



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115548331 A

(43) 申请公布日 2022. 12. 30

(21) 申请号 202210784886.8

(22) 申请日 2022.06.29

(30) 优先权数据

10-2021-0084965 2021.06.29 KR

10-2022-0075679 2022.06.21 KR

(71) 申请人 三星SDI株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 姜秉旭 梁祐荣 崔益圭

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

专利代理师 张燕 朴圣洁

(51) Int. Cl.

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

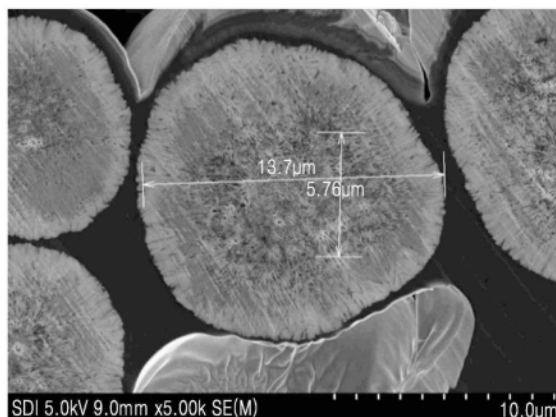
权利要求书3页 说明书20页 附图8页

(54) 发明名称

正极活性物质、制备其的方法、正电极和锂二次电池

(57) 摘要

本申请提供了用于锂二次电池的正极活性物质、制备正极活性物质的方法、包括正极活性物质的用于锂二次电池的正电极和包括包含正极活性物质的正电极的锂二次电池,其中正极活性物质可包括:包括多个大的初级颗粒的镍类锂金属氧化物次级颗粒,镍类锂金属氧化物次级颗粒可具有内部具有孔的中空结构,大的初级颗粒中的每一个的尺寸可在约2微米(μm)至约6 μm 的范围内,并且镍类锂金属氧化物次级颗粒的尺寸可在约10 μm 至约18 μm 的范围内。



1. 一种用于锂二次电池的正极活性物质,所述正极活性物质包括:

包括多个大的初级颗粒的镍类锂金属氧化物次级颗粒,

其中所述镍类锂金属氧化物次级颗粒具有内部具有孔的中空结构,所述大的初级颗粒中的每一个的尺寸在 $2\mu\text{m}$ 至 $6\mu\text{m}$ 的范围内,并且所述镍类锂金属氧化物次级颗粒的尺寸在 $10\mu\text{m}$ 至 $18\mu\text{m}$ 的范围内。

2. 如权利要求1所述的正极活性物质,其中在所述正极活性物质内部的所述孔的尺寸在 $2\mu\text{m}$ 至 $7\mu\text{m}$ 的范围内。

3. 如权利要求1所述的正极活性物质,其中所述镍类锂金属氧化物包括由式1表示的化合物:

式1



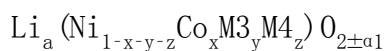
其中,在式1中,M1包括选自钴、锰和铝中的至少一种元素,

M2包括选自硼、镁、钙、锶、钡、钛、钒、铬、铁、铜和锆组成的组中的至少一种元素,并且

$0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq (1-x-y) < 1$, $0 \leq x < 0.4$, $0 \leq y < 0.4$, 并且 $0 \leq \alpha 1 \leq 0.1$, 不包括其中x和y均为0的情况。

4. 如权利要求3所述的正极活性物质,其中所述镍类锂金属氧化物包括由式2表示的化合物:

式2



其中,在式2中,M3包括选自Mn和Al中的至少一种元素,

M4包括选自B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu和Zr组成的组中的至少一种元素,并且

$0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq (1-x-y-z) < 1$, $0 \leq x < 0.4$, $0 \leq y < 0.4$, $0 \leq z < 0.4$, 并且 $0 \leq \alpha 1 \leq 0.1$, 不包括其中x、y和z均为0的情况。

5. 如权利要求1所述的正极活性物质,其中所述大的初级颗粒中的每一个的尺寸在 $2\mu\text{m}$ 至 $4\mu\text{m}$ 的范围内,并且所述镍类锂金属氧化物次级颗粒的尺寸在 $12\mu\text{m}$ 至 $18\mu\text{m}$ 的范围内。

6. 如权利要求1所述的正极活性物质,其中通过X-射线衍射分析测量的所述正极活性物质的峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 在1.2至4.0的范围内,并且

其中 $I_{(003)}$ 为(003)平面的峰强度,并且 $I_{(104)}$ 为(104)平面的峰强度。

7. 如权利要求1所述的正极活性物质,其中通过X-射线衍射分析测量的所述正极活性物质的面积比 $A_{(003)}/A_{(104)}$ 在1.1至1.4的范围内,

其中 $A_{(003)}$ 为对应于(003)平面的峰的面积,并且 $A_{(104)}$ 为对应于(104)平面的峰的面积。

8. 如权利要求1所述的正极活性物质,其中通过X-射线衍射分析测量的所述正极活性物质的FWHM $_{(003)}/\text{FWHM}_{(104)}$ 在0.80至0.87的范围内,

其中FWHM $_{(003)}$ 为对应于(003)平面的峰的半峰全宽,并且FWHM $_{(104)}$ 为对应于(104)平面的峰的半峰全宽。

9. 如权利要求1所述的正极活性物质,其中所述镍类锂金属氧化物次级颗粒包括2个或更少的大的初级颗粒层。

10. 一种制备用于锂二次电池的正极活性物质的方法,所述方法包括:

通过将选自镍前体、M1前体和M2前体中的至少一种与碱性溶液混合在一起而获得第一混合物,随后共沉淀所述第一混合物并且干燥所得物,从而获得内部具有孔的镍类金属前体;

获得内部具有孔的所述镍类金属前体和锂前体的第二混合物;

对所述第二混合物进行初次热处理;和

对所述初次热处理的产物进行二次热处理,从而制备根据权利要求1至9中任一项所述的正极活性物质,

其中所述初次热处理在高于所述二次热处理的温度下进行,

所述M1前体包括选自钴前体、锰前体和铝前体中的至少一种,并且

所述M2前体包括包含选自由硼、镁、钙、锶、钡、钛、钒、铬、铁、铜和锆组成的组中的至少一种元素的前体。

11.如权利要求10所述的方法,其中内部具有孔的所述镍类金属前体处于非晶态,所述镍类金属前体包括次级颗粒,并且所述次级颗粒的尺寸在10 μ m至18 μ m的范围内。

12.如权利要求10所述的方法,其中所述镍类金属前体包括由式3表示的化合物、由式4表示的化合物或其组合:

式3

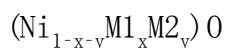


其中,在式3中,M1包括选自钴、锰和铝中的至少一种元素,

M2包括选自由硼、镁、钙、锶、钡、钛、钒、铬、铁、铜和锆组成的组中的至少一种元素,并且

$0.6 \leq (1-x-y) < 1$, $0 \leq x < 0.4$, 并且 $0 \leq y < 0.4$, 不包括其中x和y均为0的情况, 并且

式4



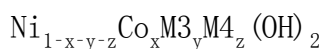
其中,在式4中,M1包括选自钴、锰和铝中的至少一种元素,

M2包括选自由硼、镁、钙、锶、钡、钛、钒、铬、铁、铜和锆组成的组中的至少一种元素,并且

$0.6 \leq (1-x-y) < 1$, $0 \leq x < 0.4$, 并且 $0 \leq y < 0.4$, 不包括其中x和y均为0的情况。

13.如权利要求10所述的方法,其中所述镍类金属前体包括由式5表示的化合物、由式6表示的化合物或其组合:

式5

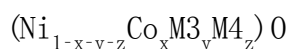


其中,在式5中,M3包括选自Mn和Al中的至少一种元素,

M4包括选自由B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu和Zr组成的组中的至少一种元素,并且

$0.6 \leq (1-x-y-z) < 1$, $0 \leq x < 0.4$, $0 \leq y < 0.4$, 并且 $0 \leq z < 0.4$, 不包括其中x、y和z均为0的情况, 并且

式6



其中,在式6中,M3包括选自Mn和Al中的至少一种元素,

M4包括选自由B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu和Zr组成的组中的至少一种元素,并且

$0.6 \leq (1-x-y-z) < 1, 0 \leq x < 0.4, 0 \leq y < 0.4$, 并且 $0 \leq z < 0.4$, 不包括其中 x 、 y 和 z 均为 0 的情况。

14. 如权利要求 10 所述的方法, 其中所述镍类金属前体与所述锂前体混合在一起, 使得 Li 与除 Li 之外的金属的摩尔比为大于等于 0.9 且小于 1.1。

15. 如权利要求 10 所述的方法, 其中所述锂前体包括氢氧化锂、碳酸锂、硫酸锂、硝酸锂或其任意组合。

16. 如权利要求 10 所述的方法, 其中:

所述初次热处理在氧化气体气氛下在 800°C 至 $1,200^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

17. 如权利要求 10 所述的方法, 其中:

所述二次热处理在氧化气体气氛下在 600°C 至 900°C 的温度下进行。

18. 如权利要求 10 所述的方法, 进一步包括在对所述第二混合物进行所述初次热处理后, 崩解所述第二混合物。

19. 一种用于锂二次电池的正电极, 包括:

正电极集电器和在所述正电极集电器上的正极活性物质层,

其中所述正极活性物质层包括

i) 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的正极活性物质, 和 ii) 选自具有与所述正极活性物质相同的组成的大颗粒及其凝聚体中的至少一种。

20. 如权利要求 19 所述的正电极, 其中所述正极活性物质具有尺寸范围为 $0.5\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 的孔。

21. 如权利要求 19 所述的正电极, 其中所述正电极在表面部分和与所述正电极集电器相邻的中心部分中包括所述大颗粒, 并且所述大颗粒在所述表面部分中的含量大于所述中心部分的含量。

22. 如权利要求 19 所述的正电极, 其中所述正电极在与所述正电极集电器相邻的中心部分中和在表面部分中包括具有中空结构的所述正极活性物质, 并且具有中空结构的所述正极活性物质在所述中心部分中的含量大于所述表面部分的含量。

23. 如权利要求 19 所述的正电极, 其中所述正电极包括 2 个或更少的所述正极活性物质层。

24. 一种锂二次电池, 包括:

如权利要求 19 至 23 中任一项所述的正电极;

负电极; 和

在所述正电极和所述负电极之间的电解质。

正极活性物质、制备其的方法、正电极和锂二次电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求在韩国知识产权局于2021年6月29日提交的韩国专利申请第10-2021-0084965号以及于2022年6月21日提交的第10-2022-0075679号的优先权和权益,其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本公开的一个或多个实施方式涉及用于锂二次电池的正极活性物质、制备正极活性物质的方法、包括正极活性物质的用于锂二次电池的正电极和包括包含正极活性物质的正电极的锂二次电池。

背景技术

[0004] 随着便携式电子装置和通信装置等的发展,非常需要开发具有高能量密度的锂二次电池。然而,具有高能量密度的锂二次电池可能具有降低的安全性,并且因此,在这方面需要改进。

[0005] 为了制造具有长寿命且产生或具有较少气体的锂二次电池,大的初级颗粒正极活性物质被认为可作用于锂二次电池的正极活性物质。大的初级颗粒正极活性物质的问题在于,由于在高温下进行热处理以进行单一结晶,会发生颗粒聚集和/或产率降低。

[0006] 为了解决大的初级颗粒正极活性物质的颗粒聚集,当使用大的初级颗粒正极活性物质时,进行粉碎工艺。然而,当进行粉碎工艺时,正极活性物质的大的初级颗粒特点可能劣化或降低,并且可能产生残留物。因此,在这方面还有改进的空间。

发明内容

[0007] 本公开的一个或多个实施方式涉及用于锂二次电池的正极活性物质,其中抑制或减少了颗粒聚集,并且降低了阳离子的混合比。

[0008] 一个或多个实施方式涉及制备正极活性物质的方法。

[0009] 一个或多个实施方式涉及包括正极活性物质的正电极。

[0010] 一个或多个实施方式涉及包括正电极的锂二次电池。

[0011] 实施方式的另外方面将在随后的描述中部分地陈述,并且部分地将从描述中显而易见,或者可通过所呈现的本公开的实施方式的实践而了解。

[0012] 根据一个或多个实施方式,

[0013] 正极活性物质可包括:包括多个大的初级颗粒的镍类锂金属氧化物次级颗粒,其中镍类锂金属氧化物次级颗粒可具有内部具有孔的中空结构,大的初级颗粒中的每一个的尺寸可在约2微米(μm)至约6 μm 的范围内,并且镍类锂金属氧化物次级颗粒的尺寸可在约10 μm 至约18 μm 的范围内。

[0014] 根据一个或多个实施方式,制备用于锂二次电池的正极活性物质的方法可包括:通过将选自镍前体、M1前体和M2前体中的至少一种与碱性溶液混合在一起而获得第一混合

