < u \leq 1.0$ 且 $0 < v \leq 0.25$ 。



1. 一种式 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 的混合锂-锰-金属磷酸盐,其中M是选自Co、Ni、Al、Mg、Sn、Pb、Nb、B、Cu、Cr、Mo、Ru、V、Ga、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Cd、Zn及其混合物的金属,并且其中 $0.9 \leq x \leq 1.5$, $0.05 \leq y \leq 0.4$, 并且 $0.001 \leq (y+z) \leq 1$ 且 $0.75 < u < 1.0$ 且 $0 < v \leq 0.012$ 。
2. 根据权利要求1所述的混合锂-锰-金属磷酸盐,其中M选自Mg、Zn及其混合物。
3. 根据权利要求2所述的混合锂-锰-金属磷酸盐,其中M是Zn。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的混合锂-锰-金属磷酸盐,其中原子比 $\text{Li}/\Sigma_{\text{Fe}+\text{Mn}+\text{M}}$ 在0.9-1.5的范围内。
5. 根据权利要求1-3中任一项所述的混合锂-锰-金属磷酸盐,其还包括碳。
6. 根据权利要求5所述的锂-锰-金属磷酸盐,其中碳遍及所述混合锂-锰-金属磷酸盐均匀分布,并且/或者所述混合锂-锰-金属磷酸盐的单个颗粒部分地或完全地被碳涂覆。
7. 根据权利要求5所述的锂-锰-金属磷酸盐,其中碳相对于取代的锂-锰-金属磷酸盐的量为 $\leq 4\text{wt.}\%$ 。
8. 一种用于二次锂离子电池的阴极,其含有根据权利要求1-7中任一项所述的锂-锰-金属磷酸盐。
9. 根据权利要求8所述的阴极,其不含添加的导电剂。
10. 一种用于制造根据前述权利要求1-7中任一项所述的混合锂-锰-铁磷酸盐的方法,其包括以下步骤:
 - a. 提供含有至少一种Li起始化合物、一种Mn起始化合物、一种Fe起始化合物、任选的一种M起始化合物、一种 PO_4^{3-} 和一种 SO_4^{2-} 起始化合物的 $\text{pH} < 7.5$ 的含水混合物,直至形成沉淀物或悬浮液,
 - b. 进行所述混合物和/或所述悬浮液的分散或研磨处理,
 - c. 在水热条件下由所述悬浮液通过所述悬浮液的反应得到所述混合锂-锰-铁磷酸盐。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中在步骤a)或步骤c)中,添加另外的含碳组分。
12. 根据权利要求10所述的方法,其中将步骤c)中得到的混合锂-锰-金属磷酸盐与含碳组分混合。
13. 根据权利要求10-12中任一项所述的方法,其中使用两种不同的Li源。
14. 根据权利要求13所述的方法,其中一种Li源是 Li_2SO_4 。
15. 一种锂-锰-金属磷酸盐,其能够通过权利要求10-14中任一项所述的方法得到。

含有硫酸盐的混合锂-锰-金属磷酸盐

发明领域

[0001] 本发明涉及一种新的含有硫酸盐的取代的锂-锰铁磷酸盐、其制造方法及其作为二次锂离子电池中阴极材料的用途。

背景技术

[0002] 自Goodenough等人的出版物以来(J.Electrochem.Soc.,144,1188-1194,1997),特别是在使用锂铁磷酸盐作为可再充电二次锂离子电池中的阴极材料方面,已引起显著的关注。与基于尖晶石或层状氧化物的传统锂化合物例如锂锰氧化物、锂钴氧化物和锂镍氧化物相比较,锂铁磷酸盐在脱锂(delithiated)状态下提供了更高的安全性特性,例如尤其是未来电动汽车、电动工具等中电池的应用所需要的安全性特性。

[0003] 纯的锂铁磷酸盐材料通过所谓的“碳涂覆”得以改进(Ravet等人,Meeting of Electrochemical Society,Honolulu,17-31,1999年10月,EP 1 084 182 B1),因为在室温下实现了碳涂覆材料容量和功率容量的增加(160mAh/g)。

[0004] 除了惯常的固态合成以外(US 5,910,382 C1或US 6,514,640 C1),WO 2005/051840中公开了有可能控制锂铁磷酸盐颗粒的大小和形貌的锂铁磷酸盐的水热合成。

[0005] 锂铁磷酸盐的缺点具体在于其氧化还原电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原电势相对于 Li/Li^+ (3.45V,相对于 Li/Li^+)比起例如 LiCoO_2 中的氧化还原电对 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ (3.9V,相对于 Li/Li^+)要低得多。

[0006] 特别地,锂锰磷酸盐 LiMnPO_4 鉴于其更高的相对于 Li/Li^+ 的 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 氧化还原电对(4.1伏)而受到关注。Goodenough等人在US5,910,382中也已经公开了 LiMnPO_4 。

[0007] 但是,制造有电化学活性特别是碳涂覆的 LiMnPO_4 已被证明非常困难。

[0008] 锂锰磷酸盐的电化学特性通过锰位点的铁取代得以提高:

[0009] Herle等人在Nature Materials,Vol.3,pp.147-151(2004)中描述了掺杂有锆的锂-铁和锂-镍磷酸盐。Morgan等人在Electrochem.Solid State Lett.7(2),A30-A32(2004)中描述了 Li_xMPO_4 ($\text{M}=\text{Mn},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni}$)橄榄石中的固有锂-铁电导率。Yamada等人在Chem.Mater.18,pp.804-813,2004中涉及到 $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ 的电化学特征、磁特征和结构特征,其亦公开于例如WO2009/009758中。 $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ 即磷锰锂矿-磷铁锂矿系列的结构变化由Losey等人在The Canadian Mineralogist,Vol.42,pp.1105-1115(2004)中描述。后面的研究在 $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ 阴极材料中脱嵌的扩散机制方面的实际效果见于Molenda等人.Solid State Ionics 177,2617-2624(2006)中。

[0010] 在大多数情况下,与纯的锂锰磷酸盐相比较,在将锂锰磷酸盐中的锰用铁取代时,观察到比容量的增加。但是,针对对于锂为3.5伏处的放电曲线,出现平台样区域(铁平台),其长度相比较于纯 LiMnPO_4 随着铁含量的增加而增加,这导致相比于容量与 LiFePO_4 相同的理想 LiMnPO_4 ,能量密度损失(参见Yamada等人,上述出版物中)。含锰的金属磷酸盐特别是 $y>0.8$ 的 $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ 的动力学(充电和放电动力学)较慢,迄今使得这些化合物在电池应用中的应用大为可能。最近已经合成了类似于 $\text{LiMn}_{0.56}\text{Fe}_{0.33}\text{Zn}_{0.10}\text{PO}_4$ 或 $\text{LiMn}_{0.66}\text{Fe}_{0.33}\text{PO}_4$ 的

化合物(DE 10 2010 006 077 A1),并已证实在二次锂离子电池中用作阴极活性材料时表现出较好的容量。

[0011] 但是,这些化合物的合成特别是经由湿化学方法或水热方法产生初级颗粒较大且锂缺陷较高的材料,导致例如相关锂电池容量相对较低的不利影响。

[0012] 因此,本发明的目的在于提供新的锂-锰-铁-磷酸盐化合物,其在用作阴极材料时提供较高的能量密度,并在充电放电过程方面进一步提供具有快速动力学的较高的氧化还原电势,并避免化学计量方面的较大锂缺陷。

发明内容

[0013] 该目的通过下式的含有硫酸盐的取代的混合锂-锰-铁磷酸盐实现

[0014] $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$

[0015] 其中

[0016] M是选自Co、Ni、Al、Mg、Sn、Pb、Nb、B、Cu、Cr、Mo、Ru、V、Ga、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Cd及其混合物的金属,

[0017] 并且其中:

[0018] $0.9 \leq x \leq 1.5, 0 < y < 1$, 并且 $0.001 \leq (y+z) \leq 1$ 且 $0.75 \leq u < 1.0$ 且 $0 < v \leq 0.25$ 。

[0019] 出人意料地,发现根据本发明的含有硫酸盐的混合锂锰铁磷酸盐化合物(或以下“材料”)与不含硫酸盐的锂锰铁磷酸盐相比具有更高的比容量,且即使有锂缺陷也非常低,并且初级粒径小。

[0020] 与现有技术中不存在硫酸盐的材料进行相应比较,比容量的增加在大约5-15%的范围内。通过ICP测量的总的硫含量基于总材料重量在0.01wt%至0.16wt%的范围内。根据本发明的材料具有受控的化学计量,即使是很小的Li缺陷也可以根据材料的特定电子性质加以控制和调节。

[0021] 根据本发明的锂锰铁磷酸盐可以是掺杂的或不掺杂的。

[0022] 术语“一种或所述锂锰铁磷酸盐”是指在本发明的范围内,因此锂锰金属磷酸盐是掺杂的或不掺杂的。

[0023] “不掺杂”是指纯的、特别是相纯的式 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 的锂锰铁磷酸盐,其中x、y、u和v的含义与上文相同。

[0024] “掺杂”的锂锰铁金属磷酸盐表示式 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 的化合物,x、y、u、z和v如上文所定义,其中存在额外的金属M。

[0025] 如上所述,M可以选自Co、Ni、Al、Mg、Sn、Pb、Nb、B、Cu、Cr、Mo、Ru、V、Ga、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、Cd及其混合物。优选地,M表示Co、Mg、Nb、Ni、Al、Zn及其混合物,并且(y+z)的数值为 ≤ 0.5 且 ≥ 0.001 。示例性的化学计量式为 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{Mg}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{Nb}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 和 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{Al}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}(\text{Zn},\text{Mg})_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$,x、y、z、u和z的含义与上文所述相同。

[0026] 在本发明进一步的实施方式中,金属M表示Zn、Mg、Al或其组合,例如(Zn,Mg)、(Mg,Al)或(Zn,Al),特别地,M是Zn。已经出人意料地发现,当用作电极材料时,这些电化学无活性的掺杂剂对根据本发明的材料提供了与根据本发明的不掺杂材料或用其他掺杂剂掺杂

的材料相比特别高的能量密度和容量。

[0027] 在本发明的含有取代硫酸盐的锂锰铁金属磷酸盐 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 的一实施方式中, $[1-(y+z)]$ 的数值在大于0.02至0.20的范围内, 在具体的实施方式中为0.03、0.05、0.06、0.07和0.1。

