[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C01G 51/00
C01G 1/00 H01M 4/52

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99814394.4

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1185167C

[22] 申请日 1999.11.12 [21] 申请号 99814394.4
[30] 优先权
[32] 1998.11.13 [33] US [31] 60/108,360
[86] 国际申请 PCT/US1999/026758 1999.11.12
[87] 国际公布 WO2000/029331 英 2000.5.25
[85] 进入国家阶段日期 2001.6.12
[71] 专利权人 FMC 公司
地址 美国宾夕法尼亚
[72] 发明人 Y·高 M·亚克勒瓦
H·H·瓦格 J·F·恩格尔
审查员 左嘉勋

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 段承恩

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 7 页

[54] 发明名称 不含局部立方炎夏尖晶石结构相的层状含锂、过渡金属和氧的化合物及其制备方法

[57] 摘要

本发明包含基本上单相的锂金属氧化物化合物，其具有基本上不含局部立方类尖晶石结构相的六方层状晶体结构。本发明的锂金属氧化物具有式 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$，其中 M 是一种或多种过渡金属，A 是一种或多种具有平均氧化态 N 的掺杂剂，其中 $+2.5 \leqslant N \leqslant +3.5$，$0.90 \leqslant \alpha \leqslant 1.10$，以及 $\beta + \gamma = 1$。本发明还包含这些化合物的去锂化形式，使用这些氧化物做正极材料的锂和锂离子二次电池，及这些化合物的制备方法。

ISSN1008-4274

1. 一种具有通式 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 的化合物，其中 M 是钴，A 是一种或多种选自 Ti 和 Mg 并具有平均氧化态 N 的掺杂剂，其中 $+2.5<N<+3.5$，$0.90<\alpha<1.10$，以及 $\beta+\gamma=1$，所述化合物具有基本上是单相的、六方层状晶体结构并基本上不含局部立方类尖晶石结构相。

2. 一种具有通式 $Li_{\alpha-x}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 的化合物，其中，$0<x<\alpha$，该化合物通过对具有式 $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ 的化合物电化学移去每式单位 x 个锂而得到，其中，M 是钴，A 是一种或多种选自 Ti 和 Mg 并具有平均氧化态 N 的掺杂剂，其中 $+2.5<N<+3.5$，$0.90<\alpha<1.10$，以及 $\beta+\gamma=1$，所述化合物具有基本上是单相的、六方层状晶体结构，并基本上不含局部立方类尖晶石结构相。

3. 根据权利要求 2 的化合物，其中，粉末 x-射线衍射图谱中，在比相应于 Miller 指数（003）衍射峰小的散射角时不存在衍射峰。

4. 根据权利要求 2 的化合物，其中，采用粉末 x-射线衍射，相应于 Miller 指数（110）的衍射峰的累积强度与相应于 Miller 指数（108）的衍射峰的累积强度的比率大于或等于 0.7。

5. 根据权利要求 2 的化合物，其中，采用粉末 x-射线衍射，相应于 Miller 指数（110）的衍射峰的累积强度与相应于 Miller 指数（108）的衍射峰的累积强度的比率大于或等于 0.8。

6. 根据权利要求 2 的化合物，其中，采用粉末 x-射线衍射，相应于 Miller 指数（102）的衍射峰的累积强度与相应于 Miller 指数（006）的衍射峰的累积强度的比率大于或等于 1.0。

7. 根据权利要求 2 的化合物，其中，使用粉末 x-射线衍射，相应于 Miller 指数（102）的衍射峰的累积强度与相应于 Miller 指数（006）的衍射峰的累积强度的比率大于或等于 1.2。

8. 根据权利要求 1 的化合物，具有式 $LiCoO_2$。

9. 根据权利要求 8 的化合物，其中使用电子顺磁共振分析，在从大约 g=12 的峰值到大约 g=3 的谷之间的强度变化大于 1 个标准弱

间距单位。

10. 根据权利要求 8 的化合物，其中使用电子顺磁共振分析，在从大约 g=12 的峰值到大约 g=3 的谷之间的强度变化大于 2 个标准弱间距单位。

11. 根据权利要求 2 的化合物，其中掺杂剂的平均氧化态 N 为约 +3。

12. 包括含根据上述任何权利要求的化合物的正极的锂或锂离子二次电池。

13. 一种制备化合物的方法，该化合物具有基本上单相的、六方层状晶体结构，并基本上不含局部立方类尖晶石结构相，该方法包括以下步骤：在至少约 600℃的温度提供具有式 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 的含锂、过渡金属和氧的化合物，其中 M 是钴，A 是一种或多种选自 Ti 和 Mg 并具有平均氧化态 N 的掺杂剂，其中 $+2.5 \leqslant N \leqslant +3.5$，$0.90 \leqslant \alpha \leqslant 1.10$，并且 $\beta + \gamma = 1$；和以高于 8℃/分钟的速度冷却该化合物。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中所述冷却步骤包括以高于 10℃/分钟的速度冷却所述化合物。

15. 根据权利要求 13 的方法，其中所述冷却步骤包括以 8℃/分钟～140℃/分钟的速度冷却所述化合物。

16. 根据权利要求 13 的方法，其中所述冷却步骤包括以 10℃/分钟～90℃/分钟的速度冷却所述化合物。

17. 根据权利要求 13-16 中任一项的方法，其中所述提供步骤包括在至少约 800℃的温度以 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 化合物提供。

18. 根据权利要求 13-16 中任一项的方法，其中所述冷却步骤包括均匀冷却所述 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 化合物。

19. 根据权利要求 13-16 中任一项的方法，其中所述提供步骤包括在至少约 600℃的温度合成所述 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 化合物。

20. 根据权利要求 13-16 中任一项的方法，其中所述提供步骤包括加热预先合成的 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 化合物到至少约 600℃。

不含局部立方类尖晶石结构相的层状含锂、过渡金属和氧的化合物及其制备方法

发明领域

本发明涉及在锂和锂离子二次电池中用做正极材料的含锂、过渡金属和氧的化合物及其制备方法。

发明背景

式为 $LiMO_2$ 的含锂、过渡金属和氧的化合物，其中 M 是过渡金属，是可充电锂电池和锂离子电池的重要阴极（正极）材料。$LiMO_2$ 化合物的实例包括 $LiCoO_2$，$LiNiO_2$ 和 $LiMnO_2$。目前 $LiCoO_2$ 作为阴极材料用于大多数市售锂和锂离子电池。