物,随后共沉淀并且干燥该混合物,从而获得内部具有孔的镍类金属前体,

[0015] 获得内部具有孔的镍类金属前体和锂前体的第二混合物;

[0016] 对第二混合物进行初次热处理;和

[0017] 对初次热处理的产物进行二次热处理,从而制备正极活性物质,

[0018] 其中初次热处理可在高于二次热处理的温度下进行,

[0019] M1前体可包括选自钴前体、锰前体和铝前体中的至少一种,并且

[0020] M2前体可包括包含选自硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)和锆(Zr)组成的组中的至少一种元素的前体。

[0021] 根据一个或多个实施方式,用于锂二次电池的正电极可包括正电极集电器和在正电极集电器上的正极活性物质层,并且

[0022] 正极活性物质层可包括i)根据一个或多个实施方式的正极活性物质,和ii)选自具有与正极活性物质相同的组成的大颗粒及其凝聚体中的至少一种。

[0023] 根据一个或多个实施方式,锂二次电池可包括正电极,

[0024] 负电极,和

[0025] 在正电极和负电极之间的电解质。

附图说明

[0026] 本公开的某些实施方式的上面和其他方面和特征将从结合所附附图的以下描述中更显而易见,其中:

[0027] 图1A为实施例1中制备的正极活性物质的横截面的扫描电子显微镜(SEM)图像;

[0028] 图1B为根据一个或多个实施方式的具有单层结构的中空正极活性物质的结构的示意图;

[0029] 图1C为根据一个或多个实施方式的具有双层结构的中空正极活性物质的结构的示意图;

[0030] 图2A为比较例2中制备的正极活性物质的横截面的SEM图像;

[0031] 图2B至图2C分别为比较例2和比较例3中制备的正极活性物质的表面的SEM图像;

[0032] 图2D为比较例4中制备的正极活性物质的横截面的SEM图像;

[0033] 图3A至图3B为显示制备例1中制备的镍类金属前体的横截面的分析结果的SEM图像;

[0034] 图3C为显示比较制备例1中制备的镍类金属前体的横截面的分析结果的SEM图像;

[0035] 图4A为显示在挤压之前在制造例1中制造的正电极的状况的SEM图像;

[0036] 图4B为显示在挤压之前在制造例1中制造的正电极的状况的放大视图的SEM图像;

[0037] 图4C为显示在挤压之后在制造例1中制造的正电极的状况的SEM图像;

[0038] 图4D为显示在挤压之后在比较制造例4中制造的正电极的状况的放大视图的SEM图像;并且

[0039] 图5为根据一个或多个实施方式的锂二次电池的示意图。

具体实施方式

[0040] 现将更详细参考实施方式,其示例在所附附图中说明,其中相同的附图标记通篇

指相同的元件。在这一点,本实施方式可具有不同的形式并且不应解释为限于本文陈述的描述。相应地,下面仅通过参考各图来描述实施方式,以解释本描述的实施方式的各方面。如本文使用的,术语“和/或”包括一个或多个相关的列举项目的任何和所有组合。表述如“至少一个”当在元素的列表之前时,修饰整列元素而不是修饰列表的单个元素。

[0041] 下文,将更详细描述用于锂二次电池的正极活性物质、制备正极活性物质的方法、用于锂二次电池的正电极和包括正电极的锂二次电池。

[0042] 为了制造具有改进的寿命特点的锂二次电池,可使用包括大的初级颗粒正极活性物质的正极。当在制造期间添加过量的锂时,大的初级颗粒正极活性物质可经历高温热处理的工艺。在该工艺期间,由于高温热处理,大的初级颗粒正极活性物质的颗粒可能凝聚,和/或大的初级颗粒正极活性物质的产率可能降低,并且大的初级颗粒正极活性物质的残留锂可能增加。另外,当使用这种大的初级颗粒正极活性物质制造锂二次电池时,锂二次电池的容量以及充电和放电效率可能劣化或降低。

[0043] 因为当使用如上所述的单晶正极活性物质时可能发生颗粒凝聚,所以当制造正电极时,大的初级颗粒正极活性物质可经历粉碎工艺,以减少颗粒凝聚的影响。然而,当进行粉碎工艺时,正极活性物质的大颗粒特点可能劣化或降低,并且可能产生残留物。因此,在这方面还有改进的空间。

[0044] 相应地,与上述问题相反,本公开的实施方式的大颗粒正极活性物质可不需要粉碎工艺。用于锂二次电池的正极活性物质可包括镍类锂金属氧化物次级颗粒,其包括多个大的初级颗粒,其中镍类锂金属氧化物次级颗粒可具有内部具有孔的中空结构,大的初级颗粒中的每一个的尺寸可在约2微米(μm)至约6 μm 的范围内,并且镍类锂金属氧化物次级颗粒的尺寸可在约10 μm 至约18 μm 的范围内。

[0045] 在本说明书中,当颗粒为球形形状时,术语“尺寸”指平均粒径,并且当颗粒为非球形形状时,术语“尺寸”指颗粒的长轴的长度(例如,颗粒的长轴的平均长度)。颗粒的尺寸可通过使用扫描电子显微镜(SEM)和/或颗粒尺寸分析仪测量。颗粒尺寸分析仪的示例可为HORIBA、LA-950激光器颗粒尺寸分析仪。当通过使用颗粒尺寸分析仪测量颗粒的尺寸时,术语“平均粒径”指D50。如在本文中使用的术语“D50”指当累积颗粒尺寸分布曲线中颗粒的总数量为100%时,累积颗粒尺寸分布曲线中对应于50体积%的平均粒径,在累积颗粒分布曲线中,颗粒以具有最小尺寸的颗粒至具有最大尺寸的颗粒的顺序依次累积。

[0046] 在根据一个或多个实施方式的正极活性物质中,次级颗粒可包括两个或更少的大初级颗粒层。

[0047] 根据一个或多个实施方式的正极活性物质10可包括次级颗粒,并且如图1B中显示,正极活性物质10可包括具有单层结构的中空的大的初级颗粒层。中空的大初级颗粒层可包括初级颗粒11。

[0048] 根据一个或多个实施方式的正极活性物质10可包括具有双层结构的中空层,如图1C中显示。由于正极活性物质10具有这种结构,正极活性物质10可经挤压工艺容易破裂。图1C中的附图标记11a和11b分别各自指第一初级颗粒和第二初级颗粒,并且第一初级颗粒11a和第二初级颗粒11b各自形成第一初级颗粒层和第二初级颗粒层。

[0049] 由于根据一个或多个实施方式的正极活性物质可具有易于破裂的团簇结构,因此在没有粉碎工艺的情况下即可制造正电极。当使用这种正极活性物质时,在没有粉碎工艺

的情况下,导电剂和粘结剂可连续地(例如,基本上连续地)涂布在正电极板上。

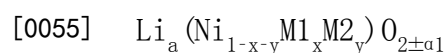
[0050] 根据一个或多个实施方式的正极活性物质可包括通过在挤压工艺期间部分破碎正极活性物质而获得的多个大的初级颗粒,以及作为大的初级颗粒的聚集体的次级颗粒。

[0051] 根据一个或多个实施方式的正极活性物质中的初级颗粒中的每一个的尺寸可在,例如,约2 μm 至约6 μm ,约2 μm 至约4 μm ,或约2 μm 至约3.5 μm 的范围内,并且镍类锂金属氧化物次级颗粒的尺寸可在,例如,约10 μm 至约18 μm ,约12 μm 至约18 μm ,或约12 μm 至约14 μm 的范围内。正极活性物质内部的孔的尺寸可在约2 μm 至约7 μm ,约2 μm 至约5 μm ,或约2.5 μm 至约4 μm 的范围内。当正极活性物质中的初级颗粒的尺寸、次级颗粒的尺寸和孔的尺寸在任意的这些范围内时,正极活性物质可具有卓越的容量特点。本说明书中的孔的尺寸可通过SEM和/或通过布鲁诺尔-艾米特-泰勒(BET)方法来测量。

[0052] 如在本文中使用的术语“正极活性物质内部”指正极活性物质的中心到表面的总体积的50vol%至70vol%,例如,60vol%的区域,或从正极活性物质的中心到表面的总距离中除了离正极活性物质的最外表面3 μm 内的(外部)区域之外的区域。

[0053] 镍类锂金属氧化物可包括由式1表示的化合物:

[0054] 式1



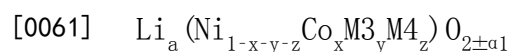
[0056] 其中,在式1中,M1可包括选自钴(Co)、锰(Mn)和铝(Al)中的至少一种元素,

[0057] M2可包括选自由硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)和锆(Zr)组成的组中的至少一种元素,并且

[0058] $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq (1-x-y) < 1$, $0 \leq x < 0.4$, $0 \leq y < 0.4$, 并且 $0 \leq a1 \leq 0.1$, 不包括其中x和y均为0的情况。

[0059] 镍类锂金属氧化物可包括,例如,由式2表示的化合物:

[0060] 式2



[0062] 其中,在式2中,M3可包括选自Mn和Al中的至少一种元素,

[0063] M4可包括选自由B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu和Zr组成的组中的至少一种元素,并且

[0064] $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq (1-x-y-z) < 1$, $0 \leq x < 0.4$, $0 \leq y < 0.4$, $0 \leq z < 0.4$, 并且 $0 \leq a1 \leq 0.1$, 不包括其中x、y和z均为0的情况。

[0065] 在式2中,镍含量可在,例如,约60mol%至约95mol%,或约60mol%至约85mol%的范围内。

[0066] 通过X-射线衍射分析测量的正极活性物质的峰强度比 $I_{(003)}/I_{(101)}$ 可在约2.3至约2.8,或约2.5至约2.6的范围内。

[0067] 通过X-射线衍射分析测量的用于锂二次电池的正极活性物质的峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 可在约1.2至约4.0,约1.2至约2.0,约1.6至约2.0,约1.6至约1.95,约1.6至约1.9,约1.6至约1.8,约1.6至约1.75,或约1.67至约1.75的范围内。通过X-射线衍射分析测量的包括正极活性物质的正电极板的峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 可在约1.2至约4.0,约1.2至约2.0,约1.5至约1.8,或约1.67至约1.79的范围内,并且面积比 $A_{(003)}/A_{(104)}$ 可在约1.1至约1.4,约1.1至约1.35,或约1.25至约1.35的范围内。

[0068] 在X-射线衍射分析中,峰强度 $I_{(003)}$ 和峰强度 $I_{(104)}$ 分别指(003)平面的峰强度和(104)平面的峰强度。另外,峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 为(003)平面的峰强度与(104)平面的峰强度的比例,并且为用于评估晶粒取向的均匀程度的参数。正极活性物质的阳离子混排或阳离子交换的程度可通过峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 来评估。

[0069] (104)平面表示与锂离子移动路径的平面垂直(例如,基本上垂直)的平面,并且(104)平面的峰强度可随着层状结构的晶面取向程度的增加而降低。相应地,随着取向程度的增加,(104)平面的峰强度降低,并且峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 增加。当峰强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 增加时,可以形成稳定的正极活性物质结构。

[0070] 根据实施方式的正极活性物质的FWHM $_{(003)}$ 可在约 0.079° 至约 0.082° 的范围内,例如, 0.081° ,并且通过对正极活性物质X-射线衍射分析获得的FWHM $_{(003)}/FWHM_{(104)}$ 可在约0.80至约0.87或约0.80至约0.85的范围内。因此,正极活性物质可被鉴定为晶体。如在本文中使用的,FWHM $_{(003)}$ 表示对应于(003)平面的峰的半峰全宽(FWHM),并且FWHM $_{(104)}$ 表示对应于(104)平面的峰的FWHM。

[0071] 另外,当通过SEM观察横截面微观结构时,通过测试大于亚微米尺度的晶粒和晶粒间界,可以看出根据实施方式的正极活性物质为晶体。

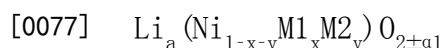
[0072] 当根据实施方式的正极活性物质和包括正极活性物质的正电极板的峰强度 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 、FWHM $_{(003)}/FWHM_{(104)}$ 、 $A_{(003)}/A_{(104)}$ 和 $I_{(003)}/I_{(101)}$ 在这些范围内时,可改进正极活性物质的晶体结构的稳定性,并且可改进根据锂的嵌入/脱嵌的膨胀和收缩率。因此,可改进锂二次电池的容量特点。

[0073] 下文,将更详细描述制备根据实施方式的正极活性物质的方法。

[0074] 可将镍前体、M1前体和M2前体中的至少一种金属前体与碱性溶液混合在一起以获得第一混合物。然后,可使第一混合物经历共沉淀并且干燥,从而获得内部具有孔的镍类金属前体。镍类金属前体可为非晶(或基本上非晶)的,并且镍类金属前体可为次级颗粒,并且次级颗粒的尺寸可在约 $10\mu\text{m}$ 至约 $18\mu\text{m}$ 的范围内。

