



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117594757 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 23

(21) 申请号 202310605608.6

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2023.05.26

(30) 优先权数据

10-2022-0104216 2022.08.19 KR

(71) 申请人 三星SDI株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 张锭洙 张东圭 金真永 沈载贺
姜泰根

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

专利代理师 李跃静 朴圣洁

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

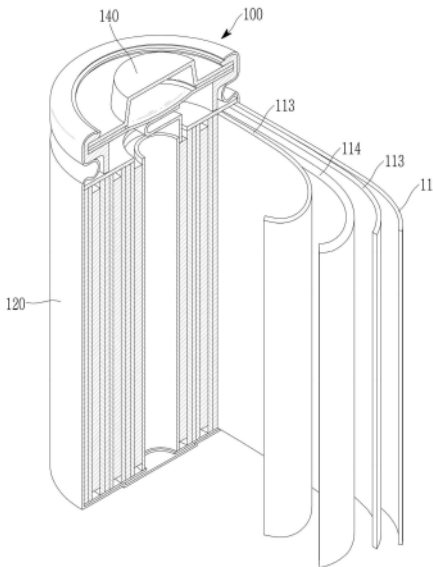
权利要求书3页 说明书17页 附图9页

(54) 发明名称

正极活性物质、其制备方法以及包括其的可再充电锂电池

(57) 摘要

本申请涉及用于可再充电锂电池的正极活性物质、其制备方法和包括其的可再充电锂电池。用于可再充电锂电池的正极活性物质包括：第一正极活性物质，包括锂镍类复合氧化物，并包括其中多个初级颗粒聚集的次级颗粒和在次级颗粒的表面上的钴涂覆部分；和第二正极活性物质，包括锂镍类复合氧化物，并包括单颗粒和在单颗粒的表面上的钴涂覆部分，其中，在第二正极活性物质的单颗粒的表面上，基于镍和钴的总量，存在具有大于或等于约30at%的钴含量的高浓度涂覆区和具有小于或等于约25at%的钴含量的低浓度涂覆区，且高浓度涂覆区中的基于镍和钴的总量的钴含量与低浓度涂覆区中的基于镍和钴的总量的钴含量之间的差为约20at%~约50at%。



1. 一种用于可再充电锂电池的正极活性物质, 包括:

第一正极活性物质, 包括锂镍类复合氧化物, 并且包括其中多个初级颗粒聚集的次级颗粒和在所述次级颗粒的表面上的钴涂覆部分; 以及

第二正极活性物质, 包括锂镍类复合氧化物, 并且包括单颗粒和在所述单颗粒的表面上的钴涂覆部分,

其中, 在所述第二正极活性物质的所述单颗粒的所述表面上, 基于镍和钴的总量, 存在具有大于或等于30at%的钴含量的高浓度涂覆区和具有小于或等于25at%的钴含量的低浓度涂覆区, 并且

所述高浓度涂覆区中的基于所述镍和钴的总量的钴含量与所述低浓度涂覆区中的基于所述镍和钴的总量的钴含量之间的差为20at%~50at%。

2. 根据权利要求1所述的用于可再充电锂电池的正极活性物质, 其中,

在所述第二正极活性物质的所述单颗粒内部, 基于镍和钴的总量, 钴含量为0at%~15at%。

3. 根据权利要求1所述的用于可再充电锂电池的正极活性物质, 其中,

在所述第二正极活性物质的所述单颗粒的所述表面上, 基于所述镍和钴的总量, 钴含量的平均值为20at%~60at%。

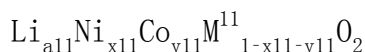
4. 根据权利要求3所述的用于可再充电锂电池的正极活性物质, 其中,

所述单颗粒的所述表面上的基于所述镍和钴的总量的所述钴含量的所述平均值与所述单颗粒内部的基于所述镍和钴的总量的钴含量之间的差为10at%~60at%。

5. 根据权利要求1所述的用于可再充电锂电池的正极活性物质, 其中,

所述第二正极活性物质的所述锂镍类复合氧化物由化学式11表示:

化学式11



其中, 在化学式11中, $0.9 \leq a11 \leq 1.8$, $0.6 \leq x11 \leq 1$ 且 $0 \leq y11 \leq 0.15$, 并且 M^{11} 是选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W和Zr中的至少一种元素。

6. 根据权利要求5所述的用于可再充电锂电池的正极活性物质, 其中,

在化学式11中, $0.9 \leq x11 \leq 1$ 且 $0 \leq y11 \leq 0.1$ 。

7. 根据权利要求1所述的用于可再充电锂电池的正极活性物质, 其中,

所述第一正极活性物质的平均粒径为7 μm ~25 μm , 并且

所述第二正极活性物质的平均粒径为1 μm ~7 μm 。

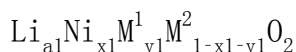
8. 根据权利要求1所述的用于可再充电锂电池的正极活性物质, 其中,

基于所述第一正极活性物质和所述第二正极活性物质的总量, 以50wt%~90wt%的量包括所述第一正极活性物质, 并且以10wt%~50wt%的量包括所述第二正极活性物质。

9. 根据权利要求1所述的用于可再充电锂电池的正极活性物质, 其中,

所述第一正极活性物质的所述锂镍类复合氧化物由化学式1表示:

化学式1



其中, 在化学式1中, $0.9 \leq a1 \leq 1.8$, $0.3 \leq x1 \leq 1$, $0 \leq y1 \leq 0.7$, 并且 M^1 和 M^2 各自独立地是选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W和Zr中的至少一种

元素。

10. 一种制备用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法, 包括:

混合第一镍类氢氧化物和锂原材料并且进行第一热处理, 以制备呈其中多个初级颗粒聚集的次级颗粒形式的第一镍类氧化物;

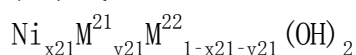
混合第二镍类氢氧化物和锂原材料并且进行第二热处理, 以制备呈单颗粒形式的第二镍类氧化物; 以及

混合所述第一镍类氧化物、所述第二镍类氧化物和钴原材料并且进行第三热处理, 以获得权利要求1~权利要求9中任一项所述的用于可再充电锂电池的正极活性物质。

11. 根据权利要求10所述的制备用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法, 其中, 所述第一镍类氢氧化物由化学式21表示, 并且

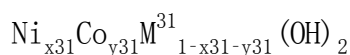
所述第二镍类氢氧化物由化学式31表示:

化学式21



其中, 在化学式21中, $0.3 \leq x21 \leq 1$, $0 \leq y21 \leq 0.7$, 并且 M^{21} 和 M^{22} 各自独立地是选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W和Zr中的至少一种元素,

化学式31



其中, 在化学式31中, $0.6 \leq x31 \leq 1$ 且 $0 \leq y31 \leq 0.15$, 并且 M^{31} 是选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W和Zr中的至少一种元素。

12. 根据权利要求10所述的制备用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法, 其中, 所述第一热处理在 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行5小时~20小时。

13. 根据权利要求10所述的制备用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法, 其中, 所述第二热处理在 $800^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行5小时~20小时。

14. 根据权利要求10所述的制备用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法, 其中, 在所述第二镍类氧化物的所述制备中, 将通过所述第二热处理获得的产物粉碎以获得呈单颗粒形式的所述第二镍类氧化物。

15. 根据权利要求10所述的制备用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法, 其中, 在所述第一镍类氧化物和所述第二镍类氧化物的所述混合中, 所述第一镍类氧化物和所述第二镍类氧化物以9:1~5:5的重量比混合。

16. 根据权利要求10所述的制备用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法, 其中, 在所述第一镍类氧化物、所述第二镍类氧化物和所述钴原材料的所述混合中, 当所述第一镍类氧化物和所述第二镍类氧化物中的除锂之外的金属的总含量为100摩尔份时, 将所述第一镍类氧化物、所述第二镍类氧化物和所述钴原材料混合, 使得所述钴原材料中包含的钴为0.01摩尔份~7摩尔份。

17. 根据权利要求10所述的制备用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法, 其中, 在所述第一镍类氧化物、所述第二镍类氧化物和所述钴原材料的所述混合中, 将所述锂原材料一起混合。

18. 根据权利要求17所述的制备用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法, 其中, 基于1摩尔份的所述钴原材料, 以1摩尔份~4摩尔份的量混合所述锂原材料。

19. 根据权利要求10所述的制备用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法, 其中, 所述第三热处理在 $650^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行5小时 $\sim$ 30小时。

20. 一种可再充电锂电池, 包括包含权利要求1 $\sim$ 权利要求9中任一项所述的用于可再充电锂电池的正极活性物质的正电极、负电极和电解质。

正极活性物质、其制备方法以及包括其的可再充电锂电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2022年8月19日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2022-0104216号的优先权和权益,其整个内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 公开了用于可再充电锂电池的正极活性物质、其制备方法和包括其的可再充电锂电池。

背景技术

[0004] 诸如移动电话、膝上型计算机、智能电话等的便携式信息装置或者机动车辆已经使用具有高能量密度和易携带性的可再充电锂电池作为驱动电源。近来,已经积极地进行研究以使用具有高能量密度的可再充电锂电池作为混合动力车辆或机动车辆的驱动电源或储能电源。

[0005] 已经对各种正极活性物质进行了研究,以实现可再充电锂电池应用于所述用途。在它们当中,锂镍类氧化物、锂镍锰钴复合氧化物、锂镍钴铝复合氧化物、锂钴氧化物等主要用作正极活性物质。然而,这些正极活性物质在重复的充电和放电期间具有结构坍塌或裂纹,从而存在劣化可再充电锂电池的长期循环寿命和增加电阻的问题,因此表现出不令人满意的容量特性。因此,需要开发确保长期循环寿命特性以及实现高容量和高能量密度的新型正极活性物质。

发明内容

[0006] 提供了在实现高容量的同时,具有改善的初始充电/放电效率、循环寿命特性和安全性的用于可再充电锂电池的正极活性物质、其制备方法和包括其的可再充电锂电池。

[0007] 在实施方式中,用于可再充电锂电池的正极活性物质包括:第一正极活性物质,包括锂镍类复合氧化物,并且包括其中多个初级颗粒聚集的次级颗粒和在次级颗粒的表面上的钴涂覆部分;以及第二正极活性物质,包括锂镍类复合氧化物,并且包括单颗粒和在单颗粒的表面上的钴涂覆部分,其中,在第二正极活性物质的单颗粒的表面上,基于镍和钴的总量,存在具有大于或等于约30at%的钴含量的高浓度涂覆区和具有小于或等于约25at%的钴含量的低浓度涂覆区,并且高浓度涂覆区中的基于镍和钴的总量的钴含量与低浓度涂覆区中的基于镍和钴的总量的钴含量之间的差为约20at%~约50at%。

[0008] 在另一实施方式中,制备用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法包括:混合第一镍类氢氧化物和锂原材料并且进行第一热处理,以制备呈其中多个初级颗粒聚集的次级颗粒形式的第一镍类氧化物;混合第二镍类氢氧化物和锂原材料并且进行第二热处理,以制备呈单颗粒形式的第二镍类氧化物;以及混合第一镍类氧化物、第二镍类氧化物和钴原材料并且进行第三热处理,以获得前述正极活性物质。

[0009] 在另一实施方式中,提供了可再充电锂电池,该可再充电锂电池包括包含前述正

极活性物质的正电极、负电极和电解质。

[0010] 根据实施方式制备的用于可再充电锂电池的正极活性物质和包括其的可再充电锂电池可在实现高容量和高能量密度的同时,表现出优异的充电/放电效率、循环寿命特性和安全性。

附图说明

[0011] 图1是阐释根据实施方式的可再充电锂电池的示意图。

[0012] 图2~图4是实施例1的第二正极活性物质的扫描电子显微镜-能量色散X射线光谱(SEM-EDS)图像。

[0013] 图5~图7是比较例1的第二正极活性物质的SEM-EDS图像。

[0014] 图8~图10是实施例1的第二正极活性物质的断裂表面的SEM-EDS图像。

[0015] 图11~图13是比较例1的第二正极活性物质的断裂表面的SEM-EDS图像。

[0016] 图14和图15是实施例1的第二正极活性物质的SEM-EDS图像。

[0017] 图16是比较例1的第二正极活性物质的SEM-EDS图像。

[0018] <附图标记说明>

[0019] 100:可再充电锂电池 112:负电极

[0020] 113:隔膜 114:正电极

[0021] 120:电池壳体 140:密封构件

具体实施方式

[0022] 在下文中,将详细描述具体实施方式,使得本领域普通技术人员能够容易地实现它们。然而,本公开可以以许多不同的形式实施,并且不解释为限于在本文中阐述的示例实施方式。

[0023] 在本文中使用的术语仅用于描述实施方式,并且不旨在限制本公开。除非上下文另外明确指出,否则单数表述包括复数表述。

[0024] 如在本文中使用的,“其组合”指组分的混合物、层压物、复合物、共聚物、合金、共混物、反应产物等。

[0025] 在本文中,应理解,诸如“包含”、“包括”或“具有”的术语旨在指定存在实施的特征、数量、步骤、元件或其组合,但是不排除存在或添加一个或多个其他特征、数量、步骤、元件或其组合的可能性。

