



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114728811 B

(45) 授权公告日 2025. 04. 29

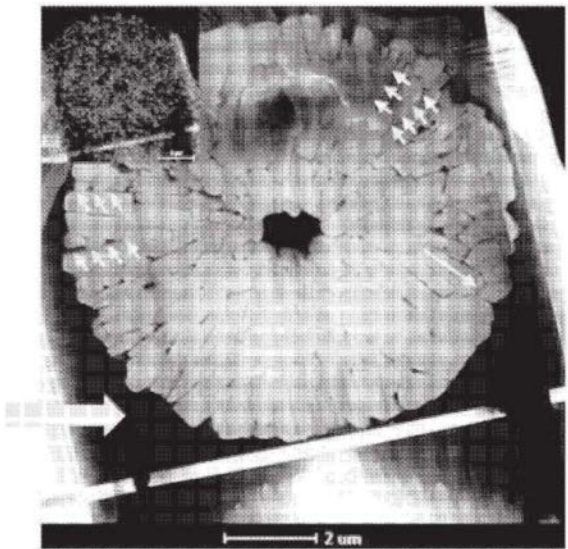
(21) 申请号 202180006089.0	(72) 发明人 郑镇厚 禹相源 沈宗炫 朱跡旭
(22) 申请日 2021.01.29	(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限 责任公司 11219
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 114728811 A	专利代理师 王海川 陈海涛
(43) 申请公布日 2022.07.08	(51) Int.Cl.
(30) 优先权数据 10-2020-0010701 2020.01.29 KR	C01G 53/84 (2025.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2022.04.25	H01M 4/131 (2010.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/KR2021/001203 2021.01.29	H01M 4/1391 (2010.01)
(87) PCT国际申请的公布数据 W02021/154024 KO 2021.08.05	H01M 4/505 (2010.01)
(73) 专利权人 株式会社LG化学	H01M 4/525 (2010.01)
地址 韩国首尔	H01M 10/052 (2010.01)
	(56) 对比文件
	CN 108701827 A, 2018.10.23
	审查员 王琚
	权利要求书2页 说明书13页 附图4页

(54) 发明名称

二次电池用正极活性材料前体、正极活性材料、其制备方法和包含所述正极活性材料的锂离子电池

(57) 摘要

本发明涉及一种二次电池用正极活性材料前体及其制备方法,其中本发明的所述正极活性材料前体呈其中多个一次粒子聚集的二次粒子的形式,其中所述一次粒子的长轴布置在从所述二次粒子的中心朝向其表面的方向上,其中所述一次粒子包含晶粒,其中(001)面布置在相对于所述一次粒子的长轴方向具有20°至160°的角度的方向上。



1. 一种二次电池用正极活性材料前体, 所述正极活性材料前体呈其中多个一次粒子聚集的二次粒子的形式,

其中所述一次粒子的长轴布置在从所述二次粒子的中心朝向其表面的方向上,

其中所述一次粒子包含晶粒, 其中 (001) 面布置在相对于所述一次粒子的长轴方向具有 20° 至 160° 的角度的方向上,

其中所述正极活性材料前体为含有镍、钴、锰和铝的氢氧化物。

2. 根据权利要求1所述的二次电池用正极活性材料前体, 其中所述一次粒子包含晶粒, 其中所述 (001) 面布置在相对于所述一次粒子的长轴方向具有 40° 至 140° 的角度的方向上。

3. 根据权利要求1所述的二次电池用正极活性材料前体, 其中相对于全部金属元素, 所述正极活性材料前体以 $1\text{mol}\%$ 以上的浓度含有铝。

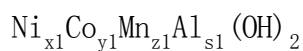
4. 根据权利要求1所述的二次电池用正极活性材料前体, 其中相对于全部金属元素, 所述正极活性材料前体以 $1\text{mol}\%$ 至 $10\text{mol}\%$ 的浓度含有铝。

5. 根据权利要求1所述的二次电池用正极活性材料前体, 其中所述一次粒子的长径比在3至15的范围内。

6. 根据权利要求1所述的二次电池用正极活性材料前体, 其中在所述二次粒子中以恒定的浓度含有所述铝。

7. 根据权利要求1所述的二次电池用正极活性材料前体, 其中所述正极活性材料前体由式1表示:

[式1]



其中, 在式1中,

$$0.7 \leq x1 \leq 0.99, 0 < y1 < 0.3, 0 < z1 < 0.3, 0.01 \leq s1 \leq 0.1。$$

8. 一种制备权利要求1所述的二次电池用正极活性材料前体的方法, 所述方法包括: 在向反应器中添加含有镍、钴和锰的阳离子的含过渡金属溶液, 含有铝的阳离子的含铝溶液, 碱性水溶液和铵溶液的同时, 通过共沉淀反应来形成正极活性材料前体,

其中所述含铝溶液包含铝酸钠。

9. 根据权利要求8所述的方法, 其中所述铝酸钠发生共沉淀以形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

10. 一种制备二次电池用正极活性材料的方法, 所述方法包括:

将权利要求1所述的正极活性材料前体与锂源混合, 以及

对混合物进行烧结以形成锂过渡金属氧化物。

11. 一种二次电池用正极活性材料, 所述正极活性材料呈其中多个一次粒子聚集的二次粒子的形式,

其中所述一次粒子的长轴布置在从所述二次粒子的中心朝向其表面的方向上,

其中所述一次粒子包含晶粒, 其中 (003) 面布置在相对于所述一次粒子的长轴方向具有 20° 至 160° 的角度的方向上,

其中所述正极活性材料为含有镍、钴、锰和铝的锂过渡金属氧化物。

12. 根据权利要求11所述的二次电池用正极活性材料, 其中所述一次粒子包含晶粒, 其中所述 (003) 面布置在相对于所述一次粒子的长轴方向具有 40° 至 140° 的角度的方向上。

13. 一种二次电池用正极, 所述正极包含权利要求11所述的正极活性材料。

14. 一种锂二次电池,所述锂二次电池包含权利要求13所述的正极。

二次电池用正极活性材料前体、正极活性材料、其制备方法和包含所述正极活性材料的锂二次电池

技术领域

[0001] 本申请要求于2020年1月29日提交的韩国专利申请第10-2020-0010701号的优先权,通过引用将其发明内容并入本文中。

[0002] 本发明涉及一种二次电池用正极活性材料前体、正极活性材料、其制备方法和包含所述正极活性材料的锂二次电池。

背景技术

[0003] 近来,随着使用电池的电子设备如移动电话、笔记本电脑和电动车辆的快速普及,对容量相对高并且尺寸小且重量轻的二次电池的需求急剧增加。特别地,因为锂二次电池重量轻并且具有高能量密度,所以锂二次电池作为便携式设备的驱动电源而成为了焦点。因此,已经积极地对改善锂二次电池的性能进行了研究和开发尝试。

[0004] 在处于其中有机电解液或聚合物电解液填充在正极与负极(所述正极和负极分别由能够嵌入并脱嵌锂离子的活性材料形成)之间的状态下的锂二次电池中,通过在锂离子嵌入到正极和负极中或从其脱嵌时的氧化和还原反应来产生电能。

[0005] 作为锂二次电池的正极活性材料,已经使用了锂钴氧化物(LiCoO_2)、锂镍氧化物(LiNiO_2)、锂锰氧化物(LiMnO_2 或 LiMn_2O_4 等)或锂铁磷酸盐化合物(LiFePO_4)。其中,锂钴氧化物(LiCoO_2)因其工作电压高并且容量特性优异而被广泛应用,并且已被用作于高电压的正极活性材料。然而,因为钴(Co)的价格上涨并且供应不稳定,所以在大量使用锂钴氧化物作为诸如电动车辆的应用的电源方面受到限制,由此需要开发一种可以替代所述锂钴氧化物的正极活性材料。

[0006] 因此,已经开发了一种镍钴锰类锂复合过渡金属氧化物(下文中简称为“NCM类锂复合过渡金属氧化物”),其中一部分钴(Co)被镍(Ni)和锰(Mn)置换。

