(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104835950 B
(45)授权公告日 2017.10.24

(21)申请号 201410658134.2

(22)申请日 2014.11.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104835950 A

(43)申请公布日 2015.08.12

(30)优先权数据
10-2014-0015519 2014.02.11 KR

(73)专利权人 蔚山科学技术院
地址 韩国蔚山广域市

(72)发明人 曺在弼 卢美正

(74)专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018
代理人 康泉 王珍仙

(51)Int.Cl.
H01M 4/48(2010.01)
H01M 4/525(2010.01)
H01M 4/1391(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件
CN 1399363 A,2003.02.26,
Xunhui Xiong等.“Enhanced electrochemical properties of lithium-reactive V2O5 coated on the LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2 cathode material for lithium ion batteries at 60°C”.《Journal of Materials Chemistry A》.2012,第1卷(第4期),第1284～1288页.
Xunhui Xiong等.“Enhanced electrochemical properties of lithium-reactive V2O5 coated on the LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2 cathode material for lithium ion batteries at 60°C”.《Journal of Materials Chemistry A》.2012,第1卷(第4期),第1284～1288页.

审查员 朱碧玉

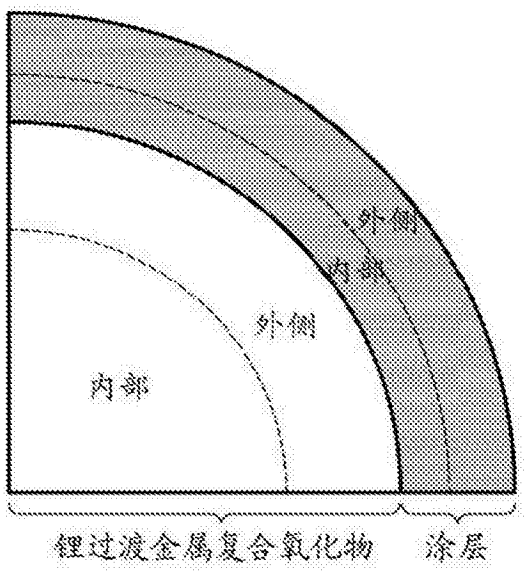
权利要求书2页 说明书10页 附图15页

(54)发明名称

正极活性物质、其制备方法以及可再充电锂电池

(57)摘要

公开了用于可再充电锂电池的正极活性物质、其制备方法及包括它的可再充电锂电池，所述用于可再充电锂电池的正极活性物质包括含镍的锂过渡金属复合氧化物和位于所述锂过渡金属复合氧化物表面上的涂层，其中所述涂层包括氧化钒、锂钒氧化物或它们的组合。



CN 104835950 B

1.一种用于可再充电锂电池的正极活性物质,包括:

含镍的锂过渡金属复合氧化物;和

位于所述锂过渡金属复合氧化物表面上的涂层,

其中所述涂层的外侧包括V_2O_5,并且所述涂层的内部包括$Li_cV_2O_5$,$0.05 \leq c \leq 6$,

其中,所述锂过渡金属复合氧化物的内部包括由以下化学式1表示的化合物,并且所述锂过渡金属复合氧化物的外侧包括由以下化学式2表示的化合物:

[化学式1]

$Li_aNi_xM^1_yM^2_zO_2$

其中,在以上化学式1中,M^1和M^2相同或不同,并且选自Co、Mn、Al、Ti、Mg或Zr,$1 \leq a \leq 1.05$,$0.6 \leq x < 1$,$0.01 < y \leq 0.35$,且$0.01 < z \leq 0.35$,

[化学式2]

$Li_aNi_xM^1_yM^2_zV_tO_2$

其中,在以上化学式2中,M^1和M^2相同或不同,并且选自Co、Mn、Al、Ti、Mg或Zr,$1 \leq a \leq 1.05$,$0.6 \leq x < 1$,$0.01 < y \leq 0.35$,$0.01 < z \leq 0.35$,且$0.001 < t \leq 0.02$。

2.根据权利要求1所述的用于可再充电锂电池的正极活性物质,其中基于过渡金属的总量,所述锂过渡金属复合氧化物包括60mol%或更多的镍。

3.根据权利要求1所述的用于可再充电锂电池的正极活性物质,其中,基于100摩尔份的所述锂过渡金属复合氧化物中的过渡金属,所述涂层的含量为0.1摩尔份至5摩尔份。

4.一种制备用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法,包括:

制备含镍的锂过渡金属复合氧化物;

将所述锂过渡金属复合氧化物与钒原料混合;

通过喷雾干燥所得混合物或使用溶胶-凝胶法在所述锂过渡金属复合氧化物的表面上涂布所述钒原料;

热处理在表面上涂布有所述钒原料的所述锂过渡金属复合氧化物,其中,所述锂过渡金属复合氧化物的内部包括由以下化学式1表示的化合物,并且所述锂过渡金属复合氧化物的外侧包括由以下化学式2表示的化合物:

[化学式1]

$Li_aNi_xM^1_yM^2_zO_2$

其中,在以上化学式1中,M^1和M^2相同或不同,并且选自Co、Mn、Al、Ti、Mg或Zr,$1 \leq a \leq 1.05$,$0.6 \leq x < 1$,$0.01 < y \leq 0.35$,且$0.01 < z \leq 0.35$,

[化学式2]

$Li_aNi_xM^1_yM^2_zV_tO_2$

其中,在以上化学式2中,M^1和M^2相同或不同,并且选自Co、Mn、Al、Ti、Mg或Zr,$1 \leq a \leq 1.05$,$0.6 \leq x < 1$,$0.01 < y \leq 0.35$,$0.01 < z \leq 0.35$,且$0.001 < t \leq 0.02$;以及

获得在所述锂过渡金属复合氧化物的表面上具有涂层的正极活性物质,所述涂层的外侧包括V_2O_5,并且所述涂层的内部包括$Li_cV_2O_5$,$0.05 \leq c \leq 6$。

5.根据权利要求4所述的方法,其中所述含镍的锂过渡金属复合氧化物的制备包括:

在共沉淀法中制备含镍的过渡金属氢氧化物;

将所述含镍的过渡金属氢氧化物与锂原料混合;以及

热处理所得混合物。

6.根据权利要求4所述的方法，其中，在所述锂过渡金属复合氧化物和所述钒原料的混合过程中，

基于100摩尔份的在所述锂过渡金属复合氧化物中的过渡金属，加入0.1摩尔份至5摩尔份的所述钒原料。

7.根据权利要求4所述的方法，其中对表面上涂布有所述钒原料的所述锂过渡金属复合氧化物的热处理在400℃至500℃下进行。

8.根据权利要求4所述的方法，其中对表面上涂布有所述钒原料的所述锂过渡金属复合氧化物的热处理进行1至10小时。

9.一种可再充电锂电池，包括：包括根据权利要求1所述的用于可再充电锂电池的正极活性物质的正极；负极；和电解质。

正极活性物质、其制备方法以及可再充电锂电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2014年2月11日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请10-2014-0015519的优先权和权益，其全部内容通过引用合并于此。

技术领域

[0003] 公开了用于可再充电锂电池的正极活性物质、其制备方法以及包括它的可再充电锂电池。

背景技术

[0004] 近来，随着电子工业的发展，已越来越多地使用具有减小的尺寸和重量的便携式电子设备。

[0005] 电池利用正极和负极的电化学反应材料产生电能。锂可再充电电池通过在正极和负极处的锂离子嵌入和脱嵌过程中化学势的改变而产生电能。

[0006] 锂可再充电电池使用在正极活性物质和负极活性物质的充电和放电反应过程中可逆地嵌入和脱嵌锂离子的材料，并且正极和负极之间包括电解质。

[0007] 对于可再充电锂电池的正极活性物质，已研究了能够嵌入锂的锂-过渡元素复合氧化物，例如$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、$LiNi_{1-x}Co_xO_2$ ($0<x<1$)和$LiMnO_2$等。

[0008] 在以上材料之中，锂镍类氧化物比钴类氧化物便宜，但在4.3V下充电时确保高放电容量，因此，掺杂锂镍类氧化物实现了接近于约200mAh/g的可逆容量，大于$LiCoO_2$的容量(约165mAh/g)。因此，虽然放电电压和体积密度有些低，但锂镍类正极活性物质具有改善的能量密度，并因此在商业上可用于高容量电池。

[0009] 具体地，最近已经对富镍类正极活性物质作出了积极的研究以开发高容量电池。

[0010] 然而，富镍类正极活性物质具有在高温下的结构稳定性和锂杂质(例如合成过程中残留在表面上的Li_2CO_3和LiOH)的最大问题。在表面上残留的锂杂质与空气中的CO_2或H_2O反应并形成Li_2CO_3。此外，在长时间暴露于空气的过程中，在渐增的CO_2分压下，或者在电化学反应过程中，Ni^{3+}离子被还原成Ni^{2+}离子，这直接减小了容量。

[0011] 此外，锂杂质起到确定活性物质的pH的因素的作用，而具有高pH的活性物质电极浆料制造过程中导致凝胶化并且破坏电极板的均匀性，并因此不适于商业化。此外，Li_2CO_3在电化学反应中具有分解反应，并且主要产生气体，而且还导致形成初始不可逆容量、阻碍锂离子在表面运动等问题。

[0012] 因此，对确保镍类正极活性物质的结构稳定性和抑制表面上的副反应的表面处理作了大量研究。用于确保表面稳定性的代表性表面处理材料包括各种金属(例如Ag等)、金属氧化物(例如Al_2O_3，ZrO_2，CeO_2等)、金属磷酸盐、金属氟化物(例如ZrF_2，AlF_3，SrF_2等)和碳化合物等。然而，常规的表面处理材料起到绝缘体的作用，并且不利于电池电导率和锂离子电导率，并因此导致使初始容量恶化、增加初始电阻等问题。此外，残留在表面上的锂杂质没有通过涂布被除去，因此已尝试通过重复热处理和清洗等来除去它们，但是当重复热处

理时它们在冷却过程中重结晶，并导致另一问题，即在大规模清洗时控制湿气。

发明内容

[0013] 本发明的一个实施方式提供了用于可再充电锂电池的正极活性物质和具有改善的安全性、高倍率特性和循环寿命特性等的可再充电锂电池，所述正极活性物质能够防止电极浆料的凝胶化，通过用能够与其表面上残留的锂化合物反应以除去所述锂化合物的化合物表面处理富镍类正极活性物质而抑制在电池操作过程中产生气体，并且由于所述化合物表面上的稳定涂层而控制电极和电解质溶液之间的副反应。

[0014] 在本发明的一个实施方式中，提供了用于可再充电锂电池的正极活性物质，所述正极活性物质包括含镍的锂过渡金属复合氧化物和位于所述锂过渡金属复合氧化物的表面上的涂层，其中所述涂层包括氧化钒、锂钒氧化物或它们的组合。

[0015] 基于过渡金属的总量，所述锂过渡金属复合氧化物可包括约60mol％或更多的镍。

[0016] 所述锂过渡金属复合氧化物可包括由以下化学式1表示的化合物。

[0017] [化学式1]

[0018] $Li_aNi_xM^1_yM^2_zO_2$

[0019] 在以上化学式1中，M^1和M^2相同或不同，并且选自Co、Mn、Al、Ti、Mg或Zr，$1\leqslant a\leqslant 1.05$，$0.6\leqslant x<1$，$0.01<y\leqslant 0.35$，且$0.01<z\leqslant 0.35$。

[0020] 所述锂过渡金属复合氧化物可掺杂钒。

[0021] 所述锂过渡金属复合氧化物的外侧可掺杂钒。

[0022] 所述锂过渡金属复合氧化物的内部包括由以下化学式1表示的化合物，而其外侧包括由以下化学式2表示的化合物。

[0023] [化学式1]

[0024] $Li_aNi_xM^1_yM^2_zO_2$

[0025] 在以上化学式1中，M^1和M^2相同或不同，并且选自Co、Mn、Al、Ti、Mg或Zr，$1\leqslant a\leqslant 1.05$，$0.6\leqslant x<1$，$0.01<y\leqslant 0.35$，且$0.01<z\leqslant 0.35$。

[0026] [化学式2]

[0027] $Li_aNi_xM^1_yM^2_zV_tO_2$

[0028] 在以上化学式2中，M^1和M^2相同或不同，并且选自Co、Mn、Al、Ti、Mg或Zr，$1\leqslant a\leqslant 1.05$，$0.6\leqslant x<1$，$0.01<y\leqslant 0.35$，$0.01<z\leqslant 0.35$，且$0.001<t\leqslant 0.02$。

