

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/36 (2006.01)

H01M 6/18 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 97180536.9

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100380725C

[22] 申请日 1997. 10. 10 [21] 申请号 97180536. 9
[30] 优先权

[32] 1996. 10. 11 [33] US [31] 60/028,342

[32] 1996. 10. 11 [33] US [31] 60/028,341

[32] 1996. 10. 11 [33] US [31] 60/028,278

[32] 1997. 7. 28 [33] US [31] 60/053,876

[86] 国际申请 PCT/US1997/018839 1997. 10. 10

[87] 国际公布 WO1998/016960 英 1998. 4. 23

[85] 进入国家阶段日期 1999. 6. 11

[73] 专利权人 马萨诸塞州技术研究院

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 A·M·梅斯 G·锡德 蒋玉明

D·R·萨多韦 M·K·艾登奥尔

P·P·苏 张永一 黄碧英

[56] 参考文献

WO9616450A1 1996. 5. 10

EP0653797A1 1995. 5. 17

审查员 李 华

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 林蕴和

权利要求书 5 页 说明书 33 页 附图 19 页

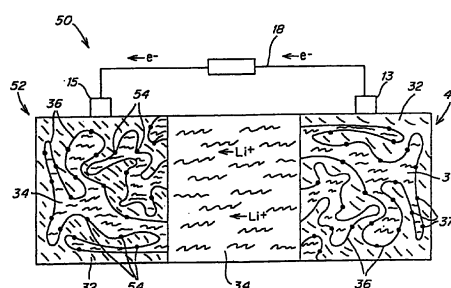
[54] 发明名称

电池用的聚合物电解质,嵌入式化合物和电极

[57] 摘要

提供了固体电池组分。嵌段共聚物电解质在电池的整个典型工作温度范围内(即至少在 0-70℃ 范围内)是非交联的和非玻璃态的。每一构成共聚物的链包含至少一个离子性导电链段和至少一个与该离子性导电链段不相溶混的第二链段。各链形成无定形的缔合体,排列成有序的毫微结构,该结构包括元定形离子性导电区连续基质和与离子性导电区不相溶混的第二元定形区。提供了一种通式为 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 的化合物。M 和 N 各自是金属原子或主族元素, x, y 和 z 均为 0-1 的数, y 和 z 的数值是使所述的化合物的 M_yN_z 部分上的形式电荷为 $(4-x)$ 。在某些实施方式中,这些化合物用在可充电电池的正极里。本发明还包括预测金属二硫属化物是否可用于锂嵌入式化合物的方法。也提供了处理锂嵌入式氧化物使其具有所需的结构和组分均匀性以实现

生成能增加的方法。还涉及一种制品,它由第一相和第二相形成的尺寸稳定的、相互贯穿的微结构构成,第一相包含第一组分,第二相包含与第一相不相溶混的第二组分。第一相与第二相之间形成相间分界面,至少有一个颗粒位于该分界面上。当第一和第二相分别是电子性导电和离子性导电聚合物,而颗粒是离子宿主颗粒时,这装置是电池的电极。



1. 一种聚合物电解质, 包括:

大量嵌段共聚物链的非交联缔合体, 每一嵌段共聚物链包括至少一个离子性导电链段和至少一个与该离子性导电链段不相溶混的第二链段;

所述的缔合体在至少为 0-70℃ 的整个范围内是无定形的和非玻璃态的;

所述的链排列成有序的毫微结构, 包括无定形区连续基质, 该无定形区由离子性导电链段的缔合体构成, 提供了连续的离子性导电通道, 还包括无定形的第二区, 它由第二链段的缔合体构成, 与离子性导电区不相溶混。

2. 如权利要求 1 所述的聚合物电解质, 其特征还在于所述的有序毫微结构是由无序熔体在温度降低时形成的。

3. 如权利要求 1 所述的聚合物电解质, 其特征还在于所述的有序毫微结构是由溶液在蒸发时形成的。

4. 如权利要求 1 所述的聚合物电解质, 其特征还在于所述的有序毫微结构是由溶液沉淀形成的。

5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的聚合物电解质, 其特征还在于所述的离子性导电链段, 当用盐掺杂后, 形成连续的离子性导电区。

6. 如权利要求 1-4 中任一项所述的聚合物电解质, 其特征在于该电解质不存在交联、结晶、或玻璃化, 而且所述的有序结构呈现总体尺寸稳定性和链的移动性, 产生高的离子电导率。

7. 如权利要求 6 所述的聚合物电解质, 其特征还在于链段之间的非共价化学吸引力产生链段之间的缔合, 这种缔合使链具有移动性得到高的离子电导率, 同时保持尺寸稳定性。

8. 如权利要求 1-4 中任一项所述的聚合物电解质, 其特征还在于离子性导电聚合物的嵌段共聚物链的分子量至少为 10,000 道尔顿。

9. 如权利要求 8 所述的聚合物电解质, 其特征还在于离子性导电聚合物的嵌段共聚物链的分子量至少为 25,000 道尔顿。

10. 如权利要求 9 所述的聚合物电解质, 其特征还在于离子性导电聚合物的嵌段共聚物链的分子量至少为 50,000 道尔顿。

11. 如权利要求 10 所述的聚合物电解质, 其特征还在于离子性导电聚合物的嵌段共聚物链的分子量至少为 100,000 道尔顿。

12. 如权利要求 1-4 中任一项所述的聚合物电解质, 其特征还在于所述

的第二链段是离子性导电的。

13. 如权利要求 1—4 中任一项所述的聚合物电解质, 其特征还在于所述的第二链段包括选自聚甲基丙烯酸癸酯或聚甲基丙烯酸月桂酯的非离子性导电丙烯酸酯, 其中的癸基和月桂基可被取代, 取代部分具有足够高的碳原子数, 使链段的玻璃化转变温度在工作温度以下, 而且选择得不发生结晶; 聚丙烯酸烷基酯; 聚二甲基硅氧烷; 聚丁二烯; 聚异戊二烯; 由聚丁二烯和聚异戊二烯衍生的饱和聚合物或共聚物, 聚乙基乙烯和聚乙烯丙烯及其共聚物; 以及带有柔性烷基碳氟化合物侧链和通过苯基连接于其上的硅氧烷侧链的改性聚苯乙烯。

14. 如权利要求 1—4 中任一项所述的聚合物电解质, 其特征还在于嵌段共聚物链的缔合体在至少为-40 至 70℃ 的温度范围内是无定形的和非玻璃态的。

15. 如权利要求 1—4 中任一项所述的聚合物电解质, 其特征还在于第二链段的 T_g 低于 0℃。

16. 如权利要求 1—4 中任一项所述的聚合物电解质, 其特征还在于第二链段的 T_g 低于-25℃。

17. 如权利要求 16 所述的聚合物电解质, 其特征还在于第二链段的 T_g 低于-40℃。

18. 如权利要求 1—4 中任一项所述的聚合物电解质, 其特征还在于第二链段是非电子性导电的。

19. 如权利要求 1—4 中任一项所述的聚合物电解质, 其特征还在于离子性导电链段是选自甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯, 甲氧基聚丙烯酸乙二醇酯, 其它包含短的聚环氧乙烷和聚乙二醇侧链的改性丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯聚合物, 包含长度短于 20 个氧化物单位的聚环氧乙烷或聚乙二醇侧链的改性聚丁二烯或聚异戊二烯, 和通过苯基改性以包括聚环氧乙烷或聚乙二醇侧基的聚苯乙烯。

20. 如权利要求 1—4 中任一项所述的聚合物电解质, 其特征还在于其中的离子性导电区掺有辅助离子导体。

21. 如权利要求 20 所述的聚合物电解质, 其特征还在于其中的辅助离子导体是聚乙二醇二甲醚。

22. 如权利要求 1—4 中任一项所述的聚合物电解质, 其特征还在于由离子性导电链段缔合体构成的区域中形成了连续的离子通道, 通道的形成是因为

缔合体内的缺陷或是因为固有的相分离。

23. 如权利要求 1—4 中任一项所述的聚合物电解质，其特征还在于该电解质是用锂盐掺杂的。

24. 如权利要求 1—4 中任一项所述的聚合物电解质，其特征还在于该电解质配置成电池中的电解质。

25. 如权利要求 24 所述的聚合物电解质，其特征还在于该电解质配置成离子型固态电池的电解质。

26. 如权利要求 24 所述的聚合物电解质，其特征还在于该电解质配置成锂固态电池的电解质。

27. 如权利要求 1—4 中任一项所述的聚合物电解质，其特征还在于所述的嵌段共聚物是二嵌段共聚物。

28. 如权利要求 1—4 中任一项所述的聚合物电解质，其特征还在于所述的嵌段共聚物是三嵌段共聚物。

29. 一种聚合物电解质，包括：

尺寸稳定的，第一相和第二相的相互贯穿的微结构，所述的第一相包含电子性导电聚合物，第二相包含与第一相不相混合的离子性导电聚合物，第一与第二组分均为聚合物材料；和

位于第一相与第二相之间分界面上的与电子性导电聚合物和离子性导电聚合物发生离子连通的大量离子宿主颗粒。

30. 如权利要求 29 所述的聚合物电解质，

其中，所述的电子性导电聚合物与离子性导电聚合物形成尺寸稳定的、相互贯穿的双连续聚合物微结构，该聚合物微结构包括由电子性导电聚合物构成的电子性导电相，由离子性导电聚合物构成的、与电子性导电相不相溶混的离子性导电相，在电子性导电相与离子性导电相之间形成相间分界面，离子宿主颗粒位于电子性导电相与离子性导电相之间的相间分界面上。

31. 一种制备聚合物电解质的方法，包括：

制备包含电子性导电聚合物、离子性导电聚合物和大量离子宿主颗粒的溶液；和

让该溶液固化使电子性导电聚合物与离子性导电聚合物相分离，形成第一相与第二相的相互贯穿的微结构，所述的第一相包含电子性导电聚合物，第二相包含与第一相不相溶混的离子性导电聚合物，所述的大量离子宿主颗粒迁移至第一相与第二相之间所形成相间分界面并定位于该处。

32. 一种固体聚合物电解质电池组件, 包括:

负极;

正极;

与负极和正极都发生离子连通的第一电解质; 和与负极和正极都发生电子连通的外电路;

其中负极和正极中的至少一个包含由第一组分和第二组分构成的相互贯穿的双连续微结构, 所述的第一组分是电子性导电组分, 第二组分是离子性导电组分, 第二组分在典型的电池工作温度下与电子性导电组分不相溶混并发生相分离, 且有离子宿主颗粒位于电子性导电组分与离子性导电组分的相间分界面上。

33. 如权利要求 32 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的第一组分是电子性导电聚合物, 第二组分是第二种嵌段共聚物电解质。

34. 如权利要求 32 或 33 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所选择的电子性导电和离子性导电组分, 能够通过熔体的骤冷或该两种组分溶液的溶剂蒸发所引起的旋节分解, 形成相互贯穿的结构。

35. 如权利要求 32 或 33 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的第一和第二组分中至少有一种, 其截面尺寸为 0.05-200 微米。

36. 如权利要求 35 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的第一和第二组分中至少有一种, 其截面尺寸为 0.1-100 微米。

37. 如权利要求 32 或 33 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的电子性导电组分是选自聚乙炔、聚(1,4-亚苯基亚乙烯基)、聚苯胺、磺化的聚苯胺、反-聚乙炔、聚吡咯、聚异硫萘、聚(对亚苯基)、聚(对亚苯基亚乙烯基)、聚噻吩、和聚(3-烷基噻吩)。

38. 如权利要求 32 或 33 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的离子宿主颗粒是通过离子参与置换反应而获得的。

39. 如权利要求 32 或 33 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的离子宿主颗粒包含 Ag_2WO_3 。

40. 如权利要求 32 或 33 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的正极包含相互贯穿的微结构, 并包括锂离子宿主颗粒, 其中, 从正极抽出锂离子和电子在能量上是不利的。

41. 如权利要求 40 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的离子宿主颗粒包含 LiCoO_2 。

42. 如权利要求 40 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的离子宿主颗粒包含金属二硫属化物。

43. 如权利要求 40 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的离子宿主颗粒包含 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$, 其中的 x , y 和 z 均为 0-1 的数, 而 M 和 N 是选自 Zn , Al , Cd , 和主族元素。

44. 如权利要求 43 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的离子宿主颗粒包含 LiZnO_2 。

45. 如权利要求 32 或 33 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的离子宿主颗粒包含选自以下离子的宿主: 钠离子、钾离子、钙离子、和镁离子。

46. 如权利要求 32 或 33 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的离子宿主颗粒包含锂离子宿主。

47. 如权利要求 32 或 33 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的离子宿主颗粒的最大截面尺寸小于 80 微米。

48. 如权利要求 32 或 33 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的锂离子宿主颗粒的最大截面尺寸小于 20 微米。

49. 如权利要求 32 或 33 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的离子宿主颗粒的最大截面尺寸小于 1 微米。

50. 如权利要求 32 或 33 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的离子宿主颗粒的最大截面尺寸小于 500 纳米。

51. 如权利要求 32 或 33 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的离子宿主颗粒的最大截面尺寸小于 100 纳米。

52. 如权利要求 32 或 33 所述的固体聚合物电解质电池组件, 其特征还在于所述的离子宿主颗粒的最大截面尺寸小于 10 纳米。

电池用的聚合物电解质，嵌入式化合物和电极

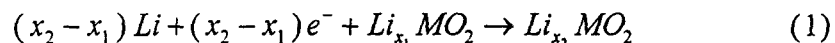
本发明的领域

本发明是和电池有关的。特别是涉及含有以下一种或多种组分的电池：嵌段共聚物电解质、锂的二硫属化物(它在费米能级上有显著数量的氧的 p 能级特性)、以及电极；可以使用这些组分的一种或多种来制造固态锂聚合物电解质电池。

本发明的背景

由于反复充电式电池广泛应用于手提电话，便携式计算机和其他电子产品中，它在全球占有巨大而稳定的市场。另外，随着电动汽车的开发将可能会出现一个更加巨大的市场。对于锂嵌入式化合物兴趣的增加在于它在充电电池特别是固态锂电池上的应用。

嵌入是指离子，原子或分子贯穿在固体的各层中形成嵌入式化合物的反应。如：碱金属离子掺入石墨层中形成这种嵌入式化合物。近来，二硫属化物如二氧化物和二硫化物越来越多地被用来接受锂离子的嵌入。当二氧化物被使用时，总体的反应如下：



这里 M 是一种金属或主族元素， $x_2 > x_1 > 0$

在这个反应中，锂被放入二氧化物的结构中而没有使该结构发生重大变化。

固态聚合物电解质反复充电式锂电池技术之所以具有其吸引力，是因为它具有高的能量密度，可自由选择的电池结构，对环境和安全的危害小以及较低的材料和生产成本。电池充电的过程是在电极之间施加一个电压，使得锂离子和电子从电池的正极处锂的宿主中出来，锂离子通过聚合物电解质到达电池的负极并在那里被还原。整个这个过程需要能量。放电是其反过程，当锂在负极被氧化成锂离子时，锂离子和电子被允许回到电池的正极处锂的宿主中。这个过程在能量上是有利的，驱使电子通过外部电路向电池所连接的设备提供电能。

在嵌入锂以后，这个二氧化物就在可充电电池中起锂的宿主的作用。由这嵌入反应而得到的电池电压取决于锂与正极和负极材料之间的化学电位之差：

$$V_{(x)} = \frac{-u_{Li}^{cathode}(x) - u_{Li}^{anode}}{zF} \quad (2)$$

这里 z 是与锂的嵌入相联系电子转移, 一般它等于 1. F 是法拉第常数. 从充电极限至放电极限积分公式[2]; 得到由这个嵌入反应所产生的平均电池电压.

$$V_{average} = -\frac{1}{x_2 - x_1} [E_{Li_{x_2}MO_2} - E_{Li_{x_1}MO_2} - (x_2 - x_1)E_{Li}] \quad (3)$$

(3)式的右边是与由充电化合物 ($Li_{x_1}MO_2$) 形成放电化合物 ($Li_{x_2}MO_2$) 有关的能量. 以下设定 x_2 等于 1, 而 x_1 等于 0, 公式(3)的右边就称为嵌入式化合物 $LiMO_2$ 的“生成能”. 负极参考状态取作金属锂, 但它对结果并没有明显的意义.

目前已知的化合物如 $LiCoO_2$ 和 $LiMn_2O_4$ 的生成能是在 3~4 电子伏特. 在很多用途上, 要求正极有高电压和重量轻, 因为这可得到高的比能量. 如在电动汽车方面, 电池的能量和重量之比就决定了汽车充电一次所能行驶的距离.

鉴于这个目的, 迄今对锂的嵌入式化合物的研究基本上都集中在合成和测定各种的二氧化物. 在制备这种化合物时, 依据的指导思想是在锂离子嵌入时, 电子被转移到二氧化物的金属或主族元素上. 已发展了各种不同的化合物, 如 Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , $Li_xMn_2O_4$ 和 $Li_xV_3O_{13}$; 另外, Li_xTiS_2 和其他一些二硫化物也被研究用来作为锂的嵌入物. 然而, 这些化合物的任何一种都有其一定的缺点, 如 Li_xCoO_2 , $Li_xV_3O_{13}$ 和 Li_xTiS_2 制备起来较为昂贵, Li_xNiO_2 则制作较为困难而 $Li_xMn_2O_4$ 能提供的能量则较为有限.

已经发表了一些关于含有多种金属的系统文章和一些有关专利. Ohzuku 等在“用于锂离子电池的 $LiAl_{1/4}Ni_{3/4}O_2$ 的合成和表征” [“Synthesis and Characterization of $LiAl_{1/4}Ni_{3/4}O_2$ for Lithium-Ion (Schuttle Cock) Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, p. 4033(1995)] 一文中描述了标题中的混合金属组成和其电化学性质. 按照作者的说法, 制备这种材料的目的是要防止充电过度而引起的正极损坏.

在 Nazri 等人的“取代的分层过渡金属氧化物 $LiM_{1-y}M'_yO_2$ ($M=Ni$ 和 Co , $M'=B$ 和 Al) 的合成、表征和电化学性能” [“Synthesis, Characterization, and Electrochemical Performances of Substituted Layered Transition Metal Oxides $LiM_{1-y}M'_yO_2$ ($M=Ni$ and Co , $M'=B$ and Al)”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 453, p.635(1997)] 一文中描述了在 $LiNiO_2$ 和 $LiCoO_2$ 中加入不同数量的 Al , 并研究其相关的电压变化.

