



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104364201 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201380031477.X

(22)申请日 2013.07.03

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104364201 A

(43)申请公布日 2015.02.18

(30)优先权数据

10-2012-0074278 2012.07.09 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.12.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2013/005903 2013.07.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/010862 KO 2014.01.16

(73)专利权人 株式会社LG 化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 朴炳天 姜成勋 姜玟锡 郑王谟

申昊锡 朴商珉 闵根基

(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 陈海涛 穆德骏

(51)Int.Cl.

C01G 53/00(2006.01)

C01G 23/00(2006.01)

C01G 45/00(2006.01)

H01M 10/052(2006.01)

审查员 畅敏杰

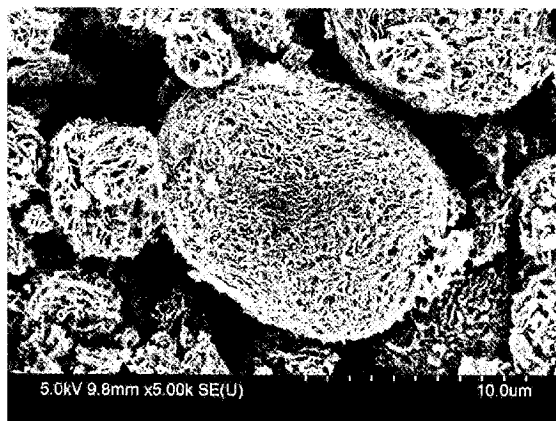
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

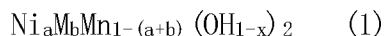
用于制备锂复合过渡金属氧化物的前体、用于制备所述前体的方法和锂复合过渡金属氧化物

(57)摘要

本发明公开了一种用于制备锂复合过渡金属氧化物的过渡金属前体、一种用于制备所述前体的方法和一种锂复合过渡金属氧化物。所述过渡金属前体包含具有由式(1)表示的组成且Mn含量为60~85摩尔%的复合过渡金属化合物： $Ni_aM_bMn_{1-(a+b)}(OH_{1-x})_2$ (1)，其中M是选自如下元素中的至少一种元素：Ti、Co、Al、Cu、Fe、Mg、B、Cr、Zr、Zn和第II周期的过渡金属， $0.15 \leq a \leq 0.3$ ， $0 \leq b \leq 0.1$ 且 $0 < x < 0.5$ 。



1. 一种包含尖晶石型复合过渡金属化合物的过渡金属前体,所述复合过渡金属化合物具有由式(1)表示的组成和60摩尔%~85摩尔%的Mn含量,



其中M是选自如下元素中的至少一种元素:Ti、Co、Al、Cu、Fe、Mg、B和Cr,

$$0.15 \leq a \leq 0.3,$$

$$0 \leq b \leq 0.1, \text{ 且}$$

$$0 < x < 0.5,$$

其中以如下状态通过共沉淀来制备所述复合过渡金属化合物:将碱性物质和用于防止Mn氧化的还原剂添加到混合有含过渡金属的盐的过渡金属水溶液中,

其中所述还原剂包含选自如下物质中的至少一种物质:果糖、蔗糖、葡萄糖、半乳糖、乳糖、麦芽糖、淀粉和糊精,以及所述还原剂存在于所述过渡金属前体的表面上和/或内部,

其中相对于所述过渡金属水溶液的摩尔量,以0.01摩尔%~10摩尔%的量添加所述还原剂。

2. 根据权利要求1的过渡金属前体,其中M为Ti或Al。

3. 根据权利要求1的过渡金属前体,其中a等于或大于0.2且等于或小于0.25。

4. 根据权利要求1的过渡金属前体,其中所述Mn含量为70摩尔%~80摩尔%。

5. 根据权利要求1的过渡金属前体,其中x等于或大于0.2且小于0.5。

6. 根据权利要求1的过渡金属前体,其中x等于或大于0.3且小于0.5。

7. 根据权利要求1的过渡金属前体,其中所述复合过渡金属化合物的平均粒径为4微米~20微米。

8. 根据权利要求1的过渡金属前体,其中所述复合过渡金属化合物的振实密度为0.8g/cm³~2.5g/cm³。

9. 根据权利要求1的过渡金属前体,其中所述还原剂包含蔗糖。

10. 根据权利要求1的过渡金属前体,其中至少一部分所述还原剂存在于所述过渡金属前体内形成的闭孔中。

11. 根据权利要求1的过渡金属前体,其中基于所述过渡金属前体的总量,所述复合过渡金属化合物的含量为30重量%以上。

12. 根据权利要求11的过渡金属前体,其中所述复合过渡金属化合物的含量为50重量%以上。

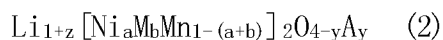
13. 一种尖晶石型锂复合过渡金属氧化物,所述尖晶石型锂复合过渡金属氧化物使用权利要求1的过渡金属前体制得,

