



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110582875 A

(43)申请公布日 2019.12.17

(21)申请号 201880027917.7

(22)申请日 2018.11.06

(30)优先权数据

10-2017-0146924 2017.11.06 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.10.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2018/013405 2018.11.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/088806 KO 2019.05.09

(71)申请人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 白韶螺 郑王谟 姜玟锡 李尚昱

卢恩帅 王文秀

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 武肅 庞东成

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/525(2006.01)

H01M 4/131(2006.01)

H01M 10/0525(2006.01)

权利要求书2页 说明书19页 附图1页

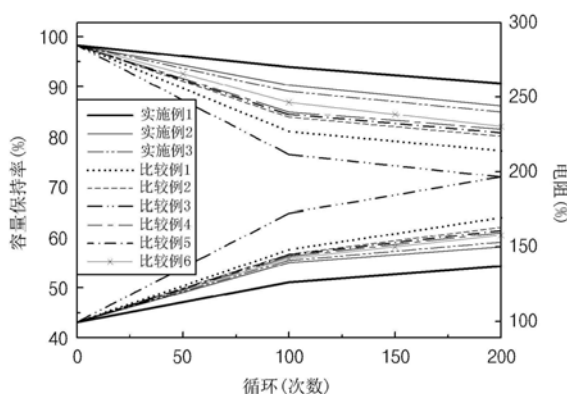
(54)发明名称

包含尖晶石结构的锂锰基正极活性材料的正极材料、正极和锂二次电池

(57)摘要

本发明涉及包含尖晶石结构的锂锰基第一正极活性材料和锂镍锰钴基第二正极活性材料的正极材料以及包含其的正极和锂二次电池。第一正极活性材料包含式1的锂锰氧化物和设置在锂锰氧化物表面上的涂覆层,涂覆层包含选自自由Al、Ti、W、B、F、P、Mg、Ni、Co、Fe、Cr、V、Cu、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、Bi、Si和S组成的组的至少一种元素,第二正极活性材料由式2表示,并且其平均粒径大于第一正极活性材料的平均粒径。[式1] Li_{1+a}Mn_{2-b}M¹_bO_{4-c}A_c,在式1中,M¹是选自自由Al、Li、Mg、Zn、B、W、Ni、Co、Fe、Cr、V、Ru、Cu、Cd、Ag、Y、Sc、Ga、In、As、Sb、Pt、Au和Si组成的组的至少一种元素,A是选自自由F、Cl、Br、I、At和S组成的组的至少一种元素,0≤a≤0.2,0<b≤0.5,0≤c≤0.1。[式2] Li_{1+x}[Ni_yCo_zMn_wM²_v]O_{2-p}B_p,在式2中,M²是选自自由W、Cu、Fe、V、Cr、Ti、Zr、Zn、Al、In、Ta、Y、La、Sr、Ga、Sc、Gd、Sm、Ca、Ce、Nb、Mg、B和Mo组成的组的至

少一种元素,B是选自由F、Cl、Br、I、At和S组成的组的至少一种元素,0≤x≤0.3,0.50≤y<1,0<z<0.35,0<w<0.35,0≤v≤0.1,0≤p≤0.1。



1. 一种正极材料,其包含:

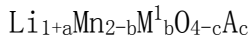
尖晶石结构的锂锰基第一正极活性材料和锂镍锰钴基第二正极活性材料,

其中,第一正极活性材料包含:式1表示的锂锰氧化物,和设置在所述锂锰氧化物的表面上的涂覆层,所述涂覆层包含选自由铝(Al)、钛(Ti)、钨(W)、硼(B)、氟(F)、磷(P)、镁(Mg)、镍(Ni)、钴(Co)、铁(Fe)、铬(Cr)、钒(V)、铜(Cu)、钙(Ca)、锌(Zn)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、锶(Sr)、锑(Sb)、铋(Bi)、硅(Si)和硫(S)组成的组的至少一种元素,

第二正极活性材料由式2表示,并且

第二正极活性材料的平均粒径(D_{50})大于第一正极活性材料的平均粒径(D_{50}):

[式1]



其中,在式1中, M^1 是选自由Al、锂(Li)、Mg、Zn、B、W、Ni、Co、Fe、Cr、V、钌(Ru)、Cu、镉(Cd)、银(Ag)、钇(Y)、钪(Sc)、镓(Ga)、铟(In)、砷(As)、Sb、铂(Pt)、金(Au)和Si组成的组的至少一种元素,A是选自由F、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)、砒(At)和S组成的组的至少一种元素, $0 \leq a \leq 0.2$, $0 < b \leq 0.5$,并且 $0 \leq c \leq 0.1$,

[式2]



其中,在式2中, M^2 是选自由W、Cu、Fe、V、Cr、Ti、Zr、Zn、Al、In、钽(Ta)、Y、镧(La)、Sr、Ga、Sc、钆(Gd)、钐(Sm)、Ca、铈(Ce)、Nb、Mg、B和Mo组成的组的至少一种元素,B是选自由F、Cl、Br、I、At和S组成的组的至少一种元素, $0 \leq x \leq 0.3$, $0.50 \leq y < 1$, $0 < z < 0.35$, $0 < w < 0.35$, $0 \leq v \leq 0.1$,并且 $0 \leq p \leq 0.1$ 。

2. 如权利要求1所述的正极材料,其中,所述正极材料具有双峰型粒径分布,其中包含:平均粒径(D_{50})为 $4\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的第二正极活性材料颗粒,和平均粒径(D_{50})为第二正极活性材料颗粒的平均粒径(D_{50})的10%至75%的第一正极活性材料颗粒。

3. 如权利要求1所述的正极材料,其中,所述正极材料具有双峰型粒径分布,其中,第一正极活性材料的平均粒径(D_{50})为 $1\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$,第二正极活性材料的平均粒径(D_{50})为 $8\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求1所述的正极材料,其中,所述涂覆层的厚度为 1nm 至 $1,000\text{nm}$ 。

5. 如权利要求1所述的正极材料,其中,所述锂锰基第一正极活性材料的比表面积为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

6. 如权利要求1所述的正极材料,其中,所述锂锰基第一正极活性材料为一次颗粒的形式或由多个一次颗粒凝聚形成的二次颗粒的形式。

7. 如权利要求6所述的正极材料,其中,所述二次颗粒由2至50个一次颗粒凝聚形成。

8. 如权利要求1所述的正极材料,其中,所述锂锰基第一正极活性材料包含锂硼复合氧化物和锂钨复合氧化物。

9. 如权利要求1所述的正极材料,其中,第一正极活性材料和第二正极活性材料的重量比为10:90至90:10。

10. 如权利要求1所述的正极材料,其中,在以 $2,000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的力进行辊压的情况下,所述正极材料的辊压密度为 $2.5\text{g}/\text{cc}$ 至 $3.4\text{g}/\text{cc}$ 。

11. 一种正极,其包含:正极集流体,和在所述正极集流体上形成的正极活性材料层,

其中,所述正极活性材料层包含权利要求1至10中任一项所述的具有双峰型粒径分布的正极材料。

12.一种锂二次电池,其包含权利要求11所述的正极。

包含尖晶石结构的锂锰基正极活性材料的正极材料、正极和锂二次电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求在韩国知识产权局于2017年11月6日提交的韩国专利申请2017-0146924和于2018年11月6日提交的韩国专利申请2018-0135103的权益,通过援引将其公开内容完整并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及锂二次电池用正极活性材料和包含所述正极活性材料的正极和锂二次电池。特别是,本发明涉及尖晶石结构的锂锰基正极活性材料、包含所述正极活性材料的正极材料、和包含所述正极材料的正极和锂二次电池,在所述正极活性材料中,通过改善MN的溶解而使高温储存特性和高温寿命特性优异。

背景技术

[0004] 随着技术发展和对移动设备需求的增加,对作为能源的二次电池的需求已经显著增加。在这些二次电池中,具有高能量密度、高电压、长循环寿命和低自放电率的锂二次电池已经商品化并得到广泛使用。

[0005] 锂过渡金属复合氧化物已被用作锂二次电池的正极活性材料,并且在这些氧化物中,主要使用具有高工作电压和优异容量特性的锂钴复合金属氧化物,例如LiCoO₂。然而,LiCoO₂因由脱锂引起的晶体结构不稳定而具有非常差的热性能并且昂贵,因此使用大量LiCoO₂作为例如机动车辆等应用的电源存在限制。

[0006] 已开发出锂锰基氧化物(LiMnO₂或LiMn₂O₄)、锂铁磷酸盐化合物(LiFePO₄等)或锂镍复合金属氧化物(LiNiO₂等)作为替代LiCoO₂的材料。在这些材料中,锂锰基氧化物的优点在于其热稳定性和输出特性优异且价格低,但锂锰基氧化物的局限性在于在充放和放电过程中发生由Mn³⁺引起的结构变形(Jahn-Teller变形),并且由于在高温下与电解质溶液反应形成的HF而发生锰(Mn)溶解,从而使性能迅速劣化。

[0007] 另外,对于LiMnO₂,热稳定性是优异的,且材料本身的工作电压高,但是,由于单位质量的容量水平低至约110mAh/g以下且材料本身的密度也低,能量密度降低,因此LiMnO₂的局限性在于它难以用于需要高容量的电池中。

发明内容

[0008] [技术问题]

[0009] 本发明的一个方面提供一种正极材料,其通过同时包含平均粒径(D₅₀)彼此不同的锂锰基正极活性材料和锂镍锰钴基正极活性材料而具有改进的能量密度以及优异的高温寿命特性并且能够实现高容量特性。

