

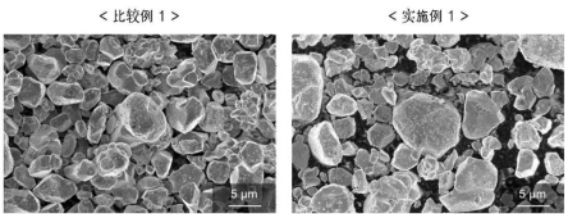


(21) 申请号 201980102683.2
(22) 申请日 2019.12.26
(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114762149 A
(43) 申请公布日 2022.07.15
(30) 优先权数据
10-2019-0160965 2019.12.05 KR
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.06.01
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2019/018507 2019.12.26
(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/112323 KO 2021.06.10
(73) 专利权人 SM研究所股份有限公司
地址 韩国蔚山广域市蔚州郡三南面加川工
团1街,27
(72) 发明人 徐懋浩 金知永
(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理
有限公司 11205
专利代理师 闫洁 刘芳

(51) Int.Cl.
H01M 4/525 (2006.01)
H01M 4/505 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/052 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01)
C01B 25/30 (2006.01)
(56) 对比文件
WO 2017204428 A1,2017.11.30
WO 2018025795 A1,2018.02.08
CN 109952671 A,2019.06.28
CN 106356507 A,2017.01.25
US 2018316005 A1,2018.11.01
CN 108336328 A,2018.07.27
WO 2012141503 A2,2012.10.18
赵星;李星;王明珊;许俊;王志强.锂离子电池正极材料LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂的研究进展.电源技术.2016,(第12期),第183-185页.
审查员 余海英

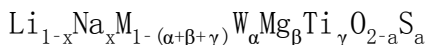
权利要求书2页 说明书14页 附图5页

(54) 发明名称
正极活性材料、所述正极活性材料的制备方法以及具有包括所述正极活性材料的正极的锂二次电池
(57) 摘要
涉及一种包括被Na、W、Mg、Ti和S取代的锂过渡金属氧化物的正极活性材料、所述正极活性材料的制备方法以及具有包括所述正极活性材料的正极的锂二次电池。



1. 一种正极活性材料,其包括由下化学式1表示的锂过渡金属氧化物:

<化学式1>



在所述化学式1中,

M为Ni和选自Co、Mn、Al、V、Ca、Zr、B和P中的一种或多种元素,

$0 < x \leq 0.01$, $0 < \alpha \leq 0.01$, $0 < \beta \leq 0.005$, $0 < \gamma \leq 0.005$, $0 < a \leq 0.01$, 以及 $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 0.02$ 。

2. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中,

在所述化学式1中, β 和 γ 分别为 $0 < \beta \leq 0.003$ 和 $0 < \gamma \leq 0.003$ 。

3. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中,

在所述化学式1中, $\beta = \gamma$ 。

4. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中,

M为Ni和选自Co、Mn和Al中的一种或多种元素。

5. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中,

所述锂过渡金属氧化物为单颗粒。

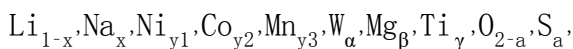
6. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中,

所述锂过渡金属氧化物为单晶。

7. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中,

所述锂过渡金属氧化物由下化学式2至化学式4中的任一式表示:

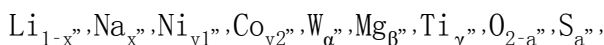
<化学式2>



<化学式3>



<化学式4>



在所述化学式2中,

$0 < x' \leq 0.01$, $0 < \alpha' \leq 0.01$, $0 < \beta' \leq 0.005$, $0 < \gamma' \leq 0.005$, $0 < a' \leq 0.01$, $0 < \alpha' + \beta' + \gamma' \leq 0.02$, $0.48 \leq y1' < 1$, $0 < y2' \leq 0.2$, $0 < y3' \leq 0.3$, 以及 $y1' + y2' + y3' + \alpha' + \beta' + \gamma' = 1$,

在所述化学式3中,

$0 < x'' \leq 0.01$, $0 < \alpha'' \leq 0.01$, $0 < \beta'' \leq 0.005$, $0 < \gamma'' \leq 0.005$, $0 < a'' \leq 0.01$, $0 < \alpha'' + \beta'' + \gamma'' \leq 0.02$, $0.73 \leq y1'' < 1$, $0 < y2'' \leq 0.2$, $0 < y3'' \leq 0.05$, 以及 $y1'' + y2'' + y3'' + \alpha'' + \beta'' + \gamma'' = 1$,

并且在所述化学式4中,

$0 < x''' \leq 0.01$, $0 < \alpha''' \leq 0.01$, $0 < \beta''' \leq 0.005$, $0 < \gamma''' \leq 0.005$, $0 < a''' \leq 0.01$, $0 < \alpha''' + \beta''' + \gamma''' \leq 0.02$, $0.78 \leq y1''' < 1$, $0 < y2''' \leq 0.2$, 以及 $y1''' + y2''' + \alpha''' + \beta''' + \gamma''' = 1$ 。

8. 根据权利要求7所述的正极活性材料,其中,

在所述化学式2中, $0 < \beta' \leq 0.003$, $0 < \gamma' \leq 0.003$, 以及 $0 < \alpha' + \beta' + \gamma' \leq 0.016$,

在所述化学式3中, $0 < \beta'' \leq 0.003$, $0 < \gamma'' \leq 0.003$, 以及 $0 < \alpha'' + \beta'' + \gamma'' \leq 0.016$,

在所述化学式4中, $0 < \beta''' \leq 0.003$, $0 < \gamma''' \leq 0.003$, 以及 $0 < \alpha''' + \beta''' + \gamma''' \leq 0.016$ 。

9. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中,

所述锂过渡金属氧化物的平均粒径(D_{50})为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。

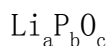
10. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其进一步包括:

涂层,其布置于所述锂过渡金属氧化物的表面并包括含磷化合物。

11. 根据权利要求10所述的正极活性材料,其中,

所述含磷化合物包括有下化学式5表示的化合物:

[化学式5]



其中, $0 < a \leq 3$, $0 < b \leq 1$, 以及 $0 < c \leq 4$ 。

12. 根据权利要求10所述的正极活性材料,其中,

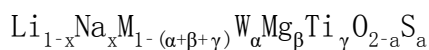
所述涂层被设置为覆盖所述锂过渡金属氧化物的至少一部分。

13. 一种正极活性材料的制备方法,包括:

通过混合含Li元素的化合物、含Na元素的化合物、含W元素的化合物、含Mg元素的化合物、含Ti元素的化合物、含M元素的化合物以及含S元素的化合物来获得锂过渡金属氧化物的前驱体的步骤;以及

通过热处理所述前驱体来获得包括由下化学式1表示的锂过渡金属氧化物的正极活性材料的步骤;

<化学式1>



在所述化学式1中,

M为Ni和选自Co、Mn、Al、V、Ca、Zr、B和P中的一种或多种元素,

$0 < x \leq 0.01$, $0 < \alpha \leq 0.01$, $0 < \beta \leq 0.005$, $0 < \gamma \leq 0.005$, $0 < a \leq 0.01$, 以及 $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 0.02$ 。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中,

所述混合步骤包括机械混合的步骤。

15. 根据权利要求13所述的方法,其中,

所述热处理步骤包括第一热处理步骤和第二热处理步骤,

所述第一热处理步骤的热处理温度高于所述第二热处理步骤的热处理温度。

16. 一种锂二次电池,包括:

正极,其包括根据权利要求1至12中任一项所述的正极活性材料;

负极;以及

电解质。

17. 根据权利要求16所述的锂二次电池,其中,

所述锂二次电池在100次充电/放电循环后具有等于或高于90%的容量保持率。

正极活性材料、所述正极活性材料的制备方法以及具有包括 所述正极活性材料的正极的锂二次电池

技术领域

[0001] 涉及一种具有新型组成的正极活性材料、所述正极活性材料的制备方法以及具有包括所述正极活性材料的正极的锂二次电池。

[0002] 本发明接受由韩国产业通商资源部的具有标题为“用于中大型锂二次电池的高强度/长寿命/高稳定性的富Ni NCA (>210mAh/g, @4.3V)”的正极材料开发”的课题固有编号P0009541所提供的资助。

背景技术

[0003] 自锂二次电池于1991年由索尼公司商业化后,其在从移动IT产品等小型家电到中大型电动汽车和储能系统的各种领域的需求都在迅速增长。特别地,虽然低成本的高能正极材料对于中大型电动汽车和储能系统来说是必须的,但作为目前商业化的正极活性材料的单晶 LiCoO_2 (LCO) 的主要原料的钴的价格昂贵。

