



(10) 申请公布号 CN 116830290 A

(43) 申请公布日 2023.09.29

(21) 申请号 202280012254.8

(22) 申请日 2022.02.25

(30) 优先权数据

10-2021-0026597 2021.02.26 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2022/002820 2022.02.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/182209 KO 2022.09.01

(71) 申请人 株式会社LG新能源

地址 韩国首尔

(72) 发明人 李东勋 金学允 白韶螺 许赫

金东晖 金亨镒 蔡瑟基 郑王谟

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 解延雷 庞东成

(51) Int.Cl.

H01M 4/131 (2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

正极和包含其的锂二次电池

(57) 摘要

本发明涉及一种锂二次电池用正极。本发明的正极包括：正极集流体，形成在正极集流体上并包含第一正极活性材料的第一正极活性材料层，形成在第一正极活性材料层上并包含第二正极活性材料的第二正极活性材料层，其中第一正极活性材料和第二正极活性材料包含锂镍钴类氧化物，其中除锂以外的全部金属组分中镍的含量为80atm%以上，第一正极活性材料的镍/钴摩尔比为18以上，第二正极活性材料的镍/钴摩尔比小于18。

1. 一种正极,其包含正极集流体、形成在所述正极集流体上并包含第一正极活性材料的第一正极活性材料层和形成在所述第一正极活性材料层上并包含第二正极活性材料的第二正极活性材料层,

其中,所述第一正极活性材料和所述第二正极活性材料包含锂镍钴类氧化物,其中除锂以外的全部金属组分中镍的含量为80atm%以上,

所述第一正极活性材料的镍/钴摩尔比为18以上,以及

所述第二正极活性材料的镍/钴摩尔比小于18。

2. 如权利要求1所述的正极,其中,所述第一正极活性材料的镍/钴摩尔比为18至50,以及

所述第二正极活性材料的镍/钴摩尔比为5至17.8。

3. 如权利要求1所述的正极,其中,所述第一正极活性材料的阳离子混排度大于1.2%,以及

所述第二正极活性材料的阳离子混排度为1.2%以下。

4. 如权利要求3所述的正极,其中,所述第一正极活性材料的阳离子混排度为1.2%至2%,以及

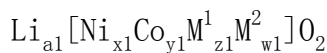
所述第二正极活性材料的阳离子混排度为1.0%以下。

5. 如权利要求1所述的正极,其中,所述第一正极活性材料的除锂以外的全部金属组分中镍的含量为90摩尔%以上,以及

所述第二正极活性材料的除锂以外的全部金属组分中镍的含量为80摩尔%以上至小于90摩尔%。

6. 如权利要求1所述的正极,其中,所述第一正极活性材料包含由式1表示的第一锂镍钴类氧化物:

[式1]



其中,在式1中,

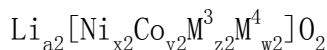
M^1 是锰(Mn)、铝(Al)或其组合,

M^2 是选自由锆(Zr)、硼(B)、钨(W)、镁(Mg)、铈(Ce)、铪(Hf)、钽(Ta)、镧(La)、钛(Ti)、锶(Sr)、钡(Ba)、氟(F)、磷(P)和硫(S)组成的组中的至少一种,以及

$0.8 \leq a1 \leq 1.2, 0.90 \leq x1 < 1, 0 < y1 < 0.10, 0 < z1 < 0.10, 0 \leq w1 < 0.10, 18 \leq x1/y1$ 。

7. 如权利要求1所述的正极,其中,所述第二正极活性材料包括由式2表示的第二锂镍钴类氧化物:

[式2]



其中,在式2中,

M^3 是Mn、Al或其组合,

M^4 是选自由Zr、B、W、Mg、Ce、Hf、Ta、La、Ti、Sr、Ba、F、P和S组成的组中的至少一种,以及

$0.8 \leq a2 \leq 1.2, 0.80 \leq x2 < 0.90, 0 < y2 < 0.20, 0 < z2 < 0.20, 0 \leq w2 < 0.20, x2/y2 < 18$ 。

8. 如权利要求1所述的正极,其中,所述第二正极活性材料层的厚度为10 μm 以下。

9. 如权利要求1所述的正极,其中,所述正极的负载量为4mAh/cm²以上。

10. 如权利要求9所述的正极,其中,所述正极的负载量为 $4\text{mAh}/\text{cm}^2$ 至 $20\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。
11. 一种锂二次电池,其包含权利要求1至10中任一项所述的正极。

正极和包含其的锂二次电池

技术领域

[0001] 本申请要求2021年2月26日提交的韩国专利申请10-2021-0026597号的优先权,其公开内容通过引用并入本文。

[0002] 本发明涉及正极和包含其的锂二次电池,更具体地,涉及具有改善的寿命特性的高负载正极以及包含其的锂二次电池。

背景技术

[0003] 随着对移动设备和电动车辆的需求增加,对作为能源的二次电池的需求显著增加,在这些二次电池中,具有高能量密度和低自放电率的锂二次电池已经商业化并得到广泛使用。

