

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01M 4/48
C01D 15/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01111759.1

[43]公开日 2001年10月31日

[11]公开号 CN 1319905A

[22]申请日 2001.3.23 [21]申请号 01111759.1

[30]优先权

[32]2000.3.24 [33]DE [31]100_14_884.0

[71]申请人 默克专利股份有限公司

地址 联邦德国达姆施塔特

[72]发明人 R·奥斯坦 李邦银 中村信明

新田胜久

[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

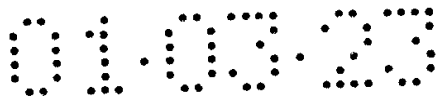
权利要求书2页 说明书14页 附图页数0页

[54]发明名称 涂覆锂混合氧化物颗粒及其制备方法

[57]摘要

本发明涉及涂有一层或多层碱金属和金属氧化物以提高电化学电池性能的锂混合氧化物颗粒。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权利要求书

1. 锂混合氧化物颗粒，其特征在于它们涂有一层或多层碱金属化合物和金属氧化物。

2. 根据权利要求 1 的锂混合氧化物颗粒，其特征在于所述颗粒选自 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ，其中 M 选自 Ti、Ge、Fe、Co、Cr、Cu、Li、Al、Mg、Ga、Zn、Ni 和 V， LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiM}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ，其中 M 选自 Fe、B、Si、Cu、Ce、Y、Ti、V、Sn、Zr、La、Ni、Al、Mg、Cr 和 Mn， $\text{LiM}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ ，其中 M 选自 Fe、Al、Ti、V、Co、Cu、Zn、B、Mg、Cr 和 Mn， Li_xWO_3 、 Li_xTiS_2 ，以及其它的锂嵌入和插入化合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的锂混合氧化物颗粒，其特征在于所述金属氧化物选自 Zr、Al、Si、Ti、La、Y、Sn、Zn、Mg、Ca 和 Sr 及其混合物且由它们的金属醇盐制成。

4. 根据权利要求 1-3 任一项的锂混合氧化物颗粒，其特征在于所述金属氧化物与锂混合氧化物颗粒的重量比为 0.01-20%。

5. 根据权利要求 4 的锂混合氧化物颗粒，其特征在于所述金属氧化物与锂混合氧化物颗粒的重量比为 0.1-10%。

6. 根据权利要求 1-5 任一项的锂混合氧化物颗粒，其特征在于所述碱金属选自锂、钠、钾、铷和铯且可由它们的盐得到。

7. 根据权利要求 1-6 任一项的锂混合氧化物颗粒，其特征在于所述碱金属与锂混合氧化物颗粒的重量比为 0.01-10%。

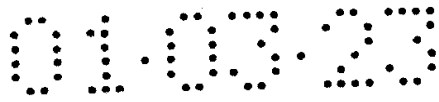
8. 根据权利要求 7 的锂混合氧化物颗粒，其特征在于所述碱金属与锂混合氧化物颗粒的重量比为 0.1-5%。

9. 阴极，主要包括根据权利要求 1-8 任一项的涂覆的锂混合氧化物颗粒以及常规的载体材料和辅助材料。

10. 一种生产单或多重涂覆的锂混合氧化物颗粒的方法，其特征在于：

a) 将颗粒悬浮在有机溶剂或水中，

b) 加入悬浮在有机溶剂或水中的碱金属盐化合物，



- c) 加入溶解在有机溶剂或水中的金属醇盐、金属盐或金属溶胶，
- d) 将悬浮液与水解溶液混合，然后
- e) 过滤出涂覆颗粒，干燥并煅烧。

11. 根据权利要求 10 的生产单或双重涂覆的锂混合氧化物颗粒的方法，其特征在于：所述步骤 c) 和 d) 同时进行。

12. 根据权利要求 10 或 11 的方法，其特征在于，使用了选自锂、钠、钾、铷和铯的乙酸盐、乙酰基丙酮化物、乳酸盐、草酸盐、水杨酸盐和硬脂酸盐的碱金属盐或选自锂、钠、钾、铷和铯的硝酸盐、硫酸盐或卤化物的无机盐。

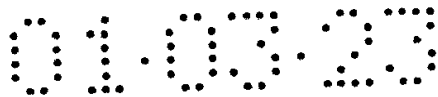
13. 根据权利要求 10 的生产单或双重涂覆的锂混合氧化物颗粒的方法，其特征在于使用酸、碱、其含水制剂或水作为水解溶液。

