



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114868281 B

(45) 授权公告日 2025. 02. 07

(21) 申请号 202080088782.2  
 (22) 申请日 2020.12.18  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 114868281 A  
 (43) 申请公布日 2022.08.05  
 (30) 优先权数据  
 10-2019-0172485 2019.12.20 KR  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2022.06.20  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/KR2020/018656 2020.12.18  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02021/125877 KO 2021.06.24  
 (73) 专利权人 浦项控股股份有限公司  
 地址 韩国首尔市  
 专利权人 浦项产业科学研究院  
 浦铁未来材料有限公司

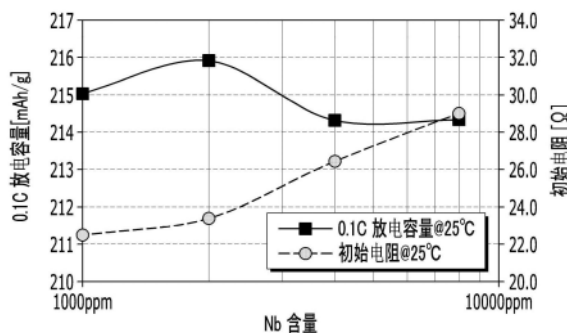
(72) 发明人 崔权永 南相哲 宋定勋 朴锤一  
 李尚奕 权五珉 朴寅彻  
 (74) 专利代理机构 北京市集佳律师事务所  
 16095  
 专利代理师 高世豪  
 (51) Int.Cl.  
 H01M 4/36 (2006.01)  
 H01M 4/525 (2010.01)  
 H01M 4/505 (2010.01)  
 H01M 4/485 (2010.01)  
 H01M 4/62 (2006.01)  
 H01M 10/052 (2010.01)  
 C01G 53/50 (2025.01)  
 C01G 33/00 (2006.01)  
 (56) 对比文件  
 KR 20190079526 A, 2019.07.05  
 US 2015024280 A1, 2015.01.22  
 审查员 张宇琪  
 权利要求书2页 说明书12页 附图7页

(54) 发明名称

正极活性材料、其制备方法和包含其的锂二次电池

(57) 摘要

本实施例涉及正极活性材料、其制备方法和包含其的锂二次电池。根据一个实施例,可以提供一种锂二次电池正极活性材料,所述正极活性材料是含多个一次颗粒的二次颗粒形式的锂金属氧化物颗粒,所述正极活性材料包含:第一涂层,其位于所述一次颗粒表面的至少一部分上;以及第二涂层,其位于所述二次颗粒表面的至少一部分上,所述第一涂层包含第一铌化合物,所述第二涂层包含所述第一铌化合物和组分不同于所述第一铌化合物的第二铌化合物。



1. 一种锂二次电池正极活性材料,其中,  
所述正极活性材料是含多个一次颗粒的二次颗粒形式并且满足以下化学式1的锂金属氧化物颗粒,

所述正极活性材料包含:

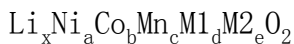
第一涂层,所述第一涂层位于所述一次颗粒的表面的至少一部分上;以及

第二涂层,所述第二涂层位于所述二次颗粒的表面的至少一部分上,

所述第一涂层包含第一铌化合物,

所述第二涂层包含所述第一铌化合物和组分不同于所述第一铌化合物的第二铌化合物,

[化学式1]



在所述化学式1中,M1和M2各自为Zr、Ti、Mg、Al、Ni、Mn、Zn、Fe、Cr、Mo和W中的至少一种,  
x为 $0.90 \leq x \leq 1.07$ ,a为 $0.80 \leq a < 1$ ,b为 $0 < b \leq 0.3$ ,c为 $0 < c \leq 0.3$ ,d为 $0 < d < 0.01$ ,e为 $0 < e < 0.01$ , $a+b+c+d+e=1$ 。

2. 根据权利要求1所述的锂二次电池正极活性材料,其中,

所述第一涂层所在的一次颗粒位于所述二次颗粒的内部。

3. 根据权利要求1所述的锂二次电池正极活性材料,其中,

所述第一铌化合物不含锂。

4. 根据权利要求1所述的锂二次电池正极活性材料,其中,

所述第一铌化合物和所述第二铌化合物中的至少一种包含非晶结构。

5. 根据权利要求3所述的锂二次电池正极活性材料,其中,

所述第一铌化合物是 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、NbO和 $\text{NbO}_2$ 中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的锂二次电池正极活性材料,其中,

所述第二铌化合物是 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ 和 $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ 中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的锂二次电池正极活性材料,其中,

所述第一涂层的平均厚度为5nm以下。

8. 根据权利要求1所述的锂二次电池正极活性材料,其中,

所述第二涂层的平均厚度为30nm以下。

9. 根据权利要求1所述的锂二次电池正极活性材料,其中,

所述第二铌化合物是 $\text{LiNbO}_3$ ,

以所述正极活性材料中包含的总的所述第一铌化合物和所述第二铌化合物计,所述 $\text{LiNbO}_3$ 的含量为15.7at%以上。

10. 根据权利要求1所述的锂二次电池正极活性材料,其中,

以总的所述正极活性材料计,所述正极活性材料中铌的含量为4000ppm以下。

11. 一种锂二次电池正极活性材料的制备方法,其包含:

制备含铌涂层组合物步骤;

将金属前体和锂原料物质混合后进行煅烧,以获得煅烧体的步骤;

加入所述涂层组合物和所述煅烧体,以制备混合物的步骤;以及

将所述混合物干燥后进行热处理的步骤,

所述热处理在100度至500度下进行,

其中,所述制备含铈涂层组合物的步骤通过蒸馏水中加入草酸铈铵进行混合的方法来进行,

所述正极活性材料是含多个一次颗粒的二次颗粒形式并且满足以下化学式1的锂金属氧化物颗粒,并且

所述正极活性材料包含:

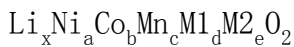
第一涂层,所述第一涂层位于所述一次颗粒的表面的至少一部分上;以及

第二涂层,所述第二涂层位于所述二次颗粒的表面的至少一部分上,

其中所述第一涂层包含第一铈化合物,

所述第二涂层包含所述第一铈化合物和组分不同于所述第一铈化合物的第二铈化合物,

[化学式1]



在所述化学式1中,M1和M2各自为Zr、Ti、Mg、Al、Ni、Mn、Zn、Fe、Cr、Mo和W中的至少一种,x为 $0.90 \leq x \leq 1.07$ ,a为 $0.80 \leq a < 1$ ,b为 $0 < b \leq 0.3$ ,c为 $0 < c \leq 0.3$ ,d为 $0 < d < 0.01$ ,e为 $0 < e < 0.01$ , $a+b+c+d+e=1$ 。

12. 根据权利要求11所述的锂二次电池正极活性材料的制备方法,其中,所述热处理步骤的热处理时间为3小时至10小时。

13. 一种锂二次电池,其包含:

正极,所述正极包含权利要求1至10中任一项所述的正极活性材料;

负极;以及

非水电解质。

## 正极活性材料、其制备方法和包含其的锂二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及正极活性材料、其制备方法和包含其的锂二次电池。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着对IT移动设备和小型电力驱动装置(电动自行车、小型EV等)的需求爆炸性增长以及对里程超过400km的电动汽车的需求增加,在全世界范围内积极开展对具有高容量、高能量密度的二次电池的研发。

[0003] 为了制备这种高容量电池,需要使用高容量正极活性材料。

[0004] 在现有的层状(layered)正极活性材料中,容量最高的材料是 $\text{LiNiO}_2$  (275mAh/g),但是在充电和放电期间容易发生结构坍塌,而且氧化数问题导致热稳定性较低,因此实际上很难商业化。

[0005] 为了解决这样的问题,必须用其他稳定的过渡金属(Co、Mn等)取代不稳定的Ni位点,为此开发出了取代有Co和Mn的三元NCM体系。

### 发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 本实施例旨在提供一种含铈化合物的涂层位于一次颗粒和二次颗粒表面上的正极活性材料。由此,可以具有高温寿命特性以及降低电阻增加率。

[0008] 技术方案

[0009] 根据一个实施例的锂二次电池正极活性材料可以是含多个一次颗粒的二次颗粒形式的锂金属氧化物颗粒,所述正极活性材料可以包含:第一涂层,其位于所述一次颗粒表面的至少一部分上;以及第二涂层,其位于所述二次颗粒表面的至少一部分上,所述第一涂层可以包含第一铈化合物,所述第二涂层可以包含所述第一铈化合物和组分不同于所述第一铈化合物的第二铈化合物。

[0010] 根据另一个实施例的锂二次电池正极活性材料的制备方法可以包含:制备含铈涂层组合物的步骤;将金属前体和锂原料物质混合后进行煅烧以获得煅烧体的步骤;加入所述涂层组合物和所述煅烧体以制备混合物的步骤;以及将所述混合物干燥后进行热处理的步骤,所述热处理可以在100度至500度下进行。

[0011] 根据又一个实施例的锂二次电池可以包含:正极,其包含根据一个实施例的正极活性材料;负极;以及非水电解质。

[0012] 发明效果

[0013] 根据一个实施例的正极活性材料,通过包含位于一次颗粒的表面且包含第一铈化合物的第一涂层、位于所述二次颗粒的表面且包含所述第一铈化合物和不同组分的第二铈化合物的第二涂层,可以实现初始效率和初始电阻优异的锂二次电池。