以上和其它报导,在某些情况下,代表了可用于电化学器件的锂化合物,但总体来说,现有技术致力于在较高温度下烧结化合物,一般得到低能态的产物。例如,上述报告并未提到具有 α - NaFeO_2 结构的 LiAlO_2 的生成能比以前研究过的 LiCoO_2 和 LiNiO_2 之类的氧化物高;也未提到在另一种具有 α - NaFeO_2 结构的氧化物中加入 LiAlO_2 会提高该氧化物的生成能。相反, Ohzuku 等人和 Nazri 等人的结果表明,基于这种组成的电池的电压并无显著的提高,这本来会使人们没有兴趣来进行本发明的研究。

一般来说,许多现有技术的混合金属组成存在相的分离;同时一般也未认识到以下所描述的嵌入式化合物可以在高能电化学器件中发挥作用。因此,开发出重量轻、价格低、易加工的,具有较高生成能的二硫属化合物来用作锂嵌入式化合物,仍然是本领域的一个有待完成的课题。而且,还希望能有方法预知哪种二硫属化合物最适合进行锂的嵌入,以便降低开发这些化合物所需的时间、精力和费用。此外,还必须为这些具有所需结构、并具有所需均匀性以实现预期的生成能的预知的化合物提供合成和加工的方法。

实用的固体聚合物电解质锂电池的开发由于一些问题,特别是涉及电解质的问题而受到阻碍。在已知的大多数聚合物电解质中,离子导电性与尺寸稳定性之间存在固有的相互排斥的关系。也就是说,以往的电解质一般只具有良好的离子导电性,或是只具有良好的尺寸稳定性,但不能同时具有这两个性能。尺寸稳定性可通过交联、结晶、玻璃化等方法来得到,但这些处理一般会影响离子导电性,因为导电性要求聚合物链有较程度的移动性。

例如,在直链聚环氧乙烷(PEO)锂盐电解质中,结晶度会严重阻碍聚合物链的移动性,从而危害其室温下的离子导电性。在这系统的熔点($T_m = 65^\circ\text{C}$)以上,离子电导率显著增大,但在这温度范围,PEO的流变学性能是粘稠流体,失去了其尺寸稳定性,也因而失去了相对于液体电解质(其电导率高得多)的明显优点。

由于PEO的高离子电导率是非晶态的特征,迄今对其开发所作的努力都集中于通过加入增塑剂来降低结晶度,或者通过无规共聚或使用电解质侧基改变聚合物结构来降低结晶度。但是这些方法一般都产生机械性能不好的材料,即性能更像液体而不像固体的材料,因为通过这些工艺降低PEO的结晶度时,破坏了其应用于固态电池所需的尺寸稳定性。

交联是使聚合物电解质具有机械刚性的一种技术,而通过辐射交联或化学交联来制备网状结构是常用的合成步骤。但是交联系统的离子电导性因存在交联而受到阻碍,因为交联抑制了链的移动性。此外,固体聚合物电解质材料的交联网

络是不流动的和不可溶的。因此制备电解质并将电解质装在电池内需要多重的加工步骤，而且交联材料一般不能循环使用。

现有的固态聚合物电解质锂电池的正极中包含：锂离子的宿主材料；电子性导电颗粒，用以将锂离子的宿主材料通过电子连接于集流片(电池的引出端)；以及离子性导电颗粒，用以将锂离子的宿主材料通过离子连接于锂导电的聚合物电解质。锂离子宿主颗粒一般是锂嵌入式化合物的颗粒。电子性导电颗粒一般是由炭黑或石墨之类物质构成，而离子性导电颗粒一般是聚环氧乙烷之类的聚合物。所得的正极包括各种颗粒的混合物，颗粒的平均尺寸一般不小于 100 微米。

为了可靠的运行，颗粒之间必须维持良好的接触，以保证锂宿主颗粒与外电路之间的电子导电路径，并保证锂宿主颗粒与聚合物电解质之间的锂离子导电路径。但是，在以往的装置中，在充电和放电过程中颗粒混合物会自然发生膨胀和收缩，还会因正极使用环境的温度变化而发生膨胀和收缩，结果会使颗粒之间失去接触，尤其是会使锂宿主颗粒/电子导电性颗粒的界面脱开。而且，反复循环使用常常会因嵌入式化合物表面钝化而导致正极内部电阻的增加。

现有文献中有关于各种固态聚合物电解质的描述。例如，Nagaoka 等人在题为“溶有高氯酸锂的二甲基硅氧烷-环氧乙烷共聚物的高离子电导率”[“A High Ionic Conductivity in Poly (dimethyl siloxane-co-ethylene oxide) dissolving Lithium Perchlorate”, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, Vol. 22, 659-663(1984)]的文章中描述了 LiClO_4 掺杂的二甲基硅氧烷-环氧乙烷共聚物中的离子导电性。Bouridah 等人在题为“在锂电化学固态电池中用作电解质的基于聚二甲基硅氧烷-聚环氧乙烷的聚氨酯网络”[“A Poly (dimethylsiloxane)-Poly (ethylene oxide) based Polyurethane Networks Used as Electrolytes in Lithium Electrochemical Solid State Batteries”, *Solid State Ionics*, 15, 233-240 (1985)]的文章中描述了充填有 10 % 重量 LiClO_4 的交联的聚醚接枝的 PDMS，以及其离子导电性和热稳定性。Matsumoto 等人在题为“包含用锂盐溶液溶胀的 NBR-SBR 胶乳膜的二相聚合物电解质的离子导电性”[“Ionic Conductivity of Dual-Phase Polymer Electrolytes Comprised of NBR-SBR Latex Films Swollen with Lithium Salt Solutions”, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 8 (August, 1994)]的文章中描述了一种方法，用锂盐溶液溶胀丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶与苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶的混合胶乳膜，得到二相的聚合物电解质。

专利和学术文献中包含了用于聚合物电池的各种电极的描述。例如，Minett 等人在“聚合物插入电极”(*Solid State Ionics*, 28-30, 1192-1196(1988))中描述了一

种混合离子性/电子性导电聚合物基质,该基质是将浸渍了吡咯的聚环氧乙烷膜暴露于 FeCl_3 水溶液而形成,或者是将浸渍了 FeCl_3 的聚环氧乙烷膜暴露于吡咯蒸汽而形成的。这种膜装配在完全固态的电化学电池中,以锂为负极而以 $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ 为电解质。美国专利 4,758,483 (Armand)描述了一种可用于复合电极中的固体聚合物电解质。据报导该电解质包括以溶液形式存在于环氧乙烷共聚物中的离子化合物以及第二单元,该单元较好是包含侧基的环氧乙烷结构,以使得系统具有结构不规则性,从而减少或消除结晶度。在聚合物系统中溶解了一种锂盐,如高氯酸锂。Li 和 Khan 在“甲基丙烯酸 2, 5, 8, 11, 14, 17, 20, 23-八氧代二十五烷基酯与(4-乙烯基吡啶)的嵌段共聚物的合成和性质” *Makromol. Chem.* 192, 3043-3050 (1991)描述了一种软的掺有 LiClO_4 的氧乙烯相与一种硬的掺有四氰基对醌二甲烷的 4-乙烯基吡啶相的嵌段共聚物。其中软的相被制成离子导电的,而硬的相被制成电子导电的,该共聚物可作为聚合物电极。该嵌段共聚物呈现微相分离,这可由存在两个玻璃化转变温度而得到证明。

已经作了许多努力来寻求有效的固体聚合物电解质、电极和改进的离子宿主颗粒,但仍需要更多的改进。因此,本发明的目的是提供制备和加工成本较低的锂嵌入式化合物,这种嵌入式化合物具有较高的生成能和较轻的重量。

本发明的另一目的是提供预知哪种锂嵌入式化合物最适合用于锂电池的方法,以减少开发这些化合物所需的精力与费用。

本发明还有一个目的是提供加工具有高度组分均匀性的锂嵌入式氧化物的方法,因为这是得到较高的生成能所必需的。

本发明的再一个目的是提供电池用的电解质,这种电解质具有良好的离子导电性,良好的尺寸稳定性,并且易于加工。

本发明的另一个目的是提供改进的电池用的电极,这种电极是尺寸稳定的,坚固的,它在反复循环后能在离子宿主与电解质之间保持良好的离子导电性,而在离子宿主与集流片之间保持良好的电子导电性;并且这种电极能容易地和经济地制造。

发明概述

本发明提供了用于锂电池的改进的离子宿主颗粒、聚合物电解质、和电极。每种改进的产品可单独用于电池中,而这些改进的产品的任何组合也包括在本发明的范围内。也就是说,本发明的一个方面涉及可以用于各种电池的改进的离子宿主颗粒;一个方面涉及电极;而另一个方面涉及将本发明的改进的离子宿主颗

粒掺入在本发明的改进的电极内；再一个方面涉及本发明改进的电解质；另一方面涉及该电解质与本发明的电极的组合，电极中可以包含也可以不包含本发明的离子宿主颗粒；还有一个方面涉及电解质和掺有本发明离子宿主颗粒的电极；另一方面涉及本发明宿主颗粒，电解质，和电极的组合。

其中一个方面，本发明提供了一种通式为 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 的化合物。M 和 N 各自是金属原子或主族元素，x, y 和 z 各为 0 至 1 的数。y 和 z 的数值选择得使化合物中 M_yN_z 部分的形式电荷为 $(4-x)$ 。在一个实施方式中，按照假位势法测定，在化合物的费米能级处，该化合物的每个氧原子至少具有约 20% 的 p-能级特性。在另一个实施方式中，该组成的充电电压至少为 2.5 伏。在再一个实施方式中，该组成结晶成 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构，正交 LiMnO_2 结构，或四方尖晶石 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 结构。

在另一实施例，本发明提供了一种通式为 $\text{LiAl}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 的组成，其中 M 是 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 或 Zn。该化合物以及本发明的其它化合物是没有分离的，在可用 X 射线结晶学测量的尺度范围内是均匀的。

在另一实施例，本发明提供了制造该化合物的方法。在某些实施方式中，该方法包括用第一原理法解薛定谔方程(如假位势法)计算化合物每个氧原子的 p 能级特性。

按照本发明的另一方面，提供了各种制造本发明组成的方法，分括分散前体粉末，干燥该悬浮液，并加热粉末引起结晶，以及本文描述的沉淀和共沉淀技术。

另一方面，本发明的组成可确定一种离子宿主组分的组合，它包含离子宿主组分，与该宿主组分电性连通的导电材料，以及在空间支持组合的、与宿主组分发生锂离子连通的锂传导基质。

在另一方面，本发明提供了一种聚合物电解质，它包括许多嵌段共聚物链的非交联缔合体。每一共聚物链包括至少一个离子导电性链段和至少一个与该离子性导电链段不能混合的第二种链段。这种缔合体在电池典型的工作温度的整个范围内，即至少在 $0-70^\circ\text{C}$ 范围内，较好在 $-25-80^\circ\text{C}$ ，更好在 $-40^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}$ 范围内，是无定形的和非玻璃状的。共聚物链排列成有序的毫微结构，包括由离子性导电链段缔合体构成的无定形离子导电性区域连续基质，以及第二种无定形区域，它由第二类链段缔合体构成，与离子性导电区不相溶混。

另一个方面涉及本发明的聚合物电解质，它安装在电池内作为电解质。这种电池可以是离子型固态电池，如锂固体电池。在该种结构中，电解质与正极和负极是离子连通的，而正极和负极则各自与外电路电气连通。

内，是无定形的和非玻璃状的。共聚物链排列成有序的毫微结构，包括由离子性导电链段缔合体构成的无定形离子导电性区域连续基质，以及第二种无定形区域，它由第二类链段缔合体构成，与离子性导电区不相溶混。

另一个方面涉及本发明的聚合物电解质，它安装在电池内作为电解质。这种电池可以是离子型固态电池，如锂固体电池。在该种结构中，电解质与正极和负极是离子连通的，而正极和负极则各自与外电路电气连通。

再一方面，本发明提供一种制品，该制品包括由第一相和第二相构成的尺寸稳定的、相互贯穿的微结构，其中第一相包括第一组分，第二相包括与第一相不相溶混的第二组分。第一相与第二相之间形成相间分界面，在第一相与第二相之间的相间分界面上至少存在一个颗粒。在一个实施例中，第一相是由电子性导电聚合物制成，而第二相是离子性导电聚合物，所述颗粒是离子宿主颗粒。这种结构可以制成电池中的电极。离子宿主颗粒可以由本发明的组成制成。

另一方面，本发明提供了一种电子性导电聚合物，一种与上述电子性导电聚合物电子连通的离子宿主材料，和一种与该离子宿主材料离子连通的离子性导电聚合物。所述离子宿主材料可以是离子宿主颗粒，该物品包括许多离子宿主颗粒，每一颗粒均与电子性导电聚合物发生电子连通而与离子性导电聚合物发生离子连通。这种安排可构成电池的电极材料。

再一方面，本发明提供了一种制造物品的方法。该方法涉及产生各组分的熔体，包括第一组分，第二组分和至少一个颗粒(one particle)。该系统可通过降低无序熔体的温度来形成，例如让熔体固化，使第一组分与第二组分发生相分离，形成第一相与第二相构成的相互贯穿的微结构，其中第一相包括第一组分，而第二相包括与第一相不相混合的第二组分。所述颗粒迁移至第一相与第二相之间的分界面并位于该处。按照本发明的一种实施方式，第一相和第二相分别是电子性和离子性导电聚合物。离子性导电相可以是本发明的聚合物电解质，而颗粒可以是本发明的组成。

本发明也提供了一种固态聚合物电解质电池组件。该组件包括负极、正极，与负极和正极分别形成离子连通的第一电解质，以及与负极和正极分别形成电子连通的外电路。负极和正极中至少有一个是由双连续的、相互贯穿的微结构构

成, 所述微结构包括电子性导电的第一组分, 在典型电池表面温度下与该电子性导电组分不相溶混并发生相分离的离子性导电的第二组分, 以及位于电子性导电组分与离子性导电组分之间的相间分界面处的离子宿主颗粒。

由下面的详细说明并参照附图, 可清楚看到本发明的其它优点、新颖特性和目的。在附图中, 各图中相同的部件用相同的数字表示。

附图的简单说明

图 1 是包含现有的锂二硫属化物嵌入式化合物的可重复充电电池的示意图。

图 2 是本发明聚合物电解质的示意图。

图 3 是一个相互贯穿的微结构的部分示意图, 该微结构包括本发明的聚合物电解质, 与该电解质不相溶混的电子性导电聚合物, 以及固着于聚合物电解质与电子性导电聚合物之间分界面上的颗粒。

图 4 是本发明的锂固态聚合物电解质电池的示意图, 它包括正极和负极, 正极和负极各自由图 3 所示的相互贯穿的聚合物微结构构成, 其中包含本发明的聚合物电解质和位于分界面的锂嵌入式化合物, 而负极和正极通过本发明的聚合物电解质连通。

图 5 是形成 α -NaFeO₂ 结构的 LiCoO₂ 的粉末 X 射线衍射图, 该化合物是将 Co(OH)₂ 与 LiOH·H₂O 的粉末混合, 在空气中 600 °C 下加热 8 小时而制得。

图 6 是冷冻干燥制备 LiCoO₂ 的氢氧化物前体的粉末 X 射线示意图, 该样品在冷冻干燥后, 再在空气中 100 - 500 °C 加热 2 小时。

图 7 是组成为 Li(Al_{1/4}Co_{3/4})O₂ 的粉末 X 射线示意图, 该组成是通过共沉淀和冷冻干燥制备的, 并在空气中 400 - 700 °C 的温度下烧结 2 小时, 在每种情况下都形成 α -NaFeO₂ 晶体结构。

图 8 是按实施例 3 和 4 制备的 LiCoO₂, Li(Al_{1/4}Co_{3/4})O₂ 和 Li(Al_{1/2}Co_{1/2})O₂ 等组成的充电曲线, 测试时是以所述材料为正极、金属锂为负极构成锂纽扣电池, 充电电流是每平方厘米正极面积 0.2 毫安, 每种组成都充电至标称组分为 Li_{0.6}Al_yCo_zO₂。

图 9 是按实施例 3 和 4 制备的 LiCoO₂, Li(Al_{1/4}Co_{3/4})O₂ 和 Li(Al_{1/2}Co_{1/2})O₂ 等组成的放电曲线, 测试时是以所述材料为正极、金属锂为负极构成锂纽扣电池, 放电电流为每平方厘米正极面积 0.2 毫安, 每种组成都首先充电至标称组分为 Li_{0.6}Al_yCo_zO₂。

图 10 是两个纽扣形锂电池的开路电压与时间的关系, 这两个电池的正极材

料分别是按实施例 3 和 4 制备的 LiCoO_2 和 $\text{Li}(\text{Al}_{1/4}\text{Co}_{3/4})\text{O}_2$, 负极材料是金属锂, 首先以 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电至标称组分为 $\text{Li}_{0.6}\text{Al}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 。

图 11 是按实施例 2 制备的化合物 $(\text{LiAl}_{1/4}\text{Co}_{3/4})\text{O}_2$ 的两个充电放电循环曲线。

图 12 是按实施例 6 制备的组成为 $\text{Li}(\text{Al}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})\text{O}_2$ 的粉末 X 射线衍射图, 该组成结晶成 α - NaFeO_2 结构的单斜异构体。

图 13 是一个纽扣型 Li 电池的第一次充电放电曲线, 该电池包含按实施例 6 制备的 $\text{Li}(\text{Al}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})\text{O}_2$ 作为正极, 以金属锂作为负极, 在放电过程曲线存在两个电压坪, 表明在嵌入式化合物中发生了转变, 成为似尖晶石的阳离子有序。

图 14 是一个纽扣型 Li 电池的容量与循环数的关系, 该电池包含按实施例 6 制备的 $\text{Li}(\text{Al}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})\text{O}_2$ 作为正极, 以金属锂作为负极, 图中容量在开始时下降, 然后增大并稳定在约为 150mAh/g 的数值。

图 15 是 PLMA-b-PMnG(47 : 53) 的贮能模量(G')与损耗模量(G'')以及按实施例 15 制备的 PMnG 均聚物的 G'' 与简约频率(reduced frequency)的关系, 其中参考温度为 45°C 。

图 16 是按实施例 7 制备的掺杂有 LiCF_3SO_3 ($[\text{EO}]:\text{Li}^+=20:1$) 的 PEO($\square$), PLMA-b-PMnG($\diamond$) 和 PLMA-b-PMnG/PEGDME 混合物($\circ$) 等系统的电导率。

图 17(a) 是 Li/BCE/ LiCoO_2 电池在 20°C 下最初 7 个充电/放电循环的电池循环测试结果, 而图 17(b) 是 Li/BCE/ LiCoO_2 电池在 20°C 温度下的第一个充电/放电循环。

图 18 是放大 640 倍的光学显微照片, 显示了包含离子性导电的甲基丙烯酸十二烷基酯-PMnG 嵌段共聚物与电子性导电的聚对亚苯基亚乙烯基相分离的相互贯穿的微结构。

图 19 是显示相分离的相互贯穿的微结构的光学显微照片的复印件, 所述相分离的微结构包括磺化的聚苯胺(SPAn; 一种电子性导电聚合物), P(MMA-*r*-MnG)(一种无规共聚物电解质), 以及位于相的分界面处的 Al_2O_3 细颗粒(直径约 5 微米)。

图 20 是一张 PLMA-b-PMnG 嵌段共聚物(47:53)透射电子显微照片(TEM)的复印件, 显示了有缺陷的层状结构。

详细内容

以下待审的美国专利申请(其所有人与本申请相同)在此引用参考: 96 年 10 月 11 日由 Mayes 等提出的 60/028,342 号申请, 题目为“固体聚合物电解质电池中

所用的电极”；96年10月11日由Mayes等提出的60/028,341号申请，题目为“电池用的共聚物电解质”；和97年7月28日由Ceder等提出的60/053,876号申请，题目为“嵌入式化合物，其制造及使用方法。”

本发明提供了改进的电池部件。这些部件的组合，以及它们的制造和使用方法。

本发明相对于已有的锂聚合物电解质电池(例如图1所示的电池)提供了显著的改进。图1所示的已有的电池10包括正极12，负极14，与正极12和负极14形成离子连通的固体聚合物电解质16，以及通过引出端13和15分别与正极12和负极14形成电子连通的外电路18。在本文中，“离子连通”和“电子连通”是指离子或电子可分别在组分之间以极小的电阻流动通过电池。即其电阻低到足以使电池能运行。例如，当正极12和负极14与固体聚合物电解质16接触时，正极12和负极14就与固体聚合物电解质形成离子连通，它们相互之间也形成离子连通。

正极12包括离子性导电材料26，电子性导电颗粒28，及与其混合的锂嵌入式化合物颗粒24。为了制造这样的正极，将锂嵌入式化合物颗粒24，离子性导电材料26，和电子性电导颗粒28在正极中形成无规混合物。颗粒的大小在10 - 100 微米的范围。

图中所示的电池10是处于充电方式，也就是在引出端13和15之间施加一个电势，使能量引入至电池内并储存于其中。结果在电池内产生向能量增加的方向进行的反应。具体地说，在充电方式中，电子由终端15被驱入负极14，在负极14中与锂离子20结合形成Li。要使这个反应发生，电子通过终端13由正极12抽出而进入外电路，而锂离子20由正极12被抽出进入电解质16，并让其在聚合物电解质16中由正极向负极流动。在正极12的内部，电子和锂离子是由锂嵌入式化合物颗粒24中引出，分别流向引出端13和聚合物电解质16。

充电过程中电池内部发生的化学/物理过程在能量上是不利的，即能量是提高的，因为从锂嵌入式化合物颗粒24中取出锂离子和电子同时在负极14和聚合物电解质16之间的分界面将锂离子还原为锂，在总体上需要能量。具体地说，虽然锂离子还原为锂时释放能量，但从锂宿主颗粒24中取出锂离子和电子需要显著地更多的能量。放电过程中(使用电池供能给连接于外电路18的器件)发生逆反应，总体上释放出能量。

图2是本发明嵌段共聚物电解质34的示意图(可以是二嵌段共聚物，三嵌段共聚物等)。聚合物电解质34是一种嵌段共聚物组成，它在典型的电池工作温度

下(即在典型的电池工作温度的整个范围内,亦即至少在 $0 - 70^{\circ}\text{C}$ 的整个范围内,较好在 $-25 - 80^{\circ}\text{C}$ 范围内,更好在 $-40 - 100^{\circ}\text{C}$ 范围内)非交联、非结晶和非玻璃状的。该电解质由嵌段共聚物链构成,包括至少一个离子性导电链段 47 和至少一个第二种链段 49, 第二链段是与离子性导电链段不能混合的,一般是非离子性导电的。这些链段被选择得使它们在高于电池工作温度的温度下,或者在适当溶剂的溶液中,各链段是分段混合的;而当温度降低或者在溶液中沉淀出来或者溶液的溶剂蒸发掉时,则形成有序的毫微结构(一般各微区的截面小于约 200 微米),包括由离子性导电链段缔合构成的非晶态离子性导电区(domain)连续基质(其中掺杂有适当的盐),以及与离子性导电区不相混合的非晶态第二种区,这第二种区是由第二种链段缔合构成的。

构成离子性共聚物 34 的物种应按以下标准选取: 在工作温度下,两种链段都是无定形的,流变学上是橡胶态或熔融态的(远高于其 T_g),而且是非结晶的;在沉淀、温度降低、或溶剂蒸发而引起微相分离时,离子性导电链段形成连续的离子性导电区(当掺杂有适当的盐时);而且嵌段共聚物中使用的各组分,使得所形成的有序结构可在没有交联、结晶或玻璃化的条件下具有总体尺寸稳定性,而且具有高的链移动性以提供高的离子电导率。在本文中,“微相分离”是指共聚物的链段的局部离析形成有序微区的过程。连续的离子性导电通道可以是平衡有序形态所固有的,也可以是有序结构的缺陷所产生的。

这就是说,按照较佳的实施例,离子性导电聚合物 34 是嵌段共聚物链的缔合体,其中各链段之间的非共价化学吸引力(如极性/极性或极性/诱导极性相互作用,包括氢键,或非极性/非极性相互作用,包括范德瓦尔斯相互作用)会在链之间产生缔合,该缔合体具有良好离子导电性所需的离子移动性,同时保持固体聚合物电解质电池所需的尺寸稳定性。这种同类链段之间的非共价化学吸引力导致独特的热力学和流变学性质。在高温下或在溶液中,嵌段共聚物形成各向同性的相,其中不同的链段分段地混合在一起。在温度降低或溶剂蒸发掉时,或者由溶液沉淀出来时,不同类链段之间的排斥力增大,使共聚物局部相分离成各个区域,每个区域中包含嵌段共聚物的两种组分中的一种。这些离析的区域组织成有序的毫微结构,其流变性取决于不同嵌段的相对体积百分比。材料具有总体尺寸稳定性。

