



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106797030 B

(45)授权公告日 2019.07.26

(21)申请号 201580054081.6

郑王谟

(22)申请日 2015.10.02

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106797030 A

代理人 陈海涛 穆德骏

(43)申请公布日 2017.05.31

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

H01M 4/525(2010.01)

10-2014-0133474 2014.10.02 KR

H01M 10/052(2010.01)

10-2015-0138717 2015.10.01 KR

C01G 51/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.04.05

(56)对比文件

JP 2003217586 A,2003.07.31,

JP 2003217586 A,2003.07.31,

CN 102315443 A,2012.01.11,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2015/010449 2015.10.02

R J Gummow等.“spinel versus layered  
structures for lithium cobalt oxide  
synthsised at 400°C”.《materias research  
bulletin》.1993,第28卷(第5期),235-246.

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/053054 KO 2016.04.07

审查员 赵晔

(73)专利权人 株式会社LG 化学  
地址 韩国首尔

(72)发明人 姜玟锡 赵治皓 柳志勋 申先植

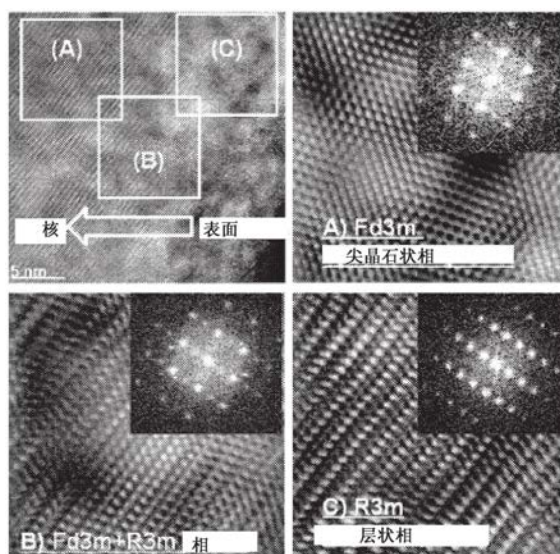
权利要求书2页 说明书13页 附图3页

(54)发明名称

锂二次电池用正极活性材料、其制备方法和  
包含其的锂二次电池

(57)摘要

本发明涉及锂二次电池用正极活性材料,并  
涉及包含其的锂二次电池,所述正极活性材料包  
含锂钴氧化物粒子,其中所述锂钴氧化物粒子在  
其中包含Li/Co摩尔比小于1的锂钴氧化物,从而  
显示优异的倍率性能和寿命而不担心初始容量  
下降。

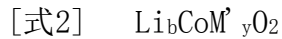
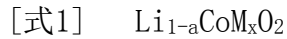


1. 一种锂二次电池用正极活性材料,其包含锂钴氧化物粒子,其中所述锂钴氧化物粒子包含在所述粒子中的Li/Co摩尔比小于1的贫锂的锂钴氧化物,

其中所述锂钴氧化物粒子具有核-壳结构,所述核-壳结构包含:

核部,所述核部包含下式1的第一锂钴氧化物;和

壳部,所述壳部设置在所述核部的表面上并包含下式2的第二锂钴氧化物:



在式1和2中,M和M'各自独立地包含选自W、Mo、Zr、Ti、Mg、Ta、Al、Fe、V、Cr、Ba、Ca和Nb中的至少一种金属元素,并且a、b、x和y满足以下关系式: $0 < a \leq 0.05$ ,  $1 \leq b \leq 1.2$ ,  $0 \leq x \leq 0.02$ , 且  $0 \leq y \leq 0.02$ 。

2. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述贫锂的锂钴氧化物属于Fd-3m空间群并且具有立方型晶体结构。

3. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述第一锂钴氧化物属于Fd-3m空间群并且具有立方型晶体结构,并且所述第二锂钴氧化物具有层状晶体结构。

4. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述核部为与如下相对应的区域:相对于从所述锂钴氧化物粒子的核到表面的距离为0%~99%的距离。

5. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述核部和所述壳部具有1:0.01~1:0.1的厚度比。

6. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述核部和所述壳部各自独立地包含在朝向所述锂钴氧化物粒子的中心的方向上以降低的浓度梯度分布的锂。

7. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述核部中的锂浓度梯度坡度和所述壳部中的锂浓度梯度坡度具有相同或不同的坡度值。

8. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性材料,其中所述核部和所述壳部中的至少一者包含在各自对应区域中以一个浓度值存在的锂。

9. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性材料,其中锂在从所述锂钴氧化物粒子的表面朝向中心的方向上以逐渐降低的浓度梯度分布,并且

在式1和2中,a在 $0 < a \leq 0.05$ 的范围内在朝向所述粒子的中心的方向上增大,且b在 $1 \leq b \leq 1.2$ 的范围内在朝向所述粒子的中心的方向上减小。

10. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性材料,其包含平均粒径为 $3\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 的整体结构。

11. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性材料,当根据充放电测定电压曲线时,在4.0V~4.2V的电压范围内具有拐点。

12. 一种制备权利要求1的锂二次电池用正极活性材料的方法,所述方法包括:

通过以满足 $0 < \text{Li/Co}$ 摩尔比 $< 1$ 的关系式的量混合钴原料和锂原料并进行第一加热,从而制备第一锂钴氧化物粒子;以及

相对于所述第一锂钴氧化物粒子以满足 $1 \leq \text{Li/Co}$ 摩尔比的关系式的量混合钴原料和锂原料并进行第二加热。

13. 根据权利要求12所述的制备锂二次电池用正极活性材料的方法, 其还包括: 在所述第一锂钴氧化物粒子的制备过程中, 在混合所述钴原料和所述锂原料期间, 添加包含选自W、Mo、Zr、Ti、Mg、Ta、Al、Fe、V、Cr、Ba、Ca和Nb中的至少一种金属元素的原料的添加过程。

14. 根据权利要求12所述的制备锂二次电池用正极活性材料的方法, 其中通过以满足 $0.95 \leq \text{Li/Co}$ 摩尔比 $< 1$ 的关系式的量混合所述钴原料和所述锂原料, 并在 $800^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 下进行加热, 从而进行制备所述第一锂钴氧化物粒子的步骤。

15. 根据权利要求12所述的制备锂二次电池用正极活性材料的方法, 其中在 $800^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 下进行所述第二加热。

16. 根据权利要求12所述的制备锂二次电池用正极活性材料的方法, 其还包括: 在相对于所述第一锂钴氧化物混合所述钴原料和所述锂原料期间, 添加包含选自W、Mo、Zr、Ti、Mg、Ta、Al、Fe、V、Cr、Ba、Ca和Nb中的至少一种金属元素的原料的添加过程。

17. 一种锂二次电池用正极, 所述正极包含权利要求1~11中任一项的正极活性材料。

18. 一种锂二次电池, 其包含权利要求17的正极。

19. 一种电池模块, 其包含权利要求18的锂二次电池作为单元电池。

20. 一种电池组, 其包含权利要求19的电池模块。

21. 根据权利要求20所述的电池组, 其中所述电池组用作中型和大型装置的电源。

22. 根据权利要求21所述的电池组, 其中所述中型和大型装置选自机动车辆和储能系统。

## 锂二次电池用正极活性材料、其制备方法和包含其的锂二次电池

### 技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2014年10月2日提交的韩国专利申请号2014-0133474和于2015年10月1日提交的韩国专利申请号2015-0138717的优先权,在相应韩国专利申请的公开内容中描述的全部内容在此作为本说明书的一部分并入本文中。

