



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102376946 A

(43) 申请公布日 2012. 03. 14

(21) 申请号 201110222338. 8

(22) 申请日 2011. 08. 04

(30) 优先权数据

61/373, 691 2010. 08. 13 US

13/184, 294 2011. 07. 15 US

(71) 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 李泳勋 宋在嫻 崔益圭 金荣基

李淳律 宋有美 金润昶

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限

公司 11018

代理人 康泉 王珍仙

(51) Int. Cl.

H01M 4/485(2010. 01)

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

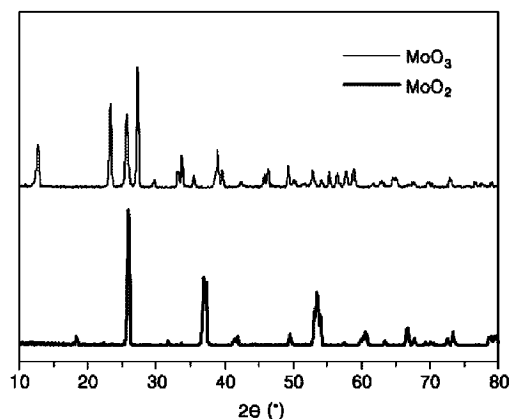
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

正极活性物质和包括所述正极活性物质的锂电池

(57) 摘要

本发明提供在充电期间阻止产生氧气的正极活性物质和具有高温保存特性和高稳定性的锂电池,所述正极活性物质包括锂复合氧化物和过渡金属氧化物,所述过渡金属氧化物包括氧化值比过渡金属处于最稳定状态时的氧化值小的过渡金属。



1. 一种用于二次锂电池的正极活性物质,包括锂复合氧化物和过渡金属氧化物,其中所述过渡金属氧化物包括过渡金属,所述过渡金属具有比所述过渡金属处于最稳定状态时的氧化值小的氧化值。
2. 如权利要求 1 所述的用于二次锂电池的正极活性物质,其中,所述过渡金属氧化物以与所述锂复合氧化物的混合物存在。
3. 如权利要求 1 所述的用于二次锂电池的正极活性物质,其中,所述锂复合氧化物的至少一部分涂布有所述过渡金属氧化物。
4. 如权利要求 1 所述的用于二次锂电池的正极活性物质,其中,所述过渡金属氧化物中的所述过渡金属具有 2+ 至 5+ 的氧化值。
5. 如权利要求 1 所述的用于二次锂电池的正极活性物质,其中,所述过渡金属氧化物中的所述过渡金属包括选自由 Ti、V、Mn、Fe、Co、Mo、W 和 Ni 组成的组中的至少一种。
6. 如权利要求 1 所述的用于二次锂电池的正极活性物质,其中,所述过渡金属氧化物为选自由 Ti_2O_3 、TiO、 VO_2 、 V_2O_3 、VO、 Mn_2O_3 、MnO、FeO、 Co_2O_3 、CoO、 Co_3O_4 、 Mo_2O_5 、 MoO_2 、 Mo_2O_3 、MoO、 W_2O_5 、 WO_2 、 W_2O_3 和 NiO 组成的组中的至少一种。
7. 如权利要求 6 所述的用于二次锂电池的正极活性物质,其中,所述过渡金属氧化物选自由 MoO_2 、 WO_2 、 Co_3O_4 或它们的混合物组成的组。
8. 如权利要求 1 至 7 中任意一项所述的用于二次锂电池的正极活性物质,其中,基于 100 重量份的所述锂复合氧化物,所述过渡金属氧化物的量为 0.05 至 15 重量份。
9. 如权利要求 1 至 7 中任意一项所述的用于二次锂电池的正极活性物质,其中,基于 100 重量份的所述锂复合氧化物,所述过渡金属氧化物的量为 0.1 至 10 重量份。
10. 如权利要求 1 所述的用于二次锂电池的正极活性物质,其中所述过渡金属氧化物为 MoO_2 ,且所述锂复合氧化物为选自 $LiCoO_2$ 和 Li_2NiO_2 中的至少一种。
11. 一种二次锂电池,包括:
包括权利要求 1 至 10 中任意一项所述的正极活性物质的正极。