[0026] 在附图中,为了清楚起见,放大层、膜、面板、区等的厚度,并且在整个说明书中,相同的附图标记指定相同的元件。将理解,当元件(诸如层、膜、区或基板)称为“在”另一个元件(诸如层、膜、区或基板)“上”时,该元件可以直接在另一个元件上,或者也可以存在居间元件。相反,当元件称为“直接在”另一个元件“上”时,不存在居间元件。

[0027] 另外,当从平面图观察时,本文中的“层”不仅包括在整个表面上形成的形状,而且包括在部分表面上形成的形状。

[0028] 另外,平均粒径可通过本领域技术人员熟知的方法测量,例如,可通过粒度分析器测量,或可通过透射电子显微镜照片或扫描电子显微镜照片测量。或者,可以通过使用动态光散射方法进行测量、进行数据分析、对每个粒度范围的颗粒数进行计数并由此进行计算

来获得平均粒径值。除非另有定义,否则平均粒径(D50)可以是指具有50体积%的累积体积的颗粒的粒径。

[0029] 在本文中,“或”不解释为排他性含义,例如,“A或B”解释为包括A、B、A+B等。

[0030] 正极活性物质

[0031] 在实施方式中,用于可再充电锂电池的正极活性物质包括:第一正极活性物质,包括锂镍类复合氧化物,并且包括其中多个初级颗粒聚集的次级颗粒和在次级颗粒的表面上的钴涂覆部分;以及第二正极活性物质,包括锂镍类复合氧化物,并且包括单颗粒和在单颗粒的表面上的钴涂覆部分。在本文中,在第二正极活性物质的单颗粒的表面上,基于镍和钴的总量,存在具有大于或等于约30at%的钴含量的高浓度涂覆区和具有小于或等于约25at%的钴含量的低浓度涂覆区,并且高浓度涂覆区中的基于镍和钴的总量的钴含量与低浓度涂覆区中的基于镍和钴的总量的钴含量之间的差为约20at%~约50at%。这种正极活性物质可实现高容量和高能量密度,并且增加呈单颗粒形式的第二正极活性物质的效率,从而改善整体初始充电和放电效率、循环寿命特性以及电池安全性。

[0032] 第一正极活性物质

[0033] 第一正极活性物质具有多晶形式,并且包括通过两个或更多个初级颗粒的聚集而形成的次级颗粒。

[0034] 根据实施方式的第一正极活性物质包括在次级颗粒的表面上的钴涂覆部分。钴涂覆部分可以设置在次级颗粒的整个表面或至少一部分表面上。第一正极活性物质涂覆有钴,从而有效地抑制了由于重复充电和放电而导致的结构坍塌,因此,可以改善在室温和高温下的循环寿命特性。

[0035] 钴涂覆部分包括含钴化合物。含钴化合物可以例如包括氧化钴、氢氧化钴、碳酸钴、其化合物、其混合物等,其可以进一步包括锂、镍等。例如,含钴化合物可以是氧化锂钴等。

[0036] 基于100mol%的第一正极活性物质中的除锂之外的总金属,第一正极活性物质中的钴涂覆部分的含量可为约0.01mol%~约7mol%,例如,约0.01mol%~约6mol%、约0.1mol%~约5mol%或约0.5mol%~约3mol%,并且基于100at%的第一正极活性物质中的除锂之外的总金属,也可为约0.01at%~约7at%、约0.01at%~约6at%、约0.1at%~约5at%或约0.5at%~约3at%。在这种情况下,包括第一正极活性物质的可再充电锂电池可以在室温和高温下实现优异的循环寿命特性。

[0037] 在第一正极活性物质中,钴涂覆部分的厚度根据涂覆期间的烧制温度而变化,并且钴可渗入到活性物质中并且根据烧制温度来涂覆和/或掺杂。因此,钴涂覆部分的厚度可为例如约1nm~约2 μ m、约1nm~约1.5 μ m、约1nm~约1 μ m、约1nm~约900nm、约1nm~约700nm、约1nm~约500nm、约1nm~约300nm、约5nm~约100nm或约5nm~约50nm。在这种情况下,包括第一正极活性物质的可再充电锂电池可以在室温和高温下表现出优异的循环寿命特性。在本文中,钴涂覆部分的厚度可以通过活性物质的电子显微镜照片来测量。

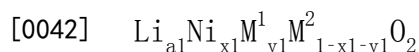
[0038] 第一正极活性物质的平均粒径(D50)(即,次级颗粒的平均粒径)可以是约7 μ m~约25 μ m。例如,其可以是约9 μ m~约25 μ m,约10 μ m~约25 μ m,约15 μ m~约25 μ m或约10 μ m~约20 μ m。第一正极活性物质的次级颗粒的平均粒径可等于或大于将稍后描述的单颗粒型第二正极活性物质的平均粒径。根据实施方式的正极活性物质可以是多晶且为大颗粒的第一正

极活性物质和为单颗粒且为小颗粒的第二正极活性物质的混合物形式,从而改善混合物密度,并且提供高容量和高能量密度。在本文中,第一正极活性物质的平均粒径(D50)可通过从正极活性物质的电子显微镜照片中随机选择30个次级颗粒型活性物质以测量粒径,并且将粒度分布中具有50体积%的累积体积的颗粒的粒径作为平均粒径来获得。

[0039] 第一正极活性物质是镍类正极活性物质,并且包括锂镍类复合氧化物(或第一镍类氧化物)。基于除锂和氧之外的元素的总量,锂镍类复合氧化物中镍的含量可大于或等于约30mol% (例如,大于或等于约40mol%,大于或等于约50mol%,大于或等于约60mol%,大于或等于约70mol%,大于或等于约80mol%,大于或等于约90mol%)且小于或等于约99.9mol%或者小于或等于约99mol%。例如,锂镍类复合氧化物中的镍的含量可以高于其他元素(诸如钴、锰和铝)中的每一种的含量。当镍含量满足以上范围时,正极活性物质可在实现高容量的同时,表现出优异的电池性能。

[0040] 第一正极活性物质可具体包括由化学式1表示的锂镍类复合氧化物。

[0041] [化学式1]

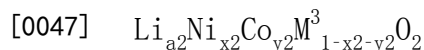


[0043] 在化学式1中, $0.9 \leq a1 \leq 1.8$, $0.3 \leq x1 \leq 1$, $0 \leq y1 \leq 0.7$, 并且 M^1 和 M^2 各自独立地是选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W和Zr中的至少一种元素。

[0044] 在化学式1中, $0.4 \leq x1 \leq 1$ 且 $0 \leq y1 \leq 0.6$; $0.5 \leq x1 \leq 1$ 且 $0 \leq y1 \leq 0.5$; $0.6 \leq x1 \leq 1$ 且 $0 \leq y1 \leq 0.4$; $0.7 \leq x1 \leq 1$ 且 $0 \leq y1 \leq 0.3$; $0.8 \leq x1 \leq 1$ 且 $0 \leq y1 \leq 0.2$; 或者 $0.9 \leq x1 \leq 1$ 且 $0 \leq y1 \leq 0.1$ 。

[0045] 第一正极活性物质可包括例如由化学式2表示的锂镍类复合氧化物。

[0046] [化学式2]

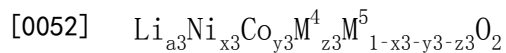


[0048] 在化学式2中, $0.9 \leq a2 \leq 1.8$, $0.3 \leq x2 < 1$, $0 < y2 \leq 0.7$, 并且 M^3 是选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W和Zr中的至少一种元素。

[0049] 在化学式2中, $0.3 \leq x2 \leq 0.99$ 且 $0.01 \leq y2 \leq 0.7$; $0.4 \leq x2 \leq 0.99$ 且 $0.01 \leq y2 \leq 0.6$; $0.5 \leq x2 \leq 0.99$ 且 $0.01 \leq y2 \leq 0.5$; $0.6 \leq x2 \leq 0.99$ 且 $0.01 \leq y2 \leq 0.4$; $0.7 \leq x2 \leq 0.99$ 且 $0.01 \leq y2 \leq 0.3$; $0.8 \leq x2 \leq 0.99$ 且 $0.01 \leq y2 \leq 0.2$; 或者 $0.9 \leq x2 \leq 0.99$ 且 $0.01 \leq y2 \leq 0.1$ 。

[0050] 第一正极活性物质可包括例如由化学式3表示的锂镍类复合氧化物。

[0051] [化学式3]



[0053] 在化学式3中, $0.9 \leq a3 \leq 1.8$, $0.3 \leq x3 \leq 0.98$, $0.01 \leq y3 \leq 0.69$, $0.01 \leq z3 \leq 0.69$, M^4 是选自Al和Mn中的至少一种元素,并且 M^5 是选自B、Ba、Ca、Ce、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W和Zr中的至少一种元素。

[0054] 在化学式3中, $0.4 \leq x3 \leq 0.98$, $0.01 \leq y3 \leq 0.59$ 且 $0.01 \leq z3 \leq 0.59$; $0.5 \leq x3 \leq 0.98$, $0.01 \leq y3 \leq 0.49$ 且 $0.01 \leq z3 \leq 0.49$; $0.6 \leq x3 \leq 0.98$, $0.01 \leq y3 \leq 0.3$ 且 $0.01 \leq z3 \leq 0.39$; $0.7 \leq x3 \leq 0.98$, $0.01 \leq y3 \leq 0.29$ 且 $0.01 \leq z3 \leq 0.29$; $0.8 \leq x3 \leq 0.98$, $0.01 \leq y3 \leq 0.19$ 且 $0.01 \leq z3 \leq 0.19$; 或者 $0.9 \leq x3 \leq 0.98$, $0.01 \leq y3 \leq 0.09$ 且 $0.01 \leq z3 \leq 0.09$ 。

[0055] 第二正极活性物质

[0056] 第二正极活性物质是呈单颗粒形式,单独存在而颗粒内无晶界,由一个颗粒组成,并且可以是单颗粒,或者可以具有其中颗粒不彼此聚集且在形态上作为独立相存在的整体结构或一体结构,或者可以是非聚集颗粒,并且可以表示为单颗粒(一体颗粒、单晶粒),例如,表示为单晶(单晶体)。根据实施方式的正极活性物质可以包括呈单颗粒形式的第二正极活性物质,从而在实现高容量和高能量密度的同时,表现出改善的循环寿命特性。

[0057] 第二正极活性物质对形状无特别限制,并且可具有诸如多面体形状、球形状、椭圆形状、板形状、棒形状、不规则形状等各种形状。根据实施方式的单颗粒型第二正极活性物质可具有多面体结构,多面体结构具有两个或更多个表面。

[0058] 根据实施方式的第二正极活性物质包括在单颗粒的表面上的钴涂覆部分。由于第二正极活性物质涂覆有钴,因此有效地抑制了由于重复充电和放电而导致的结构的坍塌,使得可以改善在室温和高温下的循环寿命特性。

[0059] 钴涂覆部分包括含钴化合物。含钴化合物可以是例如氧化钴、氢氧化钴、碳酸钴、其化合物或其混合物,并且这些可以进一步包括锂、镍等。例如,含钴化合物可以是氧化锂钴等。

[0060] 在实施方式中,不是将含钴化合物均匀分布在第二正极活性物质的单颗粒的整个表面上,而是将高含量的含钴化合物涂覆在单颗粒的表面的一部分上,从而改善电池性能并且增加安全性。具体地,在单颗粒的表面上,基于镍和钴的总量,存在具有大于或等于约30at%的钴含量的高浓度涂覆区和具有小于或等于约25at%的钴含量的低浓度涂覆区,并且高浓度涂覆区中的基于镍和钴的总量的钴含量与低浓度涂覆区中的基于镍和钴的总量的钴含量之间的差为约20at%~约50at%。当涂覆前述第二正极活性物质时,与其中含钴化合物均匀涂覆在单颗粒的整个表面上的情况相比,可以改善电池的初始充电/放电效率以及循环寿命特性。

[0061] 高浓度涂覆区定义为其中单颗粒的表面上的基于镍和钴的总量的钴含量大于或等于约30at%的区,例如,钴含量可为约30at%~约70at%、约30at%~约60at%或约40at%~约70at%。高浓度涂覆区可占单颗粒表面的总面积的约30%~约80%(例如约30%~约70%或约40%~约80%)。

[0062] 在第二正极活性物质的单颗粒的表面上,还存在其中基于镍和钴的总量,钴含量小于或等于约25at%的低浓度涂覆区,并且低浓度涂覆区可占单颗粒表面的总面积的大于或等于约10%。

[0063] 低浓度涂覆区定义为其中单颗粒的表面上的基于镍和钴的总量的钴含量小于或等于约25at%(例如,约0at%~约25at%、约5at%~约25at%或约10at%~约20at%)的区。低浓度涂覆区占单颗粒表面的总面积的大于或等于约10%,并且可以占例如约10%~约70%、约10%~约50%、约10%~约30%或约10%~约20%。这样,当单颗粒的表面上的高浓度涂覆区和低浓度涂覆区各自以以上面积范围存在时,与其中含钴化合物均匀涂覆或含钴化合物未涂覆的情况相比,可以改善初始充电和放电效率以及循环寿命特性。

[0064] 高浓度涂覆区中的基于镍和钴的总量的钴含量与低浓度涂覆区中的基于镍和钴的总量的钴含量之间的差可为约20at%~约50at%(例如约20at%~约45at%或约25at%~约40at%)。当高浓度涂覆区和低浓度涂覆区中的钴含量的差如上所述时,可以增加单颗粒型第二正极活性物质的效率。

