

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03812122.0

[51] Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

C01B 35/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100359725C

[22] 申请日 2003.3.19 [21] 申请号 03812122.0

[30] 优先权

[32] 2002.3.28 [33] JP [31] 91473/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/003357 2003.3.19

[87] 国际公布 WO2003/083969 日 2003.10.9

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.26

[73] 专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 菊地一宽 岛耕司

[56] 参考文献

JP3195175 2001.6.1

CN 1264927 A 2000.8.30

JP2001-185146A 2001.7.6

审查员 黄宇晴

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 3 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

锂二次电池的正极材料、采用它的锂二次电池及制备锂二次电池正极材料的方法

[57] 摘要

一种用于锂二次电池的正极材料，其特征在于它包含锂过渡金属复合氧化物的次级颗粒，所述锂过渡金属复合氧化物包含硼和/或铋，且次级颗粒表面部分的硼和铋的原子总数与硼和铋之外的其它金属的原子数之比，是整个次级颗粒中相应比例的 5~70 倍。该正极材料具有增强的容量和增强的输出功率，并且抑制输出功率在重复的充放电过程中降低。

1. 一种用于锂二次电池的正极材料，其包括含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物的次级颗粒，其中次级颗粒表面部分的硼和铋的原子总数与锂、硼、铋之外的其它金属元素的原子总数之比，是整个次级颗粒中相应比例的8~70倍。

2. 根据权利要求1的用于锂二次电池的正极材料，其中次级颗粒表面部分的硼和铋的原子总数与锂、硼、铋之外的其它金属元素的原子总数之比，是整个次级颗粒中相应比例的8~60倍。

3. 根据权利要求1或2的用于锂二次电池的正极材料，其中含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物，包含过量于其在锂/过渡金属复合氧化物中的化学计量比的锂，且过量于其化学计量比的锂的原子数(a)与硼和铋的原子总数(b)之比(b/a)为0.1~5。

4. 根据权利要求1~3的用于锂二次电池的正极材料，其中包含硼和/或铋的锂/过渡金属化合物如下面的式(1)所示：



式中，M至少一种选自下列的元素：过渡金属，碱金属，碱土金属，卤族元素，及硫族元素；x，y，v，及w分别代表满足下列关系的数值： $0 < x \leq 1.2$ ， $0.9 \leq y \leq 1.1$ ， $0 \leq v \leq 0.1$ ，及 $0 \leq w \leq 0.1$ ，并且v和w中至少一个不为0。

5. 根据权利要求4的用于锂二次电池的正极材料，其中包含硼和/或铋的锂/过渡金属化合物如下面的式(2)所示：



式中， M^1 代表至少一种选自下列的元素：Ni，Mn，及Co； M^2 代表至少一种选自下列的元素：Ni，Mn，Co，Al，Fe，Ga，Sn，V，Cr，Cu，Zn，Mg，Ti，Ge，Nb，Ta，Zr，及Ca；x，y1，y2，v，及w分别代表满足下列关系的数值： $0 < x \leq 1.2$ ， $0 < y1$ ， $0 \leq y2$ ， $0.9 \leq y1 + y2 \leq 1.1$ ， $0 \leq v \leq 0.1$ ，及 $0 \leq w \leq 0.1$ ，并且v和w中至少一个不为0。

6. 根据权利要求5的用于锂二次电池的正极材料，其中含硼和/或铋的

锂/过渡金属复合氧化物如下面的式(3)所示:



式中, Q 代表至少一种选自下列的元素: Al, Fe, Ga, Sn, V, Cr, Co, Cu, Zn, Mg, Ti, Ge, Nb, Ta, Zr, 及 Ca; x, α , β , v, 及 w 分别代表满足下列关系的数值: $0 < x \leq 1.2$, $0.7 \leq \alpha/\beta \leq 9$, $0 \leq (1-\alpha-\beta) \leq 0.5$, $0 \leq v \leq 0.1$, 及 $0 \leq w \leq 0.1$, 并且 v 和 w 中至少一个不为 0。

7. 根据权利要求 6 的用于锂二次电池的正极材料, 其中 α 满足 $0.3 \leq \alpha \leq 0.8$ 。

8. 根据权利要求 6 或 7 的用于锂二次电池的正极材料, 其中 β 满足 $0.05 \leq \beta \leq 0.6$ 。

9. 根据权利要求 1 的用于锂二次电池的正极材料, 其中含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物的次级颗粒具有 $0.1 \sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

10. 根据权利要求 1 的用于锂二次电池的正极材料, 其中含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物的次级颗粒具有 $1.6 \sim 3.0 \text{ g/cm}^3$ 的摇实密度。

11. 根据权利要求 1 的用于锂二次电池的正极材料, 其中含硼和/或锂的锂/过渡金属复合氧化物的次级颗粒具有 $1 \sim 50 \text{ }\mu\text{m}$ 的平均粒径。

12. 一种用于锂二次电池的正极, 其包含根据权利要求 1~11 中任一项的用于锂二次电池的正极材料和粘结剂。

13. 一种锂二次电池, 其包括根据权利要求 12 的用于锂二次电池的正极, 负极, 及电解液。

14. 一种制备根据权利要求 1~11 中任一项的锂二次电池正极材料的方法, 包括如下步骤: 使包含下列化合物的原料混合物形成颗粒, 该化合物包含作为目标锂/过渡金属复合氧化物组成成分的金属元素, 还包含硼和/或铋; 及在高于作为原料使用的硼化合物和铋化合物熔点的温度下, 焚烧该成型的颗粒, 进而得到含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物的次级颗粒。

15. 根据权利要求 14 的制备锂二次电池正极材料的方法, 其中所述焚烧是在氧浓度为 $10 \sim 80\%$ 体积的气氛下进行的。

16. 根据权利要求 14 或 15 的制备锂二次电池正极材料的方法, 其中所述硼来自下列中的至少一种: 硼酸, 硼, 卤化硼, 碳化硼, 氮化硼, 氧化硼,

卤化硼的有机络合物，有机硼化合物，烷基硼酸，及硼烷。

17. 根据权利要求 14 或 15 的制备锂二次电池正极材料的方法，其中所述铋来自下列中的至少一种：铋金属，氧化铋，卤化铋，碳化铋，氮化铋，氢氧化铋，铋氧属化合物，硫酸铋，硝酸铋，及有机铋化合物。

锂二次电池的正极材料、采用它的锂二次电池 及制备锂二次电池正极材料的方法

技术领域

本发明涉及一种用于锂二次电池的正极材料，其包括锂/过渡金属复合氧化物。本发明还涉及制备锂二次电池的正极材料的方法以及采用该锂二次电池正极材料的二次电池。

背景技术

最近，随着便携式电子设备和通讯设备尺寸和重量的减小，需要具有高输出和高能量密度的二次电池作为这些设备的电源。此外，作为汽车电源，也需要使用具有这一特性的二次电池。特别地，由于能够满足这些要求，所以锂二次电池得到了迅速的发展。

