

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
H01M 4/58 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780027758.2

[43] 公开日 2009年7月29日

[11] 公开号 CN 101496200A

[22] 申请日 2007.5.29

[21] 申请号 200780027758.2

[30] 优先权

[32] 2006.5.29 [33] KR [31] 10-2006-0047893

[86] 国际申请 PCT/KR2007/002589 2007.5.29

[87] 国际公布 WO2007/139333 英 2007.12.6

[85] 进入国家阶段日期 2009.1.21

[71] 申请人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

[72] 发明人 柳志宪 玄晶银 申荣竣

[74] 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

代理人 钟守期 唐铁军

权利要求书 2 页 说明书 16 页

### [54] 发明名称

阴极活性材料及含有该阴极活性材料的锂二次电池

### [57] 摘要

本发明提供一种在室温和高温下即使在反复的强电流充电和放电之后也具有较长寿命和优良安全性的高功率、非水电解质的锂二次电池。所述电池含有作为阴极活性材料的锰尖晶石氧化物和锂/镍/钴/锰复合氧化物的混合物。

1. 一种锂二次电池的阴极活性材料, 含有下式 I 表示的锂/锰尖晶石氧化物和下式 II 表示的锂/镍/钴/锰氧化物的混合物:



其中,

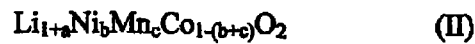
M 为一种具有 2-3 的氧化值的金属,

A 为一种具有 -1 或 -2 的氧化值的阴离子;

$$0 \leq x \leq 0.2;$$

$$0 \leq y \leq 0.2; \text{ 并且}$$

$$0 \leq z \leq 0.5$$



其中,

$$0 \leq a \leq 0.1;$$

$$0.2 \leq b \leq 0.7;$$

$$0.2 \leq c \leq 0.7; \text{ 并且}$$

$$b+c < 1.$$

2. 权利要求 1 的阴极活性材料, 其中式 I 中符号 y 的值为  $0 < y \leq 0.2$ 。

3. 权利要求 1 的阴极活性材料, 其中符号 M 为 B、Mg、Al、Ca、Sr、Co、Ni、Cr、Cu、Fe、Ti、Y、Zn 中的一种或多种, 及它们的任意结合。

4. 权利要求 3 的阴极活性材料, 其中符号 M 为 Al。

5. 权利要求 1 的阴极活性材料, 其中符号 A 为 F、Cl、Br、S 中的一种或多种, 及它们的任意结合。

6. 权利要求 1 的阴极活性材料, 其中符号 z 的值在 0.01-0.2 的范围内。

7. 权利要求 1 的阴极活性材料, 其中式 II 的锂/镍/钴/锰氧化物为  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 。

8. 权利要求 1 的阴极活性材料, 其中式 II 的锂/镍/钴/锰氧化物为  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

9. 权利要求 1 的阴极活性材料, 其中锂/锰尖晶石氧化物: 锂/镍/钴/锰氧化物的混合比在 10:90 至 90:10 (重量/重量) 的范围内。

---

10. 权利要求 1 的阴极活性材料，其中锂/锰尖晶石氧化物: 锂/镍/钴/锰氧化物的混合比在 30: 70 至 90: 10 (重量/重量) 的范围内。

11. 一种含有权利要求 1 至 10 中任一项的阴极活性材料的锂二次电池。

12. 一种含有权利要求 11 的锂二次电池作为单元电池的高功率、大容量的中型/大型电池模块。

## 阴极活性材料及含有该阴极活性材料的锂二次电池

### 技术领域

本发明涉及一种在室温和高温下即使在反复的强电流充电和放电之后也具有长期使用寿命和优良安全性的高功率、非水电解质的锂二次电池。

### 背景技术

技术的发展和对移动设备需求的增加导致对作为能源的二次电池的需求的快速增加。近年来，已经实现了二次电池作为电动车（EV）和混合动力车（HEV）的动力源的应用。鉴于这种趋势，对能满足多种需求的二次电池进行了大量的调查和研究。其中，对具有高能密度、高放电电压和高功率输出稳定性的锂二次电池的需求增加。