[0010] 本发明的另一方面提供了一种锂二次电池用正极和锂二次电池,其中因包括所述正极材料而可以实现高温下的优异寿命特性和高容量特性。

[0011] [技术方案]

[0012] 根据本发明的一个方面,提供了一种正极材料,其包含:尖晶石结构的锂锰基第一正极活性材料和锂镍钴基第二正极活性材料,其中,第一正极活性材料包含:式1表示的锂锰氧化物和设置在所述锂锰氧化物的表面上的涂覆层,所述涂覆层包含选自由铝(Al)、钛(Ti)、钨(W)、硼(B)、氟(F)、磷(P)、镁(Mg)、镍(Ni)、钴(Co)、铁(Fe)、铬(Cr)、钒(V)、铜(Cu)、钙(Ca)、锌(Zn)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、锶(Sr)、铈(Sb)、铋(Bi)、硅(Si)和硫(S)组成的组的至少一种元素,第二正极活性材料由式2表示,并且第二正极活性材料的平均粒径大于第一正极活性材料的平均粒径:

[0013] [式1]



[0015] 在式1中, M^1 是选自由Al、锂(Li)、Mg、Zn、B、W、Ni、Co、Fe、Cr、V、钇(Y)、Cu、镉(Cd)、银(Ag)、铈(Y)、钪(Sc)、镓(Ga)、铟(In)、砷(As)、Sb、铂(Pt)、金(Au)和Si组成的组的至少一种元素,A是选自由F、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)、碲(At)和S组成的组的至少一种元素, $0 \leq a \leq 0.2$, $0 < b \leq 0.5$,并且 $0 \leq c \leq 0.1$,

[0016] [式2]



[0018] 在式2中, M^2 是选自由W、Cu、Fe、V、Cr、Ti、Zr、Zn、Al、In、钽(Ta)、Y、镧(La)、Sr、Ga、Sc、钆(Gd)、钐(Sm)、Ca、铈(Ce)、Nb、Mg、B和Mo组成的组的至少一种元素,B是选自由F、Cl、Br、I、At和S组成的组的至少一种元素, $0 \leq x \leq 0.3$, $0.50 \leq y < 1$, $0 < z < 0.35$, $0 < w < 0.35$, $0 \leq v \leq 0.1$,并且 $0 \leq p \leq 0.1$ 。

[0019] 根据本发明的另一个方面,提供了一种正极,其包含:正极集流体,和在所述正极集流体上形成的正极活性材料层,其中,所述正极活性材料层包含本发明的具有双峰型粒径分布的所述正极材料。

[0020] 根据本发明的另一个方面,提供了一种包括本发明的正极的锂二次电池。

[0021] [有益效果]

[0022] 根据本发明,由于使用平均粒径(D_{50})彼此不同的两种正极活性材料的混合物使平均粒径(D_{50})相对较小的第一正极活性材料颗粒填充至平均粒径(D_{50})相对较大的第二正极活性材料颗粒之间的空间中,因此当在电池中使用该混合物时可以改善辊压密度。

[0023] 另外,由于将具有优异的热稳定性和高运行电压的锂锰基正极活性材料和具有优异的容量特性的高镍型锂镍钴基活性材料一同用作所述两种正极活性材料,因此高温稳定性和高容量特性优异

附图说明

[0024] 图1是示出本发明实施例1至3和比较例1至6中制备的二次电池的高温(45°C)下的容量保持率和电阻特性相对于循环数的图;和

[0025] 图2是示出本发明实施例1至3和比较例1至6中制备的二次电池在高温(60°C)储存过程中从电极产生的气体量的图。

具体实施方式

[0026] 在下文中,将更详细地描述本发明。

[0027] 应当理解,在说明书和权利要求书中使用的词语或术语不应解释为常用词典中定义的含义,并且应进一步理解,应当基于发明人可以适当地定义词语或术语的含义以最佳地解释本发明的原则,将这些词语或术语解释为具有与其在相关技术语境中的含义和本发明的技术构思一致的含义。

[0028] 本说明书中,平均粒径(D₅₀)可以定义为累积粒径分布中50%处的粒径,并且可以使用激光衍射法来测量。具体而言,对于平均粒径(D₅₀),在将目标颗粒分散在分散介质中后,将分散介质引入商用激光衍射粒度测量仪(例如Microtrac MT 3000)中,并用频率为约28kHz且输出为60W的超声波照射,然后可以计算该测量仪的累积颗粒体积分布中50%处的平均粒径(D₅₀)。

[0029] 在本说明书中,使用电感耦合等离子体-光发射光谱仪(ICP-OES)(OPTIMA7300DV, PerkinElmer Inc.)进行电感耦合等离子体(ICP)分析。

[0030] 在本说明书中,“比表面积”用Brunauer-Emmett-Teller(BET)法测定,其中具体而言,比表面积可以用Bell Japan Inc.的BELSORP-mini II由液氮温度(77K)下的氮气吸附量来计算。

[0031] 此外,在本说明书中,除非另有说明,否则表述“%”表示重量%。

[0032] 正极材料

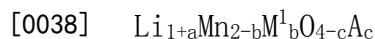
[0033] 对于用作锂二次电池的常规正极材料的锂锰基氧化物,其局限性在于因低能量密度而难以用作中型和大型装置的电源。

[0034] 因此,本发明人发现,通过一起使用锂锰基氧化物和高镍的锂镍钴锰基活性材料可以有效地提高容量和能量密度,从而完成了本发明。

[0035] 本发明的正极材料包含尖晶石结构的锂锰基第一正极活性材料和锂镍钴锰基第二正极活性材料,其中第二正极活性材料的平均粒径(D₅₀)大于第一正极活性材料的平均粒径(D₅₀)。

[0036] 为了更详细地解释这一点,首先,本发明的第一正极活性材料包含由下式1表示的锂锰氧化物和设置在所述锂锰氧化物的表面上的涂覆层,所述涂覆层包含选自由铝(Al)、钛(Ti)、钨(W)、硼(B)、氟(F)、磷(P)、镁(Mg)、镍(Ni)、钴(Co)、铁(Fe)、铬(Cr)、钒(V)、铜(Cu)、钙(Ca)、锌(Zn)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、锶(Sr)、铋(Bi)、硅(Si)和硫(S)组成的组的至少一种元素。

[0037] [式1]



[0039] 在式1中,M¹是在锂锰氧化物中的锰位点处取代的掺杂元素,并且可以是选自由Al、锂(Li)、Mg、Zn、B、W、Ni、Co、Fe、Cr、V、钌(Ru)、Cu、镉(Cd)、银(Ag)、钇(Y)、钪(Sc)、镓(Ga)、铟(In)、砷(As)、Sb、铂(Pt)、金(Au)和Si组成的组的至少一种元素。优选的是,M¹可以是选自由Al、Li、Mg和Zn组成的组的至少一种元素。

[0040] A是在锂锰氧化物中的氧位点处取代的元素,并且可以是选自由氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)、碲(At)和硫(S)组成的组的至少一种元素。

[0041] 1+a表示锂锰氧化物中锂的摩尔比,并且a可以满足0≤a≤0.2,例如0≤a≤0.1。

[0042] b表示锂锰氧化物中掺杂元素M¹的摩尔比,并且b可以满足 $0 < b \leq 0.5$,例如 $0.03 \leq b \leq 0.25$ 。在M¹的摩尔比b满足上述范围的情况下,可以在使容量降低幅度最小化的同时获得结构稳定的正极活性材料。

[0043] c表示锂锰氧化物中元素A的摩尔比,并且c可以满足 $0 \leq c \leq 0.1$,例如 $0.01 \leq c \leq 0.05$ 。

[0044] 由于式1表示的锂锰氧化物包含具有较低氧化数的掺杂元素M¹,Mn离子的平均氧化数相对增加,因此,在充放和放电过程中可以使由Mn³⁺引起的结构变形(Jahn-Teller变形)最小化。

[0045] 另外,第一正极活性材料包含设置在式1表示的锂锰氧化物表面上的涂覆层,所述涂覆层包含选自由Al、Ti、W、B、F、P、Mg、Ni、Co、Fe、Cr、V、Cu、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、Bi、Si和S组成的组的至少一种元素(下文中称为“涂覆元素”)。在锂锰氧化物的表面上形成涂覆层的情况下,由于涂覆层阻止了锂锰氧化物和电解质溶液之间的接触,因此可以抑制充放电过程中的气体产生,并且可以防止高温下的锰(Mn)溶解。涂覆层可以优选包含选自由Al、Ti、Zn、W、P、F、S和B组成的组的至少一种元素,可以更优选包含选自由B和Al组成的组的至少一种元素。

[0046] 根据一个实施方式,在本发明的锂锰基正极活性材料中,掺杂元素M¹可以是选自Al、Li、Mg和Zn的至少一种,并且涂覆层可包含Al₂O₃。

[0047] 根据另一个实施方式,在本发明的锂锰基正极活性材料中,掺杂元素M¹可以是选自Al、Li、Mg和Zn的至少一种,并且涂覆层可包含TiO₂。

[0048] 根据另一个实施方式,在本发明的锂锰基正极活性材料中,掺杂元素M¹可以是选自Al、Li、Mg和Zn的至少一种,并且涂覆层可包含WO₃。

[0049] 根据另一个实施方式,在本发明的锂锰基正极活性材料中,掺杂元素M¹可以是选自Al、Li、Mg和Zn的至少一种,并且涂覆层可包含B。

[0050] 根据另一个实施方式,在本发明的锂锰基正极活性材料中,掺杂元素M¹可以是选自Al、Li、Mg和Zn的至少一种,并且涂覆层可包含B和Al。

[0051] 式1表示的锂锰基正极活性材料可包含锂硼复合氧化物和锂钨复合氧化物。

[0052] 例如,在锂锰基正极活性材料中,锂硼复合氧化物和锂钨复合氧化物可以存在于锂锰基正极活性材料的表面上。锂锰基正极活性材料可优选具有二次颗粒,并且更优选的是,锂硼复合氧化物和锂钨复合氧化物可以存在于二次颗粒中和二次颗粒的表面上。

