



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110642302 A

(43)申请公布日 2020.01.03

(21)申请号 201910571521.5

H01M 4/525(2010.01)

(22)申请日 2019.06.26

H01M 10/0525(2010.01)

(30)优先权数据

10-2018-0073588 2018.06.26 KR

(71)申请人 三星SDI株式会社

地址 韩国京畿道

(72)发明人 尹弼相 玄章鉞 梁祐荣

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 金拟燊

(51)Int.Cl.

C01G 53/00(2006.01)

C01B 35/10(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

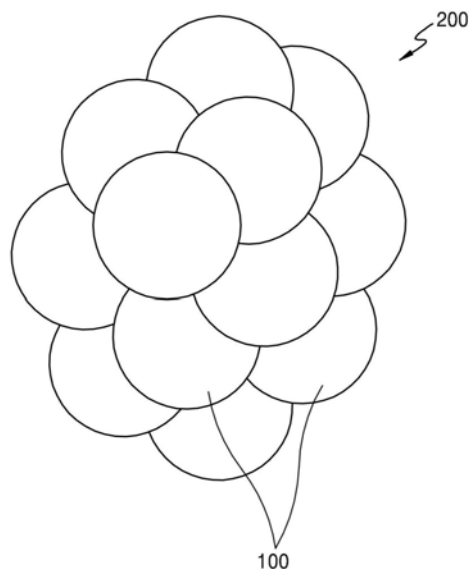
权利要求书2页 说明书17页 附图4页

(54)发明名称

基于镍的活性材料前体、其制备方法、基于镍的活性材料及锂二次电池

(57)摘要

本发明涉及基于镍的活性材料前体、其制备方法、基于镍的活性材料及锂二次电池。用于锂二次电池的基于镍的活性材料前体包括包含多个颗粒状结构体的二次颗粒，其中各颗粒状结构体包括多孔芯部分和壳部分，所述壳部分包括径向排布在所述多孔芯部分上的一次颗粒，且所述二次颗粒具有多个径向中心。当使用所述用于锂二次电池的基于镍的活性材料前体时，可获得如下的基于镍的活性材料：其中锂的嵌入和脱嵌得到促进并且锂离子的扩散距离短。使用所述基于镍的活性材料制造的锂二次电池呈现提高的锂可用性并且呈现由于根据充电和放电的活性材料中的裂缝的出现被抑制导致的提高的容量和寿命。



1. 用于锂二次电池的基于镍的活性材料前体,所述基于镍的活性材料前体包括包含多个颗粒状结构体的二次颗粒,

其中各颗粒状结构体包括多孔芯部分和壳部分,所述壳部分包括径向排布在所述多孔芯部分上的一次颗粒,

且所述二次颗粒具有多个径向中心。

2. 如权利要求1所述的基于镍的活性材料前体,其中所述二次颗粒具有多中心并且由各向同性地排布的颗粒状结构体组成。

3. 如权利要求1所述的基于镍的活性材料前体,其中构成所述二次颗粒的表面的一次颗粒的长轴指向所述二次颗粒的表面的法线。

4. 如权利要求1所述的基于镍的活性材料前体,其中在构成所述二次颗粒的表面的一次颗粒的50%或更多中的一次颗粒的长轴设置在所述二次颗粒的外表面处的一次颗粒的(100)平面或(110)平面的法线方向上。

5. 如权利要求1所述的基于镍的活性材料前体,其中所述一次颗粒包括板状颗粒,

其中所述板状颗粒的长轴是径向排布的,且

所述板状颗粒的厚度对长度的比率在1:2至1:20的范围内。

6. 如权利要求1所述的基于镍的活性材料前体,其中所述二次颗粒具有5 $\mu$ m至25 $\mu$ m的尺寸。

7. 如权利要求1所述的基于镍的活性材料前体,其中所述基于镍的活性材料前体为由下式1表示的化合物:

[式1]



其中,在式1中,M为选自如下的元素:硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)、锆(Zr)、钨(W)和铝(Al),且

$$x \leq (1-x-y-z), y \leq (1-x-y-z), 0 < x < 1, 0 \leq y < 1, 0 \leq z < 1, \text{和 } 0 < 1-x-y-z < 1.$$

8. 如权利要求7所述的基于镍的活性材料前体,其中所述基于镍的活性材料前体中的镍的含量相对于过渡金属的总含量在33摩尔%至95摩尔%的范围内,其中镍的含量与锰的含量相同或者大于锰的含量,且镍的含量与钴的含量相同或者大于钴的含量。

9. 如权利要求7所述的基于镍的活性材料前体,其中所述基于镍的活性材料前体选自: $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、和 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。

10. 制备如权利要求1-9任一项所述的用于锂二次电池的基于镍的活性材料前体的方法,所述方法包括:

将供应原料以第一进料速率供应并且搅拌所述原料以形成前体种子的第一操作;

将供应原料以第二进料速率供应至通过所述第一操作形成的所述前体种子并且搅拌所得混合物以通过所述混合物的附聚而使所述前体种子生长的第二操作;以及

将供应原料以第三进料速率供应至通过所述第二操作生长的前体颗粒并且搅拌所得混合物以控制所述前体颗粒的生长的第三操作,

其中所述供应原料包括络合剂、pH调节剂、和用于形成基于镍的活性材料前体的金属原料,

对于所述用于形成基于镍的活性材料前体的金属原料,所述第二进料速率高于所述第一进料速率,并且所述第三进料速率高于所述第二进料速率,以及

随着所述第一操作、所述第二操作和所述第三操作的进行,反应混合物的搅拌功率顺序地降低。

11. 如权利要求10所述的方法,其中,在所述用于形成基于镍的活性材料前体的金属原料中,所述第二进料速率相对于所述第一进料速率增加10%至50%,且所述第三进料速率相对于所述第二进料速率增加10%至50%。

12. 如权利要求10所述的方法,其中所述用于形成基于镍的活性材料前体的金属原料包括选自硫酸镍、硝酸镍、氯化镍和氟化镍的至少一种,且任选地包括选自硫酸锰、硝酸锰、氯化锰、氟化锰、硫酸钴、硝酸钴、氯化钴和氟化钴的至少一种。

13. 如权利要求10所述的方法,其中所述第一操作中的搅拌功率在 $1.5\text{kW}/\text{m}^3$ 至 $4\text{kW}/\text{m}^3$ 的范围内,所述第二操作中的搅拌功率在 $1\text{kW}/\text{m}^3$ 至 $3\text{kW}/\text{m}^3$ 的范围内,且所述第三操作中的搅拌功率在 $0.5\text{kW}/\text{m}^3$ 至 $2\text{kW}/\text{m}^3$ 的范围内。

14. 如权利要求10所述的方法,其中,随着所述第一操作、所述第二操作和所述第三操作的进行,反应混合物的pH降低或保持。

15. 用于锂二次电池的基于镍的活性材料,所述基于镍的活性材料由如权利要求1-9任一项所述的基于镍的活性材料前体获得。

16. 锂二次电池,包括:包括如权利要求15所述的基于镍的活性材料的正极;负极;以及在所述正极和所述负极之间的电解质。

## 基于镍的活性材料前体、其制备方法、基于镍的活性材料及锂二次电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年6月26日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请No. 10-2018-0073588的权益,将其公开内容全部通过引用引入本文中。

### 技术领域

[0003] 一种或多种实施方式涉及用于锂二次电池的基于镍的活性材料前体、制备所述基于镍的活性材料前体的方法、由所述基于镍的活性材料前体形成的用于锂二次电池的基于镍的活性材料、以及包括包含所述基于镍的活性材料的正极的锂二次电池。

### 背景技术

[0004] 随着便携式电子设备、通信设备等的发展,迫切需要开发具有高能量密度的锂二次电池。然而,这样的具有高能量密度的锂二次电池可呈现降低的安全性,因此在这方面需要改善。作为这样的锂二次电池的正极活性材料,使用锂镍锰钴复合氧化物、锂钴氧化物等。然而,当使用这些正极活性材料时,在充电和放电期间根据二次颗粒的尺寸决定锂离子的迁移距离,并且由于这样的物理距离,充电/放电效率不高。另外,随着充电和放电过程的重复,在一次颗粒中出现裂缝,因此锂二次电池呈现劣化的长期寿命、增加的电阻和不令人满意的容量特性,且因此,仍然需要改善。

### 发明内容

[0005] 一种或多种实施方式包括呈现提高的锂离子可用性的用于锂二次电池的基于镍的活性材料前体。

[0006] 一种或多种实施方式包括制备上述基于镍的活性材料前体的方法。

[0007] 一种或多种实施方式包括由上述基于镍的活性材料前体获得的基于镍的活性材料以及包括包含所述基于镍的活性材料的正极的锂二次电池。

[0008] 另外的方面将部分地在随后的描述中阐明,并且部分地将从所述描述明晰,或者可通过所呈现的实施方式的实践而获知。

[0009] 根据一种或多种实施方式,用于锂二次电池的基于镍的活性材料前体包括包含多个颗粒状结构体的二次颗粒,其中各颗粒状结构体包括多孔芯部分和壳部分,所述壳部分包括径向(辐射状)排布在所述多孔芯部分上的一次颗粒,且所述二次颗粒具有多个径向中心。

[0010] 根据一种或多种实施方式,制备用于锂二次电池的基于镍的活性材料前体的方法包括:将供应原料以第一进料速率供应并且搅拌所述原料以形成前体种子的第一操作;将供应原料以第二进料速率供应至通过所述第一操作形成的所述前体种子并且搅拌所得混合物以通过所述混合物的附聚而使所述前体种子生长的第二操作;以及将供应原料以第三进料速率供应至通过所述第二操作生长的前体颗粒并且搅拌所得混合物以控制所述前体

颗粒的生长的第三操作,其中所述供应原料包括络合剂、pH调节剂、和用于形成基于镍的活性材料前体的金属原料,并且对于所述用于形成基于镍的活性材料前体的金属原料,所述第二进料速率高于所述第一进料速率,并且所述第三进料速率高于所述第二进料速率。

[0011] 根据一种或多种实施方式,提供用于锂二次电池的基于镍的活性材料,所述基于镍的活性材料是由所述基于镍的活性材料前体获得的。

[0012] 根据一种或多种实施方式,锂二次电池包括包含所述基于镍的活性材料的正极。

## 附图说明

[0013] 由结合附图考虑的实施方式的以下描述,这些和/或其它方面将变得明晰和更容易领会,其中:

[0014] 图1为包括在根据实施方式的基于镍的活性材料前体中的二次颗粒的示意图;

[0015] 图2A为包括在图1的二次颗粒中的颗粒状结构体的示意性局部透视图;

[0016] 图2B为包括在图1的二次颗粒中的颗粒状结构体的更详细的局部透视图;

[0017] 图3为说明根据实施方式的基于镍的活性材料B与通常的基于镍的活性材料A之间的锂离子的迁移距离的比较的示意图;以及

[0018] 图4为根据实例实施方式的锂二次电池的图。

[0019] 图5为制备实施例1的基于镍的活性材料前体的具有包括3或4个径向中心的多中心结构的二次颗粒的横截面扫描电子显微镜法 (SEM) 图像。

[0020] 图6为制备实施例2的基于镍的活性材料前体的具有包括3或4个径向中心的多中心结构的二次颗粒的横截面扫描电子显微镜法 (SEM) 图像。

## 具体实施方式

[0021] 现在将详细介绍实施方式,其实例示于附图中,其中相同的附图标记始终表示相同的元件。在这方面,本实施方式可具有不同的形式并且不应被解释为限于本文中阐明的描述。因此,下面仅通过参照附图来描述实施方式以说明本描述的方面。如本文中使用的,术语“和/或”包括相关所列项目的一个或多个的任意和全部组合。

[0022] 在下文中,将详细描述根据本公开内容的实施方式的用于锂二次电池的基于镍的活性材料前体、制备所述基于镍的活性材料前体的方法、由其形成的基于镍的活性材料、以及包括包含所述基于镍的活性材料的正极的锂二次电池。仅出于说明性目的提供以下并且不意图限制本公开内容的范围,且本公开内容应仅由所附权利要求的范围限定。

[0023] 如本文中使用的,术语“颗粒状结构体”是指由多个一次颗粒的附聚而形成的颗粒形式的结构体。

[0024] 如本文中使用的,术语“各向同性排布”是指其中即使当观察物体的方向改变时物体的性质也不改变的排布,且是指其取向(定向)未知的(不确立的)排布。

[0025] 如本文中使用的,术语“多中心”是指在单个颗粒中的多个中心。在多中心颗粒的情况下,从颗粒的表面到中心的锂离子迁移的长度缩短。由于缩短的锂离子的迁移距离,故而获得具有降低的内阻并且更适合于提供高充电/放电效率和长寿命的颗粒结构。如本文中使用的,术语“多个中心”是指2个或更多个中心、3个或更多个中心、4个或更多个中心、5个或更多个中心、或者10个或更多个中心。

[0026] 如本文中使用的,术语“径向中心”是指包括多孔芯部分和壳部分的颗粒状结构体的中心,所述壳部分包括径向排布在所述多孔芯部分上的一次颗粒,如图2A和2B中所示。

[0027] 如本文中使用的,术语“径向”是指排布成使得包括在壳部分中的一次颗粒的长轴垂直于颗粒状结构体的表面或相对于垂直方向形成 $\pm 30^\circ$ 的角度的形式,如图2A和2B中所示。

[0028] 如本文中使用的,术语颗粒的“尺寸”是指当颗粒为球形时的平均直径以及当颗粒为非球形时的平均长轴长度。平均直径为中值颗粒直径(D50),其定义为对应于在50%处的累积直径分布的颗粒直径,这表示50%的样品低于其的颗粒直径。颗粒的尺寸可使用颗粒尺寸分析仪(PSA)测量。

[0029] 如本文中使用的,术语“孔尺寸”是指当孔为球形或圆形时孔的平均直径或孔的开口宽度。当孔为非球形或非圆形、例如为椭圆形式时,孔尺寸是指平均长轴长度。

[0030] 如本文中使用的,术语“不规则多孔的孔”是指具有不规则孔尺寸和形状并且不具有均匀性的孔。与壳部分不同,包括不规则多孔的孔的芯部分可包括无定形颗粒,并且与所述壳部分不同,这样的无定形颗粒不规则地排布。

[0031] 在下面的图中,相同的附图标记表示相同的元件,并且为了清楚和便于说明,放大大图中的各元件的尺寸。另外,仅出于说明性目的提供本文中阐述的实施方式,并且可对这些实施方式进行多种改变。另外,在下面将描述的层结构中,表述“在.....上方”或“在.....上”不仅包括“直接在.....上”,而且包括在没有两个元件之间的接触的情况下的“在.....上”。

[0032] 根据一种实施方式,用于锂二次电池的基于镍的活性材料前体包括包含多个颗粒状结构体的二次颗粒,其中各颗粒状结构体包括多孔芯部分和壳部分,其中所述壳部分包括径向排布在所述多孔芯部分上的一次颗粒,和其中所述二次颗粒具有多个径向中心。

[0033] 参照图1,用于锂二次电池的基于镍的活性材料前体包括包含多个颗粒状结构体100的二次颗粒200。参照图2A和2B,颗粒状结构体100各自包括多孔芯部分10和壳部分20,壳部分20包括径向排布在多孔芯部分10上的一次颗粒30。参照图1、2A和2B,二次颗粒200包括颗粒状结构体100,且颗粒状结构体100各自具有径向中心。因此,二次颗粒200具有多个径向中心。

[0034] 参照图1、2A和2B,由于作为颗粒状结构体100的集合体的二次颗粒200具有多个径向中心,故而与由单一(单个)颗粒状结构体组成的通常的二次颗粒相比,在充电和放电期间的锂离子的扩散距离缩短。因此,在由二次颗粒200组成的基于镍的活性材料前体获得的基于镍的活性材料中,进一步促进锂离子的使用。另外,由于颗粒状结构体100包括多孔芯部分10,并且一次颗粒30径向地排布在多孔芯部分10上以形成壳部分20,故而有效地容纳一次颗粒30在充电和放电期间的体积变化。因此,二次颗粒200中由于其在充电和放电期间的体积变化所致的裂缝的出现被抑制。

[0035] 参照图2A和2B,壳部分20是指相对于颗粒状结构体100的中心与表面之间的总距离,对应于颗粒状结构体100的距最外面部分在长度上约30%至约50%、例如在长度上约40%的区域,或者颗粒状结构体100的距表面 $2\mu\text{m}$ 以内的区域。多孔芯部分10是指相对于颗粒状结构体100的中心与最外面部分之间的总距离,对应于颗粒状结构体100的距中心约50%长度%至约70%长度%、例如60%长度%的区域,或者颗粒状结构体100的除了距表面 $2\mu\text{m}$ 以内

的区域之外的其余区域。颗粒状结构体100的中心为例如颗粒状结构体100的几何中心。尽管图2A和2B示出颗粒状结构体100是完全球形的,但是颗粒状结构体100是球形或非球形的,而限于此。颗粒状结构体100可具有非球形形状,例如,多种形式(如椭圆形、立方体和长方体形式)的一种,但是本公开内容不限于此。参照图2A和2B,颗粒状结构体100具有完全颗粒形式,但是在通过多个颗粒状结构体100的集合获得的图1的二次颗粒200中,颗粒状结构体100彼此重叠,且因此具有部分颗粒形状。

[0036] 参照图1、2A和2B,二次颗粒200具有多中心,并且由各向同性地排布的多个颗粒状结构体100组成。由于二次颗粒200包括颗粒状结构体100并且各颗粒状结构体100包括对应于颗粒状结构体100的中心的孔芯部分10,故而二次颗粒200具有多中心。因此,在由所述基于镍的活性材料前体获得的基于镍的活性材料中,锂离子从二次颗粒200的各中心迁移到二次颗粒200的表面所通过的路径缩短。因此,锂离子在由所述基于镍的活性材料前体获得的基于镍的活性材料中更容易地被利用。另外,在由所述基于镍的活性材料前体获得的基于镍的活性材料中,由于包括在二次颗粒200中的颗粒状结构体100具有没有一定取向的各向同性排布,故而锂离子的均匀利用是可能的,而不论二次颗粒200排布的具体方向如何。参照图3,在由所述基于镍的活性材料前体获得的基于镍的活性材料中,在由单一颗粒状结构体组成的二次颗粒A的情况下,锂离子的第一迁移距离L1对应于二次颗粒A的半径,但是在由多个颗粒状结构体组成的二次颗粒B的情况下,锂离子的第二迁移距离L2对应于各颗粒状结构体的半径,且因此第二迁移距离L2小于第一迁移距离L1。因此,在由所述基于镍的活性材料前体获得的基于镍的活性材料中,在不增加镍的含量的情况下,锂离子更容易地被利用,导致增加的放电容量。

[0037] 参照图1、2A和2B,构成二次颗粒200的表面的一次颗粒的长轴31可指向二次颗粒200的表面的法线。例如,(100)平面或(110)平面设置在构成二次颗粒200的表面的一次颗粒的长轴31的方向上。在构成二次颗粒200的表面的一次颗粒的50%或更多、约50%至约90%、约60%至约90%、或约70%至约80%中,一次颗粒的长轴31可指向所述二次颗粒的表面的法线。例如,在构成二次颗粒200的表面的一次颗粒的50%或更多、约50%至约90%、约60%至约90%、或约70%至约80%中,构成二次颗粒200的表面的一次颗粒的长轴31可设置在所述二次颗粒的外表面处的一次颗粒的(100)平面或(110)平面的法线方向上。当构成二次颗粒200的表面的一次颗粒的长轴31指向二次颗粒200的表面的法线时,例如,当在二次颗粒200的表面处的一次颗粒的长轴31设置在构成二次颗粒200的表面的一次颗粒的(100)平面或(110)平面的法线方向上时或者当构成二次颗粒200的表面的一次颗粒的长轴31的方向为[100]方向或[110]方向时,在所述基于镍的活性材料和电解质溶液之间的界面处锂扩散得到促进,并且锂离子扩散到所述基于镍的活性材料中也得到促进。因此,在由二次颗粒200组成的基于镍的活性材料前体获得的基于镍的活性材料中,锂离子的利用得到进一步促进。

