



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103210526 B

(45)授权公告日 2016.08.03

(21)申请号 201280003639.4

(22)申请日 2012.04.04

(30)优先权数据

10-2011-0030665 2011.04.04 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.05.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2012/002537 2012.04.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/138127 KO 2012.10.11

(73)专利权人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 吴松泽 张诚均 朴信英 黄善贞

林振馨 郑根昌 金信奎 崔正锡

安根完

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 杨海荣 穆德骏

(51)Int.Cl.

H01M 4/13(2006.01)

H01M 4/525(2006.01)

H01M 4/505(2006.01)

H01M 4/48(2006.01)

H01M 10/052(2006.01)

(56)对比文件

CN 101038960 A,2007.09.19,

CN 101110473 A,2008.01.23,

KR 10-2009-0119447 A,2009.11.19,

US 2009/0325041 A1,2009.12.31,

审查员 朱碧玉

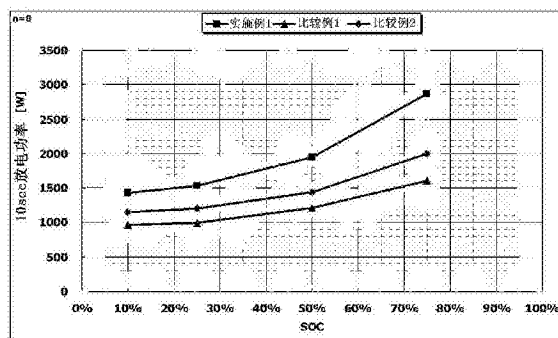
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

用于改善输出的锂二次电池用正极材料和包含其的锂二次电池

(57)摘要

本发明涉及一种用于改善输出的正极活性材料和包含其的锂二次电池。更特别地,本发明涉及高容量正极活性材料和包含其的锂二次电池,其中将粒子具有不同形状和粒度的石墨和导电碳作为导电材料同时涂布至具有层状结构并由如下化学式1表示的3成分体系含锂金属氧化物和具有橄榄石结构的LiFePO₄的混合正极活性材料,由此改善3成分体系锂金属氧化物的高电阻和电导率不足,所述高电阻和电导率不足是由所述由如下化学式1表示的3成分体系含锂金属氧化物与具有橄榄石结构的LiFePO₄之间的粒度和表面积之差造成的。由此,可以改善包含所述两种材料的所述正极活性材料的低输出的问题,同时所述正极活性材料具有宽的可利用SOC区域。[化学式1]Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_{1-x-y}O₂,0≤a<0.5,0<x<1,0<y<0.5。



1. 一种锂二次电池用正极材料,包含:

混合正极活性材料,包含由如下化学式1表示的具有层状结构的3成分体系含锂金属氧化物、和由如下化学式2表示的具有橄榄石结构的金属氧化物;以及

粒子形状和粒度相互不同的两种以上导电材料,

[化学式1] $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, $0 \leq a < 0.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 0.5$

[化学式2] $\text{A}_x\text{M}_y\text{M}'_z\text{XO}_4$

其中,A为选自碱金属中的至少一种,M和M'为选自过渡金属元素中的至少一种,X为选自P、Si、S、As、Sb及其组合中的任一种,且 $x+y+z=2$,

其中所述化学式1的3成分体系含锂金属氧化物的粒度大于所述化学式2的金属氧化物的粒度,使得所述化学式1的3成分体系含锂金属氧化物的表面积为 $0.3\text{m}^2/\text{g} \sim 1\text{m}^2/\text{g}$,而所述化学式2的金属氧化物的表面积为 $10\text{m}^2/\text{g} \sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 。

2. 如权利要求1所述的锂二次电池用正极材料,其中所述具有层状结构的3成分体系含锂金属氧化物的化学式1具有如下条件: $0 \leq a < 0.2$, $0 < x < 0.8$, $0 < y < 0.5$ 。

3. 如权利要求1所述的锂二次电池用正极材料,其中所述由化学式1表示的3成分体系含锂金属氧化物由如下化学式表示: $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,其中 $0 \leq a < 0.2$ 。

4. 如权利要求1所述的锂二次电池用正极材料,其中所述由化学式2表示的具有橄榄石结构的金属氧化物由如下化学式表示: LiMP_4 ,其中M为选自Fe、Co、Ni和Mn中的至少一种。

