



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106797049 A

(43)申请公布日 2017. 05. 31

(21)申请号 201580054006.X

郑王谟

(22)申请日 2015.10.02

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

(30)优先权数据

代理人 陈海涛 穆德骏

10-2014-0133466 2014.10.02 KR

10-2014-0133473 2014.10.02 KR

10-2015-0138718 2015.10.01 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

H01M 10/052(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

C01G 51/00(2006.01)

2017.04.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2015/010456 2015.10.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/053056 KO 2016.04.07

(71)申请人 株式会社LG 化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 姜玟锡 赵治皓 柳志勋 申先植

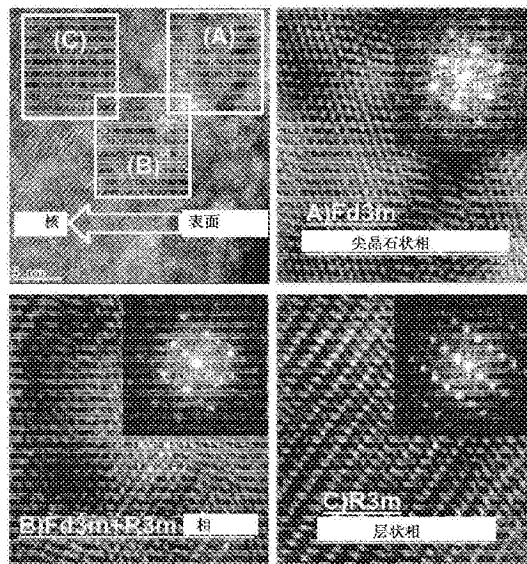
权利要求书3页 说明书19页 附图3页

(54)发明名称

锂二次电池用正极活性材料、其制备方法和包含其的锂二次电池

(57)摘要

本发明涉及一种锂二次电池用正极活性材料、其制备方法和包含所述锂二次电池用正极活性材料的锂二次电池。所述正极活性材料包含：锂钴氧化物粒子；和位于所述锂钴氧化物粒子的表面上的表面处理层。所述锂钴氧化物粒子包含其表面上的锂钴氧化物，所述锂钴氧化物具有贫锂性、具有小于1的Li/Co摩尔比、属于Fd-3m的空间群并且具有立方晶体结构。所述表面处理层包含含有过渡金属和选自13族的元素中的一种以上的元素的锂化合物。因此，防止了与电解液的副反应，由于高堆积密度而显示高容量以及改善的倍率性能和初始容量，并且由于优异的锂传导性而显示优异的输出性能和寿命。



1. 一种锂二次电池用正极活性材料,其包含:  
 锂钴氧化物粒子;和  
 位于所述锂钴氧化物粒子的表面上的表面处理层,  
 其中所述锂钴氧化物粒子包含所述粒子的表面侧中的贫锂的锂钴氧化物,所述贫锂的锂钴氧化物具有小于1的Li/Co摩尔比、包含在Fd-3m空间群中并且具有立方型晶体结构,并且  
 所述表面处理层包含选自过渡金属和13族元素中的至少一种元素。
2. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述表面处理层包含具有尖晶石型晶体结构的锂过渡金属氧化物。
3. 根据权利要求2所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述锂过渡金属氧化物包含选自LiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNi<sub>m</sub>Mn<sub>2-m</sub>O<sub>4</sub> (其中0<m<2) 和LiNi<sub>m</sub>Mn<sub>n</sub>Co<sub>2-m-n</sub>O<sub>4</sub> (其中0<m<2, 0<n<2, 且0<m+n<2) 中的至少一种或它们的混合物。
4. 根据权利要求2所述的锂二次电池用正极活性材料,其中相对于所述正极活性材料的总量,所述锂过渡金属氧化物的含量比率为0.01重量%~20重量%。
5. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述表面处理层包含锂硼酸盐化合物。
6. 根据权利要求5所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述锂硼酸盐化合物包含选自LiBO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>和LiB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>中的至少一种或它们的混合物。
7. 根据权利要求5所述的锂二次电池用正极活性材料,其中相对于所述正极活性材料的总量,所述锂硼酸盐化合物的含量比率为0.01重量%~0.1重量%。
8. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性材料,其中相对于所述锂钴氧化物粒子的平均粒径,所形成的所述表面处理层的厚度比为0.001~1。
9. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述锂钴氧化物粒子包含所述粒子的表面中以及如下区域中的贫锂的锂钴氧化物,所述区域对应于相对于从所述粒子的表面到中心的距离(r)从所述粒子的表面起算从0%至小于100%的距离。
10. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述贫锂的锂钴氧化物包含下式1的第一锂钴氧化物:  
 [式1] Li<sub>1-a</sub>CoM<sub>x</sub>O<sub>2</sub>  
 (式1中,M包含选自W、Mo、Zr、Ti、Mg、Ta、Al、Fe、V、Cr、Ba、Ca和Nb中的至少一种金属元素,且“a”和“x”满足以下关系式:0<a≤0.05且0≤x≤0.02)。
11. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述锂钴氧化物粒子具有包含核部和位于所述核部的表面上的壳部的核-壳结构,  
 其中所述壳部包含下式1的第一锂钴氧化物,且  
 所述核部包含下式2的第二锂钴氧化物:  
 [式1] Li<sub>1-a</sub>CoM<sub>x</sub>O<sub>2</sub>  
 [式2] Li<sub>b</sub>CoM'<sub>y</sub>O<sub>2</sub>  
 (式1和2中,M和M'各自独立地包含选自W、Mo、Zr、Ti、Mg、Ta、Al、Fe、V、Cr、Ba、Ca和Nb中的至少一种金属元素,且“a”、“b”、“x”和“y”满足以下关系式:0<a≤0.05, 1≤b≤1.2, 0≤x≤0.02, 且0≤y≤0.02)。

12. 根据权利要求11所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述第一锂钴氧化物包含在Fd-3m空间群中且具有立方型晶体结构,并且所述第二锂钴氧化物具有层状晶体结构。

13. 根据权利要求11所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述壳部为如下区域,该区域对应于相对于从所述锂钴氧化物粒子的表面到中心的距离从所述表面起算从0%至99%的距离。

14. 根据权利要求11所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述核部和壳部具有1:0.01~1:0.1的厚度比。

15. 根据权利要求11所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述核部和壳部各自包含在朝向所述锂钴氧化物粒子的中心的方向上以增加的浓度梯度分布的锂。

16. 根据权利要求11所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述核部中的锂浓度梯度和所述壳部中的锂浓度梯度具有相同或不同的梯度值。

17. 根据权利要求11所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述核部包含浓度高于所述壳部的锂,并且

所述核部和所述壳部中的至少一者在相应区域中包含以一个浓度值存在的锂。

18. 根据权利要求11所述的锂二次电池用正极活性材料,其中

锂从所述锂钴氧化物粒子的表面向中心以逐渐增加的浓度梯度分布,并且

式1和2中,“a”在 $0 < a \leq 0.05$ 的范围内在朝向所述粒子的中心的方向上逐渐减小,且“b”在 $1 \leq b \leq 1.2$ 的范围内在朝向所述粒子的中心的方向上逐渐增大。

19. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性材料,其具有平均粒径为 $3\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 的整体结构。

20. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性材料,其中当根据充放电测定电压曲线时,在 $4.0\text{V} \sim 4.2\text{V}$ 的电压范围内具有拐点。

21. 一种制备权利要求1的锂二次电池用正极活性材料的方法,所述方法包括:

通过以满足 $1 \leq \text{Li}/\text{Co}$ 摩尔比的关系式的量混合钴原料和锂原料,并进行第一加热,从而制备第二锂钴氧化物粒子;

通过相对于所述第二锂钴氧化物粒子以满足 $0 < \text{Li}/\text{Co}$ 摩尔比 $< 1$ 的关系式的量混合钴原料和锂原料,并进行第二加热,从而制备锂钴氧化物粒子,所述锂钴氧化物粒子包含所述粒子的表面侧中的贫锂的第一锂钴氧化物;以及

在所述锂钴氧化物粒子的表面上形成包含锂化合物的表面处理层,所述锂化合物含有选自过渡金属和13族元素中的至少一种或它们的混合物,

其中所述贫锂的第一锂钴氧化物具有小于1的Li/Co摩尔比、包含在Fd-3m空间群中并且具有立方型晶体结构。

22. 根据权利要求21所述的制备锂二次电池用正极活性材料的方法,其还包括:在所述第二锂钴氧化物粒子的制备过程中,在混合所述钴原料和所述锂原料期间添加包含选自W、Mo、Zr、Ti、Mg、Ta、Al、Fe、V、Cr、Ba、Ca和Nb中的至少一种金属元素的原料的添加过程。

23. 根据权利要求21所述的制备锂二次电池用正极活性材料的方法,其中通过以满足 $1 \leq \text{Li}/\text{Co}$ 摩尔比 $\leq 1.2$ 的关系式的量混合所述钴原料和所述锂原料,并且在 $800^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ 下进行加热,从而进行所述第二锂钴氧化物粒子的制备。

24. 根据权利要求21所述的制备锂二次电池用正极活性材料的方法,其中通过在800℃~1100℃下进行加热而进行所述第二加热。

25. 根据权利要求21所述的制备锂二次电池用正极活性材料的方法,还包括:在相对于所述第二锂钴氧化物混合所述钴原料和所述锂原料期间,添加包含选自W、Mo、Zr、Ti、Mg、Ta、Al、Fe、V、Cr和Nb中的至少一种金属元素的原料的添加过程。

26. 根据权利要求21所述的制备锂二次电池用正极活性材料的方法,其中通过将所述锂钴氧化物粒子与包含选自过渡金属和13族元素中的至少一种元素的锂化合物或其前体进行混合,并在650℃~800℃下进行加热,从而进行所述表面处理层的形成。

