



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116325225 A

(43) 申请公布日 2023. 06. 23

(21) 申请号 202180067291.4

(22) 申请日 2021.11.08

### (30) 优先权数据

10-2020-0168858 2020.12.04 KR

10-2021-0067237 2021.05.25 KR

10-2021-0080132 2021.06.21 KR

10-2021-0080133 2021.06.21 KR

10-2021-0138123 2021.10.18 KR

10-2021-0144259 2021.10.27 KR

10-2021-0145310 2021.10.28 KR

### (85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.30

### (86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2021/016130 2021.11.08

### (87) PCT国际申请的公布数据

W02022/119157 KO 2022.06.09

### (71) 申请人 艾可普罗 BM 有限公司

地址 韩国忠清北道

### (72) 发明人 林罗娜 梁雅凛 金钧中 林庆民

金慧彬

### (74) 专利代理机构 北京钲霖知识产权代理有限公司

11722

专利代理师 李英艳 玉昌峰

### (51) Int.Cl.

H01M 4/505 (2006.01)

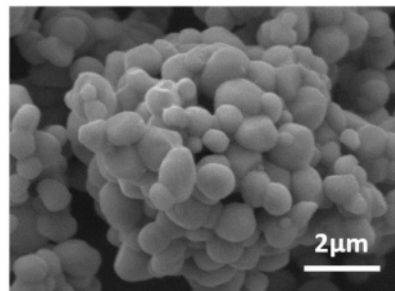
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

### (54) 发明名称

正极活性物质及包括其的锂二次电池

### (57) 摘要

本发明涉及一种正极活性物质及包括其的锂二次电池,更具体而言,涉及如下的正极活性物质及包括其的锂二次电池,即,包括至少包含锂、镍、锰及钨的富锂锂锰基氧化物,上述锂锰基氧化物包括至少一个一次粒子,且通过使用含有钨的熔剂来提高上述一次粒子的晶体生长,从而减轻和/或防止由于在上述锂锰基氧化物中过量存在的锂和锰引起的稳定性降低。



1. 一种正极活性物质,其为包括至少包含锂、镍、锰及钼的富锂锂锰基氧化物的正极活性物质,上述正极活性物质的特征在于,

上述锂锰基氧化物包括至少一个一次粒子,

在上述锂锰基氧化物中一次粒子的平均粒径为0.4 $\mu\text{m}$ 至3.0 $\mu\text{m}$ 。

2. 根据权利要求1所述的正极活性物质,其特征在于,

上述锂锰基氧化物包括上述钼作为掺杂剂。

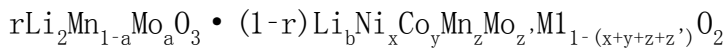
3. 根据权利要求1所述的正极活性物质,其特征在于,

在上述锂锰基氧化物中基于除锂以外的所有金属元素包括0.02摩尔%至5.0摩尔%的钼。

4. 根据权利要求1所述的正极活性物质,其特征在于,

上述锂锰基氧化物由下述化学式1表示:

[化学式1]



其中,

M1为选自Nb、Fe、Cr、V、Cu、Zn、Sn、Mg、Ru、Al、Ti、Zr、B、Na、K、Y、P、Ba、Sr、La、Ga、Gd、Sm、W、Ca、Ce、Ta、Sc、In、S、Ge、Si及Bi中的至少一种。

$0 < r \leq 0.7, 0 \leq a < 0.2, 0 < b \leq 1, 0 < x \leq 1, 0 \leq y < 1, 0 < z < 1, 0 < z' < 0.2, 0 < x+y+z+z' \leq 1$ 。

5. 根据权利要求1所述的正极活性物质,其特征在于,

上述正极活性物质在4.5吨压力下的压缩密度为2.8g/cc以上。

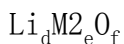
6. 根据权利要求1所述的正极活性物质,其特征在于,

选自钼氧化物和锂钼氧化物中的至少一种金属氧化物存在于上述锂锰基氧化物的表面中至少一部分。

7. 根据权利要求1所述的正极活性物质,其特征在于,

由下述化学式2表示的至少一种金属氧化物存在于上述锂锰基氧化物的表面的至少一部分:

[化学式2]



其中,

M2为选自由Ni、Mn、Co、Fe、Cu、Nb、Mo、Ti、Al、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、P、Eu、Sm、W、Ce、V、Ba、Ta、Sn、Hf、Ce、Gd及Nd中的至少一种,

$0 \leq d \leq 8, 0 < e \leq 8, 2 \leq f \leq 13$ 。

8. 一种正极,其特征在于,包括权利要求1至7中任一项所述的正极活性物质。

9. 一种锂二次电池,其特征在于,使用权利要求8所述的正极。

## 正极活性物质及包括其的锂二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种正极活性物质及包括其的锂二次电池,更具体而言,涉及如下的正极活性物质及包括其的锂二次电池,即,包括至少包含锂、镍、锰及铝的富锂锂锰基氧化物,上述锂锰基氧化物包括至少一个一次粒子,且通过使用含有铝的熔剂来提高上述一次粒子的晶体生长,从而减轻和/或防止由于在上述锂锰基氧化物中过量存在的锂和锰引起的稳定性降低。

### 背景技术

[0002] 电池在正极和负极使用能够进行电化学反应的物质来存储电能。作为上述电池中的代表性例子,有通过锂离子在正极及负极中嵌入/脱嵌时的化学势(chemical potential)差来存储电能的锂二次电池。

[0003] 上述锂二次电池将能够进行锂离子的可逆嵌入/脱嵌的物质用作正极活性物质和负极活性物质,在上述正极与负极之间填充有机电解液或聚合物电解液来制备。

[0004] 作为锂二次电池的正极活性物质,使用锂复合氧化物,作为其实例,正在对 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 或如韩国公开专利公报第10-2015-0069334号(公开日:2015年6月23日)所示镍、钴、锰或铝等复合化的复合氧化物进行研究。

[0005] 在上述正极活性物质中, $\text{LiCoO}_2$ 具有优异的使用寿命特性和充放电效率而被最广泛使用,但由于作为原料使用的钴的资源限制,其价格昂贵,因此价格竞争力有限。

[0006]  $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等的锂锰氧化物具有热稳定性优异且价格低廉的优点,但存在容量小、高温特性差的问题。此外, $\text{LiNiO}_2$ 类正极活性物质呈现高放电容量的电池特性,但由于锂与过渡金属之间的阳离子混合(cation mixing)问题,难以合成,从而在倍率(rate)特性方面存在大问题。

[0007] 并且,根据这种阳离子混合的严重程度,产生大量的锂副产物,上述锂副产物的大部分由 $\text{LiOH}$ 及 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 的化合物构成,因此,当制备正极浆料时,导致凝胶(gel)化,或在制备电极后因反复的充放电而可能成为产生气体的原因。此外,残留 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 通过增加单体的溶胀现象而成为减少使用寿命且使电池膨胀的原因。

[0008] 正在讨论用于弥补这些现有正极活性物质的缺点的各种候选物质。

[0009] 例如,正在进行使用在过渡金属中含有过量的锰且锂含量大于过渡金属含量的总和的富锂锂锰基氧化物作为锂二次电池用正极活性物质的研究。这种富锂锂锰基氧化物也被称为富锂层状氧化物(overlithiated layered oxide;OLO)。

