



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112751018 B

(45) 授权公告日 2024.08.16

(21) 申请号 202011077894.6

(22) 申请日 2020.10.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112751018 A

(43) 申请公布日 2021.05.04

(30) 优先权数据
10-2019-0137149 2019.10.31 KR

(73) 专利权人 艾可普罗 BM 有限公司
地址 韩国忠清北道

(72) 发明人 崔文豪 徐峻源 尹振暻 李重汉
尹美慧 崔昇禹 崔光奭 张睿里
裴中浩

(74) 专利代理机构 北京铎霖知识产权代理有限公司 11722
专利代理师 李英艳 玉昌峰

(51) Int.Cl.

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

US 2005106463 A1, 2005.05.19

审查员 郑娇

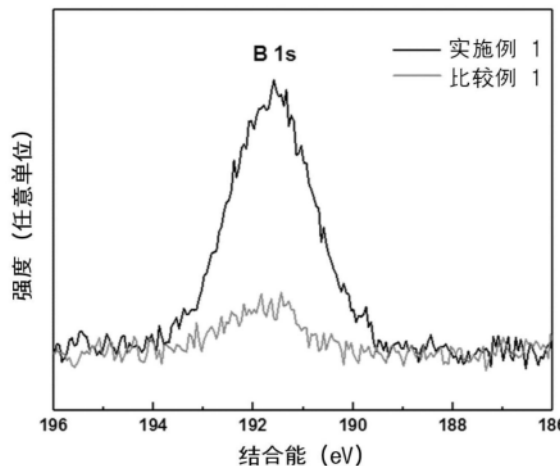
权利要求书1页 说明书14页 附图4页

(54) 发明名称

锂复合氧化物及包括其的锂二次电池

(57) 摘要

本发明涉及一种能够提高锂二次电池的容量特性和寿命特性的锂复合氧化物及包括其的锂二次电池。根据本发明,包括能够进行锂的吸附和放出的一次粒子及将上述一次粒子凝聚而成的二次粒子的锂复合氧化物的表面部中硼(B)和镍(Ni)的原子比存在于特定范围内,从而可以提高锂复合氧化物的稳定性,由此可以提高使用上述锂复合氧化物作为正极活性材料的锂二次电池的容量特性和寿命特性。



1. 一种锂复合氧化物,其特征在于,包括:

一次粒子,能够进行锂的吸留和放出;及

二次粒子,上述一次粒子凝聚而成,

上述锂复合氧化物包括i) 镍和钴、ii) 选自锰和铝中的至少一种以及iii) 硼,

上述锂复合氧化物的表面部中硼和镍的原子比满足以下式1:

[式1]

$$0.2 \leq B/Ni \leq 29.0,$$

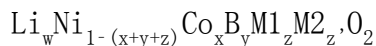
上述锂复合氧化物的表面部中硼与镍的原子比和上述锂复合氧化物的整体组成中硼与镍的原子比之比率为160以上且1500以下,

上述锂复合氧化物的表面部中元素的组成为从上述锂复合氧化物的最外表面到10nm深度为止存在的元素的组成。

2. 根据权利要求1所述的锂复合氧化物,其特征在于,

上述锂复合氧化物由下述化学式1表示:

[化学式1]



其中,M1为选自Mn和Al中的至少一种,M2为选自Mn、Ba、Ce、Hf、Ta、Cr、F、Mg、Al、Cr、V、Ti、Fe、Zr、Zn、Si、Y、Nb、Ga、Sn、Mo、W、P、Sr、Ge、Nd、Gd及Cu中的至少一种,M1和M2为相互不同的元素, $0.5 \leq w \leq 1.5$, $0 < x \leq 0.50$, $0 < y \leq 0.20$, $0 < z \leq 0.20$, $0 \leq z' \leq 0.20$ 。

3. 根据权利要求1所述的锂复合氧化物,其特征在于,

上述锂复合氧化物中硼和镍的原子比具有从上述锂复合氧化物的表面部朝向上述锂复合氧化物的中心部减少的梯度。

4. 根据权利要求1所述的锂复合氧化物,其特征在于,包括涂层,上述涂层覆盖选自在上述一次粒子之间的界面和上述二次粒子的表面中的区域中的至少一部分,在上述涂层存在含硼氧化物。

5. 根据权利要求4所述的锂复合氧化物,其特征在于,

上述涂层包括由下述化学式2表示的至少一种氧化物:

[化学式2]



其中,M3为选自Ni、Mn、Co、Fe、Cu、Nb、Mo、Ti、Al、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、B、P、Eu、Sm、W、Ce、V、Ba、Ta、Sn、Hf、Gd及Nd中的至少一种,且 $0 \leq a \leq 6$, $0 < b \leq 8$, $2 \leq c \leq 13$ 。

6. 根据权利要求5所述的锂复合氧化物,其特征在于,

上述涂层包括:

第一氧化物层,覆盖上述二次粒子的表面中至少一部分;及

第二氧化物层,覆盖未被上述第一氧化物层覆盖的上述二次粒子的表面和上述第一氧化物层的表面中至少一部分,

由上述化学式2表示的至少一种氧化物存在于上述第一氧化物层中,上述含硼氧化物存在于上述第二氧化物层中。

7. 一种锂二次电池,其特征在于,使用包括权利要求1至6中任一项所述的锂复合氧化物的正极。

锂复合氧化物及包括其的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种能够提高锂二次电池的容量特性和寿命特性的锂复合氧化物及包括其的锂二次电池。

背景技术

[0002] 电池利用正极和负极的能够电化学反应的物质来存储电力。这样的电池的代表性实例为在正极和负极的锂离子的嵌入/脱嵌过程中由化学势(chemical potential)的变化存储电能的锂二次电池。

[0003] 上述锂二次电池使用可逆地嵌入或脱嵌锂离子的材料作为正极活性材料和负极活性材料,并在上述正极和负极之间填充有机电解液或聚合物电解液来制成。

[0004] 作为锂二次电池的正极活性材料,已经使用锂复合氧化物,例如,正在研究 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 等的复合氧化物。

[0005] 在上述正极活性材料中,尽管广泛使用具有优异寿命和充放电效率的 LiCoO_2 ,但是上述材料由于用作原料的钴的资源有限而价格高,因此在价格竞争性方面具有局限性。

[0006] LiMnO_2 、 LiMn_2O_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, LiNiO_2 基正极活性材料虽然具有高放电容量的电池特性,但因锂和过渡金属之间的阳离子混排(cation mixing)问题,合成非常难,随之在率(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,产生大量的锂副产物,而因大部分锂副产物由 LiOH 及 Li_2CO_3 的化合物构成,从而存在在制造正极浆料时发生凝胶(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 Li_2CO_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。

[0008] 为了弥补这些缺点,对具有镍含量为60%以上的富镍正极活性材料作为二次电池正极活性材料的需求开始增加。然而,尽管上述富镍正极活性材料表现出高容量特性,但存在以下问题:随着正极活性材料中的镍含量增加,由于锂/镍阳离子混合而引起结构不稳定性。由于上述正极活性材料的结构不稳定性,锂二次电池不仅在高温下而且在室温下也会迅速劣化。

[0009] 因此,需要开发用于弥补上述富镍正极活性材料的问题的正极活性材料。

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 在锂二次电池市场中,电动汽车用锂二次电池的成长在市场中起主导作用,而锂二次电池中使用的正极活性材料的需求也在不断变化。

[0012] 例如,以往从确保安全性的观点上主要使用利用LFP的锂二次电池,但是近来,与LFP相比,具有每单位重量能量容量大的镍基锂复合氧化物的使用得到扩展。

[0013] 因此,本发明的目的在于提供一种能够提高锂二次电池的效率特性和寿命特性等

的富镍正极活性材料。

[0014] 并且,本发明的另一目的在于提供使用包含本文定义的锂复合氧化物的正极的锂二次电池。

[0015] 本发明的目的并不限于以上言及的目的(例如,电动汽车用途),并未言及的本发明的其它目的以及优点能够通过后述的说明进行理解,且通过本发明的实施例能够更清楚地进行理解。另外,可轻易理解本发明的目的以及优点能够通过权利要求书中的手段及其组合来实现。

