

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/52 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780016564.2

[43] 公开日 2009年5月20日

[11] 公开号 CN 101438436A

[22] 申请日 2007.3.16

[21] 申请号 200780016564.2

[30] 优先权

[32] 2006.3.20 [33] KR [31] 10-2006-0025116

[32] 2006.5.8 [33] KR [31] 10-2006-0040969

[86] 国际申请 PCT/KR2007/001292 2007.3.16

[87] 国际公布 WO2007/108610 英 2007.9.27

[85] 进入国家阶段日期 2008.11.7

[71] 申请人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

[72] 发明人 J·M·保尔森 申善植 朴洪奎

[74] 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

代理人 钟守期 唐铁军

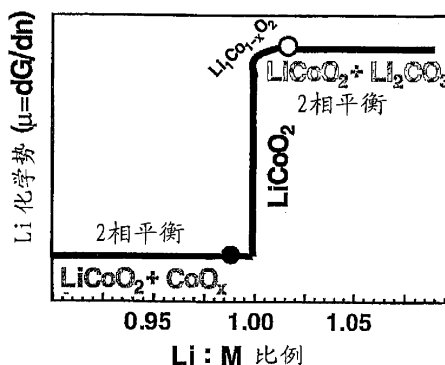
权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 7 页

[54] 发明名称

化学计量的锂钴氧化物及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种含 LiCoO_2 粉末，其包括通过对锂钴氧化物和锂缓冲材料进行热处理而在它们之间达到锂的化学势平衡从而具有化学计量组成的 LiCoO_2 ；一种锂缓冲材料，其用作 Li 受体或 Li 供体以除去过量的 Li 或补充缺少的 Li，它们均与一种化学计量的金属氧化物共存；以及一种制备含 LiCoO_2 粉末的方法。进一步地，还提供一种含有上述含 LiCoO_2 粉末作为活性材料的电极，以及一种包括所述电极的可充电电池。本发明使得生产这样一种 LiCoO_2 电极活性材料成为可能，其具有改良的高温储存性能和高电压循环性能，并对生产过程中的组成波动是稳定的。因此本发明的优点为，例如在电极活性材料的大批量生产中减少在质量控制和过程管理方面耗费的时间与人力，并降低 LiCoO_2 的生产成本。



1. 一种含 LiCoO_2 的粉末, 包括通过对锂钴氧化物和锂缓冲材料进行热处理而在它们之间达到锂化学势的平衡从而具有化学计量组成的 LiCoO_2 。

2. 权利要求 1 的粉末, 其中所述锂缓冲材料为这样一种材料: 其从作为 LiCoO_2 的 Li 过量形式的 Li_2CO_3 中抽取 Li 而导致 Li_2CO_3 的分解, 或者向作为 Li 缺乏的形式的钴氧化物补充锂而导致 LiCoO_2 的产生。

3. 权利要求 1 的粉末, 其中所述锂缓冲材料为一种化学式为 Li_2MO_2 ($0.95 < z < 1.1$; $\text{M} = \text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y$, $0 < y < 0.5$, 且 Mn 与 Ni 的比例 ($x/(1-x-y)$) 在 0.4 至 1.1 的范围内) 的材料。

4. 权利要求 1 的粉末, 其中所述锂缓冲材料为 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 。

5. 权利要求 1 的粉末, 其中所述热处理的温度低于 LiCoO_2 和所述锂缓冲材料反应而生成新化合物的温度。

6. 权利要求 1 的粉末, 其中所述热处理的温度在 400 至 1100°C 范围内。

7. 权利要求 1 的粉末, 其中 LiCoO_2 的含量为至少 40 重量%以上。

8. 权利要求 1 的粉末, 其中 LiCoO_2 与所述锂缓冲材料混合并接触。

9. 权利要求 1 的粉末, 其中所述锂缓冲材料具有覆盖 LiCoO_2 表面的核-壳结构。

10. 权利要求 1 的粉末, 其以至少 1 kg 一批的规模制备。

11. 权利要求 1 的粉末, 其以至少 20 kg 一批的规模制备。

12. 权利要求 1 的粉末, 其用作可充电电池的阴极活性材料。

13. 一种具有恒定锂化学势的含 LiCoO_2 粉末, 其中 LiCoO_2 与一种锂缓冲材料在二者间锂化学势平衡的条件下共存, 并且所述粉末的锂化学势高于 LiCoO_2 和钴氧化物之间的平衡锂化学势, 且低于 LiCoO_2 和 Li_2CO_3 之间的平衡锂化学势。

14. 一种用作 Li 受体或 Li 供体以除去过量的 Li 或补充缺少的 Li 的锂缓冲材料, 其各自均与化学计量的锂金属氧化物共存。

15. 权利要求 14 的缓冲材料, 其从作为 LiCoO_2 的 Li 过量形式的 Li_2CO_3 中抽取 Li 而导致 Li_2CO_3 的分解, 或者向作为 Li 缺乏的形式的钴氧化物补充锂而导致 LiCoO_2 的产生。

16. 权利要求 14 的缓冲材料, 其中所述缓冲材料为一种化学式为 Li_zMO_2 ($0.95 < z < 1.1$; $\text{M} = \text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y$, $0 < y < 0.5$, 且 Mn 与 Ni 的比例 $(x/(1-x-y))$ 在 0.4 至 1.1 范围内) 的材料。

17. 一种制备含 LiCoO_2 粉末的方法, 包括一个提供 LiCoO_2 和锂缓冲材料的均匀混合物的步骤, 及一个加热所述混合物以达到锂化学势平衡的步骤。

18. 权利要求 17 的方法, 其中所述均匀混合物具有所述锂缓冲材料覆盖 LiCoO_2 表面的核-壳结构。

19. 权利要求 17 的方法, 其中所述热处理温度低于 LiCoO_2 和所述锂缓冲材料反应而生成新化合物的温度。

20. 权利要求 17 的方法, 其中所述热处理温度在 400 至 1100°C 范围内。

21. 一种电极, 包括权利要求 1 至 13 中任一项的粉末作为活性材料。

22. 一种可充电电池, 包括权利要求 21 的电极。

化学计量的锂钴氧化物及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种具有化学计量组成的锂钴氧化物，其可用作可充电锂电池的阴极活性材料。

背景技术

1980年的一篇报道公开了 LiCoO_2 可用作可充电锂电池的阴极活性材料，随后又进行了许多研究，从而使 LiCoO_2 作为可充电锂电池的阴极活性材料而被商业企业采用。但 LiCoO_2 的高成本占电池产品成本的大部分（约25%）。激烈的竞争迫使可充电锂电池的生产者降低成本。

LiCoO_2 的高成本由两个原因造成：首先是钴的高原料成本，其次是在大规模生产期间建立可靠的质量管理及确保完善的过程控制所需的成本。

尤其是，该质量管理和过程控制意在获得重现性高的具有最佳性能的产品，使每批产品的性能与最佳性能间仅有微小波动。 LiCoO_2 性能的高重现性和低波动性在目前高自动化的高电容量锂电池生产线中至关重要。

但一个主要问题是 LiCoO_2 为敏感材料。生产工艺参数的微小变化即可造成阴极产品性能的巨大波动。因此质量管理和过程控制需要投入大量的人力财力。

LiCoO_2 为化学计量相（stoichiometric phase）。尚无文献报道有在正常条件（例如 800°C 空气中）下 $\text{Li}:\text{Co}$ 非化学计量比的任何可靠指标。

仅 $\text{Li}:\text{Co}$ 的比例非常接近1:1的化学计量的 LiCoO_2 具有适用于商业锂电池中阴极活性材料的特性。如果 Li 含量高于1:1，则 LiCoO_2 将与第二相共存，该第二相含有过量的锂且主要由 Li_2CO_3 组成。 Li_2CO_3 杂质在商用 LiCoO_2 阴极活性材料中是非常不希望出现的。已知这类样品在升高的温度和电压下会表现出不良的存储性能。一种测量所述存储性能的常规测试是使完全充电的电池在 90°C 下存储5小时。

如果阴极含 Li_2CO_3 杂质，可能会导致聚合物电池的严重膨胀（厚度的增加）。即使坚硬得多的方形蓄电池（prismatic cell）的金属壳也会隆起。

如果 Li 含量低于 1:1，则该阴极将含有二价钴，即 LiCoO_2 与钴氧化物共存。缺少锂的 LiCoO_2 在高压（ $>4.3\text{ V}$ ）、尤其是在高温下会表现出不良的循环稳定性。推测存在于钴氧化物相中的二价钴的较高的催化活性促使 LiCoO_2 表面发生不想要的电解质氧化。或者，二价钴可能——尤其是在高压下——溶解于电解质中，而在阳极一侧沉淀出来，从而破坏阳极表面的固体电解质中间相（SEI）层。

只有在实验室中才可通过简单地加热 LiCoO_2 容易地制备几乎不含 Li_2CO_3 或 CoO_x 杂质的化学计量的 LiCoO_2 。在文献中已阐明了这种（纽扣电池中）阴极的高循环稳定性。推测该良好的循环稳定性归因于两个因素：（1）小规模时（实验室规模的样品）过量的锂（ Li_2CO_3 ）易于在烧结期间蒸发，以及（2）加热可修复任何由于在空气中暴露而造成的对 LiCoO_2 表面的破坏，这可能是通过碳氢化合物的还原作用而实现。

在大规模生产中，类似的 LiCoO_2 再加热对于解决可能发生的高温特性和循环稳定性相关问题是无效的。首先，大规模生产的 LiCoO_2 不具有被破坏的表面。生产后该产品通常被装入密闭包装，因此任何由于暴露于空气中而造成的破坏几乎都是不存在的。其次，在大规模生产中，过量的锂几乎不能蒸发。因挥发相以极小的热力学平衡分压存在，故仅有极少量的 Li_2CO_3 可分解。在小的分压中气体输送非常缓慢，因此仅有微量的 Li_2CO_3 可分解。如果我们处理大量的样品，该气体输送不足以使大量的 Li_2CO_3 分解。

如果 Li_2CO_3 在锂受体（例如钴氧化物）的存在下分解则情况有所不同。在该情况下，有较高的热力学平衡分压和较快的气体输送动力学足以使 Li_2CO_3 分解。

更一般地说，大规模地制备具有精确的所需 Li:Co 比例的 LiCoO_2 是非常困难的，甚至是不可能的。如果使用过量的钴，会残留钴氧化物杂质。不幸的是，小的 CoO_x 杂质几乎不可能为标准质量控制方法检测到，但却对阴极的性能非常重要。而如果使用过量的锂，会因大规模生产中低的蒸汽压导致锂杂质残留。即使预混合的（ Li_2CO_3 和 Co-氧化物）粉末

