



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103493257 A

(43) 申请公布日 2014.01.01

(21) 申请号 201280003083.9

H01M 4/525(2006.01)

(22) 申请日 2012.04.24

H01M 4/62(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 10/052(2006.01)

2013.03.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2012/003149 2012.04.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/162086 K0 2013.10.31

(71) 申请人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 黄善贞 金信奎 李镛台 卢炫国

郑根昌 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 陈海涛 穆德骏

(51) Int. Cl.

H01M 4/13(2006.01)

H01M 4/58(2006.01)

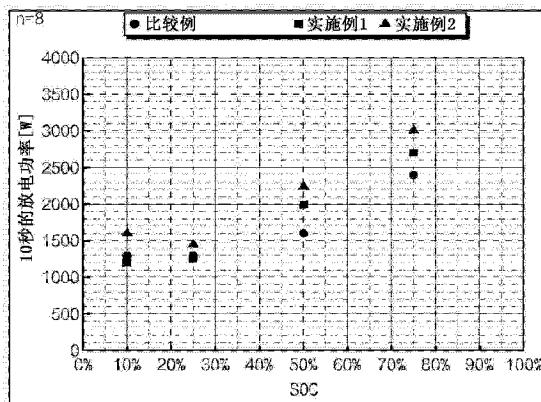
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

用于提高输出的锂二次电池复合电极用活性材料和包含所述活性材料的锂二次电池

(57) 摘要

本发明公开了一种用于提高输出的锂二次电池用复合电极和包含所述复合电极的锂二次电池，其中，在其中具有混合的两种以上活性材料的复合电极中，具有小粒度的活性材料通过聚集和二次粒化以使得混合活性材料粒子具有均匀尺寸的方式包含在复合电极中，由此电导率提高以具有高输出特性。



1. 一种包含两种以上活性材料的复合电极,其中所述两种以上活性材料中具有相对最小粒度的活性材料(小粒子活性材料)的粒子(初级粒子)聚集并二次粒化(二次粒子)以具有与其他混合活性材料一致的粒度。
2. 权利要求1的复合电极,其中所述小粒子活性材料的初级粒子包含尺寸范围为约5nm~约200nm的粒子。
3. 权利要求1的复合电极,其中基于所述复合电极的总量,所述小粒子活性材料的含量范围为约10重量%~约60重量%。
4. 权利要求1的复合电极,其中相对于所述小粒子活性材料的总量,所述小粒子活性材料中包含的所述二次粒子的含量范围为约30重量%以上且小于约100重量%。
5. 权利要求1的复合电极,其中除了所述初级粒子之外,所述小粒子活性材料的所述二次粒子还包含导电剂。
6. 权利要求5的复合电极,其中基于所述二次粒子的总重量,所述导电剂的含量范围为约0.5重量%~约5重量%。
7. 权利要求5的复合电极,其中所述导电剂为选自如下物质中的一种或多种物质的混合物:炭黑,包括乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑或热裂法炭黑;或具有石墨烯或石墨的晶体结构的材料。
8. 权利要求1的复合电极,其中所述复合电极为正极。
9. 权利要求1的复合电极,其中所述小粒子活性材料为由如下化学式1表示的橄榄石结构的含锂磷酸盐:

[化学式1] LiMPO_4
(其中M为选自钴(Co)、镍(Ni)、锰(Mn)和铁(Fe)中的一种或多种元素)。
10. 权利要求1的复合电极,其中所述小粒子活性材料为 LiFePO_4 。
11. 权利要求10的复合电极,其中除了 LiFePO_4 之外,所述复合电极还包含由化学式2表示的三元含锂金属氧化物:

[化学式2] $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$,
 $0 < x < 0.5, 0 < y < 0.5$ 。
12. 权利要求11的复合电极,其中所述三元含锂金属氧化物为 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 。
13. 权利要求12的复合电极,其中所述复合电极还包含选自如下物质中的一种或多种物质的混合物:锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂钴-镍氧化物、锂钴-锰氧化物、锂锰-镍氧化物、锂钴-镍-锰氧化物、含锂的橄榄石型磷酸盐以及具有在其中取代或掺杂的其他元素的氧化物,所述其他元素为选自铝(Al)、镁(Mg)、锰(Mn)、镍(Ni)、钴(Co)、铬(Cr)、钒(V)和铁(Fe)中的一种或多种元素。
14. 权利要求1的复合电极,其中基于所述复合电极的总量,所述复合电极以约10重量%以下的量包含粘合剂和导电剂。
15. 一种锂二次电池,所述锂二次电池包含权利要求1~14中任一项的复合电极。
16. 权利要求15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,所述电池模块是中型和大型装置的电源。
17. 权利要求16的锂二次电池,其中所述中型和大型装置为:电动工具;包括电动汽车辆(EV)、混合电动汽车辆(HEV)和插电式混合电动汽车辆(PHEV)的电动车;包括电动自行车和电

