



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110998959 B

(45) 授权公告日 2023.03.24

(21) 申请号 201980003725.7  
 (22) 申请日 2019.01.25  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 110998959 A  
 (43) 申请公布日 2020.04.10  
 (30) 优先权数据  
 10-2018-0011216 2018.01.30 KR  
 10-2019-0009128 2019.01.24 KR  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2020.01.23  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/KR2019/001130 2019.01.25  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 WO2019/151725 KO 2019.08.08  
 (73) 专利权人 株式会社LG新能源  
 地址 韩国首尔  
 (72) 发明人 林永敏 李哲行  
 (74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127  
 专利代理人 武舫 庞东成

(51) Int.Cl.  
 H01M 10/0568 (2006.01)  
 H01M 10/0567 (2006.01)  
 H01M 4/525 (2006.01)  
 H01M 4/505 (2006.01)  
 H01M 10/052 (2006.01)  
 (56) 对比文件  
 CN 107403957 A, 2017.11.28  
 CN 104584309 A, 2015.04.29  
 WO 2018003993 A1, 2018.01.04  
 CN 107210484 A, 2017.09.26  
 KR 20170110995 A, 2017.10.12  
 CN 102324567 A, 2012.01.18  
 CN 107403957 A, 2017.11.28  
 JP 2015159109 A, 2015.09.03  
 WO 2017208944 A1, 2017.12.07  
 WO 2015111676 A1, 2015.07.30  
 WO 2018003992 A1, 2018.01.04  
 KR 20170038536 A, 2017.04.07  
 KR 20170038539 A, 2017.04.07  
 JP 2017117684 A, 2017.06.29

审查员 喻妍

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

具有提高的高温存储特性的锂二次电池

(57) 摘要

本发明涉及一种锂二次电池,其包括正极、负极、设置在正极和负极之间的隔膜以及非水性电解液,所述正极包括式1表示的正极活性材料,所述非水性电解液包括非水性有机溶剂、第一锂盐、作为第二锂盐的双(氟磺酰)亚胺锂以及添加剂,其中,第一锂盐与第二锂盐的摩尔比为1:0.01至1:1,所述添加剂是包含重量比为1:0.05:0.1至1:1:1.5的氟苯、四乙烯基硅烷和叔丁基苯的混合添加剂。[式1] $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ (在式1中, $0.65 < a \leq 0.9, 0.05 \leq b < 0.2, 0.05 \leq c < 0.2$ ,且 $a+b+c=1$ )。

CN 110998959 B

1. 一种锂二次电池,其包括正极、负极、设置在所述正极和所述负极之间的隔膜以及非水性电解液,

其中,所述正极包括式1表示的正极活性材料,并且

所述非水性电解液包含非水性有机溶剂、第一锂盐、作为第二锂盐的双(氟磺酰)亚胺锂以及添加剂,

其中,第一锂盐与第二锂盐的摩尔比为1:0.01至1:1,并且

所述添加剂是包含重量比为1:0.05:0.1至1:1:1.5的氟苯、四乙烯基硅烷和叔丁基苯的混合添加剂:

[式1]



其中,在式1中, $0.65 < a \leq 0.9$ ,  $0.05 \leq b < 0.2$ ,  $0.05 \leq c < 0.2$ ,且 $a+b+c=1$ ;

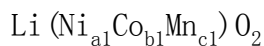
其中,所述非水性有机溶剂包含环状碳酸酯类有机溶剂和线状碳酸酯类有机溶剂,并且所述环状碳酸酯类有机溶剂与所述线状碳酸酯类有机溶剂的重量比为1:1至1:4;

其中,第二锂盐的浓度为0.01M至2M;并且

其中,基于所述非水性电解液的总重量,所述添加剂的量为0.01重量%至10重量%。

2. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述正极活性材料是式1a表示的锂过渡金属氧化物:

[式1a]



其中,在式1a中, $0.78 \leq a1 < 0.9$ ,  $0.05 < b1 < 0.17$ ,  $0.05 < c1 < 0.17$ ,且 $a1+b1+c1=1$ 。

3. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述正极活性材料包含 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 。

4. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述非水性有机溶剂包含环状碳酸酯类有机溶剂和线状碳酸酯类有机溶剂,

其中,所述环状碳酸酯类有机溶剂与所述线状碳酸酯类有机溶剂的重量比为1:2至1:4。

5. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,第一锂盐与第二锂盐的摩尔比为1:0.05至1:1。

6. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,第二锂盐的浓度为0.01M至1M。

7. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,氟苯:四乙烯基硅烷:叔丁基苯的重量比为1:0.07:0.3至1:0.7:1。

8. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,氟苯:四乙烯基硅烷:叔丁基苯的重量比为1:0.1:0.5至1:0.5:0.8。

9. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,基于所述非水性电解液的总重量,所述添加剂的量为0.1重量%至5重量%。

10. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述非水性电解液还包含选自由碳酸亚乙烯酯、1,3-丙烷磺酸内酯、硫酸亚乙酯、氟代碳酸亚乙酯、二氟(双草酸根合)磷酸锂、二氟磷酸锂、草酰二氟硼酸锂、丁二腈和 $\text{LiBF}_4$ 组成的组的至少一种附加添加剂。

## 具有提高的高温存储特性的锂二次电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年1月30日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请第2018-0011216号和2019年1月24日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请第2019-0009128号的优先权,通过援引将其公开内容完整并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及具有提高的高温存储特性的锂二次电池。

### 背景技术

[0004] 最近,对能量存储技术的关注日益增加,并且随着能量存储技术的应用扩展到移动电话、便携式摄像机、笔记本电脑甚至是电动车辆的能量,对电化学装置的研究和开发的努力也逐渐具体化。

[0005] 特别是,在这些电化学装置中,对可充的电二次电池产生了兴趣,而在可充的电二次电池中,在二十世纪九十年代早期开发的锂二次电池由于锂二次电池的优点(即,其具有更高的工作电压以及显著更高的能量密度)而备受关注。

[0006] 目前使用的锂二次电池由能够嵌入和脱嵌锂离子的负极、由含锂过渡金属氧化物形成的正极以及将锂盐溶解于碳酸酯类有机溶剂中而得到的非水性电解液组成。

[0007] 因为在锂离子在充电时从正极排出并嵌入到负极中并在放电期间脱嵌的现象重复进行的同时锂离子传递能量,所以使锂二次电池可以充电和放电。

[0008] 对于锂二次电池,在初始充电期间,一些电解液添加剂成分和有机溶剂在0.5V至3.5V的电压范围内分解,同时在负极的表面上形成层,并且在从正极产生的锂离子移动到负极的同时,锂离子与电解液在负极表面上反应以形成诸如 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 和 $\text{LiOH}$ 等化合物。这些化合物可以在负极的表面上形成一种钝化层,该层称为“固体电解质界面(SEI)”层。

