



(10) 授权公告号 CN 113711389 B

(45) 授权公告日 2024. 12. 13

(21) 申请号 202080030032.X

睦德均

(22) 申请日 2020.05.12

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113711389 A

专利代理师 王海川 陈海涛

(43) 申请公布日 2021.11.26

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

H01M 4/36 (2006.01)

10-2019-0055799 2019.05.13 KR

H01M 4/505 (2010.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.10.20

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2020/006223 2020.05.12

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/231147 KO 2020.11.19

(56) 对比文件

CN 104521040 B, 2017.04.26

WO 2018124593 A1, 2018.07.05

(73) 专利权人 株式会社LG化学
地址 韩国首尔

审查员 金扬

(72) 发明人 严浚浩 林采镇 郑志勋 安东骏

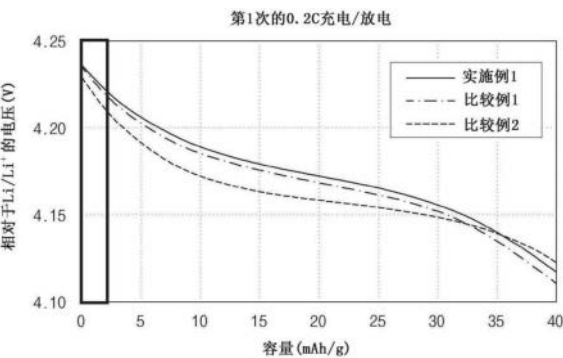
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

二次电池用正极活性材料、其制备方法以及
包含所述正极活性材料的锂二次电池

(57) 摘要

本发明涉及一种二次电池用正极活性材料，
所述二次电池用正极活性材料包含：锂复合过渡
金属氧化物粒子，所述锂复合过渡金属氧化物粒
子相对于除锂之外的全部金属包含70摩尔%以
上的镍(Ni)；和形成在所述锂复合过渡金属氧化
物粒子的表面上的涂覆部，其中所述涂覆部包含
含有氟和选自Al、Ti、Mg、Zr、W和Sr中的至少一
者的化合物，并且BET比表面积在 $0.1\text{m}^2/\text{g} \sim 0.9\text{m}^2/\text{g}$
的范围内。基于所述正极活性材料的总重量，残
留在所述正极活性材料的表面上的锂副产物的
量为0.65重量%以下。



1. 一种制备二次电池用正极活性材料的方法,所述方法包括如下步骤:

准备锂复合过渡金属氧化物,所述锂复合过渡金属氧化物相对于除锂之外的全部金属包含70摩尔%以上的镍;

对所述锂复合过渡金属氧化物进行洗涤;以及

通过将洗涤后的锂复合过渡金属氧化物与氟类聚合物和金属涂覆源进行混合并在600℃以上的温度下进行热处理来涂覆所述锂复合过渡金属氧化物,所述金属涂覆源包含选自Al、Ti、Mg、Zr、W和Sr中的至少一种金属,

其中所述氟类聚合物包含选自以下聚合物中的至少一者:聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-六氟乙烯共聚物、聚四氟乙烯和聚全氟烷氧基,

其中所述金属涂覆源包含选自以下物质中的至少一者:Al(OH)₃、Al₂O₃、TiO₂、Zr(OH)₄、ZrO₂、Mg(OH)₂、MgO、H₂WO₄、WO₃、Sr(OH)₂和SrO,

其中所述涂覆步骤包括在700℃~800℃下进行热处理,

其中所述正极活性材料的BET比表面积在0.1m²/g~0.9m²/g的范围内,并且

其中基于所述正极活性材料的总重量,残留在所述正极活性材料的表面上的锂副产物的量为0.65重量%以下。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述涂覆步骤包括将洗涤后的锂复合过渡金属氧化物与聚偏二氟乙烯和Al(OH)₃混合。

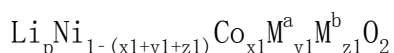
3. 根据权利要求1所述的方法,其中基于100重量份的所述锂复合过渡金属氧化物,以0.03重量份~5重量份的量混合所述氟类聚合物。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中基于100重量份的所述锂复合过渡金属氧化物,以0.01重量份~5重量份的量混合所述金属涂覆源。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中以1:0.01~1:5的重量份比例混合所述氟类聚合物和所述金属涂覆源。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述锂复合过渡金属氧化物由式1表示:

[式1]



其中,在式1中,M^a为选自Mn和Al中的至少一者,

M^b为选自以下元素中的至少一者:Zr、B、W、Mg、Ce、Hf、Ta、Ti、Sr、Ba、F、P、S和La,

0.9≤p≤1.1, 0≤x₁≤0.2, 0≤y₁≤0.2, 0≤z₁≤0.1, 并且0<x₁+y₁+z₁≤0.3。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中使用1℃~80℃的洗涤液进行所述洗涤步骤并持续3分钟~60分钟。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中通过以100:20~100:300的重量份比例混合洗涤液和所述锂复合过渡金属氧化物来进行所述洗涤步骤。

二次电池用正极活性材料、其制备方法以及包含所述正极活性材料的锂二次电池

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2019年5月13日提交的韩国专利申请10-2019-0055799号的优先权，通过引用将其公开内容并入本文中。

[0003] 技术领域

[0004] 本发明涉及一种二次电池用正极活性材料、其制备方法和包含所述正极活性材料的锂二次电池。

背景技术

[0005] 近来，随着使用电池的电子设备如移动电话、笔记本电脑和电动车辆的快速普及，对容量相对高并且尺寸小且重量轻的二次电池的需求急剧增加。特别地，因为锂二次电池重量轻并且具有高能量密度，所以锂二次电池作为便携式设备的驱动电源而成为了焦点。因此，已经积极地对改善锂二次电池的性能进行了研究和开发尝试。

[0006] 在处于其中有机电解液或聚合物电解液填充在正极与负极（所述正极和负极分别由能够嵌入并脱嵌锂离子的活性材料形成）之间的状态下的锂二次电池中，通过在锂离子嵌入到正极和负极中或从其脱嵌时的氧化和还原反应来产生电能。

[0007] 作为锂二次电池的正极活性材料，已经使用了锂钴氧化物（ LiCoO_2 ）、锂镍氧化物（ LiNiO_2 ）、锂锰氧化物（ LiMnO_2 或 LiMn_2O_4 等）或锂铁磷酸盐化合物（ LiFePO_4 ）。此外，作为在保持 LiNiO_2 的优异可逆容量的同时改善低热稳定性的方法，已经开发了其中用钴（Co）或锰（Mn）/铝（Al）置换一部分镍（Ni）的锂复合金属氧化物（下文中，简称为“NCM类锂过渡金属氧化物”或“NCA类锂过渡金属氧化物”）。

[0008] 最近已经对通过增加NCM类/NCA类锂复合过渡金属氧化物中镍（Ni）的含量来增加容量进行了研究。然而，对于镍含量高的富Ni正极活性材料，结构稳定性和化学稳定性降低，并且因为正极活性材料的表面上以 LiOH 和 Li_2CO_3 形式存在的锂副产物的残留量随着正极活性材料中镍含量的增加而增加，所以导致产生气体和溶胀现象，由此电池的寿命和稳定性降低。由此，对于富Ni正极活性材料，用于除去残留在正极活性材料的表面上的锂副产物的洗涤工序是必不可少的。然而，存在的限制在于，如果实施用于除去锂副产物的洗涤工序，则由于正极活性材料的表面缺陷而导致寿命特性急剧劣化。特别地，如果增加洗涤液的比例以提高锂副产物的去除效率，则可有效地进行锂副产物的去除，但是因为正极活性材料的表面缺陷增加，所以寿命特性进一步劣化。