[0003] 技术领域

[0004] 本发明涉及锂二次电池用正极活性材料、其制备方法和包含所述锂二次电池用正极活性材料的锂二次电池。

### 背景技术

[0005] 随着对移动装置的技术开发和需求的不断增长,对作为能源的二次电池的需求正快速增长。在二次电池中,具有高能量密度和电压、长循环寿命、和低自放电率的锂二次电池被商业化并被广泛使用。

[0006] 然而,锂二次电池的缺陷在于,其寿命经重复充放电而快速降低。特别地,该缺陷在高温下更严重。原因在于,电解质可能由于电池中的水分或其它因素而分解、活性材料可能劣化、或电池的内阻可能增加。

[0007] 正积极进行研究、开发和使用的锂二次电池用正极活性材料为具有层状结构的 $\text{LiCoO}_2$ 。 $\text{LiCoO}_2$ 可以容易地合成,并具有良好的包含寿命性能的电化学性能,而且是最广泛使用的材料。然而, $\text{LiCoO}_2$ 具有低结构稳定性,其应用于具有高容量的电池受到限制。

[0008] 作为正极活性材料的替代品,已经开发了各种锂过渡金属氧化物如 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 和 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 。 $\text{LiNiO}_2$ 具有提供高放电容量的电池性能的优点,然而其难以通过简单的固相反应合成,并且具有低热稳定性和循环性能。另外,锂锰氧化物如 $\text{LiMnO}_2$ 或 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 具有热稳定性良好和成本低的优点,然而其具有容量小和在高温下性能差的缺陷。具体地,对于 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 而言,一些产品以低成本商业化,然而其寿命性能由于因 $\text{Mn}^{3+}$ 导致的Jahn-Teller形变而不良。因为 $\text{LiFePO}_4$ 便宜且安全,因此为将其用于混合动力电动车辆(HEV)而在进行大量研究,然而由于导电性低的原因,将其应用于其它领域是困难的。

[0009] 鉴于这样的情况,锂镍锰钴氧化物 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ (其中 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 为各独立的氧化物构成元素的原子分数,并且满足 $0 < x \leq 1$ ,  $0 < y \leq 1$ ,  $0 < z \leq 1$ 且 $0 < x + y + z \leq 1$ )作为 $\text{LiCoO}_2$ 的替代性正极活性材料而备受关注。该材料比 $\text{LiCoO}_2$ 便宜并且具有在高容量和高电压下使用的优点。然而,该材料具有在高温下不提供良好的倍率特性和寿命性能的缺点。为了增加锂镍锰钴氧化物的结构稳定性,增加相对于氧化物中包含的过渡金属的量的Li的量。

[0010] 近来,随着便携式装置如手机和平板电脑的尺寸逐渐小型化,需要其所应用的电池在具有高容量和高能量的情况下也小型化。为了增加每单位体积电池的能量,需要增加活性材料的堆积密度或电压。为了增加堆积密度,优选具有大尺寸粒子的活性材料。然而,

具有大尺寸粒子的活性材料具有相对小的表面积,因此与电解质接触的有效面积可能也是小的。小的有效面积可能在动力学上是不利的,并且可能得到相对低的倍率特性和初始容量。

## 发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 根据本发明的第一方面,提供一种锂二次电池用正极活性材料,其具有大尺寸粒子,但具有良好的倍率特性和寿命性能而不使初始容量性能劣化。

[0013] 根据本发明的第二个方面,提供包含所述正极活性材料的正极(positive electrode)、锂二次电池、电池模块和电池组。

[0014] 技术方案

[0015] 为克服上述这样的缺陷,根据本发明的一个实施方式,提供包含锂钴氧化物粒子的锂二次电池用正极活性材料,其中所述锂钴氧化物粒子包含在所述粒子中的Li/Co摩尔比小于1的贫锂的(lithium deficient)锂钴氧化物。

[0016] 根据本发明的另一个实施方式,提供所述锂二次电池用正极活性材料的制备方法,所述方法包括:通过以满足 $0 < \text{Li/Co}$ 摩尔比 $< 1$ 的关系式的量混合钴原料和锂原料并进行第一加热而制备第一锂钴氧化物粒子;和相对于所述第一锂钴氧化物粒子以满足 $1 \leq \text{Li/Co}$ 摩尔比的关系式的量混合钴原料和锂原料,并进行第二加热。

[0017] 根据本发明的又一个实施方式,提供锂二次电池用正极,其包含所述正极活性材料。

[0018] 根据本发明的又一个实施方式,提供包含所述正极的锂二次电池。

[0019] 根据本发明的又一个实施方式,提供包含所述锂二次电池作为单元电池的电池模块。

[0020] 根据本发明的又一个实施方式,提供包含所述电池模块的电池组。

[0021] 以下详细说明中将包含本发明的示例性实施方式的详情。

[0022] 有益效果

[0023] 根据本发明的锂二次电池用正极活性材料通过增加粒子中的锂离子的传输速率,在即使大尺寸粒子的情况下也可以显示良好的倍率特性和寿命性能,而不使初始容量性能劣化。

## 附图说明

[0024] 本公开内容中的附图示出本发明的优选实施方式,并且与说明一起用于进一步理解本发明的原理。本发明不应被解释为限于附图中的说明。

[0025] 图1示出使用透射电子显微镜术(TEM)观察在制备例1中制备的正极活性材料的晶体结构的摄影照片;

[0026] 图2为示出包含制备例1和比较例1中制备的各正极活性材料的锂二次电池在充放电期间的初始充放电性能的图;且

[0027] 图3为示出包含制备例1和比较例1中制备的各正极活性材料的锂二次电池在充放电期间的倍率性能的图。

## 具体实施方式

[0028] 下文中,将对本发明进行更详细地说明以帮助理解本发明。

[0029] 将进一步理解,说明书和权利要求书中使用的术语和词语不应被解释为具有例如通常使用的或在词典中定义的含义,而是应在发明人为了可以以最好的方式解释他的发明而适当地定义术语的概念的原则的基础上,解释为具有与本发明的技术主旨相符的含义和概念。

[0030] 根据本发明,在制备具有初级粒子相的锂钴氧化物类正极活性材料期间形成能够使锂离子在活性材料粒子中进行三维传输的贫锂结构,因此可以增加粒子中锂离子的传输,并且即使在大尺寸粒子的情况下,也可以获得良好的容量和寿命性能,而不使倍率特性和初始容量性能劣化。

[0031] 即,根据本发明的实施方式的锂二次电池用正极活性材料包含锂钴氧化物粒子,并且所述锂钴氧化物粒子包含在粒子中的贫锂的锂钴氧化物,所述贫锂的锂钴氧化物的Li/Co摩尔比为小于1,更优选为0.95~小于1。

[0032] 在本发明中,正极活性材料粒子的“内部”是指排除活性材料粒子的表面的区域,更具体是指从活性材料粒子的中心到表面的距离,即,对应于相对于活性材料粒子的半径从粒子的中心起算从0%至小于100%的距离的区域。

[0033] 与具有层状晶体结构的普通锂钴氧化物不同,所述贫锂的锂钴氧化物可以具有属于Fd-3m空间群(space group)的立方型晶体结构,并且其晶格常数(a0)可以为7.992~7.994(25°C)。该晶体结构与尖晶石型晶体结构相似,并且像在尖晶石型晶体结构中那样可以进行锂离子的三维传输。因此,当与可以进行锂离子的二维传输的层状结构的情况相比时,可以容易地进行锂离子的传输,并且速率可以是高的,从而锂离子的嵌入和脱嵌可以变得更容易。一般而言,在具有大尺寸粒子的正极活性材料的粒子中不容易进行锂离子的传输。然而,在粒子中提供具有上述晶体结构的贫锂的锂钴氧化物,并且可以快速和容易地进行锂离子的传输,并且可以容易地进行锂离子的嵌入和脱嵌,从而降低电池的初始内阻,并且即使在大尺寸粒子的情况下,也进一步改善放电容量和寿命性能,而不必担心倍率特性和初始容量性能的劣化。

