



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110858648 B

(45) 授权公告日 2023.01.24

(21) 申请号 201910745784.3

(22) 申请日 2019.08.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110858648 A

(43) 申请公布日 2020.03.03

(30) 优先权数据
10-2018-0098186 2018.08.22 KR
10-2018-0111347 2018.09.18 KR
10-2019-0036986 2019.03.29 KR
10-2019-0037016 2019.03.29 KR

(73) 专利权人 艾可普罗 BM 有限公司
地址 韩国忠清北道

(72) 发明人 崔文豪 许京宰 庾炫钟 崔胜铉

(74) 专利代理机构 北京钲霖知识产权代理有限公司 11722
专利代理人 李志新 李强

(51) Int.Cl.

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107925068 A, 2018.04.17

CN 108028373 A, 2018.05.11

CN 107210441 A, 2017.09.26

CN 103594692 A, 2014.02.19

JP 2017134996 A, 2017.08.03

CN 108028369 A, 2018.05.11

CN 107636866 A, 2018.01.26

审查员 何璧

权利要求书1页 说明书15页 附图8页

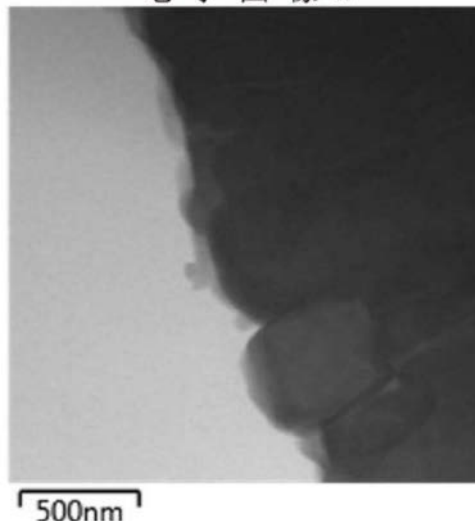
(54) 发明名称

正极活性物质、正极浆料组合物及锂二次电池

(57) 摘要

本发明涉及一种正极活性物质、正极浆料组合物及锂二次电池。正极活性物质物质包含：锂复合氧化物，包含一次粒子及由所述一次粒子凝聚而成的二次粒子；以及至少一种锂合金氧化物，由下述的化学式1表示，在所述一次粒子之间的界面和所述二次粒子的表面中至少一部分存在所述锂合金氧化物，所述锂合金氧化物呈现从所述二次粒子的表面部朝向所述二次粒子的中心部减少的浓度梯度，化学式1： $Li_aM_1bO_c$ ，其中，M1是选自Ti、Zr、Mg、V、B、Mo、Zn、Nb、Ba、Ta、Fe、Cr、Sn、Hf、Ce、W、Nd及Gd中的至少一个， $0 \leq a \leq 6$ ， $0 < b \leq 1$ ， $0 < c \leq 10$ 。

电子图像 2



1. 一种正极活性物质, 包含:
 锂复合氧化物, 包含一次粒子及由所述一次粒子凝聚而成的二次粒子; 以及
 至少一种锂合金氧化物, 在所述一次粒子之间的界面和所述二次粒子的表面中至少一部分存在所述锂合金氧化物,

所述锂合金氧化物包含:

第一锂合金氧化物, 由下述的化学式2表示; 以及

至少一种第二锂合金氧化物, 由下述的化学式3表示,

化学式2: $\text{Li}_d\text{W}_e\text{O}_f$,

其中, $0 \leq d \leq 6, 0 < e \leq 6, 0 < f \leq 10$,

化学式3: $\text{Li}_g\text{M}_2\text{h}\text{O}_i$,

其中,

M2是选自Ti、Zr、Mg、V、B、Mo、Zn、Nb、Ba、Ta、Fe、Cr、Sn、Hf、Ce、Nd及Gd中的至少一个,

$0 \leq g \leq 6, 0 < h \leq 6, 0 < i \leq 10$,

所述第一锂合金氧化物及所述第二锂合金氧化物呈现从所述二次粒子的表面部朝向所述二次粒子的中心部减少的浓度梯度,

所述第二锂合金氧化物的浓度减少率大于所述第一锂合金氧化物的浓度减少率。

2. 根据权利要求1所述的正极活性物质, 其中,

所述第二锂合金氧化物包含:

锂锆氧化物, 由下述的化学式4表示; 以及

锂钛氧化物, 由下述的化学式5表示,

化学式4: $\text{Li}_j\text{Zr}_k\text{O}_l$,

其中, $0 \leq j \leq 6, 0 < k \leq 6, 0 < l \leq 10$,

化学式5: $\text{Li}_m\text{Ti}_n\text{O}_p$,

其中, $0 \leq m \leq 6, 0 < n \leq 6, 0 < p \leq 10$ 。

3. 根据权利要求2所述的正极活性物质, 其中,

所述锂锆氧化物的浓度减少率大于所述锂钛氧化物的浓度减少率。

4. 根据权利要求1所述的正极活性物质, 其中,

形成所述锂复合氧化物的所述一次粒子由下述的化学式6表示,

化学式6: $\text{Li}_w\text{Ni}_{1-(x+y+z)}\text{Co}_x\text{M}_3\text{M}_4\text{O}_2$,

其中,

M3是选自Mn及Al中的至少一个,

M4包含选自Ti、Zr、Mg、V、B、Mo、Zn、Nb、Ba、Ta、Fe、Cr、Sn、Hf、Ce、W、Nd及Gd中的至少一个,

$0.5 \leq w \leq 1.5, 0 \leq x \leq 0.50, 0 \leq y \leq 0.20, 0 \leq z \leq 0.20$ 。

5. 一种正极浆料组合物, 包含:

权利要求1至4中任一项所述的正极活性物质;

导电材料; 以及

粘合剂。

6. 一种锂二次电池, 使用包含权利要求1至4中任一项所述的正极活性物质的正极。

正极活性物质、正极浆料组合物及锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及正极活性物质及含有正极活性物质的锂二次电池。

背景技术

[0002] 电池通过在正极和负极中使用能够进行电化学反应的物质来储存电力。这样的电池中代表性的例子有通过在正极和负极中锂离子嵌入/脱嵌时的化学势 (chemical potential) 之差来储存电能的锂二次电池。

[0003] 将锂离子能够可逆性嵌入/脱嵌的物质用作正极和负极的活性物质,在所述正极和负极之间填充有机电解液或聚合物电解液,制造所述锂二次电池。

[0004] 作为锂二次电池的正极活性物质,使用锂复合氧化物,作为其例子, LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 等复合氧化物正得到研究。

[0005] 在所述正极活性物质中, LiCoO_2 由于寿命特性及充放电效率优异而使用最多,但是用作原料的钴的资源性局限而价格高,所以存在价格竞争力上有局限的缺点。

[0006] LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等锂锰氧化物虽然具有热稳定性优异且价格低廉的优点,但是存在容量小并高温特性低劣的问题点。此外, LiNiO_2 系列正极活性物质虽然表现出高放电容量的电池特性,但由于Li和过渡金属间的阳离子混合 (cation mixing) 问题而合成难,由此在比率 (rate) 特性上存在大问题。

[0007] 此外,随着这样的阳离子混合的加深程度,产生大量的Li副产物,这些Li副产物的大部分由 LiOH 及 Li_2CO_3 的化合物组成,存在当制造正极浆料时凝胶 (gel) 化的问题点和制造完电极后成为伴随充放电的进行产生气体的原因。残留 Li_2CO_3 增加电池的膨胀现象,不仅减少使用周期而且成为电池鼓起的原因。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于为了解决现有的锂二次电池用正极活性物质的问题点,提供一种通过提高正极活性物质的结构稳定性而能够提高高温储藏稳定性及寿命特性的正极活性物质。

[0009] 并且,本发明的再一目的在于提供一种使用含有在本申请中定义的正极活性物质的正极的锂二次电池。

[0010] 本发明的目的不限于以上提及的目的,未提及的本发明的其它目的及优点可以通过以下的说明得到理解,通过本发明的实施例会更明确地理解。此外,容易理解本发明的目的及优点能够通过所要求的权利保护范围记载的方法及其组合实现。

[0011] 根据本发明的一方面,可提供一种正极活性物质,其包含:锂复合氧化物,包含一次粒子及由所述一次粒子凝聚而成的二次粒子;以及至少一种锂合金氧化物,由下述的化学式1表示,在所述一次粒子之间的界面和所述二次粒子的表面中至少一部分存在所述锂合金氧化物。

[0012] 化学式1: $\text{Li}_a\text{M}_b\text{O}_c$,

[0013] 其中，

[0014] M1是选自Ti、Zr、Mg、V、B、Mo、Zn、Nb、Ba、Ta、Fe、Cr、Sn、Hf、Ce、W、Nd及Gd中的至少一个，

[0015] $0 \leq a \leq 6, 0 < b \leq 6, 0 < c \leq 10$ 。

[0016] 本发明一实施例的正极活性物质包含至少一种锂合金氧化物，在所述一次粒子之间的界面和所述二次粒子的表面中至少一部分存在该锂合金氧化物，从而随着提高结构稳定性，能够提高高温储藏稳定性及寿命特性。

