



(21) 申請案號：113109343 (22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 14 日
(51) Int. Cl. : *H01M4/505 (2010.01)* *H01M4/525 (2010.01)*
H01M4/131 (2010.01) *H01M10/052 (2010.01)*
(30) 優先權：2023/03/15 南韓 10-2023-0033773
(71) 申請人：南韓商三星 S D I 股份有限公司 (南韓) SAMSUNG SDI CO., LTD. (KR)
南韓
(72) 發明人：沈揆恩 SHIM, KYUEUN (KR)；趙省任 JO, SUNGNIM (KR)；孫寅赫 SON,
INHYUK (KR)；馬相國 MAH, SANGKOOK (KR)
(74) 代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：11 共 98 頁

(54) 名稱

複合正極活性物質、包括其的正極和鋰電池及其製備方法

(57) 摘要

提供了一種複合正極活性物質、包括該複合正極活性物質的正極和鋰電池以及製造該複合正極活性物質的方法。所述複合正極活性物質包括：第一核，包括第一鋰過渡金屬氧化物；第二核，包括第二鋰過渡金屬氧化物；以及殼，位於選自第一核和第二核中的至少一者的表面上，其中，殼包括至少一種第一金屬氧化物、第一碳類材料和第二碳類材料，其中，第一金屬氧化物包括在第一碳類材料的基質內，第一金屬氧化物由式 M_aO_b ($0 < a \leq 3$ 且 $0 < b < 4$ ，其中，如果 a 為 1、2 或 3，則 b 不是整數) 表示。

Provided are a composite cathode active material, a cathode and a lithium battery which include the same, and a method of manufacturing the composite cathode active material. The composite cathode active material includes: a 1st core including a first lithium transition metal oxide; a 2nd core including a second lithium transition metal oxide; and a shell over a surface of at least one selected from the 1st core and the 2nd core, wherein the shell includes at least one first metal oxide, a first carbon-based material, and a second carbon-based material, wherein the first metal oxide is included inside a matrix of the first carbon-based material, the first metal oxide is represented by Formula M_aO_b ($0 < a \leq 3$ and $0 < b < 4$, wherein if a is 1, 2, or 3, b is not an integer).

指定代表圖：

符號簡單說明：

10:核

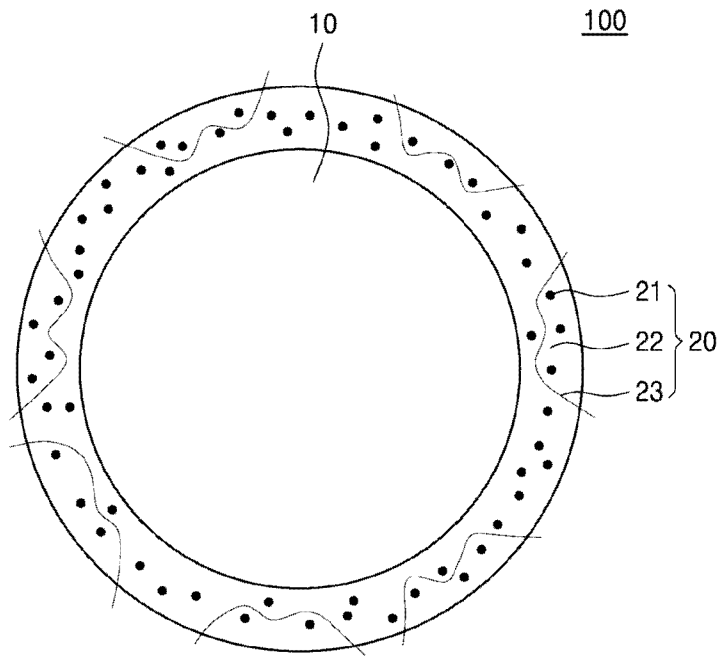
20:殼

21:第一金屬氧化物

22:第一碳類材料

23:第二碳類材料

100:複合正極活性物質



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】複合正極活性物質、包括其的正極和鋰電池及其製備方法

【英文發明名稱】COMPOSITE CATHODE ACTIVE MATERIAL, CATHODE AND LITHIUM BATTERY CONTAINING THE COMPOSITE CATHODE ACTIVE MATERIAL, AND METHOD OF PREPARING THE COMPOSITE CATHODE ACTIVE MATERIAL

【中文】提供了一種複合正極活性物質、包括該複合正極活性物質的正極和鋰電池以及製造該複合正極活性物質的方法。所述複合正極活性物質包括：第一核，包括第一鋰過渡金屬氧化物；第二核，包括第二鋰過渡金屬氧化物；以及殼，位於選自第一核和第二核中的至少一者的表面上，其中，殼包括至少一種第一金屬氧化物、第一碳類材料和第二碳類材料，其中，第一金屬氧化物包括在第一碳類材料的基質內，第一金屬氧化物由式 M_aO_b ($0 < a \leq 3$ 且 $0 < b < 4$ ，其中，如果 a 為 1、2 或 3，則 b 不是整數) 表示。

【英文】Provided are a composite cathode active material, a cathode and a lithium battery which include the same, and a method of manufacturing the composite cathode active material. The composite cathode active material includes: a 1st core including a first lithium transition metal oxide; a 2nd core including a second lithium transition

metal oxide; and a shell over a surface of at least one selected from the 1st core and the 2nd core, wherein the shell includes at least one first metal oxide, a first carbon-based material, and a second carbon-based material, wherein the first metal oxide is included inside a matrix of the first carbon-based material, the first metal oxide is represented by Formula M_aO_b ($0 < a \leq 3$ and $0 < b < 4$, wherein if a is 1, 2, or 3, b is not an integer).

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

10:核

20:殼

21:第一金屬氧化物

22:第一碳類材料

23:第二碳類材料

100:複合正極活性物質

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】複合正極活性物質、包括其的正極和鋰電池及其製備方法

【英文發明名稱】COMPOSITE CATHODE ACTIVE MATERIAL, CATHODE AND LITHIUM BATTERY CONTAINING THE COMPOSITE CATHODE ACTIVE MATERIAL, AND METHOD OF PREPARING THE COMPOSITE CATHODE ACTIVE MATERIAL

【技術領域】

【0001】本發明的一個或更多個實施例有關於複合正極活性物質、使用該複合正極活性物質的正極和鋰電池以及製備該複合正極活性物質的方法。

【先前技術】

【0002】為了滿足各種裝置的小型化和高性能的條件，除了鋰電池的小型化和減輕的重量之外，高能量密度已經變得重要。例如，高容量鋰電池變得越來越重要。

【0003】為了實現滿足上述條件的鋰電池，正在考慮具有高容量的電極材料。

【0004】本領域中的電極材料由於副反應而具有劣化的壽命特性和差的熱穩定性。

【0005】因此，需要開發一種在包括電極材料的同時防止或減少

電池性能的劣化的方法。

【發明內容】

【0006】 本發明的一個或更多個實施例包括複合正極活性物質，該複合正極活性物質能夠通過抑制或減少複合正極活性物質的副反應來防止或減少由於電阻增大而導致的壽命劣化。

【0007】 一個或更多個實施例包括包含該複合正極活性物質的正極。

【0008】 一個或更多個實施例包括使用該正極的鋰電池。

【0009】 一個或更多個實施例包括製備該複合正極活性物質的方法。

【0010】 實施例的其他方面將部分地在下面的描述中闡述，並且部分地將通過描述而明顯，或者可以通過實踐公開的所呈現的實施例來獲知。

【0011】 根據一個或更多個實施例，複合正極活性物質包括：第一核，包括第一鋰過渡金屬氧化物；第二核，包括第二鋰過渡金屬氧化物；以及殼，位於選自第一核和第二核中的至少一者的表面上，其中，殼包括至少一種第一金屬氧化物、第一碳類材料和第二碳類材料，第一金屬氧化物包括在第一碳類材料的基質內，第一金屬氧化物由式 M_aO_b ($0 < a \leq 3$ 且 $0 < b < 4$ ，其中，如果 a 為 1、2 或 3，則 b 不是整數，例如， b 不是整數) 表示，其中， M 是選自元素週期表的 2 族至 13 族、15 族和 16 族的至少一種金屬（例如，選自 13

族的至少一種金屬)，第二碳類材料包括縱橫比為至少 10 的纖維狀碳類材料，並且第一鋰過渡金屬氧化物和第二鋰過渡金屬氧化物具有不同的粒徑。

【0012】 根據一個或更多個實施例，正極包括複合正極活性物質。

【0013】 根據一個或更多個實施例，鋰電池包括正極。

【0014】 根據一個或更多個實施例，製備複合正極活性物質的方法包括：提供第一鋰過渡金屬氧化物；提供第二鋰過渡金屬氧化物；提供複合物；提供第二碳類材料；通過一起機械研磨第一鋰過渡金屬氧化物、複合物和第二碳類材料來獲得第一核/殼結構；通過一起機械研磨第二鋰過渡金屬氧化物、複合物和第二碳類材料來獲得第二核/殼結構；以及通過將第一核/殼結構和第二核/殼結構混合在一起來獲得複合正極活性物質，複合物包括：由式 M_aO_b ($0 < a \leq 3$ 且 $0 < b < 4$ ，其中，如果 a 為 1、2 或 3，則 b 不是整數，例如， b 不是整數) 表示的至少一種第一金屬氧化物；以及第一碳類材料，第一金屬氧化物在第一碳類材料的基質內， M 為選自元素週期表的 2 族至 13 族、15 族和 16 族的至少一種金屬（例如，選自 13 族的至少一種金屬），並且第二碳類材料包括縱橫比為至少 10 的纖維狀碳，並且第一鋰過渡金屬氧化物和第二鋰過渡金屬氧化物具有不同的粒徑。

【圖式簡單說明】

【0015】

通過以下結合附圖進行的描述，公開的某些實施例的以上和其他方面及特徵將更明顯，在附圖中：

圖 1 示出了根據實施例的複合正極活性物質的顆粒的示意性剖視圖；

圖 2 示出了示例 2 中製備的複合正極活性物質顆粒的表面的掃描電子顯微鏡圖像；

圖 3A 示出了示出在示例 1 中用作起始材料的雙峰多晶正極活性物質的形狀的掃描電子顯微鏡圖像；

圖 3B 示出了對比示例 1 中使用的單晶第一鋰過渡金屬氧化物顆粒的剖面的示意圖；

圖 4 示出了根據示例 5 至示例 8 和對比示例 3 的鋰電池的容量保持率隨循環次數的變化；

圖 5 示出了根據示例 5 至示例 8 和對比示例 3 的鋰電池的比容量隨循環次數的變化；

圖 6 示出了根據實施例的鋰電池的示意圖；

圖 7 示出了根據實施例的鋰電池的示意圖；

圖 8 示出了根據實施例的鋰電池的示意圖；

圖 9 示出了製備示例 1 中製備的複合物、對比示例 1 的 NMX 和示例 1 中製備的複合正極活性物質的 X 射線光電子能譜(XPS) 譜圖；

圖 10 示出了製備示例 1 中製備的複合物和示例 1 中製備的複合正極活性物質的拉曼光譜分析結果；

圖 11A 示出了示出板狀顆粒的形狀的示意圖；以及

圖 11B 示出了說明根據實施例的鎳基活性物質的次級顆粒的徑向形狀的定義的圖。

【實施方式】

【0016】 現在將更詳細地參照實施例，實施例的示例在附圖中示出，其中，同樣的附圖標記始終指同樣的元件。在這方面，給出的實施例可以具有不同的形式，並且不應被解釋為限於在這裡闡述的描述。因此，下面僅通過參照圖來描述實施例，以解釋本描述的實施例的各方面。如這裡所使用的，術語“及/或”包括相關所列項中的一個或更多個的任何組合和所有組合。諸如“……中的至少一個（種/者）”的表述如果在一列元件之後，則修飾整列元件，而不修飾該列中的個別元件。

【0017】 下文描述的本發明的主題可以以各種合適的方式進行修改，並且可以具有許多示例，因此，某些示例在附圖中示出，並且在說明書中更詳細地描述。然而，本發明不應被解釋為限於這裡闡述的示例實施例，而是應被理解為覆蓋落入本發明的範圍內的所有修改、等同物及/或替代物。

【0018】 這裡使用的術語僅用於描述示例實施例的目的，而不旨在限制本發明。除非其在上下文中具有明顯不同的含義，否則以單數使用的表述包括複數的表述。還將理解的是，如果在本說明書中使用術語“包括”及/或其變型或者“包含”及/或其變型，說明存在所

陳述的特徵、區域、整體、步驟、操作、元件及/或元件，但不排除存在或添加一個或更多個其他特徵、區域、整體、步驟、操作、元件、元件及/或它們的組。根據上下文，這裡使用的符號“/”可以被解釋為“及”或“或”。

【0019】 在附圖中，可以放大或誇大厚度以清楚地示出各種層和區域。貫穿附圖和以下描述，同樣的附圖標記可以指同樣的元件。將理解的是，如果一個元件、層、膜、部分、片等被稱為“在”另一元件“上”，則它可以直接在所述另一元件上，或者可以在它們之間存在中間元件。儘管這裡可以使用術語“第一”、“第二”等來描述各種元件，但是這些元件不應受這些術語限制。這些術語僅用於將一個元件與另一元件區分開。

【0020】 這裡所用的顆粒的“粒徑”指如果顆粒是球形的平均直徑，並且指如果顆粒是非球形的長軸的平均長度。顆粒的粒徑可以使用粒度分析儀（PSA）或電子顯微鏡測量。顆粒的“粒徑”指平均粒徑。平均粒徑是例如中值粒徑（D50）。中值粒徑（D50）是與其中顆粒以粒度從最小到最大的順序累積的粒度累積分佈曲線上的50%累積值對應的粒度。累積值可以是例如累積體積。中值粒徑（D50）可以通過例如雷射衍射法測量。平均長度（例如，平均長軸長度、平均短軸長度）和平均厚度可以通過使用與測量“粒徑”的方法相同的方法來測量。

【0021】 這裡使用的“縱橫比”可以指平均縱橫比，並且可以從SEM圖像確定。

【0022】 在下文中，將更詳細地描述根據示例實施例的複合正極活性物質、包括該複合正極活性物質的正極和鋰電池以及該複合正極活性物質的製備方法。

【0023】 複合正極活性物質包括包含鋰過渡金屬氧化物的核和沿著核的表面佈置的殼。核包括第一鋰過渡金屬氧化物和第二鋰過渡金屬氧化物。殼包括由式 M_aO_b ($0 < a \leq 3$ 且 $0 < b < 4$ ，其中，如果 a 為 1、2 或 3，則 b 不是整數) 表示的至少一種類型的第一金屬氧化物、第一碳類材料和第二碳類材料。第一金屬氧化物佈置在第一碳類材料的基質內，並且 M 是選自元素週期表的 2 族至 13 族、15 族和 16 族的至少一種金屬(例如，選自 13 族的至少一種金屬)。第二碳類材料包括縱橫比為至少 10 的纖維狀碳。

【0024】 第一鋰過渡金屬氧化物和第二鋰過渡金屬氧化物中的每個包括包含多個初級顆粒的次級顆粒。

【0025】 第一鋰過渡金屬氧化物是粒徑大於第二鋰過渡金屬氧化物的粒徑的大直徑鋰過渡金屬氧化物，並且第二鋰過渡金屬氧化物是粒徑小於第一鋰過渡金屬氧化物的粒徑的小直徑鋰過渡金屬氧化物。

【0026】 第一鋰過渡金屬氧化物和第二鋰過渡金屬氧化物可以各自具有多晶結構。

【0027】 以下內容是根據實施例的複合正極活性物質的優異性能的理论基礎的說明，但本發明不限於此。提供以下內容以說明理解本發明的主題，而不旨在以任何方式限制本發明。

【0028】 為了改善正極的混合物密度，期望減少在電極中佔據大體積的導電材料的量。如果導電材料的含量降低，則由於導電網路缺陷引起的正極的副反應增加，這會導致電阻增大，從而導致壽命劣化。因此，為了解決這些問題，期望開發可以在使用少量的導電添加劑的同時用於形成用於有效導電網路並減少副反應的正極表面保護膜的技術。

【0029】 此外，在使用低成本無鈷鋰過渡金屬氧化物作為正極活性物質的實施例中，如圖 3A 中所示，使用包括多晶大顆粒和小顆粒的雙峰（bimodal）正極活性物質以降低電阻並增大正極活性物質的表面積，從而改善了鋰離子電池的高倍率特性。

【0030】 這裡使用的術語“多晶”指與“單晶”相對的術語，並且指具有晶體結構並且是多個初級顆粒的聚集體的次級顆粒。例如，“多晶”指具有結晶性同時具有徑向結構的顆粒。多晶可以包括板狀初級顆粒。如圖 11A 中所示，板狀初級顆粒指在一個軸向方向（例如，厚度方向）上的長度 t 小於在另一方向（例如，縱向方向）上的長軸長度 a 的結構。

【0031】 圖 11A 示出了示出根據實施例的板狀初級顆粒的示例形狀的示意圖。

【0032】 參照圖 11A，板狀初級顆粒的實施例可以具有多邊形奈米板形狀，諸如如圖 11A 的（A）中的六邊形、如圖 11A 的（B）中的奈米盤形狀以及如圖 11A 的（C）中的長方體形狀。

【0033】 參照圖 11A，板狀顆粒的厚度 t 小於縱向方向上的長度 a

和 b 。縱向長度 a 可以大於或等於 b 。在板狀顆粒中限定厚度 t 的方向被定義為厚度方向，並且包含長度 a 和 b 的方向被定義為長度方向。

【0034】 如圖 11B 中所示，這裡使用的術語“徑向”指板的厚度方向 t ((001) 方向) 取向為與面對次級顆粒的中心的方向 R (基本) 垂直的實施例。

【0035】 初級板狀顆粒的平均長度可以是約 150nm 至約 500nm，例如，約 200nm 至約 380nm，或約 290nm 至約 360nm。初級板狀顆粒的平均長度指在板狀顆粒的縱向方向上的平均長軸長度和平均短軸長度的平均長度。板狀初級顆粒的平均厚度可以是約 100nm 至約 200nm，例如，約 120nm 至約 180nm，或約 130nm 至約 150nm。平均厚度與平均長度之比可以是 1:2 至 1:5，例如 1:2.1 至 1:5，或 1:2.2 至 1:2.4。

【0036】 相反，單晶可以是各自具有結晶度的一體顆粒或整料顆粒。這裡的一體顆粒指其中顆粒在形態方面不彼此聚集並且以獨立相存在的結構。

【0037】 根據實施例，如果通過掃描電子顯微鏡檢查其表面，則與單晶 (例如，圖 3B 中所示的單晶) 相比，多晶具有不均勻的表面。根據另一實施例，可以通過顆粒剖面分析更可靠地確認多晶，並且可以通過透射電子顯微鏡 (TEM) 分析確認晶體形式。如此，可以通過掃描電子顯微鏡或透射電子顯微鏡觀察顆粒形狀及/或顆粒剖面來識別多晶。

【0038】 參照圖 1，複合正極活性物質 100 包括核 10 和連續或不連續地形成在核 10 的表面的殼 20。在這方面，核 10 表示包括第一鋰過渡金屬氧化物的第一核及/或包括第二鋰過渡金屬氧化物的第二核，並且為了方便起見將被描述為一個核。

【0039】 第一鋰過渡金屬氧化物和第二鋰過渡金屬氧化物中的每個包括包含多個初級顆粒的次級顆粒。第一鋰過渡金屬氧化物是粒徑大於第二鋰過渡金屬氧化物的粒徑的大直徑鋰過渡金屬氧化物，並且第二鋰過渡金屬氧化物是粒徑小於第一鋰過渡金屬氧化物的粒徑的小直徑鋰過渡金屬氧化物。

【0040】 第一鋰過渡金屬氧化物和第二鋰過渡金屬氧化物在粒度分佈中具有雙峰粒度分佈，並且第一鋰過渡金屬氧化物與第二鋰過渡金屬氧化物的粒徑比可以是 2.5:1 至 40:1。

【0041】 第一鋰過渡金屬氧化物與第二鋰過渡金屬氧化物的粒徑比可以是例如 2.5:1 至 40:1、2.9:1 至 40:1、3:1 至 40:1、3:1 至 30:1、3:1 至 20:1、3:1 至 10:1 或 3:1 至 5:1。如果第一鋰過渡金屬氧化物和第二鋰過渡金屬氧化物具有這些範圍的粒徑比，則可以進一步改善包括複合正極活性物質的鋰電池的能量密度和循環特性。

【0042】 第一鋰過渡金屬氧化物的粒徑可以是例如 3 μm 至 15 μm 、3 μm 至 12 μm 、3 μm 至 10 μm 、5 μm 至 10 μm 、7 μm 至 10 μm 、8 μm 至 10 μm 或 9 μm 至 10 μm 。第一鋰過渡金屬氧化物的粒徑可以是例如中值粒徑 (D50)。第二鋰過渡金屬氧化物的粒徑可以是例如至

少約 $1\mu\text{m}$ 且小於約 $7\mu\text{m}$ 、約 $1\mu\text{m}$ 至約 $7\mu\text{m}$ 、約 $1\mu\text{m}$ 至約 $6\mu\text{m}$ 、約 $1\mu\text{m}$ 至約 $5\mu\text{m}$ 或約 $1\mu\text{m}$ 至約 $4\mu\text{m}$ (例如, 約 $2\mu\text{m}$ 至小於約 $7\mu\text{m}$ 、約 $2\mu\text{m}$ 至約 $7\mu\text{m}$ 、約 $2\mu\text{m}$ 至約 $6\mu\text{m}$ 、約 $2\mu\text{m}$ 至約 $5\mu\text{m}$ 或約 $2\mu\text{m}$ 至約 $4\mu\text{m}$; 或者約 $2\mu\text{m}$ 至小於約 $7\mu\text{m}$ 、約 $2\mu\text{m}$ 至約 $7\mu\text{m}$ 、約 $2\mu\text{m}$ 至約 $6\mu\text{m}$ 、約 $2\mu\text{m}$ 至約 $5\mu\text{m}$ 或約 $2\mu\text{m}$ 至約 $4\mu\text{m}$)。第二鋰過渡金屬氧化物的粒徑可以是例如中值粒徑 (D50)。如果第一鋰過渡金屬氧化物和第二鋰過渡金屬氧化物具有這些範圍的平均粒徑, 則可以進一步改善包括複合正極活性物質的鋰電池的能量密度及/或循環特性。第一鋰過渡金屬氧化物和第二鋰過渡金屬氧化物的粒徑可以使用例如雷射衍射法及/或動態光散射法測量。粒徑是如果從最小粒度開始達到累積體積的 50% 的中值粒徑 (D50) 的值, 並且其可以例如使用雷射散射粒度分析儀(諸如 HoribaLA-920) 來測量並將資料轉換為體積。