27. 一种锂二次电池用正极,所述正极包含权利要求1~20中任一项的正极活性材料。

28. 一种锂二次电池,其包含权利要求27的正极。

29. 一种电池模块,其包含要求28的锂二次电池作为单元电池。

30. 一种电池组,其包含权利要求29的电池模块。

31. 根据权利要求30所述的电池组,其中所述电池组用作中型和大型装置的电源。

32. 根据权利要求31所述的电池组,其中所述中型和大型装置选自电动车辆、混合动力车辆、插电式混合动力车辆和储能系统。

## 锂二次电池用正极活性材料、其制备方法和包含其的锂二次电池

### 技术领域

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2014年10月2日提交的韩国专利申请号2014-0133466和2014-0133473以及2015年10月1日提交的韩国专利申请号2015-0138718的优先权的权益,在相应韩国专利申请的公开内容中描述的全部内容在此作为本说明书的一部分并入本文中。

### 技术领域

[0003]

[0004] 本发明涉及锂二次电池用正极活性材料、其制备方法和包含所述锂二次电池用正极活性材料的锂二次电池。

### 背景技术

[0005] 随着对移动装置的技术开发和需求的不断增长,对作为能源的二次电池的需求正快速增长。在二次电池中,具有高能量密度和电压、长循环寿命、和低放电率的锂二次电池被商业化并被广泛使用。

[0006] 然而,锂二次电池的缺陷在于,其寿命经重复充放电而快速降低。特别地,该缺陷在高温下更严重。原因在于,电解质可能由于电池中的水或其它因素而分解、活性材料可能劣化、或电池的内阻可能增加。

[0007] 正积极进行研究、开发和使用的锂二次电池用正极活性材料为具有层状结构的 $\text{LiCoO}_2$ 。 $\text{LiCoO}_2$ 可以容易地合成,并具有良好的包含寿命性能的电化学性能,而且是最广泛使用的材料。然而, $\text{LiCoO}_2$ 具有低结构稳定性,其应用于具有高容量的电池受到限制。

[0008] 作为正极活性材料的替代品,已经开发了各种锂过渡金属氧化物如 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 和 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 。 $\text{LiNiO}_2$ 具有提供高充电容量的电池性能的优点,然而其难以通过简单的固相反应合成,并且具有低热稳定性和循环性能。另外,锂锰氧化物如 $\text{LiMnO}_2$ 和 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 具有热稳定性良好和成本低的优点,然而其具有容量小和在高温下性能差的缺陷。具体地,对于 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 而言,一些产品可以以低成本商业化,然而其寿命性能由于因 $\text{Mn}^{3+}$ 导致的Jahn-Teller形变而不良。因为 $\text{LiFePO}_4$ 便宜且安全,因此为将其用于混合动力车辆(HEV)而在进行大量研究,然而由于导电性低的原因,将其应用于其它领域是困难的。

[0009] 鉴于这样的情况,锂镍锰钴氧化物 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ (其中 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 为各独立的氧化物构成元素的原子分数),并且满足 $0 < x \leq 1$ ,  $0 < y \leq 1$ ,  $0 < z \leq 1$ 且 $0 < x+y+z \leq 1$ )作为 $\text{LiCoO}_2$ 的替代性正极活性材料而备受关注。该材料比 $\text{LiCoO}_2$ 便宜并且具有在高容量和高电压下使用的优点。然而,该材料具有在高温下不提供良好的倍率特性和寿命性能的缺点。为了增加锂镍锰钴氧化物的结构稳定性,增加相对于氧化物中包含的过渡金属的量的Li的量。

[0010] 近来,随着便携式装置如手机和平板电脑的尺寸逐渐小型化,需要其所应用的电

池在具有高容量和高能量的情况下也小型化。为了增加每单位体积电池的能量,需要增加活性材料的堆积密度。为了增加堆积密度和电压,优选具有大尺寸的活性材料。然而,具有大尺寸的活性材料具有相对小的表面积,因此与电解质接触的有效面积可能也是小的。小的有效面积可能在动力学上是不利的,并且可能得到相对低的倍率特性和初始容量。

## 发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 根据本发明的一个方面,提供锂二次电池用正极活性材料,其中可以抑制与电解质的副反应,并且其可以具有高堆积密度,从而显示高容量性能和改善的倍率特性和初始容量性能,从而具有良好的锂传导性和改善的输出性能和寿命性能。

[0013] 根据本发明的另一个方面,提供包含所述正极活性材料的正极、锂二次电池、电池模块和电池组。

[0014] 技术方案

[0015] 根据本发明的一个方面,提供锂二次电池用正极活性材料,其包含:锂钴氧化物粒子;和位于所述锂钴氧化物粒子的表面上的表面处理层,其中所述锂钴氧化物粒子包含所述粒子的表面侧中的贫锂的锂钴氧化物,所述贫锂的锂钴氧化物具有小于1的Li/Co摩尔比、包含在Fd-3m空间群中并且具有立方型晶体结构,并且所述表面处理层包含选自过渡金属和13族元素中的至少一种元素。

[0016] 根据本发明的另一个实施方式,提供锂二次电池用正极活性材料的制备方法,所述方法包括:通过以满足 $1 \leq \text{Li/Co}$ 摩尔比的关系式的量混合钴原料和锂原料,并进行第一加热而制备第二锂钴氧化物粒子;通过相对于所述第二锂钴氧化物粒子以满足 $0 < \text{Li/Co}$ 摩尔比 $< 1$ 的关系式的量混合钴原料和锂原料,并进行第二加热而制备锂钴氧化物粒子,所述锂钴氧化物粒子包含所述粒子的表面侧中的贫锂的第一锂钴氧化物;和在所述锂钴氧化物粒子的表面上形成表面处理层,所述表面处理层包含含有选自过渡金属和13族元素中的至少一种元素的锂化合物,或所述锂化合物的混合物,其中所述贫锂的第一锂钴氧化物具有小于1的Li/Co摩尔比、包含在Fd-3m空间群中并且具有立方型晶体结构。

[0017] 根据本发明的又一方面,提供包含所述正极活性材料的正极,和包含所述正极的锂二次电池。

[0018] 根据本发明的又一方面,提供包含所述锂二次电池作为单元电池的电池模块。

[0019] 根据本发明的又一方面,提供包含所述电池模块的电池组。

[0020] 以下详细说明中将包含本发明的示例性实施方式的详情。

[0021] 有益效果

[0022] 根据本发明的锂二次电池用正极活性材料,可以抑制与电解质的副反应,并且可以获得高堆积密度和容量性能,以及改善的倍率特性和初始容量性能。另外,可以得到良好的锂传导性、和改善的输出性能和寿命性能。

## 附图说明

[0023] 本公开内容中的附图示出本发明的优选实施方式,并且与说明一起用于进一步理解本发明的原理。本发明不应被解释为限于附图中的说明。

[0024] 图1示出使用原子探针断层分析术 (APT) 观察制备例11中制备的锂钴氧化物粒子中粒子的表面侧中的锂分布的摄影照片;

[0025] 图2示出使用透射电子显微镜 (TEM) 观察在制备例11中制备的锂钴氧化物粒子的晶体结构的摄影照片;且

[0026] 图3是示出包含制备例1和比较例1中制备的正极活性材料的锂二次电池在充放电期间的初始充放电性能的图。

### 具体实施方式

[0027] 在下文中,将对本发明进行更详细地说明以帮助理解本发明。

[0028] 将进一步理解,说明书和权利要求书中使用的术语和词语不应被解释为具有例如通常使用的或在词典中定义的含义,而是应在发明人为了可以以最好的方式解释他的发明而适当地定义术语的概念的原则的基础上,解释为具有与本发明的技术主旨相符的含义和概念。

[0029] 根据本发明,形成贫锂结构,通过该贫锂结构可以在锂钴氧化物粒子的外部中,即在其表面侧中进行锂离子的三维传输,并且在所述锂钴氧化物粒子的表面上形成表面处理层,所述表面处理层包含含有选自过渡金属和13族元素中的至少一种元素的锂化合物。因此,可以抑制与电解质的副反应,可以得到高堆积密度和高容量性能,可以获得改善的倍率特性和初始容量性能,可以得到良好的锂离子传导性,并且可以获得良好的输出性能和寿命性能。

[0030] 即,根据本发明一个实施方式的锂二次电池用正极 (positive electrode) 活性材料包含锂钴氧化物粒子;和位于所述锂钴氧化物粒子的表面上的表面处理层。

[0031] 所述锂钴氧化物粒子包含所述粒子的表面侧中的贫锂的锂钴氧化物,所述贫锂的锂钴氧化物具有小于1的Li/Co摩尔比、包含在Fd-3m空间群中并且具有立方型晶体结构。

[0032] 所述表面处理层包含含有选自过渡金属和13族元素中的至少一种元素的锂化合物。

[0033] 具体地,在根据本发明的实施方式的正极活性材料中,所述锂钴氧化物粒子包含所述粒子的表面侧中的Li/Co摩尔比小于1、更具体地为0.95~小于1的贫锂的锂钴氧化物。

[0034] 与具有层状晶体结构的普通锂钴氧化物不同,所述贫锂的锂钴氧化物可以具有包含在Fd-3m空间群中的立方型晶体结构,并且其晶格常数 (a0) 可以为7.992~7.994 (25℃)。该晶体结构与尖晶石型晶体结构相似,并且锂离子可以如在尖晶石型晶体结构中一样在三维方向上传输。因此,当与其中锂离子可以在二维方向上传输的层状结构中的情况相比时,可以容易地进行锂离子的传输,并且速率可以是高的,从而锂离子的嵌入和脱嵌可以变得更容易。在本发明中,具有上述晶体结构的贫锂的锂钴氧化物设置在所述锂钴氧化物粒子的表面侧中,并且锂离子可以容易地进行传输,并且当应用于电池时可以改善倍率特性。另外,由于在活性材料的表面侧的阻抗降低,所以可以改善输出性能。

[0035] 贫锂的锂钴氧化物的晶体结构可以通过晶体结构的普通鉴定方法来鉴定,并且具体地,晶体结构可以使用透射电子显微镜来鉴定。

[0036] 更具体地,贫锂的锂钴氧化物可以包含下式1的第一锂钴氧化物。

[0037] [式1]  $\text{Li}_{1-a}\text{CoM}_x\text{O}_2$

[0038] (式1中,“a”和“x”为氧化物的各独立成分的原子分数且满足以下关系式: $0 < a \leq 0.05$ 且 $0 \leq x \leq 0.02$ 。)