14. 涂有碱金属化合物和金属氧化物且可通过权利要求 10-13 任一项的方法而得到的锂混合氧化物颗粒。

15. 根据权利要求 1-8 任一项的涂覆锂混合氧化物颗粒用于生产具有改进酸稳定性的电化学电池阴极的用途。

16. 根据权利要求 1-9 任一项的涂覆锂混合氧化物颗粒用于生产 4V 阴极的用途。

17. 电化学电池，如锂离子电池，包含根据权利要求 9 的阴极。



说 明 书

涂覆锂混合氧化物颗粒及其制备方法

本发明涉及已涂有一层或多层碱金属化合物和金属氧化物以提高电化学电池性能的锂混合氧化物颗粒。

非常需要可充电的锂电池，而且这种需求在将来会有很大增长。这是因为这些电池的高的可实现能量密度和低的重量。这些电池用于移动电话、便携式摄像机、膝上机等。

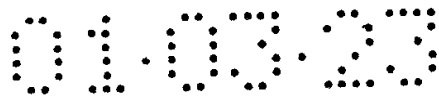
人们知道，由于锂在溶解和沉积时形成树枝晶，因此使用金属锂作为阳极材料导致该电池具有可接受的使用性能时的循环次数不令人满意且安全隐患明显(内部短路)(J. Power Sources, 54(1995)151)。

这些问题的解决通过使用能够可逆嵌入锂离子的其它化合物替代锂金属阳极而实现。锂离子电池的功能原理基于能够可逆嵌入锂离子的阴极材料和阳极材料，即，在充电时，锂离子由阴极迁移，扩散经过电解质，然后嵌入阳极。在放电时，相同过程逆向进行。由于这种操作模式，这些电池也称作“摇椅”电池或锂离子电池。

这种电池的所得电压由电极的锂嵌入电势差来确定。为了获得非常高的电压，需要使用能够在很高电势下嵌入锂离子的阴极材料和能够在很低电势下嵌入锂离子的阳极材料(相对 Li/Li^+)。满足这些要求的阴极材料为具有片结构的 LiCoO_2 和 LiNiO_2 、和具有三维立方结构的 LiMn_2O_4 。这些化合物在约 4V(相对 Li/Li^+)的电势下脱嵌入锂离子。在阳极化合物的情况下，某些碳化合物如石墨满足低电势和高容量的要求。

在 20 世纪 90 年代初，Sony 向市场推出一种由锂钴氧化物阴极、非水液体电解质和碳阳极组成的锂离子电池(Progr. Batteries Solar Cells, 9(1990)20)。

对于 4V 阳极，已经讨论和使用了 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、和 LiMn_2O_4 。所用电解质为除了电解质盐还包含非质子传递溶剂的混合物。最常用的



溶剂为碳酸亚乙基酯(EC)、碳酸亚丙基酯(PC)、碳酸二甲基酯(DMC)、碳酸二乙基酯(DEC)、和碳酸乙基甲基酯(EMC)。尽管已经讨论了全系列的电解质盐,但几乎没有例外地使用 LiPF_6 。所用阳极一般为石墨。

已有技术电池的一个缺点在于,在高温下的储存寿命和循环特性不好。其原因在于所用的电解质和阴极材料两者,尤其是锂-锰尖晶石 LiMn_2O_4 。

但锂-锰尖晶石是一种非常有前途的用作器件电池的阴极材料。相对 LiNiO_2 -和 LiCoO_2 -基阴极的优点在于,充电状态下的安全性提高,毒性低且原料成本较低。

锂锰尖晶石的缺点在于,它的容量低和高温储存寿命不令人满意且相应在高温下的循环特性不好。其原因在于二价锰在电解质中的溶解性(Solid State Ionics 69(1994) 59; J. Power Sources 66(1997) 129; J. Electrochem. Soc. 144(1997) 2178)。在尖晶石 LiMn_2O_4 中,锰以两种氧化态存在,即三价和四价。含 LiPF_6 的电解质总是包含某些水污染物。这种水与电解质盐 LiPF_6 反应形成 LiF 和酸组分,如 HF 。这些酸组分与尖晶石中的三价锰反应形成 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} (歧化反应: $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$)。这种变质甚至在室温下进行,但在高温下加速。

