

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/36



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02800277.6

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1213495C

[22] 申请日 2002.1.24 [21] 申请号 02800277.6

[30] 优先权

[32] 2001. 2. 12 [33] KR [31] 2001/6791

[86] 国际申请 PCT/KR2002/000110 2002. 1. 24

[87] 国际公布 WO2002/065562 英 2002. 8. 22

[85] 进入国家阶段日期 2002. 10. 15

[71] 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国汉城

[72] 发明人 朴洪奎 权容熏 朴盛镛 郭美善

尹锺文 裴峻晟 金陈温

审查员 高天柱

[74] 专利代理机构 上海市华诚律师事务所

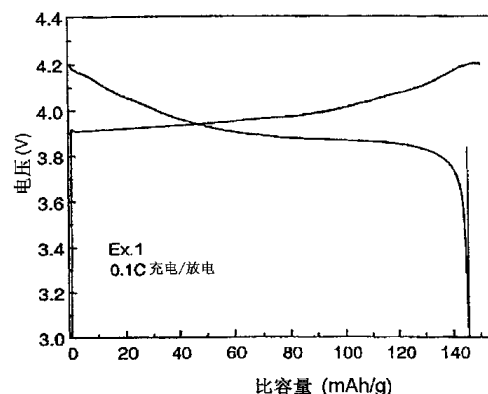
代理人 徐申民

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图 6 页

[54] 发明名称 一种用于锂蓄电池的正极活性材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明揭示一种用于锂蓄电池的正极活性材料及其制备方法，在高温下通过改善结构安全特性和电化学特性，通过形成一个包含正极活性材料的表面上的一个氧化玻璃相可以改善循环寿命的特性和存储特性，并且锂蓄电池包括有正极活性材料。



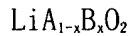
ISSN 1008-4274

1、一种用于锂蓄电池的正极活性材料，包括：

a) 如下述化学式 1 所示的锂金属复合氧化物；和

b) 如下述化学式 2 所示的非晶氧化物的玻璃相覆层，该覆层涂覆在 a) 中的锂金属复合氧化物上：

化学式 1：



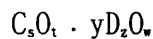
其中，

A 是 Co 或 Ni；

B 选自 Al, B, Ni, Co, Ti, Sn, Mn 和 Zr；和

X 是 0~0.5 之间的实数，

化学式 2：



其中，

C 选自 Na, K, Mg, Ba, Sr, Y, Sn, Ga, In, Th, Pb, Li, Zn, Ca, Cd, Rb, Sc, Ti, Zn, Al, Be 和 Zr；

D 选自 Al, B, Si, Ge, P, V, As, Sb, Zr, Nb, Ti, Zn, Zr 和 Pb；

y 是 0.5~3 之间的实数；和

s 和 t, z 和 w 分别为和 C 和 D 的氧化值相关的值。

2、如权利要求 1 所述的正极活性材料，其特征在于，b) 中的覆层的用量，以摩尔百分比计，为 a) 中所述的锂金属复合氧化物的 0.01~10%。

3、一种用于锂蓄电池的正极活性材料的制备方法，包括以下步骤：

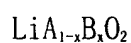
a) 制备如化学式 1 所示的锂金属复合氧化物作为核心微粒；

b) 提供一个如化学式 2 所示的覆层材料化合物，以形成一个氧化物玻璃相；

c) 将使用 b) 步骤中的覆层材料化合物涂覆 a) 步骤中制备的锂金属复合氧化物；

d) 烧结步骤 c) 中的涂覆过的锂金属复合氧化物：

化学式 1：



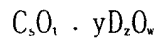
其中，

A 是 Co 或 Ni；

B选自Al, B, Ni, Co, Ti, Sn, Mn和Zr; 和

X是0~0.5之间的实数,

化学式2:



其中,

C选自Na, K, Mg, Ba, Sr, Y, Sn, Ga, In, Th, Pb, Li, Zn, Ca, Cd, Rb, Sc, Ti, Zn, Al, Be和Zr;

D选自Al, B, Si, Ge, P, V, As, Sb, Zr, Nb, Ti, Zn, Zr和Pb;

y是0.5~3之间的实数; 和

s和t, z和w分别为和C和D的氧化值相关的值。

4、如权利要求3所述的制备方法, 其特征在于, a) 中的核心微粒通过下述步骤制备:

a1), 混合 i) 一种锂化合物;

ii) 一种化合物, 该化合物选自作为A的金属Co或Ni的碳酸盐, 硝酸盐, 水合盐, 醋酸盐, 柠檬酸盐, 氯化物和氧化物; 和

iii) 一种包含金属B的化合物, 所述金属B选自Al、B、Ni、Co、Ti、Sn、Mn和Zr;

a2), 在空气中或者含有体积含量超过10%的氧气的复合气体中, 于400~900°C加热得到的混合物1~20小时。

5、如权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 锂化合物选自LiOH, LiOH·H₂O, LiCH₃COO, Li₂CO₃, Li₂CO₃, Li₂SO₄, 和LiNO₃。

6、如权利要求3所述的制备方法, 其特征在于, 步骤b) 中的覆层材料是通过溶解一种混合物来制备的, 该混合物包括:

I) 一种化合物, 该化合物选自金属C的碳酸盐, 硝酸盐, 水合盐, 醋酸盐, 柠檬酸盐, 氯化物和氧化物, 该金属C选自Na, K, Mg, Ba, Sr, Y, Sn, Ga, In, Th, Pb, Li, Zn, Ca, Cd, Rb, Sc, Ti, Zn, Al, Be和Zr; 和

II) 一种化合物, 该化合物选自金属D的碳酸盐, 硝酸盐, 水合盐, 醋酸盐, 柠檬酸盐, 氯化物和氧化物, 该金属D选自Al, B, Si, Ge, P, V, As, Sb, Zr, Nb, Ti, Zn, Zr和Pb。

7、如权利要求3所述的制备方法, 其特征在于, b) 步骤中的覆层的用量, 以摩尔百分比计, 为a) 步骤中所述的核心微粒的0.01~10%。

8、如权利要求3所述的制备方法, 其特征在于, 步骤c) 的涂层是通过在空气中流体化a) 步骤中的核心微粒, 然后将b) 步骤中的材料喷洒在核心微粒上, 再干燥生成物。

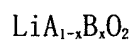
9、如权利要求3所述的制备方法，其特征在于，d)步骤中的烧结包括在对每1g步骤c)中涂覆的锂金属复合氧化物的流速为0.05~2.0 l/H的空气中或氧气体积含量超过10%的复合气体中、300~900°C热处理10~30分钟。

