



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114258605 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 29

(21) 申请号 202080057424.5

(22) 申请日 2020.11.27

(30) 优先权数据

10-2019-0160560 2019.12.05 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.02.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2020/017099 2020.11.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/112501 KO 2021.06.10

(71) 申请人 株式会社LG新能源

地址 韩国首尔

(72) 发明人 李贤荣 金铉承 李哲行 林永敏

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 解延雷 武肱

(51) Int.Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

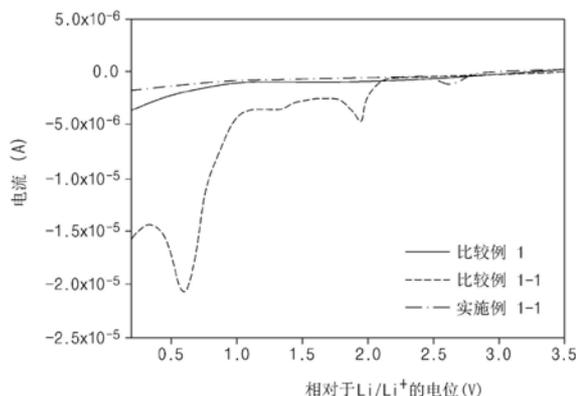
权利要求书2页 说明书14页 附图3页

(54) 发明名称

锂二次电池用非水性电解质溶液以及包含其的锂二次电池

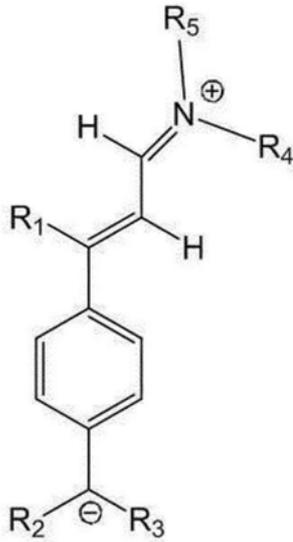
(57) 摘要

本发明涉及锂二次电池用非水性电解质溶液以及包含其的锂二次电池,具体而言,本发明旨在提供包含锂盐、有机溶剂和作为添加剂的式1表示的化合物的锂二次电池用非水性电解质溶液,以及通过包含该非水性电解质溶液而使高温下的高倍率充电和放电特性得到改善的锂二次电池。



1. 一种锂二次电池用非水性电解质溶液,所述非水性电解质溶液包含锂盐、有机溶剂和作为添加剂的式1表示的化合物,

[式1]



其中,在式1中,

R_1 至 R_5 各自独立地为氢、具有取代基或不具有取代基的具有1至5个碳原子的烷基或者-CN,其中, R_1 至 R_5 中的至少一个是-CN基团。

2. 如权利要求1所述的锂二次电池用非水性电解质溶液,其中,在式1中, R_1 至 R_5 各自独立地为氢、具有取代基或不具有取代基的具有1至3个碳原子的烷基或者-CN,其中, R_1 至 R_5 中的至少一个是-CN基团。

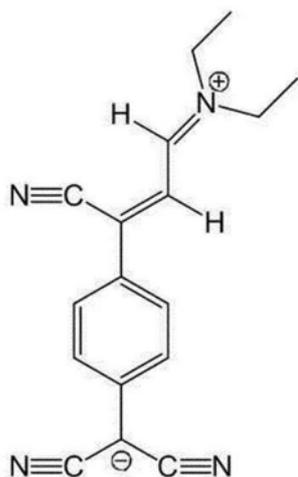
3. 如权利要求1所述的锂二次电池用非水性电解质溶液,其中,在式1中, R_1 是-CN, R_2 至 R_5 各自独立地为氢、具有取代基或不具有取代基的具有1至3个碳原子的烷基或者-CN,其中, R_2 至 R_5 中的至少一个是-CN基团。

4. 如权利要求1所述的锂二次电池用非水性电解质溶液,其中,在式1中, R_1 是-CN, R_2 至 R_5 各自独立地为具有取代基或不具有取代基的具有1至3个碳原子的烷基或者-CN,其中, R_2 至 R_5 中的至少一个是-CN基团。

5. 如权利要求1所述的锂二次电池用非水性电解质溶液,其中,在式1中, R_1 至 R_3 各自为-CN, R_4 和 R_5 各自为具有取代基或不具有取代基的具有1至3个碳原子的烷基。

6. 如权利要求1所述的锂二次电池用非水性电解质溶液,其中,所述式1表示的化合物是式1a表示的化合物,

[式1a]



7. 如权利要求1所述的锂二次电池用非水性电解质溶液,其中,基于所述非水性电解质溶液的总重量,所述式1表示的化合物的含量为0.05重量%至1重量%。

8. 如权利要求7所述的锂二次电池用非水性电解质溶液,其中,基于所述非水性电解质溶液的总重量,所述式1表示的化合物的含量为0.1重量%至1重量%。

9. 一种锂二次电池,其包含负极、正极、设置在所述负极和所述正极之间的隔膜,以及非水性电解质溶液,

其中,所述非水性电解质溶液包括权利要求1所述的锂二次电池用非水性电解质溶液。

10. 如权利要求9所述的锂二次电池,其中,所述正极包含选自由锂-锰基氧化物、锂-镍-锰-钴基氧化物和锂-镍-钴-过渡金属(M)氧化物组成的组中的至少一种正极活性材料。

11. 如权利要求10所述的锂二次电池,其中,所述正极活性材料是选自由锂-锰基氧化物和锂-镍-钴-过渡金属(M)氧化物组成的组中的至少一种。

锂二次电池用非水性电解质溶液以及包含其的锂二次电池

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2019年12月5日提交的韩国专利申请第10-2019-0160560号的优先权,其公开内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003]

[0004] 本发明涉及一种锂二次电池用非水性电解质溶液以及包含其的锂二次电池。

背景技术

[0005] 随着现代社会对电能的依赖度逐渐增加,能够在不引起环境问题的情况下增加产量的可再生能源已成为下一代发电系统。

[0006] 由于可再生能源表现出间歇性发电特性,因此基本上需要能够稳定供电的大容量储电设备。锂离子电池作为目前在储电设备中商业化的表现出最高能量密度的设备而备受关注。

[0007] 锂离子电池由包括含有锂的过渡金属氧化物作为正极活性材料的正极、能够存储锂的负极、包括含有锂盐的有机溶剂的电解质溶液以及隔膜组成。

[0008] 对于正极,能量通过过渡金属的氧化还原反应存储,这导致了以下事实:过渡金属必须基本上包含在正极材料中。

[0009] 当正极活性材料在重复充电和放电过程中在结构上崩塌时,电池的性能降低。即,由于正极的结构崩塌而从正极表面溶出的金属离子电沉积在负极上,从而降低电池的性能。当正极的电位升高或电池暴露于高温时,这种电池性能劣化现象趋于进一步加剧。

