



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101401230 B

(45) 授权公告日 2011. 09. 07

(21) 申请号 200780002846. 7

(22) 申请日 2007. 03. 02

(30) 优先权数据

11/371, 259 2006. 03. 08 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 07. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/005354 2007. 03. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02007/103179 EN 2007. 09. 13

(73) 专利权人 张惇杰

地址 美国纽约

(72) 发明人 张惇杰

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 王旭

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2005244321 A1, 2005. 11. 03,

CN 1424980 A, 2003. 06. 18,

CN 1585168 A, 2005. 02. 23,

审查员 谷得龙

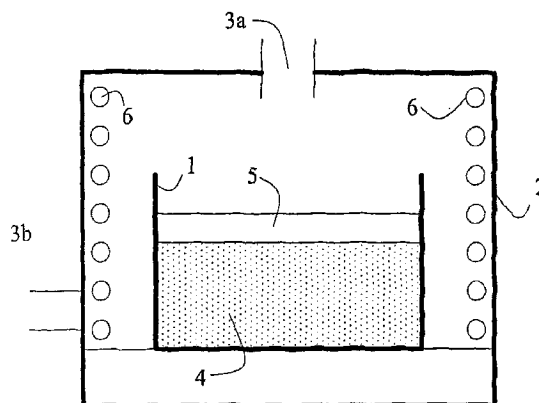
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 15 页

(54) 发明名称

用于锂离子电池应用的阴极材料

(57) 摘要

一类锂离子电池阴极材料和合成所述材料的方法。所述阴极材料是特殊化学形式的有缺陷的结晶锂过渡金属磷酸盐。所述材料可以在空气中合成,从而消除了对具有惰性气体气氛的炉子的需要。在使用所述阴极材料的电池中,观察到优异的循环特性和充电/放电倍率性能。



1. 一类用于锂离子电池的阴极材料,其包含 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ 形式的有缺陷的结晶锂过渡金属氧化物,其中 $0.01 \leq x \leq 0.3$,并且 M 为选自自由镍、钛、钒、铬、锰、铁、钴和铝组成的金属组中的一种或多种元素。

2. 权利要求 1 所述的一类用于锂离子电池的阴极材料,其中 M 还包括选自自由镁、钙、锶、钡和锌组成的具有二价阳离子的组中的一种或多种元素。

3. 权利要求 1 所述的一类用于锂离子电池的阴极材料,其还包含在所述离子电池的阴极材料制备过程中作为原料不完全反应的层结构或尖晶石结构的材料。

4. 权利要求 2 所述的一类用于锂离子电池的阴极材料,其还包含在所述离子电池的阴极材料制备过程中作为原料不完全反应的层结构或尖晶石结构的材料。

5. 一类用于锂离子电池的阴极材料,其包含 $\text{Li}_{(1-x/2)}\text{M}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ 形式的有缺陷的结晶锂过渡金属氧化物,其中 $0.01 \leq x \leq 0.3$,并且 M 为选自自由镍、钛、钒、铬、锰、铁、钴和铝组成的金属组中的一种或多种元素。

6. 权利要求 5 所述的一类用于锂离子电池的阴极材料,其中 M 还包括选自自由镁、钙、锶、钡和锌组成的具有二价阳离子的组中的一种或多种元素。

7. 权利要求 5 所述的一类用于锂离子电池的阴极材料,其还包含在所述离子电池的阴极材料制备过程中作为原料不完全反应的层结构或尖晶石结构的材料。

8. 权利要求 6 所述的一类用于锂离子电池的阴极材料,其还包含在所述离子电池的阴极材料制备过程中作为原料不完全反应的层结构或尖晶石结构的材料。

9. 一种用于形成用于锂离子电池的阴极材料的方法,所述方法包括下列步骤:

a) 提供结晶锂过渡金属氧化物;

b) 提供 Li : Fe : P : C 的摩尔比为 1 : 1 : 1 : 2 的起始化学药品;

c) 将 a) 和 b) 的材料组合并且研磨,以形成粒状形式的 a) 和 b) 材料的混合物;和

d) 加热步骤 c) 的材料以形成阴极材料,所述阴极材料具有结晶 $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ 或 $\text{Li}_{(1-x/2)}\text{M}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ 的有缺陷的晶体结构,其中 $0.01 \leq x \leq 0.3$,

M 为选自自由镍、钛、钒、铬、锰、铁、钴和铝组成的金属组中的一种或多种元素,并且

所述加热在容器内、在空气下进行;并且材料面向空气的表面被惰性覆盖物层覆盖,所述惰性覆盖物是多孔的,允许空气渗透和由所述加热产生的气体逸出。

10. 权利要求 9 所述的方法,其中

步骤 b) 的起始化学药品包含 Fe_2O_3 、 Li_2CO_3 、 H_3PO_4 和 C, Fe_2O_3 、 Li_2CO_3 和 H_3PO_4 以 Li : Fe : P : C 的摩尔比为 1 : 1 : 1 : 2 的化学计量的量提供,而 C 以超过化学计量的量提供的。

11. 权利要求 9 所述的方法,其中在步骤 d) 中,将所述材料加热至在 550°C 和 650°C 之间的温度,加热时间在 8 和 12 小时之间。

12. 权利要求 9 所述的方法,其中步骤 b) 还包括

形成并且混合所述起始化学药品的浆液,

干燥所述浆液,

加热所述干燥的浆液,以获得适于在步骤 c) 中研磨的产物。

13. 权利要求 12 所述的方法,其中将所述浆液在 150°C 的空气中干燥 10 小时,并且将干燥的浆液在 400°C 加热 5 小时。

14. 权利要求 9 所述的方法, 其中

所述结晶锂过渡金属氧化物的化学通式为 $\text{Li Ni}_{(1-x)}\text{Mg}_{(x)}\text{O}_2$, 其中 x 为 0.08 或 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$, 其中 x 为 0.07。

15. 权利要求 9 所述的方法, 其中所述覆盖物是层厚度为 1-3 英寸的陶瓷纤维覆盖物。

16. 权利要求 9 所述的方法, 其中在步骤 d) 中, 将所述材料加热至 600°C 的温度, 加热时间为 10 小时。

17. 权利要求 9 所述的方法, 其中

步骤 c) 的混合物含有 1-5 重量%的结晶锂过渡金属氧化物。

18. 权利要求 14 所述的方法, 其中

所述结晶锂过渡金属氧化物为 $\text{Li Ni}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_{(1.07)}\text{Mn}_{(1.93)}\text{O}_4$ 。

19. 一种用于形成用于锂离子电池的阴极材料的方法, 所述方法包括下列步骤:

a) 提供 $\text{Li Ni}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_{(1.07)}\text{Mn}_{(1.93)}\text{O}_4$ 的结晶锂过渡金属氧化物;

b) 以 1 : 1 : 2 : 2 的化学计量的量提供起始化学药品 Fe_2O_3 、 Li_2CO_3 、 H_3PO_4 和 C;

c) 形成并且混合所述起始化学药品的浆液, 将所述浆液在 150°C 的空气中干燥 10 小时, 将干燥的浆液加热至 400°C, 加热时间为 5 小时, 以获得适于研磨的产物,

d) 将 a) 和 c) 的材料组合并且研磨, 以形成粒状形式的 a) 和 c) 材料的混合物, 所述混合物含有 3 重量%的结晶锂过渡金属氧化物,

e) 加热步骤 d) 的材料, 以形成阴极材料, 所述阴极材料具有结晶 $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ 或 $\text{Li}_{(1-x/2)}\text{M}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ 的有缺陷的晶体结构, 其中 $0.01 \leq x \leq 0.3$, 并且 M 为选自自由镍、钛、钒、铬、锰、铁、钴和铝组成的金属组中的一种或多种元素, 所述加热在容器内、在空气中、于 600°C 的温度进行 10 小时的时间; 并且材料面向空气的表面被惰性覆盖物层覆盖, 所述惰性覆盖物是多孔的, 允许空气渗透和由所述加热产生的气体逸出。

20. 一种形成用于锂离子电池的阴极的方法, 所述方法包括下列步骤:

a) 提供结晶锂过渡金属氧化物,

b) 提供 Li : Fe : P : C 的摩尔比为 1 : 1 : 1 : 2 的起始化学药品,

c) 将 a) 和 b) 的材料组合并且研磨, 以形成粒状形式的 a) 和 b) 材料的混合物, 和

d) 加热步骤 c) 的材料以形成阴极材料, 所述阴极材料具有结晶 $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{M}_x\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ 或 $\text{Li}_{(1-x/2)}\text{M}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{P}_{(1-x)}\text{O}_{2(2-x)}$ 的有缺陷的晶体结构, 其中 $0.01 \leq x \leq 0.3$,

M 为选自自由镍、钛、钒、铬、锰、铁、钴和铝组成的金属组中的一种或多种元素, 并且

所述加热在容器内、在空气内进行; 并且材料面向空气的表面被惰性覆盖物层覆盖, 所述惰性覆盖物是多孔的, 允许空气渗透和由所述加热产生的气体逸出,

e) 制备浆液, 所述浆液具有含量为 85-95 重量%的步骤 d) 的材料、2-7 重量%的碳、2-7 重量%的可溶性粘合材料, 以及用于所述可溶性粘合材料的溶剂,

f) 使用所述浆液涂覆箔的至少一侧, 以及

g) 干燥所述浆液涂层。

21. 一种用于形成锂离子电池的方法, 所述方法包括:

a) 通过权利要求 20 所述的方法形成多个阴极,

b) 形成多个阳极,

c) 将多个阴极和阳极以交替顺序排列,

d) 在所述交替的阴极和阳极之间提供电解质。

用于锂离子电池应用的阴极材料

发明领域

[0001] 本发明涉及一类新的阴极材料,以及用于锂离子电池的材料合成的独特处理方法。

[0002] 发明背景

[0003] 人们已经在论述将化学计量的 LiFePO_4 阴极材料用于代替用于锂离子应用的 LiCoO_2 类阴极材料,原因是可能降低成本 (Fe 代替 Co) 以及该材料的更安全的工作特性 (在充电过程中,该材料不分解)。然而,目前的处理问题使得化学计量的 LiFePO_4 材料昂贵并且难以制备。目前,适用于锂离子电池应用的 LiFePO_4 材料需要在惰性气氛下使用高温热处理 ($> 600^\circ\text{C}$) 的合成。而且,为了增加材料的导电性,通常使用导电碳以提高导电性,并且由此提高所合成材料的电化学性能。惰性气氛的使用是确保材料的良好质量的关键因素,因为它的重要性涉及在材料中的残留碳。没有现有技术教导在没有保护性气氛的情况下如何在空气中合成 LiFePO_4 材料,以及如何得到该材料的良好导电性,并且由此得到由该材料所形成的阴极的良好电化学性能。