[0065] 根据实施方式的第二正极活性物质区别于在活性物质内部的锂镍类复合氧化物本身中具有基于镍和钴的总量的大于或等于约30at%的高钴含量,因此在表面上具有高钴含量的正极活性物质,根据实施方式的第二正极活性物质对应于其中通过涂覆含钴化合物在表面的一部分上形成具有大于或等于约30at%的钴含量的高浓度涂覆区的正极活性物质。例如,第二正极活性物质的单颗粒内部的基于镍和钴的总量的钴含量可为约0at%~约15at%(例如约0.1at%~约10at%或约0.1at%~约6at%),也可为约0mol%~约15mol%(例如约0.1mol%~约10mol%或约0.1mol%~约6mol%)。第二正极活性物质的表面上的高浓度涂覆区中的基于镍和钴的总量的钴含量与第二正极活性物质内部的基于镍和钴的总量的钴含量之间的差可以大于或等于约20at%,大于或等于约30at%,或者大于或等于约40at%。第二正极活性物质可实现高容量和高循环寿命特性。

[0066] 同时,第二正极活性物质的单颗粒的表面上的基于镍和钴的总量的钴含量的平均值可为约20at%~约60at%(例如,约20at%~约50at%或约25at%~约45at%)。平均值可以指通过不考虑高浓度涂覆区和低浓度涂覆区,测量单颗粒的表面上的约5个~10个部分的浓度并且获得这些值的算术平均值而获得的值。

[0067] 在第二正极活性物质中,单颗粒的表面上的基于镍和钴的总量的钴含量的平均值与单颗粒内部的基于镍和钴的总量的钴含量之间的差可为约10at%~约60at%(例如,约20at%~约50at%或约25at%~约45at%)。在这种情况下,第二正极活性物质可在实现高容量的同时,表现出高效率和高循环寿命特性。

[0068] 在实施方式中,测量正极活性物质的表面上的基于镍和钴的总量的钴含量的方法可包括:在正极活性物质的表面上进行扫描电子显微镜-能量色散X射线光谱(SEM-EDS)分析;以及通过定量分析计算钴含量与镍和钴含量之和的比率。正极活性物质内部的基于镍和钴的总量的钴含量可以通过正极活性物质的断裂表面的SEM-EDS分析来测量。除了SEM-EDS之外,用于测量钴含量的方法可以是电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)或电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)等。

[0069] 第二正极活性物质包括锂镍类复合氧化物(或第二镍类氧化物)作为镍类活性物质。基于除锂和氧之外的元素的总量,锂镍类复合氧化物中的镍含量可大于或等于约60mol%(例如,大于或等于约70mol%,大于或等于约80mol%,或大于或等于约90mol%)且小于或等于约99.9mol%或者小于或等于约99mol%。例如,锂镍复合氧化物中的镍含量可以高于其他过渡金属(诸如钴、锰和铝)中的每一种的含量。当镍含量满足以上范围时,正极活性物质可在实现高容量的同时,表现出优异的电池性能。

[0070] 第二正极活性物质可包括例如由化学式11表示的锂镍类复合氧化物。

[0071] [化学式11]



[0073] 在化学式11中, $0.9 \leq a11 \leq 1.8$ 、 $0.6 \leq x11 \leq 1$ 且 $0 \leq y11 \leq 0.15$,并且 M^{11} 是选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W和Zr中的至少一种元素。

[0074] 在化学式11中,表示Ni含量的 $x11$ 可为例如 $0.7 \leq x11 \leq 1$ 、 $0.8 \leq x11 \leq 1$ 或 $0.9 \leq x11 \leq 1$ 。当镍含量大于或等于约90mol%时,可以实现非常高的容量,并且由于根据实施方式的钴涂覆部分,可以抑制其中在循环寿命期间发生结构坍塌、裂纹或副反应的问题。

[0075] 第二正极活性物质的平均粒径(即,单颗粒的平均粒径)可以是约 $0.05\mu\text{m}$ ~约 $7\mu\text{m}$

(例如,约 $0.05\mu\text{m}$ ~约 $7\mu\text{m}$ 、约 $0.1\mu\text{m}$ ~约 $6\mu\text{m}$ 、约 $0.5\mu\text{m}$ ~约 $5\mu\text{m}$ 或约 $1\mu\text{m}$ ~约 $7\mu\text{m}$)。第二正极活性物质的平均粒径可等于或小于第一正极活性物质的平均粒径,从而可进一步增加正极活性物质的密度。在本文中,第二正极活性物质的平均粒径(D50)可通过从正极活性物质的电子显微镜照片中随机选择30个单颗粒型活性物质以测量粒径并将粒度分布中具有50体积%的累积体积的颗粒的粒径作为平均粒径来获得。

[0076] 包括第一正极活性物质和第二正极活性物质的整个正极活性物质的BET比表面积可为约 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ (例如,约 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 或约 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $0.4\text{m}^2/\text{g}$)。在这种情况下,正极活性物质可实现优异的充电/放电效率和循环寿命特性。BET比表面积可以使用例如由MOUNTECH制造的比表面积测量装置HM model-1208通过氮气吸附法来测量。具体地,将约0.3g的正极活性物质样品在预处理器中,在 300°C 下,在氮气气氛中加热1小时,然后在比表面积测量装置中,在 300°C 下另外预处理15分钟,冷却至液氮的温度,并且用30%氮气和70%He的气体浸透并吸附。此后,通过加热至室温来测量脱附气体的量,并且可以通过常规BET方法从获得的结果计算比表面积。

[0077] 在根据实施方式的正极活性物质中,基于第一正极活性物质和第二正极活性物质的总量,可以以约50wt%~约90wt%的量包括第一正极活性物质,并且可以以约10wt%~约50wt%的量包括第二正极活性物质。可以例如以约60wt%~约90wt%或约70wt%~约90wt%的量包括第一正极活性物质,并且可以例如以约10wt%~约40wt%或约10wt%~约30wt%的量包括第二正极活性物质。当第一正极活性物质和第二正极活性物质的含量比如上所述时,包括第一正极活性物质和第二正极活性物质的正极活性物质可实现高容量,改善混合物密度,并表现出高能量密度。

[0078] 制备正极活性物质的方法

[0079] 在实施方式中,制备用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法包括:混合第一镍类氢氧化物和锂原材料并且进行第一热处理,以制备呈其中多个初级颗粒聚集的次级颗粒形式的第一镍类氧化物;混合第二镍类氢氧化物和锂原材料并且进行第二热处理,以制备呈单颗粒形式的第二镍类氧化物;以及混合第一镍类氧化物、第二镍类氧化物和钴原材料并且进行第三热处理,以获得包括前述第一正极活性物质和第二正极活性物质的最终正极活性物质。

[0080] 第一正极活性物质可以是其中含钴化合物涂覆在第一镍类氧化物表面上的材料,并且第二正极活性物质可以是其中第二镍类氧化物表面涂覆有含钴化合物的材料。

[0081] 在实施方式中,第一正极活性物质和第二正极活性物质可通过不单独涂覆第一镍类氧化物和第二镍类氧化物,而是在首先混合它们之后同时涂覆它们来制备。据此,含钴化合物不是均匀地涂覆在作为第二正极活性物质的单颗粒的表面上,而是以高含量仅涂覆在表面的一部分上,因此增加了单颗粒的效率,使得可以改善包括其的可再充电锂电池的初始充电/放电效率以及循环寿命特性。

[0082] 第一镍类氢氧化物和第二镍类氢氧化物は正极活性物质的前躯体,并且可以各自独立地为氢氧化镍、包含除镍之外的元素的镍类复合氢氧化物或包含除镍之外的过渡金属的镍-过渡元素复合氢氧化物。

[0083] 例如,第一镍类氢氧化物可由化学式21表示。

[0084] [化学式21]

[0085] $\text{Ni}_{x21}\text{M}^{21}_{y21}\text{M}^{22}_{1-x21-y21}(\text{OH})_2$

[0086] 在化学式21中, $0.3 \leq x21 \leq 1$, $0 \leq y21 \leq 0.7$, 并且 M^{21} 和 M^{22} 各自独立地为选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W和Zr中的至少一种元素。

[0087] 第二镍类氢氧化物可由化学式31表示。

[0088] [化学式31]

[0089] $\text{Ni}_{x31}\text{Co}_{y31}\text{M}^{31}_{1-x31-y31}(\text{OH})_2$

[0090] 在化学式31中, $0.6 \leq x31 \leq 1$ 且 $0 \leq y31 \leq 0.15$, 并且 M^{31} 是选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Cr、Cu、F、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、P、S、Si、Sr、Ti、V、W和Zr中的至少一种元素。

[0091] 第一镍类氢氧化物和第二镍类氢氧化物的平均粒径可各自独立地为约 $1\mu\text{m}$ ~约 $30\mu\text{m}$ (例如约 $1\mu\text{m}$ ~约 $25\mu\text{m}$ 、约 $1\mu\text{m}$ ~约 $20\mu\text{m}$ 或约 $5\mu\text{m}$ ~约 $20\mu\text{m}$)。镍类氢氧化物的平均粒径(D50)通过使用激光衍射的粒度分析器测量, 并且可指粒度分布中的具有50体积%的累积体积的颗粒的粒径。

[0092] 锂原材料是正极活性物质的锂源, 并且可包括例如 Li_2CO_3 、LiOH、其水合物或其组合。

[0093] 当第一镍类氢氧化物与锂原材料混合时, 锂原材料中的锂的摩尔数相对于第一镍类氢氧化物中包括的金属的摩尔数的比率例如可大于或等于约0.8, 大于或等于约0.85, 大于或等于约0.9, 大于或等于约0.95, 或者大于或等于约1.0, 并且小于或等于约1.8, 小于或等于约1.5, 小于或等于约1.2, 小于或等于约1.1, 或者小于或等于约1.05。

[0094] 第一热处理可在氧化气体气氛下进行, 例如, 在氧气气氛或空气气氛下进行。另外, 第一热处理可以在约 600°C ~约 900°C 或约 600°C ~约 800°C 下进行约5小时~约20小时(例如5小时~15小时)。通过第一热处理获得的第一镍类氧化物可以称为第一锂镍类氧化物或第一镍类复合氧化物。

[0095] 当第二镍类氢氧化物与锂原材料混合时, 锂原材料中的锂的摩尔数相对于第二镍类氢氧化物中包括的金属的摩尔数的比率可例如大于或等于约0.8, 大于或等于约0.85, 大于或等于约0.9, 大于或等于约0.95, 或者大于或等于约1.0, 并且小于或等于约1.8, 小于或等于约1.5, 小于或等于约1.2, 小于或等于约1.1, 或者小于或等于约1.05。

[0096] 第二热处理也可在氧化气体气氛下进行, 例如, 在氧气气氛下或在空气气氛下进行。另外, 第二热处理可以在例如约 800°C ~约 1100°C 或约 900°C ~约 1000°C 下进行例如约5小时~约20小时或约5小时~约15小时。通过第二热处理获得的第二镍类氧化物可以称为第二锂镍类氧化物或第二镍类复合氧化物。

[0097] 第二镍类氧化物呈单颗粒形式, 并且单颗粒形式可通过控制第二热处理的条件(诸如温度和时间)来获得, 或可在通过共沉淀方法合成第二镍类氢氧化物时通过各种条件来获得。

[0098] 制备用于可再充电锂电池的正极活性物质的方法可以进一步包括粉碎通过混合第二镍类氢氧化物和锂原材料并且进行第二热处理获得的产物, 通过混合第二镍类氢氧化物和锂原材料并且进行第二热处理也可获得单颗粒的第二镍类氧化物。粉碎可以通过使用诸如喷磨机等各种粉碎装置来进行。在本文中, 获得的产物的粉碎是获得单颗粒活性物质的工艺, 区别于一般活性物质的破碎(crush)。

[0099] 当第一镍类氧化物与第二镍类氧化物混合时, 第一镍类氧化物和第二镍类氧化物

可以具有约9:1~约5:5(例如,约9:1~约6:4或约8:2~约7:3)的重量比。当第一镍类氧化物和第二镍类氧化物在前述范围内混合时,获得的正极活性物质可表现出高容量、高能量密度和高电极板密度。

[0100] 然后,通过混合第一镍类氧化物、第二镍类氧化物和钴原材料并且进行第三热处理来进行钴涂覆。钴原材料可以是例如氢氧化钴、碳酸钴、硫酸钴、氧化钴、硝酸钴等。当全部正极活性物质中的除锂之外的金属的含量为100摩尔份时,可以将第一镍类氧化物、第二镍类氧化物和钴原材料混合,使得钴原材料中包含的钴的量可为约0.01摩尔份~约7摩尔份、约0.01摩尔份~约5摩尔份或约0.1摩尔份~约4摩尔份。

[0101] 钴涂覆可以干法或湿法进行。例如,在没有溶剂的情况下混合第一镍类氧化物、第二镍类氧化物和钴原材料后,进行第三热处理来干法涂覆。或者,将第一镍类氧化物和第二镍类氧化物添加到诸如蒸馏水等溶剂中,然后在混合的同时洗涤,然后向其中滴加钴原材料以进行湿法涂覆,然后,进行第三热处理。

