



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102403508 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201110222719. 6

JP 2005-347164 A, 2005. 12. 15,

(22) 申请日 2011. 08. 01

US 2009/0142665 A1, 2009. 06. 04,

(30) 优先权数据

61/383, 122 2010. 09. 15 US

13/047, 739 2011. 03. 14 US

Doron Aurbach. Identification of Surface Films Formed on Lithium Surfaces in γ -Butyrolactone Solutions. 《J. Electrochem. Soc. 》. 1989, 第 136 卷 (第 6 期),

(73) 专利权人 三星 SDI 株式会社

审查员 郑雨

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 沈揆允 李美荣 石田澄人

宋义焕

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

公司 11018

代理人 陈万青 王珍仙

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006. 01)

H01M 4/131 (2010. 01)

H01M 10/052 (2010. 01)

(56) 对比文件

CN 101188283 A, 2008. 05. 28,

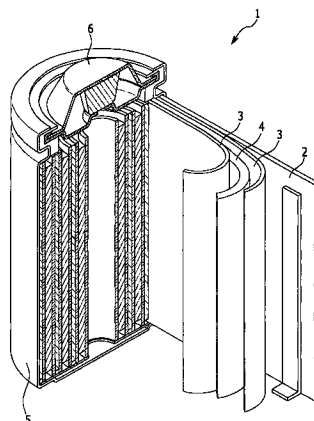
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

电化学装置用正极活性物质组合物和正极以及电化学装置

(57) 摘要

本发明公开了一种用于电化学装置的正极活性物质组合物、正极和包括所述正极的电化学装置。所述正极活性物质组合物包括：碳类添加剂，所述碳类添加剂包括在表面上的羟基（-OH）和烯醇基（ $-C=C-OH$ ），具有在约 0.5 至约 10 范围内的红外光谱法（FT-IR）光谱的羟基峰面积和烯醇基峰面积的峰面积比（ $OH/C=C-OH$ ），具有约 $50m^2/g$ 至约 $3000m^2/g$ 的比表面积，且具有含量小于约 15wt% 的含氧异类元素；正极活性物质；导电材料；和粘结剂。



1. 一种用于电化学装置的正极活性物质组合物,包括:

碳类添加剂,所述碳类添加剂包括在表面上的羟基和链烯醇基,具有在 0.5 至 10 范围内的傅立叶变换红外光谱法光谱的羟基峰面积与链烯醇基峰面积的峰面积比,具有 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,且具有含量小于 15wt% 的含氧异类元素,其中所述羟基峰在 3300 至 3650cm^{-1} 的范围内且所述链烯醇基峰在 1600cm^{-1} 至 1620cm^{-1} 的范围内;

正极活性物质;

导电材料;和

粘结剂。

2. 如权利要求 1 所述的用于电化学装置的正极活性物质组合物,其中基于所述正极活性物质组合物的总重量,所述碳类添加剂的含量小于 30wt%。

3. 如权利要求 1 所述的用于电化学装置的正极活性物质组合物,其中基于所述正极活性物质组合物的总重量,所述碳类添加剂的含量范围为 1wt% 至 30wt%。

4. 如权利要求 1 所述的用于电化学装置的正极活性物质组合物,其中所述碳类添加剂为选自由活性碳、碳化物衍生的碳、碳纳米管、碳纳米纤维、膨胀的碳和它们的组合组成的组中的一种。

5. 如权利要求 1 所述的用于电化学装置的正极活性物质组合物,其中所述碳类添加剂通过用选自由离子束处理法、等离子体处理法、臭氧处理法、酸处理法和它们的组合组成的组中的方法制备。

6. 如权利要求 1 所述的用于电化学装置的正极活性物质组合物,其中所述碳类添加剂具有 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的比表面积。

7. 如权利要求 1 所述的用于电化学装置的正极活性物质组合物,其中所述碳类添加剂包括含量为 1wt% 至 13wt% 的异类元素。

8. 如权利要求 1 所述的用于电化学装置的正极活性物质组合物,其中所述电化学装置在 2V 至 5V 下工作。

9. 如权利要求 1 所述的用于电化学装置的正极活性物质组合物,其中所述正极活性物质组合物用于可再充电锂电池或电容器。

10. 一种用于电化学装置的正极,包括:

集流体;和

形成在所述集流体上的正极活性物质层,

其中所述正极活性物质层包括权利要求 1 至 9 中任意一项所述的正极活性物质组合物。

11. 一种电化学装置,包括:

权利要求 10 的正极;

包含负极活性物质的负极;和

非水电解液。

电化学装置用正极活性物质组合物和正极以及电化学装置

技术领域

[0001] 本公开涉及用于电化学装置的正极活性物质组合物、正极和电化学装置。

背景技术

[0002] 锂可再充电电池作为小型便携式电子设备的电源已引人关注。因为它们使用有机电解液,所以它们具有为使用碱性水溶液的常规电池约两倍的放电电压,因此具有高能量密度。

[0003] 作为用于可再充电锂电池的正极活性物质,人们已对能够嵌入锂的锂-过渡元素复合氧化物,如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 等进行了研究。负极活性物质可包括各种形式的能够嵌入/解嵌锂的含碳材料,如人造或天然石墨和硬碳。然而,考虑到稳定性,目前正在研究非碳类负极活性物质如 Si。

