



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115411237 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 29

(21) 申请号 202210361208.0

H01M 4/505 (2010.01)

(22) 申请日 2022.04.07

H01M 4/485 (2010.01)

(30) 优先权数据

H01M 4/04 (2006.01)

10-2021-0069175 2021.05.28 KR

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 三星SDI株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 张锭洙 吉桐玄 金民汉 金真永

金珍和 石知贤 沈载贺 安基镕

张东圭 蔡荣周 崔雅蓝 河在郁

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

专利代理师 王东贤 朴圣洁

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

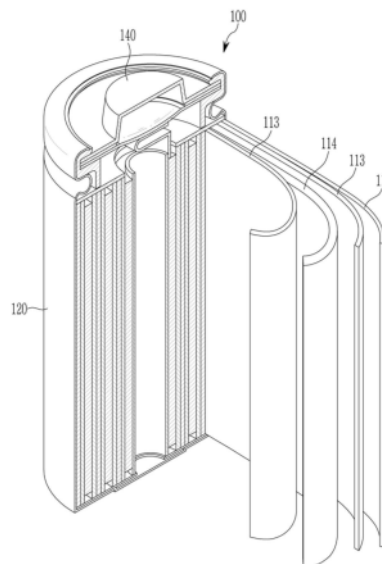
权利要求书2页 说明书16页 附图3页

(54) 发明名称

正极活性物质、其制备方法和包括其的可再充电锂电池

(57) 摘要

公开了用于可再充电锂电池的正极活性物质、其制备方法和包括其的可再充电锂电池。正极活性物质包括呈次级颗粒形式的第一正极活性物质和具有单晶形式的第二正极活性物质,在次级颗粒中聚集了多个初级颗粒,其中第一正极活性物质和第二正极活性物质都是镍类正极活性物质,第一正极活性物质和第二正极活性物质中的每一种都涂覆有含钴化合物,并且第二正极活性物质的表面的最大粗糙度大于或等于15nm。



1. 一种用于可再充电锂电池的正极活性物质, 包括:
呈次级颗粒形式的第一正极活性物质, 在所述次级颗粒中聚集了多个初级颗粒, 以及
具有单晶形式的第二正极活性物质,
其中所述第一正极活性物质和所述第二正极活性物质都是镍类正极活性物质,
所述第一正极活性物质和所述第二正极活性物质中的每一种都涂覆有含钴化合物, 并
且

所述第二正极活性物质的表面的最大粗糙度 $R_{\max}$ 大于或等于15nm。

2. 如权利要求1所述的正极活性物质, 其中:

所述第二正极活性物质的表面的平均粗糙度 R_a 大于或等于1.5nm, 并且

所述第二正极活性物质的表面的均方根粗糙度 R_q 大于或等于2.0nm。

3. 如权利要求1所述的正极活性物质, 其中包括所述第一正极活性物质和所述第二正极活性物质的所述正极活性物质的BET比表面积为 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 至 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 。

4. 如权利要求1所述的正极活性物质, 其中所述第二正极活性物质在表面上具有突起和凹陷。

5. 如权利要求1所述的正极活性物质, 其中:

所述第一正极活性物质的表面的最大粗糙度 $R_{\max}$ 为3.0nm至15nm,

所述第一正极活性物质的表面的平均粗糙度 R_a 为0.20nm至1.5nm, 并且

所述第一正极活性物质的表面的均方根粗糙度 R_q 为0.50nm至2.0nm。

6. 如权利要求1所述的正极活性物质, 其中:

所述第一正极活性物质的平均粒径为 $7\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$, 并且

所述第二正极活性物质的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。

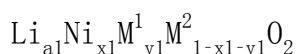
7. 如权利要求1所述的正极活性物质, 其中基于所述第一正极活性物质和所述第二正极活性物质的总量, 所述第一正极活性物质的含量为50wt%至90wt%, 并且所述第二正极活性物质的含量为10wt%至50wt%。

8. 如权利要求1所述的正极活性物质, 其中:

所述第一正极活性物质包括由化学式1表示的化合物, 并且

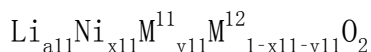
所述第二正极活性物质包括由化学式11表示的化合物:

[化学式1]



其中, 在化学式1中, $0.9 \leq a1 \leq 1.8$, $0.3 \leq x1 \leq 1$, $0 \leq y1 \leq 0.7$, 并且 M^{11} 和 M^{12} 各自独立地选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr及其组合,

[化学式11]



其中, 在化学式11中, $0.9 \leq a11 \leq 1.8$, $0.3 \leq x11 \leq 1$, $0 \leq y11 \leq 0.7$, 并且 M^{111} 和 M^{112} 各自独立地选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr及其组合。

9. 一种制备用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法, 包括:

混合第一镍类氢氧化物和锂原料并进行第一热处理以制备呈次级颗粒形式的第一镍类氧化物, 在所述次级颗粒中聚集了多个初级颗粒;

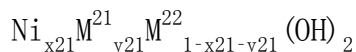
混合第二镍类氢氧化物与锂原料并进行第二热处理以制备呈单晶形式的第二镍类氧

化物;并且

混合所述第一镍类氧化物、所述第二镍类氧化物和含钴化合物,并进行第三热处理以进行钴涂覆,从而获得包括第一正极活性物质和第二正极活性物质的最终正极活性物质。

10. 如权利要求9所述的方法,其中所述第一镍类氢氧化物和所述第二镍类氢氧化物各自独立地由化学式21表示:

[化学式21]



其中,在化学式21中, $0.3 \leq x21 \leq 1$, $0 \leq y21 \leq 0.7$,并且 M^{21} 和 M^{22} 各自独立地选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr及其组合。

11. 如权利要求9所述的方法,其中:

所述第一镍类氢氧化物与所述锂原料的所述混合在所述锂原料中的锂的摩尔数相对于所述第一镍类氢氧化物中包括的除氢和氧之外的元素的摩尔数的比率大于或等于0.9且小于或等于1.2下进行,并且

所述第二镍类氢氧化物和所述锂原料的所述混合在所述锂原料中的锂的摩尔数相对于所述第二镍类氢氧化物中包括的除氢和氧之外的元素的摩尔数的比率大于或等于0.9且小于或等于1.2下进行。

12. 如权利要求9所述的方法,其中所述第一热处理在600℃至900℃下进行。

13. 如权利要求9所述的方法,其中所述第一热处理进行5小时至20小时。

14. 如权利要求9所述的方法,其中所述第二热处理在800℃至1100℃下进行。

15. 如权利要求9所述的方法,其中所述第二热处理进行5小时至20小时。

16. 如权利要求9所述的方法,其中:

所述第二镍类氧化物的所述制备是通过混合所述第二镍类氢氧化物与所述锂原料、对所述混合物进行第二热处理,并且粉碎来自其的所得物来获得呈单晶形式的所述第二镍类氧化物。

17. 如权利要求9所述的方法,其中:

所述第一镍类氧化物和所述第二镍类氧化物的所述混合通过以9:1至5:5的重量比混合所述第一镍类氧化物和所述第二镍类氧化物来进行。

18. 如权利要求9所述的方法,其中:

进行所述第一镍类氧化物、所述第二镍类氧化物和所述含钴化合物的混合,使得基于100摩尔份的所述第一镍类氧化物和所述第二镍类氧化物中除锂和氧之外的元素的总量,所述含钴化合物中包括的钴的含量为0.01摩尔份至7摩尔份。

19. 如权利要求9所述的方法,其中所述第三热处理在650℃至900℃下进行。

20. 如权利要求9所述的方法,其中所述第三热处理进行5小时至30小时。

21. 一种可再充电锂电池,包括:

包含如权利要求1至8中任一项所述的正极活性物质或由权利要求9至20中任一项所述的方法制备的正极活性物质的正电极、负电极和电解质。

正极活性物质、其制备方法和包括其的可再充电锂电池

技术领域

[0001] 本公开的示例实施方式涉及用于可再充电锂电池的正极活性物质、其制备方法和包括其的可再充电锂电池。

背景技术

[0002] 诸如手机、膝上型计算机和智能电话等的便携式信息装置或电动汽车已经使用具有高能量密度和易于携带的可再充电锂电池作为驱动电源。最近,已经积极进行研究,以使用具有高能量密度的可再充电锂电池作为混合动力汽车或电动汽车的驱动电源或蓄电电源。

[0003] 已经研究了各种正极活性物质来实现用于这些应用的可再充电锂电池。其中,锂镍类氧化物、锂镍锰钴复合氧化物、锂镍钴铝复合氧化物和锂钴氧化物等主要用作正极活性物质。然而,这些正极活性物质在反复充电和放电期间具有结构坍塌或裂纹,因此存在的问题是,可再充电锂电池的长期循环寿命劣化和电阻增加,因此没有表现出令人满意的容量特性。因此,需要开发确保长期循环寿命特性并且实现高容量和高能量密度的新型正极活性物质。