即使在相同的化合物中，$LiMO_2$ 化合物可具有不同的晶体结构和相。例如，在高于 700℃合成的 $LiCoO_2$ 具有类似于 α-$NaFeO_2$ 的六方层状结构。然而，在大约 400℃左右合成的 $LiCoO_2$，具有类似于 $Li_2Ti_2O_4$ 的立方类尖晶石结构。但除层状结构在与层垂直的方向上有小畸变外，这两种结构基本上是相同的氧的 FCC（面心立方）密堆排列。此外，这两种结构在阳离子排列上不同。

已确定当加热到 700℃以上时立方类尖晶石的 $LiCoO_2$ 转变成六方层状 $LiCoO_2$。因此，两种结构之间的相转变是可能的且层状结构仅在高温时是能量有利的。在电化学充电过程中 50%的锂离子从 $LiCoO_2$ 中移走时，层状 $LiCoO_2$ 仍然具有转变为尖晶石 $LiCo_2O_4$ 的能量有利倾向。参见 A. van der Ven 等，物理评论 B58，2975（1998）；和 H.Wang 等，J.Electrochem. Soc.， 146，473（1999）。类尖晶石 $LiCoO_2$ 和尖晶石 $LiCo_2O_4$ 还基本上具有相同的原子排列，但不同的是锂在类尖晶石 $LiCoO_2$ 中在八面体的 16c 位，在尖晶石 $LiCo_2O_4$ 中四面体的 8a 位。

从六方层状 $LiMO_2$ 向立方类尖晶石 $LiMO_2$ 的相变倾向不是

$LiCoO_2$独有的。层状 $LiMnO_2$ 仅在电化学电池中少量循环之后也可转变为类尖晶石 $LiMnO_2$。虽然立方类尖晶石 $LiNiO_2$ 未在试验中观察到，但 $Li_{0.5}NiO_2$(50% 去锂化的 $LiNiO_2$) 实际上将转变成 $LiNi_2O_4$ 尖晶石。

具有立方类尖晶石结构的 $LiMO_2$ 化合物的电化学特性已发现特别差，尤其与层状结构相比，再有，已发现在层状相内部或其表面仅仅存在立方类尖晶石结构相即对电池特性有害。特别地，存在于层状晶体结构内部的立方类尖晶石相阻碍可充电锂或锂离子电池充放电循环中的锂离子扩散。还有，因为立方类尖晶石相在能量上有利且仅仅动力学上的限制阻止大范围相转变，在 $LiMO_2$ 化合物中局部立方类尖晶石结构的存在可以充当相转变易于发生的晶种。因此，甚至较少的立方类尖晶石相的存在，甚至在通过本体技术象粉末 x-射线衍射（XRD）不能检测到的水平，也可以引起电池循环问题。

发明概述

本发明提供含锂、过渡金属和氧的化合物，其是基本上不含局部立方类尖晶石结构相的基本上单相的具有六方层状晶体结构的化合物。因此本发明的含锂、过渡金属和氧的化合物比现有技术的化合物具有更均一的电化学特性。另外，本发明的含锂、过渡金属和氧的化合物化合物具有良好的结构稳定性，以及在循环过程中维持其结构。因此，本发明的含锂、过渡金属和氧的化合物可应用于可充放电锂电池和锂离子二次电池。

本发明的含锂、过渡金属和氧的化合物具有通式 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$，其中 M 是一种或多种过渡金属，A 是一种或多种具有平均氧化态 N 的掺杂剂，其中 $+2.5 < N < +3.5$，$0.90 < \alpha < 1.10$，以及 $\beta + \gamma = 1$。使用粉末 x-射线衍射检测，按照本发明的 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 化合物优选在比相应于 Miller 指数（003）衍射峰更小的散射角处无衍射峰。另外，使用粉末 x-射线衍射检测的相应于 Miller 指数（110）的衍射峰的累积强度与相应于 Miller 指数（108）的衍射峰的累积强度的比率优选大于或等于 0.7，更优选大于或等于 0.8。使用粉末 x-射线衍射检测

的相应于 Miller 指数（102）的衍射峰的累积强度与相应于 Miller 指数（006）的衍射峰的累积强度的比率优选大于或等于 1.0，更优选大于或等于 1.2。掺杂剂的平均氧化态 N 优选约+3。

在本发明的一个优选实施例中，$Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 化合物是 $LiCoO_2$。使用电子顺磁共振检测，本发明的 $LiCoO_2$ 化合物从大约 g=12 的峰值到大约 g=3 的谷之间有典型的大于 1 个标准弱间距单位（standard weak pitch unit）的强度变化，更典型地大于 2 个标准弱间距单位。

除了上述 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 化合物以外，本发明还涉及由这些化合物电化学循环导致的去锂化(dilithiated)的这些化合物。特别地，本发明包含 $Li_{\alpha-x}M_\beta A_\gamma O_2$ 化合物，其中，$0<x<\alpha$，由具有式 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 的化合物电化学移去每式单位(formula unit)x 个锂而得到，其中，M 是一种或多种过渡金属，A 是一种或多种具有平均氧化态 N 的掺杂剂，使得$+2.5<N<+3.5$，$0.90<\alpha<1.10$，以及 $\beta+\gamma=1$。$Li_{\alpha-x}M_\beta A_\gamma O_2$ 化合物基本上是单相的具有基本上不含局部立方类尖晶石结构相的六方层状晶体结构的含锂、过渡金属和氧的化合物化合物。

本发明进一步包含锂和锂离子二次电池，其包括含具有式 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 的化合物的正极，其中，M 是一种或多种过渡金属，A 是一种或多种具有平均氧化态 N 的掺杂剂，其中$+2.5<N<+3.5$，$0.90<\alpha<1.10$，以及 $\beta+\gamma=1$。正极材料使用的 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 化合物基本上是单相，六方层状晶体结构以及基本上不含局部立方类尖晶石结构相。

本发明还包含具有基本单相的、六方层状晶体结构的基本上不含局部立方类尖晶石结构相的化合物的制备方法。具有式 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 的含锂、过渡金属和氧的化合物，其中，M 是一种或多种过渡金属，A 是一种或多种具有平均氧化态 N 的掺杂剂，其中$+2.5<N<+3.5$，$0.90<\alpha<1.10$，以及 $\beta+\gamma=1$，在至少大约 600℃，优选高于 800℃的温度制备。含锂、过渡金属和氧的化合物随后以高于 8℃/分钟、优选 8℃/分钟～140℃/分钟、更优选 10℃/分钟～100℃/分钟的速度冷却。该含锂、过渡金属和氧的化合物可以在至少约 600℃、优选高于 800℃的温度下合成，然后以所述速度冷却，或者可预先合成该含

