



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104321908 B

(45)授权公告日 2018.05.25

(21)申请号 201480001321.1

(22)申请日 2014.02.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104321908 A

(43)申请公布日 2015.01.28

(30)优先权数据

10-2013-0015897 2013.02.14 KR

10-2014-0016988 2014.02.14 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.11.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2014/001229 2014.02.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/126416 KO 2014.08.21

(73)专利权人 株式会社LG 化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 李容锡 柳德铉 金正镇

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司 11219

代理人 陈海涛 穆德骏

(51)Int.Cl.

H01M 4/131(2006.01)

H01M 4/525(2006.01)

H01M 4/505(2006.01)

H01M 10/052(2006.01)

(56)对比文件

CN 102136574 A,2011.07.27,

CN 102549830 A,2012.07.04,

审查员 魏桂芬

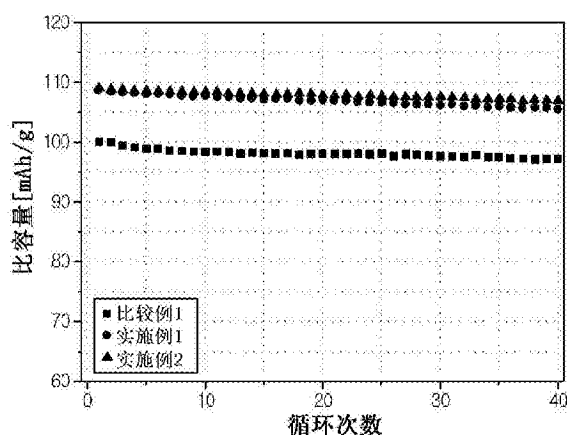
权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54)发明名称

锂二次电池用正极活性材料和包含其的锂二次电池

(57)摘要

本发明涉及一种正极活性材料,更特别地,涉及一种掺杂有三价金属(Me)的正极活性材料和包含所述正极活性材料的锂二次电池。根据一个方面,提供一种掺杂有三价金属(Me)的由式 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{Me}_y\text{O}_4$ (此处, x 为 $0.5 \sim 1.3$, 且 y 为 $0.01 \sim 0.1$) 表示的正极活性材料。根据本发明,所述正极活性材料的锰离子的释放大大下降,因此所述电池的容量和循环寿命显著提高。



1. 一种锂二次电池用正极,所述正极包含:

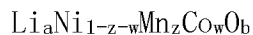
由如下化学式1表示的掺杂有三价金属 (Me) 的锂锰氧化物型正极活性材料和由如下化学式2表示的镍-锰-钴三元体系正极活性材料:

[化学式1]



其中x为0.5~1.3,且y为0.01~0.1,

[化学式2]



其中a为0.95~1.1,z为0.1~0.9,w为0.1~0.9,且b为1~2,

所述锂锰氧化物型正极活性材料为具有20 μm ~25 μm 平均直径的粒子的形式,

所述三价金属 (Me) 是Co。

2. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极,其中所述正极还包含粘合剂树脂、粘合剂和导电材料。

3. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极,其中基于重量比,由上述化学式1表示的所述锂锰氧化物型正极活性材料与由上述化学式2表示的所述镍-锰-钴三元体系正极活性材料的含量比为1:9~9:1。

4. 一种锂二次电池,所述锂二次电池包含:

正极;

负极;和

设置在所述正极与所述负极之间的隔膜,

其中所述正极为权利要求1~3中任一项的正极。

锂二次电池用正极活性材料和包含其的锂二次电池

技术领域

[0001] 本申请主张于2013年2月14日在韩国提交的韩国专利申请10-2013-0015897号和2014年2月14日在韩国提交的韩国专利申请10-2014-0016988号的优先权,通过参考将其内容并入本文中。

[0002] 本发明涉及一种锂二次电池用正极活性材料,更特别地涉及包含掺杂有三价金属(Me)的正极活性材料的正极和包含所述正极的锂二次电池。

背景技术

[0003] 近来,人们对能量存储技术的兴趣日益增加。随着已经将能量存储技术的应用领域扩展到移动电话、可携式摄像机、笔记本电脑和甚至电动汽车,对电化学电池的研究和开发完成了越来越多的尝试。在该方面,电化学装置已经引起了极大关注。可再充电二次电池的开发已经成为特别关注的焦点。

[0004] 目前可获得许多二次电池。其中,在20世纪90年代早期开发的锂二次电池由于其比传统电池如Ni-MH电池具有更高的运行电压和更高的能量密度的优势而引起了关注。

[0005] 通常,通过将允许嵌入/脱嵌锂离子或合金化/脱合金化的材料用于负极和正极并将有机电解液或聚合物电解液填充在负极与正极之间制造锂二次电池,且所述锂二次电池通过在正极和负极中嵌入/脱嵌锂离子期间的氧化/还原反应来产生电能。