[0029] 所述涂层可包括$Li_bV_2O_5$ $(0\leqslant b\leqslant 6)$。

[0030] 所述涂层可包括V_2O_5和$Li_cV_2O_5$ $(0.05\leqslant c\leqslant 6)$。

[0031] 所述涂层的外侧可包括V_2O_5，而其内部包括$Li_cV_2O_5$ $(0.05\leqslant c\leqslant 6)$。

[0032] 基于100摩尔份的所述锂过渡金属复合氧化物中的过渡金属，所述涂层的含量可为约0.1至约5摩尔份。

[0033] 本发明的另一个实施方式提供了用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法，所述方法包括：制备含镍的锂过渡金属复合氧化物；将所述锂过渡金属复合氧化物与钒原料混合；通过喷雾干燥所得混合物或使用溶胶-凝胶法在所述锂过渡金属复合氧化物的表面上涂布所述钒原料；热处理在表面上涂布有所述钒原料的所述锂过渡金属复合氧化物；以及获得在所述锂过渡金属复合氧化物的表面上具有涂层的正极活性物质，所述涂层包括氧

化钒、锂钒氧化物或它们的组合。

[0034] 所述含镍的锂过渡金属复合氧化物的制备过程可具体包括:在共沉淀法中制备含镍的过渡金属氢氧化物;将所述含镍的过渡金属氢氧化物和锂原料混合;以及热处理所得混合物。

[0035] 所述含镍的锂过渡金属复合氧化物可包括由以下化学式1表示的化合物。

[0036] [化学式1]

[0037] $Li_aNi_xM^1_yM^2_zO_2$

[0038] 在以上化学式1中,M^1和M^2相同或不同,并且选自Co、Mn、Al、Ti、Mg或Zr,$1\leqslant a\leqslant 1.05$,$0.6\leqslant x<1$,$0.01<y\leqslant 0.35$,且$0.01<z\leqslant 0.35$。

[0039] 在锂过渡金属复合氧化物和钒原料的混合过程中,基于100摩尔份的在所述锂过渡金属复合氧化物中的过渡金属,可加入约0.1至约5摩尔份的所述钒原料。

[0040] 在对表面上涂布有钒原料锂过渡金属复合氧化物的热处理过程中,所述热处理可在约300℃至约500℃下进行约1至约10小时。

[0041] 在获得的正极活性物质中,所述锂过渡金属氟复合氧化物可掺杂钒。

[0042] 在获得的正极活性物质中,所述涂层可包括V_2O_5和$Li_cV_2O_5$($0.05\leqslant c\leqslant 6$)。

[0043] 在本发明的又一个实施方式中,提供了可再充电锂电池,所述可再充电锂电池包括含有所述用于可再充电锂电池的正极活性物质的正极;负极;和电解质。

[0044] 根据一个实施方式的用于可再充电锂电池的正极活性物质与电解质溶液具有很小的副反应,并且在表面上几乎没有锂化合物;并因此可防止电极浆料的凝胶化和在电池操作过程中产生气体。因此,根据一个实施方式的可再充电锂电池具有优异的稳定性、高倍率特性和循环寿命特性等。

附图说明

[0045] 图1为显示根据一个实施方式的正极活性物质的横截面的示意图以说明所述正极活性物质的结构。

[0046] 图2为显示根据实施例1和对比例1的正极活性物质的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0047] 图3A、3C和3E为显示根据对比例1的正极活性物质从表面到内部是否存在特定元素,以及其中氧化数如何变化的图。

[0048] 图3B、3D和3F为显示根据实施例1的正极活性物质从表面到内部是否存在特定元素,以及其中氧化数如何变化的图。

[0049] 图4为显示根据实施例1和对比例1的电池单元的倍率特性的图。

[0050] 图5为显示根据实施例1和对比例1的电池单元的循环寿命特性的图。

[0051] 图6为显示根据实施例2和对比例2的正极活性物质的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0052] 图7A和7B为显示根据对比例2和实施例2的正极活性物质从表面到内部是否存在特定元素的图。

[0053] 图8为显示根据实施例2和对比例2的电池单元的倍率特性的图。

[0054] 图9为显示根据实施例2和对比例2的电池单元的循环寿命特性的图。

[0055] 图10为显示根据实施例3和对比例3的正极活性物质的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0056] 图11A和11B为显示根据对比例3和实施例3的正极活性物质从表面到内部是否存在特定元素的图。

[0057] 图12为显示根据实施例3和对比例3的电池单元的倍率特性的图。

[0058] 图13为显示根据实施例3和对比例3的电池单元的循环寿命特性的图。

[0059] 图14A和14B为显示根据对比例4等的正极活性物质的表面上是否存在特定元素的图。

具体实施方式

[0060] 下文，详细说明了本发明的实施方式。然而，这些实施方式为示例性的，并且本公开不限于此。

[0061] 在本发明的一个实施方式中，提供了用于可再充电锂电池的正极活性物质，包括含镍的锂过渡金属复合氧化物和位于所述锂过渡金属复合氧化物的表面上的涂层，其中所述涂层包括氧化钒。

[0062] 对于含镍的正极活性物质，在表面上存在例如Li_2CO_3和LiOH等锂杂质，并且导致电极浆料的制造过程中的凝胶化且破坏电极板的均匀性。此外，所述锂杂质具有在电池操作过程中形成初始不可逆容量并产生气体以及阻碍锂离子运动的问题。

[0063] 然而，根据一个实施方式的正极活性物质包括镍并且抑制电极浆料的凝胶化和气体产生等，因为所述涂层包括氧化钒并且起到除去锂杂质的作用，因此改善了例如高倍率容量和循环寿命特性等的电池特性。

[0064] 基于过渡金属的总量，所述锂过渡金属复合氧化物可包括的镍的含量大于或等于约60mol％，特别是大于或等于约65mol％，大于或等于约70mol％，大于或等于约75mol％，以及大于或等于约80mol％。换句话说，所述锂过渡金属复合氧化物可为富镍类氧化物。这里，所述正极活性物质可以低成本实现高容量。随着镍的含量的增加，残留锂的问题趋于严重，但是根据一个实施方式的正极活性物质包括大量的镍而可克服该问题，因为除去了所述残留的锂。

[0065] 具体地，基于过渡金属的总量，所述锂过渡金属复合氧化物可包括的镍的含量大于或等于约60mol％，大于或等于约65mol％，大于或等于约70mol％，大于或等于约75mol％，以及大于或等于约80mol％，或小于或等于约90mol％。

[0066] 所述锂过渡金属复合氧化物可具体地包括由以下化学式1表示的化合物。

[0067] [化学式1]

[0068] $Li_aNi_xM^1_yM^2_zO_2$

[0069] 在以上化学式1中，M^1和M^2相同或不同，并且选自Co、Mn、Al、Ti、Mg或Zr，$1\leq a\leq 1.05$，$0.6\leq x<1$，$0.01<y\leq 0.35$，且$0.01<z\leq 0.35$。

[0070] x为镍摩尔比并且可在约$0.65\leq x<1$，$0.7\leq x<1$、约$0.75\leq x<1$、约$0.8\leq x<1$、约$0.6\leq x\leq 0.9$、或约$0.7\leq x\leq 0.9$的范围内。由以上化学式1表示的化合物可为包括镍且具有分层结构的正极活性物质。

[0071] 当在所述锂过渡金属复合氧化物的表面上形成包括氧化钒的涂层时，所述复合氧化物的表面涂层可掺杂钒。换句话说，所述锂过渡金属复合氧化物可掺杂钒。具体地，锂过渡金属复合氧化物的外侧可掺杂钒。这里，所述包括锂过渡金属复合氧化物的正极活性物

质可实现电池的高容量和改善的循环寿命特性等。

[0072] 这里，如图1所示，所述锂过渡金属复合氧化物的内部是指在锂过渡金属复合氧化物中接近颗粒中心的部分，而其外侧是指接近其表面的部分。

[0073] 例如，所述锂过渡金属复合氧化物的内部可包括由以下化学式1表示的化合物，而所述锂过渡金属复合氧化物的外侧可包括由以下化学式2表示的化合物。

[0074] [化学式1]

[0075] $Li_aNi_xM^1_yM^2_zO_2$

[0076] 在以上化学式1中，M^1和M^2相同或不同，并且选自Co、Mn、Al、Ti、Mg或Zr，$1\leq a\leq 1.05$，$0.6\leq x<1$，$0.01<y\leq 0.35$，且$0.01<z\leq 0.35$。

[0077] [化学式2]

[0078] $Li_aNi_xM^1_yM^2_zV_tO_2$

[0079] 在以上化学式2中，M^1和M^2相同或不同，并且选自Co、Mn、Al、Ti、Mg或Zr，$1\leq a\leq 1.05$，$0.6\leq x<1$，$0.01<y\leq 0.35$，$0.01<z\leq 0.35$，且$0.001<t\leq 0.02$。

[0080] 在以上化学式2中，t表示掺杂的钒的含量，并可在约0.001至约0.02或者约0.001至约0.01的范围内。

[0081] 所述涂层包括氧化钒、锂钒氧化物或它们的组合。所述涂层可起到除去在所述锂过渡金属复合氧化物的表面上残留的锂杂质，并抑制所述正极活性物质与电解质溶液之间的副反应的作用。

[0082] 所述涂层可包括$Li_bV_2O_5$($0\leq b\leq 6$)。这里，在以上化学式b中的b为锂的摩尔比，并且可在约$0<b\leq 6$、约$0\leq b\leq 5$、约$0\leq b\leq 4$、约$0\leq b\leq 3$、约$0\leq b\leq 2$、或约$0\leq b\leq 1$的范围内。

[0083] 具体地，所述涂层可包括V_2O_5和$Li_cV_2O_5$($0.05\leq c\leq 6$)。这里，在以上化学式c中的c为锂的摩尔比，并且可在约$0.05\leq c\leq 6$、约$0.05\leq c\leq 4$、约$0.05\leq c\leq 3$、约$0.05\leq c\leq 2$、或约$0.05\leq c\leq 1$的范围内。

[0084] 具体地，所述涂层的外侧包括V_2O_5，而所述涂层的内部可包括$Li_cV_2O_5$($0.05\leq c\leq 6$)。

[0085] 这里，如图1所示，所述涂层的内部是指接近锂过渡金属复合氧化物的部分，而所述涂层的外侧是指接近其表面的部分。

[0086] 基于100摩尔份的所述锂过渡金属复合氧化物中的过渡金属，所述涂层的含量可为约0.1至约5摩尔份，具体地，约0.1至约4摩尔份，约0.1至约3摩尔份，约0.1 至约2摩尔份，约0.1至约1摩尔份。这里，所述涂层可有效除去在所述锂过渡金属复合氧化物的表面上残留的锂杂质并实现优异的电池性能。

[0087] 所述正极活性物质可具有约1μm至约20μm的范围内的粒径，但是该粒径范围可随着所述锂过渡金属复合氧化物的种类而变化。此外，所述涂层可根据涂布浓度具有不同厚度。

[0088] 本发明的另一个实施方式提供了用于可再充电锂电池的正极活性物质的制造方法，该方法包括：制备含镍的锂过渡金属复合氧化物；将所述锂过渡金属复合氧化物与钒原料混合；通过喷雾干燥所得混合物或使用溶胶/凝胶法在所述锂过渡金属复合氧化物的表面上涂布所述钒原料；热处理在表面上涂布有所述钒原料的锂过渡金属复合氧化物；以及获得在所述锂过渡金属复合氧化物的表面上具有涂层的正极活性物质，所述涂层包括氧化

钒、锂钒氧化物或它们的组合。

[0089] 上述用于可再充电锂电池的正极活性物质可通过该制造方法来制造。

[0090] 锂杂质存在于所述含镍的锂过渡金属复合氧化物的表面上，但是根据一个实施方式的制造方法可通过除去锂杂质而提供不含锂杂质的正极活性物质。

[0091] 具体地，在所述锂过渡金属复合氧化物的表面上残留的锂杂质可与钒原料等反应，并因此变成锂钒氧化物等，因此该锂钒氧化物等可由所述涂层和氧化钒等一起组成。因此，所得的正极活性物质可不含锂杂质。

[0092] 当将根据一个实施方式的正极活性物质应用于电池时，可抑制电极浆料的凝胶化和气体产生等，从而可改善高倍率特性和循环寿命特性等。

[0093] 所述含镍的锂过渡金属复合氧化物的制备过程可具体包括：在共沉淀法中制备含镍的过渡金属氢氧化物；将所述含镍的过渡金属氢氧化物和锂原料混合；以及热处理所得混合物。