[0053] 锂硼复合氧化物可以优选是硼酸锂,更优选硼酸锂、四硼酸锂和五硼酸锂,并且最优选Li₂B₄O₇。

[0054] 锂钨复合氧化物可以优选是钨酸锂,并且最优选Li₂WO₄。

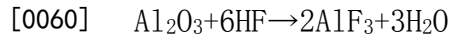
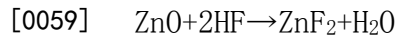
[0055] 例如,在锂锰基正极活性材料的制备过程中,通过将硼原料与包含锂原料、锰原料和钨原料的原料混合并烧结,可以使锂硼复合氧化物和锂钨复合氧化物形成在锂锰基正极活性材料上。由于在锂锰基正极活性材料上形成了锂硼复合氧化物和锂钨复合氧化物,可以降低电池电阻并可以抑制高温储存过程中的锰溶解。

[0056] 可以在式1表示的锂锰氧化物的表面上连续或不连续地形成涂覆层。

[0057] 例如,涂覆层可以以下形式形成:其中,包含涂覆元素的颗粒不连续地附着在锂锰氧化物的表面。在这种情况下,包含涂覆元素的颗粒可以是例如氧化物颗粒,例如ZnO、

Al₂O₃、TiO₂、WO₃、MgO、CaO、B₂O₃、NbO₂、SrO、CrO、Mo₂O₅、Bi₂O₃和SiO₂。在上述氧化物颗粒存在于锂锰氧化物的表面上的情况下,由于氧化物颗粒捕获并分解由下述反应式1所示的与电解质溶液的反应形成的HF,因此可以抑制由HF引起的Mn溶解。

[0058] [反应式1]



[0061] 此外,涂覆层可以以包含涂覆元素的膜形式形成在锂锰氧化物的表面上。在涂覆层以膜形式形成的情况下,阻止电解质溶液与锂锰氧化物之间的接触的效果更佳,且抑制锰溶解的效果更佳。优选的是,膜包含选自Al、Ti、Zn、W、P、F、S和B组成的组的至少一种元素。在上述膜形成在锂锰氧化物颗粒的表面上的情况下,通过用膜阻挡与电解质溶液的接触,可以抑制与电解质溶液的副反应和气体产生。

[0062] 涂覆层可以在对应于锂锰氧化物总表面积的50%至100%、优选80%至100%、更优选90%至100%的区域中形成。在涂覆层形成区域满足上述范围的情况下,可以有效地阻挡电解质溶液与锂锰氧化物之间的接触。

[0063] 此外,涂覆层的厚度可以为1nm至1,000nm,例如1nm至100nm,或10nm至1,000nm。在涂覆层以膜的形式形成的情况下,厚度可以为1nm至100nm;在涂覆层以氧化物颗粒的形式形成的情况下,厚度可以为10nm至1,000nm。当涂覆层的厚度满足上述范围时,可以有效地抑制锰溶解和与电解质溶液的副反应的发生,同时使电性能的劣化最小化。

[0064] 相对于锂锰基正极活性材料的总重量,本发明的锂锰基正极活性材料所包含的掺杂元素M¹的含量可以为500ppm至40,000ppm,优选2,500ppm至40,000ppm,并且更优选4,000ppm至30,000ppm。当掺杂元素M¹的量满足上述范围时,有效地抑制了高温下的锰溶解,并因此可以实现具有优异的高温储存性的锂二次电池。

[0065] 根据一个实施方式,锂锰基正极活性材料可包含Al、Li、Mg、Zn或其组合作为掺杂元素,其中,基于锂锰基正极活性材料的总重量,Al的含量可以是2,500ppm至40,000ppm,例如7,000ppm至20,000ppm;并且,基于锂锰基正极活性材料的总重量,Li的含量可以是500ppm至12,000ppm,例如1,000ppm至5,000ppm。另外,基于锂锰基正极活性材料的总重量,Mg的含量可以是1,000ppm至20,000ppm,例如3,000ppm至10,000ppm。基于锂锰基正极活性材料的总重量,Zn的含量可以是1,000ppm至20,000ppm,例如3,000ppm至10,000ppm。

[0066] 另外,锂锰基活性材料的比表面积可以为0.1m²/g至1.5m²/g。比表面积可以根据锂锰基活性材料的粒径来调整,其中,例如,在下文将要描述的正极材料中,在锂锰基活性材料以小尺寸颗粒的形式使用的情况下,比表面积可以是0.5m²/g至1.5m²/g,或0.7m²/g至1.1m²/g,并且在锂锰基活性材料以大尺寸颗粒的形式使用的情况下,比表面积可以是0.1m²/g至1m²/g,或0.25m²/g至0.7m²/g。

[0067] 另外,锂锰基正极活性材料的形式可以是一次颗粒或由多个一次颗粒凝聚形成的二次颗粒。二次颗粒例如可以由2至100个或2至50个一次颗粒凝聚形成。

[0068] 锂锰基正极活性材料中可以含有在制备过程中无意引入的杂质。杂质可包含例如Fe、Ni、钠(Na)、Cu、Zn、Cr、Ca、钾(K)、S、Mg、Co、Si、B或其组合。在杂质的量大的情况下,可以引起负极上的枝晶,从而降低电池寿命,并且可能发生由内部短路引起的低电压故障。此外,这些杂质中的诸如S等杂质具有腐蚀Al集流体的局限性。因此,希望将杂质控制在预定

量以下。

[0069] 例如,本发明的锂锰基正极活性材料的S杂质的含量可以为20,000ppm以下,优选15,000ppm以下,并且更优选1,000ppm以下,并且其他杂质的含量可以为400ppm以下,优选10ppm以下。

[0070] 另外,理想的是本发明的锂锰基正极活性材料可以包含总量为800ppb以下、例如25ppb以下的磁性杂质,例如上述杂质中的Fe、Cr、Ni和Zn。在磁性杂质的量超过上述范围的情况下,可能引起负极上的枝晶,从而降低电池寿命,或者可能发生由内部短路引起的低电压故障。

[0071] 本发明的锂锰基正极活性材料的平均粒径(D₅₀)可以为1μm至15μm,例如2μm至13μm,优选2μm至8μm。

[0072] 对于具有小平均粒径(D₅₀)的小粒径锂锰基正极活性材料,与具有大平均粒径的颗粒相比,由于可以通过相对增加掺杂元素和涂覆元素的量并控制烧结条件来降低其比表面积,因此可以制备具有优异的结构稳定性且与电解质溶液的副反应较少的锂锰基正极活性材料。

[0073] 第二正极活性材料是下式2表示的锂镍钴锰基正极活性材料。

[0074] [式2]

[0075] $Li_{1+x}[Ni_yCo_zMn_wM^2_v]O_{2-p}B_p$

[0076] 在式2中,M²是在过渡金属(Ni、Co、Mn)位点处取代的掺杂元素,并且可以是选自由W、Cu、Fe、V、Cr、Ti、Zr、Zn、Al、In、钽(Ta)、Y、镧(La)、Sr、Ga、Sc、钆(Gd)、钐(Sm)、Ca、铈(Ce)、Nb、Mg、B和Mo组成的组的至少一种元素。优选的是,M²可以是选自由Al、Zr、W、Ti、Nb和B组成的组的至少一种。

[0077] B是在锂镍钴锰基正极活性材料中的氧位点处取代的元素,并且可以是选自由F、Cl、Br、I、At和S组成的组的至少一种元素。

[0078] 1+x表示锂镍钴锰基正极活性材料中锂的摩尔比,并且x可以满足 $0 \leq x \leq 0.3$,优选 $0 \leq x \leq 0.2$,更优选 $0 \leq x \leq 0.1$ 。

[0079] y表示锂镍钴锰基正极活性材料中镍的摩尔比,并且y可以满足 $0.5 \leq y < 1$,优选 $0.65 \leq y < 1$,更优选 $0.7 \leq y < 1$,例如 $0.8 \leq y < 1$ 。

[0080] z表示锂镍钴锰基正极活性材料中钴的摩尔比,并且z可以满足 $0 < z < 0.35$,优选 $0 < z \leq 0.3$ 。

[0081] w表示锂镍钴锰基正极活性材料中锰的摩尔比,并且w可以满足 $0 < w < 0.35$,优选 $0 < w \leq 0.3$ 。

[0082] 当锂镍钴锰基氧化物中的过渡金属的摩尔比y、z和w满足上述范围时,可以获得具有优异的能量密度的正极活性材料。

[0083] v表示锂镍钴锰基氧化物中掺杂元素M²的摩尔比,并且v可以满足 $0 \leq v \leq 0.1$,优选 $0.0005 \leq v \leq 0.08$,更优选 $0.001 \leq v \leq 0.02$,例如 $0.002 \leq v \leq 0.01$ 。当锂镍钴锰基氧化物中的掺杂元素M²的摩尔比满足上述范围时,可获得具有优异的高温稳定性的正极活性材料。

[0084] p表示锂镍钴锰基氧化物中的元素B的摩尔比,并且p可以满足 $0 \leq p \leq 0.1$,优选 $0 \leq p \leq 0.05$ 。