10、一种包含有正极活性材料的锂离子电池，所述正极活性材料包括：

a) 如下述化学式1所示的锂金属复合氧化物；和

b) 如下述化学式2所示的非晶氧化物的玻璃相覆层，该覆层涂覆在a)中的锂金属复合氧化物上：

化学式1：



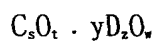
其中，

A是Co或Ni；

B选自Al, B, Ni, Co, Ti, Sn, Mn和Zr；和

X是0~0.5之间的实数，

化学式2：



其中，

C选自Na, K, Mg, Ba, Sr, Y, Sn, Ga, In, Th, Pb, Li, Zn, Ca, Cd, Rb, Sc, Ti, Zn, Al, Be和Zr；

D选自Al, B, Si, Ge, P, V, As, Sb, Zr, Nb, Ti, Zn, Zr和Pb；

y是0.5~3之间的实数；和

s和t, z和w分别为和C和D的氧化值相关的值。

一种用于锂蓄电池的正极活性材料及其制备方法

发明领域

本申请是向韩国专利局提出的申请号为 2001-0006791，日期为 2001 年 2 月 12 号的专利申请的基础上提出的。其中的内容在这里被引用作为参考。

技术背景

本发明涉及一种锂蓄电池的正极活性材料及其制备方法，尤其涉及一种用于锂蓄电池和在高温下具有改善存储特性、循环寿命特性和改善安全特性的锂蓄电池的正极活性材料，以及这种材料的制备方法。

锂蓄电池需要在高温下具有好的循环寿命特性、安全特性和存储特性。电池的循环寿命特性中的一个重要因素是阳极和阴极活性材料的特性。目前，阴极活性材料领域已经有了巨大的改善，但是在正极活性材料领域仍存在许多问题。对正极活性材料的研究尤其需要，因为高温下电池的安全性和存储性依赖正极活性材料的特性。

代表性的锂蓄电池的正极活性材料包括 LiCoO_2 ， LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 。其中， LiCoO_2 具有最大的容量，但是因为安全问题，它不能被轻易使用； LiMn_2O_4 具有最小的比容量，因此不适合用作正极活性材料； LiCoO_2 在高温下具有极弱的存储特性。

许多研究正在进行中，用以克服上述的问题。现在有三种代表性的研究方法。一种是通过在 LiMn_2O_4 上涂覆金属碳酸盐来改善在高温下的存储特性；另一种是通过在 LiCoO_2 上涂覆金属氧化物来改善循环寿命和安全特性；第三种方法是通过使用不同的掺杂物来提高结构和热学特性，从而提高电池的安全。

尽管上面所述的方法改善了室温下的循环特性，但是他们不能改善高温下的存储特性和循环寿命特性。

发明内容

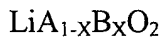
本发明的目的是提供了一种用于锂蓄电池的正极活性材料及制备方法，其在室温和高温下具有改善的循环寿命特性，并且提高了安全特性。

为了获得这样的目的和其它的一些，本发明提供的一种用于锂蓄电池的正极活性材料包括有：

- a) 一种锂金属复合氧化物，如下列化学式 1 中所描述的；和

b) 一种非晶氧化物的玻璃相覆层, 如下列化学式 2 中所描述的, 被涂覆在 a) 锂金属复合氧化物上:

[化学式 1]

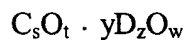


其中, A 是 Co 或者是 Ni;

B 是从 Al, B, Ni, Co, Ti, Sn, Mn 和 Zr 中选取的;

X 是 0-0.5 之间的一个实数。

[化学式 2]



其中, C 是从 Na, K, Mg, Ba, Sr, Y, Sn, Ga, In, Th, Pb, Li, Zn, Ca, Cd, Rb, Sc, Ti, Zn, Al, Be 和 Zr 中选取的;

D 是从 Al, B, Si, Ge, P, V, As, Sb, Zr, Nb, Ti, Zn, Zr 和 Pb 中选取的;

Y 是 0.5 到 3 之间的一个实数;

s、t 和 z 以及 w 是 C 和 D 中各自不同的氧化数。

按照本发明的正极活性材料, b) 中的覆层的用量, 以摩尔百分比计, 为 a) 中所述的锂金属复合氧化物的 0.01~10%。另外, 本发明提供一种用于锂蓄电池的正极活性材料的制备方法包括的步骤:

- a) 制备化学式 1 所描述的类似核心微粒的锂金属复合氧化物;
- b) 提供一化学式 2 所描述的覆层材料化合物;
- c) 在步骤 a) 的锂金属复合氧化物上涂覆步骤 b) 的覆层材料化合物; 和
- d) 焙烧步骤 c) 的被涂覆的锂金属复合氧化物。

上述制备方法中, a) 中的核心微粒通过下述步骤制备: a1), 混合 i) 一种锂化合物;

ii) 一种化合物, 该化合物选自作为 A 的金属 Co 或 Ni 的碳酸盐, 硝酸盐, 水合盐, 醋酸盐, 柠檬酸盐, 氯化物和氧化物; 和 iii) 一种包含金属 B 的化合物, 所述金属 B 选自 Al、B、Ni、Co、Ti、Sn、Mn 和 Zr; 以及 a2), 在空气中或者含有体积含量超过 10% 的氧气的复合气体中, 于 400~900°C 加热得到的混合物 1~20 小时。

按照本发明的正极活性材料的制备方法中, 锂化合物选自 LiOH, LiOH · H₂O, LiCH₃COO, Li₂CO₃, Li₂CO₃, Li₂SO₄, 和 LiNO₃。

按照本发明的正极活性材料的制备方法中, 步骤 b) 中的覆层材料是通过溶解一种混合物来制备的, 该混合物包括:

I) 一种化合物, 该化合物选自金属 C 的碳酸盐, 硝酸盐, 水合盐, 醋酸盐, 柠檬酸盐, 氯化物和氧化物, 该金属 C 选自 Na, K, Mg, Ba, Sr, Y, Sn, Ga, In, Th, Pb, Li, Zn, Ca, Cd, Rb, Sc, Ti, Zn, Al, Be 和 Zr; 和

II) 一种化合物, 该化合物选自金属 D 的碳酸盐, 硝酸盐, 水合盐, 醋酸盐, 柠檬酸盐, 氯化物和氧化物, 该金属 D 选自 Al, B, Si, Ge, P, V, As, Sb, Zr, Nb, Ti, Zn, Zr 和 Pb。

按照本发明的正极活性材料的制备方法中, b) 步骤中的覆层的用量, 以摩尔百分比计, 为 a) 步骤中所述的核心微粒的 0.01~10%。

按照本发明的正极活性材料的制备方法中, 步骤 c) 的涂层是通过在空气中流体化 a) 步骤中的核心微粒, 然后将 b) 步骤中的材料喷洒在核心微粒上, 再干燥生成物。

