



(10) 申请公布号 CN 116830295 A

(43) 申请公布日 2023.09.29

(21) 申请号 202280012184.6

(22) 申请日 2022.10.28

(30) 优先权数据

10-2021-0146518 2021.10.29 KR

10-2022-0136064 2022.10.21 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2022/016645 2022.10.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/075485 KO 2023.05.04

(71) 申请人 株式会社LG新能源

地址 韩国首尔

(72) 发明人 权五贞 金基雄 安寅究 金民铉

曹玗哲 曹贞根

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司 11006

专利代理师 徐金国

(51) Int.Cl.

H01M 4/1397 (2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

制造用于锂二次电池的阴极的方法、使用其制造的阴极、和包括该阴极的锂二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种用于锂二次电池的正极的制造方法,包括:制备在其中含有磷酸铁锂的正极活性材料层形成在集电器上的正极的步骤;和将有机溶剂吸附至所述正极活性材料层中的步骤,所述有机溶剂包括选自由N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、丙酮、乙醇、碳酸丙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯、和碳酸二甲酯构成的群组中的一者或多个者。

1. 一种用于锂二次电池的正极的制造方法,包括:

制备在其中含有磷酸铁锂的正极活性材料层形成在集电器上的正极的步骤;和
将有机溶剂吸附至所述正极活性材料层中的步骤。

2. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的正极的制造方法,其中所述有机溶剂包括选自自由N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)、异丙醇(isopropyl alcohol)、丙酮、和乙醇构成的群组中的一者或多者。

3. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的正极的制造方法,其中所述有机溶剂包括选自自由碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)、碳酸甲乙酯(methylethyl carbonate, MEC)、碳酸乙甲酯(ethylmethyl carbonate, EMC)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)、和碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)构成的群组中的一者或多者。

4. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的正极的制造方法,其中所述磷酸铁锂是由以下式1表示的化合物:

[式1]



(其中,在所述式中,M包括选自自由Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn、和Y构成的群组中的一种或者两种或更多种元素,X包括选自自由F、S、和N构成的群组中的一种或者两种或更多种元素,且a、b、和x分别是 $-0.5 \leq a \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$, $0 \leq x \leq 0.5$)。

5. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的正极的制造方法,其中所述磷酸铁锂是具有橄榄石晶体结构的 LiFePO_4 。

6. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的正极的制造方法,其中所述磷酸铁锂的平均颗粒直径(D_{50})为 $0.5\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的正极的制造方法,其中所述正极活性材料层进一步包括粘合剂。

8. 根据权利要求7所述的用于锂二次电池的正极的制造方法,其中所述粘合剂包括选自自由聚偏二氟乙烯(PVDF)、丁苯橡胶(SBR)、和羧甲基纤维素(CMC)构成的群组中的一者或多者。

9. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的正极的制造方法,其中相对于所述正极活性材料层的总重量的粘合剂含量为5重量%或更小。

10. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的正极的制造方法,其中将所述有机溶剂吸附至所述正极活性材料层中的工序是将所述有机溶剂直接喷洒至所述正极上或者将所述正极与所述有机溶剂密封在密闭容器中以吸附所述有机溶剂的工序。

11. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的正极的制造方法,其中所述有机溶剂以相对于所述正极活性材料层的总重量的2,000ppm至20,000ppm的比例被吸附。

12. 一种用于锂二次电池的正极,包括:

正极集电器;和

包括磷酸铁锂且形成在所述正极集电器的至少一侧上的正极活性材料层;

其中所述正极活性材料层以相对于所述正极活性材料层的总重量的2,000ppm至20,000ppm的比例包括有机溶剂。

13. 根据权利要求12所述的用于锂二次电池的正极,其中通过所述正极活性材料层与所述集电器之间的90°剥离测试测量的电极粘附强度为10gf/2cm或更大。

14. 根据权利要求12所述的用于锂二次电池的正极,其中所述正极活性材料层与所述正极集电器直接接触。

15. 根据权利要求12所述的用于锂二次电池的正极,其中所述磷酸铁锂的平均颗粒直径为0.5 μm 至3 μm 。

16. 一种锂二次电池,包括权利要求12所述的正极。

制造用于锂二次电池的阴极的方法、使用其制造的阴极、和包括该阴极的锂二次电池

技术领域

[0001] 本申请要求基于2021年10月29日递交的韩国专利申请第10-2021-0146518号和2022年10月21日递交的韩国专利申请第10-2022-0136064号的优先权权益。

[0002] 本发明涉及一种包括磷酸铁锂正极活性材料的用于锂二次电池的正极的制造方法、使用其制造的用于锂二次电池的正极、和包括所述正极的锂二次电池。

背景技术

[0003] 随着技术发展和对于移动装置的需求增加,对于作为能源的锂二次电池的需求正迅速增加。锂过渡金属复合氧化物被用作锂二次电池的正极活性材料,并且在它们之中,通常使用具有高操作电压和优异容量特性的锂钴复合金属氧化物。然而,由于锂钴复合金属氧化物稳定性低且成本高,因而难以大规模生产锂二次电池。