[0006] 通常,作为锂二次电池的正极的电极活性材料(即正极活性材料),由于制造成本更低且环境污染更小而容量特性高的原因,使用镍、锰、钴等的正极活性材料、尤其是含锰(Mn)的锂锰复合氧化物正极活性材料如 LiMn_2O_4 和 LiMnO_2 引起了更多的关注。然而,使用锂锰复合氧化物正极活性材料的锂二次电池的缺点在于,在电池重复充电/放电循环期间由于在约40℃以上的高温下释放Mn离子,所以电池容量明显下降。

[0007] 在电池放电期间,过量的 Mn^{3+} 离子存在于表面上,且由于 Mn^{3+} 因扬-泰勒(Jahn-Teller)效应而从立方晶系结构转变为正方晶系结构而导致容量急剧下降。此外, Mn^{3+} 经历歧化反应($2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$)。在该歧化反应中, Mn^{4+} 与电解质中的锂离子结合而形成电化学惰性的 Li_2MnO_3 ,且 Mn^{2+} 离子离解(溶解)在电解液中,因此正极活性材料的量减少。由此,释放的锰离子以金属锰的形式电沉积在负极表面上,并阻挡锂离子的移动,造成电阻升高,或充当催化剂而造成电解质的还原和分解,由此大大降低电池的容量和电池的循环和储存特性。特别地,当在高温下过充时,容量急剧下降,这是因为加速了催化反应。

[0008] 作为该问题的解决方案,已经尝试通过直接键将锂金属(以板或箔的形状)扩散到打孔的集电器(例如箔),或通过电极活性材料之间的短路来预掺杂锂金属。然而,使用打孔的集电器造成许多问题,例如电极活性材料的装载量减少,导致容量下降,且电极活性材料与集电器的接触面积减少,从而对电流的电阻提高。此外,在关于高容量的某些正极活性材料的情况中,发生问题,例如晶体结构随电压区域范围而坍塌,并已知产生的金属离子会劣化在负极表面上产生的固体电解质界面(SEI)层。

[0009] 此外,日本专利公布7-153496号教导,通过将选自BaO、MgO和CaO中的至少一种化

合物添加到锂锰复合氧化物来防止锰离子在电池电解质中的释放。然而,实际上,上述问题难以充分解决,且添加绝缘化合物造成在高输出电池的制造中初始输出下降的副作用。

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 为了解决上述问题而设计了本发明,因此本发明涉及提供一种正极活性材料和正极以及包含所述正极的锂二次电池,所述正极活性材料可以抑制由 Mn^{3+} 造成的锰离子的释放。通过如下详细说明将更好地理解本发明的这些和其他目的和优势。此外将变得明显的是,通过附属权利要求书中所提出的手段或方法及其组合,可以实现本发明的目的和优势。

[0012] 技术方案

[0013] 为了实现所述目的,本发明提供一种锂二次电池用正极,所述正极包含由如下化学式1表示的掺杂有三价金属(Me)的锂锰氧化物型正极活性材料:

[0014] [化学式1]

[0015] $Li_xMn_2Me_yO_4$

[0016] 其中x为0.5~1.3,且y为0.01~0.1。

[0017] 所述三价金属(Me)是选自如下金属中的一种:Al、Co、Cr、Fe、Ni、Mg和Ti。优选地,所述三价金属(Me)为Al或Co。

[0018] 所述锂锰氧化物型正极活性材料为具有 $20\mu m \sim 25\mu m$ 平均直径的粒子的形式。

[0019] 所述正极还可以包含粘合剂树脂、粘合剂和导电材料。

[0020] 根据本发明的另一个方面,所述正极还包含由如下化学式2表示的镍-锰-钴三元体系正极活性材料:

[0021] [化学式2]

[0022] $Li_aNi_{1-z-w}Mn_zCo_wO_b$

[0023] 其中a为0.95~1.1,z为0.1~0.9,w为0.1~0.9,且b为1~2。

[0024] 基于重量比,由上述化学式1表示的锂锰氧化物型正极活性材料与由上述化学式2表示的镍-锰-钴三元体系正极活性材料的含量比为1:9~9:1。

[0025] 此外,本发明提供一种锂二次电池用正极,所述正极包含掺杂有三价金属(Me)的锂锰氧化物型正极活性材料和镍-锰-钴三元体系正极活性材料的正极活性材料混合物。

[0026] 基于重量比,锂锰氧化物型正极活性材料与三元体系正极活性材料的含量比为1:9~9:1。

[0027] 所述三价金属(Me)为选自如下金属中的一种:Al、Co、Cr、Fe、Ni、Mg和Ti。

[0028] 所述锂锰氧化物型正极活性材料由如下化学式1表示:

[0029] [化学式1]

[0030] $Li_xMn_2Me_yO_4$

[0031] 其中x为0.5~1.3,且Me为三价金属。

[0032] 此外,所述三元体系正极活性材料由如下化学式2表示:

[0033] [化学式2]

[0034] $Li_aNi_{1-z-w}Mn_zCo_wO_b$

[0035] 其中a为0.95~1.1,z为0.1~0.9,w为0.1~0.9,且b为1~2。

[0036] 此外,本发明提供一种锂二次电池,所述锂二次电池包含正极、负极和设置在所述正极与所述负极之间的隔膜,其中所述正极为根据本发明的正极。

[0037] 有益效果

[0038] 根据本发明的正极大大减少了正极活性材料的锰离子的释放,导致电池的容量和循环寿命明显提高。

附图说明

[0039] 附图显示了本发明的优选实施方案,并与上述发明内容一起用于进一步理解本发明的技术主旨。然而,不能将本发明解释为限制为所述附图。

[0040] 图1是绘制实施例1、实施例2和比较例1中制造的电池的容量值(mAh/g)与循环次数之间关系的图。

[0041] 图2a~2d是描绘实施例3和4中制造的电池的循环特性与温度之间关系的图。

[0042] 图3显示了在实施例3~5中制造的电池中基于正极活性材料的含量比的充/放电曲线。

[0043] 图4显示了在实施例3~5中制造的电池中基于正极活性材料的含量比的不同容量曲线。

具体实施方式

[0044] 下文中,将参考附图对本发明的优选实施方案进行详细说明。在说明之前,应理解,不能认为说明书和附属权利要求书中使用的术语限制为普通的词典意思,而是应在本发明人对术语进行适当定义以进行最好说明的原则的基础上,根据与本发明的技术方面相对应的意思和概念对所述术语进行解释。因此,本文中提出的说明只是仅用于说明目的的优选实例,不用于限制本发明的范围,从而应理解,在不背离本发明的主旨和范围的条件下可对其完成其他等价物和变体。

[0045] 通常,本领域中已知的正极活性材料包括:层状正极活性材料如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、 LiMO_2 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c=1$)、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$);尖晶石型正极活性材料如 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a+b+c=2$);橄榄石型正极活性材料如 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 等。

[0046] 作为具有丰富资源、低成本、环境友好材料、优异的循环特性和高安全性的含锰的锂氧化物正极活性材料,已经广泛使用 LMO 基正极活性材料,即 LiMn_2O_4 。然而,由于因扬-泰勒效应造成的扭曲现象而存在诸如电池容量下降的问题。

[0047] 为了解决该问题,在 LMO 基正极活性材料中,使用利用氧化数小于或等于+3的过渡金属离子或锂离子取代锰离子的方法。例如,开发并使用了正极活性材料如 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (M 为过渡金属),例如 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)等。在这些正极活性材料中,当将氧化数小于或等于+3的金属取代 Mn 的位置时,锰的化合价提高,这提供结构稳定性并大大提高寿命特性,但由锰离子的释放造成的容量下降仍是需要解决的问题。

[0048] 在此情况下,根据本发明的一个方面,提供一种正极,所述正极包含由如下化学式1表示的锂锰氧化物型(下文中称作“ LMO 型”)正极活性材料:

[0049] [化学式1]

[0050] $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{Me}_y\text{O}_4$

[0051] 根据本发明的一个具体实施方案,正极活性材料掺杂有三价金属(Me)。此外,所述三价金属(Me)是选自如下金属中的一种:Al、Co、Cr、Fe、Ni、Mg和Ti。优选地,所述三价金属(Me)为Al或Co。

[0052] 在上式中,x为约0.5~约1.3,且y为约0.01~约0.1。特别地,当上式中的y落在上述范围内时,其可以防止正极活性材料中的 Mn^{3+} 因歧化反应(例如还原)而以 Mn^{2+} 或 Mn^{4+} 的形式溶解或离解于电解质中。相反,当y小于0.01时,会难以实现如上所述的结构稳定性和副反应抑制,且当y超过0.1时,因为影响容量的过渡金属的量相对更少,所以电池容量会下降,因此是不优选的。因此,使用这种材料的电池的循环特性和稳定性会提高。

[0053] 在LMO型正极活性材料中,平均粒径可以为约20 μm ~约25 μm 。当正极活性材料的平均粒径在上述范围内时,可以防止正极活性材料中的 Mn^{3+} 因歧化反应(例如还原)而溶解(离解)在电解质中。因此,使用这种材料的电池的循环特性和稳定性会提高。

[0054] 通过本领域中已知的方法可以制造这种正极活性材料。例如,通过例如但不限于固态法、碳酸盐共沉淀、乳液法、溶胶-凝胶法等可以制造正极活性材料。

[0055] 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具有上述正极活性材料的正极、负极和设置在正极与负极之间的隔膜。

[0056] 同时,在本发明的一个具体实施方案中,根据本发明的另一个方面,正极还可以包含由如下化学式2表示的镍-锰-钴三元体系(下文中称作“NMC型”)正极活性材料。

