



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105304891 B

(45)授权公告日 2018.05.11

(21)申请号 201510428269.4

H01M 4/525(2010.01)

(22)申请日 2015.07.20

H01M 4/58(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 4/485(2010.01)

申请公布号 CN 105304891 A

H01M 4/13(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(43)申请公布日 2016.02.03

(30)优先权数据

2014-149290 2014.07.22 JP

(73)专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

(72)发明人 杉浦隆太

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李颖 林柏楠

(56)对比文件

CN 103107327 A,2013.05.15,

CN 102315437 A,2012.01.11,

CN 103682289 A,2014.03.26,

S.-H. Park 等.《Lithium-manganese-nickel-oxide electrodes with integrated layered-spinel structures for lithium batteries》.《Electrochemistry Communications》.2006,(第9期),第262-268页.

审查员 雷杰

(51)Int.Cl.

H01M 4/505(2010.01)

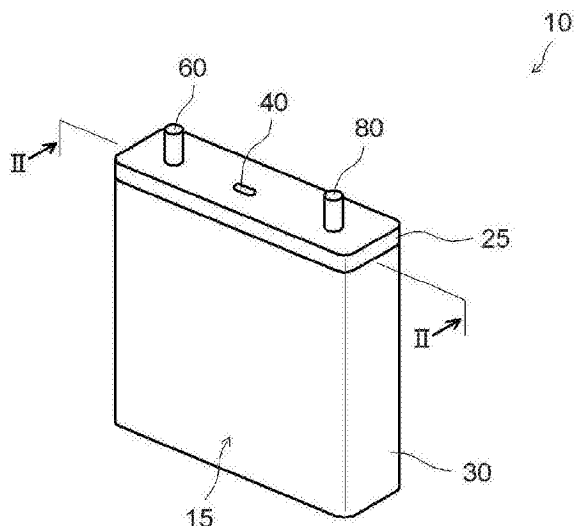
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54)发明名称

锂二次电池的正极活性材料、锂二次电池的正极和锂二次电池

(57)摘要

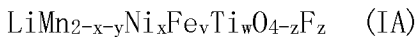
本发明涉及锂二次电池的正极活性材料,其包括含有尖晶石相和层状岩盐相的初级粒子,尖晶石相由包括锂、镍和锰的具有尖晶石晶体结构的含镍和锰的复合氧化物形成,层状岩盐相由包括锂和至少一种过渡金属元素的具有层状岩盐晶体结构的过渡金属复合氧化物形成,含镍和锰的复合氧化物含有氧和氟,过渡金属复合氧化物包括氧和氟。



1. 锂二次电池的正极活性材料, 所述正极活性材料的特征在于包含包括尖晶石相和层状岩盐相的初级粒子, 其中所述尖晶石相由包括锂、镍和锰的具有尖晶石晶体结构的含镍和锰的复合氧化物形成,

所述层状岩盐相由包括锂和至少一种过渡金属元素的具有层状岩盐晶体结构的过渡金属复合氧化物形成,

所述含镍和锰的复合氧化物含有氧和氟, 并由下式 (IA) 表示:



其中 x 、 y 、 z 、 v 和 w 满足下列关系:

$$0 < z \leq 1;$$

$$0.4 \leq x \leq 0.6;$$

$$0 < y \leq 0.6$$

$$0 < v < 0.6;$$

$$0 < w < 0.6; \text{ 且}$$

$$v+w=y; \text{ 且}$$

所述过渡金属复合氧化物包括氧和氟,

其中

相对于 100 摩尔% 所述过渡金属复合氧化物和所述含镍和锰的复合氧化物的总量计, 所述过渡金属复合氧化物的比率为 3 摩尔% 至 8 摩尔%。

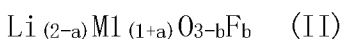
2. 根据权利要求 1 的锂二次电池的正极活性材料, 其中

构成所述含镍和锰的复合氧化物的氟是被一部分构成所述含镍和锰的复合氧化物的氧替代的氟, 且

构成所述过渡金属复合氧化物的氟是被一部分构成所述过渡金属复合氧化物的氧替代的氟。

3. 根据权利要求 1 的锂二次电池的正极活性材料, 其中

所述过渡金属复合氧化物由下式 (II) 表示:



其中 M1 代表锰或包括锰的至少两种元素, 且

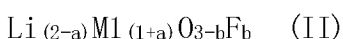
a 和 b 满足下列关系:

$$0 < b \leq 1; \text{ 且}$$

$$0 \leq a \leq 0.5。$$

4. 根据权利要求 2 的锂二次电池的正极活性材料, 其中

所述过渡金属复合氧化物由下式 (II) 表示:



其中 M1 代表锰或包括锰的至少两种元素, 且

a 和 b 满足下列关系:

$$0 < b \leq 1; \text{ 且}$$

$$0 \leq a \leq 0.5。$$

5. 根据权利要求 1 至 4 任一项的锂二次电池的正极活性材料, 其中

所述含镍和锰的复合氧化物的初级粒子不具有晶粒边界。

6. 锂二次电池的正极, 所述正极的特征在于包含

正极活性材料层, 其位于正极集电体 (62) 上并包括根据权利要求1至5任一项的正极活性材料。

7. 锂二次电池 (10), 其特征在于包含:

正极, 其包括位于正极集电体 (62) 上的正极活性材料层;

负极, 其包括位于负极集电体 (82) 上的负极活性材料层; 和

非水电解质, 其中

所述正极活性材料层包括根据权利要求1至5任一项的正极活性材料。

锂二次电池的正极活性材料、锂二次电池的正极和锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂二次电池的正极活性材料、锂二次电池的正极和锂二次电池。

[0002] 发明背景

[0003] 为了改进使用锂离子作为电荷载流子的锂二次电池的性能,要求进一步提高能量密度。为了满足这样的要求,具有高动作电位的正极活性材料(高电位正极活性材料)的开发已在进行中。此类正极活性材料的实例包括含镍和锰的复合氧化物(下文也称作“Ni-Mn尖晶石结构氧化物”)。相对于锂金属,该Ni-Mn尖晶石结构氧化物表现出4.3V或更高的动作电位(优选4.5V或更高的动作电位)并且是具有尖晶石晶体结构的锂过渡金属复合氧化物。例如,日本专利No.3634694和日本专利申请公开No.2003-197194(JP 2003-197194 A)公开了Ni-Mn尖晶石结构氧化物的实例。此外,日本专利申请公开No.2001-250549(JP 2001-250549 A)公开了含锂的锰层状复合氧化物,其中一部分氧原子(O)被氟原子(F)替代。此外,Materials Research Bulletin,2008,Vol.43,Issue 12,第3607-3613页公开了一种Ni-Mn尖晶石结构氧化物,其中一部分O被F替代。

[0004] 当该Ni-Mn尖晶石结构氧化物用作锂二次电池的高电位正极活性材料以进一步改进性能时,目的之一是例如改进锂二次电池在高电位下使用过程中的耐久性。例如,在这种Ni-Mn尖晶石结构氧化物用作高电位正极活性材料的情况下,当将电池充电以使正极相对于锂金属具有4.3V或更高的高电位的条件下反复充电放电时,随着充电和放电的次数增加,电池容量倾向于降低(变差)。原因之一被认为是,在高电位充电状态下,该Ni-Mn尖晶石结构氧化物中所含的过渡金属元素(例如锰)可能被洗脱。此外,在高电位充电状态下,非水电解质(通常非水电解溶液)分解产生额外的酸(例如氟化氢(HF))。因此,由于该额外的酸,可能促进从Ni-Mn尖晶石结构氧化物中洗脱过渡金属元素。此外,当电池的温度由于反复高电位充电和放电而提高(例如60°C或更高)时,在负极表面上失活的锂(Li)量可能增加。失活的锂不可用于充电和放电。结果,正极活性材料中的Li量可能降低造成容量变差(即循环特性降低)。

发明内容

[0005] 本发明提供锂二次电池的正极活性材料、锂二次电池的正极和锂二次电池。

[0006] 根据本发明的第一方面的锂二次电池的正极活性材料包括:含尖晶石相和层状岩盐相的初级粒子。该尖晶石相由包括锂、镍和锰的具有尖晶石晶体结构的含镍和锰的复合氧化物形成。该层状岩盐相由包括锂和至少一种过渡金属元素的具有层状岩盐晶体结构的过渡金属复合氧化物形成。含镍和锰的复合氧化物含有氧和氟。过渡金属复合氧化物包括氧和氟。

[0007] 在高电位充电条件下,氧(O)可从具有尖晶石晶体结构的含镍和锰的复合氧化物(下文也称作“Ni-Mn尖晶石结构氧化物”)中解吸,且一部分非水电解质可被氧化和分解产生酸(例如HF)。即使在这种情况下,在本发明的第一方面中构成层状岩盐相的过渡金属复

