



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111771301 B

(45) 授权公告日 2023.08.15

(21) 申请号 201880090298.6
 (22) 申请日 2018.12.18
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 111771301 A
 (43) 申请公布日 2020.10.13
 (30) 优先权数据
 10-2017-0179893 2017.12.26 KR
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2020.08.26
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/KR2018/016147 2018.12.18
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02019/132381 KO 2019.07.04
 (73) 专利权人 浦项控股股份有限公司
 地址 韩国首尔市
 专利权人 浦项产业科学研究院
 浦项化学株式会社
 (72) 发明人 闵盛焕 金祯汉 宋定勋

(74) 专利代理机构 北京市集佳律师事务所
 16095
 专利代理师 郑毅
 (51) Int.Cl.
 H01M 4/36 (2006.01)
 H01M 4/62 (2006.01)
 H01M 4/525 (2006.01)
 H01M 4/505 (2006.01)
 C01B 35/12 (2006.01)
 C01G 53/00 (2006.01)
 H01M 10/052 (2006.01)
 (56) 对比文件
 KR 20170076088 A, 2017.07.04
 JP 2015088343 A, 2015.05.07
 CN 104781960 A, 2015.07.15
 CN 104507865 A, 2015.04.08
 CN 106575764 A, 2017.04.19
 CN 102163718 A, 2011.08.24
 审查员 孙思远
 权利要求书2页 说明书6页 附图2页

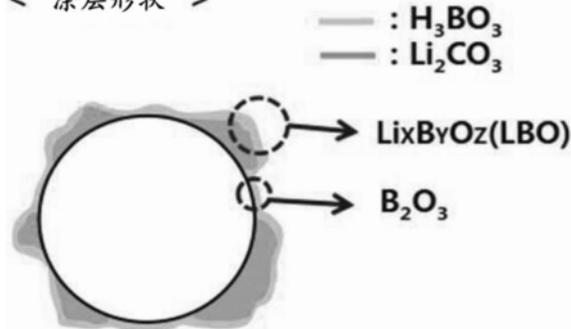
(54) 发明名称

锂二次电池正极活性材料、其制备方法和包含它的锂二次电池

(57) 摘要

本发明涉及一种锂二次电池正极活性材料、其制备方法和包含它的锂二次电池。所述锂二次电池正极活性材料，其由内核和涂层组成，所述内核是锂金属氧化物，所述涂层包含硼，所述涂层中硼化合物包含锂硼氧化物和硼氧化物，所述锂硼氧化物在整个涂层中占至少70重量%且不大于99重量%，所述锂硼氧化物包含 $Li_2B_4O_7$ ，相对于所述锂硼氧化物100重量%， $Li_2B_4O_7$ 的含量为55重量%至99重量%。

< 涂层形状 >



1. 一种锂二次电池正极活性材料,其由内核和涂层组成,所述内核是锂金属氧化物,所述涂层包含硼,所述涂层中硼化合物包含锂硼氧化物和硼氧化物,所述锂硼氧化物在整个涂层中占大于等于70重量%且小于等于99重量%,所述锂硼氧化物包含 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$,相对于所述锂硼氧化物100重量%, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的含量大于等于55重量%且小于等于99重量%,相对于所述锂硼氧化物100重量%, Li_3BO_3 的含量小于等于1重量%。
2. 根据权利要求1所述的锂二次电池正极活性材料,其中,所述锂硼氧化物还包含 Li_3BO_3 。
3. 根据权利要求1所述的锂二次电池正极活性材料,其中,相对于所述锂硼氧化物100重量%, B_2O_3 的含量小于等于20重量%。
4. 一种锂二次电池正极活性材料的制备方法,其包含:
准备金属氢氧化物前体的步骤;
将所述金属氢氧化物前体和锂原料物质混合后进行煅烧以获得锂金属氧化物的步骤;
对所述锂金属氧化物进行水洗的步骤;以及
将所述水洗后的锂金属氧化物和涂层材料混合后进行热处理以获得正极活性材料的步骤,
所述涂层材料包含硼,
所获得的正极活性材料由内核和涂层组成,所述内核是锂金属氧化物,所述涂层中硼化合物包含锂硼氧化物和硼氧化物,所述锂硼氧化物在整个涂层中占大于等于70重量%且小于等于99重量%,所述锂硼氧化物包含 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$,相对于所述锂硼氧化物100重量%, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的含量大于等于55重量%且小于等于99重量%,相对于所述锂硼氧化物100重量%, Li_3BO_3 的含量小于等于1重量%。
5. 根据权利要求4所述的锂二次电池正极活性材料的制备方法,其中,在将所述水洗后的锂金属氧化物和涂层材料混合后进行煅烧以获得正极活性材料的步骤中,
水洗后的锂金属氧化物的残留锂为2000ppm至3000ppm,
煅烧温度高于350°C且低于450°C。
6. 根据权利要求5所述的锂二次电池正极活性材料的制备方法,其中,在将所述金属氢氧化物前体和锂原料物质混合后进行煅烧以获得锂金属氧化物的步骤中,锂原料物质是 LiOH 。
7. 根据权利要求4所述的锂二次电池正极活性材料的制备方法,其中,在将所述水洗后的锂金属氧化物和涂层材料混合后进行煅烧以获得正极活性材料的步骤中,
水洗后的锂金属氧化物的残留锂为1000ppm至2000ppm,