[0007] 通常,NCM类正极活性材料前体通过共沉淀法来合成,其中前体一次粒子的形状根据共沉淀条件而不同地形成。在使用具有球形或立方体形状的一次粒子的前体制备正极活性材料的情况下,正极活性材料的一次粒子也形成为球形或立方体形状,其中在这种情况下,增加了锂的移动路径以降低锂的迁移率。因此,已经开发了将前体的一次粒子的形状合成为诸如棒状或柱状的形状的技术。在前体一次粒子的形状为棒状或柱状的情况下,一次粒子以从二次粒子的中心朝向表面方向的放射状布置的方式形成,并且在通过使用具有这种一次粒子布置的前体制备正极活性材料的情况下,因为减小了锂离子沿一次粒子之间的界面移动的距离,所以可以获得提高锂迁移率的效果。然而,对于以一次粒子具有放射状布置的方式形成的常规正极活性材料,因为其中不可能嵌入/脱嵌锂的(003)面以平行于一次粒子的长轴方向的方式来形成,所以存在容量或输出特性劣化的限制。

[0008] 因此,需要开发一种具有如下取向的正极活性材料前体和正极活性材料,所述取向在用于锂二次电池时可以表现出优异的放电容量和输出特性。

[0009] 现有技术文献

[0010] (专利文献1) 韩国专利申请公开号2013-0138073

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 本发明的一个方面提供一种正极活性材料前体及其制备方法,其中在正极活性材料前体阶段对一次粒子的晶体结构的取向进行了特定控制。

[0013] 本发明的另一个方面提供一种正极活性材料和包含其的锂二次电池,所述正极活性材料通过使用其中晶体结构的取向受到控制的前体来制备。

[0014] 技术方案

[0015] 根据本发明的一个方面,提供一种二次电池用正极活性材料前体,所述正极活性材料前体呈其中多个一次粒子聚集的二次粒子的形式,其中所述一次粒子的长轴布置在从所述二次粒子的中心朝向所述二次粒子表面的方向上,其中所述一次粒子包含晶粒,其中(001)面布置在相对于所述一次粒子的长轴方向具有 20° 至 160° 的角度的方向上。

[0016] 根据本发明的另一个方面,提供一种制备二次电池用正极活性材料前体的方法,所述方法包括:在向反应器中添加含有镍(Ni)、钴(Co)和锰(Mn)的阳离子的含过渡金属溶液,含有铝(Al)的阳离子的含铝溶液,碱性水溶液和铵溶液的同时,通过共沉淀反应来形成正极活性材料前体,其中所述含铝溶液包含铝酸钠(NaAlO_2)。

[0017] 根据本发明的另一个方面,提供一种二次电池用正极活性材料,所述正极活性材料呈其中多个一次粒子聚集的二次粒子的形式,其中所述一次粒子的长轴布置在从所述二次粒子的中心朝向其表面的方向上,其中所述一次粒子包含晶粒,其中(003)面布置在相对于所述一次粒子的长轴方向具有 20° 至 160° 的角度的方向上。

[0018] 根据本发明的另一个方面,提供一种包含所述正极活性材料的正极和锂二次电池。

[0019] 有益效果

[0020] 在根据本发明的正极活性材料前体中,因为晶粒的(001)面不是以平行于一次粒子的长轴方向的方式形成的,而是以偏离所述长轴方向的方式形成的,所以当通过使用所述正极活性材料前体来制备正极活性材料时,所述一次粒子的作为锂移动路径的界面与其中锂不可能嵌入/脱嵌的(003)面之间的接触面积减小。

[0021] 由此,通过使用本发明的正极活性材料前体制备的正极活性材料比常规正极活性材料具有更好的锂迁移率,并且当将所述正极活性材料用于锂二次电池中时可以获得改善容量特性和输出特性的效果。

附图说明

[0022] 图1是常规正极活性材料的横截面扫描透射电子显微镜(STEM)图像,其中(003)面形成在与一次粒子的长轴平行的方向上。图中的箭头表示(003)面方向。图1的左上侧的图像是STEM-EDX(能量色散X射线)映射图像;

[0023] 图2是根据本发明一个实施方案的正极活性材料前体的一次粒子的晶体结构和显示(001)面的表面积比例随一次粒子的长径比的变化图;

[0024] 图3是根据本发明一个实施方案的正极活性材料的横截面扫描透射电子显微镜

(STEM) 图像。在图中,短箭头表示(003)面方向,长箭头表示一次粒子的长轴方向。如图所示,在根据本发明的正极活性材料中,(003)面以不与一次粒子的长轴平行的方式布置,而是以具有 20° 至 160° 的角度的方式布置。图3的左上侧的图像是STEM-EDX(能量色散X射线)映射图像;

[0025] 图4为实施例1中制备的正极活性材料前体的横截面TEM图像;

[0026] 图5是显示分别使用实施例2以及比较例3和4中制备的正极活性材料的锂二次电池的容量和输出特性的图。

具体实施方式

[0027] 在下文中,将更详细地描述本发明以使得更清楚地理解本发明。在此情况下,将理解,说明书和权利要求书中使用的词语或术语不应被解释为常用字典中所定义的含义,并且将进一步理解,应在发明人可以适当定义所述词语或术语的含义以最佳方式解释本发明的原则的基础上,将所述词语或术语解释为具有与其在本发明的相关技术领域背景和技术理念中的含义相一致的含义。

[0028] 在本发明中,表述“晶粒”是指具有规则原子排列的单晶单元,并且正极活性材料前体和正极活性材料的晶粒结构可以通过透射电子显微镜(TEM/STEM)分析来确认。

[0029] 在本发明中,表述“一次粒子”是指当通过扫描透射电子显微镜(STEM)观察正极活性材料粒子或正极活性材料前体粒子的横截面时被区分为一块的最小粒子单元,其中它可以由单个晶粒构成,或者也可以由多个晶粒构成。在本发明中,可以通过测量与正极活性材料粒子的横截面STEM图像不同的各个粒子的尺寸并计算其算术平均值的方法来测量一次粒子的平均粒径。

[0030] 在本发明中,表述“二次粒子”是指通过多个一次粒子的聚集而形成的二次结构。所述二次粒子的平均粒径可以使用粒度分析仪来测量,并且在本发明中,将Microtrac S3500用作所述粒度分析仪。

[0031] 本发明中正极活性材料的表述“粒径 D_n ”是指在根据粒径的体积累积分布的 $n\%$ 处的粒径。即, D_{50} 是在根据粒径的体积累积分布的 50% 处的粒径, D_{90} 是在根据粒径的体积累积分布的 90% 处的粒径,并且 D_{10} 是在根据粒径的体积累积分布的 10% 处粒径。所述 D_n 可以通过使用激光衍射法进行测定。具体地,在将测量对象粉末分散在分散介质(蒸馏水)中之后,将所述分散介质导入市售的激光衍射粒度测量仪(例如Microtrac S3500)中,并在粒子穿过激光束时通过测量因粒度而造成的衍射图的差异来计算粒度分布。通过使用测量仪器来计算在根据粒径的体积累积分布的 10% 、 50% 和 90% 处的粒径,可以测量所述 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 。

[0032] 在下文中,将详细描述本发明。

[0033] <正极活性材料前体>

[0034] 根据本发明的正极活性材料前体的特征在于,它为其中多个一次粒子聚集的二次粒子形式的正极活性材料前体,其中在这种情况下,所述一次粒子的长轴布置在从所述二次粒子的中心朝向其表面的方向上,其中所述一次粒子包含晶粒,其中(001)面布置在相对于所述一次粒子的长轴方向具有 20° 至 160° 的角度的方向上。

[0035] 以其中球形一次粒子无取向地随机布置的形式制备了常规正极活性材料前体。在

如上所述使用具有一次粒子无取向地随机布置的结构的正极活性材料前体制备正极活性材料的情况下,正极活性材料的一次粒子也以未对齐的形式存在。因为锂离子沿正极活性材料粒子中的一次粒子之间的界面移动,所以当一次粒子在正极活性材料粒子中随机布置时,所述一次粒子之间(粒子内)的锂移动路径增加,由此存在输出特性劣化的问题。

