



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101267036 B

(45) 授权公告日 2010.12.08

(21) 申请号 200810096518.4

(22) 申请日 2002.03.11

(30) 优先权数据

09/845,178 2001.04.27 US

(62) 分案原申请数据

02809014.4 2002.03.11

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 鲁中华 J·R·达恩

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 范征

(51) Int. Cl.

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/50 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1170243 A, 1998.01.14, 全文.

US 5858324 A, 1999.01.12, 全文.

JP 特开 2000-353525 A, 2000.12.19, 全文.

US 6168887 B1, 2001.01.02, 全文.

审查员 焦延峰

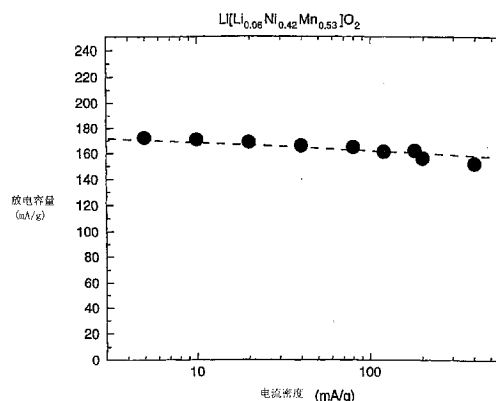
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 13 页

(54) 发明名称

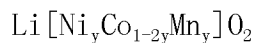
改进的锂离子电池的阴极组合物

(57) 摘要

本发明涉及改进的锂离子电池的阴极组合物以及锂离子电池。该组合物具有式 $\text{Li}[\text{M}^1_{(1-x)}\text{Mn}_x]\text{O}_2$, 其中, (a) $0 < x < 0.5$ 或 (b) $0.5 < x < 1.0$, M^1 代表一种或多种金属元素, 条件是 M^1 是铬以外的金属元素, 其中 x 范围为 $0.25-0.375$, M^1 包括镍、钴或其组合; 且其中所述组合物的特征为具有 O_3 晶体结构的单相形式, 特征是层按锂-氧-金属-氧-锂的顺序排列, 当装入锂离子电池并在 30°C 下在 $4.4\text{V}-4.8\text{V}$ 和 $2.0\text{V}-3.0\text{V}$ 的电压之间充-放电循环 100 次后没有发生相变变成尖晶石晶体结构, 且用 30mA/g 的放电电流其恒定最终容量为 130mAh/g 。



1. 用于锂离子电池的阴极组合物,其特征在于,该组合物具有式



其中 y 范围为 0.25-0.375 ;且

其中所述阴极组合物为具有 03 晶体结构的单相形式,特征是层按锂 - 氧 - 金属 - 氧 - 锂的顺序排列,当装入锂离子电池并在 30℃ 下充 - 放电循环 100 次后没有发生相变变成尖晶石晶体结构,且用 30mA/g 的放电电流其最终容量为 130mAh/g。

2. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包括:阳极;含有权利要求 1 所述组合物的阴极;以及分隔所述阳极和所述阴极的电解质。

改进的锂离子电池的阴极组合物

[0001] 本申请是国际申请号为 PCT/US 02/07251、国际申请日为 2002 年 3 月 11 日、进入中国国家阶段的申请号为 CN02809014.4、发明名称为“改进的锂离子电池的阴极组合物”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及用作锂离子电池阴极的组合物的制备。

背景技术

[0003] 锂离子电池通常包括阳极、电解质和阴极，阴极含有锂-过渡金属氧化物形式的锂。已经使用的过渡金属氧化物的例子包括二氧化钴、二氧化镍和二氧化锰。然而，这些物质都不能表现出高最初容量、高热稳定性和重复充放电循环后良好的容量保留这些特性的最佳结合。

发明内容

[0004] 总的说来，本发明涉及具有结构式 $\text{Li}[\text{M}^1_{(1-x)}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ 的锂离子电池的阴极组合物，其中 $0 < x < 1$ ， M^1 代表一种或多种金属元素，条件是 M^1 是铬以外的金属元素。所述组合物为具有 03 晶体结构的单相形式，当装入锂离子电池并在 30°C 下完全充-放电循环 100 次后没有发生相变变成尖晶石晶体结构，用 30mA/g 的放电电流其最终容量为 130mAh/g。本发明还涉及含有这些阴极组合物以及阳极和电解质的锂离子电池。

[0005] 在一个实施方案中， $x = (2-y)/3$ ， $\text{M}^1_{(1-x)}$ 具有式 $\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{M}^2_y$ ，其中 $0 < y < 0.5$ （优选 $0.083 < y < 0.5$ ，最优选 $0.167 < y < 0.5$ ）， M^2 代表一种或多种金属元素，条件是 M^2 是铬以外的金属元素。所得阴极组合物具有式 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{M}^2_y\text{Mn}_{(2-y)/3}]\text{O}_2$ 。

[0006] 在第二个实施方案中， $x = (2-2y)/3$ ， $\text{M}^1_{(1-x)}$ 具有式 $\text{Li}_{(1-y)/3}\text{M}^3_y$ ，其中 $0 < y < 0.5$ （优选 $0.083 < y < 0.5$ ，最优选 $0.167 < y < 0.5$ ）， M^3 代表一种或多种金属元素，条件是 M^3 是铬以外的金属元素。所得阴极组合物具有式 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-y)/3}\text{M}^3_y\text{Mn}_{(2-2y)/3}]\text{O}_2$ 。

[0007] 在第三个实施方案中， $x = y$ ， $\text{M}^1_{(1-x)}$ 具有式 $\text{M}^4_y\text{M}^5_{1-2y}$ ，其中 $0 < y < 0.5$ （优选 $0.083 < y < 0.5$ ，最优选 $0.167 < y < 0.5$ ）， M^4 代表一种或多种金属元素， M^5 是铬以外的金属元素且与 M^4 不相同。所得阴极组合物具有式 $\text{Li}[\text{M}^4_y\text{M}^5_{1-2y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$ 。

[0008] 本发明提供了阴极组合物，以及含有这些组合物的锂离子电池，该电池具有高初始容量且在重复的充放电循环后有良好的容量保留。此外，所述阴极组合物在不当高温使用时不产生大量的热，因此改善了电池的安全性。

[0009] 本发明实施方案的一个或多个细节将列在附图和下面的描述中。本发明的其它特征、目的和优点从这些描述和附图以及权利要求中是显见的。

附图说明

[0010] 图 1 是用来测试各种电极组合物的电化学电池的分解图。

[0011] 图 2(a)-(e) 是在 4.4V 和 3.0V 之间循环的实施例 1 和 3-6 所述样品的电压对容量以及容量对循环次数的点图。

[0012] 图 3(a)-(e) 是在 4.8V 和 2.0V 之间循环的实施例 1 和 3-6 所述样品的电压对容量以及容量对循环次数的点图。

[0013] 图 4(a)-(d) 是实施例 3 和 7-9 所述样品的 x-射线衍射图。

[0014] 图 5(a)-(d) 是实施例 5 和 10-12 所述样品的 x-射线衍射图。

[0015] 图 6(a)-(d) 是实施例 6 和 16-18 所述样品的 x-射线衍射图。

[0016] 图 7(a)-(d) 是在 4.4V 和 3.0V 之间循环的实施例 6 和 16-18 所述样品的电压对容量以及容量对循环次数的点图。

[0017] 图 8(a)-(d) 是在 4.8V 和 2.0V 之间循环的实施例 6 和 16-18 所述样品的电压对容量以及容量对循环次数的点图。

[0018] 图 9(a)-(b) 是实施例 19-20 所述样品电压对容量的点图。

[0019] 图 10 是在 4.4V 和 2.5V 之间循环的实施例 19 所述样品容量对循环次数的点图。

[0020] 图 11 是在 4.4V 和 2.5V 之间循环的实施例 20 所述样品容量对循环次数的点图。

[0021] 图 12 是在 30°C 和 55°C 下在 4.4V 和 3.0V 之间循环的实施例 1 所述样品容量对循环次数的点图。

[0022] 图 13 是在 2.5V 的截止电流下测得的实施例 1 所述样品容量对放电电流密度的点图。

[0023] 具体实施方案

[0024] 阴极组合物具有上述本发明摘要中所列结构式。所述结构式本身和特定金属元素的选择,以及它们的组合,对 M^1-M^5 ,反映了发明者已经发现的一些标准,可使阴极性能最优化。首先,所述阴极组合物优选采用 O3 晶体结构,其特征是层通常按锂-氧-金属-氧-锂的顺序排列。当所述阴极组合物被装入锂离子电池并在 30°C 下完全充放电循环 100 次后这种晶体结构被保留,且用 30mA/g 的放电电流其最终容量为 130mAh/g,而在这些条件下没有变成尖晶石类型的晶体结构。此外,为最大可能地在锂层中迅速扩散,因而使电池性能最优化,优选使锂层中金属元素的存在量最小。更加优选的是,至少一种金属元素在掺入此电池的电解质的电化学窗口内是可氧化的。

