

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 4/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480034929.0

[45] 授权公告日 2009年1月21日

[11] 授权公告号 CN 100454614C

[22] 申请日 2004.11.17

[21] 申请号 200480034929.0

[30] 优先权

[32] 2003.11.26 [33] KR [31] 10-2003-0084702

[86] 国际申请 PCT/KR2004/002980 2004.11.17

[87] 国际公布 WO2005/053064 英 2005.6.9

[85] 进入国家阶段日期 2006.5.25

[73] 专利权人 学校法人汉阳学院

地址 韩国首尔

[72] 发明人 宣良国 李明训 姜允贞 金吉浩

[56] 参考文献

US 5667087 A 1997.10.14

JP2003-197256 A 2003.7.11

审查员 余碧涛

[74] 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

代理人 周建秋 王凤桐

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 10 页

[54] 发明名称

锂二次电池正极活性物质及其制备方法以及
用于该方法的反应器

[57] 摘要

本发明是关于一种锂二次电池正极活性物质及其制备方法。根据本发明，通过使用能够中和正极活性物质周围产生的酸的两性或碱性化合物对电极活性物质表面进行修饰，设计并合成了具有高填充密度的正极活性物质，因而提供了一种显示结构稳定性如改进的充/放电特性、使用寿命特性和高倍率及热稳定性的锂二次电池正极活性物质。

1、一种锂二次电池正极活性物质的制备方法，所述正极活性物质的化学式为 $\text{Li}_{1+\delta}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{x-y/2}\text{Co}_{1-2x-z}\text{M}_y\text{N}_z]\text{O}_{2-a}\text{P}_a$ 或 $\text{Li}_{1+\delta}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{x+y}\text{Co}_{1-2(x+y)}\text{M}_y]\text{O}_{2-a}\text{P}_a$ ，在该式中， $\text{M}=\text{Mg}$ 、 Zn 、 Ca 、 Sr 、 Cu 或 Zr ， $\text{N}=\text{Fe}$ 、 Al 、 Ga 、 In 、 Cr 、 Ge 或 Sn ， $\text{P}=\text{F}$ 或 S ， $-1/10 \leq \delta \leq 1/10$ ， $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1/10$ ， $0 \leq z \leq 1/10$ ， $0 \leq a \leq 0.3$ ，该方法包括下述步骤：

同时将金属前驱体、氨水溶液和碱性溶液加入到反应器中，并将它们混合和预沉淀，以获得金属复合氢氧化物；以及

将金属复合氢氧化物与锂前驱体混合反应，以获得锂金属复合氧化物；

其中，所述反应器具有旋转叶轮设计为反向叶轮型且挡板与反应器内壁间隔开的结构。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其中，含有两种以上金属盐的水溶液用作所述金属前驱体。

3、根据权利要求 2 所述的方法，其中，氨水溶液的摩尔浓度为金属盐的水溶液的摩尔浓度的 0.2-0.3 倍。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其中，金属前驱体在反应器中的保留时间为 5-10 小时。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其中，加入所述碱性溶液以使 pH 值为 11.0-11.5。

6、根据权利要求 1 所述的方法，其中，在获得锂金属复合氧化物的步骤中，使用柠檬酸、锡酸、羟基乙酸或马来酸作为螯合剂。

7、根据权利要求1所述的方法，其中，所述挡板的个数为3。

8、一种锂二次电池正极活性物质，其中，该正极活性物质由权利要求1-6中任意一项所述的方法制得。

9、根据权利要求8所述的正极活性物质，其中，一级粒子的粒子直径为0.1-2微米，二级粒子的平均粒子直径为10微米，活性物质具有层状岩盐结构。

10、根据权利要求8所述的正极活性物质，其中，镍的氧化值为2.0，锰的氧化值为4.0，钴的氧化值为3.0。

11、根据权利要求8所述的正极活性物质，其中，该正极活性物质还含有锂复合氧化物B，所述锂复合氧化物B的平均粒子直径小于正极活性物质的平均粒子直径。

12、根据权利要求11所述的正极活性物质，其中，锂复合氧化物B的平均粒子直径小于权利要求9所述正极活性物质平均粒子直径的90%。

13、根据权利要求11所述的正极活性物质，其中，锂复合氧化物B的含量为5-40重量%。

14、根据权利要求11所述的正极活性物质，其中，锂复合氧化物B的化学式为 $\text{Li}_{1+\delta}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{x-y/2}\text{Co}_{1-2x-z}\text{M}_y\text{N}_z]\text{O}_{2-a}\text{P}_a$ 或 $\text{Li}_{1+\delta}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{x+y}\text{Co}_{1-2(x+y)}\text{M}_y]\text{O}_{2-a}\text{P}_a$ ，在该式中，M=Mg、Zn、Ca、Sr、Cu或Zr，N=Fe、Al、Ga、In、Cr、Ge或Sn，P=F或S， $-1/10 \leq \delta \leq 1/10$ ， $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1/10$ ， $0 \leq z \leq 1/10$ ， $0 \leq a \leq 0.3$ ，

或者锂复合氧化物 B 由通式 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2\text{P}_z$ 表示, 在该式中, M= Al、Mg、Zr、Ti, P=F、S, $x \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 \leq z \leq 0.1$ 。

锂二次电池正极活性物质及其制备方法以及用于该方法的反应器

技术领域

本发明是关于一种锂二次电池正极活性物质及其制备方法以及用于该方法的反应器。

背景技术

锂离子二次电池体积小、质量轻，并具有大容量，自从 1991 年问世以来已经广泛用作便携式装置的电源。最近，由于电子、通讯和计算机行业的快速发展，可携式摄像机、移动电话和笔记本电脑得到了显著的发展。因此，作为这些信息-通讯装置的驱动电源，锂离子二次电池有了更大的需求。特别是关于通过内燃机与锂二次电池配合（hybridization）的电动车的电源的许多近期研究在包括美国、日本和欧洲在内的许多国家和地区正在活跃地进行。目前可商购得到的小型锂离子二次电池分别使用钴酸锂（ LiCoO_2 ）作为正极、碳作为负极。研究和发展的正极材料可以包括 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 。 LiCoO_2 具有稳定充/放电特性、超强电导性、高热稳定性和放电电压平缓特性，但钴的贮量短缺、价格昂贵，而且还对人体有毒，因此，仍然需要开发可选择的电极活性物质。由于理论容量与其它材料相比较小，仅为约 148 毫安时/克，以及其三维(3-D)隧道结构，具有尖晶石结构的 LiMn_2O_4 在嵌入/脱嵌锂离子时表现出很强的耐扩散性，因此与具有二维(2-D)结构的 LiNiO_2 和 LiCoO_2 相比，扩散系数较低，而且扬-特勒（Jahn-Teller）效应循环性差。尤其是在高于 55°C 温度下的性能比 LiCoO_2 差，因此目前未广泛应用于实际电池中。因此，开展了大量关于层状晶体结构材料的研究，以开发能够克服上述缺点的材料。具有类似 LiCoO_2 层状结构的 LiNiO_2 表现大放电容量，但存在下述缺点：材料合成困难、由于伴随充/放电循环产生的晶体结构的变化导致容量迅速衰减以及热稳定性的相关

问题，因此未能商业化。

为了使 LiNiO_2 的晶体结构稳定，已知的方法是通过用钴、铝、钛或锰代替部分镍位点以实现提高充/放电特性和热稳定性。关于此，已知许多关于制备部分镍位点被锰代替的 Li-Ni-Mn 基复合氧化物方法或者制备部分镍位点被锰和钴代替的 Li-Ni-Mn-Co 基复合氧化物。例如，US 5264201 公开了一种固相法，包括将镍和锰的氢氧化物或氧化物与过量的氢氧化锂混合，或者一种合成法，包括将镍和锰的氧化物在饱和氢氧化锂水溶液中制浆，在减压条件下将所得浆液真空干燥，并烧结以获得化学式为 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的物质，其中 x 为 0.8-1.0， y 等于或小于 0.2。另外，US 5626635 公开了一种关于制备 Li-Mn-Ni-O 组合物的方法，US 6040090 和日本特开平 8-213015 公开了一种关于制备 Li-Mn-Ni-Co-O 组合物的方法。此外，日本特开平 8-171910 提出了一种制备化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ （其中 x 为 0.7-0.95）的正极活性物质的方法，该方法包括将碱性溶液与含有锰和镍的混合水溶液混合，共沉淀锰和镍，将所得共沉淀化合物与氢氧化锂混合并烧结。最近，日本专利申请 2000-227858 公开了一种新型的正极活性物质，通过将镍和锰化合物以原子水平均匀分散以制备固体溶液，不同于用过渡金属部分地替代 LiNiO_2 或 LiMnO_2 的思想。

另外，最近日本专利申请特开 2003-238165、2003-203633、2003-242976A、2003-197256A、2003-86182、2003-68299 和 2003-59490 公开了具有改进的充/放电可逆性和热稳定性的高容量正极活性物质的制备方法，该方法包括将镍和锰盐或者镍、锰和钴盐溶解在水溶液中，用惰性气体或还原剂清洗的同时将碱性溶液加入到反应器中，以获得作为前驱体材料的金属氢氧化物或氧化物，将前驱体材料与氢氧化锂混合后烧结。

随着便携式电子仪器实现高性能，锂二次电池实现高容量和大电流也成为迫切需要。为了实现上述目的，需要开发当提高正极活性物质的电导性和离子导电性时能够通过增加正极活性物质填充密度或者降低附着到正极片