恰好具有想要的 Li:Co 比例,混合的粉末中任何的不均匀也会使烧结后产生的粉末一些区域富锂而其它区域缺锂。此外,一些 Li_2CO_3 会在与 Co-氧化物完全反应之前熔化,且熔化的 Li_2CO_3 倾向于在下部分出。这将造成烧结器中形成这样的 Li:Co 梯度,即顶部样品锂不足而底部样品锂过量。结果导致存在极少量的杂质相 (Li_2CO_3 或 Co-氧化物)。

许多改善 LiCoO_2 特性的现有技术已公开。这类尝试的实例为 LiCoO_2 的表面包覆、在 LiCoO_2 中掺杂其它金属阳离子、以及在很高温下制备非化学计量的 LiCoO_2 。每种尝试都产生了一些令人满意的结果,但所述结果不足以适用于大批量生产工艺,而且会产生另外的附加工艺成本问题。

发明内容

技术问题

本发明公开了在大批量生产工艺中 LiCoO_2 的性能波动主要是由 LiCoO_2 的锂化学势不同造成的,还公开了对工艺参数较不敏感的稳定 LiCoO_2 可通过将 LiCoO_2 和固态的锂缓冲材料共烧 (co-firing) 以调整锂和钴的化学计量组成至所需范围内而制备。

常规的大批量生产的 LiCoO_2 具有这样的问题,即组成上与所需化学计量间的微小偏差即可造成锂化学势的显著波动。如果将锂化学势固定在所给范围内,则在大批量生产规模中可制备甚至是在高温条件下亦具有极高的电压循环性能和存储性能的 LiCoO_2 。

因此,考虑到以上问题而做出本发明,并且本发明的目的是提供一种这样的粉末,该粉末包括通过对锂钴氧化物和锂缓冲材料进行热处理而在它们之间达到锂的化学势平衡从而具有化学计量组成的 LiCoO_2 ; 还提供一种制备所述粉末的方法、上述锂缓冲材料、一种含有上述含 LiCoO_2 粉末作为活性材料的电极、以及一种含有所述电极的可充电电池。

技术方案

根据本发明的一方面,上述和其它目的可通过提供一种粉末实现,该粉末含有通过对锂钴氧化物和锂缓冲材料进行热处理而在它们之间达到锂的化学势平衡从而具有化学计量组成的 LiCoO_2 。

本发明的另一方面提供一种具有恒定锂化学势的含 LiCoO_2 粉末,其

中 LiCoO_2 与锂缓冲材料在它们之间锂化学势平衡的条件下共存，且粉末的锂化学势高于 LiCoO_2 和钴氧化物之间的平衡锂化学势，且低于 LiCoO_2 和 Li_2CO_3 之间的平衡锂化学势。

本发明的又一方面提供一种作为 Li 受体或 Li 供体以除去过量的锂或补充缺少的锂的锂缓冲材料，其与化学计量的锂金属氧化物共存。

本发明的又一方面提供一种制备含 LiCoO_2 粉末的方法，包括一个提供 LiCoO_2 和锂缓冲材料的均匀混合物的步骤，和一个加热该所得混合物以使锂化学势平衡的步骤。

本发明的又一方面提供一种含有上述含 LiCoO_2 粉末作为活性材料的电极，以及一种含有所述电极的可充电电池。

附图说明

通过以下具体说明与附图的结合，将会更清楚地理解本发明的前述及其它目的、特征及优点，其中：

图 1 为 LiCoO_2 的锂化学势的热力学示意图；

图 2 为 Li 缓冲剂 (LiMO_2) 的锂化学势的热力学示意图；

图 3 为示出 Li 过量的 LiCoO_2 和锂缓冲剂 (LiMO_2) 之间的锂化学势平衡态的热力学示意图；

图 4 为示出 Li 不足的 LiCoO_2 和锂缓冲剂 (LiMO_2) 之间的锂化学势平衡态的热力学示意图；

图 5 示出参考实施例 1 中不同 Li:Co 比例下 LiCoO_2 的循环稳定性；

图 6 为参考例 4 中固态锂缓冲剂 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 的结晶图；

图 7 示出参考例 5 中固态锂缓冲剂 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 的循环稳定性；

图 8 为 FESEM (场发射扫描电镜) 照片，示出实施例 1 中 (a) LiCoO_2 前体粉末、以及 (b) 通过共烧 90% LiCoO_2 和 10% $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 得到的 TR01 样品；

图 9 示出实验例 2 中纽扣电池的循环稳定性，该电池含有 TR01 样品作为阴极活性材料；

图 10 示出比较例 1 中纽扣电池的循环稳定性，该电池含有廉价 LiCoO_2 作为阴极活性材料；

图 11 示出实验例 3 中聚合物电池的循环稳定性, 该电池含有 TR01 阴极活性材料 (23°C, 45°C, 1C 速率 (放电) -0.6C 速率 (充电), 3.0V 至 4.2V、3.0V 至 4.3V、3.0V 至 4.35V、3.0V 至 4.4V, 400 次循环);

图 12 为 FESEM 照片, 示出实施例 2 中的前体样品 (前体 1) 和所得电极活性材料 (4kg-最终物); 以及

图 13 示出实施例 2 中电极活性材料的循环稳定性, 其中 LiCoO_2 的核被固态锂缓冲剂壳层完全覆盖。

具体实施方式

下面将更详细地描述本发明。

<锂化学势>

通常, 化学势可定义为由实验条件决定的、与特定成分摩尔数变化有关的特征热力学状态函数 (内能、焓、吉布斯自由能、及亥姆霍兹自由能) 的变化。恒温恒压下化学势可通过以下方程式表示:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{j \neq i}}$$

其中 μ 为化学势, G 为吉布斯自由能, N 为分子个数, T 为温度, p 为压力。

因此, 化学势可看作每种物质在特定系统中的能态。如果具有不同化学势的两种不同的材料在同一系统中共存, 则将发生反应以降低总势能, 并且两种物质平衡至相同的势能。

在本发明中, “i” 为锂, “j” 为氧, 但通过被称为拉格朗日 (Lagrange) 转化的特定热力学操作, “j” 由氧分压 “ $p(j)$ ” 代替。其它的 “j” (Mn、Co、Ni) 被 “冻结 (frozen)”, 其将在下文中定义。

两种或更多种不同化学计量化合物的热力学平衡态要求它们之间具有相同的化学势。如果 LiCoO_2 与杂质物 (Li_2CO_3 或 CoO_x) 共存, 则可认为 LiCoO_2 与相应的杂质之间存在化学势平衡态。如图 1 所示, Li_2CO_3 的锂化学势比 LiCoO_2 高, 且 CoO_x 的化学势比 LiCoO_2 低。因此, 如果 LiCoO_2 的组成偏离化学计量 (1:1), 每种平衡势能分布将显示出一种阶梯式的梯度而非连续的形式。

通常，如前所述，大批量生产的 LiCoO_2 会有些锂过量或锂不足。这类产品总是具有与 Li_2CO_3 平衡的锂化学势较高值，或具有与 CoO_x 平衡的锂化学势较低值。因此，大批量生产的 LiCoO_2 难以具有介于较高化学势和较低化学势之间的适当值 ($\text{Li}:\text{Co}=1:1$ 组成的化学势)。

无大量杂质相 (Li_2CO_3 或 CoO_x) 的 LiCoO_2 仍具有表面缺陷。这是因为缺陷会从晶体中扩散出来并在表面上累积。结果导致表面缺少锂而使锂化学势低。或者，表面富含锂而使锂化学势高。

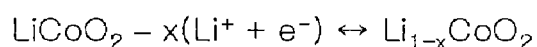
本发明提供一种具有恒定锂化学势的含 LiCoO_2 粉末，通过对 LiCoO_2 和一种作为 Li 受体和/或 Li 供体的物质进行热处理以使它们之间的化学势平衡，借此使 LiCoO_2 的锂化学势高于 LiCoO_2 和钴氧化物之间的平衡锂化学势、且低于 LiCoO_2 和 Li_2CO_3 之间的平衡锂化学势。

也就是说，这里所用短语“ LiCoO_2 锂化学势的优选范围”是指高于 LiCoO_2 和钴氧化物之间的平衡势能且低于 LiCoO_2 和 Li_2CO_3 之间的平衡势能的化学势。

如果将化学势固定在优选范围内的 LiCoO_2 作为可充电锂电池的阴极活性材料，则可有利地，在高电压下实现优良的循环稳定性。

锂化学势不易测量。它与室温下电池的开路电压 (OCV) 并不直接相关。OCV 为“冻结”钴-氧晶格结构下的锂势能。在此所使用的术语“冻结”是指低得足以在有限时间内阻止热力学平衡的温度。在温度为绝对零度 (0K) 时晶体物质的熵为零，因此表现出完全不同的热力学行为。

[反应路线 1]



相反地，在室温下锂化学势由过渡金属组成和锂化学计量所控制，此外还与制备期间的条件有关。

如前文所述，作为电极活性材料的商用 LiCoO_2 的性能很敏感地取决于 $\text{Li}:\text{Co}$ 的精确比例。一旦轻微偏离精确的 $\text{Li}:\text{Co}$ 比例，就会由于锂化学势的阶梯式变化而造成 LiCoO_2 性能的巨大变化。从而，控制存储和高压循环特性的表面特性也发生阶梯式变化。

显而易见地，应优选消除锂势能的阶梯式变化，并将该势能固定于优选范围内。这样锂化学计量于最佳化学计量值的微小偏离仅会造成锂化学势的微小变化，从而表面性能仅在最佳值附近轻微分散 (scatter)

并在通常情况下获得对组成变化不太敏感的较稳定的阴极材料。这样这种稳定的阴极材料就可以高质量和低成本制备而对完善的过程控制和质量管理方面要求较少，其将在下文说明。

<一种根据本发明平衡锂化学势的方法>

图 2 示出一种固态锂缓冲剂（例如 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ）的一些基本热力学性质的说明性实例。

作为一种缓冲剂是指其可用作锂受体和/或锂供体，且锂化学势随锂化学计量极小变化，而且化学势相对锂化学计量的斜率绝对值远小于将要被除去或补充锂的锂金属氧化物的值。

如果作为固态锂缓冲剂的 LiMO_2 中的 $\text{Li}:\text{M}$ 比为 1:1，则基本上 Mn 为四价，Co 为三价，且 Ni 为二价。如果样品富含锂 ($\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$)，则部分 Ni 为三价态。如果样品缺少锂 ($\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1+x}\text{O}_2$)，则部分 Mn 由 4 价变为 3 价态，或部分 Co 由 3 价变为 2 价态。价态的变化发生在同一晶体层结构中并使得能获得宽的化学计量范围。由于化学计量的范围宽，故锂化学势在有限范围内的变化不明显。

