



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118213471 A

(43) 申请公布日 2024. 06. 18

(21) 申请号 202311297559.0

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2023.10.09

(30) 优先权数据

10-2022-0177251 2022.12.16 KR

(71) 申请人 三星SDI株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 权善英 吴银玉 孙政佑 吴仑泽

姜敏旻 郭泰羲

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

公司 11018

专利代理师 潘怀仁 康泉

(51) Int. Cl.

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

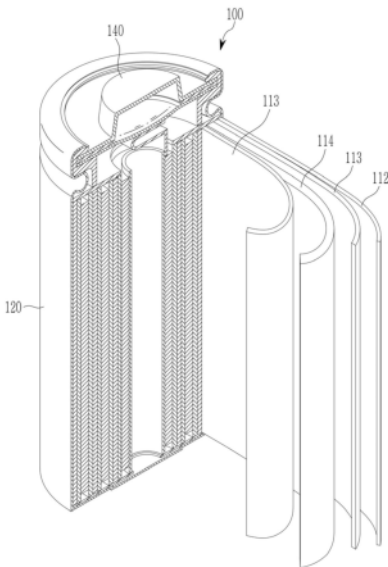
权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

用于可再充电锂电池的正电极和包括其的可再充电锂电池

(57) 摘要

公开了用于可再充电锂电池的正电极和包括其的可再充电锂电池,用于可再充电锂电池的正电极包括正电极集流体和在正电极集流体上的正电极活性物质层,其中正电极活性物质层包括正电极活性物质,正电极活性物质包括约75wt%~约100wt%的单一颗粒的形式并且包括锂镍类复合氧化物的第一正电极活性物质,锂镍类复合氧化物具有相对于锂之外的总金属大于或等于70mol%的镍含量;和约0wt%~约25wt%的其中聚集多个初级颗粒的次级颗粒的形式并且包括锂镍类复合氧化物的第二正电极活性物质,并且在正电极的X-射线衍射分析中,(003)晶面的峰强度与(104)晶面的峰强度的比例大于或等于4.8。



1. 一种用于可再充电锂电池的正电极,包括:

正电极集流体和在所述正电极集流体上的正电极活性物质层,

其中所述正电极活性物质层包括正电极活性物质,

所述正电极活性物质包括:

75wt% ~ 100wt%的单一颗粒的形式并且包括锂镍类复合氧化物的第一正电极活性物质,所述锂镍类复合氧化物具有相对于锂之外的总金属大于或等于70mol%的镍含量,和

0wt% ~ 25wt%的其中聚集多个初级颗粒的次级颗粒的形式并且包括锂镍类复合氧化物的第二正电极活性物质,并且

在所述正电极的X-射线衍射分析中,(003)晶面的峰强度与(104)晶面的峰强度的比例大于或等于4.8。

2. 根据权利要求1所述的正电极,其中

在所述正电极的所述X-射线衍射分析中,所述(003)晶面的半峰全宽小于或等于0.12。

3. 根据权利要求1所述的正电极,其中

所述正电极具有大于或等于3.4g/cc的密度。

4. 根据权利要求1所述的正电极,其中

所述正电极活性物质包括90wt% ~ 100wt%的所述第一正电极活性物质和0wt% ~ 10wt%的所述第二正电极活性物质。

5. 根据权利要求4所述的正电极,其中

在所述正电极的所述X-射线衍射分析中,所述(003)晶面的峰强度与所述(104)晶面的峰强度的比例大于或等于6.5。

6. 根据权利要求1所述的正电极,其中

所述正电极活性物质包括75wt% ~ 95wt%的所述第一正电极活性物质和5wt% ~ 25wt%的所述第二正电极活性物质。

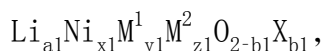
7. 根据权利要求6所述的正电极,其中

在所述正电极的所述X-射线衍射分析中,所述(003)晶面的峰强度与所述(104)晶面的峰强度的比例为4.8 ~ 6.5。

8. 根据权利要求1所述的正电极,其中

所述第一正电极活性物质的所述锂镍类复合氧化物由化学式1表示:

化学式1



其中,在化学式1中, $0.9 \leq a1 \leq 1.8$ ,  $0.7 \leq x1 \leq 1$ ,  $0 \leq y1 \leq 0.3$ ,  $0 \leq z1 \leq 0.3$ ,  $0.9 \leq x1+y1+z1 \leq 1.1$ ,  $0 \leq b1 \leq 0.1$ ,  $\text{M}^1$ 和 $\text{M}^2$ 各自独立地为选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、Si、Sr、Ti、V、W和Zr中的至少一种元素;并且X为选自F、P和S中的至少一种元素。

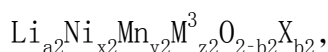
9. 根据权利要求1所述的正电极,其中

所述第一正电极活性物质包括不含钴的锂镍类复合氧化物。

10. 根据权利要求9所述的正电极,其中

所述不含钴的锂镍类复合氧化物由化学式2表示:

化学式2



其中,在化学式2中, $0.9 \leq a_2 \leq 1.8$ , $0.7 \leq x_2 < 1$ , $0 < y_2 \leq 0.3$ , $0 \leq z_2 \leq 0.3$ , $0.9 \leq x_2 + y_2 + z_2 \leq 1.1$ , $0 \leq b_2 \leq 0.1$ , $M^3$ 为选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Cr、Cu、Fe、Mg、Mo、Nb、Si、Sr、Ti、V、W和Zr中的至少一种元素,并且X为选自S、F和P中的至少一种元素。

11.根据权利要求1所述的正电极,其中

所述第一正电极活性物质的所述单一颗粒的平均粒径为 $1\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 。

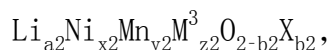
12.根据权利要求1所述的正电极,其中

所述第二正电极活性物质包括不含钴的锂镍类复合氧化物,所述不含钴的锂镍类复合氧化物具有相对于锂之外的总金属大于或等于70mol%的镍含量。

13.根据权利要求12所述的正电极,其中

所述第二正电极活性物质的所述不含钴的锂镍类复合氧化物由化学式2表示:

化学式2



其中,在化学式2中, $0.9 \leq a_2 \leq 1.8$ , $0.7 \leq x_2 < 1$ , $0 < y_2 \leq 0.3$ , $0 \leq z_2 \leq 0.3$ , $0.9 \leq x_2 + y_2 + z_2 \leq 1.1$ , $0 \leq b_2 \leq 0.1$ , $M^3$ 为选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Cr、Cu、Fe、Mg、Mo、Nb、Si、Sr、Ti、V、W和Zr中的至少一种元素,并且X为选自F、P和S中的至少一种元素。

