



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113728461 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 30

(21) 申请号 202080030732.9

(22) 申请日 2020.04.16

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113728461 A

(43) 申请公布日 2021.11.30

(30) 优先权数据
10-2019-0047927 2019.04.24 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.10.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2020/005073 2020.04.16

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/218773 KO 2020.10.29

(73) 专利权人 三星SDI株式会社
地址 韩国京畿道龙仁市

(72) 发明人 李珍宪 金洪廷 严惠恂 李相俊
林大燮

(74) 专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限公司 11286
专利代理师 尹淑梅 程月

(51) Int.Cl.
H01M 4/133 (2006.01)
H01M 10/0525 (2006.01)
H01M 4/587 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

(56) 对比文件
KR 10-2018-0062390 A, 2018.06.08
审查员 朱碧玉

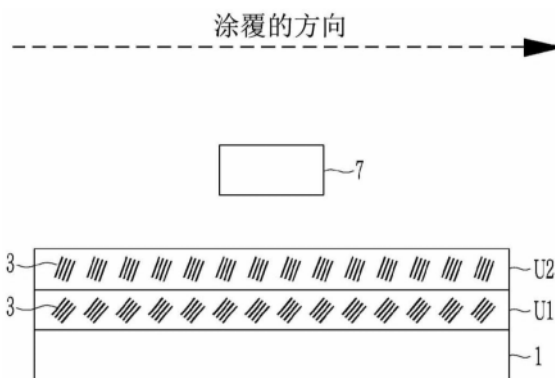
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

用于锂二次电池的负极和包含该负极的锂二次电池

(57) 摘要

本发明涉及一种用于锂二次电池的负极和包括该负极的锂二次电池,其中,用于锂二次电池的负极包括集流体和负极活性物质层,负极活性物质层包括形成在集流体上的第一层和形成在第一层上的第二层,第一层包含第一碳基负极活性物质,并且第二层包含第二碳基负极活性物质,其中,第一层的发散度(DD)值是负极活性物质层的DD值的30%-90%,DD值由下式1定义。[式1]DD(发散度) = (I_a/I_总) × 100(在式1中,I_a是如用CuK α 通过XRD测量的非平面角度处的峰强度的总和,并且I_总是用CuK α 通过XRD测量的所有角度处的峰强度的总和)。



1. 一种用于锂二次电池的负极,所述用于锂二次电池的负极包括:

集流体;以及

负极活性物质层,包括:第一层,形成在所述集流体的两侧上并且包括第一碳基负极活性物质;以及第二层,形成在所述第一层上并且包括第二碳基负极活性物质,

所述第一层的发散度(DD)值是所述负极活性物质层的DD值的30%至90%,并且所述第二层的负极活性物质的取向度高于所述第一层的负极活性物质的取向度,并且

所述DD值由等式1定义:

[等式1]

$$DD(\text{发散度}) = (I_a/I_{\text{总}}) \times 100$$

在等式1中,

I_a 是使用CuK α 射线通过XRD测量的非平面角度处的峰强度的总和,并且

$I_{\text{总}}$ 是使用CuK α 射线通过XRD测量的所有角度处的峰强度的总和。

2. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,

所述第一层的所述DD值是所述负极活性物质层的所述DD值的70%至90%。

3. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,

设置在所述两侧上的所述第一层的总厚度是80 μm 至800 μm 。

4. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,

所述两侧上的所述第二层的总厚度是20 μm 至200 μm 。

5. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,

所述负极活性物质层的总厚度是100 μm 至1000 μm 。

6. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,

所述两侧的所述第一层的总厚度是所述负极活性物质层的总厚度的80%或更小。

7. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,

所述负极活性物质层的所述DD值是19至60。

8. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,

所述第一层的所述DD值是18至54。

9. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,

所述 I_a 是使用CuK α 射线通过XRD测量的 $2\theta = 42.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $43.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $44.6 \pm 0.2^\circ$ 和 $77.5 \pm 0.2^\circ$ 处的峰强度的总和,

所述 $I_{\text{总}}$ 是使用CuK α 射线通过XRD测量的 $2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ$ 、 $42.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $43.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $44.6 \pm 0.2^\circ$ 、 $54.7 \pm 0.2^\circ$ 和 $77.5 \pm 0.2^\circ$ 处的峰强度的总和。

10. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,

所述峰强度是峰积分面积值。

11. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,

所述第一碳基负极活性物质或所述第二碳基负极活性物质是人造石墨或者人造石墨和天然石墨的混合物。

12. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,

所述第一层或所述第二层还包括Si基负极活性物质、Sn基负极活性物质、氧化锂钒或它们的组合。

13. 一种锂二次电池,所述锂二次电池包括:
根据权利要求1至12中的任一项所述的负极;
正极;以及
电解质。

14. 根据权利要求13所述的锂二次电池,其中,
所述锂二次电池是高功率电池。

用于锂二次电池的负极和包含该负极的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于锂二次电池的负极和包括该负极的锂二次电池。

背景技术

[0002] 锂二次电池最近作为小型便携式电子装置的电源已经受到关注,并且锂二次电池使用有机电解质溶液,因此锂二次电池的放电电压是使用碱性水溶液的常规电池的两倍或更高,因此锂二次电池具有高能量密度。

[0003] 对于可再充电锂电池的正极活性物质,已经主要使用包括锂和过渡金属而具有能够嵌入/脱嵌锂离子的结构的氧化物,诸如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 等。

[0004] 对于负极活性物质,已经使用了能够嵌入/脱嵌锂离子的各种碳基材料(诸如人造石墨、天然石墨、硬碳等),并且为了获得高容量,最近已经研究了非碳基负极活性物质(诸如硅或锡)。

发明内容

[0005] 技术问题

[0006] 一个实施例提供了一种表现出优异的电化学特性的用于锂二次电池的负极。

[0007] 另一实施例提供了一种包括负极的锂二次电池。

[0008] 技术方案

[0009] 一个实施例提供了一种用于锂二次电池的负极,所述用于锂二次电池的负极包括:集流体;以及负极活性物质层,包括设置在集流体的两侧上并且具有第一碳基负极活性物质的第一层和设置在第一层上并且具有第二碳基负极活性物质的第二层,其中,第一层的DD(发散度)值是负极活性物质层的DD值的30%至90%,并且DD值由等式1定义。

[0010] [等式1]

[0011] $DD(\text{发散度}) = (I_a / I_{\text{总}}) \times 100$

[0012] (在等式1中,

[0013] I_a 是使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线通过XRD测量的非平面角度处的峰强度的总和,并且

[0014] $I_{\text{总}}$ 是使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线通过XRD测量的所有角度处的峰强度的总和。)

[0015] 第一层的DD值可以是负极活性物质层的DD值的70%至90%。

[0016] 设置在两侧上的第一层的总厚度可以是 $80\mu\text{m}$ 至 $800\mu\text{m}$ 。此外,两侧上的第二层的总厚度可以是 $20\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 。另外,负极活性物质层的总厚度可以是 $100\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 。

