



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101801849 A

(43) 申请公布日 2010.08.11

(21) 申请号 200980100467.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009.04.03

C01D 15/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

10-2008-0031081 2008.04.03 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.03.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2009/001735 2009.04.03

(87) PCT申请的公布数据

W02009/145494 KO 2009.12.03

(71) 申请人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 申昊锡 张诚均 朴洪奎 朴信英

崔英善 洪承泰 吉孝植

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 苏萌 钟守期

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

用于制备锂过渡金属氧化物的前体

(57) 摘要

本发明提供一种制备锂过渡金属氧化物的前体,其通过与一种含锂化合物的反应用于制备锂离子电池中作为阴极活性材料的锂过渡金属氧化物,其中所述前体含有两种或更多种过渡金属,且所述前体还含有来自用于制备前体的过渡金属盐的、含硫酸根离子(SO₄)的盐离子,该离子的含量基于所述前体的总重量计为0.1至0.7重量%。

1. 一种用于制备锂过渡金属氧化物的前体,其用于通过与一种含锂化合物反应来制备锂二次电池中作为阴极活性材料的锂过渡金属氧化物,其中所述前体含有两种或更多种过渡金属,且所述前体还含有来自用于制备前体的过渡金属盐的、含硫酸根离子(SO_4)的盐离子,该离子的含量基于所述前体的总重量计为 0.1 至 0.7 重量%。

2. 权利要求 1 的前体,其中所述过渡金属为两种或更多种选自元素周期表的 VB 族至 VIIIB 族的元素。

3. 权利要求 1 的前体,其中所述过渡金属为两种或更多种选自 Ni、Mn 和 Co 的元素。

4. 权利要求 1 的前体,其中所述过渡金属的组成为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-(x+y)}$,其中 $0.3 \leq x \leq 0.9$, $0.1 \leq y \leq 0.6$,且 $x+y \leq 1$ 。

5. 权利要求 4 的前体,其中所述过渡金属被 0.1 摩尔或更少的一种或多种选自 Al、Mg、Cr、Ti 和 Si 的元素代替。

6. 权利要求 1 的前体,其中所述过渡金属盐为硫酸盐。

7. 权利要求 6 的前体,其中所述硫酸盐为一种或多种选自硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰的硫酸盐。

8. 权利要求 1 的前体,其中所述盐离子包括硝酸根离子(NO_3)。

9. 权利要求 1 的前体,其中所述盐离子的含量基于所述前体的总重量计为 0.2 至 0.6 重量%。

10. 一种用于制备锂过渡金属氧化物的前体,其中对所述前体加入酸使前体溶解后进行色谱测定,检测到基于所述前体的总重量计为 0.1 至 0.7 重量%的硫酸根离子(SO_4)。

11. 一种锂过渡金属氧化物,通过将权利要求 1 的用于制备锂过渡金属氧化物的前体和一种含锂材料烧结而制备。

12. 权利要求 11 的氧化物,其中所述含锂材料为碳酸锂(Li_2CO_3)和/或氢氧化锂(LiOH)。

13. 一种用于锂二次电池的阴极活性材料,包括权利要求 11 所述的锂过渡金属氧化物。

14. 一种锂二次电池,包括权利要求 13 所述的阴极活性材料。

用于制备锂过渡金属氧化物的前体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备锂过渡金属氧化物的前体。更具体地,本发明涉及一种用于制备锂过渡金属氧化物的前体,其用于通过与一种含锂化合物反应来制备锂二次电池中作为阴极活性材料的锂过渡金属氧化物,其中所述前体含有两种或更多种过渡金属,且所述前体还含有来自用于制备所述前体的过渡金属盐的、含硫酸根离子(SO_4)的盐离子,该盐离子的含量基于所述前体的总重量计为 0.1 至 0.7 重量%。

背景技术

[0002] 随着对移动设备的技术开发和需求的增加,对作为能源的二次电池的需求快速增长。其中,具有高能量密度和电压、长的循环使用周期和低自放电速率的锂二次电池已被商用化并广泛使用。

[0003] 大量使用含锂的钴氧化物(LiCoO_2)作为锂二次电池的阴极活性材料。此外,还考虑使用含锂的锰氧化物,如具有层状晶体结构的 LiMnO_2 和具有针状晶体结构的 LiMn_2O_4 ,以及含锂的镍氧化物(LiNiO_2)。