[0004] 例如在美国专利 5,910,382 中,已知的是使用橄榄石结构的材料作为用于电池阴极的活性材料。而且,美国专利 US 6,723,470、US 6,730,281、US 6,815,122、US 6,884,544 和 US 6,913,855 大体上教导了用于形成化学计量的 LiFePO_4 或者用阳离子代替 Fe 的方法和前体。上述出版物只说明了如何合成具有不同阳离子取代物的化学计量橄榄石结构的材料。没有现有技术教导如何在空气中合成具有有缺陷的晶体结构的磷酸盐材料,并且该磷酸盐材料具有用作在 Li -离子电池的阴极中的活性材料的一致而良好的电化学性能。

[0005] 通常,在材料的晶体结构中的缺陷可以显著影响合成材料的电化学性能。一个典型的实例是化学计量的 LiNiO_2 的合成。锂的不足会导致 Ni 错误地位于 Li 的位置上,因此显著地延缓 Li 的扩散,并且导致容量以一定比率损失掉。Chang 等 (Solid State Ionics, 112(1998)329-344) 已经研究了 Ni 错误地位于 Li 位置上所导致的电化学性能的影响,该参考文献通过引用结合在此。另外,不同的处理前体和处理方案可以影响缺陷的浓度。例如,相比于常规的固态方法,溶液处理的前体通常具有更高的反应动力学,因此具有更低的缺陷浓度。原因可能归因于在热处理过程中 LiNiO_2 经历导致 Li 损失的分解反应。结果,致使高形成动力学的适当前体由此将降低合成材料的缺陷浓度 (Chang 等, Journal of the Electrochemical Society, 149(2002)A331-A338 ; 149(2002)A1114-A1120), 该参考文献通过引用结合在此。在该实例中,尽管缺陷可能物理延缓 Li 的扩散,但是该材料的电子结构还可能受到缺陷的存在的影响,因此影响所得材料的电导率。如此表明,诸如材料的前体、处理环境、处理方案和反应动力学之类的因素影响所得到材料的缺陷浓度和性能。在本发明中,制造了一类有缺陷的锂过渡金属磷酸盐材料,该材料可以于低温下在空气气氛中合成,具有优异的比率 (rate) 和循环能力。通过以不同化学计量掺混各种的锂化过渡金属氧化物以引起缺陷的形成。

[0006] 发明目的

[0007] 本发明的一个目的是在无需使用具有惰性气体气氛的炉子的情况下,制备一类新

的有缺陷的锂过渡金属磷酸盐基阴极材料。

[0008] 本发明的一个目的是提供在无需使用具有惰性气体气氛的炉子的情况下,制备有缺陷的锂过渡金属磷酸盐基阴极材料的方法。

[0009] 本发明的另一个目的是提供一种容易按比例增加用于商业应用的生产方法。

[0010] 本发明的又一个目的是提供一种一致地 (consistently) 制备阴极材料的方法,所述阴极材料在由该阴极材料制造的电池中具有优异的循环特性和充电 / 放电率容量。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明针对一类有缺陷的锂过渡金属磷酸盐的开发,所述锂过渡金属磷酸盐可以容易地在空气气氛中、于低温下合成,同时具有优异的一致性,倍率性能 (rate capability) 和循环性能。该方法包括 :a) 提供结晶锂过渡金属氧化物 (层结构的或尖晶石结构的);b) 提供中间合成材料,该中间合成材料由摩尔比为 1 : 1 : 1 : 2 的 Li : Fe : P : C 的起始化学药品组成;c) 将上述材料组合并且研磨,以形成粒状形式的所述材料的混合物;和 d) 加热步骤 c) 的材料以形成有缺陷的锂过渡金属磷酸盐结晶体的阴极材料。加热在空气中的容器内进行,并且该材料面向空气的表面被惰性覆盖物层覆盖,所述惰性覆盖物对于空气和由加热所产生的逸出气体是多孔的。

[0013] 附图简述

[0014] 从下列在附图中只作为实例所示的优选实施方案的描述中,本发明将变得更容易显而易见,其中:

[0015] 图 1 是用于合成本发明的材料的炉子反应容器和惰性覆盖物的示意图;

[0016] 图 2 是实施例 1 的常规 LiFePO_4 阴极材料的 x- 射线衍射 (XRD) 图;

[0017] 图 3(a) 和 3(b) 是显示由实施例 1 的阴极材料制造的试验电池的循环特性的图;

[0018] 图 4 是实施例 2 的 $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ 阴极材料的 XRD 图;

[0019] 图 5 是实施例 3 的有缺陷的结晶锂过渡金属磷酸盐阴极材料的 XRD 图;

[0020] 图 6(a) 和 6(b) 是显示由实施例 3 的阴极材料制造的试验电池的循环特性的图;

[0021] 图 7(a) 和 7(b) 是实施例 5 中所示的分别具有 10 重量%和 20 重量%的 $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ 的有缺陷的结晶锂过渡金属磷酸盐的 XRD 图;

[0022] 图 8(a) 和 8(b) 是显示由实施例 5 的具有 10 重量% $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ 的阴极材料制造的试验电池的循环特性的图;

[0023] 图 8(c) 和 8(d) 是显示由实施例 5 的具有 20 重量% $\text{LiNi}_{(0.92)}\text{Mg}_{(0.08)}\text{O}_2$ 的阴极材料制造的试验电池的循环特性的图;

[0024] 图 9(a) 和 9(b) 是 XRD 图的叠加,用于比较在此所述的实施例中存在的各种阴极材料的峰强度;

[0025] 图 10 是如实施例 8 所述的通过溶解 3 重量% $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ 产生的有缺陷的结晶锂过渡金属磷酸盐的 XRD 图;

[0026] 图 11(a) 和 11(b) 是显示由实施例 8 的阴极材料制造的试验电池的循环特性的图。

[0027] 发明详述

[0028] 图 1 显示了用于合成现在公开的材料炉子和热处理环境的设计。图 1 显示了在炉子 2 中朝空气敞开的反应容器 1。炉子在 3a 和 3b 处朝大气敞开以使炉子中基本上保持

大气压。气体流入或流出炉子取决于炉子的加热和冷却循环以及与炉子中的材料所发生的化学反应。空气自由进入炉子,并且空气和/或在反应容器 1 中的材料 4 的化学反应产物自由离开炉子。在容器 1 中的材料 4 在加热步骤过程中进行化学反应而形成本发明的阴极材料。容器 1 中的面向炉子中存在的空气的材料 4 被高温惰性覆盖物层 5 覆盖,所述惰性覆盖物层 5 对于空气和通过加热步骤产生的逸出气体是多孔的。炉子的加热线圈以 6 表示。

[0029] 在本发明中,具体是选择 Fe_2O_3 、 Li_2CO_3 和 H_3PO_4 作为用于合成锂过渡金属磷酸盐的起始材料。选择的理由包括起始材料的较低成本以及释放 CO_2 和 H_2O 的化学反应,即:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 1/2\text{C} \rightarrow 2\text{LiFePO}_4 + 3/2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$$
 在反应过程中释放的气体副产物可以渗透穿过高温惰性多孔物的孔隙。

[0030] 传统上将化学计量的 LiFePO_4 称为用于锂离子电池的阴极中的“活性材料”。然而,已经发现化学计量的 LiFePO_4 的电导率并不良好,并且可以在具有良好电导率的材料与 LiFePO_4 的一起存在下提高电池的性能。已知碳是用于提高阴极的电导率的良好材料。已知的是在上述反应的起始材料中提供大于化学计量的量的 C 量,以给制备的化学计量的 LiFePO_4 阴极材料提供残留量的 C。然而,对于以对商业生产合理的速率进行的反应,需要约 600°C 或更高的温度。在该温度,可能发生碳(例如碳黑)的沉积,并且不能良好地控制残留 C 的量。已知的是在可控的惰性气氛中进行合成,然而,在商业上以这种方式制备所述材料给生产增加了大量的成本。在本发明中,已经发现了在不使用上述可控保护气氛装置和方法情况下生产一类新的阴极材料的方法。

[0031] 在本发明中,提供一种用于制备具有有缺陷晶体结构的有缺陷的锂过渡金属磷酸盐的方法,所述方法不需要高温热处理以及惰性气氛条件。产生有缺陷的结构的方法是将具有不同化学计量的其它锂化的材料溶于 LiFePO_4 结构中。该化学反应提出如下:



[0033] 在这种情况下,P 和 O 不足,并且如 P 和 O 所示的下标所指出,将形成一些空位。或者,



[0035] 在这种情况下,Li 和 P 以及 O 不足,并且将以与在前述反应中类似的方式形成一些空位。所提出的反应只用于解释有缺陷的结构材料的产生。然而,在本发明中,目标不是合成化学计量的 LiFePO_4 。因此,将层结构的或尖晶石结构的锂过渡金属氧化物与具有 Li : Fe : P : C = 1 : 1 : 1 : 2 的摩尔比的中间合成材料反应。

[0036] 为了在标准大气环境中促进上述有缺陷的材料形成,将低温热处理用于合成。低温的含义意味着对于形成需要的材料刚刚够的温度。在本发明中,选择温度使其在 550 至 650°C 之间,优选在 600°C 。太高的温度不但增加能耗,而且增加保持合成的材料的一致性的难度。

[0037] 本发明的特征包括:

[0038] A. 不使用惰性气氛:这种特征导致:

[0039] i. 生产容易按比例增长。

[0040] ii. 炉子的成本低得多,原因是无需气密性炉子。而且,可以节省惰性气体的成本。

[0041] iii. 降低了合成方案的总成本。

[0042] iv. 容易控制所得到的材料的质量。

[0043] B. 所合成的材料的良好性能:实现了优异的循环特性(循环寿命)和倍率性能($> 20C$ 的倍率性能),这将下面的实施例中详细描述。

[0044] C. 性能的一致性:这对于所述材料的合成是非常重要的,原因是性能的一致性对于电池应用是非常重要的。由于形成有缺陷的结晶结构材料,不但提高了所合成材料的导电性,而且获得了所合成材料的批量之间(batch to batch)的一致性,特别是在空气环境中热处理时。

