



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112689915 B

(45) 授权公告日 2024.02.27

(21) 申请号 202080005073.3
(22) 申请日 2020.07.27
(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112689915 A
(43) 申请公布日 2021.04.20
(30) 优先权数据
10-2019-0091046 2019.07.26 KR

H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.11
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2020/009867 2020.07.27

(56) 对比文件
CN 105098193 A, 2015.11.25
CN 101882676 A, 2010.11.10
JP 2016058187 A, 2016.04.21
KR 20170014299 A, 2017.02.08
JP 2007280687 A, 2007.10.25
CN 102324493 A, 2012.01.18
CN 108475772 A, 2018.08.31
KR 20180118913 A, 2018.11.01
KR 20160111673 A, 2016.09.27
CN 108539252 A, 2018.09.14
WO 2013014830 A1, 2013.01.31

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/020844 KO 2021.02.04

(73) 专利权人 株式会社LG新能源
地址 韩国首尔

(72) 发明人 金希真 李莹秀

(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 武舫 庞东成

审查员 钟忆青

(51) Int. Cl.
H01M 4/131 (2010.01)

权利要求书2页 说明书11页 附图1页

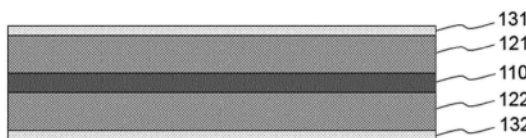
(54) 发明名称

具有改善的热稳定性的二次电池正极及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及锂二次电池用正极,该正极的制备方法,以及包含该正极的锂二次电池。所述锂二次电池用正极包含形成在其最外侧的导电材料含量很低的正极活性材料层,由此所述正极在发生电池内部短路时可具有高热稳定性,并且在应用于二次电池时可实现高功率性质。

100



1. 锂二次电池用正极,所述正极包括:
正极集流体;和形成在所述正极集流体的一个或两个表面上的正极活性材料层,
其中所述正极活性材料层包括:形成为接触所述正极集流体的下正极活性材料层;和形成在所述下正极活性材料层上的上正极活性材料层,
其中,相对于所述下正极活性材料层,所述下正极活性材料层的导电材料含量为0.85重量%至0.95重量%,并且
其中,相对于所述上正极活性材料层,所述上正极活性材料层的导电材料含量为0.05重量%至0.15重量%;
其中,所述下正极活性材料层的截面厚度D1与所述上正极活性材料层的截面厚度D2之比D1:D2为85~97:3~15;
其中,所述上正极活性材料层的截面厚度D2为3至20 μm ;
其中,所述正极活性材料层的总厚度为80至150 μm 。
2. 如权利要求1所述的正极,其中,如果在所述正极集流体的两侧上均形成下正极活性材料层和上正极活性材料层,则位于所述正极集流体的一侧上的上正极活性材料层和下正极活性材料层的厚度和负载量与位于所述正极集流体的另一侧上的上正极活性材料层和下正极活性材料层的厚度和负载量相同或不同。
3. 如权利要求1所述的正极,其中,所述下正极活性材料层的截面厚度D1与所述上正极活性材料层的截面厚度D2之比D1:D2为90~97:3~10,并且
其中,所述上正极活性材料层的截面厚度D2为3-15 μm 。
4. 如权利要求1所述的正极,其中,所述上正极活性材料层使用碳纳米管作为导电材料。
5. 如权利要求1所述的正极,其中,所述正极活性材料层包含具有下述化学式1所示的结构的活性材料组分:
[化学式1]
$$\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$$
$$0.5 < x < 1.3, 0.5 < a < 1, 0 < b < 0.25, 0 < c < 0.25, a + b + c = 1。$$
6. 一种制造权利要求1所述的锂二次电池用正极的方法,所述方法包括:
通过将第一正极活性材料、第一导电材料和第一粘合剂聚合物分散在溶剂中而制备下正极活性材料层用浆料并且通过将第二正极活性材料、第二导电材料和第二粘合剂聚合物分散在溶剂中而制备上正极活性材料层用浆料的步骤;
将所述下正极活性材料层用浆料施加至正极集流体的一个或两个表面的步骤;和
在所述下正极活性材料层用浆料干燥之前或之后在其上施加所述上正极活性材料层用浆料的步骤,
其中,相对于所述下正极活性材料层,所述下正极活性材料层用浆料的导电材料含量为0.85重量%至0.95重量%,并且
其中,相对于所述上正极活性材料层,所述上正极活性材料层用浆料的导电材料含量为0.05重量%至0.15重量%。
7. 如权利要求6所述的方法,其中,如果在所述正极集流体的两个表面均施加所述上正极活性材料层用浆料和所述下正极活性材料层用浆料,则施加在所述正极集流体的一侧上