[0017] 两侧的第一层的总厚度可以是负极活性物质层的总厚度的80%或更小,或者可以是20%至80%。

[0018] 负极活性物质层的DD值可以是19至60,并且第一层的DD值可以是18至54。

[0019] I_a 可以是使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线通过XRD测量的 $2\theta = 42.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $43.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $44.6 \pm 0.2^\circ$ 和 $77.5 \pm 0.2^\circ$ 处的峰强度的总和,并且 $I_{\text{总}}$ 可以是使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线通过XRD测量的 $2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ$ 、 $42.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $43.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $44.6 \pm 0.2^\circ$ 、 $54.7 \pm 0.2^\circ$ 和 $77.5 \pm 0.2^\circ$ 处的峰强度的总和。

[0020] 峰强度可以是峰积分面积值。

[0021] 第一碳基负极活性物质或第二碳基负极活性物质可以是人造石墨或者人造石墨和天然石墨的混合物。

[0022] 此外,第一层或第二层还可以包括Si基负极活性物质、Sn基负极活性物质、氧化锂钒或它们的组合。

[0023] 另一实施例提供了一种锂二次电池,所述锂二次电池包括:负极;正极,包含正极活性物质;以及电解质。

[0024] 其他实施例包括在以下详细描述中。

[0025] 有益效果

[0026] 根据实施例的用于锂二次电池的负极可以提供具有改善的电池特性的可再充电锂电池。

附图说明

[0027] 图1是示出根据本发明的实施例的取向的示意图。

[0028] 图2是根据本发明的一个实施例的第一层和第二层的取向的示意图。

[0029] 图3是根据本发明的实施例的锂二次电池的分解透视图。

具体实施方式

[0030] 在下文中,详细描述本发明的实施例。然而,这些实施例是示例性的,本发明不限于此,并且本发明由权利要求的范围限定。

[0031] 一种用于锂二次电池的负极包括集流体和负极活性物质层,并且负极活性物质层包括设置在集流体的两侧上并具有第一碳基负极活性物质的第一层以及设置在第一层上并具有第二碳基负极活性物质的第二层。

[0032] 在此,第一层的DD(发散度,Degree of Divergence)值可以是负极活性物质层(即,作为第一层和第二层的总和的整个负极活性物质层)的DD值的30%至90%,并且根据一个实施例,可以是70%至90%。

[0033] DD值可以由等式1定义。

[0034] [等式1]

[0035] $DD(\text{发散度}) = (I_a / I_{\text{总}}) \times 100$

[0036] 在等式1中,

[0037] I_a 是使用CuK α 射线通过XRD测量的非平面角度处的峰强度的总和,

[0038] $I_{\text{总}}$ 是使用CuK α 射线通过XRD测量的所有角度处的峰强度的总和。

[0039] 在此,当使用CuK α 射线通过XRD测量时,非平面角度表示 $2\theta = 42.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $43.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $44.6 \pm 0.2^\circ$ 和 $77.5 \pm 0.2^\circ$,即,(100)面、(101)R面、(101)H面和(110)面。通常,根据石墨烯层的层叠顺序,石墨具有被分类为菱形结构和具有ABAB型层叠顺序的六角形结构的结构,R面表示菱形结构,而H面表示六角形结构。

[0040] 另外,当使用CuK α 射线通过XRD测量时,所有角度表示 $2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ$ 、 $42.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $43.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $44.6 \pm 0.2^\circ$ 、 $54.7 \pm 0.2^\circ$ 和 $77.5 \pm 0.2^\circ$,即,(002)面、(100)面、(101)R面、(101)H面、(004)面和(110)面。 $2\theta = 43.4 \pm 0.2^\circ$ 处的峰也可以认为是因为碳基材料的

(101)R面的峰与集流体(例如,Cu)的(111)面的另一峰重叠而出现的。

[0041] 通常,峰强度指示峰的高度或峰的积分面积,根据实施例,峰强度指示峰的积分面积。

[0042] 在实施例中,XRD是通过使用CuK α 射线作为靶射线在 $2\theta=10^\circ$ 至 80° 、0.044至0.089的扫描速度($^\circ/S$)和0.013至0.039的步长($^\circ/步$)的测量条件下测量的,但是为了改善峰强度分辨率而去除了单色仪。

[0043] DD值指示包括在第一层和第二层中的负极活性物质以预定角度取向,并且较大的值指示负极活性物质良好取向。也就是说,如图1中示意性示出的,当负极活性物质3以角度(α)向基底1的一侧取向时,随着DD值增大,角度(α)增大。此外,在充放电之后保持DD值。

[0044] 在一个实施例中,第一层的DD值小于负极活性物质层的DD值,具体地,第一层的DD值对应于负极活性物质层(第一层+第二层)的DD值的30%至90%,更理想地,70%至90%,这指示第二层的负极活性物质的较高取向。如此,对应于负极活性物质层的表面部分的第二层的负极活性物质的较高取向度表明负极活性物质不与集流体水平且平行,而以与集流体成预定角度的立起状态定位,这允许容易地将电解质浸入到负极活性物质层,从而容易地传输锂离子,并且缩短传输路径,因此,所得负极可以适合用作高功率电池,并且可以表现出优异的高倍率性能特性。

[0045] 如果第一层的DD值小于负极活性物质层的DD值的30%,则电解质的浸渍会劣化,另外,在以高倍率充电期间锂离子不会完全嵌入到第一层中,而如果第一层的DD值大于负极活性物质层的DD值的90%,则出现与颗粒之间接触而增加负极的电子阻抗有关的缺点。

[0046] 此外,如果在一个层中针对每个区域的DD值不同,而不是第一层的DD值与通过与其分开堆叠而呈现的第二层的DD值不同,则如在一个实施例中,在干燥期间根据取向部分和非取向部分会产生粘结剂的迁移,这导致负极的粘附性降低以及离子阻抗增大,另外,电解质浸渍的能力会根据增加反应的不均匀性的取向部分和非取向部分而改变,导致在完全充电时部分不均匀的厚度以及在1C或更高的高倍率下充电期间锂的沉淀。

[0047] 负极活性物质层的DD值可以是19至60,并且第一层的DD值可以是18至54。当负极活性物质层的DD值和第一层的DD值具有关系并满足上述范围时,电解质可以有效地浸渍到负极活性物质层中,锂离子可以容易地传输,并且传输路径可以缩短,因此,包括其的负极可以用作高功率电池,并且负极中的电子传输阻力可以降低,从而改善高倍率特性。如果负极活性物质层的DD值或第一层的DD值在该范围之外,则电解质的浸渍会劣化,并且在高倍率充电下锂离子不会完全嵌入到第一层中。

[0048] 两侧的第一层的总厚度可以是 $80\mu\text{m}$ 至 $800\mu\text{m}$ 。两侧的第一层的总厚度可以是负极活性物质层的80%或更小,在一个实施例中,可以是20%至80%。当负极活性物质层和第一层的厚度比在该范围内时,可以改善电解质的浸渍和电子传输阻力两者。

[0049] 此外,两侧的第二层的厚度可以是 $20\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 。当第二层的厚度在该范围内时,电解质容易浸渍在负极中以减小负极中的离子传输阻力。