提高尖晶石在高温下的稳定性的一种方法是将其掺杂。例如,某些锰离子可用其它的,例如三价金属阳离子替代。Antonini 等人介绍,掺杂镓和铬的尖晶石(例如, $\text{Li}_{1.02}\text{Ga}_{0.025}\text{Cr}_{0.025}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$) 在 55°C 下具有令人满意的储存寿命和循环特性(J. Electrochem. Soc. 145(1998) 2726)。

Bellcore Inc 的研究人员随后提出了类似方案。他们用铝替代部分锰,并用氟离子替代部分氧离子($(\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y})\text{O}_{4-z}\text{F}_z$)。这种掺杂同样提高了在 55°C 下的循环特性(W09856057)。

另一途径包括改性阴极材料的表面。美国专利 5695887 提出具有较低表面积且其催化中心通过螯合剂如乙酰基丙酮处理而得以遮蔽的尖晶石阴极。这种阴极材料具有明显较低的自放电性和在 55°C 下的改进储存寿命。在 55°C 下的循环特性仅稍微提高(Solid State Ionics

104(1997)13)。

还可以用例如一层硼酸锂玻璃涂覆阴极颗粒(Solid State Ionics 104(1997)13)。为此,将尖晶石加入 H_3BO_3 、 $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液,然后在 $50\text{--}80^\circ\text{C}$ 搅拌,直到溶剂完全挥发。随后将粉末在 $600\text{--}800^\circ\text{C}$ 下加热以完全转化成硼酸盐。这提高了在高温下的储存寿命,但没有发现能提高循环特性。

在 W098/02930 中,使用碱金属氢氧化物溶液处理未掺杂尖晶石。处理后的尖晶石随后在 CO_2 气氛中加热,将粘附的氢氧化物转化成相应的碳酸盐。已如此改性的尖晶石具有改进的高温储存寿命和在高温下的改进循环特性。

已经多次描述,涂覆电极能够提高锂离子电池的各种性能。

例如,阴极和/或阳极通过将活性材料与粘合剂和导电材料一起作为膏体施用到铅端子上而涂覆。随后,将由涂覆材料和/或粘合剂和/或溶剂组成的膏体施用到电极上。所述涂覆材料是无机和/或有机材料,它可以是导电的,如 Al_2O_3 、镍、石墨、 LiF 、PVDF 等。包含包括这种涂覆电极的锂离子电池具有高电压和容量以及改进的安全特性(EP836238)。

美国专利 5869208 还采用了一种非常类似的工艺步骤。在此,同样是首先生产出电极膏体(阴极材料:锂-锰尖晶石),然后施用到铅端子上。随后将由金属氧化物和粘合剂组成的保护层作为膏体施用到电极上。所用的金属氧化物为,例如氧化铝、氧化钛和氧化锆。

在 JP08236114 中,电极同样首先,优选使用 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 作为活性材料来生产,然后将氧化物层通过溅射、真空汽相沉积或 CVD 而施加。

在 JP09147916 中,由固体氧化物颗粒,例如 MgO 、 CaO 、 SrO 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和聚合物组成的保护层施用到铅端子包括电极的那面。这样,可实现高电压和高循环特性。

JP09165984 随后提出另一途径。所用的阴极材料是涂有氧化硼的锂-锰尖晶石。该涂层在合成尖晶石的过程中生产。为此,将锂化合物、

锰化合物和硼化合物在氧化气氛下煅烧。涂有氧化硼的所得尖晶石在高电压下没有锰溶解。

然而，例如描述于 JP07296847，不仅将氧化态材料而且将聚合物用于制备该涂层以提高安全特性。JP08250120 在涂层中使用了硫化物、硒化物和碲化物来提高循环性能，而且 JP08264183 在涂层中使用了氟化物来提高循环寿命。

本发明的一个目的是提供具有改进的酸稳定性但没有已有技术缺点的电极材料。

本发明的目的通过涂有碱金属化合物和金属氧化物的锂混合氧化物颗粒而实现。

本发明还提供了一种涂覆锂混合氧化物颗粒的方法，并提供了在电化学电池、电池组、锂二次电池和超级电容器中的应用。

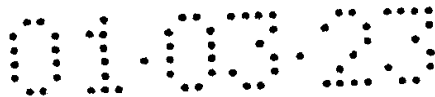
本发明提供了一种生产单或多重涂覆的锂混合氧化物颗粒的方法，其特征在于：

- a) 将颗粒悬浮在有机溶剂或水中，
- b) 加入悬浮在有机溶剂或水中的碱金属盐化合物，
- c) 加入溶解在有机溶剂或水中的金属醇盐、金属盐或金属溶胶，
- d) 将悬浮液与水解溶液混合，然后
- e) 过滤出涂覆颗粒，干燥并煅烧。