[0017] 在一实施例中，所述锂合金氧化物呈现从所述二次粒子的表面部朝向所述二次粒子的中心部减少的浓度梯度，从而能够防止由于锂合金氧化物在电化学反应中正极活性物质的整体结构崩溃。

[0018] 此外，根据本发明的其它方面，可提供一种正极浆料组合物 (slurry composition)，其包含上述的正极活性物质、导电材料以及粘合剂。

[0019] 此外，根据本发明的再其它方面，可提供一种锂二次电池，其使用包含上述的正极活性物质的正极。

[0020] 本发明的多种实施例的正极活性物质包含在构成锂复合氧化物的一次粒子之间的界面和由所述一次粒子凝聚而成的二次粒子的表面中至少一部分存在的锂合金氧化物，从而能够提高结构稳定性。

[0021] 由此，当将包含本发明的多种实施例的正极活性物质的正极用作锂二次电池的正极时，能够进一步提高高温储藏稳定性及寿命特性。

[0022] 本发明的具体效果与上述的效果一起在下面说明用于实施本发明的具体事项的同时一起描述。

附图说明

[0023] 图1至图4示出针对按照本发明一实施例制造的正极活性物质的透射电子显微镜 (TEM) 分析及TEM/EDS元素分布 (Mapping) 结果。在

[0024] 图2至图4示出的TEM/EDS元素分布结果中，亮点 (light spot) 对应于相应金属元素的区域。

[0025] 图5是表示针对按照本发明一实施例制造的正极活性物质并基于TEM/EDS元素分布结果测定的掺杂金属元素 (Zr、Ti、W) 的含量的曲线图 (line sum spectrum)。

[0026] 图6至图9示出针对按照比较例制造的正极活性物质的透射电子显微镜 (TEM) 分析及TEM/EDS元素分布结果。在图7至图9示出的TEM/EDS元素分布结果中，亮点 (light spot) 对应于相应金属元素的区域。

[0027] 图10至图12是表示针对按照本发明多种实施例制造的正极活性物质的XRD分析结果的曲线图。

具体实施方式

[0028] 参照附图详细后述前述的目的、特征及优点，由此本发明所属的技术领域中具有通常知识的人能够容易地实施本发明的技术思想。在对本发明的说明中，当判断为针对与本发明相关的公知技术的具体说明可能会不必要地混淆本发明的宗旨时，省略详细说明。

[0029] 以下,更详细地说明本发明的正极活性物质及包含该正极活性物质的锂二次电池。

[0030] 根据本发明的一方面,可提供一种正极活性物质,其包含:锂复合化合物,包含一次粒子及由所述一次粒子凝聚而成的二次粒子;以及锂合金氧化物。

[0031] 在本申请中,锂复合氧化物可定义为包含所述一次粒子及多个所述一次粒子彼此凝聚(物理结合)的凝聚体的粒子。所述一次粒子可具有杆状、椭圆状及/或不规则状。

[0032] 所述一次粒子可与相邻的一次粒子彼此相接而形成一次粒子之间的界面或晶界(grain boundary)。此外,所述一次粒子也可以在所述二次粒子的内部与相邻的一次粒子隔开而形成内部空隙。

[0033] 此时,所述一次粒子与内部空隙相接而不与相邻的一次粒子彼此相接来形成晶界,从而能够形成在所述二次粒子内部存在的表面。另一方面,在所述二次粒子的最表面存在的所述一次粒子暴露在外气的表面形成所述二次粒子的表面。

[0034] 在一实施例中,所述正极活性物质可包含所述锂合金氧化物,在形成所述锂复合氧化物的所述一次粒子之间的界面和所述二次粒子的表面中至少一部分存在该锂合金氧化物。

[0035] 所述锂合金氧化物可以是与形成所述锂复合氧化物的所述一次粒子及/或所述二次粒子物理结合及/或化学结合的状态。

[0036] 此时,所述锂合金氧化物可以是形成所述锂复合氧化物的所述一次粒子之间的界面及所述二次粒子的表面整体进行涂布或将形成所述锂复合氧化物的所述一次粒子之间的界面及所述二次粒子的表面中的至少一部分进行涂布,根据情况,可以在形成所述锂复合氧化物的所述一次粒子之间的界面及所述二次粒子的表面整体或至少一部分以粒状分布。

[0037] 由此,根据本实施例的正极活性物质包含所述锂合金氧化物从而能够提高结构性稳定性,当将这样的正极活性物质用于锂二次电池时,能够提高正极活性物质的高温储藏稳定性及寿命特性。此外,所述锂合金氧化物作为所述正极活性物质中锂离子的移动路径(pathway)而发挥作用,从而能够对提高锂二次电池的效率特性带来影响。

[0038] 此外,根据情况,所述锂合金氧化物不仅存在于形成所述锂复合氧化物的所述一次粒子之间的界面及所述二次粒子的表面中的至少一部分,还可以还存在于在所述二次粒子的内部形成的内部空隙中。

[0039] 在此,所述锂合金氧化物可以由下述的化学式1表示。

[0040] [化学式1]

[0041] $\text{Li}_a\text{M1}_b\text{O}_c$

[0042] (其中,M1是选自Ti、Zr、Mg、V、B、Mo、Zn、Nb、Ba、Ta、Fe、Cr、Sn、Hf、Ce、W、Nd及Gd中的至少一个, $0 \leq a \leq 6$, $0 < b \leq 1$, $0 < c \leq 10$)

[0043] 如通过所述的化学式1表示的那样,所述锂合金氧化物是由锂和M1表示的金属元素复合化而成的氧化物,所述锂合金氧化物例如可以是 Li(W)O 、 Li(Zr)O 、 Li(Ti)O 、 Li(B)O 、 W_xO_x 、 Zr_xO_x 、 Ti_xO_x 等,但所述例子只是为了便于帮助理解而记载的,在本申请中定义的所述锂合金氧化物不限于上述例子。因此,在后述的试验例中,为了方便而记载针对能够用化学式1表示的代表性锂合金氧化物的几个示例的试验结果。

[0044] 在其它实施例中,所述锂合金氧化物是由锂和M1表示的至少两种金属元素复合化而成的氧化物,或可以还包含由锂和M1表示的至少两种金属元素复合化而成的氧化物。由锂和M1表示的至少两种金属元素复合化而成的锂合金氧化物例如可以是Li(W/Ti)O、Li(W/Zr)O、Li(W/Ti/Zr)O、Li(W/Ti/B)O等,但并不限于此。

[0045] 此外,在此情况下,可具有锂钨氧化物中掺杂由至少一种M1表示的金属元素的晶格结构。即,所述锂合金氧化物具有由锂钨氧化物(例如, Li_2WO_4 、 $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 、 Li_4WO_5 、 Li_6WO_6 或 $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$)形成的晶格结构中钨的一部分被M1元素取代的晶格结构。

[0046] 此时,锂钨氧化物的晶格结构中钨的一部分由M1元素取代的锂合金氧化物可以由下述的化学式1-1表示。

[0047] [化学式1-1]



[0049] (其中,M1包含选自Ti、Zr、Mg、V、B、Mo、Zn、Nb、Ba、Ta、Fe、Cr、Sn、Hf、Ce、Nd及Gd中的至少一个, $0 < x \leq 6$, $0 < y \leq 0.50$, $0 < z \leq 6$)

[0050] 在一实施例中,所述锂合金氧化物可呈现从形成所述锂复合氧化物的所述二次粒子的表面朝向所述二次粒子的中心部减少的浓度梯度。由此,所述锂合金氧化物的浓度能够从所述二次粒子的最表面朝向所述二次粒子的中心部减少。

[0051] 如上所述,所述锂合金氧化物呈现从形成所述锂复合氧化物的所述二次粒子的表面朝向所述二次粒子的中心部减少的浓度梯度,从而不仅有效减少存在于所述正极活性物质的表面的残留锂而能够预先防止未反应残留锂引起的副反应,还能够防止由于所述锂合金氧化物而结晶性在所述正极活性物质的表面内侧区域降低。此外,能够防止由于锂合金氧化物而正极活性物质的整体结构在电化学反应中崩溃。

[0052] 在其它实施例中,所述锂合金氧化物可以包含由下述的化学式2表示的第一锂合金氧化物及由下述的化学式3表示的第二锂合金氧化物。

[0053] [化学式2]



[0055] (其中, $0 \leq d \leq 6$, $0 < e \leq 6$, $0 < f \leq 10$)

[0056] [化学式3]



[0058] (其中,M2是选自Ti、Zr、Mg、V、B、Mo、Zn、Nb、Ba、Ta、Fe、Cr、Sn、Hf、Ce、Nd及Gd中的至少一个, $0 \leq g \leq 6$, $0 < h \leq 6$, $0 < i \leq 10$)

[0059] 此时,所述第一锂合金氧化物及所述第二锂合金氧化物可呈现从形成所述锂复合氧化物的所述二次粒子的表面朝向所述二次粒子的中心部减少的浓度梯度。由此,所述锂合金氧化物的浓度能够从所述二次粒子的最表面朝向所述二次粒子的中心部减少。