[0102] 在实施方式中,当混合第一镍类氧化物、第二镍类氧化物和钴原材料时,锂原材料与其一起混合。锂原材料可以是例如 Li_2CO_3 、 LiOH 、其水合物或其组合。基于与其一起混合的约1摩尔份的钴原材料,锂原材料可以以约1摩尔份~约4摩尔份的量(例如,以约1.5摩尔份~约3摩尔份的量)混合。换句话说,可以添加钴原材料的约1倍~约4倍或约1.5倍~约3倍的锂原材料。或者,基于约100摩尔份的正极活性物质中的除锂之外的金属的总量,可以以约0.01摩尔份~约10摩尔份、约0.1摩尔份~约8摩尔份或约1摩尔份~约6摩尔份的量混合锂原材料。以这种方式,当在钴涂覆期间一起添加锂原材料时,可在正极活性物质表面上形成稳定的钴涂覆部分,其中,根据实施方式,钴涂覆部分可形成为在单颗粒表面上具有约30%~约80%的高浓度涂覆区。因此,可以改善可再充电锂电池的初始充电和放电效率以及循环寿命特性。

[0103] 在实施方式中,当采用湿法钴涂覆时,将第一镍类氧化物、第二镍类氧化物和钴原材料与诸如氢氧化钠等pH控制剂混合。基于约1摩尔份的钴原材料,pH控制剂可以以约0.5摩尔份~约5摩尔份的量添加。以这种方式,pH控制剂等用于有效地形成根据实施方式的钴涂覆部分。

[0104] 第三热处理可在诸如氧气或空气气氛等氧化气体气氛下进行。另外,第三热处理可在例如约650℃~约900℃或约650℃~约800℃下进行。第三热处理可根据热处理温度等在可变的时间期间进行,例如进行约5小时~约30小时或约10小时~约24小时。

[0105] 此后,通过终止热处理并且冷却至室温,可制备前述的根据实施方式的用于可再充电锂电池的正极活性物质。制备的正极活性物质是其中包括由初级颗粒的聚集形成的次级颗粒的第一正极活性物质和呈单颗粒形式的第二正极活性物质混合的状态。在第二正极活性物质的单颗粒的表面上,基于镍和钴的总量,存在具有大于或等于约30at%的钴含量的高浓度涂覆区和具有小于或等于约25at%的钴含量的低浓度涂覆区,并且高浓度涂覆区中的基于镍和钴的总量的钴含量与低浓度涂覆区中的基于镍和钴的总量的钴含量之间的差为约20at%~约50at%。

[0106] 正电极

[0107] 用于可再充电锂电池的正电极可包括正电极集流体和在正电极集流体上的正极活性物质层。正极活性物质层可包括正极活性物质,并且可进一步包括粘结剂和/或导电材

料。

[0108] 粘结剂改善了正极活性物质颗粒彼此之间的粘合特性以及正极活性物质颗粒与正电极集流体的粘合特性。其示例可以是聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰纤维素、聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、聚氟乙烯、含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯酸酯化苯乙烯-丁二烯橡胶、环氧树脂、尼龙等,但不限于此。

[0109] 基于正极活性物质层的总重量,正极活性物质层中的粘结剂的含量可以是约1wt%~约5wt%。

[0110] 包括导电材料以提供电极导电性,并且任何电导性材料可用作导电材料,除非其在电池中引起化学变化。导电材料的示例包括:碳基材料(诸如天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管等);包括铜、镍、铝、银等的金属粉末或金属纤维的金属类材料;导电聚合物(诸如聚亚苯基衍生物);或者其混合物。

[0111] 基于正极活性物质层的总重量,正极活性物质层中导电材料的含量可以是约1wt%~约5wt%。

[0112] 铝箔可用作正电极集流体,但不限于此。

[0113] 负电极

[0114] 用于可再充电锂电池的负电极包括负电极集流体和在负电极集流体上的负极活性物质层。负极活性物质层可包括负极活性物质,并且可进一步包括粘结剂和/或导电材料。

[0115] 负极活性物质可包括可逆地嵌入/脱嵌锂离子的材料、锂金属、锂金属合金、能够掺杂/去掺杂锂的材料或过渡金属氧化物。

[0116] 可逆地嵌入/脱嵌锂离子的材料可包括例如结晶碳、非晶碳或其组合作为碳基负极活性物质。结晶碳可以是无定形的或者薄片状、片状、球形或纤维形状的天然石墨或人造石墨。非晶碳可以是软碳、硬碳、中间相沥青碳化产物、煅烧焦炭等。

[0117] 锂金属合金包括锂以及选自Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al和Sn中的金属的合金。

[0118] 能够掺杂/去掺杂锂的材料可以是Si基负极活性物质或Sn基负极活性物质。Si基负极活性物质可包括硅、硅-碳复合物、 SiO_x ($0 < x < 2$)、Si-Q合金(其中,Q为选自碱金属、碱土金属、第13族元素、除Si以外的第14族元素、第15族元素、第16族元素、过渡金属、稀土元素或其组合中的元素),并且Sn基负极活性物质可包括Sn、 SnO_2 、Sn-R合金(其中R为选自碱金属、碱土金属、第13族元素、除Sn以外的第14族元素、第15族元素、第16族元素、过渡金属、稀土元素或其组合中的元素)。这些材料中的至少一种可与 SiO_2 混合。元素Q和R可选自Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn(R不包括Sn)、In、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po和其组合。

[0119] 硅-碳复合物可以是例如包括包含结晶碳和硅颗粒的核和设置在核的表面上的非晶碳涂层的硅-碳复合物。结晶碳可以是人造石墨、天然石墨或其组合。非晶碳前驱体可以是煤类沥青、中间相沥青、石油基沥青、煤类油、石油基重油或聚合物树脂(诸如酚树脂、呋喃树脂或聚酰亚胺树脂)。在这种情况下,基于硅-碳复合物的总重量,硅的含量可以是约

10wt%~约50wt%。另外,基于硅-碳复合物的总重量,结晶碳的含量可以是约10wt%~约70wt%,并且基于硅-碳复合物的总重量,非晶碳的含量可以是约20wt%~约40wt%。另外,非晶碳涂层的厚度可以是约5nm~约100nm。硅颗粒的平均粒径(D50)可以是约10nm~约20 μ m。硅颗粒的平均粒径(D50)可优选地为约10nm~约200nm。硅颗粒可以以氧化形式存在,在这种情况下,指示氧化度的硅颗粒中的Si:O的原子含量比可以是约99:1~约33:67。硅颗粒可以是SiO_x颗粒,在这种情况下,SiO_x中的x的范围可大于约0且小于约2。在本说明书中,除非另有定义,否则平均粒径(D50)指示在粒度分布中累积体积为约50体积%的颗粒的粒径。

[0120] Si基负极活性物质或Sn基负极活性物质可与碳基负极活性物质混合。当将Si基负极活性物质或Sn基负极活性物质与碳基负极活性物质混合并使用时,混合比可以是约1:99~约90:10的重量比。

[0121] 在负极活性物质层中,基于负极活性物质层的总重量,可以以约95wt%~约99wt%的量包括负极活性物质。

[0122] 在实施方式中,负极活性物质层进一步包括粘结剂,并且可任选地进一步包括导电材料。基于负极活性物质层的总重量,负极活性物质层中的粘结剂的含量可以是约1wt%~约5wt%。另外,当进一步包括导电材料时,负极活性物质层可包括约90wt%~约98wt%的负极活性物质、约1wt%~约5wt%的粘结剂和约1wt%~约5wt%的导电材料。

[0123] 粘结剂用于将负极活性物质颗粒彼此良好地粘附,并且还用于将负极活性物质粘附到负电极集流体。粘结剂可以是水不溶性粘结剂、水溶性粘结剂或其组合。

[0124] 水不溶性粘结剂的示例包括聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、聚氟乙烯、含环氧乙烷的聚合物、乙烯丙烯共聚物、聚苯乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺或其组合。

[0125] 水溶性粘结剂可包括橡胶粘结剂或聚合物树脂粘结剂。橡胶粘结剂可选自苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯酸酯化苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、丙烯酸橡胶、丁基橡胶、氟橡胶和其组合。聚合物树脂粘结剂可选自聚环氧乙烷、聚乙烯吡咯烷酮、聚环氧氯丙烷、聚磷腈、聚丙烯腈、乙烯丙烯二烯共聚物、聚乙烯基吡啶、氯磺化聚乙烯、乳胶、聚酯树脂、丙烯酸树脂、酚树脂、环氧树脂、聚乙烯醇和其组合。

[0126] 当水溶性粘结剂用作负电极粘结剂时,可进一步包括能够赋予粘度的纤维素类化合物作为增粘剂。作为纤维素类化合物,可混合并且使用羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素和其碱金属盐中的一种或多种。碱金属可包括Na、K或Li。基于100重量份的负极活性物质,增粘剂的量可以是约0.1重量份~约3重量份。

[0127] 包括导电材料以提供电极导电性,并且任何电导性材料可用作导电材料,除非其在电池中引起化学变化。导电材料的示例包括:碳基材料(诸如天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管等);包括铜、镍、铝、银等的金属粉末或金属纤维的金属类材料;导电聚合物(诸如聚亚苯基衍生物);或者其混合物。

[0128] 负电极集流体可选自铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜、涂覆有导电金属的聚合物基板和其组合。

[0129] 可再充电锂电池

[0130] 另一实施方式提供了可再充电锂电池,该可再充电锂电池包括正电极、负电极、在正电极和负电极之间的隔膜以及电解质。

[0131] 图1是阐释根据实施方式的可再充电锂电池的示意图。参考图1,根据实施方式的可再充电锂电池100包括电池单体(该电池单体包括正电极114,面向正电极114的负电极112,在正电极114和负电极112之间的隔膜113,以及浸渍正电极114、负电极112和隔膜113的用于可再充电锂电池的电解质(未示出)),容纳电池单体的电池壳体120,以及密封电池壳体120的密封构件140。

[0132] 电解质包括非水有机溶剂和锂盐。

[0133] 非水有机溶剂用作用于传输参与电池的化学反应的离子的介质。非水有机溶剂可以是碳酸酯类溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂、酮类溶剂或醇类溶剂,或者可以是非质子溶剂。碳酸酯类溶剂的示例包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)等。酯类溶剂的示例包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸二甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯、癸内酯、戊内酯、甲羟戊酸内酯、己内酯等。醚类溶剂可以是二丁醚、四乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃等,酮类溶剂可以是环己酮等。另外,醇类溶剂可以是乙醇、异丙醇等,非质子溶剂可以是腈(诸如R-CN,其中,R是C2~C20直链、支链或环烷基,并且可包括双键、芳族环或醚键)、酰胺(诸如二甲基甲酰胺)、二氧戊环(诸如1,3-二氧戊环)以及环丁砜等。

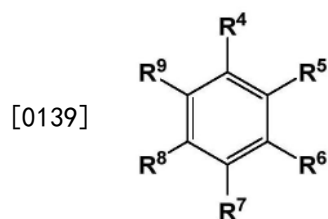
[0134] 非水有机溶剂可单独使用或以混合物使用。当非水有机溶剂以混合物使用时,可按照期望的电池性能控制混合比。

[0135] 另外,在碳酸酯类溶剂的情况下,可以使用环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合物。在这种情况下,当环状碳酸酯和链状碳酸酯以约1:1~约1:9的体积比混合时,电解质可表现出优异的性能。

[0136] 除了碳酸酯类溶剂之外,非水有机溶剂可进一步包括芳族烃类有机溶剂。在这种情况下,碳酸酯类溶剂和芳族烃类有机溶剂可以约1:1~约30:1的体积比混合。

[0137] 作为芳族烃类有机溶剂,可使用由化学式I表示的芳族烃类化合物。

[0138] [化学式I]

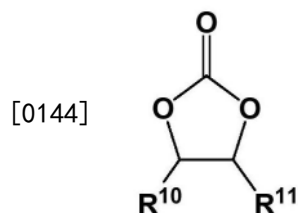


[0140] 在化学式I中, $R^4 \sim R^9$ 相同或不同,并且选自氢、卤素、C1~C10烷基、C1~C10卤代烷基和其组合。

[0141] 芳族烃类有机溶剂的具体示例可选自苯、氟苯、1,2-二氟苯、1,3-二氟苯、1,4-二氟苯、1,2,3-三氟苯、1,2,4-三氟苯、氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、碘苯、1,2-二碘苯、1,3-二碘苯、1,4-二碘苯、1,2,3-三碘苯、1,2,4-三碘苯、甲苯、氟甲苯、2,3-二氟甲苯、2,4-二氟甲苯、2,5-二氟甲苯、2,3,4-三氟甲苯、2,3,5-三氟甲苯、氯甲苯、2,3-二氯甲苯、2,4-二氯甲苯、2,5-二氯甲苯、2,3,4-三氯甲苯、2,3,5-三氯甲苯、碘甲苯、2,3-二碘甲苯、2,4-二碘甲苯、2,5-二碘甲苯、2,3,4-三碘甲苯、2,3,5-三碘甲苯、二甲苯和其组合。

[0142] 为改善电池的循环寿命,电解质可进一步包括碳酸亚乙烯酯或化学式II的碳酸亚乙酯类化合物。

[0143] [化学式II]