[0004] 相应地,作为取代锂钴复合金属氧化物的材料,发展了锂锰复合金属氧化物、锂镍复合金属氧化物、磷酸铁锂、或类似者。在它们之中,具有橄榄石(olivine)结构的磷酸铁锂具有高体积密度、产生高电位、且具有大约170mAh/g的高理论容量。除此之外,由于处于初始状态的磷酸铁锂对于每个Fe原子包括一个可电化学掺杂的Li,因而其是作为用于锂二次电池的正极活性材料有前景的材料。此外,由于磷酸铁锂含有作为资源丰富且低成本材料的铁,因而其比以上提及的锂钴复合金属氧化物、锂锰复合金属氧化物、或者锂镍复合金属氧化物成本低且毒性低,由此具有对环境污染少的优点。

[0005] 然而,由于磷酸铁锂具有在充电/放电期间其锂嵌入/脱嵌比率低的限制,因而其比具有其他组成的正极活性材料小的颗粒尺寸进行制造。当正极活性材料的颗粒尺寸小时,存在与集电器的粘附强度降低的问题,并且在二次电池的组装过程期间可能因施加至电极的机械振动而发生正极活性材料层的脱嵌。当发生正极活性材料层的脱嵌时,相较于设计容量的二次电池实际测量容量降低,并且存在可能因脱嵌的颗粒而发生精细短路缺陷的问题。常规地,为了解决上述问题,已知增加正极活性材料层中的总粘合剂含量、或者通过藉由增加电极涂布期间的干燥时间来减轻(mitigation)粘合剂迁移(binder migration)而在集电器与活性材料层之间的界面处将粘合剂含量调整至较高作为用于改善电极粘附强度的技术。

[0006] 然而,当活性材料层中的粘合剂含量增加时,存在电极的电阻特性和每体积的能量密度降低的缺点。除此之外,当干燥时间增加时,存在电极和二次电池的生产成本增加的限制。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 本发明有关提供一种用于锂二次电池的正极的制造方法,其能够在制造含有具有小颗粒尺寸的磷酸铁锂正极活性材料的正极时增加正极活性材料层中包括的粘合剂的含

量,并且在没有增加电极的干燥时间的情况下增加电极的粘附强度。

[0009] 除此之外,有关提供一种通过以上制造方法制造且具有优异的电极活性材料层对电极集电器的粘附性的正极和包括所述正极的锂二次电池。

[0010] 技术方案

[0011] 根据本发明的用于二次电池的正极的制造方法可包括:制备在其中含有磷酸铁锂的正极活性材料层形成在集电器上的正极的步骤;和将有机溶剂吸附至所述正极活性材料层中的步骤。

[0012] 在本发明的一个实施方式中,所述有机溶剂可包括选自由N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲亚砜(dimethyl sulfoxide,DMSO)、异丙醇(isopropyl alcohol)、丙酮、和乙醇构成的群组中的一者或多者。

[0013] 在本发明的一个实施方式中,所述有机溶剂可包括选自由碳酸二甲酯(dimethylcarbonate,DMC)、碳酸二乙酯(diethylcarbonate,DEC)、碳酸甲乙酯(methylethylcarbonate,MEC)、碳酸乙甲酯(ethylmethylcarbonate,EMC)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate,EC)、和碳酸丙烯酯(propylene carbonate,PC)构成的群组中的一者或多者。

[0014] 在本发明的一个实施方式中,所述磷酸铁锂可以是由以下式1表示的化合物:

[0015] [式1]

[0016] $\text{Li}_{1+a}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x(\text{PO}_{4-b})\text{X}_b$

[0017] (其中,在所述式中,M包括选自由Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn、和Y构成的群组中的一种或者两种或更多种元素,X包括选自由F、S、和N构成的群组中的一种或者两种或更多种元素,a、b、和x分别是 $-0.5 \leq a \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$, $0 \leq x \leq 0.5$)

[0018] 在本发明的一个实施方式中,所述磷酸铁锂可以是具有橄榄石晶体结构的 LiFePO_4 。

[0019] 在本发明的一个实施方式中,所述磷酸铁锂的平均颗粒直径(D_{50})可以为 $0.5\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ 。

[0020] 在本发明的一个实施方式中,所述正极活性材料层可进一步包括粘合剂。

[0021] 在本发明的一个实施方式中,所述粘合剂可以是选自由聚偏二氟乙烯(PVDF)、丁苯橡胶(SBR)、和羧甲基纤维素(CMC)构成的群组中的一者或多者。

[0022] 在本发明的一个实施方式中,相对于所述正极活性材料层的总重量的粘合剂含量可以为5重量%或更小。

[0023] 在本发明的一个实施方式中,将有机溶剂吸附至所述正极活性材料层中的步骤可包括将所述有机溶剂直接喷洒至所述正极上或者将所述正极与所述有机溶剂密封在密闭容器中以吸附所述有机溶剂的工序。