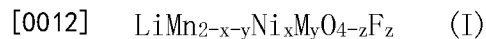
合氧化物也有效吸收该酸。因此,可以抑制从Ni-Mn尖晶石结构氧化物中洗脱过渡金属(特别是Mn)。此外,当电池温度提高(例如60°C或更高)时,在负极表面上失活的锂(Li)的量可增加,因此Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的Li量可降低。即使在这种状态下,也由于在本发明的第一方面中构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物提供Li并可以抑制容量变差(降低)。因此,本发明的第一方面即使在将电池充电以使正极相对于锂金属具有4.3V或更高(或4.5V或更高)的高电位的条件下反复充电放电时,也可以抑制电池容量变差(降低)。

[0008] 在本发明的第一方面中,该含镍和锰的复合氧化物含有具有高电负性(吸电子性质)的氟原子(F)。这种F以高键合强度键合于Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的金属元素如Mn。因此,即使在上述高电位充电状态下,也可以更有效抑制从Ni-Mn尖晶石结构氧化物中洗脱过渡金属如Mn。此外,构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物包括氟原子(F)。这种F以高键合强度键合到构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物中的过渡金属(例如Mn)。由此,可以改进过渡金属复合氧化物的抗氧化性能。因此,可以长时间稳定地持续向Ni-Mn尖晶石结构氧化物供给Li并可以改进整个正极活性材料的耐久性(循环特性)。

[0009] 如上所述,通过使用具有这种构造的正极活性材料,甚至在高电位条件下也可以抑制正极活性材料的容量变差。根据使用该正极活性材料构造的锂二次电池,当在充电以使正极相对于锂金属具有4.3V或更高(或4.5V或更高)的高电位的条件下使用时,可以改进整个正极活性材料的耐久性(循环特性)。

[0010] 在本发明的第一方面中,构成含镍和锰的复合氧化物的氟可以是被一部分构成含镍和锰的复合氧化物的氧替代的氟。构成过渡金属复合氧化物的氟可以是被一部分构成过渡金属复合氧化物的氧替代的氟。

[0011] 在本发明的第一方面中,含镍和锰的复合氧化物可以由下式(I)表示:



[0013] M代表选自Fe、Ti、Al、Si、Mg、Ca、Ba、Sr、Sc、V、Cr、Co、Cu、Zn、Ga、Y、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Sb、La、Ce、Sm、Zr、Nb、Ta、Mo、W、B、C、P和S的至少一种元素。“x”、“y”和“z”满足下列关系:

$$[0014] \quad 0 < z \leq 1;$$

$$[0015] \quad 0.4 \leq x \leq 0.6; \text{且}$$

$$[0016] \quad 0 \leq y \leq 0.6。$$

[0017] 根据这种构造,可以稳定地保持尖晶石晶体结构并可以更有效地表现出本发明的第一方面的效果。因此,这种构造可以抑制过渡金属如Mn的洗脱并提供具有高耐久性的高电位正极活性材料。

[0018] 在上述构造中,M可以代表选自Fe、Ti、Al、Si、Mg、Ca、Ba、Sr、Sc、V、Cr、Co、Cu、Zn、Ga、Y、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Sb、La、Ce、Sm、Zr、Nb、Ta、Mo、W、B、C、P和S的两种或更多种元素。

[0019] 在上述构造中,含镍和锰的复合氧化物可以由下式(IA)表示:



[0021] “v”和“w”满足下列关系:

$$[0022] \quad 0 < v < 0.6;$$

$$[0023] \quad 0 < w < 0.6; \text{且}$$

$$[0024] \quad v+w=y。$$

[0025] 在上述构造中,含镍和锰的复合氧化物可包括Fe和Ti的至少一种作为M。

[0026] 作为构成尖晶石晶体结构的主要过渡金属的Ni和Mn的一部分被Ti和Fe替代。由此,可以进一步提高Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的过渡金属与氧或氟之间的键合强度(键合能)。因此,在电池充电以使正极相对于锂金属具有4.3V或更高的高电位的状态下,可以进一步改进Ni-Mn尖晶石结构氧化物的稳定性(耐久性)。此外,可以抑制氧从Ni-Mn尖晶石结构氧化物中解吸并可以抑制非水电解质的氧化分解和酸(例如HF)的生成。

[0027] 在本发明的第一方面中,过渡金属复合氧化物可以由下式(II)表示:



[0029] M1代表锰或包括锰的至少两种元素。“a”和“b”满足下列关系:

[0030] $0 < b \leq 1$; 且

[0031] $0 \leq a \leq 0.5$ 。

[0032] 如上所述,包括过量Li的过渡金属复合氧化物是优选的,因为该过渡金属复合氧化物在吸收酸方面是优异的。当锂二次电池的温度提高(例如 60°C或更高)时,Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的Li量降低。在Li量降低的这种状态下,包括过量Li的过渡金属复合氧化物具有优异的供锂能力。因此,上述构造可以有效地抑制整个正极活性材料的容量变差(降低)并提供具有高耐久性的高电位正极活性材料。

[0033] 在本发明的第一方面中,含镍和锰的复合氧化物的初级粒子不具有晶粒边界。

[0034] 通常,在上述构造中,可以使用透射电子显微镜(TEM)证明不存在晶粒边界。在具有上述构造的正极活性材料中,构成尖晶石相的含镍和锰的复合氧化物通过氧键合于构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物以构成整合的初级粒子。因此,根据上述构造,限制了构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物与非水电解质的接触面积。因此,在酸(例如HF)的上述生成过程中,可以抑制构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物的由酸造成的劣化。此外,由于来自劣化被抑制的过渡金属复合氧化物的稳定Li供给,Ni-Mn尖晶石结构氧化物的容量变差(降低)可被有效抑制。

[0035] 在本发明的第一方面中,相对于100摩尔%的过渡金属复合氧化物和含镍和锰的复合氧化物总量,过渡金属复合氧化物的比率可以为3摩尔%至8摩尔%。

[0036] 具有上述构造的正极活性材料具有足量的Ni-Mn尖晶石结构氧化物并因此优选作为高电位正极活性材料。此外,具有上述构造的正极活性材料具有足量的过渡金属复合氧化物。甚至在Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的Li量降低的状态下,也由构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物供给Li。因此,根据上述构造,可以有效抑制Ni-Mn尖晶石结构氧化物的容量变差(降低)。

[0037] 本发明的第二方面是锂二次电池的正极。该正极包括位于正极集电体上的正极活性材料层,该层包括根据本发明的第一方面的正极活性材料。

[0038] 根据本发明的第三方面的锂二次电池包括正极、负极和非水电解质。正极包括位于正极集电体上的正极活性材料层。负极包括位于负极集电体上的负极活性材料层。正极活性材料层包括根据本发明的第一方面的正极活性材料。

附图说明

[0039] 下面参考附图描述本发明的示例性实施方案的特征、优点以及技术和工业意义,

其中类似数字是指类似元件,且其中:

[0040] 图1是示意性显示根据本发明的一个实施方案的锂二次电池的外观的透视图;且

[0041] 图2是沿图1的II-II线截取的截面图。

具体实施方案

[0042] 下面描述本发明的优选实施方案。除本说明书中具体提到的那些以外的实施本发明的实施方案所必需的事项可以本领域普通技术人员理解的基于相关领域中的相关技术的设计事项。可以基于本说明中公开的内容和本领域中的公知技术知识实施本发明。

[0043] 在本发明的一个实施方案中,锂二次电池的正极包括正极集电体;和在正极集电体上形成的正极活性材料层。作为正极集电体,优选如相关技术的锂二次电池的正极中所用的集电体的情况中那样使用由高导电金属形成的导电元件。例如,可以使用铝或包括铝作为主要组分的合金。正极集电体的形状不受特别限制,因为其可取决于锂二次电池的形状等而变化。例如,正极集电体可具有各种形状,如杆形、板形、片形和箔形。

[0044] 正极活性材料是锂二次电池的正极活性材料。构成正极活性材料的初级粒子包括:由包括锂(Li)、镍(Ni)和锰(Mn)的具有尖晶石晶体结构的含镍和锰的复合氧化物形成的相(尖晶石相);和由包括锂(Li)和一种过渡金属元素或两种或更多种过渡金属元素的具有层状岩盐晶体结构的过渡金属复合氧化物形成的相(层状岩盐相)。在本说明书中,“初级粒子”是指构成正极活性材料的最小单元,并且具体是指可基于外观的几何构造确定的最小单元。初级粒子的聚集体是二级粒子。在具有上述构造的正极活性材料中,在将电池充电以使正极相对于锂金属具有4.3V或更高(或4.5V或更高)的高电位的高电位充电条件下,氧(O)可从具有尖晶石晶体结构的含镍和锰的复合氧化物(Ni-Mn尖晶石结构氧化物)中解吸,且一部分非水电解质可氧化和分解产生酸(例如HF)。即使在这种情况下,构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物也有效吸收该酸。因此,可以防止从Ni-Mn尖晶石结构氧化物中洗脱过渡金属(特别是Mn)。此外,当电池温度提高(例如60°C或更高)时,在负极表面上失活的Li的量可增加,因此Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的Li量可降低。即使在这种状态下,也可以由构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物向Ni-Mn尖晶石结构氧化物供给Li。因此,当电池在高电位充电条件下充电或在高温条件下使用时,可以改进正极活性材料的稳定性(耐久性)。