5. 如权利要求1所述的锂二次电池用正极材料,其中所述由化学式2表示的具有橄榄石结构的金属氧化物由如下化学式表示: LiFePO_4 。

6. 如权利要求1所述的锂二次电池用正极材料,其中相对于所述由化学式2表示的具有橄榄石结构的金属氧化物与所述由化学式1表示的3成分体系含锂金属氧化物的混合正极活性材料的总重量,以5重量%~50重量%的比率包含所述由化学式2表示的具有橄榄石结构的金属氧化物。

7. 如权利要求1所述的锂二次电池用正极材料,其中相对于所述由化学式2表示的具有橄榄石结构的金属氧化物与所述由化学式1表示的3成分体系含锂金属氧化物的混合正极活性材料的总重量,以10重量%~40重量%的比率包含所述由化学式2表示的具有橄榄石结构的金属氧化物。

8. 如权利要求1所述的锂二次电池用正极材料,其中所述粒子形状和粒度相互不同的两种以上导电材料由具有板状形状的石墨和具有圆形形状的导电碳形成。

9. 如权利要求1所述的锂二次电池用正极材料,其中相对于所述锂二次电池用正极材料的总重量,所述粒子形状和粒度相互不同的两种以上导电材料的含量为0.5重量%~15重量%。

10. 如权利要求8所述的锂二次电池用正极材料,其中所述导电碳包括:选自乙炔黑、科琴黑、槽法碳黑、炉黑、灯黑和夏黑中的碳黑;或具有石墨烯或石墨晶体结构的材料。

11. 如权利要求1所述的锂二次电池用正极材料,其中所述混合正极活性材料还包含选自如下的至少一种含锂金属氧化物:锂锰尖晶石、以及其中将其他元素置换或掺杂到所述锂锰尖晶石中所得的氧化物。

12. 如权利要求11所述的锂二次电池用正极材料,其中所述其他元素为选自如下的任一种元素或两种以上元素:Al、Mg、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、V、Ti、Cu、B、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、W

和Bi。

13. 如权利要求11所述的锂二次电池用正极材料,其中基于所述混合正极活性材料的总重量,以50重量%以下包含所述含锂金属氧化物。

14. 一种二次电池用正极,包含根据权利要求1所述的锂二次电池用正极材料。

15. 一种锂二次电池,包含根据权利要求14所述的二次电池用正极。

16. 如权利要求15所述的锂二次电池,其中所述锂二次电池用作电池模块的单元电池,所述电池模块作为中型或大型装置的电源。

用于改善输出的锂二次电池用正极材料和包含其的锂二次电池

技术领域

[0001] 本申请要求2011年4月4日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请10-2011-0030665号的优先权,通过参考将其完整内容并入本文中。

[0002] 本文中公开的本发明涉及用于改善输出特性的锂二次电池用正极活性材料和包含所述正极活性材料的锂二次电池。

背景技术

[0003] 随着对移动装置的技术发展和需求的增加,作为能源的二次电池的需求急剧增长。在二次电池中,具有高能量密度和电压、长循环寿命和低自放电率的锂二次电池已经商业化并被广泛使用。此外,随着人们对环境问题的日益关注,对于电动车辆、混合动力车辆等已经进行了大量研究,其可取代使用化石燃料(这是空气污染的一个主因)的车辆如汽油车辆、柴油车辆等。近来,正在对使用具有高能量密度和放电电压的锂二次电池作为电动车辆、混合动力车辆等的电源进行积极研究且锂二次电池部分处于商业化阶段。

[0004] 特别地,对开发用于电动车辆的大容量锂二次电池的正极材料进行了广泛研究以代替当前所使用的 LiCoO_2 。

[0005] 在作为现有典型正极材料的 LiCoO_2 的情况中,在能量密度的提高和输出特性的实际应用方面 LiCoO_2 已经达到了其极限,且特别地,当将 LiCoO_2 用于高能量密度应用领域中时,由于结构不稳定性而使其结构在高充电状态下发生变化、且结构中的氧放出从而与电池中的电解质发生放热反应,从而主要造成电池爆炸。由此,为了改善 LiCoO_2 的不稳定性,已经考虑使用含锂的锰氧化物和含锂的镍氧化物(LiNiO_2)如具有层状晶体结构的 LiMnO_2 、具有尖晶石晶体结构的 LiMn_2O_4 等。近来,对Ni、Mn和Co的3元体系层状氧化物的应用进行了大量研究。