[0010] 虽然上述OLO在理论上具有在高电压工作环境下表现出高容量的优势,但实际上,由于氧化物中含有过量的锰,其电导率相对较低,因此,存在使用OLO的锂二次电池的倍率特性(capability rate)较低的缺点。如上所述,当倍率特性低时,在锂二次电池的循环过程中,充电/放电容量和寿命效率(循环容量保持率;capacity retention)劣化。

[0011] 此外,在使用OLO的锂二次电池的循环过程中,充电/放电容量的降低或电压衰减(voltage decay)可能是由根据在锂锰基氧化物中过渡金属移动导致的相变引起的。例如,

当具有层状晶体结构的锂锰基氧化物中的过渡金属在非预期的方向上移动并引发相变时，在锂锰基氧化物中整体上和/或部分地出现尖晶石或与此类似的晶体结构。

[0012] 为了解决上述问题，有通过调节OLO的粒子尺寸或涂敷OLO的表面等粒子的结构改善和表面改质来解决OLO的问题的尝试，但还达不到商业化水平。

## 发明内容

[0013] 技术问题

[0014] 在锂二次电池市场中，电动汽车用锂二次电池的成长在市场中起主导作用，而锂二次电池中使用的正极活性物质的需求也在不断变化。

[0015] 例如，以往从确保安全性的观点上主要使用利用LFP的锂二次电池，但是近来，与LFP相比，具有每单位重量的能量容量大的镍基锂复合氧化物的使用得到扩展。

[0016] 此外，近来用作大容量锂二次电池的正极活性物质的大部分镍基锂复合氧化物中必须使用镍、钴及锰或镍、钴及铝等的三元金属元素，其中，在钴的情况下，不仅供需不稳定，而且由于与其他原材料相比价格过高，因此需要一种能够降低钴含量或不含钴的新组成的正极活性物质。

[0017] 由此看来，富锂锂锰基氧化物可以满足上述市场预期，但锂锰基氧化物的电化学特性和稳定性仍不足以替代市售的NCM或NCA型正极活性物质。

[0018] 然而，本发明的发明人确认到与商用化的其他类型的正极活性物质相比，即使现有的富锂锂锰基氧化物在电化学特性和/或稳定性方面存在劣势，也在通过使用含有钼的熔剂来提高构成上述锂锰基氧化物的一次粒子的晶体生长(即，增加一次粒子的尺寸)时，富锂锂锰基氧化物也能够发挥可商用化的水平的电化学特性和稳定性。

[0019] 因此，本发明的目的在于提供如下的正极活性物质，即，上述正极活性物质包括至少包含锂、镍、锰及钼的富锂锂锰基氧化物，且通过使用含有钼的熔剂来使晶体生长，使得在上述锂锰基氧化物中一次粒子的平均粒径为 $0.4\mu\text{m}$ 以上，从而减少由过渡金属在粒子之间的移动引起的相变效应，以能够减轻和/或防止在使用含有上述锂锰基氧化物的正极活性物质的锂二次电池的循环过程中充电/放电容量的减少或电压衰减。

[0020] 另外，本发明的目的在于提供如下的正极活性物质，即，通过使用含有钼的熔剂来促进在上述锂锰基氧化物中一次粒子的晶体生长，同时，通过使一部分钼以氧化物形式存在于上述一次粒子的表面上来增加上述锂锰基氧化物中一次粒子的平均粒径，从而能够减轻和/或防止在上述一次粒子的表面的锂离子电荷转移和/或扩散(即表面动力学)降低。

[0021] 此外，本发明的目的在于提供通过使用包括本文中所定义的正极活性物质的正极来改善现有的OLO的低放电容量的锂二次电池。

[0022] 解决问题的方案

[0023] 根据用于解决上述技术问题的本发明的一方面，提供一种正极活性物质，其为包括至少包含锂、镍、锰及钼的富锂锂锰基氧化物的正极活性物质，上述锂锰基氧化物包括至少一个一次粒子，在上述锂锰基氧化物中一次粒子的平均粒径为 $0.4\mu\text{m}$ 至 $3.0\mu\text{m}$ 。

[0024] 此时，上述锂锰基氧化物包括通过使用含钼熔剂促进晶体生长的一次粒子。

[0025] 此时，上述熔剂中所含的一部分钼可能在上述一次粒子中作为掺杂剂存在。

[0026] 在一实施例中，上述锂锰基氧化物可以由下述化学式1表示。

[0027] [化学式1]

[0028]  $r\text{Li}_2\text{Mn}_{1-a}\text{Mo}_a\text{O}_3 \cdot (1-r)\text{Li}_b\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Mo}_z\text{Ml}_{1-(x+y+z+z')} \text{O}_2$

[0029] 其中, M1为选自Nb、Fe、Cr、V、Cu、Zn、Sn、Mg、Ru、Al、Ti、Zr、B、Na、K、Y、P、Ba、Sr、La、Ga、Gd、Sm、W、Ca、Ce、Ta、Sc、In、S、Ge、Si及Bi中的至少一种,  $0 < r \leq 0.7$ ,  $0 \leq a < 0.2$ ,  $0 < b \leq 1$ ,  $0 < x \leq 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 < z' < 0.2$ ,  $0 < x+y+z+z' \leq 1$ 。

[0030] 如上述化学式1所示, 上述锂锰基氧化物中存在的钼可以作为相当于c2/m相的  $r\text{Li}_2\text{Mn}_{1-a}\text{Mo}_a\text{O}_3$  和/或相当于R3-m相的  $(1-r)\text{Li}_b\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Mo}_z\text{Ml}_{1-(x+y+z+z')} \text{O}_2$  中作为掺杂剂存在。

[0031] 为了构成上述锂锰基氧化物的一次粒子的晶体生长而作为熔剂使用的钼中一部分作为掺杂剂存在于上述锂锰基氧化物中, 从而, 尤其可以诱导在上述锂锰基氧化物中包含过量的锂和锰的相当于c2/m相的  $r\text{Li}_2\text{Mn}_{1-a}\text{Mo}_a\text{O}_3$  的电激活。

[0032] 另外, 为了构成上述锂锰基氧化物的一次粒子的晶体生长而作为熔剂使用的钼中一部分以氧化物形式存在于上述一次粒子的表面, 从而上述锂锰基氧化物中一次粒子的平均粒径增加, 以能够减轻和/或防止在上述一次粒子的表面的锂离子电荷转移和/或扩散(即表面动力学)降低。

[0033] 并且, 根据本发明的另一方面, 提供一种包含上述正极活性物质的正极。

[0034] 此外, 根据本发明的另一方面, 提供一种使用上述正极的锂二次电池。

[0035] 发明效果

[0036] 根据本发明, 可以改善与商用化的其他类型的正极活性物质相比在电化学特性和/或稳定性方面存在劣势的现有的富锂锂锰基氧化物的局限性。

[0037] 具体而言, 根据本发明, 通过使用含有钼的熔剂来促进构成锂锰基氧化物的一次粒子的晶体生长, 从而能够减轻和/或防止在包括上述锂锰基氧化物作为正极活性物质的锂二次电池的循环过程中充电/放电容量的减少或电压衰减。