发明内容

[0004] 提供了用于可再充电锂电池的正极活性物质、其制备方法和包括其的可再充电锂电池,该正极活性物质在实现高容量的同时具有改善的循环寿命特性。

[0005] 在实施方式中,用于可再充电锂电池的正极活性物质包括呈次级颗粒形式的第一正极活性物质和具有单晶形式的第二正极活性物质,在次级颗粒中聚集了多个初级颗粒,其中第一正极活性物质和第二正极活性物质都是镍类正极活性物质,第一正极活性物质和第二正极活性物质中的每一种都涂覆有含钴化合物,并且第二正极活性物质的表面的最大粗糙度大于或等于约15nm。

[0006] 在另一实施方式中,制备用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法包括混合第一镍类氢氧化物和锂原料并进行第一热处理以制备呈次级颗粒形式的第一镍类氧化物,在所述次级颗粒中聚集了多个初级颗粒;混合第二镍类氢氧化物和锂原料并进行第二热处理以制备呈单晶形式的第二镍类氧化物;以及混合第一镍类氧化物、第二镍类氧化物和含钴化合物并进行第三热处理以进行钴涂覆,从而获得包括第一正极活性物质和第二正极活性物质的最终正极活性物质。

[0007] 在另一实施方式中,提供了可再充电锂电池,其包括包含正极活性物质的正电极、负电极和电解质。

[0008] 根据实施方式制造的用于可再充电锂电池的正极活性物质和包括其的可再充电锂电池可在实现高容量和高能量密度的同时表现出卓越的充电和放电效率以及循环寿命特性。

附图说明

- [0009] 图1为示出了根据实施方式的可再充电锂电池的示意图。
- [0010] 图2为实施例1的第二正极活性物质的扫描电子显微镜照片。
- [0011] 图3为比较例1的第二正极活性物质的扫描电子显微镜照片。
- [0012] 图4为比较例2的第二正极活性物质的扫描电子显微镜照片。
- [0013] <符号描述>
- [0014] 100:可再充电锂电池 112:负电极
- [0015] 113:隔板 114:正电极
- [0016] 120:电池壳体 140:密封构件

具体实施方式

[0017] 下文将详细地描述具体的实施方式,以便本领域普通技术人员可容易地实施它们。然而,本公开可体现为许多不同的形式,并且不解释为限于本文阐述的示例实施方式。

[0018] 本文使用的术语仅用于描述实施方式,并不旨在限制本公开。除非上下文另外清楚地指示,否则单数表述包括复数表述。

[0019] 如本文使用的,“其组合”是指成分的混合物、层压材料、复合材料、共聚物、合金、共混物和反应产物等。

[0020] 应理解,本文中诸如“包括”、“包含”或“具有”的术语旨在表示体现的特征、数量、步骤、元件或其组合的存在,但是不排除一个或多个其他特征、数量、步骤、元件或其组合的存在或添加的可能性。

[0021] 在附图中,为了清楚起见,放大了层、膜、面板、区等的厚度,并且在整个说明书中,相同的附图标记表示相同的元件。将理解,当诸如层、膜、区或基板的元件被称为“在”另一个元件“上”时,它可以直接在另一个元件上,或者也可以存在居间元件。相反,当一个元件被称为“直接在”另一个元件“上”时,不存在居间元件。

[0022] 另外,本文的“层”不仅包括当从平面图观察时形成在整个表面上的形状,还包括形成在部分表面上的形状。

[0023] 另外,平均粒径可以通过本领域技术人员熟知的方法测量,例如,可以通过粒径分析仪测量,或者可以通过透射电子显微照片或扫描电子显微照片测量。可选地,可以通过使用动态光散射方法进行测量、进行数据分析、对每个粒径范围的颗粒数量进行计数并由此进行计算来获得平均粒径值。除非另有定义,否则平均粒径(D50)通过粒径分析仪测量并且可以指在粒径分布中累积体积为50体积%的颗粒的直径。

[0024] 正极活性物质

[0025] 在实施方式中,用于可再充电锂电池的正极活性物质包括呈次级颗粒形式的第一正极活性物质和具有单晶形式的第二正极活性物质,次级颗粒通过聚集多个初级颗粒而形成,其中第一正极活性物质和第二正极活性物质都是镍类正极活性物质并且分别涂覆有钴,并且第二正极活性物质的表面的最大粗糙度大于或等于约15nm。这种正极活性物质可在实现高容量和高能量密度的同时表现出改善的循环寿命特性。

[0026] 第一正极活性物质

[0027] 第一正极活性物质具有多晶形式,并且包括通过两个或更多个初级颗粒的聚集形

成的次级颗粒。

[0028] 根据实施方式的第一正极活性物质涂覆有钴。例如,第一正极活性物质的次级颗粒可在表面上涂覆有钴。换句话说,第一正极活性物质可包括次级颗粒和在次级颗粒表面上的钴涂层。第一正极活性物质涂覆有钴,因此随着重复的充电和放电有效地抑制了结构坍塌,并且相应地,可改善室温和高温循环寿命特性。

[0029] 本文中,钴涂层可通过涂覆含钴化合物来表现。含钴化合物可例如包括钴氧化物、钴硫酸盐、钴硝酸盐、钴氢氧化物、钴碳酸盐、它们的合成物或它们的混合物等,可进一步包括锂和/或镍等。

[0030] 基于第一正极活性物质的总量,第一正极活性物质中钴涂层的量可为约0.01mol%至约7mol%,例如,约0.01mol%至约6mol%、约0.05mol%至约5mol%、约0.1mol%至约4mol%、约0.1mol%至约3mol%或约0.5mol%至约3mol%,并且也可为约0.01原子%至约7原子%、约0.1原子%至约5原子%或约0.5原子%至约3原子%。在该情况下,包括第一正极活性物质的可再充电锂电池可实现卓越的室温和高温循环寿命特性。

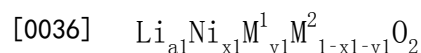
[0031] 第一正极活性物质中钴涂层的厚度根据涂覆期间的烧制温度而变化,并且钴可以渗入活性物质中并根据烧制温度来涂覆和/或掺杂。相应地,钴涂层的厚度可为,例如,约1nm至约2 μ m、约1nm至约1.5 μ m、约1nm至约1 μ m、约1nm至约900nm、约1nm至约700nm、约1nm至约500nm、约1nm至约300nm、约5nm至约100nm或约5nm至约50nm。在该情况下,包括第一正极活性物质的可再充电锂电池可表现出卓越的室温和高温循环寿命特性。

[0032] 第一正极活性物质的平均粒径,即,次级颗粒的平均粒径可为约7 μ m至约25 μ m。例如,它可为约9 μ m至约25 μ m、约10 μ m至约25 μ m、约15 μ m至约25 μ m或约10 μ m至约20 μ m。第一正极活性物质的次级颗粒的平均粒径可等于或大于稍后将描述的具有单晶形式的第二正极活性物质的平均粒径。根据实施方式的正极活性物质可以是第一正极活性物质和第二正极活性物质的混合物的形式,第一正极活性物质具有多晶形式和大颗粒,第二正极活性物质具有单晶形式和小颗粒,从而改善混合物密度,并且提供高容量和高能量密度。

[0033] 第一正极活性物质可包括锂镍复合氧化物(或第一镍类氧化物)作为镍类正极活性物质。基于除锂和氧之外的元素的总量,锂镍复合氧化物中的镍含量可大于或等于约30mol%,例如大于或等于约40mol%、大于或等于约50mol%、大于或等于约60mol%、大于或等于约70mol%、大于或等于约80mol%,或者大于或等于约90mol%且小于或等于约100mol%,小于或等于约99.9mol%,或者小于或等于约99mol%。例如,锂镍复合氧化物中的镍含量可高于其他金属比如钴、锰和铝中的每一种的含量。当镍含量满足上面范围时,正极活性物质可在实现高容量的同时表现出卓越的电池性能。

[0034] 具体地,第一正极活性物质可包括由化学式1表示的化合物。

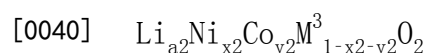
[0035] [化学式1]



[0037] 在化学式1中, $0.9 \leq a1 \leq 1.8$, $0.3 \leq x1 \leq 1$, $0 \leq y1 \leq 0.7$,并且 M^1 和 M^2 各自独立地选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr及其组合。

[0038] 第一正极活性物质可包括,例如,化学式2的化合物。

[0039] [化学式2]



[0041] 在化学式2中, $0.9 \leq a_2 \leq 1.8$, $0.3 \leq x_2 < 1$, $0 < y_2 \leq 0.7$, 并且 M^3 选自 Al、B、Ba、Ca、Ce、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr 及其组合。

[0042] 第一正极活性物质可包括, 例如, 化学式3的化合物。

[0043] [化学式3]