正极活性物质和包括所述正极活性物质的锂电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2010 年 8 月 13 日向美国专利商标局递交的美国临时专利申请 61/373691 的权利,其整体内容通过引用合并于此。

技术领域

[0003] 本发明提供一种正极活性物质和包括所述正极活性物质的锂电池。

背景技术

[0004] 对于诸如个人数字助理 (PDA)、移动电话或笔记本电脑的信息通信的便携式电子设备、电动自行车和电动汽车用的锂二次电池的需求正在增长,小型轻质的电子设备的发展已促使能以高容量充放电的小型锂电池的商业化。

[0005] 典型的锂电池包括各自包含能嵌入和解嵌锂离子的活性物质的正极、负极、和填充正极和负极之间空间的有机电解液或聚合物电解液,并因为锂离子从正极和负极嵌入和/或解嵌时发生的氧化还原反应而产生电能。

[0006] 锂电池具有比常规电池更高的电压和更高的能量密度。

[0007] 然而,包括作为正极活性物质的锂钴氧化物 (LiCoO_2)、锂镍氧化物 (LiNiO_2) 或锂镍钴锰氧化物 ($\text{Li}[\text{NiCoMn}]_x\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$) 的现用的锂电池不稳定,因为这些正极活性物质在充电和放电期间产生大量热。

[0008] 因此,已努力通过向组成正极活性物质的 LiCoO_2 添加诸如 TiO_2 和苯化合物的添加剂以防止过电流和因过电流而出现过热现象、或通过使用少量的芳香族化合物来提高电池稳定性。

[0009] 然而,此类方法不适合用于防止充电和放电期间电解质分解而出现的寿命恶化和气体形成,并且尽管可在有限温度或电压范围内改进电池稳定性,但最终不能防止诸如电池的起火和爆炸的稳定性降低。

发明内容

[0010] 本实施方式的一方面提供一种具有高温保存特性和高稳定性的正极活性物质。

[0011] 本实施方式的另一方面提供一种包括具有高温保存特性和高稳定性的正极活性物质的锂电池。

[0012] 根据一个实施方式,提供了一种包括锂复合氧化物和过渡金属氧化物的正极活性物质,其中所述过渡金属氧化物包括过渡金属,所述过渡金属具有比所述过渡金属处于最稳定状态时的氧化值小的氧化值。

[0013] 所述过渡金属氧化物可以与锂复合氧化物的混合物存在。

[0014] 在所述正极活性物质中,所述锂复合氧化物的至少一部分涂布有所述过渡金属氧化物。

[0015] 所述过渡金属氧化物可为选自由 Ti、V、Mn、Fe、Co、Mo、W 和 Ni 组成的组中的至少

一种金属的氧化物。

[0016] 所述过渡金属氧化物可包括选自由 Ti_2O_3 、 TiO 、 VO_2 、 V_2O_3 、 VO 、 Mn_2O_3 、 MnO 、 FeO 、 Co_2O_3 、 CoO 、 Co_3O_4 、 Mo_2O_5 、 MoO_2 、 Mo_2O_3 、 MoO 、 W_2O_5 、 WO_2 、 W_2O_3 和 NiO 组成的组中的至少一种。

[0017] 所述过渡金属氧化物可为 MoO_2 、 WO_2 、 Co_3O_4 或它们的混合物。

[0018] 基于 100 重量份的所述锂复合氧化物,所述过渡金属氧化物的量可在 0.05 至 15 重量份的范围内。

[0019] 基于 100 重量份的所述锂复合氧化物,所述过渡金属氧化物的量可在 0.1 至 10 重量份的范围内。

[0020] 根据另一实施方式,提供了一种锂电池,所述锂电池包括:正极,包括上述正极活性物质;负极;和电解液。

[0021] 包括锂复合氧化物和过渡金属氧化物的正极活性物质,所述过渡金属氧化物包括氧化值比所述过渡金属处于最稳定状态时的氧化值小的过渡金属;或者包括锂复合氧化物和过渡金属氧化物的正极活性物质,其中所述锂复合氧化物的至少一部分涂布有所述过渡金属氧化物,阻止了充电期间出现的氧气产生并提供一种具有高温保存特性和高稳定性的锂电池。