[0028] 硫酸盐的量在 $0 < v \leq 0.25$ 的范围内, 优选 $0 < v \leq 0.012$ 。硫酸盐太多将会导致锂离子导电性损失。在具体的实施方式中, v 是0.006或0.010。

[0029] 就根据本发明的材料的能量密度和容量而言, 通过本身无电化学活性的金属阳离子的取代(或掺杂)似乎在 $1-(y+z) = 0.03-0.15 \pm 0.01$ 、优选 $0.03-0.1 \pm 0.01$ 的数值下提供最好的结果。进一步具体的实施方式对于 $[1-(y+z)]$ 甚至是前述范围内的值例如0.05、0.06、0.07、0.08、0.09和 0.1 ± 0.01 。已经发现, 在能量密度方面, 较高的锰含量与相对较低的铁含量(即, 应当存在比铁更多的锰)和相对较高的锌和/或镁(或铝)含量提供最好的结果, 鉴于镁和锌的电化学无活性特性, 这是特别出人意外的。经发现, 对于根据本发明的化合物例如 $\text{Li}_{0.9}\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.10}\text{Zn}_{0.10}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_{0.01}$ 、 $\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_{0.56}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.10}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_{0.01}$ 和 $\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_{0.01}$ 和 $\text{LiMn}_{0.56}\text{Fe}_{0.33}\text{Zn}_{0.10}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_{0.01}$, 4V平台比 $\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4$ 或 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.56}\text{Fe}_{0.33}\text{Zn}_{0.10}\text{PO}_4$ 更长, 且比容量更高, 这意味着能量密度增加。

[0030] 在本发明进一步的实施方式中, 根据本发明的混合锂锰铁磷酸盐中 y 的数值为0.05-0.4, 优选0.1-0.4。示例性的具体数值优选为 0.10 ± 0.015 、 0.15 ± 0.015 、 0.20 ± 0.015 , 尤其是0.33和 0.34 ± 0.15 , 特别是 0.35 ± 0.015 。这些数值, 特别是结合上述 $1-(y+z)$ 的数值, 代表了根据本发明的材料的能量密度与倍率性能(rate capability)之间的最优选的折衷。

[0031] 这意味着, 例如, 化合物 $\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)_{0.01}$ 在放电过程中具有高达20C的较好倍率性能, 其与现有技术状态的 LiFePO_4 (例如, 获自Clariant Produkte (Deutschland) GmbH或Phostech Lithium Inc.)是可比较的, 但除此之外, 还具有能量密度的增加(相对于 LiFePO_4 大约15-%)(针对锂阳极测量)。

[0032] 在本发明的实施方式中, 原子比 $\text{Li} / \Sigma_{\text{Fe}+\text{Mn}+\text{M}}$ 在0.9-1.5的范围内(对应于 x 的数值)。已经发现, 满足该要求的混合锂锰铁磷酸盐提供特别高的容量。在进一步的实施方式中, 该数值在0.9-1.2的范围内。

[0033] 在本发明进一步的实施方式中, 含有取代硫酸盐的锂-锰铁磷酸盐化合物还包括碳。碳特别优选遍及取代的锂-锰铁金属磷酸盐均匀分布。换言之, 碳形成一种其中嵌入有根据本发明的锂-锰铁金属磷酸盐的基质(matrix)。无论例如碳颗粒是否用作根据本发明的 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 的“成核位点”, 即, 是否这些在碳上成核, 或者是否如在特别优选的本发明的开发中那样, 锂-锰铁金属磷酸盐 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 的单个颗粒覆盖在碳中, 即插入(sheathed)或换言之至少部分地被涂覆, 在此使用的术语“基质”的含义没有差别。两种变体根据本发明被认为是等同的, 且均落在上述术语“含碳”的定义中。

[0034] 对于本发明的目的来说重要的仅是, 碳均匀分布在根据本发明的取代的锂-锰铁磷酸盐 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 中, 并形成一种(三维)基质。在本发明的实施方式中, 当使用根据本发明的 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 作为电极材料时, 碳或碳基质的存在可

以免除进一步添加导电添加剂例如导电碳黑、石墨等。

[0035] 在本发明进一步的实施方式中,碳相对于取代的锂-锰铁磷酸盐的比例为 $\leq 4\text{wt.}\%$,在进一步的实施方式中 $\leq 2.5\text{wt.}\%$,在再进一步的实施方式中 $\leq 2.2\text{wt.}\%$,且在再进一步的实施方式中 $\leq 2.0\text{wt.}\%$ 。因此获得根据本发明的材料的最佳能量密度。

[0036] 根据本发明的含有硫酸盐的锂-锰铁磷酸盐 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 优选地作为活性材料包含在二次锂离子电池的阴极中。如所述,在根据本发明的含碳 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 和不含碳的 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 两种情况下,该阴极也可以在不进一步添加其他导电材料例如导电碳黑、乙炔黑、科琴黑(ketjen black)、石墨等的情况下(换言之,不含添加的导电剂),含有根据本发明的 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 。

[0037] 在进一步优选的实施方式中,根据本发明的阴极含有其他的锂-金属-氧化合物。与仅含有根据本发明的 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 作为唯一活性材料的阴极相比较,这种添加取决于该其他的混合锂金属化合物的种类,使能量密度增加高达大约10-15%。

[0038] 其他的锂-金属-氧化合物优选选自取代或非取代的 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 和 LiNiO_2 以及 $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$ 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 及其混合物。

[0039] 本发明的目的进一步通过制造通式 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 的根据本发明的混合锂-锰铁磷酸盐的方法实现,该方法包括以下步骤:

[0040] a. 提供含有至少一种Li起始化合物、一种Mn起始化合物、一种Fe起始化合物、任选的一种M起始化合物、一种 PO_4^{3-} 和一种 SO_4^{2-} 起始化合物的 $\text{pH} < 7.5$ 的含水混合物,直至在水溶液中形成沉淀物或悬浮液,

[0041] b. 进行混合物和/或悬浮液的分散或研磨处理,

[0042] c. 在形成沉淀物的水热条件下通过反应由悬浮液得到 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$,其中x、y、z和v具有上文所述的含义。

[0043] 优选进行步骤b中的处理,直至混合物中颗粒的 D_{90} 值小于 $50\mu\text{m}$,优选至多 $25\mu\text{m}$ 。

[0044] 出于本发明的目的,术语“水热条件”是指温度 100°C 至 200°C ,优选 100°C 至 170°C ,且特别优选 120°C 至 170°C ,以及压力为1巴至40巴蒸汽压。具体地,已经出人意料地显示,与在大于 170°C 下的反应相比较,在特别优选的温度 $120-170^\circ\text{C}$ 特别是 $160 \pm 5^\circ\text{C}$ 的温度下进行的合成,导致由此得到的根据本发明的 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 的比容量增加。

[0045] 如上所述,合成在水溶液/悬浮液中进行。反应结束时,反应液的 pH (即产物 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 沉淀之后)为大约5-6.5,即,反应自身在非碱性环境或换言之在弱酸环境中发生。

[0046] 根据本发明的方法特别是使得可以制造相纯的 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$,这意味着通过XRD测定不含杂质。

[0047] 本发明进一步的方面在于提供 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$,其可以通过根据本发明的方法得到,并且在上述的意义下与固态合成途径的相纯比较,即,在最终产物中尤其检测不到磷化物相。

[0048] 在根据本发明的方法的实施方式中,分散或研磨处理在悬浮液形成之前或在该过程中开始,并持续进行直至悬浮/沉淀结束。

[0049] 优选地,悬浮或研磨处理在混合物的悬浮/沉淀之前开始,以便使成核增加,并且

防止形成较大的结晶和结晶团聚物。

[0050] 在水热处理之后,根据本发明得到的 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 通过过滤和/或离心而被分离出,并且干燥和在本发明优选实施方式中例如通过用空气喷磨机研磨而解团聚,以便得到主要(大约95%)由初级颗粒组成的产物。

[0051] 在根据本发明的方法的具体实施方式中,在步骤a)或c)的过程中加入含碳材料。这可以是纯的碳,例如石墨、乙炔黑或科琴黑,或者是含碳的前体化合物,其然后在暴露于热作用之后分解成碳质残渣,例如,淀粉,胶质,多元醇,糖例如甘露糖、果糖、蔗糖、乳糖、半乳糖,部分可溶于水的聚合物例如聚丙烯酸酯等。

[0052] 或者,还可以将水热处理之后得到的 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 与上述的含碳材料混合,或者用其水溶液浸渍。这可以在 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 的分离(过滤)之后直接进行,或者在将其干燥或解团聚之后进行。

[0053] 例如,然后将 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 和碳前体化合物(例如在该方法过程中加入)的混合物或者用碳前体化合物(例如蔗糖或乳糖)的溶液浸渍的 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 干燥,并在500℃至850℃的温度下加热,其中碳前体化合物热解成纯的碳,然后作为层(涂层)全部地或至少部分地覆盖 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 颗粒。

[0054] 热解之后可以是研磨或解团聚处理,但研磨步骤不是必需的。

[0055] 根据本发明的方法得到的 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{M}_{1-(y+z)}(\text{PO}_4)_u(\text{SO}_4)_v$ 优选在50℃至200℃的温度下在保护气体下在空气中或在真空下干燥,优选在保护气体下,热解类似地优选在保护气体下优选在氮气下进行。

[0056] 在根据本发明的方法的范围内,至少一种 Li^+ 源、 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 源以及 M^{y+} ($y=2,3$ 或4;对于Nb和V、Mo, y 还可以是5)源优选地以水溶液的形式使用, PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 源以液体的形式使用,例如,作为 H_3PO_4 或 H_2SO_4 或作为固体磷酸盐和/或硫酸盐化合物的水溶液或悬浮液。

[0057] 在根据本发明的方法的优选实施方式中,首先将 Li^+ 源溶解在含水溶剂中,然后加入 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 M^{y+} 源以及 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 源,并在惰性气氛下混合。然后在水热条件下并优选在保护气体下进行反应。

[0058] 根据本发明,使用 Li_2O 、 LiCl 、 LiNO_3 、 LiOH 、 Li_2SO_4 或 Li_2CO_3 ,优选 LiOH 、 Li_2O 、 Li_2SO_4 或 Li_2CO_3 作为锂源。