[0024] 在本发明的一个实施方式中,所述有机溶剂可以相对于所述正极活性材料层的总重量的2,000ppm至20,000ppm的比例被吸附。

[0025] 根据本发明的一个实施方式的正极可包括正极集电器和形成在所述正极集电器的至少一侧上且包括磷酸铁锂的正极活性材料层,并且所述正极活性材料层可以相对于所述正极活性材料层的总重量的2,000ppm至20,000ppm的比例包括有机溶剂。

[0026] 在本发明的一个实施方式中,通过所述正极活性材料层与所述集电器之间的 90°

剥离测试测量的电极粘附强度可以为10gf/2cm或更大。

[0027] 在本发明的一个实施方式中,所述正极活性材料层可与所述正极集电器直接接触。

[0028] 在本发明的一个实施方式中,所述磷酸铁锂的平均颗粒直径(D_{50})可以为0.5 μm 至3 μm 。

[0029] 根据本发明的锂二次电池包括所述正极。

[0030] 有益效果

[0031] 在使用根据本发明制造的正极的情况下,由于正极活性材料层与电极集电器之间的粘附强度高,因而存在防止因在二次电池组装过程期间发生的活性材料的脱嵌而发生诸如容量降低和精细短路之类的缺陷的效果。

[0032] 具体而言,在本发明中,通过使用被很好吸附至活性材料、粘合剂、和集电器的有机溶剂而将有机溶剂分子插置在集电器与活性材料层之间的界面处,粘附强度通过形成原子/分子之间的吸引力而增加。

[0033] 除此之外,由于根据本发明的正极在没有增加粘合剂含量的情况下表现出足够的电极粘附强度,因而二次电池的电阻特性和电极的柔性得到改善。此外,由于在制造正极时在没有增加干燥时间的情况下表现出了足够的电极粘附强度,因而二次电池的制造成本和制造时间可降低。

具体实施方式

[0034] 本说明书和权利要求书中使用的术语和词语不应被解读为受限于常用含义或字典含义,而是应当基于发明人为了以最佳方式描述该发明而已适当定义术语概念的原则用与该发明的技术范围一致的含义和概念进行解读。

[0035] 本文中使用的术语“包括”、“包含”、和“具有”指定说明书中描述的特性、数量、步骤、部件、或者元件、或其组合的存在,并且应当理解的是,并未预先排除存在或添加一个或多个其他特性、数量、步骤、部件、元件、或其组合的可能性。

[0036] 在本发明中,正极活性材料的“颗粒直径 D_n ”表示在按照颗粒直径的体积累积分布的n%点处的颗粒直径。即, D_{50} 是在按照颗粒直径的体积累积分布中50%点处的颗粒直径。 D_{90} 是在按照颗粒直径的体积累积分布中90%点处的颗粒直径。 D_{10} 是在按照颗粒直径的体积累积分布中10%点处的颗粒直径。 D_n 可使用激光衍射法(laser diffraction method)来测量。具体而言,颗粒尺寸分布通过将待测量的粉末分散在分散介质中、将其引入商品可得的激光衍射颗粒尺寸测量设备(例如,Microtrac S3500)、并在颗粒穿过激光束时测量按照颗粒尺寸的衍射图案差异来计算。 D_{10} 、 D_{50} 、和 D_{90} 可通过在测量设备中计算按照颗粒直径的体积累积分布的10%、50%、和90%点处的颗粒直径来测量。

[0037] 在下文中,将详细地描述本发明。

[0038] 根据本发明的用于锂二次电池的正极的制造方法可包括:制备在其中含有磷酸铁锂的正极活性材料层形成在集电器上的正极的步骤;和将有机溶剂吸附至所述正极活性材料层中的步骤。

[0039] 具体而言,根据本发明中的用于锂二次电池的正极的制造方法,在其中正极活性材料层形成在集电器上的正极可通过将含有磷酸铁锂基正极活性材料的用于形成正极活

性材料层的组合物施加在正极集电器的至少一侧上、并将其干燥来制备。

[0040] 用于形成正极活性材料层的组合物可通过将正极活性材料混合或分散至溶剂中来制备。

[0041] 具体而言,正极活性材料可包括具有由下述式1表示的组成的磷酸铁锂。更具体而言,其可包括具有橄榄石晶体结构的 LiFePO_4 。当磷酸铁锂被用作正极活性材料时,存在正极具有高体积密度、可产生高电位、且具有大容量的优点。

[0042] [式1]



[0044] (其中,在所述式中,M包括选自由Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn、和Y构成的群组中的一种或者两种或更多种元素,X包括选自由F、S、和N构成的群组中的一种或者两种或更多种元素,a、b、和x分别是 $-0.5 \leq a \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$, $0 \leq x \leq 0.5$)

[0045] 作为改善包括正极活性材料的正极的粘附强度的反复努力的结果,本发明的发明人发现,正极的粘附强度通过增加将有机溶剂吸附至正极活性材料层中的步骤而大幅增加,这导致了本发明。

[0046] 作为有机溶剂,有机溶剂的类型没有限制,只要其是能够与正极活性材料层中包括的粘合剂、正极活性材料、和集电器形成吸引力的有机溶剂即可。具体而言,用于正极的浆料或锂二次电池的电解液中使用的有机溶剂是优选的。