其中所述尖晶石型锂复合过渡金属氧化物是经碳表面处理的。

14. 根据权利要求13的尖晶石型锂复合过渡金属氧化物,其中所述碳得自包含糖类材料的还原剂。

15. 一种由权利要求1的过渡金属前体制得的尖晶石型锂复合过渡金属化合物,其具有由式(2)表示的组成和60摩尔%~85摩尔%的Mn含量,

其中所述锂复合过渡金属氧化物是经碳表面处理的,



其中M是选自如下元素中的至少一种元素:Ti、Co、Al、Cu、Fe、Mg、B和Cr,

A为一价阴离子或二价阴离子,

$0.15 \leq a \leq 0.3$,

$0.005 \leq b \leq 0.1$,

$-0.1 \leq z \leq 0.1$, 且

$0 \leq y \leq 0.1$ 。

16. 一种正极, 所述正极包含权利要求15的尖晶石型锂复合过渡金属氧化物作为正极活性材料。

17. 一种锂二次电池, 所述锂二次电池包含权利要求16的正极。

18. 一种电池模块, 所述电池模块包含权利要求17的锂二次电池作为单元电池。

19. 一种电池组, 所述电池组包含权利要求18的电池模块。

20. 一种装置, 所述装置包含权利要求19的电池组。

21. 根据权利要求20的装置, 其中所述装置为电动车辆、混合电动车辆、插电式混合电动车辆或电力存储系统。

用于制备锂复合过渡金属氧化物的前体、用于制备所述前体的方法和锂复合过渡金属氧化物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备锂复合过渡金属氧化物的前体、用于制备所述前体的方法和锂复合过渡金属氧化物。

背景技术

[0002] 移动装置的技术开发和需求的增加,导致对作为能源的二次电池的需求快速增加。在这些二次电池中,具有高能量密度和高放电电压的锂二次电池已经进行了广泛研究且现在可商购获得并被广泛使用。锂二次电池由于较好的电极寿命和高的快速充/放电效率而被最经常使用。

[0003] 含锂的钴氧化物(LiCoO_2)通常被用作锂二次电池用正极活性材料且还正在考虑使用含锂的锰氧化物如具有层状晶体结构的 LiMnO_2 和具有尖晶石晶体结构的 LiMn_2O_4 以及含锂的镍氧化物(LiNiO_2)。

[0004] 在这种正极活性材料中, LiCoO_2 由于较好的一般性能如优异的循环特性而目前被广泛使用,但具有劣势如安全性低且由于作为原料的钴的受限的资源可获得性而成本高。锂镍基氧化物如 LiNiO_2 ,尽管其比 LiCoO_2 更便宜并在充电至4.25V时具有高放电容量,但存在问题如制造成本高、因电池中产生气体而造成溶胀、化学稳定性低且pH高。

[0005] 作为能够代替 LiCoO_2 的正极活性材料,锂锰氧化物如 LiMnO_2 和 LiMn_2O_4 ,因为具有优势如原料自然丰富并使用生态环境友好的锰,引起了极大关注。在这些锂锰氧化物中, LiMn_2O_4 具有优势如相对价格低且输出高,但能量密度比 LiCoO_2 和三组分活性材料低。

[0006] 当 LiMn_2O_4 中的Mn被Ni部分取代以克服这种劣势时,实现了约4.7V的运行电位,这高于约4V的原始运行电位。具有组成 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-z}$ ($0 \leq a \leq 0.1, 0.4 \leq x \leq 0.5, 0 \leq z \leq 0.1$)的尖晶石材料具有高电位,因此,理想地适合用作中型或大型锂离子电池如需要高能量和高输出性能的电动车辆的正极活性材料。

[0007] 通过简单的固态反应不易合成包含两种以上类型材料如Ni和Mn的锂过渡金属活性材料。在已知技术中,将通过共沉淀等制备的过渡金属前体用作前体以制备这种锂过渡金属活性材料。

[0008] 然而,通过共沉淀不易合成用于制备尖晶石材料的过渡金属前体,因为过渡金属前体的Mn含量高,使得因溶于过渡金属水溶液中的氧而易于发生氧化。

[0009] 由此,仍需要开发一种具有合格性能的锂复合过渡金属氧化物和用于制备这种锂复合过渡金属氧化物的前体。

发明内容

[0010] 技术问题

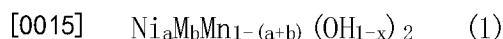
[0011] 因此,为了解决上述问题和尚待解决的其他技术问题而完成了本发明。

[0012] 作为细致研究和各种实验的结果,本发明人发现,当通过以添加还原剂的状态共

沉淀制备具有特定组成的且Mn含量为60~85摩尔%的复合过渡金属化合物时,可防止Mn的氧化并提高复合过渡金属化合物的球形度而可能合成具有更均匀粒度的前体,并还发现,包括使用所述前体制备的锂复合过渡金属氧化物作为正极活性材料的二次电池具有更高的初始放电容量和放电效率并具有改进的输出和使用寿命特性。基于该发现完成了本发明。

[0013] 技术方案

[0014] 根据本发明,通过提供一种过渡金属前体能够完成上述和其他目的,所述过渡金属前体包含具有由式(1)表示的组成且Mn含量为60~85摩尔%的复合过渡金属化合物:



[0016] 其中M是选自如下元素中的至少一种元素:Ti、Co、Al、Cu、Fe、Mg、B、Cr、Zr、Zn和第II周期的过渡金属,且

[0017]
$$0.15 \leq a \leq 0.3, 0 \leq b \leq 0.1 \text{ 且 } 0 < x < 0.5。$$

[0018] 在具体实施方案中,M可以为Ti或Al。

[0019] 在具体实施方案中,“a”可以等于或大于0.2并等于或小于0.25且“x”可以特别地等于或大于0.2且小于0.5,更特别地,等于或大于0.3且小于0.5。

[0020] 式(1)的复合过渡金属化合物是Mn含量高的尖晶石型复合过渡金属化合物,其中Mn被Ni部分替换或其中Ti或Al进一步包括在所述化合物中。因此,包括复合过渡金属化合物的前体尤其优选用于制备具有较好的快速充电特性的锂二次电池的正极活性材料。

