

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

C01D 15/02 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00137636.5

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100380717C

[22] 申请日 2000.12.28 [21] 申请号 00137636.5

[30] 优先权

[32] 1999.12.29 [33] US [31] 60/173911

[32] 2000.12.21 [33] US [31] 09/742,754

[73] 专利权人 艾格瑞系统有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 K·杨 K·P·麦格拉斯

N·阿加瓦尔 J·金

[56] 参考文献

JP8-213015A 1996.8.20

EP0872450A1 1998.10.21

JP9-171824A 1997.6.30

审查员 罗 宁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵 红

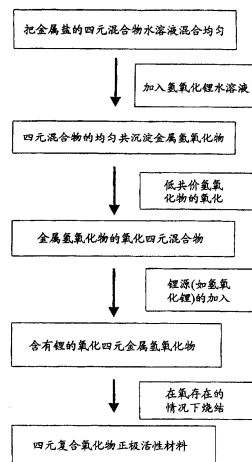
权利要求书 5 页 说明书 30 页 附图 9 页

[54] 发明名称

用作电池阴极的富镍和富锰四元金属氧化物材料

[57] 摘要

用于锂离子和锂离子聚合物电池的正极活性材料，其包含锰、镍、钴和铝的四元复合氧化物，锰、镍、钴和铝中之一的含量高于 70mol%。使该复合氧化物含锂来形成正极活性材料，该材料在电压值高于 4.8V 超过至少 10 次充电/放电循环时稳定，并且具有大于 200mAh/g 的容量。还提供了制造该方法以及包括该材料的电化学电池。



1. 一种正极活性材料, 包括, 具有通式  $\text{Li}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{M}_4\text{O}_n$  的复合氧化物, 其中  $0 < x \leq 2$ ,  $y+z+u+w$  的和是 1-2,  $y$ 、 $z$ 、 $u$  和  $w$  每个大于 0, 并且  $2 \leq n \leq 4$ , 其中 M1 为 Mn, M2 为 Ni, M3 为 Co, M4 为 Al, 其中 M1 的量为 M1、M2、M3 和 M4 组合含量的至少 70mol %。

2. 如权利要求 1 的材料, 其中复合氧化物是单相。

3. 如权利要求 2 的材料, 其中复合氧化物是尖晶石结构。

4. 如权利要求 1 的材料, 其中  $y / (y+z+u+w) \geq 0.7$ ,  $z / (y+z+u+w) \leq 0.2$ ,  $u / (y+z+u+w) \leq 0.1$ , 以及  $w / (y+z+u+w) \leq 0.1$ 。

5. 如权利要求 4 的材料, 其中  $y / (y+z+u+w) \geq 0.7$ ,  $z / (y+z+u+w) \leq 0.2$ ,  $u / (y+z+u+w) \leq 0.05$ , 以及  $w / (y+z+u+w) \leq 0.05$ 。

6. 如权利要求 5 的材料, 其中复合氧化物具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_n$ 。

7. 一种制造权利要求 1 所述的正极活性材料的方法, 包括步骤:

a. 把四种不同金属的盐在液体溶剂中混合成溶液, 其中所述四种金属是锰、镍、钴和铝;

b. 从溶液中沉淀出四种金属盐的均匀混合物;

c. 在低于 120°C 的温度下把沉淀的均匀混合物与氧源反应;

d. 把锂源加入均匀沉淀出的混合物中; 以及

e. 在氧存在的情况下烧结步骤 d 得到的混合物以形成四种金属的含锂复合氧化物。

8. 如权利要求 7 的方法, 其中含锂复合氧化物包括单相。

9. 如权利要求 7 的方法, 其中液体溶剂是水, 盐是硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐或卤化物, 并且四种金属盐中的至少一个包括在其最低氧化态的金属。

10. 如权利要求 9 的方法, 其中四种金属盐中的至少两个包括在其最低氧化态的金属。

11. 如权利要求 10 的方法, 其中四种金属盐中的每个都包括在其最低氧化态的金属。

12. 如权利要求 11 的方法, 其中从溶液中沉淀四种材料的均匀混合物的步骤包括添加金属氢氧化物到溶液中。

13. 如权利要求 12 的方法, 其中金属氢氧化物从氢氧化锂和氢氧化钠构成的组中选择。

14. 如权利要求 13 的方法, 其中在步骤 b 和步骤 d 之间加入从沉淀混合物中除去硝酸锂的步骤。

15. 如权利要求 14 的方法, 其中在步骤 d 中加入的锂源包括从  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_2$  和  $\text{LiOAc}$  构成的组中选择的材料。

16. 如权利要求 15 的方法, 其中在步骤 d 中加入锂的量以摩尔基准计是在锰、镍、钴和铝组合数量的 0.9-1.1 的范围内。

17. 如权利要求 14 的方法, 其中在步骤 d 中把锂源加入水溶液, 并且在烧结之前把沉淀的混合物与锂源相互混合以形成悬浮液;

把悬浮液分离成液滴;

使液滴冻结; 以及

通过升华从冷冻液滴中除去水, 形成氢氧化锂与镍、锰、钴和铝的氢氧化物的干混合物。

18. 如权利要求 17 的方法, 其中通过与液氮接触使液滴冻结。

19. 如权利要求 7 的方法, 其中烧结混合物的步骤包括把混合物加热到  $550^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$  的温度一段时间, 该时间足以把氢氧化物转化成氧化物。

20. 如权利要求 7 的方法, 其中把沉淀的均匀混合物与氧源接触, 氧源从空气、氧气和氢过氧化物构成的组中选择。

21. 如权利要求 20 的方法, 其中在与氧源接触之前从液体中分离沉淀的均匀混合物; 并且在空气存在的情况下把沉淀的混合物加热到在  $40^\circ\text{C}$  和  $120^\circ\text{C}$  之间的温度一段时间, 该时间足以使至少一些氢氧化物反应形成氧化物。

22. 如权利要求 20 的方法, 其中已与氧接触的材料然后在步骤 d 中与锂源混合, 锂的数量以摩尔基准计是在锰、镍、钴和铝组合数量的 0.9-1.1 的范围内。

23. 一种电化学电池, 包括: 正极, 负极, 以及把正极和负极电化学互连的电解质, 其中正极包括具有通式  $\text{Li}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{M}_4\text{O}_n$  的复合氧化物, 其中  $0 < x \leq 2$ ,  $y+z+u+w$  的和是 1-2,  $y$ ,  $z$ ,  $u$  和  $w$  每个大于 0, 并且  $2 \leq n \leq 4$ , 其中  $\text{M}_1$  为 Mn,  $\text{M}_2$  为 Ni,  $\text{M}_3$  为 Co,  $\text{M}_4$  为 Al, 其中  $\text{M}_1$  的量为  $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$ 、 $\text{M}_3$  和  $\text{M}_4$  组合含量的至少 70mol %。

24. 如权利要求 23 的电化学电池, 其中  $y / (y+z+u+w) \geq 0.7$ ,  $z / (y+z+u+w) \leq 0.2$ ,  $u / (y+z+u+w) \leq 0.1$ , 以及  $w / (y+z+u+w) \leq 0.1$ 。

25. 如权利要求 23 的电化学电池, 其中  $y / (y+z+u+w) \geq 0.7$ ,  $z / (y+z+u+w) \leq 0.2$ ,  $u / (y+z+u+w) \leq 0.05$ , 以及  $w / (y+z+u+w) \leq 0.05$ 。

26. 如权利要求 25 的电化学电池, 其中复合氧化物具有通式  $\text{Li}_x \text{Mn}_{0.7} \text{Ni}_{0.2} \text{Co}_{0.05} \text{Al}_{0.05} \text{O}_n$ 。

27. 如权利要求 23 的电化学电池, 其中当电池进行至少 10 次充电/放电循环时, 在第 10 次充电/放电循环时的电池放电容量与在第 1 次充电/放电循环时的电池放电容量之比是至少 0.75。

28. 如权利要求 27 的电化学电池, 其中在第 10 次充电/放电循环时的电池放电容量与在第 1 次充电/放电循环时的电池放电容量之比是至少 0.9。

29. 如权利要求 28 的电化学电池, 其中在第 10 次充电/放电循环时的电池放电容量与在第 1 次充电/放电循环时的电池放电容量之比是至少 0.9, 电池在每个循环中充电到高于 4.8V。

30. 如权利要求 23 的电化学电池, 其中在第 4 次循环时的放电容量是至少 200mAh/g。

31. 一种制造正极活性材料的方法, 该正极活性材料是至少两种金属的复合氧化物, 该方法包括步骤:

(a) 形成至少两种金属的氢氧化物的混合物, 金属从 Mn、Ni、Co、Al 构成的组中选择, 其中金属中的至少一个在其最低的氧化态;

(b) 在低于 120°C 的温度下把混合物与氧接触以进一步氧化至少一些金属氢氧化物;

(c) 把锂源加入混合物; 以及

(d) 在氧存在的情况下烧结混合物以形成至少两种金属的含锂复合氧化物。

32. 如权利要求 31 的方法, 其中步骤 (a) 包括:

以金属盐提供至少两种金属, 金属中的至少一种在其最低氧化态;

在溶剂中形成盐的均匀溶液; 以及

把碱加入溶液中以把金属盐转化成金属氢氧化物, 形成金属氢氧化物的沉淀均匀混合物。

33. 一种制造正极活性材料的方法, 该正极活性材料具有通式

$\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_u\text{Al}_w\text{O}_n$ , 该方法包括步骤:

(a) 以相对量混合锰、镍、钴和铝的盐, 使  $0.7 \leq y / (y+z+u+w) < 1.0$ , 并且  $z$ 、 $u$  和  $w$  每个大于 0;

(b) 在低于  $120^\circ\text{C}$  的温度下把混合物与氧源反应;

(c) 把锂源加入混合物; 以及

(d) 在氧存在的情况下烧结步骤 (c) 得到的混合物以形成含锂复合氧化物材料, 具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_u\text{Al}_w\text{O}_n$ , 其中  $0.7 \leq y / (y+z+u+w) < 1.0$ ,  $0 < x \leq 2$ , 并且  $2 \leq n \leq 4$ 。

34. 如权利要求 33 的方法, 其中四种金属盐中的至少三个包括在其最低氧化态的金属。

35. 如权利要求 34 的方法, 其中从溶液中沉淀四种材料的均匀混合物的步骤包括添加金属氢氧化物到溶液中。

36. 如权利要求 35 的方法, 其中在步骤 c 和步骤 d 之间加入从沉淀混合物中除去硝酸锂的步骤。

37. 如权利要求 36 的方法, 其中在步骤 (c) 中加入的锂源包括从  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_2$  和  $\text{LiOAc}$  构成的组中选择材料。

38. 如权利要求 37 的方法, 其中在步骤 (c) 中加入锂的数量以摩尔基准计是在锰、镍、钴和铝组合数量的 0.9-1.1 的范围内。

39. 如权利要求 38 的方法, 其中在步骤 (c) 中把锂源加入水溶液, 并且在烧结之前把沉淀的混合物与锂源相互混合以形成悬浮液;

把悬浮液分离成液滴;

使液滴冻结; 以及

通过升华从冷冻液滴中除去水, 形成氢氧化锂与镍、锰、钴和铝的氢氧化物的干混合物。

40. 如权利要求 39 的方法, 其中通过与液氮接触使液滴冻结。

41. 如权利要求 34 的方法, 其中烧结混合物的步骤包括把混合物加热到  $550^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$  的温度一段时间, 该时间足以把氢氧化物转化成氧化物。

42. 如权利要求 33 的方法, 其中把沉淀的均匀混合物与氧源接触, 氧源从空气、氧气和氢过氧化物构成的组中选择。

43. 如权利要求 42 的方法, 其中在与氧源接触之前从液体中分离沉淀的

均匀混合物；并且在空气存在的情况下把沉淀的混合物加热到在 40°C 和 120°C 之间的温度一段时间，该时间足以使至少一些氢氧化物反应形成氧化物。

44. 如权利要求 43 的方法，其中已与氧接触的材料然后在步骤 (c) 中与锂源混合，锂的数量以摩尔基准计是在锰、镍、钴和铝组合数量的 0.9-1.1 的范围内。

45. 一种电化学电池，其中的正极活性材料由权利要求 33 的方法制造。

46. 一种电化学电池，其中的正极活性材料由权利要求 34 的方法制造。

47. 一种锂离子电池，包括：可密封电池外壳，正极，负极，电解质溶液，隔板，正极集电体，和负极集电体，其中正极包括复合氧化物，具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_u\text{Al}_w\text{O}_n$ ，其中  $0 < x \leq 2$ ， $y+z+u+w$  的和是 1-2，并且  $2 \leq n \leq 4$ ，并且  $0.7 \leq y / (y+z+u+w) < 1.0$ ；且  $y$ ， $z$ ， $u$  和  $w$  每个大于 0。

48. 如权利要求 47 的电池，其中复合氧化物是单相。

49. 如权利要求 48 的电池，其中可密封电池外壳、正极、负极和隔板包括挠性聚合物材料。

## 用作电池阴极的富镍和富锰四元金属氧化物材料

本申请要求 1999 年 12 月 29 日提交的美国临时专利申请序号 60/173911 的优先权。

本发明涉及用于便携式电子装置例如摄录一体机、便携式电话、膝上型电脑和玩具的可充电电源，尤其是涉及锂、锂离子和锂离子聚合物电池的正极活性材料以及制造和使用该方法。

电子和计算机工业的高速技术发展已产生了对各种电池大的消费市场。今天，电池用于几乎为每个便携式电子装置例如便携式电话、膝上型电脑、便携式摄录一体机、便携式收音机、照相机和玩具等供电。随着电子工业和便携式电子装置的继续小型化，对重量轻、体积小并且高能量密度电池的需要不断增加。此外，对更有效利用可得到的能源以及空气质量控制的需要已对研制用于电动汽车的高级高能量密度电池产生了极大的兴趣。而且，成本效率、可充电能力和电池安全特性已是推动电池市场的其它因素。