按照本发明的正极活性材料的制备方法中, d) 步骤中的烧结包括在对每 1g 步骤 c) 中涂覆的锂金属复合氧化物的流速为 0.05~2.0 l/H 的空气中或氧气体积含量超过 10% 的复合气体中、300~900°C 热处理 10~30 分钟。

本发明也提供了一种包含有本发明的正极活性材料的锂离子电池。

本发明的比较完整的评价以及其中存在的优点非常容易的显示, 并且通过参考下面的详细描述以及联系附图, 能更好的被理解。

附图说明

图 1 是显示被涂覆了 $\text{LiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 覆层的实施例 1 的核心微粒的锂钴复合氧化物的充电-放电特性图表;

图 2 是显示实施例 1 到实施例 6 以及对比实施例 1 和 2 的循环寿命的特性图表;

图 3 是显示实施例 7 到实施例 12 以及对比实施例 3 和 4 的循环寿命的特性图表;

图 4 是显示根据在 55°C 时实施例 1 的存储时间, 正极活性材料的表面电阻的不同阻抗的图表;

图 5 是显示根据在 55 °C 时对比实施例 1 的存储时间, 正极活性材料的表面电阻的不同阻抗的图表;

图 6 是显示根据实施例 1 到 6 以及对比实施例 1 被充电至 4.2 伏后, 当被热重分析法/差示热分析仪 (TG/DTA) 分析时的氧分解温度下锂钴复合氧化物的热流量值的图表;

具体实施方式

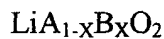
在下面的详细描述中, 通过在发明者实现本发明时, 预期的最佳模式的图解的方法, 只

简单显示和描述了本发明中的优选实施例。正如被认识到的，本发明在不同的明显方面中都可能被修改而不需要脱离本发明。因此，附图和说明被当作自然的图解，不被限制。

本发明的正极活性材料包括 a) 插入或不插入锂离子的锂金属合成化合物以及 b) 一包括具有低电子导电性和与电解质的低反应性的氧化玻璃相的覆层。

a) 中的锂金属复合化合物以核心微粒的形式出现，用化学式 1 描述。

[化学式 1]



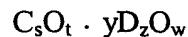
其中，A 是 Co 或者是 Ni；

B 是从 Al, B, Ni, Co, Ti, Sn, Mn 和 Zr 中选取的；

X 是 0-0.5 之间的一个实数。

b) 中的覆层包括一金属氧化物，用化学式 2 描述。

[化学式 2]



其中，C 是从 Na, K, Mg, Ba, Sr, Y, Sn, Ga, In, Th, Pb, Li, Zn, Ca, Cd, Rb, Sc, Ti, Zn, Al, Be 和 Zr 中选取的；

D 是从 Al, B, Si, Ge, P, V, As, Sb, Zr, Nb, Ti, Zn, Zr 和 Pb 中选取的；

Y 是 0.5 到 3 之间的一个实数；

s、t 和 z 以及 w 是 C 和 D 中各自不同的氧化数。

化学式 2 中的 C_sO_t 是改善网络结构的氧化物，其使得玻璃相变弱， D_zO_w 是具有网络结构的制造氧化物，其使得玻璃相变强。通过调节网络结构的改善和网络结构的制造的比率，覆层氧化玻璃的特性可以不同。化学式 2 中的 y 是 C_sO_t 和 D_zO_w 的比率，并且 y 值是形成玻璃相的条件优选值。

另外，写在下方的 s、t、z 和 w 是 C 和 D 的各自不同的氧化数。例如：如果 C 是一个具有 1 个氧化数的元素， C_sO_t 就是 C_2O ；如果 C 是具有 2 个氧化数的元素， C_sO_t 就是 CO ；如果 C 是具有 4 个氧化数的元素， C_sO_t 就是 CO_2 。

尽管层的玻璃相的组合和成分可以稍有不同，但是它们被构造成具有电化学方面安全的低电子导电性。因此，层的玻璃相不仅能通过减少电解质的电化学的分解反应而只改善电池的循环寿命特性，而且通过减少由于在正极活性材料表面电解质分解的副产物产生的电阻的增加而改善高温下的存储特性。另外，层的玻璃相没有变形或者由于来自核心微粒的晶体各向异性的压力上升而产生的裂缝，因为层的玻璃相坚硬地涂覆了核心微粒。因此，通过去除

表面的缺陷和改善结构特性，电池的安全特性得到改善。

本发明也提供了一种用于锂蓄电池的正极活性材料的制备方法，其步骤包括 a) 制备锂金属复合氧化物核心微粒；b) 提供一种覆层材料化合物；c) 在锂金属复合氧化物上涂覆步骤 a) 的覆层材料化合物；以及 d) 焙烧步骤 c) 的被涂覆的锂金属复合氧化物。

用化学式 1 描述的锂金属复合氧化物在步骤 a) 中被制备。尤其，当锂合成物是从 LiOH, LiOH · H₂O, LiCH₃COO, Li₂CO₃, Li₂SO₄ 和 LiNO₃ 中选取时为最佳；以及一种被作为化学式 1 中的除锂以外的金属材料可以从碳酸盐、硝酸盐、水合盐、醋酸盐、柠檬酸盐、金属 A 和 B 的氯化物和氧化物中选取。

本发明的核心微粒的制备是通过对锂化合物和金属化合物的合成物在空气或者包含有超过 10vol% 的氧气的混合空气中，用 400^oC 到 900^oC 的温度进行 1-20 个小时的热处理。

在步骤 b) 中，一种均匀复合溶液的制备是通过混合足够比例的材料化合物，形成一种氧化玻璃相化合物作为覆层。覆层的材料从碳酸盐、硝酸盐、水合盐、醋酸盐、柠檬酸盐以及化学式 2 中的金属 C 和 D 的氯化物和氧化物中选取是非常理想的。当材料被溶解在水或酒精中后通过搅拌来制备溶液。

覆层的材料最好是核心微粒的 0.01 到 10mol%，假设形成覆层的化合物在热处理后成为玻璃相金属氧化物。

步骤 c) 中，步骤 a) 的核心微粒被涂覆上在步骤 b) 中制备的覆层材料，有两种方法可以做到。一种是将步骤 a) 的锂金属复合氧化物粉加到步骤 b) 的材料化合物的水溶液或有机溶剂溶液中，制备粘合液并且用搅拌棒充分搅拌，然后溶剂被加热蒸发。热处理后复合氧化物玻璃被涂覆在锂金属复合氧化物粉上。