[0004] 最近,电动汽车和储能系统(ESS)等工业领域对高容量电池的需求正在增加,因此正在开发一种高负载正极,所述高负载正极包含在高负载量下具有优异容量特性的高镍(高Ni)正极活性材料。

[0005] 高负载正极具有优异的容量特性的优点,但是由于随着负载量的增加,锂(Li)在正极活性材料层中不易移动,因此与正极活性材料层相比,相对大量的锂离子在表面移动。因此,存在电极快速劣化而降低寿命特性的问题。因此,需要开发一种具有优异寿命特性的高负载电极。

发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 本发明的一个方面提供了一种高负载正极和包含该正极的锂二次电池,其中通过控制设置在正极活性材料层的表面和内部的正极活性材料的镍/钴摩尔比来改善正极活性材料层中的锂迁移率,从而改善寿命特性。

[0008] 技术方案

[0009] 根据本发明的一个方面,提供了一种正极,其包含正极集流体,形成在正极集流体上并包含第一正极活性材料的第一正极活性材料层,形成在第一正极活性材料层上并包含第二正极活性材料的第二正极活性材料层,其中,第一正极活性材料和第二正极活性材料包含锂镍钴类氧化物,其中除锂以外的全部金属组分中镍的含量为80atm%以上,第一正极活性材料的镍/钴摩尔比为18以上,第二正极活性材料的镍/钴摩尔比小于18。

[0010] 根据本发明的另一方面,提供了一种锂二次电池,其包含上述正极。

[0011] 有益效果

[0012] 由于本发明的正极包括两个正极活性材料层,并且通过在与电解液接触的上部正极活性材料层上设置镍/钴摩尔比相对较小的正极活性材料来改善正极活性材料层中的锂迁移率,因此可以改善寿命特性。

具体实施方式

[0013] 在下文中,将详细描述本发明。

[0014] 作为对于改善使用高负载正极的锂二次电池的寿命特性进行大量研究的结果,本发明人发现,通过形成满足特定镍/钴摩尔比的双层结构的正极活性材料层,可以改善高负载电极的寿命特性,从而完成了本发明。

[0015] 正极

[0016] 本发明的正极包括正极集流体、形成在所述正极集流体上并包含第一正极活性材料的第一正极活性材料层、以及形成在所述第一正极活性材料层上并包含第二正极活性材料的第二正极活性材料层。

[0017] 正极集流体用于支持正极活性材料层,并且可以使用本领域中常用的正极集流体。例如,正极集流体可以是由例如铝、不锈钢、镍或钛等材料形成的膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体或无纺布体。

[0018] 此外,可以对正极集流体进行表面处理以改善例如粘附性和强度等物理性能。例如,正极集流体可以在其表面上包括由例如碳、镍、钛和银等材料形成的涂层,或者可以在其表面上形成微观不规则物。

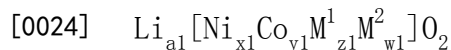
[0019] 正极集流体的厚度通常为 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 。

[0020] 第一正极活性材料层是在正极集流体上形成的正极活性材料层,即下部正极活性材料层,其中下部正极活性材料层包括第一正极活性材料。

[0021] 第一正极活性材料是包含镍和钴的锂过渡金属氧化物,具体地,是锂镍钴类氧化物,其中在除锂以外的金属组分中镍的含量为80摩尔%以上,优选90摩尔%以上,更优选90摩尔%至95摩尔%,镍/钴摩尔比为18以上,例如18至50。当第一正极活性材料的镍的量满足上述范围时,可以实现高容量特性。此外,在第一正极活性材料的镍/钴摩尔比在上述范围之外的情况下,改善正极活性材料层中锂的迁移率的效果不显著。

[0022] 优选地,第一正极活性材料可以是由下[式1]表示的锂过渡金属氧化物。

[0023] [式1]



[0025] 在式1中, M^1 可以是锰(Mn)、铝(Al)或其组合,优选可以是Mn或Mn和Al的组合。

[0026] M^2 可以是选自锆(Zr)、硼(B)、钨(W)、镁(Mg)、铈(Ce)、铪(Hf)、钽(Ta)、镧(La)、钛(Ti)、锶(Sr)、钡(Ba)、氟(F)、磷(P)和硫(S)组成的组中的至少一种。

[0027] $a1$ 表示锂过渡金属氧化物中锂的摩尔比,其中 $a1$ 可以满足 $0.8 \leq a1 \leq 1.2$, $0.9 \leq a1 \leq 1.1$,或 $0.95 \leq a1 \leq 1.1$ 。

