



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106463715 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201580014542.7

(22)申请日 2015.03.13

(30)优先权数据

10-2014-0031349 2014.03.18 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.09.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2015/002469 2015.03.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/141997 KO 2015.09.24

(71)申请人 株式会社LG 化学

地址 韩国首尔

申请人 首尔大学校产学协力团

(72)发明人 河会珍 金京昊 金镒弘 金帝映

姜基锡 洪志贤

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 陈海涛 穆德骏

(51)Int.Cl.

H01M 4/48(2006.01)

H01M 4/485(2006.01)

H01M 4/505(2006.01)

H01M 4/525(2006.01)

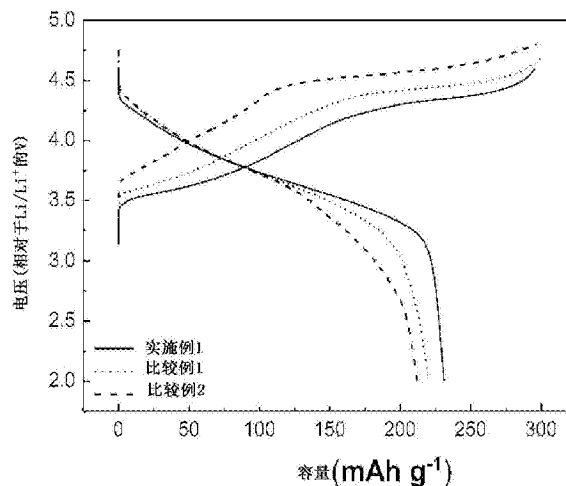
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

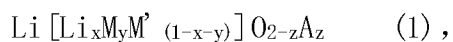
正极活性材料和包含其的锂二次电池

(57)摘要

本发明公开了一种正极活性材料和包含所述正极活性材料的锂二次电池,所述正极活性材料包括选自自由下式1表示的化合物中的至少一种化合物,且所述锂二次电池能够在展示优异安全性的同时提高寿命特性和倍率特性: $Li [Li_xM_yM'_z(1-x-y)]O_2 \cdot zA_z(1)$,其中M是选自如下元素中的至少一种元素:Ru、Mo、Nb、Te、Re、Ir、Pt、Cr、S、W、Os和Po, M'是选自如下元素中的至少一种元素: Ni、Ti、Co、Al、Mn、Fe、Mg、B、Cr、Zr、Zn和第二行过渡金属, A是负的一价或二价阴离子, 且 $0 < x < 0.3, 0.2 \leq y \leq 0.5, 0 \leq z < 0.5$, 以及 $0.2 < x+y < 0.8$ 。



1. 一种正极活性材料,所述正极活性材料包含选自由下式1表示的化合物中的至少一种化合物:



其中

M是选自如下元素中的至少一种元素:Ru、Mo、Nb、Te、Re、Ir、Pt、Cr、S、W、Os和Po,

M'是选自如下元素中的至少一种元素:Ni、Ti、Co、Al、Mn、Fe、Mg、B、Cr、Zr、Zn和第二行过渡金属,

A是负的一价或二价阴离子,以及

$0 < x < 0.3, 0.2 \leq y \leq 0.5, 0 \leq z < 0.5$, 以及 $0.2 < x+y < 0.8$ 。

2. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中M是选自如下元素中的至少一种元素:Ru、Mo、S、W、Os和Po。

3. 根据权利要求2所述的正极活性材料,其中M是Ru。

4. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中M'是选自如下元素中的至少两种元素:Ni、Ti、Co、Al、Fe、Mg、B、Cr、Zr和Zn。

5. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中M'_(1-x-y)是Ni_aMn_b ($0 < a < 0.8, 0 < b < 0.8$, 以及 $a+b+x+y=1$)。

6. 根据权利要求5所述的正极活性材料,其中 $0.1 \leq a \leq 0.6, 0 < b < 0.8, 0.5 \leq a+b \leq 0.8$, 以及 $a+b+x+y=1$ 。

7. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中 $0 < x \leq 0.25$ 。

8. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中 $0.2 \leq y \leq 0.4$ 。

9. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中 $0.2 < x+y \leq 0.6$ 。

10. 根据权利要求1所述的正极活性材料,其中A是选自如下元素中的至少一种元素:卤族元素、硫和氮。

11. 一种二次电池用正极,其通过将权利要求1的正极活性材料涂布到集电器上而形成。

12. 一种锂二次电池,所述锂二次电池包含权利要求11的二次电池用正极。

13. 一种电池模块,所述电池模块包含权利要求12的锂二次电池作为单元电池。

14. 一种电池组,所述电池组包含权利要求13的电池模块。

15. 一种使用权利要求14的电池组作为电源的装置。

16. 根据权利要求15所述的装置,其中所述装置是电动车辆、混合动力电动车辆、插电式混合动力电动车辆或电力存储设备。

正极活性材料和包含其的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种正极活性材料和包含其的锂二次电池,所述锂二次电池能够在展示优异安全性的同时提高寿命特性和倍率特性。

背景技术

[0002] 近年来,随着对环境问题关注的增加,已经对电动车辆(EV)和混合动力电动车辆(HEV)进行了大量研究,所述电动车辆(EV)和混合动力电动车辆(HEV)能够取代造成空气污染的使用化石燃料如汽油和柴油的车辆。已经主要将镍-金属氢化物(Ni-MH)二次电池用作电动车辆和混合动力电动车辆的电源。另一方面,也已经对具有高能量密度、高放电电压和高输出稳定性的锂二次电池进行了大量研究,且一部分锂二次电池现在已经商业化。

[0003] 特别地,需要用于电动车辆的锂二次电池展示高的能量密度并在短时间内提供高的输出。另外,还需要用于电动车辆的锂二次电池在苛刻条件下使用10年以上。基于这些原因,用于电动车辆的锂二次电池要求比常规的小尺寸锂二次电池具有更高的安全性和更长的寿命。另外,用于电动车辆(EV)和混合动力电动车辆(HEV)的二次电池要求基于车辆的运行条件而具有优异的倍率特性和优异的动力特性。

[0004] 主要将碳材料用于锂二次电池的负极活性材料,并考虑使用锂金属和硫化物。另外,主要将含锂的钴氧化物如 LiCoO_2 用于锂二次电池的正极,并还考虑使用:含锂的锰氧化物如具有层状晶体结构的 LiMnO_2 、具有尖晶石晶体结构的 LiMn_2O_4 ;以及含锂的镍氧化物如 LiNiO_2 。

[0005] 在正极活性材料中, LiCoO_2 由于其优异的寿命特性和高的充电和放电效率而被广泛使用,但具有低的结构稳定性。另外,由于作为原料的钴的资源限制而导致 LiCoO_2 昂贵,因此价格竞争力低,由此其作为在诸如电动车辆的领域中的电源的批量使用受到限制。

[0006] LiNiO_2 相对廉价,并使其可用于电池以具有高的放电容量。然而,随由电池的充电和放电造成的电池体积的变化, LiNiO_2 的晶体结构突然发生相转变。另外,当 LiNiO_2 暴露在空气和湿气下时, LiNiO_2 的安全性突然降低。

[0007] 另外,锂锰氧化物如 LiMnO_2 和 LiMn_2O_4 展示优异的热安全性且廉价。然而,使用锂锰氧化物要承受小的充电容量、差的循环特性和差的高温特性。

[0008] 基于这些原因,已经对具有除上述结构之外的结构的新型正极活性材料进行了大量研究。

[0009] 例如,已经对含过量锂的氧化物如含高含量Mn的锂过渡金属氧化物进行了研究,其中锂的含量高于过渡金属的含量,从而在4.5V以上的高电压下展示270mAh/g以上的高容量。

[0010] 然而,含过量锂的氧化物具有高的不可逆容量。此外,除了锂之外,在高电压活化时氧也从活性材料的结构逸出而使用过量的锂。结果,活性材料的结构会坍塌,且会发生电压骤降现象,由此会加速电池单元的劣化。