[0047] 用于正极的浆料中使用的有机溶剂的具体示例可包括选自由N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)、异丙醇(isopropyl alcohol)、丙酮、和乙醇构成的群组中的一者或多者。

[0048] 锂二次电池的电解质中使用的有机溶剂是充当用于与电池的电化学反应相关的离子移动的介质的非水有机溶剂,并且该有机溶剂的具体示例包括酯溶剂,诸如乙酸甲酯(methyl acetate)、乙酸乙酯(ethyl acetate)、 γ -丁内酯(γ -butyrolactone)、 ϵ -己内酯(ϵ -caprolactone);醚溶剂,诸如二丁基醚(dibutyl ether)或四氢呋喃(tetrahydrofuran);酮溶剂,诸如环己酮(cyclohexanone);芳香烃基溶剂,诸如苯(benzene)和氟苯(fluorobenzene);碳酸酯基溶剂,诸如碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)、碳酸甲乙酯(methylethyl carbonate, MEC)、碳酸乙甲酯(ethylmethyl carbonate, EMC)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)、和碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC);醇溶剂,诸如乙醇和异丙醇;腈,诸如R-CN(R是具有2至20个碳原子的直链、支链、或环状烃基,并且可包括具有双键或醚连接的芳香环);酰胺,诸如二甲基甲酰胺;二氧戊环,诸如1,3-二氧戊环;和环丁砜(sulfolane)。在以上示例中,碳酸酯基溶剂是优选的。

[0049] 在本发明中,为了在充电/放电的同时加速磷酸铁锂正极活性材料的锂嵌入/脱嵌的比率,正极活性材料的平均颗粒直径(D_{50})可以为 $0.5\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ 、优选 $0.5\mu\text{m}$ 至 $2.7\mu\text{m}$,且更优选 $0.6\mu\text{m}$ 至 $2.5\mu\text{m}$ 。

[0050] 此外,用于形成正极活性材料层的组合物除正极活性材料之外可进一步包括粘合剂。

[0051] 粘合剂用以改善正极活性材料颗粒之间的附着和正极活性材料与正极集电器之间的粘附强度。具体示例为聚偏二氟乙烯(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、聚乙烯基吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM)、磺化的EPDM、和丁苯橡胶、氟橡胶、或其各种共聚物,并且它们可单独或者以它们中两者或更多者的混合物使用。

[0052] 在以上示例中,聚偏二氟乙烯(PVDF)相较于其他粘合剂在形成有机溶剂与本发明的分子之间的吸引力方面更有利,由此聚偏二氟乙烯(PVDF)作为本发明的正极粘合剂是优选的。

[0053] 粘合剂可以相对于用于形成正极活性材料层的组合物中的固体含量的总重量的5重量%或更小、优选1重量%至5重量%、且更优选2重量%至3.5重量%的量来包括。当粘合剂的含量小于以上范围时,存在电极粘附强度太低的问题,而当粘合剂的含量大于以上范围时,存在二次电池的电阻太高的问题。

[0054] 本发明的用于形成正极活性材料层的组合物可进一步包括诸如导电添加剂、填料、或分散剂之类的一种或多种添加剂。

[0055] 导电添加剂用于改善电极的导电性,并且只要其不在二次电池中导致化学变化且具有电子导电性,则其可没有限制地使用。具体示例包括,例如,炭粉末,诸如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑、或热炭黑;石墨粉末,诸如天然石墨、人工石墨、或石墨;导电纤维,诸如碳纤维、碳纳米管、和金属纤维;导电粉末,诸如氟化碳粉末、铝粉、和镍粉;导电晶须,诸如氧化锌和钛酸钾;导电金属氧化物,诸如氧化钛;导电材料,诸如聚苯撑衍生物,等等,并且它们可单独或者以它们中两者或更多者的混合物使用。

[0056] 导电添加剂可常规地以相对于用于形成正极活性材料层的组合物中的固体含量的总重量的0.3重量%至5重量%、优选0.3重量%至4重量%、且更优选0.5重量%至3.5重量%的量来包括。

[0057] 分散剂用于改善磷酸铁锂基正极活性材料的可分散性,并且其没有限制,只要其是常规使用的分散剂即可,并且例如,可使用水性分散剂或有机分散剂。尽管其没有限制,但可更优选地使用氢化丁腈橡胶(HNBR)。氢化丁腈橡胶(HNBR)表示腈橡胶(NBR)中原始包括的双键通过对丁腈橡胶(NBR)进行氢化而转化为单键。

[0058] 分散剂可以相对于用于形成正极活性材料层的组合物中的固体含量的总重量的0重量%至4重量%、优选0重量%至2重量%、且更优选0.10重量%至1.3重量%的量来包括。

[0059] 在本发明的制造方法中,正极集电器没有特别的限制,只要其具有导电性且不在电池中导致化学变化即可,并且例如,可使用不锈钢、铝、镍、钛、焙烧炭、或者用碳、镍、钛、银等处理的其他表面。