锂、过渡金属和氧的化合物，加热到至少约600℃、优选高于800℃，然后以所述速度冷却。优选均匀地冷却含锂、过渡金属和氧的化合物以提供制备的材料的整体均匀性。

在本发明的一个技术方案中，提供一种具有通式 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 的化合物，其中M是钴，A是一种或多种选自Ti和Mg并具有平均氧化态N的掺杂剂，其中$+2.5 \leqslant N \leqslant +3.5$，$0.90 \leqslant \alpha \leqslant 1.10$，以及$\beta+\gamma=1$，所述化合物具有基本上是单相的、六方层状晶体结构并基本上不含局部立方类尖晶石结构相。

在本发明的又一个技术方案中，提供一种具有通式 $Li_{\alpha-x}M_\beta A_\gamma O_2$ 的化合物，其中，$0<x<\alpha$，该化合物通过对具有式 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 的化合物电化学移去每式单位x个锂而得到，其中，M是钴，A是一种或多种选自Ti和Mg并具有平均氧化态N的掺杂剂，其中$+2.5 \leqslant N \leqslant +3.5$，$0.90 \leqslant \alpha \leqslant 1.10$，以及$\beta+\gamma=1$，所述化合物具有基本上是单相的、六方层状晶体结构，并基本上不含局部立方类尖晶石结构相。

在本发明的再一个技术方案中，提供一种制备化合物的方法，该化合物具有基本上单相的、六方层状晶体结构，并基本上不含局部立方类尖晶石结构相，该方法包括以下步骤：在至少约600℃的温度提供具有式 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 的含锂、过渡金属和氧的化合物，其中M是钴，A是一种或多种选自Ti和Mg并具有平均氧化态N的掺杂剂，其中$+2.5 \leqslant N \leqslant +3.5$，$0.90 \leqslant \alpha \leqslant 1.10$，并且$\beta+\gamma=1$；和以高于8℃/分钟的速度冷却该化合物。

在本发明方法的一个优选实施方案中，$Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 化合物是 $LiCoO_2$ 并通过使用Li源化合物和Co源化合物按本发明的方法制备。特别地，优选的Li源化合物选自 Li_2CO_3 和LiOH，以及优选的Co源化合物选自 Co_3O_4 和 $Co(OH)_2$。更优选，$LiCoO_2$ 由 Li_2CO_3 和 Co_3O_4 制备。

本发明的这些和其它的特征和优点可以通过本领域熟练人员对下述详细描述和附图的参考变得更明显，其描述了本发明的优选和替代性的实施例。

附图简述

图 1 是对比化合物（试样 1）和本发明的化合物（试样 2）之间的循环特性对比图。

图 2 是说明修正系数为 1.14 的弱标准间距(weak pitch standard)试样的电子顺磁共振（EPR）图。

图 3 是说明对比化合物（试样 1）的 EPR 图。

图 4 是说明本发明化合物（试样 2）的 EPR 图。

图 5 是说明对比化合物（试样 1）和本发明化合物（试样 2）的热重量分析（TGA）曲线图。

图 6 是本发明化合物使用 Cu Kα射线的粉末 x-射线衍射图谱。

图 7 是对比化合物（试样 3）和本发明化合物（试样 4）的循环特性对比图。

本发明优选实施方案的详细描述

在附图和随后的详细描述中，详细地描述了优选实施例以实现本发明。虽然本发明通过参考这些特殊的优选实施例进行了描述，但是，应理解为本发明不受这些优选实施例的限制。恰恰相反，本发明包含通过参考下述详细描述和附图而变得明显的各种替代方案、变化和等价形式。

本发明还涉及是单相的具有在晶体表面或晶体内部基本上不含局部立方类尖晶石结构相的六方层状晶体结构的含锂、过渡金属和氧的化合物化合物。本发明的含锂、过渡金属和氧的化合物具有式 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$，其中，M 是一种或多种过渡金属，A 是一种或多种具有平均氧化态 N 的掺杂剂，其中 $+2.5 \leqslant N \leqslant +3.5$，$0.90 \leqslant \alpha \leqslant 1.10$，$\beta > 0$，$\gamma \geqslant 0$ 且 $\beta + \gamma = 1$。优选，过渡金属 M 是 Ni，Co，Mn 或其组合。

掺杂剂 A 是选择的非 M 的元素以生成氧化状态 N，其中，$+2.5 \leqslant N \leqslant +3.5$，优选 N 为约 3。本领域熟练人员容易理解的是，平均氧

化态 N 是基于使用的掺杂剂的摩尔量和使用的掺杂剂的化合价。例如，如果掺杂剂是 40%Ti^{4+}和 60%Mg^{2+}，以摩尔计，平均氧化态 N 为(0.4)(+4)+(0.6)(+2)=+2.8。

如上定义，掺杂剂 A 在含锂、过渡金属和氧的化合物中用来代替过渡金属 M 而不代替锂离子，即，$\beta=1-\gamma$。因此，本发明的嵌入化合物的可逆容量最大化。本发明使用的掺杂剂实例包含金属和非金属如 Ti，Zr，Mg，Ca，Sr，Ba，Al，Ga，Si，Ge，Sn 及其组合。例如，A 可以包含等量的掺杂剂 Ti^{4+}和 Mg^{2+}。典型地，在本发明的化合物中，γ 大于或等于 0 和小于约 0.5。

本发明化合物的基本上单相、六方层状结构可以用例如通过其粉末 x-射线衍射图谱进行表征。典型地，如使用粉末 x-射线衍射检测，按照本发明的 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 化合物优选在比相应于 Miller 指数（003）衍射峰更小的衍射角处无衍射峰，因此证明本发明的化合物基本上是单相。另外，使用粉末 x-射线衍射检测的相应于 Miller 指数（110）的衍射峰的累积强度与相应于 Miller 指数（108）的衍射峰的累积强度的比率优选大于等于 0.7，更优选大于等于 0.8。使用粉末 x-射线衍射检测的相应于 Miller 指数（102）的衍射峰的累积强度与相应于 Miller 指数（006）的衍射峰的累积强度的比率优选大于等于 1.0，更优选大于等于 1.2。这些测量的累积强度是基于各个峰下的测量面积。或者，峰高可以用于累积强度的粗略对比，因为峰宽相对均匀一致，对比的两峰峰高的比率近似地等于累积强度的比率。

