



(10) 授权公告号 CN 113056440 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 08

(21) 申请号 201980076178.5

(22) 申请日 2019.11.29

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113056440 A

(43) 申请公布日 2021.06.29

(30) 优先权数据  
10-2018-0152271 2018.11.30 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.05.19

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/KR2019/016801 2019.11.29

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/111898 KO 2020.06.04

(73) 专利权人 株式会社LG化学  
地址 韩国首尔

(72) 发明人 梁松怡 朴京浣 金成培 黄梢熙

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219  
专利代理师 王海川 陈海涛

(51) Int.Cl.  
H01M 4/525 (2010.01)

(56) 对比文件  
KR 20160099876 A, 2016.08.23  
KR 101748999 B1, 2017.06.20  
KR 20180077090 A, 2018.07.06  
KR 20110083383 A, 2011.07.20  
KR 20180055258 A, 2018.05.25

审查员 吴晗

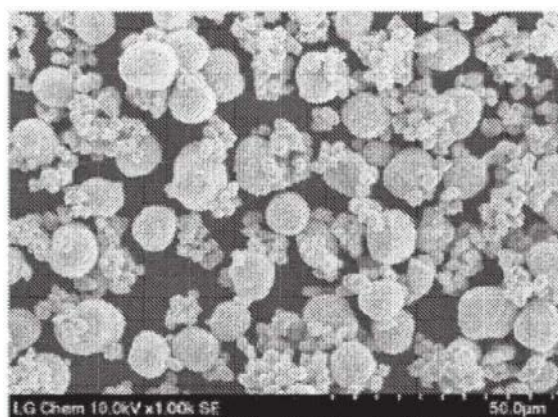
权利要求书2页 说明书17页 附图2页

(54) 发明名称

制备锂二次电池用正极活性材料前体的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种制备双峰型正极活性材料前体的方法、通过所述制备方法制备且具有改善的堆积密度的正极活性材料前体以及包含所述正极活性材料前体的二次电池用正极和锂二次电池,所述方法不仅能够通过在单个反应器中制备具有小直径和大直径的正极活性材料前体来提高生产率,而且能够改善每单位体积的堆积密度。



1. 一种制备双峰型正极活性材料前体的方法,所述方法包括:

步骤1:准备第一过渡金属水溶液和第二过渡金属水溶液;

步骤2:将包含所述第一过渡金属水溶液、铵阳离子络合物形成剂和碱性水溶液的第一反应原料加入反应器中,然后使混合物在初级pH条件下进行共沉淀反应,以形成第一正极活性材料前体粒子的核;

步骤3:调节所述第一反应原料的输入量,以将所述反应器中的pH调节为在比所述初级pH条件低的范围内的次级pH条件,并且使所述第一正极活性材料前体粒子生长;

步骤4:将包含所述第二过渡金属水溶液、铵阳离子络合物形成剂和碱性水溶液的第二反应原料加入含有所述第一正极活性材料前体粒子的所述反应器中,以使所述反应器中的pH满足所述初级pH条件,然后使混合物进行共沉淀反应,以形成第二正极活性材料前体粒子的核;以及

步骤5:调节所述第二反应原料的输入量,以调节所述反应器中的pH以满足所述次级pH条件,然后使所述第一正极活性材料前体粒子和所述第二正极活性材料前体粒子同时生长,以制备包含具有不同的平均粒径 $D_{50}$ 的所述第一正极活性材料前体粒子和所述第二正极活性材料前体粒子的双峰型正极活性材料前体。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应器还包含过滤装置,并且当所述反应器充满液体时,在将已经进行了反应的反应母液通过所述反应器中所包含的所述过滤装置排放到所述反应器的外部的同时引入反应原料。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一正极活性材料前体粒子具有核-壳结构,所述核-壳结构包含:

核部,所述核部含有与所述第一过渡金属水溶液相同的摩尔比的过渡金属;和

壳部,所述壳部形成在所述核部的表面上,并且含有与所述第二过渡金属水溶液相同的摩尔比的过渡金属。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中

所述第一过渡金属水溶液包含镍原料、钴原料和锰原料,并且

所述第二过渡金属水溶液包含与所述第一过渡金属水溶液不同浓度的镍原料、钴原料和锰原料。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述初级pH条件是pH 12以上。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中将形成所述第一正极活性材料前体粒子的核和所述第二正极活性材料前体粒子的核的所述初级pH条件设定为pH 12至pH 13。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中将使所述第一正极活性材料前体粒子和所述第二正极活性材料前体粒子生长的所述次级pH条件设定为pH 10至小于pH 12。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中调节步骤2的反应时间和步骤4的反应时间,使得所述第一正极活性材料前体粒子和所述第二正极活性材料前体粒子以9:1至6:4的重量比形成。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中调节步骤3的反应时间和步骤5的反应时间,以调节所述第一正极活性材料前体粒子和所述第二正极活性材料前体粒子的平均粒径。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一正极活性材料前体粒子具有 $8\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 的平均粒径 $D_{50}$ 。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二正极活性材料前体粒子具有 $1\mu\text{m}$ 至小于 $8\mu\text{m}$ 的平均粒径 $D_{50}$ 。

12. 一种双峰型正极活性材料前体,所述双峰型正极活性材料前体通过根据权利要求1至11中任一项所述的方法制备,所述双峰型正极活性材料前体包含:

第一正极活性材料前体粒子,所述第一正极活性材料前体粒子具有 $8\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 的平均粒径 $D_{50}$ 并且具有核-壳结构;和

第二正极活性材料前体粒子,第二正极活性材料前体粒子具有 $1\mu\text{m}$ 至小于 $8\mu\text{m}$ 的平均粒径 $D_{50}$ ,

其中所述第一正极活性材料前体粒子具有如下核-壳结构,所述核-壳结构包含:核部,所述核部具有基于过渡金属的总摩尔数为60摩尔%以上的镍含量;和壳部,所述壳部形成在所述核部的表面上并且具有与所述核部不同的平均组成。

13. 根据权利要求12所述的双峰型正极活性材料前体,所述双峰型正极活性材料前体具有 $2.15\text{g/cc}$ 至 $2.4\text{g/cc}$ 的振实密度。

14. 根据权利要求12所述的双峰型正极活性材料前体,在将所述正极活性材料前体压缩至 $1.5\text{kgf/cm}^2$ 至 $3.0\text{kgf/cm}^2$ 的辊压密度以将其制成颗粒形式之后测量的颗粒密度为 $2.8\text{g/cc}$ 至 $3.2\text{g/cc}$ 。

15. 一种制备正极活性材料的方法,所述方法包括以下步骤:将根据权利要求12至14中任一项所述的正极活性材料前体与锂原料混合,并且烧制混合物。

16. 一种锂二次电池用正极,所述正极包含由根据权利要求15所述的方法制备的正极活性材料。

17. 一种锂二次电池,所述锂二次电池包含根据权利要求16所述的正极。

## 制备锂二次电池用正极活性材料前体的方法

### 技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年11月30日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请10-2018-0152271的优先权,所述韩国专利申请的公开内容通过引用整体并入本文中。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及制备锂二次电池用正极活性材料前体的方法、通过所述方法制备的正极活性材料前体以及包含所述正极活性材料前体的锂二次电池。

### 背景技术

[0004] 随着移动设备的技术发展和需求增加,对作为能源的二次电池的需求已经迅速增加。在这样的二次电池中,具有高能量密度和电压、长循环寿命和低自放电率的锂二次电池已经被商业化并被广泛使用。

[0005] 作为锂二次电池的正极活性材料,使用锂过渡金属复合氧化物。在这些锂过渡金属复合氧化物中,主要使用具有高工作电压和优异容量性能的锂钴复合金属氧化物如 $\text{LiCoO}_2$ 。然而,由于因脱锂引起的晶体结构的不稳定,所以 $\text{LiCoO}_2$ 具有非常差的热性能。而且, $\text{LiCoO}_2$ 昂贵,因此在大量用作机动车辆等的电源方面具有局限性。

[0006] 作为代替 $\text{LiCoO}_2$ 的材料,已经开发了锂锰复合金属氧化物( $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等)、磷酸铁锂化合物( $\text{LiFePO}_4$ 等)或锂镍复合金属氧化物( $\text{LiNiO}_2$ 等)等。在上述材料中,已经积极地研究和开发了具有约200mAh/g的高可逆容量的锂镍复合金属氧化物,从而容易地实现了高容量电池。然而,当与 $\text{LiCoO}_2$ 进行比较时, $\text{LiNiO}_2$ 具有较低的热稳定性,并且具有以下问题:当在充电状态下由于外部压力等而出现内部短路时,正极活性材料本身分解,从而引起电池破裂和着火。因此,作为改善 $\text{LiNiO}_2$ 的差的热稳定性并同时维持其优异的可逆容量的方法,已经开发了Ni的一部分被Co、Mn或Al置换的锂-镍-钴金属氧化物。