[0060] 此时,优选的是所述第二锂合金氧化物的浓度减少率大于所述第一锂合金氧化物的浓度减少率,由于所述第二锂合金氧化物的浓度减少率大于所述第一锂合金氧化物的浓度减少率,能够保持包含锂合金氧化物的正极活性物质的结构稳定性。此外,通过形成所述正极活性物质中有效的锂离子的移动路径(pathway),能够对提高锂二次电池的效率特性带来积极影响。

[0061] 由此,当将包含本发明的多种实施例的正极活性物质的正极用作锂二次电池的正

极时,能够进一步提高高温储藏稳定性及寿命特性。

[0062] 在附加的实施例中,所述第二锂合金氧化物可以包含由下述的下列的化学式4表示的锂锆氧化物及由下述的化学式5表示的锂钛氧化物。

[0063] [化学式4]



[0065] (其中, $0 \leq j \leq 6, 0 < k \leq 6, 0 < l \leq 10$)

[0066] [化学式5]



[0068] (其中, $0 \leq m \leq 6, 0 < n \leq 6, 0 < p \leq 10$)

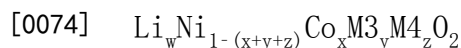
[0069] 由所述的化学式4表示的锂锆氧化物和由所述的化学式5表示的锂钛氧化物能够与由所述的化学式2表示的锂钨氧化物一起对提高所述正极活性物质的结构稳定性作出贡献,并能够形成所述正极活性物质中有效的锂离子移动路径 (pathway)。

[0070] 此时,所述锂锆氧化物及所述锂钛氧化物与所述锂钨氧化物相同能够呈现从形成所述锂复合氧化物的所述二次粒子的表面部朝向所述二次粒子的中心部减少的浓度梯度。由此,所述锂锆氧化物及所述锂钛氧化物的浓度能够从所述二次粒子的最表面朝向所述二次粒子的中心部减少。

[0071] 此时,为了保持与所述锂钨氧化物一起同时包含所述锂锆氧化物及所述锂钛氧化物的正极活性物质的结构稳定性及结晶性等,优选的是所述锂锆氧化物的浓度减少率大于所述锂钛氧化物的浓度减少率。

[0072] 另一方面,在本发明的一实施例的正极活性物质中,形成所述锂复合氧化物的所述一次粒子可以由下述的化学式6表示。

[0073] [化学式6]



[0075] (其中, M3是选自Mn及Al中的至少一个, M4包含选自Ti、Zr、Mg、V、B、Mo、Zn、Nb、Ba、Ta、Fe、Cr、Sn、Hf、Ce、W、Nd及Gd中的至少一个, $0.5 \leq w \leq 1.5, 0 \leq x \leq 0.50, 0 \leq y \leq 0.20, 0 \leq z \leq 0.20$)

[0076] 此时,存在于所述二次粒子的表面部的所述一次粒子内含有的M4元素能够呈现朝向所述二次粒子的中心部减少的浓度梯度。

[0077] 例如,当从形成所述锂复合氧化物的所述二次粒子的最表面到所述二次粒子的中心的距离为R时,存在于从所述二次粒子的最表面的距离(R')为0至0.02R区域内的M4元素能够呈现在所述一次粒子中朝向所述二次粒子的中心部减少的浓度梯度。

[0078] 此时,可以从形成所述锂复合氧化物的所述二次粒子的最表面的距离(R')为0至0.02R区域内存在的包含于所述一次粒子内的M4元素的浓度变化率为50%以上。

[0079] 此外,可以从形成所述锂复合氧化物的所述二次粒子的最表面的距离(R')为超过0.02R至1.0R区域内存在的包含于所述一次粒子内的M4元素不具有在所述一次粒子内浓度朝向一定方向增加或减少的形态的浓度梯度。在其它实施例中,从形成所述锂复合氧化物的所述二次粒子的最表面的距离(R')为超过0.02R至1.0R区域内存在的所述一次粒子内的M4元素的浓度变化率可以为49%以下,优选的是30%以下,更优选的是15%以下。

[0080] 根据本发明的其它方面,可提供一种包含正极集电体及形成在所述正极集电体上

的正极活性物质层的正极。在此,所述正极活性物质层可以包含本发明的多种实施例的正极活性物质。因此,正极活性物质与前面说明的相同,为了方便,省略具体说明,以下仅对剩余未陈述的结构进行说明。

[0081] 所述正极集电极只要对电池不引起化学变化且具有导电性,没有特别限制,例如,可以使用不锈钢、铝、镍、钛、塑性碳以及对铝或不锈钢表面使用碳、镍、钛、银等处理的等。此外,所述正极集电极通常可具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度,也可以在所述集电极表面上形成微小凹凸而提高正极活性物质的粘接力。例如,可使用膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体、非纺织体等多种形态。

[0082] 所述正极活性物质层可通过与所述正极活性物质一起将导电材料及根据需要选择性地包含粘合剂的正极浆料组合物涂布在所述正极集电体而制造。

[0083] 此时,所述正极活性物质可包含相对于正极活性物质层总重量的80wt%至99wt%,更具体地包含85wt%至98.5wt%的含量。当以上述的含量范围包含时,能够呈现优异的容量特性,但并不限于此。

[0084] 所述导电材料用于向电极赋予导电性,只要在构成的电池中不引起化学变化且具有电子导电性,可没有特别限制地使用。作为具体的例子,可举出:天然石墨或人造石墨等石墨;炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑、夏黑、碳纤维等碳系列物质;铜、镍、铝、银等金属粉末或金属纤维;氧化锌、钛酸钾等导电性晶须;氧化钛等导电性金属氧化物;或者聚亚苯基诱导体等导电性高分子等等,可以使用其中的单独一种或两种以上混合物。所述导电材料可包含相对于正极活性物质层总重量的0.1wt%至15wt%。

[0085] 所述粘合剂起到提高正极活性物质粒子之间的附着及正极活性物质和集电体间的粘接力的作用。作为具体的例子,可举出聚偏二氯乙烯(P VDF)、偏二氯乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HFP)、聚乙烯醇、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯共聚物(EPDM)、磺化三元乙丙橡胶离聚物、丁苯橡胶(SB R)、氟橡胶或它们的各种共聚物等,可以使用其中的单独一种或两种以上混合物。所述粘合剂可包含相对于正极活性物质层总重量的0.1wt%至15wt%。

[0086] 所述正极除利用上述正极活性物质外,可根据通常的正极制造方法制造。具体地,可通过将上述的正极活性物质及选择性地粘合剂和导电材料溶解或分散在溶剂中制造的正极浆料组合物涂布在正极集电体上之后,进行干燥及压延来制造。

[0087] 所述溶剂可以是本技术领域通常使用的溶剂,可举出二甲基亚砷(dimethyl sulfoxide,DMSO)、异丙醇(isopropyl alcohol)、N-甲基比格烷酮(NMP)、丙酮(acetone)或水等,可以使用其中的单独一种或两种以上混合物。关于所述溶剂的使用量,考虑到浆料的涂布厚度、制造成品率,将所述正极活性物质、导电材料及粘合剂溶解或分散并具有之后在用于正极制造的涂布中能够呈现优异厚度均匀度的粘度程度就足够。

[0088] 此外,在其它实施例中,所述正极也可以将所述正极浆料组合物在另行的支承体上铸造后,将从该支承体剥离而得到的膜层压在正极集电体上来制造。

[0089] 并且,根据本发明的再其它方面,能够提供一种包含上述的正极的电子化学器件。所述电子化学器件具体地可以是电池、电容器等,更具体地可以是锂二次电池。

[0090] 具体地,所述锂二次电池可包含正极、与所述正极相对存在的负极及在所述正极

与所述负极之间存在的分离膜及电解质。在此,所述正极与前面说明的相同,为了方便,省略具体说明,以下仅对未陈述的剩余结构进行具体说明。

[0091] 所述锂二次电池可以选择性地还包括容纳所述正极、所述负极及所述分离膜的电极组装体的电池容器及密封所述电池容器的密封部件。

[0092] 所述负极可包含负极集电体及位于所述负极集电体上的负极活性物质层。

[0093] 所述负极集电体只要对电池不引起化学变化且具有高的导电性,没有特别限制,例如可使用铜、不锈钢、铝、镍、钛、塑性碳、在铜或不锈钢表面使用碳、镍、钛、银等进行表面处理的、铝-镉合金等。此外,所述负极集电体通常可具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度,与正极集电体相同,也可以在所述集电体表面形成微小的凹凸而强化负极活性物质的结合力,例如可使用膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体、非纺织体等多种形态。

