



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112189268 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 26

(21) 申请号 201980031296.4  
 (22) 申请日 2019.06.24  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 112189268 A  
 (43) 申请公布日 2021.01.05  
 (30) 优先权数据  
 10-2018-0073936 2018.06.27 KR  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2020.11.09  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/KR2019/007606 2019.06.24  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02020/004882 EN 2020.01.02  
 (73) 专利权人 三星电子株式会社  
 地址 韩国京畿道  
 (72) 发明人 魏圣彦 吴富根 李在涓 崔在万  
 (74) 专利代理机构 北京市立方律师事务所  
 11330  
 专利代理师 谢玉斌 马力

H01M 4/525 (2006.01)  
 H01M 4/58 (2006.01)  
 H01M 4/62 (2006.01)  
 H01M 10/0525 (2006.01)  
 C01B 25/45 (2006.01)

(56) 对比文件

KR 20160083631 A, 2016.07.12  
 US 2010084615 A1, 2010.04.08  
 US 2010297490 A1, 2010.11.25  
 US 2011027651 A1, 2011.02.03  
 US 2012156560 A1, 2012.06.21  
 US 2014356720 A1, 2014.12.04  
 US 2015349330 A1, 2015.12.03  
 WO 2013176067 A1, 2013.11.28  
 WO 2014033302 A1, 2014.03.06

张宝等. “4V级锂离子电池用橄榄石型 LiMnPO4的电化学性能”.《中南大学学报》.2005, 第13卷(第5期), 1-4. (续)

审查员 周伟

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

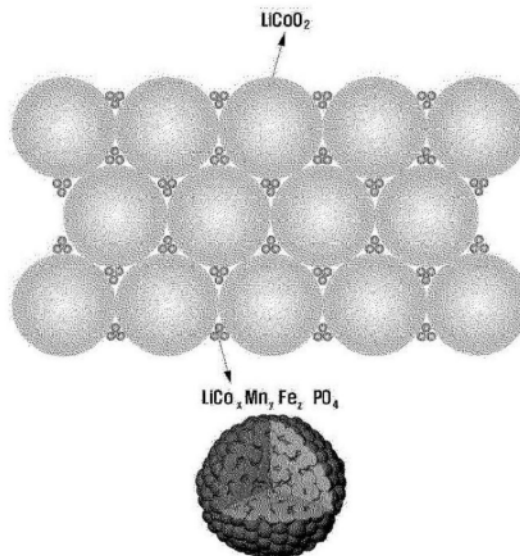
权利要求书2页 说明书12页 附图4页

(54) 发明名称

锂离子电池及其阴极活性材料

(57) 摘要

本公开的一些实施例涉及用于锂离子电池的双峰型阴极活性材料。阴极活性材料包括层状 LiCoO<sub>2</sub>大粒子与锰基橄榄石结构小粒子的混合物。锰基橄榄石结构小粒子可以由化学式 LiCo<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Fe<sub>z</sub>PO<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1, 0 < y ≤ 1, 0 ≤ z ≤ 1, x+y+z=1) 表示。大粒子的平均粒径可以为16 μm至25 μm, 并且小粒子的平均粒径可以为1 μm至3 μm。本公开的阴极活性材料可以实现高能量密度和高电压稳定性。



CN 112189268 B

[接上页]

**(56) 对比文件**

Daniele Di Lecce et al. "Rechargeable lithium battery using non-flammable electrolyte based on tetraethylene glycol dimethyl ether and olivine cathodes". 《Energy Weekly News》.2016,第45卷(第7期), 324-329.

Lihuan Xu et al. "Solvothermal synthesis of nanosheet-like lithium manganese phosphate cathode material with the improved electrochemical performance".《Mater. Res. Express》.2015,第2卷(第1期),1-10.

1. 一种用于锂离子电池的双峰型阴极活性材料,包括:  
层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子与锰基橄榄石结构小粒子的混合物,  
其中,所述锰基橄榄石结构小粒子由化学式 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 表示,其中, $0.1 \leq x \leq 0.4$ , $0.2 \leq y \leq 0.8$ , $0.1 \leq z \leq 0.6$ , $x+y+z=1$ ,并且  
其中,所述大粒子的平均粒径为 $16\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ ,并且所述小粒子的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ ,  
其中,所述大粒子表面涂覆有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
其中,所述锰基橄榄石结构小粒子是由平均厚度为 $100\text{nm}$ 或更小的初级粒子的聚集体制成的次级粒子,并且  
其中,所述次级粒子具有球形或板状的介晶聚集态结构。
2. 根据权利要求1所述的阴极活性材料,其中,在所述锰基橄榄石结构小粒子的化学式 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 中, $0.7 \leq y \leq 0.8$ 。
3. 根据权利要求1所述的阴极活性材料,其中,所述次级粒子是使用溶剂热合成技术形成的。
4. 根据权利要求1所述的阴极活性材料,其中,所述次级粒子的表面涂覆有碳基材料。
5. 根据权利要求1所述的阴极活性材料,其中,所述大粒子与所述小粒子按重量计的混合比为 $80:20$ 至 $99:1$ 。
6. 根据权利要求1所述的阴极活性材料,其中,所述阴极活性材料的工作电压为 $3.0\text{V}$ 至 $4.5\text{V}$ 。
7. 根据权利要求1所述的阴极活性材料,其中,所述阴极活性材料的辊压密度为 $3.8\text{g}/\text{cc}$ 至 $4.4\text{g}/\text{cc}$ 。
8. 一种用于制备如权利要求1-7任一项所述的用于锂离子电池的双峰型阴极活性材料的方法,所述方法包括:
  - a) 通过按照摩尔比混合 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 来制备前体水溶液;
  - b) 通过将所述前体水溶液与N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合并搅拌来形成Co、Mn和Fe的固溶体;
  - c) 通过将 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、氢氧化锂一水合物( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )和抗坏血酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )加入到所述固溶体中形成 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 初级粒子;以及
  - d) 通过将硝酸( $\text{HNO}_3$ )加入到所述 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 初级粒子中,调节pH,并利用溶剂热合成技术,形成球形或板状 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 次级粒子聚集体。
9. 根据权利要求8所述的方法,所述方法进一步包括:
  - e) 用导电材料涂覆所述次级粒子聚集体。
10. 根据权利要求8所述的方法,其中,所述 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 初级粒子的平均厚度为 $100\text{nm}$ 或更小。
11. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述导电材料是能够在热处理之后形成碳涂层的材料,并且是葡萄糖、蔗糖、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚氯乙烯、柠檬酸或抗坏血酸。
12. 一种包括双峰型阴极活性材料的锂离子电池,所述双峰型阴极活性材料包括层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子与锰基橄榄石结构小粒子的混合物,  
其中,所述锰基橄榄石结构小粒子由化学式 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 表示,其中, $0.1 \leq x \leq 0.4$ ,

$0.2 \leq y \leq 0.8, 0.1 \leq z \leq 0.6, x+y+z=1$ , 并且

其中, 所述大粒子的平均粒径为 $16\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ , 并且所述小粒子的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ , 其中, 所述大粒子表面涂覆有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

其中, 所述锰基橄榄石结构小粒子是由平均厚度为 $100\text{nm}$ 或更小的初级粒子的聚集体制成的次级粒子, 并且

其中, 所述次级粒子具有球形或板状的介晶聚集态结构。

13. 一种包括用作电池模块的锂离子电池的电子设备, 所述锂离子电池包括双峰型阴极活性材料, 所述阴极活性材料包括层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子与锰基橄榄石结构小粒子的混合物,