[0006] 作为在3成分体系层状氧化物中最典型的层状氧化物的表示为化学式 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 的氧化物,随实施充电时的充电深度而从 Ni^{2+} 变为 Ni^{3+} 或 Ni^{4+} 。然而,与稳定的 Ni^{2+} 不同, Ni^{3+} 或 Ni^{4+} (尤其是 Ni^{4+})由于不稳定性而损失晶格氧,从而被还原成 Ni^{2+} ,且晶格氧与电解质反应而改变电极的表面品质或提高电极表面的电荷转移阻抗,从而降低容量或劣化高倍率性能。

[0007] 为了改善3成分体系层状氧化物的不稳定性的局限,用于将具有现有橄榄石结构的金属氧化物与3成分体系的正极活性材料混合的技术是已知的。

[0008] 特别地,使用Fe的具有橄榄石结构的 LiFePO_4 正极材料因为晶体结构的稳定性和Fe的低成本而已经成为焦点。由此,已经提出将具有上述优势的 LiFePO_4 和3成分体系层状氧化物的混合物作为具有改善稳定性的正极活性材料。

[0009] 然而,在含有具有橄榄石结构的 LiFePO_4 和3成分体系层状氧化物的混合物的正极活性材料的情况中,当与仅单独应用相同的3成分体系层状氧化物自身相比时,即使在相同的开路电压(OCV)的状态下,正极活性材料仍具有更高的电阻。由此,尽管具有成本低和稳

定性高的优势,但是含有具有橄榄石结构的 LiFePO_4 和3成分体系层状氧化物的混合物的正极活性材料仍由于电导率低而具有低输出特性。因此,满足所要求的输出的充电状态(SOC)的区域窄,由此可利用的SOC区域会受到限制。

[0010] 为了改善含有具有橄榄石结构的金属氧化物和具有层状结构的3成分体系金属氧化物的混合物的正极材料的局限,已经尝试通过添加大量导电材料以降低电阻而对混合正极材料进行改善。然而,当添加大量导电材料时,即使可以降低活性材料的比率而明显降低能量密度,混合正极材料仍依旧具有高电阻。因此,输出特性降低的局限、以及受限的可利用SOC区域依旧存在。

[0011] 对于使用锂二次电池作为电动车辆的中型到大型二次电池,低输出特性是要解决的问题。因此,迫切需要对在保持高输出的同时具有宽的可利用SOC区域的二次电池进行研究。

发明内容

[0012] 技术问题

[0013] 因此,为了解决上述局限,本申请的发明人进行了深入研究和各种实验而注意到,即使向具有橄榄石结构的金属氧化物和具有层状结构的3成分体系金属氧化物的混合正极活性材料添加大量导电材料,仍不能提高电导率,且此外,当与仅使用3成分体系相比时,仅提高了电阻。此外,当同时涂布粒度和形状相互不同的两种以上导电材料以作为导电材料时,可提高包含所述两种以上导电材料的混合正极材料的电导率,由此,可降低电阻而提高锂二次电池用正极材料的输出特性。

[0014] 技术方案

[0015] 本发明的实施方式提供一种锂二次电池用正极材料,包含:

[0016] 混合正极活性材料,包含由如下化学式1表示的具有层状结构的3成分体系含锂金属氧化物和由如下化学式2表示的具有橄榄石结构的金属氧化物;以及

[0017] 粒子形状和粒度相互不同的两种以上导电材料。

[0018] [化学式1] $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, $0 \leq a < 0.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 0.5$

[0019] [化学式2] $\text{A}_x\text{M}_y\text{M}'_z\text{XO}_4$

[0020] (其中,A为选自碱金属中的至少一种,M和M'为选自过渡金属元素中的至少一种,X为选自P、Si、S、As、Sb及其组合中的任一种,且 $x+y+z=2$)。

[0021] 所述具有层状结构的3成分体系含锂金属氧化物的化学式1可具有如下条件: $0 \leq a < 0.2$, $0 < x < 0.8$, $0 < y < 0.5$ 。

[0022] 所述由化学式1表示的3成分体系含锂金属氧化物可以由如下化学式表示: $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($0 \leq a < 0.2$)。

[0023] 所述由化学式2表示的具有橄榄石结构的金属氧化物可以由如下化学式表示: LiMPO_4 (其中M为选自Fe、Co、Ni和Mn中的至少一种),优选 LiFePO_4 。

