

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02108793.8

H01M 4/62

H01M 4/48

H01M 4/58

H01M 4/04

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1225045C

[22] 申请日 2002.4.2 [21] 申请号 02108793.8

[30] 优先权

[32] 2001.4.2 [33] KR [31] 0017298/01

[71] 专利权人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 权镐真 徐峻源 郑贤淑

审查员 张晓琳

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 赵仁临 张平元

权利要求书 5 页 说明书 11 页 附图 10 页

[54] 发明名称 可再充电锂电池的正极活性材料

[57] 摘要

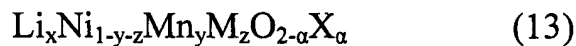
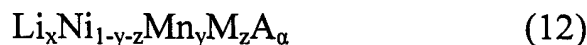
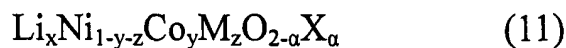
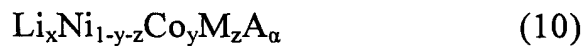
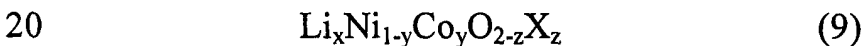
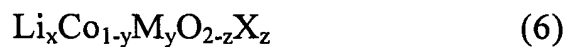
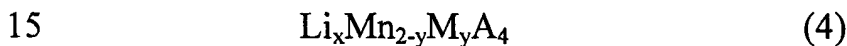
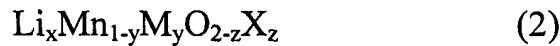
一种用于可再充电锂电池的正极活性材料组合
物，其包括至少一种锂化合物，及至少一种添加剂
化合物，该添加剂化合物选自含吸热元素的氢氧化
物，含吸热元素的羟基氧化物，含吸热元素的含氧
碳酸盐，含吸热元素的羟基碳酸盐。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种可再充电锂电池的正极活性材料组合物，它包括：
包含至少一种锂化合物的正极活性材料；和

5 至少一种添加剂化合物，该添加剂化合物选自含吸热元素的氢氧化物，含吸热元素的羟基氧化物，含吸热元素的含氧碳酸盐，及含吸热元素的羟基碳酸盐，其中所述吸热元素可包括能够溶解于有机溶剂或水的任何元素，并且为选自 Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、Sn、V、Ge、Ga、B、As 和 Zr 的元素。

10 2、权利要求 1 的正极活性材料组合物，其中所述至少一种锂化合物选自下面式 1 至 13 所表示的化合物：



25 式中：

$$0.95 \leq x \leq 1.1, \quad 0 \leq y \leq 0.5, \quad 0 \leq z \leq 0.5, \quad 0 \leq \alpha \leq 2,$$

M 为选自 Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V 或稀土元素中的一种元素，

A 选自 O、F、S 和 P，而

30 X 选自 F、S 和 P。

3、权利要求 1 的正极活性材料组合物，其中所述至少一种添加剂化合

物的含量按正极活性材料组合物的重量计为 0.1~1%。

4、权利要求 1 的正极活性材料组合物，其中所述添加剂化合物是通过在室温至 200℃ 的温度下干燥包含吸热元素或含吸热元素的化合物的液体 1~24 小时而制备的。

5 5、权利要求 1 的正极活性材料组合物，其中所述添加剂化合物是无定形的。

6、权利要求 3 的正极活性材料组合物，其中所述的含量为正极活性材料组合物重量的 0.1~0.5%。

7、一种制备可再充电锂电池正极活性材料组合物的方法，该方法包括：
10 在室温至 200℃ 的温度下干燥吸热元素或含吸热元素的化合物 1~24 小时以制备添加剂化合物，该添加剂化合物选自含吸热元素的氢氧化物，含吸热元素的羟基氧化物，含吸热元素的含氧碳酸盐，及含吸热元素的羟基碳酸盐，其中所述吸热元素可包括能够溶解于有机溶剂或水的任何元素，并且为选自 Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、Sn、V、Ge、Ga、B、As 和 Zr 的
15 元素；和

将所制备的添加剂化合物添加到正极活性材料中。

8、权利要求 7 的方法，其中所述添加剂化合物按正极活性材料组合物重量的 0.1~1% 加入。

9、权利要求 7 的方法，其中所述添加剂化合物包含不同的化合物的混
20 合物，所述化合物选自含吸热元素的氢氧化物，含吸热元素的羟基氧化物，含吸热元素的含氧碳酸盐，及含吸热元素的羟基碳酸盐。

10、权利要求 7 的方法，还包括添加吸热源至有机溶剂和水中的一种中，以制备包含吸热元素或含吸热元素的化合物的液体，其中所述吸热源是包含吸热元素的源；所述干燥吸热元素或含吸热元素的化合物，包括干燥包含吸
25 热元素或包含含吸热元素的化合物的液体。

11、权利要求 10 的方法，其中所述吸热源包括吸热元素，含吸热元素的醇盐，含吸热元素的盐，及含吸热元素的氧化物中的一种。

12、权利要求 11 的方法，其中所述有机溶剂和水中的一种是有机溶剂，而所述添加吸热源包括添加吸热元素，含吸热元素的醇盐，含吸热元素的盐，
30 及含吸热元素的氧化物至有机溶剂中。

13、权利要求 12 的方法，其中所述有机溶剂包括甲醇、乙醇或异丙醇，

己烷，氯仿，四氢呋喃，醚，二氯甲烷和丙酮中的一种。

14、权利要求 11 的方法，其中所述有机溶剂和水中的一种是水，而所述添加吸热源包括添加含吸热元素的盐和含吸热元素的氧化物中的一种至水中。

5 15、权利要求 8 的方法，其中所述添加剂化合物按正极活性材料组合物重量的 0.1~0.5% 加入。

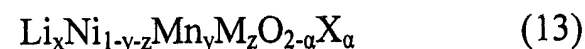
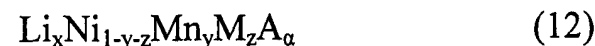
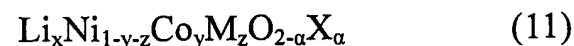
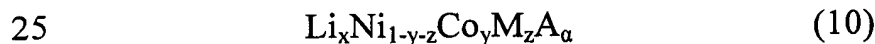
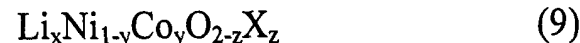
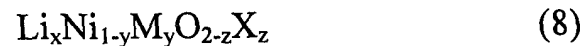
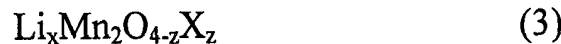
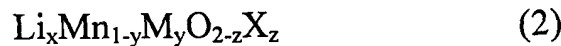
16、一种可再充电锂电池的正极活性材料组合物，它包括：