[0011] 同时,许多研究人员已经提出了使用具有层状结构的含 Li_2MnO_3 的正极活性材料以

确保具有这种层状结构的正极活性材料的结构稳定性的方法。在此情况下,正极活性材料包含大量Mn。因此,正极活性材料非常廉价并展示大的容量和高电压下的高稳定性。然而,在4.4V~4.6V的平台范围的活化之后,实施从层状结构到尖晶石结构的转变,因此畴之间的接触弱化。因此,正极活性材料发生过度的结构变化,由此不满足电性能的改进。

[0012] 即,尚未提出展示期望的寿命特性和安全性的二次电池的结构。

发明内容

[0013] 技术问题

[0014] 为了解决上述问题和本领域尚未解决的其他技术问题而完成了本发明。

[0015] 作为为了解决上述问题而进行的各种细致且广泛研究和实验的结果,本申请的发明人已经开发了包含由式1表示的化合物的二次电池用正极活性材料(其在下文中进行说明),并发现,所述正极活性材料在二次电池的充电和放电期间展示结构稳定性,因此包含所述正极活性材料的二次电池展示优异的寿命特性和倍率特性以及安全性。基于这些发现而完成了本发明。

[0016] 技术方案

[0017] 根据本发明的一个方面,通过提供锂二次电池用正极活性材料能够完成上述和其他目的,所述正极活性材料包含选自由下式1表示的化合物中的至少一种化合物: $Li [Li_xM_yM'_{(1-x-y)}]O_{2-z}A_z$ (1),其中M是选自如下元素中的至少一种元素:Ru、Mo、Nb、Te、Re、Ir、Pt、Cr、S、W、Os和Po, M' 是选自如下元素中的至少一种元素:Ni、Ti、Co、Al、Mn、Fe、Mg、B、Cr、Zr、Zn和第二行过渡金属,A是负的一价或二价阴离子,且 $0 < x < 0.3$, $0.2 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z < 0.5$,以及 $0.2 < x+y < 0.8$ 。

[0018] 在其中使用含过量锂和高含量的锰的正极活性材料的情况下,如上所述,所述正极活性材料与其价格相比提供大的容量。然而,除了锂之外,在高电压活化时氧也从活性材料的结构逸出而使用过量的锂。因此,活性材料结构会坍塌,由此正极活性材料的电化学性能会劣化。

[0019] 本申请的发明人已经对正极活性材料的制造进行了大量研究,所述正极活性材料在展示优异容量和倍率特性的同时,在高电压下具有稳定的晶体结构,并已经发现,在包括特定元素的情况下,能够解决上述问题。

[0020] 具体地,在上式1中定义为M的特定元素被取代的情况下,防止氧在高电压下从活性材料结构逸出,由此确保结构稳定性并由此展示优异的容量和倍率特性。另外,为了利用过量的锂所需要的高电压活化用电压会降低,结果是,由于限制了电解液的分解和在高电压下氧自由基的产生而阻止气体的产生,由此提高电池的安全性。

[0021] 在本发明中,M可以是具有比锂更大的离子半径的元素。具体地,M可以是选自如下元素中的至少一种元素:Ru、Mo、S、W、Os和Po。更具体地,M可以是Ru。

[0022] 在上式1中, M' 可以是满足上述条件的过渡金属。例如, M' 可以是选自如下元素中的至少两种元素的组合:Ni、Ti、Co、Al、Fe、Mg、B、Cr、Zr和Zn。

[0023] 具体地, $M'_{(1-x-y)}$ 可以是 Ni_aMn_b ($0 < a < 0.8$, $0 < b < 0.8$,且 $a+b+x+y=1$)。在其中 M' 包含镍和锰的组合的情况下, M' 可以展示优异的效果,同时是经济的,这是因为不使用昂贵的钴。

[0024] 在其中M'中镍的含量(a)为0.8以上的情况下,安全性会降低。另一方面,在其中M'中锰的含量(b)为0.8以上的情况下,可移动的电荷的量会下降,导致容量会下降。具体地,a、b、a+b和a+b+x+y可分别具有如下范围内的值: $0.1 \leq a \leq 0.6$, $0 < b < 0.8$, $0.5 \leq a+b \leq 0.8$, 以及 $a+b+x+y=1$ 。

