(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120225466 A
(43)申请公布日 2025.06.27

(21)申请号 202480005082.0
(22)申请日 2024.02.01
(30)优先权数据
10-2023-0015174 2023.02.03 KR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.05.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2024/001570 2024.02.01
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/162810 KO 2024.08.08
(71)申请人 株式会社LG化学
地址 韩国
(72)发明人 尹柱汉 金俊吉 金元泰 杨正镇
(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.
C01G 53/84(2025.01)
C01G 53/502(2025.01)
H01M 4/505(2010.01)
H01M 4/525(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)
H01M 4/02(2006.01)

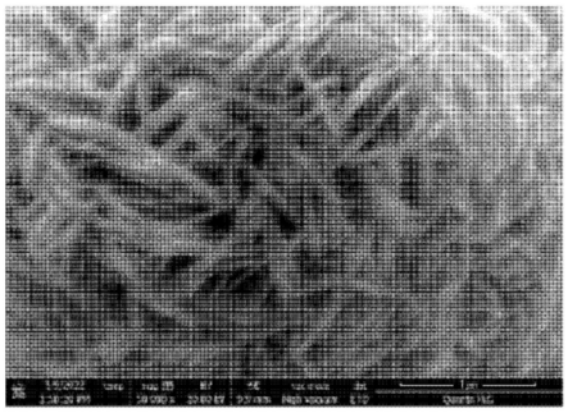
权利要求书2页 说明书15页 附图4页

(54)发明名称

过渡金属氢氧化物、其制备方法以及使用其制备正极活性材料的方法

(57)摘要

本发明涉及一种过渡金属氢氧化物、其制备方法以及使用其制备正极活性材料的方法，所述过渡金属氢氧化物能够提供具有优异容量特性的正极活性材料。本发明提供一种过渡金属氢氧化物、其制备方法以及使用其制备正极活性材料的方法，所述过渡金属氢氧化物由化学式1表示并且包含多晶粒子，所述多晶粒子由其中团聚有针状一次粒子的球状二次粒子构成，其中通过氮吸附BET法测量的比表面积为23 m^2/g至43 m^2/g，并且由数学式1定义的粒度分布曲线扩散指数小于0.7。



CN 120225466 A

1.一种过渡金属氢氧化物,所述过渡金属氢氧化物由如下化学式1表示并且包含多晶粒子,所述多晶粒子由其中团聚有针状一次粒子的球状二次粒子构成,

其中通过氮吸附BET法测量的比表面积为23 m^2/g至43 m^2/g,并且由如下数学式1定义的粒度分布曲线扩散指数小于0.7:

[数学式1]

粒度分布曲线扩散指数=$[(D_{90}-D_{10})/D_{50}]$

其中,在上述数学式1中,

D_{10}表示经由通过激光衍射散射式粒度分布测量法的测量获得的体积基准粒度分布曲线中,从粒径小的一侧起体积累积为10%所对应的粒径,

D_{90}表示所述粒度分布中从粒径小的一侧起体积累积为90%所对应的粒径,

D_{50}表示所述粒度分布中从粒径小的一侧起体积累积为50%所对应的粒径,

[化学式1]

$[Mn_aNi_bM^1_{c1}M^2_{c2}](OH)_2$

其中,在上述化学式1中,

M^1为Co,

M^2为选自Zr、Al、Cu、Re、V、Cr、Fe、Ga、Si、B、Ru、Ti、Nb、Mo、Mg、W和Pt中的一种,并且

$0.50<a\leq0.80$,$0.10\leq b\leq0.40$,$0\leq c_1\leq0.02$,$0\leq c_2\leq0.10$,$a+b+c_1+c_2=1$。

2.根据权利要求1所述的过渡金属氢氧化物,其中所述过渡金属氢氧化物不包含Co。

3.根据权利要求1所述的过渡金属氢氧化物,其中所述过渡金属氢氧化物由如下化学式1-1表示:

[化学式1-1]

$[Mn_aNi_bM^2_{c2}](OH)_2$

其中,在上述化学式1-1中,

M^2为选自Zr、Al、Cu、Re、V、Cr、Fe、Ga、Si、B、Ru、Ti、Nb、Mo、Mg、W和Pt中的一种,并且

$0.6\leq a\leq0.8$,$0.1\leq b\leq0.4$,$0\leq c_2\leq0.1$,$a+b+c_2=1$。

4.根据权利要求1所述的过渡金属氢氧化物,其中所述粒度分布曲线扩散指数为0.4以上且小于0.7。

5.根据权利要求1所述的过渡金属氢氧化物,其中所述二次粒子的平均粒径(D_{50})为3 μm至12 μm。

6.一种制备过渡金属氢氧化物的方法,所述方法包括如下步骤:在碱性溶液的存在下,使含有Ni和Mn的过渡金属溶液进行共沉淀反应,

其中所述共沉淀反应在溶解氧为0.0054 mg/L至0.075 mg/L的条件下进行。

7.根据权利要求6所述的方法,其中所述共沉淀反应通过以下步骤进行:

步骤(S1-1):将含有Ni和Mn的过渡金属溶液以及碱性溶液添加到其中pH为12.0以下并且形成非活性气氛的反应器中,并且在pH为11.0以下的条件下开始反应,从而生成粒子核;以及

步骤(S1-2):在保持pH为11.0以下的同时,使所述粒子核持续生长,

其中,在开始步骤(S1-1)的反应的同时,将氮气和空气引入所述反应器中,从而形成所述溶解氧条件,并且

在步骤(S1-1)和步骤(S1-2)的整个反应期间保持所述溶解氧条件。

8.根据权利要求6所述的方法,其中所述共沉淀反应通过进一步使用铵阳离子络合物形成剂来进行。

9.根据权利要求6所述的方法,其中所述过渡金属溶液还包含选自Zr、Al、Co、Cu、Re、V、Cr、Fe、Ga、Si、B、Ru、Ti、Nb、Mo、Mg、W和Pt中的一种以上。

10.根据权利要求6所述的方法,其中所述过渡金属溶液包含在过渡金属中为至少50摩尔%的Mn。

11.一种制备正极活性材料的方法,所述方法包括如下步骤:

将权利要求1所述的过渡金属氢氧化物与锂原料混合;以及

将混合物烧结。

12.根据权利要求11所述的方法,其中将所述过渡金属氢氧化物与所述锂原料混合,使得所述过渡金属氢氧化物与所述锂原料中的锂元素的摩尔比变为1:1.2至1:1.6。

过渡金属氢氧化物、其制备方法以及使用其制备正极活性材料的方法

技术领域

[0001] [相关申请的交叉引用]

[0002] 本申请要求于2023年2月3日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2023-0015174号的优先权权益,其公开内容通过引用以其整体并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种过渡金属氢氧化物、其制备方法以及使用其制备正极活性材料的方法,所述过渡金属氢氧化物能够提供具有优异容量特性的正极活性材料。

背景技术

[0004] 随着移动设备的技术发展和需求增加,对作为能量来源的二次电池的需求显著增加。在这些二次电池中,具有高能量密度、高电压、长循环寿命和低自放电率的锂二次电池已经商业化并被广泛使用。

[0005] 已经使用锂过渡金属氧化物作为锂二次电池的正极活性材料,并且在这些氧化物中,已经主要使用具有高工作电压和优异的容量特性的锂钴复合金属氧化物$LiCoO_2$。然而,由于因通过脱锂导致的晶体结构不稳定使得$LiCoO_2$热性能非常差,而且价格昂贵,由此使用大量$LiCoO_2$作为用于诸如电动车辆的应用的电源存在局限。

[0006] 已经开发了锂锰复合金属氧化物($LiMnO_2$或$LiMn_2O_4$)、锂铁磷酸盐化合物($LiFePO_4$等)或锂镍复合金属氧化物($LiNiO_2$等)作为替代$LiCoO_2$的材料。在这些材料中,已经积极地对锂镍复合金属氧化物进行了研究和开发,其中由于约250 mAh/g的高可逆容量而可以容易地实现大容量电池。然而,$LiNiO_2$的局限在于,$LiNiO_2$的热稳定性比$LiCoO_2$更差,并且当在充电状态下由于外部压力而发生内部短路时,正极活性材料自身分解,从而导致电池破裂和着火。

[0007] 因此,作为保持$LiNiO_2$的优异可逆容量的同时改善低热稳定性的方法,已经开发了其中一部分Ni被Mn和Co或Al置换的镍钴锰类锂复合过渡金属氧化物(在下文中,简称为“NCM类锂氧化物”)。

