



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110649233 B

(45) 授权公告日 2023. 03. 07

(21) 申请号 201910284525.5

(22) 申请日 2019.04.10

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110649233 A

(43) 申请公布日 2020.01.03

(30) 优先权数据  
10-2018-0073435 2018.06.26 KR  
10-2018-0100631 2018.08.27 KR

(73) 专利权人 SK新能源株式会社  
地址 韩国首尔市

(72) 发明人 卢美正 金直洙 金相璞 崔智勋  
韩国炫

(74) 专利代理机构 北京市中伦律师事务所  
11410

专利代理师 杨黎峰 钟锦舜

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

审查员 王兴娟

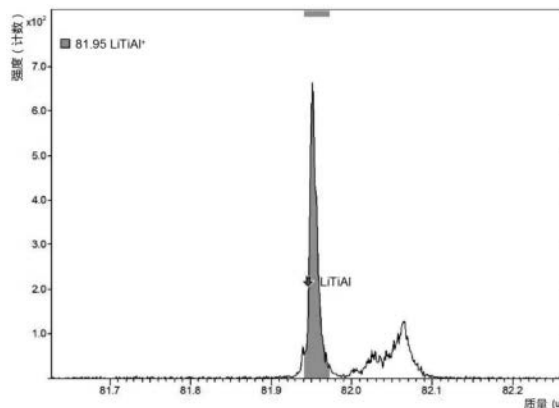
权利要求书2页 说明书17页 附图13页

(54) 发明名称

用于锂二次电池的正极活性材料以及包括其的锂二次电池

(57) 摘要

用于锂二次电池的正极活性材料,包括:在具有特定式的锂金属氧化物颗粒的表面上形成的锂-铝-钛氧化物。即使在高温条件下,该正极活性材料也可以具有改善的结构稳定性。



1. 一种用于锂二次电池的正极活性材料,包括:  
由下式1表示的化合物的晶体形成的锂金属氧化物颗粒;和  
在所述锂金属氧化物颗粒的表面的至少一部分上形成的由下式2表示的锂-铝-钛氧化物;

其中在所述正极活性材料的表面的飞行时间二次离子质谱分析中,检测到 $\text{LiTiAl}^+$ 峰,  
其中所述锂-铝-钛氧化物通过在 $600^\circ\text{C}$ 至 $800^\circ\text{C}$ 的温度下将锂金属氧化物颗粒与粒径  
分别为 $30\text{nm}$ 至 $70\text{nm}$ 的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 干混并进行氧化而形成,

其中,基于所述锂金属氧化物颗粒的重量, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 的用量分别为 $2500\text{ppm}$ 至  
 $3500\text{ppm}$ 和 $500\text{ppm}$ 至 $1500\text{ppm}$ ,

[式1]



其中,在上式1中, $\text{M}'$ 是选自由Ti、Zr、Al和B所组成的组中的至少一种元素,并且 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $y$ 、 $a$ 、 $b$ 和 $c$ 分别在 $0.7 \leq \alpha \leq 1.1$ 、 $-0.1 \leq \beta \leq 0.5$ 、 $0.8 \leq y \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq a \leq 0.2$ 、 $0.03 \leq b \leq 0.2$ 和  
 $0.95 < y+a+b+c \leq 1.1$ 的范围内,

[式2]



其中,在上式2中, $\gamma$ 、 $v$ 、 $w$ 和 $x$ 分别在 $0.8 < \gamma \leq 1.2$ 、 $0 < v \leq 1$ 、 $0 < w \leq 1$ 、 $0.98 \leq v+w \leq 1.02$ 和  
 $1.5 \leq x \leq 4$ 的范围内。

2. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的正极活性材料,其中所述锂金属氧化物颗粒的表面的至少一部分涂覆有所述锂-铝-钛氧化物。

3. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的正极活性材料,其中,在上式1中, $a$ 、 $b$ 和 $y$ 分别在 $0.8 \leq y \leq 0.88$ 、 $0.09 \leq a \leq 0.1$ 和 $0.03 \leq b \leq 0.1$ 的范围内。

4. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的正极活性材料,还包括在所述锂金属氧化物颗粒的表面上形成的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{LiAlO}_2$ 中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的正极活性材料,还包括在所述锂金属氧化物颗粒的表面上形成的 $\text{LiTiO}_2$ 。

6. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的正极活性材料,还包括在所述锂金属氧化物颗粒的表面上形成的含硼氧化物。

7. 根据权利要求6所述的用于锂二次电池的正极活性材料,其中所述含硼氧化物包括选自由 $\text{B}_4\text{O}_{10}$ 、 $\text{AlBO}_3$ 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 所组成的组中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的正极活性材料,其中通过进一步包括 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 中的至少一种来进行所述干混。

9. 根据权利要求8所述的用于锂二次电池的正极活性材料,其中,基于所述锂金属氧化物颗粒的重量, $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 的用量分别为 $300\text{ppm}$ 至 $700\text{ppm}$ 和 $300\text{ppm}$ 至 $700\text{ppm}$ 。

10. 根据权利要求8所述的用于锂二次电池的正极活性材料,其中 $\text{ZrO}_2$ 的粒径为 $70\text{nm}$ 至 $130\text{nm}$ 。

11. 根据权利要求8所述的用于锂二次电池的正极活性材料,其中所述锂-铝-钛氧化物通过如下而形成:在高温条件下将所述锂金属氧化物颗粒与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{ZrO}_2$ 干混并进行氧化,然后在高温条件下进一步干混 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 并进行氧化。

12. 根据权利要求11所述的用于锂二次电池的正极活性材料, 其中将 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{ZrO}_2$ 在 $600^\circ\text{C}$ 至 $800^\circ\text{C}$ 的温度下混合, 并将 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 在 $250^\circ\text{C}$ 至 $330^\circ\text{C}$ 的温度下混合。

13. 一种锂二次电池, 包括:

电极组件, 所述电极组件包括由根据权利要求1所述的用于锂二次电池的正极活性材料制成的正极、负极和布置在所述正极与所述负极之间的分隔膜;

壳体, 在所述壳体中容纳有所述电极组件; 以及

电解质, 所述电极组件在所述壳体中浸渍在所述电解质中。

## 用于锂二次电池的正极活性材料以及包括其的锂二次电池

[0001] 相关申请的交叉引用和优先权声明

[0002] 本申请要求于2018年6月26日在韩国知识产权局 (KIPO) 提交的韩国专利申请第10-2018-0073435号和于2018年8月27日在韩国知识产权局 (KIPO) 提交的韩国专利申请第10-2018-0100631号的优先权,其全部公开内容通过引用并入本文中。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及用于锂二次电池的正极活性材料和包含该正极活性材料的锂二次电池,具体地,涉及基于锂金属氧化物的正极活性材料和包含该锂金属氧化物的正极活性材料的锂二次电池。

### 背景技术

[0004] 二次电池是可以重复充电和放电的电池。随着信息和通信行业以及显示器行业的快速发展,二次电池已作为电源广泛应用于各种便携式电信电子设备,例如便携式摄像机、移动电话、膝上型电脑。近来,还已开发包括二次电池的电池组并将其作为电源应用于诸如混合动力车辆之类的环保汽车。

[0005] 二次电池的示例可以包括锂二次电池、镍镉电池和镍氢电池。其中,锂二次电池具有高工作电压和每单位重量的高能量密度,并且具有充电速度和轻质方面的优点。鉴于此,锂二次电池已被积极开发并用作电源。

[0006] 例如,锂二次电池可以包括:电极组件,包括正极、负极和分隔膜(隔膜);以及电解质,电极组件浸渍在电解质中。锂二次电池还可以包括例如袋状的护套,在护套中容纳有电极组件和电解质。

[0007] 在锂二次电池中,锂金属氧化物用作正极活性材料,并且优选具有高容量、高输出和高寿命特性。因此,存在这样的需求:即使在对锂金属氧化物进行重复充电和放电时也保持化学稳定性。

[0008] 然而,当锂金属氧化物暴露于大气或与电解质接触时,由于锂金属氧化物颗粒表面上的副反应,可能产生锂或镍的副产物。在这种情况下,锂二次电池的寿命和操作稳定性可能会劣化。

[0009] 例如,韩国专利公开公布第10-2017-0093085号公开了包括过渡金属化合物和离子吸附粘合剂的正极活性材料,但是如上所述在确保正极活性材料的足够的操作稳定性方面存在限制。

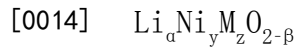
### 发明内容

[0010] 根据本发明的一个方面,提供了一种用于锂二次电池的正极活性材料,其具有改善的电气和机械可靠性及稳定性。

[0011] 根据本发明的一个方面,提供了一种具有改进的电气和机械可靠性及稳定性的锂二次电池。

[0012] 根据示例性实施方式,用于锂二次电池的正极活性材料包括:由下式1表示的化合物的晶体形成的锂金属氧化物颗粒;以及在锂金属氧化物颗粒的表面的至少一部分上形成的锂-铝-钛氧化物:

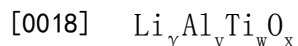
[0013] [式1]



[0015] (其中,在上式1中,M是选自由Co、Mn、Ti、Zr、Al和B所组成的组中的至少一种元素,并且 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $y$ 和 $z$ 分别在 $0.7 \leq \alpha \leq 1.1$ 、 $-0.1 \leq \beta \leq 0.5$ 、 $0.7 \leq y \leq 0.95$ 和 $0.95 < y+z \leq 1.1$ 的范围内)。

[0016] 在一些实施方式中,锂-铝-钛氧化物可由下式2表示:

[0017] [式2]



[0019] (其中,在上式2中, $\gamma$ 、 $v$ 、 $w$ 和 $x$ 分别在 $0.8 < \gamma \leq 1.2$ 、 $0 < v \leq 1$ 、 $0 < w \leq 1$ 、 $0.98 \leq v+w \leq 1.02$ 和 $1.5 \leq x \leq 4$ 的范围内)。

[0020] 在一些实施方式中,在上式1中, $M_z$ 可以是 $\text{Co}_a\text{Mn}_b\text{M}'_c$ , $M'$ 可以是选自由Ti、Zr、Al和B所组成的组中的至少一种元素,并且 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 和 $y$ 分别在 $0.05 \leq a \leq 0.2$ 、 $0.03 \leq b \leq 0.2$ 和 $0.95 < y+a+b+c \leq 1.1$ 的范围内。

[0021] 在一些实施方式中,在上式1中, $a$ 、 $b$ 和 $y$ 分别在 $0.8 \leq y \leq 0.88$ 、 $0.09 \leq a \leq 0.1$ 和 $0.03 \leq b \leq 0.1$ 的范围内。

[0022] 在一些实施方式中,用于锂二次电池的正极活性材料还可以包括在锂金属氧化物颗粒的表面上形成的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{LiAlO}_2$ 中的至少一种。

[0023] 在一些实施方式中,用于锂二次电池的正极活性材料还可以包括在锂金属氧化物颗粒的表面上形成的 $\text{LiTiO}_2$ 。

[0024] 在一些实施方式中,用于锂二次电池的正极活性材料还可以包括在锂金属氧化物颗粒的表面上形成的含锆(Zr)氧化物。

[0025] 在一些实施方式中,含锆氧化物可以包括 $\text{AlZrO}$ 。

[0026] 在一些实施方式中,用于锂二次电池的正极活性材料还可以包括在锂金属氧化物颗粒的表面上形成的含硼(B)氧化物。

[0027] 在一些实施方式中,含硼氧化物可以包括选自由 $\text{B}_4\text{O}_{10}$ 、 $\text{AlBO}_3$ 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 所组成的组中的至少一种。

[0028] 在一些实施方式中,锂-铝-钛氧化物可以通过在高温条件下将锂金属氧化物颗粒与粒径分别为30nm至70nm的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 干混后进行氧化而形成。

[0029] 在一些实施方式中,通过进一步包括 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 中的至少一种来进行干混。

[0030] 在一些实施方式中,基于锂金属氧化物颗粒的重量, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 的用量分别为2500ppm(百万分率)至3500ppm、500ppm至1500ppm、300ppm至700ppm和300ppm至700ppm。

[0031] 在一些实施方式中, $\text{ZrO}_2$ 可以具有70nm至130nm的粒径。

[0032] 在一些实施方式中,锂-铝-钛氧化物可以通过如下来形成:在高温条件下将锂金属氧化物颗粒与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{ZrO}_2$ 干混并进行氧化,然后在高温条件下进一步干混 $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,并进行氧化。

[0033] 在一些实施方式中,可以将 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{ZrO}_2$ 在 $600^\circ\text{C}$ 至 $800^\circ\text{C}$ 的温度下混合,并可以将 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 在 $250^\circ\text{C}$ 至 $330^\circ\text{C}$ 的温度下混合。