动踏板车的电动双轮车俩;电动高尔夫球车;电动卡车;以及电动商业车辆或电力存储系统。

用于提高输出的锂二次电池复合电极用活性材料和包含所述活性材料的锂二次电池

技术领域

[0001] 本文中公开的本发明涉及用于提高输出的锂二次电池复合电极用活性材料以及包含所述活性材料的锂二次电池,更特别地,涉及锂二次电池用电极和包含所述电极的锂二次电池,其中,在其中具有混合的两种以上活性材料的复合电极中,具有小粒度的活性材料通过聚集和二次粒化以使得混合活性材料粒子具有均匀的尺寸范围的方式形成复合电极,由此电导率提高以具有高输出特性。

背景技术

[0002] 随着关于移动装置的技术进步和需求的日益提高,对用作能源的二次电池的要求也日益提高。在这种二次电池中,具有高能量密度和电压、长循环寿命和低自放电速率的锂二次电池已经商业化并被广泛使用。此外,随着对环境问题的日益关注,已经积极地对能够代替化石燃料车辆如汽油车辆和柴油车辆的电动车辆和混合电动车辆进行了大量研究,所述化石燃料车辆是空气污染的一个主要因素。近来,已经积极地对将具有高能量密度和放电电压的锂二次电池用作这种电动车辆和混合电动车辆的电源进行了研究,且某些研究正处于商业化阶段。

[0003] 特别地,为了代替目前使用的 LiMn_2O_4 ,已经对电动车辆用大容量锂二次电池的正极材料的开发进行了各种研究,近来,为了开发高容量电池,已经对 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 三元层状氧化物的使用进行了大量研究。

[0004] 然而,关于三元层状氧化物,由于在过充期间的稳定性方面存在限制,所以为了克服这种限制,已经积极地对在过充期间不会释放 O_2 的在正极活性材料中使用三元层状氧化物和具有橄榄石结构的 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ 和 Ni) 锂金属磷酸盐、尤其是使用 Fe 的 LiFePO_4 的复合电极进行了研究。上述复合电极比单组分电极具有更高的容量,且会在寿命特性和过充安全性方面更好。因此,可提供用作中型和大型装置的电源的锂二次电池。

[0005] 然而,关于上述的包含 LiFePO_4 的复合电极,由于电导率可能差,所以已经已知的是通过提高导电剂的含量来制备电极的技术。然而,关于通过使用上述方法制备的电极,可能难以提高锂二次电池的输出特性,这是因为在锂二次电池的放电期间会展现大的电阻。

[0006] 因此,提高电极的电导率已经成为研究锂二次电池的重要问题。特别地,关于用作中型和大型装置的电源的锂二次电池,因为要求高输出特性并必须防止输出快速下降的现象,所以迫切需要引入一种技术以克服上述限制。

[0007] 典型地,为了提高由具有两种以上组分的复合材料形成的电极的电导率,已经尝试向电极中添加大量导电剂的方法。

[0008] 然而,必须一起添加粘合剂以在活性材料粒子之间进行结合或将活性材料布置在电极集电器上,从而形成电极。电极中所含的导电剂的含量越大,则不具有导电性的粘合剂的含量也越大。结果,当包含大量导电剂和粘合剂时,不仅电极的厚度会增大,而且电极的能量密度也会因在电极中活性材料的量相对下降而明显下降,且电导率会随所包含的粘合

剂的含量而同样下降。

[0009] 因此,典型地,尽管添加大量导电剂,但是提高电极活性材料的电导率所产生的效果仍不足,且相反会发生二次电池的容量和输出特性的下降。

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 在进行深入研究和各种实验之后,本发明的发明人发现了上述由其中具有混合的两种以上化合物的复合材料构成的电极的电导率下降的原因。

[0012] 这是由具有不同电导率的组分之间的粒度差造成的。即,该问题的原因是,当两种以上混合材料的粒度差大时,表面积差变大,由此,电极中所含的导电剂的绝对量集中在具有更大表面积的任意一种化合物上。

[0013] 即,当导电剂集中在具有更大表面积的任意一种活性材料上时,分布在其他活性材料的表面上的导电剂的绝对量变得相对小,且因为与使用由单种组分构成的电极的情况相比,导电剂的绝对量变得不足,所以相反会得到高电阻。