另一种更加简单的方法是将水溶液或有机溶剂溶液喷射在锂金属复合氧化物的表面，然后干燥。更加具体的是当核心微粒在空气中被液化时，将复合溶剂溶液喷雾涂覆在核心微粒上，并且在控制温度的同时涂覆和干燥。

锂金属复合氧化物粉在温度为 50 到 150^oC 的烘箱中被干燥然后在空气中或者包含有超过 10vol% 的氧气的混合气体中被热处理。在以上的程序中，对每 1g 锂金属复合氧化物的气流速率为 0.05 到 2.0 l/h，热处理时间为 1 到 30 个小时，最好在 5 到 15 小时之间。

上述覆盖的目的中，热处理时间和温度是可以被控制的。根据热处理温度表面层可以被部分硬化，并且在热处理程序中化合物的一些元素可以被涂覆在核心微粒的表面。

下面的实施例显示了本发明的最佳示例，但是并不是被用来解释作为限制本发明的特殊实施例的揭示。

实施例 1

（核心微粒的制作）

作为锂材料的 Li_2CO_3 和作为钴材料的 Co_3O_4 在乙醇中被混合，Li 和 Co 的摩尔比率是 1.02:1。它们都被均匀地研磨成粉并且混合 10 小时，在烘干机中被烘干 12 小时。然后化合物在 400°C 的温度下被烧结 10 小时，重复被磨粉和混合后在 900°C 温度的空气中被热处理 10 小时，最后制成作为核心微粒的 LiCoO_2 。

（覆层材料的制备）

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 被用来提供当作网络结构改良剂的锂的材料， $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 被用来提供当作网络结构制造剂的硅的材料。当网络结构改良剂和网络结构制造剂的数量被调整后 Li:Si 的当量比为 2.0:1.0， $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 的化合物被溶解在有机溶剂中，并且被搅动 30 分钟以上，形成均匀的金属复合溶液。形成覆层的化合物的数量是 1.0mol% 的核心微粒，假设热处理后化合物的材料被转变为氧化玻璃。

（涂覆）

在覆层化合物和锂钴复合氧化物被混合后，当混合物被搅动时核心微粒被涂覆，然后对其热处理，溶剂被蒸发。

（烧结）

被涂覆的锂钴复合氧化物粉在 600°C 的温度下的管道型的熔炉中热处理 5 个小时。在空气中，并且对每 1g 锂金属复合氧化物的空气流速是 0.1 l/h。

（测试电池的制备）

通过分散被涂覆的锂钴复合氧化物粉来制备粘合液，10wt% 的石墨和 5wt% 的 PVDF(聚偏二氟)在 NMP (正-甲基吡咯烷酮) 溶剂中。当粘合液被涂覆在铝片上并且被加热后，将其烘干并蒸发 NMP 溶剂。

MCMB(内硝旋碳微珠)被用作阴极电极，并且采用电解液，其中 1 摩尔的 LiPF_6 被溶解在 EC (乙烯碳酸盐):EMC (乙基甲基碳酸盐) 的体积比为 1:2 的化合物中。

（测试电池的特性测试）

利用制备的电极作为阳极电极，锂金属作为阴极电极制备半电池在高温下用于存储特性的测试。在 3 到 4.2 伏的充电-放电电压时的充电-放电特性如图 1 所示，并且根据循环的容量变换如图 2 所示。当电池在 3 到 4.2 伏间充电和放电两个循环，电池再充电至 4.2 伏后，测试阻抗。温度为 55°C 时，在 0.1 到 100KHz 的阻抗测试的不同结果如图 4 和表 1 所示。

全电池的阻抗在 3 到 4.2 伏的电压下经过两个充电-放电循环，再充电至 4.2 伏的电压后

测试。当电池充电至 4.2 伏在第 15, 75 及 175 次循环时测试阻抗。

当电池充电至 4.2 伏电压并且被拆除并且电极被冲洗后, 电池的结构安全特性用 TG/DTA 来测试, 并且结果显示在图 6 中。上述过程在手套箱中被完成, 所以电池不需要接触空气。

实施例 2

作为锂材料的 Li_2CO_3 和作为钴材料的 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 和用于涂覆铝的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 被溶解在乙醇中, Li 和 Co 和 Al 的摩尔比为 1.02:0.95:0.05。当材料被溶解后, 它们都被一个球磨机研磨成粉并且混合 12 小时, 在烘干机中被烘干 12 小时。然后化合物在 400°C 的温度下被烧结 10 小时, 重复被研磨和混合后在 900°C 温度的空气中热处理 10 小时, 最后制成作为核心微粒的 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

阳极电极和测试电池是用与实施例 1 相似的方法来制备和测试的, 除了核心微粒用上述方法制备外。

实施例 3

作为锂材料的 Li_2CO_3 和作为钴材料的 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 和用于涂覆硼和锡的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 SnCl_4 溶解在乙醇中, Li 和 Co 和 B 和 Sn 的摩尔比为 1.02:0.88:0.07:0.05。当材料被溶解后, 它们都被一个球磨机研磨成粉并且混合 12 小时, 在烘干机中被烘干 12 小时。然后化合物在 400°C 的温度下被烧结 10 小时, 重复被研磨和混合后在 900°C 温度的空气中热处理 10 小时, 最后制成作为核心微粒的 $\text{LiCo}_{0.88}\text{B}_{0.07}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$ 。

阳极电极和测试电池是用与实施例 1 相似的方法来制备和测试的, 除了核心微粒用上述方法制备外。

实施例 4

阳极电极和测试电池是用与实施例 1 相似的方法来制备和测试的, 除了采用实施例 2 中的作为核心微粒的锂钴复合氧化物制备外, 并且采用 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为提供网络结构改良剂的锂的材料, 采用 $\text{B}(\text{OH})_3$ 作为提供网络结构制造剂的硼的材料。网络结构改良剂和网络结构制造剂的数量被调节成当量比为 1.0:1.0。

实施例 5

阳极电极和测试电池是用与实施例 1 相似的方法来制备和测试的, 除了采用实施例 2 中的作为核心微粒的锂钴复合氧化物制备外, 采用 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 作为提供网络结构改良剂的锂和钠的材料, 采用 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 作为提供网络结构制造剂的硅的材料。网络结构改良剂和网络结构制造剂的数量被调节成当量比为 2.0:1.0。

实施例 6

阳极电极和测试电池是用与实施例 1 相似的方法来制备和测试的，除了采用实施例 3 中的作为核心微粒的锂钴复合氧化物制备外，并且采用 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为提供网络结构改良剂的锂的材料，采用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作为提供网络结构制造剂的铝的材料。网络结构改良剂和网络结构制造剂的数量被调节成当量比为 1.0:1.0。