[0094] 所述热处理可在约600至约900℃下进行约12至约24小时。

[0095] 所述含镍的锂过渡金属复合氧化物可为富镍类氧化物，基于过渡金属的总量，所述富镍类氧化物包括大于或等于约60mol％的镍。

[0096] 具体地，所述含镍的锂过渡金属复合氧化物可包括由以下化学式1表示的化合物。

[0097] [化学式1]

[0098] $Li_aNi_xM^1_yM^2_zO_2$

[0099] 在以上化学式1中，M^1和M^2相同或不同，并且选自Co、Mn、Al、Ti、Mg或Zr，$1\leqslant a\leqslant 1.05$，$0.6\leqslant x<1$，$0.01<y\leqslant 0.35$，且$0.01<z\leqslant 0.35$。

[0100] 在锂过渡金属复合氧化物和钒原料的混合过程中，基于100摩尔份的在所述锂过渡金属复合氧化物中过渡金属，可加入约0.1至约5摩尔份的所述钒原料，具体地，约0.1至约4摩尔份，约0.1至约3摩尔份，约0.1至约2摩尔份，约0.1至约1摩尔份。这里，形成涂层并因此可有效除去在所述锂过渡金属复合氧化物的表面上残留的锂杂质，并改善电池性能。

[0101] 对在锂过渡金属复合氧化物的表面上涂布的钒原料的热处理过程可在约300℃至约500℃下进行约1至约10小时。这里，所述涂层变得稳定，并且可有效去除在所述锂过渡金属氟复合氧化物的表面上残留的锂杂质。

[0102] 在本申请的又一个实施方式中，可再充电锂电池包括：包括所述用于可再充电锂电池的正极活性物质的正极；负极；和电解质。

[0103] 通过将根据本发明的一个实施方式的正极活性物质、导电材料、粘结剂和溶剂混合以制备正极活性物质组合物，然后将所述正极活性物质组合物直接涂布在铝集电器上并干燥，来制造正极。或者，将所述正极活性物质组合物涂布在单独的支撑件上，然后从支撑件上剥离。然后，将膜层压在铝集电器上。

[0104] 所述导电材料可具体地为炭黑、石墨、金属粉末等。所述粘结剂可为偏氟乙烯/六氟丙烯共聚物、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯或它们的混合物。所述溶剂可为N-甲基吡咯烷酮、丙酮、四氢呋喃、癸烷等。这里，所述正极活性物质、导电材料、粘结剂和溶剂的含量可与在可再充电锂电池中的常规用量相等。

[0105] 通过将负极活性物质、粘结剂和溶剂混合以制备负极活性物质组合物，并且与正极一样，在铜集电器上直接涂布所述负极活性物质组合物，或者在将所述负极活性物质组

合物在单独的支撑件上涂布并且将所述负极活性物质膜剥离之后在铜集电器上层压负极活性物质膜，来制造负极。这里，如必要的话所述负极活性物质组合物可进一步包括导电材料。

[0106] 所述负极活性物质可为能够嵌入/脱嵌锂离子的物质，并且可包括，例如，锂金属或锂合金、焦炭、人造石墨、天然石墨、有机聚合物化合物燃烧的产物、碳纤维等。此外，所述导电材料、粘结剂和溶剂与用于上述正极的那些材料相同。

[0107] 所述隔板材料包括聚乙烯、聚丙烯和聚偏氟乙烯或者它们的多层，并且它用在可再充电电池中，并例如为聚乙烯/聚丙烯双层隔板、聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯三层隔板、或聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层隔板

[0108] 为可再充电锂电池充电的电解质可包括非水电解质、固体电解质等，其中溶有锂盐。

[0109] 用于非水电解质的溶剂包括，但不限于：环状碳酸酯，例如碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯、碳酸亚乙二酯等；线性碳酸酯，例如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等；酯，例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、γ- 丁内酯等；醚，例如1,2-乙二醇二甲醚、1,2-乙二醇二乙醚、四氢呋喃、1,2-二氧六环、2-甲基四氢呋喃等；腈，例如乙腈等；酰胺，例如二甲基甲酰胺等；等。它们可单独使用或组合使用。具体地，所述溶剂可为环状碳酸酯和线性碳酸酯的混合溶剂。

[0110] 所述电解质可包括通过在聚合物电解质(例如聚氧乙烯、聚丙烯腈等)中浸渍电解质溶液而制备的凝胶型聚合物电解质，或无机固体电解质(例如LiI和Li3N)，但不限于此。

[0111] 所述锂盐包括选自$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$、$LiCF_3SO_3$、$Li(CF_3SO_2)_2N$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiSbF_6$、$LiAlO_4$、$LiAlCl_4$、LiCl和LiI中的至少一种。

[0112] 以下实施例更详细地说明了本发明。然而，应理解的是本发明不限于这些实施例。

[0113] 实施例1

[0114] 将在共沉淀法中制备的$Ni_{0.75}Co_{0.11}Mn_{0.14}(OH)_2$(平均粒径：约11μm)与LiOH混合均匀，并将混合物在750℃于空气气氛下烧结18小时，制造$LiNi_{0.75}Co_{0.11}Mn_{0.14}O_2$。

[0115] 将钒起始材料(例如三丙醇氧化钒、氧钒基乙酰丙酮酯和钒酸铵)测量为活性物质中的过渡金属的0.4mol％，并且溶解于100ml的乙醇溶剂中，然后在65℃下均匀分散1小时，获得涂布溶液。将$LiNi_{0.75}Co_{0.11}Mn_{0.14}O_2$加入涂布溶液中，然后均匀分散，获得混合溶液。在110℃下加热混合溶液1小时以蒸发乙醇。为了采用喷雾干燥法，搅拌混合物溶液并从喷雾干燥器的较低部分收取，同时将混合溶液以预定速度下注入被加热至200℃的喷雾干燥器中。

[0116] 通过喷雾干燥法或溶胶-凝胶法中的处理将该混合溶液涂布在所述活性物质的表面上。然后，在400℃下烧结该干燥粉末3小时，制造用表面上不同层处理的正极活性物质。

[0117] 将所述正极活性物质和炭黑导电材料加入通过在N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂中溶解聚偏氟乙烯粘结剂获得的溶液中，从而制备正极活性物质浆料。这里，所述正极活性物质、所述导电材料和所述粘结剂以92:4:4的重量比混合。将浆料涂布在Al箔上并在110℃下干燥600分钟，制造正极。正极与作为负极的锂金属，以及作为电解质溶液的1.15M的$LiPF_6$和EC/DMC/DEC(体积比3/4/3)混合溶液一起使用，制造具有CR2016的半电池尺寸的纽扣电池。

[0118] 实施例2

[0119] 除了使用$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$代替$LiNi_{0.75}Co_{0.11}Mn_{0.14}O_2$外，根据与实施例1相同的方法制造正极活性物质和电池单元。

[0120] 实施例3

[0121] 除了使用$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$代替$LiNi_{0.75}Co_{0.11}Mn_{0.14}O_2$外，根据与实施例1相同的方法制造正极活性物质和电池单元。

[0122] 对比例1

[0123] 除了使用$LiNi_{0.75}Co_{0.11}Mn_{0.14}O_2$而没有如实施例1中的正极活性物质的涂布过程外，根据与实施例1相同的方法制造电池单元。

[0124] 对比例2

[0125] 除了使用$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$代替$LiNi_{0.75}Co_{0.11}Mn_{0.14}O_2$作为正极活性物质外，根据与对比例1相同的方法制造电池单元。

[0126] 对比例3

[0127] 除了使用$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$代替$LiNi_{0.75}Co_{0.11}Mn_{0.14}O_2$作为正极活性物质外，根据与对比例1相同的方法制造电池单元。

[0128] 对比例4

[0129] 除了使用$LiCoO_2$作为正极活性物质外，根据与对比例1相同的方法制造电池单元。

[0130] 实施例1和对比例的评价

[0131] (1)外观评价

[0132] 图2为显示根据实施例1和对比例1的正极活性物质的扫描电子显微镜(SEM)照片。图2的(a)和(c)显示对比例1的正极活性物质，并且图2的(b)和(d)显示实施例1的正极活性物质。

[0133] (2)元素和氧化数变化分析

[0134] 图3为显示实施例1和对比例1的正极活性物质从表面到内部是否存在特定元素，以及其中氧化数如何变化的图。图3A、3C和3E为显示对比例1的图，并且图3B、3D和3F为显示实施例1的图。

[0135] 将图3A与图3B相比，图3A显示在表面周围发现一定量的Li_2CO_3，而图3B显示几乎没有发现Li_2CO_3。将图3C与图3D相比，在图3D中仅在涂层中发现钒阳离子。将图3E与图3F相比，由于在表面上掺杂钒的部分，在对比例1中Ni^{3+}的主要氧化数变为实施例1中的Ni^{2+}。

[0136] (3)电化学评价

[0137] 在室温下从0.1C倍率到7C倍率评价根据实施例1和对比例1的电池单元的倍率特性，并且结果提供在图4中。参见图4，实施例1的电池单元在高倍率下比对比例1的电池单元显示出更好的输出特性。

[0138] 此外，测量了基于1C倍率的在高温下的实施例1和对比例1的电池单元的循环寿命特性，并且结果提供在图5中。参见图5，实施例1的电池单元比对比例1的电 池单元显示出好得多的循环寿命特性。

[0139] 实施例2和对比例2的评价

[0140] (1)外观评价

[0141] 图6为显示根据实施例2和对比例2的正极活性物质的扫描电子显微镜(SEM)照片。图6的(a)和(c)显示对比例2的正极活性物质，并且图6的(b)和(d)显示实施例2的正极活性

物质。

[0142] (2)元素和氧化数变化分析

[0143] 图7A和7B为显示根据对比例2和实施例2的正极活性物质从表面到内部是否存在特定元素，以及其中氧化数如何变化的图。在图7A和7B中，左边的峰表示Li_2CO_3的含量，而右边的峰表示烃。

[0144] 图7A显示在表面周围发现许多Li_2CO_3，但是图7B显示几乎没有发现Li_2CO_3。

[0145] (3)电化学评价

[0146] 在室温下从0.1C倍率到10C倍率评价根据实施例2和对比例2的电池单元的倍率特性，并且结果提供在图8中。参见图8，实施例2的电池单元在高倍率下比对比例2的电池单元显示出好得多的输出特性。

[0147] 此外，评价基于1C倍率的在高温下的实施例2和对比例2的电池单元的循环寿命特性，并且结果提供在图9中。参见图9，实施例2的电池单元比对比例2的电池单元显示出好得多的循环寿命特性。

[0148] 实施例3和对比例3的评价

[0149] (1)外观评价

[0150] 图10为显示根据实施例3和对比例3的正极活性物质的扫描电子显微镜(SEM)照片。图10的(a)和(c)显示对比例3的正极活性物质，并且图10的(b)和(d)显示实施例3的正极活性物质。

[0151] (2)元素和氧化数变化分析

[0152] 图11A和11B为显示对比例3和实施例3的正极活性物质从表面到内部是否存在特定元素的图。在图11A和11B中，左边的峰表示Li_2CO_3的含量，而右边的峰表示烃。

[0153] 图11A显示在表面周围发现许多Li_2CO_3，但是图11B显示几乎没有发现Li_2CO_3。

[0154] (3)电化学评价

[0155] 在室温下从0.1C倍率到10C倍率评价根据实施例3和对比例3的电池单元的倍率特性，并且结果提供在图12中。参见图12，实施例3的电池单元在高倍率下比对比例3的电池单元显示出好得多的输出特性。

[0156] 此外，评价基于1C倍率的在高温下的实施例3和对比例3的电池单元的循环寿命特性，并且结果提供在图13中。参见图13，实施例3的电池单元比对比例3的电池单元显示出好得多的循环寿命特性。

[0157] 实施例4和对比例4的评价

[0158] 图14A和14B提供显示在空气中放置7天后活性物质的表面上残留的碳酸盐的增加和减少的分析结果。图14A为显示对比例4的$LiCoO_2$正极活性物质的表面上残留的碳酸盐的浓度变化的图，而图14B为显示$LiNi_{0.75}Co_{0.11}Mn_{0.14}O_2$的表面上残留的碳酸盐的浓度变化的图。