[0034] 贫锂的锂钴氧化物的晶体结构可以通过晶体结构的普通鉴定方法来鉴定,并且具体地,晶体结构可以使用透射电子显微镜来鉴定。

[0035] 更具体地,贫锂的锂钴氧化物可以包含下式1的第一锂钴氧化物。

[0036] [式1]  $\text{Li}_{1-a}\text{CoM}_x\text{O}_2$

[0037] 式1中,a和x为氧化物的各独立成分元素的原子分数且满足以下关系式: $0 < a \leq 0.05$ 且 $0 \leq x \leq 0.02$ 。

[0038] 式1中,M包含选自W、Mo、Zr、Ti、Mg、Ta、Al、Fe、V、Cr、Ba、Ca和Nb中的至少一种元素作为掺杂元素,并且可以以使得x满足关系式 $0 \leq x \leq 0.02$ 的量包含在第一锂钴氧化物中。如上所述,在金属元素进一步掺杂到贫锂的锂钴氧化物中的情况下,可以改善结构稳定性,并且不再存在对由于贫锂导致的正极活性材料的结构稳定性的劣化的担忧。另外,可以改善电池的输出性能,并且通过掺杂上述的量,可以进一步改善其改善效果。

[0039] 更具体地,在根据本发明的实施方式的正极活性材料中,锂钴氧化物粒子可以具有核-壳结构。在这种情况下,核部可以包含下式1的贫锂第一锂钴氧化物,并且壳部可以包

含下式2的锂钴氧化物。

[0040] [式1]  $\text{Li}_{1-a}\text{CoM}_x\text{O}_2$

[0041] [式2]  $\text{Li}_b\text{CoM}'_y\text{O}_2$

[0042] (式1和2中,M和M'各自独立地包含选自W、Mo、Zr、Ti、Mg、Ta、Al、Fe、V、Cr、Ba、Ca和Nb中的至少一种金属元素,且a、b、x和y为氧化物的各自独立成分元素的原子分数,且满足以下关系式: $0 < a \leq 0.05$ ,  $1 \leq b \leq 1.2$ ,  $0 \leq x \leq 0.02$ , 且  $0 \leq y \leq 0.02$ 。)

[0043] 式1中,同时满足两个关系式 $0 < a \leq 0.05$ 和 $1 \leq b \leq 1.2$ ,当与a大于0.05且b大于1.2的活性材料相比时,由于贫锂结构的形成导致的倍率特性的改善效果可以进一步改善10%以上。当与未形成贫锂结构的锂钴氧化物( $\text{LiCoO}_2$ )相比时,倍率特性的改善效果可以改善最大30%。

[0044] 在锂钴氧化物粒子中,第一锂钴氧化物可以具有如上所述的尖晶石状结构,即可以属于Fd-3m空间群、具有立方型晶体结构并且第二锂钴氧化物可以具有层状结构。

[0045] 如上所述,关于锂离子的传输,根据本发明的实施方式的正极活性材料包含允许锂离子在活性材料粒子的机械上不利的内部中、即核部中进行三维传输的缺陷结构的锂钴氧化物,并且可以获得上述效果。另外,通过在活性材料粒子的机械上有利的表面侧中、即在壳部中包含Li/Co比为1以上的富锂的(lithium rich)锂钴氧化物,可以改善活性材料的结构稳定性,特别是其在高温下的结构稳定性,并且可以防止高温下的容量劣化。另外,可以降低与电解质的反应性,并且可以减少气体的产生。此外,在其中在充电期间假定一定电荷状态(SOC)的情况下,机械上有利的表面可以具有较高的SOC,然而内部可以具有较低的SOC。

[0046] 考虑到根据活性材料粒子的位置来控制Li/Co比及由此得到的显著改善效果,可以在式1和2中满足 $0.01 < a \leq 0.05$ 和 $1 \leq b \leq 1.05$ 两个关系式。

[0047] 更具体地,在具有核-壳结构的正极活性材料中,核部和壳部可以在各区域中包含向着活性材料粒子的中心以逐渐降低的浓度梯度分布的锂。

[0048] 在这种情况下,核部和壳部中的锂浓度梯度坡度(lithium concentration gradient slope)可以为根据从活性材料粒子的中心起算的粒子的厚度而变化的线性方程,或可以为二次方程。另外,核部中的锂浓度梯度坡度和壳部中的锂浓度梯度坡度可以具有相同或不同的坡度值。

[0049] 同时,在具有核-壳结构的正极活性材料中,核部和壳部可以各自包含在各区域中以一个浓度值存在的锂。在这种情况下,核部中的锂浓度可以低于壳部中的锂浓度。

[0050] 另外,在核部和壳部各自独立地具有不同的锂浓度分布的情况下,在核部与壳部的接触界面处可以形成基于核部与壳部中的锂浓度差的高度差。

[0051] 同时,具有核-壳结构的正极活性材料可以包含在整个活性材料粒子中从粒子的表面到中心以逐渐降低的浓度梯度分布的锂。在这种情况下,在式1和2中,a可以在 $0 < a \leq 0.05$ 的范围内向着粒子的中心增大,且b可以在 $1 \leq b \leq 1.2$ 的范围内向着粒子的中心减小。另外,锂浓度梯度坡度可以为根据从活性材料粒子的中心起算的粒子的厚度而变化的线性方程,或可以为二次方程。利用整个粒子中的浓度梯度,从中心到表面不存在急速相界区域(rapid phase boundary region),从而使晶体结构稳定并且增加热稳定性。另外,如果金属的浓度梯度坡度是恒定的,则可以进一步增加结构稳定性的改善效果。

[0052] 在本发明中,活性材料或锂钴氧化物粒子的表面和内部中的锂的浓度变化可以通过普通方法测定,并且表面中存在的锂和其它元素的浓度可以通过X射线光电子能谱(XPS)、透射电子显微镜术(TEM)或X射线能量色散谱(EDS)来测定。锂钴氧化物中的锂成分可以使用电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-AES)进行测定,并且锂钴氧化物的形状可以使用飞行时间二次离子质谱术(ToF-SIMS)进行鉴定。

[0053] 在本发明中,活性材料粒子的核部为从锂钴氧化物粒子的中心到表面的距离,即对应于相对于活性材料的半径从粒子的中心起算从0%至99%、更具体地为0%~95%的距离的区域,并且壳部存在于核部的表面上并且是指在活性材料粒子中排除核部的区域。

[0054] 具体地,在根据本发明的实施方式的正极活性材料中,核部的半径与壳部的厚度可以具有1:0.01~1:0.1的比率。在核部的半径偏离上限且过大的情况下,由于包含富锂的锂钴氧化物的壳部的形成导致的活性材料的结构稳定效果和由此得到的电池性能的改善效果可能是微不足道的,而在壳部的厚度偏离上限并且过大的情况下,核部可能相对减少,并且活性材料粒子中的锂离子的速率增加和由此得到的改善效果可能是微不足道的。更具体地,在所述核部的半径与壳部的厚度比的条件下,壳部的厚度可以为1nm~500nm或10nm~300nm。