14.根据权利要求1所述的正电极,其中

所述第二正电极活性物质的所述次级颗粒的平均粒径为 $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

15.一种可再充电锂电池,其包括根据权利要求1~14中任一项所述的正电极、负电极和电解质。

## 用于可再充电锂电池的正电极和包括其的可再充电锂电池

### 技术领域

[0001] 公开了用于可再充电锂电池的正电极和包括其的可再充电锂电池。

### 背景技术

[0002] 由于可再充电锂电池的高能量密度、高电压、长循环寿命和低自放电率,可再充电锂电池用在包括移动装置、储能系统和电动车辆的各种领域中。最近,随着可再充电锂电池逐渐应用于电动车辆,需要更高的能量密度。这使得使用具有高镍含量的锂金属氧化物作为正电极活性物质。

[0003] 然而,使用具有层状结构和高镍含量的锂金属氧化物的可再充电锂电池具有使长期循环寿命特性和热稳定性大大劣化的严重缺点。它们当中,广泛地使用锂镍钴类氧化物,但是因为钴是昂贵的并且储量有限,正在增加使钴含量最小化的努力。然而,具有低钴含量或没有钴含量的正电极活性物质具有即使当增加驱动电压时由于显著减少的容量而不能实现高性能,并且缺少结构稳定性和热稳定性的问题。相应地,正在进行有关用锰等替换一些金属的研究。

[0004] 一般制备的锂镍类复合氧化物为其中聚集多个初级颗粒的次级颗粒的形式,即,为多晶的形式。随着镍含量增加,多晶体由更小的初级颗粒组成,因此使得性能劣化并且使热稳定性降低。然而,单一颗粒的形式的锂镍类复合氧化物具有高结构稳定性和低阳离子混排并且在循环寿命期间抑制裂纹生成,因此即使当镍含量增加时,也实现稳定的性能。

### 发明内容

[0005] 本发明提供了用于可再充电锂电池的正电极,其通过应用长期循环寿命和低成本的正电极活性物质(其由于高结构稳定性而减少了阳离子混排,展示出增加的晶体排列,并且在充电和放电期间抑制裂纹生成),以改善常规的高镍类正电极的问题(诸如低充电效率/放电效率、热失控等),以具有改善的长期循环寿命和热稳定性。

[0006] 在实施方式中,用于可再充电锂电池的正电极包括正电极集流体和在正电极集流体上的正电极活性物质层,其中正电极活性物质层包括正电极活性物质,正电极活性物质包括约75wt%~约100wt%的单一颗粒的形式并且包括锂镍类复合氧化物的第一正电极活性物质,锂镍类复合氧化物具有相对于锂之外的总金属大于或等于约70mol%的镍含量;和约0wt%~约25wt%的其中聚集多个初级颗粒的次级颗粒的形式并且包括锂镍类复合氧化物的第二正电极活性物质,并且在正电极的X-射线衍射分析中,(003)晶面的峰强度与(104)晶面的峰强度的比例大于或等于约4.8。

[0007] 另一实施方式提供了可再充电锂电池,其包括:包括正电极活性物质的正电极、负电极和电解质。

[0008] 通过应用经济正电极活性物质,根据实施方式的用于可再充电锂电池的正电极不仅可实现结构稳定性和长期循环寿命而且也克服了常规高镍类正电极的降低的性能的问题并且改善了充电效率/放电效率以及循环寿命特性和热稳定性。

## 附图说明

- [0009] 图1为阐释根据实施方式的可再充电锂电池的示意图。
- [0010] 图2为制备例1中制备的第一正电极活性物质的扫描电子显微镜图像。
- [0011] 图3为实施例1和实施例2以及比较例1～比较例3的硬币电芯的循环寿命特性评估图。
- [0012] <附图标记说明>
- [0013] 100:可再充电锂电池 112:负电极
- [0014] 113:隔膜 114:正电极
- [0015] 120:电池壳体 140:密封构件

## 具体实施方式

- [0016] 下文,将详细地描述具体的实施方式,以便本领域普通技术人员可容易实施它们。然而,本公开可实施为许多不同的形式并且不解释为限于在本文中陈述的示例实施方式。
- [0017] 在本文中使用的术语仅用于描述实施方式,并且不旨在限制本发明。除非上下文另外清楚地指示,否则单数表述包括复数表述。
- [0018] 如在本文中使用的,“其组合”意指成分的混合物、层压物、复合物、共聚物、合金、掺混物、反应产物等。
- [0019] 在本文中,应理解,术语诸如“包括”、“包含”或“具有”旨在标注存在具体化的特征、数量、步骤、元件或其组合,但是不排除存在或添加一个或多个其他特征、数量、步骤、元件或其组合的可能性。
- [0020] 在附图中,为了清楚起见,放大了层、膜、面板、区等的厚度,并且遍及说明书,相同的附图标记标注相同的元件。将理解,当元件诸如层、膜、区或基板称为“在”另一元件“上”时,其可直接在另一元件上,或也可存在居间元件。相比之下,当元件称为“直接在”另一元件“上”时,不存在居间元件。
- [0021] 另外,“层”在本文中不仅包括当从平面图中观察时在整个表面上形成的形状,而且也包括在部分表面上形成的形状。
- [0022] 另外,可通过本领域技术人员熟知的方法测量平均粒径,例如,可通过粒度分析器来测量,或可通过透射电子显微镜图像或扫描电子显微镜图像来测量。可选地,可通过使用动态光散射方法进行测量,进行数据分析,对每个颗粒尺寸范围的颗粒的数量进行计数并且由此进行计算来获得平均粒径值。除非以其他方式限定,否则平均粒径(D50)可意指在颗粒尺寸分布中累积体积为50体积%的颗粒的直径。另外,除非以其他方式限定,否则可通过如下获得平均粒径:在扫描电子显微镜图像中随机测量约20个颗粒的尺寸(长轴的直径或长度)以获得颗粒尺寸分布,并且在颗粒尺寸分布中,取累积体积为50体积%的颗粒的直径作为平均粒径(D50)。
- [0023] 在本文中,“或”不解释为排他性的意思,例如,“A或B”解释为包括A、B、A+B等。
- [0024] 另外,“金属”解释为包括一般金属、过渡金属和准金属(半金属)的概念。
- [0025] 正电极
- [0026] 在实施方式中,用于可再充电锂电池的正电极包括正电极集流体和在正电极集流体上的正电极活性物质层,其中正电极活性物质层包括正电极活性物质,正电极活性物质

包括约75wt% ~ 约100wt%的单一颗粒的形式并且包括锂镍类复合氧化物的第一正电极活性物质, 锂镍类复合氧化物具有相对于锂之外的总金属大于或等于约70mol%的镍含量, 和约0wt% ~ 约25wt%的其中聚集多个初级颗粒的次级颗粒的形式并且包括锂镍类复合氧化物的第二正电极活性物质, 并且在正电极的X-射线衍射分析中, (003) 晶面的峰强度 ( $I_{003}$ ) 与 (104) 晶面的峰强度 ( $I_{104}$ ) 的比例 ( $I_{003}/I_{104}$ ) 大于或等于约4.8。

