



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114920304 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 19

(21) 申请号 202210569142.4

H01M 4/04 (2006.01)

(22) 申请日 2016.06.02

H01M 10/052 (2010.01)

(30) 优先权数据

10-2016-0053481 2016.04.29 KR

(62) 分案原申请数据

201610390704.3 2016.06.02

(71) 申请人 株式会社LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 朱愔熙 崔权永 潘盛皓 严浚浩

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

专利代理师 王海川 陈海涛

(51) Int. Cl.

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

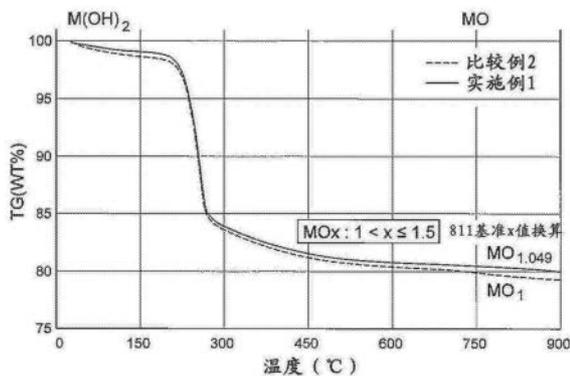
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

复合过渡金属氧化物系前体、正极活性物质及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及复合过渡金属氧化物系前体、正极活性物质及其制造方法。制造复合过渡金属氧化物系前体的方法包括使复合过渡金属氢氧化物系前体氧化的步骤。所述正极活性物质是由上述前体制造的二次电池用正极活性物质。在本发明中,通过使用氧分率高的氧化物系前体代替以往用作正极活性物质的前体的氢氧化物系前体,能够在正极活性物质合成时因高反应收率而提高生产性和经济性,并且能够提高具备最终正极活性物质的二次电池的初期放电容量和寿命特性。



1. 一种制造由下述化学式1表示的复合过渡金属氧化物系前体的方法,所述方法包括使由下述化学式2表示的复合过渡金属氢氧化物系前体氧化的步骤,

[化学式1]

$Ni_a Co_b M'_c O_x$, 其中, $1 < x \leq 1.5$,

[化学式2]

$Ni_a Co_b M'_c (OH)_2$

其中,

M' 是选自由碱金属、碱土金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、17族元素、过渡金属和稀土元素组成的组中的一种以上,

$0.6 \leq a < 1.0, 0 \leq b \leq 0.4, 0 \leq c \leq 0.4, a+b+c=1$ 。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述 M' 是选自由Al、Mn、Zr、W、Ti、Mg、Sr、Ba、Ce、Hf、F、P、S、La和Y构成的组中的一种以上。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述前体是一次粒子或多个一次粒子凝集而成的二次粒子。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中

所述一次粒子是平均粒径为 $0.01 \sim 0.8 \mu m$ 范围的片状或针状形态,在表面或内部存在大量气孔结构,

所述二次粒子的平均粒径 D_{50} 为 $3 \sim 30 \mu m$ 的范围。

5. 根据权利要求1所述的方法,所述前体的振实密度为 $2.0 g/cc$ 以上。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述前体的根据氮气吸附BET法测定的比表面积为 $5 \sim 80 m^2/g$ 的范围。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中在所述前体中, $5 nm \sim 50 nm$ 范围的气孔体积以粒子重量计为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} cm^3/g \cdot nm$ 的范围。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中在所述氧化步骤中,

(i) 在氧气气氛下进行热处理;

(ii) 使用氧化剂;或

(iii) 应用(i)和(ii)这两者。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,在所述氧化步骤中,在氧气浓度为80%以上的氧气气氛下以 $200 \sim 1000 ^\circ C$ 的范围进行 $1 \sim 12$ 小时热处理。

10. 根据权利要求8所述的方法,其中所述氧化剂是选自由 $KMnO_4$ 、 H_2O_2 、 Na_2O_2 、 $FeCl_3$ 、 $CuSO_4$ 、 CuO 、 PbO_2 、 MnO_2 、 HNO_3 、 KNO_3 、 $K_2Cr_2O_7$ 、 CrO_3 、 P_2O_5 、 H_2SO_4 、 $K_2S_2O_8$ 、卤素和 $C_6H_5NO_2$ 组成的组中的一种以上。

11. 一种制造正极活性物质的方法,所述方法包括如下步骤:将根据权利要求1制造的复合过渡金属氧化物系前体和锂前体混合,然后进行热处理。

12. 一种复合过渡金属氧化物系前体,其由下述化学式1表示:

[化学式1]

$Ni_a Co_b M'_c O_x$, 其中, $1 < x \leq 1.5$,

所述式中,

M' 是选自由碱金属、碱土金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、17族元素、过

渡金属和稀土元素组成的组中的一种以上，

$$0.6 \leq a < 1.0, 0 \leq b \leq 0.4, 0 \leq c \leq 0.4, a+b+c=1。$$

13. 根据权利要求12所述的复合过渡金属氧化物系前体，其中所述M' 是选自由Al、Mn、Zr、W、Ti、Mg、Sr、Ba、Ce、Hf、F、P、S、La和Y构成的组中的一种以上。

14. 根据权利要求12所述的复合过渡金属氧化物系前体，其中所述前体是一次粒子或多个一次粒子凝集而成的二次粒子。

15. 根据权利要求14所述的复合过渡金属氧化物系前体，其中，

所述一次粒子是平均粒径为0.01~0.8 μm 范围的片状或针状形态，在表面或内部存在大量气孔结构，

所述二次粒子的平均粒径D50为3~30 μm 的范围。

16. 根据权利要求12所述的复合过渡金属氧化物系前体，其中所述前体的振实密度为2.0g/cc以上。

17. 根据权利要求12所述的复合过渡金属氧化物系前体，其中所述前体的根据氮气吸附BET法测定的比表面积为5~80 m^2/g 的范围。

18. 根据权利要求12所述的复合过渡金属氧化物系前体，其中在所述前体中，5nm~50nm范围的气孔体积以粒子重量计为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{nm}$ 的范围。