[0009] 为了改善由于洗涤工序而导致的寿命特性的劣化，洗涤后使用 H_3BO_3 等在约 260°C ～约 350°C 的相对低的温度下进行涂覆。然而，富Ni正极活性材料的限制在于，当进行 H_3BO_3 等的涂覆时，初始电阻急剧增加。

[0010] 因此，需要开发一种富Ni正极活性材料，所述富Ni正极活性材料在满足高容量的同时具有低残留量的锂副产物、确保的稳定性以及优异的初始电阻特性和寿命特性。

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 本发明的一个方面提供一种制备正极活性材料的方法和由此制备的正极活性材料,所述方法可以在通过在包含70摩尔%以上镍(Ni)以确保高容量的富Ni正极活性材料中实施洗涤工序而导致锂副产物的残留量小的同时,通过改善由于洗涤工序而造成的正极活性材料的表面缺陷,可以确保稳定性并可以实现优异的寿命特性,并且还可以改善由于正极活性材料的表面涂覆而造成的初始电阻升高的问题。

[0013] 技术方案

[0014] 根据本发明的一个方面,提供一种二次电池用正极活性材料,所述二次电池用正极活性材料包含:锂复合过渡金属氧化物粒子,所述锂复合过渡金属氧化物粒子相对于除锂之外的全部金属包含70摩尔%以上的镍(Ni);和形成在所述锂复合过渡金属氧化物粒子的表面上的涂覆部,其中所述涂覆部包含含有氟和选自铝(Al)、钛(Ti)、镁(Mg)、锆(Zr)、钨(W)和锶(Sr)中的至少一者的化合物,布鲁厄-埃米特-特勒(Brunauer-Emmett-Teller)(BET)比表面积在 $0.1\text{m}^2/\text{g} \sim 0.9\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,并且基于正极活性材料的总重量,残留在正极活性材料的表面上的锂副产物的量为0.65重量%以下。

[0015] 根据本发明的另一个方面,提供一种制备二次电池用正极活性材料的方法,所述方法包括如下步骤:准备锂复合过渡金属氧化物,所述锂复合过渡金属氧化物相对于除锂之外的全部金属包含70摩尔%以上的镍(Ni);对所述锂复合过渡金属氧化物进行洗涤;以及通过将洗涤后的锂复合过渡金属氧化物与氟类聚合物和金属涂覆源进行混合并在 600°C 以上的温度下进行热处理来涂覆所述锂复合过渡金属氧化物,所述金属涂覆源包含选自Al、Ti、Mg、Zr、W和Sr中的至少一种金属。

[0016] 根据本发明的另一个方面,提供包含所述正极活性材料的正极和锂二次电池。

[0017] 有益效果

[0018] 根据本发明,在高Ni正极活性材料中,通过在减少锂副产物的残留量的同时改善由于洗涤工序而造成的正极活性材料的表面缺陷,可以确保稳定性并且可以获得优异的寿命特性。此外,可以在正极活性材料的表面上形成均匀的涂层,并且可以改善由于正极活性材料的表面涂覆而引起的初始电阻升高和电阻增加率高的问题。

附图说明

[0019] 图1为对通过使用实施例和比较例的正极活性材料制备的锂二次电池在0.2C放电期间的初始电阻进行测量的图;

[0020] 图2为对通过使用实施例和比较例的正极活性材料制备的锂二次电池在2.0C放电期间的初始电阻进行测量的图;

[0021] 图3为对通过使用实施例和比较例的正极活性材料制备的锂二次电池的容量保持率进行测量的图;

[0022] 图4为对通过使用实施例和比较例的正极活性材料制备的锂二次电池的电阻增加率进行测量的图。

具体实施方式

[0023] 下文中,将更详细地描述本发明以使得更清楚地理解本发明。在此情况下,应理解,说明书和权利要求书中使用的词语或术语不应被解释为常用字典中定义的含义,且应进一步理解,应在发明人可以适当定义所述词语或术语的含义以对本发明进行最佳解释的原则的基础上,将所述词语或术语解释为具有与其在本发明的相关技术领域背景和技术理念中的含义相一致的含义。

[0024] <制备正极活性材料的方法和正极活性材料>

[0025] 本发明通过包括以下步骤的方法来制备二次电池用正极活性材料:准备锂复合过渡金属氧化物,所述锂复合过渡金属氧化物相对于除锂之外的全部金属包含70摩尔%以上的镍(Ni);对所述锂复合过渡金属氧化物进行洗涤;以及通过将洗涤后的锂复合过渡金属氧化物与氟类聚合物和金属涂覆源进行混合并在600℃以上的温度下进行热处理来涂覆所述锂复合过渡金属氧化物,所述金属涂覆源包含选自铝(Al)、钛(Ti)、镁(Mg)、锆(Zr)、钨(W)和锶(Sr)中的至少一种金属。下文中,将对本发明的各个步骤进行更详细地描述。

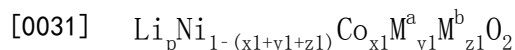
[0026] 首先,准备锂复合过渡金属氧化物,所述锂复合过渡金属氧化物相对于除锂之外的全部金属包含70摩尔%以上的镍(Ni)。

[0027] 本发明中使用的锂复合过渡金属氧化物例如可以是包含镍(Ni)、钴(Co)和锰(Mn)的NCM类锂复合过渡金属氧化物,或者可以是包含镍(Ni)、钴(Co)和铝(Al)的NCA类锂复合过渡金属氧化物。此外,锂复合过渡金属氧化物可以是主要包含镍(Ni)、钴(Co)、锰(Mn)和铝(Al)四种组分的四元锂复合过渡金属氧化物。与NCM/NCA类正极活性材料相比,四元锂复合过渡金属氧化物可以改善稳定性,并且可以在不劣化输出特性和容量特性的同时改善寿命。

[0028] 锂复合过渡金属氧化物是相对于除锂之外的全部金属包含70摩尔%以上的镍(Ni)的富Ni锂复合过渡金属氧化物,其中镍(Ni)的量可以优选为80摩尔%以上并且可以更优选为85摩尔%以上。因为锂复合过渡金属氧化物中镍(Ni)的量相对于除锂之外的全部金属的量满足70摩尔%以上,所以可以确保高容量。

[0029] 具体地,锂复合过渡金属氧化物可由下式1表示。

[0030] [式1]



[0032] 在式1中, M^a 为选自锰(Mn)和铝(Al)中的至少一者, M^b 为选自以下元素中的至少一者:锆(Zr)、硼(B)、钨(W)、镁(Mg)、铈(Ce)、铪(Hf)、钽(Ta)、钛(Ti)、锶(Sr)、钡(Ba)、氟(F)、磷(P)、硫(S)和镧(La),

[0033] $0.9 \leq p \leq 1.1, 0 \leq x1 \leq 0.2, 0 \leq y1 \leq 0.2, 0 \leq z1 \leq 0.1$ 并且 $0 < x1 + y1 + z1 \leq 0.3$ 。

[0034] 在式1的锂复合过渡金属氧化物中,可以以对应于 p 即 $0.9 \leq p \leq 1.1$ 的量包含锂(Li)。当 p 小于0.9时,容量可能降低,而当 p 大于1.1时,因为在烧结工序中对粒子进行烧结,所以正极活性材料的制备可能变得困难。考虑到由于控制Li的量而导致的正极活性材料的容量特性的明显改善效果与在制备活性材料期间的烧结性之间的平衡,可以更优选地以满足 $1.0 \leq p \leq 1.05$ 的量包含Li。