锂离子和锂离子聚合物电池代表重量轻、体积小且高能量电源的新一代。由于锂离子聚合物电池能制造得很薄并且具有大的形状灵活性，这尤其适合锂离子聚合物电池。由于锂的高比容量（3800Ah/kg）和低负电性（0.97），锂基电池对能量存储极有吸引力。这些特性产生具有高能量密度和高电压的能量电池。用于制造锂基电池的材料其毒性小于镍铬电池或铅酸电池中的成分，并且它们的废弃有更少的环境问题。

锂基电池的商业及军事应用可追溯到 20 世纪 60 年代和 70 年代。一次锂电池（单个使用，锂金属作为阳极）在 20 世纪 70 年代商业化。接着，在 20 世纪 80 年代初期研制了可充电二次电池，也使用锂金属作为阳极。

通常，锂电池由锂金属负极（“阳极”）、正极（“阴极”）如锰氧化物（ $Mn_2O_4$ ）和一些起两个电极之间锂离子的离子通路作用的电解质构成。在放电期间，锂离子从金属阳极通过电解质到阴极的电化学材料，此时释放电能给外电路。

因为它们的商业化，一次锂电池（即，用作一次应用的电源，然后被废弃）

已广泛用在商业和军事应用，而同时大多数可充电二次电池正在为市场继续努力。与二次电池相关的困难源于锂金属与电解质反应并且在重复的充电-放电循环后出现锂表面变化。而且，锂金属的高反应性存在着火和爆炸危险，这在较大的电池中使用时变成严重问题。

在解决与高反应性和不可逆金属锂阳极相关的问题中，在 20 世纪 70 年代后期和 80 年代初期采用更先进的、固有地更安全的方法，即所谓的摇椅或锂离子电池。在该方法中，锂金属负极被锂嵌入材料或化合物如含锂碳或含锂金属氧化物替代，同时另一种锂嵌入材料用于正极或阴极。该系统的工作包括充电/放电循环期间锂离子在两种嵌入化合物之间的穿梭往返。这些摇椅电池的输出电压由两种锂嵌入电极内的锂电化学电位之间的差值确定。

插入化合物是主体，客体按拓扑学关系可逆地在固溶体的有限范围内插入/取出。一个该实施例是公知的石墨，能可逆地嵌入锂离子并且用作锂离子电池中的阳极材料。该化合物的另一实施例是锂金属氧化物，其中金属能从较宽范围的金属中选择。

因为采用该产品，涉及摇椅电池的研究和商业开发已很广泛。基于碳阳极和  $\text{LiCoO}_2$  的第一个商业锂离子电池在约 1990 年由 Sony 公司投入市场。

在锂离子和锂离子聚合物电池中正极（阴极）是最重要的成分，这由于它们决定电池性能特性如工作电压、能量密度和循环寿命。对于本说明书，术语“工作电压”指电池完全工作时产生的工作电压。对于本说明书，术语“能量密度”指每单位体积和/或重量产生的能量。对于本说明书，术语“循环寿命”指电池在其有效寿命内经过的循环次数。为此，在过去 20 年内对作为锂离子电池阴极材料的锂插入化合物进行了深入研究。对于各种化合物已获得了锂插入化合物的电化学电位范围（相对于 Li 金属）并且记录在文献中例如 Manthiram 等著的 JOM, 49: 43 (1997)。

在已评估的插入化合物中，发现  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  最具吸引力。 $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiCoO}_2$  的理论容量是约 275Ah/kg。然而（实际上），仅能达到理论容量的一部分。与  $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiCoO}_2$  相比， $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  给出 148Ah/kg 的低理论容量并且通常能得到的容量不大于 120Ah/kg。目前，多数市售锂离子电池使用  $\text{LiCoO}_2$  作为阴极材料，反之  $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  不太普遍。

在市售电池中优选  $\text{LiCoO}_2$  是源于它的循环性能优于  $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ，尽



管  $\text{LiCoO}_2$  是三种化合物中最贵的。 $\text{LiNiO}_2$  的可逆容量受第一次脱锂时的不可逆相变限制, 会失去大于 10% 的初始容量。此外,  $\text{LiNiO}_2$  在其脱锂状态热稳定性差, 由于气态氧释放, 会导致安全问题。另一方面,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  由于在高放电速率时 Mn 从电极溶解到电解质溶液中会产生许多问题: 在深放电结束时的 Jahn-Teller 效应, 以及充电/放电循环期间寄生相形成。关于这方面的进一步信息参见 Thackeray, M 等著的 *Electrochemical and Solid State Letters*, 1: 7-9 (1998)。

尽管在通过不同的制备方法改进各种插入化合物的性能方面进行了极大的努力, 这些化合物的充电/放电性能仍不足以满足商业需要的要求。目前, 至少单一金属基阴极材料不能满足锂离子电池的所有性能要求。因此, 电池研究的最新趋势转移到多金属插入化合物, 它能利用每个金属成分的特性。例如参见 Huang D 著的 *Advanced Battery Technology*, P. 21, Nov. (1998)。

例如, 在 Cedar 等著的 *Nature*, 392: 694 (1998) 中, 表明在阴极材料中部分过渡金属能被其它元素例如非过渡金属离子替代, 同时在较高电压下仍保持电化学 Li 活性。该文章认为氧原子在促进电子交换中起重要作用并且电池电压与氧参与的增加相关。Cedar 和其合作者在采用 Al 的二元金属  $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  和  $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  系统中明显观察到电池电压提高和更好的循环性能。同时也参见 Cedar 等著的 *Computational Materials Sciences*, 161: 8 (1997) 和 Jang 等著 *Electrochemical and Solid State Letters*, 13: 1 (1998)。

而且, Hasegawa 等的美国专利 No. 5370948, Dahn 等的美国专利 No. 5264201, Yamamura 等的 No. 5626635 以及 Zhong 等在 *J. Electrochem. Soc.*, 144: 205 (1997), Amine 等在 *J. Power Sources*, 68: 604 (1997), Fey 等在 *J. Electrochem. Soc.*, 141: 2279 (1994), Sigala 等在 *Solid State Ionics*, 81: 167 (1995), 和 Ein-Eli 等在 *J. Electrochem. Soc.*, 145: 1238 (1998) 的学术出版物中描述了双阴极材料。Liu 等在 *J. Electrochem. Soc.*, 879: 143 (1996) 中描述了通过形成聚合树脂制造一种或两种金属的复合氧化物, 金属离子分布在树脂上。它们表明树脂在原子水平均匀并且能在比通常用于生产高表面面积和独特形态的复合氧化物的温度低的温度下烧结。

同时探究了三元和四元阴极组合, 虽然远少于二元系统。在这方面, PolyStor Corporation (Dublin, CA) 和 Japan Storage Battery Co., Ltd

(Tokyo, Japan) 分别的美国专利 No. 5783333 和 5795558, 以及 Ein-Eli 等在 J. Electrochem. Soc., 146: 908 (1999) 和 Gao 等在 Electrochem. & Solid State Letters, 1:117 (1998) 的学术出版物都描述了该系统。

Aoki 等的美国专利 5718989 和 5795558 描述了锂二次电池的正极活性材料及其制造方法。描述的阴极材料包括例如  $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  的式子, 但钴含量从不超过 Ni、Co、Mn 和 Al 组合含量的 25mol%, 锰含量从不超过 30mol% 以及铝含量从不超过 15mol%。这些材料显然不是由始于构成复合氧化物的四种金属的均匀溶液的工艺制造。因此, 该工艺不期望在烧结前提供全部四种金属的分子水平混合。而且, 该方法似乎不使用低共价 Mn(II) 盐作为锰源, 因此, 不期望在低温下提供混合物的有效氧化, 从而避免烧结复合氧化物材料的析相作用。由该公开方法制造的电极显然从来没有进行充电到高于 4.1V 的实验, 电压值太低不能提供在较高电压值即高于约 4.6V 时该材料性能的任何指示。

Mayer 的美国专利 Nos. 5783333 和 6007947 公开了表示成  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{M}_w\text{O}_2$  的三元材料形成并且认为四元组合是可能的。

尽管这些改进, 仍需要特别是在高于约 4.2V 的电压值时能够提供高容量, 具有低成本、好的循环性能和高稳定性的新一代阴极活性化合物。还需要能够有效组合每个金属的性能特性、制备均匀混合的多金属组合物的方法。此外, 需要寻找在第一次和随后的脱锂循环期间使不可逆容量损失为最小并且提高中间点电池电压的阴极活性化合物。正是指导本发明的需要。

因此, 简单地, 本发明涉及新的正极活性材料, 它包括单相中的复合氧化物, 具有通式  $\text{Li}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{M}_4\text{O}_n$ , 其中  $0 < x \leq 2$ ,  $y+z+u+w$  的和是约 1-2,  $y, u$  和  $w$  每个大于 0, 并且  $2 \leq n \leq 4$ , 其中 M1、M2、M3 和 M4 不同并且从 Ba、Mg、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Al、B、Si、Ga、Ge、N、P、As、Zr、Hf、Mo、W、Re、Ru、Rh、Pt、Ag、Os、Ir、Au、Sn 和镧系元素构成的组中选择, 并且其中 M1、M2、M3 和 M4 中一个的数量为 M1、M2、M3 和 M4 组合的至少约 70mol%。

本发明还涉及制造正极活性材料的新方法, 包括步骤: (a) 把从 Ba、Mg、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Al、B、Si、Ga、Ge、N、P、As、Zr、Hf、Mo、W、Re、Ru、Rh、Pt、Ag、Os、Ir、Au、Sn 和镧系元素构成的组中选择的四种不同金属的盐在液体溶剂中混合成溶液; (b) 从溶液中沉淀

出四种金属的均匀混合物; (c) 把锂加入均匀的析出混合物中; 以及 (d) 在氧存在的情况下烧结锂和四种不同金属的混合物以形成四种金属的含锂复合氧化物。

本发明还涉及由上述方法制造的新的电化学电池, 其中  $0.7 \leq z / (y+z+u+w) < 1.0$ 。

本发明还涉及新的电化学电池, 包括: 正极, 负极, 以及把正极和负极电化学互连的电解质, 其中正极包括单相中的复合氧化物, 具有通式  $\text{Li}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{M}_4\text{O}_n$ , 其中  $0 < x \leq 2$ ,  $y+z+u+w$  的和是约 1-2, 并且  $2 \leq n \leq 4$ , 其中 M1、M2、M3 和 M4 不同并且从 Ba、Mg、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Al、B、Si、Ga、Ge、As、Zr、Hf、Mo、W、Re、Ru、Rh、Pt、Ag、Os、Ir、Au、Sn 和镧系元素构成的组中选择, 并且其中 M1、M2、M3 和 M4 中一个的数量为 M1、M2、M3 和 M4 组合的至少约 70mol%。

本发明还涉及新的锂离子电池, 包括: 密封电池容器, 正极, 负极, 电解质溶液, 隔板, 正极集电体, 和负极集电体, 其中正极包括单相中的复合氧化物, 具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_u\text{Al}_w\text{O}_n$ , 其中  $0 < x \leq 2$ ,  $y+z+u+w$  的和是约 1-2, 并且  $2 \leq n \leq 4$ ,  $0.7 \leq z / (y+z+u+w) < 1.0$ 。

本发明还涉及制造正极活性材料的新方法, 该正极活性材料是至少两种金属的复合氧化物, 该方法包括步骤: (a) 形成至少两种金属的氢氧化物的混合物, 金属从 Ba、Mg、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Al、B、Si、Ga、Ge、As、Zr、Hf、Mo、W、Re、Ru、Rh、Pt、Ag、Os、Ir、Au、Sn 和镧系元素构成的组中选择, 其中金属中的至少一个在其最低的氧化态; (b) 在适合至少一些金属氢氧化物进一步氧化的条件下把混合物与氧接触; (c) 把锂加入混合物; 以及 (d) 在氧存在的情况下烧结混合物以形成至少两种金属的含锂复合氧化物。

本发明还涉及新的正极材料, 它包括一种复合氧化物, 具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_u\text{Al}_w\text{O}_n$ , 其中  $0 < x \leq 2$ ,  $2 \leq n \leq 4$ ,  $y+z+u+w$  的和是约 1-2,  $z$ 、 $u$  和  $w$  每个大于 0, 并且  $0.7 \leq y / (y+z+u+w) < 1.0$ 。

本发明还涉及通过刚才的上述方法制造的新的电化学电池。

本发明还涉及制造正极活性材料的新方法, 该正极活性材料具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_u\text{Al}_w\text{O}_n$ , 该方法包括步骤: (a) 以相对量混合锰、镍、钴和铝, 使 0.7

$\leq y / (y+z+u+w) < 1.0$ , 并且  $z$ ,  $u$  和  $w$  每个大于 0; (b) 把锂源加入混合物; 以及 (c) 在氧存在的情况下烧结锂、锰、镍、钴和铝的混合物以形成含锂复合氧化物材料, 具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_u\text{Al}_w\text{O}_n$ , 其中  $0.7 < y / (y+z+u+w) < 1.0$ ,  $0 < x \leq 2$ , 并且  $2 \leq n \leq 4$ .

本发明还涉及通过刚才的上述方法制造的新的电化学电池。

本发明还涉及新的电化学电池, 包括: 正极, 负极, 以及把正极和负极化学互连的电解质, 其中正极包括复合氧化物, 具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_u\text{Al}_w\text{O}_n$ , 其中  $0.7 \leq y / (y+z+u+w) < 1.0$ , 以及  $0 < x \leq 2$ ,  $y+z+u+w$  的和是约 1-2, 并且  $2 \leq n \leq 4$ .

本发明还涉及新的锂离子电池, 包括: 密封电池容器, 正极, 负极, 电解质溶液, 隔板, 正极集电体, 和负极集电体, 其中正极包括复合氧化物, 具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_u\text{Al}_w\text{O}_n$ , 其中  $0 < x \leq 2$ ,  $y+z+u+w$  的和是约 1-2, 并且  $2 \leq n \leq 4$ ,  $0.7 \leq y / (y+z+u+w) < 1.0$ .