[0059] 在本发明进一步的实施方式中,使用与第一锂源不同的第二锂源。优选地,第二锂源是 Li_2SO_4 ,其在将根据本发明的方法设计为循环过程(例如如W02006/097324或W02009/010263中所述)时,提供价廉且简单的由废水组成的硫酸盐来源。如果第一锂源已经是 Li_2SO_4 ,则明显地第二锂源不是 Li_2SO_4 ,而是例如, LiOH 、 Li_2O 等。

[0060] Fe源优选为 Fe^{2+} 盐,特别是 FeSO_4 、 FeCl_2 、 FeNO_3 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 或Fe有机盐或铁羧酸盐,例如草酸铁、柠檬酸铁、乙酸铁等。

[0061] Mn源优选为水溶性锰(II)盐,例如,硫酸锰、乙酸锰、草酸锰、氯化锰、硝酸锰、氢氧化锰、碳酸锰等。

[0062] 根据本发明,优选使用磷酸、金属磷酸盐、磷酸氢盐、磷酸二氢盐作为 PO_4^{3-} 源。

[0063] 具体地,可以使用相应的硫酸盐,特别是Mg、Zn和Ca的硫酸盐,或者相应的卤化物、硝酸盐、乙酸盐、羧酸盐,优选乙酸盐和羧酸盐作为二价金属阳离子来源。

[0064] 以下参考实施例和附图对本发明进行更详细的解释,但实施例和附图不应视作为

对本发明的范围进行限定。

附图说明

- [0065] 图1显示的是 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.56}\text{Fe}_{0.33}\text{Zn}_{0.10}\text{PO}_4$ 在1C在室温下的放电曲线(比较例1)；
- [0066] 图2显示的是 $\text{Li}_{0.99}\text{Mn}_{0.56}\text{Fe}_{0.33}\text{Zn}_{0.10}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.006}$ 在1C在室温下的放电曲线(实施例1)；
- [0067] 图3显示的是 $\text{Li}_{0.99}\text{Mn}_{0.56}\text{Fe}_{0.33}\text{Zn}_{0.10}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 在1C在室温下的放电曲线(实施例2)；
- [0068] 图4显示的是 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4$ 在1C在室温下的放电曲线；
- [0069] 图5显示的是 $\text{Li}_{0.91}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 在1C在室温下的放电曲线；
- [0070] 图6显示的是 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4$ 的SEM图；
- [0071] 图7显示的是 $\text{Li}_{0.91}\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 的SEM图；
- [0072] 图8显示的是 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$ 在1C在室温下的放电曲线；
- [0073] 图9显示的是 $\text{Li}_{0.93}\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 在1C在室温下的放电曲线；
- [0074] 图10显示的是 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$ 的SEM图；
- [0075] 图11显示的是 $\text{LiMn}_{0.80}\text{Fe}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 的SEM图；
- [0076] 图12显示的是 $\text{LiMn}_{0.61}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$ 在1C在室温下的放电曲线；
- [0077] 图13显示的是 $\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 在1C在室温下的放电曲线；
- [0078] 图14显示的是 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$ 的SEM图；
- [0079] 图15显示的是 $\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 的SEM图；
- [0080] 图16显示的是 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.63}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.03}\text{PO}_4$ 在1C在室温下的放电曲线；
- [0081] 图17显示的是 $\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{0.63}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.03}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 在1C在室温下的放电曲线。

具体实施方式

[0082] 实施例

[0083] 1. 测定粒径分布：

[0084] 使用市售装置用光散射方法测定所产生材料的混合物或悬浮液的粒径分布。该方法本身是本领域技术人员已知的，其中也可以具体参考JP 2002-151082和WO 02/083555的公开内容。在该情形中，通过激光衍射测量装置(Mastersizer S, Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, DE)和制造商的软件(2.19版)，以Malvern Small Volume Sample Dispersion Unit, DIF 2002作为测量单元，测定粒径分布。选择以下的测量条件：压缩范围；活性光束长度2.4mm；测量范围：300RF；0.05-900 μm 。样品的制备和测量根据制造商说明书进行。

[0085] D_{90} 值给出了所测量样品中90%的颗粒具有较小或相同粒径的数值。相应地， D_{50} 值和 D_{10} 值分别给出了所测量样品中50%和10%的颗粒具有较小或相同粒径的数值。

[0086] 根据本发明的实施方式，本说明书中提到的数值对于 D_{10} 值、 D_{50} 值、 D_{90} 值以及 D_{90} 与 D_{10} 值之间的差值相对于各颗粒在总体积中的体积比例是有效的。因此，本文所述的 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 值分别给出了所测量样品中10体积%、50体积%和90体积%的颗粒具有较小或相同粒径的数值。如果得到这些数值，根据本发明提供特别有利的材料，并避免相对粗糙的颗粒

(体积比例相对较大)对加工性能和电化学产品特性的不利影响。优选地,本说明书中提到的数值对于 D_{10} 值、 D_{50} 值、 D_{90} 值以及 D_{90} 与 D_{10} 值之间的差值相对于颗粒的百分含量和体积百分数是有效的。

[0087] 对于除根据本发明的锂-锰铁磷酸盐进一步掺杂有金属阳离子以外还含有其他组分的组合物(例如电极材料),特别是含碳组合物来说,上述的光散射方法可能导致有误导的理解,因为初级颗粒可以在悬浮液内形成团聚物。但是,对于这样的组合物,可以使用SEM照片如下直接测定根据本发明的材料的初级粒径分布:

[0088] 将少量的粉末样品悬浮在丙酮中,并超声分散10分钟。之后立刻将数滴悬浮液滴在扫描电子显微镜(SEM)的样品板上。测量悬浮液的固体浓度和滴数,使得在支承物上形成粉末颗粒的大的单层,以便防止粉末颗粒彼此遮蔽。数滴必须在颗粒可以因沉降通过尺寸分离之前加入。在空气中干燥之后,将样品置于SEM的测量室中。在本实施例中,这是LEO 1530装置,其用场发射电极在1.5kV激发电压和4mm样品间间距下工作。以20,000的放大倍数对样品的至少20个随机分区放大图进行拍照。将这些各自与插入的放大比例一起打印在DIN A4纸上。在至少20张的每一张上,如果可能,随机选择至少10个根据本发明的材料的游离可见颗粒,由其与含碳材料一起形成粉末颗粒,其中根据本发明的材料的颗粒的边界通过不存在固定、直接的连接桥来界定。另一方面,碳材料形成的桥包括在颗粒边界中。在每个这些所选的颗粒当中,在每种情形中用尺子测量投影中具有最长轴和最短轴的那些,并使用标尺比例转化成实际的颗粒尺寸。对于每个测量的颗粒,将最长轴和最短轴的算术平均值定义为粒径。然后与光散射方法类似,将测量的颗粒分成大小级。通过各个情形中将相关颗粒的数目针对大小级作图,得到相对于颗粒数目的差异粒径分布。通过将从小到大的颗粒级别的颗粒数目进行连续总计,得到由其可以直接在尺寸轴上读取 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 的累积粒径分布。

[0089] 所描述的方法也适用于含有根据本发明的材料的电池电极。但是,在该情形中,代替粉末样品,而是将电极的新鲜切片或断裂面安放在样品架上,并在SEM下测量。

[0090] 在制造材料时,要认识到材料从 Fe^{2+} 前体水溶液中沉淀。因此,反应和干燥/烧结优选在保护气体或真空下进行,以避免 Fe^{2+} 部分氧化成 Fe^{3+} 并形成例如 Fe_2O_3 或 FePO_4 的副产物。

[0091] 比较例1:

[0092] 合成 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.56}\text{Fe}_{0.33}\text{Zn}_{0.10}\text{PO}_4$

[0093] 前体混合物的产生和沉淀/悬浮

[0094] 首先,将105.5g氢氧化锂 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解在0.9l蒸馏水中。该溶液称作碱性溶液。

[0095] 将77.43g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、79.88g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和24.27g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶解在大约1.5l蒸馏水中,并伴随搅拌缓慢加入103.38g 80-%磷酸。该溶液称作酸溶液。

[0096] 将碱性溶液引入到搅拌子速度600rpm的实验室高压釜(容量:4升)中,将高压釜经由浸渍管装入大约6-7巴氮气,并再次经由排气阀减压。该过程重复三次。

[0097] 将分散器(IKA, ULTRATURRAX® UTL 25 Basic Inline,具有分散室DK 25.11)在排气阀与底部出口阀之间与高压釜连接,以便进行分散或研磨处理。分散器的泵送方向为底部出口阀-分散器-排气阀。分散器根据制造商说明书在中功率水平(13, 500rpm)启动。

[0098] 然后将制备的酸溶液用膜泵经由浸渍管泵入高压釜(冲程100%,180冲程/分钟;相应于泵的最大能力),并用大约500–600ml蒸馏水再冲洗(reflushed)。泵入持续大约20分钟,其中所得悬浮液的温度升高至大约40℃。泵入酸溶液之后,沉淀出沉淀物。

[0099] 使用在加入酸溶液之前启动的分散器总共约1小时,用于所得的粘性悬浮液(在50℃下泵入酸溶液之后)的强烈混合或研磨。

[0100] 使用分散器引起强烈的混合以及沉淀的粘性预混物的团聚。在悬浮液的沉淀和结晶过程中,由于预研磨或强烈混合,在分散器中形成许多小的尺寸大致相等的晶核的均匀混合物。这些晶核在随后的水热处理(参见下文)过程中结晶成粒径分布非常窄的终产物的非常均匀生长的晶体。经由分散处理输入的功率和能量分别为大于7kW/m³和大于7kWh/m³所处理的前体混合物/悬浮液。

[0101] 水热处理

[0102] 在实验室高压釜中对各个现制的悬浮液进行水热处理。对悬浮液进行加热之前,将高压釜用氮气冲洗,以在水热处理之前将任何存在的空气从高压釜中排出。根据本发明的产品自大约100–120℃的水热温度开始形成。水热处理优选在130℃下进行2小时。

[0103] 在关断并拆开分散器之后,将混合物用1.5小时加热至130℃,持续2小时。然后冷却至30℃,冷却进行3小时。

[0104] 然后将LiMn_{0.56}Fe_{0.33}Zn_{0.10}PO₄在空气中或在干燥炉中在例如中温下(40℃)干燥,没有可见的氧化。原子比Li/Σ_{Fe+Mn+M}为0.85,表明有锂缺陷。

