



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109921015 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 22

(21) 申请号 201811405384.X

(22) 申请日 2018.11.23

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109921015 A

(43) 申请公布日 2019.06.21

(30) 优先权数据  
10-2017-0157765 2017.11.23 KR  
10-2018-0142946 2018.11.19 KR

(73) 专利权人 ECOPRO BM 有限公司  
地址 韩国忠清北道清州市清原区梧仓邑2  
产团路100

(72) 发明人 崔文豪 朴钟奂 许京宰 庚炫钟  
权容奂 朴荣男 邢恩星

(74) 专利代理机构 北京海虹嘉诚知识产权代理  
有限公司 11129

专利代理师 吴泳历

(51) Int.Cl.  
H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 4/505 (2010.01)  
H01M 4/485 (2010.01)  
H01M 4/36 (2006.01)  
H01M 10/0525 (2010.01)

审查员 王蕾

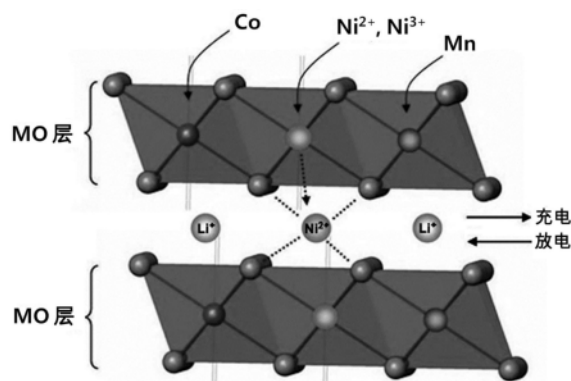
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

### (54) 发明名称

锂复合氧化物及其制造方法

### (57) 摘要

本发明涉及锂复合氧化物及其制造方法,尤其涉及将锂复合氧化物与锂反应用金属化合物混合、搅拌、热处理,以在表面包含残留锂和锂降低用金属化合物反应形成的生成物, $\text{Ni}^{3+}$ 的含量高于 $\text{Ni}^{2+}$ 含量, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 之比大于1.5,从而在减少残留锂的同时,寿命特性及容量特性得到改善的锂复合氧化物及其制造方法。



1. 一种锂复合氧化物, 表面的 $\text{Ni}^{3+}$ 的含量高于 $\text{Ni}^{2+}$ 含量,  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 之比大于1.5;

所述锂复合氧化物包括以如下化学式1表示的氧化物和以如下化学式2表示的锂化合物;

以化学式2表示的锂化合物由锂降低用金属化合物与锂复合氧化物内的残留锂反应形成;

当锂降低用金属化合物与锂复合氧化物内的残留锂反应时, 锂降低用金属化合物以固态混合并以固态反应;

所述锂降低用金属化合物选自由 $\text{MOOH}$ 和 $\text{MO}_x$ 组成的组; 其中M选自由Co、Ni、Al、Ba、B、Ti、Mn、Mg、Fe、Cu、Ag、Ca、Na、K、In、Ga、Ge、V、Mo、Nb、Si及Zr构成的组,  $0.001 \leq x \leq 2$ ;

化学式1:  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1-x-y}\text{M1}_x\text{M2}_y\text{O}_2$ , 其中M1为Co或Mn, M2为选自由Al、Mn、Mg、Si、P、V、W、Zr、Ba及Ga构成的一种以上的元素,  $-0.2 \leq a \leq 0.5$ ,  $0.01 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.2$ ;

化学式2:  $\text{Li}_{a'}\text{M}'_{b'}\text{M}''_{c'}\text{O}_{d'}$ , 其中 $\text{M}'$ 为Al或Mn,  $\text{M}''$ 包括选自由Co、Ba、B、Ti、Mn、Mg、Fe、Cu、Ag、Ca、Na、K、In、Ga、Ge、V、Mo、Nb、Si、W及Zr构成的一种以上的元素,  $0 \leq a' \leq 3$ ,  $0 \leq b' \leq 2$ ,  $0 \leq c' \leq 10$ ,  $0 \leq d' \leq 10$ 。

2. 根据权利要求1所述的锂复合氧化物, 其特征在于: 上述化学式2表示的锂化合物, 与上述化学式1表示的氧化物的结晶结构不同。

3. 根据权利要求1所述的锂复合氧化物的制造方法, 包括:

准备以如下化学式1表示的氧化物;

将化学式1表示的氧化物与锂降低用金属化合物进行混合; 及

向化学式1表示的氧化物和锂降低用金属化合物的混合物施加能量的同时进行搅拌;

其中所述锂降低用金属化合物选自由 $\text{MOOH}$ 和 $\text{MO}_x$ 组成的组; 其中M选自由Co、Ni、Al、Ba、B、Ti、Mn、Mg、Fe、Cu、Ag、Ca、Na、K、In、Ga、Ge、V、Mo、Nb、Si及Zr构成的组,  $0.001 \leq x \leq 2$ ;

化学式1:  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1-x-y}\text{M1}_x\text{M2}_y\text{O}_2$ , 其中M1为Co或Mn, M2为选自由Al、Mn、Mg、Si、P、V、W、Zr、Ba及Ga构成的一种以上的元素,  $-0.2 \leq a \leq 0.5$ ,  $0.01 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.2$ 。

4. 根据权利要求3所述的锂复合氧化物的制造方法, 其特征在于: 上述锂降低用金属化合物为固体状态。

5. 根据权利要求3或4所述的锂复合氧化物的制造方法, 其特征在于: 上述锂降低用金属化合物选自由 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{CoOOH}$ 构成的组。

## 锂复合氧化物及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂复合氧化物及其制造方法,尤其涉及将锂复合氧化物与锂反应用金属化合物混合、搅拌、热处理,以在表面包含残留锂和锂降低用金属化合物反应形成的生成物, $\text{Ni}^{3+}$ 的含量高于 $\text{Ni}^{2+}$ 含量, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 之比大于1.5,从而在减少残留锂的同时,寿命特性及容量特性得到改善的锂复合氧化物及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 电池是使用可在阳极和阴极发生电化学反应的物质而产生电力的产品。上述电池中代表性的例如有通过在阳极及阴极锂离子插入/脱插使得化学势(chemical potential)变化生产电能的锂二次电池。

[0003] 上述锂二次电池将可实现锂离子的可逆的插入/脱插的物质用作阳极和阴极活性物质,且在上述阳极和阴极之间填充有机电解液或聚合物电解液制造而成。

[0004] 作为锂二次电池的阳极活性物质使用锂复合金属化合物,例如开展对 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 等复合金属氧化物的研究。

[0005] 在上述阳极活性物质中,虽然 $\text{LiCoO}_2$ 因寿命特性及充放电效率好而广泛被使用,但因结构稳定性弱,用作原料的钴的资源有限而非常昂贵,因此存在价格竞争力不好的缺点。

[0006]  $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等锂锰氧化物虽然具有热稳定性好,价格低廉的优点,但存在容量小,高温特性不好等问题。另外, $\text{LiNiO}_2$ 系阳极活性物质虽然表现出高放电容量的电池特性,但因Li和过渡金属之间的阳离子混排(cation mixing)问题,合成非常难,随之在输出(rate)特性方面存在很大的问题。

[0007] 另外,根据上述阳离子混合的深化程度,产生大量的Li副产物,而因大部分Li副产物由 $\text{LiOH}$ 及 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 的化合物构成,从而存在在制造阳极浆料时发生凝胶(gel)化的问题和制造电极之后,随着充放电的进行产生气体的问题。残留 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 通过增加电池的膨胀现象,不仅减少循环,而且会导致电池的膨胀。因此,需要能够解决上述问题的技术。

[0008] 为解决上述问题,实施了对阳极活性物质用蒸馏水等水洗的水洗工艺,但实施水洗工艺时,虽然能够降低残留锂,但水洗会导致电化学性能的裂化。

### 发明内容

[0009] 所要解决的课题

[0010] 本发明的目的在于克服现有技术之不足而提供一种表面的 $\text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{3+}$ 离子含量得到调节的锂复合氧化物。

[0011] 本发明的的另一目的在于,提供一种在表面包含残留锂和锂降低用金属化合物反应形成的锂化合物的锂复合氧化物。

[0012] 本发明的又一目的在于提供制造本发明的锂复合氧化物的制造方法。

[0013] 课题解决方案

[0014] 为达到上述目的,本发明提供一种表面的 $\text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{3+}$ 离子含量得到调节的锂复合氧化物。本发明的锂复合氧化物,表面的 $\text{Ni}^{3+}$ 的含量高于 $\text{Ni}^{2+}$ 含量, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 之比大于1.5。