【0043】 第一鋰過渡金屬氧化物和第二鋰過渡金屬氧化物的重量比可以是例如 92:8 至 60:40、90:10 至 60:40、85:15 至 65:35、80:20 至 65:35 或 75:25 至 65:35。如果第一鋰過渡金屬氧化物和第二鋰過渡金屬氧化物具有這些範圍的重量比, 則可以進一步改善包括複合正極活性物質的鋰電池的能量密度及/或循環特性。

【0044】 複合正極活性物質中的殼可以僅在第一核上, 或者僅在第二核上, 或者在第一核和第二核兩者上。

【0045】 複合正極活性物質中的殼可以在例如第一核上。例如, 殼可以在第一核上, 並且可以不在第二核上。例如, 殼可以在作為大

直徑鋰過渡金屬氧化物的第一鋰過渡金屬氧化物上，並且可以不在作為小直徑鋰過渡金屬氧化物的第二鋰過渡金屬氧化物上。可以通過在第一核上設置殼來獲得第一核/殼結構。通過在大直徑鋰過渡金屬氧化物的表面上設置殼，減小了大直徑複合正極活性物質的比表面積，減少了大直徑鋰過渡金屬氧化物與電解質之間的副反應，並且可以改善大直徑鋰過渡金屬氧化物的電子傳導性（例如，電導率）。結果，可以進一步改善鋰電池的能量密度及/或循環特性。

【0046】 複合正極活性物質中的殼可以在例如第二核上。例如，殼可以在第二核上，並且可以不在第一核上。例如，殼可以在作為小直徑鋰過渡金屬氧化物的第二鋰過渡金屬氧化物上，並且可以不在作為大直徑鋰過渡金屬氧化物的第一鋰過渡金屬氧化物上。可以通過在第二核上設置殼來獲得第二核/殼結構。因為殼在小直徑鋰過渡金屬氧化物的表面上，所以可以減少小直徑複合正極活性物質與電解質之間的副反應，並且可以改善小直徑複合正極活性物質的電子傳導性（例如，電導率）。因此，可以進一步改善鋰電池的能量密度及/或循環特性。

【0047】 在複合正極活性物質中，例如，殼可以既在第一核上又在第二核上。例如，殼可以在第一核上並且併發地（例如，同時地）在第二核上。例如，殼可以在作為大直徑鋰過渡金屬氧化物的第一鋰過渡金屬氧化物上，並且可以在作為小直徑鋰過渡金屬氧化物的第二鋰過渡金屬氧化物上。可以通過在第一核上設置殼來獲得

第一核/殼結構，並且可以通過在第二核上設置殼來獲得第二核/殼結構。因為複合正極活性物質包括第一核/殼結構和第二核/殼結構，所以可以進一步改善鋰電池的能量密度及/或循環特性。

【0048】 基於複合正極活性物質的總重量，殼的量可以不大於 5wt% (例如，小於或等於 5wt%)，例如，約 0.01wt% 至約 5wt% (例如，約 0.05wt% 至約 3wt%、約 0.1wt% 至約 2wt%、約 0.2wt% 至約 1wt%、約 0.2wt% 至約 0.5wt%、約 0.2wt% 至約 0.4wt% 或約 0.2wt% 至約 0.3wt%)。

【0049】 殼 20 可以覆蓋核 10 的全部或一部分。核 10 包括鋰過渡金屬氧化物，並且殼 20 包括第一金屬氧化物 21、第一碳類材料 22 和第二碳類材料 23。第二碳類材料 23 包括縱橫比為至少 10 的纖維狀碳。如果製備複合正極活性物質 100，則可以使用包括佈置在第一碳類材料 22 的基質中的多個第一金屬氧化物 21 的複合物，以在包括鋰過渡金屬氧化物的核 10 上設置殼 20。因此，殼 20 可以均勻地位於核 10 上，同時防止或減少第一碳類材料 22 的聚集。核 10 上的殼 20 可以有效地阻擋或減少核 10 與電解質之間的接觸。通過經由殼 20 有效地阻擋或減少核 10 與電解質之間的接觸，可以防止或減少由核 10 與電解質之間的接觸導致的副反應。在一些實施例中，通過在核 10 上設置殼 20，可以抑制或減少由於核 10 與電解質之間的接觸引起的陽離子混合。通過抑制或減少由核 10 與電解質之間的接觸引起的陽離子混合，可以抑制或減少複合正極活性物質 100 的內部及/或表面上的電阻層的形成。在一些實施

例中，因為殼 20 在核 10 上，所以可以抑制或減少過渡金屬離子從鋰過渡金屬氧化物核 10 的洗脫。第一碳類材料可以是例如結晶碳類材料。第一碳類材料可以是例如碳類奈米結構。第一碳類材料可以是例如碳類二維奈米結構。第一碳類材料可以是例如石墨烯。在一些實施例中，包括石墨烯及/或其基質的殼具有柔性，允許在充電和放電期間容易地適應複合正極活性物質的體積變化，從而防止或減少複合正極活性物質內部出現裂紋。因為石墨烯具有高電子傳導性，所以可以降低複合正極活性物質與電解質之間的介面電阻。因此，儘管引入了包含石墨烯的殼，但仍保持或降低了鋰電池的內阻。其他碳類材料由於容易聚集而難以均勻地塗覆在鋰過渡金屬氧化物核上。

【0050】 殼包括第二碳類材料，第二碳類材料是具有 10 或更大的縱橫比的纖維狀碳。因此，可以進一步增加複合正極活性物質的導電路徑。第二碳類材料可以在多個複合正極活性物質之間形成三維導電網路，以降低包括複合正極活性物質的正極的內阻。通過將纖維狀碳固定在複合正極活性物質上，可以在多個複合正極活性物質之間形成均勻且穩定的三維導電網路。因此，由於在複合正極活性物質中包括第二碳類材料，因此可以改善具有複合正極活性物質的鋰電池的高倍率特性。在鋰過渡金屬氧化物核和作為第二碳類材料的纖維狀碳的簡單混合物中，由於纖維狀碳的聚集而難以在多個鋰過渡金屬氧化物顆粒之間形成均勻的三維導電網路。如圖 1 中所示，第二碳類材料 23 可以在複合正極活性物質 100 的

表面上。此外，如圖 1 中所示，第二碳類材料 23 可以從複合正極活性物質 100 的表面突出。因此，第二碳類材料 23 可以有效地在多個複合正極活性物質 100 之間提供導電網路。第二碳類材料 23 可以通過包括在第一碳類材料 22 的基質內而容易地塗覆到核 10 上。第一碳類材料 22 的基質可以充當用於將核 10 與第二碳類材料 23 黏結的黏結劑。因此，在不存在第一碳類材料 22 的基質的情況下，在製備用於正極的漿料期間，第二碳類材料 23 難以容易地附著在核 10 上，或者第二碳類材料 23 會容易地從核 10 脫離。如果添加黏結劑以將核 10 與第二碳類材料 23 黏結，則複合正極活性物質 100 的內阻會由於核 10 被絕緣黏結劑覆蓋而增大。，在為了使黏結劑碳化而對塗覆有第二碳類材料和黏結劑的核進行高溫熱處理的一些實施例中，核 10 和第二碳類材料 23 會在熱處理製程期間劣化。

【0051】 第二碳類材料的縱橫比可以是至少 10 或至少 20。第二碳類材料的縱橫比可以是例如約 10 至約 100000、約 10 至約 80000、約 10 至約 50000、約 10 至約 10000、約 10 至約 5000、約 10 至約 1000、約 10 至約 500、約 10 至約 100 或約 10 至約 50。第二碳類材料的縱橫比是例如穿過第二碳類材料的中心的長軸的長度與垂直於長軸的短軸的長度的比，其中，長軸的長度是第二碳類材料的長度，並且短軸的長度是第二碳類材料的直徑。

【0052】 第二碳類材料的直徑（例如，平均直徑）可以例如不大於 50nm、不大於 30nm、不大於 20nm 或不大於 10nm。第二碳類材

料的直徑(例如,平均直徑)可以是例如約 1nm 至約 50nm、約 1nm 至約 30nm 或約 1nm 至約 10nm。如果第二碳類材料的直徑太大,則每體積的股的絕對數量會減少,因此降低內阻的效果可能不顯著。如果第二碳類材料的直徑太小,則可能難以均勻分散。

【0053】 第二碳類材料的長度(例如,平均長度)可以是例如不大於 1000 μm 、不大於 100 μm 、不大於 50 μm 、不大於 10 μm 、不大於 5 μm 、不大於 2 μm 、不大於 1 μm 、不大於 500nm 或不大於 300nm。第二碳類材料的長度(例如,平均長度)可以是例如約 100nm 至約 1000 μm 、約 100nm 至約 500 μm 、約 100nm 至約 100 μm 、約 100nm 至約 50 μm 、約 100nm 至約 10 μm 、約 100nm 至約 5 μm 、約 100nm 至約 2 μm 、約 100nm 至約 1 μm 、約 100nm 至約 500nm 或約 100nm 至約 300nm。第二碳類材料的長度(例如,平均長度)可以是例如約 500nm 至約 1000 μm 、約 500nm 至約 500 μm 、約 500nm 至約 100 μm 、約 500nm 至約 50 μm 、約 500nm 至約 10 μm 、約 500nm 至約 5 μm 或約 500nm 至約 2 μm 。隨著第二碳類材料的長度增大,電極的內阻可以減小。如果第二碳類材料的長度太短,則可能難以提供有效的導電路徑。

【0054】 第二碳類材料可以包括例如碳奈米纖維、碳奈米管或其組合。

【0055】 碳奈米管可以包括例如碳奈米管初級結構、通過聚集多個碳奈米管初級結構形成的碳奈米管次級結構或其組合。

【0056】 碳奈米管初級結構是一個碳奈米管單元。在碳奈米管單

元中，石墨片可以呈具有奈米尺寸直徑的圓柱形形狀（例如，大致圓柱形形狀）並且具有 sp^2 鍵合結構。根據石墨表面彎曲的角度和結構，可以顯示導體或半導體的特性。根據構成結構的壁的數量，碳奈米管單元可以被分類為單壁碳奈米管（single-walled carbon nanotubes，SWCNT）、雙壁碳奈米管（double-walled carbon nanotubes，DWCNT）、三壁碳奈米管（triple-Walled carbon nanotubes，TWCNT）和多壁碳奈米管（multi-walled carbon nanotubes，MWCNT）。碳奈米管單元的壁厚度越小，電阻越低。

【0057】 碳奈米管的初級結構可以包括例如單壁碳奈米管（SWCNT）、雙壁碳奈米管（DWCNT）、多壁碳奈米管（MWCNT）或其組合。碳奈米管的初級結構的直徑（例如，平均直徑）可以是例如大於或等於 1nm 或者大於或等於 2nm。碳奈米管的初級結構的直徑（例如，平均直徑）可以是例如不大於 20nm 或不大於 10nm。碳奈米管的初級結構的直徑（例如，平均直徑）可以是例如約 1nm 至約 20nm、約 1nm 至約 15nm 或約 1nm 至約 10nm。碳奈米管的初級結構的長度（例如，平均長度）可以是例如大於或等於 100nm 或者大於或等於 200nm。碳奈米管的初級結構的長度可以是例如不大於 2 μ m、不大於 1 μ m、不大於 500nm 或不大於 300nm。碳奈米管的初級結構的長度（例如，平均長度）可以是例如約 100nm 至約 2 μ m、約 100nm 至約 1 μ m、約 100nm 至約 500nm、約 100nm 至約 400nm、約 100nm 至約 300nm 或約 200nm 至約 300nm。碳奈米管的初級結構的直徑和長度可以通過掃描電子顯微鏡（SEM）圖像

及/或透射電子顯微鏡（TEM）圖像來測量。在一些實施例中，碳奈米管的初級結構的直徑及/或長度（例如，平均長度及/或平均長度）可以通過雷射衍射來測量。

【0058】 碳奈米管的次級結構是其中碳奈米管的初級結構組裝以部分地或完全地形成束型結構或繩型結構的結構。碳奈米管的次級結構可以包括例如束型碳奈米管、繩型碳奈米管或其組合。碳奈米管的次級結構的直徑可以是例如大於或等於 2nm 或大於或等於 3nm。碳奈米管的次級結構的直徑可以是例如不大於 50nm、不大於 30nm、不大於 20nm 或不大於 10nm。碳奈米管的次級結構的直徑可以是例如約 2nm 至約 50nm、約 2nm 至約 30nm 或約 2nm 至約 20nm。碳奈米管次級結構的長度可以是例如大於或等於 500nm、大於或等於 700nm、大於或等於 1 μ m 或者大於或等於 10 μ m。碳奈米管的次級結構的長度可以是例如不大於 1000 μ m、不大於 500 μ m 或不大於 100 μ m。碳奈米管的次級結構的長度可以是例如約 500nm 至約 1000 μ m、約 500nm 至約 500 μ m、約 500nm 至約 200 μ m、約 500nm 至約 100 μ m 或約 500nm 至約 50 μ m。碳奈米管的次級結構的直徑和長度可以通過掃描電子顯微鏡（SEM）圖像及/或光學顯微鏡來測量。在一些實施例中，碳奈米管的次級結構的直徑及/或長度可以通過雷射衍射來測量。

【0059】 碳奈米管的次級結構在分散在溶劑中並轉化成碳奈米管的初級結構之後，可以用於製備複合正極活性物質。

【0060】 基於第一碳類材料和第二碳類材料的總重量，第二碳類

材料的量可以是例如約 0.1wt%至約 75wt%、約 0.1wt%至約 50wt%、約 1wt%至約 40wt%或約 5wt%至約 30wt%。在複合正極活性物質中包括第一碳類材料和第二碳類材料在複合正極活性物質內提供了更有效的導電路徑，這可以使得複合正極活性物質的內阻進一步降低。結果，可以進一步改善包括複合正極活性物質的鋰電池的循環特性。基於複合正極活性物質的總重量，第二碳類材料的量可以是 5wt%或更少或者 1wt%或更少，第二碳類材料的量可以是例如約 0.001wt%至約 5wt%、約 0.01wt%至約 3wt%、約 0.01wt%至約 1wt%、約 0.01wt%至約 0.5wt%或約 0.01wt%至約 0.1wt%（例如，約 0.02wt%至約 0.05wt%或約 0.025wt%至約 0.04wt%）。由於在複合正極活性物質中包括第二碳類材料，因此在複合正極活性物質內提供或確保了導電路徑，這可以使得複合正極活性物質的內阻進一步降低。結果，可以進一步改善包括複合正極活性物質的鋰電池的循環特性。

【0061】 殼還包含第一金屬氧化物和第一碳類材料。第一碳類材料衍生自例如石墨烯基質，與衍生自石墨類材料的其他碳類材料相比，第一碳類材料具有相對低的密度和高的孔隙率。第一碳類材料的 d002 面間距離可以是例如大於或等於 3.38Å、大於或等於 3.40Å、大於或等於 3.45Å、大於或等於 3.50Å、大於或等於 3.60Å、大於或等於 3.80Å 或者大於或等於 4.00Å。包括在殼中的第一碳類材料的 d002 面間距離可以是例如約 3.38Å 至約 4.0Å、約 3.38Å 至約 3.8Å、約 3.38Å 至約 3.6Å、約 3.38Å 至約 3.5Å 或者約 3.38Å 至

約 3.45\AA 。在一些實施例中，衍生自石墨類材料的其他碳類材料的 d_{002} 晶面間距可以是例如不大於 3.38\AA ，或約 3.35\AA 至約 3.38\AA 。在一些實施例中，因為第一金屬氧化物具有耐電壓性，所以可以在高電壓下充電和放電期間防止或減少包括在核中的鋰過渡金屬氧化物的劣化。殼可以包括例如一種類型的第一金屬氧化物或者兩種或更多種類型的不同的第一金屬氧化物。結果，包括複合正極活性物質的鋰電池的高溫循環特性得到改善。基於複合正極活性物質的總重量，殼的量可以是例如約 $0.1\text{wt}\%$ 至約 $5\text{wt}\%$ 、約 $0.1\text{wt}\%$ 至約 $4\text{wt}\%$ 、約 $0.1\text{wt}\%$ 至約 $3\text{wt}\%$ 、約 $0.1\text{wt}\%$ 至約 $2.5\text{wt}\%$ 、約 $0.1\text{wt}\%$ 至約 $2\text{wt}\%$ 或約 $0.1\text{wt}\%$ 至約 $1.5\text{wt}\%$ (例如，約 $0.2\text{wt}\%$ 至約 $1\text{wt}\%$ 、約 $0.2\text{wt}\%$ 至約 $0.5\text{wt}\%$ 、約 $0.2\text{wt}\%$ 至約 $0.4\text{wt}\%$ 或約 $0.2\text{wt}\%$ 至約 $0.3\text{wt}\%$)。基於複合正極活性物質的總重量，第一金屬氧化物的量可以是例如約 $0.06\text{wt}\%$ 至約 $3\text{wt}\%$ 、約 $0.06\text{wt}\%$ 至約 $2.4\text{wt}\%$ 、約 $0.06\text{wt}\%$ 至約 $1.8\text{wt}\%$ 、約 $0.06\text{wt}\%$ 至約 $1.5\text{wt}\%$ 、約 $0.06\text{wt}\%$ 至約 $1.2\text{wt}\%$ 、約 $0.06\text{wt}\%$ 至約 $0.9\text{wt}\%$ 。因為複合正極活性物質包括這樣範圍的殼和第一金屬氧化物，所以可以進一步改善鋰電池的循環特性。

【0062】 第一金屬氧化物可以包括第一金屬，第一金屬可以包括例如選自 Al、Nb、Mg、Sc、Ti、Zr、V、W、Mn、Fe、Co、Pd、Cu、Ag、Zn、Sb 和 Se 中的至少一種。第一金屬氧化物可以是例如選自 Al_2O_z ($0 < z < 3$)、 NbO_x ($0 < x < 2.5$)、 MgO_x ($0 < x < 1$)、 Sc_2O_z ($0 < z < 3$)、 TiO_y ($0 < y < 2$)、 ZrO_y ($0 < y < 2$)、 V_2O_z ($0 < z < 3$)、 WO_y

($0 < y < 2$)、 MnO_y ($0 < y < 2$)、 Fe_2O_z ($0 < z < 3$)、 Co_3O_w ($0 < w < 4$)、 PdO_x ($0 < x < 1$)、 CuO_x ($0 < x < 1$)、 AgO_x ($0 < x < 1$)、 ZnO_x ($0 < x < 1$)、 Sb_2O_z ($0 < z < 3$) 和 SeO_y ($0 < y < 2$) 中的至少一種。因為第一金屬氧化物置於第一碳類材料的基質中，所以置於核上的殼的均勻性得到改善，並且可以進一步改善複合正極活性物質的耐電壓性。例如，殼可以包括 Al_2O_x ($0 < x < 3$) 作為第一金屬氧化物。

【0063】 殼還可以包括由 M_aO_c ($0 < a \leq 3$ 且 $0 < c \leq 4$ ，其中，如果 a 為 1、2 或 3，則 c 為整數) 表示的至少一種類型的第二金屬氧化物。 M 是選自元素週期表的 2 族至 13 族、15 族和 16 族中的至少一種金屬 (例如，選擇 13 族的至少一種金屬)。例如，第二金屬氧化物與第一金屬氧化物包括相同的金屬，並且第二金屬氧化物中的 c 與 a 的比 c/a 可以大於第一金屬氧化物中的 b 與 a 的比 b/a 。例如， $c/a > b/a$ 。第二金屬氧化物可以選自 Al_2O_3 、 NbO 、 NbO_2 、 Nb_2O_5 、 MgO 、 Sc_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 V_2O_3 、 WO_2 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 PdO 、 CuO 、 AgO 、 ZnO 、 Sb_2O_3 和 SeO_2 。第一金屬氧化物是例如第二金屬氧化物的還原產物。第一金屬氧化物通過還原部分或全部第二金屬氧化物而獲得。因此，第一金屬氧化物的氧含量和金屬氧化數比第二金屬氧化物低。殼可以包括例如 Al_2O_x ($0 < x < 3$) 作為第一金屬氧化物並且包括 Al_2O_3 作為第二金屬氧化物。

【0064】 殼可以包括例如第一碳類材料，並且核可以包括例如鋰過渡金屬氧化物。第一碳類材料和鋰過渡金屬氧化物的過渡金屬可以例如通過化學鍵而化學地結合。包括在殼中的第一碳類材料

的碳原子 (C) 和鋰過渡金屬氧化物的過渡金屬 (Me) 可以經由氧原子通過 C-O-Me 鍵 (例如, C-O-Ni 鍵) 化學地結合。殼中的第一碳類材料和核中的鋰過渡金屬氧化物通過化學鍵而化學地結合, 以形成核和殼的複合物。因此, 複合正極活性物質區別於第一碳類材料和鋰過渡金屬氧化物的簡單物理混合物。鋰過渡金屬氧化物和第一碳類材料可以通過化學鍵而彼此化學地結合。在這方面, 化學鍵可以是例如共價鍵或離子鍵。

【0065】 殼包括例如選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的一種或更多種, 並且選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的一種或更多種的粒徑可以是例如約 1nm 至約 100nm、約 1nm 至約 50nm、約 1nm 至約 30nm、約 5nm 至約 30nm 或約 10nm 至約 30nm。在這些奈米範圍的粒徑內, 第一金屬氧化物及/或第二金屬氧化物可以在第一碳類材料的基質中獲得均勻分佈。如果選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的至少一種的粒徑過度增大, 則複合正極活性物質的內阻會可能由於殼的厚度增大而增大。如果選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的至少一種的粒徑過度降低, 則可能無法獲得均勻分散。

【0066】 殼可以包括第一金屬氧化物及/或第二金屬氧化物, 並且可以包括第一碳類材料。第一碳類材料可以在從第一金屬氧化物及/或第二金屬氧化物的表面突出的方向上設置。第一碳類材料可以通過從第一金屬氧化物及/或第二金屬氧化物的表面直接生長而在從第一金屬氧化物及/或第二金屬氧化物的表面突出的方向上設