[0004] 上文提及的阴极活性材料中, LiCoO_2 由于其优越的总体性能(如出色的循环特性)目前被广泛使用,但也受到不利的问题的影响,例如低安全性、由于原料钴的有限来源之故较昂贵等。锂锰氧化物,如 LiMnO_2 和 LiMn_2O_4 是具有大量来源的材料,并且有利的采用了环境友好的锰,因此作为能够替代 LiCoO_2 的阴极活性材料受到大量的关注。但是,这些锂锰氧化物的缺点为例如低容量和不佳的循环特性。

[0005] 然而,锂/镍基氧化物,如 LiNiO_2 相对于钴基氧化物较低廉,且在充电至 4.25V 时具有高放电容量。掺杂的 LiNiO_2 的可逆容量约为 200mAh/g,超过了 LiCoO_2 的容量(约 153mAh/g)。因此,尽管 LiNiO_2 的平均放电电压和体积密度较低,但含有 LiNiO_2 作为阴极活性材料的商用化电池具有提高的能量密度。为此,已针对应用这些镍基阴极活性材料以改进高容量电池的可行性活跃地进行了大量深入的研究。

[0006] 许多现有技术关注提高 LiNiO_2 基阴极活性材料的性能以及 LiNiO_2 的制造方法。例如,已提出一种锂过渡金属氧化物,其中一部分镍被其它过渡金属元素,如 Co、Mn 等代替。但是, LiNiO_2 基阴极活性材料仍受到一些仍未完全解决的缺点的不利影响,如高生产成本、制作出的电池中由于产生气体而膨胀、不佳的化学稳定性、高 pH 值等。

[0007] 同时,锂过渡金属氧化物通常通过将一种锂前体与一种过渡金属前体混合并在高温下烧结所述混合物而制备。此情况下,过渡金属氧化物或过渡金属氢氧化物被大量用作上述过渡金属前体。此外,当含有两种或多种过渡金属时,单独的过渡金属材料被加入,或者它们以复合过渡金属氧化物的形式或复合过渡金属氢氧化物的形式使用。

[0008] 在这类过渡金属前体的制造过程中,为制备当其用作阴极活性材料时具有出色的放电容量、寿命特性和速率特性的锂过渡金属氧化物,以前将研究集中在通过控制粒径或通过球化而优化颗粒形状来防止堆积密度降低上。

[0009] 尽管已如上作出多种尝试,但本领域中仍对开发一种具有令人满意的性能的锂过

渡金属氧化物以及一种用于其制备的过渡金属前体有强烈的需求。

发明内容

[0010] 技术课题

[0011] 因此,本发明是为解决上述问题和其它仍未解决的技术问题作出的。

[0012] 由于为解决上述问题进行了多种广泛且深入的研究,本发明的发明人发现,当前体含有一定量的来自用作前体的原料的过渡金属盐的盐离子时,基于由这种前体制备的锂过渡金属氧化物的二次电池可具有出色的性能和最小的电极降解。本发明基于这些发现而完成。

[0013] 解决技术问题的方法

[0014] 因此,本发明提供一种用于制备锂过渡金属氧化物的前体,其用于通过与一种含锂化合物反应来制备锂二次电池中作为阴极活性材料的锂过渡金属氧化物,其中所述前体含有两种或更多种过渡金属,且所述前体还含有来自用于制备所述前体的过渡金属盐的、含硫酸根离子(SO_4)的盐离子,该离子的含量基于所述前体的总重量计为 0.1 至 0.7 重量%。

[0015] 在用于制备锂过渡金属氧化物的前体中,含有两种或更多种过渡金属(“过渡金属前体”)的前体使用一种过渡金属盐作为原料,通过溶胶-凝胶法、水热法、喷雾热解(spray pyrolysis)法、共沉淀法等制备。

[0016] 根据本发明,所述前体含有一定量的来源于过渡金属盐的盐离子,且所述盐离子含有硫酸根离子(SO_4)。对此,本发明的发明人新发现,当锂过渡金属氧化物使用含有一定量盐离子的前体制备时,锂二次电池的性能出色且电极降解显著受到抑制。例如,由本发明的前体制备的锂过渡金属氧化物显示出反应副产物的产生显著减少,所述副产物如 Li_2CO_3 或 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$,因此能解决由上述反应的副产物引起的诸如淤浆凝胶化、所制备电池的高温性能的劣化、高温下的膨胀等问题。

[0017] 现不清楚含有硫酸根离子的盐离子加入前体中如何产生上述特性。仅认为,在不限制本发明的权利范围的情况下,上述盐离子在锂过渡金属氧化物的制备过程中用作反应助剂,从而提高反应性,并使得能够制造出具有出色性能的锂过渡金属氧化物。