[0027] 可不对单独的正电极活性物质而是对压制的正电极进行X-射线衍射分析 (XRD), 其中正电极完成了初始充电和放电。峰强度意指由XRD图中示出的X-射线衍射峰的最大值 (最大高度) 指示的强度。(104) 晶面意指对应于米勒指数104的晶面, 并且 (003) 晶面意指对应于米勒指数003的晶面。

[0028] 在正电极集流体上形成正电极活性物质层并压制的工艺中, 正电极活性物质的 (003) 晶面具有定向, 并且根据实施方式, 可获得具有 (003) 晶面与 (104) 晶面的峰强度比大于或等于约4.8的正电极。由于压制的正电极中正电极活性物质的高结晶度和高结构稳定性, 该正电极可改善初始充电效率/放电效率、循环寿命特性和热稳定性。在实施方式中,  $I_{003}/I_{104}$  比例可为例如约4.8 ~ 约15、约4.8 ~ 约10或约4.8 ~ 约8。

[0029] 另外, 在正电极的X-射线衍射分析中, (003) 晶面的半峰全宽 (FWHM) 可小于或等于约0.12。在本文中, 在正电极中, 正电极活性物质具有高结晶度和高结构稳定性, 实现长期循环寿命特性和稳定性。

[0030] 正电极可具有大于或等于约3.4g/cc的密度。正电极的密度可表达为正电极混合物的密度并且意指压制后的正电极的密度。例如, 可将正电极活性物质组合物涂覆在正电极集流体上随后干燥, 并且压制后测量正电极的密度, 并且通过正电极中正电极集流体之外的所有其他组分的重量除以体积获得。根据实施方式的正电极的密度可为例如约3.4g/cc ~ 约4.0g/cc、约3.4g/cc ~ 约3.9g/cc或约3.4g/cc ~ 约3.8g/cc。当满足上面的密度范围时, 正电极可实现高容量和高能量密度。

[0031] 在实施方式中, 正电极活性物质可包括约90wt% ~ 约100wt%的第一正电极活性物质和约0wt% ~ 约10wt%的第二正电极活性物质。在该情况下, 正电极的X-射线衍射分析中, (003) 晶面的峰强度与 (104) 晶面的峰强度的比例可大于或等于约6.5, 例如, 约6.5 ~ 约15、约6.5 ~ 约10或约7.0 ~ 约9.0。当满足这些峰强度的比例时, 正电极可展示出非常高的结晶度和结构稳定性, 并且可实施高初始充电效率/放电效率和长期循环寿命特性。

[0032] 在另一实施方式中, 正电极活性物质可包括约75wt% ~ 约95wt%的第一正电极活性物质和约5wt% ~ 约25wt%的第二正电极活性物质。在该情况下, 正电极的X-射线衍射分析中, (003) 晶面的峰强度与 (104) 晶面的峰强度的比例可为约4.8 ~ 约6.5, 以实现高容量、高初始充电效率/放电效率和长期循环寿命特性。

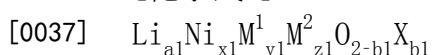
[0033] 第一正电极活性物质

[0034] 第一正电极活性物质为单一颗粒的形式, 单独存在而在颗粒内没有晶粒间界, 由一个颗粒组成, 并且具有整体式结构或一体结构, 或为非聚集颗粒的形式, 其中颗粒彼此不聚集而是根据形态作为独立相存在, 并且可表述为单一颗粒 (一体颗粒或单一晶粒), 例如, 可表述为单晶。单一颗粒的形式的第一正电极活性物质可展示出改善的循环寿命特性同时实现高容量和高能量密度。

[0035] 第一正电极活性物质的锂镍类复合氧化物可由化学式1表示。由化学式1表示的锂

镍类复合氧化物可称为高镍类正电极活性物质。

[0036] [化学式1]



[0038] 在化学式1中,  $0.9 \leq a1 \leq 1.8$ ,  $0.7 \leq x1 \leq 1$ ,  $0 \leq y1 \leq 0.3$ ,  $0 \leq z1 \leq 0.3$ ,  $0.9 \leq x1+y1+z1 \leq 1.1$ ,  $0 \leq b1 \leq 0.1$ ,  $\text{M}^1$ 和 $\text{M}^2$ 各自独立地为选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Nb、Si、Sr、Ti、V、W和Zr中的至少一种元素;并且X为选自F、P和S中的至少一种元素。

[0039] 例如,第一正电极活性物质的锂镍类复合氧化物可为不含钴的锂镍类复合氧化物,并且其具体的示例可为层状不含钴的锂镍类复合氧化物、不含钴的高镍类复合氧化物或不含钴的锂镍锰类复合氧化物。在本文中,不含钴的可意指没有钴、不使用钴或仅仅痕量的钴。

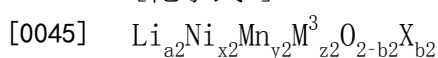
[0040] 最近,尽管对于大型或大容量可再充电锂电池的需求快速增加,但是因为含有钴(一种稀有金属)的正电极活性物质的供应严重不足,所以正在积极地进行不使用钴的不含钴的正电极活性物质的开发。然而,因为钴在形成正电极活性物质的结构中起到关键的作用,所以当去除钴时,可存在由于结构缺陷而增加电阻并且无法确保长寿命以及使性能劣化(诸如容量和效率等下降)的问题。常规上已知的不含钴的正电极活性物质具有橄榄石类晶体结构(诸如磷酸锂铁(LFP)、磷酸锂锰(LMP)、磷酸锂锰铁(LMFP)等)或尖晶石晶体结构(诸如锂锰氧化物(LMO)等)而不是层状结构。这些材料具有高结构稳定性,但是具有由于结构内少量的可用的锂而造成的低容量的局限性。相反,具有层状结构的不含钴的锂镍类氧化物在结构中具有相对高的锂含量,因此展示出卓越的容量和效率特性,相应地,适合大容量电池。然而,该不含钴的锂镍类氧化物结构上是不稳定的,因此造成随着充电和放电的结构劣化,从而使长期循环寿命特性劣化。

[0041] 实施方式引入单一颗粒的形式的不含钴的高镍类第一正电极活性物质并且将在正电极处的结晶度,即,在X-射线衍射分析中,(003)晶面的峰强度与(104)晶面的峰强度的比例设定在预定的水平或更高的水平,以便改善正电极中正电极活性物质的结构稳定性并且抑制充电和放电期间裂纹生成,成功地同时确保可再充电锂电池的容量特性、初始充电和放电特性、长期循环寿命特性和热稳定性。