[0075] M1前体可包括与式1的M1相同的前体,并且M1前体可包括选自钴前体、锰前体和铝前体中的至少一种。M2前体可包括与式2的M2相同的前体,并且M2前体可包括包含选自自由硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)和锆(Zr)组成的组中的至少一种元素的前体:

[0076] 式1



[0078] 其中,在式1中,M1可包括选自钴(Co)、锰(Mn)和铝(Al)中的至少一种元素,

[0079] M2可包括选自自由硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)和锆(Zr)组成的组中的至少一种元素,并且

[0080] $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq (1-x-y) < 1$, $0 \leq x < 0.4$, $0 \leq y < 0.4$, 并且 $0 \leq a1 \leq 0.1$, 不包括其中x和y均为0的情况。

[0081] 金属前体可包括,例如,选自镍前体、钴前体、锰前体和金属(M2)前体中的至少一种。

[0082] 在共沉淀期间,第一混合物可在约11至约12的pH范围内搅拌约8至约12小时或约9至约10小时。然后,可将第一混合物的pH调节至约10.8至约11.9,以基于初始pH将pH降低约

0.1至约0.3或约0.1至约0.2。因此,共沉淀速率可改变,并且镍类金属前体的内部和外部之间的合成速率可出现差异。结果,可以制备内部具有孔的镍类金属前体。如本文中描述的,术语“镍类金属前体”指用于获得镍类金属氧化物的前体。

[0083] 与正极活性物质前体的一般生产方法相比,上述共沉淀可在更快的速率下进行,并且因此,要控制的核的孔分散高,使得可容易地制造正极活性物质,而无需对正极活性物质进行单独的粉碎工艺。因此,可以改进正极活性物质的产率。当孔分散被控制为高的时,热处理后正极活性物质中的孔的数量将增加,使得正极活性物质在挤压期间可容易破裂,从而在正电极中获得卓越的电化学特性。这里,通过将搅拌时间调节为短的,同时以更快的搅拌速度进行,高速共沉淀是可能的。

[0084] 像正极活性物质一样,内部具有孔的镍类金属前体可包括含有多个初级颗粒的次级颗粒,并且可具有其内部具有孔的中空结构。次级颗粒的尺寸可在,例如,约12 μm 至约18 μm 或约12 μm 至约14 μm 的范围内。

[0085] 初级颗粒中的每一个的尺寸可在约0.2 μm 至约0.3 μm (约200nm至约300nm)的范围内。当内部具有孔的镍类金属前体的初级颗粒和次级颗粒中的每一个的尺寸在任意的这些范围内时,相稳定性可以是卓越的。因此,可获得具有改进的容量特点的正极活性物质。

[0086] 内部具有孔的镍类金属前体可具有非晶特点,并且可包括其中存在孔的内部部分和与内部部分相比具有致密结构的外部部分。镍类金属前体的非晶特点可通过X-射线衍射分析来鉴定。

[0087] 如在本文中使用的术语“镍类金属前体内部”指具有许多孔的孔区域和从镍类金属前体的中心到表面的总体积的50vol%至70vol%,例如,60vol%的区域,或从镍类金属前体的中心到表面的总距离中除了离镍类金属前体的最外表面3 μm 内的(外部)区域之外的区域。

[0088] 在一些实施方式中,镍类金属前体的内部可具有带孔的孔区域,并且孔区域的长轴的长度可在,例如,约2 μm 至约7 μm ,或例如,约3.5 μm 至约5 μm 的范围内。

[0089] 第一混合物可包括络合剂和/或pH调节剂等。

[0090] pH调节剂可降低反应器内金属离子的溶解度,使得金属离子可作为氢氧化物沉淀。例如,pH调节剂可包括氢氧化铵、氢氧化钠(NaOH)和/或碳酸钠(Na_2CO_3)等。例如,pH调节剂可包括氢氧化钠(NaOH)。

[0091] 络合剂可控制共沉淀中的沉淀的形成速率。络合剂可包括氢氧化铵(NH_4OH)(氨水)、柠檬酸、柠檬酸盐、丙烯酸、酒石酸、乙醇酸或其任意组合。可以络合剂领域中通常使用的任何合适的量包含络合剂。络合剂可包括,例如,氨水。

[0092] 在洗涤根据共沉淀获得的产物后,可干燥该产物以获得所需的镍类金属前体。这里,干燥可以在一般条件下进行。

[0093] 至少一种金属前体可包括,例如,镍前体、锰前体和钴前体。在一些实施方式中,金属前体可包括,例如,镍前体、钴前体和铝前体。

[0094] 镍前体的示例可包括 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 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、卤化镍或其任意组合。锰前体的示例可包括锰氧化物如 Mn_2O_3 、 MnO_2 和/或 Mn_3O_4 ,锰盐如 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、乙酸锰、二羧酸锰盐、柠檬酸锰和/或脂肪酸锰盐,羟基氧化物,卤化物如氯化锰,或其任意组合。

[0095] 钴前体的示例可包括 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 CoCl_2 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CoSO_4 、 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 或其任意组合。

[0096] 铝前体的示例可包括氢氧化铝、氯化铝、氧化铝或其任意组合。

[0097] 含有M2前体中的每种元素的前体可包括含有每种元素的盐、氢氧化物、羟基氧化物、卤化物或其任意组合。含有上面提到的元素的盐可包括,例如,选自硫酸盐、醇盐、草酸盐、磷酸盐、卤化物、卤氧化物、硫化物、氧化物、过氧化物、乙酸盐、硝酸盐、碳酸盐、柠檬酸盐、邻苯二甲酸盐和高氯酸盐中的至少一种。

[0098] 可化学计量控制选自镍前体、M1前体和M2前体中的至少一种金属前体的含量以获得所需的镍类金属前体。

[0099] 镍类金属前体可包括由式3表示的化合物,

[0100] 由式4表示的化合物,或其组合:

[0101] 式3

[0102] $(\text{Ni}_{1-x-y}\text{M1}_x\text{M2}_y)(\text{OH})_2$

[0103] 其中,在式3中,M1可包括选自钴(Co)、锰(Mn)和铝(Al)中的至少一种元素,

[0104] M2可包括选自自由硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)和锆(Zr)组成的组中的至少一种元素,并且

[0105] $0.6 \leq (1-x-y) < 1, 0 \leq x < 0.4, 0 \leq y < 0.4$,不包括其中x和y均为0的情况,并且

[0106] 式4

[0107] $(\text{Ni}_{1-x-y}\text{M1}_x\text{M2}_y)\text{O}$

[0108] 其中,在式4中,M1可包括选自钴(Co)、锰(Mn)和铝(Al)中的至少一种元素,

[0109] M2可包括选自自由硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)和锆(Zr)组成的组中的至少一种元素,并且

[0110] $0.6 \leq (1-x-y) < 1, 0 \leq x < 0.4$,并且 $0 \leq y < 0.4$,不包括其中x和y均为0的情况。

[0111] 镍类金属前体可包括,例如,由式5表示的化合物,由式6表示的化合物,或其组合:

[0112] 式5

[0113] $\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M3}_y\text{M4}_z(\text{OH})_2$

[0114] 其中,在式5中,M3可包括选自Mn和Al中的至少一种元素,

[0115] M4可包括选自自由B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu和Zr组成的组中的至少一种元素,并且

[0116] $0.6 \leq (1-x-y-z) < 1, 0 \leq x < 0.4, 0 \leq y < 0.4$,并且 $0 \leq z < 0.4$,不包括其中x、y和z均为0的情况,并且

[0117] 式6

[0118] $(\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M3}_y\text{M4}_z)\text{O}$

[0119] 其中,在式6中,M3可包括选自Mn和Al中的至少一种元素,

[0120] M4可包括选自自由B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu和Zr组成的组中的至少一种元素,并且

[0121] $0.6 \leq (1-x-y-z) < 1, 0 \leq x < 0.4, 0 \leq y < 0.4$,并且 $0 \leq z < 0.4$,不包括其中x、y和z均为0的情况。

[0122] 镍类金属前体可包括,例如,由式7表示的化合物,由式8表示的化合物,

[0123] 或其组合：

[0124] 式7

[0125] $\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_4\text{Z}(\text{OH})_2$

[0126] 其中，在式7中，M4可包括选自由B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu和Zr组成的组中的至少一种元素，并且

[0127] $0.6 \leq (1-x-y-z) < 1, 0 \leq x < 0.4, 0 \leq y < 0.4$ ，并且 $0 \leq z < 0.4$ ，不包括其中x、y和z均为0的情况，并且

[0128] 式8

[0129] $\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{M}_4\text{Z}_0$

[0130] 其中，在式8中，M4可包括选自由B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Cu和Zr组成的组中的至少一种元素，并且

[0131] $0.6 \leq (1-x-y-z) < 1, 0 \leq x < 0.4, 0 \leq y < 0.4, 0 \leq z < 0.4$ ，不包括其中x、y和z均为0的情况。

[0132] 接下来，内部具有孔的镍类金属前体和锂前体可混合在一起以获得第二混合物。

[0133] 可化学计量控制锂前体和镍类金属前体的混合比以产生所需的正极活性物质。

[0134] 可对第二混合物进行初次热处理。相变和晶粒生长可通过初次热处理进行。

[0135] 初次热处理的产物可不经粉碎工艺，并且可对其进行二次热处理以制备正极活性物质。初次热处理可在高于二次热处理的温度下进行。当初次热处理在比二次热处理低的温度下进行，难以获得具有卓越的相稳定性的大颗粒。

[0136] 如在本文中使用的术语“粉碎”指通过使用如气流粉碎机的设备进行的工艺，该设备施加强力（气动压力和/或机械压力）以消除次级颗粒的初级颗粒之间的强烈凝聚。

[0137] 镍类金属前体和锂前体可混合在一起，使得Li与除Li之外的金属的摩尔比（Li/Me）可为大于等于约0.9且小于约1.1，大于约1.0且小于约1.1，约1.01至约1.06，或约1.02至约1.04。

[0138] 锂前体可包括氢氧化锂、碳酸锂、硫酸锂、硝酸锂或其任意组合。

[0139] 初次热处理可在氧化气体气氛中，以及在约800℃至约1,200℃，约900℃至约1,100℃，或约900℃至约1,200℃的范围内的温度下进行，并且二次热处理可在氧化气体气氛中，以及在约600℃至约900℃，约650℃至约850℃，约650℃至约800℃，或约650℃至约750℃的范围内的温度下进行。相变和晶粒生长可在初次热处理期间进行。结晶度可在二次热处理期间建立。当初次热处理和二次热处理在上述条件下进行时，可制造具有高密度和长寿命的锂二次电池。

[0140] 初次热处理的时间可根据初次热处理的温度而变化，并且初次热处理的时间可为，例如，约8小时至约20小时。

[0141] 氧化气体气氛可使用氧化气体如氧气和/或空气。例如，氧化气体可由10体积%（vol%）至20体积%的氧气和/或空气和80vol%至90vol%的惰性气体构成。

[0142] 可在初次热处理和二次热处理之间进一步进行崩解工艺。崩解工艺可以通过使用配备有分级器（如筛网、切碎机、球磨机和/或珠磨机）的旋转冲击研磨机以合适或适当的尺寸分散来进行。

[0143] 如在本文中使用的术语“崩解”通常通过使用设备（如切碎机、辊式破碎机和/或球

磨机)进行,以去除次级颗粒之间的弱凝聚。如在本文中使用的术语“崩解”指用相对弱的力分散和微粉化凝聚的材料,如颗粒聚集体和/或微粒。

[0144] 根据实施方式,崩解可通过使用辊式破碎机以约100转每分钟(rpm)至约300rpm,约100rpm至约250rpm,或约120rpm至约275rpm的范围内的速率进行。辊式破碎机的间距可在约1mm至约3mm,约1.2mm至约2.8mm,或约1.5mm的范围内。用于崩解的搅拌时间可以根据崩解条件而变化,但是搅拌通常可以进行约10秒至约60秒。

[0145] 镍类金属前体和锂前体的混合在一起可以是干燥混合,并且使用混合器等进行。干燥混合可通过使用研磨方法来进行。研磨条件没有特别限制;然而,可以进行以下研磨,使得用作起始材料的前体不会经历形变,如微粉化。

[0146] 可预先控制与镍类金属前体混合在一起的锂前体的尺寸。锂前体的尺寸(平均粒径)可以在约5 μ m至约15 μ m的范围内,例如约10 μ m。具有这种尺寸的锂前体和镍类金属前体可以在300转/分钟(rpm)至3,000rpm的范围内的速率下研磨,以获得所需的第二混合物。在研磨工艺中,当混合器内部的温度为30℃或更高时,可以对其进行冷却工艺,使得混合器内部的温度为室温(25℃)。

[0147] 镍类金属前体可包括,例如, $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.06}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.06}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 和/或 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。

[0148] 镍类锂金属氧化物可包括,例如, $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.06}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和/或 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0149] 根据实施方式的另一方面,用于锂二次电池的正电极包括:正电极集电器和选自正极活性物质、具有与正极活性物质相同的组成的大颗粒及其凝聚体中的至少一种。例如,正极活性物质层可包括i)根据实施方式的正极活性物质,和ii)选自具有与正极活性物质相同的组成的大颗粒及其凝聚体中的至少一种。