[0159] 对于实施例1中的$LiNi_{0.75}Co_{0.11}Mn_{0.14}O_2$等，$LiCO_3$等残留在表面上，并且可能导致电极浆料的凝胶化并产生初始容量降低、稳定性风险等问题。另一方面，对比例4的$LiCoO_2$正极活性物质当暴露于空气中时没有在表面上产生或增加残留碳酸锂的问题。

[0160] $LiCoO_2$的常规表面处理技术仅抑制活性物质表面和电解质溶液之间的副反应。根据一个实施方式的正极活性物质和该正极活性物质的制造方法改善了镍类活性物质的问

题(即,由在表面上残留的碳酸盐产生的问题),并且与那些$LiCoO_2$的常规表面处理技术具有不同的目的和方法。

[0161] 虽然已经结合认为可实施的示例性实施方式描述了本发明,但是应理解本发明不限于公开的实施方式,而是相反,旨在涵盖包括在所附权利要求的精神和范围内的各种修改和等同的设置。因此,前述实施方式应被理解为示例性的但并不以任何方式限制本发明。

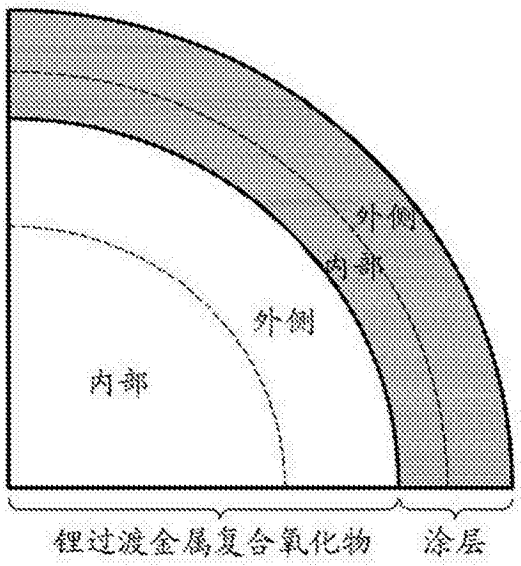


图1

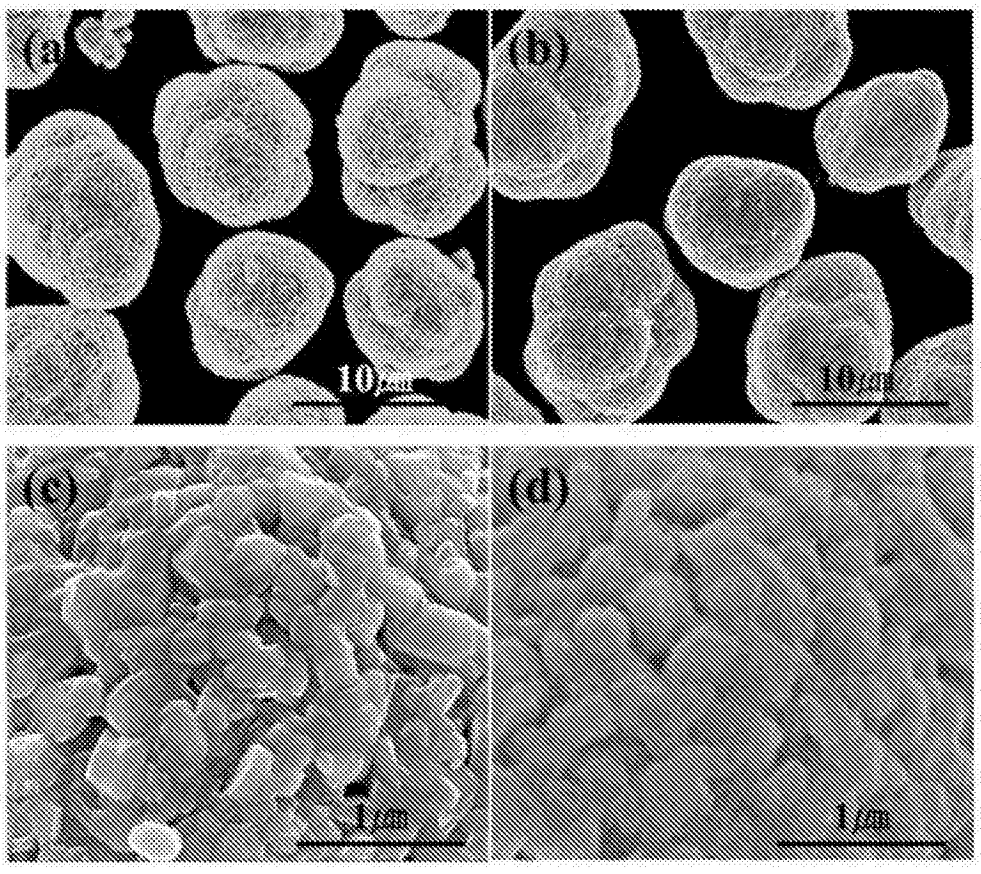


图2

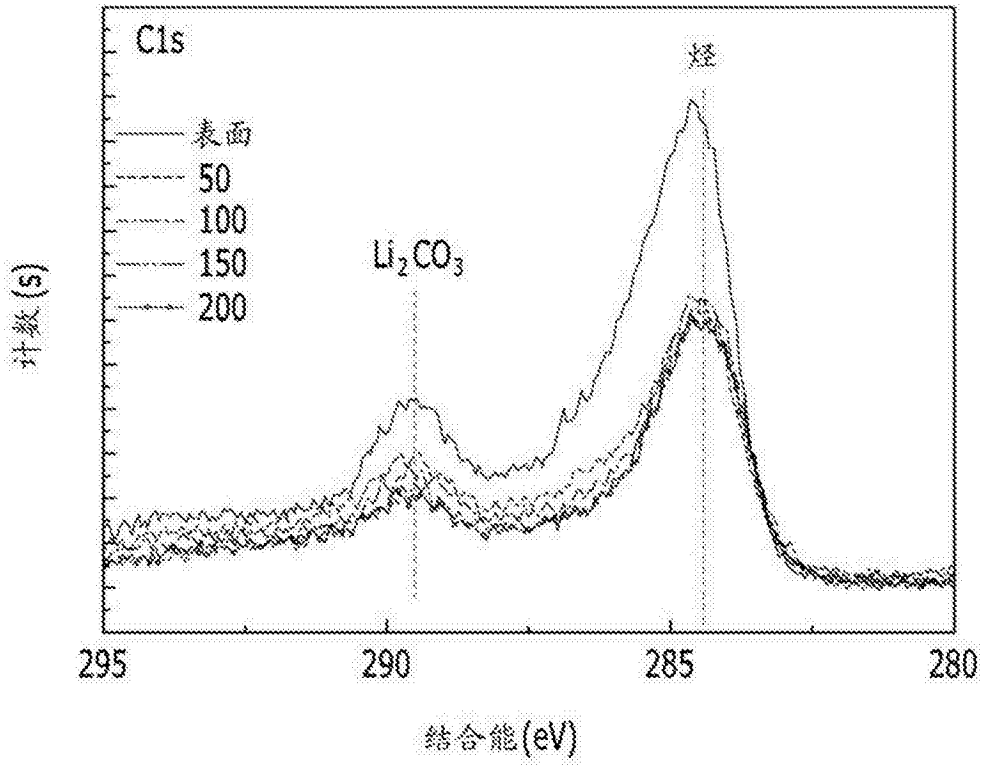

C1s
烃
表面
50
100
150
200
Li_2CO_3
计数(s)
295
290
285
280
结合能(eV)

图3A

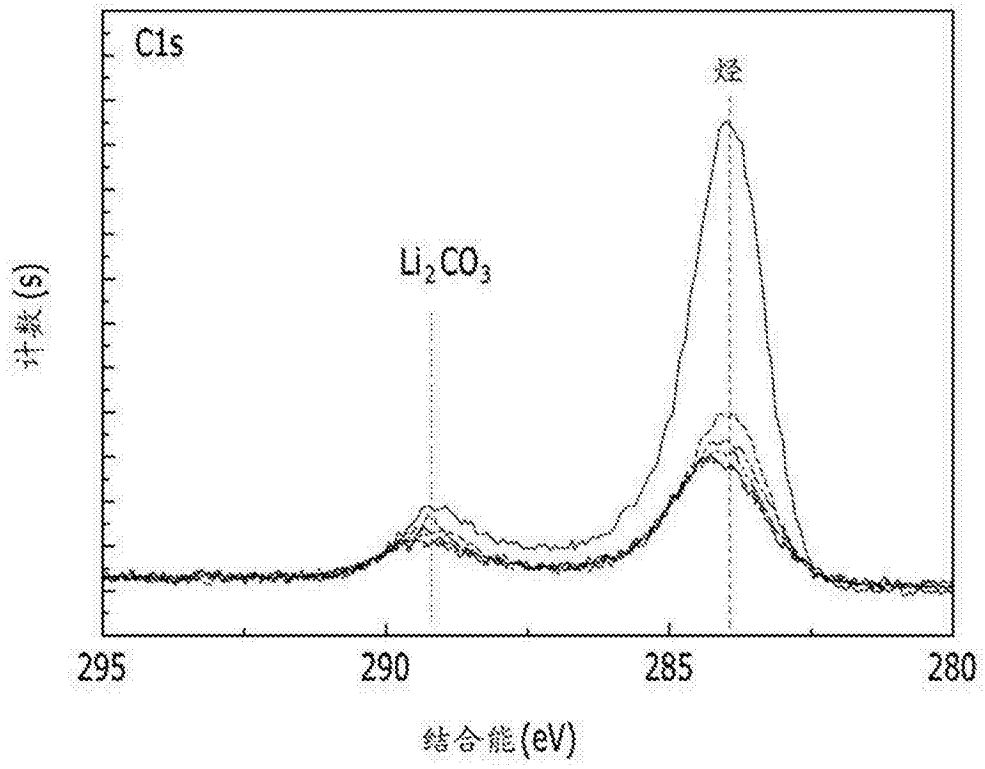

C1s
烃
Li_2CO_3
计数(s)
295
290
285
280
结合能(eV)

图3B

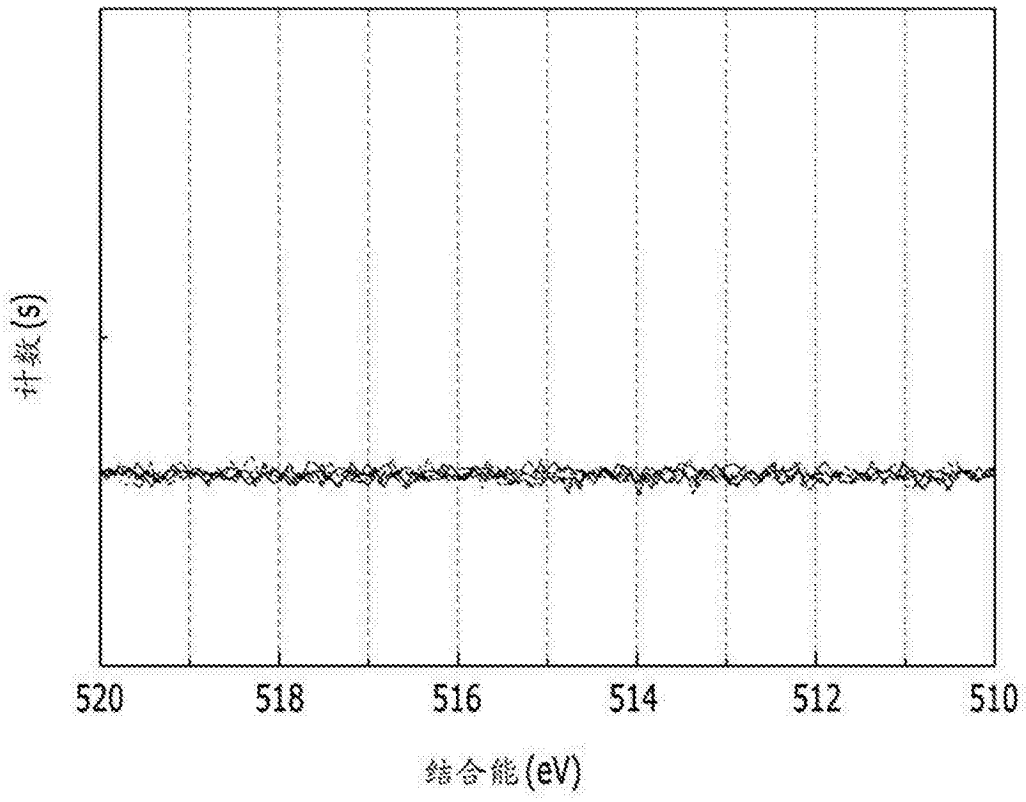

计数(s)
520
518
516
514
512
510
结合能(eV)