[0038] 参照图1,根据颗粒状结构体100的集合形式,二次颗粒200为例如球形的或非球形的。二次颗粒200的最常见颗粒具有约0.850至约0.980、或约0.880至约0.950的球度。由于所述基于镍的活性材料前体具有这样的球度并且由其获得的基于镍的活性材料具有在上述范围内的球度,故而锂离子的利用得到进一步促进。

[0039] 参照图2B,在实例实施方式中,一次颗粒30是具有短轴和长轴的非球形颗粒。短轴

是连接一次颗粒30的相反端的具有最小距离的点的轴,并且长轴是连接一次颗粒30的相反端的具有最大距离的点的轴。一次颗粒30的短轴对长轴的比率在例如约1:2至约1:20、约1:3至约1:20、或约1:5至约1:15的范围内。由于一次颗粒30具有在上述范围内的短轴对长轴的比率,故而在由所述基于镍的活性材料前体获得的基于镍的活性材料中锂离子的利用得到进一步促进。

[0040] 参照图2B,作为非球形颗粒的一次颗粒30包括例如板状颗粒。板状颗粒是具有彼此分开的两个相反表面的颗粒,并且具有大于厚度(其为两个表面之间的距离)的表面长度。板状颗粒的表面的长度是限定所述板状颗粒的表面的两个长度中的较大值。限定表面的两个长度彼此不同或相同,并且大于所述板状颗粒的厚度。所述板状颗粒的厚度是所述板状颗粒的短轴的长度,并且所述板状颗粒的表面的长度是所述板状颗粒的长轴的长度。板状颗粒的表面可为,但不限于,多面体如三面体、四面体、五面体、六面体等,圆形形状,或椭圆形形状的形式,并且本领域中可使用的板状颗粒的表面的任何形式是可能的。所述板状颗粒的实例包括纳米圆盘、四边形纳米片、五边形纳米片和六边形纳米片。所述板状颗粒的具体形式取决于制备二次颗粒的具体条件而变化。所述板状颗粒的两个相反表面可彼此不平行,表面和侧表面之间的角度可不同地改变,表面和侧表面的边缘可具有圆形形状,并且表面和侧表面各自可具有平面或弯曲形状。所述板状颗粒的长轴径向排布在颗粒状结构体100的多孔芯部分10上,由此形成壳部分20。所述板状颗粒的短轴对长轴的长度比在例如约1:2至约1:20、约1:3至约1:20、或约1:5至约1:15的范围内。在实例实施方式中,所述板状颗粒具有约100nm至约250nm、或约100nm至约200nm的平均厚度并且具有约250nm至约1,100nm、或约300nm至约1,000nm的平均表面长度。所述板状颗粒的平均表面长度是平均厚度的约2倍至约10倍。由于所述板状颗粒具有在上述范围内的厚度、平均表面长度及其比率,故而所述板状颗粒在多孔芯部分上的径向排布被更加促进,且因此,在由所述基于镍的活性材料前体获得的基于镍的活性材料中锂离子的利用得到进一步促进。

[0041] 参照图1,在所述基于镍的活性材料前体中,二次颗粒200具有例如约5 $\mu\text{m}$ 至约25 $\mu\text{m}$ 、或约8 $\mu\text{m}$ 至约20 $\mu\text{m}$ 的尺寸。由于二次颗粒200具有在以上范围内的尺寸,故而在所述基于镍的活性材料中锂离子的利用得到进一步促进。参照图1、2A和2B,在所述基于镍的活性材料前体中,颗粒状结构体100具有例如约2 $\mu\text{m}$ 至约7 $\mu\text{m}$ 、约3 $\mu\text{m}$ 至约6 $\mu\text{m}$ 、约3 $\mu\text{m}$ 至约5 $\mu\text{m}$ 、或约3 $\mu\text{m}$ 至约4 $\mu\text{m}$ 的尺寸。由于颗粒状结构体100具有在上述范围内的尺寸,故而更容易通过多个颗粒状结构体100的集合而形成各向同性排布,并且在由所述基于镍的活性材料前体获得的基于镍的活性材料中锂离子的利用得到进一步促进。

[0042] 参照图2A和2B,包括在颗粒状结构体100中的多孔芯部分10中的孔尺寸在约150nm至约1 $\mu\text{m}$ 、约150nm至约550nm、或约200nm至约800nm的范围内。另外,包括在颗粒状结构体100中的壳部分20中的孔尺寸为小于150nm、100nm或更小、或者在约20nm至约90nm的范围内。包括在颗粒状结构体100中的多孔芯部分10具有约5%至约15%、或约5%至约10%的孔隙率。另外,包括在颗粒状结构体100中的壳部分20具有约1%至约5%、或约1%至约3%的孔隙率。由于颗粒状结构体100具有在上述范围内的孔尺寸和孔隙率,故而由所述基于镍的活性材料前体获得的基于镍的活性材料具有优异的容量特性。在实例实施方式中,在颗粒状结构体100中,壳部分20的孔隙率被控制为小于多孔芯部分10的孔隙率。例如,多孔芯部分10的孔尺寸和孔隙率大于壳部分20的那些,并且为不规则控制的。当颗粒状结构体100的

多孔芯部分10和壳部分20的孔隙率满足上述范围和关系时,壳部分20的密度与多孔芯部分10相比增加,且因此颗粒状结构体100与电解质溶液之间的副反应被有效抑制。孔尺寸和孔隙率可通过气体吸附法测量。

[0043] 根据实例实施方式,在颗粒状结构体100中,在多孔芯部分10中可存在闭孔,并且在壳部分20中可存在闭孔和/或开孔。尽管对于闭孔而言难以包括电解质等,但是开孔可使得电解质等能够被包括在颗粒状结构体100的孔中。另外,在颗粒状结构体100的多孔芯部分10中可存在不规则多孔的孔。与壳部分20一样,包括不规则多孔结构的多孔芯部分10包括板状颗粒,并且与壳部分20不同,多孔芯部分10的板状颗粒不规则地排布。

[0044] 所述基于镍的活性材料前体可为由下式1表示的化合物:

[0045] [式1]

[0046]  $Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_z(OH)_2$

[0047] 其中,在式1中,M为选自如下的元素:硼(B)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)、锆(Zr)、钨(W)和铝(Al), $x \leq (1-x-y-z)$ , $y \leq (1-x-y-z)$ , $0 < x < 1$ , $0 \leq y < 1$ , $0 \leq z < 1$ ,和 $0 < 1-x-y-z < 1$ 。因此,在式1的基于镍的活性材料前体中,镍的含量等于或大于钴的含量,并且镍的含量等于或大于锰的含量。在式1中, $0 < x \leq 1/3$ , $0 \leq y \leq 0.5$ , $0 \leq z \leq 0.05$ ,和 $1/3 \leq (1-x-y-z) \leq 0.95$ 。根据一种实施方式,在式1中,x可为0.1至0.3,y可为0.05至0.3,并且z可为0。

[0048] 所述基于镍的活性材料前体可为例如 $Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)_2$ 、 $Ni_{0.7}Co_{0.15}Mn_{0.15}(OH)_2$ 、 $Ni_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.2}(OH)_2$ 、 $Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)_2$ 、 $Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)_2$ 、 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$ 、或 $Ni_{0.85}Co_{0.1}Al_{0.05}(OH)_2$ 。

[0049] 根据另一实施方式,制备基于镍的活性材料前体的方法包括:将供应原料以第一进料速率供应并且搅拌所述原料以形成前体种子的第一操作;将供应原料以第二进料速率供应至通过所述第一操作形成的所述前体种子并且搅拌所述原料以使所述前体种子生长的第二操作;以及将供应原料以第三进料速率供应至通过所述第二操作生长的所述前体种子并且搅拌所述原料以控制所述前体种子的生长的第三操作,其中所述供应原料包括络合剂、pH调节剂、和用于形成基于镍的活性材料前体的金属原料,并且对于所述用于形成基于镍的活性材料前体的金属原料,所述第二进料速率高于所述第一进料速率,且所述第三进料速率高于所述第二进料速率。

[0050] 在所述第一操作、所述第二操作和所述第三操作中,随着所述金属原料的进料速率顺序地增加,获得具有上述新型结构的基于镍的活性材料前体。在所述第一操作、所述第二操作和所述第三操作中,分别地,反应温度在约40°C至约60°C的范围内,搅拌功率在约0.5kW/m<sup>3</sup>至约6.0kW/m<sup>3</sup>的范围内,pH在约10至约12的范围内,且包括在反应混合物中的所述络合剂的量在约0.3M至约0.6M的范围内、例如在约0.35M至约0.45M的范围内。在上述范围内,可获得更令人满意地匹配上述结构的基于镍的活性材料前体。搅拌功率与搅拌速率成比例。

[0051] 在所述第一操作中,在如下的同时控制pH:将金属原料和络合剂以恒定速率添加至包括其pH受控的包含络合剂和/或pH调节剂的水溶液的反应器,由此形成和生长前体种子。在所述第一操作中,前体颗粒具有约0.30±0.05μm/小时的生长速率。在所述第一操作中,反应混合物的搅拌功率可在约1.5kW/m<sup>3</sup>至约4kW/m<sup>3</sup>的范围内、或3.0kW/m<sup>3</sup>,且pH可在约

10.0至约12.0的范围内。例如,在所述第一操作中,所述金属原料的进料速率在大于约0L/小时至约10.0L/小时的范围内、例如5.0L/小时,并且所述络合剂的进料速率为所述金属原料的摩尔进料速率的约0.1倍至约0.6倍、例如0.12倍。所述反应混合物的温度在约40℃至约60℃的范围内、例如50℃,并且所述反应混合物的pH在约10.5至约11.50的范围内。

[0052] 在所述第二操作中,改变反应条件以生长通过所述第一操作形成的所述前体种子。所述第二操作中的前体种子的生长速率与所述第一操作中的前体种子的生长速率相同或者比所述第一操作中的前体种子的生长速率增加20%或更多。所述第二操作中的所述金属原料的进料速率为所述第一操作中的所述金属原料的进料速率的1.2倍或更多、例如约1.2倍至约2.5倍,并且反应混合物中的所述络合剂的浓度相对于所述第一操作中的所述络合剂的浓度可增加0.05M或更多、例如约0.05M至约0.15M。在所述第二操作中,所述反应混合物的搅拌功率可在约1kW/m<sup>3</sup>至约3kW/m<sup>3</sup>的范围内、或约2.5kW/m<sup>3</sup>,并且所述反应混合物的pH可在约10.5至约11.0的范围内。在所述第二操作中获得的前体颗粒可具有约9μm至约12μm、例如约10μm的平均粒径(D50)。