[0057] [化学式2]

[0058] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-z-w}\text{Mn}_z\text{Co}_w\text{O}_b$

[0059] 在化学式2中,a为0.95~1.1,z为0.1~0.9,w为0.1~0.9,且b为1~2。

[0060] 在本发明的一个具体实施方案中,基于重量比,LMO型正极活性材料与NMC型正极活性材料在正极中的含量比没有特别限制,但优选为1:99~99:1,或10:90~90:10,或30:70~70:30。

[0061] 含量比可以随制造的锂二次电池的最终使用目的、使用环境或使用条件而变化。例如,在室温条件下使用电池的情况中,因为输出特性随LMO型正极活性材料的量的增大而提高,所以优选提高LMO型正极活性材料的量的比例。

[0062] 图3显示了实施例3~5使用LMO型正极活性材料和NMC型正极活性材料的混合物的混合正极制造的电池的充/放电曲线。根据图发现,随着正极活性材料中LMO型正极活性材料的量的增大,在电池的放电曲线中平台区域的电势倾向于升高。此外,图4是绘制实施例3~5的电池的不同容量曲线的图。

[0063] 此处,在实施例3的LMO型正极活性材料的含量比很高的情况中,在约4.2V处的反应时间倾向于延长,而在实施例5的NMC型正极活性材料的含量比很高的情况中,在3.7V处的反应时间倾向于延长。因此,在室温条件下通常使用的电池的情况中,优选提高LMO型正极活性材料的含量比或单独使用LMO型正极活性材料。

[0064] 同时,在高温条件下,锰的释放增多,造成输出特性劣化。因此,在约50℃以上的温度条件下在长期使用环境中应用的电池的情况中,从由锰的释放造成的容量下降的补偿考虑,通过提高NMC型正极活性材料在正极中的含量可以提高电池性能。图2a~2d是描绘在实

实施例3和4中制造的电池的循环特性与温度条件之间的关系的图。根据图2a~2d,在5℃温度条件下LMO型正极活性材料的含量很高的情况中,发现放电容量高。

[0065] 然而,发现实施例3的电池和实施例4的电池的放电容量之差倾向于随温度的升高而降低。此外发现,放电容量随循环次数的下降在55℃的温度条件下呈现得更明显,且在大致约150个循环中实施例3的电池的循环特性倾向于在实施例4的电池之后下降。因此,在用于高温条件中的电池的情况中,通过提高NMC型正极活性材料的含量比的方法,可以防止因容量下降而造成的电池性能劣化,所述容量下降由于锰在LMO型正极活性材料中的释放而造成。

[0066] 此外,本发明提供一种包含所述正极活性材料的锂二次电池用正极和包含所述正极的二次电池。

[0067] 锂二次电池通常包含各自具有负极、隔膜和正极的单元电池,基本上,锂二次电池包含至少一个单元电池,优选多个单元电池。单元电池可以包含其中将隔膜设置在相反极性的电极之间且两个最外部的电极具有不同极性的至少一个单元电池结构,或可以包含其中将隔膜设置在相反极性的电极之间且两个最外部的电极具有相同极性的至少一个单元电池结构。

[0068] 在本发明的一个实施方案中,负极没有特别限制,且通过利用本领域中已知的普通方法将负极活性材料(通常假定为微粒形式)结合到集电器可以制造所述负极。

[0069] 负极活性材料的非限制性实例可以包括常规用于电化学装置的负极中的普通负极活性材料,特别地例如碳如石油焦、活性炭、石墨、非石墨化碳和石墨基碳;金属复合氧化物如 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0 < x \leq 1$)、 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn、Fe、Pb、Ge; Me': Al、B、P、Si、周期表中1、2和3族的元素、卤素; $0 < x < 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$); 锂金属; 锂合金; 硅基合金; 锡基合金; 氧化物如SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₃O₄、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、GeO、GeO₂、Bi₂O₃、Bi₂O₄和Bi₂O₅; 导电聚合物如聚乙炔; Li-Co-Ni基材料, 优选非碳基材料如Si、Sn等。

[0070] 通常,隔膜呈具有多个孔的多孔隔膜的形状。所述多孔隔膜没有特别限制,且可以通过本领域中已知的普通方法以膜或无纺布或机织织物的形式制造。隔膜的非限制性实例可以由选自如下物质中的任意一种聚合物制成的膜或无纺布或机织织物的类型: 聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚芳基醚酮、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚苯并咪唑、聚醚砜、聚苯醚、环烯烃共聚物、聚苯硫醚和聚萘二甲酸乙二醇酯或其混合物。

