



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103891032 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 25

(21) 申请号 201280052748. 5

代理人 王铁军

(22) 申请日 2012. 10. 25

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

61/551, 642 2011. 10. 26 US

H01M 10/0525(2006. 01)

H01M 4/525(2006. 01)

H01M 4/505(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 04. 25

H01M 4/131(2006. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/061781 2012. 10. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/063185 EN 2013. 05. 02

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 莱夫·克里斯坦森

凯文·W·埃贝曼

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

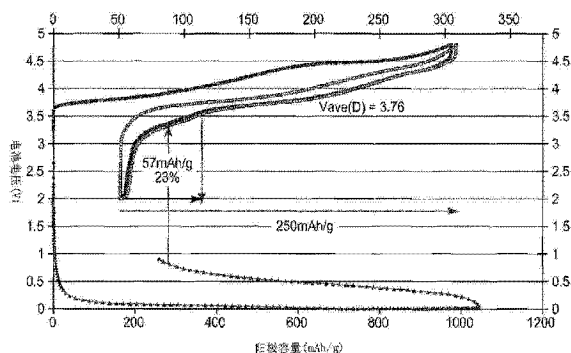
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

高容量锂离子电化学电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了高容量锂离子电化学电池,所述高容量锂离子电化学电池包括正极和负极,其中所述正极包含层状锂过渡金属氧化物,所述正极具有第一不可逆容量,所述负极包含合金阳极材料,所述负极也具有第一不可逆容量。所述正极的第一不可逆容量小于所述负极的第一不可逆容量。所述正极的放电电压曲线在低于 3.5V vs. Li/Li⁺ 的电压下覆盖其容量的至少 10%。当所述电池以 C/10 或更慢的速率从约 4.6V vs. Li/Li⁺ 放电到约 2.5V vs. Li/Li⁺ 时,并且当所述电化学电池放电到约 2.5V vs. Li/Li⁺ 或更大的最终放电电压时,所述正极的平均放电电压高于 3.75V vs. Li/Li⁺。



1. 一种锂离子电化学电池,包括:
包含层状锂过渡金属氧化物的正极,所述正极具有第一不可逆容量;和
包含合金阳极材料的负极,当所述阳极脱锂至约 0.9V vs. Li/Li^+ 时,所述负极具有第一不可逆容量,
其中所述正极的第一不可逆容量小于所述负极的第一不可逆容量,
其中在低于 3.5V vs. Li/Li^+ 的电压下,所述正极的放电电压曲线覆盖其容量的至少 10%,
其中当以 C/10 或更慢的速率从约 4.8V vs. Li/Li^+ 放电到约 2.5V vs. Li/Li^+ 时,所述正极的平均放电电压高于 3.75V vs. Li/Li^+ ,并且
其中所述电化学电池放电到约 2.5V vs. Li/Li^+ 或更大的最终放电电压。
2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述正极包含复合粒子,所述复合粒子包含:
包含具有 03 晶体结构的层状锂金属氧化物的芯,
其中如果所述层状锂金属氧化物掺入到锂离子电池的阴极中,并且所述锂离子电池充电到至少 4.6V vs. Li/Li^+ 并随后放电,则所述层状锂金属氧化物在低于 3.5V vs. Li/Li^+ 会表现出无 dQ/dV 峰,并且其中基于所述复合粒子的总原子摩尔数计,所述芯占所述复合粒子的 30 摩尔%至 85 摩尔%;和
具有 03 晶体结构的壳层,所述壳层基本上包围所述芯,其中所述壳层包含耗氧、层状锂金属氧化物。
3. 根据权利要求 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述层状锂金属氧化物包含镍、锰和钴,并且其中所述复合粒子中的总钴含量小于 20 摩尔%。
4. 根据权利要求 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述壳层选自 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$ 。
5. 根据权利要求 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述芯包含 $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 。
6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的锂离子电化学电池,其中 Mn 和 Ni 以 Mn/Ni 大于 1 的第一摩尔比存在于所述壳层中。
7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的锂离子电化学电池,其中 Mn 和 Ni 以 Mn/Ni 小于或等于 1 的第二摩尔比存在于所述芯中。
8. 根据权利要求 1 所述的锂离子电化学电池,其中所述正极还包含:
集电器,所述集电器具有设置在其上的正复合粒子,
至少一种导电性稀释剂;和
粘结剂。
9. 根据权利要求 8 所述的锂离子电化学电池,其中设置在所述集电器上的正复合粒子具有大于或等于 2.8 克/立方厘米的密度。
10. 根据权利要求 8 所述的锂离子电化学电池,还包括阳极、隔板和电解质。
11. 根据权利要求 10 所述的锂离子电化学电池,其中所述锂离子电化学电池能够被循环充电到至少 4.6V vs. Li/Li^+ ,其中在 100 次充电-放电循环之后的容量衰减小于 10%。
12. 一种制备锂离子电化学电池的方法,包括:
选择具有第一不可逆容量的正极,所述正极包含复合粒子,其中所述复合粒子包含:

包含具有 03 晶体结构的层状锂金属氧化物的芯，

其中如果所述层状锂金属氧化物掺入到锂离子电池的阴极中，并且所述锂离子电池充电到至少 4.6V vs. Li/Li⁺ 并随后放电，则所述层状锂金属氧化物在低于 3.5V vs. Li/Li⁺ 会表现出无 dQ/dV 峰，并且其中基于所述复合粒子的总原子摩尔数计，所述芯占所述复合粒子的 30 摩尔%至 85 摩尔%；和