[0045] 选择低温热处理可以将所需要的有缺陷材料的分解的可能性最小化。此外,较低温热处理(低于 $\sim 600^{\circ}\text{C}$ 的碳黑分解温度)还可以在热处理过程中降低残留碳含量和分布的变化。应当指出尽管在本发明中的最终产物的碳含量的变化不像现有技术材料那样重要,但是由于所述有缺陷材料的高电导率,仍然推荐低温热处理以将不必要变化最小化。

[0046] 在本发明中,在合成过程中加入层结构的或尖晶石结构的材料的目的是生成所得材料的有缺陷的晶体结构。生成有缺陷的晶体结构的重要性是促使带结构的变化的发生,从而促进所得到材料的电导率。本发明人使用计算方法的早期出版物指出,阴离子可以显著地影响所述材料的电化学性能(Chang 等, Journal of the Electrochemical Society, 151 (2004) J91-J94),该出版物通过引用结合在此。因为上述有缺陷材料的电导率的提高,使用过量碳和在所得到材料中的碳含量的存在变得不重要或者不必要。

[0047] 在本发明中,提供一类新的有缺陷晶体结构的锂金属磷酸盐材料,所述锂金属磷酸盐材料可以是使用空气环境热处理获得的。优异的电化学性能得到了表现。已经证实高的倍率性能大于 $20C$ 。

[0048] 下面是阴极材料,即现有技术材料和本发明的阴极材料的实施例。

[0049] 实施例 1. 在惰性气氛下使用过量碳合成常规的化学计量的 LiFePO_4

[0050] 将摩尔比为(1 : 1 : 2)的 Fe_2O_3 和 Li_2CO_3 以及特级 P(碳黑)混合在一起,以及加入适量的水以制备浆液。在充分混合之后,将适当的化学计量的量的磷酸加入到溶液中,并且继续混合。最后,将浆液在 150°C 的空气中干燥 10 小时,随后进一步在 400°C 热处理 5 小时,直至获得大块材料。然后将如此制备出的材料进行研磨和球磨约 12 小时。

[0051] 用于合成的热处理在密封金属箱中在氮气流动的情况下进行。将材料在 650°C ,在氮气流下热处理 10 小时。

[0052] XRD 数据显示于图 2 中。观察到使用所述的常规热处理方案可以获得纯相材料。电池数据(使用三电极设计试验电池并且使用锂作为参比电极获得)显示于图 3 中。从图 3(a) 中可以看出在第一充电-放电循环过程中的容量高($\sim C/5$ 倍率, $0.23\text{mA}/\text{cm}^2$)。使用 $\sim 2C$ 试验条件(在恒定的电流充电和放电中的 $2.3\text{mA}/\text{cm}^2$,以及在充电步骤中恒压充电至电流 $< 200\mu\text{A}$)测试在第一循环之后的循环。从图 3(b) 可以观察到循环寿命并不良好。在 15 个循环之后,容量从 $\sim 80\text{mAh/g}$ 衰减至 $\sim 65\text{mAh/g}$ 。容量的衰减表示材料的电导率不足,不能维持高电流循环,因此在循环过程中导致容量的衰减。该结果与在美国专利 6,723,470 中公开的现有技术一致。

[0053] 实施例 2. $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 的合成

[0054] 将化学计量的量的 LiOH 、 H_2O 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在混合器中混合。在混合 3 小时之后,将如此混合的前体材料在 600°C 的空气中进行 10 小时的热处理。在轻轻压碎并且筛分之后,将材料在 700°C 的氧中热处理 24 小时。

[0055] 如此合成出的材料的 XRD 图示于图 4 中。从图 4 中可以看出,如此合成出的材料的性质是纯相的。这表明所有 Mg 阳离子溶于 LiNiO_2 结构中。根据上述提及的本发明人的早期出版物,Mg 阳离子代替在过渡金属位置上。

[0056] 实施例 3. 有缺陷的锂过渡金属磷酸盐的合成,该有缺陷的锂过渡金属磷酸盐是通过掺混 3 重量%的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 并且在空气环境中热处理而获得的

[0057] 将摩尔比率为 (1 : 1 : 2) 的 Fe_2O_3 、 Li_2CO_3 和特级 P (碳黑) 混合在一起,以及加入适量的水以制备浆液。在充分混合之后,将适当的化学计量的量的磷酸加入到混合物中,并且继续混合。最后,将浆液在 150°C 的空气中干燥 10 小时,随后进一步在 400°C 热处理 5 小时,直至获得大块材料。然后将如此制备出的中间材料进行研磨,并且与 3 重量%的如实施例 2 中所述那样制备的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 一起球磨约 12 小时。

[0058] 在空气气氛下,材料的合成通过在图 1 所示炉子中于 600°C 热处理 10 小时而进行。

[0059] XRD 数据示于图 5 中。通过比较存在的 XRD 数据和示于图 2 中的 XRD 数据,证实所合成材料的纯相性质。显然层结构的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 完全溶解进入到 LiFePO_4 中是可以的。完全溶解说明在处理过程中形成了磷和氧空位。电化学数据示于图 6(a) 和 6(b) 中。从图 6(a) 中可以看出,与图 3(a) 和 3(b) 中所示的实施例 1 的数据相比,循环特性得到大大提高。观察循环曲线的重叠,没有观察到容量的衰退 (参见图 6(b))。这种结果表明在整个循环中保持了材料的良好电导率,因此所述材料没有衰退特性。除循环特性的改善以外,观察到平均放电电压以 2C 的放电率从 3.28V 增加至 3.33V。这种增加表明,有缺陷的结晶材料与常规的化学计量的 LiFePO_4 相比,具有截然不同的结构以及性能特征。在实施例 6 和 7 中提供了另外的支持证据。

[0060] 实施例 4. 使用在实施例 3 中合成的本发明材料制造 1.5Ah 电池

[0061] 阴极制备:使用 NMP 作为溶剂,将 5 重量%的特级 P (500g) 和 5 重量% (500g) 的 PVDF 与 90 重量% (9kg) 的本发明材料充分混合。在搅拌并且混合约 12 小时之后,获得了均匀的浆液。在涂布之前,所述浆液的粘度为 $\sim 20,000\text{cp}$ 。使用间歇涂布机,将所述浆液涂布在铝箔上。在对流炉子中,将涂膜在 140°C 干燥约 10 分钟。类似地,使用相同的材料涂布铝箔的另一侧。在干燥之后,将涂布的箔进行轧制。所得到的压缩膜和箔的厚度为 $160 \pm 5\mu\text{m}$ 。

[0062] 阳极制备:使用 NMP 作为溶剂,将 8 重量%的 PVDF 和 92 重量%的天然石墨材料充分混合。在搅拌并且混合约 12 小时之后,获得了均匀的浆液。在涂布之前,所述浆液的粘度为 $\sim 15,000\text{cp}$ 。使用间歇涂布机,将所述浆液涂布在铜箔上。在对流炉子中,将涂膜在 140°C 干燥约 10 分钟。类似地,使用相同的材料涂布铜箔的另一侧。在干燥之后,使用如本申请人的早期美国专利 U. S. 6,727,017 中所公开的聚合物溶液对该涂布的箔进行涂布。将如此涂布的阳极进行轧制,直至 $210 \pm 5\mu\text{m}$ 的厚度。

[0063] 电池组装:使用 28 对阴极 ($4\text{cm} \times 5\text{cm}$) 和阳极 ($4\text{cm} \times 5\text{cm}$) 制造电池。将这些电极以交替顺序,例如以 ABABAB 方式放置。在使用电解质 (EC/DMC 1 : 1) 浸渍约 12 小时之后,将电池进行循环。

[0064] 表 1 显示了所得电池的循环特性。在 1.5A 的充电 / 放电电流下,该电池表现出 $\sim 1200\text{mAh}$ 的容量。电池在充电 / 放电过程中的平均电压也示于表 1 中。

[0065] 表 1. 实施例 5 的电池的循环特性

[0066]

在没有老化的情况下，在形成过程中的循环特性(只有 4 次循环)						
循环数	充电容量 (Ah)	放电容量 (Ah)	充电能量(Wh)	放电能量(Wh)	平均充电电压 (V)	平均放电电压 (V)
1	1.2719	1.1872	4.5453	3.6899	3.57E+00	3.11E+00
2	1.1730	1.1676	4.1588	3.6294	3.55E+00	3.11E+00
3	1.1535	1.1549	4.0825	3.5912	3.54E+00	3.11E+00
4	1.1391	1.1505	4.0269	3.5791	3.54E+00	3.11E+00

[0067] 如下将电池在 $> 20^{\circ}\text{C}$ 下进行高倍率性能测试：

[0068] 试验设置和构造：将 7 个灯泡（每一个灯泡为 12V, 50W）与一个电压表和一个安培表串联连接，以监测电压和电流。还将四个实施例 4 的电池串联连接。并且获得了 13.2V 的总电压（在闭合电路之前）。在闭合电路时，观察到初始安培表读数 $> 30\text{Amp}$ 并且电压读数为 10.5V（总计 315W）。在 10 秒之后，安培表的读数下降至 28A，并且电压读数下降至 10.2V（总计 286W）。之后，读数在接下来的 20 秒内保持稳定。

[0069] 从上述高倍率放电测试结果可以得出，所述电池具有放电容量 $> 20\text{C}$ 的高倍率性能（1C 比率为 1.5A, 20C 比率为 30A）。该结果显著表明在空气气氛下可获得具有高倍率性能的良好阴极材料。这些电池的潜在应用是动力工具、车辆和大规模家用电源电池。

[0070] 实施例 5. 说明了通过掺混 10 重量%和 20 重量%的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 并且在空气环境中热处理所获得的有缺陷的锂过渡金属磷酸盐的合成的另一个实施例

[0071] 用 10 重量%和 20 重量%的添加代替实施例 3 的 3 重量%的添加，利用实施例 3 中存在的相同处理方案合成有缺陷的锂过渡金属磷酸盐。

[0072] XRD 数据示于图 7(a) 和 7(b) 中。对于添加 10 重量%和 20 重量% $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 的样品，与对纯 LiFePO_4 和 3 重量% $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 掺混的材料所示的 XRD 数据（分别为图 2 和 5）相比，观察到更强的杂质相图案。这表明在合成过程中的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 的存在可能产生一些杂质相，包括未反应的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 以及部分溶解的材料。

[0073] 电化学数据示于图 8(a)–8(d) 中。从图 8 可以看出循环特性与 3 重量%的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 掺混的材料一样好，但是容量从 75mAh/g 下降至 50 ~ 60mAh/g 的范围。可以得出在加入更多的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 材料的情况下，尽管确保了材料的良好电导率，但是由于有缺陷的晶体结构的存在，加入太多 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 或不充分的热处理时间将导致不具有任何容量的未反应 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 的存在。作为结果，为了良好地控制在空气环境中合成的有缺陷的锂离子磷酸盐型材料的性能，应当加入适量的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 以获得材料的最佳电导率和容量。因此，在合成过程中 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 的加入量对于获得电池的最佳电化学性能是重要的。

[0074] 实施例 6.