[0009] 在充电的初始阶段形成的SEI层通过抑制负极表面上的碳酸酯基电解液的分解来充当使电池稳定的保护膜。

[0010] 然而,由于仅由有机溶剂和锂盐形成的SEI层不太足以起到持久性保护膜的作用,因此在电池的连续充电和放电期间,特别是,在全充电状态下的高温存储期间,SEI层可能因增加的电化学能和热能而逐渐坍塌。因SEI层的坍塌而暴露出的负极活性材料的表面与电解液发生反应并分解,这种副反应连续发生,结果,发生电池特性劣化,例如电池的容量降低、寿命缩短和电阻增加。另外,该副反应导致在电池中产生诸如 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 和 $\text{C}_2\text{H}_6$ 等气体,其中,连续的气体产生不仅可以因在高温下增加锂二次电池的内部压力而引起电池厚度的膨胀,而且最终还可能导致二次电池的安全性问题。

[0011] 现有技术文献

[0012] 日本专利申请公开2017-117684。

## 发明内容

[0013] [技术问题]

[0014] 本发明的一个方面提供一种锂二次电池,其包括能够在电极表面上形成稳固的膜的非水性电解液,从而即使在高温存储期间也可以确保容量特性。

[0015] [技术方案]

[0016] 根据本发明的一个方面,提供了一种锂二次电池,其包括正极、负极、设置在所述正极和所述负极之间的隔膜以及非水性电解液,

[0017] 其中,所述正极包括下式1表示的正极活性材料,并且

[0018] 所述非水性电解液包含非水性有机溶剂、第一锂盐、作为第二锂盐的双(氟磺酰)亚胺锂和添加剂,

[0019] 其中,第一锂盐与第二锂盐的摩尔比为1:0.01至1:1,并且

[0020] 所述添加剂是包含重量比为1:0.05:0.1至1:1:1.5的氟苯、四乙烯基硅烷和叔丁基苯的混合添加剂。

[0021] [式1]

[0022]  $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$

[0023] 在式1中, $0.65 < a \leq 0.9$ ,  $0.05 \leq b < 0.2$ ,  $0.05 \leq c < 0.2$ , 且  $a+b+c=1$ 。

[0024] 所述正极活性材料可以是下式1a表示的锂过渡金属氧化物。

[0025] [式1a]

[0026]  $\text{Li}(\text{Ni}_{a1}\text{Co}_{b1}\text{Mn}_{c1})\text{O}_2$

[0027] 在式1a中, $0.78 \leq a1 < 0.9$ ,  $0.05 < b1 < 0.17$ ,  $0.05 < c1 < 0.17$ , 且  $a1+b1+c1=1$ 。

[0028] 具体而言,所述正极活性材料可包含  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 。

[0029] 此外,所述非水性电解液中包含的非水性有机溶剂可包含环状碳酸酯类有机溶剂和线状碳酸酯类有机溶剂。具体而言,所包含的环状碳酸酯类有机溶剂和线状碳酸酯类有机溶剂的重量比可以为1:1至1:4。

[0030] 此外,第一锂盐与第二锂盐的摩尔比可以为1:0.05至1:1。

[0031] 第二锂盐可以以0.01M至2M的浓度包含在非水性电解液中。

[0032] 所述氟苯:四乙烯基硅烷:叔丁基苯的重量比可以为1:0.07:0.3至1:0.7:1,例如,1:0.1:0.5至1:0.5:0.8。

[0033] 基于非水性电解液的总重量,所述添加剂的含量可以为0.01重量%至10重量%。

[0034] 此外,所述非水性电解液还可以包含选自由碳酸亚乙烯酯、1,3-丙烷磺内酯、硫酸亚乙酯、氟代碳酸亚乙酯、二氟(双草酸根合)磷酸锂、二氟磷酸锂、草酰二氟硼酸锂、丁二腈和  $\text{LiBF}_4$  组成的组的至少一种附加添加剂。

[0035] [有益效果]

[0036] 根据本发明,由于制备了包含能够在初始充电期间在包含镍(Ni)含量高的过渡金属氧化物的正极表面上形成稳固膜的非水性电解液的二次电池,因此在高温存储期间可以抑制电极和非水性电解液之间的副反应,从而不仅确保了容量特性,而且还抑制了电阻增加率和厚度增加率,因此,可以制备具有提高的稳定性的锂二次电池。

## 具体实施方式

[0037] 在下文中,将更详细地描述本发明以便更清楚地理解本发明。将理解的是,在本说明书和权利要求中使用的词语或术语不应被解释为常用词典中定义的含义,并且应进一步理解的是,应该基于发明人可以适当地定义词语或术语的含义以最佳地解释本发明的原则,将词语或术语解释为具有与其在相关技术语境中的含义和本发明的技术构思一致的含义。

[0038] 具体而言,在本发明的一个实施方式中,提供了一种锂二次电池,其包括正极、负极、设置在所述正极和所述负极之间的隔膜以及非水性电解液,

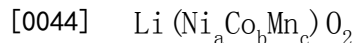
[0039] 其中,所述正极包括下式1表示的正极活性材料,并且

[0040] 所述非水性电解液包含非水性有机溶剂、第一锂盐、作为第二锂盐的双(氟磺酰)亚胺锂以及添加剂,

[0041] 其中,第一锂盐与第二锂盐的摩尔比为1:0.01至1:1,并且

[0042] 所述添加剂是包含重量比为1:0.05:0.1至1:1:1.5的氟苯、四乙烯基硅烷和叔丁基苯的混合添加剂。

[0043] [式1]



[0045] 在式1中, $0.65 < a \leq 0.9$ ,  $0.05 \leq b < 0.2$ ,  $0.05 \leq c < 0.2$ , 且  $a+b+c=1$ 。

[0046] 本发明的锂二次电池可通过以下过程来制备:形成按顺序堆叠有正极、负极和设置在正极和负极之间的隔膜的电极组件,并向其添加溶解有锂盐的电解液,并且在这种情况下,构成本发明的锂二次电池的正极、负极和隔膜可根据本领域已知的常规方法制备并使用。

[0047] (1) 正极

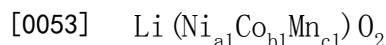
[0048] 首先,正极可通过在正极集流体上形成正极材料混合物层来制备。

[0049] 正极集流体没有特别限制,只要其具有导电性而不引起电池中的不利化学变化即可,并且例如可以使用不锈钢、铝、镍、钛、烧制碳,或用碳、镍、钛或银等中的一种表面处理过的铝或不锈钢。

[0050] 而且,正极材料混合物层可通过用包含正极活性材料、粘合剂、导电剂和溶剂的正极浆料涂覆正极集流体、然后干燥并辊压经涂覆的正极集流体来形成。

[0051] 在这种情况下,正极活性材料可包含式1表示的高容量过渡金属氧化物,例如式1a表示的锂过渡金属氧化物,以增加能量密度。

[0052] [式1a]