[0050] 另外,负极活性物质层的总厚度(即,两侧的第一层的厚度和两侧的第二层的厚度的总和)可以是 $100\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 。如此,负极活性物质层可以以最大厚度 $1000\mu\text{m}$ (其极大地大于负极活性物质层的一般最大厚度 $200\mu\text{m}$)形成。在一个实施例中,控制作为内层的第一层的DD值和负极活性物质层的DD值以改善电解质浸渍,因此形成了具有较厚厚度的厚层,快

速充放电可以有效地发生,使得其可以适用于高功率电池。

[0051] 负极活性物质层和第一层的厚度指在负极制备中在压制和真空干燥之后的厚度。可以在约0.03atm至约0.06atm的压力下在约100°C至约160°C下执行真空干燥。

[0052] 在一个实施例中,DD值通过以下步骤来获得:对包括负极的可再充电锂电池进行充放电;在完全放电时拆解电池以获得负极;以及测量负极的XRD。第一层的DD值通过在充放电后使用胶带使负极活性物质层脱离并对附着于集流体的活性物质层进行XRD测量来获得。

[0053] 在此,充放电在约0.1C至约0.2C下执行一次至两次。

[0054] 当通过使用CuK α 射线测量XRD时,负极在(004)面相对于(002)面处的峰强度比(即, $I_{(004)}/I_{(002)}$)可以大于或等于约0.04,具体地,大于或等于约0.04至小于或等于约0.07。当负极的 $I_{(004)}/I_{(002)}$ 大于或等于约0.04时,DC内阻不会增大,但是可以改善倍率性能(特别是高倍率性能),并且还可以改善循环寿命特性。

[0055] 另外,当通过使用CuK α 射线测量XRD时,负极在(110)面相对于(004)面处的峰强度比(即, $I_{(110)}/I_{(004)}$)可以大于或等于约0.3,具体地,大于或等于约0.3且小于或等于约0.7。当负极的 $I_{(110)}/I_{(004)}$ 大于或等于约0.3时,DC内阻不会增大,但是可以改善倍率性能(特别是高倍率性能),并且还可以改善循环寿命特性。在实施例中,由于DD值是相对于所有角度处的峰值的非平面处的峰值,因此不与 $I_{(110)}/I_{(004)}$ 相关联,因此大于或等于约0.3的 $I_{(110)}/I_{(004)}$ 并不意味着第一层的DD值和第二层的DD值在上述范围内。

[0056] 负极的BET比表面积可以小于约5.0m²/g,或者是约0.6m²/g至约2.0m²/g。当负极的BET比表面积小于约5.0m²/g时,可以改善电池的电化学循环寿命特性。在实施例中,BET以氮气吸附法通过以下步骤来测量:对包括负极的锂二次电池进行充放电;将电池完全放电至小于或等于约3V;拆解电池以获得负极;将负极切割成预定尺寸;以及将切割的负极放入BET样品架中。

[0057] 负极的剖面负载水平(L/L)可以为约6mg/cm²至约65mg/cm²。

[0058] 负极活性物质(碳基负极活性物质)可以是人造石墨或者人造石墨和天然石墨的混合物。当负极活性物质是结晶碳基材料(诸如人造石墨或者天然石墨和人造石墨的混合物)时,结晶碳基材料比非晶碳基活性材料具有更发达的结晶特性,并因此可以进一步改善电极中的碳材料关于外部磁场的取向特性。人造石墨或天然石墨可以是非定形的、板形的、片形的、球形的、纤维形的或它们的组合,而没有特别限制。此外,人造石墨与天然石墨以约70wt%:30wt%至约95wt%:5wt%的比例混合。

[0059] 此外,负极活性物质层可以包括来自于Si基负极活性物质、Sn基负极活性物质或氧化锂钒负极活性物质中的至少一种非碳基材料。当负极活性物质层进一步包括这些材料(即,作为第一负极活性物质的碳基负极活性物质和作为第二负极活性物质的非碳基材料)时,第一负极活性物质和第二负极活性物质可以以约50:50至约99:1的重量比混合。

[0060] Si基负极活性物质可以是Si、Si-C复合物、SiO_x (0<x<2)和Si-Q合金(其中,Q是选自于碱金属、碱土金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、过渡金属、稀土元素和它们的组合的元素,但不是Si),Sn基负极活性物质选自于Sn、SnO₂、Sn-R合金(其中,R是选自于碱金属、碱土金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、过渡金属、稀土元素和它们的组合的元素,但不是Si)等,并且Sn基负极活性物质也选自于它们中的至少一种与SiO₂的

混合物。元素Q和R可以选自于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、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po和它们的组合。

[0061] 在第一层中,基于第一层的总重量,负极活性物质的量可以是约95wt%至约99wt%,并且在第二层中,基于第二层的总重量,负极活性物质的量可以是约95wt%至约99wt%。

[0062] 第一层和第二层包括粘结剂,并且还可以包括导电材料。在第一层或第二层中,基于第一层或第二层的总重量,粘结剂的各自的量可以是约1wt%至约5wt%。此外,当进一步包括导电材料时,可以包括约90wt%至约98wt%的负极活性物质、约1wt%至约5wt%的粘结剂以及约1wt%至约5wt%的导电材料。

[0063] 粘结剂改善负极活性物质颗粒彼此的粘结性质以及负极活性物质颗粒与集流体的粘结性质。粘结剂可以是非水性粘结剂、水性粘结剂或它们的组合。

[0064] 非水性粘结剂可以是乙烯丙烯共聚物、聚丙烯腈、聚苯乙烯、聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、聚氟乙烯、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、聚酰亚胺或它们的组合。

[0065] 水性粘结剂可以是苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丙烯酸酯化的苯乙烯-丁二烯橡胶(ABR)、丙烯腈-丁二烯橡胶、丙烯酸橡胶、丁基橡胶、氟橡胶、含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚环氧氯丙烷、聚磷腈、乙烯丙烯二烯共聚物、聚乙烯吡啶、氯磺化聚乙烯、胶乳、聚酯树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、聚乙烯醇或它们的组合。

[0066] 当水性粘结剂用作负极粘结剂时,还可以使用纤维素类化合物以作为增稠剂提供粘性。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更多种。碱金属可以是Na、K或Li。基于100重量份的负极活性物质,可以以约0.1重量份至约3重量份的量包括增稠剂。

[0067] 导电材料被包括以提供电极导电性,并且任何电学导电材料可以用作导电材料,除非其引起化学变化。导电材料的示例可以是:诸如天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等的碳基材料;包括铜、镍、铝、银等的金属粉末或金属纤维的金属基材料;诸如聚亚苯基衍生物的导电聚合物;或者它们的混合物。

[0068] 集流体可以包括选自于铜箔、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底和它们的组合中的一种,但不限于此。