[0007] 然而,锂-镍-钴金属氧化物具有其容量低的问题。为了提高锂-镍-钴金属氧化物的容量,已经研究了增加镍含量的方法或者增加正极活性材料的每单位体积的堆积密度的方法。

[0008] 通常,为了制备每单位体积的堆积密度高的高密度正极活性材料,已经使用了制备小直径前体和大直径前体中的每一个、然后将其混合在一起并烧制的方法,或者将所制备的前体分别回收、混合在一起、然后烧制的方法。然而,在这种情况下,需要分离装置、空间等来分离和回收所制备的小直径前体和大直径前体中的每一个,并且需要单独的混合工序,从而存在如下问题:制备成本和制备时间增加。

[0009] 因此,需要开发一种制备正极活性材料前体的方法,所述方法能够在减少制备成本和制备时间的同时均匀地混合小直径前体和大直径前体。

### 发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 本发明的第一方面提供了制备双峰型正极活性材料前体的方法,所述方法不仅能够通过在单个反应器中制备具有小直径和大直径的正极活性材料前体来提高生产率,而且能够改善每单位体积的堆积密度。

[0012] 本发明的第二方面提供了通过上述方法制备且具有优异的每单位体积的堆积密度的正极活性材料前体。

[0013] 本发明的第三方面提供了使用所述正极活性材料前体制备且具有优异的烧制均匀性的正极活性材料以及制备正极活性材料的方法。

[0014] 本发明的第四方面提供了包含所述正极活性材料的锂二次电池用正极以及包含所述正极的锂二次电池。

#### [0015] 技术方案

[0016] 根据本发明的一个方面,提供了一种制备双峰型正极活性材料前体的方法,所述方法包括:步骤1:准备第一过渡金属水溶液和第二过渡金属水溶液;步骤2:将包含所述第一过渡金属水溶液、铵阳离子络合物形成剂和碱性水溶液的第一反应原料加入反应器中,然后使混合物在初级pH条件下进行共沉淀反应,以形成第一正极活性材料前体粒子的核;步骤3:调节所述第一反应原料的输入量,以将所述反应器中的pH调节为在比所述初级pH条件低的范围内的次级pH条件,并且使所述第一正极活性材料前体粒子生长;步骤4:将包含所述第二过渡金属水溶液、铵阳离子络合物形成剂和碱性水溶液的第二反应原料加入含有所述第一正极活性材料前体粒子的反应器中,以使所述反应器中的pH满足所述初级pH条件,然后使混合物进行共沉淀反应,以形成第二正极活性材料前体粒子的核;以及步骤5:调节所述第二反应原料的输入量,以调节所述反应器中的pH以满足所述次级pH条件,然后使所述第一正极活性材料前体粒子和所述第二正极活性材料前体粒子同时生长,以制备包含具有不同的平均粒径( $D_{50}$ )的第一正极活性材料前体粒子和第二正极活性材料前体粒子的双峰型正极活性材料前体。

[0017] 根据本发明的另一方面,提供了一种通过上述方法制备的双峰型正极活性材料前体,所述双峰型正极活性材料前体包含:第一正极活性材料前体粒子,所述第一正极活性材料前体粒子具有 $8\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 的平均粒径( $D_{50}$ )并且具有核-壳结构;和第二正极活性材料前体粒子,第二正极活性材料前体粒子具有 $1\mu\text{m}$ 至小于 $8\mu\text{m}$ 的平均粒径( $D_{50}$ ),其中所述第一正极活性材料前体粒子具有如下核-壳结构,所述核-壳结构包含:核部,所述核部具有基于过渡金属的总摩尔数为60摩尔%以上的镍含量;和壳部,所述壳部形成在所述核部的表面上并且具有与所述核部不同的平均组成。

[0018] 根据本发明的另一方面,提供了一种制备正极活性材料的方法,所述方法包括以下步骤:将根据本发明的正极活性材料前体与锂原料混合,然后烧制混合物。

[0019] 根据本发明的又一方面,提供了一种锂二次电池用正极以及包含所述正极的锂二次电池,所述正极包含通过上述方法制备的正极活性材料。

#### [0020] 有益效果

[0021] 根据本发明,尽管在单个反应器中制备正极活性材料前体,但是共沉淀反应时的pH得以控制,使得可以制备具有不同平均粒径( $D_{50}$ )的双峰型正极活性材料前体。因此,每单位体积的堆积密度得以改善,从而可以提供具有改善的生产率并且表现出高容量性能的双峰型正极活性材料前体。

[0022] 此外,根据本发明,由于具有核-壳结构的大直径第一正极活性材料前体的平均组成与小直径第二正极活性材料前体的平均组成不同,因此当将所述前体与锂原料混合并烧制时,通过由组成差异补偿由平均粒径差异引起的影响并且解决基于混合烧制的温度差异,可以制备具有优异的烧制均匀性的正极活性材料。

### 附图说明

[0023] 图1是在本发明的实施例1中制备的双峰型正极活性材料前体的SEM图像;

[0024] 图2是在本发明的比较例1中制备的正极活性材料前体的SEM图像;

[0025] 图3是在本发明的比较例2中制备的正极活性材料前体的SEM图像;以及

[0026] 图4是示出在本发明的实施例1以及比较例1和2中制备的每一种正极活性材料前体的粒度分布的图。

### 具体实施方式

[0027] 在下文中,将更详细地描述本发明。

[0028] 将理解的是,在本发明的说明书和权利要求书中使用的词语或术语不应被解释为限于具有常用字典中所定义的含义。将进一步理解,基于发明人可以适当地定义词语或术语的含义以最好地解释本发明的原则,所述词语或术语应被解释为具有与其在相关领域和本发明的技术构思的背景中的含义一致的含义。

[0029] 在整个本说明书中,术语“振实密度”是指粉末的表观密度,其通过在填充粉末时在预定条件下使容器振动而获得,并且可以使用典型的振实密度测量装置进行测量。具体来说,振实密度可以根据ASTM B527-06测量,并且可以使用TAS-2S(洛根(Logan)有限公司)测量。

[0030] 在本发明中,“平均粒径( $D_{50}$ )”可以被定义为对应于粒径分布曲线中的50%体积累积的粒径。平均粒径( $D_{50}$ )可以通过例如激光衍射法测量。例如,正极活性材料的平均粒径( $D_{50}$ )可以通过如下方法测量:在该方法中,将正极活性材料的粒子分散在分散介质中,然后将其引入到市售激光衍射粒度测量装置(例如Microtrac MT 3000)中,以60W的输出用约28kHz的超声波进行照射。此后,可以计算出对应于测量装置中的50%体积累积的平均粒径( $D_{50}$ )。

[0031] 制备正极活性材料前体的方法

[0032] 本发明人已经发现,当使用单个反应器制备正极活性材料前体时,通过调节反应期间的pH和反应期间的反应溶液,不仅能够将具有不同平均粒径( $D_{50}$ )和不同平均组成的双峰形式的正极活性材料粒子均匀地混合,而且还能够改善正极活性材料前体的生产率和每单位体积的堆积密度,并且本发明人已经完成了本发明。

[0033] 具体来说,为了制备本发明的锂二次电池用双峰型正极活性材料前体,包括:步骤1:准备第一过渡金属水溶液和第二过渡金属水溶液;步骤2:将包含所述第一过渡金属水溶液、铵阳离子络合物形成剂和碱性水溶液的第一反应原料加入反应器中,然后使混合物在初级pH条件下进行共沉淀反应,以形成第一正极活性材料前体粒子的核;步骤3:调节所述第一反应原料的输入量,以将所述反应器中的pH调节为在比所述初级pH条件低的范围内的次级pH条件,并且使所述第一正极活性材料前体粒子生长;步骤4:将包含所述第二过渡金

属水溶液、铵阳离子络合物形成剂和碱性水溶液的第二反应原料加入含有所述第一正极活性材料前体粒子的反应器中,以使所述反应器中的pH满足所述初级pH条件,然后使混合物进行共沉淀反应,以形成第二正极活性材料前体粒子的核;以及步骤5:调节所述第二反应原料的输入量,以将所述反应器中的pH调节成满足次级pH条件,然后使所述第一正极活性材料前体粒子和所述第二正极活性材料前体粒子同时生长,以制备包含具有不同的平均粒径( $D_{50}$ )的第一正极活性材料前体粒子和第二正极活性材料前体粒子的双峰型正极活性材料前体。

[0034] 在下文中,将详细描述根据本发明的方法,即,制备正极活性材料前体的方法。

[0035] 首先,根据本发明的制备正极活性材料前体的步骤1是准备第一过渡金属水溶液和第二过渡金属水溶液的步骤。

[0036] 第一过渡金属水溶液和第二过渡金属水溶液独立地包含选自如下中的至少一种过渡金属的阳离子:镍、锰和钴,其中第一过渡金属水溶液和第二过渡金属水溶液中所包含的过渡金属阳离子的浓度可以不同。