19. 一种正极活性物质，其使用根据权利要求1制造的复合过渡金属氧化物系前体和锂前体而制造。

20. 根据权利要求19所述的正极活性物质，其中全部过渡金属中镍(Ni)含量为60%以上。

复合过渡金属氧化物系前体、正极活性物质及其制造方法

[0001] 本发明专利申请是基于申请日为2016年6月2日,申请号为201610390704.3,发明名称为“复合过渡金属氧化物系前体、其制造方法及阳极活性物质”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及在正极活性物质合成时因高反应收率而能够提高生产性和经济性的新型复合过渡金属氧化物系前体及其制造方法、利用上述前体的二次电池用正极活性物质。

背景技术

[0003] 近年来,实际情况是,随着电子设备的小型化,需要高容量的二次电池,与镍镉电池、镍氢电池相比能量密度高的锂二次电池尤其受到关注。

[0004] 作为锂二次电池的正极活性物质,主要使用含锂钴氧化物(LiCoO_2),除此以外,也使用层状晶体结构的 LiMnO_2 、尖晶石晶体结构的 LiMn_2O_4 等含锂锰氧化物和作为含锂镍氧化物的 LiNiO_2 。

[0005] 另一方面,上述锂复合过渡金属氧化物系正极活性物质一般如下制造:合成复合过渡金属氢氧化物系前体 $[\text{M}(\text{OH})_2]$,并利用合成的氢氧化物系前体和锂前体(LiOH , Li_2CO_3)通过固相合成法来制造。然而,在利用上述氢氧化物系前体制造正极活性物质时,由于生产收率约为70%左右、较低,因此会产生生产性和经济性降低等的问题。不仅如此,氢氧化物(Hydroxide)系前体在大气中不稳定(metastable)。尤其在Ni含量高的富镍(Ni rich)体系中,会因Ni与水分的敏感的反应性而发生局部表面反应,从而难以在大气中保管和操作,并且这样的局部表面反应在与锂的反应中不易使摩尔比最佳化,因此会使合成的正极活性物质的容量和寿命特性不充分。

[0006] 因此,实际情况是,迫切需要开发在提高反应收率而改善生产性和经济性的同时,保管容易,能够提高锂二次电池的电化学性能的新构成的正极活性物质。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 本发明是为了解决如上所述的以往技术问题而提出的,其注意到,如果不直接使用以往氢氧化物系复合过渡金属前体,而是利用使其经由在氧气气氛下进行热处理和/或使用氧化剂来进行氧化的工序而制造的氧化物(oxide)系复合过渡金属前体,则不仅能够正极活性物质合成时因高反应收率而提高生产性,而且会因复合过渡金属氧化物中的氧分率高而能够容易地制造正极活性物质。

[0009] 由此,本发明的目的在于,提供上述复合过渡金属氧化物系前体及其制造方法。

[0010] 此外,本发明的另一目的在于,提供由上述复合过渡金属氧化物系前体和锂前体制造而能够提高电池的初期放电容量和寿命特性的正极活性物质。

[0011] 技术方案

[0012] 为了实现上述目的,本发明提供下述化学式1所表示的复合过渡金属氧化物系前体。

[0013] [化学式1]

[0014] $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}'_c\text{O}_x$ ($1 < x \leq 1.5$)

[0015] 上述式中,

[0016] M' 是选自由碱金属、碱土金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、17族元素、过渡金属和稀土元素组成的组中的一种以上, $0.6 \leq a < 1.0$, $0 \leq b \leq 0.4$, $0 \leq c \leq 0.4$, $a+b+c=1$ 。

[0017] 在此,上述 M' 优选为选自由Al、Mn、Zr、W、Ti、Mg、Sr、Ba、Ce、Hf、F、P、S、La和Y构成的组中的一种以上。

[0018] 在本发明中,上述前体可以是一次粒子或多个一次粒子凝集而成的二次粒子。在此,上述一次粒子是平均粒径为 $0.01 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 范围的片状(flake)或针状(Niddle)形态,并且在表面或内部可以存在大量气孔结构。此外,上述二次粒子的平均粒径(D50)可以为 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 的范围。在此,X射线衍射分析中,上述前体的晶格常数具有 $a=b=c$ 的值。

[0019] 在本发明中,上述前体的根据氮气吸附BET法测定的比表面积可以为 $5 \sim 80 \text{m}^2/\text{g}$ 的范围,优选可以为 $5 \sim 50 \text{m}^2/\text{g}$ 。此外,上述前体中, $5 \text{nm} \sim 50 \text{nm}$ 范围的气孔体积以粒子重量计可以为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{nm}$ 的范围。

[0020] 在本发明中,上述前体粉末的振实密度(tap density)可以为 $2.0 \text{g}/\text{cc}$ 以上,优选为 $2.1 \text{g}/\text{cc}$ 以上。

[0021] 此外,本发明提供包含上述复合过渡金属氧化物系前体和锂前体而制造的正极活性物质。在此,上述正极活性物质优选为全部过渡金属中镍(Ni)含量为60%以上的高镍系正极活性物质。

[0022] 并且,本发明提供上述化学式1所表示的复合过渡金属氧化物系前体的制造方法。

[0023] 更具体而言,上述制造方法可以包括使下述化学式2所表示的复合过渡金属氢氧化物系前体氧化的步骤。

[0024] [化学式2]

[0025] $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}'_c(\text{OH})_2$

[0026] 上述式中,

[0027] M' 是选自由碱金属、碱土金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、17族元素、过渡金属和稀土元素组成的组中的一种以上, $0.6 \leq a < 1.0$, $0 \leq b \leq 0.4$, $0 \leq c \leq 0.4$, $a+b+c=1$ 。

