

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H01M 4/48
H01M 4/04 C01D 15/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00122212.0

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 30 日 [11] 授权公告号 CN 1156044C

[22] 申请日 2000. 6. 17 [21] 申请号 00122212. 0
[30] 优先权
[32] 1999. 6. 17 [33] KR [31] 22764/1999
[71] 专利权人 三星 SDI 株式会社
地址 韩国京畿道
[72] 发明人 权镐真 郑贤淑 金根培 朴容彻
吴浣锡
审查员 钟 毓

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 巫肖南

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 用于锂蓄电池的正极活性材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于锂蓄电池的正极活性材料，其耐久性和放电容量特性高，尤其涉及一种粉末 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 和 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{S}_z$ (其中，M 为一种选自 Al, Mg, Sr, La, Ce, V 和 Ti 的金属， $0 \leq x < 0.99$ ， $0.01 \leq y \leq 0.1$ ， $0.01 \leq z \leq 0.1$ ， $1.00 \leq a \leq 1.1$)，所述粉末是将 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中的氧用 F 或 S 取代。因而，本发明的正极活性材料具有高的耐久性，放电容量和结构安全性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于锂蓄电池的正极活性材料, 其特征在于, 所述正极活性材料选自:

- 5 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-X-Y}\text{Co}_X\text{M}_Y\text{O}_{2-Z}\text{F}_Z$ 和
 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-X-Y}\text{Co}_X\text{M}_Y\text{O}_{2-Z}\text{S}_Z$,

其中, M 为一种选自 Al, Mg, Sr, La, Ce, V 和 Ti 的金属, 和其中 $0 \leq X < 0.99$, $0.01 \leq Y \leq 0.1$, $0.01 \leq Z \leq 0.1$, $1.00 \leq a \leq 1.1$ 。

2. 一种制备用于锂蓄电池的正极活性材料的方法, 包括下列步骤:

- 10 (a) 将包含 Ni-盐、Co-盐和 M-盐的金属溶液作为起始物质与水混匀, 通过共沉淀法制备 $\text{Ni}_{1-X-Y}\text{Co}_X\text{M}_Y(\text{OH})_2$, 式中 M 为一种选自 Al, Mg, Sr, La, Ce, V 和 Ti 的金属, 和其中 $0 \leq X < 0.99$, $0.01 \leq Y \leq 0.1$;

(b) 将 $\text{Ni}_{1-X-Y}\text{Co}_X\text{M}_Y(\text{OH})_2$, LiOH 与 LiF 或 NaS 粉末按照相等的比率在一个研钵搅拌器中混合 10-30 分钟, 得到一种混合物; 及

- 15 (c) 在一个气体气氛控制的加热炉中将上述混合物在 $600-1000^\circ\text{C}$ 下热处理 10-30 小时, 并用干燥空气循环吹, 以制取 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-X-Y}\text{Co}_X\text{M}_Y\text{O}_{2-Z}\text{F}_Z$ 或者 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-X-Y}\text{Co}_X\text{M}_Y\text{O}_{2-Z}\text{S}_Z$ 粉末, 式中 M 为一种选自 Al, Mg, Sr, La, Ce, V 和 Ti 的金属, 和其中 $0 \leq X < 0.99$, $0.01 \leq Y \leq 0.1$, $0.01 \leq Z \leq 0.1$, $1.00 \leq a \leq 1.1$ 。

20

用于锂蓄电池的正极活性

材料及其制备方法

5

本专利申请基于 1999 年 6 月 17 日向韩国工业产权局提交的申请号为 No.99-22764 的专利申请, 可参见该申请的技术内容。

技术领域

- 10 本发明涉及一种用于锂蓄电池的活性材料及其制备方法, 尤其是一种用于锂蓄电池的活性材料, 该材料是将 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中的氧(O)用 F 或者 S 代替, 还涉及制备该活性材料的方法。

背景技术

- 15 随着应用技术的发展, 各种以电池供电的便携式电器用具, 如摄像机, 个人电话, 个人电脑, 它们的体积都变得越来越小, 质量越来越轻, 而功能却越来越强大, 同时, 使用这些电器用具所需的电能却不断增加。特别是, 全球都在开发和研究可充电的锂蓄电池并取得进展, 人们都希望电池具有高的能量密度。