[0060] 除此之外,正极集电器可具有8 μ m至20 μ m的厚度,并且对正极活性材料层的粘附强度可通过在正极集电器的表面上形成细微不平整度来增加。例如,其可以以诸如膜、片、箔、网、多孔材料、泡沫、和无纺织物之类各种形式使用。

[0061] 在本发明的制造方法中,将用于形成正极活性材料层的组合物施加至正极集电器的工序可通过行业中常规使用的方法来执行,但其可通过,例如,使用刮刀(doctor blade)等均匀地分散来执行,或者可通过诸如模具浇铸(die casting)、逗号涂布(comma coating)、丝网印刷(screen printing)等之类的方法来执行。

[0062] 在本发明的制造方法中,施加至正极集电器上的用于形成正极材料层的组合物的干燥工序可按照常规干燥方法,例如,诸如在以上温度范围内的真空加热处理之类的热处

理、或者热空气注入等来执行。

[0063] 在此,干燥工序的温度可以是60℃至130℃、具体地80℃至130℃、更具体地100℃至130℃。当温度在以上范围内时,磷酸铁锂中的水分含量可被最小化,并且制造过程中包括的挥发性组分被充分地除去,由此可防止在电池的充电/放电期间由这些组分导致的副反应和电池特性劣化。

[0064] 除此之外,所需的干燥工序时间可以是5分钟至3小时、具体地5分钟至20分钟、更具体地5分钟至10分钟。所需的干燥工序时间可根据本发明的制造方法而缩短至以上范围。

[0065] 接下来,本发明的制造方法可包括有机溶剂至正极活性材料层的吸附工序。有机溶剂是可以被很好地吸附至活性材料、粘合剂、和集电器的材料,并且其可通过藉由将有机溶剂分子插置在集电器与活性材料层之间的接触界面处而形成原子/分子之间的吸引力来增加电极粘附强度。

[0066] 在本发明的一个实施方式中,所述有机溶剂可以是用于正极浆料的有机溶剂,且更具体而言,其可包括选自由N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)、异丙醇(isopropyl alcohol)、丙酮、和乙醇构成的群组中的一者或多者。

[0067] 在本发明的另一实施方式中,所述有机溶剂可以是构成锂二次电池的电解液的有机溶剂,且更具体而言,其可包括选自由碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)、碳酸甲乙酯(methylethyl carbonate, MEC)、碳酸乙甲酯(ethylmethyl carbonate, EMC)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)、和碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)构成的群组中的一者或多者。碳酸酯基溶剂具有优异的改善粘附强度的效果。

[0068] 当具有与二次电池的电解液相同组分的有机溶剂被选为待被吸附至正极活性材料层的有机溶剂时,存在可省略吸附有机溶剂的工序之后干燥有机溶剂的工序的优点。

[0069] 在本发明的的制造方法中,有机溶剂可以相对于正极活性材料层的总重量的2,000ppm至20,000ppm、优选2,000ppm至10,000ppm、且更优选2,000ppm至4,000ppm的比率被吸附。当吸附量低于以上范围时,改善粘附强度的效果有限,而当吸附量高时,存在与分离膜的粘附强度降低的缺点。

[0070] 具体而言,将有机溶剂吸附至正极活性材料层的步骤可包括将有机溶剂直接喷洒至正极上或者通过将正极与有机溶剂一起密封在密闭容器中并吸附有机溶剂来执行。

[0071] 当有机溶剂通过喷雾喷嘴进行喷洒时,其可以0.01mg/cm²至2mg/cm²、优选0.01mg/cm²至1mg/cm²、更优选0.05mg/cm²至0.5mg/cm²的量进行喷洒。合适量的有机溶剂在其以上喷洒量进行喷洒时可被吸附至正极活性材料层中。除此之外,正极可在室温下在干燥室环境中进行老化,从而施加至表面的有机溶剂可被完全吸附并渗入电极中。

[0072] 或者,包括有机溶剂和正极的Petri培养皿可被放置在密闭容器中、密封、并存储数天,从而密闭容器中挥发的有机溶剂被吸附至正极活性材料层中。

[0073] 如上所述,在将在其中已吸附有有机溶剂的正极、负极、和分离膜进行堆叠的层压体存储在电池的外部材料内部之后,有机溶剂可在注入电解液之前经历干燥工序以便防止电学性质因被吸附的有机溶剂而劣化。然而,当被吸附至正极中的有机溶剂具有与电解液相同的组分时,可省略干燥工序,因为被吸附至正极中的有机溶剂可充当用于离子移动的介质。

[0074] 根据本发明的制造方法制造的正极随着其经历吸附有机溶剂的步骤而在正极活性材料层中包括有机溶剂。正极活性材料层中包括的有机溶剂相对于正极活性材料层的总重量的含量为2,000ppm至20,000ppm。

[0075] 相对于被切割至一定尺寸的正极试样,有机溶剂的含量被定义为通过在使用具有火焰电离检测设备的顶空气相色谱(Headspace Gas Chromatography with flame ionization detection,HS-GC-FID)测量有机溶剂的吸附量三次之后计算平均值而得到的值。