[0028] $x1$ 表示锂过渡金属氧化物中除锂以外的金属组分中镍的摩尔比,其中 $x1$ 可以满足 $0.90 \leq x1 < 1$, $0.90 \leq x1 \leq 0.98$,或 $0.90 \leq x1 \leq 0.95$ 。在镍的摩尔比满足上述范围的情况下,可以实现优异的容量特性。

[0029] $y1$ 表示锂过渡金属氧化物中除锂以外的金属组分中钴的摩尔比,其中 $y1$ 可以满足 $0 < y1 < 0.10$, $0.01 \leq y1 < 0.10$ 或 $0.01 \leq y1 \leq 0.06$ 。

[0030] $z1$ 表示锂过渡金属氧化物中除锂以外的金属组分中 M^1 的摩尔比,其中 $z1$ 可以满足 $0 < z1 < 0.10$, $0.01 \leq z1 \leq 0.08$,或 $0.01 \leq z1 \leq 0.06$ 。

[0031] $w1$ 表示锂过渡金属氧化物中除锂以外的金属组分中 M^2 的摩尔比,其中 $w1$ 可以满足

$0 \leq w_1 < 0.10$, $0 \leq w_1 \leq 0.05$, 或 $0 \leq w_1 \leq 0.02$ 。

[0032] 在式1中,镍/钴摩尔比(即 x_1/y_1)可以为18以上,例如18至50。在 x_1/y_1 小于18的情况下,改善高负载的正极活性材料层中锂迁移率的效果不显著。

[0033] 例如,第一正极活性材料可以具有大于1.2%、优选大于1.2%且小于或等于2.0%的阳离子混排度。

[0034] 基于第一正极活性材料层的总重量,第一正极活性材料的含量可以为80重量%以上,优选80重量%至100重量%,更优选85重量%至98重量%。当第一正极活性材料的量满足上述范围时,在充放电期间,锂离子可以在高负载电极中更加平稳地移动。

[0035] 此外,第一正极活性材料层的厚度可以为 $30\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$,优选为 $50\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$,更优选为 $70\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$ 。当第一正极活性材料层的厚度满足上述范围时,可以实现高负载特性。

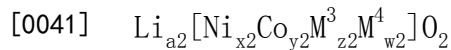
[0036] 然后,第二正极活性材料层是在第一正极活性材料层上形成的正极活性材料层,即上部正极活性材料层,其中上部正极活性材料层包含第二正极活性材料。

[0037] 第二正极活性材料是包含镍和钴的锂过渡金属氧化物,具体地,是锂镍钴类氧化物,其中在除锂以外的金属组分中镍的含量为80摩尔%以上,优选80摩尔%以上且小于90摩尔%,更优选81摩尔%至89摩尔%,并且镍/钴摩尔比小于18,优选5至17.8,更优选7至17.6。

[0038] 当第二正极活性材料的镍的含量满足上述范围时,可以实现高容量特性。此外,在第二正极活性材料的镍/钴摩尔比满足上述范围的情况下,由于锂离子在正极活性材料层的表面上和内部的移动是平衡的,因此可以防止在正极活性材料层的表面上发生快速的结构劣化。

[0039] 优选地,第二正极活性材料可以是由下[式2]表示的锂过渡金属氧化物。

[0040] [式2]



[0042] 在式2中,

[0043] M^3 可以是Mn、Al或其组合,并且优选可以是Mn或Mn和Al的组合。

[0044] M^4 可以是选自由Zr、B、W、Mg、Ce、Hf、Ta、La、Ti、Sr、Ba、F、P和S组成的组中的至少一种。

[0045] a_2 表示锂过渡金属氧化物中锂的摩尔比,其中 a_2 可以满足 $0.8 \leq a_2 \leq 1.2$, $0.9 \leq a_2 \leq 1.1$, 或 $0.95 \leq a_2 \leq 1.1$ 。

[0046] x_2 表示锂过渡金属氧化物中除锂以外的金属组分中镍的摩尔比,其中 x_2 可以满足 $0.80 \leq x_2 < 0.90$, $0.81 \leq x_2 \leq 0.89$ 或 $0.83 \leq x_2 \leq 0.89$ 。当镍的摩尔比满足上述范围时,可以获得优异的容量特性。

[0047] y_2 表示锂过渡金属氧化物中除锂以外的金属组分中钴的摩尔比,其中 y_2 可以满足 $0 < y_2 < 0.20$, $0.01 \leq y_2 < 0.20$, 或 $0.01 \leq y_2 \leq 0.15$ 。