[0039] 式1中,M包含选自W、Mo、Zr、Ti、Mg、Ta、Al、Fe、V、Cr、Ba、Ca和Nb中的至少一种金属元素作为掺杂元素,并且可以以使得“x”满足关系式 $0 \leq x \leq 0.02$ 的量包含在第一锂钴氧化物中。如上所述,在金属元素进一步掺杂到贫锂的锂钴氧化物中的情况下,可以改善结构稳定性,并且不再存在对由于贫锂导致的正极活性材料的结构稳定性的劣化的担忧。另外,可以改善电池的输出性能,并且通过掺杂上述的量,可以进一步改善其改善效果。

[0040] 更具体地,在根据本发明的实施方式的锂二次电池用正极活性材料中,锂钴氧化物粒子可以具有核-壳结构。在该情况下,壳部可以包含下式1的贫锂的第一锂钴氧化物,并且核部可以包含下式2的第二锂钴氧化物。

[0041] [式1]  $\text{Li}_{1-a}\text{CoM}_x\text{O}_2$

[0042] [式2]  $\text{Li}_b\text{CoM}'_y\text{O}_2$

[0043] (式1和2中,M和M'各自独立地包含选自W、Mo、Zr、Ti、Mg、Ta、Al、Fe、V、Cr、Ba、Ca和Nb中的至少一种金属元素,且“a”、“b”、“x”和“y”为氧化物的独立成分的原子分数,且满足以下关系式: $0 < a \leq 0.05$ , $1 \leq b \leq 1.2$ , $0 \leq x \leq 0.02$ ,且 $0 \leq y \leq 0.02$ 。)

[0044] 式1中,同时满足两个关系式 $0 < a \leq 0.05$ 和 $1 \leq b \leq 1.2$ ,当与“a”大于0.05且“b”大于1.2的活性材料相比时,由于贫锂结构的形成导致的倍率特性的改善效果可以进一步改善10%以上。另外,当与未形成贫锂结构的锂钴氧化物( $\text{LiCoO}_2$ )相比时,倍率特性的改善效果可以改善最大30%。

[0045] 在锂钴氧化物粒子中,锂钴氧化物可以具有如上所述的尖晶石状结构,即可以包含在Fd-3m空间群中、具有立方型晶体结构并且第二锂钴氧化物可以具有层状结构。

[0046] 如上所述,关于锂离子的传输,根据本发明的实施方式的正极活性材料包含具有允许锂离子在活性材料粒子的表面侧中、即在壳部中进行三维传输的缺陷结构(defect structure)的锂钴氧化物,并且锂的传输可以变得容易,锂二次电池的初始内阻可以降低,且倍率特性可以得到改善。另外,通过在核部中包含Li/Co比为1以上的富锂的锂钴氧化物,可以改善活性材料的结构稳定性,特别是其在高温下的结构稳定性,并且可以防止容量在高温下劣化。这样的效果对具有大尺寸粒子的正极活性材料可以是更有效的。

[0047] 考虑到根据在活性材料粒子中的位置来控制Li/Co比及由此得到的显著改善效果,可以在式1和2中满足 $0.01 < a \leq 0.05$ 和 $1 \leq b \leq 1.05$ 两个关系式。

[0048] 更具体地,在具有核-壳结构的正极活性材料中,核部和壳部可以在各自区域中包含向着锂钴氧化物粒子的中心以逐渐增加的浓度梯度分布的锂。

[0049] 在这种情况下,核部和壳部中的锂浓度梯度可以根据从活性材料粒子的中心起算的粒子的厚度而各自独立地变化并且可以形成线性方程或二次方程。另外,核部中的锂浓度梯度和壳部中的锂浓度梯度可以具有相同或不同的梯度值。

[0050] 同时,在具有核-壳结构的正极活性材料中,核部和壳部可以各自包含在各自区域中以一个浓度值存在的锂。在这种情况下,核部中的锂浓度可以高于壳部中的锂浓度。

[0051] 另外,在核部和壳部各自独立地具有不同的锂浓度分布的情况下,在核部与壳部的接触界面处可以形成基于核部与壳部中的锂浓度差的高度差。

[0052] 同时,具有核-壳结构的正极活性材料可以包含在整个活性材料粒子中从粒子的



表面到中心以逐渐增加的浓度梯度分布的锂。在这种情况下，“a”可以在 $0 < a \leq 0.05$ 的范围内向着粒子的中心减小，且“b”可以在 $1 \leq b \leq 1.2$ 的范围内向着粒子的中心增大。另外，锂浓度梯度可以根据从活性材料粒子的中心起算的粒子的厚度而各自独立地变化，并且可以形成线性方程或二次方程。利用整个粒子中的浓度梯度，从中心到表面不存在急速相界区域 (rapid phase boundary region)，从而使晶体结构稳定并且增加热稳定性。另外，如果金属的浓度梯度是恒定的，则可以进一步增加结构稳定性的改善效果。

[0053] 在本发明中，粒子的表面和内部中的锂的浓度变化可以通过普通方法测定，并且表面中存在的锂和其它元素的浓度可以通过X射线光电子能谱 (XPS)、透射电子显微镜 (TEM) 或X射线能量色散谱 (EDS) 来测定。锂钴氧化物中的锂成分可以使用电感耦合等离子体-原子发射光谱仪 (ICP-AES) 进行测定，并且锂钴氧化物的形状可以使用飞行时间二次离子质谱仪 (ToF-SIMS) 进行鉴定。

[0054] 在本发明中，锂钴氧化物粒子的“表面侧”是指排除粒子的中心的表面的相邻区域，且具体是指对应于从锂钴氧化物粒子的表面到中心的距离、即相对于锂钴氧化物的半径从粒子的表面起算从0%至小于100%的距离的区域。另外，锂钴氧化物粒子的壳部为对应于从锂钴氧化物粒子的表面到中心的距离、即相对于粒子的半径从粒子的表面起算从0%至99%、更具体地为从0%至95%的区域。因此，核部存在于壳部的内部，并且是指从锂钴氧化物粒子排除壳部的区域。

[0055] 具体地，在锂钴氧化物粒子中，核部的半径与壳部的厚度可以具有 $1:0.01 \sim 1:0.1$ 的比率。在核部的半径偏离上限且过大的情况下，由于包含贫锂的锂钴氧化物的壳部的形成导致的锂离子的移动性的增加效果和由此得到的电池性能的改善效果可能是微不足道的，而在壳部的厚度偏离上限并且过大的情况下，核部可能相对减少，并且活性材料粒子中的结构稳定化效果可能是微不足道的。更具体地，在所述核部的半径与壳部的厚度的比率的条件下，壳部的厚度可以为 $1\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 或 $10\text{nm} \sim 450\text{nm}$ 。

[0056] 在根据本发明实施方式的锂二次电池用正极活性材料中，相对于正极活性材料的总重量，具有贫锂结构的第二锂钴氧化物的含量比率可以为10重量%~30重量%。如果第二锂钴氧化物的量小于10重量%，则由于贫锂结构的形成导致的改善效果可能是微不足道的，而如果第二锂钴氧化物的量大于30重量%，则容量可能减少，且结构可能坍塌。

[0057] 在本发明中，具有贫锂结构的第二锂钴氧化物的量可以通过如下方式获得：通过使用TEM的分析识别壳中的表面缺Li结构，测定其厚度，并且获得总体积比和量比；或通过如下方式获得：在ICP分析期间在弱酸中通过控制溶解时间从表面一点一点地溶解锂钴氧化物粒子，从剩余溶液中分析Li/过渡金属（例如Co）的比率，并且测定未溶部分的量。

[0058] 根据本发明的实施方式的正极活性材料具有由锂钴氧化物的第一粒子形成的整体结构 (monolith structure)。

[0059] 在本发明中，“整体结构”是指以其中粒子具有形态学相 (morphology phase) 且彼此不团聚的独立相存在的结构。与整体结构形成对照的粒子结构可以包含通过相对小尺寸的粒子 (第一粒子) 的物理和/或化学团聚形成相对大尺寸的粒子形状 (第二粒子) 的结构。

[0060] 一般而言，正极活性材料的粒子的尺寸优选是大的以便得到高的电池容量，然而在这种情况下，表面积相对小，并且与电解质接触的有效面积减少，从而使倍率特性和初始容量劣化。为了解决该缺陷，主要使用通过聚集微小粒子的第一粒子获得的第二粒子相的

正极活性材料。然而,在具有颗粒状第二粒子的正极活性材料中,锂离子可能在向活性材料的表面移动的同时与空气中的水分或CO<sub>2</sub>反应,从而容易形成表面杂质如Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和LiOH,并且由此形成的表面杂质可能降低电池的容量或可能分解并在电池中产生气体,从而产生电池的膨胀。因此,高温下的稳定性可能变得严峻。然而,由于根据本发明的实施方式的形成正极活性材料的锂钴氧化物粒子具有整体结构,因此不必担心产生具有次级粒子相的正极活性材料的缺陷。

[0061] 考虑到正极混合物的比表面积和密度,具有整体结构的锂钴氧化物粒子可以具有3 $\mu$ m~50 $\mu$ m的平均粒径(D<sub>50</sub>),并且由于与普通正极活性材料相比时使得锂离子能够容易地嵌入和脱嵌的结构特性,可以具有10 $\mu$ m~50 $\mu$ m的较大平均粒径(D<sub>50</sub>)。

[0062] 在本发明中,锂钴氧化物粒子的平均粒径(D<sub>50</sub>)可以通过基于50%分布处的粒径的粒径来限定。锂钴氧化物粒子的平均粒径(D<sub>50</sub>)可以使用例如激光衍射法来测定,具体通过如下测定:将锂钴氧化物粒子分散在分散介质中,将其引入市售激光衍射粒度测定装置(例如,Microtrac MT 3000),以60W的输出照射约28kHz的超声波,并且基于测定装置中50%分布处的粒径计算平均粒径(D<sub>50</sub>)。

