(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 112687866 B
(45)授权公告日 2025.02.18

(21)申请号 202011109592.2
(22)申请日 2020.10.16
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112687866 A
(43)申请公布日 2021.04.20
(30)优先权数据
10-2019-0130033 2019.10.18 KR
10-2020-0051074 2020.04.27 KR
(73)专利权人 ECOPRO BM有限公司
地址 韩国忠清北道
(72)发明人 崔文豪 许京宰 崔胜铉
A·R·梁 姜柱璟
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 李颖 林柏楠

(51)Int.Cl.
H01M 4/485(2010.01)
H01M 4/505(2010.01)
H01M 4/525(2010.01)
H01M 10/052(2010.01)

(56)对比文件
CN 108886144 A,2018.11.23
Xiangjun Li、Hongxing Xin、Yongfei Liu.etal.Effect of niobium doping on the microstructure and electrochemical properties of lithium-rich layered Li[Li0.2Ni0.2Mn0.6]O2 as cathode materials for lithium ion batteries.《RSC Advances》.2015,第5卷第4351-4358页.

审查员 吴亚倩

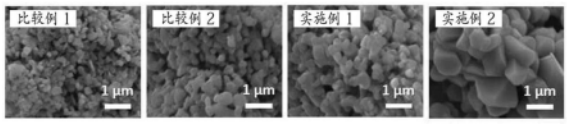
权利要求书2页 说明书12页 附图9页

(54)发明名称

锂二次电池正极活性物质、其的制备方法及包含其的锂二次电池

(57)摘要

本发明涉及锂二次电池正极活性物质、其的制备方法及包含其的锂二次电池。本发明的锂二次电池正极活性物质包含锂过量型层状氧化物，在上述锂过量型层状氧化物中，相对于总上述锂过量型层状氧化物，以50体积百分比至100体积百分比含量包含平均粒径为300nm至10μm的一次粒子。



CN 112687866 B

1.一种二次电池用正极活性物质,包含锂过量型层状氧化物,其特征在于,

由以下化学式1表示:

化学式1:$rLi_2MnO_3 \cdot (1-r)Li_aNi_xCo_yMn_zM1_{1-(x+y+z)}O_2$

上述化学式1中,$0<r\leq0.6$,$0<a\leq1$,$0\leq x\leq1$,$0\leq y<1$,$0\leq z<1$及$0<x+y+z<1$,上述M1为选自Na、K、Mg、Al、Fe、Cr、Y、Sn、Ti、B、P、Zr、Ru、Nb、W、Ba、Sr、La、Ga、Gd、Sm、Ca、Ce、Ta、Mo、Sc、V、Zn、Nb、Cu、In、S及Bi中的至少一种,

由一次粒子凝集形成二次粒子,在构成上述二次粒子的一次粒子中,大小为大于500nm至不大于10μm的一次粒子占据50体积百分比至100体积百分比,并且

其中在上述锂过量型层状氧化物中,相对于Ni、Co和Mn金属总摩尔数,锂摩尔数的比例Li/(Ni+Co+Mn)为1.1至1.5,

其中在上述锂过量型层状氧化物中,相对于Ni总摩尔数,Mn摩尔数的比例Mn/Ni为3至4.5,且

相对于上述锂过量型层状氧化物整体,M1以0.01摩尔百分比至1摩尔百分比的量包含。

2.根据权利要求1所述的二次电池用正极活性物质,其特征在于,上述正极活性物质中的二次粒子的平均粒径为2μm至20μm。

3.根据权利要求1所述的二次电池用正极活性物质,其特征在于,上述化学式1的上述M1为起到使上述一次粒子生长的熔剂的作用的掺杂剂。

4.根据权利要求3所述的二次电池用正极活性物质,其特征在于,上述化学式1的上述M1为选自Ba、Sr、B、P、Y、Zr、Nb、Mo、Ta及W中的至少一种。

5.根据权利要求1所述的二次电池用正极活性物质,其特征在于,

上述锂过量型层状氧化物还包含由以下化学式2表示的物质:

化学式2:Li_aM1O_b

上述化学式2中,$0<a\leq7$,$0<b\leq15$,M1为选自Ba、Sr、B、P、Y、Zr、Nb、Mo、Ta及W中的至少一种。

6.根据权利要求1所述的二次电池用正极活性物质,其特征在于,与不包含上述M1的物质相比,当对上述正极活性物质进行X射线衍射分析时,在I(104)中的半值宽度以5%至50%的比率减少。

7.根据权利要求1所述的二次电池用正极活性物质,其特征在于,与不包含上述M1的物质相比,上述正极活性物质的每单位体积的能量密度Wh/L以5%至30%的比率增加。

8.根据权利要求1所述的二次电池用正极活性物质,其特征在于,上述正极活性物质的填充密度为2.0g/cc至4.0g/cc。

9.根据权利要求1所述的二次电池用正极活性物质,其特征在于,上述正极活性物质的BET比表面积为$0.1m^2/g$至$1.5m^2/g$。

10.一种权利要求1所述的二次电池用正极活性物质的制备方法,其特征在于,包括:

制备包含选自Ni、Co及Mn中的至少一种元素的正极活性物质前体的步骤;以及

在上述正极活性物质前体混合锂化合物及包含上述化学式1的M1的化合物来进行煅烧的步骤。

11.根据权利要求10所述的二次电池用正极活性物质的制备方法,其特征在于,在制备上述前体的步骤之后及煅烧步骤之前,还包括在300至600℃的温度条件下对所制备的前体

进行焙烧的步骤。

12.一种二次电池,其特征在于,包含权利要求1所述的二次电池用正极活性物质。

锂二次电池正极活性物质、其的制备方法及包含其的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及包含锂过量型层状氧化物(overlithiated layered oxide,OLO)的正极活性物质,更详细地,涉及通过起到使一次粒子生长的熔剂(Flux)作用的掺杂剂调节一次粒子的大小的锂二次电池正极活性物质、其制备方法及包含其的锂二次电池。

背景技术

[0002] 随着如智能手机、MP3播放器、平板电脑的便携式的便携式移动电子设备的发展,对于可储存电能的二次电池的需求急剧增加。尤其,随着电动汽车、中大型能量储存系统及需要高能量密度的便携式设备的问世,对于锂二次电池的需求日益增加。

[0003] 最近,最受到瞩目的正极活性物质为锂镍锰钴氧化物$Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$(在此情况下,上述x、y、z分别为独立的氧化物组成元素的原子分率,$0<x\leq1$,$0<y\leq1$,$0<z\leq1$及$0<x+y+z\leq1$)。与之前作为正极活性物质积极研究并使用的$LiCoO_2$相比,上述材料能够在高电压环境下使用,因此,具有高容量的优点,由于Co的含量相对少,因此,具有价格低廉的优点。但是,存在比率特性(rate capability)及高温条件下的寿命特性并不良好的缺点。

[0004] 对此,进行着将超越现有的$Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$,呈现出高的可逆容量的锂过量型层状氧化物(overlithiated layered oxide,OLO)适用于锂二次电池的研究。

[0005] 但是,将会面临在寿命循环期间发生的电压衰减(voltage decay)现象,这是因为在寿命循环中,因过渡金属的移动,从与尖晶石(spinel)类似的结构相转变成立方形(cubic)。这种电压衰减现象是为了锂二次电池的商用化而必须解决的问题。并且,也需要解决填充密度低的问题。

发明内容

[0006] 本发明的目的如下,即,本发明实施例的包含锂过量型层状氧化物的二次电池用正极活性物质调节一次粒子的生长,由此,与现有多晶锂过量型层状氧化物相比,使能量密度增加,并使粒子的比表面积减少。

[0007] 并且,本发明的目的在于,提供用于提高正极活性物质粒子的内部结构稳定性的掺杂剂物质。

[0008] 本发明实施例的锂过量型层状氧化物(overlithiated layered oxide,OLO)由以下化学式1表示,由一次粒子凝集形成二次粒子,在构成上述二次粒子的一次粒子中,大小为300nm至10μm的一次粒子占据50体积百分比至100体积百分比。

[0009] 化学式1:$rLi_2MnO_3\cdot(1-r)LiaNi_xCo_yMn_zM1_{1-(x+y+z)}O_2$

[0010] 其中,上述$0<r\leq0.6$,$0<a\leq1$,$0\leq x\leq1$,$0\leq y<1$,$0\leq z<1$及$0<x+y+z<1$,上述M1为选自Na、K、Mg、Al、Fe、Cr、Y、Sn、Ti、B、P、Zr、Ru、Nb、W、Ba、Sr、La、Ga、Mg、Gd、Sm、Ca、Ce、Fe、Al、Ta、Mo、Sc、V、Zn、Nb、Cu、In、S、B及Bi中的至少一种,

[0011] 在本发明实施例的上述正极活性物质中,上述一次粒子为非晶形(irregular),一

次粒子的大小为最长长度。

[0012] 在本发明实施例的上述正极活性物质中,与在前体步骤中的一次粒子的大小相比,在正极活性物质中的一次粒子的大小增加,(添加掺杂剂的正极活性物质的一次粒子的大小)/(未添加掺杂剂的正极活性物质的一次粒子的大小)的比率为1以上,优选地,50以上。

[0013] 在本发明实施例的上述正极活性物质中,相对于上述锂过量型层状氧化物整体,大小为1μm至2μm的一次粒子可包含50至100体积百分比含量。

[0014] 并且,本发明实施例的上述正极活性物质的上述二次粒子的平均粒径可以为2μm至20μm。

[0015] 并且,在本发明实施例的上述正极活性物质中,上述化学式1的上述M1可以为起到使上述一次粒子生长的熔剂(Flux)的作用的掺杂剂。

[0016] 并且,在本发明实施例的上述正极活性物质中,上述化学式1的上述M1可以为选自Nb、Mo、Ta及W中的至少一种,上述M1可以为Nb或Ta。

[0017] 并且,在本发明实施例的上述正极活性物质中,相对于上述锂过量型层状氧化物整体,可包含0.001摩尔百分比至10摩尔百分比的上述M1。

[0018] 并且,在本发明实施例的上述正极活性物质中,上述M1可以为Nb,相对于锂过量型层状氧化物整体,上述Nb可包含0.1摩尔百分比至1摩尔百分比。

[0019] 并且,本发明实施例的上述正极活性物质还可包含由以下化学式2表示的物质,

[0020] 化学式2:Li_aM1O_b

[0021] 其中,上述$0<a\leq 7$,$0<b\leq 15$,M1为选自Ba、Sr、B、P、Y、Zr、Nb、Mo、Ta及W中的至少一种。上述化学式2的Li_aM1O_b可以为诱导一次粒子之间的生长的掺杂剂与锂发生反应来生成的物质。

[0022] 并且,在本发明的上述正极活性物质中,随着一次粒子的生长,当进行X射线衍射分析时,当在I(104)中的半值宽度(FWHM(deg.))相同的条件下进行煅烧时,与不包含M1的物质相比,包含M1之后,半值宽度能够以5%至50%的比率减少。