[0004] 因此,作为中大型二次电池的正极活性材料,使用其中Co的一部分被其他过渡金属取代的以 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM, $x+y+z=1$) 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA, $x+y+z=1$) 表示的Ni基正极活性材料来代替LCO,并且这些NCM和NCA基正极活性材料的优点在于作为主要原料的镍价格便宜并且具有高可逆容量。特别地,Ni含量为等于或大于50摩尔%的NCM和NCA在高容量方面受到关注。通常,这种Ni基正极活性材料通过将以共沉淀法合成的过渡金属化合物前驱体与锂源混合后使用固相合成法合成而制备的。然而,这样合成的Ni基正极材料以由小的一次粒子聚集而成的二次粒子的形式存在,并从长远来看,在充电/放电过程中,存在二次粒子内部会形成微裂纹 (micro-crack) 的问题。微裂纹在在正极活性材料的新界面和电解液之间引起副反应,导致电池性能劣化,例如由于产生气体而导致稳定性降低和由于电解液耗尽导致电池性能劣化。此外,实现高能量密度所需的电极密度的增加 (>3.3g/cc) 会导致二次粒子的塌陷和由于与电解液发生副反应而导致电解液的耗尽,因此导致初始寿命下降。结果,这是指通过现有的共沉淀法合成的二次粒子形式的Ni基正极活性材料不能实现高能量密度。

[0005] 为了解决以二次粒子形式存在的Ni基正极活性材料的问题,近来已经研究了单晶Ni基正极活性材料。单晶Ni基正极活性材料能够实现优异的电化学性能,因为当电极密度增加 (>3.3g/cc) 以实现高能量密度时,颗粒不会塌陷。然而,这种单晶Ni基正极活性材料在电化学评估时,已经提出了由于不稳定的 Ni^{3+} 和 Ni^{4+} 离子而存在结构和/或热不稳定,导致电池稳定性劣化的问题。因此,对于高能锂二次电池的发展,仍需要稳定单晶Ni基正极活性材料的不稳定Ni离子的技术。

发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 根据一方面,提供一种正极活性材料,其通过稳定如上所述的单晶Ni基正极活性

材料的不稳定Ni离子来实现高能量密度和具有改进的长寿命特性。

[0008] 技术方案

[0009] 根据一方面,提供一种正极活性材料,其包括由下化学式1表示的锂过渡金属氧化物:

[0010] <化学式1>

[0011] $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{M}_{1-(\alpha+\beta+\gamma)}\text{W}_\alpha\text{Mg}_\beta\text{Ti}_\gamma\text{O}_{2-a}\text{S}_a$

[0012] 在所述化学式1中,

[0013] M为选自W、Mg、Ti、Na和S以外的碱金属元素、碱土金属元素、过渡金属元素、后过渡金属以及非金属元素中的一种或多种元素,

[0014] $0 < x \leq 0.01, 0 < \alpha \leq 0.01, 0 < \beta \leq 0.005, 0 < \gamma \leq 0.005, 0 < a \leq 0.01$, 以及 $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 0.02$ 。

[0015] 根据另一方面,提供一种正极活性材料的制备方法,包括:通过混合含Li元素的化合物、含Na元素的化合物、含W元素的化合物、含Mg元素的化合物、含Ti元素的化合物、含M元素的化合物以及含S元素的化合物来获得化合物前驱体的步骤;以及

[0016] 通过热处理所述前驱体来获得包括由上述化学式1表示的锂过渡金属氧化物的正极活性材料的步骤。

[0017] 根据再另一实施例,提供一种锂二次电池,包括正极,其包括所述正极活性材料;负极;以及电解质。

[0018] 有益效果

[0019] 根据本发明一方面的包括由化学式1表示的锂过渡金属氧化物的正极活性材料为单晶和单颗粒,当单晶中的Li元素中的一部分Li被Na取代,过渡金属中的一部分被W、Mg和Ti元素取代,且氧(O)中的一部分被S元素取代时,高Ni基锂过渡金属氧化物中存在的不稳定Ni离子被稳定化,从而提高了单位体积容量和寿命稳定性。

附图说明

[0020] 图1为实施例1和比较例1的正极活性材料的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope;SEM)照片。

[0021] 图2为示出实施例1和比较例1的正极活性材料的粒度分布的图表。

[0022] 图3为示出实施例5和比较例8至比较例12的半电池的寿命保持率的图表。

[0023] 图4为示出实施例6和比较例13的半电池的寿命保持率的图表。

[0024] 图5为示出实施例7和比较例14的半电池的寿命保持率的图表。

[0025] 图6为示出实施例5和实施例8的寿命保持率的图表。

[0026] 图7(a)为是实施例4的正极活性材料的X射线衍射(X-Ray Diffraction;XRD)图表,且图7(b)为放大 $2\theta = 20^\circ$ 至 30° 处的XRD图表的图表。

[0027] 图8为根据示例性实施例的锂电池的示意图。

[0028] <附图主要部分的符号说明>

[0029] 1:锂电池 2:负极

[0030] 3:正极 4:隔膜

[0031] 5:电池壳 6:盖组件

具体实施方式

[0032] 在下文中描述的本发明构思(present inventive concept)可以应用各种变形并且可以具有各种实施例,并且特定实施例在附图中示出并且在详细说明中详细描述。然而,这并不旨在将本发明构思限制于特定实施例,并且应当理解,包括在本发明构思的技术范围内的所有变形、等同物或替代物都包括在本发明构思内。

[0033] 以下使用的术语仅用于描述特定实施例,并不旨在限制本发明构思。除非上下文另有明确规定,否则单数表达包括复数表达。在下文中,诸如“包括”或“具有”等术语旨在表示说明书中所记载的特征、数字、步骤、操作、组件、部件、组件、成分、材料或其组合的存在,但应当理解,这并不排除存在或添加一个或多个其他特征、数字、步骤、操作、组件、部件、组件、成分、材料或其组合的组的可能性。下面使用的“/”可以根据情况解释为“和”或“或”。

[0034] 为了明确地表现图中的各个层和区域,将厚度放大或缩小。在整个说明书中,相似的附图标记被附于相似的部分。在整个说明书中,当诸如层、膜、区域、板等的部分被称为在另一部分质“上”时,这不仅包括直接位于另一部分上的情况,还包括其中具有另一部分的情况。在整个说明书中,诸如第一、第二等术语可用于描述各种组件,但组件不应受这些术语的限制。这些术语仅用于将一个组件与另一个组件区分开。

[0035] 在下文中,将更详细地描述根据示例性实施例的正极活性材料、所述正极活性材料的制备方法以及具有包括所述正极活性材料的正极的锂二次电池。

[0036] 根据一实施例的正极活性材料可包括由下化学式1表示的锂过渡金属氧化物:

[0037] [化学式1]

[0038]
$$\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{M}_{1-(\alpha+\beta+\gamma)}\text{W}_\alpha\text{Mg}_\beta\text{Ti}_\gamma\text{O}_{2-a}\text{S}_a$$

[0039] 将在下面详细描述所述化学式1中的M、x、 α 、 β 、 γ 和a。

[0040] 在由所述化学式1表示的锂过渡金属氧化物中,Li的一部分被Na取代,M的一部分被W、Mg和Ti取代,且O的一部分被S取代,从而提高了在包括锂过渡金属氧化物的锂二次电池被充电/放电时的锂过渡金属氧化物的结构稳定性,因此提高了单位体积的容量,且提高了寿命稳定性。

[0041] 另外,在其中M包括Ni的高Ni基锂过渡金属氧化物中,由于少量W、Mg和Ti的取代诱导锂过渡金属氧化物中存在的亚稳定Ni离子如 Ni^{3+} 和 Ni^{4+} 还原为作为稳定的镍离子的形式的 Ni^{2+} ,因此抑制了在充电和放电时由于不稳定的镍离子和电解液的副反应而引起的正极活性材料的劣化和容量劣化。

[0042] 根据一具体实施例,在所述化学式1中,M可以是选自W、Mg、Ti、Na和S以外的碱金属元素、碱土金属元素、过渡金属元素、后过渡金属以及非金属元素中的一种或多种元素。

[0043] 例如,M可以是选自K、Rb、Cs、Fr、Be、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、La、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、C、Si、Ge、Sn、Pb、N、P、As、Sb、Bi、N、P、As、Sb、Bi、Se、Te和Po中的一种或多种元素。

[0044] 根据一具体实施例,M可以是选自W、Mg、Ti、Na、S以外的碱土金属元素、过渡金属元素、后过渡金属以及非金属元素中的一种或多种元素。

[0045] 例如,M可以是选自Be、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、La、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、C、Si、Ge、Sn、Pb、N、P、As、Sb、Bi、N、P、As、Sb、Bi、Se、Te和Po中的一种或多种元素。

[0046] 根据一具体实施例,M可以是选自Ni、Co、Mn、Al、V、Ca、Zr、B和P中的一种或多种元素。

[0047] 例如,M可以是选自Ni、Co、Mn、Al、V、Ca、Zr、B和P中的一种或多种元素。例如,M可以是Ni和选自Co、Mn和Al中的一种或多种元素。

[0048] 根据一具体实施例,所述x可以是 $0 < x \leq 0.01$ 。在此,x是指在由化学式1表示的锂过渡金属氧化物中Na与Li的取代摩尔比。由于所述由化学式1表示的锂过渡金属氧化物的Li的一部分被Na取代,因此可以提高结构稳定性。当位于晶格空间中的Li被Na取代时,由于具有大的离子半径的Na的介入,在锂在充电状态下脱离时,锂过渡金属氧化物中由于氧原子之间的排斥力所引起的晶体结构的膨胀被抑制,结果即使重复充电,锂过渡金属氧化物的结构稳定性也得以达成。

