

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02800641.0

H01M 4/48

H01M 4/50

H01M 4/52

H01M 4/04

H01M 10/04

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1222062C

[22] 申请日 2002.3.11 [21] 申请号 02800641.0

[30] 优先权

[32] 2001.3.13 [33] KR [31] 2001/12827

[86] 国际申请 PCT/KR2002/000419 2002.3.11

[87] 国际公布 WO2002/073717 英 2002.9.19

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.13

[71] 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国汉城永登浦区

[72] 发明人 朴洪奎 朴盛镛 权容薰 裴峻晟

李琪永 金陈温

审查员 刘以成

[74] 专利代理机构 上海市华诚律师事务所

代理人 徐申民

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 4 页

[54] 发明名称 用于锂二次电池的正极活性材料及其制备方法

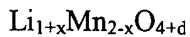
[57] 摘要

本发明披露了一种用于锂二次电池的正极活性材料及其制备方法，尤其是能够提高高温和室温下的周期寿命以及高温下的储存特性的正极活性材料及其制备方法。本发明通过在锂锰尖晶石氧化物颗粒的表面涂覆一层锂金属复合氧化物，从而提供一种能提高室温和高温下的周期寿命特性以及高温下的储存特性的正极活性材料及其制备方法。

ISSN 1008-4274

1. 一种用于锂二次电池的正极活性材料, 包括:
- a) 如下述化学式 1 所示的内核颗粒的锂锰尖晶石氧化物; 和
- b) 如下述化学式 2 所示的锂镍金属氧化物的外层, 该外层涂覆于上面提到的 a) 中的内核颗粒上, 其中, 所述外层的数量为 a) 中内核颗粒的 0.05-1.5 摩尔%;

[化学式 1]

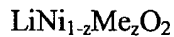


其中,

x 是 0~0.12 的实数; 和

d 是 0~0.04 的实数;

[化学式 2]



其中,

Me 为 Co 或 V; 和

z 是 0~0.7 的实数。

- 2、一种制备用于锂二次电池的正极活性材料的方法, 包括:
- a) 提供如下述化学式 1 所示的锂锰尖晶石氧化物;
- b) 使用 0.05-1.5 摩尔%的量的如下述化学式 2 所示的涂覆材料化合物涂覆 a) 中的锂锰尖晶石氧化物; 该涂覆材料化合物包括:
- I) 一种锂化合物;
- II) 一种镍化合物; 和
- III) 一种包含金属 Co 或 V 的金属化合物, 其中, 所述涂覆是通过向水溶液或有机溶剂材料化合物溶液中添加 a) 步骤中的锂锰复合氧化物制得浆料, 并搅拌和加热这种浆料使得溶剂挥发来完成的; 和
- c) 烧结涂覆有 b) 中外层材料的 a) 中的锂锰金属尖晶石氧化物, 其中, 所述烧结是在 400-900°C、在 0.05-3.0l/gH 的空气或者含 10wt%以上氧气的复合气体中热处理锂锰复合氧化物 1-30 小时来完成的;

[化学式 1]

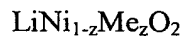


其中,

x 是 0~0.12 的实数；和

d 是 0~0.04 的实数；

[化学式 2]



其中，

Me 是 Co 或 V；和

z 是 0~0.7 的实数。

3、如权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，a) 中的锂锰尖晶石氧化物是通过在空气中或者包含重量比超过 2% 的氧气的复合气体中于 400~900℃ 加热锂化合物和锰化合物的混合物 1~50 小时制得的，该锂化合物选自 LiOH, LiOH · H<sub>2</sub>O, LiCH<sub>3</sub>COO, LiCHO<sub>2</sub>, LiCHO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 LiNO<sub>3</sub>；该锰化合物选自 MnO<sub>2</sub>, MnCO<sub>2</sub>, Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 和 Mn(OH)<sub>2</sub>。

4、如权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述锂锰尖晶石氧化物进一步包括包含金属 Co 或者 V 的金属化合物。

5、如权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，包含金属 M 的金属化合物选自金属 M 的碳酸盐，硝酸盐，水合盐，乙酸盐，柠檬酸盐和氯化物。

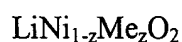
6、如权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，b) 中的锂化合物选自 LiOH, LiOH · H<sub>2</sub>O, LiCH<sub>3</sub>COO, LiCHO<sub>2</sub>, LiCHO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 LiNO<sub>3</sub>。

7、如权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，b) 中的镍化合物选自镍的碳酸盐，硝酸盐，水合盐，乙酸盐，柠檬酸盐和氯化物。