[0025] 可通过喷射研磨或将金属元素的前体(如氢氧化物、硝酸盐等)合并,然后加热以产生阴极组合物,以此来合成所述阴极组合物。加热优选在至少约 600°C,更加优选至少 800°C,在空气下进行。通常,较高的温度是优选的,因为这会使材料的结晶度增加。在空气下进行加热处理的能力是需要的,因为这排除了保持在惰性气体中的需要和相关花费。因此,选择了在所需合成温度下在空气中具有合适氧化态的特定金属元素。相反,合成温度可这样调节,使得特定的金属元素在此温度下在空气中具有所需的氧化态。通常,供包含在阴极组合物中的合适的金属元素的例子包括 Ni、Co、Fe、Cu、Li、Zn、V 以及它们的组合。特别优选的阴极组合物具有以下结构式:

[0026] $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{Ni}_y\text{Mn}_{(2-y)/3}]\text{O}_2$;

[0027] $\text{Li}[\text{Li}_{(1-y)/3}\text{Co}_y\text{Mn}_{(2-2y)/3}]\text{O}_2$; 和

[0028] $\text{Li}[\text{Ni}_y\text{Co}_{1-2y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$ 。

[0029] 所述阴极组合物与阳极和电解质组合以形成锂离子电池。合适的阳极的例子包括

锂金属、石墨和锂合金组合物,例如在 Turner,题为“锂电池的电极”的 U. S. 6, 203, 944 和 Turner,题为“电极材料和组合物”的 WO 00/03444 中所述的那些类型。电解质可以是液体或固体。固体电解质的例子包括聚合物电解质,如聚环氧乙烷、聚四氟乙烯、含氟共聚物以及它们的组合。

[0030] 液体电解质的例子包括碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸亚丙酯以及它们的组合。这些电解质与锂电解质盐一起提供。合适的盐的例子有 LiPF_6 、 LiBF_4 和 LiClO_4 。下面将通过以下实施例进一步描述本发明。

[0031] 电化学电池的制备

[0032] 按以下方法制备电极。将约 21wt. % 活性阴极材料 (按以下方法制备)、5.3wt. % Kynar Flex 2801 (获自 Atochem 的偏二氟乙烯-六氟丙烯的共聚物)、8.4wt. % 邻苯二甲酸二丁酯、2.1wt. % Super S 炭黑 (获自比利时的 MMM Carbon) 以及 63.2wt. % 丙酮在已经加入氧化锆珠 (直径 8mm) 的混合瓶中机械振荡 1-2 小时以形成均匀浆液。然后用齿条式铺层器将此浆液在玻璃板上铺展成薄层 (约 150 微米厚)。蒸发去丙酮后,从玻璃上揭下所得薄膜并用电极打孔机 (electrode punch) 在此薄膜上冲出直径 1.3cm 的圆形电极,这之后将电极浸在二乙醚中约 10 分钟以除去邻苯二甲酸二丁酯并在电极上形成孔。上述醚漂洗重复两次。然后将电池在 90°C 干燥过夜。在干燥过程结束时,称重此圆形电极并测定活性质量 (由活性阴极材料构成的电极的重量的百分数乘上圆形电极的总重)。通常,该电极含有 74% 重量的活性物质。然后将电极放入制造电化学电池的充满氩气的手套箱中。

[0033] 在图 1 中显示了电化学电池 10 的分解图。不锈钢帽 24 和特殊的抗氧化盒 26 包含此电池并分别作为负极和正极接头。阴极 12 是上面制备的电极。阳极 14 是厚度为 125 微米的锂箔;阳极还作为参考电极。此电池以 2325coin-cell (?) 硬件的主要部分,该硬件装有分隔板 18 (304 不锈钢) 和盘簧 16 (软钢)。选择盘簧是为了当将电池压封时对电池的各个电极施加约 15bar 的压力。分离器 20 是 Celgard#2502 微孔聚丙烯膜 (Hoechst-Celanese), 它已被 1M 溶于碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯混合物 (体积比 30 : 70) 的 LiPF_6 溶液润湿。用垫片 27 作为密封并将这两个接头分隔开。

[0034] 元素分析

[0035] 在微量天平 (精确至 $1 \mu\text{g}$) 上准确称重大约 0.02g 各种样品,装进 50mL 的 A 级玻璃容量瓶。然后加入 2mL 盐酸和 1mL 硝酸以形成盐。一旦盐溶解,用去离子水将此溶液稀释至 50mL,并将溶液振荡至混合。将此溶液再稀释 10 倍。然后,用玻璃 A 级移液管取出 5mL 的一份,并在 A 级玻璃容量瓶中用 4% 的 HCl 和 2% 的硝酸将其稀释至 50mL。

[0036] 在 Jarrell-Ash 61E ICP 中用溶于 4% HCl/2% HNO_3 的 0、1、3、10 和 20ppm 的 Co、Ni、Mn、Li 和 Na 标准物分析稀释液。每种元素用 5ppm 标准物来检测校准的稳定性。用经过鉴定的储备溶液和 A 级定容玻璃器皿制备所有的标准物。在分析元素之前将 ICP 注射管清洁以除去任何沉积物。所有元素校准曲线的 r^2 值大于 0.9999。

[0037] 分析结果以重量百分比表示。然后将这些值转换成原子百分比并最终换算化学计量,其中氧含量被标准化至 2 的化学计量。

[0038] 实施例 1-6

[0039] 实施例 1 描述了 0.1 摩尔 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{Ni}_y\text{Mn}_{(2-y)/3}]\text{O}_2$ 的合成,其中 $y = 0.416$ 。

[0040] 将 12.223g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chemical 公司) 和 13.307g

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chemical 公司) 溶于 30 毫升蒸馏水以形成过渡金属溶液。在另一个烧杯中将 9.575g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (FMC 公司) 溶于 200 毫升蒸馏水。搅拌时在 3 小时内用滴定管向氢氧化锂溶液中逐滴加入所述过渡金属溶液。这样就得到了 Ni-Mn 氢氧化物的共沉淀物, 并形成了 LiNO_3 (溶解的)。通过过滤回收沉淀物并通过真空过滤反复洗涤。然后将其放在炉子上加热到 180°C 以干燥, 然后在自动研磨机中与 4.445g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合并制成一定数量的小球, 每个小球重 2g。

[0041] 将小球在空气中在 480°C 加热 3 小时, 然后淬火至室温, 合并, 并在再研磨成粉末。挤压得到新的小球并在空气中于 900°C 加热 3 小时。在加热步骤结束时, 将小球淬火至室温, 并再次研磨成粉末以得到阴极材料。

[0042] 阴极材料的元素分析显示, 所述组合物有以下化学计量: $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Ni}_{0.393}\text{Mn}_{0.51}]\text{O}_2$, 它与目标化学计量 $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.53}]\text{O}_2$ 是非常符合的。

[0043] 实施例 2-6 是以类似的方法制备的, 只是反应物的相对量被调整以得到以下样品, 其中, $y = 0.083$ (实施例 2), 0.166 (实施例 3), 0.25 (实施例 4), 0.333 (实施例 5) 和 0.5 (实施例 6)。对实施例 5 的阴极材料的元素分析显示, 该组合物有以下化学计量: $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.314}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$, 它与目标化学计量 $\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ 是非常符合的。

[0044] 用装有铜靶 X-射线管和衍射射束单色仪的西门子 D5000 衍射计收集各个样品的粉末 x-射线衍射图。收集 10 度和 130 度散射角之间的数据。

[0045] 基于 x-射线散射数据, 根据 (a) C. J. Howard 和 R. J. Hill, Australian Atomic Energy Commission Report No. M112 (1986); 和 (b) D. B. Wiles 和 R. A. Young, J. Appl. Cryst., 14:149-151 (1981) 的描述确定各个样品的晶体结构。用 Rietveld refinement (?) 确定晶格参数。各个样品的晶格参数列在表 1 中。各个样品的晶体结构可被很好的描述为 03 晶体结构类型。按上述方法, 以实施例 1 和 3-6 所述材料作为阴极制得了电化学电池。用获自 Moli Energy 有限公司 (Maple Ridge, B. C., Canada) 的计算机控制的放电装置和 10mA/g 的活性物质电流于 30°C 在 4.4V 和 3.0V 之间对各个电池进行充电和放电。图 3 是各个电池电压对容量和容量对循环次数的点图。测定了可逆和不可逆的容量并给在表 1 中。各个样品都显示了杰出的可逆性且对至少 15 次循环有出色的容量保留。