[0025] 在上式1中,在其中x为0.3以上的情况下,在高电压活化时安全性会下降。在其中x为0以下的情况下,不可逆容量会升高,导致可逆容量下降。具体地,x可以具有 $0 < x \leq 0.25$ 范围内的值。更具体地,x可以具有 $0 < x \leq 0.2$ 范围内的值。

[0026] 在上式1中,在其中y的含量超过0.5的情况下,容量会下降。另一方面,在其中y的含量小于0.2的情况下,可能不会实现期望的效果。因此,在其中保持层状晶体结构的范围内,y可以具有如下范围内的值。具体地,y可以具有 $0.2 \leq y \leq 0.4$ 范围内的值。更具体地,y可以具有 $0.24 \leq y \leq 0.4$ 范围内的值。最具体地,y可以为0.24。

[0027] 另外,x+y可以具有 $0.2 < x+y \leq 0.6$ 范围内的值。

[0028] 在上式1中,预定量的其他阴离子可以在其中A满足上述条件的范围内取代氧离子。具体地,A可以是选自如下元素中的至少一种元素:卤素元素如F、Cl、Br和I;硫;和氮。

[0029] 通过阴离子的取代,与过渡金属的耦合力升高,且防止活性材料的结构转变,导致电池的寿命会延长。然而,如果取代0.5mol以上阴离子,则不能稳定地保持化合物的结构,导致寿命特性下降,这是不期望的。因此,阴离子的取代量z可以具有 $0 \leq z \leq 0.2$ 范围内的值。更具体地,阴离子的取代量z可以具有 $0 \leq z \leq 0.1$ 范围内的值。

[0030] M可以均匀分布在化合物的表面上和化合物内。根据情况,M可以具有从化合物表面到化合物内部的浓度梯度。M的含量可以朝着化合物的内部的方向升高。在假设将与基于化合物的粒径从化合物的最外表面到中间的化合物的范围的1%等价的部分定义为化合物的表面时,M总重量的0.1~20重量%、特别是0.2~10重量%分布在M的表面上。

[0031] 制造正极活性材料的方法没有特别限制,只要保持由式1表示的锂与锰的摩尔比即可。例如,通过过渡金属氢氧化物前体与碳酸锂之间的反应可以制造正极活性材料。具体地,制备过渡金属氢氧化物前体,所述过渡金属氢氧化物前体的组成足以在反应之后获得包含过量锂的氧化物,将制备的过渡金属氢氧化物前体与含锂的前体和M混合以使得其相互反应,并可以在约800~1200℃的温度下将混合物塑化约8~24小时以制造正极活性材料。

[0032] 根据本发明的另一个方面,提供一种通过将具有上述构造的正极活性材料施加到集电器而形成的二次电池用正极。

[0033] 除了由上式1表示的化合物之外,正极可以还包括不满足上述条件的普通锂过渡金属氧化物作为正极活性材料。这种普通锂过渡金属氧化物可以包括仅包含选自Ni、Co和Mn中的一种或选自Ni、Co和Mn中的两种以上的氧化物。例如,可以包括本发明所属领域内的熟知的所有锂过渡金属氧化物。在此情况下,由上式1表示的化合物可以是正极活性材料的总重量的至少30重量%,具体地是50重量%。

[0034] 通过将包含正极活性材料、导电剂和粘合剂的正极混合物与预定的溶剂如水或NMP混合以制造浆料,将浆料施加到正极集电器,并干燥且压制所述浆料,可以制造根据本发明的正极。

[0035] 另外可以根据需要将选自粘度控制剂和填料中的至少一种包含在正极混合物中。

[0036] 通常,正极集电器具有3~500 μm 的厚度。正极集电器没有特别限制,只要正极集电器在应用它的电池中不会诱发任何化学变化的同时展示高电导率即可。例如,正极集电器可以由如下物质制成:不锈钢、铝、镍、钛或塑性碳。或者,正极集电器可以由其表面经碳、镍、钛或银处理的铝或不锈钢。所述正极集电器可以具有形成在其表面处的微小的不平坦图案,从而提高正极活性材料的粘合强度。可以以各种形式如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体和无纺布主体构造所述正极集电器。