实施例 7

阳极电极和测试电池是用与实施例 1 相似的方法来制备和测试的，除了采用传统的锂钴复合氧化物 (LiCoO_2 ; 日本化学公司; C-10) 作为核心微粒。

实施例 8

阳极电极和测试电池是用与实施例 2 相似的方法来制备的，除了采用传统的锂钴复合氧化物 (LiCoO_2 ; 日本化学公司; C-10) 作为核心微粒。

实施例 9

阳极电极和测试电池是用与实施例 3 相似的方法来制备的，除了采用传统的锂钴复合氧化物 (LiCoO_2 ; 日本化学公司; C-10) 作为核心微粒。

实施例 10

阳极电极和测试电池是用与实施例 1 相似的方法来制备的，除了覆层的数量为核心微粒的 3mol%。

实施例 11

阳极电极和测试电池是用与实施例 2 相似的方法来制备的，除了采用传统的锂钴复合氧化物 (LiCoO_2 ; 日本化学公司; C-10) 作为核心微粒并且被涂覆的具有与实施例 1 的覆层相同的成分的颗粒在空气中以 100°C 的温度热处理 10 个小时。

实施例 12

阳极电极和测试电池是用与实施例 9 相似的方法来制备的，除了热处理是在含有 10vol% 的氧气和 90vol% 的二氧化碳的混合空气中完成。

对比实施例 1

阳极电极和测试电池是用与实施例 1 相似的方法来制备的，除了核心微粒没有被涂覆。

对比实施例 2

阳极电极和测试电池是用与实施例 2 相似的方法来制备的，除了核心微粒没有被涂覆。

对比实施例 3

阳极电极和测试电池是用与实施例 3 相似的方法来制备的，除了核心微粒没有被涂覆。

对比实施例 4

阳极电极和测试电池是用与对比实施例 1 相似的方法来制备的，除了采用传统的锂钴复合氧化物（ LiCoO_2 ；日本化学公司；C-10）作为核心微粒。

图 1 是显示被涂覆了 $\text{LiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 覆层的实施例 1 的核心微粒的锂钴复合氧化物的充电-放电特性图表。

图 2 和图 3 是显示实施例和对比实施例的循环寿命的特性图表；本发明中具有被涂覆的核心微粒的实施例显示了比不具有被涂覆的核心微粒的对比实施例较好的循环寿命特性。

图 4 和图 5 是显示在 55°C 时正极活性材料的表面电阻的不同阻抗的图表。在图 4 和图 5 中，曲线的后半部的形状取决于表面的阻抗特性。如图表中所示，在实施例 1 的情况中最初的表面阻抗略高，但是在存储时间上并没有实质的不同。在对比实施例 1 的情况中最初的表面阻抗稍低，但是在存储时间上有很大的差异。最初表面阻抗必须要高，这样使电池具有好的安全特性，并且根据存储时间的阻抗差异必须要低，这样使电池具有好的循环寿命特性。因此，具有被涂覆的覆层的电池比不具有被涂覆的覆层有更好的安全特性和循环特性。

图 6 是显示根据实施例 1 到 6 以及对比实施例 1 的电池充电至 4.2 伏后，当被 TG/DTA 分析时的氧分解下根据锂钴复合氧化物温度的热流率图表。本发明中具有被涂覆的覆层的电池比不具有被涂覆覆层的传统电池有更高的热流开始温度和较低的热流率。

表 1

	根据存储时间的阻抗 在高温下 (Ω)		
	在存储前	21 小时后	91 小时后
实施例 1	13	15	17
实施例 2	15	17	20
实施例 3	13	18	25
实施例 4	15	20	28
实施例 5	14	21	29
实施例 6	13	19	32
实施例 7	12	17	22
实施例 8	12	18	24
实施例 9	12	17	24
实施例 10	20	22	25
实施例 11	13	21	33
实施例 12	12	16	26
对比实施例 1	5	28	80
对比实施例 2	7	19	36
对比实施例 3	5	20	45
对比实施例 4	5	30	84

通过在正极活性材料的表面上形成一个玻璃相，本发明具有提供一种用于锂蓄电池的正极活性材料和制备方法的效果，这种材料在高温下具有改善的存储和循环寿命特性以及改善的安全特性。