[0150] 根据实施方式的正电极可包括,例如,正极活性物质和具有与正极活性物质相同的组成的大颗粒。大颗粒被称为大的结晶颗粒,其具有约2 μ m至约6 μ m的尺寸。

[0151] 如在本文中使用的术语“大颗粒”指整体结构,其中颗粒以独立相存在,在独立相中颗粒不具有彼此聚集的形态。例如,大颗粒可以是晶体颗粒,其可以在颗粒内没有晶粒间界的情况下单独存在,并且包括(例如,由其组成)一个颗粒(例如,单个或单独的颗粒)。大颗粒可以是单晶或包括几个晶体的多晶颗粒。例如,大颗粒可以是整体颗粒。并且,大颗粒也称为大的晶体颗粒。

[0152] 大颗粒可不为镍类锂金属氧化物次级颗粒(其为用于制造正极活性物质层的起始

材料),并且大颗粒可表示在挤压正电极的同时通过部分破碎和/或破坏镍类锂金属氧化物次级颗粒获得的产物。

[0153] 根据实施方式的正电极的正极活性物质可含有尺寸范围为约0.5 μm 至约5 μm ,约0.5 μm 至约4 μm ,或约0.5 μm 至约2 μm 的孔。孔的尺寸可通过SEM分析来鉴定。

[0154] 挤压正电极后,正极活性物质可崩解,使得聚集的初级颗粒可被分散以制造一体正电极板。孔可为,例如,密闭孔。在挤压后,正电极的密度可大于3.3克每立方厘米(g/cc)。

[0155] 根据一个或多个实施方式的正电极可包括具有以下结构的正极活性物质层,其中由于表面部分上的压力强于与正电极集电器相邻的中心部分上的压力,颗粒可能会破裂。由于表面部分上的压力强于与正电极集电器相邻的中心部分上的压力,所以正极活性物质层可以具有这种结构。正极活性物质层的结构可基于如SEM的图像的面积来评估。

[0156] 中心部分中的正极活性物质的尺寸可在约1 μm 至约7 μm 的范围内,并且表面部分中的正极活性物质的尺寸可在约1 μm 至约5 μm 的范围内。

[0157] 根据一个或多个实施方式的正电极可包括正极活性物质层,该正极活性物质层在与正电极集电器相邻的中心部分中比在表面部分中包括更大量的正极活性物质,该正极活性物质可具有中空结构。例如,正电极在与正电极集电器相邻的中心部分中和在表面部分中包括具有中空结构的正极活性物质,并且具有中空结构的正极活性物质在中心部分中的含量大于表面部分的含量。在一个或多个实施方式中,正电极在表面部分和与正电极集电器相邻的中心部分中包括大颗粒,并且大颗粒在表面部分中的含量大于中心部分的含量。正极活性物质层的结构可基于如SEM的图像的面积来评估。在挤压正电极之后,正极活性物质的孔的尺寸可以不同于在挤压正电极之前正极活性物质的孔的尺寸。

[0158] 根据一个或多个实施方式的正电极可含有,例如,2个或更少的正极活性物质层。正极活性物质层的结构可通过使用SEM和/或透射电子显微镜(TEM)来鉴定。

[0159] 如在本文中使用的术语“表面部分”指正极活性物质层离正电极集电器(基板)较远(或最远)的区域。表面部分可为离正极活性物质层的最外表面约30长度%至约50长度%的区域,例如,40长度%的区域,或离正极活性物质层的最外表面20 μm (基于40 μm 的电极板)内的区域(基于总厚度为40 μm 的正极活性物质层)。

[0160] 如在本文中使用的术语“中心部分”指与正电极集电器(基板)相邻的正极活性物质层的区域。中心部分可以是正电极集电器到正极活性物质层的最外表面的总长度的约50长度%至约70长度%的区域,例如,60长度%的区域,或除了离正极活性物质层的最外表面20 μm 内的其它区域之外的区域。

[0161] 根据一种或多种实施方式,中空颗粒在没有粉碎工艺的情况下容易地破裂成单个颗粒,并且具有增加混合物密度的结构。

[0162] 根据一个或多个实施方式,锂二次电池可包括正电极、负电极和在它们之间的电解质。

[0163] 当使用制备根据实施方式的正极活性物质的方法时,可抑制或减少颗粒之间的聚集,可改进产率,并且在没有粉碎工艺的情况下可制造一体式正极活性物质。当使用正极活性物质时,可制造具有改进的高密度和改进的寿命的锂二次电池。

[0164] 下文,将更详细描述制备锂二次电池的方法,锂二次电池具有包括根据一个或多

个实施方式的正极活性物质的正电极；负电极；含有锂盐的非水电解质；和隔板。

[0165] 正电极和负电极可各自通过下述来制备：通过分别在每个集电器上涂布并且干燥用于形成正极活性物质层的组合物和用于形成负极活性物质层的组合物来制备正极活性物质层和负极活性物质层。

[0166] 用于形成正极活性物质的组合物可通过将正极活性物质、导电剂、粘结剂和溶剂混合在一起来制备。镍类活性物质可用作正极活性物质。

[0167] 正电极中包括的粘结剂可改进正极活性物质颗粒之间以及正极活性物质和正电极集电器之间的结合力。其示例可包括聚偏二氟乙烯 (PVDF)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (PVDF-co-HFP)、聚乙烯醇、聚丙烯腈、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、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯聚合物 (EPDM)、磺化的 EPDM、苯乙烯丁二烯橡胶 (SBR)、氟橡胶和/或其各种适当的共聚物。这些示例中的一个或者这些示例中的两个或更多的混合物可用作粘结剂。基于100重量份的正极活性物质，粘结剂的量可在约1重量份至约5重量份的范围内。当粘结剂的含量(例如，量)在前述范围内时，活性物质层与集电器的结合力可以是适当的或令人满意的。

[0168] 导电剂可包括任何具有合适导电性的合适材料，而不会在电池中引起不期望的化学变化。导电剂的示例包括石墨，如天然石墨和/或人工石墨；含碳材料，如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑和/或夏黑；导电纤维，如碳纳米管、碳纤维和/或金属纤维；氟化碳；铝和/或镍的金属粉末；导电晶须，如氧化锌和/或钛酸钾；导电金属氧化物，如氧化钛；和导电材料，如聚亚苯衍生物。

[0169] 基于100重量份的正极活性物质，导电剂的含量可在约1重量份至约10重量份或约1重量份至约5重量份的范围内。当导电剂的量在该范围内时，最终获得的传导性特点(例如，导电性特点)可以是卓越的。

[0170] 溶剂的示例包括N-甲基吡咯烷酮。基于200重量份的正极活性物质，溶剂的量可在约20重量份至约100重量份的范围内。当溶剂的量在该范围内时，可有效地进行用于形成正极活性物质层的工艺。

[0171] 正电极集电器没有特别限制，并且可为任何适当的材料，只要正电极集电器具有3 μm 至500 μm 的范围内的厚度以及适当的导电性，而不会在电池中引起不期望的化学变化。正电极集电器的示例包括不锈钢、铝、镍、钛和烧结碳；和铝和/或不锈钢，铝和不锈钢各自用碳、镍、钛和/或银进行表面处理。正电极集电器可被加工成在其表面上具有细小的凸起，以增强正极活性物质对集电器的结合力。可以任意的各种合适的形式使用正电极集电器，这些形式包括膜、薄片、箔、网、多孔结构、泡沫和无纺织物。

[0172] 单独地，可将负极活性物质、粘结剂和溶剂混合在一起，以制备用于形成负极活性物质层的组合物。

[0173] 作为负极活性物质，可使用能够可逆地嵌入/脱嵌锂离子的材料、锂金属、锂金属的合金、能够掺杂和去掺杂锂的材料、过渡金属氧化物或其任意组合。

[0174] 作为能够可逆地嵌入/脱嵌锂离子的材料，例如，可使用碳材料，如通常用于锂二次电池的含碳负极活性物质。含碳负极活性物质的示例可包括结晶碳、非晶碳和其组合。结晶碳的示例包括不定形的、盘状的、鳞片、球状的和/或纤维的天然石墨和人工石墨。非晶碳的示例包括软碳、硬碳、中间相沥青碳化物和煅烧焦炭。

[0175] 锂金属合金可包括锂与选自钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)、钫(Fr)、铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、硅(Si)、锑(Sb)、铅(Pb)、铟(In)、锌(Zn)、钡(Ba)、镭(Ra)、锗(Ge)、铝(Al)和锡(Sn)中的金属的合金。

[0176] 能够掺杂和去掺杂锂的材料示例包括硅类材料,例如, Si 、 SiO_x ($0 < x < 2$)、 Si-Q 合金(其中Q可选自由碱金属、碱土金属、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素、过渡金属、稀土元素和其任意组合组成的组中,并且Q不为Si)、 Si-碳 复合物、 Sn 、 SnO_2 、 Sn-R (其中R可选自由碱金属、碱土金属、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素、过渡金属、稀土元素和其任意组合组成的组中,并且R不为Sn)、 Sn-碳 复合物,以及该示例中的至少一个与 SiO_2 的混合物。Q和R可选自由下述组成的组中:镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、镭(Ra)、钪(Sc)、钇(Y)、钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)、镭(Rf)、钒(V)、铌(Nb)、钽(Ta)、镱(Db)、铬(Cr)、钼(Mo)、钨(W)、镱(Sg)、锝(Tc)、铼(Re)、**铍**(Bh)、铁(Fe)、铅(Pb)、钌(Ru)、锇(Os)、**鰺**(Hs)、铑(Rh)、铱(Ir)、钯(Pd)、铂(Pt)、铜(Cu)、银(Ag)、金(Au)、锌(Zn)、镉(Cd)、硼(B)、铝(Al)、镓(Ga)、锡(Sn)、铟(In)、锗(Ge)、磷(P)、砷(As)、锑(Sb)、铋(Bi)、硫(S)、硒(Se)、碲(Te)、钋(Po)和其任意组合。

[0177] 过渡金属氧化物可包括锂钛氧化物。

[0178] 用于负电极的粘结剂的示例包括粘结剂聚合物,如聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HFP),聚偏二氟乙烯,聚丙烯腈,聚甲基丙烯酸甲酯,聚乙烯醇,羧甲基纤维素(CMC),淀粉,羟丙基纤维素,再生纤维素,聚乙烯吡咯烷酮,四氟乙烯,聚乙烯,聚丙烯,聚丙烯酸,乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM),磺化的EPDM,苯乙烯丁二烯橡胶(SBR),氟橡胶,聚丙烯酸,及其中氢被Li、Na和/或Ca取代的其聚合物,和/或各种合适的共聚物。

[0179] 负极活性物质层可进一步包括增稠剂。

[0180] 增稠剂可包括选自羧甲基纤维素(CMC)、羧乙基纤维素、淀粉、再生纤维素、乙基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素和聚乙烯醇中的至少一种。例如,增稠剂可包括CMC。

[0181] 基于100重量份的负极活性物质,溶剂的量可在约100重量份至约300重量份的范围内。当溶剂的量在该范围内时,可有效地进行用于形成负极活性物质层的工艺。

[0182] 当负极活性物质层具有导电性时,不需要导电剂。然而,根据需要,负极活性物质层可进一步包括导电剂。

[0183] 导电剂可包括任何具有合适的导电性的合适的材料,而不会在电池中引起不期望的化学变化。导电剂的示例包括石墨,如天然石墨或人工石墨;含碳材料,如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑和/或夏黑;导电纤维,如碳纤维和/或金属纤维;导电管,如碳纳米管;碳氟化合物;铝和/或镍的金属粉末;导电晶须,如氧化锌或钛酸钾;导电金属氧化物,如氧化钛;和导电材料,如聚亚苯衍生物。导电剂可包括,例如,炭黑。

[0184] 当负极活性物质层包括导电剂时,基于100重量份的负极活性物质层的总重,导电剂的含量可在约0.01重量份至约10重量份,约0.01重量份至约5重量份,或约0.1重量份至约2重量份的范围内。

[0185] 负电极集电器可具有在 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的范围内的厚度。负电极集电器没有特别限制,并且可为任何合适的材料,只要负电极集电器具有合适的导电性,而不会在电池中引起

不期望的化学变化。负电极集电器的示例可包括铜、不锈钢、铝、镍、钛和烧结碳；铜和/或不锈钢，铜和不锈钢各自用碳、镍、钛和/或银进行表面处理；和铝-镍合金。另外，像正电极集电器一样，负电极集电器可被加工成在负电极集电器的表面上具有细小的凸起，以增强负极活性物质与集电器的结合力。负电极集电器可以以任意的各种合适的形式使用，该形式包括膜、薄片、箔、网、多孔结构、泡沫和无纺织物。

