



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114846645 B

(45) 授权公告日 2024.09.24

(21) 申请号 202180007436.1

(22) 申请日 2021.04.22

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114846645 A

(43) 申请公布日 2022.08.02

(30) 优先权数据  
10-2020-0050794 2020.04.27 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.06.22

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/KR2021/005120 2021.04.22

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02021/221388 KO 2021.11.04

(73) 专利权人 株式会社LG新能源  
地址 韩国首尔

(72) 发明人 李廷弼 韩玗范 李东灿

(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 武肅 庞东成

(51) Int. Cl.  
H01M 4/13 (2006.01)  
H01M 4/66 (2006.01)  
H01M 4/139 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)  
H01M 10/052 (2006.01)  
H01M 10/0585 (2006.01)  
H01M 4/02 (2006.01)  
H01M 4/62 (2006.01)  
H01M 10/42 (2006.01)

(56) 对比文件  
WO 2019165412 A1, 2019.08.29  
CN 110870105 A, 2020.03.06  
Fei Zhao 等. Entrapping lithium deposition in lithiophilic reservoir constructed by vertically aligned ZnO nanosheets for dendrite-free Li metal anodes. Nano Energy. 2019, 第62卷第55-63页.  
Fei Zhao 等. Entrapping lithium deposition in lithiophilic reservoir constructed by vertically aligned ZnO nanosheets for dendrite-free Li metal anodes. Nano Energy. 2019, 第62卷第55-63页.  
Lei Tan 等. Oxygen-induced lithiophilicity of tin-based framework toward highly stable lithium metal anode. 《Chemical Engineering Journal》. 2020, pages 1-7.

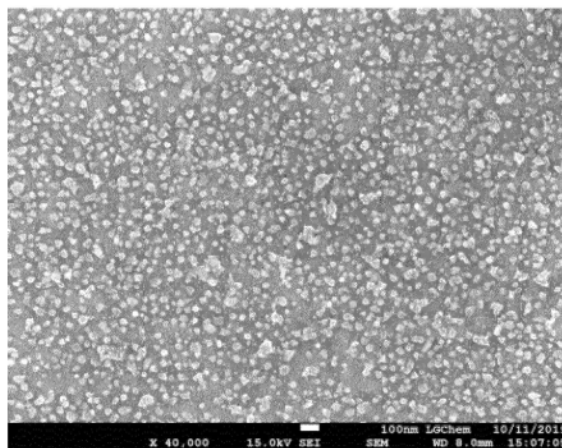
审查员 胡艳

权利要求书1页 说明书10页 附图9页

(54) 发明名称  
包含氧化的集流体的锂二次电池用负极及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种锂二次电池用负极, 该负极包括负极集流体和通过涂布在所述负极集流体的至少一个表面上的亲锂材料(LPM), 其中, 所述亲锂材料包含金属或金属氧化物中的至少一种, 其为涂布在所述负极集流体上的涂布材料的氧化产物, 并且在所述负极集流体的涂布有所述亲锂材料的表面上形成有氧化物层。



CN 114846645 B

1. 一种锂二次电池用负极,所述负极包含:  
负极集流体;和  
通过涂布而形成在所述负极集流体的至少一个表面上的亲锂材料(LPM),其中,  
所述亲锂材料是通过涂布而形成在所述负极集流体上的涂布材料的氧化处理产物,并且包含Au、Ag或Pt金属中的至少一种,并且  
所述氧化处理使所述负极集流体整体被氧化,从而使得所述负极集流体的未涂布所述亲锂材料的部分也被改质为亲锂性;  
其中,所述涂布材料是以下中的至少一种:包括 $\text{HAuCl}_4$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{AuCl}$ 、 $\text{AuCl}_3$ 、 $\text{K}(\text{AuCl}_4)$ 、 $\text{AuBr}_3$ 、 $\text{PtCl}_2$ 、 $\text{PtCl}_4$ 、 $\text{AgCl}$ 或 $\text{AgCN}$ 的金属盐,和包括Au、Ag或Pt的金属。
2. 如权利要求1所述的负极,其中,在所述亲锂材料的表面上发生锂镀覆。
3. 如权利要求1所述的负极,其中,所述负极集流体包括铜、镍、不锈钢、铝或它们的合金。
4. 权利要求1至3中任一项所述的负极的制造方法,所述方法包括:
  - 1) 准备负极集流体;
  - 2) 用所述涂布材料涂布所述负极集流体的至少一个表面;和
  - 3) 对步骤2)的负极集流体进行所述氧化处理。
5. 如权利要求4所述的方法,其中,所述涂布材料的亲锂性通过所述氧化处理而得到改善。
6. 如权利要求4所述的方法,其中,所述涂布步骤通过浸渍、旋涂、浸涂、喷涂、刮刀涂布、溶液流延、滴涂、物理气相沉积(PVD)或化学气相沉积(CVD)来进行。
7. 如权利要求4所述的方法,其中,所述氧化处理通过在 $50^\circ\text{C}$ 至 $500^\circ\text{C}$ 的温度下的热处理过程进行。
8. 如权利要求7所述的方法,其中,所述氧化处理进行1分钟至360分钟。
9. 一种电极组件,其包含权利要求1至3中任一项所述的负极。
10. 如权利要求9所述的电极组件,其中,所述电极组件为:  
正极、隔膜和负极依次堆叠的单电芯;或者  
负极、隔膜、正极、隔膜和负极依次堆叠的双电芯。

## 包含氧化的集流体的锂二次电池用负极及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本申请要求于2020年4月27日提交的韩国专利申请2020-0050794号的优先权,其公开内容通过引用完整合并于此。

[0002] 本发明涉及一种包含氧化的集流体的锂二次电池用负极及其制造方法,更具体而言,涉及一种锂二次电池用负极及其制造方法,所述负极被配置成将亲锂材料引至负极集流体的表面以扩大负极集流体的表面上发生锂镀覆的部分,由此可以防止在负极的特定部分形成锂枝晶。

### 背景技术

[0003] 可重复使用且具有高能量密度的锂二次电池作为一种具有环保特性的新能源而受到关注,这是因为锂二次电池不仅显著减少了化石燃料的使用,而且不因使用能源而产生副产物。

[0004] 锂二次电池作为适用于可穿戴设备或便携式设备的具有高能量密度的电源以及作为电动车辆的高输出电源而备受关注。结果,对具有高工作电压和高能量密度的锂二次电池的研究更加活跃。

[0005] 锂二次电池的工作电压和能量密度可以根据电极活性材料的种类、电解液的种类和电极合剂层的负载量而改变。锂钴复合氧化物或含锂的锰复合氧化物用作正极活性材料,锂金属、碳基材料或硅用作负极活性材料。锂金属具有能量密度高的优点,但存在锂金属与空气中的水分反应生成 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 等副产物的问题。

[0006] 锂金属与电解液反应产生的副产物可能会大大降低电池的性能,并可能导致内部短路。

[0007] 此外,在使用锂金属作为负极的情况下,在电池的充放电过程中,锂金属的表面会形成锂枝晶。在锂枝晶生长并穿透隔膜的情况下,锂二次电池的寿命可能会降低,并且可能会出现与安全相关的致命问题。例如,可能发生微短路。