因而, 通过本发明实现的许多优点中, 应当注意到提供了在高于约 4.2V 的电压值时能提供高容量, 具有低成本、好的循环性能和高稳定性的阴极活性化合物; 还提供制备能够有效组合每个金属的性能特性的、均匀混合的多金属组合物的方法; 还提供了在第一次和随后的脱锂循环期间使不可逆容量损失为最小并且提高中间点电池电压的阴极活性化合物。

图 1 是示意说明通过共沉淀工艺制造四元阴极材料的流程图;

图 2 是示意说明通过在共沉淀工艺之后进行冷冻干燥工艺制造四元阴极材料的流程图;

图 3 是作为本发明的一个实施例的锂离子电池示意图;

图 4 是表示在 750°C 下烧结 24 小时的  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  样品的 X 射线衍射图;

图 5 是表示在锂金属箔作为阳极的液体锂离子电池中  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的充电/放电分布图;

图 6 是表示通过在共沉淀工艺之后进行慢速氧化工艺制备四元阴极材料的流程图;

图 7 是表示在 750°C 下烧结 24 小时的  $\text{LiNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.025}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$  样品的 X 射线衍射图;

图8是表示使用截止电压4.2V、4.6V和4.8V的 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.025}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 作为正极活性材料的液体锂离子电池的充电/放电分布图;

图9是表示 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.025}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 作为正极活性材料的电池在1.5-5V之间的初始12次循环中的充电/放电容量的图;

图10是表示 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.025}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 作为正极活性材料的电池在1.5-5V之间的初始12次充电/放电循环中电压与时间的函数关系图。

现在将详细参照本发明的实施例,下面列出了其中的一个或多个实施例。通过对本发明的解释提供每个实施例,但不构成对本发明的限制。实际上,显然本领域技术人员能在本发明内进行各种改变和变化,而不脱离本发明的精神或范围。例如,作为一个实施例的一部分来示意说明或描述的特征能够用在另一个实施例上而产生再一个实施例。

因此,本发明企图覆盖将在附加权利要求和它们的等同物范围内的改变和变化。通过下面的详细描述,本发明的其它目的、特征和方面将被披露并且变得显而易见。本领域普通技术人员应当理解本发明的讨论仅是说明示例性实施例,而不作为对本发明的更宽方面的限制。

按照本发明,发现能够制造新的四元复合氧化物材料,当把它用作锂离子二次电池的正极活性材料时能具有优良性能。该材料的范围通常表示成 $\text{Li}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{M}_4\text{O}_n$ ,其中M1、M2、M3和M4是复合氧化物的阳离子金属成分并且从下面将详细描述的不同金属元素中选择。对于所表示的材料,x的范围在0-2变化,并且 $y+z+u+w$ 的和是约1-2。氧的范围在2-4变化。该新材料的关键特征是形成复合氧化物的金属即M1、M2、M3和M4中的一个的数量是该四种金属组合数量的至少约70mol%。在某些实施例中,氧化物可以是富镍或富锰。正如在此使用的,如果镍构成M1、M2、M3和M4组合数量的至少约70mol%,该复合氧化物则称为“富镍”,如果锰构成该四种金属的至少约70mol%,该复合氧化物则称为“富锰”。

该讨论的复合氧化物可以是每个单独金属氧化物的简单复合混合物。相信虽然在此的复合物被当成物理上均匀的,但其性能依赖于每种金属氧化物的不连续颗粒。可以在分子水平上使这些材料具有均匀结构。对于该申请,术语“均匀”指不同金属成分构成的材料至少大部分以单相形态存在,其中每种金属元素的分布由晶体结构的晶胞理想地确定。该讨论的氧化物可以是基本上完全单

相。因此，该材料的性能不取决于每个单独的组分，而是取决于全部组分性能特性的组合。

认为本发明的复合氧化物材料具有独特的结构排列，该结构排列使充电/放电期间锂离子容易传输。该结构排列根据氧化物组成成分可以是非晶、层状、尖晶石、剪切或其它结构。富钴和富镍 (> 70mol%) 的组合物具有层状结构，而富锰 (约 70mol% 及以上) 的组合物具有尖晶石结构。

本复合氧化物理想地结合了每种金属元素的优选特性。在设计该系统中所考虑的因素包括下面一个或多个：容量、电化学稳定性、热稳定性、导电性、密度、实用性、成本、毒性、制备、形态、粘结、均匀性、安全性、热稳定性、电压、电流密度和湿稳定性。例如，一种成分可能有较好的电化学稳定性，而另一种成分可能有较好的热稳定性。一种金属可能提供平坦的放电分布 (例如  $\text{LiCoO}_2$ )，而另一种金属可能显示两段放电分布 (例如  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )。

当与使用传统的电极材料的电极相比时，由新的四元复合氧化物制造的正极具有优良的性能。例如，与传统材料例如  $\text{LiCoO}_2$  的约 4.2V 正常极限相比，富锰四元氧化物在高于 4.2V，实际上高于 4.6V 和高于 4.8V 时令人惊奇地显示出稳定的充电/放电循环，一些材料在高至 5.0V 时也表现出稳定性。

本发明的四元复合氧化物具有通式：



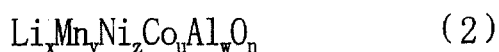
其中 x 等于或在 0 和 2 之间，n 等于或在 2 和 4 之间，y+z+u+w 的和等于或在 1 和 2 之间，并且 y、z、u 和 w 每个总是大于 0。这些关系也能分别表示成  $0 \leq x \leq 2$ ， $2 \leq n \leq 4$ ， $1 \leq (y+z+u+w) \leq 2$ ，和 y、z、u 和 w 每个 > 0。在此，符号 ( $\leq$ ) 指“等于或小于”，并且符号 ( $\geq$ ) 指“等于或大于”。类似地，符号 (<) 是指“小于”以及符号 (>) 是指“大于”。在讨论的复合氧化物的每个中，M1、M2、M3 和 M4 成分中一个的数量为 M1、M2、M3 和 M4 组合量的至少约 70mol%。例如在 M1 是高于 70mol% 的成分时这能表示成  $0.7 \leq y/(y+z+u+w) < 1.0$ ，以及在 M2 是高于 70mol% 的成分时这能表示成  $0.7 \leq z/(y+z+u+w) < 1.0$ 。

在此所用的术语“四元复合氧化物”指具有呈氧化物形式的四种不同阳离子金属成分的复合氧化物。例如，具有通式  $\text{Li}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{M}_4\text{O}_n$  的该复合氧化物是四元复合氧化物，其中 M1、M2、M3 和 M4 成分是形成锂插入化合物或锂嵌入化合物的氧化物中的四种不同阳离子金属成分，锂插入化合物或锂嵌入化合物

可逆地接受和赠予锂 (Li) 原子。在此所用的“锂插入化合物”和“锂嵌入化合物”都指通过赠予或接受在晶面之间散布或扩散的锂原子而起电子给体或外来电子受体作用的晶格构成的化合物。在该反应中, 该主体的结构仅通过原子位移而变化并且该反应不涉及主体原子的扩散重排。客体种类可以是中性、电子给体或电子受体。更具体地, 嵌入化合物, 正如本说明书中所用的术语, 指锂离子能在固溶体的有限范围上拓扑地且可逆地插入/提取的化合物。

在本发明的四元复合氧化物中, 成分 M1、M2、M3 和 M4 互不相同并且从 Ba、Mg、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Al、B、Si、Ga、Ge、As、Zr、Hf、Mo、W、Re、Ru、Rh、Pt、Ag、Os、Ir、Au、Sn 和镧系元素构成的组中选择。特别是, M1、M2、M3 和 M4 可以从 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Al、Ga、Zr、Hf、Mg、Ca 和 Sn 构成的组中选择, 并且在某些情况下, M1 是锰, M2 是镍, M3 是钴和 M4 是铝。

因此, 一定形式的四元复合氧化物的通式是:



其中  $0 \leq x \leq 2$ ,  $2 \leq n \leq 4$ ,  $1 \leq (y+z+u+w) \leq 2$ ,  $y$ 、 $z$ 、 $u$  和  $w$  每个  $> 0$ , 并且 Mn、Ni、Co 和 Al 中的一个以 Mn、Ni、Co 和 Al 组合含量的至少约 70mol% 的数量存在。在某些实施例中, Mn 或 Ni 以 Mn、Ni、Co 和 Al 的组合含量的至少约 70mol% 的数量存在, 而在其它实施例中, Mn 以 Mn、Ni、Co 和 Al 的组合含量的至少约 70mol% 的数量存在 (即,  $0.7 \leq y / (y+z+u+w) < 1.0$ )。

变量  $x$  (即, 含锂氧化物中锂的相对数量) 能由电化学氧化还原过程或化学合成的化学计量控制。电化学氧化还原过程必然伴有锂金属的使用, 含锂离子的还原剂例如 LiBu、LiAlH<sub>4</sub> 或过氧化 Li 的使用, 或锂嵌入化合物的使用。通过化学合成控制锂数量是指由含锂离子的试剂进行的下述工艺之一: 热脱水作用, 热脱去羧基作用、热分解作用、离子交换、溶胶-凝胶工艺、共沉淀作用和本领域公知的类似工艺。

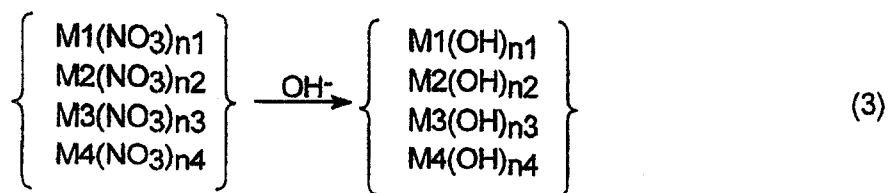
四元复合氧化物可通过下述步骤制造: 以理想的相对数量混合 M1、M2、M3 和 M4 金属的源, 将锂加入到混合物中, 和在氧存在的情况下烧结锂和 M1-M4 的混合物以便形成具有上述式 (1) 所示通式的含锂复合氧化物材料。

合成四元复合金属氧化物的一个方法是: 使四种金属中每个的氢氧化物简单地相互混合, 然后在氧存在的情况下通常在高于约 500°C 的温度下烧结该相

互混合的金属氢氧化物，形成复合氧化物。然而，如果使用固态形式的金属氢氧化物，由于通过一种成分扩散到另一种成分来使反应继续，因此该方法通常需要长的反应时间和高的温度。而且所得材料的形态难于保持为单相。

合成的另一方法包括溶液溶胶-凝胶工艺。溶胶-凝胶工艺是指包括湿化学方法和含化学、物理两个步骤如水解、聚合、干燥和稠化作用的多步骤过程的工艺。含全部所需金属成分的液体溶胶转变成固体能够以多种形式产生均匀材料。制备溶胶的原材料包括无机盐或有机金属化合物如醇盐。一种制备工艺是：首先通过一系列的水解和聚合反应制备液体溶胶，形成胶体悬浮液，然后把溶胶转化成凝胶。在最后阶段，该凝胶在热处理后转化成稠密的阴极活性化合物。用于溶胶-凝胶工艺的无机盐和有机金属化合物能从下面一个或多个中选择：硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、卤化物、醇盐和聚合的有机金属氧代醇盐 (oxoalkoxides)。

在本发明中，发现制造均匀混合材料的途径是在材料制备过程的开始时开始。四种金属成分中每个的盐按照与最终四元复合氧化物所需金属数量成比例的数量（相对于其它三种金属的数量）放置在溶剂中成为溶液。然后使金属从溶液中共沉淀形成均匀混合物，该混合物含有理想数量的每种成分。通过添加能把每种成分的可溶盐形式转化成在溶剂中不溶的形式的化学试剂来实现共沉淀。这在下面的等式 3 中示意表示，这里水溶液中四种金属每个的硝酸盐通过添加氢氧化物转化成金属氢氧化物，在同样情况下金属氢氧化物是不溶的。



当四种金属的盐放置在溶剂中成为溶液时，认为任何液体都能用作溶剂。例如，液体可以是四种金属每个的低共价盐都能够溶解在其中的液体。当说盐“可溶解”在溶剂中时，其含义是指该盐在 20°C 下以至少约 10g/l 的数量，优选至少约 50g/l，更优选至少约 100g/l，再更优选至少约 200g/l 的数量可溶解在溶剂中。水、酒精、和挥发性的酮和醛、及它们的混合物都是合适的溶



剂。

如上所述，金属共沉淀形成均匀混合物能由任何方法实现。虽然添加化学药品来把可溶的金属盐转化成不溶的形式（例如，当使用水溶液时转化成氢氧化物）是沉淀的通常方法，但也能使用温度、相变和任何其它方法来导致金属的均匀固体混合物形成。

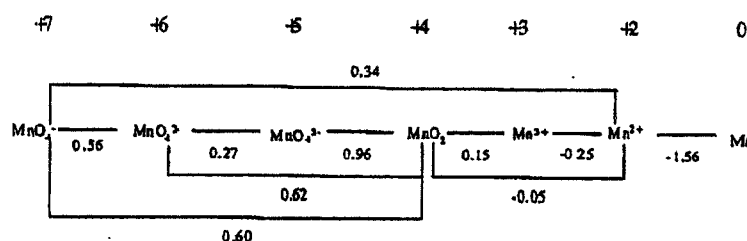
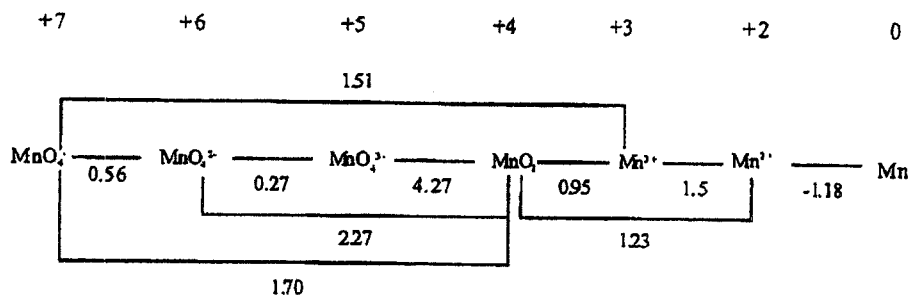
当得到复合氧化物的所希望组分的均匀混合物时，把它转化成氧化物形式的方法是烧结步骤。在制造复合氧化物的工艺中烧结步骤经常是最长且耗能的步骤。根据原材料，烧结步骤会导致：（a）氢氧化物的脱水，碳酸盐的脱羧基作用；（b）每种金属元素氧化成所需的氧化态；和（c）材料晶体结构的形成。在一些情况下，烧结仅产生非晶材料。