[0085] 特别而言,式2表示的锂镍钴锰基氧化物可以是 $Li_{1+x}[Ni_yCo_zMn_w]O_2$ 或 Li_{1+x}

[Ni_yCo_zMn_wAl_v]O₂,但式2表示的锂镍钴锰基氧化物不限于此。

[0086] 此外,第二正极活性材料可进一步包括含有选自Al、Ti、W、B、F、P、Mg、Ni、Co、Fe、Cr、V、Cu、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、Bi、Si和S组成的组的至少一种涂覆元素的涂覆层。例如,由于锂二次电池中所含的第二正极活性材料与电解质溶液之间的接触被涂覆层阻挡以抑制副反应的发生,因此在电池中使用时可以改善寿命特性,此外正极活性材料的填充密度可以增加。

[0087] 在如上所述进一步包含涂覆元素的情况下,基于第二正极活性材料的总重量,涂覆层中的涂覆元素的量可以是100ppm至10,000ppm,例如200ppm至5,000ppm。例如,当涂覆元素基于第二正极活性材料的总重量的含量在上述范围内时,可以更有效地抑制与电解质溶液发生副反应,并且当用于电池中时可以进一步改善寿命特性。

[0088] 涂覆层可以在第二正极活性材料的整个表面上形成,也可以局部地形成。特别是,在涂覆层在第二正极活性材料的表面上局部地形成的情况下,涂覆层可以在对应于第二正极活性材料的总表面积的5%以上至小于100%、例如20%以上至小于100%的区域中形成。

[0089] 此外,对于第二正极活性材料,活性材料颗粒中过渡金属的量可以是与位置无关的恒定值,或者,至少一种金属元素的量可以根据颗粒中的位置而改变。例如,在第二正极活性材料中,Ni、Mn、Co和M²中的至少一种成分可以具有逐渐变化的浓度梯度,并且表述“逐渐变化的浓度梯度”是指组分具有这样的浓度分布:组分的浓度跨整个颗粒或在特定区域中连续地且逐步地变化。

[0090] 第二正极活性材料的平均粒径(D₅₀)可以为4μm至20μm,例如8μm至20μm。当第二正极活性材料的平均粒径(D₅₀)满足上述范围时,可以实现优异的电极密度和能量密度。

[0091] 第二正极活性材料可以具有200nm至500nm的晶粒尺寸。在第二正极活性材料的晶粒尺寸满足上述范围时,可以实现优异的电极密度和能量密度。

[0092] 本发明的正极材料包含尖晶石结构的锂锰基第一正极活性材料和锂镍锰钴基第二正极活性材料。式2表示的第二正极活性材料是镍比例大于50摩尔%的高镍正极活性材料,其能量密度特性优异。因此,在将式2表示的第二正极活性材料与尖晶石结构的锂锰基第一正极活性材料混合使用的情况下,可以解决作为锂锰基第一正极活性材料缺点的容量问题。

[0093] 在本发明的正极材料中,第二正极活性材料的平均粒径(D₅₀)可以大于第一正极活性材料的平均粒径(D₅₀)。

[0094] 例如,正极材料可具有双峰型粒径分布,其中包含平均粒径(D₅₀)为4μm至20μm的第二正极活性材料颗粒和平均粒径(D₅₀)为第二正极活性材料颗粒的平均粒径(D₅₀)的10%至75%的第一正极活性材料颗粒。在如上所述使用具有双峰型粒径分布的正极材料的情况下,可以形成具有高电极密度和能量密度的正极。

[0095] 优选的是,第一正极活性材料的平均粒径(D₅₀)可以为1μm至15μm,2μm至13μm,或2μm至8μm,并且第二正极活性材料的平均粒径(D₅₀)可以为4μm至20μm,优选8μm至20μm。

[0096] 根据一个实施方式,本发明的正极材料可具有双峰型粒径分布,其中包含平均粒径为1μm至6μm的小尺寸的第一正极活性材料颗粒,和平均粒径为8μm至15μm的大尺寸的第二正极活性材料颗粒。

[0097] 在如上所述使用具有双峰型粒径分布的正极材料的情况下,可以形成具有高的电

极密度和能量密度的正极。例如,在正极材料中,第一正极活性材料可以由平均粒径(D_{50})为 $1\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 、例如 $1\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$ 的小尺寸颗粒形成,并且第二正极活性材料可以由平均粒径(D_{50})为 $4\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 、例如 $8\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 的大尺寸颗粒形成。在这种情况下,可以增加锂锰基正极活性材料的掺杂和/或涂覆的量,并通过使其具有低BET值而可以使与电解质溶液的副反应最小化。

[0098] 例如,在第一正极活性材料由大尺寸颗粒形成并且第二正极活性材料由小尺寸颗粒形成的情况下,由于第一正极活性材料的颗粒形状是包括八面体或截角八面体形状的多边形形状,因此,与球形颗粒形状的第二正极活性材料由大尺寸颗粒形成的本发明相比,由于在辊压过程中颗粒出现裂缝而可能降低辊压密度。

[0099] 当以 $2,000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的力辊压正极材料时,正极材料的辊压密度可以为 $2.5\text{g}/\text{cc}$ 至 $3.4\text{g}/\text{cc}$,优选 $2.8\text{g}/\text{cc}$ 至 $3.2\text{g}/\text{cc}$,并且最优选 $2.95\text{g}/\text{cc}$ 至 $3.2\text{g}/\text{cc}$ 。

[0100] 正极材料可以以 $10:90$ 至 $90:10$ 、例如 $40:60$ 至 $60:40$ 的重量比包含第一正极活性材料和第二正极活性材料。当第一正极活性材料与第二正极活性材料的混合比满足上述范围时,可以获得兼具优异的高温储存性和优异的容量特性的电极。

[0101] 正极材料的制备方法

[0102] 本发明的正极材料可以通过分别制备第一正极活性材料和第二正极活性材料、并将它们混合在一起来制备。

[0103] 在下文中,将描述第一正极活性材料和第二正极活性材料各自的制备方法。

[0104] 1) 第一正极活性材料的制备方法

[0105] 第一正极活性材料可以通过以下步骤制备:(1)形成式1表示的 M^1 掺杂的锂锰氧化物,和(2)将式1表示的锂锰氧化物与涂覆原料混合,并进行热处理以形成涂覆层。在下文中,将详细描述本发明的制备方法的每个步骤。

[0106] (1) M^1 掺杂的锂锰氧化物的形成步骤

[0107] 式1表示的 M^1 掺杂的锂锰氧化物可以通过以下方法制备:方法(i):混合锰原料、含 M^1 的掺杂原料、和锂原料,并烧结混合物;或方法(ii):使锰原料与含 M^1 的掺杂原料反应以形成 M^1 掺杂的锰前体,将 M^1 掺杂的锰前体与锂原料混合,并烧结混合物。即,在本发明中,掺杂元素 M^1 可以在形成锰前体时加入,或可以在烧结锰原料和锂原料时加入。

[0108] 在这种情况下,锰原料可以是含锰元素的氧化物、氢氧化物、羟基氧化物、碳酸盐、硫酸盐、卤化物、硫化物、乙酸盐或羧酸盐、或其组合,并可以具体为 MnO_2 、 MnCl_2 、 MnCO_3 、 Mn_3O_4 、 MnSO_4 、 Mn_2O_3 或 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$,但锰原料不限于此。

[0109] 含 M^1 的掺杂原料可以是含 M^1 的氧化物、氢氧化物、羟基氧化物、硫酸盐、碳酸盐、卤化物、硫化物、乙酸盐或羧酸盐、或其组合,并且例如可以为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 AlCl_3 、 Al 异丙醇盐、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Li}(\text{OH})$ 、 Li_2CO_3 、 Li_2O 、 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgSO_4 或 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$,但含 M^1 的掺杂原料不限于此。

[0110] 锂原料可以是含锂的碳酸盐(例如碳酸锂等)、水合物(例如氢氧化锂一水合物($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)等)、氢氧化物(例如氢氧化锂等)、硝酸盐(例如硝酸锂(LiNO_3)等)或氯化物(例如,氯化锂(LiCl)等),但锂原料不限于此。

[0111] 根据一个实施方式,式1表示的锂锰氧化物可以通过将锰原料、含 M^1 的掺杂原料和锂原料混合然后烧结混合物(方法(i))来制备。

[0112] 锰原料、含M¹的掺杂原料和锂原料可以以可满足式1中Mn、M¹和Li的摩尔比的量混合。

[0113] 另外,混合可以通过固相混合或液相混合来进行。在通过固相混合来混合各组分的情况下,烧结过程可以在没有单独的干燥过程的情况下进行;在通过液相混合来混合各组分的情况下,在将混合的各组分喷雾干燥后进行烧结过程。在使用固相混合方法的情况下,可以得到具有低比表面积且平均粒径(D₅₀)小于8μm、例如为6μm以下的锂锰氧化物。相反,在使用湿混方法的情况下,通常获得平均粒径(D₅₀)为8μm以上的锂锰氧化物。

[0114] 烧结可以在600℃至900℃、例如700℃至800℃下进行5小时至24小时、例如10小时至15小时。

[0115] 例如,烧结可以在750℃至850℃、例如780℃至830℃下进行5小时至24小时、例如10小时至15小时。在满足上述温度和烧结时间的情况下,可发生过烧结以增加一次颗粒的尺寸。通过控制烧结温度和烧结时间,可以获得本发明的第一正极活性材料的平均粒径(D₅₀)为1μm至15μm的锂锰氧化物。

[0116] 根据另一实施方式,式1表示的锂锰氧化物可以通过以下方式制备:使锰原料与含M¹的掺杂原料反应,形成M¹掺杂的锰前体,将该M¹掺杂的锰前体与锂原料混合,并烧结混合物(方法(ii))。