[0045] 此外,在正极活性材料中,Ni-Mn尖晶石结构氧化物和构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物都包括氧原子(O)和氟原子(F)。也就是说,构成Ni-Mn尖晶石结构氧化物和过渡金属复合氧化物的一部分氧原子(O)被氟原子(F)替代。典型地,在该正极活性材料中,一部分位点被氟替代,所述位点包括氧在Ni-Mn尖晶石结构氧化物的晶体结构中配位的位点(即O位点);和氧在构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物的晶体结构中配位的位点(即O位点)。在包括具有高电负性(吸电子性质)的F的Ni-Mn尖晶石结构氧化物中,F可以以高键合强度键合于Mn。因此,在上述高电位充电状态下,可以防止从Ni-Mn尖晶石结构氧化物中洗脱Mn。此外,在包括氟原子(F)的构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物中,F以高键合强度键合于构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物中的过渡金属(例如Mn)。因此,可以改进该过渡金属复合氧化物的抗氧化性能。因此,可以长时间稳定地持续向Ni-Mn尖晶石结构氧化物供给Li并可以改进整个正极活性材料的耐久性(循环特性)。

[0046] 此外,优选地,在本文中公开的正极活性材料的初级粒子中,在尖晶石相和层状岩盐相之间的边界处不存在晶粒边界(晶粒间界),且构成尖晶石相的氧化物通过氧键合于构成层状岩盐相的氧化物以使尖晶石相和层状岩盐相不能互相分开。构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物优选以 Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的初级粒子不具有晶粒边界的状态存在。因此,在具有上述构造的正极活性材料中,限制了构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物与非水电解质的接触面积。因此,在酸(例如HF)的上述生成过程中,可以抑制构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物的由酸造成的劣化。此外,由于来自劣化被抑制的过渡金属复合氧化物的稳定Li供给, Ni-Mn尖晶石结构氧化物的容量变差(降低)可被有效抑制。

[0047] 在该Ni-Mn尖晶石结构氧化物中,典型地,式 LiMn_2O_4 所代表的化合物的一部分Mn位点可被Ni替代。此外,一部分Mn位点可被其它过渡金属元素替代。由于构成尖晶石相的Ni-Mn尖晶石结构氧化物具有上述构造,使用这种正极活性材料的锂二次电池的驱动电压可在高温条件下调节至相对于锂4.5V或更高(例如所谓的5V级)。

[0048] Ni-Mn尖晶石结构氧化物优选具有下式(I)所代表的平均组成。

[0049] $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Ni}_x\text{M}_y\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ (I)

[0050] 在式(I)中,x、y和z满足下列关系: $0.4 \leq x \leq 0.6$; $0 \leq y \leq 0.6$; 且 $0 < z \leq 1$ 。x、y和z的值设定在使式(I)所代表的化合物可呈现尖晶石结构的范围内,尽管它们可取决于各元素之间的比率而变。

[0051] 在式(I)中,x代表该Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的Ni含量比。在该Ni-Mn尖晶石结构氧化物中,一部分Mn位点被Ni替代。因此,可以实现循环特性的改进和能量密度的改进。相应地,从表现出高水平的Ni替代的效果的角度看,更优选 $0.42 \leq x$ 。此外,从稳定保持尖晶石结构的角度看,更优选 $x \leq 0.5$ 。典型地,x可以为0.45。

[0052] 在式(I)中,z代表该Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的F含量比(该Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的O被F替代的比率)。在 $0 < z \leq 1$ 的上述范围内,随着该Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的F含量比提高,Mn洗脱抑制效果倾向于被提高。另一方面,当该Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的F含量比(该Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的O被F替代的比率)过高时(通常当式(I)中的z大于1时),难以稳定保持尖晶石晶体结构。因此,从表现出高水平的Mn洗脱抑制效果的同时稳定保持尖晶石晶体结构的角度看,优选 $0.001 \leq z \leq 0.8$ (更优选 $0.001 \leq z \leq 0.5$,再更优选 $0.01 \leq z \leq 0.3$;例如, $0.02 \leq z \leq 0.3$),其中通过包括氧和氟的Ni-Mn尖晶石结构氧化物,即通过该Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的一部分O被F替代,获得Mn洗脱抑制效果。

[0053] 在式(I)所代表的含镍和锰的复合氧化物中,含镍和锰的复合氧化物的典型实例(其中不存在M且 $y=0$)包括满足 $x=0.5$ 且 $0.001 \leq z \leq 0.5$ 的Ni-Mn尖晶石结构氧化物,即 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 所代表的化合物。在 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 中,尖晶石晶体结构的稳定性高,且通过氧化物包括F(即通过该氧化物中的一部分O被F替代)获得的Mn洗脱抑制效果高。

[0054] 或者,该含镍和锰的复合氧化物优选含有除Li、Mn、Ni、O和F外的额外元素作为M。例如,M可以是选自如下的一种元素或两种或更多种元素:碱土金属元素,如镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)和钡(Ba);过渡金属元素,如铁(Fe)、钛(Ti)、钪(Sc)、钒(V)、铬(Cr)、钴(Co)、铜(Cu)、锌(Zn)、钇(Y)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、钽(Ta)和钨(W);镧系元素,如镧(La)、铈(Ce)和钷(Sm);非过渡金属元素,如铝(Al)、镓(Ga)、铟(In)和锡(Sn);准金属元素,如硼(B)、硅(Si)和锑(Sb);和非金属元素,如碳(C)、磷(P)和硫(S)。作为

M,一种元素或两种或更多种元素可以适当地选自上述示例性元素以改进电池性能。电池性能的改进包括能量密度的提高、耐久性(循环特性)的改进和输入输出特性的改进。

[0055] 当该含镍和锰的复合氧化物含有除Li、Mn、Ni、O和F外的额外元素作为M时,通常,式(I)中的M可以是选自铁(Fe)、钛(Ti)、铝(Al)、硅(Si)、镁(Mg)、钙(Ca)、钡(Ba)、锶(Sr)、钪(Sc)、钒(V)、铬(Cr)、钴(Co)、铜(Cu)、锌(Zn)、镓(Ga)、钇(Y)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、铟(In)、锡(Sn)、锑(Sb)、镧(La)、铈(Ce)、钐(Sm)、锆(Zr)、铌(Nb)、钽(Ta)、钼(Mo)、钨(W)、硼(B)、碳(C)、磷(P)和硫(S)的一种元素或两种或更多种元素。特别地,硅(Si)、钴(Co)、镧(La)、锆(Zr)、铌(Nb)、钽(Ta)、钨(W)和硼(B)是可作为M包含的优选元素。

[0056] 在含有至少Fe和/或Ti作为M的含镍和锰的复合氧化物中,可以提高该含镍和锰的复合氧化物中的过渡金属和氧之间的键合强度。因此,即使在将电池充电以使正极相对于锂金属具有4.3V或更高的高电位时,也可以抑制从含镍和锰的复合氧化物中洗脱过渡金属元素(通常锰)。也就是说,含有至少Fe和/或Ti作为M的含镍和锰的复合氧化物(通常,其中构成该含镍和锰的复合氧化物的一部分镍和锰被Fe和/或Ti替代)是优选的,因为可以在高电位状态下改进该正极活性材料的稳定性(耐久性)。特别地,从稳定保持尖晶石晶体结构的观点看,该含镍和锰的复合氧化物可以不含Fe和Ti以外的元素作为式(I)中的M。

[0057] 在此,优选的是包括Ti和Fe的Ni-Mn尖晶石结构氧化物由下式(III)表示。

[0058] $\text{LiMn}_{2-x-y_1-y_2-y_3}\text{Ni}_x\text{Ti}_{y_1}\text{Fe}_{y_2}\text{M}'_{y_3}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ (III)

[0059] 这里,式(III)所代表的Ni-Mn尖晶石结构氧化物相当于式(I)所代表的Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的含有至少Fe和Ti作为M的含镍和锰的复合氧化物。式(III)中的x和z具有与式(I)中相同的定义。在式(III)中,y₁、y₂和y₃满足下列关系:0<y₁≤0.2;0<y₂≤0.2;且0≤y₃≤0.2。x、y₁、y₂、y₃和z的值设定在使式(III)所代表的化合物可呈现尖晶石结构的范围内,尽管它们可取决于各元素之间的比率而变。在式(III)中,M'代表该含镍和锰的复合氧化物中除Li、Mn、Ni、Ti、Fe、O和F外的额外元素(M')。M'可不存在或可以是选自式(I)中除Ti和Fe外的额外元素(M)的实例的一种元素或两种或更多种元素。在一个优选实施方案中,M不存在。

