

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 4/58 (2010.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380102607.0

[45] 授权公告日 2010 年 3 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100593253C

[22] 申请日 2003. 10. 30

[21] 申请号 200380102607.0

[30] 优先权

[32] 2002. 10. 31 [33] NZ [31] 520452

[86] 国际申请 PCT/KR2003/002304 2003. 10. 30

[87] 国际公布 WO2004/040677 英 2004. 5. 13

[85] 进入国家阶段日期 2005. 4. 30

[73] 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔市

[72] 发明人 延斯·马丁·保尔森 李琪永

裴峻晟 金汶柱

[56] 参考文献

CN1271185A 2000. 10. 25

审查员 张晓琳

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 樊卫民 杨 青

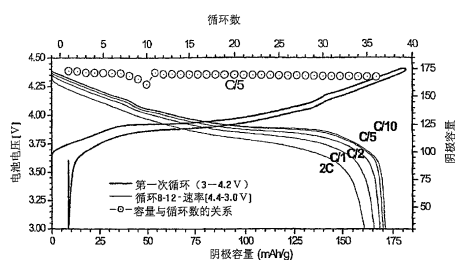
权利要求书 4 页 说明书 32 页 附图 12 页

[54] 发明名称

具有金属组成梯度的锂过渡金属氧化物

[57] 摘要

公开了原材料，前体材料和最终材料以及这些材料的制备方法。所述最终材料是混合的锂过渡金属氧化物，可作为性能优化的阴极材料用于可充电的锂电池中。所述过渡金属是锰、镍和钴的固溶体混合物， $M = (Mn_{1-u}Ni_u)_{1-u-y}Co_y$ ，其中， $0.2 < u < 0.7$ 且 $0.1 < y < 0.9$ ，其中，钴以及锰-镍的过渡金属组成从内体向外体有显著的变化。这可用于说明内体、外体和表面的不同的性能要求。最终材料是用由原材料制备的前体材料通过固态反应制备的。所述原材料可以包含另外的阴离子或阳离子。所述原材料是通过共沉淀反应制备的，其中氢氧化物或碳酸盐基过渡金属化合物沉淀到晶种的表面上，沉淀的特征在于沉淀物的过渡金属组成与晶种的过渡金属组成有显著差异。



1. 一种粉状过渡金属化合物，其包括至少85重量%的过渡金属和氧，

其中该粉末由具有过渡金属化学计量空间变化的粒子组成，其平均过渡金属组成为 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y}Co_y$ ，其中 $0.2 < u < 0.7$ ， $0.1 < y < 0.9$ ，

其中外体中钴、锰及镍的平均过渡金属组成与内体中的平均过渡金属组成相差至少10%化学计量，

所述内体具体是指处于粒子中心周围、含有粒子的钴、镍及锰原子总数的50%的区域。

2. 根据权利要求1的粉状过渡金属化合物，其平均过渡金属组成为 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y}Co_y$ ，其中 $0.4 < u < 0.65$ ， $0.2 < y < 0.9$ ，

其中外体中钴、锰及镍的平均过渡金属组成与内体中的平均过渡金属组成相差至少15%化学计量。

3. 根据权利要求1的粉状过渡金属化合物，其平均过渡金属组成为 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y}Co_y$ ，其中 $0.4 < u < 0.65$ ， $0.2 < y < 0.9$ ，

其中所述粉末由在粒子主体的任何地方具有相同晶体结构的粒子组成。

4. 一种粉状锂金属氧化物，其中在锂金属氧化物中的至少90%的金属是平均组成为 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y}Co_y$ 的过渡金属，其中 $0.4 < u < 0.65$ ， $0.2 < y < 0.9$ ，

粉末由具有如下特征的粒子组成：

在典型粒子主体中的任何地方具有空间群为 $r-3m$ 的相同层状晶体结构；和

具有过渡金属化学计量的空间变化，其中外体中钴、锰及镍的平均过渡金属组成与内体中的平均过渡金属组成相差至少10%化学计量，

内体具体是指处于粒子中心周围、含有粒子的钴、镍和锰原子总

数的50%的区域。

5. 根据权利要求4的粉状锂金属氧化物，其中在锂金属氧化物中的至少95%的金属是平均组成为 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y}Co_y$ 的过渡金属，其中 $0.4 < u < 0.65$ ， $0.25 < y < 0.45$ 或 $0.65 < y < 0.85$ ，

所述粉末由具有连续的过渡金属化学计量空间变化的粒子组成。

6. 根据权利要求5的粉状锂金属氧化物，其中过渡金属的平均组成为 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y}Co_y$ ，其中 $0.4 < u < 0.65$ ， $0.65 < y < 0.85$ ，和

其中内体的平均过渡金属组成为 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y}Co_y$ ，其中 $0 \leq u \leq 1$ ， $0.75 \leq y \leq 1$ 。

7. 一种制备根据权利要求1-3任一项的粉状过渡金属化合物的方法，其包括至少一个沉淀反应，

其中溶解的过渡金属盐的至少一种溶液和溶解的碳酸盐的氢氧化物的至少一种溶液被加入到晶种中；溶解的过渡金属阳离子和溶解的氢氧化物或碳酸盐阴离子形成固体沉淀物；并且沉淀物形成覆盖所述晶种的层，

沉淀物的过渡金属组成为 $M2$ ，其与晶种的组成 $M1$ 相差至少10%，

其中沉淀物的过渡金属组成为 $M2=Mn_{1-a-b}Ni_aCo_b$ ，其与晶种的组成 $M1=Mn_{1-a'-b'}Ni_{a'}Co_{b'}$ 有差异，该差异被定义为值 $N_i/A_i > 0.1$ ，其中 N_i 是内体和外体中各个组分 i 平均局部浓度的差异， A_i 是整个主体上求平均值得到的组分 i 的浓度，其中 i 选自Co、Mn和Ni。

8. 一种制备根据权利要求4-6任一项的粉状锂金属氧化物的方法，其包括至少一个沉淀反应，

其中溶解的过渡金属盐的至少一种溶液和溶解的碳酸盐的氢氧化物的至少一种溶液被加入到晶种中；溶解的过渡金属阳离子和溶解的氢氧化物或碳酸盐阴离子形成固体沉淀物；并且沉淀物形成覆盖所述晶种的层，

沉淀物的过渡金属组成为M2，其与晶种的组成M1相差至少10%，

其中沉淀物的过渡金属组成为 $M2=Mn_{1-a-b}Ni_aCo_b$ ，其与晶种的组成 $M1=Mn_{1-a'-b'}Ni_{a'}Co_{b'}$ 有差异，该差异被定义为值 $N_i/A_i > 0.1$ ，其中 N_i 是内体和外体中各个组分*i*平均局部浓度的差异， A_i 是整个主体上求平均值得到的组分*i*的浓度，其中*i*选自Co、Mn和Ni。

9. 根据权利要求7或8的方法，其中晶种是锂金属氧化物，其中在锂金属氧化物中的至少95%的金属是平均组成为 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y}Co_y$ 的过渡金属，其中 $0.4 < u < 0.65$ ， $0 \leq y \leq 1.0$ ，其具有空间群为r-3m的层状晶体结构。

10. 根据权利要求9的方法，其中晶种是锂金属氧化物，其中在锂金属氧化物中的至少95%的金属是平均组成为 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y}Co_y$ 的过渡金属，其中 $0.4 < u < 0.65$ ， $0.75 \leq y \leq 1.0$ ，其具有空间群为r-3m的层状晶体结构。

11. 根据权利要求7或8任一项的方法，其中沉淀物包含另外的选自 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 的阴离子和/或另外的选自 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 的阳离子，且对于沉淀物的每1摩尔过渡金属，这些阴离子和阳离子的总浓度超过0.01摩尔。

12. 根据权利要求11的方法，其中沉淀物中另外的阴离子和/或阳离子的含量通过在沉淀反应后进行的离子交换反应而得以改变。

13. 一种制备根据权利要求1-3任一项的粉状过渡金属化合物的方法，其包括如下步骤：

至少一个根据权利要求7-12任一项中所述的沉淀反应；

在110-350℃热处理以对沉淀物进行改性；和

改性的沉淀物与锂源的固态反应。

14. 一种制备根据权利要求4-6任一项的粉状锂金属氧化物的方法，其包括如下步骤：

至少一个根据权利要求7-12任一项中所述的沉淀反应；

在110-350℃热处理以对沉淀物进行改性；和

改性的沉淀物与锂源的固态反应。

15. 根据权利要求14用于制备权利要求4-6任一项中所述的粉状锂金属氧化物的方法，其中通过沉淀反应之后的离子交换反应，或者通过固态反应之后的洗涤而除去另外的阴离子和/或阳离子，包括 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和/或 K^+ ，从而使所述锂金属氧化物基本不含这些另外的阴离子和阳离子。

16. 一种可充电的锂电池，包含根据权利要求 4-6 任一项的粉状锂金属氧化物。

具有金属组成梯度的锂过渡金属氧化物

技术领域

本发明涉及非均匀的粉状材料，这种材料的制备方法，和包含这种材料的电化学电池。本发明的目的在于提供粉状材料，其包括至少85%w/w的过渡金属和氧化物，如过渡金属氧化物、锂过渡金属氧化物、过渡金属氢氧化物、氧代氢氧化物(oxohydroxides)、碳酸盐等，其特征在于外体(outer bulk)与内体(inner bulk)在过渡金属组成方面具有显著的差异。

非均匀的锂过渡金属氧化物的一种典型的运用是作为可充电锂电池的活性阴极材料。它使锂电池具有改进的电化学性能如高速率性能和高能量密度，以及在低成本下具有改进的安全特性。

非均匀的过渡金属氢氧化物、碳酸盐、氧代氢氧化物等典型地以原材料或前体材料的形式用于制备非均匀的锂过渡金属氧化物。

制备原材料的方法是一个共沉淀反应，其中沉淀物覆盖晶种(seed particle)的表面，且沉淀物的过渡金属组成与晶种的组成有显著差异。

本发明的材料是锂金属氧化物，金属氧化物，金属氧代氢氧化物，金属碳酸盐等，其中金属主要(至少90-95%)为诸如包含锰、镍和钴的过渡金属的固态混合溶液。过渡金属优选的平均组成是 $M=(Mn_uNi_{1-u})_{1-y}Co_y$ ，其中 $0.2 \leq u \leq 0.7$ ， $0.1 < y < 0.9$ 。典型的单个粒子的过渡金属组成是非均匀的。内体(靠近粒子的中心)和外体(靠近表面)在过渡金属化学计量上有显著的差异。锰和镍以及钴的化学计量有至少10%，优选15%的显著变化。

非均匀的粉状材料的一种方案是锂过渡金属氧化物，在优选的方案中，锂过渡金属氧化物具有分层有序的岩盐型晶体结构。它们被用作可充电锂电池的阴极。通过考虑内体、外体和表面的不同要求，可对非均匀的锂过渡金属氧化物进行较好的性能优化。优选地，过渡金属的空间化学计量在表面和内体之间平稳变化。

非均匀粉状材料的第二种方案是前体材料，如过渡金属碳酸盐、氧化物或氧代氢氧化物。所述非均匀的性能优化的锂过渡金属氧化物是由这种前体材料通过与锂源进行固态反应制备的。所述前体材料在外体和内体中具有显著不同的锰和镍以及钴化学计量。所述前体材料可以进一步包含离子如硫酸根、氯化物、萤石、钠或钾。在反应过程中，这些离子可以转化形成烧结助剂。

第三种方案是原材料，如过渡金属氢氧化物或碳酸盐。这种原材料又可以进一步包含另外的阴离子或阳离子。前体材料是由原材料通过干燥或加热，或者通过在适当的用于改性或脱除阴离子的离子交换过程之后进行干燥或加热而制备的。原材料具有与前体材料相同的非均匀的过渡金属组成。

所述原材料是通过沉淀反应制备的，在此过程中，含有过渡金属的沉淀物沉淀到用作晶种的粒子的表面上。晶种和沉淀物中，锰、镍和钴的过渡金属组成有至少10%，优选至少15%的显著差异。该方法提供含有粉状原材料的浆液。

背景技术

用于可充电锂电池的现有技术的阴极材料是具有层状晶体结构(r-3m)的过渡金属氧化物，如 LiCoO_2 ， LiNiO_2 ， $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ，掺杂的 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ (使用诸如以下所述的掺杂剂： Al 、 Mn 、 $\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}$ 、 Mg 、 $\text{Ti}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}$)， $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ， $\text{Li}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ， $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y$)， $\text{LiCo}_{1-x}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_x\text{O}_2$ 等。这些材料通常是粉

末状。这些材料具有不同的属性，但是在通常情况下，靠近粒子表面的外体中的组成与靠近粒子中心的内体中的组成相同。为了优化用于这种阴极材料的组成和形态，已经进行了很多的工作。这样的方式可以概括为"均匀方式"。"均匀的"阴极材料，其外体和内体具有相同的组成。均匀的组成可以是单一的(如 LiCoO_2 中的Co)或者是复合的。近来的公开事实表明，具有复合金属组成的锂过渡金属氧化物具有改进的性能。在许多专利中都描述了复合的锂过渡金属氧化物，在不要求完全列举的情况下，将提及以下几个。

PCT-WO 141238A1(Paul Scherrer Institute, Switzerland), 优先权日为1999年12月3日，描述了由沉淀的前体制备的、以掺杂的 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 为基础的复合材料。

USP 5626635(Matsushita)描述了被Mn或Co掺杂的 LiNiO_2 。

USP 6040090(Sanyo)描述了具有某种X射线衍射特征的材料。该专利覆盖了非常宽的对掺杂的 LiNiO_2 的选择，其中掺杂剂是Mn、Co、Al等。该专利还要求包括组成为 Li_xMO_2 的复合材料，其中M是 $(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}\text{Co}_x$ 。