上的导电物质的量来增加正极活性物质的量,且在充/放电循环中不表现晶体结构变化的正极活性物质。为了实现这一点,已经进行了大量的研究。作为实现该目的的一种方法,已经进行了关于通过形成球形正极活性物质来提高充电效率、通过提高充电效率从而提高导电性以提高电极活性物质之间接触面积和通过降低复合正极中导电物质的量以提高活性物质的量的各种研究。例如,日本专利特开 2003-86182、2003-68299 和 2003-59490 公开了一种用于制备锂复合氢氧化物的方法,该方法包括通过混合和烧结球形或椭球形的氢氧化镍、氢氧化钴、氢氧化锰和氢氧化锂从而将一级粒子团聚成二级粒子。然而,该化合物中在一级粒子之间有许多空隙,从而导致振实密度(tap density)比锂钴氧化物低,结果可充电活性物质的量减少,导致很难实现高容量。

最近, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ (其中, x 等于或大于 0.7) 因表现出优异的充/放电特性和大于 180 毫安时/克的高容量特性而作为高容量材料受到了广泛的关注,但由于 Ni^{3+} 或 Ni^{4+} 在充电过程中不稳定而在电池的实际应用中受到限制。

作为具有层状晶体结构能够替代 LiCoO_2 的材料,含有 1:1 的 Ni-Mn 和 Ni-Co-Mn 的混合物的 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 已分别引起了广泛的关注。这些材料与 LiCoO_2 相比,具有成本相对低、容量高和热稳定性优异的特点。然而,这些材料与 LiCoO_2 相比,电导性相对低,因而高倍率性能和低温性能差,尽管容量高,但由于振实密度低因而不能用于提高电池的能量密度。特别是由于 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 的电导率非常低,因而很难实现实际应用(J. of Power Sources, 112(2002) 41-48)。尤其是,当这些材料作为混合能源用于电动车上时表现出的高输出功率特性不如 LiCoO_2 或 LiMn_2O_4 。

制备 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 的常规方法通过下述方式来实现:利用中和反应在水溶液中同时沉淀两种或三种元素,以形成氢氧化物或氧化物形式的前驱体,将所得前驱体与氢氧化锂混合并烧结。不同于常规

的共沉淀反应，含有锰的共沉淀粒子通常为不规则片状，并且振实密度为镍或钴共沉淀粒子的 50%。例如，日本特开 2002-201028 使用常规反应器进行惰性沉淀，结果所得共沉淀粒子的粒度分布很宽，而且一级粒子的形状彼此各异。此外，Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.提交的国际申请 WO 02/078105A1 提出了一种利用沉淀材料的重力来获得均一粒子的重力沉淀型反应器。但存在各种缺点，诸如放大生产时由于需要增加循环泵的压力而使成本较高，由于额外装置的增加导致工艺复杂，从而使得操作困难。为了解决上述问题，通常使用通过高速旋转诱导形成球形粒子的方法。然而，虽然常规反应器在高速旋转下为连续反应器，但这种方法的应用存在反应物料体积的不规则变化、由于强波导致的体积膨胀和 Ni-Co-Mn 复合氢氧化物粒子为不规则片状，从而导致振实密度低的缺点。

发明内容

因此，鉴于上述问题完成了本发明。本发明的目的是提供一种具有已控制氧化态的镍、锰和钴元素且通过金属元素替代而具有改进的振实密度的高容量正极活性物质。

本发明提供一种即使改进反应器内壁和放大生产时也无须明显改动即可用于常规反应器的反应器设计。

此外，本发明提供一种使用上述反应器的合成方法，该方法通过控制一级粒子的数目、形状和大小而能够获得粒度均匀且分布窄、充电效率和充电密度高的球形沉淀物质，因此本发明能提供一种高容量、高稳定性的正极活性物质。

本发明的另一个目的是通过混合具有不同平均粒子直径的同种或不同种活性物质来提高填充密度。

根据本发明，上述和其它目的可以通过提供一种制备用于锂二次电池的正极活性物质的方法来实现，所述正极活性物质的化学式为 Li_x 。

$[\text{Ni}_x\text{Mn}_{x-y/2}\text{Co}_{1-2x-z}\text{M}_y\text{N}_z]\text{O}_{2-a}\text{P}_a$ 或 $\text{Li}_{1+\delta}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{x+y}\text{Co}_{1-2(x+y)}\text{M}_y]\text{O}_{2-a}\text{P}_a$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cu}, \text{Zr}, \text{N}=\text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}=\text{F}$ 或 S , $-1/10 \leq \delta \leq 1/10$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1/10$, $0 \leq z \leq 1/10$, $0 \leq a \leq 0.3$), 该方法包括下述步骤:

同时将金属前驱体、氨水溶液和碱性溶液加入到反应器中进行混合和沉淀, 以获得金属复合氢氧化物;

使上述金属复合氢氧化物与锂前驱体混合反应, 以获得锂-金属复合氧化物。

在一种实施方式中, 本发明提供了一种制备用于锂二次电池的正极活性物质的方法, 其中, 含有两种以上金属盐的水溶液用作金属前驱体。

在一种实施方式中, 本发明提供了一种制备用于锂二次电池的正极活性物质的方法, 其中, 氨水溶液的浓度为金属水溶液的 0.2-0.3 倍。

在一种实施方式中, 本发明提供了一种制备用于锂二次电池的正极活性物质的方法, 其中, 金属前驱体在反应器中的保留时间为 5-10 小时。

在一种实施方式中, 本发明提供了一种制备用于锂二次电池的正极活性物质的方法, 其中, 加入所述碱性溶液以使 pH 为 11.0-11.5。

在一种实施方式中, 本发明提供了一种制备用于锂二次电池的正极活性物质的方法, 其中, 在获得锂金属复合氧化物的步骤中, 柠檬酸、锡酸、羟基乙酸 (glycolic acid) 或马来酸用作螯合剂。

根据本发明的另一个方面, 提供了一种用于制备用于锂二次电池的正极活性物质的反应器, 所述反应器的结构为旋转叶轮设计成反向叶轮型, 挡板与反应器的内壁隔开。

在一种实施方式中, 本发明提供了一种用于制备用于锂二次电池的正极活性物质的反应器, 其中, 挡板的数量为 3。

根据本发明的另一个方面, 提供了一种通过上述方法制备的用于锂二次电池的正极活性物质。

在一种实施方式中，本发明提供了一种用于锂二次电池的正极活性物质，其中，一级粒子的直径为 0.1-2 微米，二级粒子的平均粒子直径为 10 微米，活性物质为层状岩盐结构。

在一种实施方式中，本发明提供了一种用于锂二次电池的正极活性物质，其中，镍的氧化值为 2.0，锰的氧化值为 4.0，钴的氧化值为 3.0。

在一种实施方式中，本发明提供了一种用于锂二次电池的正极活性物质，其中，该正极活性物质还包括平均粒子直径小于正极活性物质平均粒子直径的锂复合氧化物 B。

在一种实施方式中，本发明提供了一种用于锂二次电池的正极活性物质，其中，锂复合氧化物 B 的平均粒子直径小于正极活性物质平均粒子直径的 90%。

在一种实施方式中，本发明提供了一种用于锂二次电池的正极活性物质，其中，锂复合氧化物 B 的量为 5-40 重量%。

在一种实施方式中，本发明提供了一种用于锂二次电池的正极活性物质，其中，锂复合氧化物 B 具有与用于锂二次电池的正极活性物质相同的组成，或者锂复合氧化物 B 用通式 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2\text{P}_z$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Mg}, \text{Zr}, \text{Ti}$, $\text{P}=\text{F}, \text{S}$, $x \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 \leq z \leq 0.1$) 表示。

根据本发明的正极活性物质用通式 $\text{Li}_{1+\delta}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{x-y/2}\text{Co}_{1-2x-z}\text{M}_y\text{N}_z]\text{O}_{2-a}\text{P}_a$ 或 $\text{Li}_{1+\delta}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{x+y}\text{Co}_{1-2(x+y)}\text{M}_y]\text{O}_{2-a}\text{P}_a$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cu}, \text{Zr}$, $\text{N}=\text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{Ge}, \text{Sn}$, $\text{P}=\text{F}, \text{S}$, $-1/10 \leq \delta \leq 1/10$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1/10$, $0 \leq z \leq 1/10$, $0 \leq a \leq 0.3$) 表示。该物质由通过一级粒子的团聚形成的二级粒子制成，可通过图 8a 和图 8b 来确认。此时，一级粒子的平均粒子直径为 1 微米，二级粒子的平均粒子直径为 10 微米。将一级粒子的平均粒子直径创建为 1 微米有利于提高电池的充/放电活性和高倍率特性。将二级粒子的平均粒子直径创建为 10 微米有利于提高锂复合氧化物的可充电性和涂覆性，从而使得电池能够实现高容量。

根据本发明的正极活性物质，在 $\text{Li}_{1+\delta}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{x-y/2}\text{Co}_{1-2x-z}\text{M}_y\text{N}_z]\text{O}_{2-a}\text{P}_a$ 或 $\text{Li}_{1+\delta}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{x+y}\text{Co}_{1-2(x+y)}\text{M}_y]\text{O}_{2-a}\text{P}_a$ 中，Ni、Mn、Co 和取代金属 M 和 N 的氧化值分别为 2、4、3、2 和 3。尤其是 Mn 的氧化值为 4 的材料能防止由常规 LiMnO_2 正交或层状结构的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间的氧化/还原反应引起的扬-特勒效应结构转变，从而提供充放电时的结构稳定性。