LiCoO_2 和固态锂缓冲剂例如 LiMO_2 （例如， $\text{M}=\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ ）的混合物在室温下不反应（即不会平衡）。因此，该混合物中所有的 LiCoO_2 颗粒仍保持低或高的锂化学势，且该缓冲剂颗粒具有由该缓冲剂的锂化学计量所决定的化学势。

混合物加热期间发生如下反应。在中等温度、可为 200°C 以上时，锂变得极易流动。但这不足以使锂化学势达到平衡，因为缓冲反应还包括过渡金属价态的改变。锂的流动同时还伴随着气相氧的吸入与释放。在更高的温度下、可为 400°C 以上时，氧变得可流动，但过渡金属阳离子仍被冻结。这时锂化学势和氧化学势达到平衡。在该温度下，缓冲剂可通过分解 Li_2CO_3 杂质消耗锂、或者释放锂以使钴氧化物杂质锂化。最终 LiCoO_2 的锂化学势在缓冲势能下平衡。

在更高温度 ($\gg 1000^\circ\text{C}$) 下，过渡金属阳离子变得可流动，故可与 LiCoO_2 反应而形成一种新物质。

本发明公开了与用作 Li 受体或 Li 供体的锂缓冲剂在 400°C 以上温度（即该温度高至足以使锂和氧达到平衡）下共烧的 LiCoO_2 。另外温度

应低至使过渡金属未完全平衡（1000℃以下）。因此可获得不含 Li_2CO_3 或钴氧化物杂质而与锂缓冲剂共存的化学计量的 LiCoO_2 。 LiCoO_2 的锂化学势固定于锂缓冲势能。缓冲剂的选择应使 LiCoO_2 的锂化学势固定于优选范围内。

图 3 为示出 LiCoO_2 （锂略微过量）和锂缓冲剂 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的混合物的热力学平衡态的示意图。最初， LiCoO_2 和缓冲剂中锂的化学势不同。在平衡过程期间，该缓冲剂（通过分解 Li_2CO_3 杂质）消耗锂直至达到化学计量的 LiCoO_2 ，并使锂化学势平衡且固定在优选范围内。

图 4 为示出缺锂 LiCoO_2 和锂缓冲剂 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的混合物的热力学平衡态的示意图。最初， LiCoO_2 和缓冲剂中锂的化学势不同。在平衡过程中，该缓冲剂释放锂（以使钴氧化物锂化）直至达到化学计量的 LiCoO_2 ，并使锂化学势平衡且固定在优选范围内。

<固态锂缓冲材料的选择>

锂缓冲材料可用作锂受体和/或锂供体。使 CoO_x 杂质锂化以形成 LiCoO_2 需要供给锂的特性。锂供体在本领域是已知的。所述锂供体的非限制性实例为含锂的氧化物例如 Li_2MnO_3 。另外，分解过量的 Li_2CO_3 杂质需要接受锂的特性。足以分解 Li_2CO_3 、但不足以使 LiCoO_2 去锂化的温和的锂受体在本领域也是已知的。所述锂受体的非限制性实例可包括 TiO_2 （反应以形成 Li_2TiO_3 ）、 ZrO_2 （ $\rightarrow \text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ）、 Al_2O_3 （ $\rightarrow \text{LiAlO}_2$ ）、 MnO_2 （ $\rightarrow \text{Li}_2\text{MnO}_3$ ）、 LiMn_2O_4 （ $\rightarrow \text{Li}_2\text{MnO}_3$ ）等。可将这些化合物归纳为能够与 Li_2O 形成双氧化物的氧化物。

锂受体化合物的其它实例可供给阴离子，优选氟离子或磷酸根离子，其捕获过量的锂借此形成稳定的锂盐。这类化合物的非限制性实例为 MgF_2 （ $\rightarrow 2\text{LiF} + \text{MgO}$ ）、 Li_3AlF_6 、 AlPO_3 （ $\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Li}_3\text{PO}_4$ ）及过渡金属基磷酸盐（例如 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 LiCoPO_4 ）等。这类锂受体可有效地分解 Li_2CO_3 杂质，但它们不能使 CoO_x 杂质锂化。此外，这些化合物是电化学惰性的，这意味着它们不会影响可逆容量。应加入少量的惰性物质，通常低于 1 重量%，否则最终阴极的特定可逆容量将过低。

本发明的固态锂缓冲剂优选同时具有锂接受能力和锂供给能力。优选地，本发明的固态锂缓冲剂还具有高的可逆容量。本发明锂缓冲剂的

优选实例可为式 Li_zMO_2 ($0.95 < z < 1.1$; $\text{M} = \text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y$, $0 < y < 0.5$, 且 Mn 与 Ni 的比例 ($x/(1-x-y)$) 在 0.4 至 1.1 范围内) 的锂过渡金属氧化物。

例如, 具体而言, 优选含有镍、锰及钴的锂过渡金属复合氧化物, 例如 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$, 因为它们可作为锂供体也可作为锂受体, 此外, 还因为它们可大量地加入 (>1 重量%, 通常为 10 重量%或以上) 而不致造成最终阴极材料的可逆容量的劣化。

在本发明中, 固态锂缓冲剂的量优选小于粉末总重量的 30 重量%。即, 电极活性材料中优选的 LiCoO_2 含量为大于 70 重量%。

所述锂缓冲剂的最小量为至少 1 mol%, 更典型为至少 10 mol%。例如, 如果 LiCoO_2 含有 0.25 mol% 的 Li_2CO_3 杂质, 则应加入约 1 mol% 的 LiMO_2 , 然后共烧结以生成与富锂的 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (大约组成为 $\text{Li}_{1.2}\text{M}_{0.8}\text{O}_2$) 共存的不含杂质的 LiCoO_2 。

或者, 可加入适量的缺锂 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1+x}\text{O}_2$ 作为固态锂缓冲剂。或者, 将 10 mol% 的 LiMO_2 加入含 0.25 mol% Li_2CO_3 杂质的 LiCoO_2 中以使 LiCoO_2 与略微富锂的 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (大约组成为 $\text{Li}_{1.025}\text{M}_{0.975}\text{O}_2$) 共存。

建议加入足量的固态锂缓冲剂 (或调整最初的锂化学计量) 以使共烧结后达到缓冲剂的优选的锂化学计量。如果最终产品中锂缓冲剂的锂含量太低或太高, 则通常该缓冲剂的电化学性能 (例如可逆容量) 会降低。

例如, 如果使用其中 $\text{M} = \text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ 或 $\text{M} = \text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.15}$ 的 LiMO_2 作为锂缓冲材料, 则热处理后该缓冲剂的锂化学计量应在所需范围内, 否则会使电化学性能劣化。略微富锂的 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($x < 0.04$) 和化学计量的 LiMO_2 以及略微缺锂的 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1+x}\text{O}_2$ ($x < 0.03$) 也均应在所述优选的范围内。虽然上述优选范围不能精确定义, 但似乎最终的锂缓冲剂中 $x = -0.03$ 、 $+0.04$ 的值一定在此范围内。

优选确保该固态锂缓冲剂的锂化学势与 LiCoO_2 的锂化学势相匹配, 并在高于 LiCoO_2 和钴氧化物的平衡势能且低于 LiCoO_2 和 Li_2CO_3 的平衡势能的优选范围内。例如, 镍含量高 (>80%) 的 LiMO_2 的优选 Li:M 比例为 1:1。然而, 在该组成下锂化学势太高。另外, 锂锰尖晶石的锂化学势低于相当于上述最佳范围下限的 LiCoO_2 和钴氧化物之间的平衡势能。因此, 尖晶石是一种将会分解 LiCoO_2 的过于强的锂受体。

本发明的电极活性材料不限于特定形式,只要 LiCoO_2 与锂缓冲剂(作为锂受体和/或锂供体的物质)相接触即可。在最简单的情况下,该电极活性材料为粉末状。通常将 LiCoO_2 粉末与固体锂缓冲剂粉末混合,然后进行热处理(共烧)。

在一个优选的实施方案中,热处理后的混合物为 LiCoO_2 的氧化物粉末(a)和式 Li_zMO_2 ($0.95 < z < 1.1$; $\text{M} = \text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y$, $0 < y < 0.5$, 且Mn与Ni的比例($x/(1-x-y)$)在0.4至1.1范围内)的锂过渡金属氧化物粉末(b)共烧的混合物。在此,氧化物粉末(a)为D50大于 $10\ \mu\text{m}$ 的单块(monolithic)颗粒,而氧化物粉末(b)为具有D50小于 $10\ \mu\text{m}$ 的团聚颗粒。

通常,当电极活性材料的颗粒尺寸较大时,可能会导致与原电池内部电解质反应的表面积减小,从而造成高电压存储性能和速率性能的明显劣化,故活性材料的颗粒直径减小。而另一方面,具有大的颗粒直径的电极活性材料与具有小的颗粒直径的活性材料相比表现出相对高的结构稳定性,包括高温性能;并可减少包括电解质分解在内的副反应。

然而,出人意料地确定了,即使氧化物粉末(a)具有大于 $10\ \mu\text{m}$ 的大的颗粒直径,本发明的共烧混合物仍可维持理想水平的优良的高电压储存性能。如前所述,这是因为在热处理期间作为锂缓冲材料的 Li_zMO_2 粉末(b)对 LiCoO_2 粉末(a)具有缓冲效应,使得可获得具有化学计量组成的 LiCoO_2 或具有合适锂化学势的混合物。

或者,该固态锂缓冲剂可以粉末形式加入、分散于溶液中,或可溶解于溶液中。

采用更复杂的制备路线而非简单地将粉末混合,不仅可以改善循环和存储性能,而且可使安全性获得改善。通常,已知 LiCoO_2 安全性差而含Mn的 LiMO_2 具有更好的安全性。因此,如果部分缓冲剂覆盖 LiCoO_2 表面,则安全性可获改善。

例如,可使 LiMO_2 细粒包覆于 LiCoO_2 颗粒的表面。常规方法包括将小的、优选单块的 LiMO_2 颗粒($1-3\ \mu\text{m}$)喷涂或干法涂布于更大的 LiCoO_2 颗粒($5-20\ \mu\text{m}$)上。烧结过程中不仅可消耗 Li_2CO_3 和 CoO_x 杂质,并将锂化学势固定于优选范围内,而且小的 LiMO_2 颗粒还会牢固地粘附在 LiCoO_2 表面并有效地覆盖 LiCoO_2 的大部分表面。