作为锂二次电池的正极材料，可以使用锂/过渡金属复合氧化物，其标准组成为 LiCoO_2 ， LiNiO_2 ， LiMn_2O_4 等。然而，仍然在进行着各种研究，以便提高电池特性。

例如，专利文件 1 指出，用硼或铋置换 LiCoO_2 中的部分钴可以提高充/放电循环特性，同时，专利文件 2 指出，用硼涂布 LiCoO_2 初级颗粒的表面也可以提高充/放电循环特性。而且，专利文件 3 指出，如果将元素 Z(Bi、B 或 W)加到 LiMO_2 (式中 M 为 Co、Ni 等)中，使得所得原子比(Z/M)为 0.1 或更低，并焚烧该混合物，那么元素 Z 在初级颗粒间的边界上熔化，进而增加初级颗粒的尺寸，使得采用所得复合氧化物作为正极材料时可以提高放电容量。

另一方面，上述锂/过渡金属复合氧化物、 LiMn_2O_4 和 LiNiO_2 是有利的，因为它们比 LiCoO_2 便宜。然而，为了使这些复合氧化物实用化，尚需在高温循环特性、可贮存性、焚烧/贮存期间的气氛控制、安全性等方面改进该复合氧化物。因此，正在对 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 进行研究，其是通过用锰置换 LiNiO_2 的部分镍位置而得到的(例如参见非专利文献 1~3)。然而，存在的问题是，当锰置换量增加时，不能获得足够的容量。

[专利文件 1] JP-A-4-253162

[专利文件 2] JP-A-4-328258

[专利文件 3] JP-A-8-55624

[非专利文件 1] *J. Mater. Chem.*, 6(1996), p.1149

[非专利文件 2] *J. Electrochem. Soc.*, 145(1998), p.1113

[非专利文件 3] *Dai 41-kai Denchi Tôrôn-kai Yokô-shû* (2000), p.460

最近越来越需要具有较高性能的锂电池。极度渴望实现的性能包括高容量,高输出,以及抑制输出随着充/放电和使用的重复而降低。对高容量而言,特别需要的是具有高堆积密度的正极材料。

然而,专利文件 2 中所公开的正极材料,其是通过用硼涂布 LiCoO_2 初级颗粒表面而得到的材料,不能充分有效地抑制输出随着充/放电和使用的重复而降低。对于专利文件 1~3 的实施例中所给出的正极材料,不仅难于获得提高的容量,因为电极材料的堆积密度低,而且不能充分地抑制输出随着充/放电和使用的重复而降低。

发明内容

有鉴于上述问题,本申请人进行了深入的研究。结果发现了下述内容。具有下列特性的锂/过渡金属复合氧化物具有高堆积密度和小比表面积:其包含硼和/或铋,以次级颗粒形式存在,且其中的硼和铋以高于整个颗粒组成的浓度存在于次级颗粒的表面部分。由于这些特性,当使用该复合氧化物作为正极材料时,可以获得高容量。而且,采用该复合材料作为正极材料可以降低电极电阻,因而可以提高电池输出。本发明是在这一发现的基础上完成的。

本发明的关键点在于锂二次电池的正极材料,其包括含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物的次级颗粒,其中该次级颗粒表面部分的硼和铋的原子总数与锂、硼、铋之外的其它金属元素的原子总数之比,为整个次级颗粒中相应比例的 5~70 倍。

具体实施方式

下面将详述本发明。

含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物的实例,其构成本发明的用于锂

二次电池的正极材料,包括具有层状结构的锂/过渡金属氧化物、具有尖晶石结构的锂/过渡金属复合氧化物等,二者均包含硼和/或铋。其中优选的是锂/过渡金属复合氧化物,其包含过量于其在复合氧化物中的化学计量比的锂,且具有这样的组成:过量锂的原子数(a)与硼和铋的原子总数(b)之比(b/a)满足 $0.1 \leq b/a \leq 5$,特别是 $0.1 \leq b/a \leq 4$ 。尽管其原因尚不清楚,但是可以认为,硼和/或铋以较高浓度存在于次级颗粒表面,并且呈与锂的复合化合物的形式,这就是优选该复合氧化物的原因。术语“锂/过渡金属复合氧化物中的化学计量比”是指代表摩尔比的数值。

例如,对于通过在具有层状结构的锂/过渡金属复合氧化物(其代表例为 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 等)中混入铋和/或硼而得到的复合氧化物而言,其组成如下面的式(4)所示。由于锂在这种具有层状结构的锂/过渡金属复合氧化物中的化学计量比为 1,所以锂的过量(a),即超出化学计量比部分的锂的量由 $x-1$ 确定。硼和铋(b)的总量由 $v+w$ 确定。



(式中, M 代表过渡金属)

对于通过在具有尖晶石结构的锂/过渡金属复合氧化物(其代表例为 LiMn_2O_4)中混入铋和/或硼而得到的复合氧化物而言,其组成如下面的式(5)所示。由于锂在这种具有尖晶石结构的锂/过渡金属复合氧化物中的化学计量比也为 1,所以锂的过量(a),即超出化学计量比部分的锂的量由 $x-1$ 确定。硼和铋(b)的总量由 $v+w$ 确定。



(式中, M 代表过渡金属)

对于含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物而言,下面式(1)所示的是优选的:



在式(1)中, M 代表至少一种选自下列的元素: 过渡金属, 碱金属, 碱土金属, 卤族元素, 剂硫族元素。其中优选一种或多种选自 Ni, Mn, Co,

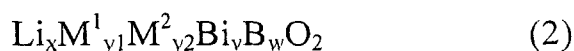
Al, Fe, Ga, Sn, V, Cr, Cu, Zn, Mg, Ti, Ge, Nb, Ta, Zr, 及 Ca 的元素。更优选 Ni, Mn, 或 Co。

在式(1)中, x 是满足 $0 < x \leq 1.2$, 优选满足 $0 < x \leq 1.15$ 的数值。如果 x 太大, 则存在这样的可能性: 晶体结构会变得不稳定, 及采用该复合氧化物的锂二次电池的容量会降低。符号 y 一般是 $0.9 \sim 1.1$, 优选 $0.95 \sim 1.05$ 的数值。符号 v 和 w 各自为 0 或更大, 优选为 0.001 或更大, 更优选为 0.002 或更大, 特别优选为 0.005 或更大。至于上限, v 和 w 为 0.1 或更小, 优选为 0.05 或更小, 更优选为 0.03 或更小, 特别优选为 0.02 或更小。如果 v 和 w 太小, 则不能产生本发明的效果。当 v 和 w 太大时, 存在电池性能会受到损害的可能性。

v 和 w 之一可以为 0 。 v 和 w 二者之和大于 0 , 优选为 0.001 或更大, 更优选为 0.002 或更大。所述二者之和一般为 0.2 或更小, 优选为 0.15 或更小, 更优选为 0.1 或更小。