为了根据本发明制备正极活性物质，使用由本发明人设计的反应器。该反应器的结构包括设计为反向叶轮型的旋转叶轮和与内壁间隔 2-3 厘米的 3 个挡板。用于反向叶轮型的这种设计可以保证上部分和下部分的均匀混合，以及将安装在反应器内表面的挡板与反应器内壁隔开是为了控制波强和浓度，以及提高湍流效应（turbulent effect）以解决反应液体的局部不均问题。图 1 是根据本发明的反应器的透视图。

与使用常规反应器相比，使用本发明的反应器可使所得氢氧化物的振实密度提高约 10%。优选情况下，本发明氢氧化物的振实密度为 1.95 克/立方厘米以上，优选为 2.1 克/立方厘米以上，更优选为 2.4 克/立方厘米。

此外，不同于常规的包括首先将氨水溶液与金属溶液混合，然后再沉淀的氨复合法，本发明的正极活性物质的制备方法通过将含有两种以上金属的水溶液、氨水溶液和氢氧化钠水溶液分别加入到反应器中以防止锰离子的起始氧化，从而可以获得粒度均匀且金属元素均匀分布的沉淀。另外，对反应溶液进行超声波处理以促进一级粒子的生长，从而获得高密度镍、锰、钴氢氧化物。优选情况下，金属水溶液的浓度为 2-3 摩尔/升，氨水溶液的浓度为金属水溶液浓度的 0.2-0.3 倍，氢氧化钠水溶液的浓度为 4-5 摩尔/升。使氨水溶液的浓度为金属水溶液浓度的 0.2-0.3 倍的原因是因为氨与金属前驱体以 1:1 比例反应，但是中间产物可以再次回收循环用作氨。而且上述条件是提高正极活性物质结晶度和使活性物质稳定的最佳条件。

特别是，首先将镍、锰、钴和取代金属盐溶解在蒸馏水里，然后与氨水溶液和氢氧化钠水溶液一起加入到反应器中。共沉淀法是一种通过使用水溶

液中的中和反应将两种以上元素同时沉淀获得复合氢氧化物的方法。当反应器达到定性状态后，持续获得复合氢氧化物，所得复合氢氧化物通过安装在反应器顶部的溢流管排出。将溶液的平均保留时间调整到 6 小时，pH 值维持在 11.0-11.5 范围内，反应器的温度维持在 50-55℃。提高反应器温度的原因是因为所得氢氧化钴在低温下以复合盐的形式沉淀。将所得复合氢氧化物用蒸馏水洗涤并过滤，在 110℃ 下干燥 15 小时或在 450℃ 下热处理 5 小时后用作前驱体。所得前驱体通过干法与氢氧化锂充分混合，或者通过湿法将前驱体与含有氢氧化锂和作为螯合剂的柠檬酸的水溶液混合后移除蒸馏水。然后将其中含有锂的前驱体在 1000℃ 下烧结 10 小时以制备锂复合氧化物。

可以单独使用一种锂复合氧化物作为正极活性物质，但是通过与具有较小平均粒子直径的锂复合氧化物混合可以进一步提高正极活性物质的可充电性，由此提高电极的容量。这是因为平均粒子直径小的锂复合氧化物能够填充锂复合氧化物之间的空隙，从而提高正极活性物质的填充密度。假设平均粒子直径较大的锂复合氧化物为 A，平均粒子直径较小的锂复合氧化物为 B，A 和 B 的平均粒子直径之差优选大于 A 的平均粒子直径的 10%。换句话说，锂复合氧化物 B 的平均粒子直径优选小于 A 的平均粒子直径的 90%。如果两种锂复合氧化物的平均粒子直径之差小于 A 的平均粒子直径的 10%，即，A 和 B 的平均粒子直径之差很小，上述效应减小，结果与单独使用 A 的情况一样。然而，B 的平均粒子直径的下限为 1 微米，如果小于 1 微米，活性物质的特性会变差，并且结合使用的效果也降低。当锂氧化物由一级粒子组成时，锂复合氧化物 B 的平均粒子直径是指一级粒子的粒子直径的平均值；当一级粒子团聚成二级粒子时，锂复合氧化物 B 的平均粒子直径是指二级粒子的粒子直径的平均值。假设优选锂复合氧化物 B 为一级粒子团聚成二级粒子的形式。以正极活性物质的重量为基准，锂复合氧化物 B 的比例优选为 5-40 重量%，更优选为 10-30 重量%。这是因为如果 B 的比例小于该值，与单独使用锂复合氧化物 A 时的效果差别较小，而如果 B 的比例大于该值，

锂复合氧化物 A 的比例较小, 因而 A 的作用降低。

当不同于锂复合氧化物 A 的异质物质 (heterologous material) 用作锂复合氧化物 B 时, 可能增加电导性或容量。

例如, 掺杂具有优异电导性的 LiCoO_2 可以提高倍率性能和低温性能。可选择性地, 当具有高容量低热稳定性的 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2\text{P}_z$ ($\text{M}=\text{Al}$ 、 Mg 、 Zr 、 Ti , $\text{P}=\text{F}$ 、 S , $X \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 \leq z \leq 0.1$) 用作锂复合氧化物 B 时, 由于具有优异热稳定性的锂复合氧化物 A 补偿了正极活性物质的热稳定性, 因此可以获得高容量、高热稳定性的正极活性物质。

可用于本发明锂二次电池的电解液的例子可以由酯制得。所述酯可为环状碳酸酯, 如乙烯碳酸酯(EC)、丙烯碳酸酯(PC)、丁烯碳酸酯(BC)和亚乙烯基碳酸酯(VC); 非环状碳酸酯, 如二甲基碳酸酯(DMC)、二乙基碳酸酯(DEC)、乙基甲基碳酸酯(EMC)和二丙基碳酸酯(DPC); 脂族碳酸酯, 如甲基甲酸酯(IMF)、甲基乙酸酯(MA)、甲基丙酸酯(MP)和乙基丙酸酯; 环状碳酸酯, 如丁内酯(GBL)。作为环状碳酸酯, 尤其优选乙烯碳酸酯(EC)、丙烯碳酸酯(PC)及亚乙烯基碳酸酯(VC)。脂族碳酸酯的合适的量优选低于 20%。

溶于上述溶剂的锂盐的例子包括 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、二草酸硼酸锂(LiBOB)、低级脂族碳酸锂、氯硼烷锂(chloro borane lithium)、四苯基硼酸锂、二酰亚胺如 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 。这些盐可以单独用于电解液中, 也可以以任意组合使用, 只要不降低本发明的效果即可。在上述锂盐中, 尤其优选包括 LiPF_6 。为了使电解液不可燃, 可以在电解液中掺杂四氯化碳、三氟氯乙烯或含有磷的磷酸盐。

此外, 也可以使用固体电解质。 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_{4-(1-x)}$ 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 以及硫化磷化合物是有效的无机固体电解质。聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚乙烯醇、聚氟亚乙烯和氟丙烯、以及它们

的衍生物、混合物和复合物是有效的有机固体电解质。

一般使用聚乙烯基聚合物如多孔聚乙烯或聚丙烯基聚合物作为隔膜。

优选使用能够嵌入/脱嵌锂离子的化合物作为本发明的负极材料，例如锂、锂合金、合金、金属间化合物、碳、有机化合物、无机化合物、金属复合物和有机聚合物。这些化合物可以单独使用或者任意结合使用，只要不降低本发明的效果即可。锂化合物可以是 Li-Al 基合金、Li-Al-Mn 基合金、Li-Al-Mg 基合金、Li-Al-Sn 基合金、Li-Al-In 基合金、Li-Al-Cd 基合金、Li-Al-Te 基合金、Li-Ga 基合金、Li-Cd 基合金、Li-In 基合金、Li-Pb 基合金、Li-Bi 基合金和 Li-Mg 基合金。合金或金属间化合物可以是过渡金属和硅化合物或者过渡金属和锡化合物，尤其优选镍硅化合物。碳质材料可以是焦碳、裂解碳、天然石墨、人造石墨、中间碳微球 (meso carbon micro beads)、石墨化中间相微球 (graphitized meso phase globules)、气相生长碳 (vapor phase grown carbons)、玻璃碳、碳纤维 (聚丙烯腈基、沥青基、纤维素基、气相生长碳基)、无定形碳和有机物烧结碳。这些材料可以单独使用或者任意结合使用，只要不降低本发明的效果即可。此外，金属罐或由铝和多层聚合物层形成的包装材料广泛用作外包装材料。