煅烧温度高于250°C且低于350°C。

8. 根据权利要求7所述的锂二次电池正极活性材料的制备方法,其中,
在将所述金属氢氧化物前体和锂原料物质混合后进行煅烧以获得锂金属氧化物的步骤中,锂原料物质是 Li_2CO_3 。

9. 一种锂二次电池,其包含:

正极,其包含根据权利要求1所述的正极活性材料;

负极;以及

电解质,其位于所述正极与负极之间。

锂二次电池正极活性材料、其制备方法和包含它的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂二次电池正极活性材料、其制备方法和包含它的锂二次电池。更具体地,本发明涉及一种涂硼时生成的锂硼氧化物和硼氧化物的量得到控制的正极活性材料。

背景技术

[0002] 近来,随着便携式电子设备的小型化和轻量化趋势,对用作这些设备电源的电池的高性能化和高容量化要求越来越高。

[0003] 电池是通过对正极和负极使用可发生电化学反应的材料来产生电能。这种电池的典型实例有锂二次电池,其通过锂离子在正极和负极嵌入/脱嵌时的化学电势(chemical potential)的变化来产生电能。

[0004] 所述锂二次电池如下制备:使用能够实现锂离子可逆地嵌入/脱嵌的材料作为正极和负极活性材料,并将电解质填充于所述正极与负极之间。

[0005] 作为锂二次电池的正极活性材料使用锂复合金属化合物,例如正在研究使用 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 LiMnO_2 等复合金属氧化物。

[0006] 在这些复合金属氧化物中,锂镍基氧化物比钴基氧化物便宜,而且在充电到4.3V时显示出高放电容量,掺杂的锂镍基氧化物的可逆容量将近约200mAh/g,超过了 LiCoO_2 的容量(约165mAh/g)。因此,对于锂镍基正极活性材料,尽管放电电压和体积密度(volumetric density)稍低,但是由于具有改善的能量密度,已经在高容量电池中得到商业化应用。

[0007] 然而,锂镍基正极活性材料的主要问题是合成时表面上会残留锂杂质如 Li_2CO_3 和 LiOH 。残留在表面上的锂杂质与空气中的 CO_2 或 H_2O 发生反应会形成 Li_2CO_3 。这种 Li_2CO_3 不仅引起形成初期不可逆容量以及妨碍表面的锂离子迁移等问题,而且是电化学反应期间由分解反应产生气体的主要原因。

[0008] 因此,需要进行关于确保镍基正极活性材料的结构稳定性以及抑制表面副反应的研究。

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 本发明旨在提供一种性能得到改善的锂二次电池正极活性材料及其制备方法和包含它的锂二次电池。更具体地,本发明可以提供一种涂硼时生成的锂硼氧化物和硼氧化物的量得到控制的正极活性材料。