EP 1189296A2(Ilion), 优先权日为2001年3月9日，要求保护的是富锂的材料 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ，其中 $\text{M}=(\text{Mn}_{1-u}\text{Ni}_u)_{1-y}\text{Co}_y$ ， $u \approx 0.5$ ， $x > 0$ ， $y < 1/3$ 。

具有更迟优先权(2001年8月7日，4月27日)的US 20030108793和US20030027048(3M) 要求保护的是在四元体系 LiCoO_2 - $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ - $\text{Li}[\text{Li}_{1/2}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ - $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 范围内的极其宽的固态溶液，但是最终集中在 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 与 $\text{Li}[\text{Li}_{1/2}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 固态溶液或 LiCoO_2 与 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 固态溶液的材料上。

有人报道了复合阴极材料的优良结果：实例有以下材料如

$\text{Li}[\text{Li}_x\text{M}_{1-x}]\text{O}_2$ ，其中 x 约 $=0.05$ ， $\text{M}=(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{5/6}\text{Co}_{1/6}$ (Paulsen & Ammundsen, 11th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 11), CathodesII, Ilion/Pacific Lithium), 如 Ohzuku 举例说明的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (Makimura & Ohzuku, Proceedings of the 41st battery symposium on 2D20 and 2D21, Nagoya, Japan 2000 或 N.Yabuuchi, T.Ohzuku, J. of Power sources 2003, (付印))或Dahn教授的团队例示的掺杂的 LiCoO_2 (S. Jouanneau等, J. Electrochem. Soc. 150, A1299, 2003)。

通常，所有均匀组成的最佳值都是许多不同要求的折衷，如成本、加工工艺和性能/性质。这些要求不能同时得到满足。这是因为对于粒子内体、外体和表面的要求是不同的。因此，常规的具有均匀化学计量的材料并不代表成本、工艺和性质方面的最佳值，所以通常的结论是，具有均匀组成的材料不能完全得到优化。

先前，已经进行了通常称为“表面涂层”的一些工作，来设计阴极材料。涂层方法例如参见如下文章，Y. J. Kim等, J. Electrochem. Soc. 149 A1337, J. Cho等, J. Electrochem. Soc. 149 A127, J. Cho等, J. Electrochem. Soc. 149 A288, Z. Chen等, J. Electrochem. Soc. 149 A1604, Z. Chen, J. Dahn, Electrochem. and solid-state letters, 5, A213(2002), Z. Chen, J. Dahn, Electrochem. and solid-state letters, 6, A221(2003), J. Cho等, Electrochem. and solid-state letters, 2, 607(1999), J. Cho和G. Kim, Electrochem. and solid-state letters, 2, 253(1999), J. Cho等, J. Electrochem. Soc. 148 A1110(2001), J. Cho等, Electrochem. and solid-state letters, 3, 362, (2000), J. Cho等, Electrochem. and solid-state letters, 4, A159, (2001), Z. Whang等, J. Electrochem. Soc. 149, A466(2002), J. Cho, Solid State Ionics, 160(2003), 241-245。

在表面涂层的文献中，少量化合物M2被涂到组成为M1的粒子表面上，通常随后进行热处理。

根据对M2和M1的选择, 以及根据制备条件, 存在两种极端的情况: 情况1: 在粒子周围有非常薄的一层, 与粒子主体相比具有显著不同的化学计量。情况2: 在粒子外部一个扩展的区域中, 化学计量有很小的变化。

但是, 为了获得性能优化的材料, 需要使化学计量显著变化, 以及同时使具有不同化学计量的区域得到扩展。

通常具有层状晶体结构的阴极材料(优选 LiCoO_2)是用含有另一种金属的凝胶进行涂层, 之后进行温和的热处理。选择的金属是Al, Sn, Zr, Mg, Mn, Co。在大多数情况下, 在 LiCoO_2 和金属之间不存在固态溶液, 这样表面就被定域的次生相部分或完全涂覆, 显示出相边界和边界两侧化学计量的急剧变化。内体和外体的组成相同。有些情况下, 在 Li_xMO_2 阴极和涂层金属之间存在固态溶液。在这种情况下, 产生涂层金属的组成梯度。但是, 通常, 只有很少或非常少量的金属被涂覆, 每1摩尔 Li_xMO_2 阴极不超过约0.03摩尔或更少的涂层金属。因此, 内体和外体中组成M1、M2差别明显只是就涂层金属组成而言, 对于主体过渡金属来说并不明显(<10%)。

典型的阴极涂层粒子上覆盖有一个非常薄的、往往是很不完全的具有明确相边界的金属氧化物相表面。在文献中讨论说, 涂层防止电解质与阴极接触, 从而阻止了不希望有的副反应。在充电-放电过程中, 诸如 LiCoO_2 的阴极发生膨胀和收缩。有人推测, "硬"表面可以从机械上防止膨胀-收缩, 这样的话, 就将应变限定在主体内, 从而得到较好的循环稳定性。在这种情况下, 在主体和涂层之间具有相对明显界面的薄涂层将经受明显的局部应变。薄表面不能与这一应变同时存在, 因此导致产生裂缝, 或发生机械接触损耗, 从而使涂层效率减少。另外, 涂层材料在电化学方面可能是惰性的, 不会有助于阴极材料的充电容量。涂覆的阴极粉末表层通常是通过单独的"湿"溶胶-凝胶步骤, 随后进行温和加热而形成的。溶胶凝胶技术是昂贵的, 这样会使成本增加。

还需要提到,涂层的效果也受到强烈质疑。J. Dahns小组的最新出版物(Z. Chen, J. Dahn, *Electrochem. and solid-state letters*, 6, A221 (2003)和Z. Chen, J. Dahn, Abs 329, 204th ECS Meeting, Orlando)表明,并不是涂覆而是对LiCoO₂的热处理导致观察到的性能有了改善。

从一般性的观点而言,涂覆的阴极材料并非充分优化。对于完全的优化来说,并不是只区分出主体和表面性质之间的不同要求就足够了,还需要优化阴极以适应对内体、外体和表面性质的不同要求。

与此不同,本发明集中在那些内体、外体和表面具有显著不同过渡金属化学计量的材料上。本发明的阴极材料,其过渡金属化学计量在粒子的扩展区域平稳变化。在本发明的阴极材料中,外体以与内体类似的方式膨胀或收缩,因此保证了机械完整性。此外,改性层具有电化学活性,因此没有损失阴极的电容量。

USP 6,555,269(J. Cho等,由Samsung提交)描述了用选自Al、Mg、Sn、Ca、Ti、Mn的金属涂覆LiCoO₂。该涂层是通过溶胶-凝胶法制备的,随后在150-500°C进行温和的热处理。每一单位Co的最大金属量是6%。最终的阴极不含镍。此外,Ca和Sn(可能还有Mg)不与LiCoO₂形成固态溶液。如果充分锂化为Li₂TiO₃和Li₂MnO₃的话,则只有锰和钛形成固态溶液。这一方法不会获得如本发明所述的其中内体和外体中锰的组成、以及钴和镍的组成有显著变化的Mn-Ni-Co基材料。特别是,不能获得具有层状晶体结构且化学计量的空间变化平滑而明显的粒子。

USP 6,274,273(J. Cho等,由Samsung提交)描述了一种活性材料,是由钴涂覆的锂锰尖晶石,这样就形成了钴的浓度梯度。该阴极材料是通过用溶胶-凝胶法涂覆尖晶石,随后在850°C以下热处理制得的。(每单位Mn)的Co量被限制在低于5%。只能获得非常小的碱性锰的化学计量变化。例如,图5a将得出结论,即,锰的化学计量只变化约1%,从

粒子表面上的0.963到粒子中心的0.973。起始的氧化锂锰和涂覆的金属两者都不包含镍。该方法不能提供本发明的且锰、镍和钴的化学计量有显著变化的Mn-Co-Ni材料。

J. Cho, Solid State Ionics, 160(2003), 241-245描述了用锂-锰尖晶石粒子对 LiCoO_2 进行涂覆。主要将含有球磨的、微小尺寸的尖晶石的浆液加入到含 LiCoO_2 的浆液中。最终的材料不含有镍。值得疑问的是,是否可以完全由所述的方法得到厚涂层。起初,尖晶石可能会涂覆到 LiCoO_2 的表面上。但是,一旦表面被尖晶石覆盖,另外的尖晶石涂层则需使尖晶石粒子附着至尖晶石覆盖的 LiCoO_2 表面上。但是,这种附着并不局限于 LiCoO_2 粒子的表面,它还将导致尖晶石粒子发生不可控的聚结。其结果,或者表面很薄,或只能有部分涂覆,或者是将存在没有 LiCoO_2 核的显著的尖晶石聚结物。事实上,图1示出了不同类型的粒子,并表明,粒子中有很明显的一部分是没有 LiCoO_2 核的尖晶石聚结物。

有一些专利描述了具有非均匀组成的阴极材料。例如,有报道了 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 和锂锰尖晶石混合物具有改进的电化学性质。但是,这些阴极在本发明的意义上是均匀的(即不是非均匀的),因为粒子在外体和内体中具有相同的组成。

发明内容

本发明涉及一种具有金属组成梯度的锂过渡金属氧化物,这种氧化物基本上避免了由于现有技术的局限性和缺点而产生的一个或多个问题。

本发明的一个目的在于,提供非均匀的粉状材料,制备这种方法,和含有这种材料的电化学电池。

本发明的另一个目的是,提供在外体和内体具有显著不同过渡金

属组成的粉状材料。

为了实现这些目的及其他优点，以及根据如此处体现和大致描述的本发明目的，提供有一种粉状过渡金属化合物，其包括至少85%w/w的过渡金属和氧，其中该粉末由具有明显的过渡金属化学计量空间变化的粒子组成，其中外体中的过渡金属平均组成与内体中的过渡金属平均组成相差至少10%，所述内体具体是指粒子中心周围含有粒子的过渡金属原子总数的约50%的区域。

本发明的另一方面，提供一种粉状金属锂氧化物，其中至少90%的金属是具有平均组成 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y-z}Co_y$ 的过渡金属，其中 $0.4 < u < 0.65$, $0.2 < y < 0.9$ ，所述粉末由具有相同层状晶体结构的粒子组成，在典型的粒子主体中，该层状晶体结构随处的空间群均为 $r-3m$ ，过渡金属的化学计量有明显的空间变化，其中外体中钴以及锰以及镍的平均过渡金属组成与内体的平均过渡金属组成相差至少10%，所述内体具体是指粒子中心周围含有粒子的钴、镍和锰原子总数的约50%的区域。

在本发明的另一方面，提供一种用于制备粉状过渡金属化合物的方法，其包括至少一个沉淀反应，其中至少一种溶解的过渡金属盐溶液和至少一种溶解的碳酸盐的氢氧化物溶液被加入到起晶种作用的粒子中；溶解的过渡金属阳离子和溶解的氢氧化物或碳酸盐阴离子形成固体沉淀物；且该沉淀物形成一个覆盖所述晶种的层，该沉淀物的过渡金属组成为M2，其与晶种的组成M1相差至少10%。

本发明的再一方面，提供一种制备粉状锂过渡金属化合物的方法，其包括如下步骤：至少一个根据权利要求9-14任一项的沉淀反应，在110-350℃之间进行热处理以改性沉淀物，和改性的沉淀物与锂源的固态反应。

更具体地，本发明涉及如下各项。

1. 一种粉状过渡金属化合物，其包括至少85重量%的过渡金属和氧，

其中该粉末由具有过渡金属化学计量空间变化的粒子组成，其平均过渡金属组成为 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y}Co_y$ ，其中 $0.2 < u < 0.7$ ， $0.1 < y < 0.9$ ，

其中外体中钴、锰及镍的平均过渡金属组成与内体中的平均过渡金属组成相差至少10%化学计量，，

所述内体具体是指处于粒子中心周围、含有粒子的钴、镍及锰原子总数的50%的区域。

2. 根据上述第1项的粉状过渡金属化合物，其平均过渡金属组成为 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y}Co_y$ ，其中 $0.4 < u < 0.65$ ， $0.2 < y < 0.9$ ，

其中外体中钴、锰及镍的平均过渡金属组成与内体中的平均过渡金属组成相差至少15%化学计量。

3. 根据上述第1项的粉状过渡金属化合物，其平均过渡金属组成为 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y}Co_y$ ，其中 $0.4 < u < 0.65$ ， $0.2 < y < 0.9$ ，

其中所述粉末由在粒子主体的任何地方具有相同晶体结构的粒子组成。

4. 一种粉状锂金属氧化物，其中在锂金属氧化物中的至少90%的金属是平均组成为 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y}Co_y$ 的过渡金属，其中 $0.4 < u < 0.65$ ， $0.2 < y < 0.9$ ，

粉末由具有如下特征的粒子组成：

在典型粒子主体中的任何地方具有空间群为 $r-3m$ 的相同层状晶体结构；和

具有过渡金属化学计量的空间变化，其中外体中钴、锰及镍的平均过渡金属组成与内体中的平均过渡金属组成相差至少10%化学计量，

内体具体是指处于粒子中心周围、含有粒子的钴、镍和锰原子总数的50%的区域。

5. 根据上述第4项的粉状锂金属氧化物，其中在锂金属氧化物中的至少95%的金属是平均组成为 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y}Co_y$ 的过渡金属，其中 $0.4 < u < 0.65$ ， $0.25 < y < 0.45$ 或 $0.65 < y < 0.85$ ，