发明内容

[0004] 本发明一个实施方式提供了一种具有优异的高倍率和循环寿命特性的用于电化学装置的正极活性物质组合物。

[0005] 本发明另一个实施方式提供了一种用所述组合物制造的用于电化学装置的正极。

[0006] 本发明另一个实施方式提供了一种包括用所述组合物制造的正极的电化学装置。

[0007] 根据一个实施方式,一种用于电化学装置的正极活性物质组合物包括:碳类添加剂,所述碳类添加剂包括在表面上的羟基(-OH)和烯醇基($-\text{C}=\text{C}-\text{OH}$),具有在约 0.5 至约 10 范围内的傅立叶红外光谱法(FT-IR)光谱的羟基峰面积和烯醇基峰面积的峰面积比($\text{OH}/\text{C}=\text{COH}$),具有约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,且具有含量小于约 15wt% 的含氧异类元素(oxygen-containing heterogeneous element);正极活性物质;导电材料;和粘结剂。

[0008] 根据另一个实施方式,一种用于电化学装置的正极包括集流体;以及形成在所述集流体上并包括所述正极活性物质组合物的正极活性物质层。

[0009] 根据本发明的另一实施方式,一种电化学装置包括所述正极。

[0010] 所述电化学装置可为可再充电锂电池或电容器。

[0011] 根据本公开一个实施方式制备的正极活性物质组合物提供了具有优异的高倍率和循环寿命特性的电化学装置。

附图说明

[0012] 图 1 为根据一个实施方式的可再充电锂电池的代表性结构的示意图。

具体实施方式

[0013] 下文中将详细地描述示例性实施方式。然而,这些实施方式仅是实例,且本发明实施方式不限于此。

[0014] 根据一个实施方式的正极活性物质组合物包括碳类添加剂、正极活性物质、导电材料和粘结剂。

[0015] 碳类添加剂包括键合在表面上的羟基 ($-\text{OH}$) 和烯醇基 ($-\text{C}=\text{C}-\text{OH}$), 且红外光谱法 (FT-IR) 光谱的羟基峰面积和烯醇基峰面积的峰面积比 ($\text{OH}/\text{C}=\text{COH}$) 为约 0.5 至约 10。羟基峰面积和烯醇基峰面积的峰面积比 ($\text{OH}/\text{C}=\text{COH}$) 为约 0.5 至约 8。当与碳类添加剂成键的羟基和烯醇基的峰面积比为约 0.5 至约 10 时, 碳类添加剂的比表面积增加, 且离子的吸附和解吸速度会提高, 因此可改进高倍率充电 / 放电特性, 并减少与电解液的反应以改进循环寿命特性。本文中, 峰面积是指积分面积。

[0016] 烯醇基是烯醇中引入的基团 $-\text{C}=\text{C}-\text{OH}$, 烯醇又称作链烯醇 (alkenol), 是包括羟基的烯烃。

[0017] 除羟基 ($-\text{OH}$) 和烯醇基 ($-\text{C}=\text{C}-\text{OH}$) 外, 与碳类添加剂表面成键的官能团包括羰基 ($-\text{C}(=\text{O})-$)、酮基 ($=\text{O}$)、羧酸酐基 ($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$) 和内酯基 ($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$)。

[0018] 在这些官能团中, 烯醇基 ($-\text{C}=\text{C}-\text{OH}$) 是具有低 pK_a 值的官能团, 如强酸性官能团。随着越来越多的酸性官能团与碳类添加剂表面成键, 官能团的活性变得更高。因此, 在充电 / 放电反应进行的同时, 因锂离子攻击导致更多副反应发生, 并促进电解液分解反应。因此, 更多的气体从电解液分解反应中产生并会出现自放电, 这会导致循环寿命特性变差。

[0019] 为了解决此问题, 根据一个实施方式的用于正极活性物质组合物的碳类添加剂通过控制羟基峰面积和烯醇基峰面积的峰面积比 ($\text{OH}/\text{C}=\text{COH}$) 为约 10 来使电解液分解反应引起的副反应最少。当峰面积比 ($\text{OH}/\text{C}=\text{COH}$) 超过 10 时, 会促进电解液分解反应。

[0020] 随着官能团与碳类添加剂表面成键, 与碳类添加剂表面成键的官能团的电解液分解反应可增大碳类添加剂的比表面积, 且随着接触电解液的面积因比表面积增大而增大, 电解液的分解反应会更活跃地发生。由于因电解液分解反应而放出大量气体, 所以消耗了电流且所产生的气体引起活性物质和导电材料的物理短路, 因此内部导电网络可变差, 这会最终导致循环寿命特性显著恶化。

[0021] 此外, 当羟基峰面积和烯醇峰面积的峰面积比 ($\text{OH}/\text{C}=\text{COH}$) 小于约 0.5 时, 比表面积因官能团与碳类添加剂表面成键而增大, 且增大了的比表面积难以改进吸附 / 解吸速度。当酸性官能团存在于碳类添加剂表面上时, 酸性官能团阻塞碳类添加剂的微孔, 从而阻止溶剂化离子进出微孔, 阻止离子被吸附, 且使得已溶解的离子通过间隙孔进出。因此, 诱导离子吸附, 且提高吸附和解吸速度。

[0022] 因此, 当使用包括在表面上键合有官能团的碳类添加剂的正极活性物质组合物制造电化学装置时, 可获得由吸附和解吸速度增大导致的输出功率改进效果, 而不会因碳类添加剂和电解液之间反应产生的气体引起循环寿命特性降低。