在式(1)所示的组成中, 氧的量可以是略微非化学计量的。

在式(1)所示的复合氧化物中, 优选下面式(2)所示的复合氧化物:



在式(2)中, M^1 代表至少一种选自下列的元素: Ni, Mn, 及 Co。 M^1 可以是其中的一种或者两种或多种的组合。 M^2 至少一种选自下列的元素: Ni, Mn, Co, Al, Fe, Ga, Sn, V, Cr, Cu, Zn, Mg, Ti, Ge, Nb, Ta, Zr, 及 Ca (该至少一种元素通常称之为“置换金属元素”)。 M^2 的优选实例为 Al, Co, Fe, Mg, Ga, Ti, 及 Ca。优选 M^2 为 Al, Co, 或 Mg, 特别优选 Al 或 Co, 更优选为 Co。 M^2 可以是其中的一种或者两种或多种的组合。

在式(2)中, x 、 v 和 w 与式(1)中的相同。符号 $y1$ 和 $y2$ 是满足 $0 < y1$ 和 $0 \leq y2$ 的数值, 条件是: $y1+y2$ 一般为 $0.9 \sim 1.1$, 优选为 $0.95 \sim 1.05$ 。

在式(2)所示的组成中, 氧的量可以是略微非化学计量的。

在式(2)所示的含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物中, 优选下面式(3)所示的复合氧化物, 其具有层状晶体结构并且包含锂、镍和锰:



在式(3)中, Q 代别置换部分 Ni 和 Mn 位置的金属元素(下文中常常将这种金属元素称之为“置换金属元素”)。Q 的实例包括过渡金属, 碱金属, 碱土金属, 卤族元素, 硫族元素等。具体地, 其实例包括诸如 Al, Fe, Ga, Sn, V, Cr, Co, Cu, Zn, Mg, Ti, Ge, Nb, Ta, Zr, 及 Ca 等元素。Q 的优选实例为 Al, Co, Fe, Mg, Ga, Ti, 及 Ca。优选 Q 为 Al, Co, 或 Mg, 特别优选为 Al 或 Co, 更优选为 Co。Q 可以是其中的一种或者两种或多种的组合。

在式(3)中, x 代表满足 $0 < x \leq 1.2$, 优选 $0 < x \leq 1.15$ 的数值。如果 x 太大, 则存在这样的可能性: 晶体结构会变得不稳定, 及采用该复合氧化物的锂二次电池的容量会降低。

符号 α 通常为满足 $0.3 \leq \alpha \leq 0.8$, 优选为满足 $0.3 \leq \alpha \leq 0.7$ 的数值。符号 β 优选为 0.05 或更大, 特别优选为 0.1 或更大, 而且优选为 0.6 或更小, 特别优选为 0.45 或更小。如果 β 太大, 则难于合成具有单一相结构的锂-镍-锰复合氧化物。相反, 如果 α 太大, 则不仅总成本增加, 而且也不能显著地实现本发明的效果。

Ni/Mn 摩尔比, α/β , 为 0.7 或更高, 优选为 0.8 或更高, 特别优选为 0.9 或更高, 并且为 9 或更低, 优选为 8 或更低, 特别优选为 6 或更低。

$(1-\alpha-\beta)$ 的值为 0 或更大, 并且为 0.5 或更小, 优选为 0.4 或更小, 更优选为 0.3 或更小。太高的置换金属元素 Q 的含量是不可行的, 因为该复合氧化物给出容量降低的电池电极, 且需要使用大量昂贵的原料, 特别是当过渡金属元素 Q 为钴时, 其资源并不丰富。

符号 v 和 w 各自为 0 或更大, 优选为 0.001 或更大, 更优选为 0.002 或更大, 特别优选为 0.005 或更大。对于上限, v 和 w 为 0.05 或更小, 优选为 0.03 或更小, 更优选为 0.02 或更小。如果 v 和 w 太小, 则不能产生本发明的效果。如果 v 和 w 太大, 则存在电池电极性能会受到损害的可能性。 v 和 w 之一可以为 0。 v 和 w 二者之和大于 0, 优选为 0.001 或更大, 更优选为 0.002 或更大。该二者之和一般为 0.2 或更小, 优选为 0.15 或更小, 更优选为 0.1 或更小。

在式(3)所示的组成中, 氧的量可以是略微非化学计量的。

含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物呈次级颗粒的形式。这些次级颗粒具有单一的晶相, 且特征在于铋和硼均以较高的浓度存在于颗粒的表面部

分。具体地，次级颗粒的表面部分的硼和铋的原子总数与除锂、硼和铋之外的其它金属元素的原子总数之比，是整个次级颗粒中相应比例的 5~70 倍。优选该比例为 8 倍或更大，且优选最高达 60 倍，特别优选最高达 50 倍。如果该比例太小，则提高电池性能的作用太低。相反，如果该比例太大，则会损害电池性能，降低粉末性能包括堆积密度。

次级颗粒表面部分的组成分析是通过 X-射线光电谱(XPS)进行的，其采用 AlK_{α} 作为 X-射线源，且在直径为 0.8 mm 的分析面积和 45° 的取出角的条件下进行。尽管分析范围(深度)可能随次级颗粒的组成而变化，但其通常为 0.1~50 nm。特别是在正极材料中，所述分析范围一般为 1~10 nm。因此，本发明中所用的术语“次级颗粒的表面部分”，是指在这些条件能够进行分析的范围。

这些次级颗粒的平均粒径(平均次级颗粒直径)一般为 1 μm 或更大，优选为 4 μm 或更大，且一般为 50 μm 或更小，优选为 40 μm 或更小。平均次级颗粒直径可以通过公知的激光衍射/散射型粒径分布分析仪来测量。用于这种测量的分散介质的实例包括 0.1% 重量的六偏磷酸钠水溶液。次级颗粒的粒径可以通过例如改变制备条件来调节，例如改变喷雾条件，包括下文中将要说明的喷雾干燥步骤中的气/液比例。如果次级颗粒的粒径太小，则循环特性和安全性往往降低。如果粒径太大，则内阻往往升高，不易获得足够的输出。

构成次级颗粒的初级颗粒的平均粒径(平均初级颗粒直径)一般为 0.01 μm 或更大，优选为 0.02 μm 或更大，更优选为 0.1 μm 或更大。平均初级颗粒直径一般为 10 μm 或更小，优选为 5 μm 或更小，更优选为 3 μm 或更小。平均初级颗粒直径可以通过用扫描电子显微镜(SEM)检查来测量。初级颗粒的尺寸可以通过例如改变制备条件来调节，例如改变焚烧温度、焚烧时间和焚烧气氛。如果初级颗粒直径太小，则表面易于发生副反应等，容易降低循环特性及其它性能。如果初级颗粒直径太大，速度特性和容量往往因锂扩散抑制、环境通道缺陷等而降低。