[0028] 在本发明中,上述氧化步骤优选:(i)在氧气气氛下进行热处理;(ii)使用氧化剂;或(iii)应用(i)和(ii)这两者。

[0029] 根据本发明的优选的一例,在上述氧化步骤中,可以在氧气浓度为80%以上的氧气气氛下以 $200 \sim 1000^\circ\text{C}$ 的范围进行1~12小时的热处理。

[0030] 根据本发明的优选的一例,上述氧化剂可以使用选自由 KMnO_4 、 H_2O_2 、 Na_2O_2 、 FeCl_3 、 CuSO_4 、 CuO 、 PbO_2 、 MnO_2 、 HNO_3 、 KNO_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 CrO_3 、 P_2O_5 、 H_2SO_4 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、卤素和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 组成的组中的一种以上。

[0031] 有益效果

[0032] 在本发明中,通过使用氧分率高的氧化物系前体代替以往用作正极活性物质前体的氢氧化物系前体,能够在正极活性物质合成时因高反应收率而提高生产性和经济性,尤其能够容易地制造高镍(High-Ni)系正极活性物质。

[0033] 并且,由于具备由上述氧化物系前体制造的正极活性物质,因此能够显著提高二次电池的初期放电容量和寿命特性。

附图说明

[0034] 图1是表示实施例1和比较例2中制造的正极活性物质前体的热重分析(TGA)结果的图表。

[0035] 图2是表示实施例1和比较例1~2中制造的正极活性物质前体的气孔分布的图表。

[0036] 图3是表示具备实施例1和比较例1~2中制造的正极活性物质的锂二次电池的初期放电容量特性的图表。

[0037] 图4是表示具备实施例1和比较例1~2中制造的正极活性物质的锂二次电池的寿命特性的图表。

具体实施方式

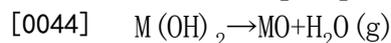
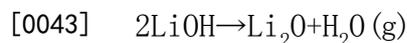
[0038] 以下,详细说明本发明。

[0039] 以往锂二次电池用正极活性物质一般通过氢氧化物系复合过渡金属前体 $[M(OH)_2]$ 和锂前体的固相反应来制造。在该情况下,作为最终反应的副产物,不仅产生过量的水 $[5H_2O]$,而且生产收率本身也低(参照下述反应式2)。

[0040] 据此,本发明的特征在于,不直接使用上述氢氧化物系前体,而是通过氧化处理来制造氧分率得到提高的氧化物系前体,并将其用作正极活性物质前体(precursor)物质。

[0041] 即,本发明中,通过以往共沉淀工序来合成氢氧化物系复合过渡金属前体 $(M(OH)_2)$,并将合成的氢氧化物系前体实施在氧气气氛下进行热处理和/或使用氧化剂的广义氧化处理工序。经由这样的氧化工序制造的氧化物是氧分率(摩尔比)比过渡金属高的复合过渡金属氧化物 $[MO_x, 1 < x \leq 1.5]$ 形态,因此不仅能够因具有高反应收率而提高正极活性物质的生产性,尤其能够容易地合成镍含量高的高镍系正极活性物质(参照下述反应式1)。

[0042] [反应式1]



[0046] 更具体而言,参看上述[反应式1]所示的通常的正极活性物质的合成反应,由于缺少0.5M的氧,因此要通过高温的长时间烧成工序来合成正极活性物质。然而,在将Ni含量高的高镍系正极活性物质在高温进行长时间烧成时,随着烧成过程中 Ni^{2+} 离子的含量逐渐升高,层状晶体结构中会发生Ni进入锂层的阳离子混合(cation mixing),因此难以在高温进行长时间烧成。因此,在Ni含量变高的情况下,一般会在氧气气氛下合成正极活性物质。

[0047] 在本发明中,在氧气气氛下合成正极活性物质,并且使用自身内部氧含量高的过渡金属前体。因而,通过前体自身内部补充正极活性物质的整个合成反应中所缺少的氧,从

而能够使过渡金属与锂的摩尔比最佳化,提高初期放电容量,容易地合成寿命特性优异的正极活性物质、优选为高镍系正极活性物质。

[0048] 此外,在利用上述氧化物系前体合成正极活性物质的情况下,如下述[反应式3]所示,生产收率为大约83%,因此与以往氢氧化物系前体的生产收率相比,不仅会发挥约10%左右的生产性改善效果,而且表现出作为副产物的水的生成量[3H₂O]减少的效果。

[0049] [反应式2]

[0050] $2M(OH)_2 + 2LiOH \cdot H_2O + 1/2O_2(g) \rightarrow 2LiMO_2 + 5H_2O(g)$: (LiMO₂生产收率:71.9%)

[0051] [反应式3]

[0052] $2MO_x + 2LiOH \cdot H_2O + 1/2O_2(g) \rightarrow 2LiMO_2 + 3H_2O(g)$: (LiMO₂生产收率:82.9%, 1 < x ≤ 1.5)

[0053] 并且,在本发明中,相比于以往氢氧化物系前体,使用物质上稳定的氧化物系前体,从而能够确保保管和操作的容易性。并且,本发明的氧分率比过渡金属高的氧化物系前体在正极活性物质合成时会补充一部分不足的氧,从而与以往利用氢氧化物系前体或氧分率相对低的氧化物系前体的对照组相比,能够提高电池的充放电容量和寿命特性(参照图3~4)。进一步,由于高生产收率,因此具有能够提高价格相对低的二次电池用正极活性物质的优点。

[0054] <复合过渡金属氧化物系前体及其制造方法>

[0055] 根据本发明的复合过渡金属氧化物系前体可以是下述化学式1所表示的化合物。

[0056] [化学式1]

[0057] MO_x (1 < x ≤ 1.5)

[0058] 上述式中,

[0059] M是Ni_aCo_bM'_c,

[0060] M'是选自由本领域公知的常规碱金属、碱土金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、17族元素、过渡金属和稀土元素组成的组中的一种以上,