[0023] 峰面积比可通过使用红外光谱法 (FT-IR: 傅里叶变换红外光谱法) 装置的干法测量。FT-IR 干法可通过在干室内将碳类添加剂和通过红外线后获得的材料混合、制成圆片并使光穿过此圆片来测量峰面积比。该圆片可在高压下制备。上述通过红外线后获得的材料可为不吸收红外区波长的材料, 如 KBr, 但不限于此。碳类添加剂和 KBr 的混合比可为约 0.3 : 99.7 至约 2 : 98 的 wt% 比。

[0024] 在 FT-IR 干法获得的光谱中, 峰面积可通过获得羟基 ($-\text{OH}$) 峰 (约 3300 至约 3650cm^{-1} 的区域) 的积分面积和烯醇基 ($-\text{C}=\text{C}-\text{OH}$) 峰 (约 1600cm^{-1} 至约 1620cm^{-1} 的区域)

的积分面积来计算。键合有官能团的碳类添加剂的比表面积可在约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,且根据一个实施方式,可在约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。当碳类添加剂的比表面积小于约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 时,改进锂离子吸附/解吸速度的效果变弱,且当其超过约 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 时,会存在电解液分解反应加速的顾虑。

[0025] 此外,碳类添加剂包括除碳之外的含量小于约 15wt% 的包括氧的异类元素,且根据一个实施方式,碳类添加剂可包括含量为约 1wt% 至约 13wt% 的异类元素。简而言之,除异类元素外,根据一个实施方式的碳类添加剂包括含量大于约 85wt% 的碳。异类元素可为氢、氧、氮或硫。

[0026] 当碳类添加剂中异类元素的含量大于或等于约 15wt% 时,碳类添加剂会具有过量官能团,且过量的官能团容易产生气体。

[0027] 碳类添加剂的 pKa 可在约 3 至约 50 的范围内,且根据一个实施方式,其可在约 3 至约 25 的范围内。

[0028] 基于正极活性物质组合物的总重量,根据一个实施方式的正极活性物质组合物中碳类添加剂的含量可小于约 30wt%,或可在约 1 至约 30wt% 的范围内。

[0029] 此外,在根据一个实施方式的正极活性物质组合物中,碳类添加剂的含量会落入此范围内,且碳类添加剂和正极活性物质的混合比可在约 1 : 99 至约 49 : 51 的重量比范围内。当碳类添加剂和正极活性物质的混合比落入此范围内时,所得的输出功率和容量特征可为优异的。

[0030] 碳类添加剂可包括具有比表面积为约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 的碳类材料。比表面积落入此范围内的碳类材料包括活性碳、碳化物衍生的碳(CDC)、碳纳米管、碳纳米纤维、膨胀的碳和它们的组合。碳化物衍生的碳是对碳化物如 TiC 和 SiC 进行热处理所得的碳。碳纳米管是单壁纳米管、多壁纳米管或它们的组合。

[0031] 当含碳材料具有此范围内的比表面积时,能出色地保持电解液。因此,可在电极中活性物质周围保持充分的电解液环境,且可形成快速的离子转移环境。因此,可改进高倍率特性。而且,因为电解液保持能力防止电极中电解液干涸,并在充电和放电循环进行时,保持活性物质周围的离子转移环境,这改进了循环寿命。

[0032] 碳类添加剂可通过用选自离子束处理、等离子体处理、臭氧处理、酸处理和它们的组合组成的组中的方法进行表面处理,并进行热处理。

[0033] 通过表面处理,官能团与碳类材料的表面成键。在官能团中,表面处理方法的条件以使羟基峰面积和烯醇基峰面积的峰面积比 ($\text{OH}/\text{C} = \text{COH}$) 在约 0.5 至约 10 范围内的方式控制。

[0034] 以下描述表面处理中的臭氧法和酸法。当进行臭氧法时,干燥碳类材料,且使干燥的碳类材料在产生含量为约 5g/hr 至约 20g/hr 浓度为约 3mg/l 至约 10mg/l 的臭氧的条件下保持约 1 小时至约 10 小时。

[0035] 此外,酸处理方法可通过用酸浸渍碳类材料来进行。本文中,可用的酸包括硝酸、盐酸、硫酸、氢氟酸和它们的组合。酸可以水溶液的形式使用。

[0036] 热处理方法可包括将表面处理过的碳材料转移至炉子中,在约 230°C 至约 350°C 的温度下进行约 10 分钟至约 5 小时的热处理。根据另一个实施方式,热处理的温度可为约 230°C 至约 270°C 。

[0037] 热处理方法可通过以约 1℃/min 至约 10℃/min 的升温速率从室温升高至约 230℃至约 350℃来进行。

[0038] 对于炉子,可使用上述条件中能够升高温度的任意一种。

[0039] 热处理方法可在惰性气氛如氮气或氩气的一种中进行。

[0040] 当热处理在上述条件下进行时,与碳类添加剂表面成键的 $-C=C-OH$ 基团以 CO_2 形式释放。因此,可有效控制与表面键合的 $-C=C-OH$ 基团的数量,因此,可获得适宜的峰面积比。