[0049] 根据一具体实施例,所述 α 可以是 $0 < \alpha \leq 0.01$ 。在此, α 是指由化学式1表示的锂过渡金属氧化物中W与M元素的取代摩尔比。当W在上述范围内被取代时,锂过渡金属氧化物的结构稳定性提高。当W的取代摩尔比超过0.01时,由于晶体结构的扭曲导致结构稳定性降低,并且形成作为杂质的 WO_3 ,因此可能导致电化学特性劣化。

[0050] 根据一具体实施例,所述 β 可以是 $0 < \beta \leq 0.005$ 。在此, α 是指由化学式1表示的锂过渡金属氧化物中Mg与M元素的取代摩尔比。当Mg的取代摩尔比满足上述范围时,锂过渡金属氧化物在充电状态下的结构膨胀可受到抑制。

[0051] 根据一具体实施例,所述 γ 可以是 $0 < \gamma \leq 0.005$ 。在此, γ 是指由化学式1表示的锂过渡金属氧化物中Ti与M元素的取代摩尔比。当Ti的取代摩尔比满足上述范围时,锂过渡金属氧化物在充电状态下的结构膨胀可受到抑制。

[0052] 当W、Mg和Ti以上述摩尔比取代所述锂过渡金属氧化物时,即使在锂在充电状态下脱离时,锂过渡金属氧化物中的氧分子间的相互作用所导致的晶体的结构膨胀也被抑制,因此结构稳定性和寿命特性提高。

[0053] 根据一具体实施例, α 、 β 以及 γ 之和可以是 $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 0.02$ 。例如, α 、 β 以及 γ 之和可以是 $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 0.016$ 。当 $\alpha + \beta + \gamma$ 满足上述范围时,锂过渡金属氧化物的结构稳定性得到保证。当 $\alpha + \beta + \gamma$ 超过0.02时,会形成杂质,这不仅会在锂脱离时起到电阻的作用,更可能在反复充电时引起晶体结构的塌陷。

[0054] 根据一具体实施例,在所述化学式1中, β 和 γ 可以分别为 $0 < \beta \leq 0.003$ 和 $0 < \gamma \leq 0.003$ 。

[0055] 例如,在所述化学式1中,可以 $\beta = \gamma$ 。当 $\beta = \gamma$,例如,当Mg和Ti的摩尔比相同时,锂过渡金属氧化物中的电荷在充电和放电过程中得到平衡,抑制了晶体结构的塌陷且提高了结构稳定性,结果,寿命特性得到改善。

[0056] 根据一具体实施例,所述a可以是 $0 < a \leq 0.01$ 。在此,a是指由化学式1表示的锂过渡金属氧化物中S与O元素的取代摩尔比。

[0057] 由于氧元素的一部分被S取代,与过渡金属的结合力增加,使锂过渡金属氧化物的晶体结构的过渡受到抑制,结果,锂过渡金属的结构稳定性得到改善。

[0058] 另一方面,当S的取代摩尔比超过0.01时,由于S负离子的排斥力,使晶体结构变得不稳定,寿命特性甚至降低。

[0059] 根据一具体实施例,所述锂过渡金属氧化物可以是单颗粒。单颗粒是区别于由多

个的颗粒凝聚而成的二次颗粒或由多个的颗粒凝聚并在凝聚体的外周被覆的颗粒的概念。当所述锂过渡金属氧化物具有单颗粒形式时,即使在高电极密度下也可以防止颗粒破裂。因此,可以实现包括锂过渡金属氧化物的正极活性材料的高能量密度。此外,与由多个的单颗粒凝聚而成的二次颗粒相比,单颗粒在压延时的破裂可以被抑制,因此可以实现高能量密度,并且可以防止由于颗粒的破裂而导致的寿命劣化。

[0060] 根据一具体实施例,所述锂过渡金属氧化物可以具有单晶。单晶是区别于单颗粒的概念。单颗粒是指形成一个颗粒的颗粒而与内部晶体的类型和数量无关,并且单晶是指其内部仅具有一个晶体的颗粒。这样的单晶锂过渡金属氧化物不仅具有非常高的结构稳定性,而且比多晶更容易传导锂离子,且与多晶活性材料相比具有优异的快速充电特性。

[0061] 根据一具体实施例,所述正极活性材料是单晶和单颗粒。当所述正极活性材料形成单晶和单颗粒时,可以实现结构稳定且高密度的电极,并且包括所述正极活性材料的锂二次电池可以同时具有改进的寿命特性和高能量密度。

[0062] 根据一具体实施例,所述锂过渡金属氧化物可以由下化学式2至化学式4中的任一式表示。

[0063] <化学式2>

[0064] $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ni}_{y1}\text{Co}_{y2}\text{Mn}_{y3}\text{W}_\alpha\text{Mg}_\beta\text{Ti}_\gamma\text{O}_{2-a}\text{S}_a$,

[0065] <化学式3>

[0066] $\text{Li}_{1-x''}\text{Na}_{x''}\text{Ni}_{y1''}\text{Co}_{y2''}\text{Al}_{y3''}\text{W}_\alpha''\text{Mg}_\beta''\text{Ti}_{\gamma''}\text{O}_{2-a''}\text{S}_{a''}$

[0067] <化学式4>

[0068] $\text{Li}_{1-x'''}\text{Na}_{x'''}\text{Ni}_{y1'''}\text{Co}_{y2'''}\text{W}_\alpha''' \text{Mg}_\beta''' \text{Ti}_{\gamma'''}\text{O}_{2-a'''}\text{S}_{a'''}$

[0069] 根据一具体实施例,在所述化学式2中,

[0070] 可以为 $0 < x' \leq 0.01, 0 < \alpha' \leq 0.01, 0 < \beta' \leq 0.005, 0 < \gamma' \leq 0.005, 0 < a' \leq 0.01, 0 < \alpha' + \beta' + \gamma' \leq 0.02, 0.48 \leq y1' < 1, 0 < y2' \leq 0.2, 0 < y3' \leq 0.3$,以及 $y1' + y2' + y3' + \alpha' + \beta' + \gamma' = 1$ 。

[0071] 在所述化学式3中,

[0072] 可以为 $0 < x'' \leq 0.01, 0 < \alpha'' \leq 0.01, 0 < \beta'' \leq 0.005, 0 < \gamma'' \leq 0.005, 0 < a'' \leq 0.01, 0 < \alpha'' + \beta'' + \gamma'' \leq 0.02, 0.73 \leq y1'' < 1, 0 < y2'' \leq 0.2, 0 < y3'' \leq 0.05$,以及 $y1'' + y2'' + y3'' + \alpha'' + \beta'' + \gamma'' = 1$ 。

[0073] 并且在所述化学式4中,

[0074] 可以为 $0 < x''' \leq 0.01, 0 < \alpha''' \leq 0.01, 0 < \beta''' \leq 0.005, 0 < \gamma''' \leq 0.005, 0 < a''' \leq 0.01, 0 < \alpha''' + \beta''' + \gamma''' \leq 0.02, 0.78 \leq y1''' < 1, 0 < y2''' \leq 0.2$,以及 $y1''' + y2''' + \alpha''' + \beta''' + \gamma''' = 1$ 。

[0075] 例如,在所述化学式2中,可以为 $0 < \beta' \leq 0.003, 0 < \gamma' \leq 0.003$,以及 $0 < \alpha' + \beta' + \gamma' \leq 0.016$ 。在所述化学式3中,可以为 $0 < \beta'' \leq 0.003, 0 < \gamma'' \leq 0.003$,以及 $0 < \alpha'' + \beta'' + \gamma'' \leq 0.016$ 。在所述化学式4中,可以为 $0 < \beta''' \leq 0.003, 0 < \gamma''' \leq 0.003$,以及 $0 < \alpha''' + \beta''' + \gamma''' \leq 0.016$ 。

[0076] 满足上述组成的锂过渡金属氧化物可以稳定其内部不稳定的Ni离子,并可以具有高能量密度和长寿命稳定性。

[0077] 在包括高镍基锂镍钴锰氧化物的一般正极活性材料的情况下,不稳定的Ni离子的稳定化是必须的,并且当W、Mg和Ti被导入至晶体中的过渡金属的位置中一部分时,正极活性材料可以具有总体的电荷平衡,从而可以抑制Ni(II)离子氧化成不稳定的Ni(III)或Ni(IV)离子,并且不稳定的Ni(III)或Ni(IV)离子可被还原为Ni(II)。另一方面,通过用作为异质元素的W、Mg和Ti取代过渡金属的一部分而产生的导电率损失通过用S取代O的一部分来