8、如权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，b) 中的包含金属 Me 的金属化合物选自 Me 的碳酸盐，硝酸盐，水合盐，硫酸盐，乙酸盐，柠檬酸盐和氯化物。

9、如权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，由如下的化学式 2 表示的化合物的外层材料是涂覆在锂锰尖晶石氧化物上，使得经过 c) 中的烧结步骤后生成的外层的数量为锂锰尖晶石氧化物量的 0.05~1.5 摩尔%；

[化学式 2]



其中，

Me 是 Co 或者 V；和

z 是 0~0.7 的实数。

## 用于锂二次电池的正极活性材料及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及到一种用于锂二次电池的正极活性材料及其制备方法，更具体的是涉及到能够提高锂或锂离子蓄电池室温和高温下的周期寿命特性与高温下的储存特性的正极活性材料及其制备方法。

### 背景技术

本申请以 2001 年 3 月 13 日向韩国工业产权局提出的申请号为 No.2001-12827 的申请为基础，在此该申请的内容并入本申请，作为参考。

锂二次电池需要有好的高温下的周期寿命特性、安全特性和储存特性。影响电池的周期寿命特性的一个重要的因素是正极和负极材料的特性。近来，在负极活性材料领域已取得了巨大的进步，然而在正极活性材料领域依然存在很多问题。因此尤其需要有关正极活性材料的研究，因为电池高温下的安全和储存特性决定于正极活性材料。

值得考虑尖晶石结构的锂锰复合氧化物，因为它比其他正极活性材料安全和相对而言并不昂贵。但是随着充放电循环的增加，电容降低，从而严重的限制了其应用，因为其电容会随温度的升高而迅速的降低，尤其是在超过 40°C 时。虽然上面提到的问题可以归因于很多因素，但一个主要的原因是氧化值为 3 的锰离子 ( $Mn^{3+}$ ) 发生多相的不均匀地反应和溶解在电极液中。

为了克服上面提到的问题，很多研究正在进行中。一个有代表性的研究方法需要通过将锂锰复合氧化物和其他的金属掺混或者使用其他的化合物来涂覆锂锰复合氧化物颗粒的表面来稳定尖晶石结构。虽然上面提到的方法能够提高周期寿命特性，但因为尖晶石化合物的电容和  $Mn^{3+}$  的密度成正比使得尖晶石化合物的起始电容降低。

通过用  $Li_2CO_3$ 、 $Na_2CO_3$  和  $K_2CO_3$  等涂覆尖晶石表面和于 60°C 储存来提高高温下周期寿命特性的方法，见于美国专利 5,733,685。虽然也已知使用一种离子导电锂非晶化合物来涂覆的方法，但上面提到的方法既没有克服电容降低的问题，也没有克服高温下周期寿命特性恶化的问题。

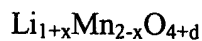
## 发明内容

本发明的目的是提供一种用于锂二次电池的正极活性材料及其制备方法，使得能提高室温和高温下的周期寿命特性以及提高高温下的储存特性。本发明通过使用一种金属复合氧化物来涂覆锂锰尖晶石氧化物的表面以防止表层的氧化物与电极液反应，防止锰金属从锂锰尖晶石氧化物中冒出和损害外层氧化物的化学安全性。

为了达到这些和其他的目的，本发明提供一种用于锂二次电池的正极活性材料，该材料包括：

- a) 如下述化学式 1 所示的锂锰尖晶石氧化物内核颗粒；和
- b) 如下述化学式 2 所示的锂镍金属氧化物的涂覆层，该涂覆层涂覆于上面提到的内核颗粒上。

[化学式 1]

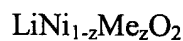


其中，

x 是 0~0.12 的实数；

d 是 0~0.04 的实数。

[化学式 2]



其中，

Me 为 Co 或者 V；和

z 是 0~0.7 的实数；

除此之外，本发明还提供一种包含该正极活性材料的锂二次电池。

## 附图说明

通过参考下面对发明的详细说明，并结合附图考虑会更好的理解本发明，使得能够更完整的理解本发明，以及本发明的很多伴随优点也会很明白。

图 1 为涂覆有实施例 1 中的锂镍复合氧化物的锂锰复合氧化物的扫描式电子显微镜照片；

图 2 为图 1 所示的锂锰复合氧化物颗粒表面的 EDS（能量耗散 X 射线能谱分析仪）的分析结果图；

图 3 为图 1 所示的锂锰复合氧化物内部的 EDS（能量耗散 X 射线能谱分析仪）的分析结果图；

图 4 为表示使用以实施例 1 中的锂镍金属复合氧化物涂覆锂锰复合氧化物作为正极活性材料的电池的充放电曲线图；

图 5 为表示实施例 1~7 和对比例 1 和 2 的室温下（25℃）的周期寿命特性图；

图 6 为表示实施例 1~7 和对比例 1 和 2 的高温下（55℃）的周期寿命特性图。

### 具体实施方式

在以下的详细描述中，通过简单地举出发明者实施发明的最佳方式，来表明和描述本发明的优选的实施方式。应当认识到，本发明能够在各种明显的方面进行变型，而所有的变型都不脱离本发明。因此，图和描述应被视为本质上是示例性的而不是限制性的。