[0053] 在所述第三操作中,调节前体种子颗粒的生长速率,由此获得用于锂二次电池的基于镍的活性材料前体。当在所述第二操作中的所述前体颗粒的平均粒径(D50)达到约9μm至约12μm、例如约10μm时,进行所述第三操作。所述第三操作中的所述前体颗粒的生长速率可比所述第二操作中的所述前体颗粒的生长速率增加2倍或更多、例如3倍或更多。为此,可部分地移除已经历所述第二操作的反应器内的反应产物以稀释反应器中的反应产物的浓度。从所述反应器内部移除的产物可在其它反应器中使用。所述第三操作中的所述金属原料的进料速率可为所述第二操作中的所述金属原料的进料速率的1.1倍或更多、例如约1.1倍至约1.5倍,并且所述反应混合物中的所述络合剂的浓度可与所述第二操作中的所述络合剂的浓度相同,或者可相对于所述第二操作中的所述络合剂的浓度增加0.05M或更多、例如约0.05M至约0.15M。在所述第三操作中,使沉淀物迅速地生长以由此获得基于镍的活性材料前体。在所述第三操作中,所述反应混合物的搅拌功率在约0.5kW/m<sup>3</sup>至约2kW/m<sup>3</sup>的范围内、或1kW/m<sup>3</sup>,并且所述反应混合物可具有约10.5至约11的pH。

[0054] 在前体制备方法中,随着所述第一操作、所述第二操作和所述第三操作的进行,所述金属原料的进料速率可顺序地增加。例如,相对于所述第一操作中的所述金属原料的进料速率,所述第二操作中的所述金属原料的进料速率可增加约10%至约50%,并且所述第三操作中的所述金属原料的进料速率相对于在所述第二操作中的其进料速率可增加约10%至约50%。因此,通过逐渐增加所述金属原料的进料速率,可获得更令人满意地匹配上述结构的基于镍的活性材料前体。

[0055] 在前体制备方法中,作为所述金属原料,可考虑所述基于镍的活性材料前体的组成,使用与其对应的金属前体。所述金属原料的实例包括,但不限于,金属碳酸盐、金属硫酸盐、金属硝酸盐、金属氯化物和金属氟化物,并且本领域中可使用的任何金属前体是可能的。例如,作为含镍(Ni)化合物,可使用选自硫酸镍、硝酸镍、氯化镍和氟化镍的至少一种。例如,作为含金属(M)的化合物,可使用选自硫酸锰、硝酸锰、氯化锰、氟化锰、硫酸钴、硝酸钴、氯化钴和氟化钴的至少一种。

[0056] 在前体制备方法中,随着所述第一操作、所述第二操作和所述第三操作的进行,在反应器中的反应混合物的搅拌功率可顺序地降低。在所述第一操作中,搅拌功率可在约

1.5kW/m<sup>3</sup>至约4kW/m<sup>3</sup>的范围内,在所述第二操作中的搅拌功率可在约1kW/m<sup>3</sup>至约3kW/m<sup>3</sup>的范围内,并且在所述第三操作中的搅拌功率可在约0.5kW/m<sup>3</sup>至约2kW/m<sup>3</sup>的范围内。这样,通过逐渐降低搅拌功率,可获得更令人满意地匹配上述结构的基于镍的活性材料前体。另外,在前体制备方法中,随着所述第一操作、所述第二操作和所述第三操作的进行,反应器中的反应混合物的搅拌速率可顺序地降低。这样,通过逐渐降低搅拌速率,可获得更令人满意地匹配上述结构的基于镍的活性材料前体。

[0057] 在前体制备方法中,随着所述第一操作、所述第二操作和所述第三操作的进行,反应器中的反应混合物的pH可保持或顺序地降低。例如,在所述第一至第三操作中的所述反应混合物的pH在50℃的反应温度下可在约10.0至约11.50的范围内。例如,当反应温度为50℃时,所述第三操作中的所述反应混合物的pH可与所述第一操作中的所述反应混合物的pH相同,或者可比所述第一操作中的所述反应混合物的pH低约0.5至约1.5、或约0.5至约1.0。例如,在50℃的反应温度下,所述第二操作中的所述反应混合物的pH可与所述第一操作中的所述反应混合物的pH相同,或者可比所述第一操作中的所述反应混合物的pH低约0.5至约1.0,并且所述第三操作中的所述反应混合物的pH可与所述第二操作中的所述反应混合物的pH相同,或者可比所述第二操作中的所述反应混合物的pH低约0.35至约0.55。这样,通过保持或逐渐降低所述反应混合物的pH,可获得更令人满意地匹配上述结构的基于镍的活性材料前体。

[0058] 在前体制备方法中,相对于包括在所述第一操作的反应混合物中的络合剂的浓度,包括在所述第二操作的反应混合物中的络合剂的浓度可保持或增加,并且相对于包括在所述第二操作的反应混合物中的络合剂的浓度,包括在所述第三操作的反应混合物中的络合剂的浓度可保持或增加。

[0059] 为了控制基于镍的活性材料前体颗粒的生长速率,与所述第一操作相比,在所述第二操作中为了使颗粒生长添加的金属原料的量可增加约15%至约35%、例如约25%,并且与所述第二操作相比,在所述第三操作中为了使颗粒生长添加的金属原料的量可增加约20%至约35%、例如约33%。另外,相对于所述第一操作中的络合剂(例如氨水)的进料速率,所述第二操作中的络合剂(例如氨水)的进料速率可增加10%至约30%、例如约20%,由此增加颗粒的密度。

[0060] 所述pH调节剂用于降低反应器内的金属离子的溶解度以使金属离子沉淀成氢氧化物。所述pH调节剂为例如氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)等。所述pH调节剂为例如NaOH。

[0061] 所述络合剂控制共沉淀反应中沉淀物的形成反应速率。所述络合剂可为氢氧化铵(NH<sub>4</sub>OH)(氨水)、柠檬酸、丙烯酸、酒石酸、乙醇酸等。以通常水平使用所述络合剂的量。所述络合剂为例如氨水。

[0062] 根据另一实施方式的基于镍的活性材料是由上述基于镍的活性材料前体获得的。所述基于镍的活性材料为例如由下式2表示的化合物:

[0063] [式2]

[0064]  $\text{Li}_a(\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_z)\text{O}_2$

[0065] 其中,在式2中,M为选自如下的元素:B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、W、V、Cr、Fe、Cu、Zr、和Al,  $1.0 \leq a \leq 1.3$ ,  $x \leq (1-x-y-z)$ ,  $y \leq (1-x-y-z)$ ,  $0 < x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq z < 1$ , 以及  $0 < 1-x-y-z < 1$ 。

[0066] 在式2的化合物中,镍的含量大于钴的含量且大于锰的含量。在式2中,  $1.0 \leq a \leq$

1.3,  $0 < x \leq 1/3$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.05$ , 和  $1/3 \leq (1-x-y-z) \leq 0.95$ 。

[0067] 在式2中, a可为例如1至1.1, x可为0.1至0.3, y可为0.05至0.3, 且z可为0。

[0068] 在所述基于镍的活性材料中, 例如, 镍的含量可在约33摩尔%至约95摩尔%、例如约50摩尔%至约90摩尔%、例如约60摩尔%至约85摩尔%的范围内, 相对于过渡金属的总量。过渡金属的总量是指式2中的镍、钴、锰和M的总量。

[0069] 所述基于镍的活性材料可为例如  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、或  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0070] 所述基于镍的活性材料可具有与上述基于镍的活性材料前体的颗粒结构和特性基本相同或类似的颗粒结构和特性, 除了如下之外: 锂排布在晶体结构中并且氢氧化物变为氧化物。

[0071] 包括在所述基于镍的活性材料中的二次颗粒具有多中心并且由各向同性地排布的多个颗粒状结构体组成, 且因此从所述二次颗粒的表面到中心部分的锂离子和电子的迁移距离缩短, 且从而, 锂离子的嵌入和脱嵌得到促进并且电子的迁移得到促进。另外, 由于包括在所述基于镍的活性材料中的颗粒状结构体包括多孔芯部分和径向排布在所述多孔芯部分上的一次颗粒, 故而在充电和放电期间有效地容纳所述基于镍的活性材料的体积变化, 且因此所述基于镍的活性材料的应力可降低。因此, 相对于不增加镍含量的相同组成, 由上述基于镍的活性材料前体获得的基于镍的活性材料呈现更高的容量。

[0072] 由所述基于镍的活性材料前体制备基于镍的活性材料的方法没有特别限制, 并且可为例如干法。

[0073] 所述基于镍的活性材料可通过例如如下制备: 将锂前体和基于镍的活性材料前体以一定的摩尔比混合并且在约600°C至约800°C的温度下对所得混合物进行初次热处理(低温热处理)。

[0074] 所述锂前体为例如氢氧化锂、氟化锂、碳酸锂、或其混合物。例如, 化学计量地调节所述锂前体对所述基于镍的活性材料前体的混合比, 以制备式2的基于镍的活性材料。

[0075] 混合过程可为干混, 并且可使用混合器等进行。可使用研磨机进行干混过程。研磨条件没有特别限制, 但可进行研磨, 使得用作起始材料的前体几乎不经历变形、例如粉碎等。可预控制与所述基于镍的活性材料前体混合的锂前体的尺寸。所述锂前体的尺寸(平均粒径)在约5 $\mu\text{m}$ 至约15 $\mu\text{m}$ 的范围内、例如约10 $\mu\text{m}$ 。通过以约300rpm至约3,000rpm对具有这样的尺寸的锂前体和所述前体进行研磨, 可获得所需的混合物。在研磨过程中, 当混合器的内部温度升高30°C或更多时, 可进行冷却过程, 使得混合物的内部温度保持在室温(25°C)。