补偿,并且由于Li的一部分被Na取代,抑制了由于充电和放电过程中的结构变形而导致的Li的电导率降低,因此获得了单晶的结构稳定且具有高容量和长寿命的正极活性材料。

[0078] 根据一具体实施例,所述锂过渡金属氧化物的平均粒径(D_{50})可以为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。例如,所述平均粒径(D_{50})可以为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。当所述锂过渡金属氧化物的平均粒径在上述范围时,可以实现期望的单位体积能量密度。当所述锂过渡金属氧化物的平均粒径超过 $20\mu\text{m}$ 时,可能发生充放电容量急剧的下降,并且当所述锂过渡金属氧化物的平均粒径等于或小于 $0.1\mu\text{m}$ 时,可能难以获得期望的单位体积能量密度。

[0079] 根据一具体实施例,所述锂过渡金属氧化物可以在其表面上进一步包括涂层,其包括含磷化合物。

[0080] 例如,所述含磷化合物可以是结晶的、无定形的或其组合。例如,所述含磷化合物可以包括结晶的 Li_3PO_4 ,或者包括锂、磷和氧原子的无定形的含磷化合物。

[0081] 根据一具体实施例,相对于所述正极活性材料中包括的所有元素,所述正极活性材料中的磷(P)素的摩尔比可以等于或小于0.2摩尔%。

[0082] 根据一具体实施例,所述含磷化合物可以包括由下化学式5表示的化合物:

[0083] [化学式5]

[0084] $\text{Li}_a\text{P}_b\text{O}_c$

[0085] 其中, $0 < a \leq 3$, $0 < b \leq 1$, 以及 $0 < c \leq 4$ 。

[0086] 例如,在所述化学式3中,可以是 $0 < b \leq 0.02$ 。

[0087] 根据一具体实施例,所述涂层可以被设置成覆盖所述锂过渡金属氧化物的至少一部分。例如,所述涂层可以完全覆盖所述锂过渡金属氧化物的表面。

[0088] 根据一具体实施例,所述正极活性材料可以在通过使用 $\text{CuK}\alpha$ 线的X射线衍射(X-Ray Diffraction; XRD)分析而获得的X射线衍射光谱中的 $2\theta = 20^\circ$ 至 25° 处具有峰。

[0089] 在所述XRD图表中, $2\theta = 20^\circ$ 至 25° 处的峰表示存在 Li_3PO_4 。

[0090] 在下文中,将详细描述根据一方面的正极活性材料的制备方法。

[0091] 根据一具体实施例的正极活性材料的制备方法包括通过混合含Li元素的化合物、含Na元素的化合物、含W元素的化合物、含Mg元素的化合物、含Ti元素的化合物、含M元素的化合物以及含S元素的化合物来获得锂过渡金属氧化物的前驱体的步骤;以及通过热处理所述前驱体来获得包括由下化学式1表示的锂过渡金属氧化物的正极活性材料的步骤:

[0092] [化学式1]

[0093] $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{M}_{1-(\alpha+\beta+\gamma)}\text{W}_\alpha\text{Mg}_\beta\text{Ti}_\gamma\text{O}_{2-a}\text{S}_a$

[0094] 在所述化学式1中,

[0095] M为选自W、Mg、Ti、Na和S以外的碱金属元素、碱土金属元素、过渡金属元素、后过渡金属元素以及非金属元素中的一种或多种元素,

[0096] $0 < x \leq 0.01$, $0 < \alpha \leq 0.01$, $0 < \beta \leq 0.005$, $0 < \gamma \leq 0.005$, $0 < a \leq 0.01$, 以及 $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 0.02$ 。

[0097] 所述化学式1的具体描述如上所述。

[0098] 所述混合步骤包括机械混合所述含有特定元素的化合物的步骤。所述机械混合可以作为干法进行。所述机械混合是指通过施加机械力将要混合的材料粉碎和混合,从而形

成均匀的混合物的。机械混合可以使用,例如,使用化学惰性珠(beads)的球磨机(ball mill)、行星磨机(planetary mill)、搅拌式球磨机(stirred ball mill)和振动磨机(vibrating mill)等的混合装置来进行。此时,为了最大化混合效果,可以选择性地少量添加乙醇等醇和硬脂酸等高级脂肪酸。

[0099] 所述机械混合可以在氧化气氛中进行,以防止过渡金属源(例如Ni化合物)中的过渡金属被还原来实现活性材料的结构稳定性。

[0100] 所述含锂元素的化合物可包括锂的氢氧化物、氧化物、氮化物、碳酸盐或其组合,但不限于此。例如,锂前驱体可以为LiOH或 Li_2CO_3 。

[0101] 所述含Na元素的化合物可包括Na的氢氧化物、氧化物、氮化物、碳酸盐或其组合,但不限于此。例如,所述含Na元素的化合物可以为NaOH、 Na_2CO_3 或其组合。

[0102] 所述含W元素的化合物可包括W的氢氧化物、氧化物、氮化物、碳酸盐或其组合,但不限于此。例如,所述含W元素的化合物可以为 $\text{W}(\text{OH})_6$ 、 WO_3 或其组合。

[0103] 所述含Mg元素的化合物可包括Mg的氢氧化物、氧化物、氮化物、碳酸盐或其组合,但不限于此。例如,所述含Mg元素的化合物可以为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCO_3 或其组合。

[0104] 所述含Ti元素的化合物可包括Ti的氢氧化物、氧化物、氮化物、碳酸盐或其组合,但不限于此。例如,所述含Ti元素的化合物可以为 $\text{Ti}(\text{OH})_2$ 、 TiO_2 或其组合。

[0105] 所述含M元素的化合物可以包括选自W、Mg、Ti、Na和S以外的碱金属元素、碱土金属元素、过渡金属元素、准金属元素以及非金属元素中的一种或多种元素的氢氧化物、氧化物、氮化物、碳酸盐或其组合,但不限于此。例如,所述含M元素的化合物可以为 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 。

[0106] 所述含S元素的化合物可以包括S的氢氧化物、氧化物、氮化物、碳酸盐、氧化铵或其组合,但不限于此。例如,所述含S元素的化合物可以为 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 。

[0107] 根据一具体实施例,获得锂过渡金属氧化物前驱体的步骤还可以包括含磷化合物作为混合材料。

[0108] 所述含磷化合物的前驱体包括所有能提供P元素的含磷化合物。例如,磷前驱体可以为 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 。

[0109] 在所述混合的步骤之后,可包括热处理的步骤。所述热处理步骤可包括第一热处理步骤和第二热处理步骤。所述第一热处理步骤和第二热处理步骤可以连续进行,或可以在第一热处理步骤之后具有休息期。另外,所述第一热处理步骤和第二热处理步骤可以在相同的腔室中进行,或者可以在不同的腔室中进行。

[0110] 所述第一热处理步骤的热处理温度可以高于所述第二热处理步骤中的热处理温度。

[0111] 所述第一热处理步骤可以在热处理温度为800℃至1200℃下进行。所述热处理温度可以为例如850℃至1200℃、860℃至1200℃、870℃至1200℃、880℃至1200℃、890℃至1200℃、或900℃至1200℃,但不限于此,并且包括在上述范围内选择任意两点而形成的所有范围。

[0112] 所述第二热处理步骤可以在热处理温度为700℃至800℃下进行。所述热处理温度可以为710℃至800℃、720℃至800℃、730℃至800℃、740℃至800℃、750℃至800℃、700℃至780℃、700℃至760℃、700℃至750或700℃至730℃,但不限于此,并且包括在上述范围内

选择任意两点而形成的所有范围。

[0113] 根据一具体实施例,所述第一热处理步骤中的热处理时间可以比所述第二热处理步骤中的热处理时间短。

[0114] 例如,所述第一热处理步骤中的热处理时间可以为3小时至5小时、4小时至5小时或3小时至4小时,但不限于此,并且包括在上述范围内选择任意两点而形成的所有范围。

[0115] 例如,所述第二热处理步骤中的热处理时间可以为10小时至20小时或10小时至15小时,但不限于此,并且包括在上述范围内选择任意两点而形成的所有范围。

[0116] 所述第一热处理步骤可包括在热处理温度为800℃至1200℃下进行热处理3小时至5小时的步骤。

[0117] 所述第二热处理步骤可包括在热处理温度为700℃至800℃下进行热处理10小时至20小时的步骤。

[0118] 在所述第一热处理步骤中,锂过渡金属氧化物形成层状结构的正极活性材料,并同时诱导颗粒生长,从而形成单晶。在所述第一热处理步骤中,认为锂过渡金属氧化物中的二次颗粒形式的一次颗粒中的每一个快速生长,导致不能承受颗粒间的应力且使颗粒的内部暴露出来而彼此融合,从而形成用于二次电池的单晶正极活性材料。所述第二热处理步骤在低于第一热处理步骤中的温度下长时间进行热处理,以提高在第一热处理步骤中生成的层状结构的结晶度。通过第一和第二热处理步骤,可以获得单相、单晶、单颗粒的高镍基正极活性材料。

[0119] 根据一具体实施例,跟所述制备方法制备的锂过渡金属氧化物为单晶和单颗粒,并且所述单晶可以具有层状结构。例如,所述锂过渡金属氧化物的平均粒径可以为0.1μm至20μm。