本发明的正极活性材料包括锂锰尖晶石氧化物内核颗粒和锂镍金属复合氧化物的涂覆层。

化学式 1 表示锂锰尖晶石氧化物。它可以添加或不添加锂离子，具有尖晶石结构，和具有良好的安全特性以及和其他的用于锂二次电池的正极活性材料相比价格低的优点。

在如化学式 2 所示的锂镍金属复合氧化物外层中，锂的数量是否超过化学式 2 所示的化学定量关系范围无关紧要。当锂镍金属复合氧化物外层用来生产正极活性材料时，它能够防止电极液和内核颗粒的锂锰尖晶石氧化物反应，因此可以防止锰冒出尖晶石。所以，锂镍金属复合氧化物外层不仅能提高室温和高温下的周期寿命特性，还能提高高温下的储存特性。

本发明的正极活性材料可以按照以下方式制备：

- a) 提供如下述化学式 1 所示的锂锰尖晶石氧化物；
- b) 使用如下述化学式 2 所示的外层材料化合物涂覆锂锰尖晶石氧化物；该涂覆材料化合物包括：
  - I) 一种锂化合物；
  - II) 一种镍化合物；和
  - III) 一种包含金属 Me 的金属化合物，该金属为 Co 或者 V；和
- c) 烧结涂覆有 b) 中表层材料的 a) 中的锂锰金属尖晶石氧化物；

[化学式 1]

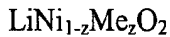


其中，

x 是 0~0.12 的实数；

d 是 0~0.04 的实数。

[化学式 2]



其中,

Me 为 Co 或者 V; 和

z 是 0~0.7 的实数。

锂锰尖晶石氧化物是一种内核颗粒, 优选通过在空气中或氧气含量超过 2% (重量) 的复合气体中于 400~900°C 热处理锂化合物和包含锰化合物的化合物 1~50 小时制得锂锰尖晶石氧化物。锂化合物优选自 LiOH, LiOH·H<sub>2</sub>O, LiCH<sub>3</sub>COO, LiCHO<sub>2</sub>, LiCHO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 LiNO<sub>3</sub>, 和锰化合物选自 MnO<sub>2</sub>, MnCO<sub>2</sub>, Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 和 Mn(OH)<sub>2</sub>。

内核颗粒选择性的包括金属 M。该金属 M 选自 V 或者 Co 包含金属 M 的金属化合物选自 M 的碳酸盐, 硝酸盐, 水合盐, 乙酸盐, 柠檬酸盐和金属氯化物。

I) 锂化合物, II) 镍化合物, 和 III) 包含金属 Me 的金属化合物溶解在水中或有机溶剂中, 并将由此得到的外层的化合物材料涂覆在内核颗粒上。

I) 锂化合物优选自 LiOH, LiOH·H<sub>2</sub>O, LiCH<sub>3</sub>COO, LiCHO<sub>2</sub>, LiCHO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 LiNO<sub>3</sub>, 和 II) 镍化合物优选镍的自碳酸盐, 硝酸盐, 水合盐, 乙酸盐, 柠檬酸盐和氯化物, 和 III) 包含金属 Me 的金属化合物优选自 Me 的碳酸盐, 硝酸盐, 水合盐, 乙酸盐, 柠檬酸盐和金属氯化物。

烧结后产生的锂镍金属复合氧化物外层的数量同样优选为锂锰尖晶石氧化物量的 0.05~50 摩尔%。如果烧结后生成的锂镍金属复合氧化物外层的数量低于 0.05 摩尔%, 则不能提高电极液的安全特性, 如果超过 50 摩尔%, 则提高的效果和所涂覆的量不成比例。根据所涂覆的锂镍金属化合物或者锂锰尖晶石氧化物和相关材料的组成情况和使用目的, 涂覆量可以相应不同。

涂覆可以通过两种方法来进行。一种方法涉及到通过向含水溶液或有机溶胶混合物溶液中添加 a) 步骤中的锂锰复合氧化物制得浆料, 然后搅拌和加热这种浆料使得溶剂挥发。溶剂挥发后, 在内核颗粒的表面上形成一层外层。