[0046] 用实施例 1 和 3-6 的材料制得了第二组电化学电池, 并按上述进行循环, 但不同的是用 5mA/g 的活性物质电流在 4.8V 和 2.0V 之间进行充放电。图 3 是各个电池电压对容量和容量对循环次数的点图。可逆和不可能的容量给在表 1 中。各个样品的表现都很好。实施例 3 和 4 显示了较大的不可逆容量, 但在 200mAh/g 以上仍有稳定的可逆容量。样品 1、5 和 6 显示了小于 30mAh/g 的不可逆容量和大于 200mAh/g 的可逆容量。特别地, 实施例 1 显示了仅为约 15mAh/g 的不可逆容量和约 230mAh/g 的可逆容量。

[0047] 表 1

[0048]

实施例	y	HTT (°C)	A (Å)	C (Å)	可逆容量 mAh/g 3.0-4.4V	不可逆容量 mAh/g 3.0-4.4V	可逆容量 mAh/g 2.0-4.8V	不可逆容量 mAh/g 2.0-4.8V
1	0.416	900	2.8793	14.2871	160	10	230	15
2	0.083	900	2.8499	14.2386	*	*	*	*
3	0.166	900	2.8589	14.2427	82	10	230	120
4	0.25	900	2.8673	14.258	117	12	250	50
5	0.333	900	2.8697	14.2654	142	10	240	25
6	0.5	900	2.8900	14.2971	140	10	200	25

[0049] “HTT”是指热处理温度。“a”和“c”表示晶格参数。星号表示“未测”。

[0050] 用实施例 1 的材料制得了另一种电化学电池,并用 30mA/g 的电流在 3.0V 和 4.4V 之间循环。一些循环在 30°C 收集,另一些循环在 55°C 收集。结果显示在图 12 中。即便在 55°C,在增加循环之后该材料的容量仍旧保留,这说明该材料在增加循环后没有发生相分离。

[0051] 用实施例 1 的材料制得了另一种电化学电池,并被用来测试该材料的容量率比率容量(rate capability)。于 30°C 在高至 2.0V 的截止电压下收集数据。结果显示在图 13 中。这些结果证实,该材料的容量即便在高达 400mA/g 的放电电流下仍旧保持。

[0052] 实施例 7-9

[0053] 按实施例 1-6 所述的方法制备实施例 7-9,其中, $y = 0.166$,不同的是样品被加热至 600°C (实施例 7)、700°C (实施例 8) 和 800°C (实施例 9),而不是 900°C。收集各个样品的 x-射线衍射图并示在图 3 中,同时还给出了在 900°C 制备的实施例 3 的 x-射线衍射图。还测定了晶格参数并列在表 2 中,以及实施例 3 的数据。该数据证实,随着加热温度的升高,衍射图的峰宽变窄,这说明结晶度增加。所有的峰都被认为是 O3 晶体结构的。

[0054] 表 2

[0055]

实施例	y	HTT (°C)	a (Å)	c (Å)
7	0.166	600	2.8653	14.1739
8	0.166	700	2.8614	14.2076
9	0.166	800	2.8597	14.2289
3	0.166	900	2.8589	14.2427

[0056] “HTT”是指热处理温度。“a”和“c”表示晶格参数。

[0057] 实施例 10-12

[0058] 按实施例 1-6 所述的方法制备实施例 10-12,其中, $y = 0.333$,不同的是样品被加热至 600°C (实施例 10)、700°C (实施例 11) 和 800°C (实施例 12),而不是 900°C。收集各个样品的 x-射线衍射图并示在图 4 中,同时还给出了在 900°C 制备的实施例 5 的 x-射线衍射图。还测定了晶格参数并列在表 3 中,以及实施例 5 的数据。该数据证实,随着加热温度

的升高,衍射图的峰宽变窄,这说明结晶度增加。所有的峰都被认为是 03 晶体结构的。

[0059] 如上所述,用实施例 10 和 12 的材料作为阴极构建电化学电池并进行循环。在表 3 中还给出可逆和不可逆容量,以及实施例 5 的数据。所有样品的表现都很良好。

[0060] 表 3

[0061]

实施例	y	HTT (°C)	A (Å)	C (Å)	可逆容量 mAh/g 3.0-4.4V	不可逆容量 mAh/g 3.0-4.4V	可逆容量 mAh/g 2.0-4.8V	不可逆容量 mAh/g 2.0-4.8V
10	0.333	600	2.8800	14.2389	110	50	210	65
11	0.333	700	2.8761	14.2569	*	*	*	*

[0062]

12	0.333	800	2.8714	14.2644	120	20	230	50
5	0.333	900	2.8697	14.2654	160	10	230	15

[0063] “HTT”是指热处理温度。“a”和“c”表示晶格参数。星号表示“未测得”。

[0064] 实施例 13-15

[0065] 按实施例 1-6 所述的方法制备实施例 13-15,其中, $y = 0.416$,不同的是样品被加热至 600°C (实施例 13)、700°C (实施例 14) 和 800°C (实施例 15),而不是 900°C。测定了各个样品的晶格参数并列在表 4 中,以及实施例 1 的数据 ($y = 0.416, 900^\circ\text{C}$)。这些样品也都是 03 晶体结构的。

[0066] 表 2

[0067]

实施例	y	HTT (°C)	a (Å)	c (Å)
13	0.416	600	2.8829	14.2609
14	0.416	700	2.8824	14.2720
15	0.416	800	2.8824	14.2808
1	0.416	900	2.8793	14.2781

[0068] “HTT”是指热处理温度。“a”和“c”表示晶格参数。

[0069] 实施例 16-18

[0070] 按实施例 1-6 所述的方法制备实施例 16-18,其中, $y = 0.5$,不同的是样品被加热至 600°C (实施例 16)、700°C (实施例 17) 和 800°C (实施例 18),而不是 900°C。各个样品的 x-射线衍射图示在图 6 中,同时还给出了在 900°C 制备的实施例 6 的 x-射线衍射图。还测定了晶格参数并列在表 5 中,以及实施例 6 的数据。该数据证实,随着加热温度的升高,衍射图的峰宽变窄,这说明结晶度增加。所有的峰都被认为是 03 晶体结构的。

[0071] 如上所述,用实施例 16-18 的材料作为阴极构建电化学电池并进行循环。在表 5 中还给出可逆和不可逆容量,以及实施例 6 的数据。此外,图 7 显示了当在 4.4V 和 3.0V 之间循环时,各个电池以及用实施例 6 构建的电池的电压对容量以及容量对循环次数之间

的关系。图 8 显示了当在 4.8V 和 2.0V 之间循环时,各个电池以及用实施例 6 构建的电池的电压对容量以及容量对循环次数之间的关系。所有样品的表现都很良好,在最高温度下制得的样品有最好的容量保留和最低的不可逆容量。

[0072] 表 3

[0073]

实施例	y	HTT (°C)	A (Å)	C (Å)	可逆容量 mAh/g 3.0-4.4V	不可逆容量 mAh/g 3.0-4.4V	可逆容量 mAh/g 2.0-4.8V	不可逆容量 mAh/g 2.0-4.8V
16	0.5	600	2.8926	14.298	120	60	200	50
17	0.5	700	2.8914	14.2842	140	20	210	25
18	0.5	800	2.8889	14.2812	145	15	210	20
6	0.5	900	2.8899	14.2964	140	10	200	25

[0074] “HTT”是指热处理温度。“a”和“c”表示晶格参数。星号表示“未测得”。

[0075] 实施例 19-20

[0076] 实施例 19 描述了 0.1 摩尔 $\text{Li}[\text{Ni}_y\text{Co}_{1-2y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$ 的合成,其中 $y = 0.375$ 。采用实施例 1-6 中所述的方法,不同之处在于使用了以下反应物:10.918g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、9.420g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 7.280g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。此外,将干燥的过渡金属的氢氧化物与 4.195g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合。测量晶格参数,其值为: $a=2.870\text{\AA}$, $c=14.263\text{\AA}$ 。对材料的元素分析显示,所述组合物有以下化学计量: $\text{Li}_{1.04}[\text{Ni}_{0.368}\text{Co}_{0.263}\text{Mn}_{0.38}]\text{O}_2$,它与目标化学计量 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}]\text{O}_2$ 是非常符合的。

[0077] 实施例 20 是以类似的方法制备的,不同之处是反应物的相对量被调整以使 $y = 0.25$ 。测量晶格参数,其值为: $a=2.8508\text{\AA}$, $c=14.206\text{\AA}$ 。材料的元素分析显示,该组合物有以下化学计量: $\text{Li}_{1.03}[\text{Ni}_{0.243}\text{Co}_{0.517}\text{Mn}_{0.25}]\text{O}_2$,它与目标化学计量 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}]\text{O}_2$ 是非常符合的。

[0078] 用实施例 19-20 的材料作为阴极构建电化学电池,并按上述进行循环。图 9 显示了当在 2.5V 和 4.8V 之间循环时各个电池电压对容量的关系。所有样品表现良好。

[0079] 用实施例 19-20 的材料制得了第二组电化学电池,并按上述在 2.5V 和 4.4V 之间用 40mA/g 的电流进行循环。结果如图 10 和 11 所述。对实施例 19(图 10),数据是在 30°C 和 55°C 收集的,而对实施例 20(图 11),数据仅在 30°C 收集。所有样品表现良好。

