



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113711386 B

(45) 授权公告日 2024.10.18

(21) 申请号 202080030569.6

(22) 申请日 2020.04.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113711386 A

(43) 申请公布日 2021.11.26

(30) 优先权数据
10-2019-0047928 2019.04.24 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.10.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2020/005152 2020.04.17

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/218780 KO 2020.10.29

(73) 专利权人 三星SDI株式会社
地址 韩国京畿道龙仁市

(72) 发明人 李珍宪 金洪廷 严惠恂 李相俊
林大燮

(74) 专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限公司 11286
专利代理师 程月 尹淑梅

(51) Int.Cl.
H01M 4/133 (2006.01)
H01M 4/587 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 10/0525 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2014137879 A, 2014.07.28
CN 108023064 A, 2018.05.11

审查员 何璧

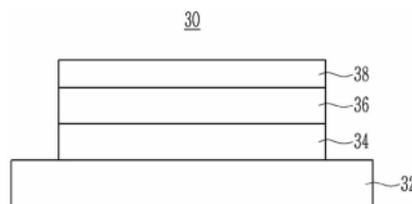
权利要求书2页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

用于锂二次电池的负极和包括该负极的锂二次电池

(57) 摘要

本发明涉及一种用于锂二次电池的负极和包括该负极的锂二次电池。用于锂二次电池的负极包括集流体以及形成在集流体上并且包括碳基负极活性物质的负极活性物质层,其中,负极活性物质层具有三个层或更多个层的多层结构,并且负极活性物质层中的至少一个层是发散度(DD)为19或更大的取向层,DD由下式1定义:[式1] 发散度(DD) = $(I_a/I_{总}) \times 100$ (在式1中, I_a 是使用CuK α 射线通过XRD测量的非平面角度处的峰强度的总和, $I_{总}$ 是使用CuK α 射线通过XRD测量的所有角度处的峰强度的总和)。



1. 一种用于锂二次电池的负极,所述用于锂二次电池的负极包括:
集流体;以及
负极活性物质层,形成在所述集流体上,并且包括碳基负极活性物质,
其中,所述负极活性物质层具有三个层或更多个层的多层结构,
所述负极活性物质层中的至少一个层是由等式1定义的DD值为19或更大的取向层,并且至少一个层是所述DD值小于19的非取向层:

[等式1]

$$DD = (I_a / I_{总}) \times 100$$

在等式1中,

DD表示发散度,

I_a 是使用CuK α 射线通过XRD测量的 $2\theta = 42.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $43.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $44.6 \pm 0.2^\circ$ 和 $77.5 \pm 0.2^\circ$ 处的峰强度的总和,并且

$I_{总}$ 是使用CuK α 射线通过XRD测量的 $2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ$ 、 $42.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $43.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $44.6 \pm 0.2^\circ$ 、 $54.7 \pm 0.2^\circ$ 和 $77.5 \pm 0.2^\circ$ 处的峰强度的总和。

2. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,所述负极活性物质层是三个层或五个层的多层结构。

3. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,具有三个层或更多个层的所述多层结构的所述负极活性物质层包括与所述集流体接触的内层、表面层以及在所述内层与所述表面层之间的至少一个中间层,并且所述表面层是所述DD值为19或更大的所述取向层。

4. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,所述取向层具有19至60的DD值。

5. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,所述峰强度是峰积分面积值。

6. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,使用CuK α 射线通过XRD测量的,所述负极在(002)面相对于(110)面处的峰强度比 $I_{(002)} / I_{(110)}$ 是50至300。

7. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,使用CuK α 射线通过XRD测量的,所述取向层在(002)面相对于(110)面处的峰强度比 $I_{(002)} / I_{(110)}$ 是10至200。

8. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,使用CuK α 射线通过XRD测量的,所述非取向层在(002)面相对于(110)面处的峰强度比 $I_{(002)} / I_{(110)}$ 是200至500。

9. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,所述负极活性物质层具有100 μ m至1000 μ m的总厚度。

10. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,所述碳基负极活性物质是人造石墨或者人造石墨和天然石墨的混合物。

11. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中,所述负极活性物质层还包括Si基负极活性物质、Sn基负极活性物质、氧化锂钒或它们的组合。

12. 一种锂二次电池,所述锂二次电池包括:

根据权利要求1至权利要求11中的任一项所述的负极;

正极;以及

电解质。

13. 根据权利要求12所述的锂二次电池,其中,所述锂二次电池是高功率电池。

用于锂二次电池的负极和包括该负极的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于锂二次电池的负极和包括该负极的锂二次电池。

背景技术

[0002] 锂二次电池最近作为小型便携式电子装置的电源已经受到关注,并且锂二次电池使用有机电解质溶液,因此锂二次电池的放电电压是使用碱性水溶液的常规电池的两倍或更高,因此锂二次电池具有高能量密度。

[0003] 对于可再充电锂电池的正极活性物质,已经主要使用包括锂和过渡金属而具有能够嵌入/脱嵌锂离子的结构的氧化物,诸如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 等。

[0004] 对于负极活性物质,已经使用了能够嵌入/脱嵌锂离子的各种碳基材料(诸如人造石墨、天然石墨、硬碳等),并且为了获得高容量,最近已经研究了非碳基负极活性物质(诸如硅或锡)。

发明内容

[0005] 技术问题

[0006] 一个实施例提供了一种用于锂二次电池的负极,其表现出优异的物理性质,诸如良好的粘附性和良好的电解质浸渍。

[0007] 另一实施例提供了一种包括负极的锂二次电池。

[0008] 技术方案

[0009] 一个实施例提供了一种用于锂二次电池的负极,用于锂二次电池的负极包括:集流体;以及负极活性物质层,包括碳基负极活性物质,其中,负极活性物质层具有三个层或更多个层的多层结构,并且负极活性物质层中的至少一个层是由等式1定义的DD(发散度)值为19或更大的取向层。

[0010] [等式1]

[0011] $DD(\text{发散度}) = (I_a / I_{\text{总}}) \times 100$

[0012] (在等式1中,

[0013] I_a 是使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线通过XRD测量的非平面角度处的峰强度的总和,并且

[0014] $I_{\text{总}}$ 是使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线通过XRD测量的所有角度处的峰强度的总和。)

[0015] 负极活性物质层可以是三个层或五个层的多层结构。

[0016] 具有三个层或更多个层的多层结构的负极活性物质层可以具有与集流体接触的内层、表面层和在内层与表面层之间的至少一个中间层,并且表面层可以是DD值为19或更大的取向层。

