



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115119528 B

(45) 授权公告日 2025. 04. 04

(21) 申请号 202180012566.4

(22) 申请日 2021.08.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115119528 A

(43) 申请公布日 2022.09.27

(30) 优先权数据
10-2021-0009337 2021.01.22 KR
10-2021-0106774 2021.08.12 KR
10-2021-0106775 2021.08.12 KR
10-2021-0106776 2021.08.12 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.08.03

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2021/010899 2021.08.17

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/158672 KO 2022.07.28

(73) 专利权人 株式会社LG化学
地址 韩国首尔

(72) 发明人 卢钟旻 尹锡炫 李允载 徐东勋

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
专利代理师 王海川 陈海涛

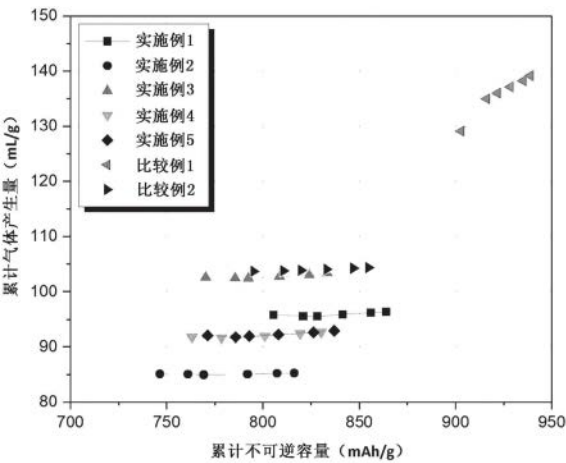
(51) Int.Cl.
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
C01G 51/42 (2025.01)
H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 108807860 A, 2018.11.13
CN 109309227 A, 2019.02.05
CN 109713238 A, 2019.05.03
JP 2013118067 A, 2013.06.13
审查员 刘璐

权利要求书2页 说明书24页 附图3页

(54) 发明名称
锂过渡金属氧化物、锂二次电池用正极添加
剂以及包含其的锂二次电池

(57) 摘要
本发明涉及一种锂过渡金属氧化物、锂二次
电池用正极添加剂以及包含其的锂二次电池。根
据本发明,提供一种锂过渡金属氧化物,所述锂
过渡金属氧化物能够使与电解质的副反应最小
化,从而抑制在锂二次电池的充电和放电过程
中的气体产生。

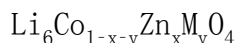


1. 一种锂过渡金属氧化物, 所述锂过渡金属氧化物为含有杂元素的锂钴氧化物, 其中所述杂元素包含: 第4周期过渡金属; 和选自第2族元素、第13族元素、第14族元素、第5周期过渡金属和第6周期过渡金属中的至少一种元素, 并且

在通过激光衍射散射粒度分布测量时, 累计50%粒径D₅₀为10.0μm至25.0μm, 并且最大粒径D_{max}与最小粒径D_{min}之比D_{max}/D_{min}为10.0至60.0,

所述锂过渡金属氧化物由如下化学式1表示:

[化学式1]



在化学式1中,

M为选自Al、Mg、Ti、Zr和Nb中的至少一种元素,

x为0.1至0.7,

y为0.01至0.2。

2. 根据权利要求1所述的锂过渡金属氧化物,

其中当通过激光衍射散射粒度分布进行测量时, 所述锂过渡金属氧化物具有3.0μm至10.0μm的累计5%粒径D₅和20.0μm至45.0μm的累计95%粒径D₉₅。

3. 根据权利要求1所述的锂过渡金属氧化物,

其中所述锂过渡金属氧化物包括选自如下中的至少一种: $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_4$ 。

4. 一种制备锂过渡金属氧化物的方法, 所述方法包括:

第一步骤: 将锂氧化物、钴氧化物和杂元素氧化物进行固相混合; 以及

第二步骤: 通过将在所述第一步骤中得到的混合物在非活性气氛下并在550°C至750°C的温度下煅烧来得到权利要求1所述的锂过渡金属氧化物。

5. 根据权利要求4所述的制备锂过渡金属氧化物的方法,

其中在所述第二步骤中, 将在所述第一步骤中得到的混合物在非活性气氛下以1.4°C/min至2.0°C/min的加热速度进行加热, 以在550°C至750°C的温度下煅烧2至20小时。

6. 一种锂二次电池用正极添加剂, 其包含权利要求1所述的锂过渡金属氧化物。

7. 一种锂二次电池用正极, 其包含: 正极活性材料、粘合剂、导电材料和权利要求1所述的锂过渡金属氧化物。

8. 一种锂二次电池用正极, 其包含: 正极活性材料、粘合剂、导电材料和权利要求6所述的锂二次电池用正极添加剂。

9. 一种锂二次电池, 其包含: 权利要求7或8所述的锂二次电池用正极; 负极; 隔膜; 和电

解质。

10. 根据权利要求9所述的锂二次电池，
其中所述负极包括选自如下中的至少一种负极活性材料：碳质材料和硅化合物。

锂过渡金属氧化物、锂二次电池用正极添加剂以及包含其的 锂二次电池

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求在韩国知识产权局于2021年1月22日提交的韩国专利申请第10-2021-0009337号、2021年8月12日提交的韩国专利申请第10-2021-0106774号、2021年8月12日提交的韩国专利申请第10-2021-0106775号和2021年8月12日提交的韩国专利申请第10-2021-0106776号的权益,通过参考将其公开内容以其完整的形式并入本文中。

[0003] 本发明涉及一种锂过渡金属氧化物、锂二次电池用正极添加剂以及包含其的锂二次电池。

背景技术

[0004] 因为随着电子设备的多功能化而导致电力消耗增加,所以已经进行了许多尝试来提高锂二次电池的容量并改善其充电/放电效率。

[0005] 作为一个实例,提出了一种技术,其中将具有至少80%Ni的正极活性材料作为正极材料应用于锂二次电池的正极,并且将金属或金属类负极活性材料如SiO₂、Si或SiC与碳类负极活性材料如天然石墨、人造石墨等一起应用于负极。

[0006] 金属和金属氧化物类负极活性材料能够比碳类负极活性材料实现更高的容量。然而,在金属和金属氧化物类负极活性材料的情况下,在充电和放电期间的体积变化比石墨的情况下大得多,由此难以将金属和金属氧化物在负极中的含量提高到15%以上。另外,当将金属和金属氧化物添加到负极中时,在初始充电和放电时发生不可逆反应,由此锂的损失比使用碳类负极活性材料时的更大。由此,当应用金属和金属氧化物类负极活性材料时,锂的损失量随着电池容量的增加而增加,由此初始容量的降低程度也增加。

[0007] 因此,对提高锂二次电池的容量或降低不可逆容量的各种方法进行了研究。其中一种方法是预锂化,所述预锂化是一种补充在电池初始状态下形成固体电解质界面(SEI)层中所消耗的锂的构思。

[0008] 已经提出了多种方法以用于电池中的预锂化。

[0009] 作为一个实例,存在一种在驱动电池之前对负极进行电化学锂化的方法。然而,锂化的负极在大气中非常不稳定,并且电化学锂化方法难以使工艺规模扩大。

[0010] 作为另一个实例,存在一种用锂金属或硅化锂(Li_xSi)粉末涂布负极的方法。然而,所述粉末由于反应性高而导致大气稳定性低,由此造成难以在涂布负极时建立合适的溶剂和工艺条件的问题。

[0011] 作为正极中的预锂化方法,存在用与负极所消耗的锂的量相同量的正极材料进行涂布的方法。然而,因为正极材料本身的容量低,所以正极材料的添加量增加,最终电池的能量密度和每单位重量容量的减少与增加的正极材料的量一样多。

[0012] 因此,适用于正极中的电池预锂化的材料需要具有不可逆性质,其中在电池的初始充电期间解吸的锂是常规正极材料的至少两倍,并且所述材料在随后的放电过程中不与

锂反应。将满足上述条件的添加剂称为牺牲正极材料。

[0013] 商用电池进行化成工艺,其中将电解质注入包含堆叠的正极、隔膜和负极的壳中,然后进行第一次充电/放电操作。在该工艺中,在负极上发生SEI层的形成反应,并且由于电解质的分解而产生气体。在化成工艺中,牺牲正极材料与电解质反应,同时释放锂并分解,并且在所述工艺中产生的诸如 N_2 、 O_2 、 CO_2 等的气体通过气袋除去工艺来回收。

[0014] 作为牺牲正极材料,广泛使用作为富锂金属氧化物的过锂化的正极材料。作为过锂化的正极材料,熟知的为具有反萤石结构的 Li_6CoO_4 、 Li_5FeO_4 、 Li_6MnO_4 等。就理论容量而言, Li_6CoO_4 为977mAh/g, Li_5FeO_4 为867mAh/g,并且 Li_6MnO_4 为1001mAh/g,这足以用作牺牲正极材料。在上述材料中, Li_6CoO_4 具有最优异的导电性,由此具有良好的用作牺牲正极材料的电化学性能。

[0015] 在化成工艺中 Li_6CoO_4 逐步解吸并分解,并且晶相坍塌,由此在此工艺中不可避免地产生 O_2 气体。在理想情况下, Li_6CoO_4 在化成工艺之后的充电/放电循环期间不应产生额外的气体。如果在充电和放电过程中不断地产生气体,则电池内部的压力升高,由此电极之间的距离会增加并且电池的容量和能量密度会降低。在严重情况下,电池无法承受压力并且可能导致爆炸事故。

[0016] 因此,需要开发一种能够使 Li_6CoO_4 的最终晶相失活或稳定以不具有电化学活性,从而在充电/放电循环期间不产生额外气体的技术。

[0017] 现有技术文献

[0018] (专利文献1) 韩国专利公布第10-2013-0079109号 (2013.07.10)

[0019] (专利文献2) 韩国专利公布第10-2020-0066048号 (2020.06.09)

发明内容

[0020] 技术问题

[0021] 本发明提供一种锂过渡金属氧化物,所述锂过渡金属氧化物能够抑制与电解质的副反应,从而减少锂二次电池正极中的气体产生。

[0022] 在本发明中,提供一种制备所述锂过渡金属氧化物的方法。

[0023] 在本发明中,提供一种锂二次电池用正极添加剂,所述正极添加剂包含所述锂过渡金属氧化物。

[0024] 在本发明中,提供一种锂二次电池用正极,所述正极包含所述锂过渡金属氧化物。

[0025] 在本发明中,提供一种锂二次电池用正极,所述正极包含所述锂二次电池用正极添加剂。

[0026] 在本发明中,提供一种锂二次电池,所述锂二次电池包含所述锂二次电池用正极。

[0027] 技术方案

[0028] 根据本发明的一个实施方案,提供一种锂过渡金属氧化物,所述锂过渡金属氧化物为含有杂元素的锂钴氧化物,

[0029] 其中所述杂元素包含:第4周期过渡金属;和选自第2族元素、第13族元素、第14族元素、第5周期过渡金属和第6周期过渡金属中的至少一种,并且

[0030] 在通过激光衍射散射粒度分布测量时,累计50%粒径(D_{50})为 $10.0\mu m$ 至 $25.0\mu m$,并且最大粒径(D_{max})与最小粒径(D_{min})之比(D_{max}/D_{min})为10.0至60.0。

[0031] 根据本发明的另一个实施方案,提供一种制备锂过渡金属氧化物的方法,所述方法包括:

[0032] 第一步骤:将锂氧化物、钴氧化物和杂元素氧化物进行固相混合;以及

[0033] 第二步骤:通过将在第一步骤中得到的混合物在非活性气氛下并在550°C至750°C的温度下煅烧来得到所述锂过渡金属氧化物。

[0034] 根据本发明的另一个实施方案,提供一种锂二次电池用正极添加剂,所述正极添加剂包含所述锂过渡金属氧化物。

[0035] 根据本发明的另一个实施方案,提供一种锂二次电池用正极,所述正极包含正极活性材料、粘合剂、导电材料和所述锂过渡金属氧化物。

[0036] 根据本发明的另一个实施方案,提供一种锂二次电池用正极,所述正极包含正极活性材料、粘合剂、导电材料和所述锂二次电池用正极添加剂。

[0037] 根据本发明的另一个实施方案,提供一种锂二次电池,所述锂二次电池包含:所述锂二次电池用正极;负极;隔膜;和电解质。

[0038] 在下文中,将对根据本发明实施方案的所述锂过渡金属氧化物、制备所述锂过渡金属氧化物的方法、所述锂二次电池用正极添加剂、所述锂二次电池用正极和所述锂二次电池进行更详细地描述。

[0039] 本发明和权利要求书中所使用的术语或词语不应解释为仅限于它们的普通或字典的含义,而应在发明人可以适当定义术语的概念以对他们自己的发明进行最佳描述的原则的基础上解释为与本发明的技术构思相一致的含义和概念。

[0040] 除非在本发明中另有定义,否则所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的技术人员通常理解的相同的含义。在本发明的描述中所使用的术语旨在仅出于有效描述特殊实施方案的目的,而不旨在限制本发明。

[0041] 本发明的单数表述可以包括复数表述,除非它们在上下文中表述不同。

[0042] 本发明的术语“包括”、“包含”等用于明确特定的特征、区域、整数、步骤、操作、元件和/或组分,并且这些不排除存在或添加其他特定的特征、区域、整数、步骤、操作、元素、组分和/或组。

[0043] 因为本发明能够进行各种修改并具有多种形式,所以其具体实施方案以实例的方式示出并且将进行详细描述。然而,这并不意味着将本发明限制为所公开的特殊形式,并且应当理解,本发明包括在本发明的构思和技术范围内的所有变体、等同物和替换物。

[0044] 在本发明中,当将两个部分的位置关系描述为例如“在~上”、“在~的上部”、“在~的下部”、“在~的旁边”等时,除非使用“紧接”或“直接”的表述,否则可以将一个或多个其他部分放置在所述两个部分之间。

[0045] 在本发明中,当将时间关系描述为例如“在~之后”、“接下来”、“随后”、“在~之前”等时,除非使用“立即”或“直接”的表述,否则可以包括事件不连续的情况。

[0046] 在本发明中,应当理解,术语“至少一个”包括来自一个或多个相关项的所有可能的组合。

[0047] 如本文中所使用的,术语“正极添加剂”可以指具有不可逆性质的材料,其中在电池的初始充电期间解吸的锂是常规正极材料的至少两倍并且所述材料在随后的放电过程中不与锂反应。可以将所述正极添加剂称为牺牲正极材料。因为正极添加剂补偿了锂的损

失,因此,可以通过恢复电池损失的容量来增加电池的容量,并且可以抑制气体产生以防止电池爆炸,从而提高电池的寿命和安全性。

[0048] 如本文中所使用的,术语“晶相的稳定化”可以指抑制在锂二次电池的初始充电之后发生的无定形 CoO_2 的氧化性质,所述锂二次电池包含其中引入杂元素的锂钴氧化物类正极添加剂。通过抑制所述无定形 CoO_2 的氧化性质,可以防止 CoO_2 与电解质之间的副反应以抑制气体产生。

[0049] I. 锂过渡金属氧化物

[0050] 根据本发明的一个实施方案,提供一种锂过渡金属氧化物,所述锂过渡金属氧化物为含有杂元素的锂钴氧化物,

[0051] 其中所述杂元素包含:第4周期过渡金属;和选自第2族元素、第13族元素、第14族元素、第5周期过渡金属和第6周期过渡金属中的至少一种,并且

[0052] 在通过激光衍射散射粒度分布测量时,累计50%粒径(D_{50})为 $10.0\mu\text{m}$ 至 $25.0\mu\text{m}$,并且最大粒径(D_{max})与最小粒径(D_{min})之比($D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$)为10.0至60.0。

[0053] 作为本发明人的持续研究的结果,已经确认,满足上述组成和粒度分布的锂过渡金属氧化物使得与电解质的副反应最小化,从而在确保优异的电池性能的同时,抑制在锂二次电池的充电和放电期间在正极处的气体产生。这可能是因为,通过将上述组成的杂元素引入锂过渡金属氧化物中并满足所述粒度分布,保持了更稳定的晶相并且使初始充电容量的降低最小化。因此,锂过渡金属氧化物能够提高锂二次电池的安全性和寿命。

[0054] 因为锂过渡金属氧化物包含满足上述组成的两种以上的杂元素,所以与诸如 Li_6CoO_4 的锂钴氧化物相比,可以使晶相稳定。在本发明中,晶相的稳定化是指抑制在包含锂钴氧化物的锂二次电池的初始充电之后形成的无定形 CoO_2 的氧化性质。

[0055] 在这点上,当在对包含 Li_6CoO_4 的锂二次电池进行完全充电之后通过X射线衍射(XRD)检查电极的晶相时,往往不会出现非晶图案。在化成工艺中,在 Li_6CoO_4 的情况下, Co^{2+} 阳离子首先被氧化成 Co^{4+} 阳离子,然后 O^{2-} 阴离子被氧化而产生气体。当充电完成时,获得不具有结晶度的 CoO_2 (Co^{4+})的组成,由此没有观察到图案。

[0056] Co^{4+} 阳离子的氧化性质高,其为 Co^{4+} 阳离子在其原样时或在放电(还原反应)期间被还原为 Co^{2+} 阳离子或 Co^{3+} 阳离子的趋势,因此可能在氧化周围的电解质的同时发生副反应。诸如碳酸酯的电解质因副反应而分解,从而产生诸如 CO_2 、 CO 和 H_2 的气体。当进行充电/放电循环时,在充电过程中已被还原的 Co^{2+} 阳离子或 Co^{3+} 阳离子被氧化成 Co^{4+} 阳离子并且 Co^{4+} 阳离子在放电期间被还原回 Co^{2+} 阳离子或 Co^{3+} 阳离子,使得因副反应而不断地产生气体。

[0057] 为了抑制副反应,需要抑制氧化性质,即 Co^{4+} 阳离子被还原的趋势的。例如,存在通过引入杂元素来稳定 Co^{4+} 阳离子的氧化数的方法。

[0058] 在锂过渡金属氧化物中,通过引入在电池的充电和放电期间能够具有固定氧化数的杂元素,并由此可以期待降低 Co^{4+} 阳离子的平均氧化数的效果。因此,可以抑制 Co^{4+} 阳离子的氧化性质,并且可以抑制由副反应所引起的气体产生。

[0059] 然而,随着在电池的充电和放电过程中引入的具有固定氧化数的杂元素的量的增加,初始充电容量可能相对降低并且导电性可能趋于降低。因此,可以将第4周期过渡金属作为杂元素的主元素与能够补充所述主元素的电化学性能的副元素一起引入,从而在确保优异的电池性能的同时表现出晶相的稳定化效果。

[0060] 锂过渡金属氧化物具有其中将两种以上的杂元素合金化或掺杂入 Li_6CoO_4 中的组成。

[0061] 在本文中,“合金”是指,基于锂过渡金属氧化物中除锂之外的全部金属元素,以10摩尔%以上的量引入杂元素。此外,“掺杂”是指,基于锂过渡金属氧化物中除锂之外的全部金属元素,以小于10摩尔%的量引入杂元素。

[0062] 所述锂过渡金属化合物包含第4周期过渡金属作为杂元素的主元素。

[0063] 此外,锂过渡金属化合物包含选自如下中的至少一种元素作为杂元素的副元素:第2族元素、第13族元素、第14族元素、第5周期过渡金属和第6周期过渡金属。

[0064] 具体地,第4周期过渡金属包括选自如下中的至少一种:Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu和Zn。

[0065] 此外,第2族元素包括选自如下中的至少一种:Mg、Ca、Sr和Ba;第13族元素包括选自如下中的至少一种:Al、Ga和In;第14族元素包括选自如下中的至少一种:Si、Ge和Sn;第5周期过渡金属包括选自如下中的至少一种:Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag和Cd;并且第6周期过渡金属包括选自如下中的至少一种:Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt和Au。

[0066] 优选地,就易于与锂钴氧化物合金化或掺杂以及晶相的稳定化而言,所述锂过渡金属化合物可以包含第4周期过渡金属Zn作为杂元素的主元素;并且可以包括选自如下中的至少一种元素作为副元素:Al、Mg、Ti、Zr、Nb和W。

[0067] Zn、Al、Mg、Ti、Zr、Nb和W可以在作为 Li_6CoO_4 晶相的反萤石晶格结构中的Co位点很好地进行置换,并且氧化数本身可以不变。例如,Zn可以具有 Li_6ZnO_4 晶相并且容易与 Li_6CoO_4 形成合金,并且其氧化数可以不从2+变化,从而有效抑制在初始充电之后 Co^{4+} 阳离子的氧化性质。

[0068] 可以考虑M是否可以存在于锂钴氧化物的反萤石晶格结构中以及M在电池的充电和放电过程中是否具有固定的氧化数来选择所述杂元素。

[0069] 例如,在第4周期过渡金属中,Zn具有 Li_6ZnO_4 晶相,并且能够容易与 Li_6CoO_4 形成合金。另外,在2+时氧化数没有变化,从而能够在初始充电之后有效抑制 Co^{4+} 阳离子的氧化性质。

[0070] 作为另一个实例,在不满足所述组成的 Li_5FeO_4 和 Li_6MnO_4 的情况下,可以形成反萤石晶格结构。然而,Mn可以具有2+、3+、4+和7+的多个氧化数,并且Fe可以具有2+和3+的多个氧化数。因此,当将作为锂钴氧化物的原料的CoO、MnO、 Fe_2O_3 等混合并煅烧时,Mn或Fe可以被氧化并且 Co^{2+} 阳离子可能被还原而产生 Co^0 ,即Co金属,其不是具有单晶相的反萤石晶格结构。即使制造了具有单晶相的合金化的 Li_6CoO_4 ,在Mn或Fe的情况下,因为氧化数容易在工作电压内变化,所以在初始充电后也可能难以抑制 Co^{4+} 阳离子的氧化性质。

[0071] 基于锂过渡金属氧化物中除锂之外的全部金属元素,所述杂元素的含量可以为5摩尔%至80摩尔%。

[0072] 优选的是,基于除锂之外的全部金属元素,杂元素的含量为5摩尔%以上,从而可以表现出晶相的稳定化效果。然而,当引入过量的杂元素时,锂过渡金属氧化物的导电性可能会降低,从而增加电极的电阻并且导致电池性能变差。由此,优选的是,基于除锂之外的全部金属元素,杂元素的含量为80摩尔%以下。

[0073] 具体地,基于除锂之外的全部金属元素,杂元素的含量可以为5摩尔%以上、10摩

尔%以上或15摩尔%以上;并且为80摩尔%以下、70摩尔%以下或60摩尔%以下。

[0074] 优选地,基于除锂之外的全部金属元素,杂元素的含量可以为10摩尔%至80摩尔%、10摩尔%至70摩尔%、15摩尔%至70摩尔%或15摩尔%至60摩尔%。

[0075] 此外,可以在杂元素的含量范围内确定主元素(第4周期过渡金属)和副元素(选自如下中的至少一种元素:第2族元素、第13族元素、第14族元素、第5周期过渡金属和第6周期过渡金属)的含量比。