[0117] 特别是,M¹掺杂的锰前体例如可以通过锰原料与含M¹的掺杂原料的共沉淀反应来形成。锰原料和含M¹的掺杂原料与上文所述的相同。

[0118] 共沉淀反应可以通过本领域熟知的共沉淀方法进行,例如,共沉淀反应可以以下述方式进行:将锰原料和掺杂原料以适当的比例导入共沉淀反应器中,并且在引入作为络合剂的氨水溶液和作为pH调节剂的碱性水溶液的同时进行反应。

[0119] 当通过上述共沉淀反应形成M¹掺杂的锰前体时,将M¹掺杂的锰前体和锂原料混合,然后烧结,以形成锂锰氧化物。在这种情况下,通过控制共沉淀时间、烧结时间和烧结温度,可以获得其中第一正极活性材料的平均粒径(D₅₀)为1μm至15μm的锂锰氧化物。

[0120] M¹掺杂的锰前体和锂原料可以以可满足式1中的Mn、M¹和Li的摩尔比的量来混合。

[0121] 混合和烧结可以通过与方法(i)中描述的方法相同的方法进行。

[0122] (2) 涂覆层形成步骤

[0123] 当通过上述方法制备了式1表示的M¹掺杂的锂锰氧化物时,在式1的锂锰氧化物的表面上形成包含选自由Al、Ti、W、B、F、P、Mg、Ni、Co、Fe、Cr、V、Cu、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、Bi、Si和S组成的组的至少一种元素(下文中称为“涂覆元素”)的涂覆层。

[0124] 可以用本领域已知的方法来形成涂覆层,例如,可以使用湿涂法、干涂法、等离子体涂覆法或原子层沉积(ALD)。

[0125] 湿涂法例如可以以下述方式进行:将适当的溶剂(例如乙醇、水、甲醇或丙酮)加至锂锰氧化物和涂覆原料中,然后混合直至溶剂消失。

[0126] 干涂法是在没有溶剂的情况下固相混合锂锰氧化物和涂覆原料的方法,并且可以使用例如研磨机混合法或机械融合法。

[0127] 涂覆原料可以是氧化物、氢氧化物、羟基氧化物、碳酸盐、硫酸盐、卤化物、硫化物、乙酸盐或羧酸盐或其组合,其包含选自由Al、Ti、W、B、F、P、Mg、Ni、Co、Fe、Cr、V、Cu、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、Bi、Si和S组成的组的至少一种元素(下文中称为“涂覆元素”),例如,可以

是 ZnO 、 Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $AlCl_3$ 、 Al 异丙醇盐、 $Al(NO_3)_3$ 、 TiO_2 、 WO_3 、 AlF_3 、 H_2BO_3 、 HBO_2 、 H_3BO_3 、 $H_2B_4O_7$ 、 B_2O_3 、 $C_6H_5B(OH)_2$ 、 $(C_6H_5O)_3B$ 、 $(CH_3(CH_2)_3O)_3B$ 、 $C_3H_9B_3O_6$ 、 $(C_3H_7O_3)B$ 、 Li_3WO_4 、 $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$ 和 $NH_4H_2PO_4$ ，但涂覆原料不限于此。

[0128] 在按照上述方法将涂覆原料附着在锂锰氧化物的表面之后，可以通过热处理形成涂覆层。在这种情况下，热处理可以在 $100^\circ C$ 至 $700^\circ C$ 、例如 $300^\circ C$ 至 $450^\circ C$ 下进行1小时至15小时、例如3小时至8小时。

[0129] 2) 第二正极活性材料的制备方法

[0130] 可以购买市售的锂镍钴锰基正极活性材料并用作第二正极活性材料，或可以通过本领域已知的锂镍钴锰基正极活性材料的制备方法来制备第二正极活性材料。

[0131] 例如，式2表示的锂镍钴锰基正极活性材料可以通过以下方法制备：将镍钴锰基前体和锂原料以及选择性的掺杂原料混合，然后烧结。

[0132] 镍钴锰基前体可以是镍锰钴的氢氧化物、羟基氧化物、碳酸盐或有机络合物，或是包含掺杂元素 M^2 的镍锰钴的氢氧化物、羟基氧化物、碳酸盐或有机络合物。例如，镍钴锰基前体可以是 $[Ni_yCo_zMn_w](OH)_2$ 、 $[Ni_yCo_zMn_wAl_v](OH)_2$ 、 $[Ni_yCo_zMn_w]O \cdot OH$ 或 $[Ni_yCo_zMn_wAl_v]O \cdot OH$ ，但镍钴锰基前体不限于此。

[0133] 锂原料可以是含锂的碳酸盐（例如碳酸锂等）、水合物（例如氢氧化锂一水合物 $(LiOH \cdot H_2O)$ 等）、氢氧化物（例如氢氧化锂等）、硝酸盐（例如硝酸锂 $(LiNO_3)$ 等）或氯化物（例如，氯化锂 $(LiCl)$ 等），但锂原料不限于此。

[0134] 掺杂原料可以是包含选自 W 、 Cu 、 Fe 、 V 、 Cr 、 Ti 、 Zr 、 Zn 、 Al 、 In 、 Ta 、 Y 、 La 、 Sr 、 Ga 、 Sc 、 Gd 、 Sm 、 Ca 、 Ce 、 Nb 、 Mg 、 B 和 Mo 组成的组的至少一种元素的氧化物、氢氧化物、硫化物、羟基氧化物或卤化物，或其混合物。

[0135] 烧结可以在 $600^\circ C$ 至 $1,000^\circ C$ 、例如 $700^\circ C$ 至 $900^\circ C$ 下进行5小时至30小时、例如10小时至20小时。

[0136] 在第二正极活性材料包括涂覆层的情况下，还可以进行下述过程：在烧结之后加入涂覆原料并混合，然后进行热处理。

[0137] 涂覆原料可以是氧化物、氢氧化物、羟基氧化物、碳酸盐、硫酸盐、卤化物、硫化物、乙酸盐或羧酸盐或其组合，其包含选自 Al 、 Ti 、 W 、 B 、 F 、 P 、 Mg 、 Ni 、 Co 、 Fe 、 Cr 、 V 、 Cu 、 Ca 、 Zn 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Sr 、 Sb 、 Bi 、 Si 和 S 组成的组的至少一种元素（下文中称为“涂覆元素”），例如，可以是 ZnO 、 Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $AlCl_3$ 、 Al 异丙醇盐、 $Al(NO_3)_3$ 、 TiO_2 、 WO_3 、 AlF_3 、 H_2BO_3 、 HBO_2 、 H_3BO_3 、 $H_2B_4O_7$ 、 B_2O_3 、 $C_6H_5B(OH)_2$ 、 $(C_6H_5O)_3B$ 、 $(CH_3(CH_2)_3O)_3B$ 、 $C_3H_9B_3O_6$ 、 $(C_3H_7O_3)B$ 、 Li_3WO_4 、 $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$ 和 $NH_4H_2PO_4$ ，但涂覆原料不限于此。

[0138] 可以用本领域已知的方法来形成涂覆层，例如，可以使用湿涂法、干涂法、等离子体涂覆法或原子层沉积(ALD)。

[0139] 热处理可以在 $100^\circ C$ 至 $700^\circ C$ 、例如 $300^\circ C$ 至 $450^\circ C$ 下进行1小时至15小时、例如3小时至8小时。

[0140] 在这种情况下，在第二正极活性材料的制备过程中，可以控制镍钴锰基前体和锂原料的烧结温度和烧结时间以及涂覆层的量，从而将第二正极活性材料的平均粒径(D_{50})调节为 $4\mu m$ 至 $20\mu m$ 。

[0141] 3) 正极材料的制备方法

[0142] 以上制备的第一正极活性材料和第二正极活性材料可以以10:90至90:10、优选30:70至80:20、最优选40:60至60:40的重量比混合。在正极材料以上述范围混合时,当将该正极材料用于电池中时,可以获得兼具优异的高温储存性和优异的容量特性的电极。

[0143] 正极

[0144] 接下来,将描述本发明的锂二次电池用正极。

[0145] 本发明的正极包括正极集流体和在正极集流体上形成的正极活性材料层,其中,所述正极活性材料层包含:含有本发明的尖晶石结构的锂锰基正极活性材料和锂镍锰钴基正极活性材料的正极材料,并且必要时还包含导电剂和/或粘合剂。

[0146] 基于100重量份的正极活性材料层的总重量,第一正极活性材料和第二正极活性材料的合计重量可以为80重量份至99重量份,例如85重量份至98.5重量份。当第一正极活性材料和第二正极活性材料的含量在上述范围内时,可以获得优异的容量特性。

[0147] 正极集流体没有特别限制,只要其具有导电性且不引起电池的不利化学变化即可,例如,可以使用不锈钢、铝、镍、钛、烧碳,或用碳、镍、钛或银等中的一种进行过表面处理的铝或不锈钢。而且,正极集流体通常可以具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度,并且可以在集流体的表面上形成微观不规则物以提高正极活性材料的粘附。正极集流体例如可以以各种形状使用,例如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体和无纺布体等的形状。

[0148] 导电剂用于为电极提供导电性,其中可以使用任何导电剂而没有特别限制,只要其具有合适的电子传导性且不引起电池的不利化学变化即可。导电剂的具体实例可以是:石墨,例如天然石墨或人造石墨;碳基材料,例如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑、热裂法炭黑和碳纤维;例如铜、镍、铝和银等金属的粉末或纤维;导电晶须,例如氧化锌晶须和钛酸钾晶须;导电金属氧化物,例如氧化钛;或者导电聚合物,例如聚亚苯基衍生物,并且可以使用其任何一种或其两种以上的混合物。基于100重量份的正极活性材料层的总重量,导电剂的含量通常可以为0.1重量份至15重量份。