[0042] 作为包括不含钴的锂镍类复合氧化物的正电极活性物质,其中聚集多个初级颗粒的次级颗粒的形式正电极活性物质由于劣化的结构稳定性,可通常在充电和放电期间破裂,不能实现长期循环寿命特性。相反,实施方式引入含有不含钴的锂镍类复合氧化物并且具有单一颗粒的形式的第一正电极活性物质,其中单一颗粒的形式的该正电极活性物质由于短的锂迁移路径和卓越的晶体的排列而具有卓越的结构稳定性,改善了可再充电锂电池的长期循环寿命特性,因此提供了具有大容量、长期循环寿命特性和卓越的热稳定性以及低成本的可再充电锂电池。

[0043] 例如,不含钴的锂镍类复合氧化物可由化学式2表示。化学式2可称为层状不含钴的高镍正电极活性物质,或可称为不含钴的镍锰正电极活性物质。

[0044] [化学式2]



[0046] 在化学式2中,  $0.9 \leq a2 \leq 1.8$ ,  $0.7 \leq x2 < 1$ ,  $0 < y2 \leq 0.3$ ,  $0 \leq z2 \leq 0.3$ ,  $0.9 \leq x2+y2+z2 \leq 1.1$ ,  $0 \leq b2 \leq 0.1$ ,  $\text{M}^3$ 为选自Al、B、Ba、Ca、Ce、Cr、Cu、Fe、Mg、Mo、Nb、Si、Sr、Ti、V、W和Zr中的

至少一种元素,并且X为选自S、F和P中的至少一种元素。

[0047] 第一正电极活性物质的单一颗粒的平均粒径(D50)可为约 $1\mu\text{m}$ ~约 $12\mu\text{m}$ ,例如,约 $1\mu\text{m}$ ~约 $10\mu\text{m}$ 、约 $1\mu\text{m}$ ~约 $8\mu\text{m}$ 或约 $3\mu\text{m}$ ~约 $6\mu\text{m}$ 。当满足上面的颗粒尺寸范围时,可实现高能量密度,同时展示出高容量。在本文中,可通过如下获得第一正电极活性物质的平均粒径:在正电极的扫描电子显微镜图像中随机测量单一颗粒中约20个颗粒的尺寸(长轴的直径或长度)以获得颗粒尺寸分布,并且在颗粒尺寸分布中,取累积体积为50体积%的颗粒的直径作为平均粒径(D50)。

[0048] 可通过一般的共沉淀法来制备第一正电极活性物质。例如,将镍前驱体和可选的另一金属元素的前驱体共沉淀以获得镍类氢氧化物,将镍类氢氧化物与锂原材料的混合物热处理以产生锂镍类复合氧化物,并且在热处理后可增加粉碎操作以获得单一颗粒形式的粉末。粉碎可以需要约10分钟至约4小时。

[0049] 第二正电极活性物质

[0050] 第二正电极活性物质为其中聚集至少两个初级颗粒的次级颗粒的形式,同时含有锂镍类复合氧化物,并且可为例如多晶的形式。根据实施方式,当包括第二正电极活性物质时,用于可再充电锂电池的正电极可实现更高的能量密度。

[0051] 第二正电极活性物质的次级颗粒的平均粒径(D50)可为约 $5\mu\text{m}$ ~约 $20\mu\text{m}$ ,例如,约 $8\mu\text{m}$ ~约 $18\mu\text{m}$ 或约 $10\mu\text{m}$ ~ $15\mu\text{m}$ 。当满足颗粒尺寸范围时,可在展示出高容量的同时实现高能量密度。在本文中,可通过下述获得第二正电极活性物质的平均粒径:在正电极的扫描电子显微镜图像中随机测量次级颗粒的形式的颗粒中约20个颗粒的尺寸(长轴的直径或长度)以获得颗粒尺寸分布,并且在颗粒尺寸分布中,取累积体积为约50体积%的颗粒的直径作为平均粒径(D50)。

[0052] 第二正电极活性物质的锂镍类复合氧化物的组成可与第一正电极活性物质的锂镍类复合氧化物的组成相同或不同。

[0053] 例如,第二正电极活性物质的锂镍类复合氧化物可由化学式1表示。第二正电极活性物质可为由化学式1表示的层状高镍类正电极活性物质。

[0054] 例如,第二正电极活性物质可包括不含钴的锂镍类复合氧化物。不含钴的锂镍类复合氧化物的详细内容如上所述。例如,第二正电极活性物质的不含钴的锂镍类复合氧化物可由化学式2表示。

[0055] 当第一正电极活性物质和第二正电极活性物质都为不含钴的正电极活性物质时,通过混合两种类型的正电极活性物质(单一颗粒和次级颗粒),可实现高容量和长期循环寿命特性,同时降低成本并且可进一步改善能量密度。

[0056] 可通过一般的共沉淀法来制备第二正电极活性物质。例如,可通过下述来产生锂镍类复合氧化物:将镍前驱体和可选的另一金属元素的前驱体共沉淀以获得镍类氢氧化物,将镍类氢氧化物与锂原材料混合并且热处理所得物。

[0057] 除了正电极活性物质之外,正电极活性物质层可进一步包括粘结剂和/或导电材料。

[0058] 粘结剂改善正电极活性物质颗粒彼此的粘结特性以及正电极活性物质颗粒与正电极集流体的粘结特性。粘结剂的示例可为聚乙烯醇、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、丙烯酸酯化苯乙烯-丁二烯橡胶、环氧树脂、尼龙等,但不限于此。

[0059] 基于正电极活性物质层的总重,正电极活性物质层中的粘结剂的含量可为约1wt%~约5wt%。

[0060] 包括导电材料,以提供电极导电性,任何导电性材料可用作导电材料,除非其造成化学变化。导电材料的示例可包括碳基材料(诸如天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管等);包括铜、镍、铝、银等的金属粉末或金属纤维的金属类材料;导电聚合物(诸如聚亚苯基衍生物);或其混合物。

[0061] 基于正电极活性物质层的总重,正电极活性物质层中的导电材料的含量可为约1wt%~约5wt%。

[0062] 铝箔可用作正电极集流体,但不限于此。

[0063] 可再充电锂电池

[0064] 实施方式提供了可再充电锂电池,其包括正电极、负电极和电解液。

[0065] 图1为阐释根据实施方式的可再充电锂电池的示意图。参考图1,根据实施方式的可再充电锂电池100包括:电池单体,其包括正电极114、面向正电极114的负电极112、在正电极114和负电极112之间的隔膜113,以及浸渍正电极114、负电极112和隔膜113的用于可再充电锂电池的电解液;容纳电池单体的电池壳体120;以及密封电池壳体120的密封构件140。

[0066] 负电极

[0067] 用于可再充电锂电池的负电极包括负电极集流体和在负电极集流体上的负电极活性物质层。负电极活性物质层可包括负电极活性物质,并且可进一步包括粘结剂和/或导电材料。