[0076] 例如,基于锂过渡金属氧化物中除锂之外的全部金属元素,杂元素中的第4周期过渡金属的含量可以为10摩尔%至70摩尔%。

[0077] 优选的是,基于除锂之外的全部金属元素,锂过渡金属氧化物中的第4周期过渡金属的含量为10摩尔%以上,从而可以表现出晶相的稳定化效果。然而,当引入过量杂元素时,锂过渡金属氧化物的导电性可能会降低,从而增加电极的电阻并导致电池性能变差。由此,优选的是,基于除锂之外的全部金属元素,锂过渡金属氧化物中的第4周期过渡金属的含量为70摩尔%以下。

[0078] 具体地,基于除锂之外的全部金属元素,锂过渡金属氧化物中第4周期过渡金属的含量可以为10摩尔%以上、15摩尔%以上或20摩尔%以上;并且为70摩尔%以下、50摩尔%以下或30摩尔%以下。

[0079] 优选地,基于除锂之外的全部金属元素,锂过渡金属氧化物中第4周期过渡金属的含量可以为10摩尔%至70摩尔%、15摩尔%至70摩尔%、15摩尔%至50摩尔%、20摩尔%至50摩尔%或20摩尔%至30摩尔%。

[0080] 锂过渡金属氧化物的晶相的稳定化效果可以预期与杂元素的含量成正比。然而,随着引入的诸如电化学惰性Zn的杂元素的量的增加,初始充电容量可能相对降低并且导电性可能趋于降低。

[0081] 因此,优选的是,基于除锂之外的全部金属元素,杂元素中副元素的含量为1摩尔%以上。

[0082] 然而,当引入过量杂元素时,锂过渡金属氧化物的导电性可能会降低,从而增加电极的电阻并且导致电池性能变差。由此,优选的是,基于除锂之外的全部金属元素,锂过渡金属氧化物中副元素的含量为20摩尔%以下。

[0083] 具体地,基于除锂之外的全部金属元素,锂过渡金属氧化物中副元素的含量可以为1摩尔%以上、2摩尔%以上或者3摩尔%以上;并且为20摩尔%以下、17摩尔%以下或15摩尔%以下。

[0084] 优选地,基于除锂之外的全部金属元素,锂过渡金属氧化物中副元素的含量可以为1摩尔%至20摩尔%、2摩尔%至20摩尔%、2摩尔%至17摩尔%、3摩尔%至17摩尔%或3摩尔%至15摩尔%。

[0085] 锂过渡金属氧化物可以由如下化学式1表示:

[0086] [化学式1]

[0087] $\text{Li}_6\text{Co}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{M}_y\text{O}_4$

[0088] 在化学式1中,

[0089] M为第2族元素、第13族元素、第14族元素、第5周期过渡金属或第6周期过渡金属,

[0090] x为0.1至0.7,

[0091] y 为0.01至0.2。

[0092] 优选地,化学式1中的M可以是选自如下中的至少一种元素:Al、Mg、Ti、Zr、Nb和W。

[0093] 在化学式1中, x 为0.1至0.7,并且 y 为0.01至0.2。

[0094] 具体地, x 可以为0.1以上、0.15以上或0.2以上;并且为0.7以下、0.5以下或0.3以下。优选地, x 可以为0.1至0.7、0.15至0.7、0.15至0.5、0.2至0.5或0.2至0.3。

[0095] y 可以为0.01以上、0.02以上或0.03以上;并且为0.2以下、0.17以下或0.15以下。优选地, y 可以为0.01至0.2、0.02至0.2、0.02至0.17、0.03至0.17或0.03至0.15。

[0096] 此外,在化学式1中, $x+y$ 的值可以为0.05以上、0.10以上、0.15以上或0.20以上;并且为0.80以下、0.70以下、0.60以下或0.50以下。

[0097] 即,优选的是,化学式1中的 $x+y$ 的值为0.05以上、0.10以上、0.15以上或0.20以上,从而可以表现出锂过渡金属氧化物的晶相的稳定化效果。然而,当 $x+y$ 的值太大时,锂过渡金属氧化物的导电性会降低,由此电池的性能会劣化。因此,化学式1中的 $x+y$ 的值优选为0.80以下、0.70以下、0.60以下或0.50以下。

[0098] 具体地,在化学式1中, $x+y$ 的值可以为0.05至0.80、0.10至0.80、0.15至0.80、0.15至0.70、0.15至0.60、0.20至0.60或0.20至0.50。

[0099] 优选地,锂过渡金属氧化物可以包括选自如下中的至少一种化合物:

$\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{W}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{W}_{0.04}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ 。

[0100] 另一方面,当通过激光衍射散射粒度分布进行测量时,锂过渡金属氧化物的累计50%粒径(D50)为10.0 μm 至25.0 μm ,并且最大粒径(D_{max})与最小粒径(D_{min})之比($D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$)为10.0至60.0。

[0101] 另外,当通过激光衍射散射粒度分布进行测量时,锂过渡金属氧化物的累计5%粒径(D5)为3.0 μm 至10.0 μm ,并且累计95%粒径(D95)为20.0 μm 至45.0 μm 。

[0102] 激光衍射散射粒度分布测量是一种从通过将锂过渡金属氧化物分散在分散介质中,向其照射激光束,并使产生的散射光(前向散射光)聚光而得到的衍射图像来获得粒度分布的方法。激光衍射散射粒度分布测量相对简单、快速,并且能够得到准确度优异的粒度分布。

[0103] 在本文中,累计50%粒径(D50)是指在使用激光衍射散射粒度分布分析仪累计百分比从基于质量的最小粒径起达到50%时的粒径。

[0104] 锂过渡金属氧化物的累计50%粒径(D50)为10.0 μm 至25.0 μm 。

[0105] 优选的是, D50值为 $10.0\mu\text{m}$ 以上, 以防止因过大的比表面积而加剧与电解质的副反应。然而, 当粒径过大时, 难以将包含锂过渡金属氧化物的正极材料均匀地涂布在集电器上, 由此在干燥后的辊压工艺期间对集电器造成损伤。由此, D50值优选为 $25.0\mu\text{m}$ 以下。

[0106] 具体地, 锂过渡金属氧化物的D50值可以为 $10.0\mu\text{m}$ 以上、 $10.5\mu\text{m}$ 以上、 $11.0\mu\text{m}$ 以上或 $11.5\mu\text{m}$ 以上; 并且为 $25.0\mu\text{m}$ 以下、 $24.0\mu\text{m}$ 以下、 $23.0\mu\text{m}$ 以下或 $22.0\mu\text{m}$ 以下。

[0107] 优选地, 锂过渡金属氧化物的D50值可以为 $10.5\mu\text{m}$ 至 $25.0\mu\text{m}$ 、 $10.5\mu\text{m}$ 至 $24.0\mu\text{m}$ 、 $11.0\mu\text{m}$ 至 $24.0\mu\text{m}$ 、 $11.0\mu\text{m}$ 至 $23.0\mu\text{m}$ 、 $11.5\mu\text{m}$ 至 $23.0\mu\text{m}$ 或 $11.5\mu\text{m}$ 至 $22.0\mu\text{m}$ 。

[0108] 另外, 锂过渡金属氧化物的最大粒径(D_{max})与最小粒径(D_{min})之比($D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$)为10.0至60.0。

[0109] 较小的 $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ 值是优选的。然而, 为了使锂过渡金属氧化物的损失最小化, 并使在对粒子进行粉碎和分级的过程中的收率最大化, $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ 值优选为10.0以上。

[0110] 另一方面, 当最大粒径与最小粒径之差太大时, 可能过度表现具有小粒径的粒子的容量, 这可能导致与电解质的严重的副反应。另外, 与小粒子相比, 具有大粒径的粒子的比表面积更小, 由此会表现出相对低的容量。由此, 无法确定锂过渡金属氧化物粒子的平均特性, 因而难以将它们应用于电池, 这就再现性而言可能是不优选的。由此, $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ 值优选为60.0以下。

[0111] 具体地, 锂过渡金属氧化物的 $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ 值可以为10.0以上、11.0以上、12.0以上、13.0以上、14.0以上或15.0以上; 并且为60.0以下、59.0以下、58.0以下或57.0以下。

[0112] 优选地, 锂过渡金属氧化物的 $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ 值可以为11.0至60.0、11.0至59.0、12.0至59.0、12.0至58.0、13.0至58.0、13.0至57.0、14.0至57.0或15.0至57.0。

[0113] 锂过渡金属氧化物的最大粒径(D_{max})为 $30.0\mu\text{m}$ 至 $90.0\mu\text{m}$, 并且最小粒径(D_{min})为 $1.0\mu\text{m}$ 至 $5.0\mu\text{m}$ 。

[0114] 具体地, 锂过渡金属氧化物的 D_{max} 值可以为 $30.0\mu\text{m}$ 以上、 $32.0\mu\text{m}$ 以上、 $34.0\mu\text{m}$ 以上、 $36.0\mu\text{m}$ 以上或 $38.0\mu\text{m}$ 以上; 并且为 $90.0\mu\text{m}$ 以下、 $89.5\mu\text{m}$ 以下、 $89.0\mu\text{m}$ 以下、 $88.5\mu\text{m}$ 以下或 $88.0\mu\text{m}$ 以下。优选地, 锂过渡金属氧化物的 D_{max} 值可以为 $32.0\mu\text{m}$ 至 $90.0\mu\text{m}$ 、 $32.0\mu\text{m}$ 至 $89.5\mu\text{m}$ 、 $34.0\mu\text{m}$ 至 $89.5\mu\text{m}$ 、 $34.0\mu\text{m}$ 至 $89.0\mu\text{m}$ 、 $36.0\mu\text{m}$ 至 $89.0\mu\text{m}$ 、 $36.0\mu\text{m}$ 至 $88.5\mu\text{m}$ 、 $38.0\mu\text{m}$ 至 $88.5\mu\text{m}$ 或 $38.0\mu\text{m}$ 至 $88.0\mu\text{m}$ 。

[0115] 并且, 锂过渡金属氧化物的 D_{min} 值可以为 $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $1.1\mu\text{m}$ 以上或 $1.2\mu\text{m}$ 以上; 并且为 $5.0\mu\text{m}$ 以下、 $4.5\mu\text{m}$ 以下、 $4.0\mu\text{m}$ 以下、 $3.5\mu\text{m}$ 以下或 $3.0\mu\text{m}$ 以下。优选地, 锂过渡金属氧化物的 D_{min} 值可以为 $1.0\mu\text{m}$ 至 $4.5\mu\text{m}$ 、 $1.1\mu\text{m}$ 至 $4.5\mu\text{m}$ 、 $1.1\mu\text{m}$ 至 $4.0\mu\text{m}$ 、 $1.1\mu\text{m}$ 至 $3.5\mu\text{m}$ 、 $1.2\mu\text{m}$ 至 $3.5\mu\text{m}$ 或 $1.2\mu\text{m}$ 至 $3.0\mu\text{m}$ 。

[0116] 另外, 锂过渡金属氧化物的累计5%粒径(D5)为 $3.0\mu\text{m}$ 至 $10.0\mu\text{m}$, 并且累计95%粒径(D95)为 $20.0\mu\text{m}$ 至 $45.0\mu\text{m}$ 。

[0117] 具体地, 锂过渡金属氧化物的D5值可以为 $3.0\mu\text{m}$ 以上、 $3.5\mu\text{m}$ 以上、 $4.0\mu\text{m}$ 以上、 $4.5\mu\text{m}$ 以上或 $5.0\mu\text{m}$ 以上; 并且为 $10.0\mu\text{m}$ 以下、 $9.9\mu\text{m}$ 以下或 $9.8\mu\text{m}$ 以下。优选地, 锂过渡金属氧化物的D5值可以为 $3.5\mu\text{m}$ 至 $10.0\mu\text{m}$ 、 $4.0\mu\text{m}$ 至 $10.0\mu\text{m}$ 、 $4.0\mu\text{m}$ 至 $9.9\mu\text{m}$ 、 $4.5\mu\text{m}$ 至 $9.9\mu\text{m}$ 、 $4.5\mu\text{m}$ 至 $9.8\mu\text{m}$ 或 $5.0\mu\text{m}$ 至 $9.8\mu\text{m}$ 。