[0014] 结果,整个电极的电导率就下降,且即使在导电剂的量可连续增加的情况下,上述限制仍会重复,由此会得到相同的结果。

[0015] 本发明提供一种锂二次电池用复合电极,其中使两种以上活性材料之间的粒度差最小化,以将导电剂均匀分布在由两种以上活性材料构成的复合电极中,结果,即使在不向复合电极中添加过量导电剂的条件下,电导率仍明显提高。

[0016] 本发明还提供一种高容量锂二次电池,所述锂二次电池通过包含上述电极而具有明显提高的输出特性。

[0017] 技术方案

[0018] 本发明的实施方案提供包含两种以上活性材料的复合电极,其中所述两种以上活性材料中具有相对最小粒度的活性材料(小粒子活性材料)的粒子(初级粒子)聚集并二次粒化(二次粒子)以具有类似于其他混合活性材料的粒度。

[0019] 在某些实施方案中,小粒子活性材料的初级粒子可由纳米级粒子构成。

[0020] 在其他实施方案中,纳米级初级粒子可具有约 5nm ~ 约 200nm 的尺寸范围。在另外的其他实施方案中,基于复合电极的总量,小粒子活性材料的含量范围可以为约 10 重量 % ~ 约 60 重量 %。

[0021] 在其他实施方案中,相对于小粒子活性材料的总量,在所述小粒子活性材料中包含的二次粒子的含量范围可以为约 30 重量 % ~ 约 100 重量 %。

[0022] 在其他实施方案中,通过将所述初级粒子和导电剂进行聚集可制备所述小粒子活性材料的二次粒子。

[0023] 在另外的实施方案中,基于二次粒子的总重量,导电剂的含量范围可以为约 0.5 重量 % ~ 约 5 重量 %

[0024] 在另外的实施方案中,导电剂可以为选自如下物质中的一种或多种物质的混合物:炭黑,包括乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑或热裂法炭黑;或具有石墨烯或石墨的晶体结构的材料。

[0025] 在另外的实施方案中,所述复合电极可以为正极。

[0026] 在另外的实施方案中,所述小粒子活性材料可以为由如下化学式 1 表示的橄榄石结构的活性材料:

[0027] [化学式 1] LiMPO_4

[0028] (其中 M 为选自钴 (Co)、镍 (Ni)、锰 (Mn) 和铁 (Fe) 中的一种或多种元素)。

[0029] 在更多另外的实施方案中,所述小粒子活性材料可以为 LiFePO_4 。

[0030] 在另外的实施方案中,除了 LiFePO_4 之外,复合电极活性材料还可包含由化学式 2 表示的三元含锂金属氧化物:

[0031] [化学式 2] $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$,

[0032] $0 < x < 0.5, 0 < y < 0.5$ 。

[0033] 在另外的实施方案中,所述三元含锂金属氧化物可以为 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 。

[0034] 在另外的实施方案中,复合电极还可包含选自如下物质中的一种或多种物质的混合物:锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂钴-镍氧化物、锂钴-锰氧化物、锂锰-镍氧化物、锂钴-镍-锰氧化物、含锂的橄榄石型磷酸盐以及具有在其中取代或掺杂的其他元素的氧化物,所述其他元素可以为选自铝 (Al)、镁 (Mg)、锰 (Mn)、镍 (Ni)、钴 (Co)、铬 (Cr)、钒 (V) 和铁 (Fe) 中的一种或多种元素。

[0035] 在某些实施方案中,基于复合电极的总量,所述复合电极可以以约 10 重量 % 以下的量包含粘合剂和导电剂。

[0036] 在本发明的其他实施方案中,锂二次电池包含复合电极。

[0037] 在其他实施方案中,锂二次电池可用作电池模块的单元电池、中型和大型装置的电源,所述中型和大型装置可以为电动工具;包括电动汽车 (EV)、混合电动汽车 (HEV) 和插电式混合电动汽车 (PHEV) 的电动车;包括电动自行车和电动踏板车的电动双轮车;电动高尔夫球车;电动卡车;以及电动商业车辆或电力存储系统。

[0038] 有益效果

[0039] 在本发明的包含电极活性材料的复合电极中,降低混合组分的粒度差以将导电剂均匀分布在化合物中,由此在不添加过量导电剂的条件下明显提高电极的电导率。结果,锂二次电池的电阻下降,且可实现高输出特性。因此,可提供具有宽的可使用充电状态 (SOC) 的范围的锂二次电池。