[0068] 负电极活性物质可包括可逆地嵌入/脱嵌锂离子的材料、锂金属、锂金属合金、能够掺杂/去掺杂锂的材料或过渡金属氧化物。

[0069] 可逆地嵌入/脱嵌锂离子的材料可包括,例如结晶碳、非晶碳或其组合作为碳类负电极活性物质。结晶碳可为不规则的天然石墨或人造石墨,或者可为薄片、片状、球形或纤维状天然石墨或人造石墨。非晶碳可为软碳、硬碳、中间相沥青碳化产物、煅烧焦炭等。

[0070] 锂金属合金包括锂以及选自Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al和Sn中的金属的合金。

[0071] 能够掺杂/去掺杂锂的材料可为Si类负电极活性物质或Sn类负电极活性物质。Si类负电极活性物质可包括硅、硅-碳复合物、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )、Si-Q合金(其中Q为碱金属、碱土金属、第13族元素、Si之外的第14族元素、第15族元素、第16族元素、过渡金属、稀土元素和其组合)并且Sn类负电极活性物质可包括Sn、 $\text{SnO}_2$ 、Sn-R合金(其中R为碱金属、碱土金属、第13族元素、Sn之外的第14族元素、第15族元素、第16族元素、过渡金属、稀土元素和其组合)。这些材料中的至少一种可与 $\text{SiO}_2$ 混合。元素Q和R可选自Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Cu、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn(R不包括Sn)、In、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po和其组合。

[0072] 例如,负电极活性物质可包括硅-碳复合物颗粒。硅-碳复合物颗粒的平均粒径(D50)可为,例如,约 $0.5\mu\text{m}$ ~约 $20\mu\text{m}$ 。通过粒度分析器测量平均粒径(D50)并且平均粒径

(D50) 意指在颗粒尺寸分布中约50体积%的累积体积处的颗粒的直径。基于约100wt %的硅-碳复合物颗粒,可以约10wt % ~ 约60wt %的量包括硅,并且可以约40wt % ~ 约90wt %的量包括碳。硅-碳复合物颗粒可包括,例如,含有硅颗粒的核和设置在核的表面上的碳涂层。核中的硅颗粒可具有约10nm ~ 约1 $\mu$ m或约10nm ~ 约200nm的平均粒径(D50)。硅颗粒可单独作为硅存在、以硅合金的形式存在或以氧化硅的形式存在。氧化硅可表示为SiO<sub>x</sub> (0<x<2)。另外,碳涂层可具有约5nm ~ 约100nm的厚度。

[0073] 例如,硅-碳复合物颗粒可包括:包括硅颗粒和结晶碳的核以及设置在核的表面并且包括非晶碳的碳涂层。例如,在硅-碳复合物颗粒中,非晶碳可不存在于核中而是仅存在于碳涂层中。结晶碳可为人造石墨、天然石墨或其组合,并且非晶碳可为煤基沥青、中间相沥青、石油基沥青、煤基油、石油基重油或聚合物树脂(酚树脂、呋喃树脂、聚酰亚胺树脂等)。在该情况下,基于100wt %的硅-碳复合物颗粒,结晶碳的含量可为约10wt % ~ 约70wt %并且非晶碳的含量可为约20wt % ~ 约40wt %。

[0074] 在硅-碳复合物颗粒中,核可在中心部分中包括孔。孔的半径可为硅-碳复合物颗粒的半径的约30长度% ~ 约50长度%。

[0075] 前述的硅-碳复合物颗粒可有效地抑制由于充电和放电造成的问题(比如体积膨胀、结构坍塌、颗粒破碎等),从而阻止导电路径的断开并且实现高容量和高效率,相应地,有利地用于高电压或高速充电条件。

[0076] Si类负电极活性物质或Sn类负电极活性物质可与碳类负电极活性物质混合。当混合并且使用Si类负电极活性物质或Sn类负电极活性物质与碳类负电极活性物质时,混合比可为约1:99 ~ 约90:10的重量比。

[0077] 在负电极活性物质层中,基于负电极活性物质层的总重,包括的负电极活性物质的量可为约95wt % ~ 约99wt %。

[0078] 在实施方式中,负电极活性物质层进一步包括粘结剂,并且可任选地进一步包括导电材料。基于负电极活性物质层的总重,负电极活性物质层中粘结剂的含量可为约1wt % ~ 约5wt %。另外,当进一步包括导电材料时,负电极活性物质层可包括约90wt % ~ 约98wt %的负电极活性物质、约1wt % ~ 约5wt %的粘结剂和约1wt % ~ 约5wt %的导电材料。

[0079] 粘结剂用于将负电极活性物质颗粒彼此良好地粘合,并且也用于将负电极活性物质粘合至负电极集流体。粘结剂可为水不溶性粘结剂、水溶性粘结剂或其组合。

[0080] 水不溶性粘结剂的示例包括聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯,聚氟乙烯、含环氧乙烷的聚合物、乙烯丙烯共聚物、聚苯乙烯、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、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺或其组合。

[0081] 水溶性粘结剂可包括橡胶粘结剂或聚合物树脂粘结剂。橡胶粘结剂可选自苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯酸酯化苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、丙烯酸橡胶、丁基橡胶、氟橡胶和其组合。聚合物树脂粘结剂可选自聚环氧乙烷、聚乙烯吡咯烷酮、聚环氧氯丙烷、聚磷腈、聚丙烯腈、乙烯丙烯二烯共聚物、聚乙烯基吡啶、氯磺化聚乙烯、乳胶、聚酯树脂、丙烯酸树脂、酚树脂、环氧树脂、聚乙烯醇和其组合。

[0082] 当水溶性粘结剂用作负电极活性物质层中的粘结剂时,可进一步包括能够赋予粘度的纤维素类化合物的增粘剂。作为纤维素类化合物,可混合和使用羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素和其碱金属盐中的一种或多种。碱金属可为Na、K或Li。基于100重

量份的负电极活性物质,增粘剂的用量可为约0.1重量份~约3重量份。

[0083] 包括导电材料,以提供电极导电性,并且任何导电性材料可用作导电材料,除非其造成化学变化。导电材料的示例包括碳基材料(诸如天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管等);包括铜、镍、铝、银等的金属粉末或金属纤维的金属类材料;导电聚合物(诸如聚亚苯基衍生物);或其混合物。

[0084] 负电极集流体可包括选自铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜、涂覆导电金属的聚合物基板和其组合中的一种。

[0085] 电解液

[0086] 电解液包括非水有机溶剂和锂盐。

[0087] 非水有机溶剂用作用于传输参与电池的电极反应的离子的介质。非水有机溶剂可为碳酸酯类溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂、酮类溶剂或醇类溶剂,或非质子溶剂。碳酸酯类溶剂的示例包括碳酸二甲酯(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。酯类溶剂的示例包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸二甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 $\gamma$ -丁内酯、癸内酯、戊内酯、甲羟戊酸内酯、己内酯等。醚类溶剂可为二丁醚、四乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃等并且酮类溶剂可为环己酮等。另外,醇类溶剂可为乙醇、异丙醇等,非质子溶剂可为腈类(诸如R-CN(其中R为C2~C20直链、支链或环烷基并且可包括双键、芳族环或醚键))、酰胺(诸如二甲基甲酰胺)、二氧戊环(诸如1,3-二氧戊环)、环丁酮等。