[0060] 当式(III)所代表的Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的Ti含量比过高时(通常当式(III)中的y₁大于0.2时),该正极活性材料的电子传导率可降低,且在正极具有相对于锂金属的4.5V或更高的上限动作电位的锂二次电池中,电池电阻可提高。因此,从表现出高水平的Mn洗脱抑制效果的同时抑制电池电阻提高的角度看,优选0<y₁≤0.15(更优选0<y₁≤0.1,再更优选0.01≤y₁≤0.1),其中通过一部分Ni和Mn被Ti和Fe替代,获得Mn洗脱抑制效果。

[0061] 当该含镍和锰的复合氧化物中的F含量比过高时(通常当式(III)中的y₂大于0.2时),在正极具有相对于锂金属4.5V至5V的上限动作电位时稳定运行的电池的容量可降低。因此,从表现出高水平的Mn洗脱抑制效果的同时抑制电池容量降低的角度看,优选0<y₂≤0.15(更优选0<y₂≤0.1,再更优选0.01≤y₂≤0.1),其中通过该含镍和锰的复合氧化物中的一部分Ni和Mn被Ti和Fe替代,获得Mn洗脱抑制效果。

[0062] 式(III)所代表的含镍和锰的复合氧化物的更优选实例包括满足x=0.45、y₁=0.05、y₂=0.05、y₃=0且0.001≤z≤0.5的含镍和锰的复合氧化物,即 $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Ti}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ 所代表的含镍和锰的复合氧化物。在

LiMn_{1.45}Ni_{0.45}Ti_{0.05}Fe_{0.05}O_{4-z}F_z中,尖晶石晶体结构的稳定性极高,且通过该含镍和锰的复合氧化物含F(即通过该氧化物中的一部分O被F替代)获得的Mn洗脱抑制效果极高。此外,可以抑制从Ni-Mn尖晶石结构氧化物解吸氧并可以降低非水电解质的氧化分解和酸(例如HF)的生成。

[0063] 该层状岩盐相由包括锂(Li)和一种过渡金属元素或两种或更多种过渡金属元素的具有层状晶体结构(层状岩盐晶体结构)的过渡金属复合氧化物形成。构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物的组成不受特别限制。通常用作锂二次电池的正极活性材料的锂过渡金属复合氧化物可以是具有层状岩盐晶体结构的被视为所谓的锰复合氧化物或所谓的镍-锰复合氧化物的化合物。具有层状岩盐晶体结构的过渡金属复合氧化物的典型实例包括式LiMnO₂所代表的化合物。或者,该过渡金属复合氧化物可以是式Li₂MnO₃所代表的所谓富锂(锂过量)化合物(Li过量的层状Mn氧化物)。特别地,在尖晶石相中的Li量在电池的高温(例如60℃或更高)下降低的状态下,Li过量的层状Mn氧化物是优选的,因为其向构成尖晶石相的Ni-Mn尖晶石结构氧化物供锂的能力优异并可以有效抑制整个正极活性材料的容量降低。因此,在构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物是Li过量的层状Mn氧化物的正极活性材料中,可以表现出高耐久性。即使在一部分非水电解质氧化并在尖晶石相表面上分解产生酸(通常HF)时,该Li过量的层状Mn氧化物也可以适当地吸收该酸。因此,可以有效抑制从尖晶石相中洗脱过渡金属元素(通常Mn)。因此,该正极活性材料表现出高耐久性。

[0064] 优选的是,该Li过量的层状Mn氧化物具有下式(II)所代表的平均组成。



[0066] 在式(II)中,M1代表锰(Mn)或包括Mn的至少两种元素。a和b满足下列关系: $0 \leq a \leq 0.5$;且 $0 < b \leq 1$ 。式(II)中的a和b的值设定在使式(II)所代表的化合物可呈现层状晶体结构的范围内,尽管它们取决于各元素之间的比率而变。通常,更优选的实例满足下列条件。

[0067] 在式(II)中,a是用于设定构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物中的Li量或用于设定M1含量的值。也就是说,在式(II)中,(2-a)代表构成层状岩盐相的Li过量的层状Mn氧化物中的Li量,且(1+a)代表该Li过量的层状Mn氧化物中金属元素(M1)的含量。从吸收酸(通常HF)和供锂能力的角度看,优选该Li过量的层状Mn氧化物中的Li量处于更过量的状态。因此,优选 $0 \leq a \leq 0.3$,且更优选a为约0。

[0068] 在式(II)中,b代表构成层状岩盐相的Li过量的层状Mn氧化物中的F含量比(该复合氧化物中的O被F替代的比率)。在 $0 < b \leq 1$ 的上述范围内,随着该Li过量的层状Mn氧化物中的F含量比提高,通过Li过量的层状Mn氧化物包括F(即通过构成该氧化物的一部分O被F替代)获得的抗氧化性能倾向于被提高。另一方面,当该Li过量的层状Mn氧化物中的F含量比(该Li过量的层状Mn氧化物中的O被F替代的比率)过高时(通常当式(II)中的b大于1时),难以稳定保持层状晶体结构。因此,从表现出高水平的抗氧化性能的同时稳定保持层状晶体结构的角度看,优选 $0.01 \leq b \leq 0.8$ (更优选 $0.01 \leq b \leq 0.5$,再更优选 $0.01 \leq b \leq 0.4$;例如, $0.02 \leq b \leq 0.1$),其中通过过渡金属复合氧化物包括F(即通过该氧化物中的一部分O被F替代)获得抗氧化性能。

[0069] 在式(II)中,M1代表锰(Mn)或包括Mn的至少两种元素。也就是说,M1可以仅是Mn或可进一步包括Mn以外的一种金属元素或两种或更多种元素。可作为M1包含的Mn以外的金属元素可以是选自如下的一种元素或两种或更多种元素:碱土金属元素,如镁(Mg)、钙

(Ca)、锶(Sr)和钡(Ba);过渡金属元素,如镍(Ni)、铁(Fe)、钛(Ti)、钪(Sc)、钒(V)、铬(Cr)、钴(Co)、铜(Cu)、锌(Zn)、钇(Y)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、银(Ag)、铪(Hf)、钽(Ta)、钨(W)和金(Au);镧系元素,如镧(La)、铈(Ce)和钷(Sm);和贱金属元素,如铝(Al)、镓(Ga)、铟(In)和锡(Sn)。其中,作为可包含在式(II)中作为M1的Mn以外的金属元素,优选的是选自周期表第3至11族中的各种过渡金属元素的一种元素或两种或更多种元素。其中,优选的是选自Ni、Ti和Fe的一种元素或两种或更多种元素。

[0070] 严格地说,式(I)和(III)中的 O_{4-z} 和式(II)中的 O_{3-b} 分别代表 $O_{4-z-\delta}$ 和 $O_{3-b-\delta}$ 。在此, δ 代表缺氧量,并且难以准确显示其值,因为 δ 取决于各氧化物的晶体结构中的替代原子的种类、其替代率和环境条件而变。因此,作为确定氧原子数的变量的 δ 通常代表不超过1的正数或0。例如,可以采用 $0 \leq \delta \leq 1$ 。但是,在本说明书中,考虑的是Ni-Mn尖晶石结构氧化物和Li过量的层状Mn氧化物中的一部分O被F替代的构造。因此,为便于描述,如复合氧化物的优选实例的描述中那样,在无 δ 的情况下描述化合物。但是,即使在这种情况下,也代表同样的化合物。也就是说,即使式(I)和(III)中的 O_{4-z} 被描述为 $O_{4-z-\delta}$ 以及式(II)中的 O_{3-b} 被描述为 $O_{3-b-\delta}$,这种描述也无意限制本发明的技术范围。

[0071] 接下来,描述该正极活性材料的初级粒子中尖晶石相和层状岩盐相的存在形式。在根据本发明的该实施方案的锂二次电池的正极活性材料中,尖晶石相和层状岩盐相之间的至少一部分界面匹配其各晶体结构中的氧平面。在这种匹配状态下,基本地,构成尖晶石相的氧化物的晶体结构中的任意氧平面和构成层状岩盐相的氧化物的晶体结构中的任意氧平面基本互相平行并在其界面处共享氧位置。因此,这些氧平面基本连续地(换言之,基本以同平面的状态)互相结合。也就是说,尖晶石相和层状岩盐相通过构成各自氧平面的氧互相结合。也就是说,构成尖晶石相的含镍和锰的复合氧化物和构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物的各自边界通过含氧的键互相结合。相应地,在这种匹配状态下的界面不具有其中存在杂质、其它沉积物等的晶粒边界。可以使用例如透射电子显微镜(TEM)观察不具有晶粒边界的界面(边界)。当可作为整体观察到这两个相的氧平面基本连续排列时,晶格间距之间的小差异(所谓的错移)是允许的。