附图说明

[0022] 图 1 是表示 MoO_3 和 MoO_2 过渡金属氧化物的 XRD 结果的曲线图。

[0023] 图 2 是表示根据实施例 1、3、4 和对比例 1 制得的锂电池的 DSC 结果的曲线图。

具体实施方式

[0024] 在下文中,将详细描述各实施方式。呈现各实施方式仅用于说明目的,并不限于这些实施方式,且这些实施方式仅由稍后将描述的权利要求书限定。

[0025] 根据实施方式的正极活性物质包括锂复合氧化物和过渡金属氧化物,该过渡金属氧化物包括氧化值比该过渡金属处于最稳定状态时的氧化值小的过渡金属。

[0026] 在上述过渡金属氧化物中,过渡金属可有 2+ 至 5+ 范围内的氧化值。

[0027] 文中所用术语“最稳定状态”是指在 M_xO_y 表示的对应过渡金属二元氧化物中,对应过渡金属的氧化物在 25°C 的温度、1atm 下具有最低标准生成焓 (ΔH°_f) 的时候。

[0028] 根据实施方式,在正极活性物质中,过渡金属氧化物是通过从其中除去一个或更少的氧而形成的具有氧空位的缺氧过渡金属氧化物,例如,一种具有比在 M_xO_y 表示的对应过渡金属二元氧化物中在 25°C 的温度、1atm 下具有最低标准生成焓 (ΔH°_f) 的氧化物的 y/x 比更小的 y/x 比的氧化物,其中 y/x 比为正值。

[0029] 例如,对于 Ti、V、Mn、Fe、Co、Mo、W 和 Ni,各过渡金属的氧化物的最稳定状态可为 TiO_2 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 CoO_2 、 MoO_3 、 WO_3 和 Ni_2O_3 ,且过渡金属氧化物中包含的过渡金属的氧化值可为 Ti (4+)、V (5+)、Mn (4+)、Fe (3+)、Co (4+)、Mo (6+)、W (6+) 和 Ni (3+)。

[0030] 过渡金属氧化物可通过在还原气氛中热处理最稳定状态的相应过渡金属氧化物以除去氧而制备。

[0031] 例如,过渡金属氧化物可通过在包括 H_2 气、 H_2/N_2 气 (包括 5 体积%的 H_2 气和 95 体积%的 N_2 的混合气体) 或 NH_3 气的还原气氛下以约 1000°C 至约 1500°C 的温度热处理最

稳定状态的相应过渡金属氧化物 10 至 20 小时而制备。或者,过渡金属氧化物可通过用如硼氢化物、肼或 NaPH_2O_2 的还原剂热处理最稳定状态的相应过渡金属氧化物而制备。

[0032] 正极活性物质吸附由过渡金属氧化物产生的氧气并阻止包括正极活性物质的正极产生氧气。

[0033] 因此,包括含有过渡金属的正极活性物质的电池即使在电池受热或过充电时,或在燃烧期间也可具有优异的热稳定性和循环特性。

[0034] 在正极活性物质中,锂复合氧化物表面的至少一部分可涂布有过渡金属氧化物。

[0035] 上述涂布可通过将锂复合氧化物浸入过渡金属氧化物的涂布液中进行。然而,上述涂布不限于此。例如,上述涂布也可通过溶剂蒸发、共沉淀、溶胶-凝胶法、吸附后过滤、溅射、化学气相沉积法 (VCD) 进行。