[0024] 相对于所述由化学式2表示的具有橄榄石结构的金属氧化物与所述由化学式1表示的3成分体系含锂金属氧化物的混合正极活性材料的总重量,可以以约5重量%~约50重量%的比率包含所述由化学式2表示的具有橄榄石结构的金属氧化物。

[0025] 相对于所述由化学式2表示的具有橄榄石结构的金属氧化物与所述由化学式1表

示的3成分体系含锂金属氧化物的混合正极活性材料的总重量,可以以约10重量%~约40重量%的比率包含所述由化学式2表示的具有橄榄石结构的金属氧化物。

[0026] 所述粒子形状和粒度相互不同的两种以上导电材料可以由石墨和导电碳形成。

[0027] 相对于所述锂二次电池用正极材料的总重量,所述粒子形状和粒度相互不同的两种以上导电材料的含量可以为约0.5重量%~约15重量%。

[0028] 所述导电碳可包括:碳黑如碳黑、乙炔黑、科琴黑、槽法碳黑、炉黑、灯黑、夏黑等;或具有石墨烯或石墨晶体结构的材料。

[0029] 所述混合正极活性材料可还包含选自如下的至少一种含锂金属氧化物:锂锰尖晶石和其中将其他元素置换或掺杂到所述锂锰尖晶石中所得的氧化物。

[0030] 所述其他元素可以为选自如下的任一种元素或两种以上元素:Al、Mg、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、V、Ti、Cu、B、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、W和Bi。

[0031] 基于所述混合正极活性材料的总重量,可以以约50重量%以下包含所述含锂金属氧化物。

[0032] 本发明的其他实施方式提供包含所述锂二次电池用正极材料的二次电池用正极。

[0033] 本发明的还其他实施方式提供包含所述二次电池用正极的锂二次电池。所述锂二次电池可用作电池模块的单元电池,所述电池模块作为中型或大型装置的电源。此处,所述中型或大型装置可包括:电动工具;电动车辆,包括电动车辆(EV)、混合动力车辆(HEV)和插电式混合动力车辆(PHEV);电动双轮车辆,包括电动自行车和电动滑板车;电动高尔夫球车;电动卡车;以及电动商用车辆或者电力存储系统。

[0034] 有益效果

[0035] 根据本发明的正极活性材料可提供3成分体系层状氧化物和具有橄榄石结构的金属氧化物的混合正极材料,其中利用粒度和形状相互不同的两种以上导电材料同时对所述混合正极材料进行涂布以使得所述混合正极材料内的粒子可具有均匀的电导率。因此,所述混合正极材料的电阻会下降且输出特性会提高,从而提供具有宽的可利用SOC区域的正极活性材料和包含所述正极活性材料的锂二次电池。

[0036] 具体地,当将根据本发明的锂二次电池用作用于电动车辆的电源的中型或大型电池时,可将所述锂二次电池用作能够充分满足诸如期望的输出特性、容量和稳定性的条件的中型或大型锂二次电池。

附图说明

[0037] 图1是显示根据实施例和比较例的锂二次电池的输出随SOC变化的图。

具体实施方式

[0038] 本发明提供一种锂二次电池,所述锂二次电池包含具有层状结构的3成分体系含锂金属氧化物(下文中称作“3成分体系”)和具有橄榄石结构的金属氧化物(下文中称作“橄榄石”)的混合正极材料,其中所述混合正极材料同时涂布有粒度和形状相互不同的石墨和导电碳作为导电材料。

[0039] 现在将对本发明的例示性实施方式进行详细说明。

[0040] 在根据本发明的正极活性材料中包含的3成分体系可由如下化学式1表示。

[0041] [化学式1] $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, $0 \leq a < 0.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 0.5$

[0042] 由化学式1表示的3成分体系含锂金属氧化物可由如下化学式表示: $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, $0 \leq a < 0.2$, $0 < x < 0.8$, $0 < y < 0.5$, 特别地, $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($0 \leq a < 0.2$) (其中, $x=y=1/3$)。

[0043] 在3成分体系含锂金属氧化物中, 如上所述, 由于3成分体系的运行电压在其下端明显提高, 所以在低SOC区域中输出会明显下降, 从而大大限制可利用的SOC区域。由此, 仅单独使用3成分体系作为正极材料会存在局限。