[0008] 然而,由于近来钴(Co)价格的上涨,已经开发了能够在含有或不含有相对低量的钴(Co)的同时满足容量要求的富锂(富Li)的NCM类正极活性材料。

[0009] 常规NCM类正极活性材料前体具有片状的一次粒子并且具有低比表面积,并且由其制备的正极活性材料也具有片状的一次粒子并且具有小于1 m^2/g的比表面积并且表现出合适的容量特性。

[0010] 另一方面,在无钴、富Li和Mn的正极活性材料的情况下,与常规NCM类正极活性材料相比,需要大量的Li,由此需要具有能够接触Li的高比表面积的正极活性材料前体。

[0011] 因此,与常规NCM类正极活性材料前体相同,当前体具有片状的一次粒子并且具有低比表面积时,与过量Li的反应无法适当地进行,由此难以表现出充分的容量特性,并且因

此存在初始容量、寿命特性和电阻特性差的局限。

[0012] 因此,需要开发一种正极活性材料前体,用于开发具有优异的容量特性、寿命特性和电阻特性的无钴或钴减少的、富Li和Mn的正极活性材料。

[0013] [现有技术文献]

[0014] [专利文献]

[0015] (专利文献1) CN 109970106 A (2019年7月5日)

发明内容

[0016] 技术问题

[0017] 为了解决上述问题,本发明的一个方面提供一种过渡金属氢氧化物,所述过渡金属氢氧化物包含多晶粒子并且具有特定的比表面积和粒度分布曲线扩散指数,所述多晶粒子由其中团聚有针状一次粒子的二次粒子构成。

[0018] 本发明的另一方面提供一种制备过渡金属氢氧化物的方法,该方法包括在其中控制溶解氧的条件下进行的共沉淀反应。

[0019] 此外,本发明的又一方面提供一种通过使用正极活性材料前体制备正极活性材料的方法。

[0020] 技术方案

[0021] 为了解决上述问题,本发明提供一种过渡金属氢氧化物、其制备方法以及制备正极活性材料的方法。

[0022] (1) 根据本发明的一个方面,提供一种过渡金属氢氧化物,所述过渡金属氢氧化物由如下化学式1表示并且包含多晶粒子,所述多晶粒子由其中团聚有针状一次粒子的球状二次粒子构成,其中通过氮吸附BET法测量的比表面积为23 m^2/g至43 m^2/g,并且由如下数学式1定义的粒度分布曲线扩散指数小于0.7:

[0023] [数学式1]

[0024] 粒度分布曲线扩散指数=$[(D_{90}-D_{10})/D_{50}]$

[0025] 其中,在上述数学式1中,

[0026] D_{10}表示经由通过激光衍射散射式粒度分布测量法的测量获得的体积基准粒度分布曲线中,从粒径小的一侧起体积累积为10%所对应的粒径,

[0027] D_{90}表示粒度分布中从粒径小的一侧起体积累积为90%所对应的粒径,

[0028] D_{50}表示粒度分布中从粒径小的一侧起体积累积为50%所对应的粒径,

[0029] [化学式1]

[0030] $[Mn_aNi_bM^1_{c1}M^2_{c2}](OH)_2$

[0031] 其中,在上述化学式1中,

[0032] M^1为Co,

[0033] M^2为选自Zr、Al、Cu、Re、V、Cr、Fe、Ga、Si、B、Ru、Ti、Nb、Mo、Mg、W和Pt中的一种,并且

[0034] $0.50<a\leq0.80$,$0.10\leq b\leq0.40$,$0\leq c_1\leq0.02$,$0\leq c_2\leq0.10$,$a+b+c_1+c_2=1$。

[0035] (2) 在本发明的上述(1)中,提供不包含Co的过渡金属氢氧化物。

[0036] (3) 在本发明的上述(1)或(2)中,提供由如下化学式1-1表示的过渡金属氢氧化物:

[0037] [化学式1-1]

[0038] $[Mn_aNi_bM^2_{c2}](OH)_2$

[0039] 其中,在上述化学式1-1中,

[0040] M^2为选自Zr、Al、Cu、Re、V、Cr、Fe、Ga、Si、B、Ru、Ti、Nb、Mo、Mg、W和Pt中的一种,并且

[0041] $0.6\leqslant a\leqslant 0.8$,$0.1\leqslant b\leqslant 0.4$,$0\leqslant c_2\leqslant 0.1$,$a+b+c_2=1$。

[0042] (4) 在本发明的上述(1)至(3)中的任一项中,提供过渡金属氢氧化物,其中粒度分布曲线扩散指数为0.4以上且小于0.7。

[0043] (5) 在本发明的上述(1)至(4)中的任一项中,提供过渡金属氢氧化物,其中二次粒子的平均粒径(D_{50})为3 μm至12 μm。

[0044] (6) 根据本发明的另一方面,提供一种制备上述(1)至(5)中的任一项的过渡金属氢氧化物的方法,该方法包括:在碱性溶液的存在下,使含有Ni和Mn的过渡金属溶液进行共沉淀反应,

[0045] 其中共沉淀反应在溶解氧为0.0054 mg/L至0.075 mg/L的条件下进行。

[0046] (7) 在本发明的上述(6)中,提供制备过渡金属氢氧化物的方法,其中共沉淀反应通过以下步骤进行:

[0047] 步骤(S1-1):将含有Ni和Mn的过渡金属溶液以及碱性溶液添加到其中pH为12.0以下并且形成非活性气氛的反应器中,并且在pH为11.0以下的条件下开始反应,从而生成粒子核;以及

[0048] 步骤(S1-2):在保持pH为11.0以下的同时,使粒子核持续生长,并且

[0049] 在开始步骤(S1-1)的反应的同时,将氮气和空气引入反应器中,从而形成溶解氧条件,并且

[0050] 在步骤(S1-1)和(S1-2)的整个反应期间保持溶解氧条件。

[0051] (8) 在本发明的上述(6)或(7)中,提供制备过渡金属氢氧化物的方法,其中共沉淀反应通过进一步使用铵阳离子络合物形成剂来进行。

[0052] (9) 在本发明的(6)至(8)中的任一项中,提供制备过渡金属氢氧化物的方法,其中过渡金属溶液还包含选自Zr、Al、Co、Cu、Re、V、Cr、Fe、Ga、Si、B、Ru、Ti、Nb、Mo、Mg、W和Pt中的一种以上。

[0053] (10) 在本发明的(6)至(9)中的任一项中,提供制备过渡金属氢氧化物的方法,其中过渡金属溶液包含在过渡金属中为至少50摩尔%的Mn。

[0054] (11) 根据本发明的又一方面,提供一种制备正极活性材料的方法,该方法包括:

[0055] 将(1)至(5)中的任一项的过渡金属氢氧化物与锂原料混合;以及

[0056] 将混合物烧制。

[0057] (12) 在本发明的上述(11)中,提供制备正极活性材料的方法,其中将过渡金属氢氧化物与锂原料混合,使得过渡金属氢氧化物与锂原料中的锂元素的摩尔比为1:1.2至1:1.6。

[0058] 有益效果

[0059] 根据本发明的过渡金属氢氧化物具有大的比表面积并且粒度分布曲线扩散指数小于0.7,由此在与锂原料烧制期间可表现出对锂的高反应性,从而提供具有优异的容量特性的正极活性材料。

[0060] 另外,根据本发明的制备过渡金属氢氧化物的方法通过在其中控制溶解氧的条件下进行共沉淀反应可以制备具有高的比表面积并且粒度分布曲线扩散指数在特定范围内的过渡金属氢氧化物。

附图说明

[0061] 从以下结合附图的具体实施方式,本发明的上述和其它方面、特征和其它优点将更清楚地被理解,其中:

[0062] 图1为实施例1中制备的过渡金属氢氧化物的SEM图像(10 K的放大倍率)。

[0063] 图2为实施例2中制备的过渡金属氢氧化物的SEM图像(10 K的放大倍率)。

[0064] 图3为比较例1中制备的过渡金属氢氧化物的SEM图像(10 K的放大倍率)。

[0065] 图4为比较例2中制备的过渡金属氢氧化物的SEM图像(10 K的放大倍率)。

[0066] 图5为实施例1的正极活性材料的SEM图像(10 K的放大倍率)。

[0067] 图6为实施例2的正极活性材料的SEM图像(10 K的放大倍率)。

[0068] 图7为比较例1的正极活性材料的SEM图像(10 K的放大倍率)。

[0069] 图8为比较例2的正极活性材料的SEM图像(10 K的放大倍率)。

具体实施方式

[0070] 本说明书和权利要求书中所使用的术语或词语不应被解释为限于常规的或词典的含义,并且应基于发明人能够合适地定义术语的概念以便以最佳的方式解释本发明的原则,被解释为与技术主旨相一致的含义和概念。