[0017] 取向层可以具有19至60的DD值。

[0018] I_a 可以是使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线通过XRD测量的 $2\theta = 42.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $43.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $44.6 \pm 0.2^\circ$ 和 $77.5 \pm 0.2^\circ$ 处的峰强度的总和,并且 $I_{\text{总}}$ 可以是使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线通过XRD测量的 $2\theta = 26.5 \pm 0.2^\circ$ 、 $42.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $43.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $44.6 \pm 0.2^\circ$ 、 $54.7 \pm 0.2^\circ$ 和 $77.5 \pm 0.2^\circ$ 处的峰强度的总和。

[0019] 峰强度可以是峰积分面积值。

[0020] 负极活性物质层中的至少一个层可以是DD值为19或更大的取向层,并且至少一个层可以是DD值小于19的非取向层。

[0021] 当使用CuK α 射线通过XRD测量时,负极在(002)面相对于(110)面处的峰强度比(即, $I_{(002)}/I_{(110)}$)可以是50至300。

[0022] 当使用CuK α 射线通过XRD测量时,取向层在(002)面相对于(110)面处的峰强度比(即, $I_{(002)}/I_{(110)}$)可以是10至200。当使用CuK α 射线通过XRD测量时,非取向层在(002)面相对于(110)面处的峰强度比(即, $I_{(002)}/I_{(110)}$)可以是200至500。

[0023] 负极活性物质层可以具有100 μm 至1000 μm 的总厚度。

[0024] 碳基负极活性物质可以是人造石墨或者人造石墨和天然石墨的混合物。

[0025] 此外,负极活性物质层还可以包括Si基负极活性物质、Sn基负极活性物质、氧化锂钒或它们的组合。

[0026] 另一实施例提供了一种锂二次电池,锂二次电池包括负极、包括正极活性物质的正极;以及电解质。

[0027] 锂二次电池可以用于高功率。

[0028] 其他实施例包括在以下详细描述中。

[0029] 有益效果

[0030] 根据一个实施例的用于锂二次电池的负极可以提供表现出优异电池性能的锂二次电池。

附图说明

[0031] 图1是示出根据本发明的实施例的取向的示意图。

[0032] 图2是示出根据本发明的一个实施例的负极的结构示意图。

[0033] 图3是根据本发明的一个实施例的负极的取向的示意图。

[0034] 图4是示出根据一个实施例的锂二次电池的结构示意图。

具体实施方式

[0035] 在下文中,详细描述本发明的实施例。然而,这些实施例是示例性的,本发明不限于此,并且本发明由权利要求的范围限定。

[0036] 根据本发明的一个实施例的负极包括集流体和形成在集流体上并包括碳基负极活性物质的负极活性物质层,负极活性物质层具有三个层或更多个层的多层结构,并且负极活性物质层中的至少一个层是DD(发散度, Degree of Divergence)值为19或更大的取向层。

[0037] DD值可以由等式1定义。

[0038] [等式1]

[0039] $DD(\text{发散度}) = (I_a/I_{\text{总}}) \times 100$

[0040] 在等式1中,

[0041] I_a 是使用CuK α 射线通过XRD测量的非平面角度处的峰强度的总和,

[0042] $I_{\text{总}}$ 是使用CuK α 射线通过XRD测量的所有角度处的峰强度的总和。

[0043] 在此,当使用CuK α 射线通过XRD测量时,非平面角度表示 $2\theta=42.4\pm 0.2^\circ$ 、 $43.4\pm 0.2^\circ$ 、 $44.6\pm 0.2^\circ$ 和 $77.5\pm 0.2^\circ$,即,(100)面、(101)R面、(101)H面和(110)面。通常,根据石墨烯层的层叠顺序,石墨具有被分类为菱形结构和具有ABAB型层叠顺序的六角形结构的结构,R面表示菱形结构,而H面表示六角形结构。

[0044] 另外,当使用CuK α 射线通过XRD测量时,所有角度(表示 $2\theta=26.5\pm 0.2^\circ$ 、 $42.4\pm 0.2^\circ$ 、 $43.4\pm 0.2^\circ$ 、 $44.6\pm 0.2^\circ$ 、 $54.7\pm 0.2^\circ$ 和 $77.5\pm 0.2^\circ$,即,(002)面、(100)面、(101)R面、(101)H面、(004)面和(110)面。 $2\theta=43.4\pm 0.2^\circ$ 处的峰也可以认为是因为碳基材料的(101)R面的峰与集流体(例如,Cu)的(111)面的另一峰重叠而出现的。

[0045] 通常,峰强度指示峰的高度或峰的积分面积,根据实施例,峰强度指示峰的积分面积。

[0046] 在实施例中,XRD是通过使用CuK α 射线作为靶射线在 $2\theta=10^\circ$ 至 80° 、0.044至0.089的扫描速度($^\circ$ /S)和0.013至0.039的步长($^\circ$ /步)的测量条件下测量的,但是为了改善峰强度分辨率而去除了单色仪。

[0047] DD值指示包括在负极活性物质层中的负极活性物质以预定角度取向,并且较大的值指示负极活性物质良好取向。也就是说,如图1中示意性示出的,当负极活性物质3以角度(α)向基底1的一侧取向时,随着DD值增大,角度(α)增大。此外,在充放电之后保持DD值。

[0048] 在一个实施例中,DD值可以是19至60,或者可以是19至40。满足上述范围的取向层的DD值指示负极活性物质以预定角度取向,该预定角度在充放电之后被保持。

[0049] 当取向层的DD值大于19时,负极活性物质相对于集流体不水平取向,而是充分取向以容易地传输锂离子,即,负极活性物质相对于集流体以预定角度布置,例如,其指示石墨的(002)面以大于0度($^\circ$)且小于90度($^\circ$)的角度布置,这表明控制了非取向,而小于19的DD值会增大直流内阻,使倍率性能(特别是高倍率性能)急剧劣化,并且使循环寿命特性劣化。此外,19或更大且60或更小的DD值并不指示负极活性物质相对于集流体基本上垂直取向,并且如果其垂直取向,则随着重复充电和放电过程会出现诸如电池变形的缺点。

[0050] 负极活性物质层可以具有三个层或更多个层的多层结构,在一个实施例中,负极活性物质层可以具有三个层至五个层的多层结构。在多层结构中,至少一个层可以是DD值为19或更大的取向层。

[0051] 在此,具有三个层或更多个层的多层结构的负极活性物质层可以包括接触集流体的内层、表面层和内层与表面层之间的至少一个中间层,并且期望的是,表面层是DD值为19或更大的取向层。当基于图2示出时,负极30具有其中顺序地堆叠有集流体32、内层34、中间层36和表面层38的结构,在此,表面层38是DD值为19或更大的取向层。

[0052] 当表面层是取向层,即,具有负极活性物质的高取向度时,负极活性物质相对于集流体不水平且平行取向,而是以与集流体成预定角度的立起状态定位,这允许容易地将电解质浸入到负极活性物质层,从而容易地传输锂离子,并缩短传输路径,因此,所得的负极可以适当地用作高功率电池,并且可以表现出优异的高倍率性能特性。