附图说明

结合下面的附图能够更清楚地理解本发明的上述和其它目的、特征和优点，其中：

图 1 为反应器的透视图；

图 2a 和 2b 分别为根据实施例 1 和对比例 1 制备的正极活性物质的 FE-SEM(放大倍数为 600 倍)图；

图 3a-3c 分别为根据实施例 1-3 制备的正极活性物质的 FE-SEM(放大倍数为 5000 倍)图；

图 4a 和 4b 分别为单位质量和单位体积的根据实施例 1-3 制备的正极活

性物质的充/放电曲线；

图 5 为示出根据实施例 1-3 制备的正极活性物质的放电容量与充/放电次数的关系曲线；

图 6a 和 6b 分别为示出实施例 9 制得的正极活性物质的充/放电和放电容量与充/放电次数的关系曲线；

图 7a 和 7b 分别为示出实施例 10 制得的正极活性物质的充/放电和放电容量与充/放电次数的关系曲线；

图 8a 和 8b 分别为实施例 11 制得的正极活性物质的 FE-SEM(放大倍数为 600 倍)和(放大倍数为 1000 倍)图；

图 9 为实施例 1 制得的正极活性物质的 dQ/dV 曲线；

图 10 为 Ni K-边缘边缘 XANES 谱图；

图 11 为 Mn K-边缘边缘 XANES 谱图；以及

图 12 为 Co K-边缘边缘 XANES 谱图。

具体实施方式

实施例

现在参照下面的实施例对本发明进行详细描述。这些实施例仅用于解释本发明而不是限定本发明的范围和精神。

实施例 1

将 4 升蒸馏水加入到图 1 所示的 4 升反应器中(旋转电机的输出功率大于 80 瓦)，然后加入氢氧化钠水溶液以调整 pH 值为 11.0，在反应器中以 1 升/分钟速率通氮气鼓泡，以将溶解的氧气移除。以 1000 转/分钟的速度搅拌反应物，同时将反应器温度维持在 50°C。将其中硫酸镍、硫酸锰和硫酸钴的以 1: 1: 1 的摩尔比混合的 3 摩尔/升金属水溶液以 0.5 升/小时的速度加入到反应器中，然后以 0.35 升/小时的速度连续加入 0.9 摩尔/升的氨溶液。根

据预定的 pH 值自动加入 5 摩尔/升的用于调节 pH 值的氢氧化钠水溶液。此时，将 pH 值调节为 11.0。通过控制溶液的流速将溶液的平均保留时间调整至约 6 小时。当反应达到定性状态后，通过溢流管可以连续获得球形镍-锰-钴复合氢氧化物。将所得氢氧化物在 110°C 干燥 15 小时。随后进行自发氧化。

之后将 95 克镍-锰-钴复合氢氧化物与含有 43.2 克氢氧化锂和 4.75 克柠檬酸的蒸馏水溶液混合，然后在 80°C 下用氮气洗涤以除去蒸馏水。所得混合物以 2°C/分钟的升温速度进行加热，并在 450-500°C 下维持 5 小时进行预烧结，随后在 1000°C 下烧结 10 小时。接着，在 700°C 下退火 10 小时，以获得正极活性物质粉末 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 。

图 2a 为正极活性物质粉末的 FE-SEM。所得正极活性物质粉末的一级粒子的平均粒子直径为 1 微米，二级粒子的平均粒子直径为 10 微米，BET 比表面积为 0.5 平方米/克，并且粒子大小分布均匀。此外，粉末的振实密度为 2.0-2.3 克/立方厘米。将图 2a 与图 2b 中对比例 1 的照片比较可以看出，实施例 1 的正极活性物质为球形。

将制备得到的正极活性物质、作为导电物质的乙炔黑和作为粘合剂的聚偏氟乙烯 (PVdF) 以重量比 80: 10: 10 混合制备浆料。所得浆料均匀地施用于 20 微米厚的铝箔上，然后在 120°C 下真空干燥，以制备正极。使用所得的正极、作为相反电极的锂箔和作为隔膜的多孔聚乙烯膜 (Cellgard 2300, 厚度 25 微米, CellGard LLC.) 和以 1 摩尔/升浓度溶解在含有体积比 1: 1 的乙烯碳酸酯和二乙基碳酸酯的混合溶剂的 LiPF_6 电解液通过公知的常规制备方法制备纽扣 (coin type) 半电池。使用电化学分析仪 (Toscat 3100U, Toyo System Co., Ltd.) 以 2.8-4.3 伏的范围对所得纽扣电池的电池特性进行评价。

实施例 2

通过实施与实施例 1 相同的步骤来制备正极活性物质粉末 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.02}\text{Co}_{1/3}\text{Mg}_{0.04}]\text{O}_2$ ，不同的是使用硫酸镍、硫酸锰、硫酸钴和硫

酸镁以摩尔比 1:0.98:1:0.04 混合得到的金属水溶液，而不是使用硫酸镍、硫酸锰、硫酸钴以摩尔比 1: 1: 1 混合得到的 3 摩尔/升的金属水溶液，然后使用所得正极活性物质制备纽扣半电池。图 3b 为所得正极活性物质粉末的 FE-SEM 图。

实施例 3

通过实施与实施例 1 相同的步骤来制备正极活性物质粉末 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.04}\text{B}_{0.04}]\text{O}_2$ ，不同的是使用硫酸镍、硫酸锰、硫酸钴和硼酸以摩尔比 1:1:0.96:0.04 混合得到的金属水溶液，而不是使用硫酸镍、硫酸锰、硫酸钴以摩尔比 1: 1: 1 混合得到的 3 摩尔/升的金属水溶液，然后使用所得正极活性物质制备纽扣半电池。图 3c 为所得正极活性物质粉末的 FE-SEM 图。

实施例 4

通过实施与实施例 1 相同的步骤来制备正极活性物质粉末 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ ，不同的是使用硫酸镍和硫酸锰以摩尔比 1: 1 混合得到的金属水溶液，而不是使用硫酸镍、硫酸锰、硫酸钴以摩尔比 1: 1: 1 混合得到的 3 摩尔/升的金属水溶液，然后使用所得正极活性物质制备纽扣半电池。

实施例 5

通过实施与实施例 1 相同的步骤来制备正极活性物质粉末 $\text{Li}[\text{Ni}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}]\text{O}_2$ ，不同的是使用硫酸镍、硫酸锰和硫酸钴以摩尔比 2: 2: 1 混合得到的金属水溶液，而不是使用其中硫酸镍、硫酸锰、硫酸钴以摩尔比 1: 1: 1 混合得到的 3 摩尔/升的金属水溶液，然后使用所得正极活性物质制备纽扣半电池。

对比例 1

通过实施与实施例 1 相同的步骤来制备正极活性物质粉末 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ ，不同的是使用有一个挡板连接在反应器内壁上的反应器，然后使用所得正极活性物质制备纽扣半电池。

由实施例 1-5 和对比例 1 制得的正极活性物质粉末的特性值如下表 1 所示。

表 1

	合成物化学式	粒子直径分布 (微米)		振实密度 (克/立方厘米)	第 5 次放电容量 (毫安时/克)
		一级粒子	二级粒子		
实施例 1	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$	1-2	10	2.1	159
实施例 2	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.02}\text{Co}_{1/3}\text{Mg}_{0.04}]\text{O}_2$	1-2	10	2.7	153
实施例 3	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.04}\text{B}_{0.04}]\text{O}_2$	2-3	10	2.2	157
实施例 4	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$	0.1-0.2	1-20	2.2	149
实施例 5	$\text{Li}[\text{Ni}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{Co}_{1/5}]\text{O}_2$	0.5-1	10	2.3	156
对比例 1	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$	1-2	1-15	2.0	160

从表 1 可以看出，当使用本发明反应器时，振实密度提高了，二级粒子的粒度也均匀了。尤其是实施例 2 的振实密度有了明显的提高。振实密度的提高使得单位容积的放电容量提高，这可从图 4b 的单位体积比放电容量图得到证实。也就是说，可以看出实施例 2 的振实密度与实施例 1 和 3 相比，表现出了明显提高的放电容量。

实施例 6

通过实施与实施例 1 相同的步骤来制备正极活性物质粉末 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ ，不同的是将氢氧化锂和镍/锰/钴复合氢氧化物以摩尔比 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})=1.02$ 进行定量和充分混合，然后使用所得正极活性物质制备纽扣半电池。

实施例 7

通过实施与实施例 1 相同的步骤来制备正极活性物质粉末 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ ，不同的是将反应器中的 pH 值从 11.0 调整至 11.2，然后使用所得正极活性物质制备纽扣半电池。

实施例 8

通过实施与实施例 1 相同的步骤制备纽扣半电池，不同的是，采用 A 和 B 以 8: 2 比例的混合物作为正极活性物质，其中 A 和 B 分别为实施例 1 和 7 所得粉末。

实施例 9

通过实施与实施例 1 相同的步骤制备镍/钴氢氧化物，不同的是，使用硫酸镍和硫酸钴以摩尔比 4: 1 混合的金属水溶液，而不是硫酸镍、硫酸锰和硫酸钴以摩尔比 1: 1: 1 混合的 3 摩尔/升金属水溶液。然后将在 110°C 干燥 15 小时得到的镍/钴复合氢氧化物与氢氧化锂以 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})=1.02$ 的摩尔比进行充分混合。所得混合物以 2°C/分钟的升温速度进行加热，并在 450-600°C 下保持 5 小时以进行预烧结，随后在 1000°C 下烧结 10 小时并在高达 700°C 下退火 10 小时，然后以 2°C/分钟速率冷却，得到正极活性物质 $\text{Li}[\text{Ni}_{4/5}\text{Co}_{1/5}]\text{O}_2$ 。采用与实施例 1 相同的方式制备纽扣半电池。

实施例 10

根据与实施例 1 相同的方式，使用 A 和 B 为 8: 2 的混合物作为正极活性物质制备纽扣半电池，其中 A 和 B 分别为实施例 1 和 9 制得的粉末。

实施例 11

采用实施例 1 的步骤合成镍/锰/钴复合氢氧化物, 并与 LiF 和 LiOH·H₂O 以 Li/(Ni+Co+Mn)=1.02 的摩尔比进行充分混合。所得混合物以 2°C/分钟的升温速度进行加热, 并在 450-600°C 下保持 5 小时以进行预烧结, 随后在 1000°C 下烧结 10 小时并在高达 700°C 下退火 10 小时, 然后以 2°C/分钟速率冷却, 以制备正极活性物质粉末 Li[Ni_{1/3}Mn_{0.2933}Co_{1/3}Mg_{0.04}]O_{1.92}F_{0.08}。