[0041] 在根据一个实施方式的正极活性物质组合物中,正极活性物质可包括可逆地嵌入和解嵌锂离子的锂化嵌入化合物。正极活性物质的实例包括含选自自由钴、锰和镍组成的组中的至少一种与锂的复合氧化物。在一个实施方式中,可使用以下含锂的化合物。 $Li_aA_{1-b}X_bD_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5$); $Li_aA_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aE_{2-b}X_bO_{4-c}D_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cD_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}T_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}T_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}T_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}T_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $Li_aNi_bEcG_dO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1$); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1$); $Li_aNiG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aCoG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMnG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_2G_bO_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); 和 $LiFePO_4$ 。

[0042] 在以上化学式中,A 选自自由 Ni、Co、Mn 和它们的组合组成的组中;X 选自自由 Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、稀土元素和它们的组合组成的组中;D 选自自由 O、F、S、P 和它们的组合组成的组中;E 选自自由 Co、Mn 和它们的组合组成的组中;T 选自自由 F、S、P 和它们的组合组成的组中;G 选自自由 Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V 和它们的组合组成的组中;Q 选自自由 Ti、Mo、Mn 和它们的组合组成的组中;Z 选自自由 Cr、V、Fe、Sc、Y 和它们的组合组成的组中;且 J 选自自由 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu 和它们的组合组成的组中。

[0043] 正极活性物质可包括具有涂层的正极活性物质,或活性物质和具有涂层的活性物质的混合物。涂层可包括选自自由涂层元素的氧化物、涂层元素的氢氧化物、涂层元素的羟基氧化物 (oxyhydroxide)、涂层元素的氧碳酸盐和涂层元素的羟基碳酸盐组成的组中的至少一种涂层元素的化合物。用于涂层的化合物可为无定形的或结晶的。包含在涂层中的涂层元素可选自由 Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr 和它们的组合组成的组。涂覆方法可包括本领域普通技术人员熟知的任何常规方法 (如喷涂、浸涂),只要此方法不对正极活性物质的性质产生任何副作用,因此省略对这些方法的详细描述。

[0044] 在根据一个实施方式的正极活性物质组合物中,基于正极活性物质组合物的总固体重量,正极活性物质含量可为 90 至 40wt%。

[0045] 粘结剂改进了正极活性物质颗粒彼此之间以及对集流体的粘结性质。粘结剂的实

例包括选自自由聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、包含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸化的丁苯橡胶、环氧树脂、尼龙等组成的组中的至少一种,但不限于此。在根据一个实施方式的正极活性物质组合物中,基于正极活性物质组合物的总固体重量,粘结剂含量可为 5wt% 至 10wt%。

[0046] 导电材料改进正极的导电率。任何导电材料可用作导电剂,除非其引起化学变化。导电材料的实例包括天然石墨,人造石墨,碳黑,乙炔黑,科琴黑 (ketjen black),碳纤维,铜、镍、铝、银等的金属粉末或金属纤维等,或导电材料如聚亚苯基衍生物可与至少一种上述导电材料混合。在根据一个实施方式的正极活性物质组合物中,基于正极活性物质组合物的固体总重量,导电材料含量可为 1wt% 至 10wt%。

[0047] 这种正极活性物质组合物可用于电化学装置。该电化学装置可为能在约 2V 至约 5V 下工作的任意一种装置,如可再充电锂电池或电容器。

[0048] 当上述正极活性物质组合物用于可再充电锂电池时,可再充电锂电池包括正极、负极和电解液。

[0049] 正极用上述正极活性物质组合物制造,且包括集流体和正极活性物质层。集流体可包括 Al,但不限于此。正极活性物质层可通过将在有机溶剂如 N-甲基吡咯烷酮中混合的正极活性物质组合物涂覆在集流体上来制造。正极制造方法是公知的,因此本申请文件中不详细描述。

[0050] 负极可包括集流体和布置在此集流体上的负极活性物质层,且该负极活性物质层包括负极活性物质。

[0051] 负极活性物质包括可逆地嵌入 / 解嵌锂离子的材料、锂金属、锂金属合金、能掺杂和去掺杂锂的材料,或过渡金属氧化物。

[0052] 可逆地嵌入 / 解嵌锂离子的材料包括碳材料。碳材料可为锂离子可再充电电池用的任何常用碳类负极活性物质。碳材料的实例包括结晶碳、无定形碳和它们的混合物。结晶碳可为未成形的,或片状、薄片状、球状或纤维状的天然石墨或人工石墨。无定形碳可为软碳、硬碳、中间相沥青碳化物、烧制焦炭等。

[0053] 锂金属合金的实例包括锂和选自 Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al 和 Sn 组成的组中的金属。

[0054] 能掺杂和去掺杂锂的材料的实例包括 Si、 SiO_x ($0 < x < 2$)、Si-Q 合金 (其中 Q 为选自自由碱金属、碱土金属、第 13 族元素、第 14 族元素、过渡元素、稀土元素和它们的组合组成的组中的元素,且不是 Si)、Sn、 SnO_2 、Sn-R 合金 (其中 R 为选自自由碱金属、碱土金属、第 13 族元素、第 14 族元素、过渡元素、稀土元素和它们的组合组成的组中的元素,且不是 Sn) 和它们的混合物。这些材料中的至少一种可与 SiO_2 混合。元素 Q 和 R 相同或不同,且独立地选自自由 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、In、Ti、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po 和它们的组合组成的组中。