[0080] 用示差扫描量热计(DSC)进一步分析实施例 19 的阴极材料。样品电池的外直径为 3.14mm,304 型不锈钢无缝管的壁厚为 0.015mm,将其切成 8.8mm 长的段(MicroGroup, Medway, MA)。将电池清洁然后把一端弄平。然后用装有 Snap Start II 高频 ARC 起动器的 Miller Maxstar 91 ARC 焊接机,通过钨惰性气体焊接将弄平的末端焊接起来。

[0081] 一旦弄平的末端被密封,就将管子放在充满氩气的手套箱中,用 2mg 取自 2325 钮扣电池的实施例 19 的阴极材料填充,所述 2325 coin cell 已按上述方法被充电至 4.2V。未从该阴极样品中除去电解质。放进样品后,将管子卷起并焊封。

[0082] 用 TA Instruments DSC 910 装置进行 DSC 测量。DSC 的扫描速度为 2°C / 分钟。同时记录起始温度和总释热量。起始温度相应于第一个主放热峰出现的温度。结果显示在

表 6 中。为进行比较,还列入了用 LiNiO_2 和 LiCoO_2 所制阴极的数据。结果说明,与用 LiNiO_2 和 LiCoO_2 所制阴极相比,用实施例 19 的材料制备的阴极有较高的起始温度并放出了较少的热量。

[0083] 表 6

[0084]

材料	起始温度 (cc)	总热量 (J/g)
实施例 19	290	404
LiNiO_2	180	1369
LiCoO_2	185	701

[0085] 上述详细说明可以很明显的看出,可以在不偏离本发明的精神及范围的前提下修改本发明的方法。因此,我们希望所有修改及变动都不偏离本发明的精神,并在权利要求书及相当说明的范围之内。