[0036] 为了解决这个问题,已经开发了如图1所示的具有如下结构的正极活性材料前体:棒状或柱状形式的一次粒子从二次粒子的中心向表面方向呈放射状布置。在使用如上所述一次粒子呈放射状布置的正极活性材料前体制备正极活性材料的情况下,正极活性材料的一次粒子也保持放射状布置,因此可以最小化一次粒子之间的锂移动路径以获得提高锂迁移率的效果。然而,对于迄今为止开发的正极活性材料,所述前体的(001)面平行于所述一次粒子的长轴方向生长。因为前体的(001)面在烧结之后转变为正极活性材料的(003)面,所以当使用所述前体制备正极活性材料时正极活性材料的(003)面平行于一次粒子的长轴方向布置。因为正极活性材料的(003)面是不可能嵌入/脱嵌锂离子的面,所以存在的问题在于,当(003)面暴露于锂移动路径下的面积大时容量特性和输出特性劣化。

[0037] 为了改善这个问题,在本发明中,因为一次粒子的长轴布置在从二次粒子的中心朝向其表面的方向上,但是一次粒子中晶粒的(001)面以不与一次粒子的长轴方向平行的方式形成,所以暴露于一次粒子界面下的(001)面的面积被最小化以提高容量、充放电效率和输出特性。

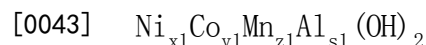
[0038] 具体地,在根据本发明的正极活性材料前体中,一次粒子包含其中(001)面布置在不与一次粒子的长轴方向平行的方向上的晶粒,更具体地包含其中(001)面布置在相对于一次粒子的长轴方向具有 20° 至 160° 、例如 40° 至 140° 的角度的方向上的晶粒。

[0039] 本发明的正极活性材料前体可以由含有镍(Ni)、钴(Co)、锰(Mn)和铝(Al)的氢氧化物构成。优选地,相对于全部金属元素,正极活性材料前体可以以1mol%以上的浓度含有铝(Al),并且可以更优选地以1mol%至10mol%的浓度含有铝(Al)。在铝(Al)的含量在上述浓度范围内的情况下,可以抑制阳离子的无序化和氧空位的形成。

[0040] 可以在二次粒子中在没有浓度梯度,即与在粒子内的位置无关的条件下以恒定的浓度含有铝(Al)。因为铝(Al)以恒定的浓度分布而在二次粒子中没有浓度梯度,所以可以抑制铝(Al)的团聚现象,从而使得容量的降低最小化并且提高了利用少量铝(Al)来改善寿命特性和电阻增加率特性的效果。

[0041] 优选地,根据本发明的正极活性材料前体可以是由下式1表示的过渡金属氢氧化物。

[0042] [式1]



[0044] 在式1中, $x1$ 表示在过渡金属氢氧化物中相对于全部金属元素的镍的摩尔比,其中 $x1$ 可以满足 $0.7 \leq x1 \leq 0.99$ 、 $0.8 \leq x1 \leq 0.99$ 、 $0.85 \leq x1 \leq 0.99$ 或 $0.88 \leq x1 \leq 0.99$ 。

[0045] $y1$ 表示在过渡金属氢氧化物中相对于全部金属元素的钴的摩尔比,其中 $y1$ 可以满足 $0 < y1 < 0.3$ 、 $0 < y1 < 0.2$ 、 $0 < y1 < 0.15$ 或 $0 < y1 < 0.12$ 。

[0046] $z1$ 表示在过渡金属氢氧化物中相对于全部金属元素的锰的摩尔比,其中 $z1$ 可以满足 $0 < z1 < 0.3$ 、 $0 < z1 < 0.2$ 、 $0 < z1 < 0.15$ 或 $0 < z1 < 0.12$ 。

[0047] $s1$ 表示在过渡金属氢氧化物中相对于全部金属元素的铝的摩尔比,其中 $s1$ 可以满

足 $0.01 \leq s1 \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq s1 \leq 0.08$ 或 $0.01 \leq s1 \leq 0.05$ 。

[0048] 所述正极活性材料前体的一次粒子可以呈柱形形状,并且在这种情况下,一次粒子的长径比可以为3以上。更优选地,所述正极活性材料前体的一次粒子的长径比可以在3至15、例如5至8的范围内。当正极活性材料前体的一次粒子的长径比满足上述范围时,因为在一次粒子之间的作为锂移动路径的界面处可以嵌入/脱嵌锂的晶面的表面积增加,所以可以制备具有优异的容量和输出特性的正极活性材料。

[0049] 在图2中,显示了根据本发明实施方案的正极活性材料前体的晶粒结构和显示(001)面和晶面的表面积比随长径比的变化图,其中在所述晶面中锂离子在一次粒子的外表面上的嵌入/脱嵌是可能的。

[0050] 如图2所示,在根据本发明的正极活性材料前体中,(001)面布置在不与晶体结构的生长方向(一次粒子的长轴方向)平行的方向上(例如垂直方向),因此,除了(001)面之外的晶面暴露于一次粒子之间的界面下的面积比常规正极活性材料前体的更宽。此外,随着一次粒子的长径比的增加,除了(001)面之外的晶面暴露于一次粒子的外表面下的比例增加。由此,在通过使用如上所述的正极活性材料前体制备正极活性材料的情况下,因为可以使得暴露于一次粒子的外表面下的(003)表面的表面积最小化,所以可以改善容量和输出特性。

[0051] 接下来,将对本发明的制备正极活性材料前体的方法进行说明。

[0052] 通过在向反应器中添加含有镍(Ni)、钴(Co)和锰(Mn)的阳离子的含过渡金属溶液,含有铝(Al)的阳离子的含铝溶液,碱性水溶液和铵溶液的同时通过共沉淀反应,形成了本发明的正极活性材料前体,其中通过包含铝酸钠(NaAlO_2)制备了所述含铝溶液。

[0053] 将针对各个步骤来详细描述制备正极活性材料前体的方法。

[0054] 首先,通过在向反应器中添加含有镍(Ni)、钴(Co)和锰(Mn)的阳离子的含过渡金属溶液,含有铝(Al)的阳离子的含铝溶液,碱性水溶液和铵溶液的同时通过共沉淀反应,制备正极活性材料前体。

[0055] 所述含过渡金属溶液例如可以包含含镍(Ni)原料、含钴(Co)原料和含锰(Mn)原料。

[0056] 所述含镍(Ni)原料例如可以为含镍的乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐、卤化物、硫化物、氢氧化物、氧化物或羟基氧化物,并且可以具体地为 Ni(OH)_2 、 NiO 、 NiOOH 、 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiSO_4 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、脂肪酸镍盐、卤化镍或其组合,但本发明不限于此。

[0057] 所述含钴(Co)原料可以为含钴的乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐、卤化物、硫化物、氢氧化物、氧化物或羟基氧化物,并且可以具体地为 Co(OH)_2 、 CoOOH 、 $\text{Co(OCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CoSO_4 、 $\text{Co(SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 或其组合,但本发明不限于此。

[0058] 所述含锰(Mn)原料例如可以为含锰的乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐、卤化物、硫化物、氢氧化物、氧化物、羟基氧化物或其组合,并且可以具体地为:锰氧化物如 Mn_2O_3 、 MnO_2 和 Mn_3O_4 ;锰盐如 MnCO_3 、 $\text{Mn(NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、乙酸锰、二羧酸锰、柠檬酸锰和脂肪酸锰盐;羟基氧化锰、氯化锰或其组合,但本发明不限于此。

[0059] 可以通过将含镍(Ni)原料、含钴(Co)原料和含锰(Mn)原料添加到溶剂(具体为水或者水与可以与水均匀混合的有机溶剂(例如醇等)的混合物)中来制备所述含过渡金属溶

液,或者可以通过将含镍(Ni)原料的水溶液、含钴(Co)原料的水溶液和含锰(Mn)原料混合来制备所述含过渡金属溶液。

[0060] 所述含铝溶液包含铝酸钠(NaAlO_2)作为含铝(Al)原料。在共沉淀反应过程中,铝酸钠(NaAlO_2)形成 $\text{AlO}(\text{OH})$ 而不是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。因为 $\text{AlO}(\text{OH})$ 具有与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 不同的空间效应,所以在制备前体期间将铝酸钠用作含Al原料时,以其中(001)面布置在不与一次粒子的长轴方向平行的方向、具体地相对于一次粒子的长轴方向具有 20° 至 160° 的角度的方向上的形式形成晶粒。