具有 03 晶体结构的壳层，所述壳层基本上包围所述芯，其中所述壳层包含耗氧、层状锂金属氧化物；

选择包含合金阳极的负极，当脱锂至 0.9V vs. Li/Li⁺ 时，所述负极具有第一循环不可逆容量；以及

利用电解质、正极和负极来构造锂离子电池，

其中所述正极的第一不可逆容量小于所述负极的第一不可逆容量，

其中在低于 3.5V vs. Li/Li⁺ 的电压下，所述正极的放电电压曲线覆盖其容量的至少 10%，并且

其中当以 C/10 或更慢的速率从约 4.8V vs. Li/Li⁺ 放电到约 2.5V vs. Li/Li⁺ 时，所述正极的平均放电电压高于 3.75V，并且

其中所述电化学电池放电到约 2.5V vs. Li/Li⁺ 或更大的最终放电电压。

13. 根据权利要求 12 所述的制备锂离子电池的方法，其中所述层状锂金属氧化物包含镍、锰和钴，并且其中所述复合粒子中的总钴含量小于 20 摩尔%。

14. 根据权利要求 12 所述的制备锂离子电池的方法，其中所述壳层选自 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$ 。

15. 根据权利要求 12 所述的制备锂离子电池的方法，其中所述芯包含 $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 。

16. 根据权利要求 12 至 15 中任一项所述的制备锂离子电池的方法，其中 Mn 和 Ni 以 Mn/Ni 大于 1 的第一摩尔比存在于所述壳层中。

17. 根据权利要求 12 至 16 中任一项所述的制备锂离子电池的方法，其中 Mn 和 Ni 以 Mn/Ni 小于或等于 1 的第二摩尔比存在于所述芯中。

18. 根据权利要求 12 所述的制备锂离子电池的方法，其中所述正极还包含：

集电器，所述集电器具有设置在其上的正复合粒子，

至少一种导电性稀释剂；和

粘结剂。

19. 根据权利要求 12 所述的制备锂离子电池的方法，其中设置在所述集电器上的正复合粒子具有大于或等于 2.8 克 / 立方厘米的密度。

高容量锂离子电化学电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高容量锂离子电化学电池。

背景技术

[0002] 二次锂离子电化学电池通常包括：正极，含有锂过渡金属氧化物（通常为层状或尖晶石结构）形式的锂；负极（通常为碳或石墨）；和电解质。已用于正极的过渡金属氧化物的实例包括钴酸锂（ LiCoO_2 ）和镍酸锂。已用于正极的其它示例性过渡金属氧化物材料包括钴、镍和 / 或锰的氧化物的混合物。多数商业锂离子电化学电池通过将锂可逆地嵌入和提取到活性负极材料和活性正极材料两者中进行操作。迄今为止，锂离子电化学电池的能量密度的增大主要由通过负极和正极二者的增量致密化实现的工程学方法利用二者均具有低不可逆容量的相同的活性材料（ LiCoO_2 和石墨）导致，而非通过引入新的更高容量的材料。

[0003] 具有基于循环的高放电容量的高能量锂离子电化学电池在例如美国专利申请公布 No. 2009/0263707 (Buckley 等人) 中有所描述。这些电池使用高容量正活性材料，石墨或碳负活性材料以及极厚的复合物电极涂层。然而，由于活性材料涂层厚，因此可阻碍电极内的质量和电荷传送，并且难以制备那些涂层不从集电器片状剥落的卷绕式电池。

[0004] 增大锂离子电化学电池的能量密度的其它方法包括用能够与锂反应的活性合金替代负石墨阳极。这种合金可包括以下电化学活性元素中的一个或多个——Si、Sn、Al、Ga、Ge、In、Bi、Pb、Zn、Cd、Hg 和 Sb，然而，目前难以利用合金阳极实现高能量电池，并且导致循环寿命差。申请人的共同待审的申请美国 No. 61/529, 307 (Christensen 等人)（标题为“用于锂离子电化学电池及其制备方法的高容量正极”，2011 年 8 月 31 日提交）公开了对于电极稳定性和长循环寿命，重要的是在燃料电池中在放电时复合物合金阳极的电压保持低于 0.9V vs. Li/Li^+ 。如所述申请中所述，通过确保复合物正极具有与负复合物电极相比等量或稍大的不可逆容量，可以实现这一点。

发明内容

[0005] 随着便携式电子装置变小，需要更紧凑、更高容量的电池来给所述装置供电。此外，随着针对“原动”应用（汽车、摩托车和自行车）的锂离子电池技术的用途增多，存在对高能量、高放电速率、长循环寿命和更低成本的额外需要。

[0006] 在一个方面，提供了锂离子电化学电池，这种电池包括：包含活性材料的正极，其中正极具有第一不可逆容量；和包含合金阳极材料的负极，当阳极脱锂至约 0.9 伏特 (V) 对 Li/Li^+ 时，负极具有第一不可逆容量，其中正极的第一不可逆容量小于负极的第一不可逆容量，其中正极的放电电压曲线在低于 3.5V vs. Li/Li^+ 的电压下覆盖其容量的至少 10%，其中当以 C/10 或更慢的速率从约 4.8V vs. Li/Li^+ 放电到约 2.5V vs. Li/Li^+ 时，正极的平均放电电压高于 3.75V vs. Li/Li^+ ，并且其中电化学电池放电到约 2.5V vs. Li/Li^+ 或更大的最终放电电压。在一些实施例中，具有不同的单独电压分布的两种或更多种活性材料的共混物或混合物可用于制成具有第一不可逆容量的正极和具有第一不可逆容量的负极。在