[0061] 0.6 ≤ a < 1.0, 0 ≤ b ≤ 0.4, 0 ≤ c ≤ 0.4, a+b+c=1。

[0062] 上述化学式1中,a、b和c表示化合物内各元素的摩尔%,x表示化合物内的氧分率。

[0063] 特别是在本发明的复合过渡金属氧化物系前体中,a即镍(Ni)的含量可以为0.6以上,优选可以为0.6~0.99的范围,进一步优选可以为0.7~0.9的范围。此外,x即氧分率大于1,优选为大于1且1.5以下。在满足上述a和x的范围的情况下,不仅具有在正极活性物质的合成时生产性提高效果,而且能够容易地制造高镍系正极活性物质,并且制造的正极活性物质能够表现出优异的电化学物性(高初期容量和长寿命特性)。

[0064] 在本发明中,即使通过对高镍系复合氧化物置换少量的异种金属、准金属或其他阴离子成分等M'而使Ni含量增加至60%以上,也能够持续保持最终正极活性物质的结构稳定性和电化学特性。

[0065] 根据本发明的优选的一例,上述M'可以是选自由Al、Mn、Zr、W、Ti、Mg、Sr、Ba、Ce、Hf、F、P、S、La和Y构成的组中的一种以上。

[0066] 在本发明中,上述复合过渡金属氧化物系前体可以是一次粒子或多个一次粒子凝集而成的二次粒子。此时,上述一次粒子可以是平均粒径为0.01~0.8μm范围的片状或针状形态,可以是其表面和/或内部分布有大量气孔结构的结构。此外,上述一次粒子凝集而成

的二次粒子可以是平均粒径 (D50) 为3~30 μm 范围的球形形态,但不受此特别限制。在X射线衍射分析中,上述前体的晶格常数具有 $a=b=c$ 的值。

[0067] 在本发明中,关于上述复合过渡金属氧化物系前体,根据氮气吸附BET法测定的比表面积可以为5~80 m^2/g 的范围,优选可以为5~50 m^2/g 。

[0068] 此外,上述复合过渡金属氧化物系前体在表面和/或内部可以存在大量微孔 (micro porous) 和介孔 (meso porous),优选大部分气孔结构由介孔构成。并且,在上述前体中,5nm~50nm范围的气孔体积以粒子重量计可以为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{nm}$,优选可以为 $2 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3} \text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{nm}$ 。

[0069] 在本发明中,关于气孔 (pore),按照国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 的定义,气孔的直径小于2nm时规定为微孔 (micropore),2~50nm的范围时规定为介孔 (mesopore),并且50nm以上时规定为大孔 (macropore)。

[0070] 此外,上述复合过渡金属氧化物系前体粉末的振实密度优选为2.0g/cc以上,更优选可以为2.1g/cc以上。

[0071] 以下,对于根据本发明的复合过渡金属氧化物系前体的制造方法进行说明。然而,不仅限于下述制造方法,根据需要可以通过改变各工序的步骤或选择性混用来实施。

[0072] 例举制造上述复合过渡金属氧化物系前体的优选的一个实施例:通过使复合过渡金属氢氧化物系前体氧化来制造氧化物系前体。

[0073] 在此,氧化 (Oxidation) 的意思是,反应物与氧结合或反应物丢失氢或电子的广义概念。这样的氧化步骤可以通过下述3种形态来实施:例如 (i) 将复合过渡金属氢氧化物系前体在氧气气氛下进行热处理;(ii) 使上述氢氧化物系前体与氧化剂反应进行氧化;或 (iii) 应用 (i) 和 (ii) 这两者。

[0074] 说明上述氧化步骤的第一实施方式,即将复合过渡金属氢氧化物系前体在氧气气氛下实施热处理。

[0075] 此时,复合过渡金属氢氧化物系前体只要以高含量包含镍,并且为氢氧化物形态,就没有特别限制。例如,可以像下述化学式2那样进行表示。

[0076] [化学式2]

[0077] $\text{M}(\text{OH})_2$

[0078] 上述式中,

[0079] M是 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}'_c$,

[0080] M'是选自由碱金属、碱土金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、17族元素、过渡金属和稀土元素组成的组中的一种以上,

[0081] $0.6 \leq a < 1.0, 0 \leq b \leq 0.4, 0 \leq c \leq 0.4, a+b+c=1$ 。

[0082] 根据本发明的优选的一例,上述M'可以是选自由Al、Mn、Zr、W、Ti、Mg、Sr、Ba、Ce、Hf、F、P、S、La和Y构成的组中的一种以上。

[0083] 上述氧化步骤中,氧气气氛没有特别限制,例如,可以是氧气浓度为80%以上的大气气氛。

[0084] 此外,热处理条件没有特别限制,例如,可以以200~1000 $^{\circ}\text{C}$ 的范围进行1~12小时热处理,优选为400~700 $^{\circ}\text{C}$ 的范围。

[0085] 根据本发明的氧化步骤的第二实施方式中,使上述复合过渡金属氢氧化物系前体

和氧化剂反应来制造复合过渡金属氧化物系前体。

[0086] 在此,氧化剂可以无限制地使用本领域公知的常规氧化剂,例如,可以使用选自 KMnO_4 、 H_2O_2 、 Na_2O_2 、 FeCl_3 、 CuSO_4 、 CuO 、 PbO_2 、 MnO_2 、 HNO_3 、 KNO_3 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 CrO_3 、 P_2O_5 、 H_2SO_4 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、卤素类和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 中的一种以上。

[0087] 关于上述氧化剂,只要能够通过氧化-还原反应将氢氧化物前体转变成氧化物前体,其使用量就没有特别限制,可以在本领域公知的常规范围内进行调节。

[0088] 根据本发明的氧化步骤的第三实施方式并用第一和第二实施方式,例如,使用复合过渡金属氢氧化物系前体和氧化剂并在上述氧气气氛下进行热处理。

[0089] 在如此实施的情况下,可以在短时将氢氧化物系前体转变为氧分率高的氧化物系前体。

[0090] <正极活性物质>

[0091] 根据本发明的正极活性物质是由上述复合过渡金属氧化物系前体制造的锂复合过渡金属氧化物。

[0092] 更具体而言,上述正极活性物质可以由下述化学式3表示。

[0093] [化学式3]

