



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105917497 B

(45)授权公告日 2018.12.11

(21)申请号 201580004074.5

(22)申请日 2015.09.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105917497 A

(43)申请公布日 2016.08.31

(30)优先权数据

10-2014-0131018 2014.09.30 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.07.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2015/010003 2015.09.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/052910 KO 2016.04.07

(73)专利权人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 郑周昊 金银卿 禹相昱 朴星彬

金睿利 宋俊赫

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 杨海荣 穆德骏

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

(56)对比文件

CN 102290562 A, 2011.12.21,

KR 20120071448 A, 2012.07.03,

US 2011165465 A1, 2011.07.07,

审查员 姜峰

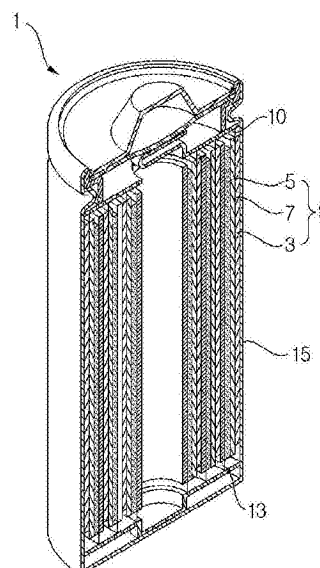
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

锂二次电池用负极活性材料、其制造方法、  
包含其的锂二次电池用负极和锂二次电池

(57)摘要

本发明涉及一种可再充电锂二次电池用负极活性材料、其制造方法和包含其的可再充电锂二次电池,该负极活性材料包含:包含下面化学式1中的锂钛氧化物的芯;和位于芯表面上并包含物理吸附到芯的酸酐的涂层,由此通过从表面有效地吸收在氧化还原反应期间形成的水分,而防止电池副反应和气体生成以及改进电池性能。  
[式1] $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ 在式1中,x和y与说明书中限定的相同。



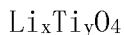
1. 一种可再充电锂二次电池用负极活性材料, 包含:

芯, 其包含由下式1表示的锂钛氧化物; 和

涂层, 其位于所述芯的表面上,

其中所述涂层包含物理吸附到所述芯上的酸酐:

[式1]



其中 $0.8 \leq x \leq 1.4$ , 和 $1.6 \leq y \leq 2.2$ 。

2. 根据权利要求1所述的负极活性材料, 其中所述芯含有至少一种选自 $\text{O}^-$ 和 $\text{CO}_2^-$ 的表面官能团。

3. 根据权利要求1所述的负极活性材料, 其中所述式1的锂钛氧化物是具有尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

4. 根据权利要求1所述的负极活性材料, 其中所述酸酐是在其分子中含1至3个羧基基团的羧酸的酸酐。

5. 根据权利要求1所述的负极活性材料, 其中基于100重量份的所述芯, 所述涂层的含量是0.5至3重量份。

6. 一种制备可再充电锂二次电池用负极活性材料的方法, 包括:

通过混合锂源和钛源以制备由下式1表示的锂钛氧化物, 以及在低于典型煅烧温度的 $750^\circ\text{C}$ 至 $800^\circ\text{C}$ 的温度下煅烧所得混合物, 从而制备含有至少一种选自 $\text{O}^-$ 和 $\text{CO}_2^-$ 的表面官能团的芯; 和

通过用包含有机酸的溶液处理所述含有表面官能团的芯, 并干燥所述芯, 从而使得有机酸的酸酐物理吸附到所述芯的表面上:

[式1]



其中 $0.8 \leq x \leq 1.4$ , 和 $1.6 \leq y \leq 2.2$ 。

7. 根据权利要求6所述的方法, 其中所述有机酸是在其分子中含1至3个羧基基团的羧酸。

8. 根据权利要求6所述的方法, 其中所述有机酸包含选自以下的至少一种: 乙酸、丙酸、硬脂酸、丙酮酸、乙酰乙酸、乙醛酸、草酸、丙二酸、顺丁烯二酸、戊二酸、己二酸、邻苯二甲酸、偏苯三酸、和其混合物。

9. 根据权利要求6所述的方法, 其中基于包含所述有机酸的溶液的总重量, 所述有机酸的含量是0.5重量%至3重量%。

10. 根据权利要求6所述的方法, 其中所述干燥是在 $60^\circ\text{C}$ 至 $130^\circ\text{C}$ 下、在真空下进行。

11. 一种可再充电锂二次电池, 包含:

正极, 其包含正极活性材料;

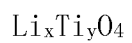
负极, 其包含负极活性材料并设置为面对所述正极; 和

电解液, 其配置在所述正极和所述负极之间,

其中所述负极活性材料包含含有由下式1表示的锂钛氧化物的芯和位于所述芯的表面的涂层, 并且

所述涂层包含物理吸附到所述芯上的酸酐:

[式1]



其中 $0.8 \leq x \leq 1.4$ , 和  $1.6 \leq y \leq 2.2$ 。

## 锂二次电池用负极活性材料、其制造方法、包含其的锂二次电池用负极和锂二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于可再充电锂二次电池的负极活性材料,其由于在氧化还原反应期间形成的水分被有效地吸收到负极活性材料的表面中,因而能够抑制电池副反应和气体生成并且改进电池性能,涉及其制备方法,以及包含其的可再充电锂二次电池。

### 背景技术

[0002] 已认识到可再充电锂二次电池(如锂离子电池)、镍-氢电池、和其它二次电池作为安装于车辆的电源、或用于便携式终端机如笔记本电脑的电源的重要性日增。特别地,轻质并且可具有高能量密度的可再充电锂二次电池可期望用作用于安装于车辆的高输出电源,并因此预期对于可再充电锂二次电池的需求在未来会提高。

[0003] 通过如下制造可再充电锂二次电池:将多孔隔膜安装在正极和负极之间,之后将液体电解质注入正极和负极之间。此处,将其中可嵌入和可脱嵌锂离子的材料用作负极或者负极活性材料和负极。在此情况下,由锂离子向负极和正极中的嵌入或从负极和正极中的脱嵌所引起的氧化还原反应可产生或消耗电力。

[0004] 具体地,在可再充电锂二次电池的情况中,已经将其中可嵌入和可脱嵌锂离子并且包括合成石墨、天然石墨和硬碳的各种类型的碳系材料用作负极活性材料。在碳系材料中,石墨具有低于锂的-0.2V的放电电压,因此,将石墨用作负极活性材料的二次电池可具有3.6V的高放电电压。此外,石墨因为在可再充电锂二次电池的能量密度方面是有利的且因为其优异的可逆性而可确保可再充电锂二次电池的长寿命,所以被最广泛地使用。但是,这样的石墨活性材料的问题在于,因为石墨具有低密度(理论密度为2.2g/cc),所以相对于每单位体积电极板的能量密度,它们具有的容量低,以及在制造电极板时,可能容易发生与在高放电电压下使用的有机电解液的副反应,导致电池溶胀,并因此导致电池容量劣化。

[0005] 为了解决关于这样的碳系负极活性材料的以上问题,已开发和研究了容量比石墨高得多的Si系负极活性材料,和使用氧化物如氧化锡、锂钒系氧化物、和锂钛系氧化物的负极活性材料。

[0006] 但是,高容量的Si系负极活性材料在充电/放电循环期间经历严重体积变化,并且因此寿命特性可能由于粒子分裂而劣化。

[0007] 此外,氧化物负极未显示令人满意的电池性能,因此对于氧化物负极的研究在持续进行。其中,锂钛氧化物(下文中称为“LTO”)由于与电解液的反应性差而不形成固体电解质界面(SEI)层。因此,LTO在不可逆反应方面是有利的,并因此而具有非常稳定的寿命特性。由于优异的可逆性,LTO也可期望在锂(Li)离子的嵌入/脱嵌期间用于对二次电池进行高速充电和放电。然而,LTO具有高水分含量,并因此具有如下缺点:电池性能可能会由于水分的存在且由此气体生成而劣化。

[0008] 因此,需要开发能够抑制LTO系负极活性材料本身中的水分所引起的气体生成,由此防止电池性能劣化的方法。

[0009] [现有技术文献]

[0010] [专利文件]

[0011] 韩国待审专利公开No.2008-0018737 (2008年2月28日公开)

## 发明内容

[0012] 因此,鉴于以上问题做出了本发明,本发明的一个目的是提供如下的负极活性材料,由于氧化还原反应期间形成的水分被有效地吸收到负极活性材料的表面中,所以所述负极活性材料能够抑制电池副反应和气体产生并且改进电池性能,以及提供其制备方法。

[0013] 本发明的另一目的是提供能够显示改进的电池性能的可再充电锂二次电池,其包含负极活性材料。

[0014] 根据本发明,通过提供如下的可再充电锂二次电池用负极活性材料可完成以上和其它目的,所述负极活性材料包含由下式1表示的锂钛氧化物的芯,和位于芯表面上的涂层,其中该涂层包含物理地吸附(物理吸附)到芯中的酸酐:

[0015] [式1]