[0071] 术语的定义

[0072] 如本文中所使用的,术语“一次粒子”是指作为其中粒子彼此在形态上不团聚的独立相的单粒子,所述单粒子呈其中粒子彼此分离和/或分散的形式。

[0073] 如本文中所使用的,术语“二次粒子”是指通常与一次粒子(单粒子)相对照的粒子结构,其是指其中物理地和/或化学地团聚有小尺寸的一次粒子以形成相对大的粒子形状的结构。

[0074] 如本文中所使用的,术语“多晶粒子”是指通过多个一次粒子团聚而形成的二次粒子,其中晶体的晶格结构在整个粒子中并不是规则地保持,而是具有各种取向。

[0075] 如本文中所使用的,术语“平均粒径(D_{50})”是指通过激光衍射散射粒度分布测量法测量的体积基准粒度分布曲线中,体积累积量为50%所对应的粒径。

[0076] 测量方法

[0077] 本发明中,“平均粒径(D_{50}、D_{90}、D_{10})”通过激光衍射散射粒度分布测量法测量,其通过以下方法测量:将粒子分散在分散介质中,然后将粒子引入激光衍射测量装置(Microtrac S3500),以60 W的输出发射28 kHz的超声波,然后在测量装置中分别计算体积累积量为50%、10%和90%所对应的粒径。

[0078] 本发明中,“比表面积”使用表面积分析仪TriStar 2 plus (Micromeritics公司)在200℃下在真空条件下,通过将3.00 g的样品预处理,根据液氮温度(77 K)下吸附的氮气量计算。

[0079] 过渡金属氢氧化物

[0080] 本发明提供一种过渡金属氢氧化物,所述过渡金属氢氧化物能够提供低钴或无钴的富锂和锰的镍类正极活性材料,其由于与锂原料的高反应性而具有优异的容量特性。

[0081] 根据本发明的一个实施方式,过渡金属氢氧化物为正极活性材料前体,特别是能够有用地应用于无钴的富锂和锰的镍类正极活性材料的制备的正极活性材料前体,并且包含多晶粒子,所述多晶粒子由其中团聚有针状一次粒子的球状二次粒子构成,其中通过氮吸附BET法测量的比表面积为23 m^2/g至43 m^2/g,并且由如下数学式1定义的粒度分布曲线扩散指数小于0.7,该过渡金属氢氧化物由如下化学式1表示:

[0082] [数学式1]

[0083] 粒度分布曲线扩散指数=$[(D_{90}-D_{10})/D_{50}]$

[0084] 其中,在上述数学式1中,

[0085] D_{10}表示经由通过激光衍射散射式粒度分布测量法的测量获得的体积基准粒度分布中,从粒径小的一侧起体积累积为10%所对应的粒径,

[0086] D_{90}表示粒度分布中从粒径小的一侧起体积累积为90%所对应的粒径,

[0087] D_{50}表示粒度分布中从粒径小的一侧起体积累积为50%所对应的粒径,

[0088] [化学式1]

[0089] $[Mn_aNi_bM^1_{c1}M^2_{c2}](OH)_2$

[0090] 其中,在上述化学式1中,

[0091] M^1为Co,

[0092] M^2为选自Zr、Al、Cu、Re、V、Cr、Fe、Ga、Si、B、Ru、Ti、Nb、Mo、Mg、W和Pt中的一种,并且

[0093] $0.50<a\leqslant 0.80$,$0.10\leqslant b\leqslant 0.40$,$0\leqslant c_1\leqslant 0.02$,$0\leqslant c_2\leqslant 0.10$,$a+b+c_1+c_2=1$。

[0094] 典型的NCM类正极活性材料由单相的具有三方晶格结构(rhombohedral lattice structure)的前体制备,并且具有其中过渡金属层和Li层重复的结构。

[0095] 另一方面,低钴或无钴的富Li和Mn类的正极活性材料由富Mn的前体制备,所述富Mn的前体呈两相,具有单斜晶格和三方晶格的晶体结构,并且除过渡金属层和Li层的重复结构以外,还具有其中在过渡金属层中另外包含Li原子的结构,由此与常规NCM类正极活性材料相比需要更多的Li,由此需要具有高比表面积并且能够接触Li的正极活性材料前体。

[0096] 因此,与常规NCM类正极活性材料前体相同,对于具有片状的一次粒子和低比表面积的前体,难以与过量的Li适当地反应,由此所制备的正极活性材料难以表现出足够的容量特性,结果存在的局限在于,电池的初始容量、寿命特性和电阻特性差。

[0097] 然而,根据本发明的过渡金属氢氧化物包含多晶粒子,所述多晶粒子由其中团聚有针状一次粒子的二次粒子构成,并且具有在特定范围内的高比表面积,并且粒度分布曲线扩散指数小于0.7,从而与Li的反应性高,并且与过量的Li平稳地反应,从而提供具有优异的容量特性、寿命特性和电阻特性的正极活性材料。

[0098] 根据本发明的一个实施方式的过渡金属氢氧化物可包含Ni和Mn,并且可以包含在过渡金属中为至少50摩尔%的Mn。在这种情况下,可易于确保由此获得的正极活性材料的高容量。

[0099] 作为另一个实例,在优异地平衡的初始充电/放电容量方面,过渡金属中Mn的含量可为55摩尔%至80摩尔%,具体为60摩尔%至80摩尔%。

[0100] 作为另一个实例,在根据本发明的一个实施方式的过渡金属氢氧化物中,其表面

上可以涂覆或掺杂除Ni和Mn以外的金属成分(M^1和M^2),在这种情况下,金属成分M^1可为Co,并且M^2可为选自Zr、Al、Cu、Re、V、Cr、Fe、Ga、Si、B、Ru、Ti、Nb、Mo、Mg、W和Pt中的一种。

[0101] 作为另一个实例,根据本发明的一个实施方式的过渡金属氢氧化物可由如下化学式1表示:

[0102] $[Mn_aNi_bM^1_{c1}M^2_{c2}](OH)_2$

[0103] 其中,在上述化学式1中,

[0104] M^1为Co,

[0105] M^2为选自Zr、Al、Cu、Re、V、Cr、Fe、Ga、Si、B、Ru、Ti、Nb、Mo、Mg、W和Pt中的一种,并且

[0106] $0.50<a\leqslant0.80$,$0.10\leqslant b\leqslant0.40$,$0\leqslant c_1\leqslant0.02$,$0\leqslant c_2\leqslant0.10$,$a+b+c_1+c_2=1$。

[0107] 在上述化学式1中,可以以对应于a的含量包含Mn,并且当a在上述范围内时,充电容量可以是优异的。

[0108] 另外,在上述化学式1中,可以以对应于b的含量包含Ni,并且当b在上述范围内时,充电容量可以是优异的。

[0109] 另外,在上述化学式1中,M^1和M^2分别为在过渡金属氢氧化物的表面上涂覆或掺杂的金属元素,并且可以以分别对应于c_1和c_2的含量包含。

[0110] 更具体地,过渡金属氢氧化物可由如下化学式1-1表示:

[0111] [化学式1-1]

[0112] $[Mn_aNi_bM^2_{c2}](OH)_2$

[0113] 其中,在上述化学式1-1中,

[0114] M^2为选自Zr、Al、Cu、Re、V、Cr、Fe、Ga、Si、B、Ru、Ti、Nb、Mo、Mg、W和Pt中的一种,并且

[0115] $0.6\leqslant a\leqslant0.8$,$0.1\leqslant b\leqslant0.4$,$0\leqslant c_2\leqslant0.1$,$a+b+c_2=1$。

[0116] 更具体地,在上述化学式1-1中,可满足$0.6\leqslant a\leqslant0.8$、$0.2\leqslant b\leqslant0.4$、$c_2=0$、$a+b+c_2=1$。

[0117] 另外,过渡金属氢氧化物的通过氮吸附BET法测量的比表面积为23 m^2/g至43 m^2/g,并且由数学式1定义的粒度分布曲线扩散指数小于0.7。具体地,粒度分布曲线扩散指数可为0.4至0.7(不包括0.7)。根据本发明的过渡金属氢氧化物满足该比表面积和粒度分布曲线扩散指数,从而提供具有优异的粒子均匀性和与Li的高反应性的正极活性材料,从而具有优异的容量特性。