[0094] 所述负极活性物质层与负极活性物质一起选择性地包含粘合剂及导电材料。

[0095] 作为所述负极活性物质,可使用可进行锂的可逆性嵌入及脱嵌的化合物。作为具体的例子,可举出:人造石墨、天然石墨、石墨化碳纤维、非晶碳等碳物质;Si、Al、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd、Si合金、Sn合金或Al合金等能够与锂合金化的金属化合物;能够与 SiO_β ($0 < \beta < 2$)、 SnO_2 、钒氧化物、锂钒氧化物一起将锂掺杂及去掺杂的金属氧化物;或者Si-C复合体或与Sn-C复合体一起含有所述金属化合物和碳物质的等复合物等等,可使用其中一个或两个以上的混合物。此外,作为所述负极活性物质,也可以使用金属锂膜。此外,作为碳材料,低结晶性碳及高结晶性碳等都可以使用。作为低结晶性碳,软碳(soft carbon)和硬碳(hard carbon)为代表,作为高结晶性碳,无晶型、板状、鳞片状、矩形或纤维型的天然石墨或人造石墨、湿润石墨(Kish graphite)、热解碳(pyrolytic carbon)、中间相沥青基碳纤维(mesophase pitch based carbon fiber)、中间相碳微球(meso-carbon microbeads)、中间相沥青(Meso phase pitches)及石油或煤焦油沥青衍生焦炭(petroleum or coal tar pitch derived cokes)等高温塑性碳为代表。

[0096] 所述负极活性物质将负极活性物质层的总重量作为标准可包含80wt%至99wt%。

[0097] 所述粘合剂是助力于结合导电材料、活性物质及集电体之间的成分,通常可以将负极活性物质层的总重量作为标准添加0.1wt%至10wt%。作为这样的粘合剂的例子,可举出聚偏二氯乙烯(PVDF)、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯共聚物(EPDM)、磺化三元乙丙橡胶离聚物、丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶、氟橡胶或它们的各种共聚物等。

[0098] 所述导电材料作为用于进一步提高负极活性物质的导电性的成分,可以将负极活性物质层的总重量作为标准添加10wt%以下,优选的是5wt%以下。这样的导电材料只要对对应电池不引起化学变化且具有导电性,没有特别限制,例如可使用:天然石墨或人造石墨等石墨;乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑、夏黑等炭黑;碳纤维或金属纤维等导电性纤维;氟化碳、铝、镍粉末等金属粉末;氧化锌、钛酸钾等导电性晶须;氧化钛等导电性金属氧化物;聚亚苯基诱导体等导电性材料等等。

[0099] 在一实施例中,所述负极活性物质层可在负极集电体上将负极活性物质及选择性地粘合剂及导电材料溶解或分散在溶剂中而制造的负极活性物质层形成用组成物涂布并干燥来制造,或者将所述负极活性物质层形成用组合物在另行的支承体上铸造后将将从该支承体剥离而得到的膜层压在负极集电体上来制造。

[0100] 此外,在其它实施例中,所述负极活性物质层可在负极集电体上将负极活性物质及选择性地将粘合剂及导电材料溶解或分散在溶剂中而制造的负极活性物质层形成组成物涂布并干燥,或者将所述负极活性物质层形成用组成物在另行的支承体上铸造后并将从该支承体剥离而得到的膜层压在负极集电体上来制造。

[0101] 另一方面,在所述锂二次电池中,分离膜分离负极和正极并提供锂离子的移动通路,只要是在通常锂的二次电池中用作分离膜的,没有特别限制而能够使用,尤其对于电介质的离子移动,优选低阻抗且电解液保湿能力优异的。具体地,可使用多孔性高分子膜,例如可使用乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物及乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚物之类由聚烯烃基高分子制造而成的多孔性高分子膜或它们的两层以上叠层结构体。此外,也可以使用通常的多孔性非纺织物,例如也可以使用由高熔点的玻璃纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维等制造的非纺织物。此外,为了确保内热性或机械强度,也可以使用含有陶瓷成分或高分子物质并涂布的分隔膜,也可以选择性地使用在单层或多层结构。

[0102] 此外,作为本发明中使用的电介质,可举出制造锂二次电池时能够使用的有机系列液体电解质、无机系列液体电解质、固体高分子电解质、凝胶型高分子电解质、固体无机电解质、熔融型无机电解质等,但并不限于这些。

[0103] 具体地,所述电解质可包含有机溶剂及锂盐。

[0104] 作为所述有机溶剂,只要能够起到参与电池化学反应的离子能够移动的介质作用,可以没有特别限制地使用。具体地,所述有机溶剂可使用:乙酸甲酯(methyl acetate)、乙酸乙酯(ethyl acetate)、 γ -丁内酯(γ -butyrolactone)、 ϵ -己内酯(ϵ -caprolactone)等酯系列溶剂;二丁基醚(dibutyl ether)或四氢呋喃(tetrahydrofuran)等醚系列溶剂;环己酮(cyclohexanone)等酮系列溶剂;苯(benzene)、氟苯(fluorobenzene)等芳烃系列溶剂;碳酸二甲酯(dimethylcarbonate,DMC)、碳酸二乙酯(diethylcarbonate,DEC)、碳酸甲基乙酯(methylethylcarbonate,MEC)、碳酸乙基甲酯(ethylmethylcarbonate,EMC)、碳酸亚乙酯(ethylene carbonate,EC)、碳酸亚丙酯(propylene carbonate,PC)等碳酸酯系列溶剂;乙醇、异丙醇等酒精系列溶剂;R-CN(R可以是具有碳数为2至20的直链、支链或环结构的烃基,且包含双键芳环或醚键)等腈类;二甲基甲酰胺等酰胺类;1,3-二氧杂环戊烷等二氧杂环戊类;或环丁砜(sulfolane)类。其中,优选碳酸酯系列溶剂,更优选能够提高电池的充放电性能的具有高的离子电导率及高介电常数(high-permittivity)的环形碳酸酯(例如,碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯等)和低粘度的线性碳酸酯系列化学物(例如,碳酸乙基甲酯、二甲基碳酸酯或二乙基碳酸酯等)的混合物。在此情况下,环状碳酸酯和链状碳酸酯约1:1至约1:9的体积比混合使用能够呈现出优异的电解液性能。

[0105] 所述锂盐只要是在锂二次电池中使用的能够提供锂离子的化合物,可以没有特别限制地使用。具体地,所述锂盐可使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCl 、 LiI 或 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 等。所述锂盐的浓度优选在0.1M至2.0M范围内使用。若锂盐的浓度包含在所述范围内,则由于电解质具有恰当的电导率及粘度,能够呈现优异的电解质性能,锂离子能够有效地移动。

[0106] 在所述电解质中,除所述电解质构成成分外,以提高电池的寿命特性,抑制电池容

量减少,提高电池的放点容量等为目的,例如也可以还包含一种以上的二氟碳酸亚乙基之类卤代亚烷基碳酸酯类化合物、吡啶、三乙基磷酸盐、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正甘醇二甲醚(glyme)、六磷酸三酰胺、硝基苯诱导剂、硫磺、醌亚胺染料、N-取代的恶唑烷酮、N,N-取代的咪唑烷、二乙醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2-甲氧基乙醇或三氯化铝等的添加剂。此时,所述添加剂可以包含相对于电解质总重量的0.1wt%至5wt%。

[0107] 如上述那样,包含本发明的正极活性物质的锂二次电池稳定地呈现优异的放电容量、输出特性及寿命特性,因此有用于便携式电话、笔记本电脑、数码相机等携带用设备及混合动力电动车辆(hybrid electric vehicle,HEV)等电动汽车领域。

[0108] 本发明的锂二次电池的外形没有特别限制,可以是使用罐的圆筒形、角形、袋(pouch)形或纽扣(coin)形等。此外,锂二次电池不仅可以用于用作小型设备电源的电池单元,也可以优选在包含多个电池单元的中大型电池块中用作单位电池。

[0109] 根据本发明的再其它方面,可提供一种包含所述锂二次电池作为单位单元的电池块及/或包含它的电池组。

[0110] 所述电池块或所述电池组可以用作电动工具(Power Tool),包含电动汽车(Electric Vehicle,EV)、混合动力电动车及插电式混合动力电动汽车(Plug-in Hybrid Electric Vehicle,PHEV)的电动车,和电力储存用系统中任意一个以上的中大型设备电源。

[0111] 以下,通过实施例进一步详细说明本发明。然而,这些实施例只是为了示例本发明,不应解释为本发明的权利范围被这些实施例所限定。

[0112] 试验例1

[0113] (1) 正极活性物质的制造

[0114] (实施例1)

[0115] 通过共沉淀法(co-precipitation method)合成球形的 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}(\text{OH})_2$ 氢氧化物前体。在90L级的反应器中,将25wt%的NaOH和30wt%的 NH_4OH 加入到将 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 以92:8的摩尔比混合而成的1.5M的复合过渡金属硫酸水溶液中。反应器内的PH值保持在11.5,此时反应器温度保持在 60°C ,将惰性气体 N_2 加入到反应器中,使得所制造的前球体不被氧化。完成合成搅拌后,利用压滤机(Filter press,F/P)设备进行洗涤及脱水,得到 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}(\text{OH})_2$ 氢氧化物前体。