或者,可使用 LiCoO_2 作为晶种,通过沉淀法使过渡金属氢氧化物或过渡金属碳酸盐包覆于 LiCoO_2 上。在最终加入另外的锂并烧结后,不仅杂质被消耗掉,并且锂化学势固定于优选范围内,而且电化学活性的 LiMO_2 的致密厚层还可有效地覆盖 LiCoO_2 的表面。

<热处理>

在向 LiCoO_2 中加入锂缓冲剂后进行热处理。在一些情况下,可在热处理之前加入额外的添加剂。所述添加剂可为额外的锂的来源(例如 Li_2CO_3 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$),或该添加剂可抽取锂并补充氟(例如 MgF_2 和 Li_3AlF_6),或可成为适于调节颗粒表面的材料(例如,烧结剂)。

所述热处理通常在空气中进行,或者也可在受控的含氧量低的含氧气体或氧和氮的混合气体中进行。

所述热处理在合适的温度下进行。热处理的合适温度范围为 400 至 1100°C ,更优选 500 至 950°C 。小于 400°C 的温度可能就太低了。在这种低温下,锂缓冲剂和 LiCoO_2 之间的锂势能的平衡可能需要过长的时间。如果温度超过 500°C ,则 LiCoO_2 和锂缓冲剂之间锂势能的平衡和同样必要的氧势能的平衡通常会在合理的动力学下发生。如果该热处理在超过 1100°C 的很高温度下进行,则可造成不希望的明显增加的工艺成本。也就是说,在很高温度下的热处理具有受制于高温设备的安装、大的能源消耗、以及额外的工艺步骤例如烧结块的研磨和筛选所需的高成本的缺点。此外,在这样的温度下不仅锂和氧的势能平衡,而且过渡金属的扩散变得明显,从而生成掺杂的 LiCoO_2 。

例如,如果该锂缓冲剂为 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$,则主要是 LiCoO_2 中的钴扩散至 LiMO_2 中,并且较少的 LiMO_2 中的 Mn-Ni 也将扩散至 LiCoO_2 中,导致形成两种 $\text{LiCo}_{1-x}(\text{Mn-Ni})_x\text{O}_2$ 相的相混合物,其中一种相中 $x>0.333$,另一种相中 $x=0$ 。

<电极和可充电电池的制备>

可通过本领域已知的常规方法制备含有本发明的 LiCoO_2 材料作为电极活性材料的电极。例如,本发明的电极可使用导电材料以提供导电性,且除了这种活性材料外,还可使用一种粘结剂以粘结电极材料和集电器。

通过在分散溶剂中混合以上制备的电极活性材料、1至30重量%的导电材料和1至10重量%的粘结剂，然后搅拌以制备浆料。将所得电极浆料涂覆在金属板集电器上、压制并干燥所得结构以制成层状电极结构。

导电材料的一般实例为碳黑。市场上销售的产品可包括各种乙炔黑系列(可由Chevron化学公司和Gulf石油公司获得)、科琴黑EC系列(可由Armak公司获得)、Vulcan XC-72(可由Cabot公司获得)及Super P(可由MMM公司获得)。

所述粘结剂的代表性实例可包括聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVdF)或它们的共聚物，以及纤维素。

所述分散溶剂的代表性实例可包括异丙醇、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和丙酮。

用作集电器的金属薄板应为浆料可容易地黏着于其上的高度导电的金属。另外，该金属薄板应是在电池的工作电压范围内不反应的。如果满足上述条件，任何金属薄板均可使用。所述金属薄板的代表性实例可为铝或不锈钢的网或箔。

本发明提供一种包含本发明电极的可充电电池。本发明的可充电电池可由本领域已知的方法制备而无特别限制。例如，电池可通过将隔离膜插入阴极和阳极之间并将非水性电解质注入所得电极组件中而制作。可使用本领域已知的电极、隔离膜、电解质，并可任选使用本领域已知的添加剂。

在制作电池时可使用多孔隔离膜作为隔离膜。所述多孔隔离膜的具体实例可包括但不限于聚丙烯系列、聚乙烯系列及聚烯烃系列。

本发明可充电电池的非水性电解质包括环状碳酸酯和/或线性碳酸酯。所述环状碳酸酯可包括碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、及 γ -丁内酯(GBL)。所述线性碳酸酯的实例可包括碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)。本发明可充电电池的非水性电解质可含有锂盐结合碳酸酯化合物。所述锂盐的具体实例可包括 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 及 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 。

实施例

现将参考以下实施例对本发明进行更详细的说明。这些实施例的提

出仅为示例说明本发明，而不应解释为是对本发明范围和主旨的限制。

[参考例 1] 锂过量或锂不足的 LiCoO₂ 的制备及表征

本参考例意在说明 LiCoO₂ 的电化学性能、特别是在高电压下的循环稳定性非常敏感地依赖于 Li:Co 的比例。

市售的 LiCoO₂ 购自低成本供应商并用作本实验的前体材料。由该前体制备了 3 种 LiCoO₂ 样品 (Li⁻、Li0 及 Li⁺)。样品 Li⁻ 和 Li⁺ 约为 1 kg，样品 Li0 约为 100 g。

缺锂样品 Li⁻ 通过将 1 kg LiCoO₂ 浸在水中制备，生成总计 2 L 的浆料。边搅拌浆料边加入 7.6g 浓 Li₂SO₄。加入酸后发生 3 种不同的反应：

(1) Li₂CO₃ 杂质分解，(2) 二价钴溶解，及 (3) Li 离子与 H⁺ 离子在 LiCoO₂ 颗粒的表面区上的离子交换 (离子浸析)。起初其 PH 降至约 2，但 30 分钟后缓缓升至约 6。粉末通过过滤回收。于 180℃ 下干燥该粉末后，重复上述工艺。

如上过滤后的溶液的 ICP 分析表明，总计约 2.5 mol% 的锂和 0.6 mol% 的钴从 LiCoO₂ 中提取出来。如此，得到了大致组成为 Li_{0.98}CoO₂ 的锂钴氧化物 (LiCoO₂)。将缺锂的 Li_{0.98}CoO₂ 在 750℃ 下加热 10 小时。

近似化学计量的样品 Li0 通过将前体 LiCoO₂ 在 850℃ 下加热 10 小时制备。使用少量样品 (100 g) 以使最终的过量锂杂质蒸发。

富锂样品 Li⁺ 由 1 kg 价廉的 LiCoO₂ 制备，即相对于每 1 mol 钴加入 1.5 mol% 球磨的 LiOH · H₂O，然后于空气中、750℃ 下热处理 10 小时。

X-射线衍射 (XRD) 分析表明，全部 3 个样品基本具有相同的 XRD 图案。具体而言，彼此之间的晶格常数是相同的。样品 Li⁻、Li0 及 Li⁺ 的 pH 滴定表明 Li⁻、Li0 基本不含 Li₂CO₃ 杂质，而 Li⁺ 含有约 1 重量% 的 Li₂CO₃。样品 Li⁺ 不适合用于商用电池，因为在电池充电期间 Li₂CO₃ 杂质会产生无法接受的气体量 (例如导致聚合物电池膨胀)。

将所述样品以纽扣电池形式于 3.0-4.2、3.0-4.4 或 3.0-4.5 V、室温 (25℃) 或高温 (50℃) 下进行电化学测试。常规进程包括 32 个循环：充电速率为 C/5。在 1-5 次循环期间，测定了放电速率性能 (C/10、C/5、C/2、1C 和 2C)。在 C/5 放电速率下进行 6-30 次循环以研究循环稳定性。第 31 次循环在 C/10 放电速率下进行以研究剩余电容，第 32 次循环在

C/1 放电速率下进行以测定在高速放电下的电容损失（阻抗增加）。

所有样品均在 4.2V 下表现出良好的循环稳定性，而在 4.5V 下表现出强的电容衰减，特别是缺锂样品。在缺锂和富锂样品中观察到了明显的阻抗增加。详情如图 5 所示，下表 1 为结果总结。

<表 1>

样品 (Li:M 目标)	电容 (mAh/g) 25°C、C/5		电容衰减 (% 每 100 次循环)		说明	Li:M
	4.2V	4.5V	4.2V	4.5V		
	25°C	50°C	25°C	50°C		
Li ⁻ (0.98:1)	136	186	2.5	>70	速率差	太低
Li ⁰ (1.00:1)	138	186	2.2	8.4	-	-
Li ⁺ (1.02:1)	139	183	2.2	>50	-	太高

讨论：数据表明，即使是微小的 Li:Co 比例变化，也会使 LiCoO₂ 的高电压循环稳定性发生强烈变化。高电压循环稳定性（及高温储存性能）由表面性质所决定。表面化学性质取决于化学势。因为锂化学势呈阶梯状变化，故高电压循环稳定性也呈阶梯状变化。如果（根据本发明）锂化学势固定于优选范围内，则高电压循环稳定性可获得改善。

[参考例 2] 锂缓冲剂 LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ 作为锂受体的性能

该参考例意在确定 LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ 为锂受体。

可通过以下方法证实：将 LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ 与少量的 Li₂CO₃（总的 Li:M=1.025:1）混合，然后在 900°C 下进行一个加热步骤。X-射线衍射（XRD）分析示出如下结果。

(1) 全部 Li₂CO₃ 被消耗。该事实还由 pH 滴定证实。即将样品浸入水中后，残留的 Li₂CO₃ 杂质会溶解于水中并通过 pH 滴定法进行检测。

(2) 最终样品的晶格常数 (a_{hex}、c_{hex}、及晶胞体积) (2.8602 Å、14.2302633 Å、及 33.60586 Å) 小于最初 LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ 的晶格常数 (2.8620 Å、14.23688 Å 及 33.66297 Å)。这些结果证实源于 Li₂CO₃ 的锂已被引入晶格结构中，生成了 Li_{1+x}M_{1-x}O₂。（参见参照例 4 化学计量

和晶格常数的关系)。

讨论: 如果将 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 加入含少量 Li_2CO_3 杂质的 LiCoO_2 中, 然后共烧结, 则 Li_2CO_3 杂质将被消耗, LiMO_2 缓冲剂被锂化而生成 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$, 并且 LiCoO_2 的锂化学势将固定在与 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ 相同的值处, 该值低于因 LiCoO_2 与 Li_2CO_3 共存而存在的高值。