[0011] 技术方案

[0012] 本发明的一个实施方案提供一种锂二次电池正极活性材料,其由内核和涂层组成,所述内核是锂金属氧化物,所述涂层包含硼,所述涂层中硼化合物包含锂硼氧化物和硼

氧化物,所述锂硼氧化物在整个涂层中占大于等于70重量%且小于等于99重量%,所述锂硼氧化物包含 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$,相对于所述锂硼氧化物100重量%, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的含量大于等于55重量%且小于等于99重量%。

[0013] 所述锂硼氧化物还可包含 Li_3BO_3 。

[0014] 相对于所述锂硼氧化物100重量%, B_2O_3 的含量可小于等于20重量%。

[0015] 相对于所述锂硼氧化物100重量%, Li_3BO_3 的含量可小于等于1重量%。

[0016] 本发明的另一个实施方案提供一种锂二次电池正极活性材料的制备方法,其包含:准备金属氢氧化物前体的步骤;将所述金属氢氧化物前体和锂原料物质混合后进行煅烧以获得锂金属氧化物的步骤;对所述锂金属氧化物进行水洗的步骤;以及将所述水洗后的锂金属氧化物和涂层材料混合后进行热处理以获得正极活性材料的步骤,所述涂层材料包含硼,所获得的正极活性材料由内核和涂层组成,所述内核是锂金属氧化物,所述涂层中硼化合物包含锂硼氧化物和硼氧化物,所述锂硼氧化物在整个涂层中占大于等于70重量%且小于等于99重量%,所述锂硼氧化物包含 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$,相对于所述锂硼氧化物100重量%, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的含量大于等于55重量%且小于等于99重量%。

[0017] 在将所述水洗后的锂金属氧化物和涂层材料混合后进行煅烧以获得正极活性材料的步骤中,水洗后的锂金属氧化物的残留锂可为2000ppm至3000ppm,煅烧温度可高于350°C且低于450°C。

[0018] 在将所述金属氢氧化物前体和锂原料物质混合后进行煅烧以获得锂金属氧化物的步骤中,锂原料物质可以是 LiOH 。

[0019] 在将所述水洗后的锂金属氧化物和涂层材料混合后进行煅烧以获得正极活性材料的步骤中,水洗后的锂金属氧化物的残留锂可为1000ppm至2000ppm,煅烧温度可高于250°C且低于350°C。

[0020] 在将所述金属氢氧化物前体和锂原料物质混合后进行煅烧以获得锂金属氧化物的步骤中,锂原料物质可以是 Li_2CO_3 。

[0021] 本发明的另一个实施方案提供一种锂二次电池,其包含正极、负极和位于所述正极与负极之间的电解质,所述正极包含根据前述的本发明的一个实施方案的正极活性材料。

[0022] 其他本发明实施方案的具体内容包含在以下详细描述中。

[0023] 发明效果

[0024] 锂二次电池包含根据本发明的一个实施方案的正极活性材料,可以改善容量、高率放电效果和寿命特性、充放电率(C-rate)特性等。

附图说明

[0025] 图1是对硼涂层的示意性反应式。

[0026] 图2是根据本发明的一个实施例的纽扣电池数据。

[0027] 图3是根据本发明的一个实施例的纽扣电池数据。

具体实施方式

[0028] 在下文中,将详细描述本发明的实施方案。然而,下述实施方案只是示例,本发明

不限于下述实施方案,本发明的范围应以权利要求书为准。

[0029] 正极活性材料

[0030] 根据本发明的一个实施方案的正极活性材料,其由内核和涂层组成,所述内核是锂金属氧化物,所述涂层包含硼,所述涂层中硼化合物包含锂硼氧化物和硼氧化物,所述锂硼氧化物在整个涂层中占大于等于70重量%且小于等于99重量%,所述锂硼氧化物包含 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$,相对于所述锂硼氧化物100重量%, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的含量可大于等于55重量%且小于等于99重量%。