图3C

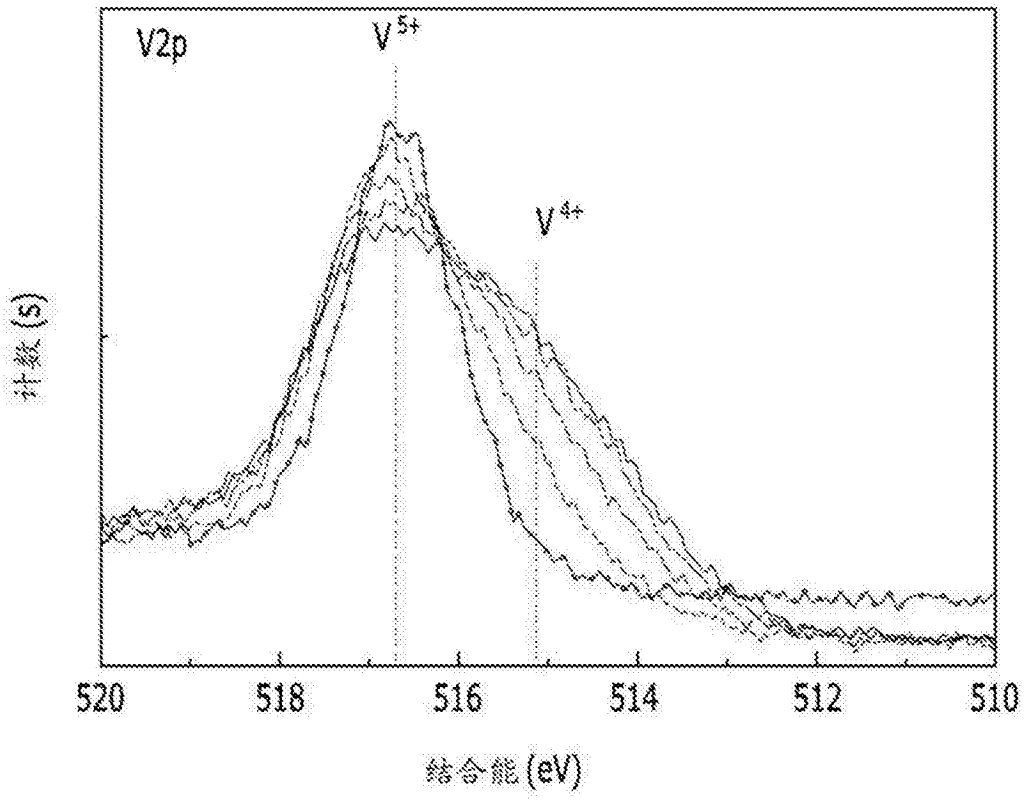

V2p
V5+
V4+
计数(s)
520
518
516
514
512
510
结合能(eV)

图3D

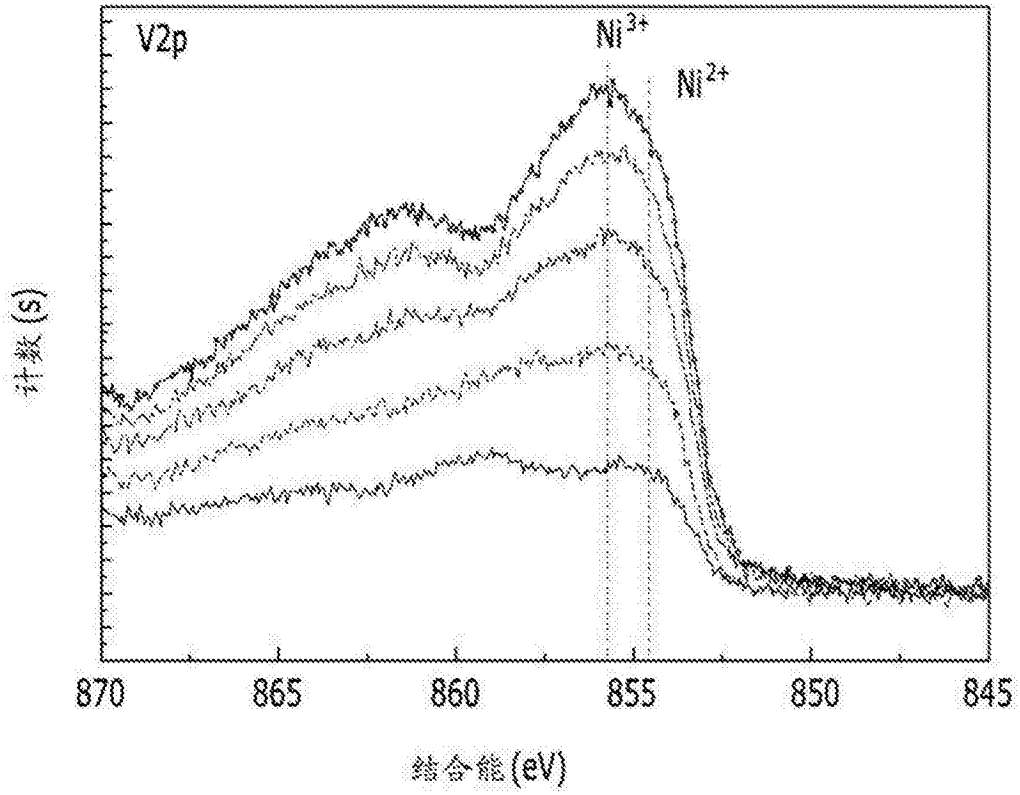

V2p
Ni3+
Ni2+
计数(s)
870
865
860
855
850
845
结合能(eV)

图3E

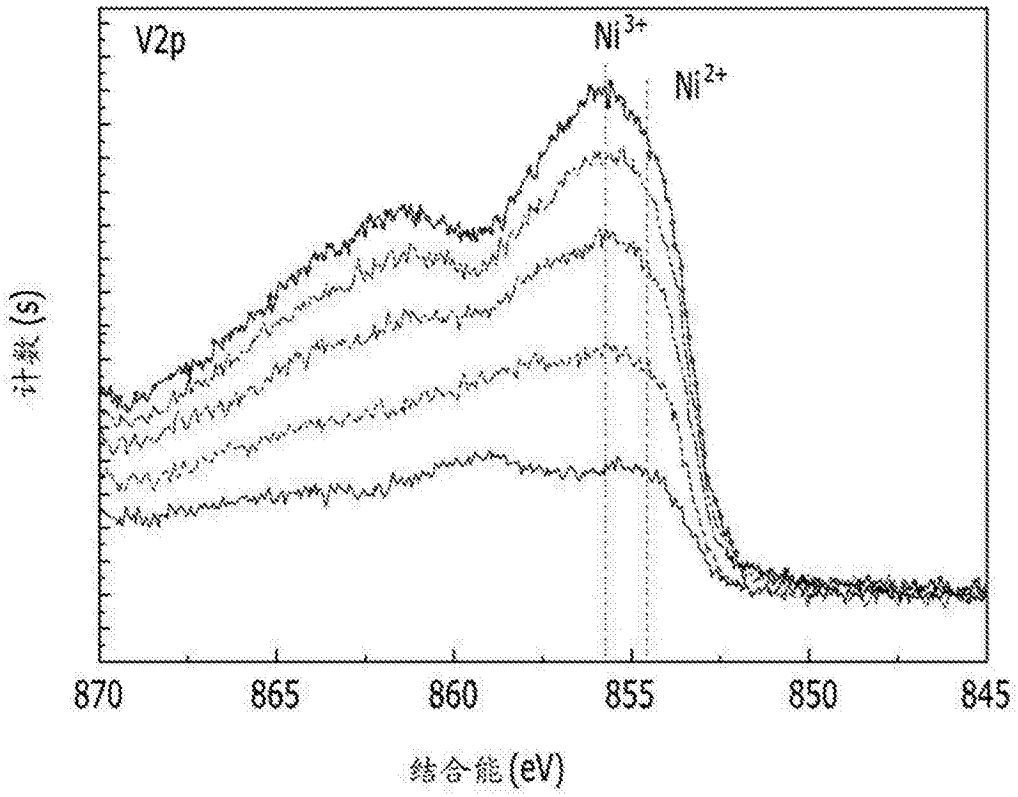

V2p
Ni3+
Ni2+
计数(s)
870
865
860
855
850
845
结合能(eV)

图3F

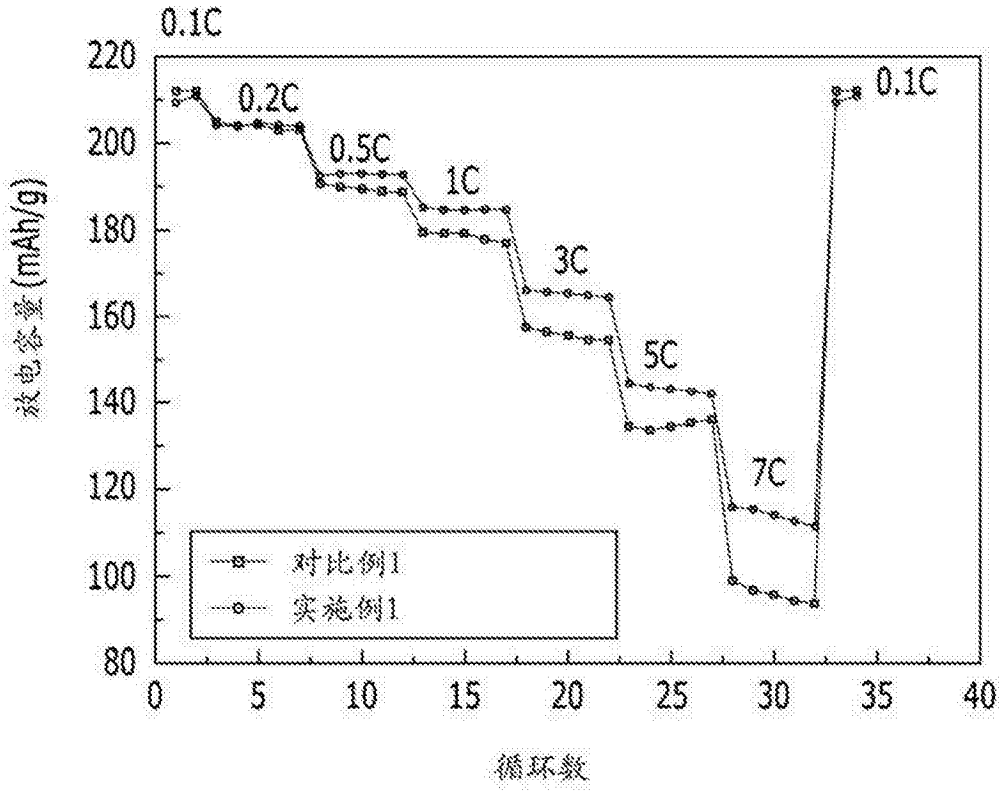

0.1C
0.2C
0.5C
1C
3C
5C
7C
0.1C
220
200
180
160
140
120
100
80
0
5
10
15
20
25
30
35
40
放电容量(mAh/g)
循环数
对比例1
实施例1