[0044] 为了改善3成分体系含锂金属氧化物的不稳定性的局限, 本发明提供一种混合正极材料, 其中将具有稳定结构的橄榄石和3成分体系相互混合。

[0045] 为了改善3成分体系的不稳定性, 所述橄榄石可由如下化学式2表示。

[0046] [化学式2] $\text{A}_x\text{M}_y\text{M}'_z\text{XO}_4$

[0047] (其中, A为选自碱金属中的一种或多种, M和M'为选自过渡金属元素中的一种或多种, X为选自P、Si、S、As、Sb及其组合中的任一种, 且 $x+y+z=2$)。

[0048] 所述橄榄石可以由如下化学式表示: LiMPO_4 (其中, M为选自Fe、Mn、Co和Ni中的一种或多种)。此外, 为了确保在3V范围内的放电输出, 所述橄榄石可以由如下化学式表示: LiFePO_4 。此处, LiFePO_4 可具有相对低的充电电位、稳定的晶体结构和低成本。

[0049] 所述橄榄石具有约170mAh/g的平均理论容量和约3.4V的标准还原电位。该电压不会太高而使得电解质分解, 但可以保持能量密度。

[0050] 相对于其中将由化学式1表示的3成分体系与橄榄石混合的混合正极材料的总量, 所述橄榄石的含量可以为约5重量%~约50重量%, 更优选地, 橄榄石的含量可以为约10重量%~约40重量%。

[0051] 如果橄榄石的含量小于约5重量%, 则可能由于橄榄石的含量太小而难以在低SOC区域中实现改善的输出帮助和稳定性。另一方面, 如果橄榄石的含量大于50重量%, 则可能由于能量密度低而难以得到具有高能量的单电池。

[0052] 通常, 3成分体系和橄榄石的混合正极材料包含导电材料以提高电导率低的橄榄石的电导率和混合正极材料的总电导率。然而, 本申请的发明人确认了如下局限: 当通过一般方法将导电材料添加至3成分体系和橄榄石的混合正极材料中时, 所述混合正极材料的电导率改善效果不足。此外, 本发明人确认了如下局限: 在相同的开路电压(OCV)下, 3成分体系和橄榄石的混合正极材料具有与仅包含相同3成分体系的正极材料相比电阻相对高的电压带(voltage band)。即使添加至混合正极材料的导电材料的量增大, 仍同样如此。

[0053] 本申请的发明人进行了深入研究和各种实验从而弄清, 造成3成分体系和橄榄石的混合正极材料的电阻高且电导率低的原因是由于混合的3成分体系和橄榄石的粒度或表面积之差大。

[0054] 即, 当混合成分的粒度或表面积之差大时, 涂布的导电材料会集中到具有相对大表面积的任一成分内。因此, 导电材料分布相对较少的其他成分的电阻比单一成分的电阻高而降低电导率。即使连续提高导电材料的量, 这种现象也同样如此。

[0055] 特别地, 在3成分体系和橄榄石的混合正极材料的情况中, 橄榄石的粒度小于3成分体系的粒度。即, 3成分体系的表面积为约 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $1\text{m}^2/\text{g}$, 但橄榄石的平均表面积为约 $10\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $40\text{m}^2/\text{g}$ 。由此, 在两种成分之间产生约20倍~约50倍的表面积之差。

[0056] 由此,在包含其间的表面积之差大的成分的混合正极材料的情况中,由于添加的导电材料仅选择性地存在于橄榄石周围,所以即使连续添加大量导电材料,未被导电材料涂布的3成分体系的电导率仍会进一步劣化。由此,混合正极材料的电导率总体上会下降而明显提高电阻。

[0057] 由此,根据本发明,为了提供其中将导电材料均匀分布在3成分体系和橄榄石的混合正极材料内而不是集中到任一种成分内以提高电导率的3成分体系和橄榄石的混合正极材料,可添加粒度和形状相互不同的两种以上导电材料以作为导电材料。

[0058] 在本发明的例示性实施方式中,所述两种以上导电材料可以为同时应用具有圆形形状的导电碳和具有板状形状的石墨的材料。即,当同时应用粒度和形状相互不同的导电材料如圆形形状的导电碳和板状形状的石墨时,可防止导电材料集中到构成混合正极材料的任一种成分内,并可以将导电材料均匀涂布在混合正极材料内。另外,由于导电材料不是仅分布在3成分体系和橄榄石的表面上,而是也充分分布在两种材料之间的接触部分上,所以可充分形成3成分体系与橄榄石之间的导电通道。