[0075] 有缺陷的锂过渡金属磷酸盐（由使用不同量的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 的反应产生）以及与不同重量百分比的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 简单机械混合的 LiFePO_4 的比较研究

[0076] 图 9(a) 显示了常规合成的 LiFePO_4 (如实施例 1 中所制备)、具有 3 重量%的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 的有缺陷的锂过渡金属磷酸盐 (如实施例 3 中所制备)、具有 10 重量%和 20 重量% $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 的有缺陷的锂过渡金属磷酸盐 (如实施例 5 中所制备) 的 XRD 图的叠加。

[0077] 图 9b 显示了被简单机械地添加并且与常规的化学计量 LiFePO_4 的混合的 0 重量%、3 重量%、10 重量%和 20 重量% $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 的 XRD 图的叠加。从图 9(b) 可以看出, 在略微地添加 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ (3 重量%) 的情况下, 可以观察到截然不同的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 峰 (对于 (003) 为 $\sim 18.6^\circ$ 并且对于 (104) 为 44.4°)。该结果表明 3 重量%的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 反应的样品 (实施例 3) 的纯相性质是将 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 全部溶于 LiFePO_4 结构中, 因此造成如所述的磷和氧空位的存在的结果。而且, 在任一种情况中添加相同量的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 的情况下 (图 9(a) 的材料和图 9(b) 的材料), $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 添加 (未反应的) 样品总是表现出更高 (003) 和 (104) 峰强度 ($\sim 18.6^\circ$ 和 44.4°)。这表明有缺陷的锂过渡金属磷酸盐是在如此合成的前体材料 (如在实施例 3 和 5 中所示) 之间的反应的结果。所述特性截然不同于只将不同的重量百分比的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 机械混合的材料。

[0078] 实施例 7. 常规的 LiFePO_4 (在实施例 1 中制备的材料) 以及通过掺混 3 重量%的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 而合成的有缺陷的锂过渡金属磷酸盐 (在实施例 3 中制备的材料) 的化学分析

[0079] 常规的 LiFePO_4 (在实施例 1 中制备的材料) 和掺混有 3 重量%的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 的有缺陷锂过渡金属磷酸盐 (在实施例 3 中制备的材料) 的化学分析结果示于表 2 中。通过将每一种元素的重量%转变为摩尔%, 同时将 Fe 和 (Fe+Ni+Mg) 的化学计量设定为统一的, 获得对这两种样品的所计算出的化学计量数值。在常规的 LiFePO_4 的情况下, Fe : P 的所计算的化学计量比率 = 1 : 0.9805。类似地, 3 重量%掺混的材料具有 Li : (Fe+Ni+Mg) : P = 1 : 0.9534 的化学计量比率。磷的不足支持所提出的在反应过程中形成空位。应当注意氧含量是不可能进行化学分析。然而, 如果我们假定所分析的样品为 100 重量%, 则 3 重量%掺混材料的化学计量数值仍然小于常规的材料。这仍然与所提出的合成过程中形成氧空位一致。

[0080] 表 2. 在实施例 1 和实施例 3^{*†}中所合成的材料的化学分析

[0081]

元素	实施例 1 材料	摩尔分数	元素	实施例 3 材料	摩尔分 数
Li(重量%)	4.3	0.61951	Li (重量%)	4.14	0.59646
Fe(重量%)	32	0.57299	Fe (重量%)	31.0	0.55509
P(重量%)	17.4	0.56183	P (重量%)	17.3	0.55861
C(重量%)	5.7	0.47460	C (重量%)	4.45	0.37052
			Ni (重量%)	1.67	0.028455
			Mg (重量%)	0.57	0.00234
Fe: P 的摩 尔比	1: 0.9805		(Fe+Mg+Ni): P 的摩尔比	1: 0.9534	

[0082] * 使用 ICP-OES 分析 Li、Fe、P、N 和 Mg。

[0083] 使用 ASTM D5373 分析 C。

[0084] † 由于较高浓度的金属,不能直接确定氧含量。

[0085] 实施例 8. 在空气环境中合成掺混有尖晶石结构的 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ (3 重量%) 的有缺陷的锂过渡金属磷酸盐

[0086] 将摩尔比为 (1 : 1 : 2) 的 Fe_2O_3 、 Li_2CO_3 和特级 P (碳黑) 与添加的适量水混合在一起。在充分混合之后,将化学计量的量的磷酸加入到溶液中,并且继续混合。最终,将浆液在 150℃ 的空气中干燥 10 小时,随后进一步在 400℃ 热处理 5 小时,直至获得大块材料。

[0087] 在前体中使用 Li : Mn 的化学计量比率为 1.1 : 2 的 Li_2CO_3 和 Mn_3O_4 , 合成 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ 。首先使用球磨机将起始材料 Li_2CO_3 和 Mn_3O_4 混合 8 小时,随后将材料在空气中热处理 24 小时至 800℃。然后将获得的材料进行研磨和筛分。

[0088] 然后将上述制备的材料进行研磨并且球磨约 12 小时,其中 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ 的量为 3 重量%。将材料在空气气氛下,在图 1 所示的炉子中于 600℃ 进行 10 小时的进一步热处理。

[0089] XRD 数据示于图 10 中。与对纯 LiFePO_4 和 3 重量%的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$ 掺混的材料所示的 XRD 数据比较,观察到略微更多的杂质相。电化学数据示于图 11(a) 和 11(b) 中。从图 11(a) 可以看出,与示于实施例 1 中的数据相比,循环特性得到大大提高。在观察重叠的循环曲线时,没有观察到容量的衰退 (参见图 11(b))。这样的结果表明,在整个循环中材料的良好电导率得到保持,因此材料的特性没有衰退。

[0090] 尽管为了描述本发明的实施方案已经阐明了具体的材料、热处理等,但是根据上述教导,在不偏离本申请人的新贡献的情况下,可以采取各种变更;因此,在确定本发明的范围时,将涉及后附权利要求。