[0094] $\text{Li}_y\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}'_c\text{O}_2$

[0095] 上述化学式3中,

[0096] M' 是选自由碱金属、碱土金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、17族元素、过渡金属和稀土元素组成的组中的一种以上,

[0097] $0.6 \leq a < 1.0, 0 \leq b \leq 0.4, 0 \leq c \leq 0.4, a+b+c=1$, 并且 $0.9+c=1$ 。

[0098] 根据本发明的优选的一例,上述 M' 可以是选自由Al、Mn、Zr、W、Ti、Mg、Sr、Ba、Ce、Hf、F、P、S、La和Y构成的组中的一种以上。

[0099] 在本发明中,上述正极活性物质可以是全部过渡金属中镍(Ni)含量为60%以上的富镍体系的活性物质,优选可以为60~90%的范围,进一步优选可以为70~90%。

[0100] 上述正极活性物质的平均粒径只要处于能够用作活性物质的常规范围就没有特别限制。例如,可以为5~30 μm 的范围,优选为5~20 μm 的范围。

[0101] 本发明的正极活性物质可以根据本领域公知的常规方法来制造,例如,可以通过干式法、湿式法或并用它们来制造。

[0102] 例如制造上述正极活性物质的方法的一例:可以通过将上述复合过渡金属氧化物系前体和锂前体混合后进行热处理的固相反应来制造。

[0103] 在此,关于锂前体,只要包含锂而能够用作供给源就没有特别限制。优选可以为LiOH、 Li_2CO_3 或它们的混合物。

[0104] 此外,复合过渡金属氧化物系前体和锂前体的混合比率可以在本领域公知的常规范围内进行适宜调节,例如,可以为1:0.95~1.15重量比的范围。

[0105] 如上所述,通过将复合过渡金属氧化物系前体和锂前体混合并实施热处理,会因晶体结构内置换有锂而形成锂复合过渡金属氧化物。

[0106] 此时,热处理条件没有特别限制,例如,优选在700~1000 $^{\circ}\text{C}$ 的大气条件下实施0.5~10小时。

[0107] 根据需要,之后可以实施二次热处理工序或进行包括分级工序。

[0108] 本发明中制造的正极活性物质主要用作二次电池用正极材料,除此以外,比如可以在上述构成所能够应用的众多领域中使用。

[0109] <正极>

[0110] 本发明提供上述二次电池用正极材料和包含其的锂二次电池。

[0111] 此时,作为必要条件,本发明的正极材料至少包含由复合过渡金属氧化物系前体制造的正极活性物质。例如,上述正极活性物质可直接用作正极活性物质,或者混合有上述正极活性物质和结合剂的正极合剂、进一步添加溶剂而获得的正极合剂糊、进一步将其涂覆于集电体而形成的正极等也属于本发明的正极材料的范围。

[0112] 上述正极可以根据本领域公知的常规方法来制造,例如,可以根据需要将粘合剂、导电剂、分散剂与正极活性物质混合并搅拌而制造浆料后,涂覆(涂布)于集电体并压缩,然后进行干燥而制造。

[0113] 此时,分散介质、粘合剂、导电剂、集电体等电极材料可以使用本领域公知的常规物质,相对于正极活性物质,可以适当地使用1~10重量比范围的粘合剂,1~30重量比范围的导电剂。

[0114] 作为能够使用的导电剂的例子,有天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑系以及墨西哥湾石油公司(Gulf Oil Company)的科琴黑、VulcanXC-72、Super P(超级P)、焦炭类、碳纳米管、石墨烯、或它们的一种以上混合物等。

[0115] 此外,作为上述结合剂的代表性例子,有聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)或其共聚物、丁苯橡胶(SBR)、纤维素等,作为分散剂的代表性例子,有异丙醇、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮等。

[0116] 上述金属材料的集电体只要是导电性高的金属,上述材料的糊能够容易粘接的金属,并且在电池的电压范围内没有反应性,就可以使用任何一种金属。例如,有铝、铜或不锈钢等的网(mesh)、箔(foil)等。

[0117] <锂二次电池>

[0118] 并且,本发明提供包含上述正极的二次电池,优选为锂二次电池。

[0119] 本发明的锂二次电池利用由上述复合过渡金属氧化物系前体制造的正极活性物质,除此以外,没有特别限制,可以根据本领域公知的常规方法来制造。比如,可以通过在正极和负极之间放入隔膜并投入非水电解质来制造。

[0120] 此时,本发明的锂二次电池包含负极、正极、隔膜、电解质作为电池构成要素,其中,关于除了上述正极以外的负极、隔膜、电解质和可能需要的其他添加剂构成要素,遵照本领域公知的常规锂二次电池的要素。

[0121] 例如,上述负极可以使用本领域公知的常规锂二次电池用负极活性物质,作为其非限制性的例子,使用能够嵌入/脱嵌锂的材料,比如,有锂金属或锂合金、焦炭、人造石墨、天然石墨、有机高分子化合物燃烧物、碳纤维、硅系、锡系等。此外,导电剂、结合剂和溶剂与上述正极的情况同样地使用。

[0122] 此外,非水系电解质包含本领域通常已知的电解质成分,比如电解质盐和电解液溶剂。

[0123] 上述电解质盐可以通过(i)阳离子和(ii)阴离子的组合而形成,(i)阳离子选自由 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 组成的组;(ii)阴离子选自由 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 CH_3CO_2^- 、 CF_3SO_3^- 、

$N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_2SO_2)_3^-$ 组成的组,其中,优选锂盐。作为锂盐的具体例子,有 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 和 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 等。这些电解质盐可以单独使用或混合使用两种以上。