置。在從第一金屬氧化物及/或第二金屬氧化物的表面突出的方向上設置的第一碳類材料可以是例如碳類二維奈米結構、碳類薄片及/或石墨烯。

【0067】 殼的厚度可以是例如 1nm 至約 5 μ m、約 1nm 至約 1 μ m、約 1nm 至約 500nm、約 1nm 至約 200nm、約 1nm 至約 100nm、約 1nm 至約 90nm、約 1nm 至約 80nm、約 1nm 至約 70nm、約 1nm 至約 60nm、約 1nm 至約 50nm、約 1nm 至約 40nm、約 1nm 至約 30nm 或約 1nm 至約 20nm。因為殼具有這些範圍的厚度，所以可以進一步改善包括複合正極活性物質的正極的電子傳導性(例如，電導率)。

【0068】 複合正極活性物質還可以包括例如摻雜在核上的第三金屬及/或塗覆在核上的第三金屬氧化物。殼可以位於摻雜在核上的第三金屬及/或塗覆在核上的第三金屬氧化物上。例如，在將第三金屬摻雜在鋰過渡金屬氧化物核的表面上及/或將第三金屬氧化物塗覆在鋰過渡金屬氧化物的表面上之後，殼可以位於第三金屬及/或第三金屬氧化物上。例如，複合正極活性物質可以包括：核；中間層，位於核上；以及殼，位於中間層上，其中，中間層可以包括第三金屬及/或第三金屬氧化物。第三金屬可以是選自 Al、Zr、W 和 Co 的至少一種金屬，並且第三金屬氧化物可以是 Al₂O₃、Li₂O-ZrO₂、WO₂、CoO、Co₂O₃、Co₃O₄ 或其組合。

【0069】 核的表面的殼可以包括選自以下中的至少一種：包括第一金屬氧化物和第一碳類材料（例如，石墨烯）的複合物及/或

通過研磨該複合物獲得的產物。第一金屬氧化物可以置於第一碳類材料的基質（例如，石墨烯基質）中。殼可以由包含例如第一金屬氧化物和第一碳類材料（例如，石墨烯）的複合物製備。除了第一金屬氧化物之外，複合物還可以包括第二金屬氧化物。複合物可以包括例如兩種或更多種第一金屬氧化物。複合物可以包括例如兩種或更多種第一金屬氧化物以及兩種或更多種第二金屬氧化物。

【0070】 基於複合正極活性物質的總重量，選自複合物和通過研磨該複合物獲得的產物中的至少一種的量可以是例如不大於 5wt%、不大於 3wt%、不大於 2wt%或不大於 2.5wt%或不大於 1.5wt%。基於複合正極活性物質的總重量，選自複合物和通過研磨該複合物獲得的產物中的至少一種的量可以是約 0.01wt%至約 5wt%、約 0.01wt%至約 4wt%、約 0.01wt%至約 3wt%、約 0.01wt%至約 2.5wt%、約 0.01wt%至約 2wt%或約 0.01wt%至約 1.5wt%。因為複合正極活性物質包括這些量範圍的複合物和通過研磨該複合物獲得的產物，所以可以進一步改善包括複合正極活性物質的鋰電池的循環特性。

【0071】 複合物可以包括選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的至少一種。選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的至少一種的粒徑（例如，平均粒徑（諸如 D50））可以是約 1nm 至約 100nm、約 1nm 至約 50nm、約 1nm 至約 30nm、約 5nm 至約 30nm 或約 10nm 至約 30nm。在這些奈米範圍的粒徑內，第一金屬氧化物及/或第二金屬氧化物可以在複合物的第一碳類材料的基質中獲

得均勻分佈。因此，該複合物可以在不聚集的情況下均勻地塗覆在核上以形成殼。此外，因為第一金屬氧化物及/或第二金屬氧化物具有在該奈米範圍內的粒徑，所以第一金屬氧化物及/或第二金屬氧化物可以更均勻地位於核上。因此，第一金屬氧化物及/或第二金屬氧化物可以均勻地位於核上，從而更有效地表現出耐電壓特性。第一金屬氧化物及/或第二金屬氧化物的粒徑（例如，平均粒徑（諸如 D50））可以通過使用例如雷射衍射法及/或使用動態光散射法的測量裝置來測量。粒徑是如果從最小粒度開始達到累積體積的 50% 的中值粒徑（D50）的值，並且其可以例如使用雷射散射粒度分析儀（諸如 HoribaLA-920）來測量並將資料轉換為體積。選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的至少一種的均勻性偏差可以不大於 3%、不大於 2% 或不大於 1%。均勻性可以通過例如 X 射線光電子能譜（XPS）來確定。因此，選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的至少一種可以均勻地分佈在複合物中，同時具有不大於 3%、不大於 2% 或不大於 1% 的均勻性偏差。

【0072】 複合物包括第一碳類材料。第一碳類材料可以具有例如分支結構，並且選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的至少一種金屬氧化物可以分佈在第一碳類材料的分支結構中。第一碳類材料的分支結構可以包括例如彼此接觸的多個第一碳類材料顆粒。因為第一碳類材料可以具有分支結構，所以可以提供各種合適的導電路徑。第一碳類材料可以是例如石墨烯。石墨烯可以具有例如分支結構，並且選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的至

少一種金屬氧化物可以分佈在石墨烯的分支結構中。石墨烯的分支結構可以包括例如彼此接觸的多個石墨烯顆粒。因為石墨烯可以具有分支結構，所以可以提供各種合適的導電路徑。

【0073】 第一碳類材料可以具有例如球形結構（例如，大致球形結構），並且選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的至少一種金屬氧化物可以分佈在球形結構中。第一碳類材料的球形結構的尺寸可以是約 50nm 至約 300nm。具有球形結構的第一碳類材料的數量可以是兩種或更多種。因為第一碳類材料可以具有球形結構，所以複合物可以具有剛性結構。第一碳類材料可以是例如石墨烯。石墨烯可以具有例如球形結構，並且選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的至少一種金屬氧化物可以分佈在球形結構中。石墨烯的球形結構的尺寸可以是約 50nm 至約 300nm。可以存在具有球形結構的多個石墨烯。因為石墨烯可以具有球形結構，所以複合物可以具有剛性結構。

【0074】 第一碳類材料可以具有例如其中多個球形結構連接的螺旋結構（例如，大致螺旋結構），並且選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的至少一種金屬氧化物可以分佈在螺旋結構的球形結構中。第一碳類材料的螺旋結構的尺寸可以是約 500nm 至約 100 μ m。因為第一碳類材料可以具有螺旋結構，所以複合物可以具有堅固的結構。第一碳類材料可以是例如石墨烯。石墨烯可以具有例如其中多個球形結構連接的螺旋結構，並且選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的至少一種金屬氧化物可以分佈在螺旋結

構的球形結構中。石墨烯的螺旋結構的尺寸可以是約 500nm 至約 100 μ m。由於石墨烯可以具有螺旋結構，因此複合物可以具有堅固的結構。

【0075】 第一碳類材料可以具有例如其中多個球形結構聚集的簇結構，並且選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的至少一種金屬氧化物可以分佈在簇結構的球形結構中。第一碳類材料的簇結構的尺寸可以是約 0.5mm 至約 10cm。因為第一碳類材料可以具有簇結構，所以複合物可以具有堅固的結構。第一碳類材料可以是例如石墨烯。石墨烯例如可以具有其中多個球形結構聚集的簇結構，並且選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的至少一種金屬氧化物可以分佈在簇結構的球形結構中。石墨烯的簇結構的尺寸可以是約 0.5mm 至約 10cm。由於石墨烯可以具有簇結構，因此複合物可以具有堅固的結構。

【0076】 複合物可以具有例如起皺的多面球狀 (crumpled faceted-ball) 結構，並且選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的至少一種可以分佈在該結構的內部或表面上。因為複合物可以具有這樣的多面球狀結構，所以複合物可以容易地塗覆在核的不規則表面上。

【0077】 複合物可以具有例如平面結構，並且選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的至少一種可以分佈在該結構的內部或表面上。因為複合物具有這樣的二維平面結構，所以複合物可以容易地塗覆在核的不規則表面上。

【0078】 第一碳類材料從第一金屬氧化物延伸至不大於 10nm 的距離，並且可以包含至少 1 個至 20 個碳類材料層。例如，通過堆疊多個第一碳類材料層，具有不大於 12nm 的總厚度的第一碳類材料可以位於第一金屬氧化物上。例如，第一碳類材料的總厚度可以是約 0.6nm 至約 12nm。第一碳類材料可以是例如石墨烯。石墨烯從第一金屬氧化物延伸至不大於 10nm 的距離，並且可以包含至少 1 個至 20 個石墨烯層。例如，通過堆疊多個石墨烯層，具有不大於 12nm 的總厚度的石墨烯可以位於第一金屬氧化物上。例如，石墨烯的總厚度可以是約 0.6nm 至約 12nm。

【0079】 複合正極活性物質包括核，並且核可以包括例如由選自式 1 至式 8 中的一者表示的鋰過渡金屬氧化物（例如，第一鋰過渡金屬氧化物和第二鋰過渡金屬氧化物）：

式 1



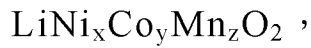
其中，在式 1 中，

$1.0 \leq a \leq 1.2$ ， $0 \leq b \leq 0.2$ ， $0 < x \leq 0.85$ ， $0.1 \leq y < 0.3$ ， $0 < z \leq 0.1$ ，並且 $x+y+z=1$ ，

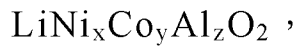
M' 可以是鈷 (Co)、鈮 (Nb)、釩 (V)、鎂 (Mg)、鎵 (Ga)、矽 (Si)、鎢 (W)、鉬 (Mo)、鐵 (Fe)、鉻 (Cr)、銅 (Cu)、鋅 (Zn)、鈦 (Ti)、鋁 (Al)、硼 (B) 或其組合，

A 可以是 F、S、Cl、Br 或其組合，

式 2



式 3



其中，在式 2 和式 3 中， $0.8 \leq x \leq 0.95$ ， $0 \leq y \leq 0.2$ ， $0 < z \leq 0.2$ ，並且 $x+y+z=1$ 。

式 4



其中，在式 4 中， $0.8 \leq x \leq 0.95$ ， $0 \leq y \leq 0.2$ ， $0 < z \leq 0.2$ ， $0 < w \leq 0.2$ ，並且 $x+y+z+w=1$ 。

【0080】基於總過渡金屬莫耳數，式 1 至式 4 的鋰過渡金屬氧化物可以具有至少 80mol%、至少 85mol%、至少 90mol%或至少 95mol%的高鎳含量，同時提供優異的初始容量、室溫壽命特性和高溫壽命特性。例如，基於總過渡金屬莫耳數，式 1 至式 4 的鋰過渡金屬氧化物中的鎳含量可以是約 80mol%至約 99mol%、約 85mol%至約 99mol%或約 90mol%至約 97mol%。

式 5



其中，在式 5 中，

$1.0 \leq a \leq 1.2$ ， $0 \leq b \leq 0.2$ ， $0.9 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 0.1$ ，並且 $x+y=1$ ，並且

M 可以是錳 (Mn)、鈮 (Nb)、釩 (V)、鎂 (Mg)、鎵 (Ga)、矽 (Si)、鎢 (W)、鉬 (Mo)、鐵 (Fe)、鉻 (Cr)、銅 (Cu)、鋅 (Zn)、鈦 (Ti)、鋁 (Al)、硼 (B) 或其組合，並且 A 可以是 F、

S、Cl、Br 或其組合。

式 6



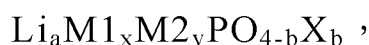
其中，在式 6 中，

$1.0 \leq a \leq 1.2$ ， $0 \leq b \leq 0.2$ ， $0.8 \leq x < 1$ ， $0 \leq y \leq 0.3$ ， $0 < z \leq 0.3$ ，並且 $x+y+z=1$ ，

M 可以是錳 (Mn)、鈮 (Nb)、釩 (V)、鎂 (Mg)、鎵 (Ga)、矽 (Si)、鎢 (W)、鉬 (Mo)、鐵 (Fe)、鉻 (Cr)、銅 (Cu)、鋅 (Zn)、鈦 (Ti)、鋁 (Al)、硼 (B) 或其組合，並且

A 可以是 F、S、Cl、Br 或其組合。

式 7

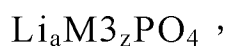


其中，在式 7 中， $0.90 \leq a \leq 1.1$ ， $0 \leq x \leq 0.9$ ， $0 \leq y \leq 0.5$ ， $0.9 < x+y < 1.1$ ，並且 $0 \leq b \leq 2$ ，

M1 可以是鉻 (Cr)、錳 (Mn)、鐵 (Fe)、鈷 (Co)、鎳 (Ni)、銅 (Cu)、鋯 (Zr) 或其組合，

M2 可以是鎂 (Mg)、鈣 (Ca)、銻 (Sr)、鋇 (Ba)、鈦 (Ti)、鋅 (Zn)、硼 (B)、鈮 (Nb)、鎵 (Ga)、銦 (In)、鉬 (Mo)、鎢 (W)、鋁 (Al)、矽 (Si)、鉻 (Cr)、釩 (V)、釷 (Sc)、鉕 (Y) 或其組合，並且 X 可以是 O、F、S、P 或其組合。

式 8



其中，在式 8 中， $0.90 \leq a \leq 1.1$ ， $0.9 \leq z \leq 1.1$ ，並且

M3 可以是鉻 (Cr)、錳 (Mn)、鐵 (Fe)、鈷 (Co)、鎳 (Ni)、銅 (Cu)、鋯 (Zr) 或其組合。

【0081】 用於第一鋰過渡金屬氧化物和第二鋰過渡金屬氧化物兩者的材料可以相同。

【0082】 在根據實施例的複合正極活性物質中，使用雙峰多晶大直徑顆粒和多晶小直徑顆粒作為核材料，並且形成在核材料中的至少一者的表面上的殼包括複合物和纖維狀碳。

【0083】 殼中的複合物能夠通過與纖維狀碳（諸如碳奈米管 (CNT)）的 π - π 鍵來實現 CNT 錨定 (CNT anchoring)。因為 GB 和 CNT 塗層是在乾製程中製備的，所以抑制或減少了如濕塗覆中的 CNT 的分離，並且即使在此後製備電極漿料的製程中，CNT 也不與複合正極活性物質分離。

【0084】 基於複合正極活性物質的總重量，作為殼中的第二碳類材料的纖維狀碳的量是 1wt% 或更少。如果在這樣的範圍內，則電極漿料表現出優異的可加工性而不增大黏度。

【0085】 根據另一實施例的正極包括複合正極活性物質。在正極包括複合正極活性物質的實施例中，可以獲得改善的能量密度、改善的循環特性和增大的導電性（例如，電導率）。

【0086】 因為複合正極活性物質的殼包括第二碳類材料，所以複合正極活性物質可以另外充當導電材料（例如，電傳導材料）。因此，可以減少在正極中使用的導電材料的量。導電材料用於改善電池的導電性（例如，電導率）。然而，如果導電材料的量增大，則

正極的混合物密度降低，導致鋰電池的能量密度降低。在本發明的正極的實施例中，由於使用複合正極活性物質，因此可以減少導電材料的量而不增大內阻。因此，因為正極的混合物密度增大，所以可以改善鋰電池的能量密度。例如，在高容量鋰電池中，可以通過增加複合正極活性物質的量同時減少導電材料（例如，電傳導材料）的量來顯著提高鋰電池的能量密度。

【0087】 如果複合正極活性物質的殼僅由第二碳類材料組成，則在製備包含第二碳類材料的漿料期間可能發生第二碳類材料的剝離。這會導致電極漿料黏度的增大和電極板的品質的劣化，潛在地使其不能實行或不適合使用。

【0088】 然而，在根據實施例的複合正極活性物質中，殼體包括至少一種第一金屬氧化物、第一碳類材料和第二碳類材料，使得這樣的塗層可以形成為其中第一金屬氧化物置於第一碳類材料的基質中的複合物，將第二碳類材料穩定地附著在正極活性物質的表面上，使得第二碳類材料難以分離。

【0089】 正極可以通過例如濕法製備。正極可以通過例如以下示例方法製造，但是方法不必限於此，並且可以根據所需或期望的條件進行調整。

【0090】 首先，通過將複合正極活性物質、導電材料（例如，電傳導材料）、黏結劑和溶劑混合在一起來製備正極活性物質組成物。將製備的正極活性物質組成物直接塗覆在鋁集流體上並乾燥以製備具有形成在其上的正極活性物質層的正電極板。在一些實施例

中，將正極活性物質組成物澆鑄在單獨的支撐體上，然後將通過從支撐體剝離獲得的膜層壓在鋁集流體上以製備具有形成在其上的正極活性物質層的正極板。

【0091】 導電材料的示例包括：超導電乙炔黑（Denka Black）、炭黑、石墨顆粒、天然石墨、人造石墨、乙炔黑、科琴黑、碳纖維、碳奈米管；銅、鎳、鋁及/或銀的金屬粉末、金屬纖維或金屬管；諸如聚伸苯基衍生物的導電聚合物，但不限於此。導電材料可以是本領域中通常使用的任何合適的導電材料。在一些實施例中，正極可以不包含單獨的導電材料（例如，單獨的電傳導材料）。

【0092】 黏結劑可以是偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯（PTFE）、這些聚合物的混合物、苯乙烯丁二烯橡膠類聚合物等。溶劑可以是 N-甲基吡咯烷酮（NMP）、丙酮、水等。然而，黏結劑和溶劑不限於此，並且可以是本領域中通常使用的任何合適的黏結劑及/或溶劑。

【0093】 可以將增塑劑及/或成孔劑添加到正極活性物質組成物中，以在電極板中形成孔。

【0094】 正極中使用的複合正極活性物質、導電材料、黏結劑和溶劑的量可以是本領域在鋰電池中通常使用的任何合適的水平。根據鋰電池的用途和構造，可以省略導電材料、黏結劑和溶劑中的一種或更多種。

【0095】 正極中使用的黏結劑的量可以是正極活性物質層的總重量的約 0.1wt% 至約 10wt% 或約 0.1wt% 至約 5wt%。正極中使用的

複合正極活性物質的量可以是正極活性物質層的總重量的約 80wt%至約 99wt%、約 90wt%至約 99wt%或約 95wt%至約 99wt%。

基於正極活性物質層的總重量，正極中使用的導電材料的量可以是約 0.01wt%至約 10wt%、約 0.01wt%至約 5wt%、約 0.01wt%至約 3wt%、約 0.01wt%至約 1wt%、約 0.01wt%至約 0.5wt%或約 0.01wt%至約 0.1wt%。可以省略導電材料。

【0096】 在一些實施例中，除了複合正極活性物質之外，正極可以另外包括其他通用的正極活性物質。

【0097】 通用的正極活性物質可以是本領域中通常使用的任何合適的含鋰金屬氧化物。例如，含鋰金屬氧化物可以是鋰與選自鈷、錳、鎳及其組合中的金屬的一種或更多種類型的複合氧化物，並且可以是由選自下式中的一種表示的化合物 $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}_b\text{D}_2$ （其中， $0.90 \leq a \leq 1$ 且 $0 \leq b \leq 0.5$ ）、 $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ （其中， $0.90 \leq a \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ 且 $0 \leq c \leq 0.05$ ）、 $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ （其中， $0 \leq b \leq 0.5$ 且 $0 \leq c \leq 0.05$ ）、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_\alpha$ （其中， $0.90 \leq a \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ 且 $0 < \alpha \leq 2$ ）、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_\alpha$ （其中， $0.90 \leq a \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ 且 $0 < \alpha < 2$ ）、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_2$ （其中， $0.90 \leq a \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ 且 $0 < \alpha < 2$ ）、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_\alpha$ （其中， $0.90 \leq a \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ 且 $0 < \alpha \leq 2$ ）、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_\alpha$ （其中， $0.90 \leq a \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ 且 $0 < \alpha < 2$ ）、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}_2$ （其中， $0.90 \leq a \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ 且 $0 < \alpha < 2$ ）、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ （其中， $0.90 \leq a \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 0.9$ ， $0 \leq c \leq 0.5$ 且 $0.001 \leq d \leq 0.1$ ）、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ （其中， $0.90 \leq a \leq 1$ ， $0 \leq b \leq 0.9$ ， $0 \leq c \leq 0.5$ ， $0 \leq d \leq 0.5$

且 $0.001 \leq e \leq 0.1$)、 $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (其中, $0.90 \leq a \leq 1$ 且 $0.001 \leq b \leq 0.1$)、 $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (其中, $0.90 \leq a \leq 1$ 且 $0.001 \leq b \leq 0.1$)、 $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (其中, $0.90 \leq a \leq 1$ 且 $0.001 \leq b \leq 0.1$)、 $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (其中, $0.90 \leq a \leq 1$ 且 $0.001 \leq b \leq 0.1$)、 QO_2 、 QS_2 、 LiQS_2 、 V_2O_5 、 LiV_2O_5 、 LiIO_2 、 LiNiVO_4 、 $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$)、 $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$)、和 LiFePO_4 。

【0098】 在表示這些化合物的式中，A 是 Ni、Co、Mn 或其組合；B 是 Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、稀土元素或其組合；D 是 O、F、S、P 或其組合；E 是 Co、Mn 或其組合；F 是 F、S、P 或其組合；G 是 Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V 或其組合；Q 是 Ti、Mo、Mn 或其組合；I 是 Cr、V、Fe、Sc、Y 或其組合；並且 J 是 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu 或其組合。可以使用其中在這些化合物的表面上設置塗層的化合物，並且也可以使用這些化合物和設置有塗層的化合物的混合物。設置在這些化合物的表面上的塗層可以包括塗覆元素化合物，諸如塗覆元素的氧化物、塗覆元素的氫氧化物、塗覆元素的羥基氧化物、塗覆元素的含氧碳酸鹽或塗覆元素的碳酸氫鹽。構成塗層的化合物可以是非晶的或結晶的。包括在塗層中的塗覆元素可以是 Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr 或其混合物。形成塗層的方法可以在不會不利地影響正極活性物質的物理性質的範圍內選擇。塗覆方法可以是例如噴塗、浸漬方法等。塗覆方法的詳細描述在此不是必需的，因為本領域技術人員可以很好地理解。

【0099】 在一些實施例中，正極可以是通過乾法製備的乾正極。

【0100】 乾正極包括乾複合正極活性物質、乾導電材料（例如，乾電傳導材料）和乾黏結劑，其中，乾複合正極活性物質包括：核，包括鋰過渡金屬氧化物；以及殼，位於核的表面上，其中，殼包括由式 M_aO_b （ $0 < a \leq 3$ 且 $0 < b < 4$ ，其中，如果 a 為 1、2 或 3，則 b 不是整數）表示的一種或更多種第一金屬氧化物、第一碳類材料和第二碳類材料，其中，第一金屬氧化物包括在第一碳類材料的基質中，並且 M 是選自元素週期表的 2 族至 13 族、15 族和 16 族的至少一種金屬，其中，第二碳類材料是縱橫比為至少 10 的纖維狀碳。