[0120] 另外,在由所述正极活性材料的制备方法制备的锂过渡金属氧化物中,MW、Mg和Ti元素取代结构中的M元素,S元素取代O位,且Na元素取代Li位,从而抑制现有Ni²⁺的氧化,更诱导不稳定的Ni³⁺离子还原为Ni²⁺离子,以获得具有结构稳定性和高密度的锂过渡金属氧化物。另外,还原后的Ni²⁺离子和Li⁺离子具有相似的离子半径,以促进了Li/Ni无序化(disordering),使在Li脱离时由Ni离子填充空格,从而提高晶体的结构稳定性。

[0121] 根据另一方面,提供一种包括上述的正极活性材料的正极。

[0122] 根据另一方面,提供一种包括正极;负极;以及电解质的锂二次电池。

[0123] 所述锂二次电池通过包括含有上述的锂过渡金属氧化物的正极活性材料,从而可在100次充电和放电后具有等于或大于90%的容量保持率。

[0124] 所述正极和包括其的锂二次电池可以通过如下所述方法而制造。

[0125] 首先,准备正极。

[0126] 例如,准备其中混合了上述的正极活性材料、导电材料、粘合剂和溶剂的正极活性材料组合物。将所述正极活性材料组合物直接涂布在金属集电体上来制造正极板。或者,可以将所述正极活性材料组合物铸造在单独的支撑体上,然后将从所述支撑体剥离的膜层叠在金属集电体上以制备正极板。所述正极不限于上述方式,也可以是上述方式以外的方式。

[0127] 作为所述导电材料,可以使用天然石墨或人造石墨等的石墨;碳黑;碳纳米管等的导电管;碳氟化合物、氧化锌、钛酸钾等的导电晶须;氧化钛等的导电金属氧化物等,但不限于此,并且可以使用所有在本技术领域能够用作导电材料的材料。

[0128] 对于粘合剂,可以使用偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride; PVDF)、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、其混合物、金属盐或丁苯橡胶基聚合物,但不限于此,并且可以使用所有在本技术领域能够用作粘合剂的材料。作为粘合剂的其他例子,可以使用上述聚合物的锂盐、钠盐、钙盐或Na盐等。

[0129] 对于所述溶剂,可以使用N-甲基吡咯烷酮、丙酮或水,但不限于此,并且可以使用所有在本技术领域能够使用的材料。

[0130] 所述正极活性材料、导电材料、粘合剂和溶剂的含量是锂电池中通常使用的水平。根据锂电池的用途和构成,可以省略导电材料、粘合剂和溶剂中的一种或多种。

[0131] 接着,准备负极。

[0132] 例如,将负极活性材料、导电材料、粘合剂和溶剂混合来准备负极活性材料组合物。将所述负极活性材料组合物直接涂覆在厚度为 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的金属集电体上,并进行干燥以制备负极板。或者,可以将所述负极活性材料组合物铸造在单独的支撑体上,然后将从所述支撑体剥离的膜层叠在金属集电体上以制备负极板。

[0133] 作为负极集电体,只要不引起电池的化学变化且具有导电性即可,没有特别限定,例如,可以使用铜、镍、以及表面用碳处理过的铜。

[0134] 对于所述负极活性材料,可以使用任何在本技术领域能够使用的材料。例如,所述负极活性材料可以包括选自锂金属、可与锂合金化的金属、过渡金属氧化物、非过渡金属氧化物和碳基材料中的一种或多种。

[0135] 例如,所述可与锂合金化的金属可以是Si、Sn、Al、Ge、Pb、Bi、Sb和Si-Y合金(所述可以是碱金属、碱土金属、第13族元素、第14族元素、过渡金属、稀土元素或其组合,并且不是Si)、Sn-Y合金(所述Y可以是碱金属、碱土金属、第13族元素、第14族元素、过渡金属、稀土元素或其组合,并且不是Sn)等。所述元素Y可以是Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Ti、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se或Te。

[0136] 例如,所述过渡金属氧化物可以是锂钛氧化物、钒氧化物和锂钒氧化物等。

[0137] 例如,所述过渡金属氧化物可以是 SnO_2 和 SiO_x ($0 < x < 2$)等。

[0138] 所述碳基材料可以是结晶碳、无定形碳或其混合物。所述结晶碳可以是无定形、板状、片状(flake)、球形或纤维型的石墨,例如天然石墨或人造石墨,并且所述无定形碳可以是软碳(soft carbon:低温烧成碳)或硬碳(hard carbon)、中间相沥青(mesophase pitch)碳化物或烧成焦炭等。

[0139] 在负极活性材料组合物中,对于导电材料、粘合剂和溶剂,可以使用与所述正极活性材料组合物的情况相同的材料。

[0140] 所述负极活性材料、导电材料、粘合剂和溶剂的含量是锂电池中通常使用的水平。根据锂电池的用途和构成,可以省略导电材料、粘合剂和溶剂中的一种或多种。

[0141] 然后,准备插入所述正极和负极之间的隔膜。

[0142] 对于所述隔膜,可以使用所有在锂电池中通常使用的隔膜。可以使用对电解质的离子运动具有低阻力并且具有优异的电解液浸渍能力的隔膜。所述隔膜可以是单一膜或多层膜,例如,可以选自玻璃纤维、聚酯、特氟龙、聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯(PTFE)或其组合物,并且可以是无纺布或机织布的形式。另外,可以使用聚乙烯/聚丙烯2层

隔膜、聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯3层隔膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯3层隔膜等的混合多层膜。例如,在锂离子电池中,可以使用聚乙烯、聚丙烯等的能够卷绕的隔膜,并且在锂离子聚合物电池中,可以使用具有优异的电解液浸渍能力的隔膜。例如,所述隔膜可以按照以下方法制备。

[0143] 将聚合物树脂、填料和溶剂混合二来准备隔膜组合物。可以将所述隔膜组合物直接涂覆在电极上并进行干燥以形成隔膜。或者,在将所述隔膜组合物铸造在支撑体上并进行干燥后,可以将从所述支撑体剥离的隔膜薄膜层叠在电极上以形成隔膜。

[0144] 用于制备所述隔膜的聚合物树脂没有特别限制,可以使用所有用作电极板粘合剂的材料。例如,可以使用偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯或其混合物。

[0145] 接着,准备电解质。

[0146] 例如,所述电解质可以是有机电解液。另外,所述电解质可以是固体。例如,所述电解质可以是氧化硼或氮化锂等,但不限于此,并且可以使用所有在本技术领域能够用作固体电解质的材料。可以通过使用诸如溅射等的方法在所述负极上形成所述固体电解质。

[0147] 例如,有机电解液可以通过将锂盐溶解在有机溶剂中来制备。

[0148] 对于所述有机溶剂,可以使用所有在本技术领域能够用作有机溶剂的材料。例如,所述有机溶剂可以为碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸亚乙酯等的环状碳酸盐;碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、异丙基碳酸甲酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯等的链状碳酸盐;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯等的酯类;1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、1,2-二恶烷、2-甲基四氢呋喃等的醚类;乙腈等的腈类;和二甲基甲酰胺等的酰胺类等。可以单独使用或混合多个来使用上述有机溶剂。例如,可以使用混合了环状碳酸盐和链状碳酸盐的溶剂。

[0149] 另外,可以使用凝胶状聚合物电解质,其中用电解液浸渍聚环氧乙烷、聚丙烯腈等的聚合物电解质,或者可以使用 LiI 、 Li_3N 、 $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_a$ 、 $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_a\text{X}_\delta$ ($\text{X}=\text{F}$ 、 Cl 和 Br)等的无机固体电解质。

[0150] 对于所述锂盐,可以使用所有在本技术领域能够用作锂盐的材料。例如,所述锂盐是 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (x 和 y 是自然数)、 LiCl 、 LiI 或其混合物。

[0151] 如图8所示,所述锂电池1包括正极3、负极2和隔膜4。上述的正极3、负极2和隔膜4被卷绕或折叠以容纳在电池壳5中。接着,向所述电池壳5内注入有机电解液,并用盖(cap)组件6密封电池壳5,从而完成锂电池1。所述电池壳5可以是圆柱型、方型、袋型、硬币型、薄膜型等。例如,所述锂电池1可以是薄膜型电池。所述锂电池1可以是锂离子电池。

[0152] 可以在所述正极和负极之间设置隔膜以形成电池结构体。当在所述电池结构体层叠成双孔结构后,浸渍有机电解液,并将所得物装入袋中并密封时,就完成锂离子聚合物电池。

[0153] 此外,可以将多个的所述电池结构体层叠以形成电池组,这样的电池组可以用于所有需要高容量和高功率的设备。例如,所述电池组可以用于笔记本电脑、智能手机和电动

汽车等。

[0154] 此外,由于所述锂电池具有优异的寿命特性和高速度特性,因此其可用于电动车辆(electric vehicle,EV)。例如,所述锂电池可用于混合动力车辆,例如插电式混合动力汽车(plug-in hybrid electric vehicle,PHEV)。此外,所述锂电池可用于需要大量电力存储的领域。例如,所述锂电池可用于电动自行车、电动工具、电力存储系统等。

