



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102210045 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 200980144886. 4

H01M 10/0525(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 11. 10

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

10-2008-0111323 2008. 11. 10 KR

CN 1698222 A, 2005. 11. 16,

CN 101281964 A, 2008. 10. 08,

CN 101006012 A, 2007. 07. 25,

CN 101156260 A, 2008. 04. 02,

CN 101233630 A, 2008. 07. 30,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 05. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2009/006566 2009. 11. 10

审查员 曹鹏

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/053328 KO 2010. 05. 14

(73) 专利权人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 丘昌完 裴峻晟 高恩英

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张焕生 谢丽娜

(51) Int. Cl.

H01M 4/48(2006. 01)

H01M 4/58(2006. 01)

H01M 4/04(2006. 01)

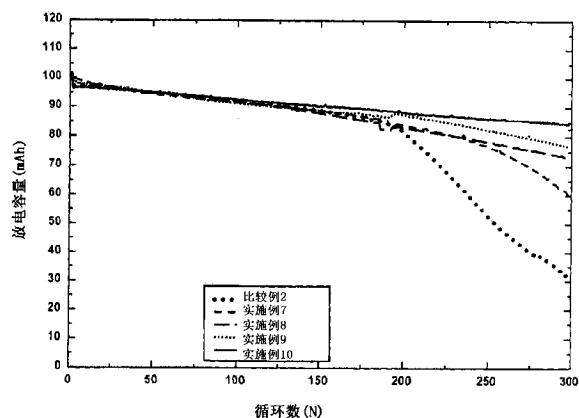
权利要求书2页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

具有改进高电压特性的正极活性材料

(57) 摘要

本发明公开了一种正极活性材料,所述正极活性材料含有基于选自Ni、Mn和Co中的至少一种过渡金属的锂过渡金属氧化物,其中所述锂过渡金属氧化物含有氟,其中大多数氟位于所述锂过渡金属氧化物的表面上,且所述锂过渡金属氧化物还包含选自Mg、Ti、Zr、Al和Fe中的至少一种金属以及硫(S)。



1. 一种正极活性材料,其包含锂过渡金属氧化物,所述锂过渡金属氧化物基于选自 Ni、Mn 和 Co 中的至少一种过渡金属,其中所述锂过渡金属氧化物含有氟,所述氟的总重量的 50 ~ 99.9% 存在于所述锂过渡金属氧化物的表面上,且在所述锂过渡金属氧化物中进一步包含选自 Mg、Ti、Zr、Al 和 Fe 中的至少一种金属以及硫 (S),

其中,相对于所述锂过渡金属氧化物的总重量,所述硫的含量为 0.005 ~ 5wt. %。

2. 如权利要求 1 所述的正极活性材料,其中相对于所述锂过渡金属氧化物的总重量,所述锂过渡金属氧化物中的氟含量是 10wt. % 以下。

3. 如权利要求 2 所述的正极活性材料,其中一些氟掺杂在所述锂过渡金属氧化物的内部。

4. 如权利要求 1 所述的正极活性材料,其中相对于所述锂过渡金属氧化物总重量的 0.01 ~ 7wt. % 的氟被覆盖在所述锂过渡金属氧化物的表面上。

5. 如权利要求 1 所述的正极活性材料,其中所述氟具有从所述锂过渡金属氧化物表面处的较高浓度至其内部的较低浓度的陡峭浓度分布曲线。

6. 如权利要求 1 所述的正极活性材料,其中选自 Mg、Ti、Zr、Al 和 Fe 中的所述至少一种金属存在于所述锂过渡金属氧化物的表面上,而余下的金属掺杂在所述锂过渡金属氧化物的内部。

7. 如权利要求 1 所述的正极活性材料,其中,相对于所述锂过渡金属氧化物的总重量,选自 Mg、Ti、Zr、Al 和 Fe 中的所述至少一种金属的含量为 0.01 ~ 10wt. %。

8. 如权利要求 2 所述的正极活性材料,其中另外的金属包括 Mg。

9. 如权利要求 1 所述的正极活性材料,其中一些硫存在于所述锂过渡金属氧化物的表面上,而余下的硫掺杂在所述锂过渡金属氧化物的内部。

10. 如权利要求 1 所述的正极活性材料,其中所述锂过渡金属氧化物由下式 1 表示:

$$\text{Li}_{1+a}\text{Mn}_{(1-w-x-y-z)}\text{Ni}_w\text{Co}_x\text{D}_{1y}(\text{D}_2, \text{D}_3)_z\text{O}_2 * \text{D}_1'_{y'} (\text{D}_2', \text{D}_3')_{z'} \quad (1)$$

其中, $-0.3 \leq a \leq 0.3$; $0 \leq w \leq 0.8$; $0 < x < 0.8$; $0.001 < y < 0.02$; $0.005 < z < 0.1$; $0 \leq (1-w-x-y-z) < 0.5$;

D_1 是氟;

D_2 是选自 Mg、Ti、Zr、Al 和 Fe 中的至少一种;

D_3 是硫;

y 表示 D_1 的掺杂量;

z 表示 D_2 和 D_3 的掺杂量之和;

D_1' 、 D_2' 和 D_3' 分别表示存在于所述锂过渡金属氧化物表面上的 D_1 、 D_2 和 D_3 ;

y' 表示 D_1' 的覆盖量,条件是, y' 和 y 之和相对于所述锂过渡金属氧化物的总重量为 0.01 ~ 7wt. %;及

z' 表示 D_2' 和 D_3' 的覆盖量之和,条件是, z' 和 z 之和相对于所述锂过渡金属氧化物的总重量为 0.01 ~ 10wt. %。

11. 如权利要求 10 所述的正极活性材料,其中所述锂过渡金属氧化物是相对于镍-锰-钴总量的镍含量为 40 ~ 70% 的锂镍-锰-钴氧化物。

12. 一种制备权利要求 1 所述的锂过渡金属氧化物的方法,所述方法包括:混合锂前体、过渡金属前体和作为掺杂金属前体的氟化物,以及烧结混合物。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其中所述过渡金属前体是过渡金属氧化物。
14. 如权利要求 13 所述的方法,还包括添加硫酸或硫酸盐。
15. 一种锂二次电池,其包含权利要求 1 所述的正极活性材料。
16. 如权利要求 15 所述的锂二次电池,其中电解质还含有丙烯磺酸内酯 (PRS) 和 / 或氟代碳酸亚乙酯 (FEC) 作为添加剂。