- 20 一种锂蓄电池, 其在正极和负极材料中嵌入和脱嵌锂离子, 并且在负极和正极之间填充有机物的或者聚合物的电解质以运载锂离子。当锂离子在负极和正极上嵌入和脱嵌时, 由于氧化还原反应而使电池产生电能。

- 25 锂蓄电池使用碳材料或锂金属作为正极, 使用可嵌入/可脱嵌的含硫化合物作为负极。用碳材料代替锂金属作正极, 因为后者具有一些缺陷, 如, 会离析出树枝晶并伴随爆炸和降低充电效率。

另一方面, 人们正在研究使用诸如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $(0 < x < 1)$ 和 LiMnO_2 这样的复合金属氧化物作为负极, 因为先前使用的铬氧化物, MnO_2 等, 都具有充电效率和安全性低的问题。

- 30 人们已经开发出如 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 等含锰的正极活性材料, 或者, 如 LiCoO_2 等含钴的正极活性材料。但是, 当充电电压为 4.3V 时, 它们的放电容量分别局限在 120mAh/g 和 160mAh/g。同时, 由于在外界温度下具有高的电压, 良好的电极特性和 10^{-2} 至 1 S/cm 的导电系数, LiCoO_2 已经被广

泛使用,但是,当在高电流比的情况下充放电时,其稳定性却较低。

人们在正极镍活性材料方面的研究取得了很大进展,镍正极活性材料比钴正极活性材料的放电容量高 20%。

使用镍正极活性材料的锂蓄电池成为高能电池是很具有潜力的,因为它们具有高的放电容量。现在,人们正进一步研制镍活性材料,以便克服 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 的耐久性低和结构不稳定的缺陷。

一种在整个工序中都使用固态的合成方法,共沉淀方法,聚合物螯合剂,等等,这些都被人们研究和开发出来,将 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 粉末中的一些 Ni 用 Co, Mn 等来代替,以改进基于碱性镍的负极化合物 LiNiO_2 的结构安全性能,放电容量,以及使用寿命等特性。

LiNiO_2 的缺陷表现在,它难于合成,又因耐久性低而未被应用于电池,而且,在反复的充放电循环中,因其结构不断从单晶变为六方晶又变回单晶,导致其稳定性降低,因而使其放电容量减少,尽管在 1.0°C 时,它的放电容量能达到 200mAh/g。

为了解决上述问题,将 Co 加入 LiNiO_2 之中以改善其结构,然而,这又导致 LiNiO_2 的放电容量因 Co 的加入量而降低,而 Co 的加入量又必须超过 30mol%。

为改善其结构的稳定性,人们正在研制 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (其中 M 为一种金属,如 Co 或 Mn 等, $0 < x < 1$) 和 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (其中 M 为一种金属,如 Al, Mg, Sr, La, 或 Ce 等, $0 < x < 1, 0.01 < y < 0.1$)。然而,这些镍正极活性材料又具有结构不稳定的缺陷,这一缺陷导致锂蓄电池的稳定性降低。

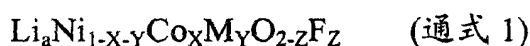
发明内容

本发明的目的在于提供一种用于锂蓄电池的正极活性材料,其中合成 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 和 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{S}_z$ (其中, M 为一种选自 Al, Mg, Sr, La, Ce, V 和 Ti 的金属, $0 \leq x < 0.99, 0.01 \leq y \leq 0.1, 0.01 \leq z \leq 0.1, 1.00 \leq a \leq 1.1$) 的粉末合成,以改善电池的耐久性,放电容量和结构稳定性,上述粉末是将 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中的氧(O)用 F 或者 S 取代了。

本发明的另一目的在于提供一种上述用于锂蓄电池的正极活性材料的制备方法。

为实现这些其它目的,本发明提供一种用于锂蓄电池的活性材料,其中

将 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (其中, M 为一种选自 Al, Mg, Sr, La, Ce, V 和 Ti 的金属, $0 \leq X < 0.99$, $0.01 \leq Y \leq 0.1$, $0.01 \leq Z \leq 0.1$, $1.00 \leq a \leq 1.1$) 中的氧用 F 或者 S 取代了, 也就是说, 所述正极活性材料选自下列通式 1 和 2:



其中, M 为一种选自 Al, Mg, Sr, La, Ce, V 和 Ti 的金属, 其中 $0 \leq X < 0.99$, $0.01 \leq Y \leq 0.1$, $0.01 \leq Z \leq 0.1$, $1.00 \leq a \leq 1.1$ 。

本发明还提供一种选自上述通式 1 和 2 的正极活性材料的制备方法。

所述方法包括下列步骤:

10 (a) 将 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_2$, LiOH 与 LiF 或 NaS 粉末按照相等的比率在一个研钵搅拌器中混合 10-30 分钟;

(b) 在一个气体气氛控制的加热炉中热处理上述粉末, 并用干燥空气循环吹, 以制取 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 或者 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{S}_z$ 粉末, 其中, M 为一种选自 Al, Mg, Sr, La, Ce, V 和 Ti 的金属, 和其中 $0 \leq X < 0.99$, 0.01

15 $\leq Y \leq 0.1$, $0.01 \leq Z \leq 0.1$, $1.00 \leq a \leq 1.1$ 。其中 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_2$ 是通过共沉淀法合成的。

附图说明

20 根据下面的详细描述, 并参考说明书附图, 将有助于加深对本发明的全面理解, 同时也有助于理解本发明所带来的诸多优点。

图 1 所示是用 a) $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 和 b) $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_2$ 制成的扣式电池经过 1 次循环时的再充电特性图。

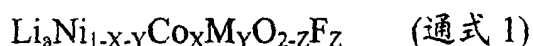
图 2 所示是用 a) $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 和 b) $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_2$ 制成的扣式电池经过 50 次循环时的再充电特性图。

25

具体实施方式

下面将参照附图介绍本发明的优选实施方案。

本发明涉及一种选自下列通式 1 和 2 的化合物:



其中, M 为一种选自 Al, Mg, Sr, La, Ce, V 和 Ti 的金属, 其中 $0 \leq X < 0.99$,

$0.01 \leq Y \leq 0.1, 0.01 \leq Z \leq 0.1, 1.00 \leq a \leq 1.1$ 。

优选通过将选自 Al, Mg, Sr, La, Ce, V 和 Ti 中的金属共沉淀, 制得的球形或者类似球形 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_2$ 粉末, 用于制取上述通式 1 或 2 的化合物。

- 5 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_2$ 是通过共沉淀的方法合成的。制备包括选自 Al - 盐, Mg - 盐, Sr - 盐, La - 盐, Ce - 盐, V - 盐, Ti - 盐, Ni-盐和 Co-盐的金属盐溶液。金属盐的浓度优选接近 2.5M, 并用水作为溶剂。

NH_4OH 作为粘合剂, NaOH 作为沉淀剂, 两者被不断加入到装有上述金属盐溶液的可溢流的反应器中。

- 10 这时, 反应器中的温度优选保持在 50°C 左右, pH 值优选保持在 11 至 12。加入到 NH_4OH 中的金属的摩尔比范围优选在 1:0.4 至 1:1 之间, 将反应器中的各组分在以 900rpm 的速度搅拌下反应。

用水或者稀释的酸性溶液漂洗上述溢流 - 反应的反应沉淀剂, 直到使其中和, 然后烘干, 便得到了球形的或类球形的 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_2$ 粉末。

- 15 通过在一个研钵搅拌器中, 将等比例的 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y(\text{OH})_2$ 粉末与 LiF 或 NaS 粉末, 搅拌 10-30 分钟, 制得均匀混合物。

接着, 在一个气体气氛控制的加热炉中将上述粉末混合物在 600 至 1000°C 之间进行加热处理 10-30 小时, 并用干燥空气吹, 这样便制得上述通式 1 和通式 2 的正极活性粉末。

- 20 上述热处理步骤中, 温度以 1 至 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升高, 在热处理温度保持一段规定的时间之后, 让粉末自然冷却。

优选在室温条件下, 再混合上述通式 1 和 2 的化合物粉末, 使锂盐均匀分布。

结合下列实施例, 本发明将被更详细地介绍。

25 实施例 1

首先, 通过共沉淀方法合成 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}(\text{OH})_2$ 以制取 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 。