所述粉末由具有连续的过渡金属化学计量空间变化的粒子组成。

6. 根据上述第5项的粉状锂金属氧化物, 其中过渡金属的平均组成为 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y}Co_y$, 其中 $0.4 < u < 0.65$, $0.65 < y < 0.85$, 和

其中内体的平均过渡金属组成为 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y}Co_y$, 其中 $0 \leq u \leq 1$, $0.75 \leq y \leq 1$ 。

7. 一种制备根据上述1-6中任一项的粉状过渡金属化合物的方法, 其包括至少一个沉淀反应,

其中溶解的过渡金属盐的至少一种溶液和溶解的碳酸盐的氢氧化物的至少一种溶液被加入到晶种中; 溶解的过渡金属阳离子和溶解的氢氧化物或碳酸盐阴离子形成固体沉淀物; 并且沉淀物形成覆盖所述晶种的层,

沉淀物的过渡金属组成为M2, 其与晶种的组成M1相差至少10%,

其中沉淀物的过渡金属组成为 $M2=Mn_{1-a-b}Ni_aCo_b$, 其与晶种的组成 $M1=Mn_{1-a'-b'}Ni_{a'}Co_{b'}$ 有差异, 该差异被定义为值 $N_i/A_i > 0.1$, 其中 N_i 是内体和外体中各个组分*i*平均局部浓度的差异, A_i 是整个主体上求平均值得到的组分*i*的浓度, 其中*i*选自Co、Mn和Ni。

8. 根据上述第7项的方法, 其中晶种是锂金属氧化物, 其中在锂金属氧化物中的至少95%的金属是平均组成为 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y}Co_y$ 的过渡金属, 其中 $0.4 < u < 0.65$, $0 \leq y \leq 1.0$, 其具有空间群为r-3m的层状晶体结构。

9. 根据上述第8项的方法, 其中晶种是锂金属氧化物, 其中在锂金属氧化物中的至少95%的金属是平均组成为 $M=(Mn_{1-u}Ni_u)_{1-y}Co_y$ 的过渡金属, 其中 $0.4 < u < 0.65$, $0.75 \leq y \leq 1.0$, 其具有空间群为r-3m的层状晶体结构。

10. 根据上述7-9中任一项的方法, 其中沉淀物包含另外的选自 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 的阴离子和/或另外的选自 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 的阳离子, 且对于沉淀物的每1摩尔过渡金属, 这些阴离子和阳离子的总浓度超过0.01摩尔。

11. 根据上述第10项的方法, 其中沉淀物中另外的阴离子和/或阳离子的含量通过在沉淀反应后进行的离子交换反应而得以改变。

12. 一种制备根据上述1-6中任一项的粉状锂过渡金属化合物的方

法，其包括如下步骤：

至少一个根据上述7-11中任一项的沉淀反应；
在110-350℃热处理以对沉淀物进行改性；和
改性的沉淀物与锂源的固态反应。

13. 根据上述第12项用于制备上述4-6中任一项中所述的粉状锂过渡金属化合物的方法，其中通过沉淀反应之后的离子交换反应，或者通过固态反应之后的洗涤而除去另外的阴离子和/或阳离子，包括 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 和/或 K^+ ，从而使所述锂过渡金属化合物基本不含这些另外的阴离子和阳离子。

14. 一种可充电的锂电池，包含根据上述4-6中任一项的粉状锂过渡金属氧化物。

附图简述

图1示出根据实例0.1，通过 MSO_4 与 NaOH 共沉淀制备的 MOOH ($\text{M}=\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}$)晶种的FESEM显微照片；

图2示出根据实例0.2，通过 MSO_4 与 Na_2CO_3 共沉淀制备的 MCO_3 ($\text{M}=(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{5/6}\text{Co}_{1/6}$)晶种的SEM显微照片；

图3示出 LiCoO_2 晶种的FESEM显微照片，这种 LiCoO_2 晶种是商品粉末；

图4示出实例2.3.1样品的FESEM，其中粒子是被多孔 MOOH 的厚层覆盖的 LiCoO_2 ， $\text{M}=(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{5/6}\text{Co}_{1/6}$ ；每一摩尔 LiCoO_2 上总共涂覆0.2摩尔 MOOH ；

图5示出实例2.3.2样品的FESEM，其中粒子是被 MOOH 薄层覆盖的 LiCoO_2 ， $\text{M}=\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}$ ；总共有25%的 MOOH 涂覆到 LiCoO_2 上；

图6示出根据实例2.3.3制备以 MCO_3 涂覆的 LiCoO_2 的FESEM；

图7示出根据实例2.3.4制备的以 MOOH 涂覆 ($\text{M}=\text{Mn}_{5/8}\text{Ni}_{3/8}$) 的 LiCoO_2 的FESEM；

图8A示出实例3.3.1的典型粒子(样品3.3.1A，在850℃下烧结)的FESEM显微照片，图8B示出实例3.3.1的典型粒子(样品3.3.1B，在900℃下烧结)的FESEM显微照片；

图9示出阴极材料3.3.1B电化学循环(4.4-3V)的图解分析;

图10A示出在950℃下烧结的实例3.3.2的典型粒子的FESEM显微照片, 图10B示出在850℃下烧结的实例3.3.2的典型粒子的FESEM显微照片;

图11示出在850℃下烧结的实例3.3.3的阴极典型粒子的FESEM;

图12示出实例3.3.3的阴极材料的电化学循环(4.4-3V)图解分析。

本发明的最佳实施方式

本发明提供一种阴极材料, 它克服了之前所提及的局限性。所述阴极材料因为顾及到了表面、外体(靠近表面)和内体(粒子内部)的不同要求而被较好优化。特别是, 可以获得在成本、功率密度、能量密度、循环稳定性和安全性方面被更好优化的阴极。

LiCoO_2 是一种在速率性能和粉末密度方面优良的阴极材料。它具有高的固态锂-离子扩散常数。锂-离子扩散常数决定致密初级粒子的最大尺寸。如果这些致密初级粒子太大, 则扩散程增加, 正如典型的扩散时间那样。 LiCoO_2 具有大的扩散常数和充分的电子电导率。因此, 就可能存在更大的致密初级粒子, 同时仍然允许有充分的速率性能。更大的致密初级粒子使得可以获得具有高堆积密度的粉末, 使得获得高能量密度所需的高电极密度。但是, 如果充到高电压, 则 LiCoO_2 会表现出差的循环稳定性。

与 LiCoO_2 相比, 阴极材料如 $\text{Li}[(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$, 特别是如果Co量低的话, 往往具有较低的通过在固相中扩散而进行的锂输送动力学和较低的电导率。具有低BET表面积($<0.2\text{m}^2/\text{g}$)的 LiCoO_2 仍然支持高速率, 而具有低表面积的 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 基材料则不支持, 显然, 这一现象与较低的锂-扩散动力学有关。优化 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 基材料的常规方法是使其具有更大的BET表面积, 从而导致扩散距离较短和具有较好的速率性能。但是, 通过这一方法难于获得具有足够高的压密度的材料, 因此电极密度不足。另一个方法将是增加钴的化学计量以改善

锂的扩散动力学。但是可能希望，例如通过降低钴的化学计量而保持材料成本较低。一种优化的具有低Co含量的阴极材料具有过渡金属梯度，钴的组成如下文中将讨论的，向着粒子外部的方向增加。这种材料在表面上、外体和内体中分别具有不同的过渡金属组成M1、M2和M3。外体和内体中钴、锰及镍的化学计量变化至少有10%，优选15%。

理想的是，在粒子的外部具有良好的锂输送动力学。在粒子的内部，可以容忍有较低的输送动力学，因为在内部，锂离子电流密度较低(在循环过程中锂的输送速率从粒子的外部向着内部降低，最后在中心点达到零)。如果希望保持钴含量较低，那么理想的是形成钴的组成梯度，在外体中富含钴，使得在那里有高的锂流动性，而在内体中钴含量较少。这晶种子是在低的平均钴化学计量和对于高效锂输送动力学的要求之间的优化折衷。这种材料，其粒子的有效扩散常数比起具有相同平均组成的均匀粒子来更大。

$\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 基材料具有比 LiCoO_2 低的电子电导率。为了支持高速率和保持低极化，需要有通过电池电极的优良电子电导率。电极导电性通过在电极中加入导电添加剂如碳黑得到改善。为了保持低的加工成本，为了能够具有高的体密度，以及为了使其具有足够的电解质装填孔隙度(以使能够在液相中通过电极迅速输送锂)，碳添加剂的量的选择要尽可能低。由于导电性较低的 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 基材料通常往往需要装填更多的导电添加剂，它们对于未优化的电极处理将更敏感。电子电导率可以通过增加钴的化学计量而得到改善。

优选地，粒子的外体中具有优良电子电导率，而可以容忍内体具有较低电子电导率。如果希望保持较低的钴含量，优选形成钴含量梯度，在外体中富含钴，而在内体中钴含量较少。这晶种子是在低的平均钴化学计量和对于高效电子电导率的要求之间的优化折衷。

最佳的阴极粉末由各向同性的次级粒子组成。这简化了涂覆步骤

中粉末的加工，且各向同性的粒子会提供具有高密度和光滑孔隙度、且tortuosity低的电极，这有望能够在液相中使锂迅速传输通过笔直孔隙率(straight porosity)电极(锂在电解质中的传输动力学比在固体中更快)。低钴阴极材料优选带有具有某一开口孔隙率的粒子，这样就使得锂迅速传输到粒子的内部。另外，不希望具有大的孔隙度，因为它会降低体积能量密度。

在由较小致密初级粒子的烧结聚结物组成的多孔次级粒子的情况下，如果孔隙度具有梯度，则理想地是外体中的较大而内体中的较小。开口孔隙率使得处于液体填充的孔内的锂迅速扩散到粒子中。因为锂的传输速率从外部向内部降低，因此，希望外部孔隙率最高而内部孔隙率最低。令人惊奇的是，可以看出，混合的 $\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}$ 氢氧化物的共沉淀使得形成具有低孔隙率的氢氧化物粒子，而含有钴的混合 $(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}\text{Co}_x$ 氢氧化物，则提供具有较高孔隙率的粒子。因此，其中具有低钴化学计量的致密粒子作为将被更多具有较高钴化学计量的多孔层覆盖的晶种的沉淀反应，将提供希望的孔隙率梯度。在适中的烧结过程中，这一梯度会缩小但是仍基本上保持。

锂的迁移率、电子电导率和孔隙率并不显著依赖于过渡金属组成。因此，只有在内体和外体之间锰和镍以及钴的化学计量显著变化至少10%，优选至少15%时，才获得充分优化的阴极。

LiCoO_2 的优点是，它具有大的锂离子迁移率。由较大且致密的粒子组成的粉末仍提供充分的速率性能，但是却具有高粉末密度。然而， LiCoO_2 会显示出差的安全性、在较高电压下对 Li/Li^+ 显示出差的循环稳定性，而 $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ 材料则更安全。安全性是一个复杂的问题，涉及到不同的放热反应。在严重的情况下，一连串的放热反应导致热逸溃，电池可能会发生爆炸。一个重要的放热反应是电解质氧化。它在稍高温下发生在阴极粒子的表面上。另一个重要的放热反应是在较高温度下发生的脱锂阴极的坍塌(collapse)。

性能优化的富钴阴极材料具有钴的化学计量梯度。在内体中，希望有高的Co化学计量，以便具有较快的速率性能。主体中的组成可以是100%的 LiCoO_2 ，或掺杂的 LiCoO_2 (如 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}$)，如果希望对于坍塌反应有较好的稳定性的话，优选掺杂的 LiCoO_2 。在外体中，钴的组成较低，这就确保对电解质氧化有较好的稳定性，和改善的安全性。在电解质氧化引发之后，由于外体相对于坍塌有较好的稳定性，因此，放热反应向粒子主体中的传播减慢。

合理的是，通过降低钴的化学计量而逐步提高安全特性。因此，为了获得充分优化的阴极，需要在内体和外体之间锰和镍以及钴的化学计量有至少10%，优选至少15%的显著变化。

除了外体和内体中不同的化学计量之外，可以如涂层文献中所述，通过把另外的掺杂剂如Al, Cr^{3+} , MgTi, Mn等引入到表面近区附近区域而对粒子表面进行改性。通过这种方式，可以获得对于电解质氧化较低的催化活性，从而进一步提高了安全性和循环稳定性。

本发明还允许有进一步的优化。在循环过程中，可以由电解质分解产物形成阻抗层。如果表面积低的话，这些阻抗层更严重。因此，可优选地对表面附近的形态进行改性以便获得较大的表面，而不在内体中引入孔隙率。优选的典型粒子可以具有组成接近于 LiCoO_2 的致密内体。外体具有钴梯度，外体的外部区域具有低的钴化学计量，另外，它具有明显的表面糙度。

在某些情况下，获得在内体和外体具有显著不同过渡金属组成的材料可以产生进一步的有益效果，这些有益效果是不可能由均匀的材料获得的。如果主体的组成对应于一组结晶的晶格常数 a_{hex} 和 c_{hex} ，外体的组成对应于不同的常数 a_{hex} 和 c_{hex} ，那么就会产生出径向场的结晶应变。在烧结过程中，这种应变可能导致在外体中产生优选的朝向。如

果晶体结构是层状的，那么，层本身可能垂直于表面排列，使得具有优良的速率性能并耐粒子破碎。即使层的排列仍然是各向同性的，该应变也可能使层间距有轻微的加宽，支持锂的迅速扩散，并且还导致速率性能提高。