在本发明的一个优选实施例中，$Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 是 $LiCoO_2$。使用电子顺磁共振检测，本发明的 $LiCoO_2$ 化合物从大约 g=12 的峰值到大约 g=3 的谷之间有典型的大于 1 个标准弱间距单位的强度变化，更典型地大于 2 个标准弱间距单位。特别地，实施例中更详细地讨论的图 4，说明 EPR 图该区域强度的变化。

此外，虽然描述 $LiCoO_2$ 是优选的，但本发明适用于非 $LiCoO_2$ 的式 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 化合物。特别地，本领域熟练的人员容易理解的是，上述式（如，其中 M 是 Ni 或 Mn）的其它含锂、过渡金属和氧的化

合物具有类似于 $LiCoO_2$ 的层状晶体结构。因此，本发明一般适用于这些 $LiMO_2$ 化合物，并抑制立方类尖晶石相在晶体内部或晶体表面的形成或转变，因此提高锂或锂离子二次电池中的材料特性。

本发明进一步包含具有基本上是单相、六方层状晶体结构的基本上不含局部立方类尖晶石结构相的化合物的制备方法。按照此方法，具有式 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$，其中，M 是一种或多种过渡金属，A 是一种或多种具有平均氧化态 N 的掺杂剂，其中 $+2.5 < N < +3.5$，$0.90 < \alpha < 1.10$，以及 $\beta + \gamma = 1$ 的含锂、过渡金属和氧的化合物可以在至少约 600℃、优选高于 800℃的温度下制备。该含锂、过渡金属和氧的化合物可以通过或者在这些温度下合成或者加热预先合成的材料在这些温度下制备。

本发明的含锂、过渡金属和氧的化合物化合物可以通过混合含锂、M 和 A 的化学计量数量的各源化合物以给出上述式 $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ 期望的摩尔比率而制备或合成。源化合物（原材料）可以是纯元素（单质），但典型的是所述元素的化合物如氧化物或盐。例如，源化合物可以是典型的水合的或无水的氧化物，氢氧化物，碳酸盐，硝酸盐，硫酸盐，氯化物或氟化物，但还可以是在所得含锂、过渡金属和氧的化合物化合物中不引起元素缺陷的任何其它合适的源化合物。含锂、过渡金属和氧的化合物化合物中的元素可以以单个源化合物分别供应，或者由相同源化合物提供至少两种元素。此外，源化合物可以以任何期望的顺序混合。

虽然含锂、过渡金属和氧的化合物化合物优选通过固态反应制备，单独使用湿化学技术如溶胶-凝胶类型反应或喷雾干燥技术，或与固态反应联合使原料发生反应也是有利的。例如，含 M 和 A 的源化合物可以制成在溶剂如水中的溶液，并且 M 和 A 从溶液中以紧密混合的化合物如氢氧化物形式析出。混合的化合物随后与锂源化合物混合。反应混合物还可以通过在其它源化合物的溶液中悬浮源化合物以及喷雾干燥所得浆液以获得紧密混合物而制备。典型地，反应方法的选择依赖于使用的原材料和期望的最终产物而变化。

在本发明的一个优选实施方案中，其中 M 是 Co，含锂、过渡金属和氧的化合物（例如 $LiCoO_2$）使用 Li 源化合物和 Co 源化合物制备。特别地，优选的 Li 源化合物选自 Li_2CO_3 和 LiOH，以及优选的 Co 源化合物选自 Co_3O_4 和 $Co(OH)_2$。更优选，$LiCoO_2$ 由 Li_2CO_3 和 Co_3O_4 制备。

混合物一旦制备后可发生反应生成含锂、过渡金属和氧的化合物。优选地，通过在 600℃～1000℃的温度加热混合物保持足够长时间以生成单相含锂、过渡金属和氧的化合物化合物而制备。通常在一步或多步中加热混合物总时间为大约 4～48 小时。可以使用任何合适的加热设备以煅烧混合物，如旋转煅烧炉，固定炉或隧道窑均匀地加热源化合物以生成含锂、过渡金属和氧的化合物。

一旦含锂、过渡金属和氧的化合物达到其最后制备温度或预先合成的含锂、过渡金属和氧的化合物再加热以后，该含锂、过渡金属和氧的化合物以高于 8℃/分钟、优选 8℃/分钟～140℃/分钟、优选高于 10℃/分钟、更优选 10℃/分钟～100℃/分钟还更优选 10℃/分钟～90℃/分钟的速度冷却。已发现以高于 140℃/分钟的速度冷却导致具有高结晶应力和应变的结构，其不具有以 8℃/分钟～140℃/分钟的速度冷却的含锂、过渡金属和氧的化合物的强度。再有，已发现以低于 8℃/分钟的速度冷却导致在晶体的表面或晶体的内部形成局部立方类尖晶石结构相从而降低电化学特性。对于本发明的含锂、过渡金属和氧的化合物，晶体内部和晶体表面不含局部非均质结构相即立方类尖晶石相将不引起阻碍充放电过程中 Li^+ 扩散的其它相转变。这样，本发明的六方层状化合物具有比以较低冷却速度冷却的现有技术的化合物更好的和更一致的电化学特性。

按照本发明含锂、过渡金属和氧的化合物优选均匀地冷却（快冷）。特别地，含锂、过渡金属和氧的化合物优选以几乎相同的速度冷却。例如，平均冷却速度和材料任何具体部分的冷却速度的变化应小于约 10%。在本发明的一个优选实施方案中，一致的冷却速度可以通过使用旋转煅烧炉，固定炉或具有较小料层厚度的隧道窑

实现。按照本发明制备的均匀采用冷却的材料与采用非均匀冷却的材料相比在材料特性方面具有更大均质性和较少变化。

本发明还涉及包含使用本发明的含锂、过渡金属和氧的化合物的正极的锂和锂离子二次电池。典型地，本发明的含锂、过渡金属和氧的化合物化合物与碳质材料和聚合物粘合剂结合以形成阴极。锂电池的负极可以是锂金属或合金，或任何相对于锂金属电化学电势在约 0.0V ~ 0.7V 之间的能够可逆地锂化和去锂化的材料。负极材料的例子包括含 H，B，Si 和 Sn 的碳质材料；锡氧化物；锡-硅氧化物；和复合锡合金。在电池中用电子分隔隔板隔开负极与正极材料。电化学电池还包括电解质。该电解质可以是非水液体，凝胶或固体，并优选含锂盐即 $LiPF_6$。使用本发明含锂、过渡金属和氧的化合物化合物做正极材料的电化学电池可以结合用于便携电子设备如蜂窝电话，摄录一体机，和膝上计算机，以及大功率应用场合如电动交通工具和混合动力交通工具。