本发明涉及作为阴极材料的未掺杂或掺杂的混合氧化物，选自 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ，其中 M 选自 Ti、Ge、Fe、Co、Cr、Cu、Li、Al、Mg、Ga、Zn、Ni 和 V， LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiM}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ，其中 M 选自 Fe、B、Si、Cu、Ce、Y、Ti、V、Sn、Zr、La、Ni、Al、Mg、Cr 和 Mn， $\text{LiM}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ ，其中 M 选自 Fe、Al、Ti、V、Co、Cu、Zn、B、Mg、Cr 和 Mn， Li_xWO_3 ， Li_xTiS_2 。本发明还提供了其它的适用于 4V 阴极的锂嵌入和插入化合物、其生产方法和用途，尤其是在电化学电池中用作阴极材料。

在本发明中，锂混合氧化物颗粒涂有碱金属化合物和金属氧化物的混合物以得到改进的酸稳定性。

合适的涂覆材料为包含各种金属氧化物，尤其是选自 Zr、Al、Si、



Ti、La、Y、Sn、Zn、Mg、Ca 和 Sr 的元素或其混合物的氧化物或混合氧化物的混合物。包含各种金属氧化物，尤其是氧化物或混合氧化物的混合物由其金属醇盐制成。

碱金属适合用于生产该涂层的混合物。在此，碱金属可得自其盐，选自锂、钠、钾、铷和铯的硝酸盐、硫酸盐或卤化物。

已经发现，金属氧化物与锂混合氧化物颗粒的重量比为 0.01-20%，优选 0.1-10%。已经发现，碱金属与锂混合氧化物颗粒的重量比为 0.01-10%，优选 0.1-5%。

已经发现，涂有碱金属化合物与金属氧化物的所述混合物的涂层可极大地抑制酸与电极材料的非所需反应。

已经惊人地发现，通过涂覆常规的锂-锰尖晶石，可防止 Mn 被例如 HF 和乙酸之类的酸浸析。

此外，已经发现，涂覆单个颗粒比起涂覆电极条有许多优点。如果电极材料在涂覆条的情况下受损，电解质会侵蚀大部分的活性材料，但如果是涂覆的单个颗粒，这些非所需的反应会非常局部化。

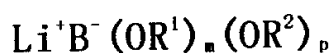
锂混合氧化物颗粒可涂有一层或多层。

涂覆的锂混合氧化物颗粒可与常规的载体材料和辅助材料一起加工，得到用于锂离子电池的 4V 阴极。

此外，涂覆工艺可由供应商进行，这样电池制造商就不用为涂覆步骤进行必要工艺改变。

材料的涂覆还预期能提高安全性。

本发明的阴极材料可用于采用常规电解质的锂离子二次电池。合适的电解质为，例如包含选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 或 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及其混合物的电解质盐的那些。电解质还可包含有机异氰酸酯 (DE19944603) 以降低水含量。同样，电解质可包含有机碱金属盐 (DE19910968) 作为添加剂。合适的碱金属盐为具有以下通式的碱金属硼酸盐：



其中

m 和 p 为 0、1、2、3 或 4 且 $m+p=4$ ，且 R^1 和 R^2 相同或不同，
 如果需要，通过单键或双键直接相互键接，
 在每种情况下，单独或共同为芳族或脂族羧酸、二羧酸或磺酸基团，
 或