[0034] 在一些实施方式中,锂金属氧化物颗粒和锂-铝-钛氧化物可以通过如下来形成:在高温条件下将复合金属盐化合物、锂盐化合物以及粒径分别为 $30\text{nm}$ 至 $70\text{nm}$ 的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 干混,并进行氧化。

[0035] 在一些实施方式中,锂金属氧化物颗粒的表面的至少一部分可以涂覆有锂-铝-钛氧化物。

[0036] 根据示例性实施方式,锂二次电池包括电极组件,根据上述实施方式的用于锂二次电池的正极活性材料制成的正极、负极和布置在正极与负极之间的分隔膜;壳体,在壳体中容纳有电极组件;以及电解质,电极组件在壳体中浸渍在电介质中。

[0037] 根据示例性实施方式的用于锂二次电池的正极活性材料可以包括在包含具有特定式的晶体的锂金属氧化物颗粒的表面上形成的锂-铝-钛氧化物。通过锂-铝-钛氧化物,正极活性材料在高温下可具有改善的稳定性。

[0038] 锂-铝-钛氧化物还可以包括含有铝、钛或硼的氧化物。可以改善正极活性材料在高温条件下的稳定性,使得包含上述氧化物的锂二次电池在高温条件下可以具有改善的寿命。

[0039] 锂-铝-钛氧化物可以通过在高温下将锂金属氧化物颗粒与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和/或 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 在干燥条件下混合而形成。由此,可以形成牢固地结合到锂金属氧化物颗粒的锂-铝-钛氧化物,使得锂二次电池可以在高温下具有进一步改善的稳定性和寿命。

## 附图说明

[0040] 通过以下结合附图的详细描述,将更清楚地理解本发明的上述和其他目的、特征和其他优点,其中:

[0041] 图1是示出根据示例性实施方式的锂二次电池的示意性横截面图;

[0042] 图2A是示出了使用实施例7的用于锂二次电池的正极活性材料制备的正极的表面的飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)图像;

[0043] 图2B是示出图2A的图像中的 $\text{LiTiAl}^+$ 化合物分布的图像;

[0044] 图2C是示出对在与图2B的图像对应的区域中的 $\text{LiTiAl}^+$ 化合物含量的分析结果的图表;

[0045] 图3A是示出使用实施例23的用于锂二次电池的正极活性材料制备的正极的表面的TOF-SIMS图像;

[0046] 图3B是示出图3A的图像中 $\text{LiTiAl}^+$ 化合物的分布的图像;

[0047] 图4是示出对使用比较例1的正极活性材料制备的正极的表面上存在的 $\text{LiTiAl}^+$ 化合物含量的分析结果的图表;

[0048] 图5A是使用比较例36的用于锂二次电池的正极活性材料制备的正极的表面的TOF-SIMS图像;

[0049] 图5B是示出图5A的图像中的 $\text{LiTiAl}^+$ 化合物分布的图像;

[0050] 图5C是示出对在与图5B的图像对应的区域中的 $\text{LiTiAl}^+$ 化合物含量的分析结果的图表;

[0051] 图6A是示出实施例7的用于锂二次电池的正极活性材料的横截面的扫描电子显微镜 (SEM) 图像;

[0052] 图6B是示出实施例7的用于锂二次电池的正极活性材料在60°C的温度下充电放电350个循环后的横截面的SEM图像;

[0053] 图6C是示出图6B中的矩形区域的放大的SEM图像;

[0054] 图7A是示出比较例1的正极活性材料在60°C的温度下充电放电350个循环后的横截面的SEM图像;

[0055] 图7B是示出图7A中的矩形区域的放大的SEM图像;

[0056] 图8A是示出比较例36的正极活性材料在60°C的温度下充电放电350个循环后的横截面的SEM图像;和

[0057] 图8B是示出图8A中的矩形区域的放大的SEM图像。

### 具体实施方式

[0058] 根据本发明的示例性实施方式,提供一种用于锂二次电池的正极活性材料和包括该正极活性材料的锂二次电池,用于锂二次电池的正极活性材料包含在由具有特定式的锂金属氧化物颗粒的表面上形成的锂-铝-钛氧化物,从而即使在高温条件下也改善结构稳定性。

[0059] 在下文中,将参考附图详细描述本发明的优选实施方式。然而,由于本公开的附图仅用于示出本发明的优选的各种实施方式中的一个,以用于容易地理解具有上述发明的本发明的技术精神,因此不应将其理解为限于附图中示出的这种说明。

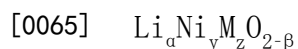
[0060] 图1是示出根据示例性实施方式的锂二次电池的示意性横截面图。

[0061] 参考图1,本发明的锂二次电池可以包括正极130、负极140和介于正极与负极之间的分隔膜150。

[0062] 正极130可以包括正极集电器110和通过将正极活性材料涂到正极集电器110上而形成的正极活性材料层115。

[0063] 根据示例性实施方式,正极活性材料可以包括由下面的式1表示的化合物的晶体形成的锂金属氧化物颗粒。

[0064] [式1]



[0066] 在上式1中,M是选自由Co、Mn、Ti、Zr、Al和B所组成的组中的至少一种元素,并且 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $y$ 和 $z$ 可以分别在 $0.7 \leq \alpha \leq 1.1$ 、 $-0.1 \leq \beta \leq 0.5$ 、 $0.7 \leq y \leq 0.95$ 和 $0.95 < y+z \leq 1.1$ 的范围内。

[0067] 如本文所用的术语“过量”是指以除锂之外的金属的最大含量或摩尔比包含。如本文所用的术语“含量”或“浓度”可以表示锂金属氧化物的摩尔比。

[0068] 例如,镍可以作为与锂二次电池的容量相关的金属提供。镍含量越高,锂二次电池的容量和输出越好。然而,如果镍的含量过度增加,则锂二次电池的寿命可能会降低,并且在机械和电气稳定性方面可能是不利的。例如,当镍的含量过度增加时,在由外部对象引起的穿刺发生时,可能无法充分地抑制诸如起火、短路等故障。因此,根据示例性实施方式,锰(Mn)可以与其一起作为整体而分布,以补偿由镍引起的化学和机械不稳定性。

[0069] 另外,锰(Mn)可以作为与锂二次电池的机械和电气稳定性相关的金属提供。例如,

锰可以抑制或减少当正极被外部对象穿刺时发生的诸如起火、短路等的故障。因而,可增加锂二次电池的寿命。此外,钴(Co)可以是与锂二次电池的导电性或电阻相关的金属。

[0070] 如果镍浓度的下限小于约0.7,则锂二次电池的容量和输出可能过度降低。如果镍浓度的上限超过约0.95,则可能导致寿命缩短和机械不稳定性增加。

[0071] 根据一些实施方式,在上式1中, $M_z$ 可以是 $Co_aMn_bM'_c$ , $M'$ 可以是选自Ti、Zr、Al和B组成的组中的至少一种元素,并且a、b、c和y可以分别在 $0.05 \leq a \leq 0.2$ 、 $0.03 \leq b \leq 0.2$ 和 $0.95 < y+a+b+c \leq 1.1$ 的范围内。因此,由式1表示的化合物是具有镍、钴和锰作为主要组分的NCM活性材料,并且在输出、容量、寿命和稳定性方面可以表现出平衡的特性。

[0072] 优选地,在上式1中,a、b和y可以分别控制在 $0.8 \leq y \leq 0.88$ 、 $0.09 \leq a \leq 0.1$ 以及 $0.03 \leq b \leq 0.1$ 的范围内。因此,由式1表示的化合物可以是具有80%或更高的Ni摩尔比的NCM化合物,同时表现出高密度能量特性。

[0073] 在一些实施方式中,锂金属氧化物颗粒可具有单颗粒结构。单颗粒结构可以包括单晶结构。

[0074] 在一些实施方式中,锂金属氧化物颗粒可具有通过初级颗粒(例如,由式1表示的化合物的晶体)附聚形成的二级颗粒结构。锂金属氧化物颗粒的平均粒径( $D_{50}$ )可为约 $6\mu\text{m}$ 至约 $25\mu\text{m}$ ,优选约 $10\mu\text{m}$ 至 $16\mu\text{m}$ 。

[0075] 例如,暴露于锂金属氧化物颗粒表面的锂镍氧化物可与空气或水分反应,然后分解成氢氧化锂、碳酸锂、氧化镍等,从而产生副产物。此外,暴露于锂金属氧化物颗粒表面的镍离子可与电解质反应,从而引起在颗粒的表面层中的相变和晶体结构变形。

[0076] 在示例性实施方式中,锂金属氧化物颗粒可在其表面的至少一部分上包含锂-铝-钛氧化物。

[0077] 在示例性实施方式中,锂-铝-钛氧化物可以形成涂覆锂金属氧化物颗粒的表面的至少一部分的氧化物涂层。氧化物涂层可以包括其中锂-铝-钛氧化物连续地覆盖锂金属氧化物的表面的至少一部分的结构,或者其中锂-铝-钛氧化物如多个岛状物那样彼此分开存在的结构。

[0078] 锂-铝-钛氧化物例如可以包括Al、Ti、Zr或B的氧化物和其合金的氧化物。这些氧化物可以单独使用,也可以其两种或更多种组合使用。

[0079] 锂-金属氧化物颗粒被锂-铝-钛氧化物钝化,使得可以进一步提高穿刺稳定性和寿命,并且可以确保颗粒的结构稳定性。

[0080] 在一些实施方式中,元素、合金或上述锂-铝-钛氧化物的氧化物可以作为掺杂剂嵌入锂金属氧化物颗粒中。

[0081] 在示例性实施方式中,锂-铝-钛氧化物可以形成为相对于作为边界的锂金属氧化物颗粒表面的单独层,并且可以通过穿刺锂金属氧化物颗粒的表面达预定深度而形成。例如,氧化物涂层可以具有90nm至200nm的厚度,并且穿刺深度为90nm至200nm。

[0082] 通常,Al、Ti和Zr在离子半径方面类似于Ni、Co和Mn的过渡金属,并且具有+3或+4的氧化数,其类似于过渡金属的氧化数。因此,这些金属在该结构中容易地掺杂到过渡金属的空位中。

[0083] Al作为氧化物或锂复合氧化物存在于锂金属氧化物颗粒的表面上,以防止正极活性材料的表面结构在电化学反应期间由于与电解质之间的副反应而坍塌,而其一部分可以



与电解质反应以形成另一个稳定的表面层(例如,  $AlF_3$ )。因此, Al可以有效地用作颗粒表面上的涂层的材料和掺杂层。

[0084] Ti和Zr是氧化数为+4的材料, 并且可以通过替换具有高Ni含量的锂金属氧化物中的  $Mn^{4+}$  来平衡氧化数, 使得可以将Ni的氧化数保持在+2。因此, 可以增加由  $Ni^{2+}$  引起的对电池容量的提升。另外, Ti可以抑制由占据  $Li^+$  位点的  $Ni^{2+}$  引起的输出降低。另外, 由于Zr与氧具有强结合力, 因此可以防止在室温和高温下的电化学反应期间由氧解吸引起的结构变化, 从而提高正极活性材料的寿命稳定性。

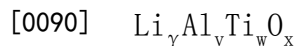
[0085] 此外, 包含Ti的氧化物具有优异的导电性。因此, 当用包含Ti的氧化物涂覆锂金属氧化物颗粒的表面时, 可以使由于涂覆而引起的电阻增加最小化, 从而抑制输出特性的降低。

[0086] 在本发明中, 锂-铝-钛氧化物可以指包含锂、铝和钛作为金属元素的氧化物, 并且是指其中铝的摩尔数和钛的摩尔数之和与锂的摩尔数基本相同的氧化物。另外, 氧化物中包含的氧可以具有补偿金属元素的氧化数的摩尔数。根据一些实施方式, 锂-铝-钛氧化物可以是由锂、铝、钛和氧组成的材料。

[0087] 包含铝和钛的锂-铝-钛氧化物可以增强锂金属氧化物颗粒的结构稳定性并改善输出特性和容量特性。因此, 即使在高温条件下储存或操作时, 也可以保持锂金属氧化物颗粒的结构稳定性以及输出特性和容量特性。

[0088] 在一些实施方式中, 锂-铝-钛氧化物可由下式2表示。

[0089] [式2]



[0091] 在上式2中,  $\gamma$ 、 $v$ 、 $w$ 和 $x$ 可以分别在  $0.8 < \gamma \leq 1.2$ 、 $0 < v \leq 1$ 、 $0 < w \leq 1$ 、 $0.98 \leq v+w \leq 1.02$ 和  $1.5 \leq x \leq 4$ 的范围内。更优选地,  $v$ 和 $w$ 可以分别在  $0.1 \leq v \leq 0.9$ 和  $0.1 \leq w \leq 0.9$ 的范围内, 并且 $v$ 和 $w$ 的总和可以是1(即,  $v+w=1$ )。当铝和钛的含量比在上述范围内时, 可以改善正极活性材料在高温条件下的结构稳定性。