不能无条件地规定由含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物构成的次级颗粒的比表面积，因为它随着组成和所含的元素而显著地变化。然而，其比表面积一般为 0.1 m^2/g 或更大，优选 0.2 m^2/g 或更大，更优选为 0.3 m^2/g 或更大。太小的比表面积是不可取的，因为这意味着初级颗粒直径大，亦即速

度特性和容量往往降低。另一方面,太大的比表面积也往往导致循环特性等的降低。因此,其比表面积一般为 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 或更小,优选为 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 或更小,更优选为 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 或更小。

比表面积可以采用公知的 BET 型粉末比表面积仪来测量。具体地,可以利用氮气和氦气分别作为被吸附气体和载气,通过连续流动法进行 BET 一点式(one-point)测量。首先,利用混合气体将,粉末样品在 450°C 或更低的温度下加热并脱气,接着将其冷却至液氮温度,以使氮/氦混合其它吸附于其上。用水将该样品加热至室温,以脱附所吸附的氮气。通过热导检测器检测所脱附的氮气。测定与脱附峰相对应的脱附气体的量,并由此计算出样品的比表面积。

根据本发明,由含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物构成的次级颗粒的摇实密度,是通过包括下列步骤的方法测量的:将大约 8 g 的锂/过渡金属复合氧化物粉末置于 10-mL 量筒中;轻敲(降落,dropping)量筒 200 次;及测量密度。量筒降落的高度为 $1\sim 5\text{ cm}$ 。对量筒降落之接收表面的材料没有特殊的限制。降落的间隔为每分钟 $50\sim 500$ 次降落。不能无条件地规定颗粒的摇实密度,因为它依据组成和所含元素而显著地变化。然而,其摇实密度一般为 0.8 g/cm^3 或更高,优选为 1.6 g/cm^3 或更高,更优选为 1.8 g/cm^3 或更高,最优选为 2.0 g/cm^3 或更高。如果其摇实密度太低,则单位体积的正极材料量小,这必需增加电池体积,才能在制造二次电池中保证一定的能量容量。另外,当要制备体积减小的电池时,低摇实密度必然导致低能量容量。因此,摇实密度越高,颗粒就是越优选的。然而,颗粒的摇实密度实际上为 3.0 g/cm^3 或更低,一般为 2.5 g/cm^3 或更低。

由含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物构成的次级颗粒可以如此制备:使包含化合物的原料混合物形成颗粒,所述化合物包含作为目标锂/过渡金属复合氧化物之组成成分的金属元素,并且还包含硼和/或铋;然后使该成型的颗粒在高于用作原料的硼化合物和铋化合物的熔点的温度下焚烧。

作为原料,一般可以使用上述元素的各种化合物,例如,氧化物,无机盐(如碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐和磷酸盐),卤化物,及有机盐。

含锂化合物的实例包括无机的锂盐如 Li_2CO_3 , LiNO_3 , 及乙酸锂;氢氧化锂如 LiOH 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$; 卤化锂如 LiCl 和 LiI ; 无机的锂化合物如 Li_2O ; 有机的锂化合物如烷基锂和脂肪酸锂;等等。也可以使用能够溶于溶剂中的

锂化合物。其中优选 Li_2CO_3 , LiNO_3 , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 及乙酸锂。如果原料是通过湿法混合的, 优选使用 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。当使用水作为分散介质时, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 因为是水溶性的, 所以在分散介质中具有高扩散效率和高均匀性。另外, 由于 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 是不含氮和硫等元素的化合物, 所以使用它的优点在于: 焚烧过程中不由此产生诸如 NO_x 和 SO_x 等有害物质。这些锂化合物可以单独使用或者以其两种或多种的混合物使用。

含镍化合物的实例包括 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , NiOOH , $\text{NiCO}_3\cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiSO_4 , $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 脂肪酸镍, 卤化镍, 等。其中优选不含氮和硫等原元素的化合物, 例如, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , NiOOH , $\text{NiCO}_3\cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 及 $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。这是因为采用这种化合物时, 在焚烧步骤中不由此产生诸如 NO_x 和 SO_x 等有害物质。从作为容易得到的工业原料和焚烧中的高反应性的观点来看, 特别优选 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , 及 NiOOH 。这些镍化合物可以单独使用或者以其两种或多种的混合物使用。

含锰化合物的实例包括 Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnOOH , MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 , 有机锰化合物, 氢氧化锰, 卤化锰, 等。在这些锰化合物中, 优选 Mn_2O_3 , MnO_2 , 及 Mn_3O_4 , 因为它们具有接近于最终目标复合氧化物之锰氧化数的化合价。

含硼化合物的实例包括硼酸, 硼, 卤化硼, 碳化硼, 氮化硼, 氧化硼, 卤化硼的有机络合物, 有机硼化合物, 烷基硼酸, 硼烷, 等。可以使用这些含硼化合物中的任何化合物, 只要它是熔点低于制备含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物时所用焚烧温度的硼化合物, 或者是生成这种硼化合物的含硼化合物。然而, 从作为容易得到的工业原料和良好的可处理性的观点来看, 在这些硼化合物中优选硼酸和氧化硼。这些硼化合物可以单独使用或者以其两种或多种的混合物使用。

含铋化合物的实例包括铋金属, 氧化铋, 卤化铋, 碳化铋, 氮化铋, 氢氧化物, 铋氧属化合物, 硫酸铋, 硝酸铋, 及有机铋化合物。可以使用这些含铋化合物中的任何化合物, 只要它是熔点低于制备含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物时所用焚烧温度的铋化合物, 或者是生成这种铋化合物的含铋化合物。然而, 从作为容易得到的工业原料和良好的可处理性的观点来看, 在这些铋化合物中优选氧化铋。特别优选 Bi_2O_3 。这些铋化合物可以单独使用或者以其两种或多种的混合物使用。

可以根据目标含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物的组成,适当地选取这些原料的混合比例。

可以在考虑到因合成过程中的挥发而导致的不足,以及原料中所包含的杂质元素的情况下,适当地调整硼和铋的用量。然而,具体来说,优选存在于反应体系中的铋的摩尔比例(v)一般为 $0 \leq v \leq 0.2$, 优选为 $0 \leq v \leq 0.1$, 特别优选为 $0 \leq v \leq 0.05$ 。同样,优选存在于反应体系中的硼的摩尔比例(w)一般为 $0 \leq w \leq 0.2$, 优选为 $0 \leq w \leq 0.1$, 特别优选为 $0 \leq w \leq 0.05$ 。此外,还优选以这样的比例混合原料,使得过量(即超出锂/过渡金属复合氧化物中化学计量比部分)的锂(a)与硼和铋之和(b)的原子比(b/a)为 $0.15 \leq b/a \leq 5$ 。这是因为由这样的原料混合物可以较容易地制得具有高堆积密度的次级颗粒。