[0118] 此外, 锂过渡金属氧化物的D95值可以为 $20.0\mu\text{m}$ 以上、 $20.5\mu\text{m}$ 以上或 $21.0\mu\text{m}$ 以上; 并且为 $45.0\mu\text{m}$ 以下、 $44.0\mu\text{m}$ 以下或 $43.0\mu\text{m}$ 以下。优选地, 锂过渡金属氧化物的D95值可以为

20.5 μm 至45.0 μm 、20.5 μm 至44.0 μm 、21.0 μm 至44.0 μm 或21.0 μm 至43.0 μm 。

[0119] 作为非限制性实例,锂过渡金属氧化物可以具有30.0 μm 至70.0 μm 的 D_{max} 值和10.0至30.0的 $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ 值。满足 D_{max} 值和 $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ 值的锂过渡金属氧化物可以是其中化学式1中的M为第13族元素、优选Al的化合物。

[0120] 锂过渡金属氧化物具有在锂二次电池的充电和放电过程中不可逆地释放锂的性质。特别地,锂过渡金属氧化物可以抑制与电解质的副反应,从而提高锂二次电池的安全性和寿命。

[0121] II. 制备锂过渡金属氧化物的方法

[0122] 根据本发明的另一个实施方案,提供一种制备锂过渡金属氧化物的方法,所述方法包括:

[0123] 第一步骤:将锂氧化物、钴氧化物和杂元素氧化物进行固相混合;以及

[0124] 第二步骤:通过将在第一步骤中得到的混合物在非活性气氛下并在550 $^{\circ}\text{C}$ 至750 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下煅烧来得到所述锂过渡金属氧化物。

[0125] 在上述第一步骤中,提供包含锂氧化物、钴氧化物和杂元素氧化物的原料混合物。

[0126] 作为锂氧化物,可以使用诸如 Li_2O 的含锂的氧化物而没有特别限制。

[0127] 另外,作为钴氧化物,可以使用诸如 CoO 的含钴的氧化物而没有特别限制。

[0128] 关于杂元素的内容,参考上文“I. 锂过渡金属氧化物”中所提供的说明。

[0129] 作为杂元素氧化物,可以使用:第4周期过渡金属的氧化物;和选自第2族元素、第13族元素、第14族元素、第5周期过渡金属和第6周期过渡金属中的至少一种元素的氧化物。作为非限制性实例,可以使用含有杂元素的氧化物如 ZnO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 和 WO_3 作为所述杂元素的氧化物而没有特别限制。

[0130] 通过将锂氧化物、钴氧化物和杂元素氧化物进行固相混合以满足上述“I. 锂过渡金属氧化物”中所述的化学计量比来制备原料混合物。

[0131] 在第二步骤中,通过将第一步骤中得到的原料混合物在非活性气氛和550 $^{\circ}\text{C}$ 至750 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行煅烧,得到锂过渡金属氧化物。

[0132] 所述第二步骤可以在使用非活性气体如 Ar 、 N_2 、 Ne 和 He 形成的非活性气氛下进行。

[0133] 在第二步骤中,优选的是,将第一步骤中得到的混合物在非活性气氛下以1.4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至2.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速度进行加热,从而达到煅烧温度。

[0134] 当加热速度过慢时,晶种可能形成缓慢并且晶体可以继续生长,由此晶粒可能变得过大。由此,优选的是,加热速度为1.4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上。然而,当加热速度过快时,会以非常高的速度产生大量晶种,并且晶粒的生长时间可能相对较短,由此结晶度可能相对较低并且晶粒尺寸可能相对较小。由此,优选加热速度为2.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下。

[0135] 具体地,加热速度可以为1.40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上、1.45 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上或1.50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上;并且为2.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下、1.95 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下或1.90 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下。优选地,加热速度可以为1.40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至2.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、1.45 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至2.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、1.45 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至1.95 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、1.50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至1.95 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 或1.50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至1.90 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0136] 煅烧可以在550 $^{\circ}\text{C}$ 至750 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

[0137] 优选的是,煅烧温度为550 $^{\circ}\text{C}$ 以上,从而可以以适当的速度产生晶种。然而,当煅烧温度过高时,可能发生其中生长的晶粒团聚的烧结现象。由此,优选煅烧温度为750 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0138] 具体地,煅烧温度可以为550°C以上、580°C以上或600°C以上;并且为750°C以下、720°C以下或700°C以下。优选地,煅烧温度可以为580°C至750°C、580°C至720°C、600°C至720°C或600°C至700°C。

[0139] 煅烧可以在煅烧温度下进行2至20小时。可以考虑将杂元素以合金或掺杂的形式引入锂钴氧化物中以使晶体稳定所需的时间来调整煅烧时间。具体地,煅烧时间可以为2小时以上、3小时以上或4小时以上;并且为20小时以下、19小时以下或18小时以下。优选地,煅烧时间可以为3至20小时、3至19小时、4至19小时或4至18小时。

[0140] 当通过激光衍射散射粒度分布进行测量时,在第二步骤中得到的锂过渡金属氧化物可以具有10.0 μm 至25.0 μm 的累计50%粒径(D50)和10.0至60.0的最大粒径(D_{max})与最小粒径(D_{min})之比($D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$)。如果需要,可以进行粉碎和分级步骤,以使锂过渡金属氧化物可以具有在上述范围内的上述D50值。

[0141] 任选地,可以进行对在第二步骤中得到的由化学式1表示的化合物进行洗涤和干燥的步骤。

[0142] 作为非限制性实例,可以通过将化学式1的化合物和洗涤液以1:2至1:10的重量比混合,然后搅拌的方法来进行洗涤工艺。可以将蒸馏水、氨水等用作洗涤液。可以通过在100°C至200°C或100°C至180°C的温度下热处理1至10小时的方法进行干燥。

[0143] III. 锂二次电池用正极添加剂

[0144] 根据本发明的另一个实施方案,提供一种锂二次电池用正极添加剂,其包含上述锂过渡金属氧化物。

[0145] 锂过渡金属氧化物可以使与电解质的副反应最小化,从而抑制在锂二次电池的充电和放电期间在正极处的气体产生。由此,包含锂过渡金属氧化物的锂二次电池用正极添加剂可以提高锂二次电池的安全性和寿命。

[0146] 包含锂过渡金属氧化物的锂二次电池用正极添加剂具有在锂二次电池的充电和放电过程中不可逆地释放锂的性质。由此,锂二次电池用正极添加剂包含在锂二次电池用正极中,并且作为用于预锂化的牺牲正极材料发挥作用。

[0147] 关于锂过渡金属氧化物的内容,参考上述“I. 锂过渡金属氧化物”中提供的说明。

[0148] 锂过渡金属氧化物具有其中在 Li_6CoO_4 中合金化或掺杂两种以上杂元素的组成。

[0149] 锂过渡金属化合物包含第4周期过渡金属作为杂元素的主元素。

[0150] 此外,锂过渡金属化合物包括选自如下中的至少一种元素作为杂元素的副元素:第2族元素、第13族元素、第14族元素、第5周期过渡金属和第6周期过渡金属。

[0151] 具体地,第4周期过渡金属包括选自如下中的至少一种:Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu和Zn。

[0152] 此外,第2族元素包括选自如下中的至少一种:Mg、Ca、Sr和Ba;第13族元素包括选自如下中的至少一种:Al、Ga和In;第14族元素包括选自如下中的至少一种:Si、Ge和Sn;第5周期过渡金属包括选自如下中的至少一种:Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag和Cd;并且第6周期过渡金属包括选自如下中的至少一种:Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt和Au。

[0153] 优选地,就易于与锂钴氧化物合金化或掺杂以及晶相的稳定化而言,所述锂过渡金属化合物可以包含第4周期过渡金属Zn作为杂元素的主元素;并且可以包括选自如下中的至少一种元素作为副元素:Al、Mg、Ti、Zr、Nb和W。

[0154] 基于锂过渡金属氧化物中除锂之外的全部金属元素,杂元素的含量可以为5摩尔%至80摩尔%。

[0155] 基于锂过渡金属氧化物中除锂之外的全部金属元素,杂元素中的第4周期过渡金属的含量可以为10摩尔%至70摩尔%。

[0156] 基于锂过渡金属氧化物中除锂之外的全部金属元素,作为选自第2族元素、第13族元素、第14族元素、第5周期过渡金属和第6周期过渡金属中的至少一种的杂元素的含量可以为1摩尔%至20摩尔%。

[0157] 锂过渡金属氧化物可以由如下化学式1表示:

[0158] [化学式1]

[0159] $\text{Li}_6\text{Co}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{M}_y\text{O}_4$

[0160] 在化学式1中,

[0161] M为第2族元素、第13族元素、第14族元素、第5周期过渡金属或第6周期过渡金属,

[0162] x为0.1至0.7,

[0163] y为0.01至0.2。

[0164] 优选地,化学式1中的M可以是选自如下中的至少一种元素:Al、Mg、Ti、Zr、Nb和W。

[0165] 优选地,锂过渡金属氧化物可以包括选自如下中的至少一种化合物:

$\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{W}_{0.03}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{W}_{0.04}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ 。

[0166] 当通过激光衍射散射粒度分布进行测量时,锂过渡金属氧化物的累计50%粒径(D50)为10.0 μm 至25.0 μm ,并且最大粒径(D_{max})与最小粒径(D_{min})之比($D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$)为10.0至60.0。

[0167] 当通过激光衍射散射粒度分布进行测量时,锂过渡金属氧化物具有30.0 μm 至90.0 μm 的最大粒径(D_{max})和1.0 μm 至5.0 μm 的最小粒径(D_{min})。

[0168] 此外,当通过激光衍射散射粒度分布进行测量时,锂过渡金属氧化物的累计5%粒径(D5)为3.0 μm 至10.0 μm ,并且累计95%粒径(D95)为20.0 μm 至45.0 μm 。

[0169] IV. 锂二次电池用正极

[0170] 根据本发明的另一个实施方案,提供一种锂二次电池用正极。

[0171] 锂二次电池用正极可以包含正极活性材料、粘合剂、导电材料和锂过渡金属氧化物。

[0172] 此外,锂二次电池用正极可以包含正极活性材料、粘合剂、导电材料和锂二次电池

用正极添加剂。

[0173] 用于锂二次电池的锂过渡金属氧化物和正极添加剂具有在锂二次电池的充电和放电过程中不可逆地释放锂的性质。由此,锂过渡金属氧化物和锂二次电池用正极添加剂可以包含在锂二次电池用正极中,并且可以作为用于预锂化的牺牲正极材料发挥作用。

[0174] 优选地,锂二次电池用正极包含:正极材料,所述正极材料包含正极活性材料、导电材料、牺牲正极材料和粘合剂;和用于支撑正极材料的集电器。

[0175] 在本文中,牺牲正极材料为锂过渡金属氧化物或锂二次电池用正极添加剂。关于牺牲正极材料的内容,参考上述“I.锂过渡金属氧化物”和“III.锂二次电池用正极添加剂”中所提供的说明。

[0176] 在高容量电池的情况下,为了提高电池容量,需要进一步提高负极中负极活性材料的比例,由此也提高了SEI层中所消耗的锂的量。由此,在计算出在负极的SEI层中所消耗的锂的量之后,可以反算出要涂布到正极上的牺牲正极材料的量,以确定电池的设计容量。