[0069] 根据一个实施例的负极可以通过在将负极活性物质组合物涂覆在集流体上时施加磁场来制备。将参照图2说明负极活性物质层制备。

[0070] 如图2中所示,将集流体1设置在磁铁7下方,并且将包括负极活性物质3的第一层组合物涂覆在集流体1上。在涂覆第一层组合物之后,执行干燥以制备第一层U1。此后,将包括负极活性物质3的第二层组合物涂覆在第一层上,并干燥以制备第二层U2。可选地,可以通过将第一层组合物和第二层组合物一起涂覆来同时进行第一层和第二层制备。在此,涂覆可以与干燥一起执行,使得第一层组合物和第二层组合物的涂覆和干燥同时发生,因此,第一层和第二层不是作为没有边界的一个层制备的,而是可以单独制备的。

[0071] 如果在集流体的两侧上形成第一层组合物和第二层组合物,则一个第一层是集流体的一侧,另一个第一层形成在其上未形成第一层而与其上形成有第一层的所述一侧对应

的侧上,并且第二层形成在这两个第一层上,可选地,可以在集流体的一侧上顺序地形成第一层和第二层,然后可以在集流体的另一侧上顺序地形成第一层和第二层。

[0072] 磁铁可以具有约1000高斯至约10,000高斯的磁场强度。另外,可以将负极活性物质组合物涂覆在集流体上,并且将负极活性物质组合物保持约3秒至约9秒,即,可以将负极活性物质组合物暴露于磁场约3秒至约9秒。

[0073] 当执行这样的磁场施加时,特别是当在移动集流体的同时执行涂覆工艺时,可以关于集流体垂直地形成磁铁产生的磁场(磁通量),但是由于根据涂覆速度(移动集流体的速度)的磁场作为向量函数以预定角度形成,因此包括在第一层组合物和第二层组合物中的负极活性物质可以在集流体的表面上立起,即,可以在集流体的表面上以预定角度取向。

[0074] 特别地,当在移动集流体的同时执行涂覆工艺时,可以关于集流体垂直地形成磁铁产生的磁场(磁通量),但是由于根据涂覆速度(移动集流体的速度)的磁场作为向量函数以预定角度形成,因此,包括在负极活性物质组合物中的负极活性物质可以在集流体的表面上立起,即,可以在集流体的表面上以预定角度取向。

[0075] 在此,调整第一层组合物和第二层组合物的粘度以形成具有与其不同的DD值的第一层和第二层,即使针对第一层制备和第二层制备施加相同的磁场,如图2中所示,第一层U1和第二层U2中的负极活性物质的取向程度也可以不同。

[0076] 也就是说,第一层组合物可以在室温(约20°C至约25°C)下具有约2500cps至3500cps的粘度。第二层组合物可以在室温(约20°C至约25°C)下具有约2000cps至约3000cps的粘度。第一层组合物和第二层组合物的粘度可以控制在该范围内,但是第一层组合物的粘度可以选择为高于第二层组合物的粘度。例如,第一层组合物的粘度可以比第二层组合物的粘度适当地高约100cps至约1500cps,在这种情况下,可以获得具有期望的DD值的第一层和第二层。

[0077] 当第一层组合物和第二层组合物的粘度满足该范围时,可以获得具有期望的DD值的第一层和第二层。低于该范围的第一层组合物的粘度导致包括在第一层中的第一碳基负极活性物质的垂直度(即,如图1中所示的角度)极端增大,从而导致负极活性物质的不良颗粒接触,因此,电子传输阻力会增大,而高于该范围的粘度会导致不能取向,即,包括在第一层中的第一负极活性物质会相对于集流体基本上水平地定位。

[0078] 如果第二层组合物具有比该范围低的粘度,则包括在第二层中的第二碳基负极活性物质具有导致负极活性物质颗粒的不良接触的极高的垂直度,因此电子传输阻力会增大,而如果粘度大于该范围,则会不充分地发生取向而使电解质浸渍劣化。

[0079] 第一层组合物和第二层组合物可以分别通过在溶剂中混合负极活性物质、粘结剂和可选的导电材料来制备。

[0080] 负极活性物质与以上描述相同。

[0081] 此后,在形成第一层和第二层之后,可以执行压制和真空干燥。可以在约0.03atm至约0.06atm的压力下在约100°C至约160°C下执行真空干燥。

[0082] 根据另一实施例的锂二次电池包括负极、正极和电解质。

[0083] 锂二次电池可以是高功率电池。换句话说,锂二次电池可以有效地应用于需要高功率的电子装置,诸如电力工具、机动车辆、真空吸尘器等。原因在于,根据实施例的包括负极的锂二次电池可以容易地释放在充放电期间产生的热,并且特别地,当其应用于高容量

电池和高功率的电子装置时,可以抑制由于热引起的劣化,并且可以有效地用作高功率电池。另外,锂二次电池可以容易地释放根据充放电的热,并且有效地抑制电池温度升高,从而有效地改善循环寿命特性,特别是高倍率下的循环寿命特性。

[0084] 该高功率电池可以是圆柱形的袋状电池或堆叠状电池。另外,该圆柱形电池可以是18650电池(直径为18mm,高度为65mm)和21700电池(直径为21mm,高度为70mm),但是不限于此。

[0085] 正极可以包括正极集流体和形成在正极集流体上的正极活性物质层。正极活性物质可以包括可逆地嵌入和脱嵌锂离子的锂化嵌入化合物。具体地,可以使用选自于钴、锰、镍和它们的组合中的金属与锂的一种或更多种复合氧化物。更具体地,可以使用由以下化学式中的一个表示的化合物。 $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{E}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < \alpha \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-b}\text{G}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-g}\text{G}_g\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq g \leq 0.5$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiZrO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$)。

[0086] 在上述化学式中,A选自于Ni、Co、Mn和它们的组合;X选自于Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、稀土元素和它们的组合;D选自于O、F、S、P和它们的组合;E选自于Co、Mn和它们的组合;T选自于F、S、P和它们的组合;G选自于Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V和它们的组合;Q选自于Ti、Mo、Mn和它们的组合;Z选自于Cr、V、Fe、Sc、Y和它们的组合;并且J选自于V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu和它们的组合。

[0087] 化合物可以具有位于表面上的涂覆层,或者可以与具有涂覆层的另一化合物混合。涂覆层可以包括从由涂覆元素的氧化物、涂覆元素的氢氧化物、涂覆元素的羟基氧化物、涂覆元素的碳酸氧盐和涂覆元素的羟基碳酸盐组成的组中选择的至少一种涂覆元素化合物。用于涂覆层的化合物可以是非晶的或结晶的。包括在涂覆层中的涂覆元素可以包括Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr或它们的混合物。可以通过在化合物中使用这些元素以对正极活性物质的性质没有不利影响的方法来设置涂覆层,例如,该方法可以包括任何涂覆方法(诸如,喷涂、浸渍等),但是由于其在相关领域中是公知的,因此没有更详细地说明。

[0088] 在正极中,基于正极活性物质层的总重量,正极活性物质的含量可以是90wt%至98wt%。

[0089] 在实施例中,正极活性物质层还可以包括粘结剂和导电材料。在此,基于正极活性物质层的总量,粘结剂和导电材料可以分别以约1wt%至约5wt%的量被包括。

[0090] 粘结剂改善正极活性物质颗粒彼此的粘结性质以及正极活性物质颗粒与集流体的粘结性质。粘结剂的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、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯丁二烯橡胶、丙烯酸酯化的苯乙烯丁二烯橡胶、环氧树脂、尼龙等,但是不限于此。