对混合原料的方法没有特殊的限制,可以使用湿法混合,也可以采用干法混合。其实例包括采用诸如球磨机、振动研磨机或珠磨机等设备的方法。水溶性原料如氢氧化锂可以水溶液的形式与固体原料混合。优选湿法混合,因为湿法混合可以更均匀地混合,且这样可以提高后续焚烧步骤中的反应活性。

不能无条件地规定混合时间,因为它随着混合方法而变化。可以采用任何混合时间,只要原料在颗粒水平上均匀混合。例如,在采用球磨机的混合中(湿法或干法混合),混合时间一般为1小时至2天。在采用珠磨机的混合中(湿法连续工艺),对流时间一般为约0.1~6小时。

就粉碎程度而言,原料颗粒的粒径见其索引。其粒径一般调节至 $2 \mu\text{m}$ 或更小,优选为 $1 \mu\text{m}$ 或更小,更优选为 $0.5 \mu\text{m}$ 或更小。在湿法混合中,如果包含原料的分散介质(下文中该分散介质常常称作浆料)中的固体物质具有太大的平均粒径,则不仅焚烧步骤中的反应活性降低,而且喷雾干燥(下文中将要述及)往往给出球形度低的干颗粒,导致最终颗粒的堆积密度降低。当要制备平均粒径 $50 \mu\text{m}$ 或更小的颗粒时,这种趋势愈加明显。此外,制备尺寸不必降低的颗粒,会导致粉碎成本增加。因此,浆料中固体物质的平均粒径一般为 $0.01 \mu\text{m}$ 或更大,优选为 $0.02 \mu\text{m}$ 或更大,更优选为 $0.1 \mu\text{m}$ 或更大。

使原料混合物形成颗粒。对制备颗粒材料的方法没有特殊的限制,只要能够得到包含化合物的颗粒材料,其中该化合物包含作为目标锂/过渡金属复合氧化物之组成成分的金属元素,而且还包含硼和/或铋。例如,颗粒材料可

以通过下列方法得到：其中原料的湿法混合物被喷雾干燥的方法；其中通过共沉淀由原料的水溶液得到沉淀物并干燥该沉淀物的方法；其中利用少量水或粘结剂使原料的干法混合物形成颗粒的方法；等等。从所产生的颗粒材料的均匀性、粉末流动性、粉末可处置性以及有效形成次级颗粒的能力等方面来看，优选喷雾干燥法。其实例包括：其中包括含锂化合物和含过渡金属化合物的颗粒是通过喷雾干燥法制备的，且这些颗粒是通过干法与含硼化合物和/或含铋化合物混合的方法；其中颗粒材料是通过喷雾干燥法由包括含锂化合物、含过渡金属化合物、含硼化合物和/或含铋化合物的浆料制备的方法；等等。

优选将颗粒材料的平均粒径调节为 50 μm 或更小，更优选为 40 μm 或更小。然而，太小的粒径往往难于实现。因此，其平均粒径一般为 4 μm 或更大，优选为 5 μm 或更大。如果通过喷雾干燥法制备颗粒材料，其粒径可以通过适当地选择喷雾方式、增压气流的供给速度、浆料进料速度、干燥温度等来调节。

焚烧包含化合物的颗粒材料，该化合物包含作为目标锂/过渡金属复合氧化物之组成成分的金属元素并且含包含硼和/或铋，由此可以得到通过烧结初级颗粒而形成的次级颗粒。对于焚烧，可以使用例如箱式炉，管式炉，隧道窑，回转窑等。焚烧通常包括三个阶段：加热，保持最大温度，及冷却。第二阶段即保持最大温度，不总是进行一次，而是可以根据目的在两个或多个步骤中进行。加热、保持最大温度和冷却这一序列可以重复地进行两次或多次；在该序列每进行一次之前，均实施解聚步骤以使聚集物消除至不破坏次级颗粒的程度；或者在该序列每进行一次之前，均实施粉碎步骤以使细颗粒粉碎至小于初级颗粒或次级颗粒的程度。然而，应当注意到，如果插入粉碎步骤，则所粉碎的颗粒在实施后续的焚烧之前，先经受例如通过喷雾干燥形成次级颗粒的步骤。

在加热阶段，通常以 1~5°C/分钟的加热速度升高炉内温度。虽然过慢的加热速度在工业上是不利的，因为这需要太多的时间，但是，过快的加热速度也使得某些炉子的内部温度不遵循规定的温度。

在保持最大温度的阶段，炉子温度一般为 500°C 或更高，优选为 600°C 或更高，更优选为 800°C 或更高。太低的温度往往需要延长焚烧时间，才能得到具有较好结晶度的锂/过渡金属复合氧化物。相反，如果采用太高的温度，

则锂/过渡金属复合氧化物经受剧烈的烧结。结果,不仅焚烧后的产物的粉碎性/解聚性变差,这在工业上是不利的,而且生成具有很多缺陷(如氧不足)的锂/过渡金属复合氧化物。采用这种锂/过渡金属复合氧化物作为正极活性物质的锂二次电池,因为晶体结构在持续充/放电时坍塌而可能具有较低或恶化的电池容量。因此,焚烧温度一般为 1100°C 或更低,优选为 1000°C 或更低。

保持最大温度阶段的保持时间通常为 1~100 小时的较宽范围。然而,优选采用 80 小时或更短,特别是 50 小时或更短的保持时间,以得到其表面部分具有高硼和/或铋浓度的次级颗粒。具体地,优选保持时间为 30 小时或更短,特别是 20 小时或更短,更优选为 15 小时或更短。如果焚烧时间太长,则存在硼和铋不以较高浓度出现于次级颗粒表面而是均匀地分布于整个次级颗粒中的情形。如果焚烧时间太短,则难于得到具有较好结晶度的锂/过渡金属复合氧化物。

在冷却阶段,炉子的内部温度通常以 0.1~5°C/分钟的冷却速度降低。太慢的冷却速度在工业上是不利的,因为这很费时。太快的冷却速度往往导致目标材料均匀性差,并加速炉身的退化。

根据本发明的含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物,特别是含硼和/或铋的锂-镍-锰复合氧化物,其堆积密度(如摇实密度)依焚烧气氛而变化。因此,优选焚烧的气氛是氧浓度为 10~80% 体积,更优选为 10~50% 体积的气氛,例如空气。如果氧浓度太高,则存在所得含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物会具有低堆积密度的可能性。