在每种情况下，单独或共同为芳环，选自苯基、萘基、蒽基或菲基，
 可以未被取代或被 A 或卤素单取代至四取代，或

在每种情况下，单独或共同为杂芳环，选自吡啶基、吡唑基
 (pyrazyl) 或联吡啶基，可以未被取代或被 A 或卤素单取代至三取代，
 或

在每种情况下，单独或共同为芳族羧基酸，选自芳族羧基羧酸或芳
 族羧基磺酸，可以未被取代或被 A 或卤素单取代至四取代，

且

卤素为 F、Cl 或 Br

且 A 为具有 1-6 个碳原子的烷基，可以单卤化至三卤化。其它的合
 适碱金属盐为具有以下通式的碱金属醇盐：



其中 R

为芳族或脂族羧酸、二羧酸或磺酸，或

为芳环，选自苯基、萘基、蒽基或菲基，可以未被取代或被 A 或卤
 素单取代至四取代，或

为杂芳环，选自吡啶基、吡唑基或联吡啶基，可以未被取代或被 A
 或卤素单取代至三取代，或

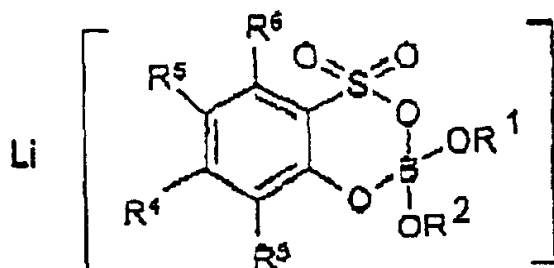
为芳族羧基酸，选自芳族羧基羧酸或芳族羧基磺酸，可以未被取代
 或被 A 或卤素单取代至四取代，

且

卤素为 F、Cl 或 Br，

且 A 为具有 1-6 个碳原子的烷基，可以单卤化至三卤化。

电解质中还可存在具有以下结构式的锂配合物盐：



其中

R^1 和 R^2 相同或不同，如果需要，通过单键或双键直接相互键接，

在每种情况下，单独或共同为芳环，选自苯基、萘基、蒽基或菲基，可以未被取代或被烷基 (C_1-C_6)、烷氧基 (C_1-C_6) 或卤素 (F、Cl、Br) 单取代至六取代，

或在每种情况下，单独或共同为芳族杂环，选自吡啶基、吡唑基或咪唑基，可以未被取代或被烷基 (C_1-C_6)、烷氧基 (C_1-C_6) 或卤素 (F、Cl、Br) 单取代至四取代，

或每种情况下，单独或共同为芳环，选自羟基苯羧基、羟基萘羧基、羟基苯磺酰基和羟基萘磺酰基，可以未被取代或被烷基 (C_1-C_6)、烷氧基 (C_1-C_6) 或卤素 (F、Cl、Br) 单取代至四取代，

且 R^3-R^6 在每种情形下分别独立地或成对地，如果需要通过单键或双键直接相互键接，具有以下含义之一：

1. 烷基 (C_1-C_6)、烷氧基 (C_1-C_6) 或卤素 (F、Cl、Br)，
2. 选自以下的芳环：

苯基、萘基、蒽基或菲基，可以未被取代或被烷基 (C_1-C_6)、烷氧基 (C_1-C_6) 或卤素 (F、Cl、Br) 单取代至六取代，

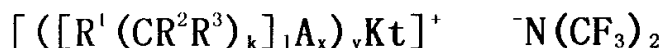
吡啶基、吡唑基或咪唑基，可以未被取代或被烷基 (C_1-C_6)、烷氧基 (C_1-C_6) 或卤素 (F、Cl、Br) 单取代至四取代，

可通过以下方法 (DE19932317) 来制备：

- a) 将 3-、4-、5-、6-取代的酚与氯磺酸在合适的溶剂中混合，
- b) 将来自 a) 的中间体与氯三甲基硅烷反应，过滤并分馏，

c) 将来自 b) 的中间体与四甲氧基硼酸(1-)锂在合适的溶剂中反应并从中分离出最终产物。

电解质还可包含具有以下结构式的化合物(DE19941566):



其中

Kt=N、P、As、Sb、S、Se

A=N、P、P(O)、O、S、S(O)、SO₂、As、As(O)、Sb、Sb(O)

R¹、R²和R³

相同或不同且分别为:

H、卤素、取代和/或未取代烷基 C_nH_{2n+1}、具有 1-18 个碳原子和一个或多个双键的取代和/或未取代链烯基、具有 1-18 个碳原子和一个或多个三键的取代和/或未取代炔基、取代和/或未取代环烷基 C_nH_{2n+1}、单取代或多取代和/或未取代苯基、取代和/或未取代杂芳基,

A 可包括在 R¹、R²和/或 R³ 中的各种位置,

Kt 可包括在环或杂环中,

键接到 Kt 上的基团可以相同或不同,

其中

n=1-18,

m=3-7,

k=0、1-6,

l=1 或 2(x=1 时)和 1(x=0 时)

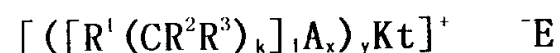
x=0、1,

y=1-4.