[0023] 并且,本发明的上述正极活性物质的每单位体积的能量密度(Wh/L)可以为2.7(Wh/L)至4.0(Wh/L)。

[0024] 并且,与不包含M1的物质相比,本发明的上述正极活性物质的每单位体积的能量密度(Wh/L)能够以5%至30%的比率增加。

[0025] 并且,本发明实施例的上述正极活性物质的填充密度(g/cc)可以为2.0(g/cc)至4.0(g/cc)。

[0026] 并且,本发明实施例的上述正极活性物质的比表面积(BET,m^2/g)可以为0.1(BET,m^2/g)至1.5(BET,m^2/g)。

[0027] 并且,随着一次粒子的生长,与不包含M1的物质相比,本发明实施例的上述正极活性物质的比表面积(BET,m^2/g)能够以25%至80%的比率减少。

[0028] 并且,在本发明实施例的上述正极活性物质中,相对于选自Ni、Co或Mn中的金属总摩尔数,锂摩尔数的比例(Li/(Ni+Co+Mn))可以为1.1至1.6。

[0029] 并且,在本发明实施例的上述正极活性物质中,相对于Ni总摩尔数,Mn摩尔数的比例(Mn/Ni)可以为1至4.5。

[0030] 并且,本发明实施例的上述正极活性物质可以为单斜晶系(monoclinic)结构的Li_2MnO_3与菱形(rhombohedral)结构的$LiMO_2$混合的固溶体相(phase),上述M可以为选自Ni、Co、Mn、M1中的至少一种。

[0031] 并且,本发明实施例的上述正极活性物质可在初始充放电曲线的4.4V区域中呈现出基于Li_2MnO_3的平坦区间(plateau)。

[0032] 本发明实施例的上述正极活性物质制备方法包括:制备包含选自Ni、Co及Mn中的至少一种元素的正极活性物质前体的步骤;以及在上述正极活性物质前体混合锂化合物及包含上述化学式1的M1的化合物来进行煅烧的步骤。

[0033] 在本发明实施例的上述正极活性物质制备方法中,与在前体步骤中的一次粒子的大小相比,在正极活性物质步骤中的一次粒子的大小增加,(添加掺杂剂的正极活性物质的一次粒子的大小)/(未添加掺杂剂的正极活性物质的一次粒子的大小)的比例为1以上,优选地,50以上。

[0034] 并且,在本发明实施例的上述正极活性物质制备方法中,上述煅烧步骤的温度可以为750℃至950℃。

[0035] 并且,在本发明实施例的上述正极活性物质制备方法中,在制备上述前体的步骤之后及煅烧步骤之前,还可包括对所制备的前体进行焙烧的步骤,上述焙烧步骤的温度可以为300℃至600℃。

[0036] 并且,在本发明实施例的上述正极活性物质制备方法中,上述M1为Nb,包含上述Nb的化合物为Nb_2O_5。

[0037] 并且,在本发明实施例的上述正极活性物质制备方法中,在上述煅烧步骤之后,还可包括冲洗及干燥上述煅烧的正极活性物质的步骤。

[0038] 并且,在本发明实施例的上述正极活性物质制备方法中,在上述煅烧步骤之后,还可包括对上述煅烧的正极活性物质进行热处理的步骤。

[0039] 本发明实施例的二次电池包含上述正极活性物质。

[0040] 本发明实施例的包含锂过量型层状氧化物的二次电池用正极活性物质包含用于提高正极活性物质粒子的内部结构稳定性的掺杂剂物质,与现有的多晶锂过量型层状氧化物(OLO)相比,随着一次粒子的单晶化,填充密度得到改善,同时,能量密度也得到改善,粒子的比表面积将减少。

[0041] 并且,与使用现有的多晶锂过量型层状氧化物(OLO)的情况相比,在包含上述正极活性物质的二次电池中,随着比表面积的减少,正极活性物质的表面部将会减少,因此,寿命及电压下降问题将显著减少。

附图说明

[0042] 图1为本发明的比较例及实施例的正极活性物质的扫描电子显微镜(SEM)分析图像。

[0043] 图2a及图2b为本发明比较例及实施例的正极活性物质剖面的扫描电子显微镜分析图像。

[0044] 图3a及图3b示出本发明的比较例及实施例的正极活性物质的能量色散X射线光谱(EDX)仪分析结果。

[0045] 图4及图5示出本发明的比较例及实施例的正极活性物质的X射线衍射(XRD)分析结果。

[0046] 图6为比较进行本发明的比较例及实施例的正极活性物质的X射线衍射(X-Ray Diffraction,XRD)分析时的测定结果及在I(104)中的半值宽度(FWHM(deg.))的图表。

[0047] 图7为比较本发明的比较例及实施例的正极活性物质的填充密度(packing density,g/cc)的图表。

[0048] 图8为比较本发明的比较例及实施例的正极活性物质的比表面积(BET,m^2/g)的图表。

[0049] 图9为比较本发明的比较例及实施例的正极活性物质的初始电压曲线的图表。

[0050] 图10为比较本发明的比较例及实施例的正极活性物质的每单位体积的能量密度的图表。

[0051] 图11为比较本发明的比较例及实施例的正极活性物质的循环次数(cycle number)的容量维持率(capacity retention)的图表。

[0052] 图12为比较本发明的比较例及实施例的正极活性物质的循环次数(cycle number)的容量(capacity)的图表。

[0053] 图13为比较本发明的比较例及实施例的正极活性物质的循环次数(cycle number)的电压维持率(voltage retention)的图表。

[0054] 图14为比较本发明的比较例及实施例的正极活性物质的循环次数(cycle number)的标称电压(nominal Voltage)的图表。

具体实施方式

[0055] 在本说明书中所使用的如“包括”的表现应当理解为具有包括其他实施例的可能性的开放型术语(open-ended terms)。

[0056] 在本说明书中所使用的“优选”及“优选地”是指可以在规定条件下提供规定优点的本发明的实施形态,而并非从本发明的范畴排除其他实施形态。

[0057] 以下,具体说明本发明实施例的正极活性物质。

[0058] 本发明实施例的正极活性物质包含锂过量型层状氧化物。

[0059] 上述锂过量型层状氧化物可以为单斜晶系(monoclinic)结构的Li_2MnO_3与菱形(rhombohedral)结构的$LiMO_2$混合的固溶体相(phase),上述M可以为选自Ni、Co、Mn、M1中的至少一种。

[0060] 并且,本发明实施例的上述锂过量型层状氧化物可以在初始充放电曲线的4.4V区域中呈现出基于Li_2MnO_3的平坦区间(plateau)。本发明实施例的上述锂过量型层状氧化物当初始充电过程时,相对于锂,直至4.4V区域,Li_2MnO_3相处于电化学非活性状态,在4.4V以上的区域,有可能在Li_2MnO_3相引起锂被脱离的反应及氧化反应(oxygen evolution)。

[0061] 本发明实施例的上述锂过量型层状氧化物由以下化学式1表示。

[0062] 化学式1:$rLi_2MnO_3 \cdot (1-r)Li_aNi_xCo_yMn_zM1_{1-(x+y+z)}O_2$

[0063] 其中,上述$0<r\leq0.6$,$0<a\leq1$,$0\leq x\leq1$,$0\leq y<1$,$0\leq z<1$及$0<x+y+z<1$,上述M1为选自Na、K、Mg、Al、Fe、Cr、Y、Sn、Ti、B、P、Zr、Ru、Nb、W、Ba、Sr、La、Ga、Mg、Gd、Sm、Ca、Ce、Fe、Al、Ta、Mo、Sc、V、Zn、Nb、Cu、In、S、B及Bi中的至少一种,

[0064] 相对于选自Ni、Co或Mn中的金属总摩尔数,锂摩尔数的比例(Li/(Ni+Co+Mn))可以为1.1至1.6。

[0065] 在由上述化学式1表示的锂过量型层状氧化物中,相对于在Ni、Co或Mn中所包含的总摩尔数,锂摩尔数的比例(Li/Ni+Co+Mn)可以为1.1至1.6。1.2至1.6。1.2至1.5。1.2至1.4或1.2至1.3。

[0066] 在上述化学式1中,上述x的值可以为大于0至0.5、大于0至0.4、大于0至0.3、大于0至0.2或大于0至0.1。

[0067] 在上述化学式1中,上述y的值可以为大于0至0.5、大于0至0.4、大于0至0.3、大于0至0.2或大于0.1至0.2。

[0068] 并且,相对于Ni总摩尔数,Mn摩尔数的比例(Mn/Ni)可以为1至4.5、1至4、2至4.5、2至4、3至4.5或3至4。

[0069] 本发明的正极活性物质为富锂及富锰的氧化物,可通过将Mn及Li的含量和晶界密度的比例调节成规定范围来更加有效地改善密度及电压下降等问题。

[0070] 本发明的氧化物为层状结构,锂原子层和Ni、Co、Mn或M1的金属原子层可经过氧原子层来形成交替层叠的层状结构。

[0071] 形成上述正极活性物质的层状结构的层的面可以沿着与C轴垂直的方向具有结晶取向性,在此情况下,在上述正极活性物质内包含的锂离子的移动性得到提高,上述正极活性物质的结构稳定性得到增加,当适用于电池时,初始容量特性、输出特性、电阻特性及长期寿命特性可以得到提高。

[0072] 并且,作为一例,包含本发明的上述锂过量型层状氧化物的正极活性物质可具有单晶(single-crystal)结构。

[0073] 在本发明实施例的上述正极活性物质中,一次粒子可以凝集形成二次粒子,上述一次粒子的大小可以为0.01μm至10μm。

[0074] 并且,在本发明实施例的上述正极活性物质中,在构成上述二次粒子的一次粒子中,大小为300nm至5μm的一次粒子可以占据50体积百分比至100体积百分比、70体积百分比至100体积百分比或100体积百分比。

[0075] 并且,在本发明实施例的上述正极活性物质中,在构成上述二次粒子的一次粒子中,大小为300nm至10μm的一次粒子可占据50体积百分比至100体积百分比、70体积百分比至100体积百分比或100体积百分比。

[0076] 并且,作为一例,在上述正极活性物质中,在构成上述二次粒子的一次粒子中,大小为500nm至10μm的一次粒子可占据50体积百分比至100体积百分比、70体积百分比至100体积百分比或100体积百分比。

[0077] 并且,作为一例,在上述正极活性物质中,相对于构成二次粒子的整个一次粒子,大小为1μm至2μm的一次粒子的含量可以为50%至100%。

[0078] 并且,作为一例,在上述正极活性物质中,相对于上述锂过量型层状氧化物整体,大小为1μm至10μm的一次粒子可占据50体积百分比至100体积百分比、70体积百分比至100体积百分比或100体积百分比。