本发明的含锂、过渡金属和氧的化合物化合物允许锂离子在电池充放电过程中容易地扩散。特别地，在这些含锂、过渡金属和氧的化合物的放电过程中每式单位 x 个 Li 被电化学移去，该含锂、过渡金属和氧的化合物具有式 $Li_{\alpha-x}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$，其中 $0 < x < \alpha$。

本发明的含锂、过渡金属和氧的化合物化合物具有本领域所期望的良好初始比容量和循环性能。例如，本发明的 $LiCoO_2$ 的初始比容量高于 140mAh/克，优选高于 150mAh/克。此外，当以 C/3（3 小时完全充放电）的恒定电流在相对锂 3.0V 和 4.3V 之间进行循环时，本发明的含锂、过渡金属和氧的化合物 100 个周期后的容量损失少于 25%，优选少于 20%。

本发明可以通过下面的非限制实施例进一步展示。

实施例 1

工业 $LiCoO_2$ 试样（试样 1）加热到 950℃保持 1 小时，随后通过直接从热区取出试样并平铺试样于室温下的不锈钢平盘上快速冷

却。从950℃到室温的冷却时间估计约10分钟。试样1和快冷试样（试样2）用作不同电化学电池的正极材料，每一个电池使用锂金属做负极的币形电池结构。使用 NRC2325 币形电池构件和 Celgard 3501 隔板。电解质是含1M $LiPF_6$ 的50: 50的碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯的混合溶液。正极含85%活性材料（以重量计），10% super S™ 碳黑和5%作为聚合物粘合剂的聚偏氟乙烯（PVDF），涂于铝箔上。循环试验在3.0V～4.3V之间进行，充放电过程中均采用C/3（3小时完全充放电）的恒定电流进行。

图1对比了试样1和试样2的循环特性。如图1所示，试样2在循环中比试样1保持较高的容量以及大大改进的循环特性。

此外，试样1和试样2的电子顺磁共振（EPR）谱使用 Bruker 仪器 EMX 系统检测。磁场扫描为从100到5100高斯(Gauss)，微波频率固定在9.85GHz。Bruker 仪器的弱间距标准（KCl 中 0.0035%间距）（带修正系数1.14）用来校正强度。图2表示此标准的EPR谱。此标准的碳特征强度，如图2所示，定义为1.14标准弱间距单位。

为了测量，$LiCoO_2$ 试样（试样1和试样2）直接装于EPR管中而不经过稀释。试样1和试样2的EPR谱分别示于图3和图4。图3和图4中约 g= 2.14 处的尖峰特征是由于Ni杂质所致。图4中从大约 g=14 到大约 g=2.5 的宽特征是由于高自旋 Co 所致，这是本发明制备的 $LiCoO_2$ 的特征。

还进行了试样1和试样2的热重分析（TGA）。如图5所示，试样1和试样2在650℃～900℃之间均没有任何的重量损失。

按照本发明制备的试样2进一步使用 Cu Kα 射线粉末 x-射线衍射测试以确定材料是否是基本上单相、六方层状结构。如图6所示，试样2中使用粉末 x-射线衍射检测的相应于 Miller 指数（110）的衍射峰的累积强度与相应于 Miller 指数（108）的衍射峰的累积强度的比率大于等于 0.7，使用粉末 x-射线衍射检测的相应于 Miller 指数（102）的衍射峰的累积强度与相应于 Miller 指数（006）的衍射峰的累积强度的比率大于等于 1.0，以及在使用粉末 x-射线衍射在比相

应于 Miller 指数（003）衍射峰更小的衍射角处无衍射峰，正如本发明所期望的。

实施例 2

混合化学计量的 Li_2CO_3 和 Co_3O_4，然后以 3.75℃/分钟的速度从室温加热到 950℃，保持在 950℃的温度 5 小时，然后以约 3.7℃/分钟的速度冷却至室温（整个冷却时间略长于 4 小时）。所得化合物为试样 3。

混合化学计量的 Li_2CO_3 和 Co_3O_4，然后以 3.75℃/分钟的速度从室温加热到 950℃，保持在 950℃的温度 5 小时，然后以约 8℃/分钟的速度冷却至室温（整个冷却时间仅少于 2 小时）。所得化合物为试样 4。

试样 3 和试样 4 按照实施例 1 的方法进行循环检测。图 7 对比了试样 3 和试样 4 的循环特性。如图 7 所示，按照本发明制备的试样 4 循环特性好于试样 3。