包含至少一种锂化合物的正极活性材料；和

10 至少一种添加剂化合物，该添加剂化合物选自含吸热元素的氢氧化物，含吸热元素的羟基氧化物，含吸热元素的含氧碳酸盐，及含吸热元素的羟基碳酸盐，

其中所述吸热元素可包括能够溶解于有机溶剂或水的任何元素，并且为 Al 和 B 中的一种。

15 17、权利要求 16 的正极活性材料组合物，其中所述至少一种锂化合物选自下面式 1 至 13 所表示的化合物：



式中：

30 $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq \alpha \leq 2$,

M 为选自 Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V 或稀土元素中的一

种元素，

A选自O、F、S和P，而

X选自F、S和P。

5 18、权利要求16的正极活性材料组合物，其中所述至少一种添加剂化合物的含量按正极活性材料组合物的重量计为0.1~1%。

19、权利要求16的正极活性材料组合物，其中所述添加剂化合物是通过在室温至200℃的温度下干燥包含吸热元素或含吸热元素的化合物的液体1~24小时而制备的。

10 20、权利要求16的正极活性材料组合物，其中所述添加剂化合物是无定形的。

21、权利要求18的正极活性材料组合物，其中所述的含量为正极活性材料组合物重量的0.1~0.5%。

22、一种可再充电锂电池的正极活性材料组合物，它包括：

包含锂-钴基化合物的正极活性材料；和

15 包含含Al氢氧化物的添加剂化合物。

23、权利要求22的正极活性材料组合物，其中所述添加剂化合物的含量按正极活性材料组合物的重量计为0.1~1%。

20 24、权利要求22的正极活性材料组合物，其中所述添加剂化合物是通过在室温至200℃的温度下干燥包含Al或含Al的化合物的液体1~24小时而制备的。

25、权利要求22的正极活性材料组合物，其中所述添加剂化合物是无定形的。

26、权利要求23的正极活性材料组合物，其中所述的含量为正极活性材料组合物重量的0.1~0.5%。

25 27、一种可再充电锂电池的正极活性材料组合物，它包括：

包含锂-钴基化合物的正极活性材料；和

包含含B氢氧化物的添加剂化合物。

28、权利要求27的正极活性材料组合物，其中所述添加剂化合物的含量按正极活性材料组合物的重量计为0.1~1%。

30 29、权利要求27的正极活性材料组合物，其中所述添加剂化合物是通过在室温至200℃的温度下干燥包含B或含B的化合物的液体1~24小时而

制备的。

30、权利要求 27 的正极活性材料组合物，其中所述添加剂化合物是无定形的。

31、权利要求 28 的正极活性材料组合物，其中所述的含量为正极活性
5 材料组合物重量的 0.1~0.5%。

可再充电锂电池的正极活性材料

5 相关申请的交叉参照

本申请基于 2001 年 4 月 2 日提交给韩国工业产权局的第 2001-17298 号韩国专利申请，其公开的内容引入本文作为参考。

发明背景

10 发明领域

本发明涉及可再充电锂电池的正极活性材料组合物，更具体地，本发明涉及循环寿命和热稳定性特性均提高了的可再充电锂电池的正极活性材料组合物。

15 相关技术描述

目前，商购可再充电锂电池基本上产生 4V 平均为 3.7V 的放电电压。这种电池被认为是数字时代的基本元件，因为它是移动电话，笔记本电脑，便携式摄像机等常简称为 3C 设备的便携式数字设备不可缺少的能源。

对于可再充电锂电池中的正极活性材料，在世界市场上，超过 95% 的
20 现行锂电池使用昂贵的 LiCoO_2 。为了降低生产成本，已经进行了很多努力以尽量寻找这种正极活性材料的替代品。尽管使用 LiCoO_2 粉末作为正极活性材料的可再充电锂电池具有较好的循环寿命特性和良好的平坦放电曲线，但是仍需要改进电化学性能，如延长的循环寿命和高能量密度特性。

作为满足这种要求的一种方案，US 5292601 公开了用 Li_xMO_2 (其中 M
25 是选自 Co, Ni 或 Mn 的元素；x 为 0.5~1) 代替作为正极活性材料的 LiCoO_2 。US 5705291 公开了一种制造可再充电的锂嵌入化合物电池的方法，其操作步骤包括将包括氧化硼，硼酸，氢氧化锂，氧化铝，铝酸锂，偏硼酸锂，二氧化硅，硅酸锂，或其混合物的涂料组合物与锂嵌入化合物的颗粒混合，并于超过约 400°C 的温度下将涂料融化，以使用熔化的涂料来涂布所述的颗
30 粒。

但是，仍需要提供循环寿命性能改善了的正极活性材料。

发明概述

本发明的一个目的是提供一种具有延长的循环寿命和高的热稳定性特性的可再充电锂电池的正极活性材料组合物。

- 5 本发明的另一目的和优点将在下面的描述中部分地说明，并且部分地从该描述中显而易见，或者通过本发明的实施来了解。

为了实现上述和其它的目的，本发明实施方案的可再充电锂电池的正极活性材料组合物包括含有至少一种锂化合物的正极活性材料，及至少一种选自含吸热元素的氢氧化物，含吸热元素的羟基氧化物，含吸热元素的含氧碳酸盐，或含吸热元素的羟基碳酸盐的添加剂化合物。

根据本发明的一个方面，所述添加剂化合物为含吸热元素的氢氧化物。

根据本发明的另一方面，所述吸热元素选自 Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、Sn、V、Ge、Ga、B、As 或 Zr。

根据本发明的再一方面，所述吸热元素为 Al 和 B 中的一种。

- 15 根据本发明的另一实施方案，一种制备可再充电锂电池正极活性材料组合物的方法包括在室温至 200℃ 的温度下干燥吸热元素或含吸热元素的化合物 1~24 小时以制备添加剂化合物，并将所制备的添加剂化合物添加到正极活性材料中以制备正极活性材料组合物，其中所述添加剂化合物选自含吸热元素的氢氧化物，含吸热元素的羟基氧化物，含吸热元素的含氧碳酸盐，或含吸热元素的羟基碳酸盐。

附图简述

- 参照下面的详细描述并结合附图可以更全面地理解本发明及其伴随的很多优点，因而对本发明及其伴随的很多优点的更完整的理解将是更容易显而易见的，在附图中：

图 1 是解释本发明的含吸热元素的氢氧化物，含吸热元素的羟基氧化物，含吸热元素的含氧碳酸盐，或含吸热元素的羟基碳酸盐的制备方法的示意图；

- 30 图 2 是本发明实施方案的实施例 1 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和参考例 3 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (商购) 的 XRD 图；

图 3 是本发明实施方案的实施例 1 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al-异丙醇盐的 DSC

结果图；

图 4 是使用本发明实施方案的实施例 1，参考例 1 和 2，及对比例 1 的正极活性材料组合物制备的硬币型半电池的循环寿命特性图；

5 图 5 是使用对比例 1 和参考例 3~5 的正极活性材料组合物制备的硬币型半电池的循环寿命特性图；

图 6 是本发明实施方案的实施例 4 的 $\text{HB}(\text{OH})_2$ 粉末和商购的 B_2O_3 的 XRD 图；

图 7 是本发明实施例 4 的 $\text{HB}(\text{OH})_2$ 粉末， H_3BO_3 和商购的 B_2O_3 的 DSC 结果图；

10 图 8 是使用本发明实施方案的实施例 5 和 6 的活性材料组合物制备的正极，对比例 1 的正极，和本发明实施例 4 的 $\text{HB}(\text{OH})_2$ 粉末的 DSC 结果图；

图 9 是使用本发明实施方案的实施例 8，及对比例 1 和 2 的正极活性材料组合物制备的正极的 DSC 结果图；

15 图 10 是根据本发明实施方案的实施例 5~7 和对比例 1 制备的硬币型半电池的 0.1C 充放电特性的曲线图；

图 11 是根据本发明实施方案的实施例 5~7 和对比例 1 的方法制备的硬币型半电池的 1C 充放电特性的曲线图；

图 12 是根据本发明实施方案的实施例 5~7 和对比例 1 制备的硬币型半电池的循环寿命特性的曲线图；

20 图 13 是根据本发明实施方案的实施例 7，对比例 1 及参考例 6 和 7 制备的硬币型半电池的充放电特性的曲线图；以及

图 14 是根据本发明实施方案的锂电池。

发明详述

25 现将详细地描述本发明的优选实施方案，用附图和具体实施例中说明优选实施方案的实施例，其中相同的参考号始终是指相同的元素。下面将描述实施方案，以便参照附图和具体实施例来解释本发明。

30 本发明的可再充电锂电池的正极活性材料组合物包括正极活性材料和至少一种添加剂化合物。该添加剂化合物有助于改善循环寿命特性，并且选自含吸热元素的氢氧化物，含吸热元素的羟基氧化物，含吸热元素的含氧碳酸盐，或含吸热元素的羟基碳酸盐。

吸热元素可以包括能够溶解于有机溶剂或水的任何元素。根据本发明的实施方案，吸热元素包括选自 Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、Sn、V、Ge、Ga、B、As 或 Zr 中的一种，优选 Al 和 B 中的一种。

5 添加剂化合物可以是无定形的或结晶状的。如图 1 中的本发明实施方案所示，添加剂化合物是通过在室温至 200℃ 的温度下干燥包含吸热源，如吸热元素或含吸热元素的化合物的液体 1~24 小时而制备的。根据本发明实施方案的液体可以是溶液也可以是悬浮液，并优选包含 Al 的悬浮液或包含 B 的悬浮液。

10 在示例性的添加剂化合物中，含吸热元素的氢氧化物具有最好的循环寿命和热稳定性特性。而且，当使用 Al 作为吸热元素时，优选无定形的含 Al 氢氧化物，而使用 B 作为吸热元素时，优选结晶的含 B 氢氧化物。