[0076] 低温热处理在氧化性气体气氛中进行。所述氧化性气体气氛使用氧化性气体如氧气或空气, 并且所述氧化性气体由例如约10体积%至约20体积%的氧气或空气和约80体积%至约90体积%的惰性气体组成。随着所述锂前体和所述基于镍的活性材料前体之间的反应进行, 所述低温热处理可在致密化(densification)温度或更低下进行。所述致密化温度是进行充分结晶以实现活性材料能够提供的充电容量的温度。所述低温热处理在例如约600°C至约800°C、例如约650°C至约800°C的温度下进行。低温热处理时间取决于热处理温度而变化, 但是例如在约3小时至约10小时的范围内。

[0077] 制备基于镍的活性材料的方法可进一步包括: 在所述低温热处理之后, 通过抑制

来自反应器内部的排气而在氧化性气体气氛中进行的第二热处理(高温热处理)过程。所述高温热处理在例如约700℃至约900℃的温度下进行。高温热处理时间取决于高温热处理温度而变化,但是在例如约3小时至约10小时的范围内。

[0078] 根据另一实施方式,锂二次电池包括:包括上述用于锂二次电池的基于镍的活性材料的正极、负极和布置在它们之间的电解质。

[0079] 制造锂二次电池的方法没有特别限制,并且可使用本领域中使用的任何方法。所述锂二次电池可通过例如以下方法制造。

[0080] 通过如下分别制造正极或负极:将用于形成正极活性材料层的组合物和用于形成负极活性材料层的组合物施加至相应的集流体上并且干燥所得结构。

[0081] 所述用于形成正极活性材料层的组合物通过如下制备:将正极活性材料、导电剂、粘合剂、和溶剂混合,并且使用根据一种实施方式的正极活性材料作为所述正极活性材料。

[0082] 所述粘合剂是有助于活性材料与导电剂之间的粘合以及活性材料与集流体之间的粘合的组分,并且以100重量份所述正极活性材料的总量的约0.1重量份至约50重量份的量添加。所述粘合剂的非限制性实例可包括聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)、磺化的EPDM、丁苯橡胶、氟橡胶、和多种共聚物。

[0083] 所述导电剂可以100重量份所述正极活性材料的总量的约0.5重量份至约50重量份的量添加。所述导电剂没有特别限制,只要其不引起所制造的电池中的任何化学变化并且具有导电性,并且其非限制性实例包括:石墨如天然石墨或人造石墨;碳质材料如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑、和热炭黑;导电纤维如碳纤维或金属纤维;氟化碳粉末;金属粉末如铝粉末和镍粉末;导电晶须如氧化锌和钛酸钾;导电金属氧化物如氧化钛;以及导电聚合物如聚亚苯基衍生物。

[0084] 所述溶剂的量为约10重量份至约300重量份,相对于100重量份所述正极活性材料的总重量。当溶剂的量在以上范围内时,可更加促进正极活性材料层的形成。作为所述溶剂的非限制性实例,使用N-甲基吡咯烷酮等。

[0085] 所述粘合剂、所述导电剂和所述溶剂的量为通常水平。

[0086] 正极集流体具有约3 $\mu\text{m}$ 至约500 $\mu\text{m}$ 的厚度,并且没有特别限制,只要其具有高导电性而不引起所制造的电池中的化学变化。所述正极集流体的实例包括不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳、以及用碳、镍、钛、银等表面处理的铝或不锈钢。所述集流体可被加工成在其表面上具有细小的不规则以增强所述集流体对所述正极活性材料的粘合强度,并且可以包括膜、片、箔、网、多孔结构体、泡沫体和非织造织物的多种形式的任一种使用。

[0087] 分开地,所述用于形成负极活性材料层的组合物通过如下制备:将负极活性材料、粘合剂、导电剂和溶剂混合。作为所述负极活性材料,使用能够嵌入和脱嵌锂离子的材料。作为所述负极活性材料的非限制性实例,可使用石墨、碳质材料如碳、Li金属或其合金、或基于氧化硅的材料。

[0088] 相对于100重量份所述负极活性材料的总重量,以约0.5重量份至约50重量份的量添加所述粘合剂。作为非限制性实例,所述粘合剂可为与所述正极的粘合剂相同的粘合剂。

[0089] 相对于100重量份所述负极活性材料的总重量,以约0重量份至约5重量份的量使用所述导电剂。当所述导电剂的量在上述范围内时,最终获得的电极具有优异的导电性。例

如,当具有良好的传导性的石墨用作负极活性材料时,在负极活性材料层中可省略导电剂。

[0090] 相对于100重量份所述负极活性材料的总重量,所述溶剂的量在约10重量份至约300重量份的范围内。当所述溶剂的量在以上范围内时,使用于形成负极活性材料层的操作容易。作为所述溶剂的非限制性实例,使用水、N-甲基吡咯烷酮和/或类似物。

[0091] 作为所述导电剂和所述溶剂,可使用与制造所述正极中使用的导电剂和溶剂相同的导电剂和溶剂。

[0092] 负极集流体通常制造成约3 $\mu\text{m}$ 至约500 $\mu\text{m}$ 的厚度。所述负极集流体没有特别限制,只要其具有传导性而不引起所制造的电池中的化学变化,并且所述负极集流体的非限制性实例包括铜、不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳、用碳、镍、钛、或银表面处理的铜或不锈钢、以及铝-镉合金。另外,如在所述正极集流体中那样,所述集流体可被加工成在其表面上具有细小的不规则以增强所述集流体对所述负极活性材料的粘合强度,并且可以包括膜、片、箔、网、多孔结构体、泡沫体和非织造织物的多种形式的任一种使用。

[0093] 将隔板设置在通过上述过程制造的正极和负极之间。

[0094] 所述隔板具有0.01 $\mu\text{m}$ 至约10 $\mu\text{m}$ 的孔径并且通常具有约5 $\mu\text{m}$ 至约300 $\mu\text{m}$ 的厚度。例如,所述隔板可为基于烯烃的聚合物如聚丙烯、聚乙烯等;由玻璃纤维制成的片或非织造织物;等等。当使用固体电解质如聚合物等作为电解质时,所述固体电解质也可充当隔板。

[0095] 含锂盐的非水电解质由非水电解质和锂盐组成。作为所述非水电解质,可使用非水电解质溶剂、有机固体电解质、或无机固体电解质。

[0096] 作为所述非水电解质溶剂,可使用任意非质子有机溶剂例如N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 $\gamma$ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、二甲亚砜、1,3-二氧戊环、甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、碳酸亚丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物、醚、丙酸甲酯、和丙酸乙酯,但是本公开内容不限于此。

[0097] 所述有机固体电解质的非限制性实例包括聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物、聚环氧丙烷衍生物、磷酸酯聚合物、聚酯硫化物、聚乙烯醇、和聚偏氟乙烯。所述无机固体电解质的非限制性实例包括 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、和 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 。

[0098] 所述锂盐为容易地可溶于所述非水电解质中的材料,并且所述锂盐的非限制性实例包括 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼酸锂、低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂、和酰亚胺锂。

[0099] 图4为说明根据实施方式的锂二次电池1的结构示意性横截面图。

[0100] 参照图4,锂二次电池1包括正极3、负极2和隔板4。将正极3、负极2和隔板4卷绕或折叠,然后容纳在电池壳5中。随后,将有机电解质溶液注入电池壳5中并且通过帽组件6密封电池壳5,由此完成锂二次电池1的制造。电池壳5可具有圆柱形形状、矩形形状或薄膜形状。例如,锂二次电池1可为大尺寸的薄膜型电池。锂二次电池1可为锂离子电池。

[0101] 可将隔板设置在正极和负极之间以由此形成电池组件。将所述电池组件以双单元结构堆叠,并用有机电解质溶液浸渍,且将所得结构体容纳在袋中并气密地密封,由此完成

锂离子聚合物电池的制造。另外,将多个电池组件堆叠以形成电池组,并且所述电池组可用于需要高容量和高功率输出的任何设备中。例如,所述电池组可用于笔记本电脑、智能电话、电动车等中。另外,所述锂二次电池由于其优异的在高温下的储存稳定性、优异的寿命特性和优异的倍率性能而可用于电动车(EV)中。例如,所述锂二次电池可用于混合动力车如插电式混合动力电动车(PHEV)中。

[0102] 在下文中,将参照以下实施例和对比例进一步详细地描述本公开内容。然而,仅出于说明性目的提供这些实施例并且不意图限制本公开内容的范围。

[0103] 制备实施例1:基于镍的活性材料前体(6:2:2)的制备:三步法

[0104] 通过共沉淀合成基于镍的活性材料前体( $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ )。在以下制备过程中,将作为用于形成基于镍的活性材料前体的金属原料的硫酸镍( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸钴( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )和硫酸锰( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )以6:2:2的摩尔比溶解于作为溶剂的蒸馏水中以制备混合溶液。另外,为了形成络合化合物,准备作为沉淀剂的氢氧化钠(NaOH)和氨水( $\text{NH}_4\text{OH}$ )。

[0105] 第一步:5.0L/小时的进料速率,1.5kW/m<sup>3</sup>的搅拌功率,NH<sub>4</sub>OH 0.35M,10.5至11.0的pH

[0106] 将氨水以0.35mol/L(M)的浓度添加至配备有搅拌器的反应器。在保持1.5kW/m<sup>3</sup>的搅拌功率和50℃的反应温度的同时,分别以5.0L/小时和0.53L/小时的进料速率添加2mol/L(M)的金属原料(硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰的混合溶液)和0.35mol/L(M)的氨水。随后,向其添加氢氧化钠(NaOH)以保持反应混合物的pH。反应器中的反应混合物的pH保持在10.5至11.0。将反应混合物在这样的pH范围内搅拌6小时以允许第一步反应发生。

[0107] 第二步:6.5L/小时的进料速率,1.0kW/m<sup>3</sup>的搅拌功率,NH<sub>4</sub>OH 0.40M,10.5至11.0的pH

[0108] 在进行第一步反应6小时后,将反应器内的搅拌功率降低至1.0kW/m<sup>3</sup>,并且在将反应温度保持在50℃的同时,分别以6.5L/小时和0.77L/小时的进料速率添加金属原料和0.40mol/L(M)的氨水。将反应器中的反应混合物的pH保持在10.5至11.0。将反应混合物搅拌16小时,直到反应器中的颗粒达到约11μm的平均粒径(D50)以允许第二步反应发生。