其中, 所述锰基橄榄石结构小粒子由化学式 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 表示, 其中,  $0.1 \leq x \leq 0.4$ ,  $0.2 \leq y \leq 0.8, 0.1 \leq z \leq 0.6, x+y+z=1$ , 并且

其中, 所述大粒子的平均粒径为 $16\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ , 并且所述小粒子的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ , 其中, 所述大粒子表面涂覆有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

其中, 所述锰基橄榄石结构小粒子是由平均厚度为 $100\text{nm}$ 或更小的初级粒子的聚集体制成的次级粒子, 并且

其中, 所述次级粒子具有球形或板状的介晶聚集态结构。

## 锂离子电池及其阴极活性材料

### [0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是基于并要求2018年6月27日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请 No. 10-2018-0073936 的优先权, 该韩国申请的全部公开内容以引用的方式合并于本申请中。

### 技术领域

[0003] 本公开总体上涉及锂离子电池及其阴极活性材料。特别地, 本公开涉及利用层状  $\text{LiCoO}_2$  大粒子与锰基橄榄石结构  $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$  小粒子的混合物而具有高能量密度和高电压稳定性的双峰型阴极活性材料。

### 背景技术

[0004] 具有层状结构的钴酸锂 ( $\text{LiCoO}_2$ ) 被广泛用作锂离子电池的阴极材料, 而锂离子电池又用于小型 (例如手持式或移动式) 电子设备。因为  $\text{LiCoO}_2$  可以合成相对较大 (数十微米大小) 的单晶粒子, 所以其具有许多优点, 例如高电导率、锂离子的快速扩散速率和单位体积的高能量。

### 发明内容

#### [0005] 技术问题

[0006]  $\text{LiCoO}_2$  的理论容量约为  $274\text{mAh/g}$ , 但实际电池容量约为  $145\text{mAh/g}$ , 或者约为一半。当升高上限电压以增加容量时, 发生相变并且寿命特性劣化。因此, 在使用  $\text{LiCoO}_2$  时, 难以同时制造具有高容量和高电压稳定性的电池。另外, 在高压充电期间钴 (Co) 被洗脱, 或者在电极表面上局部形成二氧化钴 ( $\text{CoO}_2$ ) 层, 这也被认为是降低寿命的原因。

[0007] 近来, 对于小型移动设备的更高容量和更高能量密度的锂离子电池的需求已经增加。为了满足该需求, 已经研究了通过混合具有不同粒子尺寸的阴极材料来构造具有高质量密度的阴极的方法。这些方法之一是引入双峰或三峰结构。特别是, 在该技术中, 为了增加能量密度,  $\text{LiCoO}_2$  小粒子和具有几十微米大小的  $\text{LiCoO}_2$  大粒子被混合以填充  $\text{LiCoO}_2$  的大粒子之间的  $\text{LiCoO}_2$  小粒子。然而, 由于  $\text{LiCoO}_2$  小粒子具有相对大的表面积, 因此由于增加的表面反应性, 其稳定性可能成为问题。

[0008] 另外, 为了抑制在高压或高温下不可逆的相变、Co 洗脱、氧的释放等, 已使用金属氧化物代替各种金属或涂层。但是, 在高压充电状态下, 电池寿命和稳定性可能会出现问題。

[0009] 因此, 有必要开发一种具有更高能量密度, 即使在高电压或过充电状态下也安全并且具有更长的电池寿命的阴极活性材料。

[0010] 如上所述, 层状锂钴氧化物或其双峰型混合物通常已被用于小型电子设备的锂离子电池的阴极材料。然而, 典型的阴极活性材料不能同时实现高能量密度和高电压稳定性。

[0011] 问题的解决方案

[0012] 其它方面将部分地在随后的描述中进行阐述,并且部分地从随后的描述中显而易见,或者可以通过实践所示的实施例而获知。

[0013] 根据本公开的实施例,提供了一种用于锂离子电池的双峰型阴极活性材料。阴极活性材料可以包括层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子与锰基橄榄石结构小粒子的混合物。锰基橄榄石结构小粒子可以由化学式 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 < y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, x+y+z=1$ ) 表示。大粒子的平均粒径可以为约 $16\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ ,并且小粒子的平均粒径可以为约 $1\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ 。

[0014] 根据本公开的实施例,在锰基橄榄石结构小粒子的化学式 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 中, $0.1 \leq x \leq 0.4, 0.2 \leq y \leq 0.8$ ,并且 $0.1 \leq z \leq 0.6$ 。

[0015] 根据本公开的实施例,在锰基橄榄石结构小粒子的化学式 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 中, $0.7 \leq y \leq 0.8$ 。

[0016] 根据本公开的实施例,锰基橄榄石结构小粒子可以是由平均厚度为约 $100\text{nm}$ 或更小的初级粒子的聚集体制成的次级粒子,并且次级粒子具有球形或板状的介晶聚集态结构。

[0017] 根据本公开的实施例,次级粒子可以是使用溶剂热合成技术形成的。

[0018] 根据本公开的实施例,次级粒子的表面涂覆有碳基材料。

[0019] 根据本公开的实施例,大粒子与小粒子按重量的混合比可以为 $80:20$ 至 $99:1$ 。

[0020] 根据本公开的实施例,阴极活性材料可以具有范围为约 $3.0\text{V}$ 至 $4.5\text{V}$ 的工作电压。

[0021] 根据本公开的实施例,阴极活性材料可以具有约 $3.8\text{g/cc}$ 至 $4.4\text{g/cc}$ 的辊压密度。

[0022] 根据本公开的实施例,一种制备锰基橄榄石结构小粒子的方法可以包括:

[0023] a) 通过按照摩尔比混合 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 来制备前体水溶液;

[0024] b) 通过将前体水溶液与 $\text{N,N}$ -二甲基甲酰胺(DMF)混合并搅拌来形成 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 和 $\text{Fe}$ 的固溶体;

[0025] c) 通过将 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、氢氧化锂一水合物( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )和抗坏血酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )注入到固溶体中形成 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 初级粒子;以及

[0026] d) 通过将硝酸( $\text{HNO}_3$ )注入到 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 初级粒子中,调节 $\text{pH}$ ,并利用溶剂热合成技术,形成 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 次级粒子聚集体。

[0027] 根据本公开的实施例,该方法可以进一步包括:

[0028] e) 用导电材料涂覆次级粒子聚集体。

[0029] 根据本公开的实施例, $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 初级粒子可以具有约 $100\text{nm}$ 或更小的平均厚度。

[0030] 根据本公开的实施例, $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 次级粒子聚集体可以具有球形结构。

[0031] 根据本公开的实施例, $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 次级粒子聚集体可以具有板状结构。

[0032] 根据本公开的实施例,导电材料可以是能够在热处理之后形成碳涂层的材料,并且可以是葡萄糖、蔗糖、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚氯乙烯、柠檬酸或抗坏血酸。

[0033] 根据本公开的实施例,可以提供用于锂离子电池的包含阴极活性材料的阴极。

[0034] 根据本公开的实施例,可以提供包括阴极活性材料的锂离子电池。

[0035] 根据本公开的实施例,可以提供包括锂离子电池作为电池模块的电子设备。

[0036] 本发明的有益效果

[0037] 本公开的一些实施例可以提供阴极活性材料,其通过将经表面处理以在高电压下使用的层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子与具有优异结构和表面稳定性和优异的电化学特性的锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子混合而获得。还提供了其制备方法。

[0038] 本公开的一些实施例可以提供阴极活性材料在制备锂离子电池中的用途。

[0039] 本公开的一些实施例可以提供一种方法,该方法不仅通过在锂离子电池中使用本文公开的阴极活性材料来实现高质量密度来提高锂离子电池的能量密度,而且还通过最小化表面反应性来确保锂离子电池的高电压稳定性。