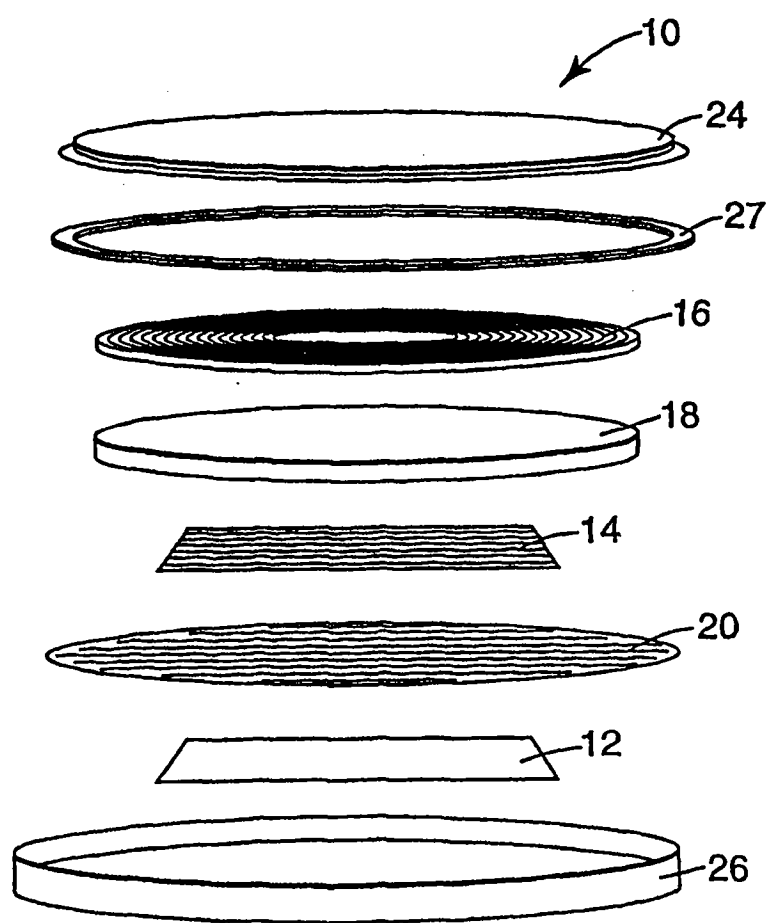
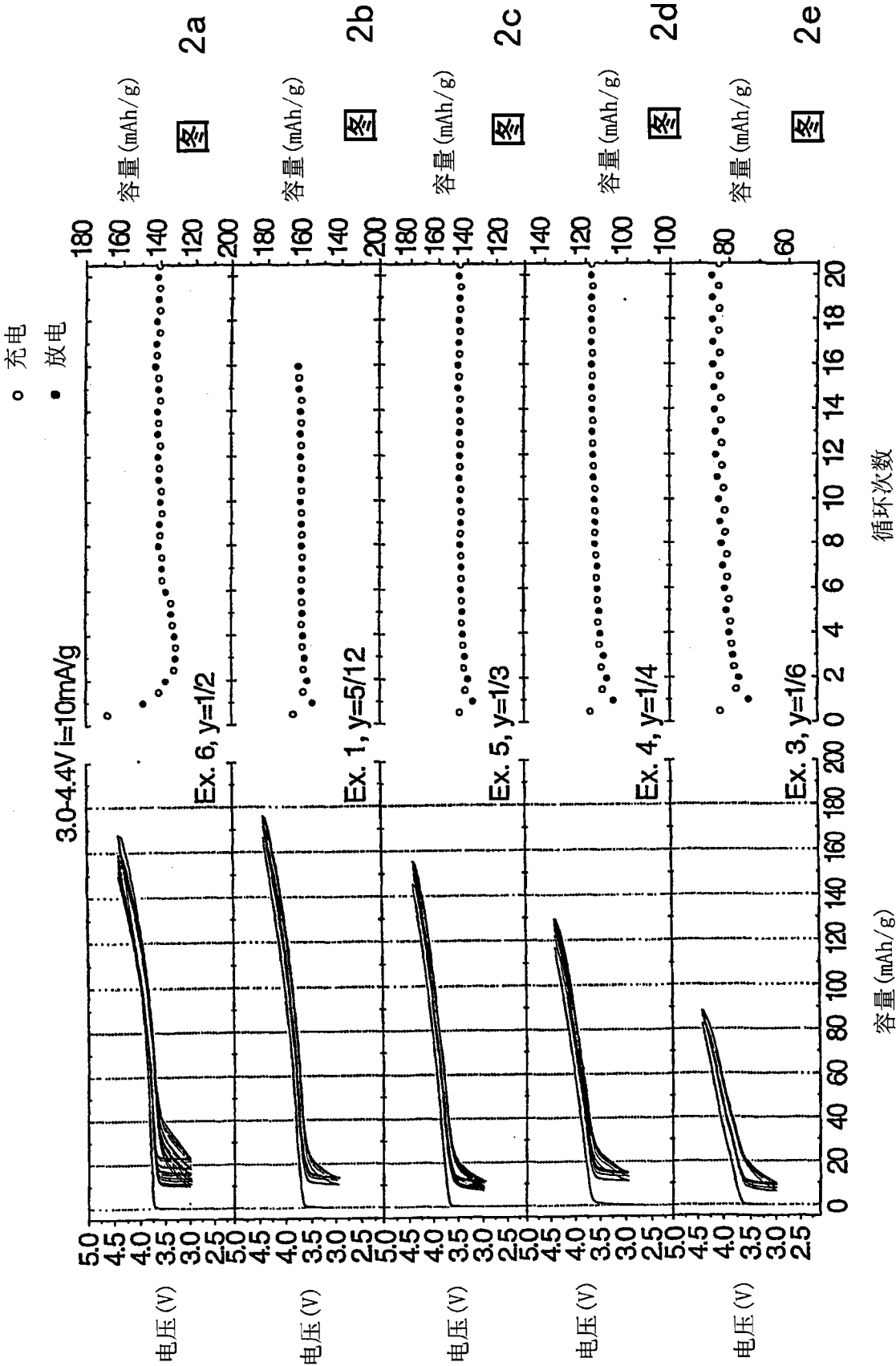
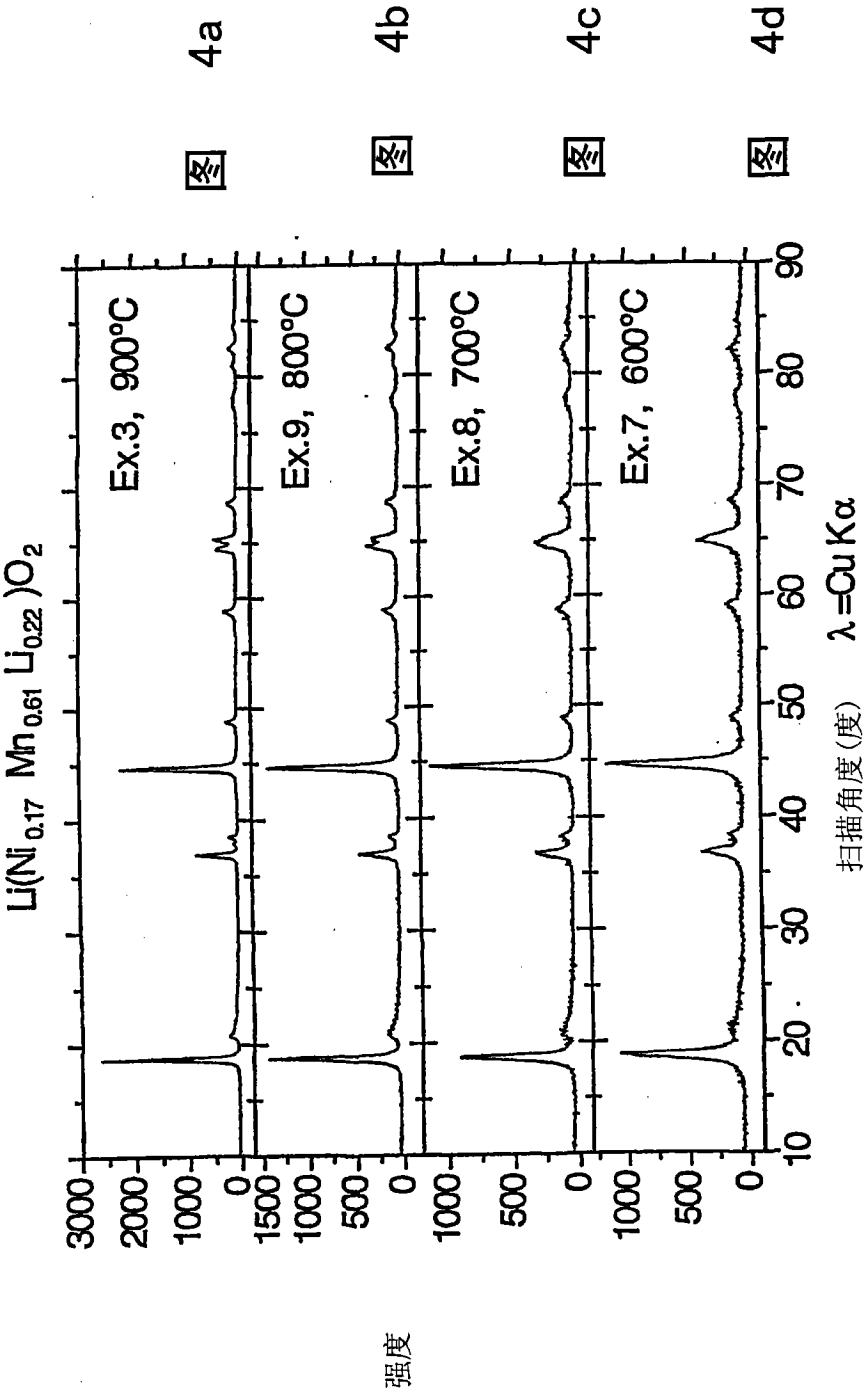
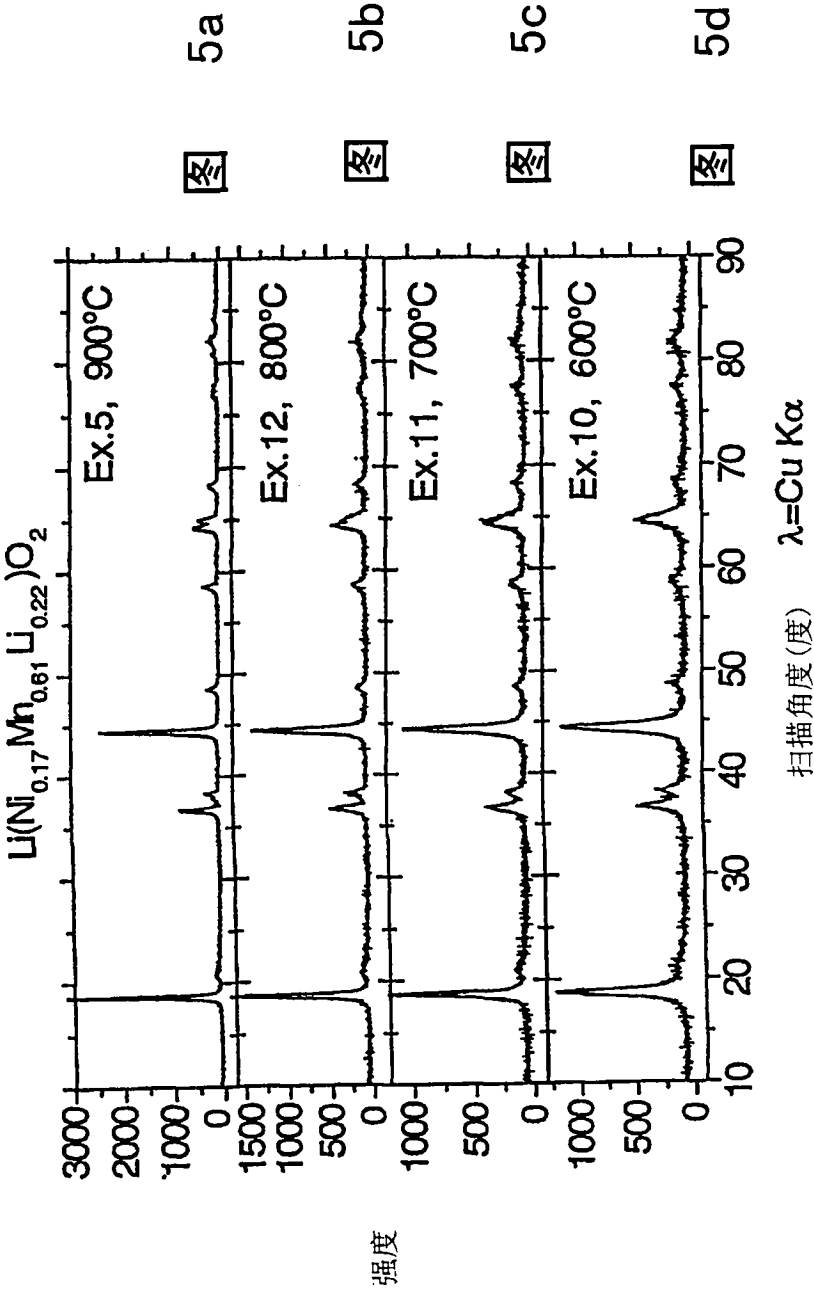
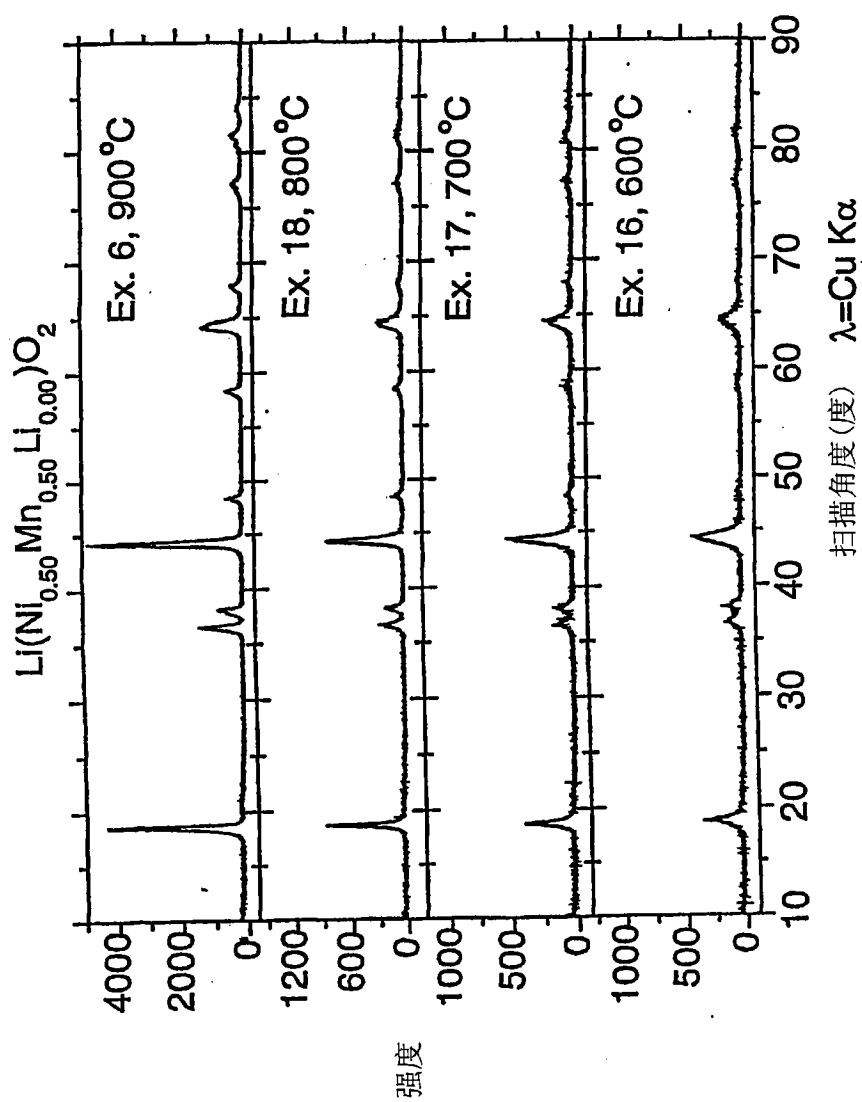