[0109] 第三步:8.50L/小时的进料速率,0.5kW/m<sup>3</sup>的搅拌功率,NH<sub>4</sub>OH 0.40M,pH 10.5至11.0

[0110] 在第二步反应之后,当反应器中的颗粒的平均粒径(D50)达到约11μm时,将反应器内的搅拌功率降低至0.5kW/m<sup>3</sup>,并且在将反应温度保持在约50℃的同时,分别以8.50L/小时和1.03L/小时的进料速率添加金属原料和0.40mol/L(M)的氨水,并且添加NaOH以保持反应混合物的pH。反应器中的溶液的pH保持在10.5至11.0。将反应混合物在这样的pH范围内搅拌5小时以允许第三步反应发生。随后,将反应器中的浆料溶液过滤并用高纯度蒸馏水洗涤,然后在热空气烘箱中干燥24小时,由此获得基于镍的活性材料前体( $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ )。

[0111] 制备实施例2:基于镍的活性材料前体(7:1.5:1.5)的制备

[0112] 以与制备实施例1中相同的方式制备混合溶液,除了如下之外:将硫酸镍( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸钴( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )和硫酸锰( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )作为金属原料以7:1.5:1.5的摩尔比代替6:2:2的摩尔比混合,并且使用以下方法合成基于镍的活性材料前体( $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ )。

[0113] 第一步:5.0L/小时的进料速率,3.0kW/m<sup>3</sup>的搅拌功率,NH<sub>4</sub>OH 0.35M,11.0至11.5的pH

[0114] 将氨水以0.35mol/L (M) 的浓度添加至配备有搅拌器的反应器。在保持3.0kW/m<sup>3</sup>的搅拌功率和50℃的反应温度的同时,分别以5.0L/小时和0.53L/小时的进料速率添加2mol/L (M) 的金属原料(硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰的混合溶液)和0.35mol/L (M) 的氨水。随后,添加NaOH以保持反应混合物的pH。反应器中的反应混合物的pH保持在11.0至11.5。将反应混合物在这样的pH范围内搅拌6小时以允许第一步反应发生。

[0115] 第二步:6.50L/小时的进料速率,2.5kW/m<sup>3</sup>的搅拌功率,NH<sub>4</sub>OH 0.40M,10.5至11.00的pH

[0116] 在进行第一步反应6小时后,将反应器中的搅拌功率降低至2.5kW/m<sup>3</sup>,并且在将反应温度保持在50℃的同时,分别以6.50L/小时和0.77L/小时的进料速率添加金属原料和0.40mol/L (M) 的氨水。将反应器中的反应混合物的pH保持在10.5至11.0。将反应混合物搅拌16小时,直到反应器中的颗粒的平均粒径(D50)达到约10μm,以允许第二步反应发生。

[0117] 第三步:8.50L/小时的进料速率,2.0kW/m<sup>3</sup>的搅拌功率,NH<sub>4</sub>OH 0.45M,10.5至11.0的pH

[0118] 在第二步反应之后,当反应器中的颗粒的平均粒径(D50)达到约10μm时,将反应器内的搅拌功率降低至2.0kW/m<sup>3</sup>,并且在将反应温度保持在约50℃的同时,分别以8.50L/小时和1.15L/小时的进料速率添加金属原料和0.45mol/L (M) 的氨水,并且添加NaOH以保持反应混合物的pH。反应器中的反应混合物的pH保持在10.5至11.0。将反应混合物在这样的pH范围内搅拌6小时以允许第三步反应发生。随后,将反应器中的浆料溶液过滤并用高纯度蒸馏水洗涤,然后在热空气烘箱中干燥24小时,由此获得基于镍的活性材料前体(Ni<sub>0.7</sub>Co<sub>0.15</sub>Mn<sub>0.15</sub>(OH)<sub>2</sub>)。

[0119] 制备对比例1:基于镍的活性材料前体(6:2:2)的制备:一步法

[0120] 在以下对比制备过程中,将作为用于形成基于镍的活性材料前体的金属原料的硫酸镍(NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)、硫酸钴(CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)和硫酸锰(MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)以6:2:2的摩尔比溶解于作为溶剂的蒸馏水中以制备混合溶液,并且为了形成络合化合物,准备作为沉淀剂的NaOH和氨水(NH<sub>4</sub>OH)。

[0121] 将氨水以0.50mol/L的浓度添加至配备有搅拌器的反应器,并且在保持1.5kW/m<sup>3</sup>的搅拌功率和50℃的反应温度时,分别以6.00L/小时和1.4L/小时的进料速率同时向其添加2mol/L (M) 的金属原料和0.50mol/L (M) 的氨水,并且添加NaOH以保持反应混合物的pH。反应器中的反应混合物的pH保持在11.4至11.6。将反应混合物在这样的pH范围内搅拌33小时,然后当反应达到正常状态时,收集溢出的反应所得物。

[0122] 将收集的反应所得物洗涤,然后通过150℃下的热空气干燥24小时,由此制备基于镍的活性材料前体(Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub>)。

[0123] 制备对比例2:基于镍的活性材料前体的制备

[0124] 以与制备实施例1中相同的方式制备基于镍的活性材料前体(Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub>),除了如下之外:将第二步中的金属原料的进料速率从6.50L/小时改变为4.50L/小时,且将反应器中的氨水的浓度从0.40mol/L改变为0.30mol/L。然而,在第二步中产生大量的细粉末,使得颗粒的尺寸不能进一步增加。

[0125] 制备对比例3:基于镍的活性材料前体的制备

[0126] 以与制备实施例1中相同的方式制备基于镍的活性材料前体 ( $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ ),除了如下之外:将第二步中的搅拌功率从 $1.0\text{kW}/\text{m}^3$ 改变至 $3.0\text{kW}/\text{m}^3$ 。然而,在第二步中产生大量的细粉末,使得颗粒的尺寸不能进一步增加。

[0127] 实施例1:基于镍的活性材料的制备

[0128] 将作为根据制备实施例1制备的基于镍的活性材料前体的复合金属氢氧化物 ( $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ ) 与氢氧化锂 ( $\text{LiOH}$ ) 通过干法以1:1的摩尔比混合并且在约 $700^\circ\text{C}$ 下在氧气气氛中经受热处理6小时,由此获得基于镍的活性材料 ( $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ )。所获得的基于镍的活性材料的内部具有多孔结构,并且其外部具有径向排布。将基于镍的活性材料在约 $800^\circ\text{C}$ 下在空气气氛中经受热处理6小时,由此获得具有如下的二次颗粒的基于镍的活性材料 ( $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ):其中通过一次颗粒的径向中心的至少两个的分散,一次颗粒附聚物为多中心各向同性排布。

[0129] 实施例2:基于镍的活性材料的制备

[0130] 以与实施例1中相同的方式制备基于镍的活性材料,除了如下之外:使用根据制备实施例2制备的基于镍的活性材料前体代替制备实施例1的基于镍的活性材料前体。

[0131] 对比例1:基于镍的活性材料的制备

[0132] 以与实施例1中相同的方式制备基于镍的活性材料,除了如下之外:使用根据制备对比例1制备的基于镍的活性材料前体代替制备实施例1的基于镍的活性材料前体。

[0133] 制造实施例1:硬币单元电池的制造

[0134] 通过以下方法使用根据实施例1制备的基于镍的活性材料 ( $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ) 作为正极活性材料制造硬币单元电池。

[0135] 将96g实施例1的基于镍的活性材料 ( $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ )、2g聚偏氟乙烯、47g作为溶剂的N-甲基吡咯烷酮和2g作为导电剂的炭黑的混合物在从其中除去空气气泡后使用混合器均匀地分散,由此制备用于形成正极活性材料层的浆料。

[0136] 使用刮刀将根据上述过程制备的浆料涂覆在铝箔上以制造薄电极板,然后在 $135^\circ\text{C}$ 下干燥3小时或更长,随后进行辊压和真空干燥,由此完成正极的制造。

[0137] 使用所述正极和作为对电极的Li金属来制造2032型硬币单元电池。将由多孔聚乙烯 (PE) 膜形成的隔板(厚度:约 $16\mu\text{m}$ ) 设置在正极和Li金属对电极之间,并在其间注入电解质溶液,由此完成2032型硬币单元电池的制造。作为电解质溶液,使用通过将 $1.1\text{M LiPF}_6$ 溶解在以3:5的体积比的碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂中而制备的溶液。

[0138] 制造实施例2:硬币单元电池的制造

[0139] 以与制造实施例1中相同的方式制造硬币单元电池,除了如下之外:使用根据实施例2制备的基于镍的活性材料代替实施例1的基于镍的活性材料。

[0140] 制造对比例1:硬币单元电池的制造

[0141] 以与制造实施例1中相同的方式制造硬币单元电池,除了如下之外:使用根据对比例1制备的基于镍的活性材料代替实施例1的基于镍的活性材料。

[0142] 评价实施例1:扫描电子显微镜法

[0143] 对制备实施例1和2以及制备对比例1的基于镍的活性材料前体进行扫描电子显微镜法 (SEM)。这里使用的扫描电子显微镜是Magellan 400L (由FEI Company制造),并且使用

可得自JEOL的CP2通过在6kV和150 $\mu$ A下研磨4小时而使各样品的横截面经受预处理。SEM在350V的条件下进行。

[0144] 根据SEM结果,如图5和6中所示,在制备实施例1和2的基于镍的活性材料前体中,二次颗粒具有包括3或4个径向中心的多中心结构。还证实,各基于镍的活性材料前体由其中在多个颗粒状结构体中分别包括的径向中心各向同性地排布的二次颗粒组成,其中各颗粒状结构体包括多孔芯部分和壳部分,所述壳部分包括径向排布在所述多孔芯部分上的一次颗粒。相反,在制备对比例1的基于镍的活性材料前体中,单个二次颗粒仅具有一个中心。

[0145] 使制备实施例1和2以及制备对比例1的基于镍的活性材料前体各自部分地破碎,并使其横截面经受SEM。作为分析的结果,证实,在制备实施例1和2的基于镍的活性材料前体中,一次颗粒包括板状颗粒。