具有改进高电压特性的正极活性材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包括锂过渡金属氧化物的正极活性材料,且更特别涉及一种包括含氟锂过渡金属氧化物的正极活性材料,其中大多数的氟存在于所述锂过渡金属氧化物表面上,且所述锂过渡金属氧化物进一步含有选自 Mg、Ti、Zr、Al 和 Fe 中的至少一种金属以及硫 (S)。

背景技术

[0002] 移动设备的技术发展和增涨的需求已导致对作为能源的二次电池的需求快速增加。在这些二次电池当中,具有高能量密度和输出电压、长生命周期和低自放电比率的锂二次电池可商购获得并被广泛使用。最近,随着对便携电气和 / 或电子装置需求的大大增加,对二次电池的需求也迅速增加,尤其是锂二次电池占二次电池市场的大多数。

[0003] 另外,随着最近朝向便携式电气和 / 或电子装置的高性能和小型化的趋势,需要多种具有减小尺寸以及高性能的电池。

[0004] 对于膝上型计算机来说,由于电池尺寸大大影响计算机厚度,所以对开发具有降低的厚度以及实现高容量和高性能的新型电池结构进行了尝试。具体地,对环境问题的增加的关心已引起大量与电动车 (EV) 和混合动力车 (HEV) 有关的研究,所述车辆作为利用化石燃料的车辆如汽油车和柴油车的替代品,所述利用化石燃料的车辆是空气污染的主要原因。

[0005] 在常规锂二次电池中,通常使用碳材料作为负极活性材料,并且还考虑使用锂金属、硫化合物等。同时,最常使用锂钴氧化物 (LiCoO_2) 作为正极活性材料,另外,还使用其它锂过渡金属氧化物,其包括例如锂锰氧化物如具有层状结构的 LiMnO_2 、具有尖晶石结构的 LiMn_2O_4 等,锂镍氧化物如 LiNiO_2 。

[0006] 为了增加每单位质量的容量,重要的是开发改进的高容量活性材料。然而,最近开发的活性材料已经接近于理论容量,因而限制了容量的增加。

[0007] 作为替代方法,可以考虑将现有活性材料的工作电压设定至高电压,以扩展充电电压和放电电压的范围,由此增加活性材料的容量。然而,常规活性材料在高电压下倾向于劣化电池性能,且由于在高电压下的副作用而必然伴有缩短使用寿命的问题。例如,如果将锂二次电池的充电电压连续保持至高电压状态下,则电解质热解、含锂的负极与电解质的反应、正极氧化、正极活性材料的热解等可能发生。结果,在电池安全性方面可能遭遇严重问题。

[0008] 因此,需要通过使电池在高电压条件下工作来增加电池容量而不引起前述问题的技术。

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 因此,完成了本发明以解决尚未解决的上述和其它技术问题。

[0011] 作为为解决如上所述的问题而进行的各种广泛而深入的研究和实验的结果,本发명의发明人发现,如果将特定的锂过渡金属氧化物用作正极活性材料,则通过使电池在高电压下工作可以增加电池容量,同时防止电池性能劣化、使用寿命缩短、发生副作用等,所述锂过渡金属氧化物含有主要存在(或集中)于氧化物表面上的氟以及一些金属和硫(S)。基于该发现,完成了本发明。

[0012] 技术方案

[0013] 因此,在本发明的一方面,提供了一种正极活性材料,其包含基于选自 Ni、Mn 和 Co 中的至少一种过渡金属的锂过渡金属氧化物,其中所述锂过渡金属氧化物含有氟,且大多数所述氟存在于所述锂过渡金属氧化物的表面上,并且所述锂过渡金属氧化物进一步包含选自 Mg、Ti、Zr、Al 和 Fe 中的至少一种金属,以及硫(S)。

[0014] 据发现,本发明的正极活性材料可以在约 4.4V 的高电压下使用。因此,由于在包括例如 2.5V 放电电压和 4.4V、优选 4.35V 充电电压的电压条件下使用本发明的正极活性材料,所以与现有正极活性材料相比,可以获得更大的每单位质量的容量。

[0015] 本发明的正极活性材料的特征在于,在锂过渡金属氧化物中包含处于特定形态的氟。即,大部分氟存在于锂过渡金属氧化物的表面上。这样的氟可以抑制由于电解质在高电压下的分解而造成气体逸出。任选地,在锂过渡金属氧化物内部可以掺杂一些氟。

[0016] 存在于锂过渡金属氧化物表面上的氟的量可以为氟总重量的 50 ~ 99.9%。优选地,相对于锂过渡金属氧化物的总重量,氟(存在于锂过渡金属氧化物的表面上)的含量是 10wt. % (重量百分比) 以下。

[0017] 此外,相对于锂过渡金属氧化物的总重量,可以按 0.01 ~ 7wt. % 的量将氟覆盖在锂过渡金属氧化物的表面上。此处,前述氟的覆盖是指氟与锂过渡金属氧化物表面的物理附着和/或化合。

[0018] 如果氟的量低于 0.01wt. %,则氟添加的效果未充分展现出来。另一方面,当氟的量超过 7wt. % 时,内部电池电阻可能提高,反而不期望地劣化电池性能。

[0019] 如果氟既存在于锂过渡金属氧化物的表面上又存在于其内部,则可能遇到从锂过渡金属氧化物表面处的较高浓度至其内部的较低浓度的陡峭浓度分布曲线。

[0020] 此外,本发明的正极活性材料中的锂过渡金属氧化物可以含有选自 Mg、Ti、Zr、Al 和 Fe 中的至少一种金属,以及硫(S)。一些所述金属和硫可以存在于锂过渡金属氧化物的表面上,而余下的金属和硫可以掺杂在其内部。

[0021] 这种成分可以有助于锂过渡金属氧化物的结构稳定性,接着防止在高电压条件下的结构坍塌、降解(degradation)等,并抑制正极与电解质的反应。

[0022] 相对于锂过渡金属氧化物的总重量,前述成分(金属和硫)的含量可以为 0.01 ~ 10wt. %。

[0023] 如果前述含量低于 0.01wt. %,则可能难以实现如上所述的结构稳定性并抑制副作用。另一方面,当所述含量超过 10wt. % 时,过渡金属的量相对降低,从而导致电池容量不合需要的降低。

[0024] 本文中使用的金属可以包括镁(Mg)。Mg 与氟发生反应,从而能够在(4.2V 以上的)高电压下表现出优异的生命周期性能。即,可以假定 Mg 与锂过渡金属氧化物的表面部分结合以保持晶格结构,因而赋予防备膨胀/收缩的结构稳定性,并降低过渡金属原子直