[0044] $\text{Li}_{a_3}\text{Ni}_{x_3}\text{Co}_{y_3}\text{Al}_{z_3}\text{M}^4_{1-x_3-y_3-z_3}\text{O}_2$

[0045] 在化学式3中, $0.9 \leq a_3 \leq 1.8$, $0.3 \leq x_3 < 1$, $0 < y_3 < 0.7$, $0 < z_3 < 0.4$, 并且 M^4 选自 B、Ba、Ca、Ce、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr 及其组合。

[0046] 在根据实施方式的正极活性物质中, 基于第一正极活性物质和第二正极活性物质的总量, 第一正极活性物质的含量可为约 50wt% 至约 90wt%, 并且第二正极活性物质的含量可为约 10wt% 至约 50wt%。第一正极活性物质的含量可以例如为约 60wt% 至约 90wt% 或约 70wt% 至约 90wt%, 并且第二正极活性物质的含量可以例如为约 10wt% 至约 40wt% 或约 10wt% 至约 30wt%。当第一正极活性物质和第二正极活性物质的含量比率如上所述时, 包括其的正极活性物质可实现高容量, 改善混合物密度, 并且表现出高能量密度。

[0047] 同时, 第一正极活性物质的表面的最大粗糙度 ($R_{\max}$; 峰间高度) 可以为例如约 3.0nm 至约 100nm, 或约 5.0nm 至约 50nm, 或约 3.0nm 至约 15nm, 或约 3.0nm 至约 10nm。第一正极活性物质的表面的平均粗糙度 (R_a) 可为约 0.20nm 至约 10nm, 或约 0.5nm 至约 3nm, 或约 0.20nm 至约 1.5nm, 或约 0.20nm 至约 1.0nm。另外, 第一正极活性物质的表面的均方根粗糙度 (R_q) 可为约 0.50nm 至约 10nm, 或约 0.70nm 至约 3nm, 或约 0.50nm 至约 2.0nm, 或约 0.50nm 至约 1.5nm。诸如最大粗糙度、平均粗糙度和均方根粗糙度的含义和测量方法的细节将在后面关于第二正极活性物质的部分中描述。

[0048] 第二正极活性物质

[0049] 第二正极活性物质呈单晶形式, 其中单晶形式是指单个颗粒单独存在, 其内部没有晶粒间界, 且为整体结构, 其中颗粒不彼此聚集, 而是在形态上作为独立相存在, 因此可以表示为单晶颗粒。根据实施方式的正极活性物质可以表现出改善的循环寿命特性, 同时通过包括第二正极活性物质来实现高容量和高能量密度。

[0050] 第二正极活性物质对形状没有特别限制, 但是可具有各种形状, 比如多面体、椭圆形、板形、棒形和不规则形状等。

[0051] 根据实施方式的第二正极活性物质涂覆有钴。例如, 第二正极活性物质的表面可涂覆有含钴化合物。第二正极活性物质可包括单晶和在单晶的表面上的钴涂层。因为第二正极活性物质涂覆有钴, 因此有效地抑制了随着重复充电和放电而引起的结构坍塌, 可改善室温和高温循环寿命特性。

[0052] 稍后描述的制备根据实施方式的正极活性物质的方法可通过不分别涂覆第一正极活性物质和第二正极活性物质, 而是将它们混合在一起涂覆混合物, 然后通过第三热处理同时进行涂覆和烧制来进行。相应地, 钴涂覆的单晶的第二正极活性物质不具有光滑的或平坦的表面, 而是具有特定凸起和凹陷的不平坦表面。因此, 第二正极活性物质的表面粗糙度增加, 并且其比表面积也增加。与涂覆有钴的常规的单晶正极活性物质等相比, 由于增加的表面粗糙度和比表面积, 根据实施方式的第二正极活性物质可以改善电池的充电和放电效率以及循环寿命特性。

[0053] 根据实施方式的第二正极活性物质在表面上具有突起和凹陷, 例如线性突起和凹

陷或者非线性突起和凹陷。例如,含钴化合物可以附着到单晶的第二正极活性物质的表面,例如,线性或非定型附着到其上,相应地,以不平坦的形式覆盖单晶的表面。这种涂层形状不同于常规的岛型涂层。

[0054] 该第二正极活性物质表现出高表面粗糙度。可通过使用原子力显微镜 (AFM) 等 (例如光学轮廓仪) 拍摄的图像来测量表面粗糙度。最大粗糙度 ($R_{\max}$; 峰间高度; 最大粗糙度深度) 可为粗糙度横截面曲线 (粗糙度轮廓) 的参考长度内的最高峰和最低谷之间的垂直距离。平均粗糙度 (R_a) 也称为中心线平均粗糙度,其作为粗糙度轮廓的参考长度内纵坐标 (从中心到峰值的长度) 的绝对值的算术平均值获得。均方根粗糙度 (R_q) 可为粗糙度轮廓的参考长度内的纵坐标的均方根 (rms)。对于此类表面粗糙度,可参考KS B 0601或ISO 4287/1中定义的参数和测量方法。

[0055] 第二正极活性物质的表面的最大粗糙度 ($R_{\max}$; 峰间高度) 可大于或等于约15nm,例如,大于或等于约20nm,或可为约15nm至约100nm、约15nm至约50nm、约15nm至约40nm或约20nm至约35nm。在该情况下,包括第二正极活性物质的用于可再充电锂电池的正极活性物质表现出高能量密度和高容量,并且可实现卓越的充电/放电效率和循环寿命特性。

[0056] 第二正极活性物质的表面的平均粗糙度 (R_a) 可大于或等于约1.5nm,例如,大于或等于约1.8nm、约1.5nm至约10nm、约1.5nm至约8.0nm、约1.5nm至约6.0nm、约1.8nm至约5.0nm、约2.0nm至约10nm或约3.0nm至约10nm。在该情况下,包括第二正极活性物质的用于可再充电锂电池的正极活性物质可表现出高能量密度和高容量,并且可实现卓越的充电/放电效率和循环寿命特性。

[0057] 第二正极活性物质的表面的均方根粗糙度 (R_q) 可大于或等于约2.0nm,例如,大于或等于约2.3nm,并且可为约2.0nm至约10nm、约2.0nm至约8nm、约2.0nm至约6nm、约2.3nm至约5nm、约3.0nm至约10nm或约4.0nm至约10nm。在该情况下,包括第二正极活性物质的用于可再充电锂电池的正极活性物质表现出高能量密度和高容量,并且可实现卓越的充电/放电效率和循环寿命特性。

[0058] 包括第一正极活性物质和第二正极活性物质的整个正极活性物质的BET比表面积可为约0.3m²/g至约0.6m²/g,例如,约0.3m²/g至约0.5m²/g或约0.3m²/g至约0.4m²/g。在该情况下,正极活性物质可实现卓越的充电/放电效率和循环寿命特性。

[0059] 基于第二正极活性物质的总量,第二正极活性物质中的钴量可为约0.01mol%至约7mol%,例如,约0.01mol%至约6mol%、约0.05mol%至约5mol%、约0.1mol%至约4mol%、约0.1mol%至约3mol%或约0.5mol%至约3mol%,也可以是约0.01原子%至约7原子%、约0.1原子%至约5原子%或约0.5原子%至约3原子%。在该情况下,包括第二正极活性物质的可再充电锂电池可实现卓越的室温和高温循环寿命特性。

[0060] 第二正极活性物质中的钴涂层的厚度可为约1nm至约2μm,例如,约1nm至约1μm、约1nm至约900nm、约1nm至约700nm、约1nm至约500nm、约1nm至约300nm、约5nm至约100nm或约5nm至约50nm。在该情况下,包括第二正极活性物质的可再充电锂电池可表现出卓越的室温和高温循环寿命特性。

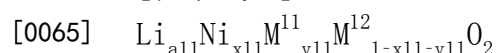
[0061] 第二正极活性物质的平均粒径,即,单晶的平均粒径可为约1μm至约10μm,例如,约1μm至约8μm、约2μm至约7μm、约2μm至约6μm、约2μm至约5μm,并且具体地可为约2μm至约4μm。第二正极活性物质的平均粒径可等于或小于第一正极活性物质的平均粒径,因此正极活性

物质的密度可进一步增加。

[0062] 第二正极活性物质可包括作为镍类活性物质的锂镍复合氧化物(或第二镍类氧化物)。基于除锂和氧之外的元素的总量,锂镍复合氧化物中的镍含量可大于或等于约30mol%,例如大于或等于约40mol%、大于或等于约50mol%、大于或等于约60mol%、大于或等于约70mol%、大于或等于约80mol%或者大于或等于约90mol%且小于或等于约100mol%,小于或等于约99.9mol%,或者小于或等于约99mol%。例如,锂镍复合氧化物中的镍含量可高于其他过渡金属比如钴、锰和铝中的每一种的含量。当镍含量满足上述范围时,正极活性物质可在实现高容量的同时表现出卓越的电池性能。