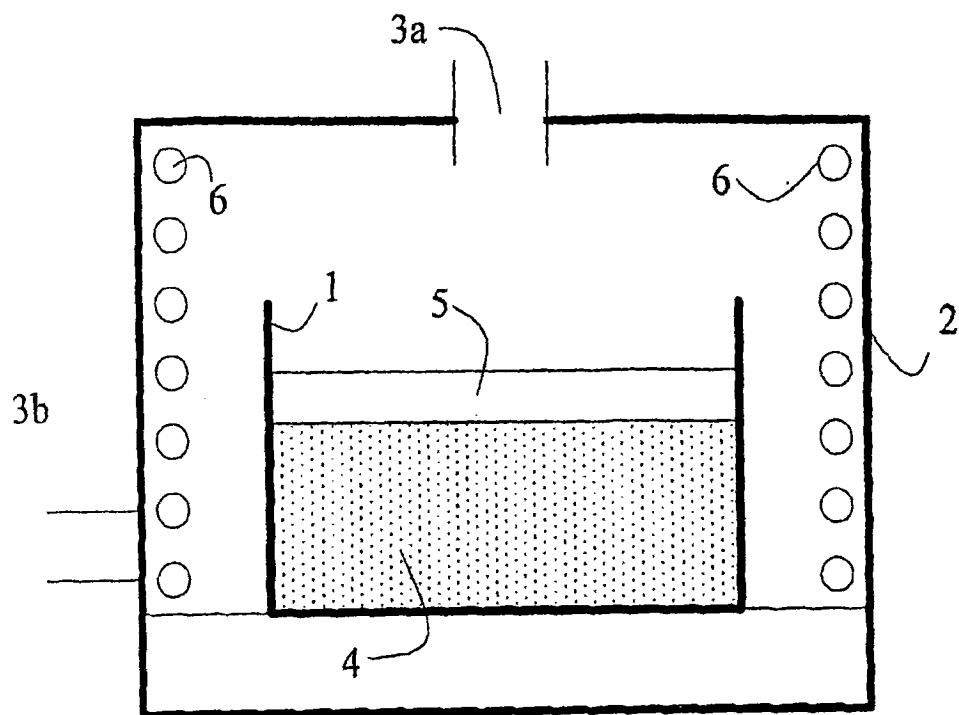


图 1

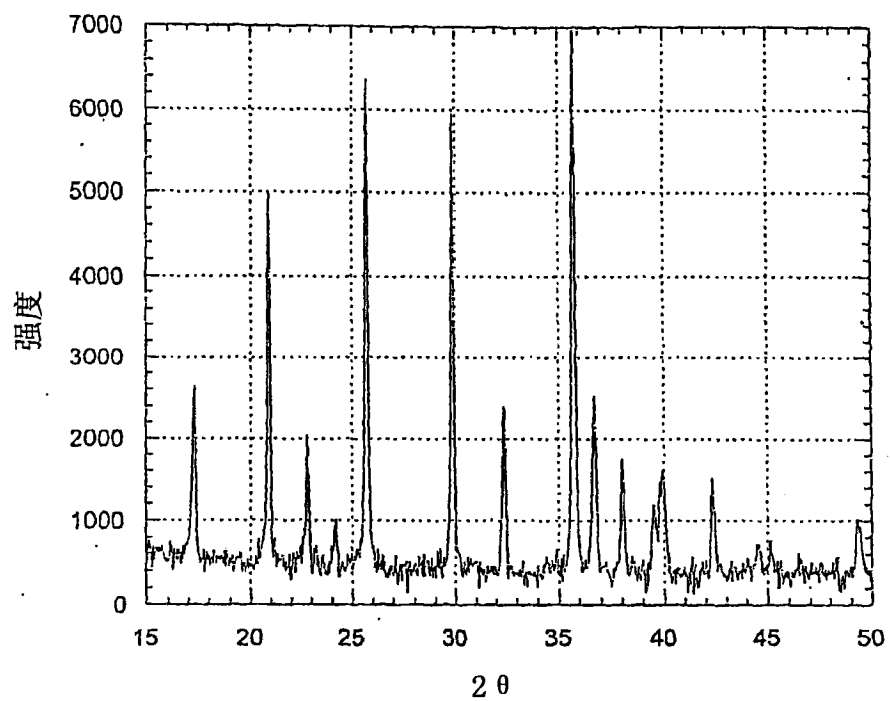


图 2

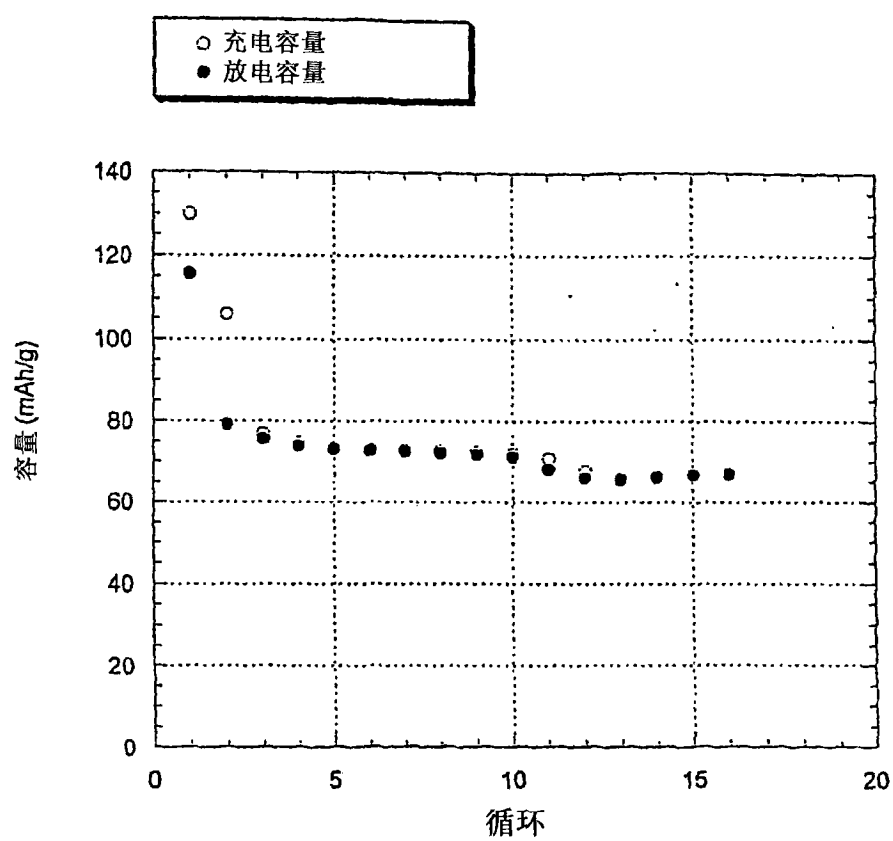


图 3(a)

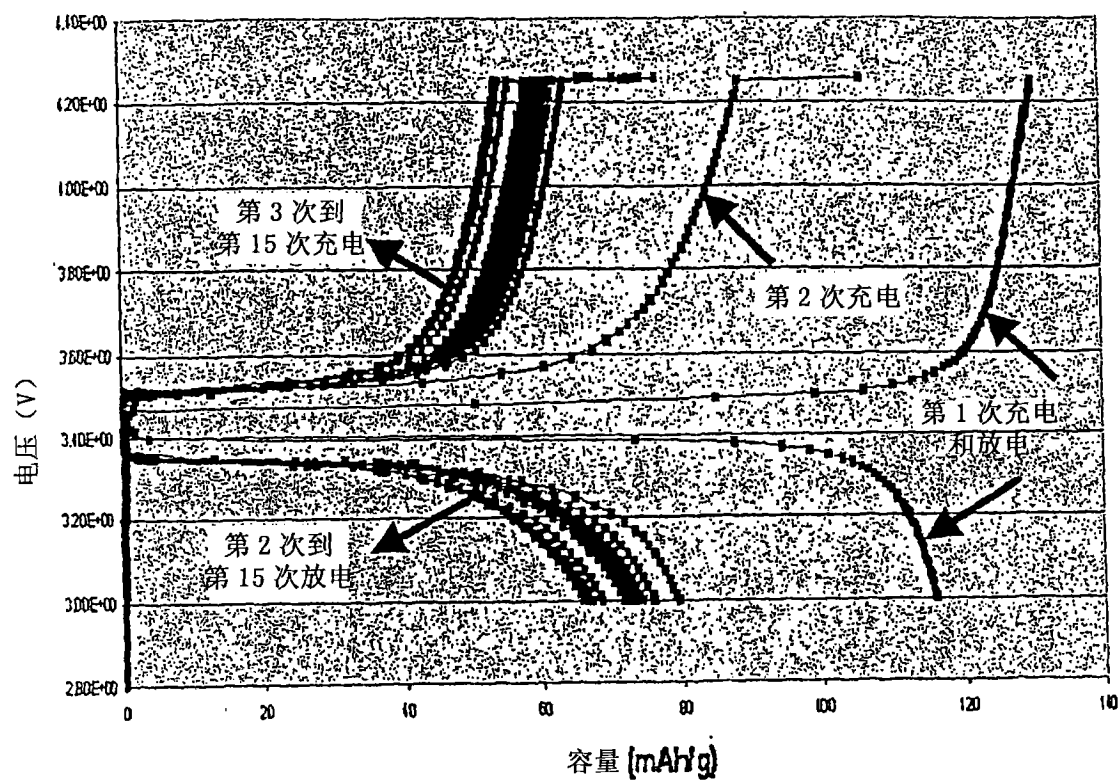


图 3(b)