[0014] 另外,采用所述正极活性材料的锂二次电池,不仅高温寿命特性优异,而且可以显著降低电阻增加率。

## 附图说明

- [0015] 图1a示出根据铈含量的0.1C放电容量和初始电阻值。
- [0016] 图1b示出铈含量为2000ppm时根据二次热处理温度的0.1C放电容量和初始电阻值。
- [0017] 图2a示出根据铈含量的高温下的寿命和电阻增加率。
- [0018] 图2b示出铈含量为2000ppm时根据二次热处理温度的高温寿命和高温电阻增加率。
- [0019] 图3a至图3c分别示出对根据实施例3制备的正极活性材料的截面照片、对截面的元素映射结果和对一次颗粒界面的线扫描分析结果。
- [0020] 图4示出对根据实施例3制备的正极活性材料的一次颗粒界面的结构分析结果。
- [0021] 图5a和图5b分别示出根据实施例3制备的正极活性材料的截面照片和对所述截面中一次颗粒界面利用EELS检测是否含锂的检测结果。
- [0022] 图6示出对根据实施例3制备的正极活性材料表面的SEM和EDS分析结果。
- [0023] 图7示出对根据实施例3制备的正极活性材料截面的元素映射结果。
- [0024] 图8示出对根据实施例3制备的正极活性材料的截面利用TEM分析的二次颗粒表面部的结构分析结果。

## 具体实施方式

- [0025] 本文中第一、第二、第三等词汇用于描述各种部分、成分、区域、层和/或段,但这些部分、成分、区域、层和/或段不应该被这些词汇限制。这些词汇仅用于区分某一部分、成分、区域、层和/或段与另一部分、成分、区域、层和/或段。因此,在不脱离本发明的范围内,下面描述的第一部分、成分、区域、层和/或段也可以被描述为第二部分、成分、区域、层和/或段。
- [0026] 本文所使用的术语只是出于描述特定实施例,并不意在限制本发明。除非上下文中另给出明显相反的含义,否则本文所使用的单数形式也意在包含复数形式。在说明书中使用的“包含”可以具体指某一特性、领域、整数、步骤、动作、要素及/或成分,但并不排除其他特性、领域、整数、步骤、动作、要素、成分及/或组的存在或附加。
- [0027] 如果某一部分被描述为在另一个部分之上,则可以直接在另一个部分上面或者其间存在其他部分。当某一部分被描述为直接在另一个部分上面时,其间不会存在其他部分。
- [0028] 虽然没有另作定义,但本文中使用的所有术语(包含技术术语和科学术语)的含义与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的意思相同。对于辞典中定义的术语,应该被解释为具有与相关技术文献和本文中公开的内容一致的意思,而不应该以理想化或过于正式的含义来解释它们的意思。
- [0029] 另外,在没有特别提及的情况下,%表示重量%,1ppm是0.0001重量%。
- [0030] 下面详细描述本发明的实施例,以使本发明所属领域的普通技术人员容易实施本发明。然而,本发明能够以各种不同方式实施,并不局限于本文所述的实施例。
- [0031] 根据一个实施例的正极活性材料包含锂金属氧化物颗粒。
- [0032] 所述锂金属氧化物颗粒是含多个一次颗粒的二次颗粒形式。
- [0033] 本实施例的正极活性材料是第一涂层位于所述一次颗粒表面的至少一部分上,并且第二涂层位于所述第二颗粒表面的至少一部分上。

[0034] 所述第一涂层包含第一铌化合物,所述第二涂层包含第一铌化合物和第二铌化合物。所述第二铌化合物具有与位于第一涂层的第一铌化合物不同的组分。

[0035] 所述第一涂层所在的一次颗粒是指位于所述二次颗粒内部的一次颗粒。因此,第一涂层所在的一次颗粒的表面不包含暴露在二次颗粒外面的一次颗粒的表面。

[0036] 如上所述,含第一铌化合物的第一涂层位于一次颗粒的表面上,而一次颗粒位于二次颗粒的内部,并且第二涂层位于所述二次颗粒的表面上,所述第二涂层包含第一铌化合物,还包含具有与第一铌化合物不同组分的第二铌化合物,因此可以显著降低室温下的初始电阻和高温下的电阻增加率。

[0037] 另一方面,所述第一铌化合物和第二铌化合物中的至少一种包含非晶结构。这种非晶结构的铌化合物具有优异的离子传导率。因此,当具有含非晶结构的第一铌化合物的第一涂层和含至少两种铌化合物的第二涂层时,可以实现室温和高温下初始效率优异的电池。另外,可以显著降低室温下的初始电阻和高温下的电阻增加率。

[0038] 所述第一铌化合物可以是 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NbO}$ 和 $\text{NbO}_2$ 中的至少一种。

[0039] 另外,所述第二铌化合物可以是 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ 和 $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ 中的至少一种。

[0040] 所述第一涂层的平均厚度小于所述第二涂层的平均厚度。

[0041] 具体地,所述第一涂层的平均厚度可为5nm以下,更具体地可为0.01nm至5nm、0.5nm至3nm。当第一涂层的平均厚度满足所述范围时,可以降低室温下的初始电阻和高温下的电阻增加率。

[0042] 另外,所述第二涂层的平均厚度可为30nm以下,更具体地可为1nm至30nm或3nm至25nm。当第二涂层的平均厚度满足所述范围时,可以降低室温下的初始电阻和高温下的电阻增加率。

[0043] 在本实施例中,所述第二涂层中包含的第二铌化合物可为 $\text{LiNbO}_3$ 。此时,以整个第二涂层计,所述 $\text{LiNbO}_3$ 的含量可为15.7at%以上,更具体地可为15.7at%至30at%或15.7at%至20at%。当第二涂层中包含的 $\text{LiNbO}_3$ 的含量满足所述范围时,可以显著降低室温下的初始电阻和高温下的电阻增加率。

[0044] 另一方面,在本实施例的正极活性材料中,以总的正极活性材料计,铌(Nb)的含量可为4000ppm以下,更具体地可为1000ppm至2500ppm或1000ppm至3000ppm。以总的正极活性材料计,铌的含量满足所述范围时,可以显著降低室温下的初始电阻和高温下的电阻增加率。

[0045] 另一方面,在本实施例中,所述锂金属氧化物内的金属中镍的含量可为80摩尔%以上。更具体地,例如所述锂金属氧化物可以由以下化学式1表示。

[0046] [化学式1]

[0047]  $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M1}_d\text{M2}_e\text{O}_2$

[0048] 在所述化学式1中,M1和M2各自为Zr、Ti、Mg、Al、Ni、Mn、Zn、Fe、Cr、Mo和W中的至少一种,x为 $0.90 \leq x \leq 1.07$ ,a为 $0.80 \leq a < 1$ ,b为 $0 < b \leq 0.3$ ,c为 $0 < c \leq 0.3$ ,d为 $0 < d < 0.01$ ,e为 $0 < e < 0.01$ , $a+b+c+d+e=1$ 。

[0049] 此时,所述a为 $0.85 \leq a < 1$ ,更具体地可为 $0.90 \leq a < 1$ 。

[0050] 另外,所述b可为 $0 < b \leq 0.2$ 或 $0 < b \leq 0.1$ ,c可为 $0 < c \leq 0.2$ 或 $0 < c \leq 0.1$ 。同时,所述M1可为Zr,所述M2可为Al。当M1为Zr且M2为Al时,以总的所述锂金属氧化物计,本实施例

的正极活性材料可包含3000ppm至4000ppm的Zr和200ppm至350ppm的Al。

[0051] 如本实施例所述,锂金属氧化物内的金属中镍的含量为80%以上,即化学式1中a为0.80以上时,可以实现具有高输出特性的正极活性材料。具有这些组分的本实施例的正极活性材料,其单位体积的能量密度变高,因此可以提高采用该正极活性材料的电池的容量,而且适合用于电动汽车。

[0052] 其次,所述锂金属氧化物可以包含内核和位于所述内核表面的外壳。所述内核和外壳都具有层状晶体结构(layered crystalline structure)。此外,在锂金属氧化物中,镍从内核部到外壳部具有浓度梯度,并且在锂金属氧化物的总半径中95长度%为止的区域可以具有浓度梯度。在这种情况下,当所述内核部的镍浓度为100mol%时,所述外壳部的镍浓度可以逐渐降至50mol%。为了方便起见,以所述镍为例描述了所述浓度梯度,但是所述浓度梯度的相关描述也可以适用于所述锰和钴。

[0053] 根据另一个实施例的正极活性材料的制备方法可以包含:制备含铈涂层组合物的步骤;将金属前体和锂原料物质混合后进行煅烧,以获得煅烧体的步骤;加入所述涂层组合物和所述煅烧体,以制备混合物的步骤;以及将所述混合物干燥后进行热处理的步骤。

[0054] 首先,所述制备涂层组合物的步骤可以通过蒸馏水中加入草酸铈铵进行混合的方法来进行。

[0055] 接着,将金属前体和锂原料物质混合后进行煅烧,以获得煅烧体的步骤可以通过采用下述实施例中记载方法准备锂金属氧化物前体后准备掺杂元素的原料物质进行混合的方法来进行。

[0056] 所述煅烧可以通过常规方法来进行,具体地可以包含煅烧、冷却和粉碎工艺。

[0057] 接下来,进行加入所述涂层组合物和所述煅烧体,以制备混合物的步骤。

[0058] 所述制备混合物的步骤可以通过将所述涂层组合物用作水洗液的方法来进行。

[0059] 可以包含制备所述混合物后经过干燥后进行热处理的步骤。在本实施例中,所述热处理可以在100度至500度下进行,更具体地可以在200度至450度、250度至400度或300度至350度下进行。

[0060] 所述热处理步骤的热处理时间可为3小时至10小时或5小时至10小时。

[0061] 所述热处理温度和时间是去除用涂层组合物进行水洗处理的正极活性材料的表面上残留的水分等以及不会降低高温寿命特性的适当的温度和时间范围。另外,当满足这样的范围时,可以制备出一种正极活性材料,在多个一次颗粒表面上形成含铈化合物的第一涂层,同时在二次颗粒表面上形成包含与所述第一涂层的铈化合物不同组分的铈化合物的第二涂层。