[0018] 在本发明的前体中,上述过渡金属可为两种或更多种选自元素周期表中第 VB 族至 VIIIB 族元素的元素。

[0019] 优选地,过渡金属可为两种或更多种选自 Ni、Mn 和 Co 的元素。根据这种设置,上述过渡金属特性的结合可在锂过渡金属复合氧化物中表现出来。

[0020] 特别优选地,过渡金属可具有组成 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-(x+y)}$, 其中 $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.6$ 且 $x+y \leq 1$ 。这种复合物过渡金属的组合物具有高含量的 Ni,因此可特别优选地用于制备高容量锂二次电池的阴极活性材料。如果合适,上述过渡金属可被 0.1 摩尔或更少的一种或多种选自 Al、Mg、Cr、Ti 和 Si 的元素代替。

[0021] 提供上述盐离子来源的过渡金属盐可为硫酸盐。该硫酸盐的实例可包括硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰。这些物质可单独使用或以任意方式结合使用。

[0022] 如果合适,该盐离子还可包括硝酸根离子(NO_3)。硝酸根离子可来源于过渡金属盐硝酸镍、硝酸钴或硝酸锰等。

[0023] 如上所述,盐离子的含量基于前体的总重量计为 0.1 至 0.7 重量%。如果盐离子的含量过低,则难于获得想要的作用。当盐离子的含量过高,其反应性受到抑制,这可导致使用该锂过渡金属氧化物制备的电池性能劣化。这也可由下文中的实验结果证实。更优选地,盐离子的含量可在 0.2 至 0.6 重量%的范围内。

[0024] 前体中盐离子的含量可通过多种本领域中已知的方法测定。优选地,可使用下文中将要描述的离子色谱检测方法。

[0025] 因此,本发明还提供一种用于制备锂过渡金属氧化物的前体,其中对通过加入酸以溶解上述前体并用水稀释前体溶液来制备检测溶液进行色谱测定,检测到基于前体的总重量计为 0.1 至 0.7 重量%的硫酸根离子(SO_4)。

[0026] 其特征在于,这种前体基本上仅含有硫酸根离子作为盐离子,并且根据上文所述的特定的检测方法确定的硫酸根离子具有如上所述的一定含量范围。

[0027] 下文中将简要描述通过共沉淀法进行的本发明的前体的制备。

[0028] 共沉淀法为一种使用沉淀反应而使水溶液中的两种或更多种元素同时沉淀的方法。在一个具体的实例中,含有两种或更多种过渡金属的过渡金属前体可根据过渡金属的种类通过将所需的摩尔比的过渡金属盐混合,从而制备水溶液,并向水溶液中加入碱性材料以及——如果需要——中和试剂,然后将所需产物共沉淀同时保持溶液的 pH 在碱性范围内。

[0029] 如上所述,上述过渡金属盐可为硫酸盐等。上述碱性材料的实例可包括,但不限于氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂。优选氢氧化钠。

[0030] 在一个优选的实施方案中,在共沉淀法中还可加入一种添加剂和 / 或碱性碳酸盐(alkali carbonate)。对添加剂的种类没有特别的限制,优选一种能够与过渡金属形成络合物的添加剂。可用于本发明中的添加剂的实例可包括铵离子源、乙二胺化合物、柠檬酸化合物等。上述铵离子源的实例可包括氨水、硫酸铵水溶液、硝酸铵水溶液等。上述碱性碳酸盐可选自碳酸铵、碳酸钠、碳酸钾和碳酸锂。这些材料可单独使用或以结合其中两种以上的方式使用。

[0031] 通过在共沉淀过程期间适当地控制温度、pH、反应时间、浆料的浓度、离子浓度等,可控制组分的含量比和盐离子的含量,以及平均粒径、粒径分布和颗粒密度。例如,共沉淀反应的 pH 可在 9-13 的范围内,优选 10-12。共沉淀方法中反应条件控制的细节是本领域中已知的,本文中省略其详细描述。

[0032] 此外,本发明提供一种通过将用于制备锂过渡金属氧化物的前体和含锂材料烧结而制备的锂过渡金属氧化物。

[0033] 根据本发明发明人的证实,使用上述前体制备的锂过渡金属氧化物具有极低含量的锂副产物,如碳酸锂(Li_2CO_3)或氢氧化锂(LiOH)。当这种锂过渡金属氧化物被用作锂二次电池的阴极活性材料时,其提供了多个优点,包括优越的高温稳定性(如由于低含量的锂副产物而具有的出色的烧结和储存稳定性,以及气体产生减少)、高容量和优越的循环特性。