具体而言，用于EV中的锂二次电池不仅需要高能密度和用以在短时间内产生大功率输出的容量，而且需要甚至在短时间内反复进行强电流充电/放电循环的苛刻条件下仍具有10年以上的长期使用寿命，因此需要其同常规小型锂二次电池相比，具有显著优良的安全性和长期使用寿命。

在常规小型电池组中使用的锂离子二次电池通常用层状结构的锂钴复合氧化物作为阴极材料，并用石墨基材料作为阳极材料。但是，所述锂钴复合氧化物的主要构成元素钴非常昂贵，并且出于安全考虑不适于用在电动车中。因此，由廉价且具有高安全性的锰组成并且具有尖晶石结构的锂锰复合氧化物可能适宜用作EV用锂离子电池的阴极材料。

但是，锂锰复合氧化物在高温和大电流充电/放电时，锰离子由于电解质的影响而溶入该电解质中，因而导致电池特性和性能的劣化。因此，需要采取措施避免这类问题。此外，锂锰复合氧化物具有缺点例如同常规锂钴复合氧化物或锂镍复合氧化物相比较低的每单位重量的容量，即具有较低的电荷密度。因此，电池的电荷密度有限。并且，为了使其能实际用作EV的动力源，应该发明同时能解决所述

缺点的电池设计。

为减轻上述各缺点，使用混合的阴极活性材料进行了多种研究和尝试来制造电极。例如，公布号 2002-110253 和 2004-134245 的日本未经审查专利公开了使用锂/锰复合氧化物和锂/镍/钴/锰复合氧化物和/或锂/镍/钴/锰复合氧化物的混合物来提高恢复输出量的技术。但是，这些常规现有技术仍具有与锂锰氧化物较差的循环寿命和有限的安全性改进相关的问题。

同时，韩国专利 No. 0458584 公开了一种由具有 7-25  $\mu\text{m}$  平均粒径的镍基大直径活性材料化合物和一种具有 2-6  $\mu\text{m}$  平均粒径的小直径活性材料化合物组成的阴极活性材料（例如， $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4-z}\text{X}_z$ ，其中 X 为 F、S 或 P， $0.90 \leq x \leq 1.1$ ，并且  $0 \leq z \leq 0.5$ ），从而通过提高电极板的体积密度增加电池容量。

此外，为改进电池的容量特征、寿命特征和高速率放电特征，韩国专利 No. 0570417 公开了一种使用尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  阴极作为阴极活性材料的二次电池，公开号 2002-0080448 的韩国未经审查专利公开了一种使用含锂锰复合氧化物的阴极活性材料的二次电池，并且公开号 2004-134245 的日本未经审查专利公开了一种使用含尖晶石锂锰复合氧化物和锂过渡金属复合氧化物的阴极活性材料的二次电池。

但是，尽管有上述常规现有技术，但仍未提出同时具有所需水平的寿命和安全性的二次电池的构造。

### 发明内容

因此，解决上述问题及其他尚未解决的技术问题是本发明的一个目标。

根据为解决上述问题进行的各种广泛而深入的研究及实验，本发明的发明人惊讶地发现，在使用由锰尖晶石氧化物与一种锂/镍/钴/锰复合氧化物的混合物组成的阴极活性材料制造二次电池时，同单独使用上述氧化物时相比，这样制造的电池可在室温和高温下即使在反复的强电流充电和放电之后也能确保优良的安全性，同时具有长期使用寿命，所述锰尖晶石氧化物的一个氧位点被某一与一种过渡金属具有强结合能力的阴离子取代。本发明是在这些发现的基础上完成的。