[0062] 对于这些工艺条件,在下述实施例中更具体地进行描述。

[0063] 本发明的另一个实施方案中提供锂二次电池,其包含:正极,所述正极包含前述的根据本发明的一个实施方案的正极活性材料;负极,所述负极包含负极活性材料;以及电解质,所述电解质位于所述正极和负极之间。

[0064] 所述正极活性材料的相关描述与前述的本发明的一个实施方案相同,因此不再赘述。

[0065] 所述正极活性材料层可以包含粘合剂和导电材料。

[0066] 所述粘合剂起到使正极活性材料颗粒彼此间良好地粘合以及使正极活性材料良

好地粘合在集电极上的作用。

[0067] 所述导电材料用于对电极赋予导电性,可以使用任何导电材料,只要在所组成的电池中不引起化学变化即可。

[0068] 所述负极包含集电极和形成在所述集电极上的负极活性材料层,所述负极活性材料层包含负极活性材料。

[0069] 作为所述负极活性材料,可以使用能使锂离子可逆地嵌入/脱嵌的物质、锂金属、锂金属的合金、能使锂掺杂和脱掺杂的物质或过渡金属氧化物。

[0070] 作为所述能使锂离子可逆地嵌入/脱嵌的物质,可以使用作为碳物质在锂离子二次电池中一般使用的任何碳类负极活性材料,作为其典型实例可以使用结晶碳、非晶碳或它们的组合。

[0071] 作为所述锂金属的合金,可以使用锂和选自Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al和Sn中的金属的合金。

[0072] 作为所述能使锂掺杂和脱掺杂的物质,可以例举Si、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )、Si-Y合金(所述Y是选自碱金属、碱土金属、13族元素、14族元素、过渡金属、稀土元素和它们的组合中的元素,而不是Si)、Sn、 $\text{SnO}_2$ 、Sn-Y(所述Y是选自碱金属、碱土金属、13族元素、14族元素、过渡金属、稀土元素和它们的组合中的元素,而不是Sn)等。

[0073] 作为所述过渡金属氧化物,可以例举钒氧化物、锂钒氧化物等。所述负极活性材料层也包含粘合剂,还可以选择性地进一步包含导电材料。

[0074] 所述粘合剂起到使负极活性材料颗粒彼此间良好地粘合以及使负极活性材料良好地粘合在集电极上的作用。

[0075] 所述导电材料用于对电极赋予导电性,可以使用任何导电材料,只要在所组成的电池中不引起化学变化即可。

[0076] 作为所述集电极,可以使用选自铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、镍发泡体(foam)、铜发泡体、涂覆有导电性金属的聚合物材料和它们的组合中的材料。

[0077] 对于所述负极和正极,将活性材料、导电材料和粘合剂在溶剂中进行混合制成活性材料组合物,并将该组合物涂覆在集电极上,由此制备负极和正极。这样的电极制备方法是所属领域中众所周知的内容,因此在本说明书中省略详细描述。作为所述溶剂,可以使用N-甲基吡咯烷酮等,但不限于此。

[0078] 所述电解质包含非水有机溶剂和锂盐。

[0079] 所述非水有机溶剂起到参与电池的化学反应的离子可迁移的媒介作用。

[0080] 所述锂盐是发挥如下作用的材料,其溶解于有机溶剂中,在电池内作为锂离子源,可以确保锂二次电池的基本运作,并促进锂离子在正极和负极之间迁移。

[0081] 根据锂二次电池的种类,正极和负极之间也可以存在隔膜。作为这种隔膜,可以使用聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯或它们至少两层的多层膜,当然可以使用混合多层膜如聚乙烯/聚丙烯两层隔膜、聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯三层隔膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层隔膜等。

[0082] 对于锂二次电池,根据所使用的隔膜和电解质的种类,可以分为锂离子电池、锂离子聚合物电池和锂聚合物电池,根据形状,可以分为圆柱型、棱柱型、硬币型、袋型,根据大小,可以分为块型和薄膜型。这些电池的结构和制备方法是该领域中众所周知的,因此不再

赘述。

[0083] 在下文中,将详细描述本发明的实施方案。但是,下述实施方案是示例而已,本发明不限于下述实施方案,本发明的范围以权利要求书为准。

[0084] 制备例1-Ni为88mol%的正极活性材料前体的制备

[0085] 正极活性材料前体是通过一般的共沉淀法来制备的。具体地,供应的溶液设计成内核部组分为 $(\text{Ni}_{0.98}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}) (\text{OH})_2$ ,外壳部组分为 $(\text{Ni}_{0.64}\text{Co}_{0.23}\text{Mn}_{0.13}) (\text{OH})_2$ 。

[0086] 另外,为了形成CSG(Core Shell Gradient,核壳梯度)结构,将Ni浓度高的第一供应罐和Ni浓度低第二供应罐串联排列。这是为了恒定保持内核部的Ni浓度以及改变外壳部分的Ni浓度。

[0087] 作为镍原料物质使用 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,作为钴原料物质使用 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,作为锰原料物质使用 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。将这些原料溶解于蒸馏水中制成金属盐水溶液。

[0088] 准备共沉淀反应器后,为了防止共沉淀反应时金属离子的氧化,用 $\text{N}_2$ 吹扫(purging),并且反应器温度保持为 $50^\circ\text{C}$ 。

[0089] 所述共沉淀反应器中作为螯合剂加入 $\text{NH}_4(\text{OH})$ ,并使用 $\text{NaOH}$ ,以调节pH。将根据共沉淀工艺得到的沉淀物过滤,并用蒸馏水洗涤后,在 $100^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥24小时,以制备正极活性材料前体。

[0090] 所制备的前体的组分是 $(\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.095}\text{Mn}_{0.025}) (\text{OH})_2$ ,平均粒径(D50)为 $14.8\mu\text{m}$ 。

[0091] 比较例1-制备Ni为88mol%的正极活性材料(没有涂层)

[0092] 以1摩尔的所述制备例1中制备的正极活性材料前体计,将1.05摩尔的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (三全化学,电池级(battery grade))、 $\text{ZrO}_2$ (Aldrich,4N)和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Aldrich,4N)均匀混合,并混合成Zr为3400ppm、Al为280ppm,以制备混合物。

[0093] 将所述混合物放入管式炉(tube furnace)并通入氧气进行煅烧后冷却至室温,然后进行粉碎,以制备煅烧体粉末。煅烧条件是 $480^\circ\text{C}$ 下热处理5小时后在 $700$ 至 $750^\circ\text{C}$ 下保持16小时,升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。然后,冷却至室温后,对煅烧体粉末进行粉碎及分级,以制备包含锂金属氧化物颗粒的正极活性材料,所述锂金属氧化物颗粒是含多个一次颗粒的二次颗粒形式。

[0094] 比较例2-涂覆500ppm硼的正极活性材料

[0095] 以1摩尔的所述制备例1中制备的正极活性材料前体计,将1.05摩尔的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (三全化学,电池级)、 $\text{ZrO}_2$ (Aldrich,4N)和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Aldrich,4N)均匀混合,并混合成Zr为3400ppm、Al为280ppm,以制备混合物。

[0096] 将所述混合物放入管式炉(tube furnace)并通入氧气进行煅烧后冷却至室温,然后进行粉碎,以制备煅烧体粉末。煅烧条件是 $480^\circ\text{C}$ 下热处理5小时后在 $700$ 至 $750^\circ\text{C}$ 下保持16小时,升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。然后,冷却至室温后,对煅烧体粉末进行粉碎和分级,以制备含多个一次颗粒的二次颗粒形式的锂金属氧化物颗粒。

[0097] 接着,为了水洗工艺,100g的蒸馏水(D.I.water)中加入100g的所述锂金属氧化物颗粒搅拌10分钟,然后进行过滤,再通过真空干燥去除水洗后的锂金属氧化物颗粒的表面残留锂。

[0098] 然后,将去除表面残留锂的锂金属氧化物颗粒和 $\text{H}_3\text{BO}_3$ (Aldrich)以100:0.453(锂金属氧化物颗粒: $\text{H}_3\text{BO}_3$ )的重量比进行干式混合后,在 $300^\circ\text{C}$ 下进行二次热处理5小时,以制

备锂金属氧化物颗粒的表面上形成有含硼的涂层的正极活性材料。

[0099] 比较例3-干式涂覆2000ppm的草酸铌铵

[0100] 以1摩尔的所述制备例1中制备的正极活性材料前体计,将1.05摩尔的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (三全化学,电池级)、 $\text{ZrO}_2$  (Aldrich, 4N) 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Aldrich, 4N) 均匀混合,并混合成Zr为3400ppm、Al为280ppm,以制备混合物。

[0101] 将所述混合物放入管式炉 (tube furnace) 并通入氧气进行煅烧后冷却至室温,然后进行粉碎,以制备煅烧体粉末。煅烧条件是 $480^\circ\text{C}$ 下热处理5小时后在 $700$ 至 $750^\circ\text{C}$ 下保持16小时,升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。然后,冷却至室温后,对煅烧体粉末进行粉碎和分级,以制备含多个一次颗粒的二次颗粒形式的锂金属氧化物颗粒。

[0102] 接着,为了水洗工艺,100g的蒸馏水 (D. I. water) 中加入100g的所述锂金属氧化物颗粒搅拌10分钟,然后进行过滤,再通过真空干燥去除水洗后的锂金属氧化物颗粒的表面残留锂。