的上正极活性材料层和下正极活性材料层的厚度和负载量与位于所述正极集流体的另一侧上的上正极活性材料层和下正极活性材料层的厚度和负载量相同或不同。

8. 一种锂二次电池,其包含权利要求1所述的锂二次电池用正极。

具有改善的热稳定性的二次电池正极及其制造方法

技术领域

[0001] 本申请要求基于2019年7月26日递交的韩国专利申请10-2019-0091046号的优先权权益,该韩国专利申请的全部内容通过引用并入本文。

[0002] 本发明涉及二次电池用正极,该正极的制造方法,以及包含该正极的锂二次电池。

背景技术

[0003] 随着技术发展和对移动设备的需求的增加,对二次电池的需求也迅速增加。其中,锂二次电池因其高能量密度和高工作电压以及优异的储存和寿命特性而被广泛用作各种电子产品以及各种移动设备的能源。

[0004] 另外,二次电池作为电动车辆、混合动力电动车辆等(其被提出作为解决现有的使用化石燃料的汽油车和柴油车的空气污染的解决方案)的能源而受到关注。为了用作电动车辆的能源,需要大功率电池。

[0005] 作为提高二次电池的输出特性的方法,具有高能量密度的高含量镍(高Ni)NCM正极活性材料的开发引起关注。但是,应用了高含量镍(高Ni)NCM正极活性材料的二次电池的电池单元的稳定性差,并且由于内部短路而特别容易发生放热反应。

[0006] 因此,需要开发可以提高电池的输出特性而不损害电池单元的稳定性的二次电池用正极活性材料。

发明内容

[0007] [技术问题]

[0008] 本发明旨在解决上述问题,本发明的目的在于提供在内部短路的情况下具有热稳定性的锂二次电池用正极,该正极的制造方法,以及包含该正极的锂二次电池。

[0009] [技术方案]

[0010] 本发明的锂二次电池用正极包括:正极集流体;和形成在所述正极集流体的一个或两个表面上的正极活性材料层,并且所述正极活性材料层包括:形成为接触所述正极集流体的下正极活性材料层;和形成在所述下正极活性材料层上的上正极活性材料层。本文中,相对于所述下正极活性材料层,所述下正极活性材料层的导电材料含量为0.5重量%以上,并且相对于所述上正极活性材料层,所述上正极活性材料层的导电材料含量为0.15重量%以下。

[0011] 在一个实例中,在本发明的锂二次电池用正极中,相对于所述下正极活性材料层,所述下正极活性材料层的导电材料含量为0.85至0.95重量%,并且相对于所述上正极活性材料层,所述上正极活性材料层的导电材料含量为0.05至0.15重量%。

[0012] 在本发明的锂二次电池用正极中,如果在正极集流体的两侧上都形成所述下正极活性材料层和所述上正极活性材料层,则位于所述正极集流体一侧上的上正极活性材料层和下正极活性材料层的厚度和负载量与位于所述正极集流体另一侧上的上正极活性材料层和下正极活性材料层的厚度和负载量相同或不同。

[0013] 在另一个实例中,所述下正极活性材料层的截面厚度(D1)与所述上正极活性材料层的截面厚度(D2)之比为85~97:3~15(D1:D2)。特别地,所述上正极活性材料层的截面厚度D2为3至20 μm 。优选地,所述下正极活性材料层的截面厚度(D1)与所述上正极活性材料层的截面厚度(D2)之比为90~97:3~10(D1:D2),并且所述上正极活性材料层的截面厚度(D2)为3至15 μm 。

[0014] 在一个实例中,所述上正极活性材料层是碳纳米管,其是作为导电材料的针型碳基导电材料。

[0015] 在一个实例中,本发明的锂二次电池用正极的正极活性材料层包含具有下述化学式1所示的结构活性材料组分:

[0016] [化学式1]

[0017] $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$

[0018] ($0.5 < x < 1.3, 0.5 < a < 1, 0 < b < 0.25, 0 < c < 0.25, a+b+c=1$)。

[0019] 本发明还提供了一种制造上述锂二次电池用正极的方法。制造锂二次电池用正极的方法包括:

[0020] 通过将第一正极活性材料、第一导电材料和第一粘合剂聚合物分散在溶剂中而制备下正极活性材料层用浆料、并且通过将第二正极活性材料、第二导电材料和第二粘合剂聚合物分散在溶剂中而制备上正极活性材料层用浆料的步骤;

[0021] 将所述下正极活性材料层用浆料施加至正极集流体的一个或两个表面的步骤;和

[0022] 在所述下正极活性材料层用浆料干燥之前或之后在其上施加所述上正极活性材料层用浆料的步骤。

[0023] 本文中,相对于所述下正极活性材料层,所述下正极活性材料层的导电材料含量为0.5重量%以上,并且相对于所述上正极活性材料层,所述上正极活性材料层的导电材料含量为0.15重量%以下。

[0024] 在制造本发明的锂二次电池用正极的方法中,如果在正极集流体的两个表面均施加正极活性材料层用浆料和下正极活性材料层用浆料,则施加在所述正极集流体一侧上的上正极活性材料层和下正极活性材料层的厚度和负载量与施加在所述正极集流体另一侧上的上正极活性材料层和下正极活性材料层的厚度和负载量相同或不同。