[0092] 根据示例性实施方式, 在上式2中, 铝的比率( $v$ )和钛的比率( $w$ )可以根据在形成涂层期间引入的铝的原料(例如,  $Al_2O_3$ )和钛的原料(例如,  $TiO_2$ )的量来改变。

[0093] 在示例性实施方式中, 锂金属氧化物颗粒还可以在其表面上包括含铝(Al)氧化物和含钛(Ti)氧化物中的至少一种。例如, 含铝氧化物可以包括  $Al_2O_3$ 和  $LiAlO_2$ 中的至少一种, 并且含钛氧化物可以包括  $LiTiO_2$ 。当含铝氧化物和含钛氧化物中的至少一种形成在锂金属氧化物上时, 可以同时改善锂金属氧化物的表面结构稳定性以及输出特性和容量特性。

[0094] 在一些实施方式中, 锂金属氧化物颗粒还可以在其表面上包括含锆(Zr)氧化物。例如, 含锆氧化物可以包括  $AlZrO$ 。当在正极活性材料上形成含锆氧化物时, 可以改善正极活性材料的结构稳定性。

[0095] 根据一些实施方式, 锂金属氧化物颗粒还可以在其表面上包括含硼(B)氧化物。例如, 含硼氧化物可以包括  $B_4O_{10}$ 、 $AlBO_3$ 或  $Li_2B_4O_7$ 。含硼氧化物可以填充在锂金属氧化物颗粒的表面上形成的凹凸部中, 并且锂金属氧化物颗粒的表面可以至少部分地平滑。因此, 可以略微减小锂金属氧化物颗粒的表面积, 从而在操作电池时减少锂金属氧化物和电解质之间的副反应。

[0096] 在下文中, 将提供制造根据本发明的上述实施方式的正极活性材料的方法。

[0097] 根据示例性实施方式,可以制备活性材料的金属盐。活性材料的金属盐可以包括镍盐、锰盐和钴盐。镍盐的示例可以包括硫酸镍、氢氧化镍、硝酸镍、乙酸镍及其水合物等。锰盐的示例可以包括硫酸锰、乙酸锰及其水合物等。钴盐的示例可以包括硫酸钴、硝酸钴、碳酸钴、其水合物等。

[0098] 金属盐可以与沉淀剂和/或螯合剂以满足每种金属的含量或参考式1所述的浓度比的比例混合以制备水溶液。水溶液可以在反应器中共沉淀以制备复合金属盐化合物(例如,NCM前体)。

[0099] 沉淀剂可以包括碱性化合物,例如氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )等。螯合剂可以包括,例如,氨水(例如, $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ )、碳酸铵(例如, $\text{NH}_3\text{HCO}_3$ )等。

[0100] 此后,可以将锂盐化合物与复合金属盐化合物混合并通过共沉淀进行反应以制备锂金属氧化物颗粒。锂盐化合物可以包括,例如,碳酸锂、硝酸锂、乙酸锂、氧化锂、氢氧化锂等。这些化合物可以单独使用,也可以其两种或两种以上组合使用。

[0101] 例如,可以使用粒径为约30nm至70nm的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 在锂金属氧化物颗粒上进行Al和Ti表面处理。当 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 的粒径在上述范围内时,可以更致密地形成锂-铝-钛氧化物,从而改善对正极活性材料的内部结构的保护特性。在比较例中,如果 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 的粒径超出上述范围,则可能不会形成锂-铝-钛氧化物。

[0102] 在表面处理的均匀性方面,使用粒径彼此相似的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 可以是有利的。通过Al和Ti的表面处理,可以在锂金属氧化物颗粒的表面上均匀地形成锂-铝-钛氧化物。

[0103] 另外,在一些实施方式中,在表面处理中,粒径为约70nm至130nm的 $\text{ZrO}_2$ 可与Al和Ti一起使用。因此,锂-铝-钛氧化物与Zr和含Zr氧化物(例如 $\text{AlZrO}$ )中的至少一种一起形成,从而可以提高氧化物涂层的强度。

[0104] 可以通过高速旋转设备将 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{ZrO}_2$ 涂覆在活性材料的表面上,然后使其经受高温热处理以形成氧化物涂层或实现掺杂。

[0105] 在一些实施方式中,热处理可以在约600°C至800°C的温度下进行。

[0106] 根据一些实施方式,残留在锂金属氧化物上形成的氧化物涂层中或其表面中的 $\text{LiOH}$ 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 可通过用水性或有机溶剂洗涤来除去。在这种情况下,可能增加在操作电池时可能发生副反应的区域,并且可以使用硼进行另外的涂覆以抑制副反应。

[0107] 例如, $\text{H}_3\text{BO}_3$ 可以在高温下与锂金属氧化物颗粒干混并经氧化以在锂金属氧化物颗粒的表面上形成含硼氧化物。例如,干混可以在250°C至330°C的高温下进行。含硼氧化物可以至少部分地覆盖锂金属氧化物颗粒,并且含硼氧化物可以与锂-铝-钛氧化物整合以形成氧化物涂层。例如,含硼氧化物可以在锂-铝-钛氧化物涂层内以掺杂形态存在。

[0108] 在一些实施方式中,锂-铝-钛氧化物可仅使用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 形成,并且优选地,可以将 $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 与其一起使用以在锂金属氧化物颗粒的表面上形成氧化物。

[0109] 在一些实施方式中, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 可通过一个热干混过程形成氧化物。在一些实施方式中,在通过第一热干混过程由 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{ZrO}_2$ 形成第一氧化物之后, $\text{H}_3\text{BO}_3$ 通过第二热干混过程形成第二氧化物。第一氧化物和第二氧化物可以作为单独的层(第一氧化物涂层和第二氧化物涂层)提供,并且第二氧化物涂层可以渗透到第一氧化物涂层中与其整合,使得可以作为一个层提供。

[0110] 根据示例性实施方式,基于锂金属氧化物颗粒的重量, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 的

用量可以分别为2500ppm至3500ppm、500ppm至1500ppm、300ppm至700ppm和300ppm至700ppm。如果其用量小于上述范围,则不会适当地形成氧化物。当其用量超过上述范围时,氧化物可能太厚地形成,从而降低了正极活性材料的电气特性。

[0111] 当使用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 中的全部形成氧化物时,可以更有效地形成锂-铝-钛氧化物,并因此改善正极活性材料的结构稳定性(特别是在高温下)和寿命。

[0112] 根据一些实施方式,锂金属氧化物颗粒和氧化物可以通过在高温条件下将复合金属盐化合物、锂盐化合物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 干混并进行氧化来制备。另外, $\text{ZrO}_2$ 或 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 可以同时与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 一起混合。

[0113] 通过在高温条件下将复合金属盐化合物、锂盐化合物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 干混并进行氧化,用于制备锂金属氧化物颗粒并然后形成氧化物的两步法可以整合成一步法,使得可以提高经济优势和效率。

[0114] 可以通过将正极活性材料与粘合剂、导电材料和/或分散剂在溶剂中混合并搅拌来制备浆料。可以将浆料涂覆在正极集电器110上,然后进行压缩并干燥以制造正极130。

[0115] 正极集电器110可以包括例如不锈钢、镍、铝、钛、铜或其合金,并且优选包括铝或铝合金。

[0116] 粘合剂可以例如选自有机粘合剂,例如偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HFP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯等;或水性粘合剂,例如苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR),并且可以与增稠剂例如羧甲基纤维素(CMC)一起使用。

[0117] 例如,PVDF类粘合剂可用作正极形成用粘合剂。在这种情况下,可以减少用于形成正极活性材料层的粘合剂的量,并且可以相对增加正极活性材料的量,从而改善二次电池的输出和容量。

[0118] 可以包括导电材料以促进活性材料颗粒之间的电子转移。例如,导电材料可以包括:碳类导电材料,例如石墨、炭黑、石墨烯或碳纳米管和/或金属类导电材料,例如锡、氧化锡、氧化钛或诸如 $\text{LaSrCoO}_3$ 和 $\text{LaSrMnO}_3$ 的钙钛矿材料。

[0119] 根据示例性实施方式,负极140可以包括负极集电器120和通过用负极活性材料涂覆负极集电器120而形成的负极活性材料层125。

[0120] 可用于本发明的负极活性材料没有特别限制,可以包括相关领域中已知的任何材料,只要其可吸收和解吸锂离子即可。例如,可以使用:碳基材料,例如结晶碳、无定形碳、碳复合材料、碳纤维等;锂合金;硅或锡。无定形碳的示例可以包括硬碳、焦炭、在1500°C或更低温度下煅烧的中间相碳微珠(MCMB)、中间相沥青基碳纤维(MPCF)等。结晶碳可以包括石墨基碳,例如天然石墨、石墨焦炭、石墨MCMB、石墨MPCF等。在锂合金中包含的其他元素可以包括:例如铝、锌、铋、镉、锑、硅、铅、锡、镓、铟等。

[0121] 负极集电器120可以包括例如金、不锈钢、镍、铝、钛、铜或其合金,并且优选包括铜或铜合金。

[0122] 在一些实施方式中,可以通过将负极活性材料与粘合剂、导电材料和/或分散剂在溶剂中混合并搅拌来制备浆料。可以将浆料涂覆在负极集电器120上,然后进行压缩和干燥以制造负极140。

[0123] 作为粘合剂和导电材料,可以使用与上述材料基本相同或相似的材料。在一些实施方式中,用于形成负极的粘合剂例如可以包括诸如苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)的水性粘合

剂,以与碳基活性材料一致,并且可与诸如羧甲基纤维素(CMC)的增稠剂一起使用。

[0124] 分隔膜150可以插入在正极130和负极140之间。分隔膜150可以包括由聚烯烃聚合物制成的多孔聚合物膜,聚烯烃聚合物例如为乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物。分隔膜可以包括由具有高熔点的玻璃纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯等制成的非织造织物。

[0125] 在一些实施例中,负极140的面积和/或体积(例如,与分隔膜150的接触面积)可以大于正极130的面积和/或体积。由此,例如,从正极130产生的锂离子可以平稳地移动到负极140而不会在中间沉淀。因此,可以更容易地实现通过使用上述正极活性材料来同时改善输出和稳定性的效果。

[0126] 根据示例性实施方式,电极单元160由正极130、负极140和分隔膜150限定,并且多个电极单元160堆叠以例如形成凝胶卷型电极组件。例如,电极组件可以通过分隔膜的缠绕、层压、折叠等形成。

[0127] 电极组件与电解质一起被容纳在外壳体170中,使得可以限定锂二次电池。根据示例性实施方式,非水性电解质可用作电解质。

[0128] 非水性电解质包括作为电解质的锂盐和有机溶剂。锂盐例如由 $\text{Li}^+\text{X}^-$ 表示,并且可以包括 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等作为示例。

[0129] 有机溶剂的示例可以使用碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC),碳酸二乙酯(DEC),碳酸二甲酯(DMC),碳酸乙基甲酯(EMC),碳酸甲基丙酯,碳酸二丙酯,二甲基亚砷,乙腈,二甲氧基乙烷,二乙氧基乙烷,碳酸亚乙烯酯,环丁砜(sulforane), $\gamma$ -丁内酯,亚硫酸丙烯酯和四氢呋喃,或其两种或更多种的混合物中的任何一种。这些化合物可以单独使用,也可以其两种或更多种组合使用。

[0130] 电极极耳可以分别由属于每个电极单元的正极集电器110和负极集电器120形成,并且可以延伸到壳体170的一侧。电极极耳可以与外壳体170的一侧熔合在一起,以形成延伸至或暴露于外壳体170外部的电极引线。

[0131] 锂二次电池可以例如被制成:采用罐的圆柱形、正方形、袋形或纽扣形。

[0132] 在下文中,提出优选实施例以更具体地描述本发明。然而,以下实施例仅用于说明本发明,并且本领域技术人员显然将理解:在本发明的范围和精神内可以进行各种改变和修改。这些改变和修改适当地包括在所附权利要求中。

[0133] 实施例1至22和比较例1至35

[0134] (1) 正极活性材料的制备

[0135] 1. 锂金属氧化物颗粒的制备

[0136] 使用蒸馏水将 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{CoSO}_4$ 和 $\text{MnSO}_4$ 以下表1中所示的比例(摩尔比)混合,在该蒸馏水中通过用 $\text{N}_2$ 鼓泡24小时来除去内部溶解的氧。将该溶液在 $50^\circ\text{C}$ 下引入反应器中,并使用 $\text{NaOH}$ 和 $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 作为沉淀剂和螯合剂进行共沉淀反应48小时,以形成粒径为约 $10\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的镍-钴-锰氢氧化物(复合金属盐化合物)。将复合金属盐化合物在 $80^\circ\text{C}$ 下干燥12小时,然后再在 $110^\circ\text{C}$ 下干燥12小时。