[0063] 同时,在根据本发明的实施方式的锂二次电池用正极活性材料中,在锂钴氧化物粒子的表面上存在阻挡锂钴氧化物粒子与电解质接触、从而抑制副反应的发生、同时增加正极活性材料的堆积密度的表面处理层。

[0064] 所述表面处理层包含含有选自过渡金属和13族元素中的至少一种元素的锂化合物,具体是包含选自镍(Ni)、锰(Mn)、钴(Co)和硼(B)中的至少一种元素的锂化合物,更具体地,允许锂离子的三维传输的具有尖晶石型晶体结构的锂过渡金属氧化物,或抑制正极活性材料与电解质的副反应、同时具有良好的锂传导性的锂硼酸盐化合物。

[0065] 在表面处理层包含锂过渡金属氧化物的情况下,所述锂过渡金属氧化物可以具体地为选自钴、锰和镍中的至少一种过渡金属与锂的复合氧化物,更具体地为LiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNi<sub>m</sub>Mn<sub>2-n</sub>O<sub>4</sub>(其中0<m<2)或LiNi<sub>m</sub>Mn<sub>n</sub>Co<sub>2-m-n</sub>O<sub>4</sub>(其中0<m<2,0<n<2,且0<m+n<2),或它们的两种以上的混合物。

[0066] 相对于正极活性材料的总量,尖晶石型晶体结构的锂过渡金属氧化物的含量比率可以为0.01重量%~20重量%。如果锂过渡金属氧化物的量相对于正极活性材料的总量小于0.01重量%,则由于尖晶石型结构的锂过渡金属氧化物的表面处理层的形成导致的改善效果可能是微不足道的,而如果该量大于20重量%,则锂的迁移长度可能增加,且阻抗可能增加,由此反而使电池性能劣化。

[0067] 另外,在表面处理层包含锂硼酸盐化合物的情况下,锂硼酸盐化合物可以具体地为LiBO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>或LiB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>,或可以为它们的两种以上的混合物。

[0068] 相对于正极活性材料的总量,锂硼酸盐化合物的含量比率可以为0.01重量%~0.1重量%。如果锂硼酸盐化合物的量相对于正极活性材料的总量小于0.01重量%,则由于锂硼酸盐化合物的表面处理层的形成导致的改善效果可能是微不足道的,而如果该量大于0.1重量%,则正极活性材料的电化学容量可能降低,并且电池性能反而可能劣化。

[0069] 在本发明中,包含在表面处理层中的锂过渡金属氧化物或锂硼酸盐化合物中的锂和过渡金属的量可以使用电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-AES)来测定,并且锂过渡金属氧化物的形状可以使用飞行时间二次离子质谱仪(ToF-SIMS)进行鉴定。

[0070] 另外,在根据本发明的实施方式的正极活性材料中,表面处理层可以相对于锂钴氧化物粒子的平均粒径以 $0.001\sim 1$ 的厚度比形成。如果表面处理层相对于锂钴氧化物粒子的厚度比小于 $0.001$ ,则由于表面处理层的形成导致的改善效果可能是微不足道的,而如果该厚度比大于 $1$ ,则可能由于表面处理层中的锂迁移长度的增加而导致阻抗增加,并且电池性能可能劣化。

[0071] 根据本发明的实施方式的具有上述结构的正极活性材料可以通过包括如下步骤的制备方法制备:通过以满足关系式 $1\leq\text{Li/Co}$ 摩尔比的量混合钴原料和锂原料并进行第一加热来制备第二锂钴氧化物粒子(步骤1),对第二锂钴氧化物粒子进行至少一次第二加热,以制备在粒子的表面侧中包含 $\text{Li/Co}$ 摩尔比小于 $1$ 的贫锂的第一锂钴氧化物的锂钴氧化物粒子(步骤2);并且在所述锂钴氧化物粒子的表面上形成表面处理层,所述表面处理层包含含有选自过渡金属和13族元素中的至少一种元素的锂化合物(步骤3)。根据本发明的另一个实施方式,提供锂二次电池用正极活性材料的制备方法。

[0072] 在下文中,将对各步骤进行详细说明,且步骤1为制备第二锂钴氧化物粒子的步骤。

[0073] 具体地,第一锂钴粒子可以通过以满足 $1\leq\text{Li/Co}$ 摩尔比的关系式的量混合钴原料和锂原料,并进行第一加热来制备。

[0074] 在这种情况下,钴原料可以具体为含钴氧化物、氢氧化物、羟基氧化物、卤化物、硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐、草酸盐、柠檬酸盐或硫酸盐,且可以更具体地为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{CoOOH}$ 、 $\text{Co}(\text{OCOCCH}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,或可以为它们的一种以上的混合物。

[0075] 锂原料可以具体为含锂的氧化物、氢氧化物、羟基氧化物、卤化物、硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐、草酸盐、柠檬酸盐或硫酸盐,并且可以更具体地为 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiNO}_2$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiH}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 或 $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ,或可以为它们的一种以上的混合物。

[0076] 钴原料和锂原料可以以使得 $\text{Li/Co}$ 摩尔比满足 $1\leq\text{Li/Co}$ 摩尔比的关系式的量进行混合。利用该混合量范围,可以形成包含具有层状结构的富锂的锂钴氧化物的核。更具体地,考虑到显著的改善效果,钴原料和锂原料可以以使得 $\text{Li/Co}$ 摩尔比满足 $1\leq\text{Li/Co}$ 摩尔比 $\leq 1.2$ 的关系式、更具体地为 $1\leq\text{Li/Co}$ 摩尔比 $\leq 1.1$ 的关系式的量进行混合。另外,可以通过以使得 $\text{Li/Co}$ 摩尔比可以随时间经过在 $1\leq\text{Li/Co}$ 摩尔比 $\leq 1.2$ 的范围内降低的方式注入钴原料和锂原料来获得第二锂钴氧化物粒子中从粒子的中心到表面的降低的浓度梯度。

[0077] 在对这样制备的第二锂钴氧化物进行掺杂的情况下,可以在混合钴原料和锂原料期间进一步选择性地添加用于掺杂的金属元素( $M'$ )的原料。

[0078] 用于掺杂的金属元素( $M'$ )的原料可以具体为选自 $\text{W}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 和 $\text{Nb}$ 中的至少一种金属,或包含其的氧化物、氢氧化物、羟基氧化物、卤化物、硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐、草酸盐、柠檬酸盐或硫酸盐,或可以使用它们的一种以上的混合物。

[0079] 原料的混合物的第一加热可以在 $800^\circ\text{C}\sim 1100^\circ\text{C}$ 的温度下进行。如果加热温度小于 $800^\circ\text{C}$ ,则未反应的原料可能残留,并且每单位重量的放电容量可能降低,并且循环性能和工作电压可能劣化。如果加热温度大于 $1100^\circ\text{C}$ ,则可能产生副产物,并且每单位重量的放电容量可能降低,并且循环性能和工作电压可能劣化。

[0080] 第一加热可以优选地在低于用于下述第二加热的温度且在上述温度范围内的温

度下进行,从而容易控制锂的扩散速率。

[0081] 另外,第一加热可以在空气中或在氧气氛下进行5小时~30小时,以便混合物粒子之间进行充分扩散。

[0082] 然后,步骤2为用于在步骤1中制备的第二锂钴氧化物粒子的表面中制备具有贫锂结构的第一锂钴氧化物层的步骤。

[0083] 具体地,贫锂的第一锂钴氧化物可以通过在800℃~1100℃下对步骤1中制备的第二锂钴氧化物粒子进行至少一次、更具体地为一次至三次、进一步具体地为一次或两次第二加热来制备。在这种情况下,用于各加热的温度可以在所述温度范围内相同或不同。

[0084] 根据通过在第二加热期间存在于第二锂钴氧化物粒子的表面处的锂与空气中的氧的反应而形成氧化锂,可以形成所述贫锂的第一锂钴氧化物。另外,随着第二加热的次数增加,锂钴氧化物中的贫锂性也可以增加,结果可以形成从第一锂钴氧化物的中心到表面具有降低的锂浓度的浓度梯度。

[0085] 在第二加热期间,可以选择性地进一步添加钴原料、或钴原料和锂原料。所述材料可以全部一次添加,或者在各步骤中以相同的量或不同的量逐步分别添加。

[0086] 具体地,在仅选择性地进一步添加钴原料的情况下,可以使钴原料中的钴与存在于第二锂钴氧化物粒子的表面处的锂进行反应,从而生成Li/Co摩尔比小于1的贫锂的锂钴氧化物。在这种情况下,钴原料可以与上述那些钴原料相同,并且可以根据Li的浓度梯度适当控制使用的量。

[0087] 在选择性地进一步添加钴原料和锂原料的情况下,可以满足 $0 < \text{Li/Co}$ 摩尔比 $< 1$ 或 $0.95 \leq \text{Li/Co}$ 摩尔比 $< 1$ 的关系式、更具体地为 $0.95 \leq \text{Li/Co}$ 摩尔比 $\leq 0.99$ 的关系式的量添加钴原料和锂原料。在所述钴原料和锂原料的混合量的情况下,可以形成包含贫锂的锂钴氧化物的层。在这种情况下,钴原料和锂原料可以与步骤1中所述的那些原料相同。

[0088] 在对这样制备的第一锂钴氧化物进行掺杂的情况下,可以在混合钴原料和锂原料期间选择性地进一步添加用于掺杂的金属元素(M)的原料。

[0089] 用于掺杂的金属元素(M)的原料可以具体为选自W、Mo、Zr、Ti、Mg、Ta、Al、Fe、V、Cr、Ba、Ca和Nb中的至少一种金属,或包含其的氧化物、氢氧化物、羟基氧化物、卤化物、硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐、草酸盐、柠檬酸盐或硫酸盐,或可以使用它们的一种以上的混合物。