[0116] 将氢氧化物前体与含Li原料物质LiOH及含Al原料物质 Al_2O_3 一起使用搅拌器进行混合后,在煅烧炉中保持 O_2 气氛下,每分钟升温 1°C ,在 350°C 保持4小时后每分钟升温 2°C ,在热处理温度 650°C 保持10小时后进行自然冷却。将得到的正极活性物质与含W原料物质(WO_3)一起使用搅拌器进行混合。在相同的煅烧炉中保持 O_2 气氛下,每分钟升温 2°C ,在热处理温度 600°C 保持5小时后进行自然冷却。接着,在与上述相同的条件下,追加性进行一次热处理及冷却。确认到在实施例1中制造的正极活性物质具有 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.902}\text{Co}_{0.079}\text{Al}_{0.014}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ 实验式。

[0117] (实施例2)

[0118] 除与含W原料物质(WO_3)及钴原料物质($\text{Co}(\text{OH})_2$)一起混合而使得实施例2中得到的正极活性物质具有 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.897}\text{Co}_{0.084}\text{Al}_{0.014}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ 实验式外,按照与实施例1相同的方法制造正极活性物质。

[0119] (实施例3)

[0120] 除与含W原料物质(WO_3)及镁原料物质($\text{Mg}(\text{OH})_2$)一起混合而使得实施例3中得到的正极活性物质具有 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.897}\text{Co}_{0.079}\text{Al}_{0.014}\text{W}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ 实验式外,按照与实施例1相同的方法制造正极活性物质。

[0121] (实施例4)

[0122] 除与含W原料物质(WO_3)及锰原料物质($\text{Mn}(\text{OH})_2$)一起混合而使得实施例4中得到的正极活性物质具有 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.897}\text{Co}_{0.079}\text{Al}_{0.014}\text{W}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$ 实验式外,按照与实施例1相同的方法制造正极活性物质。

[0123] (实施例5)

[0124] 除使用含W原料物质(WO_3)及含Ti原料物质(TiO_2)而使得实施例5中制造的正极活性物质具有 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.901}\text{Co}_{0.079}\text{Al}_{0.014}\text{W}_{0.005}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$ 实验式外,按照与实施例1相同的方法制造正极活性物质。

[0125] (实施例6)

[0126] 除适用含W原料物质(WO_3)及含Zr原料物质(ZrO_2)而使得实施例6中制造的正极活性物质具有 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.904}\text{Co}_{0.079}\text{Al}_{0.014}\text{W}_{0.005}\text{Zr}_{0.001}\text{O}_2$ 实验式外,按照与实施例1相同的方法制造正极活性物质。

[0127] (实施例7)

[0128] 除将含W原料物质(WO_3)与含Ti原料物质(TiO_2)及含Zr物质一起混合而使得实施例7中制造的正极活性物质具有 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.901}\text{Co}_{0.078}\text{Al}_{0.014}\text{W}_{0.005}\text{Ti}_{0.001}\text{Zr}_{0.001}\text{O}_2$ 实验式外,按照与实施例1相同的方法制造正极活性物质。

[0129] (实施例8)

[0130] 除在实施例1中将正极活性物质与含W原料物质(WO_3)混合后在 600°C 下只进行1次热处理外,按照与实施例1相同的方法制造正极活性物质。

[0131] (比较例1)

[0132] 除在实施例1中制造的正极活性物质与含W原料物质(WO_3)不混合外,按照与实施例1相同的方法制造正极活性物质。

[0133] (比较例2)

[0134] 将 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}(\text{OH})_2$ 氢氧化物前体与含Li原料物质LiOH及含Al原料物质 Al_2O_3 一起使用搅拌器进行混合后,在煅烧炉中保持 O_2 气氛下,每分钟升温 1°C ,在热处理温度 650°C 保持10小时后进行自然冷却。

[0135] 将得到的正极活性物质与含W原料物质(WO_3)一起使用搅拌器进行混合。在相同的煅烧炉中保持 O_2 气氛下,每分钟升温 2°C ,在热处理温度 700°C 保持5小时后进行自然冷却。接着,在与上述相同的条件下,追加性进行一次热处理及冷却而制造正极活性物质。

[0136] (比较例3)

[0137] 除在比较例2中正极活性物质与含W原料物质(WO_3)混合后,在 700°C 下只进行一次热处理外,按照与比较例2相同的方法制造正极活性物质。

[0138] (比较例4)

[0139] 将 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}(\text{OH})_2$ 氢氧化物前体与含Li原料物质LiOH及含Al原料物质 Al_2O_3 一起使用搅拌器进行混合后,在煅烧炉中保持 O_2 气氛下,每分钟升温 1°C ,在热处理温度 650°C 保

持10小时后进行自然冷却。

[0140] 将得到的正极活性物质与含W原料物质(WO_3)及含Ti原料物质(TiO_2)一起使用搅拌器进行混合。在相同的煅烧炉中保持 O_2 气氛下,每分钟升温 $2^\circ C$,在热处理温度 $700^\circ C$ 保持5小时后进行自然冷却而制造正极活性物质。

[0141] (比较例5)

[0142] 将 $Ni_{0.92}Co_{0.08}(OH)_2$ 氢氧化物前体与含Li原料物质LiOH及含Al原料物质 Al_2O_3 一起使用搅拌器进行混合后,在煅烧炉中保持 O_2 气氛下,每分钟升温 $1^\circ C$,在热处理温度 $650^\circ C$ 保持10小时后进行自然冷却。

[0143] 将得到的正极活性物质与含W原料物质(WO_3)及含Zr原料物质(ZrO_2)一起使用搅拌器进行混合。在相同的煅烧炉中保持 O_2 气氛下,每分钟升温 $2^\circ C$,在热处理温度 $700^\circ C$ 保持5小时后进行自然冷却而制造正极活性物质。

[0144] (2) 正极活性物质的TEM/EDS分析

[0145] 图1至图4示出针对按照实施例7制造的正极活性物质的透射电子显微镜(TEM)分析及TEM/EDS元素分布结果,图5是表示按照TEM/EDS元素分布结果测定的掺杂金属元素(Zr、Ti、W)的含量的曲线图(line sum spectrum)。

[0146] 图1示出在实施例7中制造的正极活性物质的最表面的一部分,图2至图4分别示出在图1示出的正极活性物质中存在的W、Ti及Zr的分布。在图2至图4示出亮点(light spot)相应元素。

[0147] 参照图2至图4,可确认到在实施例7中制造的正极活性物质中W、Ti及Zr呈现从二次粒子的表面部朝向二次粒子的中心部减少的浓度梯度。

[0148] 此外,参照图5,可确认到,当Ti及Zr时,在二次粒子的表面部的浓度减少率大于W,在二次粒子的表面部,Zr的浓度减少率大于Ti浓度减少率。

[0149] 可预测图5示出的结果是,不仅是形成锂复合氧化物的所述二次粒子中W、Ti及Zr的浓度梯度的影响,还有在形成锂复合氧化物的一次粒子之间的界面和由所述一次粒子凝聚而成的二次粒子的表面中至少一部分存在的锂合金氧化物(锂钨氧化物、锂钛氧化物、锂镱氧化物)的浓度梯度的影响。

[0150] 虽然没有单独添加附图,但按照实施例1至实施例6制造的正极活性物质都根据TEM/EDS元素分布结果,可确认到从形成正极活性物质的二次粒子的表面部朝向二次粒子的中心部减少的锂合金氧化物的浓度梯度。

[0151] 图6至图7示出针对在比较例3中制造的正极活性物质的透射电子显微镜(TEM)分析及TEM/EDS元素分布结果。

[0152] 图6示出从按照比较例3制造的正极活性物质的最表面的一部分,图7示出在图6示出的正极活性物质中存在的W的分布。在图7示出亮点(light spot)相应元素。

[0153] 参照图6及图7,可确认到与图1至图4示出的实施例7的正极活性物质不同,在正极活性物质中W没有呈现从二次粒子的表面部朝向二次粒子的中心部减少的浓度梯度。由此,可预测在按照比较例3制造的正极活性物质的情况下,几乎不存在在形成锂复合氧化物的一次粒子之间的界面和由所述一次粒子凝聚而成的二次粒子的表面中至少一部分存在的锂钨氧化物的浓度梯度。

[0154] 同样,虽然没有单独添加附图,但按照比较例2制造的正极活性物质也与比较例3

相同,无法确认从形成正极活性物质的二次粒子的表面部朝向二次粒子的中心部减少的锂合金氧化物的浓度梯度。

[0155] 图8示出针对在按照比较例4制造的正极活性物质中存在的Ti的TEM/EDS元素分布结果。在图8示出亮点(light spot)相应元素。

[0156] 参照图8,可确认到与图1至图4示出的实施例7的正极活性物质不同,正极活性物质中Ti没有呈现从二次粒子的表面部朝向二次粒子的中心部减少的浓度梯度。由此,可预测在按照比较例4制造的正极活性物质的情况下,几乎不存在在形成锂复合氧化物的一次粒子之间的界面和由所述一次粒子凝聚而成的二次粒子的表面中至少一部分存在的锂钛氧化物的浓度梯度。