[0091] 导电材料被包括以提供电极导电性,并且任何电学导电材料可以用作导电材料,除非其引起化学变化。导电材料的示例包括:诸如天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等的碳基材料;包括铜、镍、铝、银等的金属粉末或金属纤维的金属基材料;诸如聚亚苯基衍生物的导电聚合物;或者它们的混合物。

[0092] 集流体可以使用A1,但是不限于此。

[0093] 电解质包括非水性有机溶剂和锂盐。

[0094] 非水性有机溶剂用作用于传输参与电池的 electrochemical 反应的离子的介质。

[0095] 非水性有机溶剂可以包括碳酸酯类溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂、酮类溶剂、醇类溶剂或非质子溶剂。

[0096] 碳酸酯类溶剂可以包括碳酸二甲酯(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。酯类溶剂可以包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸二甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、癸内酯、甲羟戊酸内酯、己内酯等。醚类溶剂可以包括二丁醚、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。此外,酮类溶剂可以包括环己酮等。醇类溶剂可以包括乙醇、异丙醇等,非质子溶剂的示例包括诸如R-CN(其中,R是C2至C20直链、支链或环状的烃基,并且可以包括双键、芳环或醚键)的腈、诸如二甲基甲酰胺的酰胺、诸如1,3-二氧戊环的二氧戊环、环丁砜等。

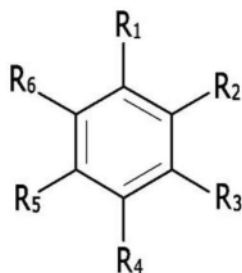
[0097] 可以单独使用或以混合物使用有机溶剂。当以混合物使用有机溶剂时,可以根据期望的电池性能来控制混合比。

[0098] 此外,碳酸酯类溶剂可以包括环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合物。以约1:1至约1:9的体积比一起混合环状碳酸酯和链状碳酸酯,并且当该混合物用作电解质时,其可以具有增强的性能。

[0099] 除了碳酸酯类溶剂之外,有机溶剂还可以包括芳香烃类溶剂。在此,可以以约1:1至约30:1的体积比一起混合碳酸酯类溶剂和芳香烃类溶剂。

[0100] 芳香烃类溶剂可以由化学式1表示的芳香烃类化合物。

[0101] [化学式1]



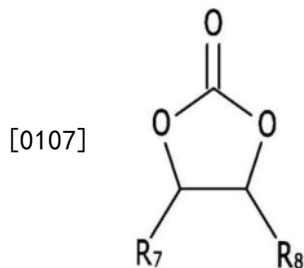
[0102]

[0103] (在化学式1中,R₁至R₆相同或不同,并且选自于氢、卤素、C1至C10烷基、卤代烷基和它们的组合。)

[0104] 芳香烃类溶剂的具体示例可以选自于苯、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、二甲苯和它们的组合。

[0105] 电解质还可以包括碳酸亚乙烯酯、由化学式2表示的碳酸亚乙酯类化合物或丙磺酸内酯的添加剂以改善循环寿命。

[0106] [化学式2]



[0108] (在化学式2中, R_7 和 R_8 相同或不同,并且均可以独立地是氢、卤素、氰基(CN)、硝基(NO_2)和氟代C1至C5烷基,前提条件是 R_7 和 R_8 中的至少一个是卤素、氰基(CN)、硝基(NO_2)或氟代C1至C5烷基,并且 R_7 和 R_8 不同时是氢。)

[0109] 碳酸亚乙酯类化合物的示例包括碳酸二氟亚乙酯、碳酸氯代亚乙酯、碳酸二氯亚乙酯、碳酸溴代亚乙酯、碳酸二溴亚乙酯、碳酸硝基亚乙酯、碳酸氰基亚乙酯或碳酸氟代亚乙酯。可以在合适的范围内灵活地使用用于改善循环寿命的添加剂的量。

[0110] 溶解在有机溶剂中的锂盐向电池供应锂离子,使锂二次电池进行基本运行,并改善锂离子在正极与负极之间的传输。锂盐的示例包括选自于 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)亚胺锂: LiFSI)、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 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 是自然数,例如,1至20的整数)、 LiCl 、 LiI 和 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (双(草酸)硼酸锂: LiBOB)中的至少一种支持盐。锂盐的浓度可以在从约0.1M至约2.0M的范围。当以以上浓度范围包括锂盐时,由于最佳的电解质导电性和粘性,电解质可以具有优异的性能和锂离子迁移率。

[0111] 根据电池的种类,锂二次电池还可以在负极与正极之间包括隔膜。合适的隔膜材料的示例包括聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯和它们的多层(诸如聚乙烯/聚丙烯双层隔膜、聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯三层隔膜以及聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层隔膜)。

[0112] 图3是根据实施例的锂二次电池的分解透视图。根据实施例的锂二次电池可以是圆柱形电池。

[0113] 参照图3,锂二次电池100是圆柱形电池,并且包括负极112、正极114和隔膜113、浸入负极112、正极114和隔膜113中的电解质(未示出)、电池壳体120以及容纳电池壳体120的密封构件140。

[0114] 这样的锂二次电池100是通过以下步骤制造的:顺序地堆叠负极112、隔膜113和正极,以螺旋形式将其卷绕;以及将其容纳在电池壳体120中。

[0115] 示例

[0116] 在下文中,描述本发明的示例和对比示例。然而,这些示例在任何意义上不应被解释为限制发明的范围。

[0117] (示例1)

[0118] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为2500cps的用于第一层的负极活性物质浆料。

[0119] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为2000cps的用于第二层的负极活性物质浆料。

[0120] 将Cu箔设置在磁场强度为4000高斯的磁铁下方,并且将用于第一层的负极活性物质浆料涂覆在Cu箔上,同时移动Cu箔以使其暴露于磁场9秒,并干燥以形成一侧厚度为100 μ m的第一层,并且将Cu箔设置在磁铁下方以呈现Cu箔的与其上形成有第一层的一侧对应的另一侧,并且将用于第一层的负极活性物质浆料涂覆在Cu箔上,同时移动Cu箔以使其暴露于磁场9秒,并干燥以形成一侧厚度为100 μ m的第一层。也就是说,第一层分别形成在Cu箔的彼此对应的两侧上,结果,两侧上的第一层的总厚度为200 μ m。

[0121] 此后,类似于第一层制备工艺,执行包括在第一层上形成用于第二层的负极活性物质浆料、将其暴露于磁场9秒并干燥的工艺两次,以形成总厚度为70 μ m的第二层。

[0122] 在形成第一层和第二层之后,对单面负载水平(L/L)为15mg/cm²的负极执行压制和真空干燥(在0.04atm和140°C下执行)。在制备的负极中,在压制后,形成在两侧上的第一层和第二层的各自的总厚度为140 μ m和45 μ m。即,形成在两侧上的第一层的总厚度为负极活性物质层的总厚度的约76%。