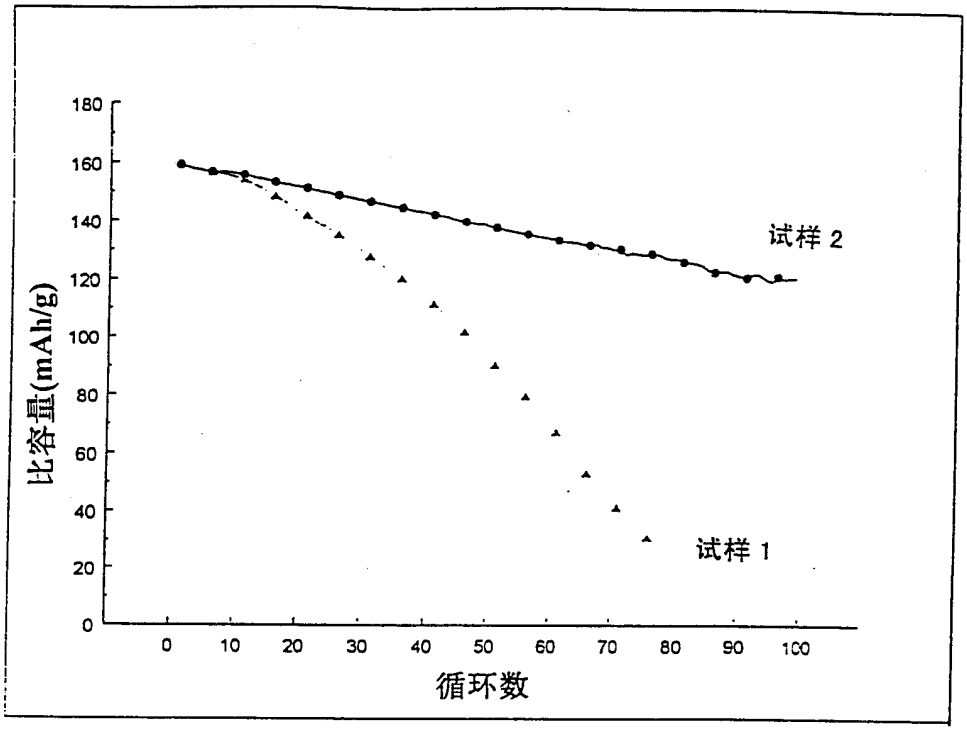

比容量(mAh/g)
循环数
试样 2
试样 1
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

图 1

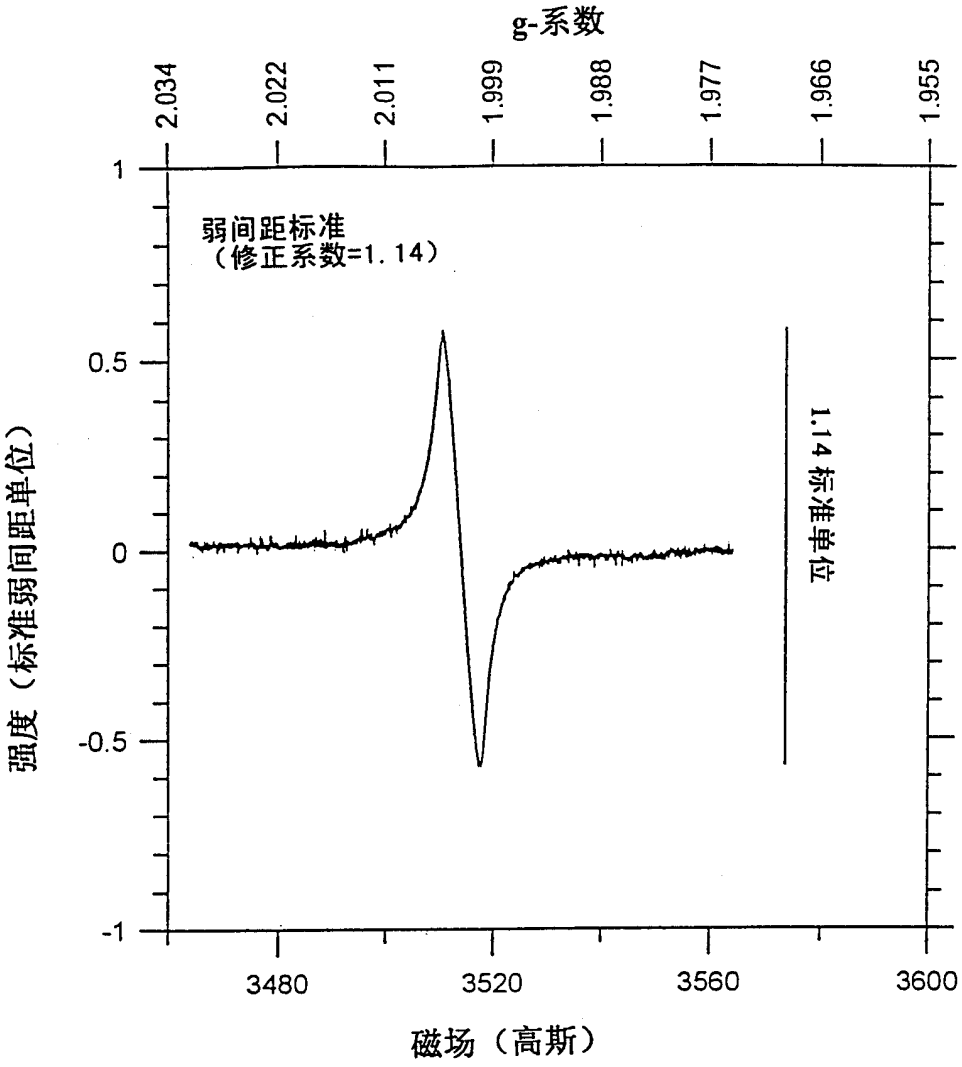

g-系数
2.034
2.022
2.011
1.999
1.988
1.977
1.966
1.955
弱间距标准
（修正系数=1.14）
1.14 标准单位
强度（标准弱间距单位）
1
0.5
0
-0.5
-1
3480
3520
3560
3600
磁场（高斯）