[参考例 3] 锂缓冲剂 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 作为锂供体的性能

本实例意在阐明 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 不是过强的锂受体, 其也可作为锂供体。

将 LiCoO_2 和 MOOH ($\text{M}=\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$) 以 5:3 的比例混合。所得混合物压成粒料。将所述粒料在 800°C 下共烧结 1 天后, 对烧结材料进行 X-射线衍射 (XRD) 分析和里特韦耳 (Rietveld) 精修。该精修产生以下结论:

1) Co_3O_4 、 LiCoO_2 和 Li-M-O_2 共存。

2) 最终的 Li-M-O_2 的晶格常数和晶胞体积比 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 稍大。即, 最终的 Li-M-O_2 表现出少量的锂不足。使用参考例 4 的数据可估算出其组成大约为 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1+x}\text{O}_2$, 其中 $x \approx 0.025$ ($\text{Li}:\text{M} \approx 0.95$)。

通过基本的热力学分析证实 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的锂化学势大于与钴氧化物杂质共存的 LiCoO_2 的低值。结论: $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 可作为锂供体使 Co_3O_4 杂质锂化。

[参考例 4] 锂缓冲剂 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的化学计量和晶格之间的关系

本参考例意在研究锂缓冲剂 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的化学计量-晶格的关系。

使用 $\text{Li}:\text{M}$ 约为 1:1 的市售 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 作为前体。将 Li_2CO_3 加入该前体材料中并使所得混合物在空气中于 900°C 下反应 24 小时以制备两种富锂样品——目标 $\text{Li}:\text{M}=1.025:1$ 和 $1.075:1$ 的 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ 。将混合氢氧化物 (MOOH , $\text{M}=\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$) 加入前体材料并将所得的混合物于 900°C 下反应 24 小时以制备两种缺锂样品——目标 $\text{Li}:\text{M}=0.975:1$ 和 $0.925:1$ 的 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1+x}\text{O}_2$ 。

X-射线衍射 (XRD) 分析显示出作为锂化学计量的函数的晶格常数的

渐进而平稳的变化。数据于下表 2 中给出。图 6 中也示出相同的数据。

<表 2>

Li:M	制备	六面体 a(Å)	六面体 c(Å)	c: a/√24	体积(Å ³)
0.925:1	加入 MOOH	2.8642	14.251	15.65043	33.74779
0.975:1	加入 MOOH	2.8632	14.24084	15.2743	33.70063
1.0:1.0	原样	2.8620	14.23688	15.41883	33.66297
1.025:1	加入 Li ₂ CO ₃	2.8602	14.23026	15.57188	33.60586
1.075:1	加入 Li ₂ CO ₃	2.8575	14.22082	15.84287	33.52114

参考例 2-4 的上述结果证实了示意图 2 至 4 的结果。

结论: LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ 为合适的固态锂缓冲剂。它能供给锂, 也能接受锂。其缓冲势能与 LiCoO₂ 的势能相匹配且在优选范围内。它具有宽的非化学计量范围。

[参考例 5] 锂缓冲剂 LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ 的电化学性能

本实验公开了固态锂缓冲剂 LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ 的其他性能。

测试了参考例 4 的样品的电化学性能。制备了(具有一个 Li 金属阳极)的纽扣电池并在 25°C 和 60°C 下对其进行测试。充电电压为 4.4、4.5 和 4.6V。下表 3 总结所得结果, 图 7 示出一些结果。

<表 3>

样品 (Li:M 目标)	电容 (mAh/g) 3.0-4.4V, C/5		60°C 下 每 100 次循环的衰减%			说明	Li:M
	25°C	60°C	4.4V	4.5V	4.6V		
0.925:1	164	179	8.4	18	56	低速率	太低
0.975:1	167	180	4.7	13	53	-	好
1:1	167	179	4.6	11	54	-	好
1.025:1	168	178	4.8	10	56	-	好
1.075:1	163	174	10.9	22	75	高衰减	太高

在相对宽的优选范围内（约 0.975:1 至 1.025:1）实现了优良的循环稳定性。高度缺锂的样品（0.925:1）表现出速率性能的一些劣化。具有低或高的 Li:M 比例的样品（0.925:1 或 1.075:1）表现出循环稳定性的一些劣化。

讨论：该相对宽的优选范围以及电化学性能的平稳变化是由锂化学势的渐变造成的。此外，还检测了其它性能包括表面化学（通过 pH 滴定法）。观察到取决于 Li:M 比例的性能发生类似的轻微且连续的变化。

[实施例 1] 具有固定锂化学势的 LiCoO_2 的制备

将 3.6 kg 价廉的 LiCoO_2 （获自低成本生产商）与 400 g 市售的 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 通过缓慢的球磨混合，然后在空气中于 900°C 下共烧结 10 小时。在所述样品冷却后立即装入瓶中（不需要筛分或研磨），并于干燥室中储存并进一步处理。

图 8 示出 LiCoO_2 前体及最终样品（样品名：TR01）的 FESEM 电子显微照片。TR01 的表面形态恰好与前体的混合物相同。特别是， LiCoO_2 和 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 仍是分开的颗粒而未烧结成团块。 900°C 的温度高得足以使锂和氧的化学势快速平衡。因此，可将 LiCoO_2 的锂化学势固定在由锂缓冲剂的锂化学势所决定的优选值。该值高于 LiCoO_2 与钴氧化物共存的低值，而低于 LiCoO_2 与 Li_2CO_3 共存的高值。此外，该 LiCoO_2 基本不含钴氧化物或 Li_2CO_3 杂质。pH 滴定法确认了无 Li_2CO_3 杂质。

[实验例 1] 共烧的效果

为了证实本发明中热处理的效果，将实施例 1 中制备的 TR01 的电化学性能与 90 重量%加热的 LiCoO_2 和 10 重量%的 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 的混合物样品相比较。

除了不对两种材料进行热处理（共烧）外，用与样品 TR01 中相同的方式制备样品。下表 4 为结果总结。

<表 4>

样品 (Li:M 目标)	C/5、4.5V、50℃下的电 容 (mAh/g)	电容衰减 (%每 100 次循环)	
		4.5V 25℃	4.5V 50℃
LiCoO ₂ -LiMO ₂ 混合物	190	12%	31%
TR01 (实施例 1)	187	2.0%	6%

表 4 结果表明，简单地混合 LiCoO₂ 和 LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ 而不进行热处理不足以实现较高的高压循环稳定性。

结论：热处理对于实现锂化学势的平衡是必需的。

[实验例 2] 纽扣电池测试

使用实施例 1 中制备的样品 TR01 作为阴极活性材料制备阴极。制备纽扣电池（具有一个 Li 金属阳极）并在 25℃ 和 50℃、4.4V 和 4.5V 下测试。图 9 和下表 5 为所得结果总结。

<表 5>

样品 (Li:M 目标)	C/5 下电容 (mAh/g)		电容衰减 %每 100 次循环		
	4.4V 25℃	4.5V 50℃	4.4V 50℃	4.5V 25℃	4.5V 50℃
TR01	171	187	2.5%	2.0%	6%

从表 5 和图 9 给出的结果可看出，实施例 1 的样品 TR01（具有固定于优选范围内的锂化学势）在高电压下具有改良的循环性能。

[比较例 1] 使用低价 LiCoO₂ 的纽扣电池测试

除了使用低价 LiCoO₂ 作为阴极活性材料外，用与实验例 2 中相同的方式制备纽扣电池，并在相同的条件下进行测试。本实例中所使用的 LiCoO₂ 与实施例 1 中所使用的前体是相同的化合物。将该低价 LiCoO₂ 粉

未加热至 900°C 并再生以具有与实施例 1 的样品 TR01 相同的热处理过程。然而，以上对比样品不经过借由锂缓冲剂作用而使锂化学势达到平衡的处理。

如图 10 所示，经过热处理对比样品表现出良好的稳定性，然而较样品 TR01 低（见图 9 和 10）。

此外，可看出对比样品在 4.5V、50°C 和 4.5V、25°C 下表现出明显的电容下降（见 C/10 数据）及更大的阻抗增加（见 C/1 的电压下降）。

[实验例 3] 聚合物电池测试（循环性能）

市售尺寸的聚合物电池（3.6 mm 厚度）以中试规模制备。该聚合物电池包含一个由 95 重量%的 TR01（实施例 1）、2.5 重量%的 PVDF 粘结剂和 2.5 重量%的导电添加剂（Super P）组成的阴极，双面包覆在 15 毫米的铝箔上。其阳极活性材料为商用 MCMB（Mesocarbon microbead）。使用标准的市售电解质（不含过充添加剂）。选择阳极负载以使电池在 4.4V 电池电压下达到平衡。（阳极电容=充电至 4.45V 比 Li/Li⁺的阴极电容）。

使高分子电池循环 400 次（充电速率 0.6 C，放电速率 1 C，1 C=800 mA）。每个第 100 次循环为一个“电容检测”循环，在此期间施加较慢的充/放电速率（0.2 C）。所述电池在 3.0-4.2 V、3.0-4.3 V、4.0-3.5 V 或 3.0-4.35 V 下循环。循环温度为 23°C 或 45°C。在扩展循环期间经常检测厚度的增加。此外，在 1000 Hz 下测量阻抗以检测电阻的演变。

图 11 示出在 23°C 和 45°C、4.2、4.3、4.35 及 4.4V 下循环稳定性的测量结果。甚至在 4.4V 的高电池电压和 45°C 的高温下，仍可观察到非常高的循环稳定性而无明显的阻抗增加。

更重要的是，在 23°C 下所有电压均具有相似的电容损失速率，此外，在 C/1 和 C/5 速率下的电容损失以相似的模式进行。同样在 45°C，所有电压下都观察到类似的电容损失的行为，因此，可推断电池电压的增加未造成阴极的退化。

下表 6 为所得结果总结。

<表 6>

			第 100 次循环	第 200 次循环	第 300 次循环	第 400 次循环
厚度 (mm)	23 °C	4.2V	3.474/3.486	3.484/3.495	3.479/3.516	3.475/3.509
		4.3V	3.519/3.536	3.522/3.533	3.549/3.554	3.562/3.561
		4.35V	3.563/3.567	3.599/3.624	3.617/3.604	3.628/3.60
	45 °C	4.2V	3.538/3.548	3.558/3.578	3.571/3.584	3.612/3.637
		4.3V	3.611/3.610	无数据	3.650/3.648	3.671/3.670
		4.35V	3.607/3.626	无数据	3.653/3.658	3.689/3.662
阻抗 1 kHz mΩ	23 °C	4.2V	19.6/19.7	20.2/20.5	21.2/21.3	22.1/22.9
		4.3V	20.8/20.3	22.2/22.0	26.8/26.4	24.8/24.6
		4.35V	无数据	22.9/22.8	25.1/24.5	25.0/24.6
	45 °C	4.2V	22.1/22.8	25.8/26.3	29.0/29.8	31.1/32.3
		4.3V	24.6/25.1	无数据	33.4/34	37.4/37.8
		4.35V	25.3/25.6	无数据	35.8/36.3	38.1/39.7