[0038] 并且, 为了构成上述锂锰基氧化物的一次粒子的晶体生长而作为熔剂使用的钼中一部分作为掺杂剂存在于上述锂锰基氧化物中, 从而, 尤其可以诱导在上述锂锰基氧化物中包含过量的锂和锰的相当于c2/m相的  $r\text{Li}_2\text{Mn}_{1-a}\text{Mo}_a\text{O}_3$  的电激活, 由此可以提高使用上述锂锰基氧化物作为正极活性物质的锂二次电池的放电平均电压保持率、放电容量比率等放电特性。

[0039] 另外, 为了构成上述锂锰基氧化物的一次粒子的晶体生长而作为熔剂使用的钼中一部分以氧化物形式存在于上述一次粒子的表面, 从而上述锂锰基氧化物中一次粒子的平均粒径增加, 以能够减轻和/或防止在上述一次粒子的表面的锂离子电荷转移和/或扩散(即表面动力学)降低。

## 附图说明

[0040] 图1为根据实施例1的正极活性物质中所含的锂锰基氧化物的SEM图像。

[0041] 图2为根据比较例1的正极活性物质中所含的锂锰基氧化物的SEM图像。

[0042] 图3为根据比较例2的正极活性物质中所含的锂锰基氧化物的SEM图像。

[0043] 图4为根据实施例1的正极活性物质中所含的锂锰基氧化物的截面SEM图像。

[0044] 图5为通过EDX分析将钼映射到图4的截面SEM图像而获得的图像。

## 具体实施方式

[0045] 在本文限定特定术语以便容易理解。除非本文具体限定，否则本文使用的科学术语和技术术语应当具有本领域技术人员通常理解的含义。此外，应当理解，如本文使用的，除非上下文另有明确说明，否则单数形式旨在包括复数形式，反之亦然。

[0046] 在下文中，将更详细地说明根据本发明的包括至少含有锂、镍、锰及钼的富锂锂锰基氧化物的正极活性物质及包括上述正极活性物质的锂二次电池。

### [0047] 正极活性物质

[0048] 根据本发明的一方面，提供一种包括至少含有锂、镍、锰及钼的富锂锂锰基氧化物的正极活性物质。上述锂锰基氧化物是一种能够嵌入和脱嵌锂离子的复合金属氧化物。

[0049] 如本文所定义的正极活性物质中所含的上述锂锰基氧化物可以是包括至少一个一次粒子(primary particle)的粒子。当上述锂锰基氧化物包括由多个一次粒子凝聚形成的粒子时，由多个一次颗粒凝聚形成的粒子可被称为二次粒子(secondary particle)。

[0050] 在此，“包括至少一个一次粒子的粒子”应被理解为包括“由多个一次粒子凝聚形成的粒子”或“包括单个一次粒子的非凝聚形式的粒子”。此时，优选地，构成所有粒子的一次粒子的数量越少，一次粒子的尺寸越大。

[0051] 上述一次粒子和/或上述二次粒子可以各自独立地具有棒状、椭圆状和/或不规则形状。

[0052] 此时，包含至少一个一次粒子的上述锂锰基氧化物中的上述一次粒子的平均粒径优选为 $0.4\mu\text{m}$ 至 $3.0\mu\text{m}$ 。上述一次粒子的平均粒径可以作为上述一次粒子的长轴长度或短轴长度进行测定或作为累计平均粒度进行测定。

[0053] 通常，在具有由多个一次粒子凝聚形成的二次粒子形式的OLO中，与上述一次粒子的平均粒径仅为几纳米至几十纳米的现有OLO不同地，在本发明中定义的上述锂锰基氧化物中上述一次粒子的平均粒径至少为 $0.4\mu\text{m}$ ，从而降低由于过渡金属在粒子间的移动而产生的相变效应，以能够减轻或防止使用包括上述锂锰基氧化物的正极活性物质的锂二次电的循环过程中充电/放电容量减少或电压衰减。

[0054] 作为促进在上述锂锰基氧化物中的上述一次粒子的晶体生长的方法，可以采用多种方法，但是根据本发明，构成上述锂锰基氧化物的上述一次粒子的平均粒径可能是通过使用含有钼的熔剂促进晶体生长而增加的。当使用含有钼的熔剂促进一次粒子的晶体生长时，用作熔剂的钼中一部分可以作为掺杂剂存在于上述一次粒子中。

[0055] 另一方面，当通过在制备上述锂锰基氧化物的过程中简单地提高焙烧或烧结温度促进粒子的晶体生长以增加上述锂锰氧化物中上述一次粒子的平均粒径时，可能无法充分防止由于过渡金属在粒子之间移动引起的相变效应，或者，一次粒子的尺寸反而不必要地变大，因此在粒子表面的锂离子的电荷转移和/或扩散(即表面动力学)可能降低。

[0056] 当上述一次粒子的平均粒径小于 $0.4\mu\text{m}$ 时，可能难以充分减轻或防止使用包括上述锂锰基氧化物作为正极活性物质的锂二次电的循环过程中充电/放电容量减少或电压衰减。另一方面，当上述一次粒子的平均粒径大于 $3.0\mu\text{m}$ 时，随着上述一次粒子的平均粒径变得过大，锂离子在上述一次粒子表面的电荷转移和/或扩散(即，表面动力学)降低，因此，初始充电/放电容量可能会迅速降低。

[0057] 上述二次粒子的平均粒径可以根据构成上述二次粒子的一次粒子的数量而不同，

但通常可以为 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。

[0058] 在本文中定义的上述锂锰基氧化物可以由下述化学式1表示。

[0059] [化学式1]

[0060]  $r\text{Li}_2\text{Mn}_{1-a}\text{Mo}_a\text{O}_3 \cdot (1-r)\text{Li}_b\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Mo}_z\text{Ml}_{1-(x+y+z+z')} \text{O}_2$

[0061] 其中, M1为选自Nb、Fe、Cr、V、Cu、Zn、Sn、Mg、Ru、Al、Ti、Zr、B、Na、K、Y、P、Ba、Sr、La、Ga、Gd、Sm、W、Ca、Ce、Ta、Sc、In、S、Ge、Si及Bi中的至少一种,  $0 < r \leq 0.7$ ,  $0 \leq a < 0.2$ ,  $0 < b \leq 1$ ,  $0 < x \leq 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 < z' < 0.2$ ,  $0 < x+y+z+z' \leq 1$ 。

[0062] 由上述化学式1表示的锂锰基氧化物可以任选地包括钴。此外, 当上述锂锰基氧化物包括钴时, 上述钴的摩尔数与上述锂锰基氧化物中所有金属元素的摩尔数的比率可以为10%以下, 优选地, 可以为5%以下。另一方面, 由上述化学式1表示的锂锰基氧化物可以不包括钴。

[0063] 由上述化学式1表示的锂锰基氧化物为由 $r\text{Li}_2\text{Mn}_{1-a}\text{Mo}_a\text{O}_3$ 表示的属于C2/m空间群的相(以下简称“C2/m相”)的氧化物和由 $(1-r)\text{Li}_b\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Mo}_z\text{Ml}_{1-(x+y+z+z')} \text{O}_2$ 表示的属于R3-m空间群的相(以下简称“R3-m相”)的氧化物共存的复合氧化物。此时, C2/m相的氧化物和R3-m相的氧化物可以以形成固溶体的状态存在。