[0072] 在正极活性材料中,构成尖晶石相的含镍和锰的复合氧化物与构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物的比率不受特别限制。但是,相对于100摩尔%的构成尖晶石相的含镍和锰的复合氧化物和构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物总量,构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物的比率(构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物的丰度比)优选为1摩尔%至10摩尔%,更优选3摩尔%至8摩尔%。具有上述构造的正极活性材料具有足量的Ni-Mn尖晶石结构氧化物,因此可优选用作高电位正极活性材料。另一方面,即使在Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的Li量降低的状态下,正极活性材料也包括足量的构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物以由构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物供给Li。因此,可以有效抑制Ni-Mn尖晶石结构氧化物的容量变差(降低)。另一方面,当构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物的丰度比低于1摩尔%时,由该层状结构氧化物获得的酸吸收效果低,并且不能充分抑制由酸造成的尖晶石结构氧化物的劣化。此外,当电池在高温条件下充电和放电至4.5V或更高(相对于 Li^+/Li)时,锂补充效果低。因此,从抑制电池容量降低(循环特性降低)的角度看,构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物的丰度比优选为1摩尔%或更高,更优选2摩尔%或更高,再更优选3摩尔%或更高,再更优选4摩尔%或更高。另一方面,当构成层状岩

盐相的过渡金属复合氧化物的丰度比高于10摩尔%时,构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物与电解溶液(电解质)之间的接触面积提高。因此,不能充分抑制构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物的劣化。因此,从抑制电池电阻提高的角度看,构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物的丰度比优选低于10摩尔%,更优选为8摩尔%或更低,再更优选7摩尔%或更低。

[0073] 构成尖晶石相的含镍和锰的复合氧化物和构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物的组成以及含镍和锰的复合氧化物与过渡金属复合氧化物的比率可以使用各种公知分析方法证实。例如,各相的组成及其比率可以使用例如X-射线衍射(XRD)、TEM观察或电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)证实。更具体地,关于构成尖晶石相的Ni-Mn尖晶石结构氧化物和构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物(通常是Li过量的层状Mn氧化物)的比率,可以例如通过在以正极活性材料作为靶的XRD图案中测量衍生自层状岩盐相的过渡金属复合氧化物的峰相对于具有尖晶石晶体结构的尖晶石相的Ni-Mn尖晶石结构氧化物的峰的强度来指明这两种氧化物的丰度比。为了指明构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物的丰度比,可以例如由XRD衍射图案中位于约 $2\theta = 36.8^\circ$ 的衍生自构成具有层状晶体结构的层状岩盐相的过渡金属复合氧化物的峰的强度,及其丰度比制备校准曲线。可以例如通过基于Rietveld分析拟合该XRD衍射图案来获得构成尖晶石相的含镍和锰的复合氧化物和构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物的丰度比。此外,可以例如使用公知的镧-黄素配位酮吸收测量法、离子色谱法或原子吸收光谱法证实在构成各相的氧化物中(在构成尖晶石相的含镍和锰的复合氧化物和构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物中)氧的添加,以及氟的添加,即构成尖晶石相的含镍和锰的复合氧化物中氟的丰度比和构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物中氟的丰度比。

[0074] 下面将描述制造包括尖晶石相和层状岩盐相的正极活性材料的方法。根据本发明的该实施方案的方法包括:制备具有尖晶石晶体结构的含镍和锰的复合氧化物和具有层状晶体结构的过渡金属复合氧化物的前体的步骤;和烧制步骤。

[0075] 在前体制备步骤中,制备包括尖晶石相和层状岩盐相中所含的除锂、氧和氟外的组成元素(通常,过渡金属元素)的前体化合物。下面将描述制造包括由式(I)所代表的Ni-Mn尖晶石结构氧化物形成的尖晶石相和由式(II)所代表的过渡金属复合氧化物形成的层状岩盐相的正极活性材料的情况。包含盐的水溶液中加入具有11至14的pH的碱性水溶液并搅拌,其中盐独立地包括式(I)和(II)中的除锂、氧和氟外的各自组成元素(通常,过渡金属元素)(或者,盐包括至少两种金属元素)。由于在该水溶液中的液相反应,制得式 $Mn_{2-x-y}Ni_xM_y(OH)_{4+m}$ 所代表的前体(其中m代表0或不大于1的正数;通常 $0 \leq m \leq 0.5$)。x、y和M具有与式(I)中相同的定义。碱性水溶液的实例包括强碱(例如碱金属的氢氧化物)或弱碱(例如氨)的水溶液;和强碱与弱碱的混合水溶液。作为碱性水溶液,可优选使用在25°C的溶液温度下的pH保持在大约11至14并且不阻碍前体制备的水溶液。例如,可以使用氢氧化钠水溶液或氨水。

[0076] 在该前体制备步骤中,所述水溶液可以例如通过将所需镍盐、所需锰盐、所需钛盐、所需铁盐等以预定量溶解在水性溶剂中来制备。将盐添加到水性溶剂中的顺序不受特别限制。此外,所述水溶液壳通过混合各盐的水溶液来制备。可以选择金属盐(镍盐、锰盐等)的阴离子以使各自的盐具有所需水溶性。例如,阴离子可以是硫酸根离子、硝酸根离子、

氯离子、碳酸根离子等。也就是说,金属盐可以是镍、锰等的硫酸盐、硝酸盐、盐酸盐、碳酸盐等。金属盐的一些或所有阴离子可以彼此相同或不同。例如,可以使用硫酸镍和碳酸锰的组合。所述盐可以是溶剂合物,如水合物。金属盐的添加顺序不受特别限制。

[0077] 此外,将过量的锂盐(Li源)和氟化合物(氟源)添加到前体中并混合这些组分。结果,获得用于制造所需正极活性材料的未烧制原材料,所需正极活性材料包括尖晶石相和层状岩盐相,其中构成相应相的氧化物不仅包括氧原子,还包括氟原子(通常,该氧化物中的一部分氧原子被氟原子替代)。可通过调节要添加的锂盐、其它盐和氟化合物的种类和添加量获得具有所需组成的正极活性材料。

[0078] 将氟化合物和所述原材料化合物(上述前体)互相混合并将所得混合物烧制。由此,可以将F引入构成尖晶石相的含镍和锰的复合氧化物中(构成该含镍和锰的复合氧化物的一部分O可被F替代)。此外,可以将F引入构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物中(构成该过渡金属复合氧化物的一部分O可被F替代)。作为氟化合物,可优选使用例如氟化锂或氟化铵。特别地,优选氟化锂,因为其还充当锂盐。在这些氟化合物中,可以独自使用一种,或可以组合使用至少两种。作为锂盐,可以不受任何特定限制地使用上述氟化锂或用于形成相关技术的锂复合氧化物的公知锂盐。公知锂盐的具体实例包括碳酸锂和氢氧化锂。在这些锂盐中,可以独自使用一种,或可以组合使用至少两种。

[0079] 可以设定氟化合物(通常氟化锂)和锂盐(例如碳酸锂、氢氧化锂或氟化锂)的添加量以使构成合成的正极活性材料的尖晶石相和层状岩盐相的元素的组成具有所需组成比,例如在式(I)或(II)所代表的范围内。例如,当前体中的过渡金属总量为2摩尔时,可以设定锂盐(例如碳酸锂、氢氧化锂或氟化锂)的添加量以使Li的量为大约1.1摩尔(通常1.1摩尔至1.3摩尔;例如大约1.2摩尔),即添加的Li的比率高于尖晶石相中所含的锂的比率。此外,当前体中的过渡金属总量为2摩尔时,例如,可以设定所用氟化合物的添加量以使F的量为大约0.001摩尔或更高(通常0.01摩尔或更高;例如大约0.02摩尔或更高)和1.0摩尔或更低(通常0.8摩尔或更低;例如0.5摩尔或更低,优选0.3摩尔或更低)。

[0080] 在烧制步骤中,将未烧制的原材料烧制以合成所需正极活性材料。烧制温度优选为700°C至1000°C。烧制可以在相同温度下一次进行或通过在不同温度下的几个步骤进行。可以适当选择烧制时间。例如,烧制可以在大约800°C至1000°C下进行大约2小时至24小时。或者,烧制可以在大约700°C至800°C下进行大约1小时至12小时,然后在大约800°C至1000°C下进一步进行大约2小时至24小时。

[0081] 或者,代替在烧制步骤中添加氟化合物,使通过烧制前体和锂盐的混合物合成的正极活性材料暴露在氟气氛下。由此,可以将F引入构成尖晶石相的含镍和锰的复合氧化物中(构成含镍和锰的复合氧化物的一部分O可被F替代)。此外,可以将F引入构成层状岩盐相的过渡金属复合氧化物中(构成过渡金属复合氧化物的一部分O可被F替代)。