制备这些化合物的方法的特征在于,在极性有机溶剂中,将具有以下通式的碱金属盐:



其中 D' 选自碱金属,在极性溶剂中与具有以下通式的盐进行反应:

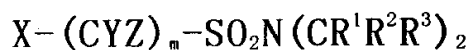


其中

Kt、A、R¹、R²、R³、k、l、x 和 y 定义如上，且

E 为 F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、或 PF₆⁻。

此外，可以使用包含下式化合物的电解质 (DE19953638)：



其中

X 为 H、F、Cl、C_nF_{2n+1}、C_nF_{2n-1}、(SO₂)_kN(CR¹R²R³)₂，

Y 为 H、F、Cl，

Z 为 H、F、Cl，

R¹、R²、R³ 为 H 和/或烷基、氟烷基、环烷基，

m 为 0-9，且如果 X=H，m 不等于 0，

n 为 1-9，

k 为 0 (如果 m 等于 0) 及 k 为 1 (如果 m 等于 1-9)，

通过部分氟化或全氟化烷基磺酰基氟化物与二甲基胺在有机溶剂中的反应而制成，以及具有以下通式的配合物盐 (DE19951804)：



其中

x、y 为 1、2、3、4、5、6，

M^{x+} 为金属离子，

E 为 Lewis 酸，选自：

BR¹R²R³、AlR¹R²R³、PR¹R²R³R⁴R⁵、AsR¹R²R³R⁴R⁵、VR¹R²R³R⁴R⁵，

R¹-R⁵ 相同或不同，如果需要通过单键或双键直接相互键接，在每种情况下单独或共同为：

卤素 (F、Cl、Br)，

可部分或完全被 F、Cl、Br 取代的烷基或烷氧基 (C₁-C₈)，

芳环，如果需要通过氧原子键接，选自苯基、萘基、蒽基和菲基，可以未被取代或被烷基 (C₁-C₈) 或 F、Cl、Br 单取代至六取代，

芳族杂环，如果需要通过氧原子键接，选自吡啶基、吡唑基或咪唑基，可以未被取代或被烷基 (C₁-C₈) 或 F、Cl、Br 单取代至四取代，且

Z 为 OR⁶、NR⁶R⁷、CR⁶R⁷R⁸、OSO₂R⁶、N(SO₂R⁶) (SO₂R⁷)、C(SO₂R⁶) (SO₂R⁷)

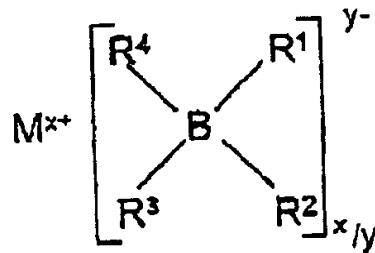
(SO₂R⁸)、OCOR⁶，其中

R⁶-R⁸相同或不同，如果需要通过单键或双键直接相互键接，且在每种情况下单独或共同为：

氢原子或按照 R¹-R⁵ 定义，

通过将合适的硼或磷 Lewis 酸-溶剂加成物与锂或四烷基铵的酰亚胺、甲烷化物或三氟甲磺酸盐 (triflate) 进行反应而制成。

也可存在具有以下通式的硼酸盐 (DE19959722)：



其中：

M 为金属离子或四烷基铵离子，

x、y 为 1、2、3、4、5 或 6，

R¹-R⁴ 是相同或不同的烷氧基或羧基 (C₁-C₈)，可根据需要通过单键或双键直接相互键接。这些硼酸盐通过将四烷氧基硼酸锂或醇锂与硼酸酯的 1:1 混合物与合适的羟基或羧基化合物以 2:1 或 4:1 的比率，在非质子传递溶剂中进行反应而制成。

以下描述本发明的一个一般例子。

将 4V 阴极材料，尤其是选自 LiMn₂O₄、Li_xM_yMn_{2-y}O₄，其中 M 选自 Ti、Ge、Fe、Co、Cr、Cu、Li、Al、Mg、Ga、Zn、Ni 和 V，LiNiO₂、LiCoO₂、LiM_yCo_{1-y}O₂，其中 M 选自 Fe、B、Si、Cu、Ce、Y、Ti、V、Sn、Zr、La、Ni、Al、Mg、Cr 和 Mn，LiM_yNi_{1-y}O₂，其中 M 选自 Fe、Al、Ti、V、Co、Cu、Zn、B、Mg、Cr 和 Mn，Li_xWO₃，Li_xTiS₂ 的材料悬浮在极性有机溶剂，如醇、醛、卤化物或酮中。加入悬浮在极性有机溶剂如醇、醛、卤化物或酮中的碱金属盐，优选自锂、钠、钾、铷和铯的乙酸盐、乙酰基丙酮化物、乳酸盐、草酸盐、水杨酸盐和硬脂酸盐。也可将这些材料悬浮在非极性有机溶剂如环烷烃或芳族化物中。反应容器是可加