结论: 所得结果清楚地证实, 锂化学势固定于优选范围内的改良的 LiCoO_2 即使在高温 (45°C) 下也具有改善的良好的高电压稳定性 (至少高达 4.4V 相对于 Li/Li^+)。

[实验例 4] 聚合物电池测试 (储存性能)

将以和实验例 3 相同的方式制备的聚合物电池充电至 4.2V、4.3V 或 4.35V。充电后, 将电池置于温控柜 (temperature chamber) 中并将温度在 1 小时中增加至 90°C。保持电池处于 90°C 4 小时, 然后在 1 小时中将温度降至室温。在温度变化期间, 自动监测电池厚度。在该测试前后, 以 C/1 和 C/5 的速率测量电池电容。

在任何所研究的充电电压下均未观测到厚度的明显增加。而且, 回缩率 (recovery ratio) 也不随储存电压的增加而减小。故可推断电池电压的增加未造成阴极的退化。

下表 7 为结果总结。

<表 7>

	厚度增加 (μm)	之前 (mAh)		之后 (mAh)		回缩率 (%)	
		1 C	0.2 C	1 C	0.2 C	1 C	0.2 C
4.2 V	< 40	709	715	673	681	94.9	95.3
4.3 V	< 30	773	779	739	752	95.7	96.5
4.35 V	< 0	795	801	764	779	96.2	97.2

结论: 所得结果清楚地证实, 锂化学势固定于优选范围的改良的 LiCoO_2 具有改善的良好的高压储存性能(至少高达 4.4V 相对于 Li/Li^+)。

[比较例 2] 使用低价 LiCoO_2 的聚合物电池测试

除了使用低价 LiCoO_2 作为阴极活性材料外, 用与实验例 3 中相同的方式制备了聚合物电极, 并在与实验例 3 和 4 相同的条件下进行了测试。然而, 该电池在 >4.3 V 时总是表现出非常差的稳定性, 且在 90°C 储存测试中总是表现出剧烈的膨胀。

具有标准的市售 LiCoO_2 的电池虽然在 4.2-4.25 V 时表现出平稳的循环, 但在 4.3-4.35 V 时可观测到电容损失速率的增加, 同时伴有更强电容差异的增加 (=阻抗增加)。这种情况是由 LiCoO_2 在电压 >4.3 V 相对于 Li/Li^+ 时缺乏循环稳定性造成的。

[实施例 2] 具有核壳结构的 LiCoO_2 的制备

(1) 实验例 2、3 和 4 表明, 锂化学势固定于优选范围内的改良的 LiCoO_2 可使电池获得优良的储存性能和高压循环性能, 所述 LiCoO_2 通过与固态锂缓冲剂共烧结而得到。这个现实实施例可改进该方法。 LiCoO_2 (其锂化学势固定于优选范围内) 存在于颗粒的核中, 并被固态锂缓冲剂外壳所包覆。这一构思可用于进一步改善安全性。

(2) 在沉淀过程中, $\text{M}(\text{OH})_2$ ($\text{M}=\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}$) 层沉淀于作为晶种的 LiCoO_2 颗粒上。沉淀期间, 将 MSO_4 水溶液 (2M) 流和 NaOH 水溶液 (4M) 流加入到含 5 kg LiCoO_2 的反应器 (5L) 中, LiCoO_2 为水基浆料 (体积=2.7 L) 的形式。调整 pH 至优选范围内, 温度约为 85°C。沉淀的总时间为 165 min。每 1 mol LiCoO_2 总共沉淀出 0.06 mol 过渡金属。沉淀后, 过滤并洗涤

该浆料，并将所得粉饼在 10 L 0.5M LiOH 水溶液中陈化过夜，然后在 180℃ 下洗涤并干燥。将由此所得的粉末（名称：前体 1）用作制备最终阴极材料的前体。

(3) 为了找到最佳制备条件，制备了一系列的小规模样品，并分别在 25℃ 和 60℃ 及 4.4、4.5 和 4.6 V 下进行了电化学测试。样品具有不同的 Li 含量并通过向前体 1 中加入少量的 Li_2CO_3 而制备，然后在 900℃ 下热处理 5 小时。在一些情况下，热处理之前还会加入少量的氟 (Li_3AlF_6 ，每 1 mol Co 对应 0.2 mol% Al)。

(4) 最后，通过将 48 g Li_2CO_3 和 20.5 g Li_3AlF_6 和 Li_2CO_3 的 2:1 混合物加入 4 kg 前体 1 中、然后在 900℃ 下热处理 6 小时而制备大量样品（体积尺寸：4 kg，名称：4 kg-终产物）。使用由此所得的样品制备了纽扣电池，并在 25℃ 和 60℃ 及 4.4、4.5 和 4.6 V 下进行了电化学测试。

图 12 示出由此制备的具有核-壳结构的阴极活性材料的 FESEM 显微照片。显然，固态锂缓冲剂外壳完全覆盖 LiCoO_2 内核。图 13 示出循环稳定性的测试结果。该结果显示，在高电压与高温的循环期间具有高稳定性。与现有技术的 LiCoO_2 的结果相比，循环稳定性获得了极大改善。

产业实用性

根据本发明，具有化学计量组成的 LiCoO_2 可通过与一种作为 Li 受体和/或 Li 供体的物质共烧以将锂化学势稳定于优选范围内而制备。因此，可制备具有改良的高温储存性能和高电压循环性能、并在生产过程中对组成波动稳定的 LiCoO_2 电极活性材料。

因此，本发明可在电极活性材料的大批量生产中在质量控制和过程管理方面耗费较少的时间与人力，并可降低 LiCoO_2 的生产成本。

虽然为说明目的已公开了本发明的优选实施方案，但本领域技术人员将理解，在不偏离所附权利要求书公开的本发明的主旨和范围的情况下，各种改进方案、补充方案和替代方案都是可行的。