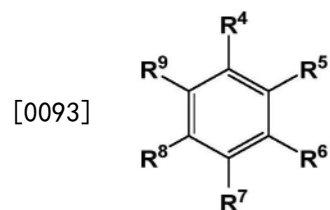
[0088] 可使用单一非水有机溶剂或以混合物使用非水有机溶剂。当以混合物使用非水有机溶剂时,可按照期望的电池性能来控制混合物比例。

[0089] 另外,在碳酸酯类溶剂的情况下,可使用环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合物。在该情况下,当环状碳酸酯和链状碳酸酯以约1:1~约1:9的体积比混合时,电解液可展示出卓越的性能。

[0090] 除了碳酸酯类溶剂之外,非水有机溶剂可进一步包括芳族烃类有机溶剂。在该情况下,可以约1:1~约30:1的体积比将碳酸酯类溶剂和芳族烃类有机溶剂混合。

[0091] 芳族烃类有机溶剂可为由化学式I表示的芳族烃类化合物。

[0092] [化学式I]



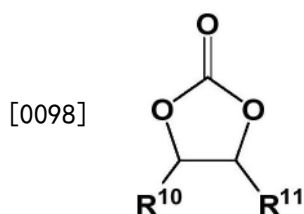
[0094] 在化学式I中, $R^4 \sim R^9$ 相同或不同并且选自氢、卤素、C1~C10烷基、C1~C10卤代烷基和其组合。

[0095] 芳族烃类有机溶剂的具体示例可选自苯、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、二甲苯和其组合。

[0096] 电解液可进一步包括碳酸亚乙烯酯或由化学式II表示的碳酸亚乙酯类化合物,以便改善电池的循环寿命。

[0097] [化学式II]



[0099] 在化学式II中, $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 相同或不同并且选自氢、卤素、氰基、硝基和氟化的C1~C5烷基,条件是 $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 中的至少一个为卤素、氰基、硝基和氟化的C1~C5烷基,并且 $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 不同时为氢。

[0100] 碳酸亚乙酯类化合物的示例可为碳酸二氟代亚乙酯、碳酸氯代亚乙酯、碳酸二氯代亚乙酯、碳酸溴代亚乙酯、碳酸二溴代亚乙酯、碳酸硝基亚乙酯、碳酸氰基亚乙酯或碳酸氟代亚乙酯。可在适当的范围内使用用于改善循环寿命的添加剂的量。

[0101] 溶解在非水有机溶剂中的锂盐在电池中供应锂离子,确保可再充电锂电池的基本操作,并且改善锂离子在正电极和负电极之间的传输。

[0102] 锂盐的示例包括选自下述中的至少一种: $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiN(SO_3CF_3)_2$ 、 $Li(FSO_2)_2N$ (双(氟磺酰基)酰亚胺锂: $LiFSI$ )、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlO_2$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiPO_2F_2$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (其中x和y为自然数,例如,选自1~20的整数)、二氟(双草酸)磷酸锂、 $LiCl$ 、 $LiI$ 、 $LiB(C_2O_4)_2$ (双(草酸)硼酸锂, $LiBOB$ )和二氟(草酸)硼酸锂( $LiDFOB$ )。

[0103] 可以范围为约0.1M~约2.0M的浓度使用锂盐。当以上述浓度范围包括锂盐时,由于最佳的电解液导电性和粘度,电解液可具有卓越的性能和锂离子迁移率。

[0104] 隔膜113将正电极114和负电极112分开并且为锂离子提供传输通道,并且可为锂离子电池中任何常用的隔膜。换句话说,其可对离子传输具有低的阻力以及对于电解液卓越的浸渍性。例如,隔膜113可包括玻璃纤维、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯或其组合,并且可为无纺布或纺织物的形式。例如,在锂离子电池中,主要使用聚烯烃类聚合物隔膜(诸如聚乙烯隔膜和聚丙烯隔膜)。为了确保耐热性或机械强度,可使用包括陶瓷组分或聚合物材料的涂覆隔膜。任选地,其可具有单层结构或多层结构。

[0105] 根据存在的隔膜和其中使用的电解液的类型,可再充电锂电池可分类为锂离子电池、锂离子聚合物电池和锂聚合物电池。可再充电锂电池可具有各种形状和尺寸,并且包括圆柱型电池、棱柱型电池、硬币式电池或袋型电池,并且可为薄膜电池或尺寸可相当大。与本公开相关的这些电池的结构和制造方法是本领域熟知的。

[0106] 根据实施方式的可再充电锂电池可用于电动车辆(EV)、混合电动车辆(诸如插电式混合电动车辆(PHEV)),以及便携式电子装置,因为其实现了高容量,并且具有卓越的存储稳定性、循环寿命特性和高温下的高倍率特性。

[0107] 下文,描述本发明的实施例和比较例。然而,实施例是为了阐释的目的,并且不解释为限制本发明。

[0108] 制备例1:单一颗粒的形式的第一正电极活性物质的制备

[0109] 将摩尔比为75:25的硫酸镍和硫酸锰溶解在作为溶剂的蒸馏水中以制备金属原材料的混合溶液,并且为了形成络合物,制备氨水( $\text{NH}_4\text{OH}$ )的稀释溶液和作为沉淀剂的氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )。在反应器中,放入金属原材料、氨水和氢氧化钠的混合溶液,然后,在搅拌的同时反应约20小时。随后,将反应器中的浆料溶液过滤并且用高纯度的蒸馏水干燥24小时,获得正电极活性物质前驱体( $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{OH})_2$ )粉末。

[0110] 然后,将获得的正电极活性物质前驱体与氢氧化锂混合以具有1.03的 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})$ 比例,然后,在约900℃的氧气气氛下热处理10小时。将获得的产物粉碎约30分钟,获得单一颗粒的形式的第一正电极活性物质( $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ )。图2为根据制备例1的单一颗粒的形式的第一正电极活性物质的扫描电子显微镜(SEM)图像。当通过SEM图像测量时,单一颗粒具有约2.7 $\mu\text{m}$ 的平均粒径(D50)。

[0111] 制备例2:次级颗粒的形式第二正电极活性物质的制备

[0112] 将摩尔比为75:25的硫酸镍和硫酸锰溶解在作为溶剂的蒸馏水中以制备金属原材料的混合溶液,并且为了形成络合物,制备氨水( $\text{NH}_4\text{OH}$ )的稀释溶液和作为沉淀剂的氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )。将氨水稀释溶液加入连续反应器后,将金属原材料的混合溶液连续加入其中,并且将氢氧化钠加入其中。反应缓慢进行约80小时,当反应稳定时,收集溢出的产物,然后冲洗并且干燥,获得正电极活性物质前驱体( $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{OH})_2$ )粉末。