[0010] 为了控制这种劣化行为,已经进行了应用在正极上形成膜的添加剂的研究,另外,正在进行抑制溶出的过渡金属在负极上电沉积或发生离子取代的研究。

发明内容

[0011] 技术问题

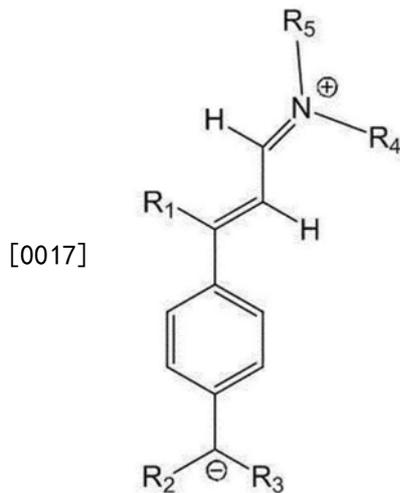
[0012] 本发明的一个方面提供了一种锂二次电池用非水性电解质溶液,其包含能够与从正极溶出的过渡金属离子形成络合物的添加剂。

[0013] 本发明的另一方面提供了一种锂二次电池,其中通过包含上述锂二次电池用非水性电解质溶液来确保高温性能,从而提高了高倍率充电和放电特性。

[0014] 技术方案

[0015] 根据本发明的一个方面,提供了一种锂二次电池用非水性电解质溶液,其包含锂盐、有机溶剂和作为添加剂的式1表示的化合物。

[0016] [式1]



[0018] 其中,在式1中,

[0019] R_1 至 R_5 各自独立地为氢、具有取代基或不具有取代基的具有1至5个碳原子的烷基或者-CN,其中 R_1 至 R_5 中的至少一个是-CN基团。

[0020] 根据本发明的另一方面,提供了一种锂二次电池,其包含负极、正极、设置在所述负极和所述正极之间的隔膜,以及非水性电解质溶液,其中,所述非水性电解质溶液包括本发明的锂二次电池用非水性电解质溶液。

[0021] 有益效果

[0022] 本发明的非水性电解质溶液中包含的式1表示的化合物是具有两性离子结构的化合物、即在一个分子中带有正负电荷的中性分子,其中凭借两性离子可以进一步提高非水性电解质溶液的离子导电性。而且,式1表示的化合物可以通过其分子结构中包含的双键在负极上形成稳定的膜,并且可以通过分子结构中包含的至少一个氰基与从锂二次电池的正极溶出的过渡金属离子形成络合物。因此,式1表示的化合物可以抑制过渡金属离子在负极上的离子取代或电沉积。如上所述,作为添加剂包含的式1表示的化合物可以比有机溶剂先分解以在负极表面上形成膜并且可以降低电解质溶液中金属异物的浓度。因此,由于非水性电解质溶液可以抑制连续分解反应,因此可以实现具有改进的充电和放电特性的锂二次电池。

附图说明

[0023] 本说明书所附的以下附图通过实例示出了本发明的优选实施例,并且与下面给出的本发明的详细描述一起使本发明的技术构思能够得到进一步理解,因此,本发明不应当仅用这些附图中的内容来解释。

[0024] 图1是示出实验例1的非水性电解质溶液的金属(Co)离子电沉积评价结果的图;

[0025] 图2是示出实验例2的实施例和比较例的非水性电解质溶液的分解起始电压测量结果的图;

[0026] 图3是示出实验例5的实施例和比较例的锂二次电池的室温输出特性评价结果的图;和

[0027] 图4是示出实验例5的实施例和比较例的锂二次电池的室温输出特性评价结果的图。

具体实施方式

[0028] 在下文中,将更详细地描述本发明。

[0029] 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,并且将进一步理解的是,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。

[0030] 通常,由于 (i) 由正极与电解质溶液之间的副反应产生的酸或由锂盐的水解和热分解形成的酸(例如氢氟酸(HF)),或(ii)重复充电和放电导致的正极的结构变化,过渡金属容易从正极溶出到电解质溶液中,并且溶出的过渡金属离子重新沉积在正极上,从而成为正极电阻增加的原因。而且,由于通过电解质溶液移动到负极的过渡金属电沉积在负极上,从而使负极自放电并破坏赋予负极钝化能力的固体电解质界面(SEI),因此通过促进额外的电解质溶液分解反应增加了负极的界面电阻。由于这一系列反应减少了二次电池中的可用锂离子的量,不仅导致二次电池的容量劣化,而且还伴随电解质溶液的分解反应,因此二次电池的电阻增加。

[0031] 此外,在制备电极时电极中包含金属异物的情况下,金属异物在初始充电期间在负极表面上电沉积并生长成枝晶的同时引起二次电池的内部短路。这种现象成为低电压故障的主要原因。

[0032] 本发明旨在提供一种锂二次电池用非水性电解质溶液以及通过包含其而提高了高温下的高倍率充电和放电特性的锂二次电池,该非水性电解质溶液包含一种添加剂,该添加剂不仅可以通过在有机溶剂之前分解而在负极表面上形成坚固的膜,而且还可以通过金属离子或金属异物(如上所述的劣化和故障行为的原因)形成络合物来防止金属离子在负极上电沉积。

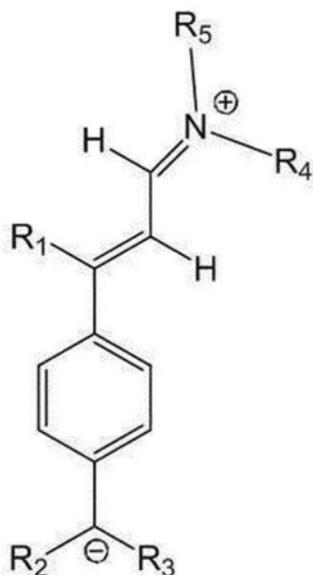
[0033] 锂二次电池用非水性电解质溶液

[0034] 根据一个实施方式,本发明提供了一种锂二次电池用非水性电解质溶液,其包括:

[0035] 锂盐、有机溶剂和作为添加剂的式1表示的化合物。

[0036] [式1]

[0037]



[0038] 在式1中,

[0039] R_1 至 R_5 各自独立地为氢、具有取代基或不具有取代基的具有1至5个碳原子的烷基或者-CN,其中 R_1 至 R_5 中的至少一个是-CN基团。

[0040] (1) 锂盐

[0041] 首先,在本发明的锂二次电池用非水性电解质溶液中,作为锂盐,可以使用通常用于锂二次电池用非水性电解质溶液中的任何锂盐而没有限制,并且例如,锂盐可以包含 Li^+ 作为阳离子,并且可以包含选自由 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 $B_{10}Cl_{10}^-$ 、 $AlCl_4^-$ 、 AlO_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $BF_2C_2O_4^-$ 、 $BC_4O_8^-$ 、 $PF_4C_2O_4^-$ 、 $PF_2C_4O_8^-$ 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 和 SCN^- 组成的组的至少一种作为阴离子。