当本发明参考最佳实施例被详细描述，可以通过本工艺中的技术人员做不同的修改和补充，只要不背离本发明的精神和范围，例如附加权利要求中所阐述的。

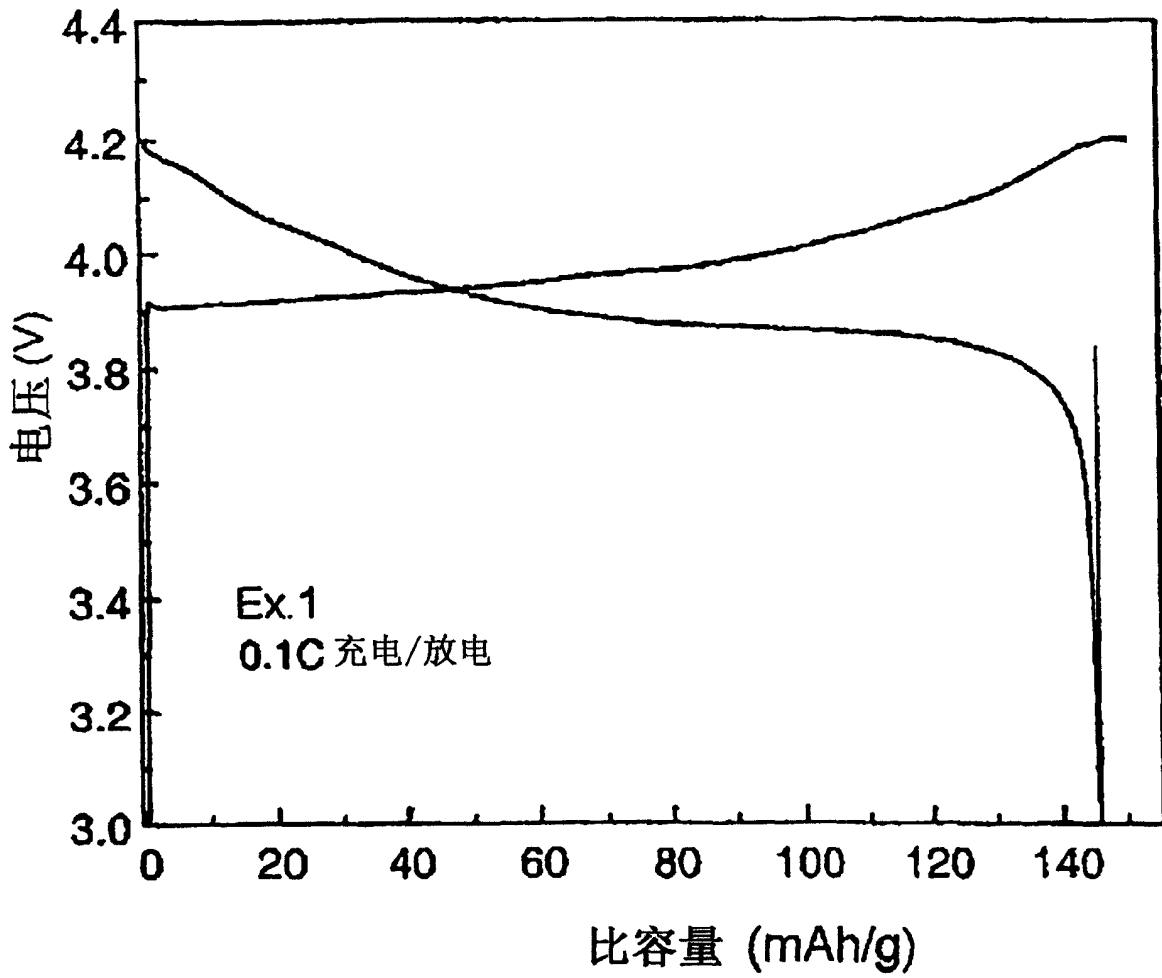


图 1