[0048] z_2 表示锂过渡金属氧化物中除锂以外的金属组分中 M^3 的摩尔比,其中 z_2 可以满足 $0 < z_2 < 0.20$, $0.01 \leq z_2 < 0.20$, 或 $0.01 \leq z_2 \leq 0.15$ 。

[0049] w_2 表示锂过渡金属氧化物中除锂以外的金属组分中 M^4 的摩尔比,其中 w_2 可以满足 $0 \leq w_2 < 0.20$, $0 \leq w_2 \leq 0.10$, 或 $0 \leq w_2 \leq 0.05$ 。

[0050] 在式2中,镍/钴摩尔比即 x_2/y_2 可以小于18,优选5至17.8,更优选7至17.6。在 $x_2/$

y₂为18以上的情况下,改善高负载的正极活性材料层中锂迁移率的效果不显著。

[0051] 期望的是,第二正极活性材料的阳离子混排度为1.2%以下,例如1.0%以下。在第二正极活性材料的阳离子混排度满足上述范围的情况下,即在第二正极活性材料的阳离子混排度低于第一正极活性材料的阳离子混排度的情况下,可以获得进一步改善锂迁移率的效果。

[0052] 基于第二正极活性材料层的总重量,第二正极活性材料的含量可以为80重量%以上,优选80重量%至100重量%,更优选85重量%至98重量%。当第二正极活性材料的量满足上述范围时,在充放电期间,锂离子可以在高负载电极中平稳地移动。

[0053] 此外,第二正极活性材料层的厚度可以为10 μm 以下,优选1 μm 至10 μm ,更优选2 μm 至5 μm 。当第二正极活性材料层的厚度满足上述范围时,可以有效地抑制由于锂迁移率的不平衡引起的寿命劣化,同时最小化能量密度的降低。

[0054] 除了包含正极活性材料之外,第一正极活性材料层和第二正极活性材料层还可以包含导电剂和粘合剂。

[0055] 导电剂用于向电极提供导电性,其中可以使用任何导电剂而没有特别的限制,只要其具有合适的电子导电性而不会在电池中引起不利的化学变化即可。导电剂的具体实例可以是:石墨,例如天然石墨或人造石墨;碳基材料,例如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑、热裂法炭黑和碳纤维;金属粉末或金属纤维,例如铜、镍、铝和银;导电晶须,例如氧化锌晶须和钛酸钾晶须;导电金属氧化物,例如氧化钛;或导电聚合物,例如聚亚苯基衍生物,也可以使用其中任何一种或两种以上的混合物。

[0056] 基于第一正极活性材料层或第二正极活性材料层的总重量,导电剂的含量可以为10重量%以下,优选为0.2重量%至5重量%,更优选为0.5重量%至2重量%。当导电剂的量满足上述范围时,可以优化电化学性能和能量密度。

[0057] 粘合剂用于改善正极活性材料颗粒之间的粘附性以及正极活性材料和集流体之间的粘附性,其中可以使用本领域公知的粘合剂。

[0058] 例如,作为粘合剂,可以使用聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-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、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯聚合物(EPDM)、磺化EPDM、丁苯橡胶(SBR)、氟橡胶或其各种共聚物,并且可以使用其中任何一种或两种以上的混合物。

[0059] 基于第一正极活性材料层或第二正极活性材料层的总重量,粘合剂的含量可以是10重量%以下,优选0.2重量%至5重量%,更优选0.5重量%至2重量%。当粘合剂的含量满足上述范围时,可以优化电化学性能和能量密度。

[0060] 正极的负载量为4mAh/cm²以上,例如4mAh/cm²至20mAh/cm²。在负载量满足上述范围的情况下,可以实现高能量密度。

[0061] 在制备包含第一正极活性材料的第一正极浆料组合物和包含第二正极正极的第二活性材料浆料组合物之后,本发明的正极可以通过依次涂覆第一正极浆料组合物和第二正极浆料组合物的方法进行制备。

[0062] 例如,在将第一正极浆料组合物涂覆在正极集流体并进行干燥以形成第一正极活性材料层,并且将第二正极浆料组合物涂覆在第一正极活性材料层上并干燥以形成第二正

极活性材料层之后,可以通过辊压来制备本发明的正极。

[0063] 此外,在将第一正极浆料组合物涂覆在单独的载体上并干燥以形成第一正极活性材料层,并且将第二正极浆料组合物涂覆在第一正极活性材料层上并干燥以形成第二正极活性材料层之后,本发明的正极可以通过以下方法制备:从载体上分离第一正极活性材料层和第二正极活性材料层的堆叠层,并将堆叠层层叠在正极集流体上。