[0118] 另外,过渡金属氢氧化物包含多晶粒子,所述多晶粒子由其中团聚有针状一次粒子的球状二次粒子构成。

[0119] 作为另一个实例,过渡金属氢氧化物可为多晶粒子,所述多晶粒子由其中团聚有针状一次粒子的二次粒子构成。

[0120] 另一方面,根据本发明的一个实施方式的过渡金属氢氧化物具有包含球状二次粒子的粒子形状,所述球状二次粒子中团聚有针状一次粒子,由此粒子中的孔可以是发达的并且可具有高的比表面积。

[0121] 作为另一个实例,在过渡金属氢氧化物中,比表面积和粒度分布曲线扩散指数可能受到构成过渡金属氢氧化物的一次粒子的形状和尺寸的影响,根据本发明的一个实施方式的过渡金属氢氧化物可以在其中将稍后描述的溶解氧控制为特定范围的条件下,通过共沉淀反应来制备,由此可以合适地控制一次粒子的纵横比和平均粒径以及二次粒子的平均

粒径,从而满足上述的比表面积和粒度分布曲线扩散指数。

[0122] 具体地,当一次粒子形成得非常薄或非常厚时,所得过渡金属氢氧化物的比表面积可能太低或太高,并且当比表面积太低时,与Li的反应性低,由此制备的正极活性材料的容量特性差。相反,当比表面积太高时,粒子的不均匀性增加,由此制备的正极活性材料的容量特性显著增加,由此再现性差。

[0123] 在这方面,本发明的过渡金属氢氧化物满足上述的比表面积和粒度分布曲线扩散指数二者,从而提供具有优异的容量特性和再现性的正极活性材料。

[0124] 另外,在更易于满足比表面积和粒度分布曲线扩散指数方面二者,二次粒子的平均粒径(D_{50})可为3 μm至12 μm。

[0125] 制备过渡金属氢氧化物的方法

[0126] 本发明提供一种制备过渡金属氢氧化物的方法。

[0127] 根据本发明的一个实施方式的制备过渡金属氢氧化物的方法包括如下步骤:在碱性溶液的存在下,使含有Ni和Mn的过渡金属溶液进行共沉淀反应,并且共沉淀反应在溶解氧为0.0054 mg/L至0.075 mg/L的条件下进行。

[0128] 具体地,共沉淀反应可通过以下步骤进行:

[0129] 步骤(S1-1):将含有Ni和Mn的过渡金属溶液以及碱性溶液添加到其中pH为12.0以下并且形成非活性气氛的反应器中,并在pH为11.0以下的条件下开始反应,从而生成粒子核;以及

[0130] 步骤(S1-2):在保持pH为11.0以下的同时,使粒子核持续生长,并且

[0131] 在开始步骤(S1-1)的反应的同时,将氮气和空气引入反应器中,从而形成溶解氧条件,并且

[0132] 在步骤(S1-1)和(S1-2)的整个反应期间保持溶解氧条件。

[0133] 在根据本发明的制备过渡金属氢氧化物的方法中,上述一次粒子通过在利用溶解氧条件控制的气氛下进行共沉淀反应来形成,并生长为二次粒子,从而制备满足特定的比表面积和粒度分布曲线扩散指数的过渡金属氢氧化物。

[0134] 另一方面,这里可以通过注入氮气和空气并调节这些输入来控制溶解氧,例如,可以以99.5:0.5至95:5的体积比注入氮气和空气。

[0135] 过渡金属溶液可通过将过渡金属原料添加到溶剂、具体为去离子水或者去离子水和可与去离子水均匀地混合的有机溶剂(例如,醇等)的混合溶剂中并且将其混合来制备,或者可通过将过渡金属原料的水溶液混合来制备。

[0136] 过渡金属原料可为过渡金属的硫酸盐、乙酸盐、硝酸盐、卤化物、硫化物、氢氧化物、氧化物或羟基氧化物。

[0137] 作为一个具体实例,例如,Ni原料可为含镍的乙酸盐、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,其更具体的实例可包括:$Ni(OH)_2$、NiO、NiOOH、$NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$、$NiC_2O_2 \cdot 2H_2O$、$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、$NiSO_4 \cdot 6H_2O$、脂肪酸镍盐、镍卤化物或其组合,但不限于此。

[0138] 另外,例如,Mn原料可为含锰的乙酸盐、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,其具体的实例可包括:锰氧化物,例如Mn_2O_3、MnO_2或Mn_3O_4;锰盐,例如$MnCO_3$、$Mn(NO_3)_2$、$MnSO_4$、乙酸锰、二羧酸锰、柠檬酸锰或脂肪酸锰盐;锰羟基氧化物;锰氯

化物或其组合,但不限于此。

[0139] 作为另一个实例,过渡金属溶液还可包含选自Zr、Al、Co、Cu、Re、V、Cr、Fe、Ga、Si、B、Ru、Ti、Nb、Mo、Mg和Pt中的至少一种,在这种情况下,过渡金属溶液还可包含含有Zr、Al、Co、Cu、Re、V、Cr、Fe、Ga、Si、B、Ru、Ti、Nb、Mo、Mg、W或Pt的原料,并且原料可为含有所述金属中的每一种的乙酸盐、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。

[0140] 另外,过渡金属溶液可包含在溶液中的过渡金属中为至少50摩尔%的Mn。

[0141] 作为另一个实例,过渡金属溶液不包含Co。

[0142] 另外,碱性溶液可为沉淀剂,并且可以包含碱金属或碱土金属的氢氧化物,例如NaOH、KOH或$Ca(OH)_2$、其水合物或者其组合。

[0143] 作为另一个实例,碱性溶液可以以例如水溶液的形式使用,在这种情况下,作为溶剂,可以使用去离子水或者去离子水和能够与去离子水均匀地混合的有机溶剂(例如,醇等)的混合物。

[0144] 另外,碱性溶液在共沉淀反应期间可以用于控制反应器中的pH,并且可调节其添加量从而将反应器中的pH控制在所需的条件下。

[0145] 另外,共沉淀反应可以通过根据需要进一步使用铵阳离子络合物形成剂进行,铵阳离子络合物形成剂可包括选自NH_4OH、$(NH_4)_2SO_4$、NH_4NO_3、NH_4Cl、CH_3COONH_4和$(NH_4)_2CO_3$中的任意一种以上,并且铵阳离子络合物形成剂可以以水溶液的形式使用,在这种情况下,铵阳离子络合物形成剂可以通过混合去离子水或者去离子水和能够与去离子水均匀地混合的有机溶剂(例如,醇等)的混合溶剂来制备。

[0146] 另一方面,共沉淀反应可以在40℃至70℃的温度下搅拌的同时进行,并且搅拌速度没有特别限制,但在有利于反应速度的提高方面,可以以100 rpm至2,000 rpm搅拌。

[0147] 另外,根据本发明的一个实施方式的制备过渡金属氢氧化物的方法在共沉淀反应之后还可以进行选自洗涤和干燥中的任意一种以上的工序,在这种情况下,洗涤和干燥可以通过本领域中的常规方式进行。

[0148] 例如,可以通过将前体添加到超纯水中并搅拌混合物来进行洗涤,并且洗涤温度可为70℃以下,具体为40℃至70℃,并且洗涤时间可为10分钟至1小时。

[0149] 另外,对干燥没有特别限制,只要它是能够干燥所制备的前体而不在所制备的前体中引起不利的化学变化的方法即可,但例如可以使用如下干燥方法:使用喷雾干燥机、旋转蒸发仪的干燥方法,真空干燥法或自然干燥法。

[0150] 正极活性材料

[0151] 本发明提供一种使用过渡金属氢氧化物制备的正极活性材料。

[0152] 根据本发明的一个实施方式的正极活性材料包含多晶粒子,所述多晶粒子由其中团聚有针状一次粒子的二次粒子构成,并且通过氮吸附BET法测量的比表面积可为1.00 m^2/g至1.90 m^2/g。

[0153] 另外,正极活性材料可为由如下化学式2表示的化合物:

[0154] [化学式2]

[0155] $x[Li(Mn_dNi_eM^1_{f1}M^2_{f2})O_2]\cdot 1\text{-}x[Li_2MnO_3]$

[0156] 其中,在上述化学式2中,

[0157] M^1为Co,

[0158] M^2为选自Zr、Al、Cu、Re、V、Cr、Fe、Ga、Si、B、Ru、Ti、Nb、Mo、Mg、W和Pt中的一种,并且

[0159] $0.600 \leqslant x \leqslant 0.800, 0.570 \leqslant d \leqslant 0.720, 0.140 \leqslant e \leqslant 0.290, 0 \leqslant f_1 < 0.034, 0 \leqslant f_2 \leqslant 0.140, d+e+f_1+f_2 < 1.200$。