[0061] 作为络合剂的铵溶液例如可以包含: NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 NH_4CO_3 或其组合,但本发明不限于此。可以以水溶液的形式使用所述铵溶液,并且,在这种情况下,作为溶剂,可以使用水或者水与可以与水均匀混合的有机溶剂(具体地醇等)的混合物。

[0062] 作为沉淀剂的碱性溶液可以包含:碱金属或碱土金属的氢氧化物如 NaOH 、 KOH 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$;其水合物;或其组合的碱性化合物。所述碱性溶液也可以以水溶液的形式来使用,并且在这种情况下,作为溶剂,可以使用水或者水与可以与水均匀混合的有机溶剂(具体地醇等)的混合物。

[0063] 添加碱性化合物是为了调节反应溶液的pH,其中可以以使金属溶液的pH在11至13的范围内的量添加所述碱性溶液。

[0064] 所述共沉淀反应可以在诸如氮气或氩气的惰性气氛中在 40°C 至 70°C 的温度范围内进行。

[0065] 通过上述方法形成了本发明的具有特定取向的过渡金属氢氧化物如镍-钴-锰-铝氢氧化物粒子并沉淀在反应溶液中。所述沉淀的过渡金属氢氧化物粒子可以根据常规方法来分离并干燥以得到正极活性材料前体。

[0066] <正极活性材料>

[0067] 此外,本发明提供一种通过使用根据本发明的正极活性材料前体制备的正极活性材料。

[0068] 具体地,通过将正极活性材料前体与锂源混合并将混合物烧结以形成锂过渡金属氧化物的步骤,可以制备正极活性材料。

[0069] 作为锂源,可以使用含锂的硫酸盐、硝酸盐、乙酸盐、碳酸盐、草酸盐、柠檬酸盐、卤化物、氢氧化物或羟基氧化物,并且对这些材料没有特别限制,只要它们可以溶解在水中即可。具体地,所述锂源可以为 Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 LiNO_2 、 LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 LiH 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 CH_3COOLi 、 Li_2O 、 Li_2SO_4 、 CH_3COOLi 或 $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$,并且可以使用其任意一种或其两种以上的混合物。

[0070] 可以将正极活性材料前体和锂源混合并在 730°C 至 830°C 下烧结以形成锂过渡金属氧化物。优选地,可以在 750°C 至 810°C ,例如 780°C 至 800°C 下进行烧结,并且所述烧结可以进行5小时至20小时,例如8小时至15小时。

[0071] 如果需要,可以在烧结期间进一步混合含有掺杂元素 M^1 的原料。 M^1 例如可以是选自如下中的至少一种:锆(Zr)、硼(B)、钨(W)、镁(Mg)、铈(Ce)、铪(Hf)、钽(Ta)、镧(La)、钛(Ti)、锶(Sr)、钡(Ba)、氟(F)、磷(P)和硫(S),并且所述含有掺杂元素 M^1 的原料可以是含有 M^1 的乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐、卤化物、硫化物、氢氧化物、氧化物、羟基氧化物或其组合。在烧

结期间另外混合 M^1 的情况下,因为 M^1 元素扩散到锂过渡金属氧化物中并通过烧结而被掺杂,所以可以获得提高正极活性材料的结构稳定性的效果。

[0072] 由此制备的本发明的正极活性材料为其中多个一次粒子聚集的二次粒子形式的正极活性材料,其中所述一次粒子的长轴布置在从所述二次粒子的中心朝向其表面的方向上,其中所述一次粒子可以包含晶粒,其中(003)面布置在相对于所述一次粒子的长轴方向具有 20° 至 160° ,例如 40° 至 140° 的角度的方向上。

[0073] 在本发明的正极活性材料中,所述一次粒子的长轴布置在从二次粒子的中心朝向其表面的方向上,并且在这种情况下,一次粒子可以呈柱状。因为锂离子沿正极活性材料粒子中的一次粒子之间的界面移动,所以当一次粒子布置在从二次粒子的中心朝向其表面的方向上时,与一次粒子随机布置的情况相比,锂的移动路径缩短,从而提高了锂的迁移率。

[0074] 正极活性材料前体的(001)面通过烧结而转化为正极活性材料的(003)面,其中锂离子的嵌入/脱嵌在(003)面中是不可能的。由此,当暴露于锂移动路径下的(003)面的面积大时,容量特性和输出特性劣化。

[0075] 然而,因为通过使用其中(001)面布置在相对于一次粒子的长轴方向为 20° 至 160° 、例如 40° 至 140° 的角度下的正极活性材料前体来制备本发明的正极活性材料,所以正极活性材料的晶粒中的(003)面布置在相对于一次粒子的长轴方向具有 20° 至 160° 、例如 40° 至 140° 的角度的方向上。

[0076] 因此,因为其中不可能进行锂的嵌入/脱嵌的(003)面暴露于一次粒子的表面下的面积被最小化,所以本发明的正极活性材料表现出优异的容量、充电放电效率和输出特性。

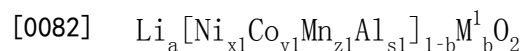
[0077] 图3显示了根据本发明一个实施方案的正极活性材料,其中图中的短箭头表示(003)面的布置方向。通过图3可以确认,本发明的正极活性材料的(003)面布置在不与一次粒子的长轴方向平行的方向上,具体地,布置在相对于长轴方向具有 20° 至 160° 或 40° 至 140° 的角度的方向上。

[0078] 本发明的正极活性材料可以由含有镍(Ni)、钴(Co)、锰(Mn)和铝(Al)的锂过渡金属氧化物构成。优选地,相对于除锂之外的全部金属元素,锂过渡金属氧化物可以以1mol%以上,例如1mol%至10mol%的浓度含有铝(Al)。在上述浓度范围内含有铝(Al)的情况下,可以抑制阳离子无序和氧空位的形成,因此可以改善寿命特性和电阻增加率特性。

[0079] 在正极活性材料的二次粒子中可以在没有浓度梯度的条件下含有铝(Al)。因为铝(Al)在没有浓度梯度的条件下均匀分布在二次粒子中,所以可以抑制铝(Al)的团聚现象,从而最大限度地减少容量的下降,并且提高利用少量铝(Al)来改善寿命特性和电阻增加率特性的效果。

[0080] 根据本发明的正极活性材料可以由下[式2]表示的锂过渡金属氧化物。

[0081] [式2]



[0083] 在式2中,

[0084] a表示锂过渡金属氧化物中锂与过渡金属的摩尔比,其中a可以满足 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 或 $0.9 \leq a \leq 1.1$ 。

[0085] x1表示在锂过渡金属氧化物中相对于全部过渡金属元素的镍的摩尔比,其中x1可以满足 $0.7 \leq x1 \leq 0.99$ 、 $0.8 \leq x1 \leq 0.99$ 、 $0.85 \leq x1 \leq 0.99$ 或 $0.88 \leq x1 \leq 0.99$ 。

[0086] y_1 表示在锂过渡金属氧化物中相对于全部过渡金属元素的钴的摩尔比,其中 y_1 可以满足 $0 < y_1 < 0.3$ 、 $0 < y_1 < 0.2$ 、 $0 < y_1 < 0.15$ 或 $0 < y_1 < 0.12$ 。

[0087] z_1 表示在锂过渡金属氧化物中相对于全部过渡金属元素的锰的摩尔比,其中 z_1 可以满足 $0 < z_1 < 0.3$ 、 $0 < z_1 < 0.2$ 、 $0 < z_1 < 0.15$ 或 $0 < z_1 < 0.12$ 。

[0088] s_1 表示在锂过渡金属氧化物中相对于全部过渡金属元素的铝的摩尔比,其中 s_1 可以满足 $0.01 \leq s_1 \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq s_1 \leq 0.08$ 或 $0.01 \leq s_1 \leq 0.05$ 。