[0090] 同时,步骤2中的第二加热可以在800℃~1100℃的温度下进行。如果加热温度小于800℃,则在表面中形成的锂钴氧化物的晶化可能不充分地进行,并且锂离子的传输可能受到抑制。如果加热温度大于1100℃,则晶化可能过度进行,或由于晶体结构中Li的蒸发而可能形成不稳定的结构。步骤2中的第二加热可以优选地在1000℃~1100℃的温度下进行,以防止由于剩余的未反应原料、副产物的产生和这样制造的锂钴氧化物的非晶化和过度晶化导致的每单位重量的放电容量的劣化和循环性能及工作电压的劣化。

[0091] 由于正极活性材料中锂的传输和扩散可以随着第二加热温度的增加而得到促进,因此正极活性材料中锂的分布可以根据第二加热温度来控制。具体地,在其中在所述温度范围内的第二加热温度为1000℃以上或1000℃~1100℃的情况下,锂可以在活性材料中以浓度梯度分布。

[0092] 另外,第二加热可以在空气中或在氧气氛下进行7小时~50小时。如果加热时间过长,则锂的蒸发和在表面上形成的金属氧化物层的结晶度可能增加,从而引起Li<sup>+</sup>的传输受

到限制。

[0093] 步骤3为用于在步骤2中制备的锂钴氧化物粒子的表面上形成表面处理层的步骤。

[0094] 具体地,表面处理层可以通过如下方法形成:将步骤2中制备的锂钴氧化物粒子与包含选自过渡金属和13族元素中的至少一种元素的锂化合物、更具体地为具有尖晶石型晶体结构的锂过渡金属氧化物或锂硼酸盐化合物进行混合,并进行加热。在这种情况下,具有尖晶石型结构的锂过渡金属氧化物和锂硼酸盐化合物的种类和量可以与上述的相同。

[0095] 另外,加热可以在空气中或在氧气氛下于650℃~800℃的温度下进行7小时~50小时。

[0096] 根据本发明实施方式的正极活性材料的制备方法为不使用溶剂的干法。

[0097] 在使用溶剂以制备正极活性材料并进行表面处理的湿法中,金属前体在溶于溶剂中后进行使用,并且可以容易地改变溶剂的pH,并且可以容易改变最终制备的正极活性材料的尺寸,或可能导致粒子开裂。另外,Li离子可能从包含Li的正极活性材料的表面溶出,并且各种氧化物可能作为副产物在表面上形成。相反,正极活性材料可以通过本发明中的干法制备,可以不产生由于溶剂的使用导致的缺陷,并且活性材料的制备效率和加工性能(process availability)可以是良好的。另外,根据通过干法进行的表面处理,不使用粘合剂,可以不产生由于粘合剂的使用导致的副产物。

[0098] 由于通过上述制备方法制备的正极活性材料包含在具有整体结构的锂钴氧化物粒子的表面侧中的具有贫锂结构的锂钴氧化物,通过所述具有贫锂结构的锂钴氧化物可以容易地进行锂的嵌入和脱嵌;并且包含在粒子的表面上的表面处理层,所述表面处理层含有具有尖晶石型晶体结构的锂过渡金属氧化物或锂硼酸盐化合物,因此可以抑制与电解质的副反应,并且可以得到高堆积密度,从而实现高容量性能,和改善的倍率特性和初始容量性能。具体地,在表面处理层包含允许锂的三维传输的尖晶石型晶体结构的锂过渡金属化合物的情况下,可以得到高电压性能,且即使在大尺寸粒子的情况下也不用担心低倍率特性和初始容量性能的劣化。另外,在表面处理层包含锂硼酸盐化合物的情况下,可以抑制电解质相对于粒子的表面的副反应,同时可以获得良好的锂传导性,从而改善电池的输出性能和寿命性能。

[0099] 根据本发明的另一个实施方式,提供包含所述正极活性材料的正极和锂二次电池。

[0100] 具体地,正极可以包含正极集电器、形成在正极集电器上且包含正极活性材料的正极活性材料层。

[0101] 正极集电器可以使用不引起电池的化学变化并且具有导电性的任何材料而没有具体限制,并且可以包含例如不锈钢,铝,镍,钛,焙烧碳,或具有碳、镍、钛、银等的铝或不锈钢的表面处理过的材料。一般而言,正极集电器可以具有3μm~500μm的厚度,并且可以通过在集电器的表面上形成微细压花而增加正极活性材料的粘附性。例如,可以使用包括膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体、无纺布体等的各种形状。

[0102] 同时,正极活性材料层可以连同正极活性材料一起包含导电材料和粘合剂。在这种情况下,正极活性材料可以与上述的那些材料相同。

[0103] 导电材料用于赋予电极导电性,并且可以使用不引起电池中的化学变化且具有电子传导性的任何材料而没有特别限制。具体实例可以包括石墨如天然石墨和合成石墨;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；铜、镍、铝、银等的金属粉末或金属纤维；导电品须如氧化锌和钛酸钾；导电金属氧化物如钛氧化物；或导电聚合物如聚亚苯基衍生物，并且所述材料可以单独使用或作为两种以上的混合物使用。一般而言，相对于正极活性材料层的总重量，导电材料的含量比率可以为1重量%~30重量%。

[0104] 粘合剂起到改善正极活性材料粒子之间和正极活性材料与集电器之间的粘附性的作用。具体地，可以使用聚偏二氟乙烯 (PVDF)、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、聚乙烯基吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯聚合物 (EPDM)、磺化EPDM、丁苯橡胶 (SBR)、氟橡胶、或它们的各种共聚物，所述材料可以单独使用或作为两种以上的混合物使用。相对于正极活性材料层的总重量，粘合剂的含量比率可以为1重量%~30重量%。

[0105] 具有上述结构的正极可以通过制造正极的普通方法制造，不同之处在于使用所述正极活性材料。具体地，可以将用于形成正极活性材料层的组合物涂布在正极集电器上，进行干燥，并且压延以制造正极活性材料层，所述用于形成正极活性材料层的组合物通过将正极活性材料、粘合剂和导电材料溶解并分散在溶剂中获得。在这种情况下，正极活性材料、粘合剂和导电材料的种类和量可以与上述的那些相同。

[0106] 另外，用于形成正极活性材料层的组合物中的溶剂可以为本领域中通常使用的溶剂，并且可以为二甲基亚砜 (DMSO)、异丙醇、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、丙酮或水，并且所述溶剂可以单独使用或作为两种以上的混合物使用。考虑到浆料的涂布厚度和制造产率，如果在将正极活性材料、导电材料和粘合剂溶解或分散在溶剂中后，在进行涂布以制造正极期间，组合物具有能够形成良好的厚度均匀性的粘度，则使用的溶剂的量可以是足够的。

[0107] 根据另一方法，可以通过将如下膜层压在正极集电器上来制造正极，所述膜通过在单独的支持体上流延正极活性材料的组合物并与所述支持体分离而获得。

[0108] 根据又一个实施方式，提供包含正极的电化学装置。所述电化学装置可以具体为电池或电容器，并且可以更具体地为锂二次电池。

[0109] 锂二次电池可以包含正极、与面对正极的负极 (negative electrode)、设置在正极与负极之间的隔膜和电解质。所述正极与上述的相同。另外，锂二次电池可以进一步选择性地包含接收正极、负极和隔膜的电极组件的电池容器，和用于密封所述电池容器的密封构件。

[0110] 在锂二次电池中，负极可以包含负极集电器、和设置在所述负极集电器上的负极活性材料层。

[0111] 负极集电器可以为不引起电池的化学变化并具有导电性的任何材料而没有特别限制，并且可以包括例如铜，不锈钢，铝，镍，钛，焙烧碳，具有碳、镍、钛或银的铜或不锈钢的表面处理过的材料，或铝-镉合金。一般而言，负极集电器可以具有 $3\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ 的厚度，并且可以如在正极集电器中那样通过在集电器的表面上形成微细压花而增强负极活性材料的粘附性。例如，可以使用包括膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体、无纺布体等的各种形状。

[0112] 负极活性材料层可以选择性地连同负极活性材料一起包含粘合剂和导电材料。负极活性材料层例如可以通过如下方式制造：将包含负极活性材料以及选择性的粘合剂和导电材料的用于形成负极的组合物涂布在负极集电器上，并进行干燥；或可以通过如下方式

制造：将如下膜层压在负极集电器上，所述膜通过在单独的支持体上流延用于形成负极的组合物并与所述支持体分离而获得。

[0113] 负极活性材料可以为能够进行锂的可逆的嵌入和脱嵌的化合物。具体实例包括碳材料如合成石墨、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Si、Al、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd、Si合金、Sn合金和Al合金；能够掺杂和脱掺杂锂的金属氧化物如 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )、 $\text{SnO}_2$ 、氧化钒和锂钒氧化物；包含金属化合物和碳材料的复合物如Si-C复合物或Sn-C复合物，并且可以使用它们的一种以上的混合物。另外，可以将金属锂薄膜用作负极活性材料。作为碳材料，可以使用具有低结晶度的碳和具有高结晶度的碳两者。具有低结晶度的碳通常可以包括软碳和硬碳，具有高结晶度的碳通常可以包括无定形、板状、鳞状、球状或纤维状天然石墨或合成石墨，和高温下的焙烧碳如初生石墨、热解碳、中间相沥青基碳纤维、中间相碳微球、中间相沥青和石油或煤焦油沥青衍生的焦炭。

[0114] 粘合剂和导电材料可以与在正极的说明中示出的那些相同。

[0115] 同时，锂二次电池中的隔膜将负极与正极隔开并提供锂离子传输通道。隔膜可以为用在普通锂二次电池中的任一种而没有特别限制，具体地，对电解质中的离子传输具有低阻抗且具有良好的电解质的浸渍能力的隔膜可以是优选的。具体地，可以使用多孔聚合物膜，例如使用聚烯烃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，或它们的两种以上的层状结构。另外，可以使用通常使用的多孔无纺布，例如使用具有高熔点的玻璃纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维等形成的无纺布。此外，可以使用包含陶瓷成分或聚合物材料的涂覆隔膜以确保耐热性或机械强度，并且可以选择性地使用单层结构或多层结构。

[0116] 作为本发明中使用的电解质，可以使用有机液体电解质、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、熔融无机电解质等而没有限制。