[0149] 粘合剂提高正极活性材料颗粒之间的粘附和正极活性材料与集流体之间的粘附。粘合剂的具体实例可以是聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-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、乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM)、磺化EPDM、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、氟橡胶或其各种共聚物,并且可以使用其任何一种或其两种以上的混合物。基于100重量份的正极活性材料层的总重量,粘合剂的含量可以为0.1重量份至15重量份。

[0150] 本发明的上述正极由于高负载量和高电极密度而具有优异的能量密度特性。特别是,正极的负载量可以为 $3.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ 至 $20\text{mAh}/\text{cm}^2$,优选 $3.6\text{mAh}/\text{cm}^2$ 至 $6.0\text{mAh}/\text{cm}^2$,并且更优选 $4.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ 至 $5.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

[0151] 除了使用包含上述尖晶石结构的锂锰基第一正极活性材料和锂镍锰钴基第二正极活性材料的正极材料之外,本发明的正极可以根据常见的正极制备方法来制备。特别是,将通过在溶剂中溶解或分散正极材料以及选择性的粘合剂和/或导电剂制得的正极材料混合物涂覆在正极集流体上,然后可以通过干燥和辊压经涂覆的正极集流体来制备正极。

[0152] 溶剂可以是本领域中通常使用的溶剂,例如,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,并且可以使用其任何一种或其两种以上的混合物。

如果考虑浆料的涂覆厚度和制造产率可以将正极材料混合物调整为具有适当的粘度,则所使用的溶剂量可以是充足的。

[0153] 此外,作为另一种方法,可以如下制备正极:在单独的支持体上浇铸正极材料混合物,然后将从该支持体上剥离的膜层压在正极集流体上。

[0154] 锂二次电池

[0155] 接下来,将描述本发明的锂二次电池。

[0156] 本发明的锂二次电池包括正极、负极、设置在正极和负极之间的隔膜、以及电解质,其中,所述正极与上述本发明的正极相同。因此,正极的详细描述将省略,在下面将仅描述其余配置。

[0157] 负极包括负极集流体和设置在负极集流体上的负极活性材料层。

[0158] 负极集流体没有特别限制,只要其具有高导电性且不引起电池的不利化学变化即可,例如,可以使用铜、不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳,用碳、镍、钛或银等中的一种进行过表面处理的铜或不锈钢,以及铝-镉合金。此外,负极集流体通常可以具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度,并且,与正极集流体类似,可以在集流体的表面上形成微观不规则物以提高负极活性材料的粘附。负极集流体例如可以以各种形状使用,例如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体和无纺布体等的形状。

[0159] 除了负极活性材料之外,负极活性材料层选择性地包括粘合剂和导电剂。

[0160] 本领域中使用的各种负极活性材料可用作所述负极活性材料,并且负极活性材料没有特别限制。负极活性材料的具体实例可以是:碳质材料,例如人造石墨、天然石墨、石墨化碳纤维和无定形碳;能够与锂合金化的金属物质,例如硅(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;可以掺杂和去掺杂锂的金属氧化物,例如 SiO_β ($0 < \beta < 2$)、 SnO_2 、钒氧化物和锂钒氧化物;或者包含金属物质和碳质材料的复合物,例如Si-C复合物或Sn-C复合物,并且可以使用其任何一种或其两种以上的混合物。另外,金属锂薄膜可用作负极活性材料。此外,低结晶性碳和高结晶性碳均可用作碳材料。低结晶性碳的常见实例可以是软碳和硬碳,高结晶性碳的常见实例可以是不规则、平面状、薄片状、球状或纤维状天然石墨或人造石墨、漂浮(Kish)石墨、热解碳、中间相沥青基碳纤维、中碳微球、中间相沥青和高温烧结碳,例如石油或煤焦油沥青衍生的焦炭。

[0161] 在本发明的锂二次电池中,理想的是使用两种以上具有特定比表面积的碳材料的混合物作为负极活性材料。

[0162] 例如,负极活性材料层可包含选自由天然石墨、人造石墨和软碳组成的组的至少两种材料,其中,所述天然石墨的比表面积(BET)可以为 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $4.0\text{m}^2/\text{g}$,人造石墨的比表面积(BET)可以为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1.2\text{m}^2/\text{g}$,软碳的比表面积(BET)可以为 $7\text{m}^2/\text{g}$ 至 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0163] 基于负极活性材料层的总重量,负极活性材料的含量可以是80重量%至99重量%。

[0164] 粘合剂是有助于导电剂、活性材料和集流体之间的粘合的成分,其中,基于负极活性材料层的总重量,粘合剂的添加量通常为0.1重量%至10重量%。粘合剂的实例可以是聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯共聚物(EPDM)、磺化EPDM、苯乙

烯-丁二烯橡胶、氟橡胶和其各种共聚物。

[0165] 导电剂是用于进一步提高负极活性材料的导电性的组分,其中,基于负极活性材料层的总重量,导电剂的添加量可以为10重量%以下,例如5重量%以下。导电剂没有特别限制,只要其具有导电性且不在电池中引起不利的化学变化即可,例如可以使用的导电材料有:石墨,例如天然石墨或人造石墨;炭黑,例如乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑和热裂法炭黑;导电纤维,例如碳纤维和金属纤维;金属粉末,例如氟碳粉末、铝粉末和镍粉末;导电晶须,例如氧化锌晶须和钛酸钾晶须;导电金属氧化物,例如钛氧化物;或者聚亚苯基衍生物。

[0166] 负极活性材料层例如可以通过以下过程制备:将负极活性材料以及可选的粘合剂和导电剂溶解或分散于溶剂中以形成负极形成用组合物,将该组合物涂覆在负极集流体上并且干燥经涂覆的负极集流体;或者可以通过以下过程制备:在单独的支持体上浇铸负极形成用组合物,然后将从该支持体上分离的膜层叠在负极集流体上。

[0167] 负极活性材料层可以具有单层结构,或者可以具有堆叠有两个以上的层的多层结构。例如,负极可以包括:负极集流体,在负极集流体上形成的第一负极活性材料层,和在第一负极活性材料层上形成的第二负极活性材料层,其中,第一负极活性材料层和第二负极活性材料层可具有彼此不同的组成。

[0168] 例如,第一负极活性材料层可以包含天然石墨,天然石墨占第一负极活性材料层中所包含的全部负极活性材料的5重量%至100重量%、例如80重量%至100重量%,并且第二负极活性材料层可以包含软碳,软碳占第二负极活性材料层中所包含的全部负极活性材料的15重量%至95重量%、例如15重量%至65重量%。使用具有上述结构的负极时,可以通过改善电极粘附性来改善加工性,并且可以制备具有优异的高温储存特性以及优异的快速充电性能和电阻性能的电池。

[0169] 负极的负载量可以为 $300\text{mg}/25\text{cm}^2$ 至 $500\text{mg}/25\text{cm}^2$,例如 $300\text{mg}/25\text{cm}^2$ 至 $400\text{mg}/25\text{cm}^2$ 。当负极的负载量满足上述范围时,可以通过确保充分的电极粘附来促进加工,可以实现具有优异的快速充电性能和电阻性能的电池,且能量密度可以最大化。

[0170] 在锂二次电池中,隔膜将负极和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,并且特别而言,可以使用对电解液具有高保湿能力以及对电解质离子的传输具有低阻力的隔膜。具体而言,可以使用多孔聚合物膜,例如,由聚烯烃类聚合物(例如乙烯均聚物、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)制成的多孔聚合物膜,或者可以使用具有两层以上的上述聚合物的层叠结构体。而且,可以使用常见的多孔无纺布,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,可以使用包括陶瓷组分或聚合物材料的经涂覆的隔膜来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。

[0171] 此外,作为本发明使用的电解质,可以使用可用于锂二次电池中的有机液体电解质、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,并且电解质没有特别限制。

[0172] 具体而言,电解质可包括有机溶剂和锂盐。

[0173] 可以使用任何有机溶剂作为有机溶剂而没有特别限制,只要其可以用作可以使参

与电池电化学反应的离子移动通过的介质即可。具体而言,作为有机溶剂,可以使用:酯类溶剂,例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯和 ϵ -己内酯;醚类溶剂,例如二丁醚或四氢呋喃;酮类溶剂,例如环己酮;芳香烃类溶剂,例如苯和氟苯;或者碳酸酯类溶剂,例如碳酸二甲酯(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,例如乙醇和异丙醇;腈类,例如Ra-CN(其中Ra是直链、支化或环状的C2至C20烃基,并且可包括双键芳香环或醚键);酰胺类,例如二甲基甲酰胺;二氧戊环,例如1,3-二氧戊环;或环丁砜类。在这些溶剂中,可以使用碳酸酯类溶剂,例如,可以使用可以提高电池的充电/放电性能的具有高离子传导型和高介电常数的环状碳酸酯(例如,碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯)和低粘度线性碳酸酯类化合物(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,电解质溶液的性能可以是优异的。

[0174] 可以使用锂二次电池用电解质溶液中常用的任何锂盐作为上述锂盐而没有限制,例如,锂盐可包括作为阳离子的 Li^+ ,并且可以包括作为阴离子的选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 AlO_4^- 、 AlCl_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ 、 BC_4O_8^- 、 $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$ 、 $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 和 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 组成的组的至少一种。具体而言,锂盐可以包含选自自由 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3CO_2 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiAlO_4 和 LiCH_3SO_3 组成的组的单一一种材料,或其中两种以上的混合物。