[0015] 如图1所示,在层状结构的阳极活性物质中, $\text{Ni}^{3+}$ 位于层状结构内,但在上述锂镍-钴-铝氧化物层中, $\text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{3+}$ 共存,其中,部分 $\text{Ni}^{2+}$ 可存在于层间并插入可逆锂层。即在这样的结构中,插入锂层的Ni离子都是 $\text{Ni}^{2+}$ ,在充电过程中,插入锂层的Ni离子的氧化值不变。

[0016] 在本发明的阳极活性物质中, $\text{Ni}^{3+}$ 的含量高于 $\text{Ni}^{2+}$ 含量, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 之比大于1.5,上述插入结合于可逆锂层的 $\text{Ni}^{2+}$ 的摩尔分率较佳为相对于上述可逆锂层的Li结合位的总量的0.03~0.07,XPS分析时的 $\text{Ni}^{2+}$ 的含量小于40%。若上述 $\text{Ni}^{2+}$ 的摩尔分率过小,则因插入结合于锂层的 $\text{Ni}^{2+}$ 的摩尔分率的不足,结晶结构的不稳定,导致循环特性的降低,而与此相反,若过大,则将会导致容量降低等问题。

[0017] 另外,本发明还提供一种在表面包含阳极活性物质内的残留锂和锂降低用金属化合物反应形成的锂化合物的阳极活性物质。

[0018] 本发明的锂复合氧化物以如下化学式1表示:

[0019] <化学式1> $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1-x-y}\text{M1}_x\text{M2}_y\text{O}_2$

[0020] (在上述化学式1中,M1为Co或Mn,M2为选自由Al、Mn、Mg、Si、P、V、W、Zr、Ba及Ga构成的组的一种以上的元素, $-0.2 \leq a \leq 0.5$ , $0.01 \leq x \leq 0.5$ , $0.01 \leq y \leq 0.2$ )

[0021] 在本发明中,上述锂复合氧化物内的残留锂和上述锂降低用金属化合物反应形成的锂化合物以如下化学式2表示:

[0022] <化学式2> $\text{Li}_a\text{-M}'_b\text{-M}''_c\text{-O}_d$

[0023] (在上述化学式2总, $\text{M}'$ 为Al或Mn, $\text{M}''$ 包括选自由Co、Ba、B、Ti、Mn、Mg、Fe、Cu、Ag、Ca、Na、K、In、Ga、Ge、V、Mo、Nb、Si、W及Zr构成的组的一种以上的元素, $0 \leq a' \leq 3$ , $0 \leq b \leq 2$ , $0 \leq c \leq 10$ , $0 \leq d \leq 10$ )

[0024] 本发明在以上述化学式1表示的阳极活性物质表面包含以上述化学式2表示的锂化合物,而上述化学式1的阳极活性物质和上述化学式2的锂化合物的结晶结构不同。

[0025] 在本发明中,上述残留锂和锂降低用化合物反应形成的锂化合物选自以 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{LiTi}_2(\text{PO})_4$ 、 $\text{LiTi}_7\text{O}_4$ 、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{Zr}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{VO}_3$ 、 $\text{LiCoTiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiO}_3$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Ba}_{19}\text{Li}_{44}$ 、 $\text{BaLi}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{LiVP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{LiMnP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{WO}_5$ 及 $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 表示的组。

[0026] 在本发明中,上述锂降低用金属化合物以 $\text{MOH}$ 、 $\text{MOOH}$ 、 $\text{MO}_x$ (上述M选自由Co、Ni、Al、Ba、B、Ti、Mn、Mg、Fe、Cu、Ag、Ca、Na、K、In、Ga、Ge、V、Mo、Nb、Si及Zr构成的组, $0.001 \leq x \leq 2$ )表示。在本发明的锂复合氧化物的制造过程中,上述锂降低用金属化合物以固体状态混合。即上述锂降低用金属化合物为可在固体状态下与残留锂进行反应的化合物。

[0027] 本发明还提供本发明的锂复合氧化物的制造方法,包括:

[0028] 准备锂复合氧化物的步骤;