[0059] 由此,可以提高混合正极材料的电导率并降低其电阻,从而提高输出。

[0060] 为了制造作为本发明例示性实施方式的混合正极材料而应用的导电碳和石墨没有特别限制,只要它们具有优异的电导率且还具有不会在二次电池的内部环境中造成其他反应或在相应电池中造成化学变化的传导率即可。

[0061] 特别地,所述石墨不限于天然石墨、人造石墨等。所述导电碳可包括具有高电导率的碳基材料。例如,导电碳可包括:碳黑如碳黑、乙炔黑、科琴黑、槽法碳黑、炉黑、灯黑、夏黑等;或者具有石墨烯或石墨晶体结构的材料。然而,本发明不限于此。根据需要,导电碳可包含具有高电导率的导电聚合物。

[0062] 此处,当其中将石墨和导电碳相互混合的混合物的量太小时,可能难以预期期望的效果。另一方面,当混合物的量太大时,活性材料的量会相对下降。由此,基于如下正极材料的总重量,石墨和导电碳的混合物的含量可以为约0.5重量%~约15重量%,所述正极材料包含由化学式1表示的3成分体系和由化学式2表示的橄榄石的混合正极活性材料、以及包含石墨和导电碳的导电材料。此处,导电碳的含量可以为约1重量%~约13重量%,更优选约3重量%~约10重量%。

[0063] 制造混合正极材料的方法没有特别限制,由此可使用熟知的正极制造方法。例如,可使用其中将粘合剂、正极活性材料和所述两种以上导电材料放入溶剂中并然后进行分散以制造浆料的方法制造混合正极材料,但不限于此。

[0064] 除了由化学式1表示的3成分体系、由化学式2表示的橄榄石以及粒子形状和粒度相互不同的两种以上导电材料之外,根据本发明的混合正极材料可还包含锂锰尖晶石、以及将其他元素置换或掺杂到锂锰尖晶石中所得的氧化物。所述其他元素可以为选自如下的至少一种:Al、Mg、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、V、Ti、Cu、B、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、W和Bi。

[0065] 特别地,基于100重量份的混合正极材料,可以以约50重量份以下包含含锂金属氧化物。

[0066] 此外,混合正极材料可还选择性地包含粘合剂和填料。

[0067] 粘合剂是有助于3成分体系和橄榄石与导电材料之间的结合并有助于对集电器的结合的成分。通常,基于混合正极材料的总重量,添加约1重量%~约50重量%的粘合剂。例

如,所述粘合剂可包括聚偏二氟乙烯、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-二烯三元共聚物(EPDM)、磺化的EPDM、苯乙烯丁烯橡胶、氟化橡胶、各种聚合物等。

[0068] 填料可以选择性地用作用于限制正极膨胀的成分。填料没有特别限制,只要其为纤维材料且不会在相应电池中造成化学变化即可。填料可包括例如:烯烷基聚合物如聚乙烯、聚丙烯等;纤维材料如玻璃纤维、碳纤维等。

[0069] 本发明还提供一种在集电器上涂布有混合正极材料的二次电池用正极。

[0070] 例如,可以通过向正极集电器涂布浆料并然后进行干燥和压延,从而在正极集电器上制造二次电池用正极,所述浆料是通过将混合正极材料、导电材料、粘合剂和填料与诸如NMP的溶剂进行混合而产生的。

[0071] 正极集电器通常具有约 $3\mu\text{m}$ ~约 $500\mu\text{m}$ 的厚度。正极集电器没有特别限制,只要其具有高电导率而不会在相应电池中造成化学变化即可。正极集电器可包括例如:不锈钢、铝、镍、钛、烧结的氧,或通过利用碳、镍、钛、银等对铝或不锈钢进行表面处理而得到的集电器。正极集电器可具有粗糙度微小的表面以提高与正极活性材料的结合强度。正极集电器可包括膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体、无纺布体等。

[0072] 本发明还提供由正极、负极、隔膜和含锂盐的非水电解质构成的锂二次电池。

[0073] 通过向负极集电器涂布包含负极活性材料的负极混合物并对其进行干燥可制造负极。根据需要,负极混合物可还包含上述成分。

[0074] 负极集电器通常具有约 $3\mu\text{m}$ ~约 $500\mu\text{m}$ 的厚度。负极集电器没有特别限制,只要其具有电导率而不会在相应电池中造成化学变化即可。例如,负极集电器可包括:铜;不锈钢;铝;镍;钛;碳材料;通过利用碳、镍、钛、银等对铜或不锈钢的表面进行处理而得到的材料;铝-镉合金等。此外,与正极集电器类似,负极集电器可具有粗糙度微小的表面以提高与负极活性材料的结合强度。负极集电器可包括膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体、无纺布体等。