[0123] 将96wt%的LiCoO₂、2wt%的科琴黑和2wt%的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合以制备正极活性物质浆料。将正极活性物质浆料涂覆在Al集流体上,干燥并压制,以制备正极。

[0124] 使用负极和正极以及电解质来制造18650型圆柱形锂二次电池单元,其是容量为550mAh且电流密度为4.70mAh/cm²的全电池。在此,通过使用碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯(50:50体积比)的混合溶剂并在其中溶解1M LiPF₆来制备电解质。

[0125] (示例2)

[0126] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为3500cps的用于第一层的负极活性物质浆料。

[0127] 将96.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和2.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为2000cps的用于第二层的负极活性物质浆料。

[0128] 除了使用用于第一层的负极活性物质浆料和用于第二层的负极活性物质浆料之外,通过与示例1中的步骤相同的步骤制备一侧负载水平为15mg/cm²的负极,该负极在压制和真空干燥之前在两侧上具有厚度为200 μ m的第一层以及在两侧上具有厚度为70 μ m的第二层。在负极中,在压制和真空干燥之后,形成在两侧上的第一层和第二层的各自的总厚度为140 μ m和45 μ m。也就是说,形成在两侧上的第一层的总厚度为负极活性物质层的总厚度的约76%。

[0129] 使用该负极,通过与示例1中的步骤相同的步骤制造锂二次电池。

[0130] (示例3)

[0131] 将97.0wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.5wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为3300cps的用于第一层的负极活性物质浆料。

[0132] 将96.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和2.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为2000cps的用于第二层的负极活性物质浆料。

[0133] 除了使用用于第一层的负极活性物质浆料和用于第二层的负极活性物质浆料之外,通过与示例1中的步骤相同的步骤制备一侧负载水平为15mg/cm²的负极,该负极在压制和真空干燥之前在两侧上具有厚度为202μm的第一层以及在两侧上具有厚度为72μm的第二层。在负极中,在压制和真空干燥之后,形成在两侧上的第一层和第二层的各自的总厚度为143μm和42μm。也就是说,形成在两侧上的第一层的总厚度为负极活性物质层的总厚度的约77%。

[0134] 使用该负极,通过与示例1中的步骤相同的步骤制造锂二次电池。

[0135] (示例4)

[0136] 97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为3100cps的用于第一层的负极活性物质浆料。

[0137] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为2300cps的用于第二层的负极活性物质浆料。

[0138] 除了使用用于第一层的负极活性物质浆料和用于第二层的负极活性物质浆料之外,通过与示例1中的步骤相同的步骤制备一侧负载水平为15mg/cm²的负极,该负极在压制和真空干燥之前在两侧上具有厚度为201μm的第一层以及在两侧上具有厚度为73μm的第二层。在负极中,在压制和真空干燥之后,形成在两侧上的第一层和第二层的各自的总厚度为141μm和43μm。也就是说,形成在两侧上的第一层的总厚度为负极活性物质层的总厚度的约77%。

[0139] 使用该负极,通过与示例1中的步骤相同的步骤制造锂二次电池。

[0140] (示例5)

[0141] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为2700cps的用于第一层的负极活性物质浆料。

[0142] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为2500cps的用于第二层的负极活性物质浆料。

[0143] 除了使用用于第一层的负极活性物质浆料和用于第二层的负极活性物质浆料之外,通过与示例1中的步骤相同的步骤制备一侧负载水平为15mg/cm²的负极,该负极在压制和真空干燥之前在两侧上具有厚度为202μm的第一层以及在两侧上具有厚度为70μm的第二层。在负极中,在压制和真空干燥之后,形成在两侧上的第一层和第二层的各自的总厚度为142μm和43μm。也就是说,形成在两侧上的第一层的总厚度为负极活性物质层的总厚度的约77%。

[0144] 使用该负极,通过与示例1中的步骤相同的步骤制造锂二次电池。

[0145] (示例6)

[0146] 将97.0wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.5wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为2500cps的用于第一层的负极活性物质浆料。

[0147] 将97.0wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.5wt%的羧甲基纤维素

与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为2000cps的用于第二层的负极活性物质浆料。

[0148] 除了使用用于第一层的负极活性物质浆料和用于第二层的负极活性物质浆料之外,通过与示例1中的步骤相同的步骤制备一侧负载水平为15mg/cm²的负极,该负极在压制和真空干燥之前在两侧上具有厚度为200μm的第一层以及在两侧上具有厚度为71μm的第二层。在负极中,在压制和真空干燥之后,形成在两侧上的第一层和第二层的各自的总厚度为141μm和46μm。也就是说,形成在两侧上的第一层的总厚度为负极活性物质层的总厚度的约75%。

[0149] 使用该负极,通过与示例1中的步骤相同的步骤制造锂二次电池。

[0150] (对比示例1)

[0151] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为2300cps的负极活性物质浆料。

[0152] 将Cu箔设置在磁场强度为4000高斯的磁铁下方,并将用于第一层的负极活性物质浆料涂覆在Cu箔上,同时移动Cu箔以使其暴露于磁场9秒,并干燥以形成一侧厚度为135μm的第一层,并将Cu箔设置在磁铁下方以呈现Cu箔的与其上形成有第一层的一侧对应的另一侧,并且将用于第一层的负极活性物质浆料涂覆在Cu箔上,同时移动Cu箔以使其暴露于磁场9秒,并干燥以形成一侧厚度为135μm的第一层。也就是说,第一层分别形成在Cu箔的彼此对应的两侧上,结果,两侧上的第一层的总厚度为270μm。

[0153] 在形成第一层之后,对单面负载水平(L/L)为15mg/cm²的负极执行压制。

[0154] 在制备的负极中,在压制和真空干燥之后,形成在两侧上的第一层的总厚度为185μm。

[0155] 使用该负极,通过与示例1中的步骤相同的步骤制造锂二次电池。

[0156] (对比示例2)

[0157] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为5000cps的用于第一层的负极活性物质浆料。

[0158] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为1800cps的用于第二层的负极活性物质浆料。

[0159] 将Cu箔设置在磁场强度为4000高斯的磁铁下方,并将用于第一层的负极活性物质浆料涂覆在Cu箔上,同时移动Cu箔以使其暴露于磁场12秒,并干燥以形成一侧厚度为100μm的第一层,并将Cu箔设置在磁铁下方以呈现Cu箔的与其上形成有第一层的一侧对应的另一侧,并且将用于第一层的负极活性物质浆料涂覆在Cu箔上,同时移动Cu箔以使其暴露于磁场12秒,并干燥以形成一侧厚度为100μm的第一层。也就是说,第一层分别形成在Cu箔的彼此对应的两侧上,结果,两侧上的第一层的总厚度为200μm。

[0160] 此后,类似于第一层制备工艺,执行包括在第一层上形成用于第二层的负极活性物质浆料、将其暴露于磁场12秒并干燥的工艺两次,以形成总厚度为70μm的第二层。

[0161] 在形成第一层和第二层之后,对单面负载水平(L/L)为15mg/cm²的负极执行压制和真空干燥。在所制备的负极中,在压制之后,形成在两侧上的第一层和第二层的各自的总厚度为140μm和44μm。