[0145] 在化学式II中, R^{10} 和 R^{11} 相同或不同,并且选自氢、卤素、氰基、硝基和氟化的C1~C5烷基,条件是 R^{10} 和 R^{11} 中的至少一个选自卤素、氰基、硝基和氟化的C1~C5烷基,但是 R^{10} 和 R^{11} 均不为氢。

[0146] 碳酸亚乙酯类化合物的示例可以是碳酸二氟代亚乙酯、碳酸氯代亚乙酯、碳酸二氯代亚乙酯、碳酸溴代亚乙酯、碳酸二溴代亚乙酯、碳酸硝基亚乙酯、碳酸氰基亚乙酯或碳酸氟代亚乙酯。用于改善循环寿命的添加剂的量可在合适的范围内使用。

[0147] 溶解在非水有机溶剂中的锂盐供应电池中的锂离子,确保可再充电锂电池的基本操作,并且改善在正电极和负电极之间的锂离子的传输。

[0148] 锂盐的示例可包括选自下述中的一种或多种: LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (双(氟磺酰基)酰亚胺锂; LiFSI)、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (其中,x和y为自然数,例如,选自1~20的整数)、二氟(双草酸)磷酸锂、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (双(草酸)硼酸锂; LiBOB)和二氟(草酸)硼酸锂(LiDFOB)。

[0149] 锂盐可以以约0.1M~约2.0M的浓度范围使用。当在以上浓度范围包括锂盐时,由于最佳的电解质导电性和粘度,电解质可具有优异的性能和锂离子迁移率。

[0150] 隔膜113将正电极114和负电极112隔开,并且为锂离子提供传输通道,并且可以是锂离子电池中的任何常用的隔膜。换句话说,隔膜113可对离子传输具有低的阻力并对于电解质具有优异的浸渍性。例如,隔膜113可包括玻璃纤维、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯或其组合,并且可以是无纺布或纺织物的形式。例如,在锂离子电池中,可主要使用聚烯烃类聚合物隔膜(诸如,聚乙烯隔膜和聚丙烯隔膜)。为了确保耐热性或机械强度,可使用包括陶瓷组分或聚合物材料的涂覆隔膜。任选地,隔膜113可具有单层结构或多层结构。

[0151] 可再充电锂电池根据隔膜的存在和其中使用的电解质种类可分为锂离子电池、锂离子聚合物电池和锂聚合物电池。可再充电锂电池可具有各种形状和尺寸,并且包括圆柱型电池、棱柱型电池、硬币式电池或袋型电池,并且可以是薄膜电池,或尺寸可以相当庞大。关于本公开的可再充电锂电池的结构和制造方法是本领域熟知的。

[0152] 根据实施方式的可再充电锂电池因为其实现了高容量并且在高温下具有优异的存储稳定性、循环寿命特性和高倍率特性,所以可用于电动车辆(EV)、混合电动车辆(诸如插电式混合电动车辆(PHEV))和便携式电子装置。

[0153] 在下文中,描述了本发明的实施例和比较例。然而,应该理解,这些示例是为了阐释的目的,并且不解释为限制本发明。

[0154] 实施例1

[0155] 1、呈次级颗粒形式的第一正极活性物质的制备

[0156] 作为金属原材料,将硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸钴($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)以95:4:1的摩尔比混合,并且溶解在作为溶剂的蒸馏水中以制备金属原材料混合溶液,并且制备10wt%的稀释氨水(NH_4OH)溶液以形成络合化合物并且制备20wt%的氢氧化钠(NaOH)作为沉淀剂。

[0157] 在将稀释氨水溶液添加到连续反应器后,连续添加金属原材料混合溶液,并添加氢氧化钠以保持反应器内的pH。在缓慢进行反应约80小时后,当反应稳定时,收集从其中溢出的产物,然后洗涤并干燥,获得了最终前驱体。因此,获得了呈其中初级颗粒聚集的次级颗粒形式的第一镍类氢氧化物($\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}(\text{OH})_2$),进行洗涤并干燥。

[0158] 将第一镍类氢氧化物与 LiOH 混合,使得锂与第一镍类氢氧化物的金属的总量的摩尔比为1.04,并且将混合物在氧气氛中,在约750℃下进行第一热处理15小时,以获得第一正极活性物质($\text{LiNi}_{0.95}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$)。获得的第一正极活性物质是呈其中初级颗粒聚集的次级颗粒的形式,并且次级颗粒具有约15μm的平均粒径。

[0159] 2、呈单颗粒形式的第二镍类氧化物的制备

[0160] 通过将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰溶解在作为溶剂的蒸馏水中来制备金属原材料混合溶液。为了形成络合化合物,制备10wt%的稀释氨水(NH_4OH)溶液和20wt%的作为沉淀剂的氢氧化钠(NaOH)。随后,将金属原材料混合溶液、氨水和氢氧化钠各自放入反应器中。然后,在搅拌的同时,反应进行约20小时。然后,过滤反应器中的浆料溶液,用具有高纯度的蒸馏水洗涤,并且干燥24小时,以获得第二镍类氢氧化物($\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.01}(\text{OH})_2$)粉末。获得的第二镍类氢氧化物粉末具有约4.0μm的平均粒径和在BET方法中测量的约15m²/g的比表面积。

[0161] 混合 LiOH 和获得的第二镍类氢氧化物以满足 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.05$ (摩尔比),然后放在炉中,以在氧气氛下,在910℃下进行第二热处理8小时。随后,将从其获得的产物粉碎约30分钟,然后分离/分散成多个具有单颗粒形式的第二镍类氧化物。获得的单颗粒型第二镍类氧化物($\text{LiNi}_{0.94}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$)具有约3.7μm的平均粒径。

[0162] 3、钴涂覆部分和最终正极活性物质的制备

[0163] 将第一镍类氧化物和第二镍类氧化物以7:3的重量比混合,并且在搅拌器中以1:1的重量比用水洗涤该混合物,并且在150℃下干燥。随后,基于全部镍类氧化物的100摩尔份过渡金属,另外将5摩尔份的氢氧化锂和2.5摩尔份的氧化钴与其混合,然后放在炉中以在氧气氛下,在约710℃下进行第三热处理15小时。随后,将炉冷却至室温,获得其中第一正极活性物质和第二正极活性物质混合的最终正极活性物质。

[0164] 最终正极活性物质是分别涂覆有钴的呈次级颗粒形式的第一正极活性物质和呈单颗粒形式的第二正极活性物质的混合物。

[0165] 4、正电极的制造

[0166] 将95wt%的最终正极活性物质、3wt%的聚偏氟乙烯粘结剂和2wt%的碳纳米管导电材料混合在N-甲基吡咯烷酮溶剂中,以制备正极活性物质浆料。正极活性物质浆料涂覆到铝集流体上,干燥,然后压制以制造正电极。

[0167] 5、硬币半电池的制造

[0168] 通过将具有聚乙烯聚丙烯多层结构的隔膜设置在制造的正电极与锂金属对电极

之间并且注入电解质来制造硬币半电池,电解质通过将1.0M的 LiPF_6 锂盐溶解在其中碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯以50:50的体积比混合的溶剂中来制备。

[0169] 比较例1

[0170] 除了第一镍类氧化物和第二镍类氧化物在分别涂覆有钴之后混合,而不是在实施例1中的“3、钴涂覆部分和最终正极活性物质的制备”中混合第一镍类氧化物和第二镍类氧化物之后将它们进行钴涂覆之外,以与实施例1中相同的方式制造正极活性物质和电池单体。

[0171] 钴涂覆如下进行。将基于100摩尔份的过渡元素为5摩尔份的氢氧化锂和2.5摩尔份的氧化钴与第一镍类氧化物混合,然后放在炉中并在氧气氛下,在约710℃下进行第三热处理15小时,然后冷却至室温,以获得第一正极活性物质。另外,将基于100摩尔份的过渡元素为5摩尔份的氢氧化锂和2.5摩尔份的氧化钴与第二镍类氧化物混合,然后放在炉中并在氧气氛下,在约850℃下进行第三热处理15小时,然后冷却至室温,以获得第二正极活性物质。涂覆钴的第一正极活性物质和涂覆钴的第二正极活性物质以7:3的重量比混合,以制备根据比较例1的最终正极活性物质。

[0172] 评估例1:单颗粒的表面和断裂表面的分析

[0173] 图2~图4是其中钴元素以浅蓝色突出显示的、与实施例1的最终正极活性物质中的第二正极活性物质相对应的颗粒的SEM-EDS分析图像。另外,图8~图10是其中钴元素同样以浅蓝色突出显示的、实施例1的第二正极活性物质的断裂表面的SEM-EDS分析图像。

[0174] 参考图2~图4和图8~图10,钴元素不是均匀分布在单颗粒的表面上,而是以高浓度分布在单颗粒的一些表面上。

[0175] 图5~图7示出了其中钴元素以浅蓝色突出显示的、根据比较例1的第二正极活性物质的SEM-EDS分析图像。另外,图11~图13是其中钴元素同样以浅蓝色突出显示的、根据比较例1的第二正极活性物质的断裂表面的SEM-EDS分析图像。

[0176] 参照图5~图7和图11~图13,在比较例1的第二正极活性物质中,钴元素均匀分布在单颗粒表面上。

[0177] 评估例2:单颗粒的表面上钴含量的分析

[0178] 对实施例1和比较例1的第二正极活性物质的每个表面进行SEM-EDS分析,以测量基于镍和钴的总量的钴含量。

[0179] 图14和图15是实施例1的第二正极活性物质的SEM-EDS分析图像,图16是比较例1的第二正极活性物质的SEM-EDS分析图像,其中,在每个数字位置测量钴含量,并且在表1中示出结果。

[0180] (表1)

[0181]	实施例1	位置	Co/(Ni+Co) (at%)	备注
		#1	57.8	高浓度涂覆区
		#2	60.2	
		#3	40.7	
		#4	52.9	
		#5	17.5	低浓度涂覆区
		#6	16.0	
		#7	20.4	
		#8	19.4	

[0182] (表2)

[0183]	比较例1	位置	Co/(Ni+Co) (at%)
		#1	8.9
		#2	15.5
		#3	12.0
		#4	8.6

[0184] 如表1中所示,实施例1的第二正极活性物质区分为具有大于或等于约30at%的钴含量的高浓度涂覆区和具有小于或等于约25at%的钴含量的低浓度涂覆区。高浓度涂覆区的钴含量具有为52.9at%的算术平均值,低浓度涂覆区的钴含量具有为18.3at%的算术平均值,其差为34.6at%。相反,如表2中所示,比较例1的第二正极活性物质在单颗粒的所有表面上表现出小于或等于15.5at%的类似钴含量,因此没有高浓度涂覆区和低浓度涂覆区的区别。

[0185] 评估例3:单颗粒的表面与内部之间的钴含量差的分析

[0186] 对实施例1和比较例1的第二正极活性物质的表面进行SEM-EDS分析,以测量基于镍和钴的总量的每个钴含量。另外,对实施例1和比较例1的第二正极活性物质的断裂表面进行SEM-EDS分析,以测量单颗粒内部的基于镍和钴的总量的每个钴含量。计算单颗粒的表面的钴含量和单颗粒内部的钴含量的差,并且在表3中示出结果。在本文中,单颗粒的表面上和单颗粒内部的钴含量是平均值,其中,测量5个~10个位置的每个钴含量并且进行平均。

[0187] (表3)

[0188]		表面 (at%)	内部 (at%)	表面与内部之间的差 (at%)
	实施例 1	35.61	6	29.61
	比较例 1	11.25	6	5.25

[0189] 参考表3,实施例1的第二正极活性物质的表面上具有35.61at%的钴含量,其在约25at%~40at%的范围内,但是比较例1的第二正极活性物质的表面上具有11.25at%的钴含量,其在约10at%~20at%的范围内。因此,根据涂覆方法,涂覆在第二正极活性物质的表面上的钴含量中存在较大的差异。另外,比较单颗粒表面上和单颗粒内部的钴含量的差,实施例1显示29.61at%,而比较例1显示5.25at%。实施例1表现出比比比较例1大的单颗粒表面上和单颗粒内部的钴含量差。表现出这些特性的第二正极活性物质增加了效率,以及实现了高容量。

[0190] 评估例4:充电/放电效率以及循环寿命特性

[0191] 在恒流(0.2C)和恒压(4.25V,在0.05C下截止)下对实施例1和比较例2的每个硬币半电池进行充电,然后测量充电容量,暂停10分钟,在恒流(0.2C)下放电至3.0V,然后测量放电容量。放电容量相对于充电容量的比率表示为效率(即,充电和放电效率)。在表4中示出结果。

[0192] 另外,将硬币半电池初始充电和放电,然后在45℃下,在1C下充电和放电50次以测量第50次放电容量,并且第50次放电容量相对于初始放电容量的比率(%)表示为表4中的容量保持率(即,循环寿命特性)。

[0193] (表4)

[0194]		充电容量 (mAh/g)	放电容量 (mAh/g)	效率(%)	50次循环容量保持率(%, 45℃)
	实施例1	237.9	209.4	88.0	97.1
	比较例1	237.0	208.3	87.9	93.8

[0195] 参考表3,与比较例1相比,实施例1表现出增加的放电容量以及改善的充电和放电效率,另外,表现出改善的高温循环寿命特性。

[0196] 虽然已经结合目前认为是实际的示例实施方式描述了本发明,但是应该理解,本发明不限于所公开的实施方式。相反,它旨在涵盖包括在权利要求书的精神和范围内的各种修改和等同布置。