[0035] 在式1的锂复合过渡金属氧化物中,可以以对应于 $1 - (x1 + y1 + z1)$ 、例如 $0.7 \leq 1 - (x1 + y1 + z1) < 1$ 的量包含Ni。如果式1的锂复合过渡金属氧化物中Ni的量为0.7以上,则因为确保

了足以有助于充电和放电的Ni的量,所以可以实现高容量。可以更优选以满足 $0.80 \leq 1 - (x_1 + y_1 + z_1) \leq 0.99$ 的量包含Ni。

[0036] 在式1的锂复合过渡金属氧化物中,可以以对应于 x_1 即 $0 \leq x_1 \leq 0.2$ 的量包含Co。在式1的锂复合过渡金属氧化物中Co的量大于0.2的情况下,存在成本可能增加的问题。考虑到由于包含Co而引起的明显的容量特性改善效果,可以具体地以满足 $0.05 < x_1 \leq 0.2$ 的量包含Co。

[0037] 在式1的锂复合过渡金属氧化物中, M^a 可以是Mn或Al,或者可以是Mn和Al,其中这些金属元素可以提高活性材料的稳定性,从而可以提高电池的稳定性。考虑到寿命特性改善效果,可以以对应于 y_1 即 $0 \leq y_1 \leq 0.2$ 的量包含 M^a 。如果式1的锂复合过渡金属氧化物中的 y_1 大于0.2,则存在电池的输出特性和容量特性可能会劣化的问题,并且可以具体地以满足 $0.05 \leq y_1 \leq 0.2$ 的量包含 M^a 。

[0038] 在式1的锂复合过渡金属氧化物中, M^b 可以是包含在锂复合过渡金属氧化物的晶体结构中的掺杂元素,其中可以以对应于 z_1 即 $0 \leq z_1 \leq 0.1$ 的量包含 M^b 。

[0039] 锂复合过渡金属氧化物不限制于此,但例如可以通过以下方法来制备,在所述方法中,将正极活性材料前体与含锂原料混合并在 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 下进行烧结,所述正极活性材料前体包含镍(Ni)和钴(Co)并且包含选自锰(Mn)和铝(Al)中的至少一者。

[0040] 在这种情况下,正极活性材料前体可以是包含镍(Ni)、钴(Co)和锰(Mn)的NCM类化合物,或者可以是包含镍(Ni)、钴(Co)和铝(Al)的NCA类化合物,并且可以是主要包含镍(Ni)、钴(Co)、锰(Mn)和铝(Al)四种组分的四元正极活性材料前体。此外,正极活性材料前体可以是除了镍(Ni)、钴(Co)、锰(Mn)和/或铝(Al)之外还包含 M^b 的正极活性材料前体。所述正极活性材料前体可以通过购买市售的正极活性材料前体来使用,或者可以根据本领域中公知的制备正极活性材料前体的方法来制备。

[0041] 例如,可以通过将含铵阳离子的络合剂和碱性化合物添加到包含含镍原料、含钴原料和含锰原料的过渡金属溶液中通过共沉淀反应来制备镍-钴-锰前体。

[0042] 含镍原料例如可以包括含镍的乙酸盐、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,并且可以具体地包括 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 NiOOH 、 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiSO_4 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、脂肪酸镍盐、卤化镍或其组合,但本发明不限于此。

[0043] 含钴原料可以包括含钴的乙酸盐、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,并且可以具体地包括 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH 、 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 或其组合,但本发明不限于此。

[0044] 含锰原料例如可以包括含锰的乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐、卤化物、硫化物、氢氧化物、氧化物、羟基氧化物或其组合,并且可以具体地包括:锰氧化物如 Mn_2O_3 、 MnO_2 和 Mn_3O_4 ;锰盐如 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、乙酸锰、二羧酸锰、柠檬酸锰和脂肪酸锰盐;羟基氧化锰、氯化锰或其组合,但本发明不限于此。

[0045] 可以通过将含镍原料、含钴原料和含锰原料添加到溶剂中来制备所述过渡金属溶液,所述溶剂具体是水、或水和可以与水均匀混合的有机溶剂(例如醇等)的混合物,或者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所述过渡金属溶液。

[0046] 含铵阳离子的络合剂例如可以包括 NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 或其组合,但是本发明不限于此。含铵阳离子的络合剂可以以水溶液的形式使用,在这种情况下,作为溶剂,可以使用水或者水和可以与水均匀混合的有机溶剂(具体是醇等)的混合物。

[0047] 碱性化合物可以包括:碱金属或碱土金属的氢氧化物如 NaOH 、 KOH 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$;其水合物;或其组合。碱性化合物也可以以水溶液的形式来使用,在这种情况下,作为溶剂,可以使用水或者水和可以与水均匀混合的有机溶剂(具体是醇等)的混合物。

[0048] 添加碱性化合物是为了调节反应溶液的pH,其中可以使金属溶液的pH为11~13的量添加碱性化合物。

[0049] 共沉淀反应可以在诸如氮气或氩气的非活性气氛中在 40°C ~ 70°C 的温度范围内进行。

[0050] 镍-钴-锰氢氧化物粒子通过上述方法形成,并沉淀在反应溶液中。沉淀的镍-钴-锰氢氧化物粒子可以按照常规方法分离并干燥以制备镍-钴-锰前体。

[0051] 可以将通过上述方法制备的正极活性材料前体与含锂原料混合,或者将正极活性材料前体与含锂原料混合,并在 600°C ~ 900°C 、例如 600°C ~ 800°C 下烧结以得到锂复合过渡金属氧化物。

[0052] 作为含锂原料,可以使用含锂的硫酸盐、硝酸盐、乙酸盐、碳酸盐、草酸盐、柠檬酸盐、卤化物、氢氧化物或羟基氧化物,并且对这些材料没有特别限制,只要它们可以溶解在水中即可。具体地,锂源可以包括 Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 LiNO_2 、 LiOH 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiH 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 CH_3COOLi 、 Li_2O 、 Li_2SO_4 、 CH_3COOLi 或 $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$,并且可以使用其中任意一种或其中两种或更多种的混合物。

[0053] 接下来,通过洗涤锂复合过渡金属氧化物,除去存在于锂复合过渡金属氧化物粒子的表面上的锂副产物。

[0054] 对于高Ni锂复合过渡金属氧化物,因为与镍含量低的锂复合过渡金属氧化物相比结构不稳定,所以在制备工序中产生更多的锂副产物如未反应的氢氧化锂(LiOH)或碳酸锂(Li_2CO_3)。例如,对于镍分率小于80摩尔%的锂复合过渡金属氧化物,合成后的锂副产物的量在约0.5重量%~约0.6重量%的范围内,但是,对于其中镍分率为80摩尔%以上的锂复合过渡金属氧化物,合成后的锂副产物的量高达约1重量%。在正极活性材料中存在大量锂副产物的情况下,锂副产物与电解液反应以产生气体并引起溶胀现象,结果导致高温稳定性大大降低。因此,将锂副产物从含有高浓度镍的锂复合过渡金属氧化物中除去的洗涤工序是必不可少的。

[0055] 洗涤工序例如可以通过将锂复合过渡金属氧化物添加到诸如蒸馏水或自来水的洗涤液中并搅拌的方法来进行。在这种情况下,在洗涤期间使用的洗涤液的温度可以在 1°C ~ 80°C 、例如 5°C ~ 50°C 的范围内,并且洗涤时间可以在3分钟~60分钟、例如5分钟~40分钟的范围内。当洗涤温度和洗涤时间分别满足上述范围时,可以有效除去锂副产物。