[0064] 另外, 在由上述化学式1表示的锂锰基氧化物中, 当r超过0.8时, 在上述锂锰基氧化物中作为C2/m相的氧化物的 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 的比率过度增加, 因此可能导致正极活性物质的放电容量降低。即, 为了使上述锂锰基氧化物中电阻相对较高的C2/m相的氧化物充分活化以提高表面动力学, R3-m相的氧化物优选以预定比例以上存在。

[0065] 基于由上述化学式1表示的上述锂锰基氧化物中除锂之外的所有金属元素, 钼优选以0.02摩尔%至5.0摩尔%的含量存在。

[0066] 基于上述锂锰基氧化物中除锂之外的所有金属元素, 钼的含量小于0.02摩尔%是指意味着为了构成上述锂锰基氧化物的一次粒子的晶体生长而使用的含钼熔剂的量不足, 且通过上述含钼熔剂的一次粒子的晶体生长效果甚微。

[0067] 同时, 当在上述锂锰基氧化物中钼的含量过度增加时, 反而上述锂锰基氧化物中的活性金属元素的含量减少, 因此正极活性物质的放电容量可能降低。

[0068] 当为了构成上述锂锰基氧化物的一次粒子晶体生长而使用的含钼熔剂的量不足时, 构成上述锂锰基氧化物的一次粒子的平均粒径小于 $0.4\mu\text{m}$ , 或者在上述锂锰基氧化物中粒径小于 $0.4\mu\text{m}$ 的一次粒子的比率会增加。

[0069] 因此, 诱发由于在上述锂锰基氧化物中过渡金属在粒子间无意移动而引起的相变, 因此, 在上述锂锰基氧化物中可能整体上和/或部分发生尖晶石或与此类似的晶体结构。

[0070] 如上所述在上述锂锰基氧化物中发生的相变成为在使用包括上述锂锰基氧化物的正极活性物质的锂二次电池在循环过程中导致充电/放电容量减少或电压衰减的主要原因。

[0071] 基于上述锂锰基氧化物中除锂之外的所有金属元素, 钼的含量大于5.0摩尔%是指意味着为了构成上述锂锰基氧化物的一次粒子的晶体生长而使用的含钼熔剂的量过大。

[0072] 在这种情况下, 由于过度使用的上述含钼熔剂而导致一次粒子的晶体生长不必要地增加, 在上述一次粒子表面上的锂离子的电荷转移和/或扩散(即, 表面动力学)可能会降

低。

[0073] 此外,随着在上述锂锰基氧化物中铝含量的增加,有助于提高使用上述锂锰基氧化物作为正极活性物质的锂二次电池的初始充电/放电容量的活性金属元素的比率可能会降低。

[0074] 另一方面,即使当使用上述含铝熔剂来促进一次粒子的晶体生长时,上述正极活性物质在4.5吨的压力下也可具有2.8g/cc以上的压缩密度。

[0075] 当上述锂锰基氧化物中的一次粒子的尺寸过小或过大时,上述正极活性物质的结构稳定性可能降低。此外,当上述二次粒子中的孔隙率随着上述锂锰基氧化物中一次粒子的尺寸增加而增加时,上述正极活性物质的结构稳定性可能降低。

[0076] 然而,如上所述,在根据本发明的正极活性物质中,使用含铝熔剂促进晶体生长的一次粒子的平均粒径在0.4 $\mu$ m至3.0 $\mu$ m的范围内,因此可以预防上述正极活性物质的结构稳定性降低。

[0077] 另一方面,在另一实施例中,在上述锂锰基氧化物的表面的至少一部分可以存在由下述化学式2表示的至少一种金属氧化物。此时,存在上述金属氧化物的区域可以是上述一次粒子和/或上述二次粒子的表面中的至少一部分。

[0078] [化学式2]

[0079]  $\text{Li}_d\text{M}_2\text{O}_f$

[0080] 其中,M2为选自Ni、Mn、Co、Fe、Cu、Nb、Mo、Ti、Al、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、P、Eu、Sm、W、Ce、V、Ba、Ta、Sn、Hf、Ce、Gd及Nd中的至少一种,0 $\leq$ d $\leq$ 8,0 $<$ e $\leq$ 8,2 $\leq$ f $\leq$ 13。

[0081] 由上述化学式2表示的金属氧化物可以通过使构成锂锰基氧化物的金属元素(镍、锰、钴和/或掺杂金属)中的至少一部分与存在于上述锂锰基氧化物表面的锂反应而形成。

[0082] 上述金属氧化物不仅减少上述锂锰基氧化物的表面中存在的含锂杂质(或称为残留锂),还用作锂离子的移动路径(扩散路径(diffusion path)),从而可以提高上述锂锰基氧化物的电化学特性。

[0083] 此外,上述金属氧化物可以包括选自铝氧化物和锂铝氧化物中的至少一种。

[0084] 为了构成上述锂锰基氧化物的一次粒子的晶体生长而作为熔剂使用的铝中一部分以氧化物形式存在于上述一次粒子的表面,从而上述锂锰基氧化物中一次粒子的平均粒径增加,以能够减轻和/或防止在上述一次粒子的表面的锂离子电荷转移和/或扩散(即表面动力学)降低。

[0085] 当上述锂锰基氧化物为核壳粒子时,上述金属氧化物可以与上述壳作为一体存在。

[0086] 因此,上述金属氧化物可以存在于构成锂锰基氧化物的微晶、一次粒子和/或二次粒子的表面中至少一部分。

[0087] 上述金属氧化物可以通过将锂和由M2表示的元素络合而成的氧化物,或者是M3的氧化物,例如,上述金属氧化物可以是 $\text{Li}_a\text{W}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Zr}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Al}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Mo}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Co}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Al}_b\text{O}_c$ 、 $\text{W}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Zr}_b\text{O}_c$ 或 $\text{Ti}_b\text{O}_c$ 等,但上述实例仅是为了便于理解而记载的,而在本文中定义的上述金属氧化物并不限于上述实例。

[0088] 此外,上述金属氧化物可以是锂和由M2表示的至少两种元素络合而成的氧化物,或进一步包括通过将锂和由M2表示的至少两种元素络合而成的氧化物。例如,通过将锂和



由M2表示的至少两种元素络合而成的氧化物可以是 $\text{Li}_a(\text{W}/\text{Ti})_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a(\text{W}/\text{Zr})_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a(\text{W}/\text{Ti}/\text{Zr})_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a(\text{W}/\text{Ti}/\text{B})_b\text{O}_c$ 等,但并不限于此。

#### [0089] 锂二次电池

[0090] 根据本发明的另一方面,可以提供包括正极集电体和形成在上述正极集电体上的正极活性物质层正极。其中,上述正极活性物质层可以包括根据本发明的各种实施例的锂复合氧化物作为正极活性物质。

[0091] 因此,将省略关于锂复合氧化物的具体说明,以下,仅对剩余未前述的构成进行说明。另外,以下为了方便起见,将上述锂复合氧化物称为正极活性物质。

[0092] 上述正极集电体只要不诱发电池的化学变化且具有导电性,就没有特别限制,例如,可使用不锈钢、铝、镍、钛、烧成碳,或者利用碳、镍、钛、银等对铝或不锈钢表面进行表面处理的。并且,上述正极集电体通常可具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度,还可在上述集电体表面上形成微细的凹凸来提高正极活性物质的粘结力。例如,能够以薄膜、片材、箔、网、多孔体、发泡体、无纺体等各种形态使用。