以下关于溶混性的讨论会有助于本领域的技术人员选择合适的用于离子性导电嵌段共聚物 34 的离子性导电链段和第二种链段。对于统计链段总数为 N 的二嵌段共聚物,组分体积比为 $50 : 50$ 时,链段离析时 $\chi N > 10.5$, 其中 χ 是本领

域熟知的 Flory-Huggins 相互作用参量。如果组分体积比不是 50:50, χ_N 的临界值较大。对于不对称的 A-B 二嵌段共聚物组成, 产生链段离析所需的 χ 值可由 L.Leibler 给出的公式计算(见 *Macromolecules* 13, 1602 (1980)); 而对于 A-B-A 三嵌段共聚物, 则可用 A. M. Mayes 和 M. Olvera de la Cruz 给出的相似公式计算任何组分和分子量下产生相分离所需的 χ 的数值(见 *J. Chem. Phys.* 91, 7228(1989)). 本领域的技术人员能够进行这种判断, 并决定具有任何 N 和任何组成的给定二嵌段或三嵌段共聚物的临界组成。

用于离子性导电聚合物 34 的较佳嵌段共聚物具有独特的优良加工性能。其各向同性的熔体或溶液可用常规的热塑性加工方法加工成薄膜, 而所需的加工温度可通过改变分子量和组分来调节。此外, 这些嵌段共聚物的制造成本较低, 并具有优良的循环特性, 因为其有序-无序转变是热学上可逆的。

离子性导电聚合物的嵌段共聚物链的分子量应选择得足够高, 使得在电池工作温度范围内, 能保持离析的形态。具体地, 分子量应至少为 10,000, 宜至少为 15,000, 较好至少为 25,000, 更好至少为 50,000, 最好至少为 100,000 道尔顿。嵌段共聚物电解质 34 可包括离子性导电链段 47 和作为次要相的第二种链段 49(它可以是非导电性的, 或者较好是离子性导电的), 具有高的室温迁移率。第二种链段可选自非离子性导电的丙烯酸酯, 如聚甲基丙烯酸癸酯、聚甲基丙烯酸十二烷基酯等, (其中癸基和十二烷基可以用其它部分取代, 取代部分具有足够高的碳原子数, 使链段的玻璃化转变温度低于工作温度, 并选择得不会发生结晶), 聚丙烯酸烷基酯, 聚二甲基硅氧烷, 聚丁二烯, 聚异戊二烯, 和由聚丁二烯和聚戊二烯得到的饱和聚合物或共聚物, 如聚乙基乙烯(polyethylethylene), 聚乙烯丙烯及其共聚物, 以及具有通过苯基连接于其上的可变形的侧链(例如烷基碳氟化合物)的改性聚苯乙烯。宜采用 T_g 小于约 0 °C 的物种, 较好是小于 -10 °C 的, 更好是小于 -25 °C 的, 最好是小于 -40 °C。

离子性导电链段可以由聚环氧乙烷(PEO)衍生的材料构成, 特别是满足上面所述的关于 T_g 、没有结晶度和玻璃化的标准的 PEO 衍生物。离子性导电链段可以选自甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯[methoxy polyethylene glycol (PEG) methacrylate](这里称为 MnG)、甲氧基丙烯酸乙二醇酯、以及其它改性的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯(例如通过酯基转移反应以包括短的聚环氧乙烷(PEO)或聚乙二醇(PEG)侧链的); 包括 PEO 或 PEG 侧链的改性聚丁二烯; 以及通过苯基反应以包括 PEO 或 PEG 侧链的改性聚苯乙烯等。离子性导电链段也可以由 Ward 等人在美国专利 5,051,211 中所述的离子性导电聚合物材料构成, 该专利在此引用参考。

离子性导电聚合物材料包括掺入适当的盐而使其成为离子性导电的那些材料。

离子性导电链段和非离子性导电链段各自都可以是数种组分的混合物，也就是说，每种链段例如都可以是不同组分的无规共聚物，只要其中一个链段具有充分的离子导电性，而且只要在工作温度下，所述的没有结晶、没有玻璃态微区、以及具有充分的尺寸稳定性等标准能够达到。在某些情况下，嵌段共聚物的链段之一(或两种链段都是这样)本身是共聚物(例如无规共聚物)，会得到非结晶的嵌段共聚物，而同样的组分沿主链构成更规则的序列时，则会是结晶的。离子性导电聚合物区域，在离子性导电聚合物链段以外，还可以包括分子量较低的离子性导电物种，它可离析至嵌段共聚物的离子性导电区域中，从而提高该共聚物的离子导电性。例子为聚乙二醇二甲醚。

如上所述，嵌段共聚物电解质 34 包括由无定形的离子性导电区域组成的连续基质，这些区域由离子性导电链段缔合构成，也包括第二种无定形区域，这些区域与第一种区域不相混合，是由第二种链段缔合构成，这第二种链段可以是非导电的或者是离子性导电的。当嵌段共聚物成为有序时，连续的离子性导电区至少确定出一条连续的离子导电通道，这或者是由于缔合体的缺陷产生的，或者是由固有的微相分离产生的。也就是说，该电解质利用自装配的(self-assembling)聚合物系统(该系统可以是嵌段共聚物系统或者是聚合物的混合物，可包括嵌段共聚物)，形成具有至少一条连续的离子通道的拓扑相连的 1，2 或 3 维结构。例如，适用于本发明的层状自装配结构是由嵌段共聚物构成的，它们自装配成层状结构，其中包括缺陷，提供拓扑相连的连续离子性导电通道。当连续基质相是离子导电性的，自装配的有序圆柱体或圆球形态的柱状结构(sphere morphology columnar structure)是适用的。可使用双连续的周期性嵌段共聚物形态，如双螺旋结构(double gyroid arrangement)或双金刚石结构等。本领域普通技术人员对这些结构都是熟悉的。

阴离子合成十分适合于制备具有确定的分子量和组分的嵌段共聚物电解质 34。可以阴离子引发甲氧基-聚甲基丙烯酸乙二醇酯(MnG；可购自 Polysciences)产生一种无定形的聚合物，该无定形聚合物的 T_g 为 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，当以 Li 盐掺杂时，其室温电导率约为 10^{-5} S/cm 。而随后在活性 MnG 均聚物中加入甲基丙烯酸十二烷基酯，可制得 MnG 与甲基丙烯酸十二烷基酯的二嵌段共聚物。另外的方法是，通过末端官能化的均聚物的反应，通过使一种嵌段组分加成聚合至末端官能化均聚物上，或通过活性自由基聚合中使两种单体顺序加成，来制备嵌段共聚物。当用适当的锂盐掺杂时(这些锂盐是本领域已知的)，可使嵌段共聚物成为离子性

导电的,即成为电解质。嵌段共聚物电解质 34 可用熔体加工法如熔体压制法制备,或用溶剂流铸技术(如旋转涂布或蒸发)制备。合成和处理这些嵌段共聚物的技术是本领域技术人员所熟知的。

可以利用计划和简单的筛选试验选择用于嵌段共聚物电解质 34 的合适组分。首先,离子性导电链段和第二种链段应由不相混合的材料制成。合成得到一种特定的嵌段共聚物以后,可通过差示扫描量热法筛选其是否适用于本发明。如果观察到两个玻璃化转变温度,则离子性导电链段和第二种链段是不相溶混的,这就是说,发生了所需的微相分离。如果只观察到一个玻璃化转变温度,则表明两种链段组分是可溶混的,并未发生微相分离,或者表明两种不同链段的玻璃化转变温度接近到几乎重合的程度。如果观察到一个玻璃化转变温度,可进行另一个涉及小角度散射或流变性测量的筛选试验来确定是否发生了相分离。参见 Bates, F. *Macromolecules* 1984, 17, 2607; Rosedale, J. H. 和 Bates, F. S. *Macromolecules* 1990, 23, 2329; Almdal, K; Rosedale, J.H., Bates, F.S., *Macromolecules* 1990, 23, 4336。是否存在结晶可容易地通过热分析技术(如 DSC 或 DTA)或 X 射线衍射来确定。

另一个试验是让嵌段共聚物受热,测定其抗拒流动的性能。如果该材料很容易流动,表明在测试温度下不存在微相分离和由之导致的尺寸稳定性。

上面所说的是可用于电池中的共聚物电解质。应理解所述的电解质可用于任何类型的电池,较好是用于锂(或其它离子)固态电池中或是用于燃料电池之类的其它器件中。另外,本发明的电解质也可用作电极的组分,见后文参照图 3 的说明。

图 3 示意地说明了本发明的另一方面。图 3 的结构可用作固体电池中的电极,其中可包括上面所说的电解质作为一个组分。图 3 概括地说明了该结构,因为它可适用于满足一定标准的物种组合而得的任何结构,以便清楚地说明涉及的物理参量。图 3 的结构包括位于分界(两相之间的)面 36 上的颗粒材料 31, 这些分界面是在双连续相互贯穿的微结构中,而该微结构是由第一组分 33 和与第一组分相分离的第二组分 35 构成(组分的尺寸一般小于约 100 微米)。组分 33 与组分 35 是不可溶混的,亦即该两种物质是相互排斥的,排斥的程度使它们不可溶混。例如极性物质一般不能与非极性物质溶混,它们将共存在于不相溶混的混合物中,混合物中存在两种物质的相间分界面。水包油乳液与油包水乳液是不可溶混的物质之间的混合物的例子。组分 33 与组分 35 的化学官能度不同(一般是极性不同),其不同程度使它们以相互贯穿的聚合物相的形式共存,两种共存的相在相

间分界面 36 接触。这里“相互贯穿”是指结构中不同相的各个部分相互混合在一起，使得每种相的各分离部分的横截面尺寸是在微米的数量级。图 3 的长度的尺度(它是代表性的)是 1 微米的数量级。组分 33 和 35 在这结构中各分开部分的截面的尺寸约为 0.05-200 微米。更典型地，相互贯穿结构包含截面尺寸为约 0.1-100 微米的部分。

颗粒 31 位于组分相 33 与 35 之间。这是通过调节三种物质 33、35 和 31 之间分界面的张力而使颗粒 31 离析在相间分界面 36 上的。即当分界面的张力选择得适当时，组分 33 与 35 的选择就可根据不相混溶性(不相容性)来进行，而这可参考容易得到的溶解度参量而预知，或者进行简单的试验来确定。两种组分应选择得使其能形成相互贯穿的结构，这种结构是由熔体骤冷所引起的旋节分解 (spinodal decomposition)而产生的，或是由该两种组分溶解于其中的溶液的溶剂蒸发而产生的。也就是说，在某一程度以上，两种聚合物应是可混合的，而当温度降至旋节温度 (spinodal temperature) 以下时，相分离形成相互贯穿的双连续结构将是热力学有利的。另一种情况是，该两种组分应可溶于溶剂中，当溶剂蒸发掉，将引起相分离形成相互贯穿的双连续结构。不论是哪一种情况，相互贯穿的双连续结构都是能量上最有利的，结果形成了图示的相互贯穿的双连续结构，且有颗粒材料存在于两相的分界面 36 上，当近似满足以下条件(方程式 4)时，将发生这种自组织：

$$\gamma_{AB} > 2\gamma_{BC} - 2\gamma_{AC} \quad (4)$$

其中 γ_{ij} 表示物种 i 和 j 之间的界面张力，A 和 B 表示不相混合的相互贯穿的组分，C 表示颗粒材料，而 γ_{BC} 大于 γ_{AC} 。这种结构是很坚固的，因为颗粒材料 31 将不会与组分 33 或 35 失去接触。

用以确定一组物质是否满足这些标准的一种简单筛选测试方法，是将物种 A 和 B 溶解在溶剂中，溶剂中悬浮或溶解有物种 C，将该溶液/悬浮液放在载玻片上，让溶剂挥发掉(可以借助于加热)，用显微镜观察所得的固体。另外，也可以让熔体冷却固化，而用显微镜观察。

在一较佳实施方式中，两个相互贯穿的相是聚合物。两个聚合物相通过旋节分解机理发生相分离的必要条件是：

$$2\chi_{AB} > 1/N_A\phi + 1/N_B(1-\phi) \quad (5)$$

其中 χ_{AB} 是人们熟知的依赖于温度的 Flory 相互作用参量，它以数量形式表示组分 A 和 B 之间的排斥力， N_i 是组分 i 每条链上的平均分段数，而 ϕ 是组分 A 在两种

组分的混合物中的体积百分比。方程式(5)确定了聚合物混合物的不稳定阈值。在该方程被满足的温度下，对于组分的百分比大致相当的系统，该系统会自发分裂成两相，形成相互贯穿的双连续结构。相互作用参量可由下式估算：

$$\chi_{AB} = v (\delta_A - \delta_B)^2 / kT \quad (6)$$

其中 δ_i 是组分*i*的Hildebrand溶解度参量， v 是平均分段体积， k 是玻尔茨曼常数， T 是绝对温度。许多聚合物的溶解度参量可以从标准的表中查到，可以通过基团贡献法算出，或者通过在溶解度参量已知的各种溶剂中进行的一系列溶解度测试中得到。另外一种测试两种聚合物的可混溶性的方法是由共同的溶剂流延出包含两种聚合物的薄膜，然后对薄膜进行显微镜观察或热分析。如果用差示扫描量热法或差示热分析探测出其中一种组分特有的玻璃转变或熔体转变，该混合物很可能发生了相分离。

在较佳的实施例例中，所有组分都满足方程式(4)的面间张力标准，颗粒位于两相的分界面处。A和B聚合物相之间的面间张力通过下式与相互作用参量相联系：

$$\gamma_{AB} = (\chi_{AB}/6)^{1/2} \cdot \frac{b}{v} kT \quad (7)$$

其中 b 是平均分段长度。如果每种组分的表面张力已知，任何两种组分之间的面间张力也可以由接触角测量而直接确定(例如测量一种熔融的聚合物组分在颗粒材料上的接触角)。表面张力数据可从文献查得，或者用表面张力已知的不同液体进行多重接触角测量而算出。

图3所示的颗粒31位于相分界面36处的结构可有利地用作本发明电池中的电极，特别是用于固体聚合物电解质电池。在该结构中，不同的组分33和35分别由电子性导电聚合物和电解质34(如本发明的电解质)构成，而颗粒31由离子宿主颗粒(如本发明的离子宿主颗粒)构成。这种结构十分坚固，离子宿主颗粒不会与电子性导电聚合物也不会与电解质失去接触，因此防止了因与锂离子宿主颗粒失去电接触而引起的故障。

图4显示了本发明这一实施方式的结构，其中示意地显示了锂固态聚合物电解质电池组件50，它包括负极52，正极42，以及包括引出端13和15的外电路18，与图1中的结构10相似。在本例中电池50的负极52和正极42都是由相互贯穿的双连续聚合物结构构成，该结构包含在一般的电池工作温度下不相溶混的两种聚合物，并有颗粒位于两个相之间的分界面，如参照图3所说明的那样。每

个电极具体来说都包括由电子性导电聚合物 32 与嵌段共聚物电解质 34 形成的相互贯穿的双连续结构, 并有离子宿主颗粒(在正极 42 中是颗粒 37, 在负极 52 中是颗粒 54)存在于两个相之间的分界面 36 处。还有嵌段共聚物电解质 34 与正极 42 和负极 52 接触, 并使正极和负极之间实现离子连通。

这里的术语“双连续”是与包括位于聚合物相间分界面上的离子宿主颗粒的相互贯穿的聚合物结构结合使用的, 它表示至少有两种相互贯穿的聚合物。其中从任何一个离子宿主颗粒, 可在每种聚合物中顺着连续的导电通道, 通到至少两个离子宿主颗粒, 或者通到至少一个离子宿主颗粒和一个引出端或聚合物电解质 34。也就是说存在一种结构, 其中大部分或全部离子宿主颗粒通过电子性导电聚合物 32 与外电路 18 的引出端发生电子连通, 并与聚合物电解质 34 发生离子连通。本发明相互贯穿的聚合物结构应与一般文献中所描述的相互贯穿的聚合物网络(它们是在分子尺度上相互贯穿的)相区别。在一个特别好的实施方式中, 相互贯穿的双连续结构会自动组织成为以下的形式: 从任一离子宿主颗粒可沿着连续的导电通道经过电子性导电聚合物 32 通到引出端, 并经过相互贯穿的结构中的电解质 34 通到隔开负极 52 与正极 42 的区域中的聚合物电极质 34。

在这结构中的电解质 34(包括适当掺杂后会成为离子性导电的聚合物)和电子性导电聚合物 32(包括适当掺杂后会成为电子性导电的聚合物)应选择得可形成相互贯穿的双连续结构, 并有锂宿主颗粒 37 位于相间分界面处, 如上面参照图 2 所作的讨论那样。此外, 在典型的电池工作温度下, 离子性导电聚合物应是无定形的和非玻璃态的。

本发明的电子性导电组成, 应由满足上述标准的已知聚合物中选取, 例如, 聚乙炔、聚(1,4-亚苯基乙烯)、聚苯胺、磺化的聚苯胺、反式聚乙炔、聚吡咯、聚异硫萘(poly isothianaphthalene)、聚(对亚苯基)、聚(对-亚苯基乙烯)、聚噻吩、和聚(3-烷基-噻吩)。在某些情况下, 可使用适当的表面活性剂来提高电子性导电聚合物在常用溶剂中的溶解度。例如, 可用樟脑磺酸来使聚苯胺溶解于间-甲酚或 CH_3Cl 中(见 Y.Cao 等, Appl. Phys. Lett. 60, 2711 (1992))。在其它情况下, 在将混合物加工处理成双连续结构后, 可能需要进行热处理来使前体聚合物转变为共轭聚合物。例如, 可通过聚合物前体的流延然后加热至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上使聚合物转变为导电形式来得到聚(对-亚苯基乙烯)薄膜。在某些情况下, 可能需要用适当的试剂对聚合物掺杂, 以使其电子电导率足够高。

使电池 50 能够工作的条件是锂在正极的化学电位低于负极。因此, 为正极和负极选择不同的锂宿主颗粒将可满足这必要条件。锂离子宿主颗粒 37 和 54 可

以是任何的锂宿主颗粒,包括这里所述的锂嵌入式化合物,只要从锂宿主颗粒 37 抽出锂离子和电子以及将锂离子和电子塞入颗粒 54 在总体上是需要增加能量的。当情况相反时,当从锂宿主颗粒 37 抽出锂离子和电子以及将锂离子和电子塞入颗粒 54 在总体上是使能量降低的,电池可在以电极 42 为负极、电极 52 为正极的情况下工作。

在本发明的另一方面,只有正极 42 或负极 52 分别是图 3 或图 4 所示的本发明的电极,而另一电极是常规电极。

应该理解嵌段共聚物电解质 34 可用于任何电池,包括图 1 所示的典型的现有结构,图 3 所示的结构,或者其它电池。例如,包括图 4 的正极 42 以及金属锂构成的标准负极的电池也包括在本发明中,本发明也包括用嵌段共聚物电解质 34 来传输离子的任何其它结构。离子导电时所用的具体离子对于本发明的电极结构来说并不重要。例如,碱金属离子(如 Na^+ 和 K^+)可以作为所用的离子,也可以使用碱土金属离子(如 Ca^{++} 和 Mg^{++})。在所有实施方式中较佳的是锂掺杂的聚合物。

本发明的电极中所用的离子宿主颗粒可以从许多材料中选取。这里的“离子宿主颗粒”是指能够可逆地接受离子的材料。一种参与离子置换反应的材料颗粒就可适用(如 Ag_2WO_3)。在这种结构中,锂可以按反应式(8)可逆地置换银。



锂嵌入式化合物也可适用,并且在较佳实施例,使用了 LiCoO_2 之类的锂嵌入式化合物。在另一组实施例中,使用了如下所述的,在费米能级上具有显著数量的氧的 p 能带特征的金属二硫属化物的嵌入式化合物;在本发明的其它实施方式中,也可使用改进的离子宿主颗粒。

图 4 所示的本发明的电池结构(或者至少阳极具有所示结构的任何装置)的一个优点,是因为自组织的微结构所固有的相连性(connectivity),可以使用小于常规阴极结构中所用的离子宿主颗粒。具体地说,可使用小于 80 微米的颗粒,更好是使用纳米级大小的颗粒。使用较细的颗粒(即其最大截面积尺寸较小的颗粒)可使电池充电和放电过程中体积自然发生变化这种有害影响尽可能降低,并提高锂离子的总传输速率。从携带电流能力的观点来看,离子在较小的颗粒内需要扩散的距离较短。即当表面积与体积之比为极小时(即对于小颗粒来说),锂在每个颗粒中扩散的量降至极小。小颗粒更能承受嵌入和解除嵌入时的尺寸变化,减少颗粒开裂和/或与电子性-或-离子性导电材料失去接触的可能性。因此,本发明提

供了最大横截面尺寸小于 80 微米的离子宿主颗粒(较好是锂宿主颗粒), 颗粒的尺寸宜低于约 20 微米, 较好为低于约 1 微米, 还要好为低于约 500 纳米, 更好为低于约 100 纳米, 最好为低于约 10 纳米。