图4

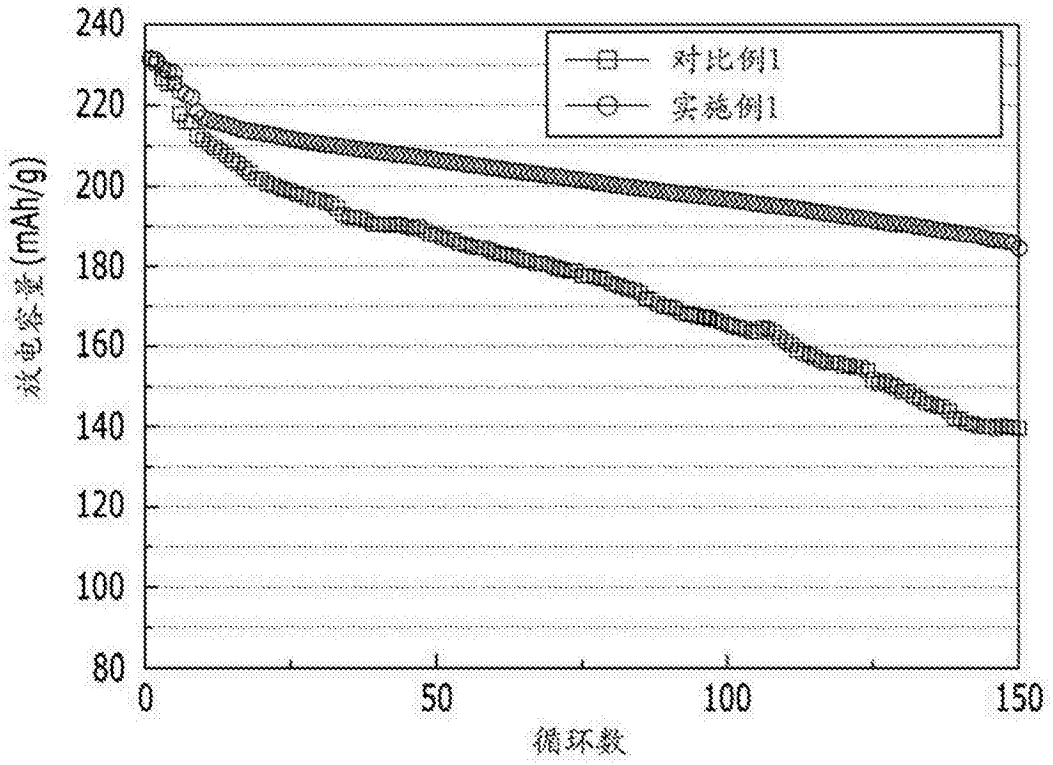

240
220
200
180
160
140
120
100
80
0
50
100
150
放电容量(mAh/g)
循环数
对比例1
实施例1

图5

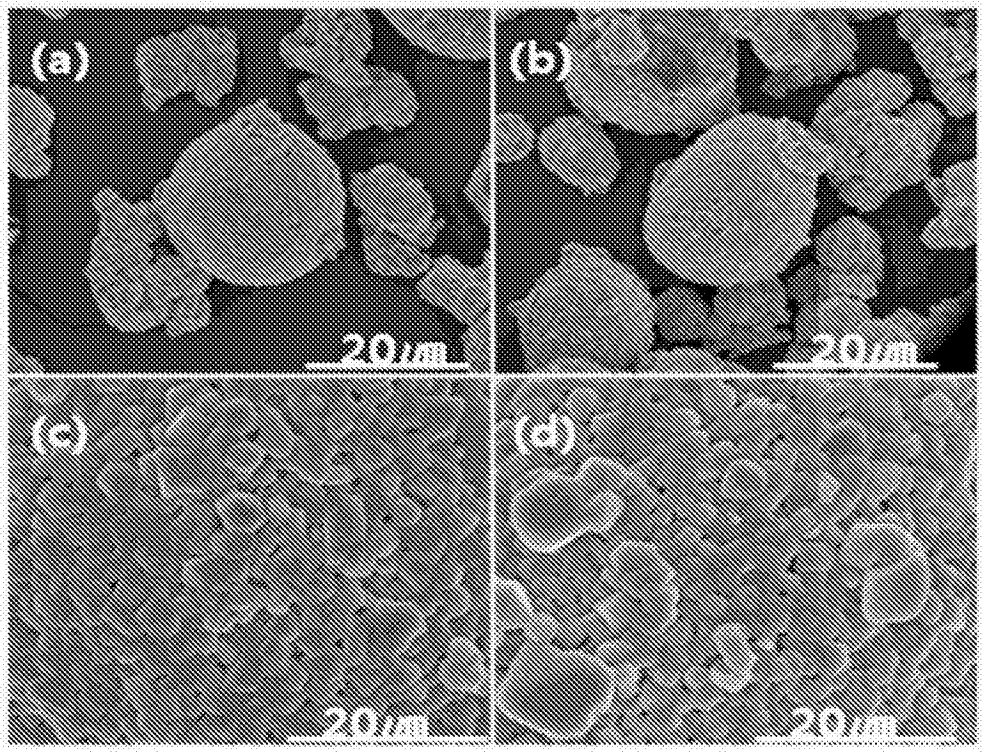


图6

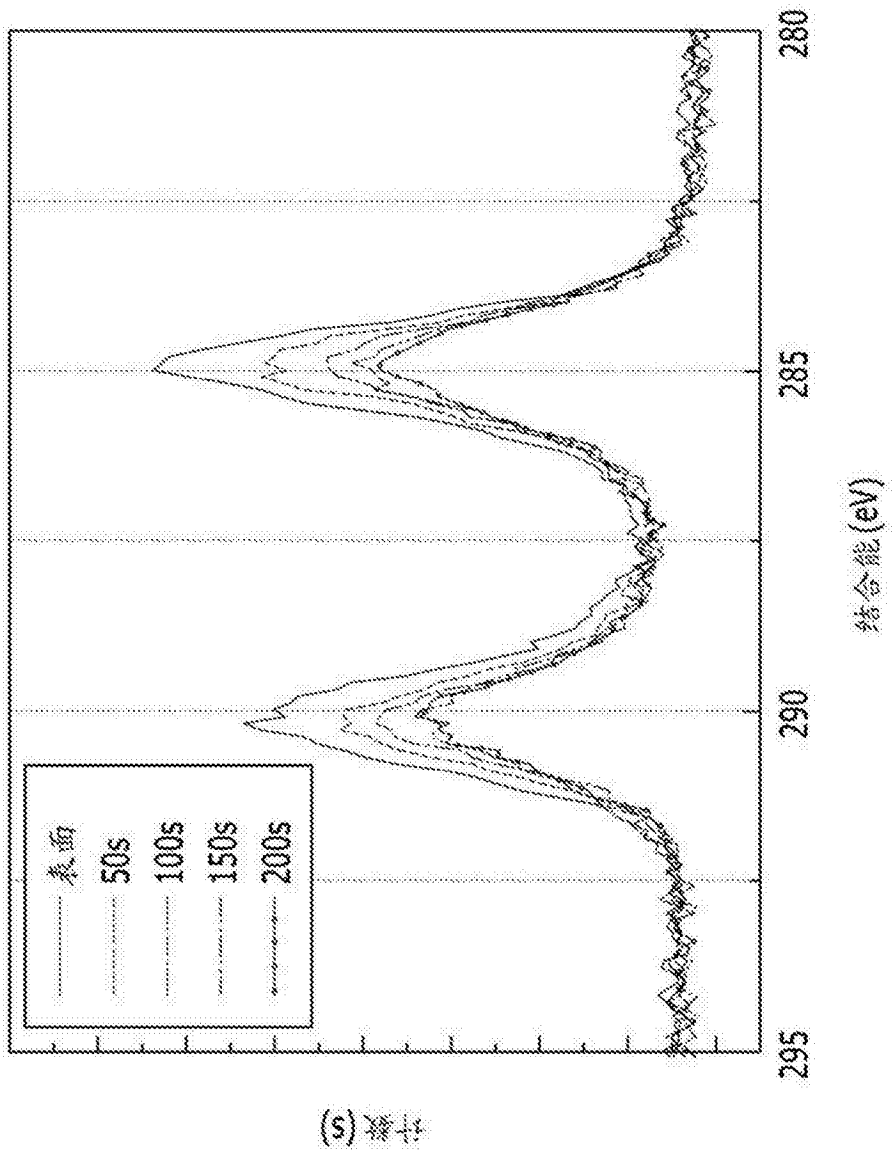


图7A

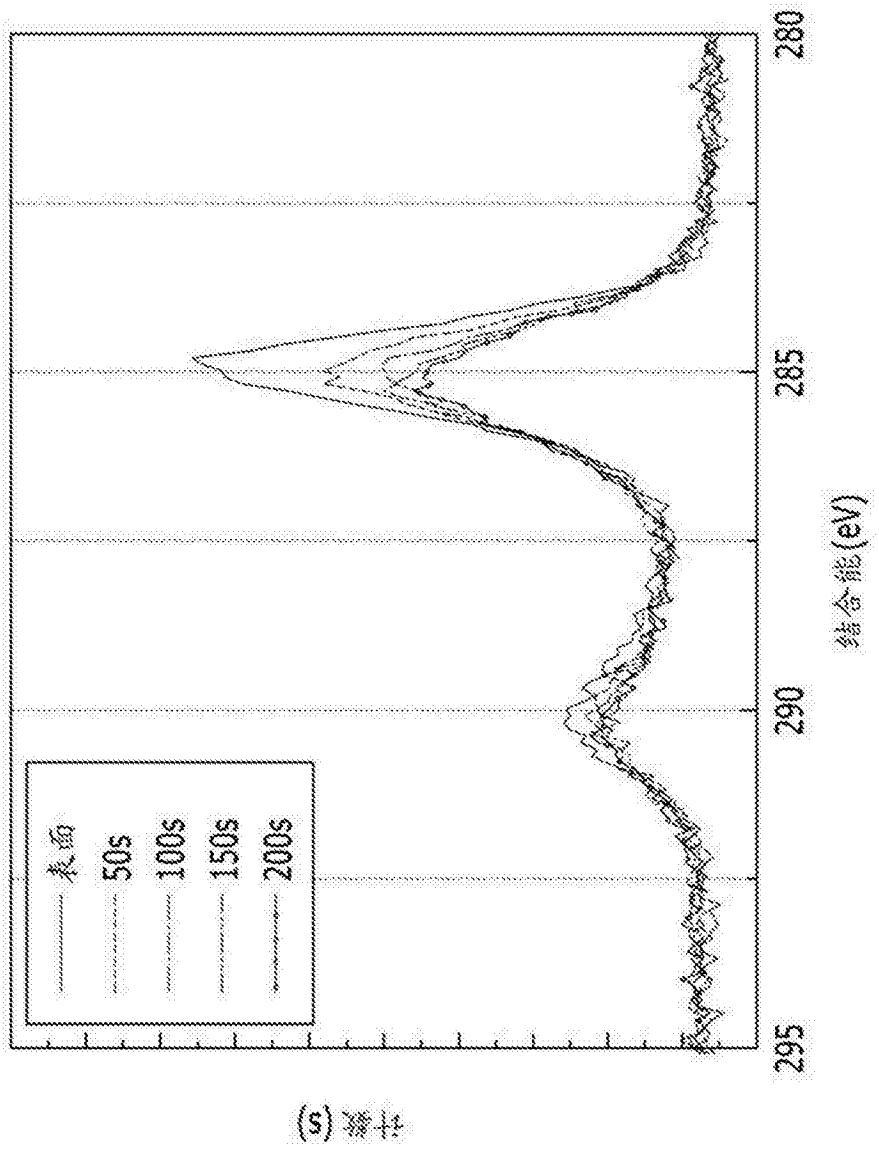


图7B

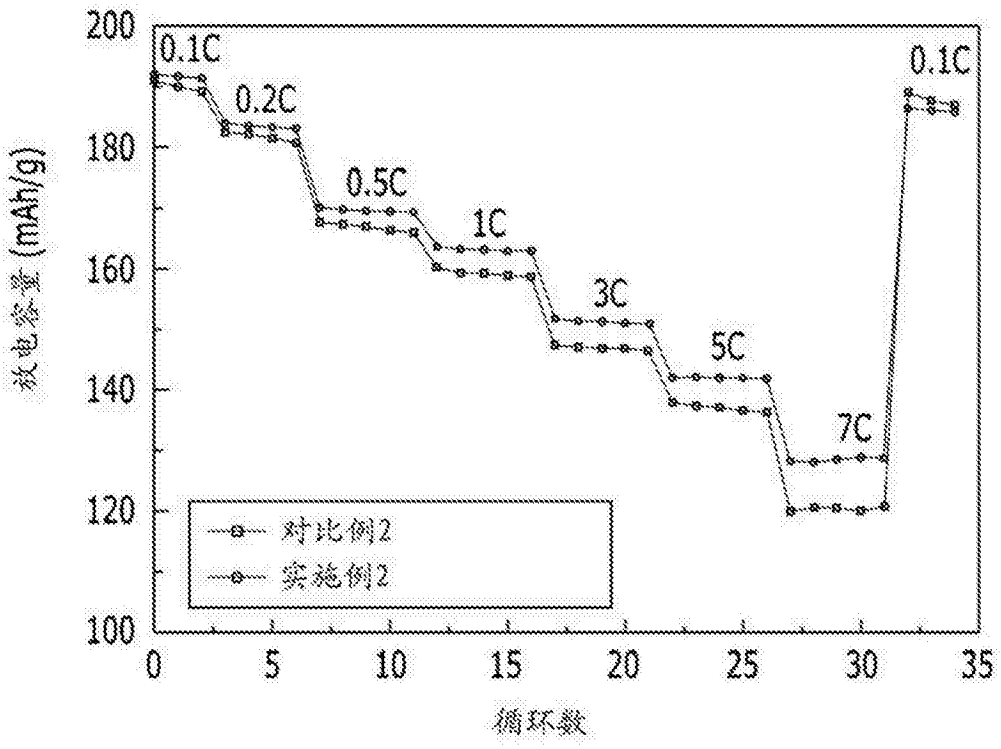

0.1C
0.2C
0.5C
1C
3C
5C
7C
0.1C
对比例2
实施例2
放电容量(mAh/g)
循环数
200
180
160
140
120
100
0
5
10
15
20
25
30
35