[0079] 并且,作为一例,在上述正极活性物质中,相对于上述锂过量型层状氧化物整体,大小大于1μm的一次粒子可占据50体积百分比至100体积百分比、70体积百分比至100体积

百分比或100体积百分比。

[0080] 并且,作为一例,在上述正极活性物质中,相对于上述锂过量型层状氧化物整体,大小为2μm以上的一次粒子可占据小于50体积百分比至100体积百分比或50体积百分比至70体积百分比。

[0081] 上述一次粒子的大小我粒子的最长长度。

[0082] 并且,作为一例,上述正极活性物质的一次粒子的平均粒径可以为大于500nm至10μm或1μm至10μm。

[0083] 在粒子的粒径分布曲线中,本发明的平均粒径可被定义为与体积累积量的50%相对应的粒径。例如,上述平均粒径可以利用激光衍射法(laser diffractionMethod)来测定。

[0084] 本发明通过增加锂过量型层状氧化物中的一次粒子大小来具有单晶结构,在相同条件下进行煅烧的情况下,当进行X射线衍射分析时,与不包含M1的比较例相比,在包含M1的情况下,在I(104)中的半值宽度(FWHM(deg.))能够以5%至25%、5%至20%、10%至25%或10%至20%比率减少,

[0085] 并且,本发明的正极活性物质通过增加锂过量型层状氧化物中的一次粒子大小来具有单晶结构,与不包含M1的比较例相比,在包含M1的情况下,每单位体积的能量密度(Wh/L)能够以5%至25%、5%至20%、10%至25%或10%至20%比率增加。

[0086] 并且,本发明的正极活性物质通过增加上述锂过量型层状氧化物中的一次粒子大小来具有单晶结构,与不包含M1的比较例相比,在包含M1的情况下,比表面积(BET,m^2/g)能够以20%至80%的比率减少。

[0087] 现有锂过量型层状氧化物在旋转过程中存在电压下降的问题。电压下降因在循环过程中,因过渡金属的移动,从与尖晶石(spinel)类似的结构相转变成立方形(cubic)而引起,这种现象主要发生在正极活性物质的表面部。本发明可通过诱导上述一次粒子的生长来使上述正极活性物质具有单晶,从而增加每单位体积的能量密度,减少比表面积,由此,随着正极活性物质的表面部的减少,可以解决寿命及电压下降的问题。在本发明中,诱导上述一次粒子的生长的内容均包含在nucleation&ostwald ripening&particle aggregation概念。

[0088] 并且,因比表面积的减少,可以解决与电解液发生副反应的问题。

[0089] 在本发明的正极活性物质中,与单晶结构对应的部分越多,越可以改善在多晶中呈现出的电压下降问题。

[0090] 本发明的正极活性物质包含上述化学式1的M1作为诱导一次粒子之间的生长的掺杂剂(dopant)、更优选地,上述M1为起到诱导上述锂过量型层状氧化物的一次粒子之间的生长的熔剂(Flux)的掺杂剂,可以涂敷在格子结构。作为一实施例,在与锂化合物的煅烧步骤中,添加并混合上述熔剂(flux)掺杂剂来一同进行热处理,由此可使一次粒子的大小增加。起到熔剂的作用是指可以起到通过一次粒子之间的生长来使一次粒子的大小增加的掺杂剂的作用。

[0091] 上述M1可以为选自Na、K、Mg、Al、Fe、Cr、Y、Sn、Ti、B、P、Zr、Ru、Nb、W、Ba、Sr、La、Ga、Mg、Gd、Sm、Ca、Ce、Fe、Al、Ta、Mo、Sc、V、Zn、Nb、Cu、In、S、B及Bi中的至少一种,更优选地,可以为选自能够使一次粒子的大小进一步生长来更加适当地调节成特定范围的Ba、Sr、B、P、Y、

Zr、Nb、Mo、Ta及W中的至少一种,最优选地,可以为选自Nb及Ta中的至少一种。

[0092] 在本发明的正极活性物质中,在将在上述一次粒子之间诱导生长的掺杂剂元素在与锂化合物的煅烧步骤中混合来一同进行热处理的情况下,随着正极活性物质的表面部的减少,可以改善寿命及电压下降的问题。

[0093] 本发明的正极活性物质可以在上述正极活性物质的表面和内部均匀地包含上述掺杂剂元素,由此,正极活性物质的结构稳定性得到提高,寿命特性及热稳定性可以得到提高。

[0094] 在本发明的正极活性物质中,相对于上述锂过量型层状氧化物整体,上述M1可包含0.01摩尔百分比至3摩尔百分比。并且,可包含0.1摩尔百分比至2摩尔百分比,更优选地,可包含0.1摩尔百分比至1摩尔百分比。在作为诱导一次粒子的生长的熔剂包含的掺杂剂M1超出上述范围的情况下,形成过量的锂复合氧化物,从而有可能导致容量及效率降低,在小于上述范围的情况下,使一次粒子生长的效果微不足道。

[0095] 并且,本发明实施例的上述二次电池用正极活性物质还可包含由以下化学式2表示的锂过量型层状氧化物。

[0096] 化学式2:Li_aM1O_b

[0097] 其中,上述0＜a≤7,0＜b≤15,M1为选自Ba、Sr、B、P、Y、Zr、Nb、Mo、Ta及W中的至少一种。

[0098] 上述化学式2的Li_aM1O_b可以为诱导一次粒子之间的生长的掺杂剂与锂发生反应来生成的物质。

[0099] 当进行本发明实施例的上述正极活性物质的X射线衍射分析时,在I(104)中的半值宽度(FWHM(deg.))可以为0.1(deg.)至0.25(deg.),上述值可根据锰的含量改变。对此,可通过上述掺杂剂M1的添加及含量调节来调节半值宽度的减少率,从而可以结局寿命及电压下降的问题。

[0100] 并且,可通过上述掺杂剂M1的添加及含量调节进行调节的一实施例的正极活性物质的每单位体积的能量密度(Wh/L)可以为2.7(Wh/L)至4.0(Wh/L)。

[0101] 并且,可通过掺杂剂M1的添加及含量调节进行调节的一实施例的上述正极活性物质的比表面积(BET,m^2/g)可以为0.01(BET,m2/g)至2(BET,m^2/g)。

[0102] 本发明实施例的上述正极活性物质粒子的平均粒径可以为0.1μm至30μm、0.1μm至25μm、0.1μm至20μm、0.1μm至15μm或0.1μm至10μm。

[0103] 包含本发明实施例的锂过量型层状氧化物的正极活性物质可以为通过一次粒子生长形成二次粒子的结构。

[0104] 并且,上述正极活性物质粒子的形态可以为纤维、膜或球状,更优选地,可以为球状。

[0105] 在本说明书中,在粒子的粒径分布曲线中,平均粒径可被定义为与体积累积量的50%相对应的粒径。例如,上述平均粒径可利用激光衍射法(laser diffractionMethod)来测定。

[0106] 并且,上述一次粒子的形状可以为杆(rod)、板形(plate)、球(spherical)、椭圆(ellipse)、盘(disk)或非晶形。优选地,上述一次粒子的形状可以为板形或非晶形中的至少一种。

[0107] 在本发明实施例的上述正极活性物质中,一次粒子的大小可以得到调节,二次粒子内部的上述一次粒子的数量可以达到1个至10000个、1个至1000个、1个至100个及1个至10个。

[0108] 本发明实施例的上述正极活性物质还可包括涂层。

[0109] 上述涂层可包含选自P、Nb、Si、Sn、Al、Pr、Al、Ti、Zr、Fe、Al、Fe、Co、Ca、Mn、Ti、Sm、Zr、Fe、La、Ce、Pr、Mg、Bi、Li、W、Co、Zr、B、Ba、F、K、Na、V、Ge、Ga、As、Sr、Y、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Ir、Ni、Zn、In、Na、K、Rb、Cs、Fr、Sc、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sb、Hf、Ta、Re、Os、Pt、Au、Pb、Bi及Po中的一种以上的涂敷物质,但并不局限于此。

[0110] 上述涂层可通过防止与上述正极活性物质和锂二次电池中的电解液的接触来抑制副反应发生,由此,寿命特性得到提高,填充密度可以增加,根据涂层,可以充当锂离子导体。

[0111] 并且,上述涂层可形成于上述一次粒子的粒界(grain boundary)之间。

[0112] 并且,上述涂层的厚度可以为0.1nm至500nm。

[0113] 上述涂层可形成于上述正极活性物质的整个表面,或可形成于部分表面。

[0114] 并且,上述涂层可以为单层涂层、双层涂层、晶界涂层、均匀涂层或岛状涂层形态。

[0115] 在包含本发明实施例的上述锂过量型层状氧化物的正极活性物质中,上述正极活性物质可包括浓度梯度部,在正极活性物质的粒子的内外部,即,二次粒子的内外部及一次粒子的内外部的至少一部分中,上述Ni、Co、Mn及M1中的至少一个以上的浓度呈现出浓度梯度。

[0116] 在本发明实施例的正极活性物质中,在上述一次粒子的内部可形成锂离子扩散路径。

[0117] 在本发明的实施例的正极活性物质中,形成上述层状结构的层的面可以在一次粒子内沿着与C轴垂直的方向具有结晶取向性,在一次粒子的内部或外部,沿着正极活性物质粒子的中心方向形成锂离子移动路径。

[0118] 以下,具体说明本发明的一实施例的正极活性物质的制备方法。

[0119] 本发明实施例的上述二次电池用正极活性物质制备方法包括如下的步骤,即,制备包含选自Ni、Co及Mn中的至少一种元素的正极活性物质前体。

[0120] 为了制备上述前体,作为镍、钴、锰、掺杂剂的原料物质,可以使用含各个上述金属元素的硫酸盐、硝酸盐、醋酸盐、卤化物、氢氧化物或羟基氧化物等,只要是可以溶解在水等的溶剂,则不会受到限制。

[0121] 并且,为了制备上述前体而可以执行共沉淀(co-precipitation)、喷雾干燥(spray-drying)、固相法、湿磨、流化床干燥法、振动干燥法。

[0122] 本发明实施例的上述二次电池用正极活性物质制备方法执行如下的步骤,即,混合包含作为诱导所制备的上述极活性物质前体的锂化合物及一次粒子之间的生长熔剂包含的作为掺杂剂的上述化学式1的M1的化合物来进行煅烧。

[0123] 在本发明中,在与锂化合物的煅烧步骤中,可添加作为诱导一次粒子之间的生长的熔剂所包含的掺杂剂M1、阻焊剂,从而,随着使一次粒子生长来减少正极活性物质的表面部,可以解决寿命及电压下降的问题。