[0040] 本公开的一些实施例可以通过包括本文公开的阴极活性材料来提供具有改进的能量密度和高电压稳定性的锂离子电池。

[0041] 如上所述,本文一个或多个实施例中公开的阴极活性材料以双峰型一起使用层状的 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子和锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子。这些粒子可以具有不同的平均粒径。根据本文公开的一个或多个实施例制备的电池具有高工作电压下的改进的能量密度、高辊压密度,甚至在过热/过度充电的情况下也具有优异的稳定性,并且还具有改进的寿命特性。

[0042] 尽管已经参考本公开的示例性实施例具体示出和描述了本公开,但是本领域技术人员可以理解的是,可以在不脱离所述权利要求所限定的主题的范围的情况下,对其做出各种形式和细节上的改变。

## 附图说明

[0043] 根据以下结合附图进行的描述,本公开的特定实施例的上述和其它方面、特征和优点将更加明显,其中:

[0044] 图1是利用具有不同平均粒径的层状 $\text{LiCoO}_2$ 作为阴极活性材料的常规电极结构的示意图。

[0045] 图2是双峰型电极结构的示意图,其中具有小平均粒径的锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 球形次级粒子填充在具有大平均粒径的层状 $\text{LiCoO}_2$ 粒子之间的空间中。

[0046] 图3是双峰型电极结构的示意图,在该双峰型电极结构中具有小平均粒径的锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 板状次级粒子填充在具有大平均粒子尺寸的层状 $\text{LiCoO}_2$ 粒子之间的空间中。

[0047] 图4A至图4C是示出根据本公开的各种实施例的在阴极活性材料中使用的锰基橄榄石结构小粒子的各种示例的放电曲线的图。

[0048] 图5是示出层状 $\text{LiCoO}_2$ 的放电曲线与根据本公开的通过以质量比8:2混合层状 $\text{LiCoO}_2$ 阴极材料与橄榄石结构 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$ 阴极材料的一个实施例的阴极活性材料的放电曲线之间的比较的图。

[0049] 本发明的最佳实施方式

[0050] 本公开的一些实施例涉及阴极活性材料和包括该阴极活性材料的锂离子电池。阴极活性材料由于将层状 $\text{LiCoO}_2$ 用作大粒子并且将由化学式 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 < y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, x+y+z=1$ ) 表示的锰基橄榄石结构化合物用作小粒子而具有高能量密度和高电压稳定性。

[0051] 根据本公开的一些实施例,阴极活性材料被实现为具有高单位体积能量、优异的寿命和高电压稳定性。这是通过以双峰形式混合层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子(这些大粒子经过表面处理甚至在高电压状态下也稳定,以实现更高的能量密度)与具有优异的结构稳定性、优异的表面稳定性和高工作电压的锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子来完成的。

[0052] 通常,可以常规地用作锂离子电池的阴极材料的层状 $\text{LiCoO}_2$ 能够合成为具有大粒子(即几十微米)。因此,层状 $\text{LiCoO}_2$ 可以具有高质量密度。但是,如上所述,实际电池容量通常远远低于高理论容量。如果通过升高上限电压来获得更高的容量,则会发生不可逆的相变并且结构也变得不稳定。因此,难以确保高电压下的高容量。

[0053] 为了进一步提高质量密度,可以以双峰形式一起使用 $\text{LiCoO}_2$ 小粒子和层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子, $\text{LiCoO}_2$ 小粒子的大小为几百纳米。然而,使用 $\text{LiCoO}_2$ 小粒子导致表面积和表面反应性增加。因此,它可以进一步增加高电压下的不稳定性。

[0054] 本公开的一些实施例提出了一些方法,这些方法旨在补偿通常已用作阴极材料的 $\text{LiCoO}_2$ 大/小粒子的缺点,并为用于移动电子设备的锂离子电池中的阴极活性材料实现高能量密度和高电压稳定性。为此,使用锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子。

[0055] 根据本公开的实施例的阴极活性材料可以包括具有优异的质量密度的层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子,并且即使在高电压条件下也可以进行表面处理以使其稳定。 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子可以用氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )表面涂覆以改进表面稳定性。在这种情况下,可以以约0.5nm至约2nm的涂层厚度将 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂覆在 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子的整个表面上。另外,可以通过干法或湿法工艺涂覆 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,并且可以使用任何其他已知工艺。说明书中的术语“约”可以指所指定值的 $\pm 10\%$ 内的变化。例如,在一些实施例中,“约0.5nm”可以包括从0.45至0.55nm的变化。这也可能适用于下面的“大约”或“近似的”的其他实例。

[0056] 根据本公开的一个或更多个实施例的包含在阴极活性材料中的层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子可以掺杂有不同的金属元素以确保表面和结构稳定性。当掺杂这样的金属元素时,大粒子化合物可以由下式表示:

[0057]  $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 0.1$ )。

[0058] 在上式中,异种金属元素M可以是Mg、K、Na、Ca、Si、Ti、Zr、Sn、Y、Sr、Mo和Mn中的至少一种。

[0059] 为了确保高的质量密度和表面稳定性,根据本公开的一个或更多个实施例的阴极活性材料中包含的 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子的平均粒径可以优选为约 $16\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 。如果 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子的平均粒径小于约 $16\mu\text{m}$ ,则由于由增加的表面积引起的表面反应性的增加,质量密度可能变低,并且高电压稳定性可能降低。另外,可能发生Co洗脱,并且可能形成 $\text{CoO}_2$ 层,从而导致电池寿命降低。如果 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子的平均粒径大于约 $25\mu\text{m}$ ,则随着Li离子的行进距离变长,可能难以实现高容量/功率输出能力。Li离子的扩散距离可以通过等式 $L(D \cdot t)^{1/2}$ 来计算的,其中L是扩散长度,D是扩散系数,并且t是时间。即,当增加 $\text{LiCoO}_2$ 的粒子尺寸时,锂离子扩散所需的时间增加,并且这可能使高容量/功率输出能力降低。因此,当 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子的平均粒径大于约 $25\mu\text{m}$ 时,由于粒子尺寸引起的特性降低可能是显著的。

[0060] 另外,根据本公开的一个或更多种实施例的阴极活性材料可以包括锰基橄榄石结构小粒子,其在结构上稳定并且具有高工作电压。锰基橄榄石结构小粒子可以由化学式 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 < y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, x+y+z=1$ ) 表示的小粒子。

[0061] 由于橄榄石结构的性质,包括锰基橄榄石结构的阴极材料非常稳定,并且即使使用作阴极活性材料中的小尺寸粒子,其表面稳定性也不会降低。它还可能具有高达约4.1V(或高达约4.3V,甚至约4.5V,取决于元素组成比)的高工作电压。考虑到作为小型电子设备的锂离子电池使用最广泛的阴极材料, $\text{LiCoO}_2$ 的工作电压约为3.7V,具有橄榄石结构但不具有锰基橄榄石结构的LFP系列( $\text{LiFePO}_4$ )的工作电压约为3.2V,根据本公开的一个或更多个实施例的工作电压相对较高。

[0062] 但是,由于锂离子的行进路径是一维的,因此单位体积的能量较小,从而,锰基橄榄石结构并未在需要高能量密度的阴极材料中常规使用。另外,因为包括锰基橄榄石结构的阴极材料是不导电的,所以可能有必要用具有高电导率的材料(例如,碳)涂覆约100nm或更小的初级粒子。此外,纳米尺寸的粒子难以处理,并且在生产时需要增加碳导体和粘合剂的含量,因此可能难以商业化和制造。