具体而言，本发明的一个目标为提供一种含有锂/镍/钴/锰复合氧化物和一种锰尖晶石氧化物的混合物的阴极活性材料，所述锰尖晶石氧化物的一个氧位点被某一与一种过渡金属具有强结合能力的阴离子取代；以及提供一种含有上述阴极活性材料的二次电池。

### 具体实施方式

根据本发明的一个方面，上述以及其他目标可通过提供一种含有以下式 I 表示的锂/锰尖晶石氧化物和以下式 II 表示的锂/镍/钴/锰氧化物的混合物的锂二次电池阴极活性材料而实现：



其中，

M 为一种具有 2-3 的氧化值的金属，并且为选自以下元素中的至少一种：B、Mg、Al、Ca、Sr、Co、Ni、Cr、Cu、Fe、Ti、Y、Zn，及其任意结合；

A 为一种具有 -1 或 -2 的氧化值的阴离子；

$$0 \leq x \leq 0.2;$$

$$0 \leq y \leq 0.2; \text{ 并且}$$

$$0 \leq z \leq 0.5.$$



其中，

$$0 \leq a \leq 0.1;$$

$$0.2 \leq b \leq 0.7; \text{ 并且}$$

$$0.2 \leq c \leq 0.7; \text{ 并且}$$

$$b+c < 1.$$

根据本发明的另一方面，提供了一种包括含上述阴极活性材料的阴极、阳极、隔膜和非水电解质的锂二次电池。

下文中，将对本发明进行更详细的描述。

如上文中所讨论，本发明特征在于使用锂/镍/钴/锰氧化物与锂/锰尖晶石氧化物的混合物作为阴极活性材料，所述尖晶石氧化物中一部分锰 (Mn) 被其他元素取代。

式 I 的锂/锰尖晶石氧化物中，氧离子被给定范围内的具有-1 或-2 的氧化值的阴离子 (A) 取代，优选地，阴离子 (A) 可为选自 F、Cl、Br、I、S 中的至少一个，及其任意结合。氧离子被阴离子 (A) 取代导致氧与过渡金属的高结合能力并可防止阴极活性材料的结构转变，从而提高电池寿命。如果取代阴离子 (A) 的量过高 ( $z > 0.5$ )，则该氧化物不能保持稳定的尖晶石结构，这将不利地导致寿命特征变差。更优选地，阴离子的取代量即符号  $z$  的值在 0.01-0.2 的范围内。

此外，如上文所定义，锂/锰尖晶石氧化物中的一部分 Mn 可未被取代或被具有 2-3 的氧化值的金属 (M) 取代。但是，如通过以下实施例所证实的，式 I 的锂/锰尖晶石氧化物中的一些 Mn 被金属 (M) 取代，例如  $0 < y \leq 0.2$ ，同 Mn 未被该金属取代的情况相比，会导致阴极活性材料的寿命特征的进一步改进。金属 (M) 的优选实例可以包括 B、Mg、Al、Ca、Sr、Co、Ni、Cr、Cu、Fe、Ti、Y 和 Zn。特别优选 Al。

本发明的阴极活性材料掺入给定量的一种式 II 的锂/镍/钴/锰复合氧化物，该氧化物为一种由于其较高的稳定性而预期能够增加寿命的活性材料。前述两种复合氧化物 (式 I 和式 II) 的混合比优选在 90:10 至 10:90 (重量/重量) 的范围内。如果两种复合氧化物中复合氧化物 (I) 的含量过低，则电池的安全性降低。另一方面，如果复合氧化物 (II) 的含量过低，则不利地难于达到所需寿命特征。这些事实还将在以下实施例和下文中的对照实施例中进行说明和证实。锂/锰尖晶石氧化物 (式 I) 和锂/镍/钴/锰氧化物的更优选的混合比在 30:70 至 90:10 的范围内。