[0076] 当有机溶剂是正极浆料中使用的有机溶剂,诸如NMP时,优选的是有机溶剂的含量为2,000ppm至12,000ppm、2,500ppm至10,000ppm、或者3,000ppm至9,000ppm。

[0077] 当有机溶剂是电解液中使用的有机溶剂时,优选的是有机溶剂的含量可以为2,000ppm至20,000ppm、优选3,000ppm至15,000ppm、且更优选4,000ppm至12,000ppm。

[0078] 根据本发明一个实施方式的正极具有在其中正极活性材料层直接接触正极集电器的结构,并且其可不包括用于改善正极活性材料层与正极集电器之间的粘附强度的单独的层。

[0079] 由于其独特的制造工艺,本发明的正极在正极活性材料层中包括有机溶剂,并且有机溶剂在正极活性材料与集电器之间形成吸引力,由此,其具有改善正极活性材料层与正极集电器之间的接触界面的粘附强度的效果。因此,尽管没有诸如粘合层、粘合剂层、耦连层、或者底漆涂层之类的插置在正极集电器与正极活性材料层之间以改善粘附强度的单独的层,但本发明的正极表现出优异的电极粘附强度,其通过90°剥离测试而被测量为10gf/2cm或更大、优选15gf/2cm或更大。

[0080] 总之,本发明的正极可因增加的粘附强度而改善电池的容量和输出特性,并减少在制造过程中发生的缺陷。

[0081] 本发明提供一种包括上述正极的锂二次电池。

[0082] 锂二次电池包括正极、负极、插置在正极与负极之间的隔板、和非水电解质,并且所述正极如上所述。

[0083] 锂二次电池中的负极可在于负极集电器上制造包括负极活性材料和诸如粘合剂、导电剂、填料、分散剂等之类的可选添加剂的用于形成负极的组合物并将其施加在负极集电器上之后进行制造。在此,负极活性材料没有特别的限制,只要该化合物能够可逆嵌入和脱嵌锂即可。具体示例包括:碳质材料,诸如人工石墨、天然石墨、石墨化碳纤维、无定形碳、和高度结晶碳;能够与锂合金化的金属化合物,诸如Si、Al、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd、Si合金、Sn合金、或Al合金;或者包括金属化合物和碳质材料的复合物。除此之外,作为低结晶碳,可使用软碳(soft carbon)和硬碳(hard carbon);作为高结晶碳,可使用天然石墨、Kish石墨(Kish graphite)、热解碳(pyrolytic carbon)、中间相沥青基碳纤维(mesophase pitch based carbon fiber)、中间相碳微球(mesocarbon microbeads)、中间相沥青(Mesophase pitches)、石油或煤焦油沥青衍生的焦炭(petroleum or coal tar pitch derived cokes)等。它们可单独或者以它们中两者或更多者的混合物使用,并且金属锂薄膜可被用作负极活性材料。

[0084] 除此之外,诸如粘合剂、导电添加剂、填料、和分散剂之类的添加剂可与正极部分中描述的那些相同。

[0085] 同时,负极集电器没有特别的限制,只要其不在电池中导致化学变化且具有高导电性即可。例如,可使用铜、不锈钢、铝、镍、钛、焙烧碳、或者用碳、镍、钛、银或类似者进行表面处理的铜/不锈钢、和铝镉合金、或类似者。

[0086] 除此之外,负极集电器可常规具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度,并且类似于正极集电器,负极活性材料的粘附强度可通过在正极集电器的表面上形成细微不平整度来增加。例如,其可以以诸如膜、片、箔、网、多孔材料、泡沫、和无纺织物之类各种形式使用。

[0087] 同时,在锂二次电池中,可没有限制地使用隔板,只要其已被用作常规二次电池中的隔板即可,并且特别是,对于电解质的离子移动具有低阻力且具有优异的电解质隐藏能力是优选的。具体而言,可使用多孔聚合物膜,例如,由诸如乙烯均聚物、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之类的聚烯烃基聚合物制成的多孔聚合物膜、或者其两层或更多层的层压结构。除此之外,可使用常规的多孔无纺织物,例如,由高熔点玻璃纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维等制成的无纺织物。除此之外,隔板可以是具有 $0.01\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的孔直径和 $5\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ 的厚度的多孔薄膜。

[0088] 此外,电解质可包括有机溶剂和常规用于电解质的锂盐,且没有特别的限制。

[0089] 可没有特别限制地使用有机溶剂,只要其可充当能实现电池的电化学反应中涉及的离子移动的介质即可。

[0090] 具体而言,作为有机溶剂,可使用酯溶剂,诸如乙酸甲酯(methyl acetate)、乙酸乙酯(ethyl acetate)、 γ -丁内酯(γ -butyrolactone)、和 ϵ -己内酯(ϵ -caprolactone);醚溶剂,诸如二丁基醚(dibutyl ether)或四氢呋喃(tetrahydrofuran);酮溶剂,诸如环己酮(cyclohexanone);芳香烃基溶剂,诸如苯(benzene)和氟苯(fluorobenzene);碳酸酯基溶剂,诸如碳酸二甲酯(dimethylcarbonate,DMC)、碳酸二乙酯(diethylcarbonate,DEC)、碳酸甲乙酯(methylethylcarbonate,MEC)、碳酸乙甲酯(ethylmethylcarbonate,EMC)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate,EC)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate,PC)等。