[0082] 通过在烧制后进行适当的粉碎处理(例如使用球磨机的粉碎处理)或如筛分之类的处理,可以获得具有所需性质(例如平均粒度)的正极活性材料。正极活性材料不受特别限制,但基本由具有1微米至25微米(通常2微米至20微米;例如5微米至15微米)粒度的二级粒子形成的粉末可优选用作正极活性材料,其中所述粒度相当于在使用普通激光衍射粒度分布分析仪获得的体积粒度分布中的50%累计值(中值粒度:D50)。下面,除非详细描述,“正极活性材料的平均粒度”是指该正极活性材料的二级粒子的中值粒度(D50;该粒度相当

于在通过基于普通激光衍射激光散射法的粒度分布测量获得的体积粒度分布中从最小粒度开始的50%累计值)。

[0083] 作为正极集电体,如相关技术的锂二次电池的正极中所用的集电体的情况中那样,优选使用由高导电金属形成的导电元件。例如,可以使用铝或包括铝作为主要组分的合金。正极集电体的形状不受特别限制,因为其可取决于锂二次电池的形状等而变。例如,正极集电体可具有各种形状,如杆形、板形、片形和箔形。

[0084] 除正极活性材料外,任选地,正极活性材料层可进一步包括任选组分,如导电材料和粘合剂。作为导电材料,例如,优选使用碳材料,如炭黑(例如乙炔黑或Ketjen黑)。作为粘合剂,例如,可以使用各种聚合物材料,如聚偏二氟乙烯(PVDF)或聚环氧乙烷(PEO)。

[0085] 下面,参考附图描述锂二次电池的一个优选实施方案,但无意限制本发明的实施方案。锂二次电池的形状(外观和尺寸)不受特别限制。在下列实施方案中,举例描述具有如下构造的锂二次电池:卷绕电极体和电解溶液容纳在在正方形电池外壳中。在下列附图中,具有相同功能的部件或部分由相同标号表示,并且不重复描述。在各图中,维度关系(例如长度、宽度或厚度)不一定反映实际维度关系。

[0086] 如图1和2中所示,根据该实施方案的锂二次电池10包括电池外壳15。根据该实施方案的电池外壳15由金属(例如铝)形成。该电池外壳15包括:具有开放上端和封闭底部的扁平盒形(通常矩形)壳身(外壳)30;和覆盖壳身30的开口的盖子25。在电池外壳15的顶面(即盖子25)中,提供电连接到卷绕电极体100的正极片64上的正极端子60,电连接到卷绕电极体100的负极片84上的负极端子80。此外,在盖子25中,通常形成注射口(未显示),如下所述的非水电解溶液通过该注射口注入容纳卷绕电极体100的壳身30(电池外壳15)中。在注入非水电解溶液后,用密封塞密封该注射口。此外,如相关技术的锂二次电池的情况中那样,盖子25可进一步包括安全阀40,其用于在电池的异常情况期间将电池外壳15内生成的气体排放到电池外壳15外部。将卷绕电极体100以这样的形式装在壳身30中:卷绕电极体100的卷绕轴侧向延伸(即在卷绕电极体100的卷绕轴的法线方向形成所述开口)。接下来,用盖子25密封壳身30的开口,制得锂二次电池(非水电解质二次电池)10。盖子25和壳身30例如通过焊接互相接合。

[0087] 通过将伸长正极片64和伸长负极片84与介于它们之间的总共两个伸长隔板片90层压在一起并纵向卷绕所得层合体,来制备卷绕电极体100。在层压过程中,正极片64和负极片84在宽度方向上轻微错开后互相叠加以使正极片64的正极活性材料层未形成部分63(即正极集电体62暴露的没有形成正极混合物层66的部分)和负极片84的负极活性材料层未形成部分83(即负极集电体82暴露的没有形成负极混合物层86的部分)在宽度方向上从隔板片90的两边伸出。因此,在卷绕轴方向上在卷绕电极体100的中央,形成正极片64、负极片84和隔板片90层压并卷绕的层合体。

[0088] 如图2中所示,正极端子60(例如由铝形成)通过正极集电体板61连接到卷绕电极体100的正极活性材料层未形成部分63上,以使卷绕电极体100的正极片64和正极端子60互相电连接。同样地,负极端子80(例如由镍形成)通过负极集电体板81连接到负极活性材料层未形成部分83上以使负极片84和负极端子80互相电连接。正极和负极端子60、80以及正极和负极活性材料层未形成部分63、83(通常是正极和负极集电体62、82)分别通过例如超声焊接或电阻焊接互相连接。

[0089] 作为隔板,可以使用相关技术的公知隔板而没有任何特定限制。例如,可优选使用由树脂形成的多孔板(微孔树脂板)。由例如聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)形成的多孔聚烯烃树脂板是优选的。例如,可优选使用PE单层板、PP单层板、具有双层结构(PE/PP结构)的板(其中PE层和PP层层合)或具有三层结构(PP/PE/PP结构)的板(其中在PE层的两面层合PP层)。

[0090] 在非水电解质中,通常,有机溶剂(非水溶剂)包含支持电解质。作为支持电解质,例如,可以使用锂盐或钠盐。其中,可优选采用锂盐,如 LiPF_6 或 LiBF_4 。作为有机溶剂,可以使用非质子溶剂,如碳酸酯、酯和醚。其中,可优选采用碳酸酯,如碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸乙基甲基酯(EMC)。或者,可优选使用氟溶剂,例如氟化碳酸酯,如碳酸单氟亚乙酯(MFEC)、碳酸二氟亚乙酯(DFEC)、碳酸单氟甲基二氟甲基酯(F-DMC)和碳酸三氟二甲基酯(TFDMC)。

[0091] 正极活性材料是高电位正极活性材料,其特征在于即使电池在充电至高电位状态(通常,正极相对于锂金属具有4.3V或更高的高电位)的条件下反复充电放电时,也可以抑制从正极活性材料中洗脱过渡金属元素(通常Mn)且耐久性优异。此外,当锂二次电池的另一正极包括该正极活性材料时,可以抑制在高电位使用过程中的电池容量降低(变差)并可以改进循环特性。因此,通过使用根据本发明的该实施方案的正极活性材料,可以提供具有高可靠性和优异循环特性(耐久性)的锂二次电池。

[0092] 下面将描述与本发明有关的几个实施例,但这些实施例无意限制本发明。

[0093] 下面将描述对比例1至6和根据本发明的实施例1和2的正极活性材料的制备。

[0094] 将硫酸镍和硫酸锰溶解在水中以使金属元素的Mn:Ni摩尔比为1.5:0.5。在向其中加入氢氧化钠的同时搅拌该溶液。由此获得根据对比例1的前体。将根据对比例1的前体和碳酸锂互相混合以使相对于前体中的2摩尔过渡金属元素(Mn和Ni)总量,碳酸锂中的Li量为1摩尔(即,摩尔比(前体中的过渡金属元素总量:碳酸锂中的Li)为2:1)。将该混合物在900°C下在空气气氛下烧制15小时并使用球磨机粉碎。由此获得根据对比例1的正极活性材料。当通过X-射线衍射(Rietveld分析)、ICP发射光谱法和吸收测量法(镧-茜素配位酮吸收测量法)分析构成正极活性材料的初级粒子时,发现该初级粒子由 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 的尖晶石晶体结构形成。

[0095] 将硫酸镍和硫酸锰溶解在水中以使金属元素的Mn:Ni摩尔比为1.5:0.5。在向其中加入氢氧化钠的同时搅拌该溶液。由此获得根据对比例2的前体。将根据对比例2的前体和碳酸锂互相混合以使相对于前体中的2摩尔过渡金属元素(Mn和Ni)总量,碳酸锂中的Li量为1.2摩尔(即,摩尔比(前体中的过渡金属元素总量:碳酸锂中的Li)为2:1.2)。接着,将该混合物在900°C下在空气气氛下烧制15小时并使用球磨机粉碎。由此获得根据对比例2的正极活性材料。当通过X-射线衍射(Rietveld分析)、ICP发射光谱法和吸收测量法(镧-茜素配位酮吸收测量法)分析构成正极活性材料的初级粒子时,发现该初级粒子含有由 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 的尖晶石晶体结构形成的尖晶石相和由 Li_2MnO_3 的层状岩盐晶体结构形成的层状岩盐相(在下文中,该正极活性材料的初级粒子也被称作“ $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4 + \text{Li}_2\text{MnO}_3$ ”)。此外,证实这些相以0.95:0.05的摩尔比($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4:\text{Li}_2\text{MnO}_3$)存在(即,相对于100摩尔%的正极活性材料总量, Li_2MnO_3 的比率为5摩尔%)。

[0096] 将硫酸镍和硫酸锰溶解在水中以使金属元素的Mn:Ni摩尔比为1.5:0.5。在向其中加入氢氧化钠的同时搅拌该溶液。由此获得根据对比例3的前体。将根据对比例3的前