[0042] 具体而言,锂盐可以包括选自由 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCH_3CO_2$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiCH_3SO_3$ 、 $LiFSI$ (双(氟磺酰)亚胺锂, $LiN(SO_2F)_2$)、 $LiBETI$ (双(全氟乙烷磺酰)亚胺锂, $LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$)和 $LiTFSI$ (双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂, $LiN(SO_2CF_3)_2$)组成的组的一种材料或其中两种以上的混合物。除了它们之外,可以使用通常用于锂二次电池的电解质溶液中的任何锂盐而没有限制。

[0043] 锂盐可以在通常可使用的范围内适当地改变,但可以以0.8M至4.0M、例如1.0M至3.0M的浓度包含在电解质溶液中以获得形成用于防止电极表面腐蚀的膜的最佳效果。

[0044] 如果锂盐的浓度小于0.8M,则改善锂二次电池的低温输出且改善高温存储期间的循环特性的效果不显著,而如果锂盐的浓度大于4.0M,则由于非水性电解质溶液的粘度增加,电解质溶液的浸渍性可能降低。

[0045] (2) 有机溶剂

[0046] 在本说明书的锂二次电池用非水性电解质溶液中,有机溶剂可以包括环状碳酸酯类有机溶剂、线状碳酸酯类有机溶剂或其混合非水有机溶剂。

[0047] 环状碳酸酯类有机溶剂作为高粘度的有机溶剂,是由于高介电常数而可以很好地溶解电解质中的锂盐的有机溶剂,其中,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-亚戊酯和碳酸亚乙烯酯组成的组中的至少一种有机溶剂,并且其中,环状碳酸酯类有机溶剂可以包括碳酸亚乙酯。

[0048] 而且,线状碳酸酯类有机溶剂是具有低粘度和低介电常数的有机溶剂,其中,线状碳酸酯类有机溶剂的典型实例可以是选自由碳酸二甲酯(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中的至少一种有机溶剂,并且线状碳酸酯类有机溶剂可以具体包括碳酸乙甲酯(EMC)。

[0049] 为了制备具有高离子电导率的电解质溶液,可以使用环状碳酸酯类有机溶剂和线状碳酸酯类有机溶剂的混合有机溶剂作为有机溶剂。

[0050] 此外,除了环状碳酸酯类有机溶剂和/或线状碳酸酯类有机溶剂之外,有机溶剂可以进一步包括线状酯类有机溶剂和/或环状酯类有机溶剂。

[0051] 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中的至少一种有机溶剂。

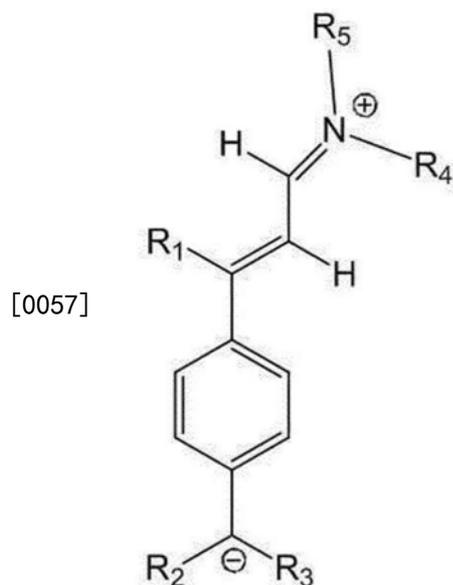
[0052] 而且,环状酯类有机溶剂可以包括选自由 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 γ -己内酯、 σ -戊内酯和 ϵ -己内酯组成的组中的至少一种有机溶剂。

[0053] 必要时,有机溶剂可以通过添加通常用于锂二次电池用电解质溶液中的有机溶剂来使用而没有限制。例如,有机溶剂可以进一步包括选自醚类有机溶剂、酰胺类有机溶剂和腈类有机溶剂中的至少一种有机溶剂。

[0054] (3) 添加剂

[0055] 本发明的锂二次电池用非水性电解质溶液可以包括下式1表示的化合物作为添加剂。

[0056] [式1]



[0058] 在式1中,

[0059] R_1 至 R_5 各自独立地为氢、具有取代基或不具有取代基的具有1至5个碳原子的烷基或者-CN,其中 R_1 至 R_5 中的至少一个可以是-CN基团。

[0060] 而且,在式1中, R_1 至 R_5 各自独立地为氢、具有取代基或不具有取代基的具有1至3个碳原子的烷基或者-CN,其中 R_1 至 R_5 中的至少一个可以是-CN基团。

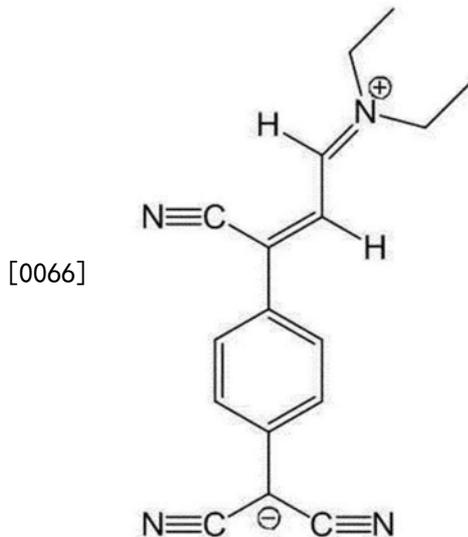
[0061] 具体而言,在式1中, R_1 是-CN, R_2 至 R_5 各自独立地为氢、具有取代基或不具有取代基的具有1至3个碳原子的烷基或者-CN,其中 R_2 至 R_5 中的至少一个可以是-CN基团。

[0062] 更具体而言,在式1中, R_1 是-CN, R_2 至 R_5 各自独立地为具有取代基或不具有取代基的具有1至3个碳原子的烷基或者-CN,其中 R_2 至 R_5 中的至少一个可以是-CN基团。

[0063] 更具体而言,在式1中, R_1 可以是-CN, R_2 和 R_3 各自可以是-CN,并且 R_4 和 R_5 各自可以是具有取代基或不具有取代基的具有1至3个碳原子的烷基。

[0064] 优选地,式1表示的化合物可以是下式1a表示的化合物,例如N-[3-氰基-3-[4-(二氰基甲基)苯基]-2-亚丙烯基]-N-乙基-乙烷内盐。

[0065] [式1a]



