

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480044357.4

[51] Int. Cl.

H01M 4/50 (2006.01)

C01G 45/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007年11月28日

[11] 公开号 CN 101080830A

[22] 申请日 2004.11.17

[21] 申请号 200480044357.4

[30] 优先权

[32] 2004.9.3 [33] US [31] 60/607,125

[86] 国际申请 PCT/US2004/038377 2004.11.17

[87] 国际公布 WO2006/028476 英 2006.3.16

[85] 进入国家阶段日期 2007.5.8

[71] 申请人 芝加哥大学阿尔贡有限责任公司

地址 美国伊利诺伊州

[72] 发明人 M·M·萨克里 C·S·约翰逊

N·李

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吕彩霞 韦欣华

权利要求书3页 说明书15页 附图12页

[54] 发明名称

锂电池用氧化锰复合电极

[57] 摘要

公开了用于非水电化学电池的活性电极，其具有锂金属氧化物前体，锂金属氧化物具有式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ， $0 < x < 1$ 和 $0 \leq y < 1$ ，其中 Li_2MnO_3 和 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 组分分别具有层状和尖晶石型结构，并且其中 M 为一种或多种金属阳离子。通过从前体中除去氧化锂或锂和氧化锂活化电极。还公开了结合所公开正极的电池和电池组。

1. 用于非水电化学电池的活性电极，具有锂金属氧化物作为其前体，锂金属氧化物具有式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ， $0 < x < 1$ 和 $0 < y < 1$ ，其中 Li_2MnO_3 和 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 组分分别具有层状和尖晶石型结构，并且其中 M 为一种或多种金属阳离子，所述活性电极通过从所述前体中除去氧化锂，或锂和氧化锂被活化。

2. 根据权利要求 1 的活性电极，其中 M 为一价、二价、三价或四价阳离子的一种或多种。

3. 根据权利要求 2 的活性电极，其中 M 为 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 和 Zr^{4+} 离子中的一种或多种。

4. 根据权利要求 3 的活性电极，其中 M 为一种或多种 Li^+ 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 和 Co^{3+} 离子。

5. 根据权利要求 4 的活性电极，其中 M 为 Li^+ 。

6. 根据权利要求 1 的活性电极，其中 Li_2MnO_3 组分的锰离子或锂和锰离子被 M 阳离子部分取代。

7. 根据权利要求 1 的活性电极，其中 Li_2MnO_3 组分被层状 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}'\text{O}_2$ 组分代替，其中 M' 离子选自一种或多种第一过渡金属离子，和其中 $0 < x < 1$ 。

8. 根据权利要求 7 的活性电极，其中 M' 选自 Mn、Co 和 Ni 离子。

9. 根据权利要求 7 的活性电极，其中 M 被 10% 或更少的 Li、Mg 和/或 Al 离子代替。

10. 根据权利要求 7 的活性电极，其中电极的单独组分在物理上彼此混合或在分区电极内彼此分开。

11. 根据权利要求 1 的活性电极，其中电极前体的 Li_2MnO_3 或 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 组分被不具有层状或尖晶石型结构的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot z\text{MnO}_2$ 组分代替。

12. 根据权利要求 11 的活性电极，其中 $\text{Li}_2\text{O} \cdot z\text{MnO}_2$ 组分具有 α -型 MnO_2 结构或 γ -型 MnO_2 结构。

13. 根据权利要求 11 的活性电极，其中电极的单独组分在物理上彼此混合或在分区电极内彼此分开。

14. 根据权利要求 11 的活性电极，其中组分被部分还原以在前体电极中提供混合的 $\text{Mn}^{4+/3+}$ 价。

15. 根据权利要求7的活性电极, 其中 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 组分被部分还原以在前体电极中提供混合的 $\text{Mn}^{4+/3+}$ 价。

16. 根据权利要求11的活性电极, 其中 $\text{Li}_2\text{O} \cdot z\text{MnO}_2$ 组分被部分还原以在前体电极中提供混合的 $\text{Mn}^{4+/3+}$ 价。

17. 通过高温固态反应和/或通过物理混合或掺合单独组分制造权利要求1的电极前体的方法。

18. 电化学活化权利要求1的电极前体的方法。

19. 根据权利要求18的方法, 其中在对 Li^0 的电势超过4.4V下电化学活化电极。

20. 根据权利要求19的方法, 其中在对 Li^0 的电势超过4.6V下电化学活化电极。

21. 根据权利要求18的方法制备的电极。

22. 用酸化学活化权利要求1的电极前体的方法。

23. 根据权利要求22的方法, 其中通过反应硫酸、盐酸或硝酸在化学上活化电极。

24. 根据权利要求22的方法制备的电极。

25. 一种非水锂电化学电池, 包括负极、电解质和活性正极, 活性正极具有锂金属氧化物作为其前体, 锂金属氧化物具有式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$, $0 < x < 1$ 和 $0 \leq y < 1$, 其中 Li_2MnO_3 和 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 组分分别具有层状和尖晶石型结构, 并且其中 M 为一种或多种金属阳离子, 所述活性电极通过从所述前体中除去氧化锂或顺序除去锂和氧化锂被活化。

26. 根据权利要求25的电池, 其中正极前体的 Li_2MnO_3 组分被层状 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}'\text{O}_2$ 组分代替, 其中 M' 离子选自一种或多种第一过渡金属离子和其中 $0 < x < 1$ 。

27. 根据权利要求25的电池, 其中正极前体的 Li_2MnO_3 或 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 组分被不具有层状或尖晶石型结构的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot z\text{MnO}_2$ 组分代替。

28. 一种非水锂电池组, 包括多个电连接的电化学电池, 每个电池都具有负极、电解质和活性正极, 活性正极具有锂金属氧化物作为其前体, 锂金属氧化物具有式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$, $0 < x < 1$ 和 $0 \leq y < 1$, 其中 Li_2MnO_3 和 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 组分分别具有层状和尖晶石型结

构，并且其中 M 为一种或多种金属阳离子，所述电极前体通过从中除去锂和氧化锂或单独氧化锂被活化。

29. 根据权利要求 28 的电池组，其中正极前体的 Li_2MnO_3 组分被层状 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}'\text{O}_2$ 组分代替，其中 M' 离子选自一种或多种第一过渡金属离子和其中 $0 < x < 1$ 。

30. 根据权利要求 28 的电池组，其中正极前体的 Li_2MnO_3 或 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 组分被不具有层状或尖晶石型结构的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot z\text{MnO}_2$ 组分代替。

锂电池用氧化锰复合电极

发明的合同来源

按照美国能源部 (DOE) 和代表 Argonne National Laboratory 的芝加哥大学之间的合同 No.W-31-109-ENG-38, 美国政府在本发明中拥有权利。

相关申请

按照 37 C.F.R. 1.78 (c), 本申请要求基于 2004 年 9 月 3 日提交的临时申请序列 No. 60/607125 的优先权。

发明背景

发明领域

本发明涉及用于非水锂电池和电池组的锂-金属-氧化物电极。锂电池和电池组广泛用作众多设备的电源, 如电子、医疗、运输、航空和国防系统中使用的那些。

发明概述

本发明涉及用于非水锂电池和电池组的金属氧化物电极。更具体地, 本发明涉及含有锰的锂金属氧化物作为其前体的活性电极, 含有锰的锂金属氧化物具有式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$, $0 < x < 1$ 和 $0 < y < 1$, 其中 Li_2MnO_3 和 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 组分分别具有层状和尖晶石型结构, 并且其中 M 为一种或多种金属阳离子, 所述活性电极通过从所述前体中除去氧化锂 (Li_2O) 或锂和氧化锂被活化, M 阳离子选自一价、二价、三价或四价阳离子的一种或多种, 优选选自 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 和 Zr^{4+} 离子。层状 Li_2MnO_3 组分的锰离子或锂和锰离子被 M 阳离子的部分取代可发生在合成过程中, 这将改变这种组分的化学计量, 同时保持复合电极中的电荷中性。通过从层状 Li_2MnO_3 和尖晶石 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 组分中除去氧化锂和锂, 或如果组分为例如 Li_2MnO_3 (或者 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2$) 和 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ ($y=0.33$, 或者 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.5\text{MnO}_2$) 的话, 通过仅除去氧化锂, 可在化学上或电化学上

活化前体电极。本发明扩展到包括其中层状 Li_2MnO_3 组分被具有复合结构的层状 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}'\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 组分代替的活性电极, 其中层状 $\text{LiM}'\text{O}_2$ 子组分的 M' 离子选自一种或多种第一行过渡金属离子, 任选地被 10% 或更少的 Li、Mg 和/或 Al 离子代替。

本发明的原理扩展到包括其中 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 电极前体的 Li_2MnO_3 或 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 组分被包含氧化锂作为子组分的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot z\text{MnO}_2$ 组分代替的其它活性电极, $\text{Li}_2\text{O} \cdot z\text{MnO}_2$ 组分不具有层状或尖晶石型结构, 如具有锂化 α -型 MnO_2 结构或锂化 γ -型结构 MnO_2 结构的 $0.15\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2$ 组分 (或者 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 6.67\text{MnO}_2$ 组分; $z=0.67$), 通过从它们的结构中除去氧化锂, 或锂和氧化锂, 在化学上或电化学上活化前体电极。

本发明的电极可具有其中单独的 Li_2MnO_3 、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}'\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_2\text{O} \cdot z\text{MnO}_2$ 组分在原子水平上结构彼此成为一体形成“复合”电极结构, 或它们可由单独组分的物理混合物或掺合物组成, 或者, 单独组分可在分区电极中被彼此分开。本发明包括合成电极前体的方法和活化前体的方法。

本发明的电极可用在原锂电池和电池组中或可再充电锂电池和电池组中。

附图简述

本发明包括某些新的特征和下文充分描述的附图中所示零件的组合, 应认识到, 只要不脱离本发明的精神或牺牲本发明的任何优点, 就可作出各种细节上的变化。

图 1 显示了 Li_2MnO_3 - MnO_2 - LiMn_2O_4 相图的示意图;

图 2 显示了 (a) 在 400℃ 下、(b) 在 600℃ 下、(c) 在 750℃ 下合成的 $x=0.7$ 和 $y=0.33$ 的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{Li}_y\text{O}_4$ 前体电极和 (d) 酸浸提的由 (a) 得到的前体电极产物的 X-射线衍射图;

图 3 显示了在 400℃ 下合成的 $x=0.7$ 和 $y=0.33$ 的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{Li}_y\text{O}_4$ 前体电极的高分辨率透射照片;