[0093] 上述正极活性物质层可通过将包含上述正极活性物质、导电材料以及根据需求选择性地包含粘结剂的正极浆料组合物涂敷在上述正极集电体来制备。

[0094] 在此情况下,相对于正极活性物质层的总重量,上述正极活性物质的含量可以为80重量%至99重量%,更具体为85重量%至98.5重量%。当以上述含量范围包含上述正极活性物质时,可示出优秀的容量特性,但并不局限于此。

[0095] 上述导电材料为了向电极赋予导电性而使用,在所构成的电池中,只要不引起化学变化且具有电子导电性,就可不受限地使用。作为具体例,可例举天然石墨或人造石墨等的石墨;碳黑、乙炔黑、科琴黑、槽法碳黑、炉法碳黑、灯黑、热黑、碳纤维等的碳基物质;铜、镍、铝、银等的金属粉末或金属纤维;氧化锌、钛酸钾等的导电晶须;氧化钛等的导电金属氧化物;或者聚苯撑衍生物等的导电高分子等,可使用它们中的一种或两种以上的混合物。相对于正极活性物质层的总重量,可包含0.1重量%至15重量%的上述导电材料。

[0096] 上述粘结剂起到提高多个正极活性物质粒子之间的附着及正极活性物质与集电体的粘结力的作用。作为具体例,可例举聚偏氟乙烯(PVDF)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HFP)、聚乙烯醇、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、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、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、三元乙丙橡胶(EPDM)、磺化三元乙丙橡胶、丁苯橡胶(SBR)、氟橡胶或它们的各种共聚物等,可使用它们中的一种或两种以上的混合物。相对于正极活性物质层的总重量,可包含0.1重量%至15重量%的上述粘结剂。

[0097] 除利用上述的正极活性物质之外,上述正极可根据通常的正极制备方法制备。具体地,可通过将正极浆料组合物涂敷在正极集电体上进行干燥及压延来制备,上述正极浆料组合物通过将上述的正极活性物质溶解或分散在溶剂且选择性地将粘结剂及导电材料溶解或分散在溶剂来制备。

[0098] 上述溶剂可以为本技术领域通常使用的溶剂,可例举二甲亚砜(dimethyl sulfoxide,DMSO)、异丙醇(isopropyl alcohol)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮(acetone)或水等,可使用它们中的一种或两种以上的混合物。考虑浆料的涂敷厚度、制备收率,上述溶剂的使用量只要可溶解或分散上述正极活性物质、导电材料及粘结剂且具有为了制备正

极而涂敷时能够示出优秀的厚度均匀度的粘度就可。

[0099] 并且,在另一实施例中,上述正极还可通过如下方式制备,即将上述正极浆料组合物浇注在单独的支撑体上后,将从该支撑体剥离而获得的薄膜层压在正极集电体上。

[0100] 此外,根据本发明的另一方面,可提供包括上述的正极的电化学器件。具体地,上述电化学器件可以为电池、电容器等,更具体地,可以为锂二次电池。

[0101] 具体地,上述锂二次电池可包括正极、与上述正极相向来设置的负极以及设置于上述正极与上述负极之间的分离膜及电解质。其中,上述正极与前述的说明相同,因此,为了方便,省略具体说明,以下,仅对未前述的剩余构成进行说明。

[0102] 上述锂二次电池选择性地还可包括:电池容器,用于收容上述正极、上述负极及上述分离膜的电极组装体;以及密封部件,用于密封上述电池容器。

[0103] 上述负极可包括负极集电体及位于上述负极集电体上的负极活性物质层。

[0104] 上述负极集电体只要不诱发电池的化学变化且具有高导电性就没有特别限制,例如,可使用铜、不锈钢、铝、镍、钛、烧成碳、利用碳、镍、钛、银等对铜或不锈钢表面进行表面处理的、铝-镉合金等。并且,上述负极集电体通常可具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度,与正极集电体相同地,还可通过在上述集电体的表面形成微细的凹凸来加强负极活性物质的结合力。例如,能够以薄膜、片材、箔、网、多孔体、发泡体、无纺体等各种形态使用。

[0105] 上述负极活性物质层可通过将包含上述负极活性物质和导电材料以及根据需求选择性地包含粘结剂的负极浆料组合物涂敷在上述负极集电体来制备。

[0106] 作为上述负极活性物质,可使用能够进行锂的可逆嵌入及脱嵌的化合物。作为具体例,可例举人造石墨、天然石墨、石墨化碳纤维、非晶碳等的碳材料;Si、Al、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd、Si合金、Sn合金或Al合金等能够与锂进行合金化的金属化合物;如 $\text{SiO}_\beta$  ( $0 < \beta < 2$ )、 $\text{SnO}_2$ 、钒氧化物、锂钒氧化物的能够掺杂及去掺杂锂的金属氧化物;或者如Si-C复合物或Sn-C复合物的包含上述金属化合物和碳材料的复合物等,可使用它们中的一种或两种以上的混合物。并且,作为上述负极活性物质,还可使用金属锂薄膜。并且,低晶碳及高晶碳等均可用作碳材料。代表性的低晶碳为软碳(soft carbon)及硬碳(hard carbon),代表性的高晶碳为无定形、板状、鳞片状、球形或纤维状天然石墨或人造石墨、凝析石墨(Kish graphite)、热解碳(pyrolytic carbon)、中间相沥青基碳纤维(mesophase pitch based carbon fiber)、中间相炭微球(meso-carbon microbeads)、中间相沥青(Mesophase pitches)及石油或煤焦油沥青衍生焦炭(petroleum or coal tar pitch derived cokes)等的高温烧成碳。

[0107] 以负极活性物质层的总重量为基准,可包含80重量%至99重量%的上述负极活性物质。

[0108] 上述粘结剂为有助于导电材料、活性物质及集电体之间的结合的成分,通常,以负极活性物质层的总重量为基准,可添加0.1重量%至10重量%的上述粘结剂。作为这种粘结剂的例,可例举聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、三元乙丙橡胶、磺化三元乙丙橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氟橡胶、它们的各种共聚物等。

[0109] 上述导电材料为用于进一步提高负极活性物质的导电性的成分,以负极活性物质层的总重量为基准,可添加10重量%以下的上述导电材料,优选地,可添加5重量%以下的

上述导电材料。这种导电材料只要可不诱发相应电池的化学变化且具有导电性,就没有特别限制,例如,可使用天然石墨或人造石墨等的石墨;乙炔黑、科琴黑、槽法碳黑、炉法碳黑、灯黑、热黑等的碳黑;碳纤维或金属纤维等的导电纤维;氟化碳、铝、镍粉末等的金属粉末;氧化锌、钛酸钾等的导电晶须;氧化钛等的导电金属氧化物;聚苯撑衍生物等的导电性材料等。

[0110] 在一实施例中,上述负极活性物质层可通过在负极集电体上涂敷负极浆料组合物并干燥来制备,上述负极浆料组合物将负极活性物质溶解或分散在溶剂以及选择性地将粘结剂及导电材料溶解或分散在溶剂来制备而成,或者,将上述负极浆料组合物浇注在单独的支撑体上后,将从该支撑体剥离来获得的薄膜层压在负极集电体上来制备。