另一种方法是使 a) 步骤中的内核颗粒在空气中流化后, 通过将含有外层材料混合物的水溶液或者有机溶液的溶胶材料喷在内核颗粒上, 然后干燥溶剂。优选将喷雾步骤和干燥步骤同时进行。

烧结优选通过下面的程序进行。在经涂覆后的锂锰尖晶石复合氧化物粉末于 50~150°C 在炉中干燥后, 经涂覆后的锂锰尖晶石复合氧化物粉末优选在 400~900°C 在空气中或者氧气含

量超过 10 %重量的复合气体中进行热处理。优选每重量单位和小时的气体容量为 0.05~3.0 升/克小时 (l/gh)，热处理时间优选为 1~30 小时。按照目的要求，热处理时间和温度最好选择在上面提到的范围内，根据在热处理程序中的热处理温度，可以部分地涂布在内核颗粒的表面上形成外层。

如化学式 1 所示的锂锰复合氧化物通过上面提到的程序涂覆上如化学式 2 所示的锂镍金属复合化合物。以复合氧化物作为正极活性材料的锂二次电池显示出良好的电容，高温下的良好的周期寿命特性和高温下的良好的储存特性。

以下给出的实施例是用来更好的说明本发明，但不应理解为是限制本发明在这些实施例披露的范围内。

#### 实施例 1

##### (制备内核颗粒)

将  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{MnO}_2$  以 Li 和 Mn 的摩尔比为 0.538 混合后制得尖晶石锂锰复合粉。在上述材料混合均匀后，在空气中  $480^\circ\text{C}$  热处理 10 小时，然后将该材料冷却以加快反应，再于空气中  $750^\circ\text{C}$  热处理 20 小时后制得尖晶石粉末。在热处理程序中空气的流动速率为 0.1 l/Gh。通过上述程序制得的锂锰化合物的组成为  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 。

##### (外层材料的制备)

$\text{LiCH}_3\text{COO}$  用来提供作为外层材料的锂， $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  用来提供 Ni，以及  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  用来提供 Co。锂镍金属复合化合物的均匀复合溶液是通过将溶解有上述材料的无水乙醇溶液搅拌 30 分钟后制得。Li: Ni+Co 的摩尔比为 1: 1， Ni: Co 的摩尔比为 7: 3。另外，外层的量为内核颗粒的锂锰尖晶石氧化物的 1.5 摩尔%。

##### (涂覆)

将锂锰尖晶石氧化物加入到锂镍金属化合物的复合溶液中制得浆料，再将该浆料搅拌均匀后加热使溶剂从浆料中挥发掉，使沉积形成外层。

##### (烧结)

将在涂覆步骤中经涂覆的锂锰尖晶石氧化物于管式电炉中  $700^\circ\text{C}$  热处理 10 小时。热处理在空气中进行，空气的流动速率为 0.1 l/gh。

图 1 是由上面提到的程序制得的锂锰复合氧化物的扫描式电子显微镜照片，图 2 为由上面提到的程序制得的锂锰复合氧化物表面的 EDS (能量耗散 X 射线能谱分析仪) 的分析结果。图 3 为由上面提到的程序制得的锂锰复合氧化物内部的 EDS (能量耗散 X 射线能谱分析仪) 的分析结果。



图 1 中的 A 部分代表外层，B 部分代表镍的内核颗粒。仅在颗粒（A 部分）的表面上检测到涂层复合材料中的一种材料，并知道镍没有扩散至颗粒的内部，而是形成了一个新的外层。

#### （测试电池的制备）

电极液是使用涂覆过的锂锰尖晶石氧化物作为活性材料制备的。石墨用来作为导电体，PVDF（聚偏氟乙烯）作为结合剂，活性材料：导电体：结合剂的重量比为 85：10：5。

在结合剂溶解在 NMP（正甲基吡咯烷酮）后加入活性材料和导电试剂制备成浆料。通过带式浇铸法将制备好的浆料涂覆在铝箔上，正极是将用制备好的浆料涂覆过的铝箔在真空干燥器中 130℃干燥 2 小时制备。

锂金属被用来作为负极。通过将正极和负极切割成适当的尺寸制成硬币状电池。

电极使用在 1 摩尔的 LiPF<sub>6</sub> 溶液溶解在 EC（碳酸亚乙酯）和 EMC（乙基甲基碳酸酯）以摩尔比 1：2 混合的复合溶液中。

#### （测试电池的性能测试）

上一步骤中制得的电池描述为 EC+2EMC/Li 中的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/LiPF<sub>6</sub> (1M)，测试充电、放电特性和周期寿命特性。在测试电容时充电和放电的电压范围是 3.0~4.5V，其测试结果表示于图 4 中。测试周期寿命特性时的电压为 3.4 至 4.3 之间，室温下的周期寿命特性表示于图 5，高温下的周期寿命特性表示于图 6。储存特性通过从 4.3V 于 60℃时的放电量来进行测试，其测试结果见于表 1。