[0089] M^1 为掺杂在锂过渡金属氧化物中的掺杂元素,例如可以为选自如下中的至少一种:Zr、B、W、Mg、Ce、Hf、Ta、La、Ti、Sr、Ba、F、P和S。

[0090] b 表示置换锂过渡金属氧化物中的过渡金属位点的掺杂元素 M^1 的摩尔比,其中 b 可以满足 $0 \leq b \leq 0.1$ 或 $0 \leq b \leq 0.05$ 。

[0091] <正极和锂二次电池>

[0092] 根据本发明的另一个实施方案,提供一种二次电池用正极和一种锂二次电池,所述二次电池用正极和锂二次电池包含如上所述制备的正极活性材料。

[0093] 具体地,正极包含正极集电器和设置在所述正极集电器上并包含正极活性材料的正极活性材料层。

[0094] 在正极中,对正极集电器没有特别限制,只要其具有导电性而不会在电池中引起不利的化学变化即可,并且可以使用例如:不锈钢、铝、镍、钛、焙烧碳;或用碳、镍、钛、银等中的一种进行表面处理的铝或不锈钢。另外,正极集电器的厚度通常可以为 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$,并且可以在集电器的表面上形成微细凹凸以提高正极活性材料的粘附性。例如,可以以诸如膜、片、箔、网、多孔体、发泡体、无纺布体等的各种形状来使用正极集电器。

[0095] 此外,除了上述正极活性材料之外,正极活性材料层还可以包含导电材料和粘合剂。

[0096] 在这种情况下,导电材料用于向电极提供导电性,其中可以使用任何导电材料而没有特别限制,只要其具有合适的电子传导性而不会在电池中引起不利的化学变化即可。导电材料的具体实例可以为:石墨如天然石墨或人造石墨;碳类材料如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑、热裂法炭黑和碳纤维;诸如铜、镍、铝和银的金属的粉末或纤维;导电晶须如氧化锌晶须和钛酸钾晶须;导电金属氧化物如氧化钛;或导电聚合物如聚亚苯基衍生物,并且可以使用其任意一种或其两种以上的混合物。基于正极活性材料层的总重量,导电材料的含量通常为1重量%至30重量%。

[0097] 此外,粘合剂改善正极活性材料粒子之间的粘附性和正极活性材料与集电器之间的粘附性。粘合剂的具体实例可以为:聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-共-HFP)、聚乙烯醇、聚丙烯腈、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、三元乙丙橡胶(EPDM橡胶)、磺化EPDM、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、氟橡胶或其各种共聚物,并且可以使用其任意一种或其两种以上的混合物。基于正极活性材料层的总重量,粘合剂的含量可以为1重量%至30重量%。

[0098] 除了使用上述正极活性材料之外,可以根据制备正极的典型方法来制备正极。具体地,可以将包含上述正极活性材料和选择性的粘合剂和导电材料的正极材料混合物涂布到正极集电器上,然后通过对涂布的正极集电器进行干燥和压延,可以制备正极。在这种情况下,正极活性材料、粘合剂和导电材料的类型和量与先前所述的那些相同。

[0099] 溶剂可以是本领域中通常使用的溶剂。溶剂可以包括二甲基亚砷(DMSO)、异丙醇、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮或水,并且可以使用其任意一种或其两种以上的混合物。如果考虑到浆料的涂布厚度和制造产率,溶剂可以溶解或分散正极活性材料、导电材料和粘合剂,并且可以使得具有可以在随后的用于制备正极的涂布期间提供优异的厚度均匀性的粘度,则所用溶剂的量就可以是足够的。

[0100] 此外,作为另一种方法,可以通过如下方式制备正极:将正极材料混合物流延在单独的载体上,然后将从载体分离的膜层压在正极集电器上。

[0101] 根据本发明的另一个实施方案,提供一种包含所述正极的电化学装置。所述电化学装置可以具体地为电池或电容器,例如可以为锂二次电池。

[0102] 锂二次电池具体包含正极、面对正极设置的负极、设置在正极与负极之间的隔膜、以及电解质,其中所述正极为如上所述。此外,锂二次电池还可以选择性地包含容纳正极、负极和隔膜的电极组件的电池容器和对所述电池容器进行密封的密封构件。

[0103] 在锂二次电池中,负极包含负极集电器和设置在负极集电器上的负极活性材料层。

[0104] 对负极集电器没有特别限制,只要其具有高的导电性而不会在电池中引起不利的化学变化即可,并且可以使用例如:铜、不锈钢、铝、镍、钛、焙烧碳;用碳、镍、钛、银等中的一种进行表面处理的铜或不锈钢;和铝-镉合金。此外,负极集电器通常可以具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度,并且与正极集电器类似地,可以在集电器的表面上形成微细凹凸,以改善负极活性材料的粘附性。例如,可以以诸如膜、片、箔、网、多孔体、发泡体、无纺布体等的各种形状来使用负极集电器。

[0105] 除了负极活性材料之外,负极活性材料层还选择性地包含粘合剂和导电材料。通过将包含负极活性材料以及任选的粘合剂和导电材料的负极材料混合物涂布到负极集电器上,并对涂布的负极集电器进行干燥,可以制备负极活性材料层,或者,通过将负极材料混合物流延在单独的载体上、然后将从载体分离的膜层压在负极集电器上,可以制备所述负极活性材料层。

[0106] 可以使用能够可逆地嵌入和脱嵌锂的化合物作为负极活性材料。负极活性材料的具体实例可以为:碳质材料如人造石墨、天然石墨、石墨化碳纤维和无定形碳;能够与锂形成合金的金属化合物如硅(Si)、铝(Al)、锡(Sn)、铅(Pb)、锌(Zn)、铋(Bi)、铟(In)、镁(Mg)、镓(Ga)、镉(Cd)、Si合金、Sn合金或Al合金;可以掺杂和不掺杂锂的金属氧化物如 SiO_β ($0 < \beta < 2$)、 SnO_2 、钒氧化物和锂钒氧化物;或包含金属化合物和碳质材料的复合材料如Si-C复合材料或Sn-C复合材料,并且可以使用其任意一种或其两种以上的混合物。另外,可以使用金属锂薄膜作为负极活性材料。此外,可以使用低结晶碳和高结晶碳作为碳材料。低结晶碳的典型实例可以是软碳和硬碳,并且高结晶碳的典型实例可以是不规则的、平面的、片状的、球形的或纤维状的天然石墨或人造石墨、凝析石墨、热解炭、中间相沥青类碳纤维、中间相碳微珠、中间相沥青以及高温烧结碳,如石油或煤焦油沥青衍生的焦炭。

[0107] 此外,粘合剂和导电材料可以与先前在正极中描述的那些相同。

[0108] 在锂二次电池中,隔膜将负极与正极隔开,并提供锂离子的移动路径,其中可以使用任何隔膜作为隔膜而没有特别限制,只要其通常用于锂二次电池中即可,特别地,可以使用对电解质具有高保湿能力且对电解质离子的转移的阻力低的隔膜。具体地,可以使用:多

孔聚合物膜,例如由聚烯烃类聚合物如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物和乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物制备的多孔聚合物膜;或者具有其两层以上的层压结构。此外,可以使用典型的多孔无纺布,例如由高熔点玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维形成的无纺布。此外,可以使用包含陶瓷组分或聚合物材料的涂布的隔膜,以确保耐热性或机械强度,并且可以选择性地使用具有单层或多层结构的隔膜。

[0109] 此外,本发明中使用的电解质可以包括在锂二次电池的制备中可以使用的有机液体电解质、无机液体电解质、固体聚合物电解质、凝胶型聚合物电解质、固体无机电解质或熔融型无机电解质,但本发明不限于此。