实施例 7-11 和对比例 1 制备的正极活性物质粉末的特性值如下表 2 所示。

表 2

	B 的合成物的化学式	B 的平均 粒子直径 (微米)	重量%		振实密度 (克/立方厘米)	第 5 次放电容量 (毫安时/克)
			A	B		
实施例 7	Li[Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3}]O ₂	5-8	-	100	2.0	160
实施例 8	Li[Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3}]O ₂	5-8	80	20	2.1	159
实施例 9	Li[Ni _{4/5} Co _{1/5}]O ₂	5-10	-	100	2.4	180
实施例 10	Li[Ni _{4/5} Co _{1/5}]O ₂	5-10	80	20	2.2	172
实施例 11	Li[Ni _{1/3} Mn _{0.2933} Co _{1/3} Mg _{0.04}]O _{1.92} F _{0.08}	10		100	2.6	157
对比例 1	Li[Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3}]O ₂	1-10	100	-	2.1	160

比较实施例 1 和 8, 振实密度和放电容量没有明显的差别。然而, 当比较实施例 1 (单独使用 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂) 和实施例 10 (LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂+LiNi_{4/5}Co_{1/5}O₂) 可以看出, 实施例 10 的振实密度提高了, 尤其是循环 5 次后的放电容量从 159 毫安时/克 (实施例 1) 提高到 172 毫安时/克 (实施例 10)。因此, 证实了当使用高容量物质 Li[Ni_{4/5}Co_{1/5}]O₂ 时, 正极活性物质的容量提高。

图 10-12 示出了实施例 1 制得的正极活性物质的充/放电的在 dQ/dV 曲线 (图 9) 上显示的点的 X 射线吸收近缘结构(X-ray absorption near edge structure)的分析结果。镍、钴和锰在 K-缘的氧化数的变化大体相等。证实了

对于镍的 K-缘, 在充/放电过程中, 镍的氧化数从 2^+ 迁移到 4^+ ; 对于钴的 K-缘, 在大于 4.5 伏时, 钴的氧化数从 3^+ 迁移到 4^+ ; 对于锰的 K-缘, 锰的氧化数固定在 4^+ 。这些事实表明本发明的正极活性物质能够解决由于锰的氧化/还原反应 (从 3^+ 迁移到 4^+) 导致的形态转变时发生的结构转变的问题。这种现象在实施例 1 以及实施例 2-11 制得的正极活性物质中很普遍。

工业实用性

根据本发明的用于锂二次电池的正极活性物质显示优异的使用寿命、高倍率和热稳定性并且具有高容量或高能量密度。

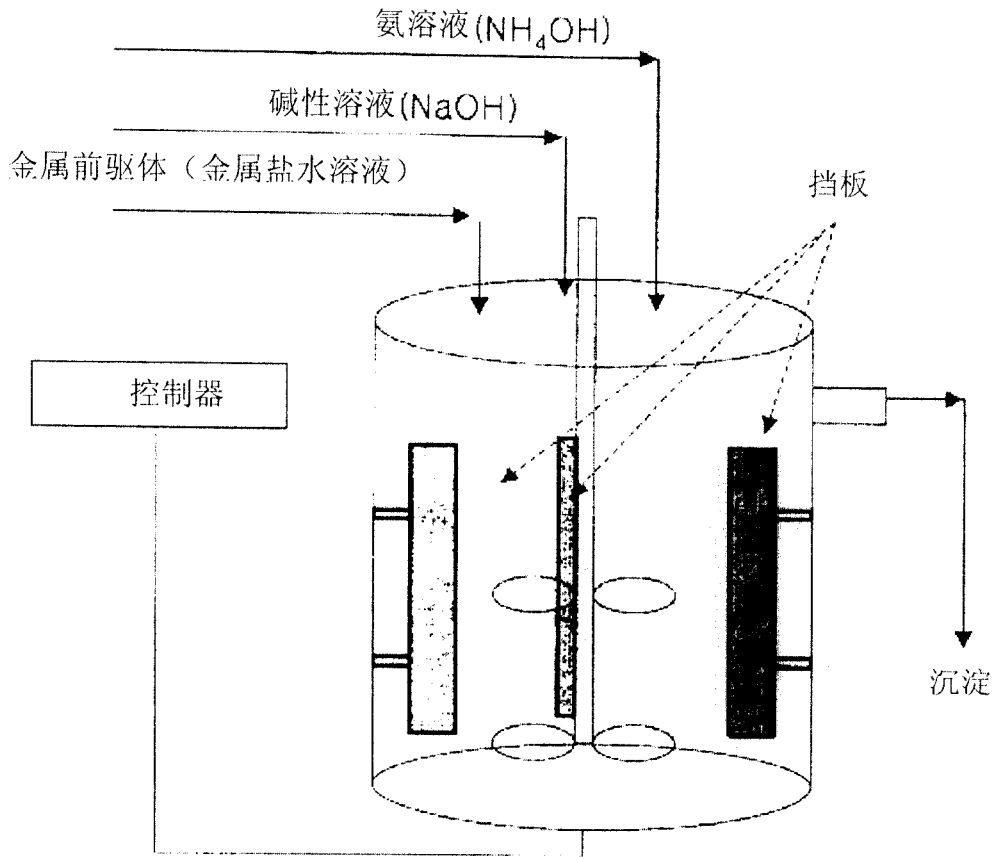
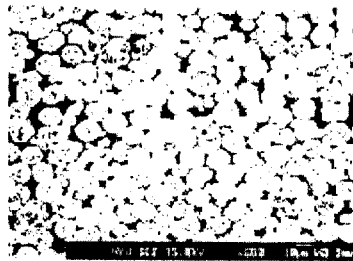
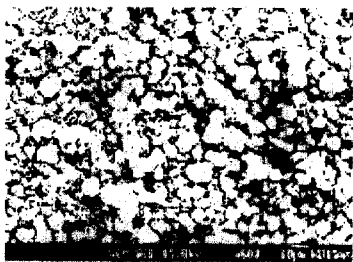