[0146] 评价实施例2:组成分析

[0147] 通过电感耦合等离子体(ICP)分析来分析制备实施例1和2以及制备对比例1的基于镍的活性材料前体各自的组成,且其结果示于下表1中。

[0148] [表1]

[0149]

类别	Ni含量(摩尔%)	Co含量(摩尔%)	Mn含量(摩尔%)
制备实施例1	0.607	0.198	0.195
制备实施例2	0.705	0.145	0.149
制备对比例1	0.607	0.197	0.196

[0150] 如表1中所示,证实,制备实施例1和制备对比例1的基于镍的活性材料前体具有 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的组成,并且制备实施例2的基于镍的活性材料前体具有 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 的组成。

[0151] 评价实施例3:初始充电/放电效率(I.C.E)

[0152] 将根据制造实施例1和2以及制造对比例1制造的硬币单元电池各自在0.1C和25 $^{\circ}$ C下充电和放电一次以进行化成操作。随后,将各硬币单元电池以0.1C经受一个充电和放电循环以确认各硬币单元电池的初始充电/放电特性。设定充电过程,使得其以恒流(CC)模式开始并且改变为恒压(CV)模式,然后以4.3V和0.05C截止充电过程,并将放电过程设定为在CC模式下以3.0V截止。通过下面的方程1测量各硬币单元电池的初始充电/放电效率(I.C.E),且其结果示于下表2中。

[0153] [方程1]

[0154] 初始充电/放电效率[%]=[在第1次循环时的放电容量/在第1次循环时的充电容量] $\times 100$

[0155] [表2]

[0156]

类别	充电容量(mAh/g)	放电容量(mAh/g)	I.C.E(%)
制造实施例1	196.4	186.4	94.9
制造实施例2	202.2	194.2	96.0
制造对比例1	200.0	180.9	90.5

[0157] 如表2中所示,与制造对比例1的情况相比,制造实施例1和2的硬币单元电池在

0.1C下呈现提高的充电/放电效率(初始特性)。

[0158] 评价实施例4:充电/放电特性(倍率性能)

[0159] 将制造实施例1和2以及制造对比例1的硬币单元电池各自以0.2C的恒定电流和4.3V的恒定电压充电,以0.05C截止充电过程,随后静置10分钟,然后通过如下在恒流条件下将各硬币单元电池放电,直到电压达到3.0V:对于第1次循环至第9次循环各自将电流改变为0.1C、0.1C、0.1C、0.2C、0.33C、0.5C、1C、2C、和3C。也就是说,对于各充电和放电循环,放电倍率增加到0.1C、0.1C、0.1C、0.2C、0.33C、0.5C、1C、2C、和3C以评价各硬币单元电池的倍率性能。通过下面的方程2测量各硬币单元电池的倍率性能,且其结果示于下表3中。

[0160] [方程2]

[0161] 倍率性能[%] = (当单元电池以一定的恒定电流倍率放电时的放电容量) / (当单元电池以0.1C倍率放电(第3次循环)时的放电容量) x 100

[0162] [表3]

[0163]

类别	恒定电流			
	0.2 C	0.5 C	1 C	2 C
制造对比例 1	178.2 mAh/g (98.5%)	173.1 mAh/g (95.7%)	167.8 mAh/g (92.6%)	162.3 mAh/g (89.7%)

[0164]

制造实施例 1	183.8 mAh/g (98.6%)	178.3 mAh/g (95.7%)	173.0 mAh/g (92.8%)	166.6 mAh/g (89.4%)
制造实施例 2	192.1 mAh/g (98.7%)	186.9 mAh/g (96.2%)	180.9 mAh/g (93.1%)	173.1 mAh/g (89.1%)

[0165] 如表3中所示,与制造对比例1的硬币单元电池相比,制造实施例1和2的硬币单元电池呈现类似的倍率性能以及优越的比容量。

[0166] 评价实施例5:高温寿命特性

[0167] 如下评价制造实施例1和2以及制造对比例1的硬币单元电池的高温寿命特性。首先,将各硬币单元电池以0.1C经受充电/放电过程一次以进行化成操作。随后,将各硬币单元电池以0.1C经受一个充电和放电循环以确认各硬币单元电池的初始充电/放电特性,并且在45°C和1C下重复50个充电和放电循环以测量各硬币单元电池的循环特性。设定充电过程,使得其以恒流(CC)模式开始并且改变为恒压(CV)模式,然后以4.3V和0.05C截止充电过程,并将放电过程设定为在CC模式下以3.0V截止。其测量结果示于下表4中。

[0168] [表4]

类别	容量保持率 (第 50 次循环, 在 45 °C 下)
[0169] 制造实施例 1	99.4 %
制造实施例 2	98.5 %
制造对比例 1	97.3 %

[0170] 如表4中所示,与制造对比例1的情况相比,制造实施例1和2的硬币单元电池呈现优异的高温寿命特性。

[0171] 如从前面的描述明晰的,当使用根据实施方式的用于锂二次电池的基于镍的活性材料前体时,在正极活性材料和电解质溶液之间的界面处的锂扩散可得到促进,并且可获得锂更容易扩散到其中的基于镍的活性材料。另外,可获得其中锂的嵌入和脱嵌得到促进并且锂离子的扩散距离缩短的基于镍的活性材料。使用这样的正极活性材料制造的锂二次电池呈现提高的锂可用性,并且由于根据充电和放电的活性材料中的裂缝的出现被抑制而呈现提高的容量和寿命。

[0172] 应理解,本文中描述的实施方式应仅在描述的意义考虑且不用于限制的目的。各实施方式内的特征或方面的描述应典型地被认为可用于其它实施方式中的其它类似特征或方面。

[0173] 尽管已经参照附图描述了一种或多种实施方式,但是本领域普通技术人员将理解,在不背离如由所附权利要求限定的精神和范围的情况下,可在其中进行形式和细节方面的多种变化。