[0040] 特别地,当用作诸如电动汽车的电源中所使用的中型和大型电池时,可以提供能够充分满足诸如所需要的输出特性、容量和安全性的条件的中型和大型锂二次电池。

附图说明

[0041] 图 1 是显示本发明的实施例和比较例的锂二次电池的电阻和输出随各种充电状态 (SOC) 的变化而变化的图。

具体实施方式

[0042] 本发明提供一种其中具有混合的两种以上活性材料的复合电极,其中复合电极中所含的具有相对更小粒度的活性材料(下文中称作“小粒子活性材料”的粒子(下文中称作“初级粒子”)聚集并二次粒化(下文中称作“二次粒子”)成具有类似于其他混合活性材料的粒度而降低活性材料之间的粒度差。

[0043] 特别地,所述小粒子活性材料的初级粒子可以为纳米级的。

[0044] 下文中,将对本发明进行详细说明。

[0045] 在其中具有混合的两种以上活性材料的复合电极中,在混合的活性材料之间存在粒度差时,本发明使得由具有相对更小尺寸的粒子构成的活性材料(小粒子活性材料)的初级粒子通过聚集并对所述初级粒子进行干燥而进行二次粒化。

[0046] 当构成复合电极的两种以上活性材料之间的初始粒度差大时,会按上述发生电极的电导率和输出特性的下降。

[0047] 因此,在本发明中,对小粒子活性材料的初级粒子进行聚集和二次粒化以具有与复合电极中所含的其他活性材料的粒度一致的尺寸,由此,复合电极中所含的两种以上活性材料之间几乎不存在粒度差。因此,根据本发明,通过减少其中导电剂集中在具有更大比表面积的任意一种活性材料上的现象,可提高包含两种以上活性材料的复合电极的电导率。

[0048] 特别地,所述小粒子活性材料的初级粒子可以是纳米级的。例如,所述活性材料可以由具有 $5\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 尺寸范围的初级粒子构成。

[0049] 当初级粒子的尺寸在上述范围内时,所述初级粒子可以聚集并进行二次粒化。当对初级粒子进行二次粒化以包含在复合电极中时,可提高本发明所预期的效果。

[0050] 根据本发明对小粒子活性材料的初级粒子进行聚集和二次粒化的方法没有特别限制,只要通过使用已知的方法对初级粒子进行聚集和粒化即可。

[0051] 例如,将小粒子活性材料的初级粒子与水一起放入搅拌器中并进行搅拌以制备混合物,然后通过使用离心喷雾干燥对混合物进行聚集。其后,可以通过干燥和压制来制备二次粒子。

[0052] 所制备的二次粒子的粒度可与和小粒子活性材料一起包含在复合电极中的其他活性材料的粒度相等,但考虑到制备工艺的误差,除了具有与其他活性材料的尺寸一致的尺寸的二次粒子之外,还可包含具有更小尺寸的二次粒子。所述粒子的尺寸可随制备工艺而变化。

[0053] 通过对小粒子活性材料的初级粒子进行聚集而制备的二次粒子的尺寸没有数值限制,只要所制备的二次粒子的粒度与和小粒子活性材料一起包含在电极中的其他活性材料的粒度一致即可。

[0054] 在根据本发明的包含具有不同粒度的两种以上活性材料的复合电极中,当将小粒子活性材料完全(100%)进行二次粒化以包含在复合电极中时,小粒子活性材料的粒度可变得几乎与其他混合活性材料的粒度一致。然而,即使在对30%以上总重量的小粒子活性材料进行二次粒化以包含在复合电极中的情况下,仍可展现本发明所预期的效果。

[0055] 然而,当小粒子活性材料中的二次粒子的含量小于30%时,提高活性材料的电导率的效果不明显,由此不会实现本发明所预期的期望效果。

[0056] 同时,除了初级粒子和二次粒子之外,包含在复合电极中的小粒子活性材料还可包含具有不同尺寸的粒子。

[0057] 即,除了小粒子活性材料的固有粒子(初级粒子)和通过对初级粒子进行聚集而制备的二次粒子之外,还可包含具有不同尺寸的粒子。

[0058] 该问题的原因在于,在将初级粒子制备成二次粒子之后,在所述二次粒子与其他

活性材料混合以压制成复合材料的过程中,所述二次粒子会破裂或变形,由此,可将二次粒子形成为具有各种尺寸的粒子。

[0059] 此外,当制备二次粒子时,可添加导电剂。即,当制备二次粒子时,可将导电剂与初级粒子混合以进行二次粒化。

[0060] 由此,当通过包含导电剂制备二次粒子时,可将二次粒子的表面的电导率以及二次粒子内部的电导率提高至在两种以上混合电极活性材料之间足以形成导电通路的程度。因此,通过进一步提高电极的电导率,可显著降低锂二次电池的电阻。