[0075] 隔膜设置在正极与负极之间。将具有高离子渗透性和机械强度的绝缘薄膜用作隔膜。隔膜具有通常为约 $0.01\mu\text{m}$ ~约 $10\mu\text{m}$ 的孔径和通常为约 $5\mu\text{m}$ ~约 $300\mu\text{m}$ 的厚度。例如,隔膜可包括烯烷基聚合物如耐化学性和疏水性的聚丙烯等;以及由玻璃纤维或聚乙烯形成的片或无纺布,等等。当使用固体电解质如聚合物等作为电解质时,所述固体电解质也可充当隔膜。

[0076] 含锂盐的非水电解质包含非水电解质和锂盐。将非水有机溶剂、有机固体电解质、无机固体电解质等用作所述非水电解质。

[0077] 例如,非水有机溶剂可包括非质子有机溶剂如N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四羟基franc(tetrahydroxy franc)、2-甲基四氢呋喃、二甲亚砜、1,3-二氧戊环、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、碳酸亚丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物、醚、丙酸甲酯、丙酸乙酯等。

[0078] 例如,有机固体电解质可包括聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物、聚环氧丙烷衍生物、磷酸酯聚合物、poly agitation lysine、聚酯硫化物、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯(PVDF)和含离子离解基团的聚合物等。

[0079] 例如,无机固体电解质可包括Li的氮化物如 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、卤化物、硫酸盐等。

[0080] 锂盐可以为易溶于非水电解质中的材料。例如,锂盐可包括 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼烷锂、低级脂族羧酸锂、4-苯基硼酸锂、酰亚胺等。

[0081] 此外,为了提高充电/放电特性、阻燃性等,例如,可以向非水电解质中添加吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正甘醇二甲醚、六磷酸三酰胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代的咪唑烷酮、N,N-取代的咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2-甲氧基乙醇、三氯化铝等。根据需要,为了提供不燃性,可还包含含卤素的溶剂如四氯化碳、三氟乙烯等,或者为了提高高温储存特性,可还包含二氧化碳。

[0082] 根据本发明例示性实施方式的二次电池可用于用作小型装置的电源的电池单元,或可还优选用作包含多个单电池的中型或大型电池模块的单元单电池。

[0083] 例如,中型或大型装置可以为例如:电动工具;电动车辆,包括电动车辆(EV)、混合动力车辆(HEV)和插电式混合动力车辆(PHEV);电动双轮车辆,包括电动自行车和电动滑板车;电动高尔夫球车;电动卡车;或电动商用车辆或者电力存储系统,但不限于此。

[0084] 下文中,现在将通过实施例对本发明进行更详细的说明,但下文中的实施例仅用于说明本发明且本发明的范围不限于此。

[0085] 实施例1

[0086] 制造正极

[0087] 可以将约90重量%的如下混合物以及约2重量%的石墨、4重量%的denka碳黑(denka black)和4重量%的PVDF添加至NMP中以产生浆料,所述混合物由约70重量%的 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 和约30重量%的 LiFePO_4 组成。将所述浆料涂布至正极集电器,然后压延并干燥以制造二次电池用正极。

[0088] 制造锂二次电池

[0089] 将多孔聚乙烯隔膜布置在石墨基负极与通过上述方法制造的正极之间,然后注入锂电解质以制造聚合物型锂二次电池。

[0090] 在约4.2V下形成聚合物型锂二次电池,然后在约4.2V和约2.5V之间进行充电和放电(C倍率=0.1C)的同时,测量其输出随SOC的变化。

[0091] 比较例1

[0092] 以与实施例1相同的方式,制造含有约90重量%的如下混合物、6重量%的denka碳黑和4重量%的PVDF的正极活性材料以制造聚合物型锂二次电池,所述混合物由约70重量%的 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 和约30重量%的 LiFePO_4 组成。

[0093] 比较例2

[0094] 以与实施例1相同的方式,制造含有约88重量%的如下混合物、8重量%的denka碳黑和4重量%的PVDF的正极活性材料以制造聚合物型锂二次电池,所述混合物由约70重量%的 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 和约30重量%的 LiFePO_4 组成。