[0124] 在本发明的二次电池用正极活性物质制备方法中,上述锂化合物可以使用含锂硫

酸盐、硝酸盐、醋酸盐、碳酸盐、草酸盐、柠檬酸盐、卤化物、氢氧化物或羟基氧化物等，但并不局限于此。

[0125] 并且，上述煅烧步骤的温度可以为750℃至950℃、800℃至950℃、850℃至950℃。

[0126] 并且，在制备上述前体的步骤之后及以下说明的煅烧步骤之前，还可包括对所制备的前体进行焙烧的步骤，上述焙烧步骤的温度可以为300℃至600℃、400℃至600℃、500℃至600℃。

[0127] 焙烧上述前体的步骤可以反复温度的上升及维持，或者可以按升温、维持、冷却、再升温、维持及冷却的顺序执行。

[0128] 并且，在上述煅烧步骤之后，还可包括冲洗及干燥上述煅烧的正极活性物质的步骤。

[0129] 并且，上述步骤之后，可包括在正极活性物质内部或外部形成涂层的步骤，上述涂层可通过干涂，湿涂、CVD涂覆或ALD涂覆方法形成。但是，上述涂覆方法只要可以在上述正极活性物质的一部分形成涂层，则不受特别限制。

[0130] 针对上述正极活性物质的制备方法，均可以适用在上述正极活性物质记载的内容。

[0131] 本发明实施例的二次电池包含上述正极活性物质。

[0132] 上述正极活性物质如上，粘结剂、导电材料及溶剂只要是可用于二次电池及正极集电体上，则不受到特殊限制。

[0133] 具体地，上述锂二次电池可包括正极、负极及电解质，上述负极与上述正极相向，上述电解质形成于上述正极与上述负极之间，只要是可用作二次电池，则不受到特殊限制。

[0134] 以下，通过实施例更加详细说明本发明。本发明的范围并不局限于这些实施例。

[0135] 实施例1.制备正极活性物质

[0136] 合成

[0137] 利用共沉淀法(co-precipitationMethod)合成了球形的$Ni_{0.2}Co_{0.}1Mn_{0.7}CO_3$前体。

[0138] 在90L级的反应器中，向以20:10:70的摩尔比(mole ratio)混合和$NiSO_4 \cdot 6H_2O$，$CoSO_4 \cdot 7H_2O$，及$MnSO_4 \cdot H_2O$的2.5M的复合过渡金属硫酸水溶液投入25重量百分比的$NaCO_3$和28重量百分比的NH_4OH。在此情况下，反应器内的pH维持8.0至11.0，温度维持45℃至50℃。并且，向反应器投入作为不活性气体的N_2来防止所制备的前体发生氧化。在完成合成搅拌之后，利用压滤器(Filter Press,F/P)装置来进行洗涤及脱水。最终，以120℃的温度干燥脱水品2日，并通过75μm(200Mesh)筛进行过滤来获取4μm至20μm的$Ni_{0.2}Co_{0.1}Mn_{0.7}CO_3$前体。

[0139] 焙烧

[0140] 在Box煅烧炉中，在O_2或Air(50L/min)环境下维持所制备的上述前体，每分钟升温2℃来在550℃温度条件下维持1小时之6小时之后进行炉冷(furnace cooling)。

[0141] 煅烧

[0142] 针对上述焙烧的前体，以使Li/(Ni+Co+Mn)比例达到1.45的方式称量LiOH或Li_2CO_3，作为诱导一次粒子之间的生长的熔剂掺杂剂(Flux dopant)称量0.3摩尔百分比的Nb_2O_5并使用混合器(ManualMixer,MM)进行混合。

[0143] 在Box煅烧炉中，在O_2或Air(50L/min)换将下维持混合品，每分钟升温2℃，在煅烧温度900℃的温度条件下维持7小时至12小时之后进行炉冷(furnace cooling)来制备正极

活性物质。

[0144] 在实施例1中制备的正极活性物质的组合为Li:Ni:Co:Mn:Nb＝15.3:15.1:9.3:59.8:0.4(wt%)。

[0145] 实施例2.制备正极活性物质

[0146] 在上述实施例1的煅烧步骤中,除作为熔剂掺杂剂(Flux dopant)混合0.6摩尔百分比的Nb_2O_5之外,通过与上述实施例1相同的方法制备正极活性物质。

[0147] 在实施例2中制备的正极活性物质的组合为Li:Ni:Co:Mn:Nb＝15.0:14.8:9.3:60.0:0.8(wt%)。

[0148] 比较例1.制备正极活性物质

[0149] 在上述实施例1的煅烧步骤中,除作为熔剂掺杂剂(Flux dopant)不混合Nb_2O_5之外,通过与上述实施例1相同的方法制备了正极活性物质。

[0150] 比较例2.制备正极活性物质

[0151] 在上述实施例2的煅烧步骤中,除作为熔剂掺杂剂(Flux dopant)混合Ammonium niobate oxalate($C_4H_4NNbO_9xH_2O$)之外,通过与上述实施例2相同的方法制备正极活性物质。

[0152] 实验例.扫描电子显微镜测定

[0153] 通过扫描电子显微镜测定在上述实施例及比较例中制备的正极活性物质,将其结果呈现在图1中。

[0154] 根据图1,可确认与比较例1相比,上述实施例的正极活性物质的一次粒子的大小增加,以增加作为诱导一次粒子之间的生长的熔剂掺杂剂(Flux dopant)添加的Nb_2O_5的添加量。

[0155] 在通过本发明的实施例制备的正极活性物质的情况下,一次粒子的大小为300nm至5μm,从而可以确认能够调节成sub-micron大小的一次粒子,而并非为现有的nano大小的一次粒子。

[0156] 在比较例2的情况下,Nb化合物添加了相同的0.6摩尔百分比,但是,在比较例1中所使用的Nb化合物不相同,从而,与少添加0.3摩尔百分比的Nb的实施例1相比,可以确认粒子大小变小。

[0157] 实验例.剖面扫描电子显微镜测定

[0158] 通过扫描电子显微镜测定在上述实施例及比较例中制备的正极活性物质的剖面,并将其结果呈现在图2a及图2b中。

[0159] 图2a为在上述比较例1中制备的正极活性物质的剖面扫描电子显微镜图像,可以确认存在于正极活性物质的二次粒子的外部的一次粒子,并可以确认存在于二次粒子的内部的一次粒子的大小。

[0160] 相反,图2b为在上述实施例2中制备的正极活性物质的剖面扫描电子显微镜图像,可以确认存在于正极活性物质的二次粒子的外部的一次粒子,并可以确认存在于二次粒子的内部的一次粒子的大小的生长。

[0161] 实验例.能量色散X射线光谱仪测定

[0162] 测定在上述实施例及比较例中制备的正极活性物质的能量色散X射线光谱仪照片,将其结果呈现在图3a及图3b中。

[0163] 根据图3a,示出添加在上述实施例2中制备的熔剂掺杂剂(Flux dopant)的正极活性物质的能量色散X射线光谱仪结果,可以确认在粒子内均匀地包含Ni、Co及Mn和作为诱导一次粒子之间的生长的熔剂掺杂剂(Flux dopant)添加的Nb。

[0164] 图3b示出未添加在上述比较例1中制备的熔剂掺杂剂(Flux dopant)的正极活性物质的能量色散X射线光谱仪结果,可以确认在粒子内仅均匀地包含Ni、Co及Mn元素。

[0165] 实验例.X射线衍射分析

[0166] 在本发明的实施例或比较例中制备的正极活性物质的X射线衍射分析结果呈现在图4至图6。X射线衍射分析在$CuK\alpha radiation = 1.5406\,Å$波长中使用。

[0167] 在图4中,可以确认在的添加熔剂掺杂剂的情况下,当进行X射线衍射分析时,作为锂过量型层状氧化物的major peak I(003)以低的角度移动(shifting)。这可以是作为熔剂掺杂剂的Nb向锂过量型层状氧化物格子内涂敷的证据。

[0168] 在图5中,可以确认在通过本发明的实施例2混合Nb的情况下,在X射线衍射分析中呈现出基于Li_3NbO_4的峰值。

[0169] 在图6中,可以确认与比较例相比,当进行上述实施例的正极活性物质的X射线衍射分析时,在I(104)中的半值宽度(FWHM(deg.))减少,越增加诱导一次粒子之间的生长的熔剂掺杂剂(Flux dopant)的含量,半值宽度减少。

[0170] 更具体地,可以确认作为诱导一次粒子之间的生长的熔剂掺杂剂(Flux dopant),通过添加0.3摩尔百分比的Nb来调节成7.5%的减少率,添加0.6摩尔百分比来调节成17.3%的减少率。即使在相同温度条件下进行煅烧,也可以通过添加掺杂剂来调节一次粒子的大小,接着,可以调节在I(104)中的半值宽度。

[0171] 实验例.填充密度(packing density)测定

[0172] 根据图7,可以确认与上述比较例相比,上述实施例的正极活性物质的填充密度(packing density,g/cc)增加,熔剂掺杂剂的含量越增加,填充密度(packing density,g/cc)增加。

[0173] 实验例.比表面积测定

[0174] 根据图8,可以确认与比较例相比,上述实施例的正极活性物质的比表面积(BET,m^2/g)减少,熔剂掺杂剂(Flux dopant)的含量越增加,比表面积(BET,m^2/g)增加。更具体地,可以确认,若作为熔剂掺杂剂(Flux dopant)而添加0.3摩尔百分比的Nb,则比表面积(BET,m^2/g)减少60%,若添加0.6摩尔百分比,则比表面积(BET,m^2/g)减少80%以上。

[0175] 实验例.测定电化学特性

[0176] 根据图9,与其他比较例相比,在规定步骤中添加诱导一次粒子的生长的熔剂掺杂剂(Flux dopant)的实施例的情况下,包含锂过量型层状氧化物的正极活性物质的初始充电放电容量的增加将会通过熔剂掺杂剂(Flux dopant)增加板间(inter-slab),并且,随着离子导体涂层的存在,锂离子(Li-ion)的动力学(kinetics)增加。

[0177] 根据图10,可以确认与比较例相比,上述实施例的正极活性物质的每单位体积的能量密度(Wh/L)增加,熔剂掺杂剂(Flux dopant)的含量越增加,上述能量密度(Wh/L)增加。更具体地,可以确认作为熔剂掺杂剂(Flux dopant)添加0.3摩尔百分比的Nb来调节成9.1%的增加率,通过添加0.6摩尔百分比来调节成14.9%的增加率。

[0178] 根据图11,可以确认与其他比较例相比,在煅烧步骤中添加熔剂掺杂剂(Flux

dopant)的实施例的情况下,压电特性优秀,熔剂掺杂剂(Flux dopant)的含量越增加,基于循环次数(cycle number)的容量维持率(capacity retention)得到维持。

[0179] 根据图12,可以确认与其他比较例相比,在煅烧步骤中添加熔剂掺杂剂(Flux dopant)的实施例的情况下,电压特性优秀,熔剂掺杂剂(Flux dopant)的含量越增加,基于循环次数(cycle number)的容量(capacity)得到维持。