[0067] 本发明中作为电解质溶液添加剂包含的式1表示的化合物是具有两性离子结构的化合物、即在一个分子中带有正负电荷的中性分子。因此,对于包含该化合物的非水性电解质溶液,凭借式1表示的化合物的两性离子可以进一步提高离子导电性。而且,由于分子中包含的双键,可以在负极上形成稳定的膜。

[0068] 特别是,式1表示的化合物在分子中含有至少一个氰基以及两性离子,其中氰基可以通过与从锂二次电池的正极溶出的过渡金属离子形成络合物来抑制金属离子在负极上的离子取代或电沉积。因此,由于包含该化合物作为添加剂的非水性电解质溶液可以在通过有机溶剂之前分解而在负极表面上形成膜,并且可以降低电解质溶液中金属异物的浓度,因此可以抑制非水性电解质溶液连续分解反应。因此,如果包括含有式1表示的化合物的非水性电解质溶液,则可以实现具有改进的高倍率充电和放电特性的锂二次电池。

[0069] 基于非水性电解质溶液的总重量,式1的化合物的含量可以为0.05重量%至1重量%,例如0.1重量%至1重量%。

[0070] 在式1表示的化合物的含量在上述范围内的情况下,可以制备具有更加改进的整体性能的二次电池。例如,在式1表示的化合物的含量为0.05重量%至1重量%的情况下,其可以通过与金属离子形成络合物来去除金属离子,并且可以同时正极表面上形成坚固的膜,同时尽可能地抑制诸如由添加剂引起的副反应、容量降低和电阻增加等缺点。如果式1表示的化合物的含量大于1重量%,则不仅初始容量降低,而且添加剂在非水有机溶剂中的溶解度也降低,因此由添加剂引起的副反应和电阻可能增加。例如,由于非水性电解质溶液中的式1表示的化合物在非水有机溶剂中的溶解度低,因此如果其在非水性电解质溶液中的含量大于1重量%,则其不会溶解而是残留并引起副反应,因此难以实现具有稳定的物理性能的二次电池。

[0071] 锂二次电池

[0072] 而且,在本发明的另一个实施方式中,提供了一种包含本发明的锂二次电池用非水性电解质溶液的锂二次电池。

[0073] 具体而言,本发明的锂二次电池可以通过以下过程来制备:形成将正极、负极和设置在正极和负极之间的隔膜依次堆叠的电极组件,将该电极组件容纳在电池壳体中,然后注入本发明的非水性电解质溶液。本领域已知的典型方法可用作制备本发明的锂二次电池

的方法。

[0074] 构成本发明的锂二次电池的正极、负极和隔膜如下所述。

[0075] (1) 正极

[0076] 正极可以通过以下过程来制备：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，然后将经涂覆的正极集流体干燥并辊压。

[0077] 正极集流体没有特别限制，只要其具有导电性而不会在二次电池中引起不利的化学变化即可，并且例如，可以使用不锈钢、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铝或不锈钢。

[0078] 正极活性材料是能够使锂可逆地嵌入和脱嵌的化合物，其中，正极活性材料可以具体包括包含锂和选自镍(Ni)、钴(Co)、锰(Mn)、铁(Fe)和铝(Al)组成的组中的至少一种金属的锂复合金属氧化物。

[0079] 更具体而言，锂复合金属氧化物可以包括选自锂-锰基氧化物(例如， LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等)、锂-镍-锰-钴基氧化物(例如， $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (其中 $0 < p < 1, 0 < q < 1, 0 < r1 < 1, p+q+r1=1$)和锂-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 $s2$ 是各独立元素的原子分数，其中， $0 < p2 < 1, 0 < q2 < 1, 0 < r3 < 1, 0 < s2 < 1, p2+q2+r3+s2=1$)组成的组中的至少一种。具体而言，锂复合金属氧化物可以包括选自 LiMnO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ (NCMA)中的至少一种。更具体而言，锂复合金属氧化物可以将 LiMn_2O_4 和 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ (NCMA)混合而使用。特别是，在本发明的添加剂与包含与锂-镍-锰-钴基氧化物相比过渡金属更容易从正极溶出的锂-锰基氧化物和/或锂-镍-钴-过渡金属(M)氧化物中的至少一种的正极一起使用的情况下，可以实现抑制金属溶出的更好效果，以改善初始容量。

[0080] 另外，锂复合金属氧化物可以进一步包括选自锂-钴基氧化物(例如， LiCoO_2 等)、锂-镍基氧化物(例如， 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， $0 < Z < 2$)、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， $0 < Y2 < 1$)或 $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (其中， $0 < Z1 < 2$)和 $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (其中， $0 < p1 < 2, 0 < q1 < 2, 0 < r2 < 2, p1+q1+r2=2$)中的至少一种。具体而言，锂复合金属氧化物可以包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 或锂镍钴铝氧化物(例如， $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 等)，并且考虑到控制构成锂复合金属氧化物的元素的种类和含量比而导致的显著改善，可以使用其中任何一种或其中两种以上的混合物。

[0081] 基于正极浆料中固形物的总重量，正极活性材料的含量可以为80重量%至99重量%，例如90重量%至99重量%。在正极活性材料的量为80重量%以下的情况下，由于能量密度降低，容量可能降低。

[0082] 粘合剂是有助于活性材料与导电剂之间的结合以及与集流体的结合的成分，其中，基于正极浆料中固形物的总重量，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氟树脂基粘合剂，包括聚偏二氟乙烯(PVDF)或聚四氟乙烯(PTFE)；橡胶基粘合剂，包括丁苯橡胶(SBR)、丙烯腈-丁二烯橡胶或苯乙烯-异戊二烯橡胶；纤维素基粘合剂，包括羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素或再生纤维素；多元醇基粘合剂，包括聚乙烯

醇;聚烯烃基粘合剂,包括聚乙烯或聚丙烯;聚酰亚胺基粘合剂;聚酯基粘合剂;和硅烷基粘合剂。

[0083] 而且,导电剂是提供导电性而不会在二次电池中引起不利的化学变化的材料,其中,基于正极浆料中固形物的总重量,其添加量可以为1重量%至20重量%。

[0084] 作为导电剂的典型实例,可以使用例如如下导电材料: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,例如具有生长良好的晶体结构的天然石墨、人造石墨或石墨;导电纤维,例如碳纤维或金属纤维;导电粉末,例如碳氟化合物粉末、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;或者聚亚苯基衍生物。

[0085] 此外,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期望的粘度。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浆料中的固形物的浓度为10重量%至60重量%,例如20重量%至50重量%。

[0086] (2) 负极

[0087] 负极可以通过以下过程来制备:用包含负极活性材料、粘合剂、导电剂和溶剂的负极浆料涂覆负极集流体,然后将经涂覆的负极集流体干燥并辊压。

[0088] 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而不会在二次电池中引起不利的化学变化即可,并且例如,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-铜合金等。而且,与正极集流体类似,负极集流体可以具有细微的表面粗糙物,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。