[0124] 上述电解质溶剂可以使用环形碳酸酯、线形碳酸酯、内酯、醚、酯、乙腈、内酰胺、酮。

[0125] 作为上述环形碳酸酯的例子,有碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)等,作为上述线状碳酸酯的例子,有碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸甲丙酯(MPC)等。作为上述内酯的例子,有 γ 丁内酯(GBL),作为上述醚的例子,有二丁基醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷等。作为上述酯的例子,有甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、特戊酸甲酯等。此外,作为上述内酰胺,有N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等,作为上述酮,有聚甲基乙烯基酮。此外,也能够使用上述有机溶剂的卤素衍生物,但不限于此。并且,上述有机溶剂也能够使用乙二醇二甲醚(glyme)、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚。这些有机溶剂可以单独使用或混合使用两种以上。

[0126] 上述隔膜可以无限制地使用起到杜绝两电极内部短路并且含浸电解液的作用的多孔性物质。作为其非限制性的例子,有聚丙烯系、聚乙烯系、聚烯烃系多孔性隔膜或上述多孔性隔膜中添加了无机物材料的复合多孔性隔膜等。

[0127] 以下,通过实施例具体说明本发明,但下述实施例和实验例仅例示本发明的一个方式,本发明的范围不限于下述实施例和实验例。

[0128] [实施例1]

[0129] 1-1. 复合正极活性物质前体制造

[0130] 将 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$ 在100%氧气气氛下在550°C进行3小时热处理,从而制造实施例1的正极活性物质前体 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_{1.05}$ 。

[0131] 1-2. 正极活性物质制造

[0132] 使用上述实施例1-1中制造的 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_{1.05}$ 和 $LiOH \cdot H_2O$,并且以1:1的摩尔比混合后,在800°C进行12小时热处理,从而制造实施例1的正极活性物质 $[LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2]$ 。

[0133] 1-3. 正极制造

[0134] 将实施例1-2中制造的正极活性物质95重量份和Pvdf粘合剂2.5重量份、作为导电材料的炭黑2.5重量份分散于NMP溶液而制造浆料后,将其涂覆于Al集电体。之后,通过辊压机压延来制造正极。

[0135] 1-4. 锂二次电池制造

[0136] 使用上述实施例1-3中制造的正极,以锂金属作为对极,并且使用由EC/EMC/DEC(40/30/30,体积比)和1M的 $LiPF_4$ 构成的电解液制造纽扣电池(coin cell)。

[0137] [比较例1]

[0138] 不使用氧化物系前体,作为氢氧化物前体和锂前体,分别使用 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$ 和 $LiOH \cdot H_2O$,并且以1:1的摩尔比混合后,在800°C进行12小时热处理,从而制造比较例1的正极活性物质。

[0139] 使用上述正极活性物质,除此以外,与上述实施例1同样地实施,制造比较例1的正极和具备其的锂二次电池。

[0140] [比较例2]

[0141] 1-1.复合正极活性物质前体制造

[0142] 将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 在大气气氛下在550℃进行3小时热处理,从而制造比较例2的正极活性物质前体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_1$ 。

[0143] 使用上述正极活性物质前体,除此以外,与上述实施例1同样地实施,制造比较例2的正极和具备其的锂二次电池。

[0144] [实验例1]正极活性物质用前体的热重分析(TGA)

[0145] 利用氢氧化物系前体 $[\text{M}(\text{OH})_2, \text{M}=\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2]$ 分别在氧气气氛和大气气氛下实施热重分析(TGA),观察各气氛下的前体的氧化度变化。

[0146] 此时,当在氧气气氛下实施粉末的热重分析(TGA)时,与实施例1同样地在100%氧气气氛下进行测定。在氧气和大气气氛下以1.5℃/分钟的扫描速度将温度从常温升温至900℃后,测定上述正极活性物质前体的重量减少量,并将其结果图示于图1。

[0147] 对于在氧气气氛下实施了热重分析的实施例1的氧化物 $[\text{MO}_x, \text{M}=\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}, (811)]$ 的情况,与在大气气氛下实施了热重分析的比较例2相比,前体的重量减少相对少。此外,换算作为实施例1和比较例2的试样的 MO_x 的x值,结果可知实施例1的正极活性物质前体的x值大于1,从而氧分率高(参照图1)。

[0148] [实验例2]正极活性物质用前体的比表面积和气孔分布(Porous Distribution) (BET)评价

[0149] 利用实施例1和比较例1~2中制造的各前体,确认它们的比表面积和气孔分布(Porous Distribution)。

[0150] 此时,关于比表面积,利用正极活性物质前体3g在130℃进行3小时前处理后,在0.01~0.2压力的氮气气氛下进行测定。测定的比表面积和气孔分布示于下述表1和图2。

[0151] [表1]

[0152]	比表面积 (m^2/g)
比较例1	12.16
比较例2	9.58
实施例1	41.02

[0153] 实验结果,确认了以往氢氧化物形态的比较例1的前体、以及过渡金属:氧以1:1存在的比较例2的 MO 型氧化物系前体的比表面积值小,在它们的表面存在少量小于5nm的微孔和介孔。

[0154] 相较于此,可以确认实施例1的正极活性物质前体与比较例1~2相比,在气孔大小、气孔体积和比表面积方面显著增加3倍以上(参照图2)。可知这样的比表面积和表面微细气孔的增加在锂与前体的固相反应中使反应性提高,这正是能够使正极活性物质的放电容量和寿命特性提高的要素(factor)。

[0155] [实验例3]二次电池的 electrochemical performance evaluation (1) - 初期放电容量评价

[0156] 使用具备实施例1和比较例1~2中制造的正极活性物质的锂二次电池评价 electrochemical performance。

[0157] 此时,在电化学性能评价中,以0.2C CC/CV模式在3.0V~4.25V电压区域实施一次充放电测试,从而测定初期放电容量。

[0158] [表2]