[0105] 将由此得到的材料在氮气气氛下通过高压釜的底部出口阀泵入压滤器(Seitz滤器)中。膜泵设置成不超过5巴的压力。随后将滤饼用蒸馏水洗涤,直至洗涤水的电导率下降至低于42μS/cm。

[0106] 比较例2:

[0107] 合成LiMn_{0.56}Fe_{0.33}Mg_{0.10}PO₄

[0108] 如实施例1中那样进行合成,不同之处在于使用相应摩尔量的20.80g MgSO₄·7H₂O来代替ZnSO₄作为起始原料。原子比Li/Σ_{Fe+Mn+M}为0.87,表明有锂缺陷。

[0109] 比较例3:

[0110] 合成LiMn_{0.80}Fe_{0.10}Zn_{0.10}PO₄

[0111] 如实施例1中那样进行合成,不同之处在于使用相应摩尔量的114.12g MnSO₄·1H₂O、23.46g FeSO₄·7H₂O、24.27g ZnSO₄·7H₂O、103.38g H₃PO₄(80%)作为起始原料。原子比Li/Σ_{Fe+Mn+M}为0.78,表明有锂缺陷。

[0112] 比较例4:

[0113] 合成LiMn_{0.85}Fe_{0.10}Zn_{0.05}PO₄

[0114] 如实施例1中那样进行合成,不同之处在于使用相应摩尔量的121.26g MnSO₄·1H₂O、23.46g FeSO₄·7H₂O、12.14g ZnSO₄·7H₂O、103.38g H₃PO₄(80%)作为起始原料。原子比Li/Σ_{Fe+Mn+M}为0.82,表明有锂缺陷。

[0115] 实施例1:

[0116] 合成Li_{0.99}Mn_{0.56}Fe_{0.33}Zn_{0.10}PO₄(SO₄)_{0.006}

[0117] 根据比较例1进行合成,不同之处在于额外将100ml的0.1mLi₂SO₄溶液加入到起始原料中,以得到所需的化学计量。原子比Li/Σ_{Fe+Mn+M}为0.99,表明没有锂缺陷。

[0118] 实施例2:

[0119] 合成 $\text{Li}_{0.99}\text{Mn}_{0.56}\text{Fe}_{0.33}\text{Zn}_{0.10}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$

[0120] 根据比较例1进行合成,不同之处在于额外将100ml的0.1m Li_2SO_4 溶液加入到起始原料中,以得到所需的化学计量。原子比 $\text{Li}/\Sigma_{\text{Fe}+\text{Mn}+\text{M}}$ 为0.99,表明没有锂缺陷。

[0121] 实施例3:

[0122] 根据实施例1,但改变硫酸锂溶液的量,合成下列材料(原子比 $\text{Li}/\Sigma_{\text{Fe}+\text{Mn}+\text{M}}$ 通过ICP-OES测量测定(Varian Vista Pro 720ES))。

[0123] $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.56}\text{Fe}_{0.33}\text{Zn}_{0.10}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ (原子比 $\text{Li}/\Sigma_{\text{Fe}+\text{Mn}+\text{M}}$:0.937);

[0124] $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ (原子比 $\text{Li}/\Sigma_{\text{Fe}+\text{Mn}+\text{M}}$:0.911);

[0125] $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ (原子比 $\text{Li}/\Sigma_{\text{Fe}+\text{Mn}+\text{M}}$:0.930);

[0126] $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ (原子比 $\text{Li}/\Sigma_{\text{Fe}+\text{Mn}+\text{M}}$:0.964);

[0127] $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.63}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.03}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ (原子比 $\text{Li}/\Sigma_{\text{Fe}+\text{Mn}+\text{M}}$:0.972);

[0128] $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.59}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.07}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.006}$ (原子比 $\text{Li}/\Sigma_{\text{Fe}+\text{Mn}+\text{M}}$:0.945);

[0129] $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.006}$ (原子比 $\text{Li}/\Sigma_{\text{Fe}+\text{Mn}+\text{M}}$:0.973);

[0130] $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.006}$ (原子比 $\text{Li}/\Sigma_{\text{Fe}+\text{Mn}+\text{M}}$:0.981);

[0131] $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.63}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.03}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.006}$ (原子比 $\text{Li}/\Sigma_{\text{Fe}+\text{Mn}+\text{M}}$:0.922);

[0132] 实施例4:

[0133] 所得材料的碳涂覆(变体1)

[0134] 将实施例1-4中得到的滤饼用24g乳糖在水中的溶液浸渍,然后在氮气下在750℃下煅烧3小时。

[0135] 取决于乳糖的量,根据本发明的产品中碳的比例为0.2-4wt.-%。

[0136] 典型地,将1kg实施例1和2的干燥产品与112g一水合乳糖和330g去离子水密切混合,并在真空干燥炉中在105℃和<100mbar的条件下干燥过夜,直至残余含水量为3%。将脆性的干燥产品手工破碎,在盘间距1mm的盘磨机(Fritsch Pulverisette 13)中粗磨,并在高级钢杯中转移至保护气体室形炉(Linn KS 80-S)中。将后者在200l/h的氮流下在3小时内加热至750℃,并在该温度下保持3小时,并用3小时冷却至室温。将含碳产物在喷磨机(Hosokawa)中解团聚。

[0137] 粒径分布的SEM分析产生以下数值: $D_{50}<0.5\mu\text{m}$, D_{90} 与 D_{10} 值之间的差值: $<1\mu\text{m}$ 。

[0138] 实施例5:

[0139] 所得材料的碳涂覆(变体2)

[0140] 如实施例1-4那样进行根据本发明的材料的合成,不同之处在于在沉淀步骤a)的过程中还加入胶质(相对于每100g起始物9g胶质)。终产物含有大约2.3wt.-%碳。

[0141] 实施例6:制造电极

[0142] 制造如例如Anderson等人,Electrochem.and Solid State Letters 3 (2) 2000, pp 66-68所公开的薄膜电极。电极组合物通常由90重量份活性材料、5重量份超P碳和5%作为粘合剂的聚偏氟乙烯组成,或者由80重量份活性材料、15wt.-%超P碳和5重量份聚偏氟乙烯组成,或者由95重量份活性材料和5重量份聚偏氟乙烯组成。

[0143] 将活性材料与粘合剂一起(或者,对于现有技术状态的电极,与添加的导电剂一起)在N-甲基吡咯烷酮中混合,通过刮片将其应用于预处理的(底料(primer))铝箔,并将N-

甲基吡咯烷酮在真空下在105℃下蒸发。然后切出电极(直径13mm),并在室温下用辊子辊涂。初始的压轧宽度为例如0.1mm,且所需的电极厚度以5-10μm的步骤渐进地调节。每个步骤中应用4层辊制涂层,且箔旋转180°。该处理之后,涂层厚度为20-25μm。铝箔上的底料由薄的碳涂层组成,其提高了活性材料的粘合性,特别是在电极的活性材料含量大于85wt.-%时。

[0144] 然后将电极在真空下在120℃下干燥过夜。将半电池装配在充氩气的手套箱中,随后进行电化学测量。

[0145] 使用LP30(Merck,Darmstadt)作为电解质(EC(碳酸亚乙酯):DMC(碳酸二甲酯)=1:1,1M LiPF₆),针对锂金属进行电化学测量。

[0146] 充电过程以CCCV模式进行,即,C/10比率下恒定电流循环之后,电压限(4.3伏,相对于Li/Li⁺)下的恒定电压部分,直至电流大约下降至C/100的比率,以完成充电。

[0147] 对现有技术状态的Li_x(Mn_{0.66}Fe_{0.33})PO₄和根据本发明用镁和锌取代的材料二者均进行比容量和载流容量的相应测量。

[0148] 图1显示了含有Li_{0.80}Mn_{0.56}Fe_{0.33}Zn_{0.10}PO₄(比较例1)作为活性材料的电极在1C在室温下的放电曲线。比率Li/Σ_{Fe+Mn+M}为0.8,其是锂缺陷的指征。比能量测量为446mWh/g,压缩密度为1.51g/cm³,且体积能量为673mWh/cm³。数次循环之后,在15-40mAh/g范围内记录比容量的损失。

[0149] 图2显示了含有Li_{0.99}Mn_{0.56}Fe_{0.33}Zn_{0.10}PO₄(SO₄)_{0.006}(实施例1)作为活性材料的电极在1C在室温下的放电曲线,且图3是含有Li_{0.99}Mn_{0.56}Fe_{0.33}Zn_{0.10}PO₄(SO₄)_{0.01}(实施例2)作为活性材料的电极在1C在室温下的放电曲线。与图1所示的代表现有技术状态的材料相比较,循环时的能量损失显著减少。两个样品基本上都不显示Li缺陷(实施例1和实施例2的Li/Σ_{Fe+Mn+M}比率均为0.99)。以Li_{0.99}Mn_{0.56}Fe_{0.33}Zn_{0.10}PO₄(SO₄)_{0.006}作为活性材料的电极的比能量测量为522mWh/g,以Li_{0.99}Mn_{0.56}Fe_{0.33}Zn_{0.10}PO₄(SO₄)_{0.01}作为活性材料的电极的比能量测量为527mWh/g,即,显著高于图1所示的现有技术的电极。压缩密度(分别为1.86g/cm³和2.15g/cm³)和体积能量(分别为970mWh/cm³和1133mWh/cm³)方面均观察到同样的改善。

[0150] 图4显示了以Li_{0.80}Mn_{0.59}Fe_{0.34}Zn_{0.07}PO₄作为活性材料的电极在1C在室温下的放电曲线,作为比较,图5显示了含有Li_{0.91}Mn_{0.59}Fe_{0.34}Zn_{0.07}PO₄(SO₄)_{0.01}作为活性材料的电极在1C在室温下的放电曲线。数次循环之后观察到,与现有技术材料LiMn_{0.59}Fe_{0.34}Zn_{0.07}PO₄相比较,根据本发明的材料Li_{0.91}Mn_{0.59}Fe_{0.34}Zn_{0.07}PO₄(SO₄)_{0.01}在循环时的能量损失显著减少。比能量值测定为525mWh/g至595mWh/g,表明根据本发明的材料具有更好的性能。对参数压缩密度(1.63g/cm³至1.64g/cm³)和体积能量(855mWh/cm³至975mWh/cm³)作出同样的观察。