[0063] 第二正极活性物质可包括例如由化学式11表示的化合物。

[0064] [化学式11]

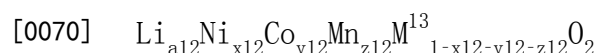


[0066] 在化学式11中, $0.9 \leq a11 \leq 1.8$, $0.3 \leq x11 \leq 1$, $0 \leq y11 \leq 0.7$, 并且 M^{11} 和 M^{12} 各自独立地选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr及其组合。

[0067] 在化学式11中,表示镍含量的 $x11$ 可为,例如, $0.4 \leq x11 < 1$, $0.5 \leq x11 < 1$, $0.6 \leq x11 < 1$, $0.8 \leq x11 < 1$, 或 $0.9 \leq x11 < 1$ 。此时,包括其的正极活性物质可实现高容量。

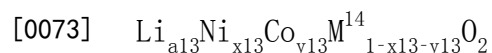
[0068] 例如,第二正极活性物质可由化学式12或化学式13表示。

[0069] [化学式12]



[0071] 在化学式12中, $0.9 \leq a12 \leq 1.8$, $0.3 \leq x12 < 1$, $0 < y12 < 0.7$, $0 < z12 < 0.7$, 并且 M^{13} 选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr及其组合。

[0072] [化学式13]



[0074] 在化学式13中, $0.9 \leq a13 \leq 1.8$, $0.3 \leq x13 < 1$, $0 < y13 \leq 0.7$, 并且 M^{14} 选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr及其组合。

[0075] 当第二正极活性物质包括由化学式12或化学式13表示的化合物时,在实现高容量的同时不会降低初始放电容量,并且可获得提高循环寿命特性的效果。

[0076] 在化学式12中, $x12$ 、 $y12$ 和 $z12$ 可在,例如,下述范围内: $0.5 \leq x12 < 1$, $0 < y12 < 0.5$ 和 $0 < z12 < 0.5$; $0.6 \leq x12 < 1$, $0 < y12 < 0.4$ 和 $0 < z12 < 0.4$; 或 $0.8 \leq x12 < 1$, $0 < y12 < 0.2$ 和 $0 < z12 < 0.2$ 。在化学式13中, $x13$ 和 $y13$ 可在,例如,下述范围内: $0.5 \leq x13 < 1$ 和 $0 < y13 \leq 0.5$, $0.6 \leq x13 < 1$ 和 $0 < y13 \leq 0.4$, 或 $0.8 \leq x13 \leq 0.99$ 和 $0.01 \leq y13 \leq 0.2$ 。

[0077] 制备正极活性物质的方法

[0078] 在实施方式中,制备用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法包括混合第一镍类氢氧化物和锂原料并进行第一热处理以制备第一镍类氧化物,混合第二镍类氢氧化物和锂原料并进行第二热处理以制备第二镍类氧化物,以及混合第一镍类氧化物、第二镍类氧化物和含钴化合物并进行第三热处理以进行钴涂覆,获得包括第一正极活性物质和第二正极活性物质的最终正极活性物质。

[0079] 本文中,第一镍类氧化物和第一正极活性物质具有通过多个初级颗粒聚集而形成的次级颗粒的形式,并且第二镍类氧化物和第二正极活性物质具有单晶形式。第一正极活性物质可为第一镍类氧化物在表面上涂覆有钴的材料,并且第二正极活性物质可为第二镍

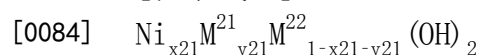
类氧化物在表面上涂覆有钴的材料。

[0080] 在实施方式中,第一正极活性物质和第二正极活性物质可通过不单独涂覆第一镍类氧化物和第二镍类氧化物而是在第一次混合它们之后同时涂覆它们来制备。相应地,因为钴涂覆的单晶第二正极活性物质的表面不是光滑和平坦的,而是不均匀的,因此钴涂覆的单晶的第二正极活性物质具有高表面粗糙度和比表面积。相应地,包括该第二正极活性物质的用于可再充电锂电池的正极活性物质可表现出高比表面积,因此实现卓越的容量特性和循环寿命特性。

[0081] 第一镍类氢氧化物和第二镍类氢氧化物是正极活性物质的前体,并且可各自独立地为氢氧化镍、含有除镍之外的元素的镍类复合氢氧化物或含有除镍之外的过渡金属的镍-过渡金属元素复合氢氧化物。

[0082] 例如,第一镍类氢氧化物和第二镍类氢氧化物可各自独立地由化学式21表示。

[0083] [化学式21]



[0085] 在化学式21中, $0.3 \leq x21 \leq 1$, $0 \leq y21 \leq 0.7$, 并且 M^{21} 和 M^{22} 各自独立地选自 Al、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W、Zr 及其组合。

[0086] 第一镍类氢氧化物可具有约 $7\mu\text{m}$ 至约 $25\mu\text{m}$, 例如, 约 $10\mu\text{m}$ 至约 $25\mu\text{m}$ 、约 $15\mu\text{m}$ 至约 $25\mu\text{m}$ 或约 $10\mu\text{m}$ 至约 $20\mu\text{m}$ 的粒径。第二镍类氢氧化物可具有约 $1\mu\text{m}$ 至约 $10\mu\text{m}$, 例如, 约 $2\mu\text{m}$ 至约 $9\mu\text{m}$ 、约 $2\mu\text{m}$ 至约 $8\mu\text{m}$ 或约 $3\mu\text{m}$ 至约 $7\mu\text{m}$ 的粒径。

[0087] 锂原料为正极活性物质的锂源, 并且可包括, 例如, Li_2CO_3 、 LiOH 、其水合物或其组合。

[0088] 当第一镍类氢氧化物与锂原料混合时, 锂原料中的锂的摩尔数相对于第一镍类氢氧化物中包括的除氢和氧之外的元素的摩尔数的比率可, 例如, 大于或等于约 0.8、大于或等于约 0.85、大于或等于约 0.9、大于或等于约 0.95 或者大于或等于约 1.0 且小于或等于约 1.8、小于或等于约 1.5、小于或等于约 1.2、小于或等于约 1.1 或者小于或等于约 1.05。

[0089] 第一热处理可在氧化气体气氛下进行, 例如, 在氧气气氛或空气气氛下进行。另外, 第一热处理可在约 600°C 至约 900°C 或约 600°C 至约 800°C 下进行, 例如, 约 5 小时至约 20 小时, 例如 5 小时至 15 小时。通过第一热处理获得的第一镍类氧化物可称为第一锂镍类氧化物。

[0090] 当第二镍类氢氧化物与锂原料混合时, 锂原料中的锂的摩尔数相对于第二镍类氢氧化物中包括的除氢和氧之外的元素的摩尔数的比率可, 例如, 大于或等于约 0.8、大于或等于约 0.85、大于或等于约 0.9、大于或等于约 0.95 或者大于或等于约 1.0 且小于或等于约 1.8、小于或等于约 1.5、小于或等于约 1.2、小于或等于约 1.1 或者小于或等于约 1.05。

[0091] 第二热处理也可在氧化气体气氛下进行, 例如, 在氧气气氛下或在空气气氛下进行。另外, 第二热处理可, 例如, 在约 800°C 至约 1100°C 或约 900°C 至约 1000°C 下进行, 例如, 约 5 小时至约 20 小时或约 5 小时至约 15 小时。通过第二热处理获得的第二镍类氧化物可称为第二锂镍类氧化物。

[0092] 第二镍类氧化物具有单晶形式, 其可通过调节比如第二热处理的温度和时间等条件或者通过以共沉淀法合成第二镍类氢氧化物期间的各种条件来获得。

[0093] 制备用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法可进一步包括在混合和第二热

处理第二镍类氢氧化物和锂原料之后对获得的产品进行粉碎,从而获得单晶第二镍类氧化物。粉碎可以通过使用各种粉碎装置诸如喷射磨机等来进行。在此,所获得产品的粉碎是获得单晶活性物质的工艺,其区别于普通活性物质的捣碎。

[0094] 当第一镍类氧化物与第二镍类氧化物混合时,第一镍类氧化物和第二镍类氧化物可具有约9:1至约5:5,例如,约9:1至约6:4,或约8:2至约7:3的重量比。当第一镍类氧化物和第二镍类氧化物在前述范围内混合时,获得的正极活性物质可表现出高容量、高能量密度和高电极板密度。

[0095] 第一镍类氧化物和第二镍类氧化物的混合物涂覆有钴。钴涂覆可以以干法或湿法进行。例如,在向混合物添加含钴化合物后,可通过第三热处理混合物来进行干法涂覆。在将含钴化合物添加到混合物的同时,可以一起添加含锂化合物(比如氢氧化锂)。含锂化合物的添加量可为总正极活性物质中除锂和氧之外的元素的总量的约0.01摩尔份至约5摩尔份,或约0.1摩尔份至约3摩尔份。