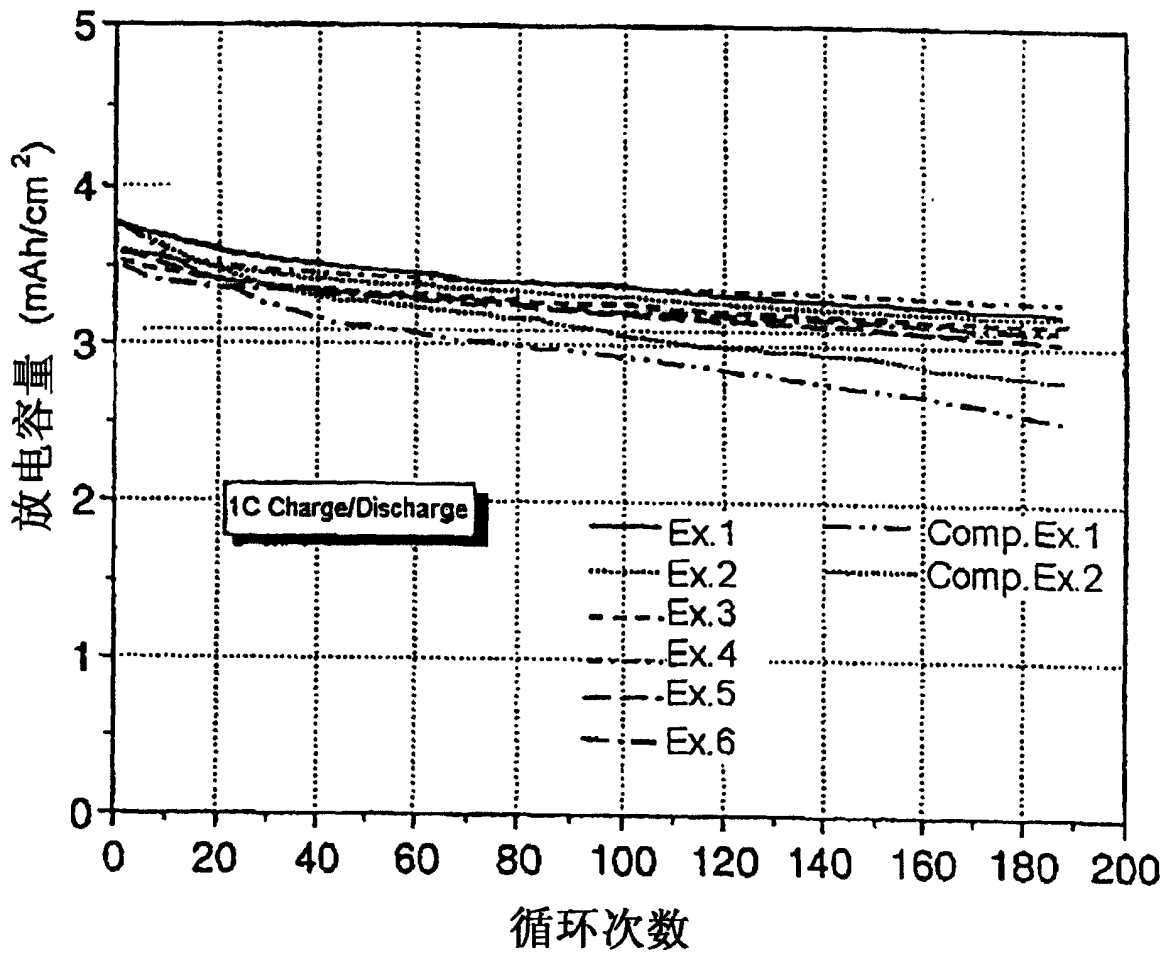


图 2

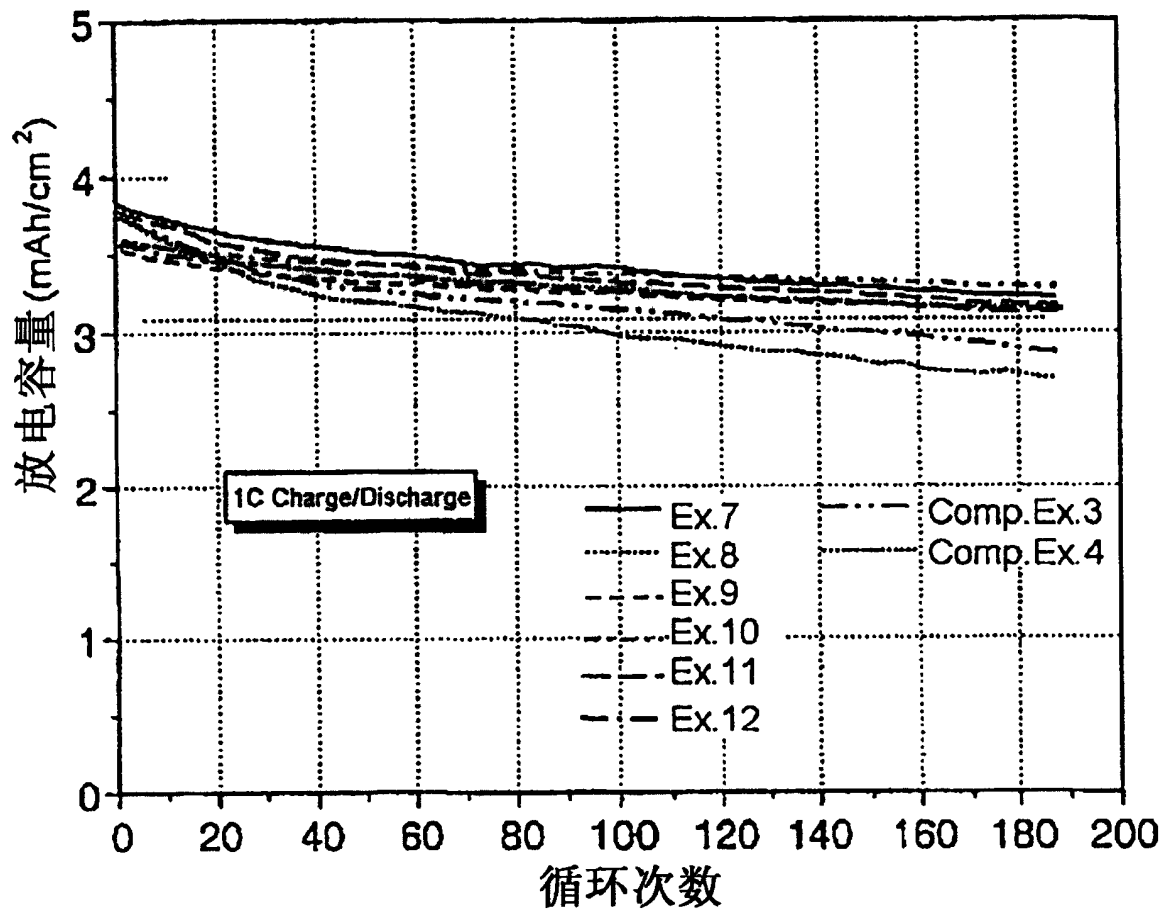


图 3

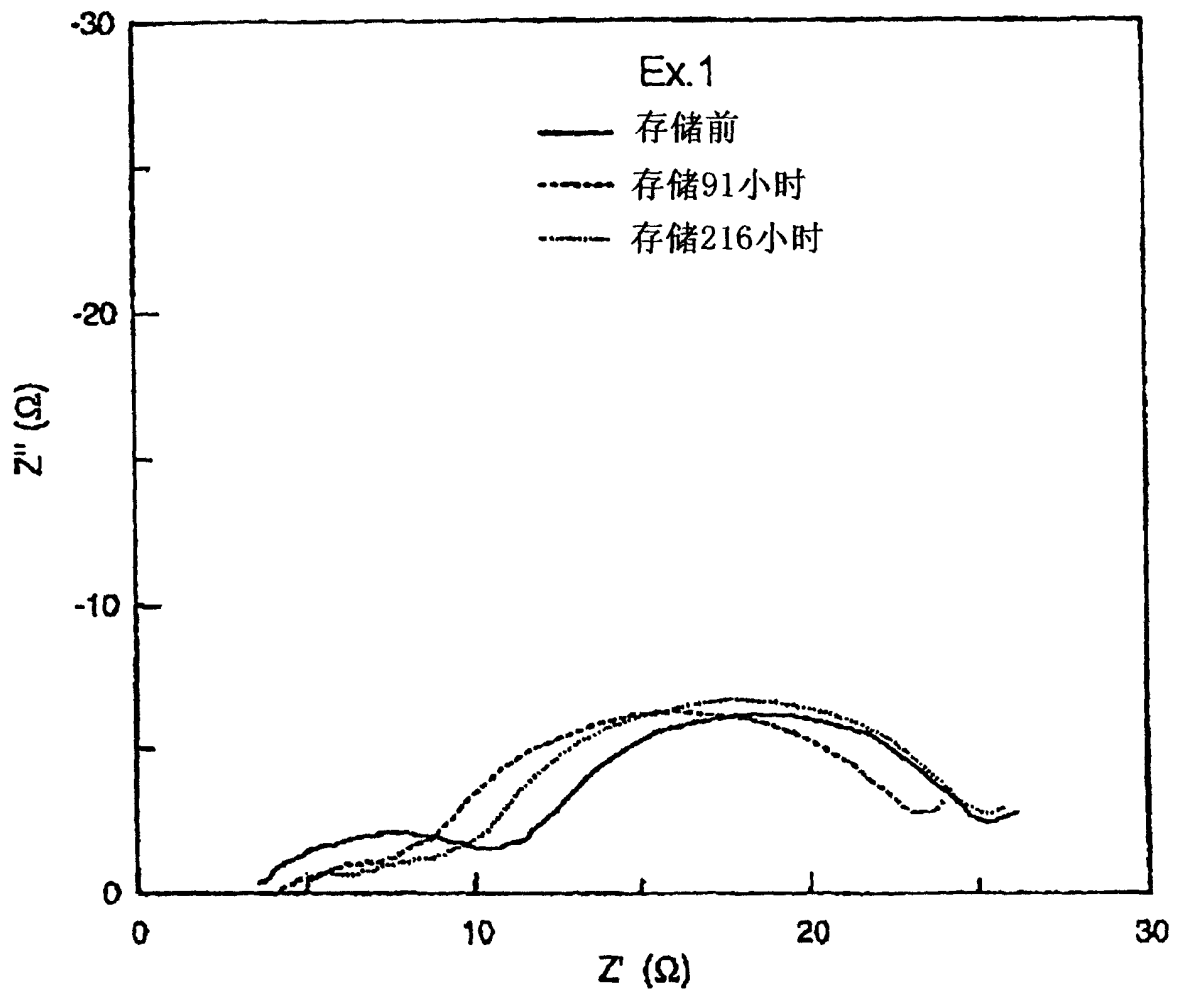