[0031] 更具体地,可以是涂硼时锂硼氧化物与硼氧化物之比以及锂硼氧化物的两种形式的含量得到控制的正极活性材料。

[0032] 由所提出这种范围,可以将导电率以及抑制与电解液的副反应等效果控制在适当的范围内。

[0033] 具体例如, B_2O_3 可以通过抑制与电解质的副反应而发挥积极的作用如高温寿命、高温储存等,但是也会起到降低导电性增加电池电阻的消极作用。

[0034] 因此,本发明人通过适当地控制锂硼氧化物和硼氧化物的含量找出最佳的涂层材料的范围。

[0035] 具体的锂硼氧化物和硼氧化物的生成反应式如下:

[0036] [反应式1]

[0037] $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{CO}_2(\text{g})$

[0038] [反应式2]

[0039] $3\text{LiOH} + \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{Li}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

[0040] 用于硼涂层的原料物质(如 H_3BO_3)和锂原料物质进行反应会生成锂硼氧化物。如果不与锂原料物质接触,就有可能生成 B_2O_3 氧化物。图1示意性地示出了球状正极活性材料的硼氧化物生成部分。

[0041] 下面更详细地描述用于控制的具体方法。

[0042] 锂二次电池正极活性材料的制备方法

[0043] 本发明的一个实施方案提供一种正极活性材料的制备方法,其包含:准备金属氢氧化物前体的步骤;将所述金属氢氧化物前体和锂原料物质混合后进行煅烧以获得锂金属氧化物的步骤;对所述锂金属氧化物进行水洗的步骤;以及将所述水洗后的锂金属氧化物和涂层材料混合后进行热处理以获得正极活性材料的步骤。

[0044] 因此,对所制备的正极活性材料的详细描述如上所述。

[0045] 具体地,通过下述方法制备了正极活性材料。

[0046] 为了制备金属氧化物前体,量取原材料 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 后,将其溶解于蒸馏水中。溶解的金属氢氧化物溶液与氨、氢氧化钠一起在反应器中进行反应而沉淀。对沉淀的浆料用压滤机(filter press)进行水洗和固/液分离,并用高压新鲜空气(Fresh Air)去除残留水分。

[0047] 对固液分离的活性材料用100至200流化床干燥器进行干燥。将干燥后的前体与 LiOH 或 Li_2CO_3 进行混合后,将4.0kg的混合前体填充到莫来石(mullite)材质的耐火匣钵(saggar)中,然后在煅烧炉中在空气(air)环境以及700°C至900°C的煅烧温度条件下以1.0至4.0/min的升温速度进行煅烧。

[0048] 然后,与硼原料物质 H_3BO_3 混合后进行热处理,最终可以获得正极活性材料。

[0049] 具体例如,锂原料物质可以是 $LiOH$ 。在此情况下,根据所述反应式1和2,可以同时生成 $Li_2B_4O_7$ 和 Li_3BO_3 化合物。

[0050] 在将所述水洗后的锂金属氧化物和涂层材料混合后进行煅烧以获得正极活性材料的步骤中,水洗后的锂金属氧化物的残留锂可为2000ppm至3000ppm,煅烧温度可高于350℃且低于450℃。

[0051] 此时,具体的温度条件是高于350℃且低于450℃,涂层中化合物变化如下表1所示。

[0052] 【表1】

小粒径, ppm		$Li_xByO_z(LBO)$	Li_2CO_3	$LiOH$
水洗和干燥		-	2,661	1,129
[0053] 热处理温度, °C	300	1,389	2,424	1,082
	350	1,201	2,365	1,197
	400	1,197	2,110	2,012
	450	1,015	2,561	2,745

[0054] 考虑到所述反应式,可以看出在<热处理温度400度>下与 Li_2CO_3 反应的硼(Boron)为约309ppm,而剩下的91ppm用于制备 B_2O_3 。

[0055] 因此,最终材料的涂层生成物估计就是“ $Li_2B_4O_7$ (约1256ppm)+ B_2O_3 (约293ppm)”。

[0056] 在<热处理温度350度>下,最终材料的涂层生成物估计就是“ $Li_2B_4O_7$ (约676ppm)+ Li_3BO_3 (约524ppm)+ B_2O_3 (约502ppm)”,随着热处理温度降低,LBO中 Li_3BO_3 的比例逐渐增加,同时 B_2O_3 的含量会增加。