为制备 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}(\text{OH})_2$, 要制备包括选自 La-盐, Ni-盐, Co-盐的金属盐溶液。这里, 金属的总浓度接近 2.5M, 用水作为溶剂。

- 30 NH_4OH 作为粘合剂, NaOH 作为沉淀剂, 两者被不断加入到装有上述金属盐溶液的可溢流的反应器中。

反应器中的温度保持在 50℃左右, pH 值保持在 11 至 12 之间。NH₄OH 与所加入的金属的摩尔比范围在 1:0.4 至 1:1 之间, 将反应器中的各组分在以 900rpm 的速度搅拌下反应。

- 用水或者稀释的酸性溶液漂洗上述溢流 - 反应的反应沉淀剂, 直到使其中和, 然后烘干, 便得到了球形的或类球形的 Ni_{0.89}Co_{0.1}La_{0.01}(OH)₂ 粉末。

按照相等的比率称取 LiOH 和 LiF 粉末, 放在一个研钵搅拌器中搅拌 10-30 分钟, 制得均匀混合物

在一个气体气氛控制的加热炉中, 在 700℃温度下, 将上述粉末混合物热处理 20 小时, 循环使用干燥空气吹, 可制得 Li_{1.02}Ni_{0.89}Co_{0.1}La_{0.01}O_{1.95}F_{0.05}。

10 实施例 2

用与实施例 1 所述的制取正极活性材料相同的方法和条件, 可以制得 Li_{1.02}Ni_{0.88}Co_{0.1}La_{0.02}O_{1.95}F_{0.05}, 只是正极活性材料中 La 的比例从实施例 1 中的 0.01 变为 0.02。

实施例 3

- 15 用与实施例 1 所述的制取正极活性材料相同的方法和条件, 可以制得 Li_{1.02}Ni_{0.89}Co_{0.1}Mg_{0.01}O_{1.95}F_{0.05}, 只是本实施例使用的是 Ni_{0.89}Co_{0.1}Mg_{0.01}(OH)₂ 粉末。

实施例 4

- 20 用与实施例 3 所述的制取正极活性材料相同的方法和条件, 可以制得 Li_{1.02}Ni_{0.88}Co_{0.1}Mg_{0.02}O_{1.95}F_{0.05}, 只是正极活性材料中 Mg 的摩尔比从实施例 3 中的 0.01 变为 0.02。

比较实施例 1

- 25 与实施例 1 所制取的材料相比较, 用与实施例 1 相同的方法和条件, 制取 Li_{1.02}Ni_{0.89}Co_{0.1}La_{0.01}O₂ 正极活性材料, 只是混合 Ni_{0.89}Co_{0.1}La_{0.01}(OH)₂ 粉末时只用 LiOH 粉末而不用 LiF 粉末。

比较实施例 2

用与比较实施例 1 相同的方法和条件制取 Li_{1.02}Ni_{0.89}Co_{0.1}La_{0.02}O₂ 正极活性材料, 只是 La 的摩尔比从 0.01 变为 0.02。

比较实施例 3

- 30 用与实施例 3 相同的方法和条件制取 Li_{1.02}Ni_{0.89}Co_{0.1}Mg_{0.01}O₂ 正极活性材料, 只是混合 Ni_{0.89}Co_{0.1}Mg_{0.01}(OH)₂ 粉末时只用 LiOH 粉末而不用 LiF 粉末。

比较实施例 4

用与比较实施例 3 相同的方法和条件制取 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ 正极活性材料, 只是 Mg 的摩尔比从 0.01 变为 0.02。

- 5 按照实施例 1、2、3、4 和比较实施例 1、2、3、4 的方法制取的粉末, 经过 X-线衍射(XRD)对其进行结构分析, 用扫描电子显微镜(SEM)观测其粉末微粒, 通过次级离子质谱法和透射显微镜术证实了所述粉末的特性。

放电性能的评价

用按照实施例 1、2、3、4 和比较实施例 1、2、3、4 的方法制取的正极活性材料制成的扣式半电池, 对其放电性能进行了评估。

- 10 为了制作半电池, 用重量比为 3% 的碳(产品名称: Super P)作导体, 用重量比为 3% 的聚偏二氟乙烯(产品名称: KF-1300)作粘合剂。