其它实施例中,正极可包含复合粒子,复合粒子包含芯和壳层,芯包含具有 03 晶体结构的层状锂金属氧化物,其中如果层状锂金属氧化物掺入到锂离子电池的阴极,并且锂离子电池充电到至少 4.6V vs. Li/Li⁺ 并随后放电,则层状锂金属氧化物在 3.5V vs. Li/Li⁺ 以下会表现出无 dQ/dV 峰,并且其中基于复合粒子的总原子摩尔数计,芯占复合粒子的 30 摩尔%至 85 摩尔%;具有 03 晶体结构的壳层,壳层基本上包围芯,其中壳层包含耗氧、层状锂金属氧化物。

[0007] 在另一方面,提供了制备锂离子电池的方法,该方法包括选择正极,正极具有第一不可逆容量。正极包含复合粒子,复合粒子包含芯,芯包含具有 03 晶体结构的层状锂金属氧化物,其中如果层状锂金属氧化物掺入到锂离子电池的阴极中,并且锂离子电池充电到至少 4.6V vs. Li/Li⁺ 并随后放电,则层状锂金属氧化物在 3.5V vs. Li/Li⁺ 以下会表现出无 dQ/dV 峰。基于复合粒子的总原子摩尔数计,芯占复合粒子的 30 摩尔%至 85 摩尔%。复合粒子还包含具有 03 晶体结构的壳层,壳层基本上包围芯,其中壳层包含耗氧、层状锂金属氧化物。该方法还包括选择负极以及利用电解质、正极和负极来构造锂离子电池,其中当脱锂至 0.9V vs. Li/Li⁺ 时,负极包含合金阳极,负极具有第一循环不可逆容量。正极的第一不可逆容量小于负极的第一不可逆容量,当以 C/10 或更慢的速率相对于金属锂反电极在半电池中循环时,正极的放电电压曲线在低于 3.5V vs. Li/Li⁺ 的电压下覆盖其容量的至少 10%,从而当半电池在 4.8V vs. Li/Li⁺ 和 2.5V vs. Li/Li⁺ 之间放电时,保持正极的平均放电电压高于 3.75V vs. Li/Li⁺,并且电化学电池充电至 2.5V vs. Li/Li⁺ 或更大的最终放电电压。

[0008] 在本公开中:

[0009] “活性”或“电化学活性”是指可通过与锂反应而发生锂化和脱锂的材料;

[0010] “非活性”或“电化学非活性”是指不与锂反应并且不经历锂化和脱锂的材料;

[0011] “合金活性材料”是指两种或更多种元素的组合物,这些元素中的至少一者是金属,并且其中所得的材料具有电化学活性;

[0012] “基本上包围”是指几乎完全包围芯、但可能具有一些缺陷的壳,这些例如为针孔或小裂纹的缺陷暴露出芯的非常小的部分;

[0013] “复合电极(正极或负极)”是指活性材料和非活性材料,这种材料构成涂层,涂层被施加到集电器以形成电极,并且包括例如导电稀释剂、增粘剂和粘结剂;

[0014] “复合粒子”是指由像芯和壳的至少两种不同的相构成的粒子;

[0015] “循环”是指脱锂后的锂化或反之亦然;

[0016] “dQ/dV”是指容量相对于电池电压的变化速率(即,相对于电池电压的微分容量);

[0017] “第一不可逆容量”是在第一个充电/放电循环期间损失的电极锂容量的总量,以 mAh 为单位表示或表示为占总电极的百分比;

[0018] “锂混合金属氧化物”是指包括氧化物形式的一种或多种过渡金属的锂金属氧化物组合物;

[0019] “负极”是指放电过程中发生电化学氧化和脱锂的电极(常常被称为阳极);

[0020] “03 晶体结构”是指氧平面为堆叠的 ABCABC 并且锂占据八面体位点的晶体结构;并且

[0021] “正极”是指在放电过程中发生电化学还原和锂化的电极（常常被称为正极）；

[0022] 提供的锂离子电化学电池满足对容量高和循环寿命长的电化学电池的需要。提供的电化学电池可具有比常规锂离子电化学电池更高的能量密度，以使得它们可用于为高级便携式电子装置供电和各种“原动”应用中。与常规电池相比，提供的锂离子电化学电池可具有长得多的循环寿命而不显著损耗能量。

[0023] 以上内容并非意图描述本发明每种实施方式的每一个公开实施例。附图说明和随后的具体实施方式更具体地对示例性实施例进行了举例说明。

附图说明

[0024] 图 1 是根据本发明的示例性复合粒子的示意性横截面侧视图。

[0025] 图 2 是根据本发明的示例性阴极的示意性横截面侧视图。

[0026] 图 3 是根据本发明的示例性锂离子电化学电池的示意性分解透视图。

[0027] 图 4 是示例性电化学电池的阴极容量 (mAh/g) 对电池电压 (V) 以及阳极容量 (mAh/g) 对电池电压 (V) 的复合曲线图。

具体实施方式

[0028] 在以下说明中，参考形成本说明的一部分的附图，并且其中以图示方式示出了若干具体实施例。应当理解，在不脱离本发明的范围或精神的前提下，可以设想出其他实施例并进行实施。因此，以下的具体实施方式不具有限制性意义。

[0029] 除非另外指明，否则说明书和权利要求书中所使用的所有表达特征尺寸、量和物理特性的数值均应理解成由术语“约”修饰。因此，除非有相反的说明，否则在上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均为近似值，这些近似值可以根据本领域的技术人员使用本文所公开的教导内容寻求获得的期望性质而变化。通过端值表示的数值范围包括该范围内的所有数字（如，1 到 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5）以及该范围内的任何范围。