[0025] 在一个实例中,所述下正极活性材料层的截面厚度(D1)与所述上正极活性材料层的截面厚度(D2)之比为85~97:3~15(D1:D2)。

[0026] 另外,本发明提供了包含上述锂二次电池用正极的锂二次电池。所述锂二次电池是具有高镍含量的NCM基锂二次电池。

[0027] [有利效果]

[0028] 根据本发明的二次电池用正极及其制造方法,在应用于二次电池时,在电池内部短路的情况下可提高热稳定性,并且可实现高输出特性。

附图说明

[0029] 图1和图2是分别示意性地显示出本发明的实施方式的锂二次电池用正极的截面的图。

具体实施方式

[0030] 在下文中,将参考附图详细描述本发明。在本说明书和权利要求书中使用的术语和词语不应被解释为限于普通或词典术语,并且发明人可以适当地定义术语的概念以最好地描述其发明。术语和词语应被解释为与本发明的技术思想一致的含义和概念。

[0031] 本文中所用的“下正极活性材料层”是指与正极集流体接触的活性材料层,并且“上正极活性材料层”是指堆叠在下正极活性材料层上并位于电极最外部的活性材料层。

[0032] 本发明提供了一种锂二次电池用正极。所述锂二次电池用正极包括:正极集流体;和形成在所述正极集流体的一个或两个表面上的正极活性材料层,并且所述正极活性材料层具有双层结构,其包括:形成为接触所述正极集流体的下正极活性材料层;和形成在所述下正极活性材料层上的上正极活性材料层。相对于所述下正极活性材料层,所述下正极活性材料层的导电材料含量为0.5重量%以上,并且相对于所述上正极活性材料层,所述上正极活性材料层的导电材料含量为0.15重量%以下。当上正极活性材料层中的导电材料含量超过0.15重量%时,存在无法因本发明中诱发的导电性抑制而防止内部短路的问题。

[0033] 在一个实施方式中,在本发明的锂二次电池用正极中,相对于所述下正极活性材料层,所述下正极活性材料层中的导电材料的含量优选为0.85至0.95重量%。另外,相对于所述上正极活性材料层,所述上正极活性材料层中的导电材料的含量优选为0.05至0.15重量%。

[0034] 在本发明的锂二次电池用正极的结构中,下正极活性材料层和上正极活性材料层依次堆叠在正极集流体的一侧或两侧上。特别是,上正极活性材料层的特征在于导电材料的含量非常少。

[0035] 图1示出了在正极集流体两侧上均堆叠有下正极活性材料层和上正极活性材料层的结构。此处,下正极活性材料层121堆叠在正极集流体110的一侧上,而下正极活性材料层122堆叠在正极集流体110的另一侧上。上正极活性材料层131堆叠在下正极活性材料层121上,而上正极活性材料层132堆叠在下正极活性材料层122上。

[0036] 换言之,在该正极中,下正极活性材料层121和122和上正极活性材料层131和132堆叠在正极集流体110的每侧上。

[0037] 同时,图2示出了下正极活性材料层和上正极活性材料层堆叠在正极集流体的一侧上的结构,并且示出了具有如下结构的正极:下正极活性材料层220堆叠在正极集流体210的一个表面上,并且上正极活性材料层230堆叠在其上。

[0038] 在本发明的一个实施方式中,当制造图1的结构的正极时,正极集流体110上的下正极活性材料层121和122各自的组成被配置为相同,并且在其上的上正极活性材料层131、132的组成也被配置为相同,但是,在满足本发明的导电材料范围时,也可以使各层的组成不同。

[0039] 同时,在制造本发明的图1的正极时,位于正极集流体110一侧上的上正极活性材料层131和下正极活性材料层121的厚度和负载量与位于正极集流体110另一侧上的上正极活性材料层132和下正极活性材料层122的厚度和负载量相同或不同。换言之,上正极活性材料层131和132各自的厚度和负载量可以相同或不同,下正极活性材料层121和122各自的厚度和负载量可以相同或不同。

[0040] 同时,在本发明中,通过将上正极活性材料层中的导电材料的含量控制在非常低

的水平,抑制了相应层的电子导电性。由此,即使电池单元内部短路,也能够减少由于内部短路引起的放热反应,并且能够防止爆炸。另一方面,下正极活性材料层将导电材料的含量维持在常见范围或略高的范围内。由此,下正极活性材料层增加了正极集流体和正极活性材料层之间的电子电导率,并防止了电池性能劣化。

[0041] 在本发明的锂二次电池用正极的结构中,下正极活性材料层和上正极活性材料层依次堆叠在正极集流体的一侧或两侧上,并且上正极活性材料层具有非常薄的厚度。

[0042] 在一个实例中,下正极活性材料层的截面厚度(D1)与上正极活性材料层的截面厚度(D2)之比为85~97:3~15(D1:D2)。在此情况下,正极活性材料层的总厚度为80至150 μm 。