[0111] 并且,在另一实施例中,上述负极活性物质层还可在负极集电体上涂敷负极浆料组合物并干燥来制备,上述负极浆料组合物将负极活性物质溶解或分散在溶剂中以及选择性地将粘结剂及导电材料溶解或分散在溶剂中来制备而成,或者,将上述负极浆料组合物浇注在单独的支撑体上后,将从该支撑体剥离来获得的薄膜层压在负极集电体上来制备。

[0112] 另一方面,在上述锂二次电池中,分离膜用于分离负极和正极并提供锂离子的移动通道,只要通常在锂二次电池中使用的分离膜,就可不受限地使用,尤其,优选地,对于电解质的离子移动,阻抗低且具有优秀的电解液含湿能力。具体地,可使用多孔高分子薄膜,例如,利用如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物及乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物等的聚烯烃高分子制备的多孔高分子薄膜或它们的两层以上的层叠结构体。并且,还可使用通常的多孔无纺布,例如,由高熔点玻璃纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维等制成的无纺布。并且,为了确保耐热性或机械强度,还可使用包含陶瓷成分及高分子物质的涂敷的分离膜,选择性地能够以单层或多层结构使用。

[0113] 并且,作为在本发明中使用的电解质,可例举可在制备锂二次电池时使用的有机液体电解质、无机液体电解质、固体高分子电解质、凝胶型高分子电解质、固体无机电解质、熔融无机电解质等,但并不限于其。

[0114] 具体地,上述电解质可包含有机溶剂及锂盐。

[0115] 作为上述有机溶剂,可不受限地使用能够起到可使参与电池的电化学反应的离子移动的媒介作用的有机溶剂。具体地,作为上述有机溶剂,可使用乙酸甲酯(methyl acetate)、乙酸乙酯(ethyl acetate)、 $\gamma$ -丁内酯( $\gamma$ -butyrolactone)、 $\epsilon$ -己内酯( $\epsilon$ -caprolactone)等的酯类溶剂;二丁醚(dibutyl ether)或四氢呋喃(tetrahydrofuran)等的醚类溶剂;环己酮(cyclohexanone)等的酮类溶剂;苯(benzene)、氟苯(fluorobenzene)等的芳香烃类溶剂;碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)、碳酸甲基乙酯(methylethyl carbonate, MEC)、碳酸乙基甲酯(ethylmethyl carbonate, EMC)、碳酸亚乙酯(ethylene carbonate, EC)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)等的碳酸酯类溶剂;乙醇、异丙醇等的醇类溶剂;R-CN(r为碳原子数为2至20的直链状、支链状或环结构的烃基,可包含双键芳香环或醚键)等的腈;二甲基甲酰胺等的酰胺;1,3-二恶茂烷等的二恶茂烷;或者环丁砜(sulfolane)等。其中,优选为碳酸酯溶剂,更优选为能够提高电池的充放电性能的具有高离子电导率及高介电常数的环状碳酸酯(例如,碳酸亚乙酯或碳酸丙烯酯等)、低粘度线性碳酸酯化合物(例如,碳酸乙基甲酯、碳酸二甲酯或碳酸二乙酯等)的混合物。在此情况下,当以约1:1至约1:9的体积比混

合环状碳酸酯与链状碳酸酯来使用时,可示出优秀的电解液的性能。

[0116] 上述锂盐可不受限地使用能够提供在锂二次电池中使用的锂离子的化合物。具体地,上述锂盐可以为 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 或 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 等。优选地,上述锂盐的浓度在0.1M至2.0M范围内使用。当锂盐的浓度在上述范围内时,电解质具有适当的导电率及粘度,因此,可示出优秀的电解质性能,可使锂离子有效移动。

[0117] 除上述电解质组成成分之外,以提高电池的寿命特性、抑制电池容量减少、提高电池的放电容量等的目的,上述电解质还可包含如双氟碳酸乙烯酯等的卤代亚烷基碳酸酯化合物、吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、n-甘醇二甲醚(glyme)、六磷酸三酰胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代的恶唑烷酮、N,N-取代咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2-甲氧基乙醇或三氯化铝等的一种以上的添加剂。在此情况下,相对于电解质的总重量,可包含0.1重量%至5重量%的上述添加剂。

[0118] 如上所述,包含本发明的正极活性物质的锂二次电池稳定地示出优秀的放电容量、输出特性及寿命特性,因此,可用于便携式电话、笔记本电脑、数码相机等的便携式设备及混合动力汽车(hybrid electric vehicle,HEV)等的电动汽车领域等。

[0119] 根据本发明的锂二次电池的外形没有特别限制,可以为使用罐的圆筒形、棱柱形、袋(pouch)形或硬币(coin)型等。并且,优选地,锂二次电池不仅可用于用作小型设备的电源的电池单体,还可用作包括多个电池单体的中型或大型电池模块的单位电池。

[0120] 根据本发明的另一方面,可提供包含上述锂二次电池作为单位单体的电池模块和/或包括其的电池组。

[0121] 上述电池模块或上述电池组可用作电动工具(Power Tool);包括电动汽车(Electric Vehicle,EV)、混合动力电动汽车及插电式混合动力电动汽车(Plug-in Hybrid Electric Vehicle,PHEV)的电动车;或者电力存储系统中的一个以上的中型或大型设备的电源。

[0122] 在下文中,将通过实施例更详细地说明本发明。然而,这些实施例仅旨在说明本发明,本发明的范围不应解释为受这些实施例的限制。

[0123] 制备例1.制备正极活性物质

[0124] 实施例1

[0125] (a) 前体制备

[0126] 在反应器中以40:60的摩尔比混合 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 而成的混合水溶液中加入 $\text{NaOH}$ 和 $\text{NH}_4\text{OH}$ 并进行搅拌。将反应器内温度保持在 $45^\circ\text{C}$ ,向反应器内引入 $\text{N}_2$ 气体的同时,进行前体合成反应。反应完成后,洗涤并脱水,获得 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 组成的氢氧化物前体。

[0127] (b) 第一热处理

[0128] 将 $\text{O}_2$ 气氛中的烧结炉以 $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温,然后在保持 $550^\circ\text{C}$ 的同时,对步骤(a)中得到的氢氧化物前体进行热处理5小时,然后炉冷(furnace cooling),已得到处于氧化物状态的前体。

[0129] (c) 第二热处理

[0130] 通过混合步骤(b)中得到的处于氧化物状态的前体和作为锂化合物的 $\text{LiOH}$ (锂/(除了锂之外的金属)摩尔比=1.3)和相对于上述前体中所有金属元素为0.5摩尔%的 $\text{MoO}_3$

来准备混合物。

[0131] 接着,将 $O_2$ 气氛中的烧结炉以 $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温,然后在保持 $1,000^\circ\text{C}$ 的同时,对上述混合物进行热处理8小时,然后炉冷,以最终得到包含锂锰基氧化物的正极活性物质。