所述液体是通过将吸热源加到有机溶剂或水中而制备的。包含吸热元素的源可以是吸热元素，含吸热元素的醇盐，含吸热元素的盐，或含吸热元素的氧化物。由于吸热元素的溶解度依据溶剂的类型而变化，本领域的普通技术人员可以根据所使用的溶剂类型选择适当的吸热源。例如，使用有机溶剂作溶剂时，该液体可以通过溶解吸热元素，含吸热元素的醇盐，含吸热元素的盐，或含吸热元素的氧化物中的任何一种于有机溶剂中或者通过回流所得混合物而制备。使用水作为溶剂时，那么该液体可以通过将含吸热元素的盐或含吸热元素的氧化物加到水中或者通过回流所得混合物来制备。作为吸热源的实例，可以采用正硅酸四乙酯作为硅源，可以用 $\text{HB}(\text{OH})_2$ 、 H_3BO_3 或 B_2O_3 作为硼源，可以用钒酸盐如钒酸铵(NH_4VO_3)或氧化钒(V_2O_5)作为钒源。

25 有机溶剂的实例包括但不限于醇(如甲醇，乙醇或异丙醇)，己烷，氯仿，四氢呋喃，醚，二氯甲烷或丙酮。吸热源在液体中的浓度不受限制，只要它能在干燥或热处理期间将自身转化成含吸热元素的氢氧化物，含吸热元素的羟基氧化物，含吸热元素的含氧碳酸盐，含吸热元素的羟基碳酸盐，或者含吸热元素的氧化物。

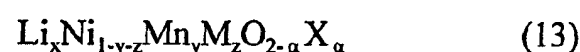
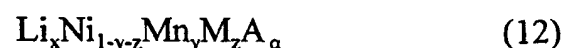
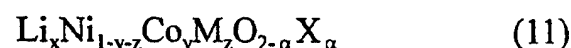
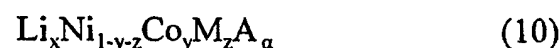
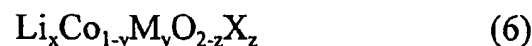
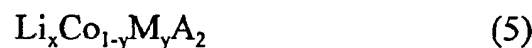
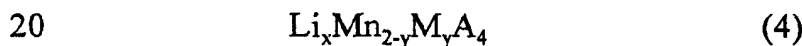
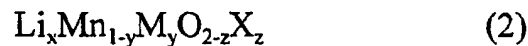
30 如果干燥过程在低于室温下进行，则干燥时间过长。也不希望在高于 200℃ 的温度下干燥，因为不能转化成含吸热元素的氢氧化物，含吸热元素的羟基氧化物，含吸热元素的含氧碳酸盐，或含吸热元素的羟基碳酸盐。而且，如果干燥时间短于 1 小时，则溶剂不能充分地蒸发，致使含吸热元

素的氢氧化物，含吸热元素的羟基氧化物，含吸热元素的含氧碳酸盐，或含吸热元素的羟基碳酸盐难于形成。但是，如果干燥时间长于 20 小时，则所得产物可能破坏。

5 根据干燥条件，添加剂化合物可以单独形成含吸热元素的氢氧化物，含吸热元素的羟基氧化物，含吸热元素的含氧碳酸盐，或含吸热元素的羟基碳酸盐中的每一种。因此，添加剂化合物以它们的混合物形成。例如，当干燥过程在碳酸气气氛下进行，则可以得到含吸热元素的含氧碳酸盐或含吸热元素的羟基碳酸盐粉末。

10 根据本发明的实施方案，本发明的添加剂化合物的浓度优选为正极活性材料组合物重量的 0.1~1%，更优选为 0.1~0.5%。当该浓度低于 0.1 重量%时，所获得的改善循环寿命和热稳定性特性的作用不充分。反之，当该浓度大于 1 重量%时，循环寿命特性严重下降。本发明是有利的，因为添加剂化合物以很小的量加入，根据本发明的实施方案该加入量为 0.1~1 重量%。但是，应当理解，其它浓度也是可以的并且优于常规电池。

15 本发明的正极活性材料组合物包括至少一种锂化合物，该锂化合物选自下面式 1 至 13 所表示的化合物：



30 式中：

$$0.95 \leq x \leq 1.1, \quad 0 \leq y \leq 0.5, \quad 0 \leq z \leq 0.5, \quad 0 \leq \alpha \leq 2,$$

M 为选自 Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V 或稀土元素中的一种元素，

A 选自 O、F、S 和 P，而

X 选自 F、S 和 P。

- 5 根据本发明的实施方案，正极活性材料组合物还包括增强正极活性材料组合物与应用该组合物的集电体之间粘附性的粘合剂。该粘合剂的实例包括正极活性材料组合物中所使用的任何常规粘合剂，但优选包括聚偏二氟乙烯，聚氯乙烯，及其它类似的粘合剂。在本发明的另一实施方案中，正极活性材料组合物还可以包括增强导电性的导电剂。所述导电剂的实例
- 10 包括正极活性材料组合物中所使用的任何常规导电剂，但优选包括碳。

由其中添加了添加剂化合物的正极活性材料组合物制备的电池具有很多优点，包括增强的放电电压，提高的功率，因增大了功率而具有较同型号常规电池更长的使用时间，以及提高了的热稳定性。此外，即使使用较少量的添加剂化合物，也可以显著地提高电化学特性。

- 15 根据本发明实施方案的锂电池示于图 14 中，并且包括外壳 1，其中包含正极 3，负极 4，及放置于所述正极 3 和锂反电极 4 之间的隔板 2。但是，应当理解，可以使用本发明的正极活性材料制备其它的锂电池。

下面实施例将更详细地说明本发明，但是应当理解，本发明不受这些实施例的限制。

20 实施例 1

将 5g 的 Al 异丙醇盐粉末与 95g 的乙醇混合，将所得混合物搅拌约 4 小时，得到白色乳状的 Al 异丙醇盐悬浮液。将该悬浮液在 100℃的烘箱中干燥 10 小时，得到白色的 Al(OH)₃ 粉末。

- 25 将重量比为 93.5:0.5:3:3 的 LiCoO₂ 粉末正极活性材料，所得 Al(OH)₃ 粉末，碳导电剂和聚偏二氟乙烯粘合剂与 N-甲基吡咯烷酮溶剂混合，得到正极活性材料浆液。

- 30 将该正极活性材料浆液以 100 μm 的厚度流延涂布在 25 μm 厚的铝箔上，然后将流延涂布的铝箔切割成直径 1.6cm 的圆，得到硬币型的正极。利用所形成的正极，新鲜的锂反电极，及 1M LiPF₆ 在碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DEC)(体积比为 1:1)中的电解质溶液，在手套箱中制备 2016-型硬币型半电池。

实施例 2

采用与实施例 1 相同的方法制备硬币型半电池, 只是正极活性材料, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末, 碳导电剂, 及聚偏二氟乙烯粘合剂的重量比变为 93.9:0.1:3:3.

实施例 3

- 5 采用与实施例 1 相同的方法制备硬币型半电池, 只是正极活性材料, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末, 导电剂, 及粘合剂的重量比变为 93.1:0.9:3:3.

对比例 1

通过将重量比为 94:3:3 的 LiCoO_2 粉末正极活性材料, 碳导电剂和聚偏二氟乙烯粘合剂溶解于 N-甲基吡咯烷酮溶剂中制得正极活性材料浆液。

- 10 采用所制备的正极活性材料浆液按与实施例 1 相同的方法制备硬币型半电池。

参考例 1

采用与实施例 1 相同的方法制备硬币型半电池, 只是正极活性材料, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末, 碳导电剂, 及聚偏二氟乙烯粘合剂的重量比变为 93:1:3:3.

- 15

参考例 2

采用与实施例 1 相同的方法制备硬币型半电池, 只是正极活性材料, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末, 碳导电剂, 及聚偏二氟乙烯粘合剂的重量比变为 89:5:3:3.

参考例 3

- 20 通过将重量比为 93.5:0.5:3:3 的 LiCoO_2 粉末正极活性材料, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末, 碳导电剂和聚偏二氟乙烯粘合剂溶解于 N-甲基吡咯烷酮溶剂中制得正极活性材料浆液。该 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末为商购的。

采用所制备的正极活性材料浆液按与实施例 1 相同的方法制备硬币型半电池。

参考例 4

- 25 采用与参考例 3 相同的方法制备硬币型半电池, 只是正极活性材料, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末, 碳导电剂, 及聚偏二氟乙烯粘合剂的重量比变为 93:1:3:3.

参考例 5

采用与参考例 3 相同的方法制备硬币型半电池, 只是正极活性材料, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末, 碳导电剂, 及聚偏二氟乙烯粘合剂的重量比变为 89:5:3:3.