特别优选的式 II 的锂/镍/钴/锰氧化物的实例可包括



制备锂金属复合氧化物例如式 I 的锂/锰尖晶石氧化物和式 II 的锂/镍/钴/锰复合氧化物的方法为本领域所公知，因此其细节将不在本文进行描述。

下文中，将对含本发明阴极活性材料的阴极的制造进行具体说明。

首先，将本发明阴极活性材料和一种粘合剂以及相对于所述活性

材料含量为 1-20 重量%的一种导电材料添加至一种分散溶剂中，并搅拌得到的分散体从而制备一种电极膏剂。将该膏剂涂敷于作为集电器的金属板上，然后压制并干燥该集电器金属板从而制造一种分层的电极。

阴极集电器通常被制造成具有 3-500  $\mu\text{m}$  的厚度。对阴极集电器无特别限制，只要其具有高电导率并且不引起所制造电池的化学变化即可。可提及的阴极集电器的实例有不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳，以及表面经碳、镍、钛或银处理的铝或不锈钢。集电器可被制造成其表面具有细小的凸凹以提高对阴极活性材料的粘附。此外，集电器可采取多种形式，包括薄膜、薄片、箔片、网、多孔结构、泡沫及无纺布。

可提及的可在本发明中使用的粘合剂的实例有聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏 1,1-二氟乙烯 (PVdF)、纤维素、聚乙烯醇、羧甲基纤维素 (CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物 (EPDM)、磺化的 EPDM、丁苯橡胶、氟橡胶及多种共聚物。

对导电材料无特别限制，只要其具有适合的电导率并且不引起所制造电池的化学变化即可。可提及的导电材料的实例包括石墨，例如天然或人造石墨；炭黑类，例如炭黑、乙炔黑、Ketjen black、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑及热裂炭黑；导电纤维，例如碳纤维和金属纤维；金属粉末例如氟化碳粉末、铝粉及镍粉；导电须晶，例如氧化锌和钛酸钾；导电金属氧化物，例如二氧化钛；以及聚亚苯基衍生物。市售导电材料的具体实例可包括多种乙炔黑产品（可获得于 Chevron Chemical Company, Denka Singapore Private Limited 和 Gulf Oil Company）、Ketjen Black EC 系列（可获得于 Armac Company）、Vulcan XC-72（可获得于 Cabot Company）和 Super P (Timcal Co.)。

如果合适，可任选添加填充剂作为抑制阴极膨胀的成分。对填充剂无特别限制，只要其不会引起所制造电池中的化学变化并且为一种纤维材料即可。可使用的填充剂的实例有烯烃聚合物例如聚乙烯和聚丙烯；及纤维材料例如玻璃纤维和碳纤维。

可在本发明中使用的分散溶剂的代表性实例可包括异丙醇、N-甲



基吡咯烷酮 (NMP) 及丙酮。

可通过本领域中已知的常规方法或合适的新方法将电极材料的膏剂均匀涂敷于金属材料上, 同时考虑待用材料的物理化学特性。例如, 优选将所述电极膏剂分布于集电器上, 然后使用刮刀等使其均匀分散在集电器上。如果合适, 电极膏剂的分布和分散也可在一个步骤中进行。此外, 电极膏剂的涂敷可通过选自压铸 (die casting)、间歇式涂布 (comma coating)、丝网印刷 (screen printing) 等方法进行。或者, 电极膏剂的涂敷可通过将该膏剂模铸在分离的衬底上然后将其通过压制或层压结合至集电器上而进行。

涂敷于金属板上的膏剂的干燥优选在真空烘箱中于 50-200℃ 下进行 1-3 天。

此外, 本发明提供了一种含有由以上制造的阴极和一个阳极组成的电极组件和一种含锂盐的非水电解质的锂二次电池, 所述阴极和阳极相对设置, 其间具有一个隔膜。

所述阳极通过例如将阳极活性材料涂敷至阳极集电器上、接着进行干燥而制得。如果需要, 所述阳极还任选包含其他组分例如如上所述的导电材料、粘合剂和填充剂。

阳极集电器通常被构造成具有 3-500  $\mu\text{m}$  的厚度。对阳极集电器无特别限制, 只要其具有合适的电导率并且不会引起所制造电池中的化学变化即可。可提及的阳极集电器的实例有铜、不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳, 表面经碳、镍、钛或银处理的铜或不锈钢、以及铝-镉合金。同阴极集电器类似, 阳极集电器也可被制造成在其表面形成细小的凸凹从而提高对阳极活性材料的粘附。此外, 阳极集电器可采用多种形式, 包括薄膜、薄片、箔片、网、多孔结构、泡沫及无纺布。