[0008] 在专利文献1中,公开了一种锂聚合物二次电池,其配置为在锂金属的表面形成使用了二丙烯酸系单体的交联聚合物保护薄膜,以提高锂金属负极的安全性,由此可以改善锂金属电极和聚合物电解质之间的界面特性。

[0009] 然而,由于电池驱动的结果,保护薄膜容易从电极表面剥离,因此难以充分获得防止锂枝晶生长的效果。

[0010] 专利文献2公开了一种锂二次电池用电极,其在集流体和保护层之间具有含锂金属的电极活性材料层,该保护层含有热传导性材料,其中充电和放电时热量均匀分布在电极表面,由此使锂枝晶均匀生长。

[0011] 但是,专利文献2没有解决锂枝晶在负极的面向正极的表面上生长而发生微短路的问题。如上所述,尽管具有高能量密度和高电压的优点,但由于锂枝晶的生长,锂金属负极仍未应用于相关领域。

[0012] 现有技术文献

[0013] (专利文献1) 韩国已登记专利公报第0425585号 (2004.03.22)

[0014] (专利文献2) 韩国专利申请公报第2019-0013630号 (2019.02.11)

## 发明内容

[0015] [技术问题]

[0016] 鉴于上述问题而完成了本发明,本发明的目的是提供一种锂二次电池用负极及其制造方法,该负极被配置为使通过涂布而形成在负极集流体上的涂布材料氧化,从而防止由于在负极表面的特定部分生长的锂枝晶与正极接触而导致的短路发生。

[0017] [技术方案]

[0018] 为了实现上述目的,本发明的锂二次电池用负极包括负极集流体和通过涂布而形成在所述负极集流体的至少一个表面上的亲锂材料(LPM),其中,所述亲锂材料为通过涂布而形成在所述负极集流体上的涂布材料的氧化产物,并且包含金属和金属氧化物中的至少一种,并且在所述负极集流体的涂布有所述亲锂材料的表面上形成有氧化物层。

[0019] 在所述亲锂材料上可以发生锂镀覆(Li镀覆)。

[0020] 所述涂布材料可以是包括 $\text{HAuCl}_4$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{AuCl}$ 、 $\text{AuCl}_3$ 、 $\text{K}(\text{AuCl}_4)$ 、 $\text{AuBr}_3$ 、 $\text{PtCl}_2$ 、 $\text{PtCl}_4$ 、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgCN}$ 和 $\text{CuCl}_2$ 的金属盐、包括Au、Ag、Pt、Zn、Si和Mg的金属以及包括 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CoO}$ 和 $\text{MnO}$ 的金属氧化物中的至少一种。

[0021] 所述亲锂材料可以是包括Au、Ag、Pt、Zn、Si和Mg的金属和包括 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CoO}$ 和 $\text{MnO}$ 的金属氧化物中的至少一种。

[0022] 氧化物层可以形成在所述负极集流体的未涂布所述亲锂材料的表面上。

[0023] 此外,本发明提供了所述负极的制造方法。具体而言,该方法包括:1) 准备负极集流体,2) 用涂布材料涂布所述负极集流体的至少一个表面,以及3) 氧化步骤2) 的负极集流体。

[0024] 所述涂布材料的亲锂性可以通过所述氧化得到改善。

[0025] 所述涂布步骤可以通过浸渍、旋涂、浸涂、喷涂、刮刀涂布、溶液流延、滴涂、物理气相沉积(PVD)或化学气相沉积(CVD)来进行。

[0026] 所述氧化可以通过在 $50^\circ\text{C}$ 至 $500^\circ\text{C}$ 的温度下的热处理过程进行。

[0027] 所述氧化可以进行1分钟至360分钟。

[0028] 此外,本发明提供了包括该负极的电极组件。

[0029] 所述电极组件可以是正极、隔膜和负极依次堆叠的单电芯,或者是负极、隔膜、正极、隔膜和负极依次堆叠的双电芯。

[0030] 所述电极组件可以包括配置成使负极集流体的两个表面均涂布有亲锂材料的锂二次电池用负极。

[0031] 或者,所述电极组件可包括第一表面涂布有亲锂材料而第二表面未涂布亲锂材料的负极集流体,其中,第二表面可以设置为面向正极,使得隔膜位于正极和第二表面之间。

[0032] 此外,本发明提供了一种锂二次电池,其将电极组件与电解液或固体电解质一起收纳在电池壳中。此外,本发明提供了包含所述锂二次电池作为单元电芯的电池模组或电池包。

[0033] [有益效果]

[0034] 从以上说明可以看出,在本发明的包含氧化的集流体的锂二次电池用负极及其制造方法中,负极集流体的整个表面都涂布有分散状态的亲锂材料,由此可以在负极集流体的整个表面上发生锂镀覆。因此,成核电位降低并且可以形成多个锂核。

[0035] 此外,由于亲锂材料广泛分布,与锂核在负极集流体表面的特定区域上沿垂直方向生长的速度相比,在广泛分散的多个锂核上发生附加镀覆的速度可以增加。因此,可以防止在负极集流体表面上局部发生锂镀覆,从而防止锂枝晶的生长。

[0036] 另外,由于负极集流体的未涂布亲锂材料的部分被氧化,因此负极集流体的未涂布亲锂材料的表面被改质为亲锂性的。因此,可以进一步抑制锂镀覆的局部发生。

### 附图说明

[0037] 图1是显示出根据实施例1制造的负极的表面的照片。

[0038] 图2是根据实施例1制造的负极的SEM照片。

[0039] 图3是根据实施例2制造的负极的SEM照片。

[0040] 图4是根据实施例3制造的负极的SEM照片。

[0041] 图5是显示出根据比较例1制造的负极的表面的照片。

[0042] 图6是根据比较例1制造的负极的SEM照片。

[0043] 图7是显示出根据比较例2制造的负极的表面的照片。

[0044] 图8是根据比较例2制造的负极的SEM照片。

[0045] 图9是显示出根据比较例3制造的负极的表面的照片。

[0046] 图10是显示出根据比较例4制造的负极的表面的照片。

[0047] 图11是显示出根据比较例5制造的负极的表面的照片。

### 具体实施方式

[0048] 现将参照附图详细描述本发明的优选实施方式,使得本发明所属领域的普通技术人员可以容易地实施本发明。然而,在详细描述本发明的优选实施方式的操作原理时,将省略对包含在本文中的已知功能和配置的详细描述,以免其可能使本发明的主题模糊。

[0049] 此外,在所有附图中将使用相同的附图标记来指代执行相似功能或操作的部件。在说明书中称一个部件与另一部件连接的情况下,不仅该部件可以直接连接到另一部件,而且该部件可以通过又一个部件间接连接到另一部件。此外,包含某个要素并不意味着排除其他要素,而是意味着除非另有说明,否则可以进一步包含这些要素。

[0050] 此外,除非特别限制,通过限定或添加来体现要素的描述可以应用于所有发明,并且不限定特定的发明。

[0051] 而且,在本发明的说明书和权利要求书中,除非另有说明,否则单数形式旨在包括复数形式。

[0052] 而且,在本发明的说明书和权利要求书中,除非另有说明,否则“或”包括“和”。因此,“包括A或B”是指三种情况,即,包括A的情况、包括B的情况,和包括A和B的情况。