[0064] 第一正极浆料组合物和第二正极浆料组合物可以通过将正极活性材料、导电剂和粘合剂分散在溶剂中来制备,在这种情况下,可以使用本领域中常用的溶剂,例如二甲基亚砜(DMSO)、异丙醇、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮、水或其混合溶剂作为溶剂。在这种情况下,考虑到正极浆料的涂覆厚度和制造产量,溶剂的用量可使得溶剂溶解或分散正极活性材料、导电剂和粘合剂,并允许其具有可以在涂覆期间提供优异厚度均匀性的粘度。

[0065] 锂二次电池

[0066] 接下来,将描述本发明的锂二次电池。

[0067] 本发明的锂二次电池包含上述的本发明正极。具体地,本发明的锂二次电池可以包括本发明的正极、设置为面对正极的负极、设置在正极和负极之间的隔膜,以及电解质。由于正极与上述相同,因此将省略其详细描述,将仅在下文详细描述其余配置。

[0068] 负极包括负极集流体和设置在负极集流体上的负极活性材料层。

[0069] 负极集流体没有特别限制,只要它具有高导电性而不会在电池中引起不利的化学变化即可,并且可以使用例如铜、不锈钢、铝、镍、钛、烧制碳,用碳、镍、钛、银等中的一种表面处理过的铜或不锈钢以及铝-镉合金。此外,负极集流体的厚度通常可以为 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$,并且与正极集流体类似,可以在集流体的表面上形成微观不规则物以改善负极活性材料的粘附性。例如,负极集流体可以以各种形状使用,例如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体、无纺布体等。

[0070] 除了负极活性材料之外,负极活性材料层还可以可选地包含粘合剂和导电剂。

[0071] 能够可逆地嵌入和脱嵌锂的化合物可以用作负极活性材料。负极活性材料的具体实例可以是碳质材料,例如人造石墨、天然石墨、石墨化碳纤维和无定形碳;可与锂合金化的金属材料,例如硅(Si)、铝(Al)、锡(Sn)、铅(Pb)、锌(Zn)、铋(Bi)、铟(In)、镁(Mg)、镓(Ga)、镉(Cd)、Si合金、Sn合金或Al合金;可以掺杂和去掺杂锂的金属氧化物,例如 SiO_β ($0 < \beta < 2$)、 SnO_2 、氧化钒和锂钒氧化物;或者包括金属材料和碳质材料的复合物,例如Si-C复合物或Sn-C复合物,并且可以使用其中任何一种或两种以上的混合物。此外,金属锂薄膜可以用作负极活性材料。此外,低结晶碳和高结晶碳都可以用作碳材料。低结晶碳的典型实例可以是软碳和硬碳,高结晶碳的典型实例可以是不规则的、平面的、片状的、球形的或纤维状天然石墨或人造石墨、Kish石墨、热解碳、中间相沥青类碳纤维、中间相碳微球、中间相沥青和高温烧结碳,例如石油或煤焦油沥青衍生的焦炭。

[0072] 基于负极活性材料层的总重量,负极活性材料的含量可以为80重量%至99重量%。

[0073] 粘合剂是有助于导电剂、活性材料和集流体之间结合的组分,其中基于负极活性材料层总重量,粘合剂的添加量通常为0.1重量%至10重量%。粘合剂的实例可以是聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚乙烯醇、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、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯聚合物(EPDM)、磺化EPDM、丁苯橡胶、

丁腈橡胶、氟橡胶及其各种共聚物。

[0074] 导电剂是用于进一步改善所述负极活性材料的导电性的组分,其中基于负极活性材料层的总重量,导电剂的添加量可以为10%重量以下,例如5重量%以下。导电剂没有特别限制,只要它具有导电性而不会在电池中引起不利的化学变化即可,例如可以使用导电材料例如:石墨,例如天然石墨或人造石墨;炭黑,例如乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑和热裂法炭黑;导电纤维,例如碳纤维或金属纤维;金属粉末,例如氟碳粉、铝粉、镍粉;导电晶须,例如氧化锌晶须和钛酸钾晶须;导电金属氧化物,如氧化钛;或者聚亚苯基衍生物。

[0075] 负极活性材料层可以通过将负极浆料组合物涂覆在负极集流体上并干燥经涂覆的负极集流体来制备,或者可以通过将负极浆料组合物涂覆在单独的载体上,然后将与载体分离的膜层叠在负极集流体上来制备,所述负极浆料组合物通过将负极活性材料以及可选的粘合剂和导电剂溶解或分散在溶剂中而制备。

[0076] 在锂二次电池中,隔膜将负极和正极隔开,并提供锂离子的移动路径,其中任何隔膜都可以用作隔膜而没有特别限制,只要其通常用于锂二次电池即可,特别地,可以使用对电解质具有高保湿能力以及对电解质离子转移具有低阻力的隔膜。具体地,可以使用多孔聚合物膜,例如,由聚烯烃类聚合物制备的多孔聚合物膜,例如乙烯均聚物、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,或者两层以上的层叠结构。此外,可以使用常规的多孔无纺布,例如由高熔点玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维形成的无纺布。此外,包括陶瓷组分或聚合物材料的经涂覆的隔膜可以用于确保耐热性或机械强度,并且可以可选地使用单层或多层结构的隔膜。