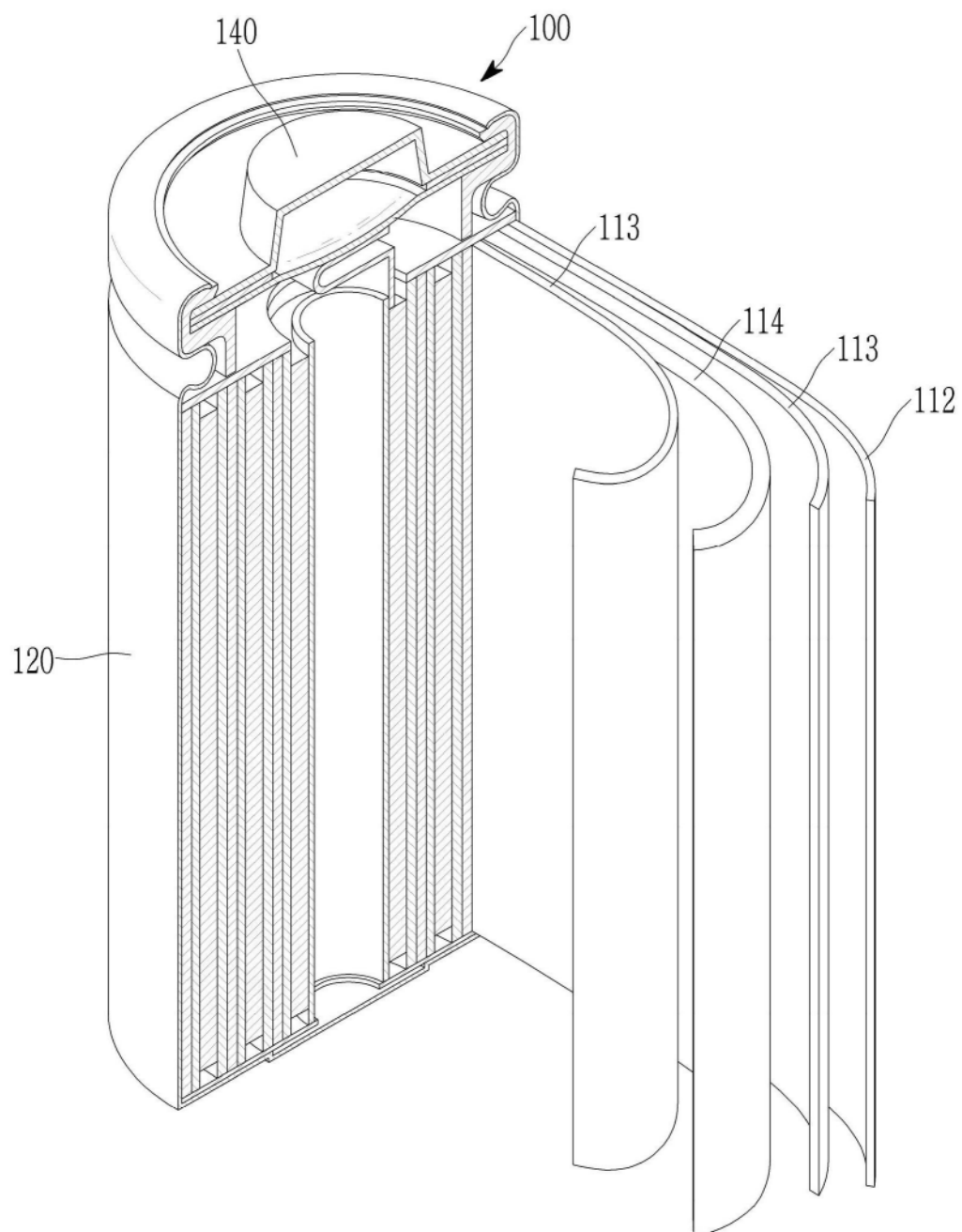


图1

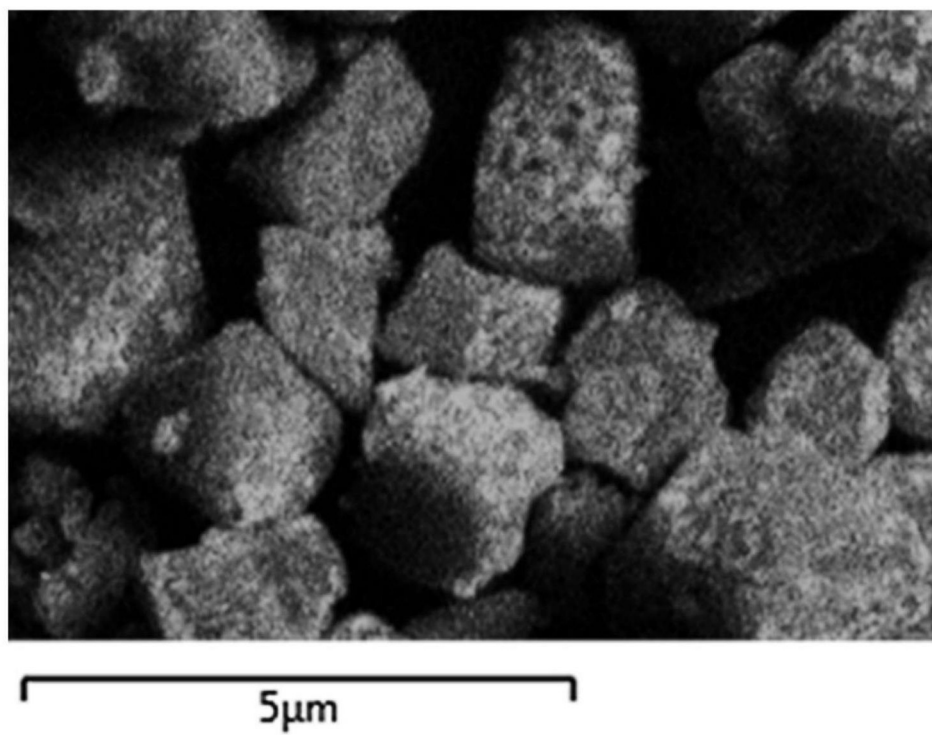


图2

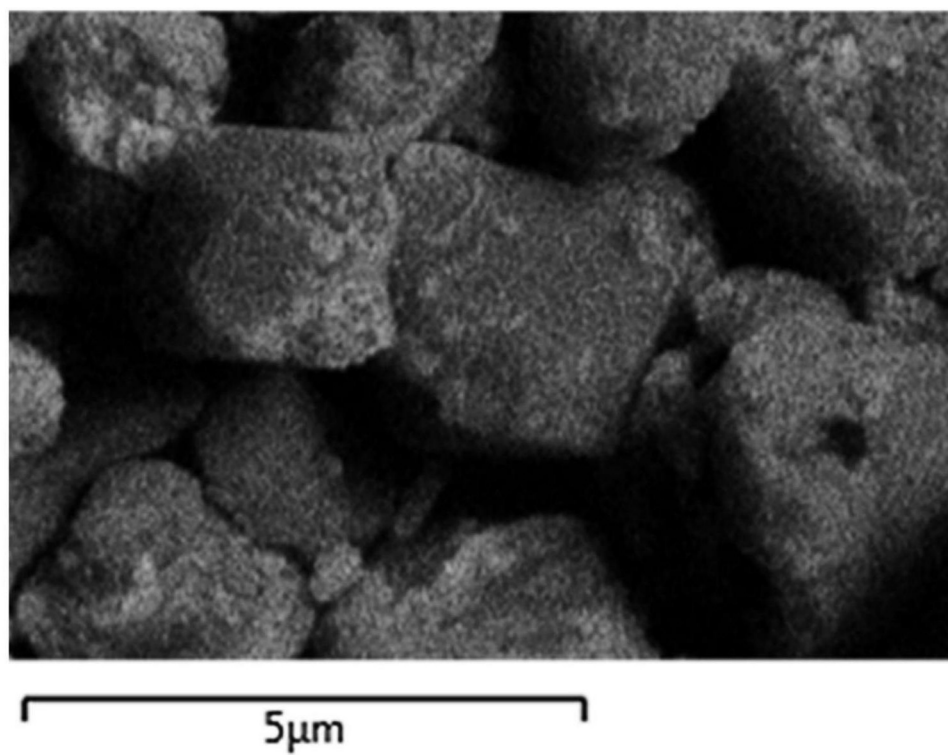


图3

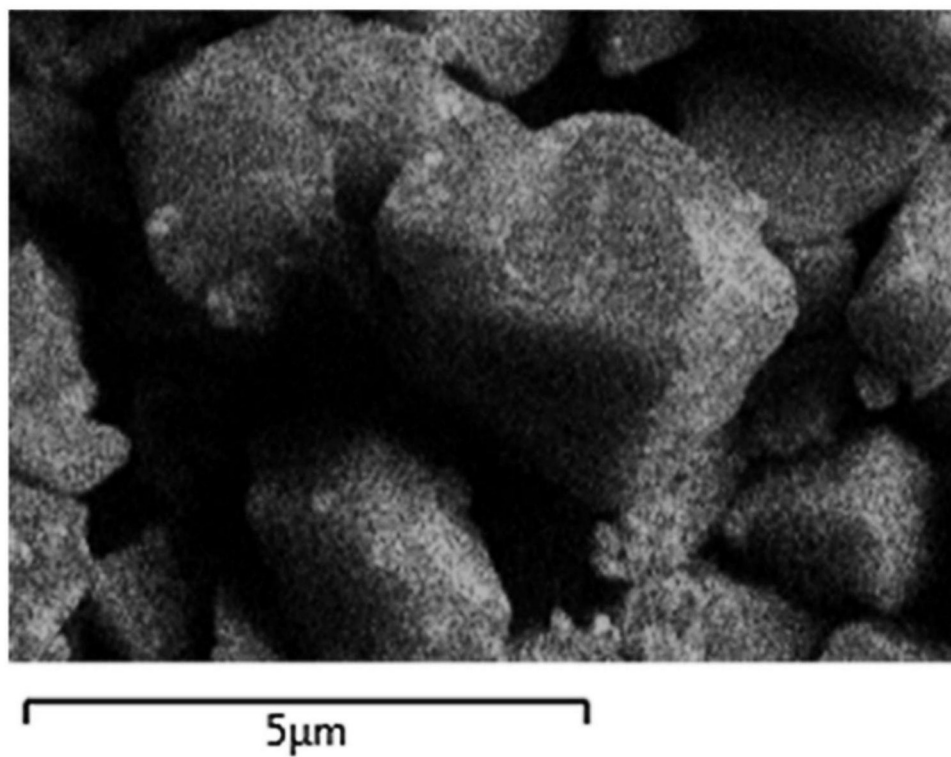


图4

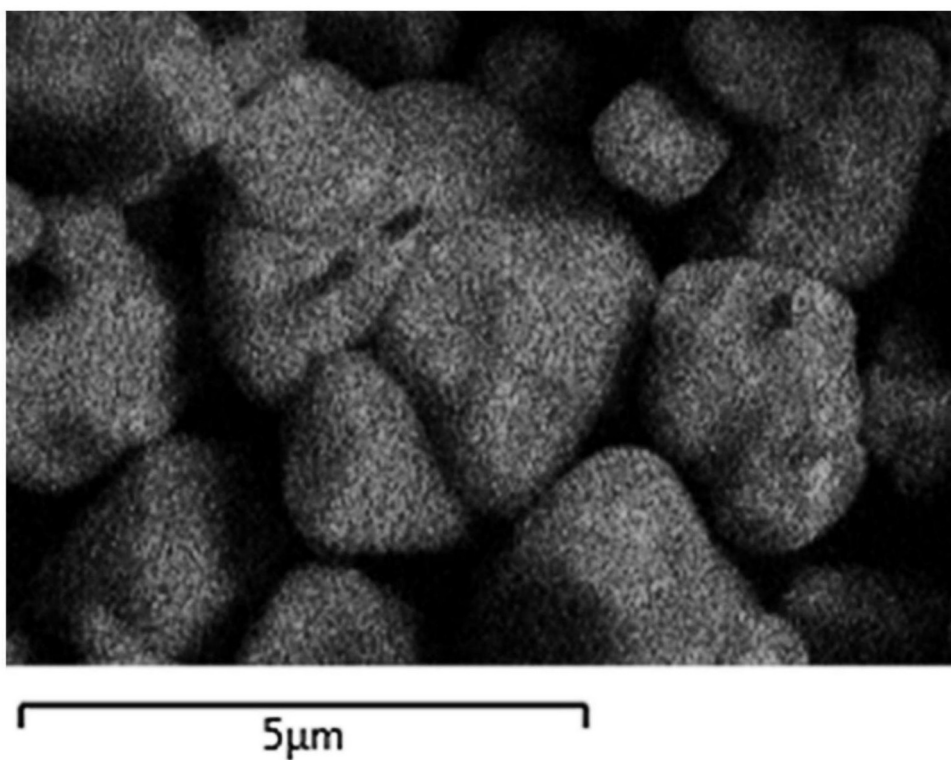


图5