[0054] 在式1a中, $0.78 \leq a1 < 0.9$ ,  $0.05 < b1 < 0.17$ ,  $0.05 < c1 < 0.17$ , 且  $a1+b1+c1=1$ 。

[0055] 由于本发明的锂二次电池可通过包括包含式1那样的镍含量大于0.65的高镍(Ni)型过渡金属氧化物作为正极活性材料的正极来确保高能量密度,因此可以提高锂二次电池的输出特性。

[0056] 作为典型实例,正极活性材料可包含 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 。

[0057] 对于如式1表示的化合物那样的Ni含量大于0.65的高Ni氧化物,由于 $\text{Li}^{+1}$ 离子和 $\text{Ni}^{+2}$ 离子的尺寸彼此相似,因此在充电和放电期间在正极活性材料的层状结构中会发生 $\text{Li}^{+1}$

离子和 $\text{Ni}^{+2}$ 离子的位置彼此改变的阳离子混排现象。即,根据正极活性材料中包含的Ni的氧化数的变化,在诸如高温等环境中,具有d轨道的镍过渡金属在配位键合期间必须具有八面体结构,但是,在因外部能量供给导致能级顺序反转或者氧化数改变的非均匀反应而形成扭曲八面体的同时,正极活性材料的晶体结构可能变形和坍塌。此外,由于在高温存储期间发生正极活性材料和电解液之间的副反应,发生了过渡金属(特别是镍金属)从正极活性材料中溶出的另一副反应,因此,二次电池的整体性能因正极活性材料的结构坍塌以及电解液的耗尽而降低。

[0058] 因此,对于本发明的锂二次电池,由于使用了包含式1表示的过渡金属氧化物作为正极活性材料的正极以及包含具有特定配置的添加剂的非水性电解液,因此在正极的表面上形成稳固的离子导电膜,从而抑制 $\text{Li}^{+1}$ 离子和 $\text{Ni}^{+2}$ 离子的阳离子混排现象,并有效地抑制正极和电解液之间的副反应和金属溶出现象,因此,可以减轻高容量电极的结构不稳定性。因此,由于可以确保足以确保锂二次电池容量的量的镍过渡金属,因此可以增加能量密度以防止输出特性的降低。

[0059] 除了Ni含量大于0.65的锂镍锰钴基氧化物之外,正极活性材料是能够可逆地嵌入和脱嵌锂的化合物,其中,正极活性材料还可以包括选自以下的至少一种化合物:锂锰基氧化物(例如, $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等)、锂钴基氧化物(例如, $\text{LiCoO}_2$ 等)、锂镍基氧化物(例如, $\text{LiNiO}_2$ 等)、锂镍锰基氧化物(例如, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (其中, $0<Y<1$ )、 $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (其中, $0<Z<2$ )等)、锂镍钴基氧化物(例如, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (其中, $0<Y1<1$ ))、锂锰钴基氧化物(例如, $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ (其中, $0<Y2<1$ )、 $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (其中, $0<Z1<2$ )等)、以及锂镍钴过渡金属(M)氧化物(例如, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$ (其中,M选自由铝(Al)、铁(Fe)、钒(V)、铬(Cr)、钛(Ti)、钽(Ta)、镁(Mg)和钼(Mo)组成的组,并且 $p2$ 、 $q2$ 、 $r3$ 和 $s2$ 是每个独立元素的原子分数,其中, $0<p2<1$ , $0<q2<1$ , $0<r3<1$ , $0<s2<1$ ,且 $p2+q2+r3+s2=1$ ),等等)。

[0060] 具体而言,正极活性材料可包括 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 或镍含量为0.65以下的锂镍钴锰氧化物(例如, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 或 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ )。

[0061] 基于正极浆料中固体组分的总重量,正极活性材料的含量可以为80重量%至99.5重量%,例如,85重量%至95重量%。如果正极活性材料的量小于80重量%,则可能降低能量密度,从而降低容量。

[0062] 而且,作为正极浆料的成分的粘合剂是有助于活性材料和导电剂之间的粘合以及对集流体的粘合的组分,其中,基于正极浆料中固体组分的总重量,粘合剂的添加量通常为1重量%至30重量%。粘合剂的实例可以是聚偏二氟乙烯、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、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、苯乙烯-丁二烯橡胶、氟橡胶和各种共聚物等。

[0063] 此外,任何导电剂都可以用作作为正极浆料组分的导电剂而没有特别限制,只要其具有导电性而不引起电池中的不利化学变化即可,并且例如可以使用导电材料,例如:碳粉末,例如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑或热裂法炭黑;石墨粉末,例如晶体结构生长良好的天然石墨、人造石墨,或石墨;导电纤维,例如碳纤维或金属纤维;金属粉末,例如氟碳粉末、铝粉末和镍粉末;导电晶须,例如氧化锌晶须和钛酸钾晶须;导电金属氧化物,例如氧化钛;或聚亚苯基衍生物。

[0064] 基于正极浆料中固体组分的总重量,导电剂的添加量通常为1重量%至30重量%。

[0065] 导电剂的平均粒径 ( $D_{50}$ ) 可以为  $10\mu\text{m}$  以下, 特别是  $0.01\mu\text{m}$  至  $10\mu\text{m}$ , 更特别是  $0.01\mu\text{m}$  至  $1\mu\text{m}$ 。在导电剂的平均粒径大于  $10\mu\text{m}$  的情况下, 由于分散性差, 通过添加石墨粉末而提高导电性的效果不显著, 因此不可取。

[0066] 而且, 溶剂可以包括有机溶剂, 例如 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), 并且其用量可以使得当包含正极活性材料以及可选的粘合剂和导电剂时获得所需的粘度。例如, 溶剂的含量可以使得包含正极活性材料以及可选的粘合剂和导电剂的正极浆料中的固体组分的浓度为 10 重量% 至 60 重量%, 例如, 20 重量% 至 50 重量%。

[0067] (2) 负极

[0068] 此外, 负极可通过在负极集流体上形成负极材料混合物层而制备。

[0069] 负极集流体通常具有  $3\mu\text{m}$  至  $500\mu\text{m}$  的厚度。负极集流体没有特别限制, 只要其具有高导电性且不引起电池中不利的化学变化即可, 例如, 可以使用铜、不锈钢、铝、镍、钛、烧制碳, 或者用碳、镍、钛或银等中的一种表面处理过的铜或不锈钢, 或者铝-镉合金等。此外, 与正极集流体类似, 负极集流体可具有细微的表面粗糙度, 以提高与负极活性材料的结合强度, 并且负极集流体可以以各种形状使用, 例如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体和无纺布体等。

[0070] 此外, 负极材料混合物层可通过以下方式形成: 用包含负极活性材料、粘合剂、导电剂和溶剂的负极浆料涂布负极集流体, 然后干燥并辊压经涂布的负极集流体。