[0071] 此外,所述多孔隔膜还可以包含具有无机粒子和粘合剂的多孔涂层,如本领域所已知的。所述无机粒子选自如下物质: 具有大于或等于5的介电常数的无机粒子; 具有锂离子传递能力的无机粒子; 及其混合物。所述粘合剂可以为选自如下物质中的任意一种: 聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯酸(PAA)、聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯、聚环氧乙烷、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、氰乙基普鲁兰、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基纤维素、氰乙基蔗糖、普鲁兰、羧甲基纤维素(CMC)、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物、聚酰亚胺、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈和丁苯橡胶(SBR)或其混合物,但不限制于此。

[0072] 可用于本发明中的电解液包含例如 A^+B^- 结构的盐。此处, A^+ 包括包含碱金属阳离子如 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 或其组合的离子,优选 Li^+ 离子。 B^- 包括包含诸如以下阴离子或其组合的离子:

F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_2SO_2)_3^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 和 $CH_3CO_2^-$ 。优选地， A^+B^- 结构的盐为锂盐。

[0073] 将 A^+B^- 结构的盐溶于或离解于有机溶剂中。有机溶剂的实例包括而不限于碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、二甲亚砜、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、碳酸甲乙酯(EMC)、 γ -丁内酯或其混合物。

[0074] 通过本领域中通常使用的制造方法可以制造本发明中所使用的电极。例如，在将电极活性材料、粘合剂、溶剂和根据需要而添加的导电材料和分散剂进行混合并搅拌以制备浆料之后，可以将浆料施加到集电器，随后压缩，由此可以制造电极。在电极活性材料中，正极活性材料和负极活性材料的描述为如上所述。

[0075] 作为粘合剂，可以使用聚偏二氟乙烯、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-二烯三元共聚物(EPDM)、磺化的EPDM、丁苯橡胶、氟橡胶(氟弹性体)和各种共聚物。

[0076] 溶剂的非限制性实例可以包括如下物质或其混合物：丙酮、四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、环己烷和水。这些溶剂提供适当水平的粘度以在期望水平下在集电器的表面上形成浆料涂层。

[0077] 作为导电材料和分散剂，可以使用本领域内已知的且通常使用的材料而无限制。例如，可以将导电材料另外与正极活性材料粒子混合。基于包含正极活性材料的混合物的总重量，可以以例如1~50重量%的量添加导电材料。导电材料没有特别限制，条件是其在电池中不会造成化学变化的同时具有高电导率即可，且可以使用例如：石墨如天然石墨和人造石墨；炭黑类材料如炭黑、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、铝和镍粉末；导电晶须如氧化锌和钛酸钾；导电氧化物如二氧化钛；导电材料如聚亚苯基衍生物等。

[0078] 正极集电器没有限制为具体类型，条件是其在相应电池中不会造成化学变化的同时导电，且作为非限制性实例可以由如下物质或其组合制造：不锈钢；铝；镍；钛；烧结碳；以及经碳、镍、钛或银在其表面上进行处理的铝或不锈钢。同时，负极集电器没有限制为具体类型，条件是其在相应电池中不会造成化学变化的同时导电，且作为非限制性实例可以由如下物质或其组合制造：铜；金；不锈钢；铝；镍；钛；烧结碳；经碳、镍、钛或银在其表面上进行处理的铜或不锈钢；以及铝镉合金。

[0079] 集电器可以具有细小的表面纹理以增强正极活性材料的粘附力，且可以为各种形状如膜、片、箔、网、多孔结构、泡沫、无纺产物等。

[0080] 在电池的制造中，根据最终产品的制造方法和所需要的物理性质，可以在电池制造过程中在适当步骤中注入电解液。即，可以在电池组装之前或在电池组装的最终步骤中注入电解液。

[0081] 实施例

[0082] 下文中，为了具体说明的目的，通过实例详细地对本发明进行描述。然而，根据本发明的示例性实施方案可以以许多不同形式实现，且本发明的范围不应解释为限制为下述

示例性实施方案。相反,以本发明彻底并完整并将本发明的范围完全传达给本领域技术人员的方式提供这些示例性实施方案。

[0083] 制造例1

[0084] 在1.10:1.95:0.05的摩尔比下将碳酸锂(Li_2CO_3)、氧化锰(Mn_3O_4)和氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)进行混合并粉碎。将粉碎的混合物在约450℃的温度下加热约5小时,其后,再次在550℃下加热约5小时。随后,将制得物冷却并粉碎,在将制得物在约650℃下烧结20小时之后,将制得物再次冷却至室温并持续约3小时,结果得到尖晶石结构的铝掺杂的锂锰复合氧化物型正极活性材料。

[0085] 制造例2

[0086] 除了使用氢氧化钴代替氢氧化铝之外,通过实施与制造例1相同的方法得到了钴掺杂的锂锰复合氧化物型正极活性材料。

[0087] 制造例3

[0088] 在1.10:1.95:0.05的摩尔比下将碳酸锂(Li_2CO_3)、氧化锰(Mn_3O_4)和氢氧化钴($\text{Co}(\text{OH})_3$)进行混合并粉碎。将粉碎的混合物在约450℃的温度下加热约5小时,其后,再次在550℃下加热约5小时。随后,将制得物冷却并粉碎,在将制得物在约650℃下烧结20小时之后,将制得物再次冷却至室温并持续约3小时,结果得到尖晶石结构的镍-锰-钴复合氧化物型正极活性材料($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)。