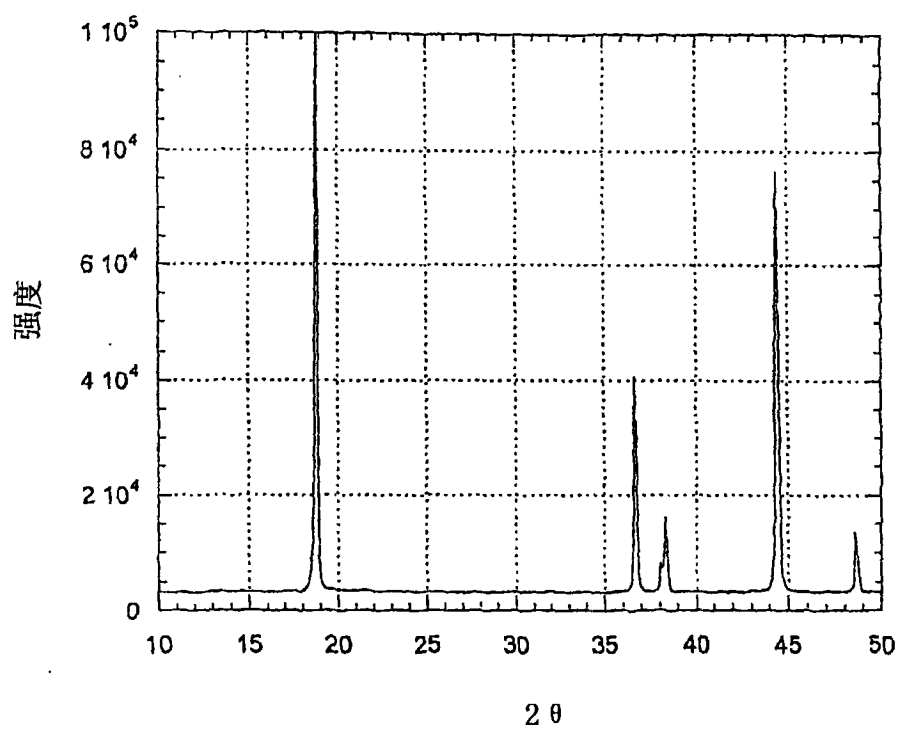


图 4

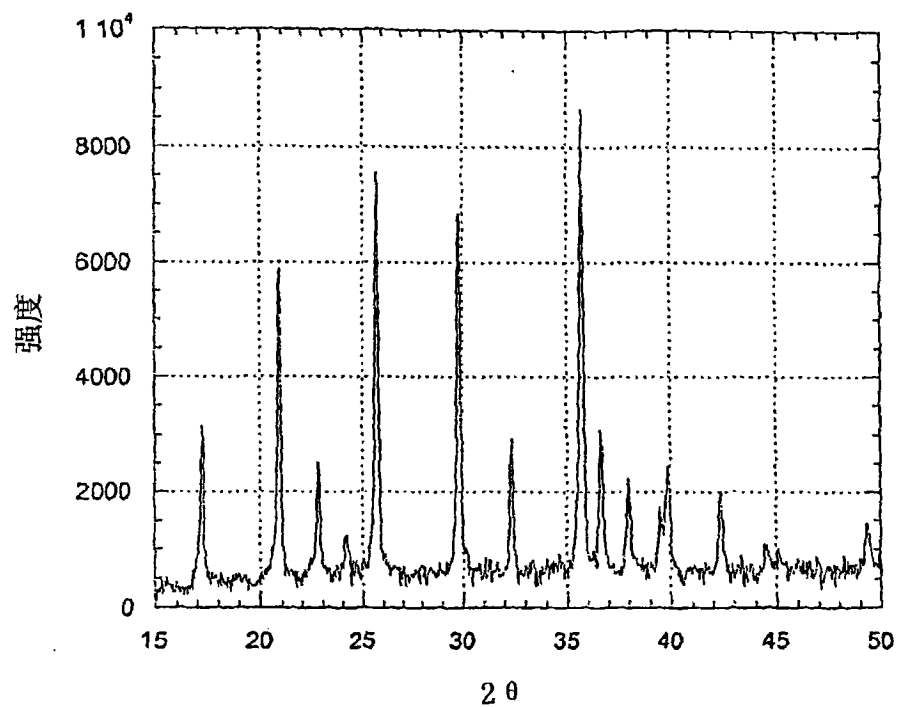


图 5

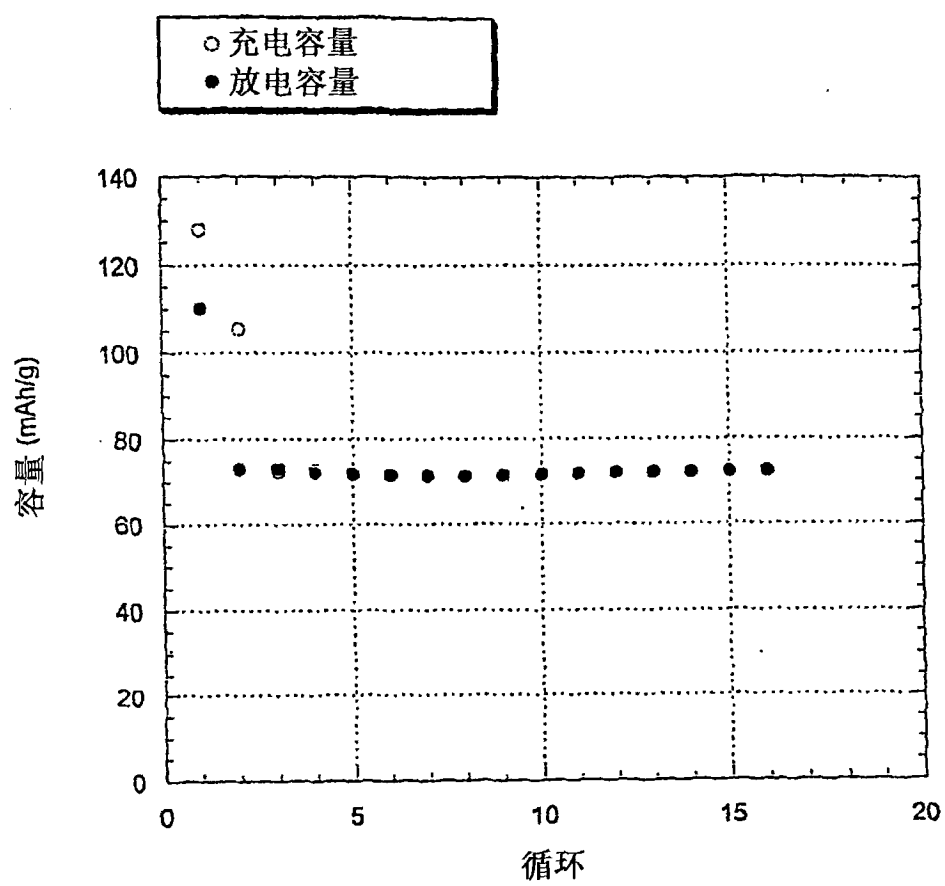


图 6(a)

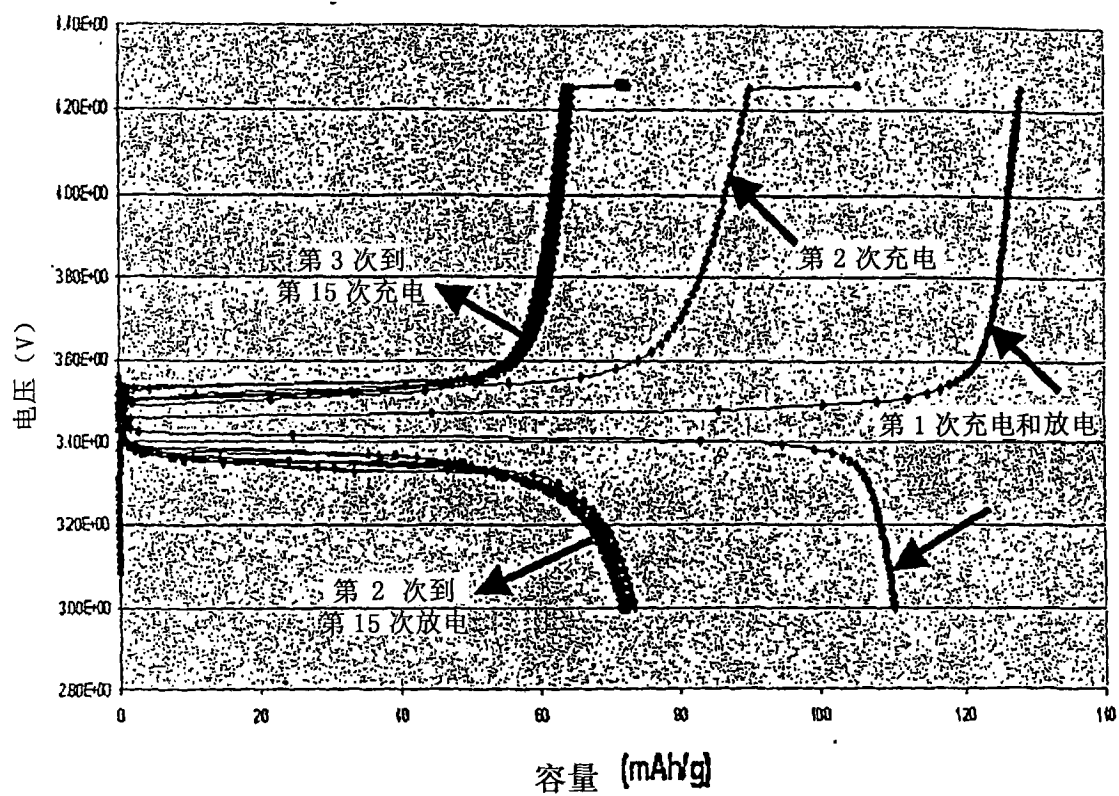


图 6(b)

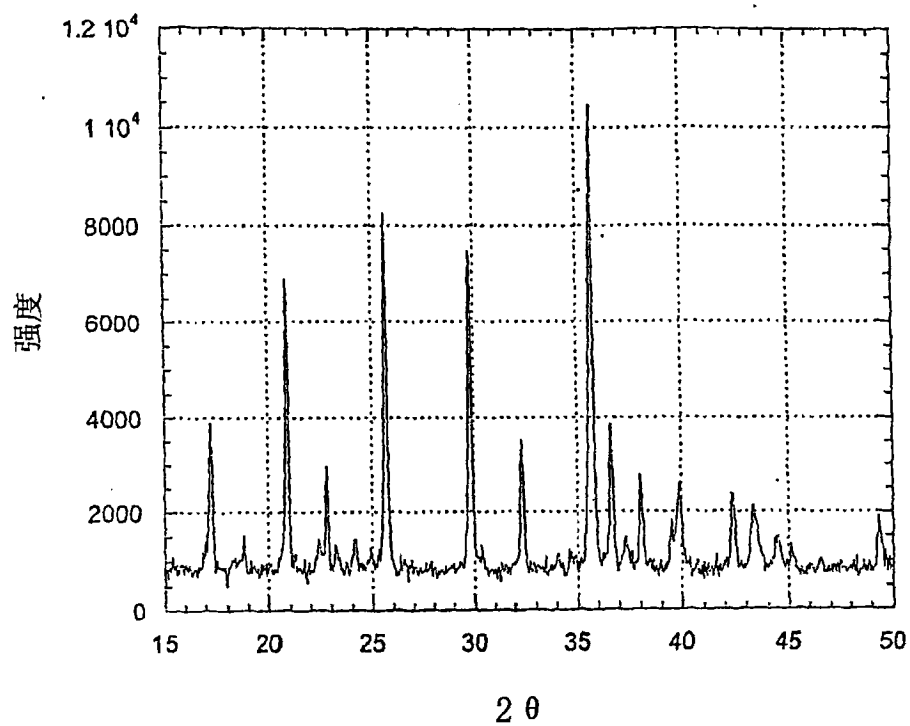


图 7(a)

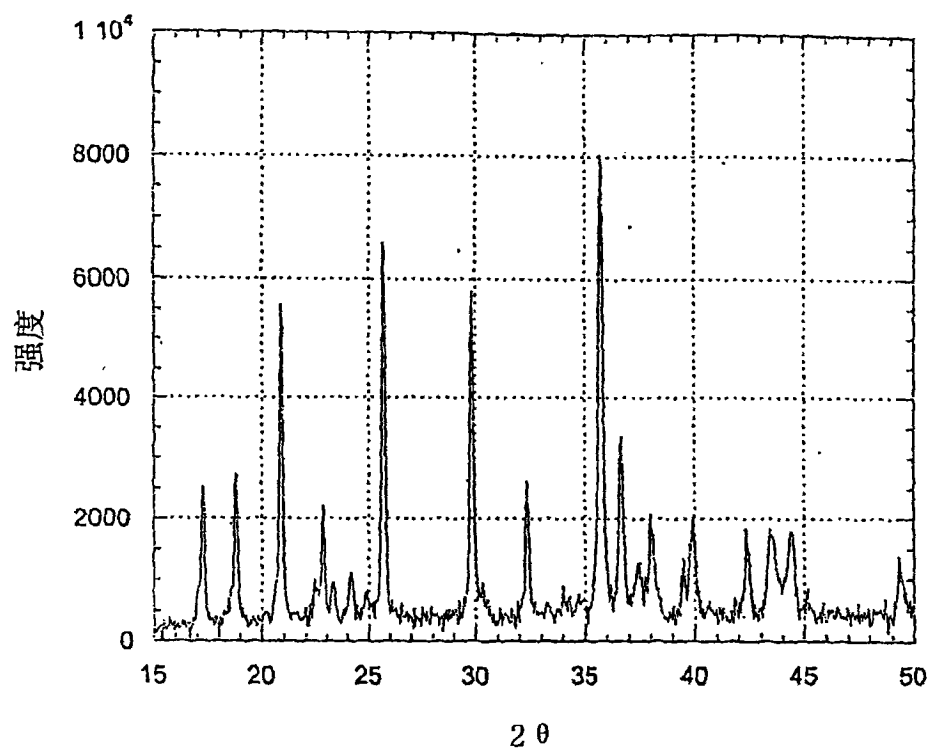


图 7(b)