[0186] 隔板可在正电极和负电极之间，各自根据前述工艺来制备。

[0187] 隔板可具有 $0.01\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的孔径和 $5\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 的厚度。在一些实施方式中，隔板可包括，例如，烯烃类聚合物，如聚丙烯和/或聚乙烯；和/或由玻璃纤维形成的薄片和/或无纺织物。当固体电解质如聚合物用作电解质时，固体电解质也可用作隔板。

[0188] 含有锂盐的非水电解质可由非水有机溶剂和锂盐构成。作为非水电解质，可使用非水电解质溶液、有机固体电解质和/或无机固体电解质等。

[0189] 非水电解质溶液的非限制性示例可包括质子惰性有机溶剂，如N-甲基吡咯烷酮、碳酸丙二醇酯、碳酸乙二醇酯、碳酸丁二醇酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、二甲基亚砷、1,3-二氧戊环、N,N-甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、碳酸丙二醇酯衍生物、四氢呋喃衍生物、醚、丙酸甲酯和丙酸乙酯等。

[0190] 有机固体电解质的非限制性示例可包括聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物、聚环氧丙烷衍生物、磷酸酯聚合物、聚酯硫化物、聚乙烯醇和聚偏二氟乙烯等。

[0191] 无机固体电解质的示例可包括锂氮化物，如 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ ；卤化物；和硫酸盐。

[0192] 锂盐可包括可易于溶于非水有机溶剂中的材料。锂盐的示例可包括 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼酸锂或其任意组合。

[0193] 图5为说明锂二次电池的代表性结构的实施方式的示意图。

[0194] 参见图5，锂二次电池51可包括根据一个或多个实施方式的正电极53、负电极52和隔板54。正电极53可包括根据实施方式的正极活性物质。

[0195] 正电极53、负电极52和隔板54可卷绕或折叠以形成电极组件。然后，电极组件可以被密封在电池壳55中。根据电池的形状，隔板54可以在正电极53和负电极52之间，以提供其中正电极53和负电极52交替堆叠的电池组件。然后，可以用有机电解质溶液填充电池壳55，并且用封盖配件56气密密封，从而完成锂二次电池51的制造。电池壳体55可以是圆柱形类型（例如，圆柱形种类的电池）、矩形类型（例如，矩形种类的电池）或薄膜类型（例如，薄膜种类的电池）。例如，锂二次电池51可为大的薄膜类型电池（例如，大的薄膜种类的电池）。锂二次电池可为锂离子电池。可将电池组件放入袋中并用电解质溶液浸渍，然后可将电池组件密封，从而完成锂离子聚合物电池的制造。在一个或多个实施方式中，可以堆叠多个电池组件以形成电池组，该电池组可以用在需要大容量和高功率的装置中。例如，电池组可用于膝上型计算机、智能电话和/或电动汽车。

[0196] 锂二次电池可具有改进的高温存储稳定性、高速率特点和寿命特点，因此可应用于电动汽车（EV）。例如，锂二次电池可用于混合动力汽车，如插电式混合动力汽车（PHEV）。

[0197] 下文将参照实施例和比较例更详细描述实施方式。这些示例仅用于说明性目的，并不旨在限制本公开的范围。。

[0198] 镍类金属前体的制备

[0199] 制备例1

[0200] 镍类金属前体 ($\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$) 通过共沉淀来合成。

[0201] 将硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸钴 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 和硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶解在蒸馏水即溶剂中，以制备Ni:Co:Mn的摩尔比为92:6:2的混合物溶液。为了形成复合化合物，制备稀氨水 (NH_4OH) 溶液和作为沉淀剂的氢氧化钠 (NaOH)。之后，将金属原料混合物溶液、氨水和氢氧化钠添加到反应器中。添加氢氧化钠以保持反应器内的pH。

[0202] 将混合物的pH调节至11.7，并且将混合物搅拌10小时。然后，将混合物的pH调节至11.5，以基于初始pH使pH降低约0.2，从而改变共沉淀速率。因此，在镍类金属前体的内部和外部之间的合成速率产生差异，从而获得内部具有孔的镍类金属前体。

[0203] 在搅拌反应混合物的同时进行反应约20小时后，停止输入原料溶液。

[0204] 过滤反应器中的浆料溶液，并用高纯度蒸馏水洗涤，并且在200℃的热风烘箱中干燥24小时，以获得具有中空结构的镍类金属前体 ($\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$)。镍类金属前体是作为初级颗粒的聚集体的次级颗粒。初级颗粒中的每一个的尺寸约为300nm (0.3μm)，并且次级颗粒的平均粒径为约14μm。

[0205] 比较制备例1

[0206] 以与制备例1基本上相同的方式制备具有非中空结构的镍类金属前体，只是在将混合物的pH调节至11.7并且搅拌10小时后，将混合物的pH保持在11.7而不变，而不是将混合物的pH调节至11.5以基于初始pH将pH降低约0.2。

[0207] 用于锂二次电池的正极活性物质的制备

[0208] 实施例1

[0209] 通过添加制备例1的具有中空结构的镍类金属前体 ($\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$) 和碳酸锂而获得第一混合物。在第一混合物中，锂与金属的混合摩尔比 (Li/Me) 为约1.02。在本文中金属的含量指Ni、Co和Mn的总含量。

[0210] 在大气条件中，在900℃的温度下，在氧化气氛下使第一混合物经历初次热处理15小时。

[0211] 通过使用辊式破碎机 (辊间距为0.1mm) 崩解初次热处理产物，并使用胶体磨 (间隔小于100μm) 崩解，制备颗粒尺寸为13μm至14μm的范围内的产物。

[0212] 在约750℃的温度下，在氧气气氛中，崩解的所得产物经历二次热处理，以制备具有中空结构的正极活性物质 ($\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$)。正极活性物质是作为初级颗粒的聚集体的次级颗粒。初级颗粒的尺寸 (平均粒径) 为约3.5μm，次级颗粒的尺寸 (平均粒径) 为约13μm，并且正极活性物质内部存在的孔的尺寸 (平均粒径) 为3μm。

[0213] 实施例2至5

[0214] 以与实施例1基本相同的方式制备正极活性物质，只是控制正极活性物质的制造，使得初级颗粒中的每一个的尺寸、次级颗粒的尺寸和内部孔的尺寸如表1中显示。

[0215] 比较例1

[0216] 第一混合物通过添加制备例1的具有中空结构的镍类金属前体 ($\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}$

(OH)₂) 和碳酸锂而获得。在第一混合物中, 锂与金属的混合摩尔比 (Li/Me) 为约1.02。在本文中金属的含量指Ni、Co和Mn的总含量。

[0217] 在大气条件下, 在900℃的温度下, 在氧化气体气氛下使第一混合物经历初次热处理15小时。

[0218] 使用Hosogawa气流粉碎机(吹风机35Hz, AFG 8000rpm, 空气4kgf/cm²) 粉碎初次热处理产物, 以制备具有非中空结构的镍类锂金属氧化物。

[0219] 在氧气气氛中, 在750℃的温度下使具有非中空结构的粉碎的镍类锂金属氧化物经历二次热处理, 从而制备具有非中空结构的正极活性物质(其为大颗粒)。

[0220] 比较例1中制备的正极活性物质具有粉碎的初级颗粒, 然而, 在粉碎的初级颗粒的表面上发现了在粉碎期间引起的缺陷, 并且发现颗粒的形状被破坏。

[0221] 比较例2

[0222] 以与比较例1基本相同的方式制备具有非中空结构的镍类锂金属氧化物和具有非中空结构的正极活性物质(颗粒尺寸范围为3μm至4μm), 只是未进行二次热处理。

[0223] 使用气流粉碎机使比较例2中制备的正极活性物质大体上经历粉碎。粉碎后获得的具有非中空结构的镍类锂金属氧化物具有在3μm至4μm的范围内的的小的单个晶体颗粒形式。由于差的粉末流动特点, 这种小的大颗粒在批量生产中的制造加工性差。比较例1和2中制备的正极活性物质具有粉碎的初级颗粒的形状, 但是在其表面上具有许多缺陷, 并且颗粒的形状被破坏。这种缺陷发生在粉碎中。

[0224] 另一方面, 因为实施例1的正极活性物质具有大颗粒的形状, 所以与比较例2的正极活性物质相比, 比表面积小, 且流动性卓越。因此, 改进了正极活性物质的批量生产加工性能。

[0225] 比较例3

[0226] 以与实施例1基本相同的方式制备镍类锂金属氧化物和为晶体颗粒且具有中空结构的正极活性物质, 只是在750℃的温度下进行初次热处理, 以及在900℃的温度下进行二次热处理。

[0227] 当在比较例3中制备正极活性物质时, 二次热处理在比初次热处理高的温度下进行。与实施例1的正极活性物质相比, 在这些热处理条件下获得的正极活性物质具有较少的晶体生长和差的阳离子混排比特点。当在比较例3中制备正极活性物质时, 在900℃的温度下进行二次热处理。因此, Ni难以形成层状结构。相应地, 与实施例1的正极活性物质相比, 大量的Ni相转变为尖晶石或立方相, 并且晶体特性彼此非常不同。

[0228] 比较例4(使用不具有孔的镍类金属前体作为起始材料)

[0229] 以与实施例1基本相同的方式制备正极活性物质, 只是使用比较制备例1中具有非中空结构的镍类金属前体代替制备例1中具有中空结构的镍类金属前体。正极活性物质为晶体颗粒并且其内部不包括中空结构, 其中初级颗粒是致密的。

[0230] 表1

[0231]

分类	正极活性物质			反应条件
	初级颗粒中的每一个的尺寸(μm)	次级颗粒的尺寸(μm)	内部孔的尺寸(μm)	
实施例 1	3.5	13	3	初次热处理: 900°C 二次热处理: 750°C
实施例 2	2	15	5	与实施例 1 相同, 只是初次热处理的温度变为 870°C
实施例 3	5	15	5	与实施例 1 相同, 只是初次热处理的温度变为 930°C
实施例 4	3.5	10	5	与实施例 1 相同, 只是镍类金属前体的尺寸变为 11 μm
实施例 5	3.5	18	5	与实施例 1 相同, 只是镍类金属前体的尺寸变为 19 μm
比较例 1	3	4	0	-
比较例 2	3	3	0	-
比较例 4	3	15	0	-

[0232] 制造例1:硬币单电池的制造

[0233] 在没有单独粉碎的情况下,通过使用实施例1中制备的正极活性物质作为正极活性物质来制造硬币单电池。

[0234] 将96g的实施例1中制备的正极活性物质($\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)、2g的聚偏二氟乙烯、47g的作为溶剂的N-甲基吡咯烷酮和2g的作为导电剂的炭黑的混合物通过使用混合器来混合以去除气泡,从而制备用于形成正极活性物质层的料浆,混合物均匀地分散于该料浆中。

[0235] 使用刮刀将用于形成正极活性物质层的料浆涂布在铝箔上以形成薄板。将薄板在135°C干燥3小时或更长,挤压,并且在真空中干燥以制备正电极。

[0236] 使用正电极和锂金属对电极以制备2032型硬币单电池。由多孔聚乙烯(PE)膜形成且厚度为约16 μm 的隔板在正电极和锂金属对电极之间,并且向其注入电解质以制备2032型硬币单电池。这里,电解质是溶解于体积比为3:5的碳酸乙二醇酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合溶剂中的1.1M LiPF_6 溶液

[0237] 当硬币单电池如在制造例1中制造时,不需要粉碎,并且聚集的初级颗粒可在挤压期间分散。因此,可改进产率。

[0238] 制造例2至5:硬币单电池的制造

[0239] 以与制造例1基本相同的方式制造硬币单电池,只是分别使用实施例2至5中制备的正极活性物质代替实施例1中制备的正极活性物质。

[0240] 比较制造例1:硬币单电池的制造

[0241] 以与制造例1基本相同的方式制造硬币单电池,只是使用比较例1的正极活性物质代替实施例1的正极活性物质作为正极活性物质。

[0242] 比较制造例2

[0243] 以与比较制造例1基本相同的方式制造硬币单电池,只是使用比较例2中制备的正极活性物质代替比较例1中制备的正极活性物质。

[0244] 比较制造例3

[0245] 以与比较制造例1基本相同的方式制造硬币单电池,只是使用比较例3中制备的正极活性物质代替比较例1中制备的正极活性物质。

[0246] 比较制造例4

[0247] 以与比较制造例1基本相同的方式制造硬币单电池,只是使用比较例4中制备的正极活性物质代替比较例1中制备的正极活性物质。

[0248] 评估例1:扫描电子显微镜 (SEM)

[0249] (1) 实施例1和比较例2至4

[0250] 对实施例1和比较例2至4的正极活性物质进行SEM分析。通过使用Magellan400L (可获自FEI公司) 进行SEM。分析结果显示在图1A和图2A至图2D中。

[0251] 图1A为实施例1中制备的正极活性物质的横截面的SEM图像。图2A为比较例2中制备的正极活性物质的横截面的SEM图像。图2B至图2C分别为比较例2和比较例3中制备的正极活性物质的表面的SEM图像。图2D为比较例4中制备的正极活性物质的横截面的SEM图像。