【0101】 製備乾正極的方法包括，例如，通過將乾複合正極活性物質、乾導電材料和乾黏結劑乾混在一起來製備乾混合物，提供正極集流體，在正極集流體的一個表面上設置中間層，並且在中間層上設置乾混合物並軋製以製備正極，在該正極中，正極活性物質層位於正極集流體的一個表面上。

【0102】 首先，將複合正極活性物質、乾導電材料（例如，乾電傳導材料）和乾黏結劑乾混在一起以製備乾混合物。乾混指在不包括製程溶劑的情況下進行混合。製程溶劑可以是例如用於製備電極漿料的溶劑。製程溶劑可以是例如水、NMP 等，但不限於此，並且這裡可以使用本領域中通常用於製備電極漿料的任何合適的製程溶劑。乾混可以在例如 25°C 至 65°C 的溫度下使用攪拌器執行。乾混可以使用攪拌器以例如約 10rpm 至約 10000rpm，或約 100rpm 至約 10000rpm 的轉速執行。乾混可以使用攪拌器執行例如約 1 分鐘至約 200 分鐘，或約 1 分鐘至約 150 分鐘。複合正極活性物質

可以是乾複合正極活性物質。

【0103】 乾混可以執行例如至少一次。首先，可以通過將複合正極活性物質、乾導電材料（例如，乾電傳導材料）和乾黏結劑初次乾混在一起來製備第一混合物。初次乾混可以例如在 25°C 至 65°C 的溫度下以不大於 2000rpm 的轉速執行不多於 15 分鐘。初次乾混可以在例如約 25°C 至約 65°C 的溫度下以約 500rpm 至約 2000rpm 的轉速執行約 5 分鐘至約 15 分鐘。複合正極活性物質、乾導電材料和乾黏結劑可以通過初次乾混均勻地混合在一起。隨後，可以通過將複合正極活性物質、乾導電材料和乾黏結劑二次乾混在一起來製備第二混合物。二次乾混可以例如在約 25°C 至約 65°C 的溫度下以至少 4000rpm 的轉速執行至少 10 分鐘。二次乾混可以在例如約 25°C 至約 65°C 的溫度下以約 4000rpm 至約 9000rpm 的轉速執行約 10 分鐘至約 60 分鐘。可以通過二次乾混獲得包括纖維化乾黏結劑的乾混合物。

【0104】 攪拌器可以是例如捏合機。攪拌器可以包括：例如，腔室；一個或更多個旋轉軸，在腔室內部並旋轉；以及葉片，可旋轉地結合到旋轉軸並且沿旋轉軸的縱向方向設置。葉片可以是例如選自帶狀葉片、西格瑪葉片、噴射（Z）葉片、分散葉片和螺旋葉片中的一種或更多種。通過包括葉片，即使沒有溶劑，也可以通過將乾複合正極活性物質、乾導電材料和乾黏結劑有效地混合在一起來製備麵團狀混合物。

【0105】 可以將製備的乾混合物放入到擠出裝置中並擠出成片材

形式。擠出時的壓力可以是例如約 4MPa 至約 100MPa，或約 10MPa 至約 90MPa。所獲得的呈片材形式的擠出產物可以用於正極活性物質層的片材。

【0106】 作為乾導電材料，可以使用超導電乙炔黑 (Denka Black)、炭黑、石墨細顆粒、天然石墨、人造石墨、乙炔黑、科琴黑、碳纖維、碳奈米管；例如銅、鎳、鋁及/或銀的金屬粉末、金屬纖維及/或金屬管；及/或諸如聚伸苯基衍生物的導電聚合物，但公開不限於此。可以使用任何合適的導電材料，只要其在本領域中通常使用即可。導電材料可以是例如碳類導電材料。乾燥導電材料是尚未與製程溶劑接觸的導電材料（例如，電傳導材料）。

【0107】 乾黏結劑可以是偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯 (PTFE)、這些聚合物的混合物、苯乙烯丁二烯橡膠類聚合物等。然而，黏結劑不限於此，並且可以是本領域中通常使用的任何合適的黏結劑。乾黏結劑可以是例如聚四氟乙烯 (PTFE)。乾黏結劑是尚未與製程溶劑接觸的黏結劑。

【0108】 可以將增塑劑及/或成孔劑添加到乾混合物中以便在正極活性物質層中形成孔。

【0109】 用於乾正極的乾複合正極活性物質、乾導電材料和乾黏結劑的量可以分別與用於濕正極的複合正極活性物質、導電材料和黏結劑的量在相同的範圍內。

【0110】 接下來，提供正極集流體。

【0111】 正極集流體可以是例如由銦 (In)、銅 (Cu)、鎂 (Mg)、不銹鋼、鈦 (Ti)、鐵 (Fe)、鈷 (Co)、鎳 (Ni)、鋅 (Zn)、鋁 (Al)、鍺 (Ge)、鋰 (Li) 及/或其合金製成的板及/或箔。正極集流體可以是例如鋁箔。

【0112】 可以省略正極集流體。正極集流體的厚度可以是例如約 $1\mu\text{m}$ 至約 $100\mu\text{m}$ 、約 $1\mu\text{m}$ 至約 $50\mu\text{m}$ 、約 $5\mu\text{m}$ 至約 $25\mu\text{m}$ 或約 $10\mu\text{m}$ 至約 $20\mu\text{m}$ 。

【0113】 正極集流體可以包括例如基體膜和在基體膜的一側或相對側上的金屬層。基體膜可以包括例如聚合物。聚合物可以是例如熱塑性聚合物。聚合物可以包括例如聚對苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚對苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚醯亞胺 (PI) 或其組合。因為基體膜包含熱塑性聚合物，所以基體膜可以在短路的情況下液化，從而抑制或減少電流的快速增大。例如，基體膜可以是絕緣體 (例如，電絕緣體)。金屬層可以包括例如銦 (In)、銅 (Cu)、鎂 (Mg)、不銹鋼、鈦 (Ti)、鐵 (Fe)、鈷 (Co)、鎳 (Ni)、鋅 (Zn)、鋁 (Al)、鍺 (Ge)、鋰 (Li) 及/或其合金。正極集流體可以另外包括金屬碎片 (metal chip) 及/或引線接線片。對於正極集流體的基體膜、金屬層、金屬碎片和引線接線片的細節，可以參照下面提供的關於負極集流體的描述。利用正極集流體的這種結構，可以減小電極的重量，從而提高能量密度。

【0114】 接下來，將中間層放置在正極集流體的至少一側上。中間層可以包括碳類導電材料和黏結劑。可以省略中間層。

【0115】 接下來，將用於正極活性物質層的片放置在中間層上並壓制以製備在正極集流體的一側上具有正極活性物質層的正極。中間層放置在正極集流體與正極活性物質層之間。壓制可以是例如輥壓、平壓等，但不必限於此。壓制期間的壓力可以是例如約 0.1 噸/cm² 至約 10.0 噸/cm²，但不限於該範圍。如果壓制期間的壓力過度增大，則在正極集流體中可能發生裂紋。如果壓制期間的壓力太低，則正極集流體與正極活性物質層之間的黏結強度可能劣化。

【0116】 根據另一實施例的鋰電池採用了包括複合正極活性物質的正極。

【0117】 如果鋰電池使用包括複合正極活性物質的正極，則可以獲得改善的能量密度、循環特性和熱穩定性。

【0118】 鋰電池可以通過以下示例方法製造，但是公開不必限於該方法，並且可以根據所需或期望的條件來對方法進行調整。

【0119】 首先，可以根據製造正極的方法製備正極。

【0120】 接下來，可以如下製備負極。例如，除了使用負極活性物質代替複合正極活性物質之外，可以以與正極基本相同的方式製造負極。在一些實施例中，負極活性物質組成物可以包括與正極中使用的導電材料、黏結劑和溶劑基本相同的導電材料、黏結劑和溶劑。

【0121】 例如，將負極活性物質、導電材料（例如，電傳導材料）、黏結劑和溶劑混合在一起以製備負極活性物質，然後將負極活性物質直接塗覆在負極集流體上以製備負極板。在一些實施例中，將

製備的負極活性物質組成物澆鑄在單獨的支撐體上，並將從支撐體剝離的負極活性物質膜層壓在銅集流體上以製造負極板。

【0122】 負極活性物質可以是本領域中通常用作用於鋰電池的負極活性物質的任何合適的負極活性物質。例如，負極活性物質中可以包括選自由鋰金屬、可與鋰合金化的金屬、過渡金屬氧化物、非過渡金屬氧化物和碳類材料組成的組中的至少一種。鋰合金化金屬的示例包括 Si、Sn、Al、Ge、Pb、Bi、Sb、Si-Y 合金（Y 是鹼金屬、鹼土金屬、13 族元素、14 族元素、過渡金屬、稀土元素或其組合，不是 Si）和 Sn-Y 合金（Y 是鹼金屬、鹼土金屬、13 族元素、14 族元素、過渡金屬、稀土元素或其組合，不是 Sn）。元素 Y 可以是例如 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、Te、Po 或其組合（例如，Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Re、Fe、Pb、Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Ti、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te 或其組合）。過渡金屬氧化物可以是例如氧化鋰鈦、氧化鈮、氧化鋰鈮等。非過渡金屬氧化物可以是例如 SnO_2 、 SiO_x ($0 < x < 2$) 等。碳類材料可以是例如結晶碳、非晶碳或其混合物。結晶碳可以是例如石墨，諸如非晶形式、板狀形式、薄片形式、球形形式及/或纖維形式的天然及/或人造石墨。非晶碳可以是例如軟碳（低溫煅燒碳）及/或

硬碳、中間相瀝青碳化物、煅燒焦炭等。

【0123】 負極活性物質、導電材料、黏結劑和溶劑的量可以是本領域在鋰電池中通常使用的任何合適的水平。根據鋰電池的用途和構造，可以省略導電材料、黏結劑和溶劑中的一種或更多種。

【0124】 負極中使用的黏結劑的量可以是負極活性物質層的總重量的約 0.1wt%至約 10wt%或約 0.1wt%至約 5wt%。負極中使用的導電材料的量可以是負極活性物質層的總重量的約 0.1wt%至約 10wt%或約 0.1wt%至約 5wt%。負極中使用的負極活性物質的量可以是負極活性物質層的總重量的例如約 80wt%至約 99wt%、約 90wt%至約 99wt%或約 95wt%至約 99wt%。如果負極活性物質是鋰金屬，則負極可以不包括黏結劑和導電材料。

【0125】 負極集流體可以包括例如不與鋰反應（例如，不與鋰形成合金或化合物）的材料或者由例如不與鋰反應（例如，不與鋰形成合金或化合物）的材料組成。構成負極集流體的材料可以包括例如銅（Cu）、不銹鋼、鈦（Ti）、鐵（Fe）、鈷（Co）及/或鎳（Ni），但不限於這些。可以使用本領域中通常用作電極集流體的任何合適的材料。負極集流體可以包括金屬中的一種以及/或者兩種或更多種金屬的合金及/或塗層材料。負極集流體可以例如呈板或箔的形式。

【0126】 負極集流體可以包括例如基體膜和在基體膜的一側或相對側上的金屬層。基體膜可以包括例如聚合物。聚合物可以是例如熱塑性聚合物。聚合物可以包括例如聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）、

聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚對苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚醯亞胺 (PI) 或其組合。因為基體膜包含熱塑性聚合物，所以基體膜可以在短路的情況下液化，從而抑制或減少電流的快速增大。例如，基體膜可以是絕緣體 (例如，電絕緣體)。金屬層可以包括例如銅 (Cu)、不銹鋼、鈦 (Ti)、鐵 (Fe)、鈷 (Co)、鎳 (Ni) 及/或其合金。金屬層充當電化學熔斷器，並且在過電流的情況下被切斷以執行防止或減少短路功能。可以通過調整金屬層的厚度來控制極限電流和最大電流。金屬層可以鍍覆及/或沉積在基體膜上。如果金屬層的厚度減小，則負極集流體的極限電流及/或最大電流減小，並且因此可以改善鋰電池在短路期間的穩定性。可以在金屬層上添加引線接線片以用於外部連接。引線接線片可以通過超聲波焊接、雷射焊接、點焊等焊接到金屬層及/或金屬層/基體膜堆疊體。可以在焊接期間使基體膜及/或金屬層熔化的同時使金屬層電連接到引線接線片。為了使金屬層與引線接線片之間的焊接更加堅固，可以在金屬層與引線接線片之間添加金屬碎片。金屬碎片可以是與金屬層中的金屬相同材料的薄片。金屬碎片可以是例如金屬箔及/或金屬網。金屬碎片可以是例如鋁箔、銅箔及/或 SUS 箔。通過在金屬層上設置金屬碎片之後焊接引線接線片，可以將引線接線片焊接到金屬碎片/金屬層堆疊體或金屬碎片/金屬層/基體膜堆疊體。在焊接期間，金屬層或金屬層/金屬碎片堆疊體可以熔化，使得金屬層及/或金屬碎片堆疊體可以電連接到引線接線片。可以將金屬碎片及/或引線接線片添加到金屬層上的一部分。基體膜的

厚度可以是例如約 $1\mu\text{m}$ 至約 $50\mu\text{m}$ 、約 $1.5\mu\text{m}$ 至約 $50\mu\text{m}$ 、約 $1.5\mu\text{m}$ 至約 $40\mu\text{m}$ 或約 $1\mu\text{m}$ 至約 $30\mu\text{m}$ 。如果基體膜具有這些範圍的厚度，則可以更有效地減小電極元件的重量。基體膜的熔點可以是例如約 100°C 至約 300°C 、約 100°C 至約 250°C 或約 100°C 至約 200°C 。因為基體膜具有這些範圍的熔點，所以基體膜可以在焊接引線接線片的製程中熔化並容易地結合到引線接線片。可以對基體膜執行諸如電暈處理的表面處理，以改善基體膜與金屬層之間的黏附性。金屬層的厚度可以是例如約 $0.01\mu\text{m}$ 至約 $3\mu\text{m}$ 、約 $0.1\mu\text{m}$ 至約 $3\mu\text{m}$ 、約 $0.1\mu\text{m}$ 至約 $2\mu\text{m}$ 或約 $0.1\mu\text{m}$ 至約 $1\mu\text{m}$ 。如果金屬層具有這些範圍的厚度，則可以提供或保證電極元件的穩定性，同時保持導電性（例如，電導率）。金屬碎片的厚度可以是例如約 $2\mu\text{m}$ 至約 $10\mu\text{m}$ 、約 $2\mu\text{m}$ 至約 $7\mu\text{m}$ 或約 $4\mu\text{m}$ 至約 $6\mu\text{m}$ 。如果金屬碎片具有這些範圍的厚度，則可以更容易地執行金屬層與引線接線片之間的連接。利用這種結構的負極集流體，可以減小電極的重量，從而提高能量密度。

【0127】 接下來，製備置於正極與負極之間的隔膜。

【0128】 至於隔膜，可以使用本領域在鋰電池中通常使用的任何合適的隔膜。作為隔膜，例如，可以使用對電解質的離子遷移具有低阻力和優異的吸收電解質的能力的任何合適的隔膜。隔膜可以是包括選自玻璃纖維、聚酯、特氟隆、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯（polytetrafluoroethylene, PTFE）及其組合中的至少一種的非織造織物及/或織造織物。對於鋰離子電池，使用可以捲繞的隔膜（諸

如聚乙烯及/或聚丙烯)，並且對於鋰離子聚合物電池，可以使用具有優異的有機電解質溶液潤濕能力的隔膜。

【0129】 隔膜可以通過以下示例方法製造，但公開不必限於該方法，並且可以根據所需或期望的條件進行調整。

【0130】 首先，通過將聚合物樹脂、填料和溶劑混合在一起來製備隔膜組成物。將隔膜組成物直接塗覆在電極上並乾燥以形成隔膜。在一些實施例中，在將隔膜組成物澆鑄在載體上並乾燥之後，將從載體剝離的隔膜膜層壓在電極上以形成隔膜。

【0131】 用於製造隔膜的聚合物沒有特別限制，並且可以使用本領域中通常用於電極板的黏結劑的任何合適的聚合物。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。

【0132】 接下來，製備電解質。

【0133】 電解質可以是例如有機電解質溶液。在實施例中，可以通過將鋰鹽溶解在有機溶劑中來製備有機電解質溶液。

【0134】 在本領域中可以用作有機溶劑的任何合適的有機溶劑可以用作這裡的有機溶劑。有機溶劑可以是例如碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、碳酸氟代仲乙酯、碳酸仲丁酯、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、碳酸甲基異丙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、苄腈、乙腈、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、 γ -丁內酯、二氧戊環、4-甲基二氧戊環、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞砷、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、環丁砜、二氯乙

烷、氯苯、硝基苯、二乙二醇、二甲醚或其混合物。

【0135】 可以使用任何合適的鋰鹽，只要其用於本領域中的鋰鹽即可。鋰鹽可以是例如 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 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (條件是 x 和 y 各自為 1 至 20)、 LiCl 、 LiI 或其混合物。

【0136】 在一些實施例中，電解質可以是固體電解質。固體電解質可以是例如氧化硼、氮氧化鋰等，但不限於此，並且這裡可以使用本領域中通常使用的任何合適的固體電解質。可以通過諸如濺射的方法在負極上形成固體電解質，並且/或者可以將單獨的固體電解質片層壓在負極上。

【0137】 固體電解質可以是例如氧化物類固體電解質、硫化物類固體電解質、聚合物固體電解質或其組合。

【0138】 固體電解質可以是例如氧化物類固體電解質。氧化物類固體電解質可以選自 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 < x < 2$ 並且 $0 \leq y < 3$)、 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT) ($0 \leq x < 1$ ， $0 \leq y < 1$)、 $\text{Pb}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT)、 HfO_2 、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 Na_2O 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 2$ ， $0 < y < 3$)、 $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 2$ ， $0 < y < 1$ 並且 $0 < z < 3$)、 $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al},\text{Ga})_x(\text{Ti},\text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$ 並且 $0 \leq y \leq 1$)、 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ ($0 < x < 2$ ，並且 $0 < y < 3$)、 Li_2O 、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiAlO_2 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ 、

$\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M=Te、Nb 或 Zr, 並且 x 可以是 1 至 10 的整數)。
固體電解質可以通過燒結法等製造。例如, 氧化物類固體電解質可以是選自 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 和 $\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-a}\text{M}_a\text{O}_{12}$ (M 摻雜的 LLZO, M=Ga、W、Nb、Ta 或 Al, 並且 x 是 1 至 10 的整數, $0 < a < 2$) 的石榴石系統。

【0139】 硫化物類固體電解質可以包括例如硫化鋰、硫化矽、硫化磷、硫化硼或其組合。硫化物類固體電解質顆粒可以包括 Li_2S 、 P_2S_5 、 SiS_2 、 GeS_2 、 B_2S_3 或其組合。硫化物類固體電解質顆粒可以是 Li_2S 及/或 P_2S_5 。硫化物類固體電解質顆粒具有比其他無機化合物高的鋰離子電導率。例如, 硫化物類固體電解質可以包括 Li_2S 及/或 P_2S_5 。如果構成硫化物類固體電解質的硫化物固體電解質材料包括 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, 則 Li_2S 與 P_2S_5 的混合莫耳比可以例如在約 50:50 至約 90:10 的範圍內。在一些實施例中, 通過向 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 SiS_2 、 GeS_2 、 B_2S_3 或其組合的無機固體電解質中添加 Li_3PO_4 、鹵素、鹵素化合物、 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ (“LISICON”, $0 \leq x < 1$)、 $\text{Li}_{3+y}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$ (“LIPON”, $0 < x < 4$, $0 < y < 3$)、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ (“硫代 LISICON”)、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ (“LATP”) 等製備的無機固體電解質可以用作硫化物固體電解質材料。硫化物固體電解質材料的非限制性示例包括 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ (X=鹵素元素)、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Z}_m\text{S}_n$ ($0 < m < 10$, $0 < n < 10$, Z=Ge、Zn 或 Ga); $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-$

$\text{SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_p\text{MO}_q$ ($0 < p < 10$, $0 < q < 10$, $M = \text{P, Si, Ge, B, Al, Ga}$ 或 In)。在這方面，可以通過經由熔體淬火法、機械研磨法等對硫化物類固體電解質材料的原料（例如， Li_2S 、 P_2S_5 等）進行處理來製備硫化物類固體電解質材料。此外，可以在處理之後執行煅燒。硫化物類固體電解質可以是非晶的、結晶的或其混合物。聚合物固體電解質可以包括例如鋰鹽和聚合物的混合物或者具有離子導電官能團的聚合物。聚合物固體電解質可以是例如在 25°C 和 1atm 下處於固態的聚合物電解質。例如，聚合物固體電解質可以不包括液體。聚合物固體電解質包括聚合物，並且聚合物的示例包括聚環氧乙烷（PEO）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、偏二氟乙烯-六氟丙烯（PVDF-HFP）、聚(苯乙烯-*b*-氧化乙烯)嵌段共聚物（PS-PEO）、聚(苯乙烯-丁二烯)、聚(苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯)、聚(苯乙烯-*b*-二乙烯基苯)嵌段共聚物、聚(苯乙烯-氧化乙烯-苯乙烯)嵌段共聚物、聚苯乙烯磺酸鹽（PSS）、聚氟乙烯（PVF）、聚(甲基丙烯酸甲酯)（PMMA）、聚乙二醇（PEG）、聚丙烯腈（PAN）、聚四氟乙烯（PTFE）、聚伸乙基二氧噻吩（PEDOT）、聚吡咯（PPY）、聚苯胺、聚乙炔、Nafion、Aquivion、Flemion、Gore、Aciplex、Morgane ADP、磺化聚(醚酮)（SPEEK）、磺化聚(芳醚酮)（SPAEEKS）、磺化聚(芳醚酮)（SPAEK）、聚[雙(苯並咪唑並苯異喹啉酮)]（SPBIBI）、聚(苯乙烯磺酸鹽)（PSS）、9,10-二苯基蒽-2-磺酸鋰（DPASLi⁺）或其組合。然而，實施例不限於此，也可以使用本領域中通常可獲得的任何合適的聚合物電解質。也可以使用