接接触电解质的机会,因而抑制锂过渡金属氧化物在高电压条件下的劣化。

[0025] 包含在锂过渡金属氧化物中的硫可以部分存在于锂过渡金属氧化物的表面上,且余下的硫可以掺杂在锂过渡金属氧化物的内部。相对于锂过渡金属氧化物的总重量, S 的含量可以为 0.005 ~ 5wt. %。

[0026] 本发明的锂过渡金属氧化物可以依据过渡金属的种类而包含各种不同的组合,根据优选实施方式,可以采用由下式 1 表示的锂过渡金属氧化物:

[0027] $\text{Li}_{1+a}\text{Mn}_{(1-w-x-y-z)}\text{Ni}_w\text{Co}_x\text{D}_{1y}(\text{D}_2, \text{D}_3)\text{O}_2*\text{D}_{1'}^y(\text{D}_2', \text{D}_3')_{z'}$ (1)

[0028] 在上式 1 中,

[0029] $-0.3 \leq a \leq 0.3$; $0 \leq w \leq 0.8$; $0 < x < 0.8$; $0.001 < y < 0.02$; $0.005 < z < 0.1$; $0 \leq (1-w-x-y-z) < 0.5$;

[0030] D_1 是氟;

[0031] D_2 是选自 Mg、Ti、Zr、Al 和 Fe 中的至少一种或两种;

[0032] D_3 是硫;

[0033] y 表示 D_1 的掺杂量;

[0034] z 表示 D_2 和 D_3 的掺杂量之和;

[0035] D_1' 、 D_2' 和 D_3' 分别表示存在于锂过渡金属氧化物表面上的 D_1 、 D_2 和 D_3 ;

[0036] y' 表示 D_1 的覆盖量,条件是,相对于锂过渡金属氧化物的总重量, y' 和 y 之和为 0.01 ~ 7wt. %;及

[0037] z' 表示 D_2' 和 D_3' 的覆盖量之和,条件是,相对于锂过渡金属氧化物的总重量, z' 和 z 之和为 0.01 ~ 10wt. %。

[0038] 这种锂过渡金属氧化物通常可以分成仅含有 Co 的一种锂过渡金属氧化物和含有 Ni、Mn 和 Co 的组合的另一种锂过渡金属氧化物。

[0039] 如果锂过渡金属氧化物含有 Ni、Mn 和 Co 的组合,则 Ni 含量可以高于 Mn 和 Co 含量,相对于过渡金属的总摩尔,优选为 40 ~ 70%。按照如上所述的构成组成,锂过渡金属混合氧化物可以具有优异的晶体结构。

[0040] 更特别地,如图 1 中所示,相对于镍-锰-钴的总量, Ni 含量为 40 ~ 70% 的锂镍-锰-钴氧化物可以在混合的过渡金属氧化物层之间吸收和放出锂离子,且将源自混合的过渡金属层的 Ni 离子嵌入到用于吸附和放出锂离子的可逆的锂层中,从而能够互连混合的过渡金属氧化物层。

[0041] 通常,如果将具有层状晶体结构和高 Ni 含量的锂镍-锰-钴氧化物用作正极活性材料,则锂在充电期间从可逆的锂层中脱嵌,从而引起晶体结构膨胀并由于混合的过渡金属氧化物层中氧原子之间的斥力而变得不稳定。结果,在重复的充电/放电过程中改变了晶体结构,因而显著降低容量和生命周期。

[0042] 另一方面,本发明的具有特定组成的锂镍-锰-钴氧化物具有可逆的锂层,所述锂层含有嵌入其中并与其结合的一些 Ni 离子,因此,即使当在充电期间放出锂时,嵌入到可逆的锂层中的 Ni 离子的氧化值也未改变,因而具有适当生长的层状结构,而不会使晶体结构坍塌。因此,当将具有前述结构的锂镍-锰-钴氧化物用作正极活性材料时,电池可以具有高容量和优异的生命周期。

[0043] 上述结果实质上与如下传统理念冲突:进入锂层然后被固定在其中的一些镍离子

会阻止锂的吸附 / 放出。即, 由于氧脱嵌而造成的结构的进一步坍塌可能不会发生且可以抑制 Ni^{2+} 的进一步产生, 因而同时改进电池使用寿命和安全性。此外, 可以得到期望的高速率性能 (high rate property)。

[0044] 根据本发明的优选实施方式, Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 可以在上述镍 - 锰 - 钴氧化物层中共存, 且该层可以具有其中将一些 Ni^{2+} 离子嵌入到可逆的锂层中的结构。即, 在这种结构中, 嵌入到可逆的锂层中的 Ni 离子基本上是 Ni^{2+} , 且可以具有在充电期间不变的氧化值。

[0045] 更特别地, 当其中 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 共存的具有过量镍的锂过渡金属混合氧化物在预定条件 (反应气氛、Li 含量等) 下处于缺氧状态时, Ni 的氧化值可能改变, 且可能将一些 Ni^{2+} 离子嵌入到可逆的锂层中。

[0046] 就本发明的正极活性材料而言, 锂过渡金属氧化物可以通过如下步骤来制备: 混合锂前体、过渡金属前体和掺杂金属前体如氟化物 (‘掺杂金属氟化物’), 然后对混合物进行烧结。锂前体可以是例如碳酸锂, 而过渡金属前体可以是例如过渡金属氧化物、混合过渡金属水合物等。

[0047] 上述锂过渡金属氧化物中的硫可以源自所述过渡金属前体或所述掺杂金属前体, 或者另外可以通过在其制造期间添加硫酸或硫酸盐而提供。

[0048] 烧结可以例如在 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ 下进行 $1 \sim 20$ 小时。然而, 这些烧结条件可以随着构成组成而改变, 而无特别限制。

[0049] 本发明还提供包含上述正极活性材料的锂二次电池。所述锂二次电池可以包含例如正极、负极、隔离层和含有锂盐的非水电解质。

[0050] 正极通过例如如下步骤来制造: 向正极集电体涂布正极活性材料、导电材料和粘结剂的混合物, 并对经涂布的集电体进行干燥。如果需要的话, 可以向混合物中进一步添加填料。并且, 负极通过例如如下步骤制造: 向负极集电体涂布负极活性材料, 然后对经涂布的集电体进行干燥。如果需要的话, 负极可以进一步包含前述成分。