[0071] 负极活性材料可包括选自由锂金属、能够可逆地嵌入/脱嵌锂离子的碳材料、金属或锂与该金属的合金、金属复合氧化物、可以掺杂和去掺杂锂的材料和过渡金属氧化物组成的组的至少一种。

[0072] 作为能够可逆地嵌入/脱嵌锂离子的碳材料, 可以使用通常用于锂离子二次电池中的碳基负极活性材料而没有特别限制, 并且作为典型实例, 可以使用结晶碳和/或无定形碳。结晶碳的实例可以是石墨, 例如不规则、平面、薄片、球形或纤维状天然石墨或人造石墨, 并且无定形碳的实例可以是软碳 (低温烧制碳) 或硬碳、中间相沥青碳化合物、和烧制焦炭等。

[0073] 作为金属或锂与金属的合金, 可以使用选自由铜 (Cu)、镍 (Ni)、钠 (Na)、钾 (K)、铷 (Rb)、铯 (Cs)、钫 (Fr)、铍 (Be)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、锶 (Sr)、硅 (Si)、锑 (Sb)、铅 (Pb)、铟 (In)、锌 (Zn)、钡 (Ba)、镭 (Ra)、锗 (Ge)、铝 (Al) 和锡 (Sn) 组成的组的金属, 或者锂与所述金属的合金。

[0074] 作为金属复合氧化物, 可以使用选自由  $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{GeO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 和  $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$  (Me: 锰 (Mn)、Fe、Pb 或 Ge; Me': Al、硼 (B)、磷 (P)、Si、元素周期表中的第 I、II 和 III 族元素或卤素;  $0 < x \leq 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 8$ ) 组成的组的一种。

[0075] 可掺杂和去掺杂锂的材料可以包括  $\text{Si}$ 、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ )、Si-Y 合金 (其中 Y 是选自由碱金属、碱土金属、第 13 族元素、第 14 族元素、过渡金属、稀土元素及其组合组成的组的元素, 并且不是 Si)、Sn、 $\text{SnO}_2$  和 Sn-Y (其中 Y 是选自由碱金属、碱土金属、第 13 族元素、第 14 族元素、过渡金属、稀土元素及其组合组成的组的元素, 并且不是 Sn), 也可以使用  $\text{SiO}_2$  与其中至少一种的混合物。元素 Y 可以选自由 Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、钪 (Sc)、钇 (Y)、Ti、锆 (Zr)、铪 (Hf)、钽

(Rf)、V、铌(Nb)、Ta、铪(Db)、Cr、Mo、钨(W)、镱(Sg)、铼(Tc)、铈(Re)、铍(Bh)、Fe、Pb、钷(Ru)、钷(Os)、镱(Hs)、铑(Rh)、铱(Ir)、钯(Pd)、铂(Pt)、Cu、银(Ag)、金(Au)、Zn、镉(Cd)、B、Al、镓(Ga)、Sn、In、Ge、P、砷(As)、Sb、铋(Bi)、硫(S)、硒(Se)、碲(Te)、钋(Po)和其组合组成的组。

[0076] 过渡金属氧化物可包括含锂的钛复合氧化物(LTO)、氧化钒和氧化锂钒。

[0077] 基于负极浆料中固体组分的总重量,负极活性材料的含量可以为80重量%至99重量%。

[0078] 而且,作为负极浆料的组分的粘合剂是有助于导电剂、活性材料和集流体之间的粘合的成分,其中,基于负极浆料中固体组分的总重量,粘合剂的添加量通常为1重量%至30重量%。粘合剂的实例可以是聚偏二氟乙烯、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、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、苯乙烯-丁二烯橡胶、氟橡胶和其各种共聚物等。

[0079] 导电剂是用于进一步提高负极活性材料的导电性的组分,其中,基于负极浆料中固体组分的总重量,导电剂的添加量可以为1重量%至20重量%。可以使用任何导电剂而没有特别限制,只要其具有导电性且不会在电池中引起不利的化学变化即可,例如,可以使用的导电材料有:碳粉,例如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑或热裂法炭黑;石墨粉末,例如晶体结构生长良好的天然石墨、人造石墨,或石墨;导电纤维,例如碳纤维或金属纤维;金属粉末,例如氟碳粉末、铝粉末和镍粉末;导电晶须,例如氧化锌晶须和钛酸钾晶须;导电金属氧化物,例如钛氧化物;或者聚亚苯基衍生物。

[0080] 溶剂可以包括水或有机溶剂,例如NMP和醇,并且其用量可以使得当包括负极活性材料以及可选的粘合剂和导电剂时获得所需的粘度。例如,溶剂的含量可以使得包含负极活性材料以及可选的粘合剂和导电剂的负极浆料中的固体组分的浓度为50重量%至75重量%,例如50重量%至70重量%。

[0081] (3) 隔膜

[0082] 隔膜起到阻挡两个电极之间的内部短路和浸渍有电解质的作用,其中,在将聚合物树脂、填料和溶剂混合以制备隔膜组合物之后,将隔膜组合物直接涂布在电极上并干燥以形成隔膜,或者,在将隔膜组合物浇铸在支撑体上并干燥后,将从支撑体上剥离的隔膜层叠在电极上,由此制备隔膜。

[0083] 常用的多孔聚合物膜,例如由诸如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物和乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物等聚烯烃类聚合物制备的多孔聚合物膜,可单独用作隔膜或层压在一起用作隔膜,并且可使用常见的多孔无纺布,例如由高熔点玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维形成的无纺布,但本发明不限于此。

[0084] 在此情况下,多孔隔膜通常可以具有0.01 $\mu\text{m}$ 至50 $\mu\text{m}$ 的孔径和5%至95%的孔隙率。另外,多孔隔膜通常可以具有5 $\mu\text{m}$ 至300 $\mu\text{m}$ 的厚度。

[0085] (4) 非水性电解液

[0086] 此外,本发明实施方式的锂二次电池可包括包含(i)非水性有机溶剂、(ii)第一锂盐、(iii)作为第二锂盐的双(氟磺酰)亚胺锂以及(iv)添加剂的非水性电解液。

[0087] (i) 非水性有机溶剂



[0088] 作为非水性有机溶剂(非水性电解液的组分),理想的是使用碳酸酯类溶剂以与添加剂一起显示出所需的特性,同时在二次电池的充电和放电期间使由氧化反应引起的分解最小化。

[0089] 特别是,为了确保高的电子传导性,可以混合使用碳酸酯类溶剂中具有高介电常数的环状碳酸酯类有机溶剂和具有低介电常数的线状碳酸酯类有机溶剂。

[0090] 具体而言,所包含的环状碳酸酯类有机溶剂和线状碳酸酯类有机溶剂的重量比可以为1:1至1:4,例如,1:2至1:4。

[0091] 在线状碳酸酯类有机溶剂与环状碳酸酯类有机溶剂的重量比小于1的情况下,由于具有高粘度的环状碳酸酯类有机溶剂的量较大, $\text{Li}^+$ 不易移动,因此可能增加初始电阻以降低输出特性。特别是,在高温存储期间可能产生大量气体。此外,在线状碳酸酯类有机溶剂与环状碳酸酯类有机溶剂的重量比大于4的情况下,由于形成固体电解质界面(SEI)的环状碳酸酯类有机溶剂的量减少,因此初始SEI形成效果和工作期间SEI的再生性降低,因此,循环特性可能降低。