[0056] 可以通过将洗涤液和锂复合过渡金属氧化物以100:20~100:300、优选100:50~100:200并且更优选100:60~100:180的重量份比例混合来进行洗涤工序。当洗涤液对锂复合过渡金属氧化物的混合比满足上述范围时,在可以有效除去锂副产物的同时,可以尽可能减少锂复合过渡金属氧化物的表面缺陷。

[0057] 接下来,通过将洗涤后的锂复合过渡金属氧化物与氟类聚合物和金属涂覆源进行混合并在600℃以上的温度下进行热处理来进行涂覆,所述金属涂覆源包含选自Al、Ti、Mg、Zr、W和Sr中的至少一种金属。

[0058] 通常,在其中锂复合过渡金属氧化物粒子的表面涂覆有诸如聚偏二氟乙烯(PVDF)的氟类聚合物的情况下,存在的限制在于,延长寿命的效果有限,电阻增加率增加,并且热稳定性的改善有限。然而,在本发明中,因为使用包含Al等的金属涂覆源以及氟类聚合物对锂复合过渡金属氧化物粒子的表面进行复合涂覆处理,所以解决了初始电阻增加和电阻增加率高的问题。

[0059] 例如可以在80℃~140℃下对洗涤后的锂复合过渡金属氧化物进行干燥,并且可以将洗涤后干燥的锂复合过渡金属氧化物、氟类聚合物和金属涂覆源混合。

[0060] 氟类聚合物可以包含选自以下聚合物中的至少一者:聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯-六氟乙烯共聚物(PVDF-共-HFP)、聚四氟乙烯(PTFE)和聚全氟烷氧基(PFA),并且可以更优选使用聚偏二氟乙烯(PVDF),因为由于其在混合过程中的容重比高而与锂复合过渡金属氧化物的反应性高。

[0061] 基于100重量份的锂复合过渡金属氧化物,可以以0.03重量份~5重量份、优选0.05重量份~3重量份并且更优选0.1重量份~2重量份的量混合氟类聚合物。在上述范围内混合锂复合过渡金属氧化物和氟类聚合物的情况下,可以进行更均匀的涂覆,可以有效改善由于洗涤而造成的表面缺陷,并且由于因聚合物的熔点均匀而引起的与锂复合过渡金属氧化物的表面反应,导致具有易于控制布鲁厄-埃米特-特勒(BET)的效果。

[0062] 金属涂覆源可以包含选自以下物质中的至少一者:Al(OH)₃、Al₂O₃、TiO₂、Zr(OH)₄、ZrO₂、Mg(OH)₂、MgO、H₂WO₄、WO₃、Sr(OH)₂和SrO,可以由于与残留在表面上的锂的反应性高而更优选包含Al,特别地,因为Al(OH)₃的熔点在300℃的低范围内,类似于诸如聚偏二氟乙烯(PVDF)的氟类聚合物的熔点,所以与残留在表面上的锂的反应性高,由此有利于形成Li-F、Al-F或Li-Al-O的固溶体,特别地,Al(OH)₃是更优选的,因为其对在高温下与表面正极材料的反应是有利的。例如,对于Al₄C₃,因为其熔点在2200℃的非常高的范围内,所以可反应的表面积低,并且添加的全部源中Al的量为约75重量%,这比Al(OH)₃的情况高约35重量%。假设涂覆相同量的Al,则可以认为,因为涂覆源本身加入较少,所以表面与涂覆源之间的反应面积减小并且反应性降低。

[0063] 基于100重量份的锂复合过渡金属氧化物,可以以0.01重量份~5重量份、优选0.03重量份~3重量份并且更优选0.01重量份~1重量份的量混合金属涂覆源。在上述范围内混合锂复合过渡金属氧化物和金属涂覆源的情况下,通过锂复合过渡金属氧化物与金属涂覆源的反应,可以有效地改善寿命的劣化。

[0064] 此外,可以以1:0.01~1:5、优选1:0.1~1:3并且更优选1:0.3~1:3的重量份比例混合氟类聚合物和金属涂覆源。在上述范围内混合氟类聚合物和金属涂覆源的情况下,在有效改善由于洗涤而引起的表面缺陷的同时,可以通过因聚合物涂覆引起的BET的降低来抑制副反应。

[0065] 优选地,可以通过混合锂复合过渡金属氧化物、聚偏二氟乙烯(PVDF)和Al(OH)₃来进行涂覆。

[0066] 可以通过在600℃以上、优选600℃~800℃并且更优选700℃~800℃下进行热处

理来进行涂覆。在涂覆的热处理温度低于600℃的情况下,难以均匀涂覆氟类聚合物,并且无法有效改善由于洗涤而造成的表面缺陷。因为通过在600℃以上、优选600℃~800℃并且更优选700℃~800℃下进行热处理来进行涂覆,所以通过有效降低因洗涤而已经增加的BET比表面积来确保稳定性,并且可以实现电阻增加率的降低和优异的寿命特性。

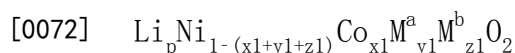
[0067] 接下来,对根据本发明的二次电池用正极活性材料进行说明。

[0068] 根据上述方法制备的本发明的二次电池用正极活性材料包含:锂复合过渡金属氧化物粒子,所述锂复合过渡金属氧化物粒子相对于除锂之外的全部金属包含70摩尔%以上的镍(Ni);和形成在所述锂复合过渡金属氧化物粒子的表面上的涂覆部,其中所述涂覆部包含含有氟和选自Al、Ti、Mg、Zr、W和Sr中的至少一者的化合物,BET比表面积在 $0.1\text{m}^2/\text{g} \sim 0.9\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,并且基于正极活性材料的总重量,残留在正极活性材料的表面上的锂副产物的量为0.65重量%以下。

[0069] 锂复合过渡金属氧化物是相对于除锂之外的全部金属包含70摩尔%以上的镍(Ni)的富Ni锂复合过渡金属氧化物,其中镍(Ni)的量可以优选为80摩尔%以上并且镍(Ni)的量可以更优选为85摩尔%以上。因为锂复合过渡金属氧化物中镍(Ni)的量相对于除锂之外的全部金属满足70摩尔%以上,所以可以确保高容量。

[0070] 具体地,锂复合过渡金属氧化物可由下式1表示。

[0071] [式1]



[0073] 在式1中, M^a 为选自Mn和Al中的至少一者, M^b 为选自以下元素中的至少一者:Zr、B、W、Mg、Ce、Hf、Ta、Ti、Sr、Ba、F、P、S和La, $0.9 \leq p \leq 1.1$, $0 \leq x1 \leq 0.2$, $0 \leq y1 \leq 0.2$, $0 \leq z1 \leq 0.1$ 并且 $0 < x1+y1+z1 \leq 0.3$ 。因为由式1表示的锂复合过渡金属氧化物的具体规格与制备方法中所述的相同,所以省略详细说明。

[0074] 涂覆部包含含有氟和选自Al、Ti、Mg、Zr、W和Sr中的至少一者的化合物。

[0075] 对于如上所述的根据本发明的正极活性材料,因为通过在洗涤后混合氟类聚合物和包含选自Al、Ti、Mg、Zr、W和Sr中的至少一种金属的金属涂覆源,并在600℃以上、优选600℃~800℃并且更优选700℃~800℃下进行热处理来形成涂覆部,所以锂副产物的残留量明显小于常规的富Ni正极活性材料的锂副产物的残留量,并且有效降低了因洗涤而增加的BET比表面积,由此可以改善表面缺陷,可以实现优异的稳定性,并且可以降低初始电阻。