[0055] 过渡金属氧化物的实例包括氧化钒、锂钒氧化物等。

[0056] 在负极活性物质层中,基于负极活性物质层的总重量,负极活性物质含量可为约 95wt% 至约 99wt%。

[0057] 负极活性物质层包括粘结剂和可选的导电材料。基于负极活性物质层的总重量, 负极活性物质层可包括约 1wt% 至约 5wt% 的粘结剂。此外, 当负极活性物质层进一步包括导电材料时, 其可包括约 90wt% 至约 98wt% 的负极活性物质、约 1wt% 至约 5wt% 的粘结剂, 和约 1wt% 至约 5wt% 的导电材料。

[0058] 粘结剂改进了活性物质颗粒彼此之间以及与集流体的粘结性质。粘结剂可包括非水溶性粘结剂、水溶性粘结剂或它们的组合。

[0059] 非水溶性粘结剂的实例包括聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、聚氟乙烯、含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺和它们的组合。

[0060] 水溶性粘结剂包括丁苯橡胶、丙烯酸化的丁苯橡胶、聚乙烯醇、聚丙烯酸钠、包含丙烯和 C2 至 C8 烯烃的共聚物、(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物, 或它们的组合。

[0061] 当将水溶性粘结剂用作负极粘结剂时, 纤维素类化合物可进一步用于提供粘性。纤维素类化合物包括羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素或它们的碱金属盐中的一种或多种。该碱金属可为钠 (Na)、钾 (K) 或锂 (Li)。基于 100 重量份的粘结剂, 纤维素类化合物的含量可为约 0.1 至约 3 重量份。

[0062] 导电材料可为可再充电锂电池常用的任何导电材料。导电材料的实例包括碳类材料, 如天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等; 包括含铜、镍、铝、银等的金属粉末或金属纤维的金属类材料; 导电聚合物如聚亚苯基衍生物等; 或它们的混合物。

[0063] 集流体包括铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、镍泡沫、铜泡沫、涂有导电金属的聚合物基底, 或它们的组合。

[0064] 非水电解液包括非水有机溶剂和锂盐。

[0065] 非水有机溶剂用作传送参与电池电化学反应的离子的介质。

[0066] 非水有机溶剂可包括碳酸酯类、酯类、醚类、酮类、醇类或疏质子溶剂。碳酸酯类溶剂的实例可包括碳酸二甲酯 (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。酯类溶剂的实例可包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、二甲基乙酸酯 (dimethyl acetate)、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯、癸内酯、戊内酯、甲瓦龙酸内酯、己内酯等。醚类溶剂的实例包括二丁基醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃等, 且酮类溶剂的实例包括环己酮等。醇类溶剂的实例包括乙醇、异丙醇等, 且疏质子溶剂的实例包括腈, 例如 R-CN (其中 R 为 C₂-C₂₀ 直链烃、支链烃或环烃、双键、芳环或醚键); 酰胺, 如二甲基甲酰胺; 二氧戊烷, 如 1,3-二氧戊烷; 环丁砜等。

[0067] 非水有机溶剂可单独使用或以混合物使用。当有机溶剂以混合物使用时, 可根据所需的电池性能控制混合比。

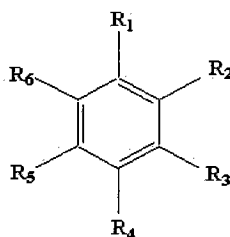
[0068] 碳酸酯类溶剂可包括环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合物。环状碳酸酯与链状碳酸酯以约 1 : 1 至约 1 : 9 的体积比混合在一起。当将此混合物用作电解液时, 可提高电解液性能。

[0069] 此外, 非水有机电解液可进一步包括碳酸酯类溶剂和芳烃类溶剂的混合物。碳酸酯类溶剂和芳烃类溶剂可以约 1 : 1 至约 30 : 1 的体积比混合在一起。

[0070] 芳烃类有机溶剂可由以下化学通式 1 表示。

[0071] [化学通式 1]

[0072]



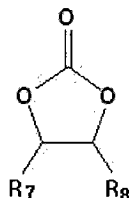
[0073] 在化学通式 1 中, R_1 至 R_6 独立地选自由氢、卤素、C1 至 C10 烷基、C1 至 C10 卤代烷基和它们的组合组成的组。

[0074] 芳烃类有机溶剂可包括但不限于选自苯、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、1,2-二氟甲苯、1,3-二氟甲苯、1,4-二氟甲苯、1,2,3-三氟甲苯、1,2,4-三氟甲苯、氯甲苯、1,2-二氯甲苯、1,3-二氯甲苯、1,4-二氯甲苯、1,2,3-三氯甲苯、1,2,4-三氯甲苯、碘甲苯、1,2-二碘甲苯、1,3-二碘甲苯、1,4-二碘甲苯、1,2,3-三碘甲苯、1,2,4-三碘甲苯、二甲苯或它们的组合中的至少一种。

[0075] 非水电解液可进一步包括碳酸亚乙烯酯、以下化学通式 2 的碳酸亚乙酯类化合物或它们的组合以改进循环寿命。

[0076] [化学通式 2]

[0077]



[0078] 在化学通式 2 中, R_7 和 R_8 独立地选自由氢、卤素、氰基 (CN)、硝基 (NO_2) 和 C1 至 C5 氟烷基组成的组中, 前提是 R_7 和 R_8 中的至少一个选自由卤素、氰基 (CN)、硝基 (NO_2) 和 C1 至 C5 氟烷基组成的组, 且 R_7 和 R_8 不都是氢。