[0043] 特别地,上正极活性材料层的截面厚度(D2)为3至20 μm 、3至15 μm 或3至10 μm 。例如,下正极活性材料层的截面厚度(D1)与上正极活性材料层的截面厚度(D2)之比为90~97:3~10(D1:D2),且上正极活性材料层的截面厚度(D2)为3~15 μm 。

[0044] 如果D1:D2中的D2的比例值小于3或者截面厚度(D2)小于3 μm ,则存在难以显示出本发明的绝缘特性的问题,如果D2的比例值超过15或者截面厚度D2超过20 μm ,则电子导电性极度恶化,这可能导致电池性能下降。

[0045] 在本发明中,上正极活性材料层的截面厚度形成非常小,并且上正极活性材料层抑制相应层的电子导电性。上正极活性材料层的厚度范围不会造成电池单元的性能劣化,同时提供适当水平的绝缘性质。

[0046] 另外,在本发明中,上正极活性材料层和下正极活性材料层可使用球型或针型导电材料作为导电材料。

[0047] 此处,“球型”意味着具有球形颗粒形状,并且平均粒径(D50)为10至500nm,特别是15至100nm或15至40nm。

[0048] 通过用粘合剂填充孔(所述孔为处于混合状态的活性材料颗粒之间的空隙),球型碳基导电材料可以改善活性材料之间的物理接触以降低界面电阻,并且可以提高下正极活性材料层和集流体之间的粘合性。球型碳基导电材料可以包括包含Denka Black的炭黑,例如FX35(Denka)、SB50L(Denka)、Super-P,但不限于此。

[0049] 相对于球型碳基导电材料,存在针型碳基导电材料。此处,术语“针型”意味着如针一样的颗粒形状,例如长径比(长度/直径的值)为50至650,特别是60至300或100至300。针型碳基导电材料可以是碳纳米管(CNT)、气相生长碳纤维(VGCF)、碳纳米纤维(CNF)或它们中的两种以上的混合物。

[0050] 在本发明中,优选将针型碳基导电材料用于正极活性材料层。针型碳基导电材料的电子电导率高于球型碳基导电材料,并且在活性材料层中以包围活性材料表面的形式分散在活性材料之间,由此有利于形成导电网络,从而减少导电材料的含量。另外,由于其不堵塞作为活性材料之间空隙的孔,因此有利于形成孔,从而有利于锂离子的扩散,由此降低扩散阻力。

[0051] 另外,在本发明中,上正极活性材料层包含80重量%以上的作为导电材料的针型碳基导电材料。导电材料的含量基于100重量%的所述层中的导电材料总含量来计算。

[0052] 在本发明的一个实例中,除了导电材料之外,上正极活性材料层和下正极活性材料层还包括正极活性材料和粘合剂聚合物,并且必要时还可以包括本领域常用的正极添加剂。

[0053] 适用于上正极活性材料层和下正极活性材料层的正极活性材料可独立地为含锂氧化物,并且可以相同或不同。可使用含锂过渡金属氧化物作为含锂氧化物。

[0054] 例如,含锂过渡金属氧化物可以是选自 Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.3$)、 Li_xNiO_2 ($0.5 < x < 1.3$)、 Li_xMnO_2 ($0.5 < x < 1.3$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$)、 $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3, 0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c=1$)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3, 0 < y < 1$)、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3, 0 \leq y < 1$)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3, 0 \leq y < 1$)、 $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3, 0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a+b+c=2$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3, 0 < z < 2$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3, 0 < z < 2$)、 Li_xCoPO_4 ($0.5 < x < 1.3$) 和 Li_xFePO_4 ($0.5 < x < 1.3$) 的任一种或两种以上的混合物,并且可用诸如铝(Al)等金属或金属氧化物涂布含锂过渡金属氧化物。此外,除了含锂过渡金属氧化物之外,还可以使用硫化物、硒化物和卤化物。

[0055] 本发明的正极可适用于各种类型的锂二次电池,但优选用于高功率电池。本发明的正极活性材料层适用于高镍含量(高Ni)型NCM电池。

[0056] 在具体实例中,本发明的正极活性材料层包含具有下述化学式1所示的结构活性材料组分:

[0057] [化学式1]

[0058] $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$

[0059] ($0.5 < x < 1.3, 0.5 < a < 1, 0 < b < 0.25, 0 < c < 0.25, a+b+c=1$)。

[0060] 在化学式1中,a值为0.6以上,特别是0.8以上。在上式1中,随着a值增加,b值和/或c值在满足上式1的范围内减小。由此,本发明的锂二次电池用正极适用于高Ni型NCM二次电池。NCM二次电池为例如NCM 622或NCM 811锂二次电池。

[0061] 用于正极的集流体是具有高导电性的金属,并且可以使用正极活性材料浆料容易附着并且在电化学装置的电压范围内没有反应性的任何金属。特别地,用于正极的集流体的非限制性实例包括铝、镍或由其组合制成的箔。

[0062] 正极活性材料层中可包含94.0重量%至98.5重量%的正极活性材料。当正极活性材料的含量满足上述范围时,在制造大容量电池和提供足够的正极导电性或电极材料之间的粘合性方面是有利的。