在本发明中,所形成的颗粒材料在高于用作原料的硼化合物和/或铋化合物熔点的温度下焚烧。已经发现,在焚烧期间,颗粒材料中所含的硼和/或铋熔化并扩散至次级颗粒表面,同时加速初级颗粒的烧结,并且发现,硼和/或铋最终因此而以较高浓度存在于次级颗粒的表面。本发明是在这一发现的基础上完成的。即使在焚烧原料的粉末状混合物时,也不能得到这种次级颗粒,因为它未形成颗粒,而且在焚烧通过原料的压制成型而形成的成型颗粒时,仍不能得到这种次级颗粒。

将如此得到的含硼和/或铋的锂/过渡金属复合氧化物制成次级颗粒,每个次级颗粒包括如同熔焊一样密实地烧结在一起的初级颗粒。该复合氧化物因此而具有比现有技术之锂/过渡金属复合氧化物高的摇实密度。正因为如此,才可以进一步增加每单位体积的正极材料用量。当这种复合氧化物用作

二次电池的正极材料时,可以增加每单位电池体积的能量容量,而且还可以降低电池的尺寸。另外,下面是假定的内容。根据本发明的次级颗粒具有形成于其表面上的含镍电阻层(镍混入锂的位置)。随着充/放电的重复进行,该电阻层逐渐消失,从而使电阻逐渐降低。因而,该电阻层防止了输出随充/放电的重复进行而降低。

根据本发明的正极材料用于锂二次电池的正极。正极一般包括集电体和形成于其上的正极活性物质层,正极活性物质层包含正极材料、粘结剂和导电材料。本发明中的正极活性物质是上述的用于锂二次电池的正极材料。正极活性物质层一般是通过下列方法得到的:使组成成分形成片状物,并将该片状物压接在集电体上的方法;制备包含组成成分的浆料,并将该浆料涂布在集电体上,然后进行干燥的方法;或者其它方法。关于通过涂布和干燥得到的正极活性物质层,优选其通过辊压机等进行压制和密实化,以便提高电极材料的堆积密度。

正极材料在正极活性物质层中的比例一般为 10%重量或更高,优选为 30%重量或更高,且一般为 99.9%重量或更低,优选为 99%重量或更低。太高的正极材料比例往往导致正极强度不够。如果其比例太低,则存在容量不足的可能性。

用于正极的导电材料的实例包括天然石墨,人造石墨,乙炔黑等。导电材料在活性物质层中的比例一般为 0.1%重量或更高,优选为 1%重量或更高,且一般为 50%重量或更低,优选为 10%重量或更低。太高的导电材料比例会导致容量不足,而太低的导电材料比例却会导致导电性不充分。

用于正极的粘结剂的实例包括聚(偏二氟乙烯),聚四氟乙烯,聚(乙酸乙烯酯),聚(甲基丙烯酸甲酯),聚乙烯,硝化纤维素等。粘结剂在正极活性物质层中的比例一般为 0.1%重量或更高,优选为 1%重量或更高,且一般为 60%重量或更低,优选为 40%重量或更低。太高的比例会导致容量不够,而太低的比例则会导致强度不足。

对于用于形成正极活性物质层的浆液而言,可以用于制备该浆液的溶剂的实例包括 N-甲基吡咯烷酮,四氢呋喃,二甲基甲酰胺,水等。正极集电体材料的实例包括铝、不锈钢等。优选铝。

根据本发明的锂二次电池一般具有上述正极,负极,及电解液。

作为负极,可以使用包括集电体和形成于集电体上的负极活性物质层的

负极, 负极活性物质层包含负极活性物质和粘结剂, 并任选包含导电材料。此外, 也可以使用金属例如锂金属或锂合金(如锂-铝合金)的箔作为负极。

作为负极活性物质, 优选使用碳材料。碳材料的实例包括天然石墨、热解碳等。负极集电体的材料优选为铜。用于负极的粘结剂和导电材料的实例包括于正极所用那些相同的粘结剂和导电材料。优选的负极包括集电体和形成于其上的包含碳材料的负极活性物质层。

电解液的实例包括电解质溶液, 固体电解液, 凝胶型电解液等。优选电解质溶液, 特别是非水电解质溶液。非水电解质溶液的实例包括通过溶解不同电解质盐于非水溶剂中而制备的电解质溶液。电解质盐的实例包括锂盐如 LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiBr , 及 LiCF_3SO_3 。

非水溶剂的实例包括四氢呋喃, 1,4-二氧己环, 二甲基甲酰胺, 乙腈, 苄腈, 碳酸二甲酯, 碳酸二乙酯, 碳酸甲乙酯, 碳酸亚乙酯, 碳酸亚丙酯, 碳酸亚丁酯等。这些电解质盐和非水溶剂可以单独使用或者以其两种或多种的混合物使用。

隔板一般放置在正极与负极之间。隔板的实例包括由诸如聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯或聚酯等聚合物制成的微孔聚合物薄膜, 由玻璃纤维和聚合物纤维制成的复合无纺纤维滤纸等。

实施例

下面将借助于实施例更详细地说明本发明, 但是不应解释成本发明受限于下面的实施例, 除非其脱离了本发明的构思。

<电池评价>

<A. 正极的制备和容量检验>

利用研钵, 将得自下文中将要给出各实施例和对比例的锂-镍-锰复合氧化物以 75 重量份的量与 20 重量份的乙炔黑和 5 重量份的聚四氟乙烯粉末充分混合。使该混合物形成薄的片状物, 并利用 9-mm ϕ 和 12-mm ϕ 的冲头对其实施冲压。在该操作中, 调整该片状物, 使得如此冲压出的圆盘分别具有约 8 mg 和约 18 mg 的重量。将这些圆盘压接在铝制的金属网上。从而, 得到正极。

利用冲压出的 9 mm ϕ 正极作为试验电极, 并利用锂金属作为反电极, 制

备硬币式电池。该电池以 0.2 mA/cm^2 的恒流充电至 4.2 V (导致正极释放锂离子的反应), 然后以 0.2 mA/cm^2 的恒流放电至 3.0 V (导致正极吸收锂离子的反应)。根据等式 $E [\%] = Q_s(D)/Q_s(C)$, 测定该操作中初始充/放电容量 $E [\%]$, 其中 $Q_s(C)$ 为每单位重量正极活性物质的初始充电容量 $[\text{mAh/g}]$, $Q_s(D)$ 为每单位重量正极活性物质的初始放电容量 $[\text{mAh/g}]$ 。

<B. 负极的制备和容量检验>

将平均粒径约 $8\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ ($d_{002} = 3.35 \text{ }\text{\AA}$) 石墨粉末以 92.5 重量份的量与 7.5 重量份的聚(偏二氟乙烯)混合。向该混合物中加入 N-甲基吡咯烷酮, 制得浆料。将该浆料涂在厚度为 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 的铜箔的一侧, 并干燥涂层以除去溶剂。其后, 将其冲压成 $12\text{-mm}\phi$ 的圆盘并以 0.5 吨/cm^2 的压力进行压制, 由此制得负极。