[0079] 碳酸亚乙酯类化合物的实例包括碳酸二氟亚乙酯、碳酸氯亚乙酯、碳酸二氯亚乙酯、碳酸溴亚乙酯、碳酸二溴亚乙酯、碳酸硝基亚乙酯、碳酸氰基亚乙酯、碳酸氟亚乙酯等。用于改进循环寿命的添加剂用量可在适宜范围内调节。

[0080] 锂盐溶解在有机溶剂中, 在电池中提供锂离子, 运行可再充电锂电池的基本操作, 并改进正极和负极之间的锂离子传输。锂盐的非限制性实例包括选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (其中 x 和 y 为自然数)、 LiCl 、 LiI 和 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (双草酸硼酸锂, LiBOB) 中的至少一种支持性盐。锂盐可以约 0.1M 至约 2.0M 范围内的浓度使用。当锂盐含量在以上浓度范围内时, 电解液性能和锂离子迁移率可因最佳电解液电导率和粘度而提高。

[0081] 根据需要, 可再充电锂电池可进一步包括负极和正极之间的隔板。适宜的隔板材

料的非限定性实例包括聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯和它们的多层,如聚乙烯 / 聚丙烯双层隔板、聚乙烯 / 聚丙烯 / 聚乙烯三层隔板,和聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯三层隔板。

[0082] 图 1 提供了根据一个实施方式的可再充电锂电池的代表性结构的示意图。如图 1 所示,可再充电锂电池 1 包括电池壳 5,所述电池壳 5 包括正极 2、负极 4 以及插入在正极 2 和负极 4 之间的隔板 3,充满其中的电解液和密封电池壳 5 的密封元件 6。

[0083] 以下实施例更详细地说明本发明实施方式。然而,这些实施例不应以任何方式理解为限制本公开的范围。

[0084] (对比例 1)

[0085] 碳类添加剂用氢还原法通过将具有约 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 比表面积 of 的活性炭加入到硝酸、盐酸和蒸馏水的混合溶液 (1 : 1 : 1 体积比) 中,进行该处理约 5 小时,将所得产物用蒸馏水清洗,并将所得产物在约 120°C 下干燥来制备。

[0086] (实施例 1)

[0087] 将约 10g 具有约 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 比表面积 of 的活性炭加入到约 1000ml 硫酸和硝酸 (3 : 1 体积比) 的溶液中,处理约 5 小时,用蒸馏水清洗,并在约 120°C 的温度下干燥。通过将所得产物置于炉子中,控制该炉子的温度以约 1°C / 分钟的速率升温直至温度达到 250°C ,并在约 250°C 下氮气惰性气氛中进行热处理约 3 小时来制备碳类添加剂。

[0088] 正极活性物质浆料通过将约 85wt% 的 LiCoO_2 和所制备的碳类添加剂的混合物、约 5wt% 的科琴黑导电材料和约 10wt% 的聚偏二氟乙烯在 N- 甲基吡咯烷酮溶剂中混合来制备。此时, LiCoO_2 和碳类添加剂的混合比为约 80 : 20 重量比。

[0089] 正极以用正极活性物质浆料涂覆铝箔的常规方法制造。

[0090] 使用以上正极、锂金属反电极和电解液溶液制造袋型半电池。对于电解液,使用包含其中溶解有约 1.3M LiPF_6 的碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯的混合溶剂 (3 : 3 : 1 体积比)。

[0091] (实施例 2)

[0092] 将具有约 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 比表面积 of 的活性炭放置约 30 分钟,并在以约 10g/hr 的量产生约 5mg/l 浓度的臭氧的条件下用臭氧处理。碳类添加剂通过在炉子中对臭氧处理过的活性炭进行热处理约 2 小时来制备,在氮气惰性气氛下控制炉子的温度以约 1°C / 分钟的速率升温至约 250°C 。

[0093] 根据与实施例 1 相同的方法制造半电池,区别在于制备根据以上方法制备的碳类添加剂。

[0094] (实施例 3)

[0095] 根据与实施例 1 相同的方法,使用比表面积为约 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 的活性炭制备碳类添加剂。使用以上制备的碳类添加剂,根据与实施例 1 相同的方法制备半电池。

[0096] (实施例 4)

[0097] 根据与实施例 1 相同的方法制备碳类添加剂,区别在于使用具有约 $350\text{m}^2/\text{g}$ 比表面积的多壁纳米管 (MWNT) 替代活性炭。根据与实施例 1 相同的方法制造半电池,区别在于使用以上制备的碳类添加剂。

[0098] (实施例 5)

[0099] 根据与实施例 1 相同的方法制备碳类添加剂,区别在于使用具有约 $800\text{m}^2/\text{g}$ 比

表面积碳化物衍生的碳 (CDC) 替代活性碳, 所述碳化物衍生的碳根据 Nanotechnology for Energy, A. J. Drexel Nanotechnology Institute, and Dept. Materials Science & Engineering, Drexel University, Philadelphia, Nano-Forum, November 14, 2006 中公开的方法制备。根据与实施例 1 相同的方法制造半电池, 区别在于使用以上制备的碳类添加剂。

[0100] (对比例 2)

[0101] 正极活性物质浆料通过将约 85wt% 的 LiCoO_2 、约 5wt% 的科琴黑导电材料和约 10wt% 的聚偏二氟乙烯在 N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合来制备。正极通过用该正极活性物质浆料涂覆铝箔来制造。