[0092] 环状碳酸酯类有机溶剂的具体实例可以是选自由碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸1,2-亚丁酯、碳酸2,3-亚丁酯、碳酸1,2-亚戊酯、碳酸2,3-亚戊酯、碳酸亚乙烯酯和氟代碳酸亚乙酯(FEC)组成的组的至少一种。

[0093] 此外,作为线状碳酸酯类有机溶剂的具体实例,可以使用选自由碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯、碳酸乙甲酯(EMC)、碳酸甲丙酯和碳酸乙丙酯组成的组的至少一种,但线状碳酸酯类有机溶剂不限于此。

[0094] 此外,非水性有机溶剂还可以包含线状酯类有机溶剂以改善输出特性和高温特性。

[0095] 在这种情况下,所包含的线状碳酸酯类有机溶剂和线状酯类有机溶剂的重量比可以为1:0.2至1:1。

[0096] 在线状酯类有机溶剂的含量在上述范围内的情况下,可以提高二次电池的输出特性和高温存储特性。

[0097] 线状酯类有机溶剂的具体实例可以是选自由乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯和丙酸丁酯组成的组的至少一种,但线状酯类有机溶剂不限于此。

[0098] 非水性有机溶剂还可以包含环状酯类有机溶剂。

[0099] 所包含的环状酯类有机溶剂相对于线状酯类有机溶剂的重量比可以小于1:1。

[0100] 环状酯类有机溶剂的具体实例可以是选自由 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、 $\gamma$ -己内酯、 $\sigma$ -戊内酯和 $\epsilon$ -己内酯组成的组的至少一种。

[0101] (ii) 第一锂盐

[0102] 作为第一锂盐(作为非水性电解液的组分),可以使用常用于锂二次电池用电解液中的任何锂盐而没有限制,例如,第一锂盐可以包括 $\text{Li}^+$ 作为阳离子,并且可以包括选自由以下组成的组的至少一种作为阴离子: $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$ 、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{AlO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ 、 $\text{BC}_4\text{O}_8^-$ 、 $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$ 、 $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 和 $\text{SCN}^-$ 。

[0103] 具体而言,除了作为第二锂盐而包含的双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)之外,第一锂盐可包括选自由LiCl、LiBr、LiI、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiAlO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、双全氟乙烷磺酰亚胺锂(LiBETI, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)以及双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂(LiTFSI, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)组成的组的单一一种材料或其两种以上的混合物。除了这些材料之外,可以使用常用于锂二次电池的电解液中的锂盐而没有限制。

[0104] 具体而言,考虑到第一锂盐与将在后面描述的第二锂盐之间的相互作用,可以使用选自由LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>和LiBETI组成的组的至少一种作为第一锂盐,更具体地,可以最优选LiPF<sub>6</sub>。即,当将第一锂盐与将在后面描述的第二锂盐混合使用时,由于在获取酰亚胺类锂盐的优点的同时其可以弥补LiPF<sub>6</sub>的缺点(即,尽管LiPF<sub>6</sub>具有优异的性能,但在与溶剂的副反应中是活跃的),因此可以促进性能的提高,例如因防止副反应而抑制了膨胀现象并改善了低温输出。

[0105] (iii) 第二锂盐

[0106] 非水性电解液可包含双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)作为第二锂盐。

[0107] 作为第二锂盐的双(氟磺酰)亚胺锂可以以0.01M至2M、例如0.01M至1M的浓度包含在非水性电解液中。

[0108] 在双(氟磺酰)亚胺锂的浓度小于0.01M的情况下,改善锂二次电池的低温输出和改善高温存储期间的循环特性的效果可能不显著,并且,在双(氟磺酰)亚胺锂的浓度大于2M的情况下,在电池的充电和放电期间可能过度发生电解液中的副反应,从而引起膨胀现象,并在电解液中引起由金属形成的正极集流体或负极集流体的腐蚀。

[0109] 通过包含作为酰亚胺类锂盐的第二锂盐,本发明的非水性电解液可以增强在初始充电期间在正极和负极的表面上形成稳固且薄的SEI的效果。因此,通过抑制在高温循环工作期间可能发生的正极表面上的分解并防止与电解液的氧化反应,本发明的非水性电解液可以抑制金属离子从正极的溶出。此外,由于形成在负极上的SEI的厚度小,SEI可以防止负极和电解液之间的副反应,并同时可以充当离子通道以进一步促进锂离子的移动,因此,可以改善二次电池的输出特性。

[0110] 第一锂盐与第二锂盐的摩尔比可以为1:0.01至1:1,例如,1:0.05至1:1。

[0111] 在第一锂盐与第二锂盐的摩尔比包含在上述范围内的情况下,可以防止因在电池的充电和放电期间在电解液中过度发生副反应而引起的膨胀现象,并且可以防止二次电池的输出降低。具体而言,在作为第二锂盐的双(氟磺酰)亚胺锂的摩尔比小于0.01的情况下,在正极和负极的表面上形成SEI的期间以及在被碳酸酯类溶剂溶剂化的锂离子嵌入负极的期间,可能发生大量不可逆反应,并且,由于负极表面层(例如,碳表面层)的剥落和电解液的分解,二次电池的低温输出的改善效果和高温存储后循环特性和容量特性的改善效果可能不显著。如果双(氟磺酰)亚胺锂的摩尔比大于1,由于在电解液中包含过量的双(氟磺酰)亚胺锂,从而在充电和放电期间引起电极集流体的腐蚀,因此二次电池的稳定性可能降低。

[0112] (iv) 添加剂

[0113] 非水性电解液可包含选自由氟苯、四乙烯基硅烷和叔丁基苯组成的组的至少一种混合添加剂。

[0114] 即,对于使用了包含式1的氧化物的正极活性材料和包含双(氟磺酰)亚胺锂作为

第二锂盐的非水性电解液的锂二次电池,可以通过在正极和负极的表面上形成稳固且薄的SEI来确保提高输出特性的效果。

[0115] 然而,在高温存储期间和/或在极端环境中SEI会发生解离或电解液会被分解和耗尽,与此同时暴露出正极和/或负极以引起与电解液的副反应,因此,可能发生正极和/或负极的结构坍塌。

[0116] 因此,在本发明中,由于包括了包含所述混合添加剂的非水性电解液,因此可以在正极和负极的表面上形成更稳固的离子导电膜,因此,可以确保输出特性,同时可以防止电极与电解液之间的副反应,从而制备具有更加提高的高温存储特性和高温循环特性的锂二次电池。