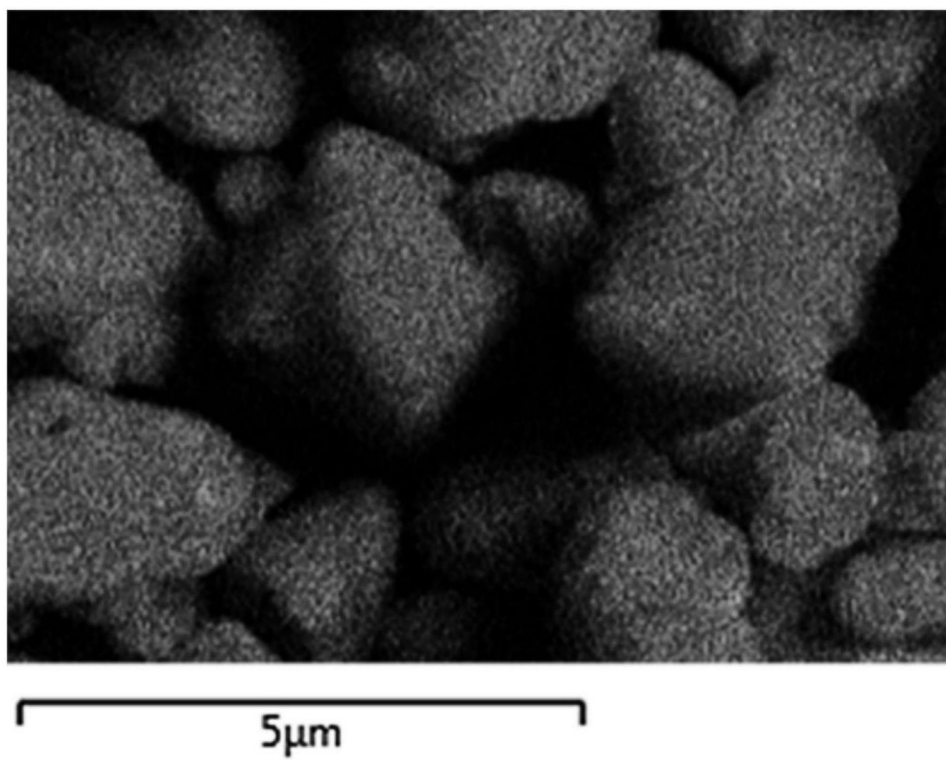


图6

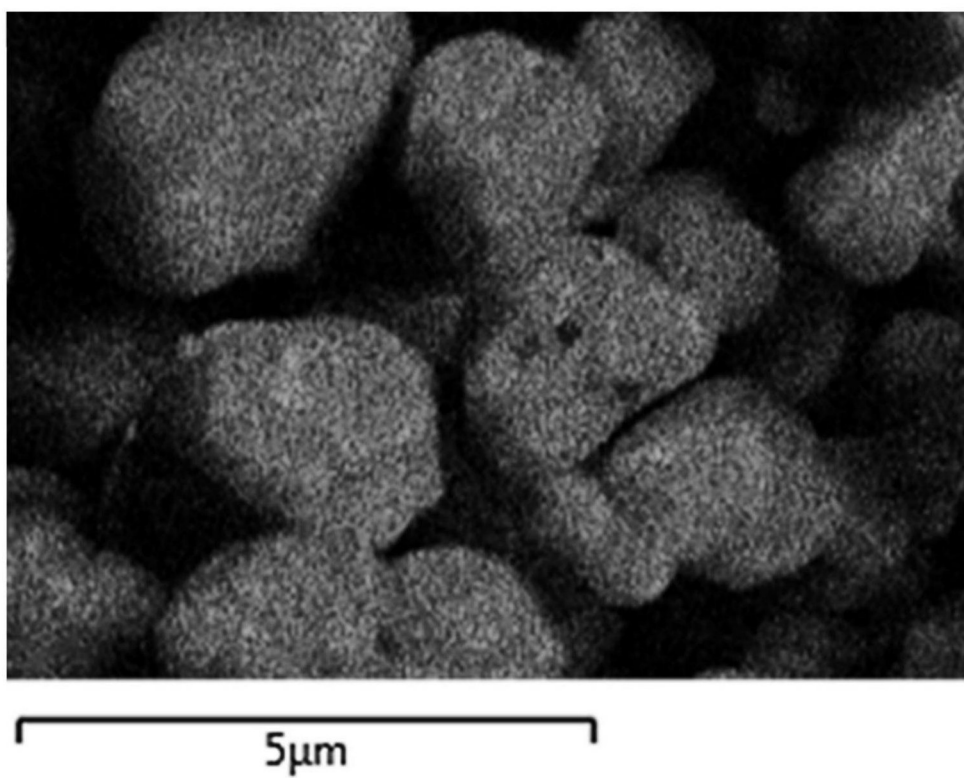


图7

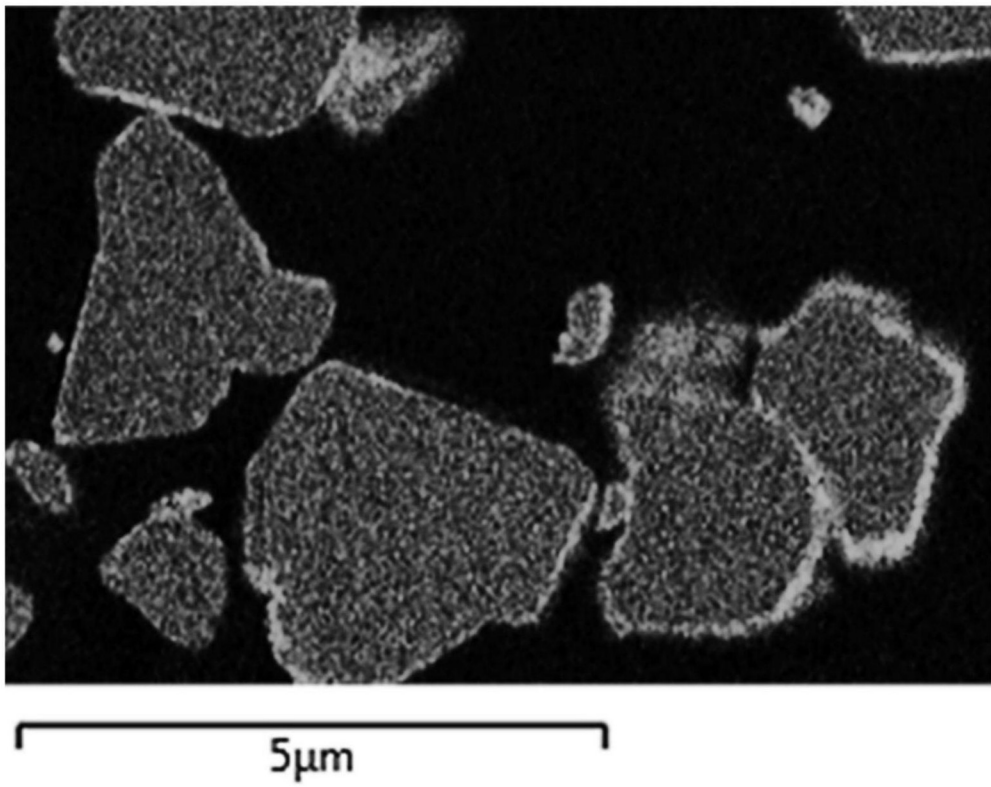


图8

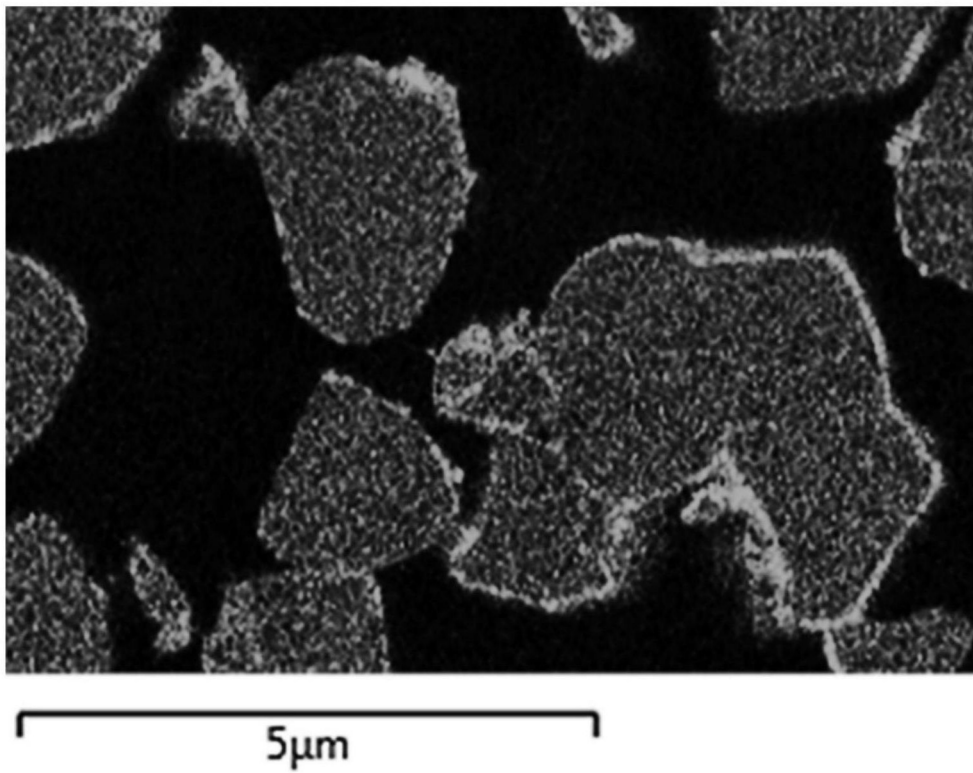


图9

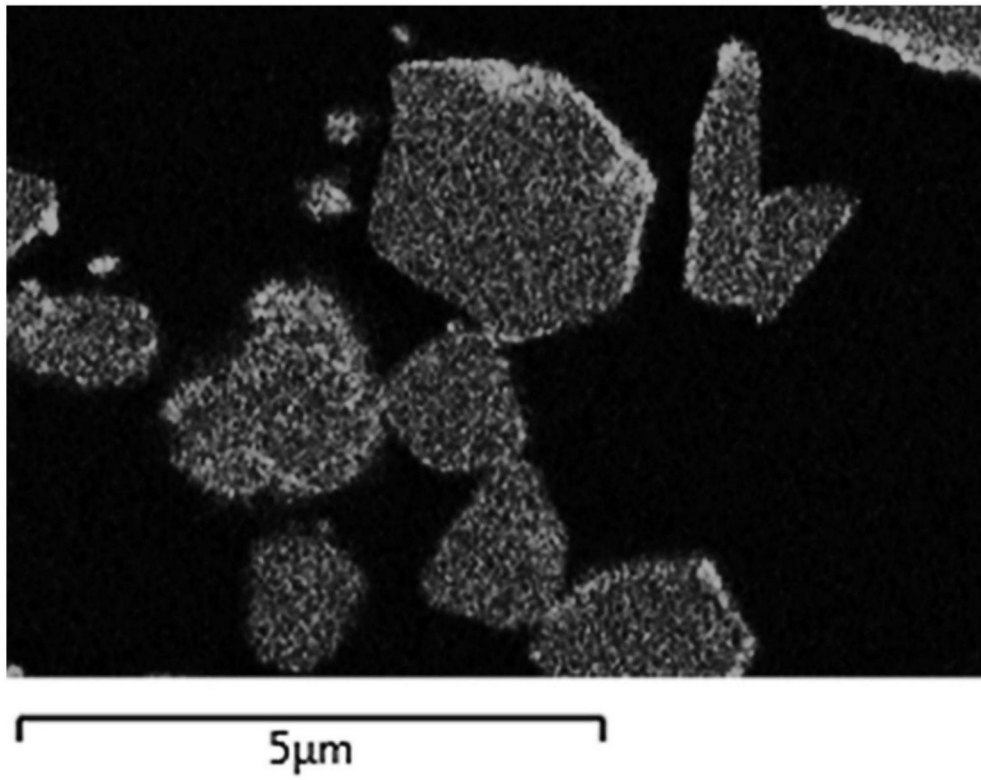


图10

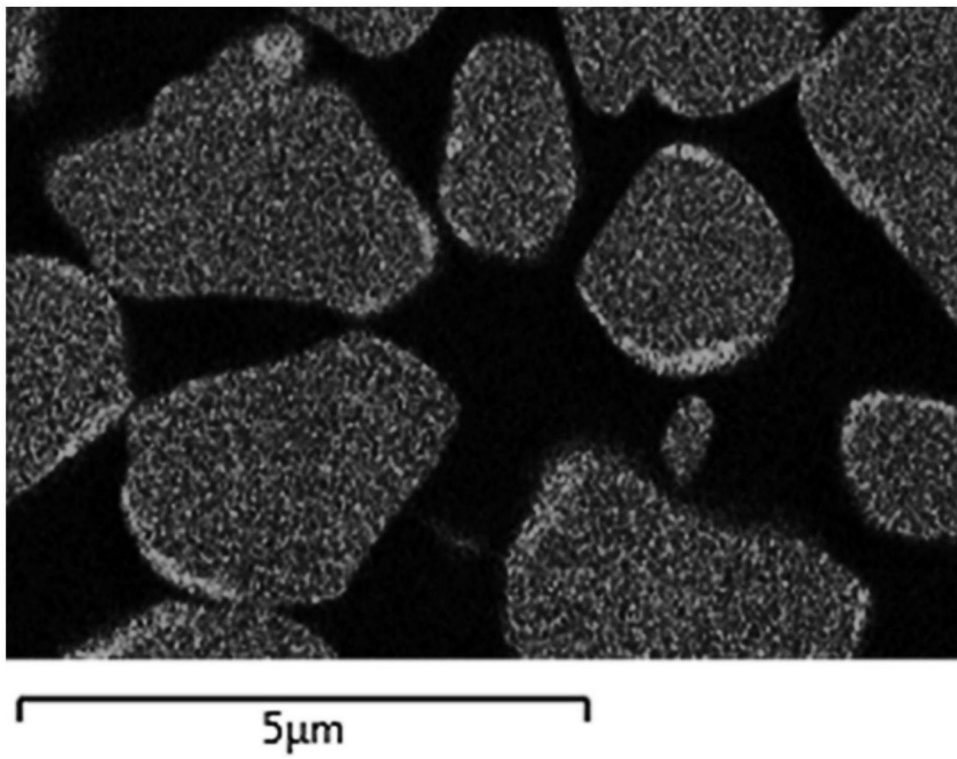