[0132] 实施例2

[0133] 除了在步骤(c)中使用6.0摩尔%的 $\text{MoO}_3$ 之外,其余以与实施例1相同的方式制备正极活性物质。

[0134] 实施例3

[0135] 除了在步骤(c)中使用0.01摩尔%的 $\text{MoO}_3$ 之外,其余以与实施例1相同的方式制备正极活性物质。

[0136] 比较例1

[0137] 除了在步骤(c)中不使用 $\text{MoO}_3$ 之外,其余以与实施例1相同的方式制备正极活性物质。

[0138] 比较例2

[0139] (a) 前体制备

[0140] 在反应器中以40:60的摩尔比混合 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 而成的混合水溶液中加入 $\text{NaOH}$ 和 $\text{NH}_4\text{OH}$ 并进行搅拌。将反应器内温度保持在 $45^\circ\text{C}$ ,向反应器内引入 $\text{N}_2$ 气体的同时,进行前体合成反应。反应完成后,洗涤并脱水,获得 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 组成的氢氧化物前体。

[0141] (b) 第一热处理

[0142] 将 $O_2$ 气氛中的烧结炉以 $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温,然后在保持 $800^\circ\text{C}$ 的同时,对步骤(a)中得到的氢氧化物前体进行热处理5小时,然后炉冷(furnace cooling),已得到处于氧化物状态的前体。

[0143] (c) 第二热处理

[0144] 通过将步骤(b)中获得的氧化物状态的前体与作为锂化合物的 $\text{LiOH}$ (锂/(除了锂之外的金属)的摩尔比=1.3)混合来准备混合物。

[0145] 接着,将 $O_2$ 气氛中的烧结炉以 $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温,然后在保持 $1,000^\circ\text{C}$ 的同时,对上述混合物进行热处理8小时,然后炉冷,以最终得到包含锂锰基氧化物的正极活性物质。

[0146] 比较例3

[0147] 除了在步骤(c)中使用0.5摩尔%的 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 以代替0.5摩尔%的 $\text{MoO}_3$ 之外,其余以与实施例1相同的方式制备正极活性物质。

[0148] 制备例2. 锂二次电池的制备

[0149] 将90重量%的根据制备例1制备的各个正极活性物质、5.5重量%的碳黑及4.5重量%的PVDF粘合剂分散在30g的N-甲基-2吡咯烷酮(NMP)中,从而制备正极浆料。将上述正极浆料均匀涂布在厚度为 $15\mu\text{m}$ 的铝薄膜上,在 $135^\circ\text{C}$ 下真空干燥,从而制备锂二次电池用正极。

[0150] 相对于上述正极,将锂箔用作反电极(counter electrode),将多孔聚乙烯膜(Celgard 2300,厚度: $25\mu\text{m}$ )用作分离膜,在以3:7的体积比混合碳酸亚乙酯及碳酸乙基甲酯的溶剂使用 $\text{LiPF}_6$ 以1.15M的浓度存在的电解液来制备纽扣电池。

[0151] 实验例1. 正极活性物质的物理性能分析

[0152] 从根据制备例1制备的正极活性物质中选别锂锰基氧化物后,通过扫描电子显微镜拍摄来获得SEM图像。图1至图3分别为根据实施例1、比较例1及比较例2的正极活性物质中所含的锂锰基氧化物的SEM图像。

[0153] 在使用图像分析程序从包含在根据实施例1至实施例3和比较例1至比较例3的正极活性物质中的锂锰基氧化物的SEM图像中选别100个一次粒子后,测定各个一次粒子的平均粒径,并计算出其平均值。

[0154] 随后,在造粒机中将根据制备例1制备的各个正极活性物质称量成3g后,施加4.5吨压力5秒,然后测定压缩密度(press density)。

[0155] 上述测定结果如下述表1所示。

[0156] 表1

分类	一次粒子平均粒径 (nm)	压缩密度 (g/cc)
实施例1	0.9	2.8
实施例2	0.7	2.7
实施例3	0.5	2.6
比较例1	0.3	2.6
比较例2	0.8	2.8
比较例3	0.8	2.8

[0158] 实验例2. 正极活性物质的组成分析

[0159] 在从根据实施例1的正极活性物质中选别锂锰基氧化物后,利用FIB(镓离子源(Ga-ion source))对上述锂复合氧化物进行截面处理且使用扫描电子显微镜来拍摄截面SEM图像。

[0160] 随后,通过对上述截面SEM图像中确认的锂锰基氧化物的EDX分析,绘制存在于一次粒子的内部和表面的作为目标过渡金属的钼。

[0161] 图4为根据实施例1的正极活性物质中所含的锂锰基氧化物的截面SEM图像,图5为通过EDX分析将钼映射(阴影密度高的区域)到图4的截面SEM图像而获得的图像。

[0162] 参照图5,可以确认钼存在于构成上述锂锰基氧化物的一次粒子的表面中至少一部分表面。上述结果表明,为了一次粒子的晶体生长而作为熔剂使用的 $\text{MoO}_3$ 中的一部分以钼氧化物和/或锂钼氧化物的形式存在于一次粒子的表面。

[0163] 另外,在与构成上述锂锰基氧化物的一次粒子内部对应的区域中,也存在以红色映射的一部分区域,这意味着来源于为了一次粒子的晶体生长而作为熔剂使用的 $\text{MoO}_3$ 的钼作为掺杂剂存在于一次粒子中。

[0164] 实验例3. 锂二次电池的电化学特性评价

[0165] 对根据制备例2制备的锂二次电池(纽扣电池)使用电化学分析装置(Toyo, Toscat-3100),通过在 $25^\circ\text{C}$ 、2.0V至4.6V的电压范围及0.1C至5.0C的放电率的条件下进行充电/放电实验,以测定初始充电容量、初始放电容量、初始可逆效率及倍率特性(放电容量比率;倍率能力(rate capability;C-率))。

[0166] 此外,在 $25^\circ\text{C}$ 下在2.0V至4.6V的驱动电压范围内以1C/1C的条件对相同的锂二次电池进行50次充电/放电,然后测定相对于初始容量的第50次循环时的放电容量之比率(循环容量保持率;capacity retention)和相对于第一次循环时的放电平均电压的第50次循

环时的放电平均电压的保持率(放电平均电压保持率)。

[0167] 上述测定结果如下述表2和表3所示。

[0168] 表2

分类	初始充电容量 (0.1C-率)	初始放电容量 (0.1C-率)	初始可逆效率
单位	mAh/g	mAh/g	%
实施例1	259.6	210.0	81
实施例2	255.3	204.5	80
实施例3	251.5	203.0	81

比较例1	250.9	202.8	81
比较例2	211.7	175.6	83
比较例3	235.2	187.0	80

[0171] 表3

分类	放电容量 (1C-率)	循环容量保持率 (1C-率, 第50次循环)	放电平均值电压保持率	放电容量比率 (2C/0.1C)	放电容量比率 (5C/0.1C)
单位	mAh/g	%	%	%	%
实施例1	175.0	87	98	74	63
实施例2	162.5	86	96	71	56
实施例3	162.0	86	97	72	58
比较例1	160.9	85	96	69	55
比较例2	112.6	66	91	41	18
比较例3	140.5	86	93	67	51

[0173] 参照上述表2和表3的结果,可以确认根据实施例1至实施例3的正极活性物质通过使用含钼熔剂来促进一次粒子的晶体生长,从而初始放电容量和放电容量比率等放电特性与根据比较例1的正极活性物质相比得到改善。