[0180] 根据图13,可以确认与其他比较例相比,在煅烧步骤中添加熔剂掺杂剂(Flux dopant)的实施例的情况下,压电特性优秀,熔剂掺杂剂的含量越增加,基于循环次数(cycle number)的电压维持率(voltage retention)得到维持。

[0181] 根据图14,可以确认与其他比较例相比,在煅烧步骤中添加熔剂掺杂剂(Flux dopant)的实施例的情况下,压电特性优秀,熔剂掺杂剂的含量越增加,基于循环次数(cycle number)的标称电压(nominalVoltage)得到维持。

[0182] 上述实验结果呈现在以下表1中。

[0183] 表1

[0184]

	物品（ITEM）		比较例 1	比较例 2	实施例 1	实施例 2
初期（@45℃）0.1C 2.0-4.6V	CH.	mAh/g	311	312	314	317
	DCH.		283	288	288	288
	Eff.	%	91	92	92	91
寿命（@45℃）1 C/1 C	循环寿命（Cycle Life)(40 cy.)		33	57	57	85

[0185]

2.0-4.6V	电压衰减（Voltage Decay）（40 cy.）		94.2	94.7	94.7	96.5

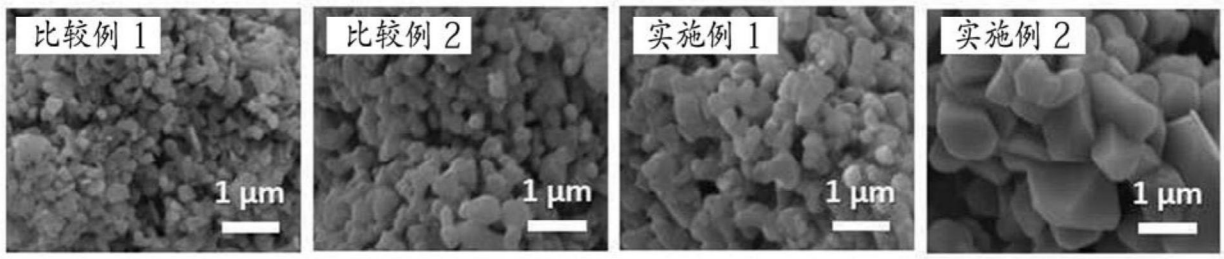

比较例 1
1 μm
比较例 2
1 μm
实施例 1
1 μm
实施例 2
1 μm

图1

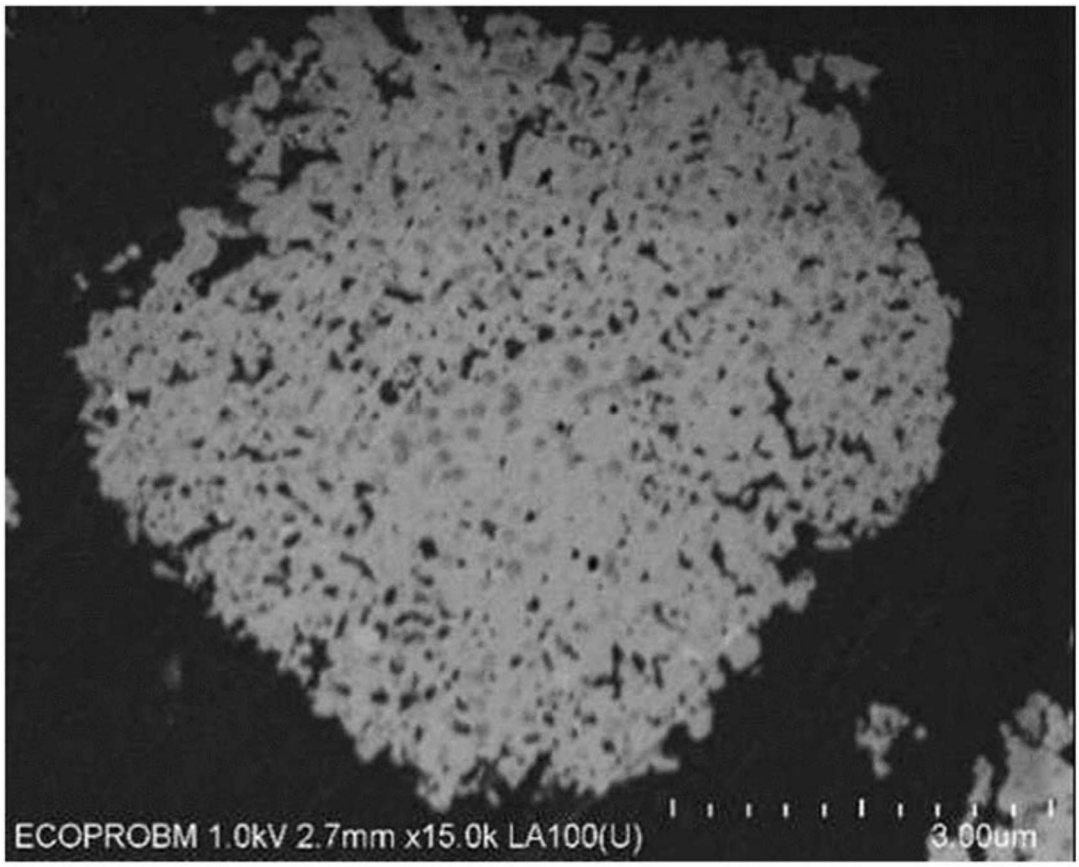

ECOPROBM 1.0kV 2.7mm x15.0k LA100(U)