[0051] 负极活性材料的实例可以包括: 碳和石墨材料如天然石墨、人造石墨、膨胀石墨、碳纤维、非石墨化碳 (常称为 ‘硬碳’)、炭黑、碳纳米管、富勒烯、活性碳等; 可与锂成合金的金属如 Al、Si、Sn、Ag、Bi、Mg、Zn、In、Ge、Pb、Pd、Pt、Ti 等, 以及含有其的化合物; 碳和石墨材料与金属和其化合物的组合; 含有锂的氮化物等。其中, 优选使用碳活性材料、硅活性材料、锡活性材料或硅 - 碳活性材料, 且这些材料可以单独使用或以其两种以上的组合使用。

[0052] 将隔离层插入到正极和负极之间, 且可以利用具有高离子渗透性和优异机械强度的薄绝缘膜形成所述隔离层。隔离层典型地具有 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 的孔径和 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 的厚度。作为隔离层, 使用由烯烃聚合物如聚丙烯和 / 或玻璃纤维或聚乙烯制成的片材或无纺布, 其具有耐化学品性和疏水性。当采用包含聚合物的固体电解质作为电解质时, 所述固体电解质还可以充当隔离层。

[0053] 粘结剂的实例可以包括聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素 (CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、PVDF (polyvinylidene)、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯 - 丙烯 - 二烯三元聚合物 (EPDM)、磺化的 EPDM、苯乙烯丁烯橡胶、氟化橡胶、各种共聚物、聚合物高度皂化的聚乙烯醇等。

[0054] 通常将导电材料用于改进电极活性材料的导电性能, 且可以以相对于电极混合物总重量的 $1 \sim 30\text{wt. \%}$ 的量添加所述导电材料。这种导电材料没有特别限制, 只要它具有导

电性能,而不会对电池引起化学改性即可。导电材料可以包括例如:石墨如天然石墨或人造石墨;炭黑如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑、夏黑等;碳衍生物如碳纳米管或富勒烯;导电纤维如碳纤维或金属纤维;金属粉末如氟化碳、铝、镍粉末等;导电须如氧化锌、钛酸钾等;导电金属氧化物如二氧化钛;导电物质如聚亚苯基衍生物等。

[0055] 粘度调节剂用来控制电极混合物的粘度,以促进电极材料的混合和其到集电体的涂布,且相对于电极混合物的总重量,可以以 30wt. % 以下的量添加所述粘度调节剂。粘度调节剂的实例可包括但不限于羧甲基纤维素、聚偏二氟乙烯等。任选地,溶剂也可以用作粘度调节剂。

[0056] 本文中使用的填料是用来抑制电极膨胀的补充成分,并没有特殊限制,只要其包含纤维材料,而不引起电池的化学改性即可。填料可以包括例如烯烃聚合物如聚乙烯、聚丙烯等,纤维材料如玻璃纤维或碳纤维等。

[0057] 偶联剂是用来改进电极活性材料和粘结剂之间的附着的补充成分,其特征在于具有至少两个官能团,且相对于粘结剂的总重量,可以以最高达 30wt. % 的量添加所述偶联剂。偶联剂可以包含如下材料:其一个官能团与硅、锡或石墨基活性材料表面上的羟基或羧基发生反应而产生化学键,同时剩余的官能团与聚合物粘结剂发生反应而产生另一个化学键。这种偶联剂的特别实例可以是硅烷偶联剂如三乙氧基甲硅烷基丙基四硫化物、疏丙基三乙氧基硅烷、氨丙基三乙氧基硅烷、氯丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷、氰酸根合丙基三乙氧基硅烷等,而不特别限于此。

[0058] 本文中使用的附着强化剂是用以增加活性材料对集电体的附着的补充成分,且相对于粘结剂的总重量,可以以 10wt. % 以下的量添加所述附着强化剂。附着强化剂的实例可以包括草酸、己二酸、甲酸、丙烯酸衍生物、衣康酸衍生物等。

[0059] 本文中使用的分子量调整剂可以包括例如叔十二硫醇、正十二硫醇、正十硫醇等。本文中使用的交联剂可以包括例如二丙烯酸-1,3-丁二酯、二甲基丙烯酸-1,3-丁二酯、二丙烯酸 1,4-丁二酯、二甲基丙烯酸 1,4-丁二酯、丙烯酸芳酯、甲基丙烯酸芳酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯等。

[0060] 电极中使用的集电体是在活性材料的电化学反应期间电子移动的場所,且就电极类型而言,可以包括负极集电体和正极集电体。

[0061] 通常将负极集电体制造为具有 3 ~ 500 μm 的厚度。这种负极集电体没有特别限制,只要其具有令人满意的导电性,而不对电池引起化学改性即可。例如,负极集电体可以利用铜,不锈钢,铝,镍,钛,煅烧的碳,用碳、镍、钛或银表面处理过的铜或不锈钢,铝-镉合金等制造。

[0062] 通常将正极集电体制造为具有 3 ~ 500 μm 的厚度。这种正极集电体没有特别限制,只要且具有高导电性,而不引起电池的化学改性即可。例如,正极集电体可以利用不锈钢,铝,镍,钛,煅烧的碳,或者用碳、镍、钛或银表面处理过的不锈钢或铝等制造。

[0063] 可以对集电体进行加工使得在其表面上具有微细的不规则,从而加强对电极活性材料的附着。另外,集电体可以具有包括膜、片、箔、网、多孔结构、泡沫、无纺布等的各种形式。

[0064] 含有锂盐的非水电解质包含锂盐以及非水电解质。

[0065] 非水电解质可以是非质子溶剂,其包括例如: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; γ -丁内酯;1,2-二甲氧基乙烷;四羟基呋喃;2-甲基四氢呋喃;二甲亚砜;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;磷酸三脂;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-咪唑烷酮;碳酸亚丙酯衍生物;四氢呋喃衍生物;醚;丙酸甲酯;丙酸乙酯等。

[0066] 锂盐是容易溶于非水电解质中的材料,且可以包括例如LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂Nli、氯硼烷锂、低级脂族羧酸锂、4-苯基硼酸锂、酰亚胺等。

[0067] 任选地,还可以使用有机固体电解质、无机固体电解质等。

[0068] 这种有机固体电解质的实例可以包括聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物、聚环氧丙烷衍生物、磷酸酯聚合物、聚赖氨酸(poly agitation lysine)、聚酯硫化物、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯、具有离子解离基团的聚合物等。