扣式半电池由通过用 N-甲基吡咯烷(NMP)将活性材料、导体、粘合剂带式流延于 Al-箔上制成的极板以及作为另一极板的锂金属组成。

- 15 按照本发明所述的方法制成的活性材料, 对其容量特性和耐久性特性进行了测试。

为了测试其放电容量特性, 对半电池进行测试的条件是, 在 2.75V 和 4.3V 之间按照 0.1C, 0.2C, 0.5C 和 1C 的恒量放电 1 至 100 次。

图 1 和图 2 示出了对放电特性的测试结果。

- 20 图 1 示出了用 a) $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 和 b) $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_2$ 制成的扣式半电池经过 1 次循环的放电特性测试结果。而图 2 所示是用图 1 的化合物(a)和(b)制成的扣式半电池经过 50 次循环的放电特性测试结果。

- 25 如图 1 所示, $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中的氧(O)被 F 取代而制成的 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$, 对扣式半电池的第一次放电容量进行测试, 发现其容量减少约 1-3%。然而, 如图 2 所示, 当在 1C 的高电流强度条件下充放电循环 50 次以后, $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 的耐久性为约 60%, 而 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 的耐久性为约 74%。因而, $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 的耐久性提高了近 14%。

- 30 将 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 中的氧(O)用 F 取代而制成的 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$, 尽管其首次放电特性比 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 的稍低, 但是, 经过一段长时间(如 50 次的循环)的测试后, 发现 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 的耐久性提高了 14%。由于 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 比 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 具有更高的耐久性和放电容量。因此, $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 将被广泛应用于锂离子电池。