[0110] 具体地,电解质可以包含有机溶剂和锂盐。

[0111] 作为有机溶剂,可以使用任何有机溶剂而没有特别限制,只要其可以用作参与电池的电极反应的离子可以移动通过的介质即可。具体地,可以使用如下物质作为有机溶剂:酯类溶剂如乙酸甲酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯和 ϵ -己内酯;醚类溶剂如二丁醚或四氢呋喃;酮类溶剂如环己酮;芳烃类溶剂如苯和氟苯;或碳酸酯类溶剂如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸乙甲酯(EMC)、碳酸亚乙酯(EC)和碳酸亚丙酯(PC);醇类溶剂如乙醇和异丙醇;腈如R-CN(其中R是直链、支化的或环状的C2至C20烃基且可以包含双键、芳环或醚键);酰胺如二甲基甲酰胺;二氧戊环如1,3-二氧戊环;或环丁酮。在这些溶剂中,可以使用碳酸酯类溶剂,例如可以使用具有高离子传导性和高介电常数的可以提高电池的充电/放电性能的环状碳酸酯(例如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯)与低粘度直链碳酸酯类化合物(例如碳酸乙甲酯、碳酸二甲酯或碳酸二乙酯)的混合物。在这种情况下,当环状碳酸酯和链状碳酸酯以约1:1至约1:9的体积比混合时,电解液的性能可以是优异的。

[0112] 可以没有特别限制地使用锂盐,只要其是能够提供锂二次电池中所使用的锂离子的化合物即可。具体地,可以使用如下物质作为锂盐: LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCl 、 LiI 或 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 。可以在0.1M至2.0M的浓度范围内使用锂盐。在锂盐的浓度被包括在上述范围内的情况下,因为电解质可以具有适当的导电性和粘度,所以可以获得电解质的优异性能,并且锂离子可以有效移动。

[0113] 为了改善电池的寿命特性、抑制电池容量的降低并提高电池的放电容量,除了电解质组分之外,还可以向电解质添加至少一种添加剂,例如卤代碳酸亚烷酯类化合物如二氟代碳酸亚乙酯、吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、(缩)甘醇二甲醚、六甲基磷酰三胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代的咪唑烷酮、N,N-取代的咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2-甲氧基乙醇或三氯化铝。在这种情况下,基于电解质的总重量,可以以0.1重量%至5重量%的量包含添加剂。

[0114] 如上所述,因为包含根据本发明的正极活性材料的锂二次电池稳定地表现出优异的放电容量、输出特性和容量保持率,所以所述锂二次电池适合于:便携式设备如移动电话、笔记本电脑和数码相机;和电动汽车如混合动力电动汽车(HEV)。

[0115] 因此,根据本发明的另一个实施方案,提供一种包含所述锂二次电池作为单元电池的电池模块和一种包含所述电池模块的电池组。

[0116] 所述电池模块或所述电池组可以用作如下中的至少一种中型和大型装置的电源:电动工具;电动汽车,包括电动汽车(EV)、混合动力电动汽车和插电式混合动力电动汽车

(PHEV);或电力存储系统。

[0117] 实施例

[0118] 下文中,将以本发明所属领域的普通技术人员可以容易实施的方式对本发明的实例进行详细地说明。然而,本发明可以以许多不同形式体现,并且不应解释为限于本文中所阐述的实例。

[0119] 实施例1

[0120] 在将4升蒸馏水放入反应器(容量20L)中之后,将温度保持为58℃,将浓度为2.29mol/L的其中以使得镍:钴:锰的摩尔比为88:5:7的量混合NiSO₄、CoSO₄和MnSO₄的过渡金属水溶液和浓度为0.291mol/L的其中将NaAlO₂溶解在氢氧化钠溶液中的溶液分别以500ml/小时和100ml/小时的速度添加到反应器中,并以510ml/小时的速度向反应器中连续添加9重量%的氨水溶液。另外,以206ml/小时的速度添加15重量%的氢氧化钠水溶液,并调整氢氧化钠水溶液的添加量,使得pH保持为11.7。

[0121] 在最初的30分钟中,在以600rpm进行搅拌的同时进行成核,然后,在以250rpm至600rpm进行搅拌的同时使粒子生长。当通过进行共沉淀反应20小时来充满间歇式反应器内部时,停止搅拌,使前体粒子析出,并且在除去上清液并留出4L反应物之后,再次进行反应。将反应进行总共40小时以形成前体粒子。将前体粒子分离、在水中洗涤、在130℃的暖风干燥机中干燥12小时以上,粉碎并过筛,以制备正极活性材料前体Ni_{0.86}Co_{0.05}Mn_{0.07}Al_{0.02}(OH)₂。

[0122] 实施例2

[0123] 将实施例1中制备的正极活性材料前体、LiOH和ZrO₂以使得Ni+Co+Mn+Al:Li:Zr的摩尔比为1:1.07:0.0015的量混合,并在氧气气氛中于790℃下烧结10小时以制备掺杂有1500ppm的Zr的正极活性材料Li[Ni_{0.86}Co_{0.05}Mn_{0.07}Al_{0.02}]_{0.9985}Zr_{0.0015}O₂。

[0124] 比较例1

[0125] 在将4升蒸馏水放入反应器(容量20L)中之后,将温度保持为58℃,将浓度为2.29mol/L的其中以使得镍:钴:锰的摩尔比为88:5:7的量混合NiSO₄、CoSO₄和MnSO₄的过渡金属水溶液以510ml/小时的速度添加到反应器中,并以680ml/小时的速度向反应器中连续添加9重量%的氨水溶液。另外,以612ml/小时的速度添加15重量%的氢氧化钠水溶液,并调整氢氧化钠水溶液的添加量,使得pH保持为11.6。

[0126] 在最初的30分钟中,在以600rpm进行搅拌的同时进行成核,然后,在以250rpm至600rpm进行搅拌的同时使粒子生长。当通过进行共沉淀反应20小时来充满间歇式反应器内部时,停止搅拌,使前体粒子析出,并且在除去上清液并留出4L反应物之后,再次进行反应。将反应进行总共40小时以形成前体粒子。将前体粒子分离、在水中洗涤、在130℃的暖风干燥机中干燥12小时以上,粉碎并过筛,以制备正极活性材料前体Ni_{0.88}Co_{0.05}Mn_{0.07}(OH)₂。

[0127] 比较例2

[0128] 在将4升蒸馏水放入反应器(容量20L)中之后,将温度保持为58℃,将浓度为2.29mol/L的其中以使得镍:钴:锰的摩尔比为88:5:7的量混合NiSO₄、CoSO₄和MnSO₄的过渡金属水溶液和浓度为1.145mol/L的Al(NO₃)₃水溶液分别以500ml/小时和20ml/小时的速度添加到反应器中,并以510ml/小时的速度向反应器中连续添加9重量%的氨水溶液。另外,以306ml/小时的速度添加15重量%的氢氧化钠水溶液,并调整氢氧化钠水溶液的添加量,

使得pH保持为11.4。

[0129] 在最初的30分钟中,在以600rpm进行搅拌的同时进行成核,然后,在以250rpm至600rpm进行搅拌的同时使粒子生长。当通过进行共沉淀反应20小时来充满间歇式反应器内部时,停止搅拌,使前体粒子析出,并且在除去上清液并留出4L反应物之后,再次进行反应。将反应进行总共40小时以形成前体粒子。将前体粒子分离、在水中洗涤、在130°C的暖风干燥机中干燥12小时以上,粉碎并过筛,以制备正极活性材料前体 $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ 。

[0130] 比较例3

[0131] 将比较例1中制备的正极活性材料前体、LiOH、 Al_2O_3 和 ZrO_2 以使得Ni+Co+Mn:Li:Al:Zr的摩尔比为1:1.07:0.02:0.0015的量混合,并在氧气气氛中于770°C下烧结10小时以制备掺杂有1500ppm的Zr的正极活性材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}]_{0.9785}\text{Al}_{0.02}\text{Zr}_{0.0015}\text{O}_2$ 。

[0132] 比较例4

[0133] 将比较例2中制备的正极活性材料前体、LiOH和 ZrO_2 以使得Ni+Co+Mn+Al:Li:Zr的摩尔比为1:1.07:0.0015的量混合,并在氧气气氛中于790°C下烧结10小时以制备掺杂有1500ppm的Zr的正极活性材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}\text{Al}_{0.02}]_{0.9985}\text{Zr}_{0.0015}\text{O}_2$ 。