[0030] 提供了锂离子电化学电池，这种电池包括正极和负极，其中正极包含层状锂过渡金属氧化物，正极具有第一不可逆容量，负极包含合金阳极材料，当阳极脱锂至 0.9V vs. Li/Li⁺ 时，负极具有第一不可逆容量。正极的第一不可逆容量小于负极的第一不可逆容量。可用的层状锂过渡金属氧化物包括“富锂”或“耗氧”。“过量锂”或“富锂”层状材料（在本领域中也称为“耗氧”材料）（例如，参见 Lu 等人在 Journal of The Electrochemical Society, 149(6), A778-A791 (2002)（电化学学会志）以及 Arunkumar 等人在 Chemistry of Materials, 19, 3067-3073 (2007)（材料化学）中所述），例如为，Li[Li_{0.06}Mn_{0.525}Ni_{0.415}]O₂、Li[Li_{0.02}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ 和 Li[Li_{0.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}]O₂ 可以在低放电速率下呈现高达 265mAh/g 的容量（例如，参见 Gao 等人在 Journal of Power Sources, 191, 644-647 (2009)（能源杂志）中所述）。然而，当相对于金属锂反电极以 C/10 速率记录在半电池中时，富锂层状材料通常可具有低的平均放电电压（小于 3.7V），从而导致电池能量容量的明显减小。在一些实施例中，耗氧层状过渡金属氧化物可包括锂、镍、锰、和钴，其量使得复合金属氧化物的总钴含量小于 20 摩尔%。实例包括（但不限于）Li[Ni_{2/3}Mn_{1/3}]O₂ 和 Li[Ni_xMn_yCo_z]O₂ 的固溶体，其中 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 0.2$ ，并且其中 $x+y+z = 1$ ，并且过渡金属的平均氧化

态为三。

[0031] 层状锂金属氧化物的其它实例包括(但不限于) LiCoO_2 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{Co}_{0.15}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_p]\text{O}_2$, 其中 M 是除 Li、Ni、Mn、或 Co 以外的金属; $0 < w < 1/3$; $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 2/3$; $0 \leq z \leq 1$; $0 < p < 0.15$; $w+x+y+z+p = 1$; 并且括号内的金属的平均氧化态为三, 包括 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 。可使用本领域中众所周知的 X 射线衍射 (XRD) 来确定材料是否具有层状结构。

[0032] 在低于 3.5V vs. Li/Li^+ 的电压下, 提供的正极的放电电压曲线覆盖至少 10% 的电极容量。在提供的电化学电池中, 当以 C/10 或更慢的速率放电时, 当从约 4.6V vs. Li/Li^+ 放电到约 2.5V vs. Li/Li^+ 时, 正极的“平均放电电压”高于 3.75V vs. Li/Li^+ , 并且其中电化学电池放电到约 2.5V vs. Li/Li^+ 或更大的最终放电电压。

[0033] 用于正极的“平均放电电压” $V_{\text{ave}}(\text{D})$ 按照以下方式确定。相对于金属 Li 反电极, 在硬币电池半电池中, 正极以 C/10 的速率从 4.8V vs. Li/Li^+ 放电为 2.5V vs. Li/Li^+ 。从电极电压对容量的曲线图中, 确定放电能量 E (Wh) (在电压曲线下方的一体化面积) 和放电容量 Q (Ah)。从以下公式确定平均放电电压:

$$[0034] \quad V_{\text{ave}}(\text{D}) = E/Q$$

[0035] 在一些实施例中, 提供了高容量锂离子电化学电池, 这种电池包括正极, 正极包含复合粒子, 复合粒子具有第一不可逆容量。复合粒子包含芯和具有 03 晶体结构的壳层, 芯包含具有 03 晶体结构的层状锂金属氧化物, 壳层基本上包围芯, 壳层包含耗氧、层状锂金属氧化物。例如在临时专利申请美国 No. 61/444, 247 (Christensen) (2011 年 2 月 28 日提交, 标题为“Composite Particles, Methods of Making the Same, and Articles Including the Same (复合粒子及其制备方法以及包括这种粒子的制品)”)中公开了示例性复合粒子。如果包含复合粒子(包含层状锂金属氧化物)的电极掺入到锂离子电池的阴极, 并且锂离子电池被充电到至少 4.6V vs. Li/Li^+ 并且随后放电, 则层状锂金属氧化物在 3.5V vs. Li/Li^+ 以下会表现出无 dQ/dV 峰。一般来讲, 如果 Mn 与 Ni 均存在, 那么这些材料的 Mn : Ni 摩尔比小于或等于 1。

[0036] 某些锂过渡金属氧化物不易于接受显著额外量的过量锂, 当充电到高于 4.6V vs. Li/Li^+ 的电压时不显示充分表征的耗氧平台, 并且在放电时不显示 dQ/dV 低于 3.5V vs. Li/Li^+ 的还原峰。实例包括 $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ 。这些氧化物尤其可用作芯材料。

[0037] 图 1 是示例性复合粒子的示意性横截面侧视图。芯 110 包含 30 摩尔%至 85 摩尔%的复合粒子。在一些实施例中, 基于复合粒子的总原子摩尔数计, 芯 110 占复合粒子的 50 摩尔%至 85 摩尔%、或 60 摩尔%至 80 摩尔%或 85 摩尔%。壳层 120 包含耗氧的层状锂金属氧化物, 层状锂金属氧化物具有 03 晶体结构构型。在一些实施例中, 耗氧的层状金属氧化物包含锂、镍、锰、和钴, 其量使得复合金属氧化物的总钴含量小于 20 摩尔%。实例包括(但不限于) $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$ 的固溶体, 其中 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0.2$, 并且其中 $x+y+z = 1$, 并且过渡金属的平均氧化态为三, 不包括上文在芯材料定义下所列出的未展示特定强效耗氧特性的材料。特别可用的壳材料包括例如 $\text{Li}[\text{Li}_{0.02}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$ 以及 Lu 等人在 Journal of The Electrochemical Society, 149(6), A778-A791 (2002) (电化学学会志) 和 Arunkumar 等人