[0177] 根据一个实施方案,基于正极材料的总重量,牺牲正极材料的含量可以为大于0重量%至15重量%以下。

[0178] 优选的是,牺牲正极材料基于正极材料总重量的含量为大于0重量%,以补偿在SEI层的形成中所消耗的不可逆的锂。

[0179] 然而,当包含过量的牺牲正极材料时,表现出可逆充电/放电容量的正极活性材料的含量会降低,从而降低电池的容量,并且电池中的残留的锂会被镀在负极上,从而导致电池短路或妨碍安全性。由此,基于正极材料总重量,牺牲正极材料的含量优选为15重量%以下。

[0180] 具体地,基于正极材料的总重量,牺牲正极材料的含量为大于0重量%、0.5重量%以上、1重量%以上、2重量%以上或3重量%以上;并且为15重量%以下、12重量%以下或10重量%以下。

[0181] 优选地,基于正极材料的总重量,牺牲正极材料的含量可以为0.5重量%至15重量%、1重量%至15重量%、1重量%至12重量%、2重量%至12重量%、2重量%至10重量%或3重量%至10重量%。

[0182] 作为正极活性材料,可以使用已知可适用于本发明所属领域的锂二次电池的化合物而没有特别限制。

[0183] 作为非限制性实例,正极活性材料可以包含NCM($\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}] \text{O}_2$)、NCMA($\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}] \text{O}_2$)、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_2 、 $\text{LiNi}_{1-d}\text{Co}_d\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$ (其中 $0 \leq d < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a+b+c=2$)、 $\text{LiMn}_{2-e}\text{Ni}_e\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-e}\text{Co}_e\text{O}_4$ (其中 $0 < e < 2$)、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 等。作为正极活性材料,可以使用上述实例中的一种或两种以上的混合物。

[0184] 根据一个实施方案,基于正极材料的总重量,正极活性材料的含量可以为80重量%至95重量%。

[0185] 具体地,基于正极材料的总重量,正极活性材料的含量可以为80重量%以上、82重量%以上或85重量%以上;并且为95重量%以下、93重量%以下或90重量%以下。

[0186] 优选地,基于正极材料的总重量,正极活性材料的含量可以为82重量%至95重量%、82重量%至93重量%、85重量%至93重量%或85重量%至90重量%。

[0187] 导电材料用于赋予电极导电性。

[0188] 可以使用导电材料而没有任何特别限制,只要它具有电子导电性而不引起电池中的化学变化即可。作为非限制性实例,导电材料可以包括:碳类材料如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑、夏黑、碳纤维等;石墨如天然石墨、人造石墨等;诸如铜、镍、铝、银等的金属粉末或金属纤维;导电晶须如氧化锌、钛酸钾等;导电金属氧化物如氧化钛等;导电聚合物如聚亚苯基衍生物等;或类似物。作为导电材料,可以使用上述实例中的一种或两种以上的混合物。

[0189] 可以在表现出适当水平的导电性的同时不引起电池容量降低的范围内调节导电材料的含量。优选地,基于正极材料的总重量,导电材料的含量可以为1重量%至10重量%或1重量%至5重量%。

[0190] 粘合剂用于将正极材料很好地粘附到集电器上。

[0191] 作为非限制性实例,粘合剂可以为聚偏二氟乙烯(PVdF)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-共-HFP)、聚乙烯醇、聚丙烯腈、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、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、三元乙丙橡胶(EPDM)、磺化EPDM、丁苯橡胶(SBR)、氟橡胶等。作为粘合剂,可以使用上述实例中的一种或两种以上的混合物。

[0192] 可以在表现出适当水平的胶粘性的同时不引起电池容量降低的范围内调节粘合剂的含量。优选地,基于正极材料的总重量,粘合剂的含量可以为1重量%至10重量%或1重量%至5重量%。

[0193] 作为集电器,可以使用在本发明所属领域中已知可应用于锂二次电池正极的材料而没有特别限制。

[0194] 作为非限制性实例,本文中使用的集电器可以包括:不锈钢;铝;镍;钛;煅烧碳;表面经碳、镍、钛、银等处理的铝或不锈钢等;或类似物。

[0195] 优选地,集电器可以具有3 μm 至500 μm 的厚度。为了提高正极材料的粘附性,集电器可以具有形成在其表面上的微细凹凸。集电器可以具有诸如膜、片、箔、网、多孔体、发泡体、无纺布体等的多种形式。

[0196] 通过在集电器上堆叠包含正极活性材料、导电材料、牺牲正极材料和粘合剂的正极材料,可以形成锂二次电池用正极。

[0197] V. 锂二次电池

[0198] 根据本发明的另一个实施方案,提供一种锂二次电池,所述锂二次电池包含:所述锂二次电池用正极;负极;隔膜;和电解质。

[0199] 锂二次电池可以包含正极,所述正极包含锂过渡金属氧化物或锂二次电池用正极添加剂。由此,锂二次电池可以抑制充电和放电期间正极处的气体产生,并且可以表现出提高的安全性和寿命。此外,锂二次电池可以表现出高的放电容量、优异的输出特性和容量保持率。

[0200] 相应地,锂二次电池可以在如下领域中用作具有改善的性能和安全性的能量供应的来源:便携式电子装置如移动电话、笔记本电脑、平板电脑、移动电池和数码相机;和交通工具如电动车辆、电动摩托车和个人代步工具。

[0201] 锂二次电池可以包含:电极组件,其卷绕有设置在正极与负极之间的隔膜;和其中嵌入电极组件的壳。此外,正极、负极和隔膜可以浸渍有电解质。

[0202] 锂二次电池可以具有各种形状如棱柱形、圆柱形、袋形等。

[0203] 关于正极的内容,参考上述“IV. 锂二次电池用正极”所提供的说明。

[0204] 负极可以包含:负极材料,所述负极材料包含负极活性材料、导电材料和粘合剂;和用于支撑负极材料的集电器。

[0205] 负极活性材料可以包括能够可逆地嵌入并脱嵌锂离子的材料、锂金属、锂金属的合金、能够掺杂和脱掺杂锂的材料和过渡金属氧化物。

[0206] 能够可逆地嵌入和脱嵌锂离子的材料的实例可以包括作为碳质材料的结晶碳、无定形碳或其混合物。具体地,所述碳质材料可以为天然石墨、人造石墨、凝析石墨、热解碳、中间相沥青、中间相沥青基碳纤维、中间相碳微珠、石油或煤焦油沥青衍生的焦炭、软碳、硬碳等。

[0207] 锂金属的合金可以为锂与选自如下中的金属的合金:Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al、Sn、Bi、Ga和Cd。

[0208] 可以对锂进行掺杂和脱掺杂的材料可以为Si、Si-C复合材料、 SiO_x ($0 < x < 2$)、Si-Q合金(其中Q为选自如下中的元素:碱金属、碱土金属、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素、过渡金属、稀土元素及其组合;但不包括Si)、Sn、 SnO_2 、Sn-R合金(其中R为选自如下中的元素:碱金属、碱土金属、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素、过渡金属、稀土元素及其组合;但不包括Sn)等。此外,此处使用的可掺杂锂和脱掺杂锂的材料可以包含 SiO_2 与上述实例中的至少一种的混合物。Q和R可以为Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po等。

[0209] 此外,过渡金属氧化物可以为钒氧化物、锂钒氧化物、锂钛氧化物等。

[0210] 优选地,负极可以包括选自如下中的至少一种负极活性材料:碳质材料和硅化合物。

[0211] 在此,碳质材料可以为选自如下中的至少一种材料:天然石墨、人造石墨、凝析石墨、热解碳、中间相沥青、中间相沥青基碳纤维、中间相碳微珠、石油或煤焦油沥青衍生的焦炭、软碳和硬碳,所述物质为上述所例示的。并且,硅化合物可以为如上所例示的包含Si的化合物,即Si、Si-C复合材料、 SiO_x ($0 < x < 2$)、Si-Q合金、其混合物或 SiO_2 与其中至少一种的混合物。

[0212] 根据一个实施方案,基于负极材料的总重量,负极活性材料的含量可以为85重量%至98重量%。

[0213] 具体地,基于负极材料的总重量,负极活性材料的含量可以为85重量%以上、87重量%以上或90重量%以上;并且为98重量%以下、97重量%以下或95重量%以下。

[0214] 优选地,基于负极材料的总重量,负极活性材料的含量可以为85重量%至97重量%、87重量%至97重量%、87重量%至95重量%或90重量%至95重量%。

[0215] 关于负极材料中所包含的导电材料和粘合剂以及集电器的内容,参考上述“IV. 锂二次电池用正极”所提供的说明。

[0216] 隔膜将正极和负极隔开,并为锂离子的移动提供通道。作为隔膜,可以使用已知可应用于本发明所属领域的锂二次电池的隔膜而没有任何特别限制。优选的是,隔膜对电解质具有优异的润湿性,同时对电解质的离子迁移具有低的阻力。

[0217] 具体地,隔膜可以为由聚烯烃类聚合物如聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-己烯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物等制成的多孔聚合物膜。隔膜可以为其中将多孔聚合物膜层压成两层或多层的多层膜。隔膜可以为包含玻璃纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维等的无纺布。另外,隔膜可以涂布有陶瓷组分或聚合物材料以确保耐热性或机械强度。

[0218] 作为电解质,可以使用已知可应用于本发明所属领域中的锂二次电池的电解质而没有任何特别限制。例如,电解质可以为有机液体电解质、无机液体电解质、固体聚合物电解质、凝胶型聚合物电解质、固体无机电解质、熔融无机电解质等。

[0219] 具体地,电解质可以包含非水有机溶剂和锂盐。

[0220] 可以使用非水有机溶剂而没有任何特别限制,只要它可以用作参与电池电化学反应的离子可以移动通过的介质即可。

[0221] 具体地,非水有机溶剂可以包括:酯类溶剂如乙酸甲酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯和 ϵ -己内酯;醚类溶剂如二丁醚和四氢呋喃;酮类溶剂如环己酮;芳烃类溶剂如苯和氟苯;碳酸酯类溶剂如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙甲酯(EMC)、碳酸亚乙酯(EC)和碳酸亚丙酯(PC);醇类溶剂乙醇和异丙醇;腈如R-CN(R为C2至C20线性、支化或环状烷基,其可以包含双键、芳环或醚键);酰胺如二甲基甲酰胺;二氧戊环如1,3-二氧戊环;环丁酮等。

[0222] 在上述实例中,碳酸酯类溶剂可以优选用作所述非水有机溶剂。

[0223] 特别地,考虑到电池的充电/放电性能和与牺牲正极材料的相容性,此处使用的非水有机溶剂可以优选为具有高离子传导性和高介电常数的环状碳酸酯(例如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯)与具有低粘度的线性碳酸酯(例如碳酸乙甲酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯)的混合物。当环状碳酸酯和线性碳酸酯以1:1至1:9的体积比混合并使用时,可能有利于表现上述性能。

[0224] 此外,此处使用的非水有机溶剂可以优选包括:碳酸亚乙酯(EC)和碳酸乙甲酯(EMC)的体积比为1:2至1:10的混合物;或碳酸亚乙酯(EC)、碳酸乙甲酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)的体积比为1-3:1-9:1的混合物。

[0225] 电解质中所含的锂盐可以溶解在非水有机溶剂中,从而充当电池中锂离子的供给源,由此使锂二次电池能够基本运行并起到促进锂离子在正极与负极之间移动的作用。

[0226] 具体地,锂盐可以包括 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (LiFSI,双(氟磺酰)亚胺锂)、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 等。优选地,锂盐可以为 LiPF_6 、LiFSI或其混合物。