图 4 显示了前体电极 (a) 在 400℃ 下合成的 $x=0.5$ 和 $y=0.5$ 的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ 和 (b) 在 400℃ 下合成的 $x=0.7$ 和 $y=0.2$ 的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$ 的 X-射线衍射图;

图 5 显示了 (a) 在室温下工作的锂电池的初始充电/放电曲线, 其中正极前体为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{Li}_y\text{O}_4$, $x=0.7$, $y=0.33$; 和 (b) 该电池 1-10 次循环的容量对循环次数曲线;

图 6 显示了在室温下工作的锂电池的初始充电/放电曲线, 其中正极前体为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4$, $x=0.6$;

图 7 显示了在室温下工作的锂电池的初始充电/放电曲线, 其中正极前体为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$, $x=0.5$, $y=0.5$;

图 8 显示了在室温下工作的锂电池的初始充电/放电曲线, 其中正极前体为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$, $x=0.7$, $y=0.2$;

图 9 显示了 (a) 在室温下工作的锂电池的初始充电曲线, 其中正极前体为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{Li}_y\text{O}_4$, $x=0.7$, $y=0.33$; 和 (b) 类似锂电池的初始充电曲线, 其中 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{Li}_y\text{O}_4$ 正极前体已用酸活化;

图 10 显示了电化学电池的示意图; 和

图 11 显示了由多个串联和并联电连接的电池组成的电池组的示意图。

优选实施方案详述

现有技术的锂离子电池包含 LiCoO_2 正极、碳负极 (一般为石墨) 和非水电解质。锂电池界正进行大量努力来替代作为精选的电极材料的 LiCoO_2 , 因为 1) 它相对昂贵, 2) 它具有有限的实际容量 ($\sim 140\text{mAh/g}$), 和 3) 在充电状态下, 脱锂的 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 电极本质上不稳定并且在锂电池环境中不安全。尽管通过用镍部分代替钴在提高电极电化学性能方面有相当大的进展, 但 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 电极 (以及它的其它组成变化) 还没有令人满意地克服上面提到的限制。基于金属氧化物体系的电化学势、成本、容量、安全性和毒性, 锰似乎是代替锂离子电池正极中钴的最有吸引力的第一行过渡金属元素。另外, 存在各种各样的锰-氧化物-和锂-锰-氧化物结构, 例如, 一维隧道结构, 如 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$ 和 $\gamma\text{-MnO}_2$, 二维层状 (例如 birnessite-型) 结构和三维框架 (例如尖晶石型) 结构。在许多情况下, 锂可嵌入到锰氧化物主体框架中和从中脱出, 不会破坏主体的结构完整性。文献中例如由 Bruce 等报道了层状 LiMnO_2 和取代的层状 $\text{LiMn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 电极材料,

其中 M 为一种或多种金属离子，如 CO、Ni 和 Li；在这些情况下，得到电极材料（通过 Li^+ 离子交换）的前体化合物为层状 NaMnO_2 或取代的 $\text{NaMn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 化合物，例如，如 Journal of Materials Chemistry 第 13 卷 2367 页（2003）中所述， LiMnO_2 和取代的层状 $\text{LiMn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 电极材料总是包含一些残余的 Na^+ 离子，不像本发明的电极。锂化锰-氧化物结构还可通过将氧化锂（ Li_2O ）组分引入到可总体用 $\text{Li}_2\text{O}\cdot z\text{MnO}_2$ 化合物表示的几种 MnO_2 化合物中来制造和稳定。这类化合物的例子为氧化锂稳定的锰钨矿 (hollandite) 型 MnO_2 隧道结构（ $\text{Li}_2\text{O}\cdot 6.67\text{MnO}_2$ ，或者， $0.15\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{MnO}_2$ ）、氧化锂稳定的 γ -型 MnO_2 通道结构（ $\text{Li}_2\text{O}\cdot 6.67\text{MnO}_2$ ，或者， $0.15\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{MnO}_2$ ）、氧化锂稳定的层状型结构（ $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{MnO}_2$ ，或者， Li_2MnO_3 ）和氧化锂稳定的尖晶石型结构（ $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2.5\text{MnO}_2$ ，或者， $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ）。锰基体系的多功能性因此使它们对开发作为原和可再充电锂电池和电池组中的电极特别有吸引力，这在 Journal of Power Sources 第 43-44 卷 289 页（1993）和在 Progress in Solid State Chemistry 第 25 卷第 1 页（1997）中强调过。

通常，本发明涉及用于非水锂电池和电池组的包含锰的金属氧化物电极。更具体地，本发明涉及含有锰的锂金属氧化物作为其前体的活性电极，含有锰的锂金属氧化物具有式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot(1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ， $0 < x < 1$ 和 $0 \leq y < 1$ ，其中 Li_2MnO_3 和 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 组分分别具有层状和尖晶石型结构，并且其中 M 为一种或多种金属阳离子，所述活性电极通过从所述前体中除去氧化锂或锂和氧化锂被活化，M 阳离子选自一价、二价、三价或四价阳离子中的一种或多种，优选选自 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 和 Zr^{4+} 离子。层状 Li_2MnO_3 组分的锰离子或锂和锰离子被 M 阳离子的部分取代可发生在合成过程中，这将改变这种组分的化学计量，同时保持复合电极中的电荷中性。通过从层状 Li_2MnO_3 和尖晶石 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 组分中除去氧化锂和锂，或如果组分为例如 Li_2MnO_3 （或者 $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{MnO}_2$ ）和 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ （ $y=0.33$ ，或者 $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2.5\text{MnO}_2$ ）的话，通过仅除去氧化锂，可在化学上或电化学上活化前体电极。当通过锂和氧化锂除去在电化学上活化前体电极如 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot(1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 时，则锂的除去一般发生在氧化锂除去之前，并伴随着电极结构的 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 尖晶石组分中 Mn 和/或 M 离子的氧化。

本发明扩展到包括其中层状 Li_2MnO_3 组分被具有“复合结构”的层状 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}'\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 组分代替的活性电极, 其中层状 $\text{LiM}'\text{O}_2$ 子组分的 M' 离子选自一种或多种第一行过渡金属离子, 任选地被 10% 或更少的 Li 、 Mg 和/或 Al 离子代替。

本发明的原理扩展到包括其中 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 电极前体的 Li_2MnO_3 或 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 组分被包含氧化锂作为子组分的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot z\text{MnO}_2$ 组分代替的其它活性电极, $\text{Li}_2\text{O} \cdot z\text{MnO}_2$ 组分不具有层状或尖晶石型结构, 如具有锂化 α -型 MnO_2 结构或锂化 γ -型结构 MnO_2 结构的 $0.15\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2$ 组分 (或者 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 6.67\text{MnO}_2$ 组分; $z=0.67$), 通过从它们的结构中除去氧化锂或锂和氧化锂在化学上或电化学上活化前体电极。本发明的前体电极的单独组分因此可具有一维通道结构、二维层状结构或三维框架结构。

本发明的电极可具有其中单独的 Li_2MnO_3 、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}'\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_2\text{O} \cdot z\text{MnO}_2$ 组分在原子水平上彼此结构一体化的结构, 或它们可由单独组分的物理混合物或掺合物组成, 或者, 单独组分可在分区电极中被彼此分开。本发明包括合成电极前体的方法和活化前体的方法。可通过高温固态反应和/或通过物理混合或掺合电极的单独组分来合成或制造电极前体。电极前体的电化学活化直接发生在锂电池中, 一般在对金属锂的电势大于 4.4 或 4.6V 下, 而前体的化学活化发生在电池组装前, 例如通过复合前体电极结构与酸, 如硫酸、盐酸或硝酸的反应。

本发明的电极可用在原锂电池和电池组中或可再充电锂电池和电池组中。

首先参考具有层状岩盐型结构的 Li_2MnO_3 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2$) 描述本发明的原理, 在层状岩盐型结构中, 锂和锰离子占据所有八面体位。因而, Li_2MnO_3 不能用作锂电池中的插入电极, 因为由与邻近八面体共用面的四面体组成的间隙空间在能量方面不利于容纳额外的锂。此外, 锂脱出是不可能的, 因为锰离子是四价的, 在实际电势下不能被容易地氧化。但是, Rossouw 等在 *Materials Research Bulletin* 第 26 卷 463 页 (1991) 中证实, 可通过化学处理从 Li_2MnO_3 结构中除去 Li_2O 在电化学上活化 Li_2MnO_3 产生 $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_{3-x/2}$ 产物; 这种过程伴随一些 $\text{H}^+ - \text{Li}^+$ 离子交换。还可通过锂电池中的 Li_2O 除去在电化学上活化

Li_2MnO_3 , 如 Kalyani 等在 *Journal of Power Source* 第 80 卷 103 页 (1999) 中和 Robertson 等在 *Chemistry of Materials* 第 15 卷 1984 页 (2003) 中所报道, 但这些活化电极在锂电池中表现差。但是, 尽管 $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_{3-x/2}$ 电极, 如果单独使用的话, 往往在锂电池循环时失去容量, 但当它们用作复合电极中的组分时对提高电化学性能非常有效, 例如, 在双组分电极体系 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Mn}$ 、 Ni 和 Co) 中, 其中 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 组分都具有层状结构, 如美国专利 6677082 和 6680143 中所指出。当 M 选自 Mn 和 Ni 离子, 任选地具有一个或多个其它 M 离子如 Co 离子时, 设计在两种层状 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 组分之间存在强结构关系的复合电极的方法尤其有效, 通常对于 $x < 0.5$ 。例如, 在 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 电极中, 当在高温 (一般为 $900\text{--}1000^\circ\text{C}$) 下合成时, Kim 等在 *Chemistry of Materials* 第 16 卷 1996 页 (2004) 中证实, Li_2MnO_3 和 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 组分在原子水平上成为一体产生非常复杂的结构, 为了简明和方便, 这种结构已被称为“复合”结构。

复合 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 电极可在锂电池中在电化学上被活化。在初始充电过程中, 电化学反应被认为主要按以下过程发生, 如 Kim 等在上述文献中更详尽地描述。锂离子最初从 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 组分中脱出, 伴随 Ni^{2+} 到 Ni^{4+} 的氧化; 在这个过程中, 锰离子保持四价。然后, 锂从 Li_2MnO_3 组分中脱出, 一般在对金属锂 (Li^0) 电势大于 4.4 或 4.6V 下, 并伴随从结构中失去氧; 总的结果是从 Li_2MnO_3 组分失去 Li_2O 。当锂从 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 中完全脱出后, 充分充电的电极具有组成 $0.3\text{MnO}_2 \cdot 0.7\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, 或者 $\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{O}_2$ 。因此, 原则上, 这种方法能制造层状金属氧化物, 和设计结构中特定金属原子类型尤其是锰的浓度。