[0103] 然后,将去除表面残留锂的锂金属氧化物颗粒和2000ppm (以Nb含量计) 的草酸铌铵 (Ammonium niobium oxalate) 干式混合后,在 $300^\circ\text{C}$ 下进行二次热处理5小时,以制备锂金属氧化物颗粒的表面上形成有含铌化合物的涂层的正极活性材料。

[0104] 比较例4-干式涂覆2000ppm的 $\text{Nb}_2\text{O}_5$

[0105] 除了干式混合2000ppm (以Nb含量计) 的 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 之外,通过与比较例3的2) 相同的方法制备了正极活性材料。

[0106] 参考例1-湿式涂覆1000ppm (以Co含量计) 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

[0107] 以1摩尔的所述制备例1中制备的正极活性材料前体计,将1.05摩尔的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (三全化学,电池级)、 $\text{ZrO}_2$  (Aldrich, 4N) 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Aldrich, 4N) 均匀混合,并混合成Zr为3400ppm、Al为280ppm,以制备混合物。

[0108] 将所述混合物放入管式炉 (tube furnace) 并通入氧气进行煅烧后冷却至室温,然后进行粉碎,以制备煅烧体粉末。煅烧条件是 $480^\circ\text{C}$ 下热处理5小时后在 $700$ 至 $750^\circ\text{C}$ 下保持16小时,升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。然后,冷却至室温后,对煅烧体粉末进行粉碎及分级,以制备锂金属氧化物颗粒。

[0109] 接着,为了水洗工艺,100g的蒸馏水 (D. I. water) 中加入2.494g (以1000ppm的Co计) 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后搅拌10分钟,然后加入250g的所述锂金属氧化物颗粒搅拌10分钟,以获得表面上形成有含 $\text{CoSO}_4$ 的涂层的锂金属氧化物颗粒。

[0110] 然后,用喷雾干燥器对形成有所述含 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 的涂层的锂金属氧化物颗粒进行干燥后,在 $300^\circ\text{C}$ 下进行二次热处理5小时,以制备正极活性材料。

[0111] 参考例2-湿式涂覆1000ppm (以Co含量计) 的 $\text{LiNO}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$

[0112] 在水洗工艺中,蒸馏水中加入2.494g的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.591g的 $\text{LiNO}_3$ ,除此之外,通过与参考例1相同的方法制备了正极活性材料。

[0113] 实施例1-湿式涂覆1000ppm的草酸铌铵

[0114] 以1摩尔的所述制备例1中制备的正极活性材料前体计,将1.05摩尔的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (三全化学,电池级)、 $\text{ZrO}_2$  (Aldrich, 4N) 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Aldrich, 4N) 均匀混合,并混合成Zr为3400ppm、Al为280ppm,以制备混合物。

[0115] 将所述混合物放入管式炉 (tube furnace) 并通入氧气进行煅烧后冷却至室温,然

后进行粉碎,以制备煅烧体粉末。煅烧条件是480°C下热处理5小时后在700至750°C下保持16小时,升温速度为5°C/分钟。然后,冷却至室温后,对煅烧体粉末进行粉碎和分级,以制备含多个一次颗粒的二次颗粒形式的锂金属氧化物颗粒。

[0116] 接着,为了水洗工艺,100g的蒸馏水(D.I. water)中加入0.7205g的草酸铌铵,使Nb的含量为1000ppm,并搅拌10分钟,然后加入250g的所述锂金属氧化物颗粒搅拌10分钟,以获得一次颗粒的表面上形成有含第一铌化合物的第一涂层以及二次颗粒的表面上形成有含第一铌化合物和第二铌化合物的第二涂层的锂金属氧化物颗粒。

[0117] 然后,用喷雾干燥器对所述锂金属氧化物颗粒进行干燥后,在300°C下进行二次热处理5小时,以制备正极活性材料。

[0118] 实施例2-湿式涂覆2000ppm的草酸铌铵

[0119] 在水洗工艺中,蒸馏水中加入1.4409g的草酸铌铵,除此之外,通过与实施例1相同的方法制备了正极活性材料。

[0120] 实施例3-湿式涂覆4000ppm的草酸铌铵

[0121] 在水洗工艺中,蒸馏水中加入2.8818g的草酸铌铵,除此之外,通过与实施例1相同的方法制备了正极活性材料。

[0122] 实施例4-湿式涂覆8000ppm的草酸铌铵

[0123] 在水洗工艺中,蒸馏水中加入5.7637g的草酸铌铵,除此之外,通过与实施例1相同的方法制备了正极活性材料。

[0124] 实施例5-湿式涂覆2000ppm的草酸铌铵

[0125] 以1摩尔的所述制备例1中制备的正极活性材料前体计,将1.05摩尔的LiOH·H<sub>2</sub>O(三全化学,电池级)、ZrO<sub>2</sub>(Aldrich, 4N)和Al(OH)<sub>3</sub>(Aldrich, 4N)均匀混合,并混合成Zr为3400ppm、Al为280ppm,以制备混合物。

[0126] 将所述混合物放入管式炉(tube furnace)并通入氧气进行煅烧后冷却至室温,然后进行粉碎,以制备煅烧体粉末。煅烧条件是480°C下热处理5小时后在700至750°C下保持16小时,升温速度为5°C/分钟。然后,冷却至室温后,对煅烧体粉末进行粉碎和分级,以制备含多个一次颗粒的二次颗粒形式的锂金属氧化物颗粒。

[0127] 接着,为了水洗工艺,100g的蒸馏水(D.I. water)中加入1.4409g的草酸铌铵,使Nb的含量为2000ppm(以所制备的正极活性材料计),并搅拌10分钟,然后加入250g的所述锂金属氧化物颗粒搅拌10分钟,以获得一次颗粒的表面上形成有含第一铌化合物的第一涂层且二次颗粒的表面上形成有含第一铌化合物和第二铌化合物的第二涂层的锂金属氧化物颗粒。

[0128] 然后,用喷雾干燥器对所述锂金属氧化物颗粒进行干燥,以制备正极活性材料。

[0129] 实施例6-湿式涂覆2000ppm的草酸铌铵/250°C热处理

[0130] 对水洗工艺后得到的锂金属氧化物颗粒进行干燥后,在250°C下进行二次热处理,除此之外,通过与实施例5相同的方法制备了一次颗粒表面上形成有含第一铌化合物的第一涂层且二次颗粒的表面上形成有含第一铌化合物和第二铌化合物的第二涂层的正极活性材料。

[0131] 实施例7-湿式涂覆2000ppm的草酸铌铵/350°C热处理

[0132] 对水洗工艺后得到的锂金属氧化物颗粒进行干燥后,在350°C下进行二次热处理,

除此之外,通过与实施例5相同的方法制备了一次颗粒表面上形成有含第一铌化合物的第一涂层且二次颗粒的表面上形成有含第一铌化合物和第二铌化合物的第二涂层的正极活性材料。

[0133] 实施例8-湿式涂覆2000ppm的草酸铌铵/450°C热处理

[0134] 对水洗工艺后得到的锂金属氧化物颗粒进行干燥后,在450°C下进行二次热处理,除此之外,通过与实施例5相同的方法制备了一次颗粒表面上形成有含第一铌化合物的第一涂层且二次颗粒的表面上形成有含第一铌化合物和第二铌化合物的第二涂层的正极活性材料。

[0135] 比较例5-湿式涂覆4000ppm的草酸铌铵(溶液的pH设定为5以上)

[0136] 以1摩尔的所述制备例1中制备的正极活性材料前体计,将1.05摩尔的LiOH·H<sub>2</sub>O(三全化学,电池级)、ZrO<sub>2</sub>(Aldrich,4N)和Al(OH)<sub>3</sub>(Aldrich,4N)均匀混合,并混合成Zr为3400ppm、Al为280ppm,以制备混合物。

[0137] 将所述混合物放入管式炉(tube furnace)并通入氧气进行煅烧后冷却至室温,然后进行粉碎,以制备煅烧体粉末。煅烧条件是480°C下热处理5小时后在700至750°C下保持16小时,升温速度为5°C/分钟。然后,冷却至室温后,对煅烧体粉末进行粉碎和分级,以制备含多个一次颗粒的二次颗粒形式的锂金属氧化物颗粒。

[0138] 接着,为了水洗工艺,100g的蒸馏水(D.I.water)中加入2.8818g的草酸铌铵后搅拌10分钟,然后加入LiOH,并使溶液的pH达到5以上,以制备LiNbO<sub>3</sub>析出引起的悬浮液,然后加入250g的所述锂金属氧化物颗粒搅拌10分钟,以获得一次颗粒的表面和二次颗粒的表面上形成包含相同的锂铌化合物(LiNbO<sub>3</sub>)的涂层的锂金属氧化物颗粒。

[0139] 然后,用喷雾干燥器对所述一次颗粒和二次颗粒的表面上形成有包含相同的铌化合物(LiNbO<sub>3</sub>)的涂层的锂金属氧化物颗粒进行干燥后,在300°C下进行二次热处理5小时,以制备正极活性材料。

[0140] (实验例1)评价电化学特性

[0141] 利用根据比较例1至3、参考例1至2和实施例1至6制备的正极活性材料制备2032硬币型半电池后评价电化学特性。

[0142] (1)制备硬币型半电池

[0143] 具体地,将正极活性材料、聚偏氟乙烯粘合剂(商品名称:KF1100)和登卡黑导电材料以92.5:3.5:4的重量比进行混合,并将该混合物加入到N-甲基-2-吡咯烷酮(N-Methyl-2-pyrrolidone)溶剂中,使得溶剂中固形物含量达到约30重量%,以制备正极活性材料的浆料。