[0137] 此后,进一步向其中添加氢氧化锂,使得所混合的金属盐化合物与氢氧化锂的比

例为1:1.05,然后将其均匀搅拌并混合5分钟。将混合物放入煅烧炉中,以2°C/分钟的升温速率加热至710°C,并在710°C下保持10小时。在升温 and 保持期间,以10mL/分钟的流速连续通氧气。煅烧完成后,将混合物自然冷却至室温,然后进行研磨和分级,以得到锂金属氧化物颗粒。锂金属氧化物颗粒的镍、钴和锰的摩尔比如下表1所示(例如,实施例7的锂金属氧化物颗粒具有式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ )。

[0138] 2.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 和/或 $\text{ZrO}_2$ 处理

[0139] 基于锂金属氧化物颗粒的重量,如下表1中所示将粒径为约30nm至70nm的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 以及/或粒径为约100nm的 $\text{ZrO}_2$ 添加至高速干混机中,并均匀混合5分钟。将混合物放入煅烧炉中,以2°C/分钟的升温速率加热至700°C,并在700°C下保持10小时。在升温 and 保持期间,以10mL/分钟的流速连续通氧气。煅烧完成后,将混合物自然冷却至室温,然后进行研磨和分级,得到式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的经Al/Ti表面处理的正极活性材料(形成锂-铝-钛氧化物)。

[0140] 3.  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 处理

[0141] 将正极活性材料加入水性溶剂中,搅拌30分钟,然后过滤除去溶剂,接着在真空烘箱中在150°C下干燥24小时。将干燥的活性材料和 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 以下表1中所示的量加入高速干混机中,并均匀混合5分钟。将混合物放入煅烧炉中,以2°C/分钟的升温速率升温至300°C,并在300°C下保持5小时。在升温 and 保持期间,以10mL/分钟的流速连续通氧气。在煅烧完成后,将混合物自然冷却至室温,然后进行研磨和分级以制备正极活性材料。

[0142] 实施例23

[0143] 使用蒸馏水将 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{CoSO}_4$ 和 $\text{MnSO}_4$ 以下表1中所示的0.8:0.1:0.1(摩尔比)的比例混合,蒸馏水通过用 $\text{N}_2$ 鼓泡24小时来除去内部溶解的氧。在50°C下将溶液引入反应器中,使用NaOH和 $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 作为沉淀剂和螯合剂进行共沉淀反应48小时,形成粒径为14 $\mu\text{m}$ 的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ (NCM)复合金属盐。将复合金属盐在80°C下干燥12小时,然后再次在110°C下干燥12小时。

[0144] 然后,进一步添加氢氧化锂,使得复合金属盐与氢氧化锂的比例为1:1.05。然后,基于复合金属盐的重量,将粒径分别为30nm至70nm的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 各约3000ppm以及粒径为约100nm的 $\text{ZrO}_2$ 约500ppm加入到高速干混机中并均匀混合5分钟。将混合物放入煅烧炉中,以2°C/分钟的升温速率加热至500°C,并保持5小时,然后以相同的升温速率再次加热至710°C,然后在710°C下保持10小时。在升温 and 保持期间,以10mL/分钟的流速连续通氧气。煅烧完成后,将混合物自然冷却至室温,然后进行研磨和分级,以得到式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的经Al/Ti表面处理的正极活性材料(形成锂-铝-钛氧化物)。

[0145] 将正极活性材料加入水性溶剂中,搅拌30分钟,然后过滤除去溶剂,接着在真空烘箱中在150°C下干燥24小时。在将500ppm的 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 放入后,将经干燥的活性物质加入高速干混机中并均匀混合5分钟。将混合物放入煅烧炉中,以2°C/分钟的升温速率加热至300°C,并在300°C下保持5小时。在升温 and 保持期间,以10mL/分钟的流速连续通氧气。煅烧完成后,将混合物自然冷却至室温,然后进行研磨和分级,得到实施例23的式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的正极活性材料。

[0146] 比较例36

[0147] 以与实施例7中相同的方式制备正极活性材料,不同之处在于,作为 $\text{TiO}_2$ 使用粒径

$D_{50} = 10\mu\text{m}$ 的颗粒。

[0148] [表1]

[0149]

	正极活性材料中的过渡金属 (mol%)			投入 (ppm)			
	Ni	Co	Mn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
实施例 1	70	15	15	3000	1000	500	-
实施例 2	70	15	15	3000	1000	-	500
实施例 3	70	15	15	3000	1000	500	500
实施例 4	80	10	10	3000	1000	-	-
实施例 5	80	10	10	3000	1000	500	-
实施例 6	80	10	10	3000	1000	-	500
实施例 7	80	10	10	3000	1000	500	500
实施例 8	80	10	10	3000	1000	500	800
实施例 9	80	10	10	3000	1000	1500	500
实施例 10	80	10	10	3000	3600	500	500
实施例 11	80	10	10	6000	1000	500	500
实施例 12	83	9	8	3000	1000	-	-

[0150]

实施例 13	83	9	8	3000	1000	500	-
实施例 14	83	9	8	3000	1000	-	500
实施例 15	83	9	8	3000	1000	500	500
实施例 16	88	9	3	3000	1000	-	-
实施例 17	88	9	3	3000	1000	500	-
实施例 18	88	9	3	3000	1000	-	500
实施例 19	88	9	3	3000	1000	500	500
实施例 20	92	5	3	3000	1000	500	-
实施例 21	92	5	3	3000	1000	-	500
实施例 22	92	5	3	3000	1000	500	500
实施例 23	80	10	10	3000	3000	500	500
比较例 1	80	10	10	-	-	-	-
比较例 2	80	10	10	3000	-	-	-
比较例 3	80	10	10	-	1000	-	-
比较例 4	80	10	10	-	-	500	-
比较例 5	80	10	10	-	-	-	500
比较例 6	80	10	10	3000	-	500	-
比较例 7	80	10	10	3000	-	-	500
比较例 8	80	10	10	-	1000	500	-
比较例 9	80	10	10	-	1000	-	500
比较例 10	80	10	10	-	1000	500	500
比较例 11	80	10	10	-	-	500	500
比较例 12	83	9	8	-	-	-	-
比较例 13	83	9	8	3000	-	500	-
比较例 14	83	9	8	3000	-	-	500
比较例 15	83	9	8	-	1000	500	-
比较例 16	83	9	8	-	1000	-	500
比较例 17	83	9	8	-	1000	500	500
比较例 18	88	9	3	-	-	-	-
比较例 19	88	9	3	-	-	500	500
比较例 20	88	9	3	3000	-	500	-
比较例 21	88	9	3	3000	-	-	500
比较例 22	88	9	3	-	1000	500	-
比较例 23	88	9	3	-	1000	-	500
比较例 24	88	9	3	-	1000	500	500
比较例 25	88	9	3	-	-	500	500
比较例 26	92	5	3	-	-	-	-
比较例 27	92	5	3	-	1000	500	500

[0151]	比较例 28	70	15	15	-	-	-	-
	比较例 29	70	15	15	-	1000	500	500
	比较例 30	60	20	20	-	-	-	-
	比较例 31	60	20	20	3000	1000	500	-
	比较例 32	60	20	20	3000	1000	500	500
	比较例 33	50	20	30	-	-	-	-
	比较例 34	50	20	30	3000	1000	500	-
	比较例 35	50	20	30	3000	1000	500	500
	比较例 36	80	10	10	3000	1000 ( $D_{50} = 10 \mu\text{m}$ )	500	500

[0152] (2) 二次电池的制造

[0153] 使用在上表1中描述的实施例和比较例中制备的正极活性材料制造二次电池。具体地,将正极活性材料、作为导电材料的Denka Black (乙炔黑) 和作为粘合剂的PVDF分别以94:3:3的质量比组成混合,以制备正极浆料。然后,将浆料涂布到铝集电器上,并通过干燥和压制制备正极。在压制之后,控制正极使得具有3.5g/cc或更高的电极密度。

[0154] 制备负极浆料,其包含:93wt%的天然石墨作为负极活性材料、5wt%的KS6作为片状导电材料、1wt%的苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR) 作为粘合剂和1wt%的羧甲基纤维素 (CMC) 作为增稠剂。将负极浆料涂布到铜衬底上,然后进行干燥和压制以制备负极。

[0155] 将如上所述制备的正极和负极分别以预定尺寸切口并堆叠,然后在正极和负极之间插入隔膜 (聚乙烯,厚度:25 $\mu\text{m}$ ) 以制备电极单元。此后,分别焊接正极和负极的极耳部分。将焊接的正极/隔膜/负极的组合放入袋中,然后密封袋的除了供注入电解质的一侧之外的三个侧面。此时,在密封部分中包括具有电极极耳的部分。在通过除密封部分之外的剩余一侧注入电解质之后,也将剩余的一侧密封,然后浸渍12小时或更长时间。

[0156] 本文中使用的电解质通过如下制备:将1M  $\text{LiPF}_6$  溶液溶解在EC/EMC/DEC (25/45/30; 体积比) 的混合溶剂中,并添加1wt.%的碳酸亚乙烯酯 (VC)、0.5wt.%的1,3-丙烯磺酸内酯 (PRS) 和0.5wt.%的双(草酸)硼酸锂 (LiBOB)。

[0157] 实验例

[0158] (1) 表面和内部结构分析

[0159] TOF-SIMS分析

[0160] 使用来自ION TOF公司的TOF-SIMS5来执行TOF-SIMS分析。将电极附着到衬底上进行测量,然后脱气约30分钟或更长时间,于是形成真空状态,至压力为 $10^{-9}$ mBar或更低,以去除待分析材料之外的杂质。此后,获取二次离子质谱持续约800秒。

[0161] 图2A是示出了使用实施例7的用于锂二次电池的正极活性材料制备的正极的表面的飞行时间二次离子质谱 (TOF-SIMS) 图像。

[0162] 图2B是示出图2A的图像中的 $\text{LiTiAl}^+$ 化合物分布的图像。

[0163] 图2C是示出对在与图2B的图像对应的区域中的 $\text{LiTiAl}^+$ 化合物含量的分析结果的图表。

[0164] 图3A是示出使用实施例23的用于锂二次电池的正极活性材料制备的正极的表面的TOF-SIMS图像。



[0165] 图3B是示出图3A的图像中LiTiAl<sup>+</sup>化合物分布的图像。

[0166] 图4是示出对使用比较例1的正极活性材料制备的正极的表面上存在的LiTiAl<sup>+</sup>化合物含量的分析结果的图表。

[0167] 图5A是使用比较例36的用于锂二次电池的正极活性材料制备的正极的表面的TOF-SIMS图像。

[0168] 图5B是示出图5A的图像中的LiTiAl<sup>+</sup>化合物分布的图像。

[0169] 图5C是示出对在与图5B的图像对应的区域中的LiTiAl<sup>+</sup>化合物含量的分析结果的图表。

[0170] LiAlTi<sup>+</sup>化合物可以指包含锂、铝和钛的化合物,并且并不意味着将锂、铝和钛的摩尔比指定为1:1:1。

[0171] 参考图2至图5,可以确认,在比较例的情况下,在正极活性材料的表面上基本上不存在锂-铝-钛氧化物,但是在实施例的情况下,在正极活性材料的表面上存在锂-铝-钛氧化物。

[0172] SEM图像分析

[0173] 图6A是示出实施例7的用于锂二次电池的正极活性材料的横截面的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0174] 图6B是示出实施例7的用于锂二次电池的正极活性材料在60°C的温度下充电放电350个循环后的横截面的SEM图像。

[0175] 图6C是示出图6B中的矩形区域的放大的SEM图像。

[0176] 图7A是示出比较例1的正极活性材料在60°C的温度下充电放电350个循环后的横截面的SEM图像。

[0177] 图7B是示出图7A中的矩形区域的放大的SEM图像。

[0178] 图8A是示出比较例36的正极活性材料在60°C的温度下充电放电350个循环后的横截面的SEM图像。

[0179] 图8B是示出图8A中的矩形区域的放大的SEM图像。

[0180] 参考图6至图8,可以看出,在高温下在操作电池前后,在比较例中制备的正极活性材料的颗粒表面和内部结构上产生的损坏和变形显著大于在实施例7中制备的正极活性材料的颗粒表面和内部结构上产生的损坏和变形。因此,可以看出,当形成锂-铝-钛氧化物涂层时,可以有效地保护正极活性材料颗粒的结构。

[0181] TEM-EDS分析

[0182] 通过使用透射电子显微镜-能谱仪(TEM-EDS)分析图6C、图7B和图8B中的矩形区域,并且将所分析的Ni、Co、Mn和F元素的含量(mol%)示于下表2中。

[0183] [表2]

文中部分	Ni	Co	Mn	F
图6C(实施例7)	89.0	7.1	2.1	1.8
图7B(比较例1)	82.8	2.5	2.7	12.0
图8B(比较例36)	87.5	5.3	2.0	5.2

[0185] 参考图6C、图7B和图8B以及上表2,可以确认,与比较例中制备的正极活性材料相比,在高温下操作电池之后在实施例7中制备的正极活性材料的表面上形成沉淀物(图中的