[0077] 此外,本发明中使用的电解质可以包括可以用于制备锂二次电池的有机液体电解质、无机液体电解质、固体聚合物电解质、凝胶型聚合物电解质、固体无机电解质或熔融型无机电解质,但是本发明不限于此。

[0078] 具体地,电解质可以包括有机溶剂和锂盐。

[0079] 任何有机溶剂都可以用作有机溶剂而没有特别限制,只要它可以用作参与电池的 electrochemical 反应的离子移动通过的介质即可。具体地,作为有机溶剂,可用使用酯类溶剂,例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、 γ 剂丁内酯和 ϵ 内己内酯;醚类溶剂,例如二丁醚或四氢呋喃;酮类溶剂如环己酮;芳香烃类溶剂,例如苯和氟苯;或碳酸酯类溶剂,例如碳酸二甲酯(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,例如乙醇和异丙醇;腈,例如R-CN(其中R是直链、支链或环状C₂-C₂₀烷基,并且可以包括双键芳环或醚键);酰胺,例如二甲基甲酰胺;二氧戊环,如1,3-二氧戊环;或环丁砜。

[0080] 锂盐可没有特别限制地使用,只要其是能够提供用于锂二次电池的锂离子的化合物即可。具体而言,作为锂盐,可以使用LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiN(C₂F₅SO₃)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiCl、LiI或LiB(C₂O₄)₂。锂盐可以在0.1M至2.0M的浓度范围内使用。如果锂盐的浓度在上述范围内,由于电解质可以具有合适的导电性和粘度,因此可以获得优异的电解质性能,并且锂离子可以高效地移动。

[0081] 下文中,将通过具体实施例更详细地描述本发明。然而,本发明可以以许多不同的形式实施,并且不应该被解释为限于本文中阐述的实施方式。相反,提供这些实施例以使本公开透彻和完整,并将把本发明的范围充分传达给本领域技术人员。

[0082] 实施例1

[0083] 将作为第一正极活性材料的阳离子混排度为1.3%的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第一正极浆料。

[0084] 将作为第二正极活性材料的阳离子混排度小于1%的 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第二正极浆料。

[0085] 在将第一正极浆料组合物涂覆在铝集流体上并干燥以形成第一正极活性材料层之后,将第二正极浆料组合物涂覆在第一正极活性材料层上,在130℃下干燥,然后辊压以制备正极。在这种情况下,基于正极的横截面,第一正极活性材料层的厚度为98 μm ,第二正极活性材料层的厚度为2 μm ,正极的负载量为6.85mAh/cm²。

[0086] 实施例2

[0087] 将作为第一正极活性材料的阳离子混排度为1.5%的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第一正极浆料。

[0088] 将作为第二正极活性材料的阳离子混排度小于1%的 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.08}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第二正极浆料。

[0089] 在将第一正极浆料组合物涂覆在铝集流体上并干燥以形成第一正极活性材料层之后,将第二正极浆料组合物涂覆在第一正极活性材料层上,在130℃下干燥,然后辊压以制备正极。在这种情况下,基于正极的横截面,第一正极活性材料层的厚度为98 μm ,第二正极活性材料层的厚度为2 μm ,正极的负载量为6.85mAh/cm²。

[0090] 实施例3

[0091] 将作为第一正极活性材料的阳离子混排度为1.7%的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.08}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第一正极浆料。

[0092] 将作为第二正极活性材料的阳离子混排度为1.2%的 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第二正极浆料。

[0093] 在将第一正极浆料组合物涂覆在铝集流体上并干燥以形成第一正极活性材料层之后,将第二正极浆料组合物涂覆在第一正极活性材料层上,在130℃下干燥,然后辊压以制备正极。在这种情况下,基于正极的横截面,第一正极活性材料层的厚度为98 μm ,第二正极活性材料层的厚度为2 μm ,正极的负载量为6.9mAh/cm²。

[0094] 实施例4

[0095] 将作为第一正极活性材料的阳离子混排度为1.3%的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第一正极浆料。

[0096] 将作为第二正极活性材料的阳离子混排度小于1%的 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性

材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第二正极浆料。

[0097] 在将第一正极浆料组合物涂覆在铝集流体上并干燥以形成第一正极活性材料层之后,将第二正极浆料组合物涂覆在第一正极活性材料层上,在130℃下干燥,然后辊压以制备正极。在这种情况下,基于正极的横截面,第一正极活性材料层的厚度为98μm,第二正极活性材料层的厚度为2μm,正极的负载量为6.9mAh/cm²。