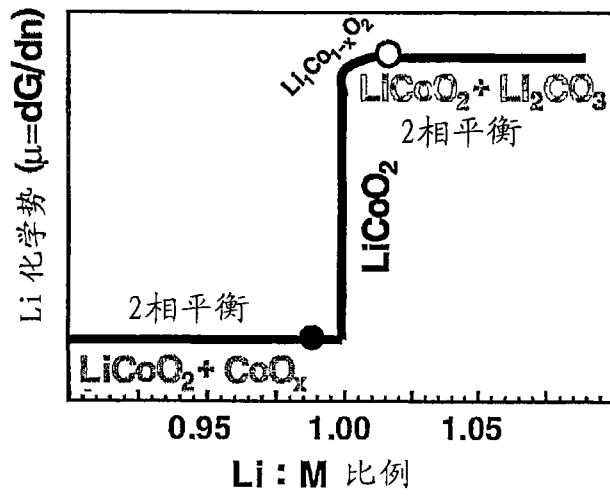


图 1

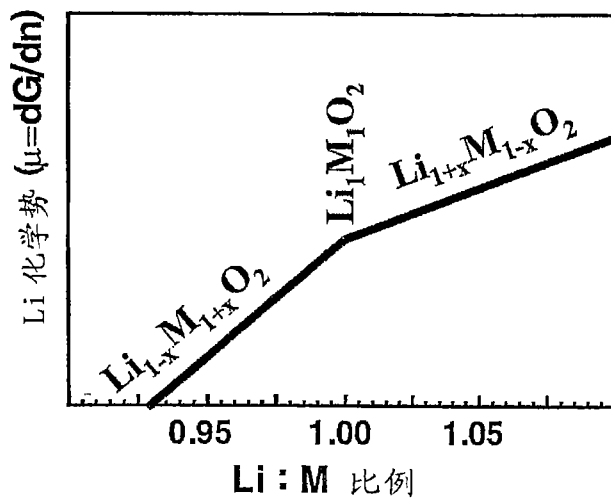


图 2

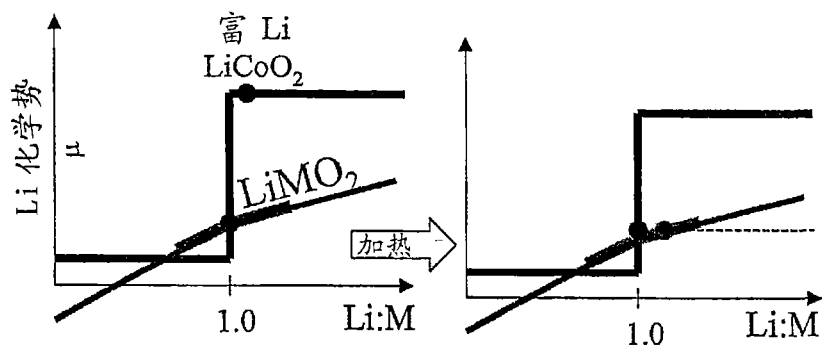


图 3

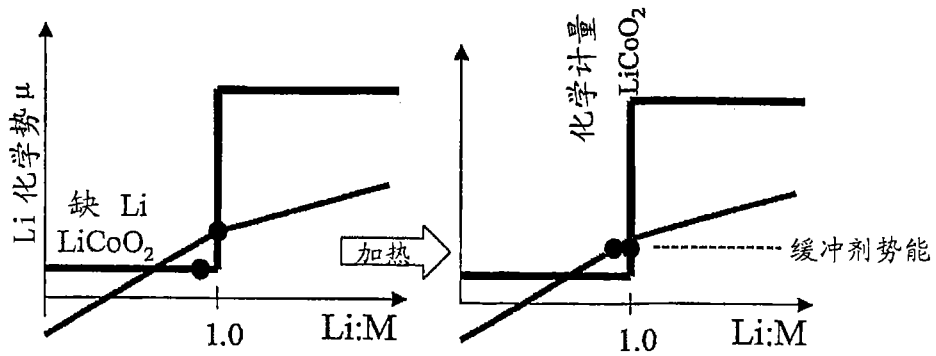


图 4

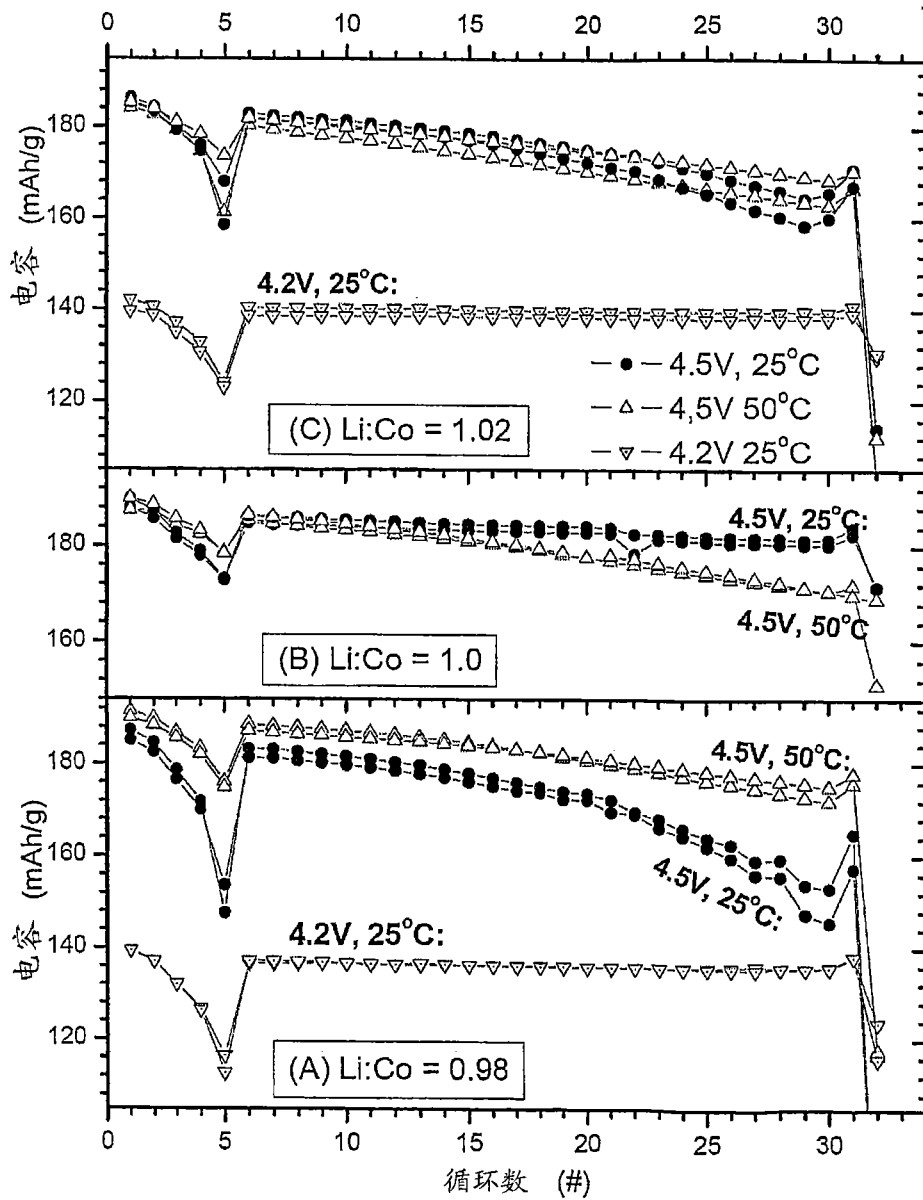


图 5

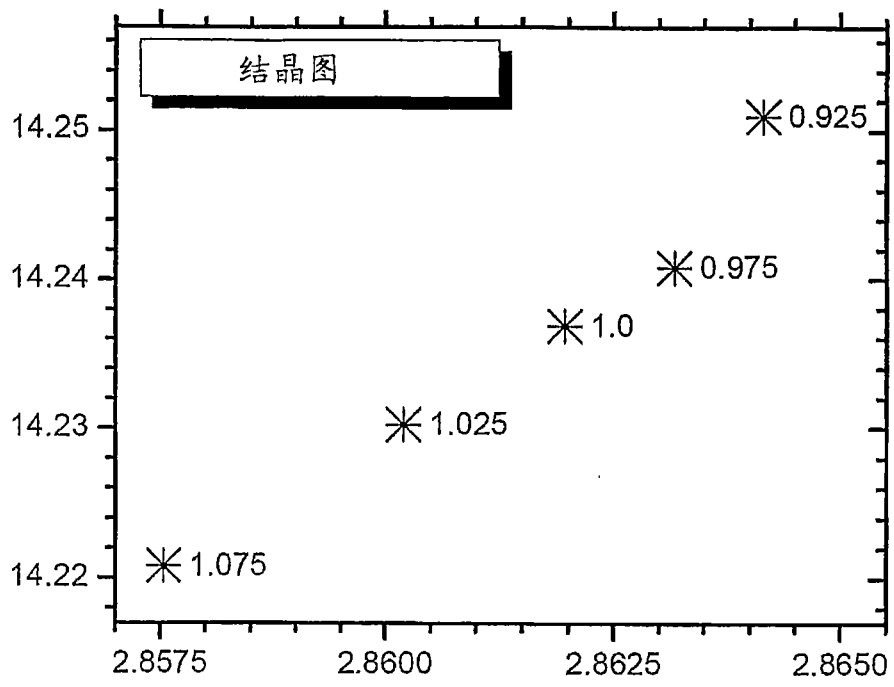


图 6

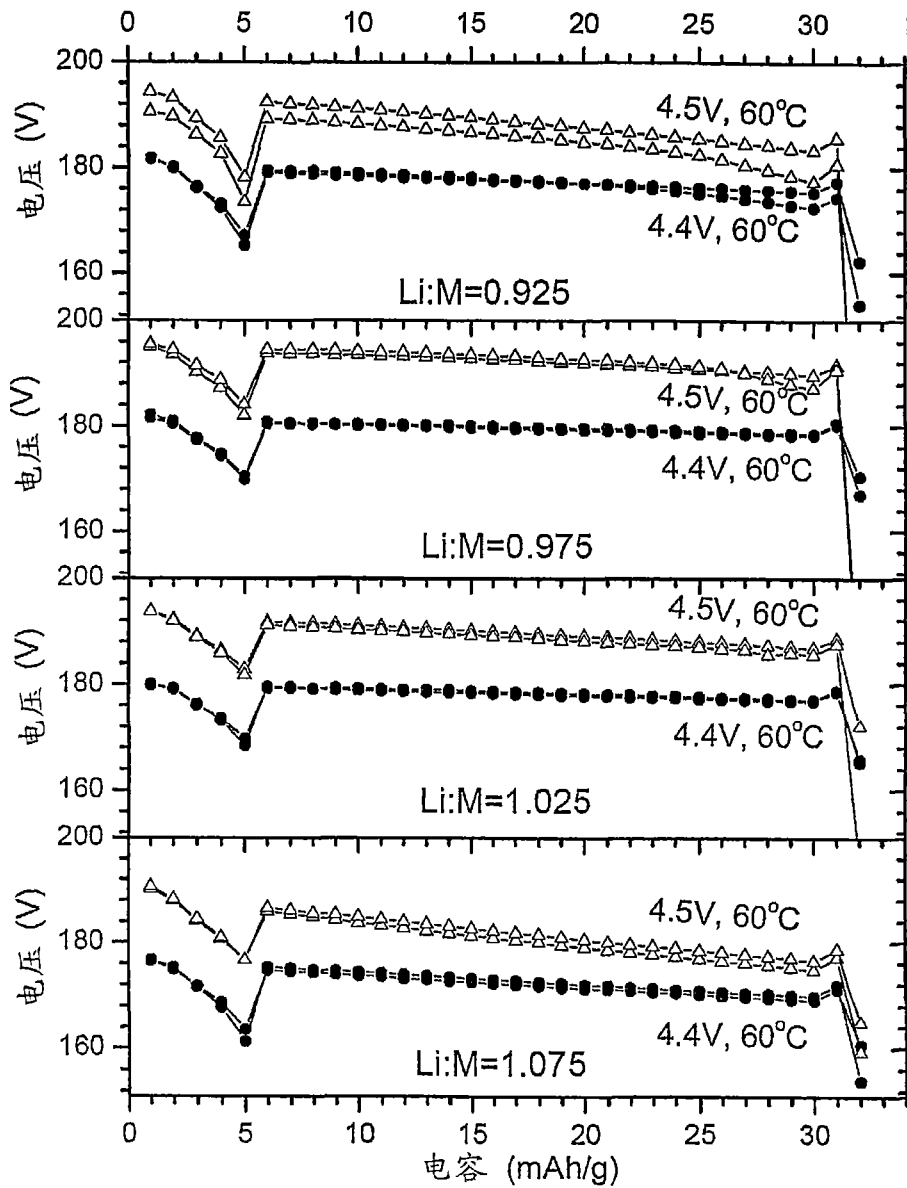