[0096] 或者,在将混合物混合并用蒸馏水等通过向其中加入混合物进行洗涤的同时,向其中加入含钴化合物以进行湿法涂覆,然后可以进行第三热处理。在添加含钴化合物的同时,可以一起添加含锂化合物(比如氢氧化锂)和/或pH调节剂(比如氢氧化钠)。pH调节剂的含量可为含钴化合物的含量的0.1至3倍,例如1至2.5倍。

[0097] 基于100摩尔份的总正极活性物质中除锂和氧之外的元素的总量,可以混合含钴化合物以包含约0.01摩尔份至约7摩尔份、约0.01摩尔份至约5摩尔份或约0.1摩尔份至约3摩尔份的量的钴。含钴化合物可包括,例如,钴氢氧化物、钴碳酸盐、钴硫酸盐、钴氧化物、钴硝酸盐、它们的合成物或它们的混合物等,可进一步包括锂和/或镍等。

[0098] 第三热处理可在氧化气氛下进行。氧化气氛可为氧气或空气气氛。第三热处理可在,例如,约650℃至约900℃或约650℃至约800℃下进行。第三热处理可根据热处理温度等在可变时间内进行,例如,约5小时至约30小时或约10小时至约24小时。

[0099] 随后,当完成热处理时,将热处理后的产品冷却至室温,获得根据实施方式的用于可再充电锂电池的前述正极活性物质。所制备的正极活性物质处于包括由聚集的初级颗粒形成的次级颗粒的第一正极活性物质与具有单晶形式的第二正极活性物质混合的状态,其中第一正极活性物质和第二正极活性物质分别涂覆有钴,并且在第二正极活性物质的表面上形成突起和凹陷。

[0100] 正电极

[0101] 用于可再充电锂电池的正电极可包括集电器和在集电器上的正极活性物质层。正极活性物质层可包括正极活性物质,并且可进一步包括粘结剂和/或导电材料。

[0102] 粘结剂提高了正极活性物质颗粒彼此之间的结合特性以及正极活性物质颗粒与集电器的结合特性。其示例可为聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、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、丙烯酸化苯乙烯-丁二烯橡胶、环氧树脂和尼龙等,但不限于此。

[0103] 基于正极活性物质层的总重,正极活性物质层中的粘结剂的含量可为约1wt%至约5wt%。

[0104] 包括导电材料以提供电极导电性。任何导电性材料可用作导电材料,除非它引起

化学变化。导电材料的示例可包括碳类材料,比如天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维和碳纳米管等;包括铜、镍、铝和银等且为金属粉末或金属纤维的金属类材料;导电聚合物比如聚亚苯基衍生物;或其混合物。

[0105] 基于正极活性物质层的总重,正极活性物质层中的导电材料的含量可为约1wt%至约5wt%。

[0106] 铝箔可用作集电器,但不限于此。

[0107] 负电极

[0108] 用于可再充电锂电池的负电极包括集电器和在集电器上的负极活性物质层。负极活性物质层可包括负极活性物质,并且可进一步包括粘结剂和/或导电材料。

[0109] 负极活性物质可包括可逆地嵌入/脱嵌锂离子的材料、锂金属、锂金属合金、能够掺杂/去掺杂锂的材料或过渡金属氧化物。

[0110] 可逆地嵌入/脱嵌锂离子的材料可包括例如结晶碳、非晶碳或其组合作为碳类负极活性物质。结晶碳可为无定形的,或片形、薄片形、球形或纤维形天然石墨或人造石墨。非晶碳可为软碳、硬碳、中间相沥青碳化产物和煅烧的焦炭等。

[0111] 锂金属合金包括锂和选自Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al和Sn的合金。

[0112] 能够掺杂/去掺杂锂的材料可为Si类负极活性物质或Sn类负极活性物质。Si类负极活性物质可包括硅、硅-碳复合材料、 SiO_x ($0 < x < 2$) 或Si-Q合金(其中Q为碱金属、碱土金属、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素、过渡金属、稀土元素及其组合,但是不为Si),且Sn类负极活性物质可包括Sn、 SnO_2 或Sn-R合金(其中R为碱金属、碱土金属、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素、过渡金属、稀土元素及其组合,但是不为Sn)。这些材料中的至少一种可与 SiO_2 混合。元素Q和R可选自Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po及其组合。

[0113] 硅-碳复合材料可为,例如,包括包含结晶碳和硅颗粒的核以及设置在核的表面上的非晶碳涂层的硅-碳复合材料。结晶碳可为人造石墨、天然石墨或其组合。非晶碳的前体可为煤类沥青、中间相沥青、石油类沥青、煤类油、石油类重油或聚合物树脂比如酚醛树脂、呋喃树脂或聚酰亚胺树脂。在该情况下,基于硅-碳复合材料的总重,硅的含量可为约10wt%至约50wt%。另外,基于硅-碳复合材料的总重,结晶碳的含量可为约10wt%至约70wt%,且基于硅-碳复合材料的总重,非晶碳的含量可为约20wt%至约40wt%。另外,非晶碳涂层的厚度可为约5nm至约100nm。硅颗粒的平均粒径(D50)可为约10nm至约20 μm 。硅颗粒的平均粒径(D50)可优选地为约10nm至约200nm。硅颗粒可以以氧化形式存在,且在该情况下,硅颗粒中指示氧化程度的Si:O的原子含量比率可为约99:1至约33:67。硅颗粒可为 SiO_x 颗粒,且在该情况下, SiO_x 中x的范围可大于约0且小于约2。在本说明书中,除非以其他方式限定,否则平均粒径(D50)指示颗粒尺寸分布中累积体积为约50体积%的颗粒的直径。

[0114] Si类负极活性物质或Sn类负极活性物质可与碳类负极活性物质混合。当混合和使用Si类负极活性物质或Sn类负极活性物质和碳类负极活性物质时,混合比率可为约1:99至约90:10的重量比。

[0115] 在负极活性物质层中,基于负极活性物质层的总重,负极活性物质的含量可以为

约95wt%至约99wt%。

[0116] 在实施方式中,负极活性物质层进一步包括粘结剂,且可任选地进一步包括导电材料。基于负极活性物质层的总重,负极活性物质层中粘结剂的含量可为约1wt%至约5wt%。另外,当进一步包括导电材料时,负极活性物质层可包括约90wt%至约98wt%的负极活性物质、约1wt%至约5wt%的粘结剂和约1wt%至约5wt%的导电材料。

[0117] 粘结剂用于将负极活性物质颗粒很好地彼此粘附,并且还用于将负极活性物质粘附到集电器上。粘结剂可为水不溶性粘结剂、水溶性粘结剂或其组合。

[0118] 水不溶性粘结剂的示例包括聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、聚乙烯氟化物、含环氧乙烷的聚合物、乙烯-丙烯共聚物、聚苯乙烯、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、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺或其组合。

[0119] 水溶性粘结剂可包括橡胶粘结剂或聚合物树脂粘结剂。橡胶粘结剂可选自苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯酸化苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、丙烯酸橡胶、丁基橡胶、氟橡胶及其组合。聚合物树脂粘结剂可选自聚环氧乙烷、聚乙烯吡咯烷酮、聚表氯醇、聚磷腈、聚丙烯腈、乙烯-丙烯-二烯共聚物、聚乙烯基吡啶、氯磺化聚乙烯、乳胶、聚酯树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、聚乙烯醇及其组合。

[0120] 当水溶性粘结剂用作负电极粘结剂时,可进一步包括能够赋予粘度的纤维素类化合物作为增稠剂。作为纤维素类化合物,可混合和使用羧甲基纤维素、羟丙甲基纤维素、甲基纤维素或其碱金属盐中的一种或多种。作为碱金属,可使用Na、K或Li。基于100重量份的负极活性物质,所用的增稠剂的量可为约0.1重量份至约3重量份。

[0121] 包括导电材料以提供电极导电性。任何导电性材料可用作导电材料,除非它引起化学变化。导电材料的示例包括碳类材料比如天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维和碳纳米管等;包括铜、镍、铝和银等且为金属粉末或金属纤维的金属类材料;导电聚合物比如聚亚苯基衍生物;或其混合物。

[0122] 集电器可包括选自铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、镍泡沫、铜泡沫、涂覆有导电金属的聚合物基板及其组合中的一种。

[0123] 可再充电锂电池

[0124] 另一实施方式提供了可再充电锂电池,包括正电极、负电极、正电极和正电极之间的隔板以及电解质。这里,前述的电极可为正电极和负电极。

[0125] 图1为示出根据实施方式的可再充电锂电池的示意图。参考图1,根据实施方式的可再充电锂电池100包括:电池单元,电池单元包括正电极114,面向正电极114的负电极112,在正电极114和负电极112之间的隔板113,以及浸渍正电极114、负电极112和隔板113的用于可再充电锂电池的电解质;容纳电池单元的电池壳体120;和密封电池壳体120的密封构件140。