#### 实施例 2

正极和测试电池的制备和测试以与实施例 1 中的相同方法进行，除了外层成分的 Ni 和 Co 的摩尔比为 4：6 外。

#### 实施例 3

正极和测试电池的制备和测试以与实施例 1 中的相同方法进行，除了外层成分为 LiNi<sub>0.7</sub>V<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 外。

#### 实施例 4

正极和测试电池的制备和测试以与实施例 1 中的相同方法进行，除了外层的数量为内核颗粒的锂锰尖晶石氧化物的量的 0.5 摩尔%外。

#### 实施例 5

正极和测试电池的制备和测试以与实施例 1 中的相同方法进行，除了经涂覆的锂锰尖晶石氧化物在空气中于 400℃热处理 10 小时外。

### 实施例 6

将  $\text{LiCH}_3\text{COO}$  和  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  以 Li 和 Mn 的摩尔比为 0.538 相混合，用于制备尖晶石锂锰复合氧化物粉末。在  $\text{LiCH}_3\text{COO}$  和  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  混合均匀后，在空气中于  $480^\circ\text{C}$  热处理 10 小时，然后冷却得到的材料和重新混合以加快反应，于空气中  $700^\circ\text{C}$  热处理 20 小时制备得尖晶石粉末。在热处理步骤中，空气的流动速率为  $0.1 \text{ l/gh}$ 。通过上述步骤制得的锂锰化合物的组成为  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 。

以实施例 1 中的方法将制得的锂锰尖晶石化合物涂覆、烧结后作为正极活性材料，正极和测试电池通过实施例 1 中的相同方法制备。

### 实施例 7

正极和测试电池通过和实施例 6 中的相同方法制备，除了外层成分的 Ni 和 Co 的摩尔比为 4: 6。

### 对比例 1

正极和测试电池通过和实施例 1 中的相同方法制备，除了实施例 1 中用作正极活性材料的锂锰尖晶石化合物  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  未涂覆有外层材料。

### 对比例 2

正极和测试电池通过和实施例 1 中的相同方法制备，除了非涂覆的实施例 6 中的锂锰尖晶石化合物  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  用来作为正极活性材料。

表 1

	2 个循环后的平均电容 (mAh/g)	$60^\circ\text{C}$ 时一周后电容的下降率
实施例 1	126.7	8
实施例 2	127	10.6
实施例 3	127.3	15.2
实施例 4	127.5	16.4
实施例 5	127.4	20.5
实施例 6	126.5	7.5
实施例 7	126.1	5.5
对比例 1	128.5	24.7
对比例 2	129.2	32.8

图 5 是表示电容随循环次数变化的图，即室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) 下的周期寿命特性，图 6 是表示高温 ( $55^\circ\text{C}$ ) 下的周期寿命特性图。本发明的实施例 1 至 7 和对比例 1 和 2 相比显示出更好

的周期寿命特性。

高温下的储存特性通过在测试电池以 4.3V 的充电条件充电和放电子 60°C 时一周后，测量电容的降低率来测试。如表 1 所示，实施例 1 至 7 中的储存特性好于对比例 1 和 2。因此，显示出含有本发明的活性材料的蓄电池的储存特性很好。

本发明的正极活性材料显示出能够通过使用锂镍金属复合氧化物来涂覆锂锰尖晶石氧化物而提高了安全特性，包含正极活性材料的蓄电池显示出高的电容和室温和高温下的周期寿命特性，以及提高了高温下的储存特性。