现在已经发现, 将两个层状结构如 Li_2MnO_3 和 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 结合为一体形成其中两种组分通过结构相容的密集氧阵列连接的复合电极结构的想法可扩展到其它更复杂的体系, 如由不同结构类型组成的复合层状-尖晶石 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 组合。复合层状-尖晶石结构是已知的; 当层状 LiMnO_2 电极在电化学循环中转变成尖晶石时产生它们, 如 Shao-Horn 等在 *Journal of the Electrochemical Society* 第 146 卷 2404 页 (1999) 中所报道。但是, 使用双组分 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-$

x) $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 前体电极超过单组分 LiMnO_2 电极或其中层状 Li_2MnO_3 组分被具有如上文定义的“复合”结构的层状 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}'\text{O}_2$ 组分代替的较复杂体系的明显差别和优点在于可设计层状-尖晶石前体电极的组成和初始充电反应中旁观 Mn^{4+} 离子的浓度，以设计可提供比单独 LiMnO_2 或现有技术的 LiCoO_2 电极高的容量和倍率以及优良循环稳定性的电极。

此外，已知层状 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (M=Mn、Ni 和 Co) 电极可提供异常高的电极容量，一般 $>200\text{mAh/g}$ ，而尖晶石电极如从 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 < y < 0.33$) 体系得到的那些可提供高倍率。具有层状和尖晶石组分两者的组合，在结构上成为一体或在单一电极中物理混合或掺合，或在单一电极内在电极分区中分开，因此能提供设计具有超过现有技术电极的高容量和速率的新电极的可能性。

例如，图 1 中提供了层状-尖晶石复合电极体系 Li_2MnO_3 - MnO_2 - LiMn_2O_4 的组成相图。取位于图 1 中 Li_2MnO_3 - LiMn_2O_4 结线上的 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ($x=0.5$) 作为母体电极的例子，初始充电过程中 LiMn_2O_4 组分的锂脱出沿图 1 中虚线（路径 1）改变电极的组成直到在 Li_2MnO_3 - MnO_2 结线上达到 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{MnO}_2$ 组成；这个过程发生在大约对 $\text{Li}^0 4\text{V}$ 下。然后，在更高电势下除去 Li_2O ，一般对金属锂超过 4.4V ，这推动电极组成朝向结-三角形的 MnO_2 顶点。完全脱锂电极沿路径 1 的放电推动走向 LiMn_2O_4 的组成，此时平均锰氧化态为 3.5。如果限制从 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{MnO}_2$ 电极中移出的氧化锂数量以在充电电极中留下 20% Li_2O ，则电极组成按照图 1 中路径 2 变化。在这种情况下，完全充电的电极具有组成 $0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.8\text{MnO}_2$ 或者 $0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{Mn}_2\text{O}_4$ 。按照路径 2，当放电到 Li_2MnO_3 - LiMn_2O_4 （层状-尖晶石）结线时，这个电极的组成为 $0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ，在该组成下，电极中的平均锰氧化态为 3.6。复合 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电极结构，像它们的层状-层状类似物，因此能提供在充电和放电过程中控制 Mn 离子氧化态变化的机制，这对非水锂电池中层状和尖晶石 Li-Mn-O 电极结构两者的电化学稳定性都至关重要。这种调整层状-尖晶石电极中组成和阳离子布置以及放电电极中锰氧化态的方法可更广泛地扩展到 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 体系，其中可按照 Li-Mn-O 相图的 LiMn_2O_4 - $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 结线上它的位置作为 y 的函数调整尖晶石组

分的组成和 Li_2O 含量。

复合电极前体如 $\text{Li}[\text{Mn}_{1.8}\text{Li}_{0.2}]\text{O}_4$ 的 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 尖晶石组分既包含 Mn^{3+} 又包含 Mn^{4+} 离子。注意，例如，其中 $y=0.2$ 的 $\text{Li}[\text{Mn}_{1.8}\text{Li}_{0.2}]\text{O}_4$ 可被再形成亚组分复合电极 $0.67\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot 0.33\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 或 $0.67\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot 0.67\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.67\text{MnO}_2$ 来突出结构中的 Li_2O 组分。从上面为 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电极描述的反应过程类推， $0.67\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot 0.33\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}[\text{Li}[\text{Mn}_{1.8}\text{Li}_{0.2}]\text{O}_4]$ 电极的组成将首先通过从 LiMn_2O_4 亚组分中除去锂并伴随 Mn^{3+} 氧化成 Mn^{4+} ，然后，通过在更高的电势下从 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 亚组分中除去 Li_2O 来变化。

另外，可使用组成落在 Li-Mn-O 相图中 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Li}:\text{Mn}=0.8:1$) 和 Li_2MnO_3 ($\text{Li}:\text{Mn}=2:1$) 之间结线上的电极前体。用 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 表示的这种前体既具有层状又具有尖晶石型特征。例如，其中 $\text{Li}:\text{Mn}$ 比为 $1.2:1$ 的复合电极将具有式 $5/7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 2/7\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 或以近似的十进位记数为 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。可预料到，对这些电极前体充电到高电势将在锂的完全脱出后产生既具有层状又具有尖晶石型特点的复合 MnO_2 -型结构，而且申请人认为，复杂的愈合 MnO_2 结构将有助于提供超过单独层状和尖晶石 MnO_2 电极结构的增强结构稳定性，与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 电极包含由斜方锰矿- MnO_2 区域和稳定软锰矿- MnO_2 区域组成的愈合结构方式大致相同。

本发明的原理可扩展到包含一种以上类型的过渡金属离子的较复杂前体电极，尤其是包含 Ni 和/或 Co 的那些，如由复合层状-尖晶石体系得到的电极，例如 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ 、 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$ 和 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_4$ 。对于 $0 < x < 1$ 和 $0 < y < 1$ ，这些取代的电极具有高于取代金属含量的锰含量。例如，层状-尖晶石复合电极 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 中锰的百分比为总过渡金属含量的 88%。

但是，应注意到，为了方便将式 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 写为简单的两组分体系；实际上，很有可能层状 Li_2MnO_3 组分可在 Mn 和/或 Li 层中包含一些 Ni ，这将改变层状和尖晶石组分的组成以保持电极结构的化学计量和电极结构内的电荷平衡。甚至存在更复杂的电极前体，例如， Li_2MnO_3 组分被层状 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}'\text{O}_2$ 组分代替，

如上文中描述的 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ，其具有自身特点的复合结构。

使用具有 $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ 尖晶石组分如 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 的复合电极的特别优点在于这种组分在对金属锂的高电势下输送其容量，一般对锂在 5 和 2.5V 之间。优选选择 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ 、 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$ 和 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_4$ 前体电极的组成使得在锂电池中电化学活化后，平均锰氧化态在放电组成下接近或优选高于 3.5+，以减少或消除电极中的破坏效应，如当平均锰氧化态落在 3.5+ 以下时通常发生在锂-锰-氧化物尖晶石电极中的结晶 Jahn-Teller 变形，或可由于 Mn^{3+} 离子歧化成 Mn^{2+} 和 Mn^{4+} 离子尤其在高电势下发生的电极溶解。

申请人认为，在大多数情况下，在初始充电过程中不容易从本发明的前体电极复合结构中除去全部锂并形成完全脱锂（活化）产物，而且结构中的一些残余锂可有助于稳定充电电极。本发明因此覆盖部分充电前体电极以及完全充电（即完全脱锂或完全活化）前体电极的组成。另外，申请人认为，伴随初始充电过程的氧失去可在通过与电解质反应在充电电极表面形成保护层中起关键作用。

当合成时，本发明的前体电极中 Li_2MnO_3 、 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}'\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_2\text{O} \cdot z\text{MnO}_2$ 组分可能不是理想地化学计量的。例如，尖晶石组分如 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ （或 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.5\text{MnO}_2$ ）中的锰离子可能被部分还原以在初始电极中提供混合的 $\text{Mn}^{4+/3+}$ 价，还原程度与合成过程中使用的温度有关。例如，电化学数据已表明，当在 400°C 下合成 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 前体电极（即原料中 Li:Mn 比=1.2:1）时，锰离子主要为四价，而当在 750°C 下合成时，电化学曲线显示前体电极被部分还原，具有接近 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{11}$ 或接近的 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的式。

本发明包括制造前体电极的试验方法，如常规的溶胶-凝胶技术、高温固态反应，或者物理混合或掺和单独组分到一起，例如，混合或掺和具有层状型结构的 Li_2MnO_3 组分与具有锰钨矿-型结构的 $0.15\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2$ ($\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_{2.15}$) 组分产生 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_{2.15}$ 电极，或混合或掺和 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 尖晶石组分与 $0.15\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2$ ($\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_{2.15}$) 组分产生 $x\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot (1-x)\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_{2.15}$ 电极。本发明

还包括通过在对 Li^0 电势通常大于 4.4 或 4.6V 下在锂电池中在电化学上或例如通过与酸如硫酸、盐酸或硝酸反应在化学上从前体电极除去氧化锂 (Li_2O) 或锂和氧化锂活化其的试验方法。通过酸处理从 Li_2MnO_3 或其它 $\text{Li}_2\text{O}\cdot z\text{MnO}_2$ 组分中除去 Li_2O 的能力对使用这种方法减少本发明电极尤其是 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot(1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 电极的首次循环不可逆容量损失具有意义。从 Li_2MnO_3 组分中完全除去 Li_2O 留下 MnO_2 。因此, 支持这种解释, 即对于从每个 Li_2MnO_3 单元除去的每两个 Li^+ 离子, 只有一个 Li^+ 离子可被重新插入产生放电岩盐组合物 LiMnO_2 。根据 Hunter 在 *Journal of Solid State Chemistry* 第 39 卷 142 页 (1981) 中报道的单相 LiMn_2O_4 ($y=0$) 的机理, 酸处理也可从 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 组分中除去 Li_2O 。在电池组装前, 通过在 $\sim 300^\circ\text{C}$ 下退火电极可减少产生酸处理的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot(1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 电极的 H^+ 离子和/或水含量。因此, 原理上, $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot(1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 电极的酸处理可用作调整被要求为锂离子电池负极 (阳极) 如石墨完全充电的正极 (阴极) 中锂数量并同时平衡发生在负极和正极处的首次循环不可逆容量的方法。