[0029] 将锂复合氧化物与锂降低用金属化合物进行混合的步骤;及

[0030] 向上述锂复合氧化物和锂降低用金属化合物的混合物施加能量的同时进行搅拌的步骤。

[0031] 在本发明的锂复合氧化物的制造方法中,上述锂降低用金属化合物选自由 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoOOH}$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 及 $\text{CoSO}_4$ 构成的组。

[0032] 在本发明的锂复合氧化物的制造过程中,上述锂复合氧化物和锂降低用金属化合物以固体状态混合。即本发明的锂复合氧化物的制造方法中,在防止现有技术的水洗工艺中发生的容量降低的同时,为降低残留锂,使固体状态的锂降低用金属化合物和阳极活性物质进行反应。

[0033] 如上所述,本发明的锂复合氧化物的制造方法,向锂复合氧化物和锂降低用金属化合物的混合物施加能量进行反应,从而生成与阳极活性物质不同结晶结构的锂化合物。

[0034] 发明效果

[0035] 本发明的锂复合氧化物,在表面包含残留锂和锂降低用化合物以固体状态相互反应生成的,与上述阳极活性物质不同结构的锂化合物,从而可调节表面的 $\text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{3+}$ 离子含量,在降低残留锂的同时,防止现有技术旨在降低残留锂的水洗工艺导致的裂化,从而可大幅增加容量。

## 附图说明

[0036] 图1为表示在层状阳极活性物质中 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}$ 的作用的示意图;

[0037] 图2为通过XPS测量在本发明一实施例中制造的锂复合氧化物中的 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}$ 的分布的结构曲线图。

## 具体实施方式

[0038] 下面,通过下面的实施例对本发明进行详细说明。但是,下列实施例只是示例性地说明本发明,而非限制本发明。具有与记载于本发明的权利要求书的技术思想相同的构成,获得相同技术效果的任何内容都应属于本发明的技术范围。

[0039] <实施例>锂复合氧化物的制造

[0040] 为通过共沉反应制造锂复合氧化物,制造以 $\text{NiCo}(\text{OH})_2$ 及 $\text{NiCoAl}(\text{OH})_2$ 表示的前体。

[0041] 向制得的前体添加作为锂化合物的 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,热处理制得锂二次电池用阳极活性物质。

[0042] 混合制造的锂复合氧化物和作为锂降低用化合物的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CoOOH}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及 $\text{CoSO}_4$ ,施加能量的同时进行搅拌。

[0043] 这样制造的锂复合氧化物和混合的锂降低用化合物如下表1所示。

[0044] [表1]

[0045]

	锂复合氧化物	锂降低用化合物	水洗工艺实施与否
实施例-1	$\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$	$\text{Co}_3\text{O}_4$	×
实施例-2	$\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$	$\text{CoOOH}$	×
实施例-3	$\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	×
比较例-1	$\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$	$\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoSO}_4$	○
比较例-2	$\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$	×	○
比较例-3	$\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$	×	×

[0046] <比较例>

[0047] 除制造活性物质后,利用含 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 或 $\text{CoSO}_4$ 盐的溶液实施水洗工艺之外,利用与上述实施例1相同的方法制造比较例1的阳极活性物质。

[0048] 未混合作为锂降低用化合物的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ ，在制造活性物质之后，利用不另外包含钴的蒸馏水实施水洗工艺制造比较例2的阳极活性物质。

[0049] 利用既未混合锂降低用化合物，也未在制造活性物质之后实施水洗工艺的方法，制造比较例3的阳极活性物质。

[0050] <实验例>XPS测量

[0051] 对在上述实施例及比较例制得的二次电池阳极活性物质测量XPS并将其结果表示于图2及下表2。

[0052] 可确认通过本发明，在无水洗工艺的情况下混合锂降低用化合物和固体，则 $\text{Ni}^{3+}$ 的含量较之 $\text{Ni}^{2+}$ 大幅增加，且 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 的比率最高。

[0053] [表2]

区分	XPS分析		
	$\text{Ni}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$
实施例-1	66.0%	34.0%	1.94
比较例-1	44.1%	55.9%	0.79
比较例-2	32.4%	67.6%	0.48
比较例-3	53.7%	46.3%	1.16

[0055] <实验例>残留锂测量

[0056] 测量在上述实施例及比较例制得的阳极活性物质的残留锂。

[0057] 具体而言，将生成的10g的锂复合氧化物浸渍于100g的蒸馏水之后，搅拌10分钟。完成搅拌之后，过滤获得过滤物，向其滴定0.1M的HCl溶液直至pH5。