图 4

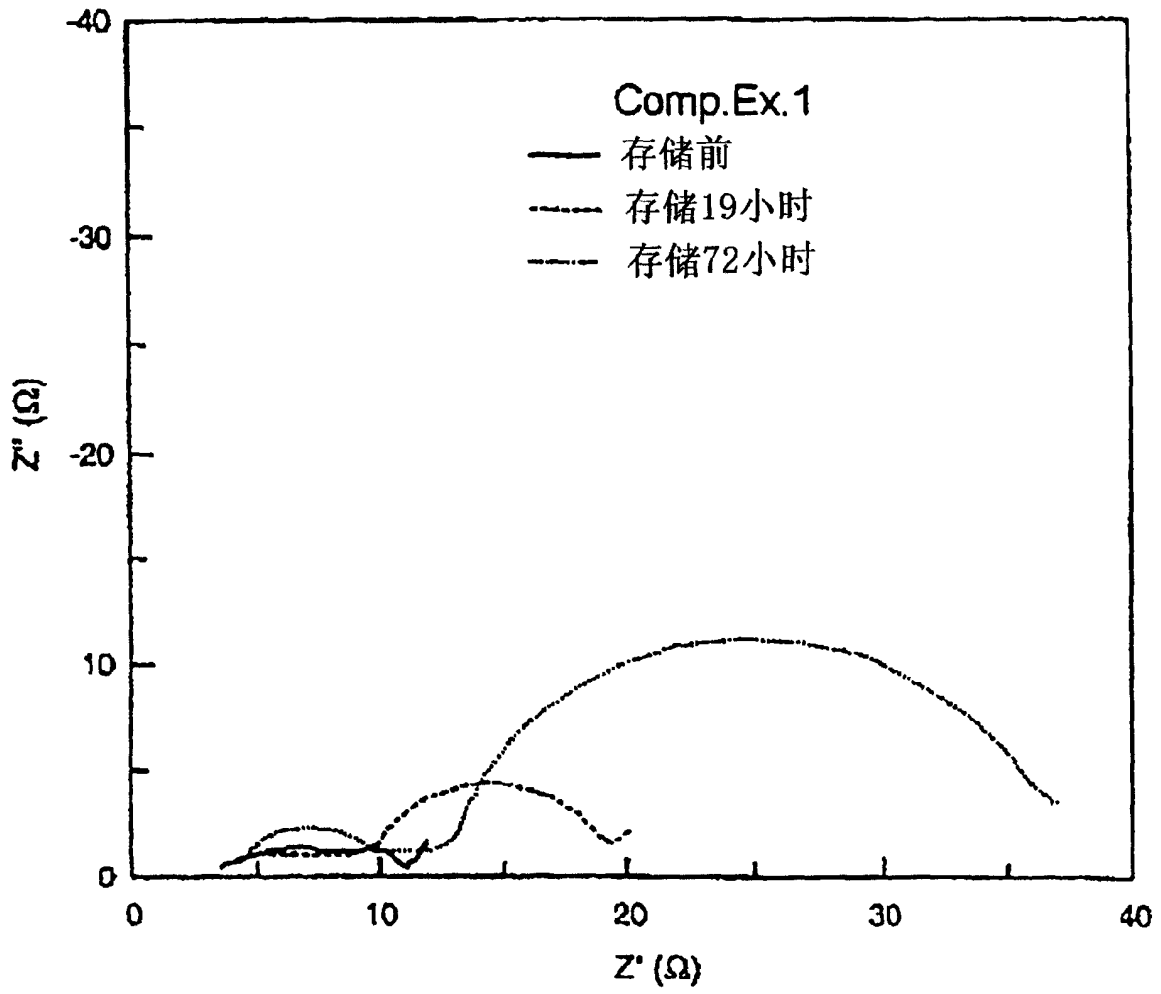


图 5

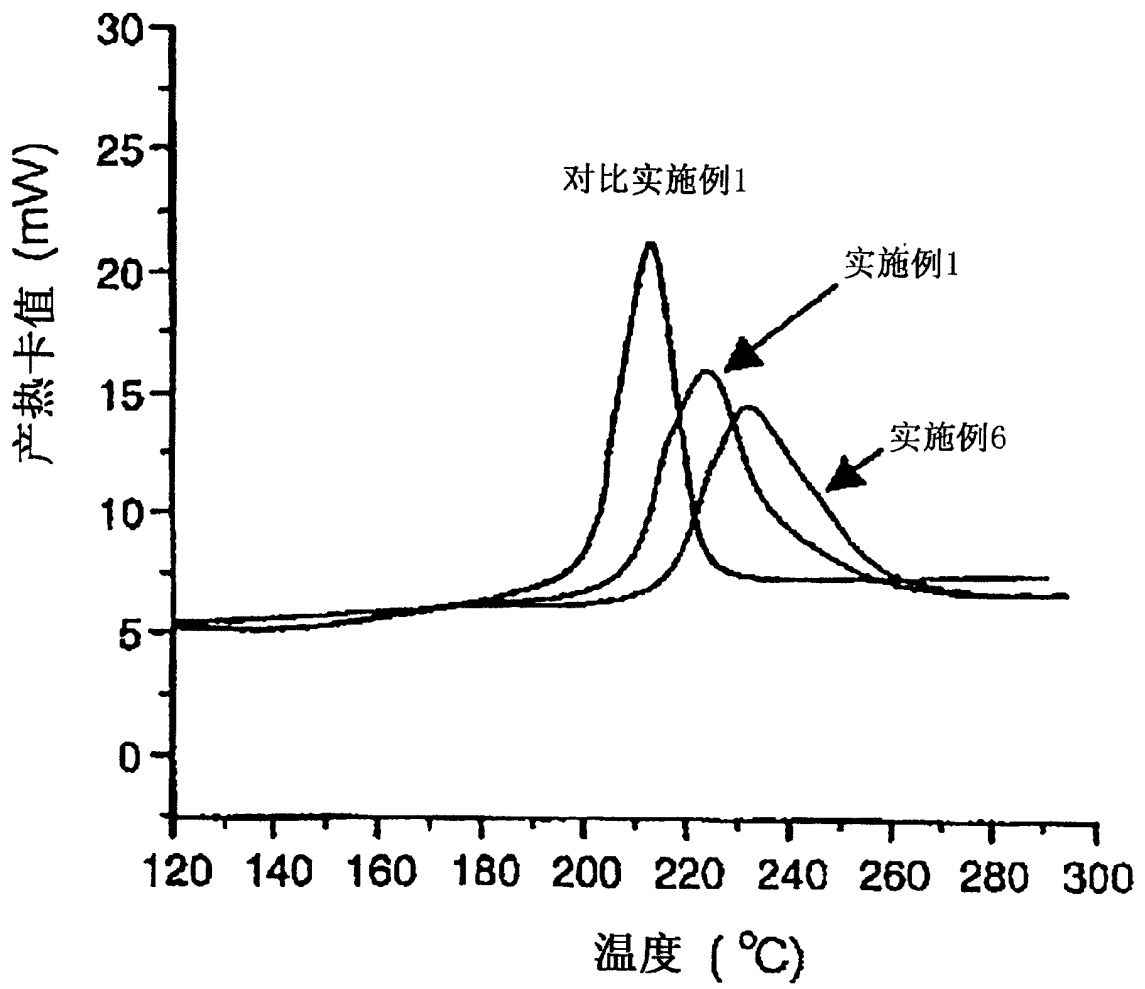


图 6