在下文中，将定义在内体和外体之间钴和镍以及锰的化学计量的"显著变化"。粒子由主体和表面组成。表面是紧密粒子的最外面区域，最大厚度为10-20纳米。在本发明中，主体被分成内体和外体。内体是典型的粒子的内区，外体是向外延伸朝向表面、围绕该内体的层。有用的是，把内体定义为包含主体中钴、锰和镍阳离子总量的50%，而外体则包含其余50%的锰、钴和镍阳离子。

在本发明中，化学计量的变化具体指，在外体和内体中锰和镍以及钴的平均化学计量不同。更确切地说，如果外体和内体中对于钴、锰和镍中任一种的平均化学计量差异除以整个主体中的平均化学计量超过10%，优选超过15%，则存在明显的空间变化。

如果外体中平均过渡金属组成是，例如 $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ ，内体中平均组成是 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}$ ，则化学计量变化显著。钴的化学计量变化50%， $(1/3-0.2)/(0.5(1/3+0.2))=0.5$ 。钴的化学计量变化18.1%， $(0.4-1/3)/(0.5(0.4+1/3))=2/11=0.181$ 。

如果，例如包含有 $\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}$ 的沉淀物被沉淀到 LiCoO_2 粒子的表面上，且所有的沉淀物在外体范围之内，那么，为了获得对于钴的显著的化学计量变化，对于1摩尔Co来说，需要沉淀至少1/9摩尔的 $\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}$ ：(内体积包含 $\geq 5/9$ 摩尔的钴，外体积包含 $\geq 1/18$ 摩尔的Mn、 $\geq 1/18$ 摩尔的Ni和 $\leq 4/9$ 摩尔的Co。平均钴浓度(化学计量)是 ≤ 0.9 。这样， $N_i \geq 1/9$ ， $A_i \leq 0.9$ 。在这种情况下，对于钴来说， N_i/A_i 的值是 $1/9/0.9 \geq 0.1$ 。对于锰和镍的值要远远大于0.1)。

将主体分成内体和外体可以类似地定义，但是在严格意义上讲，要如下定义：内体以及外体各包含过渡金属阳离子(锰、镍和钴)总数的1/2。内体具有与粒子相同的形状。在多孔粒子的情况下，粒子的形状是通过适当地表面平均得到的。另外，内体的质心与粒子的质心重合。

所有化学计量的变化都超过10%，优选15%的要求可以严格地按如下公式表示：正数 N_i 是内体和外体中各个组分 i 平均局部浓度 C_i 的差异。 A_i 是在整个主体上求平均值得到的组分 i 的浓度。如果对于所有选自{Co、Mn、Ni}的 i ， N_i/A_i 值都超过0.1，则我们就说化学计量变化显著。

$$\frac{N_i}{A_i} = \frac{\left| \frac{1}{vol_{\text{内体}}} \int_{\text{内体}} d\bar{x}^3 C_i(\bar{x}) - \frac{1}{vol_{\text{外体}}} \int_{\text{外体}} d\bar{x}^3 C_i(\bar{x}) \right|}{\frac{1}{vol_{\text{全部主体}}} \int_{\text{全部主体}} d\bar{x}^3 C_i(\bar{x})} > 0.1, \text{ 所有的 } i = \{Co, Mn, Ni\}$$

不推荐通过简单的固态反应从不同的含单一阳离子的前体制备本发明具有过渡金属化学计量空间变化的性能优化的阴极材料，因为它通常将不会获得希望的过渡金属化学计量的空间变化。

与此不同，它们是通过3个反应制备的。沉淀反应得到包含具有明显过渡金属化学计量空间变化的原材料的浆液。这些材料用作第二反应的前体，该第二反应包括在最后的离子交换反应后进行干燥以提供具有类似的化学计量空间变化的前体材料。第三反应是前体材料与锂源的固态反应，随后烧结。

最终的锂过渡金属氧化物优选具有平稳的过渡金属化学计量变化。前体材料不需要具有平稳的过渡金属化学计量的径向变化，在外体和内体的过渡金属组成之间存在固态溶液就足够了。通过适当地选择烧结温度，将缓和过渡金属化学计量，以便得到希望的明显而平稳的变化。

合适的前体是混合氢氧化物，混合氧代氢氧化物，混合碳酸盐，混合碳酸盐-氢氧化物，或混合过渡金属氧化物。它们的特征是内体中锰和镍以及钴的过渡金属组成与外体中的过渡金属组成有显著差异。

用来制备前体材料的原材料的粒子具有与前体材料相同或几乎相同的过渡金属化学计量空间变化。原材料是混合氢氧化物，氧代氢氧化物，碳酸盐，或碳酸盐氢氧化物。它们还可以是复合材料，例如在粒子的中心是混合氧化物，在粒子中心的周围围绕一厚层混合氢氧化物或混合碳酸盐。它们的特征是内体中镍和锰以及钴的过渡金属组成与外体中的过渡金属组成有显著差异。所述原材料可以包含其他离子如硫酸根、氯化物、萤石、钠或钾。

原材料是通过沉淀反应制备的。不推荐如涂层文献中所述应用溶胶-凝胶途径。其成本较高。凝胶中过渡金属的浓度比沉淀的氢氧化物或碳酸盐中的浓度要低。厚的紧密氢氧化物或碳酸盐层可使获得明显的过渡金属化学计量的空间变化。以相同厚度的凝胶层涂覆较少的过渡金属时，初级粒子的过渡金属内体和外体平均化学计量的变化低于10-15%。另外，难以得到具有足够厚度的机械稳定的凝胶层。

共沉淀反应得到空间过渡金属化学计量明显不同的原材料。典型的原材料由具有窄或宽分布的尺寸在3-30微米范围内的粒子组成。该组成和形态可以通过精确控制沉淀条件，如pH值、温度、流速、浓度、组成、复合物形成添加剂、离子添加剂、还原添加剂、增稠剂、反应器体积、反应器设计等来改变。

在沉淀反应中，至少一个包含具有过渡金属组成M2的溶解过渡金属盐(如金属硫酸盐)的物流和包含有溶解的阴离子(如 OH^- 或 CO_3^{2-})的物流进料至反应器中。反应器包含具有平均过渡金属组成M1的粒子的浆液。在合理设计的沉淀反应中，过饱和度不允许高。存在的具有组成M1的粒子起到晶种的作用，它连续不断地生长。事实上并没有新的粒子形成。所述粒子是被过渡金属组成为M2的沉淀物层所覆盖。如果沉淀反应缓慢，典型的时间是至少约10分钟，则只能获得厚涂层，且避免了形成不希望的新晶种。在少于/约1分钟内完成的反应不能得到沉淀

物厚层仅在晶种表面上的受控生长。当进料至反应器中的过渡金属的组成M2与已有晶种的平均过渡金属组成M1有显著差异时,获得具有化学计量空间变化的原材料。

反应器可以是一个反应容器,或适当地彼此相联的一个以上的反应容器。沉淀反应可以在环境温度($<30^{\circ}\text{C}$)、在稍高温($30-60^{\circ}\text{C}$)或在高温下($>60^{\circ}\text{C}$)下进行。在较低温度下,典型地获得具有较高离子含量,如 SO_4 、 Cl 、 F 、 Na 或 K 的原材料。沉淀反应可以一步进行或分几个步骤进行。可能优选进行若干沉淀步骤,中途被"增稠"中断(例如通过过滤脱除"清洁的"碱金属盐溶液)。做为选择,可以在同时进行溶液增稠的过程中半连续、或者连续不断地进行沉淀。

沉淀反应之后,理想地通常需改变最终存在于原材料中的另外的阴离子的含量或组成。这优选通过离子交换反应实现。在混合氢氧化物中,例如某些或所有的 SO_4^{2-} 阴离子可以被 Cl^- 或 F^- 阴离子、或 CO_3^{2-} 离子、或 OH^- 阴离子替代。原材料从溶液中分离之后,优选将其洗涤和干燥。干燥可以与热处理相结合。结果是,原材料转变成前体材料。典型的前体材料是如过渡金属氧代氢氧化物,碳酸盐,氧代碳酸盐或氧化物。它们可以包含另外的离子如硫酸根、氯化物、萤石、钠或钾。所述前体材料具有基本上与原材料相同的形态和相同的过渡金属组成梯度。

最后,通过使锂源与前体材料反应制备锂过渡金属氧化物,随后烧结使阴极密实化。在烧结过程中,前体材料的形态或多或少会发生变化。烧结温度须足够低以保持过渡金属化学计量的空间变化。如果温度太高,烧结时间太长,那么过渡金属化学计量的梯度会消失。

通过烧结密实化对得到具有高挤压密度的阴极粉末是很必要的。如果密度不够,那么电池将具有较小的体积能量密度。密实化通过由表面张力差异驱动的阳离子和阴离子的扩散传输进行。锂(以及可能还

有氧)扩散迅速, 阳离子如过渡金属和其他掺杂剂如铝或镁扩散缓慢。同样, 使金属化学计量梯度弛豫的扩散也缓慢。后者扩散时需要具有典型的扩散距离, 约为次级粒子的半径那么大。相反, 导致粒子密实化的方法具有典型的约为孔距那么长的扩散长度。因为第一扩散距离至少是第二扩散距离的10倍长, 因此, 第一方法典型的弛豫时间(假定驱动力相同)要慢100倍。这使得可以实现金属化学计量梯度只有部分降低的粒子密实化。

使用熔融盐类作为烧结剂(优选原位形成)可以进一步降低烧结过程中的梯度弛豫。烧结助剂(优选可溶盐)可有效地使平行及接近熔盐和固体界面的扩散更快, 这导致产生密实化, 但是它不增加主体扩散的动力学, 从而保持化学计量梯度。它们使得烧结温度降低, 因此会降低成本。

起烧结剂作用的可溶盐可以通过在反应步骤之前加入另外的盐得到。该盐应该具有高的热力学稳定性以便与最终的锂过渡金属氧化物接触共存。做为选择, 可溶盐的组成和浓度可以通过前体材料中存在的离子得到改变。阴离子或阳离子杂质(如硫酸根或钠)可以通过化学反应转变成起烧结助剂作用的热力学稳定的盐。通过这种方式, 另外的阴离子或阳离子被转变成可溶形式, 并且可以在烧结之后洗去。烧结在该盐的熔点以上或约为其熔点的温度下进行。

所述最终材料的优选应用场合是性能优化的锂过渡金属氧化物, 用作可充电锂电池的阴极材料。但是, 可能的运用并不局限于此。可能的另外的运用包括, 混合氢氧化物用作可充电碱性电池的阴极, 混合氧化物或碳酸盐用作超级电容器、催化剂中的电极等。可能的运用场合有: 可充电的碱性电池利用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基阴极。锰很便宜, 并且原则上, Mn-Ni 基氢氧化物可以正常工作, 但是, 锰在高pH值下有溶解至电解质中的倾向。优化的阴极可以, 例如具有内体组成 $\text{M}(\text{OH})_2$ ($\text{M}=\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}$), 通过 $\text{M}(\text{OH})_2$ 表面(其中M是Co)可使Mn免于溶

解。

超级电容器和催化剂需要具有较大表面积的电极为。具有非常大表面积的多孔过渡金属氧化物可以由混合氢氧化物或碳酸盐通过温和加热制备。与在锂电池的阴极中类似，对于超级电容器电极材料粒子来说，对其在内体、外体和表面的孔隙率和电子电导率的要求是不同的。性能优化的阴极材料可以是具有非常细的开口孔隙率的混合氧化物或金属锂氧化物，其表面积在 $50-100\text{m}^2/\text{g}$ 范围内，并且内体和外体中的过渡金属组成显著不同。

在下文中，更详细地通过实施例来描述本发明。

0.晶种的制备

实例0.1:

进行沉淀反应。

将NaOH和 MSO_4 ($\text{M}=\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}$) 的物流在剧烈搅拌过程中加入到沉淀槽中。温度为 90°C 。pH值(在 50°C 下测定)保持在大约9.2-9.4。50分钟之后，填充反应器。

15分钟后，固体粒子和澄清液已经分离开来。脱除约60%的 Na_2SO_4 溶液并进行第二沉淀反应。

得到的浆液可以用作进一步沉淀反应的晶种。或者，它可以被过滤，干燥，并改性，从而产生可以在进一步的沉淀反应中用作晶种的 MOOH 、 MO_x 或 LiMO_2 。

为了研究沉淀的混合氢氧化物，将一部分浆液过滤，在水中洗涤，然后在 LiOH 溶液中平衡(以脱除约1%的 SO_4)，随后过滤、洗涤并在 180°C 下干燥。

图1示出所得晶种的FESEM显微照片。粒子是紧密的，并且具有一定的孔隙度。

实例0.2:

进行沉淀反应。

将2摩尔 Na_2CO_3 和2摩尔 MSO_4 ， $\text{M}=(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{5/6}\text{Co}_{1/6}$ 的物流在剧烈搅拌过程中加入到沉淀槽中。 Na_2CO_3 的流速比 MSO_4 的流速高10%。温度是 80°C 。30分钟之后，填充反应器。

15分钟后，固体粒子和澄清液已经分离开来。脱除约70%的 Na_2SO_4 溶液。然后进行第二沉淀反应。

得到的浆液可以用作进一步沉淀反应的晶种。或者，它可以被过滤，干燥，并改性，从而产生可以在进一步沉淀反应中用作晶种的 MCO_3 、 MO_x 或 LiMO_2 。

为了研究沉淀的混合碳酸盐，将一部分浆液过滤并在水中洗涤，随后过滤，在 180°C 下干燥。

图2示出所得晶种的SEM显微照片。粒子是紧密的，并且具有低孔隙度。

实例0.3:

获取商品 LiCoO_2 样品。样品由致密的单一粒子组成，没有初级粒子的聚集物。图3示出商品粉末的FESEM显微照片。

在2克样品浸到40毫升 H_2O 中之后进行测定，pH值是10.8。

实例0.4:

获取商品 LiMO_2 ，其中 $\text{M}=\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}$ 。

实例0.5:

通过沉淀如实例0.1所述的混合氢氧化物，随后在 LiOH 溶液中平衡制备 $\text{Li}(\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{CO}_{2/3}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{1/3}]\text{O}_2$ 。

洗涤和干燥之后，氢氧化物粉末与 Li_2CO_3 混合并进行固态反应。

1.原材料的制备

实例1.1

与实例0.1所述的类似，将实例0.1的增稠浆液用作沉淀反应中的晶种，不同之处是，此处的过渡金属物流是 MSO_4 ，其中 $\text{M}=(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{5/6}\text{Co}_{1/6}$ 。增稠后(除去 Na_2SO_4)，进行第二沉淀。

增稠后，按类似方式进行第三和第四沉淀，不同之处是，过渡金属物流变为 MSO_4 ，其中 $\text{M}=\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ 。在每一次第二制备步骤后，都取出一小份样品用于研究。将其洗涤和干燥，并通过SEM研究其形态。从激光衍射获得其粒径分布。测定振实密度。

EDS表明氢氧化物包含约1%的硫酸盐。SEM和激光衍射研究表明，粒子尺寸持续生长。由于孔隙度降低，振实密度增加。事实上，没有新的粒子形成。

作为结果，获得了含阴离子的混合过渡金属氢氧化物原材料，其在内体和外体中具有显著不同的过渡金属化学计量。

实例1.2

与实例0.2所述的类似，将实例0.2的增稠浆液用作沉淀反应中的晶种，不同之处是，过渡金属物流是 MSO_4 ，其中 $\text{M}=(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{5/6}\text{Co}_{1/6}$ 。

增稠后(除去 Na_2SO_4)，进行第二沉淀。

增稠后，按类似方式进行第三和第四次沉淀，不同之处是，过渡金属物流变为 MSO_4 ，其中 $\text{M}=\text{Mn}_{3/8}\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{1/4}$ 。

增稠后，按类似方式进行第五和第六次沉淀，不同之处是，过渡金属物流转变为 MSO_4 ，其中 $\text{M}=\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ 。

最后，按类似方式进行第七次沉淀，不同之处是，过渡金属物流是 CoSO_4 ，且沉淀只进行5分钟。

在每一次第二制备步骤后，都取出一小份样品用于研究。将其洗涤和干燥，并通过SEM研究其形态。从激光衍射获得其粒径分布。测定振实密度。

SEM和激光衍射研究表明，粒子尺寸持续生长。事实上，没有新的粒子形成。振实密度在开始的3次沉淀过程中增加迅速，这是由于粒子中孔隙度迅速消失所引起的。然后振实密度几乎保持不变。ICP表明，混合碳酸盐包含约8%的钠。

结果是，获得了含阴离子的混合过渡金属碳酸盐原材料，其在内体和外体中具有显著不同的过渡金属化学计量。

实例1.3.1

与实例0.1所述的类似，将实例0.3的 LiCoO_2 用作沉淀反应中的晶种，不同之处是，使用4摩尔 LiOH 而不是 NaOH ，且过渡金属物流是 MSO_4 ，其中 $\text{M}=(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{5/6}\text{Co}_{1/6}$ 。温度是 60°C 。

总共进行两次沉淀反应，中间被增稠中断。沉淀的 $\text{M}(\text{OH})_2$ 的总化学计量是用作晶种的 LiCoO_2 的20%。

结果获得的原材料是，其中典型的粒子具有 LiCoO_2 核，该核被 $\text{M}(\text{OH})_2$ 厚层完全包围($\text{M}=(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{5/6}\text{Co}_{1/6}$)。EDS和ICP表明， $\text{M}(\text{OH})_2$ 包含有约5%的硫酸盐。

实例1.3.2

与实例0.1所述的类似，将实例0.3的 LiCoO_2 用作沉淀反应中的晶种，不同之处是，硫酸盐物流的过渡金属物组成是 $\text{M}=\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}$ 。

总共进行两次沉淀反应，中间被增稠中断。沉淀的 $\text{M}(\text{OH})_2$ 的总化学计量是用作晶种的 LiCoO_2 的25%。

结果获得的原材料是，其中典型的粒子具有 LiCoO_2 核，该核被 $\text{M}(\text{OH})_2$ 厚层完全包围($\text{M}=\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}$)。

实例1.3.3

与实例0.2所述的类似，将实例0.3的 LiCoO_2 用作沉淀反应中的晶种。过渡金属物流是 MSO_4 ，其中 $\text{M}=(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{5/6}\text{Co}_{1/6}$ 。温度是 80°C 。

总共进行两次沉淀反应，中间被增稠中断。沉淀的 MCO_3 的总化学计量是用作晶种的 LiCoO_2 的20%。

结果获得的原材料是，其中典型的粒子具有 LiCoO_2 核，其完全被混合的过渡金属碳酸盐基材料的厚层包围。ICP表明，碳酸盐相每摩尔沉淀的过渡金属包含约8摩尔%的钠。

实例1.3.4

与实例0.1所述的类似，将实例0.3的 LiCoO_2 用作沉淀反应中的晶种，过渡金属物流是 MSO_4 ，其中 $\text{M}=(\text{Mn}_{5/8}\text{Ni}_{3/8})$ 。温度是 95°C 。

应用一次沉淀反应。沉淀的 MCO_3 的总化学计量是用作晶种的 LiCoO_2 的11%。

结果获得的原材料是，其中典型的粒子具有 LiCoO_2 核，其完全被混合的过渡金属氢氧化物的厚层包围。

实例1.4.1

如实例0.1所述，将实例0.4的 LiMO_2 用作沉淀反应的晶种，不同之处是，pH值大约为11，温度是约 60°C ，且过渡金属物流是 CoSO_4 。另外，对于1摩尔沉淀的 M(OH)_2 来说，加入1摩尔硫酸铵。

总共进行两次沉淀反应，中间被增稠中断。沉淀的 Co(OH)_2 的总化学计量是用作晶种的 LiMO_2 的20%。

结果获得的原材料是，其中典型的粒子具有 LiMO_2 核， $\text{M}=(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{5/6}\text{Co}_{1/6}$ ，该核被氢氧化钴厚层完全包围。

实例1.4.2

如实例0.1所述，将实例0.4的 LiMO_2 用作沉淀反应的晶种，不同之处是，过渡金属物流是 $\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{SO}_4$ 。不加入硫酸铵。

实例1.5

类似于实例1.3.2，不同之处是不使用 LiCoO_2 ，而用实例0.5的 LiMO_2 粉末。

结果获得的原材料是，其中典型的粒子各自具有 $\text{Li}[\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$ 核和 $\text{Li}[\text{Co}_{2/3}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{1/3}]\text{O}_2$ 核，被一厚层混合过渡金属氢氧化物 M(OH)_2 的厚层完全包围，其中 $\text{M}=\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}$ 。

实例1.6

通过在沉淀过程中把含另外的阴离子或阳离子的物流注入到沉淀槽，可以改变原材料的组成。

向氢氧化物沉淀中加入 Cl^- 或 F^- 得到含 Cl^- 或 F^- 的混合氢氧化物。

通过降低氢氧化物沉淀的温度，可以增加 SO_4 含量。

通过改变碳酸盐沉淀的流量比，可以降低钠含量，并使原材料的硫酸盐含量增加。

2.前体材料的制备

实例2.1

通过离子交换对实例1.1的原材料进行改性。通过在 NaOH 溶液中进行离子交换而脱除硫酸盐杂质。离子交换反应在 50°C 进行3小时， $\text{NaOH}:\text{SO}_4$ 的比例是10:1。离子交换后，对原材料进行洗涤、过滤并在 180°C 干燥。

在这一处理以后，获得大致组成为 MOOH 的混合氧代氢氧化物前体材料，其中在内体和外体之间过渡金属组成变化显著。

实例2.2

对实例1.2的原材料进行洗涤、过滤并在 180°C 干燥。获得混合过渡金属碳酸盐基前体材料，其中在内体和外体之间过渡金属组成变化显著。

实例2.3.1

在 LiOH 溶液中对实例1.3.1的原材料进行离子交换，以脱除硫酸盐杂质。然后对它进行洗涤、过滤并在 180°C 干燥。

通过SEM+EDS、ICP、粒径分析、FESEM研究表明，获得的前体

材料是，其中 LiCoO_2 核被 MOOH 的完整厚层包围，其中 $M=(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{5/6}\text{Co}_{1/6}$ 。

图4示出了典型粒子的FESEM显微照片。

实例2.3.2

在 LiOH 溶液中对实例1.3.2的原材料进行离子交换，以脱除硫酸盐杂质。然后对它进行洗涤、过滤并在 180°C 干燥。

通过SEM+EDS、粒径分析、FESEM研究表明，获得的前体材料是，其中 LiCoO_2 核被 MOOH 的完整厚层包围，其中 $M=\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}$ 。该层比通过实例2.3.1获得的要致密。

图5示出了典型粒子的FESEM显微照片。

实例2.3.3

对实例1.3.3的原材料进行洗涤、过滤并在 180°C 干燥。

通过SEM+EDS、粒径分析、FESEM研究表明，获得的前体材料是，其中 LiCoO_2 核被 MCO_3 的完整厚层包围。 MCO_3 基材料每单位沉淀的过渡金属包含约8%的钠。

图6示出典型的FESEM显微照片。

实例2.3.4

在 LiOH 溶液中对实例1.3.2的原材料进行离子交换，以脱除最后的硫酸盐杂质。然后对它进行洗涤、过滤并在 180°C 干燥。

通过SEM+EDS、粒径分析、FESEM研究表明，获得的前体材料是，其中 LiCoO_2 核被 MOOH 的完整厚层包围，其中 $M=\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}$ 。该层比通

过实例2.3.1获得的要致密。

图7示出了典型粒子的FESEM显微照片。

实例2.4.1

对实例1.4.1的原材料进行洗涤、过滤并在180℃干燥。获得的前体材料是，其中粒子具有 LiMO_2 核($\text{M}=\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}$)，该核被钴氧代氢氧化物的多孔层包围。

实例2.4.2

对实例1.4.2的原材料进行洗涤、过滤并在180℃干燥。获得的前体材料是，其中粒子具有 LiMO_2 核($\text{M}=\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}$)，该核被氧代氢氧化物的多孔层包围，其中 $\text{M}'=\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}$ 。

实例2.5

在 LiOH 溶液中对实例1.3.1的原材料进行离子交换，以脱除硫酸盐杂质。然后对它进行洗涤、过滤并在180℃干燥。

获得的原材料是，其中粒子分别具有组成为 $\text{Li}[\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Co}_{2/3}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{1/3}]\text{O}_2$ 的核，所述核被具有过渡金属组成为 $\text{M}=\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}$ 的氧代氢氧化物的完整厚层包围。

3. 锂过渡金属氧化物阴极材料的制备

实例3.1

将实例2.1的前体材料与 Li_2CO_3 以 $\text{Li}:\text{M}=1.15:1$ 的混合比例混合，进行固态反应，随后在850℃下烧结15小时。在较高的烧结温度下，过渡金属化学计量的空间变化将弛豫太多。

结果获得具有层状晶体结构、过渡金属化学计量有空间变化的锂过渡金属氧化物。

实例3.2

将实例2.2的前体材料与 Li_2CO_3 (Li:M=1.05:1)混合,另外相对于每1摩尔Na杂质加入0.6摩尔 Li_2SO_4 。固态反应在 900°C 进行12小时,随后洗涤并在 800°C 进行第二次加热。

在固态反应过程中, Li_2SO_4 与钠杂质反应。X射线衍射表明,得到的盐是 LiNaSO_4 。该盐起到烧结剂的作用,并通过洗涤将其脱除。

结果获得具有层状晶体结构、为真正晶体的、过渡金属化学计量有空间变化的锂过渡金属氧化物。

实例3.3.1

将实例2.3.1的前体材料与 Li_2CO_3 混合(每50克前体2.7克 Li_2CO_3)。固态反应进行12小时,烧结温度分别是 900°C (样品3.3.1A)和 850°C (样品3.3.1B)。

结果获得具有层状晶体结构、过渡金属化学计量有空间变化的锂过渡金属氧化物。在较低温度下烧结的样品B不仅具有化学计量变化;此时,其外体的形态(是稍微多孔的)还与内体的形态(是致密的)不同。

图8A和8B分别示出样品3.3.1A和3.3.1B的典型粒子的FESEM显微照片。

进行EDS定量元素分析。获得X射线衍射图。进行Rietveld精制。计算晶胞常数和晶胞体积。采用作为 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{1-y}\text{Co}_y]\text{O}_2$ 组成函数的晶胞体积(volumina)数据,用以估算过渡金属的化学计量。晶体结构分析结果与定量EDS元素分析结果一致。结构研究结果表明所获得的是层状 LiMO_2 ,其中外体中的过渡金属组成与内体的组成有显著差异。

外体主要包含具有分布为 y 的 LiMO_2 相, $M=(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{1-y}\text{Co}_y$, 其中 y 的平均值约等于0.4(样品3.3.1A)和0.6(样品3.3.2)。内体主要是纯的 LiCoO_2 相。

在把2克样品浸到40毫升 H_2O 中之后进行测定, pH值是9.2。

图9示出阴极材料3.3.1B阴极材料的电化学循环结果。使用锂金属作为阳极。获得了出色的电化学性质。

实例3.3.2

将实例2.3.2的前体材料与 Li_2CO_3 混合(每33.3克前体2.35克 Li_2CO_3)。固态反应进行12小时, 对于3.3.2A来说, 烧结温度是 950°C , 对于样品3.3.2B来说, 为 850°C 。