[0160] 制备正极活性材料的方法

[0161] 本发明提供一种使用过渡金属氢氧化物制备正极活性材料的方法。

[0162] 制备正极活性材料的方法可包括:

[0163] 将过渡金属氢氧化物与锂原料混合的步骤;以及

[0164] 将混合物烧制的步骤。

[0165] 具体地,根据本发明的制备正极活性材料的方法可以通过本领域中已知的制备正极活性材料的方法进行,不同之处在于,作为前体,使用根据本发明的过渡金属氢氧化物,并且对方法没有特别的限制。

[0166] 锂原料的实例可以包括:含锂的碳酸盐(例如,碳酸锂等)、水合物(例如,氢氧化锂水合物($LiOH \cdot H_2O$)等)、氢氧化物(例如,氢氧化锂等)、硝酸盐(例如,硝酸锂($LiNO_3$)等)、氯化物(例如,氯化锂(LiCl)等)等,并且可单独使用其任意一种或者其两种以上的混合物。

[0167] 另一方面,过渡金属氢氧化物与锂原料的混合可通过诸如喷射磨的固相混合进行,过渡金属氢氧化物与锂原料的混合比可确定为在满足最终要制备的正极活性材料中各成分的摩尔分数的范围内。更具体地,可将过渡金属氢氧化物与锂原料混合使得过渡金属氢氧化物与锂原料中的锂元素的摩尔比变为1:1.2至1:1.6。

[0168] 另外,尽管不是必需的,但在混合期间,除过渡金属氢氧化物和锂原料以外,可另外包含掺杂正极活性材料的一部分过渡金属和/或氧的原料。例如,在混合期间,可另外混合上述含M原料或如下将描述的含X的原料。在这种情况下,含X的原料可为例如Na_3PO_4、K_3PO_4、$Mg_3(PO_4)_2$、AlF_3、NH_4F、LiF等,但不限于此。当如上所述用X元素代替一部分氧时,可获得抑制二次电池充电和放电期间的氧脱嵌和与电解质反应的效果。

[0169] 另一方面,烧制可在800℃至1,000℃、具体在850℃至950℃下进行,烧制时间可为5小时至30小时、具体为8小时至15小时,但不限于此。

[0170] 正极和二次电池

[0171] 本发明提供包含该正极活性材料的正极,以及包含该正极的锂二次电池。

[0172] 根据本发明的一个实施方式的正极包含正极集电器和形成在正极集电器上的正极活性材料层,在这种情况下,正极活性材料层包含如上所述的正极活性材料。

[0173] 可根据制备正极的典型方法来制备正极,不同之处在于使用上述正极活性材料。例如,正极可通过如下步骤制备:将构成正极活性材料层的成分,即正极活性材料、导电材料和/或粘合剂溶解或分散在溶剂中,以制备正极材料混合物,用正极材料混合物涂覆正极集电器的至少一个表面,然后干燥和压延经涂覆的正极集电器,或者可以通过在单独的支撑体上流延正极材料混合物,然后剥离支撑体以获得膜,在正极集电器上层叠所获得的膜来制备。

[0174] 在这种情况下,对正极集电器没有特别限制,只要它具有导电性而不在电池中引起不利的化学变化即可,例如,可使用不锈钢,铝,镍,钛,烧结碳,或者用碳、镍、钛、银等中的一种表面处理的铝或不锈钢。另外,正极集电器通常可具有3 μm至500 μm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状使用。

[0175] 包含根据本发明的正极活性材料并且任选地根据需要还包含导电材料和粘合剂中的至少一种的正极活性材料层位于集电器的至少一个表面上。

[0176] 相对于正极活性材料层的总重量,正极活性材料的含量可为80重量%至99重量%,例如85重量%至98重量%。当正极活性材料的含量在上述范围内时,可以获得优异的容量特性。

[0177] 导电材料用于为电极提供导电性,其中可使用任意导电材料而没有特别限制,只要它具有合适的电子传导性而不在电池中引起不利的化学变化即可。导电材料的具体实例可为: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、槽法炭黑、炉黑、灯黑、热裂法炭黑和碳纤维;例如铜、镍、铝和银的金属的粉末或纤维;导电晶须,例如氧化锌晶须和钛酸钾晶须;导电金属氧化物,例如钛氧化物;或导电聚合物,例如聚亚苯基衍生物,并且可使用其任意一种或其两种以上的混合物。相对于正极活性材料层的总重量,导电材料的含量通常可为1重量%至30重量%。

[0178] 另外,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、聚乙烯基吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、三元乙丙橡胶(EPDM)、磺化EPDM、丁苯橡胶(SBR)、氟橡胶或其各种共聚物,并且可使用其任意一种或其两种以上的混合物。相对于正极活性材料层的总重量,粘合剂的含量可为1重量%至30重量%。

[0179] 另一方面,在正极的制备中使用的溶剂可以是本领域中常用的溶剂,例如,可单独使用如下物质或使用其混合物:二甲基亚砜(DMSO)、异丙醇、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮或水。考虑浆料的涂覆厚度、制造收率、粘度等,可适当地调节溶剂的用量。

[0180] 另外,根据本发明的锂二次电池包含正极、设置为面向正极的负极、介于正极与负极之间的隔膜、以及电解质,其中正极为如上所述根据本发明的正极。

[0181] 另一方面,锂二次电池还可任选地包含容纳正极、负极和隔膜的电极组件的电池容器,以及用于密封电池容器的密封构件。

[0182] 在锂二次电池中,负极包含负极集电器和设置在负极集电器的至少一个表面上的负极活性材料层。

[0183] 负极可通过本领域中已知的制备负极的典型方法来制备。例如,负极可通过如下步骤制备:将构成负极活性材料层的成分,即负极活性材料、导电材料和/或粘合剂溶解或分散在溶剂中,以制备负极材料混合物,用负极材料混合物涂覆负极集电器的至少一个表面,然后干燥和压延经涂覆的负极集电器,或者可以通过在单独的支撑体上流延负极材料混合物,然后剥离支撑体以获得膜,在负极集电器上层叠所获得的膜来制备。

[0184] 对负极集电器没有特别限制,只要它具有高导电性而不在电池中引起不利的化学变化即可,例如,可使用铜,不锈钢,铝,镍,钛,烧制碳,用碳、镍、钛、银等中的一种表面处理的铜或不锈钢,以及铝镉合金。此外,负极集电器通常可具有3 μm至500 μm的厚度,并且如正极集电器的情况,可在负极集电器的表面上形成微细凹凸以增强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状使用。

[0185] 能够可逆地嵌入和脱嵌锂的化合物可用作负极活性材料。负极活性材料的具体实例可包括: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;可与锂合金化的(半)金属类材料,例如Si、Al、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd、Si合金、Sn合金或Al合金;可掺杂和去掺杂锂的(半)金属氧化物,例如SiO_x (0<x<2)、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材料,例如Si-C复合材料或Sn-C复合材料,并且可使用其任意一种或其两种以上的混合物。此外,作为负极活性材料,可使用金属锂薄膜。此外,作为碳材料,可使用低结晶碳和高结晶碳二者。低结晶碳的典型实例可为软碳和硬碳,高结晶碳的典型实例可为不规则状的、面状的、片状的、球状的或纤维状的天然石墨或人造石墨,凝析石墨,热解炭,中间相沥青类碳纤维,中间相碳微珠,中间相沥青,以及高温烧结碳例如石油或煤焦油沥青衍生的焦炭。

[0186] 此外,粘合剂和导电材料可与在正极中的先前描述的那些相同。

[0187] 另一方面,在二次电池中,隔膜将负极和正极隔开并提供锂离子的移动通道,其中可使用任意隔膜作为所述隔膜而没有特别限制,只要它通常在二次电池中使用即可,特别地,可优选使用对电解液具有高保湿能力以及对电解质离子的移动具有低阻力的隔膜。具体地,可使用多孔聚合物膜,例如由聚烯烃类聚合物例如乙烯均聚物、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,或者具有其两层以上的层叠结构。此外,可使用典型的多孔无纺布,例如由高熔点玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维形成的无纺布。此外,为了确保耐热性或机械强度,可使用包含陶瓷成分或聚合物材料的经涂覆的隔膜,并可任选地使用具有单层或多层结构的隔膜。

[0188] 另一方面,电解质可包括:可用于制备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、固体无机电解质或熔融型无机电解质,但不限于此。