[0053] 此外,除非上下文另有明确说明,否则所有数值范围均包括最低值、最高值以及介于其间的所有中间值。

[0054] 本发明的包含锂金属的锂二次电池用负极可以包括负极集流体和通过涂布而形

成在所述负极集流体的至少一个表面上的亲锂材料(LPM),其中,所述亲锂材料为通过涂布而形成在所述负极集流体上的涂布材料的氧化产物,可以包含金属和金属氧化物中的至少一种,并且在所述负极集流体的涂布有所述亲锂材料的表面上可以形成氧化物层。

[0055] 涂布材料本身可以是显示亲锂性的材料,或者可以是在氧化之前不显示亲锂性但被配置为氧化后的涂布材料氧化产物显示出亲锂性的材料。

[0056] 在涂布材料本身是显示亲锂性的材料的情况下,可以通过氧化进一步提高亲锂性。或者,与此相反,氧化带来的亲锂性改善可以不显著。

[0057] 另外,负极集流体处于在负极集流体的表面上通过氧化而形成有氧化物层的状态。由于形成了氧化物层,负极集流体变性以显示出亲锂性。具体而言,在负极集流体由铜材料制成的情况下,氧化形成的铜氧化物层可以进一步提高亲锂性。

[0058] 例如,所述涂布材料可以是包括 $\text{HAuCl}_4$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{AuCl}$ 、 $\text{AuCl}_3$ 、 $\text{K}(\text{AuCl}_4)$ 、 $\text{AuBr}_3$ 、 $\text{PtCl}_2$ 、 $\text{PtCl}_4$ 、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgCN}$ 和 $\text{CuCl}_2$ 的金属盐、包括Au、Ag、Pt、Zn、Si和Mg的金属以及包括CuO、ZnO、CoO和MnO的金属氧化物中的至少一种。

[0059] 具体而言,金属盐可以是硝酸盐和氯化物。

[0060] 作为在负极集流体上涂布形成的涂布材料的氧化产物的亲锂材料可以是包括Au、Ag、Pt、Zn、Si和Mg的金属和包括CuO、ZnO、CoO和MnO的金属氧化物中的至少一种。

[0061] 由于亲锂材料中所含的金属具有不易被氧化的性质,因此该金属在氧化变成金属氧化物后会被还原,并且可以处于与氧化前的涂布材料中相同的状态。因此,在涂布材料中包含金属的情况下,由氧化作用带来的亲锂性改善效果可能较低。

[0062] 然而,由于该金属相当于亲锂材料,锂被镀覆在该金属上。

[0063] 同时,在上述金属中,尽管有氧化作用也不易被氧化的金属是贵金属,从而可能增加材料成本。特别是在贵金属的粒径较小的情况下,需要进一步的加工成本,因此成本可能进一步增加。为此,可以使用金属盐来获得贵金属。通过使用金属盐作为涂布材料,可以降低材料成本。

[0064] 即使在涂布材料中包含金属氧化物的情况下,由于金属氧化物处于氧化物状态,因此由氧化引起的亲锂性差异也很小。

[0065] 然而,在涂布材料中包含金属盐的情况下,经氧化处理后金属盐变为显示出亲锂性的金属,因此氧化前后的亲锂性差异可能较大。

[0066] 负极集流体可以包括铜、镍、不锈钢、铝或它们的合金。

[0067] 具体而言,负极集流体可以由铜、镍、不锈钢、铝、锂或它们的合金制成的箔。负极可以通过在负极集流体上涂布负极混合物并干燥和辊压该负极混合物来制造。

[0068] 通常,在使用锂金属作为负极的情况下,负极具有高能量密度和高输出的优点。作为金属态锂的锂金属是指不与锂以外的金属合金化的纯锂。然而,锂金属可以在负极表面上形成锂核,锂核可以生长成锂枝晶。锂枝晶穿透隔膜的危险性很高,从而可能发生内部短路。

[0069] 因此,本发明提供一种负极,通过使形成有涂层的负极集流体氧化的方法,所述负极的表面涂布有亲锂材料,从而在负极集流体的整个表面上发生锂镀覆。

[0070] 具体而言,亲锂材料是与锂具有高反应性的材料,在亲锂材料上会发生锂镀覆(Li镀覆)。在本发明中,负极集流体的表面涂布有会成为亲锂材料的涂布材料,并且使涂布材

料氧化。亲锂材料降低负极集流体表面的成核电位,从而形成多个锂核。即,与锂核在负极集流体表面的特定区域上沿垂直方向生长的速度相比,在广泛分散的多个锂核上发生附加镀覆的速度可以增加,由此可以防止锂枝晶在负极集流体的表面的特定部分上沿垂直方向生长。

[0071] 另外,在本发明中,涂布有涂布材料的负极集流体被氧化,从而作为涂布材料的氧化产物的亲锂材料的亲锂性提高,并且负极集流体的未涂布亲锂材料的部分被氧化,从而形成显示出亲锂性的金属氧化物层。通过这样的氧化,可以在负极集流体的整个表面上发生锂镀覆。

[0072] 负极集流体可以构成为例如薄膜、片、箔、网、多孔体、发泡体和无纺布体等多种形式中的任一种,各个形式具有在其表面上形成的微尺度凹凸图案,或各个形式不具有在其表面上形成的微尺度凹凸图案。

[0073] 负极集流体的厚度没有特别限定,但负极集流体的厚度优选为 $5\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ ,更优选为 $10\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。如果负极集流体的厚度大于 $30\mu\text{m}$ ,则电极单位体积的容量可能降低。如果负极集流体的厚度小于 $5\mu\text{m}$ ,则在制造电极时可能出现折叠现象。

[0074] 在本发明中,可以任选地包含电极活性材料层。即,本发明的负极可以仅包含涂布有亲锂材料的负极集流体而不包含负极活性材料层,或者可以包含箔型负极集流体和负极活性材料层。

[0075] 负极活性材料可以包含选自自由碳材料、锂合金、锂金属复合氧化物、含锂的钛复合氧化物(LTO)及其组合组成的组中的至少一种。在此,锂合金包含能够与锂合金化的元素,可以举出Si、Sn、C、Pt、Ir、Ni、Cu、Ti、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge或Al作为能够与锂合金化的元素。

[0076] 负极活性材料层的厚度可以为 $5\mu\text{m}$ 至 $40\mu\text{m}$ ,更具体为 $10\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。

[0077] 在本发明中,在负极集流体上形成负极活性材料层的方法没有特别限定,可以使用本领域已知的方法。例如,可以通过干法或湿法沉积或涂布在负极集流体上形成负极活性材料层。

[0078] 亲锂材料以分散在负极集流体上的状态位于负极集流体上。或者,亲锂材料可以凝集,从而以岛状设置,使得负极集流体被部分暴露。

[0079] 在一个具体实例中,亲锂材料可以分布在负极集流体总面积的5%至100%的范围内,具体地,10%至90%的范围内,更具体地,30%至80%的范围内。此外,更具体地,亲锂材料可以分布在负极集流体总面积的50%至70%的范围内。