由于本发明已经参考优选的实施例作了详细描述，本发明领域的人会认同能够从中作出各种变型和替换而不脱离本发明权利要求中限定的本发明的精神和权利要求范围。

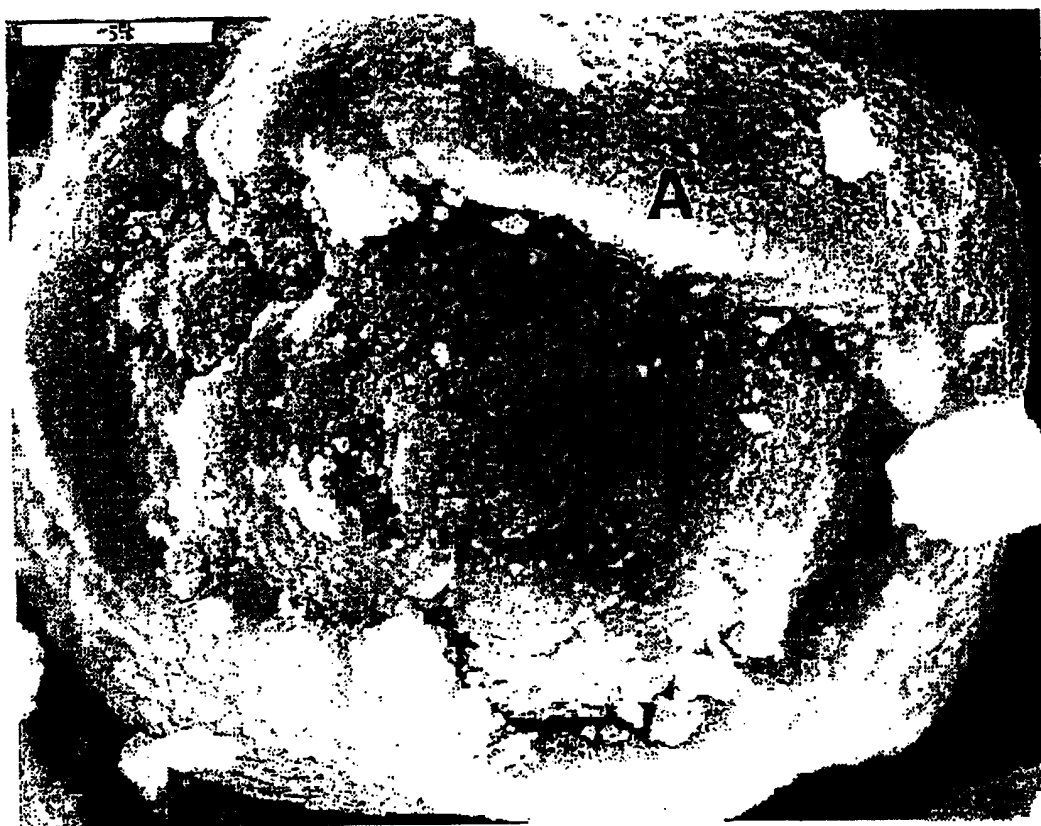