体、碳酸锂和氟化锂互相混合以使相对于前体中的2摩尔过渡金属元素(Mn和Ni)总量,碳酸锂和氟化锂中的Li 总量为1摩尔且氟化锂中的F量为0.05摩尔(即,摩尔比(前体中的过渡金属元素总量:碳酸锂和氟化锂中的Li:氟化锂中的F)为2:1:0.05)。接着,将该混合物在900℃下烧制15小时并使用球磨机粉碎。由此获得根据对比例3的正极活性材料。当基于Rietveld分析法分析X-射线衍射图案时,发现构成正极活性材料的初级粒子由 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 的尖晶石晶体结构形成。

[0097] 将硫酸镍和硫酸锰溶解在水中以使金属元素的Mn:Ni摩尔比为1.5:0.5。在向其中加入氢氧化钠的同时搅拌该溶液。由此获得根据实施例1的前体。将根据实施例1的前体、碳酸锂和氟化锂互相混合以使相对于前体中的2摩尔过渡金属元素(Mn和Ni)总量,碳酸锂和氟化锂中的Li 总量为1.2摩尔且氟化锂中的F量为0.05摩尔(即,摩尔比(前体中的过渡金属元素总量:碳酸锂和氟化锂中的Li:氟化锂中的F)为2:1.2:0.05)。接着,将该混合物在900℃下在空气气氛下烧制15小时并使用球磨机粉碎。由此获得根据实施例1的正极活性材料。当通过X-射线衍射(Rietveld分析)、ICP发射光谱法和吸收测量法(镧-茜素配位酮吸收测量法)分析构成正极活性材料的初级粒子时,发现该初级粒子含有由 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 的尖晶石晶体结构形成的尖晶石相和由 $\text{Li}_2\text{MnO}_{2.96}\text{F}_{0.04}$ 的层状岩盐晶体结构形成的层状岩盐相(在下文中,该正极活性材料的初级粒子也被称作“ $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05} + \text{Li}_2\text{MnO}_{2.96}\text{F}_{0.04}$ ”)。此外,证实这些相以0.95:0.05的摩尔比($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}:\text{Li}_2\text{MnO}_{2.96}\text{F}_{0.04}$)存在(即,相对于100摩尔%的正极活性材料总量, $\text{Li}_2\text{MnO}_{2.96}\text{F}_{0.04}$ 的比率为5摩尔%)。

[0098] 使用与对比例1相同的材料和方法获得根据对比例4的正极活性材料,不同的是通过将硫酸锰、硫酸镍、硫酸铁和硫酸钛溶解在水中以使金属元素的摩尔比Mn:Ni:Fe:Ti为1.45:0.45:0.05:0.05;然后在向其中加入氢氧化钠的同时搅拌该溶液,获得根据对比例4的前体。当通过X-射线衍射(Rietveld分析)、ICP发射光谱法和吸收测量法(镧-茜素配位酮吸收测量法)分析构成正极活性材料的初级粒子时,发现该初级粒子由 $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 的尖晶石晶体结构形成。

[0099] 使用与对比例2相同的材料和方法获得根据对比例5的正极活性材料,不同的是通过将硫酸锰、硫酸镍、硫酸铁和硫酸钛溶解在水中以使金属元素的摩尔比Mn:Ni:Fe:Ti为1.45:0.45:0.05:0.05;然后在向其中加入氢氧化钠的同时搅拌该溶液,获得根据对比例5的前体。当通过X-射线衍射(Rietveld分析)、ICP发射光谱法和吸收测量法(镧-茜素配位酮吸收测量法)分析构成正极活性材料的初级粒子时,发现该初级粒子包括由 $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$ 的尖晶石晶体结构形成的尖晶石相和由 Li_2MnO_3 的层状岩盐晶体结构形成的层状岩盐相(在下文中,该正极活性材料的初级粒子也被称作“ $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4 + \text{Li}_2\text{MnO}_3$ ”)。此外,证实这些相以0.95:0.05的摩尔比($\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4:\text{Li}_2\text{MnO}_3$)存在(即,相对于100摩尔%的正极活性材料总量, Li_2MnO_3 的比率为5 摩尔%)。

[0100] 使用与对比例3相同的材料和方法获得根据对比例6的正极活性材料,不同的是通过将硫酸锰、硫酸镍、硫酸铁和硫酸钛溶解在水中以使金属元素的摩尔比Mn:Ni:Fe:Ti为1.45:0.45:0.05:0.05;然后在向其中加入氢氧化钠的同时搅拌该溶液,获得根据对比例6的前体。当通过X-射线衍射(Rietveld分析)、ICP发射光谱法和吸收测量法(镧-茜素配位

酮吸收测量法)分析构成正极活性材料的初级粒子时,发现该初级粒子由 $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 的尖晶石晶体结构形成。

[0101] 使用与实施例1相同的材料和方法获得根据实施例2的正极活性材料,不同的是通过将硫酸锰、硫酸镍、硫酸铁和硫酸钛溶解在水中以使金属元素的摩尔比 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Fe}:\text{Ti}$ 为 $1.45:0.45:0.05:0.05$;然后在向其中加入氢氧化钠的同时搅拌该溶液,获得根据实施例2的前体。当基于通过X-射线衍射(Rietveld分析)、ICP发射光谱法和吸收测量法(镧-茜素配位酮吸收测量法)获得的结果分析构成正极活性材料的初级粒子时,发现该初级粒子含有由 $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 的尖晶石晶体结构形成的尖晶石相和由 $\text{Li}_2\text{MnO}_{2.96}\text{F}_{0.04}$ 的层状岩盐晶体结构形成的层状岩盐相(在下文中,该正极活性材料的初级粒子也被称作“ $\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05} + \text{Li}_2\text{MnO}_{2.96}\text{F}_{0.04}$ ”)。此外,证实这些相以 $0.95:0.05$ 的摩尔比($\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05} + \text{Li}_2\text{MnO}_{2.96}\text{F}_{0.04}$)存在(即,相对于100摩尔%的正极活性材料总量, $\text{Li}_2\text{MnO}_{2.96}\text{F}_{0.04}$ 的比率为5摩尔%)。

[0102] 在对比例1至6和实施例1和2的各正极活性材料的制备过程中加入的金属元素(Li、Mn、Ni、Fe、Ti)和F的比率(摩尔比)显示在表1的条目“正极活性材料的添加量(摩尔比)”中。对比例1至6和实施例1和2的各正极活性材料的平均粒度(D50)为10微米。

[0103] [表1]

[0104]

	正极活性材料	正极活性材料的添加量(摩尔比)						容量降低比率
		Li	Mn	Ni	Fe	Ti	F	
对比例1	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$	1.0	1.5	0.50	0.00	0.00	0.00	100
对比例2	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4 + \text{Li}_2\text{MnO}_3$	1.2	1.5	0.50	0.00	0.00	0.00	78
对比例3	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$	1.0	1.5	0.50	0.00	0.00	0.05	82
实施例1	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05} + \text{Li}_2\text{MnO}_{2.96}\text{F}_{0.04}$	1.2	1.5	0.50	0.00	0.00	0.05	53
对比例4	$\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$	1.0	1.45	0.45	0.05	0.05	0.00	76
对比例5	$\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4 + \text{Li}_2\text{MnO}_3$	1.2	1.45	0.45	0.05	0.05	0.00	61
对比例6	$\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$	1.0	1.45	0.45	0.05	0.05	0.05	52
实施例2	$\text{LiMn}_{1.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05} + \text{Li}_2\text{MnO}_{2.96}\text{F}_{0.04}$	1.2	1.45	0.45	0.05	0.05	0.05	30

[0105] 使用如上制成的根据对比例1至6和实施例1和2的正极活性材料,分别制备根据对比例1至6和实施例1和2的锂二次电池。使用相同材料和方法制备根据对比例1至6和实施例1和2的锂二次电池,不同的是使用相应实施例的正极活性材料。

[0106] 根据对比例1至6和实施例1和2任一项的正极活性材料、作为导电材料的乙炔黑和作为粘合剂的PVdF在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中互相混合以使材料的质量比为87:10:3。由此制成用于形成正极活性材料层的浆状(糊状)组合物。用这种组合物涂布具有15微米厚度的铝箔(正极集电体)。将这种涂布的材料干燥和压制。由此制成正极片,其中在正极集电体上形成正极活性材料层。

[0107] 作为负极活性材料的具有20微米平均粒度的天然石墨、作为粘合剂的SBR和作为增稠剂的CMC在水中互相混合以使材料的质量比为98:1:1。由此制成用于形成负极活性材料层的糊状组合物。用这种组合物涂布具有15微米厚度的铜箔(负极集电体)。将这种涂布的材料干燥和压制。由此制成负极片,其中在负极集电体上形成负极活性材料层。