[0069] 这种无机固体电解质的实例可以包括Li的氮化物、卤化物和/或硫酸盐如Li₃N、LiI、Li₅Ni₂、Li₃N-LiI-LiOH、LiSiO₄、LiSiO₄-LiI-LiOH、Li₂SiS₃、Li₄SiO₄、Li₄SiO₄-LiI-NiOH、Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂等。

[0070] 另外,为了改进充电/放电特性和阻燃性,例如可以向非水电解质中添加吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正甘醇二甲醚、六磷三酰胺、硝基苯衍生物、硫、酞亚胺染料、N-取代的咪唑烷酮、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。如果需要的话,为了赋予不燃性,非水电解质可以进一步包括含卤素的溶剂如四氯化碳和三氟乙烯。此外,为了改进高温储存特性,非水电解质可以另外包括二氧化碳气体。

[0071] 优选地,为了改进在高电压下的安全性,可以向非水电解质中进一步添加氟代碳酸亚乙酯(FEC)、丙烯磺酸内酯(PRS)或氟代碳酸亚丙酯(FPC)等。就此而言,根据下述实验例4,发现当在高电压条件下将含有PRS、FEC等的锂二次电池的温度提高至高水平时,显著提高了安全性。

[0072] 在这种情况下,相对于电解质的总重量,PRS和/或FEC的添加量可以为0.01~5wt. %。

[0073] 本发明的锂二次电池可以通过本领域众所周知的任何常规方法制造。此外,锂二次电池中的正极、负极和隔离层的结构没有特别限制。例如,前述结构的每一个都可以通过以缠绕模式或堆叠模式将片材嵌入到圆柱、角或袋型箱中而制造。

[0074] 可以将本发明的锂二次电池有效地用作需要高速率性能和高温稳定性等的混合动力汽车、电动汽车、电动工具等的电源。

附图说明

[0075] 由结合附图进行的下列详细描述,将更加清楚地理解本发明的上述和其它目的、特征和其它优点,附图中:

[0076] 图1是说明本发明实施方式的正极活性材料的晶体结构的示意图;

[0077] 图2是显示在本发明实验例2中的过充电条件下,本发明实施例7~10和比较例

2 中制造的电池的使用寿命性能的图；

[0078] 图 3 是显示在高电压条件下,本发明实施例 7、11 和 12 和比较例 3 中制造的电池的 O_2 逸出量随温度升高而变化的图；及

[0079] 图 4 是显示在高电压条件下,本发明实施例 13 ~ 16 中制造的电池的 O_2 逸出量随温度升高而变化的图。

具体实施方式

[0080] 将参考如下实施例更详细地描述本发明。提供这些实施例仅为了说明本发明,不应当将其理解为限制本发明的范围和主旨。

[0081] [实施例 1]

[0082] 以化学计量相对比率把作为过渡金属前体的 Co_3O_4 、0.01wt. % 的作为掺杂金属前体的 MgF_2 以及 Li_2CO_3 混合,从而制得混合物。向所述混合物中添加预定量的硫酸,使得最终产物即锂过渡金属氧化物的硫含量为 0.005wt. %。在 $1000^{\circ}C$ 下使混合物被烧结 10 小时,从而得到包括 $LiCoO_2$ 和包含在其中的 Mg、F 和 S 的锂过渡金属氧化物。

[0083] [实施例 2]

[0084] 按照与实施例 1 所述相同的步骤制备锂过渡金属氧化物,所不同的是,相对于待烧结混合物的总重量,以 0.1wt. % 的量添加掺杂金属前体。

[0085] [实施例 3]

[0086] 按照与实施例 1 所述相同的步骤制备锂过渡金属氧化物,所不同的是,相对于待烧结混合物的总重量,以 0.25wt. % 的量添加掺杂金属前体。

[0087] [实施例 4]

[0088] 按照与实施例 1 所述相同的步骤制备锂过渡金属氧化物,所不同的是,相对于待烧结混合物的总重量,以 0.5wt. % 的量添加掺杂金属前体。

[0089] [实施例 5]

[0090] 按照与实施例 1 所述相同的步骤制备锂过渡金属氧化物,所不同的是,相对于待烧结混合物的总重量,以 0.75wt. % 的量添加掺杂金属前体。

[0091] [实施例 6]

[0092] 按照与实施例 1 所述相同的步骤制备锂过渡金属氧化物,所不同的是,相对于待烧结混合物的总重量,以 1.0wt. % 的量添加掺杂金属前体。

[0093] [比较例 1]

[0094] 按照与实施例 1 所述相同的步骤制备锂过渡金属氧化物 ($LiCoO_2$),所不同的是,排除了掺杂金属前体。

[0095] [实验例 1]

[0096] 对实施例 1 ~ 6 和比较例 1 中制备的每种所制得的锂过渡金属氧化物中剩余 Mg 的量进行测量,且将其结果示于下表 1 中。

[0097] < 表 1 >

[0098]

	掺杂金属前体的供给 量(wt.%)	Mg 掺杂量 (ppm)	Mg 覆盖量 (ppm)
实施例 1	0.01	80	20
实施例 2	0.1	500	300
实施例 3	0.25	1200	1000
实施例 4	0.5	2800	1300
实施例 5	0.75	5300	2500
实施例 6	1.0	8300	3500
比较例 1	0	10	0

[0099] 如表 1 中所示,能够看出,源自用作掺杂金属添加剂的金属氟化物的 Mg 不但掺杂在锂过渡金属氧化物内部,而且涂布至其表面。据发现,掺杂在锂过渡金属氧化物内部的 Mg 的量大于涂布至其表面的 Mg 的量。

[0100] 作为替换,为了研究包含在锂过渡金属氧化物中的源自掺杂金属添加剂的 F 的状态,对实施例 3、4 和 6 及比较例 1 中制备的每种锂过渡金属氧化物进行 ESCA 分析。将一部分分析结果示于下表 2 中。在表 2 中,以 ‘nm’ 计的数值表示距离锂过渡金属氧化物表面的深度。

[0101] < 表 2>

[0102]

	掺杂金属前体的供给 量(wt.%)	0nm (wt.%)	10nm (wt.%)	20nm (wt.%)	30nm (wt.%)
实施例 3	0.25 wt.%	2.2	1.5	1.0	0.5
实施例 4	0.5 wt.%	5.0	1.7	1.2	0.5
实施例 6	1.0 wt.%	6.4	2.5	2.0	1.5
比较例 1	0 wt.%	-	-	-	-