[0098] 实施例5

[0099] 将作为第一正极活性材料的阳离子混排度为1.4%的LiNi_{0.92}Co_{0.04}Mn_{0.04}O₂、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第一正极浆料。

[0100] 将作为第二正极活性材料的阳离子混排度小于1%的LiNi_{0.85}Co_{0.07}Mn_{0.08}O₂、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第二正极浆料。

[0101] 在将第一正极浆料组合物涂覆在铝集流体上并干燥以形成第一正极活性材料层之后,将第二正极浆料组合物涂覆在第一正极活性材料层上,在130℃下干燥,然后辊压以制备正极。在这种情况下,基于正极的横截面,第一正极活性材料层的厚度为98μm,第二正极活性材料层的厚度为2μm,正极的负载量为6.9mAh/cm²。

[0102] 实施例6

[0103] 将作为第一正极活性材料的阳离子混排度为1.7%的LiNi_{0.92}Co_{0.02}Mn_{0.06}O₂、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第一正极浆料。

[0104] 将作为第二正极活性材料的阳离子混排度为1.2%的LiNi_{0.88}Co_{0.05}Mn_{0.07}O₂、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第二正极浆料。

[0105] 在将第一正极浆料组合物涂覆在铝集流体上并干燥以形成第一正极活性材料层之后,将第二正极浆料组合物涂覆在第一正极活性材料层上,在130℃下干燥,然后辊压以制备正极。在这种情况下,基于正极的横截面,第一正极活性材料层的厚度为98μm,第二正极活性材料层的厚度为2μm,正极的负载量为6.9mAh/cm²。

[0106] 实施例7

[0107] 将作为第一正极活性材料的阳离子混排度为1.4%的LiNi_{0.94}Co_{0.05}Mn_{0.01}O₂、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第一正极浆料。

[0108] 将作为第二正极活性材料的阳离子混排度小于1%的LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O₂、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第二正极浆料。

[0109] 在将第一正极浆料组合物涂覆在铝集流体上并干燥以形成第一正极活性材料层之后,将第二正极浆料组合物涂覆在第一正极活性材料层上,在130℃下干燥,然后辊压以制备正极。在这种情况下,基于正极的横截面,第一正极活性材料层的厚度为98μm,第二正极活性材料层的厚度为2μm,正极的负载量为6.9mAh/cm²。

[0110] 实施例8

[0111] 将作为第一正极活性材料的阳离子混排度为1.5%的 $\text{LiNi}_{0.94}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第一正极浆料。

[0112] 将作为第二正极活性材料的阳离子混排度小于1%的 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第二正极浆料。

[0113] 在将第一正极浆料组合物涂覆在铝集流体上并干燥以形成第一正极活性材料层之后,将第二正极浆料组合物涂覆在第一正极活性材料层上,在130℃下干燥,然后辊压以制备正极。在这种情况下,基于正极的横截面,第一正极活性材料层的厚度为98 μm ,第二正极活性材料层的厚度为2 μm ,正极的负载量为7mAh/cm²。

[0114] 实施例9

[0115] 将作为第一正极活性材料的阳离子混排度为1.7%的 $\text{LiNi}_{0.94}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第一正极浆料。

[0116] 将作为第二正极活性材料的阳离子混排度为1.2%的 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第二正极浆料。

[0117] 在将第一正极浆料组合物涂覆在铝集流体上并干燥以形成第一正极活性材料层之后,将第二正极浆料组合物涂覆在第一正极活性材料层上,在130℃下干燥,然后辊压以制备正极。在这种情况下,基于正极的横截面,第一正极活性材料层的厚度为98 μm ,第二正极活性材料层的厚度为2 μm ,正极的负载量为7mAh/cm²。

[0118] 比较例1

[0119] 将作为正极活性材料的阳离子混排度为1.5%的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备正极浆料。

[0120] 将正极浆料组合物涂覆在铝集流体上,在130℃干燥,然后辊压以制备正极。在这种情况下,正极活性材料层的厚度为100 μm ,正极的负载量为6.9mAh/cm²。

[0121] 比较例2

[0122] 将作为正极活性材料的阳离子混排度为1.4%的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备正极浆料。

[0123] 将正极浆料组合物涂覆在铝集流体上,在130℃干燥,然后辊压以制备正极。在这种情况下,正极活性材料层的厚度为100 μm ,正极的负载量为7mAh/cm²。

[0124] 比较例3

[0125] 将作为正极活性材料的阳离子混排度为1.5%的 $\text{LiNi}_{0.94}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备正极浆料。

[0126] 将正极浆料组合物涂覆在铝集流体上,在130℃干燥,然后辊压以制备正极。在这种情况下,正极活性材料层的厚度为100 μm ,正极的负载量为7mAh/cm²。