本发明也提供了一系列的离子宿主颗粒, 较好是制备来用于锂嵌入反应的锂二硫属化物, 特别是锂金属或主族二氧化物。制备这些化合物, 是因为使用计算机模拟技术的计算, 预料它们可用来进行嵌入。令人惊异的是, 这种方法表明, 与上述的传统看法成尖锐对比, 当锂离子嵌入金属或主族二氧化物时, 电子密度可能转移至电子能带, 而电子能带具有电子密度有很大部分在氧原子上的状态。

本发明用计算机模拟嵌入反应的方法包括用第一原理法解薛定谔方程。这些方法包括(但不限于)假位势法、LMTO 方法、FLAPW 方法和 Hartree-Fock 方法。其它的这类第一原理方法是本领域已知的并被认为包括在本发明的范围内。

利用这些方法, 本发明发现, 对于具有最佳生成能的锂嵌入式化合物, 相当多数量的电子密度转移到这些化合物的氧原子 p 能级的能态。尤其是, 当转移到氧原子 p 能级的能态上的电子密度数量单调增大时, 锂嵌入式化合物的生成能也单调增大。

在一个实施例中, 由假位势法计算了转移到氧原子 p 能级的能态上的电子密度数量, 如以下文献所述: *Computer Physics Reports* 9, 115(1989); *Rep. Prog. Phys.* 51, 105 (1988); *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045(1992); 和/或 *Phys. Rev. B* 23, 5048(1981)。在这实例中, 计算了化合物 MO_2 和 LiMO_2 的电荷密度, 计算时假设这些化合物具有相同的几何结构。然后在每单胞 $40 \times 40 \times 40$ 点的栅格上逐点算出这两种化合物电荷密度之差。再将这个差在以氧原子为中心, 半径约为 1.15 埃的球内积分。这方法得到了在嵌入式化合物合成过程中, 转移到一个氧原子上的电子密度。由于每个嵌入式化合物中有两个氧原子, 为了计算转移到嵌入式化合物氧原子 p 能级的能态上的电子密度数量, 应将这个数加倍。

表 I 列出了用这假位势法计算的, 在嵌入式化合物合成过程中, 转移到每个氧原子上的电子电荷百分数, 计算时假设 MO_2 和 LiMO_2 这两种化合物都处于 α - NaFeO_2 晶体结构。电子电荷转移值是用 Payne, M.C., M.P.Teter 等(1992)所描述的优化假位势法计算的[见“总能量从头计算中的迭代最小化方法: 分子动力学与共轭梯度”(Iterative Minimization Techniques for Ab-Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients) *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045]。生成能是用软假位势方法计算。如 Kresse G.和 J.Furthmuller (1996), *Comput. Mat. Sci.* 6: 15; Kresse, G. 和 J.Hafner (1993), *Phys. Rev. B*, 47: 558; Kresse G.和 J.Hafner (1994);

Phys. Rev. B, 49: 14, 251 中所描述的, 并在 Vienna 从头计算模拟软件包(VASP; Vienna ab-initio Simulation Package)版本 3.2 中所实施的那样。表 I 说明, 当转移到嵌入式化合物的氧原子上的电荷数量增加时, 嵌入式化合物的生成能也增加。

表 I

嵌入式化合物	LiTiO ₂	LiVO ₂	LiCoO ₂	LiZnO ₂	LiAlO ₂
转移至每个氧原子上的电子电荷百分比	0.21	0.24	0.25	0.27	0.32
嵌入式化合物的生成能(电子伏特)	2.36	3.05	3.73	4.79	5.37

因此, 本发明提供了按上述假位势方法确定的, 在锂嵌入式化合物合成过程中至少约有 20 % 的电子密度转移到每个氧原子上(更好为至少 25 %, 最好为至少 30 %)的锂嵌入式化合物。

虽然这里将着重点放在适合用作锂嵌入式化合物的二氧化物的计算上, 但应理解这里所述的选择组合物并预测其性能的方法并不限于这些化合物。例如, 所述的方法可方便地用来计算其它可能适合用于锂嵌入的二硫属化物的生成能。在这方面, 计算出 LiCoO₂, LiCoS₂ 和 LiCoSe₂ 的生成能分别为 3.97eV, 2.36eV 和 1.68eV。本领域的技术人员会理解, 进行这样的计算时, 要用这些硫属化物系统中原子的能量和其它相关的参量取代氧的这些量。

表 I 所示的是全部嵌入的化合物, 但本发明的锂嵌入式化合物并不一定要是全部嵌入的。反之, 锂嵌入式化合物可以用经验公式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ 表示。在这公式中, M 和 N 代表金属原子或主族元素, x, y 和 z 分别可具有 0 - 1 之间的任何数值, 但 y 和 z 应选择得使化合物的 M_yN_z 部分上的形式电荷为(4-x)。x 等于 0 - 1。

适合用作 M 或 N 的金属和主族元素包括(但不限于)3d 系列的过渡金属(即 Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu 和 Zn), Cd, Al 和 B。最好 M 和 N 中有一个是 Zn 或 Al。其它金属或主族元素也可以用作 M 或 N, 但其中的某些原子可能具有特定的缺点。例如, 某些金属或主族元素可能会得到较重而且较昂贵的锂嵌入式化合物。

此外, 某些金属或主族元素是比较稀有或难以加工的。

在某些实例中, 本发明的锂嵌入式化合物是混合金属或混合主族元素化合物 (即 y 和 z 都大于零), 因为这些化合物可具有良好的生成能, 并且可调节其它所需的性能, 使其适合于特定的目的。例如, 在某些情况下, 可能希望制得具有 Li_xCoO_2 晶体结构 (即 α - NaFeO_2 晶体结构) 的 Li_xZnO_2 或 Li_xAlO_2 。但是可能难以制得这种结构的 Li_xZnO_2 或 Li_xAlO_2 。因此, 可以制备化合物 $\text{Li}_x\text{Zn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, 它们具有 Li_xCoO_2 的结构, 而其生成能近似于具有这种结构的 Li_xZnO_2 或 Li_xAlO_2 的预料生成能。

在另一实例中, 虽然预计 Li_xAlO_2 具有非常高的能量密度, 但是可能难以制得具有 α - NaFeO_2 结构的 Li_xAlO_2 , 或者其电子电导率较低。因此可制备混合金属化合物 $\text{Li}_x(\text{M}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$, 它仍具有高的能量密度, 但电子电导率较好, 而且可以制成可让锂离子嵌入 (或脱除嵌入) 的晶体结构。表 II 显示了 $\text{Li}_x(\text{M}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ 化合物的预计生成能, 其中 $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$ 和 Co , y 等于 $1/3$ 和 $2/3$, 而 z 等于 $2/3$ 和 $1/3$ 。能量是用 VASP 3.2 程序计算的。表 II 说明, 即使 Al 与其它金属混合, 仍然保持了显著的生成能增加。

表 II

金属	$\text{Li}(\text{M}_{1/3}\text{Al}_{2/3})\text{O}_2$	$\text{Li}(\text{M}_{2/3}\text{Al}_{1/3})\text{O}_2$
Ti	4.06	3.13
V	3.58	2.97
Mn	4.02	3.67
Fe	4.35	3.88
Co	4.66	4.2

在其它实施方式中, 可能只从一种金属或主族元素来制备锂嵌入式化合物较为有利, 以便降低制备这些化合物所需的成本和/或时间。在这些实施方式中, y 应为 0, 使得锂金属或主族氧化物的经验公式成为 Li_xMO_2 。

在一组特定的实例中, 本发明反映了以下发现: 在锂的氧化物中以均匀方式加入 Al, 可得到高能化合物, 特别是具有比不含铝的锂的氧化物高的电压的化合物。本发明涉及在化合物 LiMO_2 中, 在一定程度上以 Al 取代 M, 其中 M 是这里所说的金属。本发明的这一方面是在整体上对现有技术的明显偏离, 现有技术并未认识到掺入 Al 会可能增加锂嵌入式化合物的电压。本发明的化合物是均相的而不是相分离的, 结果显示优良的电性能。均相化合物的形成是通过较低温度

下的合成技术来达到的, 这技术在化合物中保持了较高的能态。现有技术中合成这类混合金属化合物的方法, 一般都导致相分离至低能态。在这类化合物中掺入 Al, 并且发现了产生高电压化合物的掺入方法, 是一个显著的优点, 因为铝相对于可用于这类化合物的其它金属来说, 其重量很轻而且价格便宜。事实上, 即使本发明这一方面的化合物的电压并没有提高, 而只是基本上保持相同, 由于铝的成本较低, 也已经是一个显著的优点。另外一个附加的优点是 Al 的毒性低。

在另一组实例中, 本发明反映了以下发现: 加入 Al 形成嵌入式化合物 $\text{LiAl}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$, 可使化合物的 α - NaFeO_2 结构稳定化, 这种化合物在纯的 LiMO_2 形式下是不容易形成这种结构的。这里 M 可以是(但不限于)Mn, Fe 和 Ti。例如, LiMnO_2 作为纯化合物, 或者作为在尖晶石 LiMn_2O_4 中用电化学或化学方式插入 Li 而得到的四方尖晶石 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, 可结晶成正交对称相(T.Ohzuku, A.Ueda, T.Hirai, *Chemistry Express*, Vol. 7, No.3, pp. 193-196, 1992), 但是至今只能通过 NaMnO_2 中 Li^+ 对 Na^+ 的离子交换(参见 A.R.Armstrong and P.G.Bruce, *Nature*, Vol. 381, p.499, 1996)而形成 α - NaFeO_2 结构(在这组成时它具有单斜对称性, 空间群 C2/m)。如实施例 6 所示, 可使用混合的氢氧化物前体在还原性气氛中加热, 而容易地使固溶体 Li(Al, Mn)O_2 结晶成具有 α - NaFeO_2 结构的单斜异构体。

还有一组实施例反映了以下发现: 结晶成 α - NaFeO_2 结构的嵌入式化合物 $\text{LiAl}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 在电化学循环中, 形成具有两个特征嵌入电压的嵌入式化合物, 这化合物具有高能量密度和优良的循环性能。特别是, 这种嵌入式化合物(相对于金属锂负极)可循环通过包括 4V 和 3V 两个电压坪的电压和容量范围, 这与 Li-Mn-O 尖晶石相似, 但在循环中不会像以往的尖晶石那样失去容量。这使它在这两个电压范围都可实际应用, 因此其实际能量密度较高。

本领域普通技术人员一般不会预期在这类化合物中加入 Al 会取得成功, 因为 Al 并非 3d 金属, 其化合价是固定的。在氧化物系统中, 铝是金属或 Al^{3+} 。因此本领域普通技术人员不会预期 Al 是这类系统的有用的参加者, 因为一般认为这类系统会涉及 $\text{M}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{M}^{3+}$ 的反应。但是, 本发明认识到氧在所揭示的化合物中是电化学活性的, 因此铝具有固定的化合价不会成为问题。

化合物 $\text{LiAl}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 较好包含 Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Co 或 Mn, 最好的实例中 $\text{M} = \text{Co}$ 。在这通式中, 较好是 $0 < y < 0.75$, 最好是 $0.15 < y < 0.5$ 。该化合物具有 α - NaFeO_2 结构, 或是尖晶石结构。

一般是用物理方法混合每种金属的盐类粉末来制备锂嵌入式化合物。例如, 要制备 LiCoO_2 , 可用 Li_2CO_3 或 LiOH 作为 Li 源, 而用 CoO 或 $\text{Co(NO}_3)_2$ 作为 Co

源。为了结晶出有序程度高的 LiCoO_2 ，一般必须将这些粉末的混合物在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的温度烧结。有序程度可用 X 射线晶体学确定，而在本领域公认高度有序的所谓“高温(HT)” LiCoO_2 的电化学性能优于所谓“低温(LT)” LiCoO_2 ，见 R.J.Gummow 等人, *Mat. Res. Bull.* Vol. 28, pp.1177-1184(1983)和 Garcia 等人, *J.Electrochem. Soc.* Vol. 144, pp 1179-1184(1997)。虽然本发明的标称组成也可以用这些方法制备，但由于缺乏足够的均匀度，在这样的制备中，主题化合物生成能的增加可能无法实现。例如，Ohzuku 等曾测试了 $\text{LiAl}_{1/4}\text{C}_{3/4}\text{O}_2$ ，这材料是将 LiNO_3 ， NiCO_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 混合在一起，在氧气氛中 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 20 小时而制得的，结果与 LiCoO_2 相比，电压并无增加。因此，他们的结论与本发明相反。另外一例子，Nazri 测试了 $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 和 $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ ，这些材料是将 LiOH 和 CoO ， Co_3O_4 ，或 NiO 的粉末混合，在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下总共烧结 45 小时而制得的，结果相对于 LiCoO 和 LiNiO_2 ，电压也没有增加。他们的结论也和本发明相反。

按照本发明，制备主题化合物的较好方法是应用化合物中每种金属的氢氧化物。各组成金属的氢氧化物与大多数金属硝酸盐不同，首先不熔融而分解为氧化物，其次烧结时一般比碳酸盐或硫酸盐等其它金属盐在较低的温度分解，第三，主要产生水蒸汽作为分解产物，而不是不希望产生的或有毒的气体。对于化合物 LiCoO_2 和 LiNiO_2 ，或者含有 Co 或 Ni 的固溶体，使用 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 或 NiOOH 等氢氧化物特别有利。这些氢氧化物在结构上是与所需的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构密切相关的。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在分解时会形成 CoOOH 和 NiOOH ，所形成的这些化合物的结构与 LiCoO_2 和 LiNiO_2 几乎相同，主要区别只在于 Li^+ 和 H^+ 在结构内的取代。此外， Li^+ 和 H^+ 在这些结构中都具有高的扩散系数，因此它们可容易地彼此交换。因此，使用氢氧化物前体，可在比常规制备方法低得多的烧结温度得到这些化合物的有序“HT”结构。

在另一种特别优选的合成方法中，可用沉淀/冷冻干燥过程得到更高的均匀度。首先使金属 M 和 N 的氢氧化物由含有这些金属的可溶性盐的水溶液(如硝酸盐的水溶液)中同时沉淀出来。这可以通过确定 M 和 N 的氢氧化物在其中同时不可溶的一个较狭的 pH 范围而实现。然后将氢氧化物或混合氢氧化物与它们从其中沉淀出来的溶液分离(例如利用过滤或离心分离)，使烧结时不会重新形成原来的盐。由于人们熟悉的所有锂盐都是溶于水的，所以 Li 不容易与 M，N 氢氧化物共沉淀。为了得到高度均匀的 Li，M，N 的混合物，将沉淀的氢氧化物或混合氢氧化物分散在含有水溶性锂盐(如 LiOH)的水溶液中。然后将含锂溶液中的固态氢氧化物颗粒悬浮液干燥，以防止组分离析。较好的干燥方法是冷冻干燥，即

将悬浮液雾化或喷雾至液氮中，然后将冻结的液滴冷冻干燥，以得到在显微镜下是均匀的 LiOH 与 M 和 N 的氢氧化物的混合。再将干燥的氢氧化物混合物在空气或氧气中 200 - 800 °C 下加热，以得到混合氧化物。

按照本发明，锂嵌入式化合物的生成能较好至少为 3eV，更好至少为 4eV，最好至少为 4.5eV(所述生成能是按上面所述的假位势法测定)。本发明的锂嵌入式化合物的能量密度，较好至少为 100W·hr/kg，更好至少为 150W·hr/kg，最好至少为 180W·hr/kg。

本发明的锂嵌入式化合物应当是导体。这里的“导体”是指电导率至少为 1×10^{-5} 西门子/厘米的化合物(电导率是用四点 DC 法或用 AC 阻抗谱法(impedance spectroscopy)测定)。但是某些生成能在上述范围内的锂嵌入式化合物是绝缘体。这里的“绝缘体”是指电导率低于 1×10^{-5} 西门子/厘米的化合物(电导率是用四点 DC 法或用 AC 阻抗谱法测定)。例如，LiAlO₂ 的生成能高于 5eV，但这种化合物是绝缘体。

按照本发明，生成能在上述范围内的电绝缘的锂嵌入式化合物，可用原子进行掺杂，以使所得的嵌入式化合物是导电的，而其生成能符合本发明所述的范围。适用于本发明的掺杂剂包括(但不限于)Ti、Mn、Fe 和 Cr。对这些锂金属或主族元素二氧化物的嵌入式化合物进行掺杂的方法，例如包括在适当的温度和氧压条件下，将氧化物混合物与掺杂剂氧化物和氧化锂或氢氧化锂一起烧结。

本发明的锂嵌入式化合物可用作可充电电池正极中的锂嵌入式化合物 24，例如如图 1 中电池 10 的正极 12，该正极中包括导电性颗粒 28(例如由炭黑之类物质构成)和离子性导电材料 26(例如掺杂的聚环氧乙烷)。本发明的离子宿主颗粒也可以用于图 3 和 4 所示的本发明电极中。在图 4 的结构中，正极 42 和负极 52 都各自由相互贯穿的聚合物微结构构成，负极中离子宿主颗粒的生成能应低于正极中离子宿主的生成能。

为了使电池 10 有效地工作，在锂嵌入式化合物颗粒 24 与正极 12 的引出端 13 之间必须存在电子连通，而在锂嵌入式化合物颗粒 24 与聚合物电解质 16 之间必须存在离子连通。这要求组元 24、26 和 28 之间具有良好的接触。即是，为了使电子由每一锂嵌入式化合物颗粒 24 流向引出端 13，在每一锂嵌入式化合物颗粒与引出端 13 之间必须存在连接良好的电子性导电颗粒 28(以及电子性导电的锂嵌入式化合物颗粒)的网络，而在锂嵌入式化合物颗粒 24 与聚合物电解质 16 之间必须存在连接良好的离子性导电材料 26(以及当其是离子性导电时的锂嵌入式化合物颗粒)的通道。现有正极结构的一个重大问题是，充电/放电重复循环一般会

导致正极上的电阻增大。一般认为这作用是由于嵌入式颗粒表面钝化而引起的。这导致电池性能的下降，例如峰值电流下降。

图 1 所示结构的另一问题是，即使各相邻的组元之间具有良好的电接触或离子性接触，正极 12 的结构并不能保证每一锂嵌入式化合物颗粒 24 与电解质 16 之间发生离子连通，并与引出端 13 发生电子连通。因为正极 12 的结构只是三种不同组分的简单的混合物，一个锂嵌入式颗粒 24 可能变成在电子方面是与引出端隔离的，或是在离子方面是与电解质 16 隔离的，或者同时发生这两种情况。例如，图中所示的锂嵌入式颗粒 25，是通过既与颗粒 25 又与电解质 16 接触的离子性导电材料 26 与聚合物电解质 16 发生离子连通，但与引出端 13 不存在电子连通，因为它不与任何与引出端 13 存在电子连通的电子性导电材料接触，也不与其它与引出端存在电子连通的锂嵌入式颗粒接触。因此，颗粒 25 实际上是隔离的，在电池 10 的充电和放电中不发生作用。这导致了电池容量的损失。

按照图 4 所示的本发明较佳实施例，正极 42 的离子性导电聚合物 34 与固体聚合物电解质 44 是由相同的材料构成(虽然，如上所述，本发明可以使用任何电解质)。众所周知，使用固体聚合物电解质，相对于液体电解质，具有许多优点。用同样的材料构成离子性导电材料 34 和固体聚合物电解质 44，可使与离子转移越过电极/电解质分界面相关联的能垒降至最小。

上面所说的是适合用于锂固体聚合物电解质电池的正极。但是，本发明提供了适合作为固体电池的正极或负极，或同时适合作为正极和负极的结构。例如，具有图 4 所示正极的电池，可使用具有相似的由电子性导电聚合物与离子性导电聚合物构成的相互贯穿的双连续聚合物微结构，但锂宿主颗粒不同的负极。

本发明的这些和其它实施方式的功能和优点，将可从以下实施例中更充分了解，以下的实施例是为了说明本发明，但并未例示本发明的全部范围。

实施例 1：由混合氢氧化物合成 LiCoO_2

制备了结晶成 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的 LiCoO_2 。将 23.70 克 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末(化学式量 92.95，购自 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)与 11.23 克 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 粉末(化学式量 41.96，购自 Aldrich Chemical Company)用球磨机混合 18 小时，球磨罐是聚丙烯的，磨球是氧化铝的，球磨机的转速为 120rpm。将经过混合的氢氧化物放在氧化铝坩埚内在空气中加热至 600 °C，保持 8 小时，然后冷却。图 5 所示的粉末 X 射线衍射图，表明所得的粉末具有高度有序的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构，这由紧靠在一起的标识为(006)/(012)和(108)/(110)的衍射峰发生了清晰的分离所证明。

实施例 2：由混合氢氧化物合成 $\text{LiAl}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_2$

制备了结晶成 α - NaFeO_2 结构的化合物 $\text{LiAl}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_2$ 。将 10.49 克 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (化学式量 41.96, 购自 Aldrich Chemical Company)、17.43 克 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末 (化学式量 92.95, 购自 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) 与 4.88 克 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (化学式量 78.00, 购自 Aldrich Chemical Company Milwaukee, WI) 用球磨机混合 18 小时, 球磨罐是聚丙烯的, 磨球是氧化铝的, 转速为 120rpm。将经过混合的氢氧化物粉末放在氧化铝坩埚中, 在空气中加热至 850°C , 保持 3.5 小时, 然后冷却。粉末 X 射线衍射表明所得的粉末具有高度有序的 α - NaFeO_2 结构。