[0095] 图1显示在约4.2V~约2.5V的电压下测量的由实施例1与比较例1和2制造的全单电池(full cell)锂二次电池的输出随SOC的变化。

[0096] 图1中所示的数据仅是实例。即,根据SOC的详细功率值可以变化。因此,重要的是认清所述图的趋势而不是详细值。鉴于此,参考图1可以看出,当与根据比较例1和2的锂二次电池相比时,根据本发明例示性实施例的锂二次电池在整个SOC区域上都具有明显高的输出。此外,当与比较例1相比时,比较例2的输出改善效果不足。由此,当仅包含任一种导电材料时,可以看出,即使提高导电材料的添加量,电池的输出改善效果仍不足。

[0097] 因此,可以看出,根据本发明的锂二次电池可将具有各种结构和粒度的导电材料应用于3成分体系和橄榄石的混合正极材料以改善混合正极材料的低电导率和高电阻的产生,由此显著改善在整个SOC区域上的输出特性。

[0098] 由于可以在不背离本发明特征的前提下以几种形式来实施本发明,所以还应理解,除非有其他说明,否则上述实施方式不受上述说明的任何细节限制,而是应在附属权利要求书中所限定的本发明的范围内广泛解释,因此,旨在由附属权利要求书包含落在权利要求书的边界、或这种边界的等价物内的所有变化和改变。

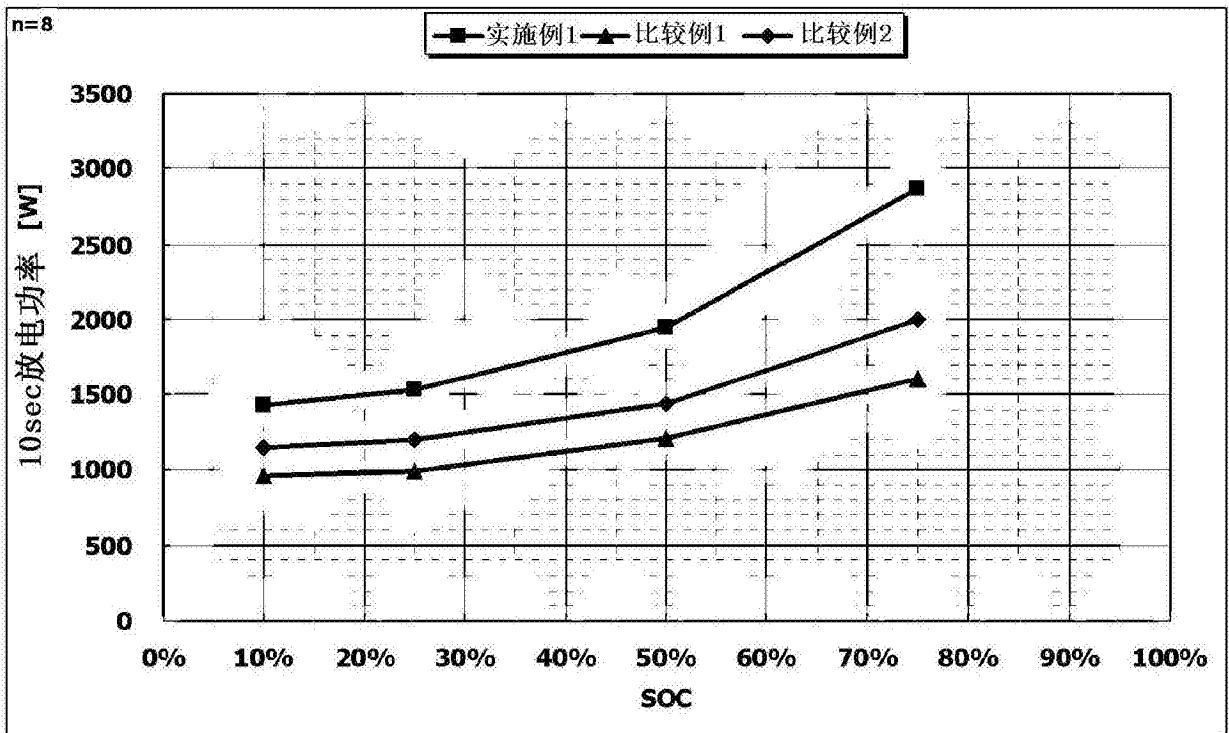


图1