本发明的原理扩展到包括由前体电极得到的活性电极, 前体电极包括以密切形式在物理上彼此混合或掺和或在分区电极中彼此分开的单独层状和尖晶石组分的组合。这种组分的组合可用于通过例如由能提供高容量的层状电极组分和能提供高倍率的尖晶石组分获取最大益处来优化总体电极超过具有本文所定义的“复合”结构的电极的容量和倍率。在这种情况下, 层状组分可单独由 Li_2MnO_3 组成, 或它可由 $0 < x < 1$ 的复合 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot(1-x)\text{LiM}'\text{O}_2$ 组分组成, 其中 M' 一般为一种或多种第一过渡金属离子, 优选选自 Mn、Co 和 Ni, 任选地在非过渡金属离子如 Li、Mg 或 Al 离子存在下。

下面的实施例描述了本发明人预期的本发明原理, 但它们不应被视为限制性实施例。

实施例 1

通过使摩尔比为 1.2:1.0 的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{OH})_y$ ($y\sim 2$) 反应合成 $x=5/7$ (下文中写为 0.7) 的锂-锰-氧化物前体电极粉末 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot(1-x)\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, 其具有符合双组分复合体系的 Li:Mn 比。在紧密研磨后, 将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{OH})_y$ 的混合物压制成丸粒并在

400、600 和 750℃ 下的各种温度下在空气中烧制 5 小时。产品在炉中冷却至室温。

图 2a、2b 和 2c 中分别显示了在 400℃、600℃ 和 750℃ 下制备的 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 产品的 X-射线衍射图形。图 2b 和 2c 中的 X-射线衍射数据显示，层状和尖晶石组分在复合结构中更容易彼此区分，这尤其通过在大约 $22^\circ 2\theta$ 处的宽峰和在大约 $65^\circ 2\theta$ 处更好分辨的双峰指明（在图 2b 和 2c 中用箭头示出）。将产物从 400℃ 加热到 750℃ 释放氧，这推动尖晶石组分的组成从 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 向 LiMn_2O_4 变化，这通过尖晶石组分晶格参数从在 400℃ 下合成的产物中的 8.134\AA 变化到在 750℃ 下合成的产物中的 8.219\AA 的增加监测到；因此， Li_2MnO_3 组分的浓度增加来保持复合电极中所需的 Li:Mn 比。这些数据表明，在 400℃ 下合成的样品具有接近 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的组成，而在 750℃ 下合成的缺氧产物具有接近 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{11}$ 或者 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的组成。

在 400℃ 下合成的 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 产物的 HRTEM 图象显示了层状和尖晶石型区域的共存，证实了它们结构的复合特征（图 3a 和 3b）。

实施例 2

通过在室温下用 0.1M HNO_3 水溶液处理 20 小时来活化实施例 1 中在 400℃ 下合成的 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 电极前体。酸对固体的 ml/g 比为 60。在这种处理中，反应溶液的 pH 从 $\text{pH}=1.0$ 变化到大约 4.0 的 pH，表明一些锂和/或氧化锂 (Li_2O) 已从 $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 结构中脱出，可能同时在结构内有一些 H^+ 离子交换 Li^+ 。在用蒸馏水洗涤产物直到滤液接近中性后，在 120℃ 的烘箱中在空气中干燥得到的酸浸出的产物~16 小时。图 2d 中显示了化学活化的电极产物的 X-射线衍射图形。为了电化学评价，在 300℃ 下在空气中加热产物 6 小时。在这个过程中，产物失去其质量的大约 3.4%，这归因于电极结构表面和主体中水的除去和/或氧的失去（伴随锰还原）。

实施例 3

使用所需量的 Mn、Ni 和 Li 由 $\text{M}(\text{OH})_y$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}; y \sim 2$) 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 试剂制备给定 x 值的式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ 的电极前体。通过共沉淀所需数量的硝酸盐 $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ 制备 $\text{M}(\text{OH})_y$ 试剂。在

紧密研磨后，将 $M(OH)_y$ 和 $LiOH \cdot H_2O$ 的混合物压制成药丸并在 400 和 600℃ 之间的各种温度下在空气中烧制 5 小时。产品在炉中冷却至室温。图 4a 中显示了在 400℃ 下制备的 $x=0.5$ 和 $y=0.5$ 的 $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMn_{2-y}Ni_yO_4$ 产物的 X-射线衍射图。

实施例 4

使用所需量的 Mn、Co 和 Li 由 $M(OH)_y$ ($M=Mn, Co; y \sim 2$) 和 $LiOH \cdot H_2O$ 试剂制备给定 x 值的式 $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMn_{2-y}Co_yO_4$ 的电极前体。通过共沉淀所需数量的硝酸盐 $M(NO_3)_2$ 制备 $M(OH)_y$ 试剂。在紧密研磨后，将 $M(OH)_y$ 和 $LiOH \cdot H_2O$ 的混合物压制成药丸并在 400 和 600℃ 之间的各种温度下在空气中烧制 5 小时。产品在炉中冷却至室温。图 4b 中显示了在 400℃ 下制备的 $x=0.7$ 和 $y=0.2$ 的 $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMn_{2-y}Co_yO_4$ 产物的 X-射线衍射图。

实施例 5

活化电极前体并在 20mm 直径和 3.2mm 高的硬币型电池（型号 2032）中对着反锂电极评价。电池具有构造：Li/在碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）（1:1）中的 1M $LiPF_6$ /正极前体。制备层压电极，其包含大约 7-10mg 正极前体粉末，即层压电极的大约 82wt%，正极前体粉末与大约 10wt% 的聚偏二氟乙烯（Kynar PVDF 聚合物粘合剂）和大约 8wt% 的碳（石墨，如 Timcal SFG-6 或乙炔黑如 Chevron XC-72）在 1-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）中紧密混合。用刮浆刀将浆液涂到铝箔衬底集电器上。在真空中在 70℃ 下干燥层压电极。从层压制品上冲出直径大约 1.4cm 的电极圆盘。金属锂箔用作反电极。对电池放电并在通常在上限 4.95V 和下限 2.0V 之间变化的电压界限之间在恒定电流（一般为 $0.1-0.25mA/cm^2$ ）下充电。

图 5a 显示了包含在 400℃ 下制备的 $0.7Li_2MnO_3 \cdot 0.3Li_4Mn_5O_{12}$ ($x=0.7$) 前体电极的锂电池在 5 和 2V 之间的初始充电/放电电压曲线。初始充电过程中在 3 和 4V 之间取得的小容量数表明电极中的 $Li_4Mn_5O_{12}$ 组分不是理想的化学计量，它包含小的 Mn^{3+} 离子浓度。然后，两个电压平台区别 Li_2O 从层状和尖晶石组分中的除去。4.5 和 4.7V 之间的第一个平台归因于 Li_2O 从 Li_2MnO_3 组分中的脱出，因为该电势与从 $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 电极的组分中 Li_2O 的脱出一致，如 Kim 等在 Chemistry of Materials 第 16 卷 1996 页（2004）中所报道；

在较高电势 (4.7-5.0V) 下的过程与 Dahn 等在 Solid State Ionics 第 73 卷 81 页 (1994) 中和 Manthiram 等在 Electrochemical and Solid State Letters 第 6 卷 A249 页 (2003) 中锂在~5V 下从 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 中脱出的报道一致。

初始循环 (252mAh/g, 图 5a) 中从 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 前体电极中取得的容量对应于 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (或者 $1.3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.2\text{MnO}_2$) 中除去 83% 的 Li_2O 含量。在这种情况下, 充电电极的组成为 $0.22\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.2\text{MnO}_2$, 完全放电电极的组成为 $0.22\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.2\text{MnO}_2$ 。通过这种电极输送的理论容量为 256mAh/g (基于母体 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 化合物的质量), 与当电池被放电到 2.0V 时得到的实验值 (270mAh/g) 很好一致 (图 5a)。在第一次放电至大约 2.7V (232mAh/g) 时的第二平台终端过程中由 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 活化电极输送的高容量因此明确表明, 在初始充电过程中, Li_2O 被从电极中除去使 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 和 Li_2MnO_3 组分活化。图 5a 中放电曲线的形状为既具有尖晶石又具有层状型结构特征的复合电极的特点, 与图 3a 和 3b 中显示的电极的 HRTEM 图象一致; 在 5 和 3V 之间发生的初始两个过程分别具有明显的尖晶石和层状型特征, 而~3V 下的电压平台为锂-锰-氧化物尖晶石电极两相反应 (尖晶石到岩盐转变) 的特征。图 5b 为 $\text{Li}/0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 电池的容量对循环次数曲线, 其表明在早期循环中由本发明的复合电极可得到异常高的容量 (>250mAh/g)。初始放电容量 (270mAh/g) 对原锂电池和电池组尤其有吸引力。

使用层状-尖晶石复合电极的原理在图 6-8 中由具有其它电极组成的电池的初始充电/放电电压曲线进一步证实。图 6 显示了包含在 750℃ 下合成的具有近似式 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的实施例 1 的前体电极的锂电池 (4.95-2.0V) 的初始充电/放电电压曲线。这种电池的初始充电发生在比图 5 中 $\text{Li}/0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 电池的电势低得多的电势 (4.0-4.2V) 下, 与锂从类似 LiMn_2O_4 的尖晶石组分中脱出一致, 而不是一般在 4.5 和 4.95V 之间发生的 Li_2O 从 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 组分中脱出。另外, 放电曲线显示出强的尖晶石型特征, 与由于高合成温度 (750℃) 引起的复合结构中层状 Li_2MnO_3 组分的浓度降低一致。与 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 电极 (图 5a) 相比, $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiMn}_2\text{O}_4$

电极(图6)输送的较低容量强调了需要控制和优化合成温度以及前体电极结构中层状和尖晶石组分的相对数量。

图7显示了Li/0.5Li₂MnO₃·0.5LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₁₂电池(x=0.5, y=0.5)的初始充电/放电电压曲线(4.95-2.0V)。图8显示了Li/0.7Li₂MnO₃·0.3LiMn_{1.8}Co_{0.2}O₁₂电池(x=0.7, y=0.2)的相应充电/放电电压曲线。两种电池的电压曲线都表现出尖晶石和层状特征,与本发明的原理一致。显然,这些电池的初始充电/放电循环在电量上不足,这主要归因于在充电(活化)过程中Li₂O从前体电极的Li₂MnO₃组分中失去。在电极结构中具有Li₂O组分的优点在于:(i) Li₂O组分中的Li可用于抵消通常发生在锂离子电池负极(阳极)如碳(例如石墨)、金属或间金属电极处的不可逆首次循环容量损失,和(ii)通过从正极中除去Li₂O失去的氧可有助于形成保护钝化层以阻止高电池电压下的电解质氧化。