实施例 3：通过氢氧化物沉淀和冷冻干燥合成 LiCoO_2

制备了具有“HT”结构(即 α - NaFeO_2 结构)的 LiCoO_2 。将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 在去离子水中的 0.1M 溶液, 加入至保持在 $\text{pH}=11$ (接近于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的最小溶解度 pH) 的不断搅拌下的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的去离子水溶液中, 使 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀。让沉淀物消化 12 小时, 然后离心沉降。通过冲洗过程去除硝酸根离子, 否则在干燥时它会重新形成低熔点的硝酸盐化合物, 并在随后的烧结中引起组分离析。滗去沉淀所得的上清液, 而将 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 用超声方法分散在 $\text{pH}=11$ 的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的去离子水的缓冲溶液中。将沉淀离心沉降, 再将上清液滗去。这种分散在缓冲溶液中、离心沉降和滗析的循环总共进行 5 次。经清洗的沉淀物最后一次分散在水溶液中, 水溶液中含有溶解的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 其浓度是使得总组分中 Li 与 Co 之比近似等于 1。将该悬浮液雾化至液氮中, 并将冻结的液滴冷冻干燥(Consol 12LL, the Virtis Company, Gardiner, NY), 得到结晶 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和无定形氢氧化锂(部分水合的)的均匀的细分散体。然后将冷冻干燥的前体粉末在空气中 $100 - 850^\circ\text{C}$ 加热 2 小时。图 6 表示粉末在紧接冷冻干燥后, 以及在 $100 - 600^\circ\text{C}$ 下在空气中烧结 2 小时后的 X 射线衍射(XRD)扫描图。前体含有 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 作为主要结晶相; 氢氧化锂对 X 射线是无定形的。在 100°C 烧结 2 小时后, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的最强线((100), (101) 和 (102)) 已大大减弱, 而 LiCoO_2 的谱线已经出现。随着烧结温度的增高, 衍射峰变得更尖锐, 表明产物是结晶良好的, 其中各峰的位置及它们的相对强度, 说明产物是具有 α - NaFeO_2 结构的“HT” LiCoO_2 。

实施例 4：通过氢氧化物沉淀和冷冻干燥合成 $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$

制备了 $y=0.25$, 0.50 和 0.75 的三种组成的 $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 。 $y=0.25$ 和 0.50 的

组成结晶成 α -NaFeO₂ 结构, 而 $y=0.75$ 的组成大部分结晶成 α -NaFeO₂ 结构, 小部分结晶成 LiAlO₂ 的四方晶系多晶型物。按所需 Al/Co 摩尔比将 Co(NO₃)₂ 和 Al(NO₃)₃ (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 溶解在去离子水中, 形成 0.2M 的溶液, 用以使钴和铝的氢氧化物同时共沉淀。将此溶液加入至 pH=10.5 的不断搅拌下的 LiOH·H₂O 的去离子水溶液中, 使混合的氢氧化物沉淀。让沉淀物消化 12 小时, 然后离心沉降。使用实施例 3 所述的清洗、沉降程序以去除残留的硝酸根离子。经清洗的沉淀物最后一次分散在水溶液中, 该水溶液含有溶解的 LiOH·H₂O, 其浓度是使得总组分中 Li 与 Co+Al 的摩尔比近似为 1。再将此悬浮液雾化至液氮中, 使冻结的液滴冷冻干燥, 然后在空气中 400 - 850 °C 下加热 2 小时。图 7 表示在 400 - 700 °C 烧结后 LiAl_{0.25}Co_{0.75}O₂ 粉末的 X 射线衍射图。随着温度增加, X 射线的衍射峰变得更为尖锐, 表明粉末是结晶良好的 α -NaFeO₂ 结构, 而化合物 LiAl_{0.75}Co_{0.25}O₂ 在空气中 200 - 700 °C 下煅烧 2 小时后显示少量 LiAlO₂ 的四方晶系多晶型物。

实施例 5: 电化学测试

实施例 1 - 4 的化合物是在标准测试电池配置中测试, 该电池的配置为金属锂/在(50 % EC + 50 % DEC)氧化物中的 1.0M LiPF₆+碳 + PVDF。每电池内使用约 30mg 氧化物粉末。电池是在恒定的电流密度下充电和放电, 电流密度为每平方厘米电极面积 0.05-0.4 毫安。

图 8 显示了按实施例 3 和 4 制备的化合物 LiCoO₂、Li(Al_{1/4}Co_{3/4})O₂ 和 Li(Al_{1/2}Co_{1/2})O₂ 的充电曲线。充电电流为每平方厘米正极面积 0.2 毫安, 每种组成都充电到标称锂浓度为 Li_{0.6}Al_yCo_zO₂。电压随 Al 浓度而有规则地增大, 表明铝的加入产生了预期的使生成能增大的效果。图 9 表明相同的样品充电至标称组成为 Li_{0.6}Al_yCo_zO₂ 后的 0.2mA/cm² 放电曲线。两种含 Al 组成的初始放电电压都高于 LiCoO₂。Li(Al_{1/4}Co_{3/4})O₂ 的放电电压直至放电后 Li 浓度为 Li_{0.8}Al_yCo_zO₂ 都较高。

图 10 显示分别含有按实施例 3 和 4 制备的 LiCoO₂ 和 Li(Al_{1/4}Co_{3/4})O₂ 的两个电池的开路电压与时间的关系, 电池在 0.2mA/cm² 的电流密度下充电至 Li_{0.6}Al_yCo_zO₂ 的标称锂浓度。然后将电池与充电电流断开, 并测量开路电压与时间的关系。含 Al 化合物的电压在整个测量过程中(直至 24 小时)保持较高。进一步的测试表明这较高电压保持数天之久。结果表明电压的增大是真实的平衡电压。

图 11 显示按实施例 2 制备的 $\text{Li}(\text{Al}_{1/4} \text{Co}_{3/4})\text{O}_2$ 的两个循环的充电-放电曲线, 充/放电的电流密度为 $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 。这里与图 8 - 10 相同, 充放电电压都分别高于 LiCoO_2 的。

实施例 6 : 通过氢氧化物沉淀和冷冻干燥、在还原性气氛中烧结来合成 $\text{LiAl}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$, 以及对其进行电化学测试

按与实施例 4 相似的方法制备 $\text{LiAl}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 。将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 的摩尔比为 1 : 3 的 0.2M 去离子水溶液, 加入至 pH 保持在 10.5 的不断搅拌的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 去离子水溶液中, 使铝和锰的氢氧化物同时共沉淀。让沉淀物消化 12 小时, 离心沉降, 并使用实施例 3 所述的清洗沉降过程, 以去除残留的硝酸根离子。经清洗的沉淀物最后一次分散在水溶液中, 该水溶液含有溶解的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 其浓度是使得总组成中 Li 与 $\text{Al}+\text{Mn}$ 的摩尔比近似等于 1, 然后按实施例 4 所述的方法冷冻干燥。再将冷冻干燥的前体在空气中和在氩气中 $400 - 900^\circ\text{C}$ 下加热 2 小时。当前体在空气中烧结时, X 射线衍射表明形成的相是 LiMn_2O_4 尖晶石和 Li_2MnO_3 。但是, 当前体在氩气中烧结时, X 射线衍射(图 12)表明所形成的相是 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 的单斜变种, 与通过 NaMnO_2 的锂离子交换而形成这结构的纯 LiMnO_2 同晶(A.R.Armstrong and P.G.Bruce, *Nature*, Vol. 381, p.499, 1996)。单斜相可由出现于 2θ 范围 $64 - 68^\circ$ 的两个峰与四方的锂化的尖晶石相 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 区分开来(F. Capitaine, P.Gravereau, C.Delmas, *Solid State Ionics*, Vol. 89, pp. 197-202, 1996)。因此这结果表明在 LiMnO_2 中加入 Al 使 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构稳定化。

图 13 显示按实施例 5 制备的, 以所述 $\text{LiAl}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 作为正极的电池的第一个充电放电循环。充电曲线显示了大于 4V 的电压, 该电压高于 Armstrong 和 Bruce(*Nature*, Vol. 381, p. 499, 1996)通过离子交换而制得的这种结构的 LiMnO_2 的电压。第一次放电曲线呈现两个电压坪, 分别位于约 4V 和 3V 处。在尖晶石 LiMn_2O_4 中也观察到类似的电压坪, 较高的电压坪是与 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中 Li 的嵌入浓度为 $0 < x < 1$ 时相关连, 而较低的电压坪是与 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中 Li 的嵌入浓度为 $1 < x < 2$ 时相关连, 较高的 Li 浓度一般是用金属锂负极得到。放电时出现两个电压坪在正交系的 LiMnO_2 (R.J.Gummow, D.C.Liles, and M.M.Thackeray, *Mat. Res. Bull.* Vol. 28, pp.1249-1256, 1993)以及由离子交换而制备的单斜 LiMnO_2 (G.Vitins and K.West, *J.Electrochem. Soc.* Vol. 144, No. 8, pp. 2587-2597, 1997)也已有报导, 并被归因于由各自的结构转变为尖晶石 LiMn_2O_4 和锂化的尖晶石 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 时阳离子

有序的变化。

图 14 显示了按实施例 5 制备的电池的电荷容量与循环次数的关系，电池中使用此例中制备的 $\text{LiAl}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 作为正极。电池是在 2.0V 至 4.4V 的电压范围内循环，因此将两个电压坪都包括在内，从图中可看到，电荷容量在开始 5 个周期是逐渐减小的，然后重新增加，并在约 150 周期时保持恒定。这一容量保持至 40 周期以上。对应的能量密度为约每克正极材料 290 毫安小时。

这种嵌入式化合物的循环稳定性优于其它 Li-Mn-O 基的化合物。本领域内人所共知，当 LiMn_2O_4 尖晶石循环复盖了两个电压坪时，其容量很快衰减。这效应的原因被认为是存在足够的 Mn^{3+} 离子而发生的集合 Jahn-Teller 畸变。此外，已经证明正交和单斜的 LiMnO_2 当循环复盖两个电压坪时，其容量都迅速丧失 (I.Koetschau, M.N.Richard, J.R.Dahn, J.B.Soupart, 和 J.C.Rousche, *J.Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 9, pp.2906-2910, 1995, 和 G.Vitins and K.West, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 8, pp. 2587-2592, 1997)。本发明嵌入式化合物在循环复盖两个电压坪时的稳定性，使其实用容量和能量密度相对于其它 Li-Mn-O 化合物有所增加，其它这些化合物只能重复循环复盖一个电压坪而不引起显著的容量损失。

在锂锰氧化物中加入 Al 会产生这些改进，是出乎本领域技术人员的意料的，事实上，F. Le Cras 等人报导 (*Solid State Ionics*, Vol. 89, pp. 203-213, 1996)，组成为 LiAlMnO_4 的尖晶石，当在相似的电压范围循环时，其容量迅速丧失，因此其结论与本发明相反。但是，本发明的结果指出，组成为 $\text{LiAl}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_4$ 的嵌入式化合物，当制成与正交 LiMnO_2 或 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石异结构的相时，当其循环复盖两个电压坪也呈现良好的性能，而且具有高的能量密度。

这些结果表明，按实施例 2 那样使用混合氢氧化物，或者按实施例 4 和 6 那样使用共沉淀和冷冻干燥的粉末，都可实现本发明的预期结果。

实施例 7：制备微相分离的、无定形的、非玻璃态毫微结构的嵌段共聚物电解质

用阴离子合成途径，以单官能二苯基甲基钾为引发剂、以 THF 为溶剂，制备微相分离的、无定形的、非玻璃态的毫微结构嵌段共聚物电解质，特别是甲基丙烯酸十二烷基酯与甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯 (PLMA-b-PMnG) 的共聚物。首先使萘在 THF 中与过量的金属钾反应，产生萘基钾，然后在室温下加入化学计量值当量的二苯基甲烷，制得二苯基甲基钾。在共聚合过程中，在惰性气氛中制备新蒸馏的 THF 中的引发剂溶液，将该溶液冷却至 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，然后将经蒸馏的单体缓慢

滴入。首先注入甲基丙烯酸十二烷基酯，30 分钟后再注入等量的 MnG 大单体。每个 MnG 大单体包含约 9 个环氧乙烷单元，低于结晶的极限。用脱气的甲醇中止反应，将共聚物溶液在旋转蒸发器中浓缩，在 10:1(v/v)的己烷: THF 中沉淀，最后离心分离出无色的聚合物。用大小排阻色谱法/光散射法测得所得二嵌段共聚物的分子量约为 170,000 道尔顿。为了进行比较，也用相似方法通过阴离子合成得到了 PMnG 均聚物。各聚合物的分子量和组成特性列于表 III。这个系统特别有利，因为两种链段在室温下都有高迁移率。材料的结构特征由 FTIR，NMR，和 GPC 确定。此外，确定了(PLMA-b-PMnG)系统中存在微相分离。简单地用热风器将样品加热至 200 °C 以上，并不能在样品内引起流动，强有力地证明了存在链段离析。

表 III

	组成(PLMA:PMnG,v:v)	分子量(克/摩尔)	离子导电率(10^{-6} S/cm)25 °C
PLMA-b-PMnG	47:53	64,700	2.54
PLMA-b-PMnG	32:68	77,800	4.44
PLMA-b-PMnG	23:77	62,900	6.13
PMnG	0:100	100,000	9.57

用带有平行板夹具的 Rheometrics ARES 流变仪来测定这系统的流变学特征。将聚合物压至间隙宽度在 1mm 以下以及稳定法向力约为 1000g。然后在 25-90 °C 的温度下，在频率为 $0.1-250\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ 的范围内，以固定的应变(1.5 %)动态地剪切该聚合物，测定复数剪切模量($G=G'+iG''$)与频率的关系。依赖于材料处于有序或无序状态，嵌段共聚物熔体的流变性质变化很大。图 15 显示了 PLMA-b-PMnG 嵌段共聚物的储能模量(G')和损耗模量(G'')的典型结果。在低频时，储能模量达到一稳定区值，而损耗模量趋近于 $G'' \sim \omega^{0.5}$ 的幂定律。这种低频的比例关系是微相分离系统的特征，并证实了其似固体的性质(Karis, Russell 等人, *Macromolecules*, 1995, 28, 1129)。即使加入了相当多数量(23 % 重量)的聚乙二醇二甲醚，PEGDME(Polysciences, $M=430\text{ g mol}^{-1}$)，仍然保持了图 15 中所观察到的低频比例关系，表明这些短 PEO 链保持限制在共聚物形态中的 PMnG 区内。毫微米尺度区域的形成可进一步通过透射电子显微镜直接成像证实(图 20)。与此相反，PMnG 均聚物显示了低频比例关系 $G'' \sim \omega$ ，表明是处于熔融状态的聚合物。

所述的电解质掺杂有锂盐(已知许多盐是适用的)。浓度是 $\text{EO}:\text{Li}^+ = 20:1$ 。二嵌段共聚物和 LiCF_3SO_3 的 $\text{EO}:\text{Li}^+$ 组成在 4:1 至 87:1 之间时，从 DSC 观察不到任

何的结晶；聚合物只是在温度为 110 °C 时施加压力才流动。

测定了盐的浓度固定在 $[\text{EO}]:\text{Li}^+=20:1$ 的 PEO(Polymer Laboratories, $M=448,000 \text{ g mol}^{-1}$)、PMnG 均聚物和 PLMA-b-PMnG 嵌段共聚物的电导率。进行电导率测量的样品首先在真空烘箱内 70 °C 下干燥 24 小时。LiCF₃SO₃ (lithium triflate)是在真空中 130 °C 温度下干燥 24 小时。然后将各种材料转移到惰性气氛下，溶解在干的 THF 或乙腈中，再将溶液浇注在玻璃模具内。然后将聚合物/盐复合体在真空中 70 °C 温度下退火 48 小时。在氩气中，将聚合物电解质装在两块阻挡性 316 号不锈钢电极之间，压至厚度约为 250 μm，在 70 °C 温度下当场退火 24 小时。在 20 - 90 °C 的温度区间内使用 Solartron 1260 型阻抗增益/相位分析器通过阻抗谱测定电导率。

图 16 表明在室温下掺杂的 47:53 PLMA-b-PMnG 嵌段共聚物的离子电导率比掺杂的 PEO 高约两个数量级，而与纯 PMnG 相仿。如所预期，增加共聚物中 PMnG 的含量具有增大电导率的作用(表 III)。将嵌段共聚物与 PEGDME 掺混，可得到高得多的电导率，室温下的 σ 值可达约 10^{-4} Scm^{-1} 。

对嵌段共聚物电解质(BCE)进行了循环电压测试以研究其电化学稳定范围，所测量的电解质包含 87 % 重量的 47:53 PLMA-b-PMnG 和 23 % 重量 PEGDME，盐浓度为 $[\text{EO}]:\text{Li}^+ = 20:1$ 。BCE 被夹在锂反电极与铝工作电极之间，压至厚度约为 150 μm。通过电池的侧面将锂参考电极挤入电池，置于靠近工作电极处。以 5 mVs^{-1} 的扫描速率从 -0.3 至 +6.0V 相对于 Li/Li⁺ 扫描电势。在 2.0-5.3V 之间测得的电流水平远低于 $10 \mu\text{Acm}^{-2}$ ，表明该材料在这电压范围是电化学稳定的，而这电压范围包括了市售锂离子电池所用的电压范围(即 2.5-4.2V)。

将 BCE 放在电池内进行充电/放电测试，所述电池装有锂箔负极和复合正极，正极包含 LiCoO₂ (57%重量)、炭黑(7 % 重量)，石墨(6%重量)和聚丙烯腈(9%重量)并用丁内酯和掺杂有 LiClO₄ 的碳酸亚乙酯(21 % 重量)增塑。在干燥箱内将掺杂的嵌段共聚物从其在干 THF 中的 15 % 重量溶液直接流铸在锂箔上而制得电解质薄膜。将所得到的共聚物膜放在真空中室温下过夜以去除过剩的溶剂，再压至厚度约为 150 μm。循环测试是用 MACCOR 4000 系列自动测试系统在 +20 至 -20 °C 的温度范围，在 2.0-4.4V 之间进行。如图 17(a)所示，在室温下电池显现良好的可逆性，可逆容量约为 100mAh/g。在 -20 °C，电池保持其全部功能，即它可以放电和充电，虽然容量比室温下测得的低，如图 17(b)所示。

试图在更低温度(低于 -20 °C)测得数据，但没有成功，可能是因为正极失效。为了进一步评估 BCE 的电学性能，安装了第二个测试电池，其中两个电极均由锂

构成。将 Li/BCE/Li 电池在外加 50mV 电势下进行极化, 测量其电流响应。从 +20 °C 至 -50 °C 每隔 10° 进行等温试验。虽然 BCE 电导率随温度而下降, 但材料直至 -40 °C 仍呈现通过电流的能力, 在 -40 °C 至 -46 °C 之间的温度下, 嵌段共聚物的 PLMA 链段经历玻璃化转变, 结果锂离子迁移率急剧下降。这个实验也使我们可从稳态电流与初始电流之比测定 Li^+ 转移数。在室温下, $t_{\text{Li}^+} \approx 0.5$ 。

实施例 8： 制备电子性导电聚合物与离子性导电聚合物的相互贯穿的双连续微结构

按前体途径(P.L.Burn 等人, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, 1, 1992, 3225)制备电子性导电聚合物聚(对 - 亚苯基乙烯)(PPV)。中间体非共轭聚合物具有良好稳定性和加工性能, 并可通过简单的热处理容易地转变为共轭的 PPV。将聚合物前体与实施例 7 的离子性导电二嵌段共聚物混合, 将这混合物通过溶剂流铸或旋转涂布在载玻片上, 并在真空中 210 °C 温度下加热, 制得电子性导电聚合物与离子性导电聚合物的相互贯穿双相连续微结构。光学显微镜观察, 表明两种聚合物相分离为相互贯穿的双相连续微结构。图 18 显示了放大 640 倍的相分离结构的光学显微照片。

实施例 9： 制备电子性导电聚合物与离子性导电聚合物的相互贯穿的双连续微结构

按照一个报导的方法(J. Yue, 等人, *J. Am. Chem. Soc.*, 112. 2800 (1990))合成磺化的聚苯胺。按与实施例 7 相似的方法阴离子合成甲基丙烯酸甲酯(MMA)与 MnG 的无规共聚物, 合成时是同时加入这两种单体以形成无规共聚物结构。将 SPAn 与 P(MMA-r-MnG)的混合物从其在甲醇或间甲酚中的溶液流铸。用光学显微术和透射电子显微术测定所得到的相互贯穿的微结构的结构特征。相分离的特征长度可以在 0.01-10 微米之间变动, 取决于加工条件(即所选用的溶剂、在溶剂中的浓度等)。