[0227] 锂盐可以以0.1M至2.0M的浓度包含在电解质中。包含在所述浓度范围内的锂盐可以赋予电解质适当的传导性和粘度,从而实现优异的电解质性能。

[0228] 任选地,为了提高电池寿命、抑制电池容量的降低并提高电池放电容量,电解质可以包含添加剂。

[0229] 例如,添加剂可以包括:卤代碳酸亚烷基酯类化合物如二氟代碳酸亚乙酯、吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、(缩)甘醇二甲醚类、六甲基磷酰三胺、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、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2-甲氧基乙醇、三氯化铝等。基于电解质的总重量,添加剂的含量可以为0.1重量%至5重量%。

[0230] 有益效果

[0231] 根据本发明的锂过渡金属氧化物能够在其中引入杂元素的情况下保持稳定的晶格结构,从而最大限度地减少与电解质的副反应,从而抑制在锂二次电池充电和放电过程中的气体产生。包含锂过渡金属氧化物的锂二次电池用正极添加剂可以使得能够提高锂二次电池的安全性和寿命。

附图说明

[0232] 图1是显示实施例1至5和比较例1至2的锂二次电池的不可逆容量与气体产生量之间的关系的图。

[0233] 图2是显示实施例6至12的锂二次电池的不可逆容量与气体产生量之间的关系的图。

[0234] 图3是显示实施例13和比较例3至6的锂二次电池的容量保持率随累计充电/放电循环而变化的图。

具体实施方式

[0235] 在下文中,将通过具体实例来对本发明的功能和效果进行更详细地描述。然而,提供这些实例仅用于示例性目的。本发明的范围不受这些实例的限制,并且对于本领域技术人员显而易见的是,在本发明的范围和精神内能够完成多种变化和变体。

[0236] 实施例1

[0237] (1) 锂过渡金属氧化物的合成

[0238] 通过将 Li_2O 、 CoO 、 ZnO 和 MgO 以 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Zn}:\text{Mg}=6:0.77:0.2:0.03$ 的摩尔比进行固相混合来准备原料混合物。

[0239] 将原料混合物在 Ar 气氛下以 $1.6^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度加热6小时,然后在 600°C 下煅烧12小时,从而得到 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$ 的锂过渡金属氧化物。

[0240] 使用颚式破碎机将锂过渡金属氧化物粉碎,然后使用振动筛进行分级。

[0241] 将锂过渡金属氧化物和蒸馏水以1:2的重量比混合并搅拌以洗涤锂过渡金属氧化物。将洗涤过的锂过渡金属氧化物通过在 180°C 下热处理1小时来干燥。

[0242] (2) 锂二次电池的制备

[0243] 通过将作为正极添加剂的锂过渡金属氧化物($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$)、作为导电材料的炭黑和作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)以95:3:2的重量比在有机溶剂(N-甲基吡咯烷酮)中进行混合,制备了正极材料浆料。将所述正极材料浆料涂布在集电器的一个表面上,并进行辊压和干燥以制备正极,所述集电器为厚度为 $15\mu\text{m}$ 的铝箔。作为参考,在该实验中,正极材料中没有添加正极活性材料。将正极活性材料的添加示于下面的实施例13中。

[0244] 通过将作为负极活性材料的天然石墨、作为导电材料的炭黑和作为粘合剂的羧甲基纤维素(CMC)以95:3:2的重量比在有机溶剂(N-甲基吡咯烷酮)中进行混合,制备了负极材料浆料。将所述负极材料浆料涂布在集电器的一个表面上,并进行辊压和干燥以制备负极,所述集电器为厚度为 $15\mu\text{m}$ 的铜箔。

[0245] 通过以3:4:3的体积比混合碳酸亚乙酯(EC)、碳酸乙甲酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)来制备非水有机溶剂。通过将浓度为 0.7M 的 LiPF_6 和浓度为 0.5M 的 LiFSI 的锂盐溶解

在非水有机溶剂中来制备电解质。

[0246] 通过在正极与负极之间插入作为隔膜的多孔聚乙烯来制备电极组件,并将电极组件放置在壳内。通过将电解质注入壳中来制造袋状电池形式的锂二次电池。

[0247] 实施例2

[0248] 除了使用 Al_2O_3 代替 MgO 之外,通过以与上述实施例1相同的方法制造了(1)锂过渡金属氧化物 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$ 和(2)包含其作为正极添加剂的锂二次电池。

[0249] 实施例3

[0250] 除了使用 TiO_2 代替 MgO 之外,通过以与上述实施例1相同的方法制造了(1)锂过渡金属氧化物 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$ 和(2)包含其作为正极添加剂的锂二次电池。

[0251] 实施例4

[0252] 除了使用 ZrO_2 代替 MgO 之外,通过以与上述实施例1相同的方法制造了(1)锂过渡金属氧化物 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$ 和(2)包含其作为正极添加剂的锂二次电池。

[0253] 实施例5

[0254] 除了使用 Nb_2O_5 代替 MgO 之外,通过以与上述实施例1相同的方法制造了(1)锂过渡金属氧化物 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$ 和(2)包含其作为正极添加剂的锂二次电池。

[0255] 实施例6

[0256] 除了使用通过将 Li_2O 、 CoO 、 ZnO 和 Al_2O_3 以 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Zn}:\text{Al}=6:0.7:0.25:0.05$ 的摩尔比进行固相混合而得到的原料混合物之外,通过以与上述实施例1相同的方法制造了(1)锂过渡金属氧化物 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 和(2)包含其作为正极添加剂的锂二次电池。

[0257] 实施例7

[0258] 除了使用 MgO 代替 Al_2O_3 之外,通过以与上述实施例6相同的方法制造了(1)锂过渡金属氧化物 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$ 和(2)包含其作为正极添加剂的锂二次电池。

[0259] 实施例8

[0260] 除了使用通过将 Li_2O 、 CoO 、 ZnO 和 TiO_2 以 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Zn}:\text{Ti}=6:0.72:0.25:0.03$ 的摩尔比进行固相混合而得到的原料混合物之外,通过以与上述实施例1相同的方法制造了(1)锂过渡金属氧化物 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$ 和(2)包含其作为正极添加剂的锂二次电池。

[0261] 实施例9

[0262] 除了使用 ZrO_2 代替 TiO_2 之外,通过以与上述实施例8相同的方法制造了(1)锂过渡金属氧化物 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$ 和(2)包含其作为正极添加剂的锂二次电池。

[0263] 实施例10

[0264] 除了使用通过将 Li_2O 、 CoO 、 ZnO 和 Al_2O_3 以 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Zn}:\text{Al}=6:0.65:0.3:0.05$ 的摩尔比进行固相混合而得到的原料混合物之外,通过以与上述实施例1相同的方法制造了(1)锂过渡金属氧化物 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 和(2)包含其作为正极添加剂的锂二次电池。

[0265] 实施例11

[0266] 除了使用通过将 Li_2O 、 CoO 、 ZnO 和 Al_2O_3 以 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Zn}:\text{Al}=6:0.65:0.25:0.1$ 的摩尔比进行固相混合而得到的原料混合物之外,通过以与上述实施例1相同的方法制造了(1)锂过渡金属氧化物 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 和(2)包含其作为正极添加剂的锂二次电池。

[0267] 实施例12

[0268] 除了使用通过将 Li_2O 、 CoO 、 ZnO 和 Al_2O_3 以 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Zn}:\text{Al}=6:0.6:0.3:0.1$ 的摩尔比

进行固相混合而得到的原料混合物之外,通过以与上述实施例1相同的方法制造了(1)锂过渡金属氧化物 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 和(2)包含其作为正极添加剂的锂二次电池。

[0269] 实施例13

[0270] 除了在正极的制备中进一步添加正极活性材料并且在负极的制备中改变负极活性材料的组成之外,通过以与上述实施例6相同的方法制造了锂二次电池。

[0271] 具体地,通过将作为正极活性材料的NCMA ($\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}]\text{O}_2$) 类化合物 (NTA-X12M, L&F)、作为正极添加剂的锂过渡金属氧化物 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$)、作为导电材料的炭黑和作为粘合剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 以93.8:1.2:3:2的重量比混合在有机溶剂 (N-甲基吡咯烷酮) 中,制备了正极材料浆料。将所述正极材料浆料涂布在集电器的一个表面上,并进行辊压和干燥以制备正极,所述集电器为厚度为15 μm 的铝箔。

[0272] 通过将作为负极活性材料的天然石墨和SiO (重量比=9:1) 的混合物、作为导电材料的炭黑和作为粘合剂的羧甲基纤维素 (CMC) 以95:3:2的重量比在有机溶剂 (N-甲基吡咯烷酮) 中进行混合,制备了负极材料浆料。将所述负极材料浆料涂布在集电器的一个表面上,并进行辊压和干燥以制备负极,所述集电器为厚度为15 μm 的铜箔。

[0273] 通过在正极与负极之间插入作为隔膜的多孔聚乙烯来制备电极组件,并将电极组件放置在壳内。通过将电解质注入壳中来制造袋状电池形式的锂二次电池。

[0274] 比较例1

[0275] 除了在不添加ZnO和MgO的情况下以Li:Co=6:1的摩尔比混合 Li_2O 和CoO之外,通过与上述实施例1相同的方法制造了(1)锂过渡金属氧化物 Li_6CoO_4 和(2)包含其作为正极添加剂的锂二次电池。

[0276] 比较例2

[0277] 除了在不添加MgO的情况下以Li:Co:Zn=6:0.7:0.3的摩尔比混合 Li_2O 、CoO和ZnO之外,通过与上述实施例1相同的方法制造了(1)锂过渡金属氧化物 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$ 和(2)包含其作为正极添加剂的锂二次电池。

[0278] 比较例3

[0279] 除了在正极的制备中使用上述比较例1中得到的 Li_6CoO_4 代替 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 作为正极添加剂之外,通过与上述实施例13相同的方法制造了锂二次电池。

[0280] 比较例4

[0281] 除了在正极的制备中使用上述比较例2中得到的 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$ 代替 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 作为正极添加剂之外,通过与上述实施例13相同的方法制造了锂二次电池。

[0282] 比较例5

[0283] 除了在正极的制备中以91.2:3.8:3:2的重量比对作为正极活性材料的NCMA ($\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}]\text{O}_2$) 类化合物 (NTA-X12M, L&F)、作为正极添加剂的用于代替锂过渡金属氧化物 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$) 的DN20 (Li_2NiO_2 , POSCO Chemical)、作为导电材料的炭黑和作为粘合剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 进行混合之外,通过与上述实施例13相同的方法制造了锂二次电池。

[0284] 比较例6

[0285] 除了在正极的制备中不添加正极添加剂外,通过与上述实施例13相同的方法制造

了锂二次电池。

[0286] 试验例1

[0287] 使用激光衍射散射粒度分布分析仪(产品名:Partica LA-960V2,制造商:HORIBA)对实施例1至12以及比较例1和2中得到的锂过渡金属氧化物的粒度分布进行了测量。此时,使用N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为锂过渡金属氧化物的分散介质来进行测量。

[0288] [表1]

[0289]

	D5 (μm)	D50 (μm)	D95 (μm)	D_{max} (μm)	D_{min} (μm)	$D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$
实施例 1 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$)	5.9	14.9	32.7	51.3	1.4	36.64
实施例 2 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$)	7.5	15.3	27.8	47.4	2.6	18.23
实施例 3 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$)	8.1	18.1	40.0	73.2	2.1	34.86
实施例 4 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$)	6.5	15.4	32.5	47.3	1.2	39.42
实施例 5 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$)	7.1	17.4	41.5	62.8	1.5	41.87
实施例 6 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$)	8.3	16.8	30.0	51.2	3.4	15.05
实施例 7 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$)	6.7	16.1	31.3	56.0	1.8	31.11
实施例 8 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$)	9.8	21.9	42.9	87.7	3.0	29.23
实施例 9 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$)	6.0	15.5	28.6	51.1	0.9	56.78
实施例 10 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$)	7.3	16.7	33.9	66.7	2.6	25.65
实施例 11 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$)	5.3	11.6	21.3	38.3	2.3	16.65
实施例 12 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$)	6.1	14.7	31.2	52.5	2.9	18.10
比较例 1 (Li_6CoO_4)	5.6	11.9	22.8	44.6	2.6	17.15
比较例 2 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$)	6.1	14.2	28.7	58.3	2.0	29.15