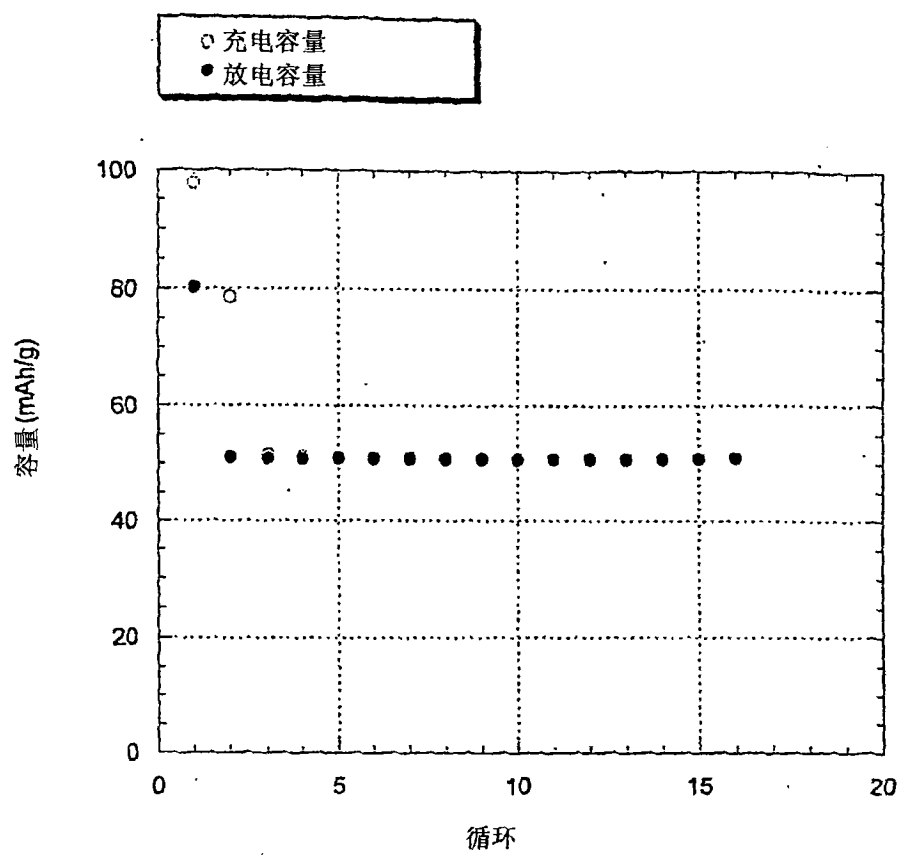


图 8(a)

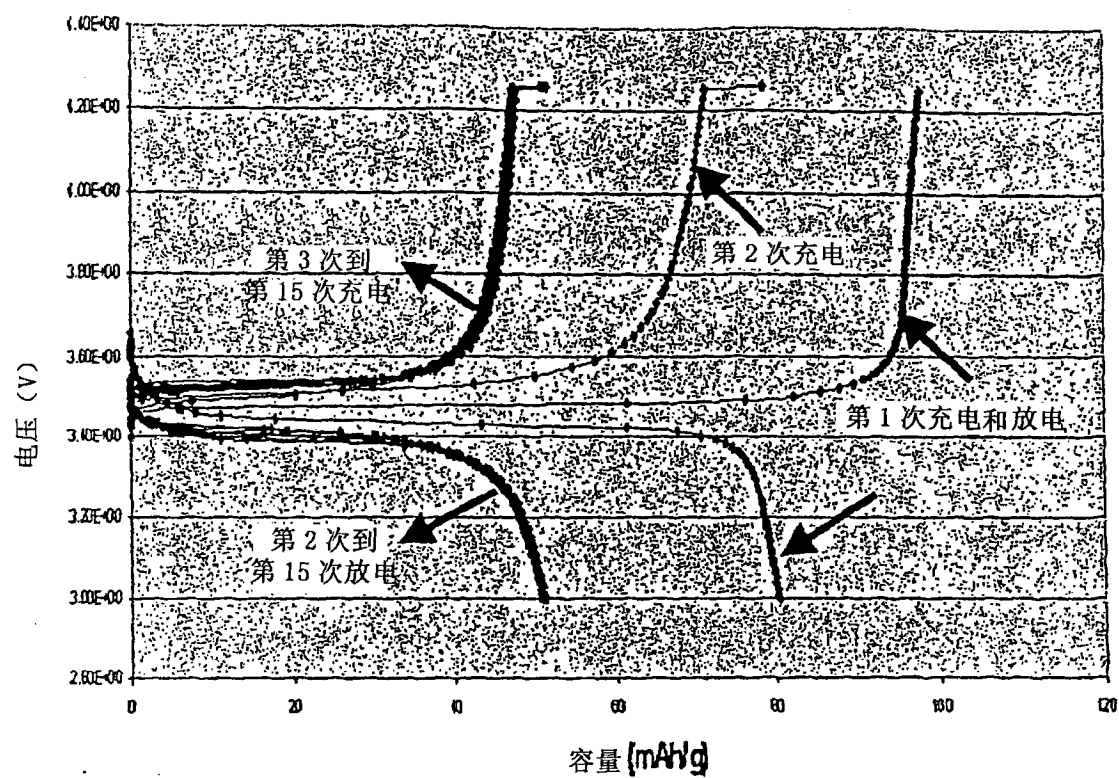


图 8(b)

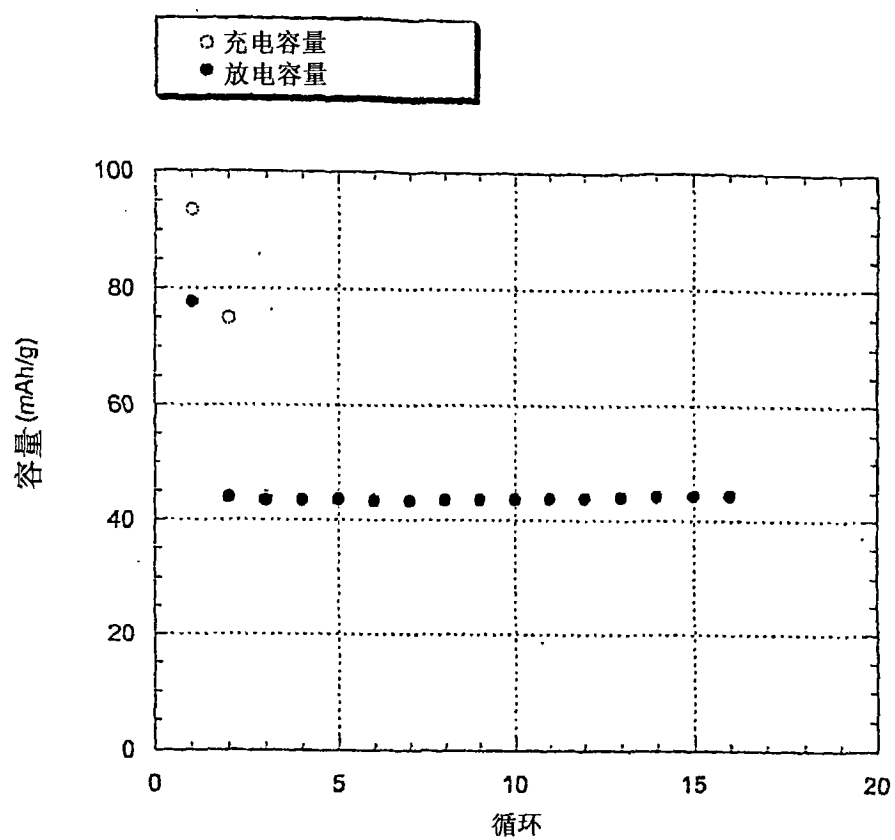


图 8(c)

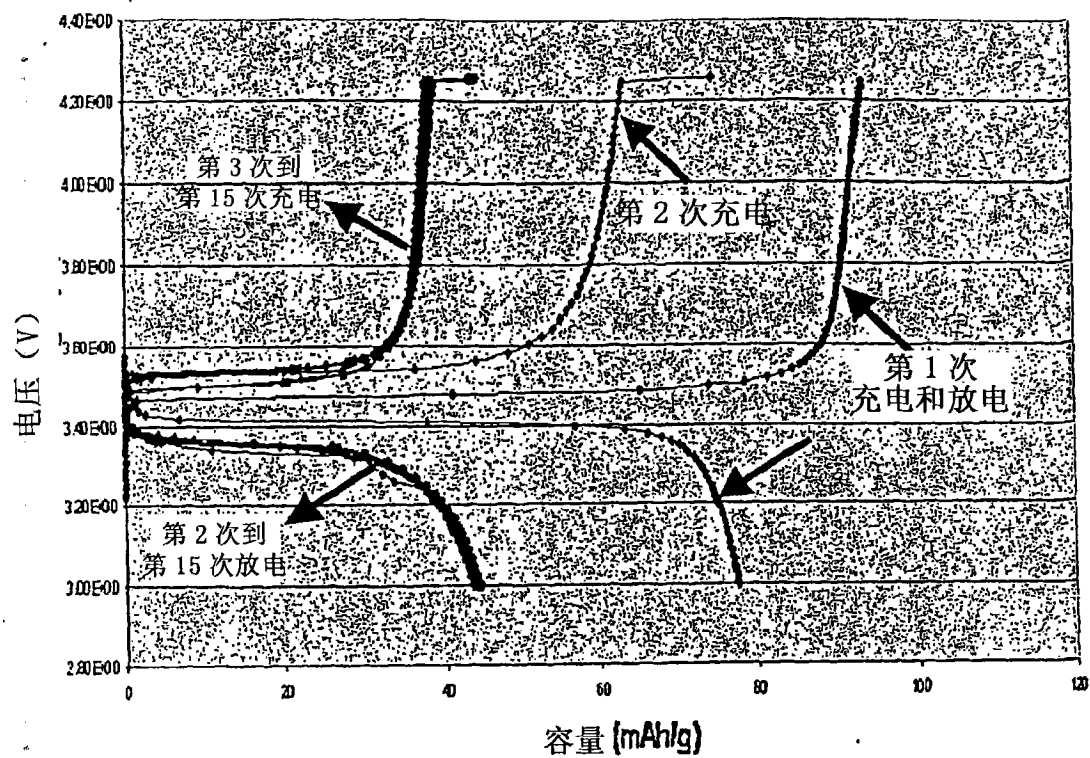


图 8(d)

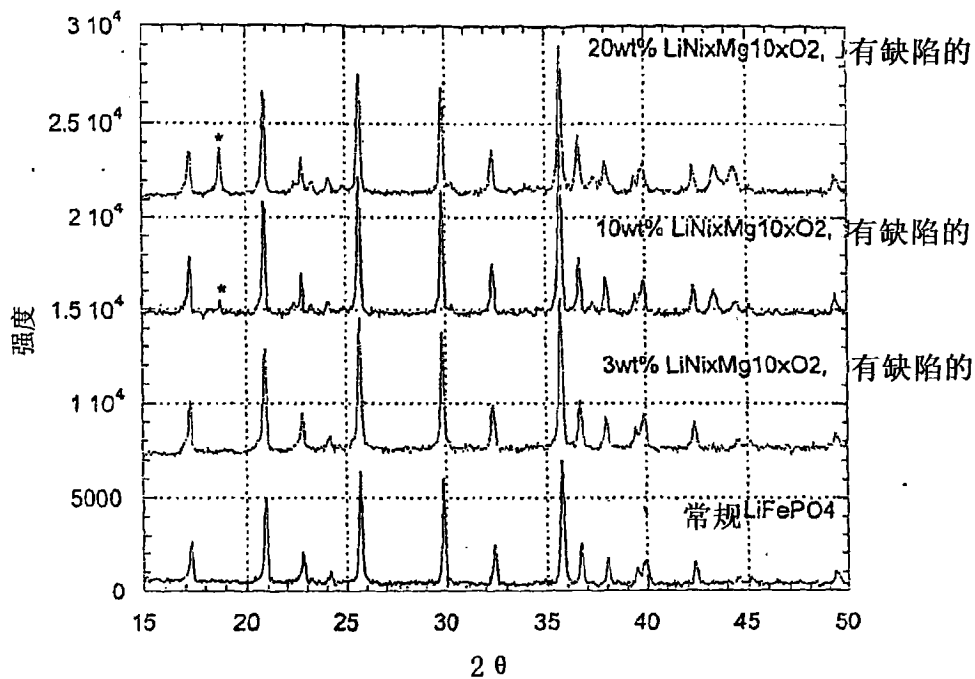


图 9(a)