[0036] 过渡金属氧化物可包括选自自由 Ti、V、Mn、Fe、Co、Mo、W 和 Ni 组成的组中的至少一种金属。

[0037] 过渡金属氧化物的实例也可包括上述至少两种金属的混合物或合金。

[0038] 在过渡金属氧化物中,例如,过渡金属的氧化值可为 Ti (3+, 2+)、V (4+, 3+, 2+)、Mn (3+, 2+)、Fe (2+)、Co (3+, 2+)、Mo (5+, 4+, 3+, 2+)、W (5+, 4+, 3+) 或 Ni (2+)。

[0039] 过渡金属氧化物可包括选自自由 Ti_2O_3 、TiO、 VO_2 、 V_2O_3 、VO、 Mn_2O_3 、MnO、FeO、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 Mo_2O_5 、 MoO_2 、 Mo_2O_3 、MoO、 W_2O_5 、 WO_2 、 W_2O_3 和 NiO 组成的组中的至少一种氧化物。

[0040] 例如,过渡金属氧化物可为 TiO、 V_2O_3 、MnO、FeO、 Co_3O_4 、 MoO_2 、 WO_2 或 NiO。例如,过渡金属氧化物可为 MoO_2 、 WO_2 或 Co_3O_4 。

[0041] 过渡金属氧化物中过渡金属的氧化态很容易为比过渡金属的最稳定氧化态更低的氧化态。

[0042] 基于 100 重量份的锂复合氧化物,过渡金属氧化物的量可为约 0.05 至约 15 重量份,或约 0.1 至约 10 重量份,或约 0.1 至约 5 重量份。

[0043] 如果过渡金属氧化物含量在上述范围内,即使在锂嵌入势能增加时,包括过渡金属氧化物的电池也具有最佳容量,且因此具有高的热稳定性和高容量而不降低充电和放电特性。

[0044] 根据一个实施方式的锂电池的正极包括含有锂复合氧化物和过渡金属氧化物的正极活性物质,该过渡金属氧化物包括氧化值比过渡金属处于最稳定状态时的氧化值小的过渡金属。

[0045] 正极可包括集流体和正极活性物质层。

[0046] 正极活性物质层可包括含有锂复合氧化物和过渡金属氧化物的正极活性物质,该过渡金属氧化物包括氧化值比过渡金属处于最稳定状态时的氧化值小的过渡金属。

[0047] 上文已给出正极活性物质的详细描述。

[0048] 除了包括锂复合氧化物和过渡金属氧化物的正极活性物质以外,正极活性物质层可进一步包括能可逆的嵌入和解嵌锂离子的第一化合物(锂化的嵌入化合物)。第一化合物的实例如下:

[0049] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$, 其中 $0.95 \leq a \leq 1.1$, 且 $0 \leq b \leq 0.5$; $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$, 其中 $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, 且 $0 \leq c \leq 0.05$; $\text{LiE}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$, 其中 $0 \leq b \leq 0.5$, 且 $0 \leq c \leq 0.05$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_a$, 其中 $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, 且

$0 < \alpha \leq 2$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{M}_a$, 其中 $0.95 \leq a \leq 1.1, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$, 且 $0 < \alpha < 2$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{M}_2$, 其中 $0.95 \leq a \leq 1.1, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$, 且 $0 < \alpha < 2$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_a$, 其中 $0.95 \leq a \leq 1.1, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$, 且 $0 < \alpha \leq 2$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{M}_a$, 其中 $0.95 \leq a \leq 1.1, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$, 且 $0 < \alpha < 2$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{M}_2$, 其中 $0.95 \leq a \leq 1.1, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$, 且 $0 < \alpha < 2$; $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$, 其中 $0.90 \leq a \leq 1.1, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5$, 且 $0.001 \leq d \leq 0.1$; $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$, 其中 $0.90 \leq a \leq 1.1, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5$, 且 $0 \leq e \leq 0.1$; $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$, 其中 $0.90 \leq a \leq 1.1$, 且 $0.001 \leq b \leq 0.1$; $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$, 其中 $0.90 \leq a \leq 1.1$, 且 $0.001 \leq b \leq 0.1$; $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$, 其中 $0.90 \leq a \leq 1.1$, 且 $0.001 \leq b \leq 0.1$; $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$, 其中 $0.90 \leq a \leq 1.1$, 且 $0 \leq b \leq 0.1$; QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiZO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$) 和 LiFePO_4 。第一化合物也可作为钛酸锂。