[0037] 例如,第一过渡金属水溶液可以包含60摩尔%至98摩尔%的镍、1摩尔%至40摩尔%的锰和1摩尔%至40摩尔%的钴,并且第二过渡金属水溶液可以包含20摩尔%至60摩尔%的镍、20摩尔%至60摩尔%的锰和20摩尔%至60摩尔%的钴。具体来说,第一过渡金属水溶液可以是与第二过渡金属水溶液相比镍阳离子浓度更高的溶液。例如,基于全部过渡金属盐,第一过渡金属水溶液可以包含60摩尔%至98摩尔%、优选60摩尔%至80摩尔%、更优选60摩尔%至70摩尔%的镍盐,并且基于全部过渡金属盐,第二过渡金属水溶液可以包含20摩尔%至60摩尔%、优选40摩尔%至60摩尔%的镍盐。

[0038] 另外,第一过渡金属水溶液可以是与第二过渡金属水溶液相比锰和钴中的至少一种过渡金属的阳离子浓度更低的溶液。例如,基于全部过渡金属盐,第一过渡金属水溶液可以包含1摩尔%至40摩尔%、优选1摩尔%至20摩尔%的锰盐和/或钴盐,并且基于全部过渡金属盐,第二过渡金属水溶液可以包含20摩尔%至60摩尔%、优选20摩尔%至50摩尔%的锰盐和/或钴盐。

[0039] 第一过渡金属水溶液和第二过渡金属水溶液可以独立地包含过渡金属的乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐、卤化物、硫化物、氢氧化物、氧化物或羟基氧化物等,并且不受特别限制,只要它们可以溶解于水中即可。

[0040] 例如,镍原料可以是均含有镍的乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐、卤化物、硫化物、氢氧化物、氧化物或羟基氧化物等,具体是 $\text{Ni(OH)}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{NiOOH}$ 、 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、脂肪酸镍盐、卤化镍或其组合,但不限于此。

[0041] 钴原料可以是均含有钴的乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐、卤化物、硫化物、氢氧化物、氧化物或羟基氧化物等,具体是 $\text{Co(OH)}_2$ 、 $\text{CoOOH}$ 、 $\text{Co(OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4$ 、 $\text{Co(SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 或其组合,但不限于此。

[0042] 含锰原料可以是均含有锰的乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐、卤化物、硫化物、氢氧化物、氧化物或羟基氧化物等,具体是:锰氧化物,如 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 等;锰盐,如 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{Mn(NO}_3)_2$ 、 $\text{MnSO}_4$ 、乙酸锰、二羧酸锰、柠檬酸锰和脂肪酸锰盐;羟基氧化物;氯化锰;或其组合,但不限于此。

[0043] 第一过渡金属水溶液和/或第二过渡金属水溶液可以通过将含镍原料、含钴原料

和含锰原料加入到溶剂中来制备,所述溶剂具体是水或者水和可以与水均匀混合的有机溶剂(例如醇等)的混合溶剂。可替代地,可以通过将含镍原料的水溶液、含钴原料的水溶液和含锰原料的水溶液混合来制备过渡金属溶液。

[0044] 另外,第一过渡金属水溶液和/或第二过渡金属水溶液除了包含镍、锰和钴以外,根据需要还可以包含另一种金属元素(M)。此时,M可以包含选自如下中的至少一种:W、Mo、Cr、Al、Zr、Ti、Mg、Ta和Nb。

[0045] 当第一过渡金属水溶液和/或第二过渡金属水溶液还包含金属元素(M)时,在准备第一过渡金属水溶液和/或第二过渡金属水溶液时,可以选择性地进一步包含含有金属元素(M)的原料。

[0046] 作为含有金属元素(M)的原料,可以使用选自如下中的至少一种:均含有金属元素(M)的乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐、卤化物、硫化物、氢氧化物、氧化物或羟基氧化物。例如,当金属元素(M)为W时,可以使用氧化钨等。

[0047] 通过控制第一过渡金属水溶液和/或第二过渡金属水溶液中所包含的镍原料、钴原料和锰原料中的每一种原料的浓度,能够控制最终要制备的正极电极活性材料前体的组成。例如,通过控制每一种原料的浓度,能够制备镍含量为总金属含量的60摩尔%的正极活性材料前体,在这种情况下,能够实现由于包含高镍(高Ni)而产生的高容量性能。

[0048] 接下来,根据本发明的用于制备正极活性材料前体的步骤2是以下步骤:将包含步骤1中所制备的第一过渡金属水溶液、铵阳离子络合物形成剂和碱性水溶液的第一反应原料加入反应器中,然后使混合物在初级pH条件下进行共沉淀反应,以形成第一正极活性材料前体粒子的核。

[0049] 具体来说,可以首先将铵阳离子络合物形成剂和碱性水溶液引入到预定体积的反应器中,以控制反应器内部的pH,然后可以向其中加入第一过渡金属水溶液,以形成第一正极活性材料前体粒子的核。此时,由于pH值随着因第一过渡金属水溶液的输入而引起的第一正极活性材料前体粒子的核的生成而变化,所以碱性水溶液和铵阳离子络合物形成剂可以与第一过渡金属水溶液的输入一起连续地输入,以进行控制,使得维持初级pH条件。此时,可以控制初级pH条件以维持pH为12以上,优选为pH 12至pH 13。当满足上述pH值范围时,优先生成粒子的核,并且可以几乎不出现粒子的生长。

[0050] 碱性水溶液可以包含选自如下中的至少一种:NaOH、KOH和Ca(OH)<sub>2</sub>,并且作为溶剂,可以使用水或者可以与水均匀混合的有机溶剂与水的混合物。此时,碱性水溶液的浓度可以为2M至10M,优选为2.5M至3.5M。当碱性水溶液的浓度为2M至10M时,能够形成具有均匀尺寸的前体粒子,并且花费很短的时间来形成前体粒子,并且其产率也可以是优异的。

[0051] 铵阳离子络合物形成剂可以包含选自如下中的至少一种:NH<sub>4</sub>OH、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>Cl、CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。此时,作为溶剂,可以使用水或者可以与水均匀混合的有机溶剂(例如醇等)与水的混合物。

[0052] 接下来,根据本发明的用于制备正极活性材料前体的步骤3是如下步骤:调节第一反应原料的输入量,以将反应器中的pH调节为在比初级pH条件低的范围内的次级pH条件,并且使第一正极活性材料前体粒子生长。

[0053] 具体来说,当在步骤2中终止粒子的核的生成时,可以调节铵阳离子络合物形成剂和碱性水溶液的输入量,以将反应器中的pH调节为在比初级pH条件低的范围内的次级pH条

件。例如,次级pH条件可以是小于pH 12、优选pH 10至小于pH 12、更优选pH 10至pH 11.9的范围。可以调节反应器中的pH以满足次级pH条件,然后可以向其中加入第一过渡金属水溶液,以使在步骤2中生成的第一正极活性材料前体粒子的核生长。此时,由于反应器中的pH值随着因第一过渡金属水溶液的输入而引起的粒子的生长而变化,所以碱性水溶液和铵阳离子络合物形成剂可以与第一过渡金属水溶液的输入一起连续地输入,以进行控制,使得维持次级pH条件,优选小于pH 12。当满足上述pH值范围时,几乎不生成新的粒子的核,并且优先发生已经生成的粒子的核的生长。

[0054] 另一方面,根据本发明的反应器还可以包含过滤装置。具体来说,当反应器充满液体时,可以在不停止反应原料的输入的情况下仅将进行了反应的反应母液有效地排放到反应器的外部。例如,可以不受特别限制地使用过滤装置,只要其可以容易地过滤母液即可。例如,可以在反应器内部和/或反应器外部安装一个或两个以上的多个过滤装置,以仅将反应器内部的进行了反应的反应母液排出,但本发明不限于此。此时,当反应器充满液体时,排放到外部的反应母液的排放流量可以与反应原料的输入流量相同,但是本发明不限于此。

[0055] 接下来,根据本发明的用于制备正极活性材料前体的步骤4是如下步骤:将包含第二过渡金属水溶液、铵阳离子络合物形成剂和碱性水溶液的第二反应原料加入含有第一正极活性材料前体粒子的反应器中,以使反应器中的pH满足初级pH条件,然后使混合物进行共沉淀反应,以形成第二正极活性材料前体粒子的核。

[0056] 具体来说,步骤4是在包含第一正极活性材料前体粒子的反应器中形成第二正极活性材料前体粒子的核的步骤。

[0057] 例如,当在不如在本发明中的那样将第一过渡金属水溶液变为第二过渡金属水溶液的情况下进行步骤4时,随着pH被变为初级pH条件,在反应器中另外生成第一正极活性材料前体粒子的核。也就是说,可以在同一反应器中制备具有不同的平均粒径( $D_{50}$ )的正极活性材料前体,但是可以将此时制备的正极活性材料前体形成为具有相同的组成。在这种情况下,当将正极活性材料前体粒子与锂原料混合、然后将其烧制以制备正极活性材料时,具有大平均粒径( $D_{50}$ )的正极活性材料前体粒子被部分地烧制,并且具有小平均粒径( $D_{50}$ )的正极活性材料前体粒子被过度地烧制,因此存在烧制均匀性差的问题。