[0127] 比较例4

[0128] 将作为第一正极活性材料的阳离子混排度为1.5%的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第一正极浆料。

[0129] 将作为第二正极活性材料的阳离子混排度为1.3%的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第二正极浆料。

[0130] 在将第一正极浆料组合物涂覆在铝集流体上并干燥以形成第一正极活性材料层之后,将第二正极浆料组合物涂覆在第一正极活性材料层上,在130℃下干燥,然后辊压以制备正极。在这种情况下,基于正极的横截面,第一正极活性材料层的厚度为98 μm ,第二正极活性材料层的厚度为2 μm ,正极的负载量为6.9 mAh/cm^2 。

[0131] 比较例5

[0132] 将作为第一正极活性材料的阳离子混排度为1.2%的 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第一正极浆料。

[0133] 将作为第二正极活性材料的阳离子混排度小于1%的 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.08}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第二正极浆料。

[0134] 在将第一正极浆料组合物涂覆在铝集流体上并干燥以形成第一正极活性材料层之后,将第二正极浆料组合物涂覆在第一正极活性材料层上,在130℃下干燥,然后辊压以制备正极。在这种情况下,基于正极的横截面,第一正极活性材料层的厚度为98 μm ,第二正极活性材料层的厚度为2 μm ,正极的负载量为6.9 mAh/cm^2 。

[0135] 比较例6

[0136] 将作为第一正极活性材料的阳离子混排度小于1%的 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.08}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第一正极浆料。

[0137] 将作为第二正极活性材料的阳离子混排度为1.5%的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,使得正极活性材料:导电剂:粘合剂的重量比为98.5:0.5:1,以制备第二正极浆料。

[0138] 在将第一正极浆料组合物涂覆在铝集流体上并干燥以形成第一正极活性材料层之后,将第二正极浆料组合物涂覆在第一正极活性材料层上,在130℃下干燥,然后辊压以制备正极。在这种情况下,基于正极的横截面,第一正极活性材料层的厚度为98 μm ,第二正极活性材料层的厚度为2 μm ,正极的负载量为6.8 mAh/cm^2 。

[0139] 实验例1

[0140] 通过在实施例1至9和比较例1至6制备的各个正极和锂金属负极之间设置多孔聚乙烯隔膜以制备电极组件之后,注入电解液以制备锂二次电池,所述电解液中添加了2重量%的碳酸亚乙烯酯(VC),并且将1M LiPF_6 溶解在碳酸亚乙酯(EC):碳酸二甲酯(DMC):碳酸乙甲酯(EMC)以3:4:3的比例混合的有机溶剂中。

[0141] 将如上所述制备的各个锂二次电池在25℃下以0.1C的恒定电流充电至4.25V,然

后以0.1C的恒定电流放电至2.5V以测量放电容量。

[0142] 测量结果如下表1所示。

[0143] 实验例2

[0144] 将实验例1中制备的各个锂二次电池在45℃下以0.3C的恒定电流充电至4.25V并将各个锂二次电池在0.3C的恒定电流放电至2.5V的过程设置为一个循环,在进行100次充放电循环后,测量100次循环后的容量保持率,以测量寿命特性。

[0145] 测量结果如下表1所示。

[0146] [表1]

[0147]

	第一正极活性材料层		第二正极活性材料层		放电容量 (mAh/g)	寿命特征(%)
	Ni/Co 摩尔比 (%)	阳离子混排度 (%)	Ni/Co 摩尔比 (%)	阳离子混排度 (%)		
实施例 1	18	1.3	7.5	<1	216	94
实施例 2	22.5	1.5	12.1	<1	217	94
实施例 3	45	1.7	17.6	1.2	218	93
实施例 4	18.4	1.3	7.5	<1	218	92
实施例 5	23	1.4	12.1	<1	218	92
实施例 6	46	1.7	17.6	1.2	219	90
实施例 7	18.8	1.4	7.5	<1	218	91
实施例 8	23.5	1.5	12.1	<1	220	90
实施例 9	47	1.7	17.6	1.2	221	88
比较例 1	22.5	1.5	22.5	1.5	218	83
比较例 2	23	1.4	23	1.4	220	80
比较例 3	23.5	1.5	23.5	1.5	222	77
比较例 4	22.5	1.5	18	1.3	221	70
比较例 5	17.6	1.2	12.1	<1	217	85
比较例 6	12.1	<1	22.5	1.5	215	87

[0148] 如表1所示,对于使用实施例1至9的正极(其中第一正极活性材料和第二正极活性材料的Ni/Co比满足本发明的范围)的锂二次电池,与使用比较例1至6的正极的锂二次电池相比,寿命特性得到了显著的改善。