[0076] 残留在根据本发明的正极活性材料的表面上的锂副产物的量可以满足0.65重量%以下,优选0.60重量%以下,并且更优选0.56重量%以下。由此,在通过使用根据本发明的正极活性材料制备二次电池的情况下,可以有效地抑制充电和放电期间的气体产生和溶胀现象。

[0077] 此外,根据本发明的正极活性材料的BET比表面积可以为 $0.1\text{m}^2/\text{g} \sim 0.9\text{m}^2/\text{g}$,优选 $0.2\text{m}^2/\text{g} \sim 0.8\text{m}^2/\text{g}$ 并且更优选 $0.3\text{m}^2/\text{g} \sim 0.7\text{m}^2/\text{g}$ 。对于通过本发明的制备方法制备的正极活性材料,因为涂覆部是通过在600℃以上、优选600℃~800℃并且更优选700℃~800℃下进行热处理而形成的,所以有效降低了因洗涤而增加的BET比表面积,由此可以确保稳定性并且可以获得优异的寿命特性。

[0078] <正极和二次电池>

[0079] 根据本发明的另一个实施方案,提供一种包含上述正极活性材料的锂二次电池用

正极和锂二次电池。

[0080] 具体地,正极包含正极集电器和设置在所述正极集电器上并包含正极活性材料的正极活性材料层。

[0081] 在正极中,对正极集电器没有特别限制,只要其具有导电性并且不会在电池中引起不利的化学变化即可,并且可以使用例如:不锈钢、铝、镍、钛、焙烧炭;或用碳、镍、钛、银等中的一者进行表面处理的铝或不锈钢。另外,正极集电器的厚度通常可以为 $3\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$,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,可以以诸如膜、片、箔、网、多孔体、发泡体、无纺布体等的多种形状来使用正极集电器。

[0082] 此外,除了上述正极活性材料之外,正极活性材料层还可以包含导电材料和粘合剂。

[0083] 在这种情况下,导电材料用于向电极提供导电性,其中可以使用任何导电材料而没有特别限制,只要其具有合适的电子传导性并且不会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以是: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、热裂法炭黑和碳纤维;诸如铜、镍、铝和银的金属的粉末或纤维;导电晶须如氧化锌晶须和钛酸钾晶须;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,且可以使用其中任意一者或其中两者或更多者的混合物。基于正极活性材料层的总重量,导电材料的含量通常为1重量%~30重量%。

[0084] 此外,粘合剂改善正极活性材料粒子之间的粘附性和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是: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EPDM、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、氟橡胶或其多种共聚物,且可以使用其中任意一者或其中两者或更多者的混合物。基于正极活性材料层的总重量,粘合剂的含量可以为1重量%~30重量%。

[0085] 除了使用上述正极活性材料之外,可以根据制备正极的典型方法来制备正极。具体地,将包含上述正极活性材料和选择性的粘合剂和导电材料的用于形成正极活性材料层的组合物涂覆到正极集电器上,然后通过对涂覆的正极集电器进行干燥和辊压,可以制备正极。在这种情况下,正极活性材料、粘合剂和导电材料的类型和量与先前所述的那些相同。

[0086] 溶剂可以是本领域中通常使用的溶剂。溶剂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,并且可以使用其中任意一者或其中两者或更多者的混合物。如果考虑到浆料的涂覆厚度和制造产率,溶剂可以溶解或分散正极活性材料、导电材料和粘合剂,并且可以允许具有可以在随后的用于制备正极的涂覆期间提供优异的厚度均匀性的粘度,则所用溶剂的量就可以是足够的。

[0087] 此外,作为另一种方法,可以通过以下方式制备正极:将用于形成正极活性材料层的组合物涂延在单独的载体上,然后从载体分离的膜层压在正极集电器上。

[0088] 根据本发明的另一个实施方案,提供一种包含正极的电化学装置。电化学装置可以具体是电池或电容器,例如可以是锂二次电池。

[0089] 锂二次电池具体包含正极、面对正极设置的负极、设置在正极与负极之间的隔膜、以及电解质,其中所述正极为如上所述。此外,锂二次电池还可以选择性地包含容纳正极、

负极和隔膜的电极组件的电池容器和对所述电池容器进行密封的密封构件。

[0090] 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上的负极活性材料层。

[0091] 对负极集电器没有特别限制,只要其具有高的导电性并且不会在电池中引起不利的化学变化即可,并且可以使用例如:铜;不锈钢;铝;镍;钛;焙烧炭;用碳、镍、钛、银等中的一者进行表面处理的铜或不锈钢;和铝-镉合金。此外,负极集电器通常可以具有 $3\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 的厚度,并且与正极集电器类似地,可以在集电器的表面上形成微细凹凸,以改善负极活性材料的粘附性。例如,可以以诸如膜、片、箔、网、多孔体、发泡体、无纺布体等的多种形状来使用负极集电器。

[0092] 除了负极活性材料之外,负极活性材料层还选择性地包含粘合剂和导电材料。通过将包含负极活性材料以及选择性的粘合剂和导电材料的浆料形式的用于形成负极的组合物涂覆到负极集电器上,并对涂覆的负极集电器进行干燥,可以制备所述负极活性材料层,或者,通过将用于形成负极的组合物流延在单独的载体上、然后将从载体分离的膜层压在负极集电器上,可以制备所述负极活性材料层。

[0093] 可以使用能够可逆地嵌入和脱嵌锂的化合物作为负极活性材料。负极活性材料的具体实例可以是:碳质材料如人造石墨、天然石墨、石墨化碳纤维和无定形碳;能够与锂形成合金的(半)金属类材料如硅(Si)、铝(Al)、锡(Sn)、铅(Pb)、锌(Zn)、铋(Bi)、铟(In)、镁(Mg)、镓(Ga)、镉(Cd)、Si合金、Sn合金或Al合金;可以掺杂和脱掺杂锂的(半)金属氧化物如 SiO_α ($0 < \alpha < 2$)、 SnO_2 、钒氧化物和锂钒氧化物;或包含(半)金属类材料和碳质材料的复合材料如Si-C复合材料或Sn-C复合材料,并且可以使用其中任意一者或其中两者或更多者的混合物。另外,可以使用金属锂薄膜作为负极活性材料。此外,可以使用低结晶碳和高结晶碳两者作为碳材料。低结晶碳的典型实例可以是软碳和硬碳,而高结晶碳的典型实例可以是不规则的、平面的、片状的、球形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、中间相炭微球、中间相沥青以及高温烧结炭如石油或煤焦油沥青衍生的焦炭。

[0094] 此外,粘合剂和导电材料可以与先前在正极中描述的那些相同。

[0095] 在锂二次电池中,隔膜将负极与正极隔开,并提供锂离子的移动路径,其中可以使用任何隔膜作为隔膜而没有特别限制,只要其通常用于锂二次电池中即可,特别地,可以使用对电解质具有高保湿能力且对电解质离子的转移的阻力低的隔膜。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;或者具有其中两层或更多层的层压结构。此外,可以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,可以使用包含陶瓷组分或聚合物材料的涂覆的隔膜,以确保耐热性或机械强度,并且可以选择性地使用具有单层或多层结构的隔膜。