在四元系统中，认为难以制备单相复合氧化物，这因为在加锂步骤期间或烧结步骤期间四元系统易相分离。与直接固态合成相比，例如，本发明人发现例如共沉淀和通过溶胶-凝胶工艺的凝胶形成等溶解工艺能提供在加锂和烧结期间更严密控制的材料，并且由此提供具有更严密控制的最终结构的复合氧化物。

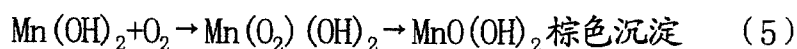
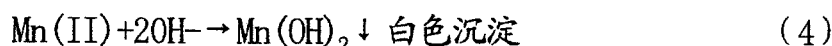
令人惊奇地，本发明人发现在加锂之前把氧用于 M1-M4 金属之间的互连时，将显著地降低混合物相分离的趋势。该氧化作用通常在相对低的温度发生，例如低于约 120°C。认为在沉淀后在所设计的条件下把 M1-M4 氢氧化物的均匀混合物与氧接触，以使至少一些氢氧化物进一步氧化时，就能使该混合物的三维结构稳定化到足以在加锂和烧结期间基本上防止相分离的程度。在该部分氧化后，然后能加锂（lithiation）。使低温氧化容易进行的一个方法是使用低共价金属离子作为溶解工艺的前体。在此当术语“低共价”、“最低氧化态”和“低价形式”用于描述金属离子的氧化态时具有相同含义。认为低共价离子在比正常所需温度更低的温度下能加速前体的氧化，并由此降低随后的相分离。已公知锰有各种氧化态。锰的主氧化态是+2、+3、+4、+6、+7。这由锰的电子构型  $3d^5 4s^2$  确定，其中全部 7 个电子都会失去。

由于能形成不同的氧化态，锰氧化物也是多样的。根据酸性或碱性条件，这些氧化物以不同形式存在。各种金属氧化物和与它们的氧化还原电位的关系在 W. H. Freeman and Company 出版的 D. F. Shriver 等著 *Inorganic Chemistry*, p. 654 (1990) 中描述。该文献按照如下所示的图描述了锰氧化物在各种酸性

和碱性 pH 值时的氧化还原电位。上图表示酸性条件以及下图表示碱性条件。



考虑碱性条件下的氧化还原电位，低价 Mn(II)-Mn(IV) 的氧化更容易。MnO<sub>2</sub>/Mn(OH)<sub>2</sub> 偶的电位， $E^0 \text{ MnO}_2/\text{Mn(OH)}_2 = -0.05\text{V}$ ，低于 O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup> 偶的电位， $E^0 = 0.401\text{V}$ ，Mn(OH)<sub>2</sub> 比例如 Mn(OH)<sub>4</sub> 更容易被空气中的分子氧氧化形成含氧的化合物，如下：



认为低共价锰化合物容易氧化对于本发明是重要的。认为在室温下空气中氧相对容易引入富锰材料对于通过氧桥固定材料结构明显有利。

除锰之外，已知其它低共价金属离子如 Co(II)、Ni(II)、Cr(III)、Fe(II)、Cu(I) 等在低温下具有强的与氧反应的趋势，形成各种氧化合物。因此，认为含至少一种低共价金属的多金属混合物特别有用。因而，低共价金属离子如 Mn(+2)、Co(+2)、Ni(+2)、Cr(+3)、Fe(+2)、Cu(+1) 对于这些元素每个的较高氧化态来说更为优选。

无需局限于此或任何其它特定理论，但本发明人相信使用具有低价形式的

四种金属阳离子的盐将形成复合氧化物前体材料，该前体材料能在相对低温下氧化，以使该混合物在加锂和烧结时该复合氧化物的三维结构稳定，制造仅具有单相的最终四元复合氧化物。金属盐的至少一种包括在其最低氧化态的金属。在其它实施例中，金属盐的至少两种、至少三种或全部四种包括在其最低氧化态的金属。因此，盐的特定混合物包括  $Mn(+2)$ 、 $Ni(+2)$ 、 $Co(+2)$ 、 $Al(+3)$  的盐。

能完成该低温氧化的方法是共沉淀金属为氢氧化物并且从液体溶液中分离该沉淀的均匀混合物，然后在空气存在的情况下加热该混合物到约  $40^{\circ}C$ -约  $120^{\circ}C$  之间的温度一段足够的时间，用于至少一些氢氧化物进一步氧化。当说“至少一些”氢氧化物进一步氧化时，其含义指该混合物中存在的氢氧化物的任何份额按照等式(5)所示反应类型被进一步氧化。至少约 1% 的氢氧化物，在一些情况下至少约 5%，而在另一些情况下至少约 10% 的氢氧化物可能被进一步氧化。为了使该反应容易，把该混合物在约  $60^{\circ}C$  -约  $100^{\circ}C$  之间的温度下在空气中加热约 1 天-约 8 天，另一方面，在约  $80^{\circ}C$  的温度下加热约 1 天-约 5 天。希望用于该步骤的温度足够低，以防沉淀的混合物相分离。

低温氧化的另一工艺是把金属氢氧化物与氧接触，同时氢氧化物仍在溶剂中呈悬浮状。在这种情况下，空气、氧气或任何其它形式的氧或氧源都能用于提供氧。通常的方法是在约室温-约  $100^{\circ}C$  的温度下使空气鼓泡通过悬浮液。另一方法是使氢氧化物与溶液状氧源接触，例如通过添加过氧化物到溶液中。含水的氢过氧化物是氧源并且在沉淀步骤之间或之后加入溶液中。认为该氧化方法的优点是控制溶液的温度来控制所加入的该过氧化物的种类、数量和浓度就能更精确地控制氧化反应，并且结果是能得到氢氧化物的均匀氧化。

制备方法的另一方面是在沉淀后并且通常在低温氧化后加入锂。在从水溶液共沉淀工艺的情况下，已知  $Li$  离子不能直接共沉淀到混合物中。这样，在第一步骤中能得到其它金属成分的共沉淀物并且在随后的步骤中锂离子源加入到该均匀的沉淀混合物中。锂离子源可以是下面化合物中的一种： $Li_2CO_3$ 、 $LiOH$ 、 $LiNO_3$ 、 $LiPO_4$ 、 $LiF$ 、 $LiCl$ 、 $LiI$ 、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 $Li_2SO_4$ 、 $LiOAc$ 。锂源可以是水合的  $LiOH$ ，这因为认为水分子使锂离子与材料容易键合并且锂离子容易扩散到材料中。对于所讨论的四元复合氧化物的某些组分，即在富锰氧化物中，如果所需成分中之一没有用于初始共沉淀的适当前体，也能使用添加锂离子的同样原理

在随后的步骤中与锂源一起来加入该成分。

通过从溶液中共沉淀来制造本课题的四元复合氧化物的特定工艺在图 1 中示意表示。如图所示，金属硝酸盐用作在水中形成溶液的金属盐。LiOH 作为碱加入以使金属氢氧化物共沉淀。如果需要，然后如上所述进行对均匀沉淀混合物的氧化，以便进一步氧化该金属氢氧化物。加入锂，并且烧结该混合物以形成最终的含锂四元复合氧化物。

在加锂和/或烧结期间为防止相分离而使用低温氧化步骤的方法已在本发明的制备四元复合氧化物的上下文中描述。然而，认为该方法能有利地用于制备具有至少两种金属成分的任何复合氧化物材料。因此，二元、三元、以及四元复合氧化物都将得益于该步骤的应用。

制造工艺的改进是在沉淀和烧结之间加入冷冻干燥(freeze-drying)或冷冻干燥(lyophilization)步骤。PCT 专利申请 W098/16900 公开了在制备掺铝的锂钴氧化物中的冷冻干燥工艺。对于本四元系统，认为冷冻干燥工艺能用于在烧结前实现锂离子均匀分布在前体混合物中。引入冷冻干燥步骤的制造工艺的示意流程图在图 2 中示出。在该方法中，锂源加入均匀沉淀物中。锂源包括水可溶的含锂化合物  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$  和  $\text{LiI}$ 。均匀沉淀物和添加锂的悬浮液例如通过喷射分离成液滴，并且使液滴冻结。制备该冻结液滴的一个方法是喷射该悬浮液成液体，例如在低于 32°F 的温度下的液氮。在冻结液滴从冷冻介质中回复后，在真空中对它们进行干燥，从而水从液滴中升华，剩下氢氧化锂与镍、锰、钴和铝的氢氧化物的干燥混合物。如果需要的话，干燥的液滴能够在烧结成最终复合氧化物之前碾磨成粉末。

在低温氧化(如果使用的话)后，或在冷冻干燥步骤之前，锂能加入混合物。以摩尔基准计，可加入锂的数量在镍、锰、钴和铝的组合数量的约 0.9-约 1.1 的范围内。任何上述锂源都能用于该步骤，并且锂在烧结之前可很好地混合到已氧化的混合物中，或在冷冻干燥之前加入溶液中。氢氧化锂可以是锂源。在加入锂后，如上所述烧结混合物。

本发明另一方面是所制造材料的结构。期望所得四元材料的晶体结构不同于基于单个金属的任何化合物的晶体结构。如果材料中每种成分具有接近的比例如 1: 1: 1: 1，这特别适合。然而，在组分之一是组合物的主要部分的情况下四元材料仍可采用类似于单个金属化合物的结构。特别适合本发明的结构是

能够使具有很低不可逆容量损失的锂离子容易传递并且在锂离子嵌入期间没有结构破坏的结构。

在某些实施例中，本发明的四元复合氧化物仅有单相。在富镍材料的情况下，单相可以是典型的层状结构，而在富锰材料中，单相可以是典型的尖晶石结构。然而，应当注意，四元系统具有的精确结构由于固态系统的性质而有些随机性。

能以使用任何传统正极活性材料的任何应用或方式来使用本发明的正极活性材料。该新材料的一个用途是用于电化学电池中的阴极制造。在通常的电化学电池中，关键部件是正极、负极、以及把正极和负极电化学互连的电解质。通常较为理想的是正极和负极被隔板相互隔开。

对于本发明正极的制造，本四元复合氧化物材料能够与粘合剂和导电材料如碳黑混合，以及该混合物形成电极。具体实施例是把 200 份重量的四元复合氧化物与 100 份聚偏氟乙烯粘合剂 (PVDF2801 和 2751, 从 Elf Atochem, Philadelphia, PA 购买) 和 30 份乙炔碳黑 (从 Alfa Aesar Chemical, Ward Hill, MA 购买) 混合，并且在 SPEX 球磨混合机 (从 Spex CertiPrep, Metuchen, NJ 购买) 中混合这些材料直至它们均匀地相互混合。然后从球磨机中取出该混合材料并且挤压成丸片。然后在实验之前，在约 60°C-约 140°C 的温度下在真空中干燥该丸片状电极至少约 12 小时。各种电极形状包括正方形、矩形、条形和圆形，但电极可以是任何需要的形状。

用在本发明中的负极包括 (或阳极) 包括锂金属和锂嵌入化合物。用于本发明的特定阳极是锂金属薄片，可从 Aldrich、Fisher 和 Strem 购买。用作阳极的锂嵌入化合物可以是下面材料之一：天然石墨、合成石墨、非石墨碳材料和锂锡氧化物。该嵌入化合物通常是纯天然或合成石墨，能从各种商业渠道如 Aldrich 购买。

本发明中各种非水有机溶剂和含锂的盐能用于产生适当的电解质组合物。非水有机溶剂包括下面的一种或多种：碳酸亚丙酯 (PC)、碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、四氢呋喃 (THF)、甲基四氢呋喃 (MTHF)、二甲基四氢呋喃 (DMTHF)、二乙醚 (DE)、乙腈、和包含上面列出的一个或多个溶剂的任何组合。锂盐包括  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CMe}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  和  $\text{LiAsF}_6$ 。电

解质组合可以制备成下面之一：上面所列的溶剂和上面所列的锂盐；两种溶剂的二元混合物和锂盐；三种或更多溶剂的三元或多元混合物和锂盐；至少两种溶剂和至少两种锂盐的混合物。在某些实施例中，电解质溶液由 PC 和 EC，或 PC 和 EMC，或 PC、EC 和 DMC 的混合物中的  $\text{LiPF}_6$  构成。锂盐溶液在 0.5M-4.0M 的范围内，特定范围在约 1M-约 3M，另一特定范围在约 2.5M。特定电解质组合是 1: 1 碳酸亚丙酯 (PC) 和碳酸亚乙酯 (EC) 中 1M 或 2.5M  $\text{LiPF}_6$  溶液。

在本发明中使用的隔板可以是各种微孔隔膜。能用在本发明中的微孔膜通常是在循环期间电化学稳定且不分解的膜。能从 Hoechst Celanese of Dallas 得到市售隔板，叫做 Celgard2300, Celgard2400 和 Celgard2700。对于在该实施例中的使用，隔板切割成想要形状，为避免电池短路，通常大于阴极和阳极。

本发明主题的阴极材料适用于锂、锂离子和锂离子聚合物电池。对于该申请，术语“锂电池”指使用锂金属作为阳极元件的电池，而术语“锂离子”和“锂离子聚合物电池”指使用锂插入化合物作为阳极元件的电池。术语“锂基电池”将指全部三种类型的电池。

如图 3 所示，锂基电池 10（不管实际电池类型）由阳极 20（锂电池的锂箔，锂离子和锂离子聚合物电池的嵌入化合物），电解质 30（液体电池的锂盐溶液和隔板，以及聚合物电池的含锂盐溶液的凝胶电解质），阴极 40，两个电极的集流体 50、60，和可密封电池外壳 70 构成。这种电池的结构在本领域公知并且在美国专利 Nos. 5370948, 5804335, 5792574, 5626635, 5609975, 5599642, 5514496 和 5490320 中的其它地方有描述。