[0053] 如果表面层不是取向层,即,是指示在其中负极活性物质相对于集流体水平且平行取向或相对于集流体垂直定位的各种方式下的非分散的非取向层,则电解质的浸渍会劣化,并且锂离子的传输路径会增加,因此,其可能不适合用作高功率电池。

[0054] 在负极活性物质层中,至少一个层可以是DD值为19或更大的取向层,并且至少一

个层可以是DD值小于19的非取向层。如此,当负极活性物质层具有三个层或更多个层的多层结构且具有取向层和非取向层两者时,可以确保同一层中反应的均匀性,并且可以在干燥期间抑制粘结剂的迁移,使得可以增加取向层与非取向层之间的边界部分处的内聚力以改善粘附性,也可以减小活性物质层(包括活性物质、粘结剂和可选的导电材料,并且指集流体上的活性物质层)的电子阻抗,并且可以降低负极的离子阻抗。即使负极活性物质层具有多层结构,如果取向部分和非取向部分一起存在于同一层中,而不存在于分开的层中,则在干燥期间,在取向部分/非取向部分中也会发生粘结剂的迁移,从而导致粘附性降低,负极的离子阻抗会增大,并且电解质在取向部分中的浸渍与在非取向部分中的浸渍不同,从而增加反应的不均匀性,并且导致完全充电时厚度的局部不均匀性和在以高倍率充电期间锂的沉淀。

[0055] 此外,即使负极活性物质层具有多层结构且具有取向层和非取向层,如果该结构是两层结构(即,一个取向层和一个非取向层),也难以抑制干燥期间粘结剂的迁移,使得电极中活性物质层的离子阻抗和电子阻抗会增大。

[0056] 根据一个实施例,负极活性物质层可以包括三个层或更多个层,或者三个层至五个层,并且如果层数为奇数,则当表面被称为第一层时,取向层可以对应于第一层、第三层和第五层,并且非取向层可以对应于第二层和第四层。

[0057] 此外,当负极活性物质层包括四个层时,第一层和第四层可以是取向层,并且第二层和第三层可以是非取向层。

[0058] 当使用CuK α 射线通过XRD测量时,负极在(002)面相对于(110)面处的峰强度比(即, $I_{(002)}/I_{(110)}$)可以为50至300。当负极的 $I_{(002)}/I_{(110)}$ 满足上述范围时,可以获得内阻的降低、高倍率性能和循环寿命特性的改善以及电极中活性物质层的减少。

[0059] 此外,当使用CuK α 射线通过XRD测量时,取向层在(002)面相对于(110)面的峰强度比(即, $I_{(002)}/I_{(110)}$)可以为10至200。当取向层的 $I_{(002)}/I_{(110)}$ 满足上述范围时,可以获得内阻的降低、高倍率性能和循环寿命特性的改善以及电极中活性物质层的减少。

[0060] 当使用CuK α 射线通过XRD测量时,非取向层在(002)面相对于(110)面处的峰强度比(即, $I_{(002)}/I_{(110)}$)可以为200至500。当非取向层的 $I_{(002)}/I_{(110)}$ 包括在该范围内时,可以增加活性物质颗粒彼此的接触以降低电极中活性物质的阻抗。

[0061] 在实施例中,由于DD值是相对于所有角度处的峰值的非平面处的峰值,因此不与 $I_{(002)}/I_{(110)}$ 相关联,因此50至300的 $I_{(002)}/I_{(110)}$ 并不意味着第一层和第二层的DD值在上述范围内。

[0062] 此外,负极活性物质层的总厚度可以为100 μm 至1000 μm 。如此,负极活性物质层可以以极大地大于负极活性物质层的一般最大厚度70 μm 的最大厚度1000 μm 形成。负极活性物质层是三个层或更多个层的多层结构,如果所有活性物质层的总厚度落入该范围内,则这是期望的,但是每层的厚度不受限制。在一个实施例中,负极活性物质层形成为三个层或更多个层的多层结构,在此,表面层的DD值被控制为19或更大以改善电解质的浸渍,因此即使形成厚层,也可以有效地执行高倍率充放电,因此,其可以适当地应用于高功率电池。

[0063] 在一个实施例中,DD值通过以下步骤来获得:对包括负极的可再充电锂电池进行充放电;在完全放电时拆解电池以获得负极;以及通过XRD对负极进行测量。在此,在约0.1C至约0.2C下执行一次至两次充放电。

[0064] 负极的BET比表面积可以小于约 $5.0\text{m}^2/\text{g}$,或者是约 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 。当负极的BET比表面积小于约 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 时,可以改善电池的电化学循环寿命特性。在实施例中,BET可以以氮气吸附法通过以下步骤来测量:对包括负极的锂二次电池进行充放电;将电池完全放电至小于或等于约3V;拆解电池以获得负极;将负极切割成预定尺寸;以及将切割的负极放入BET样品架中。

[0065] 负极可以具有约 $6\text{mg}/\text{cm}^2$ 至约 $65\text{mg}/\text{cm}^2$ 的剖面负载水平(L/L)。

[0066] 在负极活性物质中,碳基负极活性物质可以是人造石墨或者人造石墨和天然石墨的混合物。当负极活性物质是结晶碳基材料(诸如人造石墨或者天然石墨和人造石墨的混合物)时,结晶碳基材料比非晶碳基活性材料具有更发达的结晶特性,并因此可以进一步改善电极中的碳材料相对于外部磁场的取向特性。人造石墨或天然石墨可以是非定形的、板形的、片形的、球形的、纤维形的或它们的组合,而没有特别限制。此外,人造石墨与天然石墨以约70wt%:30wt%至约95wt%:5wt%的比例混合。

[0067] 此外,负极活性物质层可以包括来自于Si基负极活性物质、Sn基负极活性物质或氧化锂钒负极活性物质中的至少一种非碳基材料。当负极活性物质层进一步包括这些材料(即,作为第一负极活性物质的碳基负极活性物质和作为第二负极活性物质的非碳基材料)时,第一负极活性物质和第二负极活性物质可以以约50:50至约99:1的重量比混合。

[0068] Si基负极活性物质可以是Si、Si-C复合物、 SiO_x ($0 < x < 2$)和Si-Q合金(其中,Q是选自于碱金属、碱土金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、过渡金属、稀土元素和它们的组合的元素,但不是Si),Sn基负极活性物质选自于Sn、 SnO_2 、Sn-R合金(其中,R是选自于碱金属、碱土金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、过渡金属、稀土元素和它们的组合的元素,但不是Si)等,并且Sn基负极活性物质也选自于它们中的至少一种与 SiO_2 的混合物。元素Q和R可以选自于Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po和它们的组合。