可提及的可在本发明中使用的阳极活性材料的实例有碳, 例如非石墨化碳和石墨基碳; 金属复合氧化物例如  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 及  $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$  (Me: Mn、Fe、Pb 或 Ge; Me': Al、B、P、Si, 元素周期表中的 I 族、II 族和 III 族元素, 或卤素原子;  $0 < x \leq 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$  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, 例如  $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{GeO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_4$  及  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ; 导电聚合物, 例如聚乙炔; 以及 Li-Co-Ni

基材料。

隔膜被插入阴极和阳极之间。使用具有高的离子渗透性及机械强度的绝缘薄膜作隔膜。所述隔膜通常具有 0.01-10  $\mu\text{m}$  的孔径和 5-300  $\mu\text{m}$  的厚度。使用具有化学耐性和疏水性的由烯烃聚合物例如聚丙烯和/或玻璃纤维或聚乙烯制成的薄片或无纺布，或者牛皮纸作为隔膜。当前市售的隔膜产品的实例可包括 Celgard 系列例如 Celgard<sup>R</sup> 2400 和 2300（可获得于 Hoechst Celanese Corp.）、聚丙烯隔膜（可获得于 Ube Industries Ltd.，或 Pall RAI Co.）和聚乙烯系列（可获得于 Tonen 或 Entek）。

如果合适，可在隔膜上涂敷一种胶凝聚合物电解质以增加电池稳定性。胶凝聚合物的代表性实例可包括聚环氧乙烷、聚偏 1,1-二氟乙烯和聚丙烯腈。

当使用固体电解质例如聚合物作电解质时，所述固体电解质还可同时用作隔膜和电解质。

含锂盐的非水电解质由非水电解质和锂组成。可使用非水电解溶液、有机固体电解质或无机固体电解质作为非水电解质。

可提及的可在本发明中使用的非水电解溶液的实例有非质子有机溶剂例如 N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸异丙烯酯、碳酸亚乙酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲基酯、 $\gamma$ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四羟基 Franc、2-甲基四氢呋喃、二甲亚砜、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二噁烯(dioxene)、乙醚、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、碳酸异丙烯酯衍生物、四氢呋喃衍生物、醚、丙酸甲酯及丙酸乙酯。

可提及的在本发明中使用的有机固体电解质的实例有聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物、聚环氧丙烷衍生物、磷酸酯聚合物、聚合的搅拌赖氨酸 (poly agitation lysine)、硫化聚酯、聚乙烯醇、聚偏 1,1-二氟乙烯，以及含离子解离基的聚合物。

可提及的在本发明中使用的无机固体电解质的实例有锂的氮化物、卤化物及硫酸盐，例如  $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、

$\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$  及  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 。

所述锂盐为一种易溶于上述非水电解质的物质，并且可包括例如， $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼烷锂、低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂及二酰亚胺。

此外，为改进充电/放电特性及阻燃性，可向非水电解质中添加例如吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、1,2-二乙胺、正甘醇二甲醚、六磷酰三胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代的噁唑烷酮、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，为了具有不燃性，非水电解质还可包括含卤素的溶剂，例如四氯化碳和三氟代乙烯。此外，为了改进高温贮存特性，所述非水电解质还可包括二氧化碳气体。