图9显示了当被充电到5V时包含a)在400℃下制备的0.7Li₂MnO₃·0.3Li₄Mn₅O₁₂(x=0.7)前体电极和b)酸处理的0.7Li₂MnO₃·0.3Li₄Mn₅O₁₂电极的电池的初始充电电压曲线的比较。曲线a)中的由于Li₂O从Li₂MnO₃组分脱出造成的在4.5和4.7V之间的第一平台(在图5a中也显示出)在曲线b)中被大大改变和长度减少。另外,由酸处理的0.7Li₂MnO₃·0.3Li₄Mn₅O₁₂前体电极得到的初始容量(192mAh/g)大大小于由母体0.7Li₂MnO₃·0.3Li₄Mn₅O₁₂前体电极得到的初始容量(252mAh/g),与从0.7Li₂MnO₃·0.3Li₄Mn₅O₁₂中化学脱出Li₂O和根据本发明原理的电极化学活化一致。

而具有用通式xLi₂MnO₃·(1-x)LiMn_{2-y}M_yO₄表示的层状和尖晶石组分的复合前体电极的例子和它们通过电化学或化学方法的活化证实了本发明的原理,其中M=Li、Co和/或Ni, 0<x<1和0<y<1,可容易地认识到,本发明可被扩展到包括其它M取代离子和其它如本文描述的xLi₂MnO₃·(1-x)LiM'O₂或Li₂O·zMnO₂组分,不会损及本发明的新颖性,并允许进一步调整电极组成以优化原和可再充电锂电池和电池组的容量、功率和电化学循环稳定性。

因此,本发明涉及用于非水电化学锂电池和电池组的锂-金属-氧化物前体电极,图10中所示的锂电池示意图,电池用数字10表示,具有通过电解质14与正极16分开的负极12,全部都包含在具有合适端

子（未示出）的绝缘壳 18 内，提供端子与负极 12 和正极 16 电接触。粘合剂和通常与电解质和正极以及负极有关的材料在本领域中是众所周知的，本文没有描述，但仍被包括，这为本领域那些普通技术人员所理解。图 11 显示了电池组一个例子的示意图，其中两行上述的电化学锂电池被并联排列，每行包括串联排列的三个电池。

尽管已公开了被认为是本发明优选实施方案的实施方案，但应认识到，只要不脱离本发明的精神或牺牲本发明的任何优点，就可作出各种细节上的变化，可预料到，通过改进和优化前体锂-金属-氧化物电极结构的组成和加工技术，并通过加工技术在构造电化学锂电池前利用酸处理在化学上或在电化学上或二者联合下活化电极，可在未来进行电极容量和稳定性的额外提高。

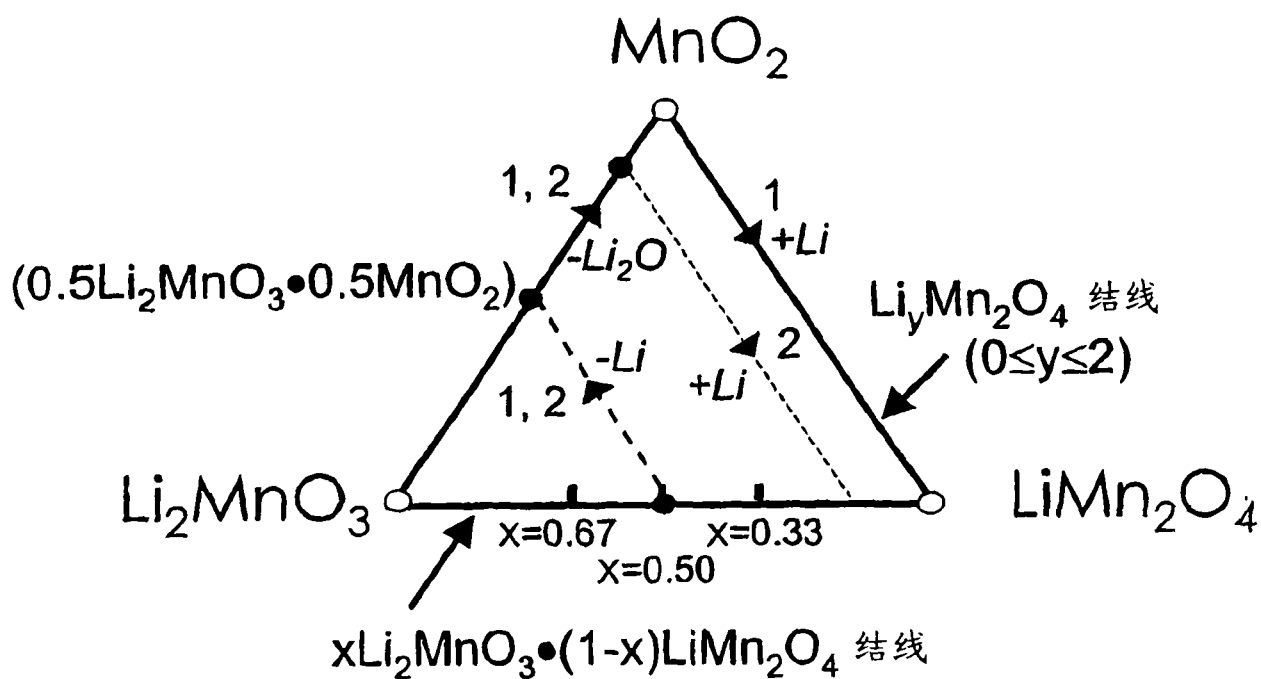


图 1

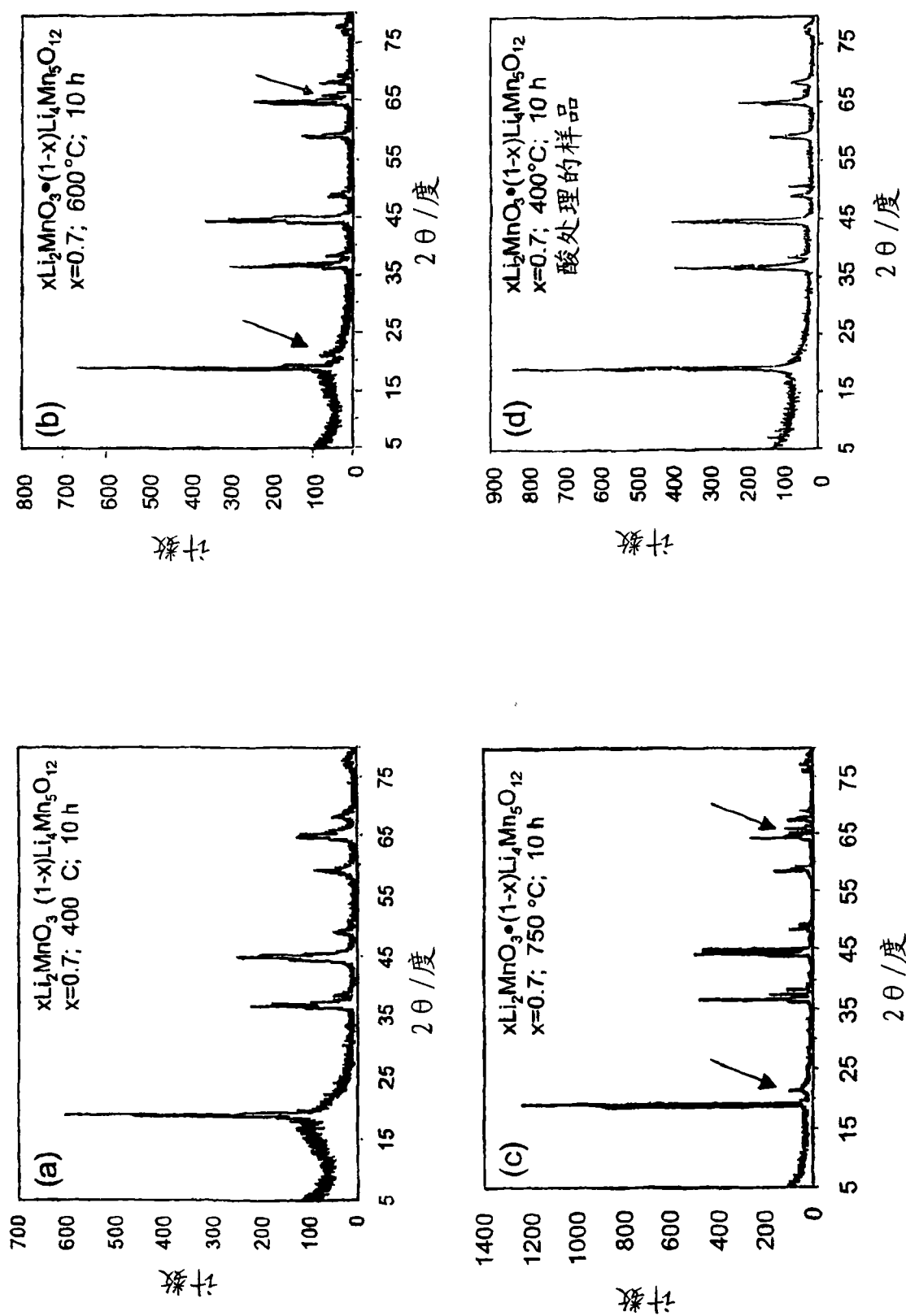
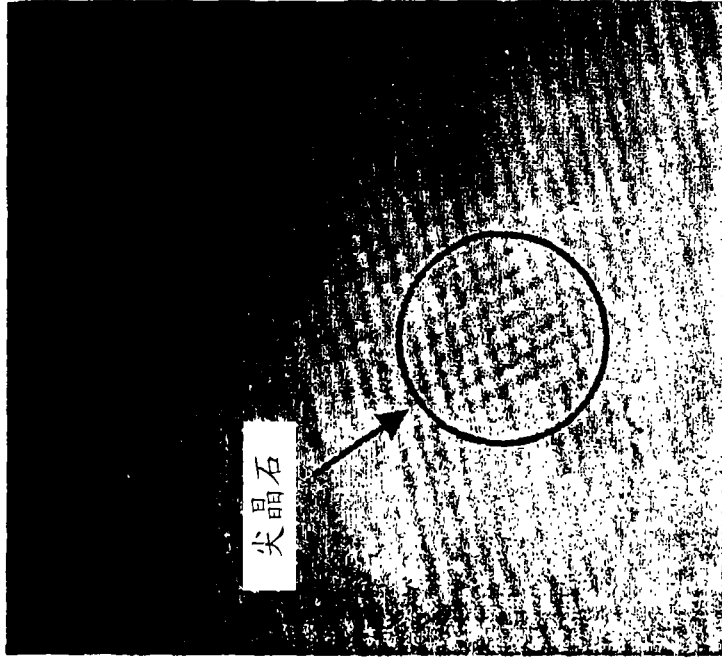
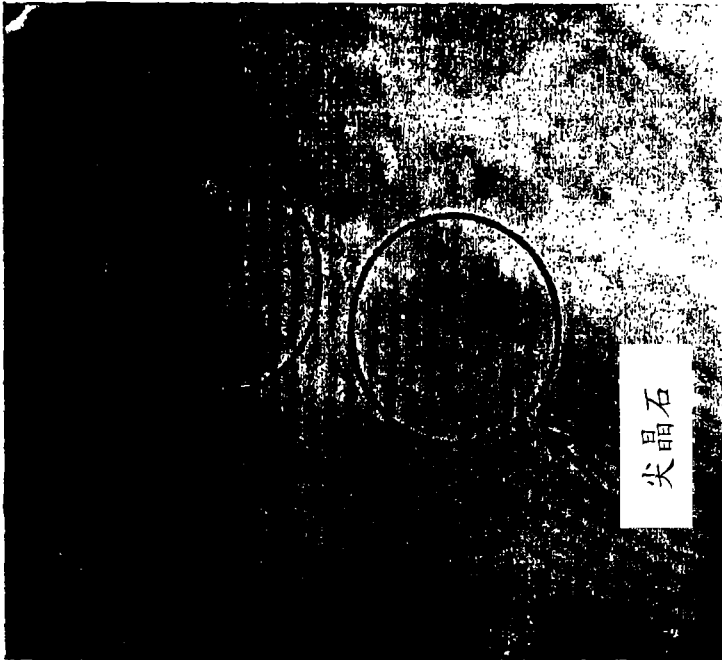