[0096] 此外,本发明中使用的电解质可以包括在锂二次电池的制备中可以使用的有机液体电解质、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,但本发明不限于此。

[0097] 具体地,电解质可以包含有机溶剂和锂盐。

[0098] 可以使用任何有机溶剂作为有机溶剂而没有特别限制,只要其可以用作参与电池

的电化学反应的离子可以从其中移动通过的介质即可。具体地,可以使用以下物质作为有机溶剂:酯类溶剂如乙酸甲酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯和 ϵ -己内酯;醚类溶剂如二丁醚或四氢呋喃;酮类溶剂如环己酮;芳烃类溶剂如苯和氟苯;或碳酸酯类溶剂如碳酸二甲酯(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);醇类溶剂如乙醇和异丙醇;腈如R-CN(其中R是直链、支链或环状的C2~C20烃基且可以包含双键、芳环或醚键);酰胺如二甲基甲酰胺;二氧戊环如1,3-二氧戊环;或环丁砜。在这些溶剂中,可以使用碳酸酯类溶剂,例如可以使用具有高离子导电性和高介电常数的可以提高电池的充/放电性能的环状碳酸酯(例如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯)与低粘度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。在这种情况下,当环状碳酸酯和链状碳酸酯以约1:1~约1:9的体积比混合时,电解液的性能可以是优异的。

[0099] 可以没有特别限制地使用锂盐,只要其是能够提供锂二次电池中所使用的锂离子的化合物即可。具体地,可以使用以下物质作为锂盐:LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiN(C₂F₅SO₃)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiCl、LiI或LiB(C₂O₄)₂。可以在0.1M~2.0M的浓度范围内使用锂盐。在锂盐的浓度被包括在上述范围内的情况下,因为电解质可以具有合适的导电性和粘度,所以可以获得电解质的优异性能,并且锂离子可以有效移动。

[0100] 为了改善电池的寿命特性、抑制电池容量的降低并改善电池的放电容量,除了所述电解质组分之外,还可以向电解质添加至少一种添加剂,例如卤代碳酸亚烷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、(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。在这种情况下,基于电解质的总重量,可以以0.1重量%~5重量%的量包含添加剂。

[0101] 如上所述,因为包含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、输出特性和容量保持率,所以所述锂二次电池适合于:便携式设备如移动电话、笔记本计算机和数码相机;和电动汽车如混合动力机动车辆(HEV)。

[0102] 因此,根据本发明的另一个实施方案,提供一种包含所述锂二次电池作为单元电池的电池模块和一种包含所述电池模块的电池组。

[0103] 所述电池模块或所述电池组可以用作以下中的至少一种中型和大型设备的电源:电动工具;电动汽车,包括机动车辆(EV)、混合动力机动车辆和插电式混合动力机动车辆(PHEV);或电力存储系统。

[0104] 下文中,将以本发明所属领域的普通技术人员可以容易实施的方式对本发明的实施例进行详细地说明。然而,本发明可以以许多不同形式实现,且不应解释为限于本文中所阐述的实施例。

[0105] 实施例1

[0106] 以使得Li/金属(Ni、Co、Mn)的摩尔比为1.05的量将LiOH添加到Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)₂中并混合,并将混合粉末导入氧化铝坩埚中以进行热处理。此后,将混合粉末在740℃下烧结12小时以制备锂复合过渡金属氧化物Li_{1.05}Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O₂(D₅₀=4.3μm)。

[0107] 通过将25℃的蒸馏水和锂复合过渡金属氧化物Li_{1.05}Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O₂分别以140g和168g(重量比100:120)的量混合来进行洗涤并持续15分钟。其后,基于100重量份在

130℃下干燥的锂复合过渡金属氧化物,混合0.1重量份的聚偏二氟乙烯(PVDF)和0.09重量份的 $\text{Al}(\text{OH})_3$,并在600℃下进行热处理以制备在其表面上形成有涂覆部的正极活性材料。

[0108] 实施例2

[0109] 除了使用 MgO 代替 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之外,以与实施例1相同的方式制备了正极活性材料。

[0110] 实施例3

[0111] 除了使用 Al_4C_3 代替 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之外,以与实施例1相同的方式制备了正极活性材料。

[0112] 实施例4

[0113] 除了通过在700℃而不是600℃下进行热处理来形成涂覆部之外,以与实施例1中相同的方式制备了正极活性材料。

[0114] 实施例5

[0115] 除了通过在800℃而不是600℃下进行热处理来形成涂覆部之外,以与实施例1中相同的方式制备了正极活性材料。

[0116] 比较例1

[0117] 除了不将聚偏二氟乙烯(PVDF)和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与洗涤后干燥的锂复合过渡金属氧化物混合之外,以与实施例1相同的方式制备了正极活性材料。

[0118] 比较例2

[0119] 除了基于100重量份洗涤后干燥的锂复合过渡金属氧化物,混合0.5重量份的 H_3BO_3 ,并在300℃下进行热处理以在其表面上形成涂覆部之外,以与实施例1相同的方式制备了正极活性材料。

[0120] 比较例3

[0121] 除了基于100重量份洗涤后干燥的锂复合过渡金属氧化物,混合0.1重量份的聚偏二氟乙烯(PVDF),并进行热处理以在其表面上形成涂覆部之外,以与实施例1相同的方式制备了正极活性材料。

[0122] 比较例4

[0123] 除了通过在500℃而不是600℃下进行热处理来形成涂覆部之外,以与实施例1中相同的方式制备了正极活性材料。

[0124] [实验例1:锂副产物的残留量和BET比表面积的评价]

[0125] 在将实施例1~5和比较例1~4中制备的各5g正极活性材料分散在100mL水中后,在用0.1M的 HCl 对溶液进行滴定的同时测量pH值的变化,以获得pH滴定曲线。通过使用pH滴定曲线计算各种正极活性材料中 LiOH 的残留量和 Li_2CO_3 的残留量,并将这些值的总和评价为锂副产物的总残留量并列于下表1中。使用气体吸附分析仪(BELSORP mini II)来测量BET比表面积,并将其结果示于下表1中。

[0126] [表1]

[0127]

	LiOH 的残留量 (重量%)	Li ₂ CO ₃ 的残留量 (重量%)	锂副产物的总 残留量(重量%)	BET 比表面积 (m ² /g)
实施例 1	0.294	0.243	0.537	0.70
实施例 2	0.368	0.182	0.550	0.61
实施例 3	0.331	0.273	0.604	0.90
实施例 4	0.302	0.224	0.526	0.53
实施例 5	0.346	0.186	0.532	0.39
比较例 1	0.426	0.226	0.652	1.04
比较例 2	0.460	0.182	0.642	0.84
比较例 3	0.389	0.193	0.582	0.90
比较例 4	0.315	0.328	0.643	1.07

[0128] 参考表1,尽管实施例1~5中制备的正极活性材料是具有70摩尔%以上Ni的富Ni正极活性材料,但是锂副产物的残留量低至0.65重量%以下。此外,对于实施例1、2、4和5中制备的正极活性材料,因为通过在600℃以上的温度下进行热处理来形成涂覆部,所以BET比表面积为0.7m²/g以下。然而,对于使用Al₄C₃的实施例3,由于反应性降低而导致其BET比表面积略高于实施例1、2、4和5。对于通过在500℃下进行热处理来形成涂覆部的比较例4,其BET比表面积为1.07m²/g,是实施例1、2、4和5的约1.6倍。

[0129] [实验例2:初始电阻评价]