[0126] 电解质包括非水有机溶剂和锂盐。

[0127] 非水有机溶剂用作用于传输参与电池的化学反应的离子的介质。非水有机溶剂可为碳酸酯类、酯类、醚类、酮类、醇类溶剂或质子惰性溶剂。碳酸酯类溶剂的示例包括碳酸二甲酯(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)、碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)等。酯类溶剂的示例包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸二甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯、癸内

酯、戊内酯、甲羟戊酸内酯和己内酯等。醚类溶剂可为二丁醚、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等,并且酮类溶剂可为环己酮等。另外,醇类溶剂可为乙醇、异丙基醇等,并且质子惰性溶剂可为腈类,比如R-CN(其中R为C2至C20直链、支链或环烷基,且可包括双键、芳族环或醚键);酰胺类,比如二甲基甲酰胺;二氧戊环,比如1,3-二氧戊环;和环丁砜等。

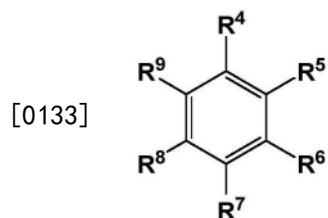
[0128] 非水有机溶剂可单独使用或以混合物使用。当非水有机溶剂以混合物使用时,混合物比率可按照期望的电池性能进行控制。

[0129] 另外,在碳酸酯类溶剂的情况下,可使用环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合物。在该情况下,当环状碳酸酯和链状碳酸酯以约1:1至约1:9的体积比混合时,电解质可表现出卓越的性能。

[0130] 除了碳酸酯类溶剂之外,非水有机溶剂可进一步包括芳族烃类有机溶剂。在该情况下,碳酸酯类溶剂和芳族烃类有机溶剂可以约1:1至约30:1的体积比混合。

[0131] 作为芳族烃类有机溶剂,可使用由化学式I表示的芳族烃类化合物。

[0132] [化学式I]

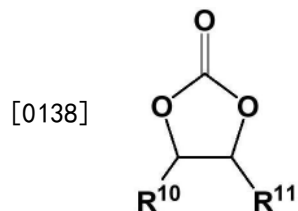


[0134] 在化学式I中, R^4 至 R^9 相同或不同,并且选自氢、卤素、C1至C10烷基、C1至C10卤代烷基及其组合。

[0135] 芳族烃类有机溶剂的具体示例可选自苯、氟苯、1,2-二氟苯、1,3-二氟苯、1,4-二氟苯、1,2,3-三氟苯、1,2,4-三氟苯、氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、碘苯、1,2-二碘苯、1,3-二碘苯、1,4-二碘苯、1,2,3-三碘苯、1,2,4-三碘苯、甲苯、氟甲苯、2,3-二氟甲苯、2,4-二氟甲苯、2,5-二氟甲苯、2,3,4-三氟甲苯、2,3,5-三氟甲苯、氯甲苯、2,3-二氯甲苯、2,4-二氯甲苯、2,5-二氯甲苯、2,3,4-三氯甲苯、2,3,5-三氯甲苯、碘甲苯、2,3-二碘甲苯、2,4-二碘甲苯、2,5-二碘甲苯、2,3,4-三碘甲苯、2,3,5-三碘甲苯、二甲苯及其组合。

[0136] 电解质可进一步包括碳酸亚乙烯酯或化学式II的碳酸亚乙酯类化合物作为添加剂以改善电池的循环寿命。

[0137] [化学式II]



[0139] 在化学式II中, R^{10} 和 R^{11} 相同或不同,且选自氢、卤素、氰基、硝基和氟代的C1至C5烷基,只要 R^{10} 和 R^{11} 中的至少一个选自卤素、氰基、硝基和氟代的C1至C5烷基,且 R^{10} 和 R^{11} 不同时为氢。

[0140] 碳酸亚乙酯类化合物的示例可为二氟碳酸亚乙酯、氯碳酸亚乙酯、二氯碳酸亚乙酯、溴碳酸亚乙酯、二溴碳酸亚乙酯、硝基碳酸亚乙酯、氰基碳酸亚乙酯或氟碳酸亚乙酯。可在适当的范围内使用一定量的用于改善循环寿命的添加剂。

[0141] 溶解于非水有机溶剂中的锂盐在电池中供应锂离子,确保可再充电锂电池的基本运行,且改善锂离子在正电极和负电极之间的传输。

[0142] 锂盐的示例包括选自以下的至少一种支撑盐: LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (双(氟磺酰基)酰亚胺锂, LiFSI)、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (其中x和y为自然数,例如,范围从1至20的整数)、二氟(双草酸)磷酸锂、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (双(草酸)硼酸锂, LiBOB)和二氟(草酸)硼酸锂(LiDFOB)。

[0143] 可以以约0.1M至约2.0M的浓度范围使用锂盐。当以上述浓度范围包括锂盐时,由于最佳的电解质导电性和粘度,电解质可具有卓越的性能和锂离子迁移性。

[0144] 隔板113将正电极114和负电极112分开,并为锂离子提供传输通道,并且可以是锂离子电池中任何常用的隔板。换句话说,它可具有低的离子传输阻力和优异的电解质浸渍性。例如,隔板可包括玻璃纤维、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯或其组合。其可具有非纺织物或纺织物的形式。例如,在锂离子电池中,主要使用聚烯烃类聚合物隔板比如聚乙烯隔板和聚丙烯隔板。为了确保耐热性或机械强度,可使用包括陶瓷组件或聚合物材料的涂覆隔板。任选地,它可具有单层结构或多层结构。

[0145] 根据隔板的存在和其中使用的电解质的种类,可再充电锂电池可分为锂离子电池、锂离子聚合物电池和锂聚合物电池。可再充电锂电池可具有各种形状和尺寸,且包括圆柱形、棱柱形、硬币形或袋形电池,并且可为薄膜电池或尺寸可相当大。与本公开相关的锂离子电池的结构和制造方法在本领域中是熟知的。

[0146] 根据实施方式的可再充电锂电池可用于电动汽车(EV)、混合动力电动汽车比如插电混合动力电动汽车(PHEV)和便携式电子装置,因为它实现了高容量,并且在高温下具有卓越的存储稳定性、循环寿命特性和高倍率特性。

[0147] 下文描述本发明的实施例和比较例。然而,应理解,这些实施例是为了阐释的目的,并不解释为限制本发明。

[0148] 实施例1

[0149] 1、制备呈次级颗粒形式的第一镍类氧化物

[0150] 首先,制备了通过共沉淀方法制备的第一镍类氢氧化物($\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}\text{OH}$)。混合第一镍类氢氧化物和 LiOH ,使得锂以1.04的摩尔比(基于第一镍类氢氧化物的除氢和氧之外的元素的总量)混合,然后,在氧气气氛下在约750°C下第一热处理15小时,获得第一镍类氧化物($\text{LiNi}_{0.95}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$)。所获得的第一镍类氧化物具有约13.8 μm 的平均粒径,并且呈由两个或更多个初级颗粒组成的次级颗粒的形式。

[0151] 2、制备呈单晶形式的第二镍类氧化物

[0152] [共沉淀工艺]

[0153] 将硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸钴($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶解于蒸馏水中作为溶剂,制备金属原料混合溶液。为了形成复合物,制备氨水(NH_4OH)稀释剂和氢氧化钠(NaOH)作为沉淀剂。随后,将金属原料混合溶液、氨水和氢氧化钠各自放入反应器中。

在搅拌下,反应进行约20小时。随后,过滤反应器中的料浆溶液,用高纯度的蒸馏水洗涤,并干燥24小时,获得第二镍类氢氧化物($\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.01}(\text{OH})_2$)粉末。所获得的第二镍类氢氧化物粉末具有约 $4.0\mu\text{m}$ 的平均粒径和用BET方法测量的约 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0154] [氧化工艺]

[0155] 将获得的第二镍类氢氧化物与LiOH混合以满足 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.05$ 并且放入熔炉中,然后,在氧气气氛下在 910°C 第二热处理8小时,获得第二镍类氧化物($\text{LiNi}_{0.94}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$)。随后,将获得的第二镍类氧化粉碎约30分钟,然后,分离/分散成多个具有单晶结构的第二镍类氧化物。具有单晶结构的第二镍类氧化物具有约 $3.7\mu\text{m}$ 的平均粒径。

[0156] 3、最终正极活性物质的钴涂覆和制备

[0157] 将第一镍类氧化物和第二镍类氧化物以7:3的重量比混合,并且在搅拌器中用水以1:1的重量比洗涤该混合物,并且在 150°C 下干燥。本文中,基于100摩尔份的镍类氧化物的过渡金属元素,将5摩尔份的氢氧化锂和3摩尔份的钴氧化物另外与其混合,然后,放入熔炉中,并且在氧气气氛下在约 700°C 下第三热处理15小时。随后,将熔炉冷却至室温,获得其中混合了第一正极活性物质和第二正极活性物质的最终正极活性物质。