[0134] [实验例1:晶体取向识别]

[0135] 对实施例1的正极活性材料前体进行透射电子显微镜(TEM)分析,并通过高分辨率图像的FAST傅立叶变换(FFT)图案确认了一次粒子的长轴与(001)面之间的角度。将实施例1中制备的正极活性材料前体的横截面TEM图像示于图4中。作为确认高分辨率图像的FFT图案的结果,可以确认,在实施例1的正极活性材料前体中(001)面与一次粒子的长轴所形成的角度为54°。

[0136] 另外,对实施例2的正极活性材料和比较例4的正极活性材料进行横截面STEM分析,并通过选区衍射图案(SADP)确认了一次粒子的长轴与(003)面之间的角度。

[0137] 图1为比较例4中制备的正极活性材料的横截面STEM图像,并且图中的箭头表示(003)面的方向。如图1所示,可以确认,比较例4的正极活性材料具有放射状布置结构,其中柱状一次粒子的长轴从二次粒子的中心朝向表面方向布置。此外,作为通过SADP确认的结果,可以确认,(003)面在与比较例4的正极活性材料中的一次粒子的长轴方向平行的方向上生长。

[0138] 图3是实施例2中制备的正极活性材料的横截面STEM图像,并且在图中,短箭头表示(003)面的方向,且长箭头表示一次粒子的长轴方向。如图3所示,可以确认,实施例2的正极活性材料具有放射状布置结构,其中柱状一次粒子的长轴从二次粒子的中心朝向表面方向布置。另外,作为通过SADP确认的结果,在实施例2的正极活性材料中,(003)面与一次粒子的长轴所形成的角度为54°。

[0139] [实验例2:容量、输出特性]

[0140] 将实施例2以及比较例3和4中制备的各种正极活性材料、炭黑导电材料和PVdF粘合剂以96:2:2的重量比混合在N-甲基吡咯烷酮溶剂中以制备正极材料混合物,并将铝集电器的一个表面用正极材料混合物进行涂布,在100°C下干燥,然后压延以制备正极。

[0141] 将锂金属用作负极。

[0142] 通过如下制备各种锂二次电池:通过将多孔聚乙烯隔膜设置在按上述制备的正极

与负极之间来制备电极组件,将所述电极组件设置在壳中,然后将电解液注入所述壳中。在这种情况下,通过将1.0M的六氟磷酸锂(LiPF_6)溶解在由碳酸亚乙酯/碳酸乙甲酯/碳酸二乙酯(EC/EMC/DEC的混合体积比=3/4/3)构成的有机溶剂中,制备了电解液。

[0143] 将如上所述制备的各种锂二次电池半电池在1C的恒定电流下在25℃下充电至4.25V并在3C下终止充电。其后,将各种锂二次电池半电池在0.1C的恒定电流下放电至3.0V的电压以评价容量、效率和输出特性。将其结果示于下表1和图5中。

[0144] [表1]

[0145]		充电容量(0.1C) (mAh/g)	放电容量(0.1C) (mAh/g)	效率(%)
	实施例 2	231.1	212.6	92
	比较例 3	228.6	204.9	89.7
	比较例 4	230.0	208.1	90.5