本領域通常可獲得的任何合適的鋰鹽。鋰鹽的示例可以包括 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 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (其中， x 和 y 各自獨立地為 1 至 20)、 LiCl 、 LiI 或其任何混合物。包括在聚合物固體電解質中的聚合物可以是例如包括 10 個或更多個、20 個或更多個、50 個或更多個或者 100 個或更多個重複單元的化合物。包括在聚合物固體電解質中的聚合物的重均分子量可以是例如 1000 道爾頓 (Da) 或更大、10000Da 或更大、100000Da 或更大或者 1000000Da 或更大。凝膠電解質可以是例如聚合物凝膠電解質。例如，凝膠電解質可以具有包括聚合物的凝膠狀態。聚合物凝膠電解質可以包括例如液體電解質和聚合物以及/或者有機溶劑和具有離子導電官能團的聚合物。聚合物凝膠電解質可以是例如在 25°C 和 1atm 下處於凝膠狀態的聚合物電解質。聚合物凝膠電解質可以具有例如凝膠狀態而不包括液體。聚合物凝膠電解質中使用的液體電解質可以是例如離子液體、鋰鹽和有機溶劑的混合物；鋰鹽和有機溶劑的混合物；離子液體和有機溶劑的混合物或者鋰鹽、離子液體和有機溶劑的混合物。用於聚合物凝膠電解質的聚合物可以選自聚合物固體電解質中使用的聚合物。有機溶劑可以選自液體電解質中使用的有機溶劑。鋰鹽可以選自聚合物固體電解質中使用的鋰鹽。離子液體指呈液態的鹽以及在室溫下是僅由離子構成並具有低於室溫的熔點的熔融鹽。離子液體可以包括例如至少一種化合物，所述至少一種化合物包括：**a)** 至少一種陽離子，選自銨、

嘍啉鎘、吡啉鎘、咪唑鎘、呋啉鎘、吡啉鎘、噁啉鎘、噻吩鎘、鎘、鎘、三唑及其任何混合物；以及 b) 至少一種陰離子，選自 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 SO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 和 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 。例如，聚合物固體電解質可以在二次電池中用液體電解質浸漬以形成聚合物凝膠電解質。聚合物凝膠電解質還可以包括無機顆粒。包括在聚合物凝膠電解質中的聚合物可以是包括例如 10 個或更多個、20 個或更多個、50 個或更多個或 100 個或更多個重複單元的化合物。包括在聚合物凝膠電解質中的聚合物的重均分子量可以是例如 500Da 或更大、1000Da 或更大、10000Da 或更大、100000Da 或更大或者 1000000Da 或更大。

【0140】 參照圖 6，根據實施例的鋰電池 1 包括正極 3、負極 2 和隔膜 4。正極 3、負極 2 和隔膜 4 可以纏繞或折疊以形成電池結構 7。電池結構 7 容納在電池殼體 5 中。將有機電解質注入電池殼體 5 中並用蓋組件 6 密封以完成鋰電池 1 的製造。電池殼體 5 可以是圓柱形，但不必限於這種形狀，並且可以具有例如棱柱形形狀、薄膜形狀等。

【0141】 參照圖 7，根據實施例的鋰電池 1 包括正極 3、負極 2 和隔膜 4。隔膜 4 可以在正極 3 與負極 2 之間，並且正極 3、負極 2 和隔膜 4 可以捲繞或折疊以形成電池結構 7。電池結構 7 容納在電池殼體 5 中。可以包括用作用於將在電池結構 7 中形成的電流引

導到外部的電路徑的電極接線片 8。將有機電解質注入到電池殼體 5 中並密封以完成鋰電池 1 的製造。電池殼體 5 可以具有矩形形狀，但不必限於這種形狀，並且可以具有例如圓柱形形狀、薄膜形狀等。

【0142】 參照圖 8，根據實施例的鋰電池 1 包括正極 3、負極 2 和隔膜 4。隔膜 4 在正極 3 與負極 2 之間以形成電池結構。電池結構 7 以雙單體結構堆疊，然後容納在電池殼體 5 中。可以包括用作用於將在電池結構 7 中形成的電流引導到外部的電路徑的電極接線片 8。將有機電解質注入到電池殼體 5 中並密封以完成鋰電池 1 的製造。電池殼體 5 可以具有矩形形狀，但不必限於這種形狀，並且可以具有例如圓柱形形狀、薄膜形狀等。

【0143】 袋型鋰電池對應於在圖 6 至圖 8 的鋰電池中使用袋作為電池殼體的電池。袋型鋰電池可以包括一個或更多個電池結構。隔膜位於正極與負極之間以形成單體結構。在將電池結構堆疊成雙單體結構之後，用有機電解質溶液潤濕所得結構，然後用袋容納和密封，從而完成袋型鋰電池的製造。例如，在一些實施例中，正極、負極和隔膜可以簡單地堆疊並以電極元件的形式容納在袋中。在實施例中，正極、負極和隔膜可以以極芯的形式捲繞或折疊成電極元件，然後容納在袋中。然後，將有機電解質注入袋中，然後將袋密封以完成鋰電池的製造。

【0144】 鋰電池具有優異的壽命特性和高倍率特性，因此它們用於例如電動車輛（EV）。例如，鋰電池用於諸如插電式混合動力電

動車輛（PHEV）的混合動力車輛。鋰電池還用於需要或利用大量電力存儲的領域。例如，鋰電池用於電動自行車、電動工具等。

【0145】 多個鋰電池可以堆疊以形成電池模組，並且多個電池模組可以形成電池組。這種電池組可以在利用高容量和高輸出的任何合適的裝置中使用。例如，電池組可以用於膝上型電腦、智慧型電話、電動車輛等。電池模組可以包括例如多個電池和用於保持多個電池的框架。電池組可以包括例如多個電池模組和將多個電池模組連接的匯流條。電池模組及/或電池組還可以包括冷卻裝置。多個電池組可以由電池管理系統控制。電池管理系統可以包括電池組和連接到電池組的電池控制裝置。

【0146】 根據另一實施例的製備複合正極活性物質的方法包括：提供第一鋰過渡金屬氧化物；提供第二鋰過渡金屬氧化物；提供複合物；提供第二碳類材料；通過一起機械研磨第一鋰過渡金屬氧化物、複合物和第三碳類材料來獲得第一核/殼結構；通過一起機械研磨第二鋰過渡金屬氧化物、複合物和第四碳類材料來獲得第二核/殼結構；以及通過將第一核/殼結構和第三核/殼結構混合在一起來獲得複合正極活性物質。

【0147】 複合物包括：由式 M_aO_b （ $0 < a \leq 3$ 且 $0 < b < 4$ ，其中，如果 a 為 1、2 或 3，則 b 不是整數）表示的至少一種類型的第一金屬氧化物；以及第一碳類材料，第一金屬氧化物包括在第一碳類材料的基質內， M 是選自元素週期表的 2 族至 13 族、15 族和 16 族的至少一種金屬，並且第二碳類材料包括縱橫比為至少 10 的纖維狀碳

類材料。第一鋰過渡金屬氧化物和第二鋰過渡金屬氧化物具有不同的粒徑。

【0148】 第一鋰過渡金屬氧化物和第二鋰過渡金屬氧化物可以是例如由式 1 至式 8 表示的化合物。用於第一鋰過渡金屬氧化物和第二鋰過渡金屬氧化物兩者的材料可以相同。

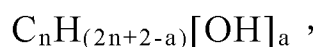
【0149】 提供複合物。提供複合物可以包括：例如通過向包括第二金屬氧化物的結構供應包括碳源氣體或由碳源氣體組成的反應氣體並執行熱處理來提供複合物。提供複合物可以包括：例如通過向由 M_aO_c ($0 < a \leq 3$ 且 $0 < c \leq 4$ ，其中，如果 a 為 1、2 或 3，則 c 為整數) 表示的一種或更多種第二金屬氧化物供應包括碳源氣體或由碳源氣體組成的反應氣體並執行熱處理來提供複合物，並且 M 是選自元素週期表的 2 族至 13 族、15 族和 16 族的至少一種金屬。

(例如，選自 13 族的至少一種金屬)。可以對第二金屬氧化物進行逐漸加熱製程，直到熱處理溫度 (T)。到熱處理溫度 (T) 的加熱時間可以為約 10 分鐘至約 4 小時。熱處理溫度 (T) 可以在約 700°C 在約 1100°C 的範圍內。熱處理可以在熱處理溫度 (T) 下執行反應時間。反應時間可以為例如 4 小時至 8 小時。熱處理產品可以冷卻至室溫以製備複合材料。從熱處理溫度 (T) 到室溫的冷卻製程跨越的時間可以為例如約 1 小時至約 5 小時。

【0150】 碳源氣體可以是包括通過式 9 表示的化合物的氣體或由通過式 9 表示的化合物組成的氣體，或者可以是選自通過式 9 表示的化合物、通過式 10 表示的化合物和通過式 11 表示的含氧氣

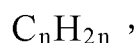
體中的至少一種氣體混合物。

式 9



其中，在式 9 中， n 為 1 至 20 並且 a 為 0 或 1；

式 10



其中，在式 10 中， n 為 2 至 6；

式 11



其中，在式 11 中， x 為 0 或 1 至 20 的整數， y 為 0 或 1 至 20 的整數，並且 z 為 1 或 2。

【0151】 由式 9 表示的化合物和由式 10 表示的化合物是選自甲烷、乙烯、丙烯、甲醇、乙醇和丙醇中的至少一種。由式 11 表示的含氧氣體包括例如二氧化碳（ CO_2 ）、一氧化碳（ CO ）、水蒸氣（ H_2O ）或其混合物。

【0152】 在向由 M_aO_c （ $0 < a \leq 3$ 且 $0 < c \leq 4$ ，其中，如果 a 為 1、2 或 3，則 c 為整數）表示的第二金屬氧化物供應包括碳源氣體或由碳源氣體組成的反應氣體並對其進行熱處理之後，可以使用選自氮氣、氬氣和氫氣中的一種或更多種惰性氣體對所得產物進一步進行冷卻。冷卻指調節至室溫（ $20^\circ C$ 至 $25^\circ C$ ）。碳源氣體可以包括選自氮氣、氬氣和氫氣中的一種或更多種惰性氣體。

【0153】 在複合物製備方法中，可以在各種合適的條件下執行根

據氣相反應生長碳類材料（例如，石墨烯）的製程。

【0154】 根據第一條件，例如，將甲烷供應到放置由 M_aO_c ($0 < a \leq 3$ 且 $0 < c \leq 4$ ，其中，如果 a 為 1、2 或 3，則 c 為整數) 表示的第二金屬氧化物的反應器，然後進行逐漸加熱製程直至熱處理溫度 (T)。加熱至熱處理溫度 (T) 的時間為約 10 分鐘至約 4 小時，並且熱處理溫度 (T) 在約 700°C 至約 1100°C 的範圍內。在以熱處理溫度 (T) 執行反應時間的熱處理。反應時間可以是例如 4 小時至 8 小時。將熱處理產物冷卻至室溫以製備複合物。從熱處理溫度 (T) 冷卻至室溫的整個製程的時間為例如約 1 小時至約 5 小時。

【0155】 根據第二條件，例如，向放置由 M_aO_c ($0 < a \leq 3$ 且 $0 < c \leq 4$ ，其中，如果 a 為 1、2 或 3， c 為整數) 表示的第二金屬氧化物的反應器供應氫氣，然後進行逐漸加熱製程直至熱處理溫度 (T)。加熱至熱處理溫度 (T) 的時間為約 10 分鐘至約 4 小時，並且熱處理溫度 (T) 在約 700°C 至約 1100°C 的範圍內。在以熱處理溫度 T 進行一定的反應時間的熱處理之後，供應甲烷氣體並執行剩餘反應時間的熱處理。反應時間可以是例如 4 小時至 8 小時。將熱處理產物冷卻至室溫以製備複合物。在冷卻製程期間供應氫氣。從熱處理溫度 (T) 冷卻至室溫的整個製程的時間為例如約 1 小時至約 5 小時。

【0156】 根據第三條件，例如，向放置由 M_aO_c ($0 < a \leq 3$ 且 $0 < c \leq 4$ ，其中，如果 a 為 1、2 或 3，則 c 為整數) 表示的第二金屬氧化物的反應器供應氫氣，然後進行逐漸加熱製程直至熱處理溫度 (T)。

加熱至熱處理溫度 (T) 的時間為約 10 分鐘至約 4 小時，並且熱處理溫度 (T) 在約 700°C 至約 1100°C 的範圍內。在以熱處理溫度 T 進行一定的反應時間的熱處理之後，供應包括甲烷和氮氣的氣體混合物並執行剩餘反應時間的熱處理。反應時間可以是例如 4 小時至 8 小時。將熱處理產物冷卻至室溫以製備複合物。在冷卻製程期間供應氮氣。從熱處理溫度 (T) 冷卻至室溫的整個製程的時間為例如約 1 小時至約 5 小時。

【0157】 在製備複合物的製程中，如果碳源氣體包括水蒸氣，則可以獲得具有優異導電性 (例如，電導率) 的複合物。氣體混合物中水蒸氣的量沒有限制，並且基於 100vol% 的總碳源氣體，可以是例如約 0.01vol% 至約 10vol%。碳源氣體例如可以是甲烷、包含甲烷和惰性氣體的氣體混合物或者包含甲烷和含氧氣體的氣體混合物。

【0158】 碳源氣體可以是例如甲烷、包含甲烷和二氧化碳的氣體混合物或者包含甲烷、二氧化碳和水蒸氣的氣體混合物。甲烷和二氧化碳的混合氣體中甲烷和二氧化碳的莫耳比可以是約 1:0.20 至 1:0.50、約 1:0.25 至 1:0.45 或約 1:0.30 至 1:0.40。甲烷、二氧化碳和水蒸氣的混合氣體中甲烷、二氧化碳和水蒸氣的莫耳比可以是約 1:0.20 至約 0.50:0.01 至 1.45、約 1:0.25 至 0.45:0.10 至約 1.35 或約 1:0.30 至 0.40:約 0.50 至 1.0。

【0159】 碳源氣體可以是例如一氧化碳及/或二氧化碳。碳源氣體可以是例如甲烷和氮氣的混合氣體。甲烷和氮氣的混合氣體中甲烷和氮氣的莫耳比可以是約 1:0.20 至約 1:0.50、約 1:0.25 至約

1:0.45 或約 1:0.30 至約 1:0.40。碳源氣體可以不包括諸如氮氣的惰性氣體。

【0160】 可以考慮熱處理溫度、氣體混合物的組成和碳塗覆的期望量來選擇熱處理壓力。可以通過調節流入的氣體混合物的量和流出的氣體混合物的量來控制熱處理壓力。熱處理壓力可以是例如至少 0.5atm、至少 1atm、至少 2atm、至少 3atm、至少 4atm 或至少 5atm。熱處理壓力可以是例如約 0.5atm 至約 10atm、約 1atm 至約 10atm、約 2atm 至約 10atm、約 3atm 至約 10atm、約 4atm 至約 10atm 或約 5atm 至約 10atm。

【0161】 熱處理時間沒有特別限制，並且可以根據熱處理溫度、熱處理壓力、氣體混合物的組成和期望的碳塗覆量而適當地或恰當地調節。例如，在熱處理溫度下的反應時間可以是例如 10 分鐘至 100 小時、30 分鐘至 90 小時或 50 分鐘至 40 小時。例如，隨著熱處理時間增加，沉積的碳的量（例如，石墨烯（碳）的量）增加，因此可以改善複合物的電性質。然而，這種趨勢可以不必與時間成正比。例如，在一段時間之後，碳沉積（例如，石墨烯沉積）可能不再發生，或者沉積速率可能降低。

【0162】 通過碳源氣體的氣相反應，即使在相對低的溫度下，也可以通過向選自由 M_aO_c （ $0 < a \leq 3$ 且 $0 < c \leq 4$ ，其中，如果 a 為 1、2 或 3，則 c 為整數）表示的第二金屬氧化物及其還原產物（例如，由 M_aO_b （ $0 < a \leq 3$ 且 $0 < b < 4$ ，其中，如果為 1、2 或 3，則 b 不是整數）表示的第一金屬氧化物）中的一種或更多種提供第一碳類材料（例

如，石墨烯)的均勻塗層來獲得複合物。

【0163】 複合物可以包括選自以下中的至少一種：第一碳類材料的基質(例如，石墨烯的基質)，具有選自球形結構、其中多個球形結構連接的螺旋結構、其中多個球形結構聚集的簇結構和海綿結構中的至少一種結構；以及選自第一金屬氧化物和第二金屬氧化物中的至少一種，第一金屬氧化物由 M_aO_b ($0 < a \leq 3$ 且 $0 < b < 4$ ，其中，如果為 1、2 或 3，則 b 不是整數) 表示並且包括在石墨烯的基質內，第二金屬氧化物由 M_aO_c ($0 < a \leq 3$ 且 $0 < c \leq 4$ ，其中，如果 a 為 1、2 或 3，則 c 為整數) 表示。

【0164】 接下來，對鋰過渡金屬氧化物、複合物和第二碳類材料進行機械研磨。

【0165】 在機械研磨中，研磨方法沒有特別限制，並且這裡可以使用本領域通常可用的使用機器使鋰過渡金屬氧化物和複合物與第二碳類材料接觸的任何合適的方法。

【0166】 在研磨時，例如，可以使用 Novita 混合器等。研磨期間混合器的轉數可以是例如約 1000rpm 至約 5000rpm 或約 2000rpm 至約 4000rpm。如果研磨速度太低，則因為施加到鋰過渡金屬氧化物和複合物以及第二碳類材料的剪切力弱，所以可能難以在鋰過渡金屬氧化物與複合物之間形成化學鍵。如果研磨速度太高，則因為複合物形成在過短的時間內進行，可能難以通過在鋰過渡金屬氧化物上均勻地塗覆複合物和第二碳類材料來形成均勻且連續的殼。研磨時間可以是例如約 5 分鐘至約 100 分鐘、約 5 分鐘至約

60 分鐘或約 5 分鐘至約 30 分鐘。如果研磨時間太短，則可能難以通過在鋰過渡金屬氧化物上均勻地塗覆複合物和第三碳類材料來形成均勻的殼。如果研磨時間太長，則生產效率會降低。基於鋰過渡金屬氧化物和複合物的總重量，複合物的量可以不大於 5wt%、不大於 4wt%、不大於 3wt%、不大於 2wt% 或者 1wt% 或更少。基於第一鋰過渡金屬氧化物和複合物的總重量，複合物的量可以是例如約 0.01wt% 至約 5wt%、約 0.01wt% 至約 4wt%、約 0.01wt% 至約 3wt%、約 0.1wt% 至約 2wt% 或約 0.1wt% 至約 1wt%。例如，基於 100 重量份的第一鋰過渡金屬氧化物和複合物的混合物，複合物的量可以是約 0.01 重量份至約 5 重量份、約 0.01 重量份至約 4 重量份、約 0.01 重量份至約 3 重量份、約 0.1 重量份至約 3 重量份、約 0.1 重量份至約 2 重量份或約 0.1 重量份至 1 重量份。用於第一鋰過渡金屬氧化物和複合物的機械研磨的複合物的中值粒徑 (D50) 可以是例如約 50nm 至約 200nm、約 100nm 至約 300nm 或約 200nm 至約 500nm。

【0167】 將通過以下示例和對比示例更詳細地描述本發明的主題的實施例。然而，這裡僅為了說明性目的提供實施例，而不限制本發明的範圍。

【0168】 複合物的製備

【0169】 製備示例 1：Al₂O₃@Gr 複合物

【0170】 將 Al₂O₃ 顆粒（平均粒徑：約 20nm）置於反應器中，然後在將 CH₄ 以約 300sccm 在 1atm 下向反應器中供應約 30 分鐘的

條件下將反應器內的溫度升高至 1000°C。

【0171】 接著，通過保持該溫度 7 小時來執行熱處理。然後將反應器內的溫度調節至室溫（20°C 至 25°C）以獲得複合物，在複合物中， Al_2O_3 顆粒及其還原產物 Al_2O_z ($0 < z < 3$) 顆粒嵌入在石墨烯中。

【0172】 氧化鋁（ Al_2O_3 顆粒及其還原產物 Al_2O_z ($0 < z < 3$)）在複合物中的量為約 75wt%。

【0173】 製備示例 2： $\text{Al}_2\text{O}_3@Gr$ 複合物

【0174】 除了使用 Al_2O_3 顆粒（平均粒徑：約 200nm）代替 Al_2O_3 顆粒（平均粒徑：約 20nm）之外，以與製備示例 1 基本相同的方式製備複合物。

【0175】 製備示例 3：平均粒徑為 10 μm 的多晶大直徑正極活性物質 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 的製備

【0176】 將 NiSO_4 、硫酸鋁($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和 MnSO_4 各自製成 1.5M 水溶液，並調節水溶液的量以使得能夠合成由 $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 表示的化合物，並將溶液加入到共沉澱反應器中以合成共沉澱物。此時，加入氨水溶液以形成絡合物，並且在這種情況下，為了均勻地生長共沉澱物，調節氨水溶液的濃度和加入的氫氧化鈉的量以控制 pH。如果共沉澱物的平均粒徑形成為 10 μm ，則停止反應並分離共沉澱物。此後，在真空烘箱中在 120°C 下執行熱處理(乾燥)10 小時，以製備組成 $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 的過渡金屬氫氧化物前體。

【0177】 將獲得的過渡金屬氫氧化物的前體與鋰化合物（氫氧化鋰和碳酸鋰以 1.0:0.5 的莫耳比混合在一起）混合在一起，以實現 1.01 的 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Al}+\text{Mn})$ 莫耳比。然後在包含 80 至 100 體積百分比的氧的氧化氣體氣氛中，在 850°C 的溫度下對混合物進行熱處理 20 小時，以製備正極活性物質。

【0178】 所製備的正極活性物質具有平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 的多晶結構，並且正極活性物質的組成為 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 。這裡提供的測量基於次級顆粒的剖面進行。

【0179】 **製備示例 4：平均粒徑為 $3.5\mu\text{m}$ 的 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 多晶小直徑正極活性物質的製備**

【0180】 除了在製備過渡金屬氫氧化物前體期間如果共沉澱物的平均粒徑為 $3.5\mu\text{m}$ ，則停止反應並從中分離共沉澱物之外，以與製備示例 3 基本相同的方式製備正極活性物質。

【0181】 通過經由掃描電子顯微鏡識別顆粒形狀和顆粒剖面證實了製備示例 3 和製備示例 4 的正極活性物質是多晶的事實。

【0182】 **製備示例 5：平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 的單晶大直徑 NMX ($\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$) 的製備**