[0055] 根据本发明的实施方式的正极活性材料包含由锂钴氧化物的初级粒子形成的整体结构(monolith structure)。

[0056] 在本发明中,“整体结构”是指其中在形态学上(morphologically)粒子以彼此不团聚的独立相存在的结构。与整体结构形成对照的粒子结构可以包含通过相对小尺寸的粒子(初级粒子)的物理和/或化学团聚形成相对大尺寸的粒子形状(次级粒子)的结构。

[0057] 一般而言,正极活性材料的粒子的尺寸优选是大的以便得到高的电池容量,然而在这种情况下,表面积相对小,并且与电解质接触的有效面积减少,从而使倍率特性和初始容量劣化。为了解决该缺陷,主要使用通过聚集微小粒子的初级粒子获得的次级粒子相的正极活性材料。然而,在具有颗粒状次级粒子的正极活性材料中,锂离子可能在向活性材料的表面移动的同时与空气中的水分或CO<sub>2</sub>反应,从而容易形成表面杂质如Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和LiOH,并且由此形成的表面杂质可能降低电池的容量或可能分解并在电池中产生气体,从而产生电池的膨胀。因此,高温下的稳定性可能变得严峻。然而,根据本发明的实施方式的正极活性材料包含整体结构,因此不必担心产生具有次级粒子相的正极活性材料的缺陷。

[0058] 考虑到正极混合物的比表面积和密度,具有整体结构的正极活性材料可以具有3μm~50μm的平均粒径(D<sub>50</sub>),并且由于与普通正极活性材料相比时使得锂离子能够容易地嵌入和脱嵌的结构特性,可以具有10μm~50μm的较大平均粒径(D<sub>50</sub>)。

[0059] 在本发明中,正极活性材料的平均粒径(D<sub>50</sub>)可以通过基于50%的粒度分布处的粒径来限定。根据本发明的实施方式的正极活性材料粒子的平均粒径(D<sub>50</sub>)可以使用例如激光衍射法来测定。具体地,可以通过以下方式测定正极活性材料的平均粒径(D<sub>50</sub>):将正极活性材料粒子分散在分散介质中,将其引入市售激光衍射粒度测定装置(例如,Microtrac MT 3000),以60W的输出照射约28kHz的超声波,并且基于测定装置中的50%的粒度分布计算平均粒径(D<sub>50</sub>)。

[0060] 根据本发明的实施方式的正极活性材料可以通过以下方法制备,所述方法包括:通过以满足 $0 \leq \text{Li}/\text{Co}$ 摩尔比 $< 1$ 的关系式的量混合钴原料和锂原料,并进行第一加热而制备



第一锂钴氧化物粒子的步骤(步骤1),和相对于第一锂钴氧化物粒子以满足 $1 \leq \text{Li}/\text{Co}$ 摩尔比的关系式的量混合钴原料和锂原料,并进行第二加热的步骤(步骤2)。根据本发明的另一个实施方式,提供锂二次电池用正极活性材料的制备方法。

[0061] 下文中,将对各步骤进行详细说明,且步骤1为制备具有贫锂结构的第一锂钴氧化物粒子的步骤。

[0062] 具体地,具有贫锂结构的第一锂钴氧化物粒子可以通过以满足 $0 \leq \text{Li}/\text{Co}$ 摩尔比 $<1$ 的关系式的量混合钴原料和锂原料,并进行第一加热来制备。

[0063] 钴原料可以具体为含钴氧化物、氢氧化物、羟基氧化物、卤化物、硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐、草酸盐、柠檬酸盐或硫酸盐,且可以更具体地为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{CoOOH}$ 、 $\text{Co}(\text{OCOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,或可以为它们的两种以上的混合物。

[0064] 锂原料可以具体为含锂的氧化物、氢氧化物、羟基氧化物、卤化物、硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐、草酸盐、柠檬酸盐或硫酸盐,并且可以更具体地为 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiNO}_2$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiH}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 或 $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ,或可以为它们的两种以上的混合物。

[0065] 钴原料和锂原料可以以使得 $\text{Li}/\text{Co}$ 摩尔比满足 $0 < \text{Li}/\text{Co}$ 摩尔比 $<1$ 或 $0.95 \leq \text{Li}/\text{Co}$ 摩尔比 $<1$ 的关系式的量混合。利用该混合量范围,可以形成包含贫锂结构的第一锂钴氧化物、特别是式1的第一锂钴氧化物的核部。

[0066] 另外,在对这样制备的第一锂钴氧化物进行掺杂的情况下,可以在混合钴原料和锂原料期间进一步选择性地添加用于掺杂的金属元素(M)的原料。

[0067] 用于掺杂的金属元素(M)的原料可以具体地为选自W、Mo、Zr、Ti、Mg、Ta、Al、Fe、V、Cr、Ba、Ca和Nb中的至少一种金属,或包含其的氧化物、氢氧化物、羟基氧化物、卤化物、硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐、草酸盐、柠檬酸盐或硫酸盐,或可以使用它们的两种以上的混合物。

[0068] 原料的混合物的第一加热可以在 $800^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ 的温度下进行。如果第一加热温度小于 $800^\circ\text{C}$ ,则未反应的原料可能残留,并且每单位重量的放电容量可能降低,并且循环性能和工作电压可能劣化。如果加热温度大于 $1100^\circ\text{C}$ ,则可能产生副产物,并且每单位重量的放电容量可能降低,并且循环性能和工作电压可能劣化。

[0069] 第一加热可以优选地在低于用于下述第二加热的温度且在上述温度范围内的温度下进行,从而控制锂的扩散速率并形成缺陷结构的锂钴氧化物。

[0070] 另外,第一加热可以在空气中或在氧气氛下进行5小时 $\sim$ 30小时,以便混合物粒子之间进行充分的扩散反应。

[0071] 同时,步骤2为用于在步骤1中制备的具有贫锂结构的第一锂钴氧化物粒子的表面中制备不具有贫锂结构的第二锂钴氧化物层的步骤。

[0072] 具体地,可以通过如下方式制备不具有贫锂结构的锂钴氧化物层:相对于在步骤1中制备的具有贫锂结构的第一锂钴氧化物粒子以满足 $1 \leq \text{Li}/\text{Co}$ 摩尔比或 $1 \leq \text{Li}/\text{Co}$ 摩尔比 $\leq 1.2$ 的关系式的量混合钴原料和锂原料,并进行第二加热。

[0073] 另外,在步骤2中,锂钴氧化物层的制造可以通过与步骤1中相同的方法进行,不同之处在于,相对于在步骤1中制备的具有贫锂结构的锂钴氧化物粒子以使得 $\text{Li}/\text{Co}$ 摩尔比满足 $1 \leq \text{Li}/\text{Co}$ 摩尔比、优选为 $1 \leq \text{Li}/\text{Co}$ 摩尔比 $\leq 1.2$ 的关系式的量混合钴原料和锂原料。如果将钴原料和锂原料以在所述量范围内的量进行混合,则可以形成包含不具有贫锂结构的

锂钴氧化物、特别是式2的锂钴氧化物或具有层状结构的锂钴氧化物的层。在这种情况下，钴原料和锂原料可以与在步骤1中所述的那些原料相同。

[0074] 另外，在对这样制备的第二锂钴氧化物进行掺杂的情况下，可以在混合钴原料和锂原料期间进一步选择性地添加用于掺杂的金属元素(M')的原料。

[0075] 用于掺杂的金属元素(M')的原料可以具体为选自W、Mo、Zr、Ti、Mg、Ta、Al、Fe、V、Cr、Ba、Ca和Nb中的至少一种金属，或包含其的氧化物、氢氧化物、羟基氧化物、卤化物、硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐、草酸盐、柠檬酸盐或硫酸盐，或可以使用它们的两种以上的混合物。