	0.2C放电容量@一次循环 (mAh/g)
比较例1	202.6
比较例2	203.7
实施例1	208.5

[0160] 从上述表2和图3可知,具备利用氧化物系正极活性物质前体制造的正极的实施例1和比较例2的电池与具备使用氢氧化物系正极活性物质前体制造的正极的比较例1相比,初期放电容量明显提高。

[0161] 特别是,虽然同样地使用氧化物系正极活性物质前体,但当前体内的氧分率不同时,具备该正极的电池的容量特性也表现得不同。具体而言,可知具备由氧分率比过渡金属高的氧化物系正极活性物质前体 ($MO_x, 1 < x \leq 1.5$) 制造的正极的实施例1的电池与具备由过渡金属:氧以1:1存在的MO前体制造的正极的比较例2的电池相比,初期放电容量明显提高(参照表2和图3)。

[0162] [实验例4]二次电池的电化学性能评价(2)-寿命特性评价

[0163] 使用实施例1和比较例1~2中各自制造的锂二次电池评价电化学性能。

[0164] 此时,在电化学性能评价中,在3.0V~4.4V电压区域以1C/1C循环实施100次充放电测试,从而测定相对于初期容量的保持率。

[0165] 实验结果,可知具备利用氧化物系正极活性物质前体制造的正极的实施例1和比较例2的电池与具备使用氢氧化物系正极活性物质前体制造的正极的比较例1的电池相比,具有更优异的寿命特性。

[0166] 与上述电池的初期容量评价一样,虽然同样地使用氧化物系正极活性物质前体,但当前体内的氧分率不同时,具备该正极的电池的寿命特性也表现得不同。

[0167] 具体而言,可知具有由氧分率比过渡金属高的氧化物系正极活性物质前体 ($MO_x, 1 < x \leq 1.5$) 制造的正极的实施例1的电池与具备由过渡金属:氧以1:1存在的MO前体制造的正极的比较例2的电池相比,寿命特性更加提高(参照图4)。