白色带)的程度更低,并且沉淀物中的组分中的F元素含量显著更低。

[0186] 通常,当重复操作锂二次电池时,可能会破坏正极活性材料的内部结构。当电解质渗透到被破坏的结构中而引起副反应时,正极活性材料的金属组分溶出,并且溶出的组分可以与F元素形成氟化盐。因此,增加了正极活性材料中的结构和化学缺陷,使得可能降低二次电池的寿命和输出。

[0187] 然而,在本发明实施例中制备的正极活性材料的情况下,可以确认,在高温条件下重复操作电池后,氟化盐的形成很少并且结构稳定。

[0188] (2) 溶出的过渡金属量的测量-电感耦合等离子体(ICP)光谱分析

[0189] 将经过电化学评价的电极、电解质和分隔膜放入5g碳酸二甲酯(DMC)中,同时在60℃的温度下充电和放电300次,然后搅拌约10分钟。然后,通过过滤器取0.5g液体并再相对于母液稀释200倍以制备100ml样品。使用高温等离子体分析所制备的样品。

[0190] (3) 0.1C初始容量的测量

[0191] 通过对根据实施例和比较例的电池单元进行一次充电(CC/CV 0.1C 4.3V 0.05CA CUT-OFF(截止))和放电(CC 0.1C 3.0V CUT-OFF)来测量初始放电容量(CC:恒定电流,CV:恒定电压)。

[0192] (4) 室温下的4C/0.1C容量保持率

[0193] 测量通过对根据实施例和比较例的电池单元进行一次充电(CC/CV 0.1C 4.3V 0.05CA CUT-OFF)和放电(CC 0.1C 3.0V CUT-OFF)来获得的放电容量,以及通过根据实施例和比较例的电池单元进行一次充电(CC/CV 0.5C 4.3V 0.05CA CUT-OFF)和放电(CC 4C 3.0V CUT-OFF)来获得的初始放电容量。

[0194] 初始效率通过将上面测量的4C放电容量除以0.1C放电容量获得的百分比值来测量。

[0195] (5) 针对高温下的350次循环的容量保持率测量

[0196] 通过对根据实施例和比较例的电池单元在60℃的温度下进行充电(CC/CV 0.5C 4.3V 0.05CA CUT-OFF)和放电(CC 1.0C 3.0V CUT-OFF)来测量放电容量。

[0197] 将循环重复350次,以将350次时的放电容量除以一次时的放电容量的百分比作为容量保持率进行评价。

[0198] 评价结果如下表3所示。

[0199] [表3]

[0200]

	锂金属氧化物上的 锂-铝-钛 氧化物	溶出的过渡金属量 (在 60°C 下的 300 次循环之后)			在室温下的 初始放 电容量 (mAh/g)	在室温下的 4 C/0.1 C 容量保 持率	在高温下的 350 次循环之 后的储存和放 电容量保持率
		Ni	Co	Mn			
实施例 1	○	17836	1486	535	189	88%	68%
实施例 2	○	-	-	-	189	88%	68%
实施例 3	○	16562	1380	497	188	88%	84%
实施例 4	○	28024	1808	823	201	86%	73%
实施例 5	○	26047	2108	728	200	86%	78%
实施例 6	○	24037	1908	625	200	86%	78%
实施例 7	○	24094	2008	723	199	86%	85%
实施例 8	○	22086	1841	663	198	86%	88%
实施例 9	○	23291	1941	699	199	86%	88%
实施例 10	○	25299	2108	759	198	87%	87%
实施例 11	○	22889	1907	687	197	80%	86%
实施例 12	○	-	-	-	203	84%	52%
实施例 13	○	-	-	-	202	84%	57%
实施例 14	○	-	-	-	202	84%	59%
实施例 15	○	24866	2261	995	201	84%	63%
实施例 16	○	-	-	-	206	85%	55%
实施例 17	○	36168	3288	1447	205	85%	58%
实施例 18	○	31647	2877	1266	205	85%	61%
实施例 19	○	26222	2384	1049	204	85%	67%
实施例 20	○	46865	4687	2343	209	81%	42%
实施例 21	○	44702	4470	2235	209	81%	47%
实施例 22	○	36050	3605	1803	208	81%	55%
实施例 23	○	22889	1907	687	197	80%	86%
比较例 1	X	40157	3346	1205	203	85%	36%
比较例 2	X	34133	2844	1024	203	85%	36%
比较例 3	X	35338	2945	1060	203	85%	36%
比较例 4	X	32929	2744	988	203	85%	36%
比较例 5	X	33732	2811	1012	203	85%	36%

	比较例 6	X	-	-	-	203	85%	36%
	比较例 7	X	-	-	-	203	85%	36%
	比较例 8	X	-	-	-	203	85%	36%
	比较例 9	X	-	-	-	203	85%	36%
	比较例 10	X	-	-	-	203	85%	36%
	比较例 11	X	-	-	-	203	85%	36%
	比较例 12	X	45210	4110	1808	205	83%	12%
	比较例 13	X	-	-	-	205	83%	12%
	比较例 14	X	-	-	-	205	83%	12%
	比较例 15	X	-	-	-	205	83%	12%
	比较例 16	X	-	-	-	205	83%	12%
	比较例 17	X	-	-	-	205	83%	12%
	比较例 18	X	45210	4110	1808	208	84%	0%
	比较例 19	X	-	-	-	208	84%	18%
	比较例 20	X	-	-	-	208	84%	18%
[0201]	比较例 21	X	-	-	-	208	84%	18%
	比较例 22	X	-	-	-	208	84%	18%
	比较例 23	X	-	-	-	208	84%	18%
	比较例 24	X	32551	2959	1302	208	84%	18%
	比较例 25	X	-	-	-	208	84%	18%
	比较例 26	X	72100	7210	3605	212	80%	0%
	比较例 27	X	50470	5047	2524	212	80%	0%
	比较例 28	X	25480	2123	764	190	87%	52%
	比较例 29	X	-	-	-	190	87%	52%
	比较例 30	X	18543	1545	556	185	86%	60%
	比较例 31	X	13351	1113	401	185	86%	60%
	比较例 32	X	12980	1082	389	185	86%	78%
	比较例 33	X	12578	1081	634	160	87%	80%
	比较例 34	X	10314	886	520	160	87%	82%
	比较例 35	X	10062	865	507	160	87%	84%
	比较例 36	X	30157	2513	905	200	80%	46%

[0202] 参考上表3,在高温下操作电池之后,与其中没有形成锂-铝-钛氧化物的比较例的二次电池中溶出的过渡金属量相比,实施例的二次电池中溶出的过渡金属量更低,并且从该结果可以看出,由于锂-铝-钛氧化物,可以确保正极活性材料颗粒的表面和内部结构的稳定性。

[0203] 此外,可以确认,例如,由于正极活性材料颗粒的结构稳定性,电池的寿命和高温特性得以改善。

[0204] 此外,还可以确认,当在涂层中掺杂锆和/或硼氧化物或使用 $ZrO_2$ 和/或 $H_3BO_3$ 来形成单独的涂层时,进一步改善了在高温下的寿命维持特性。

[0205] 此外,还可以确认,与包含0.6或0.5的摩尔比的比较例的电池单元的容量保持率和初始放电量相比,包含0.7或更大的摩尔比的实施例的电池单元具有显著更高的容量保持率或更大的初始放电量。