[0069] 在负极活性物质层中,基于每个层的总重量,负极活性物质的量可以是约95wt%至约99wt%,使得其可以为基于负极活性物质层的总重量的约95wt%至约99wt%。

[0070] 负极活性物质层包括粘结剂,并且还可以包括导电材料。在负极活性物质层中,基于负极活性物质层的总重量,粘结剂的量可以是约1wt%至约5wt%。另外,当进一步包括导电材料时,可以包括约90wt%至约98wt%的负极活性物质、约1wt%至约5wt%的粘结剂和约1wt%至约5wt%的导电材料。

[0071] 粘结剂改善负极活性物质颗粒彼此的粘结性质以及负极活性物质颗粒与集流体的粘结性质。粘结剂可以是非水性粘结剂、水性粘结剂或它们的组合。

[0072] 非水性粘结剂可以是乙烯丙烯共聚物、聚丙烯腈、聚苯乙烯、聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、聚氟乙烯、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺或它们的组合。

[0073] 水性粘结剂可以是苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、丙烯酸酯化的苯乙烯-丁二烯橡胶(ABR)、丙烯腈-丁二烯橡胶、丙烯酸橡胶、丁基橡胶、氟橡胶、含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚环氧氯丙烷、聚磷腈、乙烯丙烯二烯共聚物、聚乙烯吡啶、氯磺化聚乙烯、胶乳、聚酯树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、聚乙烯醇或它们的组合。

[0074] 当水性粘结剂用作负极粘结剂时,还可以使用纤维素类化合物以作为增稠剂提供粘性。纤维素类化合物包括羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素或它们的碱金属盐中的一种或更多种。碱金属可以是Na、K或Li。基于100重量份的负极活性物质,可以以约0.1重量份至约3重量份的量包括增稠剂。

[0075] 导电材料被包括以提供电极导电性,并且任何电学导电材料可以用作导电材料,除非其引起化学变化。导电材料的示例可以是:诸如天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等的碳基材料;包括铜、镍、铝、银等的金属粉末或金属纤维的金属基材料;诸如聚亚苯基衍生物的导电聚合物;或者它们的混合物。

[0076] 集流体可以包括选自于铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜、涂覆有导电金属的聚合物基底和它们的组合中的一种,但不限于此。

[0077] 根据一个实施例的负极可以通过在将负极活性物质组合物涂覆在集流体上时施加磁场来制备。将参照图3说明负极活性物质层(例如,具有三个层的负极活性物质层)制备。

[0078] 如图3中所示,将集流体1设置在磁铁7上,并且在集流体1上涂覆包括负极活性物质3的第一层组合物。在涂覆第一层组合物之后,执行干燥以制备第一层U1。此后,在第一层上涂覆包括负极活性物质的第二层组合物并干燥以制备第二层U2,并且在第二层上涂覆包括负极活性物质的第三层组合物并干燥以制备第三层U3。

[0079] 包括在第三层U3中的负极活性物质3是其中负极活性物质关于集流体以预定角度取向的取向层,并且因为作为取向层的表面层是重要因素,因此图3仅示出了在第三层U3中取向的负极活性物质3,而未示出包括在第一层和第二层中的负极活性物质的取向状态。

[0080] 磁铁可以具有约1000高斯至约10000高斯的磁场强度。另外,可以将负极活性物质组合物涂覆在集流体上,并且将负极活性物质组合物保持约3秒至约9秒,即,可以将负极活性物质组合物暴露于磁场约3秒至约9秒。

[0081] 当执行这样的磁场施加时,特别是在当在移动集流体的同时执行涂覆工艺时,可以关于集流体垂直地形成由磁铁形成的磁场(磁通量),但是由于根据涂覆速度(移动集流体的速度)的磁场作为向量函数以预定角度形成,因此包括在第一层组合物和第二层组合物中的负极活性物质可以在集流体的表面上立起,即,在集流体的表面上以预定角度取向。

[0082] 特别地,当在移动集流体的同时执行涂覆工艺时,可以关于集流体垂直地形成由磁铁形成的磁场(磁通量),但是由于根据涂覆速度(移动集流体的速度)的磁场作为向量函数以预定角度形成,因此包括在负极活性物质组合物中的负极活性物质可以在集流体的表面上立起,即,在集流体的表面上以预定角度取向。

[0083] 在此,即使对第一层制备、第二层制备和第三层制备施加相同的磁场,调整第一层组合物、第二层组合物和第三层组合物的粘度而也形成具有彼此不同的DD值的第一层、第二层和第三层。也就是说,在三个层或更多个层的多层结构的制备中,期望的是,将用于制备层的组合物的粘度调整为取向层或非取向层以制备每个层。

[0084] 为了制备待形成为取向层的层,组合物的粘度在室温(约20°C至约25°C)下应该是2000cps或更大且小于4000cps,并且为了制备待形成为非取向层的层,组合物的粘度在室温(约20°C至约25°C)下应该是4000cps至5000cps。特别地,当组合物的粘度在室温(约20°C至约25°C)下落在2000cps或更大且小于4000cps的范围内时,所制备的层可以是DD值为19

或更大的取向层,更具体地,当组合物的粘度在室温(约20°C至约25°C)下落在2000cps至3500cps的范围内时,所制备的层可以是DD值为19至60的取向层。

[0085] 此外,当组合物的粘度在室温(约20°C至约25°C)下为4000cps至5000cps时,所制备的层可以是DD值小于19的非取向层。

[0086] 如此,如果它们超出该范围,则不会获得期望的取向度。

[0087] 可以通过在溶剂中混合负极活性物质、粘结剂和导电材料来制备组合物。

[0088] 负极活性物质、粘结剂和导电材料与以上描述相同。溶剂可以是诸如N-甲基吡咯烷酮的有机溶剂或水,并且当水性粘结剂用作粘结剂时,溶剂可以是水。

[0089] 根据另一实施例的锂二次电池包括负极、正极和电解质。

[0090] 锂二次电池可以是用于高功率的电池。换句话说,锂二次电池可以有效地应用于需要高功率的电子装置,诸如电力工具、机动车辆、真空吸尘器等。原因在于,根据实施例的包括负极的锂二次电池可以容易地释放在充放电期间产生的热,并且特别地,当其应用于高容量电池和用于高功率的电子装置时,可以抑制由于热引起的劣化,并且其可以有效地用作高功率电池。另外,锂二次电池可以容易地释放根据充放电的热,并且可以抑制电池温度升高,从而有效地改善循环寿命特性,特别是高倍率下的循环寿命特性。

[0091] 该高功率电池可以是圆柱形的袋状电池或堆叠状电池。另外,该圆柱形电池可以是18650电池(直径为18mm,高度为65mm)和21700电池(直径为21mm,高度为70mm),但是不限于此。