在 Chemistry of Materials, 19, 3067-3073 (2007) (材料化学) 中描述的其它材料。一般来讲, 如果 Mn 与 Ni 均存在, 那么这些材料的 Mn : Ni 摩尔比大于 1。

[0038] 壳层 120 包含 15 摩尔%至 70 摩尔%的复合粒子。在一些实施例中, 基于复合粒子的总原子摩尔数计, 壳层 120 占复合粒子的 15 摩尔%至 50 摩尔%、或 15 摩尔%或 20 摩尔%至 40 摩尔%。壳层可具有受上述复合粒子的组成限制的任何厚度。在一些实施例中, 壳层的厚度为在 0.5 到 20 微米的范围内。

[0039] 根据本发明的复合粒子可以具有任何尺寸, 但有利地具有在 1 到 25 微米范围内的平均粒径。在一些实施例中, 复合粒子的充电容量大于芯的充电容量。这通常是理想的, 但它并不是必要条件。复合粒子可具有大于或等于 2.8 克 / 立方厘米的密度。

[0040] 根据本发明的复合粒子可以通过各种方法制得。在一种方法中, 形成包含第一金属盐的芯前体粒子, 并且用作壳层的晶种粒子, 壳层包含第二金属盐, 第二金属盐沉积在芯前体粒子中的至少一些上, 从而得到复合粒子前体粒子。在这种方法中, 第一金属盐与第二金属盐不同。使复合粒子前体粒子干燥, 从而得到干燥的复合粒子前体粒子, 将它们与锂源材料组合, 从而得到粉末混合物。随后将粉末混合物燃烧 (即, 加热到足以使粉末在空气或氧气中氧化的温度), 从而得到根据本发明的复合锂金属氧化物粒子。

[0041] 举例来说, 芯前体粒子和随后复合粒子前体可以通过以下方法形成: 使用化学计量的量的在最终组合物 (不包括锂和氧) 中所需的金属的水溶性盐, 并且将这些盐溶解在水溶液中, 使所需组合物的一种或多种金属氧化物前体逐步 (共) 沉淀 (首先形成芯并且然后形成壳层)。举例来说, 可以利用金属的硫酸盐、硝酸盐、草酸盐、乙酸盐和卤化物盐。可用作金属氧化物前体的示例性硫酸盐包括硫酸锰、硫酸镍、和硫酸钴。通过将水溶液与氢氧化钠或碳酸钠的溶液一起缓慢添加到惰性气氛下的受热的搅拌槽反应器中来实现沉淀。小心地控制碱的添加以维持恒定的 pH 值。如本领域的普通技术人员所已知, 可另外添加氢氧化铵作为螯合剂以控制沉淀粒子的形态。所得金属氢氧化物或碳酸盐沉淀可以进行过滤、洗涤并充分干燥以形成粉末。可以向这种粉末中添加碳酸锂或氢氧化锂以形成混合物。混合物可以例如通过加热到 500°C 到 750°C 的温度持续 1 小时到 10 小时之间的时段来烧结。然后混合物可以通过在空气或氧气中燃烧到 700°C 到高于约 1000°C 的温度持续另一时段来氧化, 直到形成稳定的组合物。例如在美国专利申请公布 No. 2004/0179993 (Dahn 等人) 中公开了该方法, 并且为本领域的普通技术人员所知。

[0042] 在第二种方法中, 包含金属盐的壳层沉积在包含层状锂金属氧化物的预成型芯粒子中的至少一些上, 从而得到复合粒子前体粒子。然后使复合粒子前体粒子干燥, 从而得到干燥的复合粒子前体粒子, 将它们与锂离子源材料组合, 从而得到粉末混合物。然后将粉末混合物在空气或氧气中燃烧, 从而得到根据本发明的复合粒子。

[0043] 提供的锂离子电化学电池还包括负极, 当阳极脱锂至 0.9V vs. Li/Li⁺ 时, 负极包括具有第一不可逆容量的合金阳极材料。适用的合金活性材料包括硅、锡、铝或它们的组合。另外, 合金可包括具有至少一种过渡金属的非活性元素。适合的过渡金属包括 (但不限于) 钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、镓、铋、钼、钨以及它们的组合。合金材料也可以任选包括例如铟、碳, 或者钪、镧系元素、锆系元素中的一种或多种或它们的组合。适合的镧系元素包括镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、镱、铪、铟和铊。

[0044] 典型的合金活性材料可以包括大于 55 摩尔%硅。这些材料还可包括选自钛、

钴、铁以及它们的组合的过渡金属。适用的合金活性材料可以选自具有以下组分材料： SiAlFeTiSnMm 、 SiFeSn 、 SiAlFe 、 SnCoC 以及它们的组合，其中“Mm”是指包含镧“系元素”的稀土金属混合物。示例性活性合金材料包括 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{TiSn}_7\text{Mm}_{10}$ 、 $\text{Si}_{71}\text{Fe}_{25}\text{Sn}_4$ 、 $\text{Si}_{57}\text{Al}_{28}\text{Fe}_{15}$ 、 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$ 或它们的组合。活性合金材料可以是包括硅的非晶相与包括含锡的金属间化合物的纳米晶相的混合物。适用于所提供的锂离子电池中的示例性合金活性材料可见于例如美国专利 No. 6, 680, 145 (Obrovac 等人)、No. 6, 699, 336 (Turner 等人) 和 No. 7, 498, 100 (Christensen 等人) 以及美国专利公开 No. 7, 906, 238 (Le)、No. 7, 732, 095 和 No. 7, 972, 727 (二者均授予 Christensen 等人)、No. 7, 871, 727 和 No. 7, 767, 349 (二者均授予 Obrovac 等人)。