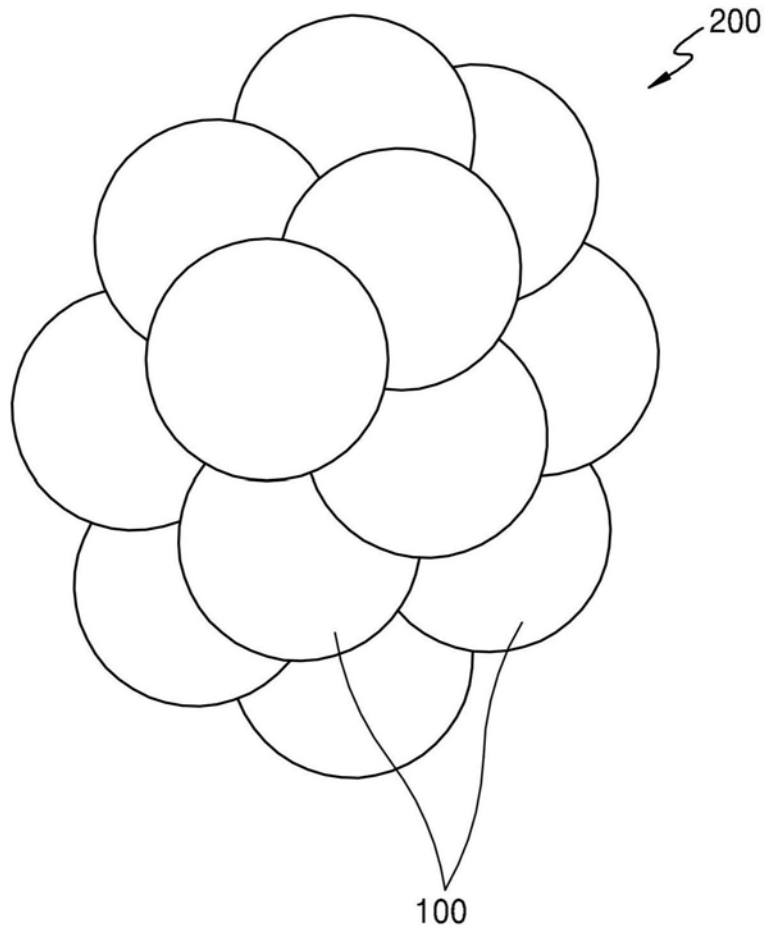


图1

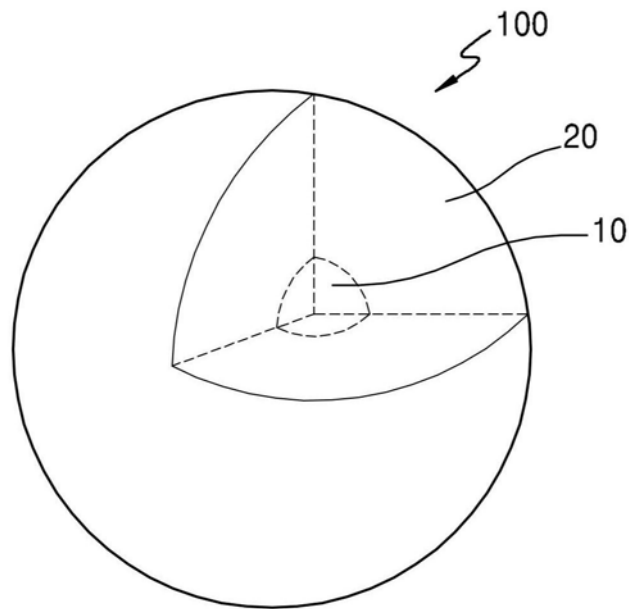


图2A

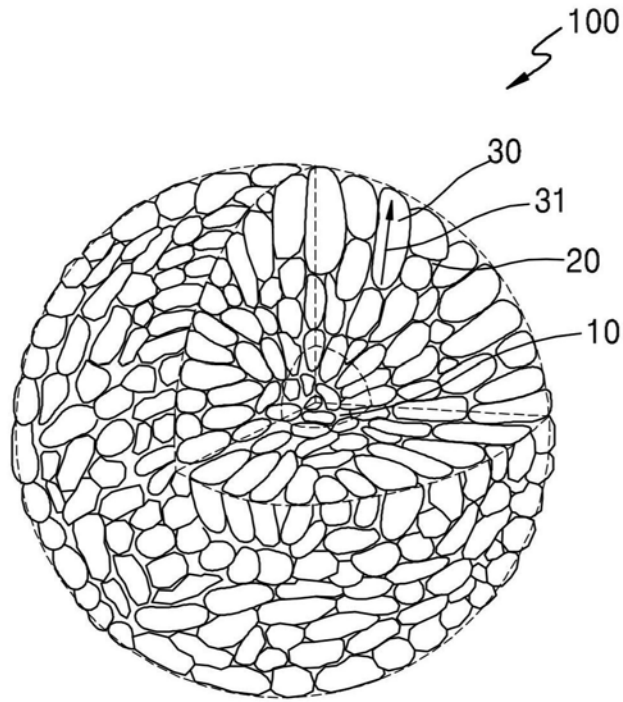


图2B

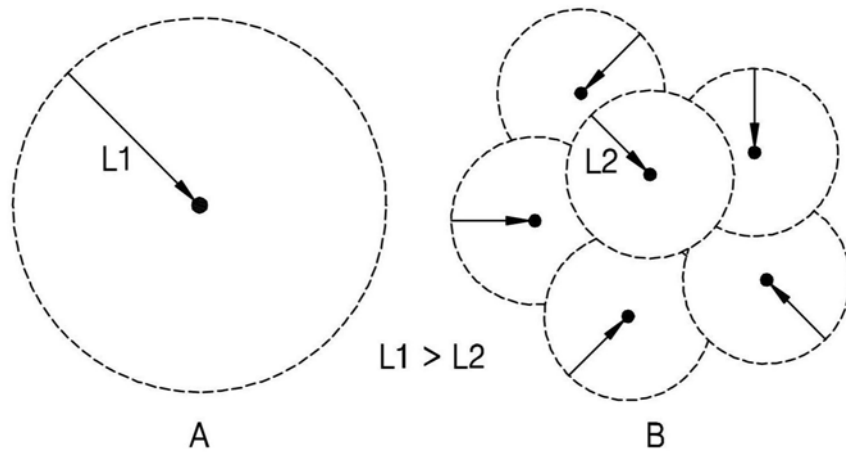


图3

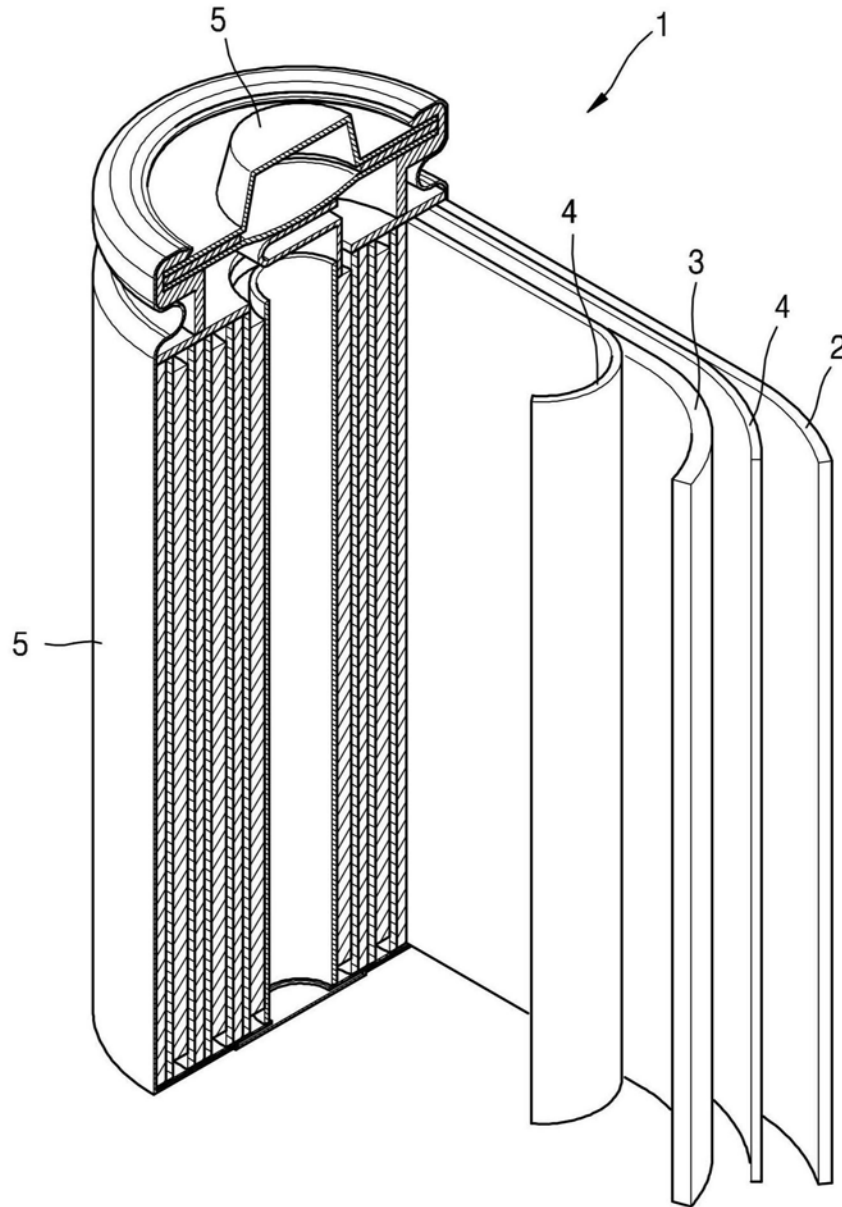


图4

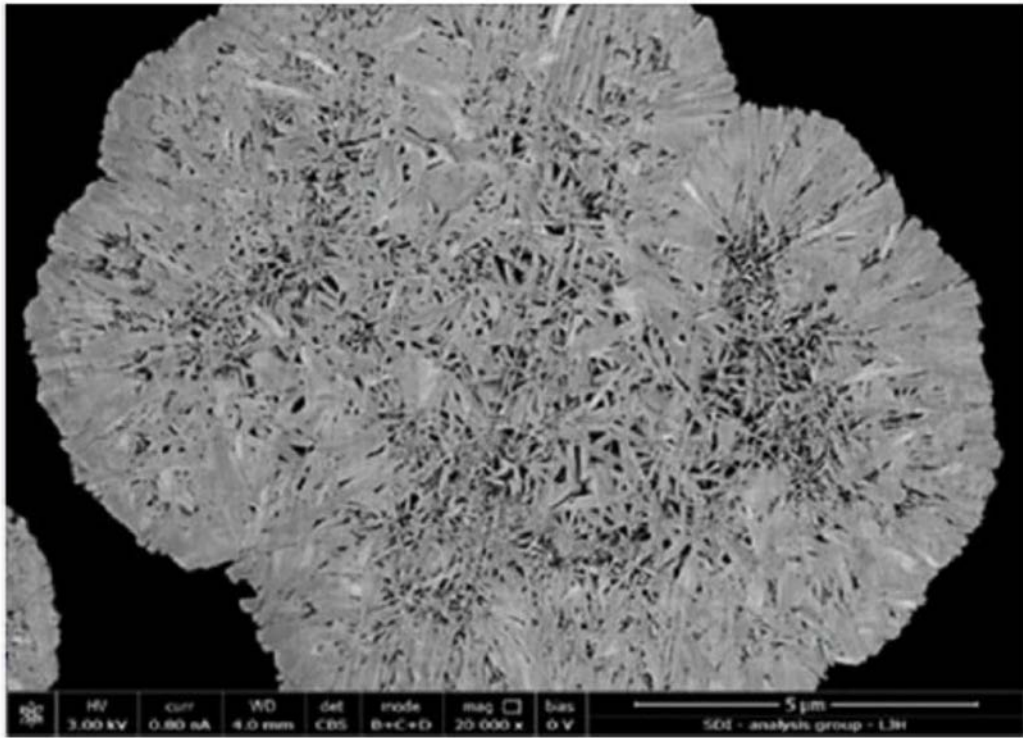


图5

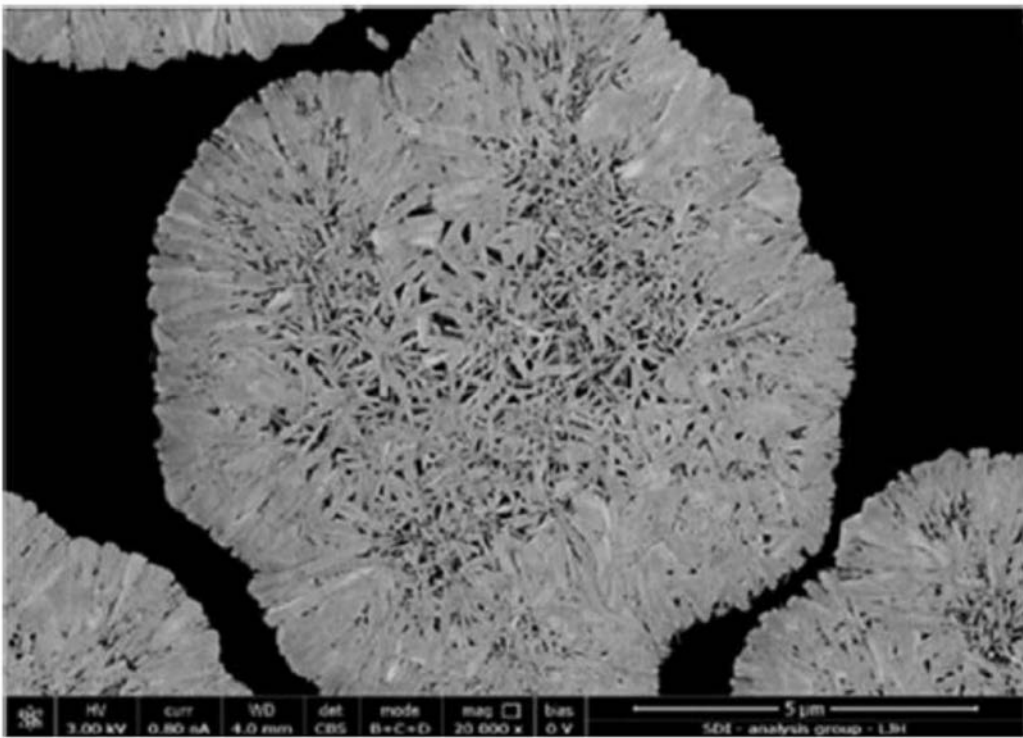


图6