[0037] 可以以导电剂基于正极混合物的总重量为0.01~30重量%的方式添加导电剂,所述导电剂是用于进一步提高正极活性材料的电导率的组分。对导电剂没有特别限制,只要导电剂在应用它的电池中不会诱发任何化学变化的同时展示高电导率即可。例如可以将如下物质用作导电剂:石墨如天然石墨或人造石墨;炭黑类材料如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑和热裂法炭黑;导电纤维如碳纤维或金属纤维;金属粉末如氟化碳粉末、铝粉末或镍粉末;导电晶须如氧化锌或钛酸钾;导电金属氧化物如氧化钛;或聚亚苯基衍生物。

[0038] 粘合剂是有助于正极活性材料与导电剂之间的结合并有助于正极活性材料与正极集电器的结合的组分。基于包含正极活性材料的混合物的总重量,通常以1~30重量%的量添加所述粘合剂。作为粘合剂的实例,可以使用聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-双烯三元共聚物(EPDM)、磺化的EPDM、丁苯橡胶、氟橡胶和各种共聚物。

[0039] 粘度控制剂是用于控制电极混合物的粘度以有助于电极混合物的混合及其在集电器上的涂布的组分。粘度控制剂可以以基于电极混合物的总重量为高达30重量%的量添加。粘度控制剂的实例包括羧甲基纤维素和聚偏二氟乙烯。然而,本发明不限制于此。根据情况,上述溶剂也可以充当粘度控制剂。

[0040] 填料是用于抑制正极膨胀的任选组分。对于填料没有特别限制,只要填料在应用它的电池中不会造成化学变化的同时由纤维材料制成即可。作为填料的实例,可以使用烯烃类聚合物如聚乙烯和聚丙烯;以及纤维材料如玻璃纤维和碳纤维。

[0041] 根据本发明的另一个方面,提供一种锂二次电池,所述锂二次电池包含所述正极、负极、隔膜和包含锂盐的非水电解液。

[0042] 通过将包含负极活性材料的负极混合物涂布到负极集电器并对负极混合物进行干燥,可制造负极。根据需要,可将前述的导电剂、粘合剂等添加到负极混合物。

[0043] 通常,负极集电器具有3~500 μm 的厚度。所述负极集电器没有特别限制,只要负极集电器在应用它的电池中不会诱发任何化学变化的同时具有高电导率即可。例如,负极集电器可以由如下物质制成:铜、不锈钢、铝、镍、钛或塑性碳。或者,负极集电器可以由如下物质制成:经碳、镍、钛或银进行表面处理的铜或不锈钢;或铝-镉合金。以与正极集电器相同的方式,负极集电器可具有形成在其表面上的微小的不平坦图案,从而提高负极活性材料的粘附力。可以以各种形式如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体和无纺布主体构造所述负极集电器。

[0044] 负极活性材料可以为例如:碳和石墨材料如天然石墨、人造石墨、可膨胀石墨、碳纤维、硬碳、炭黑、碳纳米管、富勒烯和活性炭;可与锂合金化的金属如Al、Si、Sn、Ag、Bi、Mg、Zn、In、Ge、Pb、Pd、Pt和Ti以及包含这些元素的化合物;金属的络合物及其复合物以及碳和

石墨材料的络合物;以及含锂的氮化物。其中,碳基活性材料、锡基活性材料、硅基活性材料或硅-碳基活性材料是更优选的,并可以单独或以其两种以上组合的方式使用。

[0045] 隔膜设置在正极与负极之间。作为隔膜,例如可以使用展示高离子渗透率和高机械强度的绝缘薄膜。隔膜通常具有0.01~10 μm 的孔径和5~300 μm 的厚度。作为隔膜的材料,例如使用由如下物质制成的片或无纺布:烯烴类聚合物如聚丙烯,其展示耐化学性和疏水性;玻璃纤维;或聚乙烯。在其中使用诸如聚合物的固体电解质作为电解质的情况下,所述固体电解质还可充当隔膜。

[0046] 含锂盐的非水电解液由非水电解液和锂盐构成。作为电解液,可以使用非水有机溶液、有机固体电解质或无机固体电解质。

[0047] 作为非水有机溶液的实例,可以提及的有非质子有机溶剂如N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲亚砜、1,3-二氧戊环、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、碳酸亚丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物、醚、丙酸甲酯和丙酸乙酯。