[0034] 对上述含锂材料没有特别的限制,其可包括,例如氢氧化锂、碳酸锂和氧化锂。优选碳酸锂(Li_2CO_3)和 / 或氢氧化锂(LiOH)。

[0035] 可用于本发明中的锂过渡金属氧化物的实例可包括但不限于层状化合物如锂钴

氧化物 (LiCoO_2) 和锂镍氧化物 (LiNiO_2), 或者被一种或多种过渡金属代替的化合物; 锂锰氧化物例如式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$) 的化合物、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 和 LiMnO_2 ; 锂铜氧化物 (Li_2CuO_2); 钒氧化物如 LiV_3O_8 ; 式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{MxO}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 或 Ga , 且 $0.01 \leq x \leq 0.3$) 的 Ni-位点型锂镍氧化物; 式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 或 Ta , 且 $0.01 \leq x \leq 0.1$) 或式 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 或 Zn) 的锂锰复合氧化物; 其中一部分 Li 被碱土金属离子代替的 LiMn_2O_4 ; 以及由式 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_{1-(b+c+d)}\text{M}_d\text{O}_{(2-e)}\text{N}_e$ ($-0.05 \leq z \leq 0.05$, $0.4 \leq b \leq 0.9$, $0.1 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.1$, $0 \leq e \leq 0.05$ 且 $b+c+d \leq 1$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Si}$ 或 Y ; 且 $\text{N} = \text{F}, \text{P}$ 或 Cl) 表示的锂镍钴锰复合氧化物, 例如 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$; 以及 LiFe_3O_4 。

[0036] 上述锂过渡金属氧化物优选地同时含有两种或更多种选自 Ni、Mn 和 Co 的过渡金属, 更优选含有上述全部金属。

[0037] 用于锂过渡金属氧化物制备的烧结条件是本领域中已知的, 本文中省略其详细描述。

[0038] 此外, 本发明提供一种包括上文所述的锂过渡金属氧化物的用于锂二次电池的阴极活性材料。

[0039] 根据本发明, 阴极活性材料除上述锂过渡金属氧化物以外还可任选地含有其它本领域中已知的材料。

[0040] 此外, 本发明提供一种包括上述阴极活性材料的锂二次电池。

[0041] 锂二次电池通常由一个阴极、一个阳极、一个隔膜和一种含锂盐的非水性电解质组成。

[0042] 阴极为, 例如通过将阴极活性材料、导电材料和粘合剂的混合物涂敷在阴极集电器上, 然后干燥而制成。如果需要, 还可向上述混合物中加入填充剂。

[0043] 阴极集电器通常被制成厚度为 3 到 $500 \mu\text{m}$ 。对阴极集电器的材料没有特别的限制, 只要其具有高导电性而不会引起所制备电池的化学变化即可。用于阴极集电器的材料的实例可提及不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳, 以及表面用碳、镍、钛或银处理过的铝或不锈钢。集电器可被制成在其表面上具有细微的凹凸结构, 以增强对阴极活性材料的粘附。此外, 集电器可为多种形式, 包括膜、片、箔、网、多孔结构、泡沫和无纺布。

[0044] 上述导电材料通常以基于含有所述阴极活性材料的混合物的总重量计 1 至 20 重量% 的量加入。对导电材料没有特别的限制, 只要其具有合适的电导率而不会引起所制备的电池中的化学变化即可。导电材料的实例可提及如下导电材料, 包括石墨, 如天然或人造石墨; 炭黑如炭黑、乙炔黑、导电炭黑 (Ketjen black)、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑和热裂炭黑; 导电纤维如碳纤维和金属纤维; 金属性粉末如碳氟化物粉末、铝粉和镍粉; 导电须晶如氧化锌和钛酸钾; 导电金属氧化物如氧化钛; 以及聚亚苯基衍生物。

[0045] 上述粘合剂为一种有助于电极活性材料与导电材料粘合、并有助于将电极活性材料与集电器粘合的组分。所述粘合剂通常以基于含有阴极活性材料的混合物的总重量计为 1 至 20 重量% 的量加入。粘合剂的实例可提及聚偏 1,1-二氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素 (CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维、聚乙烯吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯三聚体 (EPDM)、磺化的 EPDM、丁苯橡胶、氟橡胶及多种共聚物。