[0151] 将图6中Li_{0.80}Mn_{0.59}Fe_{0.34}Zn_{0.07}PO₄与图7中Li_{0.91}Mn_{0.59}Fe_{0.34}Zn_{0.07}PO₄(SO₄)_{0.01}的颗粒的物理外观(SEM图)进行比较,观察到,比起LiMn_{0.59}Fe_{0.34}Zn_{0.07}PO₄,Li_{0.91}Mn_{0.59}Fe_{0.34}Zn_{0.07}PO₄(SO₄)_{0.01}的颗粒粒度稍微更细,并且具有更为规则的形状。

[0152] 图8显示了含有Li_{0.80}Mn_{0.80}Fe_{0.15}Zn_{0.05}PO₄作为活性材料的电极在1C在室温下的放电曲线,作为比较,图9显示了含有Li_{0.93}Mn_{0.80}Fe_{0.15}Zn_{0.05}PO₄(SO₄)_{0.01}作为活性材料的电极在1C在室温下的放电曲线。对于该材料也观察到与之前观察到的相同的趋势:比能量值测定为437mWh/g至575mWh/g,表明根据本发明的材料具有更好的性能。对参数压缩密度(1.70g/cm³至1.72g/cm³)和体积能量(751mWh/cm³至978mWh/cm³)作出同样的观察。图10

($\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$) 和图 11 ($\text{LiMn}_{0.80}\text{Fe}_{0.15}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$) 中显示了两种产品的 SEM 图, 具有与之前相同的结论。

[0153] 图 12 显示了含有 $\text{LiMn}_{0.61}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$ 作为活性材料的电极在 1C 在室温下的放电曲线, 作为比较, 图 13 显示了含有 $\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 作为活性材料的电极在 1C 在室温下的放电曲线。对于该材料也观察到与之前观察到的相同的趋势: 比能量值测定为 446mWh/g 至 595mWh/g, 表明根据本发明的材料具有更好的性能。对体积能量 (856mWh/cm³ 至 1011mWh/cm³) 作出同样的观察, 而与之之前讨论的其他材料相比较, 压缩密度 (1.92g/cm³ 至 1.70g/cm³) 表现出相反的效果。图 14 ($\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$) 和图 15 ($\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$) 中显示了两种产品的 SEM 图, 具有与之前相同的结论。

[0154] 图 16 显示了含有 $\text{Li}_{0.80}\text{Mn}_{0.63}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.03}\text{PO}_4$ 作为活性材料的电极在 1C 在室温下的放电曲线, 作为比较, 图 17 显示了含有 $\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{0.63}\text{Fe}_{0.34}\text{Zn}_{0.03}\text{PO}_4(\text{SO}_4)_{0.01}$ 作为活性材料的电极在 1C 在室温下的放电曲线。对于该材料也观察到与之前观察到的相同的趋势: 比能量值测定为 436mWh/g 至 575mWh/g, 表明根据本发明的材料具有更好的性能。对体积能量 (785mWh/cm³ 至 1040mWh/cm³) 和压缩密度 (1.80g/cm³ 至 1.81g/cm³) 作出同样的观察。