图 2(a-d)



(b)



(a)

图 3(a-b)

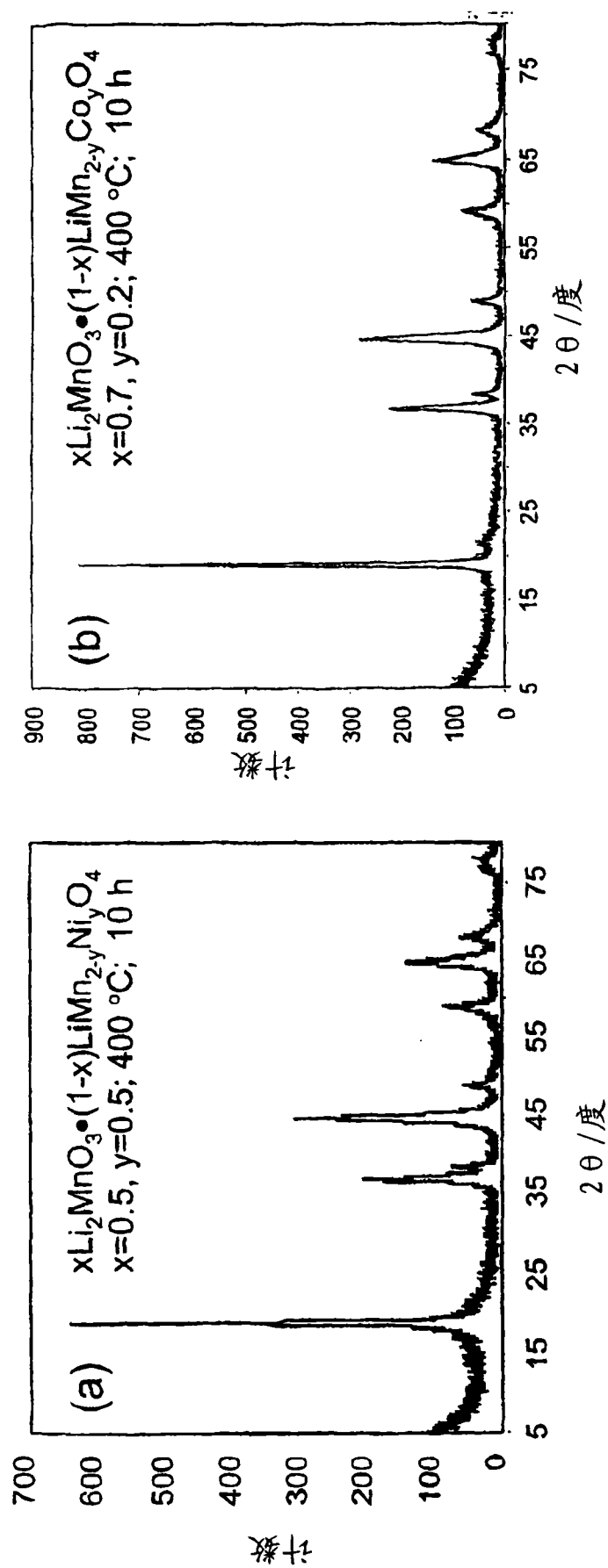


图 4 (a-b)