[0016] 解决问题的方案

[0017] 以往,至于一般存在于锂复合氧化物中的轻元素(light element)即代表性地如硼等的元素,只能通过在制备上述锂复合氧化物时添加的含硼原料的含量预测上述锂复合氧化物中的含量,而无法具体确认上述锂复合氧化物中的轻元素相对于其他元素的含量如何。

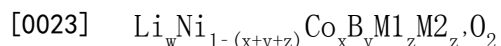
[0018] 并且,观察本发明的发明人通过反复实验得出的结果,在制备上述锂复合氧化物时添加的含轻元素原料的含量也很重要,但发现作为最终产物的上述锂复合氧化物中上述轻元素主要存在的位置或上述锂复合氧化物的特定区域中与上述轻元素不同的金属元素的相关关系(例如,含量比或原子比)特别重要。

[0019] 结果,本发明的发明人确认了上述锂复合氧化物的表面部中镍、硼、金属元素M1和M2的原子比的相关关系不仅可有助于锂复合氧化物的稳定性,进而可以有助于使用上述锂复合氧化物制备的锂二次电池的效率特性和寿命特性等电化学特性的提高。

[0020] 因此,根据本发明的一个方面,可以提供包括能够进行锂的吸留和放出的一次粒子及将上述一次粒子凝聚而成的二次粒子的锂复合氧化物,上述锂复合氧化物包括i) 镍(Ni)和钴(Co)、ii) 选自锰(Mn)和铝(Al)中的至少一种以及iii) 硼(B),上述锂复合氧化物的表面部中硼(B)和镍(Ni)的原子比存在于特定范围内。

[0021] 在一个实施例中,上述锂复合氧化物可以由下述化学式1表示。

[0022] [化学式1]



[0024] (其中,M1为选自Mn和Al中的至少一种,M2为选自Mn、Ba、Ce、Hf、Ta、Cr、F、Mg、Al、Cr、V、Ti、Fe、Zr、Zn、Si、Y、Nb、Ga、Sn、Mo、W、P、Sr、Ge、Nd、Gd及Cu中的至少一种,M1和M2为相互不同的元素, $0.5 \leq w \leq 1.5$, $0 \leq x \leq 0.50$, $0 < y \leq 0.20$, $0 \leq z \leq 0.20$, $0 \leq z' \leq 0.20$)

[0025] 并且,在本发明的另一实施例中,上述锂复合氧化物的表面部中的硼(B)与金属元素M1和M2的原子比可以存在于特定范围内。

[0026] 另外,根据本发明的另一方面,可以提供使用包括上述锂复合氧化物的正极的锂二次电池。

[0027] 发明的效果

[0028] 根据本发明,包括能够进行锂的吸留和放出的一次粒子及将上述一次粒子凝聚而成的二次粒子的锂复合氧化物的表面部中硼(B)和镍(Ni)的原子比存在于特定范围内,从而提高锂复合氧化物的稳定性,由此可以提高使用上述锂复合氧化物作为正极活性材料的锂二次电池的容量特性和寿命特性。

[0029] 以下对用于实施发明的具体事项进行说明,同时对本发明的具体效果与上述的效

果进行记述。

附图说明

[0030] 图1至图7为示出根据实施例和比较例制备的锂复合氧化物的XPS分析结果的曲线图。

[0031] 图8为示出根据实施例和比较例制备的锂复合氧化物的XRD分析结果的曲线图。

具体实施方式

[0032] 为了容易理解本发明,特定术语在本申请中被恰当地定义。除非本文中另外定义,本发明中使用的科学术语和技术术语具有本发明所属领域中的技术人员通常理解的含义。另外,除非上下文另外需要,否则单数形式的术语应当包括复数形式并且复数形式的术语应当包括单数形式。

[0033] 下面,对根据本发明的锂复合氧化物和使用包括上述锂复合氧化物的正极的锂二次电池进行进一步详细的说明。

[0034] 锂复合氧化物

[0035] 根据本发明的一个方面,提供一种锂复合氧化物,上述锂复合氧化物包括:一次粒子,能够进行锂的吸留和放出;及二次粒子,上述一次粒子凝聚而成。上述锂复合氧化物可以用作锂二次电池的正极活性材料。

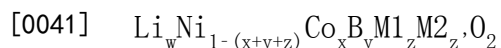
[0036] 其中,上述一次粒子是指一个晶粒(晶粒或微晶(grain or crystallite)),且二次粒子是指由多个一次粒子凝聚而成的凝聚体。上述一次粒子可以具有棒状、椭圆状和/或不规则形状。在构成上述二次粒子的上述一次粒子之间可能存在空隙和/或晶界(grain boundary)。

[0037] 例如,上述一次粒子可与上述二次粒子内的相邻一次粒子间隔开以形成内部空隙。另外,上述一次粒子可通过与内部空隙接触而形成存在于上述二次粒子内部的表面,而不通过与相邻的一次粒子接触而形成晶界。另一方面,存在于上述二次粒子的最外表面的上述一次粒子暴露于外气的表面形成上述二次粒子的表面。

[0038] 其中,上述一次粒子的平均长轴长度范围在0.01 μm 至5 μm ,优选在0.01 μm 至2 μm ,从而可以实现使用本发明的各种实施例的正极活性材料来制备的正极的最佳密度。另外,二次粒子的平均粒径可以根据凝聚的一次粒子数量而不同,但可以为0.1 μm 至30 μm 。

[0039] 在一个实施例中,上述锂复合氧化物可以为包括i)镍(Ni)和钴(Co)、ii)选自锰(Mn)和铝(Al)中的至少一种以及iii)硼(B)的化合物。更具体而言,上述锂复合氧化物可以由下述化学式1表示。

[0040] [化学式1]



[0042] (其中,M1为选自Mn和Al中的至少一种,M2为选自Mn、Ba、Ce、Hf、Ta、Cr、F、Mg、Al、Cr、V、Ti、Fe、Zr、Zn、Si、Y、Nb、Ga、Sn、Mo、W、P、Sr、Ge、Nd、Gd及Cu中的至少一种,M1和M2为相互不同的元素, $0.5 \leq w \leq 1.5$, $0 \leq x \leq 0.50$, $0 < y \leq 0.20$, $0 \leq z \leq 0.20$, $0 \leq z' \leq 0.20$)

[0043] 以往,至于一般存在于锂复合氧化物中的轻元素(light element)即代表性地如硼等的元素,只能通过在制备上述锂复合氧化物时添加的含硼原料的含量预测上述锂复合

氧化物中的含量,而无法具体确认上述锂复合氧化物中的轻元素相对于其他元素的含量如何。

[0044] 因此,在制备上述锂复合氧化物时添加的含轻元素原料的含量也很重要,但作为最终产物的上述锂复合氧化物中上述轻元素主要存在的位置或上述锂复合氧化物的特定区域中与上述轻元素不同的金属元素的相关关系(例如,含量比或原子比)特别重要。

[0045] 在本发明的一个实施例中,可通过对上述锂复合氧化物进行XPS分析来测得的上述锂复合氧化物的表面部中硼(B)和镍(Ni)的原子比可以满足以下式1。

[0046] [式1]

[0047] $0.2 \leq B/Ni \leq 29$

[0048] 此时,当上述锂复合氧化物的表面部中的B/Ni小于0.2时,寿命特性有可能劣化。当上述锂复合氧化物的表面部中的B/Ni超过29.0时,反而存在电池效率降低,放电容量降低的问题。

[0049] 并且,上述锂复合氧化物中硼(B)和镍(Ni)的原子比(B/Ni)可以具有从上述锂复合氧化物的表面部朝向上述锂复合氧化物的中心部减少的梯度。

[0050] 如上所述,通过从上述锂复合氧化物的表面部朝向上述锂复合氧化物的中心部的硼和镍的原子比的梯度,可以提高上述锂复合氧化物的结构稳定性并防止电池容量降低和电阻上升等问题。