[0117] 具体而言,作为添加剂组分之一氟苯是用于实现提高二次电池的长期寿命特性的效果的组分,其中,其可以在正极和负极的表面上发生电化学分解,以帮助形成稳固的膜。因此,其可以抑制金属从正极的溶出并且可以防止电极与电解液之间的副反应,从而实现改善二次电池的高温存储特性和循环寿命特性的效果。

[0118] 此外,作为添加剂组分之一四乙烷基硅烷是用于提高二次电池在高温存储期间的稳定性的组分,其中,当包含四乙烷基硅烷时,可通过物理吸附和电化学反应而在正极和负极的表面上形成稳固的离子导电膜,因此,利用四乙烷基硅烷,可以抑制在高温存储期间与电解液的副反应以及由此产生的电阻增加。

[0119] 此外,作为添加剂组分之一叔丁基苯是用于提高高温稳定性的组分,其中,在包含其的情况下,还可以在负极的表面上形成除SEI之外的稳定的保护层,该保护层即使在高温存储期间也不会破裂。涂覆有该保护层的负极可以通过抑制高温存储期间由负极活性材料造成的非水性溶剂的分解来抑制气体产生,即使在负极中使用高度结晶的碳材料(例如,天然石墨或人造石墨)时也是如此。此外,该保护层不会干扰电池充电和放电的正常反应。因此,可以改善二次电池的诸如室温和高温循环寿命、容量和电阻等性能。

[0120] 氟苯、四乙烷基硅烷和叔丁基苯可以以1:0.05:0.1至1:1:1.5、特别是1:0.07:0.3至1:0.7:1、更特别是1:0.1:0.5至1:0.5:0.8的重量比混合并添加。

[0121] 在以上述比例混合所述添加剂的各成分的情况下,可以制备整体性能更加提高的二次电池。

[0122] 如果四乙烷基硅烷与氟苯的重量比为0.05以上至1以下,由于可以获得减少气体产生的效果和SEI形成期间的稳定化效果,并且可以防止二次电池的电阻增加,因此可以防止循环特性的劣化。

[0123] 此外,叔丁基苯与氟苯的重量比为0.1以上至1.5以下,可以确保在SEI形成期间的稳定化效果,以改善高温存储特性和循环寿命特性,并且可以通过在不增加电阻的情况下提高SEI的稳定性并抑制与电解液的副反应来实现性能改善效果。

[0124] 基于非水性电解液的总重量,所述添加剂的含量可以为0.01重量%至10重量%,特别是0.1重量%至5重量%,更特别是0.5重量%至5重量%。

[0125] 在所述添加剂的量为0.01重量%以上的情况下,可以改善电池的低温输出、高温存储特性和高温寿命特性,而在所述添加剂的量为10重量%以下的情况下,可以凭借剩余的添加剂来防止充电和放电期间的副反应。在这种情况下,如果添加剂以大于10重量%的量过量包含,由于添加剂在高温下可能不能充分分解、而在室温下可能以未反应材料或沉

淀物的形式存在于电解液中,因此可能增加电阻,从而降低二次电池的循环特性。

[0126] 添加剂的量和类型可以根据第一锂盐与第二锂盐的摩尔比来选择性地控制。例如,在第二锂盐与第一锂盐的摩尔比为0.3以下、例如第一锂盐与第二锂盐的摩尔比为1:0.05至1:0.3的情况下,可以通过增加添加剂中的氟苯的量来确保输出特性。此外,在第二锂盐与第一锂盐的摩尔比为0.5以上、例如第一锂盐与第二锂盐的摩尔比为1:0.5至1:1的情况下,可以通过增加四乙烯基硅烷的量来进一步提高电池的稳定性。

[0127] 如上所述,在本发明的一个实施方式中,根据锂盐的浓度来调节所述混合添加剂的类型和量的范围,以完善各添加剂的功能,同时在负极的表面上形成稳定的膜,因此,可以抑制电解液的分解,并且可以高效地控制二次电池的容量、输出和在高温下的循环寿命保持率。

[0128] (v) 附加添加剂

[0129] 此外,为了防止在高功率环境中由于分解而发生负极坍塌,或者为了进一步提高低温高倍率放电特性、高温稳定性、过充电防止效果、以及抑制高温下电池膨胀的效果,必要时本发明实施方式的锂二次电池还可以在非水性电解液中包含附加添加剂。

[0130] 附加添加剂可以包括选自碳酸亚乙烯酯(VC)、1,3-丙烷磺酸内酯(PS)、硫酸亚乙酯(Esa)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、二氟(双草酸根合)磷酸锂(LiDFOP)、二氟磷酸锂(LiDFP)、草酰二氟硼酸锂(LiODFB)、丁二腈和LiBF<sub>4</sub>组成的组的至少一种。

[0131] 在这些附加添加剂中,碳酸亚乙烯酯、碳酸乙氧基亚乙酯或丁二腈可以在二次电池的初始活化过程中在负极表面上形成稳定的SEI。

[0132] 通过抑制由高温存储期间电解液的分解引起的气体产生, LiBF<sub>4</sub>可以提高二次电池的高温稳定性。

[0133] 特别是,附加添加剂中的二氟(双草酸根合)磷酸锂、二氟磷酸锂和草酰二氟硼酸锂化合物与第二锂盐一起在负极的表面上形成稳固的SEI,这样不仅可以改善低温输出,而且可以抑制在高温循环工作期间可能发生的正极表面的分解,并且可以防止电解液的氧化反应。而且,在附加添加剂中,可将LiBF<sub>4</sub>添加到锂二次电池中,从而通过抑制由高温存储期间电解液的分解引起的气体产生来提高二次电池的高温稳定性。

[0134] 可以混合包含两种以上附加添加剂,并且,基于包含混合添加剂的非水性电解液的总重量,附加添加剂的含量可以为0.01重量%至5重量%,特别是0.01重量%至3重量%,优选是0.05重量%至3重量%。如果附加添加剂的量小于0.01重量%,则改善电池的低温输出、高温存储特性和高温寿命特性的效果可能不显著,并且,如果附加添加剂的量大于5重量%,则存在在电池的充电和放电期间可能过度发生电解液中的副反应的可能性。特别是,当过量添加附加添加剂时,由于附加添加剂在高温下可能不能充分分解,因此附加添加剂在室温下可能以未反应的材料或沉淀物的形式存在于电解液中。因此,可能发生使二次电池的寿命或电阻特性降低的副反应。

[0135] 如上所述,本发明的锂二次电池包含:含有两种锂盐和以特定的配置和比例混合的混合添加剂的非水性电解液,以及包含高Ni含量过渡金属氧化物作为正极活性材料的正极,因此可以确保输出特性,同时可以在初始充电期间在负极的表面上形成稳固的SEI,因此可以制备具有提高的高温存储特性和循环特性的锂二次电池。