[0144] 利用刮刀(Doctor blade)将所述浆料涂覆在作为正极集电体的铝箔(Al foil,厚度:15μm)上,干燥后进行压制,以制成正极。所述正极的负载量为约14.6mg/cm<sup>2</sup>,压制密度为约3.1g/cm<sup>3</sup>。

[0145] 使用所述正极、锂金属负极(厚度为200μm,本城金属(Honzo metal))、电解液和聚丙烯隔膜,通过常规方法制备2032硬币型半电池。所述电解液如下:将1M LiPF<sub>6</sub>溶解于碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯(EMC)的混合溶剂(混合比为EC:DMC:EMC=3:4:3体积%)中制备混合溶液后,其中加入1.5重量%的碳酸亚乙烯酯(VC)。

[0146] (2)评价25°C下0.1C放电容量和室温初始电阻

[0147] 将所述(1)中制备的硬币型半电池在室温(25°C)下进行老化(aging)10小时后,再进行充放电测试。

[0148] 对于容量评价,将215mAh/g作为参考容量,充放电条件采用CC/CV2.5~4.25V、1/20C截止(cut-off)。对于初始容量,在0.1C充电/0.1C放电条件下进行。

[0149] 对于电阻,以0.2C、4.25V充电到100%的情况下,检测施加0.2C放电电流后60秒内的电压变动,由此计算出电阻,其结果示于下表1中。

[0150] 从下表1可以确认,采用没有涂层的比较例1的正极活性材料的电池,其室温下的初始效率明显下降。

[0151] 另外,采用形成有含硼化合物的涂层的比较例2的正极活性材料的电池,其室温初始电阻非常高。

[0152] 同时,与采用具有含铈化合物且用干式涂覆方法形成的涂层的比较例3和4的正极活性材料的电池相比,采用一次颗粒和二次颗粒表面上用湿式涂覆方法形成有含铈化合物的第一涂层和第二涂层的实施例的正极活性材料的电池,其在室温下初始效率优异,而且初始电阻值明显降低。

[0153] 图1a中示出根据铈含量的0.1C放电容量和初始电阻值。另外,图1b中示出铈含量为2000ppm时根据二次热处理温度的0.1C放电容量和初始电阻值。

[0154] 从图1a可以确认,铈含量为2000ppm时呈现最佳值。另外,从图1b可知,铈含量为2000ppm且二次热处理温度为300°C至350°C时呈现最佳值。

[0155] (实验例2)评价45°C下寿命和电阻增加率

[0156] 利用比较例1至3、参考例1至2和实施例1至6的正极活性材料通过与实验例1的(1)相同的方法制备硬币型半电池后,在室温(25°C)下进行老化(aging)10小时后,再进行充放电测试。

[0157] 对于容量评价,将215mAh/g作为参考容量,充放电条件采用CC/CV2.5~4.25V、1/20C截止(cut-off)。对于初始容量,在0.2C充电/0.2C放电条件下进行。

[0158] 对于高温循环寿命特性,在高温(45°C)下以0.3C充电/0.3C放电条件检测30次后,测出第30次容量与第1次容量之比。对于电阻,以4.25V充电到100%的情况下,检测施加放电电流60秒后的电压变动,由此计算出电阻。该结果示于下表1中。

[0159] 从下表1可以确认,采用没有涂层的比较例1的正极活性材料的电池,其室温下的寿命特性下降,同时电阻增加率明显降低,并且初始效率明显降低。

[0160] 另外,采用形成有含硼化合物的涂层的比较例2的正极活性材料的电池,其室温初始电阻非常高。

[0161] 同时,与采用具有含铈化合物且用干式涂覆方法形成的涂层的比较例3和4的正极活性材料的电池相比,采用具有通过湿式涂覆方法涂覆铈化合物而形成的涂层的实施例的正极活性材料的电池,其初始效率优异,而且初始电阻值明显降低。

[0162] 另一方面,一次颗粒的表面和二次颗粒的表面包含相同的铈化合物(即 $\text{LNbO}_3$ )的比较例5的正极活性材料,其初始电阻值较大,与实施例相比,高温下的电阻增加率也增加。

[0163] 【表1】

	25°C				45°C				
	0.1C 充电量 [mAh/g]	0.1C 放电量 [mAh/g]	1 <sup>st</sup> 效率 [%]	初始 电阻 [Ω]	寿命 [%]	1 <sup>st</sup> 电阻 [Ω]	30 <sup>th</sup> 电阻 [Ω]	电阻 增加量 [Ω]	电阻 增加率 [%]
比较例 1	234.1	207.5	88.6	19.0	80.3	17.4	30.3	12.8	73.8
比较例 2	235.5	214.2	91.0	41.5	90.8	22.6	49.5	26.9	118.8
比较例 3	234	210.5	90.0	21	85	18.3	32.5	14.2	77.6
比较例 4	234.1	211.3	90.3	19.5	86	17.9	31.5	13.6	76.0
参考例 1	233.8	213.5	91.3	83.8	48.8	29.2	101.7	72.5	248.4
参考例 2	233.1	212.6	91.2	93.8	45.1	36.1	143.1	107	296.7
实施例 1	230	215	93.5	22.5	92.8	14.9	24.9	10	67.1
实施例 2	230.7	215.9	93.6	23.4	93.1	15.7	25.7	10	64.1
实施例 3	231	214.3	92.8	26.4	87.2	16.1	29.9	13.8	85.8
实施例 4	229.8	214.3	93.3	29	82.7	18	38.7	20.7	114.7
实施例 5	230.5	213.5	92.6	21.3	90.5	14.7	24.9	10.2	69.3
实施例 6	230.6	214.5	93	23.2	91.4	14.8	26.1	11.3	76.3
实施例 7	231.6	214.6	92.7	24.1	92.2	15.1	27.3	12.2	80.8
比较例 5	231.5	214.0	92.8	27.0	86.9	16.7	32.1	15.4	92.2

[0164]

[0165] 另一方面,图2a中示出根据铈含量的高温下的寿命和电阻增加率,图2b中示出铈含量为2000ppm时根据二次热处理温度的高温寿命和高温电阻增加率。另外,对于采用形成有硼涂层的根据比较例2制备的正极活性材料以及一次颗粒的界面和二次颗粒的界面上都形成有含铈化合物的涂层的根据实施例2制备的正极活性材料,其寿命和电阻增加率示于图2c中。

[0166] 参照图2a,铈含量为2000ppm时呈现最佳值。

[0167] 另外,从图2b可以确认,当二次热处理温度为300°C至350°C时,高温下的寿命和电阻增加率特性均优异。

[0168] 从图2c可以确认,采用实施例的正极活性材料的电池,其高温下的寿命特性优异,同时高温下的电阻增加率明显降低。

[0169] (实验例3)对一次颗粒界面成分的TEM分析

[0170] 对实施例3中制备的正极活性材料用FIB(聚焦离子束,SEIKO 3050SE)进行截面切割,然后用TEM(透射电子显微镜,JEOL 2100F)分析设备进行分析。

[0171] 具体地,对正极活性材料的截面进行元素映射(mapping)分析以及对一次颗粒界面成分进行线扫描(line scanning)分析后,将结果示于图3a至图3c中。

[0172] 从图3a至图3c可以确认,根据实施例3制备的正极活性材料中一次颗粒界面上均匀涂覆有铈。

[0173] (实验例4)对一次颗粒界面结构的TEM分析

[0174] 对实施例3中制备的正极活性材料用FIB(聚焦离子束,SEIKO 3050SE)进行截面切割,然后用TEM(透射电子显微镜,JEOL 2100F)分析设备进行分析。

[0175] 具体地,分析正极活性材料截面中一次颗粒界面的结构后,将结果示于图4中。

[0176] 从图4可以确认,根据实施例3制备的正极活性材料在一次颗粒界面上形成厚度为2至3nm的含非晶氧化铈的涂层。

[0177] (实验例5)对一次颗粒界面利用EELS分析铈

[0178] 对实施例3中制备的正极活性材料用FIB(聚焦离子束,SEIKO 3050SE)进行截面切割,并用STEM(扫描透射电子显微镜,JEOL ARM 200F)分析设备分析正极活性材料截面后示于图5a。

[0179] 接下来,如图5a所示,对正极活性材料的一次颗粒界面利用EELS(电子能量损失能谱,GATAN GIF Quantum ER 965)设备分析位于一次颗粒的界面部的涂层中是否含有锂。分析结果示于图5b。

[0180] 参照图5a和图5b,在一次颗粒表面的界面部(即,图5b的2地点)没有观察到锂。

[0181] 因此,当综合考虑图3b、图3c、图5a和图5b的结果时,根据本实施例制备正极活性材料的情况下,位于一次颗粒表面的第一涂层是不含锂(即,含氧化铈)的涂层。

[0182] (实验例6)对二次颗粒表面部的SEM分析

[0183] 对实施例3中制备的正极活性材料的表面进行SEM(扫描电子显微镜,JEOL JSM-6610)和EDS分析后示于图6中。

[0184] 从图6可以确认,根据本实施例制备的正极活性材料在二次颗粒表面上也均匀涂覆有含铈化合物的涂层。

[0185] (实验例7)对二次颗粒表面部成分的TEM分析

[0186] 对实施例3中制备的正极活性材料用FIB(聚焦离子束,SEIKO 3050SE)进行截面切割,然后用TEM(透射电子显微镜,JEOL 2100F)分析设备进行分析。

[0187] 具体地,对正极活性材料的截面进行元素映射(mapping)后示于图7中。

[0188] 从图7可以确认,根据本实施例制备的正极活性材料在二次颗粒表面上均匀涂覆有含铈化合物的涂层。

[0189] (实验例8)对二次颗粒表面部结构的TEM分析

[0190] 对实施例3中制备的正极活性材料用FIB(聚焦离子束,SEIKO 3050SE)进行截面切割,并用TEM(透射电子显微镜,JEOL 2100F)分析设备进行分析。