[0045] 正极的第一不可逆容量小于负极的第一不可逆容量。当相对于金属锂反电极以 C/10 速率或更慢记录在半电池中时，正极的放电电压曲线在 3.5V vs. Li/Li^+ 电压以下覆盖其容量的至少 10%。当从 4.8V vs. Li/Li^+ 放电至 2.5V vs. Li/Li^+ 时，正极的平均放电电压大于 3.75V vs. Li/Li^+ 并且电化学电池放电至 2.5V vs. Li/Li^+ 或更大的最终放电电压。

[0046] 某些锂过渡金属氧化物不易于接受显著额外量的过量锂，当充电到高于 4.6V vs. Li/Li^+ 的电压时不显示充分表征的耗氧平台，并且在放电时不显示 dQ/dV 低于 3.5V vs. Li/Li^+ 的还原峰。实例包括 $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ 。这些氧化物尤其可用作芯材料。

[0047] 提供的锂离子电池还包括负极，当阳极脱锂至 0.9V vs. Li/Li^+ 时，负极包含合金阳极材料，负极具有第一不可逆容量。正极的第一不可逆容量小于负极的第一不可逆容量。当正极相对于金属锂反电极在半电池中循环、以 C/10 或更慢的速率放电时，正极的放电电压曲线在低于 3.5V vs. Li/Li^+ 的电压下覆盖其容量的至少 10%，并当在 4.8V 和电化学电池充电至的 2.5V vs. Li/Li^+ 或更大的最终放电电压之间放电时显示出高于 3.75V vs. Li/Li^+ 的平均放电电压。

[0048] 根据本发明的复合粒子可用于例如制造用于锂离子电池的阴极。现在参见图 2，示例性阴极 200 包含阴极组合物 210，这种组合物设置在集电器 220 上。阴极组合物 210 包含根据本发明的复合粒子、至少一种导电性稀释剂、和粘结剂。合适的导电性稀释剂的实例包括：碳黑，例如以“SUPER P”和“SUPER S”从比利时的 MMM 碳公司 (MMM Carbon, Belgium) 获得的那些；以 Shawinigan Black 从得克萨斯州休斯顿的雪佛龙化工有限公司 (Chevron Chemical Co., Houston, Texas) 获得的那些；乙炔黑、炉黑、石墨、和碳纤维。还可以使用金属粒子、导电性金属氮化物、和导电性金属碳化物。可以使用两种或更多种导电性稀释剂的组合。

[0049] 示例性的合适的粘结剂包括聚烯烃，例如由乙烯、丙烯或丁烯单体制备的那些；氟化聚烯烃，例如由偏二氟乙烯单体制备的那些；全氟化聚烯烃，例如由六氟丙烯单体制备的那些；全氟化聚（烷基乙烯基醚）；全氟化聚（烷氧基乙烯基醚）；例如锂聚丙烯酸酯的碱金属聚丙烯酸酯；芳族、脂族或脂环族聚酰亚胺、或者它们的组合。合适的粘结剂的具体实例包括偏二氟乙烯、四氟乙烯、和丙烯的聚合物或共聚物；和偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物。

[0050] 合适的电解质可以呈固体、液体或凝胶形式。示例性的固体电解质包括聚合物，例如聚环氧乙烷、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、含氟共聚物、聚丙烯腈、以及它们的组

合。液体电解质的实例包括碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙甲酯、碳酸丁二酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸氟乙烯酯、碳酸氟丙烯酯、 γ -丁内酯、二氟乙酸甲酯、二氟乙酸乙酯、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚（即，双（2-甲氧基乙基）醚）、四氢呋喃、二氧戊环、它们的组合以及本领域的技术人员熟悉的其它介质。可以向电解质提供锂电解质盐。示例性的锂盐包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、双（乙二酸）硼酸锂、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 以及它们的组合。示例性的电解质凝胶包括美国专利 No. 6, 387, 570 (Nakamura 等人) 和 No. 6, 780, 544 (Noh) 中所述的那些。电解质可包括本领域内的技术人员熟悉的其他添加剂。例如，电解质可以包含氧化还原化学穿梭 (redox chemical shuttle)，例如在以下美国专利中所述的那些：No. 5, 709, 968 (Shimizu)、No. 5, 763, 119 (Adachi)、No. 5, 536, 599 (Alamgir 等人)、No. 5, 858, 573 (Abraham 等人)、No. 5, 882, 812 (Visco 等人)、No. 6, 004, 698 (Richardson 等人)、No. 6, 045, 952 (Kerr 等人) 以及 No. 6, 387, 571 (Lain 等人)；No. 7, 648, 801、No. 7, 811, 710、和 No. 7, 615, 312（全部授予 Dahn 等人）。

[0051] 在一些实施例中，根据本发明的锂离子电化学电池可采取例如 2325 硬币电池的形式，如本领域所知。现在参见图 3，2325 硬币型电化学电池 300 包括不锈钢顶盖 324 和耐腐蚀壳体 326，它们封闭电池并且分别充当负极端子和正极端子。阳极 334 由设置在集电器 318 上的阳极组合物 314 形成。阴极 338 包括设置在集电器 316 上的阴极组合物 312。将阳极与阴极分隔的隔板 320 用电解质（未示出）润湿。通常，微孔隔板（例如 CELGARD2400 微孔材料，可得自美国北卡罗来纳州夏洛特的 Celgard 有限公司 (Celgard LLC, Charlotte, North Carolina)）可用作隔板。