[0162] 使用该负极,通过与示例1中的步骤相同的步骤制造锂二次电池。

[0163] (对比示例3)

[0164] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为2000cps的用于第一层的负极活性物质浆料。

[0165] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为1800cps的用于第二层的负极活性物质浆料。

[0166] 将Cu箔设置在磁场强度为4000高斯的磁铁下方,并将用于第一层的负极活性物质浆料涂覆在Cu箔上,同时移动Cu箔以使其暴露于磁场9秒,并干燥以形成一侧厚度为100 μm 的第一层,并将Cu箔设置在磁铁下方以呈现Cu箔的与其上形成有第一层的一侧对应的另一侧,并且将用于第一层的负极活性物质浆料涂覆在Cu箔上,同时移动Cu箔以使其暴露于磁场9秒,并干燥以形成一侧厚度为100 μm 的第一层。也就是说,第一层分别形成在Cu箔的彼此对应的两侧上,结果,两侧上的第一层的总厚度为200 μm 。

[0167] 此后,类似于第一层制备工艺,执行包括在第一层上形成用于第二层的负极活性物质浆料、将其暴露于磁场20秒并干燥的工艺两次,以形成总厚度为70 μm 的第二层。

[0168] 在形成第一层和第二层之后,对单面负载水平(L/L)为15mg/cm²的负极执行压制和真空干燥。在制备的负极中,在压制之后,形成在两侧上的第一层和第二层的各自的总厚度为141 μm 和45 μm 。

[0169] 使用该负极,通过与示例1中的步骤相同的步骤制造锂二次电池。

[0170] (示例7)

[0171] 除了形成在两侧上的第一层和第二层的各自的总厚度为115 μm 和70 μm 之外,通过与示例3中的步骤相同的步骤制备剖面负载水平(L/L)为15mg/cm²的负极。也就是说,形成在两侧上的第一层的总厚度为负极活性物质层的总厚度的约62%。

[0172] 使用该负极,通过与示例3中的步骤相同的步骤制造锂二次电池。

[0173] (示例8)

[0174] 除了形成在两侧上的第一层和第二层的各自的总厚度为128 μm 和57 μm 之外,通过与示例3中的步骤相同的步骤制备剖面负载水平(L/L)为15mg/cm²的负极。也就是说,形成在两侧上的第一层的总厚度为负极活性物质层的总厚度的约69%。

[0175] 使用该负极,通过与示例3中的步骤相同的步骤制造锂二次电池。

[0176] (示例9)

[0177] 除了形成在两侧上的第一层和第二层的各自的总厚度为142 μm 和43 μm 之外,通过与示例3中的步骤相同的步骤制备剖面负载水平(L/L)为15mg/cm²的负极。也就是说,形成在两侧上的第一层的总厚度为负极活性物质层的总厚度的约77%。

[0178] 使用该负极,通过与示例3中的步骤相同的步骤制造锂二次电池。

[0179] *X射线衍射特性的测量

[0180] 将根据示例1至示例9以及对比示例1至对比示例3的锂二次电池在0.1C下充放电两次,并在0.1C下完全放电至2.75V。在充放电之后,通过测量相邻地附着到集流体的部分的XRD来获得第一层的DD值,相邻地附着到集流体的部分通过使用胶带将负极活性物质层从集流体分离而获得。

[0181] 将完全放电的电池单元拆解以获得负极。对于这些负极,使用了利用CuK α 射线作为靶射线的X'Pert (PANalytical B.V.) XRD设备,但是为了改善峰强度分辨率,去除了单色仪设备。在此,在 $2\theta = 10^\circ$ 至 80° 、扫描速度($^\circ/\text{S}$) = 0.06436并且步长为 $0.026^\circ/\text{步}$ 的条件下

进行测量。

[0182] 根据测量的XRD结果,计算整个负极活性物质层的DD值和第一层的DD值,并且结果示于表1中。

[0183] 测量在 $2\theta=26.5\pm 0.2^\circ$ ((002)面)、 $42.4\pm 0.2^\circ$ ((100)面)、 $43.4\pm 0.2^\circ$ ((101)R面)、 $44.6\pm 0.2^\circ$ ((101)H面)、 $54.7\pm 0.2^\circ$ ((004)面)和 $77.5\pm 0.2^\circ$ ((110)面)处示出的峰的面积,在 $2\theta=42.4\pm 0.2^\circ$ ((100)面)、 $43.4\pm 0.2^\circ$ ((101)R面)、 $44.6\pm 0.2^\circ$ ((101)H面)和 $77.5\pm 0.2^\circ$ ((110)面)处示出的峰面积的总和作为 I_a ,在 $2\theta=26.5\pm 0.2^\circ$ ((002)面)、 $42.4\pm 0.2^\circ$ ((100)面)、 $43.4\pm 0.2^\circ$ ((101)R面)、 $44.6\pm 0.2^\circ$ ((101)H面)、 $54.7\pm 0.2^\circ$ ((004)面)和 $77.5\pm 0.2^\circ$ ((110)面)处示出的峰面积的总和作为 $I_{总}$,并且通过这些值计算来获得DD ($I_{总}/I_a$)。结果示于表1中。由于在对比示例1中负极活性物质层是单层,因此负极活性物质层的DD值表示为第一层的DD值,并且总的DD值和第一层的DD值相同。

[0184] 此外,计算 $I_{(004)}/I_{(002)}$ 和 $I_{(110)}/I_{(004)}$,并且结果示于表2中。特别地, $43.4\pm 0.2^\circ$ 处的峰是因为石墨的(101)R面的峰与Cu集流体的(111)面的另一个峰重叠而出现的。

[0185] *倍率-性能特性评价

[0186] 将根据示例1至示例9以及对比示例1至对比示例3的锂二次电池在0.2C、0.5C、1C、1.5C和2.0C中的每个C倍率下充电一次,并测量各自2C倍率与0.2C的容量比。结果示于表1中。

[0187] 表1

	负极活性物质层的DD	第一层的DD	第一层的DD/负极活性物质层的DD (%)	倍率-性能特性 (%) (2C/0.2C)
示例1	60	54	90	75.6
示例2	60	18	30	70.5
示例3	58	23.2	40	72.1
示例4	55	33	60	72.9
示例5	57	39.9	70	75.0
示例6	57	45.6	80	74.9
示例7	60	24	40	71.1
示例8	55	22	40	71.8
示例9	50	20	40	72.1
对比示例1	54	54	100	65.1
对比示例2	55	10.8	20	60.1
对比示例3	54	51.3	95	63.9

[0189] 如表1中所示,与对比示例1至对比示例3相比,其中第一层的DD值对应于负极活性物质层的DD值的约30%至约90%的示例1至示例9表现出优异的倍率性能。

[0190] 表2

	$I_{(004)}/I_{(002)}$	$I_{(110)}/I_{(004)}$
示例1	0.07	0.7
示例2	0.059	0.69
示例3	0.042	0.68
示例4	0.044	0.65
示例5	0.044	0.59
示例6	0.051	0.59