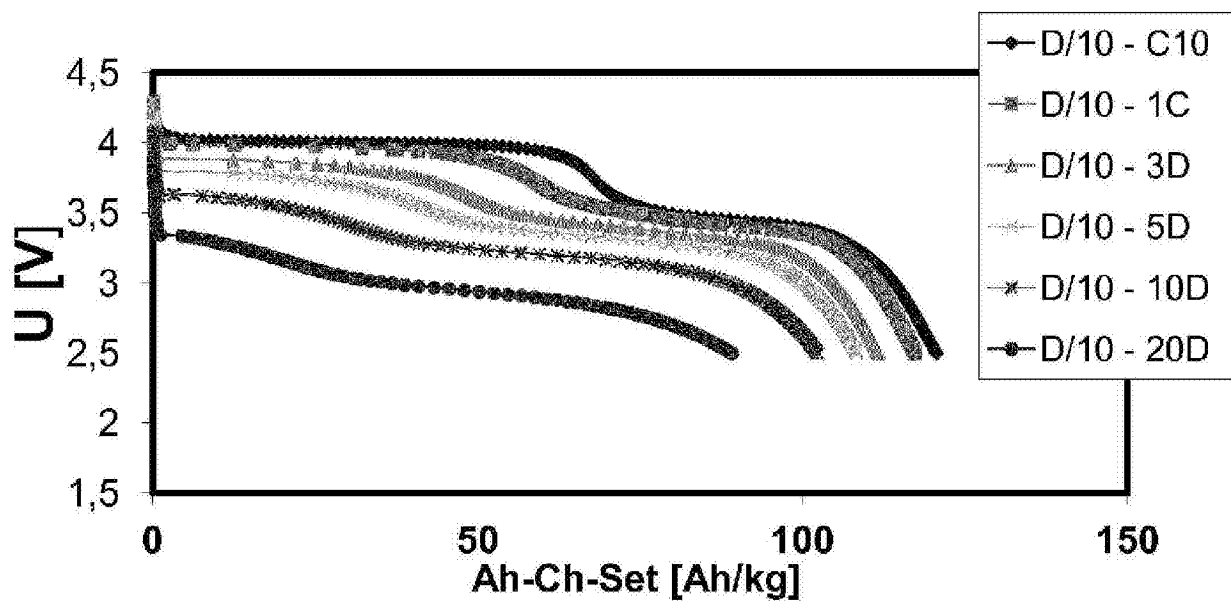


图1

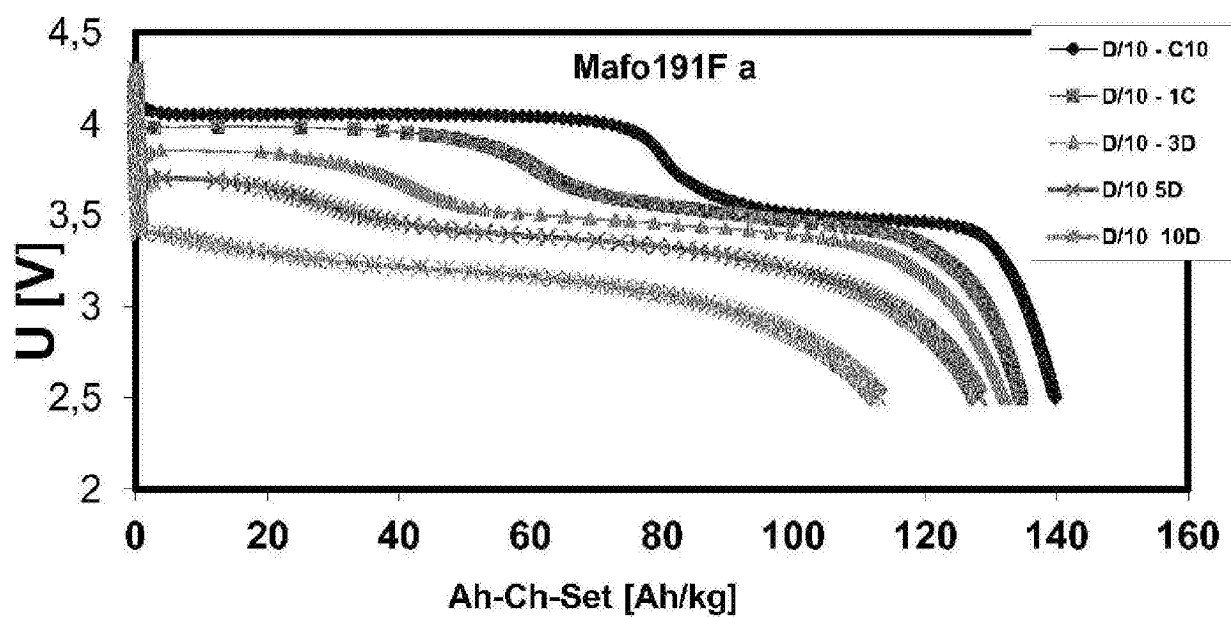


图2

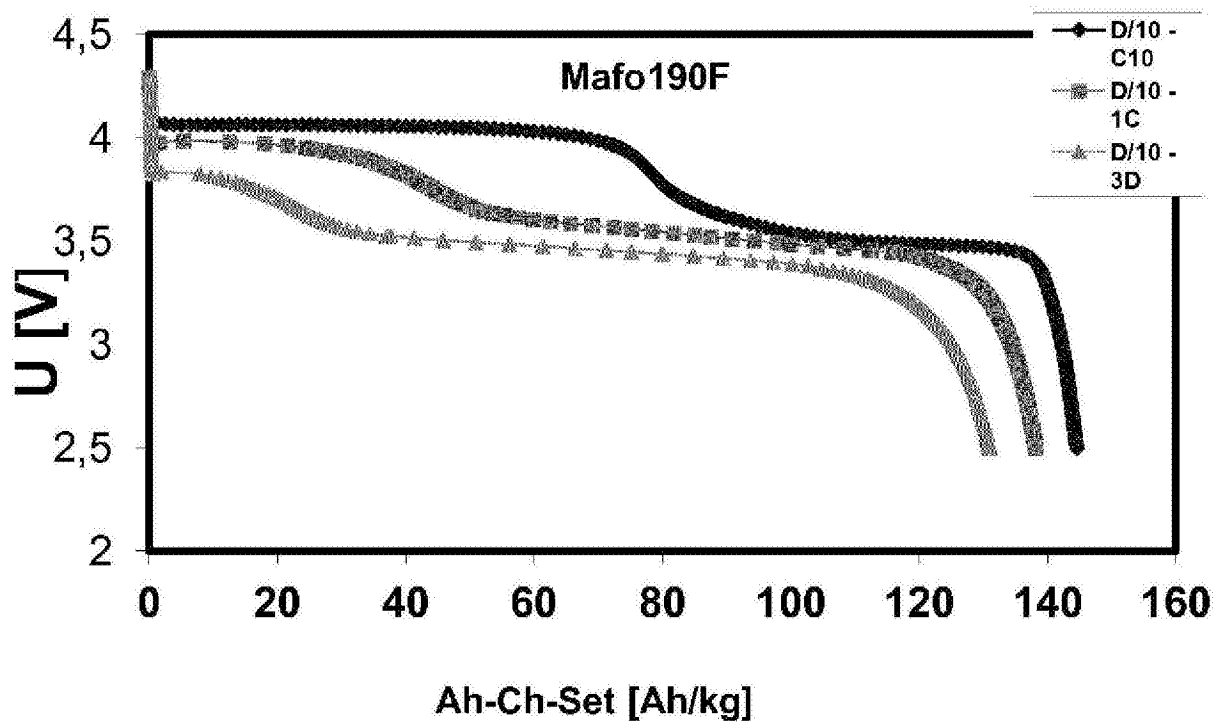


图3

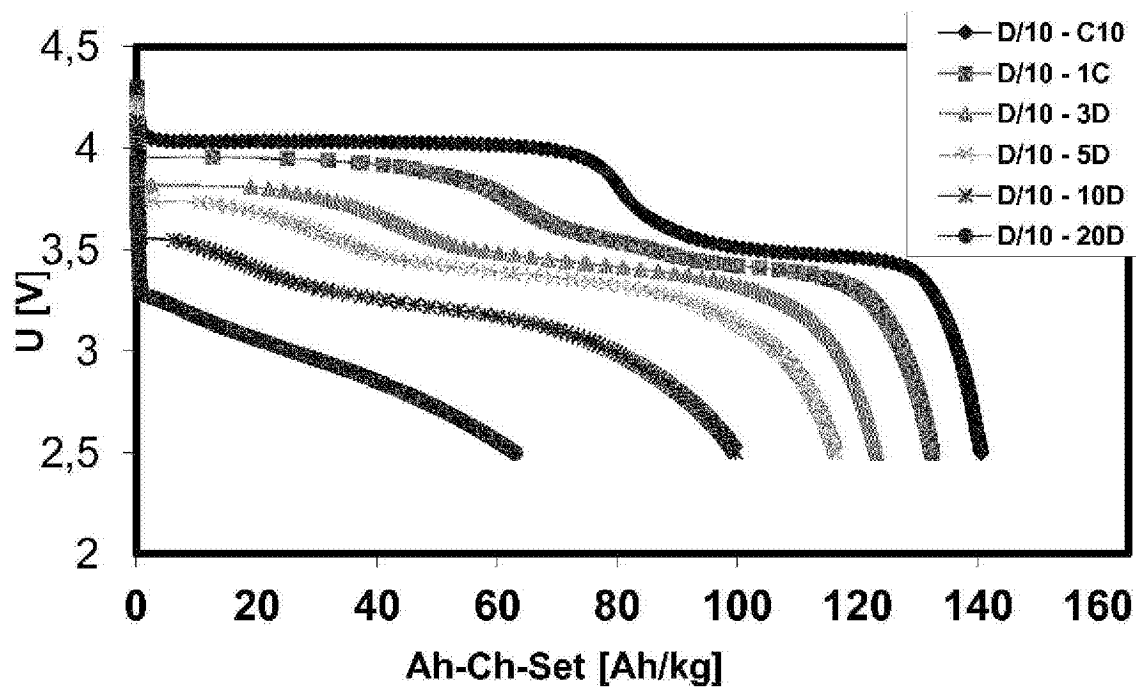


图4

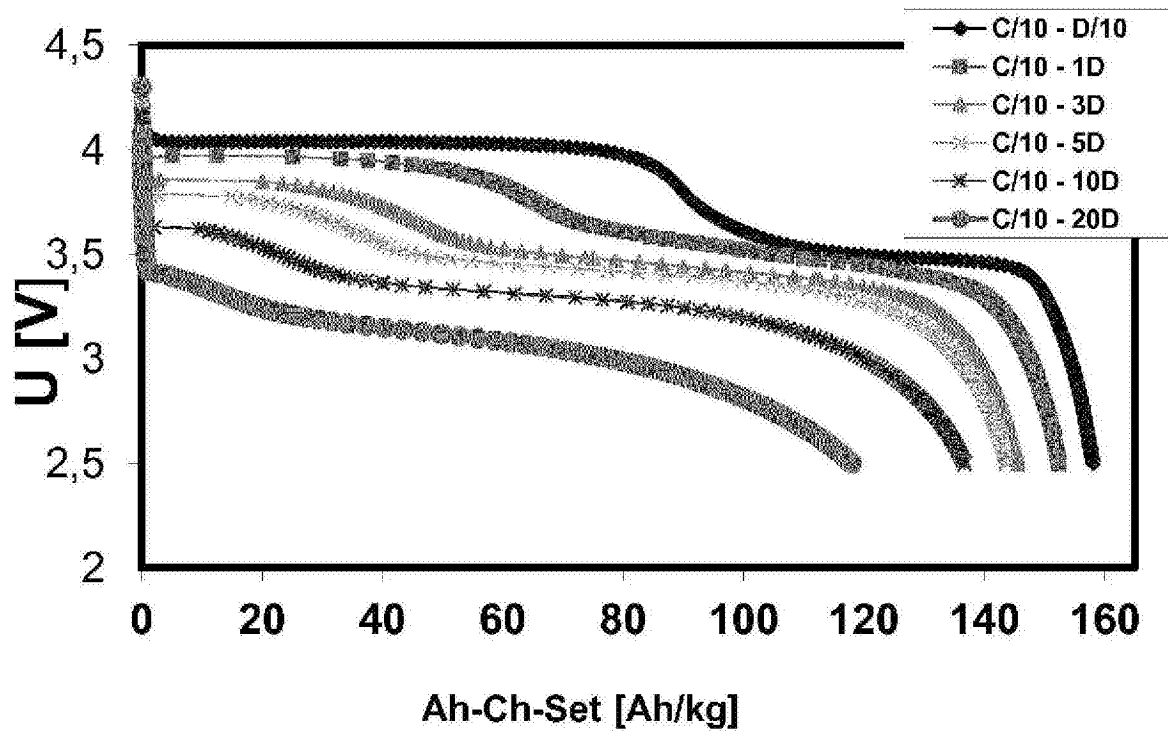


图5

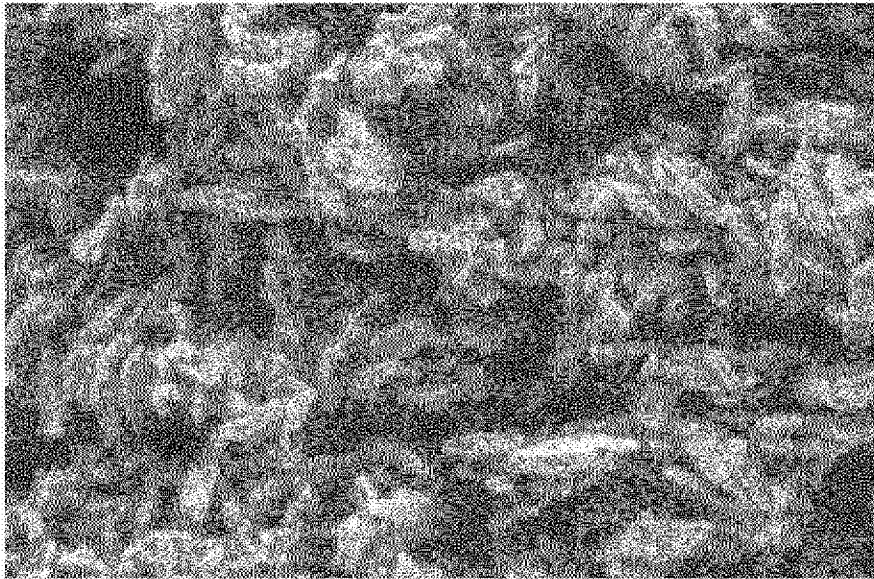