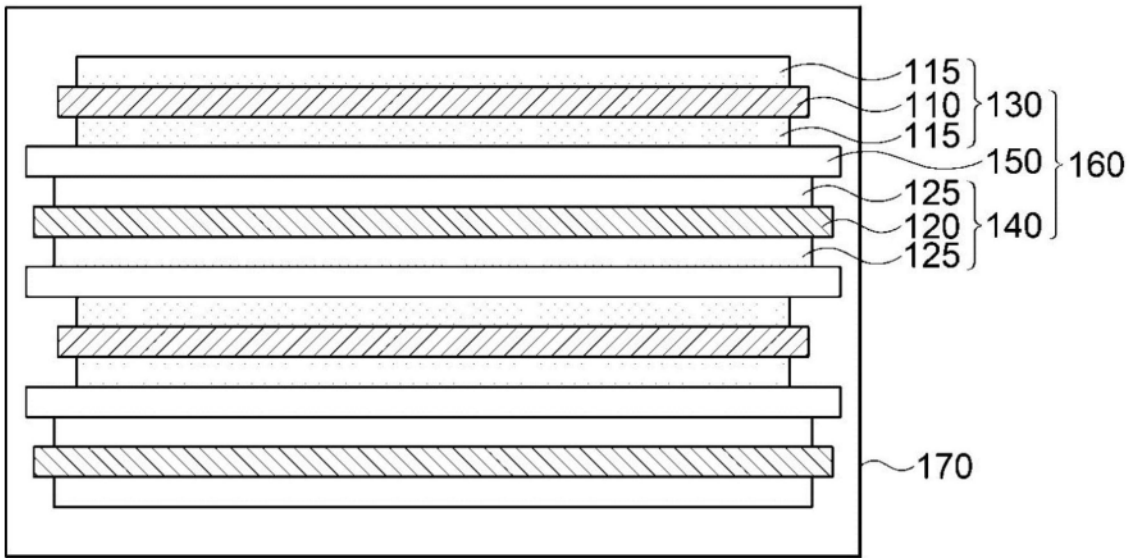


图1

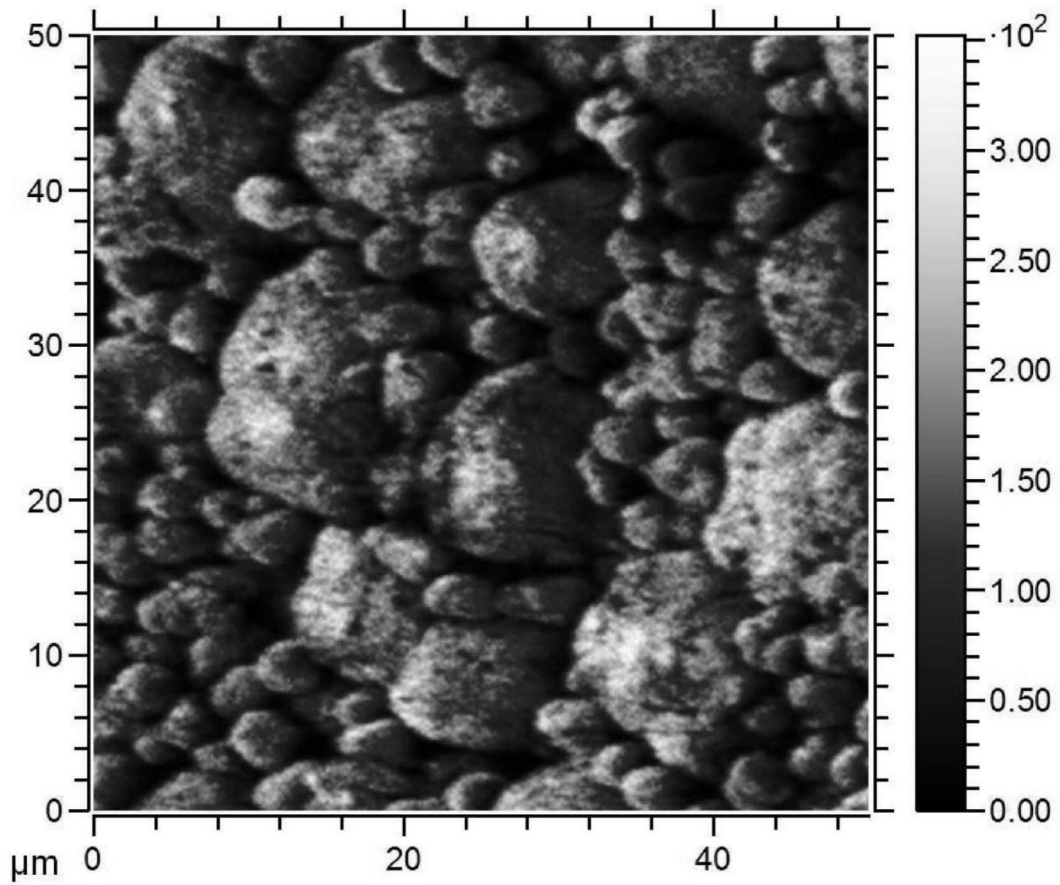


图2A

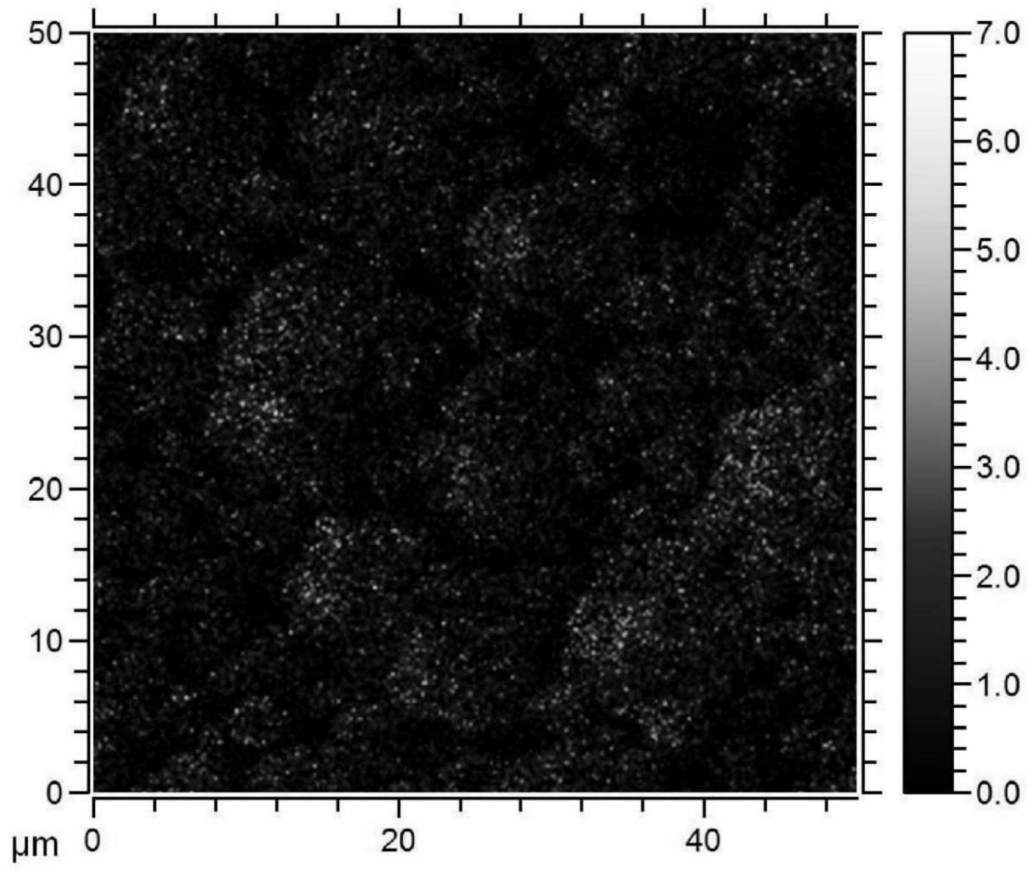


图2B

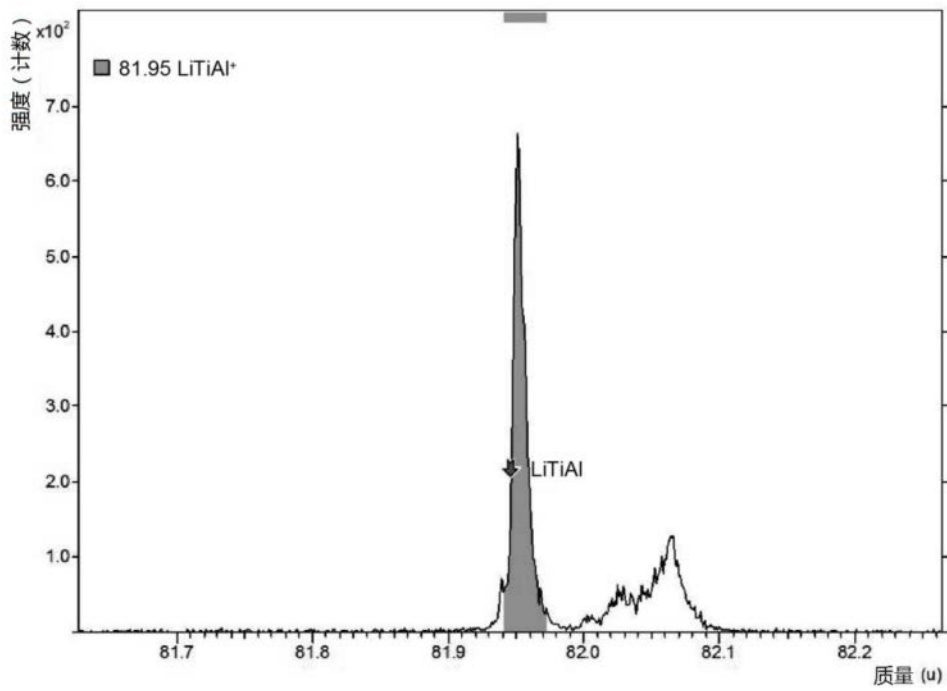


图2C

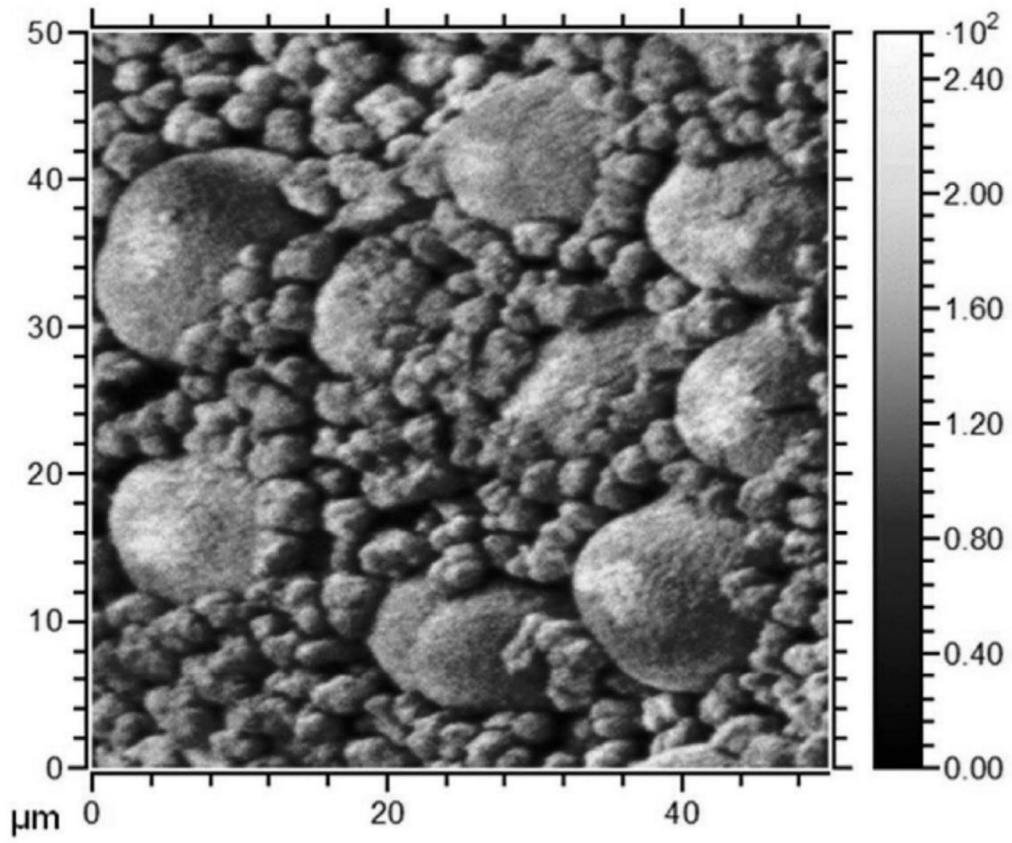


图3A

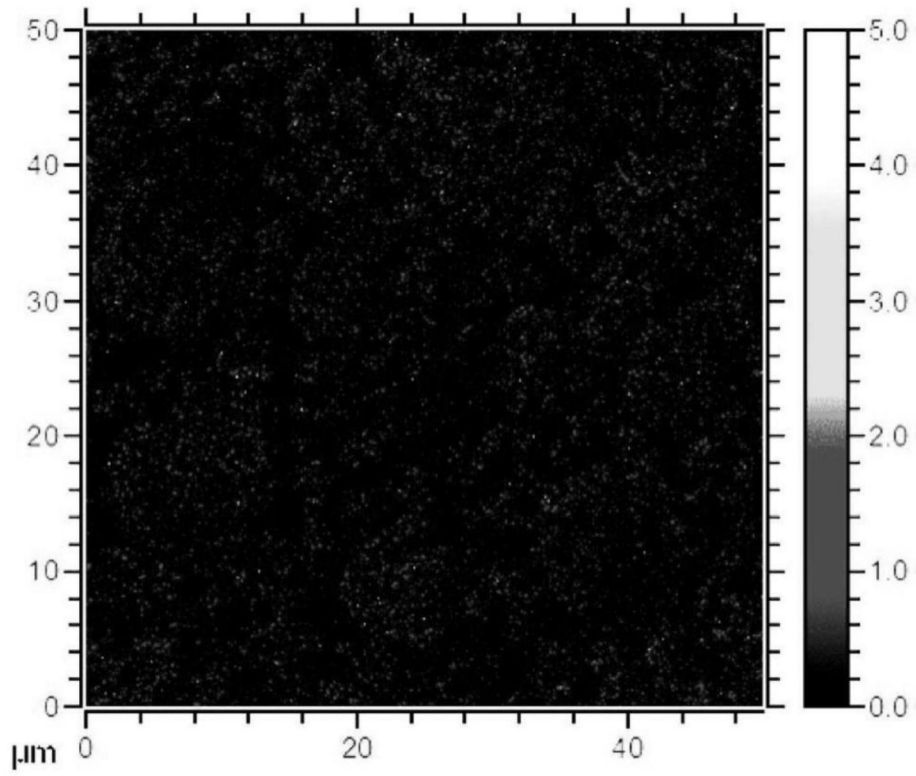