- 30 图 2 示出了本发明实施方案的实施例 1 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末和参考例 3 的商购 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末的 XRD 图。如图 2 所示, 通过干燥实施例 1 的异丙醇铝

悬浮液而制备的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末为无定形的，而参考例 1 的商购 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末是结晶的。

图 3 是异丙醇铝粉末和本发明实施方案的实施例 1 中的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末的 DSC 结果图。该 DSC 测量是采用 910-型 DSC(由 TA Instruments 制造)进行的。异丙醇铝粉末具有轻微的吸热反应和显著的放热反应，而 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末根本没有任何放热迹象。因此，可以预期 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末用于本发明的电池时提高电池的热稳定性。

此外，为了显示添加无定形的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的效果，测定根据实施例 1，参考例 1 和 2，及对比例 1 制备的硬币型半电池的循环寿命特性，结果示于图 4 中。如图 4 所示，其中添加 0.5 重量% $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的实施例 1 的硬币型半电池具有最好的循环寿命特性。但是，当 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的量增加至 1 重量%(参考例 1)或 5 重量%(参考例 2)时，循环寿命特性与不加 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 时(对比例 1)的类似。

另外，为了比较使用商购 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的电池的循环寿命特性，测量根据对比例 1 及参考例 3~5 制备的硬币型半电池的循环寿命特性，结果示于图 5 中。通过改变电流来测定的循环寿命特性是在 4.3~2.75V 之间，例如 0.1C 0.1C(1 个循环)，0.2C 0.2C(3 个循环)，0.5C 0.5C(10 个循环)，及 1C 1C(21 个循环)。

如图 5 所示，对于使用商购 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的电池的循环寿命特性来说，用量为 0.5 重量%的参考例 3 的循环寿命特性类似于或低于对比例 1；用量为 1 重量%的参考例 4 的循环寿命特性低于对比例 1；而用量为 5 重量%的参考例 5 的循环寿命特性显著地低于对比例 1。

从图 4 和图 5 所示中发现，使用商购 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，循环寿命特性没有加强到在本发明中所获得的程度，而且在使用超过 1 重量% $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的情况下也不起作用。

使用实施例 2 和 3 的活性材料制备的电池具有与实施例 1 类似的 XRD，DSC，及循环寿命特性。

实施例 4

将 5g 的 B_2O_3 粉末与 95g 的乙醇混合，将所得混合物搅拌约 1 小时，得到 5 重量%的透明 B 溶液。将该溶液在 100℃下干燥 10 小时，得到白色的 $\text{HB}(\text{OH})_2$ 颗粒状粉末。

将重量比为 93.1:0.9:3:3 的 LiCoO_2 正极活性材料, HB(OH)_2 粒状粉末, 碳导电剂和聚偏二氟乙烯粘合剂与 N-甲基吡咯烷酮溶剂混合, 得到正极活性材料浆液。利用该正极活性材料浆液, 按与实施例 1 相同的方法制备硬币型半电池。

5 实施例 5

采用与实施例 4 相同的方法制备硬币型半电池, 只是 LiCoO_2 正极活性材料, HB(OH)_2 粒状粉末, 碳导电剂, 及聚偏二氟乙烯粘合剂的重量比变为 93.9:0.1:3:3。

实施例 6

10 采用与实施例 4 相同的方法制备硬币型半电池, 只是 LiCoO_2 正极活性材料, HB(OH)_2 粒状粉末, 碳导电剂, 及聚偏二氟乙烯粘合剂的重量比变为 93.7:0.3:3:3。

实施例 7

15 采用与实施例 4 相同的方法制备硬币型半电池, 只是 LiCoO_2 正极活性材料, HB(OH)_2 粒状粉末, 碳导电剂, 及聚偏二氟乙烯粘合剂的重量比变为 93.5:0.5:3:3。

实施例 8

采用与实施例 7 相同的方法制备硬币型半电池, 只是使用 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ 作为正极活性材料。

20 对比例 2

采用与对比例 1 相同的方法制备硬币型半电池, 只是使用 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ 作为正极活性材料。

参考例 6

25 采用与参考例 1 相同的方法制备硬币型半电池, 只是使用商购的 B_2O_3 代替商购的 Al(OH)_3 , 且正极活性材料, 商购的 B_2O_3 , 碳导电剂, 及聚偏二氟乙烯粘合剂的重量比变为 95.7:0.3:3:3。

参考例 7

30 采用与对比例 1 相同的方法制备硬币型半电池, 只是正极活性材料, 商购的 B_2O_3 , 碳导电剂, 及聚偏二氟乙烯粘合剂的重量比变为 94.45:0.55:3:3。

为了确定通过实施例 4 方法制备的 HB(OH)_2 粉末的结构, 测定根据本

发明实施方案的实施例 4 中制备的粉末以及商购的 B_2O_3 (氧化硼)的 XRD 图案, 结果示于图 6 的曲线图中。如图 6 所示, 商购的 B_2O_3 XRD 图案没有明显的特征, 而实施例 4 的粉末具有单相的 XRD 图案。由于实施例 4 的粉末的 XRD 图案与 JCPDS Card No. 72-1067 物质的相同, 所以确认其为氢硼酸 (hydrogen borate)($HB(OH)_2$)。

另外, 为了示出实施例 4 的 $HB(OH)_2$ 粉末的热特性, 对实施例 4 的 $HB(OH)_2$ 粉末, 商购 H_3BO_3 (硼酸), 及 B_2O_3 进行 DSC 测量, 结果示于图 7 中。如图 7 所示, 三种不同的粉末均有吸热峰, 每个峰出现在不同的温度下。商购 H_3BO_3 的吸热水平最大, 而且该水平出现在约 $160^\circ C$ 。由于典型的锂化合物在 $200^\circ C$ 左右发生放热反应, H_3BO_3 不能吸收锂化合物放出的热量, 所以商购 H_3BO_3 难于为锂电池提供热稳定性。 $HB(OH)_2$ 粉末和 B_2O_3 二者均在 $200^\circ C$ 左右存在吸热反应, $HB(OH)_2$ 粉末的吸热水平比 B_2O_3 大 10 倍, 所以, 可以预期 $HB(OH)_2$ 粉末对锂电池的热稳定性具有显著的效果。

为了寻找向正极活性材料浆液中加入 $HB(OH)_2$ 粉末的热稳定性作用, 对实施例 5 和 6 及对比例 1 制备的硬币型半电池进行 DSC 测量, 结果示于图 8 中。为了参考, 将 $HB(OH)_2$ 粉末的 DSC 结果示于图 8 中。DSC 测量是通过 910-型 DSC(由 TA Instruments 制造)采用 10mg 取自硬币型电池的正极活性材料进行的, 该电池被充电至 4.3V 并在干燥室中拆解, 以从正极中分离出正极活性材料。如图 8 所示, $HB(OH)_2$ 粉末在 $200^\circ C$ 左右存在显著的吸热峰, 而纯 $LiCoO_2$ 在 $200\sim 220^\circ C$ 存在显著的放热峰。导致这种放热反应的原因是由于 Co-O 连结较弱从充电的 $Li_{1-x}Co_xO_2$ 分解出 O_2 , 且所产生的 O_2 与电解质发生反应。这些反应导致电池系统的热稳定性恶化。但是, 本发明通过用 $HB(OH)_2$ 粉末在 $200^\circ C$ 左右的吸热反应平衡 $Li_{1-x}Co_xO_2$ 的放热反应为电池提供显著的热稳定性。如实施例 5 和 6 的 DSC 结果所示, 该结论得到了证实, 因为 $200^\circ C$ 左右的放热峰消失了。如图 8 所示, 通过增加 $HB(OH)_2$ 粉末的加入量, 放热峰移向更高的温度。

为了示出向 $Li_{1.03}Ni_{0.69}Mn_{0.2}Co_{0.9}Al_{0.07}Mg_{0.07}O_2$ 中加入 $HB(OH)_2$ 粉末对热稳定性的改善效果, 对通过实施例 8 和对比例 2 制备的硬币型半电池进行 DSC 测量, 结果示于图 9 中。另外, 还将其中使用 $LiCoO_2$ 作为正极活性材料的对比例 1 的 DSC 结果示于图 8 中, 以供参考。