图6

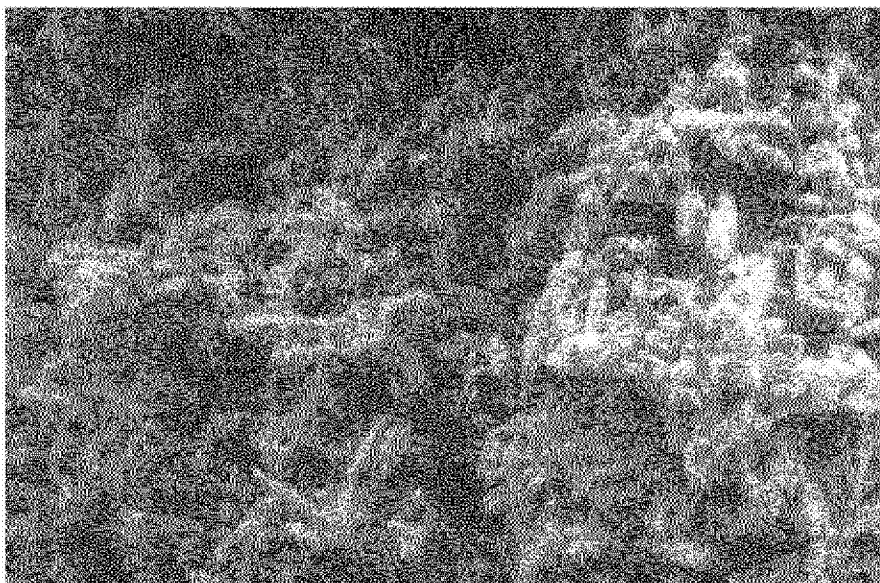


图7

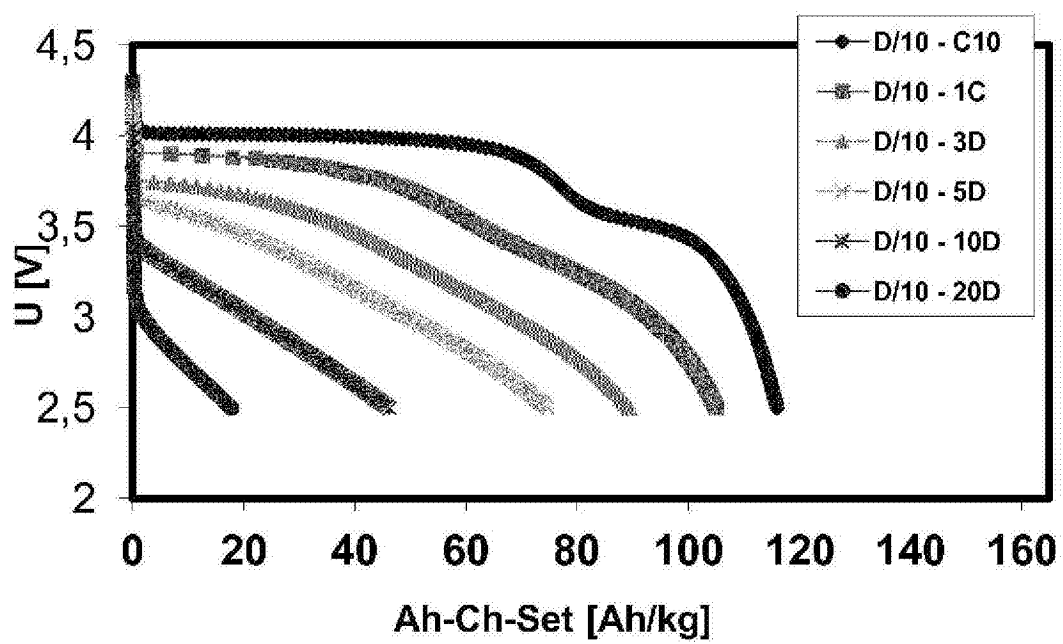


图8

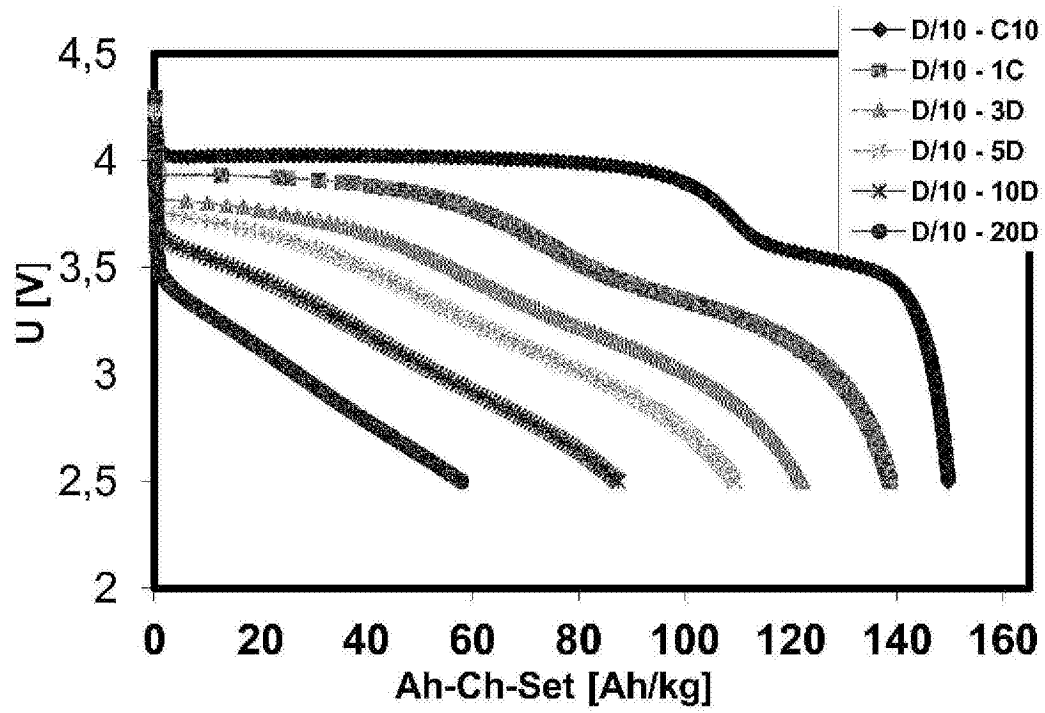


图9

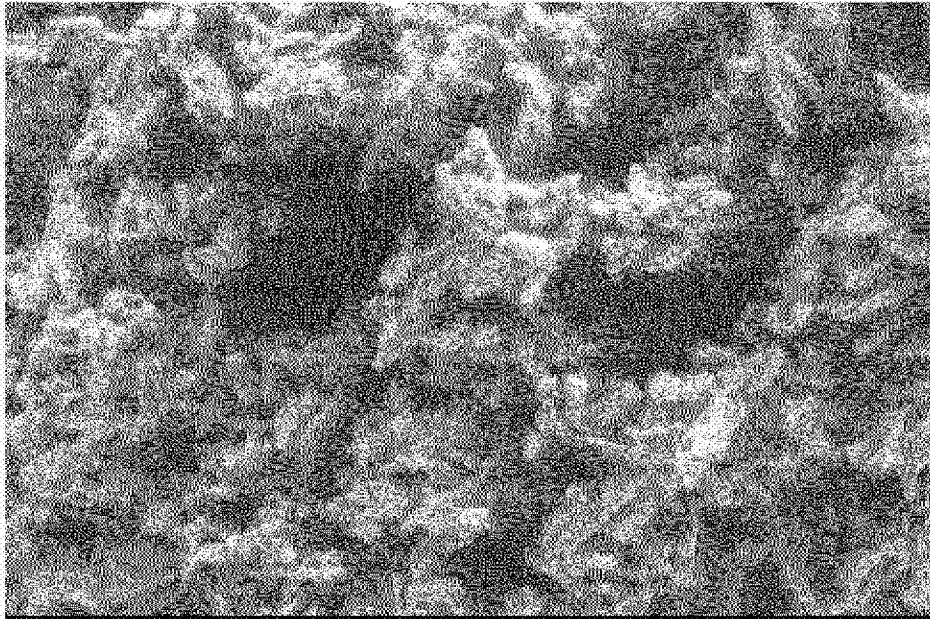


图10

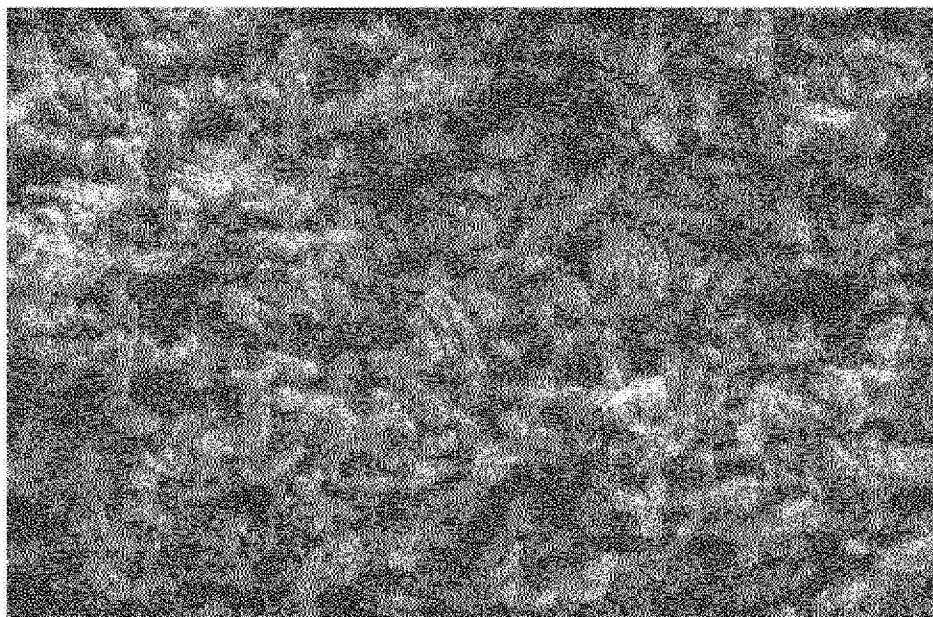


图11