[0021] 因此,在具体实施方案中,Mn在复合过渡金属化合物中的含量可以特别地为70~80摩尔%。

[0022] 在具体实施方案中,构造根据本发明的过渡金属前体,使得基于过渡金属前体的总量,所述复合过渡金属化合物的含量按重量特别地为30%以上且按重量更特别地为50%以上。

[0023] 特别地,通过以如下状态共沉淀可以制备由上式(1)表示的复合过渡金属化合物:将碱性物质和用于防止Mn氧化的还原剂添加到混合有含过渡金属的盐的过渡金属水溶液。

[0024] 当在用于制备根据本发明的过渡金属前体的方法中使用共沉淀时,通过在水溶液中使用沉淀反应同时沉淀两种以上类型过渡金属元素来制备复合过渡金属化合物。在具体实施方案中,通过以考虑过渡金属的含量的期望摩尔比对含过渡金属的盐进行混合以形成水溶液,并将强碱如氢氧化钠以及当需要时与添加剂如氨源一起添加到所述水溶液以在将所述水溶液的pH保持在碱性范围内的同时诱发共沉淀,可以制备包括两种以上类型过渡金属的复合过渡金属化合物。

[0025] 此处,如期望的通过适当控制温度、pH、反应时间、浆料浓度、离子浓度等,可以控制平均粒径、粒径分布和粒子密度。所述pH范围可以为9~13,优选9~12。如果合适,反应可以以多个步骤的方式实施。

[0026] 在具体实施方案中,复合过渡金属化合物的平均粒径可以为4~20微米,特别地为4~15微米,且复合过渡金属化合物的振实密度可以为0.8~2.5g/cm³,更特别地为1.2~2.5g/cm³。

[0027] 在上述范围之外的平均粒径是不优选的,因为,当复合过渡金属化合物的平均粒径大于20微米时,与锂的反应性降低,使得难以实现期望的电化学性能且反应时间明显增

加而使得产率下降,且当复合过渡金属化合物的平均粒径小于4微米时,粒子难以处理且在制备具有期望大小的活性材料方面存在限制。

[0028] 复合过渡金属化合物的振实密度在上述范围内是优选的,因为可以在减少与电解质的副反应的同时提高每单位体积的容量。

[0029] 然而,如上所述当根据本发明制备复合过渡金属化合物,Mn在含过渡金属的盐中的含量基于过渡金属的总量高时,存在的问题是,因为在前体制备程序中由于溶于过渡金属水溶液中的氧而易于发生氧化,所以难以均匀沉淀过渡金属元素。

[0030] 认识到这些问题,本发明人基于大量实验而进行了细致的研究并发现,在制备具有高的Mn含量的复合过渡金属化合物时添加还原剂可防止Mn的氧化并提高复合过渡金属化合物的球形度,使得能够合成具有更高粒度的前体,并发现,基于该方法制备复合过渡金属氧化物提高初始放电容量和放电效率并还提高输出和使用寿命特性。

[0031] 在具体实施方案中,相对于过渡金属水溶液的摩尔量,以0.01~10摩尔%且更特别地以0.05~3摩尔%的量添加还原剂。以上述范围之外的量添加还原剂是不优选的。当以小于0.01摩尔%的量添加还原剂时,还原剂的量太小而难以实现还原剂的预期效果。当以大于10摩尔%的量添加还原剂时,还原剂的量太大而使得前体中过渡金属的含量降低,劣化烧结之后的电化学特性。

[0032] 在具体实施方案中,还原剂可以包含选自如下物质中的至少一种物质:肼、草酸、抗坏血酸和糖类材料。特别地,所述还原剂可以为糖类材料。

[0033] 所述糖类材料可以包含选自如下物质中的至少一种物质:果糖、蔗糖、葡萄糖、半乳糖、乳糖、麦芽糖、淀粉和糊精。特别地,所述糖类材料可以为蔗糖。

[0034] 当将糖类材料用作还原剂时,特别地,糖类材料可以存在于过渡金属前体的表面上和/或内部,更特别地,至少一部分糖类材料可以存在于形成在过渡金属前体内的闭孔中。

[0035] 因为捕集在过渡金属前体中的闭孔中的还原剂被碳化而使得还原剂部分保留在过渡金属前体中,所以还原剂可以提供利用碳对过渡金属前体进行表面处理的效果。由此,根据本发明的过渡金属前体在烧结之后实现改进的电化学特性的同时具有更高的球形度和更均匀的粒度。

[0036] 在具体实施方案中,含过渡金属的盐优选具有在烧结时易于分解并蒸发的阴离子并可以包括硫酸盐或硝酸盐。含过渡金属的盐的实例包括但不限于硫酸镍、硫酸钛、硫酸锰、硝酸镍、硝酸钛和硝酸锰。

[0037] 碱性物质的实例包括但不限于氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂。优选地,将氢氧化钠用作碱性物质。

[0038] 本发明还提供一种制备上述复合过渡金属化合物的方法。

[0039] 具体地,通过如下操作可以制备根据本发明的过渡金属前体(或包含在过渡金属前体中的复合过渡金属化合物):(i)对用于制备前体的含过渡金属的盐进行混合以制备过渡金属水溶液;(ii)相对于过渡金属水溶液的摩尔量,以0.01~10摩尔%的量将还原剂添加到所述过渡金属水溶液,随后混合;和(iii)将强碱添加到混合有所述还原剂的所述过渡金属水溶液以诱发共沉淀。