[0091] 在它们之中,碳酸酯基溶剂是优选的,并且可增加电池的充电/放电性能的具有高离子导电性和高介电常数的环状碳酸酯(例如,碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等)、和低粘度直链碳酸酯基化合物(例如,碳酸甲乙酯,碳酸二甲酯、或碳酸二乙酯)的混合物是更优选的。

[0092] 作为锂盐,可使用能够提供锂二次电池中使用的锂离子的任何化合物而没有特别的限制。具体而言,作为锂盐,可使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 等。锂盐优选以约 $0.6\text{mol}\%$ 至 $2\text{mol}\%$ 的浓度包括在电解质中。

[0093] 在电解质中,除了以上电解质组分,出于改善电池寿命特性、抑制电池容量降低、和改善电池放电容量的目的,其可进一步包括一种或多种添加剂,诸如吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、*n*-乙二醇二甲醚(glyme)、六磷酸三酰胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、*N*取代的恶唑烷酮、*N,N*取代的咪唑烷酮、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2-甲氧基乙醇、或三氯化铝。添加剂可以以相对于电解质总重量的 $0.1\text{重量}\%$ 至 $5\text{重量}\%$ 的量包括在电解质中。

[0094] 本发明的锂二次电池可通过将隔板插置在正极与负极之间以形成电极组件来制造,并且电极组件可通过将其插入圆柱形电池壳体或棱柱形电池壳体中、然后注入电解质来形成。或者,在堆叠电极组件之后,其可通过用电解质浸渍、并将所得产物放入电池壳体

中并将其密封来制造。

[0095] 当制造本发明的锂二次电池时,选自由在制造正极中使用的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、丙酮、乙醇、碳酸丙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯、和碳酸二甲酯构成的群组中的一种或多种有机溶剂可通过干燥电极组件来除去。

[0096] 如果具有与在制造正极中使用的有机溶剂相同组分的电极被用作电解质,则可省略干燥电极组件的工序。

[0097] 电池壳体可以是本领域中通常使用的那种,并且根据电池的用途对于外观没有限制,例如,其可以是使用罐的圆柱形、棱柱形、袋(pouch)形、或硬币(coin)形等。

[0098] 由于本发明的锂二次电池稳定地表现出优异的放电容量、输出特性、和容量保持率,因而其可用于诸如移动电话、笔记本计算机、和数码相机之类的便携式装置中、以及诸如混合动力汽车(hybrid electric vehicle,HEV)等之类的电动汽车领域中。

[0099] 在下文中,将详细描述本发明的实施方式,从而本发明所属领域中具有普通技能者可容易地实施。然而,本发明可以多种不同形式实现,且并未受限于以下描述的实施方式。

[0100] 实施例

[0101] 实施例1

[0102] 正极通过下述工序来制造:通过在N-甲基吡咯烷酮溶剂中以95.4:0.8:3.0:0.8的重量比混合平均颗粒直径(D_{50})为 $2\mu\text{m}$ 的 LiFePO_4 正极活性材料、碳纳米管导电材料、聚偏二氟乙烯(PVDF)粘合剂、和氢化丁腈橡胶(HNBR)分散剂来形成用于制备正极的组合物(60重量%的固体含量);均匀地施加至 $15\mu\text{m}$ 厚度的铝薄膜从而正极的比放电容量变为 $2.9\text{mAh}/\text{cm}^2$;并辊压(Roll press)以使正极活性材料层厚度为 $96\mu\text{m}$ 。为了降低制备的正极的水分含量,在 130°C 下进行真空干燥10小时。

[0103] 接下来,通过喷雾喷嘴以 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 的量将碳酸丙烯酯(PC)溶剂喷洒在制备的正极的正极活性材料层表面上以进行均匀地施加。正极在室温下在干燥室环境中老化15分钟,从而施加至表面的全部量的有机溶剂被吸附并渗入电极中。

[0104] 当通过喷雾喷嘴分散的PC全部被吸附至正极中而没有挥发时,全部活性材料层的吸附量为4,000ppm。

[0105] 实施例2

[0106] 以与实施例1中相同的方式制备正极,不同之处在于:丙酮被用作涂布溶剂。

[0107] 实施例3

[0108] 正极通过下述工序来制造:通过在N-甲基吡咯烷酮溶剂中以95.4:0.8:3.0:0.8比例的重量比混合平均颗粒直径(D_{50})为 $2\mu\text{m}$ 的 LiFePO_4 正极活性材料、碳纳米管导电材料、聚偏二氟乙烯(PVDF)粘合剂、和氢化丁腈橡胶(HNBR)分散剂来形成用于制备正极的组合物(固体含量60重量%),然后,均匀地施加至 $15\mu\text{m}$ 厚度的铝薄膜从而正极的比放电容量变为 $2.9\text{mAh}/\text{cm}^2$,并辊压(Roll press)以使正极活性材料层厚度为 $96\mu\text{m}$ 。为了降低制备的正极的水分含量,在 130°C 下进行真空干燥10小时。