DSC 测量是通过 910-型 DSC(由 TA Instruments 制造)采用 10mg 取自硬

币型电池的正极活性材料进行的，该电池被充电至 4.3V 并在干燥室中拆解，以从正极中分离出正极活性材料。一般地， $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ 的优点在于窄的放热峰和比 LiCoO_2 高的热分解温度，但其缺点在于较差的热稳定性，由于放热峰非常尖锐，所以突然放热。如图 9 所示，通过加入 5 $\text{HB}(\text{OH})_2$ 粉末至正极活性材料，其放热峰变得比较宽了，且放热水平(峰面积)降低了，所以热稳定性较单独的 LiCoO_2 提高了。

图 10 和 11 分别示出了本发明实施方案的实施例 5, 6 和 7 及对比例 1 在低速率(0.1C)和高速率(1.0C)下的容量。图 12 示出了实施例 5, 6 和 7 及对比例 1 的硬币型电池中循环寿命特性对充放电速率的曲线图。如图 10~12 10 所示，虽然将 $\text{HB}(\text{OH})_2$ 粉末加至正极活性材料中提高了容量和循环寿命特性，但是，增加 $\text{HB}(\text{OH})_2$ 的加入量，则高速率下的容量和循环寿命特性恶化。因此，加入超过 1 重量%的 $\text{HB}(\text{OH})_2$ 粉末，容量和循环寿命特性显著地降低。发现甚至加入少量的 $\text{HB}(\text{OH})_2$ 粉末，则热稳定性也显著地提高。在高达 0.5 重量%的范围内，电化学特性的恶化最小。考虑到目前有关安全 15 性的趋势， $\text{HB}(\text{OH})_2$ 粉末将极大地吸引市场的注意力。此外，如图 12 所示，向正极活性材料中加入商购 B_2O_3 ，则容量特性恶化。

另外，为了寻找加入商购的 B_2O_3 改善容量特性的效果，在低速率(0.1C)下测量根据对比例 1 及参考例 6 和 7 制备的硬币型半电池的容量特性，结果示于图 13 中。如图 13 所示，甚至加入少量的商购 B_2O_3 ，则容量特性也 20 恶化，甚至还不如仅有的 LiCoO_2 。

如上所述，本发明的可再充电电池的正极活性材料组合物包括含吸热元素的氢氧化物，含吸热元素的羟基氧化物，含吸热元素的含氧碳酸盐，或含吸热元素的羟基碳酸盐，因此使所得电池具有改善的循环寿命和热稳定性特性。

25 尽管已参照优选实施例对本发明进行了详细的描述，但是本技术领域的技术人员应意识到，在不超出所附权利要求书及其等效物中提出的本发明的精神和范围的情况下，可以对本发明作出各种修改和替换。

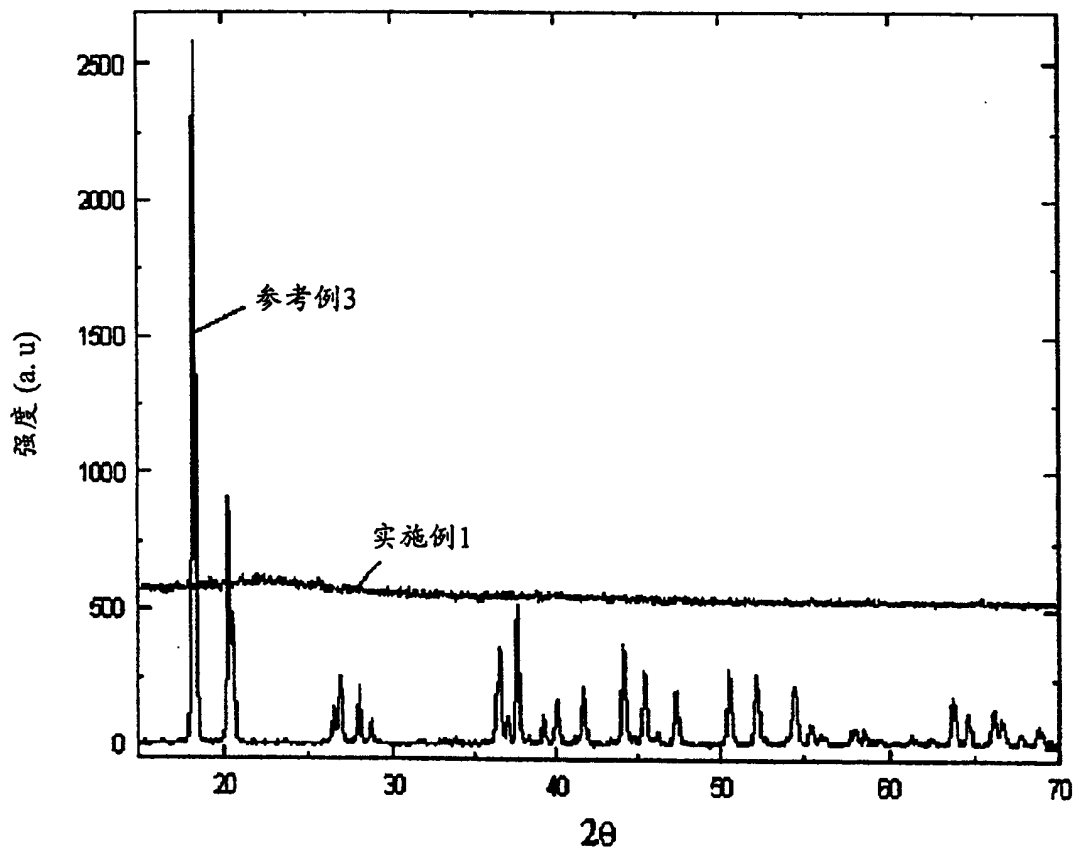
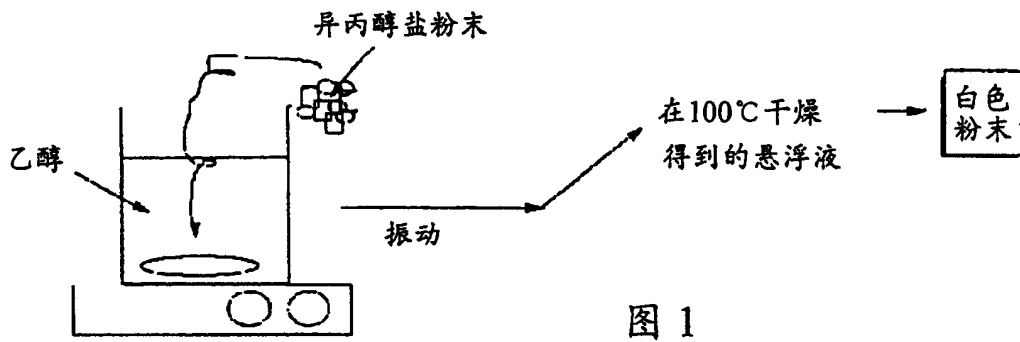