[0040] 在具体实施方案中,在共沉淀过程中,可以将用于与过渡金属形成络合物的碱式

碳酸盐或添加剂另外添加到过渡金属水溶液。例如,可以将铵离子源、乙二胺化合物、柠檬酸化合物等用作添加剂。铵离子源的实例包括氨水溶液、硫酸铵水溶液和硝酸铵水溶液。碱式碳酸盐可以选自碳酸铵、碳酸钠、碳酸钾和碳酸锂。两种以上这些碳酸盐的混合物也可以适当用作碱式碳酸盐。

[0041] 可以考虑含过渡金属的盐的量、pH等来决定添加的添加剂或碱式碳酸盐的量。

[0042] 在实例中,本发明提供一种能够由过渡金属前体制备的锂复合过渡金属氧化物。具体地,作为锂二次电池用正极活性材料,通过将所述过渡金属前体与锂前体混合并在氧化性气氛下将制得的混合物烧结,可以制备所述锂复合过渡金属氧化物。

[0043] 此处,所述锂复合过渡金属氧化物可以经碳表面处理,因为将使用还原剂制备的复合过渡金属氧化物用作用于制备锂复合过渡金属氧化物的前体。

[0044] 即,当将糖类材料用作还原剂时,捕集在过渡金属前体中的闭孔中的糖类还原剂被碳化而使得还原剂部分保留在过渡金属前体中,由此提供如上所述利用碳对使用过渡金属前体制备的锂复合过渡金属氧化物进行处理的效果。因此,碳可以得自糖类还原剂。

[0045] 此处,锂前体没有特别限制。例如,可以将氢氧化锂、碳酸锂或氧化锂用作锂前体。所述锂前体包括碳酸锂(Li_2CO_3)和/或氢氧化锂(LiOH)。

[0046] 本文中省略用于制备锂复合过渡金属氧化物的含锂材料与过渡金属前体之间的反应条件的详细描述,因为其在在本领域内是熟知的。

[0047] 本发明还提供一种具有由式(2)表示的组成且Mn含量为60~85摩尔%的锂复合过渡金属化合物:

[0048] $\text{Li}_{1+z}[\text{Ni}_a\text{M}_b\text{Mn}_{1-(a+b)}]_2\text{O}_{4-y}\text{A}_y$ (2)

[0049] 其中M是选自如下元素中的至少一种元素:Ti、Co、Al、Cu、Fe、Mg、B、Cr和第II周期的过渡金属,且

[0050] A为一价阴离子或二价阴离子,

[0051] $0.15 \leq a \leq 0.3$,

[0052] $0.005 \leq b \leq 0.1$,

[0053] $-0.1 \leq z \leq 0.1$,且

[0054] $0 \leq y \leq 0.1$ 。

[0055] 即,本发明提供一种锂复合过渡金属氧化物,其中Mn在特定范围内被一定量的Ni和M部分替换。

[0056] 此处,在具体实施方案中,所述锂复合过渡金属氧化物可以用碳进行表面处理。

[0057] 所述锂复合过渡金属氧化物优选用作锂二次电池用电极活性材料。所述锂复合过渡金属氧化物可以单独使用或以与另一种已知的锂二次电池用电极活性材料的混合物的方式使用。

[0058] 本发明人确认,将锂复合过渡金属氧化物用作锂二次电池用电极活性材料实现了优势如较好的快速充电特性、高初始放电容量和放电效率以及改进的输出和使用寿命特性。

[0059] 因此,本发明提供一种正极和包含所述正极的锂二次电池,所述正极包括锂复合过渡金属氧化物作为正极活性材料。

[0060] 例如,通过将根据本发明的正极活性材料、导电材料和粘合剂的混合物涂布到正

极集电器,随后干燥,可以制备正极。所述混合物可以根据需要还包括填料。

[0061] 通常将正极集电器制成 $3\sim 500\mu\text{m}$ 的厚度。可以使用任意正极集电器而没有特别限制,只要其在电池中提供高电导率而不会造成化学变化即可。正极集电器的实例包括:不锈钢;铝;镍;钛;烧结碳;经碳、镍、钛或银进行表面处理的铝或不锈钢。所述正极集电器在其表面包括细小的不规则处,从而提高正极活性材料的结合力。另外,可以以各种形式如膜、片、箔、网、多孔结构、泡沫或无纺布的形式提供所述正极集电器。

[0062] 基于包含正极活性材料的混合物的总重量,通常按重量以 $0.01\sim 20\%$ 的量添加导电材料。可以使用任意导电材料而没有特别限制,只要在电池中提供合适的电导率而不会造成化学变化即可。导电材料的实例包括:石墨如天然石墨或人造石墨;炭黑类如乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑和热裂法炭黑;导电纤维如碳纤维和金属纤维;金属粉末如氟化碳粉末、铝粉末和镍粉末;导电晶须如氧化锌和钛酸钾晶须;导电金属氧化物如氧化钛;和聚亚苯基衍生物。

[0063] 粘合剂是有助于活性材料对导电材料和集电器的结合的组分。基于包含正极活性材料的复合物的总重量,通常按重量以 $1\sim 20\%$ 的量添加所述粘合剂。粘合剂的实例包括: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、聚乙烯基吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-双烯三元共聚物(EPDM)、磺化的EPDM、丁苯橡胶、氟橡胶和各种共聚物。