[0046] 填充物为一种可选的用于抑制阴极膨胀的成分。对填充物没有特别的限制, 只要

其不会引起所制备的电池的化学变化并且为一种纤维状材料即可。作为填充剂的实例,可使用烯烃聚合物如聚乙烯和聚丙烯;以及纤维状材料如玻璃纤维和碳纤维。

[0047] 阳极通过将阳极材料涂敷在阳极集电器上,然后干燥获得。如果需要,也可另外含有如上所述的其它组分。

[0048] 可用于本发明中的阳极材料的实例可包括碳,如非石墨化碳和石墨基碳;金属复合氧化物如 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$) 和 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me:Mn、Fe、Pb 或 Ge;Me':Al、B、P、Si、元素周期表中第 I、II 和 III 族元素、或卤素; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; 且 $1 \leq z \leq 8$); 锂金属; 锂合金; 硅基合金; 锡基合金; 金属氧化物如 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 和 Bi_2O_5 ; 导电高分子如聚乙炔; 以及 Li-Co-Ni 基材料。

[0049] 上述阳极集电器通常被制成厚度为 3-500 μm 。对阳极集电器的材料没有特别的限制,只要其具有合适的电导率而不会引起制备的电池的化学变化即可。阳极集电器的材料的实例可提及铜、不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳、表面被碳、镍、钛或银处理过的铜或不锈钢,以及铝镉合金。与阴极集电器类似,阳极集电器也可被加工成在其表面具有细微的凹凸结构,以增强与阳极活性材料的粘附。此外,阳极集电器也可以多种形式使用,包括膜、片、箔、网、多孔结构、泡沫和无纺布。

[0050] 隔膜插入阴极和阳极之间。使用具有高离子渗透率和机械强度的绝缘薄膜作为隔膜。隔膜通常的孔径为 0.01-10 μm , 厚度为 5-300 μm 。使用由烯烃聚合物如聚丙烯和 / 或玻璃纤维或聚乙烯制成的、具有化学抗性和疏水性的片或无纺布作为隔膜。当固体电解质如聚合物被用作电解质时,固体电解质也可同时用作隔膜和电解质。

[0051] 含锂的非水性电解质由非水性电解质和锂组成。可使用非水性电解质溶液、有机固体电解质或无机固体电解质作为非水性电解质。

[0052] 可用于本发明中的非水性电解质溶液的实例可包括质子惰性的有机溶剂,如 N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四羟基 Franc、2-甲基四氢呋喃、二甲亚砜、1,3-二氧戊环、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、碳酸亚丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物、醚、丙酸甲酯、丙酸乙酯等。

[0053] 用于本发明中的上述有机固体电解质的实例可包括聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物、聚环氧丙烷衍生物、磷酸酯聚合物、poly agitation 精氨酸、聚酯硫醚、聚乙烯醇、聚偏 1,1-二氟乙烯和含有离子型解离基团的聚合物。

[0054] 用于本发明中的上述无机固体电解质的实例包括锂的氮化物、卤化物和硫酸盐,如 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 和 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 。

[0055] 上述锂盐为一种易于溶解在非水性电解质中的材料,可包括例如 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼烷锂 (chloroborane lithium)、低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂和二酰亚胺。

[0056] 此外,为提高充电 / 放电特性和阻燃特性,可向非水性电解质中加入例如吡啶、

亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正甘醇二甲醚、六磷酸三胺 (hexaphosphoric triamide)、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N- 取代的噁唑烷酮 (oxazolidinone)、N, N- 取代的咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2- 甲氧基乙醇、三氯化铝等。如果需要, 为获得不燃性, 非水性电解质还可包括含卤素的溶剂如四氯化碳和三氟代乙烯。此外, 为提高高温储存特性, 非水性电解质还可包括二氧化碳气体。

具体实施方式

[0057] 现在参照以下实施例更详细地描述本发明。这些实施例仅被提供用于说明本发明, 并且不应被理解为限制本发明的范围和实质。

[实施例 1]

[0059] 硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰以 0.55 : 0.2 : 0.25 的摩尔比混合, 以制备 1.5M 的过渡金属水溶液。此外还制备了 3M 氢氧化钠水溶液。上述过渡金属水溶液被加入至维持在 45-50℃ 的含有蒸馏水的湿反应器中。然后, 加入氢氧化钠水溶液以使湿反应器中的蒸馏水维持在 pH 为 11.0 至 11.5。将 30% 的氨水溶液作为添加剂以 0.035-0.04L/hr 的速率连续地加入湿反应器中。

[0060] 过渡金属水溶液、氢氧化钠水溶液和氨水溶液的流速被调节至使得湿反应器内溶液的平均驻留时间为约 5 小时。反应器中的反应达到稳定状态后, 提供一定的持续时间以合成具有较高密度的复合过渡金属前体。