[0191] 具体地,对正极活性材料的截面分析二次颗粒表面部的结构后示于图8中。

[0192] 从图8可以确认,根据本实施例制备的正极活性材料的二次颗粒界面上形成厚度为20至30nm的含非晶氧化铈的涂层。

[0193] (实验例9)对二次颗粒表面部的利用XPS的定性分析

[0194] 对实施例3中制备的正极活性材料进行表面XPS(X射线光电子能谱)分析后,其结果示于图9中。峰值(Peak)解析仅使用 $3d_{5/2}$ 峰值(peak)。

[0195] 参照图9,在根据本实施例制备的正极活性材料中,二次颗粒表面部形成有含第一铈化合物和第二铈化合物的第二涂层。此时,以总的的第一铈化合物和第二铈化合物计,所述第二涂层中包含的铈化合物是 $Nb_2O_5$ 和 $LiNbO_3$ ,分别存在84.3at%和15.7at%。

[0196] 本发明能以各种不同方式实施并不局限于所述的实施例,本发明所属技术领域的普通技术人员可以理解在不改变本发明的技术思想或必要特征的情况下可通过其他具体方式实施本发明。因此,应该理解上述的实施例在所有方面都是示例性的,而不是用来限制本发明的。

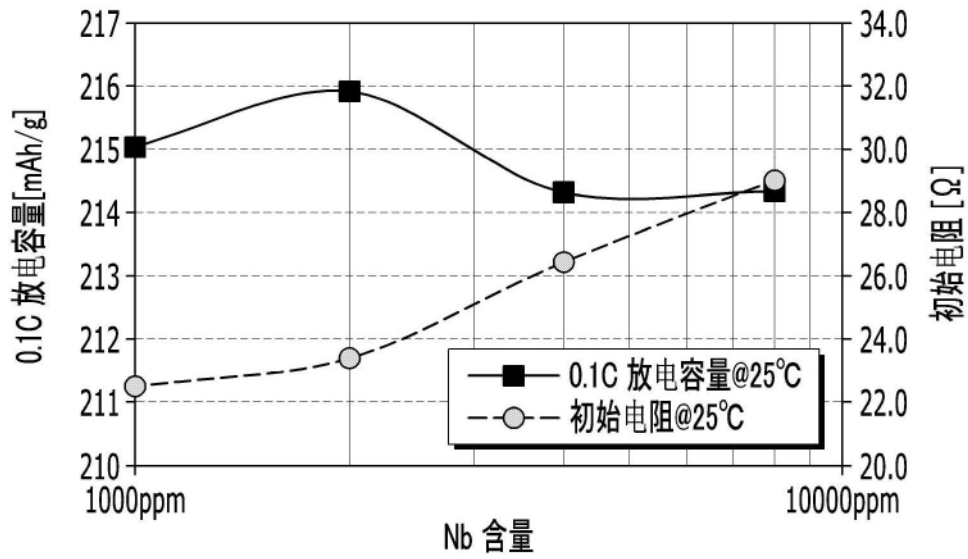


图1a

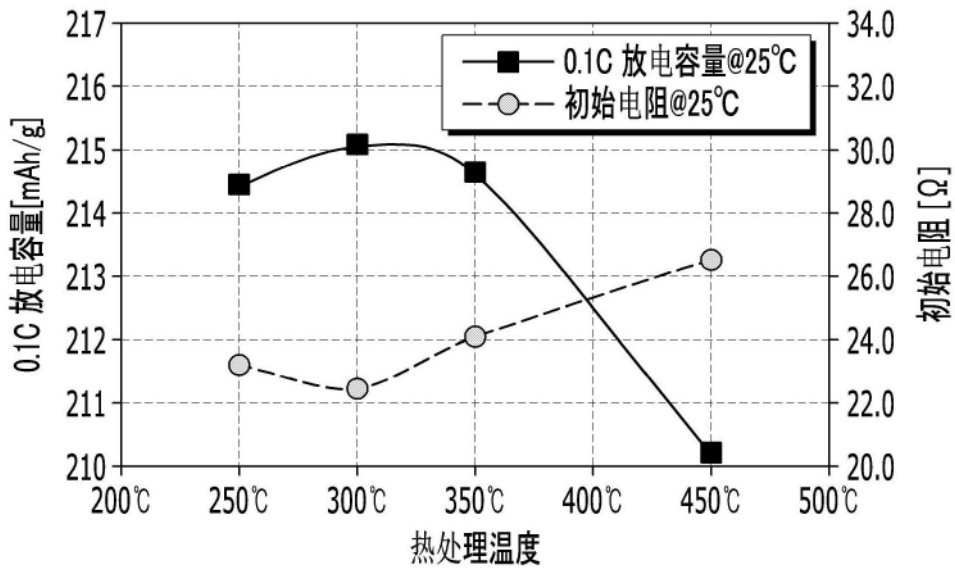


图1b

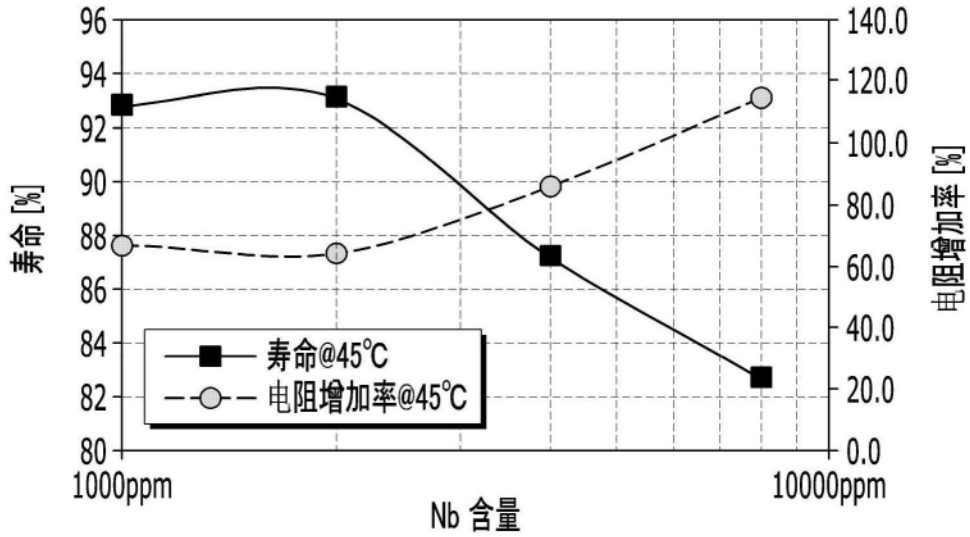


图2a

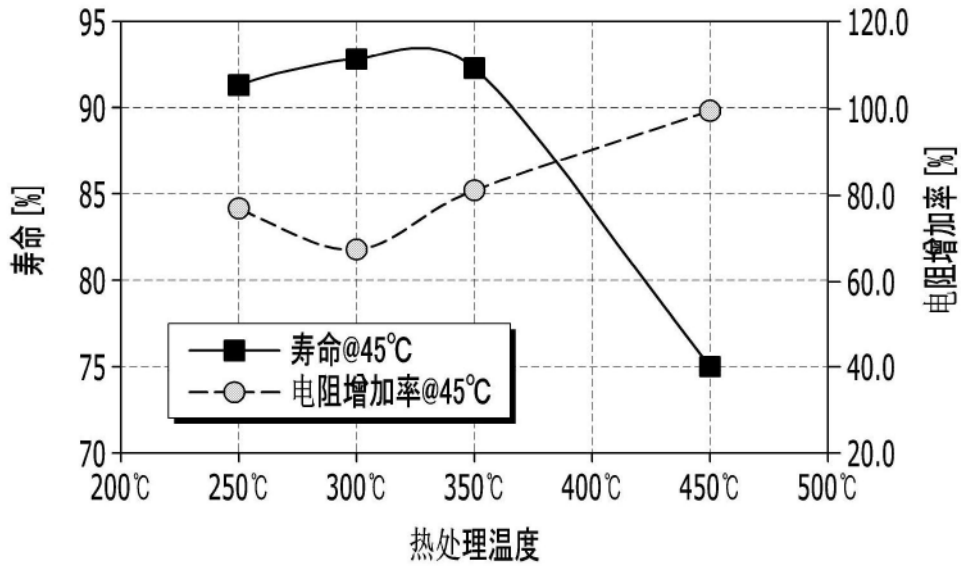


图2b

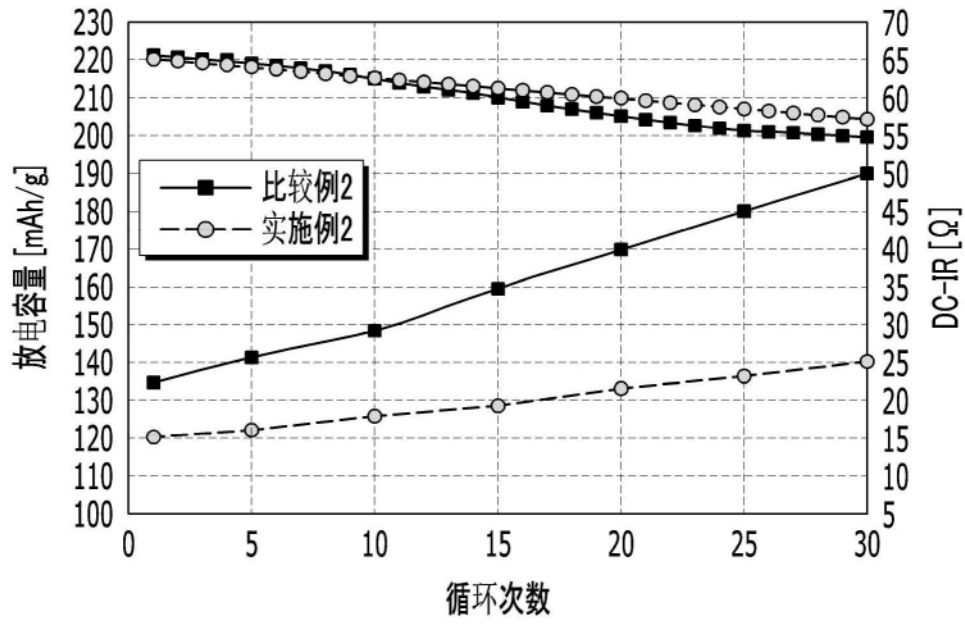


图2c

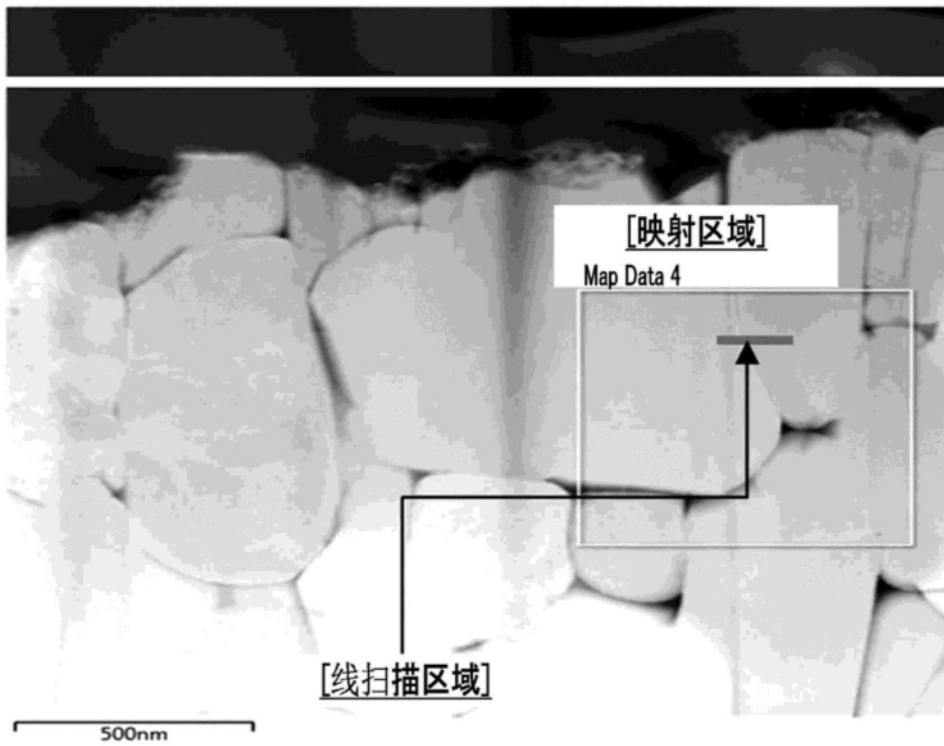


图3a

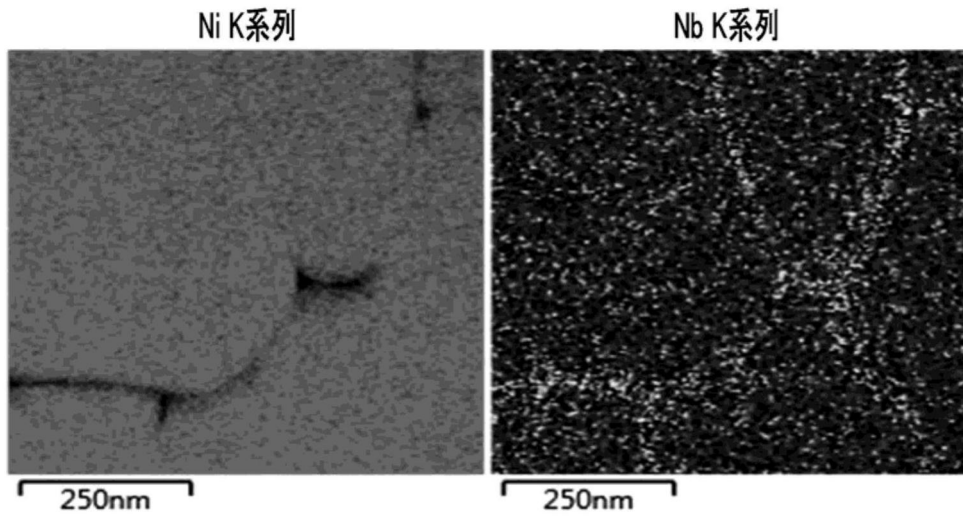