图 1

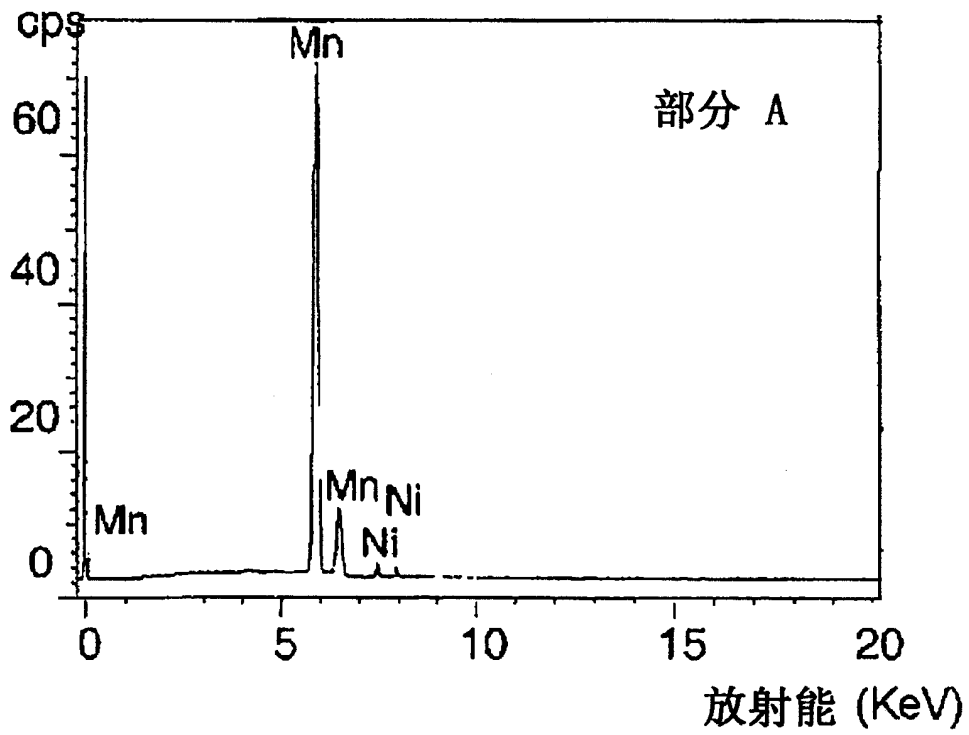


图 2

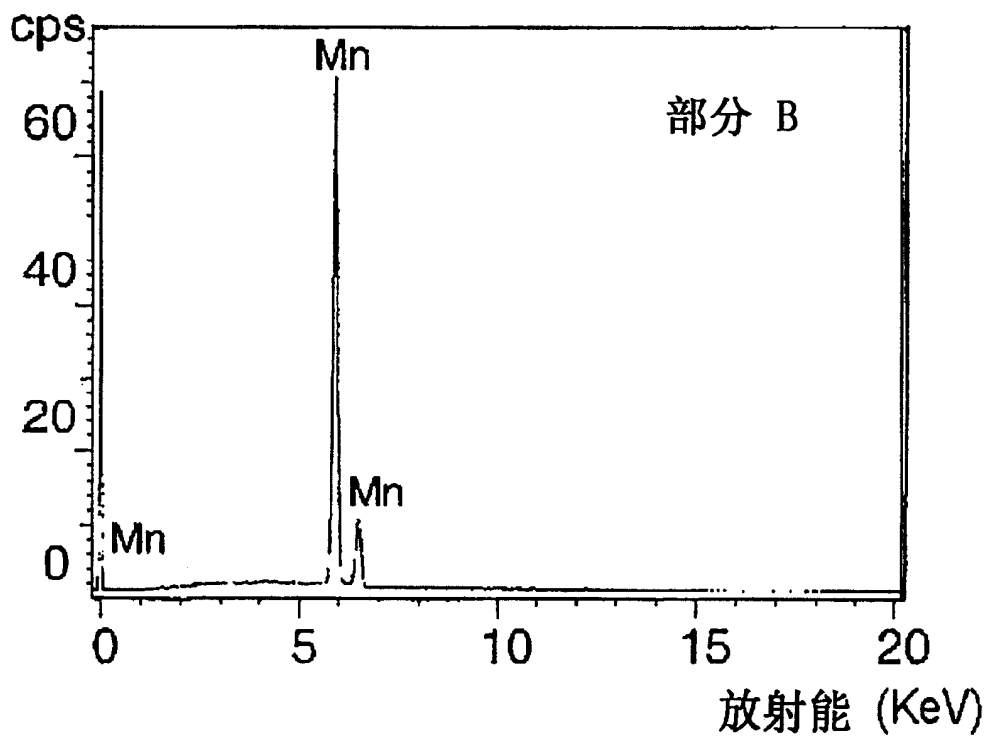


图 3

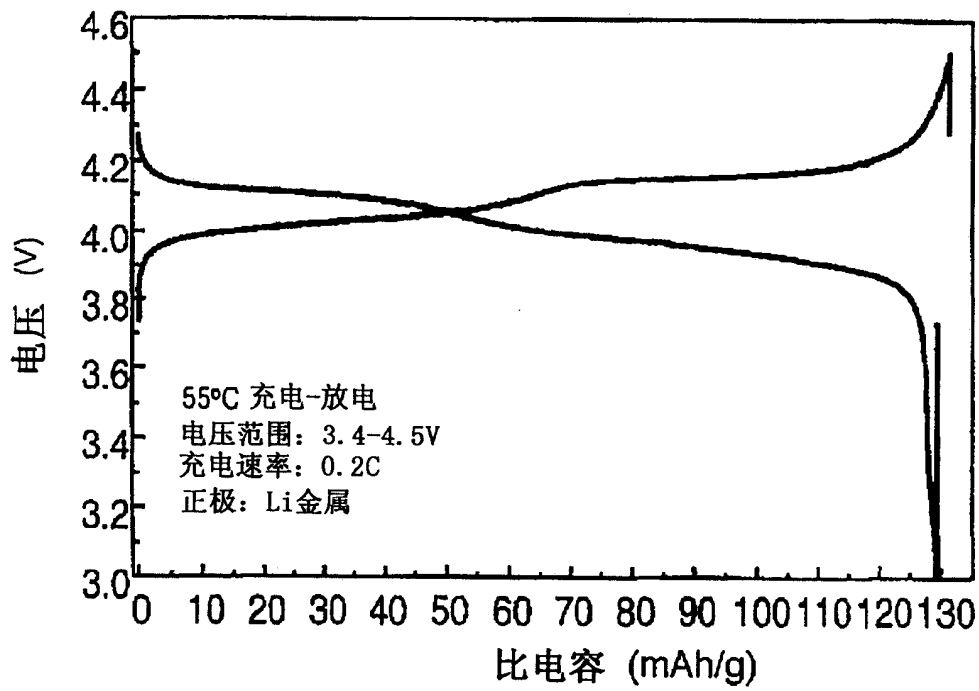