[0064] 填料是任选地用于抑制正极膨胀的组分。可以使用任意填料而没有特别限制,只要其为在电池中不会造成化学变化的纤维材料即可。填料的实例包括烯烷基聚合物如聚乙烯和聚丙烯;以及纤维材料如玻璃纤维和碳纤维。

[0065] 锂二次电池通常包括正极、负极、隔膜和含锂盐的非水电解质。下面对根据本发明的锂二次电池的其他组件进行说明。

[0066] 例如,通过将负极材料涂布到负极集电器,随后干燥并压制,可以制备负极。任选地,所述负极可以还包括上述组分。

[0067] 负极材料的实例可以包括:碳如非石墨化碳和石墨化碳;金属复合氧化物如 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0\leq x\leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0\leq x\leq 1$)和 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me:Mn、Fe、Pb或Ge;Me':Al、B、P、Si、周期表的第I、II和III族元素或卤素原子; $0<x\leq 1$, $1\leq y\leq 3$ 且 $1\leq z\leq 8$);锂金属;锂合金;硅基合金;锡基合金;金属氧化物如 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 和 Bi_2O_5 ;导电聚合物如聚乙炔;以及Li-Co-Ni基材料。

[0068] 通常将负极集电器制成具有 $3\sim 500\mu\text{m}$ 的厚度。可以使用任意负极集电器而没有特别限制,只要其提供合适的电导率而不会在电池中造成化学变化即可。负极集电器的实例包括:铜;不锈钢;铝;镍;钛;烧结碳;经碳、镍、钛或银进行表面处理的铜或不锈钢;以及铝-镉合金。与正极集电器类似,负极集电器可在其表面上具有细小的不规则处,从而提高负极活性材料的粘附力。另外,可以以各种形式如膜、片、箔、网、多孔结构、泡沫和无纺布的形式提供所述负极集电器。

[0069] 隔膜设置在正极与负极之间。将具有高离子渗透率和机械强度的绝缘薄膜用作隔膜。隔膜通常具有 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ 的孔径和 $5\sim 300\mu\text{m}$ 的厚度。例如,可以将由聚乙烯或玻璃纤维制成的片或无纺布、或具有化学抗性和疏水性的烯烷基聚合物如聚丙烯用作隔膜。当使用诸如聚合物电解质的固体电解质时,所述固体电解质可还充当隔膜。

[0070] 含锂盐的非水电解质包含非水电解质和锂盐。可以将非水电解质溶液、有机固体电解质、无机固体电解质等用作所述非水电解质。

[0071] 非水电解质溶液的实例包括非质子有机溶剂如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-咪唑烷酮、碳酸亚丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物、醚、丙酸甲酯和丙酸乙酯。

[0072] 有机固体电解质的实例包括有机固体电解质如聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物、聚环氧丙烷衍生物、磷酸酯聚合物、聚搅拌赖氨酸 (poly agitation lysine)、聚酯硫化物、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯和含有离子离解基团的聚合物。

[0073] 无机固体电解质的实例包括无机固体电解质如锂的氮化物、卤化物和硫酸盐,如 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 和 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 。

[0074] 锂盐是易溶于非水电解质中的材料,且可包括例如 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼烷锂、较低脂肪族羧酸锂、四苯基硼酸锂和氨基锂。

[0075] 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、六磷酸三胺 (hexaphosphoric triamide)、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代的咪唑烷酮、N,N-取代的咪唑烷、乙烯乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2-甲氧基乙醇、三氯化铝等。如果需要,为了赋予不燃性,非水电解质可还包含含卤素的溶剂如四氯化碳和三氟乙烯。此外,为了提高高温储存特性,非水电解质可另外包含二氧化碳气体。

[0076] 本发明提供一种包括所述锂二次电池作为单元电池的电池模块和提供包括所述电池模块的电池组。

[0077] 电池组可以用作需要高温稳定性、长循环特性、高倍率特性等的中型或大型装置的电源。

[0078] 中型或大型装置的优选实例包括但不限于:电动工具,其由电动机提供动力;电动车辆 (EV),包括混合动力车辆 (HEV) 和插电式混合动力车辆 (PHEV);电动双轮车辆,包括电动自行车 (E-自行车) 和电动踏板车 (E-踏板车);电动高尔夫球车;以及电力存储系统。

附图说明

[0079] 图1是使用FE-SEM (Hitachi, 型号S-4800) 捕获的在实施例1中制备的前体的SEM图像;且

[0080] 图2是使用FE-SEM (Hitachi, 型号S-4800) 捕获的在比较例1中制备的前体的SEM图像。

具体实施方式

[0081] 现在通过实施例对本发明做进一步说明。然而,应注意,提供如下实例仅用于例示

本发明且本发明的范围不能限制于此。

[0082] <实施例1>

[0083] 将4L湿反应器罐填充3L蒸馏水并在2L/分钟速率下将氮气连续引入罐以除去溶解的氧气。此处,使用温度保持装置将罐中的蒸馏水保持在45~50℃下。另外,使用连接到安装在罐外部的电动机的叶轮,将罐中的蒸馏水在1000~1200rpm的速率下搅拌。

[0084] 以0.25:0.04:0.71的(摩尔)比例对硫酸镍、硫酸钛和硫酸锰进行混合以制备2M的过渡金属水溶液。此处,另外将过渡金属水溶液与0.2摩尔%的蔗糖混合。另外,制备4M的氢氧化钠水溶液。通过计量泵在0.18L/小时的速率下将过渡金属水溶液连续泵送入湿反应器罐中。通过控制单元以变速方式泵送氢氧化钠水溶液,而对湿反应器罐中的蒸馏水的pH进行控制,使得湿反应器罐中的蒸馏水的pH保持在11.0~11.5。此处,将作为添加剂的30%的氨水溶液以0.035~0.04L/小时的速率一起连续泵送入反应器。