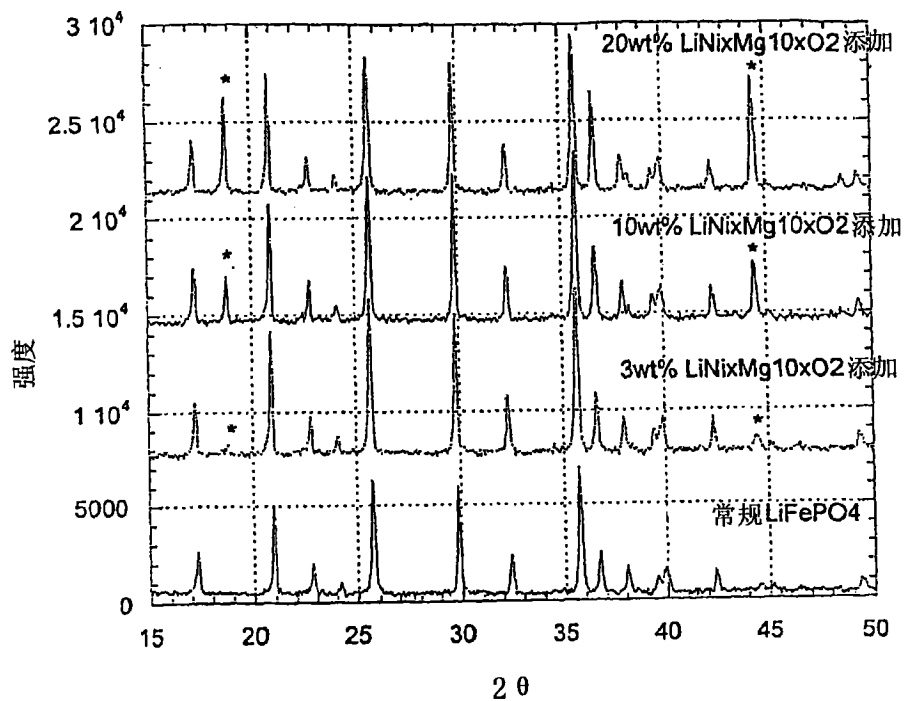


图 9(b)

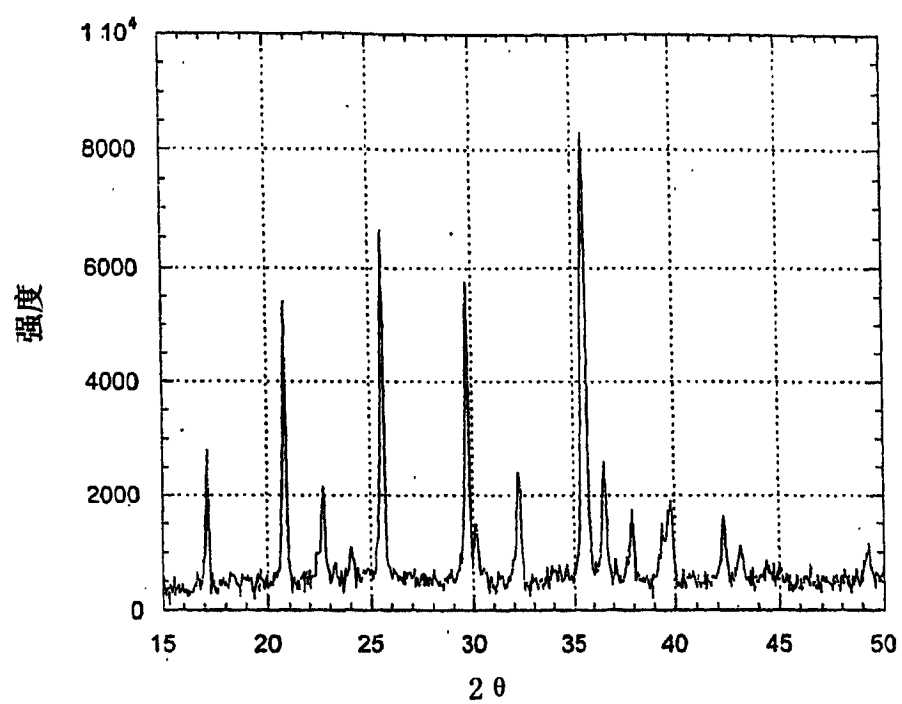


图 10

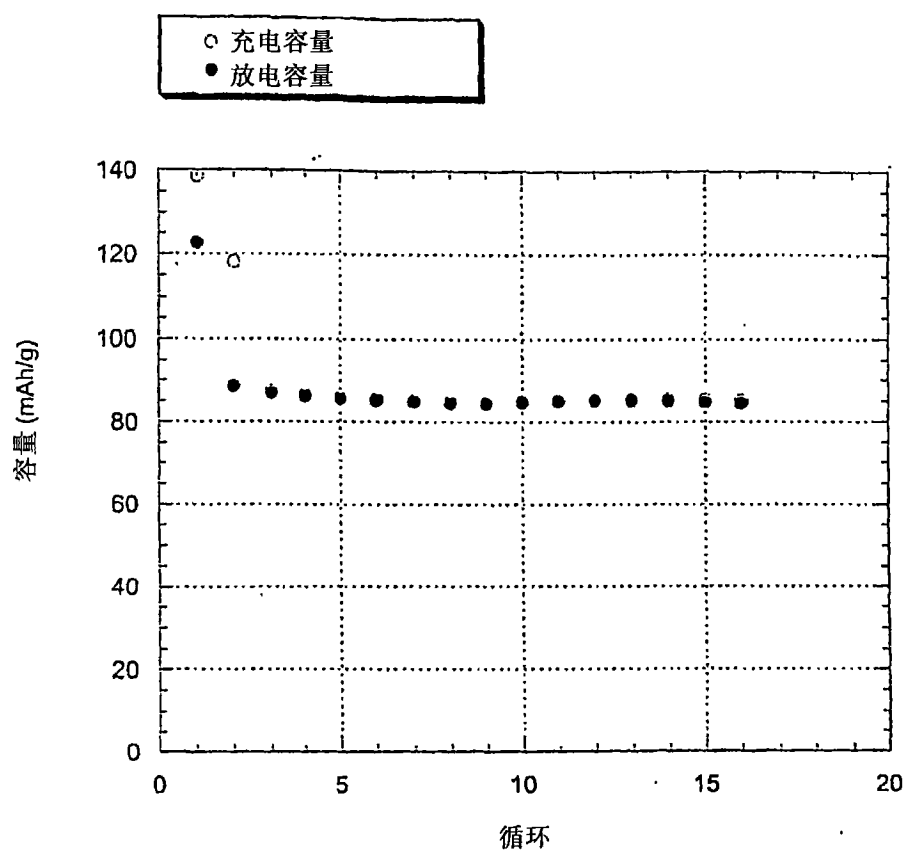


图 11(a)

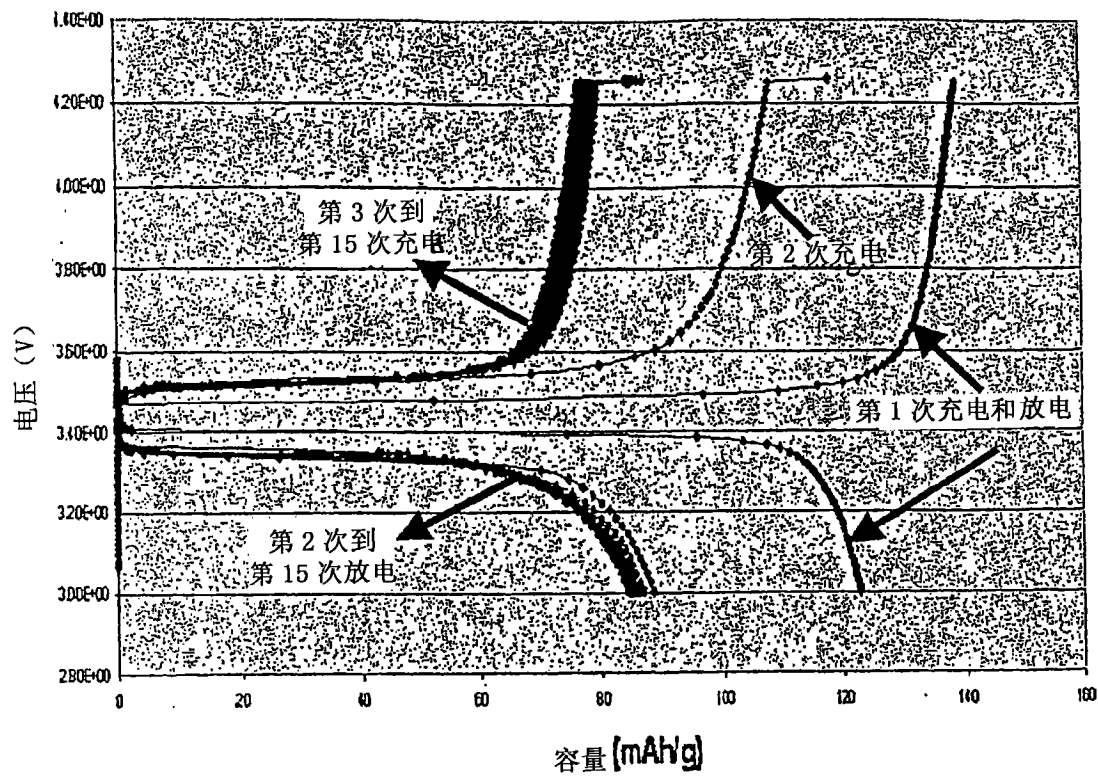


图 11(b)