3.00um

图2A

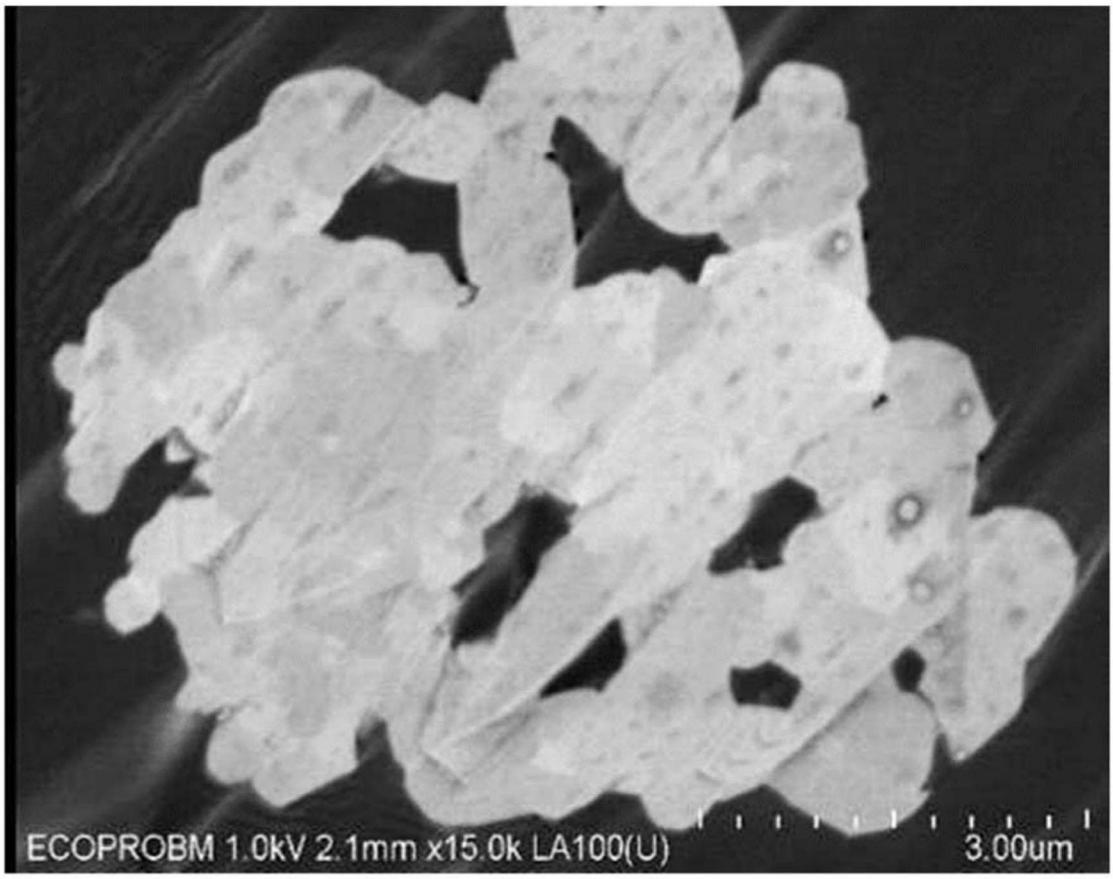

ECOPROBM 1.0kV 2.1mm x15.0k LA100(U)
3.00um

图2B

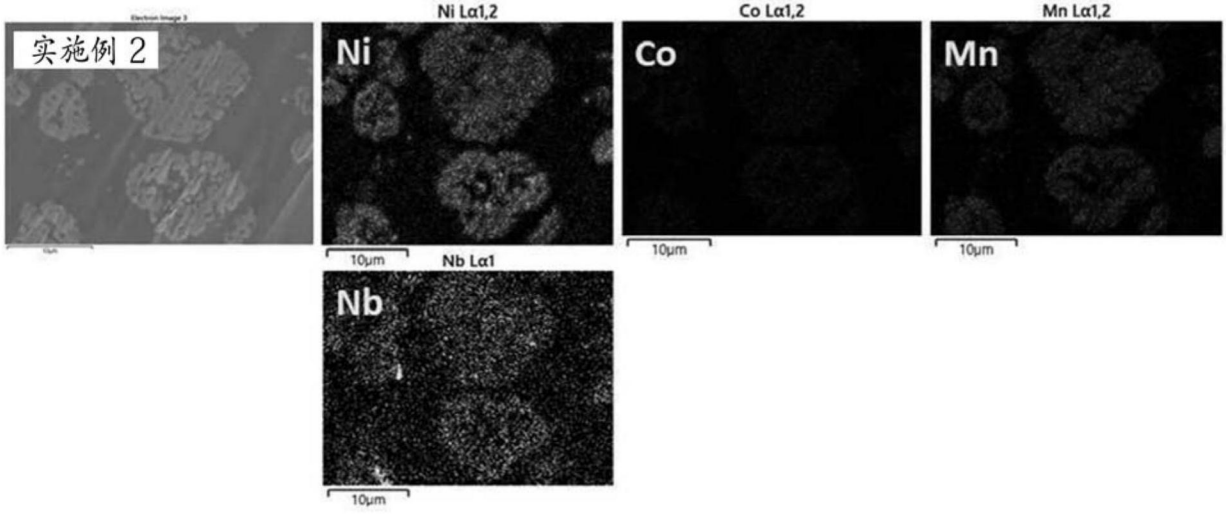

实施例 2
Ni Lα1,2
Ni
10μm
Co Lα1,2
Co
10μm
Mn Lα1,2
Mn
10μm
Nb Lα1
Nb
10μm

图3a

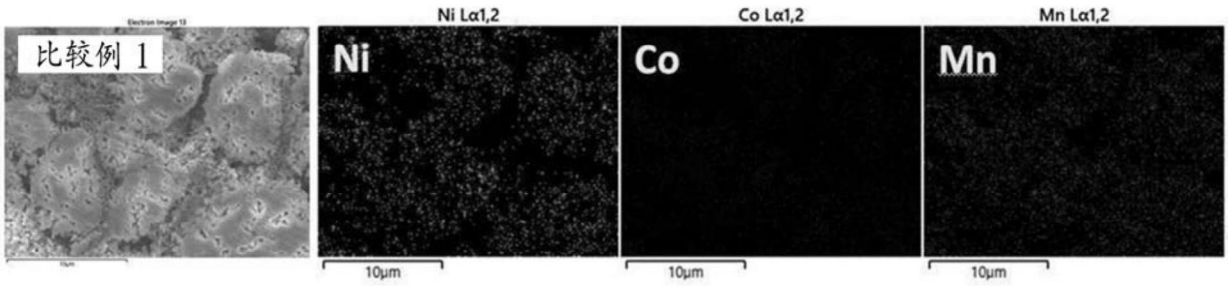

比较例 1
Ni Lα1,2
Ni
Co Lα1,2
Co
Mn Lα1,2
Mn
10μm
10μm
10μm

图3b

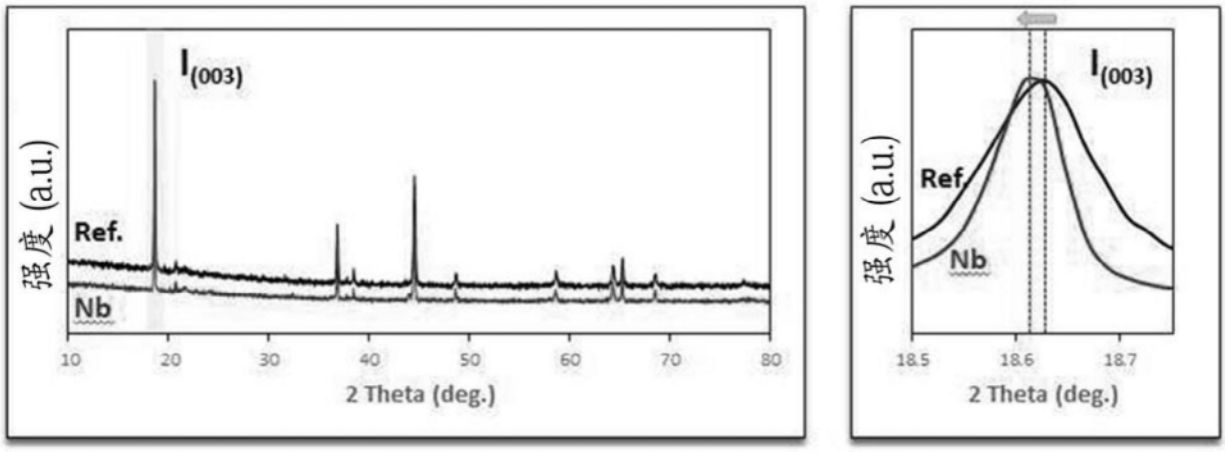

I(003)
Ref.
Nb
强度 (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2 Theta (deg.)
I(003)
Ref
Nb
强度 (a.u.)
18.5
18.6
18.7
2 Theta (deg.)

图4

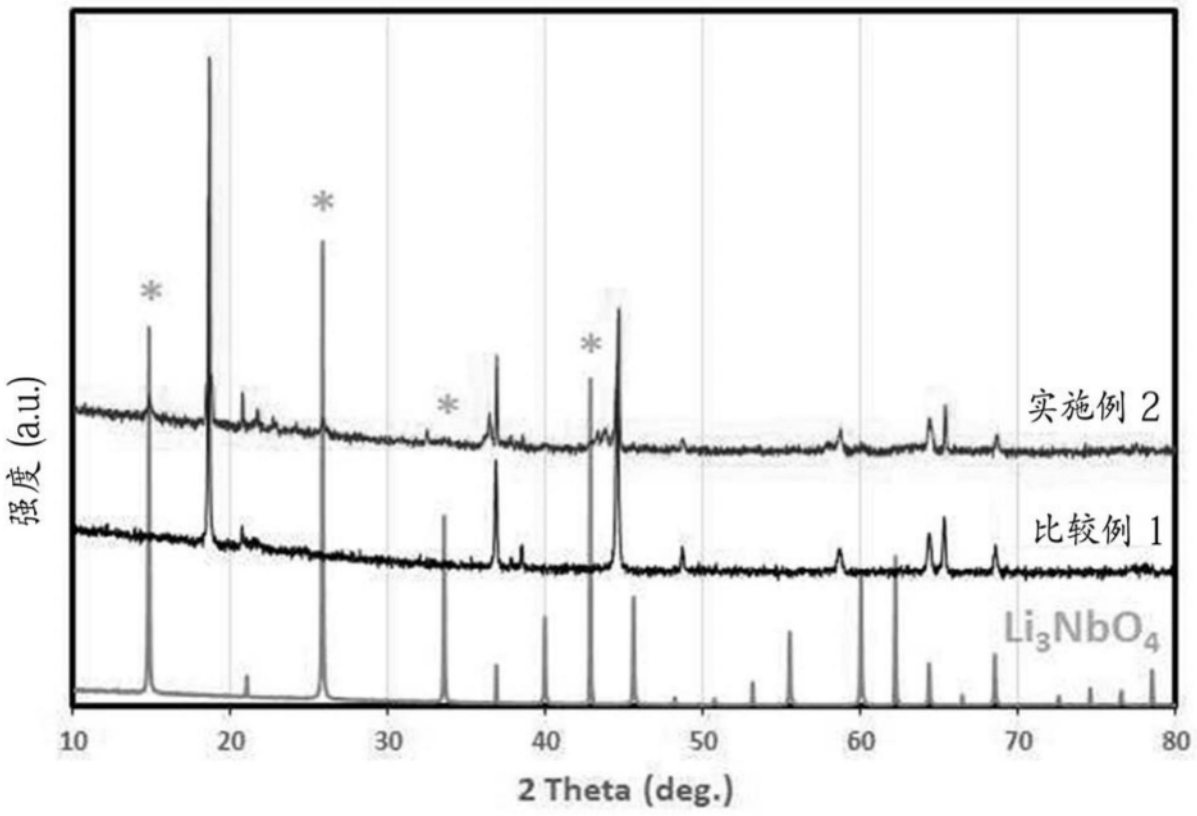


图5

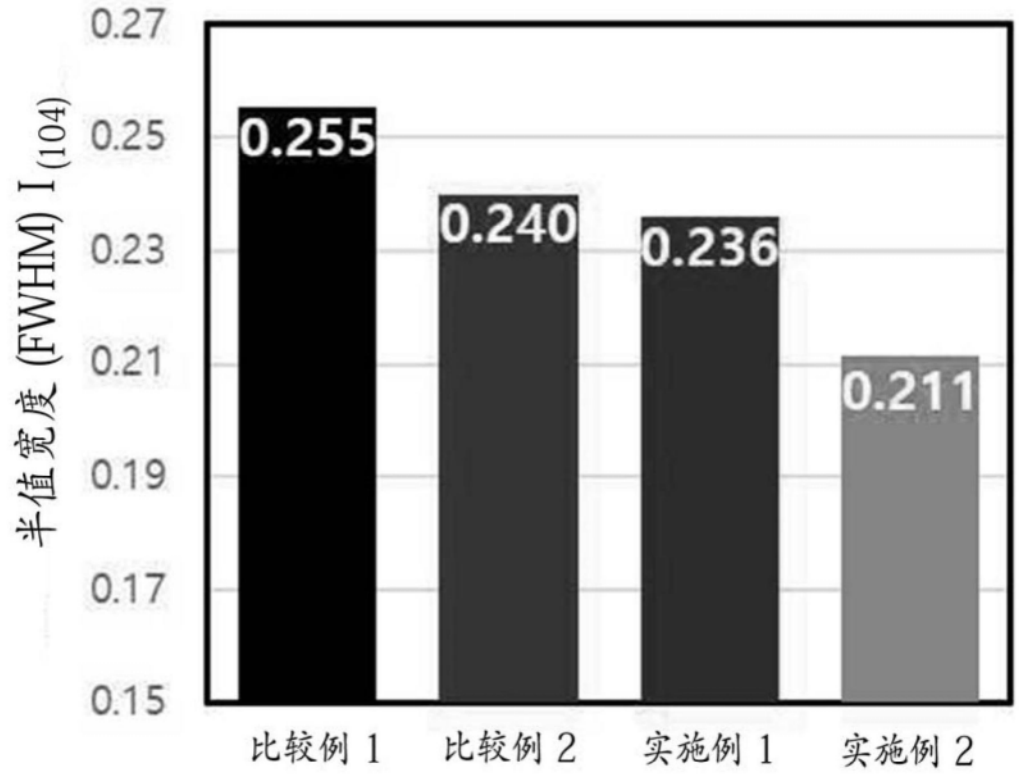

0.27
0.25
0.23
0.21
0.19
0.17
0.15
半值宽度 (FWHM) I(104)
0.255
0.240
0.236
0.211
比较例 1
比较例 2
实施例 1
实施例 2