[0057] 在<热处理温度450度>下,最终材料的涂层生成物估计就是“ $Li_2B_4O_7$ (约225ppm)+ Li_3BO_3 (约790ppm)+ B_2O_3 (约759ppm)”,随着热处理温度升高,LBO中 Li_3BO_3 的比例逐渐增加,同时 B_2O_3 的含量会增加。

[0058] 【表2】

热处理温度	$Li_2B_4O_7$	Li_3BO_3	B_2O_3
[0059] 350 °C	676ppm	524ppm	502ppm
	40 重量%	30 重量%	30 重量%
400 °C	1256ppm		293ppm
	81 重量%		19 重量%
450 °C	225ppm	790ppm	759ppm
	12.5 重量%	44.5 重量%	43 重量%

[0060] 图2是利用 $LiOH$ 用作锂原料物质的前述活性材料来制备的纽扣电池的评价结果。具体的纽扣电池的制备方法如下。

[0061] 在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂中均匀地混合成所获得的的正极活性材料与导电材料(Denka black(登卡黑))、粘合剂(PVDF)的质量比为94:3:3。将上述的混合物用刮刀(Doctor blade)均匀地涂覆在铝箔上,然后在100至200真空烘箱中真空干燥12小时后,在辊压机中压制成正极极板。作为相对电极使用锂材料(Li-metal(锂-金属)),而作为电解液

使用碳酸亚乙酯(EC):碳酸乙基甲基酯(EMC)=1:2的混合溶剂中溶解1摩尔LiPF₆盐的电解液,并且按照常规制备方法制备了半纽扣电池(half coin cell)。

[0062] 从图2可知,在400℃的热处理温度下显示出最优异的电池性能。这与残留锂的评价结果一致。

[0063] 具体例如,锂原料物质可以是Li₂CO₃。在此情况下,根据所述反应式1和2, Li₂B₄O₇化合物可占大部分。

[0064] 在将所述水洗后的锂金属氧化物和涂层材料混合后进行煅烧以获得正极活性材料的步骤中,水洗后的锂金属氧化物的残留锂可为1000ppm至2000ppm,煅烧温度可高于250℃且低于350℃。

[0065] 相关说明,可以参照下表3。

[0066] 【表3】

小粒径, ppm		LiXBYOZ	Li ₂ CO ₃	LiOH
水洗和干燥		-	1,672	1,321
[0067] 热处理温度, °C	250	1,056	1,425	1,045
	300	1,253	1,191	946
	350	1,178	1,134	1,347
	400	1,207	1,094	2,335
	450	1,025	1,215	2,752

[0068] 考虑到所述反应式,可以看出在热处理温度300度下与Li₂CO₃反应的硼(Boron)为约314ppm,而剩下的约86ppm用于制备B₂O₃。

[0069] 因此,最终材料的涂层生成物估计就是“Li₂B₄O₇(约1229ppm)+B₂O₃(约291ppm)”。

[0070] 在<热处理温度250度>下,最终材料的涂层生成物估计就是“Li₂B₄O₇(约563ppm)+Li₃BO₃(约493ppm)+B₂O₃(约609ppm)”,随着热处理温度降低,呈现出LBO中Li₃BO₃的比例逐渐增加的趋势,同时B₂O₃的含量会增加。

[0071] 在<热处理温度400度>下,最终材料的涂层生成物估计就是“Li₂B₄O₇(约1207ppm)+B₂O₃(约296ppm)”,随着热处理温度升高, LiOH的量逐渐增加(此时的LiOH允许值限制在2000ppm以下)。

[0072] 在<热处理温度450度>下,最终材料的涂层生成物估计就是“Li₂B₄O₇(约1207ppm)+B₂O₃(约296ppm)”,随着热处理温度升高, B₂O₃的含量增加,同时LiOH的量也会增加。