[0063] 为了克服在将锰基橄榄石结构应用于小型电子设备的锂离子电池的阴极材料上的上述问题,本公开的一个或更多个实施方案提出使用次级粒子,其中锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 初级粒子以双峰形式聚集,作为阴极活性材料的小粒子。

[0064] 根据本公开的一个或更多个实施例的阴极活性材料可以包含由化学式 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 < y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, x+y+z=1$ ) 表示的锰基橄榄石结构小粒子。

[0065] 优选地,根据本公开的一个或更多个实施例的阴极活性材料可以包含由化学式 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$  ( $0.1 \leq x \leq 0.4, 0.2 \leq y \leq 0.8, 0.1 \leq z \leq 0.6, x+y+z=1$ ) 表示的锰基橄榄石结构小粒子。

[0066] 在橄榄石结构 $\text{LiM}'\text{PO}_4$  ( $\text{M}'$ 为Fe、Mn和Co)中,Co和Mn由于高工作电压而具有高的能量密度,但由于低电导率和Li迁移而具有较低的功率输出能力。相反,在Fe的情况下,尽管由于相对较高的电导率和Li迁移而表现出优异的功率输出能力,但是由于较低的工作电压而具有较低的能量密度。因此,当在锰基橄榄石结构小粒子的式中x小于0.1时,功率输出能力可能良好,但是低比率(充电率(C-rate))下的能量密度可能降低。另外,当x大于0.4时,可以增加低比率时的能量密度,但是可能降低高比率时的功率输出能力。

[0067] 当锰基橄榄石结构小粒子的式中的y小于0.2时,功率输出能力可能良好,但是低比率时的能量密度可能降低。另外,当y大于0.8时,可以增加低比率下的能量密度,但是可以降低高比率下的功率输出能力。

[0068] 当在锰基橄榄石结构小粒子的式中z小于0.1时,可以提高低比率时的能量密度,但是高比率时的功率输出能力可能降低。另外,当z大于0.6时,功率输出能力可能良好,但是低比率时的能量密度可能降低。

[0069] 另外,在锰基橄榄石结构小粒子的式中,可以根据电池单元设计中的标准来调整x、y和z。例如,当期望提高功率输出能力而不是期望提高能量密度时,与Co和Mn相比,Fe含量可以相对增加。相反,当期望提高能量密度而不是期望提高功率输出能力时,可以降低Fe含量并且可以提高Co和Mn含量。

[0070] 根据本公开的某些实施例,着重于改进锂离子电池的功率输出能力,阴极活性材料中包含的锰基橄榄石结构小粒子的式 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 中的x、y和z的范围可以为 $0 < x \leq 0.2, 0 < y \leq 0.2$ 并且 $x+y+z=1$ 。例如,锰基橄榄石结构小粒子的组成可以选择为 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 。

[0071] 根据本公开的各种实施例,在着重于改进锂离子电池的能量密度的情况下,阴极活性材料中包含的锰基橄榄石结构小粒子的式 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 中的 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 的范围可以为 $0.2 \leq x \leq 0.6$ ,  $0.4 \leq y \leq 0.8$ ,  $0 < z \leq 0.2$ 并且 $x+y+z=1$ 。例如,锰基橄榄石结构小粒子的组成可以是 $\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 。

[0072] 此外,在本公开的一个优选实施例中,为了产生具有高能量密度和优异的功率输出能力的锂离子电池,阴极活性材料中包含的锰基橄榄石结构小粒子的式 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 中的 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 的范围可以为 $0.1 \leq x \leq 0.2$ ,  $0.7 \leq y \leq 0.8$ ,  $0.1 \leq z \leq 0.2$ 并且 $x+y+z=1$ 。例如,锰基橄榄石结构小粒子的组成可以是 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$ 。

[0073] 根据本公开的一个或更多个实施例的阴极活性材料可以包含平均粒径为约 $1\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ 的次级粒子作为小粒子,其中锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 初级粒子具有约 $100\text{nm}$ 或更小的平均厚度的聚集体。

[0074] 具体地,锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子可以是其中平均厚度约为 $100\text{nm}$ 或更小的片状初级粒子聚集的次级粒子,并且可以具有球形或板状的介晶聚集态结构。

[0075] 当 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子(次级粒子)的平均粒径小于约 $1\mu\text{m}$ 时,小尺寸的粒子使处理变得困难并且降低了处理效率。另外,由于构造电极需要增加导电碳的含量,所以能量密度可能降低。当 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子的平均粒径大于约 $3\mu\text{m}$ 时,该粒子太大而不能作为小粒子有效地放置在大粒子之间的空间中,导致较低的质量密度。另外,随着小粒子的次级粒子大小的增加,功率输出能力可能降低。

[0076] 根据本公开的一个或更多个实施例的阴极活性材料可以包含层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子和锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子,它们以 $50:50$ 至 $99:1$ 的重量比混合在一起。优选地,它们可以以约 $80:20$ 至约 $90:10$ 的重量比混合。阴极活性材料的最终堆积密度可以根据重量比而增加。当 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子为球形时,最大堆积系数理论上约为 $74\%$ 。因此,当锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子超过 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子和 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子的总重量的约 $20\%$ 时,小粒子的量比大粒子之间的空间大。这可以降低电极的辊压密度,从而降低能量密度。

[0077] 当层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子和锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子堆积一起时,根据本公开的一个或更多个实施例的阴极活性材料可以具有约 $3.0\text{V}$ 至约 $4.5\text{V}$ 的工作电压范围。

[0078] 当将具有不同平均粒径的层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子和锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子混合在一起以用作本公开的一个或更多个实施例的阴极活性材料时,与使用具有相似平均粒径的混合阴极活性材料的常规工艺相比,由于辊压密度的增加,单位体积的容量可以增加。此外,与使用具有不同平均粒径的层状 $\text{LiCoO}_2$ 大/小粒子作为阴极活性材料的其他情况相比,本公开的一个或更多个实施例的阴极活性材料由于其具有较高的工作电压,因此即使在高电压下也可以稳定。此外,本公开的一个或更多个实施例的阴极活性材料由于其辊压密度的增加而可以具有增加的每体积容量,并且在过充电状态下具有改进的稳定性。

[0079] 当层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子和锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子堆积一起时,根据本公开的一个或更多个实施例的阴极活性材料的辊压密度为约 $3.8\text{g/cc}$ 至 $4.4\text{g/cc}$ 。

[0080] 当将具有不同平均粒径的层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子和锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子混合在一起以用作本公开的一个或更多个实施例的阴极活性材料时,与使用具有相似

平均粒径混合的阴极活性材料或者使用具有不同的平均粒径的层状 $\text{LiCoO}_2$ 大/小粒子作为阴极活性材料的常规工艺相比,辊压密度显著提高。

[0081] 可以通过本领域已知的各种方法来生产根据本公开的一个或更多个实施例的阴极活性材料。

[0082] 例如,通过使用溶剂热合成技术,可以将本公开的一个或更多个实施例的阴极活性材料中包含的锰基橄榄石结构化合物的次级粒子形成为球形或板状。

[0083] 另外,可以通过在球形或板状次级粒子上涂覆导电材料来形成本公开的一个或更多个实施例的阴极活性材料中包含的锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子。