[0158] 最终正极活性物质为呈次级颗粒形式的第一正极活性物质和具有单晶形式的第二正极活性物质的混合物,其中所述第一正极活性物质和第二正极活性物质分别涂覆有钴。

[0159] 图2为根据实施例1制备的第二正极活性物质的扫描电子显微镜照片。参考图2,在具有单晶形式的第二正极活性物质的表面上形成了突起和凹陷。

[0160] 4、正电极的制造

[0161] 将95wt%的最终正极活性物质、3wt%的聚偏二氟乙烯粘结剂和2wt%的碳纳米管导电材料在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合以制备正极活性物质料浆。将正极活性物质料浆施加到铝集电器上,干燥,然后压缩以制造正电极。

[0162] 5、可再充电锂电池单元的制造

[0163] 通过将具有聚乙烯-聚丙烯多层结构的隔板设置在所制造的正电极和锂金属负电极之间,并注入电解质溶液来制造硬币半电池,在该电解质溶液中将 1.0M LiPF_6 锂盐添加到其中碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯以50:50的体积比混合的溶剂中。

[0164] 实施例2

[0165] 根据与实施例1相同的方法制造正极活性物质、正电极和电池单元,不同之处在于,在实施例1的“3、最终正极活性物质的钴涂覆和制备”中以湿法进行钴涂覆。钴涂覆工艺如下。将第一镍类氧化物和第二镍类氧化物以7:3的重量比混合,然后,放入蒸馏水中并与其一起洗涤,同时混合。随后,向其中缓慢添加3摩尔份的硫酸钴(CoSO_4) (基于100摩尔份的镍类氧化物的过渡金属元素)以进行钴涂覆。另外,向其缓慢添加约6摩尔份的氢氧化钠(NaOH)持续约1小时。然后,将由此获得的产物在 150°C 干燥12小时。将干燥的材料放入熔炉中,然后在氧气气氛下在约 700°C 下第三热处理15小时。随后,将熔炉冷却至室温,获得其中混合了第一正极活性物质和第二正极活性物质的最终正极活性物质。在最终正极活性物质中,具有单晶形式的第二正极活性物质具有形成在表面上的突起和凹陷,并且具有约 $4\mu\text{m}$ 的平均粒径。

[0166] 比较例1

[0167] 根据与实施例1相同的方法制造正极活性物质、正电极和电池单元,不同之处在于,不首先混合第一镍类氧化物和第二镍类氧化物然后进行涂覆,而是进行单独涂覆,然后,在实施例1中的“3、最终正极活性物质的钴涂覆和制备”中混合。钴涂覆如下进行。将5摩尔份的氢氧化锂和3摩尔份的钴氧化物(基于100摩尔份的过渡金属元素)与第一镍类氧化物混合,然后,放入熔炉中,在氧气气氛下在约700℃下第三热处理15小时,然后,冷却至室温,获得第一正极活性物质。另外,将5摩尔份的氢氧化锂和3摩尔份的钴氧化物(基于100摩尔份的过渡金属元素)与第二镍类氧化物混合,然后,放入熔炉中并在氧气气氛下在约850℃第三热处理15小时,然后,冷却至室温,获得第二正极活性物质。将钴涂覆的第一正极活性物质和钴涂覆的第二正极活性物质以7:3的重量比混合,制备根据比较例1的最终正极活性物质。

[0168] 图3为根据比较例1制备的第二正极活性物质的扫描电子显微镜照片。参考图3,比较例1的第二正极活性物质的表面上没有突起和凹陷,而是光滑和平坦的。

[0169] 比较例2

[0170] 根据与比较例1相同的方法制造正极活性物质和电池单元,不同之处在于,第二镍类氧化物的第三热处理在氧气气氛下在约700℃下进行15小时。

[0171] 图4为根据比较例2制备的第二正极活性物质的扫描电子显微镜照片。参考图4,比较例2的第二正极活性物质的表面没有突起和凹陷,而是光滑和平坦的。

[0172] 评估例1:正极活性物质的表面粗糙度的评估

[0173] 使用原子力显微镜通过表面粗糙度计(扫描速度:0.25μm/s,非接触模式范围:250nm×250nm,DME UHV AFM)测量根据实施例1和2以及比较例1和2的正极活性物质的表面粗糙度。第二正极活性物质的结果显示在表1中,并且第一正极活性物质的结果显示在表2中。

[0174] (表1)

[0175]	(第二正极活性物质)	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2
	最大粗糙度 ($R_{\max}$; 峰间高度)(nm)	33	23	6.9	9.9
	平均粗糙度(R_a) (nm)	3.30	1.90	0.74	0.97
	均方根粗糙度(R_q) (nm)	4.3	2.4	0.9	1.2

[0176] 参考表1,与比较例1和2的第二正极活性物质相比,实施例1和2的第二正极活性物质表现出高的最大粗糙度、平均粗糙度和均方根粗糙度。

[0177] (表2)

[0178]	(第一正极活性物质)	实施例1	比较例1
	最大粗糙度($R_{\max}$, nm)	7.0	9.5
	平均粗糙度(R_a , nm)	0.78	1.02
	均方根粗糙度(R_q , nm)	0.9	1.1

[0179] 参考表2,分析呈次级颗粒形式的第一正极活性物质的表面粗糙度,以显示同时涂

覆方法的实施例1和单独涂覆方法的比较例1之间的微小差异。

[0180] 评估例2:评估比表面积

[0181] 测量实施例1和2以及比较例1和2的正极活性物质的比表面积,结果显示在表3中。通过使用物理和化学吸附现象以及布鲁诺尔-艾米特-泰勒(BET)方法来测量比表面积。换句话说,在测量活性物质的重量之后,氮气被吸附在活性物质的表面上,并且测量吸附的氮气的量并且通过使用BET方法用于获得比表面积。

[0182] (表3)

[0183]		BET 比表面积(m ² /g)
[0184]	实施例 1	0.3758
	实施例 2	0.3582
	比较例 1	0.2529
	比较例 2	0.2590

[0185] 参考表3,与比较例1和2的正极活性物质相比,根据实施例1和2的包括第一正极活性物质和第二正极活性物质的正极活性物质表现出增加的比表面积。

[0186] 评估例3:充电/放电效率和循环寿命特性

[0187] 实施例1和2以及比较例1和2的硬币半单电池分别在恒定电流(0.2C)和恒定电压(4.25V,0.05C截止)条件下充电以测量充电容量,然后,暂停10分钟并在恒定电流(0.2C)条件下放电至3.0V以测量放电容量。放电容量相对于充电容量的比率显示为充电和放电效率。结果显示在表4中。

[0188] 另外,在将电池单元初始充电和放电后,在45℃下在1C下充电和放电50次,以测量第50次放电容量,并且将第50次放电容量相对于初始放电容量的比率(%)表示为容量保持率,即表4中的循环寿命特性。

[0189] (表4)

[0190]		充电容量 (mAh/g)	放电容量 (mAh/g)	充 电 和 放 电 效 率 (%)	第 50 次循环的 容量保持率(%)
	实施例 1	237.7	213.7	89.9	95.0
	实施例 2	238.3	210.8	88.5	97.2
	比较例 1	236.9	206.3	87.2	94.8
	比较例 2	233.8	200.1	85.5	94.3

[0191] 参考表4,与其中第一正极活性物质和第二正极活性物质单独被钴涂覆和烧制的比较例1和2相比,实施例1和2表现出增加的放电容量和改善的充电和放电效率,以及也改善的高温循环寿命特性。