[0189] 具体地,电解质可包含有机溶剂和锂盐。

[0190] 可使用任意有机溶剂作为所述有机溶剂而没有特别限制,只要它可用作参与电池的电化学反应的离子可移动通过的介质即可。具体地,作为有机溶剂,可使用:酯类溶剂,例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、γ-丁内酯和ε-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;或碳酸酯类溶剂,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Ra-CN(其中Ra是线性、支化或环状的C2-C20烃基,可包含双键、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;或环丁砜。在这些溶剂中,优选碳酸酯类溶剂,例如,更优选可提高电池的充电/放电性能的具有高离子传导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)与低粘度的线性碳酸酯类化合物(例如,碳酸乙甲酯、碳酸二甲酯或碳酸二乙酯)的混合物。在这种情况下,当环状碳酸酯与链碳酸酯以约1:1至9的体积比混合时,电解液的性能可以是优异的。

[0191] 锂盐可没有特别限制地使用,只要它是能够提供锂二次电池中使用的锂离子的化合物即可。具体地,作为锂盐,可使用$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAlO_4$、$LiAlCl_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiN(C_2F_5SO_3)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、LiCl、LiI、$LiB(C_2O_4)_2$等。锂盐可在0.1 M至2.0 M的浓度范围内使用。在锂盐的浓度包括上述范围内的情况下,由于电解质可具有适当的电导率和粘度,可获得优异的电解质性能,并且锂离子可有效地移动。

[0192] 为了改善电池的寿命特性、抑制电池容量的下降、改善电池的放电容量,除电解质成分以外,电解质中还可包含至少一种添加剂,例如:碳酸卤代亚烷基酯类化合物如碳酸二氟代亚乙酯、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-取代的噁唑烷酮、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。在这种情况下,基于电解质的总重量,添加剂的含量可为0.1重量%至5重量%。

[0193] 包含如上所述根据本发明的正极活性材料的二次电池具有优异的容量特性和高温稳定性,由此可有用地应用于便携式设备例如移动电话、笔记本电脑和数码相机,以及电动汽车例如混合动力电动车辆(HEV)的领域中。

[0194] 另外,根据本发明的二次电池可用作电池模块的单元电池,并且电池模块可应用于电池组中。电池模块或电池组可用作至少一个如下中大型设备的电源:电动工具;电动汽车,包括电动车辆(EV)、混合动力电动车辆(HEV)和插电式混合动力电动车辆(PHEV);或电力储存系统。

[0195] 实施例

[0196] 在下文中,将以使本发明所属领域的技术人员可以容易地实施本发明的方式详细描述本发明的实例。然而,本发明可以以多种不同的形式实施,并且不应被理解为限于本文中所描述的实施例。

[0197] 实施例1

[0198] 将$NiSO_4$和$MnSO_4$以使得Ni:Mn的摩尔比为35:65的量混合在去离子水中,以制备2.4 M过渡金属水溶液。

[0199] 向10 L连续搅拌釜式反应器中添加2.6 L去离子水,以2 L/分钟通入氮气以除去水中的溶解氧,从而在反应器中建立非氧化性气氛。其后,在氮气以2 L/分钟连续地流动的同时,向其中添加3.87 mL的25重量%NaOH水溶液,并在50℃下以150 rpm的速率搅拌所得混合物,从而使反应器中的pH形成为约12.0。

[0200] 其后,在以1,000 rpm搅拌该混合物的同时,以0.83 L/小时向反应器中连续地引入过渡金属水溶液并以0.29 L/小时向反应器中连续地引入NaOH水溶液,并且同时以99.5:0.5的体积比引入氮气和空气,以控制溶解氧的量为0.0054 mg/L,进行共沉淀反应,使得反应器中的pH在2小时的反应时间内变为约11.0,然后在约11.0的pH下继续共沉淀反应48小时。共沉淀反应完成后,将产生的粒子分离、洗涤并在120℃下干燥12小时,以制备过渡金属氢氧化物$Mn_{0.65}Ni_{0.35}(OH)_2$。

[0201] 实施例2

[0202] 以与实施例1中相同的方式制备过渡金属氢氧化物$Mn_{0.65}Ni_{0.35}(OH)_2$,不同之处在于,通过添加过渡金属水溶液并同时添加体积比为95:5的氮气和空气,在其中将溶解氧控制为0.079 mg/L的条件下进行共沉淀反应。

[0203] 比较例1

[0204] 以与实施例1中相同的方式制备过渡金属氢氧化物$Mn_{0.65}Ni_{0.35}(OH)_2$,不同之处在于,通过添加过渡金属水溶液并同时添加体积比为99.8:0.2的氮气和空气,在其中将溶解氧控制为0.0049 mg/L的条件下进行共沉淀反应。

[0205] 比较例2

[0206] 以与实施例1中相同的方式制备过渡金属氢氧化物$Mn_{0.65}Ni_{0.35}(OH)_2$,不同之处在于,通过添加过渡金属水溶液并同时添加体积比为90:10的氮气和空气,在其中将溶解氧控制为0.092 mg/L的条件下进行共沉淀反应。

[0207] 实验例1

[0208] 分析实施例和比较例中所制备的各过渡金属氢氧化物的粒子表面分析、比表面积和粒度分布曲线扩散指数,结果示于下表1以及图1至4中。

[0209] (1) 粒子表面分析

[0210] 通过SEM分析来确认粒子表面状态,使用SEM(由Thermo Fischer公司制造的QUANTA FEG 250)在如下条件下进行SEM分析。

[0211] 1) 高电压:10,000 kV

[0212] 2) 腔压:9.0×10^{-5}毫巴

[0213] 3) 枪压:6.85×10^{-10}毫巴

[0214] 4) 发射电流:165 μA

[0215] 5) WD:10毫米

[0216] 6) 光束点尺寸:3.0

[0217] 7) 台偏压:4000 V

[0218] 8) 放大倍率:10 K

[0219] (2) 比表面积(m^2/g)

[0220] 比表面积通过BET法测量,使用Tristar II (Micromeritics公司),根据液氮温度(77 K)下吸附的氮气量来计算。

[0221] (3) 粒度分布曲线扩散指数

[0222] 通过激光衍射散射粒度分布测量法进行测量,将粒子分散在分散介质中,然后引入激光衍射测量设备(Microtrac S3500)中,以60 W的输出发射28 kHz的超声波,然后根据如下数学式1计算测量仪中体积累积量分别为50%、10%和90%所对应的粒径:

[0223] [数学式1]

[0224] 粒度分布曲线扩散指数=$[(D_{90}-D_{10})/D_{50}]$

[0225] 其中,在上述数学式1中,

[0226] D_{10}表示经由通过激光衍射散射式粒度分布测量法的测量获得的体积基准粒度分布中,从粒径小的一侧起体积累积为10%所对应的粒径,

[0227] D_{90}表示粒度分布中从粒径小的一侧起体积累积为90%所对应的粒径,

[0228] D_{50}表示粒度分布中从粒径小的一侧起体积累积为50%所对应的粒径。

[表 1]

[0229]

分类	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2
比表面积(m^2/g)	23	43	12	82
粒度分布曲线扩散指数	0.40	0.56	0.37	0.73

[0230] 如上述表1所示,确认了实施例1和2的过渡金属氢氧化物满足本发明中所提出的比表面积和粒度分布曲线扩散指数。另外,通过图1和2可确认,实施例1和2的过渡金属氢氧

化物具有均匀团聚的针状一次粒子,所述针状一次粒子具有均匀的尺寸。

[0231] 实验例2

[0232] 通过使用实施例和比较例中制备的各正极活性材料前体制备正极活性材料,并通过使用正极活性材料制造电池,然后评价电池性能。

[0233] (1) 正极活性材料的制备

[0234] 将各正极活性材料前体和LiOH混合,使得前体和LiOH中的Li的摩尔比变为1:1.35,然后在空气气氛中在900℃下烧制15小时,以制备各正极活性材料。

[0235] 对于SEM (QUANTA FEG 250,Thermo Fisher公司)和比表面积,通过与实验例1中相同的方法测量所制备的正极活性材料,结果示于下表2以及图5至8中。

[0236] (2) 正极的制备

[0237] 将各个所制备的正极活性材料、炭黑导电材料和PVdF粘合剂以92.5:3.0:4.5的重量比混合在N-甲基吡咯烷酮溶剂中,以制备正极材料混合物(粘度:5,000 mPa·s),用正极材料混合物涂覆铝集电器的一个表面,在130℃下干燥,然后压延以制备正极。