[0084] 导电材料用于向本公开的一个或更多个实施例的阴极活性材料提供导电路径,以改善导电性,并且可以使用通常用于锂离子电池的任何导电材料。例如,导电材料可以是碳基的、导电聚合物或其混合物。涂覆在锰基橄榄石结构化合物的次级粒子上的导电材料优选为碳基的。碳基材料是能够在热处理之后形成碳涂层的材料,并且可以是葡萄糖、蔗糖、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚氯乙烯、柠檬酸和抗坏血酸中的至少一种。导电材料的含量可以根据需要调节。例如,锰基橄榄石结构化合物的次级粒子与导电材料的重量比可以在约70:30至约90:10的范围内。

[0085] 可以使用常规的混合方法将如上所述获得的锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子与 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子混合。例如,使用研钵、研磨机或混合机的混合方法是可能的。

[0086] 可以添加溶剂以促进大粒子与小粒子的混合。溶剂可以是水、醇或其混合物。该醇可具有1至4个碳原子,例如甲醇、乙醇、异丙醇或其混合物。

[0087] 本公开的一些实施例可以提供一种用于生产锰基橄榄石结构小粒子的方法。

[0088] 该制备锰基橄榄石结构小粒子的方法可以包括:

[0089] a) 通过按照摩尔比混合 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 来制备前体水溶液;

[0090] b) 通过将前体水溶液与N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合并搅拌来形成Co、Mn和Fe的固溶体;

[0091] c) 通过将 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、氢氧化锂一水合物( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )和抗坏血酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )注入到固溶体中来形成 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 初级粒子;以及

[0092] d) 通过将硝酸( $\text{HNO}_3$ )注入到 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 初级粒子中,调节pH,并利用溶剂热合成技术,形成 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 次级粒子聚集体。

[0093] 此外,该制备锰基橄榄石结构小粒子的方法可以进一步包括:

[0094] e) 用导电材料涂覆次级粒子聚集体。

[0095] 根据本公开的一个实施例,在用于生产锰基橄榄石结构小粒子的方法中, $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 初级粒子的平均厚度可以为约100nm或更小。

[0096] 根据本公开的一个实施例,在用于制备锰基橄榄石结构小粒子的方法中, $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 次级粒子聚集体可以具有球形或板状结构。

[0097] 根据本公开的一个实施例,在制备锰基橄榄石结构小粒子的方法中,导电材料是能够在热处理之后形成碳涂层的材料,并且可以是葡萄糖、蔗糖、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚氯乙烯、柠檬酸或抗坏血酸。

[0098] 本公开的一些实施例可以提供包括阴极活性材料的阴极。

[0099] 根据本公开的一个或多个实施例的阴极可以包括阴极活性材料,并且可以通过其中通过混合层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子、锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子、导电材料和溶剂中的粘合剂来制备阴极活性材料组合物的方法来制备该阴极,然后将阴极活性材料组合物模制成预定形状或施加到诸如铝箔的集电器上。

[0100] 用于阴极活性材料组合物的粘合剂是用于辅助阴极活性材料和导电材料的结合以及与集电器的结合的组分。相对于100重量份的阴极活性材料,可以以约1至50重量份的量添加粘合剂。例如,相对于100重量份的阴极活性材料,可以以约1至30重量份、约1至20重量份或约1至15重量份的范围添加粘合剂。粘合剂的示例包括聚偏二氟乙烯、聚偏二氯乙烯、聚苯并咪唑、聚酰亚胺、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯腈、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、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯胺、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、酚醛树脂、环氧树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚四氟乙烯、聚苯硫醚、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚酰胺、聚甲醛、聚苯醚、聚对苯二甲酸丁二醇酯、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)、磺化EPDM、乙烯丁二烯橡胶、氟橡胶或各种共聚物。

[0101] 作为溶剂,可以使用N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮、水等。相对于100重量份的阴极活性材料,溶剂的含量为约1至10重量份。当溶剂的含量在上述范围内时,可以促进活性材料层的形成。

[0102] 另外,集电器通常以约 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度制成。集电器没有特别限制,只要其具有导电性而不引起电池中的化学变化即可。例如,集电器可以由不锈钢、铝、镍、钛、烧碳、铜、(经碳、镍、钛、银等处理过表面)的不锈钢、铝镉合金等制成。此外,可以在表面上形成细小的凹凸以增强与阴极活性材料的结合,并且集电器可以为各种形式,例如薄膜、片、箔、网、多孔体、泡沫和无纺布。

[0103] 可以通过将阴极活性材料组合物直接涂覆在集电器上来制备阴极板。或者,可以通过将阴极活性材料组合物浇铸在单独的载体上,从载体上剥离阴极活性材料膜,并且将阴极活性材料膜层压在诸如铜箔集电器的集电器上而获得阴极板。

[0104] 本公开的某些实施例可以提供一种锂离子电池,该锂离子电池包括:阴极,该阴极又包括阴极活性材料;与阴极相对设置的阳极;设置在阴极和阳极之间的电解质。

[0105] 为了制备阳极,可以制备阳极活性材料组合物,其中阳极活性材料、粘合剂、溶剂和导电材料被选择性地混合。

[0106] 阳极活性材料没有特别限制,并且可以是本领域中常规的一种。阳极活性材料的非限制性实例包括锂金属、能够与锂合金化的金属、过渡金属氧化物、能够掺杂和去掺杂锂的材料、能够可逆地嵌入和脱嵌锂离子的材料等。

[0107] 作为阳极活性材料组合物中的导电材料、粘合剂和溶剂,可以使用与上述阴极活性材料组合物相同的材料。在某些情况下,可以将增塑剂进一步添加到阴极活性材料组合物和阳极活性材料组合物中以在电极板内部形成孔。阳极的阳极活性材料、导电材料、粘合剂和溶剂的量可以为在本领域中通常使用的水平。

[0108] 阳极可进一步包括阳极集电器。阳极集电器没有特别限制,只要其具有约 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度并且具有高电导率而不引起电池中的化学变化即可。例如,可以使用铜、不锈钢、镍、钛、烧碳、铝或(经碳、镍、钛、银等表面处理过)的不锈钢。集电器可以在其表面上

形成细小的凹凸以增加与阳极活性材料的结合,并且各种形式例如薄膜、片、箔、网、多孔体、泡沫和无纺布都是可能的。

[0109] 可以将制备好的阳极活性材料组合物直接涂覆在阳极集电器上并干燥以制备阳极板。

[0110] 或者,可以将阳极活性材料组合物浇铸在单独的载体上,然后将通过从载体剥离而获得的膜层压在阳极集电体上以制备阳极板。

[0111] 阴极和阳极可以通过隔板分开,并且可以使用锂电池中通常使用的任何隔板。特别地,隔板优选具有某些特性,例如对电解质的离子运动的抵抗力低,并且浸渍电解质的能力优异。例如,隔板可以由玻璃纤维、聚酯、特氟隆、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)和/或它们的组合制成,并且可以呈非织造或机织织物的形式。隔板可以具有约 $0.01\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的孔径和约 $5\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ 的厚度。

[0112] 电解质可以是包含锂盐的非水电解质,并且可以由非水电解质和锂盐组成。

[0113] 非水电解质可以由非水电解质溶液构成,例如有机固体电解质、无机固体电解质等。

[0114] 更具体地,非水电解质溶液可以由非质子有机溶剂组成,例如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、 $\gamma$ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲基亚砜、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、丙酸甲酯或丙酸乙酯。

[0115] 有机固体电解质可以由例如聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物、聚环氧丙烷衍生物、磷酸酯聚合物、激赖氨酸(agitation lysine)、聚酯硫化物、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯、包含离子离解基团的聚合物等组成。

[0116] 无机固体电解质可以包括Li的氮化物、卤化物或硫酸盐,例如 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 或 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 。