[0063] 上正极活性材料层和下正极活性材料层中各自使用的粘合剂聚合物可以是本领域常用的粘合剂而没有限制。例如,可使用各类粘合剂,例如聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HFP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、丁苯橡胶(SBR)和羧甲基纤维素(CMC)。

[0064] 粘合剂聚合物的含量与上正极活性材料层和下正极活性材料层中所含的导电材料的含量成比例。这是为了向与活性材料相比粒径较小的导电材料赋予粘合性,因为当导电材料的含量增加时,需要更多的粘合剂聚合物,而当导电材料的含量减少时,可使用更少的粘合剂聚合物。

[0065] 本发明还提供了一种制造上述锂二次电池用正极的方法。

[0066] 在一个实例中,制造锂二次电池用正极的方法包括:

[0067] 通过将第一正极活性材料、第一导电材料和第一粘合剂聚合物分散在溶剂中而制备下正极活性材料层用浆料,并且通过将第二正极活性材料、第二导电材料和第二粘合剂聚合物分散在溶剂中而制备上正极活性材料层用浆料的步骤;

[0068] 将所述下正极活性材料层用浆料施加至正极集流体的一个或两个表面的步骤;和
[0069] 在所述下正极活性材料层用浆料干燥之前或之后在其上施加所述上正极活性材料层用浆料的步骤。

[0070] 此外,在本发明的一个实例中,如果在正极集流体的两个表面均施加正极活性材料层用浆料和下正极活性材料层用浆料,则施加在所述正极集流体一侧上的上正极活性材料层和下正极活性材料层的厚度和负载量与施加在所述正极集流体另一侧上的上正极活性材料层和下正极活性材料层的厚度和负载量相同或不同。

[0071] 换言之,位于集流体两侧上的各上正极活性材料层用浆料的厚度和负载量可以相同或不同,并且各下正极活性材料层用浆料的厚度和负载量也可以相同或不同。

[0072] 此处,相对于所述下正极活性材料层,所述下正极活性材料层用浆料的导电材料含量为0.5重量%以上。另外,相对于所述上正极活性材料层,所述上正极活性材料层的导电材料含量为0.15重量%以下。

[0073] 此外,在制造本发明的锂二次电池用正极的方法中,如果在正极集流体的两个表面上均施加正极活性材料层用浆料和下正极活性材料层用浆料,则施加在所述正极集流体一侧上的上正极活性材料层和下正极活性材料层的厚度和负载量与施加在所述正极集流体另一侧上的上正极活性材料层和下正极活性材料层的厚度和负载量相同或不同。

[0074] 在另一个实例中,下正极活性材料层的截面厚度(D1)与上正极活性材料层的截面厚度(D2)之比为85~97:3~15(D1:D2)。

[0075] 下正极活性材料层和上正极活性材料层的各组分的含量、各层的截面厚度以及其他细节与上述的相同,因此将其省略。

[0076] 同时,在本发明中,在干燥下正极活性材料层浆料之前施加正极活性材料层浆料的涂布方法称为“湿对湿(wet-on-wet)”方法,而在干燥下正极活性材料层浆料之后施加正极活性材料层浆料的涂布方法称为“湿对干(wet-on-dry)”方法。

[0077] 可通过本领域常用的施涂装置(例如槽模头涂布机、辊涂机、刮刀涂布机或挤出涂布机)将上正极活性材料层用浆料和下正极活性材料层用浆料各自独立地依次施涂。或者,通过使用具有两个出口的单涂布头或具有支撑辊或双槽模头的挤出涂布机,可以基本上同时地涂布两个层。

[0078] 当应用湿对湿方法时,在下正极活性材料层用浆料完全干燥之前,施加正极活性材料层用浆料,同时浆料中溶剂的含量为10至40重量%。之后,还可包括将上下浆料在约100至150°C的温度下干燥5分钟至1小时的步骤。

[0079] 当应用湿对干方法时,在下正极活性材料层用浆料完全干燥之后,施加正极活性材料层用浆料。还可包括将下浆料在约100至150°C的温度下干燥5分钟至1小时、然后将上浆料在约100至150°C的温度下干燥5分钟至1小时的步骤。

[0080] 根据本发明的另一个实施方式,提供了一种电化学装置,其包括:包括正极、负极和置于正极和负极之间的隔膜的电极组件;浸渍所述电极组件的非水性电解质;以及含有所述电极组件和非水性电解质的电池盒。

[0081] 负极可包括碳材料、锂金属、硅或锡作为负极活性材料。当使用碳材料作为负极活性材料时,低结晶性碳和高结晶性碳都可以使用。低结晶性碳的代表性实例包括软碳和硬碳。高结晶性碳的代表性实例包括天然石墨、Kish石墨、热解碳、中间相沥青基碳纤维、中碳