[0155] 通过以下的制备例、实施例和比较例更详细地描述本发明。然而,实施例用于说明本发明,并且本发明的范围不限于此。

[0156] (正极活性材料的制备)

[0157] 实施例1

[0158] 将100g的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、41.8g的 Li_2CO_3 、0.67g的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、3.0g的 WO_3 、0.27g的 MgCO_3 、0.24g的 TiO_2 、0.45g的 NaOH 以及0.75g的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 机械混合约15分钟。将混合的粉末在1,000℃下烧成4小时并在700℃下烧成10小时以获得正极活性材料。

[0159] 实施例2

[0160] 将100g的 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、42.4g的 Li_2CO_3 、3.0g的 WO_3 、0.27g的 MgCO_3 、0.24g的 TiO_2 、0.45g的 NaOH 以及0.75g的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 机械混合约15分钟。将混合的粉末在970℃下烧成4小时并在700℃下烧成10小时以获得正极活性材料。

[0161] 实施例3

[0162] 将100g的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、42.0g的 Li_2CO_3 、3.0g的 WO_3 、0.27g的 MgCO_3 、0.24g的 TiO_2 、0.45g的 NaOH 以及0.75g的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 机械混合约15分钟。将混合的粉末在970℃下烧成4小时并在700℃下烧成10小时以获得正极活性材料。

[0163] 实施例4

[0164] 将100g的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、42.0g的 Li_2CO_3 、3.0g的 WO_3 、0.27g的 MgCO_3 、0.24g的 TiO_2 、0.45g的 NaOH 、0.75g的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 以及0.30g的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 机械混合约15分钟。将混合的粉末在1,000℃下烧成4小时并在700℃下烧成10小时以获得正极活性材料。

[0165] 比较例1

[0166] 将100g的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 以及41.8g的 Li_2CO_3 机械混合约15分钟。将混合的粉末在1,000℃下烧成4小时并在700℃下烧成10小时以获得正极活性材料。

[0167] 比较例2

[0168] 将100g的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、41.8g的 Li_2CO_3 、0.27g的 MgCO_3 以及0.24g的 TiO_2 机械混合约15分钟。将混合的粉末在1,000℃下烧成4小时并在700℃下烧成10小时以获得正极活性材料。

[0169] 比较例3

[0170] 将100g的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、41.8g的 Li_2CO_3 、0.27g的 MgCO_3 以及0.45g的 NaOH 机械混合约15分钟。将混合的粉末在1,000℃下烧成4小时并在700℃下烧成10小时以获得正极活性材料。

[0171] 比较例4

[0172] 将100g的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、41.8g的 Li_2CO_3 、3.0g的 WO_3 以及0.27g的 MgCO_3 机械混合约15分钟。将混合的粉末在1,000℃下烧成4小时并在700℃下烧成10小时以获得正极活性材料。

[0173] 比较例5

[0174] 将100g的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、41.8g的 Li_2CO_3 以及0.75g的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 机械混合约15分钟。将混合的粉末在1,000℃下烧成4小时并在700℃下烧成10小时以获得正极活性材料。

[0175] 比较例6

[0176] 将100g的 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 以及42.4g的 Li_2CO_3 机械混合约15分钟。将混合的粉末在970℃下烧成4小时并在700℃下烧成10小时以获得正极活性材料。

[0177] 比较例7

[0178] 将100g的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 以及42.0g的 Li_2CO_3 机械混合约15分钟。将混合的粉末在970℃下烧成4小时并在700℃下烧成10小时以获得正极活性材料。

[0179] (半电池的制备)

[0180] 实施例5

[0181] 将从实施例1中获得的正极活性材料:导电材料:粘结剂以94:3:3的重量比混合,从而制备浆料。在此,炭黑用作所述导电材料,并且将聚偏二氟乙烯(PVDF)溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂中以用作所述粘结剂。

[0182] 将所述浆料均匀地涂覆在Al集电体上,并在110℃下干燥2小时以制备正极。电极板上的负载量为11.0mg/cm²,并且电极密度为3.6g/cc。

[0183] 将所制备的正极用作工作电极,使用锂箔作为对电极,并使用液体电解液,其中锂盐添加到EC/EMC/DEC以3/4/3的体积比混合的混合溶剂中以使 LiPF_6 达到1.3M的浓度,按照通常已知的工艺来制备CR2032半电池。

[0184] 实施例6至实施例8

[0185] 以与实施例5相同的方式制备半电池,除了分别使用从实施例2至实施例4获得的正极活性材料代替从实施例1获得的正极活性材料。

[0186] 比较例8至比较例14

[0187] 以与实施例5相同的方式制备半电池,除了分别使用从比较例1至比较例7获得的正极活性材料代替从实施例1获得的正极活性材料。

[0188] 评估例1:评估正极活性材料的组成

[0189] 使用700-ES(Varian)设备对在实施例1至实施例4以及比较例1中合成的正极活性材料进行电感耦合等离子体(inductively coupled plasma; ICP)分析,结果如下表1所示。

[0190] 参照表1,在实施例1的正极活性材料的情况下,由于Li被0.01摩尔的Na取代,因此Li的摩尔数减少,但是Na和Li的摩尔数之和在化学计量上为1。另外,由于过渡金属位置被0.01摩尔的W和0.003摩尔的Mg和Ti取代,Ni、Co或Mn的摩尔数减少,但其总化学计量值为1。此外,由于结构中的氧位置被0.01摩尔的S元素取代,O的摩尔数减少,但总化学计量值为1。

[0191] 实施例4的正极活性材料包括0.2摩尔%的P,可以得知这不影响过渡金属或Li的化学计量值。这表明涂层含有P元素。

[0192] 【表1】

[0193]

(摩尔%)	Li	Na	Ni	Co	Mn	W	Mg	Ti	S	P
比较例1	100	-	79.7	10.5	9.8	-	-	-	-	-
实施例1	99	1	79.0	10.1	9.3	1	0.3	0.3	0.1	-
实施例4	99	1	79.0	10.1	9.3	1	0.3	0.3	0.1	0.2

[0194] 评估例2:评估正极活性材料的粒度

[0195] 在实施例1和比较例1中合成的正极活性材料的电子显微镜(Scanning Electron Microscope;SEM)照片通过使用Verios 460(FEI公司)设备获得并显示在图1中。此外,通过使用Cilas 1090(scinfo公司)的设备测量粒度,并显示在表2和图2中。

[0196] 参照表2和图1,在实施例1的正极活性材料中添加各种元素,但未观察到单颗粒型的正极活性材料表面差异,并且颗粒的平均粒径也没有差异。这表明元素的取代是在没有改变或过渡晶体结构的情况下进行的。

[0197] 【表2】

[0198]		$D_{10} (\mu\text{m})$	$D_{50} (\mu\text{m})$	$D_{90} (\mu\text{m})$
	比较例1	3.3	6.7	11.2
	实施例1	3.1	6.6	10.7

[0199] 评估例3:评估常温寿命

[0200] 将在实施例5至实施例8以及比较例8至比较例14制备的半电池静置10小时,然后在0.1C以恒流(constant current:CC)式充电至4.3V,之后以恒压(constant voltage:CV)模式充电直至电流达到相应于0.05C的电流。接着,半电池以CC模式在0.1C下放电至3.0V,从而完成形成工艺。

[0201] 接下来,半电池在常温(25℃)在0.5C以CC模式充电至4.3V,然后以CV模式进行充电直至电流达到相应于0.05C的电流。接着,半电池在1C以CC模式放电至3.0V,并且重覆该过程100次。

[0202] 相对于初始容量计算充电和放电100次后的容量保持率,结果示于下表3。此外,显示根据循环的容量保持率的图表示出在图3至图6中。

[0203] 【表3】

	正极活性材料/半电池	正极活性材料组成	100次循环后的寿命保持率(%)
	比较例 1/比较例 8	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	80.5
	比较例 2/比较例 9	$\text{LiMg}_{0.003}\text{Ti}_{0.003}\text{Ni}_{0.797}\text{Co}_{0.098}\text{Mn}_{0.099}\text{O}_2$	92.2
	比较例 3/比较例 10	$\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{Mg}_{0.003}\text{Ni}_{0.798}\text{Co}_{0.099}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	82.2
	比较例 4/比较例 11	$\text{LiW}_{0.01}\text{Mg}_{0.003}\text{Ni}_{0.790}\text{Co}_{0.098}\text{Mn}_{0.099}\text{O}_2$	86.3
[0204]	比较例 5/比较例 12	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{1.99}\text{S}_{0.01}$	84.4
	实施例 1/实施例 5	$\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{W}_{0.01}\text{Mg}_{0.003}\text{Ti}_{0.003}\text{Ni}_{0.790}\text{Co}_{0.101}\text{Mn}_{0.093}\text{O}_{1.99}\text{S}_{0.01}$	95.3
	比较例 6/比较例 13	$\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	68.8
	实施例 2/实施例 6	$\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{W}_{0.01}\text{Mg}_{0.003}\text{Ti}_{0.003}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.047}\text{Al}_{0.047}\text{O}_{1.99}\text{S}_{0.01}$	91.3
	比较例 7/比较例 14	$\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$	72.2
	实施例 3/实施例 7	$\text{Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{W}_{0.01}\text{Mg}_{0.003}\text{Ti}_{0.003}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.094}\text{O}_{1.99}\text{S}_{0.01}$	90.1
	实施例 4/实施例 8	$\text{Li}_x\text{PO}_y\text{-Li}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{W}_{0.01}\text{Mg}_{0.003}\text{Ti}_{0.003}\text{Ni}_{0.790}\text{Co}_{0.101}\text{Mn}_{0.093}\text{O}_{1.99}\text{S}_{0.01}$	96.7