锂离子电池通常包括可密封电池外壳、正极、负极、电解质溶液、隔板、正极集流体和负极集流体。在本发明的锂离子电池中，正极包括具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_u\text{Al}_w\text{O}_n$  的复合氧化物，其中  $0 < x \leq 2$ ,  $y+z+u+w$  的和是约 1-2，并且  $2 \leq n \leq 4$ ，以及  $0.7 \leq y / (y+z+u+w) < 1.0$ （富锰阴极材料），或包括具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_u\text{Al}_w\text{O}_n$  的复合氧化物，其中  $0 < x \leq 2$ ,  $y+z+u+w$  的和是约 1-2，并且  $2 \leq n \leq 4$ ，以及  $0.7 \leq z / (y+z+u+w) < 1.0$ （富镍阴极材料）。在任一情况下，复合氧化物可以是单相。

当锂基电池是锂离子聚合物电池时，可密封电池外壳、正极、负极和隔板包括挠性聚合材料。

为了测验本主题电池的性能特征，硬币形电池或 Hoshen HS 设计的实验电池由通常方法构造：首先把锂金属阳极和隔板放置在可密封电池外壳内，然后在电池中充满 1M  $\text{LiPF}_6$  PC 和 EC 溶液 (1: 1)。接着把阴极放置在隔板顶面上，然后把整个组件密封在电池外壳内。在 HS 实验电池的情况下，铜和铝用作集流体。

下面的实施例描述本发明的各个实施例。通过考虑在此公开的说明书或本发明的实施，在权利要求范围内的其它实施例对于本领域技术人员来说将是显而易见的。认为说明书及实施例仅是示例性的，实施例之后的权利要求表示本发明的精神和范围。

#### 通常方法

在本实施例中，除非另外说明，所有百分比都按重量给出。所有材料合成在空气中进行。电化学电池制造在以 NEXUS ONE 型技术为特征的完全干燥箱系统中进行，具有湿度和氧含量的计算机显示和监控（该系统从 Vacuum Atmospheres Company, Danvers, MA 购买）。

溶剂如丙酮、己烷、碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸亚丙酯 (PC) 和碳酸二甲亚乙酯 (DMC) 从 Aldrich Chemical Co. 得到并用作公认的溶剂。在电池制造之前在干燥箱中新制备在 PC: EC 或 EC: DMC 的 1: 1 混合物中的 1M  $\text{LiPF}_6$  溶液。

化学药品如硝酸锰、硝酸镍、硝酸钴、硝酸铝和氢氧化锂从 Aldrich Chemical Co. 得到并用作公认的药品。聚偏氟乙烯 (PVDF) 2801 和 2751 从 Elf Atochem 得到。电化学级  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  从 Aldrich Chemical Co. 得到并被公认。

使用 Maccor 电池实验仪 (Series4000, 从 Maccor Inc, Tulsa, OK 购买) 进行电池充电/放电实验。根据每个单个电池的尺寸和表面积，基于阴极中活性材料的重量来估计充电/放电电流的速率。通过充电在 4.2、4.4、4.6、4.8 和 5.0V 的截止电压来确定电池电压范围。由从 FMC Corporation 得到的公知市售阴极材料 ( $\text{LiCoO}_2$ ) 来检验电池性能。

#### 实施例 1

示意说明四元阴极材料的制造。

制造四元阴极材料的过程包括下面步骤：(a) 在水中制造所需金属硝酸盐的四元混合物溶液；(b) 把  $\text{LiOH}$  溶液加入上述四元硝酸盐混合物溶液中，以

使各个金属氢氧化物均匀共沉淀；(c) 冲洗沉淀物以除去硝酸锂；(d) 干燥该氢氧化物混合物；(e) 研磨干燥的氢氧化物混合物并且添加化学计量量的 LiOH；以及 (f) 在高温烧结固体混合物以提供含锂四元金属氧化物粉末。

在上述过程的特定实施例中，在室温下以体积比 70: 20: 5: 5 用恒定搅拌混合硝酸镍、硝酸锰、硝酸钴和硝酸铝的 1M 溶液来制备 100ml 四元硝酸盐溶液。然后滴加 1.05eq. 的 1M LiOH 水溶液搅拌约 2 小时来处理所得到的溶液。使用离心机从水溶液中分离所得的沉淀物，并且用水冲洗两次，每次都在离心机中分离。至于实例，离心机是 International Equipment Co. of Needham Heights, MA 的 IEC 分析离心机。离心机上设定的速度设定在 3-5 之间。然后放置已冲洗过的混合物在 80°C 的炉中以去除水。至于实例，炉是由 American Scientific Products 的恒温炉 Model DK-62 构成。然后把干燥的粉末与 1.05eq. 固体 LiOH·H<sub>2</sub>O 混合并且由 SPEX 球磨混合机 (Spex CertiPrep, Metuchen, NJ) 混合 30 分钟。接着把材料转移到陶瓷坩埚中并且在 750°C 下空气中烧结 24 小时。至于实例，炉子是 Fisher Scientific 的 Isotemp Programmable Muffle Furnace。用 SPEX 球磨混合机再研磨该烧结材料 30 分钟并且在 750°C 的空气中再烧结 24 小时。该烧结粉末呈黑色。

在这方面，图 4 表示在 750°C 烧结 24 小时的粉末样品的 X 射线衍射图。更长的烧结时间不影响衍射图，仅有衍射强度的较小变化。与纯 LiNiO<sub>2</sub> 和其它混合的含镍系统相比，本发明的 X 射线衍射图表明存在单相材料。在设定的六方晶系下的衍射图分析给出晶格常数分别是  $a=2.487$  和  $c=14.3425$  埃。应当注意，由于处理晶态四元系统的特性，作为层状结构的该系统的结构排列是随机的。

### 实施例 2

示意说明包括冷冻干燥工艺的阴极材料制备。

制造四元阴极材料的过程包括下面步骤：(a) 在水中制造所需金属硝酸盐的四元混合物溶液；(b) 把 LiOH 溶液加入上述四元硝酸盐混合物溶液中，以使各个金属氢氧化物均匀共沉淀；(c) 冲洗沉淀物以除去硝酸锂；(d) 把沉淀物与 LiOH 水溶液混合制得均匀膏；(e) 把膏加入液氮中形成冻结液滴；(f) 由 Labconco Lyophilizer 系统 (Labconco Corp., Kansas City, Missouri) 在真空中干燥冻结液滴，以使水升华；(g) 研磨已干燥的液滴成细的粉末；(h)



在需要的温度下烧结粉末，得到含锂四元金属氧化物粉末。

在上述过程的具体实施例中，以体积比 70: 20: 5: 5 混合硝酸镍、硝酸锰、硝酸钴和硝酸铝的 1M 溶液来制备 100ml 四元硝酸盐溶液。然后滴加 1.05eq. 的 1M LiOH 水溶液搅拌约 2 小时来处理所得到的溶液，以各自的金属氢氧化物来沉淀金属。使用离心机分离所得的沉淀物，并且用水冲洗两次，每次都在离心机中分离。然后放置已冲洗过的混合物在烧杯中并且在 20ml 水中与 1.05eq. LiOH 混合得到膏。接着，通过把膏加入液氮首先形成液滴而冻结液滴来冷冻干燥该膏。使用真空炉在全真空下室温恢复和干燥冻结液滴。对于实例，真空炉是从 Kendro Laboratory Products of Germany 得到的 Vacutherm Vacuum Oven。接着该干燥液滴在 SPEX 球磨混合机中研磨 5 分钟，然后转移到陶瓷坩埚中并且在 750°C 下空气中烧结 24 小时。用 SPEX 球磨混合机再研磨该烧结材料 30 分钟并且在 750°C 的空气中再烧结 24 小时。该烧结粉末呈黑色。

### 实施例 3

示意说明从新的正极活性材料制造正极（阴极）的过程。

以两种通用方式制备本发明的正极。对于溶液电池，由丸片工艺制造电极，而对于聚合物电池，由薄膜工艺制造电极。

干工艺：首先在 SPEX 球磨混合机 (Spex CertiPrep, Metuchen, NJ) 中制备 200 份阴极氧化物（在上述实施例 1 或 2 中描述的材料）、100 份聚偏氟乙烯粘合剂 (PVDF)（从 Elf Atochem, Philadelphia, PA 购买）和 30 份乙炔炭黑（从 Alfa Aesar Chemical, Ward Hill, MA 购买）的混合物，然后挤压成丸片。然后在测验之前，在 60°C-140°C 的温度下在真空中干燥所得的丸片状电极至少 12 小时。各种电极形状包括正方形、矩形、和圆形。电极的厚度可以是约 100-200 $\mu$ m 并且电极的重量可以是约 10-140mg。

湿工艺：首先在 50°C 的反应容器中制备 100 份阴极氧化物、16 份粘合剂 PVDF、5 份乙炔炭黑和 200 份丙酮的混合物，然后使用刮片把膜浇注在玻璃板上。当溶剂干燥时，从玻璃板容易地取下均匀的膜并且使用剪切板或冲床得到所需大小的电极。然后在实验之前，在 60°C-140°C 的温度范围内在全真空下干燥所得的电极至少 12 小时。电极形状包括正方形、矩形、和圆形。电极的厚度可以在 50-200 $\mu$ m 之间并且电极的重量可以是 10-140mg。

### 实施例 4

### 示意说明负极的制造过程

本发明使用锂金属和碳阳极。当需要锂负极(阳极)时,把锂箔(Aldrich, 厚0.75mm)切割成所需形状和尺寸,然后直接用于电池。

当需要碳阳极时,由下面方法制造:

干工艺:首先在 SPEX 球磨混合机中制备 200 份石墨(Aldrich)、100 份粘合剂 PVDF(Alt Autochem, Philadelphia, PA)和 30 份乙炔黑的混合物,然后挤压成丸片。然后在实验之前,在 60°C-140°C 之间的温度范围内在真空中干燥所得的丸片状电极至少 12 小时。各种电极形状包括正方形、矩形、和圆形。电极的厚度可以是约 100-200 $\mu\text{m}$  并且电极的重量可以是约 10-140mg。

湿工艺:首先在 50°C 的反应容器中制备 100 份石墨、16 份粘合剂 PVDF、5 份乙炔黑和 200 份丙酮的混合物,然后使用刮片把膜浇注在玻璃板上。当溶剂干燥时,从玻璃板容易地取下均匀的膜并且使用剪切板或冲床得到所需大小的电极。然后在实验之前,在 60°C-140°C 的温度范围内在全真空下干燥所得的电极至少约 12 小时。电极形状包括正方形、矩形、和圆形。电极的厚度可以在约 50-200 $\mu\text{m}$  之间并且电极的重量可以是约 10-140mg。

### 实施例 5

该实例说明电化学电池的制备方法。

溶液电池:本发明的溶液实验电池是 Hohsen Corp. (Japan) 的、称为 HS 实验电池。由下面工艺构成实验电池:锂金属阳极和隔板放置在电池的铜网集流体顶面上,然后注满 1M  $\text{LiPF}_6$  PC 和 EC 溶液(1:1)。然后把阴极放置在隔板的顶面上并且随后放置铝集流体。然后密封电池并且在 Maccor 电池实验仪(Maccor Inc., Tulsa, Oklahoma)上进行实验。

### 实施例 6

该实施例示意说明本发明的电化学电池的电化学实验。

在 HS 实验电池中测试由实施例 1 和 2 的化合物制得的正极。使用电池实验仪在电极面积的恒电流密度 0.05-0.5mA/cm<sup>2</sup> 下对电池充电和放电。

图 5 表示按照实施例 1 制备的、具有四元富镍阴极的溶液电池的充电/放电分布。充电电流是约 0.4mA/cm<sup>2</sup> 阴极。充电曲线显示电压高于 4V, 当与镍、钴和锰制得的单金属阴极材料相比时是较高的。使用电池实验仪以 1.5-5V 之间的增量方式确定放电电压窗口。计算第一循环的充电和放电容量分别是~200

和 164mAh/g。

富镍电池的电压迅速达到高于 4V 的平稳状态, 然后慢慢地升至 5V。该放电显示在 4.2 和 3V 之间轮廓分明的倾斜分布, 它与其它平坦的放电分布相比是不同的。该倾斜放电分布是选取不同放电速率而没有内阻导致加热的理想性能。

#### 实施例 7

该实施例示意说明包括慢速氧化步骤的富锰四元复合氧化物正极活性材料的制造。

制造四元阴极材料的过程包括下面步骤: (a) 在水中制造所需金属硝酸盐的四元混合物溶液; (b) 把 LiOH 溶液加入上述四元硝酸盐混合物溶液中, 以使各个金属氢氧化物均匀共沉淀; (c) 冲洗沉淀物以除去硝酸锂; (d) 把金属氢氧化物沉淀物在发生氧化的条件下与氧源接触; (e) 把已氧化的沉淀物与 LiOH 混合以引入锂源; 并且在所需温度下烧结粉末以提供含锂四元金属氧化物粉末。

在上述过程的特定实施例中, 以体积比 25: 70: 2.5: 2.5 混合硝酸镍、硝酸锰、硝酸钴和硝酸铝的 1M 溶液来制备 100ml 四元硝酸盐溶液。然后滴加 1.05eq. 的 1M LiOH 水溶液搅拌约 2 小时来处理所得到的溶液, 以各自的金属氢氧化物来沉淀金属。使用离心机分离所得的沉淀物, 并且用水冲洗两次, 每次都在离心机中分离。然后放置所得的膏在炉中慢慢地干燥, 并且依据成分在 80°C 下氧化 1-5 天的一段时间。然后把干燥粉末与约 1.1 当量值的 LiOH · H<sub>2</sub>O 混合, 转移到陶瓷坩埚中, 并且在 750°C 下空气中烧结 24 小时。烧结粉末呈棕色。

得到该粉末的 X 射线衍射并在图 7 中示出。从图可见, 该材料显示单相材料的图形特性。

#### 实施例 8

该实施例示意说明锂离子电池的制造并且示出这些电池的充电/放电容量, 该锂离子电池具有包含富锰四元复合氧化物正极活性材料的正极。

具有不同组分的一些富锰正极活性材料由实施例 7 的方法制造。用于实验的正极通过实施例 3 描述的方法由每个实验材料制得。负极和锂离子实验电池分别由实施例 4 和 5 描述的方法制造。然后测试富锰四元氧化物作为阴极的锂