[0175] 锂盐可以在常用的范围内适当地改变,但在电解质溶液中的浓度可以具体地为0.8M至3M,例如0.1M至2.5M。

[0176] 另外,如果需要,可以在电解质中进一步包含添加剂。作为添加剂,可以包括例如碳酸卤代亚烷基酯类化合物(例如碳酸二氟亚乙酯)、吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正甘醇二甲醚、六磷酸三酰胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代的噁唑烷酮、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,并且这些添加剂可以单独使用或作为混合物使用。在这种情况下,基于电解质的总重量,添加剂的含量可以为0.1重量%至5重量%。

[0177] 本发明的上述锂二次电池可以适用于诸如移动电话、笔记本电脑和数码相机等便携式设备,以及诸如混合动力机动车辆(HEV)等电动汽车。

[0178] 因此,根据本发明的另一实施方式,提供了一种包括所述锂二次电池作为电芯单元的电池模组(battery module)和包括该电池模组的电池组(battery pack)。

[0179] 所述电池模组或电池包可以用作以下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。

[0180] 本发明的锂二次电池的形状没有特别限制,可以使用采用罐的圆柱形、棱柱形、袋形或硬币形。

[0181] 本发明的锂二次电池不仅可以用于用作小型装置电源的电池电芯中,而且还可以用作包括多个电池电芯的中大型电池模组中的单元电芯。

[0182] 在下文中,将根据具体示例详细描述本发明。然而,本发明可以以许多不同的形式

实施,并且不应该被解释为限制于在此阐述的实施例。相反,提供这些示例实施方式以便使描述彻底和完整,并且将向本领域技术人员充分地传达本发明的范围。

[0183] 实施例

[0184] 制备例1

[0185] 将 MnSO_4 和 Li_2CO_3 以98:2的重量比混合,并且随后利用经 N_2 吹扫的蒸馏水制备包含2M Li_2CO_3 的 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。将所制备的包含 Li_2CO_3 的 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 以250mL/h的速率导入连续搅拌的槽反应器(CSTR,产品名:CSTR-L0,制造商:EMS Tech)中。通过反应器的氢氧化钠水溶液供应单元以10mL/h的速率引入作为碱化剂的40%氢氧化钠水溶液并通过反应器的氨溶液供应单元以30mL/h的速率引入25%的氨溶液,与此同时使用pH计和控制器将溶液的pH值维持在10.5。将反应器的温度设定为40°C,将保留时间(RT)控制为10小时,并且以1,200rpm的速度进行搅拌,以沉淀出含有Li的 Mn_3O_4 。在将如此得到的反应溶液通过过滤器过滤并用蒸馏水纯化后,进行另外的干燥过程以制备Li掺杂的锰前体, $(\text{Mn}_{0.94}\text{Li}_{0.06})_3\text{O}_4$ 。

[0186] 将以上制备的Li掺杂的锰前体和锂原料 Li_2CO_3 以1:0.75的摩尔比混合,然后在780°C下烧结14小时,从而获得锂锰氧化物 $\text{Li}_{1.0}(\text{Mn}_{1.88}\text{Li}_{0.12})\text{O}_4$ 。

[0187] 将4,000ppm的 WO_3 和2,000ppm的 H_3BO_3 加至100重量份的以上制备的锂锰氧化物中,混合,然后在600°C烧结5小时,以获得其上形成有含W和B的涂覆层的平均粒径(D_{50})为6 μm 的锂锰基正极活性材料A。

[0188] 制备例2

[0189] 将3,000ppm的 Al_2O_3 和2,000ppm的 H_3BO_3 加至100重量份的根据制备例1的方法制备的锂锰氧化物 $\text{Li}_{1.0}(\text{Mn}_{1.88}\text{Li}_{0.12})\text{O}_4$ 中,混合,然后在600°C烧结5小时,以获得其上形成有含Al和B的涂覆层的平均粒径(D_{50})为6 μm 的锂锰基正极活性材料B。

[0190] 制备例3

[0191] 按照与制备例1相同的工序制备Al掺杂的锰前体 $(\text{Mn}_{0.94}\text{Al}_{0.06})_3\text{O}_4$,不同之处在于将 MnSO_4 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 以98:2的重量比混合以制备包含 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

[0192] 将以上制备的Al掺杂的锰前体和锂原料 Li_2CO_3 以1:0.75的摩尔比混合,然后在780°C烧结14小时,从而获得锂锰氧化物 $\text{Li}_{1.0}(\text{Mn}_{1.88}\text{Al}_{0.12})\text{O}_4$ 。

[0193] 将4,000ppm的 WO_3 和2,000ppm的 H_3BO_3 加至100重量份的以上制备的锂锰氧化物中,混合,然后在600°C烧结5小时,以获得其上形成有含W和B的涂覆层的平均粒径(D_{50})为6 μm 的锂锰基正极活性材料C。

[0194] 制备例4

[0195] 将根据制备例1的方法制备的Li掺杂的锰前体 $(\text{Mn}_{0.94}\text{Li}_{0.06})_3\text{O}_4$ 和锂原料 Li_2CO_3 以1:0.75的摩尔比混合,然后在830°C烧结14小时,从而获得锂锰氧化物 $\text{Li}_{1.0}(\text{Mn}_{1.88}\text{Li}_{0.12})\text{O}_4$ 。

[0196] 将4,000ppm的 WO_3 和2,000ppm的 H_3BO_3 加至100重量份的以上制备的锂锰氧化物中,混合,然后在600°C烧结5小时,以获得其上形成有含W和B的涂覆层的平均粒径(D_{50})为16 μm 的锂锰基正极活性材料D。

[0197] 制备例5

[0198] 将根据制备例3的方法制备的Al掺杂的锰前体 $(\text{Mn}_{0.94}\text{Al}_{0.06})_3\text{O}_4$ 和锂原料 Li_2CO_3 以1:0.75的摩尔比混合,然后在830°C烧结14小时,从而获得锂锰氧化物 $\text{Li}_{1.0}(\text{Mn}_{1.88}\text{Al}_{0.12})\text{O}_4$ 。

[0199] 将4,000ppm的 WO_3 和2,000ppm的 H_3BO_3 加至100重量份的以上制备的锂锰氧化物中,

混合,然后在600℃烧结5小时,以获得其上形成有含W和B的涂覆层的平均粒径(D₅₀)为16μm的锂锰基正极活性材料E。

[0200] 实施例1

[0201] 将制备例1制备的平均粒径为6μm的正极活性材料A和平均粒径(D₅₀)为16μm的Li(Ni_{0.86}Co_{0.07}Mn_{0.35}Al_{0.35})O₂以5:5的重量比混合得到的混合正极材料用作正极活性材料。

[0202] 将所述混合正极材料、炭黑导电剂和PVdF粘合剂以95:2.5:2.5的重量比混合在N-甲基吡咯烷酮溶剂中,从而制备正极材料混合物。用该正极材料混合物涂覆铝集流体,在130℃干燥,然后辊压,从而制备正极。

[0203] 将负极活性材料、粘合剂、CMC和导电剂以96.1:2.3:1.1:0.5的重量比混合在N-甲基吡咯烷酮溶剂中,从而制备负极材料混合物。在这种情况下,使用以下负极活性材料:其中以90:10的重量比混合有BET比表面积为0.740m²/g的人造石墨(型号名称:GT,制造商:Zichen)和BET比表面积为9.5m²/g的软碳(型号名称:AGB8,制造商:BTR),将Zeon Corporation的BM-L203用作粘合剂,将Imerys Graphite&Carbon的Super C65用作导电剂,并且将Daicel Corporation的Daicell用作CMC。用所制备的负极材料混合物涂覆82μm厚的铜集流体(制造商:LS Mtron),在130℃干燥,然后辊压,从而制备负极。

[0204] 在如上所述制备的正极和负极之间设置隔膜,并且注入电解质溶液从而制备硬币形电池,所述电解质溶液中溶解有1M LiPF₆,并基于100重量份的有机溶剂加入2重量%的碳酸亚乙烯酯(VC),所述有机溶剂中碳酸亚乙酯(EC):碳酸二甲酯(DMC):碳酸二乙酯(DEC)以1:2:1的体积比混合。

[0205] 实施例2

[0206] 以与实施例1相同的方式制备硬币形电池,不同之处在于,使用将制备例2制备的正极活性材料B和平均粒径为16μm的Li(Ni_{0.86}Co_{0.07}Mn_{0.35}Al_{0.35})O₂以5:5的重量比混合得到的混合正极材料。

[0207] 实施例3

[0208] 以与实施例1相同的方式制备硬币形电池,不同之处在于,使用将制备例3制备的正极活性材料C和平均粒径为16μm的Li(Ni_{0.86}Co_{0.07}Mn_{0.35}Al_{0.35})O₂以5:5的重量比混合得到的混合正极材料。

[0209] 比较例1

[0210] 以与实施例1相同的方式制备硬币形电池,不同之处在于,仅使用平均粒径(D₅₀)为16μm的Li(Ni_{0.86}Co_{0.07}Mn_{0.35}Al_{0.35})O₂作为正极材料。

[0211] 比较例2

[0212] 以与实施例1相同的方式制备硬币形电池,不同之处在于,仅使用制备例1制备的正极活性材料A作为正极材料。

[0213] 比较例3

[0214] 以与实施例1相同的方式制备硬币形电池,不同之处在于,使用将制备例4制备的正极活性材料D和平均粒径(D₅₀)为5μm的Li(Ni_{0.86}Co_{0.07}Mn_{0.35}Al_{0.35})O₂以5:5的重量比混合得到的混合正极材料作为正极活性材料。

[0215] 比较例4

[0216] 以与实施例1相同的方式制备硬币形电池,不同之处在于,使用将制备例4制备的

正极活性材料D和平均粒径 (D_{50}) 为 $16\mu\text{m}$ 的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.35})\text{O}_2$ 以5:5的重量比混合得到的混合正极材料作为正极活性材料。