[0061] 达到稳定状态后, 将使反应原料连续反应 20 小时制备的镍-钴-锰复合过渡金属前体用蒸馏水洗涤多次, 并在 120℃ 恒温的干燥箱中干燥 24 小时, 以获得镍-钴-锰复合过渡金属前体。

[实施例 2]

[0063] 以与实施例 1 中相同的方式制备过渡金属前体, 不同在于氨水溶液以 0.03-0.035L/hr 的速率加入湿反应器中。

[实施例 3]

[0065] 以与实施例 1 中相同的方式制备过渡金属前体, 不同在于硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰以 0.6 : 0.2 : 0.2 的摩尔比混合以制备过渡金属水溶液。

[实施例 4]

[0067] 以与实施例 2 中相同的方式制备过渡金属前体, 不同在于硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰以 0.6 : 0.2 : 0.2 的摩尔比混合以制备过渡金属水溶液。

[实施例 5]

[0069] 以与实施例 1 中相同的方式制备过渡金属前体, 不同在于硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰以 0.65 : 0.15 : 0.2 的摩尔比混合以制备过渡金属水溶液。

[实施例 6]

[0071] 以与实施例 2 中相同的方式制备过渡金属前体, 不同在于硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰以 0.65 : 0.15 : 0.2 的摩尔比混合以制备过渡金属水溶液。

[实施例 7]

[0073] 以与实施例 1 中相同的方式制备过渡金属前体, 不同在于硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰以 0.8 : 0.1 : 0.1 的摩尔比混合以制备过渡金属水溶液。

[0074] [实施例 8]

[0075] 以与实施例 2 中相同的方式制备过渡金属前体,不同在于硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰以 0.8 : 0.1 : 0.1 的摩尔比混合以制备过渡金属水溶液。

[0076] [实施例 9]

[0077] 以与实施例 1 中相同的方式制备过渡金属前体,不同在于硫酸镍和硫酸钴以 0.6 : 0.4 的摩尔比混合以制备过渡金属水溶液。

[0078] [实施例 10]

[0079] 以与实施例 2 中相同的方式制备过渡金属前体,不同在于硫酸镍和硫酸钴以 0.6 : 0.4 的摩尔比混合,以制备过渡金属水溶液。

[0080] [实施例 11]

[0081] 以与实施例 1 中相同的方式制备过渡金属前体,不同在于硫酸镍和硫酸钴以 0.4 : 0.6 的摩尔比混合以制备过渡金属水溶液。

[0082] [实施例 12]

[0083] 以与实施例 2 中相同的方式制备过渡金属前体,不同在于硫酸镍和硫酸钴以 0.4 : 0.6 的摩尔比混合以制备过渡金属水溶液。

[0084] [对比实施例 1]

[0085] 硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰以 0.55 : 0.2 : 0.25 的摩尔比混合,以制备 1.5M 的过渡金属水溶液。此外还制备了 3M 氢氧化钠水溶液。上述过渡金属水溶液被加入至维持在 45-50℃ 的含有蒸馏水的湿反应器中。然后,加入氢氧化钠水溶液以使湿反应器中的蒸馏水维持在 pH 为 10.0 至 10.5。将 30% 的氨水溶液作为添加剂连续加入反应器中。

[0086] 将通过使过渡金属水溶液、氢氧化钠水溶液和氨水溶液连续反应 20 小时制备的镍-钴-锰复合过渡金属前体用蒸馏水洗涤多次,并在恒温的干燥箱中干燥,以获得镍-钴-锰复合过渡金属前体。

[0087] [对比实施例 2]

[0088] 以与对比实施例 1 中相同的方式制备过渡金属前体,不同在于硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰以 0.6 : 0.2 : 0.2 的摩尔比混合,以制备过渡金属水溶液。

[0089] [对比实施例 3]

[0090] 以与对比实施例 1 中相同的方式制备过渡金属前体,不同在于硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰以 0.65 : 0.15 : 0.2 的摩尔比混合以制备过渡金属水溶液。

[0091] [对比实施例 4]

[0092] 以与对比实施例 1 中相同的方式制备过渡金属前体,不同在于硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰以 0.8 : 0.1 : 0.1 的摩尔比混合以制备过渡金属水溶液。

[0093] [对比实施例 5]

[0094] 以与对比实施例 1 中相同的方式制备过渡金属前体,不同在于硫酸镍和硫酸钴以 0.6 : 0.4 的摩尔比混合以制备过渡金属水溶液。

[0095] [对比实施例 6]