[0016]  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$

[0017] 其中 $0.8 \leq x \leq 1.4$ ,和 $1.6 \leq y \leq 2.2$ 。

[0018] 在该负极活性材料中,该芯可含有至少一个选自 $\text{O}^-$ 和 $\text{CO}_2^-$ 的表面官能团。

[0019] 此外,式1的锂钛氧化物可以是具有尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

[0020] 此外,该酸酐可包含选自羧酸酐、顺丁烯二酸酐和乙酸酐中的至少一种。

[0021] 此外,基于100重量份的芯,可以0.5至3重量份的量包含该涂层。

[0022] 根据本发明的另一方面,提供一种制备可再充电锂二次电池用负极活性材料的方法,所述方法包括:通过混合锂源和钛源以制备由下式1表示的锂钛氧化物,以及在低于典型煅烧温度的 $750^\circ\text{C}$ 至 $800^\circ\text{C}$ 的温度下煅烧所得混合物,而制备含有至少一种选自 $\text{O}^-$ 和 $\text{CO}_2^-$ 的表面官能团的芯;和通过用包含有机酸的溶液处理含有表面官能团的芯,并干燥该芯,而使得有机酸的酸酐物理吸附到该芯的表面上。

[0023] 在该方法中,该有机酸可以是在其分子中含1至3个羧基基团的羧酸。

[0024] 此外,该有机酸可以包含选自以下的至少一种:乙酸、丙酸、硬脂酸、丙酮酸、乙酰乙酸、乙醛酸、草酸、丙二酸、顺丁烯二酸、戊二酸、己二酸、邻苯二甲酸、偏苯三酸及其混合物。

[0025] 此外,基于包含该有机酸的溶液的总重量,该有机酸含量可以是0.5重量%至3重量%。

[0026] 此外,可以在 $60^\circ\text{C}$ 至 $130^\circ\text{C}$ 下、在真空下进行干燥。

[0027] 本发明的另一目的是提供一种可再充电锂二次电池,所述锂二次电池包含:正极,其包含正极活性材料;负极,其包含负极活性材料并设置为面对正极;和电解液,其配置在正极和负极之间,其中所述负极活性材料包含含有由式1表示的锂钛氧化物的芯和位于芯表面上的涂层,且该涂层包含物理吸附到芯上的酸酐。

[0028] 本发明的其它示例性实施方式的具体内容涵盖在以下详细说明中。

[0029] 发明效果

[0030] 本发明提供了可再充电锂二次电池用负极活性材料,由于在氧化还原反应期间内

形成的水分被有效地吸收到负极活性材料表面上,所以所述材料能够抑制电池副反应和气体生成并改进电池性能。

## 附图说明

[0031] 图1是放大透视图,其示出根据本发明的一个示例性实施方式的可再充电锂二次电池;

[0032] 图2是图表,其示出通过测定根据本发明的实验例2中所用负极活性材料的温度是否产生气体而获得的结果;以及

[0033] 图3是图表,其示出通过像本发明实验例3中所述的一样测定实施例1以及比较例1和2中制造的可再充电锂二次电池的输入/输出特性而获得的实验结果。

## 具体实施方式

[0034] 下文,将参照附图对本发明的优选实施方式进行更详细的说明,以使得本领域技术人员更容易体现本发明。然而,应理解本发明可以各种不同形式体现,而限于上述实施方式。

[0035] 本文中所用的术语仅是为了描述特定实施方式的目的,而不意在限制示例性实施方式。除非上下文另有明确指出,否则单数形式“一个”、“一种”和“该”也意在包括复数形式。将进一步理解,当术语“包含”、“含括”、“包括”和/或“含有”在本文中使用,指明所述特征、整体、步骤、操作、要素、组分和/或其群组的存在,而未排除一或多种其它特征、整数、步骤、操作、要素、组分和/或其群组的存在或添加。

[0036] 本发明的特征在于通过如下制备负极活性材料:将预处理以含有表面官能团的LTO系负极活性材料浸在包含有机酸如顺丁烯二酸的溶液中,干燥该LTO系负极活性材料,以及将有机酸以酸酐的形式物理吸附到LTO的表面上,由于在氧化还原反应期间形成的水分被有效地吸收到负极活性材料的表面中,因此可用于抑制电池副反应和气体生成以及改进电池性能。

[0037] 即,根据本发明的一个示例性实施方式的可再充电锂二次电池用负极活性材料包含由下式1表示的锂钛氧化物的芯和位于芯表面上的涂层,其中该涂层包含物理吸附到芯上的酸酐:

[0038] [式1]

[0039]  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$

[0040] 其中 $0.8 \leq x \leq 1.4$ ,和 $1.6 \leq y \leq 2.2$ 。

[0041] 具体地,在该负极活性材料中,芯可由具有尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 形成。在此情况下,式1中的氧摩尔数以固定值4表示,但式1不限于此。例如,氧的摩尔数可以表示为在其中满足式1中的各元素原子摩尔数之比的范围内的摩尔数的倍数。即,当式1中的氧摩尔数是12时,式1的锂钛氧化物可以由 $\text{Li}_{3x}\text{Ti}_{3y}\text{O}_{12}$ 表示。具有尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 可用于防止SEI膜以过大厚度形成在负极表面上,并在热失控因素的控制下改进二次电池的电化学特性和安全性。此外, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 可促进Li离子的传输以赋予二次电池以快速的充电/放电特性。