图8

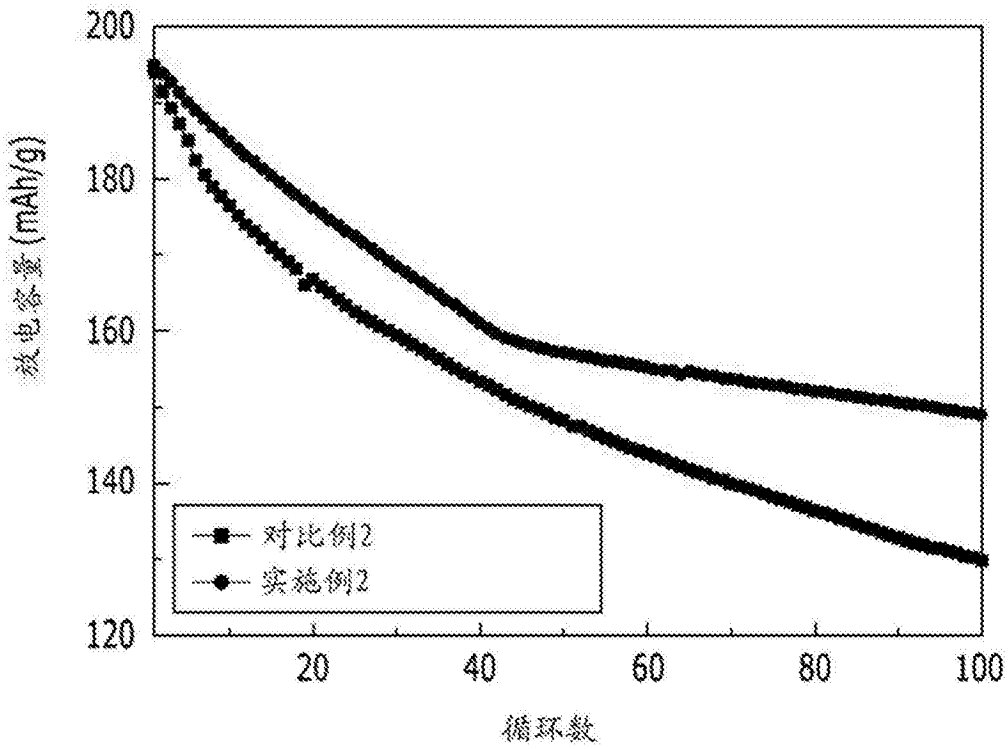

对比例2
实施例2
放电容量(mAh/g)
循环数
200
180
160
140
120
20
40
60
80
100

图9

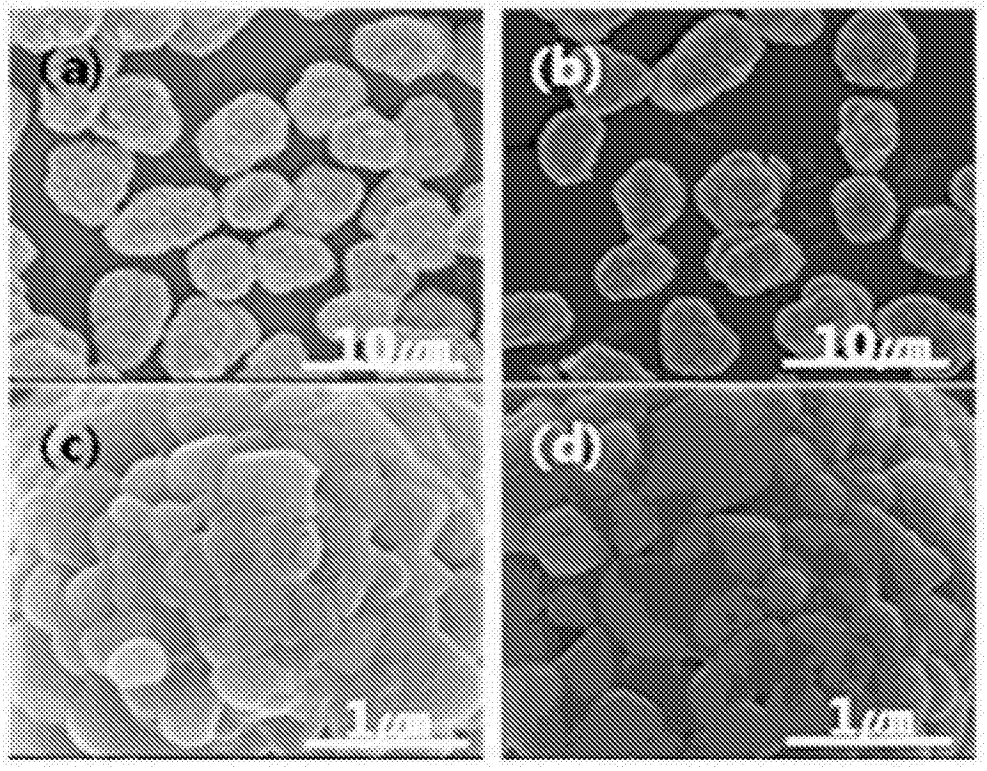


图10

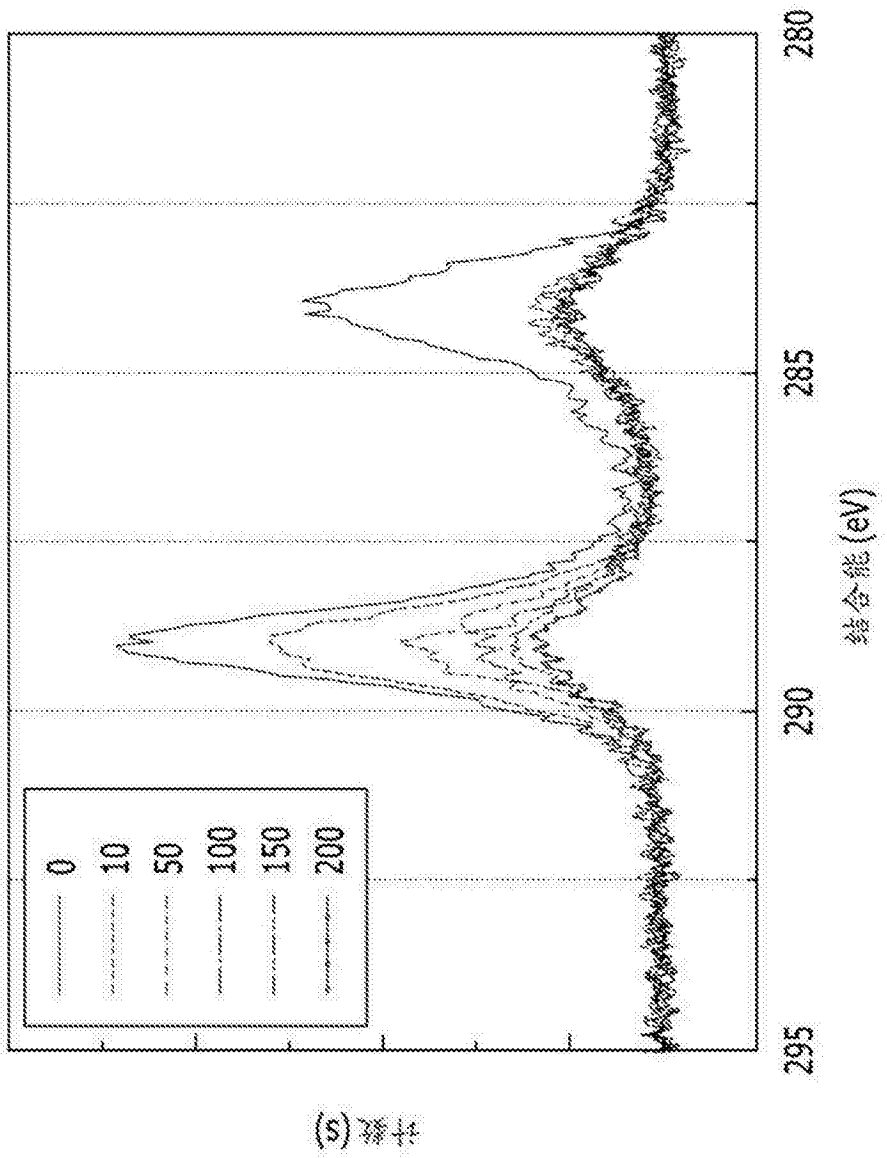


图11A

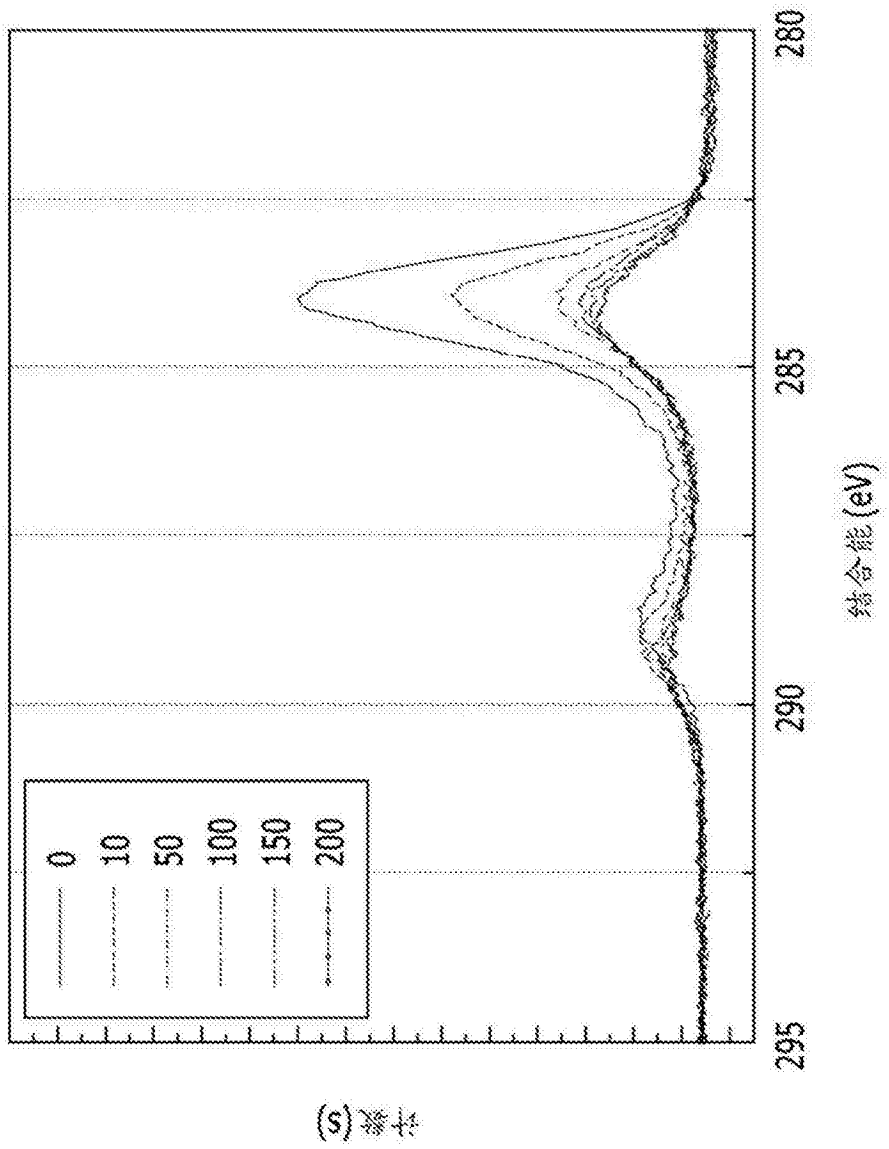


图11B

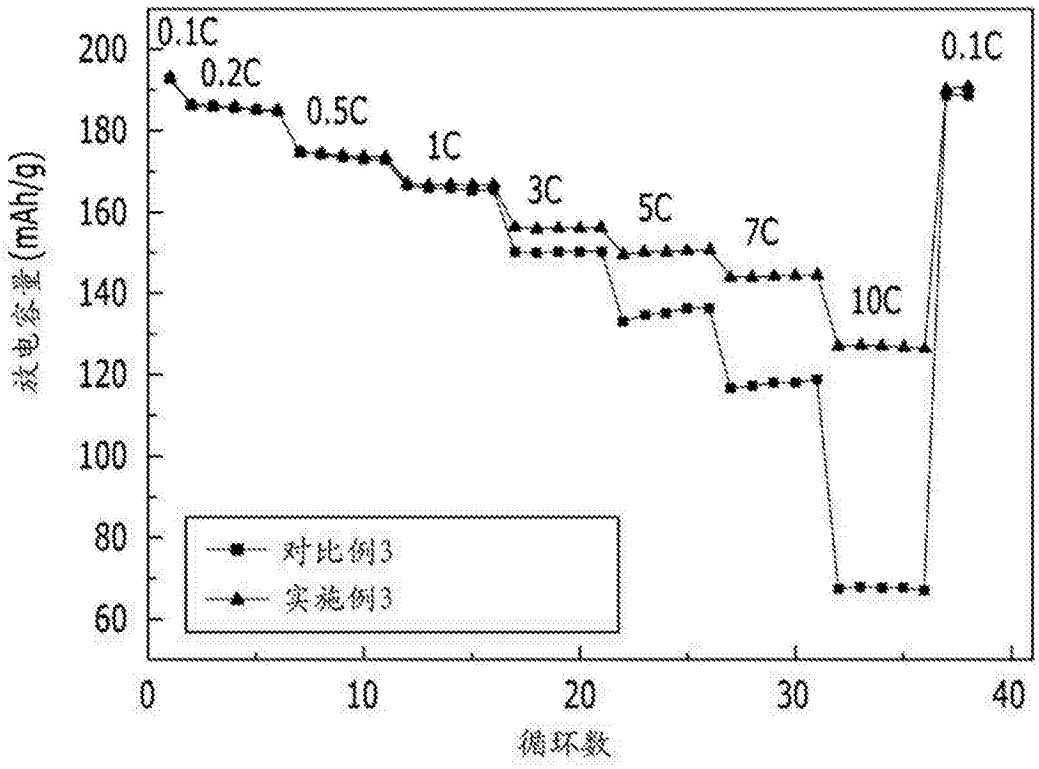

0.1C
0.2C
0.5C
1C
3C
5C
7C
10C
0.1C
放电容量(mAh/g)
循环数
对比例3
实施例3

图12

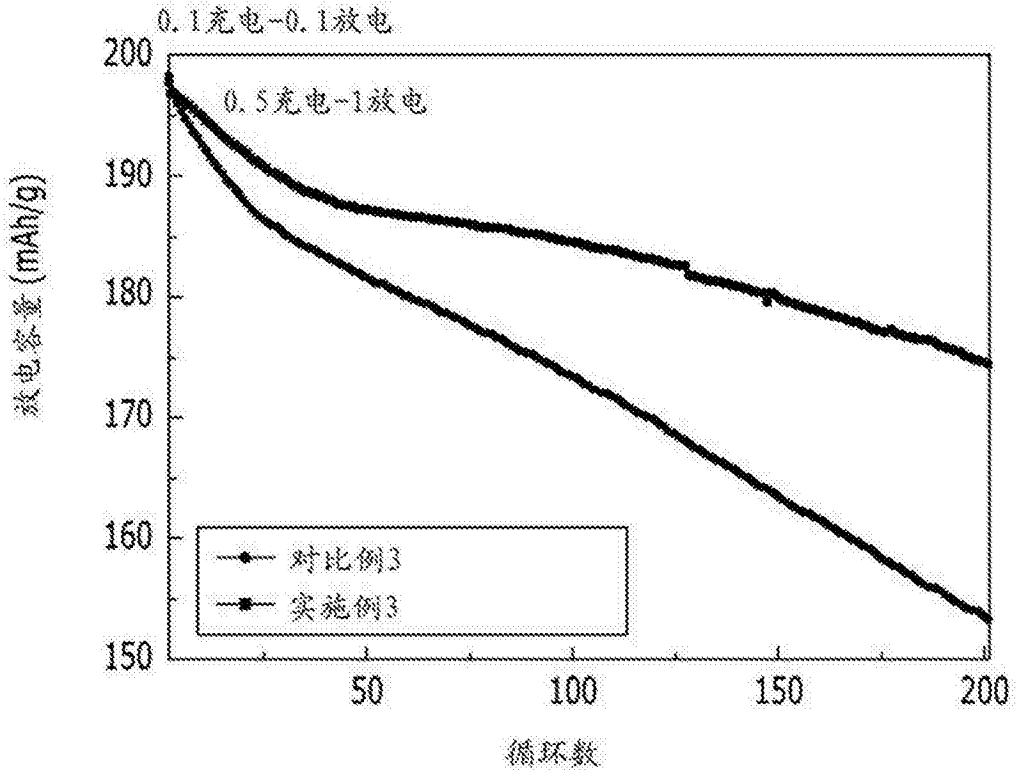