[0146] 参考表1,所测量的实施例2的正极活性材料的容量或效率是最好的,并且,如图5所示,实施例2的室温输出特性也明显更好。

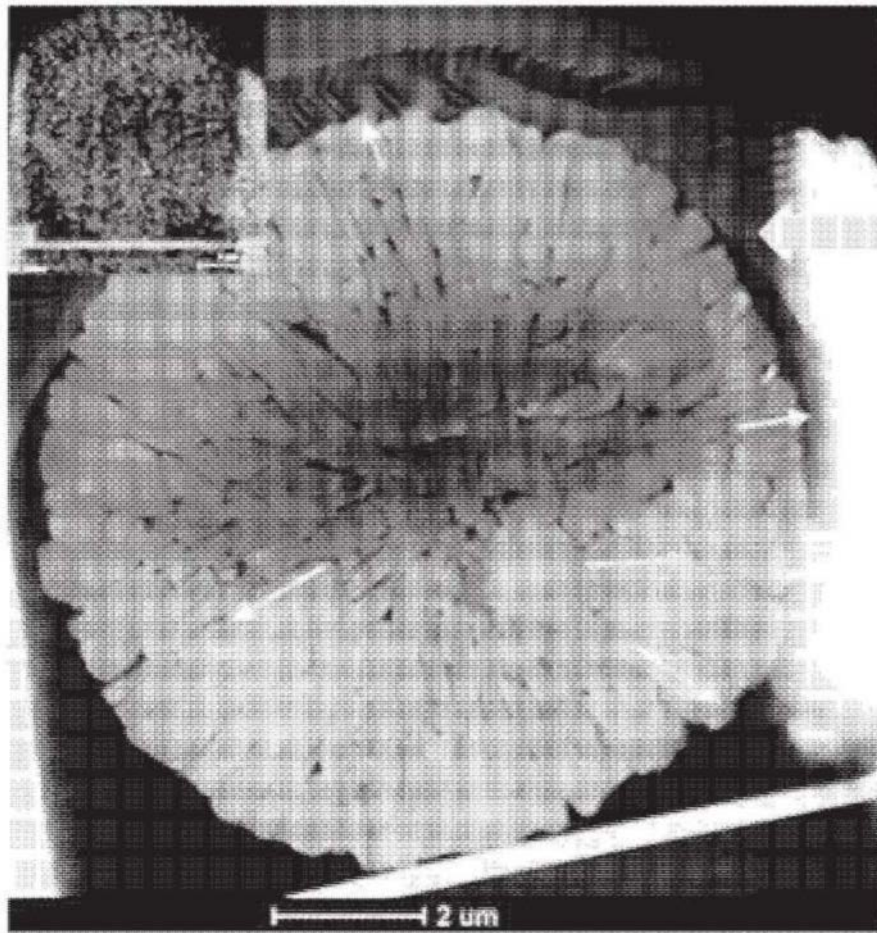


图1

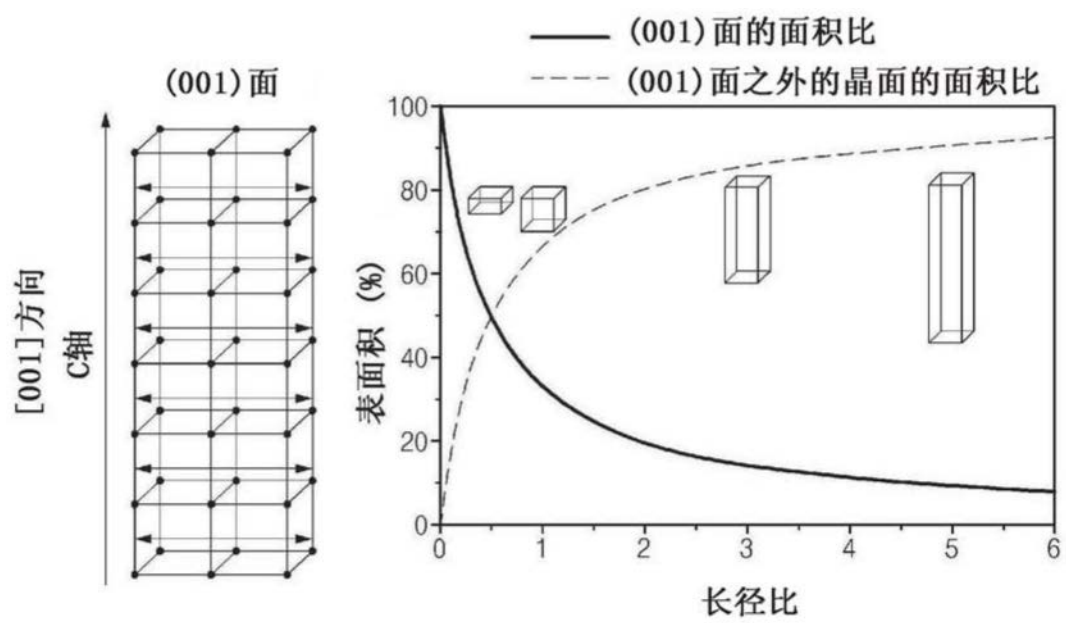


图2

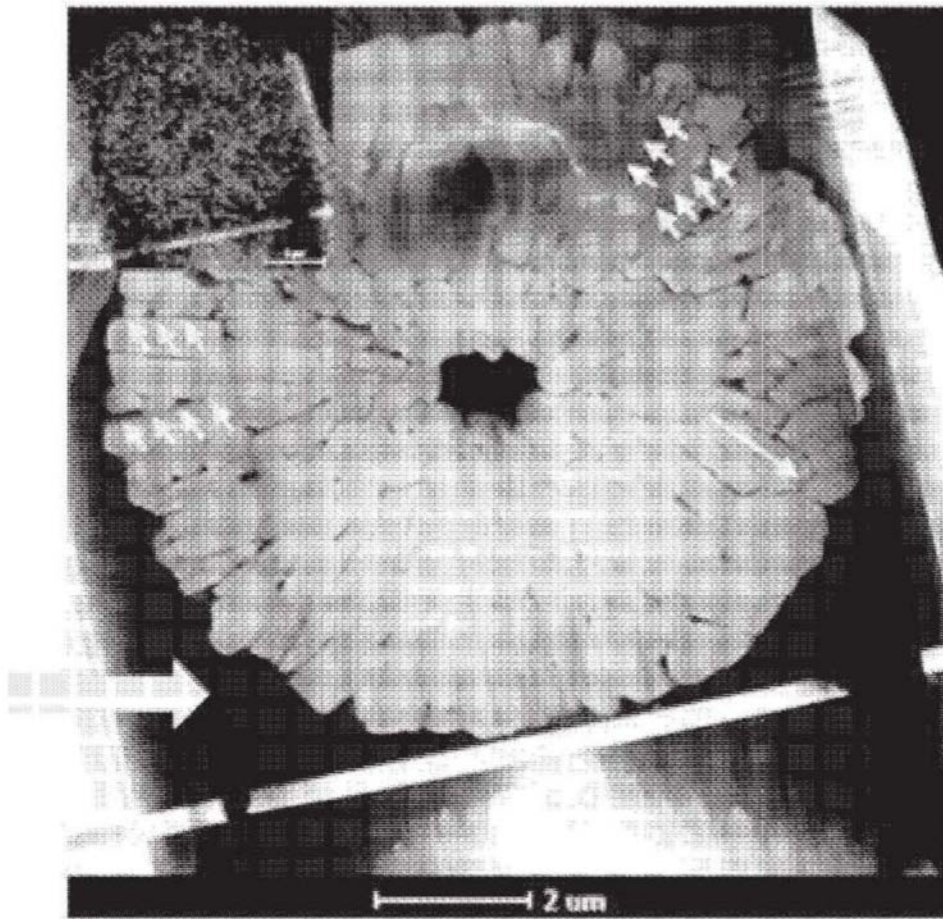


图3

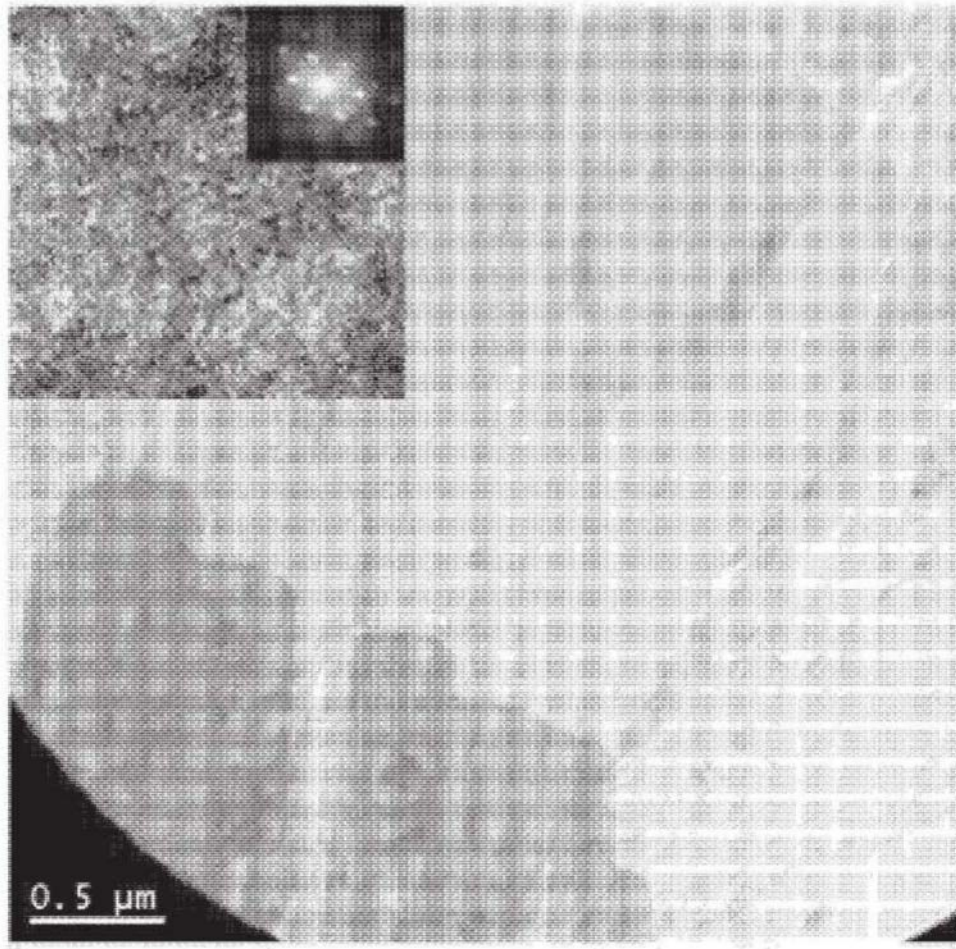


图4

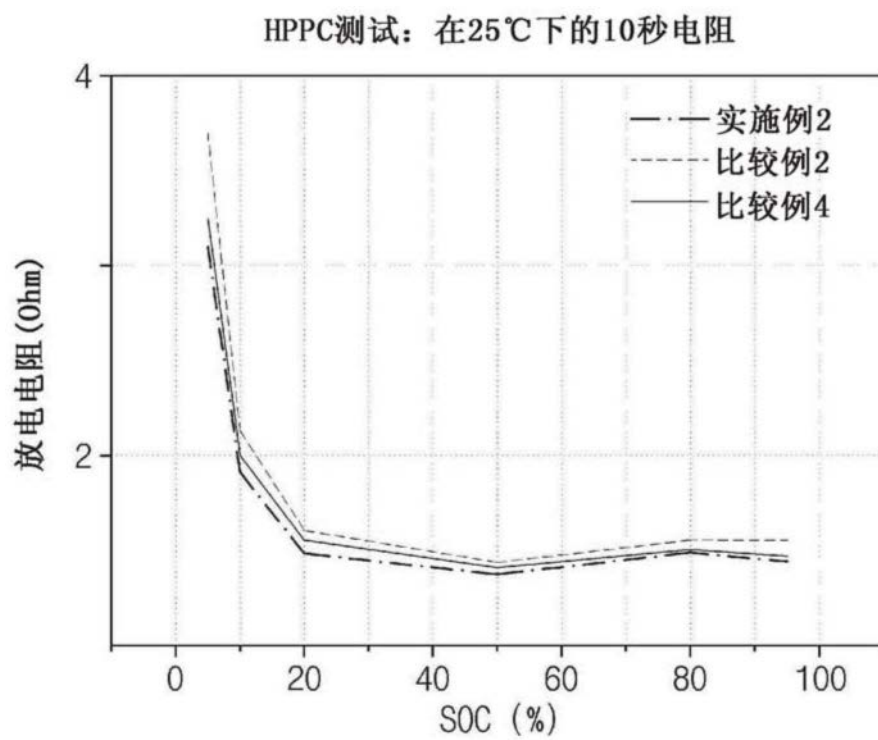


图5