热的并配有搅拌器和/或挡板。反应在惰性气体气氛下进行。将反应溶液加热至 10-100℃，这取决于溶剂的沸点。

加入选自 $Zr(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Si(OR)_4$ 、 $Ti(OR)_4$ 、 $La(OR)_3$ 、 $Y(OR)_3$ 、 $Sn(OR)_4$ 、 $Zn(OR)_2$ 、 $Mg(OR)_2$ 、 $Ca(OR)_2$ 和 $Sr(OR)_2$ 及其混合物的金属醇盐和/或在一定程度上的螯合剂如乙酰基丙酮和乙基乙酰基丙酮等在极性有机溶剂，如醇、醛、卤化物或酮中的溶液，其中 R 相同或不同且为 C_1-C_4 烷基。

还可以搅拌悬浮在水中的 4V 阴极材料并加热至 10-100℃。加入悬浮在极性有机溶剂如醇、醛、卤化物或酮中的碱金属盐，优选自锂、钠、钾、铷和铯的乙酸盐、乙酰基丙酮化物、乳酸盐、草酸盐、水杨酸盐和硬脂酸盐。也可将这些材料悬浮在非极性有机溶剂如环烷烃或芳族化物中。

将选自 Zr、Al、Si、Ti、La、Y、Sn、Zn、Mg、Ca 和 Sr 的金属溶胶或金属盐或其混合物慢慢加入悬浮液中，同时加入 0.5-5%，优选 1% 的 LiOH 水溶液。

根据用于涂覆溶液的溶剂，合适的水解溶液为酸、碱或其水溶液或水。将水解溶液慢慢计量加入。计量加入的量和加料速率取决于所用的金属盐。为了保证水解反应定量进行，过量加入该水解溶液。

水解还可在加入金属醇盐的同时进行，这取决于金属醇盐的种类。

反应结束之后，将溶液过滤去除，然后将所得粉末干燥。为了保证完全转化成金属氧化物，必须将干燥粉末煅烧。将所得粉末加热至 300-900℃，优选 500-780℃，然后在该温度下保持 10 分钟至 24 小时。

以下实施例用于说明本发明，而非用于任何限定。

实施例

例 1

阴极材料的涂覆

将 600 克锂-锰尖晶石(来自 Merck 的 SP35 Selectipur®)分散在 2200 克无水乙醇中，然后将该悬浮液加热至 45℃ 并在 N_2 气氛下搅拌。加入 61.22 克溶解在 300 克无水乙醇中的乙酸盐。10 分钟之后，加入

20.10 克 $Zr(O-nC_3H_7)_4$ 在 402 克无水乙醇中的溶液。30 分钟之后，慢慢加入在 240 克无水乙醇中的 60 克去离子水 (2 毫升/分钟)。水解开始 12 小时之后，过滤出产物并在 110°C 下干燥 2 小时。将干燥产物在 500°C 下煅烧半小时。该产物为涂有含锂氧化锆的 $LiMn_2O_4$ 。

例 2

对比例

将 600 克 $LiMn_2O_4$ (来自 Merck 的 SP35 Selectipur®) 分散在 2200 克无水乙醇中，然后将该悬浮液加热至 45°C 并在 N_2 气氛下搅拌。加入 20.10 克 $Zr(O-nC_3H_7)_4$ 溶于 402 克无水乙醇中的溶液。30 分钟之后，慢慢加入在 240 克无水乙醇中的 60 克去离子水 (2 毫升/分钟)。水解开始 12 小时之后，过滤出产物并在 110°C 下干燥 2 小时。将干燥产物在 500°C 下煅烧半小时。该产物为涂有 1.0% 重量氧化锆的 $LiMn_2O_4$ 。