[0050] 在上面示出的第一化合物的化学结构中, A 选自由 Ni、Co、Mn 及其组合物组成的组, 但不限于此; X 选自由 Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、稀土元素及其组合组成的组, 但不限于此; D 选自由 O、F、S、P 及其组合组成的组, 但不限于此; E 选自由 Co、Mn 及其组合组成的组, 但不限于此; M 选自由 F、S、P 及其组合组成的组, 但不限于此; G 选自由 Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V 及其组合组成的组, 但不限于此; Q 选自由 Ti、Mo、Mn 及其组合组成的组, 但不限于此; Z 选自由 Cr、V、Fe、Sc、Y 及其组合组成的组, 但不限于此; 且 J 选自由 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu 及其组合组成的组, 但不限于此。

[0051] 正极活性物质层可进一步包括粘结剂。

[0052] 正极活性物质层中包括的粘结剂使正极活性物质颗粒彼此粘合并使正极活性物质粘合到集流体。粘结剂的实例包括聚氯乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰纤维素、聚氯乙烯、羟化聚氯乙烯、聚氟乙烯、含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯丁二烯橡胶、丙烯酸酯化的苯乙烯丁二烯橡胶、环氧树脂和尼龙。然而, 粘结剂不限于此。

[0053] 集流体可包括 Al 或 Cu, 但不限于此。

[0054] 将正极活性物质、粘结剂和可选择使用的导电剂在溶剂中混合以制备用于形成正极活性物质层的组合物, 然后将此组合物涂布到集流体上以形成正极活性物质层。溶剂可包括 N-甲基吡咯烷酮, 但不限于此。

[0055] 负极可包括负极活性物质层和集流体。

[0056] 过渡金属氧化物也可用在负极活性物质中。

[0057] 负极活性物质可为天然石墨、硅/碳复合物 (SiO_x)、硅金属、硅薄膜、锂金属、锂合金、含碳物质或石墨。锂合金的实例可为钛酸锂。钛酸锂根据晶体结构可分为尖晶石型钛酸锂、锐钛矿型钛酸锂和斜方锰矿型钛酸锂。例如, 负极活性物质可由 $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 表示。例如, 负极活性物质可为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 但不限于此。

[0058] 用于形成负极活性物质层的组合物可包括粘结剂和溶剂。粘结剂和溶剂可与上述正极中用的那些相同。用于形成负极活性物质层的组合物可选地包括导电剂, 该导电剂包括选自由碳黑、科琴黑、乙炔黑、人造石墨、天然石墨、铜粉、镍粉、铝粉、银粉和聚亚苯基所组成的组中的至少一种。然而, 导电剂的实例不限于此。

[0059] 可进一步向用于形成正极活性物质层的组合物和用于形成负极活性物质层的组合物添加增塑剂以在电极板中形成孔隙。

[0060] 电解液可包括非水有机溶剂和锂盐。

[0061] 非水有机溶剂可起到参与电池中电化学反应的离子迁移的介质的作用。

[0062] 非水有机溶剂的实例包括碳酸酯类溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂、酮类溶剂、醇类溶剂和非质子类溶剂。碳酸酯类溶剂的实例包括碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二丙酯 (DPC)、碳酸甲丙酯 (MPC)、碳酸乙丙酯 (EPC)、碳酸乙甲酯 (EMC)、碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸亚丙酯 (PC) 和碳酸亚丁酯 (BC)。酯类溶剂的实例包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸-1,1-二甲基乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯、癸内酯、戊内酯、甲瓦龙酸内酯和己内酯。醚类溶剂的实例包括二丁基醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃和四氢呋喃。酮类溶剂的实例包括环己酮。醇类溶剂的实例包括乙醇和异丙醇。非质子类溶剂的实例包括：腈，如 R-CN (R 为直链、支链或环状的 C₂-C₂₀ 烷基，并具有双键向的环状或醚键)；酰胺，如二甲基甲酰胺；二氧戊环，如 1,3-二氧戊环；和环丁砜。