[0048] 作为有机固体电解质的实例,可以提及的有聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物、聚环氧丙烷衍生物、磷酸酯聚合物、聚海藻酸盐-赖氨酸、聚酯硫醚、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯和含有离子离解基团的聚合物。

[0049] 作为无机固体电解质的实例,可以提及的有锂(Li)的氮化物、卤化物和硫酸盐,如 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 和 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 。

[0050] 锂盐是易溶于上述非水电解液中的材料,且可包括例如 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼烷锂、低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂和酰亚胺锂。

[0051] 另外,为了提高充放电特性和阻燃性,例如,可以向非水电解液中添加吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正甘醇二甲醚、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、三氯化铝等。根据情况,为了赋予不燃性,非水电解液还可包含含卤素的溶剂如四氯化碳和三氟乙烯。此外,为了提高高温储存特性,非水电解液可另外包含二氧化碳气体。另外,还可包含氟代碳酸亚乙酯(FEC)、丙烯磺酸内酯(PRS)、氟代碳酸亚丙酯(FPC)等。

[0052] 本发明的二次电池可以用作电池模块的单元电池,所述电池模块是中型或大型装置的电源,其特别要求抗高温稳定性、长期循环和高倍率特性等。

[0053] 具体地,中型或大型装置可以是:由基于电池的马达驱动的电动工具;电动汽车,例如电动车辆(EV)、混合动力电动车辆(HEV)或插电式混合动力电动车辆(PHEV);电动双轮车辆,例如电动自行车(E-自行车)或电动踏板车(E-踏板车);或电动高尔夫球车。然而,本发明不限制于此。

[0054] 根据本发明的另一方面,提供一种使用所述二次电池作为单元电池的中型或大型电池组。所述中型或大型电池组的普通结构和制造方法在本发明所属领域内是熟知的,因此省略其详细说明。

附图说明

[0055] 图1是显示按照实验例1的根据实施例1和比较例1和2制造的正极活性材料的X射线衍射图案的里特维德精修(Rietveld refinement)图;以及

[0056] 图2是显示根据实验例2的电池在首次循环中的充电和放电的结果的图。

具体实施方式

[0057] <实施例1>

[0058] 准备金属氢氧化物 $M_1(OH)_2$ ($M_1 = Ni_{0.2}Mn_{0.36}$) 作为过渡金属前体,并根据化学计量比将所述金属氢氧化物、作为掺杂金属源的Ru盐和作为锂供应源的 Li_2CO_3 适当混合。将混合物在 $800 \sim 1200^\circ C$ 的空气气氛下塑化10小时以制造掺杂有Ru的正极活性材料 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.36}Ru_{0.24}O_2$ 。

[0059] <比较例1>

[0060] 除了将金属氢氧化物 $M_1(OH)_2$ ($M_1 = Ni_{0.2}Mn_{0.48}$) 和Ru盐适当混合之外,以与实施例1中相同的方式制造了 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.48}Ru_{0.12}O_2$ 。

[0061] <比较例2>

[0062] 除了不使用Ru盐之外,以与实施例1中相同的方式制造了 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 。

[0063] <实验例1>

[0064] 将根据实施例1和比较例1和2制造的正极活性材料的X射线衍射图案的里特维德精修(Rietveld refinement)示于图1中。

[0065] <实验例2>

[0066] 将7重量%作为导电剂的超导电乙炔炭黑(denka black)和6重量%作为粘合剂的PVDF添加到87重量%根据实施例1和比较例1和2制造的正极活性材料以制造正极活性混合物。将NMP添加到制造的正极活性混合物以制造浆料。将制造的浆料施加到正极集电器,然后压制并干燥,以制造二次电池用正极。将多孔聚乙烯隔膜设置在基于锂金属的正极与负极之间,然后注入锂电解液以制造硬币型锂半电池。