[0058] 此时，测量添加的HCl溶液分析所使用的二次电池阳极活性物质的残留锂并将其结构表示于下表3。

[0059] [表3]

区分	残留锂 (ppm)		
	LiOH	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	自由Li
实施例-1	5021	6990	0.178
实施例-2	4948	7270	0.178
实施例-3	5012	6978	0.178
比较例-1	1311	1598	0.045
比较例-2	629	1628	0.026
比较例-3	7033	9914	0.250

[0061] <制造例>电池的制造

[0062] 利用在上述实施例及比较例制得的阳极活性物质制造电池。

[0063] 首先,以95:5:3的重量比混合二次电池阳极活性物质、作为导电材料的super-P及作为结合材料的聚偏二氟乙烯(PVdF)制得浆料。将制得的浆料均匀涂布于15 $\mu$ m厚度的铝箔上并在135℃下进行真空干燥制得锂二次电池用阳极。

[0064] 使用制得的锂二次电池用阳极、作为相对电极的锂箔、作为隔膜的25 $\mu$ m厚度的多孔性聚乙烯膜(Celgard LLC., Celgard 2300)及作为液体电解液的含有1.15M浓度的LiPF<sub>6</sub>的以3:7的体积混合碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯的溶剂制造纽扣电池。

[0065] <实验例>电池特性测量——容量特性

[0066] 测量在上述制造例中制造的包含本发明的阳极活性物质及比较例的阳极活性物质的电池的初始容量并将其结果表示于表4。

[0067] [表4]

区分	1St <sup>st</sup> 充电/放电 (0.15 C, 3.0~4.25V@25℃)		
	充电	放电	效率
	mAh/g	mAh/g	%
实施例-1	229.5	205.8	89.7
实施例-2	229.0	205.4	89.7
实施例-3	229.2	205.2	89.5
比较例-1	230.2	201.1	87.4
比较例-2	229.1	199.4	87.0
比较例-3	230.1	203.9	88.6

[0069] <实验例>电池特性测量——寿命特性及高温保存特性

[0070] 通过保存前后的电阻,测量包含在上述制造例中制造的本发明的阳极活性物质及比较例的阳极活性物质的电池的寿命特性及保温保存特性并将其结果表示于表5及表6。

[0071] [表5]

[0072]

区分	寿命 (@100循环)
	常温 (1C, 3.0~4.25V)
	%
实施例-1	93.1
实施例-2	93.3
实施例-3	93.9
比较例-1	78.9
比较例-2	72.3
比较例-3	87.8

[0073]

[表6]

[0074]

区分	寿命lmp	
	1st	100th
	$\Omega$	$\Omega$
实施例-1	2.9	12.3
实施例-2	2.0	11.3
实施例-3	1.9	11.5
比较例-1	3.6	19.9
比较例-2	22.0	51.5
比较例-3	4.7	37.6