微珠、中间相沥青和高温煅烧碳(例如石油或煤焦油沥青衍生焦炭)。

[0082] 用于负极的集流体的非限制性实例包括铜、金、镍或者由铜合金或其组合制成的箔。另外,可以通过堆叠由上述材料制成的基材来使用集流体。

[0083] 另外,负极可包括本领域常用的导电材料和粘合剂。

[0084] 在本发明中,隔膜可由用于锂二次电池的任何多孔基板制成,例如可使用聚烯烃类多孔膜或无纺布,但本发明不特别限于此。

[0085] 聚烯烃类多孔膜的实例包括聚乙烯(例如高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯)以及其中聚烯烃类聚合物(例如聚丙烯、聚丁烯和聚戊烯)各自单独形成或以其混合物形成的膜。

[0086] 除了聚烯烃类无纺布之外,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚萘二甲酸乙二醇酯等可单独使用或作为其混合物的聚合物使用,从而形成无纺布。无纺布的结构可以是由长纤维组成的纺粘无纺布,或者是熔喷无纺布。

[0087] 多孔基板的厚度没有特别限制,可以为5至50 μm ,多孔基板中存在的孔径和孔隙率也没有特别限制,但可以分别为0.01至50 μm 和10至95%。

[0088] 同时,为了提高由多孔基板构成的隔膜的机械强度并抑制正极和负极之间的短路,在多孔基板的至少一个表面上还可包括含有无机颗粒和粘合剂聚合物的多孔涂层。

[0089] 在本发明中,非水性电解质可含有有机溶剂和电解质盐,并且所述电解质盐为锂盐。可使用锂二次电池用电解质中常用的那些作为锂盐而没有限制。例如,可包含选自由 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 和 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 组成的组中的一种或多种作为锂盐的阴离子。

[0090] 作为上述非水性电解质中包含的有机溶剂,可使用锂二次电池用非水性电解质中常用的那些而没有限制,例如可以单独使用或以两种以上组合使用醚、酯、酰胺、直链碳酸酯和环状碳酸酯。其中,作为代表,可包括环状碳酸酯、直链碳酸酯或作为其混合物的碳酸酯化合物。

[0091] 环状碳酸酯化合物的具体实例包括选自由以下物质组成的组中的任一种:碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸1,2-亚丁酯、碳酸2,3-亚丁酯、碳酸1,2-亚戊酯、碳酸2,3-亚戊酯、碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸亚乙酯以及它们的卤化物和它们的混合物。这些卤化物包括例如氟代碳酸亚乙酯(FEC),但不限于此。

[0092] 另外,直链碳酸酯化合物的具体实例包括选自由碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯、碳酸乙甲酯(EMC)、碳酸甲丙酯和碳酸乙丙酯组成的组中的任一种,并且通常可使用其中两种以上的混合物,但不限于此。

[0093] 特别地,在碳酸酯类有机溶剂中,作为环状碳酸酯的碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯是高粘度且具有高介电常数的有机溶剂,使得电解质中的锂盐可更容易离解,如果环状碳酸酯与诸如碳酸二甲酯和碳酸二乙酯等低粘度低介电常数的直链碳酸酯以适当的比例混合,则可制备具有更高的电导率的电解质溶液。

[0094] 另外,作为有机溶剂的醚,可使用选自由二甲醚、二乙醚、二丙醚、甲乙醚、甲丙醚

和乙丙醚组成的组中的任一种或其中两种以上的混合物,但不限于此。

[0095] 有机溶剂中的酯可包括选自由乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯和 γ -己内酯组成的组中的任一种或其中两种以上的混合物,但本发明不限于此。

[0096] 非水性电解质的注入可在电化学装置的制造过程中的适当步骤进行,这取决于制造工艺和最终产品的所需物理性质。换言之,其可以在组装电化学装置之前或在组装电化学装置的最后阶段实施。

[0097] 所述电化学装置包括所有进行电化学反应的装置,具体实例包括所有类型的二次电池、燃料电池、太阳能电池或电容器(例如超级电容器装置)。特别地,在二次电池中,优选锂二次电池,包括锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池。

[0098] 在下文中,将参考实施例详细描述本发明。然而,本发明的实施方式可以修改为各种其他形式,并且本发明的范围不应被解释为限于以下描述的实施方式。提供本发明的实施例是为了向本领域技术人员更充分地描述本发明。

[0099] 在下文中,将通过实施例更详细地描述本发明。然而,说明书中描述的实施方案和附图中描述的构型仅是本发明的最优选实施方式,并不代表本发明的所有技术思想。应当理解,在提交本申请时,可以有各种等同形式和变型代替它们。

[0100] 实施例和比较例

[0101] 实施例1

[0102] 将97.05重量%的作为正极活性材料的NCM($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)、0.95重量%的作为导电材料的碳纳米管(LUCAN-BT1001M, LG Chem, 长径比为100-300)和2.0重量%的作为粘合剂聚合物的聚偏二氟乙烯(KF9700, Kureha)加入作为溶剂的NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)中,从而制备下正极活性材料层121和122用浆料。