[0080] 在亲锂材料的面积小于负极集流体总面积的5%的情况下,亲锂材料的分布面积较小,从而难以获得亲锂材料提供的效果,这是不希望的。在亲锂材料的面积大于负极集流体总面积的100%的情况下,这意味着引入了多余的亲锂材料,能量密度降低,这是不希望的。

[0081] 但是,本发明的特征在于,负极集流体整体被氧化,使得负极集流体的未涂布亲锂材料的部分也被改质为亲锂性。因此,与提供相同的亲锂材料涂布面积且负极集流体未被氧化的情况相比,可以在更大的区域发生锂镀覆,从而可以进一步提高防止在负极集流体表面上局部发生锂镀覆的效果。

[0082] 在一个具体实例中,在使用铜集流体作为负极集流体的情况下,在负极集流体的

表面上因氧化而形成的金属氧化物层可以是铜氧化物,由于形成铜氧化物,亲锂性高于氧化前的铜集流体。

[0083] 本发明提供了所述锂二次电池用负极的制造方法。具体而言,锂二次电池用负极的制造方法可以包括准备负极集流体的步骤、用涂布材料涂布负极集流体的至少一个表面的步骤、以及氧化所述负极集流体的步骤。

[0084] 亲锂材料涂布方法没有特别限制。例如,可以使用浸渍、旋涂、浸涂、喷涂、刮刀涂布、溶液流延、滴涂、物理气相沉积(PVD)或化学气相沉积(CVD)。

[0085] 氧化可以通过在50°C至500°C的温度下的热处理过程进行。具体而言,可以在80°C至400°C的温度下进行氧化。更具体地,可以在150°C至300°C的温度下进行氧化。

[0086] 在氧化温度低于50°C的情况下,氧化时间过度延长,从而加工性劣化,这是不希望的。在氧化温度高于500°C的情况下,难以调节氧化程度,这也是不希望的。

[0087] 氧化时间可以为1分钟至360分钟,特别是5分钟至180分钟,更特别是10分钟至60分钟。

[0088] 在氧化时间短于1分钟的情况下,难以调整氧化程度,这是不希望的。在氧化时间长于360分钟的情况下,由于如此长的氧化时间,加工性劣化,这也是不希望的。

[0089] 然而,由于氧化温度和氧化时间是相互关联的因素,因此可以调整氧化温度和氧化时间。例如,可以在氧化温度较高的情况下将氧化时间设置为较短,可以在氧化温度较低的情况下将氧化时间设置为较长。

[0090] 例如,在100°C进行热处理的情况下,为了得到与在300°C进行1小时氧化时相同的效果,可以需要1小时以上的时间。

[0091] 本发明提供了包括所述锂二次电池用负极的电极组件。在电极组件中,锂二次电池用负极的负极集流体包括涂布有亲锂材料的第一表面和未涂布亲锂材料的第二表面,其中,第二表面被设置为面向正极,使得隔膜位于正极和第二表面之间。

[0092] 正极例如通过将含有正极活性材料的正极合剂涂布于正极集流体并干燥正极合剂来制造。根据需要,正极合剂可以进一步任选地包含粘合剂、导电剂和填料。

[0093] 正极集流体没有特别限制,只要正极集流体表现出高导电性并且正极集流体在应用了该正极集流体的电池中不会引起任何化学变化即可。例如,正极集流体可以由不锈钢、铝、镍、钛或烧结碳制成。或者,正极集流体可以由表面用碳、镍、钛或银处理过的铝或不锈钢制成。此外,正极集流体可以在其表面上形成微尺度的凹凸图案,以增加正极活性材料的粘附力。正极集流体可以构成为各种形式,例如薄膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体和无纺布体。

[0094] 正极活性材料是能够引发电化学反应的材料。正极活性材料可以是包含两种以上过渡金属的锂过渡金属氧化物。例如,正极活性材料可以是但不限于:层状化合物,例如被一种以上过渡金属取代的钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ )或镍酸锂( $\text{LiNiO}_2$ )等;被一种以上过渡金属取代的锂锰氧化物;锂镍基氧化物,化学式为 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (其中, $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 或 $\text{Ga}$ ,至少包含其中一种,且 $0.01 \leq y \leq 0.7$ );锂镍钴锰复合氧化物,化学式为 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_{1-(b+c+d)}\text{M}_d\text{O}_{(2-e)}\text{A}_e$ (其中, $-0.5 \leq z \leq 0.5, 0.1 \leq b \leq 0.8, 0.1 \leq c \leq 0.8, 0 \leq d \leq 0.2, 0 \leq e \leq 0.2, b+c+d < 1, \text{M}=\text{Al}, \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Si}$ 或 $\text{Y}$ ,且 $\text{A}=\text{F}, \text{P}$ 或 $\text{Cl}$ ),例如 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ;或橄榄石型锂金属磷酸盐,化学式为 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{PO}_{4-z}\text{X}_z$ (其中 $\text{M}=\text{过渡}$



金属,优选Fe、Mn、Co或Ni,  $M' = Al、Mg或Ti$ ,  $X = F、S或N$ ,  $-0.5 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ 且  $0 \leq z \leq 0.1$ 。

[0095] 基于包含正极活性材料的混合物的总重量,导电剂的添加量通常为1重量%至30重量%。导电剂没有特别限制,只要该导电剂表现出高导电性而在应用该导电剂的电池中不引起任何化学变化即可。例如,可以用以下物质作为导电剂:碳;石墨,例如天然石墨或人造石墨;炭黑,例如乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑或夏黑;导电纤维,例如碳纤维或金属纤维;金属粉末,例如碳氟化合物粉末、铝粉或镍粉;导电晶须,例如氧化锌或钛酸钾;导电金属氧化物,例如钛氧化物;或诸如聚亚苯基衍生物等导电材料。

[0096] 粘合剂是有助于活性材料与导电剂之间的粘合以及与集流体的粘合的组分。通常,基于包含正极活性材料的混合物的总重量,粘合剂的添加量为1重量%至30重量%。作为粘合剂的例子,可以使用聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、氟橡胶和其各种共聚物。

[0097] 填料是用于抑制电极膨胀的任选组分。对填料没有特别限制,只要填料由纤维状材料制成并且不会在应用该填料的电池中引起化学变化即可。作为填料的例子,可以使用:烯烴类聚合物,例如聚乙烯和聚丙烯;和纤维材料,例如玻璃纤维和碳纤维。

[0098] 本发明的电极组件包含设置在正极和负极之间的隔膜。

[0099] 表现出高离子渗透性和高机械强度的薄绝缘膜可以用作隔膜。例如,隔膜可以由选自自由聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚戊烯、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、聚苯硫醚和聚萘二甲酸乙二醇酯或其两种以上的混合物组成的组中的任一种制成的多孔基材。

[0100] 在下文中,将参照下面的实施例描述本发明。提供这些实施例只是为了更容易理解本发明,而不应被解释为限制本发明的范围。

[0101] 负极的制造

[0102] <实施例1>

[0103] 准备铜集流体和包含涂布材料的涂布液,将涂布液滴在铜集流体上,以3,000rpm旋涂1分钟,形成涂层。

[0104] 将 $H AuCl_4$ 溶解在乙醇中至10mg/ml浓度,将该溶液用作涂布液。

[0105] 将涂布有涂布液的负极集流体在300°C热处理60分钟,从而制造铜集流体和涂布材料被氧化的负极。

[0106] 通过这种方法,不仅负极集流体的涂布有涂布材料的部分被改质为亲锂性,而且负极集流体的未涂布涂布材料的部分也被改质为亲锂性。

[0107] 实施例1制造的负极的表面的照片如图1所示,该负极的SEM照片如图2所示。

[0108] <实施例2>

[0109] 除了在实施例1中将涂布液中的 $H AuCl_4$ 改为 $H_2 PtCl_6$ 之外,采用与实施例1相同的方法制造负极。实施例2制造的负极的表面的照片如图3所示。