[0073] 【表4】

热处理温度	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Li_3BO_3	B_2O_3
250 °C	563ppm	493ppm	609ppm
	34 重量%	30 重量%	36 重量%
300 °C	1229ppm		291ppm
	80 重量%		20 重量%
400 °C	1207ppm		296ppm
	80 重量%		20 重量%
450 °C	1207		296
	80 重量%		20 重量%

[0074] 图3是 Li_2CO_3 作用锂原料物质时的纽扣电池评价结果。在热处理温度为300°C左右时,具有优异的电池性能。这与残留锂的评价结果一致。

[0075] 锂二次电池

[0076] 本发明的又一个实施方案提供一种锂二次电池,其包含正极、负极和电解液,所述正极包含前述的正极活性材料。

[0077] 所述正极包含集电体和形成在所述集电体上的正极活性材料层。

[0078] 作为所述集电体可以使用铝,但不限于此。

[0079] 所述正极活性材料层包含正极活性材料、粘合剂以及选择性地包含导电材料。

[0080] 所述粘合剂例如可以是聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、聚氟乙烯、含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸酯化的丁苯橡胶、环氧树脂、尼龙等

[0081] 所述导电材料用于对电极赋予导电性,可以使用任何导电材料,只要在电池中不引起化学变化即可。导电材料例如可以使用天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、金属粉末或金属纤维如铜、镍、铝、银等,而且可以混合使用一种或一种以上的聚亚苯基衍生物等导电性材料。

[0082] 所述负极包含集电体和形成在所述集电体上的负极活性材料层。

[0083] 作为所述集电体,可以使用铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、镍发泡体(foam)、铜发泡体、涂覆有导电性金属的聚合物材料和它们的组合。

[0084] 所述负极活性材料层包含负极活性材料、粘合剂组合物和/或导电材料。

[0085] 作为所述负极活性材料包含能使锂离子可逆地嵌入/脱嵌的材料、锂金属、锂金属的合金、能使锂掺杂和脱掺杂的材料或过渡金属氧化物。

[0086] 对所述负极活性材料和粘合剂组合物、导电材料不再赘述。

[0087] 所述电解质包含非水有机溶剂和锂盐。所述非水有机溶剂和锂盐只要是可商购的,就可以不受限制地使用,因此不再赘述。

[0088] 本发明能够以各种不同方式实施,并不限于上述的实施例。本发明所属技术领域的普通技术人员可以理解,在不修改本发明的技术思想或必要特征的情况下,本发明能够以其他具体方式实施。因此,上述的实施例在所有方面都是示例性的,并不是限制性的。