[0117] 具体地，电解质可以包含有机溶剂和锂盐。

[0118] 作为有机溶剂，可以使用对参与电池的化学反应的离子可以起到用于进行传输的介质的作用的任何溶剂而没有特别限制。具体地，有机溶剂可以包括酯溶剂如乙酸甲酯、乙酸乙酯、 $\gamma$ -丁内酯和 $\epsilon$ -己内酯；醚溶剂如二丁醚和四氢呋喃；酮溶剂如环己酮；芳族烃溶剂如氟苯；碳酸酯溶剂如碳酸二甲酯(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)；醇溶剂如乙醇和异丙醇；腈类如R-CN(其中R为C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>直链、支链或环状的烃基，并且可以包含双键、芳香环或醚键)；酰胺类如二甲基甲酰胺；二氧戊环类如1,3-二氧戊环；或环丁砜类。在这些溶剂中，碳酸酯溶剂是优选的，具有高离子导电性和高介电性的环状碳酸酯(例如，碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯)与具有低粘度的直链碳酸酯化合物(例如，碳酸乙甲酯、碳酸二甲酯或碳酸二乙酯)的混合物是更优选的。在这种情况下，环状碳酸酯与链状碳酸酯可以以约1:1~约1:9的体积比进行混合，以便得到良好的电解质性能。

[0119] 锂盐可以为能够提供用于锂二次电池中的锂离子的任何化合物而没有特别限制。具体地，锂盐可以包括： $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 或 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 。锂盐的浓度可以在0.1M~2.0M的范围内。如果锂盐的浓度在该范围内，则电解质可以具有适合的导电性和粘度，从而提供良好的电解质性能和锂离子的有效传输。

[0120] 在电解质中,除了电解质的成分之外,还可以包含至少一种添加剂例如卤代碳酸亚烷基酯化合物如二氟碳酸亚乙酯、吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正乙二醇二甲醚、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-甲氧基乙醇和三氯化铝,以便改善电池的寿命性能,抑制电池的容量降低,并且改善电池的放电容量等。相对于电解质的总重量,添加剂的含量比率可以为0.1重量%~5重量%。

[0121] 根据本发明的包含正极活性材料的锂二次电池具有良好的放电容量和输出性能,以及稳定的容量保持率,并且可以有用地用于便携式装置如手机、笔记本电脑和数码相机以及包括混合动力车辆(HEV)的电动车辆领域等。

[0122] 根据本发明的另一方面,提供包含锂二次电池作为单元电池的电池模块和包含所述电池模块的电池组。

[0123] 电池模块或电池组可以用作如下的至少一种中型和大型装置的电源:电动工具;电动车辆类如电动车辆(EV)、混合动力车辆和插电式混合动力车辆(PHEV);或储能系统。

[0124] 下文中,将参照以下实施例对本发明进行更详细地说明。然而,实施例可以包含各种不同修改,并且本发明的范围不限于此。

[0125] [制备例1:正极活性材料的制备]

[0126] 将 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量混合,使得Li/Co摩尔比为1,接着在 $900^\circ\text{C}$ 下进行10小时的第一加热。将这样获得的粉末研磨并过筛以制备第二锂钴氧化物粒子。

[0127] 将这样制备的第二锂钴氧化物粒子与 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量进行干混,使得Li/Co摩尔比为0.95,接着在 $1050^\circ\text{C}$ 下进行20小时的第二加热,以制备锂钴氧化物粒子(平均粒径:12 $\mu\text{m}$ ),其中锂在整体粒子中从粒子的中心向表面以降低的浓度梯度分布。

[0128] 然后,通过形成包围锂钴氧化物粒子的表面的表面处理层(厚度:约100nm)来制备具有整体结构的正极活性材料,所述表面处理层通过将锂钴氧化物粒子与作为具有尖晶石型晶体结构的锂过渡金属氧化物的 $\text{LiCo}_2\text{O}_4$ 均匀混合,并在 $800^\circ\text{C}$ 下在空气中加热10小时而形成。在这种情况下,相对于最终制备的正极活性材料的总量,以0.01重量%的量比率使用 $\text{LiCo}_2\text{O}_4$ 。通过ICP-AES确认 $\text{LiCo}_2\text{O}_4$ 的量,并且通过ToF-SIMS鉴定表面处理层中的锂过渡金属氧化物的形状。

[0129] [制备例2:正极活性材料的制备]

[0130] 通过进行与制备例1中描述的相同的工序制备正极活性材料,不同之处在于使用 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 作为具有尖晶石型结构的锂过渡金属氧化物。

[0131] [制备例3:正极活性材料的制备]

[0132] 通过进行与制备例1中描述的相同的工序制备正极活性材料,不同之处在于使用 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 作为具有尖晶石型结构的锂过渡金属氧化物。

[0133] [制备例4:正极活性材料的制备]

[0134] 将 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量混合,使得Li/Co摩尔比为1.02,接着在 $900^\circ\text{C}$ 下进行10小时的第一加热。将这样获得的粉末进行研磨并过筛以制备第二锂钴氧化物粒子。

[0135] 将这样制备的第二锂钴氧化物粒子与 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量进行干混,使得Li/Co摩尔比为0.95,接着在 $1050^\circ\text{C}$ 下进行20小时的第二加热,以制备锂钴氧化物粒子



(平均粒径:12 $\mu\text{m}$ ),其中锂在整体粒子中从粒子的中心向表面以降低的浓度梯度分布。

[0136] 然后,通过形成包围锂钴氧化物粒子的表面的表面处理层(厚度:约100nm)来制备具有整体结构的正极活性材料,所述表面处理层通过将锂钴氧化物粒子与作为锂硼酸盐化合物的 $\text{LiBO}_2$ 均匀混合,并在800 $^\circ\text{C}$ 下在空气中加热10小时而形成。在这种情况下,相对于最终制备的正极活性材料的总量,以0.01重量%的量比率使用 $\text{LiBO}_2$ 。

[0137] [制备例5:正极活性材料的制备]

[0138] 通过进行与制备例4中描述的相同的工序制备正极活性材料,不同之处在于使用 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 作为锂硼酸盐化合物。

[0139] [制备例6:正极活性材料的制备]

[0140] 通过进行与制备例4中描述的相同的工序制备正极活性材料,不同之处在于使用 $\text{LiB}_3\text{O}_6$ 作为锂硼酸盐化合物。

[0141] [制备例7:锂二次电池的制造]

[0142] 通过进行与制备例4中描述的相同的工序制备正极活性材料,不同之处在于使用 $\text{LiAlO}_4$ 代替锂硼酸盐化合物( $\text{LiBO}_2$ ),所述正极活性材料包含形成在其表面上的、含有 $\text{LiAlO}_4$ 的表面处理层。

[0143] [制备例8:正极活性材料的制备]

[0144] 将 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量混合,使得Li/Co摩尔比为1,接着在900 $^\circ\text{C}$ 下进行10小时的第一加热。将这样获得的粉末进行研磨并过筛以制备第二锂钴氧化物粒子。

[0145] 将这样制备的第二锂钴氧化物粒子与 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量进行干混,使得Li/Co摩尔比为0.95,接着在900 $^\circ\text{C}$ 下进行20小时的第二加热,以制备在粒子的表面侧中包含具有贫锂结构的第一锂钴氧化物的锂钴氧化物粒子(平均粒径:12 $\mu\text{m}$ )。

[0146] 然后,通过进行与制备例4中描述的相同的工序制备具有 $\text{LiBO}_2$ 的表面处理层的具有整体结构的正极活性材料,不同之处在于使用这样制备的锂钴氧化物粒子。

[0147] [制备例9:正极活性材料的制备]

[0148] 将 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量混合,使得Li/Co摩尔比为1,接着在900 $^\circ\text{C}$ 下进行10小时的第一加热。将这样获得的粉末进行研磨并过筛以制备第二锂钴氧化物粒子。

[0149] 将这样制备的第二锂钴氧化物粒子与 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量进行干混,使得Li/Co摩尔比为0.95,并且以特定量另外添加 $\text{MgO}$ 和 $\text{TiO}_2$ 粉末,使得相对于1摩尔的Li,各自添加并混合0.01摩尔的Mg和Ti金属,接着在1050 $^\circ\text{C}$ 下进行20小时的第二加热,以制备锂钴氧化物粒子(平均粒径:12 $\mu\text{m}$ ),其中锂在整体粒子中从粒子的中心到表面以降低的浓度梯度分布,并且掺杂有Mg和Ti的具有贫锂结构的第一锂钴氧化物包含在壳部中。

[0150] 然后,通过形成包围锂钴氧化物粒子的表面的表面处理层(厚度:100nm)来制备具有整体结构的正极活性材料,所述表面处理层通过将锂钴氧化物粒子与 $\text{LiBO}_2$ 均匀混合,并在800 $^\circ\text{C}$ 下在空气中加热10小时而形成。在这种情况下,相对于最终制备的正极活性材料的总量,以0.05重量%的量比率使用 $\text{LiBO}_2$ 。

[0151] 通过进行与制备例4中描述的相同的工序制备具有 $\text{LiBO}_2$ 的表面处理层的正极活性材料,不同之处在于使用这样制备的锂钴氧化物粒子。

[0152] [制备例10:正极活性材料的制备]

[0153] 将 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量混合,使得Li/Co摩尔比随时间经过在1.0~

1.02的范围内逐渐降低,接着在900℃下进行10小时的第一加热。将这样获得的粉末进行研磨并过筛以制备第二锂钴氧化物粒子。

[0154] 将这样制备的第二锂钴氧化物粒子与 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量进行干混,使得Li/Co摩尔比为0.95,接着在1050℃下进行20小时的第二加热,以制备锂钴氧化物粒子(平均粒径:10 $\mu\text{m}$ ),其中锂在整体粒子中从粒子的中心到表面以降低的浓度梯度分布。

[0155] 通过进行与在制备例4中描述的相同的工序制备具有整体结构且具有 $\text{LiBO}_2$ 表面处理层的正极活性材料,不同之处在于使用这样制备的锂钴氧化物粒子。

[0156] [制备例11:正极活性材料的制备]