图 1









6a

图

6b

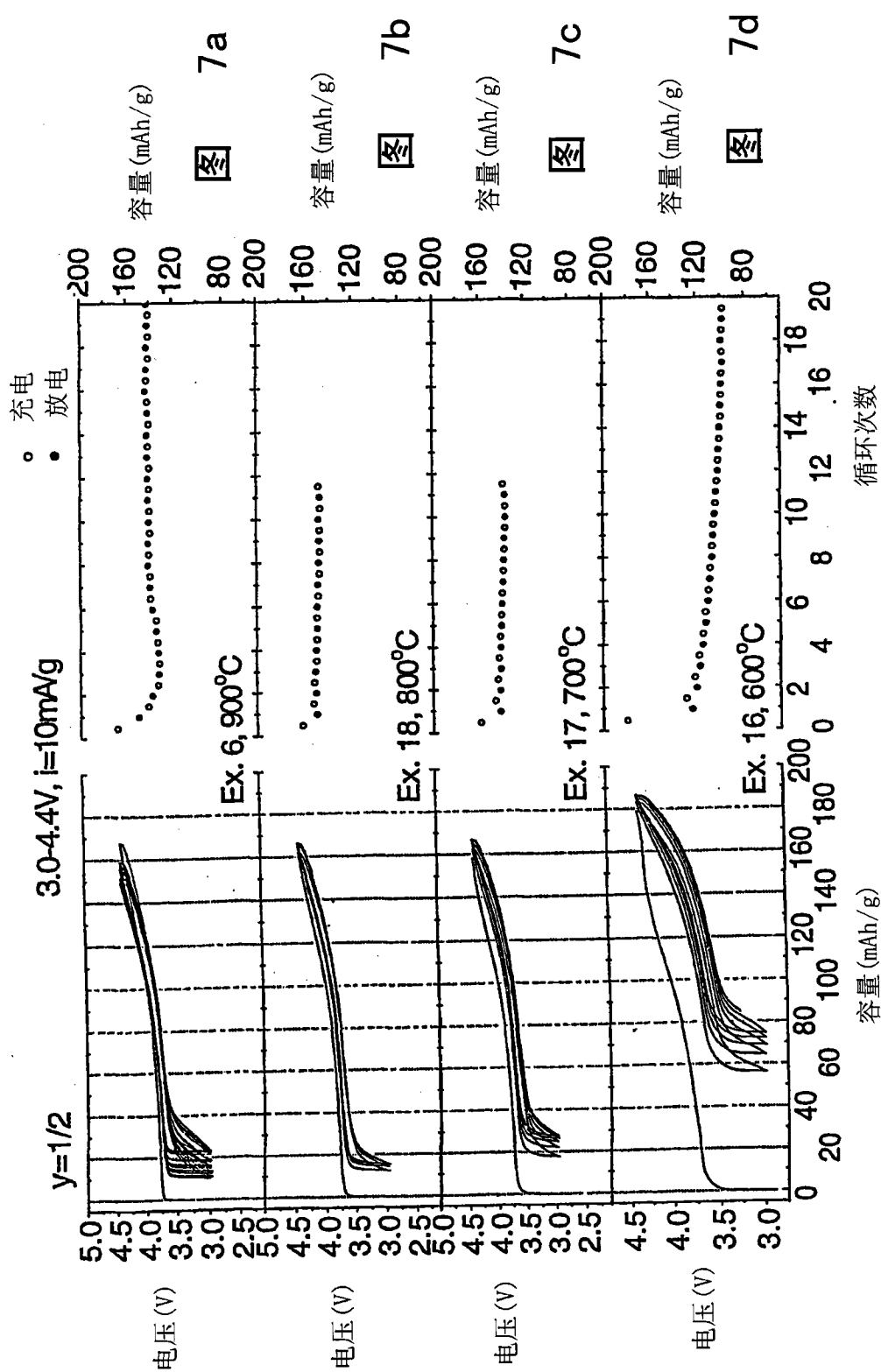
图

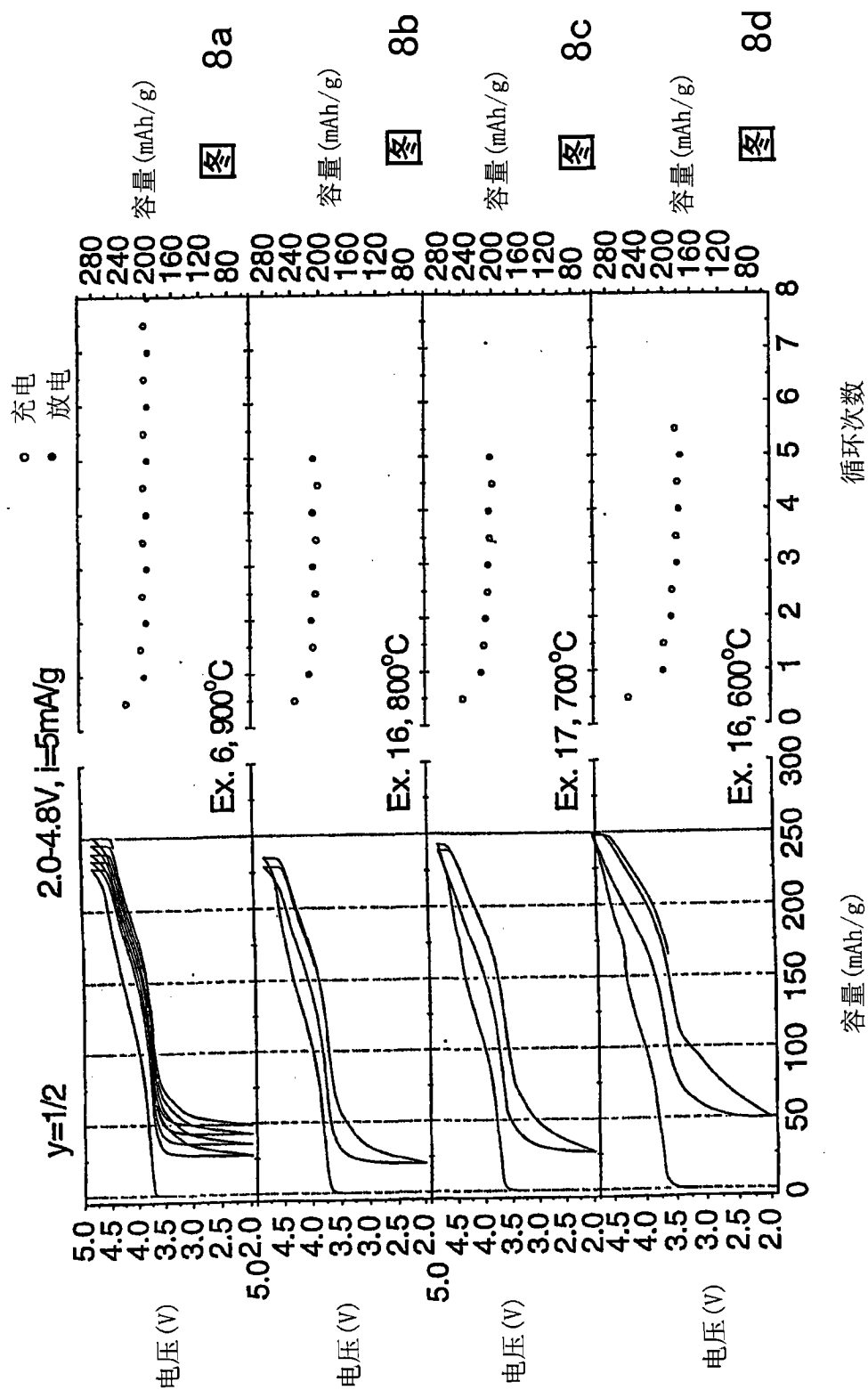
6c