[0103] 将97.95重量%的作为正极活性材料的NCM($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)、0.05重量%的作为导电材料的碳纳米管(LUCAN-BT1001M, LG Chem, 长径比为100-300)和2.0重量%的作为粘合剂聚合物的KF9700(Kureha)加入作为溶剂的NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)中,从而制备上正极活性材料层131和132用浆料。

[0104] 以 $500\text{mg}/25\text{cm}^2$ 的负载量将下正极活性材料层121用浆料涂布在由铝箔制成的正极集流体110的一侧上直至厚度为 $60\mu\text{m}$,并且在其上以 $25\text{mg}/25\text{cm}^2$ 的负载量涂布上正极活性材料层131用浆料至厚度为 $3\mu\text{m}$ 。

[0105] 同时,以 $480\text{mg}/25\text{cm}^2$ 的负载量将下正极活性材料层122用浆料涂布在正极集流体110的另一侧上直至厚度为 $55\mu\text{m}$,并且在其上以 $24\text{mg}/25\text{cm}^2$ 的负载量涂布上正极活性材料层132用浆料至厚度为 $3\mu\text{m}$ 。

[0106] 图1示出了制得的正极的堆叠结构。参照图1,在制备的锂二次电池用正极100的结构中,下正极活性材料层121和122和上正极活性材料层131和132依次堆叠在正极集流体110的两侧上。

[0107] 在图1中,下正极活性材料层121和122分别具有相同的浆料组成,而上正极活性材料层131和132也分别具有相同的组成。

[0108] 然而,如在实施例1中,基于所述集流体,一侧(顶面)的负载量和厚度与另一侧(背

面)的负载量和厚度被不同地构造。

[0109] 实施例2

[0110] 将97.1重量%的作为正极活性材料的NCM($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)、0.9重量%的作为导电材料的碳纳米管(LUCAN-BT1001M, LG Chem, 长径比为100-300)和2.0重量%的作为粘合剂聚合物的KF9700(Kureha)加入作为溶剂的NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)中,从而制备下正极活性材料层121和122用浆料。

[0111] 在上正极活性材料层中,将97.9重量%的作为正极活性材料的NCM($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)、0.1重量%的作为导电材料的碳纳米管(LUCAN-BT1001M, LG Chem, 长径比为100-300)和2.0重量%的作为粘合剂聚合物的KF9700(Kureha)加入作为溶剂的NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)中,从而制备上正极活性材料层131和132用浆料。干燥后,以与实施例1相同的方式制备正极。

[0112] 实施例3

[0113] 将97.15重量%的作为正极活性材料的NCM($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)、0.85重量%的作为导电材料的碳纳米管(LUCAN-BT1001M, LG Chem, 长径比为100-300)和2.0重量%的作为粘合剂聚合物的KF9700(Kureha)加入作为溶剂的NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)中,从而制备下正极活性材料层121和122用浆料。

[0114] 在上正极活性材料层中,将97.85重量%的作为正极活性材料的NCM($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)、0.15重量%的作为导电材料的碳纳米管(LUCAN-BT1001M, LG Chem, 长径比为100-300)和2.0重量%的作为粘合剂聚合物的KF9700(Kureha)加入作为溶剂的NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)中,从而制备上正极活性材料层131和132用浆料。干燥后,以与实施例1相同的方式制备正极。

[0115] 比较例1

[0116] 将97.5重量%的作为正极活性材料的NCM($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)、0.5重量%的作为导电材料的碳纳米管(LUCAN-BT1001M, LG Chem, 长径比为100-300)和2.0重量%的作为粘合剂聚合物的聚偏二氟乙烯(KF9700, Kureha)加入作为溶剂的NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)中,从而制备正极活性材料浆料。

[0117] 将该正极活性材料浆料以 $525\text{mg}/25\text{cm}^2$ 加载到由铝箔制成的正极集流体的一侧上并涂布至厚度为 $63\mu\text{m}$,并且以 $504\text{mg}/25\text{cm}^2$ 加载到另一侧上并涂布至厚度为 $58\mu\text{m}$ 。之后,通过真空干燥经涂布的正极活性材料浆料而获得两侧上都具有活性材料层的正极。

[0118] 实验例1:粘合性评价

[0119] 为了评价铝集流体和正极活性材料层之间的粘合性,将上述实施例和比较例中制备的各正极切割成一定尺寸并固定在载玻片上,然后将集流体剥离,并以90度测量剥离强度,由此评价粘合性。此时,使用UTM(通用试验机)测量剥离强度,并且评价结果示于下表1中。

[0120] 表1

[0121]

划分	粘合力(gf/20mm)
实施例1	31.5
实施例2	30.9
实施例3	30.7

比较例1	31.2
------	------

[0122] 参照表1可以看出,形成有双层正极活性材料层的实施例1至3的粘合性等于或优于形成有单层正极活性材料层的比较例1的粘合性。因此可以看出,与比较例相比,本发明的锂二次电池用正极中没有发生粘合性降低。