[0085] 对过渡金属水溶液的流速、氢氧化钠水溶液的流速和氨水溶液的流速进行控制,使得溶液在湿反应器罐中的平均驻留时间为5~6小时。在罐中的反应达到稳态之后,使得反应进行特定量的时间以得到具有更高密度的复合过渡金属前体。

[0086] 通过安装在罐接近顶部侧的溢流管,连续得到镍-钛-锰复合过渡金属前体,所述镍-钛-锰复合过渡金属前体是通过过渡金属水溶液的过渡金属离子、氢氧化钠水溶液的氢氧根离子和氨水溶液的铵根离子通过连续反应20小时而在达到稳态之后制备的。

[0087] 将以此方式得到的复合过渡金属前体用蒸馏水洗涤几次并在120℃的恒温干燥箱中干燥24小时以得到镍-钛-锰复合过渡金属前体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.04}\text{Mn}_{0.71}(\text{OH}_{1-x})_2$,所述镍-钛-锰复合过渡金属前体的平均粒径为7微米且振实密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0088] <比较例1>

[0089] 除了不将过渡金属水溶液与蔗糖混合之外,以与实施例1中相同的方式制备了镍-钛-锰复合过渡金属前体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.04}\text{Mn}_{0.71}(\text{OH}_{1-x})_2$ 。制备的镍-钛-锰复合过渡金属前体的平均粒径为8微米且其振实密度为 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0090] <比较例2>

[0091] 除了将过渡金属水溶液与20摩尔%的蔗糖混合之外,以与实施例1中相同的方式制备了镍-钛-锰复合过渡金属前体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.04}\text{Mn}_{0.71}(\text{OH}_{1-x})_2$ 。制备的镍-钛-锰复合过渡金属前体的平均粒径为28微米且其振实密度为 $0.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0092] <实验例1>

[0093] 使用FE-SEM(Hitachi,型号S-4800)捕获在实施例1和比较例1中制备的前体的SEM图像,将其示于图1和2中。

[0094] 根据图1和2能够看出,与未混合蔗糖而制备的比较例1的前体相比,使用0.2摩尔%蔗糖制备的实施例1的前体由于原始粒子改进的内聚力而具有更多的球形粒子。

[0095] <实施例3和比较例3和4>

[0096] 制造硬币电池

[0097] 分别地,在实施例3和比较例3和4中,根据前体和 Li_2CO_3 的组成,将在实施例1和比较例1和2中制备的镍-钛-锰复合过渡金属前体分别与 Li_2CO_3 以各自的摩尔比混合。将每种混合物在5℃/分钟的升温速率下加热并在950℃下烧结10小时以制备 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.04}\text{Mn}_{0.71}]_2\text{O}_4$ 的正极活性材料粉末。

[0098] 以95:2.5:2.5的重量比对制备的正极活性材料粉末、导电材料(Denka Black)和粘合剂(KF1100)进行混合以制备浆料。将浆料均匀涂布到具有20 μ m厚度的Al箔。将浆料涂布的Al箔在130℃下干燥以形成锂二次电池用正极。

[0099] 使用形成的锂二次电池用正极、作为对电极(负极)的锂金属箔、作为隔膜的聚乙烯膜(Celgard,厚度:20 μ m)和包含溶于溶剂中的1MLiPF₆的液体电解质,制造了2016硬币电池,在所述溶剂中以1:2:1的比例对碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯进行了混合。

[0100] <实施例4>

[0101] 制造硬币电池

[0102] 以根据前体、Li₂CO₃和NH₄F的组成的摩尔比,将在实施例1中制备的各种镍-钛-锰复合过渡金属前体与相对于该前体110摩尔%的Li₂CO₃和5摩尔%的NH₄F混合。将每种混合物在5℃/分钟的升温速率下加热并在950℃下烧结10小时以制备Li_{1.1}[Ni_{0.25}Ti_{0.04}Mn_{0.71}]₂O_{3.95}F_{0.05}的正极活性材料粉末。

[0103] 以95:2.5:2.5的重量比对制备的正极活性材料粉末、导电材料(Denka Black)和粘合剂(KF1100)进行混合以制备浆料。将浆料均匀涂布到具有20 μ m厚度的Al箔。将浆料涂布的Al箔在130℃下干燥以形成锂二次电池用正极。

[0104] 使用形成的锂二次电池用正极、作为对电极(负极)的锂金属箔、作为隔膜的聚乙烯膜(Celgard,厚度:20 μ m)和包含溶于溶剂中的1M LiPF₆的液体电解质,制造了2016硬币电池,在所述溶剂中以1:2:1的比例对碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯进行了混合。

[0105] <实验例2>

[0106] 初始充电/放电特性

[0107] 在3.5~4.9V的电压范围内使用电化学分析仪(Toyo System,Toscat 3100U)对在实施例3和4与比较例3和4中制造的每种硬币电池的正极活性材料的特性进行了评价。

[0108] 关于电池评价,在0.1C的施加电流下在3.5~4.9V的电压范围内对充电/放电容量进行了测量。将放电容量和充电/放电效率的结果示于下表1中。

[0109] 表1

[0110]