图 1

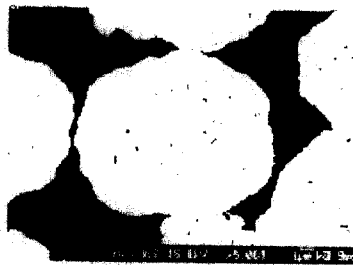


(a) 实施例 1



(b) 对比例 1

图 2



(a) 实施例 1

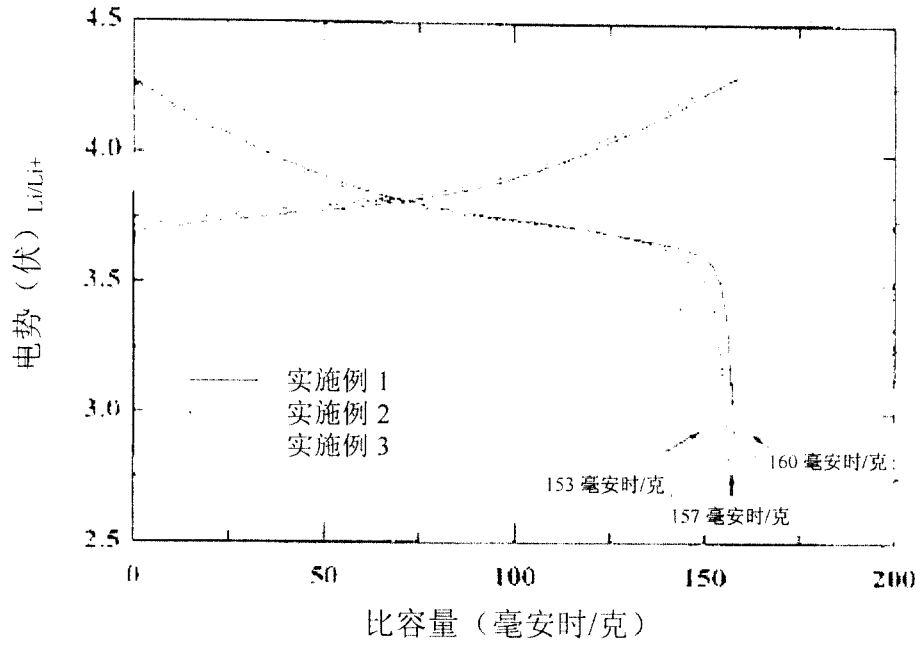


(b) 实施例 2

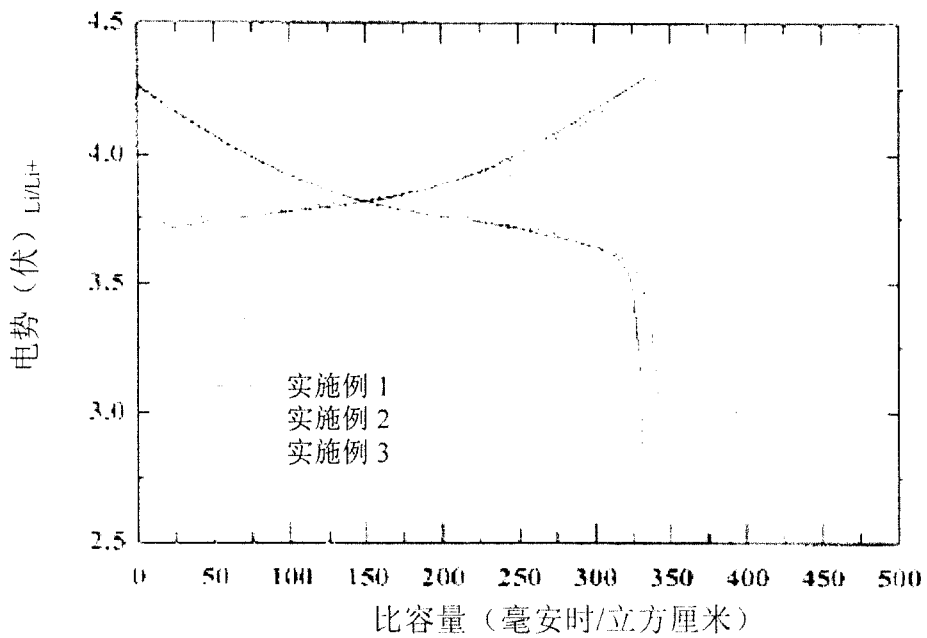


(c) 实施例 3

图 3



(a) 单位重量



(b) 单位体积

图 4

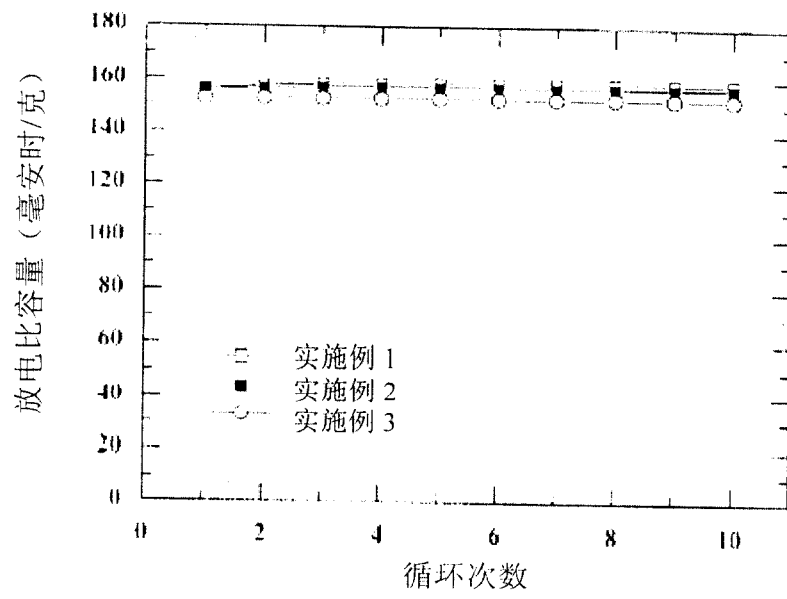


图 5

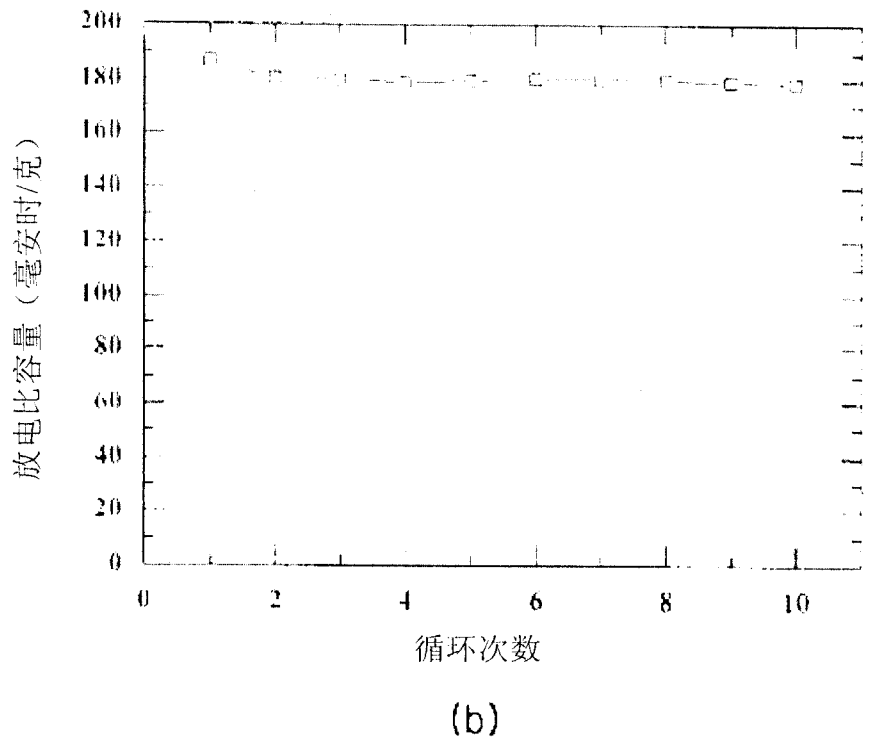
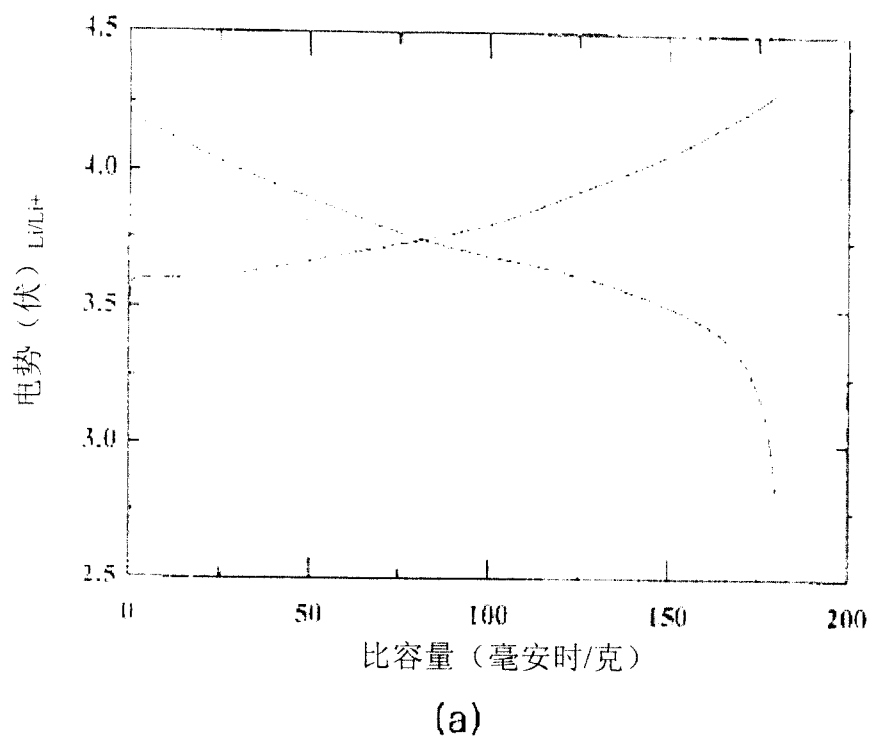


图 6

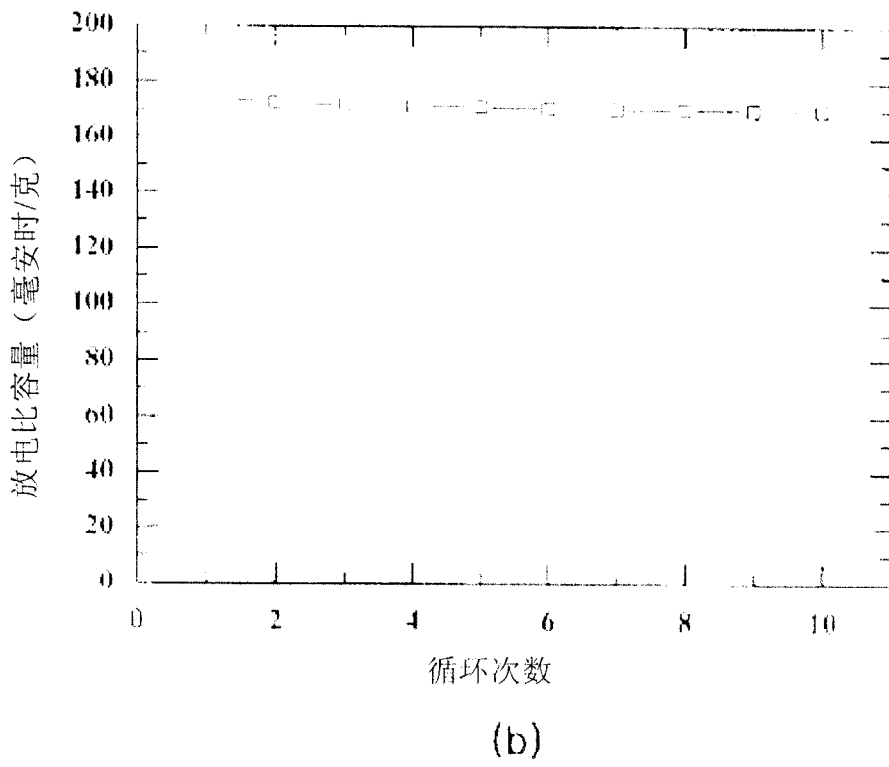
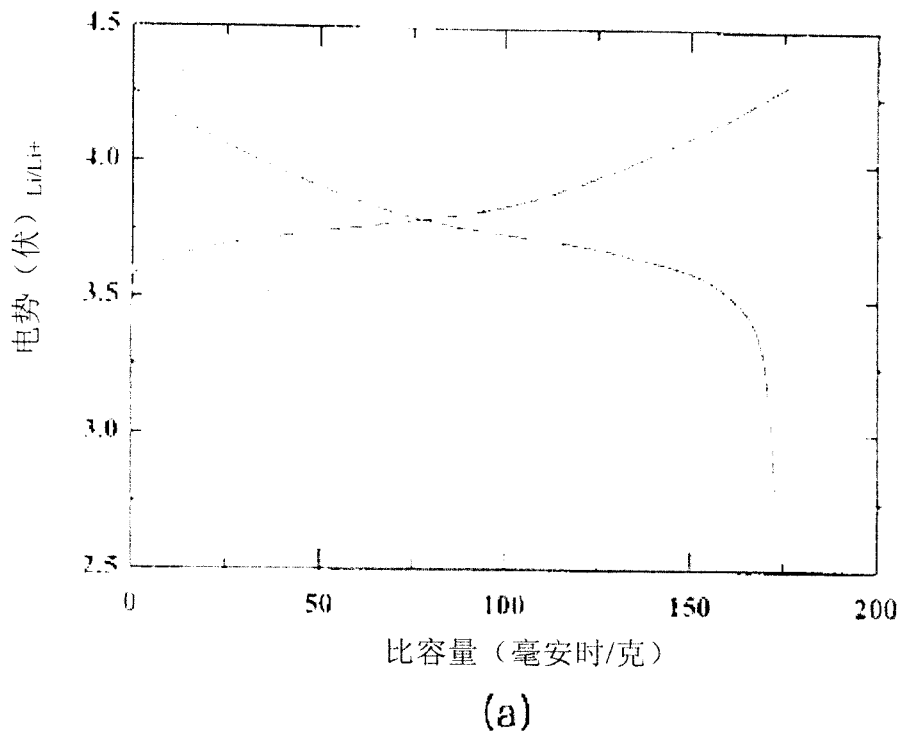
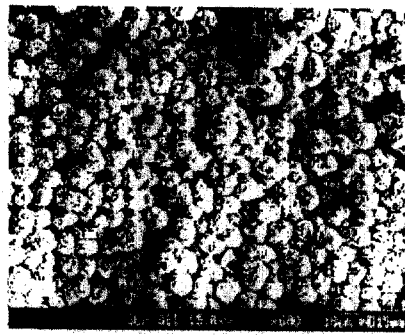