[0290] 参考表1,确认了,实施例的锂过渡金属氧化物同时满足 $10.0\mu\text{m}$ 至 $25.0\mu\text{m}$ 的D50值和 10.0 至 60.0 的 $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ 值。

[0291] 参考比较例1和2,随着将Zn引入 Li_6CoO_4 中,粒子的D50值趋于增加。

[0292] 此外,粒度分布随额外引入的元素而变化。特别地,在其中引入了Zn的锂过渡金属氧化物中进一步引入Al时, D_{min} 值趋于增大并且 D_{max} 值趋于减小。例如,确认了,其中引入了Al的实施例2、6、10、11和12的 $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ 小于30,这小于其中引入了Mg、Ti、Zr或Nb的实施例1、3、4、5、7和9的 $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ 值。其中引入了Ti的实施例8的 $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ 值小于30,但与其他氧化物相比具有更大的 D_{max} 值($87.7\mu\text{m}$)。

[0293] 试验例2

[0294] 对于在上述实施例1至12以及上述比较例1和2中得到的锂二次电池,通过如下方法测量了累计气体产生量随累计充电/放电循环的变化,并且将测量的气体产生量随累计充电容量的变化示于表2、图1和图2中。将累计气体产生量随高温储存的变化示于表3中。

[0295] (1) 化成(初始充电)容量和充电/放电容量的测量

[0296] 将袋状电池型锂二次电池在45℃和0.1C下进行恒流-恒压充电至4.25V和恒流放电至2.5V的循环,其中在充电与放电之间静置20分钟,然后测量化成容量和充电/放电容量。

[0297] (2) 累计气体产生量随充电/放电的累计的变化的测量

[0298] 在上述(1)的充电/放电条件下对锂二次电池进行操作之后,测量气体产生量时将袋状电池暂时以放电状态回收。使用比重计(MATSUHAKU, TWD-150DM),测量袋状电池的原始重量与其在水中的重量之差以计算袋状电池的体积变化,并将体积变化除以电极活性材料的重量,从而计算单位重量的气体产生量。

[0299] (3) 累计气体产生量随高温储存的变化的测量

[0300] 将袋状电池型锂二次电池在45℃的温度和0.1C下进行恒流-恒压充电,至4.25V,收集以测量化成容量,然后储存在60℃的室中。每隔一周取出锂二次电池,以使用比重计(MATSUHAKU, TWD-150DM)测量袋状电池的原始重量与其在水中的重量之差并计算袋状电池的体积变化,其后将体积变化除以电极活性材料的重量,从而计算单位重量的气体产生量。

[0301] 下表2显示了在化成(第0次充电/放电)后第1次、第2次、第10次、第30次和第50次累计循环之后的累计气体产生量。

[0302] [表2]

[0303]

	化成		累计气体产生量(mL/g)				
	容量 (mAh/g)	气体产生 量 (mL/g)	第 1 次	第 2 次	第 10 次	第 30 次	第 50 次
实施例 1 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$)	805.5	95.8	-0.22	-0.28	0.07	0.39	0.56
实施例 2 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$)	746.6	85.1	-0.04	-0.14	-0.06	0.11	0.16
实施例 3 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$)	770.3	102.5	-0.08	-0.13	0.16	0.47	0.85
实施例 4 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$)	763.1	91.8	-0.23	-0.22	0.17	0.64	0.83
实施例 5 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$)	771.3	92.1	-0.33	-0.16	0.11	0.58	0.89
实施例 6 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$)	822.6	113.1	-0.10	-0.14	-0.07	0.05	0.25
实施例 7 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$)	808.6	105.6	-0.11	0.03	0.05	0.36	0.53
实施例 8 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$)	801.0	107.0	-0.08	-0.07	0.35	0.92	0.97
实施例 9 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$)	787.6	105.4	-0.03	-0.04	0.45	1.16	1.46
实施例 10 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$)	813.7	98.4	-0.35	-0.49	-0.16	-0.41	-0.28
实施例 11 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$)	818.3	96.5	-0.03	-0.23	0.02	-0.09	-0.06
实施例 12 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$)	807.2	96.2	-0.25	-0.19	-0.01	0.02	0.04
比较例 1 (Li_6CoO_4)	903.0	129.1	5.92	6.91	8.04	9.17	10.10
比较例 2 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$)	827.9	105.0	-0.16	-0.19	0.44	1.68	2.11

[0304] 如表2和图1所示,实施例1至5的初始充电容量比较例1和2的更小。然而,实施例1至5中第50次循环后的累计气体产生量为1mL/g以下,这显示出非常优异的减少气体的效果。特别地,实施例1在实施例中具有最大的初始充电容量,并且还具有相对较少的累计气体产生量。在实施例2中,尽管初始充电容量有些低,但累计气体产生量最低,从而表明减少气体的效果优异。

[0305] 如表2和图2所示,在Ti和Zr的情况下,通过添加杂元素来减少气体的附加效果相对不明显。参考实施例6、10、11和12,确认了,Al的摩尔含量越高,减少气体的效果越大。

[0306] 下表3显示了在化成(第0次充电)并在60℃下储存后1、2、3和4周之后的累计气体产生量。

[0307] [表3]

[0308]

	累计气体产生量(mL/g)			
	第 1 周	第 2 周	第 3 周	第 4 周
实施例 1 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$)	-0.46	-0.38	0.35	0.42
实施例 2 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$)	-0.04	-0.04	0.69	0.56
实施例 3 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$)	-0.13	-0.01	0.44	0.42
实施例 4 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$)	-0.27	0.31	0.67	0.72
实施例 5 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$)	-0.29	0.02	0.20	0.35
实施例 6 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$)	-0.52	-0.28	-0.22	-0.23
实施例 7 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$)	-0.35	-0.23	0.25	0.26
实施例 8 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$)	-0.10	0.26	0.91	1.14
实施例 9 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$)	-0.11	0.27	1.00	1.23
实施例 10 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$)	-0.80	0.10	0.11	0.21
实施例 11 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$)	-0.60	-0.45	-0.69	-0.08
实施例 12 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$)	-0.58	-0.23	-0.17	-0.21
比较例 1 (Li_6CoO_4)	9.95	10.19	9.70	9.56
比较例 2 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$)	-0.15	-0.12	0.50	1.04

[0309] 如表3所示,确认了,实施例1至5与比较例1和2相比具有明显优异得多的减少气体的效果,其中在60℃的高温储存中的累计气体产生量为1mL/g以下。

[0310] 参考实施例6至12,确认了,其中引入了Al的锂过渡金属氧化物具有在高温储存时减少气体的优异效果。

[0311] 试验例3

[0312] 对于其中混合并应用正极活性材料和正极添加剂的实施例13和比较例3至6的锂二次电池,通过如下方法测量了容量保持率和累计气体产生量随累计充电/放电循环的变化,并且将测量的容量保持率和累计气体产生量示于图3的图和表4中。

[0313] (1) 化成(初始充电)容量和充电/放电容量的测量

[0314] 将袋状电池型锂二次电池在45℃和0.1C下进行恒流-恒压充电至4.25V和恒流放电至2.5V的循环,其中在充电与放电之间静置20分钟,然后测量化成容量和直至第100次循环的充电/放电容量。

[0315] (2) 累计气体产生量随累计充电/放电的变化的测量

[0316] 在上述(1)的充电/放电条件下对锂二次电池进行操作之后,测量气体产生量时将袋状电池暂时以放电状态回收。使用比重计(MATSUHAKU,TWD-150DM),测量袋状电池的原始重量与其在水中的重量之差以计算袋状电池的体积变化,并将体积变化除以电极活性材料的重量,从而计算单位重量的气体产生量。

[0317] (3) 累计气体产生量随高温储存的变化的测量

[0318] 将袋状电池型锂二次电池在45°C的温度和0.1C下进行恒流-恒压充电,至4.25V,收集以测量化成容量,然后储存在60°C的室中。每隔一周取出锂二次电池,以使用比重计(MATSUHAKU,TWD-150DM)测量袋状电池的原始重量与其在水中的重量之差并计算袋状电池的体积变化,其后将体积变化除以电极活性材料的重量,从而计算单位重量的气体产生量。

[0319] 下表4显示了化成(第0次充电/放电)容量、第50次和第100次累计循环后的累计气体产生量以及第100次循环后的放电容量保持率。

[0320] [表4]

	化成容量 (mAh/g)		气体产生量 (mL/g)		在第 100 次 循环时的容 量保持率
	充电容 量	放电容 量	第 50 次	第 100 次	
实施例 13 (NCMA+Li ₆ Co _{0.7} Zn _{0.25} Al _{0.05} O ₄)	243.5	214.8	0.05	0.07	91.7
比较例 3 (NCMA+Li ₆ CoO ₄)	243.3	215.4	0.03	0.24	88.5
比较例 4 (NCMA+Li ₆ Co _{0.7} Zn _{0.3} O ₄)	243.4	214.9	0.14	0.16	88.2
比较例 5 (NCMA+DN20)	242.2	214.5	0.02	0.11	86.3
比较例 6 (NCMA)	236.0	201.3	0.10	0.20	86.2

[0322] 如上表4和图3中所示,实施例13和比较例3至5的放电容量比其中未应用正极添加剂(正极牺牲材料)的比较例6更大。能够看出,牺牲正极材料补偿了在负极处形成SEI层时所消耗的不可逆的锂。

[0323] 相比之下,在比较例6的情况下,没有牺牲正极材料来补偿不可逆的锂,由此正极材料中的锂被消耗,导致放电容量下降并且放电容量为201.3mAh/g。

[0324] 在实施例13的情况下,第100次循环的累计气体产生量为0.07mL/g,其低于比较例3的0.24mL/g并低于比较例4的0.16mL/g。在实施例13中,因为在其中引入了Zn的比较例4的Li₆Co_{0.7}Zn_{0.3}O₄中进一步引入了Al,所以与仅引入Zn的情况相比,更有效地稳定了在初始充电后生成的CoO₂。因此,有效地防止了与电解质的副反应,从而抑制了另外的气体产生。

[0325] 在比较例5的情况下,第50次循环的累计气体产生量最小,为0.02mL/g,但从第50次循环到第100次循环的气体产生的增加量为0.09mL/g,由此有机会此后气体产生将继续增加。这也与比较例3相同。相比之下,在实施例13的情况下,从第50次循环到第100次循环的气体产生的增加量为0.02mL/g,由此能够看出,随着充电/放电循环的继续,气体产生受到抑制。

[0326] 在应用了Co类牺牲正极材料的实施例13、比较例3和比较例4的情况下,第100次循环时的容量保持率为88.2%以上。应用了Ni类牺牲正极材料的比较例5和未应用牺牲正极材料的比较例6的容量保持率分别为86.3%和86.2%,明显低于实施例13。特别地,在进一步引入Al的实施例13的情况下,确认了,容量保持率明显提高至91.7%。这可能是因为添加Al使得在初始充电之后的晶相稳定以防止与电解质的副反应,如上文所述的累计气体产生量中所看到的。