图3B

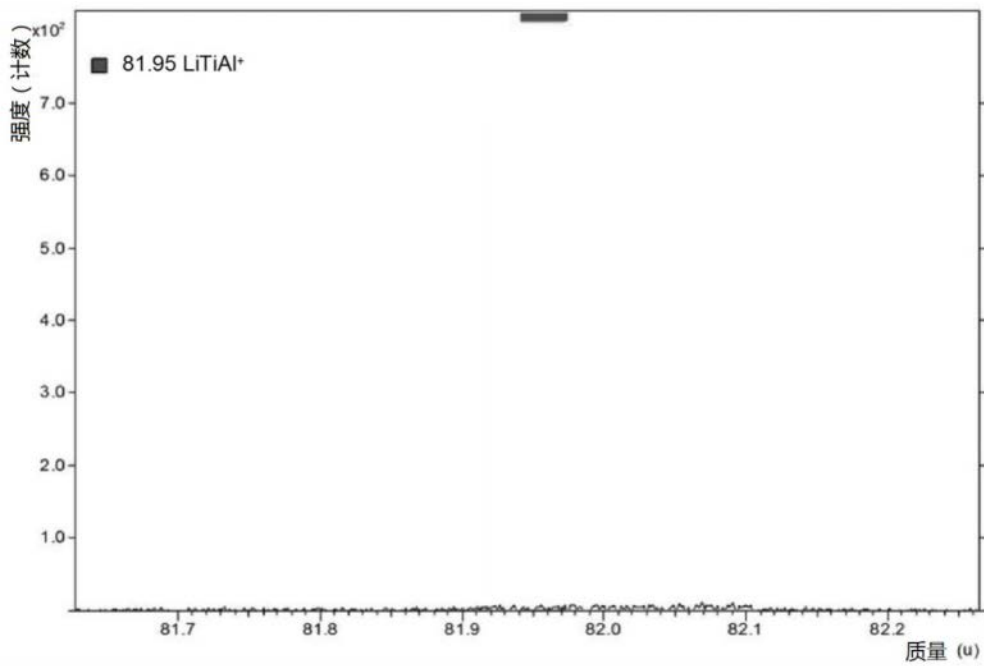


图4



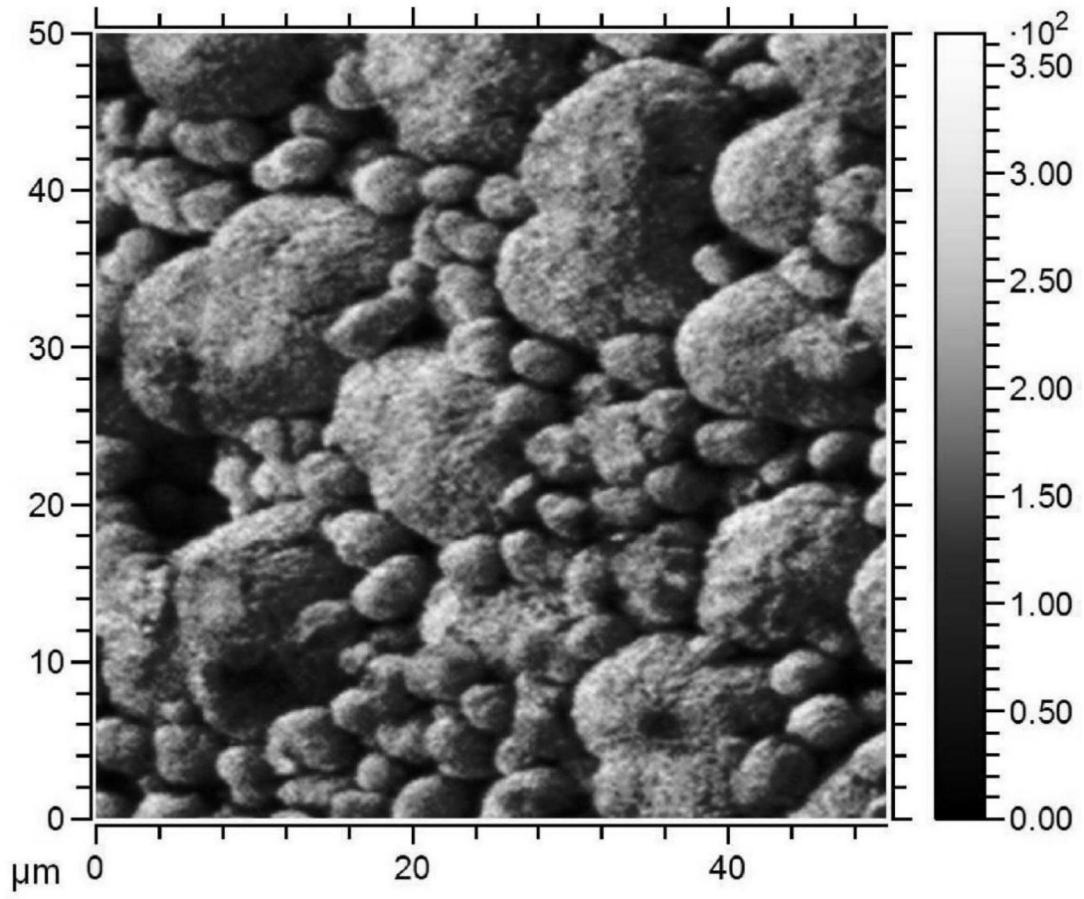


图5A

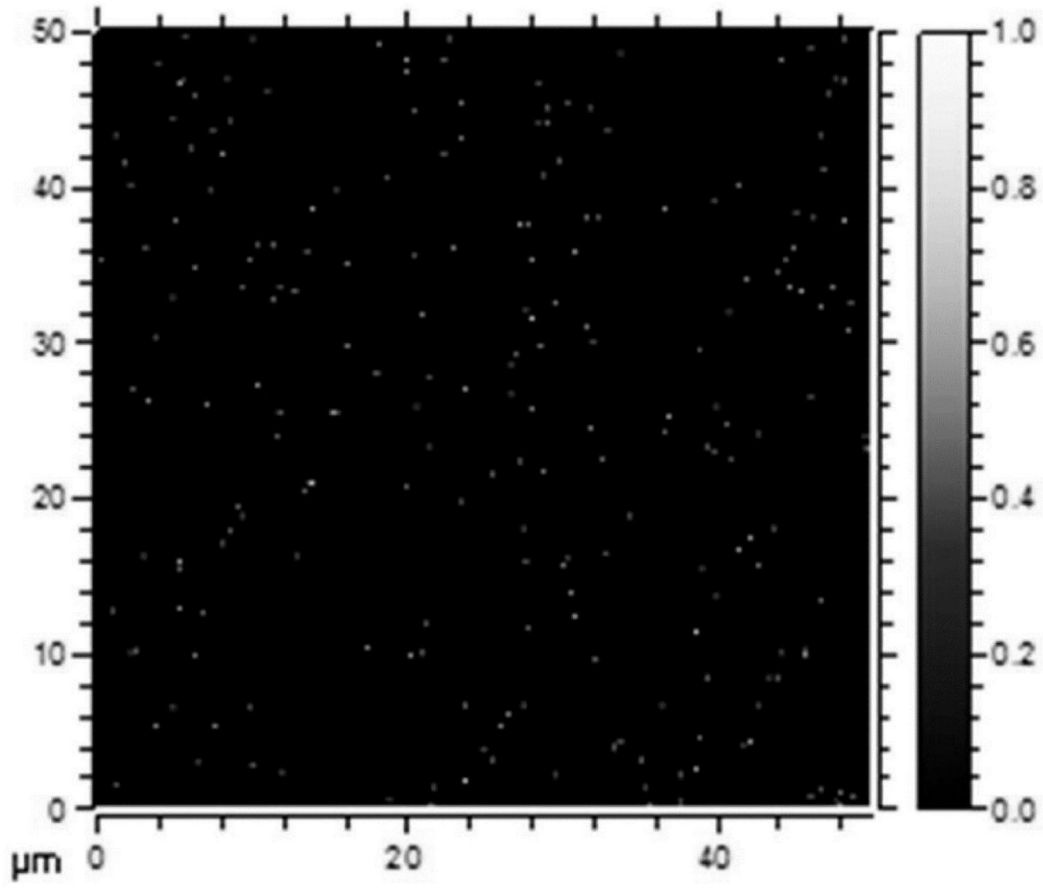


图5B

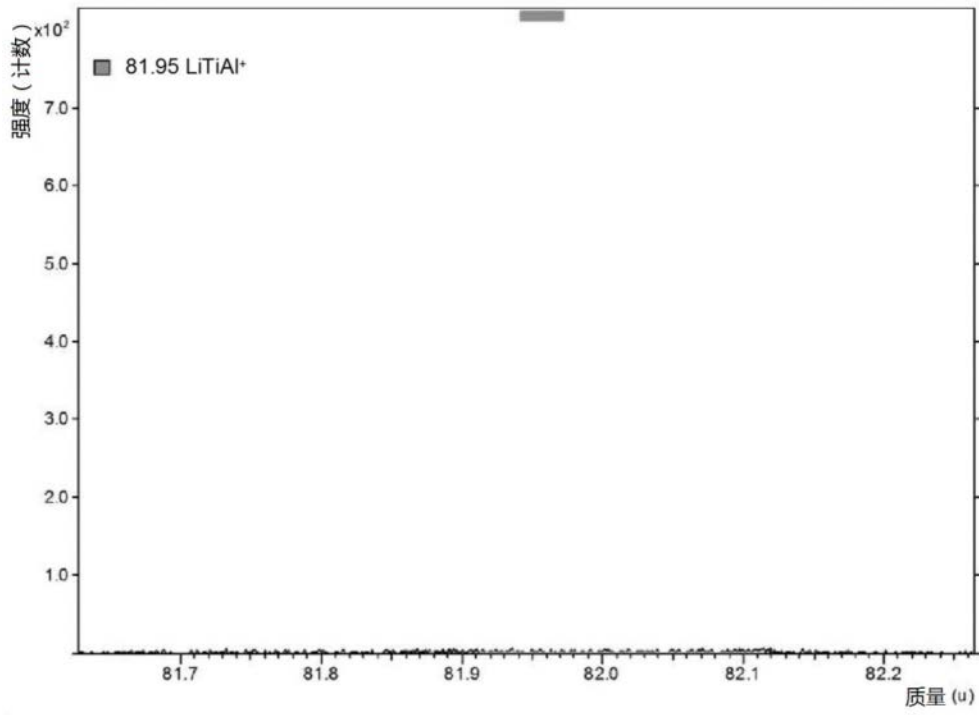


图5C

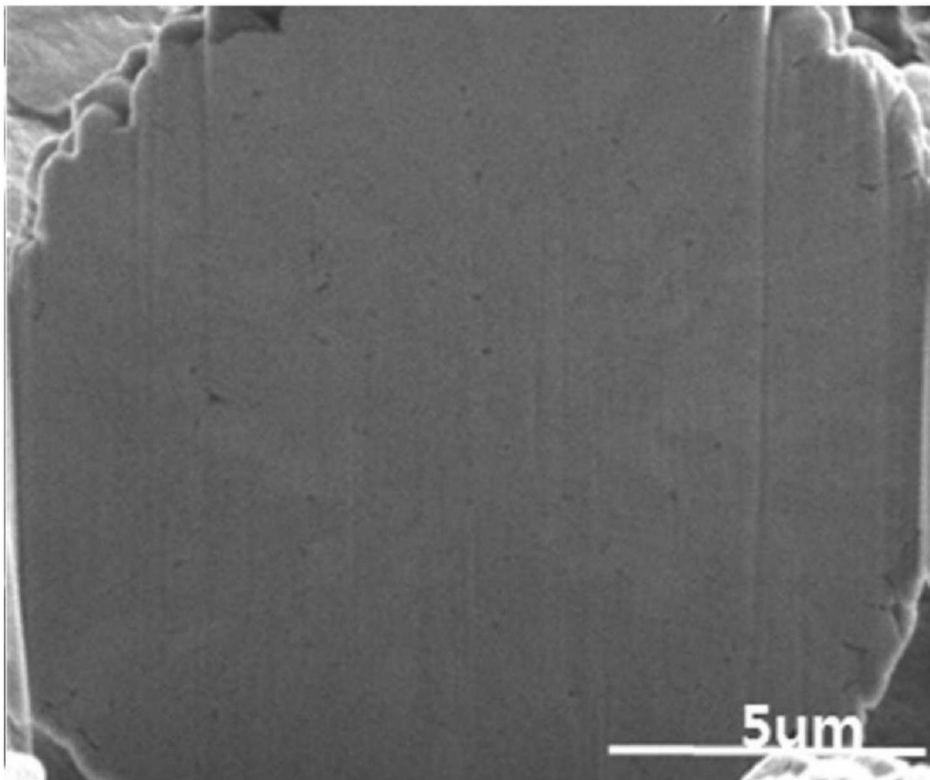


图6A