[0051] 并且,上述锂复合氧化物可以包括覆盖上述一次粒子(例如,上述一次粒子之间的界面)和/或通过将上述一次粒子凝聚而形成的二次粒子的表面中的至少一部分的涂层。

[0052] 例如,上述涂层可以以覆盖上述一次粒子的暴露表面中至少一部分的方式存在。尤其,上述涂层可以以覆盖存在于上述二次粒子的最外围的上述一次粒子的暴露表面中至少一部分的方式存在。

[0053] 由此,上述涂层可以作为连续或不连续涂覆上述一次粒子和/或通过将上述一次粒子凝聚而形成的上述二次粒子的表面的层存在。当上述涂层以不连续的方式存在时,可以以岛(island)形式存在。

[0054] 并且,根据情况,上述氧化物不仅可以存在于上述一次粒子之间的界面和在上述二次粒子的表面中至少一部分,也可以存在于上述二次粒子中所形成的内部空隙。

[0055] 如上存在的涂层可以有助于改善正极活性材料的物理和电化学特性。

[0056] 此时,上述涂层可以以与上述一次粒子和/或通过将上述一次粒子凝聚而形成的上述二次粒子不形成境界的固溶体形式存在,但本发明不限于此。

[0057] 在上述涂层可以存在含硼(B)氧化物。也就是说,上述涂层可以被定义为含硼氧化物存在的区域。

[0058] 并且,在另一实施例中,在上述涂层还可存在由下述化学式2表示的至少一种氧化物。

[0059] [化学式2]

[0060] $Li_a M3_b O_c$

[0061] (其中,M3为选自Ni、Mn、Co、Fe、Cu、Nb、Mo、Ti、Al、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、B、P、Eu、Sm、W、Ce、V、Ba、Ta、Sn、Hf、Ce、Gd及Nd中的至少一种,且 $0 \leq a \leq 6$, $0 \leq b \leq 8$, $2 \leq c \leq 13$)

[0062] 当在上述涂层还存在由化学式2表示的至少一种氧化物时,上述氧化物可以为与

含硼氧化物不同的氧化物。

[0063] 由上述化学式2表示的氧化物为通过将锂和由M3表示的元素复合化而成的氧化物或M3的氧化物,上述氧化物的实例可以为 $\text{Li}_a\text{W}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Al}_b\text{O}_c$ 、 Co_bO_c 、 Al_bO_c 、 W_bO_c 、 Zr_bO_c 或 Ti_bO_c 等,但上述实例仅是为了便于理解而记载的,而在本文中定义的上述氧化物并不限于上述实例。

[0064] 在另一实施例中,由上述化学式2表示的氧化物可以为通过将锂和由M3表示的至少两种元素复合化而成的氧化物或进一步包括通过将锂和由M3表示的至少两种元素复合化而成的氧化物。通过将锂和由M3表示的至少两种元素复合化而成的氧化物的实例可以为 $\text{Li}_a(\text{W}/\text{Ti})_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a(\text{W}/\text{Zr})_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a(\text{W}/\text{Ti}/\text{Zr})_b\text{O}_c$ 及 $\text{Li}_a(\text{W}/\text{Ti}/\text{B})_b\text{O}_c$ 等,但本发明并不限于此。

[0065] 此时,上述含硼氧化物可以为由下述化学式3表示的硼酸酯类化合物或硼酸锂(lithium borate, LBO)类化合物,或由下述化学式3表示的化合物和其他化合物(例如,由化学式2表示的氧化物)的复合氧化物。

[0066] [化学式3]

[0067] $\text{Li}_a\text{B}_b\text{M}_4\text{O}_c$

[0068] (其中, M4为选自Ni、Mn、Co、Fe、Cu、Nb、Mo、Ti、Al、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、P、Eu、Sm、W、Ce、V、Ba、Ta、Sn、Hf、Ce、Gd及Nd中的至少一种,且 $0 \leq a \leq 6$, $0 \leq b \leq 8$, $0 \leq b' \leq 8$, $2 \leq c \leq 13$)

[0069] 上述含硼氧化物的非限制性实例包括 B_2O_3 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ 等。

[0070] 并且,上述涂层可以具有含硼的氧化物和由化学式2表示的氧化物同时存在于一层中的形态,或含硼的氧化物和由化学式2表示的氧化物分别存在于各个层的形态。

[0071] 例如,上述涂层可以包括第一氧化物层和第二氧化物层,上述第一氧化物层包含至少一种由上述化学式2表示的氧化物,上述第二氧化物层包含含硼氧化物。

[0072] 此时,上述第一氧化物层可以以覆盖存在于上述二次粒子的最外围的上述一次粒子的暴露表面(即,上述二次粒子的表面)中至少一部分的方式存在。并且,上述第二氧化物层可以以覆盖未被上述第一氧化物层覆盖的上述一次粒子的暴露表面和上述第一氧化物层的表面中至少一部分的方式存在。

[0073] 尤其,上述第二氧化物层以整体上不覆盖未被上述第一氧化物层覆盖的上述一次粒子的暴露表面和上述第一氧化物层的表面的方式存在,从而可以提高锂离子传导效率。

[0074] 如上所述,根据本实施例的锂复合氧化物包括涂层,上述涂层覆盖在上述一次粒子(例如,上述一次粒子之间的界面)和/或通过将上述一次粒子凝聚而形成的二次粒子的表面中至少一部分,从而可以提高结构稳定性。并且,当使用上述锂复合氧化物作为用于锂二次电池的正极活性材料时,可以提高寿命和容量特性。

[0075] 并且,上述涂层不仅减少上述锂复合氧化物中的残余锂,还用作锂离子的移动路径(扩散路径(diffusion path)),从而可以影响锂二次电池的效率特性提高。

[0076] 进而,上述氧化物可以呈现从上述二次粒子的表面部朝向上述二次粒子的中心部减少的浓度梯度。由此,上述氧化物的浓度可以从上述二次粒子的最外表面朝向上述二次粒子的中心部减少。

[0077] 如上所述,上述氧化物呈现从上述二次粒子的表面部朝向上述二次粒子的中心部

减少的浓度梯度,从而不仅通过有效地减少存在于上述正极活性材料的表面的残余锂来预先防止由于未反应残余锂引起的副反应。并且,还可以通过上述氧化物防止上述正极活性材料的表面内侧区域的结晶度降低。此外,可以通过上述氧化物防止在电化学反应中正极活性材料的整体结构崩溃。

[0078] 锂二次电池

[0079] 根据本发明的另一方面,可以提供包含正极集电体和形成在上述正极集电体上的正极活性材料层的正极。其中,上述正极活性材料层可以包括根据本发明的各种实施例的锂复合氧化物作为正极活性材料。

[0080] 因此,将省略对锂复合氧化物进行详细描述,下面将仅描述以上未描述的其余的构成。另外,下面,为了方便将上述锂复合氧化物称为正极活性材料。

[0081] 上述正极集电体没有特别限制,只要其具有导电性而不导致电池中发生化学变化即可,且其实例可以包括:不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳、或表面经碳、镍、钛、银等处理过的铝或不锈钢。另外,上述正极集电体通常可以具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度,或者可以通过在上述集电体表面上形成微小的凹凸来增加正极活性材料的粘附力。例如,可以使用多种形式如膜、片、箱、网、多孔材料、泡沫和无纺布。

[0082] 上述正极活性材料层可以通过将正极浆组合物涂布于上述正极集电体上来制备,上述正极浆组合物包括上述正极活性材料和导电材料,且根据需要选择性地包括粘合剂。

[0083] 其中,相对于正极活性材料层的总重量,上述正极活性材料的含量可以为80重量%至99重量%,更具体而言,可以为85重量%至98.5重量%。当上述正极活性材料的含量在上述范围内时,可以具有优异的容量特性,但本发明不一定限于此。