[0089] 此外,负极活性材料可以包括选自由锂金属、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、可以掺杂和未掺杂锂的材料和过渡金属氧化物组成的组中的至少一种。

[0090] 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、中间相沥青碳化物和烧制焦炭。

[0091] 作为金属或锂与该金属的合金,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)组成的组中的金属,或者锂与该金属的合金。

[0092] 作为金属复合氧化物,可以使用选自由 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 Bi_2O_5 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 Li_xWO_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; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 组成的组中的一种。

[0093] 可掺杂和未掺杂锂的材料可以包括 Si 、 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中的元

素,并且不是Si)、Sn、SnO₂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中的元素,并且不是Sn),也可以使用SiO₂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)、钿(Rf)、V、铌(Nb)、Ta、铼(Db)、Cr、Mo、钨(W)、镱(Sg)、铊(Tc)、铷(Re)、铍(Bh)、Fe、Pb、钌(Ru)、钨(Os)、铪(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)及其组合组成的组。

[0094] 过渡金属氧化物可以包括含锂的钛复合氧化物(LTO)、钒氧化物和锂钒氧化物。

[0095] 基于负极浆料中固形物的总重量,负极活性材料的含量可以为80重量%至99重量%。

[0096] 粘合剂是有助于导电剂、活性材料和集流体之间的结合的成分,其中,基于负极浆料中固形物的总重量,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氟树脂基粘合剂,包括聚偏二氟乙烯(PVDF)或聚四氟乙烯(PTFE);橡胶基粘合剂,包括丁苯橡胶(SBR)、丙烯腈-丁二烯橡胶或苯乙烯-异戊二烯橡胶;纤维素基粘合剂,包括羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素或再生纤维素;多元醇基粘合剂,包括聚乙烯醇;聚烯烃基粘合剂,包括聚乙烯或聚丙烯;聚酰亚胺基粘合剂;聚酯基粘合剂;和硅烷基粘合剂。

[0097] 导电剂是用于进一步提高负极活性材料的导电性的成分,其中,基于负极浆料中固形物的总重量,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,只要其具有导电性而不会在二次电池中引起不利的化学变化即可,并且例如,可以使用例如如下导电材料: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,例如具有生长良好的晶体结构的天然石墨、人造石墨或石墨;导电纤维,例如碳纤维或金属纤维;导电粉末,例如碳氟化合物粉末、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;或者聚亚苯基衍生物。

[0098] 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含负极活性材料以及可选的粘合剂和导电剂时获得期望的粘度。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形物的浓度为50重量%至95重量%,例如80重量%至90重量%。

[0099] (3) 隔膜

[0100] 作为包含在本发明的锂二次电池中的隔膜,可以单独或以层压方式使用通常使用的典型多孔聚合物膜,例如,由聚烯烃基聚合物(例如,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)制备的多孔聚合物膜,并且可以使用典型的多孔无纺布,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。

[0101] 本发明的锂二次电池的形状没有特别限制,但可以使用利用罐的圆柱型、棱柱型、袋型或硬币型。

[0102] 在下文中,将根据实施例更详细地描述本发明。然而,本发明可以以许多不同的形式来实施,并且不应被解释为局限于本文阐述的实施方式。相反,提供这些示例性实施方式来使得本说明书彻底和完整,并且将本发明的范围充分地传达给本领域技术人员。

[0103] 实施例

[0104] I. 锂二次电池用非水性电解质溶液的制备

[0105] 比较例1.

[0106] 将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(EMC)以1:2的体积比混合,然后溶解 LiPF_6 使得 LiPF_6 的浓度为1.0M,以制备电解质溶液(A-1)。

[0107] 比较例2.

[0108] 将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(EMC)以3:7的体积比混合,然后溶解 LiPF_6 使得 LiPF_6 的浓度为1.0M,以制备电解质溶液(A-2)。

[0109] 实施例1.

[0110] 将0.1g式1a的化合物添加到99.9g电解质溶液(A-1)中来制备锂二次电池用非水性电解质溶液(B-1)。

[0111] 实施例2.

[0112] 将0.1g式1a的化合物添加到99.9g电解质溶液(A-2)中来制备锂二次电池用非水性电解质溶液(B-2)。

[0113] 实施例3.

[0114] 将1.2g式1a的化合物添加到98.8g电解质溶液(A-2)中来制备锂二次电池用非水性电解质溶液(B-3)。

[0115] II. 二次电池制备

[0116] 实施例4.

[0117] 将正极活性材料($\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$; NCM 622)、作为导电剂的炭黑和作为粘合剂的聚偏二氟乙烯以98:1:1的重量比添加到作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,以制备正极浆料(固形物40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。

[0118] 将负极活性材料(人造石墨:天然石墨=90:10重量比)、作为导电剂的炭黑、作为粘合剂的SBR和作为增稠剂的CMC以95.6:1:2.3:1.1的重量比添加到NMP中,以制备负极浆料(固形物90重量%)。用该负极浆料涂覆作为负极集流体的 $10\mu\text{m}$ 厚的铜(Cu)薄膜,干燥并辊压以制备负极。

[0119] 将上述制备的正极、由多孔聚乙烯膜形成的隔膜和负极依次堆叠来制备单电芯,然后将该单电芯放入袋型二次电池壳体中,并且将实施例2中制备的锂二次电池用非水性电解质溶液(B-2)注入其中,以制备袋型锂二次电池。

[0120] 实施例5.

[0121] 以与实施例4相同的方式制备袋型锂二次电池,不同之处在于,使用实施例3中制备的锂二次电池用非水性电解质溶液(B-3)代替实施例2的锂二次电池用非水性电解质溶液作为非水性电解质溶液。

[0122] 实施例6.

[0123] 将正极活性材料(LiMn_2O_4 : $\text{Li}(\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.01})\text{O}_2$ (NCMA)=55:45重量比)、作为导电剂的炭黑和作为粘合剂的聚偏二氟乙烯以98:1:1的重量比添加到作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,以制备正极浆料(固形物40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。

[0124] 将负极活性材料(人造石墨:天然石墨=90:10重量比)、作为导电剂的炭黑、作为

粘合剂的SBR和作为增稠剂的CMC以95.6:1:2.3:1.1的重量比添加到NMP中,以制备负极浆料(固形物90重量%)。用该负极浆料涂覆作为负极集流体的10 μ m厚的铜(Cu)薄膜,干燥并辊压以制备负极。

[0125] 将上述制备的正极、由多孔聚乙烯膜形成的隔膜和负极依次堆叠来制备双电芯,然后将该双电芯放入袋型二次电池壳体中,并且将实施例2中制备的锂二次电池用非水性电解质溶液(B-2)注入其中,以制备袋型锂二次电池。

[0126] 比较例3.