[0123] 实验例2:高温储存性能评价

[0124] 为了进一步评价,制造了包含实施例和比较例中制备的各正极的锂二次电池。

[0125] 为了制造锂二次电池,将100重量份作为负极活性材料的人造石墨(GT,Zichen(中国))、1.1重量份作为导电材料的炭黑(Super-P)、2.2重量份丁苯橡胶和0.7重量份羧甲基纤维素加入作为溶剂的水中,从而制备负极活性材料浆料,并将该浆料一次性涂布在铜箔上,干燥并压制,从而制备负极。

[0126] 另一方面,使用干法将聚丙烯单轴拉伸以制备具有微孔结构的隔膜,其熔点为165℃,一侧的宽度为200mm。然后将该隔膜置于正极和负极之间以制造电极组件,并将电极组件内置于袋式电池盒中。之后,注入1.5M LiPF₆碳酸酯类电解质溶液以完成电池。

[0127] 评价了二次电池的高温储存性能,结果在下表2中示出(条件为SOC 100,60℃)。

[0128] 具体地,在制备各电池单元后,将电池单元以SOC 100状态充电。将电池单元在60℃的烘箱中放置100天后,通过比较电池单元放置之前的初始电阻和第6周时的电阻,计算出电池单元高温存储期间的电阻增加率(%),从而评价高温储存性能。

[0129] 表2

划分	电阻增加率(%)
实施例1	8.57
实施例2	8.76
实施例3	9.76
比较例1	8.20

[0131] 参照表2,与比较例1相比,证实了形成有双层正极活性材料层的实施例1至3的电阻增加率处于相似的水平上。因此可以看出,与比较例相比,本发明的锂二次电池用正极在一定水平上抑制了高温储存期间的电阻增加。

[0132] 实验例3:内部短路评价

[0133] 对实验例2中制备的各锂二次电池进行内部短路实验。在制备各电池单元之后,将电池单元完全充电至SOC 100的状态。使用针(直径为3mm以下)以80mm/秒的速度穿透各电池单元的中央部分。在针刺穿的状态下,观察各电池单元是否着火或爆炸。

[0134] 在各情况下对五个电池单元进行相同的实验,结果在下表3中示出。

[0135] 表3

划分	是否着火或爆炸
实施例1	X
实施例2	X
实施例3	X
比较例1	0

[0137] 在表3中,在实施例1至3的电池单元中未发生点燃。但是,在比较例1的情况中,在五个电池单元中的一个样本中发生了点燃。可以看出,即使存在内部短路,本发明的锂二次

电池也抑制了内部放热反应,因此没有点燃的风险。

[0138] 以上描述仅是本发明技术思想的示例,并且本发明所属领域的技术人员可以在不脱离本发明的基本特征的情况下进行各种修改和变型。因此,本发明中公开的实施例并非旨在限制本发明的技术思想,而是用于描述本发明,并且本发明的技术思想的范围不受这些实施例的限制。本发明的保护范围应由所附的权利要求书来解释,并且与之等效的范围内的所有技术思想都应被解释为包括在本发明的范围内。

[0139] 附图标记

[0140] 100,200: 锂二次电池用正极

[0141] 110,210: 正极集流体

[0142] 121,122,220: 下正极活性材料层

[0143] 131,132,230: 上正极活性材料层

100

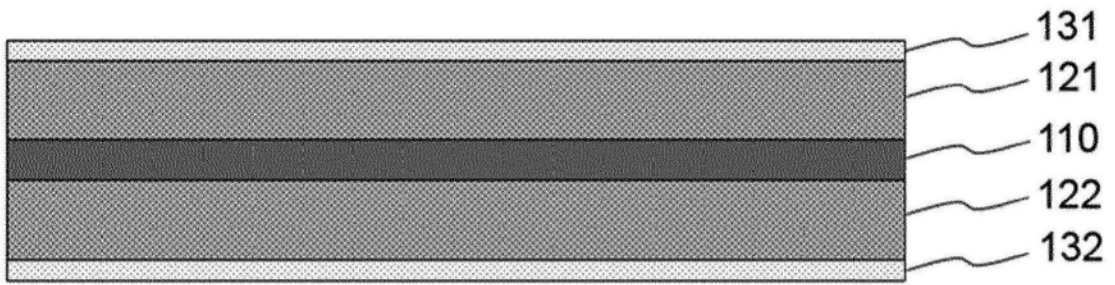


图1

200

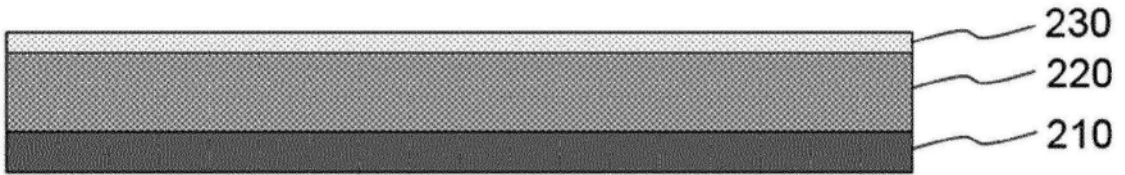


图2