[0084] 上述导电材料用于向电极提供导电性,并且可以无限制地使用,只要其具有电子传导性而不会导致组装的电池中发生化学变化即可。其具体实例可包括:石墨如天然石墨或人造石墨;碳类材料如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑、热裂法炭黑或碳纤维;金属粉末或金属纤维如铜、镍、铝或银;导电晶须如氧化锌晶须、钛酸钾晶须;导电金属氧化物如氧化钛;或导电聚合物如聚亚苯基衍生物等,且这些物质可以作为一种单独使用、或作为两种以上的混合物使用。相对于正极活性材料层的总重量,上述导电材料的含量可以为0.1重量%至15重量%。

[0085] 上述粘合剂起到将正极活性材料粒子彼此粘附并提高正极活性材料和集电体的粘附力的作用。其具体实例可以包括:聚偏二氟乙烯(PVDF)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HFP)、聚乙烯醇、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM)、磺化的EPDM、丁苯橡胶(SBR)、氟橡胶或其各种共聚物等,且这些物质可以作为一种单独使用、或作为两种以上的混合物使用。相对于正极活性材料层的总重量,上述粘合剂的含量可以为0.1重量%至15重量%。

[0086] 除了使用上述正极活性材料之外,可以使用普通的正极制备方法来制备上述正极。具体而言,通过将正极浆组合物涂布到正极集电体上,并然后对制得物进行干燥并压延,从而可以制备上述正极,所述正极浆组合物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制得。

[0087] 上述溶剂可以是本领域通常使用的溶剂,并且可以包括二甲基亚砷(dimethyl

sulfoxide, DMSO)、异丙醇(isopropyl alcohol)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮(acetone)、水等,并且这些物质可以作为一种物质单独使用,或作为两种以上的混合物使用。考虑浆料的涂布厚度和制备产率,只要是上述溶剂能够使上述正极活性材料、导电材料和粘合剂溶解或分散且在其后用于制备正极的涂布时具有足以获得优异的厚度均匀性的粘度时,所用溶剂的使用量就是足够的。

[0088] 并且,在另一实施例中,也可以通过将上述正极浆组合物浇铸在单独的载体上,并然后将从该载体剥离而得到的膜层压在正极集电体上来制备上述正极。

[0089] 另外,根据本发明的另一方面,可以提供一种包含上述正极的电化学装置。上述电化学装置可以具体地是电池、电容器等,且更具体地,可以是锂二次电池。

[0090] 具体而言,上述锂二次电池可包括正极、与上述正极相对定位的负极以及介于上述正极和上述负极之间的隔膜和电解质。其中,由于上述正极与上面描述的正极相同,因此为了方便起见将省略详细描述,并且下面仅具体描述以上未描述的其余的构成。

[0091] 上述锂二次电池可以选择性地进一步包含容纳上述正极、上述负极和上述隔膜的电极组件的电池容器、和密封上述电池容器的密封构件。

[0092] 上述负极可以包含负极集电体和位于上述负极集电体上的负极活性材料层。

[0093] 上述负极集电体没有特别限制,只要其具有高导电性而不导致电池中发生化学变化即可,且其实例可以包括:铜、不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳、或表面经碳、镍、钛、银等处理过的铜或不锈钢、铝-镉合金等。另外,负极集电体通常可以具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度,或者与正极集电体同样可以通过在上述集电体表面上形成微小的凹凸来增加负极活性材料的粘附力。例如,可以使用多种形式如膜、片、箱、网、多孔材料、泡沫和无纺布。

[0094] 上述负极活性材料层可以通过将负极浆组合物涂布于上述负极集电体上来制备,上述负极浆组合物包括上述负极活性材料和导电材料,且根据需要选择性地包括粘合剂。

[0095] 上述负极活性材料可以使用能够可逆地嵌入并脱嵌锂的化合物。其具体实例可包括:碳材料如人造石墨、天然石墨、石墨化碳纤维和无定形碳;能够与锂合金化的金属化合物如Si、Al、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd、Si合金、Sn合金或Al合金;能够掺杂和去掺杂锂的金属氧化物如 SiO_β ($0 < \beta < 2$)、 SnO_2 、钒氧化物和锂钒氧化物;或包含金属化合物和碳化合物的复合物如Si-C复合物或Sn-C复合物,并且可以使用这些物质中的任意一种物质或两种以上的混合物。另外,可以使用金属锂薄膜作为负极活性材料。另外,碳材料可以使用低结晶碳和高结晶碳两者。低结晶碳通常包括软碳(soft carbon)和硬碳(hard carbon),且高结晶碳通常包括:无定形、板状、鳞状、球状或纤维状天然石墨或人造石墨,以及高温烧结碳如漂浮石墨(Kish graphite)、热解碳(pyrolytic carbon)、中间相沥青类碳纤维(mesophase pitch based carbon fiber)、中间相碳微球(meso-carbon microbeads)、中间相沥青(Mesophase pitches)和石油或煤焦油沥青衍生的焦炭(petroleum or coal tar pitch derived cokes)。

[0096] 基于负极活性材料层的总重量,上述负极活性材料的含量可以为80重量%至99重量%。

[0097] 上述粘合剂是有助于导电材料、活性材料及集电体之间的结合的成分,其含量通常基于负极活性材料层的总重量可以为0.1重量%至10重量%。上述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、

聚乙烯基吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)、磺化的EPDM、苯乙烯-丁二烯橡胶、腈基丁二烯橡胶、氟橡胶及其各种共聚物等。

[0098] 上述导电材料是用于进一步提高负极活性材料的导电性的成分,基于负极活性材料层的总重量,导电材料的含量可以为10重量%或更少,优选地,可以为5重量%或更少。上述导电材料不受任何限制,只要其具有导电性并且不会引起该电池中的化学变化即可,并且可以使用导电材料,例如石墨如天然石墨或人造石墨;炭黑如乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑或热裂法炭黑;导电纤维如碳纤维或金属纤维;金属粉末如碳氟化合物、铝或镍粉末;导电晶须如锌氧化物或钛酸钾;导电金属氧化物如钛氧化物;和聚亚苯基衍生物。

[0099] 在一实施例中,可以通过如下操作来制备上述负极活性材料层:将使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于溶剂中来制备的负极浆组合物涂布在负极集电体上并对制得物进行干燥;或者通过将上述负极浆组合物浇铸在单独的载体上,并将从该载体剥离而得到的膜层压在上述负极集电体上。

[0100] 另一方面,在上述锂二次电池中,隔膜将负极和正极隔开,并且提供锂离子的迁移通道,并且没有特别限制,只要其通常用作锂二次电池中的隔膜即可。特别地,对电解质离子迁移的阻力低且含电解质液体水分的能力优异的隔膜是优选的。具体地,可以使用:多孔聚合物膜,例如由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备的多孔聚合物膜;或其两层以上的层压结构。另外,可以使用常用的多孔无纺布如由高熔点玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维制成的无纺布。另外,为了确保耐热性和机械强度,还可使用包含陶瓷成分或聚合物材料的涂布的隔膜,并且可以选择性地以单层或多层结构的方式使用。

[0101] 另外,本发明中使用的电解质可以包括能够用于锂二次电池制备中的有机类液体电解质、无机类液体电解质、固体聚合物电解质、凝胶型聚合物电解质、固体无机电解质、熔融无机电解质等,但本发明不限于此。

[0102] 具体而言,上述电解质可以包含有机溶剂和锂盐。

[0103] 上述有机溶剂可以没有特别限制地使用,只要其能够起到参与电池电化学反应的离子能够迁移的介质的作用即可。有机溶剂的具体实例可以包括:酯类溶剂如乙酸甲酯(methyl acetate)、乙酸乙酯(ethyl acetate)、 γ -丁内酯(γ -butyrolactone)或 ϵ -己内酯(ϵ -caprolactone)等;醚类溶剂如二丁基醚(dibutyl ether)或四氢呋喃(tetrahydrofuran);酮类溶剂如环己酮(cyclohexanone);芳族烃类溶剂如苯(benzene)或氟苯(fluorobenzene);碳酸酯类溶剂如碳酸二甲酯(dimethylcarbonate,DMC)、碳酸二乙酯(diethylcarbonate,DEC)、碳酸甲乙酯(methylethylcarbonate,MEC)、碳酸乙甲酯(ethylmethylcarbonate,EMC)、碳酸亚乙酯(ethylene carbonate,EC)或碳酸亚丙酯(propylene carbonate,PC);醇类溶剂如乙醇或异丙醇;腈如R-CN(R为C₂~C₂₀的直链、支链或环状烃基,且可包含双键芳族环或醚键);酰胺如二甲基甲酰胺;二氧戊环如1,3-二氧戊环;环丁砜(sulfolane)等。其中,碳酸酯类溶剂是优选的,且能够增强电池的充电和放电性能的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、碳酸亚丙酯等)与低粘度线性碳酸酯类化合物(例如碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等)的混合物是更优选的。在这种情况下,以体积比约1:1至1:9的方式混合环状碳酸酯和链状碳酸酯可以产生优异的电解液性能。