[0063] 非水有机溶剂可为单一溶剂、或者两种或更多种溶剂的混合物。当非水有机溶剂为两种或更多种溶剂的混合物时，这些溶剂的混合比可根据电池性能适当调节。

[0064] 锂盐溶解在有机溶剂中，并用作电池中的锂离子供应者，使得能进行电池的基本操作，且促进正极和负极之间的锂离子迁移。锂盐可包括选自 LiPF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAsF₆、LiN(SO₂C₂F₅)₂、Li(CF₃SO₂)₂N、LiC₄F₉SO₃、LiClO₄、LiAlO₂、LiAlCl₄、LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂) (其中 x 和 y 是自然数)、LiCl、LiI 和 LiB(C₂O₄)₂ (双草酸硼酸锂，LiBOB) 组成的组中的至少一种支持电解质盐。锂盐的浓度可为约 0.1M 至约 2.0M。当锂盐的浓度在上述范围内时，电解液获得合适的导电率和粘度，且锂离子可有效迁移。

[0065] 根据锂电池的类型，隔板可存在于正极和负极之间。该隔板可为单层或两层或更多层的聚乙烯、聚丙烯或聚偏二氟乙烯，也可为混合的多层，例如聚乙烯 / 聚丙烯两层隔板、聚乙烯 / 聚丙烯 / 聚乙烯三层隔板或聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯三层隔板。

[0066] 根据使用的隔板和电解液的类型，锂电池可分为锂离子电池、锂离子聚合电池和锂聚合物电池；根据电池形状，锂电池可分为圆柱形电池、长方形电池、硬币形电池或袋状电池；根据电池尺寸，锂电池可分为块型电池和薄膜型电池。锂电池也可为一次电池或二次电池。

[0067] 现将参照实施例和对比例更详细地描述各实施方式。以下的实施例仅用于说明目的，并不是要限制各实施方式的范围。

[0068] 合成例 1：过渡金属氧化物的制备

[0069] 在包括 5 体积%的 H₂ 气和 95 体积%的 N₂ 气的 H₂/N₂ 混合气体的还原气氛下在 1000 ~ 1500℃ 的温度热处理过渡金属氧化物 MoO₃ 10 小时以制备过渡金属氧化物 MoO₂。

[0070] 用 X 射线衍射分析法确认通过还原氧化值为 6 的过渡金属氧化物 MoO₃ 形成氧化值为 4 的过渡金属氧化物 MoO₂，结果示于图 1 中。

[0071] 实施例 1：锂电池的制造

[0072] 通过混合 1 重量份的根据合成例 1 制备的过渡金属氧化物 MoO₂ 和 100 重量份的 LiCoO₂ 来制备正极活性物质。94wt (重量)% 的所得正极活性物质与 3wt% 的 Super P 碳黑和 3wt% 的 PVDF 混合以制备正极活性物质浆料组合物，然后将该浆料组合物涂布在由铝箔

形成的集流体上并干燥以制得正极。单独地,将约 3wt% 的石墨粉、3wt% 的作为粘结剂的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮混合以制备负极活性物质浆料,并将制备的负极活性物质浆料涂布在作为集流体的铜箔上以制得负极。将聚丙烯形成的隔板插入正极和负极之间,并将通过在包括混合比为 3 : 7 的碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的混合溶剂中溶解 1.50mol/L 的 LiPF_6 制备的非水电解液注入到所得结构中,从而完成硬币形锂电池的制造。

[0073] 实施例 2 :锂电池的制造

[0074] 以与实施例 1 中相同的方式制造锂电池,除了将根据合成例 1 制备的 5 重量份的过渡金属氧化物 MoO_2 与 100 重量份的 LiCoO_2 混合。

[0075] 实施例 3 :锂电池的制造

[0076] 以与实施例 1 中相同的方式制造锂电池,除了将根据合成例 1 制备的 10 重量份的过渡金属氧化物 MoO_2 与 100 重量份的 LiCoO_2 混合。