图 2

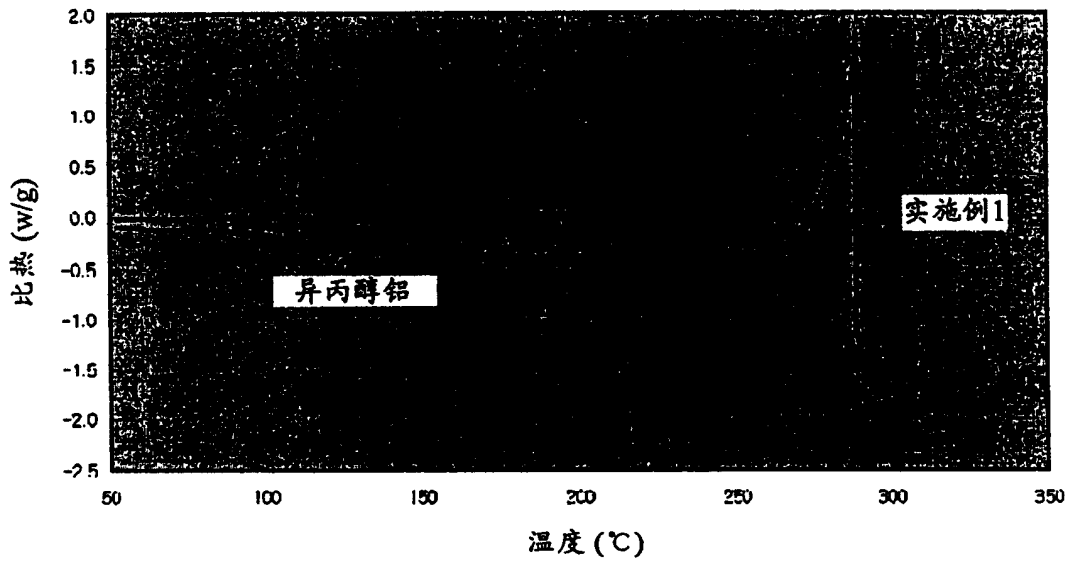


图 3

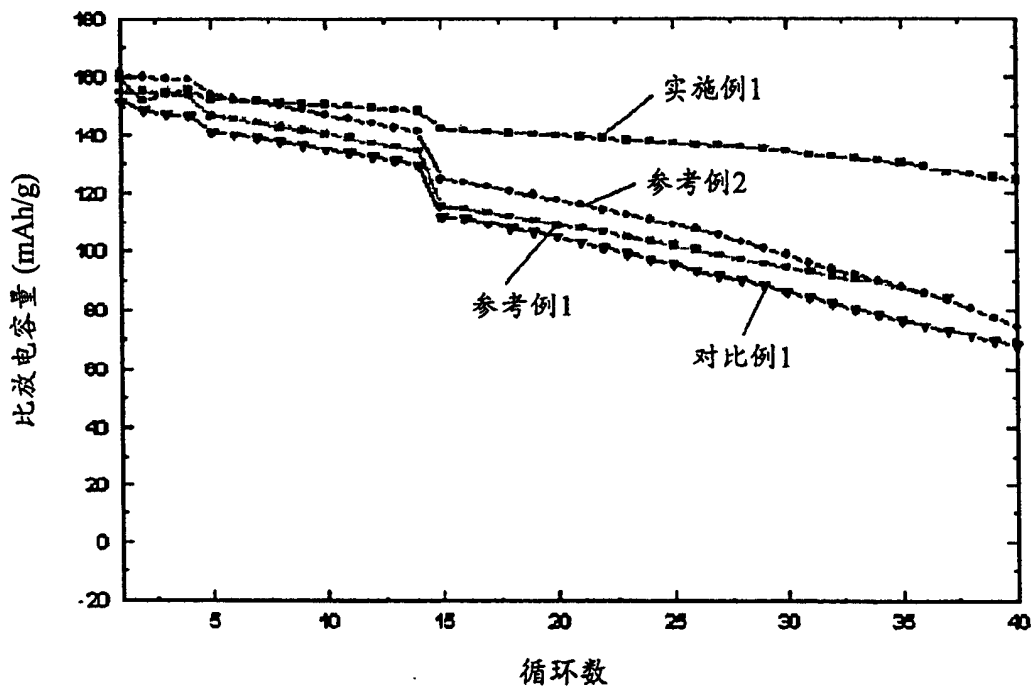


图 4

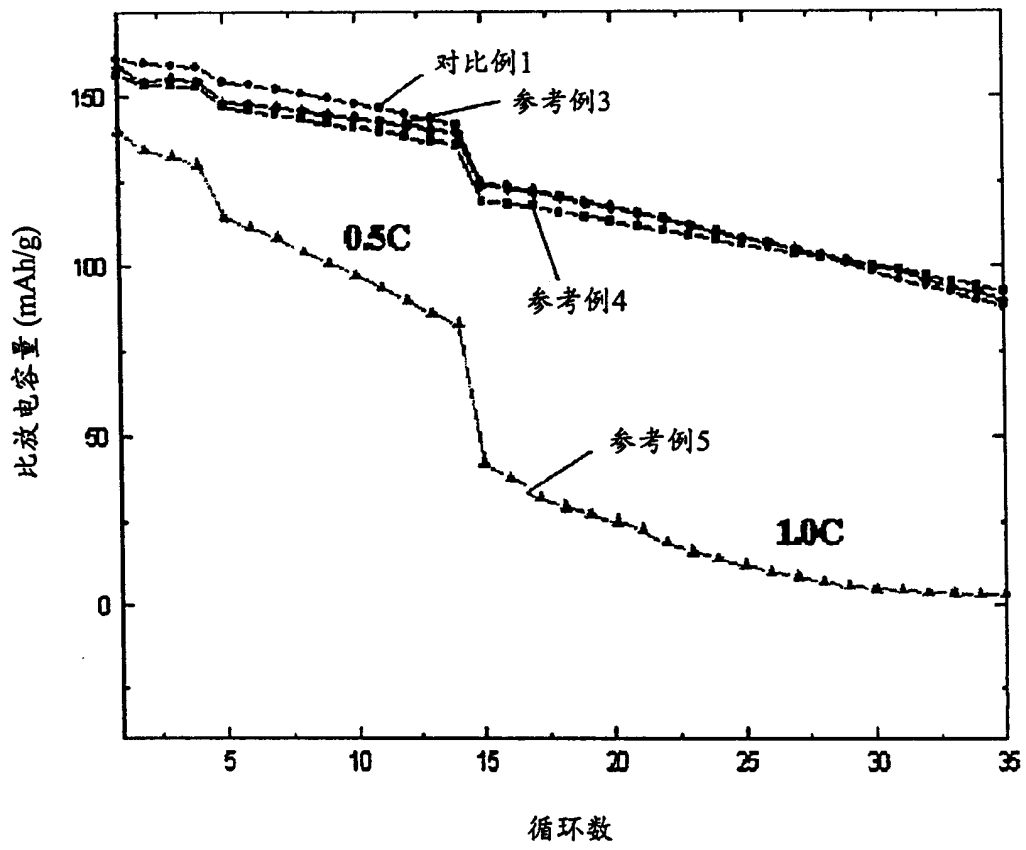


图 5

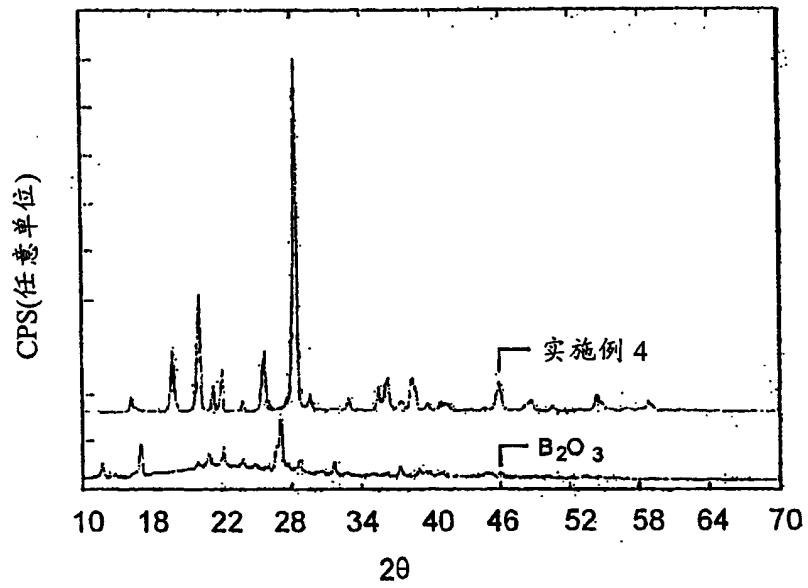


图 6