[0127] 以与实施例4相同的方式制备袋型锂二次电池,不同之处在于,使用比较例2的电解质溶液(A-2)代替实施例2的锂二次电池用非水性电解质溶液。

[0128] 比较例4.

[0129] 以与实施例6相同的方式制备袋型锂二次电池,不同之处在于,使用比较例2的电解质溶液(A-2)代替实施例2的锂二次电池用非水性电解质溶液。

[0130] 实验例

[0131] 实验例1.金属(Co)离子电沉积评价

[0132] 将0.1g金属异物四氟硼酸钴(II)六水合物($\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)作为可选成分添加到99.9g实施例1中制备的锂二次电池用非水性电解质溶液(B-1)中来制备实施例1-1的金属离子电沉积评价用非水性电解质溶液。而且,将0.1g金属异物四氟硼酸钴(II)六水合物($\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)作为可选成分添加到99.9g比较例1中制备的电解质溶液(A-1)中来制备比较例1-1的金属离子电沉积评价用非水性电解质溶液(见下表1)。

[0133] [表1]

	非水性电解质溶液量(g)		金属异物	
			种类	添加量(g)
[0134] 实施例1-1	B-1	99.9	四氟硼酸钴(II)六水合物($\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0.1
比较例1-1	A-1	99.9		0.1

[0135] 然后,使用线性扫描伏安法(LSV)测量不含金属异物的比较例1中制备的电解质溶液(A-1)和含有金属异物的实施例1-1和比较例1-1的金属离子电沉积评价用非水性电解质溶液的电化学稳定性以评价去除过渡金属(Co)离子的效果。

[0136] 在这种情况下,工作电极为铂(Pt)圆盘($\Phi 1.6\text{mm}$)电极,参比电极为锂金属,Pt线电极用作辅助电极,并在约0.2V的开路电压(OCV)范围内以10mV/s的扫描速率进行测量。测量在23 $^{\circ}\text{C}$ 下的水分和氧气浓度为10ppm以下的氩气(Ar)气氛的手套箱中进行,其结果示于图1。

[0137] 参考图1,可以理解,与比较例1的电解质溶液(A-1)相比,仅含有金属异物而不含添加剂的比较例1-1的金属离子电沉积评价用非水性电解质溶液在0.5V至2.5V之间表现出快速的电流变化。看上去Co金属离子电沉积在负极表面上,引起副反应。

[0138] 相反,对于包含添加剂和金属异物的本发明的实施例1-1的金属离子电沉积评价用非水性电解质溶液,可以理解,即使包含金属异物,在0.5V至2.5V之间电流的快速变化也

得到抑制。其原因在于,与比较例1-1的金属离子电沉积评价用非水性电解质溶液相比,包含在实施例1-1的金属离子电沉积评价用非水性电解质溶液中的式1表示的化合物在较高电位下还原分解时在Pt圆盘电极上形成稳定的膜,因此其抑制了Co的电沉积,同时与金属离子形成络合物,降低了电解质溶液中游离Co离子的浓度。

[0139] 实验例2. 分解起始电压测量

[0140] 使用线性扫描伏安法 (LSV) 测量实施例2中制备的锂二次电池用非水性电解质溶液 (B-2) 和比较例2中制备的电解质溶液 (A-2) 的分解起始电压。

[0141] 在这种情况下,工作电极为铂 (Pt) 圆盘 ($\Phi 1.6\text{mm}$) 电极,参比电极为锂金属,Pt线电极用作辅助电极,并在约6V的开路电压 (OCV) 范围内以20mV/s的扫描速率进行测量。测量在23°C下的水分和氧气浓度为10ppm以下的氩气 (Ar) 气氛的手套箱中进行,其结果示于图2。

[0142] 参考图2,对于实施例2的锂二次电池用非水性电解质溶液 (B-2),可以确认相对于充电电位的电流密度低于比较例2的电解质溶液 (A-2)。如上所述,电流密度低似乎是因为氧化反应 (例如电解质溶液的分解) 发生较少。

[0143] 实验例3. 初始容量评价测试 (1)

[0144] 将实施例4和5以及比较例3中制备的各二次电池在室温 (25°C) 在恒流-恒压 (CC-CV) 条件下以0.33C倍率充电至4.2V/2.59mA,然后将各二次电池在CC条件下以0.33C倍率放电至3.0V,重复两次,计算最后一步的放电容量作为初始容量。其结果示于下表2。

[0145] [表2]

[0146]	0.33C容量 (mAh)
实施例4	51.9
实施例5	51.6
比较例3	51.6

[0147] 如表2所示,可以理解,比较例3的二次电池的初始容量为51.6mAh,而实施例4的二次电池的初始容量提高到51.9mAh。对于包括式1的化合物的量大于1重量%的非水性电解质溶液的实施例5的二次电池,可以理解,由于电阻增加,初始容量等同于比较例3。

[0148] 实验例4. 初始容量评价测试 (2)

[0149] 将实施例6和比较例4中制备的各二次电池在室温 (25°C) 在恒流-恒压 (CC-CV) 条件下以0.33C倍率充电至4.2V/4.64mA,然后将各二次电池在CC条件下以0.33C倍率放电至2.5V,重复两次,计算最后一步的放电容量作为初始容量。其结果示于下表3。

[0150] [表3]

[0151]	0.33C容量 (mAh)
实施例6	93.2
比较例4	90.7

[0152] 如表3所示,可以理解,比较例4的二次电池的初始容量为90.7mAh,而实施例6的二次电池的初始容量提高到93.2mAh。

[0153] 实验例5. 室温输出特性

[0154] 图3示出了将实施例4中制备的二次电池和比较例3中制备的锂二次电池各自在室温 (25°C) 在50%的充电状态 (SOC) 下以2.5C放电10秒的图。

[0155] 而且,图4示出了将实施例6中制备的二次电池和比较例4中制备的锂二次电池各自在室温(25℃)在50%的充电状态(SOC)下以2.5C放电10秒的图。

[0156] 参考图3和图4,可以确认,包括含有本发明添加剂的非水性电解质溶液的实施例4和6的二次电池与分别包括不含添加剂的非水性电解质溶液的比较例3和4的二次电池相比具有更小的电压降。如上所述,由于电压降小意味着二次电池的内阻低,因此可以预测二次电池的输出特性得到改善。

[0157] 特别是,对于包括含有LMO/NCMA混合正极活性材料的正极的实施例6的二次电池,可以理解,与包括含有NCM 622正极活性材料的正极的实施例4的二次电池相比,室温输出特性的改善程度增加。

[0158] 实验例6. 高温(45℃)循环特性评价

[0159] 将实施例4中制备的锂二次电池和比较例3中制备的二次电池各自在45℃在恒流/恒压(CC/CV)条件下以1C倍率充电至4.25V,直至电流达到1C的1/20(mA),然后以1C的电流放电至3.0V。将上述充电和放电设为1次循环,重复25次循环和50次循环。然后,使用以下等式1计算25次循环和50次循环后的放电容量保持率,其结果示于表4。