结果, 获得具有层状晶体结构、过渡金属化学计量有空间变化的锂过渡金属氧化物。图10A和10B示出了典型粒子的FESEM显微照片。在 950°C 时, 获得紧密粒子, 在 850°C 时, 外体显示出一定的孔隙度。

进行EDS定量元素分析。结果证实, 外体具有与内体明显不同的过渡金属组成。

实例3.3.3

将实例2.3.3的前体材料与 Li_2CO_3 和 Li_2SO_4 混合(每50克前体3.88克 Li_2CO_3 和0.37克 Li_2SO_4)。固态反应进行10小时, 烧结温度是 850°C 。X射线研究表明, 有痕量的 LiNaSO_4 , 其起到烧结剂的作用。将样品洗涤以脱除钠和硫酸盐杂质。然后进行第二次热处理, 在 850°C 下处理3小时。

图11示出了典型粒子的FESEM显微照片。典型的粒子是紧密的, 粉末密度高。图12示出电化学试验的结果。进行EDS定量元素分析。结

果证实，外体具有与内体明显不同的过渡金属组成。

实例3.3.5

将实例2.3.4的前体材料与 Li_2CO_3 混合。把5.2克 Li_2CO_3 加入到10克前体中。固态反应进行10小时，烧结温度是900℃。

实例3.4.1

将实例2.4.1的前体材料与 Li_2CO_3 混合(每1摩尔沉淀的Co为0.53摩尔 Li_2CO_3)。固态反应进行12小时，烧结温度是900℃。结果，获得具有层状晶体结构、过渡金属化学计量有显著空间变化的锂过渡金属氧化物。

实例3.4.2

将实例2.4.2的前体材料与 Li_2CO_3 混合(每1摩尔沉淀的Co为0.53摩尔 Li_2CO_3)。固态反应进行12小时，烧结温度是900℃。结果获得具有层状晶体结构、过渡金属化学计量有显著空间变化的锂过渡金属氧化物。

实例3.5

将实例2.5的前体材料与 Li_2CO_3 混合(每33.3克前体2.0克 Li_2CO_3)。固态反应进行12小时，烧结温度是900℃。

结果获得具有层状晶体结构、过渡金属化学计量有显著空间变化的锂过渡金属氧化物。

以上实施方案仅仅是示范性的，不应当视为是对本发明的限定。本发明的说明书是用来举例说明而不是限定权利要求的范围。许多备选方案、修正和改变对本领域技术人员来说将是显而易见的。

图1

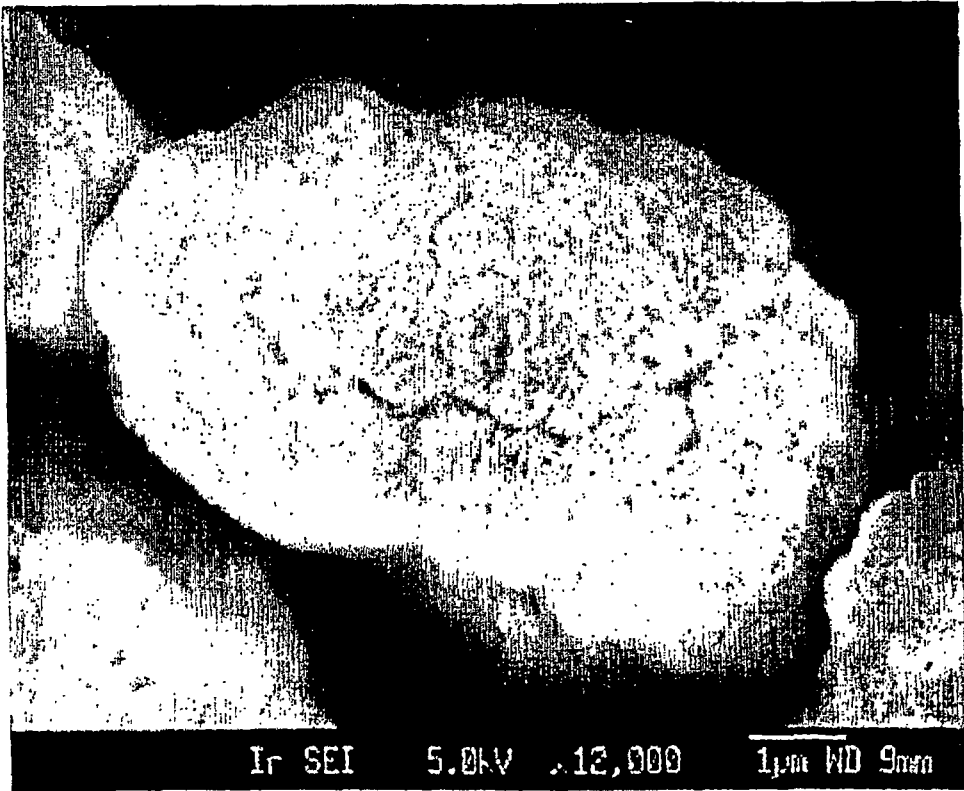
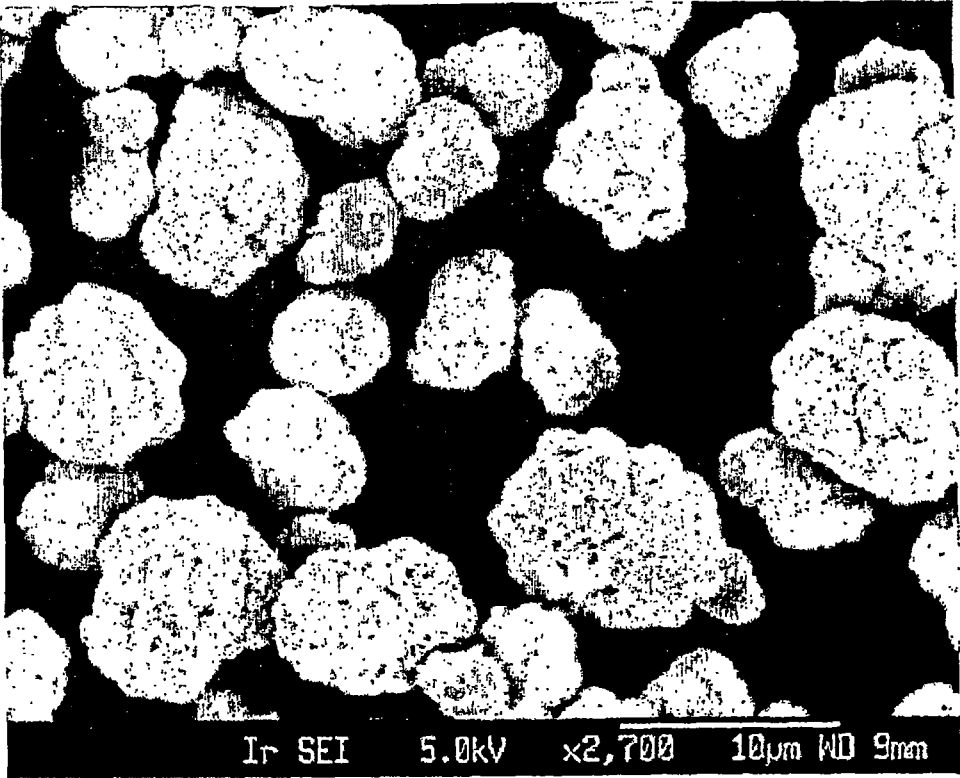