利用该负极作为试验电极, 并利用锂金属作为反电极, 制备电池。使负极在 0.5 mA/cm^2 的恒流下吸收锂离子, 直至达到 0 V 。在该操作中, 每单位重量的负极活性物质的初始吸收容量表示成 $Q_f [\text{mAh/g}]$ 。

<C. 硬币式电池的制备及电池性能评价>

将冲压成 $12 \text{ mm}\phi$ 的正极放置在正极容器上。将作为隔板的厚度为 $25 \text{ }\mu\text{m}$ 的多孔聚乙烯薄膜放置在正极上。待用聚丙烯制成的垫圈压紧这些部件之后, 将负极放置于其上。放置用于调节厚度的垫片。之后, 将非水电解质溶液加到电池中并充分地进行渗透。然后将负极容器放置于其上, 并将硬币式电池密封。

作为非水电解质溶液, 采用通过将六氟磷酸锂(LiPF_6)以 1 mol/L 的浓度溶解于由体积比为 3:7 的碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)构成的混合溶剂中而得到的非水电解质溶液。

调节正极活性物质重量与负极活性物质重量间的平衡, 使得差不多满足下列等式:

$$\begin{aligned} & (\text{正极活性物质的重量}[\text{g}]) / (\text{负极活性物质的重量}[\text{g}]) \\ & = (Q_f [\text{mAh/g}] / 1.2) / Q_s(C) [\text{mAh/g}] \end{aligned}$$

<D. 循环试验>

按下列等式所示, 设定电池之 1 小时-速度的电流值(1 C), 并进行如下

测量:

$$1\text{ C [mA]} = Q_s(D) \times (\text{正极活性物质的重量[g]})$$

首先, 在室温下, 进行 2 个循环 0.2 C 恒流下充/放电及 1 个循环 1 C 恒流下的充/放电。接着, 在升高至 60°C 的温度下进行试验, 该试验包括 1 个循环 0.2 C 恒流下的充/放电及接下来的 100 个循环 1 C 恒流下的充/放电。充电的上限为 4.1 V, 下限电压为 3.0 V。

通过该操作, 利用下面等式, 测定高温循环容量保持率 P[%], 其中 Qh(1) 为包括 60°C 下 100 个循环之 1-C 充/放电的试验阶段中的第一循环的放电容量, Qh(100)是该阶段中第一百次循环的放电容量:

$$P [\%] = \{Qh(100)/Qh(1)\} \times 100$$

<E. 室温电阻的测量>

调节电流值 $I [\text{mA}] = (Q_s(D) [\text{mAh/g}]) \times (\text{正极活性物质的重量 } M [\text{g}]) / 5$ 。

对所得硬币式电池进行初始调节, 该初始调节包括 2 个循环在根据上述等式确定的调节电流值 I 下的充/放电, 且充电上限电压为 4.1 V, 放电下限电压为 3.0 V。在该操作中, 测量第二循环中每单位重量正极活性物质的放电容量 $Q_{s2}(D) [\text{mAh/g}]$ 。根据下面的等式设定 1 C 的值, 并进行如下的测量:

$$1\text{ C [mA]} = (Q_{s2}(D) [\text{mAh/g}]) \times (\text{正极活性物质的重量 } M [\text{g}])$$

使电池在 25°C 的室温环境下充分地松弛。其后, 将电池以 $1/3\text{ C [mA]}$ 的恒流充电 108 分钟, 并使之静置 1 小时, 然后以 3 C 的恒流放电 10 秒。

计算 10 秒钟放电之后所测量的电压 $V [\text{mV}]$ 与放电之前所测得的电压 $V_0 [\text{mV}]$ 的差值 $\Delta V [\text{mV}]$, 即 $V [\text{mV}] - V_0 [\text{mV}]$ 。由 3 C 的放电电流 $[\text{mA}]$, 利用等式 $R [\Omega] = \Delta V [\text{mV}] / 3\text{ C} [\text{mA}]$, 计算电阻 $R [\Omega]$ 。该电阻值 $R [\Omega]$ 越小, 在室温下实现优异充电特性、快速充电适宜性等的效果越高。

这种电阻测量在<D. 循环试验>之前和之后进行, 以确定循环试验之前和之后的室温电阻值。同时确定其间的变化比例。

实施例 1

将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiO , Mn_2O_3 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, 及 H_3BO_3 混合在一起, 使得

Li:Ni:Mn:Co:Bi = 1.05:0.65:0.15:0.20:0.010(摩尔比)。向其中加入纯净水,制得固体浓度为 25%重量的浆料。用介质搅拌型的循环湿法粉碎机处理该浆料,直至浆料中固体物质的平均粒径变为 $0.30\ \mu\text{m}$ 为止。之后,利用四流体喷嘴型喷雾干燥器,将该浆料喷雾干燥,得到颗粒材料。在喷雾干燥过程中,使用作为干燥气体。干燥气体引入速度为 1200 L/分钟,干燥气体的入口温度为 90°C 。

将大于 8 g 通过喷雾干燥得到的颗粒材料加到直径 50 mm 的氧化铝坩埚中。将该坩埚置于气氛焚烧炉中。一边使空气以 9 L/分钟的流速通过,一边将颗粒材料以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速度加热至 830°C 的最大温度,在 830°C 下保持 10 小时,然后以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的冷却速度进行冷却。如此,得到摩尔组成几乎与原料给料相同的锂-镍-锰复合氧化物(平均粒径, $8\ \mu\text{m}$)。根据 X-射线粉末衍射图,确定该锂-镍-锰复合氧化物具有单相的层状结构。

将大约 5 g 所得的锂-镍-锰复合氧化物放置在 10-mL 的玻璃量筒中。待轻敲该量筒 200 次以后,测量粉末的堆积密度(摇实密度)。结果,测得该密度为 $1.89\ \text{g/cc}$ 。

用 Okura Riken 制造的 AMS8000 型全自动粉末比表面积仪,检验该复合氧化物的 BET 比表面积。结果,测得其比表面积为 $0.70\ \text{m}^2/\text{g}$ 。

而且,通过 X-射线光电子能谱(XPS)(Physical Electronics 制造的 X-射线光电子能谱仪 ESCA-5500MC; X-射线源, AlK_{α} ; 分析面积,直径 0.8 mm; 取出角, 45°)对该复合氧化物之次级颗粒的表面进行成分分析。结果,测得次级颗粒表面硼(B/(Ni+Mn+Co))的原子比是硼在整个次级颗粒中的原子比的 32 倍。

利用所得的锂-镍-锰复合氧化物制备锂二次电池,并对其进行评价。结果示于表 1 中。

实施例 2

按与实施例 1 相同的方式制备单相的锂-镍-锰复合氧化物,只是使用如此比例的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, NiO , Mn_2O_3 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, 及 Bi_2O_3 作为原料,使得 Li:Ni:Mn:Co:Bi = 1.05:0.65:0.15:0.20:0.020(摩尔比)。