[0160] [等式1]

[0161] 放电容量保持率(%) = (第N次充电和放电后的放电容量/第1次充电和放电后的放电容量) × 100

[0162] [表4]

		放电容量保持率(%)	
	循环次数	实施例4	比较例3
[0163]	1	100	100
	25	99.2	98.2
	50	97.8	96.6

[0164] 参考表4,对于包括含有本发明添加剂的非水性电解质溶液的实施例4的二次电池,可以理解,第25次和第50次充电/放电循环后的1C放电容量保持率(%)分别大于比较例3的二次电池的那些。因此,可以确认,当包括含有本发明添加剂的非水性电解质溶液时,高温下的高倍率放电容量保持率得到提高。

[0165] 实验例7. 高温(45℃)循环特性评价(LMO/NCMA二次电池)

[0166] 将实施例6中制备的锂二次电池和比较例4中制备的二次电池各自在45℃在恒流/恒压(CC/CV)条件下以1C倍率充电至4.2V,直至电流达到1C的1/20(mA),然后以1C的电流放电至2.5V。将上述充电和放电设为1次循环,重复25次循环和50次循环。然后,使用等式1计算25次循环和50次循环后的放电容量保持率,其结果示于表5。

[0167] [表5]

[0168]	循环次数	放电容量保持率(%)	
		实施例6	比较例4
	1	100	100
	25	96.8	94.9
	50	96.7	93.5

[0169] 参考表5,对于包含本发明添加剂的实施例6的二次电池,可以理解,第25次和第50次充电/放电循环后的1C放电容量保持率(%)分别大于比较例4的二次电池的那些。因此,对于包括含有本发明添加剂的非水性电解质溶液的二次电池,可以确认,即使在高温下高倍率放电容量保持率也得到提高。