[0108] 如上制成的正极片和负极片彼此面对面地放置(层压),隔板片(聚丙烯-聚乙烯多孔复合膜)介于它们之间。将这种层合体和水电解溶液装在层合物外壳(层合膜)中。由此制成根据对比例1的锂二次电池。为了制备水电解溶液,将1摩尔/升 LiPF_6 溶解在包含体积比1:1的碳酸单氟甲基二氟甲基酯(F-DMC)和碳酸单氟亚乙酯(MFEC)的混合溶剂中。

[0109] 将如上所述根据对比例1至6和实施例1和2任一项制成的锂二次电池初次充电。也就是说,在C/5恒定电流(充电速率)下将电池充电至4.9V。接着,在恒定电压下将电池充电直至恒定电压下充电过程中的电流值达到C/50。由此,将电池完全充电(基本100%的SOC)。接着,在25℃的温度条件下,在C/5恒定电流下将电池放电至3.5V。此时,测量放电容量(初始容量)。这里,1C是指可以在1小时内充入由正极的理论容量估算的电池容量(Ah)时的电流值。

[0110] 在初始容量测量后,根据对比例1至6和实施例1和2任一项的锂二次电池经过充放电循环试验,该试验进行200个充电和放电循环。在该试验后,测量放电容量。在该充放电循环试验中,首先在60℃的温度条件下,在恒定电流下以2C的充电速率将电池充电直至电压达到4.9V。接着,在恒定电流下以2C的放电速率将电池放电直至电压达到3.5V。这种充电和放电操作被设为一个循环,重复200个循环。在该充-放电循环试验完成后,使用与初始容量测量相同的方法测量电池在充-放电循环试验后的放电容量(在200个循环后的放电容量)。计算在200个循环后的放电容量相对于初始容量的容量降低百分比((初始容量-在200个循环后的放电容量)/初始容量×100%)。相对于根据对比例1的锂二次电池的容量降低百分比—100(基准),各电池的容量降低百分比的比率(容量降低比率)显示在表1的条目“容量降低比率”中。

[0111] 从表1中发现下列结果。根据实施例1的锂二次电池包括由包括尖晶石相和层状岩盐相的初级粒子形成的正极活性材料,其中尖晶石相由 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 的尖晶石晶体结构形成,且层状岩盐相由 $\text{Li}_2\text{MnO}_{2.96}\text{F}_{0.04}$ 的层状岩盐晶体结构形成。在根据实施例1的这种锂二次电池中,与包括由 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 的尖晶石晶体结构形成的正极活性材料的根据对比例1的电池相比,抑制了容量降低,即改进了耐久性(循环特性)。在包括根据本发明的实施例1和2任一项的正极活性材料的锂二次电池中,发现耐久性(循环特性)改进(抑制了在200个循环后的容量降低)。如上所述,根据本发明的实施例1和2任一项的正极活性材料由

包括尖晶石相和层状岩盐相的初级粒子形成。该尖晶石相由Ni-Mn尖晶石结构氧化物形成。该层状岩盐相由过渡金属复合氧化物(层状岩盐晶体结构氧化物)形成,该过渡金属复合氧化物具有层状岩盐晶体结构,其包括Li和至少一种过渡金属元素。Ni-Mn尖晶石结构氧化物和层状岩盐晶体结构氧化物都包括氧原子和氟原子。

[0112] 另一方面,从表1中也发现下列结果。根据对比例2的锂二次电池包括由包括尖晶石相和层状岩盐相的初级粒子形成的正极活性材料;但是,Ni-Mn尖晶石结构氧化物和层状岩盐晶体结构氧化物中的氧原子没有被氟原子替代。在根据对比例3的锂二次电池中,该Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的一部分氧原子被氟原子替代;但是,根据对比例3的锂二次电池包括由仅含尖晶石相的初级粒子形成的正极活性材料(即不包括层状岩盐相)。在根据对比例2和3的这些锂二次电池中,与根据对比例1的锂二次电池相比,抑制了容量降低;但是,容量降低抑制效果低于根据实施例1的电池。

[0113] 此外,分别在根据对比例1和4的电池之间、根据对比例2和5的电池之间、根据对比例3和6的电池之间和根据实施例1和2的电池之间进行比较,其中各自的电池具有相同构造,不同的是构成尖晶石相的Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的一部分Ni和Mn被Ti和Fe替代。因此,发现下列结果。在包括其中构成尖晶石相的Ni-Mn尖晶石结构氧化物中的一部分Ni和Mn被Ti和Fe替代的正极活性材料的锂二次电池(对比例4至6和实施例2)中,与包括具有未进行Fe替代和Ti替代的尖晶石相的正极活性材料的锂二次电池(对比例1至3和实施例1)相比,抑制了容量降低。特别地,根据实施例2的锂二次电池包括由包含由 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.05}\text{Mn}_{1.45}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 的尖晶石晶体结构形成的相和由 $\text{Li}_2\text{MnO}_{2.96}\text{F}_{0.04}$ 的层状岩盐晶体结构形成的相的初级粒子形成的正极活性材料。在根据实施例2的锂二次电池中,与根据对比例4至6的电池相比,抑制了容量降低,即改进了耐久性(循环特性)。

[0114] 上文已详细描述了本发明的具体实施例。但是,这些实施例仅是示例性的,并不限制本发明。本发明包括上述具体实施例的各种改进和变动。

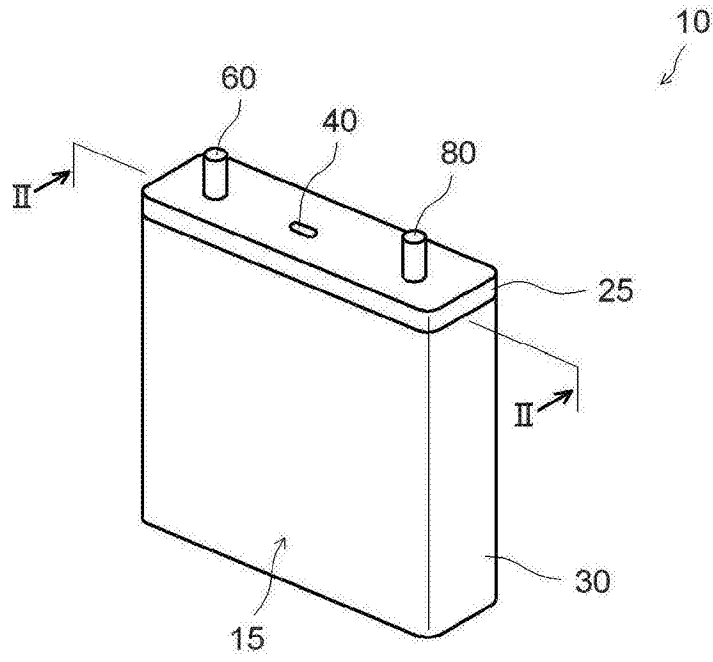


图1

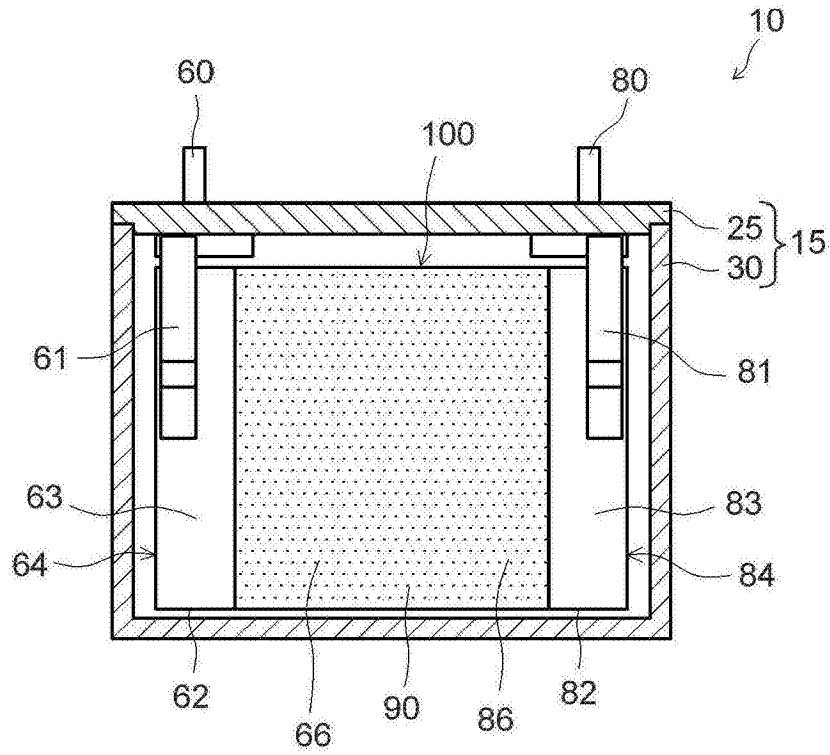


图2