[0110] <实施例3>

[0111] 除了在实施例1中将涂布液中的 $H AuCl_4$ 改为 $AgNO_3$ 之外,采用与实施例1相同的方法制造负极。实施例3制造的负极的表面的照片如图4所示。

[0112] <比较例1>

[0113] 准备表面未涂布亲锂材料且未进行热处理的铜集流体用作负极。比较例1制造的负极的表面的照片如图5所示,该负极的SEM照片如图6所示。

[0114] <比较例2>

[0115] 除了在实施例1中不进行热处理之外,采用与实施例1相同的方法制造负极。比较例2制造的负极的表面的照片如图7所示,该负极的SEM照片如图8所示。

[0116] <比较例3>

[0117] 将未涂布LPM的铜集流体在300°C热处理60分钟以制造负极。比较例3制造的负极的表面的照片如图9所示。

[0118] <比较例4>

[0119] 将未涂布LPM的铜集流体在300°C热处理360分钟以制造负极。比较例4制造的负极的表面的照片如图10所示。

[0120] <比较例5>

[0121] 除了在实施例1中将热处理时间从60分钟延长至360分钟之外,采用与实施例1相同的方法制造负极。比较例5制造的负极的表面的照片如图11所示。

[0122] 参见图1至11,当将显示比较例1制造的负极(铜集流体未进行处理)的图5和6与显示比较例2制造的负极(铜集流体涂布有LPM)的图7和8相互比较时,可以看出图7的负极表面涂布有圆形的LPM,从放大图也可以看出负极表面涂布有金(Au)。

[0123] 实施例1相当于比较例2经另外热处理。当将显示实施例1制造的负极表面的图1和2与显示比较例2制造的负极的图7和8相互比较时,可以看出在负极集流体的表面上涂布形成的LPM材料(即金)和集流体被氧化,由此在外观上出现色差。

[0124] 参见作为实施例2制造的负极的SEM照片的图3,可以看出负极集流体的表面涂布有分散状态的Pt。然而,取决于负极集流体的表面状态,Pt可以不均匀地分散。

[0125] 不过,因氧化在负极集流体的表面上形成了氧化物层,由此不均匀地分散有Pt的负极集流体表面被改质为亲锂性,因此可以扩大负极集流体的发生锂镀覆的部分。

[0126] 参见作为实施例3制造的负极的SEM照片的图4,可以看出,尽管由于负极集流体的表面状态导致Ag部分聚集,但负极集流体的整个表面都涂布有Ag,由此Ag与负极集流体一起被氧化并因此被改质。

[0127] 参见显示比较例3制造的负极的图9,负极集流体的外周与实施例1制造的负极相比进一步卷起,并且负极集流体的表面因热处理而被氧化。

[0128] 参见显示比较例4制造的负极的图10和显示比较例5制造的负极的图11,氧化时间太长,由此每个负极的形状变形,并且每个负极的表面有部分撕裂或剥离。

[0129] 如上所述,比较例4和比较例5制造的负极各自处于无法用作集流体的状态,因此未进行以下短路发生实验。

[0130] 短路发生实验

[0131] 使用根据实施例1至实施例3和比较例1至比较例3制造的负极制造硬币电池。

[0132] 为了制备正极形成用浆料,将作为正极活性材料的NCM811、作为导电剂的碳和作为粘合剂的聚偏二氟乙烯以95:2:3的重量比相互混合。

[0133] 使用刮刀将正极形成用浆料涂布到铝集流体上以达到20 $\mu$ m的厚度,然后在120°C

下真空干燥4小时。

[0134] 使用辊压机将具有真空干燥的正极形成用浆料的铝集流体辊压以制造 $3\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的正极。

[0135] 为了制造液体电解质,将1M作为锂盐的 $\text{LiPF}_6$ 、0.5体积%的碳酸亚乙烯酯和1体积%的氟代碳酸亚乙酯添加到碳酸亚乙酯和碳酸乙甲酯以体积比(体积%)为3:7互相混合而得的混合物中。

[0136] 使用上述液体电解质、正极和负极制造硬币电池。在以下条件下对硬币电池进行充电和放电,同时测量发生短路时的充电和放电次数。结果示于下表1中。

[0137] 充电条件:恒流(CC)/恒压(CV),4.25V,0.5C,0.1C截止电流

[0138] 放电条件:恒流(CC)条件3V,0.5C

[0139] 发生短路时的充放电次数是指在所述充放电条件下进行寿命评价时,即使电压未达到截止电压,电压也不上升而是保持不变或下降的时间点。

[0140] [表1]

	循环(充电和放电次数)
实施例1	28
实施例2	21
实施例3	25
比较例1	3
比较例2	15
比较例3	8

[0142] 参见上表1,可以看出,在负极集流体涂布有LPM并被氧化的情况下,不易发生短路。

[0143] 另外,可以看出在不进行LPM涂布同时不进行氧化的情况下,与进行LPM涂布同时不进行氧化的情况相比更容易发生短路,并且可以看出,在负极集流体被氧化但在负极集流体上未进行LPM涂布的情况下(比较例3),与进行LPM涂布但不进行氧化的情况(比较例2)相比更早发生短路。因此,可以看出,在负极集流体涂布有LPM而不是被氧化的情况下,可以增加锂二次电池的寿命并提高其安全性。

[0144] 在比较例4和比较例5中,氧化时间太长,由此难以保持集流体各自的形状,或者表面层分离,因此不能作为集流体使用。

[0145] 因此,在 $300^\circ\text{C}$ 的高温下进行氧化的情况下,优选氧化进行短于360分钟的时间。

[0146] 本发明所属领域的技术人员将理解,基于以上描述,可以在本发明的范畴内进行各种应用和修改。

[0147] [工业实用性]

[0148] 从以上说明可以看出,在本发明的包含氧化的集流体的锂二次电池用负极及其制造方法中,负极集流体的整个表面涂布有分散状态的亲锂材料,由此可以在负极集流体的整个表面上发生锂镀覆。因此,成核电位降低并且可以形成多个锂核。

[0149] 此外,由于亲锂材料广泛分布,与锂核在负极集流体表面的特定区域上沿垂直方向生长的速度相比,在广泛分散的多个锂核上发生附加镀覆的速度可以增加。因此,可以防止在负极集流体表面上局部发生锂镀覆,从而防止锂枝晶的生长。