[0104] 上述锂盐可以没有特别限制地使用,只要其是能够在锂二次电池中提供锂离子的化合物即可。锂盐的具体实例可以包括 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 等。可以以0.1M至2.0M的浓度范围有利地使用锂盐。当以上述范围包含锂盐浓度时,电解质具有适当的导电性和粘度,由此能够展示优异的电解质性能,且锂离子能够有效地迁移。

[0105] 在上述电解质中,为了增加电池寿命性质、抑制电池容量的下降、提高电池放电容量等,除了上述电解质形成成分之外,可以还包含一种或多种添加剂,包括例如:卤代碳酸亚烷基酯类化合物如二氟代碳酸亚乙酯、吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正甘醇二甲醚(n-glyme)、六磷酸三酰胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代的恶唑烷酮、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。其中,相对于电解质的总重量,上述添加剂的含量可以为0.1重量%至5重量%。

[0106] 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展示优异的放电容量、输出特性和寿命特性,并因此用于如下领域:便携式装置如移动电话、膝上型计算机和数码相机的领域;以及机动车辆如混合动力机动车辆(hybrid electric vehicle, HEV)等的领域。

[0107] 根据本发明的锂二次电池的外形不受特别限制,而可以具有使用罐头的圆柱形、角形、袋(pouch)形或硬币(coin)形。并且,优选地,锂二次电池可以用作小型装置的电源的电池单元中使用,也可以用作包含多个电池单元的中型和大型电池模块的单元电池。

[0108] 根据本发明的另一方面,可以提供包括上述锂二次电池作为单元电池的电池模块和/或包括其的电池组。

[0109] 上述电池模块或上述电池组可以用于电动工具(Power Tool);包括电动车辆(Electric Vehicle, EV)、混合动力车辆和插电式混合动力车辆(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)的电动车;或用于存储电力的系统中的一种以上的中型和大型装置的电源。

[0110] 在下文中,将参考实施例更详细地描述本发明。然而,应理解,这些实施例仅用于说明目的,不应解释为限制本发明的范围。

[0111] 实验例1. 锂复合氧化物的制备

[0112] (1) 实施例1

[0113] 首先,准备硫酸镍、硫酸钴及硫酸锰,并通过进行共沉淀反应来合成前体,将 LiOH 添加到合成的前体中,随后烧成以制备锂复合氧化物。具体而言,在将 LiOH 与前体混合之后,在烧结炉中保持 O_2 气氛并以每分钟 1°C 升温至 790°C ,热处理10小时,然后自然冷却以获得锂复合氧化物。

[0114] 接着,将蒸馏水加入到上述锂复合氧化物中,然后用水洗涤1小时,将洗涤的锂复合氧化物过滤并干燥。

[0115] 然后,在使用加热搅拌器将上述锂复合氧化物和含硼原料(H_3BO_3)混合在一起的同时进行热处理。混合含硼原料(H_3BO_3),使得其含量相对于上述锂复合氧化物的总重量为0.3重量%,在 O_2 气氛下以每分钟 1°C 升温,在搅拌的同时热处理5小时,然后自然冷却以获得锂复合氧化物。

[0116] (2) 实施例2

[0117] 首先,准备硫酸镍、硫酸钴及硫酸锰,并通过进行共沉淀反应来合成前体,将LiOH和 H_3BO_3 添加到合成的前体中,随后烧成以制备锂复合氧化物。具体而言,在将LiOH和 H_3BO_3 与前体混合之后,在烧结炉中保持 O_2 气氛并以每分钟 $1^\circ C$ 升温至 $790^\circ C$,热处理10小时,然后自然冷却以获得锂复合氧化物。

[0118] 接着,将蒸馏水加入到上述锂复合氧化物中,然后用水洗涤1小时,将洗涤的锂复合氧化物过滤并干燥。

[0119] 然后,在使用加热搅拌器将上述锂复合氧化物和含硼原料(H_3BO_3)混合在一起的同时进行热处理。混合含硼原料(H_3BO_3),使得其含量相对于上述锂复合氧化物的总重量为0.3重量%,在 O_2 气氛下以每分钟 $1^\circ C$ 升温,在搅拌的同时热处理5小时,然后自然冷却以获得锂复合氧化物。

[0120] (3) 实施例3

[0121] 首先,准备硫酸镍、硫酸钴及硫酸锰,并通过进行共沉淀反应来合成前体,将LiOH、 Al_2O_3 、 TiO_2 及 ZrO_2 添加到合成的前体中,随后烧成以制备锂复合氧化物。具体而言,在将LiOH、 Al_2O_3 、 TiO_2 及 ZrO_2 与前体混合之后,在烧结炉中保持 O_2 气氛并以每分钟 $1^\circ C$ 升温至 $790^\circ C$,热处理10小时,然后自然冷却以获得锂复合氧化物。

[0122] 接着,将蒸馏水加入到上述锂复合氧化物中,然后用水洗涤1小时,将洗涤的锂复合氧化物过滤并干燥。

[0123] 然后,在使用加热搅拌器将上述锂复合氧化物和含硼原料(H_3BO_3)混合在一起的同时进行热处理。混合含硼原料(H_3BO_3),使得其含量相对于上述锂复合氧化物的总重量为0.3重量%,在 O_2 气氛下以每分钟 $1^\circ C$ 升温,在搅拌的同时热处理5小时,然后自然冷却以获得锂复合氧化物。

[0124] (4) 实施例4

[0125] 首先,准备硫酸镍、硫酸钴及硫酸锰,并通过进行共沉淀反应来合成前体,将LiOH添加到合成的前体中,随后烧成以制备锂复合氧化物。具体而言,在将LiOH与前体混合之后,在烧结炉中保持 O_2 气氛并以每分钟 $1^\circ C$ 升温至 $790^\circ C$,热处理10小时,然后自然冷却以获得锂复合氧化物。

[0126] 接着,将蒸馏水加入到上述锂复合氧化物中,然后用水洗涤1小时,将洗涤的锂复合氧化物过滤并干燥。

[0127] 然后,在使用加热搅拌器将上述锂复合氧化物和含硼原料(H_3BO_3)、含铝原料(Al_2O_3)、含钛原料(TiO_2)及含锆原料(ZrO_2)混合在一起的同时进行热处理。混合含硼原料(H_3BO_3),使得其含量相对于上述锂复合氧化物的总重量为0.3重量%,在 O_2 气氛下以每分钟 $1^\circ C$ 升温,在搅拌的同时热处理5小时,然后自然冷却以获得锂复合氧化物。

[0128] (5) 实施例5

[0129] 除了在实施例1中混合锂复合氧化物和含硼原料(H_3BO_3)时混合使得含硼原料(H_3BO_3)的含量相对于上述锂复合氧化物的总重量为0.06重量%之外,其余以与实施例1相同的方式制备锂复合氧化物。

[0130] (6) 实施例6

[0131] 除了在实施例1中混合锂复合氧化物和含硼原料(H_3BO_3)时混合使得含硼原料

(H_3BO_3) 的含量相对于上述锂复合氧化物的总重量为0.55重量%之外,其余以与实施例1相同的方式制备锂复合氧化物。

[0132] (7) 实施例7

[0133] 除了在实施例1中混合锂复合氧化物和含硼原料(H_3BO_3)时混合使得含硼原料(H_3BO_3)的含量相对于上述锂复合氧化物的总重量为0.9重量%之外,其余以与实施例1相同的方式制备锂复合氧化物。