[0102] 袋型半电池用正极、锂金属反电极和电解液制造。对于电解液, 将包含其中溶解有约 1.3M LiPF_6 的碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯的混合溶剂 (3 : 3 : 1 体积比)。

[0103] (对比例 3)

[0104] 半电池根据与实施例 1 相同的方法, 使用在约 1200°C 下氮气惰性气氛中对比表面积约 1500 m^2/g 的活性碳进行 5 小时热处理制备的碳类添加剂来制造。通过该热处理方法, 所有的官能团都从碳类添加剂表面去除。

[0105] (对比例 4)

[0106] 根据与实施例 1 相同的方法制造半电池, 区别在于用软碳代替碳类添加剂。

[0107] (对比例 5)

[0108] 根据与实施例 1 相同的方法制造半电池, 区别在于使用石墨代替碳类添加剂。

[0109] 测量根据实施例 1 和 3 至 5 以及比较例 1 至 5 制备的碳类添加剂的峰面积比、元素分析和比表面积, 且测量结果示于以下表 1 中。此外, 测量根据实施例 1 和 3 至 5 以及比较例 1 至 5 制备的半电池的高倍率特性和循环寿命特性, 且测量结果示于以下表 1 中。

[0110] 测量方法如下:

[0111] 1) 峰面积比

[0112] 通过混合约 1wt% 的碳类添加剂和约 99wt% 的 KBr 来制备圆片。

[0113] 通过使用这些圆片, 并使光从中通过来进行 FT-IR 分析, 获得在约 3500 cm^{-1} 区域观察到的羟基 (-OH) 峰的积分面积和在约 1610 cm^{-1} 区域所观察到的烯醇基 (-C = C-OH) 峰的积分面积。测量羟基峰的积分面积和烯醇基峰的积分面积, 并获得峰面积比。

[0114] 峰面积比示于以下表 1 中。

[0115] 2) 元素分析

[0116] 元素分析使用约 10mg 的碳类添加剂和自动元素分析仪 (产品名称: EA1110CHNS-0, CE Instruments 生产, 且分析在约 1800°C 下还原后进行) 进行。

[0117] 在元素分析值中, 碳的 wt% 显示在下表 1 中。刨除下表 1 中显示的碳的 wt%, 得到碳类添加剂中所含的异类元素的 wt%。

[0118] 3) 比表面积

[0119] 比表面积使用约 20mg 碳类添加剂通过氮吸附 / 解吸 (BET) 测试获得。

[0120] 4) 倍率能力

[0121] 半电池以 1C 充电 / 放电一次, 随后进行 5C 充电、1C 放电、10C 充电、1C 放电、20C 充电、1C 放电、50C 充电和 1C 放电。随后, 再次进行 1C 充电、1C 放电、1C 充电、5C 放电、1C 充

电、10C 放电、1C 充电、20C 放电、1C 充电和 50C 放电。

[0122] 此时,测量 1C 放电容量和根据每次充电 / 放电倍率 (C 倍率) 的放电容量,并计算 1C 放电容量的百分数 (%)。

[0123] 5) 循环寿命特性

[0124] 在将半电池以 10C 充电 / 放电 50 次后,计算相对于第 1 次充电和放电时放电容量,第 50 次充电和放电时放电容量的容量保持率 (%),计算结果以下表 1 中的循环寿命 (%) 表示。

[0125] 表 1

[0126]

	碳类材料	峰面积比 (OH/C =COH)	元素分析碳 (wt%)	BET 比 表面积 (m ² /g)	倍率能力				10C 循环 第 50 次循环 寿命 (%)
					5C/1C (%)	10C/1C (%)	20C/1C (%)	50C/1C (%)	
对比例 1	活性炭	1.1	86	1500	94	85	21	9	5
实施例 1	活性炭	1.34	93	1500	96	89	52	24	85
实施例 2	活性炭	2.46	95	1500	94	86	50	18	82
实施例 3	活性炭	3.68	94	2500	95	87	43	15	83
实施例 4	MWNT	4.80	93	350	95	84	31	19	83
实施例 5	CDC	2.03	98	800	94	83	42	19	85
对比例 2	无	无	无	无	91	88	25	4	27
对比例 3	活性炭	12.1	> 99	1500	92	81	29	8	57
对比例 4	软碳	1.94	> 99	14	93	82	20	6	48
对比例 5	石墨	1.47	> 99	2	93	84	23	6	53

[0127] 从表 1 可见,根据实施例 1 和 3 至 5 以及比较例 3 至 5 制备的碳类添加剂包括羟基 (-OH) 和烯醇基 (-C = C-OH)。

[0128] 如表 1 所示,对于实施例 1 至 5 的碳类添加剂,碳含量范围为约 93wt% 至约 98wt%。因此,可见碳类添加剂包括碳以外的,含量为约 7wt% 至约 2wt% 的异类元素。从此结果可估计除碳以外包括氧或氢且存在于碳类添加剂中的官能团的量。

[0129] 此外,在比较例 3 至 5 的碳类添加剂的情况中,碳含量超过约 99wt%。因此,可估计大部分碳类添加剂包括碳,且这些碳类添加剂几乎不包括官能团。

[0130] 此外,碳类添加剂的 FT-IR 结果显示羟基 (-OH) 和烯醇基 (-C = C-OH) 的存在以及它们的相对量。

[0131] 而且,对比例 1 的碳类添加剂具有约 5% 的容量保持率,这表明循环寿命特性显著恶化。当碳类添加剂中碳含量小于约 90wt% 时,例如,当与表面成键的官能团的量很大时,电化学反应期间的副反应导致出现气体放出,因此袋状电池膨胀。结果,循环寿命特性显著恶化。