【0183】 通過將硫酸鎳 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸鋁 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 和硫酸錳 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶解在作為溶劑的蒸餾水中製備混合溶液。為了形成絡合物，使用氨水 (NH_4OH) 稀釋溶液和氫氧化鈉 (NaOH) 作為沉澱劑。之後，將金屬原料混合物溶液、氨水和氫氧化鈉各自引入到反應器中。接著，在攪拌的同時進行反應約 20 小時。此後，

將反應器中的漿料溶液過濾，用高純度蒸餾水洗滌，並乾燥 24 小時，以得到平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 的 $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 粉末。將該粉末和 LiOH 混合在一起以滿足 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.05$ 的條件，並放入煅燒爐中，並在氧氣氣氛中在 910°C 下執行第二熱處理 8 小時，以獲得正極活性物質 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 。此後，將正極活性物質粉碎約 30 分鐘以分離/分散成具有單晶結構的多個正極活性物質。所得的具有單晶結構的正極活性物質的平均粒徑為約 $10.0\mu\text{m}$ 。

【0184】 製備示例 6：平均粒徑為 $3.5\mu\text{m}$ 的單晶小直徑 NMX 的製備

【0185】 除了控制反應製程以獲得平均粒徑為 $3.5\mu\text{m}$ 的 $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 粉末代替平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 的 $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 粉末之外，以與製備示例 5 基本相同的方式製備正極活性物質。

【0186】 對比製備示例 1： $\text{SiO}_2@\text{Gr}$ 複合物

【0187】 將 SiO_2 顆粒（平均粒徑：約 15nm ）置於反應器中，然後，在將 CH_4 以約 300sccm 在 1atm 下向反應器中供應約 30 分鐘的條件下，將反應器內的溫度升高至 1000°C 。

【0188】 接著，通過保持該溫度 7 小時執行熱處理。然後將反應器內的溫度調節至室溫（ 20°C 至 25°C ）以獲得複合物，在複合物中， SiO_2 顆粒及其還原產物 SiO_y （ $0 < y < 2$ ）顆粒嵌入在石墨烯中。

【0189】 複合正極活性物質的製備

【0190】 示例 1：多晶 NMX 大直徑+多晶 NMX 小直徑+GB (Al₂O₃@Gr 複合物) 0.2wt%+CNT0.02wt%塗層複合正極活性物質

【0191】 使用 Nabilta 混合器 (Hosokawa, 日本) 以約 1000rpm 至約 2000rpm 的轉速將根據製備示例 3 獲得的平均粒徑為 10 μ m 的多晶大直徑 LiNi_{0.75}Mn_{0.22}Al_{0.03}O₂ (這裡稱為大直徑 NMX)、製備示例 1 中製備的複合物和 CNT 研磨約 5 分鐘至約 30 分鐘, 以獲得第一核/殼結構。大直徑 NMX、複合物和 CNT 以 100:0.2:0.02 的重量比混合在一起。

【0192】 多晶大直徑 NMX 是具有多個初級板狀顆粒徑向地排列的結構的次級顆粒。

【0193】 包括在大直徑 NMX 中的多個初級板狀顆粒的長軸具有徑向佈置的結構。多晶大直徑 NMX 中的多個初級板狀顆粒的平均長度指板狀顆粒的在縱向上的平均長軸長度和平均短軸長度的平均長度。初級板狀顆粒的平均長度為約 320nm, 板狀顆粒的平均厚度為約 140nm。

【0194】 使用 Nabilta 混合器 (Hosokawa, 日本) 以約 1000rpm 至約 2000rpm 的轉速將根據製備示例 4 獲得的平均粒徑為 3.5 μ m 的多晶小直徑 LiNi_{0.75}Mn_{0.22}Al_{0.03}O₂(在下文中, 稱為小直徑 NMX)、製備示例 1 中製備的複合物和 CNT 研磨約 5 分鐘至約 30 分鐘, 以獲得第二核/殼結構。小直徑 NMX、複合物和 CNT 以 100:0.2:0.02 的重量比混合在一起。

【0195】 多晶小直徑 NMX 是具有多個初級板狀顆粒徑向排列的結構的次級顆粒。包括在小直徑 NMX 中的多個初級板狀顆粒的長軸具有徑向佈置的結構。多晶小直徑 NMX 中的多個初級板狀顆粒的平均長度指板狀顆粒的在縱向上的平均長軸長度和平均短軸長度的平均長度。初級板狀顆粒的平均長度為約 320nm，板狀顆粒的平均厚度為約 140nm。

【0196】 通過將第一核/殼結構和第二核/殼結構以 92:8 的重量比混合在一起來製備複合正極活性物質。

【0197】 在用複合物和 CNT 塗覆之前，在示例 1 中用作起始材料的多晶大直徑 NMX 和多晶小直徑 NMX 顯示出如圖 3A 中所示的結構。圖 2 示出了塗覆後的複合正極活性物質的圖像。作為使用 PSA 測量粒度分佈的結果，證實了其具有雙峰粒度分佈。

【0198】 示例 2：多晶大直徑 NMX+多晶小直徑 NMX+GB (Al₂O₃@Gr 複合物) 0.2wt%+CNT0.03wt%

【0199】 除了 NMX、複合物和碳奈米管的混合比從 100:0.2:0.02 改變為 100:0.2:0.03 之外，以與示例 1 基本相同的方式製備複合正極活性物質。

【0200】 如圖 2 中所示，證實了碳奈米管位於複合正極活性物質的表面上。碳奈米管包括碳奈米管的初級結構和碳奈米管的次級結構，碳奈米管的次級結構通過多個碳奈米管單元的聚集而形成。

【0201】 碳奈米管的初級結構由單個碳奈米管單元組成。碳奈米管單元的長度為 200nm 至 300nm，並且碳奈米管的直徑為約 10nm。

【0202】 碳奈米管的次級結構通過多個碳奈米管單元的聚集而形成。碳奈米管的次級結構的長度大於 500nm，直徑為約 40nm。

【0203】 示例 3：多晶大直徑 NMX+多晶小直徑 NMX+GB
(Al₂O₃@Gr 複合物) 0.2wt%+CNT0.05wt%

【0204】 除了 NMX、複合物和碳奈米管的混合比從 100:0.2:0.02 改變為 100:0.2:0.05 之外，以與示例 1 基本相同的方式製備複合正極活性物質。

【0205】 示例 4：多晶大直徑 NMX+多晶小直徑 NMX+GB
(Al₂O₃@Gr 複合物) 0.2wt%+CNT0.1wt%

【0206】 除了 NMX、複合物和碳奈米管的混合比從 100:0.2:0.02 改變為 100:0.2:0.1 之外，以與示例 1 基本相同的方式製備複合正極活性物質。

【0207】 參考示例 1：多晶大直徑 NMX+多晶小直徑 NMX+GB
(Al₂O₃@Gr 複合物) 0.2wt%

【0208】 使用 Nabilta 混合器 (Hosokawa, 日本) 以約 1000rpm 至約 2000rpm 的轉速將將平均粒徑為 10 μ m 的多晶大直徑 LiNi_{0.75}Mn_{0.22}Al_{0.03}O₂ (這裡稱為大直徑 NMX) 和製備示例 1 中製備的複合物研磨約 5 分鐘至約 30 分鐘，以獲得第一核/殼結構。大直徑 NMX 和複合物以 99.8:0.2 的比例混合在一起。大直徑 NMX 是具有多個初級板狀顆粒徑向排列的結構的次級顆粒。包括在大直徑 NMX 中的多個初級板狀顆粒的長軸具有徑向佈置的結構。

【0209】 使用 Nabilta 混合器 (Hosokawa, 日本) 以約 1000rpm 至

約 2000rpm 的轉速將平均粒徑為 $3.5\mu\text{m}$ 的多晶小直徑 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.22}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ (在下文中,稱為小直徑 NMX) 和製備示例 1 中製備的複合物研磨約 5 分鐘至約 30 分鐘,以獲得第二核/殼結構。小直徑 NMX 和複合物以 99.8:0.2 的比例混合在一起。包括在小直徑 NMX 中的多個初級板狀顆粒的長軸具有徑向佈置的結構。

【0210】 通過將第一核/殼結構和第二核/殼結構以 92:8 的重量比混合在一起來製備複合正極活性物質。

【0211】 作為使用 PSA 測量粒度分佈的結果,證實了其具有雙峰粒度分佈。

【0212】 對比示例 1: 單晶大直徑 NMX+單晶小直徑 NMX+未塗覆

【0213】 除了使用根據製備示例 5 獲得的單晶大直徑 NMX 代替第一核/殼結構並且使用根據製備示例 6 獲得的單晶小直徑 NMX 代替第二核/殼結構之外,以與示例 1 基本相同的方式製備複合正極活性物質。

【0214】 通過將大直徑 NMX 和小直徑 NMX 以 92:8 的重量比混合在一起來製備複合正極活性物質。

【0215】 作為使用 PSA 測量粒度分佈的結果,證實了其具有雙峰粒度分佈。

【0216】 對比示例 2

【0217】 除了使用對比製備示例 1 中製備的複合物代替製備示例 1 中製備的複合物之外,以與示例 1 基本相同的方式製備複合正極

活性物質。

【0218】 鋰電池（半電池）的製造，乾型

【0219】 示例 5

【0220】 正極的製備

【0221】 將示例 1 中製備的複合正極活性物質（其為乾正極活性物質）、碳導電材料（超導電乙炔黑（Denka Black））（其為乾塗層材料）和聚四氟乙烯（PTFE）（其為乾黏結劑）以 92:4:4 的重量比放入到葉片式混合器中，然後將混合物在 25°C 下以 1000rpm 的速度進行初次乾混 10 分鐘，以製備乾正極活性物質、乾導電材料和乾黏結劑均勻混合在一起的第一混合物。

【0222】 然後，為了進行黏結劑的纖維化，將第一混合物在 25°C 下以 5000rpm 的速率另外二次混合在一起 20 分鐘以製備第二混合物。在第一混合物和第二混合物的製備中不使用單獨的溶劑。

【0223】 將製備的第二混合物放入到擠出機中並擠出以製備呈片材形式的正極活性物質層的自立膜。擠出時的壓力為 50MPa。

【0224】 將作為中間層的碳層放置在厚度為 12 μm 的鋁薄膜的一側上，以製備中間層位於第二正極集流體的一個表面上的第一堆疊體。

【0225】 通過將包括碳導電材料（超導電乙炔黑）和聚偏二氟乙烯（PVDF）的組成物塗覆在鋁薄膜上，然後將其乾燥來製備中間層。鋁薄膜的一個表面上的中間層的厚度為約 1 μm 。

【0226】 將正極活性物質層自立膜放置在製備的第一堆疊體的中

間層上並壓制以製備正極。

【0227】 幣式電池的製造

【0228】 使用以上製備的正極、作為對電極的鋰金屬、PTFE 隔膜和作為電解質的溶解在碳酸伸乙酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二甲酯 (DMC) (2:1:7 體積比) 中的 1.5M LiPF₆ 製造幣式電池。

【0229】 示例 6 至示例 8

【0230】 除了在製備正極時使用示例 2 至示例 4 的複合正極活性物質代替示例 1 的複合正極活性物質之外，以與示例 5 基本相同的方式製造幣式電池。

【0231】 參考示例 2

【0232】 除了在製備正極時使用參考示例 1 的複合正極活性物質代替示例 1 的複合正極活性物質之外，以與示例 5 基本相同的方式製造幣式電池。

【0233】 對比示例 3

【0234】 除了在製備正極時使用對比示例 1 的複合正極活性物質代替示例 1 的複合正極活性物質之外，以與參考示例 2 基本相同的方式製造幣式電池。

【0235】 對比示例 4

【0236】 除了在製備正極時使用對比示例 2 的複合正極活性物質代替示例 1 的複合正極活性物質之外，以與參考示例 2 基本相同的方式製造幣式電池。

【0237】 評價示例 1：室溫放電高倍率特性評價

【0238】 將示例 5 至示例 8 和參考示例 2 以及對比示例 3 中製造的鋰電池中的每個在 25°C 下以 0.1C 倍率的恒定電流充電，直到電壓達到 4.45V（相對於 Li），然後以 0.05C 倍率的電流截止，同時以恒定電壓模式將電壓保持在 4.45V。隨後，將鋰電池以 0.1C 倍率的恒定電流放電，直到電壓達到 3.0V（相對於 Li）（化成循環）。

【0239】 將已經經歷化成循環的鋰電池中的每個在 25°C 下以 0.2C 倍率的恒定電流充電，直到電壓達到 4.45V（相對於 Li），然後以 0.05C 倍率的電流截止，同時以恒定電壓模式將電壓保持在 4.45V。隨後，將鋰電池在恒定電流下以 0.2C 的倍率放電，直到電壓達到 3.0V（相對於 Li）（第 1 次循環）。

【0240】 將已經經歷第 1 次循環的鋰電池中的每個在 25°C 下以 0.2C 倍率的恒定電流充電，直到電壓達到 4.45V（相對於 Li），然後以 0.05C 倍率的電流截止，同時以恒定電壓模式將電壓保持在 4.45V。隨後，將鋰電池在恒定電流下以 0.5C 的倍率放電，直到電壓達到 3.0V（相對於 Li）（第 2 次循環）。

【0241】 將已經經歷第 2 次循環的鋰電池中的每個在 25°C 下以 0.2C 倍率的恒定電流充電，直到電壓達到 4.45V（相對於 Li），然後以 0.05C 倍率的電流截止，同時以恒定電壓模式將電壓保持在 4.45V。隨後，將鋰電池在恒定電流下以 1.0C 的倍率放電，直到電壓達到 3.0V（相對於 Li）（第 3 次循環）。

【0242】 將已經經歷第 3 次循環的鋰電池中的每個在 25°C 下以

0.2C 倍率的恒定電流充電，直到電壓達到 4.45V（相對於 Li），然後以 0.05C 倍率的電流截止，同時以恒定電壓模式將電壓保持在 4.45V。隨後，將鋰電池在恒定電流下以 2.0C 的倍率放電，直到電壓達到 3.0V（相對於 Li）（第 4 次循環）。

【0243】 在所有充電/放電循環中，在每次充電/放電循環之後提供 10 分鐘停止時間。一些室溫充電/放電測試結果示於下面的表 1 和表 2 中。下面的表 1 中的結果是針對正極的 L/L 為 10mg/cm² 的情況，並且高倍率特性由下面的等式 1 定義。

等式 1

放電高倍率特性[%]=[0.5C、1C 或 2C 倍率放電容量（第 2 次循環至第 5 次循環中的一次循環期間的放電容量）/0.2C 倍率放電容量（第 1 次循環放電容量）]×100%

表 1

類	放電高倍率特性[%]			
	0.2C	0.5C	1C	2C
示例 5：0.2%GB+0.02%TWCNT	100.0	95.5	91.2	86.2
示例 6：0.2%GB+0.03wt%TWCNT	100.0	95.6	91.4	86.8
示例 7：0.2%GB+0.05%TWCNT	100.0	95.4	91.4	86.5
示例 8：0.2%GB+0.1%TWCNT	100.0	95.4	91.2	86.4
對比示例 3：裸（CP8）	100.0	94.8	90.3	84.6
參考示例 2：0.2%GB	100.0	94.9	90.4	84.7

【0244】 如表 1 中所示，與對比示例 3 和參考示例 2 的鋰電池相比，示例 5 至示例 8 的鋰電池具有改善的放電容量和放電高倍率特性。

【0245】 雖然未在表 1 中示出，但是證實了對比示例 4 的鋰電池

具有比示例 5 至示例 8 的鋰電池低的放電容量和放電高倍率特性。

【0246】 評價示例 2：室溫充電高倍率特性評價

【0247】 將示例 5 至示例 8 和參考示例 2 以及對比示例 3 中製造的鋰電池中的每個在 25°C 下以 0.1C 倍率的恒定電流充電，直到電壓達到 4.45V（相對於 Li），然後以 0.05C 倍率的電流截止，同時以恒定電壓模式將電壓保持在 4.45V。隨後，將鋰電池以 0.1C 倍率的恒定電流放電，直到電壓達到 3.0V（相對於 Li）（化成循環）。

【0248】 將已經經歷化成循環的鋰電池在 25°C 下以 0.2C 的倍率用恒定電流充電，直到電壓達到 4.45V（相對於 Li）。隨後，將鋰電池在恒定電流下以 0.2C 的倍率放電，直到電壓達到 3.0V（相對於 Li）（第 1 次循環）。

【0249】 將已經經歷第 1 次循環的鋰電池在 25°C 下以 0.5C 的倍率用恒定電流充電，直到電壓達到 4.45V（相對於 Li）。隨後，將鋰電池在恒定電流下以 0.2C 的倍率放電，直到電壓達到 3.0V（相對於 Li）（第 2 次循環）。

【0250】 將已經經歷第 2 次循環的鋰電池在 25°C 下以 1.0C 的倍率用恒定電流充電，直到電壓達到 4.45V（相對於 Li）。隨後，將鋰電池在恒定電流下以 0.2C 的倍率放電，直到電壓達到 3.0V（相對於 Li）（第 3 次循環）。

【0251】 將已經經歷第 3 次循環的鋰電池在 25°C 下以 2.0C 的倍率用恒定電流充電，直到電壓達到 4.45V（相對於 Li）。隨後，以 0.2C 的倍率用恒定電流執行放電，直到在放電期間電壓達到 3.0V

(相對於 Li) (第 4 次循環)。

【0252】 在所有充電/放電循環中，在每次充電/放電循環之後提供 10 分鐘停止時間。一些室溫充電和放電測試結果示於下面的表 2 中。下面的表 2 中的結果是針對正極的 L/L 為 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 的情況，並且高倍率特性由下面的等式 2 定義。

等式 2

充電高倍率特性[%]=[0.5C、1C 或 2C 倍率充電容量 (第 2 次循環至第 5 次循環中的一次循環期間的充電容量) / 0.2C 倍率充電容量 (第 1 次循環充電容量)] $\times 100\%$

表 2

示例	充電高倍率特性[%]			
	0.2C	0.5C	1C	2C
示例 5：0.2%GB+0.02%TWCNT	100.0	95.3	93.3	90.6
示例 6：0.2%GB+0.03wt%TWCNT	100.0	95.4	93.5	90.6
示例 7：0.2%GB+0.05%TWCNT	100.0	95.1	93.3	90.5
示例 8：0.2%GB+0.1%TWCNT	100.0	95.2	93.3	90.5
對比示例 3：裸 (CP8)	100.0	95.2	93.2	90.2
參考示例 2：0.2%GB	100.0	95.1	93.1	90.0

【0253】 如表 2 中所示，與對比示例 3 和參考示例 2 的鋰電池相比，證實了示例 5 至示例 8 的鋰電池具有改善的充電容量和充電高倍率特性，特別是快速充電特性。

【0254】 雖然未在表 2 中示出，但是證實了對比示例 4 的鋰電池具有比示例 5 至示例 8 的鋰電池低的充電容量和充電高倍率特性。

【0255】 評價示例 3：高溫 (45°C) 充電/放電特性評價

【0256】 將示例 5、參考示例 2 和對比示例 3 中製造的鋰電池中的

每個在 25°C 下以 0.2C 倍率的恒定電流充電，直到電壓達到 4.45V（相對於 Li），然後以 0.05C 倍率的電流截止，同時以恒定電壓模式將電壓保持在 4.45V。隨後，將鋰電池以 0.2C 倍率的恒定電流放電，直到電壓達到 3.0V（相對於 Li）（化成循環）。

【0257】 將已經經歷化成循環的鋰電池中的每個在 45°C 下以 1C 倍率的恒定電流充電，直到電壓達到 4.45V（相對於 Li），然後以 0.05C 倍率的電流截止，同時以恒定電壓模式將電壓保持在 4.45V。隨後，將鋰電池以 1C 的倍率在恒定電流下放電，直到電壓達到 3.0V（相對於 Li）（第 1 次循環）。在相同條件下重複該循環直至第 50 次循環。

【0258】 在所有充電/放電循環中，在每次充電/放電循環之後提供 10 分鐘停止時間。高溫下充電和放電實驗的一些結果示於表 3 中。容量保持率由下面的等式 4 定義。

等式 4

容量保持率[%]=[第 50 次循環放電容量/第 1 次循環放電容量]×100%

【0259】 評價示例 4：高溫充電和放電之前和之後的直流內阻（DC-IR）評價

【0260】 對於示例 5 至示例 8、對比示例 3 和參考示例 2 中製備的鋰電池，在高溫充放電評價之前和之後，分別通過以下方法測量 DC-IR。

【0261】 在第 1 次循環中，以 0.2C 的倍率用恒定電流執行充電，

直到電壓達到 4.45V(相對於 Li),然後以 0.05C 倍率的電流截止,同時以恒定電壓模式將電壓保持在 4.45V。隨後,將鋰電池以 0.2C 的倍率用恒定電流放電,直到電壓達到 3.0V(相對於 Li)(化成步驟)。在第 2 次循環中,以 0.2C 的倍率用恒定電流執行充電,直到電壓達到 4.45V(相對於 Li),然後,以 0.05C 倍率的電流截止,同時以恒定電壓模式保持 4.45V 的電壓。此後,以 0.2C 的倍率執行放電 2 小時 30 分鐘以達到 50%的荷電狀態(SOC)。然後,以 3C 的倍率執行放電 10 秒,然後以 0.2C 的倍率進行恒流放電 10 秒,並以 3C 的倍率進行恒流放電 10 秒。

【0262】 通過在每個 C-倍率下恒流放電期間的平均電壓變化(ΔV)和平均電流變化(ΔI)之比計算直流內阻(DC-IR, $R=\Delta V/\Delta I$),並計算其平均值。

【0263】 表 3 示出了測量的高溫充電/放電壽命評價和直流內阻測量結果中的一些。下面的表 3 中的結果是針對正極的 L/L 為 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 的情況。

表 3

示例	45°C 壽命 (%)	DC-IR SOC50 (Ω) (一次)
示例 5	96.5	6.02
示例 6	96.5	5.56
示例 7	96.6	6.01
示例 8	96.6	6.04
對比示例 3	94.7	6.16
參考示例 2	96.3	6.10

【0264】 如表 3 中所示,可以看出,與對比示例 3 和參考示例 2 的鋰電池相比,示例 5 至示例 8 的鋰電池具有改善的高溫壽命特性

和 DC-IR 增大比率。如果與參考示例 2 的鋰電池相比，示例 7 的鋰電池顯示出改善的高溫特性。該結果是因為複合物形成將 CNT 穩定地附著到正極活性物質的表面的塗層，使得 CNT 不容易從正極活性物質的表面脫離。