[0089] 制造例4

[0090] 除了在1:2的摩尔比下使用氢氧化锂和二氧化锰以代替碳酸锂(Li_2CO_3)、氧化锰(Mn_3O_4)和氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)之外,通过实施与制造例1相同的方法得到了正极活性材料。

[0091] 实施例1

[0092] 将在制造例1中得到的正极活性材料施加到铝箔以制备正极。此外,制备了负极,其中将石墨负极活性材料施加到作为负极集电器的铜箔,将作为隔膜的多孔聚乙烯膜设置在正极与负极之间,将其卷起以制造单元电池,并制备了至少一个单元电池。

[0093] 将电解液注入制备的单元电池中以制造锂二次电池,所述电解液包含作为锂盐的1M LiPF_6 和作为有机溶剂的在30:70体积比下的碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合物。

[0094] 实施例2

[0095] 除了使用在制造例2中得到的正极活性材料之外,通过与实施例1中相同的方法制造了锂二次电池。

[0096] 实施例3

[0097] 将在制造例1中得到的正极活性材料和在制造例3中得到的正极活性材料在60:40重量比下的正极活性材料混合物施加到铝箔以制备正极。此外,制备了负极,其中将石墨负极活性材料施加到作为负极集电器的铜箔,将作为隔膜的多孔聚乙烯膜设置在正极与负极之间,将其卷起以制造单元电池,并制备了至少一个单元电池。将电解液注入制备的单元电池中以制造锂二次电池,所述电解液包含作为锂盐的1M LiPF_6 和作为有机溶剂的在30:70体积比下的碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合物。

[0098] 实施例4

[0099] 除了使用在55:45重量比下的在制造例1中得到的正极活性材料和在制造例3中得

到的正极活性材料的正极活性材料混合物之外,通过与实施例2中相同的方法制造了锂二次电池。

[0100] 实施例5

[0101] 除了使用在50:50重量比下的在制造例1中得到的正极活性材料和在制造例3中得到的正极活性材料的正极活性材料混合物之外,通过与实施例2中相同的方法制造了锂二次电池。

[0102] 比较例1

[0103] 除了使用在制造例4中得到的正极活性材料之外,通过与实施例1中相同的方法制造了锂二次电池。

[0104] 实验结果

[0105] 1) 初始效率和容量保持率

[0106] 在恒定电流下在0.1C的电流密度下将实施例1、实施例2和比较例1的电池各自充电至高达5mV,其后,均匀保持在5mV的恒定电压下,当电流密度达到0.005C时,结束充电。在放电中,以CC模式在0.1C电流密度下放电至1.5V。在相同条件下将充电和放电重复40次,并测量充电和放电特性。图1是绘制实施例1和2的电池与比较例1的电池的容量值(mAh/g)与循环次数之间关系的图。参考图1,当与比较例1的未掺杂的电池相比时,实施例1和2掺杂有铝和钴的电池分别展示了优异的初始效率和容量保持率(40个循环)。将其总结于下表1中。

[0107] [表1]

[0108]

	实施例1	实施例2	比较例1
活性材料粒径(在270目上的D ₅₀) (μm)	22.95	22.15	23.81
初始效率(%)	98.8	98.8	98.1
容量保持率(40个循环)(%)	97.0	97.1	96.2

[0109] 2) 关于混合正极的容量保持率与温度的关系的评价

[0110] 使用在实施例3和4中制造的电池通过在5℃、25℃、40℃和55℃下测量循环寿命特性对容量保持率进行了研究。关于各种电池,将在0.7C电流下的充电和放电至0.5CP重复300个循环,并将结果示于图2a~2d中。根据图2a~2d,在室温与约40℃之间的条件下,实施例3的电池显示了相对高的随循环次数的放电容量,但类似的容量保持变化趋势呈现在实施例3和4的电池中(在两个图之间的梯度方面无大的差别)。然而,随着温度的升高,实施例3和4的电池在放电容量差方面倾向于逐渐降低,且当与实施例4的电池相比时,在约55℃以上的高温下实施例3的电池在放电容量随循环次数的变化方面显示了更明显的下降。

[0111] 3) 关于混合正极的循环特性的评价

[0112] 在25℃下在0.2C的恒定电流下将实施例3~5中制造的电池各自充电至高达4.2V,其后,均匀保持在4.2V的恒定电压下,且当电流密度达到1/20C时,结束充电。随后,在0.2C的恒定电流下放电至3V。在重复充电和放电150个循环之后,对电池的充电和放电特性进行了测量,并将充/放电曲线和不同容量曲线分别绘制在图3和4上。据此,在室温条件下发现,如上所述,在4.2V区域的高电势下,实施例3的具有高含量比的LMO型正极活性材料的电池比实施例5显示了更长的反应时间。