[0077] 实施例 4 :锂电池的制造

[0078] 将 1 重量份的 MoO_2 溶解在 100ml 的水中以制备涂布液。向该涂布液添加 100 重量份的具有 20 μm 的平均粒径的正极活性物质 LiCoO_2 和 1 重量份的乙酸,使得正极活性物质 LiCoO_2 颗粒涂布有 MoO_2 。在室温下干燥被涂布的 LiCoO_2 24 小时并在 400°C 的温度下热处理 10 小时以制备正极活性物质。然后进行与实施例 2 相同的过程以完成锂电池制造。

[0079] 实施例 5 :锂电池的制造

[0080] 以与实施例 1 中相同的方式制造锂电池,除了将根据合成例 1 制备的 5 重量份的过渡金属氧化物 MoO_2 与 100 重量份的以 70 : 30 的重量比包括 LiCoO_2 和 Li_2NiO_2 的混合物混合。

[0081] 对比例 1 :包括不含过渡金属氧化物的正极活性物质的锂电池的制造

[0082] 以与实施例 1 中相同的方式制造锂电池,除了作为正极活性物质,仅使用正极活性物质 LiCoO_2 而不使用过渡金属氧化物。

[0083] 对比例 2 :包括不含过渡金属氧化物的正极活性物质的锂电池的制造

[0084] 以与实施例 5 中相同的方式制造锂电池,除了作为正极活性物质,仅使用 100 重量份的以 70 : 30 的重量比包括 LiCoO_2 和 Li_2NiO_2 的混合物而不使用过渡金属氧化物。

[0085] 实验例 1 :差示扫描量热法 (DSC) 评价结果

[0086] 对根据实施例 1、2、3 和 4 制造的硬币形锂电池充电至电压达到 4.4V,然后拆解充电后的电池以分离正极活性物质。将每种获得的正极活性物质连同溶解了 50mol/L 的 LiPF_6 的非水电解液和包括比例为 3 : 7 的碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的混合溶剂一起取样。在 N_2 气氛下以 10°C /min 的升温速度用 DSC (TA 仪器设备有限公司制造) 评价每种取样的正极活性物质在 50°C ~ 375°C 的热耗散变化 (heat dissipation change)。

[0087] 结果示于表 1 中,也示于不包括实施例 2 的硬币形锂电池结果的图 2 中。

[0088] 实验例 2 :气体产生评价结果

[0089] 对于实施例 5 中的正极活性物质,将相应的锂电池充电,直至电压达到 4.4V,然后在 60°C 的温度下保持 100 小时以测量锂电池中产生的气体量。

[0090] 结果示于表 1 中。

[0091] 实验例 3 :充电和放电容量评价结果

[0092] 以 160mA/1C 的恒定电流对实施例 1 ~ 5 中的锂电池充电,直至电压达到 4.4V,然

后以 4.4V 恒定电压对其充电直至电流达到 1/20C。然后,测量每种情况的充电容量。接下来,以 160mA/1C 的恒定电流使这些电池放电,直至电压达到 4.4V 并测量每种情况的放电容量。

[0093] 结果示于表 1 中。

[0094] 表 1

	热耗散变化 (J/g)	产生的 O ₂ 量 (cc/g)	充电容量 (mAh/g)	效率 (%)
实施例 1	480	-	173	95
实施例 2	350	-	167	96
[0095] 实施例 3	305	-	160	95
实施例 4	380	-	174	96
实施例 5	-	0.16	210	74
对比例 1	890	-	174	95
对比例 2	-	5.8	215	72