[0058] 然而,如在本发明中的那样,当在制备正极活性材料前体时改变过渡金属水溶液的浓度时,第一正极活性材料前体粒子的平均组成和第二正极活性材料前体粒子的平均组成被控制成不同,以补偿由于平均粒径( $D_{50}$ )差异而导致的烧制均匀性问题,可以改善烧制均匀性。

[0059] 具体来说,将铵阳离子络合物形成剂和碱性水溶液引入到其中生成了第一正极活性材料前体粒子的反应器中,以调节反应器内的pH以满足初级pH条件,例如为pH 12以上,然后可以向其中加入第二过渡金属水溶液,以形成第二正极活性材料前体粒子的核。此时,由于pH值随着因第二过渡金属水溶液的输入而引起的第二正极活性材料前体粒子的核的生成而变化,所以碱性水溶液和铵阳离子络合物形成剂可以与第二过渡金属水溶液的输入一起连续地输入,以进行控制,使得维持pH 12以上,优选pH 12至pH 13。当满足上述pH值范围时,优先生成粒子的核,并且可以几乎不发生粒子的生长,并且在反应器中,存在第一正极活性材料前体粒子的核和第二正极活性材料前体粒子的核。

[0060] 接下来,根据本发明的用于制备正极活性材料前体的步骤5是如下步骤:调节第二反应原料的输入量,以调节反应器中的pH以满足次级pH条件,例如低于pH 12,然后使第一正极活性材料前体粒子和第二正极活性材料前体粒子同时生长,以制备包含具有不同的平均粒径( $D_{50}$ )的第一正极活性材料前体粒子和第二正极活性材料前体粒子的双峰型正极活性材料前体。

[0061] 具体来说,当在步骤4中终止第二正极活性材料前体粒子的核的生成时,可以调节铵阳离子络合物形成剂和碱性水溶液的输入量,以将反应器中的pH调节为小于pH 12、优选pH 10至小于pH 12、更优选pH 10至pH 11.9的范围内,然后引入第二过渡金属水溶液。如上述步骤3中的那样,当满足上述pH值范围时,几乎不生成新的粒子的核,并且优先发生已经生成的粒子的核的生长。因此,不仅第二正极活性材料前体粒子的核可以生长,而且第一正极活性材料前体粒子的核也可以生长。

[0062] 也就是说,第一正极活性材料前体粒子可以具有核-壳结构,所述核-壳结构包含:核部,所述核部含有与上述步骤2和步骤3的第一过渡金属水溶液相同的摩尔比的镍、钴和锰;和壳部,所述壳部形成在所述核部的表面上,并且含有与步骤5的第二过渡金属水溶液相同的摩尔比的镍、钴和锰。

[0063] 此时,可以通过步骤3和步骤5的反应时间来控制全部第一正极活性材料前体粒子的核部和壳部所占据的体积。例如,第一正极活性材料前体粒子的核部可以是对应于从粒子的中心起的粒子总体积的65体积%至85体积%、优选75体积%至85体积%的体积的区域。如上所述,当核部形成在第一正极活性材料前体粒子的总体积的上述体积范围内时,镍以高含量被包含,使得可以进一步改善高容量性能。

[0064] 另一方面,在改善每单位体积的堆积密度方面,优选的是,第一正极活性材料前体粒子和第二正极活性材料前体粒子以9:1至6:4、优选8:2至7:3的重量比形成,并且通过调节步骤2中的反应时间和步骤4中的反应时间,可以调节第一正极活性材料前体粒子和第二正极活性材料前体粒子的比率。例如,当第二正极活性材料前体粒子的比率低于上述范围时,第一正极活性材料前体粒子的组成的变化不明显,并且由于缺乏使第二正极活性材料前体可以生长的时间,所以平均粒径减小,使得在改善烧制不均匀性方面存在限制。另一方面,当第二正极活性材料前体粒子的比率高高于上述范围时,由双峰型粒度分布引起的改善堆积密度的效果可能不明显。

[0065] 另外,通过调节步骤3的反应时间和步骤5的反应时间,可以调节第一正极活性材料前体粒子和第二正极活性材料前体粒子的平均粒径( $D_{50}$ )。

[0066] 例如,第一正极活性材料前体粒子的平均粒径( $D_{50}$ )可以为 $8\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ ,优选为 $10\mu\text{m}$ 至 $13\mu\text{m}$ 。当第一正极活性材料前体粒子的平均粒径( $D_{50}$ )满足上述范围时,第一正极活性材料前体的振实密度可以增加。

[0067] 例如,第二正极活性材料前体粒子的平均粒径( $D_{50}$ )可以为 $1\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$ ,优选为 $2\mu\text{m}$ 至 $6\mu\text{m}$ ,更优选为 $3\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 。当第二正极活性材料前体粒子的平均粒径( $D_{50}$ )满足上述范围时,当与具有上述平均粒径的第一正极活性材料前体混合时,可以进一步改善振实密度。

[0068] 由于根据本发明的双峰型前体包括各自具有上述范围的平均粒径( $D_{50}$ )的第一正极活性材料前体粒子和第二正极活性材料前体粒子,因此具有相对较小的平均粒径( $D_{50}$ )的第二正极活性材料前体位于第一正极活性材料前体粒子的空的空间中,从而可以进一步提

高每单位体积的堆积密度。

[0069] 接下来,可以进一步进行分离、洗涤和干燥所获得的双峰型前体的工序。

[0070] 洗涤步骤可以通过例如将锂过渡金属氧化物引入纯水中、然后将其搅拌来进行。此时,用水清洗的温度可以为20℃以下,优选为10℃至20℃,并且用水清洗的持续时间可以为10分钟至1小时。

[0071] 干燥是干燥洗涤溶液,并且可以不受特别限制地使用任何方法,只要其是能够干燥溶液且不会在所得正极活性材料前体粒子中引起化学变化的方法即可。例如,可以通过喷雾干燥法、使用旋转蒸发器的干燥法、真空干燥法或自然干燥法来进行干燥。

[0072] 正极活性材料前体

[0073] 另外,本发明提供了通过上述方法制备的双峰型正极活性材料前体,所述双峰型正极活性材料前体包含:具有8 $\mu\text{m}$ 至15 $\mu\text{m}$ 的平均粒径( $D_{50}$ )且具有核-壳结构的第一正极活性材料前体粒子和具有1 $\mu\text{m}$ 至小于8 $\mu\text{m}$ 的平均粒径( $D_{50}$ )的第二正极活性材料前体粒子,其中所述第一正极活性材料前体粒子具有如下核-壳结构,所述核-壳结构包含:核部,所述核部具有基于过渡金属总摩尔数为60摩尔%以上的镍含量;和壳部,所述壳部形成在所述核部的表面上并且具有与所述核部不同的平均组成。由于通过上述制备方法制备了双峰型正极活性材料前体,因此可以显著改善相同时间内的生产率。

[0074] 由于根据本发明的双峰型正极活性材料前体是在单个反应器中制备的,因此与在不同的反应器中分别制备小直径前体和大直径前体,将其分离、回收、然后混合以制备双峰型前体的典型情况相比,由于分离装置和空间减少,所以不仅能够改善生产率,而且能够减少制备成本和制备时间。

[0075] 此外,双峰型正极活性材料前体可以具有2.15g/cc至2.4g/cc、优选2.25g/cc至2.4g/cc的振实密度。

[0076] 此外,在将根据本发明的双峰型正极活性材料前体压缩至1.5kgf/cm<sup>2</sup>至3.0kgf/cm<sup>2</sup>的辊压密度以将其制备成颗粒(pellet)形式之后测量的颗粒密度(pellet density)可以为2.8g/cc至3.2g/cc,优选为2.85g/cc至3.2g/cc。

[0077] 正极活性材料和制备正极活性材料的方法

[0078] 另外,根据本发明,可以提供通过使用由上述制备方法制备的正极活性材料前体而制备的正极活性材料。

[0079] 具体来说,可以通过将具有平均粒径( $D_{50}$ )为8 $\mu\text{m}$ 至15 $\mu\text{m}$ 且具有核-壳结构的第一正极活性材料前体粒子和平均粒径( $D_{50}$ )为1 $\mu\text{m}$ 至小于8 $\mu\text{m}$ 的第二正极活性材料前体粒子的双峰型正极活性材料前体与含锂原料混合、然后烧制混合物来制备正极活性材料。

[0080] 含锂原料不受特别限制,只要它是含有锂源的化合物即可。然而,优选地,可以使用选自如下中的至少一种:碳酸锂( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、氢氧化锂( $\text{LiOH}$ )、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 和 $\text{Li}_2(\text{COO})_2$ 。

[0081] 可以将双峰型正极活性材料前体和含锂原料以使得Me:Li的摩尔比为1:0.9至1:1.8的方式混合。如果含锂原料在小于上述范围的范围内混合,则可能使要制备的正极活性材料的容量劣化。如果含锂原料在大于上述范围的范围内混合,则粒子在烧制工序中可能被烧结,从而可能难以制备正极活性材料,并且在烧制后可能会出现容量的劣化以及正极活性材料粒子的分离。