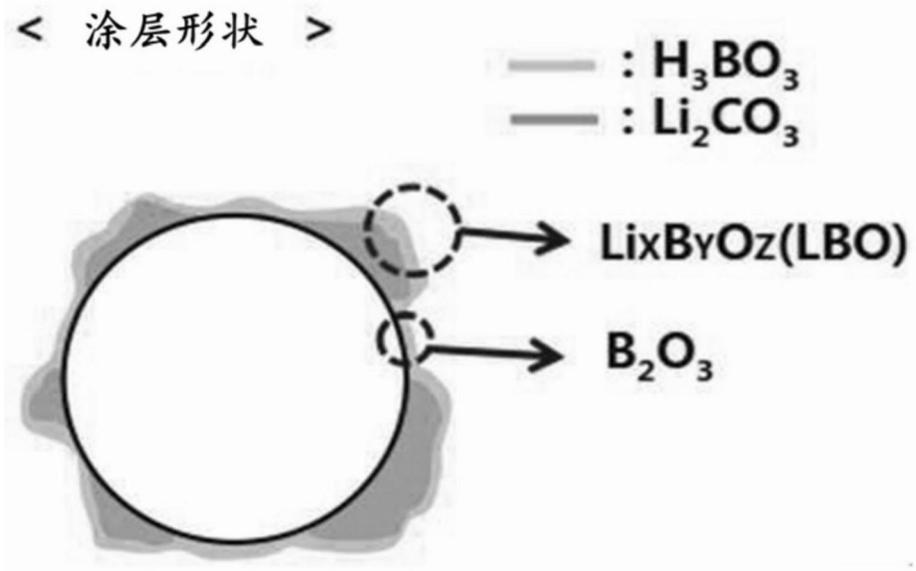


图1

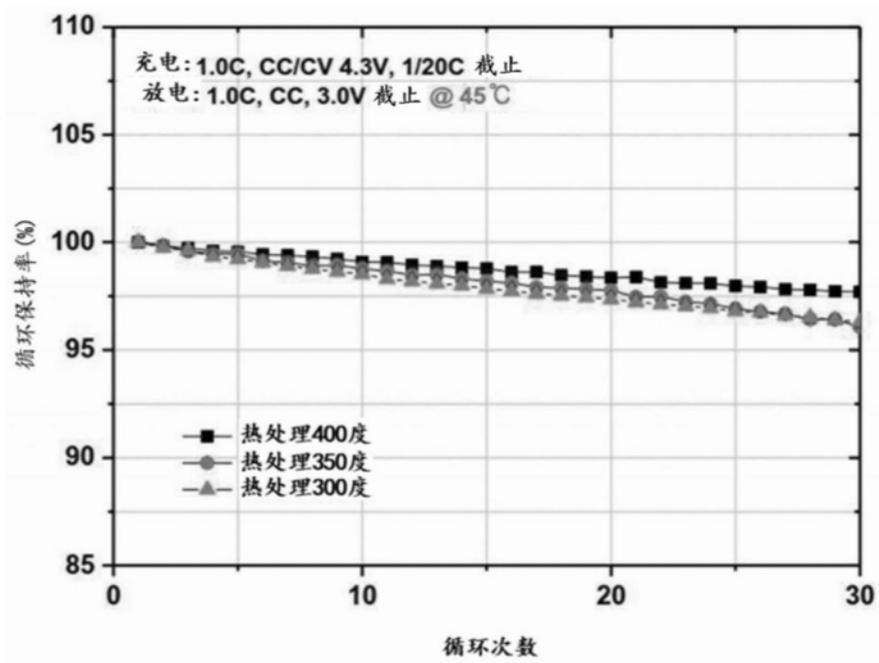


图2

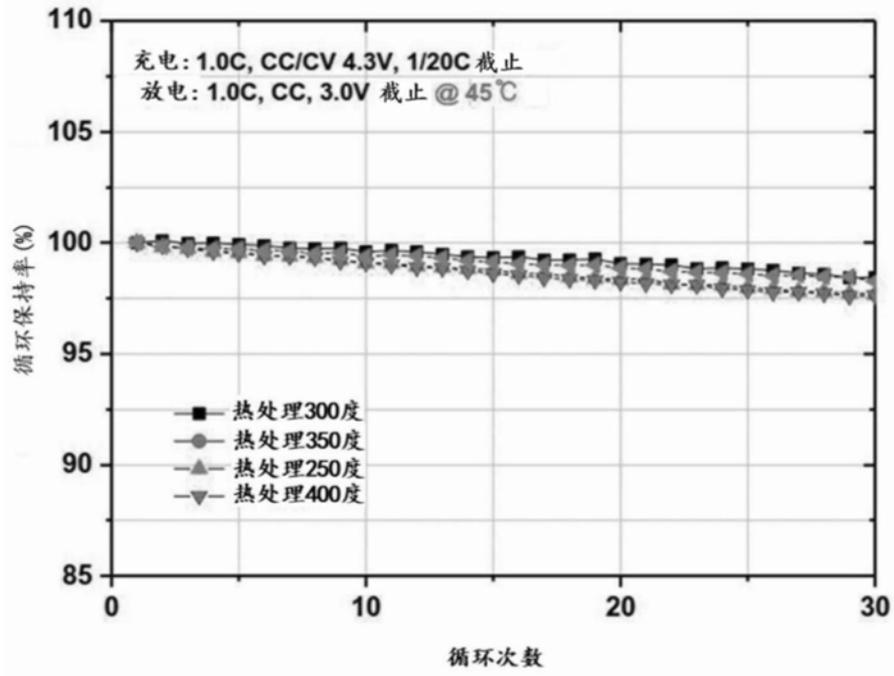


图3