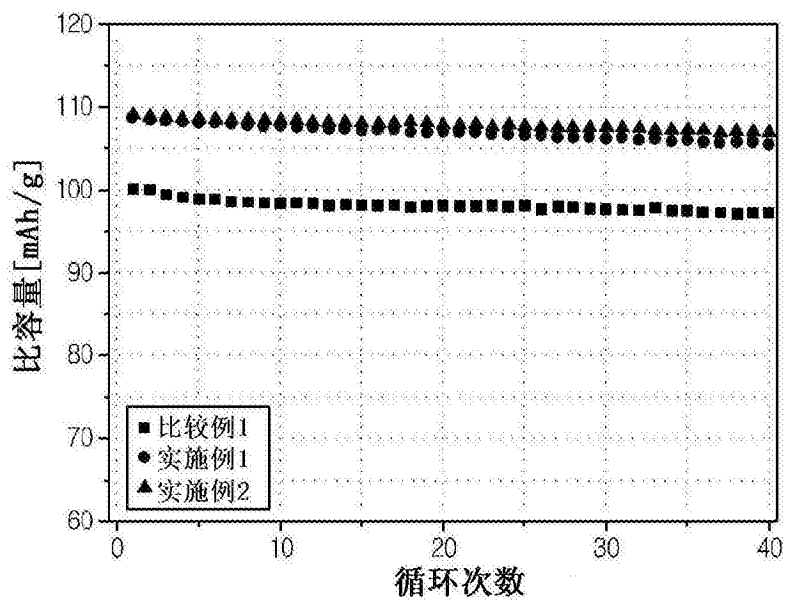


图1

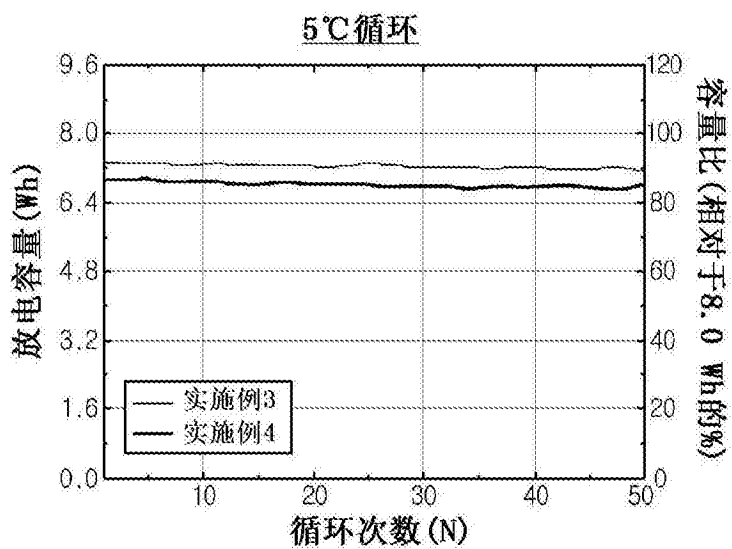


图2a

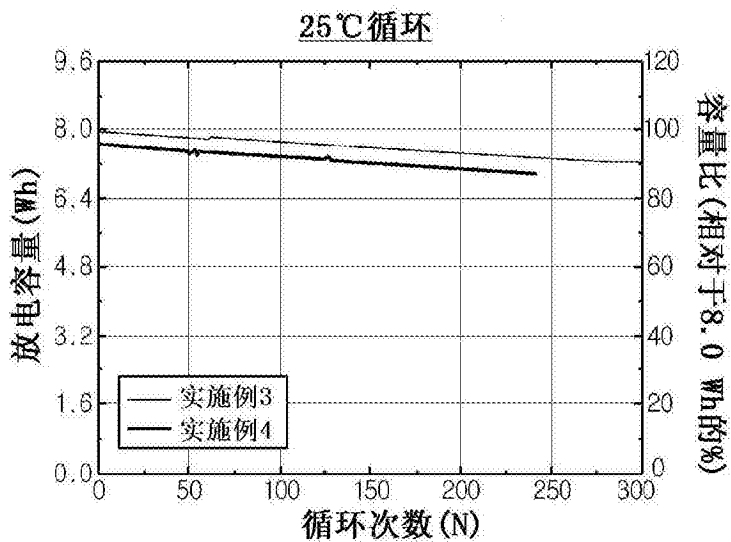


图2b

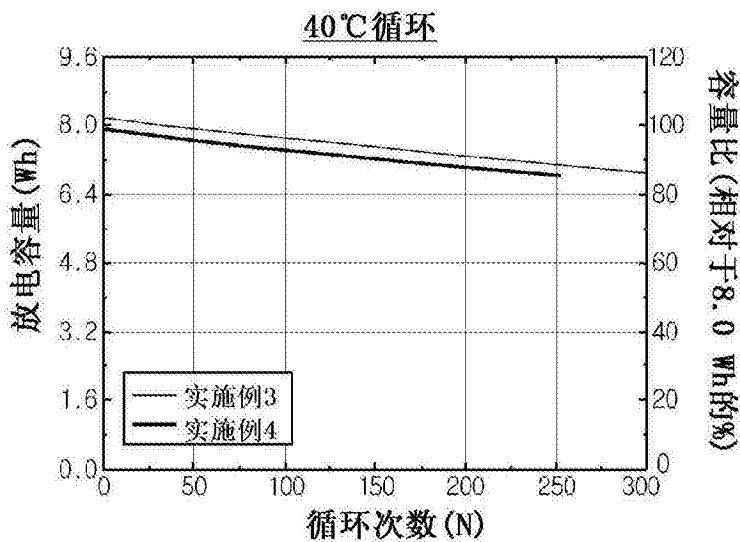