示例7	0.046	0.58
示例8	0.044	0.51
示例9	0.048	0.47
对比示例1	0.045	0.51
对比示例2	0.046	0.35
对比示例3	0.048	0.48

[0192] 如表2中所示,根据示例1至示例9和对比示例1至对比示例3的负极的 $I_{(004)}/I_{(002)}$ 为0.04或更大且0.07或更小,并且根据示例1至示例9和对比示例1至对比示例3的负极的 $I_{(110)}/I_{(004)}$ 为0.3或更大且0.7或更小。

[0193] *BET评价

[0194] 将根据示例1至示例9和对比示例1至对比示例3的锂二次电池单元在0.1C下充放电,并完全放电至3V,然后将其拆解以获得负极。分别使用负极获得各自5cm×5cm尺寸的样品,将这些样品分别切割成0.5cm×0.5cm的尺寸并放入BET样品架中,然后以氮气吸附法测量它们的BET,结果示于表3中。

[0195] 表3

	BET (m ² /g)
示例1	0.71
示例2	0.72
示例3	0.69
示例4	0.70
示例5	0.75
示例6	0.74
示例7	0.70
示例8	0.71
示例9	0.72
对比示例1	0.72
对比示例2	0.71
对比示例3	0.75

[0197] 如表3中所示,根据示例1至示例9以及对比示例1至对比示例3的负极的比表面积也是约0.6m²/g至2.0m²/g。

[0198] *循环寿命特性评价

[0199] 将示例1至示例9以及对比示例1至对比示例3的全电池分别在室温(25℃)下在1.0C、4.4V以及0.1C截止的条件下恒流/恒压充电,暂停5分钟,并且在1.0C和3.0V截止的条件下恒流放电并且暂停5分钟作为一个循环,重复该循环200次。通过计算每次循环的放电容量相对于第一次循环的放电容量的放电容量比来评价取决于充放电循环的容量保持率。

[0200] 结果示于表4中。

[0201] 表4

[0202]

	负极活性物质层的DD	第一层的D	第一层的DD/负极活性物质层的DD (%)	循环特性 (%)
示例1	60	54	90	85.2
示例2	60	18	30	80.2
示例3	58	23.2	40	80.8
示例4	55	33	60	81.1
示例5	57	39.9	70	85.8
示例6	57.1	45.6	80	86.2
示例7	60	24	40	80.8
示例8	55	22	40	80.1
示例9	50	20	40	80.5
对比示例1	54	54	100	75.1
对比示例2	55	10.8	20	74.3
对比示例3	54	51.3	95	73.8

[0203] 如表4中所示,与其中仅形成有第一层的对比示例1以及其中第一层的DD值分别对应于负极活性物质层的DD值的20%和95%的对比示例2和对比示例3相比,其中第一层的DD值对应于负极活性物质层的DD值的30%至90%的示例1至示例6表现出优异的循环寿命特性。

[0204] 虽然已经结合目前被认为是实际的示例实施例描述了本公开,但是将理解的是,发明不限于所公开的实施例,而是相反,旨在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同布置。

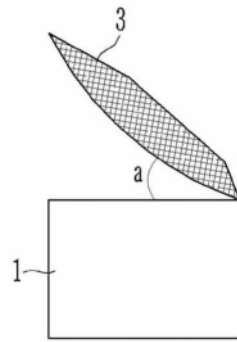


图1

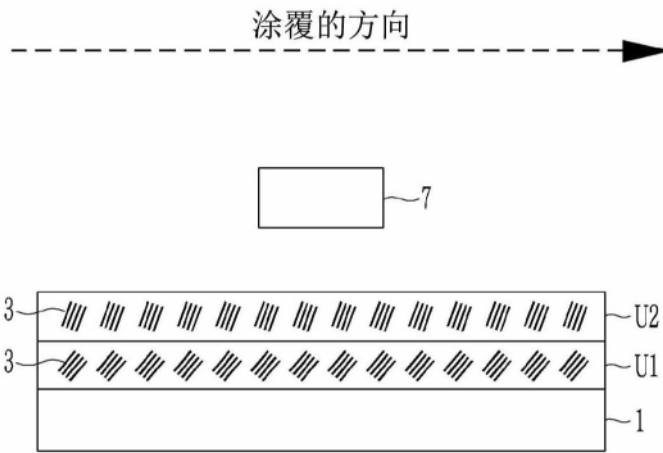


图2

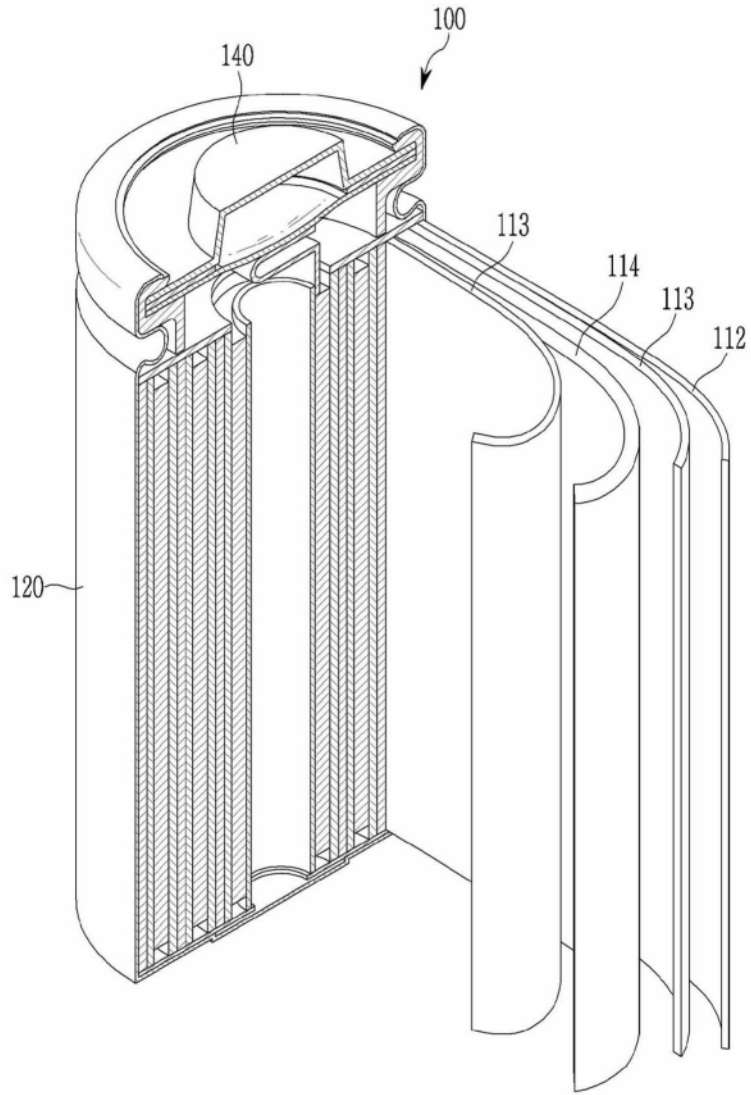


图3