[0130] 将实施例1~5和比较例1~4中制备的各种正极活性材料、炭黑导电材料和PVdF粘合剂以96:2:2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,并将铝集电器的一个表面用正极材料混合物进行涂覆,在100℃下干燥,然后辊压以制备正极。

[0131] 将锂金属用作负极。

[0132] 通过将通过多孔聚乙烯隔膜设置在按上述制备的正极与负极之间来制备电极组件,将所述电极组件设置在壳中,然后将电解液注入所述壳中,制备了各种锂二次电池。在这种情况下,通过将1.0M的六氟磷酸锂(LiPF₆)溶解在由碳酸亚乙酯/碳酸乙甲酯/碳酸二乙酯(EC/EMC/DEC的混合体积比=3/4/3)构成的有机溶剂中,制备了电解液。

[0133] 将按上述制备的各种锂二次电池半电池在25℃下以恒定电流/恒定电压(CCCV)模式在0.2C下充电至4.25V的电压,并且在0.2C的恒定电流下放电以测量在60秒时的初始电阻。此外,将各种半电池以CCC模式在25℃下在0.5C下充电至4.25V的电压,并在2.0C的恒定电流下放电以测量在60秒时的初始电阻。将其结果分别示于图1(0.2C放电)和图2(2.0C放电)以及下表2中。

[0134] [表2]

[0135]

	在 0.2C 下放电 60 秒时的初始电阻(Ω)	在 2.0C 下放电 60 秒时的初始电阻(Ω)
实施例 1	15.0	12.7
实施例 2	16.2	12.7
实施例 3	15.1	13.0
实施例 4	14.3	11.5
实施例 5	15.4	12.9
比较例 1	16.3	14.6
比较例 2	21.7	23.2
比较例 3	15.0	12.9
比较例 4	17.3	13.8

[0136] 对于使用实施例1~5中制备的正极活性材料的二次电池,可以确认,与使用比较例1、2和4的正极活性材料的二次电池相比,初始电阻明显降低。特别地,对于进行了硼(B)涂覆的比较例2,其初始电阻值相对高于实施例1~5。

[0137] [实验例3:寿命特性和电阻增加率的评价]

[0138] 将通过使用实施例1~5和比较例1~4中制备的各种正极活性材料按实验例2中制备的各种锂二次半电池在25℃下以CCCV模式在0.2C下充电至4.25V的电压,并且在0.2C下以CC模式放电以测量在60秒时的初始容量和电阻。其后,将各种半电池以CCCV模式在45℃下在0.33C下充电至4.25V的电压,并在0.33C的恒定电流下放电至2.5V的电压以测量在进行30个循环的充电和放电时的容量保持率和电阻增加率。将其结果示于图3(容量保持率)、图4(电阻增加率)以及下表3中。

[0139] [表3]

[0140]

	容量保持率(%) (在第 30 个循环时)	电阻增加率(%) (在第 30 个循环时)
实施例 1	96.0	161.8
实施例 2	95.4	180.1
实施例 3	95.0	185.6
实施例 4	95.9	161.7
实施例 5	96.3	195.7
比较例 1	92.0	266.8
比较例 2	94.6	207.6
比较例 3	94.6	183.9
比较例 4	94.9	205.2

[0141] 参考表3以及图3和4,对于使用实施例1~5中制备的正极活性材料的二次电池,可以确认,与使用比较例1~4的正极活性材料的二次电池相比,容量保持率增加。对于使用实施例1~5中制备的正极活性材料的二次电池,可以确认,与使用比较例1、2和4的正极活性材料的二次电池相比,电阻增加率明显降低,特别地,对于实施例1和4,降低电阻增加率的效果更好。