[0117] 锂盐可以是锂离子电池中任何常规使用的锂盐,并且可以是容易溶于非水电解质中的材料。例如,锂盐可以是 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼酸锂、低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂或酰亚胺。

[0118] 本公开的一些实施例可以提供一种包括锂离子电池作为电池模块的电子设备。电子设备可以是各种以电子方式供电的设备,并且可以包括小型电子设备,例如,智能电话、平板电脑、功能电话、智能手表、便携式扬声器等。

### 具体实施方式

[0119] 在下文中,将参考附图详细描述本公开的示例。然而,本公开并不限于下面描述的这些示例,并且可以以各种不同的形式实施。提供以下实施例以使本公开透彻和完整,并将向本领域技术人员充分传达本公开的范围。另外,为了便于解释,附图未按比例绘制。

[0120] 图1是将层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子和层状 $\text{LiCoO}_2$ 小粒子彼此混合并用作阴极活性材料时

的常规电极结构的示意图。另外,图2和图3是当使用作为本公开的实施例的阴极活性材料时的电极结构的示意图。

[0121] 参照图2和图3,根据本公开的一个或多个实施例的阴极活性材料由其中具有大的平均尺寸的层状 $\text{LiCoO}_2$ 粒子之间的间隙体积中的填充了具有小平均粒径的锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子的双峰型形成。

[0122] 在图2的实例中,根据本公开的一个或多个实施例的阴极活性材料包含具有约 $16\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 的平均粒径的层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子和具有约 $1\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ 的平均粒径的锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子。此外,锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子可以是其中平均厚度约为 $100\text{nm}$ 或更小的初级粒子球形聚集的次级粒子。

[0123] 在图3的示例中,根据本公开的一个或多个实施例的阴极活性材料包含具有约 $16\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 的平均粒径的层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子和具有约 $1\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ 的平均粒径的锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子。此外,锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子可以是其中平均厚度约为 $100\text{nm}$ 或更小的初级粒子聚集为板状形状的次级粒子。

[0124] 如图3所示,当锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子是聚集为板状形状的次级粒子时,在辊压电极时可以实现更高的辊压密度。因此,可以进一步增加单位体积的能量。另外,与球形聚集的次级粒子相比,锰基橄榄石结构小粒子中包含的大多数初级粒子具有直接与电解质溶液和导电碳粒子接触的结构。因此,可以进一步提高电池的功率输出能力。例如,当使用如图3所示的阴极活性材料制备锂离子电池时,可以以大约 $1\text{C}$ 或更高的充电率促进快速充电/放电。另外,即使在高电压下,也可以相对安全地进行快速充电/放电。

[0125] 如上所述,根据本公开的一个或多个实施例的锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子不限于特定的 $\text{Co}/\text{Mn}/\text{Fe}$ 组成,而是可以在根据电池的所需特性调整的 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 值的范围内。例如,当提高功率输出能力比提高能量密度更为重要时,与 $\text{Co}$ 和 $\text{Mn}$ 相比, $\text{Fe}$ 含量可能相对增加。相反,当提高能量密度比功率输出能力更为重要时,可以降低 $\text{Fe}$ 含量,而可以增加 $\text{Co}$ 和 $\text{Mn}$ 含量。

[0126] 图4A至图4C是示出下表1中所示的阴极活性材料的示例1至示例3中的 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子的电压曲线的图。示例1至示例3的组成和混合比在表1中示出。

[0127] 【表1】

阴极活性材料	锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子的组成			层状大粒子与橄榄石结构小粒子的混合比 (按重量计)	
	x	y	z	$\text{LiCoO}_2$ 大粒子	$\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子
示例 1	0.1	0.8	0.1	80	20
示例 2	0.4	0.4	0.2	80	20
示例 3	0.2	0.2	0.6	80	20

[0129] 示例1至示例3的阴极活性材料可以通过以下方法制备。首先,为了合成锰基橄榄石结构小粒子,使用水( $\text{H}_2\text{O}$ )和 $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF)作为溶剂,通过溶剂热合成技术合

成了 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 聚集体。

[0130] 具体地,在调整每个摩尔比的同时,将总计0.01摩尔的 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在10ml的去离子水中。将前体水溶液与80°C的140ml N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合。为了形成Co、Mn和Fe的固溶体,将混合溶液在约80°C下搅拌约1小时,然后冷却至室温。然后,将受控量的磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、氢氧化锂一水合物( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )和抗坏血酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )加入溶液中,使得在摩尔比前体水溶液中的Li:过渡金属(TM): $\text{PO}_4$ 的比率变为约3:1:1.3。

[0131] 由于 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 聚集的形式取决于溶剂热反应过程中的pH值,因此通过注入不同量的硝酸( $\text{HNO}_3$ )来调节pH。此时,为了获得球形次级粒子,将pH调节至约6.5或更高,优选约6.5。但是为了获得板状的次级粒子,将pH调节至约5.5至6.5,优选约5.5。

[0132] 将搅拌后的混合溶液转移至由特氟隆制成的高压锅中,并在约180°C下加热约12小时。将所得溶液离心,用去离子水和丙酮洗涤,然后在约60°C下干燥超过一天。

[0133] 所得的 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 次级粒子粉末被碳基材料涂覆。将 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 次级粒子和蔗糖以 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ :蔗糖=7:3的比例在水(或乙醇)中混合,充分搅拌,在约60°C下干燥,并在氩气环境下在约700°C下煅烧约3小时。在该步骤中,代替蔗糖,可以使用柠檬酸或抗坏血酸。由此,获得了具有约1 $\mu\text{m}$ 的平均粒径的锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子。

[0134] 将获得的具有约1 $\mu\text{m}$ 的平均粒径的锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子与具有约20 $\mu\text{m}$ 的层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子充分混合,从而获得双峰型阴极活性材料。

[0135] 在示例1中,根据本公开的一个实施例的锰基橄榄石结构小粒子由分子式 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 表示,其中Mn含量相对增加而Co和Fe含量相对减少。在这种情况下,如从图4A的曲线图所见,工作电压是高的(大约4.1V)。因此,可以确保高能量密度,实现高功率输出能力,并确保高电压稳定性。

[0136] 在示例2中,根据本公开的一个实施例的锰基橄榄石结构小粒子由式 $\text{LiCo}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 表示,其中Fe含量相对降低并且Co和Mn含量彼此相等。在这种情况下,如从图4B的曲线图所见,工作电压是高的(大约4.3V)。因此可以最大化能量密度并确保高电压稳定性。

[0137] 在示例3中,根据本公开的一个实施例的锰基橄榄石结构小粒子由式 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 表示,其中Fe含量相对增加而Co和Mn含量相对减少。在这种情况下,如从图4C的曲线图所见,工作电压低于上述两种情况下的工作电压,并且与示例1和示例2相比,在能量密度方面可能有些不利。然而,由于较高的Fe含量,可以实现优异的功率输出能力,并且可以确保高电压稳定性。

[0138] 另外,从图5可以看出,当将 $\text{LiCoO}_2$ 和 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$ 粒子的混合质量比设定为约80:20时,示例1的阴极活性材料具有提高的能量密度。

[0139] 另外,示例1的阴极活性材料,其中,平均粒径为约20 $\mu\text{m}$ 的层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子和平均粒径为约1 $\mu\text{m}$ 的锰基橄榄石结构 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子以双峰形式混合,最大辊压密度约为4.4g/cc。与其中以双峰形式混合具有不同平均粒径的层状 $\text{LiCoO}_2$ 粒子的阴极活性材料辊压密度为4.1g/cc或更低相比,这表明辊压密度显着增加。