离子实验电池的工作电压范围以及在实施例 6 描述的一些循环上的充电/放电容量。

确定富锰阴极材料的工作电压范围是性能估计的第一步骤。期望观察富锰材料是否有与传统  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极不同的特性，传统电极仅在约 2.5-4.2V 之间稳定。因此，阴极包括在实施例 7 中所制造的四元复合氧化物 ( $\text{LiNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.025}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ ) 的电池在下面电压范围内循环：1.5-4.2, 1.5-4.6, 1.5-4.8 和 1.5-5.0。该材料在不同截止电压下的充电/放电分布的代表曲线图在图 8 中示出。

如图 8 所示，富锰材料在第一循环具有两个充电平台。第一个平台的电压上限是约 4.6V。当电池在 1.5-4.2 和 1.5-4.6V 的电压范围内循环时放电容量分别是约 70 和 120mAh/g。然而，当电压窗口加宽到 4.8V 时，放电容量几乎翻倍到约 225mAh/g。4.6-4.8V 之间的平坦第二平台是明显的，这使富锰四元系统和目前市售阴极材料如  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  之间的差别尤为显著，市售阴极材料在这些电压条件下不稳定。总之，发现富锰阴极材料能充电到 5V。

通过许多充电/放电循环来循环实验电池，从而测试四元富锰的稳定性，实验电池具有由按照实施例 7 描述的方法所制得的材料来制造的阴极。图 9 表示在 1.5-5V 之间的第一个 12 次循环中电池的充电和放电容量。在第一个循环中的初始容量下降是约 15%，可与市售阴极材料  $\text{LiCoO}_2$  相比。然而，在第一个循环后没有明显的容量下降。实际上，在第一个循环后放电容量稍微增加。在一些实验电池中，发现在第四个循环后放电容量高至约 260mAh/g。

充电/放电分布的进一步估计在图 10 中示出，图 10 表示电压作为循环的函数。在该图中，能看出第一个循环和后来循环之间的明显差别。从第二个循环开始，在 4.6 和 4.8V 之间观察到的第二平台不再出现，取而代之的是可见平滑的充电/放电分布。不限于此或任何其它特定理论，而认为该变化表明了第一个循环期间阴极材料的结构变化。

为了确定在本四元复合氧化物材料中 Mn、Ni、Co 和 Al 不同含量的效果，由具有表 1 所示组分的一些不同复合氧化物制造阴极。

表 1: 富锰阴极材料的组分和实验数据

样品 No.	组分 (Mn:Ni:Co:Al)	活性材料重量 (mg)	放电容量: 第一 个循环(mAh/g)	放电容量: 第四个 循环(mAh/g)
1	70:25:2.5:2.5	27.3	222.6	254.9
2	70:20:5:5	26.1	228.0	266.0
3	70:10:10:10	27.3	184.5	234.0
4	70:2.5:25:2.5	27.9	115.1	186.2
5	70:5:20:5	27.3	156.6	216.0
6	70:2.5:2.5:25	27.3	40.7	67.1
7	70:5:5:20	29.1	64.3	93.9
8	80:10:5:5	27.9	156.0	227.8

如表 1 所示, 当锰含量是 Mn、Ni、Co 和 Al 组合的 70mol%, 可以看出 Ni 含量愈高, 提供的容量愈高。例如, 当镍含量在 20-25mol% 的四元氧化物范围内时, 电池容量最高。

富锰阴极材料的共同特征是在第一个循环后趋于给出更高的容量, 认为这着重说明该材料的独特性。锰基材料通常在循环时表现出相反趋势, 这是长期以来商业应用的主要障碍。而且, 对于锰基材料, 放电容量高于约 200mAh/g 是罕见的, 认为在适合商业应用的锰基阴极的分子式表示方面表现出极大进步。

在相似实验条件下把富锰阴极的性能与商业标准  $\text{LiCoO}_2$  的性能相比较。在 1.5-4.2、1.5-4.6 和 1.5-4.8V 的电压窗口中, 发现标准  $\text{LiCoO}_2$  阴极的放电容量在第一个循环中分别是约 110、约 160、和约 170mAh/g 左右。正如所预计的那样,  $\text{LiCoO}_2$  在 1.5-4.2V 范围内稳定, 但在更高电压, 尤其在 1.5-4.8V 范围内迅速退化。例如, 发现在第三个循环后  $\text{LiCoO}_2$  电池的放电容量是约 140mAh/g, 从第一个循环的值损失约 30 mAh/g (或约 20%)。该实验表明富锰四元复合氧化物在较高电压下的稳定性优于  $\text{LiCoO}_2$  氧化物, 并且具有高于 200 mAh/g 的放电容量。

在本说明书中引用的全部参考文献, 包括但不限于所有报纸、出版物、专利、专利申请、报告书、教科书、报告、手稿、小册子、书、网络邮件、杂志

论文、期刊等，它们全部在此引用供参考。在此参考文献的讨论仅试图总结作者的主张，并非承认任何参考文献构成现有技术。申请人保留对所引用文献的精确性和相关性提出问题的权利。

鉴于上述情况，可见已实现本发明的许多优点并且得到其它的有益结果。

在上述方法和组合物中能作出各种变化而不脱离本发明的范围，在上述说明书中所包含的和附图中所示出的全部情况将解释成示意说明而绝非限制性含义。对本发明的这些和其它改进及变化能由本领域普通技术人员实施而不脱离在附加权利要求中更具体提出的本发明精神和范围。此外，应当明白，各个实施例的各方面可以整个或部分互换。而且，本领域普通技术人员将明白仅通过实施例进行上述说明而不限制在该附加权利要求中进一步描述的本发明。因此，附加权利要求的精神和范围不局限于在此包含的优选形式的描述。

综上所述，本发明提供的部分技术方案如下：

1. 一种正极活性材料，包括单相的复合氧化物，具有通式  $\text{Li}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{M}_4\text{O}_n$ ，其中  $0 < x \leq 2$ ， $y+z+u+w$  的和是约 1-2， $y$ 、 $u$  和  $w$  每个大于 0，并且  $2 \leq n \leq 4$ ，其中  $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$ 、 $\text{M}_3$  和  $\text{M}_4$  不同并且从 Ba、Mg、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Al、B、Si、Ga、Ge、N、P、As、Zr、Hf、Mo、W、Re、Ru、Rh、Pt、Ag、Os、Ir、Au、Sn 和镧系元素构成的组中选择，并且其中  $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$ 、 $\text{M}_3$  和  $\text{M}_4$  中一个的数量为  $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$ 、 $\text{M}_3$  和  $\text{M}_4$  组合的至少约 70mol%。

2. 如技术方案 1 的材料，其中  $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$ 、 $\text{M}_3$  和  $\text{M}_4$  从 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Al、Ga、Zr、Hf、Mg、Ca 和 Sn 构成的组中选择。

3. 如技术方案 2 的材料，其中  $\text{M}_1$  是锰， $\text{M}_2$  是镍， $\text{M}_3$  是钴和  $\text{M}_4$  是铝。

4. 如技术方案 3 的材料，其中  $0.7 \leq z / (y+z+u+w) < 1.0$ 。

5. 如技术方案 4 的材料，其中  $z / (y+z+u+w) \geq 0.7$ ， $y / (y+z+u+w) \leq 0.2$ ， $u / (y+z+u+w) \leq 0.1$ ，以及  $w / (y+z+u+w) \leq 0.1$ 。

6. 如技术方案 5 的材料，其中  $z / (y+z+u+w) \geq 0.7$ ， $y / (y+z+u+w) \leq 0.2$ ， $u / (y+z+u+w) \leq 0.05$ ，以及  $w / (y+z+u+w) \leq 0.05$ 。

7. 如技术方案 6 的材料，其中复合氧化物具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_n$ 。

8. 一种制造正极活性材料的方法，包括步骤：

a. 把从 Ba、Mg、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Al、B、

Si、Ga、Ge、As、Zr、Hf、Mo、W、Re、Ru、Rh、Pt、Ag、Os、Ir、Au、Sn 和镧系元素构成的组中选择的四种不同金属的盐在液体溶剂中混合成溶液;

b. 从溶液中沉淀出四种金属的均匀混合物;

c. 把锂加入均匀沉淀出的混合物中; 以及

d. 在氧存在的情况下烧结锂和四种不同金属的混合物以形成四种金属的含锂复合氧化物。

9. 如技术方案 8 的方法, 其中含锂(lithiated)复合氧化物包括单相。

10. 如技术方案 9 的方法, 其中四种金属从 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Al、Ga、Zr、Hf、Mg、Ca 和 Sn 构成的组中选择, 并且以盐提供。

11. 如技术方案 10 的方法, 其中四种金属是锰、镍、钴和铝。

12. 如技术方案 11 的方法, 其中四种金属之一是以四种金属组合含量的至少约 70mol% 的数量存在。

13. 如技术方案 12 的方法, 其中液体溶剂是水, 盐是硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐或卤化物, 并且四种金属盐中的至少一个包括在其最低氧化态的金属。

14. 如技术方案 13 的方法, 其中四种金属盐中的至少两个包括在其最低氧化态的金属。

15. 如技术方案 14 的方法, 其中四种金属盐中的每个都包括在其最低氧化态的金属。

16. 如技术方案 15 的方法, 其中从溶液中沉淀四种材料的均匀混合物的步骤包括添加金属氢氧化物到溶液中。

17. 如技术方案 16 的方法, 其中金属氢氧化物从氢氧化锂和氢氧化钠构成的组中选择。

18. 如技术方案 17 的方法, 其中在步骤 b 和步骤 c 之间加入从沉淀混合物中除去硝酸锂的步骤。

19. 如技术方案 18 的方法, 其中在步骤 c 中加入的锂包括从  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiPO}_4$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$  和  $\text{LiOAc}$  构成的组中选择的材料。

20. 如技术方案 19 的方法, 其中在步骤 c 中加入锂的量以摩尔基准计是在锰、镍、钴和铝组合数量的约 0.9-约 1.1 的范围内。

21. 如技术方案 18 的方法, 其中在步骤 c 中把锂加入水溶液, 并且在烧

结之前把沉淀的混合物与锂相互混合以形成悬浮液;

把悬浮液分离成液滴;

使液滴冻结; 以及

通过升华从冷冻液滴中除去水, 形成氢氧化锂与镍、锰、钴和铝的氢氧化物的干混合物。

22. 如技术方案 21 的方法, 其中通过与液氮接触使液滴冻结。

23. 如技术方案 11 的方法, 其中烧结混合物的步骤包括把混合物加热到约 550°C-约 1200°C 的温度一段时间, 该时间足以把氢氧化物转化成氧化物。

24. 如技术方案 15 的方法, 其中在步骤 b 之后并且在步骤 c 之前在为进一步氧化至少一部分氢氧化物而设计的条件下把沉淀的均匀混合物与氧源反应。

25. 如技术方案 24 的方法, 其中把沉淀的均匀混合物与氧源接触, 氧源从空气、氧气和氢过氧化物构成的组中选择。

26. 如技术方案 25 的方法, 其中在与氧源接触之前从液体中分离沉淀的均匀混合物; 并且在空气存在的情况下把沉淀的混合物加热到在约 40°C 和约 120°C 之间的温度一段时间, 该时间足以使至少一些氢氧化物反应形成氧化物。

27. 如技术方案 25 的方法, 其中已与氧接触的材料然后在步骤 c 中与锂混合, 锂的数量以摩尔基准计是在锰、镍、钴和铝组合数量的约 0.9-约 1.1 的范围内。

28. 一种由技术方案 8 的方法制造的电化学电池, 其中  $0.7 \leq z / (y+z+u+w) < 1.0$ 。

29. 一种电化学电池, 包括: 正极, 负极, 以及把正极和负极电化学互连的电解质, 其中正极包括单相的复合氧化物, 具有通式  $\text{Li}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{M}_4\text{O}_n$ , 其中  $0 < x \leq 2$ ,  $y+z+u+w$  的和是约 1-2, 并且  $2 \leq n \leq 4$ , 其中 M1、M2、M3 和 M4 不同并且从 Ba、Mg、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Al、B、Si、Ga、Ge、As、Zr、Hf、Mo、W、Re、Ru、Rh、Pt、Ag、Os、Ir、Au、Sn 和镧系元素构成的组中选择, 并且其中 M1、M2、M3 和 M4 中一个的数量为 M1、M2、M3 和 M4 组合的至少约 70mol%。

30. 如技术方案 29 的电化学电池, 其中 M1 是锰, M2 是镍, M3 是钴和 M4 是铝, 并且  $0.7 \leq z / (y+z+u+w) < 1.0$ 。



31. 如技术方案 30 的电化学电池, 其中  $z / (y+z+u+w) \geq 0.7$ ,  $y / (y+z+u+w) \leq 0.2$ ,  $u / (y+z+u+w) \leq 0.1$ , 以及  $w / (y+z+u+w) \leq 0.1$ 。

32. 如技术方案 31 的电化学电池, 其中  $z / (y+z+u+w) \geq 0.7$ ,  $y / (y+z+u+w) \leq 0.2$ ,  $u / (y+z+u+w) \leq 0.05$ , 以及  $w / (y+z+u+w) \leq 0.05$ 。

33. 一种锂离子电池, 包括: 可密封电池外壳(container), 正极, 负极, 电解质溶液, 隔板, 正极集电体, 和负极集电体, 其中正极包括单相复合氧化物, 具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_u\text{Al}_w\text{O}_n$ , 其中  $0 < x \leq 2$ ,  $y+z+u+w$  的和是约 1-2, 并且  $2 \leq n \leq 4$ ,  $0.7 \leq y / (y+z+u+w) < 1.0$ 。

34. 如技术方案 33 的电池, 其中正极、负极和隔板包括挠性聚合物材料。

35. 一种制造正极活性材料的方法, 该正极活性材料是至少两种金属的复合氧化物, 该方法包括步骤:

(a) 形成至少两种金属的氢氧化物的混合物, 金属从 Ba、Mg、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Al、B、Si、Ga、Ge、As、Zr、Hf、Mo、W、Re、Ru、Rh、Pt、Ag、Os、Ir、Au、Sn 和镧系元素构成的组中选择, 其中金属中的至少一个在其最低的氧化态;

(b) 在适合至少一些金属氢氧化物进一步氧化的条件下把混合物与氧接触;