[0082] 此后,对将双峰型正极活性材料前体与含锂原料混合而得的混合物进行烧制。

[0083] 在根据本发明的正极活性材料前体的情况下,即使第一正极活性材料前体粒子的平均粒径( $D_{50}$ )和第二正极活性材料前体粒子的平均粒径( $D_{50}$ )不同,由于第一正极活性材料前体粒子的平均组成和第二正极活性材料前体粒子的平均组成如上所述地被形成不同,因此其中小直径正极活性材料被过度地烧制并且大直径正极活性材料被不充分地烧制的烧制不均匀性问题(当将小直径正极活性材料前体和大直径正极活性材料前体混合并且在相同温度下进行烧制时可能出现该问题),可以通过改变小直径正极活性材料前体的组成和大直径正极活性材料前体的组成以补偿温度引起的影响来解决,从而可以制备具有优异的烧制均匀性的正极活性材料。

[0084] 烧制可以在700°C至950°C的温度下进行。例如,当烧制温度低于700°C时,由于反应不充分而使原料残留在粒子中,使得电池的高温稳定性可能劣化,并且体积密度和结晶性可能劣化,使得可能会降低结构稳定性。另一方面,当烧制温度高于950°C时,粒子可能会不均匀地生长,并且由于粒子的尺寸变大,所以每单位面积可以包含的粒子的数量减少,因此电池的体积容量可能劣化。另一方面,当考虑到要制备的正极活性材料的粒度控制、容量和稳定性以及含锂副产物的减少时,烧制温度可以更优选为770°C至850°C。

[0085] 烧制可以进行6小时至13小时。当烧制时间小于6小时时,反应时间过短,以致于无法获得高结晶性的正极活性材料。当大于13小时时,粒子的尺寸可能过度增加,并且生产效率可能下降。

[0086] 正极

[0087] 另外,本发明提供一种锂二次电池用正极,所述正极包含通过上述方法制备的正极活性材料。

[0088] 具体来说,所述二次电池用正极包含正极集电器以及形成在所述正极集电器上的正极活性材料层,其中所述正极活性材料层提供包含根据本发明的正极活性材料的锂二次电池用正极。

[0089] 此时,正极活性材料与上述相同,因此将省略其详细描述。在下文中,将仅详细描述其余成分。

[0090] 正极集电器不受特别限制,只要其具有导电性且不引起电池中的化学变化即可。例如,可以使用:不锈钢;铝;镍;钛;烧制碳;或用碳、镍、钛、银等中的一种表面处理过的铝或不锈钢。此外,正极集电器通常可以具有3 $\mu\text{m}$ 至500 $\mu\text{m}$ 的厚度,并且可以在集电器的表面上形成微细凹凸,以改善正极活性材料的粘附性。例如,正极集电器可以以例如膜、片、箔、网、多孔体、发泡体和无纺布体的各种形式来使用。

[0091] 除了包含正极活性材料,正极活性材料层还可以包含导电材料,并且必要时可以选择性地包含粘合剂。

[0092] 此时,基于正极活性材料层的总重量,可以以80重量%至99重量%、更具体85重量%至98.5重量%的量包含正极活性材料。当以上述含量范围包含时,可以表现出优异的容量性能。

[0093] 导电材料用于赋予电极以导电性,并且可以不受特别限制地使用任何导电材料,只要其具有电子传导性且不在要构成的电池中引起化学变化即可。导电材料的具体实例可以包括:石墨,例如天然石墨或人造石墨;碳类材料,例如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑、热裂法炭黑和碳纤维;例如铜、镍、铝和银的金属粉末或金属纤维;导电晶须,例如氧

化锌晶须和钛酸钾晶须；导电金属氧化物，例如氧化钛；或导电聚合物，例如聚亚苯基衍生物，并且可以使用以上材料中的任一种或者其两种以上的混合物。基于正极活性材料层的总重量，可以以0.1重量%至15重量%的量包含导电材料。

[0094] 粘合剂用于改善正极活性材料粒子之间的结合以及正极活性材料与集电器之间的粘附性。粘合剂的具体实例可以包括：聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-共-HFP)、聚乙烯醇、聚丙烯腈、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、三元乙丙橡胶(EPDM)、磺化的EPDM、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、氟橡胶或它们的各种共聚物，并且可以使用以上材料中的任一种或者其两种以上的混合物。基于正极活性材料层的总重量，可以以0.1重量%至15重量%的量包含粘合剂。

[0095] 除了使用上述正极活性材料之外，可以根据用于制造正极的典型方法来制造正极。具体来说，可以通过在正极集电器上涂布用于形成正极活性材料层的组合物、随后进行干燥和辊压来制造正极，所述组合物已经通过将上述正极活性材料以及选择性的粘合剂和导电材料溶解或分散在溶剂中而制备。

[0096] 溶剂可以是本领域中常用的溶剂。溶剂的实例可以包括二甲基亚砷(DMSO)、异丙醇、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮或水，并且可以使用以上溶剂中的任一种或其两种以上的混合物。如果考虑到浆料的涂布厚度和制备产率，溶剂可以溶解和分散正极活性材料、粘合剂和导电材料，并且之后具有可以在用于制造正极的涂布期间表现出优异的厚度均匀性的粘度，则溶剂的使用量就是足够的。

[0097] 另外，在另一种方法中，可以通过将用于形成正极活性材料层的组合物流延在单独的载体上、然后将通过从所述载体剥离而获得的膜层压在正极集电器上来制造正极。

#### [0098] 锂二次电池

[0099] 另外，本发明可以制造包含所述正极的电化学装置。所述电化学装置可以具体是电池、电容器等，并且更具体地，可以是锂二次电池。

[0100] 具体来说，锂二次电池包含正极、面对所述正极定位的负极、介置在所述正极与所述负极之间的隔膜以及电解质。所述正极与上述相同，因此，将省略其详细描述。在下文中，将仅详细描述其余部件。

[0101] 此外，锂二次电池可以选择性地进一步包括：电池壳，所述电池壳用于容纳由正极、负极和隔膜构成的电极组件；以及密封构件，所述密封构件用于密封所述电池壳。

[0102] 在锂二次电池中，负极包括负极集电器以及位于所述负极集电器上的负极活性材料层。

[0103] 负极集电器不受特别限制，只要其具有高导电性且不引起电池中的化学变化即可。例如，可以使用：铜；不锈钢；铝；镍；钛；烧制碳；用碳、镍、钛、银等中的一种表面处理过的铜或不锈钢；铝镉合金等。此外，负极集电器通常可以具有3 $\mu\text{m}$ 至500 $\mu\text{m}$ 的厚度，并且与正极集电器的情况一样，可以在负极集电器的表面上形成微细凹凸，从而改善负极活性材料的粘附性。例如，负极集电器可以以例如膜、片、箔、网、多孔体、发泡体和无纺布体的各种形式来使用。

[0104] 负极活性材料层除了包含负极活性材料以外，还选择性地包含粘合剂和导电材料。

[0105] 作为负极活性材料,可以使用能够使锂可逆地嵌入和脱嵌的化合物。负极活性材料的具体实例可以包括:碳质材料,例如人造石墨、天然石墨、石墨化碳纤维和无定形碳;能够与锂形成合金的(半)金属类材料,如Si、Al、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd、Si合金、Sn合金或Al合金;可以掺杂和不掺杂锂的金属氧化物,例如 $\text{SiO}_\beta$  ( $0 < \beta < 2$ )、 $\text{SnO}_2$ 、钒氧化物和锂钒氧化物;或者包含(半)金属类材料和碳质材料的复合物,如Si-C复合物或Sn-C复合物,并且可以使用以上材料中的任一种或其两种以上的混合物。此外,可以将金属锂薄膜用作负极活性材料。此外,低结晶碳、高结晶碳等都可以用作碳材料。低结晶碳的代表性实例可以包括软碳和硬碳,高结晶碳的代表性实例可以包括不规则的、板状、片状、球形或纤维状天然石墨或人造石墨、凝析石墨、热解碳、中间相沥青类碳纤维、中间相碳微球、中间相沥青以及高温烧结碳如石油或煤焦油沥青衍生的焦炭。

[0106] 基于负极活性材料层的总重量,可以以80重量份至99重量份的量包含负极活性材料。

[0107] 粘合剂是用于辅助导电材料、活性材料和集电器之间的结合的成分,并且基于负极活性材料层的总重量,通常以0.1重量份至10重量份的量添加粘合剂。粘合剂的实例可以包括聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、三元乙丙橡胶(EPDM)、磺化的EPDM、苯乙烯-丁二烯橡胶、丁腈橡胶、氟橡胶、其各种共聚物等。