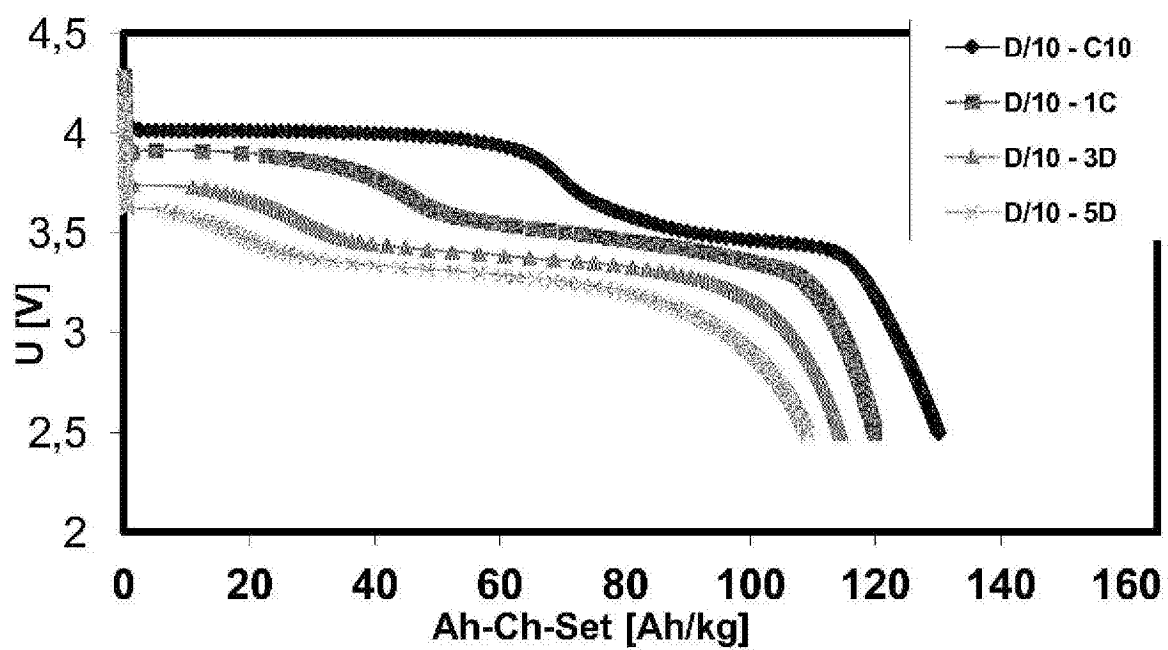


图12

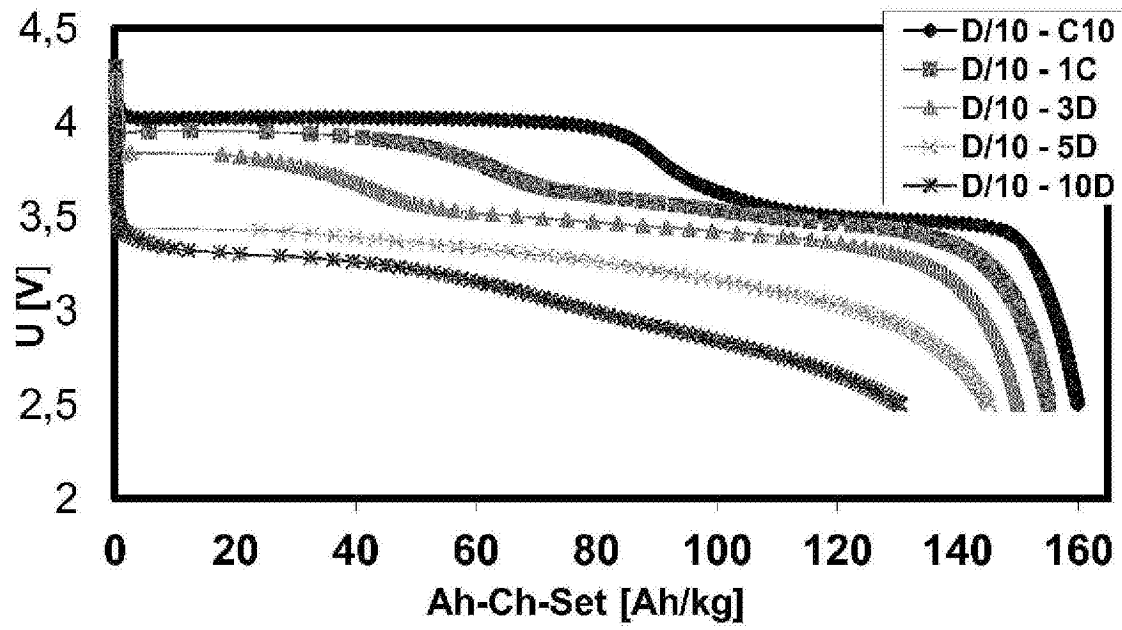


图13

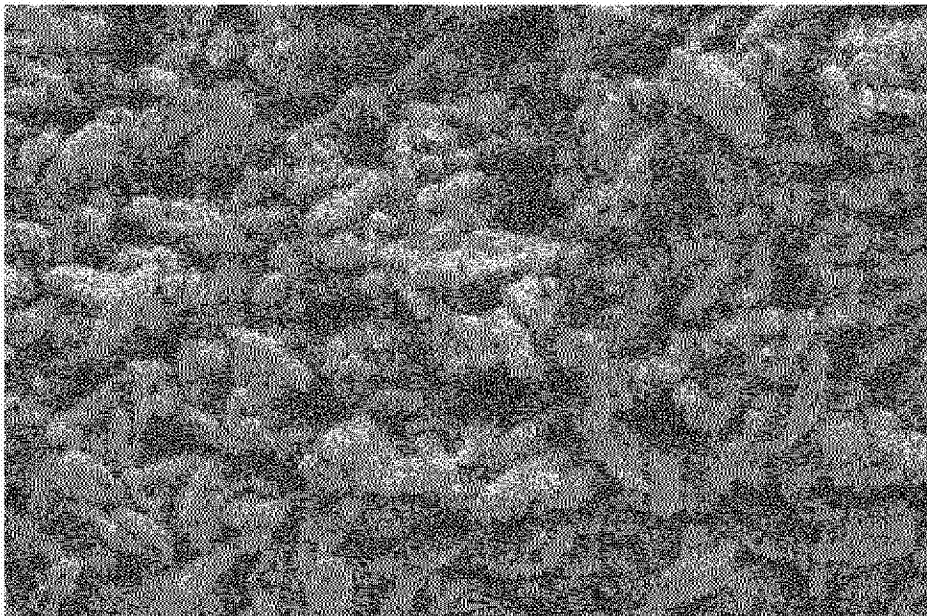


图14

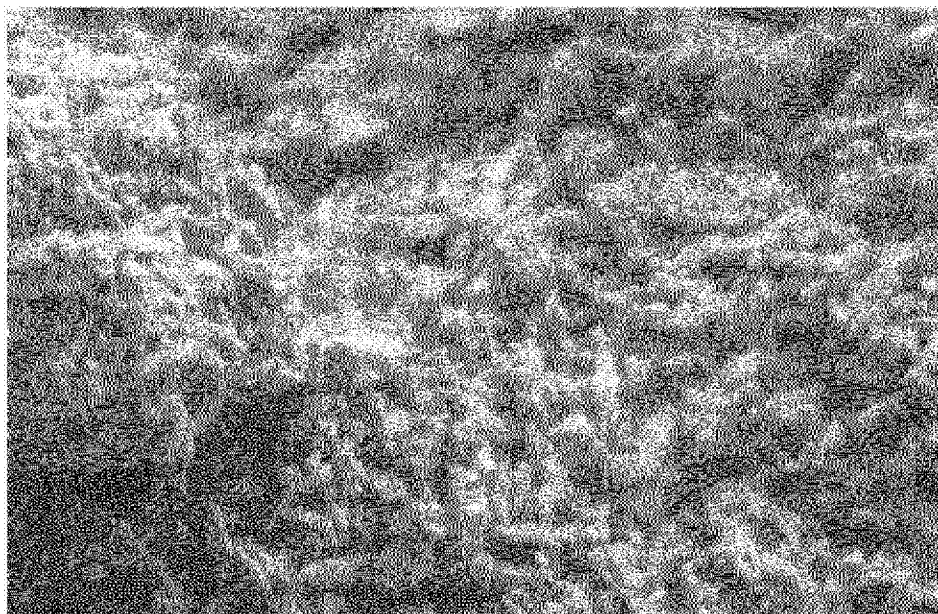


图15

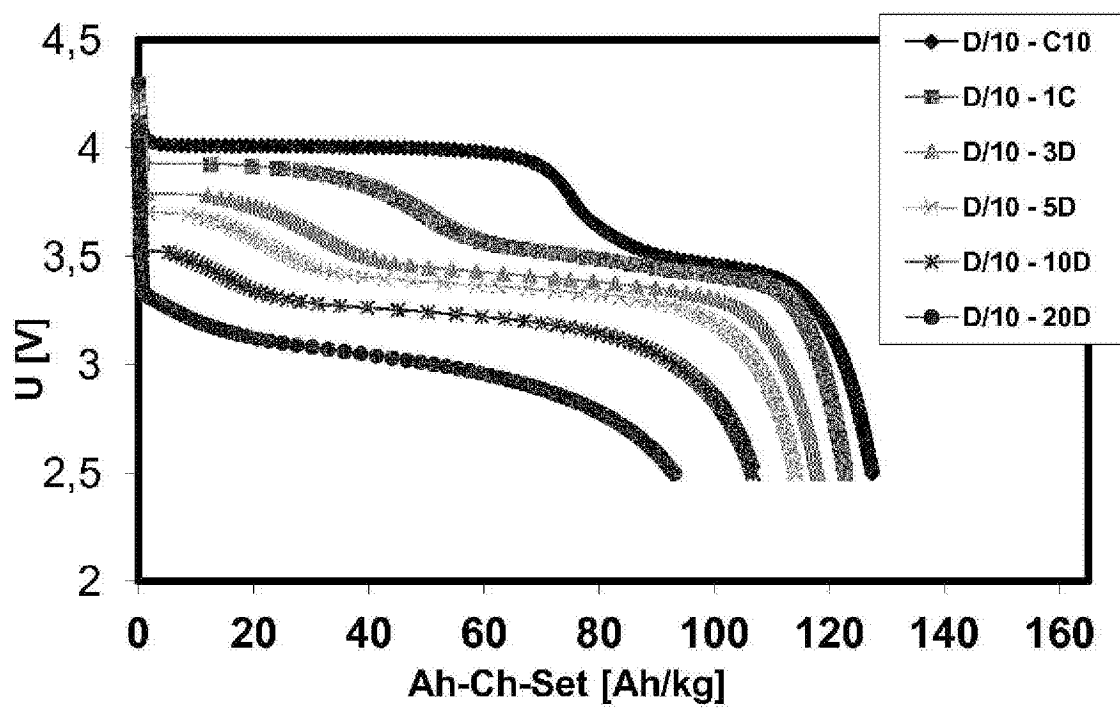


图16

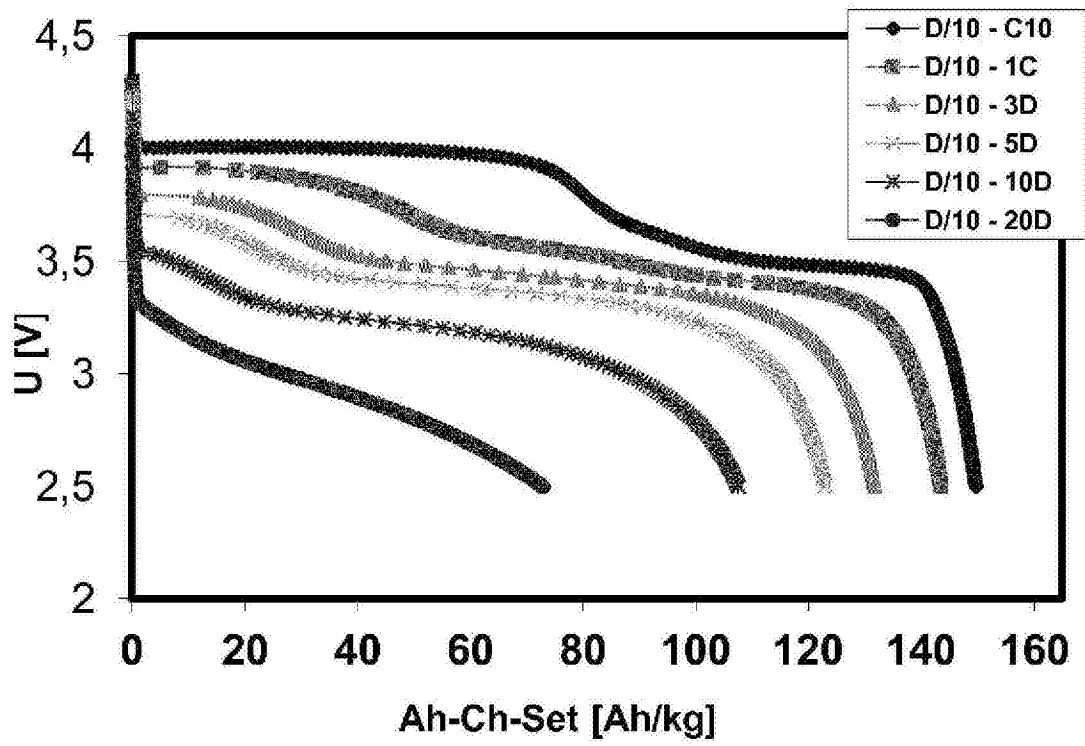


图17