图11

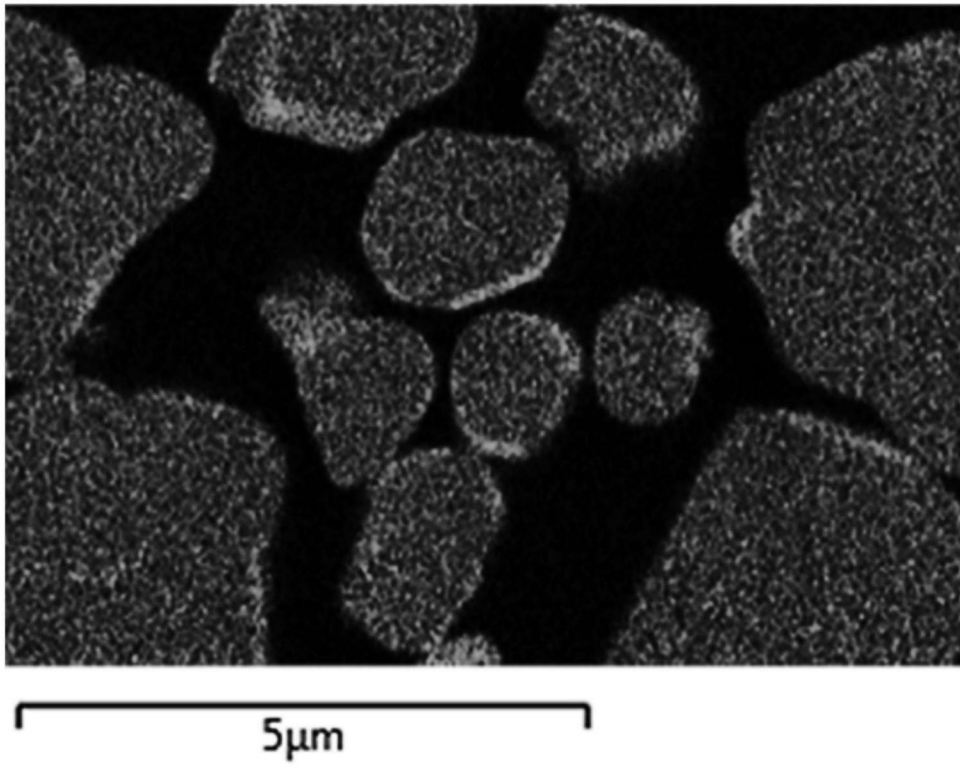


图12

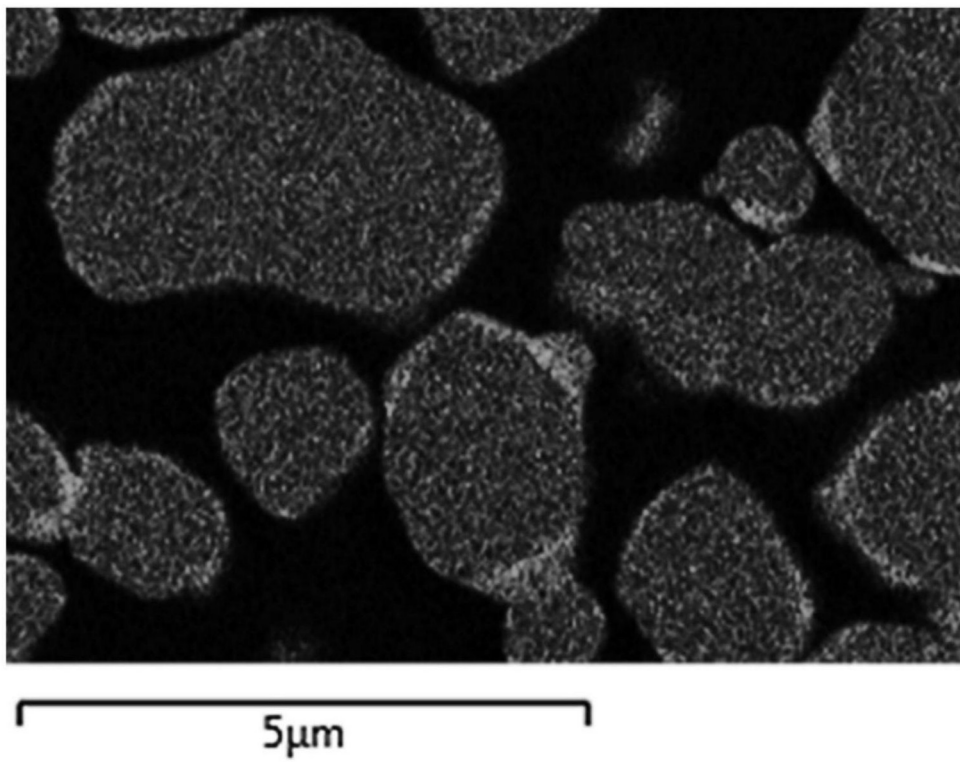


图13

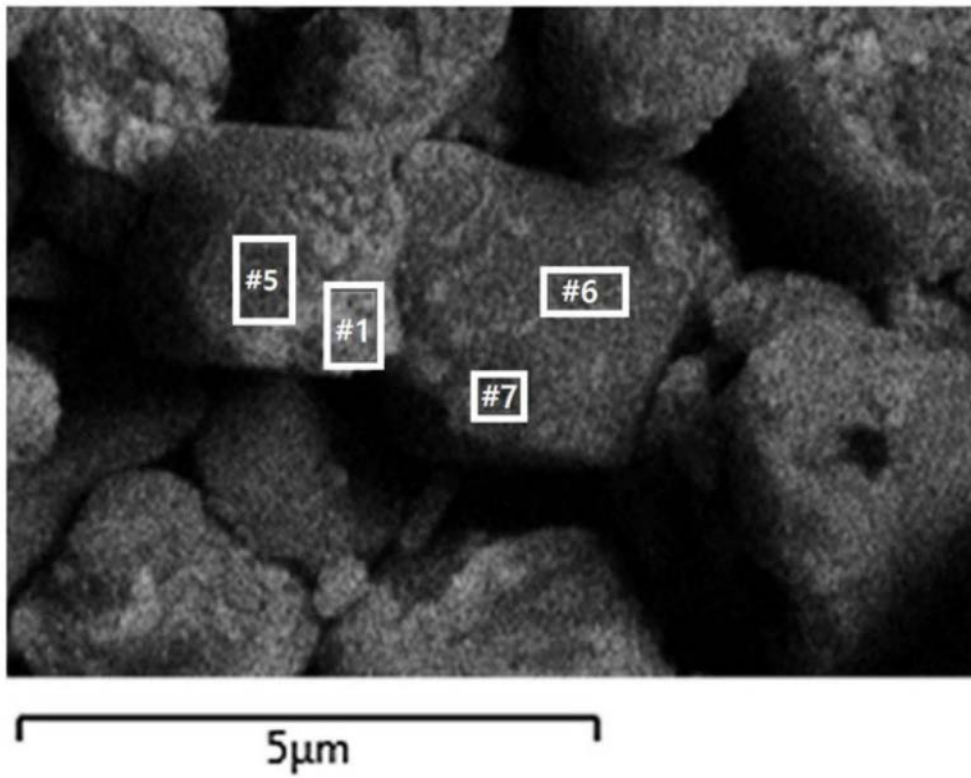


图14

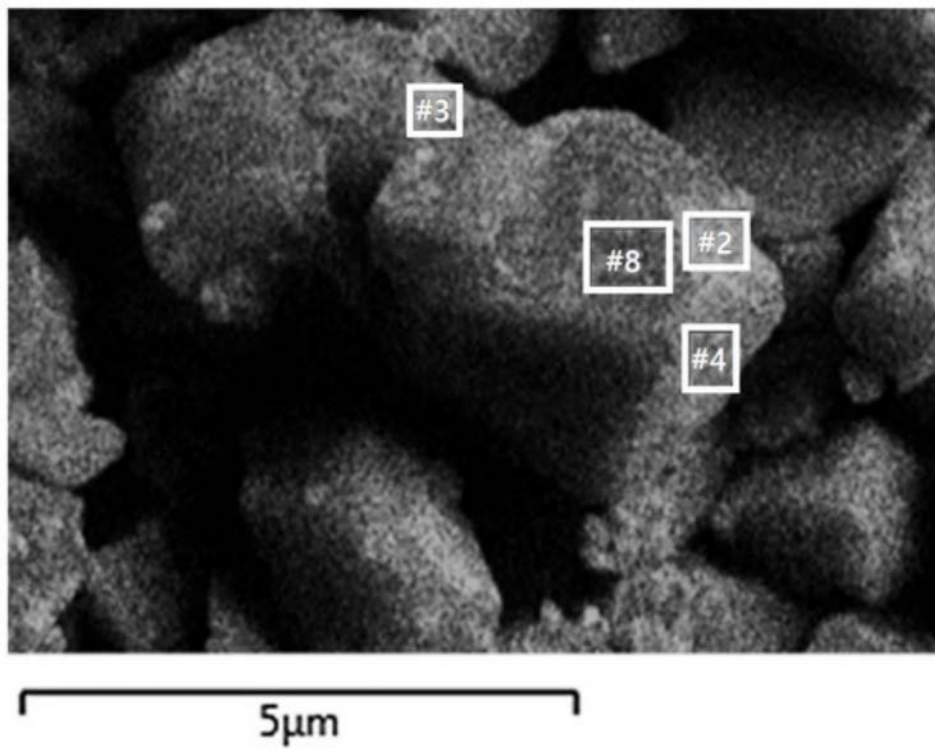


图15

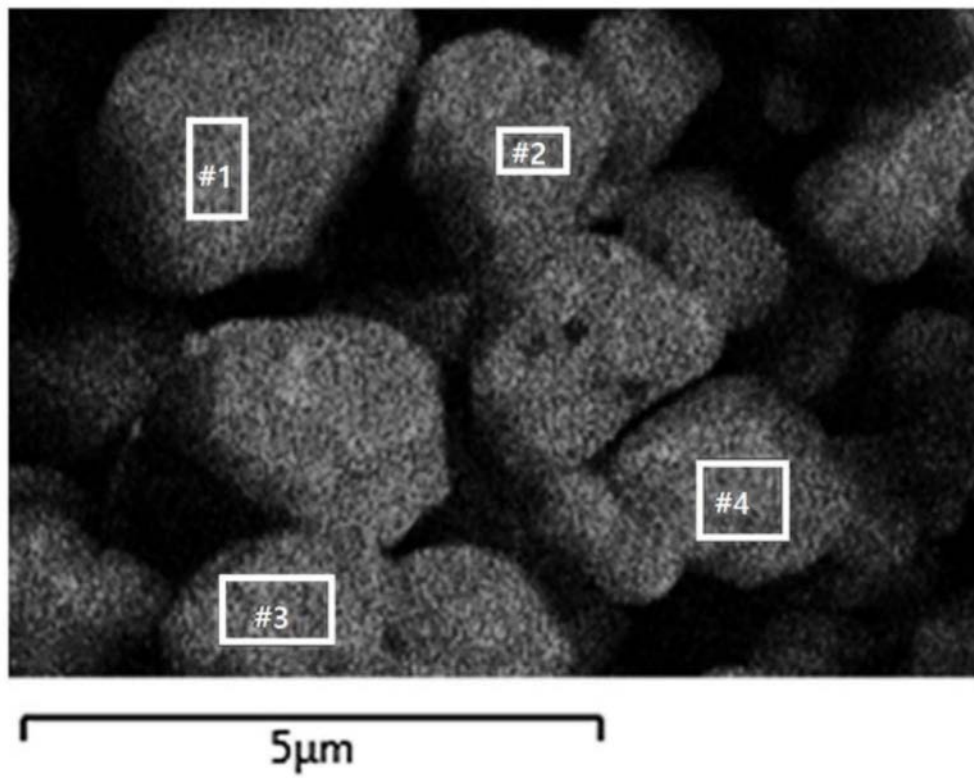


图16