[0075] 可从上表5及表6确认,在本发明的实施例的情况下,寿命特性较之比较例得到大幅改善。



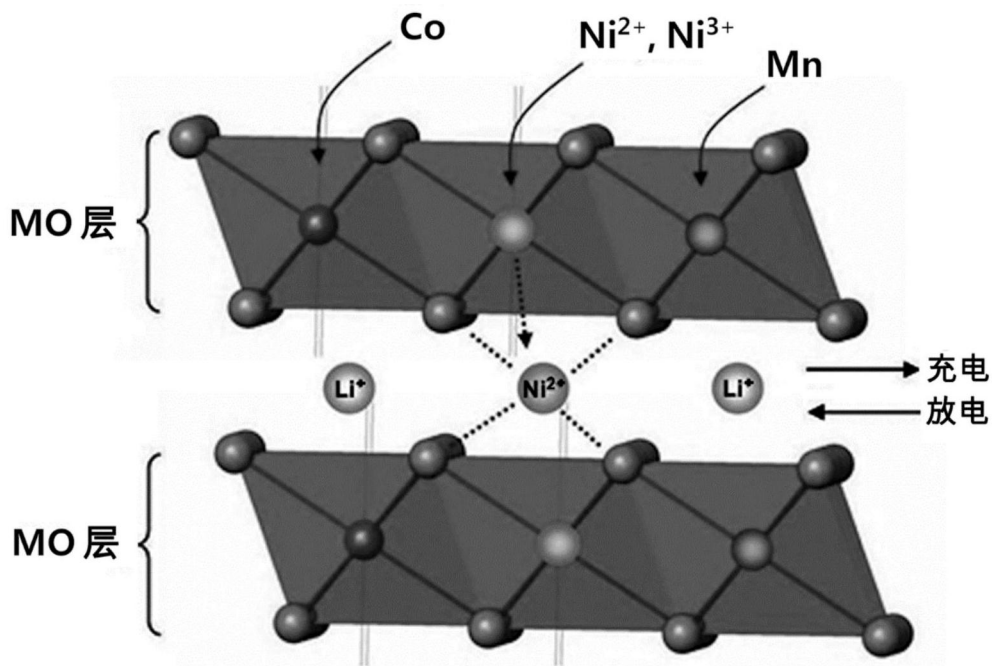


图1

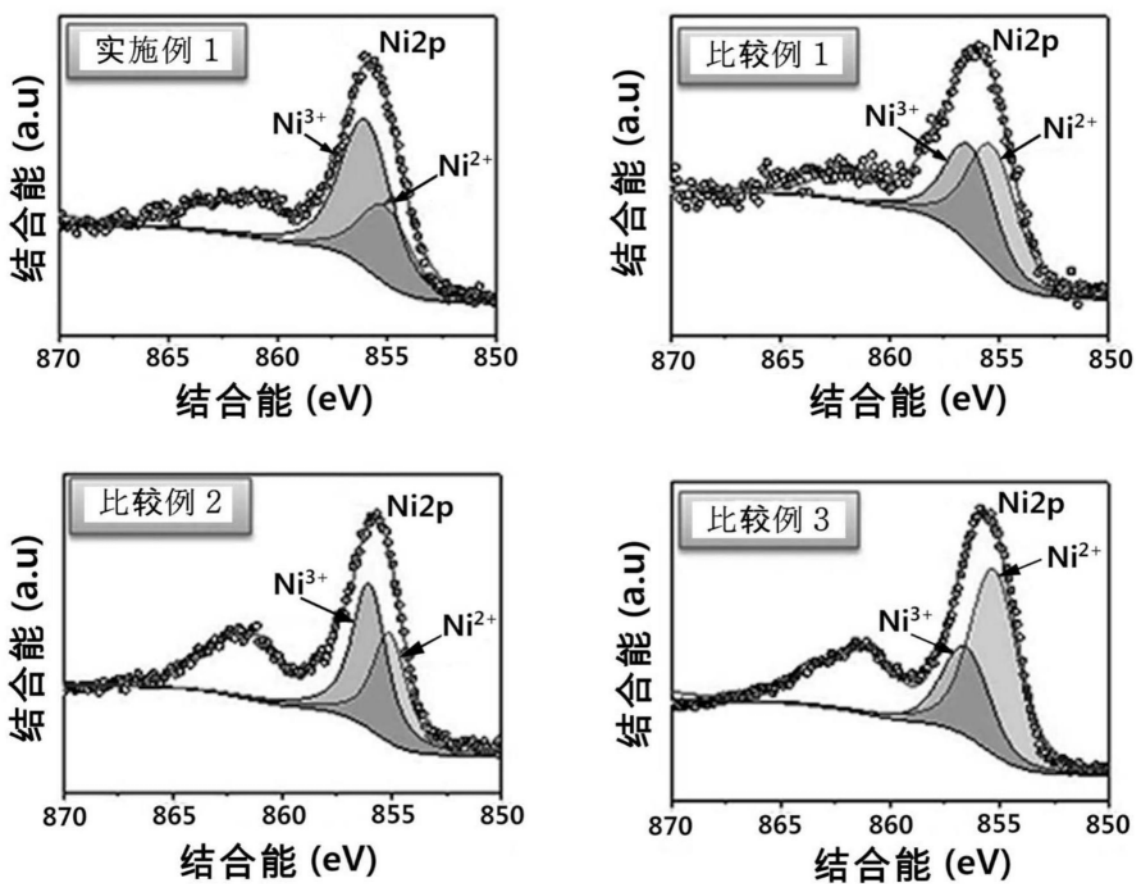


图2