[0076] 同时，步骤2中的第二加热可以在800°C~1100°C的温度下进行。如果加热温度小于800°C，则在表面中形成的锂钴氧化物的晶化可能不充分地进行，并且锂离子的传输可能受到抑制。如果加热温度大于1100°C，则晶化可能过度进行，或由于晶体结构中Li的蒸发而可能形成不稳定的结构。步骤2中的第二加热可以优选地在1000°C~1100°C的温度下进行，以防止由于剩余的未反应原料、副产物的产生和这样制造的锂钴氧化物的非晶化和过度晶化导致的每单位重量的放电容量的劣化和循环性能及工作电压的劣化。

[0077] 由于正极活性材料中锂的传输和扩散可以随着第二加热温度的增加而得到促进，因此正极活性材料中锂的分布可以根据第二加热温度来控制。具体地，在其中在所述温度范围内的第二加热温度为1000°C以上或1000°C~1100°C的情况下，锂可以在活性材料中以浓度梯度分布。

[0078] 另外，第二加热可以在空气中或在氧气氛下进行7小时~50小时。如果加热时间过长，则锂的蒸发和在表面上形成的金属氧化物层的结晶度可能增加，从而引起锂离子的传输受到限制。

[0079] 根据本发明实施方式的正极活性材料的制备方法为不使用溶剂的干法。

[0080] 在使用溶剂以制备正极活性材料并进行表面处理的湿法中，金属前体在溶于溶剂中进行使用，并且可以容易地改变溶剂的pH，并且可以容易改变最终制备的正极活性材料的尺寸，或可能导致粒子开裂。另外，锂离子可能从包含锂的正极活性材料的表面溶出，并且各种氧化物可能作为副产物在表面上形成。相反，正极活性材料可以通过本发明中的干法制备，可以不产生由于溶剂的使用导致的缺陷，并且活性材料的制备效率和加工性能(process availability)可以是良好的。另外，干法不使用粘合剂，可以不产生由于粘合剂的使用导致的副产物。

[0081] 由于通过上述制备方法制备的正极活性材料包含具有可以使锂在粒子中容易地进行嵌入和脱嵌的贫锂结构的锂钴氧化物，因此即使在大尺寸粒子的情况下也可以得到良好的高电压性能，而不必担心倍率特性和初始容量性能的劣化。

[0082] 根据本发明的另一个实施方式，提供包含所述正极活性材料的正极和锂二次电池。

[0083] 具体地，正极可以包含正极集电器、形成在正极集电器上且包含正极活性材料的正极活性材料层。

[0084] 正极集电器可以使用不引起电池的化学变化并且具有导电性的任何材料而没有具体限制，并且可以包含例如不锈钢，铝，镍，钛，焙烧碳，或用碳、镍、钛、银等对铝或不锈钢的表面进行表面处理的材料。一般而言，正极集电器可以具有3μm~500μm的厚度，并且可以通过在集电器的表面上形成微细凹凸而增加正极活性材料的粘附性。例如，可以使用包括

膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体、无纺布体等的各种形状。

[0085] 同时,正极活性材料层可以连同正极活性材料一起包含导电材料和粘合剂。在这种情况下,正极活性材料可以与上述的那些材料相同。

[0086] 导电材料用于赋予电极导电性,并且可以使用不会引起电池中的化学变化且具有电子传导性的任何材料而没有特别限制。具体实例可以包括石墨如天然石墨和人造石墨;碳类材料如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑、热裂法炭黑和碳纤维;铜、镍、铝、银等的金属粉末或金属纤维;导电晶须如氧化锌和钛酸钾;导电金属氧化物如钛氧化物;或导电聚合物如聚亚苯基衍生物,并且所述材料可以单独使用或作为两种以上的混合物使用。一般而言,相对于正极活性材料层的总重量,导电材料的含量比率可以为1重量%~30重量%。

[0087] 粘合剂起到改善正极活性材料粒子之间和正极活性材料与集电器之间的粘附性的作用。具体地,可以使用聚偏二氟乙烯(PVDF)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-共-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、聚乙烯基吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯聚合物(EPDM)、磺化EPDM、丁苯橡胶(SBR)、氟橡胶、或它们的各种共聚物,所述材料可以单独使用或作为两种以上的混合物使用。相对于正极活性材料层的总重量,粘合剂的含量比率可以为1重量%~30重量%。

[0088] 具有上述结构的正极可以通过制造正极的普通方法制造,不同之处在于使用所述正极活性材料。具体地,可以将用于形成正极活性材料层的组合物涂布在正极集电器上,进行干燥,并且压延以制造正极活性材料层,所述用于形成正极活性材料层的组合物通过将正极活性材料、粘合剂和导电材料溶解并分散在溶剂中获得。在这种情况下,正极活性材料、粘合剂和导电材料的种类和量可以与上述的那些相同。

[0089] 另外,用于形成正极活性材料层的组合物中的溶剂可以为本领域中通常使用的溶剂,并且可以为二甲基亚砷(DMSO)、异丙醇、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮或水,并且所述溶剂可以单独使用或作为两种以上的混合物使用。考虑到浆料的涂布厚度和制造产率,如果在将正极活性材料、导电材料和粘合剂溶解或分散在溶剂中后,在进行涂布以制造正极期间,组合物具有能够形成良好的厚度均匀性的粘度,则使用的溶剂的量可以是足够的。

[0090] 根据另一方法,可以通过将如下膜层压在正极集电器上来制造正极,所述膜通过在单独的支持体上流延正极活性材料的组合物并与所述支持体分离而获得。

[0091] 根据又一个实施方式,提供包含正极的电化学装置。所述电化学装置可以具体为电池或电容器,并且可以更具体地为锂二次电池。

[0092] 锂二次电池可以包含正极、面对正极的负极(negative electrode)、设置在正极与负极之间的隔膜和电解质。所述正极与上述的相同。另外,锂二次电池可以进一步选择性地包含接收正极、负极和隔膜的电极组件的电池容器,和用于密封所述电池容器的密封构件。

[0093] 在锂二次电池中,负极可以包含负极集电器、和设置在所述负极集电器上的负极活性材料层。

[0094] 负极集电器可以为不会引起电池的化学变化并具有导电性的任何材料而没有特别限制,并且可以包括例如铜,不锈钢,铝,镍,钛,焙烧碳,用碳、镍、钛、银等对铜或不锈钢进行表面处理的材料,或铝-镉合金。一般而言,负极集电器可以具有 $3\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ 的厚度,并

且可以如在正极集电器中那样通过在集电器的表面上形成微细凹凸而增强负极活性材料的粘附性。例如,可以使用包括膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体、无纺布体等的各种形状。

[0095] 负极活性材料层可以选择性地连同负极活性材料一起包含粘合剂和导电材料。负极活性材料层例如可以通过如下方式制造:将包含负极活性材料以及选择性的粘合剂和导电材料的用于形成负极的组合物涂布在负极集电器上,并进行干燥;或可以通过如下方式制造:将如下膜层压在负极集电器上,所述膜通过在单独的支持体上流延用于形成负极的组合物并与所述支持体分离而获得。