本发明的二次电池，如将在以下实施例中和实验实施例中进行说明和证实的，具有极好的寿命和安全性，因此可特别优选用作中型和大型电池模块的电池。因此，本发明还提供了一种含有前述二次电池作为单元电池的中型/大型电池模块。所述中型/大型电池模块可优选用作需要高功率和大容量的动力源，该动力源被用于电动车（EV）、混合动力车（HEV）、电动摩托车和电动自行车。

中型/大型电池模块的构造及其制造方法为本领域所公知，因此本文将省略其详情。

### 实施例

现将参照以下实施例对本发明进行更详细的描述。提供这些实施例仅用于说明本发明并且不应该解释为限制本发明的范围和主旨。

#### [实施例 1]

将锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$  和锂/镍/钴/锰复合氧化物  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  以 1:1 的重量比混合从而制备一种阴极活性材料。将该阴极活性材料与 5 重量%的炭黑和 5 重量%的作为粘合剂的 PVdF 进行混合，并与作为溶剂的 NMP 一起搅拌。将所得混合物涂敷在作为金

属集电器的铝箔上，然后将其在真空烘箱中于 120℃ 下干燥 2 小时以上，从而制得一个阴极。

使用这样制得的阴极、通过将中间相炭微球 (mesocarbon microbead) (MCMB) 作为人造石墨涂敷在铜箔上制造的阳极和由聚丙烯制得的多孔隔膜制造电极组件。将电极组件放在袋状盒中，然后将电极引线连接在该袋状盒上。其后，将 1M LiPF<sub>6</sub> 盐的碳酸亚乙酯 (EC) 与碳酸二甲酯 (DMC) (1:1, 体积/体积) 溶液作为电解质注入其中，接着密封该盒从而制得锂二次电池。

将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 电压范围内进行充电/放电循环，测量电池的寿命特性。这样获得的结果在下表 1 中给出。在上述充电/放电循环实验中，二次电池的充电在 2 小时内进行，而该电池的放电在 1 小时内进行。

#### [实施例 2]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池，不同之处在于使用被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.8}\text{F}_{0.2}$  替代  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环，并测量该电池的寿命特性。结果在下表 1 中给出。

#### [实施例 3]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池，不同之处在于使用被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  替代  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环，并测量该电池的寿命特性。结果在下表 1 中给出。

#### [实施例 4]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池，不同之处在于使用被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  替代  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环，并测量该电池的寿命特性。结果在下表 1 中给出。

#### [实施例 5]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池，不同之处在于使用被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.8}\text{S}_{0.2}$  替代  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行

充电/放电循环，并测量该电池的寿命特性。结果在下表 1 中给出。

[实施例 6]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池，不同之处在于使用被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  替代  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环，并测量该电池的寿命特性。结果在下表 1 中给出。

[对照实施例 1]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池，不同之处在于使用未被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  替代  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环，并测量该电池的寿命特性。结果在下表 1 中给出。

[对照实施例 2]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池，不同之处在于使用被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.3}\text{F}_{0.7}$  替代  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环，并测量该电池的寿命特性。结果在下表 1 中给出。

[对照实施例 3]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池，不同之处在于使用被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.3}\text{S}_{0.7}$  替代  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环，并测量该电池的寿命特性。结果在下表 1 中给出。

<表 1>

实施例序号	取代阴离子	阴离子取代量 (z)	寿命特性 (300 个循环之后的容量相对于初始容量的比例, %)
实施例 1	F	0.05	79
实施例 2	F	0.2	81
实施例 3	F	0.5	81
实施例 4	S	0.05	80
实施例 5	S	0.2	82
实施例 6	S	0.5	82
对照实施例 1	-	0	63
对照实施例 2	F	0.7	77
对照实施例 3	S	0.7	76

如表 1 中所见, 在阴极活性材料的复合氧化物混合物中, 锂/锰尖晶石氧化物的氧位点被氟 (F) 或硫 (S) 取代导致电池寿命特性的显著改进。此外, 较大的阴离子取代量 (较大的  $z$  值) 导致寿命特性的进一步改进。但是, 如对照实施例 2 和 3 中所见, 证实了当取代量即  $z$  值超过 0.5 时, 电池寿命特性的改进程度降低。