[0132] 此外,可见实施例 1 至 5 的碳类添加剂具有优异的高功率特性,且因为位于活性物质周围的活性碳具有孔和大表面积,可在活性物质周围保持充分的电解液溶液环境,因此基于高功率形成快速的离子转移环境。碳类添加剂的电解液再填充能力防止循环重复时可

能发生的电解液干燥,并在活性物质周围保持离子转移环境。因此,这也改进了循环寿命特性。

[0133] 此外,当比较实施例 1 的碳类添加剂和对比例 1 的碳类添加剂时,可以看出虽然使用相同的活性碳,但表面上包括更适宜官能团的碳类添加剂对高功率是有利的。

[0134] 从表 1 所示的结果可以理解,虽然与过量官能团成键的碳类添加剂通过电化学反应放出气体,从而引起电极板剥离现象或电池膨胀现象,但包括适宜量官能团的碳类添加剂提供有益于离子吸附的电子环境和表面积,而无任何严重副作用。

[0135] 尽管已结合目前所认为是可行的示例实施方式描述了本公开,但应理解这些实施方式不限于已公开的实施方式,相反,是要涵盖包括在所附权利要求的精神和范围内的各种修改和等价置换。

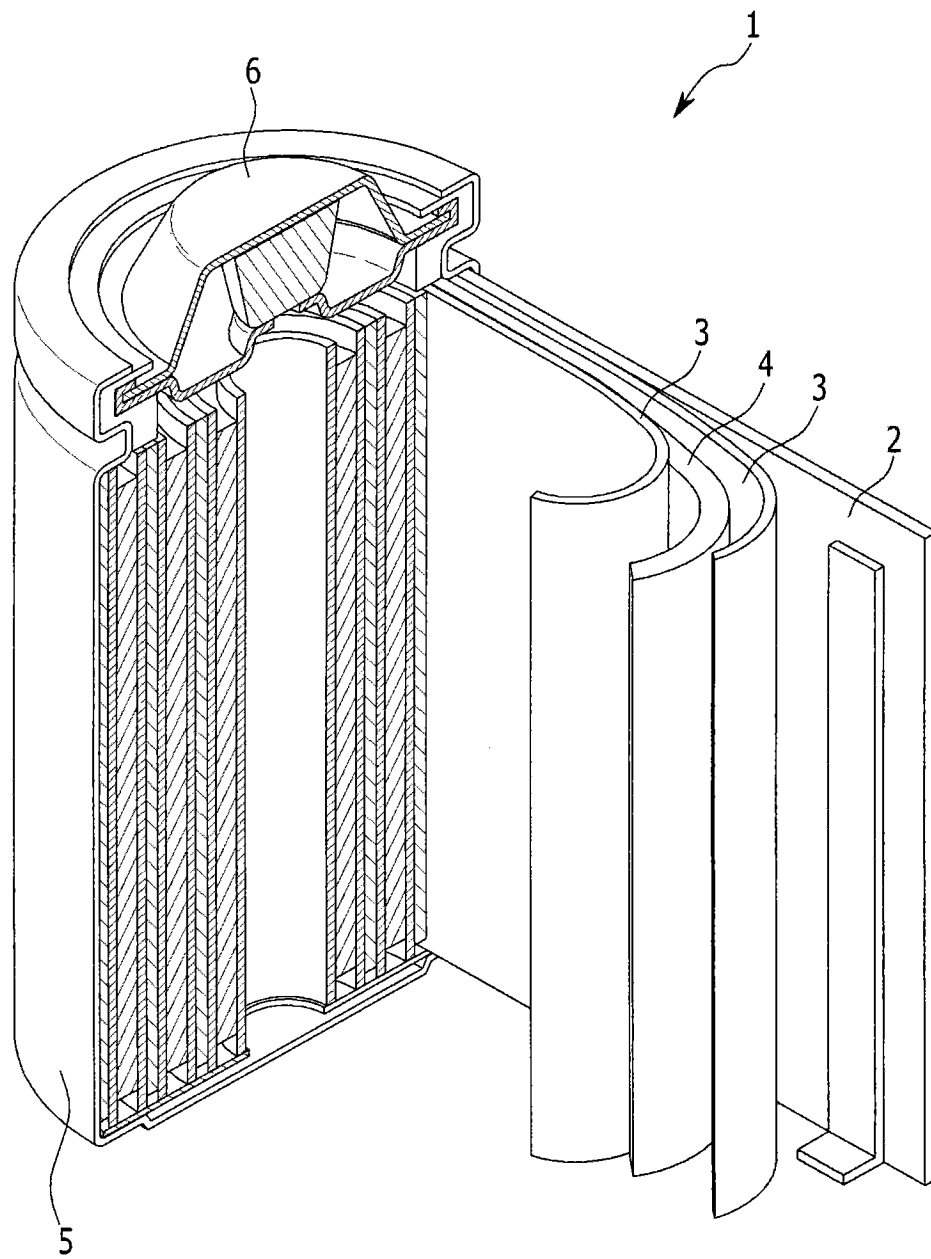


图 1