图 2

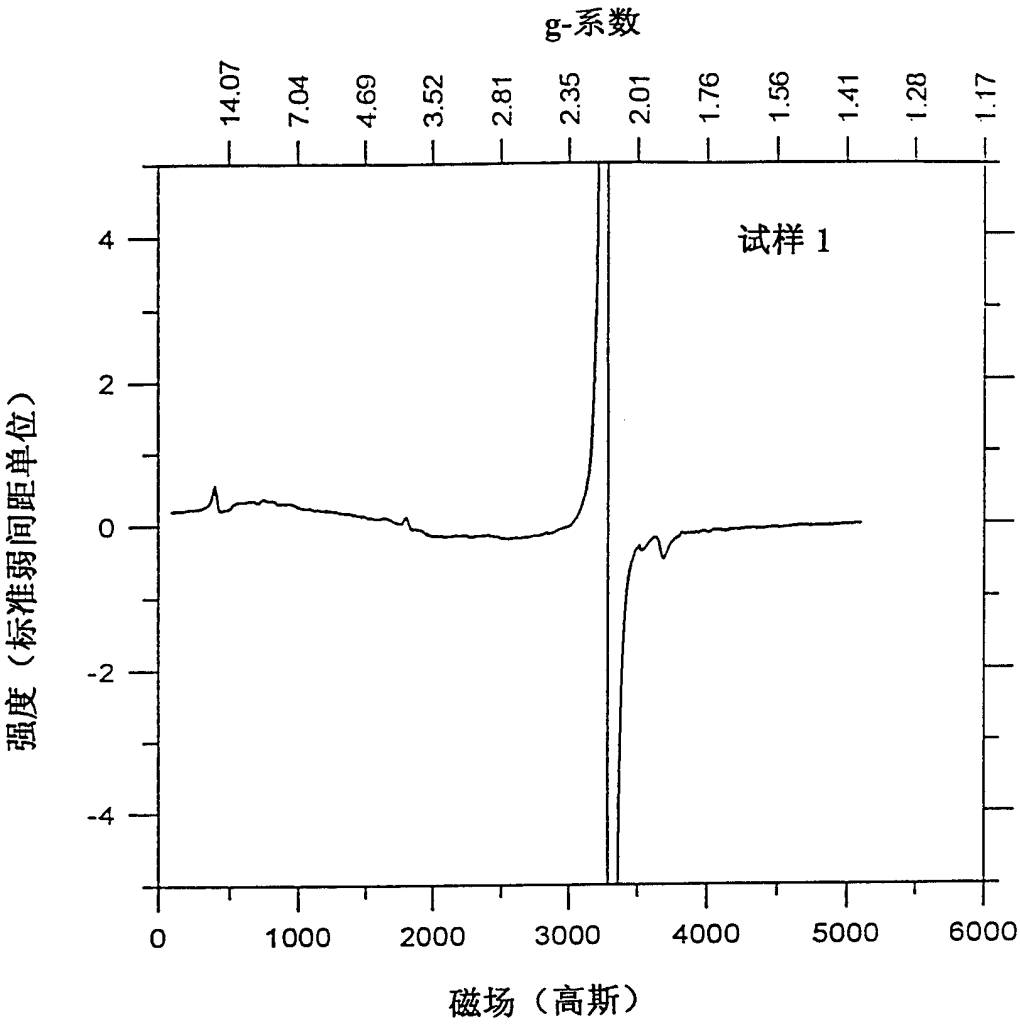

g-系数
14.07
7.04
4.69
3.52
2.81
2.35
2.01
1.76
1.56
1.41
1.28
1.17
试样 1
强度（标准弱间距单位）
4
2
0
-2
-4
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
磁场（高斯）

图 3

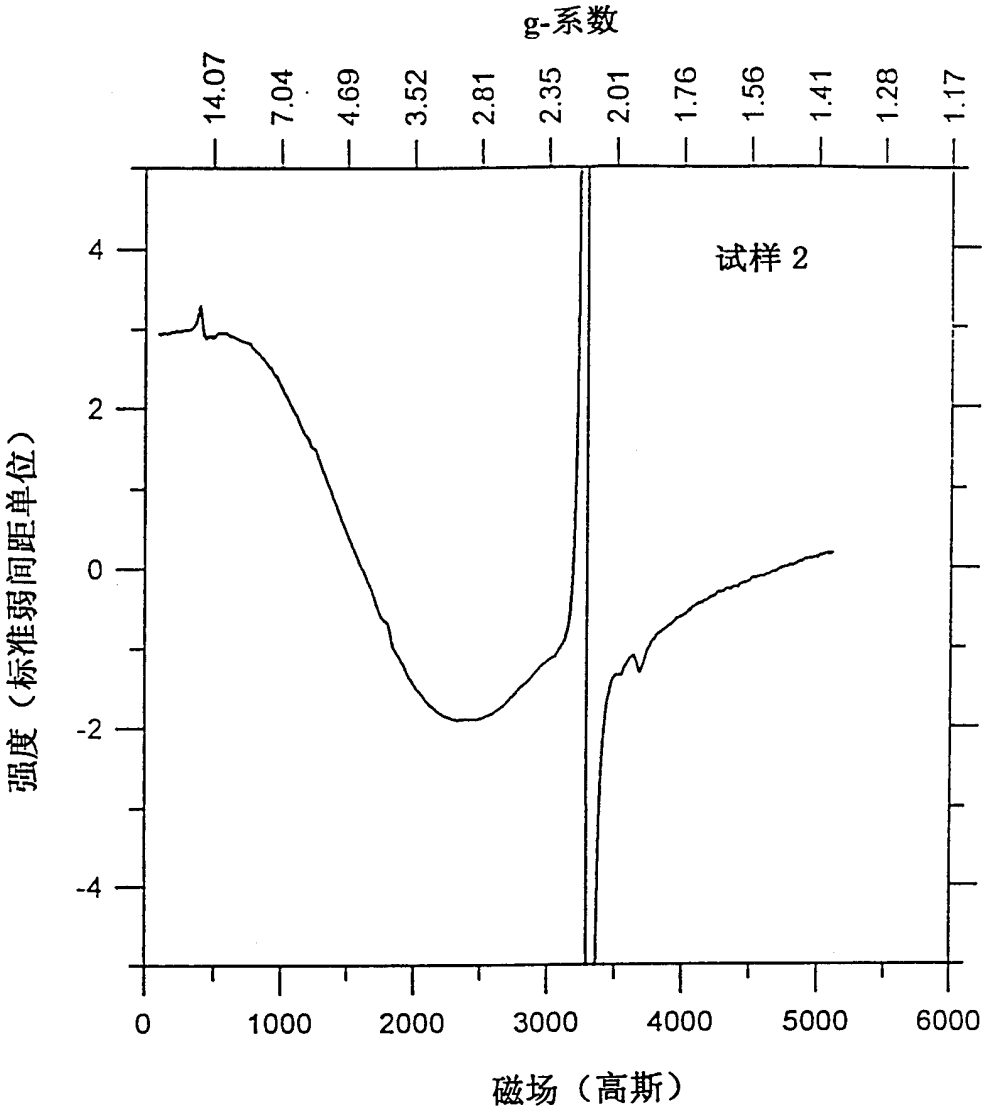

g-系数
14.07
7.04
4.69
3.52
2.81
2.35
2.01
1.76
1.56
1.41
1.28
1.17
试样 2
强度（标准弱间距单位）
4
2
0
-2
-4
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
磁场（高斯）