[0157] 图9示出针对在按照比较例5制造的正极活性物质中存在的Zr的TEM/EDS元素分布结果。在图9示出亮点(light spot)相应元素。

[0158] 参照图9,可确认到与图1至图4示出的实施例7的正极活性物质不同,正极活性物质中Zr没有呈现从二次粒子的表面部朝向二次粒子的中心部减少的浓度梯度。由此,可预测在按照比较例5制造的正极活性物质的情况下,几乎不存在在形成锂复合氧化物的一次粒子之间的界面和由所述一次粒子凝聚而成的二次粒子的表面中至少一部分存在的锂锆氧化物的浓度梯度。

[0159] (3) 正极活性物质的XRD分析

[0160] 针对按照实施例及比较例制造的正极活性物质进行X射线衍射(XRD)分析,确认在正极活性物质中是否存在锂合金氧化物。XRD分析是使用利用CuK α 辐射(radiation)(1.540598\AA)的布鲁克D8Advance衍射仪(Bruker D8Advance diffractometer)来进行。

[0161] 图10至图12是表示针对按照实施例5至实施例7制造的正极活性物质的XRD分析结果的曲线图。

[0162] 参照图10,确认到与正极活性物质中锂合金氧化物 Li_4WO_5 对应的特性峰值,尤其确认到,虽然(220)峰值没有转移(shift),但随着(111)及(200)峰值特殊地向低角(low angle)侧转移(shift), Li_4WO_5 形成的晶格结构中钨的一部分存在被Ti取代的变种的锂合金氧化物。

[0163] 此外,参照图11,确认到与正极活性物质中锂合金氧化物 Li_4WO_5 对应的特性峰值,尤其,随着(111)、(200)及(220)峰值特殊地向低角(low angle)侧转移(shift), Li_4WO_5 形成的晶格结构中钨的一部分存在被Zr取代的变种的锂合金氧化物。

[0164] 参照图12,可确认到形成NCA结构的正极活性物质,与此同时确认到存在与正极活性物质中 Li_4WO_5 、 Li_6WO_6 、 LiTiO_2 、 Li_4TiO_4 及 Li_4ZrO_4 相应的峰值。

[0165] (4) 正极活性物质的未反应锂测定

[0166] 针对分别按照实施例及比较例制造的正极活性物质进行的未反应锂测定是通过进行PH滴定(pH titration)直到成为PH4为止所使用的0.1M的HCl量来测定。首先,将5g分别按照实施例及比较例制造的正极活性物质分别放入100ml的DIW中,搅拌15分钟后进行过滤,取50ml滤液并向其加入0.1M的HCl,测定基于PH变化的HCl消耗量来确定Q1及Q2,通过此计算未反应的LiOH及 Li_2CO_3 。

[0167] M1=23.95(氢氧化锂分子量)

[0168] M2=73.89(碳酸锂分子量)

[0169] 试样尺寸 = (试样重量 × 溶液重量) / 水重量)

[0170] $\text{LiOH}(\text{wt}\%) = [(Q1 - Q2) \times C \times M1 \times 100] / (\text{试样尺寸} \times 1000)$

[0171] $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{wt}\%) = [2 \times Q2 \times C \times M2 / 2 \times 100] / (\text{试样尺寸} \times 1000)$

[0172] 通过上述计算式测定的未反应锂的测定结果在下述表1表示。

[0173] 【表1】

区分	LiOH (ppm)	Li ₂ CO ₃ (ppm)
实施例1	3,940	6,256
实施例2	5,306	6,982
实施例3	5,137	7,050
实施例4	4,985	7,438
实施例5	5,573	6,781
实施例6	4,635	6,411
实施例7	2,762	5,309
比较例1	10,590	6,440
比较例2	6,758	6,428
比较例3	7,100	6,324
比较例4	8,590	6,894
比较例5	9,892	6,357

[0175] 参考上述表1的结果,可确认到按照实施例制造的正极活性物质与按照比较例制造的正极活性物质相比,残留锂的量大幅减少。

[0176] 试验例2

[0177] (1) 锂二次电池的制造

[0178] 分别将94wt%的分别按照实施例及比较例制造的正极活性物质、3wt%的炭黑(carbon black)、3wt%的PVDF粘合剂分散在30g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中来制造正极浆料。将所述正极浆料在15 μm 厚度的正极集电体的铝(Al)薄膜上进行涂布及干燥并实施辊压(roll press)来制造正极。正极的加压负荷级别是10mg/cm²,电极密度是3.2g/cm³。

[0179] 针对所述正极,将金属锂作为对电极(counter electrode),关于电解液,在将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸乙基甲酯(EMC)及二甲基碳酸酯(DMC)按照2:4:4的体积比混合而成的溶剂中添加1.15M的LiPF₆来制造。

[0180] 所述正极与负极之间隔着由多孔性聚乙烯(PE)膜构成的分离器来形成电池组装体,注入所述电解液来制造锂二次电池(纽扣电池)。

[0181] (2) 锂二次电池容量特性评价

[0182] 针对在上述中制造的锂二次电池(纽扣电池),在25℃下以0.15C恒电流(CC)充电到成为4.25V为止,之后以4.25V的恒电压(CV)充电到充电电流达到0.05mAh为止进行一次充电。之后,放置20分钟后,以0.1C的恒电流放电到成为3.0V为止,测定第一周期的放电容量。第一充放电时的充电容量、放电容量及充放电效率在下述表2表示。

[0183] 【表2】

区分	充电容量 (mAh/g)	放电容量 (mAh/g)	充放电效率 (%)
实施例1	233.6	207.1	88.7%

实施例2	233.9	211.4	90.4%
实施例3	233.5	207.5	88.9%
实施例4	233.9	211.6	90.5%
实施例5	233.8	211.1	90.3%
实施例6	233.8	211.0	90.3%
实施例7	233.7	211.5	90.5%
比较例1	233.6	205.4	87.9%
比较例2	233.5	204.2	87.4%
比较例3	233.6	204.5	87.5%
比较例4	233.9	203.9	87.2%
比较例5	233.2	204.1	87.5%

[0185] 参考上述表2的结果,可确认到使用按照实施例制造的正极活性物质的锂二次电池与使用按照比较例制造的正极活性物质的锂二次电池相比,在充放电效率及容量特性方面得到改善。

[0186] (3) 锂二次电池稳定性评价

[0187] 针对在上述中制造的锂二次电池(纽扣电池),在25℃下以1C恒电流(CC)并在3.0V至4.25V驱动电压范围内实施100次充电/放电。由此,测定常温下进行充放电100次后第100周期的放电容量相对初始容量的比率的周期容量保持率(capacity retention)。

[0188] 此外,为了确认锂二次电池的高温储藏特性,针对在25℃下进行充放电的电池,以SOC100%作为基准进行充电并测定电阻后,在60℃下储藏7天后测定电阻来确认电阻的变化幅度。

[0189] 上述测定结果在下述表3表示。

[0190] 【表3】

[0191]

区分	容量保持率(%)	高温储藏前电阻(Ω)	高温储藏后电阻(Ω)
实施例1	87.5%	5.2	24.7
实施例2	87.8%	4.3	27.5
实施例3	88.6%	4.2	33.8
实施例4	90.0%	2.9	19.9
实施例5	90.1%	3.0	16.8
实施例6	91.8%	3.0	11.7
实施例7	92.1%	2.8	10.3
比较例1	82.6%	3.4	87.0
比较例2	81.5%	3.1	88.8
比较例3	81.8%	2.2	90.0
比较例4	82.7%	2.5	87.4
比较例5	82.4%	2.8	88.9

[0192] 参考上述表3的结果,可确认到使用按照实施例制造的正极活性物质的锂二次电池与使用按照比较例制造的正极活性物质的锂二次电池相比,不仅容量保持率优异,高温储藏前后电阻变化幅度也小。

[0193] 如上那样,虽然对本发明参照示例的附图进行了说明,但本发明并不限于本说明书中公开的实施例和附图,显而易见通常的技术人员能够在本发明的技术构思的范围内进行多种变形。并且,即使在前说明本发明的实施例的同时没有明确记载说明本发明的结构带来的作用效果,也应该理所当然地认可通过相应结构可预测的效果。