[0174] 在比较根据实施例1至实施例3的正极活性物质时,在使用相对少量的含钼熔剂的实施例3的情况下,一次粒子的晶体生长程度低于根据实施例1的正极活性物质的晶体生长程度,因此,可以确认放电容量(1C-率)和放电容量比率(5C/0.1C)与使用根据实施例1的正极活性物质的锂二次电池相比稍低。

[0175] 并且,在使用相对大量的含钼熔剂的实施例2的情况下,虽然一次粒子的晶体生长程度与根据实施例1的正极活性物质的晶体生长程度之间差异不大,但随着熔剂的使用量增加,可以确认放电容量(1C-率)和放电容量比率(5C/0.1C)与使用根据实施例1的正极活性物质的锂二次电池相比稍低。预计上述结果是因为,由于上述锂锰基氧化物中残留的钼含量的增加,在上述锂锰基氧化物中活性金属元素的含量减少。

[0176] 另一方面,可以确认在使用包括不是通过使用单独熔剂而是通过提高第二热处理温度来促进晶体生长的一次粒子的根据比较例2的正极活性物质的锂二次电池的情况下,呈现与根据实施例1至实施例3的正极活性物质类似的初始放电容量和初始加热效率。然而,可以确认使用根据比较例2的正极活性物质的锂二次电池的循环容量保持率和放电容量比率低于使用根据实施例1至实施例3的正极活性物质的锂二次电池的循环容量保持率和放电容量比率。

[0177] 此外,可以确认将通过使用含铌熔剂而不是含钼熔剂来促进一次粒子的晶体生长的根据比较例3的正极活性物质使用的锂二次电池的初始充电/放电容量和放电容量比率

低于使用根据实施例1至实施例3的正极活性物质的锂二次电池的初始充电/放电容量和放电容量比率。

[0178] 即,可以确认上述结果是因为,在通过使用含钼熔剂促进构成锂锰基氧化物的一次粒子的晶体生长的同时用作熔剂的钼的一部分作为掺杂剂存在于上述锂锰基氧化物中或以氧化物形式存在于一次粒子的表面,从而诱导相当于c2/m相的 $r\text{Li}_2\text{Mn}_{1-a}\text{Mo}_a\text{O}_3$ 的电激活,以减轻和/或防止在上述一次粒子的表面的锂离子电荷转移和/或扩散(即表面动力学)降低。

[0179] 以上虽然对本发明的实施例进行说明,但本领域技术人员能够理解在不逸出权利要求书中所记载的本发明的思想的范围内,可通过对构成要件的附加、修改、删除、增加等对本发明进行各种修改和变更,而这些也属于本发明的权利范围内。



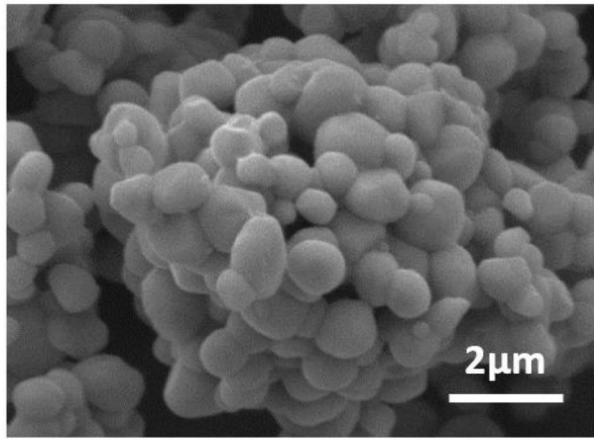


图1

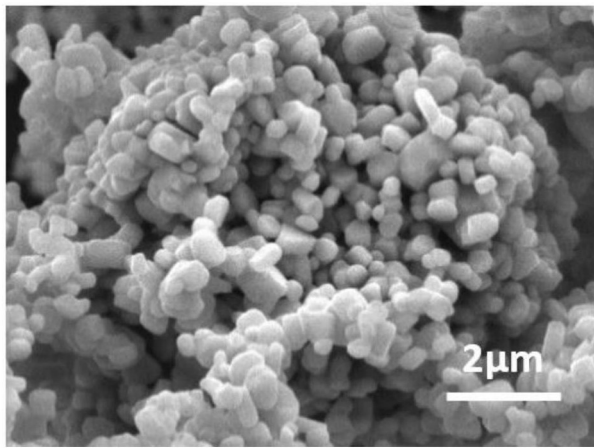


图2

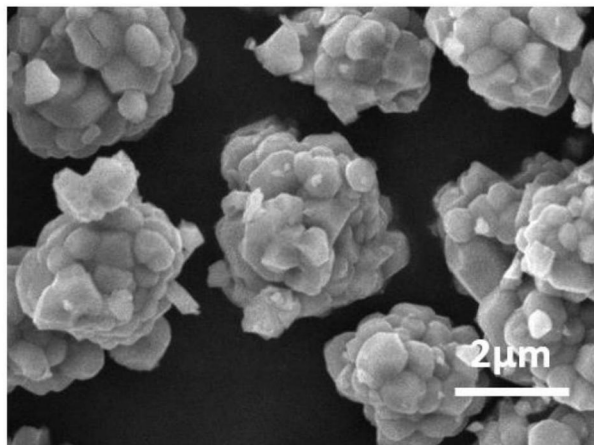


图3

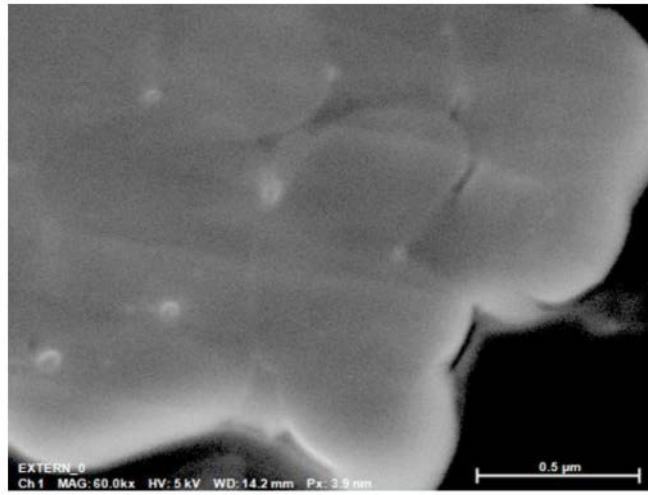


图4

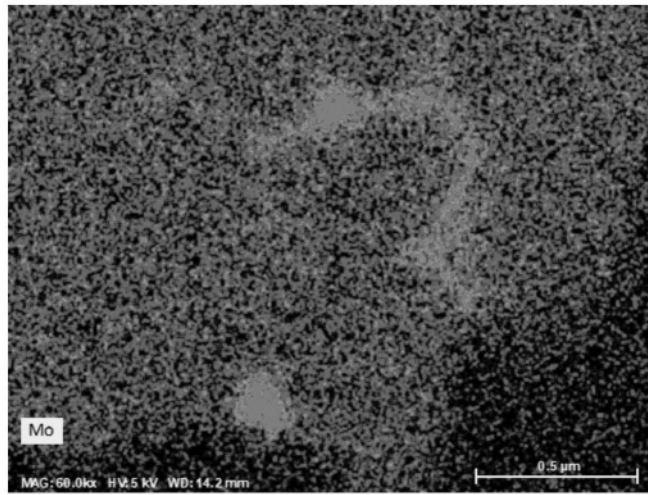


图5