图 7



(a)



(b)

图 8

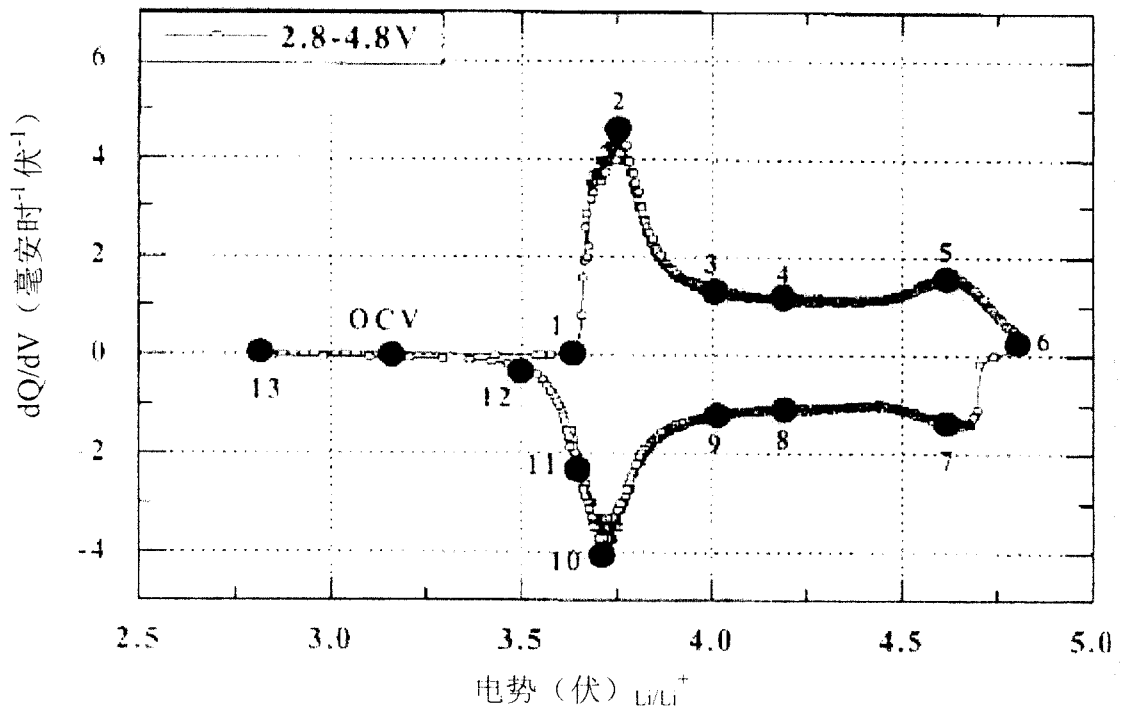


图 9

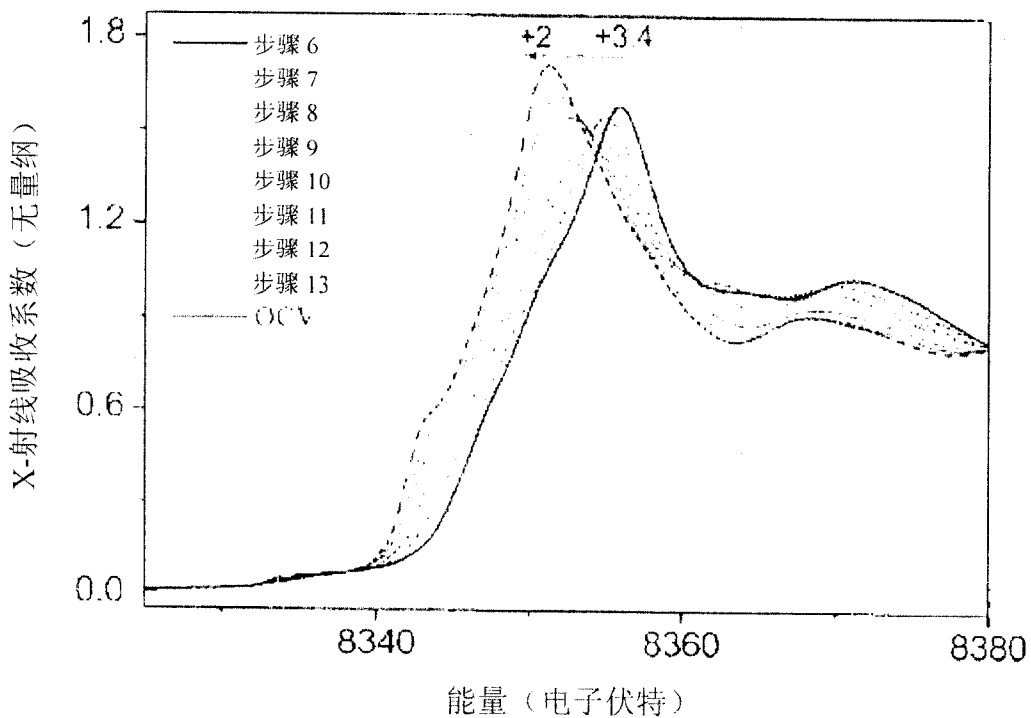
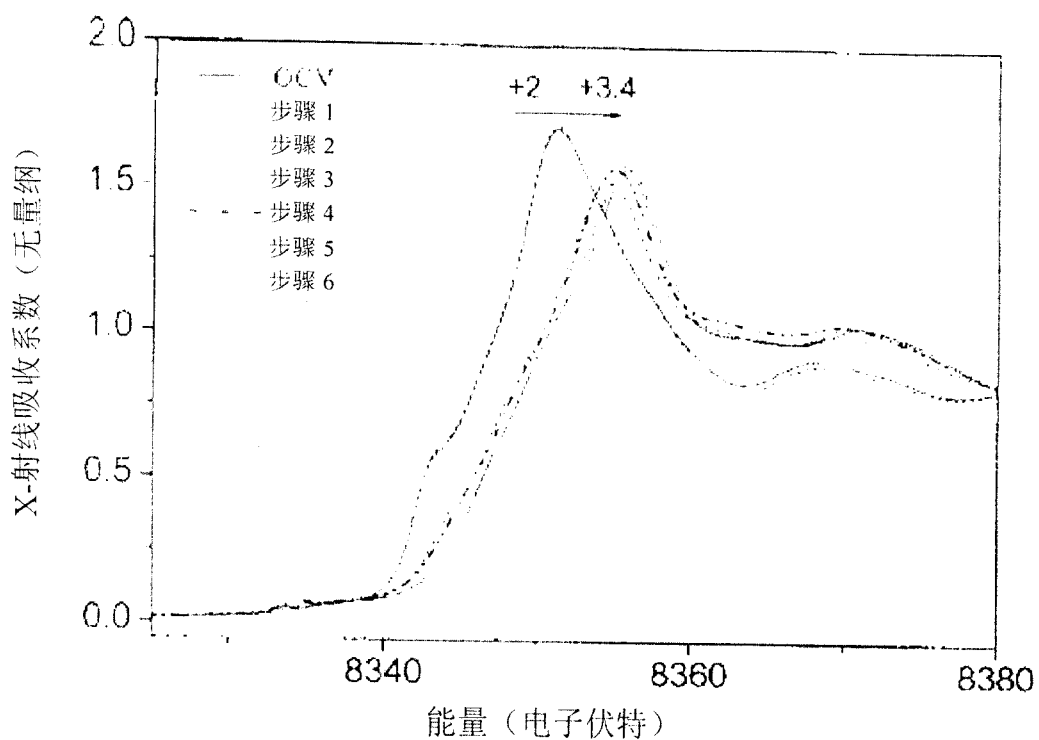