图2

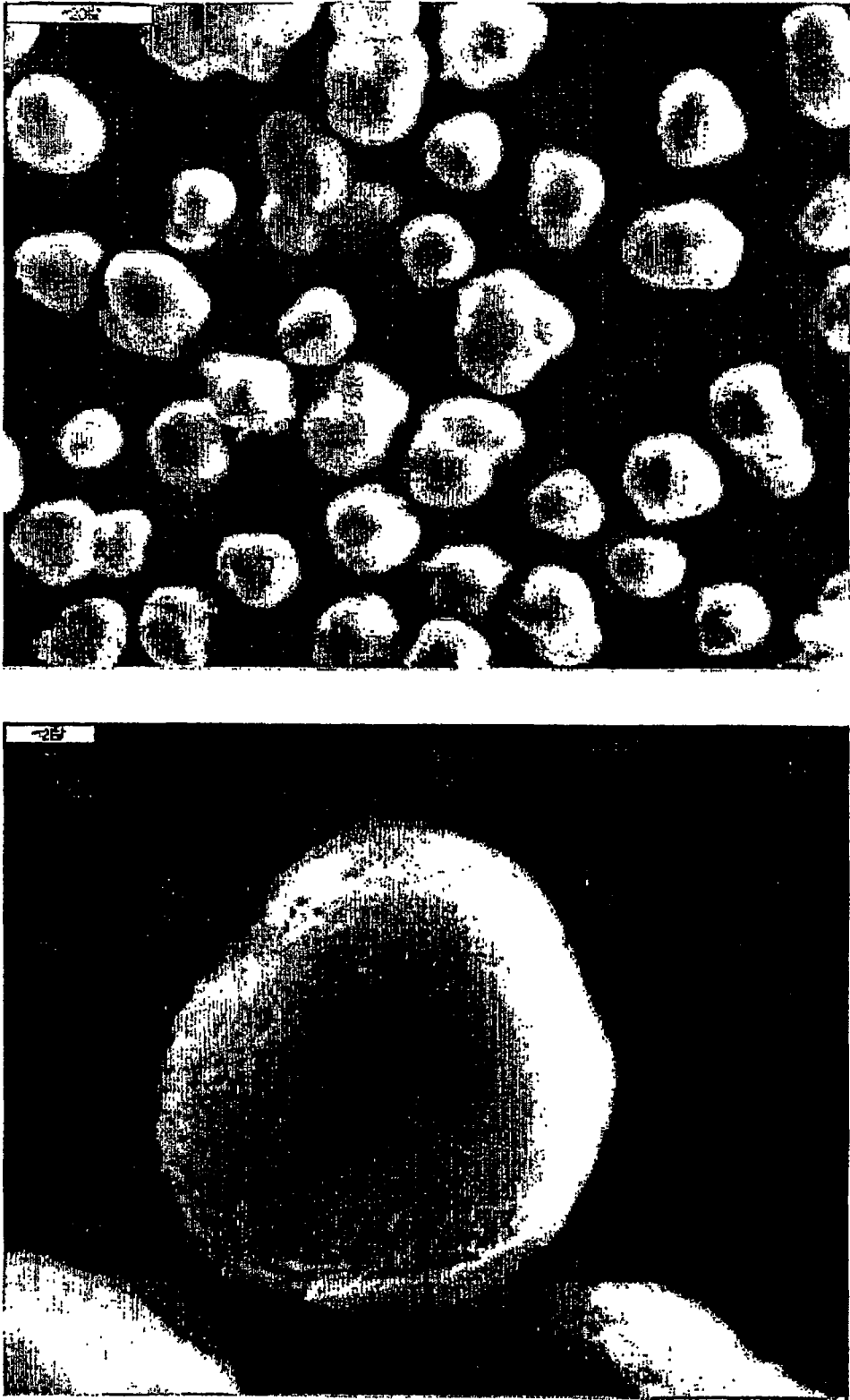


图3

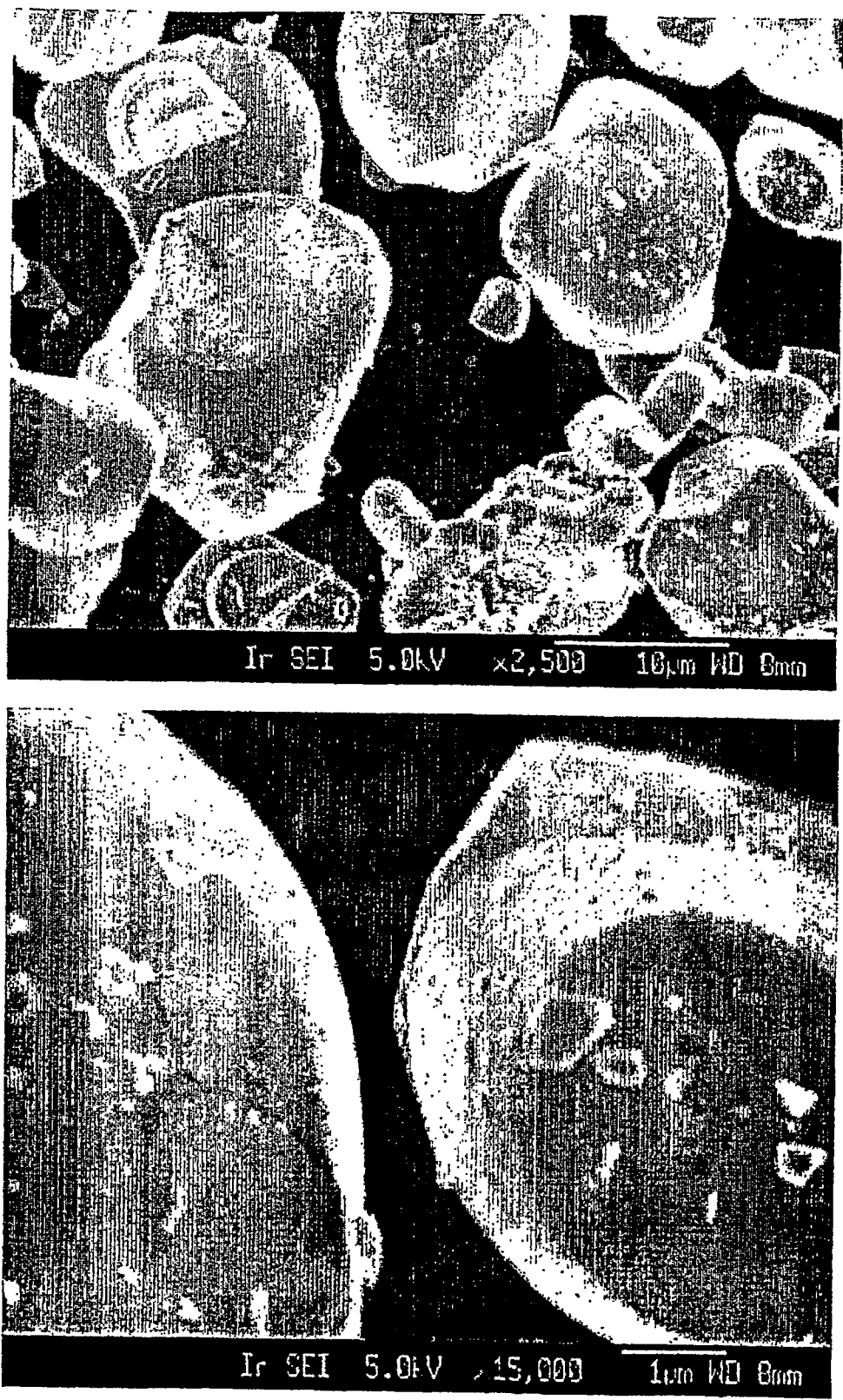


图4

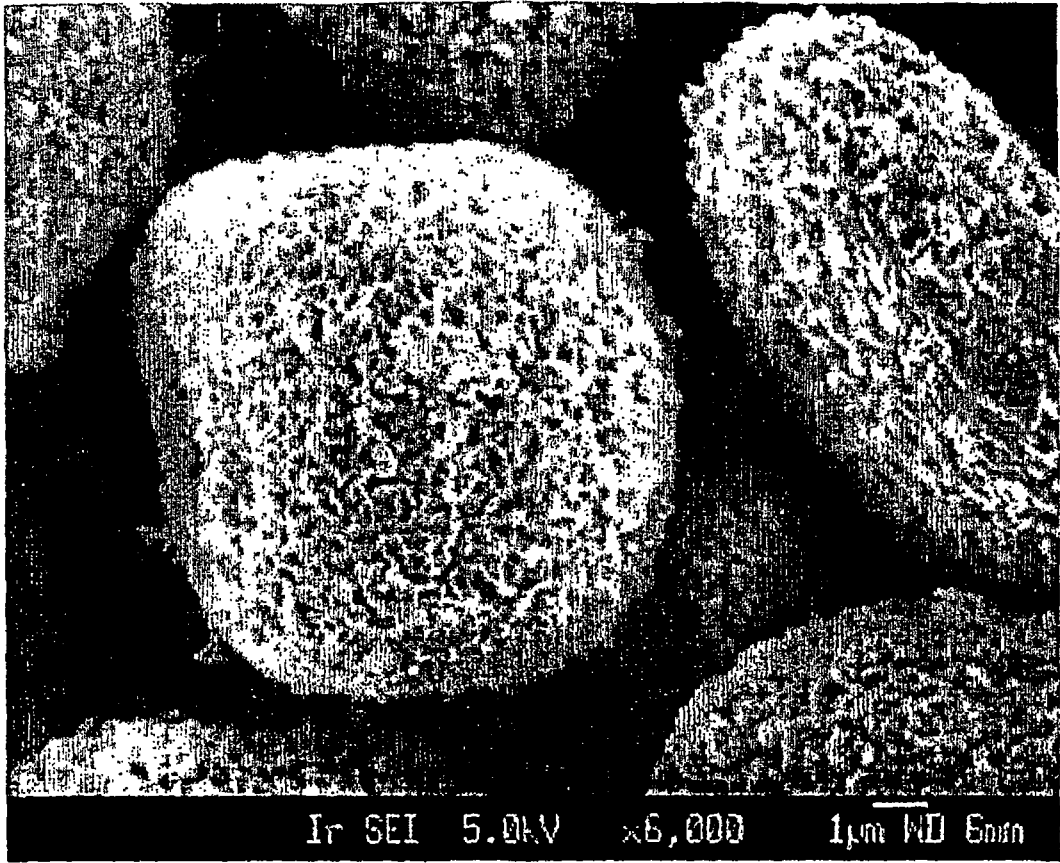


图5

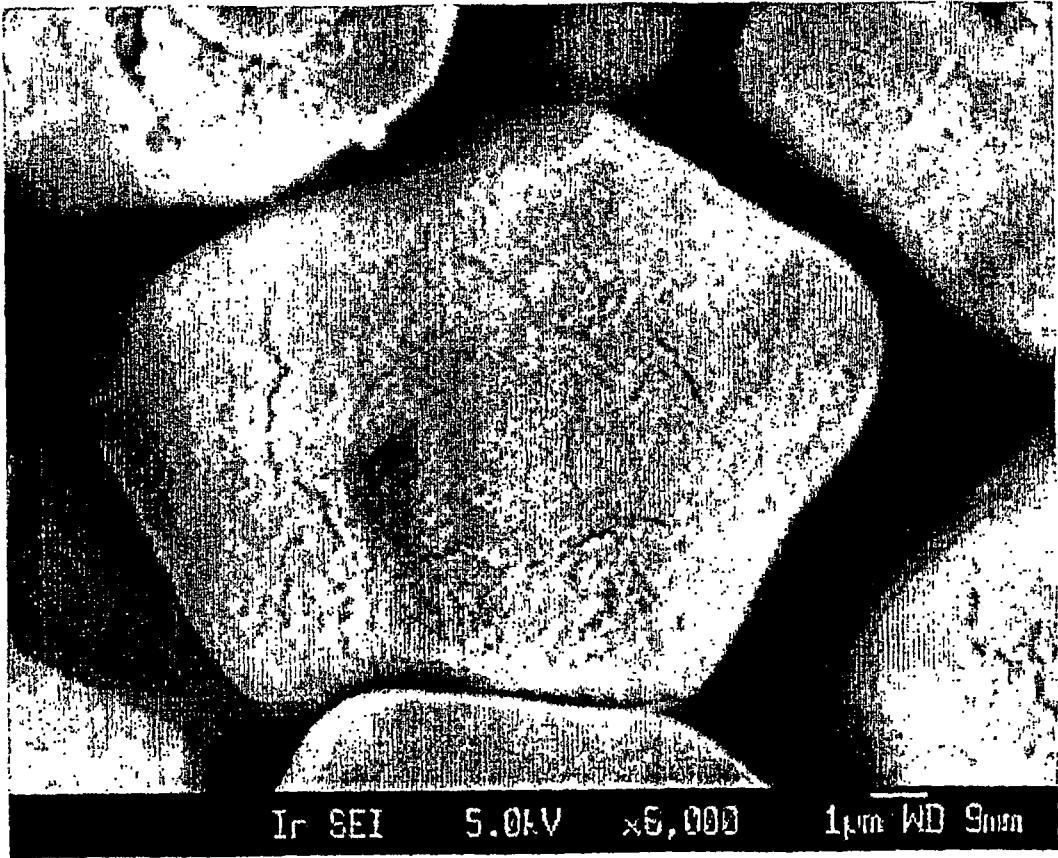


图6

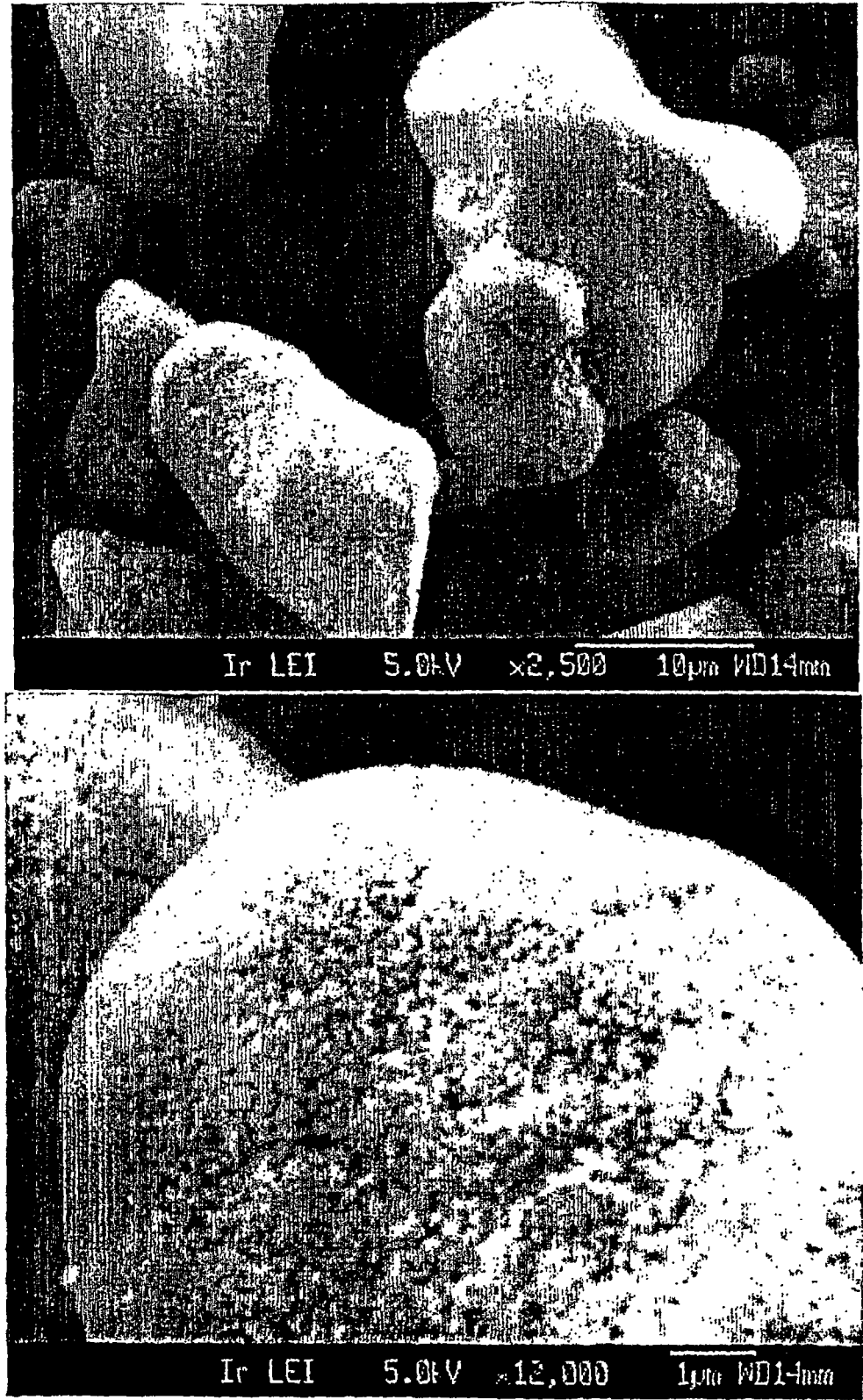


图7

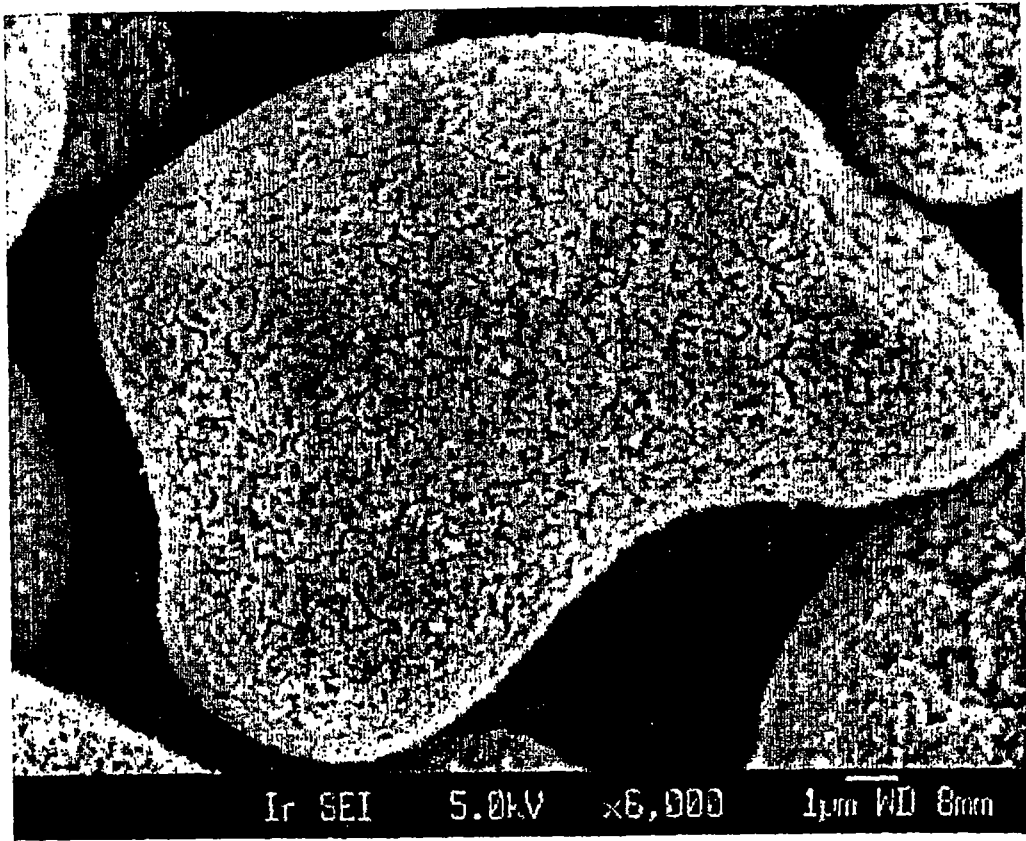


图8A