[0092] 正极可以包括正极集流体和形成在正极集流体上的正极活性物质层。正极活性物质可以包括可逆地嵌入和脱嵌锂离子的锂化嵌入化合物。具体地,可以使用选自于钴、锰、镍和它们的组合中的金属与锂的一种或更多种复合氧化物。更具体地,可以使用由以下化学式中的一个表示的化合物。 $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{E}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < \alpha \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-b}\text{G}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-g}\text{G}_g\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq g \leq 0.5$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiZ_2O_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$)。

[0093] 在上述化学式中,A选自于Ni、Co、Mn和它们的组合;X选自于Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、稀土元素和它们的组合;D选自于O、F、S、P和它们的组合;E选自于Co、Mn和它们的组合;T选自于F、S、P和它们的组合;G选自于Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V和它们的组合;Q选自于Ti、Mo、Mn和它们的组合;Z选自于Cr、V、Fe、Sc、Y和它们的组合;并且J选自于V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu和它们的组合。

[0094] 此外,化合物可以具有位于表面上的涂覆层,或者可以与具有涂覆层的另一化合物混合。涂覆层可以包括从由涂覆元素的氧化物、涂覆元素的氢氧化物、涂覆元素的羟基氧化物、涂覆元素的碳酸氧盐和涂覆元素的羟基碳酸盐组成的组中选择的至少一种涂覆元素化合物。用于涂覆层的化合物可以是非晶的或结晶的。包括在涂覆层中的涂覆元素可以包括Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr或它们的混合物。可以通过在化合物中使用这些元素以对正极活性物质的性质没有不利影响的方法来设置涂覆层,例如,该方法可以包括任何涂覆方法(诸如,喷涂、浸渍等),但是由于其在相关领域中是公知的,因此没有更详细地说明。

[0095] 在正极中,基于正极活性物质层的总重量,正极活性物质的含量可以是90wt%至98wt%。

[0096] 在实施例中,正极活性物质层还可以包括粘结剂和导电材料。在此,基于正极活性物质层的总量,粘结剂和导电材料可以分别以约1wt%至约5wt%的量被包括。

[0097] 粘结剂改善正极活性物质颗粒彼此的粘结性质以及正极活性物质颗粒与集流体的粘结性质。粘结剂的示例可以是聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰纤维素、聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、聚氟乙烯、含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯丁二烯橡胶、丙烯酸酯化的苯乙烯丁二烯橡胶、环氧树脂、尼龙等,但是不限于此。

[0098] 导电材料被包括以提供电极导电性,并且任何电学导电材料可以用作导电材料,除非其引起化学变化。导电材料的示例包括:诸如天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等的碳基材料;包括铜、镍、铝、银等的金属粉末或金属纤维的金属基材料;诸如聚亚苯基衍生物的导电聚合物;或者它们的混合物。

[0099] 集流体可以使用Al,但是不限于此。

[0100] 电解质包括非水性有机溶剂和锂盐。

[0101] 非水性有机溶剂用作用于传输参与电池的化学反应的离子的介质。

[0102] 非水性有机溶剂可以包括碳酸酯类溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂、酮类溶剂、醇类溶剂或非质子溶剂。

[0103] 碳酸酯类溶剂可以包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)等。酯类溶剂可以包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸二甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、癸内酯、甲羟戊酸内酯、己内酯等。醚类溶剂可以包括二丁醚、四乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃等。此外,酮类溶剂可以包括环己酮等。醇类溶剂可以包括乙醇、异丙醇等,非质子溶剂的示例包括诸如R-CN(其中,R是C2至C20直链、支链或环状的烃基,并且可以包括双键、芳环或醚键)的腈、诸如二甲基甲酰胺的酰胺、诸如1,3-二氧戊环的二氧戊环、环丁砜等。

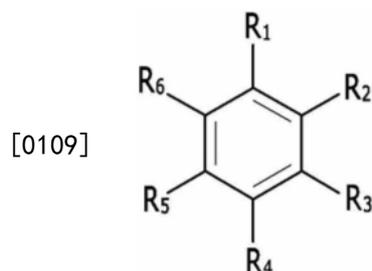
[0104] 可以单独使用或以混合物使用有机溶剂。当以混合物使用有机溶剂时,可以根据期望的电池性能来控制混合比,并且混合比可以是相关领域技术人员熟知的。

[0105] 此外,碳酸酯类溶剂可以包括环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合物。以约1:1至约1:9的体积比一起混合环状碳酸酯和链状碳酸酯,并且当该混合物用作电解质时,其可以具有增强的性能。

[0106] 除了碳酸酯类溶剂之外,有机溶剂还可以包括芳香烃类溶剂。在此,可以以约1:1至约30:1的体积比一起混合碳酸酯类溶剂和芳香烃类溶剂。

[0107] 芳香烃类溶剂可以是由化学式1表示的芳香烃类化合物。

[0108] [化学式1]

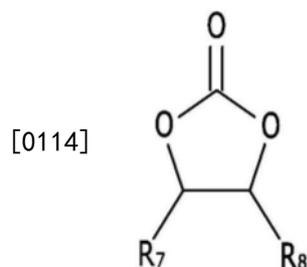


[0110] (在化学式1中, R_1 至 R_6 相同或不同,并且选自于氢、卤素、C1至C10烷基、卤代烷基和它们的组合。)

[0111] 芳香烃类溶剂的具体示例可以选自于苯、氟苯、1,2-二氟苯、1,3-二氟苯、1,4-二氟苯、1,2,3-三氟苯、1,2,4-三氟苯、氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、碘苯、1,2-二碘苯、1,3-二碘苯、1,4-二碘苯、1,2,3-三碘苯、1,2,4-三碘苯、甲苯、氟甲苯、2,3-二氟甲苯、2,4-二氟甲苯、2,5-二氟甲苯、2,3,4-三氟甲苯、2,3,5-三氟甲苯、氯甲苯、2,3-二氯甲苯、2,4-二氯甲苯、2,5-二氯甲苯、2,3,4-三氯甲苯、2,3,5-三氯甲苯、碘甲苯、2,3-二碘甲苯、2,4-二碘甲苯、2,5-二碘甲苯、2,3,4-三碘甲苯、2,3,5-三碘甲苯、二甲苯和它们的组合。

[0112] 电解质还可以包括碳酸亚乙烯酯、由化学式2表示的碳酸亚乙酯类化合物或丙磺酸内酯的添加剂以改善循环寿命。

[0113] [化学式2]



[0115] (在化学式2中, R_7 和 R_8 相同或不同,并且可以均独立地是氢、卤素、氰基(CN)、硝基(NO_2)和氟代C1至C5烷基,前提条件是 R_7 和 R_8 中的至少一个是卤素、氰基(CN)、硝基(NO_2)或氟代C1至C5烷基,并且 R_7 和 R_8 不同时是氢。)