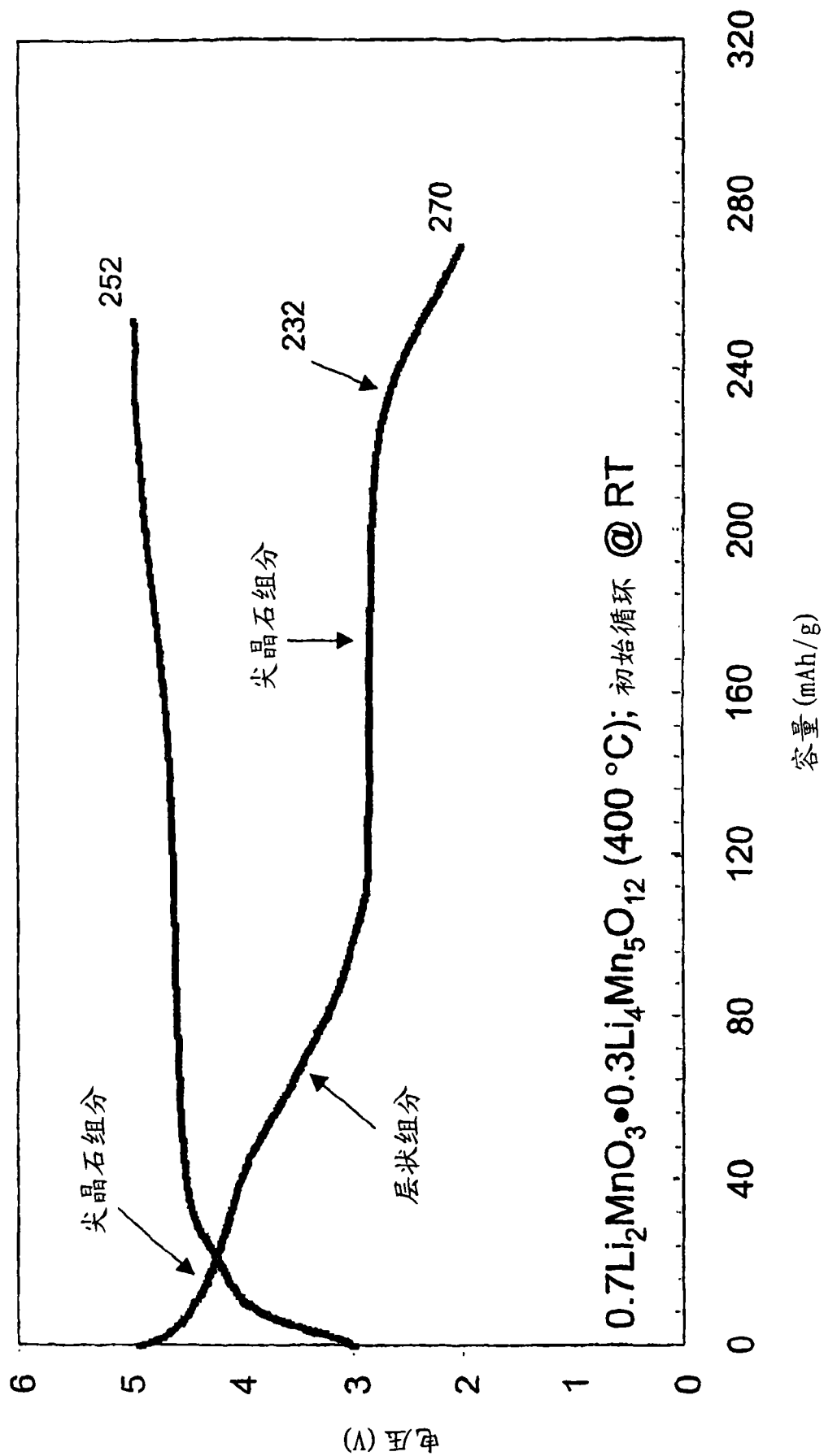


图 5a

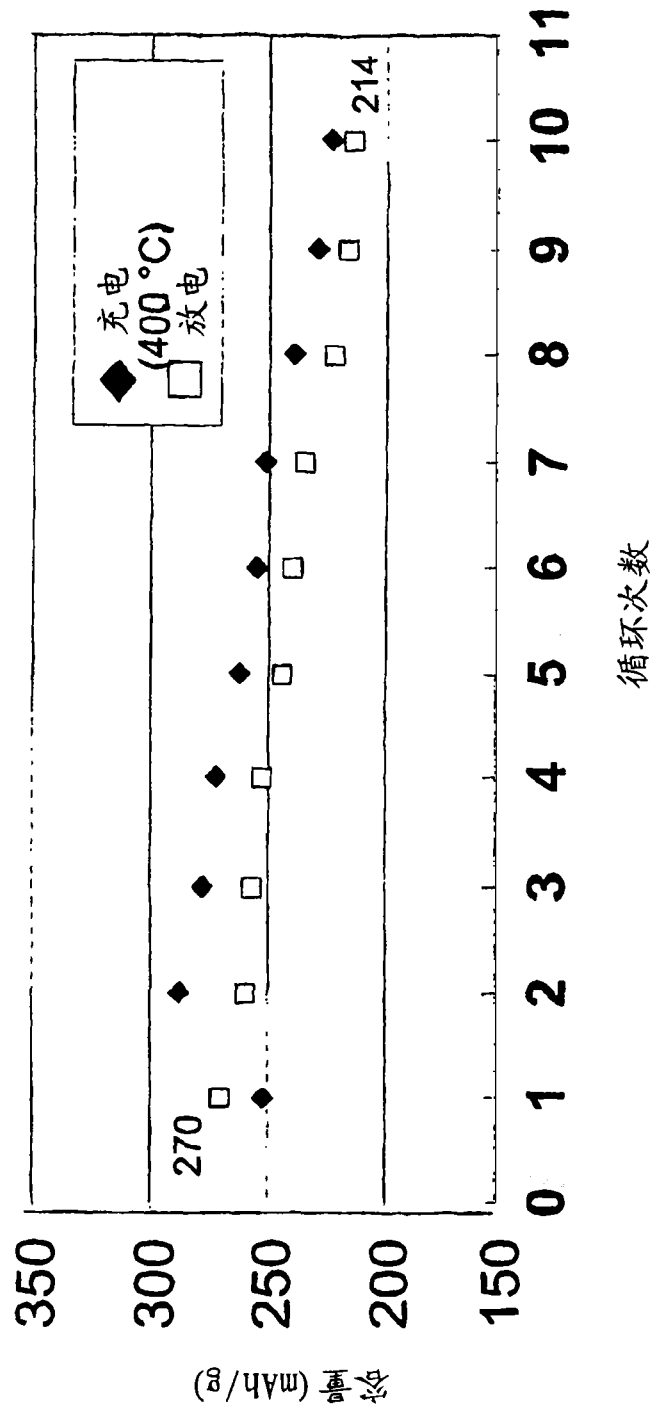


图 5b

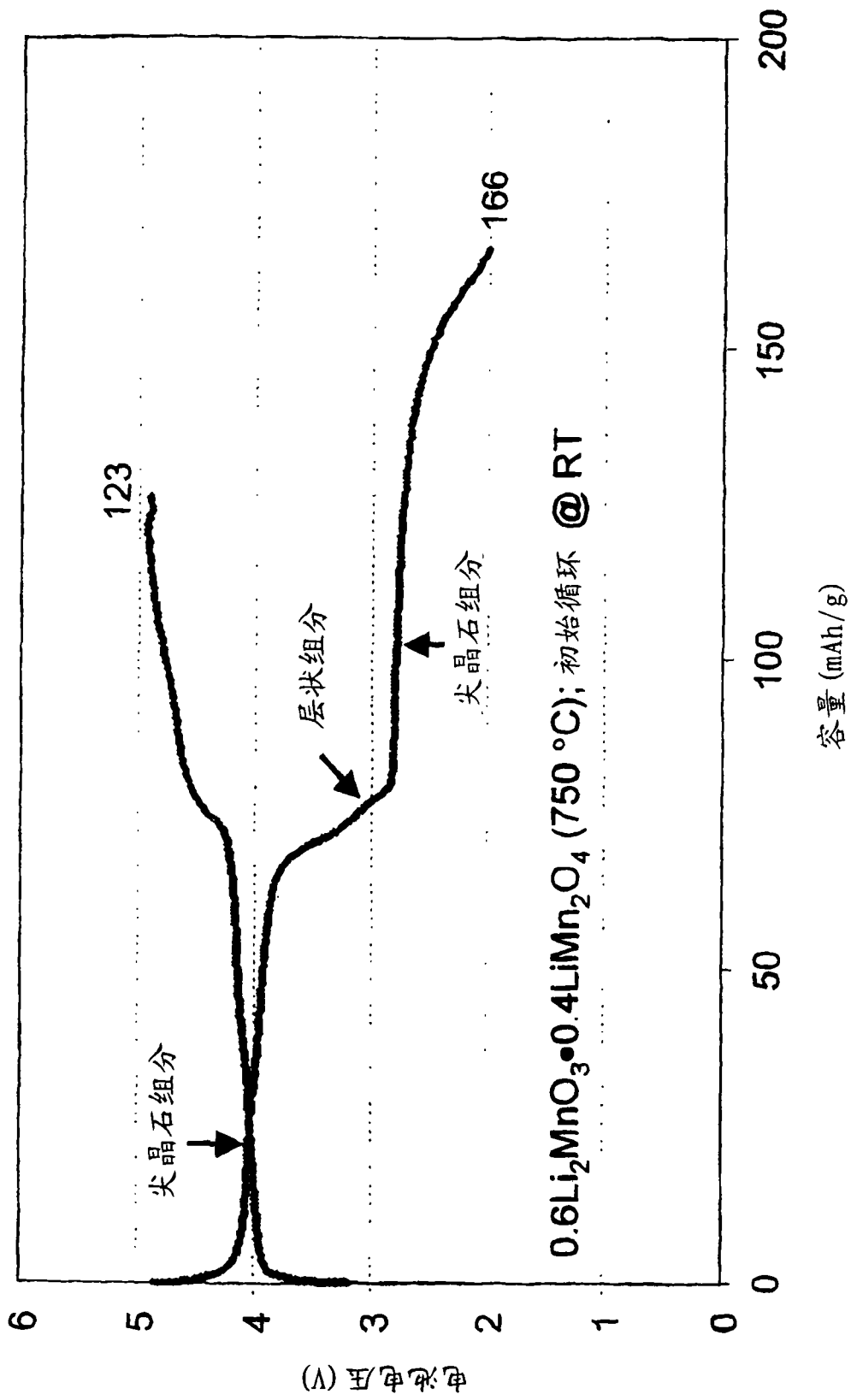


图 6

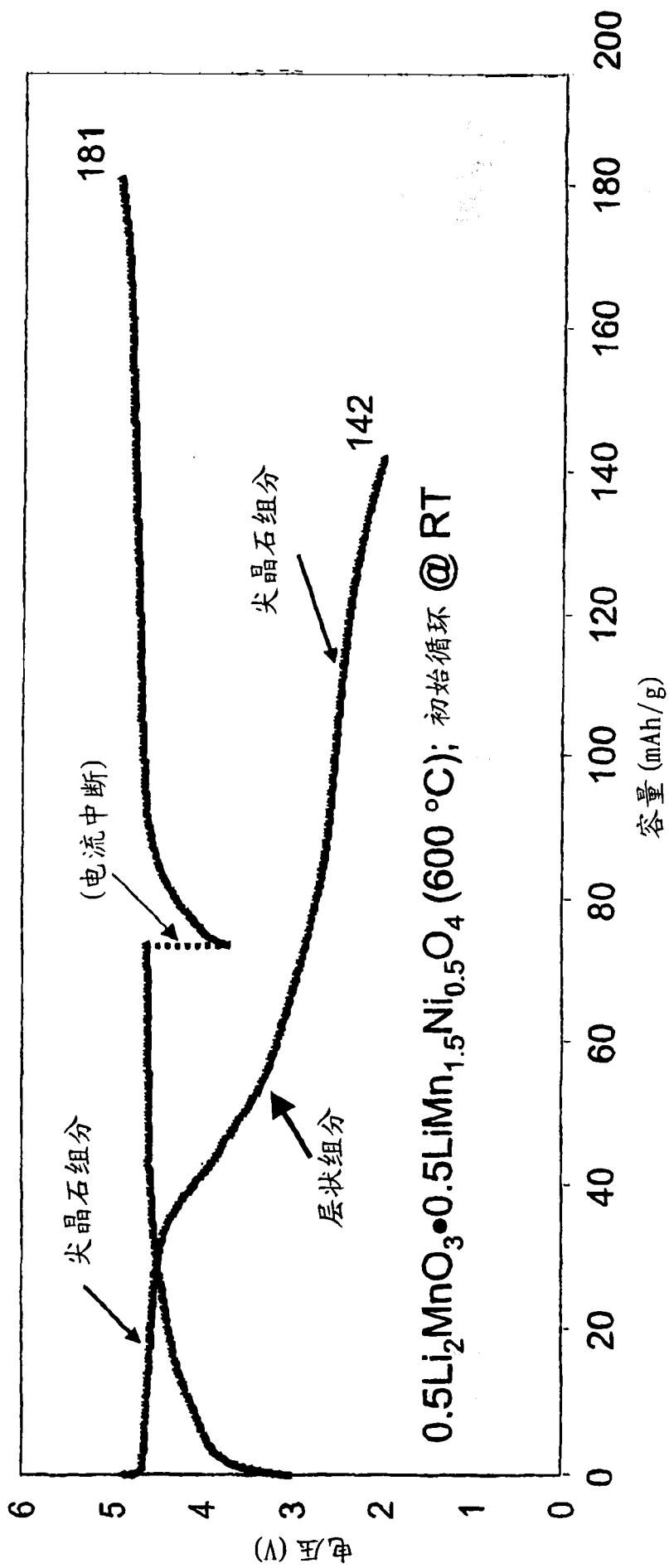


图 7