[0140] 因此,根据本公开的一个或多个实施例的锂离子电池的双峰型阴极活性材料使用平均粒径约16 $\mu\text{m}$ 至25 $\mu\text{m}$ 的层状 $\text{LiCoO}_2$ 大粒子和平均粒径约1 $\mu\text{m}$ 至3 $\mu\text{m}$ 的锰基橄榄石结构

$\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 小粒子的混合物。这种双峰型阴极活性材料表现出高工作电压和高电压密度,因此实现了高能量密度和高电压稳定性。

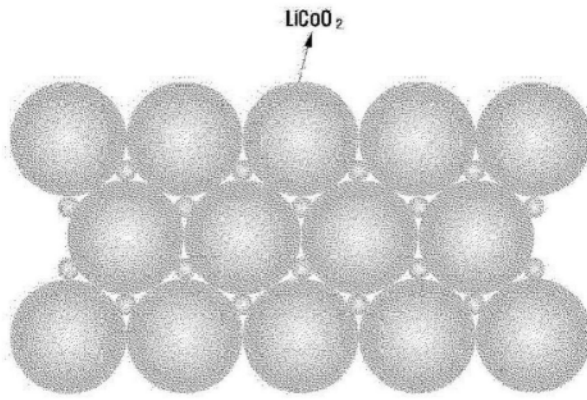