图 10

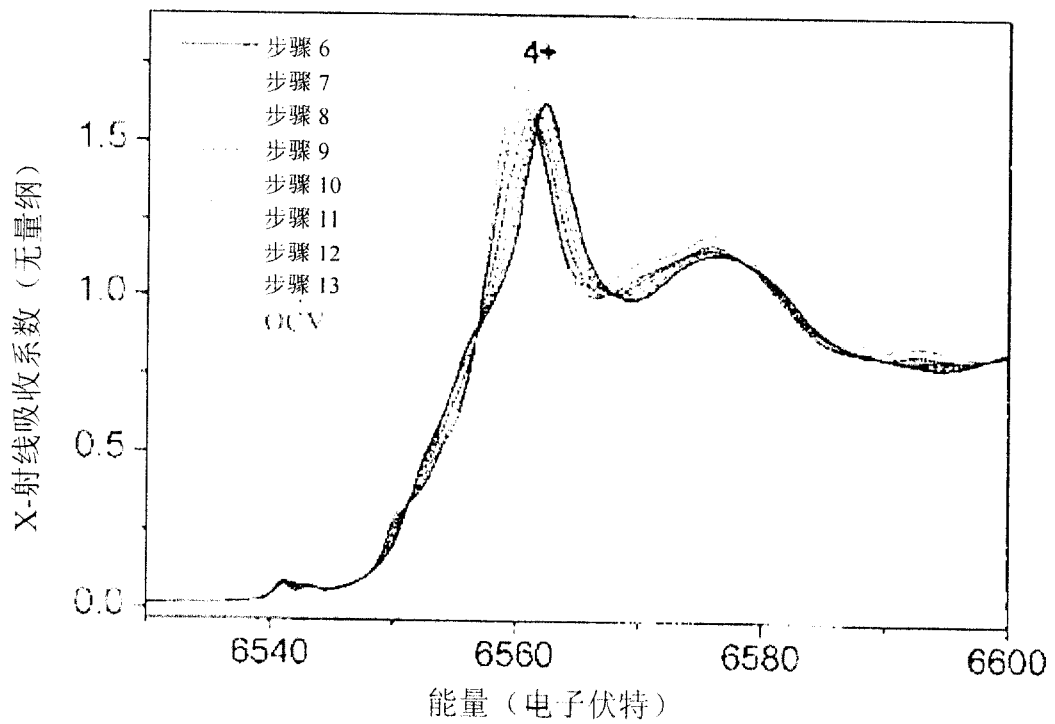
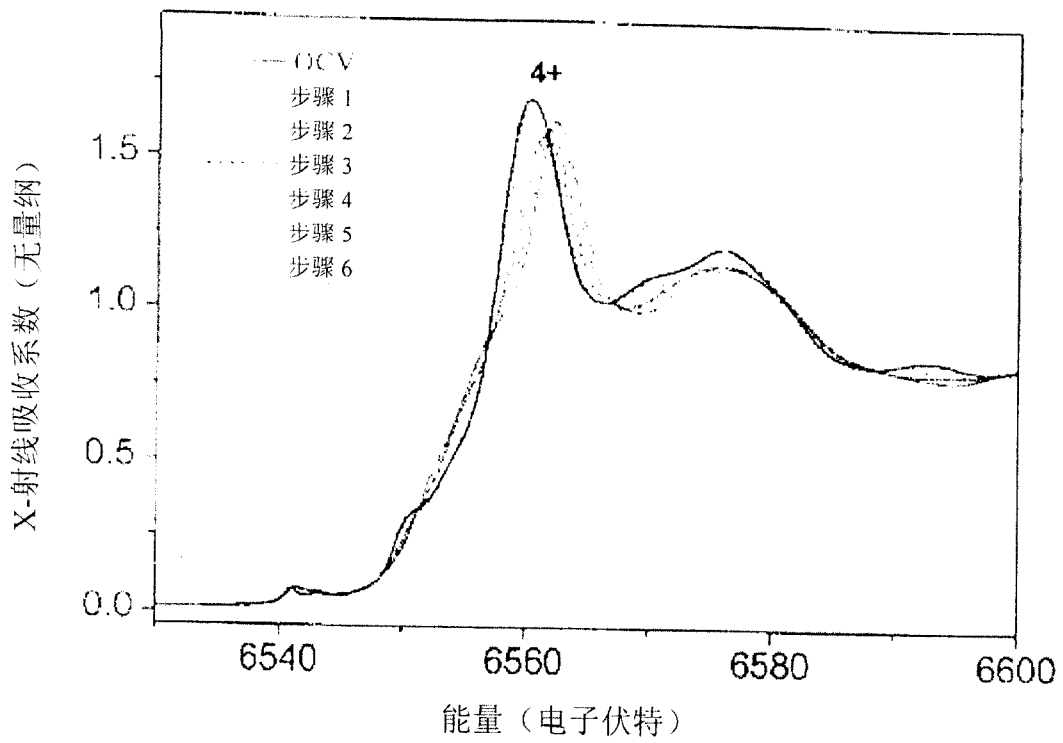


图 11

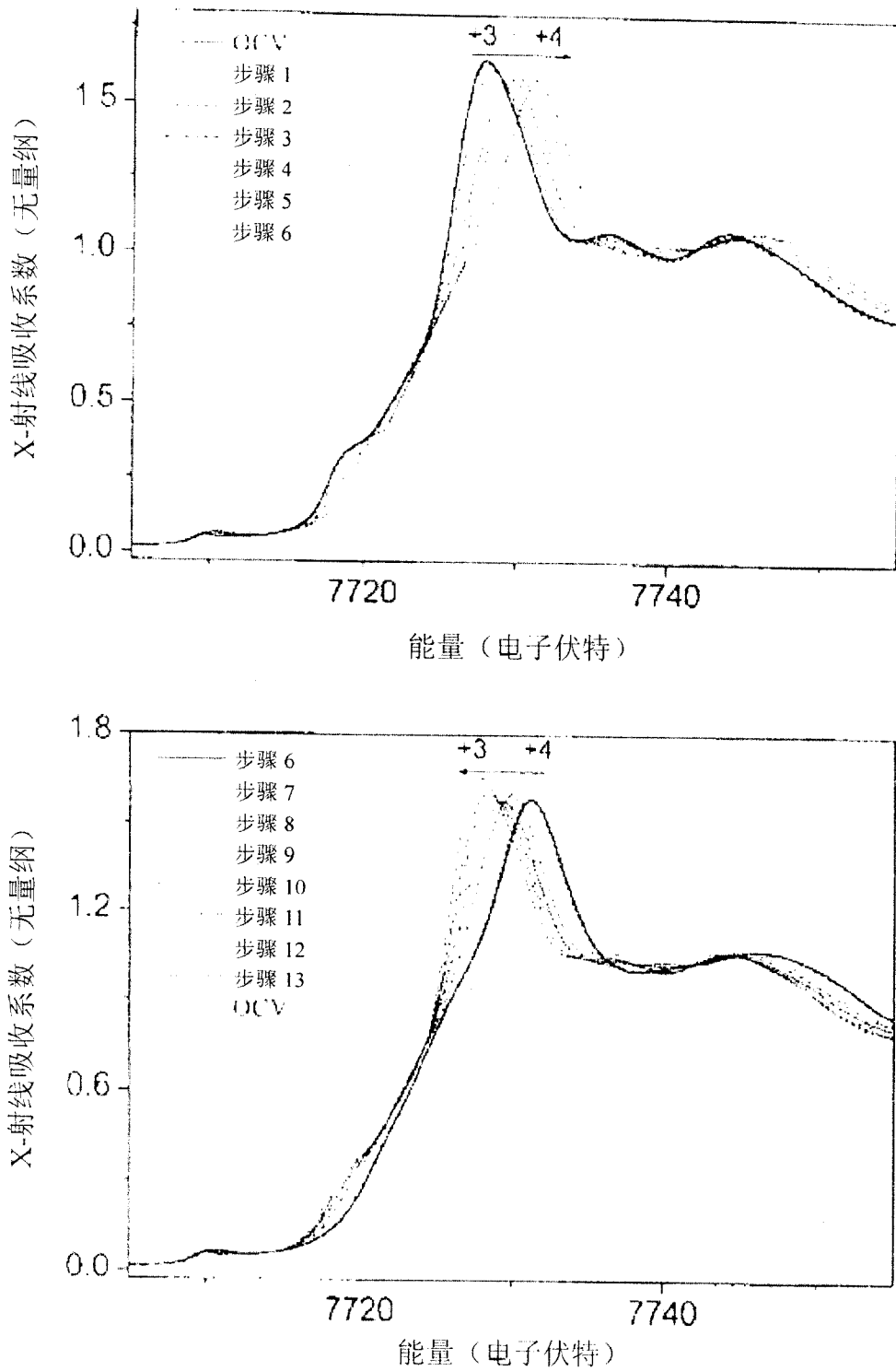


图 12