[0113] 将获得正电极活性物质前驱体和氢氧化锂混合以具有1.03的 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})$ 比例,然后,放入烧制炉中,在约840℃的氧气气氛下热处理15小时,获得其中聚集多个初级颗粒的次级颗粒的形式第二正电极活性物质( $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ )。当通过SEM图像测量时,次级颗粒具有约14 $\mu\text{m}$ 的平均粒径(D50)。

[0114] 实施例1

[0115] (1) 正电极的制造

[0116] 通过在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合95wt%的根据制备例1的单一颗粒的形式的第一正电极活性物质、3wt%的聚偏二氟乙烯粘结剂和2wt%的碳纳米管导电材料来制备正电极浆料。将正电极浆料以10 $\text{mg}/\text{cm}^2$ 的负载水平涂覆在铝集流体上,在120℃下干燥1小时或更长时间,并且以3.49 $\text{g}/\text{cc}$ 的密度压制,制成42 $\mu\text{m}$ 厚的可再充电锂电池的正电极。

[0117] (2) 硬币电芯的制造

[0118] 将正电极与锂金属负电极以及在正电极和锂金属负电极之间的约20 $\mu\text{m}$ 厚的多孔聚乙烯隔膜组装以制造电极组件,该电极组件容纳在外壳中,并且将电解液注入外壳中,从而制造硬币电芯。在本文中,通过将1.15M  $\text{LiPF}_6$ 溶解在体积比为3:3:4的碳酸乙二醇酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合溶剂中来制备电解液。

[0119] 实施例2

[0120] 以与实施例1中基本上相同的方式制造正电极和硬币电芯,只是使用75wt%的根据制备例1的单一颗粒的形式的第一正电极活性物质和25wt%的根据制备例2的次级颗粒的形式第二正电极活性物质。

[0121] 比较例1

[0122] 以与实施例1中基本上相同的方式制造正电极和硬币电芯,只是使用50wt %的根据制备例1的单一颗粒的形式的的第一正电极活性物质和50wt %的根据制备例2的次级颗粒的形式的第二正电极活性物质。

[0123] 比较例2

[0124] 以与实施例1中基本上相同的方式制造正电极和硬币电芯,只是使用25wt %的根据制备例1的单一颗粒的形式的的第一正电极活性物质和75wt %的根据制备例2的次级颗粒的形式的第二正电极活性物质。

[0125] 比较例3

[0126] 以与实施例1中基本上相同的方式制造正电极和硬币电芯,只是使用100wt %的根据制备例2的次级颗粒的形式的第二正电极活性物质。

[0127] 评估例1:X-射线衍射分析

[0128] 在恒定电流 (0.2C) 和恒定电压 (4.25V, 0.05C截止) 条件下对实施例1和实施例2以及比较例1 ~ 比较例3的硬币电芯进行初始充电,暂停10分钟,并且在恒定电流 (0.2C) 的条件下放电至3.0V以进行初始充电和放电。

[0129] 对完成初始充电和放电的实施例1和实施例2以及比较例1 ~ 比较例3的硬币电芯的正电极进行X-射线衍射分析(XRD),以获得(003)晶面的峰强度与(104)晶面的峰强度的比例( $I_{003}/I_{104}$ ),并且获得(003)晶面的半峰全宽(FWHM) ( $FWHM_{003}$ ),结果示出在表1中。使用由Phillips制造的X' pert作为分析仪器,并且CuK $\alpha$  (波长:1.5405980Å) 用作激发源。

[0130] (表1)

[0131]

|      | $I_{003}/I_{104}$ | $FWHM_{003}$ |
|------|-------------------|--------------|
| 比较例3 | 1.356             | 0.161        |
| 比较例2 | 2.342             | 0.125        |
| 比较例1 | 3.588             | 0.122        |
| 实施例2 | 4.806             | 0.119        |
| 实施例1 | 7.115             | 0.108        |

[0132] 参考表1,实施例1和实施例2满足大于或等于约4.8的 $I_{003}/I_{104}$ 比例,但是比较例1 ~ 比较例3不满足该 $I_{003}/I_{104}$ 比例,并且实施例1和实施例2满足小于或等于0.12的 $FWHM_{003}$ ,但是比较例1 ~ 比较例3不满足该 $FWHM_{003}$ 。

[0133] 评估例2:初始充电/放电效率和循环寿命特性的评估

[0134] 表2示出了初始充电容量、初始放电容量和初始充电/放电效率(初始放电容量与初始充电容量的比例)。

[0135] 另外,在初始充电和放电后,将硬币电芯在25℃下以1C/1C重复充电和放电100次或更多次。然后,针对容量保持率(每个循环的放电容量与初始放电容量的比例),即高温循环寿命特性,对硬币电芯进行评估,并且结果示出在图3中。

[0136] (表2)

[0137]

|      | 初始充电容量<br>(mAh/g) | 初始放电容量<br>(mAh/g) | 初始充电/放<br>电效率(%) |
|------|-------------------|-------------------|------------------|
| 比较例3 | 235.4             | 201.4             | 85.6             |

|        |       |       |       |      |
|--------|-------|-------|-------|------|
| [0138] | 比较例 2 | 234.7 | 200.7 | 85.5 |
|        | 比较例 1 | 234.6 | 200.6 | 85.5 |
|        | 实施例 2 | 235.3 | 201.8 | 85.8 |
|        | 实施例 1 | 235.7 | 203.1 | 86.2 |

[0139] 参考表2,与比较例1~比较例3相比,实施例1和实施例2展示出稍微改善的初始放电容量和/或初始效率。参考图3,与比较例1~比较例3相比,实施例1和实施例2在第100次循环时展示出改善的容量保持率。尤其,实施例1在第100次循环时满足大于或等于90%的容量保持率。

[0140] 尽管已经结合目前视为实践的示例实施方式描述了本发明,但是应理解,本发明不限于公开的实施方式。相反,本发明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效布置。