#### [实施例 7]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池, 不同之处在于使用 90:10 的重量比的被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  和锂/镍/钴/锰复合氧化物  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环, 并测量该电池的寿命特性。结果在下表 2 中给出。

#### [实施例 8]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池, 不同之处在于使用 70:30 的重量比的被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  和锂/镍/钴/锰复合氧化物  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环, 并测量该电池的寿命特性。结果在下表 2 中给出。

#### [实施例 9]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池, 不同之处在于使用 30:70 的重量比的被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  和锂/镍/钴/锰复合氧化物  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环, 并测量该电池的寿命特性。结果在下表 2 中给出。

#### [实施例 10]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池, 不同之处在于使用 10:90 的重量比的被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  和锂/镍/钴/锰复合氧化物  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环, 并测量该电池的寿命特性。结果在下表 2 中给出。

#### [对照实施例 4]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池, 不同之处在于仅使用

被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环，并测量该电池的寿命特性。结果在下表 2 中给出。

[对照实施例 5]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池，不同之处在于仅使用锂/镍/钴/锰复合氧化物  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环，并测量该电池的寿命特性。结果在下表 2 中给出。

<表 2>

实施例序号	S 取代的锂/锰尖晶石 ( $z=0.05$ ) 的重量比	Li/Ni/Co/Mn 复合氧化物 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的重量比	寿命特性 (300 个循环之后的容量相对于初始容量的比例, %)
实施例 7	90	10	78
实施例 8	70	30	81
实施例 4	50	50	80
实施例 9	30	70	78
实施例 10	10	90	76
对照实施例 4	100	0	64
对照实施例 5	0	100	72

如表 2 中所见，当向 S 取代的锂/锰尖晶石氧化物中添加 10% 以上的锂/镍/钴/锰复合氧化物时，电池的寿命特性开始改进，并且证实了这样得到的寿命特性类似于添加 30% 以上的锂/镍/钴/锰复合氧化物时达到的寿命特性。但是，过高含量的锂/镍/钴/锰复合氧化物可导致电池的相对低的安全性，因此优选使用低于 90% 量的锂/镍/钴/锰复合氧化物。

[实施例 11]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池，不同之处在于使用 90:10 的重量比的被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  和锂/镍/钴/锰复合氧化物  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环，并测量该电池的寿命特性。结果在下表 3 中给出。

[实施例 12]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池，不同之处在于使用

70:30 的重量比的被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  和锂/镍/钴/锰复合氧化物  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环, 并测量该电池的寿命特性。结果在下表 3 中给出。

[实施例 13]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池, 不同之处在于使用 50:50 的重量比的被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  和锂/镍/钴/锰复合氧化物  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环, 并测量该电池的寿命特性。结果在下表 3 中给出。

[实施例 14]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池, 不同之处在于使用 30:70 的重量比的被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  和锂/镍/钴/锰复合氧化物  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环, 并测量该电池的寿命特性。结果在下表 3 中给出。

[实施例 15]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池, 不同之处在于使用 10:90 的重量比的被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  和锂/镍/钴/锰复合氧化物  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环, 并测量该电池的寿命特性。结果在下表 3 中给出。

[对照实施例 6]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池, 不同之处在于仅使用锂/镍/钴/锰复合氧化物  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环, 并测量该电池的寿命特性。结果在下表 3 中给出。

<表 3>

实施例序号	S 取代的锂/锰尖晶石 ( $z=0.05$ ) 的重量比	Li/Ni/Co/Mn 复合氧化物 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的重量比	寿命特性 (300 个循环之后的容量相对于初始容量的比例, %)
实施例 11	90	10	79



实施例 12	70	30	82
实施例 13	50	50	81
实施例 14	30	70	79
实施例 15	10	90	78
对照实施例 4	100	0	64
对照实施例 6	0	100	73