[0150] 另外,由于负极集流体的未涂布亲锂材料的部分被氧化,因此负极集流体的未涂布亲锂材料的表面被改质为亲锂性。因此,可以进一步抑制锂镀覆的局部发生。

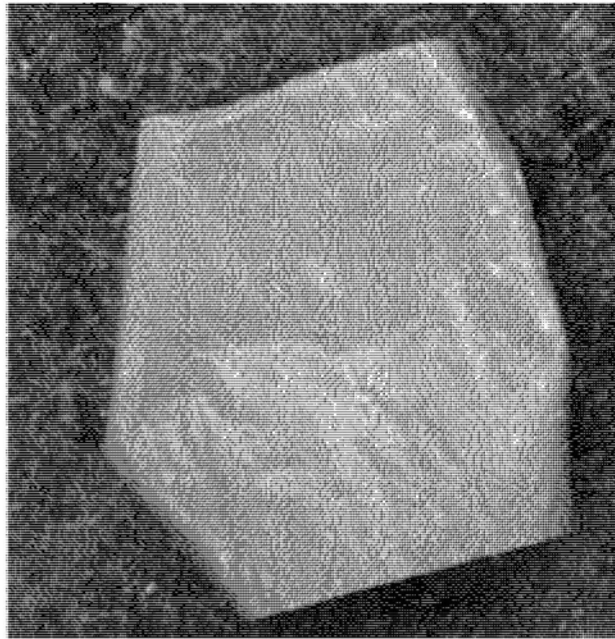


图1

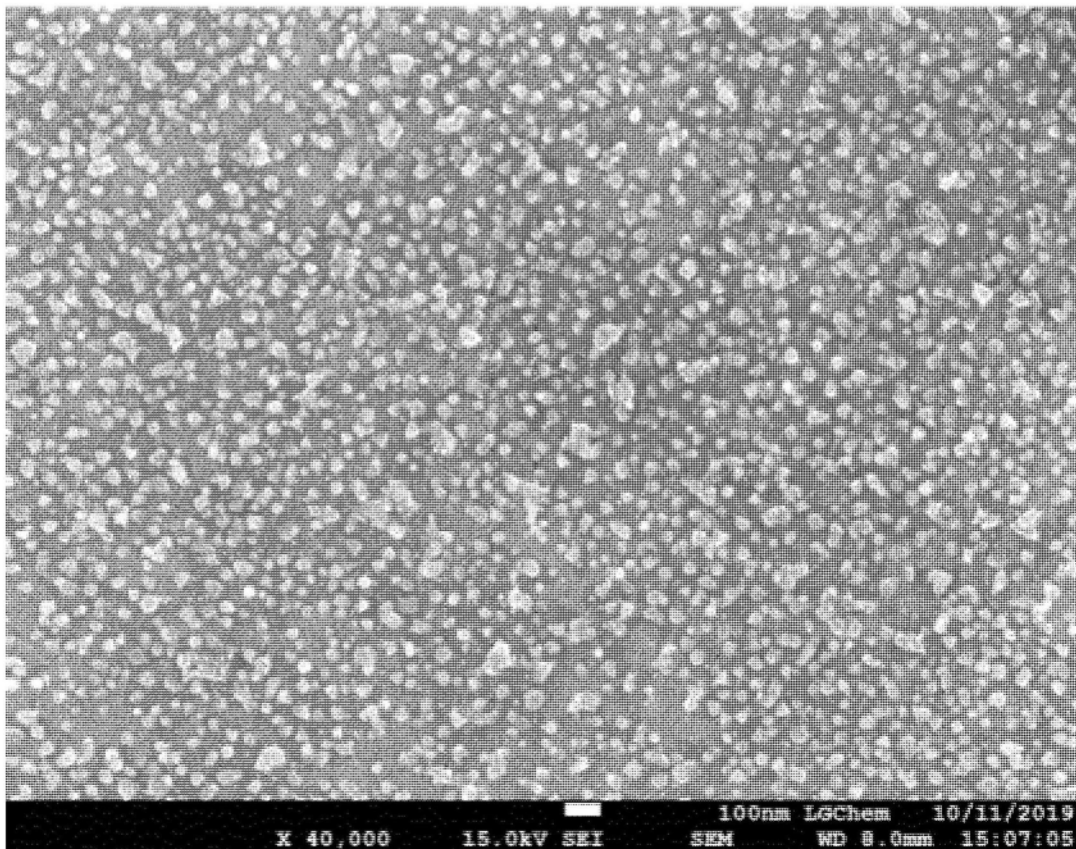


图2