[0238] (3) 电池的制造

[0239] 使用锂金属作为负极。

[0240] 通过将多孔聚乙烯隔膜插入正极和负极之间制备电极组件,将所述电极组件定位在电池壳内部,并将电解液注入电池壳内,从而制造锂二次电池。在这种情况下,该电解液是通过将1.0 M的六氟磷酸锂($LiPF_6$)溶解在由碳酸亚乙酯/碳酸乙甲酯(EC/EMC的混合体积比=3/7)构成的有机溶剂中来制备的。

[0241] 对于如上所述制备的锂二次电池的各半电池,将半电池在25℃下以CCTV模式以0.1C充电直至其达到4.70 V,以0.1C的恒定电流放电至2.0 V,并活化,然后以CCTV模式以0.1C和0.33C充电直至其达到4.4 V,以0.1C和0.33C的恒定电流放电至2.5 V,以测量初始充电/放电容量和效率。另外,测量以0.1C充电并以0.1C放电时的容量与以0.33C放电时的容量的比率(0.33C/0.1C,%)。

[0242] 另外,通过计算放电开始后60秒的电压/电流来确认放电电阻,并且计算第30次循环的放电电阻值与第1次循环的放电电阻值相比的增加率,以表示电阻增加率(%)。

[表 2]

[0243]

分类	初始充电容量(mAh/g)		初始放电容量(mAh/g)		初始效率(%)		0.33C/0.1C(%)	放电电阻(Ω)		电阻增加率(%)
	0.1C	0.33C	0.1C	0.33C	0.1C	0.33C		0.1C	0.33C	
实施例 1	233.0	215.5	216.5	200.0	92.9	92.8	92.4	55.1	46.3	114
实施例 2	232.8	214.3	215.4	198.6	92.5	92.7	92.2	47.3	41.3	119
比较例 1	163.5	117.8	138.5	116.4	84.7	98.8	84.0	106.4	84.3	125
比较例 2	213.3	192.7	193.6	176.8	90.8	91.7	91.3	59.7	50.3	139

[0244] 参考图5和6可确认,实施例1和2的正极活性材料的粒子均匀并且孔发达。另一方面,参考图7和8确认了,比较例1和2的正极活性材料由于团聚而形成不规则的大粒子,而没