试样	初始充电容量 (mAh/g)	初始放电容量 (mAh/g)	初始充电/放电效率 (%)
实施例 3	147.5	143.2	97.1
比较例 3	147.2	141.8	96.3
比较例 4	125.1	110.6	88.4
实施例 4	147.3	143.8	97.6

[0111] 从表1能够看出,与其中未添加还原剂的比较例3的电池和其中添加了过量蔗糖的比较例4的电池相比,其中添加0.2摩尔%蔗糖以制备前体的实施例3和4的电池显示类似的初始充电/放电容量和更高的效率。还能够看出,与其中未添加还原剂的比较例3相比,其中添加了过量蔗糖的比较例4显示低得多的初始充电/放电容量和效率。据认为是由于如下事实:由于添加过量还原剂而使得过渡金属在前体中的含量下降。

[0112] <实验例3>

[0113] 使用寿命特性

[0114] 在1.0C的电流下将在实施例3和4和比较例3和4中制造的每种硬币电池充电/放电50次。将评价结果示于下表2中。

[0115] 表2

[0116]		使用寿命特性 第 50 次/第 1 次放电容量(%)
	实施例 3	99.5
	比较例 3	97.2
	比较例 4	91.7
	实施例 4	99.8

[0117] 从表2能够看出,其中添加0.2摩尔%蔗糖的实施例3和4的电池显示几乎100%的类似放电容量,实现了比其中未添加还原剂的比较例3的电池和其中添加了过量蔗糖的比较例4的电池较好的使用寿命特性。特别地,能够看出,与其中未添加还原剂的比较例3相比,其中添加了过量蔗糖的比较例4显示低得多的初始充电/放电容量和效率。据认为是由于如下事实:由于添加过量还原剂而使得过渡金属在前体中的含量下降。

[0118] <实验例4>

[0119] 输出特性

[0120] 将在实施例3和4和比较例3和4中制造的每种硬币电池在0.1C电流下充电/放电之后,在2.0C的电流下放电并对其输出特性进行了评价。将评价结果示于下表3中。

[0121] 表3

[0122]		0.1C 放电容量 (mAh/g)	2C 放电容量 (mAh/g)	输出特性 0.1C/2.0C (%)
	实施例 3	143.2	140.6	98.2
	比较例 3	141.8	135.7	95.7
	比较例 4	110.6	100.2	90.6
	实施例 4	143.8	142.5	99.1

[0123] 从表3能够看出,与其中未添加还原剂的比较例3的电池和其中添加了过量蔗糖的比较例4的电池相比,其中添加0.2摩尔%蔗糖的实施例3和4的电池显示更高的类似输出特性。特别地,能够看出,与其中未添加还原剂的比较例3相比,其中添加了过量蔗糖的比较例4显示低得多的初始充电/放电容量和效率。据认为是由于如下事实:由于添加过量还原剂而使得过渡金属在前体中的含量下降。

[0124] 对于本领域技术人员明显的是,在不背离本发明范围的条件下根据上述教导,各种修饰和变化是可能的。

[0125] 工业应用性

[0126] 根据上述说明可显而易见,以添加还原剂以防止Mn氧化的状态,通过共沉淀制备根据本发明的用于制备锂复合过渡金属氧化物的过渡金属前体。因此,可以合成具有特定组成且Mn含量为60~85%的复合过渡金属化合物,所述复合过渡金属化合物实现了更高的球形度和更均匀的粒度。特别地,当使用糖类还原剂时,所述还原剂能够保留在过渡金属前

体的闭孔中,提供利用碳进行表面处理的效果。因此,还可以改进正极活性材料在烧结之后的电化学特性。

[0127] 另外,当使用以上述方式制备的前体来制备锂复合过渡金属氧化物时,包含所述锂复合过渡金属氧化物的二次电池显示更高的初始放电容量和效率并显示改进的输出和使用寿命特性。