[0116] 碳酸亚乙酯类化合物的示例包括碳酸二氟亚乙酯、碳酸氯代亚乙酯、碳酸二氯亚乙酯、碳酸溴代亚乙酯、碳酸二溴亚乙酯、碳酸硝基亚乙酯、碳酸氰基亚乙酯或碳酸氟代亚乙酯。可以在合适的范围内灵活地使用用于改善循环寿命的添加剂的量。

[0117] 溶解在有机溶剂中的锂盐向电池供应锂离子,使锂二次电池进行基本运行,并改善锂离子在正极与负极之间的传输。锂盐的示例包括选自于 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (双(氟磺酰基)亚胺锂: LiFSI)、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (其中,x和y是自然数,例如,1至20的整数)、 LiCl 、 LiI 和 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (双(草酸)硼酸锂: LiBOB)中的至少一种支持盐。锂盐

的浓度可以在从约0.1M至约2.0M的范围。当以以上浓度范围包括锂盐时,由于最佳的电解质导电性和粘性,电解质可以具有优异的性能和锂离子迁移率。

[0118] 根据电池的种类,锂二次电池还可以在负极与正极之间包括隔膜。合适的隔膜材料的示例包括聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯和它们的多层(诸如聚乙烯/聚丙烯双层隔膜、聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯三层隔膜以及聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层隔膜)。

[0119] 图4是根据实施例的锂二次电池的分解透视图。根据实施例的锂二次电池可以是圆柱形电池。

[0120] 参照图4,锂二次电池100是圆柱形电池,并且包括负极112、正极114和隔膜113、浸入负极112、正极114和隔膜113中的电解质(未示出)、电池壳体120以及容纳电池壳体120的密封构件140。

[0121] 这样的锂二次电池100是通过以下步骤制造的:顺序地堆叠负极112、隔膜113和正极,以螺旋形式将其卷绕;以及将其容纳在电池壳体120中。

[0122] 示例

[0123] 在下文中,描述本发明的示例和对比示例。然而,这些示例在任何意义上不应被解释为限制发明的范围。

[0124] (示例1:具有作为取向层的第一层和表面层(第三层)的三层结构)

[0125] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为3000cps的用于第一层的负极活性物质浆料。

[0126] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为4000cps的用于第二层的负极活性物质浆料。

[0127] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为2000cps的用于第三层的负极活性物质浆料。

[0128] 将Cu箔设置在磁场强度为4000高斯的磁铁上,并且将用于第一层的负极活性物质浆料涂覆在Cu箔上,同时移动Cu箔以使其暴露于磁场9秒,并干燥以形成一侧厚度为40 μm 的第一层。

[0129] 此后,将用于第二层的负极活性物质浆料涂覆在第一层上,使其暴露于磁场9秒,并干燥以制备厚度为40 μm 的第二层,并将用于第三层的负极活性物质浆料涂覆在第二层上,并使其暴露于磁场9秒,并干燥以制备厚度为50 μm 的第三层。

[0130] 在形成第一层、第二层和第三层之后,对一个表面负载水平(L/L)为15mg/cm²的负极执行压制。

[0131] 将96wt%的LiCoO₂、2wt%的科琴黑和2wt%的聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合以制备正极活性物质浆料。将正极活性物质浆料涂覆在Al集流体上,干燥并压制,以制备正极。

[0132] 使用负极和正极以及电解质来制造18650型圆柱形锂二次电池单元,其是容量为550mAh且电流密度为4.70mAh/cm²的全电池。在此,通过使用碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯(体积比为50:50)的混合溶剂并在其中溶解1M LiPF₆来制备电解质。

[0133] (示例2:具有作为取向层的第一层和表面层(第四层)的四层结构)

[0134] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为3000cps的用于第一层的负极活性物质浆料。

[0135] 将97.8wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和0.7wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为4000cps的用于第二层的负极活性物质浆料。

[0136] 将98.2wt%的人造石墨、0.3wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.5wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为4000cps的用于第三层的负极活性物质浆料。

[0137] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为2000cps的用于第四层的负极活性物质浆料。

[0138] 将Cu箔设置在磁场强度为4000高斯的磁铁上,并将用于第一层的负极活性物质浆料涂覆在Cu箔上,同时移动Cu箔以使其暴露于磁场9秒,并干燥以形成一侧厚度为30 μm 的第一层。

[0139] 此后,将用于第二层的负极活性物质浆料涂覆在第一层上,使其暴露于磁场9秒,并干燥以制备厚度为30 μm 的第二层,将用于第三层的负极活性物质浆料涂覆在第二层上,并使其暴露于磁场9秒,并干燥以制备厚度为30 μm 的第三层,并将用于第四层的负极活性物质浆料涂覆在第三层上,并且使其暴露于磁场9秒,并且干燥以制备厚度为40 μm 的第四层。

[0140] 在形成第一层、第二层、第三层和第四层之后,对一个表面负载水平(L/L)为15mg/cm²的负极执行压制。

[0141] 使用该负极,通过与示例1中的步骤相同的步骤制造锂二次电池。

[0142] (示例3:具有作为取向层的第一层、第三层和表面层(第五层)的五层结构)

[0143] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为3000cps的用于第一层的负极活性物质浆料。

[0144] 将97.5wt%的人造石墨、1.2wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.3wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为4000cps的用于第二层的负极活性物质浆料。

[0145] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为3000cps的用于第三层的负极活性物质浆料。

[0146] 将98.2wt%的人造石墨、0.3wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.5wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为4000cps的用于第四层的负极活性物质浆料。

[0147] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为2000cps的用于第五层的负极活性物质浆料。

[0148] 将Cu箔设置在磁场强度为4000高斯的磁铁上,并将用于第一层的负极活性物质浆料涂覆在Cu箔上,同时移动Cu箔以使其暴露于磁场9秒,并干燥以形成一侧厚度为30 μm 的第一层。

[0149] 此后,将用于第二层的负极活性物质浆料涂覆在第一层上,使其暴露于磁场9秒,并干燥以制备厚度为30 μm 的第二层,将用于第三层的负极活性物质浆料涂覆在第二层上,并使其暴露于磁场9秒,并干燥以制备厚度为30 μm 的第三层,将用于第四层的负极活性物质浆料涂覆在第三层上,并使其暴露于磁场9s,并干燥以制备厚度为30 μm 的第四层,将用于第五层的负极活性物质浆料涂覆在第四层上,并使其暴露于磁场9秒,并干燥以制备厚度为30 μm 的第五层。

[0150] 在形成第一层、第二层、第三层、第四层和第五层之后,对一个表面负载水平(L/L)为15mg/cm²的负极执行压制。

[0151] 使用该负极,通过与示例1中的步骤相同的步骤制造锂二次电池。

[0152] (对比示例1:取向层和非取向层的双层结构)