[0096] 负极活性材料可以为能够进行锂的可逆的嵌入和脱嵌的化合物。具体实例可以包括碳材料如人造石墨、天然石墨、石墨化碳纤维和无定形碳;能够与锂形成合金的金属化合物如Si、Al、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd、Si合金、Sn合金和Al合金;能够掺杂和脱掺杂锂的金属氧化物如 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )、 $\text{SnO}_2$ 、氧化钒和锂钒氧化物;包含金属化合物和碳材料的复合物如Si-C复合物或Sn-C复合物,并且可以使用它们的两种以上的混合物。另外,可以将金属锂薄膜用作负极活性材料。作为碳材料,可以使用具有低结晶度的碳和具有高结晶度的碳两者。具有低结晶度的碳通常可以包括软碳和硬碳,具有高结晶度的碳通常可以包括无定形、板状、鳞状、球状或纤维状的天然石墨或人造石墨,和高温下的焙烧碳如初生石墨、热解碳、中间相沥青基碳纤维、中间相碳微球、中间相沥青和石油或煤焦油沥青衍生的焦炭。

[0097] 粘合剂和导电材料可以与在正极的说明中示出的那些相同。

[0098] 同时,锂二次电池中的隔膜将负极与正极隔开并提供锂离子传输通道。隔膜可以为用在普通锂二次电池中的任一种而没有特别限制,具体地,对电解质中的离子传输具有低阻抗且具有良好的电解质的浸渍能力的隔膜可以是优选的。具体地,可以使用多孔聚合物膜,例如使用聚烯烃类聚合物如乙烯均聚物、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备的多孔聚合物膜,或它们的两种以上的层状结构。另外,可以使用通常使用的多孔无纺布,例如使用具有高熔点的玻璃纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维等形成的无纺布。此外,可以使用包含陶瓷成分或聚合物材料的涂覆隔膜以确保耐热性或机械强度,并且可以选择性地使用单层结构或多层结构。

[0099] 作为本发明中使用的电解质,可以使用有机液体电解质、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、熔融无机电解质等而没有限制。

[0100] 具体地,电解质可以包含有机溶剂和锂盐。

[0101] 作为有机溶剂,可以使用对参与电池的化学反应的离子可以起到用于进行传输的介质的作用的任何溶剂而没有特别限制。具体地,有机溶剂可以包括酯溶剂如乙酸甲酯、乙酸乙酯、 $\gamma$ -丁内酯和 $\epsilon$ -己内酯;醚类溶剂如二丁醚和四氢呋喃;酮类溶剂如环己酮;芳族烃类溶剂如苯、氟苯;碳酸酯类溶剂如碳酸二甲酯(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);醇类溶剂如乙醇和异丙醇;腈类如R-CN(其中R为C2-C20直链、支链或环状的烃基,并且可以包含双键芳香环或醚键);酰胺类如二甲基甲酰胺;二氧戊环类如1,3-二氧戊环;或环丁砜类。在这些溶剂中,碳酸酯溶剂是优选的,具有高离子传导性和高介电性的环状碳酸酯(例如,碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯)与具有低粘度的直链碳酸酯化合物(例如,碳酸乙甲酯、碳酸二甲酯或碳酸二乙酯)的混合物是更优选的。在这种情况下,环状碳酸酯与链状碳酸酯可以以约1:1~约1:9的体积比进行混合,以便得到良好的电解质性能。

[0102] 锂盐可以为能够提供用于锂二次电池中的锂离子的任何化合物而没有特别限制。具体地,锂盐可以包括: $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 或 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 。锂盐的浓度可以在 $0.1\text{M}\sim 2.0\text{M}$ 的范围内。如果锂盐的浓度在该范围内,则电解质可以具有适合的传导性和粘度,从而提供良好的电解质性能和锂离子的有效传输。

[0103] 在电解质中,除了电解质的成分之外,还可以包含至少一种添加剂例如卤代碳酸亚烷基酯类化合物如二氟碳酸亚乙酯、吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正乙二醇二甲醚、六甲基磷酰三胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代的咪唑烷酮、N,N-取代的咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2-甲氧基乙醇和三氯化铝,以便改善电池的寿命性能,抑制电池的容量降低,并且改善电池的放电容量等。相对于电解质的总重量,添加剂的含量比率可以为 $0.1\text{重量}\%\sim 5\text{重量}\%$ 。

[0104] 根据本发明的包含正极活性材料的锂二次电池具有良好的放电容量和输出性能,以及稳定的容量保持率,并且可以有用地用于便携式装置如手机、笔记本电脑和数码相机以及包括混合动力电动车辆(HEV)的电动车辆领域等。

[0105] 根据本发明的另一个实施方式,提供包含锂二次电池作为单元电池的电池模块和包含所述电池模块的电池组。

[0106] 电池模块或电池组可以用作如下的至少一种中型和大型装置的电源:电动工具;电动车辆类如电动车辆(EV)、混合动力电动车辆和插电式混合动力电动车辆(PHEV);或储能系统。

[0107] 下文中,将参照以下实施例对本发明进行更详细地说明。然而,实施例可以包含各种不同修改,并且本发明的范围不限于此。

[0108] [制备例1:正极活性材料的制备]

[0109] 将 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量混合,使得 $\text{Li}/\text{Co}$ 摩尔比为 $0.95$ ,接着在 $900^\circ\text{C}$ 下进行10小时的第一加热。将这样获得的粉末研磨并过筛以制备贫锂第一锂钴氧化物粒子。

[0110] 将这样制备的第一锂钴氧化物粒子与 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量干混,使得 $\text{Li}/\text{Co}$ 摩尔比为 $1.01$ ,接着在 $1050^\circ\text{C}$ 下进行20小时的第二加热,以制备具有整体结构的正极活性材料(平均粒径: $12\mu\text{m}$ ),其中锂在整体正极活性材料中从粒子的中心向表面以增加的浓度梯度分布。

[0111] [制备例2:正极活性材料的制备]

[0112] 将 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量混合,使得 $\text{Li}/\text{Co}$ 摩尔比为 $0.95$ ,接着在 $900^\circ\text{C}$ 下进行10小时的第一加热。将这样获得的粉末研磨并过筛以制备贫锂第一锂钴氧化物粒子。

[0113] 将这样制备的第一锂钴氧化物粒子与 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量干混,使得 $\text{Li}/\text{Co}$ 摩尔比为 $1$ ,接着在 $900^\circ\text{C}$ 下进行20小时的第二加热,以制备具有整体结构的正极活性材料(平均粒径: $12\mu\text{m}$ ),所述具有整体结构的正极活性材料包含在第一锂钴氧化物( $\text{Li}_{1-a}\text{CoO}_2$ , $a=0.95$ )的核粒子的表面上的第二锂钴氧化物( $\text{Li}_b\text{CoO}_2$ , $b=1$ )。在这种情况下,包含第二锂钴氧化物的壳部的厚度为 $250\text{nm}$ 。

[0114] [制备例3:正极活性材料的制备]

[0115] 将 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量混合,使得Li/Co摩尔比为0.95,接着在 $900^\circ\text{C}$ 下进行10小时的第一加热。将这样获得的粉末研磨并过筛以制备贫锂第一锂钴氧化物粒子。

[0116] 将这样制备的第一锂钴氧化物粒子与 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 粉末和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉末以特定量进行干混,使得Li/Co摩尔比为1,并且以特定量另外添加 $\text{MgO}$ 和 $\text{TiO}_2$ 粉末,使得相对于1摩尔的Li,Mg和Ti金属各自为0.01摩尔,接着在 $1050^\circ\text{C}$ 下进行20小时的第二加热,以制备具有整体结构的正极活性材料(平均粒径: $12\mu\text{m}$ ),其中锂在整体正极活性材料中从粒子的中心到表面以逐渐增加的浓度梯度分布,并且在壳部中包含掺杂有Mg和Ti的锂钴氧化物。

[0117] [实施例1~3:锂二次电池的制造]