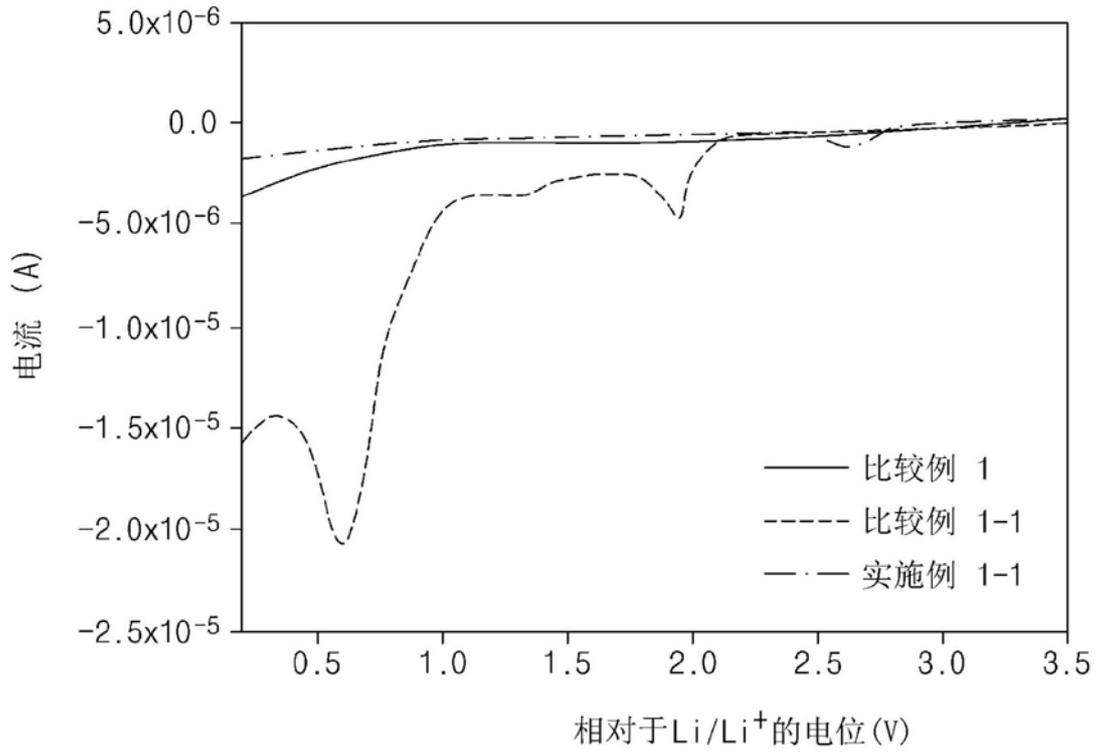


图1

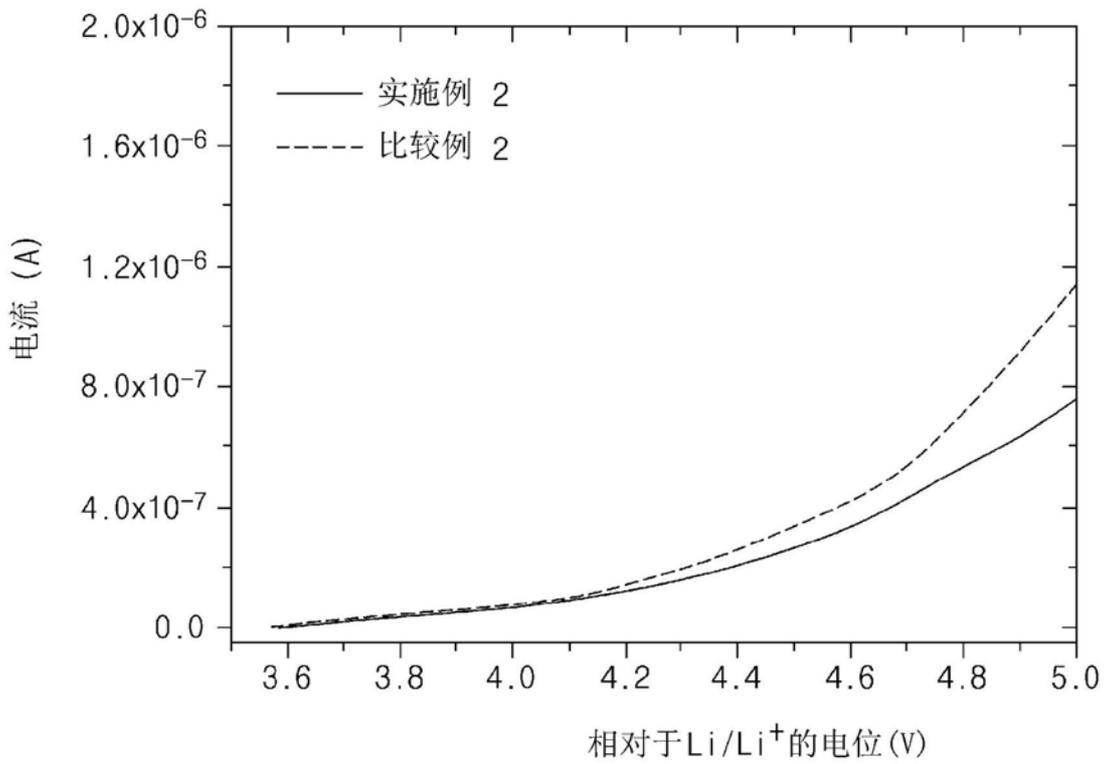


图2

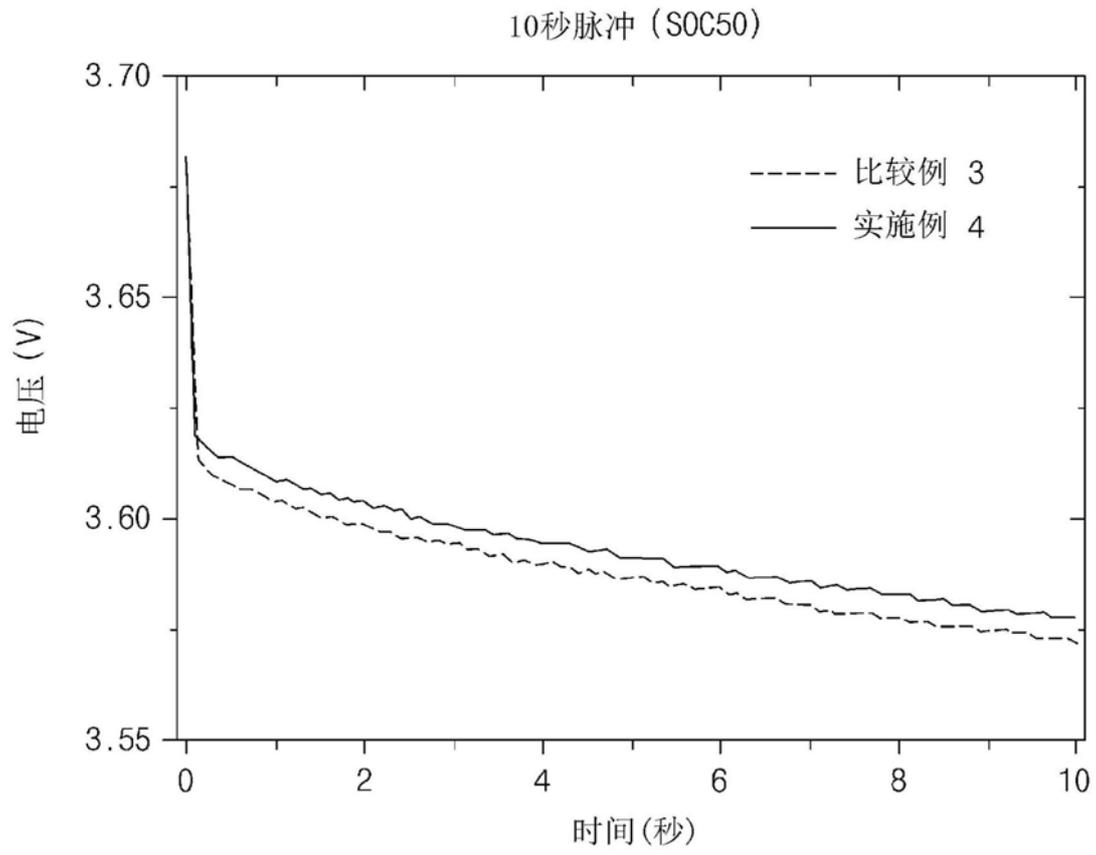


图3

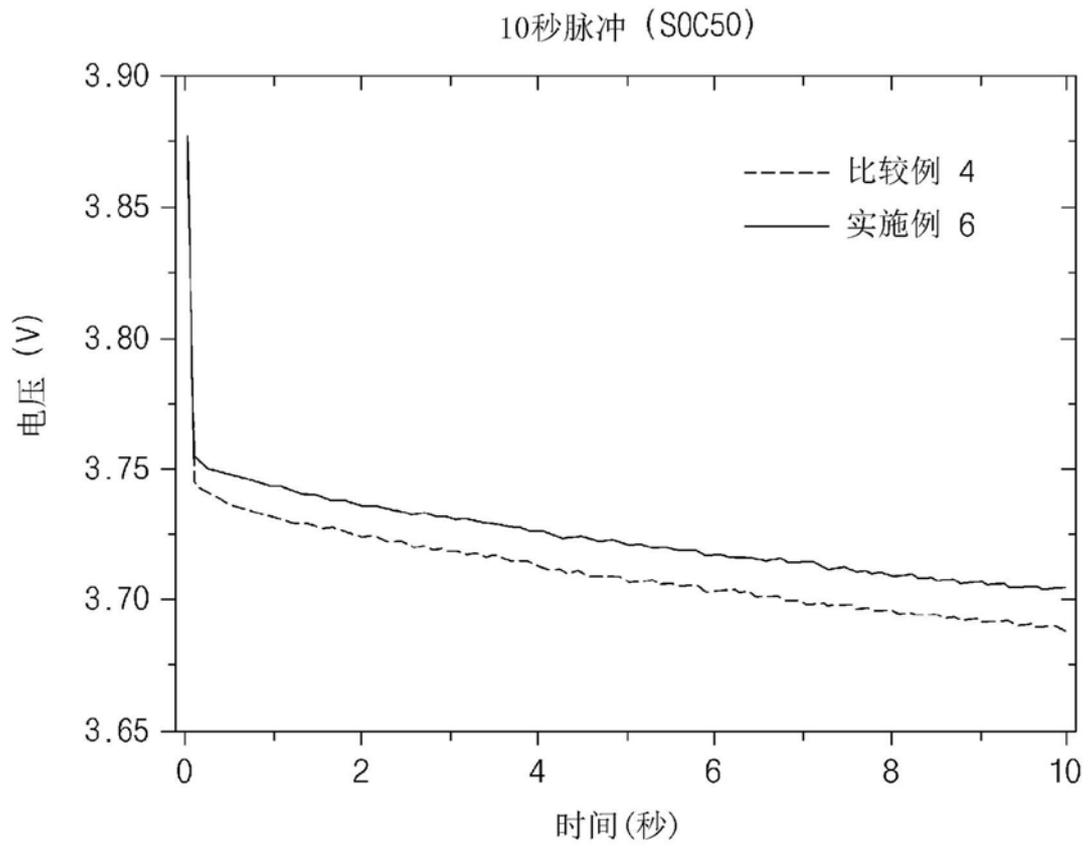


图4