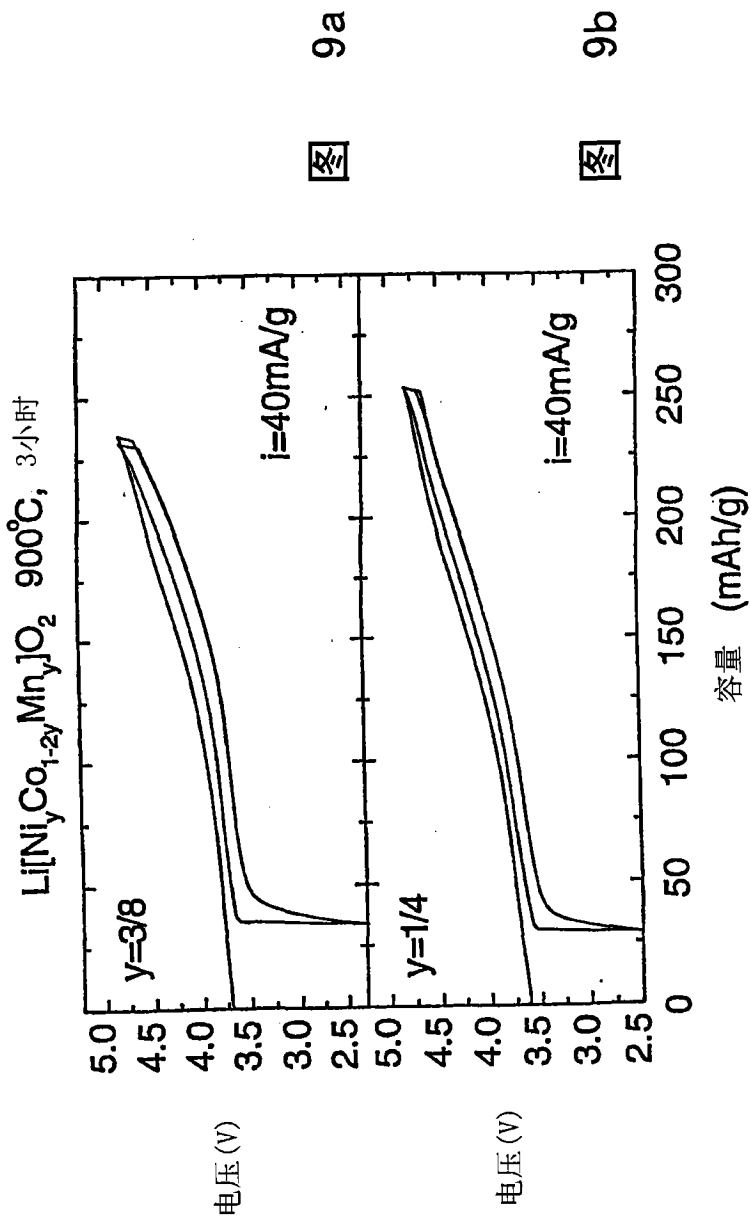
图

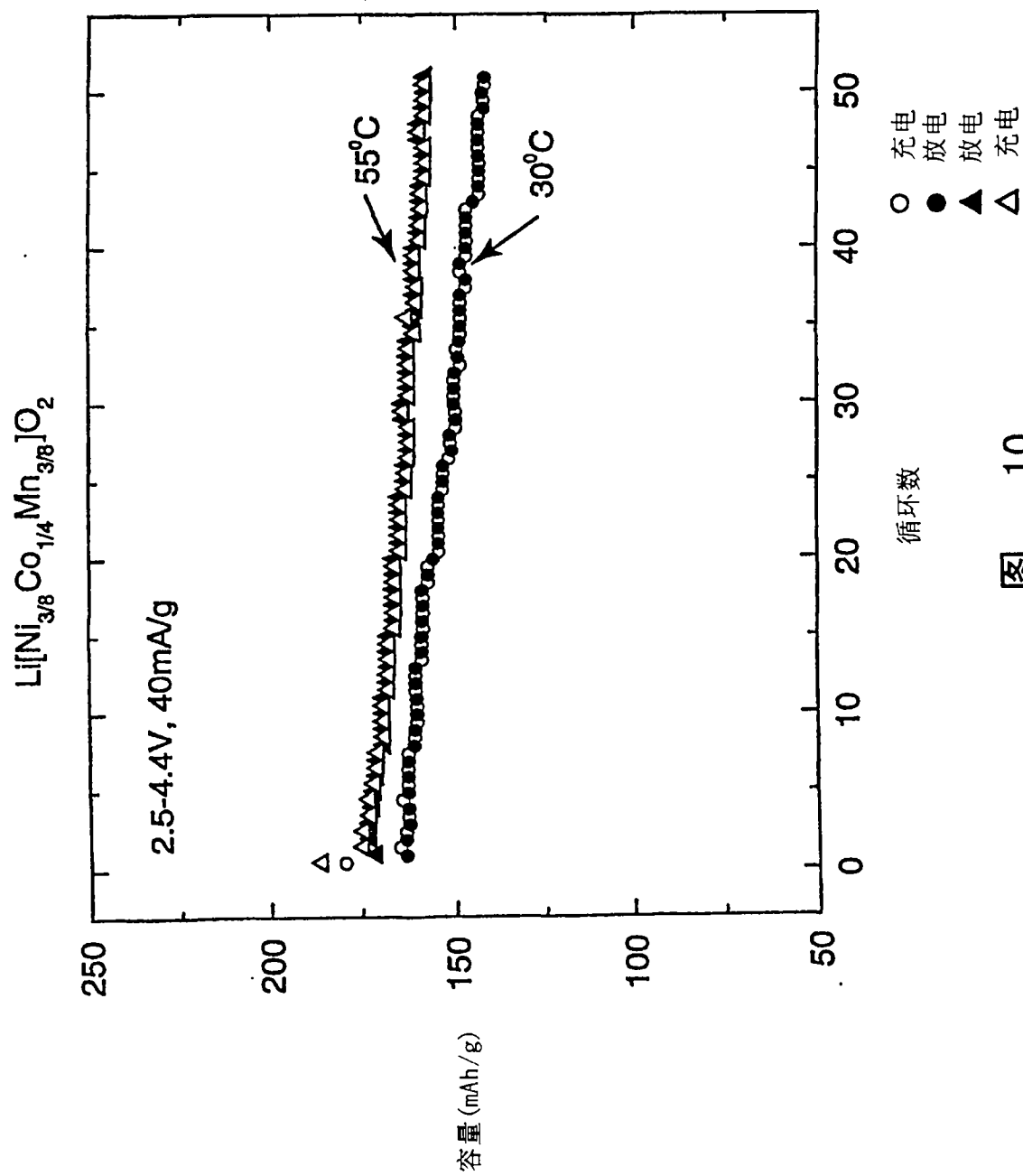
6d

图









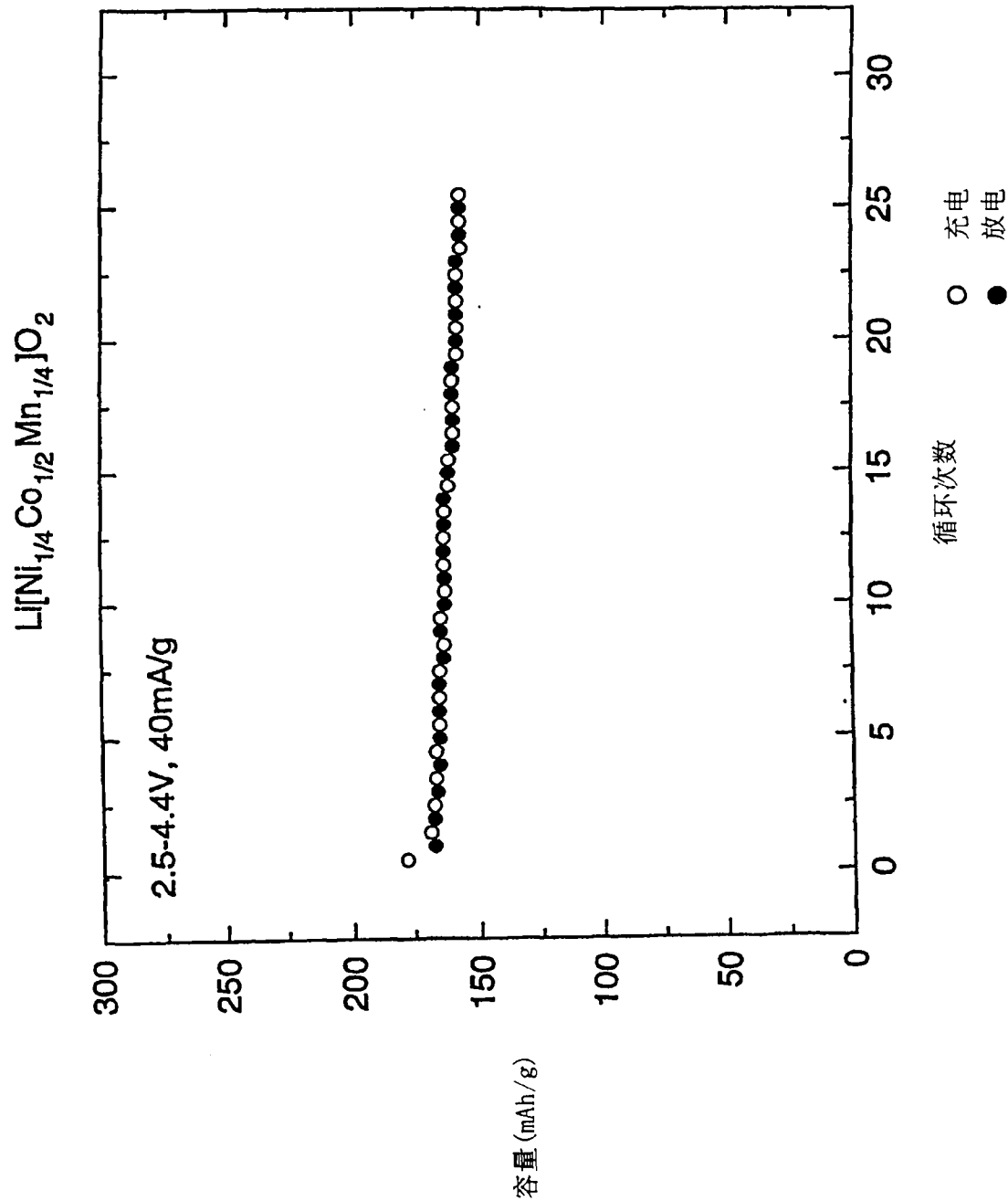