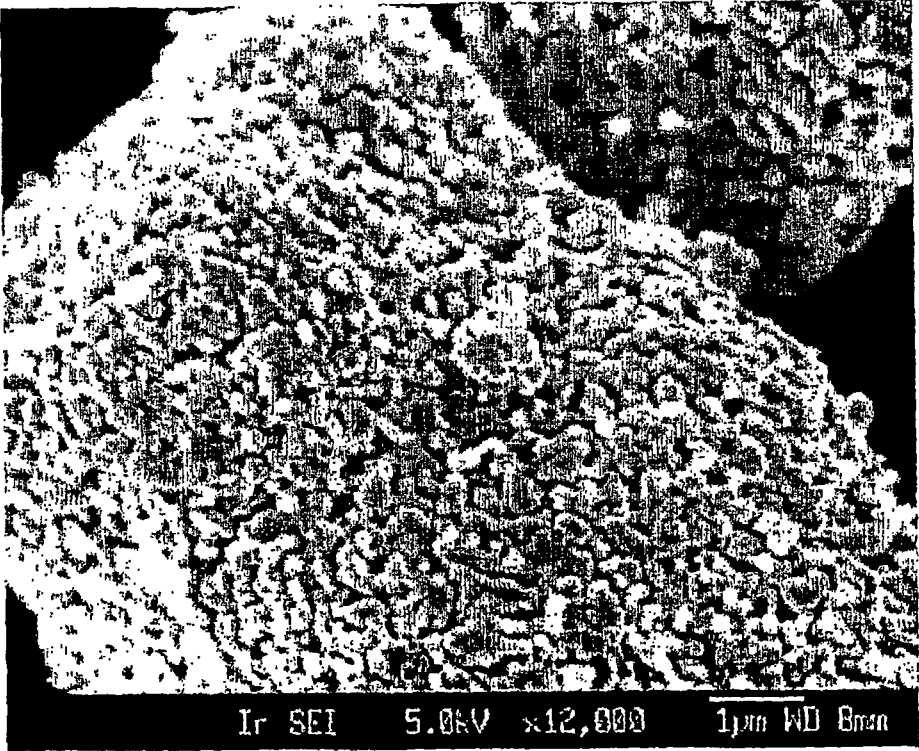


图8B

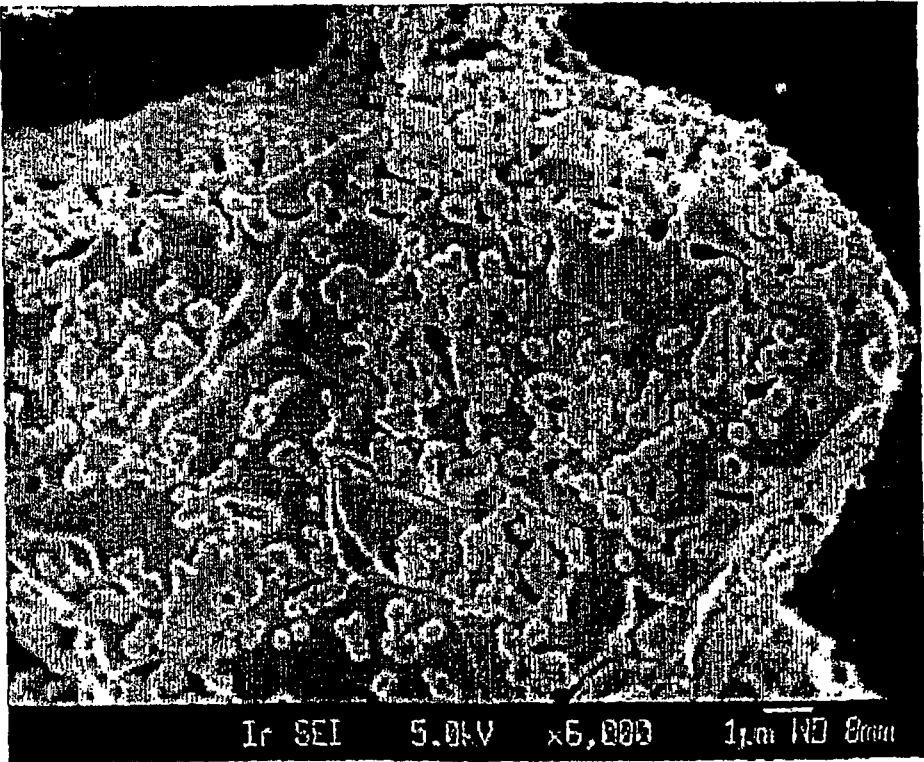


图9

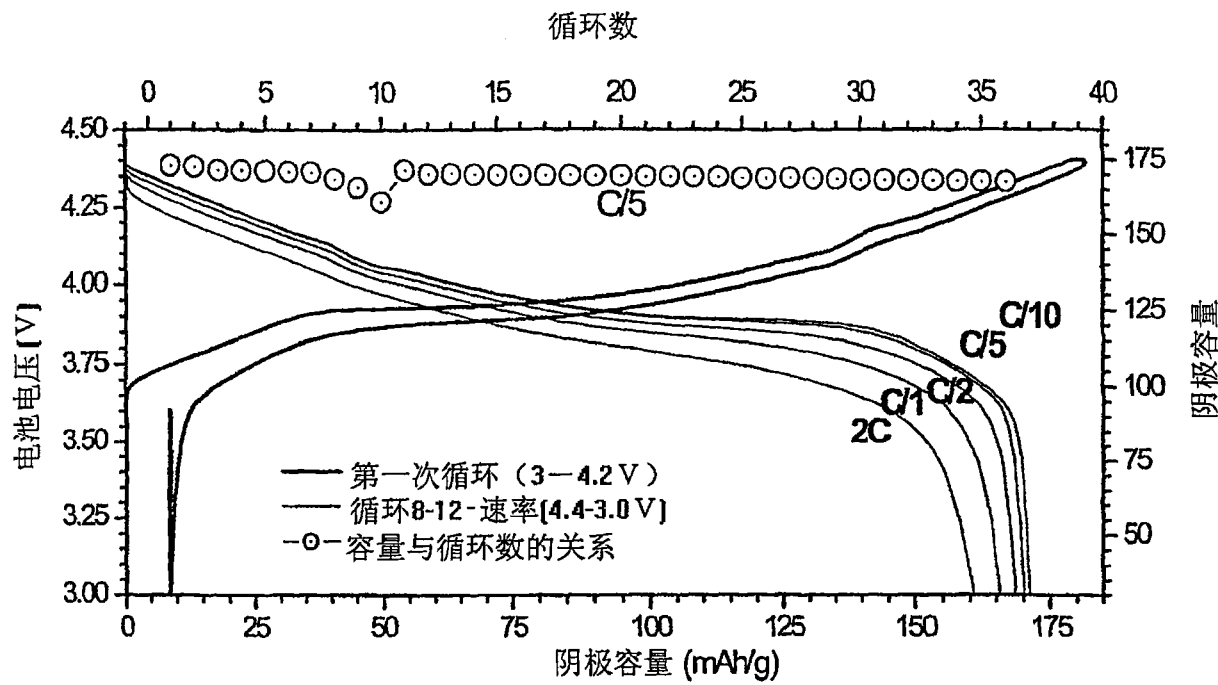


图10A

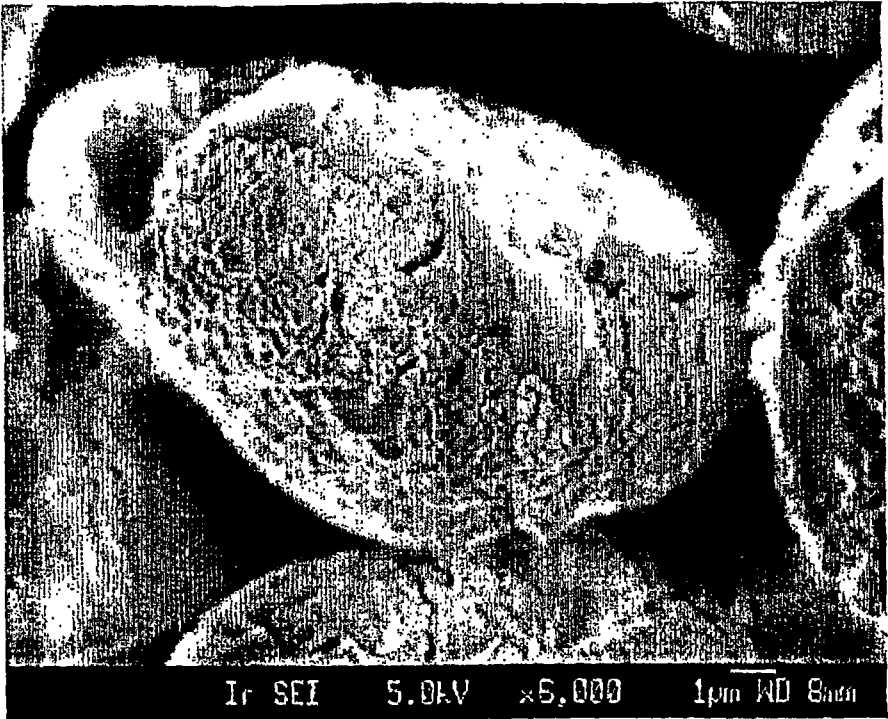


图10B

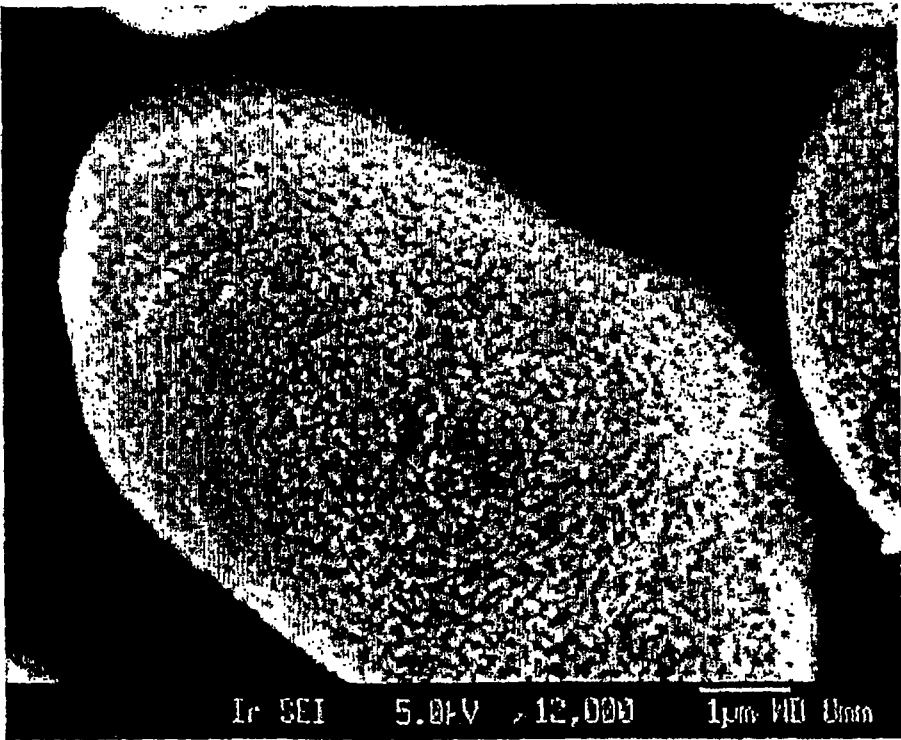


图11

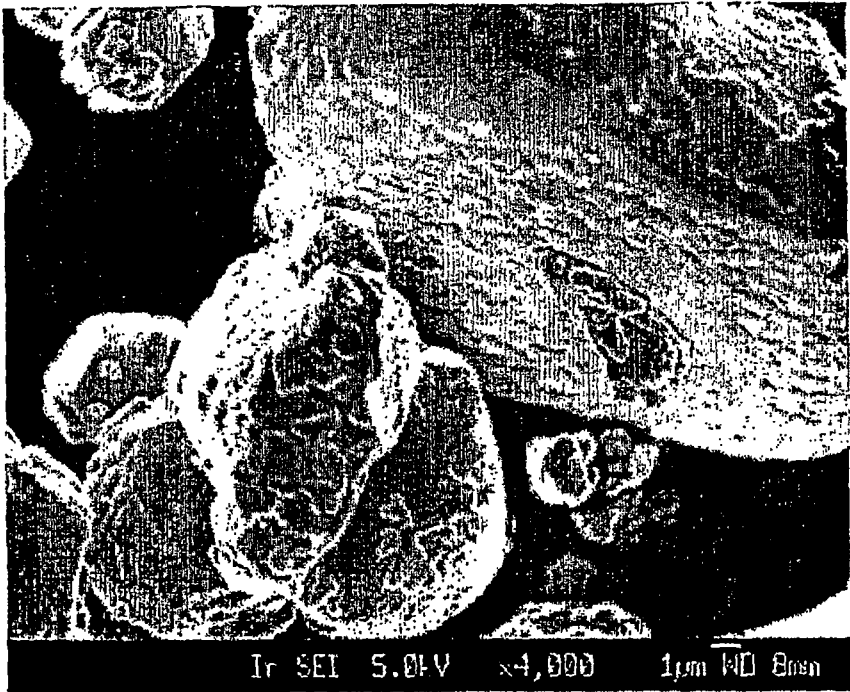


图12