[0109] 接下来,将制备的正极和N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂放置在密闭容器中的petri培养皿中、密封、并存储1天,从而密闭容器中挥发的NMP溶剂被吸附至阴极活性材料层中。

[0110] 在以 $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 的尺寸制备实施例3的正极并用具有火焰电离检测设备的顶空气

相色谱 (Headspace Gas Chromatography with flame ionization detection, HS-GC-FID) 测量 NMP 溶剂的吸附量三次之后, 相对于总正极活性材料层的平均值为 2,600ppm。

[0111] 实施例4

[0112] 以与实施例3中相同的方式制备正极, 不同之处在于: 将制备的正极和包括 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶剂的 Petri 培养皿放置在密闭容器中、密封、并存储 5 天。

[0113] 在以 50mm×50mm 的尺寸制备实施例4的正极并用具有火焰电离检测设备的顶空气相色谱 (Headspace Gas Chromatography with flame ionization detection, HS-GC-FID) 测量 NMP 溶剂的吸附量三次之后, 相对于总正极活性材料层的平均值为 8,600ppm。

[0114] 实施例5

[0115] 以与实施例1中相同的方式制备正极, 不同之处在于: 碳酸二甲酯被用作涂布溶剂。

[0116] 比较例1

[0117] 正极通过下述工序来制造: 通过在 N-甲基吡咯烷酮溶剂中以 95.4:0.8:3.0:0.8 比例的重量比混合平均颗粒直径 (D_{50}) 为 2 μ m 的 LiFePO_4 正极活性材料、碳纳米管导电材料、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 粘合剂、和氢化丁腈橡胶 (HNBR) 分散剂来形成用于制备正极的组合物 (固体含量 60 重量%), 然后, 均匀地施加至 15 μ m 厚度的铝薄膜从而在最终制成的正极中正极活性材料层厚度为 96 μ m。为了降低制备的正极的水分含量, 在 130 $^{\circ}\text{C}$ 下进行真空干燥 10 小时。

[0118] 在以 50mm×50mm 的尺寸制备比较例1的正极并用具有火焰电离检测设备的顶空气相色谱 (Headspace Gas Chromatography with flame ionization detection, HS-GC-FID) 测量 NMP 溶剂的吸附量三次之后, 相对于整个正极活性材料层的平均值为 160ppm。

[0119] 比较例2

[0120] 以与比较例1中相同的方式制备正极, 不同之处在于: 蒸馏水被用作涂布溶剂。

[0121] 在以 50mm×50mm 的尺寸制备比较例1的正极并用 Karl fischer 滴定 (titration) 水分测量仪 (Metrohm Co.) 测量 NMP 溶剂的吸附量三次之后, 相对于总正极活性材料层的平均值为 9500ppm。

[0122] [实验例: 粘附强度的评价]

[0123] 在实施例1至5和比较例1至2中比较正极活性材料层与正极集电器之间的制备的正极的粘附强度。

[0124] 具体而言, 将实施例1至5和比较例1至2中制备的正极切割成长度为 150mm 且宽度为 20mm, 并在纵向上将电极的表面附接至长度为 75mm 且宽度为 25mm 的载玻片。也就是说, 将载玻片附接至对应正极的纵向上的位置的一半的区域。然后, 用于评价的样品通过用 2kg 的载荷摩擦辊 (roller) 10 次从而双面胶带均匀地附接来制备。将样品中附接有载玻片的部分固定至通用测试仪器 (Universal Testing Machine, UTM) (LF Plus LLOYD Co.) 的样品台, 并将正极中未附接有载玻片的一半部分连接至 UTM 装置的载荷传感器。

[0125] 在以 100mm/min 的速度移动载荷传感器直至 50mm 的同时, 测量施加至载荷传感器的载荷。此时, 在整个驱动过程的 20mm 至 40mm 之间的间隔中测量的载荷的最小值被测量为每个样品的电极粘附强度 (gf/2cm)。在对每个正极总计 5 次评价之后, 平均值示出在下表 1 中。

[0126] [表1]

[0127]		施加的溶剂	相较于活性材料层的溶剂施加量	电极粘附强度 (gf/2cm)
[0128]	实施例 1	PC	4000 ppm	20
	实施例 2	丙酮	4000 ppm	16
	实施例 3	NMP	2600 ppm	15
	实施例 4	NMP	8600 ppm	22
	实施例 5	碳酸二甲酯	4000 ppm	24
	比较例 1	-	160 ppm NMP	7
	比较例 2	H ₂ O	9500 ppm	6

[0129] 实验的结果示出,实施例1至5的正极具有与比较例1至2的正极相比显著更高的粘附强度。在比较例1的情况下,不同于本发明,有机溶剂未被吸附至正极活性材料层中,由此电极粘附强度差。由于比较例2的蒸馏水具有低的与PVDF粘合剂的分子间吸引力,因而电极粘附强度的效果低。