有均匀的粒子或孔。另外,参考表2确认了,与比较例1和2相比,实施例1和2的正极活性材料具有整体上改善的初始充电/放电容量、电阻以及电阻增加率特性。

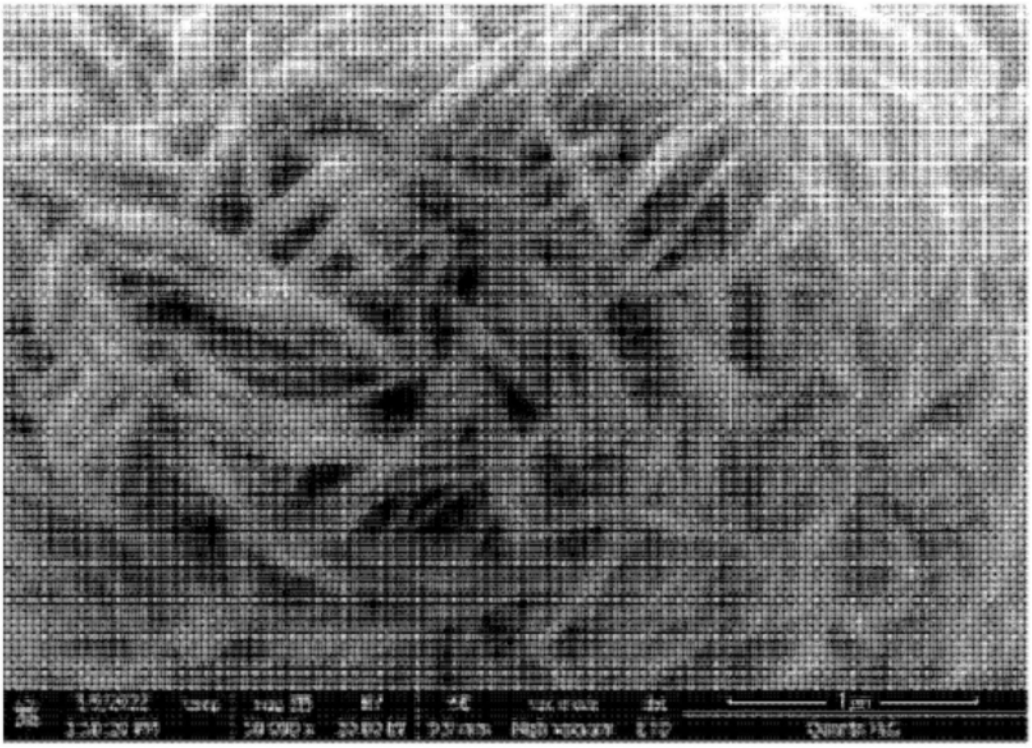


图1

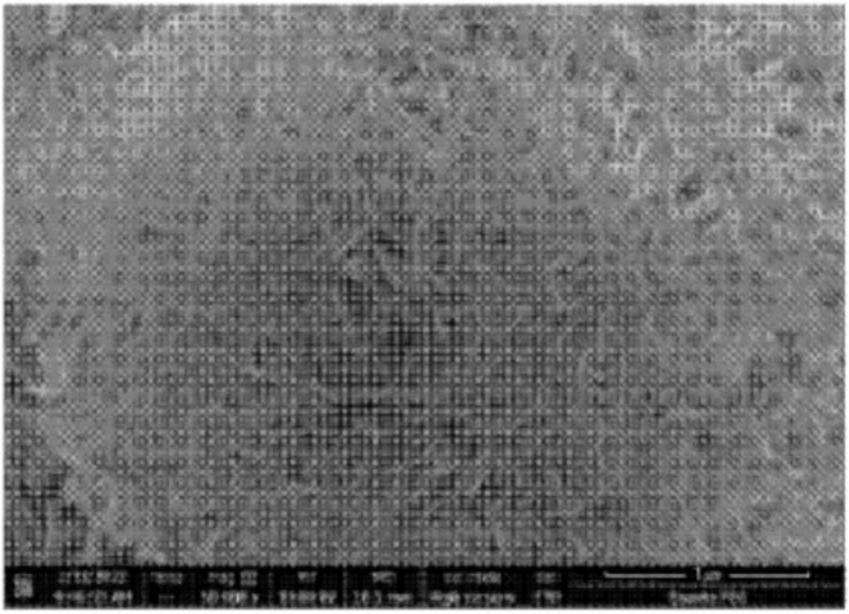


图2

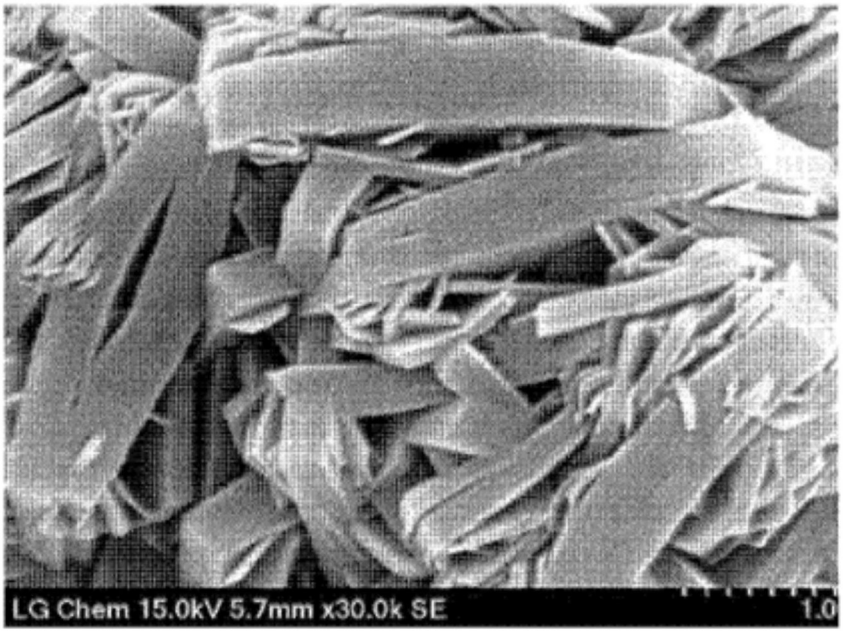


图3

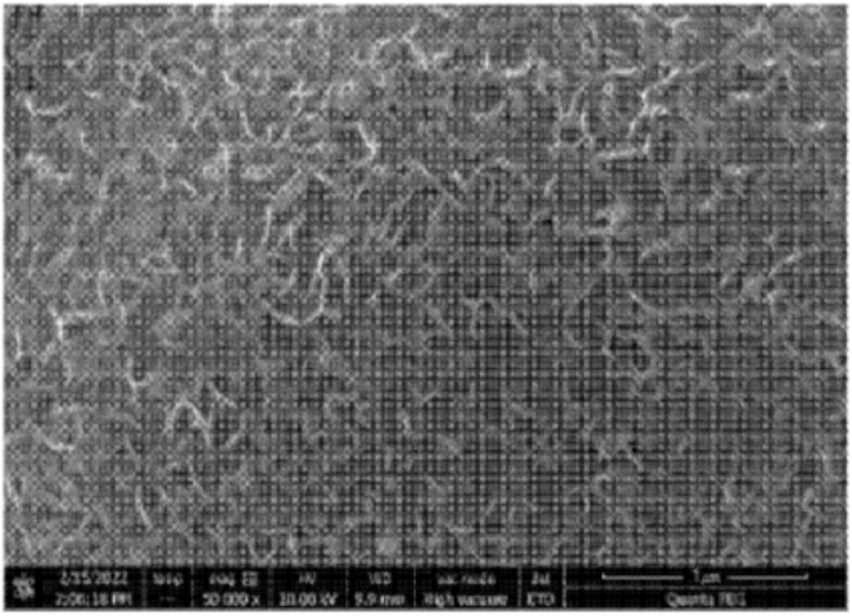


图4

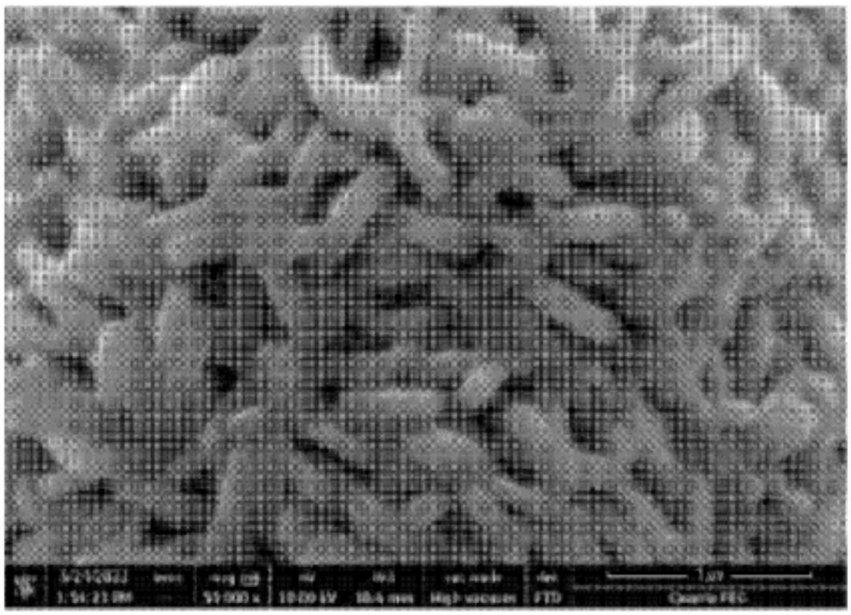


图5

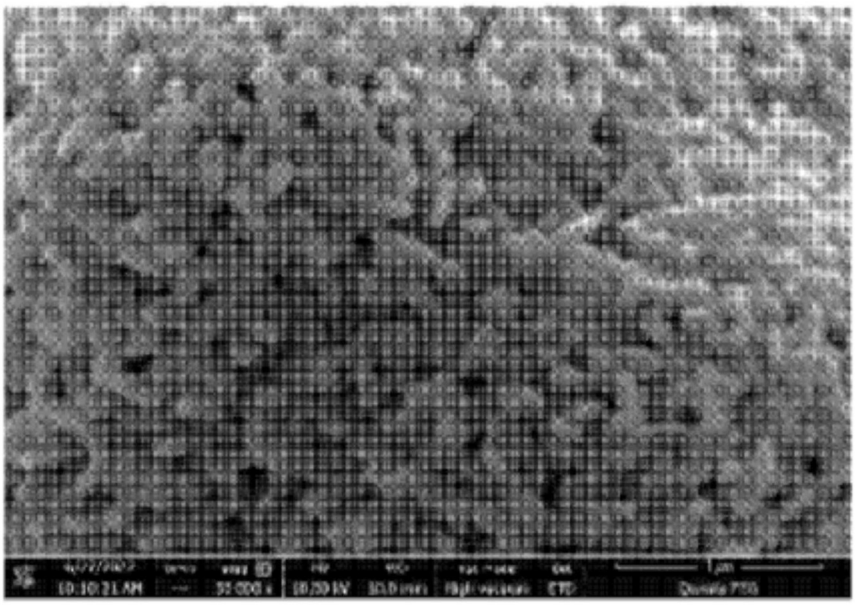


图6

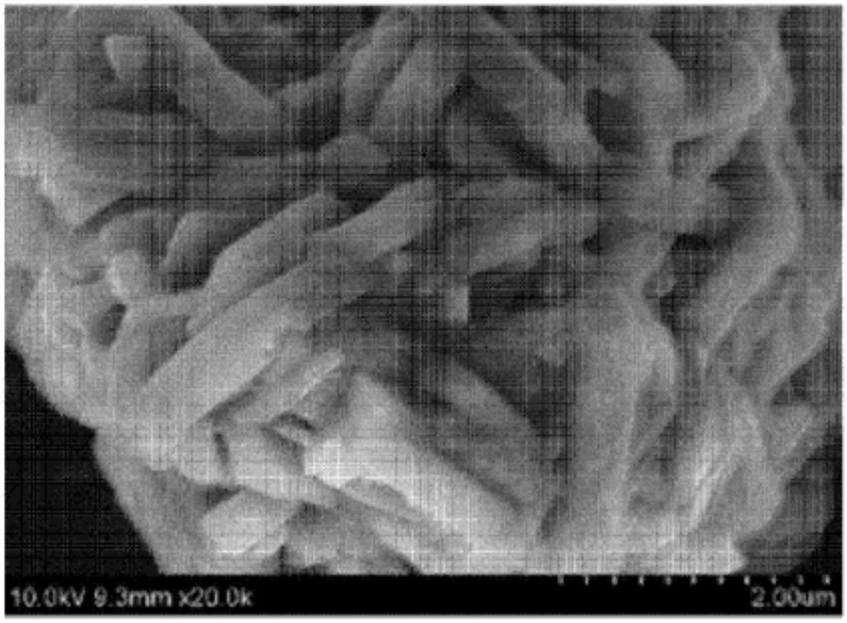


图7

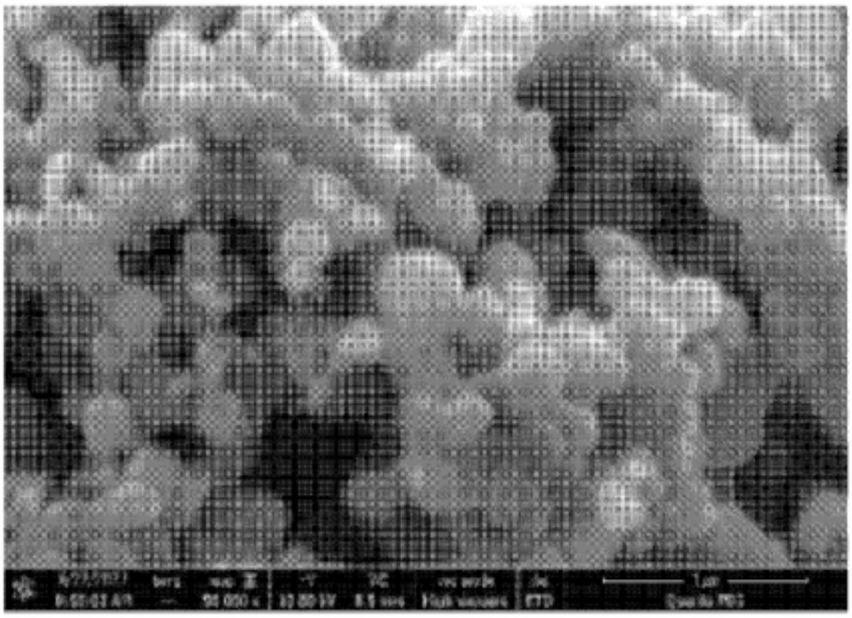


图8