[0153] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为4500cps的用于第一层的负极活性物质浆料。

[0154] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1.0wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为2500cps的用于第二层的负极活性物质浆料。

[0155] 将Cu箔设置在磁场强度为4000高斯的磁铁上,并将用于第一层的负极活性物质浆料涂覆在Cu箔上,同时移动Cu箔以使其暴露于磁场3秒,并干燥以形成一侧厚度为60 μm 的第一层。

[0156] 此后,将用于第二层的负极活性物质浆料涂覆在第一层上,使其暴露于磁场9秒,并干燥以制备厚度为70 μm 的第二层。

[0157] 在形成第一层和第二层之后,对一个表面负载水平(L/L)为15mg/cm²的负极执行压制。

[0158] 使用该负极,通过与示例1中的步骤相同的步骤制造锂二次电池。

[0159] (对比示例2:在同一层中呈现取向部分和非取向部分)

[0160] 将97.5wt%的人造石墨、1.5wt%的苯乙烯丁二烯橡胶和1wt%的羧甲基纤维素与水溶剂混合,以制备粘度(在25°C下)为3000cps的负极活性物质浆料。

[0161] 将具有4000高斯磁场的两个磁铁以预定间隔固定在电极的宽度方向上,并将Cu箔设置在磁铁上,将用于第一层的负极活性物质浆料涂覆在Cu箔上,同时移动Cu箔以使其暴露于磁场9秒,并干燥以形成一侧厚度为130 μm 的第一层。在所制备的涂层中,将直接位于磁铁上且受磁场影响的任何部分制备为取向部分,并且将位于两个磁铁之间(即,一个磁铁与另一磁铁之间)且不受磁场影响的任何部分制备为非取向部分。

[0162] 在形成涂层之后,对一个表面负载水平(L/L)为15mg/cm²的负极执行压制。

[0163] 使用该负极,通过与示例1中的步骤相同的步骤制造锂二次电池。

[0164] *X射线衍射特性的测量

[0165] 将根据示例1至示例3以及对比示例1和对比示例2的锂二次电池在0.1C下充放电两次,并在0.1C下完全放电至2.75V。将完全放电的电池单元拆解以获得负极。对于这些负极,使用了利用CuK α 射线作为靶射线的X'Pert (PANalytical B.V.) XRD设备,但是为了改善峰强度分辨率,去除了单色仪设备。在此,在 $2\theta=10^\circ$ 至 80° 、扫描速度($^\circ/\text{S}$)=0.06436并且步长为 $0.026^\circ/\text{步}$ 的条件下执行测量。

[0166] 根据测量的XRD结果,计算整个负极活性物质层和第一层的DD值,并且结果示于表1中。

[0167] 测量在 $2\theta=26.5\pm 0.2^\circ$ ((002)面)、 $42.4\pm 0.2^\circ$ ((100)面)、 $43.4\pm 0.2^\circ$ ((101)R面)、 $44.6\pm 0.2^\circ$ ((101)H面)、 $54.7\pm 0.2^\circ$ ((004)面)和 $77.5\pm 0.2^\circ$ ((110)面)处示出的峰的面积,在 $2\theta=42.4\pm 0.2^\circ$ ((100)面)、 $43.4\pm 0.2^\circ$ ((101)R面)、 $44.6\pm 0.2^\circ$ ((101)H面)和 $77.5\pm 0.2^\circ$ ((110)面)处示出的峰面积的总和作为 I_a ,在 $2\theta=26.5\pm 0.2^\circ$ ((002)面)、 $42.4\pm 0.2^\circ$ ((100)面)、 $43.4\pm 0.2^\circ$ ((101)R面)、 $44.6\pm 0.2^\circ$ ((101)H面)、 $54.7\pm 0.2^\circ$ ((004)面)和 $77.5\pm 0.2^\circ$ ((110)面)处示出的峰面积的总和作为 $I_{\text{总}}$,并且通过从这些值计算来获得DD ($I_{\text{总}}/I_a$)。结果示于表2中。

[0168] 此外,计算 $I_{(004)}/I_{(002)}$ 和 $I_{(110)}/I_{(004)}$,并且结果示于表2中。特别地, $43.4\pm 0.2^\circ$ 处

的峰是因为石墨的(101)R面的峰与Cu集流体的(111)面的另一个峰重叠而出现的。

[0169] *倍率-性能特性评价

[0170] 将根据示例1至示例3以及对比示例1至对比示例2的锂二次电池在0.2C、0.5C、1C、1.5C和2.0C中的每个C倍率下充电一次,并测量各自C倍率与0.2C的容量比。结果示于表3中。

[0171] 表1

	总 DD	第一层的 DD	第二层的 DD	第三层的 DD	第四层的 DD	第五层的 DD
[0172] 示例 1	30.5	36.2	18.5	28.9		
示例 2	31.1	34.8	18.8	17.5	29.2	
示例 3	29.9	33.3	18.1	27.1	18.0	28.5
对比示例 1	30.8	18	38			
对比示例 2	29.1	29.1				

[0173] 如表1中所示,根据示例1至示例3的负极的DD值为28.9至31.1,并且示例1的第一层和第三层、示例2的第一层和第四层以及示例3的第一层、第三层和第五层的DD值落在19至60的范围内,这指示取向层。

[0174] 表2

	总 $I_{(002)}/I_{(110)}$	第一层的 $I_{(002)}/I_{(110)}$	第二层的 $I_{(002)}/I_{(110)}$	第三层的 $I_{(002)}/I_{(110)}$	第四层的 $I_{(002)}/I_{(110)}$	第五层的 $I_{(002)}/I_{(110)}$
[0175] 示例 1	97.2	87	483	113.1	-	-
示例 2	95.1	89	481.2	490.6	99.6	-
示例 3	99.5	92	485.5	100.1	490.6	112.8
对比示例 1	96.8	479.5	85	-	-	-
对比示例 2	98.6	98.6	-	-	-	-

[0176] 如表2中所示,负极的峰强度比 $I_{(002)}/I_{(110)}$ 落在50至300的范围内,并且取向层的峰强度比 $I_{(002)}/I_{(110)}$ 落在10至200的范围内。

[0177] 表3

	倍率性能 (%)				
	0.2C	0.5C	1.0C	1.5C	2.0C
[0178] 示例 1	100	96.1	92.4	86.5	75
示例 2	100	96.5	91.4	84	72.1
示例 3	100	95.8	90.9	84.5	72.5
对比示例 1	100	96.1	90.4	80.5	65.4
对比示例 2	100	95.1	88.6	76.5	60.4