[0061] 基于初级粒子的总重量,在二次粒子中包含的导电剂的量可以为 0.5 重量 % ~ 5 重量 %,且导电剂可通过与初级粒子混合而制备为二次粒子。

[0062] 当包含的导电剂的量小于 0.5 重量 % 时,可能不会在粒子之间形成足够的导电通路,且电导率不会提高,当包含的导电剂的量超过 5 重量 % 时,活性材料的量相对下降,由此电池的容量会下降,且能量密度会下降。

[0063] 二次粒子中所含的导电剂没有特别限制,只要其具有优异的电导率并在二次电池的内部环境中不会发生副反应或不会在电池中发生化学变化,并具有导电性即可。

[0064] 具体地,可使用天然石墨或人造石墨,且不限制为石墨。特别地,可将具有高电导率的碳基材料用作导电碳,具体地,导电碳的实例可以为炭黑如乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑或热裂法炭黑;或具有石墨烯或石墨晶体结构的材料。

[0065] 同时,当包含二次粒子的复合电极为正极时,可提供更期望的效果。

[0066] 特别地,当小粒子活性材料的初级粒子为如上所述的纳米级时,可提高本发明所预期的效果。关于正极,表示为橄榄石结构 LiMPO_4 (其中 M 为选自钴 (Co)、镍 (Ni)、锰 (Mn) 和铁 (Fe) 中的一种或多种元素) 的活性材料由纳米级 (50nm ~ 200nm) 的初级粒子构成,由此可适用于小粒子化合物。

[0067] 此外,例如,可使用 LiMPO_4 (其中 M 为选自 Co、Ni、Mn 和 Fe 中的一种或多种元素) 中具有高容量和稳定橄榄石结构的相对廉价的 LiFePO_4 (下文中也称作“橄榄石”)。

[0068] 所述橄榄石具有 170mAh/g 的理论容量和 3.4V 的标准还原单位,且放电输出可确保在 3V 的范围内,这是因为运行电压未高至足以产生诸如电解质分解的副反应,同时,可保持能量密度,且充电电位相对低。

[0069] 同时,当在正极活性材料中包含橄榄石时,基于正极活性材料的总重量,橄榄石的含量范围可以为 10 重量 % ~ 60 重量 %。

[0070] 当橄榄石的含量小于 10 重量 % 时,不会实现二次电池的安全性,且当橄榄石的含量大于 60 重量 % 时,由于橄榄石的低容量而会限制整个正极的高容量。

[0071] 此时,可将正极活性材料中包含的橄榄石总量的 30 重量 % ~ 100 重量 % 制备为二次粒子。

[0072] 该问题的原因是,当二次粒子的含量为至少 30 重量 % 时,可足以克服由于构成复合电极的两种以上活性材料的粒子之间的尺寸差而造成的限制。

[0073] 此外,例如,可将全部 (100%) 橄榄石进行二次粒化以包含在正极中。

[0074] 由于本发明的特征是小粒子活性材料通过二次粒化而被包含在复合电极中,所以对复合电极中包含的其他组分没有特别限制。然而,可包含由如下化学式 1 表示的三元含锂金属氧化物 (下文中称作“三元化合物”)。

[0075] [化学式 1] $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$,

[0076] $0 < x < 0.5, 0 < y < 0.5$

[0077] 由化学式 1 表示的三元化合物可以为由相同量的 Ni、Co、Mn 构成的 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 。

[0078] 由于三元化合物可展现相对高的容量, 所以三元化合物可适合制备高容量 / 高输出的二次电池。

[0079] 根据本发明, 由于所制备的复合电极中包含的小粒子活性材料的二次粒子必须具有与其他活性材料粒子相同的尺寸, 所以必须将小粒子活性材料二次粒化成 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 的粒度范围, 从而在三元活性材料包含在复合电极中时, 所述二次粒子具有与所述三元化合物的粒度范围 ($5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$) 类似的粒度范围。

[0080] 根据本发明的实施方案, 例如, 所述复合电极可以为正极, 包含在所述正极中的两种以上活性材料可以为由化学式 1 表示的三元含锂金属氧化物, 且小粒子活性材料可以为橄榄石。

[0081] 此时, 相对于正极的总量, 橄榄石的含量范围可以为 10 重量 % ~ 60 重量 %。当以小于 10 重量 % 的量包含橄榄石时, 可能不会实现二次电池的安全性, 当以大于 60 重量 % 的量包含橄榄石时, 整个正极的高容量可能由于橄榄石结构的 LiFePO_4 的低容量而受到限制。