[0327] 因此,当将Co类牺牲正极材料,特别是具有化学式1的组成的牺牲正极材料应用于包含实际正极材料的锂二次电池时,能够确认,所述材料保留了初始放电容量并抑制电池内的气体产生量,并且在100次循环后的容量保持率也优异。

[0328] 下表5显示了在化成(第0次充电)并在60℃下储存后1、2、3和4周后的累计气体产生量。

[0329] [表5]

	累计气体产生量(mL/g)			
	第 1 周	第 2 周	第 3 周	第 4 周
实施例 13 (NCMA+Li ₆ Co _{0.7} Zn _{0.25} Al _{0.05} O ₄)	0.09	0.12	0.12	0.15
比较例 3 (NCMA+Li ₆ CoO ₄)	1.07	1.38	1.78	2.01
比较例 4 (NCMA+Li ₆ Co _{0.7} Zn _{0.3} O ₄)	0.11	0.14	0.18	0.22
比较例 5 (NCMA+DN20)	0.54	0.65	0.80	0.82
比较例 6 (NCMA)	0.21	0.29	0.53	0.55

[0331] 如上表5所示,实施例13在4周后的累计气体产生量最低,为0.15mL/g。这可能是因为,与充电/放电循环的结果一样,引入到Li₆CoO₄中的杂元素有效地稳定了在初始充电后形成的CoO₂,从而防止了与电解质的副反应,由此抑制了另外的气体产生。

[0332] 另外,实施例13产生的气体少于未应用牺牲正极材料的比较例6的,并且该结果可能是实验误差,或者锂二次电池中包含的正极添加剂易于不仅抑制气体产生,而且还吸收产生的气体。

[0333] 在上文中,尽管参考有限的实施方案和附图对本发明进行了描述,但本发明不限于此,并且对本发明所属领域的技术人员而言,在本发明的技术构思范围内和在权利要求书的等同范围内,多种变体和变化是可能的。

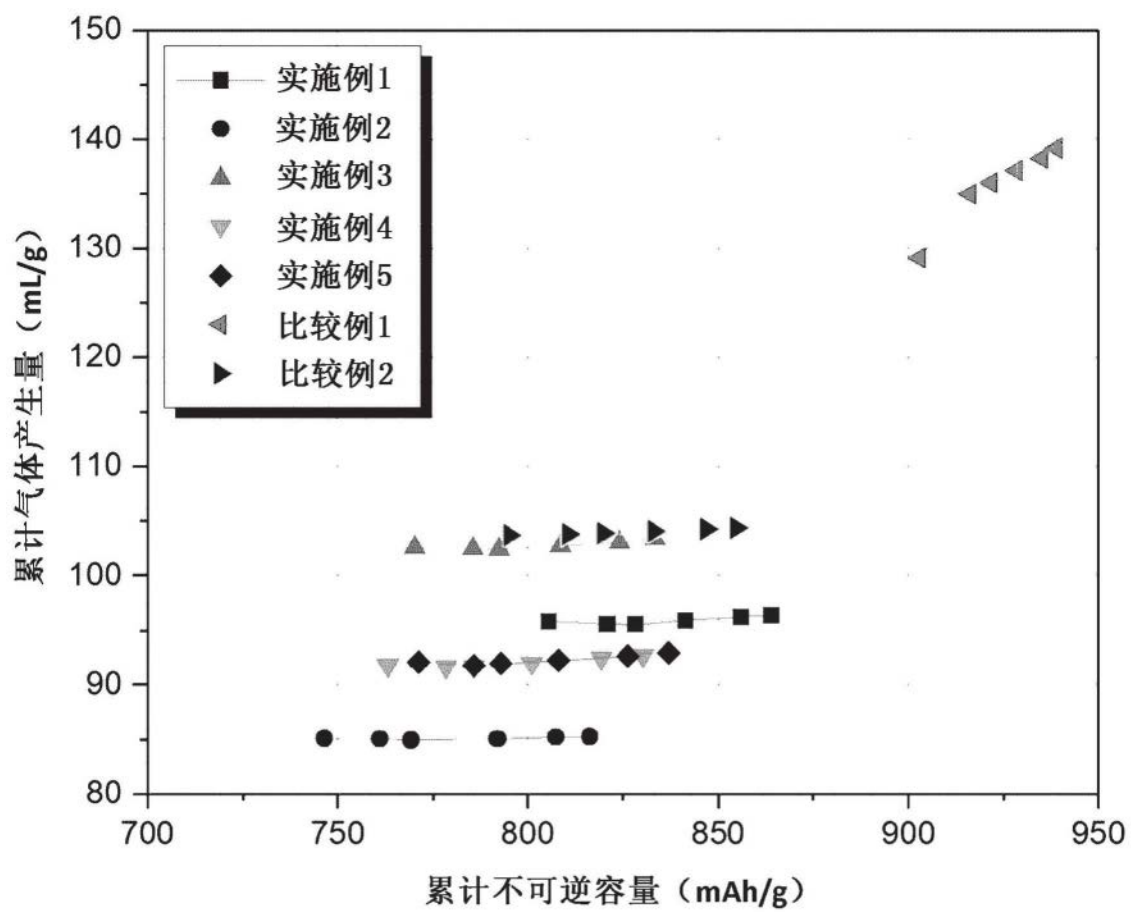


图1

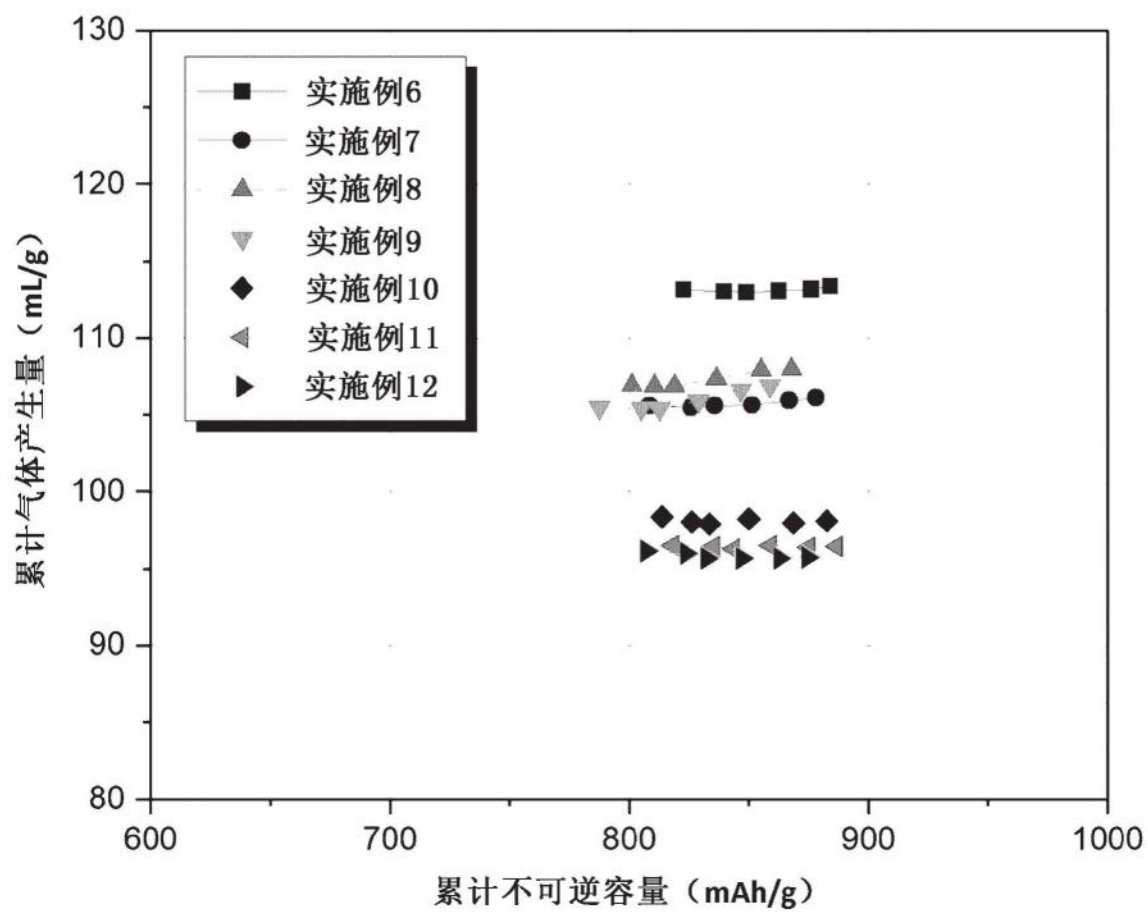


图2

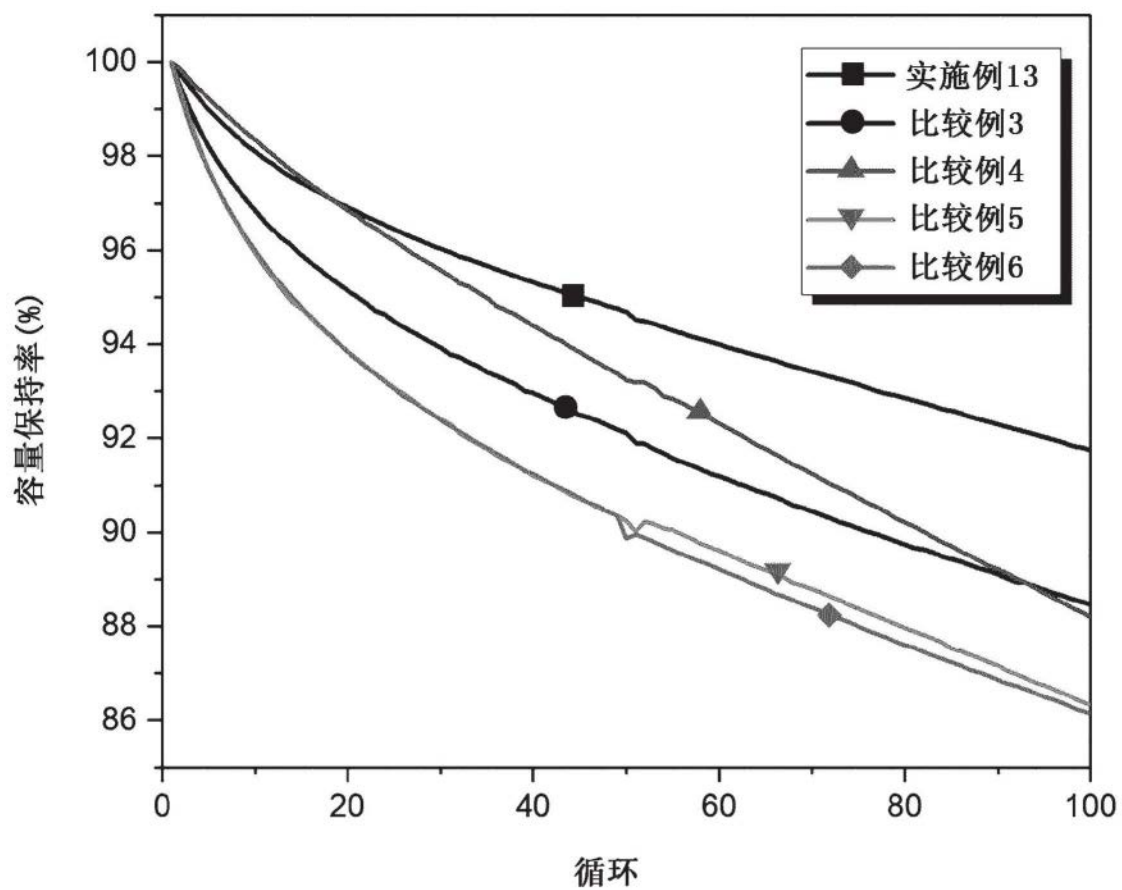


图3