[0205] 参照表3和图3,根据实施例5和比较例的常温寿命评估结果,包括其中导入了Na、W、Mg、Ti和S的正极活性材料的实施例5显示出其100次循环后的寿命保持率相比于包括不含有这些元素的正极活性材料的比较例8高约15%。此外,可以看出,相比于包括Mg和Ti的单晶型NCM811(比较例9)、包括Na和Mg的单晶型NCM811(比较例10)、包括W和Mg的单晶型NCM811(比较例11)以及包括S的单晶型NCM811(比较例11),实施例5的常温寿命保持率提高

了约3%或更多约15%。这样的结果被认为是由于导入Na而导致的晶体结构的过渡抑制效果,加上由于导入W、Mg和Ti元素而导致结构中的Ni离子的有序化(ordering)增加以使结构稳定性增强,并且由于过渡金属和氧之间的结合强度增加,使在电化学评估时抑制结构中的氧释放且抑制与电解液的副反应而发生的效果。此外,取代氧位置的S元素具有比氧更高的电负性,因此可以增加过渡金属和氧之间的结合力,同时可以提高活性材料的导电性。因此,可以得知,导入五种附加元素不仅可以提供正极活性材料的结构稳定性,而且还可以提高活性材料的导电性,因此,与单独导入附加元素相比,导入五种附加元素可以更有效地延长寿命。

[0206] 此外,参照图4和图5,通过试验确认出,不仅在镍钴锰(NCM)基正极活性材料的情况下,而且在镍钴铝(NCA)基正极活性材料和镍钴(NC)基正极活性材料的情况下,导入Na、W、Mg、Ti和S可将常温寿命特性提高约18%至25%。

[0207] 另外,参照图6,确认出,当包括含磷涂层时,100次循环后的寿命保持率提高了1.4%。这被认为是因为包括含磷涂层使残留锂减少。

[0208] 评估例4:含磷涂层的确认

[0209] 使用D/MAX 2500V/PC(理学(Rigaku)公司)设备在 $2\theta=10^{\circ}$ 至 80° 区间中获得在实施例4中合成的正极活性材料的X射线(x-ray)衍射光谱图,结果示于图7。

[0210] 参照图7(a)和图7(b),实施例4的正极活性材料在 $2\theta=20^{\circ}$ 至 25° 区间中观察到对应于 Li_3PO_4 的峰。因此,认为P元素通过与存在于Ni基正极活性材料表面上的残留锂化合物反应而作为 Li_3PO_4 存在于涂层中。不受理论的约束,涂层被认为包括无定形的含磷化合物,其包括通过XRD观察不到的Li、P和O。

[0211] 以上,参照附图和实施例对根据本发明的具体实施例进行了说明,但这只是一个例子,并且本技术领域中的技术人员将理解,由此可以进行各种修改和同等的其他具体实施例。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求书为准。