[0096] 参照表 1,与对比例 1 的热耗散变化相比,实施例 1 ~ 4 的热耗散变化减小了两倍或更多。

[0097] 此外,参照图 2,在 250℃或更高的高温下,对比例 1 的热流变化为实施例 1、3 和 4 的热流变化的 3 ~ 16 倍。

[0098] 对于使用含 Li₂NiO₂ 的锂复合氧化物的实施例 5,测量产生的 O₂ 量而不是热耗散变化。

[0099] 结果,能看出实施例 5 产生的 O₂ 量比对比例 2 产生的 O₂ 量小约 30 倍。

[0100] 以上结果表明,包括根据一个实施方式的用于锂电池的正极的锂电池具有优异的高温保存特性和热稳定性。

[0101] 尽管已参照示例性实施方式具体示出并描述了本发明实施方式,本领域的普通技术人员应理解的是,可进行形式和细节上的各种变更,而不背离由所附权利要求书限定的本发明各实施方式的精神和范围。

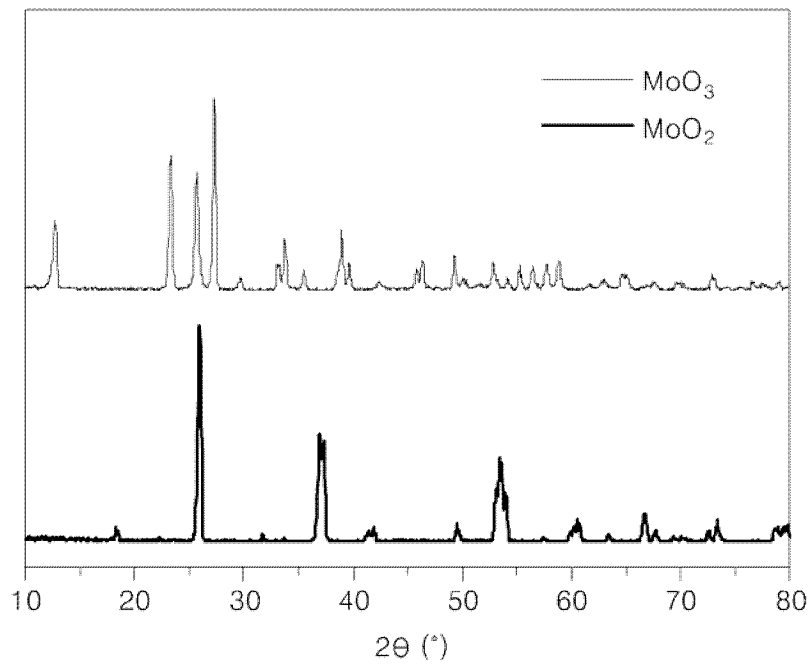


图 1

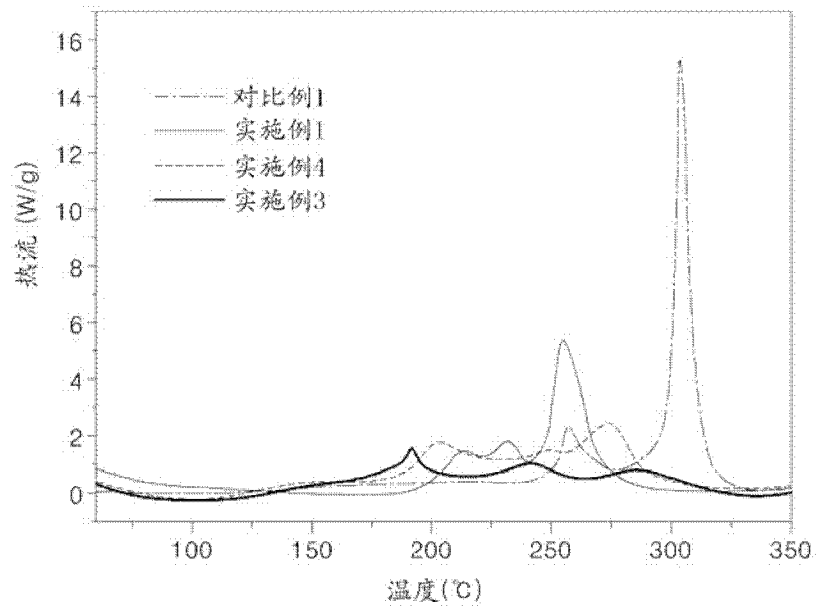


图 2