实施例 10： 制备带有位于相间分界面的颗粒的, 电子性导电聚合物与离子性导电聚合物的相互贯穿的双连续微结构

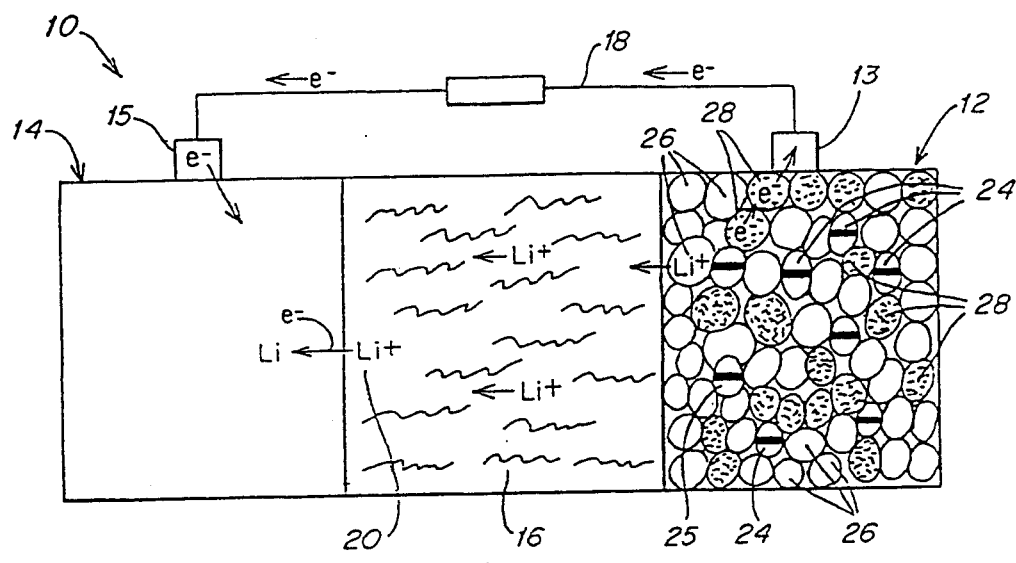
将磺化的聚苯胺(SPAn; 一种电子性导电聚合物)、P(MMA-r-MnG) (无规共聚物电解质)、以及 Al_2O_3 细颗粒(直径 $\approx 5\mu\text{m}$)从其甲醇或间甲酚溶液流铸。图 19 是显示所得的相互贯穿的微结构的光学显微照片。 Al_2O_3 相显示为深色颗粒, 钩

划出富含聚合物电解质区域(浅色相)与富含 SPAn 区域(深色相)之间的分界面。

将 SPAn 和 P(MMA-r-MnG)以及直径约为 0.1 微米的 TiO_2 颗粒从相似的溶液中流铸。聚合物发生了相分离,并用 TEM 观察到 TiO_2 离析至相间分界面上。

本领域的技术人员会理解,这里所列的所有参数都只是示例性的,实际参数将取决于本发明的方法和装置的具体用途。因此,以上的实施例只是作为例子。

对本发明的一些实施方式作了说明以后,各种变化和改进对于本领域技术人员是显而易见的。这些变化和改进被认为包括在本发明的范围内。因此,以上的说明只是作为例子而不是对本发明的限制。本发明的范围只由后附的权利要求及其等价内容限定。



现有技术

图 1

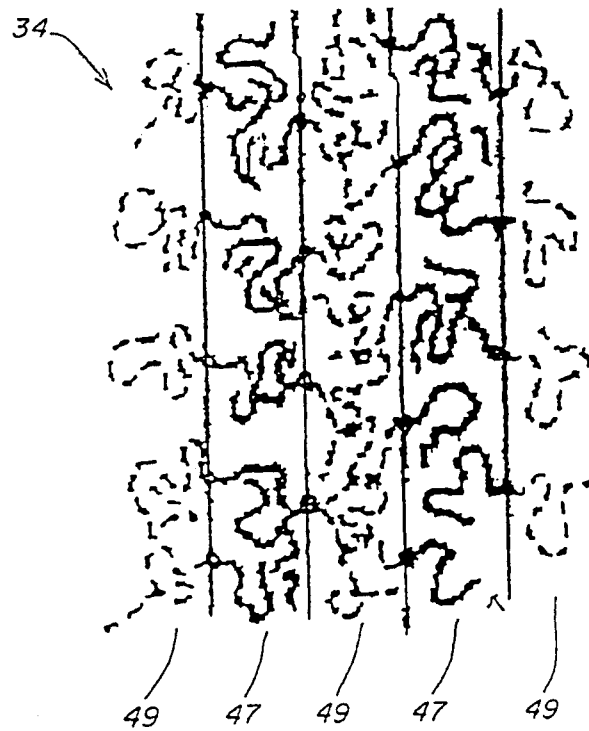


图 2

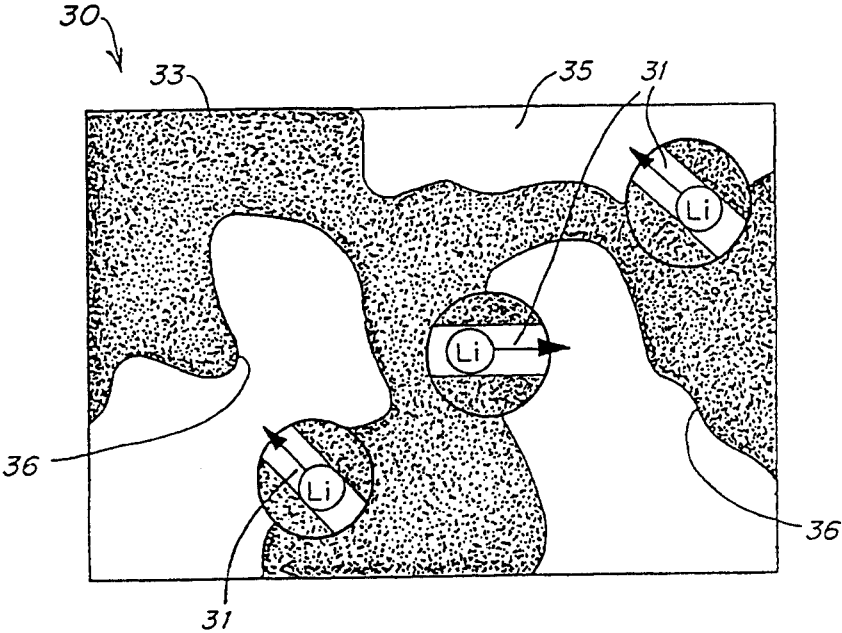


图 3

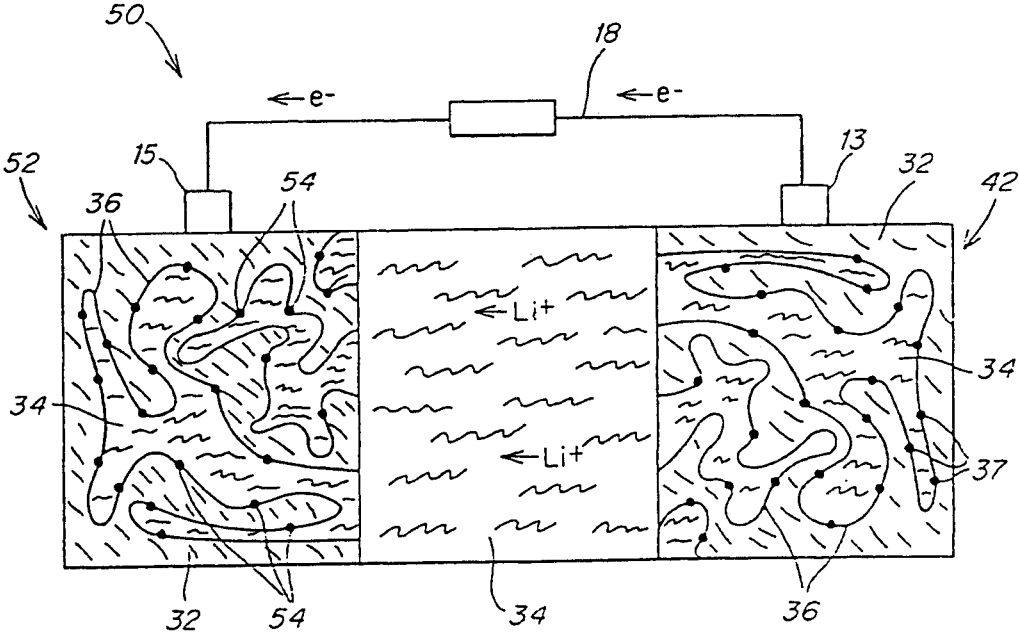
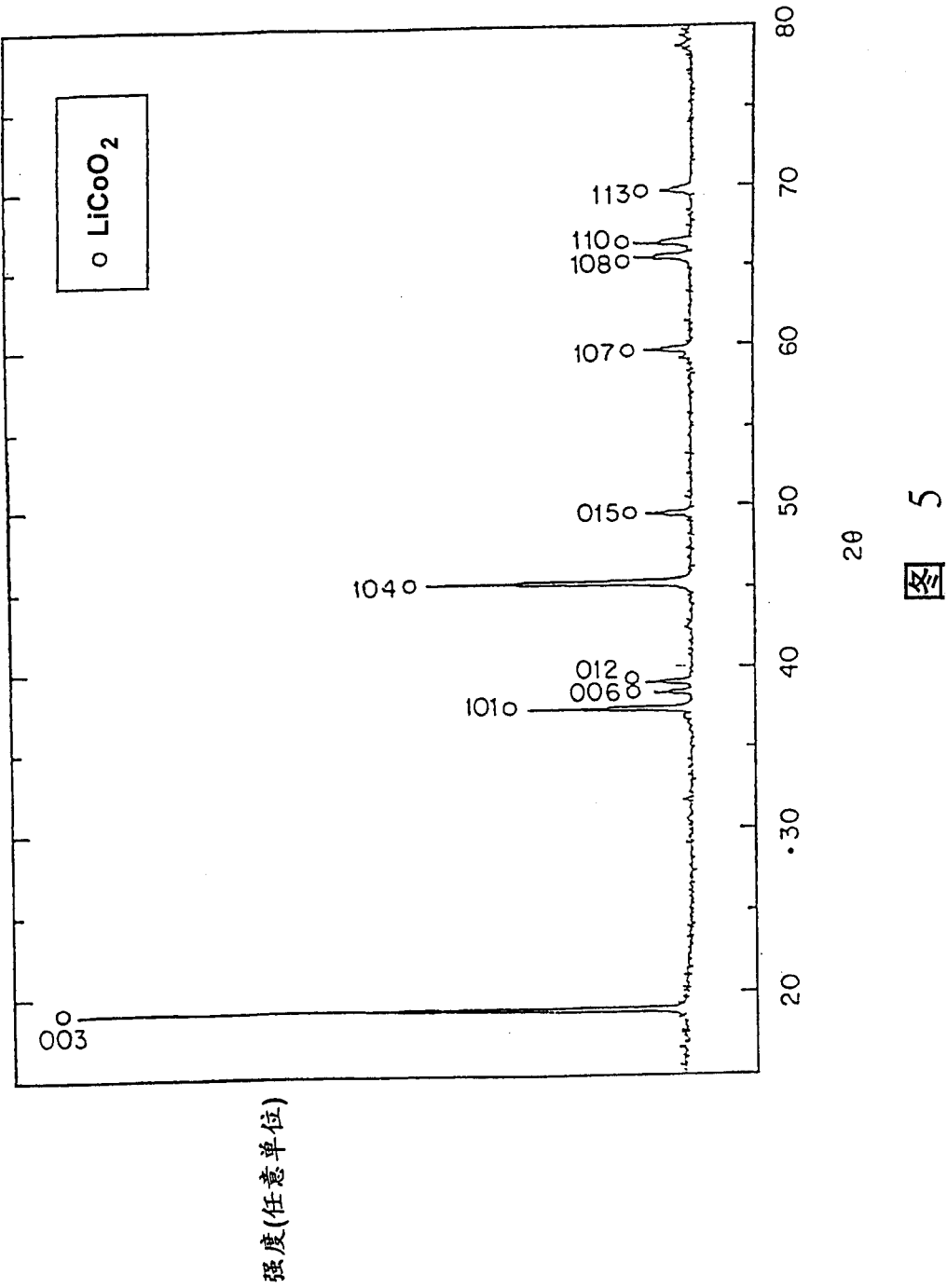