图6

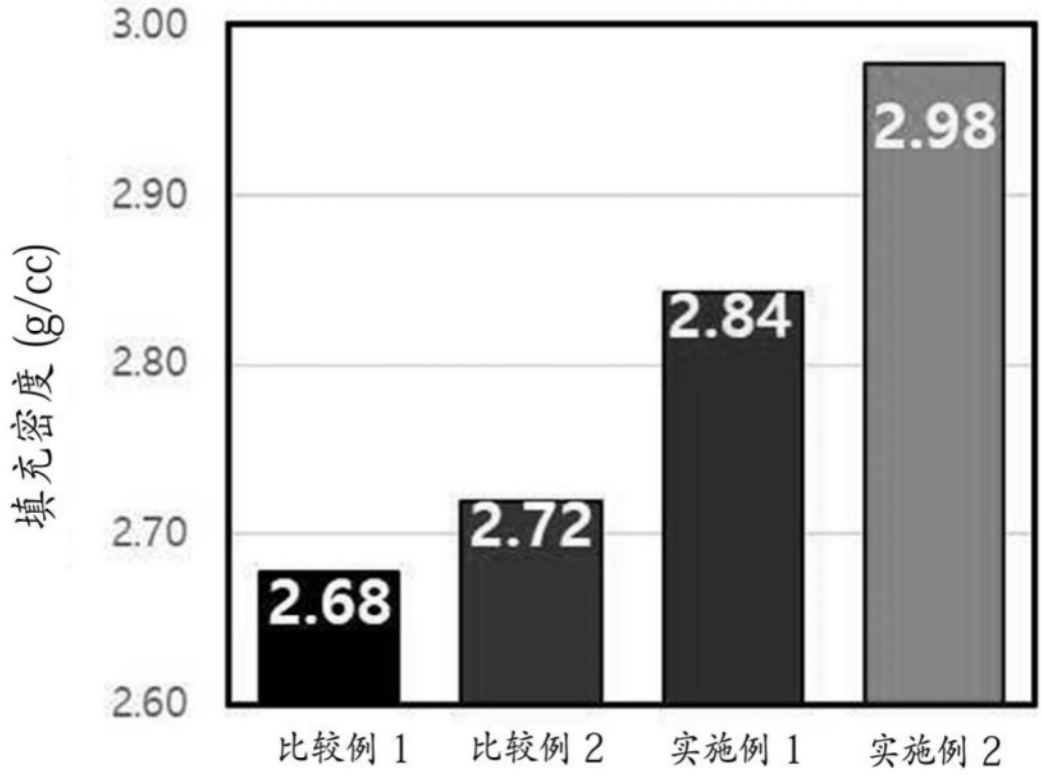

3.00
2.90
2.80
2.70
2.60
填充密度 (g/cc)
2.68
2.72
2.84
2.98
比较例 1
比较例 2
实施例 1
实施例 2

图7

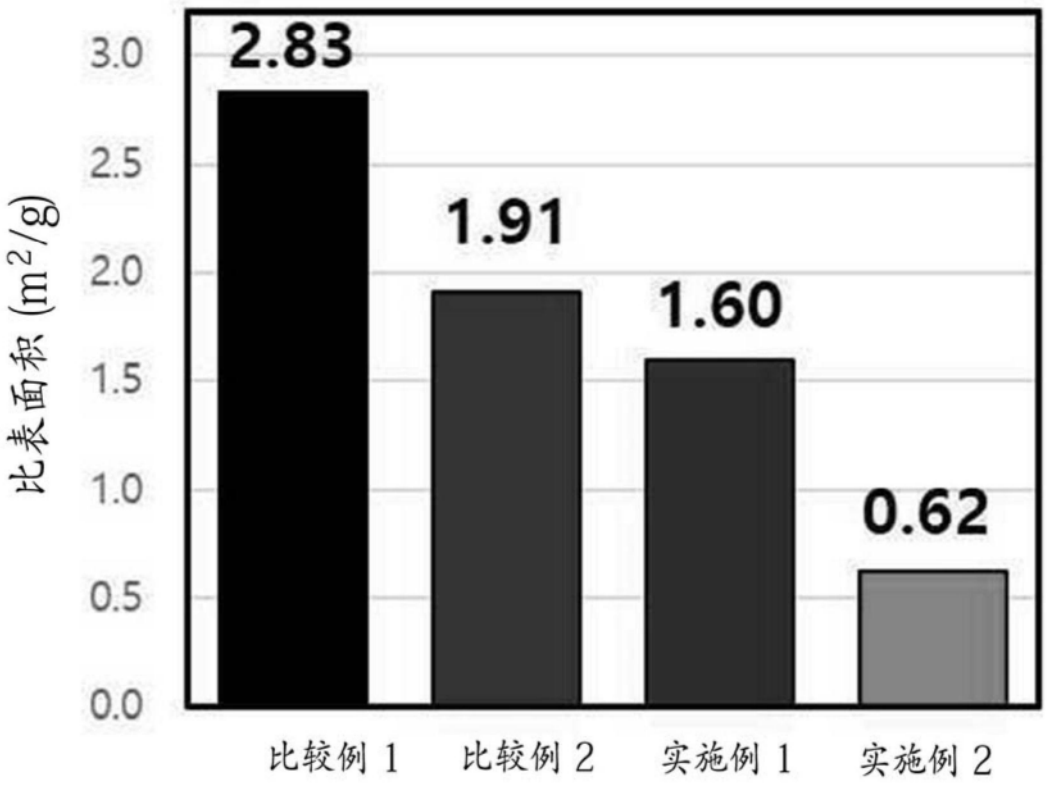

2.83
1.91
1.60
0.62
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
比表面积 (m²/g)
比较例 1
比较例 2
实施例 1
实施例 2

图8

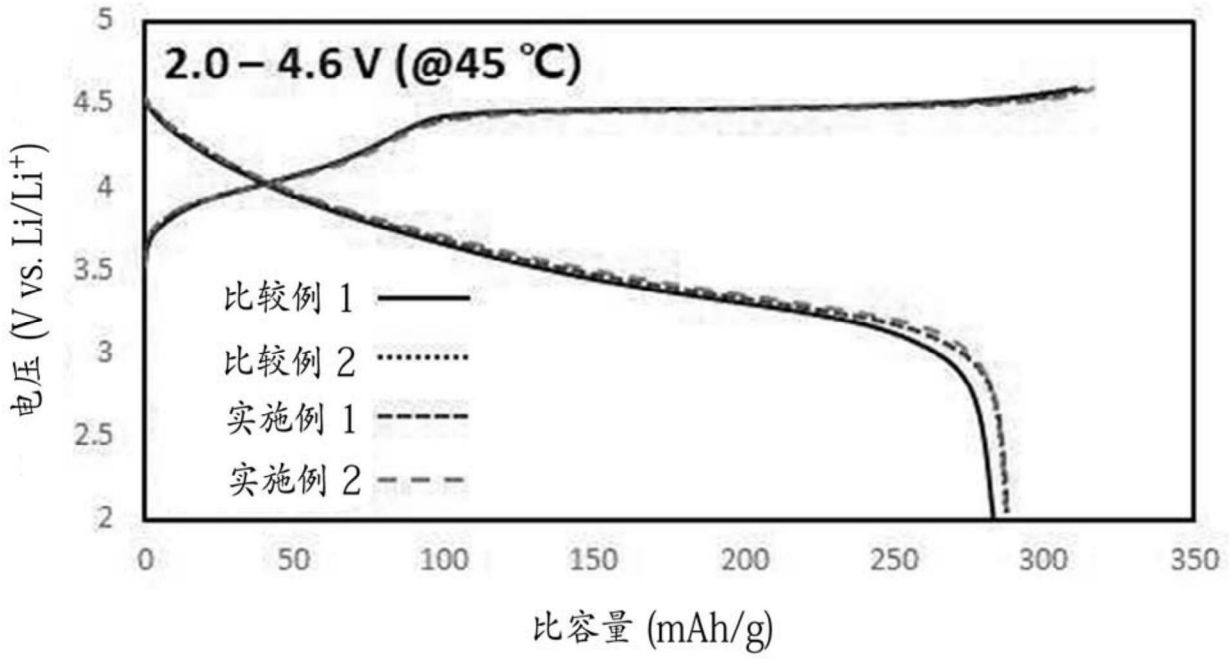

2.0 – 4.6 V (@45 ℃)
5
4.5
4
3.5
3
2.5
2
电压 (V vs. Li/Li⁺)
比较例 1
比较例 2
实施例 1
实施例 2
0
50
100
150
200
250
300
350
比容量 (mAh/g)

图9

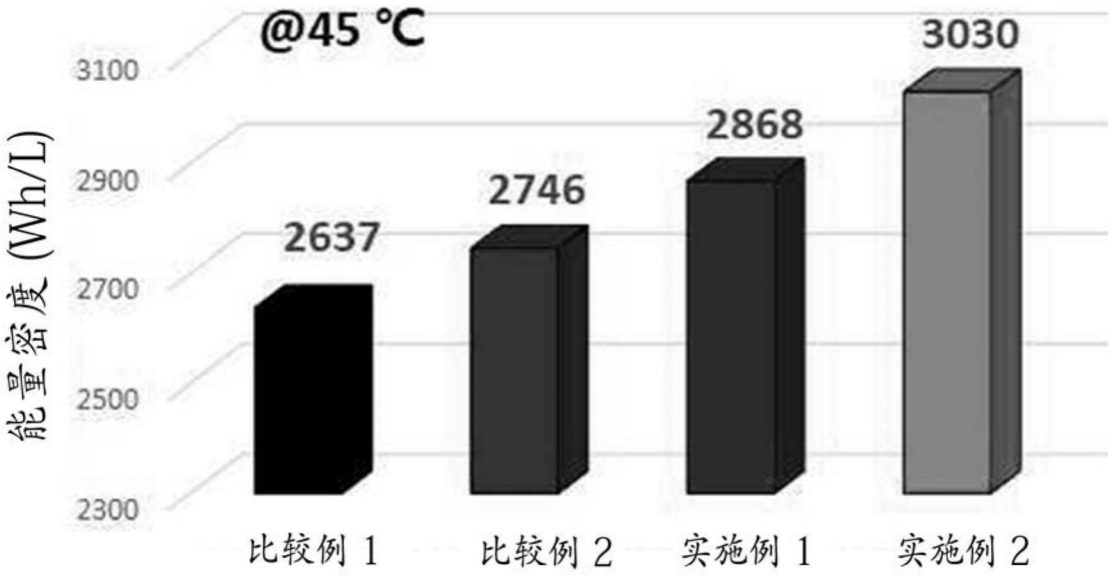

@45 ℃
能量密度 (Wh/L)
3100
2900
2700
2500
2300
2637
2746
2868
3030
比较例 1
比较例 2
实施例 1
实施例 2