[0067] 将硬币型锂半电池在首次循环中的充电和放电结果示于图2中。

[0068] 参考该图能够看出,在较低电压下,根据实施例1的电池比根据比较例1和2的电池展示更高的容量,且电压骤降现象减少。

[0069] 工业应用性

[0070] 根据上述说明可清楚,根据本发明的正极活性材料包含过量的锂和预定含量的特定元素。因此,即使在高电压活化以使用过量锂时,仍可防止氧的逸出,由此可确保结构稳定性。因此,可限制因在循环期间正极活性材料的结构变化而造成的电压骤降,由此提高寿命特性。

[0071] 另外,通过充分利用过量锂可以减少正极活性材料的不可逆容量,由此在展示优异的充电和放电效率的同时提高倍率特性。

[0072] 另外,可以降低高电压活化所需要的电压,从而因限制电解液分解而可防止氧自由基的产生,由此可提高电池的安全性。

[0073] 本领域技术人员可以以以上内容为基础,在本发明的范围内进行各种应用和变

化。

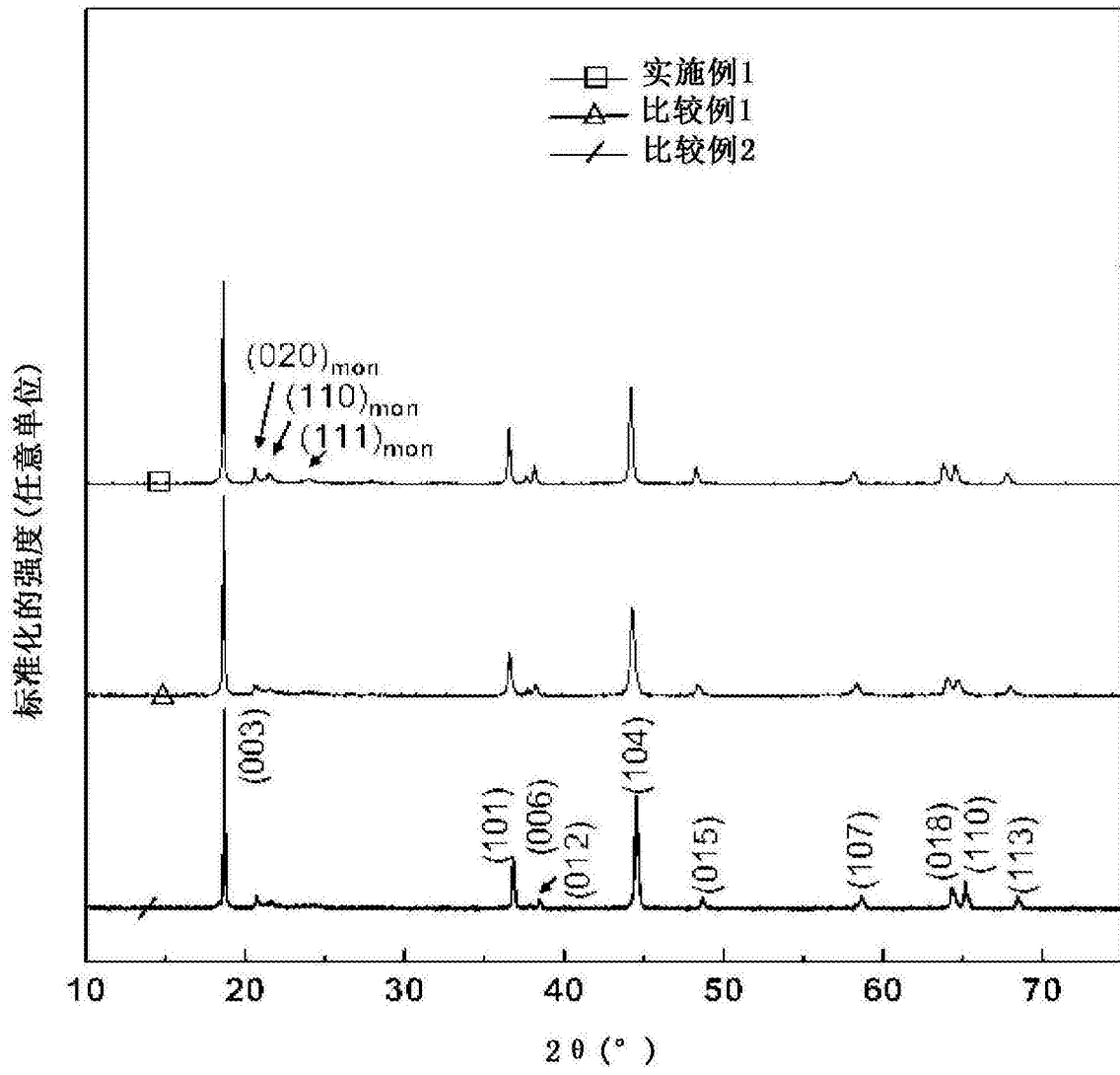


图1

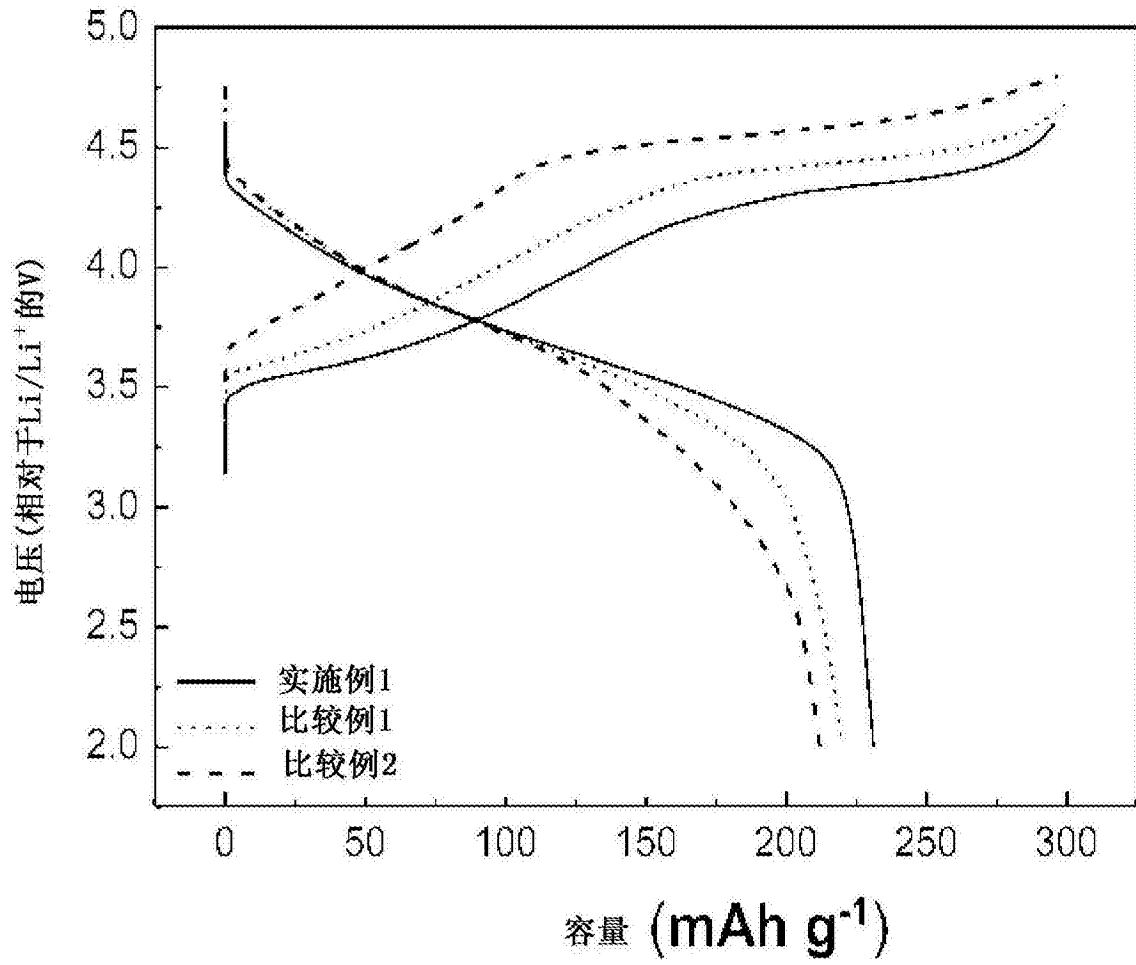


图2