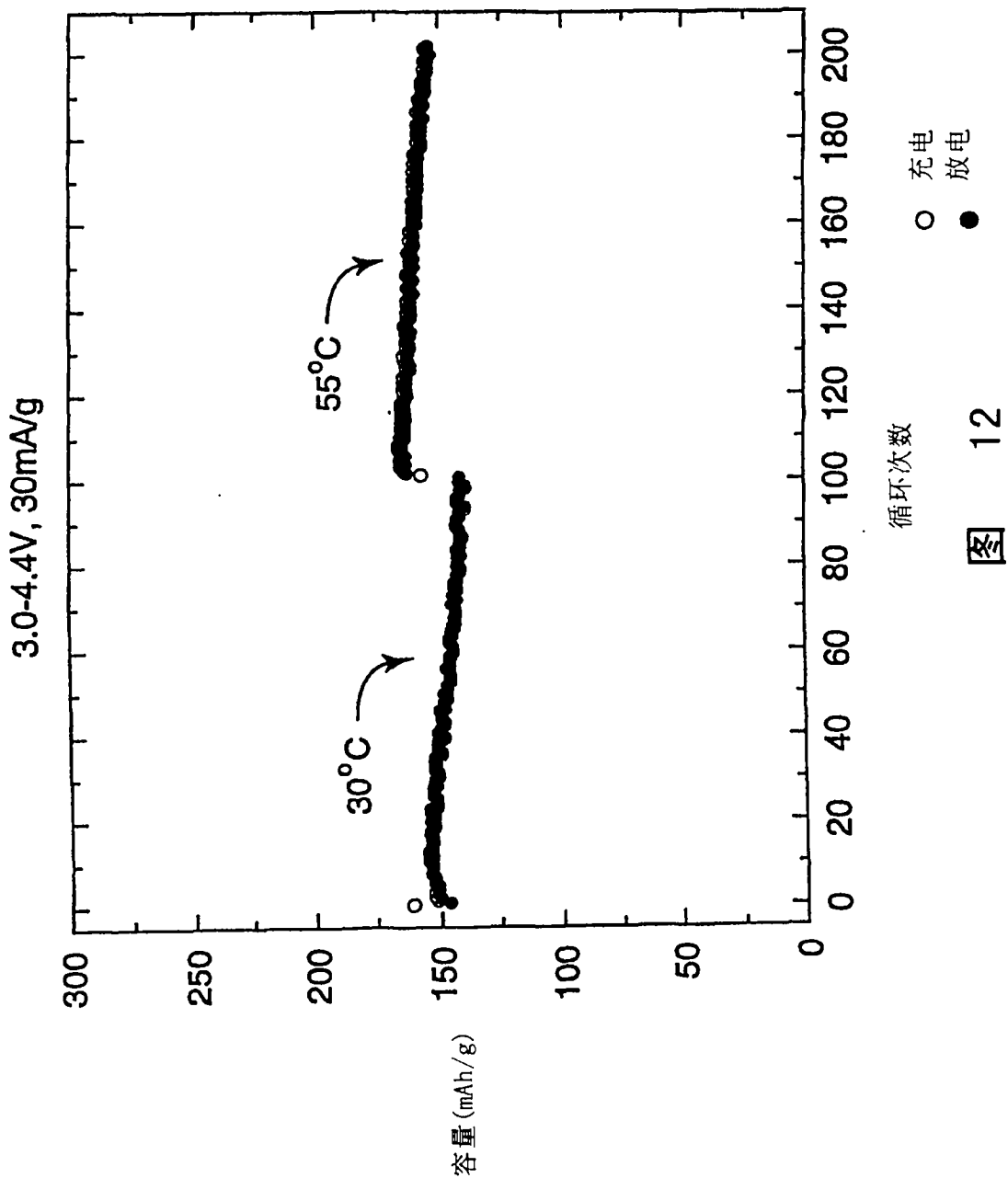


图 11



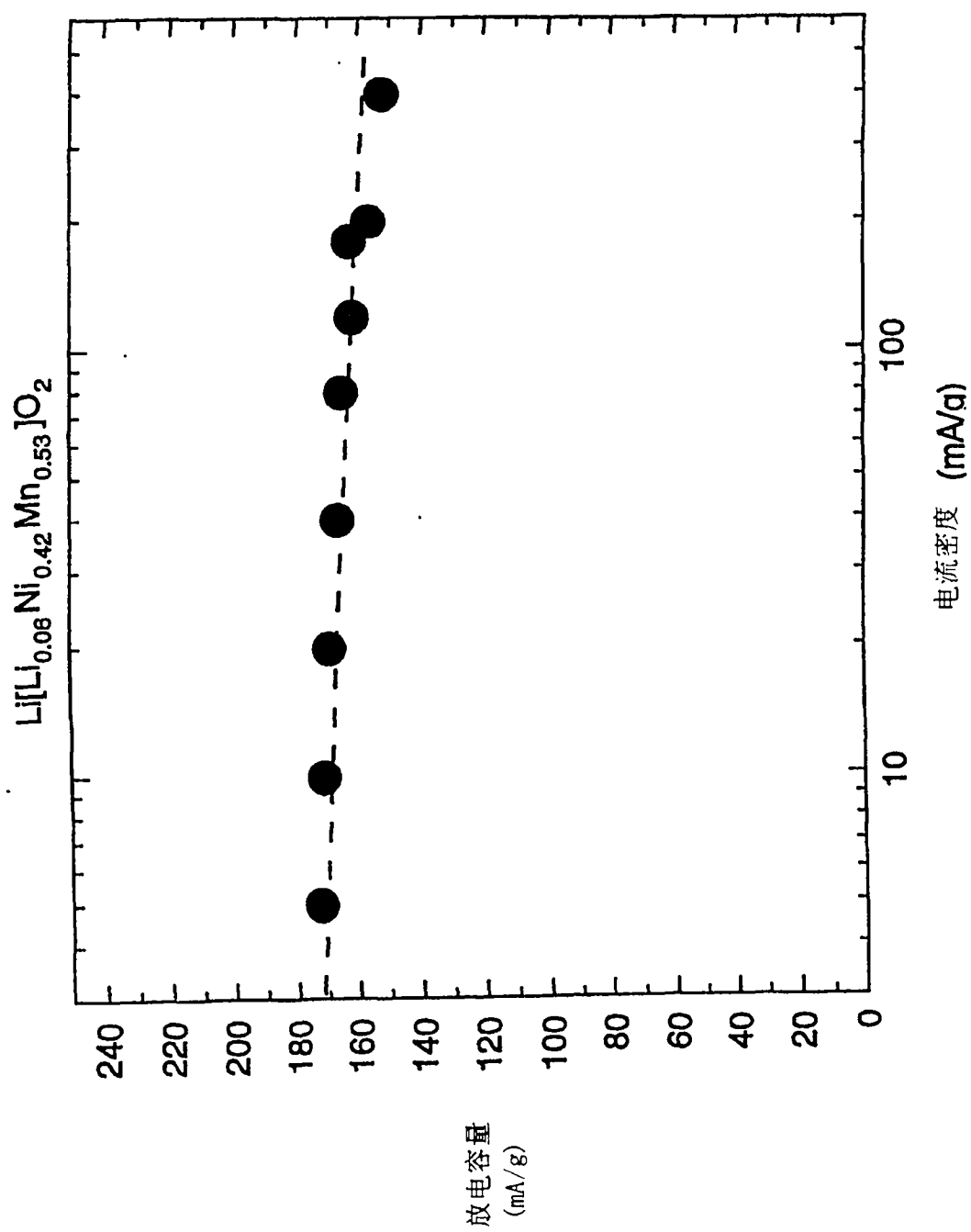


图 13