图10

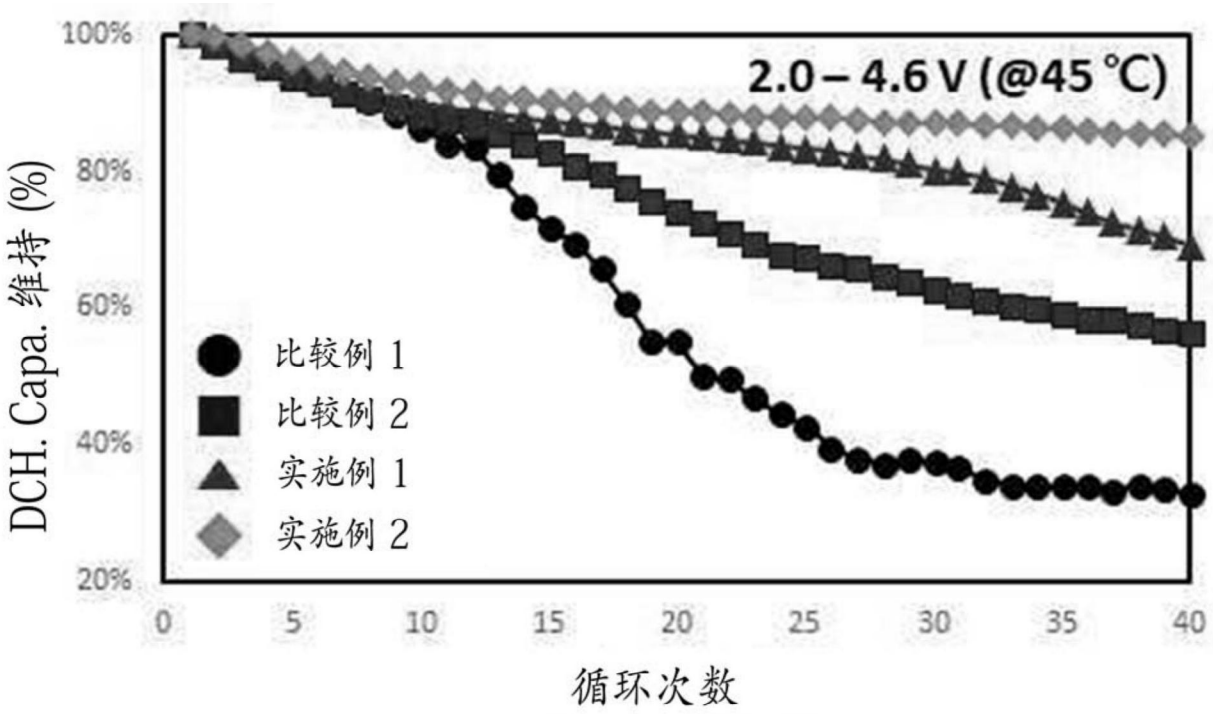

2.0－4.6 V (@45 ℃)
DCH. Capa. 维持 (%)
100%
80%
60%
40%
20%
0
5
10
15
20
25
30
35
40
循环次数
比较例 1
比较例 2
实施例 1
实施例 2

图11

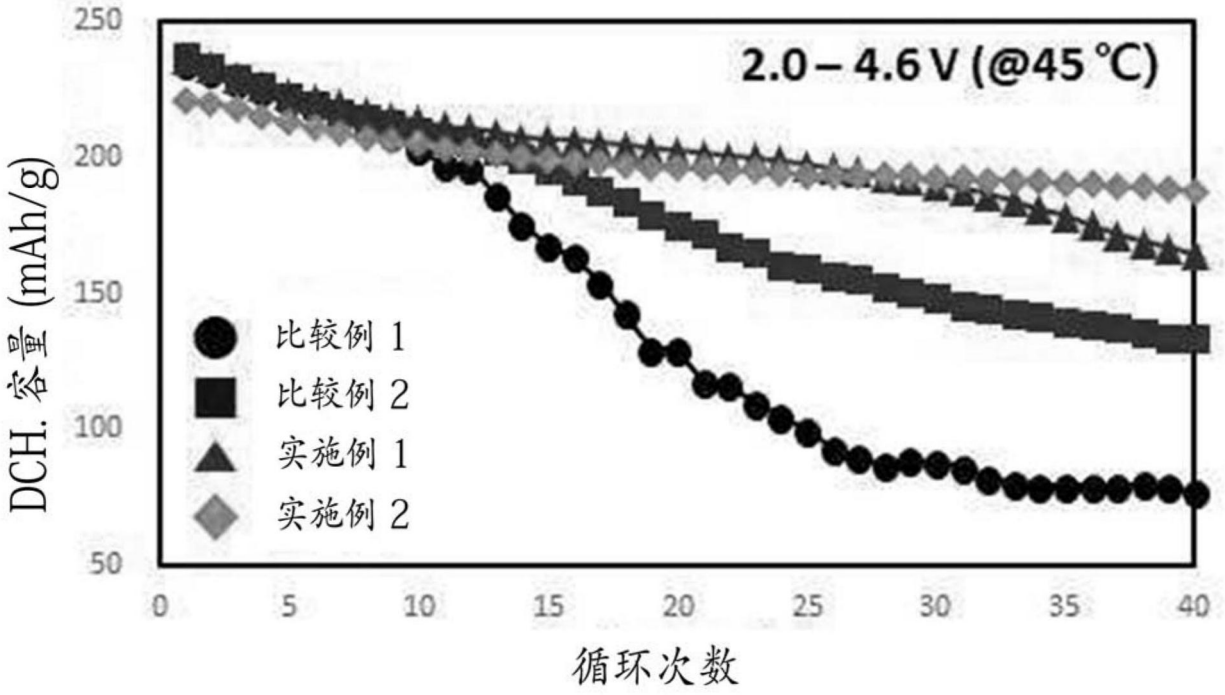

2.0－4.6V (@45℃)
DCH. 容量 (mAh/g)
250
200
150
100
50
0
5
10
15
20
25
30
35
40
循环次数
比较例 1
比较例 2
实施例 1
实施例 2

图12

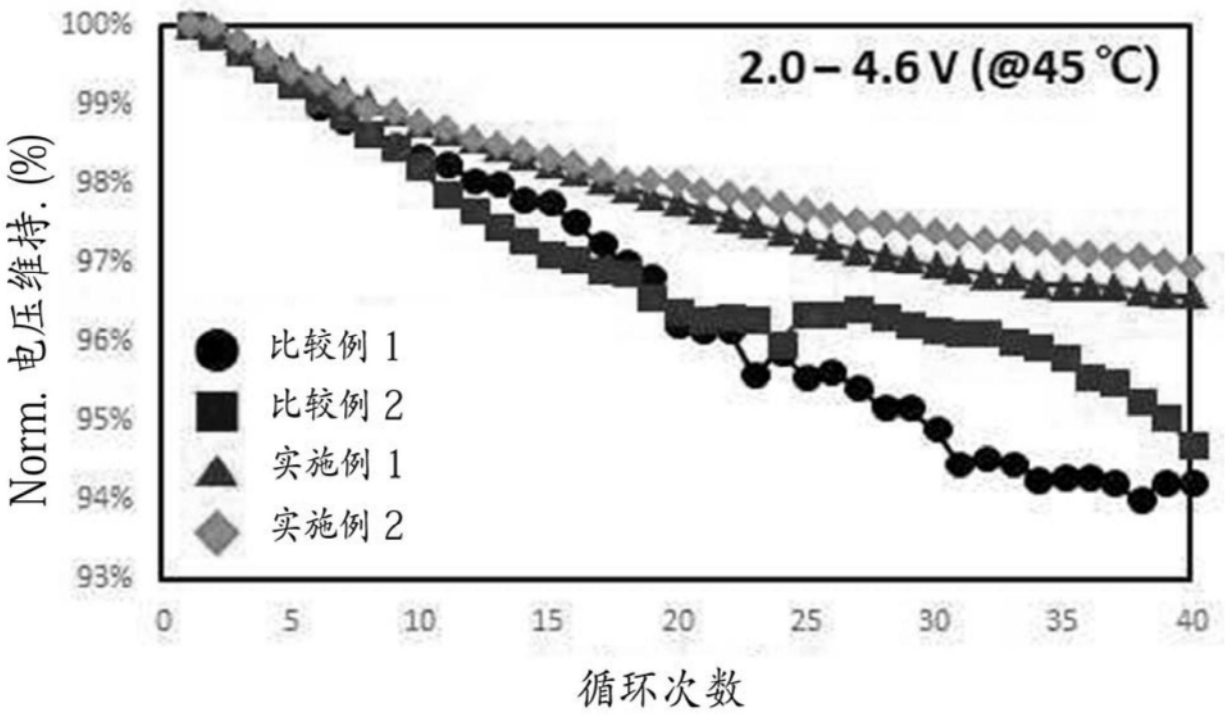

2.0－4.6V (@45℃)
Norm. 电压维持. (%)
100%
99%
98%
97%
96%
95%
94%
93%
0
5
10
15
20
25
30
35
40
循环次数
比较例 1
比较例 2
实施例 1
实施例 2

图13

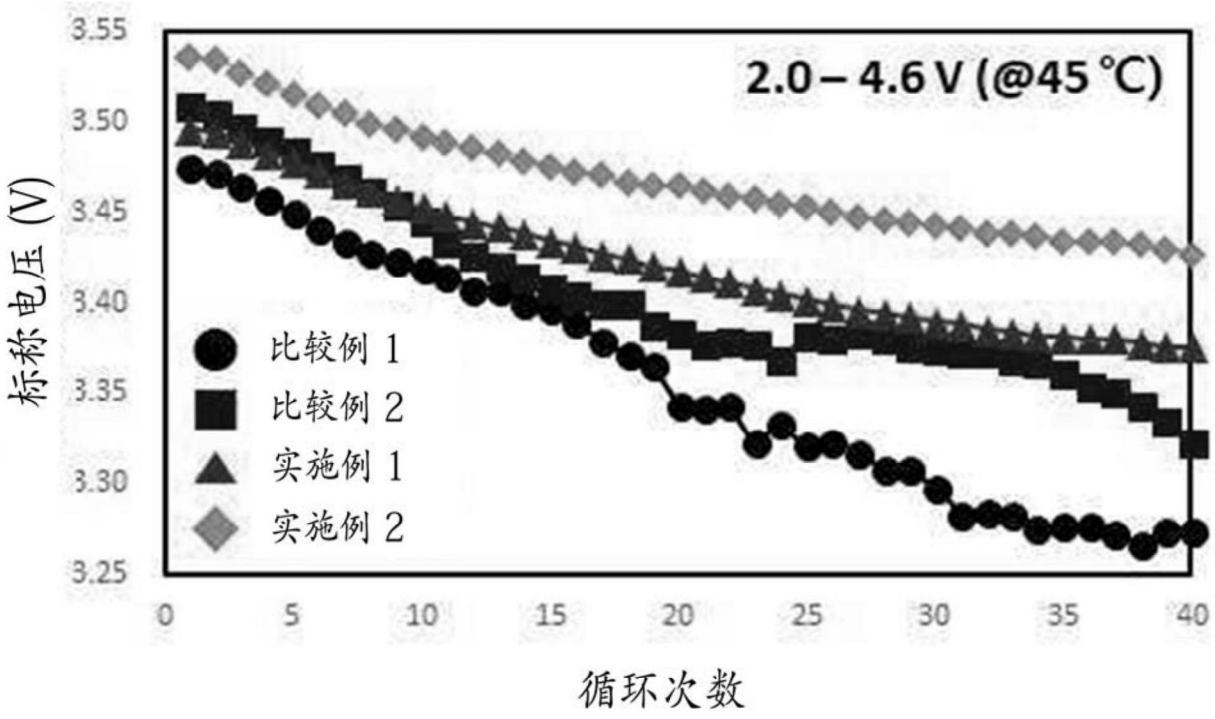

2.0－4.6V (@45℃)
标称电压 (V)
3.55
3.50
3.45
3.40
3.35
3.30
3.25
0
5
10
15
20
25
30
35
40
循环次数
比较例 1
比较例 2
实施例 1
实施例 2

图14