图 4

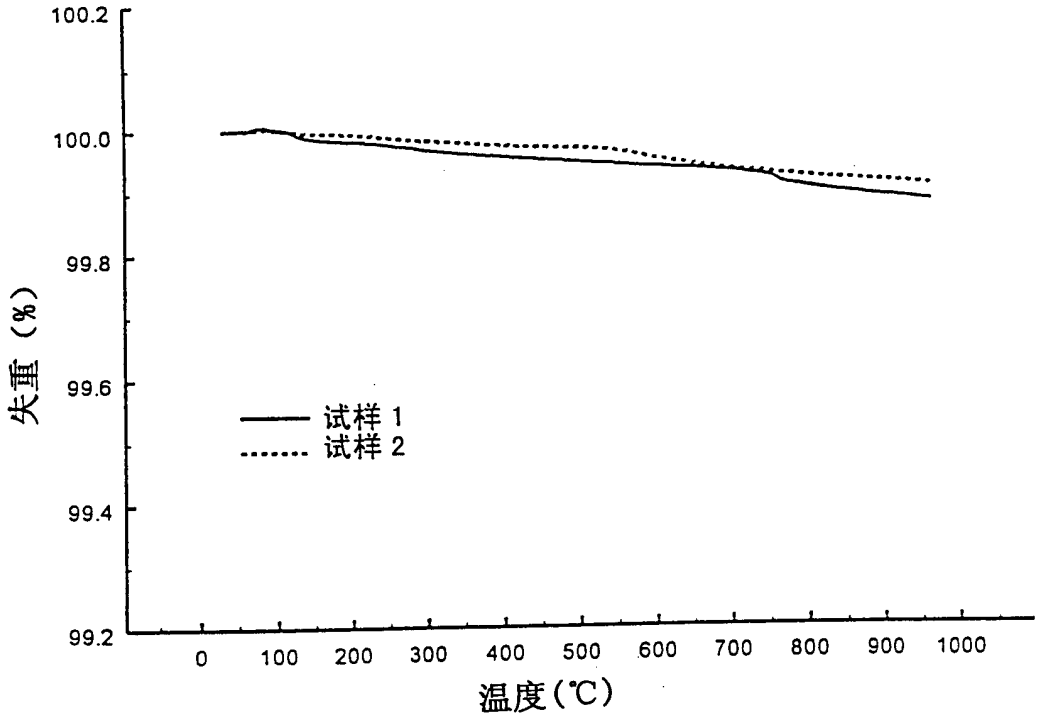
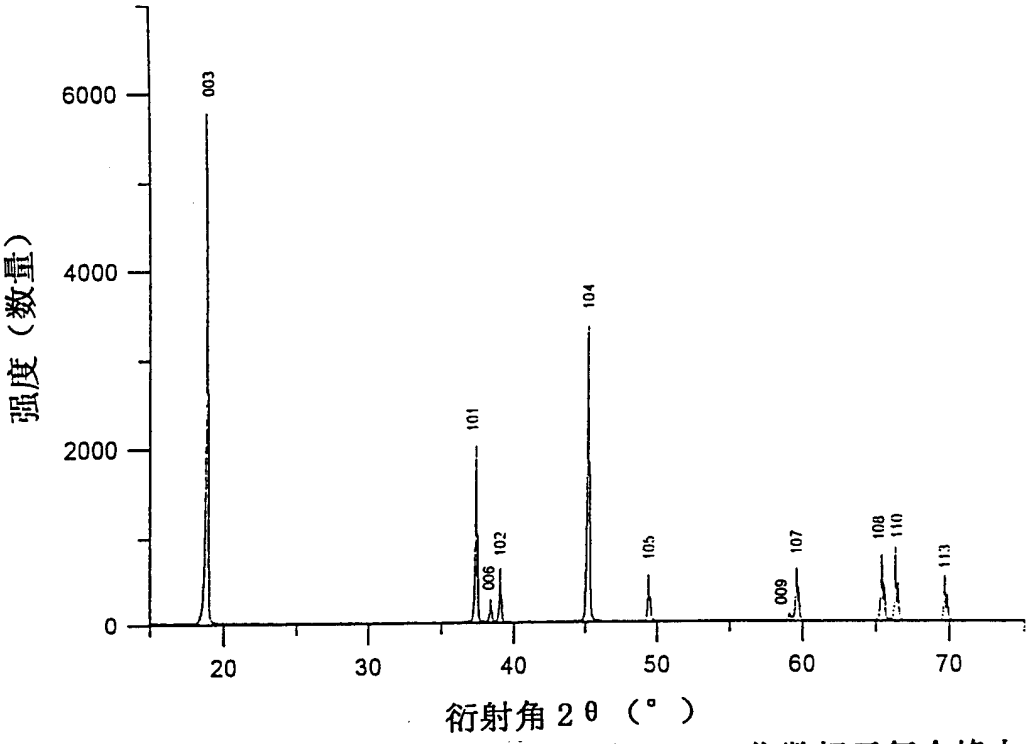

100.2
100.0
99.8
99.6
99.4
99.2
失重（%）
试样 1
试样 2
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
温度(℃)

图 5



用 Cu Kα 射线测量的试样 2XRD 花样。Miller 指数标于每个峰上。

图 6

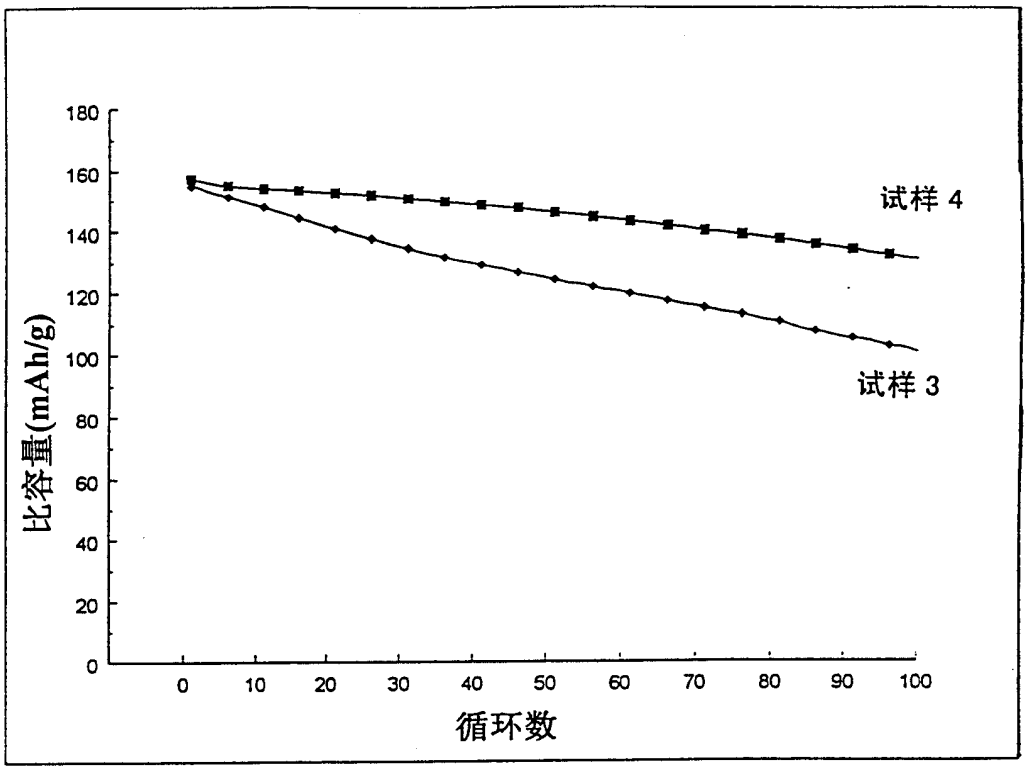

180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
比容量(mAh/g)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
循环数
试样 4
试样 3

图 7