图1

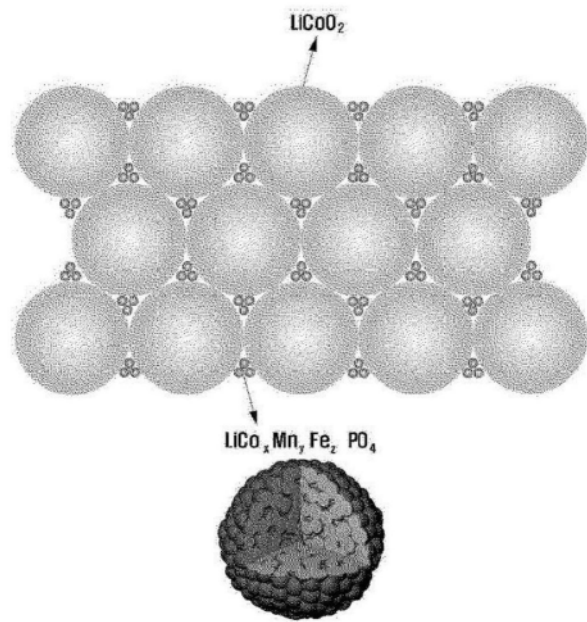


图2

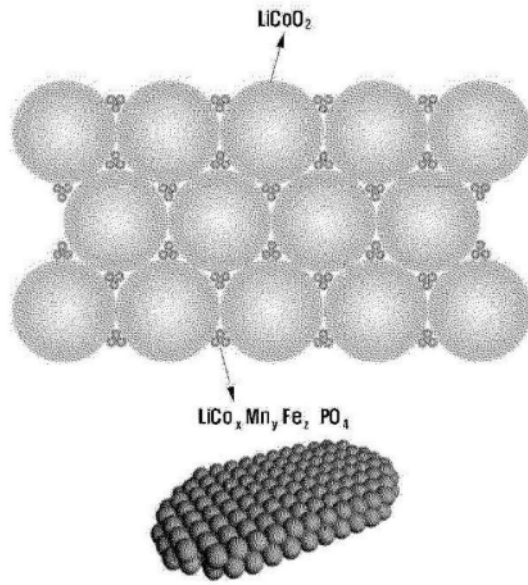


图3

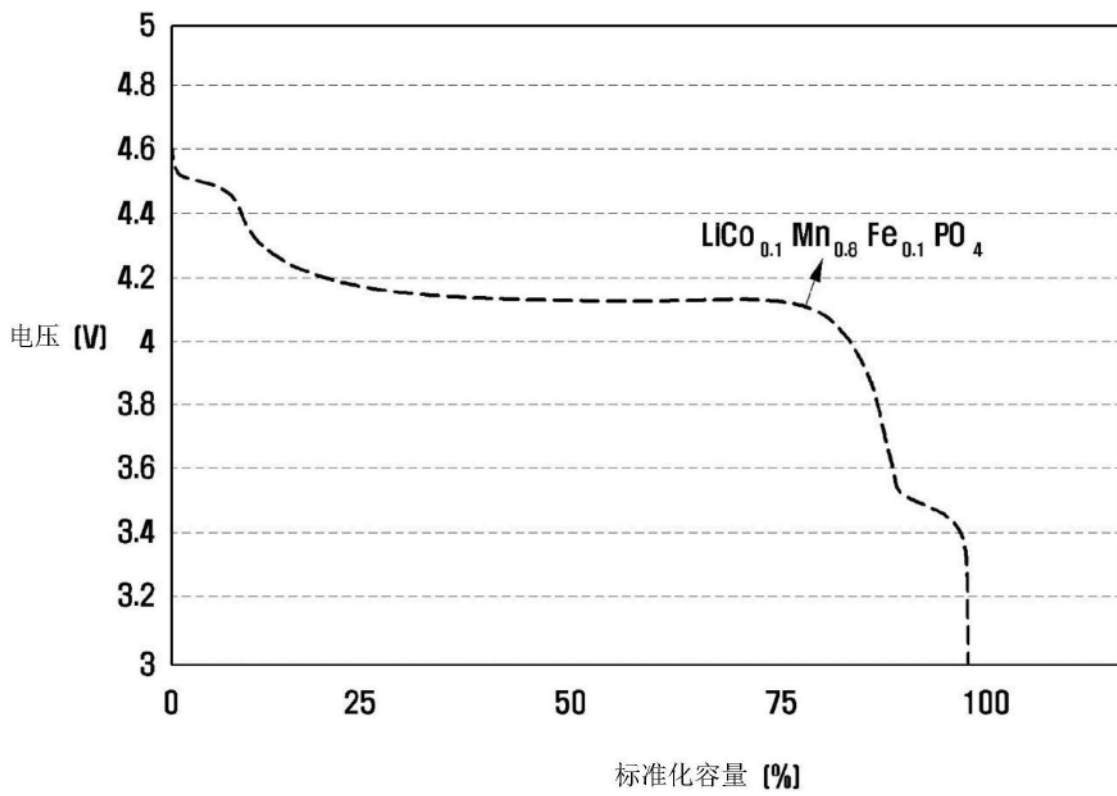


图4A

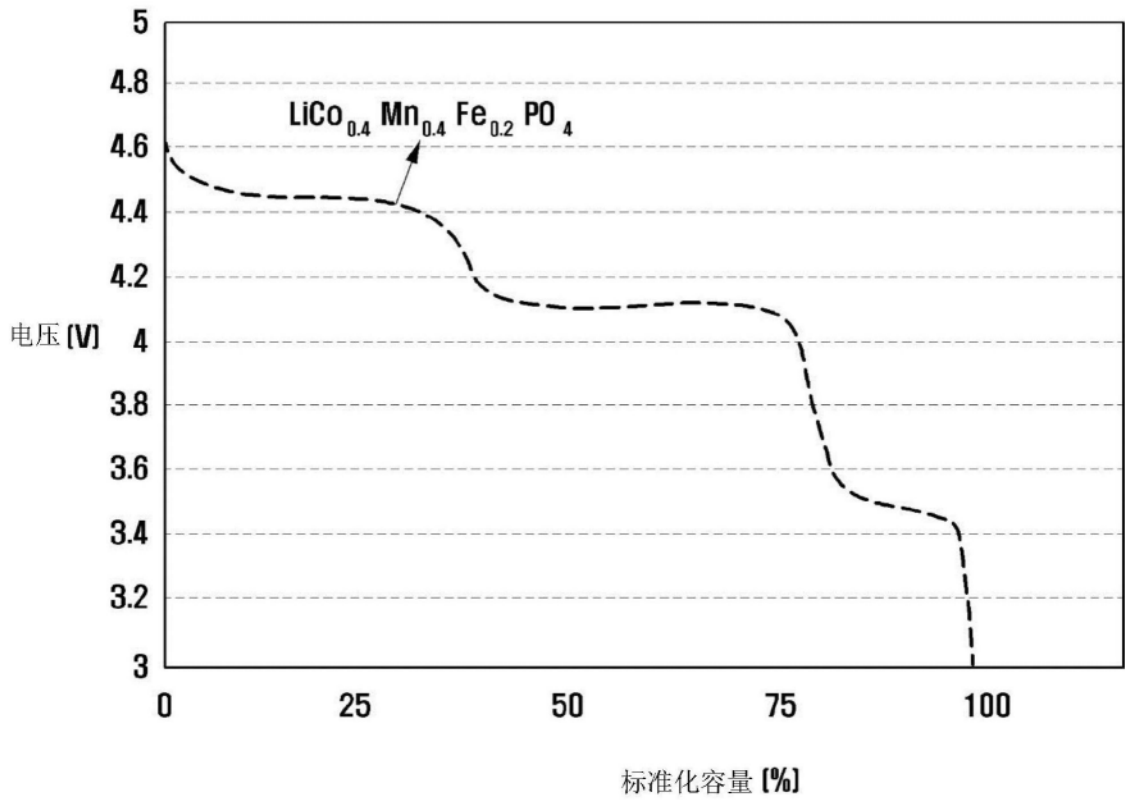


图4B

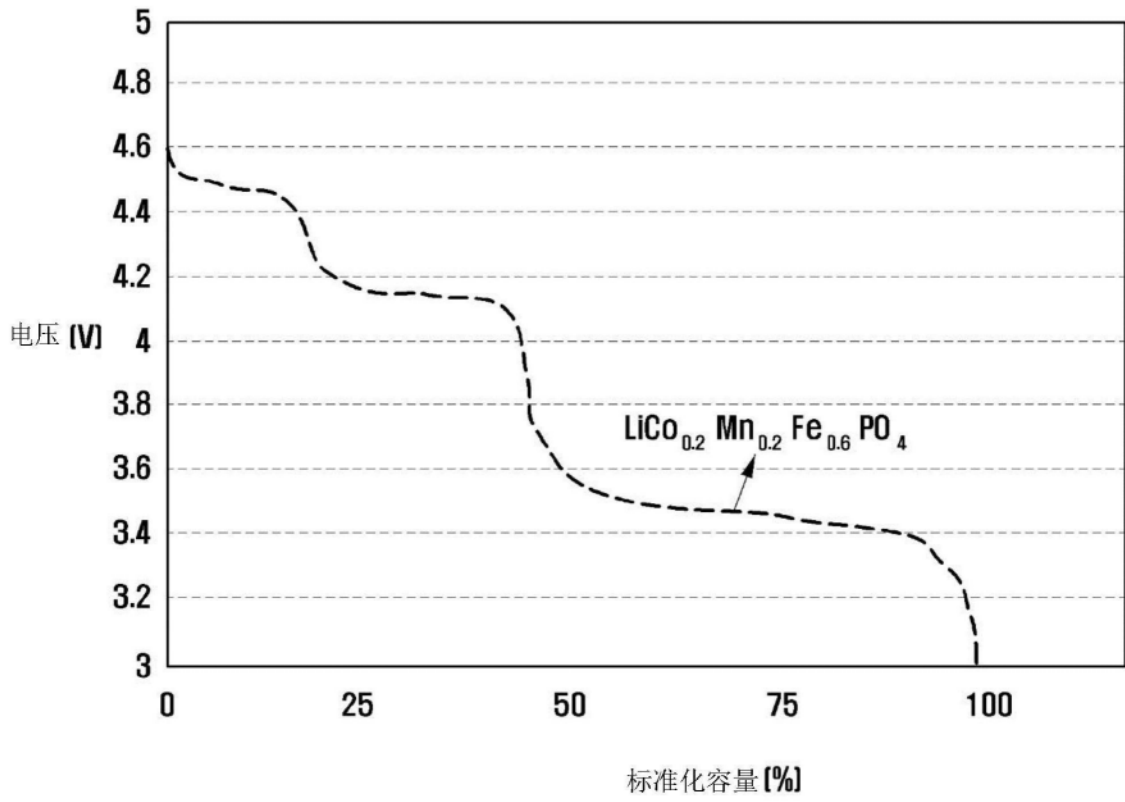


图4C

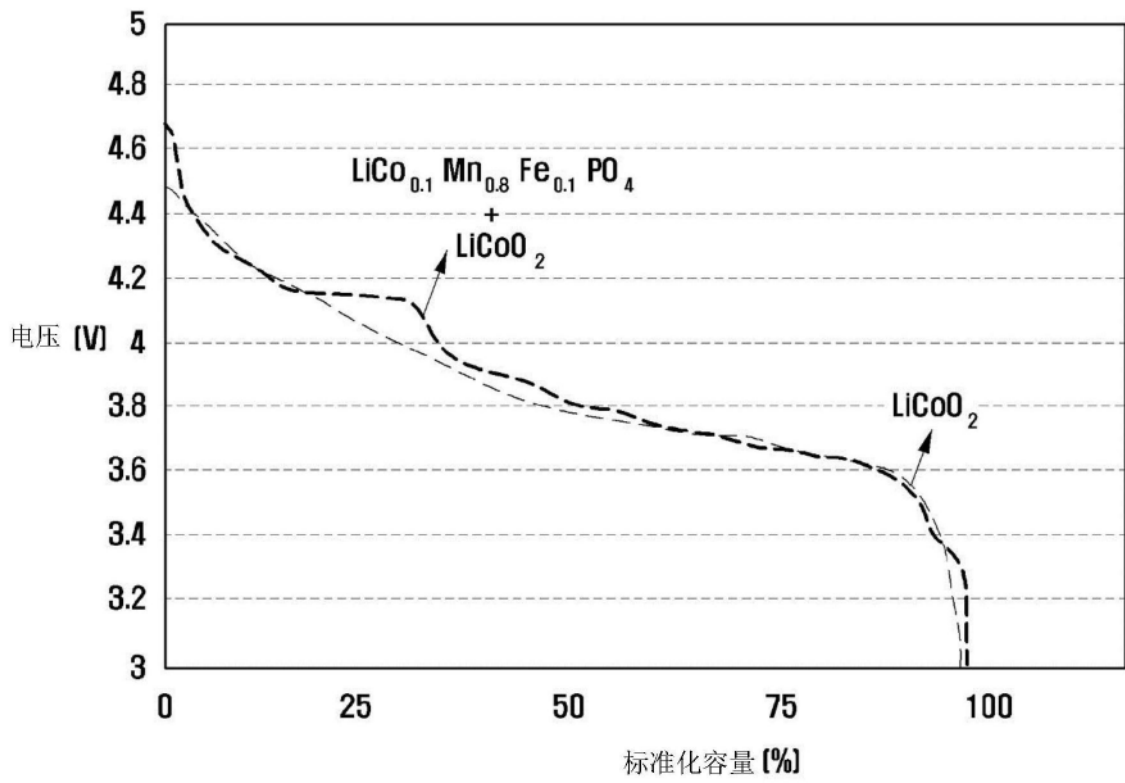


图5