[0252] 如图1A中显示,发现实施例1的正极活性物质是包括大的初级颗粒的次级颗粒并且具有中空结构(在正极活性物质内部具有孔)。初级颗粒中的每一个的尺寸为约 $3.5\mu\text{m}$,并且次级颗粒的尺寸为约 $13\mu\text{m}$ 。

[0253] 然而,如图2A中显示,比较例2的正极活性物质具有小颗粒($1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$)并且不具有孔。实施例1的正极活性物质为分别于图2B至图2C中显示的比较例2和3的小颗粒(初级颗粒)粉碎之前的凝聚体(次级颗粒)。

[0254] 如图2D中显示,比较例4的正极活性物质呈晶体形式,但是呈致密形式而不具有中空结构。

[0255] (2) 制备例1和比较制备例1

[0256] 对制备例1和比较制备例1中制备的镍类金属前体的横截面进行SEM分析。作为SEM,使用Magellan 400L (FEI公司)。对制备例1中制备的镍类金属前体的SEM分析结果显示在图3A至图3B中的SEM图像中,并且对比较制备例1中制备的镍类金属前体的SEM分析结果显示在图3C中的SEM图像中。

[0257] 参见图3A,制备例1的镍类金属前体在内部具有孔,初级颗粒中的每一个的尺寸为 $0.3\mu\text{m}$ (300nm),并且次级颗粒的尺寸为 $14\mu\text{m}$ 。如图3B中显示,其中存在孔的内部(例如,孔区

域) 具有约5.76 μm 的长轴并且具有明显的非晶特点。

[0258] 然而,如图3C中显示,与制备例1的镍类金属前体不同,比较制备例1的镍类金属前体不具有内部具有孔的结构。

[0259] 评估例2:对挤压后正电极的状态的分析

[0260] 进行SEM分析以比较对制备例1和比较制备例4的正电极挤压之后的颗粒尺寸以及孔的存在或不存在。

[0261] SEM分析结果显示在图4A至图4D中。图4A至图4B显示了在挤压制造例1中制造的正电极之前的状况。图4C显示了在挤压后制造例1中制造的正电极的状况。图4D显示了在挤压后比较制造例1中制造的正电极的状况。

[0262] 在挤压制造例1的正电极后,具有孔的正极活性物质通过挤压被崩解,并且被分散。结果,如图4C中显示,正极活性物质层具有双层结构。正极活性物质层包括镍类锂金属氧化物次级颗粒作为正极活性物质,并且镍类锂金属氧化物次级颗粒包括多个大的初级颗粒。

[0263] 制造例1的正电极含有初级颗粒A和次级颗粒B(其为初级颗粒的聚集体)的混合物。并且发现孔存在于正极活性物质层中。初级颗粒A为多个大的初级颗粒,并且次级颗粒B具有以下状态:由于挤压正电极使镍类锂金属氧化物次级颗粒碾碎或破裂。

[0264] 在正极活性物质层中,证实了通过表面部分比与正电极集电器相邻的中心部分受到更大的压力,颗粒处于破裂状态。

[0265] 如图4D中显示,与制造例1的正电极不同,在比较制造例4中,次级颗粒分离在正电极的制造期间挤压之后没有发生,显示出与制造例1(见图4C)的正电极有很大不同的正电极的状态。当使用比较制造例4的正电极时,发现与制造例1的正电极相比,电化学特性较差。

[0266] 评估例3:X-射线衍射分析

[0267] 使根据实施例1制备的正极活性物质和根据比较例1和2制备的正极活性物质经历使用采用Cu K α 辐射(1.54056 Å)的X'pert pro(PANalytical)的X-射线衍射分析。

[0268] 在表1中, $I_{(003)}$ 指示对应于(003)平面的峰(具有 2θ 为约18°至约19°的峰)的强度,并且 $I_{(104)}$ 指示对应于(104)平面的峰(2θ 为约44.5°)的强度。如在本文中使用的, $\text{FWHM}_{(003)}$ 表示对应于(003)平面的峰的半峰全宽(FWHM),并且 $\text{FWHM}_{(104)}$ 表示对应于(104)平面的峰的FWHM。在表1中, $A_{(003)}$ 指示对应于(003)平面的峰的面积,并且 $A_{(104)}$ 指示对应于(104)平面的峰的面积。

[0269] 表2

分类	FWHM ₍₀₀₃₎	FWHM ₍₀₀₃₎ /FWHM ₍₁₀₄₎	$I_{(003)}/I_{(104)}$	$A_{(003)}/A_{(104)}$
	(°)			
[0270]	实施例 1	0.0807	0.85	1.79
	比较例 1	0.0818	0.73	1.66
	比较例 2	0.0805	0.79	1.65

[0271] 鉴于表2中 $\text{FWHM}_{(003)}$ 和 $\text{FWHM}_{(003)}/\text{FWHM}_{(104)}$ 的特点,发现实施例1的正极活性物质是

晶体。实施例1的正极活性物质没有经历粉碎工艺。因此,正极活性物质的晶体受到较少损伤。相应地,与比较例1和2相比,发现实施例1的正极活性物质具有卓越的结晶度。正极活性物质的晶体的损伤减少可通过 $\text{FWHM}_{(003)}$ 和 $\text{FWHM}_{(003)}/\text{FWHM}_{(104)}$ 的值来鉴定。 $\text{FWHM}_{(003)}$ 越低,则在(003)方向上生长的活性物质的晶粒越大且越均匀。 $\text{FWHM}_{(003)}/\text{FWHM}_{(104)}$ 的比例越高,则在(104)方向上生长的晶体结构越大且越均匀。

[0272] 如表2中显示,发现与比较例1和2的正极活性物质相比,实施例1的正极活性物质具有提高的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 和 $A_{(003)}/A_{(104)}$ 值以及降低的阳离子混合比,从而实现大的容量。

[0273] 评估例4:充电/放电特点

[0274] 制造例1、比较制造例1、比较制造例2和比较制造例4中制造的硬币单电池的充电和放电特点通过使用充电器和放电器(TOYO-3100,可获自:TOYO SYSTEM Co.)来评估。

[0275] 在第一充电和放电循环中,每个硬币单电池在25℃的温度下在0.1C的恒定电流下充电,直至电压达到4.25V。然后,每个硬币单电池以恒定电压充电,直至电流达到0.05C。充电完成后,每个单电池经历约10分钟的休息期,并且然后在0.1C的电流下经历恒定电流放电,直至电压达到3V。在第二充电和放电循环中,每个硬币单电池都在0.2C的恒定电流下充电,直至电压达到4.25V。然后,每个硬币单电池以恒定电压充电,直至电流达到0.05C。充电完成后,每个单电池经历约10分钟的休息期,并且然后在0.2C的电流下经历恒定电流放电,直至电压达到3V。

[0276] 在每个硬币单电池在1C的恒定电流下充电直至电压达到4.3V的情况下进行寿命评估。然后,每个硬币单电池以恒定电压充电,直至电流达到0.05C。充电完成后,每个单电池经历约10分钟的休息期,并且然后在1C的电流下经历恒定电流放电,直至电压达到3V。这种充电和放电的循环重复了50次。

[0277] 容量保持率(CRR)由方程式2计算,充电和放电效率由方程式3计算,并且评估了CRR、充电和放电效率特点并显示在表3中。

[0278] 方程式2

[0279] 容量保持率(%) = (第50个循环的放电容量/第1个循环的放电容量) × 100%

[0280] 方程式3

[0281] 充电和放电效率(%) = (第1个循环的放电电压/第1个循环的充电电压) × 100%

[0282] 表3

[0283]

分类	充电和放电效率(%)	容量保持率(%)
制造例1	88	94
比较制造例1	87	94
比较制造例2	89	94
比较制造例4	87	88

[0284] 参见表3的结果,发现与比较制造例4中制造的硬币单电池相比,制造例1中制造的硬币单电池具有改进的充电和放电效率以及CRR。发现与比较制造例1和2的硬币单电池相比,制造例1的硬币单电池具有基本上相同的充电和放电效率以及CRR的水平,但是因为与经历粉碎的比较制造例1和2的硬币单电池相比,正极活性物质的颗粒流动大大改进,所以制造例1的硬币单电池可容易被批量生产。另外,正极活性物质的粉碎可被忽略,颗粒之间的聚集可被抑制或减少,产率可改进,并且阳离子混合比可降低,使得可制备用于具有大容

量的一体式锂二次电池的正极活性物质。

[0285] 当使用用于锂二次电池的正极活性物质时,正极活性物质的粉碎可被忽略,颗粒之间的聚集可被抑制或减少,产率可改进,并且阳离子混合比可降低,使得可制备用于具有大容量的一体式锂二次电池的正极活性物质。使用用于锂二次电池的这种正极活性物质制造的锂二次电池可具有改进的充电和放电效率。

[0286] 应理解,本文描述的实施方式应仅以描述性含义考虑而不适用于限制的目的。各个实施方式内的特征或方面的描述通常应考虑为可用于其他实施方式中其他类似的特征或方面。尽管已经参考各图描述了一个或多个实施方式,但是本领域普通技术人员将理解,在不背离如所附权利要求和其等效方案限定的本公开的精神和范围的情况下,可在其中进行形式和细节的各种改变。