[0108] 导电材料是用于进一步改善负极活性材料的导电性的成分,并且基于负极活性材料层的总重量,可以以10重量份以下、优选5重量份以下的量添加导电材料。导电材料不受特别限制,只要其具有导电性且不引起电池中的化学变化即可。例如,可以使用:石墨,例如天然石墨或人造石墨;炭黑,例如乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑和热裂法炭黑;导电纤维,例如碳纤维和金属纤维;氟化碳;金属粉末,例如铝粉和镍粉;导电晶须,例如氧化锌和钛酸钾;导电金属氧化物,例如氧化钛;或导电材料,例如聚亚苯基衍生物等。

[0109] 例如,负极活性材料层可以通过如下方式制备:将通过将负极活性材料以及选择性的粘合剂和导电材料溶解或分散在溶剂中而制备的用于形成负极活性材料层的组合物涂布在负极集电器上,随后进行干燥。可替代地,负极活性材料层可以通过将用于形成负极活性材料的组合物流延在单独的载体上、然后将从所述载体剥离的膜层压在负极集电器上来制备。

[0110] 负极活性材料层可以通过如下方式制备:将通过将负极活性材料以及选择性的粘合剂和导电材料溶解或分散在溶剂中而制备的用于形成负极活性材料层的组合物涂布在负极集电器上,随后进行干燥;或者可以通过如下方式制备:将用于形成负极活性材料的组合物流延在单独的载体上,然后将从所述载体剥离的膜层压在负极集电器上。

[0111] 另一方面,在锂二次电池中,隔膜用于将负极和正极分离,并提供锂离子的移动路径。可以不受特别限制地使用任何隔膜,只要其通常用作锂二次电池中的隔膜即可。特别地,优选的是对电解质具有高的保湿能力以及对电解质离子的移动具有低阻力的隔膜。具体来说,可以使用:多孔聚合物膜,例如使用聚烯烃类聚合物如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物和乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物制造的多孔聚合物膜;或者具有以上多孔聚合物膜中的两层以上的层压结构。此外,可以使用典型的多孔无纺布,例如由具有高熔点的玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维等形成的无纺布。此外,可以使用

包含陶瓷成分或聚合物材料的被涂覆过的隔膜来确保耐热性或机械强度,并且可以选择性地以单层或多层结构来使用。

[0112] 另外,本发明中使用的电解质可以是均可以用于制造锂二次电池的有机液体电解质、无机液体电解质、固体聚合物电解质、凝胶型聚合物电解质、固体无机电解质、熔融型无机电解质等,但不限于此。

[0113] 具体来说,电解质可以包含有机溶剂和锂盐。

[0114] 可以不受特别限制地使用任何有机溶剂,只要其可以用作参与电池的电极反应的离子可以移动通过的介质即可。具体来说,作为有机溶剂,可以使用:酯类溶剂,例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、 $\gamma$ -丁内酯和 $\epsilon$ -己内酯;醚类溶剂,例如二丁醚或四氢呋喃;酮类溶剂,例如环己酮;芳烃类溶剂,例如苯和氟苯;碳酸酯类溶剂,例如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙甲酯(EMC)、碳酸亚乙酯(EC)和碳酸亚丙酯(PC);醇类溶剂,例如乙醇和异丙醇;腈,例如R-CN(其中R是直链、支链或环状的C2至C20烃基并且可以包含双键、芳环或醚键);酰胺,例如二甲基甲酰胺;二氧戊环,例如1,3-二氧戊环;或环丁酮。在这些溶剂中,优选的是碳酸酯类溶剂,并且更优选的是具有高离子导电性和高介电常数的环状碳酸酯(例如,碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯)与具有低粘度的直链碳酸酯类化合物(例如,碳酸乙甲酯、碳酸二甲酯或碳酸二乙酯)的混合物,该混合物可以增加电池的充电/放电性能。在这种情况下,当将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,电解质的性能可以是优异的。

[0115] 可以不受特别限制地使用任何化合物作为锂盐,只要其可以提供锂二次电池中所使用的锂离子即可。具体来说,作为锂盐,可以使用: $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 等。锂盐可以在0.1M至2.0M的浓度范围使用。当锂盐的浓度在上述范围内时,电解质具有合适的导电性和粘度,从而表现出优异的性能,并且锂离子可以有效地移动。

[0116] 在电解质中,为了改善电池的寿命性能、抑制电池容量的降低并提高电池的放电容量,可以进一步包括一种或多种添加剂,例如卤代碳酸亚烷酯类化合物(如二氟碳酸亚乙酯)、吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、(缩)甘醇二甲醚类、六甲基磷酰三胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代的咪唑烷酮、N,N-取代的咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2-甲氧基乙醇或三氯化铝等。此时,基于电解质的总重量,可以以0.1重量份至5重量份的量包含添加剂。

[0117] 包含如上所述的根据本发明的正极活性材料的锂二次电池稳定地表现出优异的放电容量、输出性能和寿命性能,因此可用于:便携式设备,如移动电话、笔记本电脑和数码相机;以及电动汽车领域,如混合动力车辆(HEV)。

[0118] 因此,根据本发明的另一个实施方式,提供了一种包含所述锂二次电池作为单元电池的电池模块以及一种包含所述电池模块的电池组。

[0119] 电池模块或电池组可以用作一种或多种中型和大型设备的电源,所述中型和大型设备为例如:电动工具;电动汽车,如电动车辆(EV)、混合动力电动车辆(HEV)和插电式混合动力车辆(PHEV);或电力存储系统。

[0120] 本发明的锂二次电池的外形不受特别限制,但是可以是使用罐的圆筒形、方形、袋

形、硬币形等。

[0121] 根据本发明的锂二次电池可以用在用作小型装置的电源的电池电元中,并且还可以优选用作包含多个电池电元的中型和大型电池模块的单元电池。

[0122] 实施本发明的模式

[0123] 在下文中,将参考实施方式更详细地描述本发明。然而,根据本发明的实施方式可以被修改为其他各种形式,并且本发明的范围不应被解释为限于以下描述的实施方式。提供本发明的实施方式是为了向本领域技术人员更充分地描述本发明。

[0124] 实施例

[0125] 实施例1

[0126] 将 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{CoSO}_4$ 和 $\text{MnSO}_4$ 以使得镍:钴:锰的摩尔比为73:7:20的量混合在水中,以准备浓度为2.4M的第一过渡金属水溶液。另外,将 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{CoSO}_4$ 和 $\text{MnSO}_4$ 以使得镍:钴:锰的摩尔比为68:12:20的量混合在水中,以准备浓度为2.4M的第二过渡金属水溶液。

[0127] 将含有第一过渡金属水溶液的容器、含有第二过渡金属水溶液的容器、含有浓度为25重量%的 $\text{NaOH}$ 水溶液的容器和含有浓度为9重量%的 $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液的容器全部连接到反应器(70L)。

[0128] 此后,将20L去离子水加入到反应器中,然后以10L/分钟的速率在反应器中吹扫氮气,以去除水中的溶解氧并在反应器内部创建非氧化性气氛。其后,向其中添加40mL的浓度为25重量%的 $\text{NaOH}$ 水溶液和870mL的浓度为9重量%的 $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液,并且在50°C下以550rpm的搅拌速度搅拌混合物,以维持反应器中的pH为pH 12.2。

[0129] 其后,将第一过渡金属水溶液、 $\text{NaOH}$ 水溶液和 $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液分别以8mol/小时、16mol/小时和2.4mol/小时的速率加入到反应器中,以进行反应,持续240分钟,以形成第一正极活性材料前体粒子的核。

[0130] 此后,将第一过渡金属水溶液、 $\text{NaOH}$ 水溶液和 $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液加入到反应器中,使得反应器中的pH为pH 11.6,并且通过在pH 11.6下维持反应三小时,使第一正极活性材料前体粒子生长,并且反应器变为充满液体。

[0131] 当反应器变为充满液体时,将经过反应的溶剂通过位于反应器中的过滤装置排放到反应器的外部,并且同时将第一过渡金属水溶液、 $\text{NaOH}$ 水溶液和 $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液加入到反应器中,以维持反应25小时,以使第一正极活性材料前体粒子生长。

[0132] 此后,停止供应第一过渡金属水溶液,但供应第二过渡金属水溶液,并且将第二过渡金属水溶液、 $\text{NaOH}$ 水溶液和 $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液加入到反应器中,使得反应器中的pH为pH 12.6,并形成第二正极活性材料前体粒子的核,持续56分钟。

[0133] 此后,改变第二过渡金属水溶液、 $\text{NaOH}$ 水溶液和 $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液中的每一种溶液的输入量,使得反应器中的pH为pH 11.6,并且使第一正极活性材料前体粒子和第二正极活性材料前体粒子同时生长,直至总反应时间达到80小时为止,以最终制备平均组成为 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 且具有双峰形式的前体。