按与实施例 1 相同的方式检验该复合氧化物的各种性质。结果,测得颗粒具有 $1.90\ \text{g/cc}$ 的粉末堆积密度(摇实密度)和 $0.60\ \text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。测得次级颗粒表面铋(Bi/(Ni+Mn+Co))的原子比是整个次级颗粒中铋的原子

比的9倍。

利用所得的锂-镍-锰复合氧化物制备锂二次电池，并对其进行评价。结果示于表1中。

对比例1

按与实施例1相同的方式制备锂-镍-锰复合氧化物，只是不添加硼酸。根据X-射线粉末衍射图，确定所得锂-镍-锰复合氧化物具有单层的层状结构。

按与实施例1相同的方式，检验该复合氧化物的各种性质。结果，测得颗粒具有1.73 g/cc的粉末堆积密度(摇实密度)和0.69 m²/g的BET比表面积。

利用所得的锂-镍-锰复合氧化物制备锂二次电池，并对其进行评价。结果示于表1中。

实施例3

按与实施例1相同的方式制备单相锂-镍-锰复合氧化物，只是使用如此比例的LiOH·H₂O，NiO，Mn₂O₃，Co(OH)₂，及Bi₂O₃作为原料，使得Li:Ni:Mn:Co:Bi = 1.05:0.33:0.33:0.33:0.005(摩尔比)，且焚烧中的最大温度变为900°C。

按与实施例1相同的方式，检验该复合氧化物的各种性质。结果，测得颗粒具有1.70 g/cc的粉末堆积密度(摇实密度)和0.80 m²/g的BET比表面积。测得次级颗粒表面铋(Bi/(Ni+Mn+Co))的原子比是其在整个次级颗粒中的原子比的44倍。

利用所得的锂-镍-锰复合氧化物制备锂二次电池，并对其进行评价。结果示于表1中。

对比例2

按与实施例3相同的方式制备锂-镍-锰复合氧化物，只是不添加铋。根据X-射线粉末衍射图，确定该锂-镍-锰复合氧化物具有单层的层状结构。

按与实施例1相同的方式，检验该复合氧化物的各种性质。结果，测得颗粒具有1.01 g/cc的粉末堆积密度(摇实密度)和2.27 m²/g的BET比表面积。

利用所得的锂-镍-锰复合氧化物制备锂二次电池，并对其进行评价。结果示于表1中。

参考例1

按与实施例1相同的方式制备锂-镍-钴-铝复合氧化物，只是使用如此比

例的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, NiO , $\text{Co}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 , 及 H_3BO_3 作原料, 使得 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}:\text{B}$ = 1.05:0.82:0.15:0.03:0.01(摩尔比)。根据 X-射线粉末衍射图, 确定所得粉末具有单相的层状结构。

按与实施例 1 相同的方式检验该复合氧化物的粉末堆积密度(摇实密度)。结果, 测得其摇实密度为 1.62 g/cc。

参考例 2

按与参考例 1 相同的方式制备锂-镍-钴-铝复合氧化物, 只是未添加硼。根据 X-射线粉末衍射图, 确定所得粉末具有单相的层状结构。

按与实施例 1 相同的方式检验该复合氧化物的粉末堆积密度(摇实密度)。结果, 测得其摇实密度为 1.77 g/cc。

表 1

	正极材料的组成	b/a	摇实密度 (g/cm ³)	比表面积 (m ² /g)	*1
实施例 1	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.65}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.20}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$	0.2	1.89	0.70	32
实施例 2	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.65}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.20}\text{Bi}_{0.02}\text{O}_2$	0.4	1.90	0.64	9
对比例 1	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.65}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	0	1.73	0.69	
实施例 3	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Bi}_{0.005}\text{O}_2$	0.1	1.70	0.85	44
对比例 2	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	0	1.01	2.27	
参考例 1	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{Bi}_{0.01}\text{O}_2$	0.2	1.62		
参考例 2	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	0	1.77		

*1: 次级颗粒表面部分硼和铋之和与锂、硼、铋之外的其它金属元素之和的原子比, 与整个次级颗粒中相应原子比的比例

表 1(续)

	初始充/放电 效率 E (%)	循环容量 保持率 P (%)	室温电阻		
			循环试验之前 R1 (Ω)	循环试验之后 R2(Ω)	变化比例 (R2/R1)
实施例 1	87.0	87.6	14.6	21.3	1.45
实施例 2	88.9	87.2	13.7	17.1	1.25
对比例 1	84.8	87.9	19.0	40.8	2.15
实施例 3	89.7	81.4	16.3	16.4	1.01
对比例 2	90.0	86.7	12.2	14.9	1.22

通过将表 1 中的实施例 1 和 2 与对比例 1 进行比较, 可以得到下列结论。在本发明的锂-镍-锰复合氧化物中, 硼或铋以高于其在正极活性物质组成中 5~70 倍的浓度存在于次级颗粒的表面; 与既不包含硼也不包含铋但其它金属

的组成比例相同的锂-镍-锰复合氧化物相比,本发明的锂-镍-锰复合氧化物具有更高的摇实密度,并且通过 60°C 下 100 个循环的充/放电试验实现更低的硬币式电池室温电阻变化比例。

由此发现,实施例 1 和 2 的复合氧化物用作锂二次电池的正极材料是有利的。实施例 3 与对比例 2 间的比较表明,实施例 3 的复合氧化物同样具有较高的摇实密度,并且通过 60°C 下 100 个循环的充/放电试验实现更低的硬币式电池室温电阻变化比例。可以看出,在组成具有高锰含量的实施例 3 中,可以通过使硼和/或铋以高于其在正极活性物质组成中 5~70 倍的浓度存在于次级颗粒的表面,从而实现高堆积密度。

这甚至可以在对比例 3 的组成中实现,尽管对比例 3 具有极低的堆积密度。可以看出,在组成具有高镍含量的参考例中,本发明的效果较低。

从表 1 可以确定,得自实施例的锂-镍-锰复合氧化物具有高粉末摇实密度和小比表面积,并且给出具有优异电池性能的二次电池。

尽管已参照其具体实施方式详述了本发明,但是本领域的技术人员显而易见的是,在不脱离其构思和范围的情况下,可以对本发明作出各种替换和修改。

本申请基于 2002 年 3 月 28 日提交的日本专利申请(申请号为 2002-091473),其内容引入本文作为参考。

工业实用性

本发明可以低成本提供用于锂二次电池的正极材料,其具有高性能(高容量、高循环特性、高速度特性和高可贮存性等),适合用作锂二次电池的正极材料。具体地,本发明可以提供堆积密度比目前为止所合成的锂/过渡金属复合氧化物高的锂/过渡金属复合氧化物。而且,本发明可以提供具有高性能(高充/放电效率、低电阻和高输出等)的锂二次电池的正极及锂二次电池。