0.1充电-0.1放电
0.5充电-1放电
放电容量(mAh/g)
循环数
对比例3
实施例3

图13

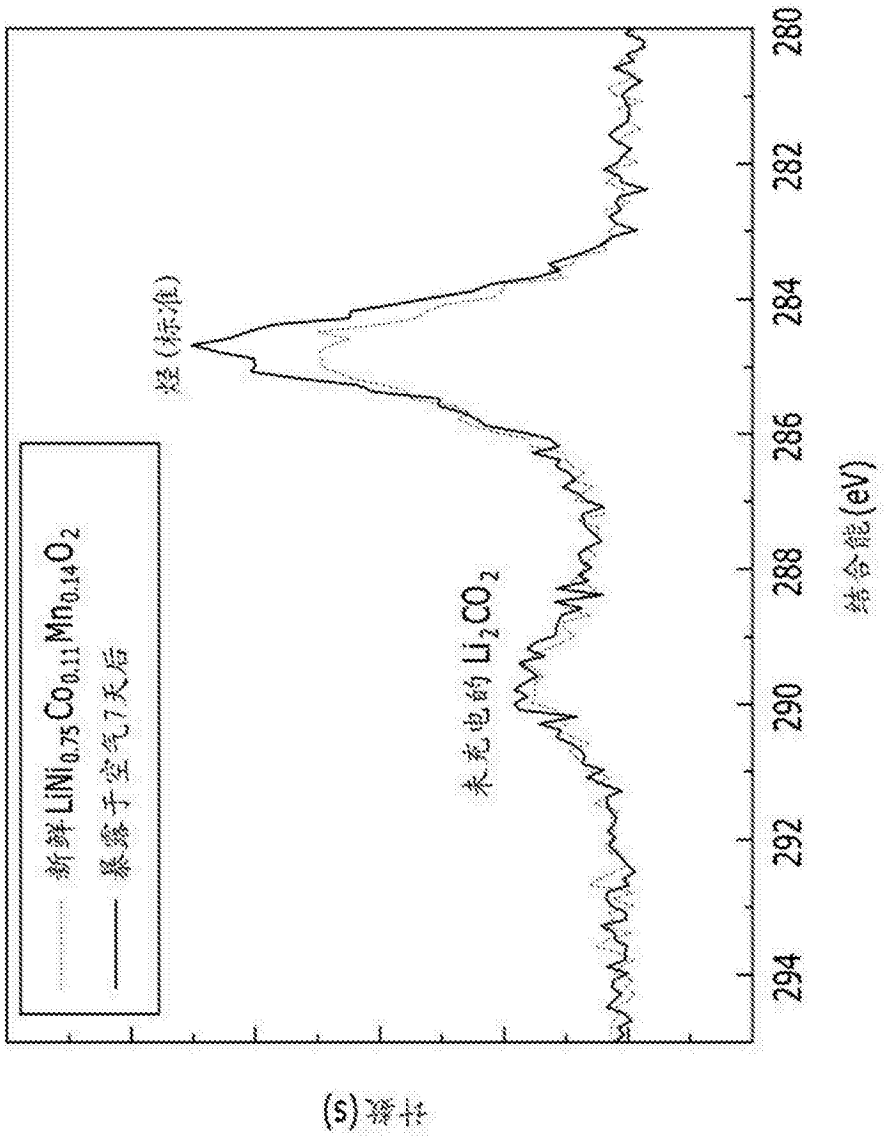

新鲜 $LiNi_{0.75}Co_{0.11}Mn_{0.14}O_2$
暴露于空气7天后
碳(标准)
未充电的 Li_2CO_3
计数(s)
294
292
290
288
286
284
282
280
结合能(eV)

图14A

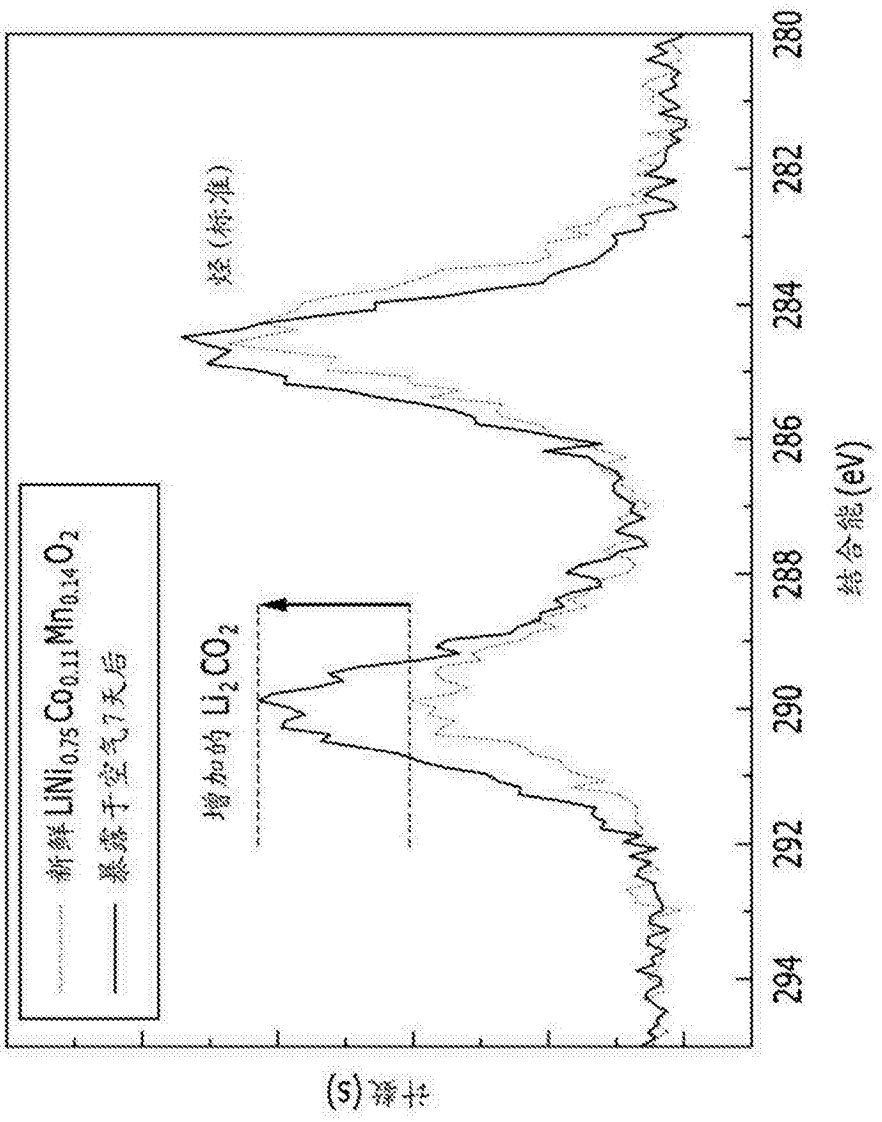

新鲜 $LiNi_{0.75}Co_{0.11}Mn_{0.14}O_2$
暴露于空气7天后
烃(标准)
增加的 Li_2CO_3
计数(S)
280
282
284
286
288
290
292
294
结合能(eV)

图14B