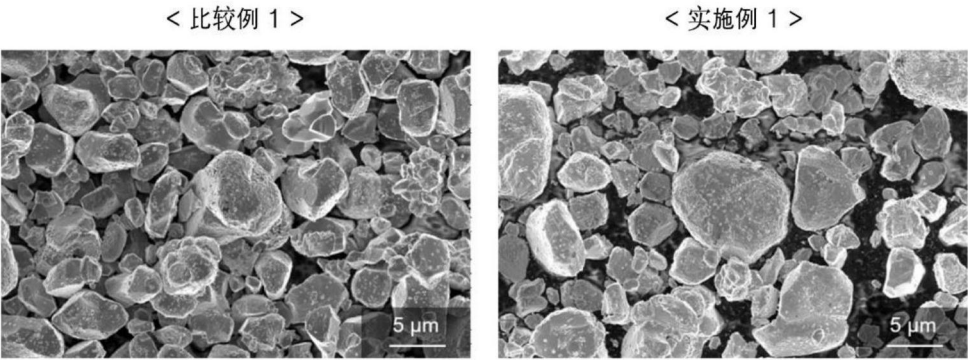


图1

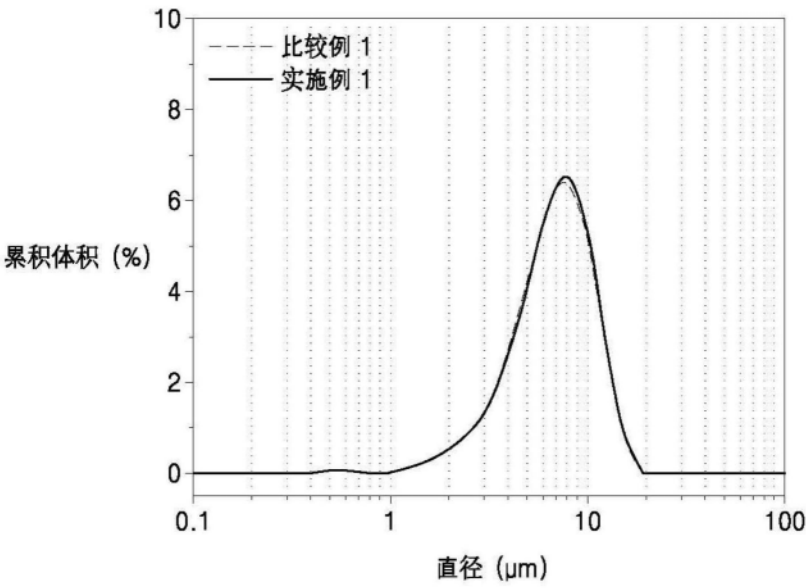


图2

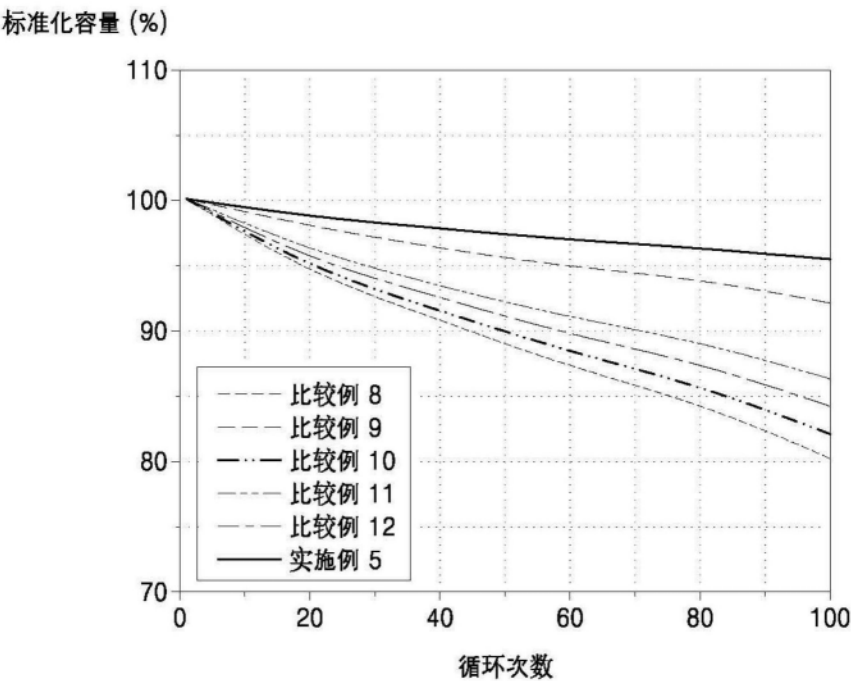


图3

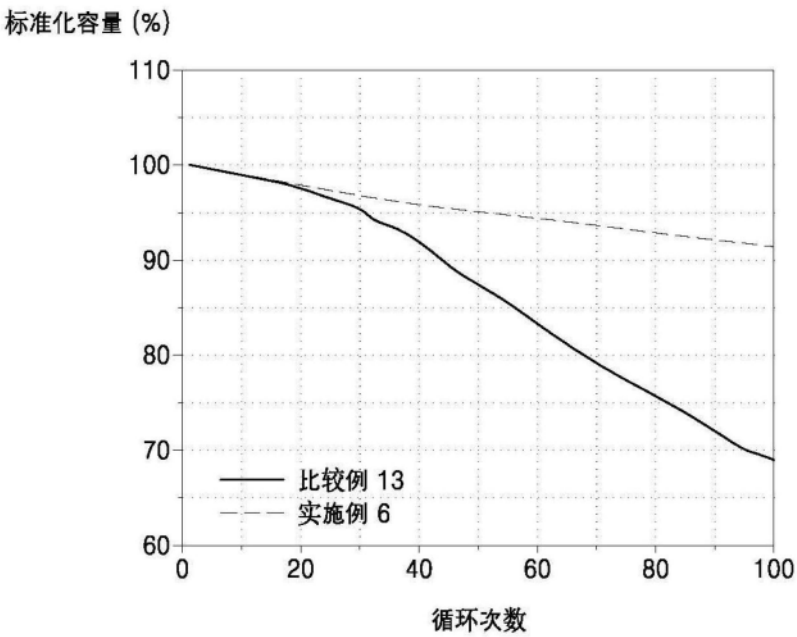


图4

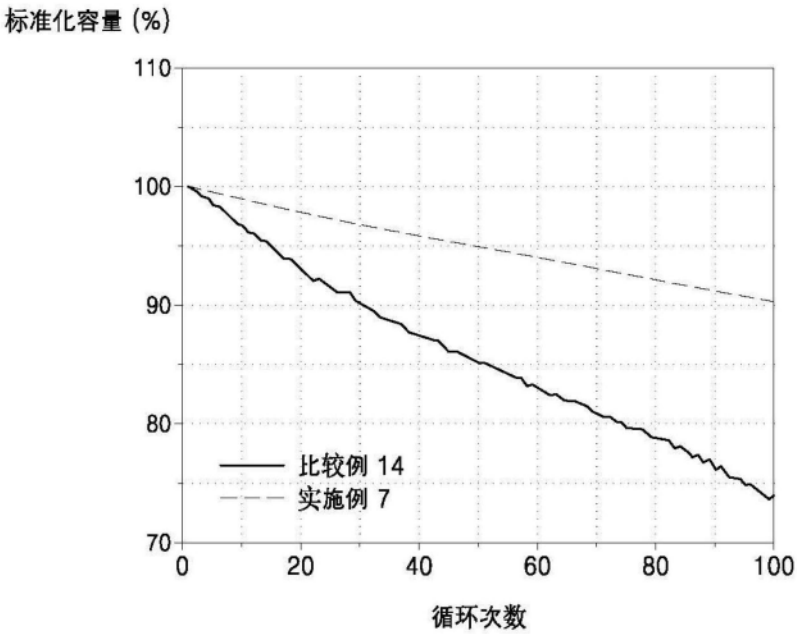


图5

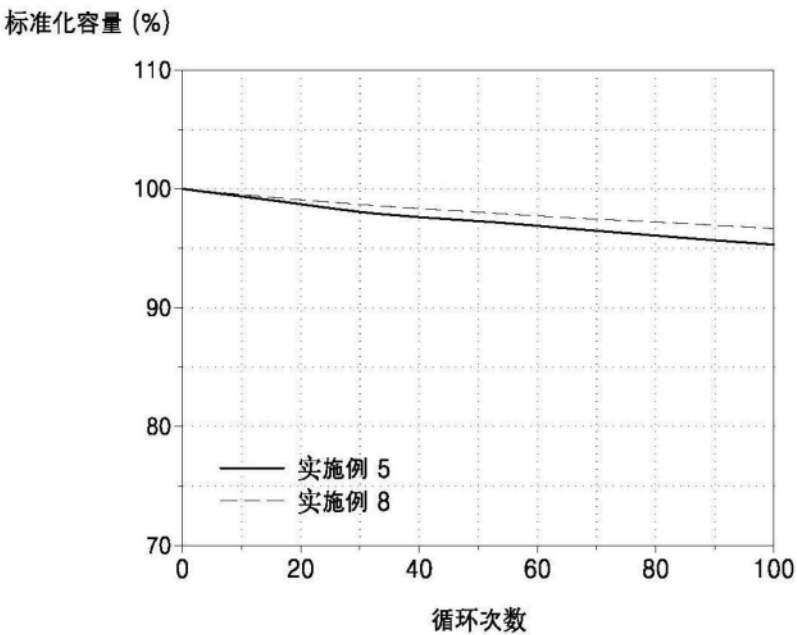


图6

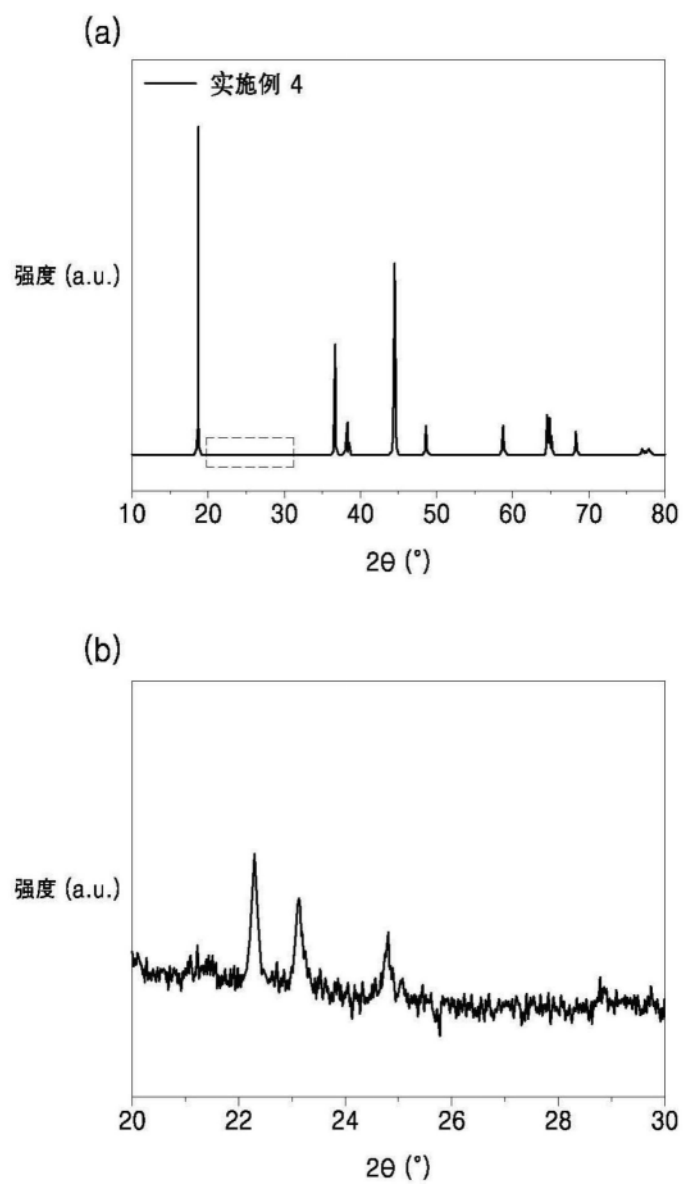


图7

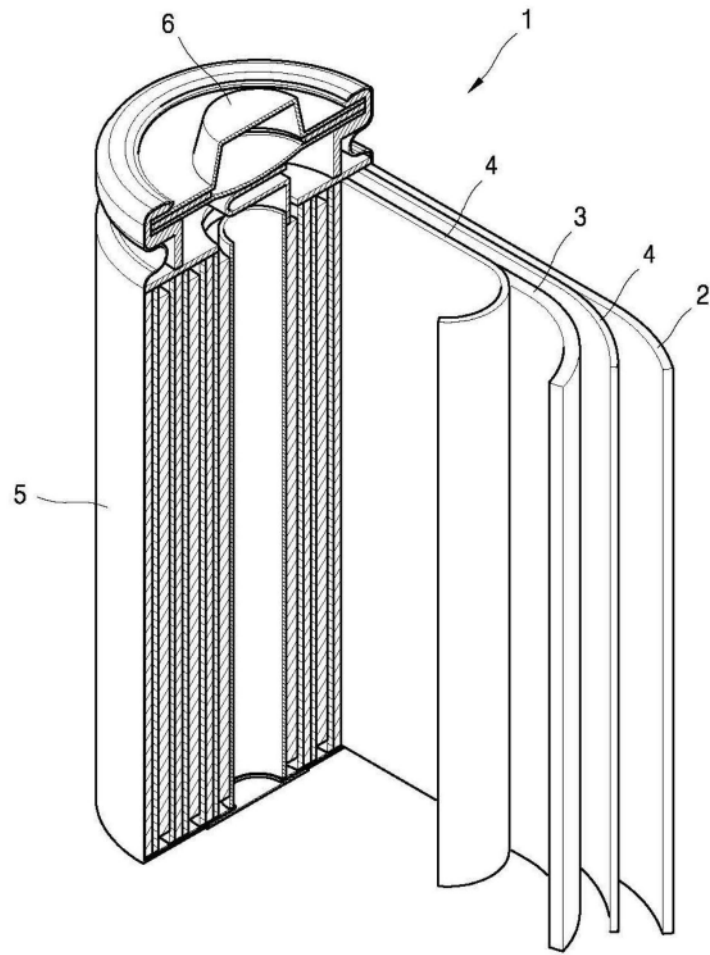


图8