[0134] 比较例1

[0135] 分开制备具有核-壳结构的大直径正极活性材料前体和小直径正极活性材料前体,然后将其混合在一起,以制备双峰前体。

[0136] 首先,为了制备大直径正极活性材料前体,以与实施例1中相同的方式在反应器

(70L)内创建非氧化性气氛。然后,将40mL的浓度为25重量%的NaOH水溶液和870mL的浓度为9重量%的 $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液加入到反应器中,并且在50℃下以550rpm的搅拌速率搅拌混合物,以将反应器中的pH维持在pH 12.2。其后,将第一过渡金属水溶液、NaOH水溶液和 $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液分别以8mol/小时、16mol/小时和2.4mol/小时的速率加入到反应器中,以进行反应,持续240分钟,以形成正极活性材料前体粒子的核。其后,将第一过渡金属水溶液、NaOH水溶液和 $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液加入到反应器中,使得反应器中的pH为pH 11.6,并且通过在pH 11.6下维持反应三小时,使第一正极活性材料前体粒子生长,并且反应器变为充满液体。当反应器变为充满液体时,将经过反应的溶剂通过位于反应器中的过滤装置排放到反应器的外部,并且同时将第一过渡金属水溶液、NaOH水溶液和 $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液加入到反应器中,以维持反应25小时,以使第一正极活性材料前体粒子生长,结果是,形成了平均组成为 $\text{Ni}_{0.73}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的核部。其后,停止供应第一过渡金属水溶液,但供应第二过渡金属水溶液,并且使正极活性材料前体粒子生长直至总反应时间达到80小时为止,从而形成在核部的表面上具有平均组成为 $\text{Ni}_{0.68}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的壳部且平均粒径( $D_{50}$ )为10.8 $\mu\text{m}$ 的大直径前体。

[0137] 接下来,为了制备小直径正极活性材料前体,以与实施例1中相同的方式在反应器(70L)内部创建非氧化性气氛。然后,将40mL的浓度为25重量%的NaOH水溶液和870mL的浓度为9重量%的 $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液加入到反应器中,并且在50℃下以550rpm的搅拌速率搅拌混合物,以将反应器中的pH维持在pH 12.2。其后,将第二过渡金属水溶液、NaOH水溶液和 $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液分别以8mol/小时、16mol/小时和2.4mol/小时的速率加入到反应器中,以进行反应,持续240分钟,以形成正极活性材料前体粒子的核。其后,将第二过渡金属水溶液、NaOH水溶液和 $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液加入到反应器中,使得反应器中的pH为pH 11.6,并且通过在pH 11.6下维持反应44小时,使第二正极活性材料前体粒子生长,以形成平均组成为 $\text{Ni}_{0.68}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 且平均粒径( $D_{50}$ )为3.8 $\mu\text{m}$ 的小直径前体。

[0138] 将上述制备的大直径正极活性材料前体和小直径正极活性材料前体以70:30(重量%)的比率混合,以制备双峰型前体。

[0139] 比较例2

[0140] 分开制备大直径正极活性材料前体和小直径正极活性材料前体,然后将其混合在一起,以制备双峰前体。

[0141] 此时,除了如下内容之外以与比较例1中相同的方式制备双峰型前体:将 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{CoSO}_4$ 和 $\text{MnSO}_4$ 以使得镍:钴:锰的摩尔比为70:10:20的量混合在水中,以准备浓度为2.4M的过渡金属水溶液,并且通过使用所述过渡金属水溶液,制备并使用具有单一组成、平均组成为 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 且平均粒径( $D_{50}$ )为10.8 $\mu\text{m}$ 的大直径正极活性材料前体以及平均组成为 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 且平均粒径( $D_{50}$ )为3.8 $\mu\text{m}$ 的小直径正极活性材料前体。

[0142] 实验例1:正极活性材料前体性能的评价

[0143] 评价在实施例1以及比较例1和2中制备的每一种正极活性材料前体的粒子性能。

[0144] 1) 振实密度的评价

[0145] 将50g在实施例1和比较例1中获得的每一种正极活性材料前体装入100mL容器中,然后测量通过在预定条件下振动而获得的粒子的表观密度。具体来说,使用振实密度测试仪(KYT-4000,清新(Seishin)有限公司)测量正极材料的振实密度。测量结果示于下表1中。

[0146] 2) 颗粒密度的评价

[0147] 将实施例1和比较例1中制备的每一种正极活性材料前体粒子压缩至 $2.5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的辊压密度以将其制成颗粒形式,然后使用密度测量装置(4350L,卡弗(Carver)有限公司)测量正极活性材料前体的密度。测量结果示于下表1中。

[0148] [表1]

[0149]	振实密度(g/cc)	颗粒密度(g/cc)
实施例1	2.30	2.88
比较例1	2.19	2.83
比较例2	2.17	2.81

[0150] 如表1中所示,与比较例1和2中制备的每一种正极活性材料前体相比,确认了本发明的实施例1中制备的正极活性材料前体具有改善的振实密度和颗粒密度。

[0151] 3) 正极活性材料前体的表面性能的确定

[0152] 使用扫描电子显微镜评价在实施例1以及比较例1和2中制备的每一种正极活性材料前体的表面性能。

[0153] 图1至图3是分别示出在本发明的实施例1以及比较例1和2中制备的每一种正极活性材料前体的表面性能的SEM图像。

[0154] 如图1至图3中所示,确认了即使如在本发明中的那样在单个反应器中制备大直径正极活性材料前体和小直径正极活性材料前体,表面性能也与分开制备大粒子正极活性材料前体和小粒子正极活性材料前体、然后将其混合在一起的图2和图3的表面性能类似。

[0155] 实验例2:粒度分布的确定

[0156] 为了确定在实施例1以及比较例1和2中制备的每一种正极活性材料前体粒子的粒度分布,使用粒度分布测量装置(S-3500,麦奇可(Microtrac)有限公司)测量在实施例1以及比较例1和2中制备的每一种正极活性材料前体的粒度,并且结果示于下表2和图4中。

[0157] [表2]

[0158]	$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	$(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$
实施例1	3.31	10.13	14.90	1.14
比较例1	6.66	10.10	13.84	0.71
比较例2	3.03	9.36	13.52	1.12

[0159] 如表2和图4中所示,确认了即使如在实施例1中的那样在单个反应器中制备大直径正极活性材料前体和小直径正极活性材料前体,其粒度分布特征也与分开制备大粒子正极活性材料前体和小粒子正极活性材料前体、然后将其混合在一起的比较例1和2中的每一个的粒度分布特征类似。

[0160] 另一方面,查看图4的粒度分布结果,确认了即使如在实施例1中的那样在单个反应器中制备大直径正极活性材料前体和小直径正极活性材料前体,两个峰也如比较例1和2中的那样。第一个峰被视为小粒子的平均粒径( $D_{50}$ ),第二个峰被视为大粒子的平均粒径( $D_{50}$ ),并且出现每一个峰的平均粒径( $D_{50}$ )示于下表3中。

[0161] [表3]

[0162]	小粒子平均 $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	大粒子平均 $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )
实施例1	3.27	11.00

比较例1	2.99	11.00
比较例2	2.99	10.09

[0163] 实验例3:正极活性材料前体的产率的确定

[0164] 为了比较在实施例1以及比较例1和2中制备的每一种正极活性材料前体的产率,使用10个反应器对通过实施例1以及比较例1和2中的每一种方法制备的前体的含量进行测量,并且结果示于下表4中。

[0165] [表4]

	所生成的前体的含量(kg)
实施例1	100
比较例1	90
比较例2	90

[0167] 如表4所示,确认了在相同的时间段内,在实施例1中制备的正极活性材料前体的生产量大于在比较例1和2中制备的每一种正极活性材料前体的生产量。

[0168] 实验例4:正极活性材料的烧制均匀性的确定

[0169] 为了确定使用在实施例1以及比较例1至2中制备的正极活性材料前体制备的正极活性材料的烧制均匀性,将实施例1以及比较例1和2中制备的每一种正极活性材料前体与LiOH以1:1.03(重量%)的比率混合,并且将混合物在830°C下烧制10小时,以制备双峰型正极活性材料。使用以上制备的正极活性材料,制造了二次电池,并且确定了二次电池的初始容量、电阻和寿命性能。

[0170] 此时,除了使用在实施例1以及比较例1和2中制备的每一种正极活性材料之外,使用如下的相同的方法制造二次电池。具体来说,将在实施例1以及比较例1和2中制备的每一种正极活性材料、炭黑导电材料(super-p)和KF1100粘合剂(克雷(Kurea)有限公司)以92.5:3.5:4.0的重量比混合,并且将混合物在N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中混合,以制备用于形成正极的组合物。将用于形成正极的组合物涂布在厚度为20 $\mu$ m的Al集电器上,将其干燥,然后辊压,以制造正极。将上述制造的正极和用作负极的Li金属与厚度为20 $\mu$ m的单层隔膜堆叠在一起,以典型的方式制造硬币型电池。然后将硬币型电池放入电池壳中,并注入通过将1M LiPF<sub>6</sub>溶解在碳酸亚乙酯:碳酸二甲酯:碳酸二乙酯为3:4:3的体积比的混合溶剂中而制备的电解液,以制造根据实施例1以及比较例1和2的每一种锂二次电池。