[0052] 提供的锂离子电化学电池包括负极，当阳极脱锂至 0.9V vs. Li/Li^+ 时，负极包含合金阳极材料，负极具有第一不可逆容量。正极的第一不可逆容量小于负极的第一不可逆容量。当以 C/10 或更慢的速率相对于金属锂反电极记录在半电池中时，正极的放电电压曲线在低于 3.5V vs. Li/Li^+ 的电压下覆盖其容量的至少 10%。当在 4.8V vs. Li/Li^+ 和 2.5V vs. Li/Li^+ 之间放电时，提供的锂离子电化学电池显示出高于 3.75V vs. Li/Li^+ 的平均放电电压。电化学电池放电至 2.5V vs. Li/Li^+ 或更大的最终放电电压。

[0053] 图 4 是用于示例性电化学电池的阴极容量 (mAh/g) 对电池电压 (V) 和阳极容量 (mAh/g) 对电池电压 (V) 的复合曲线图。示例性电化学电池包括负极和芯/壳正极 $\text{Li}_{1.2}(\{[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]_{0.70}[\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}]_{0.30}\}_{0.8})\text{O}_2$ ，其中负极包含合金阳极材料 ($\text{Si}_{71}\text{Fe}_{25}\text{Sn}_4$)，芯/壳正极具有芯，芯包含 $\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ ，壳包含 $\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}$ ，芯由壳包围。

[0054] 用于正极的不可逆第一循环容量损耗 (50mAh/g 除以 310mAh/g 等于 16%) 小于负极的第一循环不可逆容量损耗 (约 240mAh/g 除以 1050mAh/g 等于 23%)。低于 3.5V vs. Li/Li^+ (在第一循环之后) 的正极的放电电压曲线为 57mAh/g 或其容量的 23%。这将负极的电压保持低于 1.0V vs. Li/Li^+ ，该电压防止负极破坏性伸展。因此，例示的电化学电池基于重复的循环而具有长寿命。提供了制备锂离子电化学电池的方法，该方法包括选择正极，正极具有第一不可逆容量。正极包含复合粒子，复合粒子包含芯，芯包含具有 03 晶体结构的层状锂金属氧化物，其中如果层状锂金属氧化物掺入到锂离子电池的阴极中，并且锂离子电池充电到至少 4.6V vs. Li/Li^+ 并随后放电，则层状锂金属氧化物在 3.5V vs. Li/Li^+ 以下会表现出无 dQ/dV 峰。基于复合粒子的总原子摩尔数计，芯占复合粒子的 30 摩尔%至

85 摩尔%。复合粒子还包含具有 O3 晶体结构的壳层,壳层基本上包围芯,其中壳层包含耗氧、层状锂金属氧化物。该方法还包括选择负极以及利用电解质、正极和负极来构造锂离子电池,其中负极包含合金阳极,当脱锂至 0.9V vs. Li/Li⁺ 时,负极具有第一循环不可逆容量。正极的第一不可逆容量小于负极的第一不可逆容量,当以 C/10 或更慢的速率相对于金属锂反电极记录在半电池中时,正极的放电电压曲线在电压低于 3.5V vs. Li/Li⁺ 时覆盖其容量的至少 10%,并当在 4.8V vs. Li/Li⁺ 和 2.5V vs. Li/Li⁺ 之间放电时,显示出高于 3.75V vs. Li/Li⁺ 的平均放电电压。电化学电池放电到 2.5V vs. Li/Li⁺ 或更大的最终放电电压。

[0055] 根据本发明的锂离子蓄电池可用于例如多种装置中,包括便携式计算机、平板显示器、个人数字助理、移动电话、电动装置(例如,个人或家用电器和车辆)、器械、照明装置(例如,手电筒)和加热装置。本发明的一个或多个电化学电池可以组合形成电池组。有关锂离子电池和蓄电池组的构造以及使用的更多细节对本领域的技术人员来说将是熟悉的。

[0056] 在不偏离本发明的范围和精神的前提下,对本发明的各种改进和改变对于本领域技术人员将是显而易见的。应当理解,本发明并非意图用本文所述的示例性实施例和实例进行不当地限制,并且上述实施例和实例仅以举例的方式提出,本发明的范畴旨在仅由本文如下所述的权利要求限定。在本公开中引用的所有参考文献都以引证的方式全文并入本文。