图 7

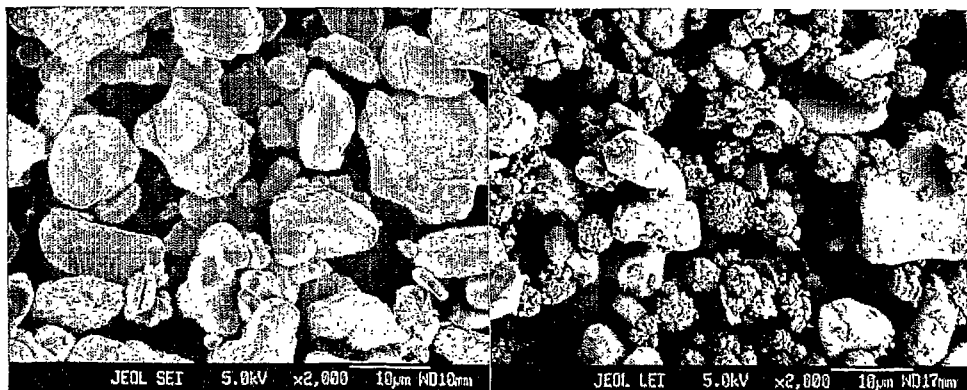


图 8

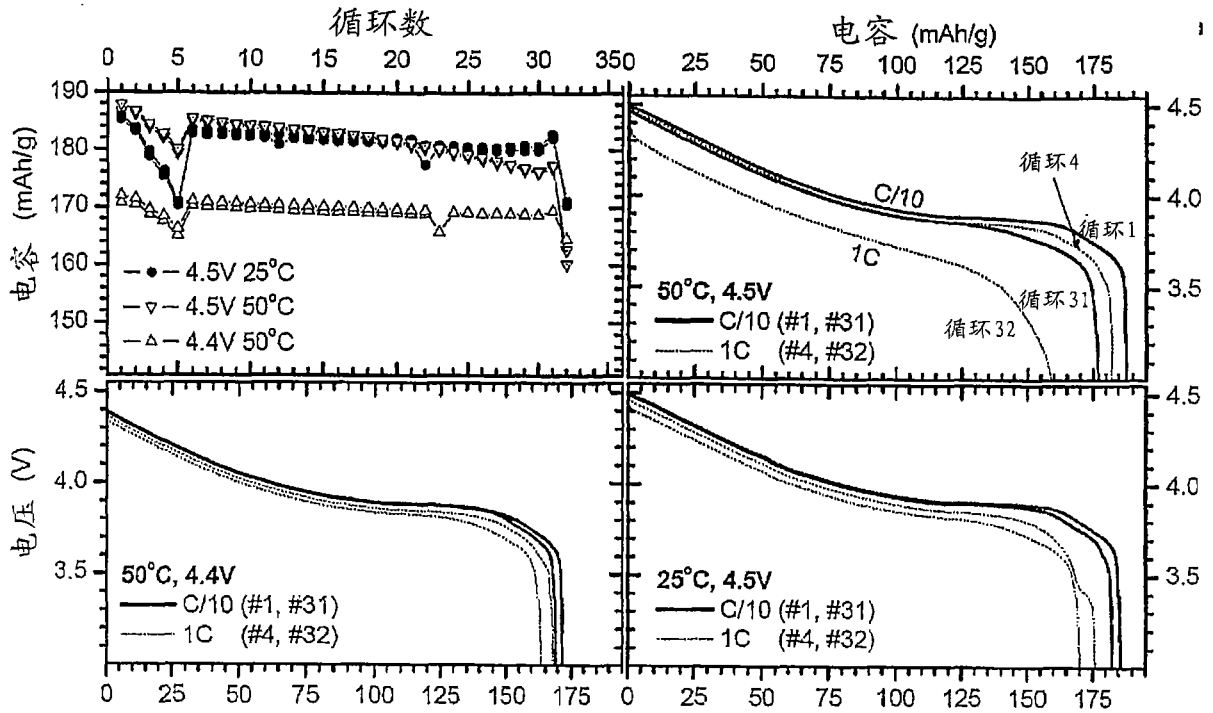


图 9

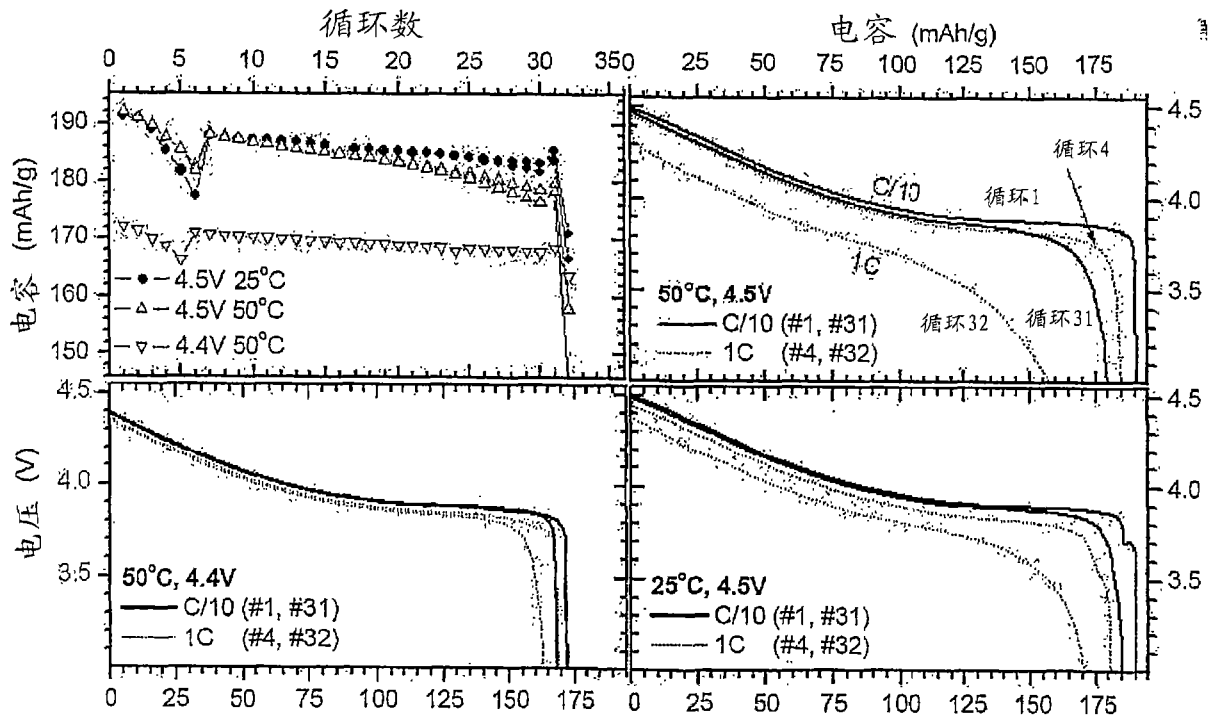


图 10

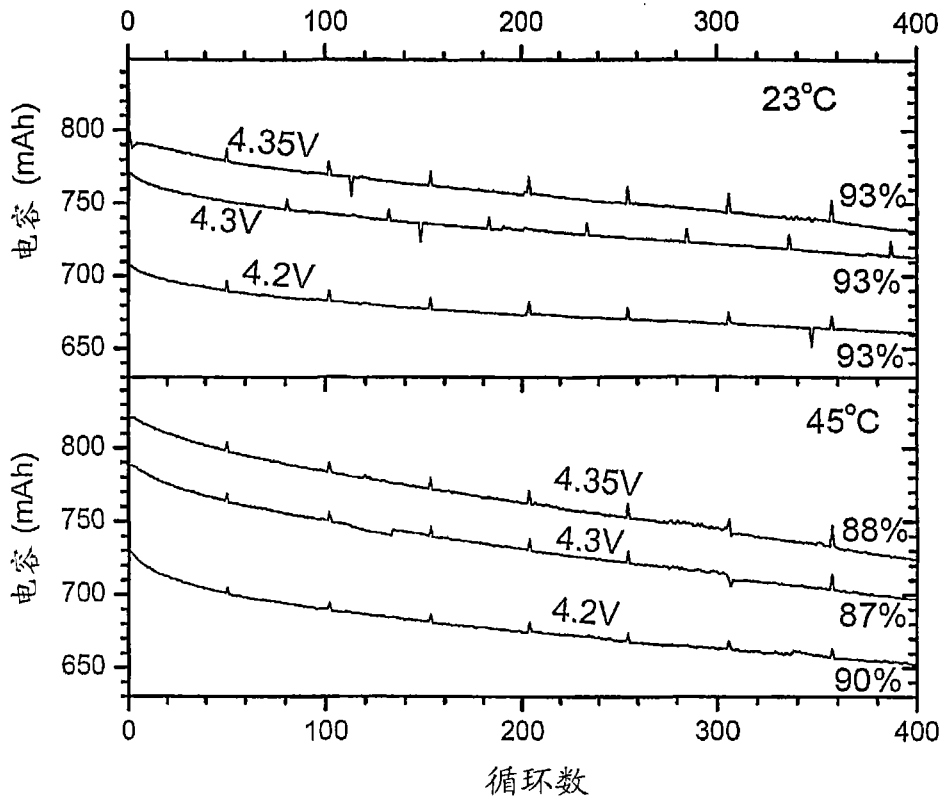


图 11

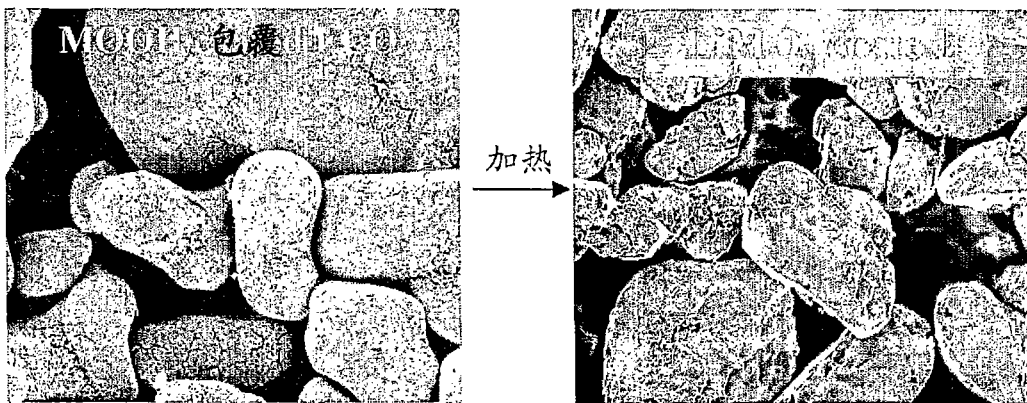


图 12

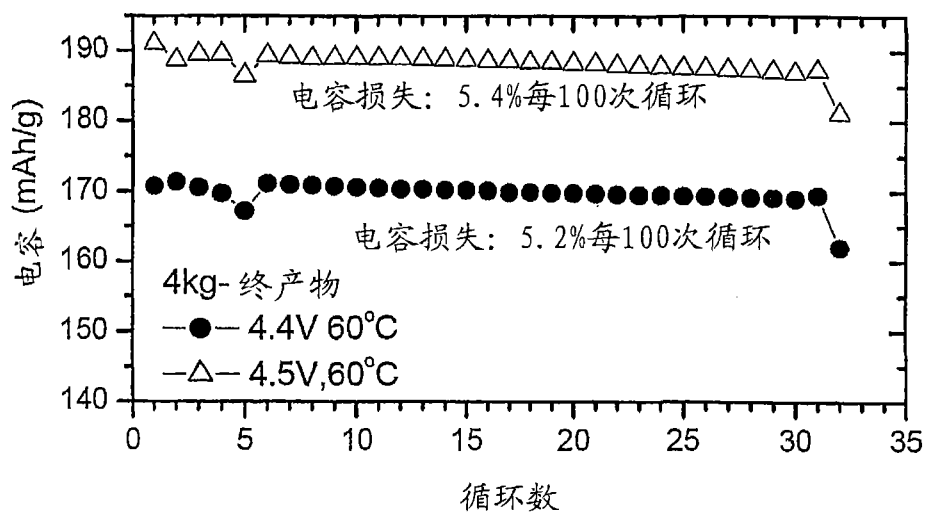


图 13