[0192] 尽管已经结合目前视为实践的示例实施方式描述了本发明,但是应理解,本发明

不限于所公开的实施方式。相反,它旨在覆盖包括在所附权利要求的精神和范围内的各种修改和等效布置。

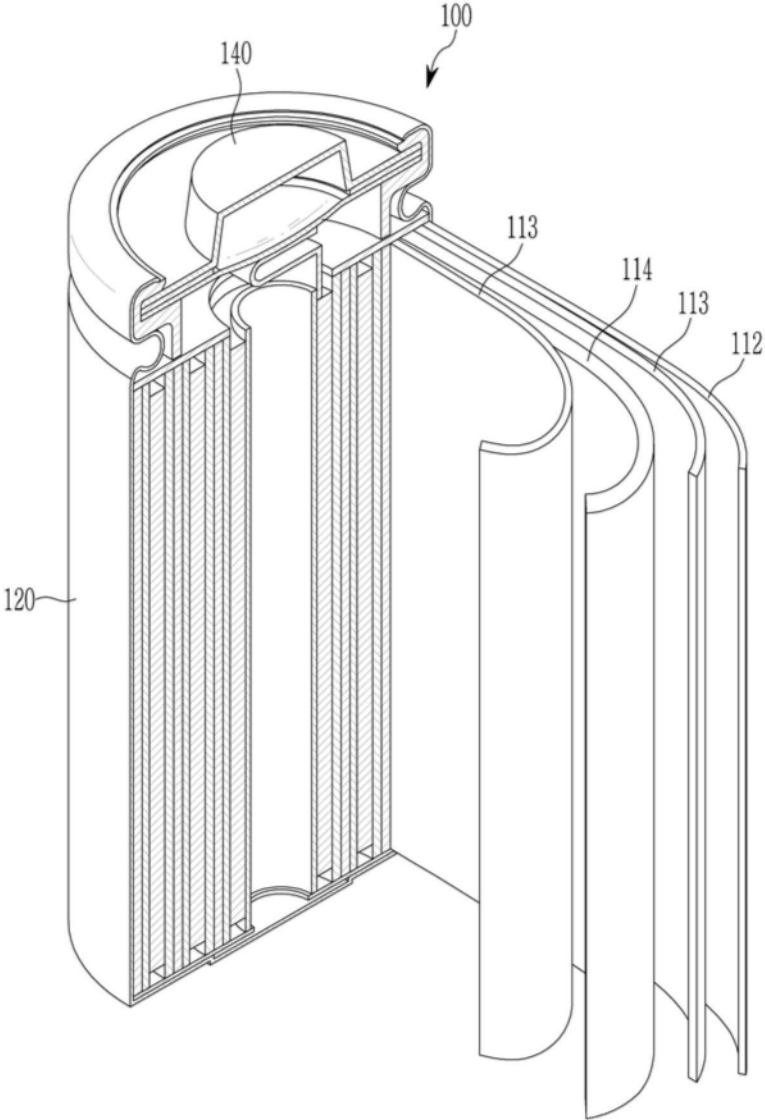


图1

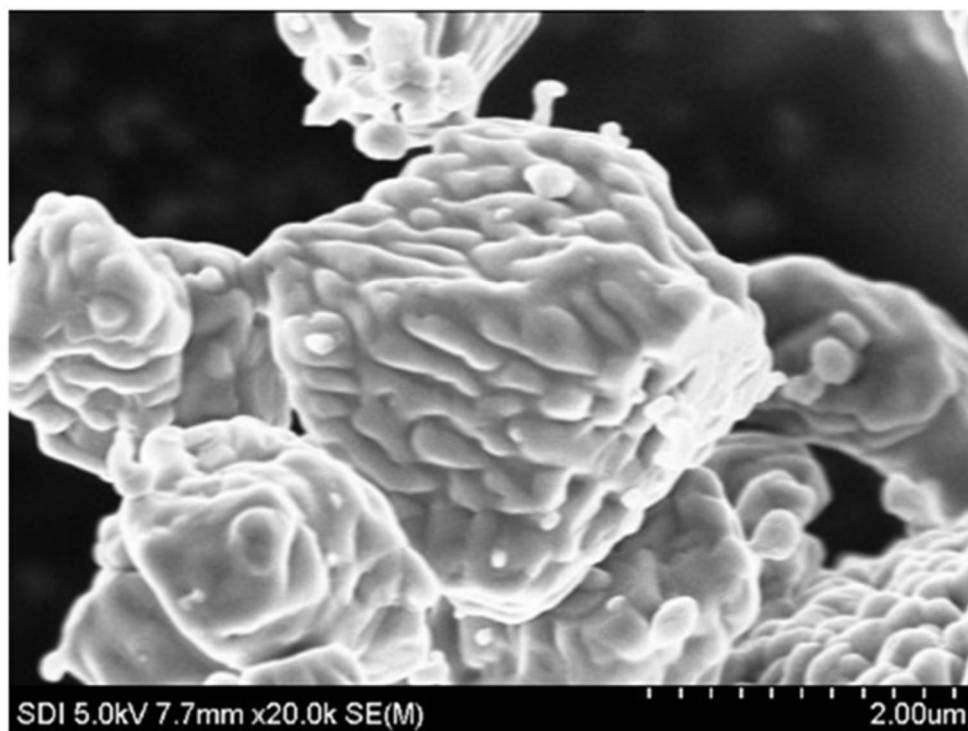


图2

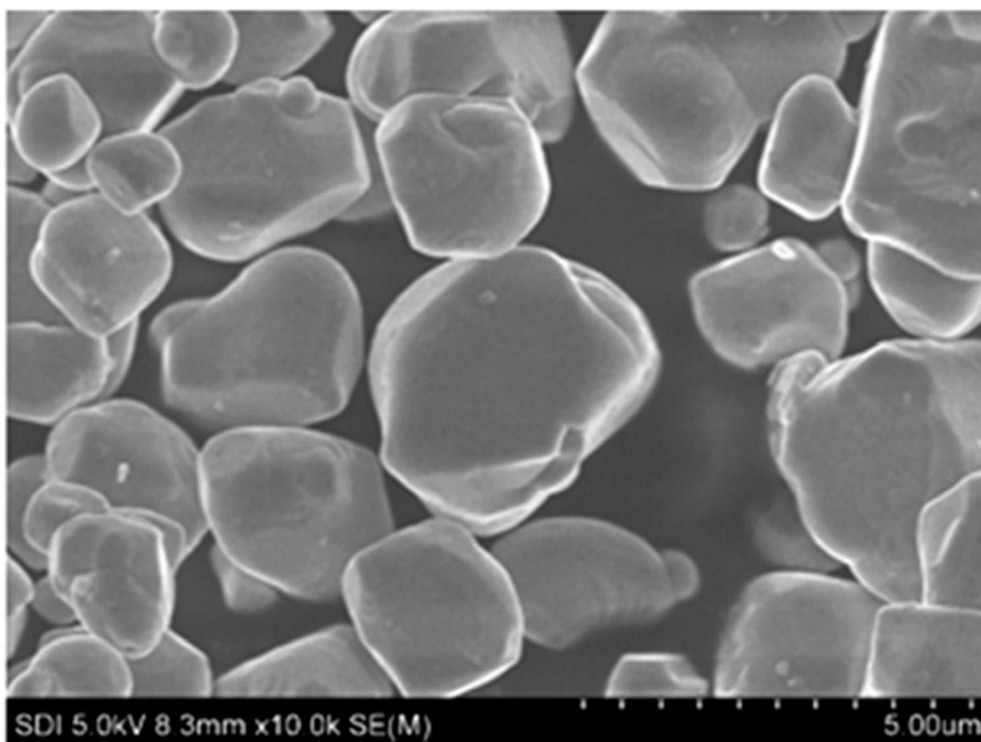


图3

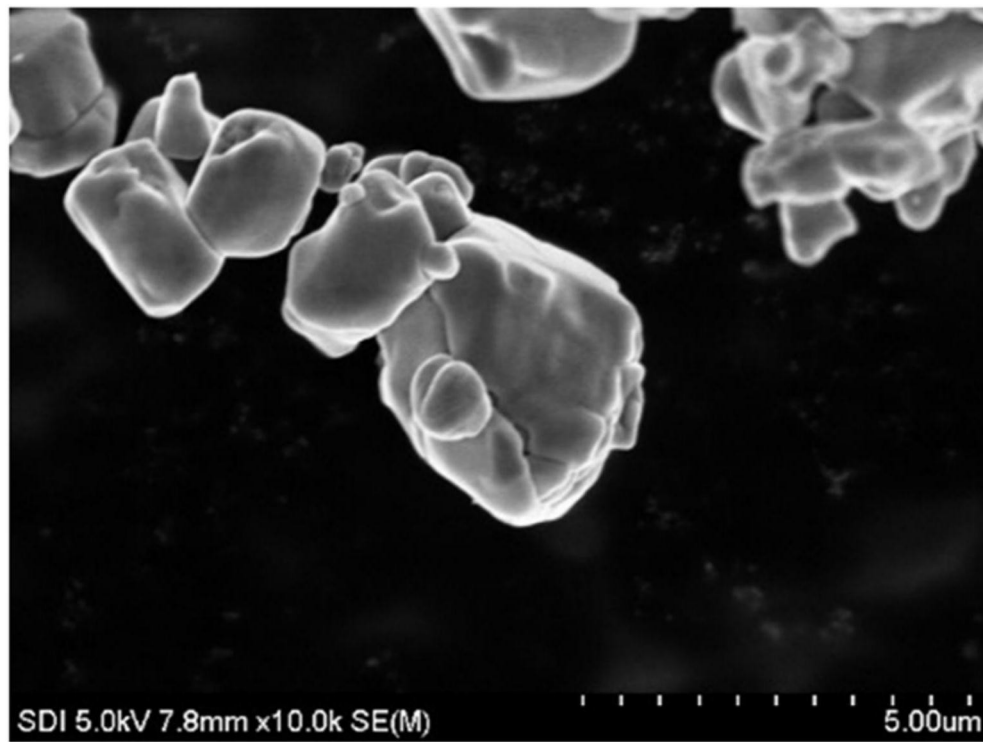


图4