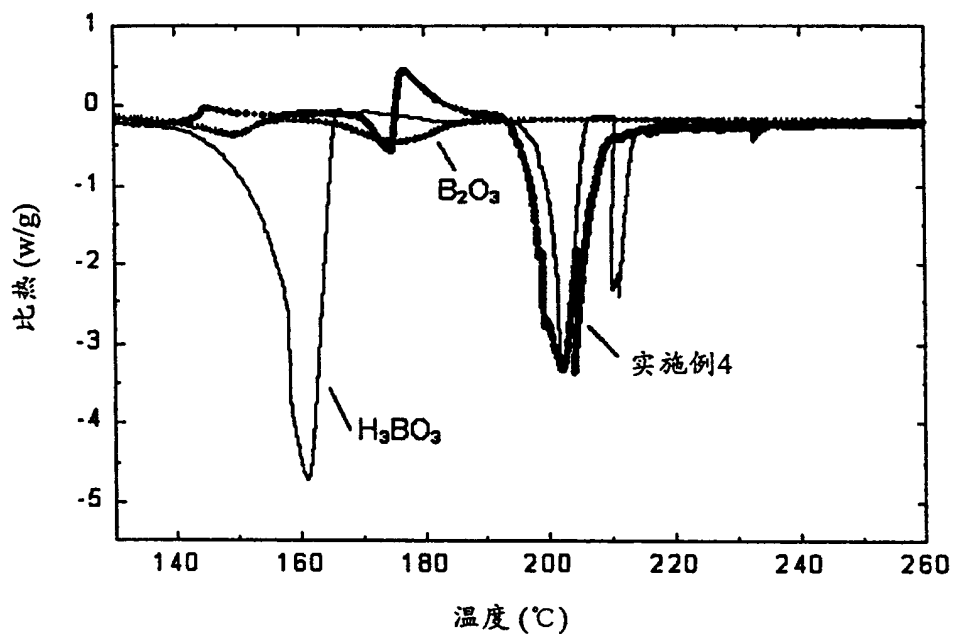


图 7

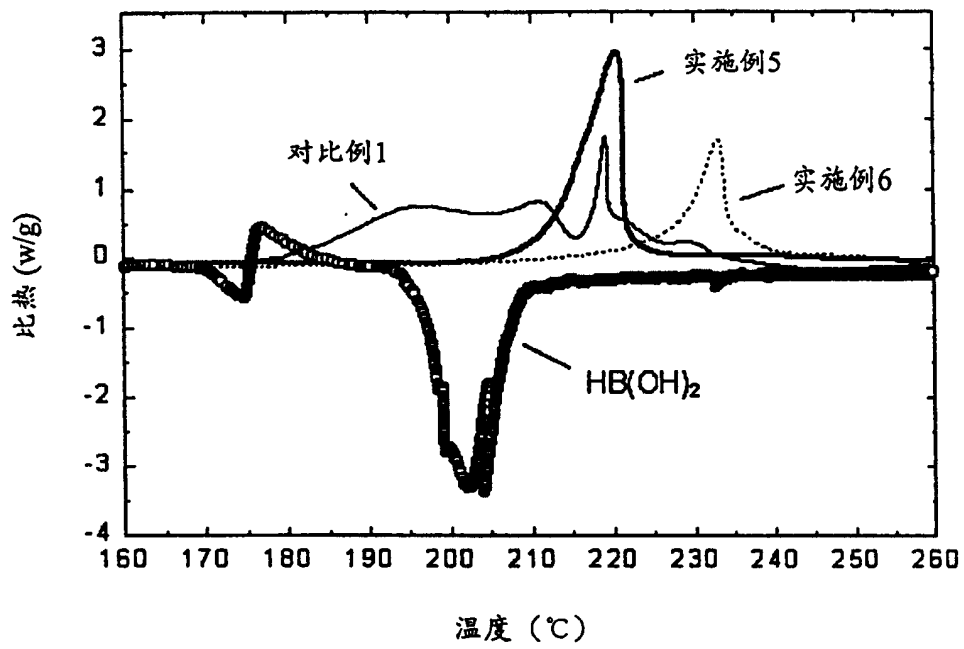


图 8

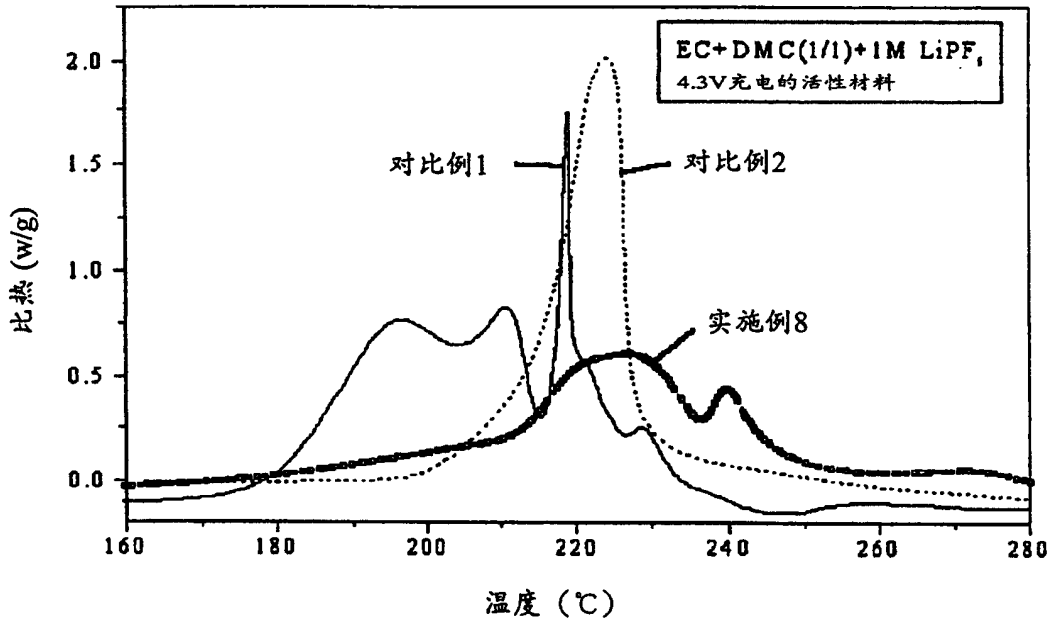


图 9

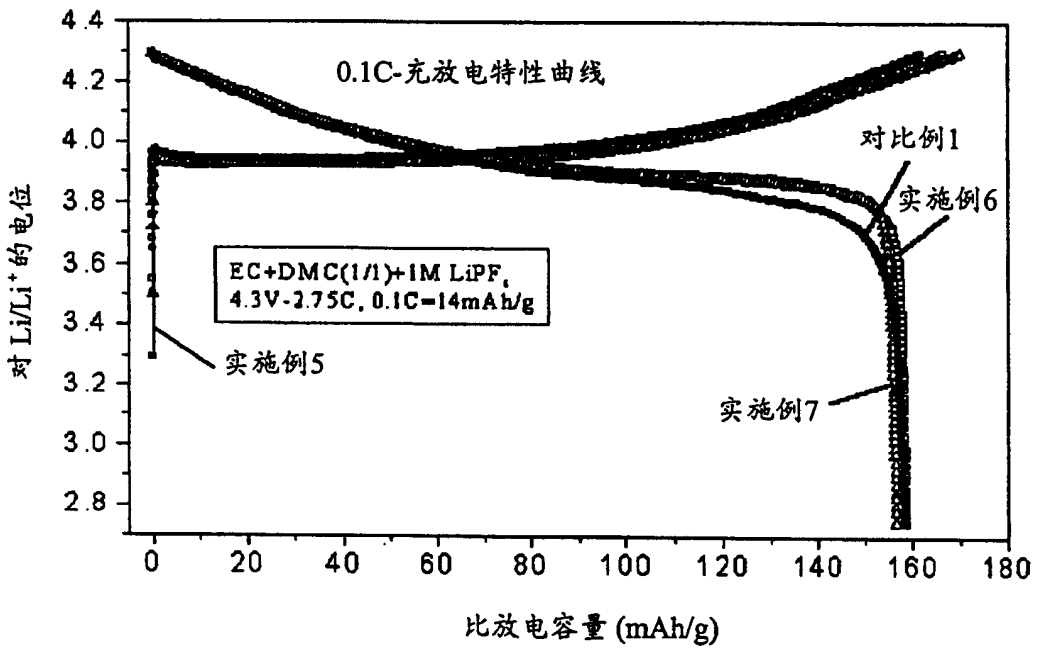


图 10