【0265】 與示例 5 的鋰電池相比，對比示例 3 的鋰電池在高溫下具有差的壽命特性。這是因為，在對比示例 3 的鋰電池的情況下，在 NMX 核上沒有形成塗覆膜，使得不能有效地阻止 NMX 核與電解質的副反應。

【0266】 與示例 5 的鋰電池相比，參考示例 2 的鋰電池在高溫下具有差的壽命特性。

【0267】 評價示例 5：SEM、HR-TEM 和 SEM-EDS 分析

【0268】 對製備示例 1 中製備的複合物、示例 1 中製備的複合正極活性物質和對比示例 1 中製備的複合正極活性物質進行掃描電子顯微鏡、高解析度透射電子顯微鏡和能量分散 X 射線光譜(EDS) 分析。

【0269】 對於 SEM-EDS 分析，使用 Philips 的 FEI Titan 80-300。

【0270】 製備示例 1 中製備的複合物顯示出 Al_2O_3 顆粒及其還原產物 Al_2O_z ($0 < z < 3$) 顆粒嵌入在石墨烯中的結構。證實了石墨烯層位於選自 Al_2O_3 顆粒和 Al_2O_z ($0 < z < 3$) 顆粒中的一個或更多個顆粒外部。選自 Al_2O_3 顆粒和 Al_2O_z ($0 < z < 3$) 顆粒中的一個或更多個顆粒均勻地分散在石墨烯的基質中。選自 Al_2O_3 顆粒和 Al_2O_z ($0 < z < 3$) 顆粒中的一個或更多個顆粒的粒徑為約 20nm。製備示

例 1 中製備的複合物的粒徑為約 50nm 至約 200nm。證實了由包括石墨烯的複合物形成的殼在示例 1 中製備的複合正極活性物質中的 NMX 核上。

【0271】 對比示例 1 和示例 1 中製備的複合正極活性物質的 SEM-EDS 映射分析表明，與對比示例 1 的複合正極活性物質的表面相比，分佈在示例 1 的複合正極活性物質的表面上的鋁 (Al) 的濃度增大。

【0272】 證實了製備示例 1 中製備的複合物均勻地塗覆在 NMX 核上以在示例 1 的複合正極活性物質中形成殼。

【0273】 評價示例 6：XPS 光譜評價（石墨烯-NMX 化學鍵）

【0274】 對於製備示例 1 中製備的複合物、對比示例 1 中的 NMX 和示例 1 中製備的複合正極活性物質，使用 Quantum 2000(Physical Electronics) 測量 O1s 軌道的 XPS 光譜，結果示於圖 9 中。

【0275】 如圖 9 中所示，對於示例 1 的複合正極活性物質，在 530.2eV 附近觀察到由 C-O-Ni 鍵產生的峰。這些峰被確定為是由於在存在於 NCM 的表面上的 NiO 相與石墨烯的碳之間形成的鍵引起的。因此，確認了形成在核上的殼中包括的石墨烯與作為包括在核中的過渡金屬的 Ni 形成了共價鍵。

【0276】 評價示例 7：拉曼光譜評價（石墨烯-NMX 化學鍵）

【0277】 測量製備示例 1 中製備的複合物和示例 1 中製備的複合正極活性物質的拉曼光譜，結果示於圖 10 中。

【0278】 如圖 10 中所示，製備示例 1 中製備的複合物表現出由石

墨烯產生的在 1338.7cm^{-1} 處的 D 帶峰和在 1575.0cm^{-1} 處的 G 帶峰。

【0279】 在示例 1 的複合正極活性物質的實施例中，由於殼包括石墨烯，因此 D 帶峰向 1351.3cm^{-1} 偏移約 12cm^{-1} ，G 帶峰向 1593.6cm^{-1} 偏移約 18cm^{-1} 。

【0280】 雖然本發明不受任何特定機制或理論的限制，但 D 帶峰的偏移似乎是由於通過研磨形成殼而與核結合的石墨烯的應變而發生的。

【0281】 G 帶峰的偏移似乎是由於通過形成由核和石墨烯通過 C-O-Ni 鍵形成的複合物而在複合物中的核與石墨烯之間的電荷轉移而發生的。因此，確認了形成在核上的殼中包括的石墨烯與作為包括在核中的過渡金屬的 Ni 形成了共價鍵。

【0282】 根據一些實施例的一方面，複合正極活性物質具有包含第一金屬氧化物、第一碳類材料和第二碳類材料的殼，因此，包括複合正極活性物質的鋰電池具有改善的高溫循環特性，抑制或降低了內阻的增大並且具有改善的高倍率特性。

【0283】 應當理解的是，這裡描述的實施例應當僅在描述性意義上考慮，而不是出於限制的目的。每個實施例內的特徵或方面的描述通常應被認為可用於其他實施例中的其他類似特徵或方面。雖然已經參照圖描述了一個或更多個實施例，但是本領域普通技術人員將理解的是，在不脫離如由申請專利範圍及其等同物限定的公開的精神和範圍的情況下，可以在其中進行形式和細節上的各

種改變。

【符號說明】

【0284】

- 1: 鋰電池
- 2: 負極
- 3: 正極
- 4: 隔膜
- 5: 電池殼體
- 6: 蓋組件
- 7: 電池結構
- 8: 電極接線片
- 10: 核
- 20: 殼
- 21: 第一金屬氧化物
- 22: 第一碳類材料
- 23: 第二碳類材料
- 100: 複合正極活性物質

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種複合正極活性物質，所述複合正極活性物質包括：

第一核，包括第一鋰過渡金屬氧化物；

第二核，包括第二鋰過渡金屬氧化物；以及

殼，位於選自所述第一核和所述第二核中的至少一者的表面上，其中，

所述殼包括至少一種第一金屬氧化物、第一碳類材料和第二碳類材料，

所述至少一種第一金屬氧化物包括在所述第一碳類材料的基質內，

所述至少一種第一金屬氧化物由式 M_aO_b 表示，其中， $0 < a \leq 3$ 且 $0 < b < 4$ ，如果 a 為1、2或3，則 b 不是整數，其中， M 是選自元素週期表的2族至13族、15族和16族的至少一種金屬，

所述第二碳類材料包括縱橫比為至少10的纖維狀碳類材料，並且

所述第一鋰過渡金屬氧化物和所述第二鋰過渡金屬氧化物具有彼此不同的粒徑。

【請求項2】 如請求項1所述的複合正極活性物質，其中，所述第一鋰過渡金屬氧化物和所述第二鋰過渡金屬氧化物中的每者包括次級顆粒，所述次級顆粒包括多個初級顆粒。

【請求項3】 如請求項1所述的複合正極活性物質，其中，所述第一鋰過渡金屬氧化物是粒徑大於所述第二鋰過渡金屬氧化物的粒徑的大直徑鋰過渡金屬氧化物，

所述第二鋰過渡金屬氧化物是粒徑小於所述第一鋰過渡金屬氧化物的粒徑的小直徑鋰過渡金屬氧化物，並且

所述第一鋰過渡金屬氧化物和所述第二鋰過渡金屬氧化物均具有多晶結構。

【請求項4】 如請求項1所述的複合正極活性物質，其中，所述第一鋰過渡金屬氧化物和所述第二鋰過渡金屬氧化物在粒度分佈中具有雙峰粒徑分佈，並且

所述第一鋰過渡金屬氧化物和所述第二鋰過渡金屬氧化物的粒徑比為2.5:1至40:1。

【請求項5】 如請求項1所述的複合正極活性物質，其中，所述第一鋰過渡金屬氧化物的粒徑為 $3\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ ，並且所述第二鋰過渡金屬氧化物的粒徑為至少 $1\mu\text{m}$ 且小於 $7\mu\text{m}$ 。

【請求項6】 如請求項1所述的複合正極活性物質，其中，所述第一鋰過渡金屬氧化物和所述第二鋰過渡金屬氧化物的重量比為92:8至60:40。

【請求項7】 如請求項1所述的複合正極活性物質，其中，所述殼僅在所述第一核上、所述殼僅在所述第二核上、或者所述殼在所述第一核和所述第二核兩者上，並且

所述殼的量不大於所述複合正極活性物質的總重量的5wt%。

【請求項8】 如請求項1所述的複合正極活性物質，其中，基於所述複合正極活性物質的總重量，所述第二碳類材料的量為5wt%或更少，

基於所述第一碳類材料和所述第二碳類材料的總重量，所述第二碳類材料的量為0.1wt%至50wt%，

所述第二碳類材料包括碳奈米纖維、碳奈米管或它們的組合，並且

所述第二碳類材料位於所述複合正極活性物質的表面上。

【請求項9】 如請求項8所述的複合正極活性物質，其中，所述碳奈米管包括碳奈米管初級結構、碳奈米管次級結構或它們的組合，所述碳奈米管次級結構是多個碳奈米管初級結構的聚集體，

所述碳奈米管初級結構為一個碳奈米管單元，

所述碳奈米管初級結構包括單壁碳奈米管、雙壁碳奈米管、多壁碳奈米管或它們的組合，

所述碳奈米管初級結構的直徑為1nm至20nm，所述碳奈米管初級結構的長度為100nm至2 μ m，

所述碳奈米管次級結構包括束型碳奈米管、繩型碳奈米管或它們的組合，並且

所述碳奈米管次級結構的直徑為2nm至50nm，並且所述碳奈米管次級結構的長度為500nm至1000 μ m。

【請求項10】 如請求項1所述的複合正極活性物質，其中，包括在所述至少一種第一金屬氧化物中的第一金屬是選自Al、Nb、Mg、

Sc、Ti、Zr、V、W、Mn、Fe、Co、Pd、Cu、Ag、Zn、Sb和Se中的至少一種金屬，並且

所述至少一種第一金屬氧化物包括選自以下物質中的至少一種： Al_2O_z ，其中， $0 < z < 3$ ； NbO_x ，其中， $0 < x < 2.5$ ； MgO_x ，其中， $0 < x < 1$ ； Sc_2O_z ，其中， $0 < z < 3$ ； TiO_y ，其中， $0 < y < 2$ ； ZrO_y ，其中， $0 < y < 2$ ； V_2O_z ，其中， $0 < z < 3$ ； WO_y ，其中， $0 < y < 2$ ； MnO_y ，其中， $0 < y < 2$ ； Fe_2O_z ，其中， $0 < z < 3$ ； Co_3O_w ，其中， $0 < w < 4$ ； PdO_x ，其中， $0 < x < 1$ ； CuO_x ，其中， $0 < x < 1$ ； AgO_x ，其中， $0 < x < 1$ ； ZnO_x ，其中， $0 < x < 1$ ； Sb_2O_z ，其中， $0 < z < 3$ ；以及 SeO_y ，其中， $0 < y < 2$ 。

【請求項11】 如請求項1所述的複合正極活性物質，其中，所述殼還包括由 M_aO_c 表示的第二金屬氧化物，其中， $0 < a \leq 3$ 且 $0 < c \leq 4$ ，如果 a 為1、2或3，則 c 是整數，

所述第二金屬氧化物包括與所述第一金屬氧化物中包括的金屬相同的金屬，

作為所述第二金屬氧化物的 a 與 c 之比的 c/a 的值大於作為所述至少一種第一金屬氧化物的 a 與 b 之比的 b/a 的值，其中，所述第二金屬氧化物選自 Al_2O_3 、 NbO 、 NbO_2 、 Nb_2O_5 、 MgO 、 Sc_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 V_2O_3 、 WO_2 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 PdO 、 CuO 、 AgO 、 ZnO 、 Sb_2O_3 和 SeO_2 ，並且所述至少一種第一金屬氧化物是所述第二金屬氧化物的還原產物。

【請求項12】 如請求項11所述的複合正極活性物質，其中，所述殼包括在從選自所述至少一種第一金屬氧化物和所述第二金屬

氧化物中的至少一者的表面突出的方向上設置的所述第一碳類材料，並且

所述殼的厚度為1nm至5 μ m。

【請求項13】 如請求項1所述的複合正極活性物質，其中，所述殼包括選自以下物質的至少一種：包括所述至少一種第一金屬氧化物、所述第一碳類材料和所述第二碳類材料的複合物；以及所述複合物的研磨產物，並且

基於所述複合正極活性物質的總重量，選自所述複合物和所述複合物的所述研磨產物中的至少一者的量為0.01wt%至5wt%。

【請求項14】 如請求項1所述的複合正極活性物質，其中，所述第一鋰過渡金屬氧化物和所述第二鋰過渡金屬氧化物由選自式1至式8的式表示：

式1



其中，在式1中，

$1.0 \leq a \leq 1.2$ ， $0 \leq b \leq 0.2$ ， $0 < x \leq 0.85$ ， $0.1 \leq y < 0.3$ ， $0 < z \leq 0.1$ ，並且
 $x + y + z = 1$ ，

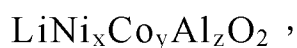
M'是鈷、鈮、釩、鎂、鎵、矽、鎢、鉬、鐵、鉻、銅、鋅、鈦、鋁、硼或它們的組合，並且

A是F、S、Cl、Br或它們的組合，

式2



式3



其中，在式2和式3中， $0.8 \leq x \leq 0.95$ ， $0 \leq y \leq 0.2$ ， $0 < z \leq 0.2$ ，並且
 $x+y+z=1$ ，

式4



其中，在式4中， $0.8 \leq x \leq 0.95$ ， $0 \leq y \leq 0.2$ ， $0 < z \leq 0.2$ ， $0 < w \leq 0.2$ ，
 並且 $x+y+z+w=1$ ，

式5



其中，在式5中， $1.0 \leq a \leq 1.2$ ， $0 \leq b \leq 0.2$ ， $0.9 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 0.1$ ，並
 且 $x+y=1$ ，

M是錳、鈮、鈇、鎂、鎳、矽、鎢、鉬、鐵、鉻、銅、鋅、鈦、
 鋁、硼或它們的組合，並且

A是F、S、Cl、Br或它們的組合，

式6



其中，在式6中， $1.0 \leq a \leq 1.2$ ， $0 \leq b \leq 0.2$ ， $0.8 \leq x < 1$ ， $0 \leq y \leq 0.3$ ，
 $0 < z \leq 0.3$ ，並且 $x+y+z=1$ ，

M是錳、鈮、鈇、鎂、鎳、矽、鎢、鉬、鐵、鉻、銅、鋅、鈦、
 鋁、硼或它們的組合，並且

A是F、S、Cl、Br或它們的組合，

【請求項18】 如請求項17所述的鋰電池，其中，所述固體電解質是氧化物類固體電解質、硫化物類固體電解質、聚合物固體電解質或它們的組合，並且所述凝膠電解質包括聚合物凝膠電解質。

【請求項19】 如請求項16所述的鋰電池，其中，所述正極包括正極集流體，所述負極包括負極集流體，並且選自所述正極集流體和所述負極集流體中的至少一者包括基體膜和在所述基體膜的一個表面或相對表面上的金屬層，

所述基體膜包括聚合物，並且所述聚合物包括聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚醯亞胺或它們的組合，並且

所述金屬層包括鈮、銅、鎂、不銹鋼、鈦、鐵、鈷、鎳、鋅、鋁、鍺、鋰及/或其合金。

【請求項20】 一種製備複合正極活性物質的方法，所述方法包括：

提供第一鋰過渡金屬氧化物；

提供第二鋰過渡金屬氧化物；

提供複合物；

提供第二碳類材料；

通過機械研磨所述第一鋰過渡金屬氧化物、所述複合物和所述第二碳類材料獲得第一核/殼結構；

通過機械研磨所述第二鋰過渡金屬氧化物、所述複合物和所述第二碳類材料獲得第二核/殼結構；以及

通過將所述第一核/殼結構和所述第二核/殼結構混合在一起來獲得所述複合正極活性物質，其中，

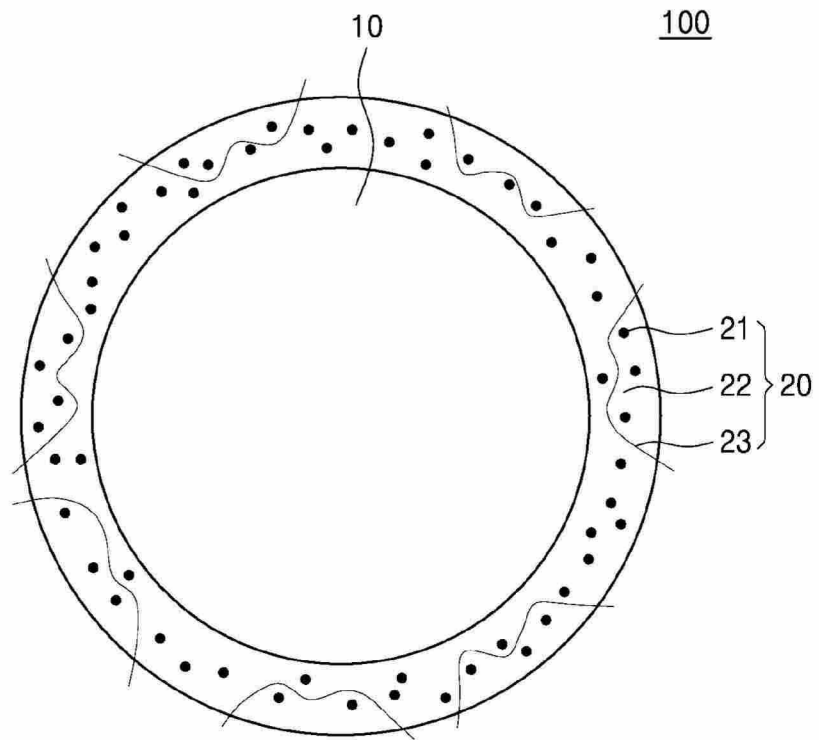
所述複合物包括：由式 M_aO_b 表示的至少一種第一金屬氧化物，其中， $0 < a \leq 3$ 且 $0 < b < 4$ ，如果 a 為1、2或3，則 b 不是整數；以及第一碳類材料，