[0082] 由于橄榄石由具有 $50\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 尺寸范围的初级粒子构成, 所以可将橄榄石二次粒化成 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 的尺寸范围, 从而具有与三元含锂金属氧化物类似的粒度。

[0083] 相对于正极中包含的橄榄石总量, 使得由此制备的橄榄石二次粒子的含量为至少 30 重量 %。当橄榄石二次粒子的含量小于 30 重量 % 时, 由于相对于三元粒子的明显差别而导致导电剂仅集中在橄榄石上, 由此不会提高正极的低电导率。

[0084] 同时, 正极中包含的橄榄石, 除了具有与初级粒子类似大小的二次粒子以及三元粒子之外, 还可包含通过在制备正极的过程期间使得二次粒子破碎或变形而产生的具有不同大小的粒子。即使在还包含具有不同大小的粒子的情况下, 与橄榄石仅由初级粒子构成的情况相比, 正极的电导率仍会进一步提高。

[0085] 除了二次粒子和化学式 1 的三元含锂金属氧化物之外, 根据本发明的正极还可包含如下含锂金属氧化物。

[0086] 即, 含锂金属氧化物可以为本领域中已知的各种活性材料, 且可包括锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂钴 - 镍氧化物、锂钴 - 锰氧化物、锂锰 - 镍氧化物、锂钴 - 镍 - 锰氧化物、含锂的橄榄石型磷酸盐以及具有在其中取代或掺杂的其他元素的氧化物, 所述其他元素可以为选自铝 (Al)、镁 (Mg)、锰 (Mn)、镍 (Ni)、钴 (Co)、铬 (Cr)、钒 (V) 和铁 (Fe) 中的一种或多种元素。

[0087] 此外, 在本发明中, 在上述复合电极中可选择性地还包含导电剂、粘合剂以及填料。

[0088] 当导电剂和粘合剂的量太小时, 不会实现期望的效果, 另一方面, 所述量太大时, 容量会因为活性材料的量相对下降而下降。因此, 基于复合电极的总量, 导电剂和粘合剂的含量可以为 10 重量 % 以下, 例如可以为 3 重量 % ~ 10 重量 %。

[0089] 所述导电剂没有特别限制, 只要其在电池中不会发生化学变化且具有导电性即可。导电剂的实例可以为石墨如天然石墨或人造石墨; 炭黑如乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉

黑、灯黑或热裂法炭黑；导电纤维如碳纤维或金属纤维；金属粉末如碳氟化合物粉末、铝粉末或镍粉末；导电晶须如氧化锌或钛酸钾；导电金属氧化物如二氧化钛；以及诸如聚亚苯基衍生物的导电材料等。

[0090] 在根据本发明的复合电极中包含的导电剂可均匀分布而不会集中在复合电极中的两种以上活性材料中的任意一种活性材料上。结果，仅通过少量导电剂就可明显提高电极的电导率。

[0091] 粘合剂为有助于活性材料与导电剂之间的结合以及对集电器的结合的组分。粘合剂的实例可以为聚偏二氟乙烯、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-双烯三元共聚物(EPDM)、磺化的EPDM、丁苯橡胶、氟橡胶和各种共聚物等。

[0092] 此外，填料被选择性用作防止电极膨胀的组分，且没有特别限制，只要其在电池中不会发生化学变化且为纤维状材料即可。填料的实例可以为橄榄石基聚合物如聚乙烯和聚丙烯；以及纤维状材料如玻璃纤维和碳纤维。

[0093] 此外，将通过将正极材料如正极活性材料、导电剂、粘合剂和填料在诸如N-甲基吡咯烷酮(NMP)的溶剂中混合而形成的浆料涂布在正极集电器上，然后例如通过干燥和压延可制备复合电极。

[0094] 集电器通常具有3nm～500nm的厚度范围。所述正极集电器没有特别限制，只要其在电池中不会发生化学变化并具有高电导率即可。正极集电器的实例可以为不锈钢；铝；镍；钛；烧结碳；或经碳、镍、钛和银进行表面处理的铝或不锈钢等。还可在集电器表面上形成细小的不规则处，从而提高对活性材料的粘合，且集电器可具有各种形式如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫或无纺布。

[0095] 所述负极集电器也没有特别限制，只要其在电池中不会发生化学变化并具有导电性即可。负极集电器的实例可以为铜；不锈钢；铝；镍；钛；烧结碳；或经碳、镍、钛或银进行表面处理的铜或不锈钢；铝-镍合金等。此外，与正极集电器类似，还可通过在负极集电器的表面上形成细小的不规则处，可提高对负极活性材料的粘合，可以将负极集电器用作各种形式如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫或无纺布。