(c) 把锂加入混合物; 以及

(d) 在氧存在的情况下烧结混合物以形成至少两种金属的含锂复合氧化物。

36. 如技术方案 35 的方法, 其中步骤 (a) 包括:

以金属盐提供至少两种金属, 金属中的至少一种在其最低氧化态;

在溶剂中形成盐的均匀溶液; 以及

把碱加入溶液中以把金属盐转化成金属氢氧化物, 形成金属氢氧化物的沉淀均匀混合物。

37. 一种正极活性材料, 包括复合氧化物, 具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_u\text{Al}_w\text{O}_n$ , 其中  $0 < x \leq 2$ ,  $2 \leq n \leq 4$ ,  $y+z+u+w$  的和是约 1-2,  $z$ 、 $u$  和  $w$  每个大于 0, 并且  $0.7 \leq y / (y+z+u+w) < 1.0$ 。

38. 如技术方案 37 的材料, 其中复合氧化物是单相。

39. 如技术方案 38 的材料, 其中复合氧化物是尖晶石结构。

40. 如技术方案 37 的材料, 其中  $y / (y+z+u+w) \geq 0.7$ ,  $z / (y+z+u+w) \leq 0.2$ ,  $u / (y+z+u+w) \leq 0.1$ , 以及  $w / (y+z+u+w) \leq 0.1$ 。

41. 如技术方案 40 的材料, 其中  $y / (y+z+u+w) \geq 0.7$ ,  $z / (y+z+u+w) \leq 0.2$ ,  $u / (y+z+u+w) \leq 0.05$ , 以及  $w / (y+z+u+w) \leq 0.05$ 。

42. 如技术方案 41 的材料, 其中复合氧化物具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_n$ 。

43. 一种制造正极活性材料的方法, 该正极活性材料具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_u\text{Al}_w\text{O}_n$ , 该方法包括步骤:

(a) 以相对量混合锰、镍、钴和铝, 使  $0.7 \leq y / (y+z+u+w) < 1.0$ , 并且  $z$ 、 $u$  和  $w$  每个大于 0;

(b) 把锂源加入混合物; 以及

(c) 在氧存在的情况下烧结锂、锰、镍、钴和铝的混合物以形成含锂复合氧化物材料, 具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_u\text{Al}_w\text{O}_n$ , 其中  $0.7 \leq y / (y+z+u+w) < 1.0$ ,  $0 < x \leq 2$ , 并且  $2 \leq n \leq 4$ 。

44. 如技术方案 43 的方法, 其中步骤 (a) 包括:

在液体溶剂中混合镍、锰、钴和铝的盐成溶液, 其中  $0.7 \leq y / (y+z+u+w) < 1.0$ ; 以及

从溶液中沉淀四种材料的均匀混合物。

45. 如技术方案 44 的方法, 其中液体溶剂是水, 盐是硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐或卤化物, 并且四种金属盐中的至少一个包括在其最低氧化态的金属。

46. 如技术方案 45 的方法, 其中四种金属盐中的至少三个包括在其最低氧化态的金属。

47. 如技术方案 46 的方法, 其中从溶液中沉淀四种材料的均匀混合物的步骤包括添加金属氢氧化物到溶液中。

48. 如技术方案 47 的方法, 其中在步骤 b 和步骤 c 之间加入从沉淀混合物中除去硝酸锂的步骤。

49. 如技术方案 48 的方法, 其中在步骤 (b) 中加入的锂包括从  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiPO}_4$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_2$  和  $\text{LiOAc}$  构成的组中选择的材料。

50. 如技术方案 49 的方法, 其中在步骤 c 中加入锂的数量以摩尔基准计

是在锰、镍、钴和铝组合数量的约 0.9-约 1.1 的范围内。

51. 如技术方案 50 的方法, 其中在步骤 (b) 中把锂加入水溶液, 并且在烧结之前把沉淀的混合物与锂相互混合以形成悬浮液;

把悬浮液分离成液滴;

使液滴冻结; 以及

通过升华从冷冻液滴中除去水, 形成氢氧化锂与镍、锰、钴和铝的氢氧化物的干混合物。

52. 如技术方案 51 的方法, 其中通过与液氮接触使液滴冻结。

53. 如技术方案 46 的方法, 其中烧结混合物的步骤包括把混合物加热到约 550°C-约 1200°C 的温度一段时间, 该时间足以把氢氧化物转化成氧化物。

54. 如技术方案 45 的方法, 其中在步骤 (a) 之后并且在步骤 (b) 之前在为进一步氧化至少一部分氢氧化物而设计的条件下把沉淀的均匀混合物与氧源反应。

55. 如技术方案 54 的方法, 其中把沉淀的均匀混合物与氧源接触, 氧源从空气、氧气和氢过氧化物构成的组中选择。

56. 如技术方案 55 的方法, 其中在与氧源接触之前从液体中分离沉淀的均匀混合物; 并且在空气存在的情况下把沉淀的混合物加热到在约 40°C 和约 120°C 之间的温度一段时间, 该时间足以使至少一些氢氧化物反应形成氧化物。

57. 如技术方案 56 的方法, 其中已与氧接触的材料然后在步骤 c 中与锂混合, 锂的数量以摩尔基准计是在锰、镍、钴和铝组合数量的约 0.9-约 1.1 的范围内。

58. 由技术方案 43 的方法制造的电化学电池。

59. 由技术方案 44 的方法制造的电化学电池。

60. 一种电化学电池, 包括: 正极, 负极, 以及把正极和负极电化学互连的电解质, 其中正极包括复合氧化物, 具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_u\text{Al}_w\text{O}_n$ , 其中  $0.7 < y / (y+z+u+w) < 1.0$ , 这里  $0 < x \leq 2$ ,  $y+z+u+w$  的和是约 1-2, 并且  $2 \leq n \leq 4$ 。

61. 如技术方案 60 的电化学电池, 其中  $y / (y+z+u+w) \geq 0.7$ ,  $z / (y+z+u+w) \leq 0.2$ ,  $u / (y+z+u+w) \leq 0.1$ , 以及  $w / (y+z+u+w) \leq 0.1$ 。

62. 如技术方案 61 的电化学电池, 其中  $y / (y+z+u+w) \geq 0.7$ ,  $z / (y+z+u+w) \leq 0.2$ ,  $u / (y+z+u+w) \leq 0.05$ , 以及  $w / (y+z+u+w) \leq 0.05$ 。

63. 如技术方案 62 的电化学电池, 其中复合氧化物具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_n$ 。

64. 如技术方案 60 的电化学电池, 其中当电池进行至少 10 次充电/放电循环时, 在第 10 次充电/放电循环时的电池放电容量与在第 1 次充电/放电循环时的电池放电容量之比是至少 0.75。

65. 如技术方案 64 的电化学电池, 其中在第 10 次充电/放电循环时的电池放电容量与在第 1 次充电/放电循环时的电池放电容量之比是至少 0.9。

66. 如技术方案 65 的电化学电池, 其中在第 10 次充电/放电循环时的电池放电容量与在第 1 次充电/放电循环时的电池放电容量之比是至少 0.9, 电池在每个循环中充电到高于 4.8V。

67. 如技术方案 60 的电化学电池, 其中在第 4 次循环时的放电容量是至少约 200mAh/g。

68. 一种锂离子电池, 包括: 可密封电池外壳, 正极, 负极, 电解质溶液, 隔板, 正极集电体, 和负极集电体, 其中正极包括复合氧化物, 具有通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_v\text{Al}_w\text{O}_n$ , 其中  $0 < x \leq 2$ ,  $y+z+u+w$  的和是约 1-2, 并且  $2 \leq n \leq 4$ ,  $0.7 \leq y / (y+z+u+w) < 1.0$ 。