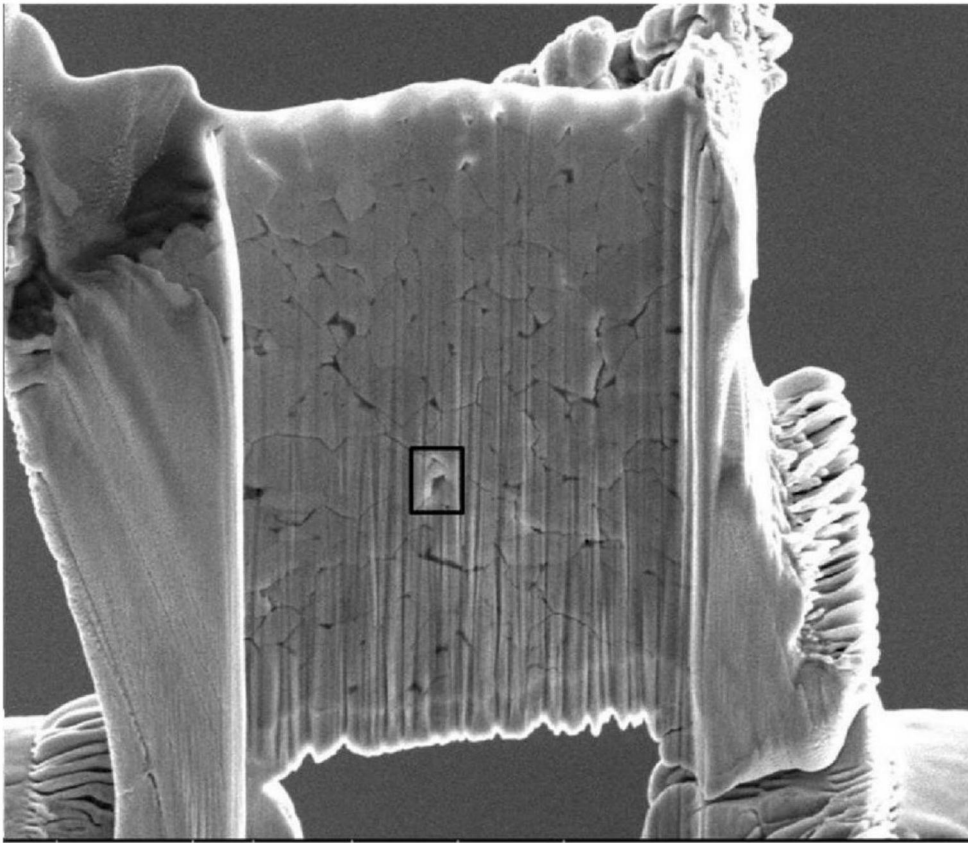


图6B

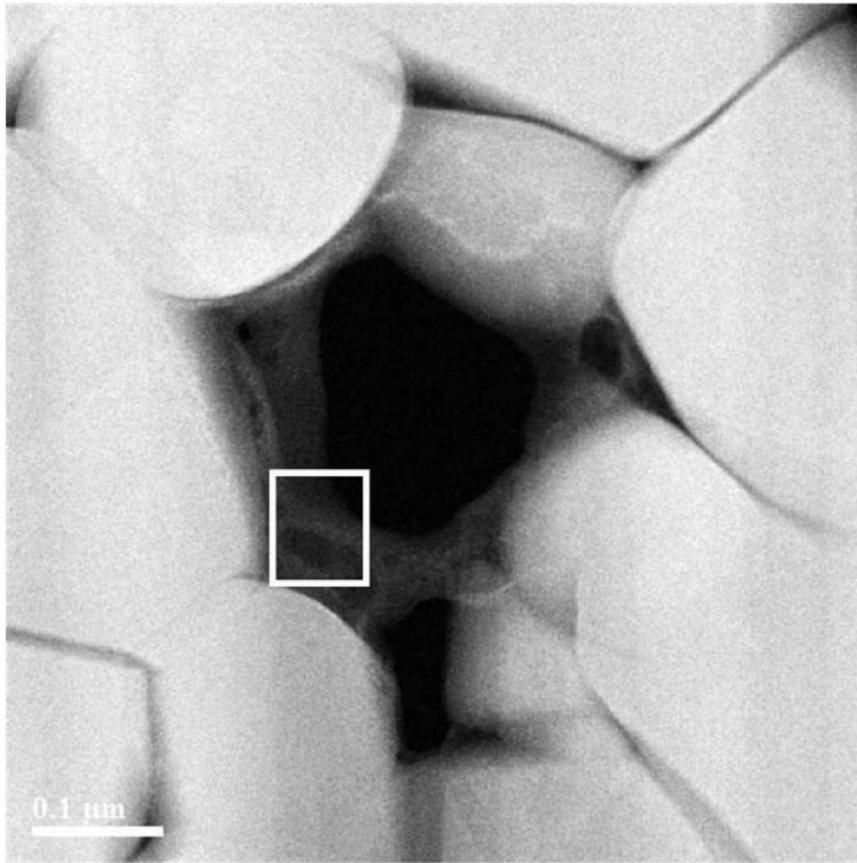


图6C

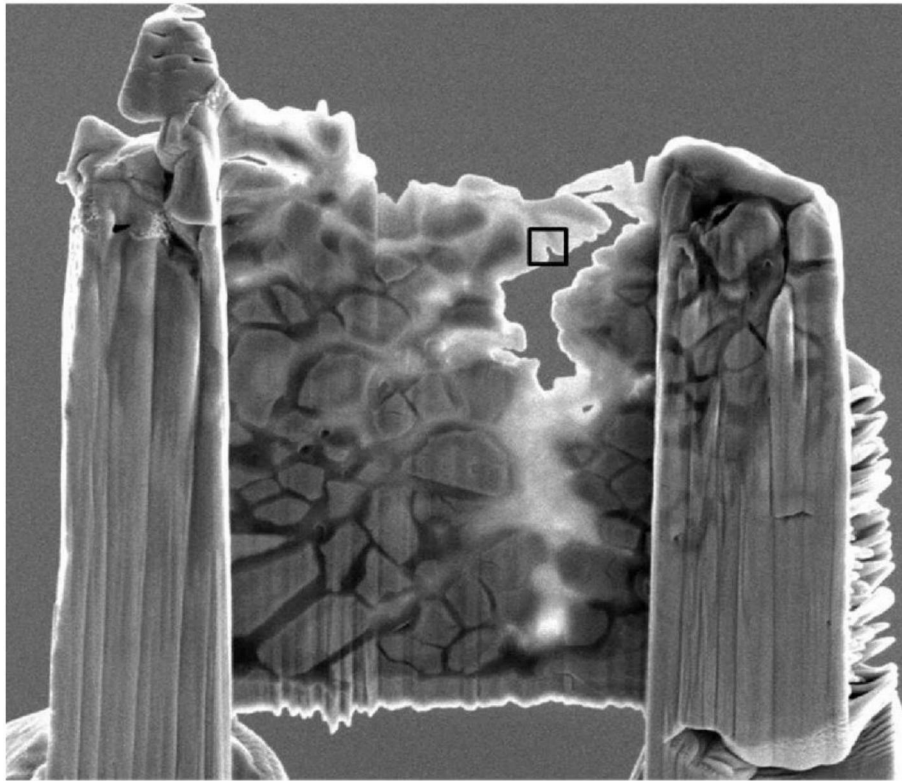


图7A

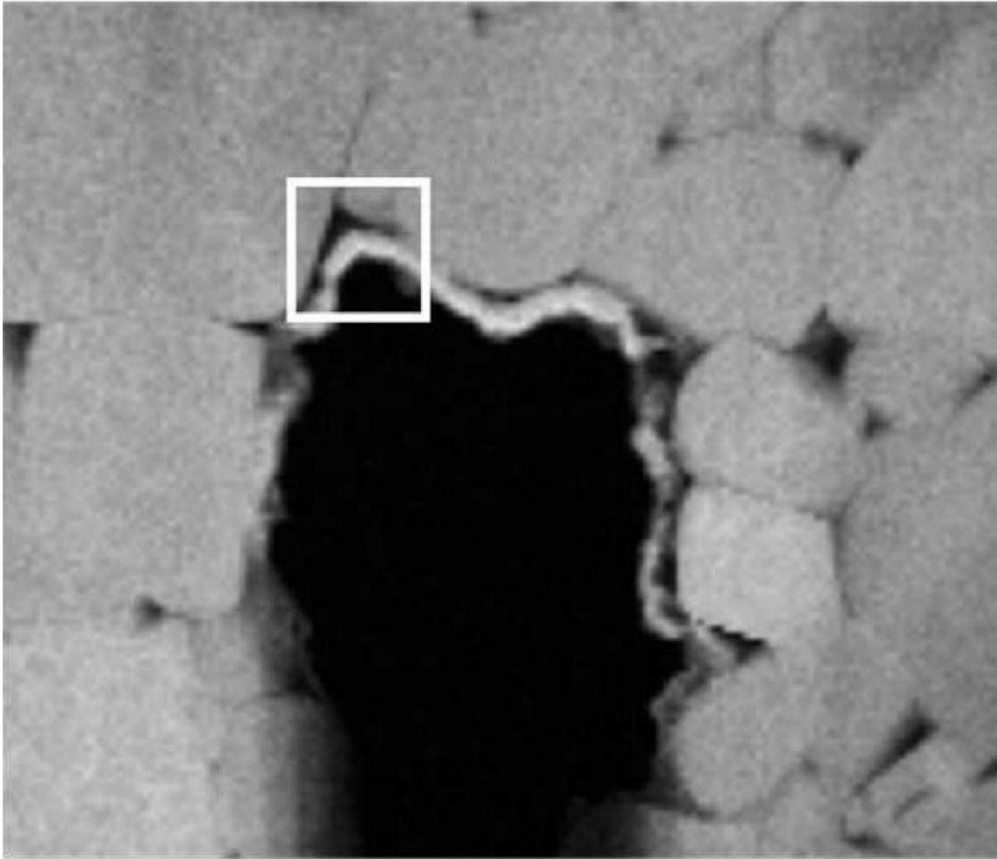


图7B

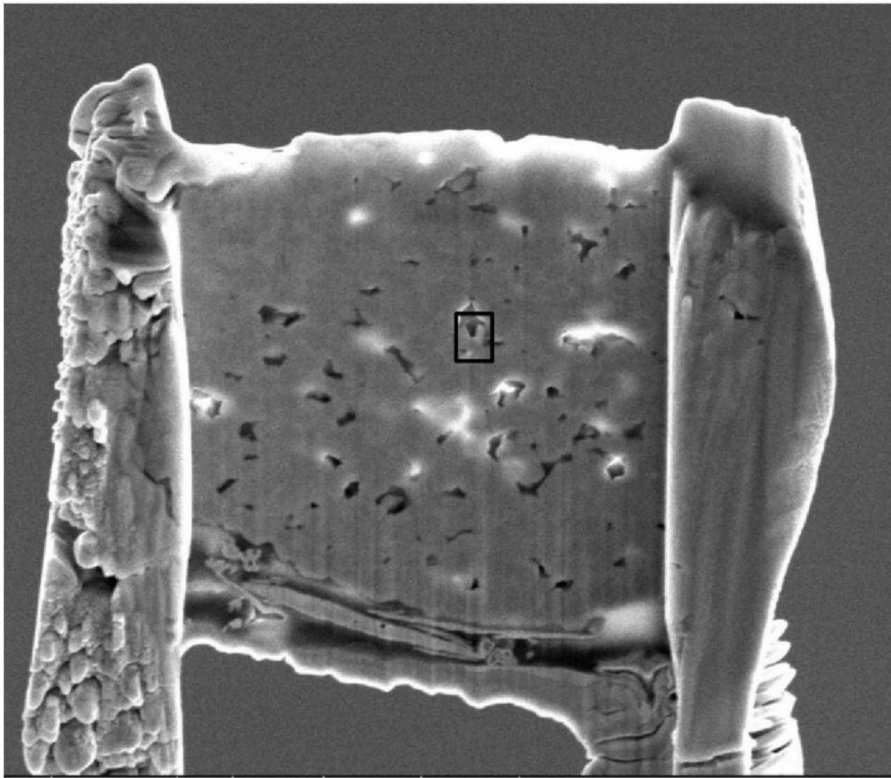


图8A



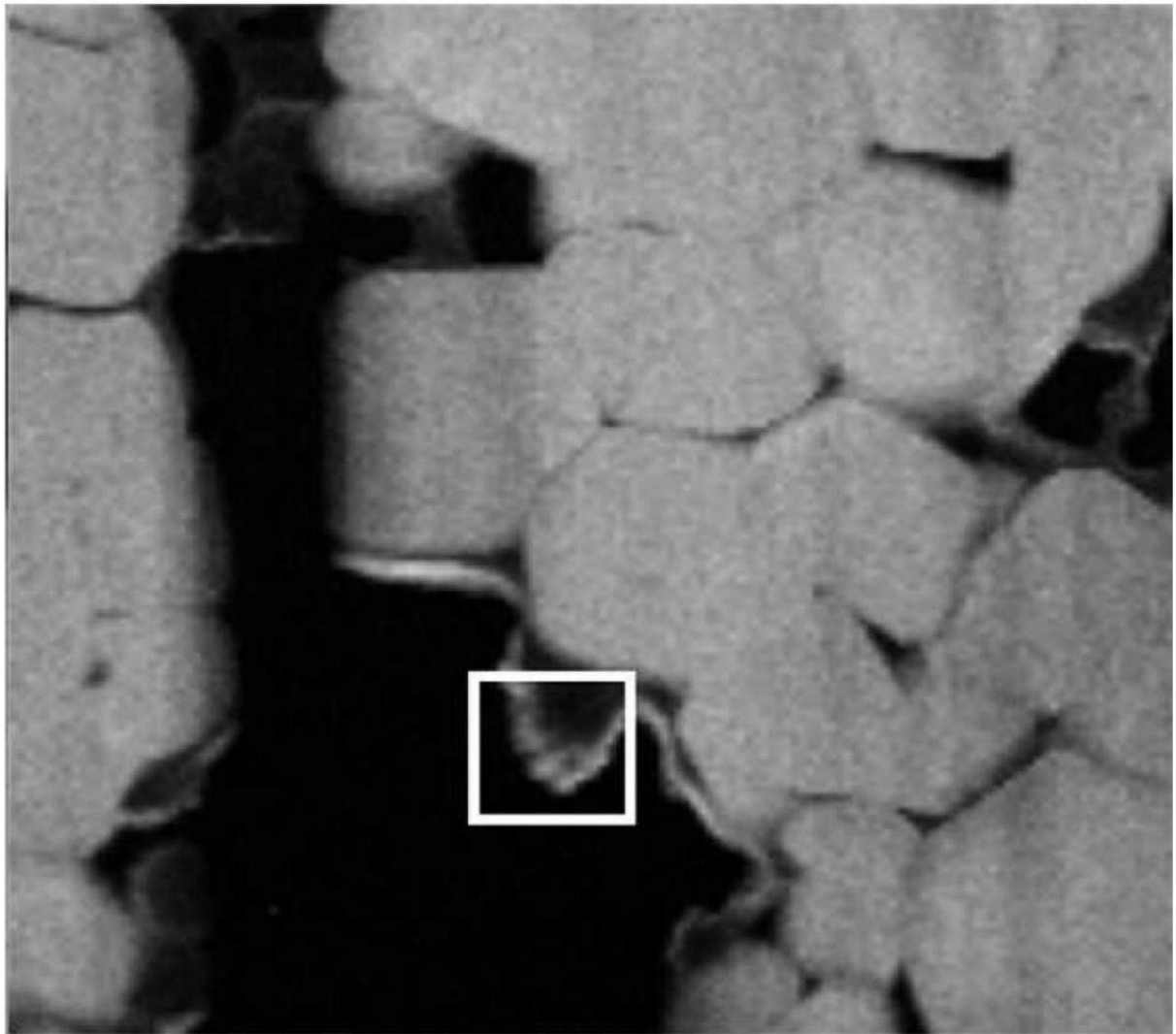


图8B