[0096] 本发明还提供由复合电极、隔膜和含锂盐的非水电解液构成的锂二次电池。

[0097] 将隔膜置于所述正极与所述负极之间，并将具有高离子渗透率和高机械强度的绝缘薄膜用作所述隔膜。所述隔膜通常具有0.01μm～10μm的孔径范围和5μm～300μm的厚度范围。例如，可将由烯烃类聚合物如耐化学性且疏水的聚丙烯形成的片或无纺布，以及玻璃纤维或聚乙烯用作隔膜。当使用诸如聚合物的固体电解质作为电解质时，所述固体电解质还可充当隔膜。

[0098] 所述含锂盐的非水电解液由非水电解质和锂盐构成。可将非水有机溶剂、有机固体电解质和无机固体电解质用作非水电解质。

[0099] 非水有机溶剂的实例可以为非质子有机溶剂如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、四羟基法兰克(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、丙酸甲酯和丙酸乙酯。

[0100] 所述有机固体电解质的实例可以为聚乙烯衍生物、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、聚偏二氟乙烯和含有离子离解基团的聚合物等。

[0101] 所述无机固体电解质的实例可以为锂的氮化物、卤化物和硫酸盐如 Li₃N、LiI、Li₅NI₂、Li₃N-LiI-LiOH、LiSiO₄、LiSiO₄-LiI-LiOH、Li₂SiS₃、Li₄SiO₄、Li₄SiO₄-LiI-LiOH 和 Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂。

[0102] 所述锂盐是适合溶于所述非水电解质中的材料, 可使用例如 LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、氯硼烷锂、低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂和酰亚胺。

[0103] 另外, 为了提高充 / 放电特性和阻燃性, 例如, 可以向非水电解液中添加吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正甘醇二甲醚、六磷酰三胺 (hexaphosphoric triamide)、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代的𫫇唑烷酮、N, N-取代的咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2-甲氧基乙醇或三氯化铝等。

[0104] 在某些情况中, 为了赋予不燃性, 所述非水电解液还可包含含卤素的溶剂如四氯化碳和三氟乙烯, 且为了提高高温储存特性, 所述非水电解液还可包含二氧化碳气体。

[0105] 根据本发明的二次电池不仅可用于用作充当小型装置电源的电池单元中, 还可用作包括多个电池单元的中型和大型电池模块中的单元电池。

[0106] 中型和大型装置的优选实例可以为: 电动工具; 包括电动汽车 (EV)、混合电动汽车 (HEV) 和插电式混合电动汽车 (PHEV) 的电动车; 包括电动自行车和电动踏板车的电动双轮车辆; 电动高尔夫球车; 电动卡车; 以及电动商业车辆或电力存储系统, 但不能将所述中型和大型装置限制于此。

[0107] 下文中, 根据具体实例, 对本发明进行详细描述。然而, 提供如下实例仅用于例示本发明, 且本发明的范围不能限制于此。

[0108] 实施例 1

[0109] 准备二次粒子

[0110] 将橄榄石结构的 LiFePO₄ 粉末与水一起放入搅拌器中并混合以制备浆料, 然后对浆料进行聚集, 并使用离心喷雾干燥法进行干燥以制备 10 μm 级的二次粒子。

[0111] 制备正极

[0112] 制备正极活性材料, 所述正极活性材料包含 20 重量 % 的材料、60 重量 % 的 Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂、7 重量 % 的石墨、7 重量 % 的超导电乙炔炭黑 (Denka black) 和 6 重量 % 的聚偏二氟乙烯 (PVDF), 在所述 20 重量 % 的材料中以 50:50 的比例将通过使用上述方法制备的 LiFePO₄ 二次粒子与普通 LiFePO₄ 混合。具体地, 对具有上述含量比的 Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂、LiFePO₄、石墨和超导电乙炔炭黑进行研磨并过筛, 然后利用 6 重量 % 作为粘合剂的 PVDF 进行包覆以制备正极材料。利用正极材料对正极集电器进行涂布, 然后压延并干燥以制备二次电池用正极。

[0113] 制备二次电池

[0114] 包含由此制备的正极, 将多孔聚乙烯隔膜布置在正极与基于石墨的负极之间, 并注入含锂盐的电解液以制备聚合物型锂二次电池。

[0115] 将所述聚合物型锂二次电池在 4.2V 下经历成形，然后在 4.2V ~ 2.5V (C 倍率 = 1C) 之间实施充放电的同时测量输出随充电状态 (SOC) 的变化。