[0217] 比较例5

[0218] 以与实施例1相同的方式制备硬币形电池,不同之处在于,将制备例5制备的正极活性材料E和平均粒径 (D_{50}) 为 $5\mu\text{m}$ 的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.35})\text{O}_2$ 以5:5的重量比混合得到的混合正极材料作为正极活性材料。

[0219] 比较例6

[0220] 以与实施例1相同的方式制备硬币形电池,不同之处在于,使用 LiMn_2O_4 作为正极活性材料。

[0221] 实验例1: 锰溶解测试

[0222] 测量了实施例1至3和比较例2至6所制备的每个硬币形电池的锰溶解量。具体而言,将每个硬币形电池充电和放电一次,然后完全放电至 3.0V 。随后,将硬币形电池拆解并在 4mL 电解质溶液中密封4周,并通过电感耦合等离子体(ICP)分析来测量溶解在电解质溶液中的Mn量。在这种情况下,通过在碳酸亚乙酯:碳酸二甲酯:碳酸二乙酯以1:2:1的体积比混合的有机溶剂中溶解 1M LiPF_6 、并与其混合2重量%的碳酸亚乙烯酯来制备所述电解质溶液。

[0223] 测量结果如下表1所示。

[0224] [表1]

[0225]

	锰溶解量 (ppm)
实施例1	15
实施例2	25
实施例3	33
比较例2	69
比较例3	39
比较例4	43
比较例5	46
比较例6	41

[0226] 如表1所示,实施例1至3中制备的硬币形电池的锰溶解量显著小于比较例2至6的锰溶解量。

[0227] 实验例2: 辊压密度测定

[0228] 测定实施例1至3和比较例1至6制备的正极材料的辊压密度。

[0229] 具体而言,在使用 $2,000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的力进行辊压的情况下,利用粉末电阻率测量系统HPRM-1000 (HAN TECH CO.) 分别测定实施例1至3和比较例1至6制备的正极材料的辊压密度(模具面积: 2.3cm^2),其结果列于下表2中。

[0230] [表2]

[0231]

	辊压密度 (g/cc)
实施例1	3.05
实施例2	3.03
实施例3	3.01

比较例1	2.95
比较例2	2.3
比较例3	2.65
比较例4	2.85
比较例5	2.91
比较例6	2.99

[0232] 如表2所示,可以确认实施例1至3的辊压密度优于比较例1至6的辊压密度。

[0233] 实验例3:容量检查

[0234] 测量了实施例1至3和比较例1至6中制备的硬币形电池在以0.1C倍率充电和放电期间的容量。

[0235] 具体而言,将实施例1至3和比较例1至6中制备的每个硬币形电池在25℃下以0.1C的恒定电流充电至4.3V,并且在0.05C截止充电。随后,将每个硬币形电池以0.1C的恒定电流放电至3.0V的电压。测量这种情况下的充电容量和放电容量,并将其结果示于下表3中。

[0236] [表3]

[0237]

	0.1C充电 (mAh/g)	0.1C放电 (mAh/g)
实施例1	163.3	153.4
实施例2	162.4	152.7
实施例3	162.8	152.9
比较例1	226.1	208.2
比较例2	101.3	98.8
比较例3	157.1	147.4
比较例4	154.9	145.2
比较例5	157.2	148.1
比较例6	163.0	153.0

[0238] 如表3所示,可以确认实施例1至3中制备的硬币形电池在0.1C下的充电和放电容量优于比较例2至6中制备的硬币形电池。

[0239] 实验例4:高温寿命特性

[0240] 测量实施例1至3和比较例1至6中制备的硬币形电池在高温下的寿命特性。

[0241] 具体而言,将实施例1至3和比较例1至6中制备的每个锂二次电池以0.5C的恒定电流在45℃下充电至4.3V并在0.05C截止充电。随后,将每个硬币形电池以0.5C的恒定电流放电至3.0V的电压。

[0242] 将该充电和放电行为设定为一个循环,并且重复该循环200次之后,测量实施例1至3和比较例1至6的高温(45℃)寿命特性,并且其结果呈现在下表4和图1中。

[0243] [表4]

[0244]

	容量保持率(%)	电阻增加率(%)
实施例1	92.2	136
实施例2	87.4	150
实施例3	86.3	152
比较例1	78.1	168

比较例2	81.2	162
比较例3	73.3	196
比较例4	82.7	159
比较例5	81.9	160
比较例6	83.1	157

[0245] 如表4和图1所示,可以确认实施例1至3的硬币形电池在第200个循环中的容量特性和电阻特性与比较例1至6中制备的硬币形电池相比有所改善。

[0246] 实验例5:测量高温储存下的气体产生量

[0247] 测量了实施例1至3和比较例1和3至6中制备的硬币形电池的高温下的气体产生量。

[0248] 具体而言,将实施例1至3和比较例1和3至6中制备的每个硬币形电池完全充电至4.3V,然后在60℃下储存4周。在4周储存期间,每一周后在每周完全充电后立即检查每个硬币形电池的对应于气体产生量的体积增加率,并且其结果列于下表5和图2中。

[0249] [表5]

	体积增加率(%)
实施例1	121
实施例2	129
实施例3	135
比较例1	156
比较例3	153
比较例4	140
比较例5	143
比较例6	137

[0251] 如表5和图2所示,对于实施例1至3中制备的硬币形电池,可以确认,即使在高温下储存4周,气体产生所导致的体积增加显著低于比较例1和3至6的硬币形电池。

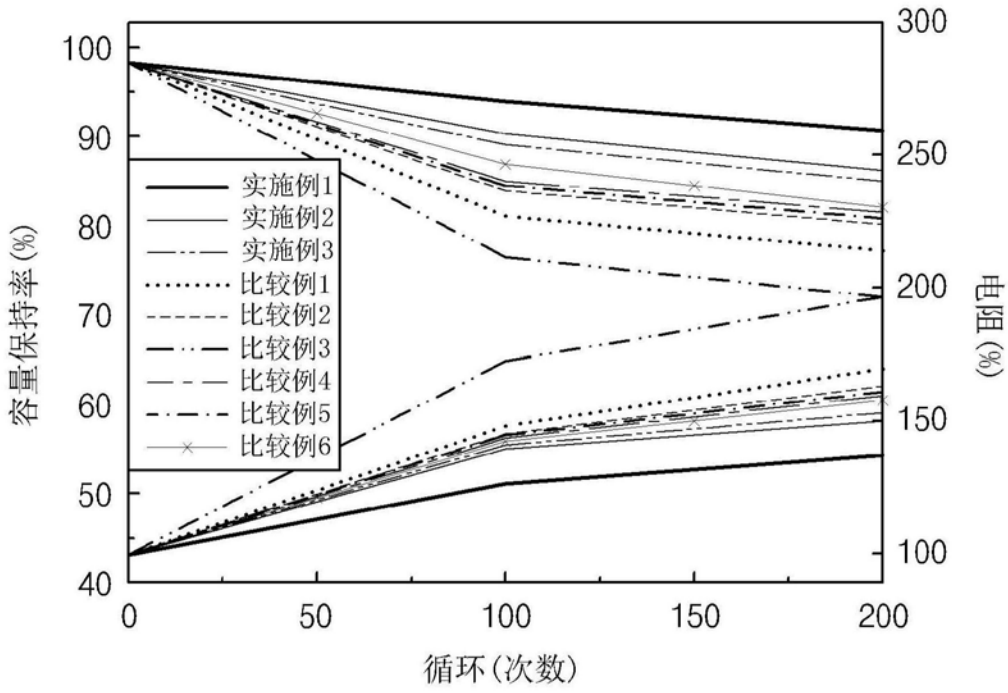


图1

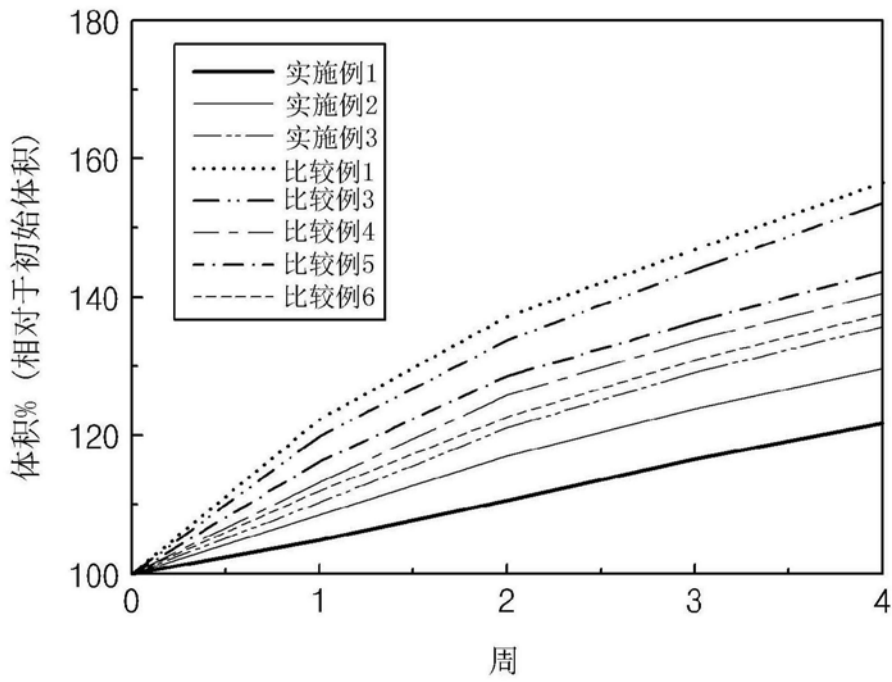


图2