例 3

阴极材料的涂覆

将 600 克 $LiMn_2O_4$ (来自 Merck 的 SP35 Selectipur®) 分散在 2200 克无水异丙醇中，然后将该悬浮液加热至 45°C 并在 N_2 气氛下搅拌。加入 30.61 克溶解在 300 克无水乙醇中的乙酸锂。10 分钟之后，慢慢加入 32.41 克 $Al(O-isoC_3H_7)_2[OC(CH_3)=CHCOOC_2H_5]$ 在 324 克无水异丙醇中的溶液 (2.3 毫升/分钟)。同时，慢慢加入在 144 克无水异丙醇中的 63.61 克去离子水 (1.4 毫升/分钟)。水解开始 12 小时之后，过滤出产物并在 110°C 下干燥 2 小时。将干燥产物在 700°C 下煅烧半小时。该产物为涂有含锂氧化铝的 $LiMn_2O_4$ 。

例 4

对比例

将 600 克 $LiMn_2O_4$ (来自 Merck 的 SP35 Selectipur®) 分散在 2200 克无水异丙醇中，然后将该悬浮液加热至 45°C 并在 N_2 气氛下搅拌。慢慢加入 32.41 克 $Al(O-isoC_3H_7)_2[OC(CH_3)=CHCOOC_2H_5]$ 在 324 克无水异丙醇中的溶液 (2.3 毫升/分钟)。同时，慢慢加入在 144 克无水异丙醇中的 63.61 克去离子水 (1.4 毫升/分钟)。水解开始 12 小时之后，过滤

出产物并在 110℃ 下干燥 2 小时。将干燥产物在 700℃ 下煅烧半小时。该产物为涂有 1.0% 重量氧化铝的 LiMn_2O_4 。

例 5

阴极材料的涂覆

将 600 克 LiMn_2O_4 (来自 Merck 的 SP35 Selectipur®) 分散在 3125 克水中, 然后将该悬浮液加热至 45℃ 并搅拌。搅拌和温度一直保持到反应结束。单独将 12 克乙酸锂溶解在 250 克 1% 乙酸溶液中。将该溶液加入悬浮液。通过如此加入, 悬浮液的 pH 值变成 5.5。随后将 600 克矾土溶胶 (颗粒半径 20-200 埃, 固体含量 1%) 慢慢加入悬浮液, 并在加入的过程中通过同时加入 1% LiOH 水溶液而保持 pH 值为 5.5。加入所有矾土溶胶之后, 过滤出产物并在 110℃ 下干燥 2 小时。将干燥产物在 700℃ 下煅烧半小时。该产物为涂有含锂氧化铝的 LiMn_2O_4 。

例 6

阴极材料的涂覆

将 600 克 LiMn_2O_4 (来自 Merck 的 SP35 Selectipur®) 分散在 3125 克水中, 然后将该悬浮液加热至 45℃ 并搅拌。搅拌和温度一直保持到反应结束。单独将 12 克乙酸锂溶解在 250 克 1% 乙酸溶液中。将该溶液加入悬浮液。通过如此加入, 悬浮液的 pH 值变成 5.0。随后将 8.2% 六水合氯化铝水溶液慢慢加入悬浮液, 并在加入的过程中通过同时加入 1% LiOH 水溶液而保持 pH 值为 5.0。加入所有矾土溶胶之后, 过滤出产物并用水洗涤几次, 使得滤出水的氯根浓度低于 20ppm。将产物在 110℃ 下干燥 2 小时并在 700℃ 下煅烧半小时。该产物为涂有含锂氧化铝的 LiMn_2O_4 。

化学稳定性的检查

将 0.5 克按照以上实施例涂覆的 LiMn_2O_4 加入 100 克酸水溶液 (1000ppm 乙酸或 1000ppm 的 HF) 中。在 1 小时内, 观察该溶液的颜色并评估酸稳定性。为了比较, 还检查未涂覆 LiMn_2O_4 (来自 Merck 的 SP35 Selectipur®)。

表 1 比较了在未涂覆和涂覆锂-锰尖晶石上得到的结果。

	在 1000ppm 乙酸中	在 1000ppm 的 HF 中
未涂覆 LiMn ₂ O ₄ (SP35)	5	5
例 1	~ 0	~ 0
例 2	1 - 2	1 - 2
例 3	0	0
例 4	~ 1	~ 1
例 5	0	0
例 6	0	0

表 1: 酸稳定性 (0-无色至 5-浅粉红)

无色意味着没有锰进入溶液。这些样品具有高的酸稳定性。未涂覆样品表现出立即发生溶液着色，因此耐酸性不好。按照本发明涂覆的 LiMn₂O₄ 表现出比简单用金属化合物涂覆的 LiMn₂O₄ 更好的酸稳定性。