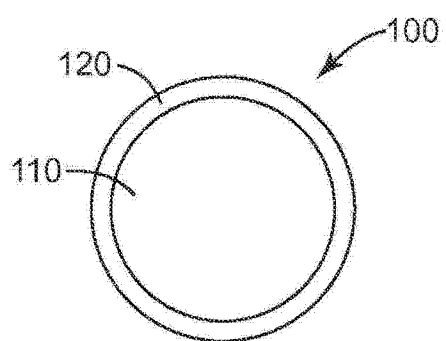


图 1

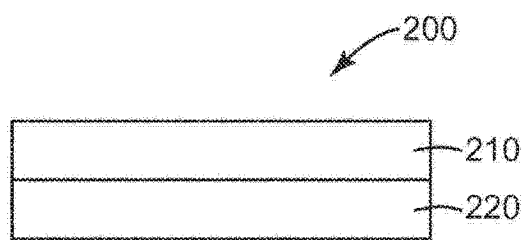


图 2

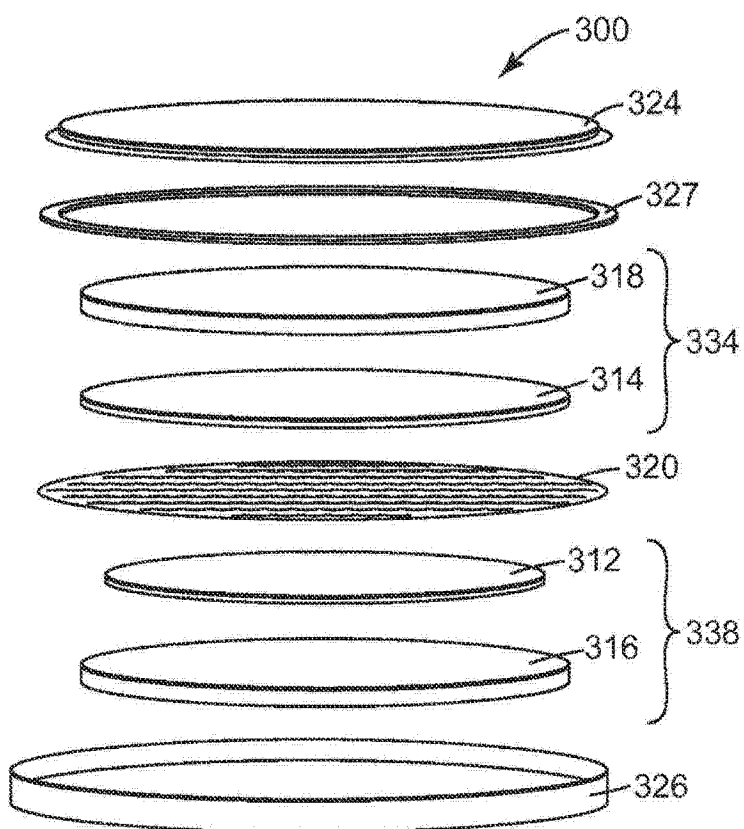


图 3

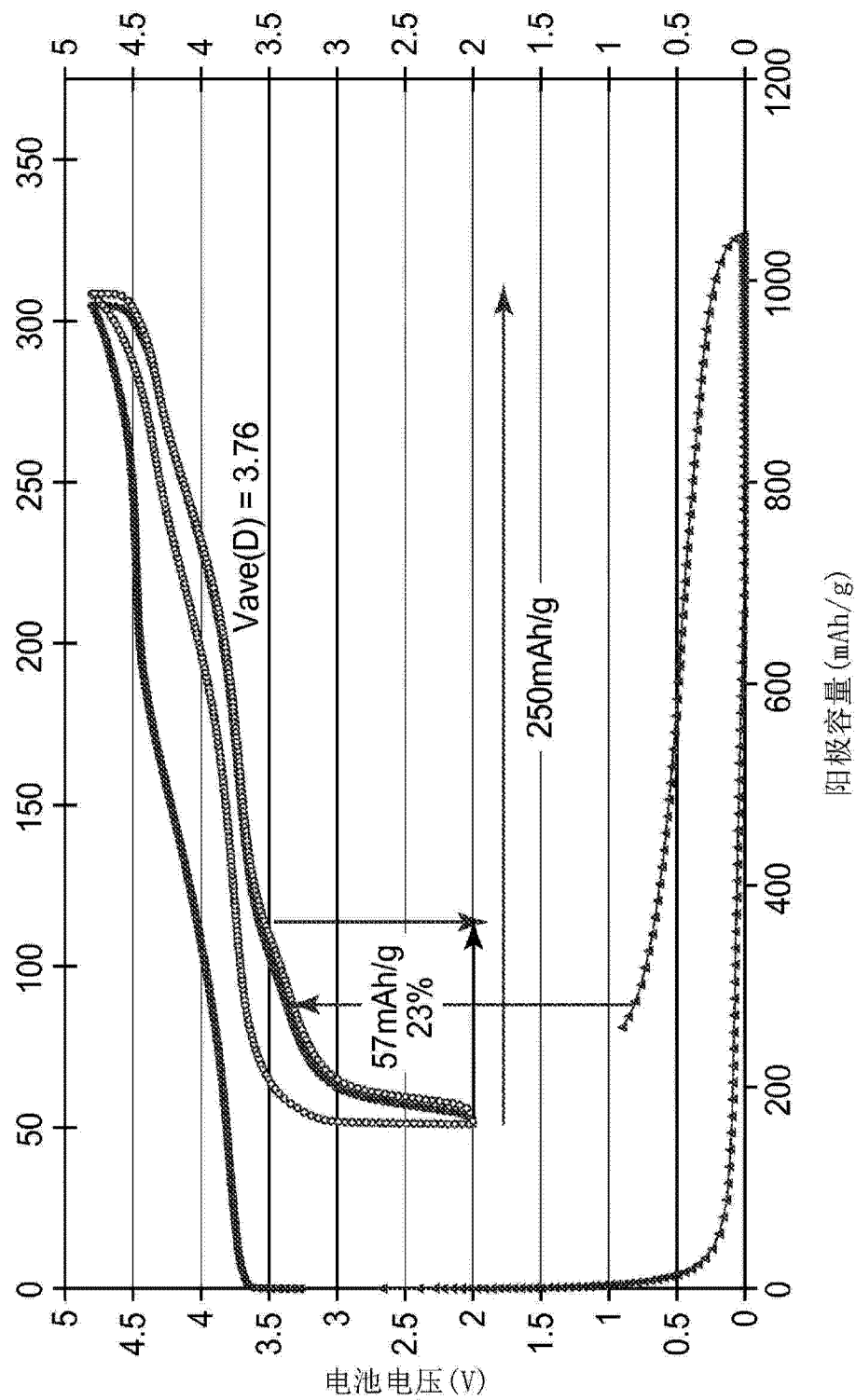


图 4