电子图像 2

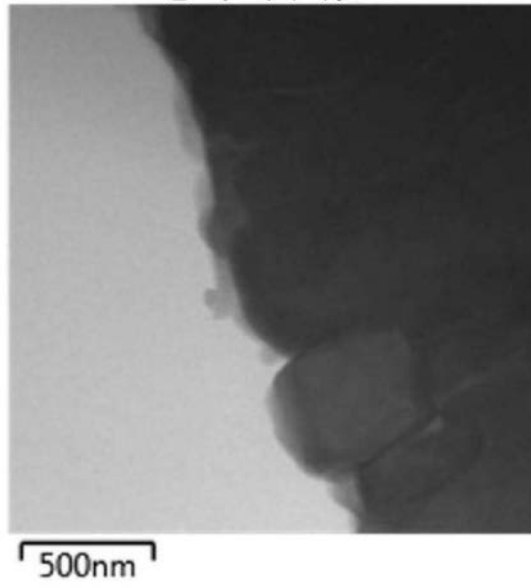


图1

W L α 1

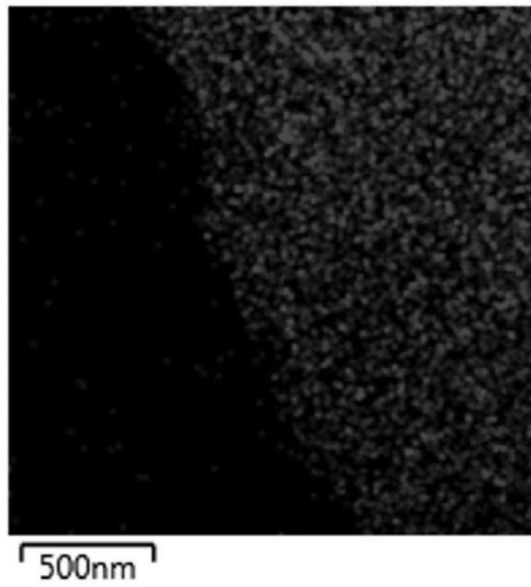


图2

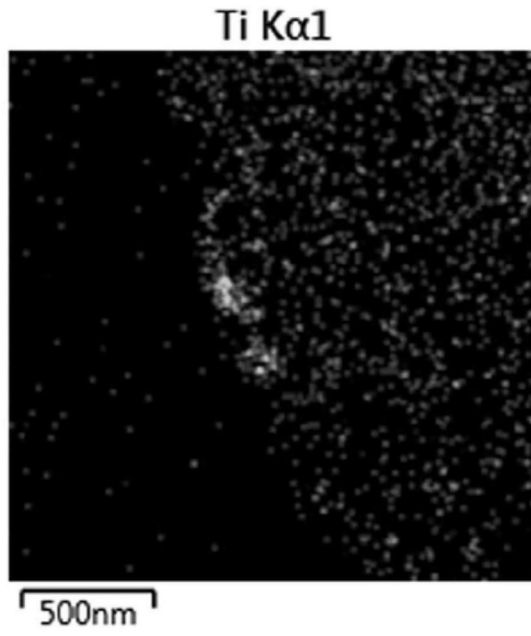


图3

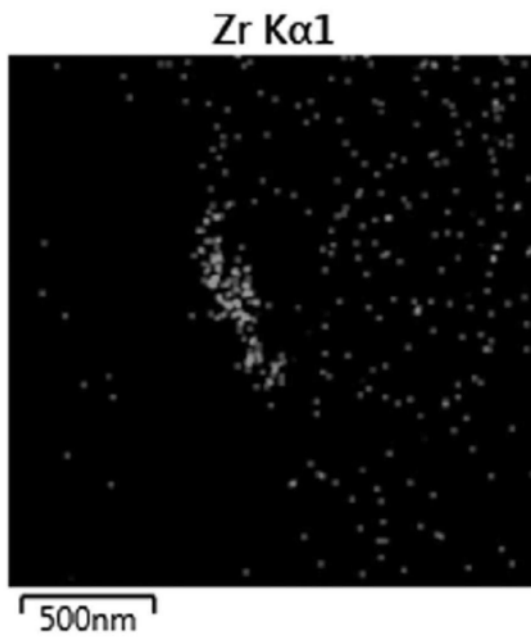


图4

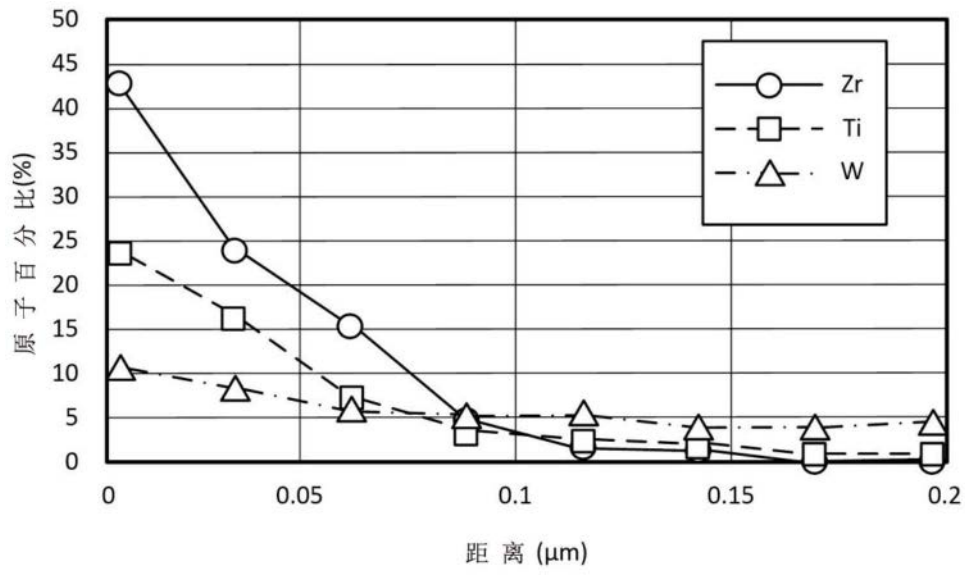


图5