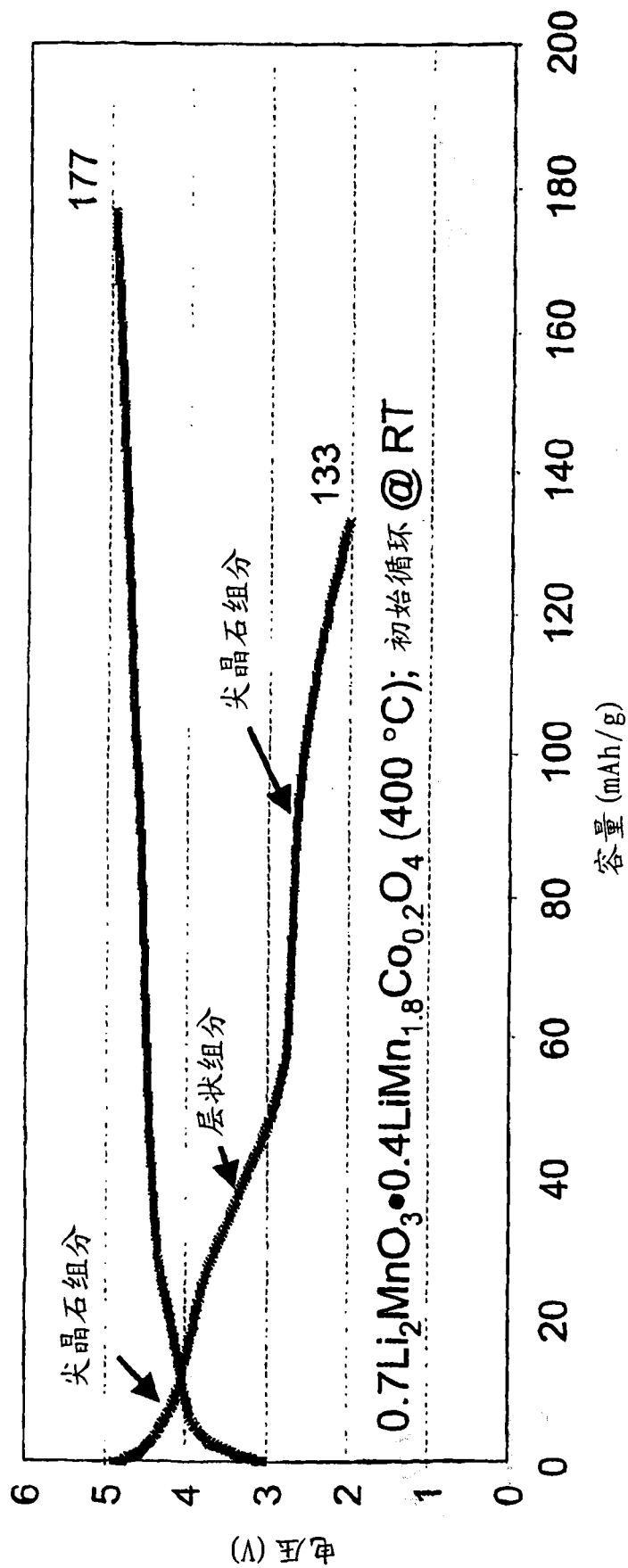


图 8

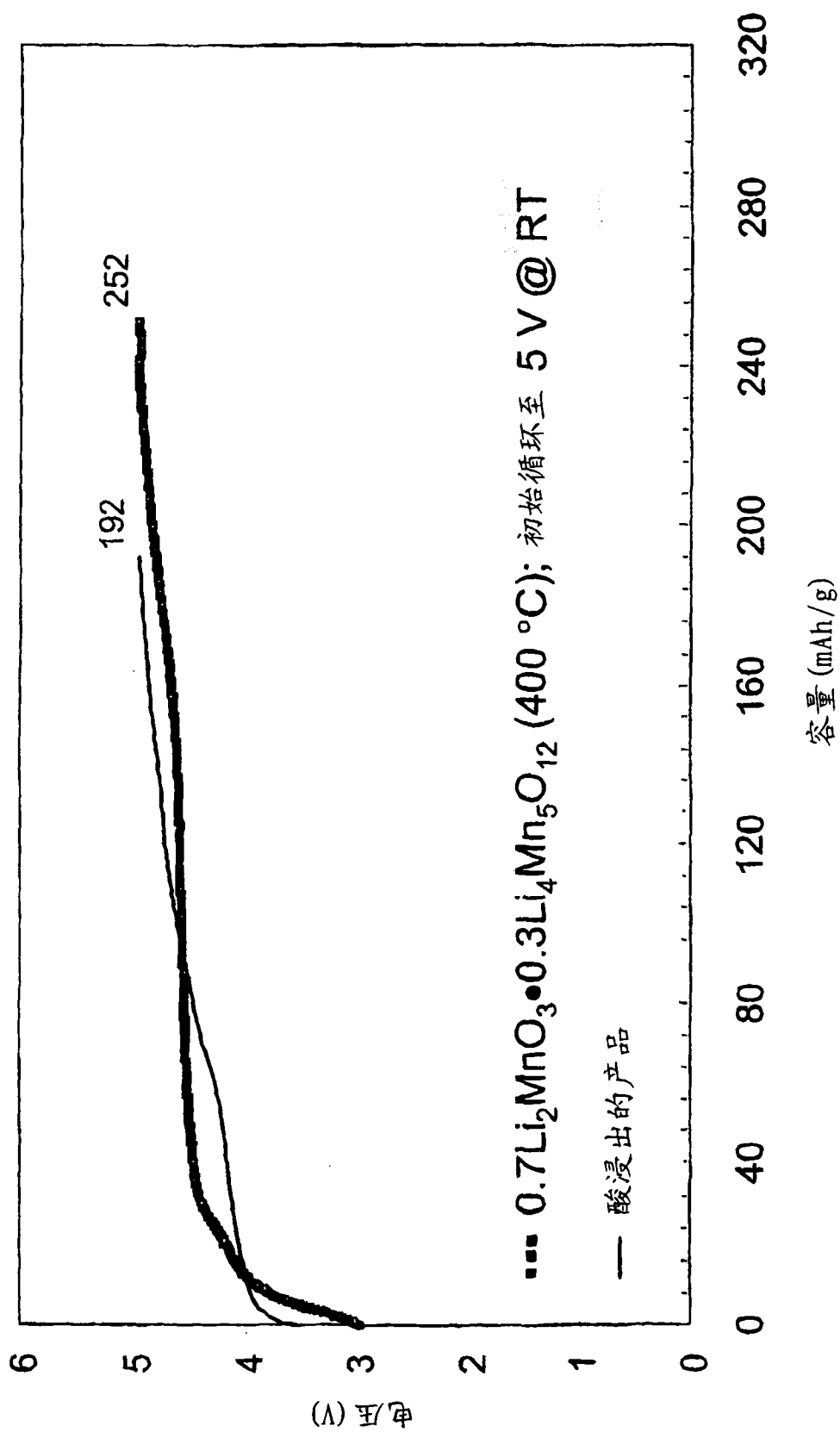


图 9

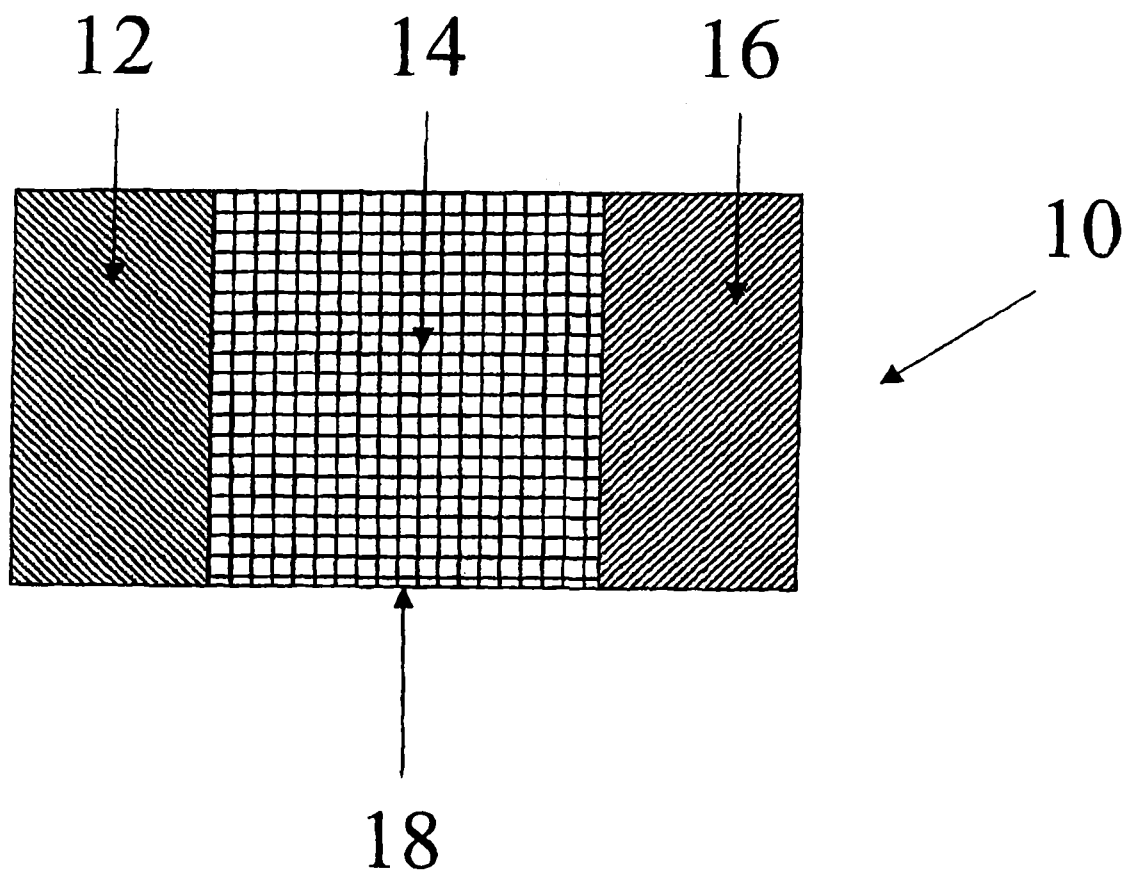


图 10

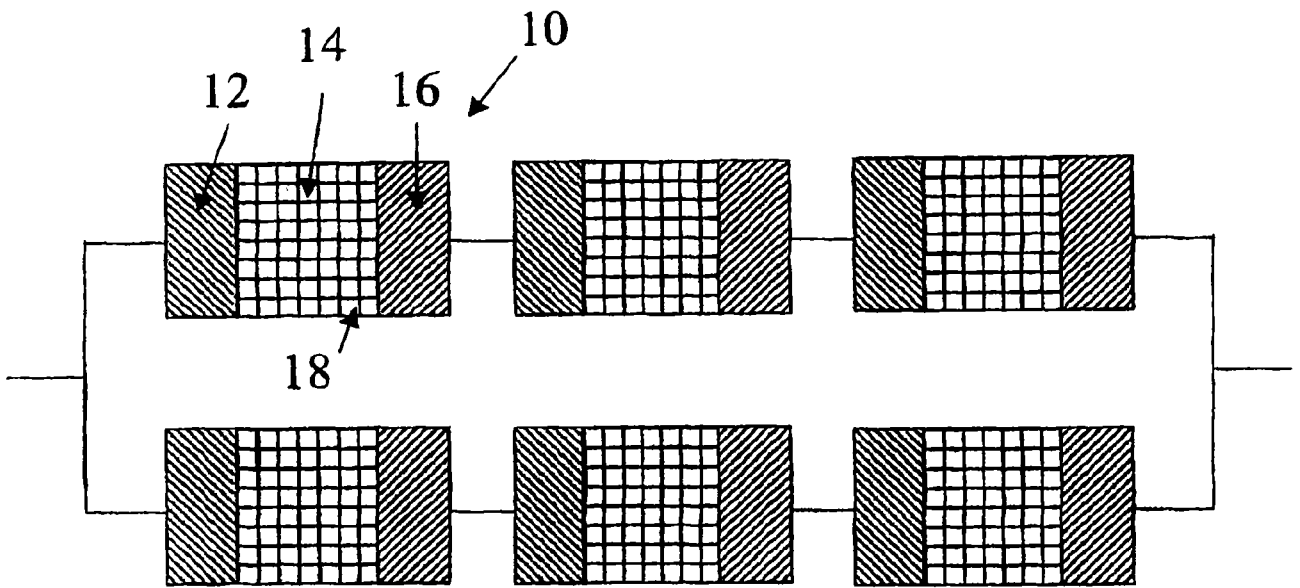


图 11