[0118] 使用在制备例1~3中制备的各正极活性材料制造锂二次电池。

[0119] 具体地,将在制备例1~3中制备的各正极活性材料、炭黑导电材料和PVdF粘合剂以90:5:5的重量比混合在N-甲基吡咯烷酮溶剂中,以制备用于形成正极的组合物(粘度: $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ )。将所述组合物涂布在铝集电器上、干燥并压延以制造正极。

[0120] 将作为负极活性材料且作为人造石墨的中间相碳微球(MCMB)、炭黑导电材料和PVdF粘合剂以85:10:5的重量比混合在N-甲基吡咯烷酮溶剂中,以制备用于形成负极的组合物。将该组合物涂布在铜集电器上,以制造负极。

[0121] 通过在正极与负极之间设置多孔聚乙烯隔膜制造电极组件,并且将该电极组件置于壳中。向该壳中注入电解质以制造锂二次电池。在这种情况下,通过在包含碳酸亚乙酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)/碳酸乙甲酯(EMC)(EC/DMC/EMC的体积比=3/4/3)的有机溶剂中溶解1.15M的六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )来制备电解质。

[0122] [比较例1:锂二次电池的制造]

[0123] 通过进行与实施例1中描述的相同的工序制造锂二次电池,不同之处在于使用 $\text{LiCoO}_2$ (平均粒径: $12\mu\text{m}$ )作为正极活性材料。

[0124] [实验例1]

[0125] 对于在制备例1中制备的正极活性材料,使用X射线光电子能谱(XPS)根据从活性材料的表面到内部的深度分布观察Li/Co的摩尔比变化。结果示于下表1中。

[0126] [表1]

	从正极活性材料粒子的表面起算的深度(nm)	Li/Co 摩尔比
壳部	50	1.01
	250	1.00
	300	1.00
核部	500	0.99
	1,000	0.99
	1,500	0.99
	2,000	0.99
	2,500	0.99
	3,000	0.99
	3,500	0.98
	4,000	0.98
	4,500	0.98
	5,000	0.98
	5,500	0.96
	6000 (粒子中心)	0.95

[0128] 如在表1中所示,根据制备例1制备的正极活性材料具有核-壳结构,其中包含Li/Co比为1以上的锂钴氧化物的壳部在对应于从粒子的表面起算深度为300nm的区域中形成,并且包含具有小于1的Li/Co比的贫锂的锂钴氧化物的核部在除壳部以外的粒子中形成。此外,可以确保,活性材料中核部的区域为对应于活性材料粒子的半径的95%的距离的区域。另外,正极活性材料形成从粒子的表面到中心逐渐降低的Li/Co摩尔比的浓度梯度。另外,壳部中的锂的浓度梯度坡度大于核部中的锂的浓度梯度坡度。

[0129] [实验例2]

[0130] 使用透射电子显微镜分别在制备例1中制备的正极活性材料的表面侧和内部观察活性材料的晶体结构。结果示于图1中。

[0131] 如在图1中所示,鉴定到在活性材料粒子的内部处存在的锂钴氧化物具有像尖晶石型晶体结构的Fd-3m空间群(A)的立方型晶体结构。同时,鉴定到在活性材料粒子的表面侧中存在的锂钴氧化物具有R3m空间群(C)的层状晶体结构。

[0132] [实验例3:正极活性材料的评价]

[0133] 使用在制备例1中制备的正极活性材料制造硬币电池(使用Li金属负极),并在室温(25℃)和0.1C/0.1C的条件下对其进行充放电。然后,评价初始充放电性能,并将结果示于图2中。

[0134] 根据实验结果,如图2中所示,与包含不具有贫锂结构的LiCoO<sub>2</sub>的正极活性材料的锂二次电池相比,包含制备例1的正极活性材料的锂二次电池显示几乎同等程度的充放电性能,所述制备例1的正极活性材料在锂钴氧化物粒子的内部中具有贫锂结构。然而,由于制备例1的正极活性材料的粒子的内部中存在贫锂结构,因此在初始充放电期间在4.05V~4.15V之间观察到电压曲线的弯曲。

[0135] 另外,使用在制备例1中制备的正极活性材料制造硬币电池(使用Li金属负极),并且在室温(25℃)和分别为0.1C和0.5C的条件下进行充放电。然后,评价倍率特性。结果示于

图3中。

[0136] 根据实验结果,如图3中所示,与包含不具有贫锂结构的LiCoO<sub>2</sub>的正极活性材料的锂二次电池相比,包含制备例1的正极活性材料的锂二次电池具有改善的倍率特性,所述制备例1的正极活性材料在锂钴氧化物粒子的内部中具有贫锂结构。

[0137] [实验例4:锂二次电池的电池性能的评价]

[0138] 通过以下方法评价实施例1和比较例1中制造的锂二次电池的电池性能。

[0139] 具体地,对于在实施例1以及比较例1中制造的锂二次电池,在室温下(25℃)、在3V~4.4V的驱动电压下于2C/0.1C的条件下测定充放电期间的倍率特性,并且在高温(60℃)下、在3V~4.4V的驱动电压范围内于0.5C/1C的条件下在50次充放电循环后测定循环容量保持率,即第50次循环的放电容量相对于初始容量的比率。结果示于下表2中。

[0140] [表2]

	室温(25℃)下的倍率特性(2 C/0.1 C, %)	高温(60℃)下的 50 次循环的容量保持率(%)
[0141] 比较例 1	91.5	94.4
实施例 1	97.1	96.2

[0142] 根据实验结果,与比较例1的包含不具有贫锂结构的锂钴氧化物作为正极活性材料的电池相比,实施例1的包含在粒子中具有贫锂结构的正极活性材料的电池显示了改善的倍率特性和寿命性能。