所述至少一種第一金屬氧化物在所述第一碳類材料的基質內， M 為選自元素週期表的2族至13族、15族和16族的至少一種金屬，

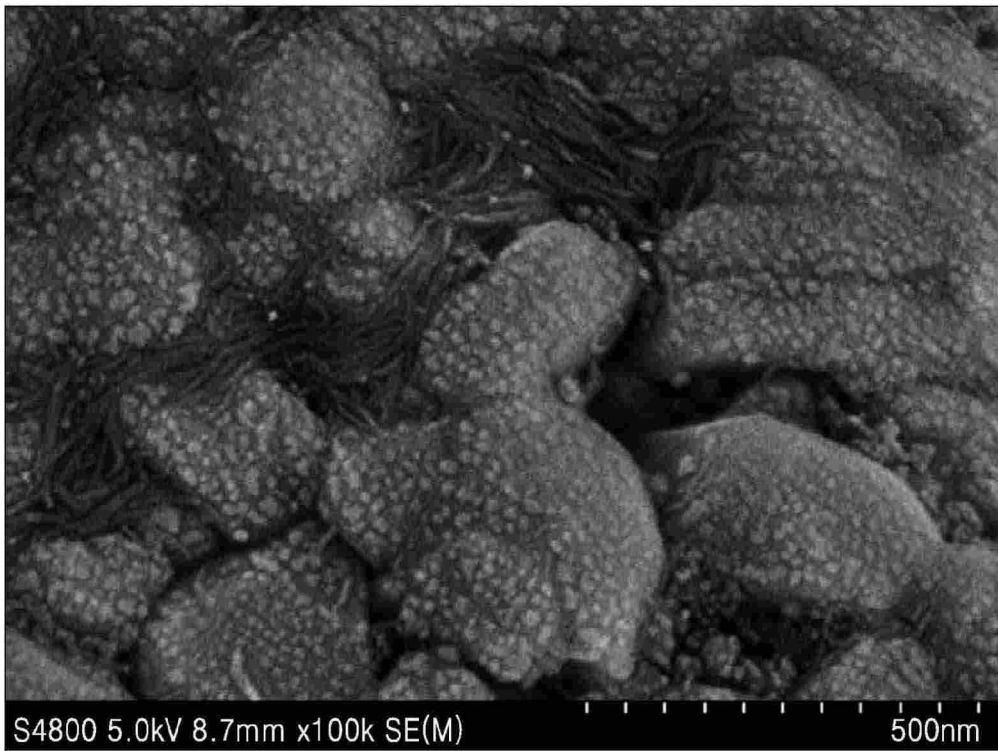
所述第二碳類材料包括縱橫比為至少10的纖維狀碳，並且

所述第一鋰過渡金屬氧化物和所述第二鋰過渡金屬氧化物具有彼此不同的粒徑。

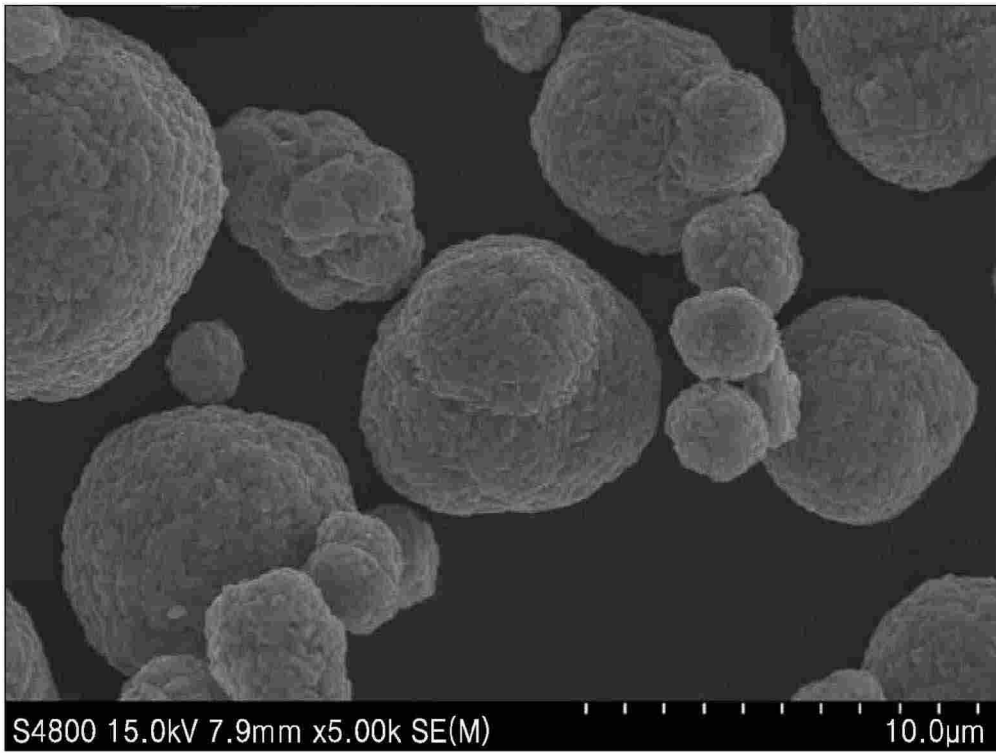
【發明圖式】



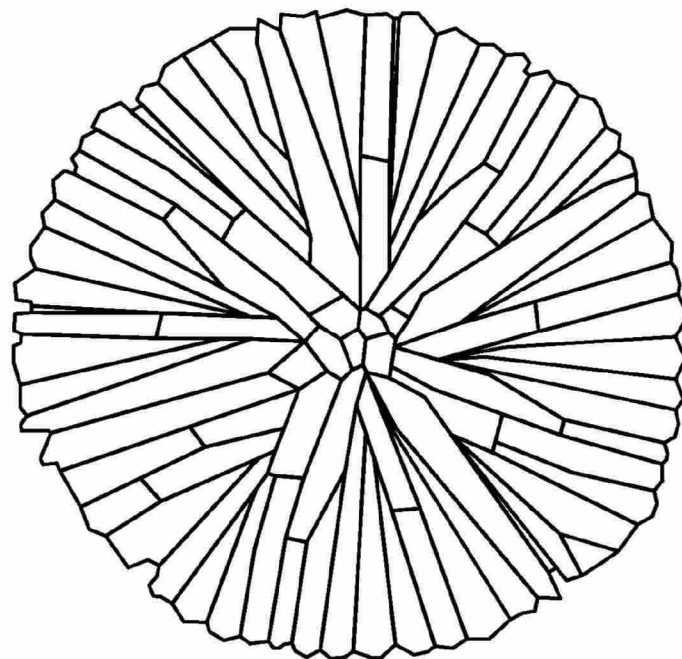
【圖1】



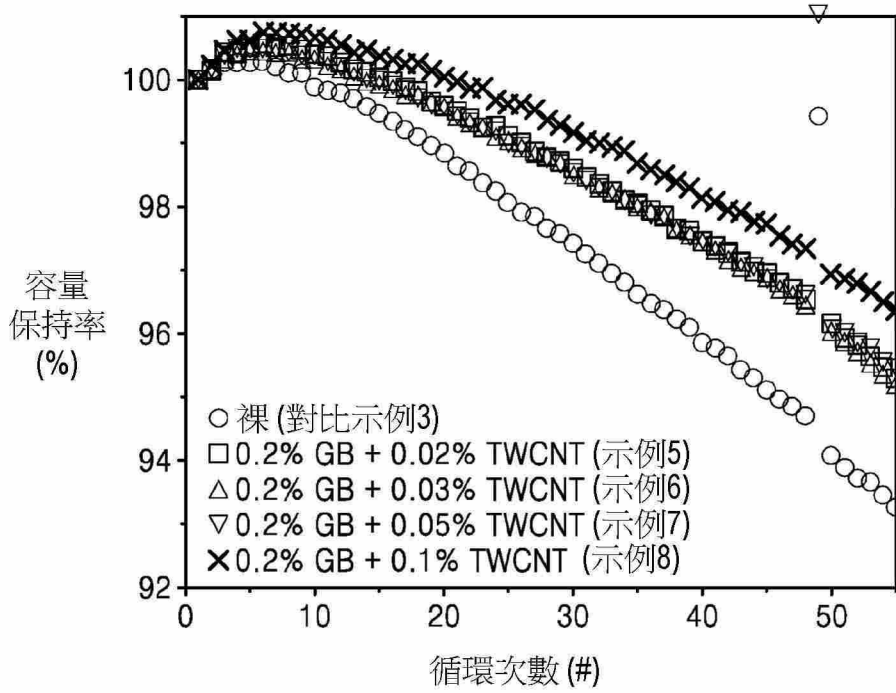
【圖2】



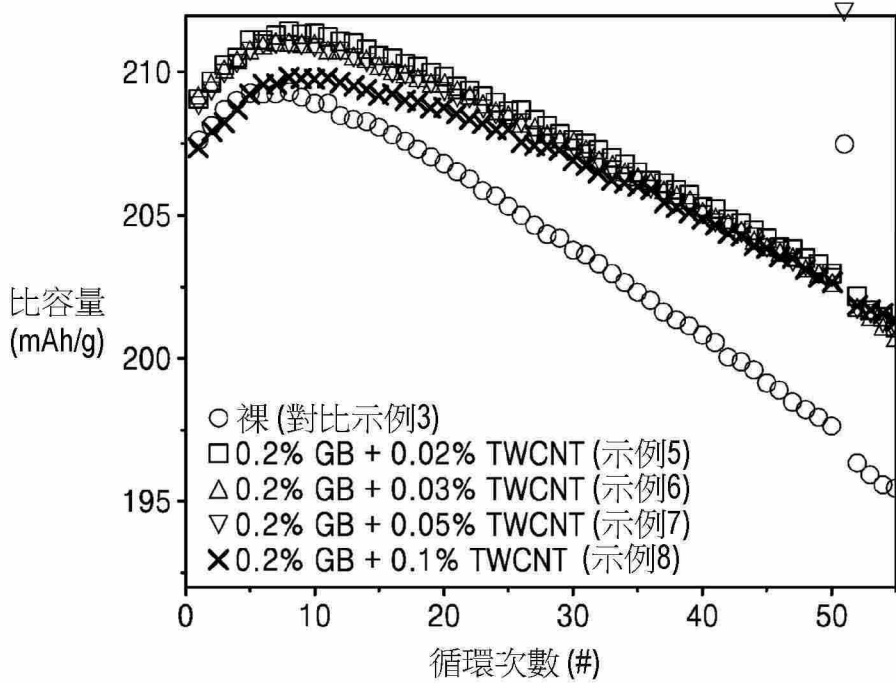
【圖3A】



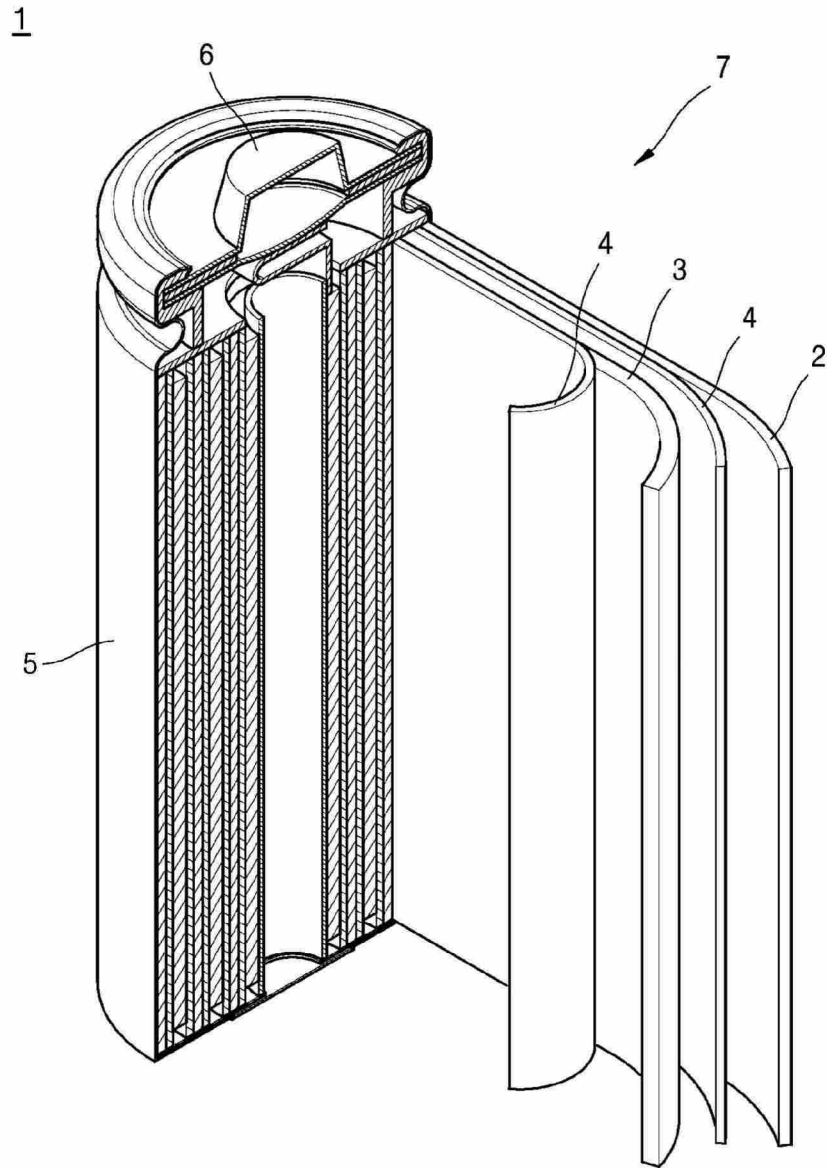
【圖3B】



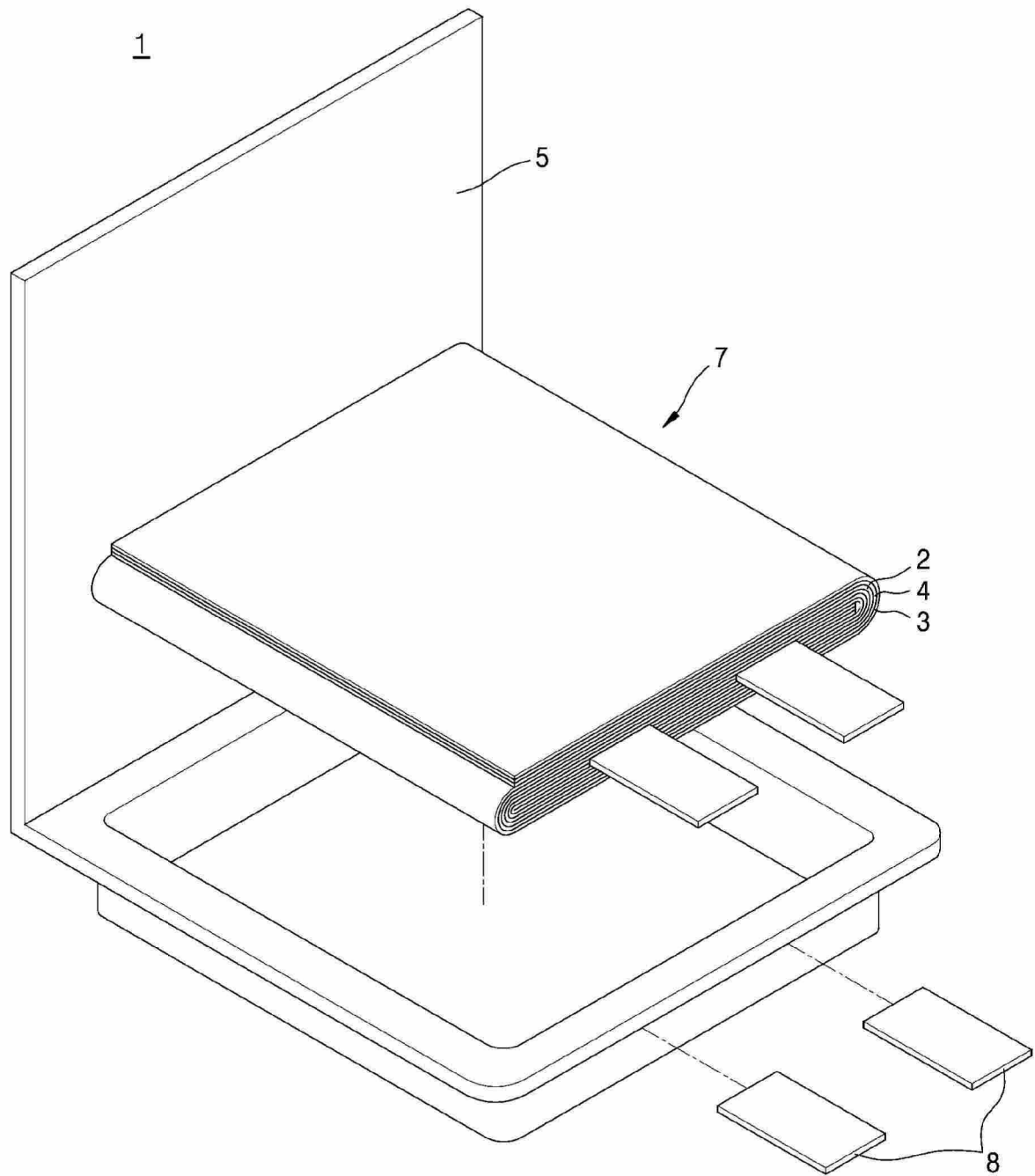
【圖4】



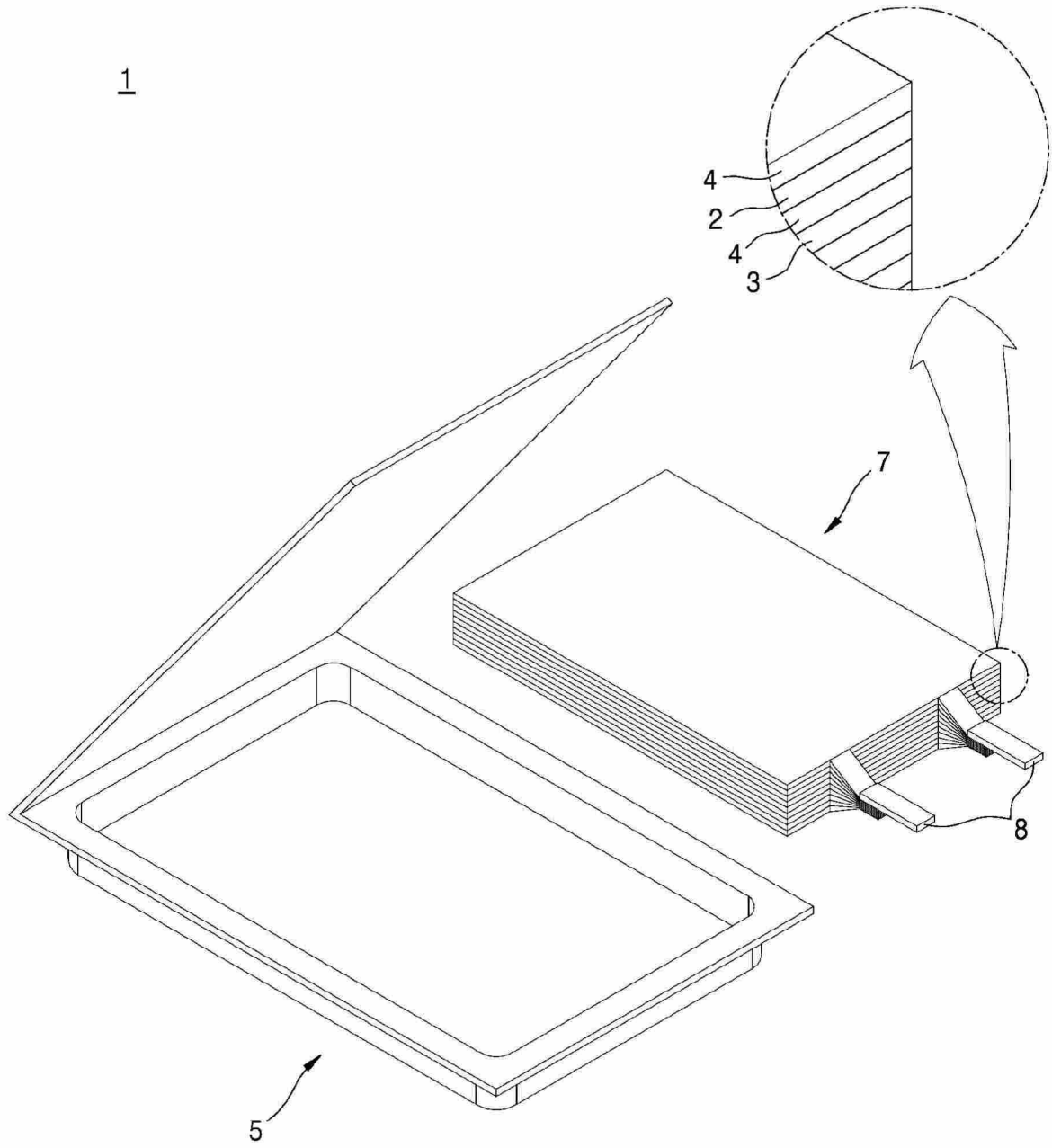
【圖5】



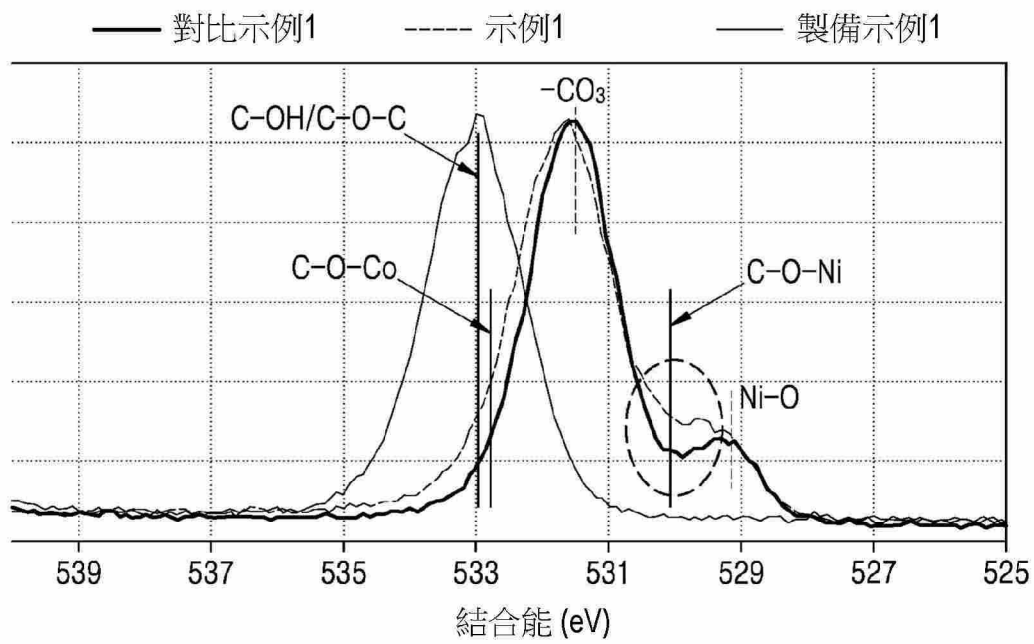
【圖6】



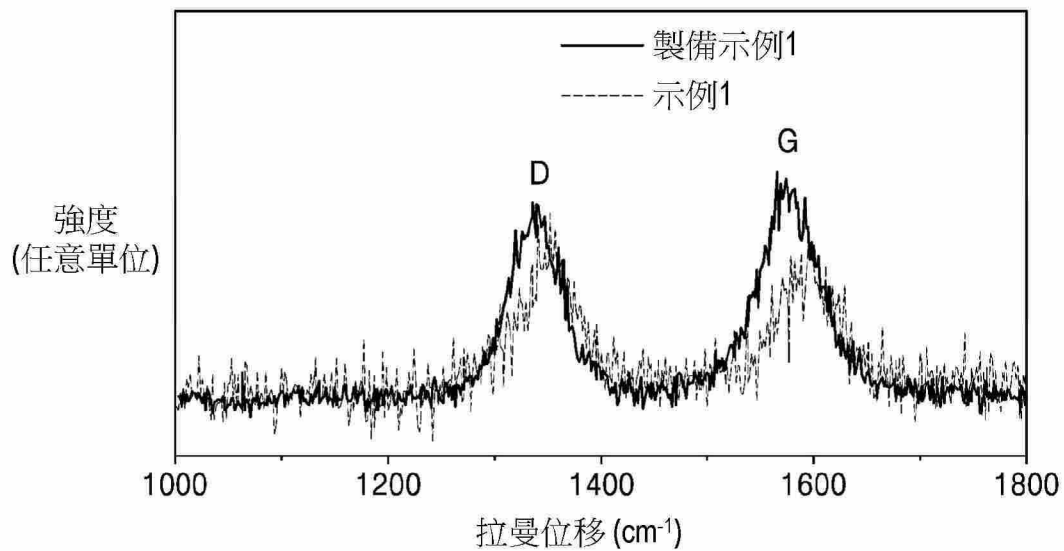
【圖7】



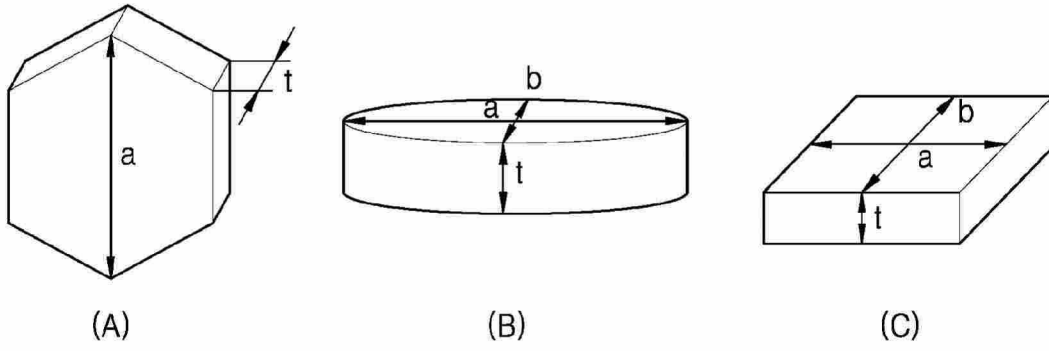
【圖8】



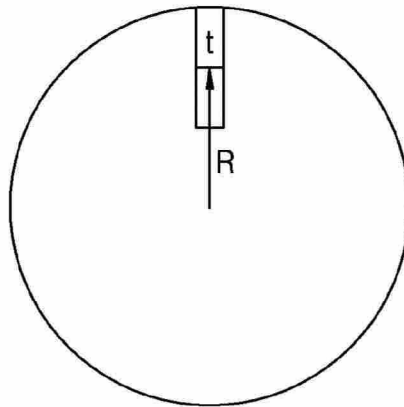
【圖9】



【圖10】



【圖11A】



【圖11B】