[0171] 测量如上所述制备的实施例1以及比较例1和2的锂二次电池的寿命性能。

[0172] 具体来说,将根据实施例1以及比较例1和2制备的每一种锂二次电池在25°C下以CC-CV模式以0.2C充电至4.3V(终止电流:1/20C),然后以0.2C恒定电流放电至3.0V,以测量初始充电容量和初始放电容量。其后,以0.5C恒定电流进行充电至4.3V且以1/20C截止,然后以1.0C恒定电流进行放电直至达到3.0V为止。将充电/放电行为设定为一个循环,并将所述循环重复50次。其后,测量根据实施例1以及比较例1和2的锂二次电池的寿命性能,并且测量结果示于下表5中。

[0173] [表5]

	初始放电容量(mAh/g)	第 50 次循环下的容量保持率(%)
[0174] 实施例 1	193.8	97.3
比较例 1	193.5	97.7
比较例 2	192.0	96.8

[0175] 如表5所示,确认了通过使用实施例1的正极活性材料前体制造的二次电池的初始放电容量与在不同的反应器中分别合成具有与实施例1中相同的组成的大直径前体和小直径前体、然后将其混合在一起的比较例1几乎相同。另一方面,在在不同的反应器中合成并烧制大直径前体和小直径前体但是大直径前体和小直径前体具有相同的组成的比较例2的情况下,确认了由于烧制均匀性的劣化,所以其容量性能比实施例1差。

[0176] 实验例5:锂二次电池的电阻性能的确定

[0177] 分别确定了在实验例4中制备的实施例1以及比较例1和2的锂二次电池的电阻性能。具体来说,将实施例1以及比较例1和2的每一种锂二次电池在25℃下以0.5C的恒定电流充电,然后以1.0C的恒定电流放电直至达到3.0V为止,以测量电压降,并且将60秒时的电压值除以电流值,以测量在25℃下的电阻,这在下表6中示出。

[0178] [表6]

	初始电阻(Ω)	第50次循环下的电阻(Ω)
[0179] 实施例1	21.4	33.5
比较例1	20.8	33.2
比较例2	23.0	37.3

[0180] 如表6中所示,通过使用实施例1的正极活性材料前体制造的二次电池的初始电阻高于比较例1(其中在不同的反应器中分别合成具有与实施例1中相同的组成的大直径前体和小直径前体、然后将其混合在一起)。然而,随着循环的进行,与比较例1的偏差减小,使得确认了实施例1的电阻水平与比较例1几乎相等。另一方面,在比较例2(其中在不同的反应器中合成并烧制大直径前体和小直径前体,但是大直径前体和小直径前体具有相同的组成)的情况下,确认了由于烧制均匀性的劣化,所以其电阻性能比实施例1差。

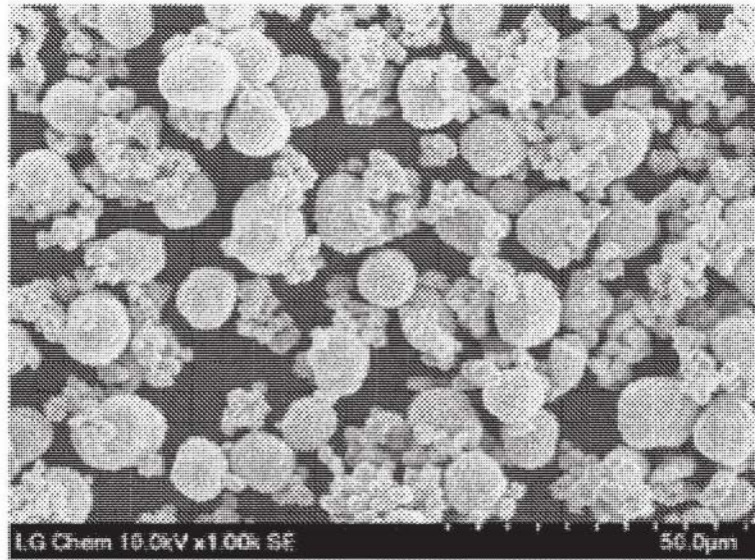


图1

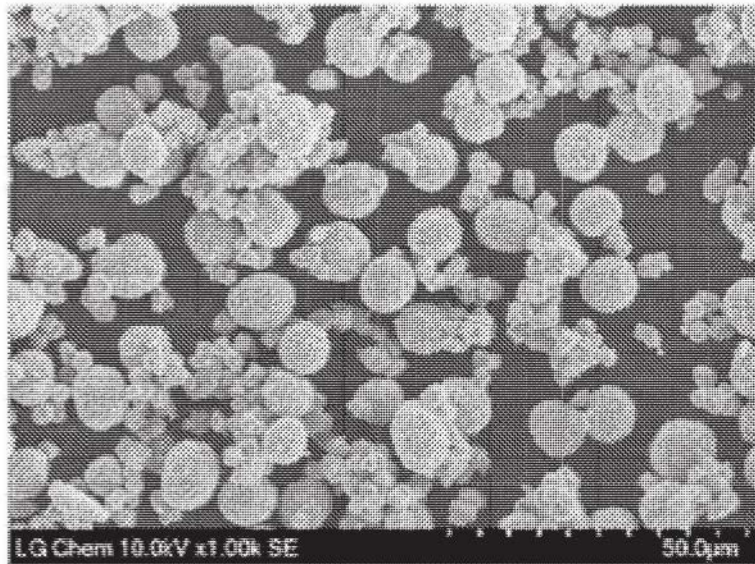


图2

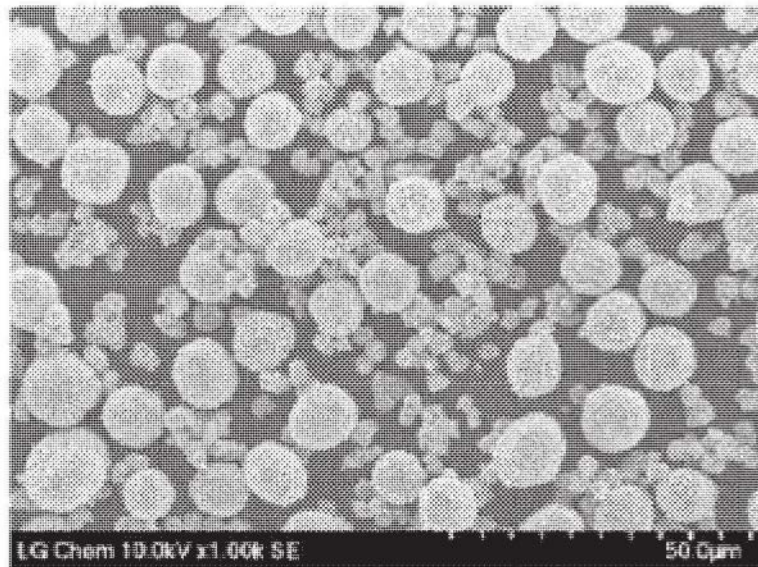


图3

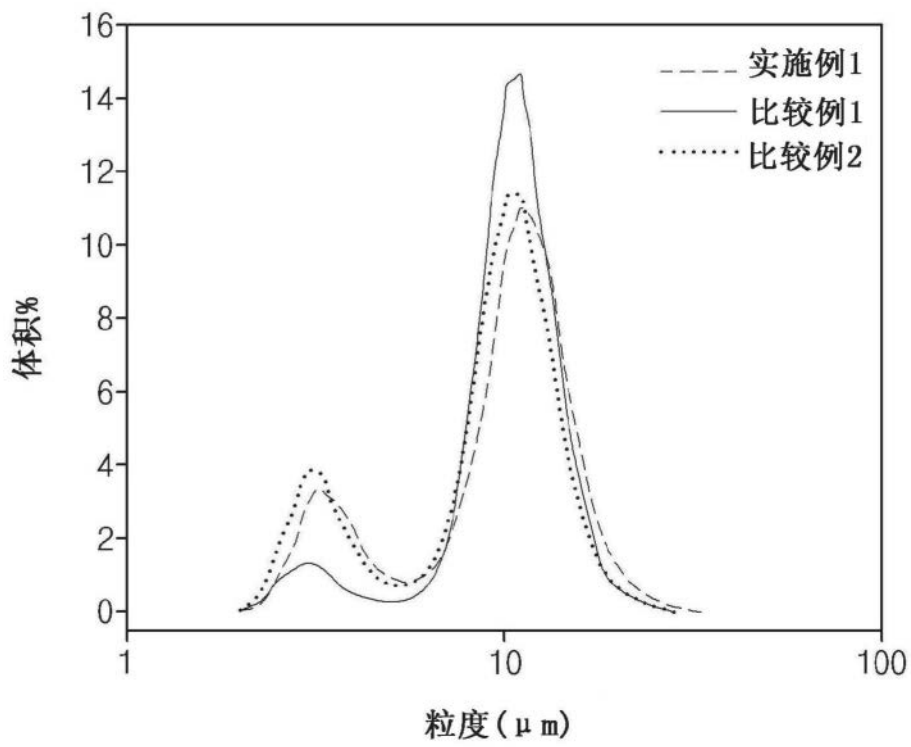


图4