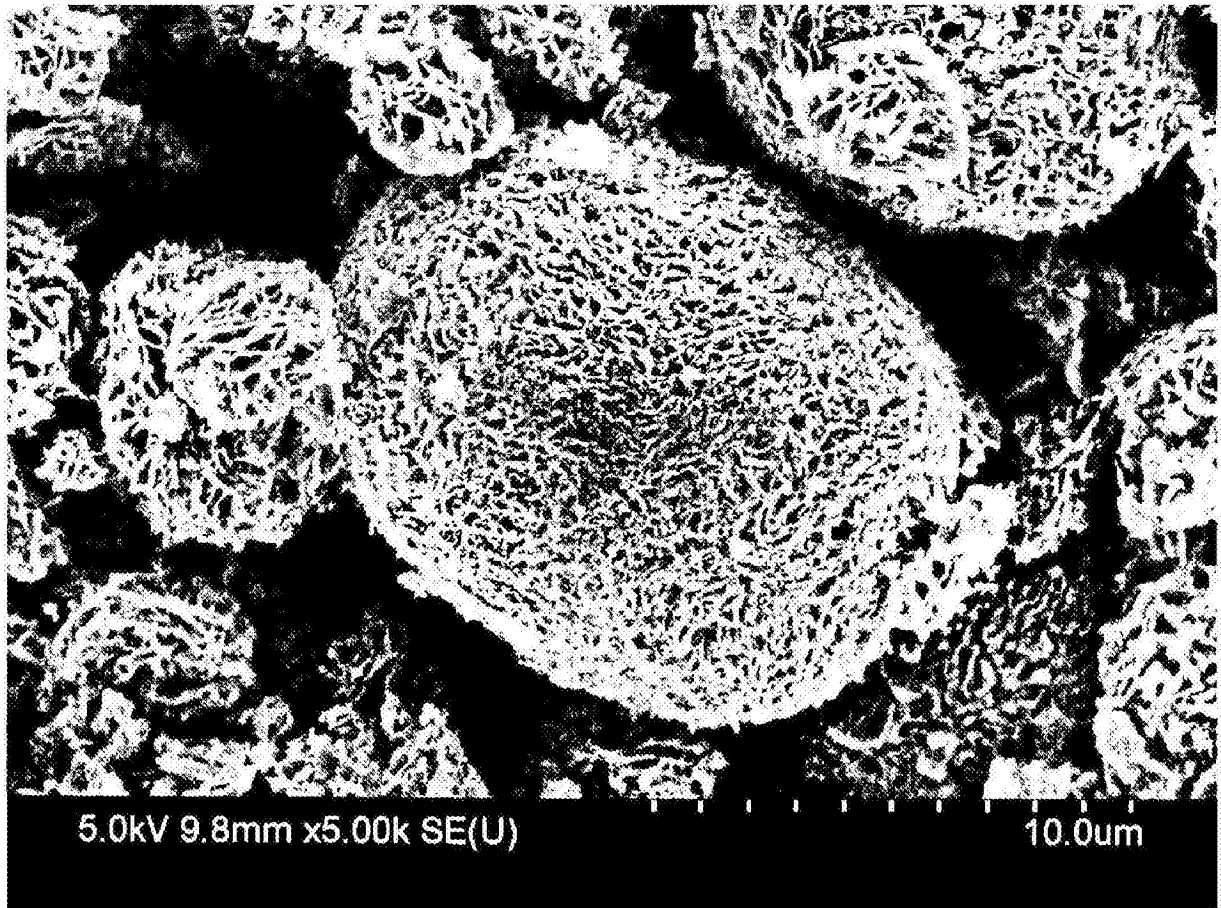


图1

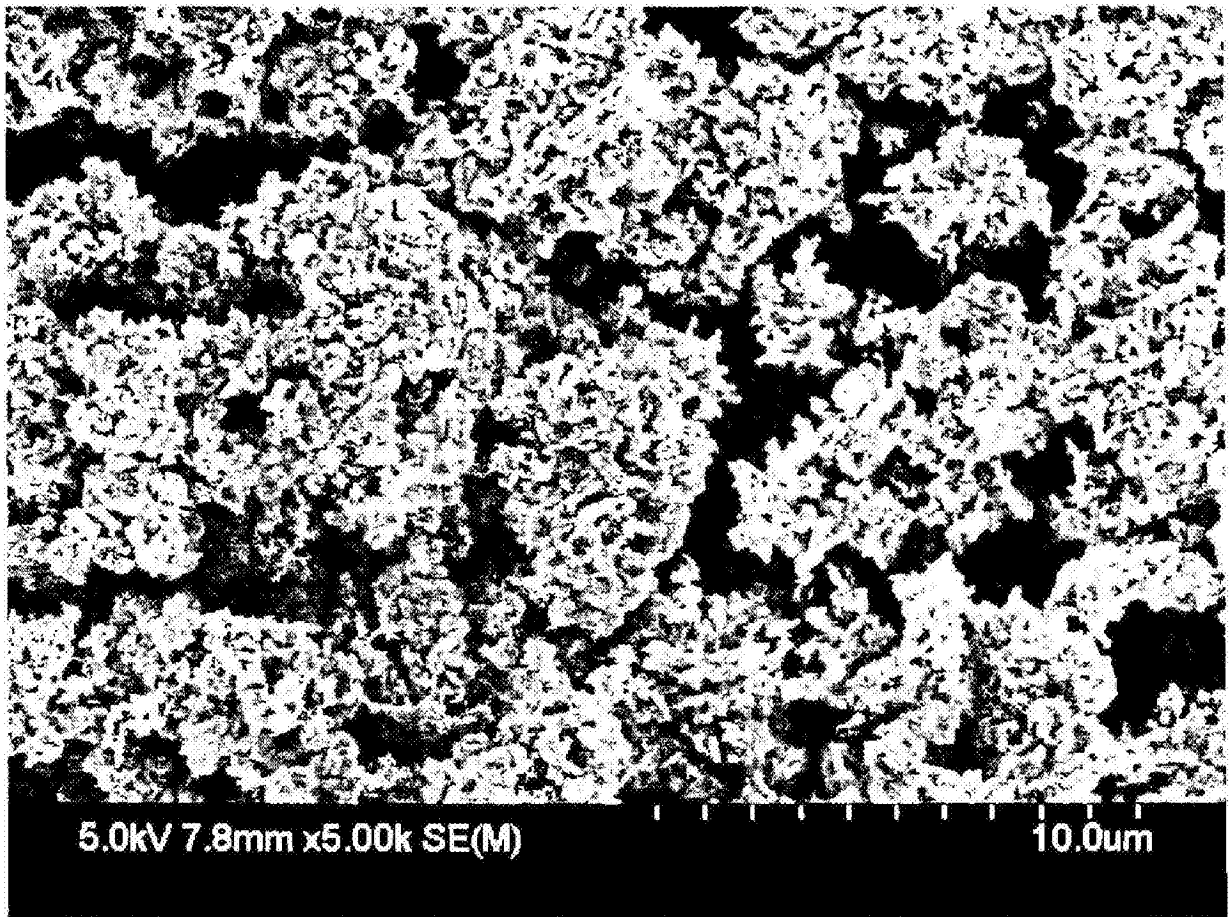


图2