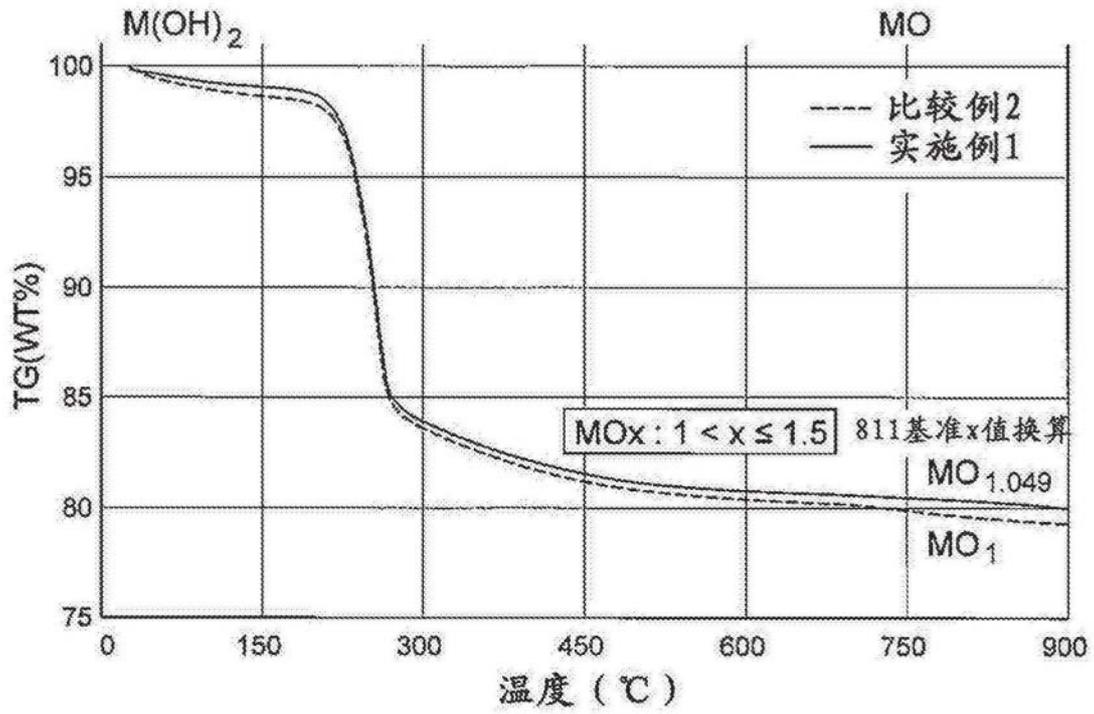


图1

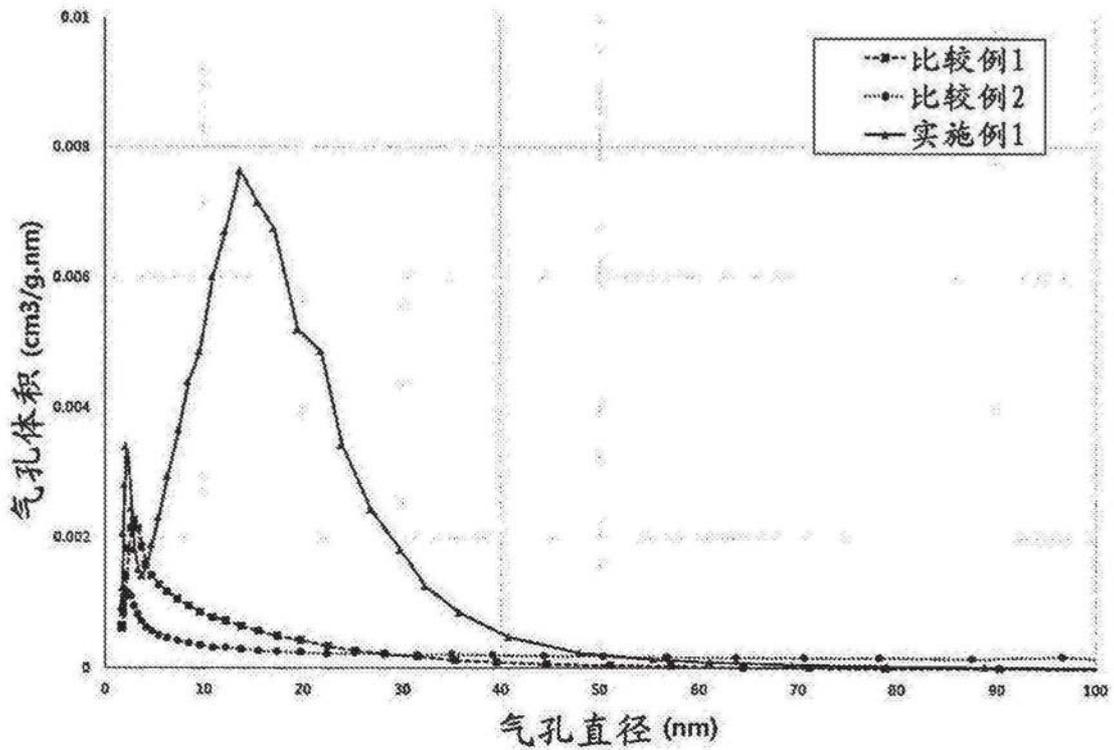


图2

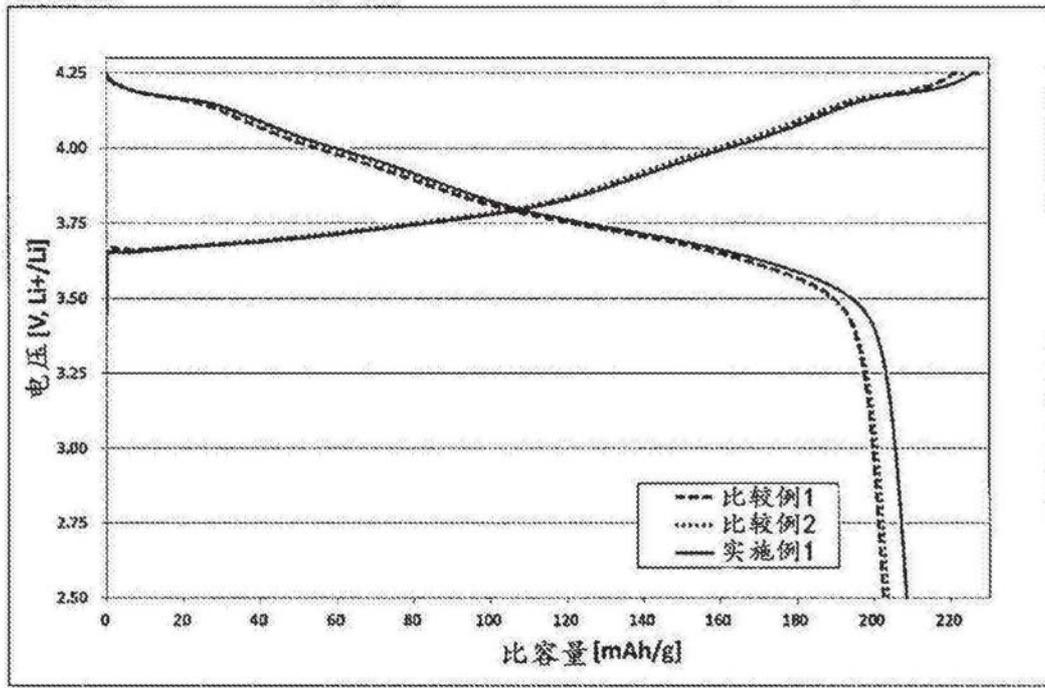


图3

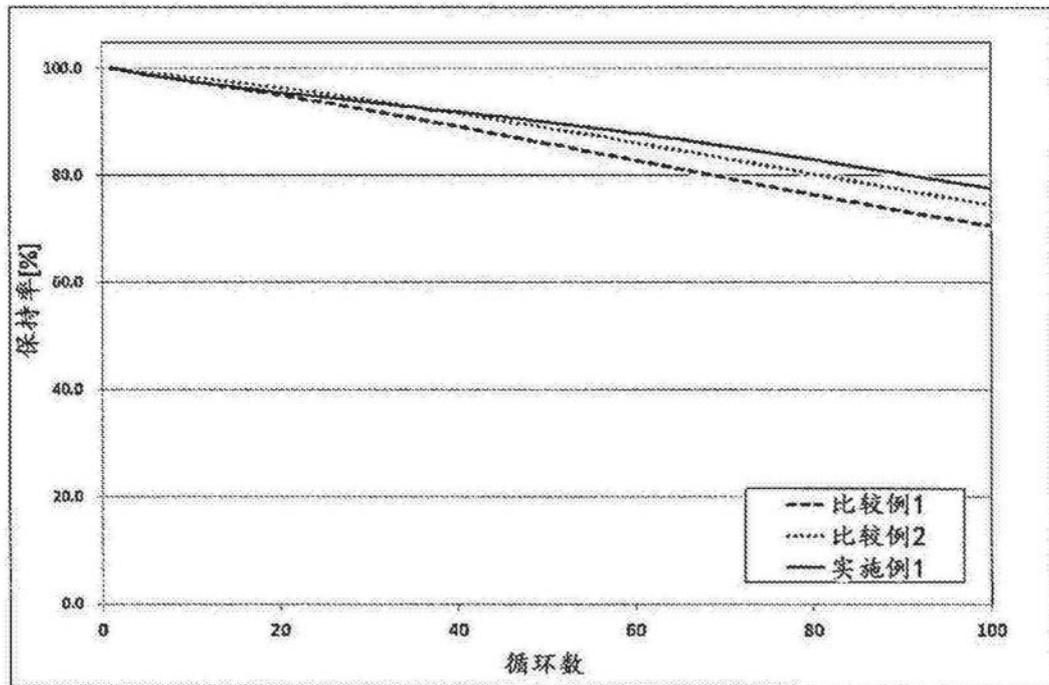


图4