69. 如技术方案 68 的电池, 其中复合氧化物是单相。

70. 如技术方案 69 的电池, 其中可密封电池外壳、正极、负极和隔板包括挠性聚合物材料。

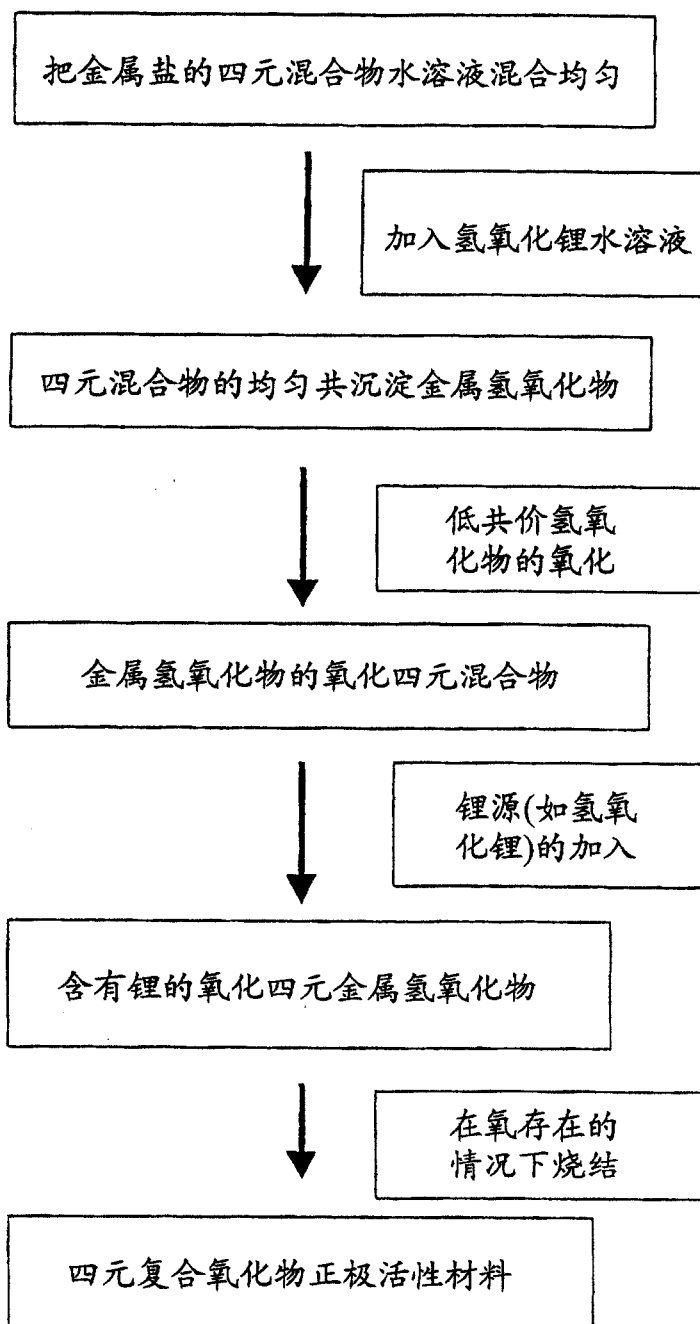


图 1

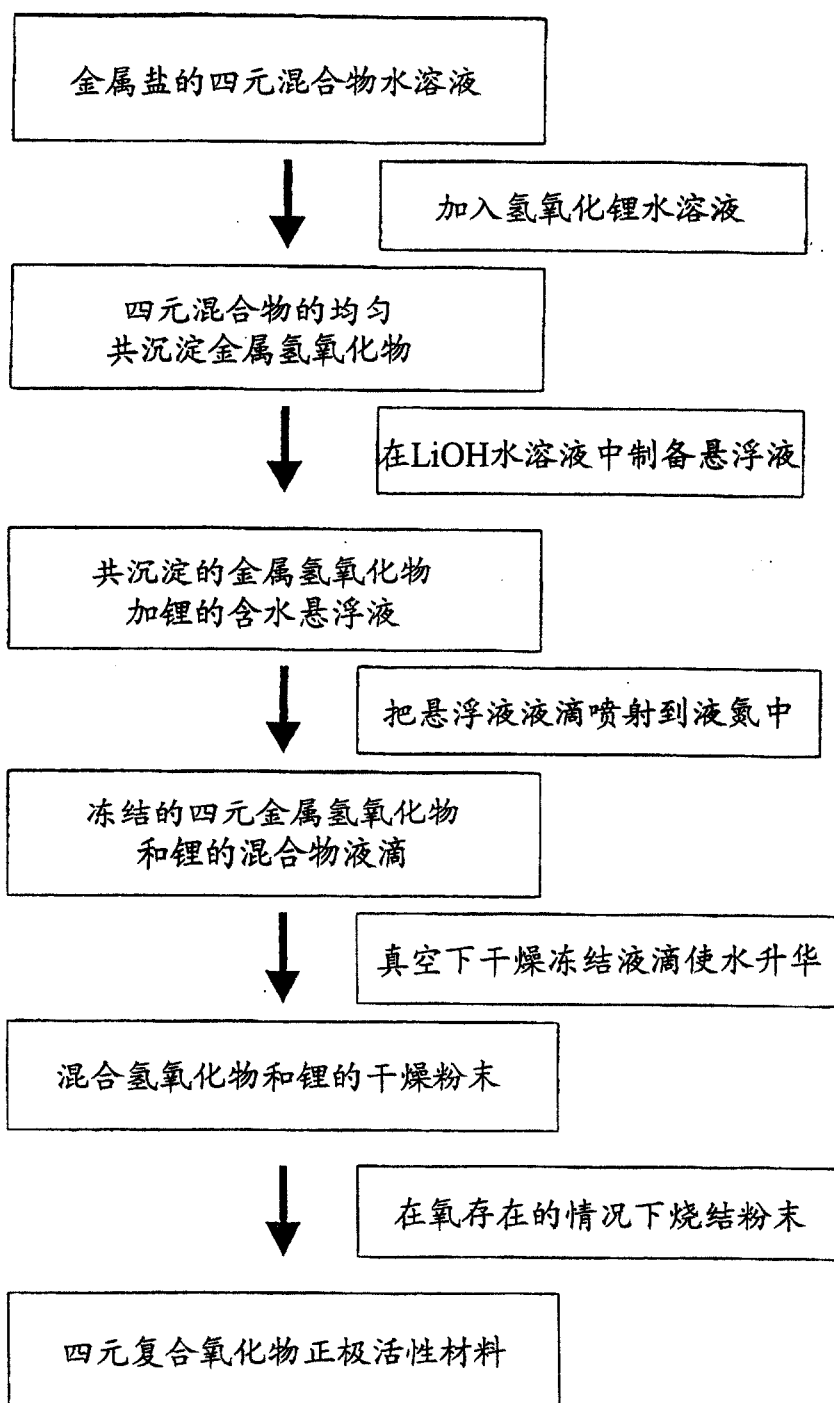


图 2

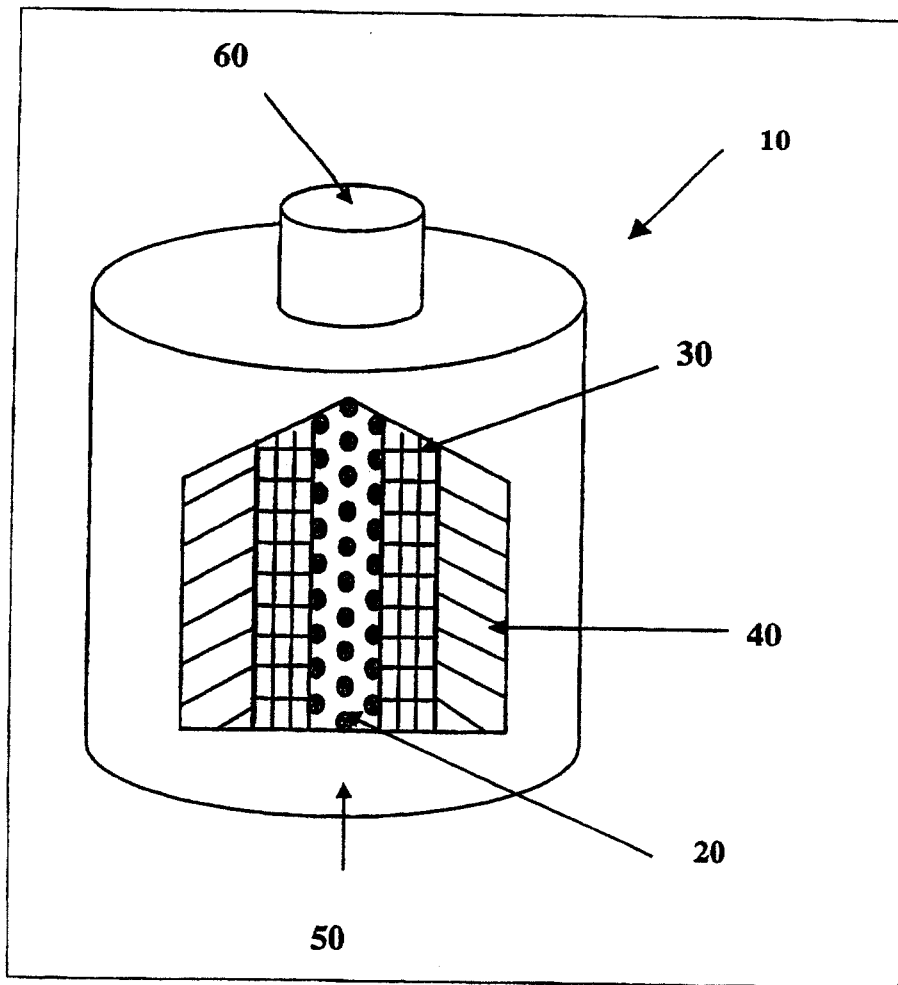


图 3

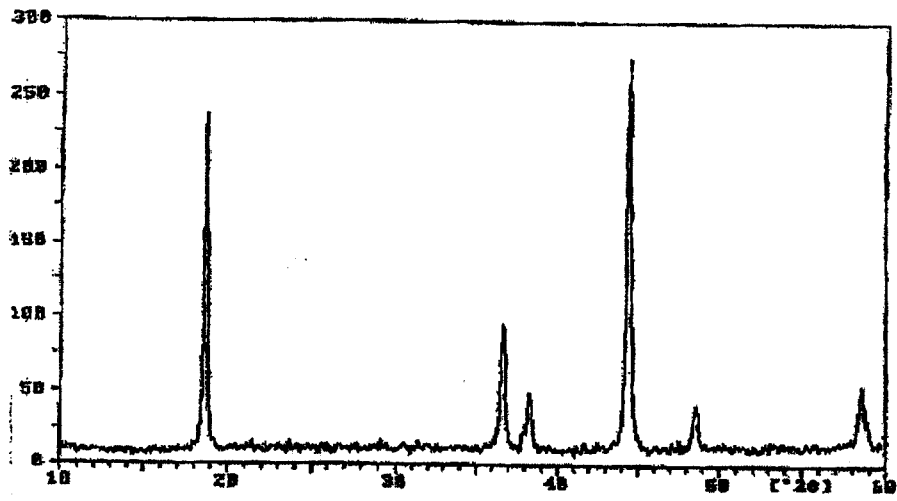


图 4



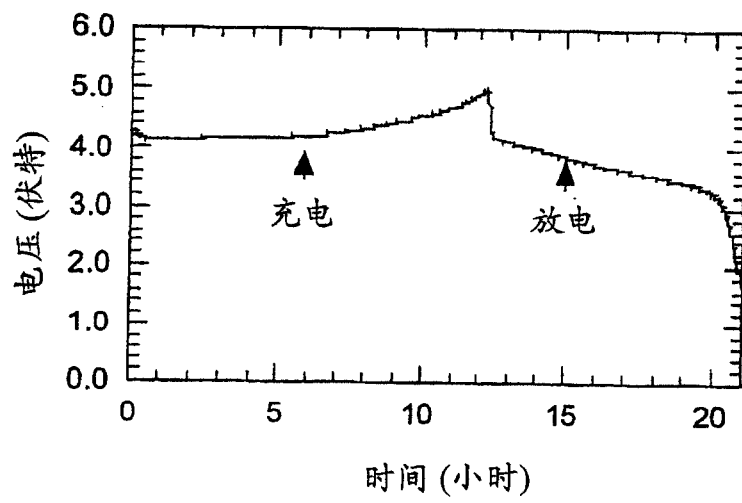


图 5

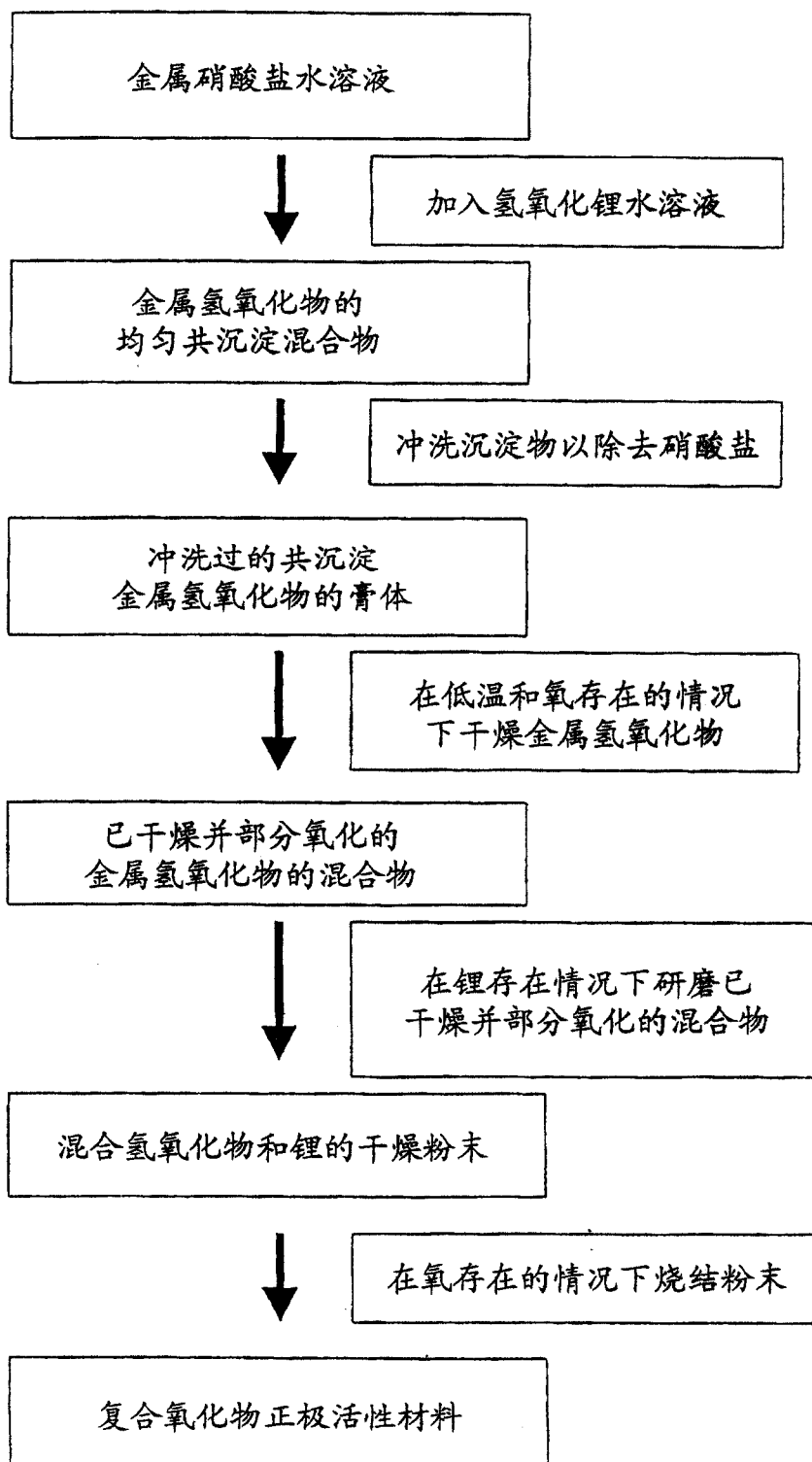


图 6

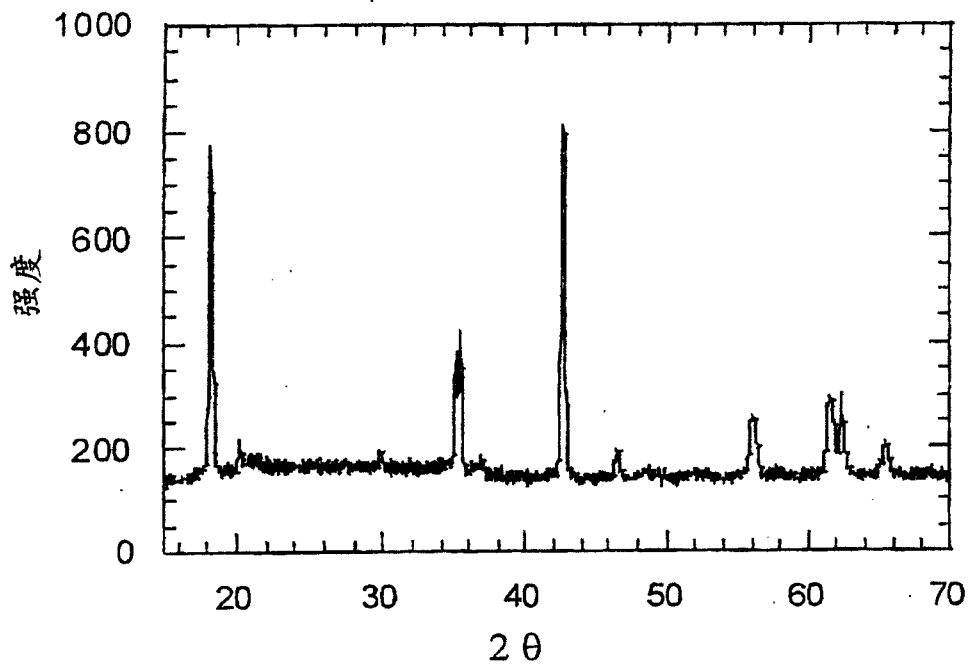


图 7

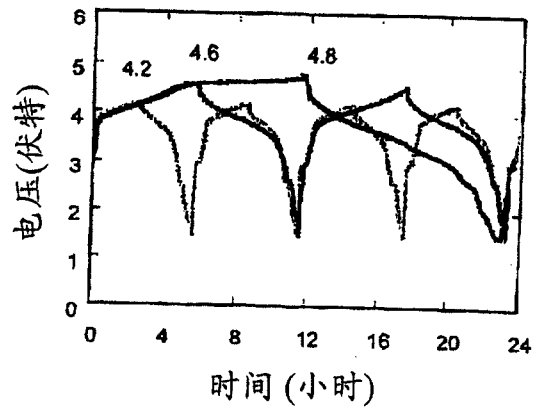


图 8

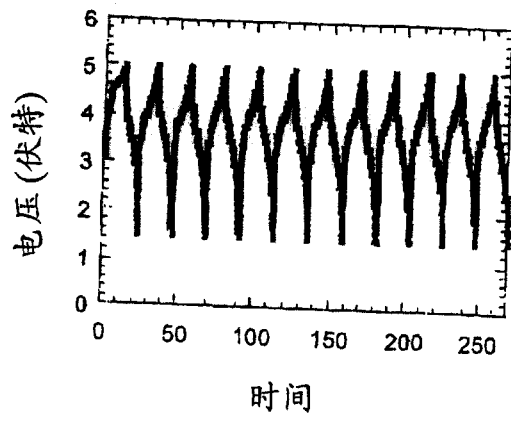


图 9

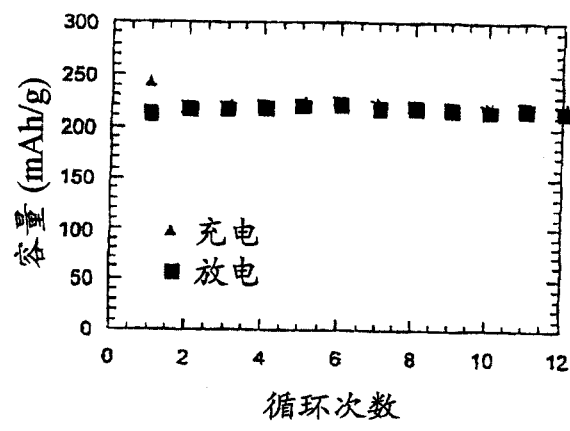


图 10