[0136] 本发明的锂二次电池的形状没有特别限制,但锂二次电池可根据目的以各种形式

(例如,圆柱形、棱柱形、袋形或硬币形)使用。本发明实施方式的锂二次电池可以是袋形二次电池。

[0137] 实施例

[0138] 实施例1

[0139] (非水性电解液的制备)

[0140] 将1.15g添加剂(氟苯(FB):四乙基硅烷(TVS):叔丁基苯(TBB)=重量比1:0.05:0.1)添加到98.85g溶解有1M  $\text{LiPF}_6$ 和1M双(氟磺酰)亚胺锂的非水性有机溶剂(碳酸亚乙酯(EC):碳酸二甲酯(EMC)=体积比3:7)中,以制备非水性电解液(见下表1)。

[0141] (二次电池的制备)

[0142] 将正极活性材料( $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ )、导电剂(炭黑)和粘合剂(聚偏二氟乙烯)以90:5:5的重量比添加到N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,以制备正极浆料(固体含量为50重量%)。用该正极浆料涂覆20 $\mu\text{m}$ 厚的正极集流体(A1薄膜),干燥并辊压,以制备正极。

[0143] 随后,将负极活性材料(人造石墨)、导电剂(炭黑)和粘合剂(聚偏二氟乙烯)以90:5:5的重量比添加到N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,以制备负极浆料(固体含量为60重量%)。用该负极浆料涂覆20 $\mu\text{m}$ 厚的负极集流体(Cu薄膜),干燥并辊压,以制备负极。

[0144] 接下来,使用将如上制备的正极、聚乙烯多孔膜和负极依次堆叠的常见方法来制备硬币形电池,之后,注入如上制备的非水性电解液以制备锂二次电池(电池容量340mAh)。

[0145] 实施例2

[0146] 以与实施例1中相同的方式制备非水性电解液和包含其的锂二次电池,不同之处在于,在制备非水性电解液期间,将3.5g添加剂(FB:TVS:TBB=重量比1:1:1.5)添加到96.5g非水性有机溶剂中(见下表1)。

[0147] 实施例3

[0148] 以与实施例1中相同的方式制备非水性电解液和包含其的锂二次电池,不同之处在于,在制备非水性电解液期间,将2.1g添加剂(FB:TVS:TBB=重量比1:1:0.1)添加到97.9g非水性有机溶剂中(见下表1)。

[0149] 实施例4

[0150] 以与实施例1中相同的方式制备非水性电解液和包含其的锂二次电池,不同之处在于,在制备非水性电解液期间,将2.55g添加剂(FB:TVS:TBB=重量比1:0.05:1.5)添加到97.45g非水性有机溶剂中(见下表1)。

[0151] 实施例5

[0152] 以与实施例1中相同的方式制备非水性电解液和包含其的锂二次电池,不同之处在于,在制备非水性电解液期间,将3.2g添加剂(FB:TVS:TBB=重量比2:0.2:1.0)添加到96.8g非水性有机溶剂中(见下表1)。

[0153] 实施例6

[0154] 以与实施例1中相同的方式制备非水性电解液和包含其的锂二次电池,不同之处在于,在制备非水性电解液期间,将3.5g添加剂(FB:TVS:TBB=重量比2:1:0.5)添加到96.5g非水性有机溶剂中(见下表1)。

[0155] 实施例7

[0156] (非水性电解液的制备)

[0157] 将3.5g添加剂(FB:TVS:TBB=重量比1:1:1.5)添加到96.5g溶解有1M  $\text{LiPF}_6$ 和0.05M双(氟磺酰)亚胺锂的非水性有机溶剂(碳酸亚乙酯(EC):碳酸乙甲酯(EMC)=体积比3:7)中,以制备本发明的非水性电解液(见下表1)。

[0158] (二次电池的制备)

[0159] 以与实施例1中相同的方式制备锂二次电池,不同之处在于,使用上述制备的非水性电解液代替实施例1的非水性电解液。

[0160] 比较例1

[0161] 以与实施例1中相同的方式制备非水性电解液和包含其的锂二次电池,不同之处在于,在制备非水性电解液期间,将3g添加剂(VC)添加到97g非水性有机溶剂中(见下表1)。

[0162] 比较例2

[0163] 以与实施例1中相同的方式制备非水性电解液和包含其的锂二次电池,不同之处在于,在制备非水性电解液期间,将2.0g  $\text{LiBF}_4$ 添加到98g非水性有机溶剂中(见下表1)。

[0164] 比较例3

[0165] 以与实施例1中相同的方式制备非水性电解液和包含其的锂二次电池,不同之处在于,在制备非水性电解液期间,将4.0g添加剂(FB:TVS:TBB=重量比1:1:2)添加到96g非水性有机溶剂中(见下表1)。

[0166] 比较例4

[0167] 以与实施例1中相同的方式制备非水性电解液和包含其的锂二次电池,不同之处在于,在制备非水性电解液期间,将4.0g添加剂(FB:TVS:TBB=重量比1:1.5:1.5)添加到96g非水性有机溶剂中(见下表1)。

[0168] 比较例5

[0169] 以与实施例1中相同的方式制备非水性电解液和包含其的锂二次电池,不同之处在于,在制备非水性电解液期间,将2.15g添加剂(FB:TVS:TBB=重量比2:0.05:0.1)添加到97.85g非水性有机溶剂中(见下表1)。

[0170] 比较例6

[0171] 以与实施例1中相同的方式制备非水性电解液和包含其的锂二次电池,不同之处在于,在制备非水性电解液期间,将2.5g添加剂(FB:TVS:TBB=重量比1:0:1.5)添加到97.5g非水性有机溶剂中(见下表1)。

[0172] 比较例7

[0173] 以与实施例1中相同的方式制备非水性电解液和包含其的锂二次电池,不同之处在于,在制备非水性电解液期间,将2.5g添加剂(FB:TVS:TBB=重量比0:1:1.5)添加到97.5g非水性有机溶剂中(见下表1)。

[0174] 比较例8

[0175] 以与实施例1中相同的方式制备非水性电解液和包含其的锂二次电池,不同之处在于,在制备非水性电解液期间,将2.0g添加剂(FB:TVS:TBB=重量比1:1:0)添加到98g非水性有机溶剂中(见下表1)。

[0176] 比较例9

[0177] (二次电池的制备)

[0178] 以与实施例1中相同的方式制备正极和包含其的锂二次电池,不同之处在于,使用

LiCoO<sub>2</sub>代替Li(Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>)O<sub>2</sub>作为正极活性材料(见下表1)。

[0179] 实验例

[0180] 实验例1. 高温存储后的性能评价

[0181] 将实施例1至7以及比较例1至9中制备的每个锂二次电池在25℃下在恒定电流/恒定电压(CC/CV)条件下以1C充电至4.25V/55mA,然后以2C的恒定电流(CC)放电至2.5V。