电子图像 9

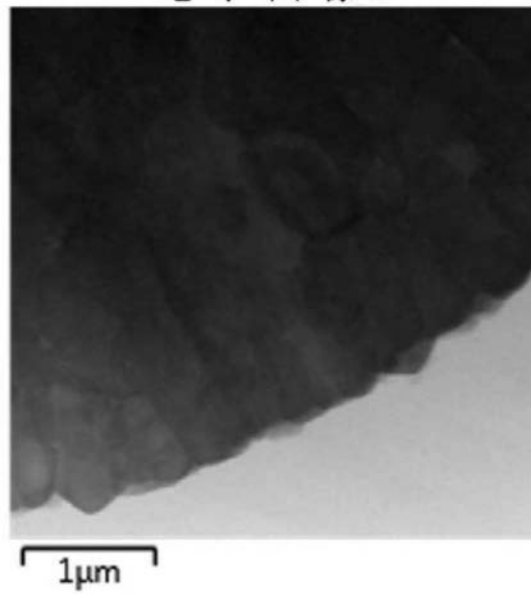


图6



图7

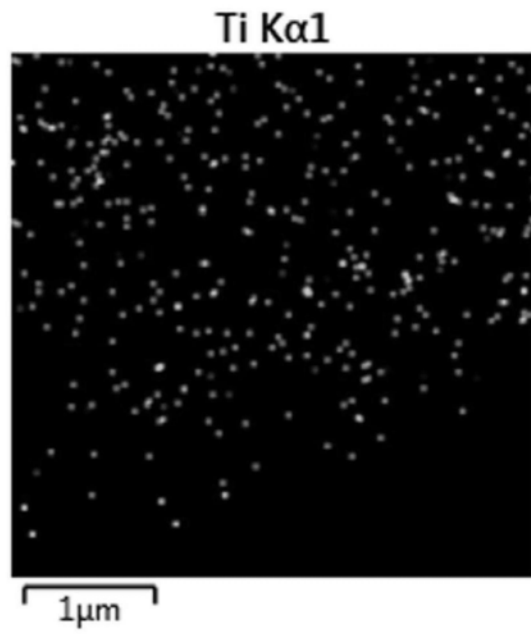


图8



图9

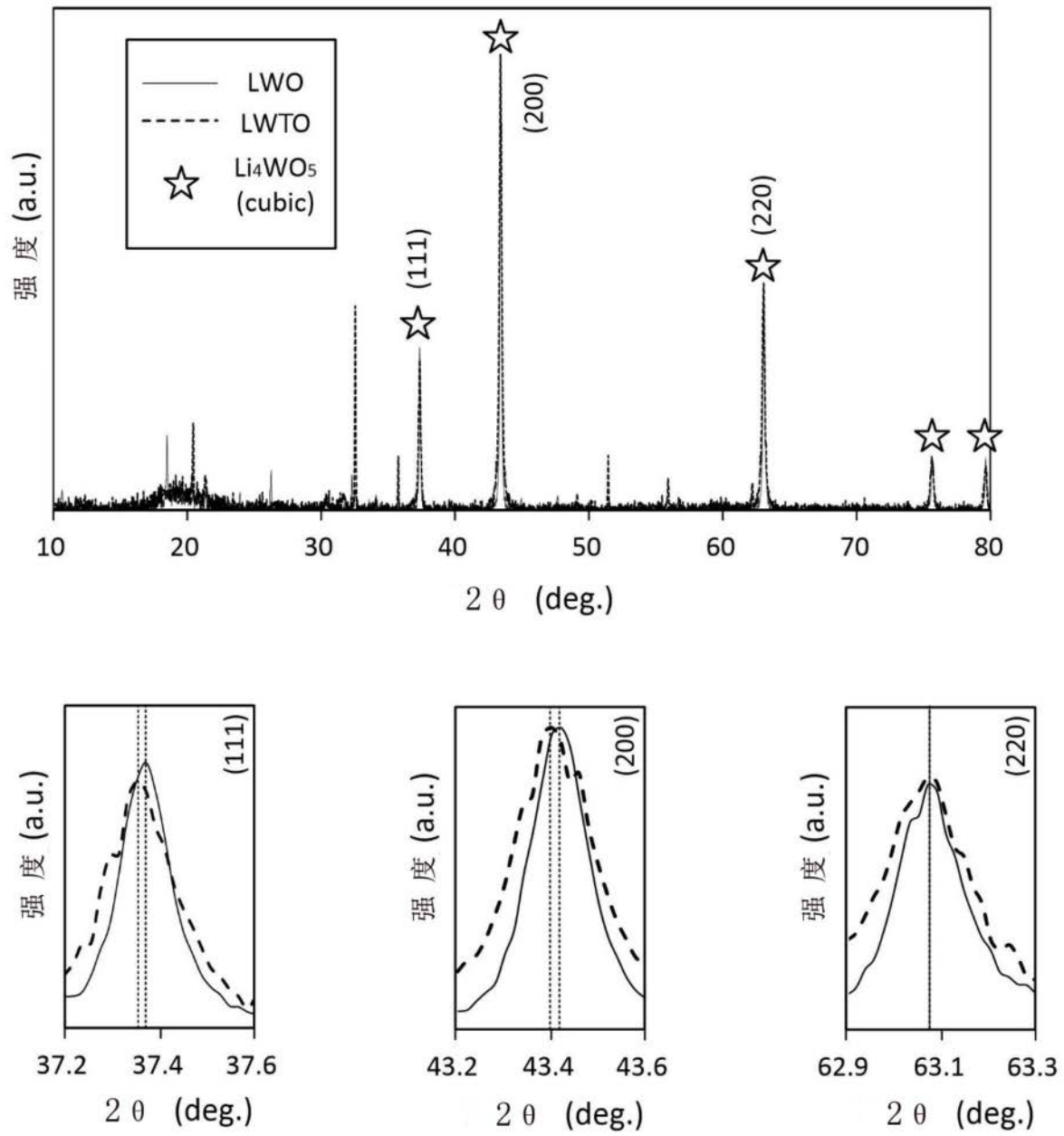


图10

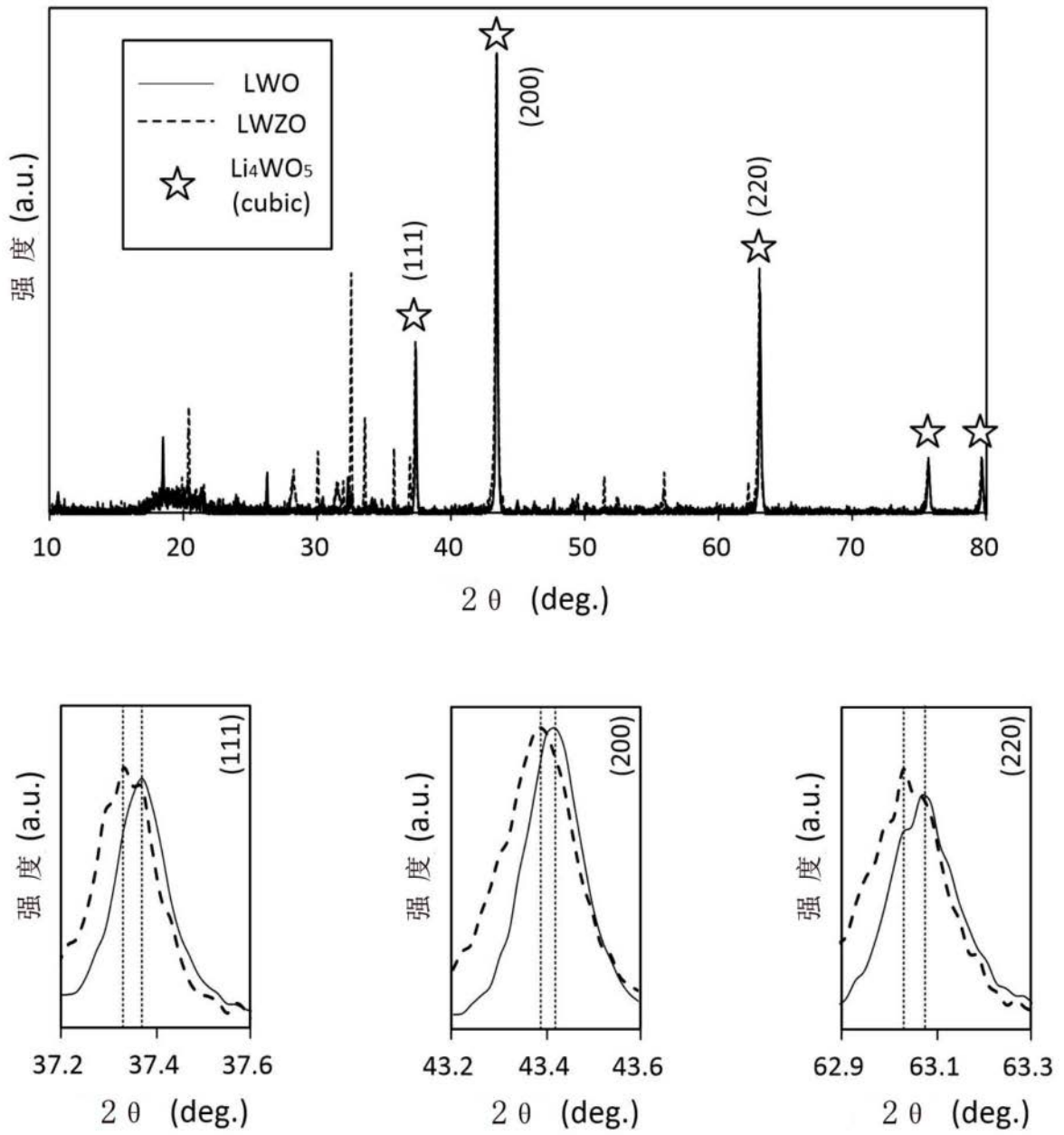


图11

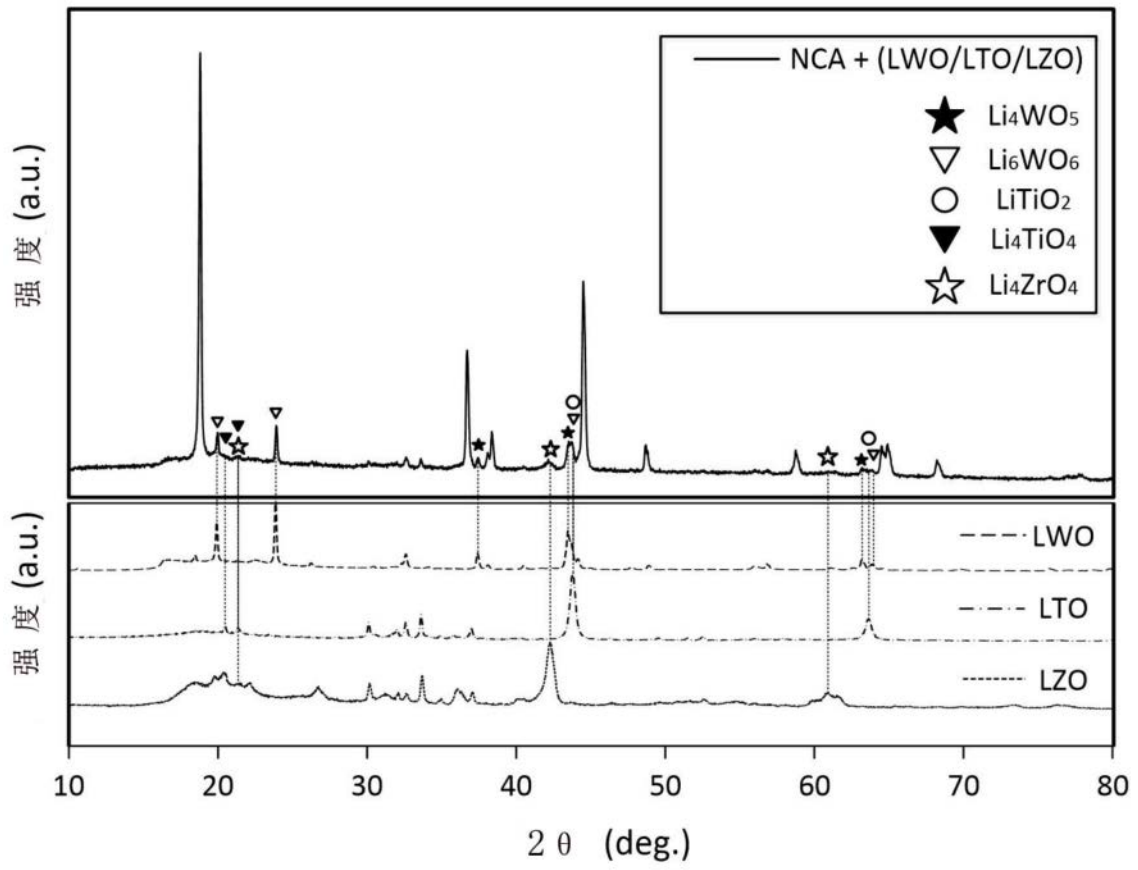


图12