[0116] 实施例 2

[0117] 除了对 100% 的 LiFePO₄ 进行二次粒化以包含在正极活性材料中之外，以与实施例 1 中相同的方式制备了聚合物锂二次电池。

[0118] 比较例

[0119] 除了未对 LiFePO₄ 进行二次粒化并以其本来形式包含在正极活性材料中之外，以与实施例 1 中相同的方式制备了聚合物锂二次电池。

[0120] 对于分别根据实施例和比较例制备的全电池锂二次电池，测量了在 3V ~ 4.2V 电压范围内输出随 SOC 的变化。将其结果示于图 1 中。

[0121] 示于图 1 中的数据仅为示意性的，根据 SOC 的具体功率值可随电池的规格而变化。因此，所述图的趋势就比具体值更重要。

[0122] 根据这一点，参考图 1，可确认，与比较例的锂二次电池比较，本发明实施例 1 的锂二次电池在整个 SOC 范围上获得了水平高得多的输出。关于实施例 2，输出的量比比较例的更小，而电阻在低 SOC 范围内增大，但确认了，在除了低 SOC 范围之外的整个 SOC 范围中，实现了比比较例更高的输出量。

[0123] 这可归因于如下事实，在本发明的复合电极中包含的两种以上活性材料的粒子之间的差异变小，由此导电剂均匀分布在复合电极中而提高了电导率。

[0124] 由于根据本发明明显提高了输出特性，所以还可提供具有扩展的可使用的 SOC 范围的锂二次电池。

[0125] 尽管特别显示了本发明并参考其优选实施方案对其进行了说明，但是本领域技术人员应理解，在不背离附属权利要求书所限定的本发明的主旨和范围的条件下可在其中完成形式和细节的各种变化。所述优选实施方案仅理解为描述性意义且不是用于限制的目的。因此，本发明的范围不是由发明的详细说明限定，而是由附属权利要求书限定，在所述范围内的所有差别都应认为包括在本发明内。

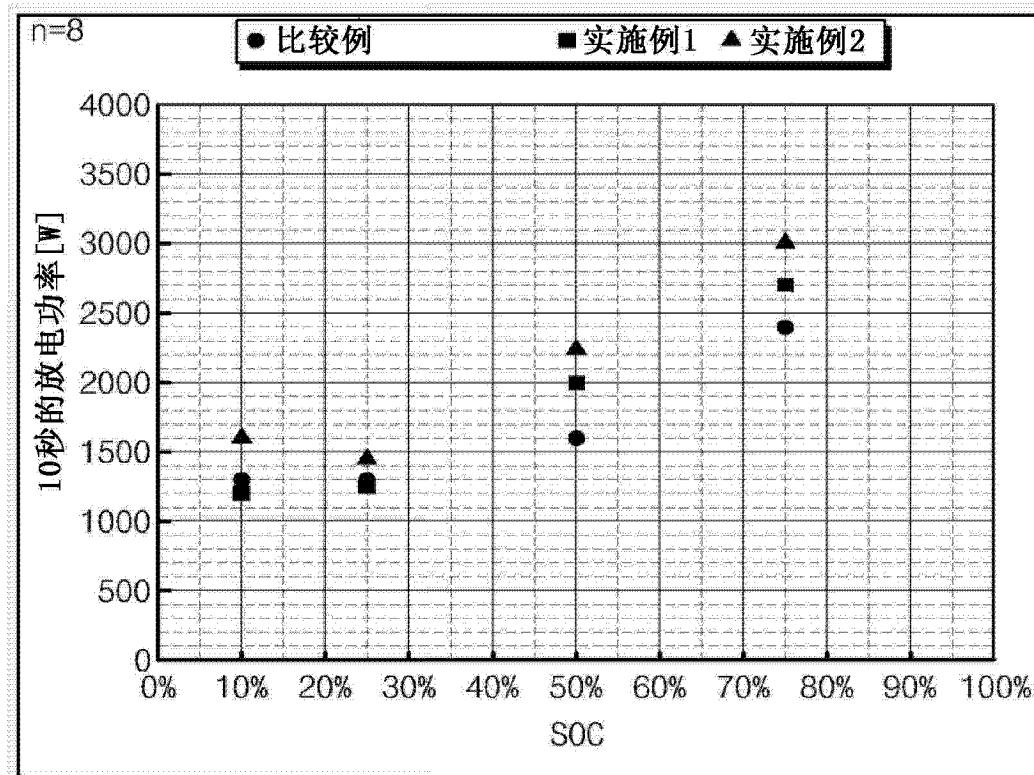


图 1