[0096] 以与对比实施例 1 中相同的方式制备过渡金属前体,不同在于硫酸镍和硫酸钴以 0.4 : 0.6 的摩尔比混合,以制备过渡金属水溶液。

[0097] [实验实施例 1]

[0098] 精确称量 0.01g 分别在实施例 1 至 12 和对比实施例 1 至 6 中制备的过渡金属前体并加入 50mL Corning 管中,然后向其中逐滴加入少量的酸,然后振荡进行混合。当混合的样品完全溶解变清后,使用 Dionex DX500 离子色谱仪测定样品中 SO₄ 的浓度。所得的结果示于下表 1 中。

[0099] < 表 1>

[0100]

样品	硫酸根离子含量 (重量%)
实施例 1 [Ni _{0.55} Co _{0.2} Mn _{0.25}]	0.22
实施例 2 [Ni _{0.55} Co _{0.2} Mn _{0.25}]	0.35
对比实施例 1 [Ni _{0.55} Co _{0.2} Mn _{0.25}]	0.94
实施例 3 [Ni _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2}]	0.27
实施例 4 [Ni _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2}]	0.42
对比实施例 2 [Ni _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2}]	1.02
实施例 5 [Ni _{0.65} Co _{0.15} Mn _{0.2}]	0.24
实施例 6 [Ni _{0.65} Co _{0.15} Mn _{0.2}]	0.34
对比实施例 3 [Ni _{0.65} Co _{0.15} Mn _{0.2}]	0.97
实施例 7 [Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1}]	0.21
实施例 8 [Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1}]	0.32
对比实施例 4 [Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1}]	0.85
实施例 9 [Ni _{0.6} Co _{0.4}]	0.28
实施例 10 [Ni _{0.6} Co _{0.4}]	0.43
对比实施例 5 [Ni _{0.6} Co _{0.4}]	1.21
实施例 11 [Ni _{0.4} Co _{0.6}]	0.26
实施例 12 [Ni _{0.4} Co _{0.6}]	0.46

样品	硫酸根离子含量 (重量%)
对比实施例 6 [Ni _{0.4} Co _{0.6}]	1.14

[0101] 如表 1 的结果所示,本发明的过渡金属前体 (实施例 1-12) 含有的硫酸根离子的浓度为约 0.2-0.5 重量%,而对比实施例 1-6 中过渡金属前体含有的硫酸根离子的浓度为约 0.9 重量%或更高。

[0102] [实验实施例 2]

[0103] 将实施例 1 至 12 和对比实施例 1 至 6 中制备的每种过渡金属前体与 Li₂CO₃ 以 1 : 1 (w/w) 比例混合。将每种混合物以 5°C /min 的升温速率加热并在 920°C 下烧结 10 小时,以制备锂过渡金属氧化物粉末 (阴极活性材料)。将由此制备的阴极活性材料粉末、导电材料 (超导电乙炔碳黑 (Denka black)) 和粘合剂 (KF1100) 以重量比 95 : 2.5 : 2.5 混合,以制备浆料。该浆料被均匀涂覆在厚度为 20 μm 的铝 (Al) 箔上。将被浆料涂覆的 Al 箔在 130°C 下干燥,以制备锂二次电池的阴极。2016 纽扣电池使用如下物质制备:如上制备的锂二次电池阴极、作为反电极 (阳极) 的锂金属箔、作为隔膜的聚乙烯膜 (Celgard, 厚度 : 20 μm),作为液体电解质的在比例为 1 : 2 : 1 的碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯的混合物中的 1M 的 LiPF₆ 溶液。

[0104] 这些纽扣电池中阴极活性材料的电学性能使用电化学分析系统 (Toyo System, Toscat 3100U) 在 3.0-4.25V 的电压范围内评估。所得结果列于下表 2 中。为简洁起见,下表 2 中的试验样品以相应前体的化学式表示。

[0105] <表 2>

[0106]

样品	充电 (mAh/g)	放电 (mAh/g)	效率 (%)
实施例 1 [Ni _{0.55} Co _{0.2} Mn _{0.25}]	188.0	167.1	88.9
实施例 2 [Ni _{0.55} Co _{0.2} Mn _{0.25}]	186.5	163.4	87.6
对比实施例 1 [Ni _{0.55} Co _{0.2} Mn _{0.25}]	183.1	153.1	83.6
实施例 3 [Ni _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2}]	193.4	169.8	87.8
实施例 4 [Ni _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2}]	191.8	165.3	86.2
对比实施例 2 [Ni _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2}]	187.4	153.5	81.9
实施例 5 [Ni _{0.65} Co _{0.15} Mn _{0.2}]	190.7	169.9	89.1
实施例 6 [Ni _{0.65} Co _{0.15} Mn _{0.2}]	188.9	165.7	87.7