如表 3 中所见，即使添加不同的锂/镍/钴/锰复合氧化物 ( $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ )，电池的寿命特性也是在向 S 取代的锂/锰尖晶石中添加大于 10% 量的所述复合氧化物时开始改进，并且可以证实，这样得到的寿命特性类似于添加 30% 以上的锂/镍/钴/锰复合氧化物时达到的寿命特性。但是，过高含量的锂/镍/钴/锰复合氧化物可导致电池的相对低的安全性，因此优选使用小于 90% 量的锂/镍/钴/锰复合氧化物。

#### [实施例 16]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池，不同之处在于使用 90:10 的重量比的被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  和锂/镍/钴/锰复合氧化物  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环，并测量该电池的寿命特性。结果在下表 4 中给出。

#### [实施例 17]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池，不同之处在于使用 70:30 的重量比的被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  和锂/镍/钴/锰复合氧化物  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环，并测量该电池的寿命特性。结果在下表 4 中给出。

#### [实施例 18]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池，不同之处在于使用 50:50 的重量比的被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  和锂/镍/钴/锰复合氧化物  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环，并测量该电池的寿命特性。结果在下表 4 中给出。

#### [实施例 19]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池，不同之处在于使用

30:70 的重量比的被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  和锂/镍/钴/锰复合氧化物  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环, 并测量该电池的寿命特性。结果在下表 4 中给出。

[实施例 20]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池, 不同之处在于使用 10:90 的重量比的被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  和锂/镍/钴/锰复合氧化物  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环, 并测量该电池的寿命特性。结果在下表 4 中给出。

[对照实施例 7]

以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池, 不同之处在于仅使用被取代的锂/锰尖晶石氧化物  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  制备阴极活性材料。将这样制得的锂二次电池在 3.0-4.2 V 的电压范围内进行充电/放电循环, 并测量该电池的寿命特性。结果在下表 4 中给出。

<表 4>

实施例序号	Al、S 取代的锂/锰尖晶石 ( $y=0.1$ 并且 $z=0.05$ ) 的重量比	Li/Ni/Co/Mn 复合氧化物 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的重量比	寿命特性 (300 个循环之后的容量相对于初始容量的比例, %)
实施例 16	90	10	80
实施例 17	70	30	83
实施例 18	50	50	85
实施例 19	30	70	83
实施例 20	10	90	82
对照实施例 7	100	0	66
对照实施例 5	0	100	72

如表 4 中所示, 可以看到锂/锰尖晶石中的一些 Mn 被 Al 取代导致电池寿命特性的进一步改进, 并且这种被如此取代的氧化物的含量优选小于 90%。

此外, 同使用  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  作为锂/锰尖晶石以及  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  作为锂/镍/钴/锰复合氧化物的实施例 7 至 10 的阴极活性材料 (见表 2) 相比, 使用  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$  作为锂/锰尖晶石以及  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  作为锂/镍/钴/锰复合氧化物的实施例 16 至

20 的阴极活性材料（见表 4）展示出较好的寿命特性。此外，可以看到，寿命特性的改进随锂/镍/钴/锰复合氧化物含量的提高（50 重量%以上）而增加。因此，当将同样的锂/镍/钴/锰复合氧化物与尖晶石氧化物混合使用时，锂/锰尖晶石中一些 Mn 被 Al 取代导致电池寿命特性的提高。

### 产业实用性

从以上描述中可明显看出，根据本发明使用其中一个氧位点被某一阴离子取代的锰尖晶石氧化物与某一锂/镍/钴/锰复合氧化物的混合物作为阴极活性材料的锂二次电池，即使在强电流、短时间充电/放电循环条件下也可确保电池的安全性并能提高其寿命。

虽然对本发明优选实施方案为说明之目的进行了公开，但是本领域技术人员应认识到，在不偏离如所附权利要求书中所公开的本发明范围和主旨的情况下，可以进行多种改进、添加和替代。