[0103] 如表 2 中所示,证实了,源自掺杂金属前体的 F 主要存在于锂过渡金属氧化物的表面上,而一些 F 存在于锂过渡金属氧化物的内部。此外,能够看出,从锂过渡金属氧化物的表面朝其内部的 F 分布显示陡峭的浓度降低分布曲线。

[0104] 例如,尽管未通过本实验结果用数字说明,但是证实了,可以将 S 包含在锂过渡金属氧化物中,这取决于添加至经烧结的混合物中的硫酸浓度。此外,能够看出, S 分布显示了从锂过渡金属氧化物的表面朝其内部的平滑的浓度降低分布曲线。

[0105] 此外,除了 Mg 之外,如果使用 Ti,则 Ti 分布从锂过渡金属氧化物的表面朝其内部具有近似均匀的浓度分布曲线。

[0106] [实施例 7]

[0107] 将在实施例 1 中制得的锂过渡金属氧化物与 1.0wt. % 的作为导电材料的炭黑混合,接着添加 3wt. % 的 PVDF,由此制备了正极混合物。在以 NMP 为溶剂搅拌正极混合物之后,将混合物涂布至作为金属集电体的铝箔上。将经涂布的箔在真空炉中于 120℃ 下干燥 2 小时以上,由此形成正极。

[0108] 然后,利用所形成的正极、通过向铜箔涂布 MCMB 人造石墨而形成的负极和聚丙烯多孔隔离层,制造了电极组件。在将电极组件放入有角度的圆柱形罐中之后,向罐中加入电解质,所述电解质包含溶解于体积比为 1 : 1 的碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 的溶液中的 1M LiPF₆。然后,在罐的开口顶部上安装帽组件如 CID,从而制得锂二次电池。

[0109] [实施例 8]

[0110] 按照与实施例 7 所述相同的步骤制造锂二次电池,所不同的是,使用在实施例 2 中制得的锂过渡金属氧化物。

[0111] [实施例 9]

[0112] 按照与实施例 7 所述相同的步骤制造锂二次电池,所不同的是,使用在实施例 3 中制得的锂过渡金属氧化物。

[0113] [实施例 10]

[0114] 按照与实施例 7 所述相同的步骤制造锂二次电池,所不同的是,使用在实施例 4 中制得的锂过渡金属氧化物。

[0115] [比较例 2]

[0116] 按照与实施例 7 所述相同的步骤制造锂二次电池,所不同的是,使用在比较例 1 中制得的锂过渡金属氧化物。

[0117] [实验例 2]

[0118] 对于在实施例 7 ~ 10 和比较例 2 中制造的电池,测定高电压使用寿命性能。这种高电压使用寿命性能的测定通过如下操作进行:在重复 300 次充电 / 放电循环的同时测量放电容量,其中每个循环包含以恒流 / 恒压 (CC/CV) 充电模式在 1C 和 4.4V 下将电池充电至 50mA,然后以 CC 放电模式在 1C 和 3.0V 的截止条件下将其放电。将其结果示于图 2 中。

[0119] 如图 2 中所示,对于比较例 2 中制得的电池,放电容量在第 200 次循环时开始下降,并且到第 300 次循环降至初始容量的约 30%。另一方面,与比较例 2 的电池相比,在实施例 7 ~ 10 中制造的电池显示了少得多的容量下降。具体地,实施例 8 ~ 10 的电池在第 300 次循环的容量是初始容量的至少 70%。

[0120] [实施例 11]

[0121] 按照与实施例 1 所述相同的步骤制备锂过渡金属氧化物,所不同的是,向其中添加硫酸,使得最终产物即锂过渡金属氧化物的硫含量为 0.01wt. %。利用所制得的锂过渡金属氧化物,按照与实施例 7 所述相同的步骤制造锂二次电池。

[0122] [实施例 12]

[0123] 按照与实施例 1 所述相同的步骤制备锂过渡金属氧化物,所不同的是,向其中添加硫酸,使得最终产物即锂过渡金属氧化物的硫含量为 0.024wt. %。利用所制得的锂过渡金属氧化物,按照与实施例 7 所述相同的步骤制造锂二次电池。

[0124] [比较例 3]

[0125] 按照与实施例 1 所述相同的步骤制备锂过渡金属氧化物,所不同的是,未向其中

添加硫酸。利用所制得的锂过渡金属氧化物,按照与实施例 7 所述相同的步骤制造锂二次电池。

[0126] [实验例 3]

[0127] 在将实施例 7、11、12 和比较例 3 中制造的每种锂二次电池充电至 4.35V 之后,在升高电池温度期间,对腔室中的 O_2 逸出进行测量。将测量结果示于图 3 中。

[0128] 如果温度在高电压条件下升高,则典型地释放出 O_2 ,接着使锂过渡金属氧化物的结构坍塌。如图 3 中所示,能够看出,S 含量增加可以提高诱发氧释放的温度。因此,能够确认,通过增加锂过渡金属氧化物的 S 含量,改进了结构稳定性,由此提高二次电池的安全性。

[0129] [实施例 13]

[0130] 按照与实施例 1 所述相同的步骤制备锂过渡金属氧化物,所不同的是,向其中添加硫酸,使得最终产物即锂过渡金属氧化物的硫含量为 0.02wt. %。利用所制得的锂过渡金属氧化物,按照与实施例 7 所述相同的步骤制造锂二次电池。

[0131] [实施例 14]

[0132] 按照与实施例 1 所述相同的步骤制备锂过渡金属氧化物,所不同的是,向其中添加硫酸,使得最终产物即锂过渡金属氧化物的硫含量为 0.02wt. %。按照与实施例 7 所述相同的步骤制造锂二次电池,所不同的是,使用所制得的锂过渡金属氧化物,且将相对于电解质的总重量为 1wt. % 的丙烯磺酸内酯 (PRS) 添加至电解质。

[0133] [实施例 15]

[0134] 按照与实施例 14 所述相同的步骤制造锂二次电池,所不同的是,将相对于电解质的总重量为 1wt. % 的氟代碳酸亚乙酯 (FEC) 添加至电解质。

[0135] [实施例 16]

[0136] 按照与实施例 14 所述相同的步骤制造锂二次电池,所不同的是,将 1wt. % PRS 和 1wt. % FEC 添加至电解质。

[0137] [实验例 4]

[0138] 对于在实施例 13 ~ 16 中制造的锂二次电池,重复与实验例 3 所述相同的实验,将其结果示于图 4 中。

[0139] 如图 4 中所示,发现通过添加 PRS 或 FEC,可以提高释放氧的温度,特别,通过添加 PRS 和 FEC 两者,可以进一步提高氧释放达到最大水平的温度。