图 4



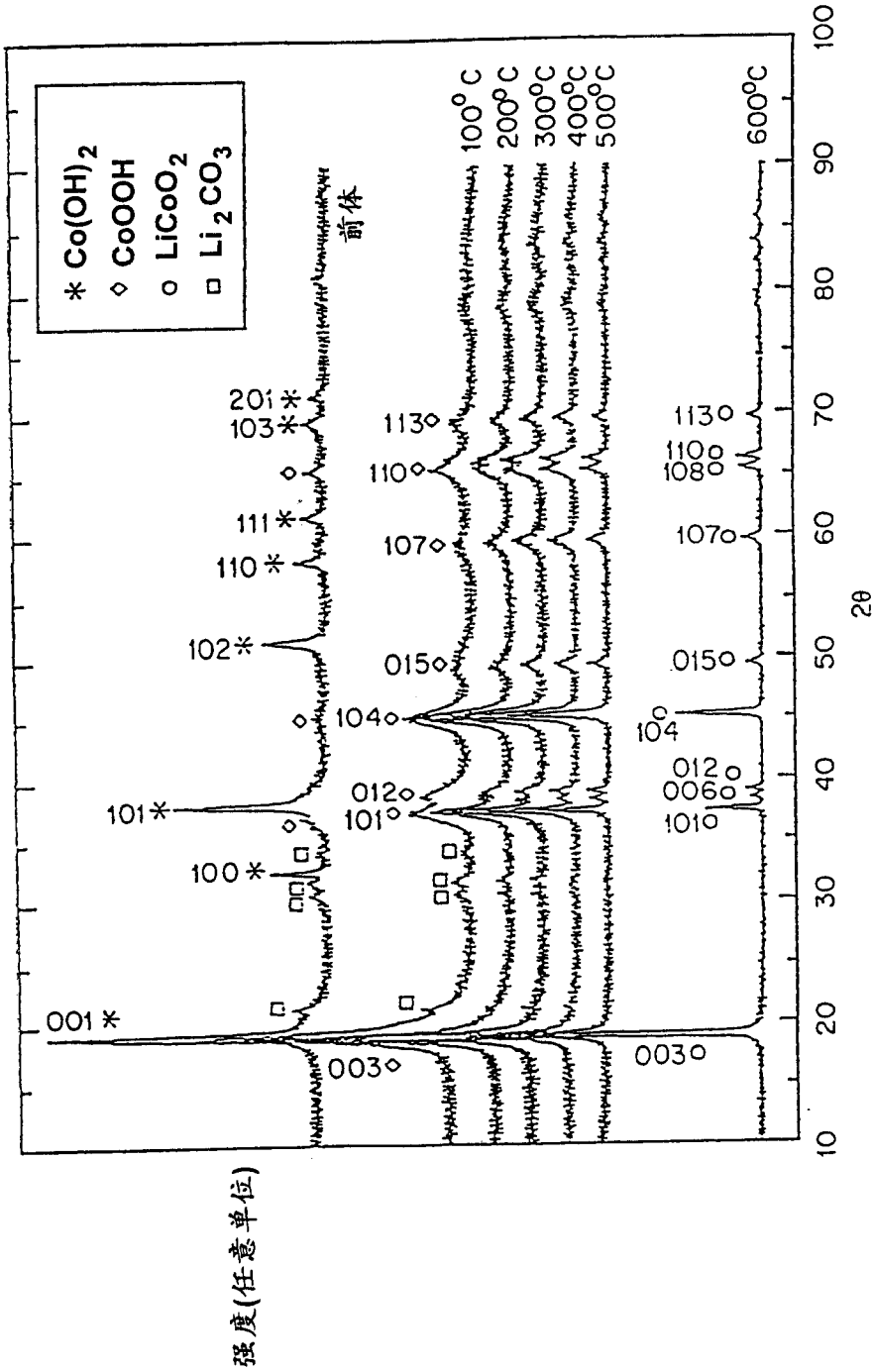


图 6

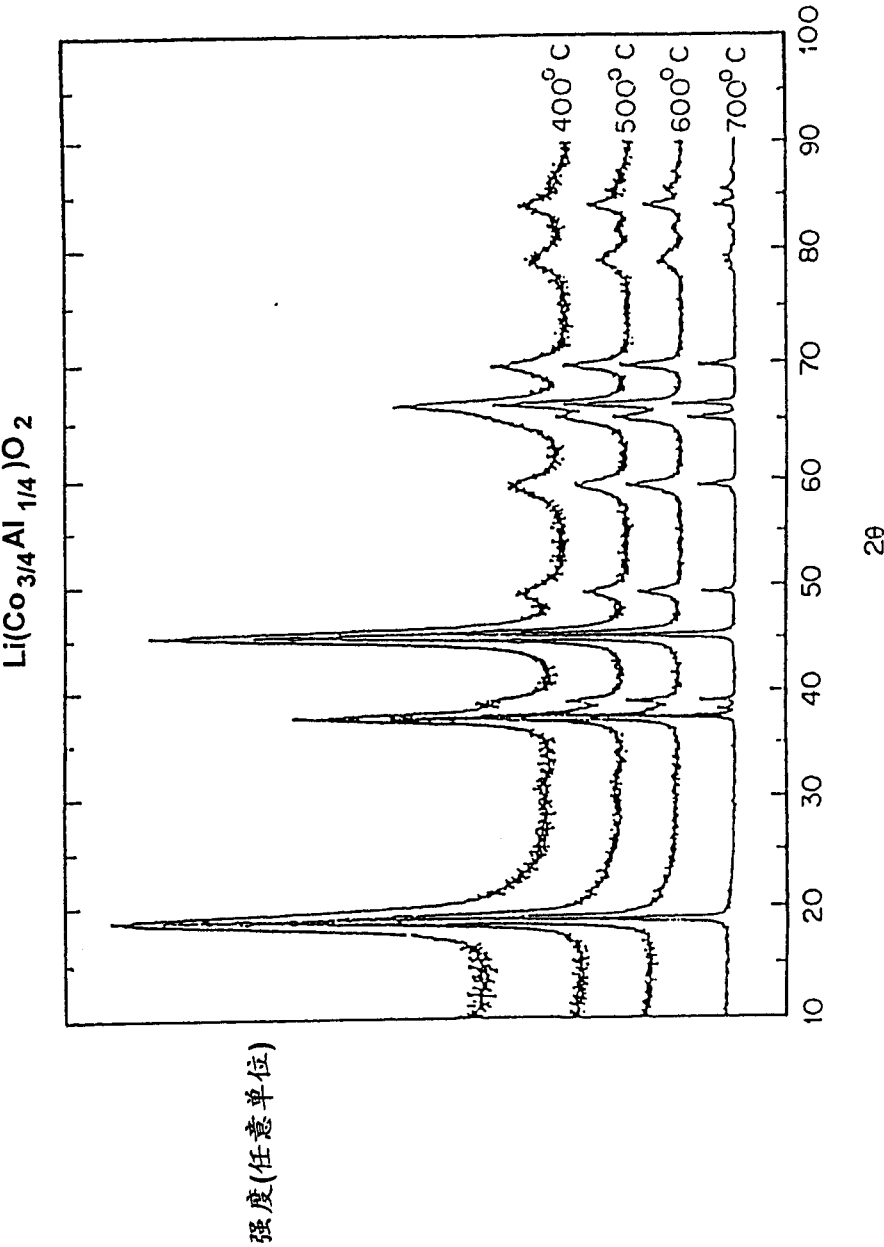


图 7

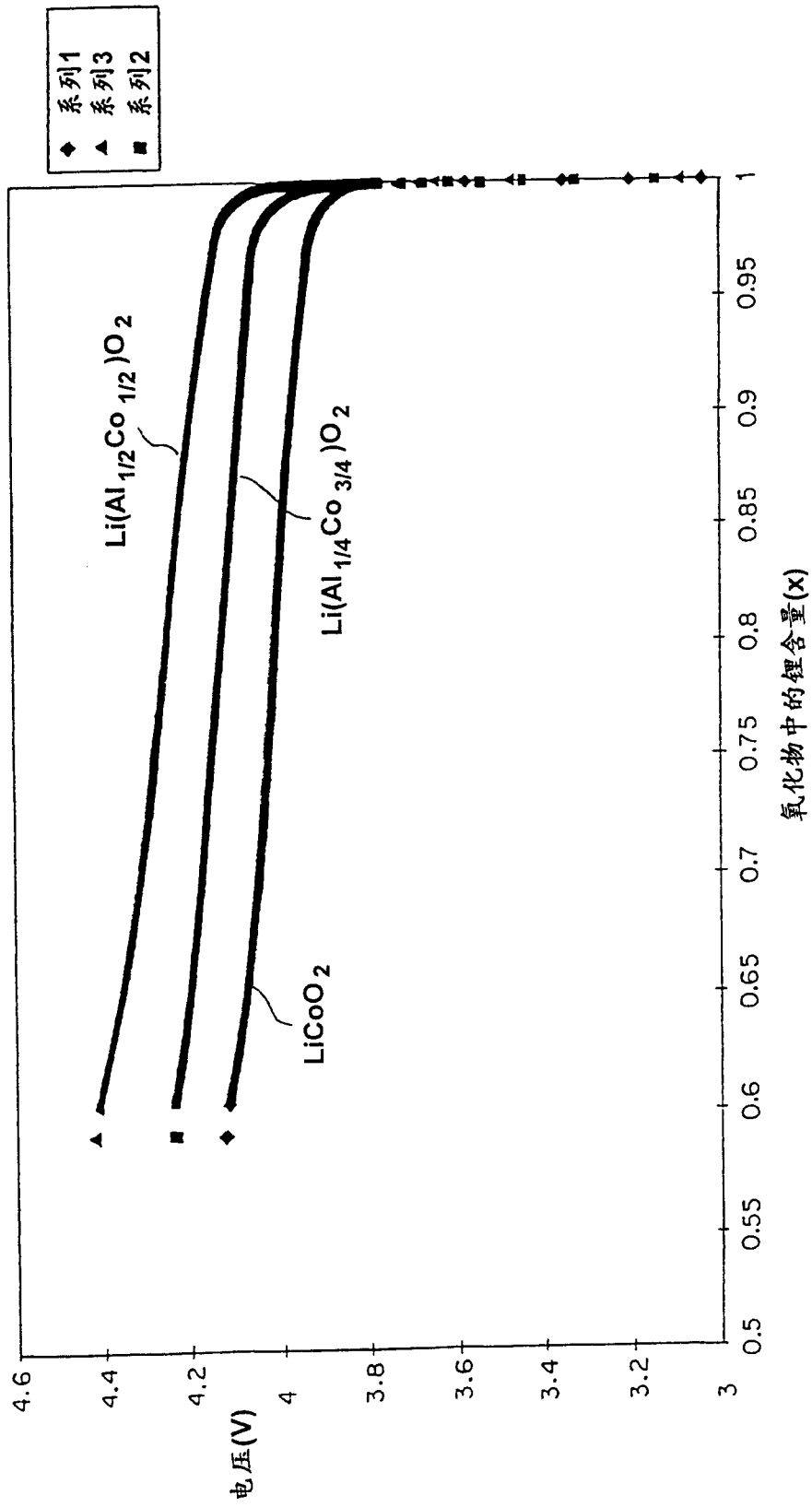


图 8

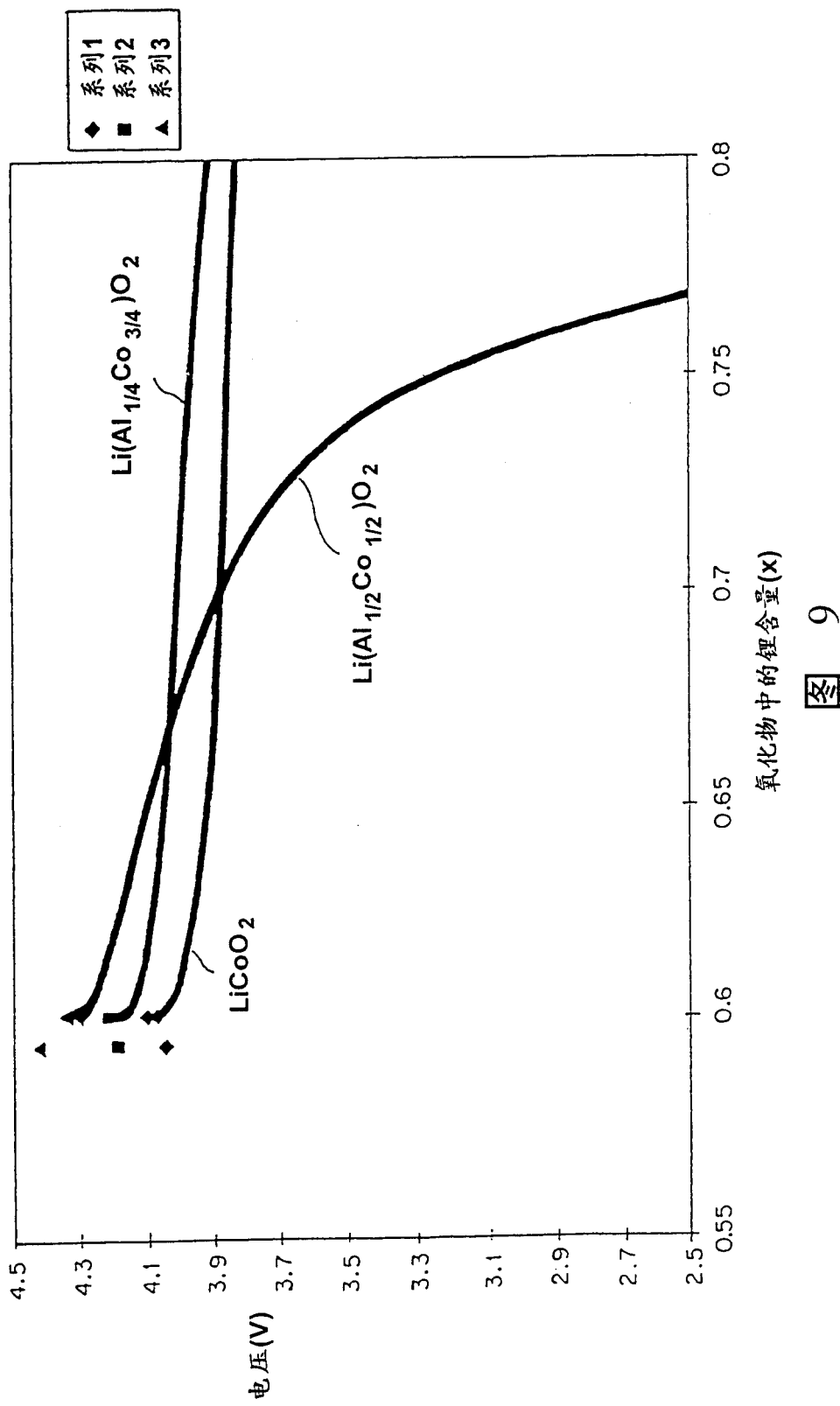


图 9

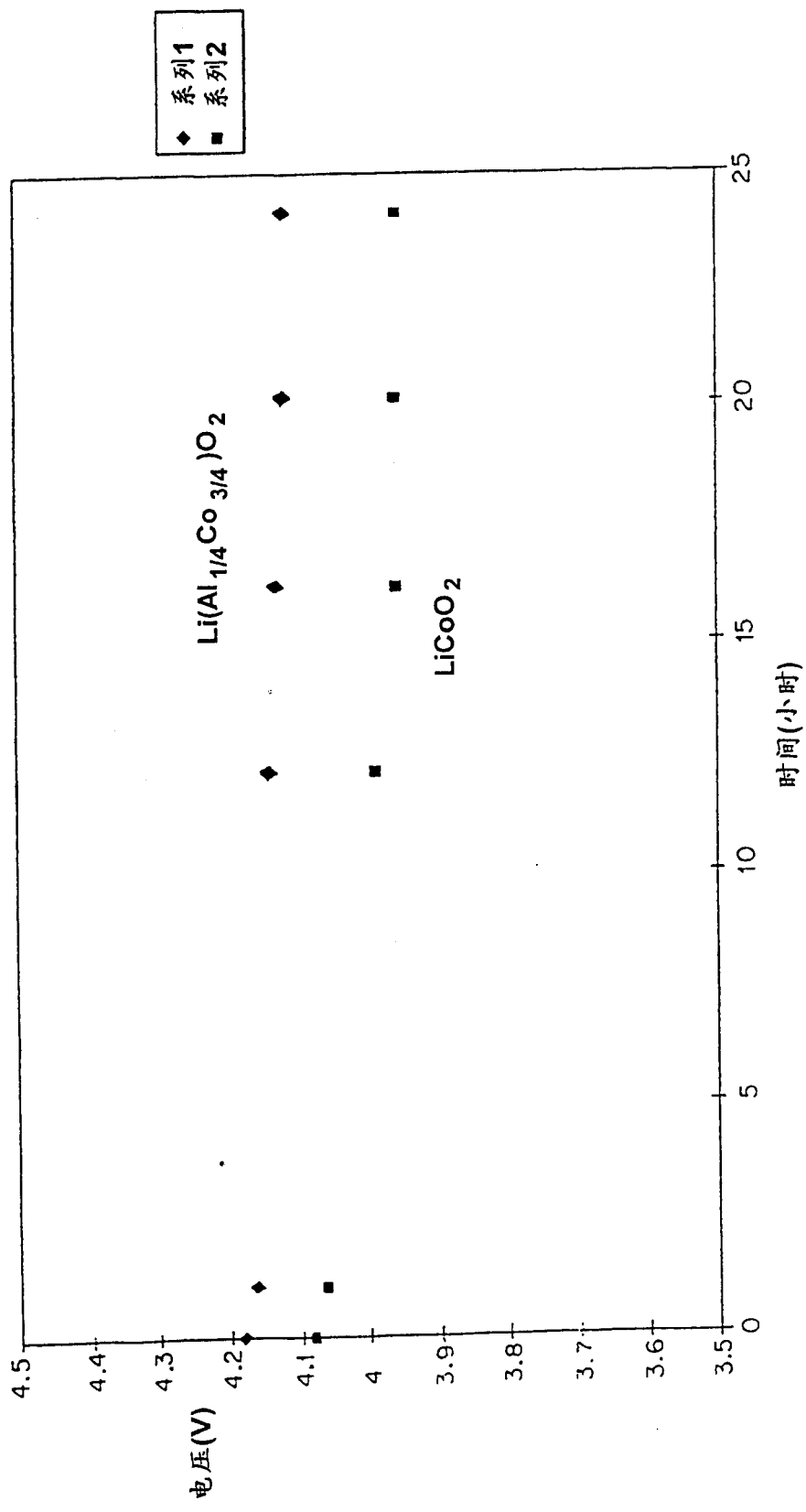


图 10

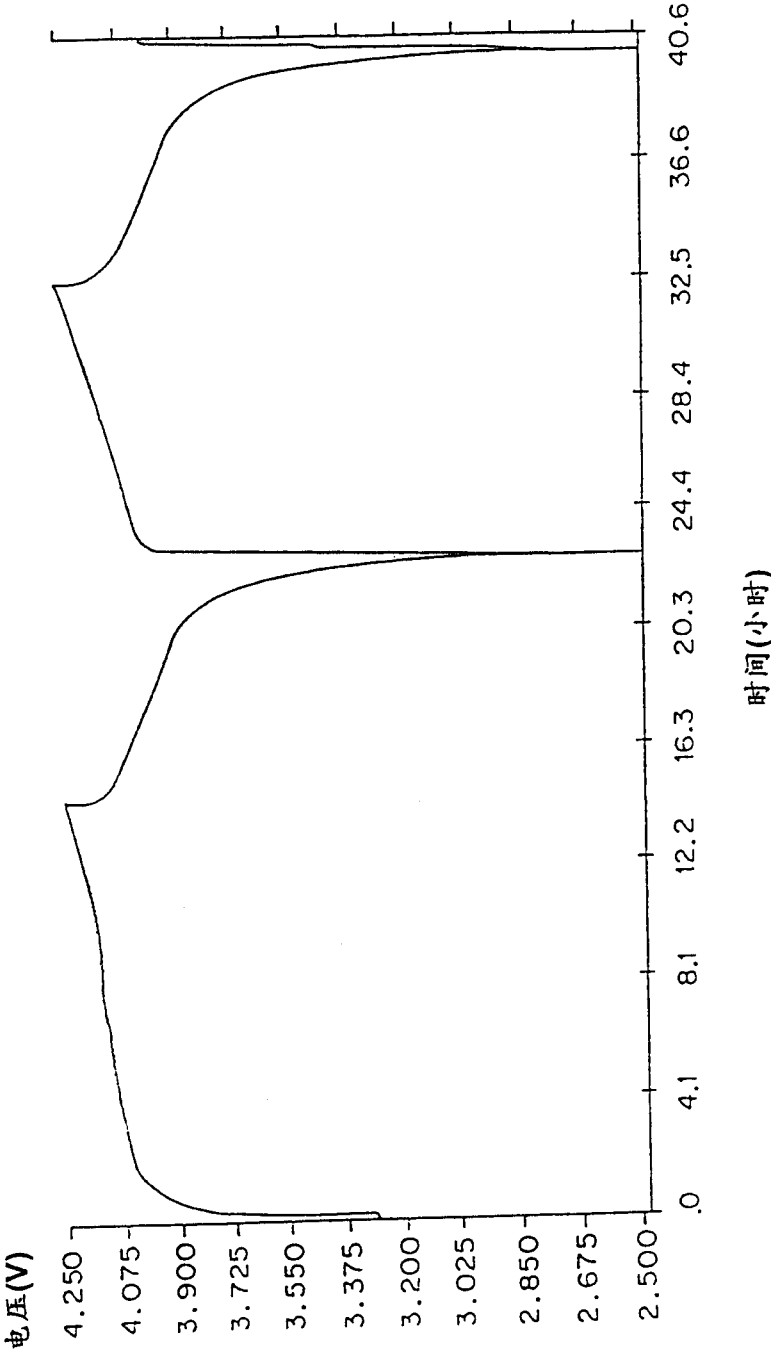


图 11

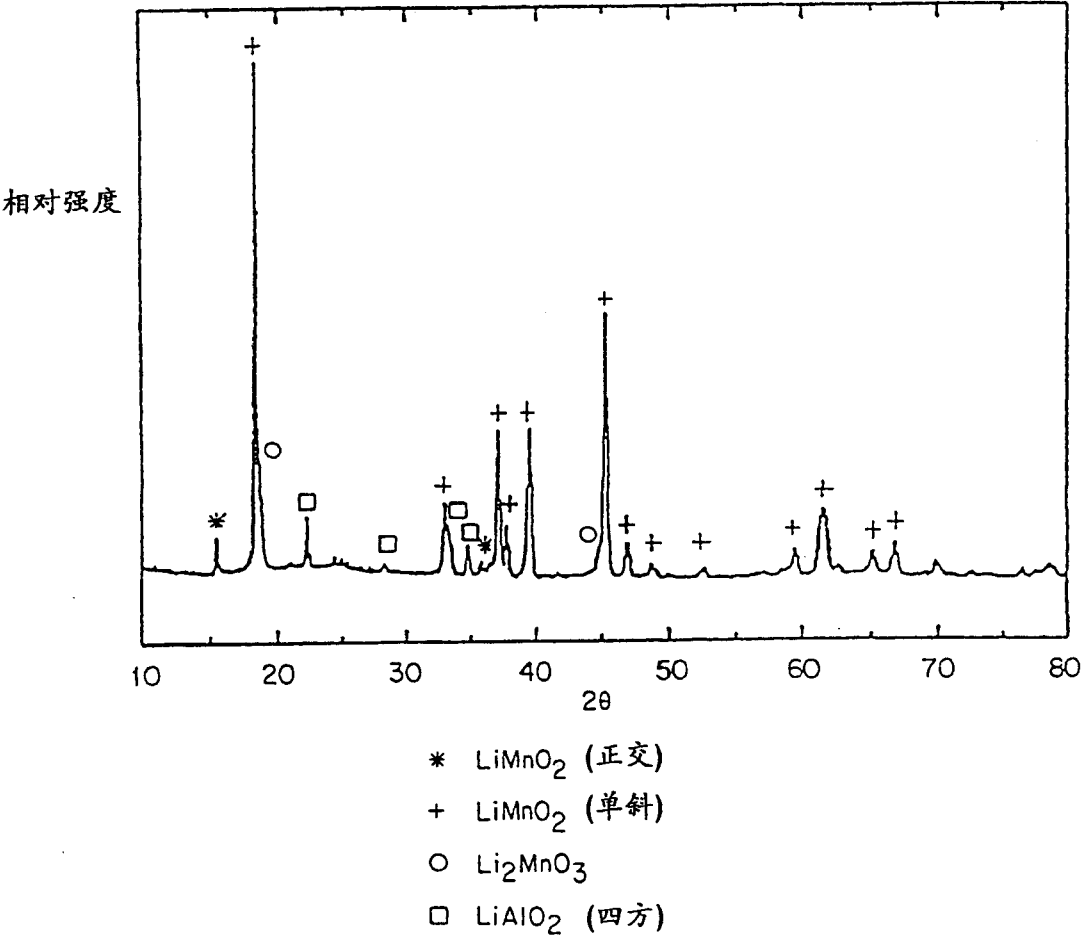


图 12

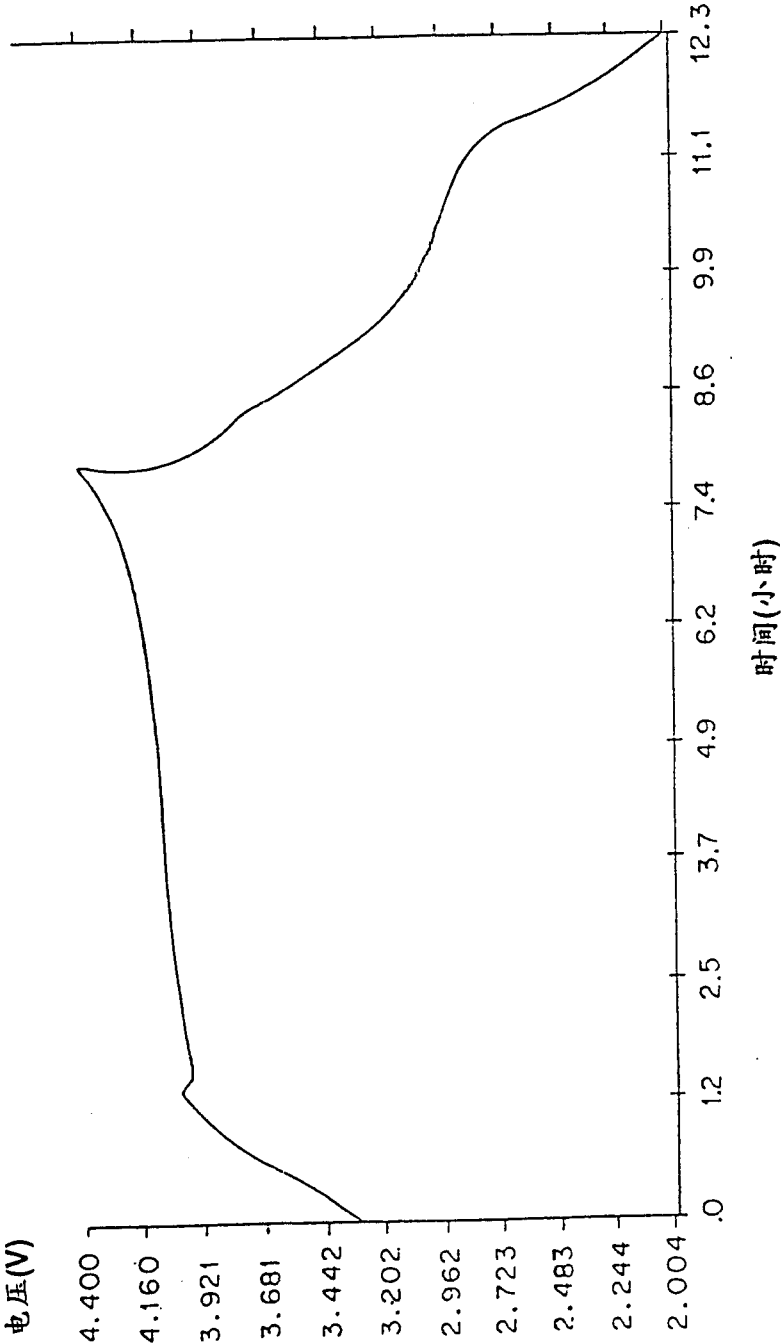


图 13