[0134] (8) 比较例1

[0135] 除了在将洗涤的锂复合氧化物过滤并干燥之后使用混合器将上述锂复合氧化物和含硼原料(H_3BO_3)混合在一起,然后在烧结炉中保持 O_2 气氛并以每分钟 $2^\circ C$ 升温,热处理5小时,然后自然冷之外,其余以与实施例1相同的方式制备锂复合氧化物。

[0136] (9) 比较例2

[0137] 除了在将洗涤的锂复合氧化物过滤并干燥之后使用混合器将上述锂复合氧化物和含硼原料(H_3BO_3)混合在一起,然后在烧结炉中保持 O_2 气氛并以每分钟 $2^\circ C$ 升温,热处理5小时,然后自然冷之外,其余以与实施例2相同的方式制备锂复合氧化物。

[0138] (10) 比较例3

[0139] 除了在将洗涤的锂复合氧化物过滤并干燥之后使用混合器将上述锂复合氧化物和含硼原料(H_3BO_3)混合在一起,然后在烧结炉中保持 O_2 气氛并以每分钟 $2^\circ C$ 升温,热处理5小时,然后自然冷之外,其余以与实施例3相同的方式制备锂复合氧化物。并且,在上述混合时,混合使得含硼原料(H_3BO_3)的含量相对于锂复合氧化物的总重量为1.0重量%。

[0140] (11) 比较例4

[0141] 除了在将洗涤的锂复合氧化物过滤并干燥之后使用混合器将上述锂复合氧化物和含硼原料(H_3BO_3)、含铝原料(Al_2O_3)、含钛原料(TiO_2)及含锆原料(ZrO_2)混合在一起,然后在烧结炉中保持 O_2 气氛并以每分钟 $2^\circ C$ 升温,热处理5小时,然后自然冷之外,其余以与实施例4相同的方式制备锂复合氧化物。并且,在上述混合时,混合使得含硼原料(H_3BO_3)的含量相对于锂复合氧化物的总重量为1.2重量%。

[0142] 下述表1示出根据各个实施例和比较例制备的锂复合氧化物的组成。通过ICP分析导出上述锂复合氧化物的组成。

[0143] 表1

分类	Li/金属 (摩尔比)	摩尔比			B (ppm)	Al (ppm)	Ti (ppm)	Zr (ppm)	B/Ni
		Ni/ (Ni+Co+Mn)	Co/ (Ni+Co+Mn)	Mn/ (Ni+Co+Mn)					
实施例1	1.03	80	8	12	545	0	0	0	0.0062
实施例2	1.04	80	8	12	861	0	0	0	0.0103
实施例3	1.03	80	8	12	536	1625	1225	1033	0.0064
实施例4	1.02	80	8	12	550	1651	1212	1028	0.0064
实施例5	1.03	80	8	12	118	0	0	0	0.0013
实施例6	1.02	80	8	12	1037	0	0	0	0.0113
实施例7	1.03	80	8	12	1702	0	0	0	0.0192
比较例1	1.03	80	8	12	551	0	0	0	0.0006
比较例2	1.04	80	8	12	875	0	0	0	0.0011
比较例3	1.03	80	8	12	1766	1631	1287	1029	0.0202
比较例4	1.02	80	8	12	2198	1660	1206	1042	0.0255

[0144] 实验例2. 锂复合氧化物的XPS分析结果

[0146] 对根据实施例和比较例制备的锂复合氧化物进行XPS分析,以确认在锂复合氧化物的表面部中元素的组成。通过使用Quantum 2000(Physical Electronics公司)(加速电压:0.5~15keV,300W,能量分辨率:约1.0eV,最小分析区域:10micro,溅射速率:0.1nm/分钟)来进行XPS分析。

[0147] 下述表2示出根据上述XPS分析的根据各个实施例和比较例制备的锂复合氧化物的表面部中元素的组成。下述表2中记载的锂复合氧化物的表面部中元素的组成示出从上述锂复合氧化物的最外表面到10nm深度为止存在的元素的组成。

[0148] 表2

[0149]

分类	Ni	Co	Mn	B	Al	Ti	Zr	B/Ni
实施例1	4.38	0.95	2.31	15.49	0	0	0	3.54
实施例2	4.11	0.88	2.06	15.98	0	0	0	3.89
实施例3	4.01	0.73	1.97	13.88	0.31	0.15	0.02	3.46
实施例4	3.18	0.57	1.56	11.76	3.12	1.61	0.13	3.70
实施例5	9.45	1.54	3.33	2.01	0	0	0	0.21
实施例6	2.09	0.41	1.34	22	0	0	0	10.5
实施例7	0.87	0.18	0.61	25.9	0	0	0	28.8
比较例1	7.01	1.38	3.17	0.45	0	0	0	0.06
比较例2	6.87	1.23	2.99	1.16	0	0	0	0.17
比较例3	0.64	0.15	0.43	21.02	0.12	0.06	0.01	32.84
比较例4	0.51	0.14	0.42	25.31	0.43	1.47	0.1	49.63

[0150] 使用XPS深度剖面(XPS depth profile)分析方法(离子能量:2000eV,光斑尺寸:200 μ m),从根据实施例1至实施例4的锂复合氧化物的最外表面蚀刻约25nm,然后相同地通过XPS分析来分析硼和镍的原子比。类似地,通过用相同的方法再次蚀刻经过一次表面蚀刻的锂复合氧化物,然后通过XPS分析来分析硼和镍的原子比,以确认B/Ni值是否从锂复合氧化物的表面部朝着中心部改变。上述XPS分析结果示于下述表3中。

[0151] 表3

[0152]

分类	第1次-B/Ni	第2次-B/Ni
实施例1	0.86	0.52
实施例2	0.91	0.59
实施例3	0.84	0.49
实施例4	0.75	0.44

[0153] 参照上述表3的结果,可以确认通过XPS分析确认的锂复合氧化物中B/Ni具有从上述锂复合氧化物的表面部朝向中心部减少的浓度梯度。如上所述,通过B/Ni的浓度梯度方向可以使使用上述锂复合氧化物的锂二次电池的电池容量减少最小化并提高寿命特性。

[0154] 表4

[0155]

分类	X	Y	Y/X
实施例1	0.0062	3.54	570.97
实施例2	0.0103	3.89	377.67

实施例3	0.0064	3.46	540.63
实施例4	0.0064	3.70	578.13
实施例5	0.0013	0.21	161.54
实施例6	0.0113	10.5	929.20
实施例7	0.0192	28.8	1500.00
比较例1	0.0006	0.06	100.00
比较例2	0.0011	0.17	154.55
比较例3	0.0202	32.84	1625.74
比较例4	0.0255	49.63	1946.27

[0156] 上述表4示出上述表1中记载的锂复合氧化物的整体组成中硼与镍的原子比X和上述表2中记载的锂复合氧化物的表面部中硼与镍的原子比Y之比率。

[0157] 参照上述表4,可以确认相对于上述锂复合氧化物的整体组成中硼与镍的原子比,上述锂复合氧化物的表面部中硼与镍的原子比更大。尤其,可以确认上述锂复合氧化物的表面部中硼与镍的原子比和上述锂复合氧化物的整体组成中硼与镍的原子比之比率(ratio)为至少160以上且1500以下。

[0158] 如上所述,上述锂复合氧化物的表面部中硼与镍的原子比和上述锂复合氧化物的整体组成中硼与镍的原子比之比率为100以上且1500以下,从而可以使使用上述锂复合氧化物的锂二次电池的电池容量减少最小化并提高寿命特性。

[0159] 并且,图1为示出根据实施例1和比较例1制备的锂复合氧化物的XPS分析结果的曲线图,图2为示出根据实施例2和比较例2制备的锂复合氧化物的XPS分析结果的曲线图,图3为示出根据实施例3和比较例3制备的锂复合氧化物的XPS分析结果的曲线图,图4至图7为示出根据实施例4和比较例4制备的锂复合氧化物的XPS分析结果的曲线图。