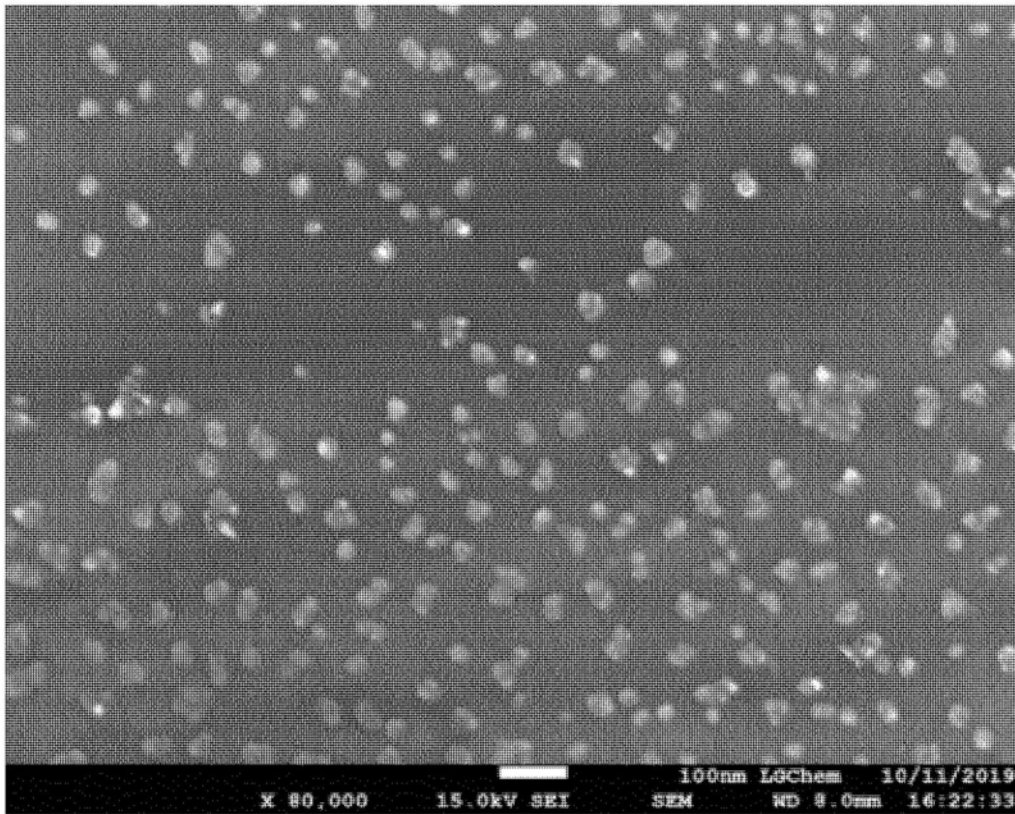


图3

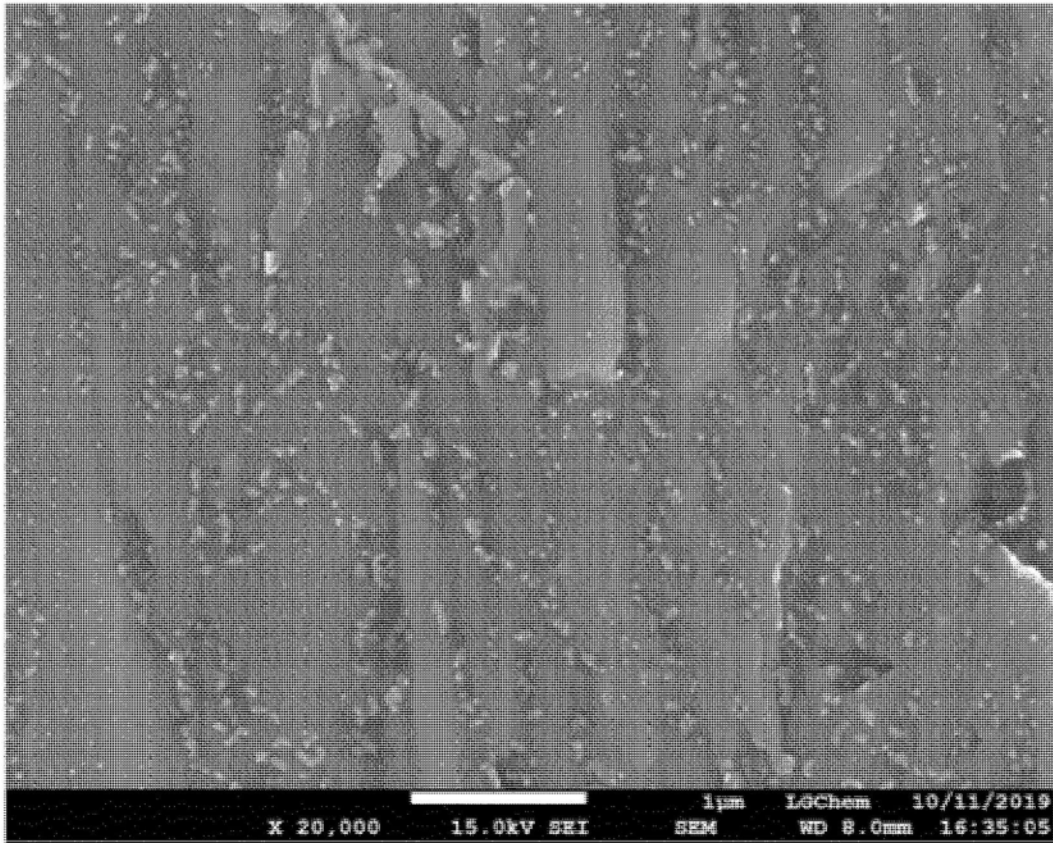


图4

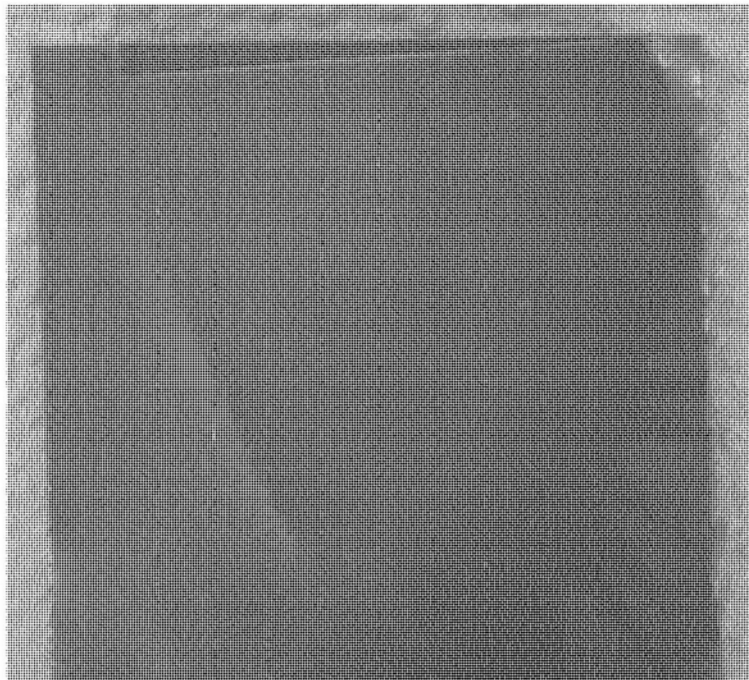


图5



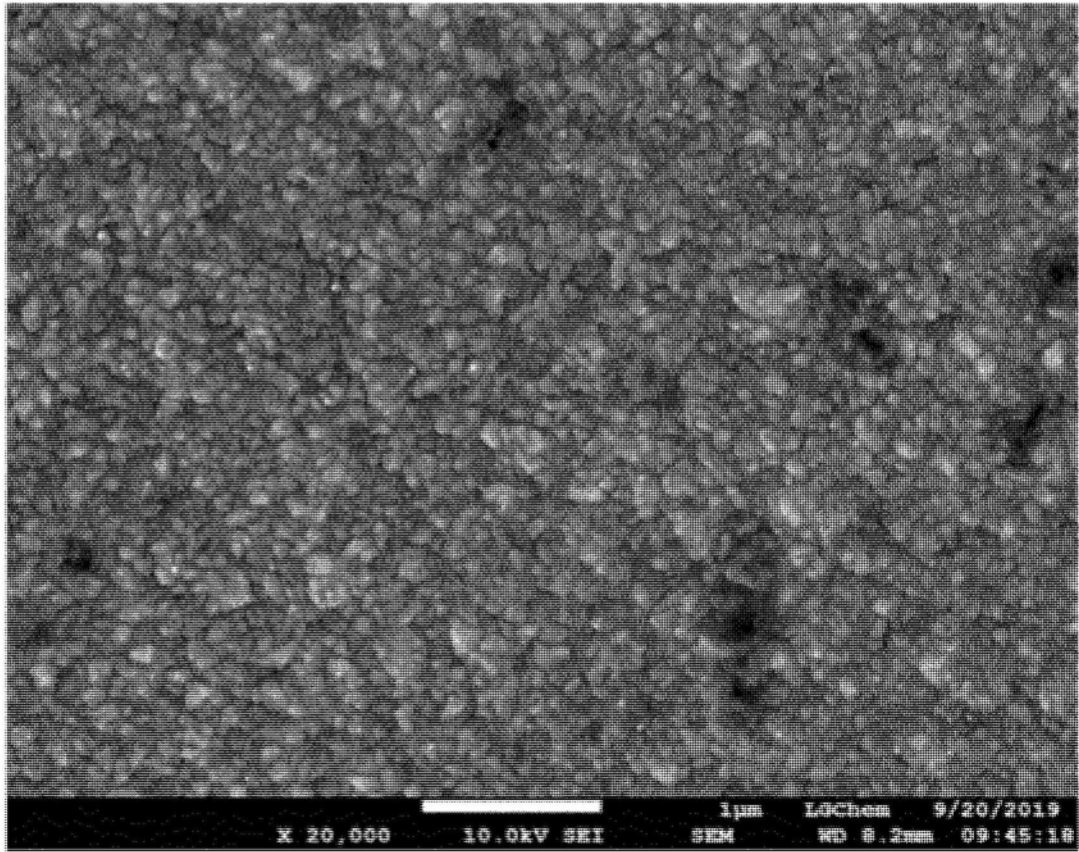