[0179] 如表3中所示,其中表面层是取向层并且活性物质层包括三个层或更多个层的示例1至示例3表现出优异的高倍率充放电特性。然而具有两个层而与包括取向层无关的对比示例1以及其中取向部分和非取向部分形成在一个层中而不是分开的层的对比示例2表现出劣化的高倍率充放电循环寿命特性。

[0180] *BET评价

[0181] 将根据示例1至示例3和对比示例1和对比示例2的锂二次电池单元在0.1C下充放

电,并完全放电至3V,然后将其拆解以获得负极。分别使用负极来获得各自的5cm×5cm尺寸的样品,将这些样品分别切割成0.5cm×0.5cm的尺寸并放入BET样品架中,然后以氮气吸附法测量它们的BET,结果示于表4中。

[0182] 表4

[0183]	BET (m ² /g)
示例1	0.71
示例2	0.72
示例3	0.69
对比示例1	0.75
对比示例2	0.73

[0184] *循环寿命特性评价

[0185] 将示例1至示例3以及对比示例1和对比示例2的全电池分别在1.0C、4.4V以及0.1C截止的条件下恒流/恒压充电,暂停5分钟,并且在1.0C和3.0V截止的条件下恒流放电并且暂停5分钟作为一个循环,重复该循环300次。通过计算每次循环的放电容量相对于第一次循环的放电容量的放电容量比来评价取决于充放电循环的容量保持率。

[0186] 结果示于表5中。

[0187] 表5

[0188]	循环特性 (%)
示例1	80
示例2	79.5
示例3	78.9
对比示例1	70.5
对比示例2	62.1

[0189] 如表5中所示,与具有两个活性物质层的电池(对比示例1)或具有其中形成有取向部分和非取向部分的一个层的电池(对比示例2)相比,根据示例1至示例3的包括其中活性物质层包括三个或更多个层并且表面层是取向层的负极的电池表现出优异的循环寿命特性。

[0190] 虽然已经结合目前被认为是实际的示例实施例描述了本公开,但是将理解的是,发明不限于所公开的实施例,而是相反,旨在涵盖包括在所附权利要求的精神和范围内的各种修改和等同布置。

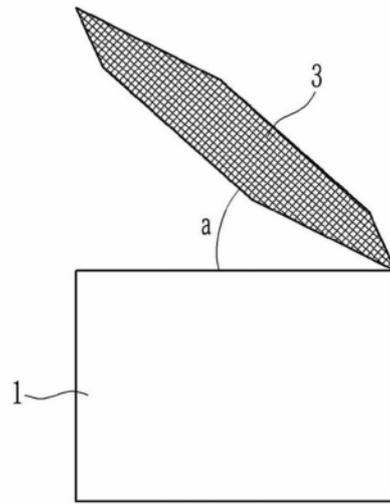


图1

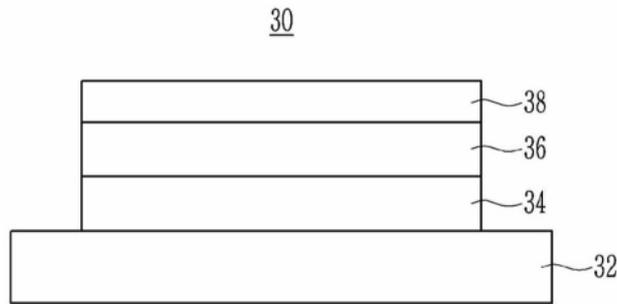


图2

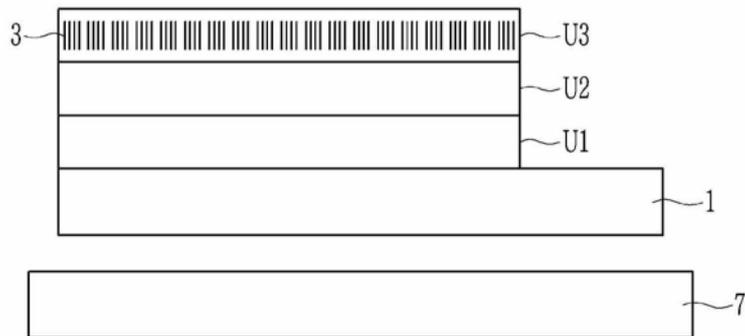


图3

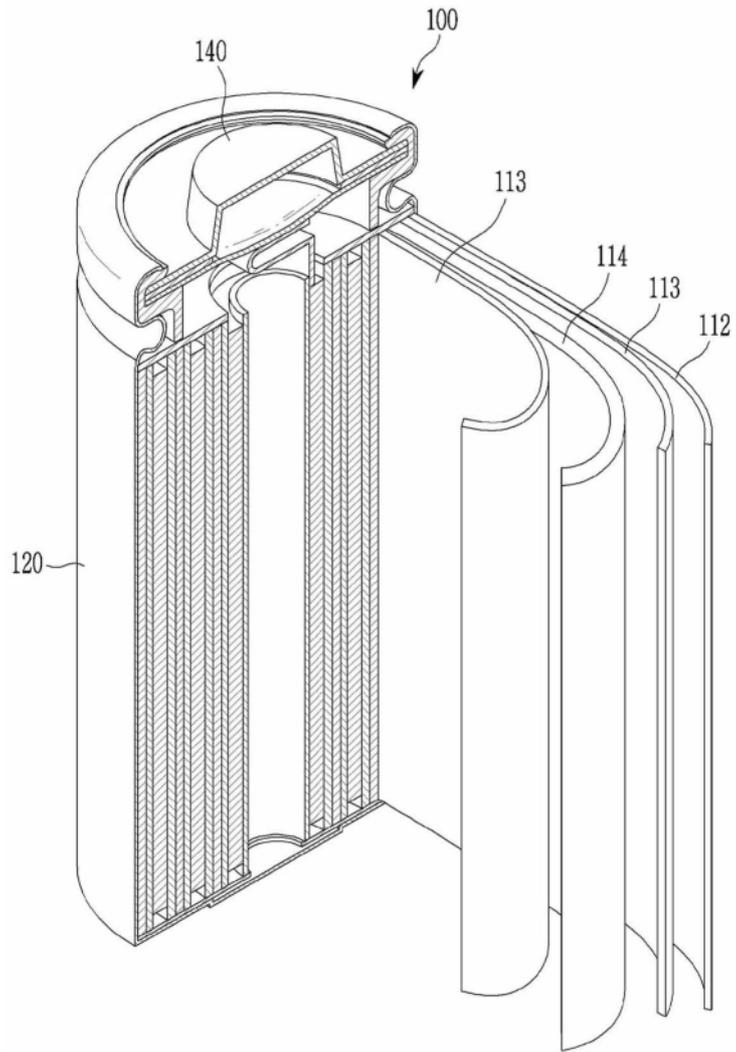


图4