样品	充电 (mAh/g)	放电 (mAh/g)	效率 (%)
对比实施例 3 $[\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.2}]$	185.8	155.0	83.4
实施例 7 $[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]$	209.3	188.0	89.8
实施例 8 $[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]$	206.6	182.6	88.4
对比实施例 4 $[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]$	203.1	172.2	84.8
实施例 9 $[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]$	180.7	165.0	91.3
实施例 10 $[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]$	179.0	160.7	89.8
对比实施例 5 $[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]$	167.5	149.1	85.4
实施例 11 $[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}]$	167.5	152.8	91.2
实施例 12 $[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}]$	165.7	148.6	89.7
对比实施例 6 $[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}]$	162.1	139.1	85.8

[0107]

[0108] 如表 2 结果所示,在相同的过渡金属组成下,本发明的包括由过渡金属前体(实施例 1 至 12)制备的锂过渡金属氧化物作为阴极活性材料的锂二次电池与对比实施例 1 至 6 中基于过渡金属前体的锂二次电池相比,在初始充电/放电和效率方面具有优越的性能。

[0109] [实验实施例 3]

[0110] 将实施例 1 至 12 和对比实施例 1 至 6 中制备的每种过渡金属前体与 Li_2CO_3 以 1 : 1(w/w) 的比例混合。将每种混合物以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热并在 920°C 下烧结 10 小时,以制备锂过渡金属氧化物粉末。Li 副产物值通过锂过渡金属氧化物粉末的 pH 滴定来测定。

[0111] 具体而言,将 10g 的每种锂过渡金属氧化物与 100mL 蒸馏水混合 5 分钟,通过过滤除去锂过渡金属氧化物。得到的溶液用 0.1N HCl 溶液滴定以测定锂副产物的值。滴定进行至 pH 为 5。所得的结果示于下表 3 中。为简洁起见,下表 3 中的试验样品以相应前体的化学式表示。

[0112] <表 3>

[0113]

样品	初始 pH	0.1N HCl 量 (mL)	Li 副产物量 (wt %)
实施例 1 $[\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.25}]$	10.9	4.8	0.115
实施例 2 $[\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.25}]$	11.1	5.8	0.138
对比实施例 1 $[\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.25}]$	11.6	10.9	0.261
实施例 3 $[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]$	11.0	5.3	0.127
实施例 4 $[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]$	11.2	6.1	0.146
对比实施例 2 $[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]$	11.9	12.2	0.292
实施例 5 $[\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.2}]$	11.2	6.1	0.148
实施例 6 $[\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.2}]$	11.4	6.9	0.165
对比实施例 3 $[\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.2}]$	11.9	12.4	0.297
实施例 7 $[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]$	11.5	10.7	0.256
实施例 8 $[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]$	11.7	11.4	0.273
对比实施例 4 $[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]$	12.2	23.3	0.558
实施例 9 $[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]$	10.8	6.9	0.165
实施例 10 $[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]$	11.0	7.6	0.182
对比实施例 5 $[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}]$	11.7	13.6	0.326
实施例 11 $[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}]$	11.2	7.5	0.180
实施例 12 $[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}]$	11.4	8.7	0.208
对比实施例 6 $[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}]$	11.8	14.8	0.355

[0114]

[0115] 如表 3 的结果所示,在相同的过渡金属组成下,本发明的由过渡金属前体(实施例

1 至 12) 制备的锂过渡金属氧化物与对比实施例 1 至 6 中由过渡金属前体制备的锂过渡金属氧化物相比,具有显著减少的 Li 副产物。考虑到 Li 副产物引起不想要的变化,如浆料的凝胶化、电池高温性能的劣化、高温下膨胀等,能预想根据本发明的锂二次电池与现有的锂二次电池相比具有显著优异的性能。

[0116] 产业实用性

[0117] 从以上说明书中可明显看出,本发明的前体含有一定量的来源于用作前体的原料的过渡金属盐的含硫酸根离子的盐离子。含硫酸根离子的盐离子引入至前体中可提供一种能够达到出色性能(如高容量、长的寿命特性以及高速率特性)且减少电极降解的锂二次电池

[0118] 只要是在发明所属的领域中具有通常知识的技术人员,就能理解,可在上述内容的基础上在本发明的范围内作出多种应用和变形。