图6



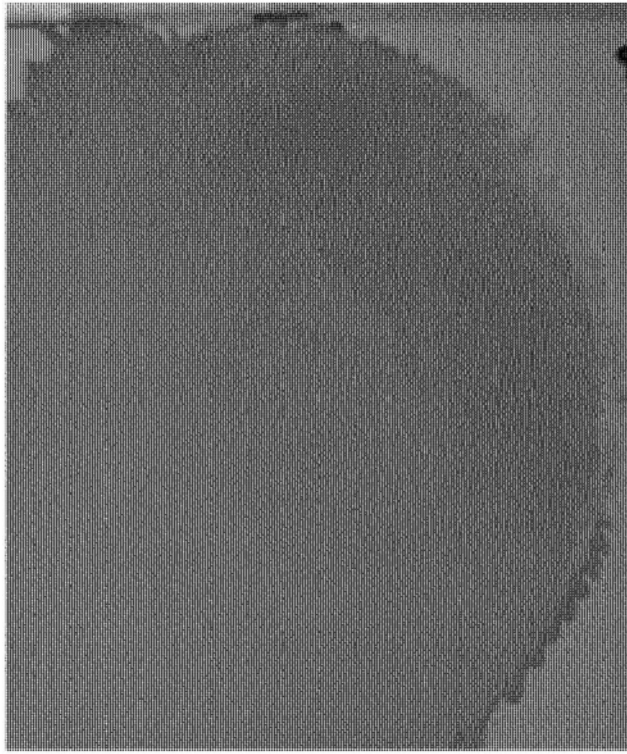


图7

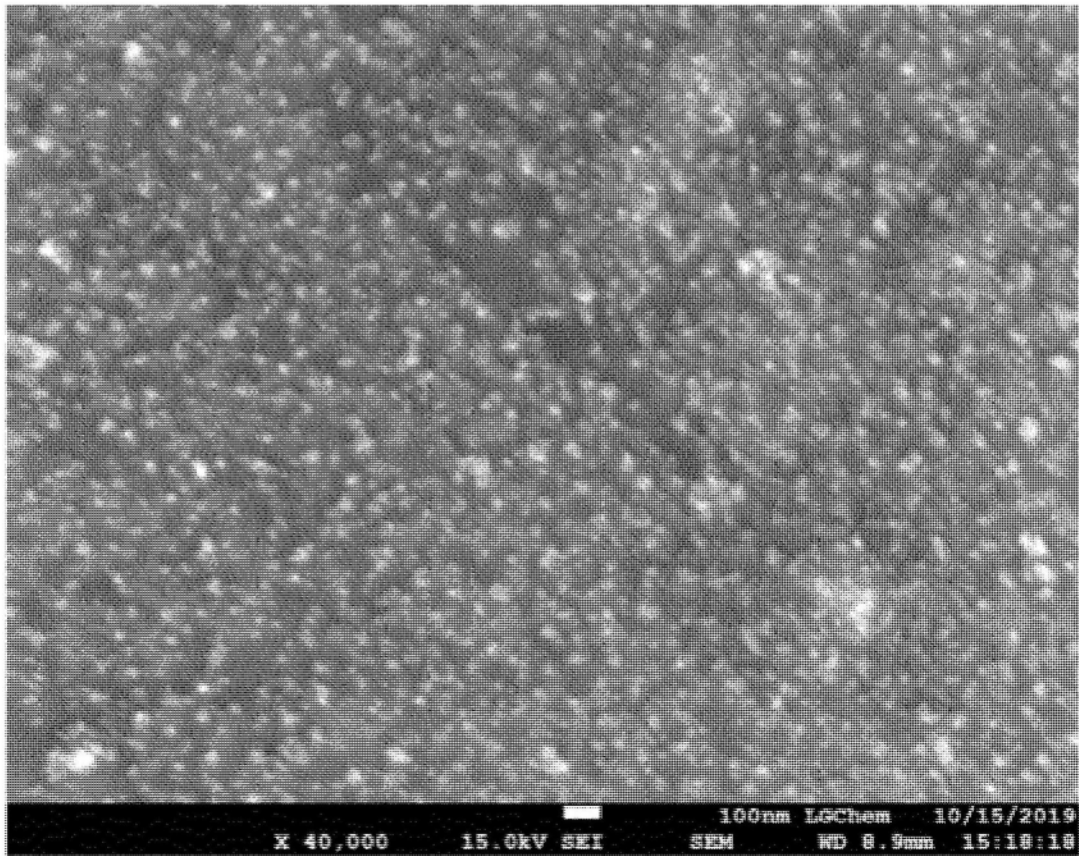


图8



图9



图10

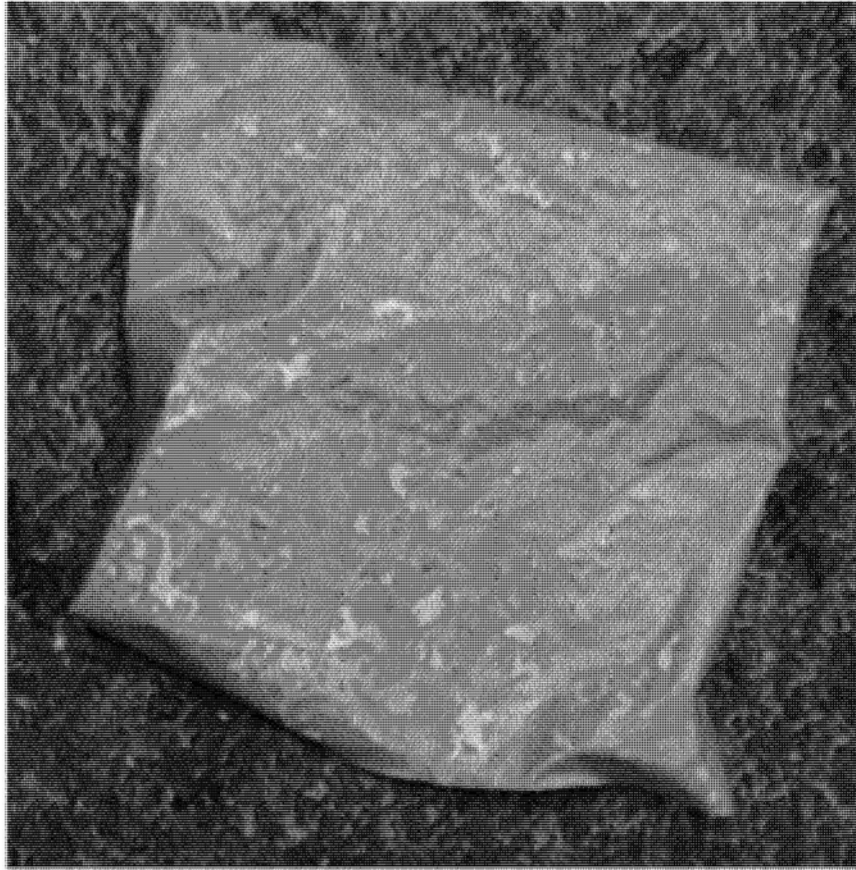


图11