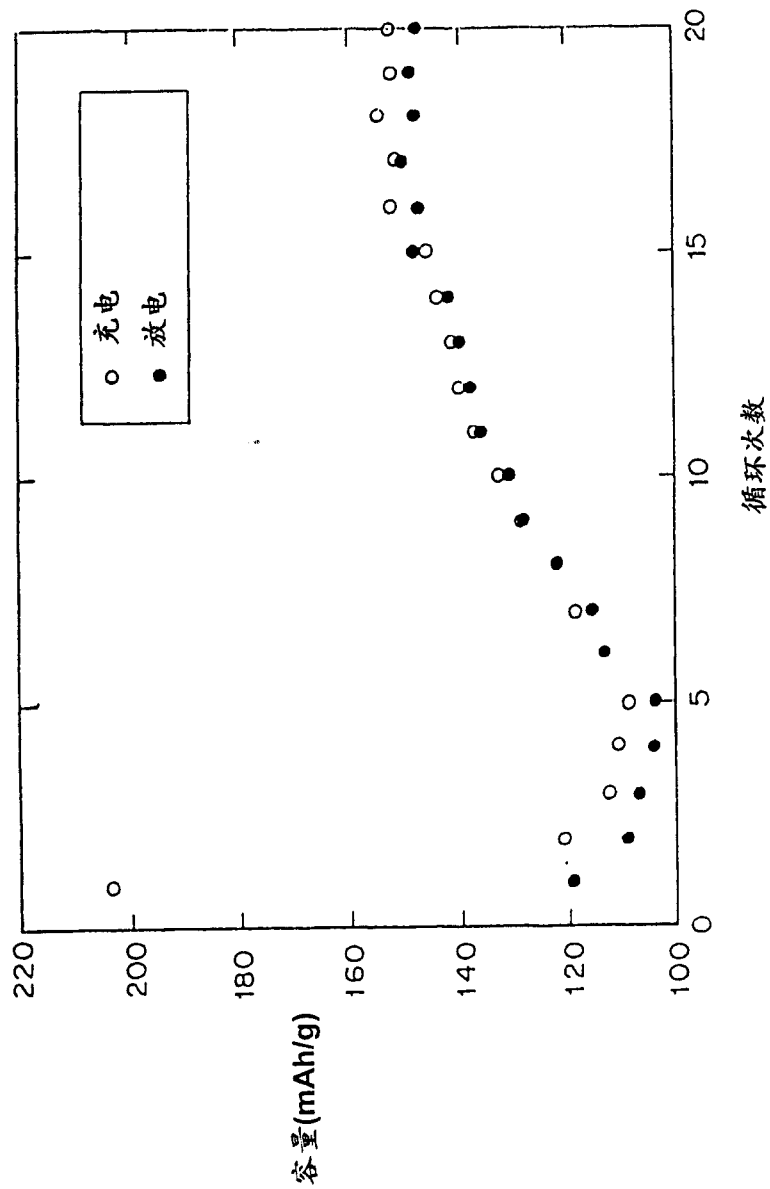


图 14

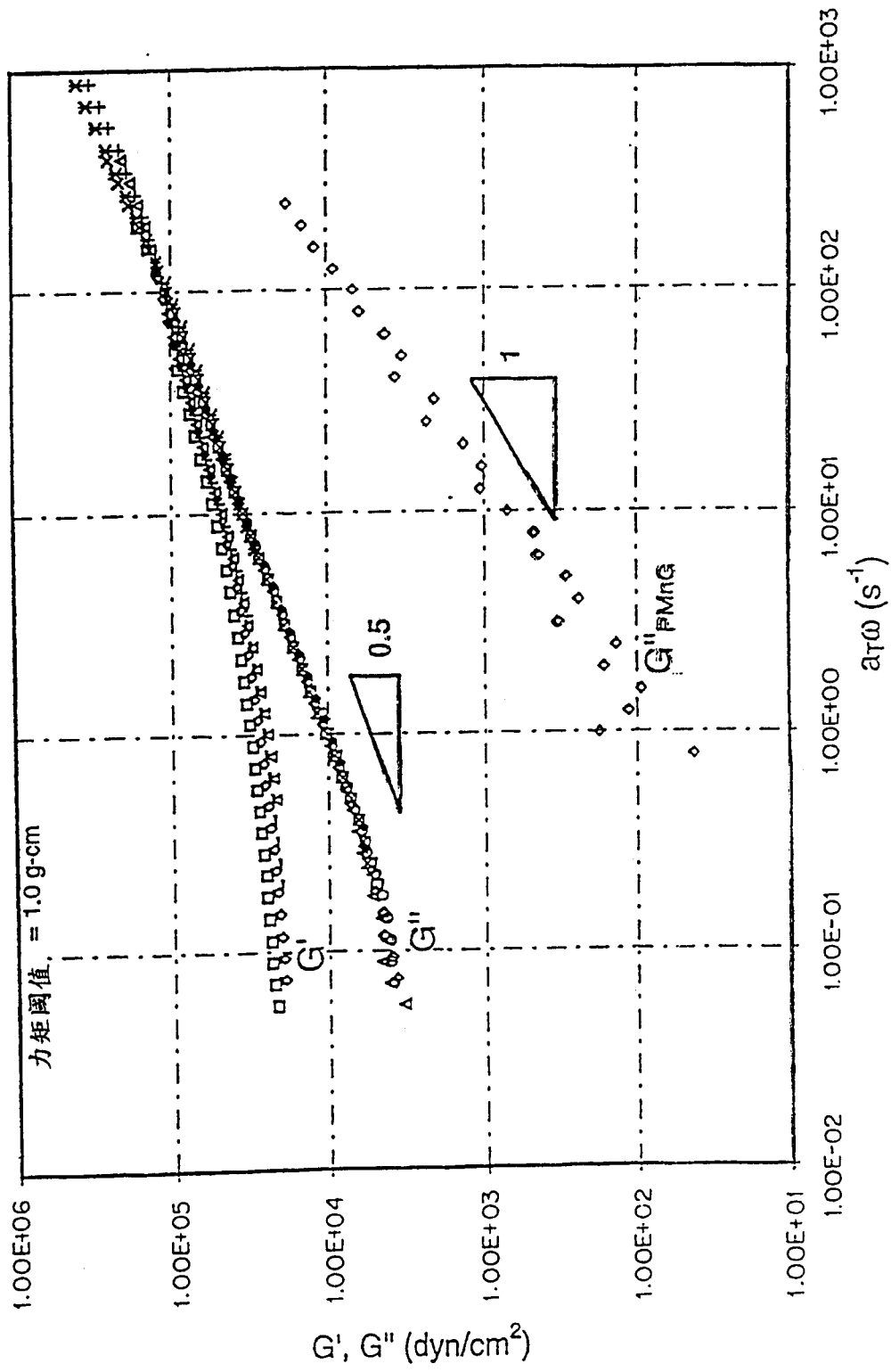


图 15

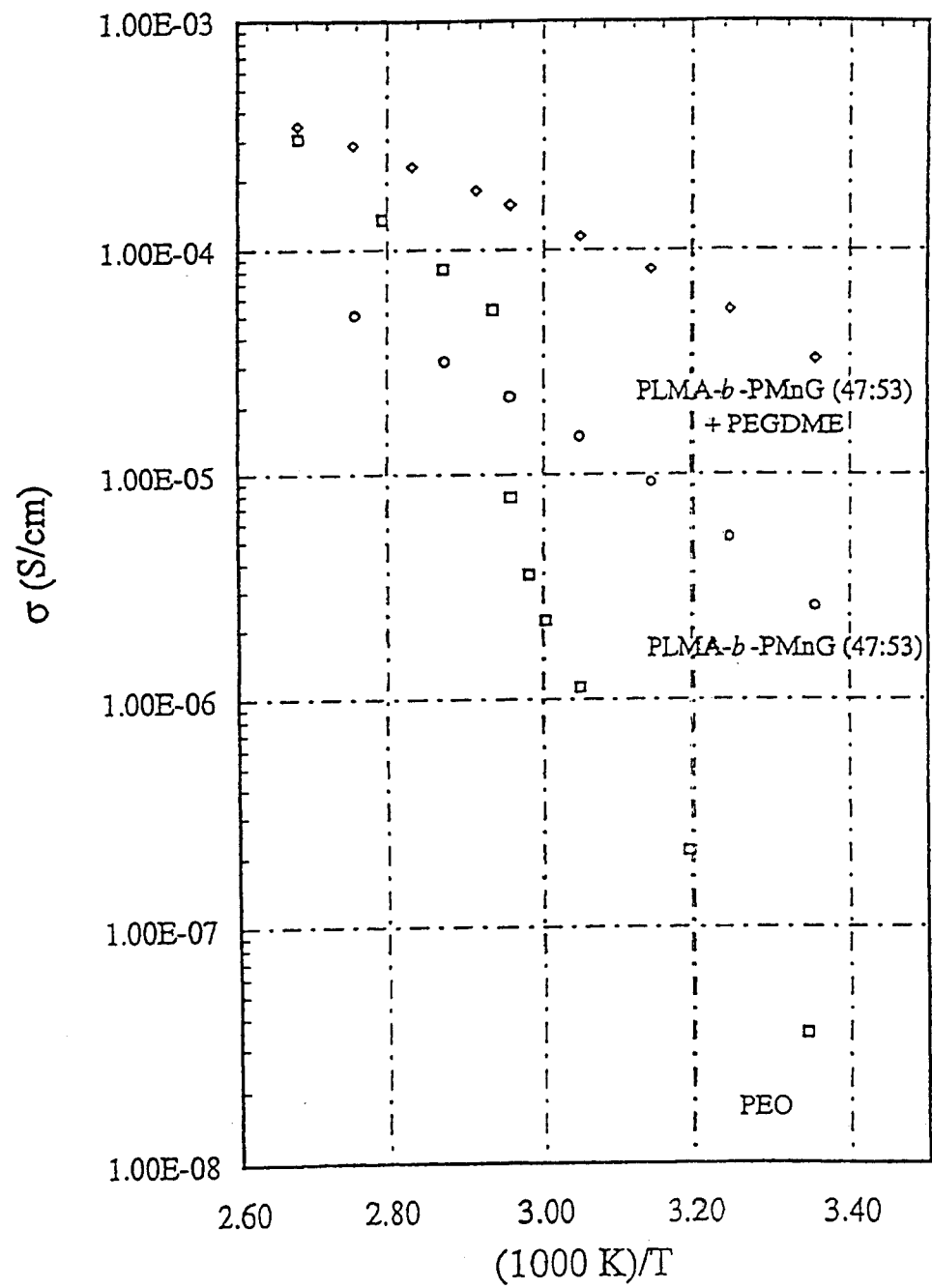


图 16

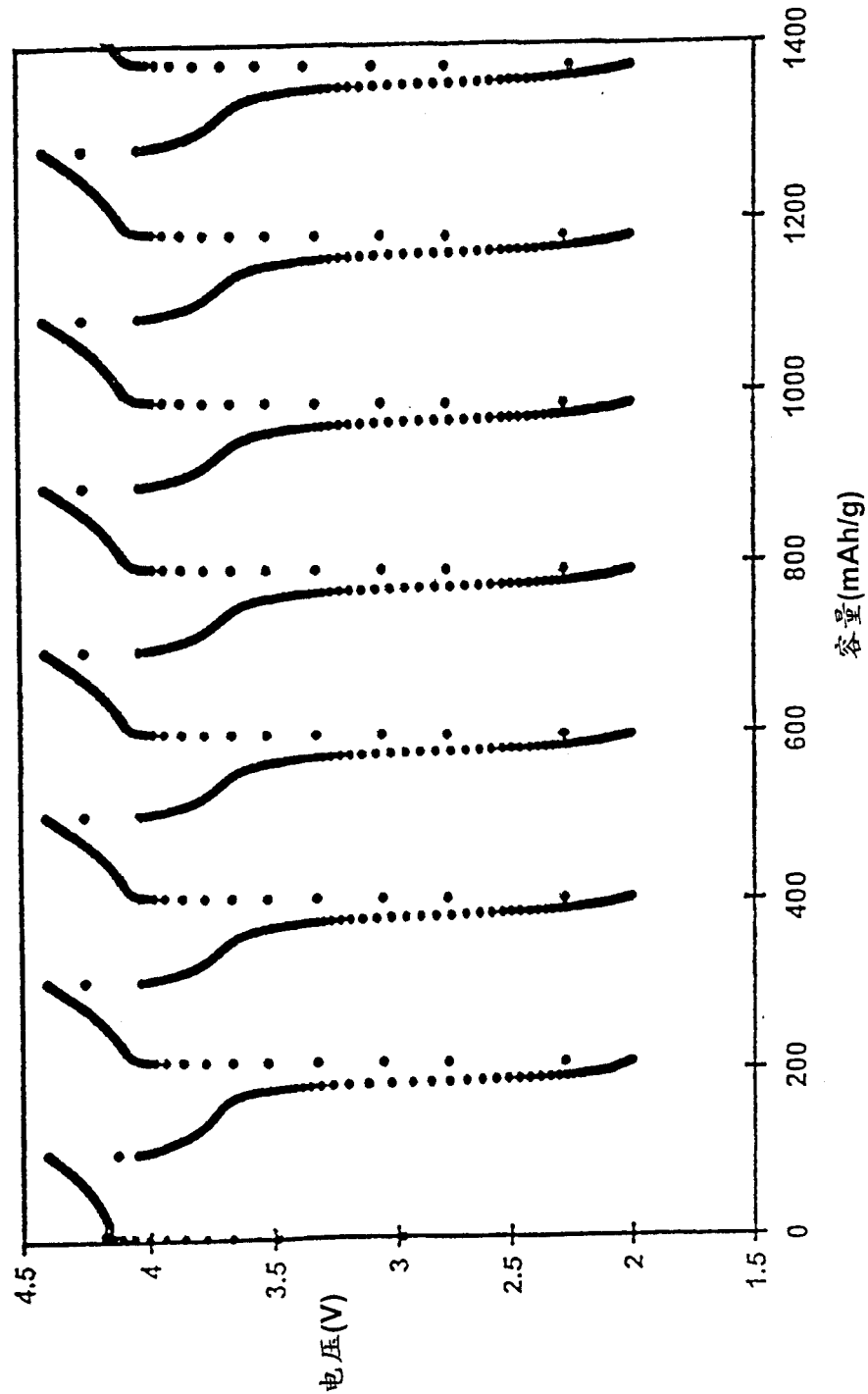


图 17(a)

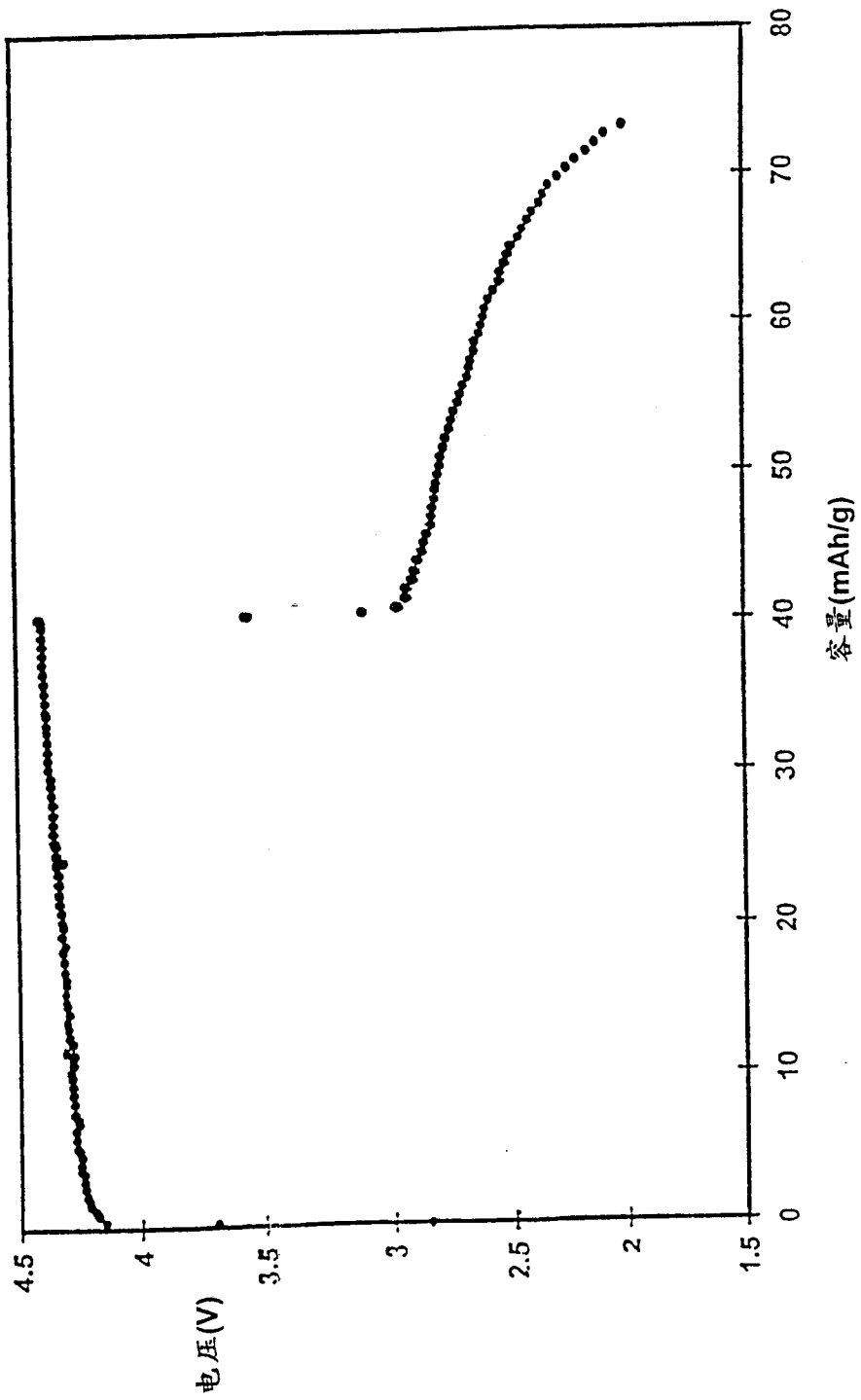


图 17(b)

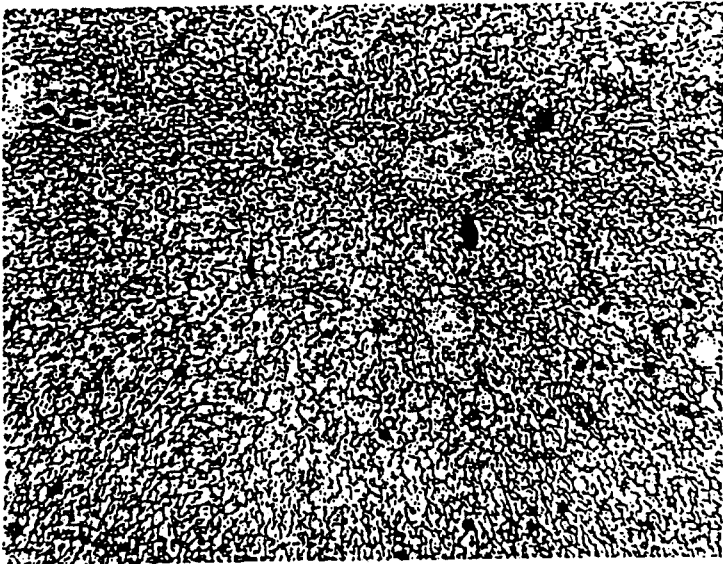


图 18

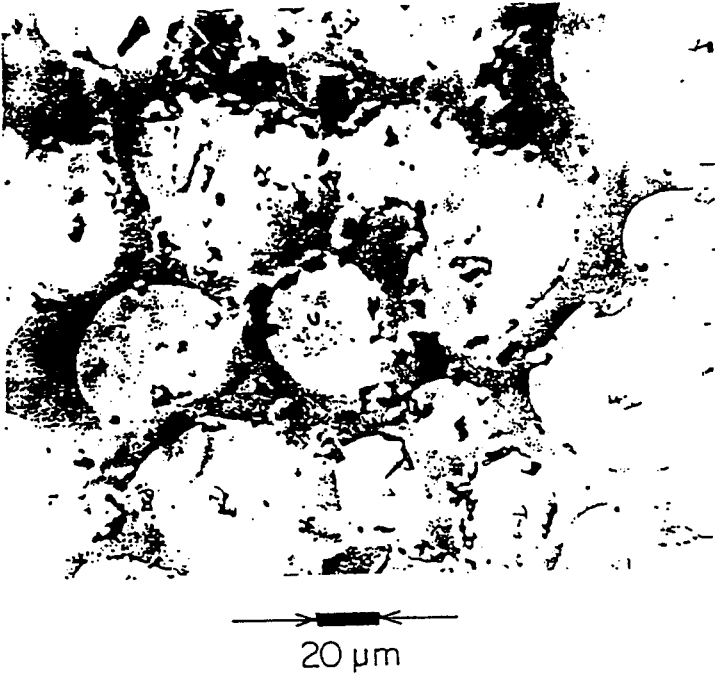


图 19

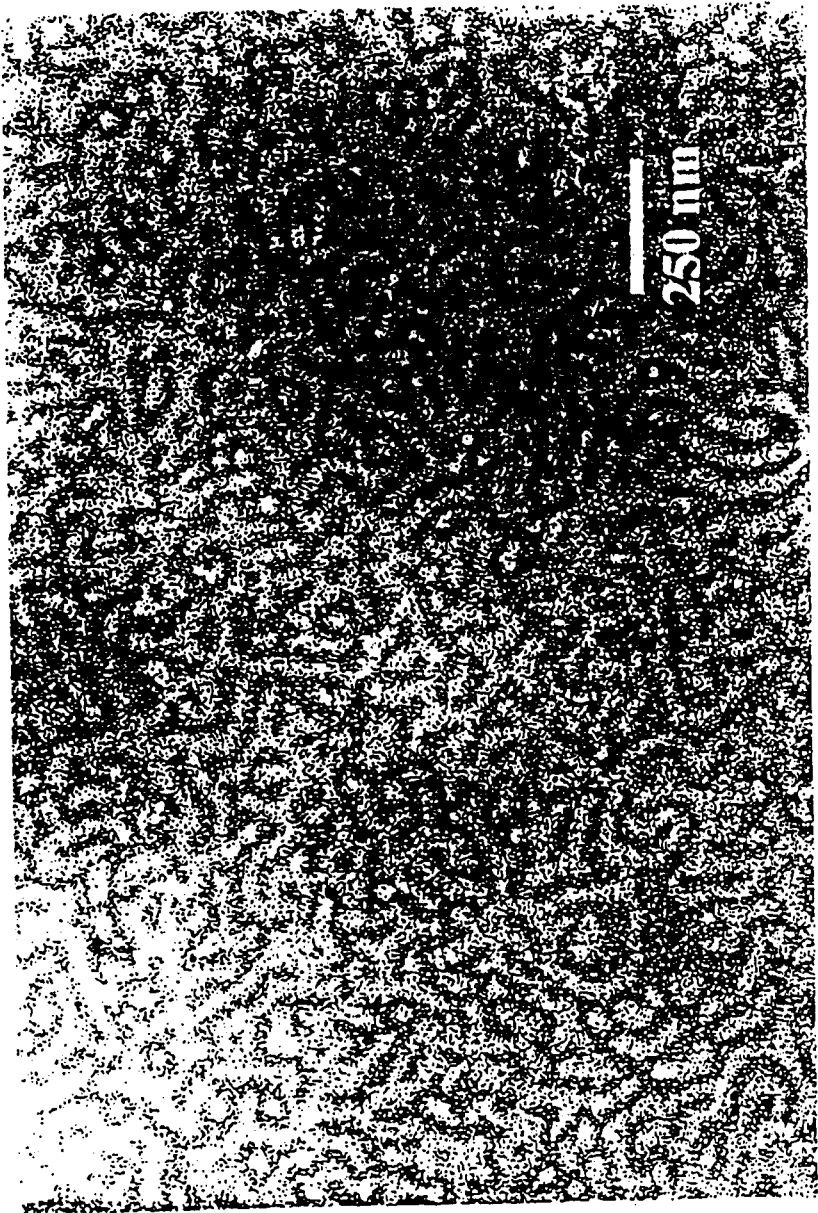


图 20