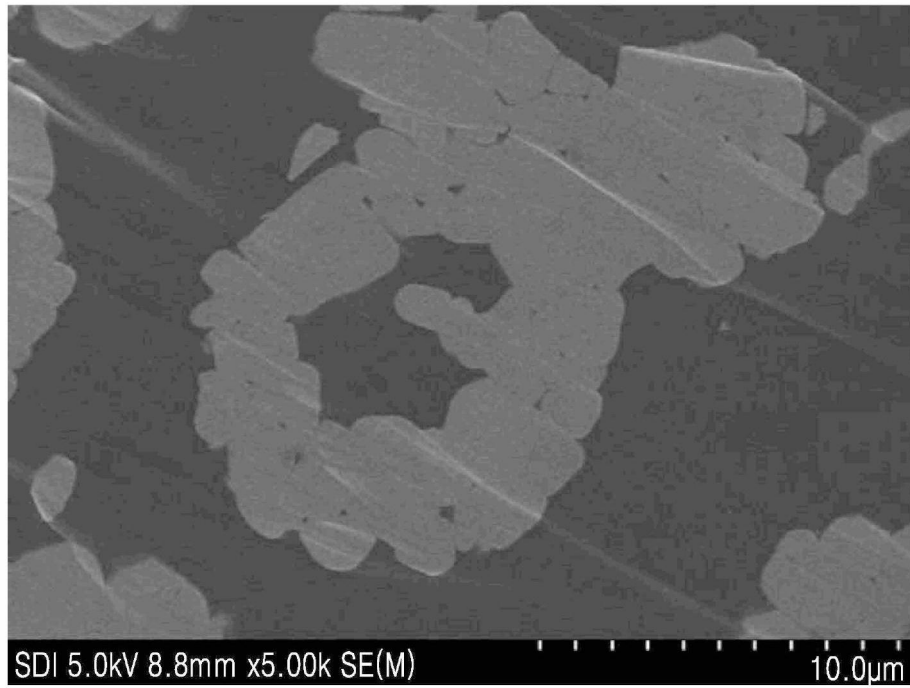


图1A

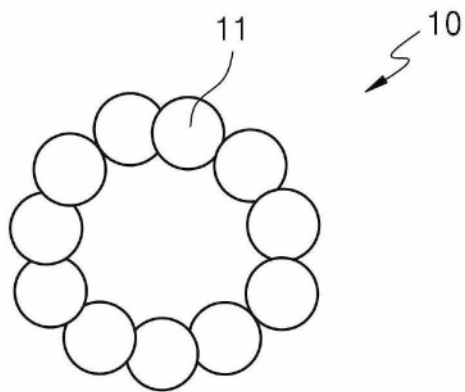


图1B

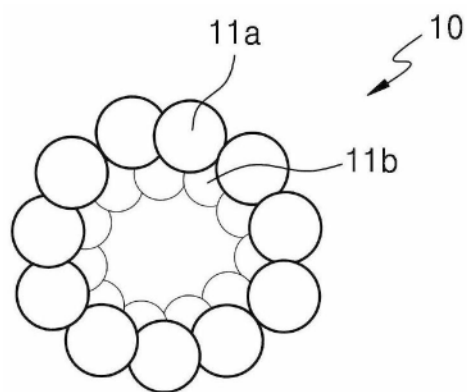


图1C

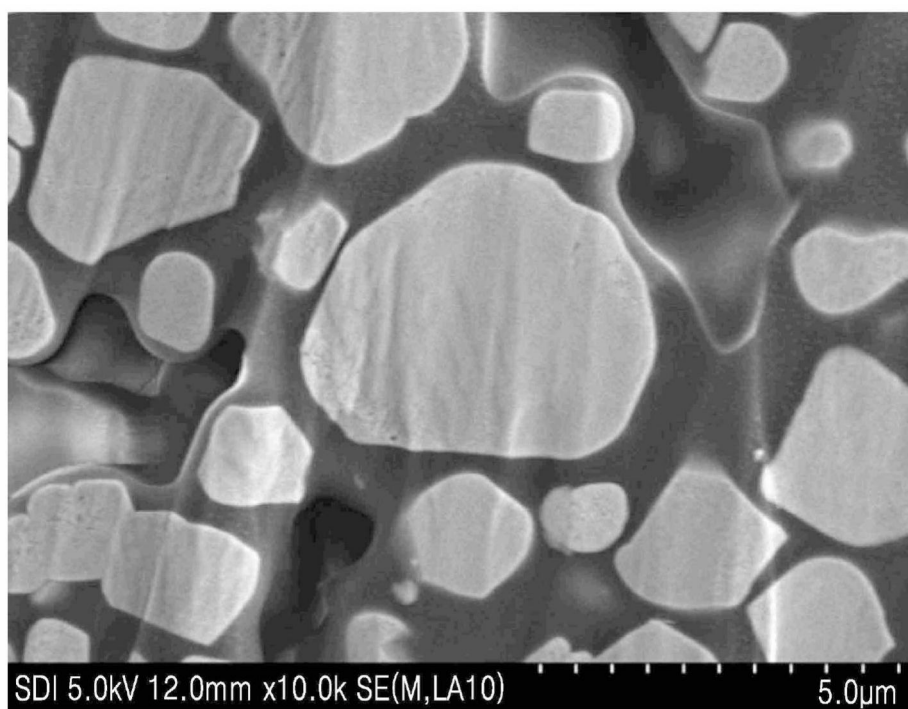


图2A

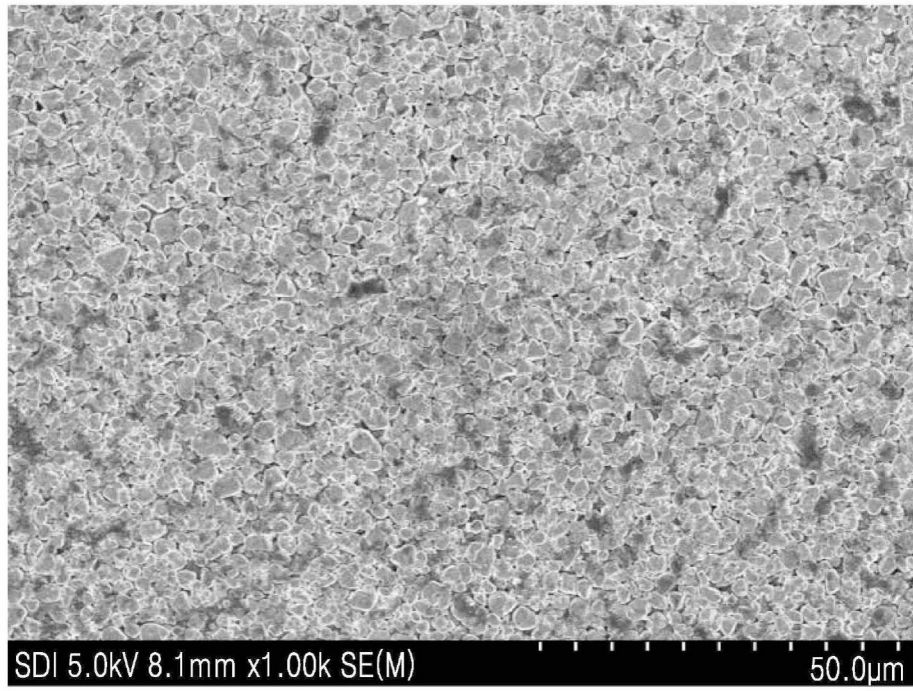


图2B

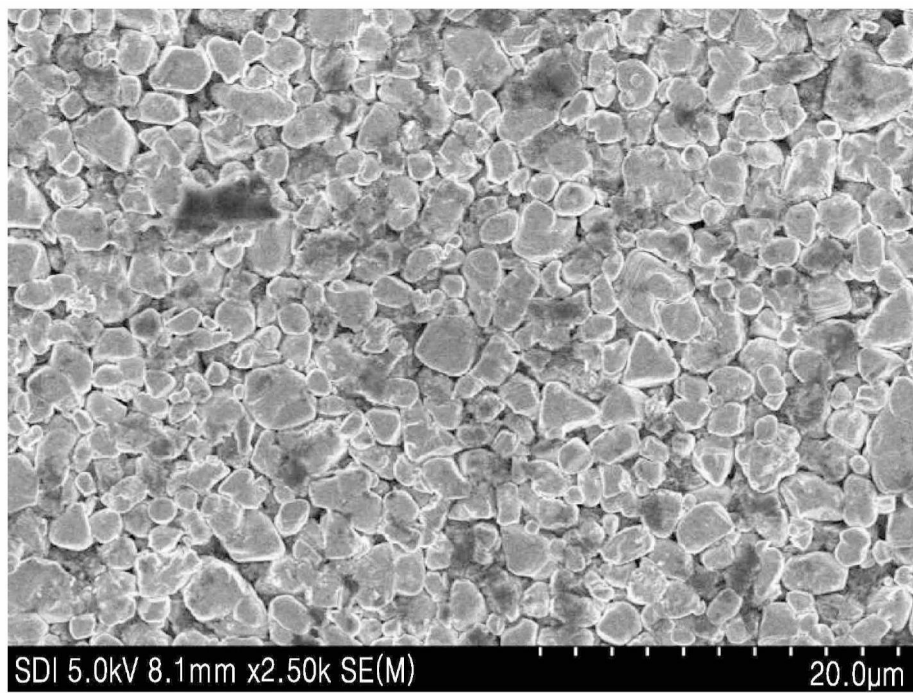


图2C

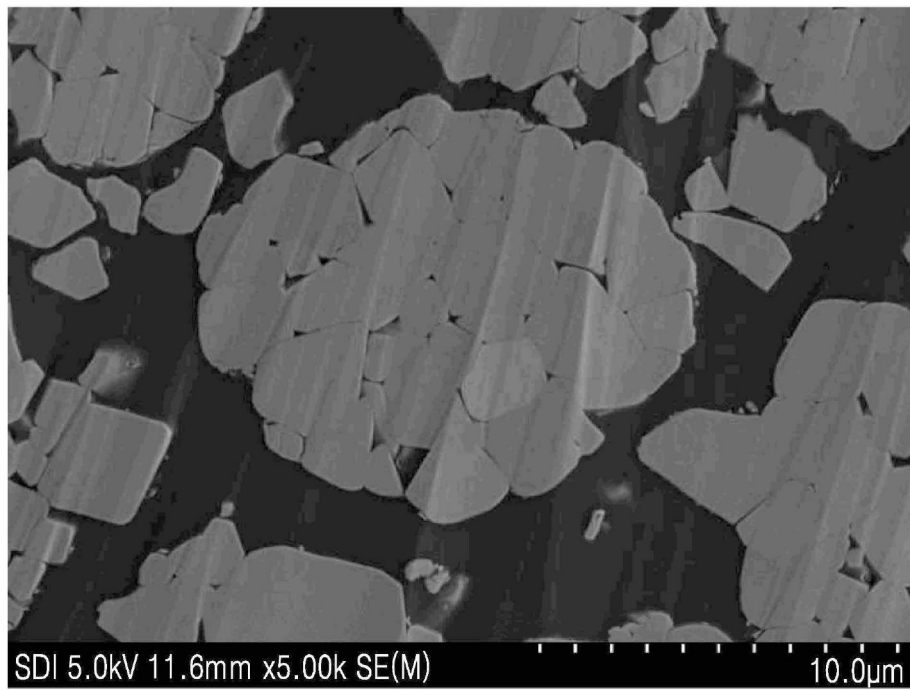


图2D

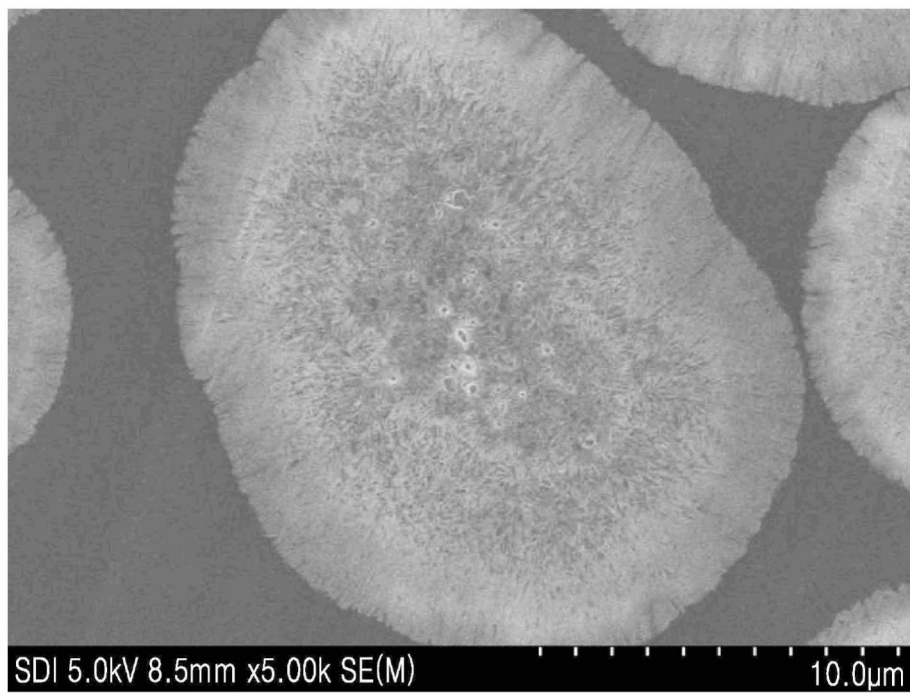