[0182] 使用PNE-0506充电/放电设备(制造商:PNE SOLUTION Co.,Ltd.,5V,6A)来测量初始放电容量。此外,将充电状态(SOC)调节至50%,然后施加2.5C的脉冲10秒,以通过施加脉冲前的电压和施加脉冲后的电压之差来计算初始电阻。

[0183] 接下来,将每个二次电池在60℃下放置10周。

[0184] 随后,在10周后,以0.33C的CC进行CC-CV充电和放电,之后使用PNE-0506充电/放电设备(制造商:PNE SOLUTION Co.,Ltd.,5V,6A)来测量高温存储后的放电容量。

[0185] 将所测量的初始放电容量和在高温下存储10周后测量的放电容量代入以下等式(1)以计算高温存储后的放电容量保持率,并且将其结果示于下表1中。

[0186] 随后,使用在对每个二次电池在50%的SOC下以2.5C进行放电脉冲10秒的情况下获得的电压降来计算高温存储10周后的电阻,将该电阻代入以下等式(2)以计算电阻增加率(%),并且其结果示于下表1中。在这种情况下,使用PNE-0506充电/放电设备(制造商:PNE SOLUTION Co.,Ltd.,5V,6A)来计算所述电压降。

[0187] 等式(1):放电容量保持率(%) = (高温存储10周后的放电容量/初始放电容量) × 100

[0188] 等式(2):电阻增加率(%) = {(高温存储10周后的电阻 - 初始电阻) / 初始电阻} × 100

[0189] 实验例2. 高温存储后的电池厚度增加率的评价

[0190] 在测量实施例1至7以及比较例1至9中制备的锂二次电池的初始厚度之后,将每个二次电池在25℃下在恒定电流/恒定电压(CC/CV)条件下以1C充电至4.25V/55mA,然后以2C的恒定电流(CC)放电至2.5V。

[0191] 接下来,将每个二次电池在60℃下放置10周,之后将每个二次电池在室温下冷却,然后使用板厚计(Mitsutoyo(日本))来测量高温存储后的厚度变化。

[0192] 随后,使用如上所述测量的初始厚度和高温存储后的厚度变化来计算厚度增加率(%),并且其结果示于下表1中。

[0193] 实验例3. 高温下的循环评价

[0194] 将实施例1至7以及比较例1至9中制备的每个锂二次电池在25℃下在恒定电流/恒定电压(CC/CV)条件下以1C充电至4.25V/55mA,然后以2C的恒定电流放电至3.0V。使用PNE-0506充电/放电设备(制造商:PNE SOLUTION Co.,Ltd.,5V,6A)来测量初始放电容量。

[0195] 接下来,将每个二次电池在45℃下在恒定电流-恒定电压(CC-CV)条件下以0.33C的CC充电至4.20V,然后在0.05C电流截止,并以0.33C的CC放电至2.50V。将上述充电和放电为一个循环,并进行500次充电和放电循环。使用PNE-0506充电/放电设备(制造商:PNE SOLUTION Co.,Ltd.,5V,6A)来测量在45℃下500次循环后的放电容量。

[0196] 使用以下等式(3)来计算在高温下500次循环后的放电容量保持率(%),并且其结果示于下表1中。

[0197] 等式 (3) : 500次循环后的放电容量保持率 (%) = (500次循环后的放电容量/初始放电容量) × 100

[0198] [表1]

[0199]

	正极活性材料	非水性电解液										在60°C下存储10周后				500次循环后的放电容量保持率(%)
		第一锂盐 (LiPF <sub>6</sub> ):第二锂盐的摩尔比		有机溶剂的添加剂加量(g)	添加剂的添加量(g)				放电容量保持率(%)	电阻增加率(%)	电池厚度增加率(%)	排气				
		FB	TVS		TBB	其他	总含量(g)	排气								
实施例1	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	98.85	1.0	0.05	0.1	-	1.15	75.2	26.9	29.4	79.3				
实施例2	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	96.5	1.0	1.0	1.5	-	3.5	78.4	24.7	27.8	80.7				
实施例3	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	97.9	1.0	1.0	0.1	-	2.1	78.6	26.8	27.6	81.9				
实施例4	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	97.45	1.0	0.05	1.5	-	2.55	76.8	24.0	28.4	80.2				
实施例5	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	96.8	2.0	0.2	1.0	-	3.2	80.5	24.3	24.7	82.6				
实施例6	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	96.5	2.0	1.0	0.5	-	3.5	81.2	23.4	24.9	83.7				
实施例7	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:0.05	96.5	1.0	1.0	1.5	-	3.5	75.3	26.6	29.4	77.6				
比较例1	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	97	-	-	-	VC 3.0	3.0	57.5	49.1	排气	67.2				
比较例2	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	98	-	-	-	LiBF <sub>4</sub> 2.0	2.0	60.1	41.8	排气	60.4				
比较例3	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	96	1.0	1.0	2.0	-	4.0	73.2	28.4	32.8	74.2				
比较例4	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	96	1.0	1.5	1.5	-	4.0	72.3	29.8	34.2	73.8				
比较例5	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	97.85	2.0	0.05	0.1	-	2.15	72.6	27.6	32.2	73.4				
比较例6	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	97.5	1.0	-	1.5	-	2.5	68.4	34.2	37.6	57.3				
比较例7	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	97.5	-	1.0	1.5	-	2.5	71.8	33.7	40.2	63.5				
比较例8	Li(Ni <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>2</sub>	1:1	98	1.0	1.0	-	-	2.0	70.5	36.6	36.8	61.1				
比较例9	LiCoO <sub>2</sub>	1:1	98.85	1.0	0.05	0.1	-	1.15	65.4	34.8	32.1	66.8				



[0200] 在表1中,化合物的缩写如下。

[0201] FB:氟苯,TVS:四乙烯基硅烷,TBB:叔丁基苯,VC:碳酸亚乙烯酯

[0202] 如表1所示,实施例1至7中制备的二次电池即使在高温(60℃)下存储10周后也具有75.2%以上的容量保持率(%),其中,可以看出,与比较例1至9中制备的二次电池相比,容量保持率得到提高。

[0203] 而且,实施例1至7中制备的二次电池即使在高温(60℃)下存储10周后也具有26.9%以下的电阻增加率和29.4%以下的电池厚度增加率,其中可以看出,与比较例1至9中制备的二次电池相比,电阻增加率和电池厚度增加率得到改善。

[0204] 此外,实施例1至7中制备的二次电池的在高温下500次循环后的放电容量保持率(%)为77.6%以上,其中可以看出,其放电容量保持率优于比较例1至9中制备的二次电池的放电容量保持率。

[0205] 特别是,对于包含 $\text{LiCoO}_2$ 作为正极活性材料的比较例9的二次电池,由于形成在正极表面上的SEI的稳定性低,可以理解,与包含锂镍锰钴基氧化物的实施例1的二次电池相比,500次循环后的放电容量保持率(%)和高温存储后的容量保持率(%)和电阻增加率(%)相对降低。