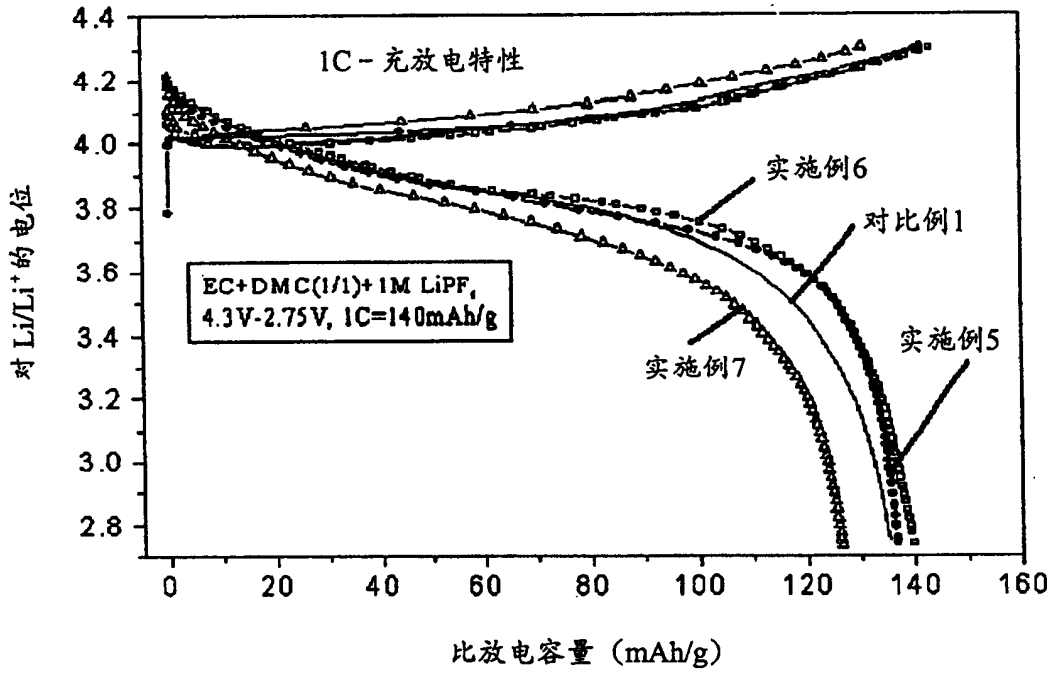


图 11

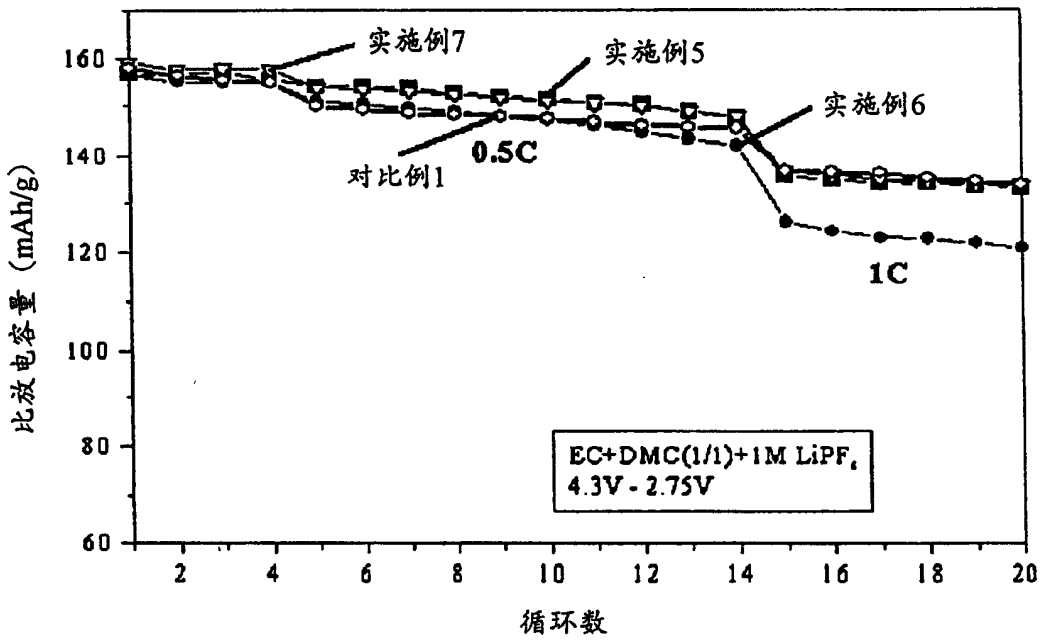


图 12

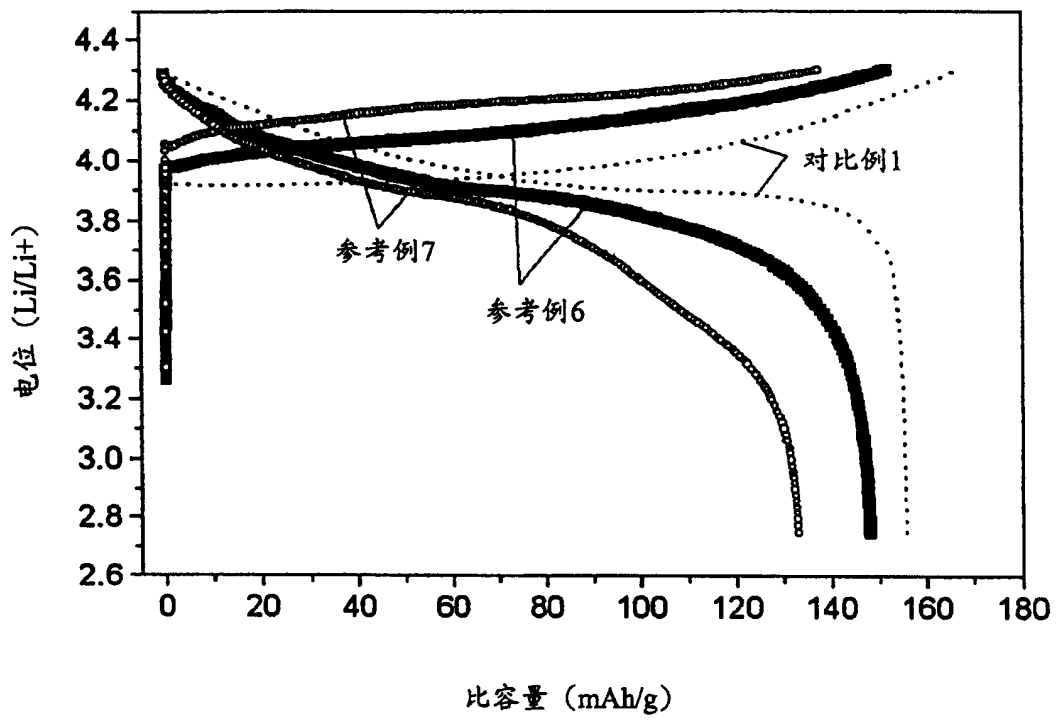


图 13

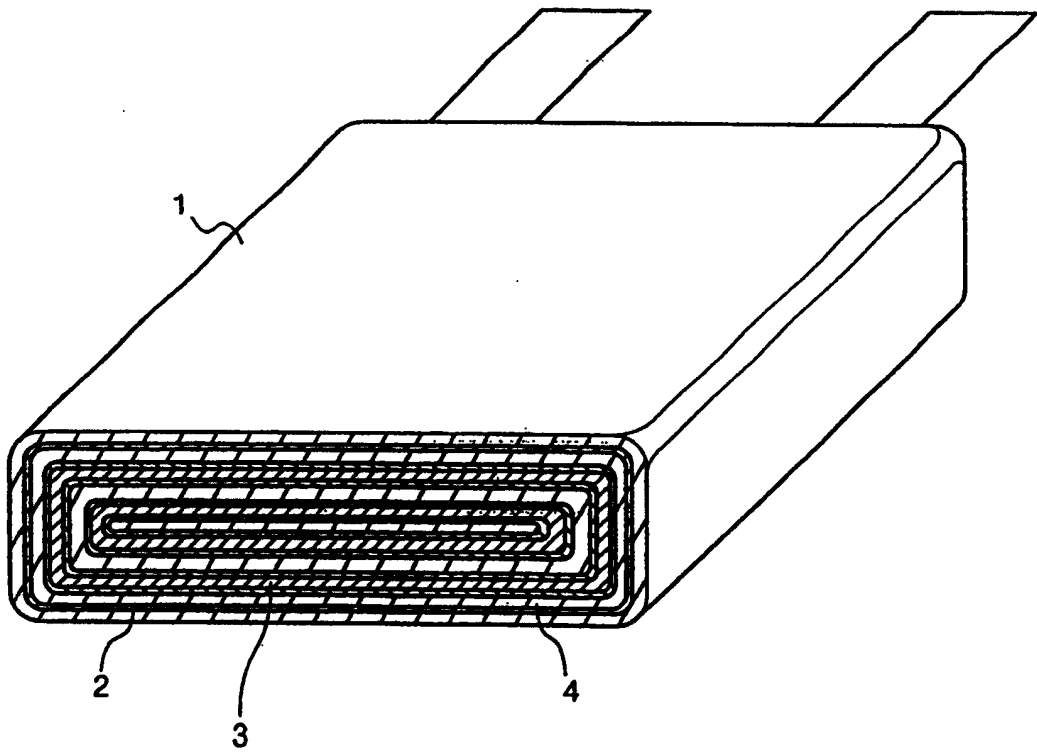


图 14