[0160] 参照图1至图3,根据实施例1至实施例3和比较例1至比较例3制备的锂复合氧化物均表现出B1s峰,由此可以确认根据各个实施例和比较例制备的锂复合氧化物的表面上形成含硼氧化物涂层。

[0161] 另一方面,参照图4至图7,根据实施例4和比较例4制备的锂复合氧化物都进一步示出Al 2p峰、Ti 2p峰及Zr 3d峰,由此可以确认根据实施例4和比较例4制备的锂复合氧化物的表面上除了含硼氧化物涂层之外还形成有含铝氧化物、含钛氧化物及含锆氧化物的涂层。

[0162] 实验例3. 锂复合氧化物的XRD分析结果

[0163] 对根据实施例1至实施例4和比较例1至比较例4制备的锂复合氧化物进行XRD分析。

[0164] 在XRD分析时,使用Cu-K α 1辐射源作为X射线源,并通过 θ -2 θ 扫描(布拉格-布伦塔诺仲聚焦几何(Bragg-Brentano parafocusing geometry))方法在 $10^\circ \sim 70^\circ$ (2 θ)范围内以 0.02° 的步距进行测定。

[0165] 参照示出根据实施例1至实施例4和比较例1至比较例4制备的锂复合氧化物的XRD分析结果的图8,可以确认根据各个实施例和比较例的锂复合氧化物都具有包括R-3m空间群的六方晶格结构(hexagonal α -NaFeO₂)。并且,尽管未单独示出,但可以确认根据实施例5至实施例7制备的锂复合氧化物都具有包括R-3m空间群的六方晶格结构。

[0166] 实验例4. 锂二次电池的特性评价结果

[0167] (1) 锂二次电池的制备

[0168] 以92:4:4的重量比混合根据上述实施例和比较例制备的锂复合氧化物、人造石墨作为导电材料及聚偏二氟乙烯 (PVdF) 作为粘合剂来制备浆料。将上述浆料均匀地涂布在厚度为15 μm 的铝箔上,并在135 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥以制备用于锂二次电池的正极。

[0169] 使用锂箔作为上述正极的对电极,使用多孔聚乙烯膜 (Celgard 2300,厚度:25 μm) 作为隔离膜,在以3:7的体积比混合碳酸亚乙酯和碳酸乙基甲酯而成的溶剂中使用以1.15M的浓度溶解有 LiPF_6 的液体电解质来根据公知的制备工艺制备纽扣电池。

[0170] (2) 锂二次电池容量特性评价

[0171] 使用电化学分析装置 (Toyo, Toscat-3100),通过在25 $^{\circ}\text{C}$ 、3.0V至4.3V的电压范围及0.1C~5.0C的放电率的条件下进行充电/放电实验,测定通过上述方法制备的锂二次电池的充电容量、放电容量、充电/放电效率及寿命特性。在上述充电/放电实验条件下进行充电/放电50次,然后测定相对于初始容量的第50次循环时的放电容量之比率即容量保持率。上述测定结果示于下述表5。

[0172] 表5

[0173]

分类	充电容量 (mAh/g)	放电容量 (mAh/g)	充电/放电效率 (%)	寿命 (%)
实施例1	221.7	202.9	91.5	94.5
实施例2	221.5	203.1	91.7	95.1
实施例3	222.2	203.5	91.6	95.5
实施例4	220.8	203.4	92.1	94.8
实施例5	221.4	203.5	91.9	94.1
实施例6	221.9	203	91.5	95.3
实施例7	221.8	202.7	91.4	95.5
比较例1	221.6	202.5	91.4	91.2
比较例2	222.1	203.2	91.5	90.9
比较例3	219.4	194.2	88.5	96.1
比较例4	217.6	185.6	85.3	97.2

[0174] 参照上述表5的结果,使用根据实施例和比较例的锂复合氧化物来制备的锂二次电池的充电容量是类似的水平,但在包括使用根据实施例的正极活性材料的正极的锂二次电池的情况下,与比较例1和比较例2相比,寿命特性更优异,与比较例3和比较例4相比,充电/放电效率更高。

[0175] 以上虽然对本发明的实施例进行说明,但本领域技术人员能够理解在不逸出权利要求书中所记载的本发明的思想的范围内,可通过对构成要件的附加、修改、删除、增加等对本发明进行各种修改和变更,而这些也属于本发明的权利范围内。