图3A

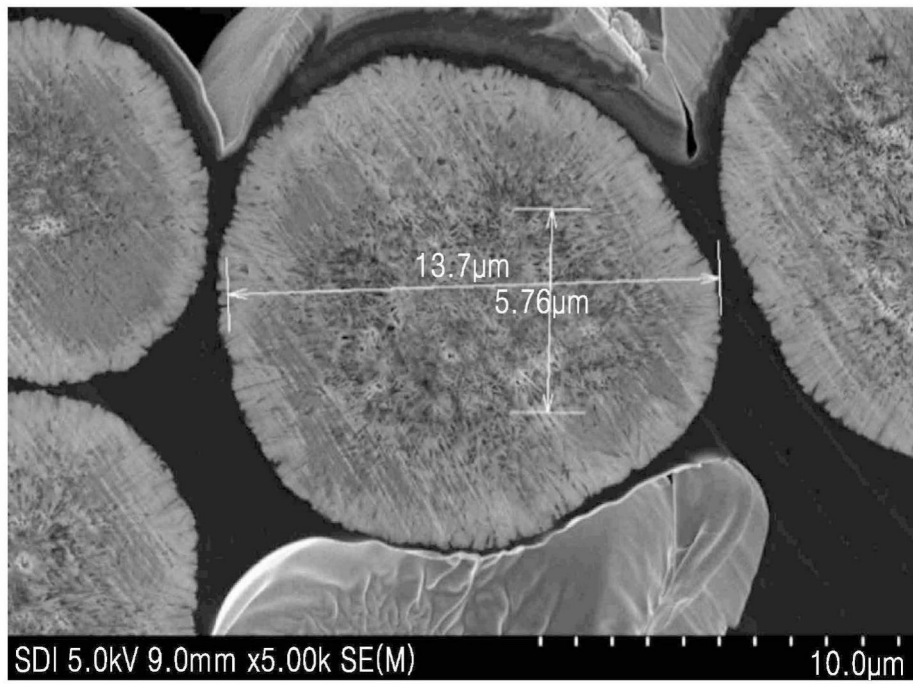


图3B

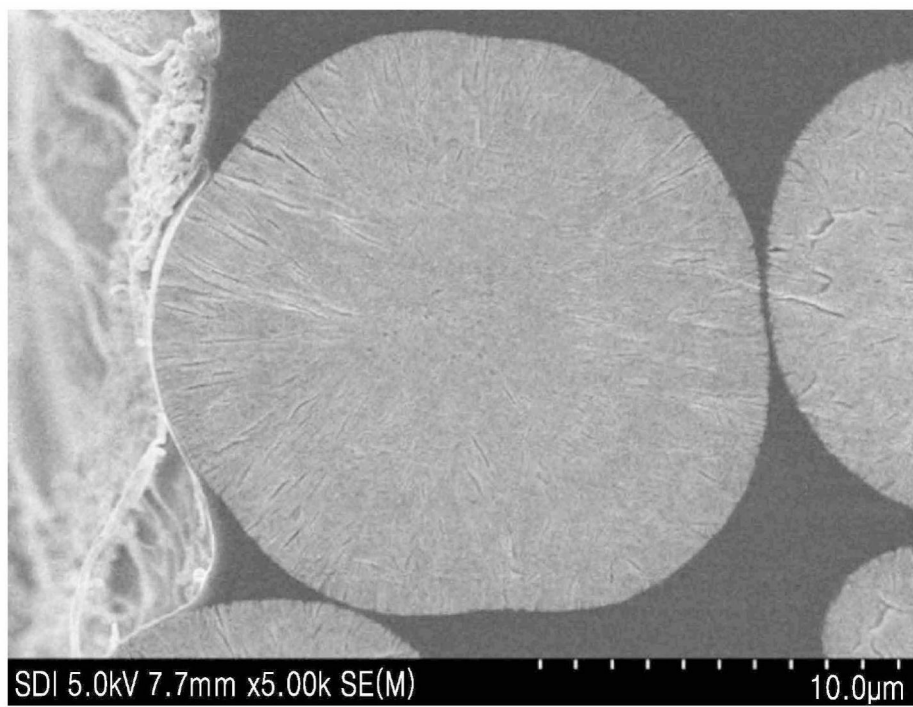


图3C

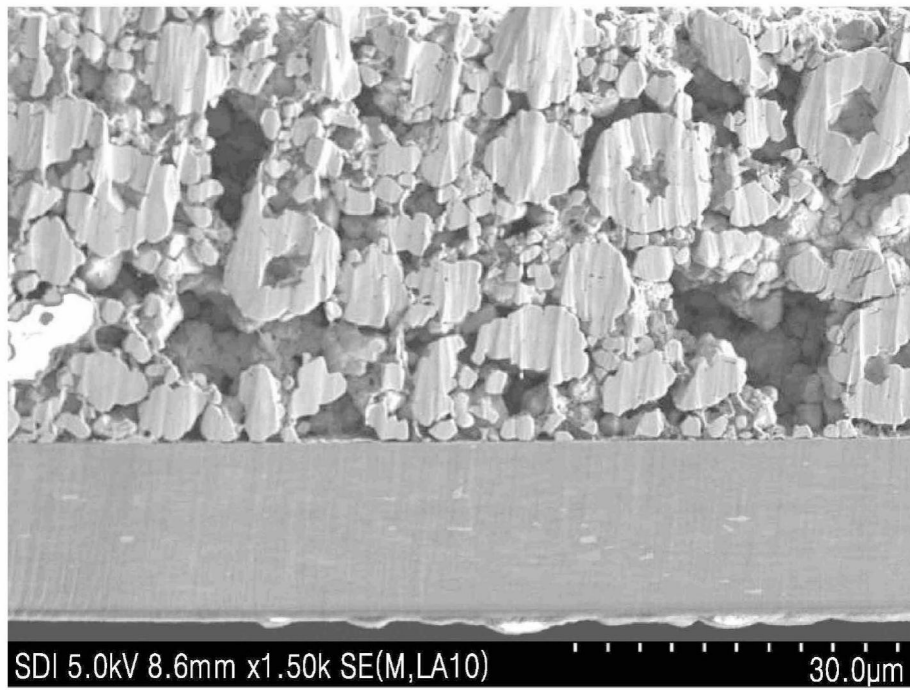


图4A

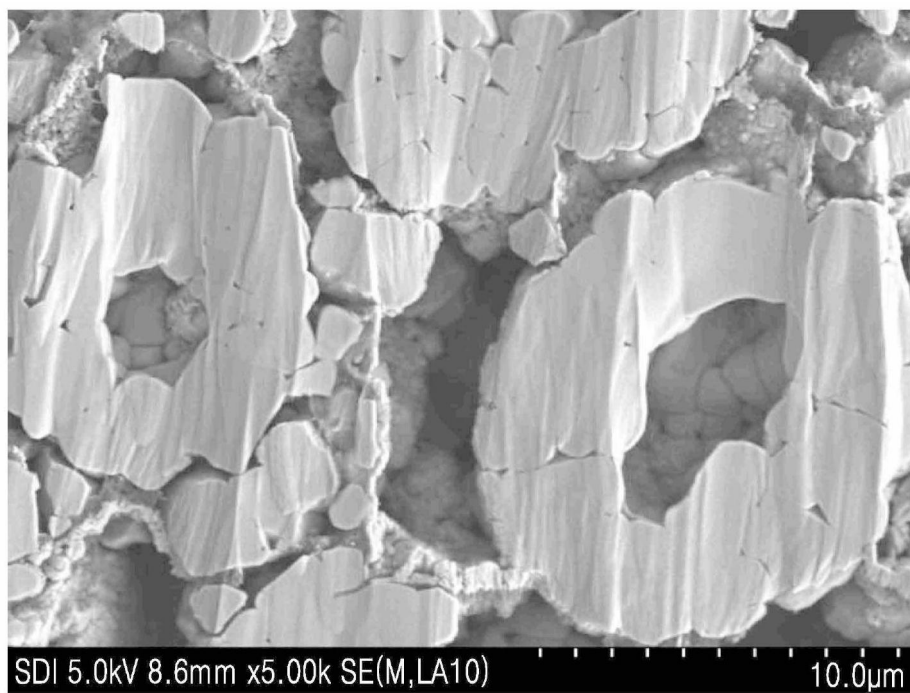


图4B

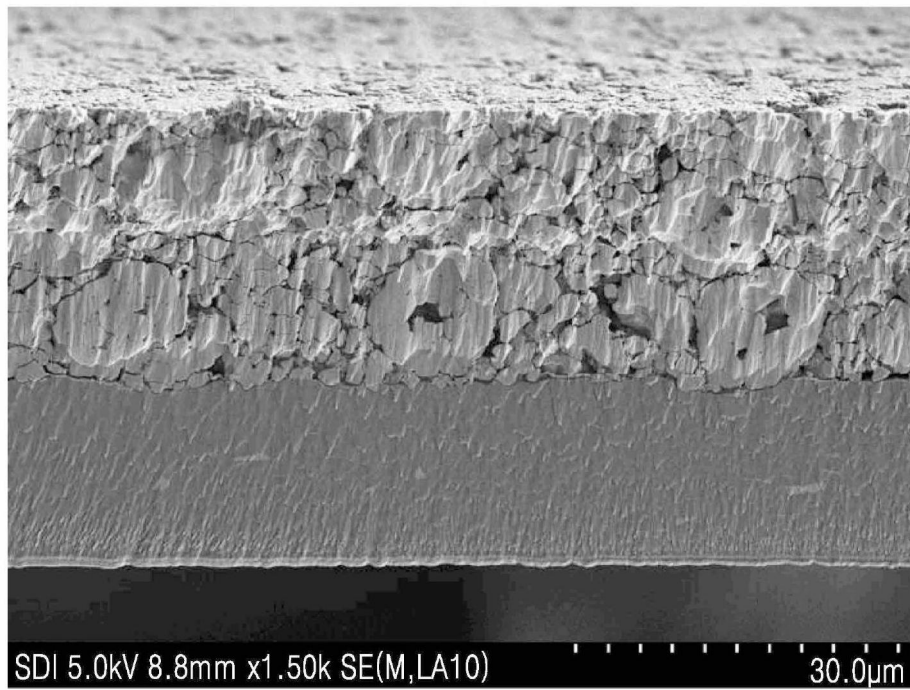


图4C

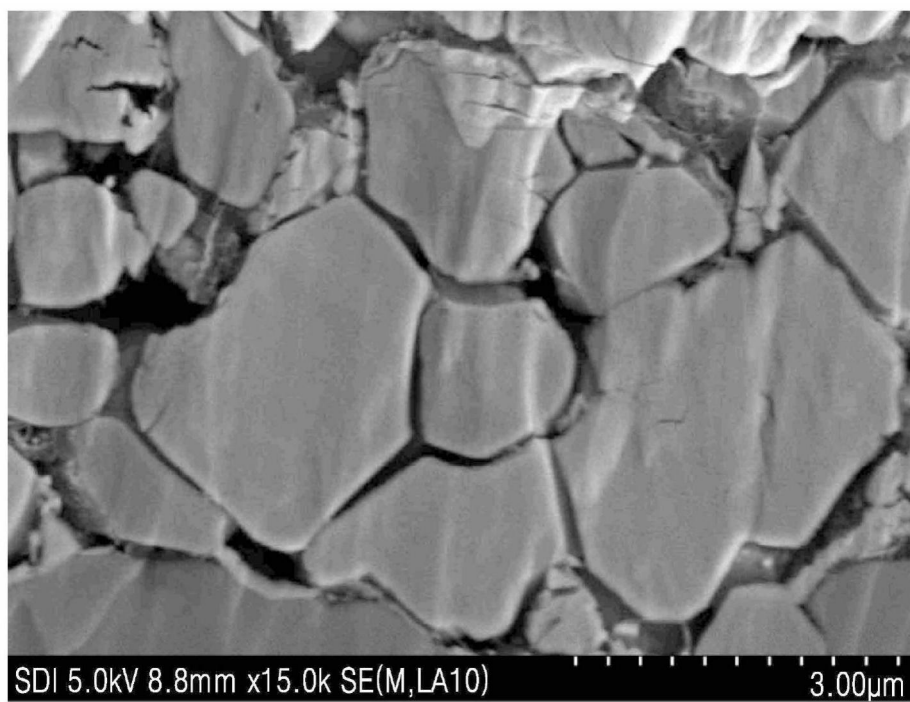


图4D

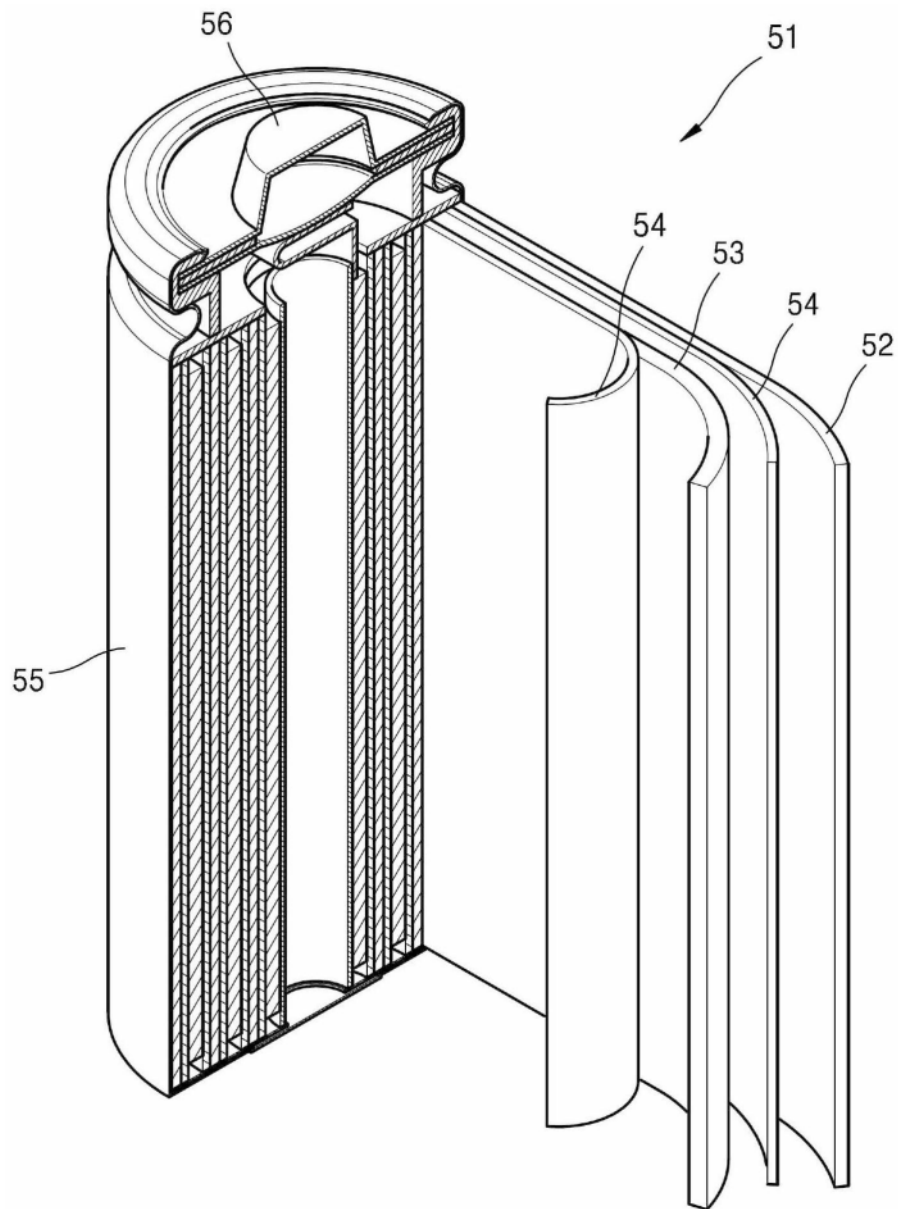


图5