图2c

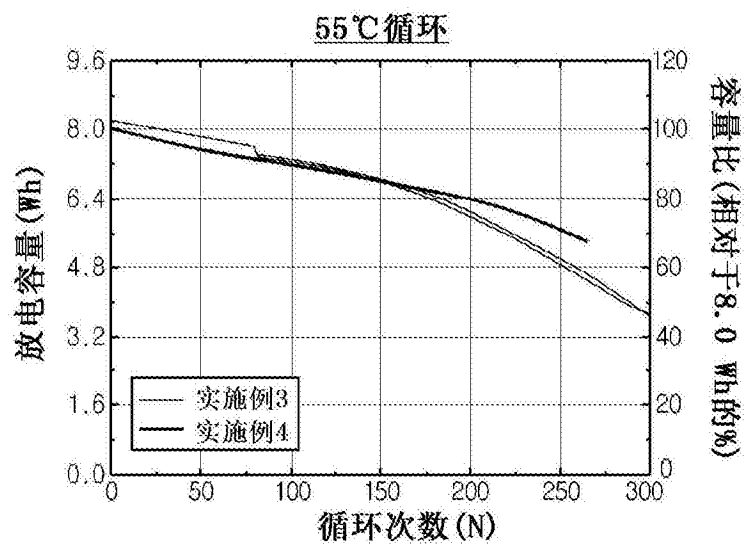


图2d

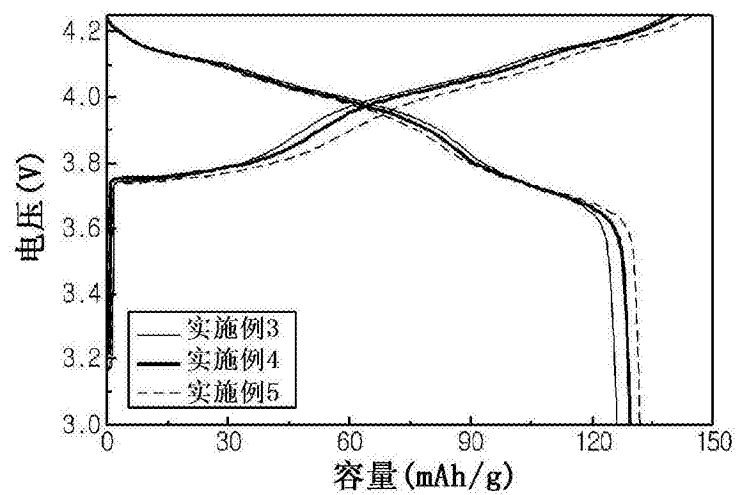


图3

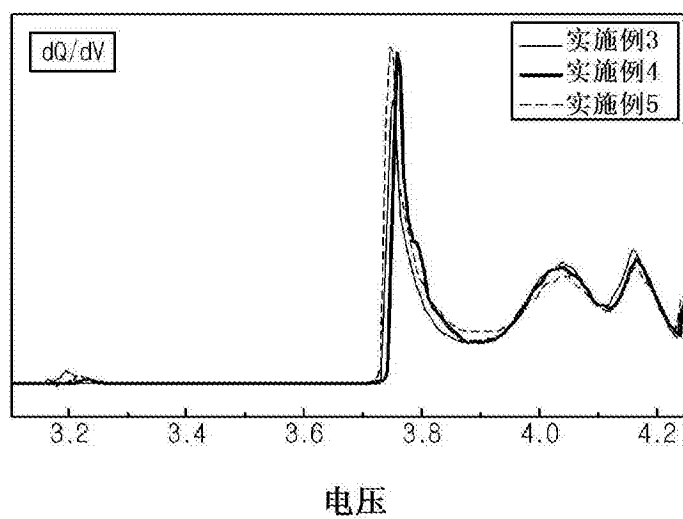


图4