[0157] 将 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量混合,使得Li/Co摩尔比为1,接着在900℃下进行10小时的第一加热,以制备第二锂钴氧化物粒子。

[0158] 将这样制备的第二锂钴氧化物粒子在900℃下在氧气氛下加热5小时,重复该工序以制备锂钴氧化物粒子(平均粒径:10 $\mu\text{m}$ ),其中具有贫锂结构的锂钴氧化物在粒子的表面侧中以浓度梯度分布。

[0159] 通过进行与在制备例4中描述的相同的工序制备具有整体结构且具有 $\text{LiBO}_2$ 表面处理层的正极活性材料,不同之处在于使用这样制备的锂钴氧化物粒子。

[0160] [制备例12:正极活性材料的制备]

[0161] 将 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量混合,使得Li/Co摩尔比为1,接着在900℃下进行10小时的第一加热,以制备第二锂钴氧化物粒子。

[0162] 将这样制备的第二锂钴氧化物粒子在900℃下在氧气氛下加热5小时,并重复该工序。在各加热步骤中,以0.05摩尔和0.25摩尔的量分别添加 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。结果,制备了锂钴氧化物粒子(平均粒径:10 $\mu\text{m}$ ),其中具有贫锂结构的锂钴氧化物在粒子的表面侧中以浓度梯度分布。

[0163] 通过进行与在制备例4中描述的相同的工序制备具有整体结构且具有 $\text{LiBO}_2$ 表面处理层的正极活性材料,不同之处在于使用这样制备的锂钴氧化物粒子。

[0164] [制备例13:正极活性材料的制备]

[0165] 将 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量混合,使得Li/Co摩尔比为1,接着在900℃下进行10小时的第一加热。将这样获得的粉末进行研磨并过筛以制备第二锂钴氧化物粒子。

[0166] 将这样制备的第二锂钴氧化物粒子与 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量干混,使得Li/Co摩尔比为0.95,并且以使得Zr金属相对于1摩尔的Li为0.01摩尔的量另外添加 $\text{ZrO}_2$ 粉末,并进行混合,接着在1050℃下进行20小时的第二加热,以制备锂钴氧化物粒子(平均粒径( $D_{50}$ ):10 $\mu\text{m}$ ),其中具有贫锂结构的锂钴氧化物在粒子的表面侧中以浓度梯度分布,并且具有贫锂结构的锂钴氧化物掺杂有Zr。

[0167] 通过进行与在制备例4中描述的相同的工序制备具有整体结构且具有 $\text{LiBO}_2$ 表面处理层的正极活性材料,不同之处在于使用这样制备的锂钴氧化物粒子。

[0168] [实施例1~13:锂二次电池的制造]

[0169] 使用在制备例1~13中制备的各正极活性材料制造锂二次电池。

[0170] 具体地,将在制备例1~13中制备的各正极活性材料、炭黑导电材料和PVdF粘合剂以90:5:5的重量比混合在N-甲基吡咯烷酮溶剂中,以制备用于形成正极的组合物(粘度:5000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )。将所述组合物涂布在铝集电器上、干燥并压延以制造正极。

[0171] 将作为负极活性材料且作为合成石墨的中间相碳微球(MCMB)、炭黑导电材料和PVdF粘合剂以85:10:5的重量比混合在N-甲基吡咯烷酮溶剂中,以制备用于形成负极的组合物。将该组合物涂布在铜集电器上,以制造负极。

[0172] 通过在正极与负极之间设置多孔聚乙烯隔膜制造电极组件,并且将该电极组件置于壳中。向该壳中注入电解质以制造锂二次电池。在这种情况下,通过在包含碳酸亚乙酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)/碳酸乙甲酯(EMC)(EC/DMC/EMC的体积比=3/4/3)的有机溶剂中溶解1.15M的六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)来制备电解质。

[0173] [比较例1:锂二次电池的制造]

[0174] 通过进行与实施例1中描述的相同的工序制造锂二次电池,不同之处在于使用LiCoO<sub>2</sub>(平均粒径:12μm)作为正极活性材料。

[0175] [比较例2:锂二次电池的制造]

[0176] 通过进行与制备例1中描述的相同的工序来制造具有在LiCoO<sub>2</sub>上形成的LiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表面处理层的正极活性材料,不同之处在于使用LiCoO<sub>2</sub>(平均粒径:12μm)作为锂钴氧化物粒子。

[0177] 通过进行与在实施例1中描述的相同的工序制造锂二次电池,不同之处在于使用这样制备的正极活性材料。

[0178] [实验例1]

[0179] 对于制备例1、4、8和10~12中在制备正极活性材料期间的在形成表面处理层之前制备的锂钴氧化物粒子,使用X射线光电子能谱仪(XPS)根据从活性材料的表面到内部的深度分布观察Li/Co的摩尔比变化。结果示于下表1和2中。

[0180] [表1]

从锂钴氧化物粒子的 表面起算的深度(nm)	Li/Co 摩尔比		
	制备例 1	制备例 4	制备例 8
50	0.95	0.96	0.95
150	0.96	0.96	0.95
250	0.98	0.97	0.95
300	0.98	0.98	0.95
450	0.99	0.99	0.95
500	1.00	1.00	1.00
1000	1.00	1.00	1.00
1500	1.00	1.00	1.00
2000	1.00	1.00	1.00
2500	1.00	1.00	1.00
3000	1.00	1.00	1.00
3500	1.00	1.00	1.00
4000	1.02	1.02	1.00
4500	1.02	1.02	1.00
5000	1.02	1.02	1.00
5500	1.02	1.02	1.00
6000 (粒子中心)	1.02	1.02	1.00

[0181]

[0182]

[0183] [表2]

从正极活性材料粒子的 表面起算的深度(nm)	Li/Co 摩尔比		
	制备例 10	制备例 11	制备例 12
30	0.95	0.97	0.95
50	0.95	0.98	0.95
150	0.96	0.99	0.96
250	0.96	0.99	0.97
300	0.97	1.00	0.98
450	0.98	1.00	0.99
500	1.00	1.00	1.00
1000	1.00	1.00	1.00
1500	1.01	1.00	1.00
2000	1.01	1.00	1.00
2500	1.01	1.00	1.00
3000	1.02	1.00	1.00
3500	1.02	1.00	1.00
4000	1.02	1.00	1.00
4500	1.02	1.00	1.00
5000 (粒子中心)	1.02	1.00	1.00

[0185] 如在表1和2中所示,包含具有贫锂结构的第一锂钴氧化物的壳在对应于相对于活性材料粒子的半径从粒子的表面起算的距离比率为0.05~0.1的区域中形成。

[0186] 另外,分别通过在制备期间的加热温度的控制和注入的材料的量比率的连续变化来制备其中锂在整体粒子中从粒子的中心到表面以降低的浓度梯度分布的正极活性材料(制备例1、4和10),通过重复的第二加热来制备其中具有贫锂结构的锂钴氧化物仅在粒子的表面侧中以浓度梯度分布的正极活性材料(制备例11和12),并且制备在整体粒子中不具有浓度梯度并且仅在粒子的表面侧中包含贫锂的锂钴氧化物的正极活性材料(制备例8)。对于制备例12的正极活性材料的制备,重复进行第二加热,并且在各加热步骤中注入与锂具有反应性的氧化钴。因此,包含贫锂结构的壳部的厚度较大,并且壳部中Li/Co的摩尔比快速变化。

[0187] [实验例2]

[0188] 使用原子探针断层分析术(APT)对制备例11中制备的锂钴氧化物粒子的粒子的表面侧中的锂分布进行观察。结果示于图1中。

[0189] 在图1中,a)为通过APT观察到的制备例11的锂钴氧化物粒子的表面侧(从粒子的

表面向中心至50nm)中的锂分布的摄影照片,b)为为了测定密度而将a)中的3D信息投射成2D所获得的摄影照片。

[0190] 如图1中所示,确认了锂的密度向着锂钴氧化物粒子的中心增加。同时,图1中在右上端部处的黄色富锂部是由实验误差导致的。

[0191] [实验例3]

[0192] 使用电子衍射分析仪观察在制备例11中制备的锂钴氧化物粒子的活性材料的表面侧和内部中的晶体结构。结果示于图2中。

[0193] 如图2中所示,鉴定到在锂钴氧化物粒子的表面侧中存在的第二锂钴氧化物具有像尖晶石型晶体结构的Fd-3m空间群(A)的立方型晶体结构。同时,鉴定到活性材料粒子中存在的第二锂钴氧化物具有R\_3m空间群(C)的层状晶体结构。

[0194] [实验例4]

[0195] 使用在制备例1和比较例1中制备的正极活性材料制造硬币电池(使用Li金属负极),并在室温(25℃)和0.1C/0.1C的条件下对其进行充放电。然后,评价初始充放电性能,并将结果示于图3中。

[0196] 根据实验结果,如在图3中所示,与根据比较例1的不具有贫锂结构的LiCoO<sub>2</sub>正极活性材料相比,在锂钴氧化物粒子中具有贫锂结构的制备例1的正极活性材料显示几乎同等程度的充放电性能。然而,由于制备例1的正极活性材料中存在贫锂结构,在充放电期间在4.05V~4.15V之间观察到电压曲线的弯曲,即拐点。

[0197] [实验例5]

[0198] 通过以下方法评价实施例1~9中制造的包含制备例1~9的正极活性材料的锂二次电池的电池性能,和比较例1和2中制备的锂二次电池的电池性能。

[0199] 具体地,对于在实施例1~9以及比较例1和2中制造的锂二次电池,在室温下(25℃)、在3V~4.4V的运行电压下于2C/0.1C的条件下测定充放电期间的倍率特性,并且在高温(60℃)下、在3V~4.4V的运行电压范围内于0.5C/1C的条件下在50次充放电循环后测定循环容量保持率,即第50次循环的放电容量相对于初始容量的比率。

[0200] [表3]

	室温(25℃)下的倍率特性(2 C/0.1 C, %)	高温(60℃)下的 50 次循环的容量保持率(%)
比较例 1	91.5	94.4
比较例 2	92.0	94.6
实施例 1	94.3	95.3
实施例 2	95.2	94.8
实施例 3	94.7	96.1