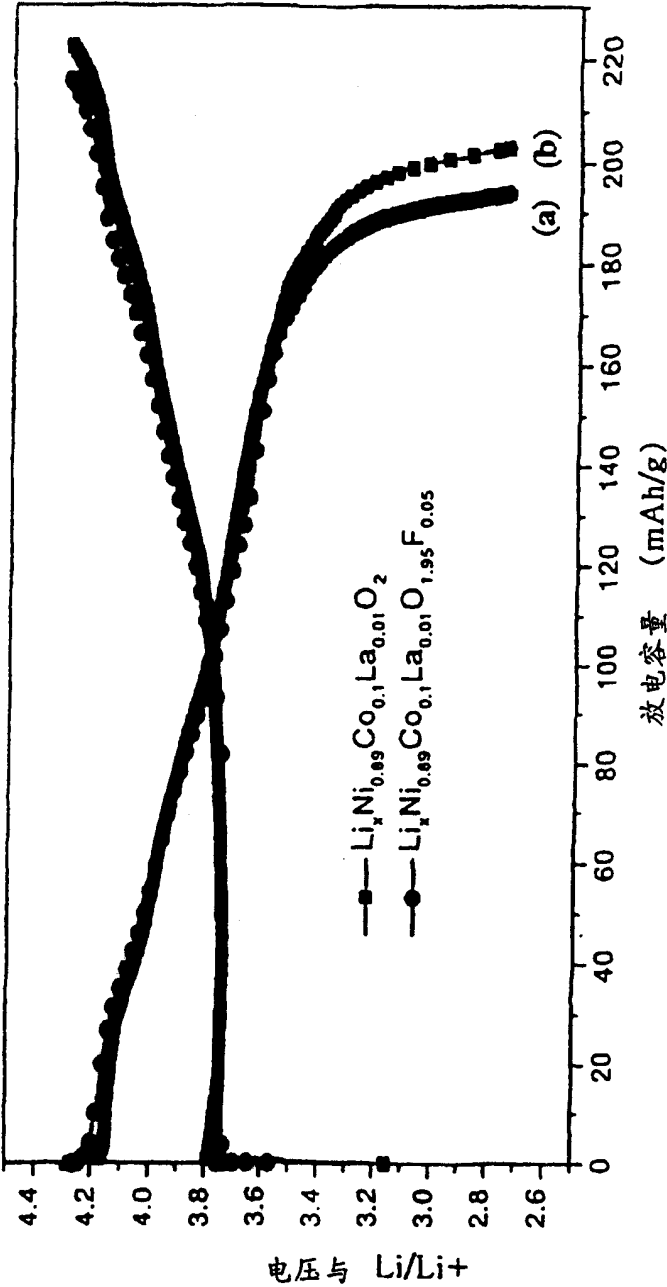


图 1

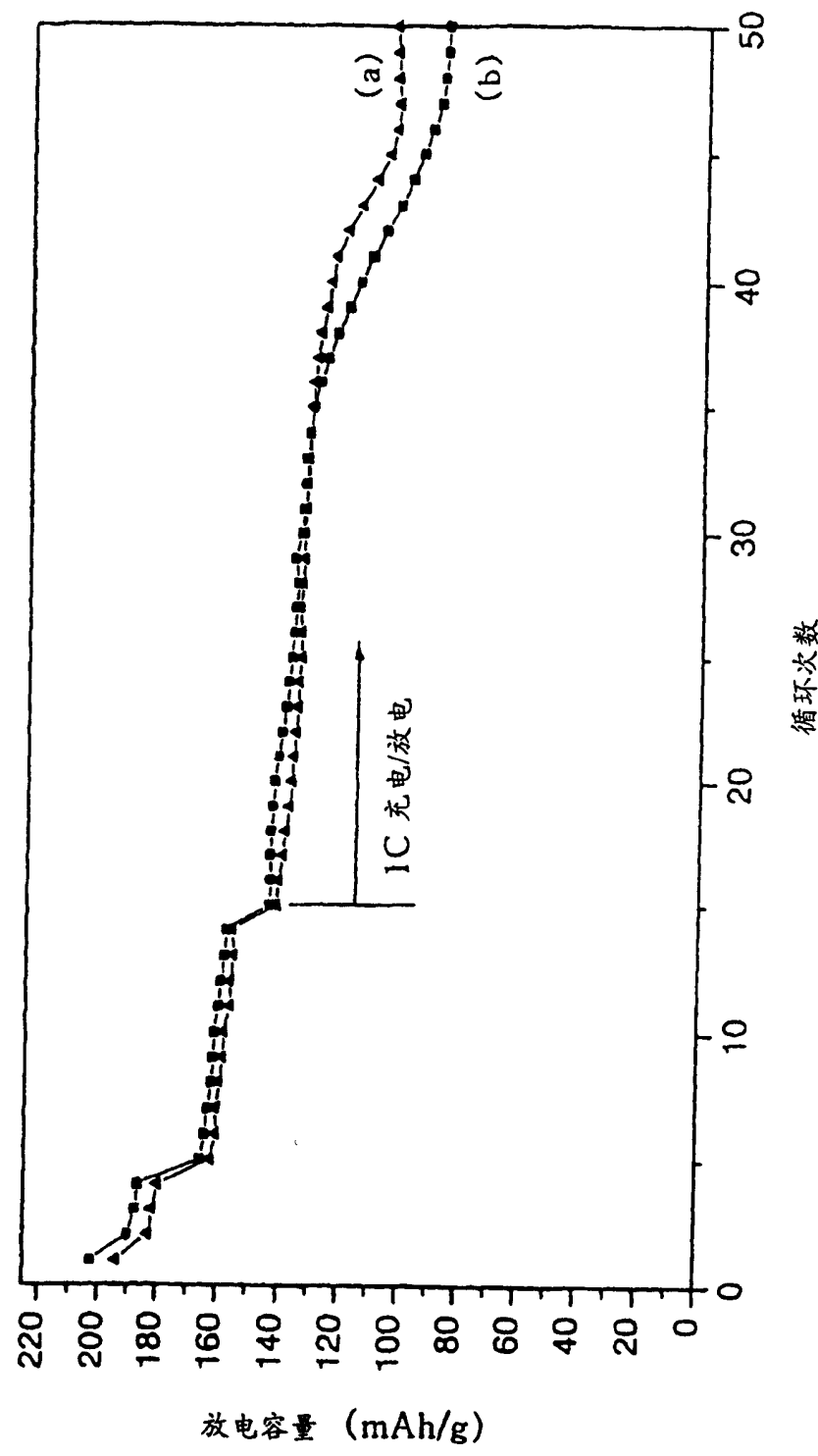


图 2