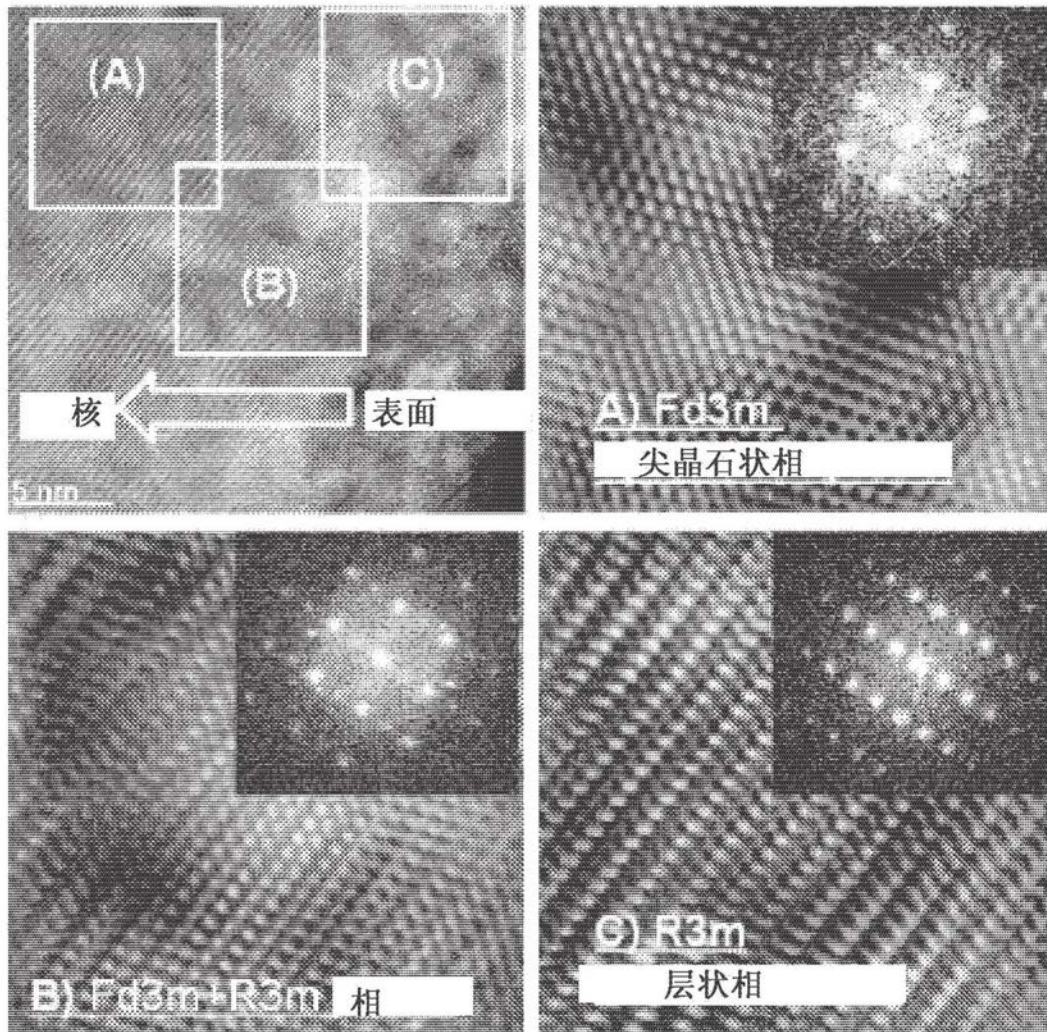


图1

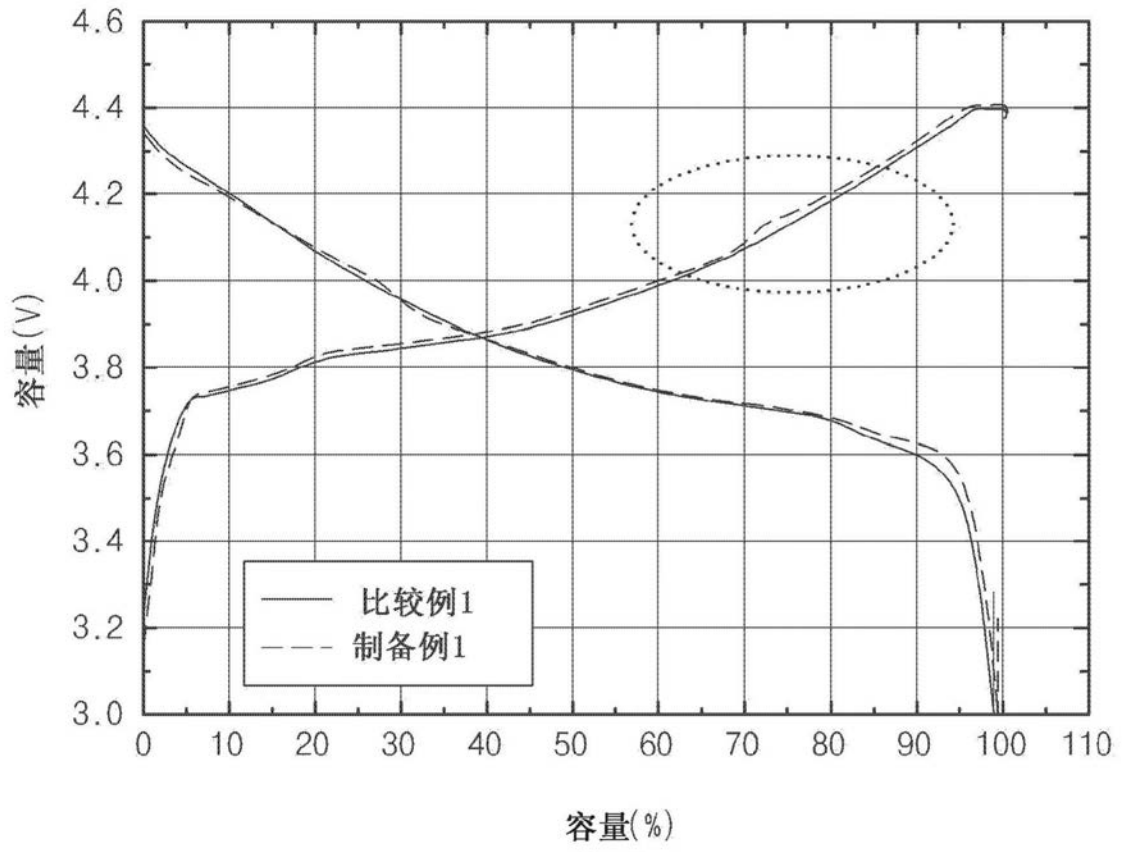


图2

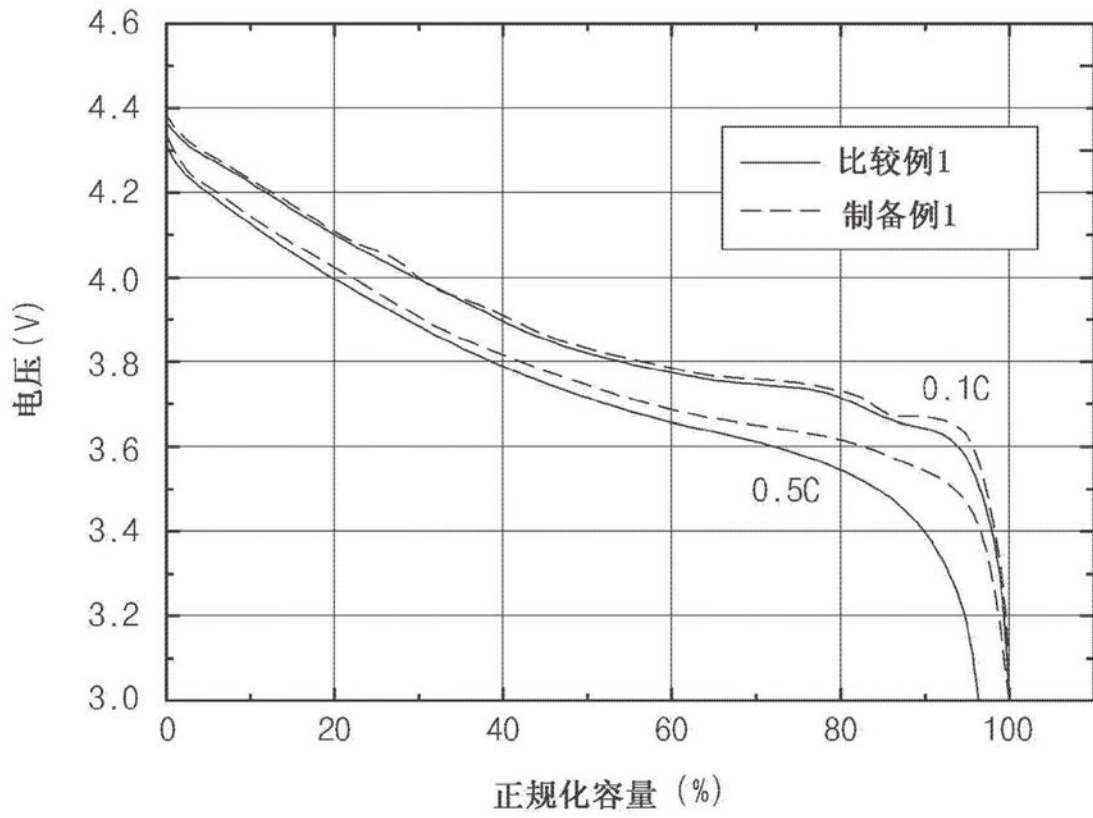


图3