[0201]

[0202]	实施例 4	98.5	97.0
	实施例 5	97.1	96.2
	实施例 6	97.3	97.5
	实施例 7	97.5	96.5
	实施例 8	98.0	97.5
	实施例 9	98.2	98.0

[0203] 根据实验结果,与比较例1和2的包含不具有贫锂结构的锂钴氧化物作为正极活性材料的电池相比,实施例1~9的包含在粒子中具有贫锂结构的正极活性材料的电池显示了改善的倍率特性和高温下的循环性能。

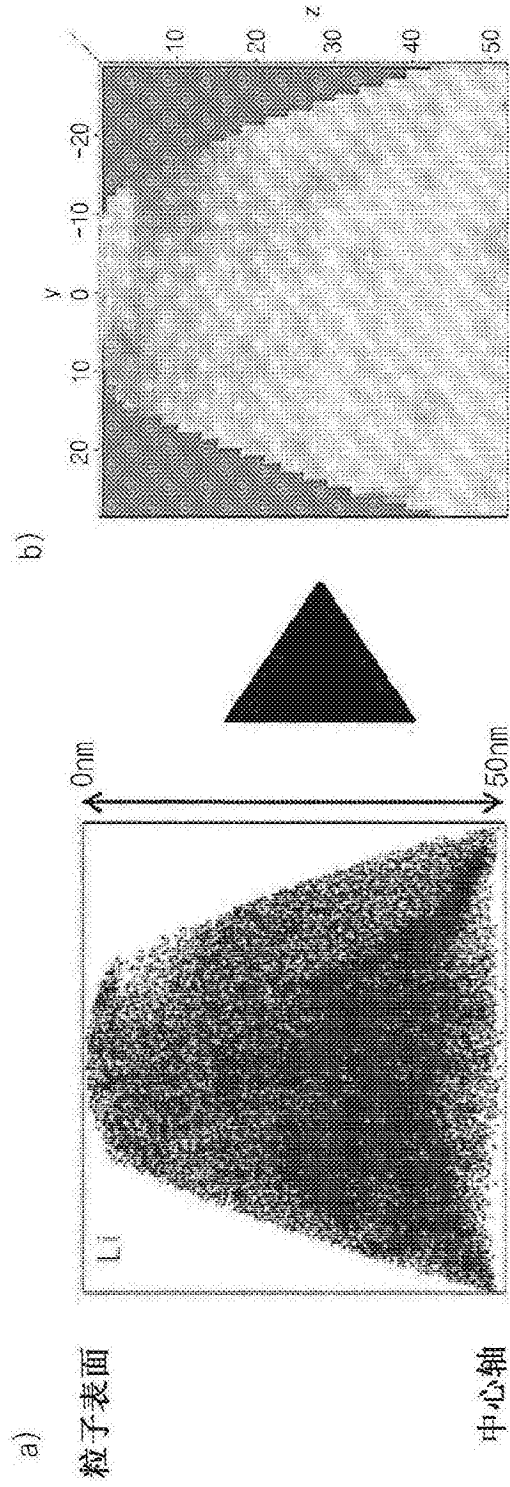


图1



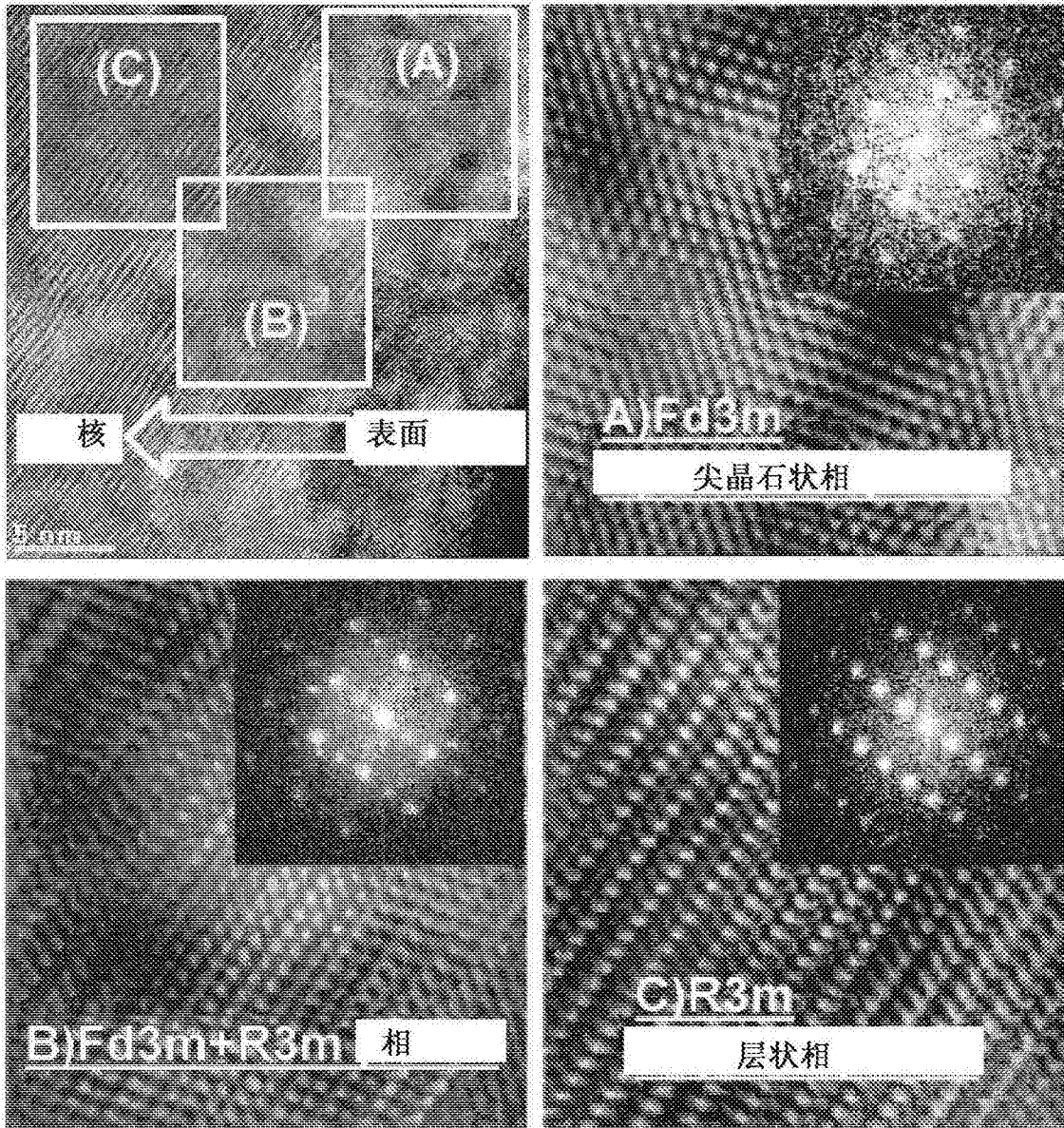


图2

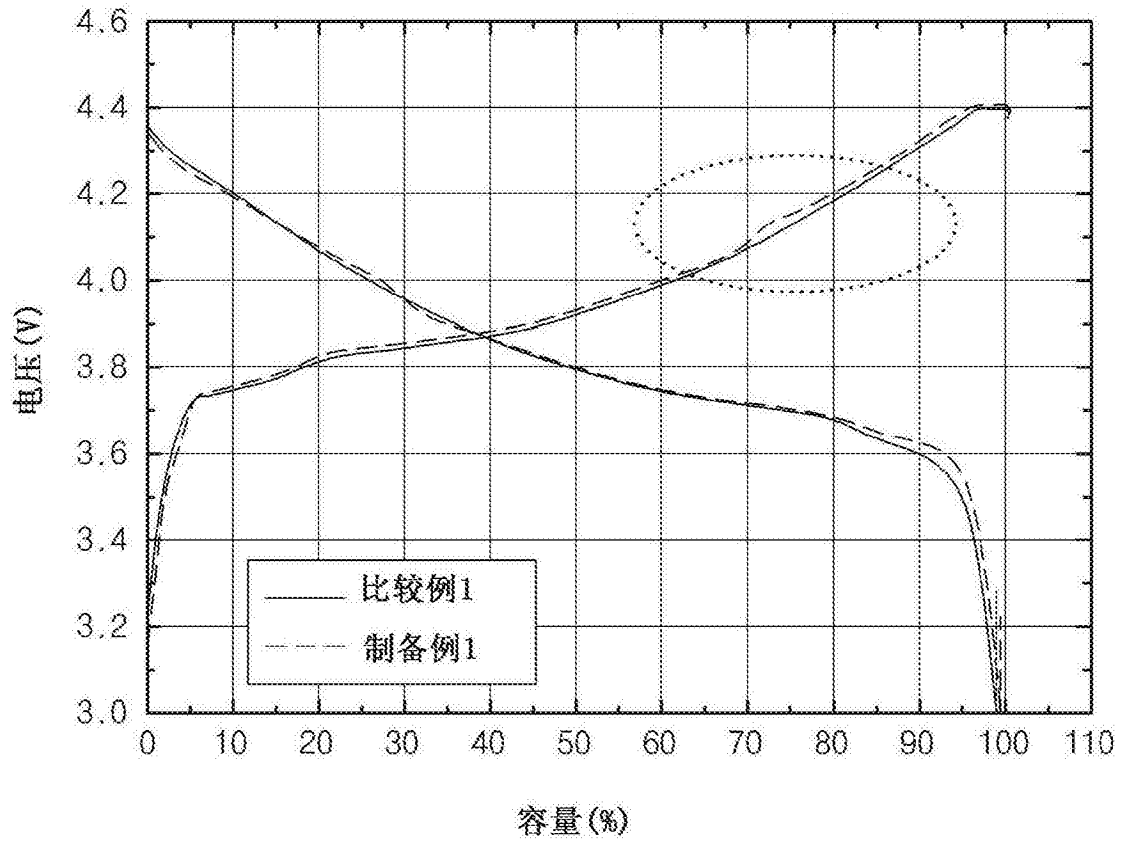


图3