[0140] 工业实用性

[0141] 由前述说明显而易见,能够在高电压下使用本发明的正极活性材料,而不显著劣化电池的电学性能,从而改进了高电压性能并能够明显增加电池容量。

[0142] 本领域的技术人员应理解,基于前述说明,在不背离权利要求书所限定的本发明的范围和主旨的情况下,各种修改和变化是可能的。

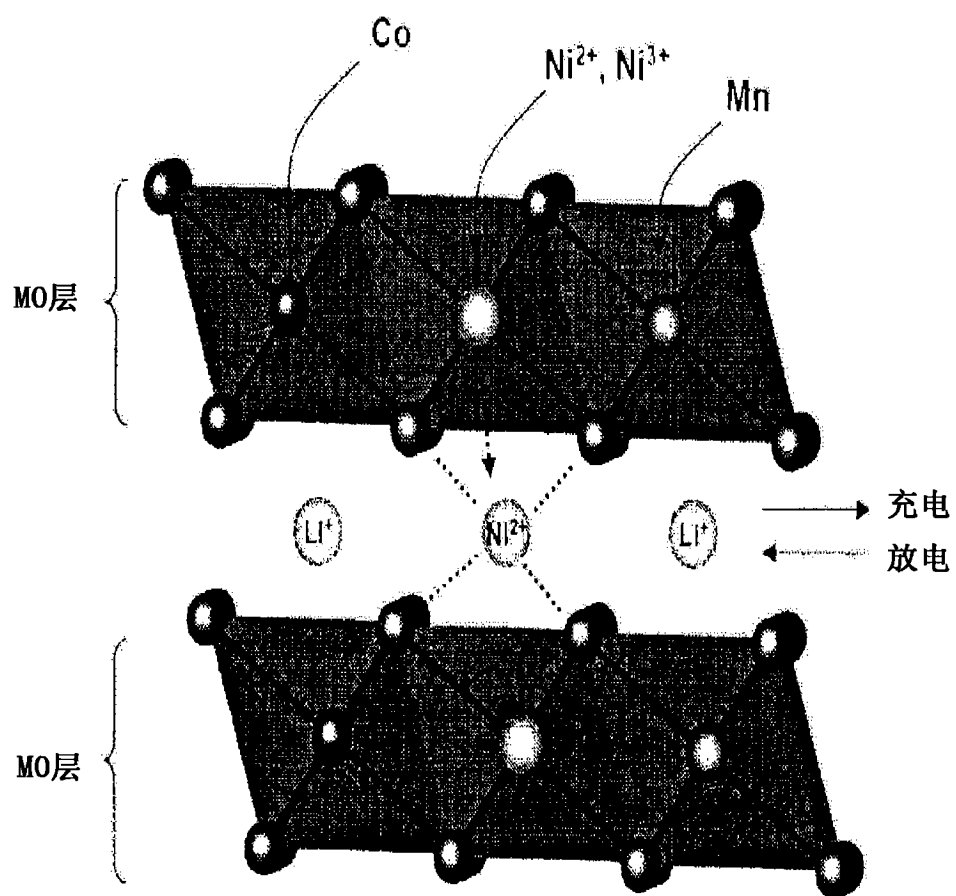


图 1

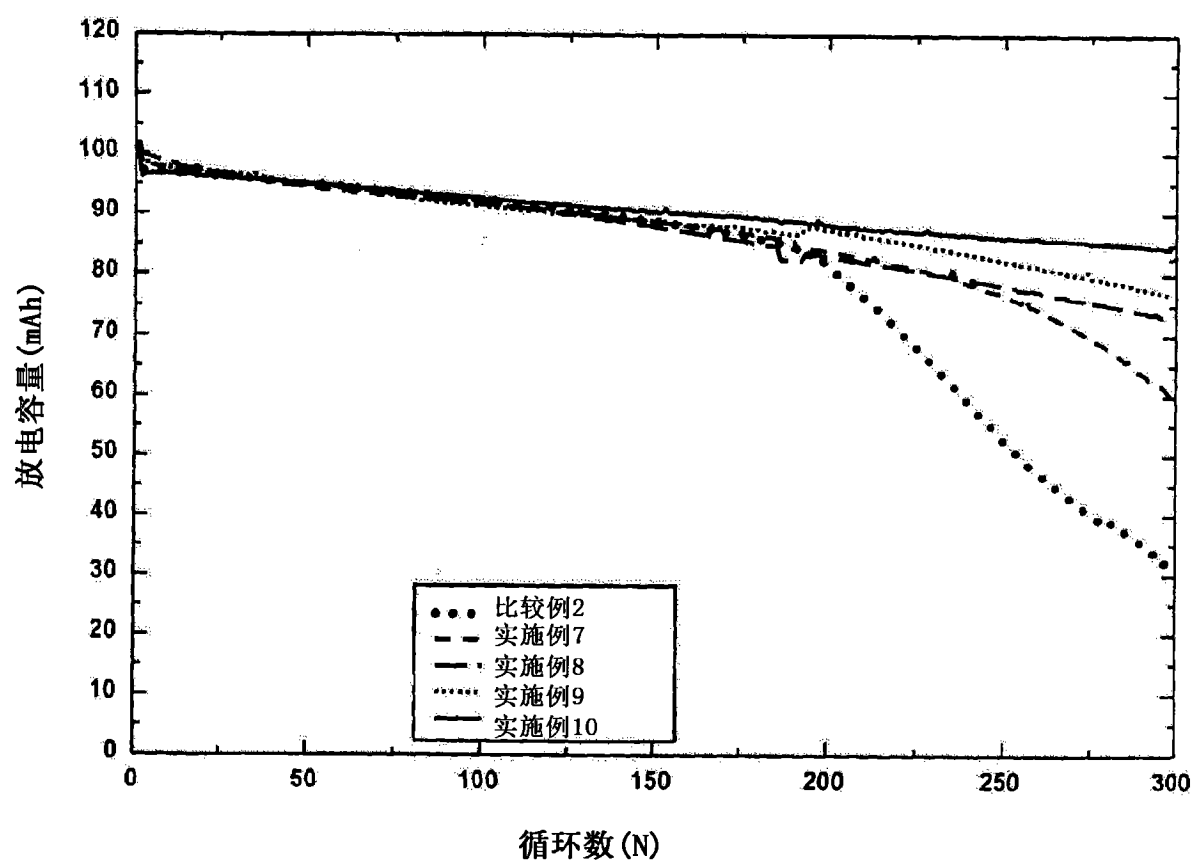


图 2

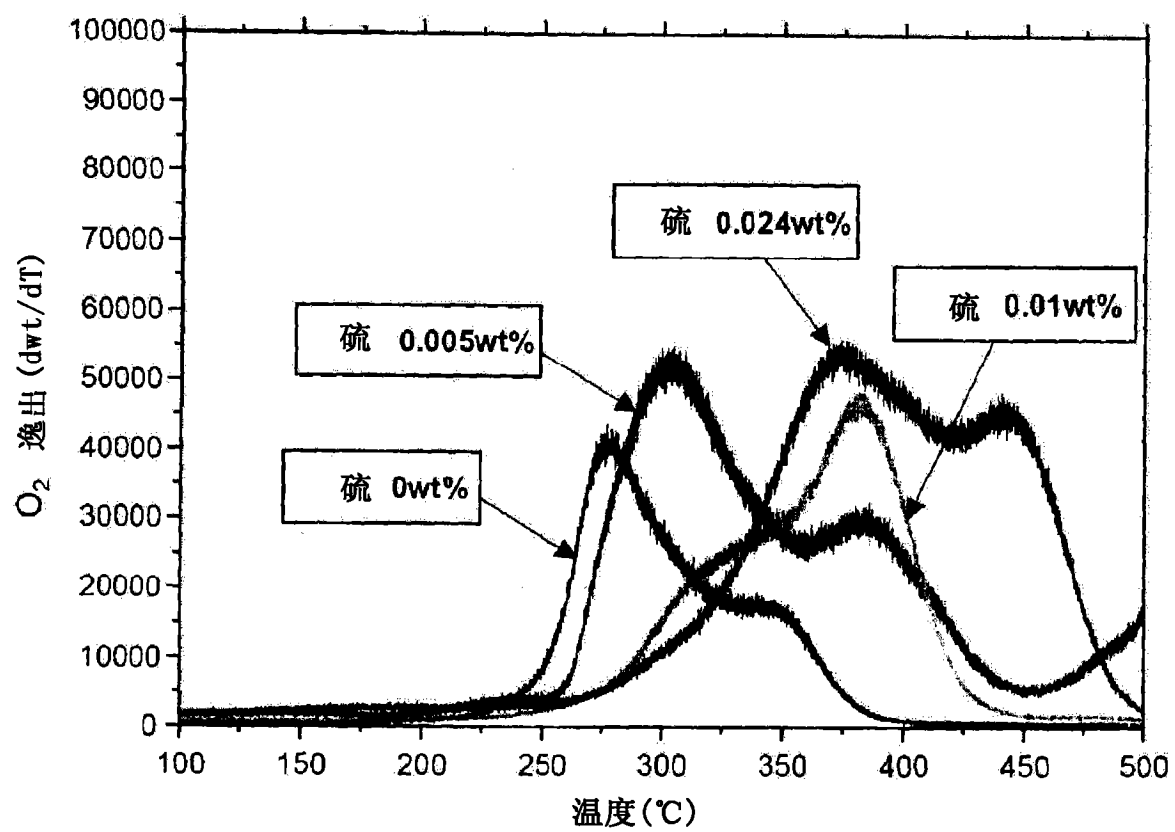


图 3

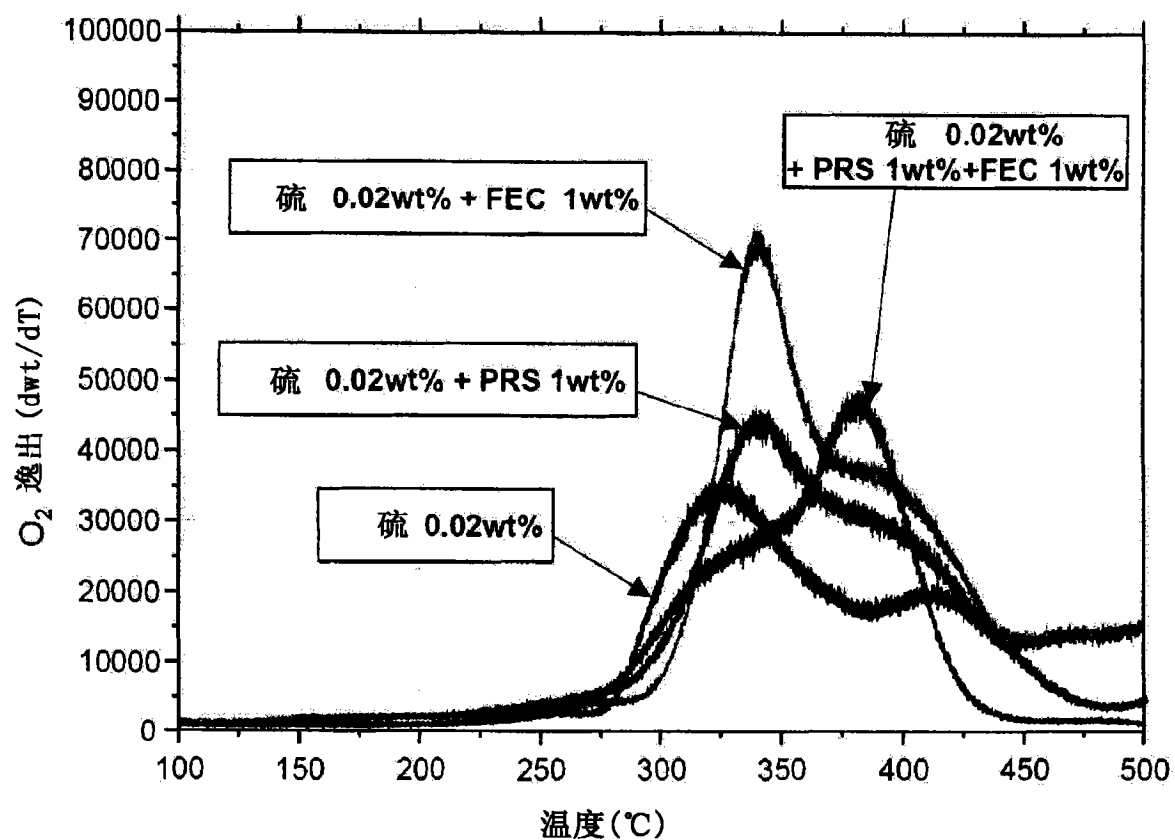


图 4