图3b

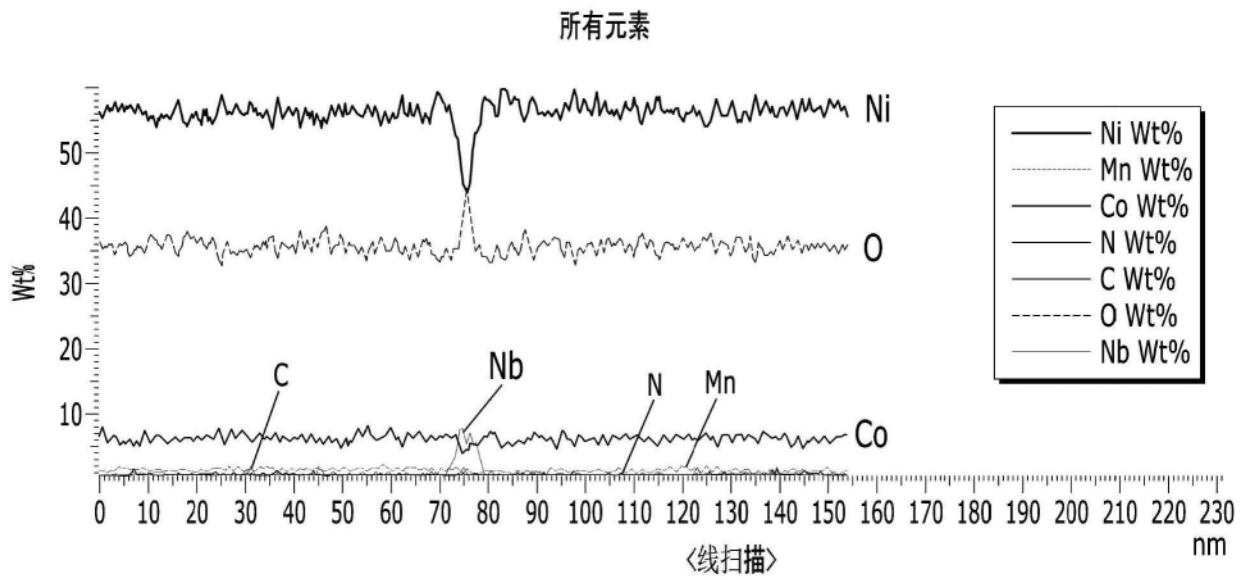


图3c

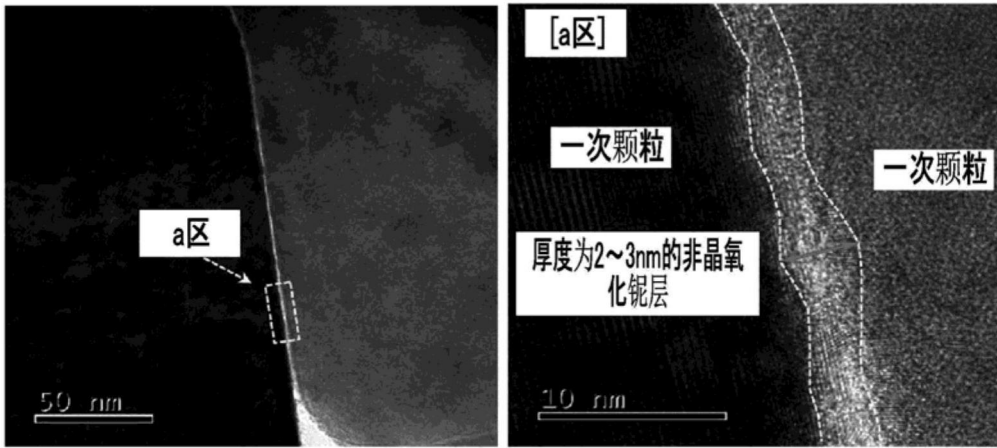


图4

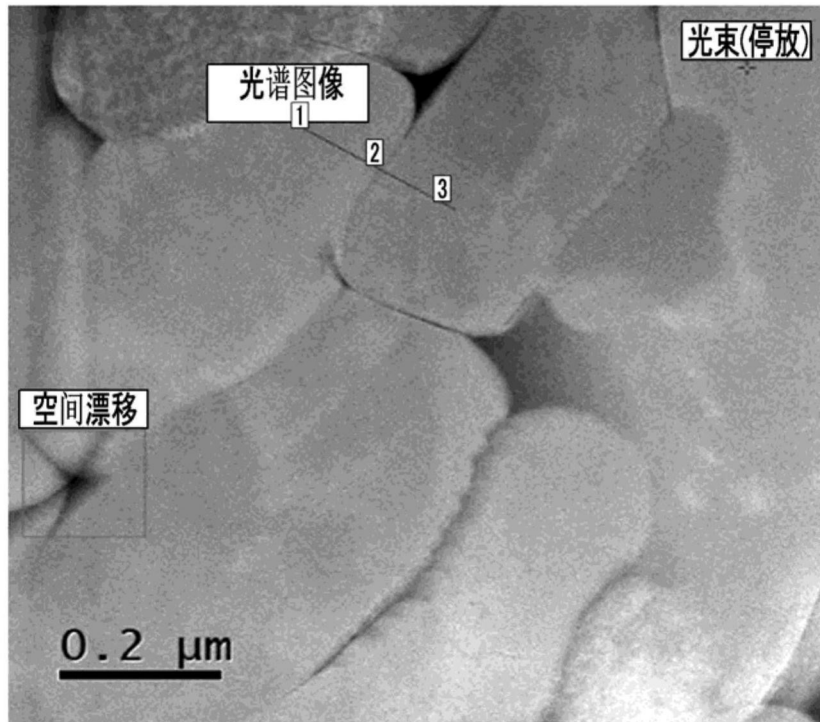


图5a

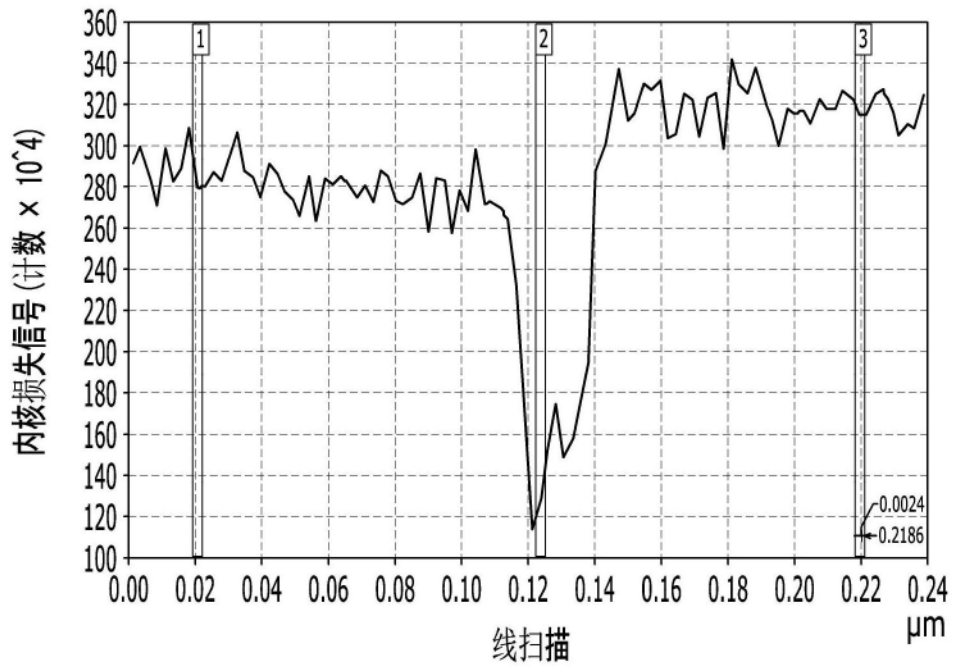


图5b

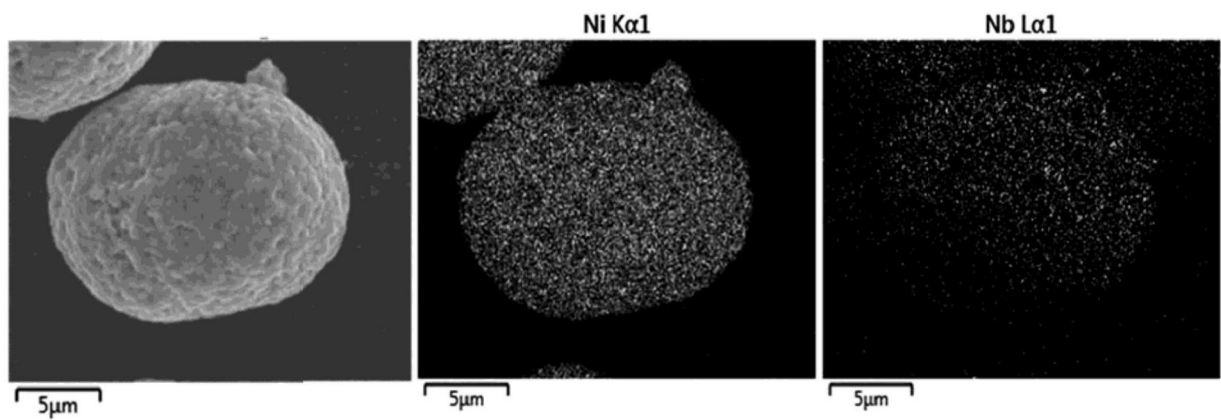


图6

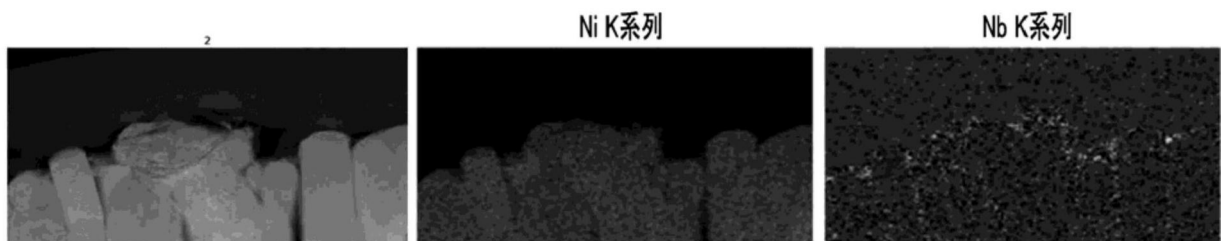


图7

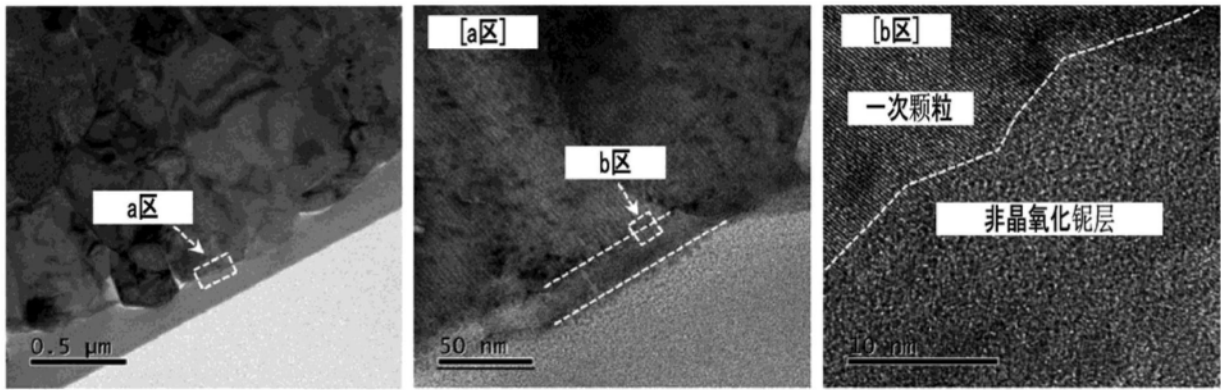


图8

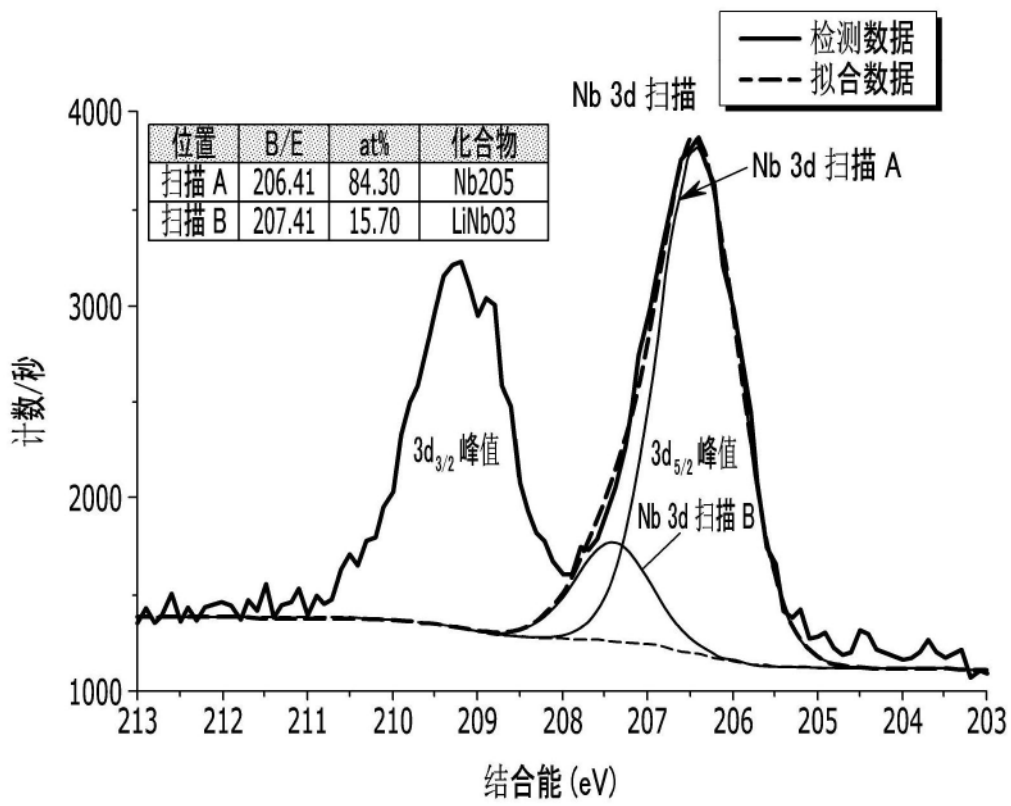


图9