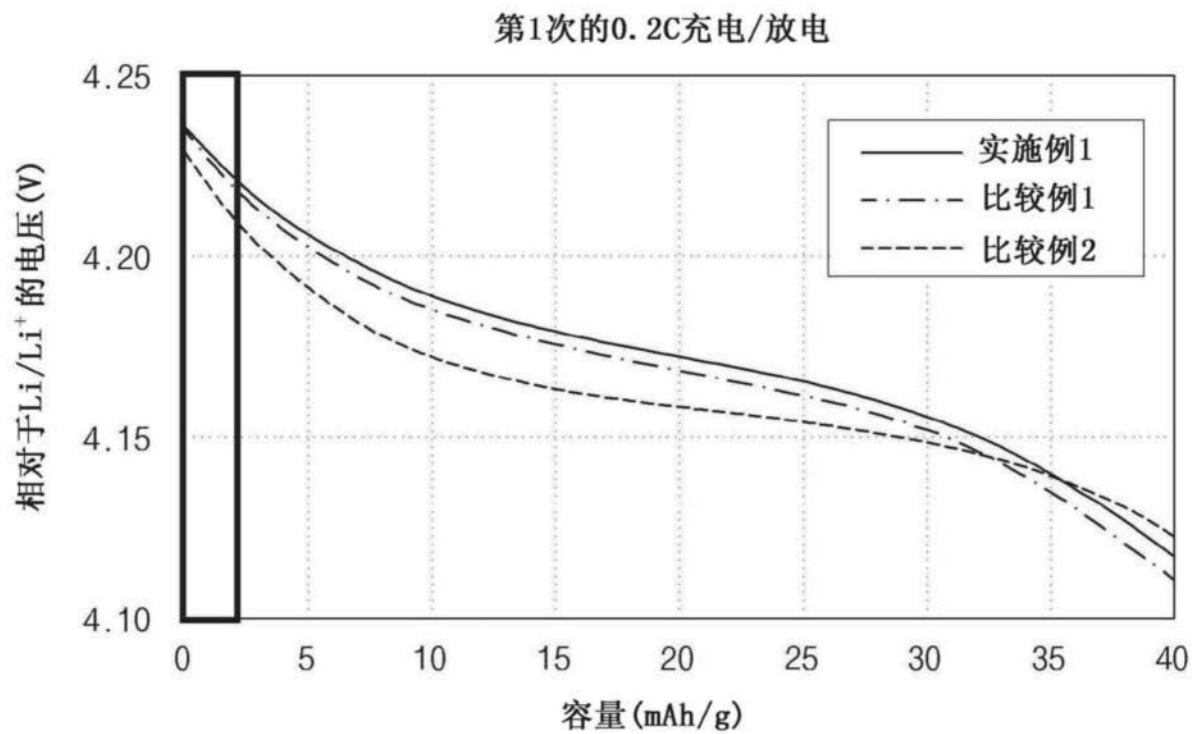


图1

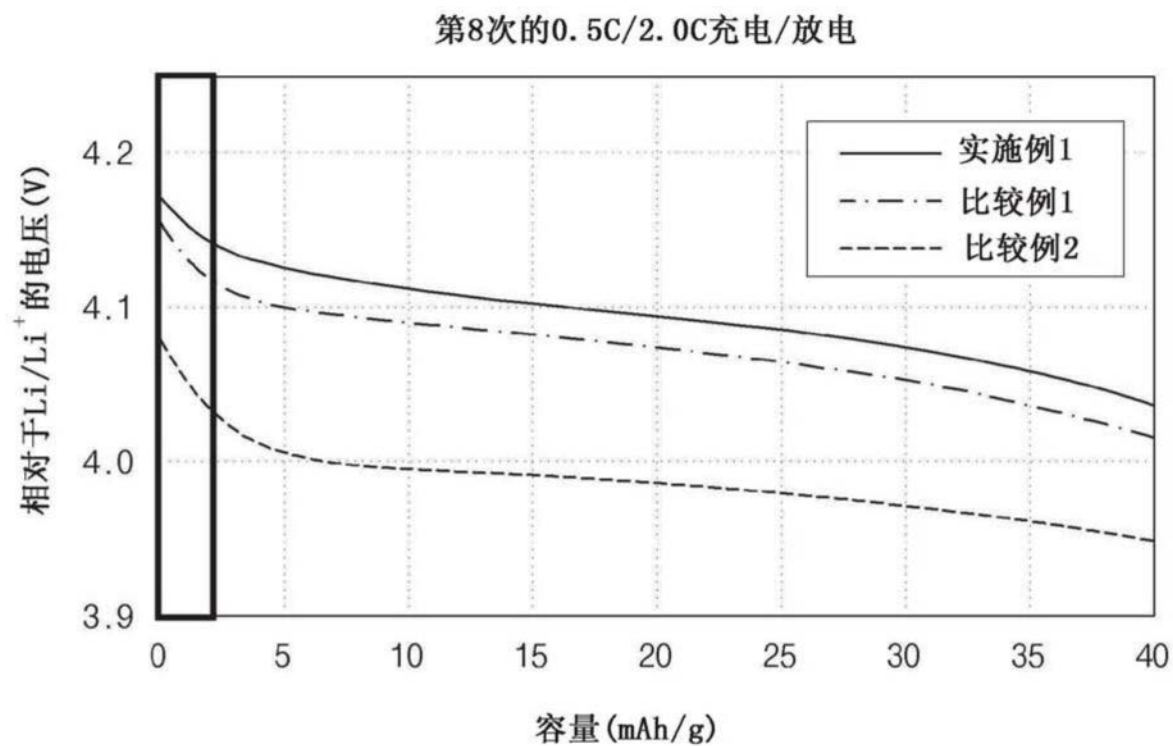


图2

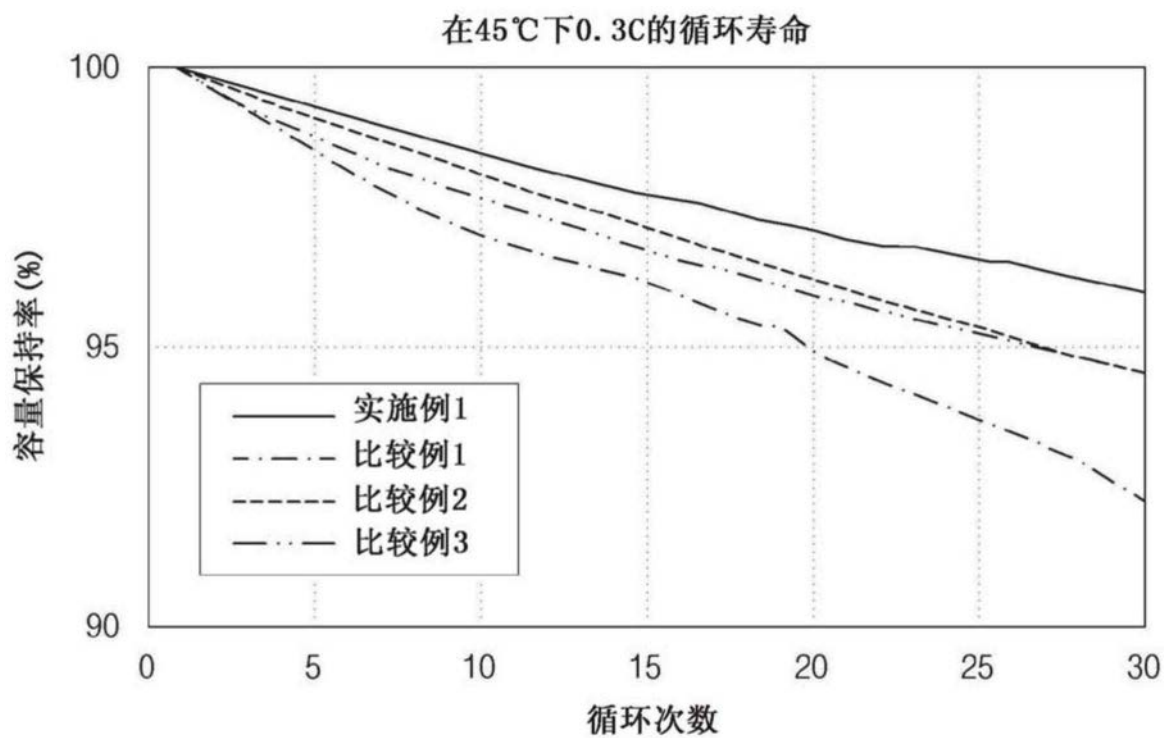


图3

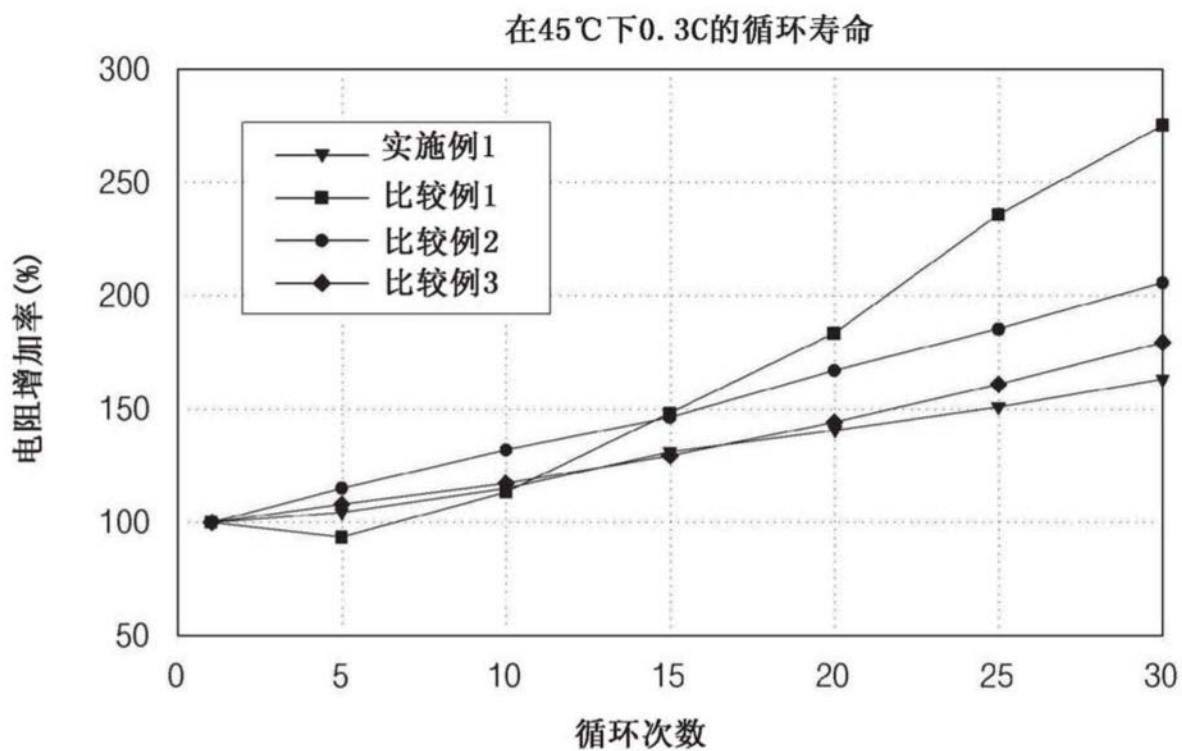


图4