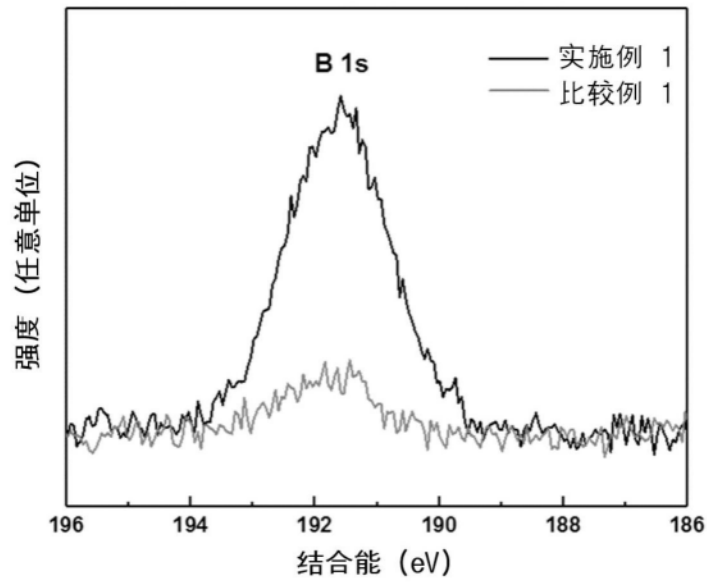


图1

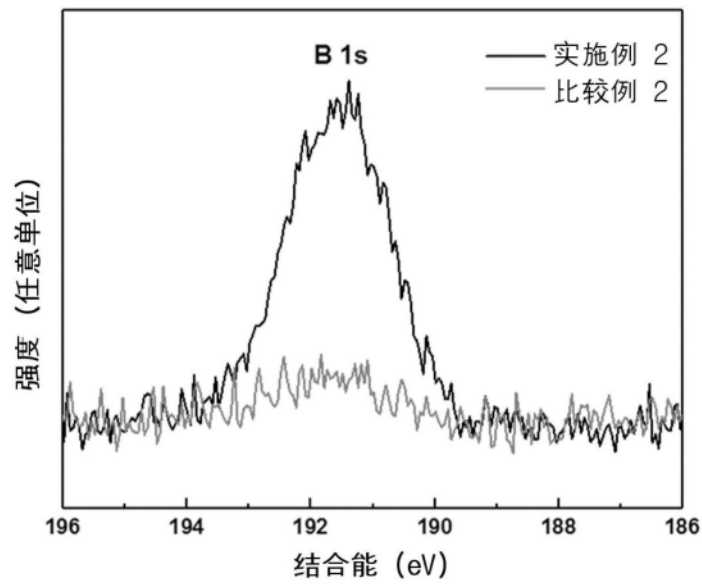


图2

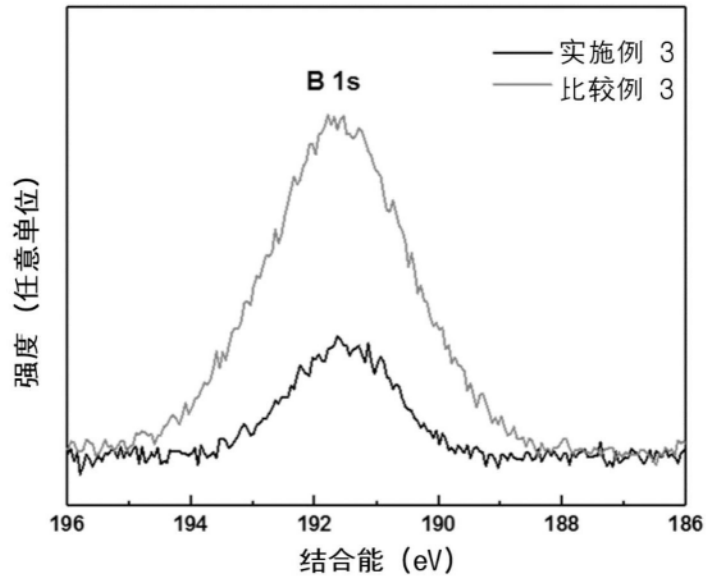


图3

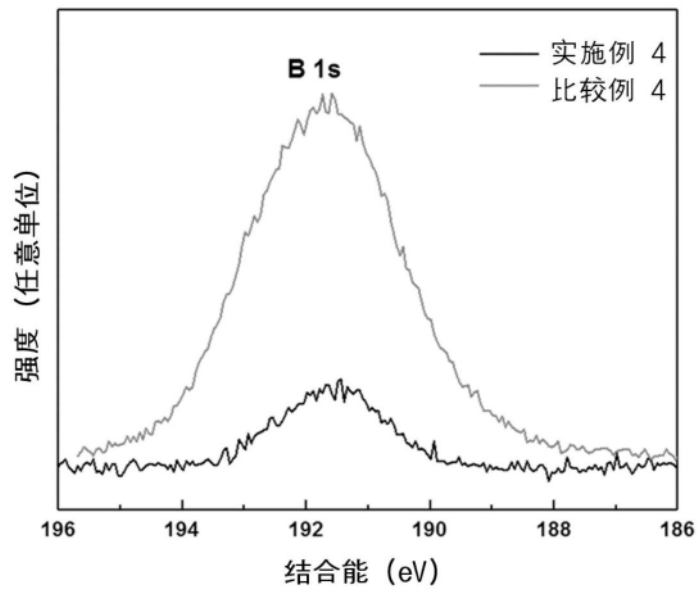


图4

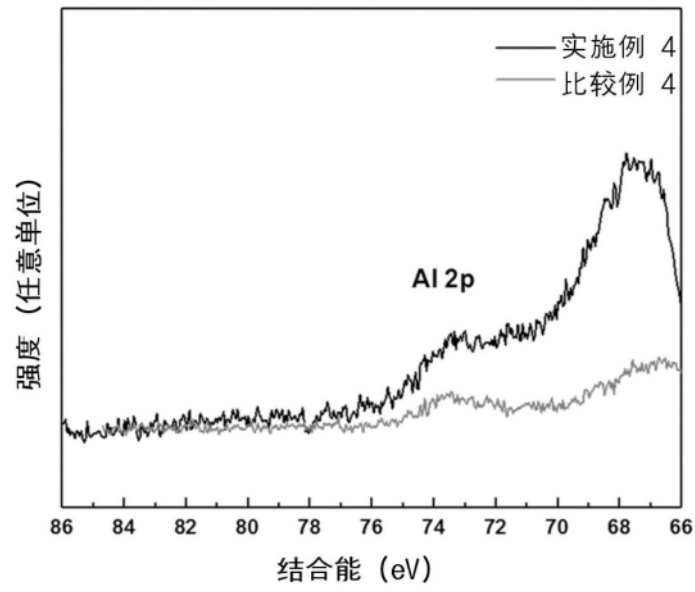


图5

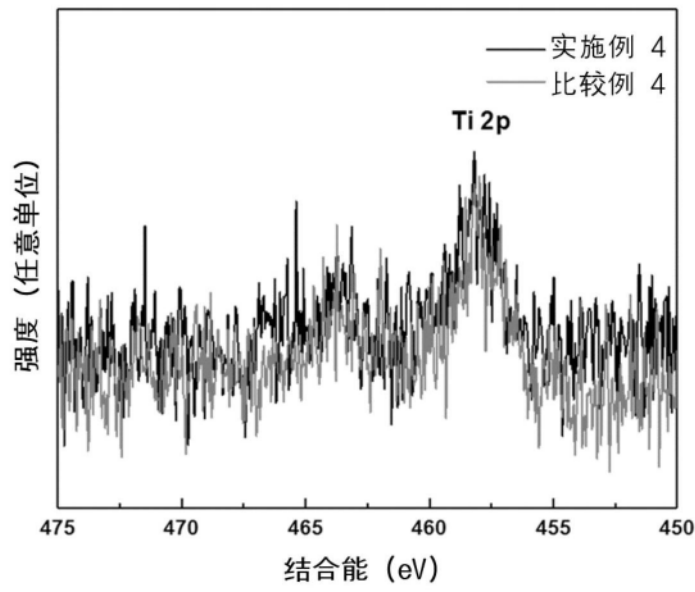


图6

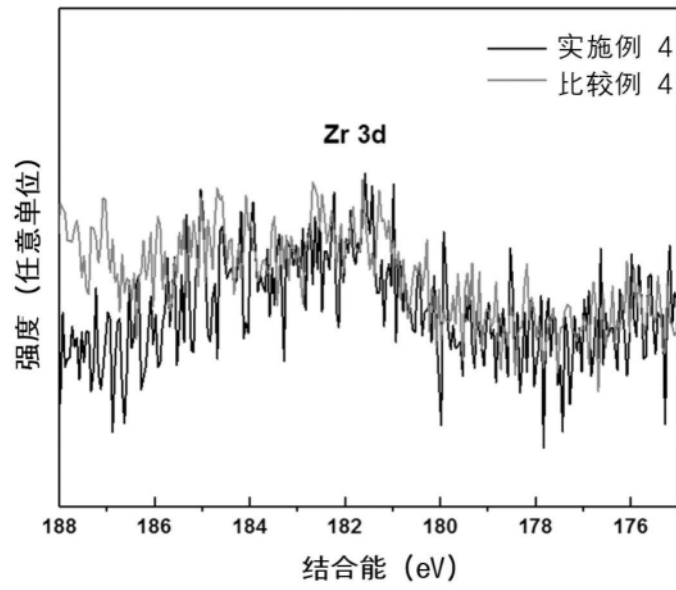


图7

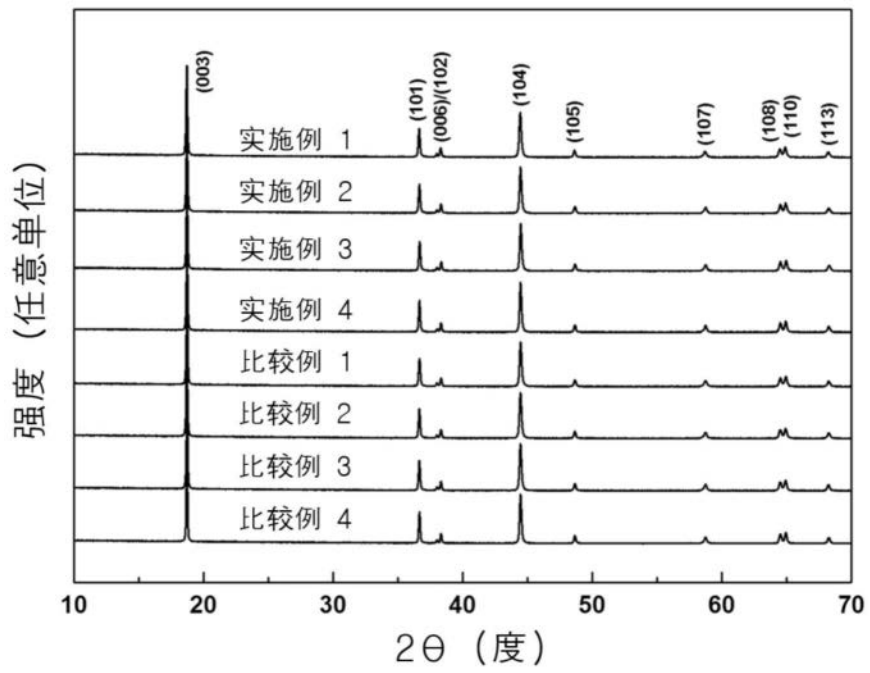


图8