图 4

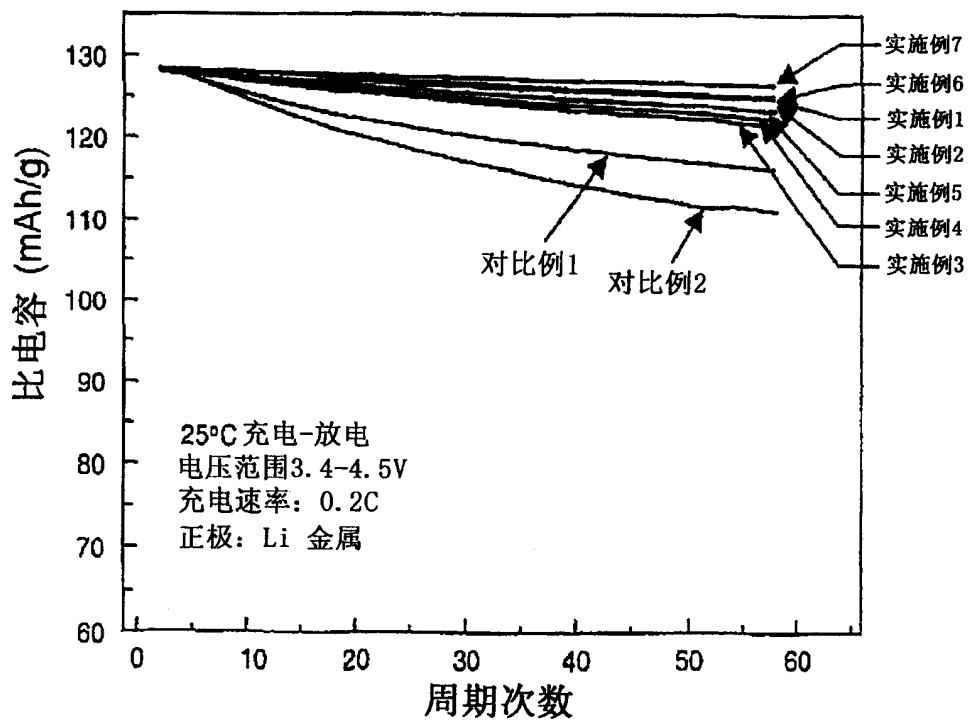


图 5

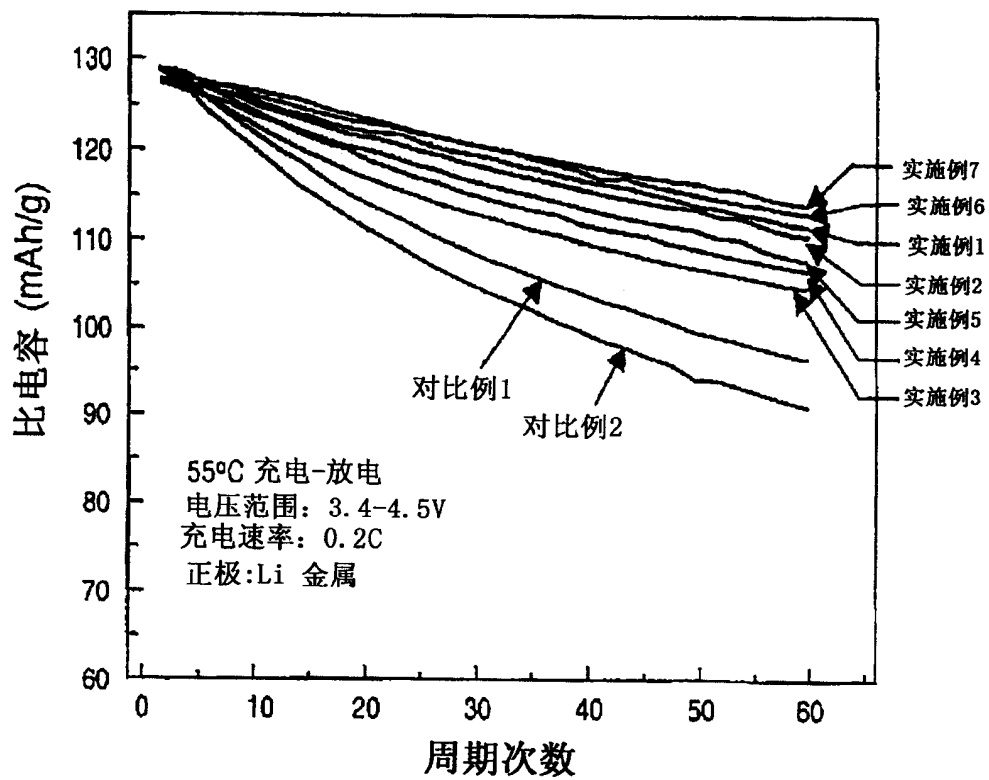


图 6