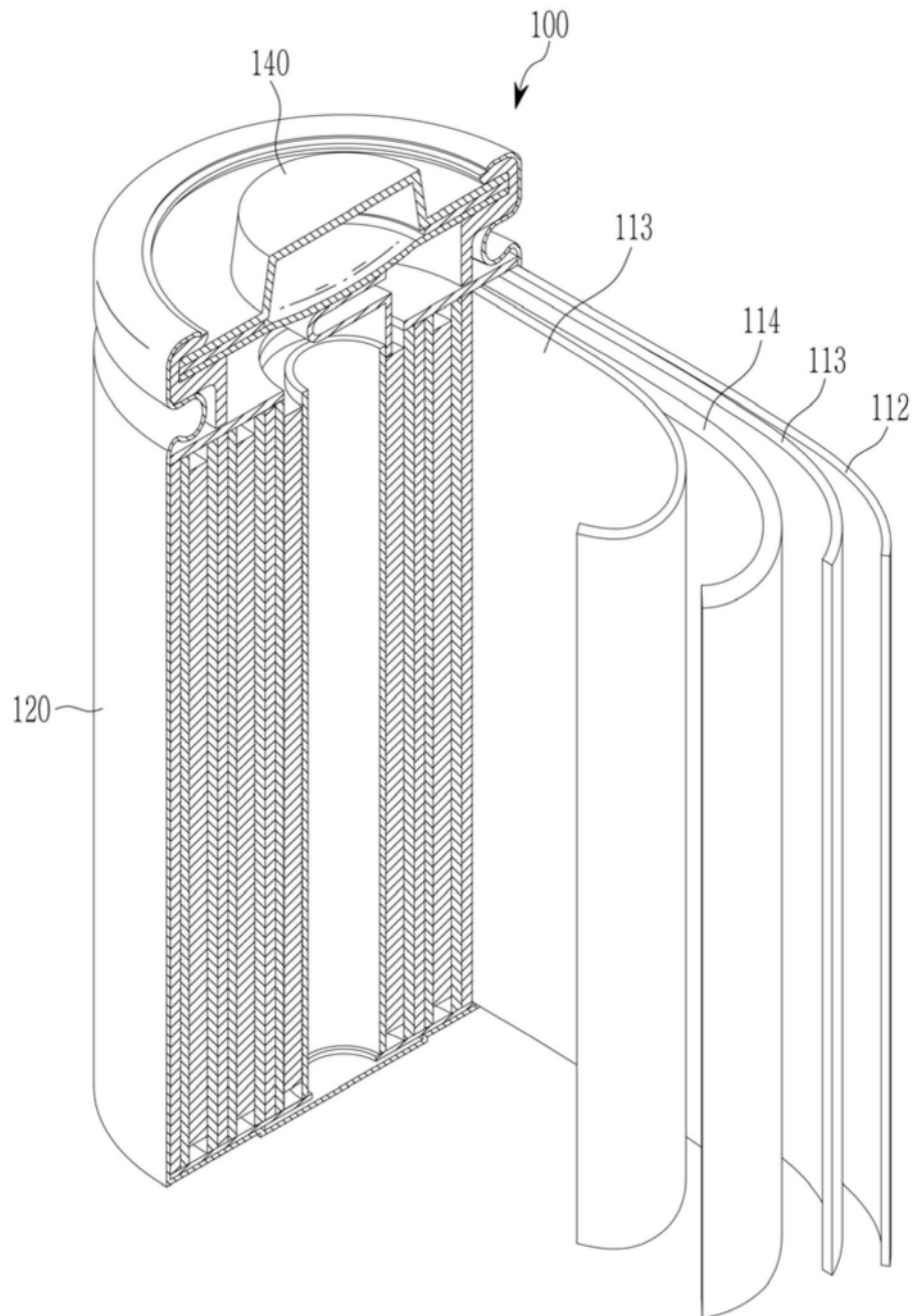


图1



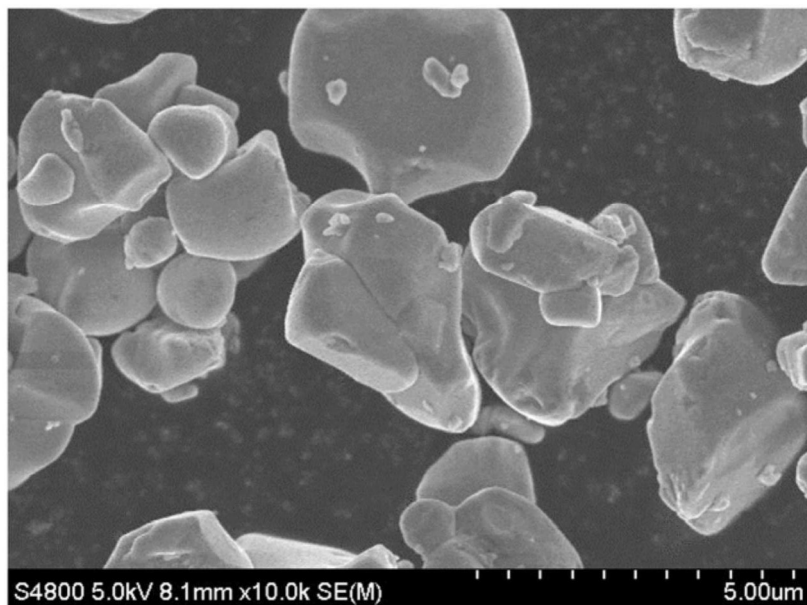


图2

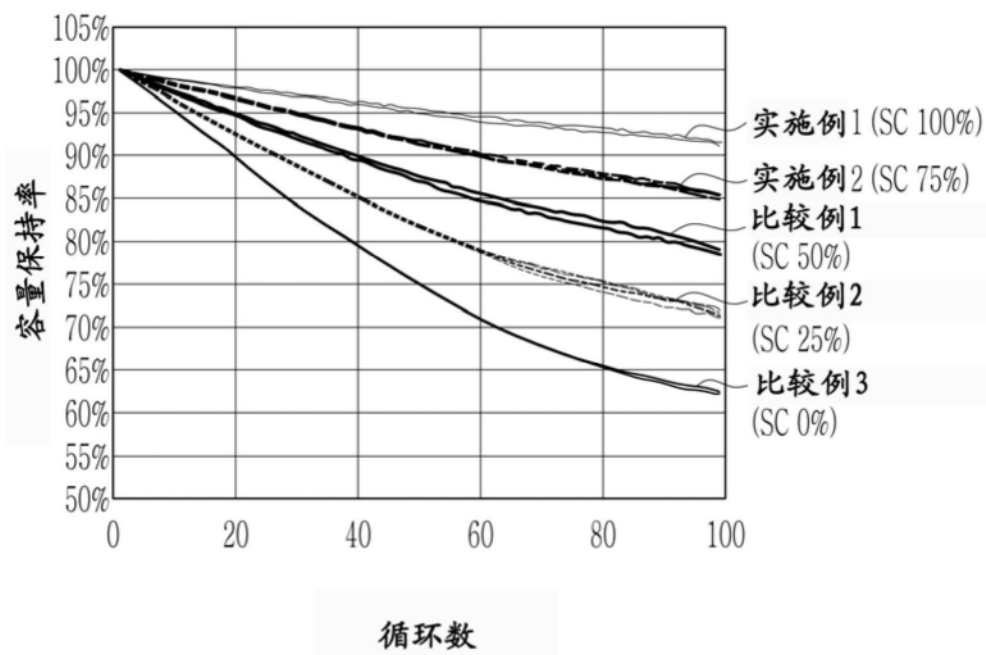


图3