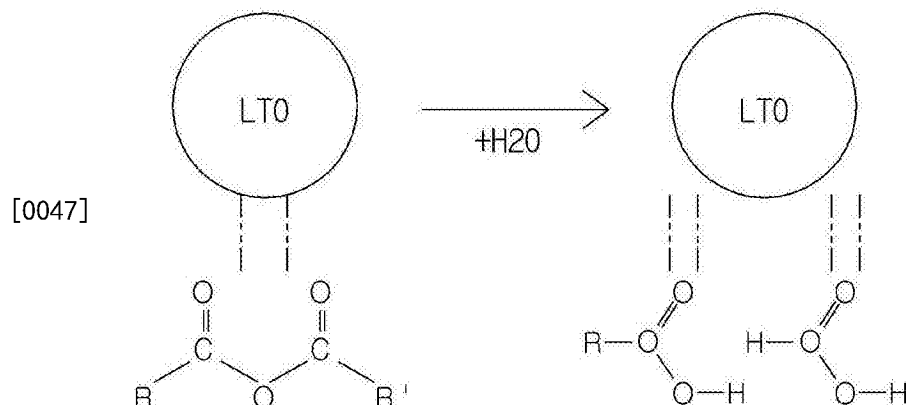
[0042] 该芯含有至少一种选自 $\text{O}^-$ 和 $\text{CO}_2^-$ 的表面官能团,以在制备负极活性材料期间允许酸酐的物理吸附。

[0043] 此外,考虑到活性材料的比表面积和负极混合密度,包含上述锂钛氧化物的芯可以具有 $3\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 的平均粒径。

[0044] 此外,位于芯表面上的涂层包含物理吸附到芯上的酸酐。

[0045] 此酸酐衍生自有机酸,特别是其分子中含有至少一个羧基基团的有机酸。在此情况下,所述酸酐以其中酸酐物理吸附到芯表面上的状态存在,但当在氧化还原反应期间形成水分时,酸酐优先与该水分反应,使得酸酐转化成酸。因此,由于酸酐在水分形成在活性材料表面上后立即与水分反应,所以可以抑制在所有二次电池中由水分所引发的副反应和气体生成。

[0046] [方案1]



[0048] 酸酐的类型可以根据用于制备负极活性材料的有机酸的类型而改变。具体地,该酸酐可包括羧酸酐、顺丁烯二酸酐、乙酸酐及其混合物。

[0049] 在负极活性材料中,基于100重量份的芯,包含该酸酐的涂层的含量可以是0.5至3重量份。当涂层含量小于0.5重量份时,难以完全涂覆芯,因此,构成芯的锂钛氧化物可能暴露于外面,导致由产生的水分所引起的副反应并因此导致气体生成。另一方面,当涂层含量大于3重量份时,因为涂层厚度提高而导致初始电池效率降低和性能劣化。考虑到负极活性材料因为形成涂层而显示显著的改进效果,基于100重量份的芯,涂层含量也可可为1至2重量份。

[0050] 根据本发明的另一个示例性实施方式,提供一种制备上述负极活性材料的方法,所述方法包括:通过混合锂源和钛源以制备式1的锂钛氧化物,以及在低于典型煅烧温度的 $750^{\circ}\text{C}$ 至 $800^{\circ}\text{C}$ 的温度下煅烧所得混合物,而制备含有至少一种选自 $\text{O}^-$ 和 $\text{CO}_2^-$ 的表面官能团的芯;和通过将该含有表面官能团的芯浸入包含有机酸的溶液中,并干燥该芯,而将有机酸的酸酐物理吸附到芯的表面上。

[0051] 下文中,将如下地详细描述该方法的各步骤。第一步骤包括制备如下的芯,其包括式1的含有至少一种选自 $\text{O}^-$ 和 $\text{CO}_2^-$ 的表面官能团的锂钛氧化物。

[0052] 为了制备包含锂钛氧化物的芯,可通过如下制备该芯:以锂和钛之间的原子比混合锂源和钛源(在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的情况中,4个锂原子和5个钛原子),搅拌和干燥所得混合物以制备前体,及煅烧该前体。该锂源可为通过将锂盐如氢氧化锂、碳酸锂和氧化锂溶于水中的溶液,而钛源可为氧化钛等。

[0053] 因此,可通过如下制备含有选自均在添加锂源时生成的 $\text{O}^-$ 和 $\text{CO}_2^-$ 的表面官能团的芯:混合用以制备锂钛氧化物的锂和钛源,以及在低于典型煅烧温度的 $750^{\circ}\text{C}$ 至 $800^{\circ}\text{C}$ 的温

度下煅烧所得混合物。

[0054] 第二步骤包括将有机酸的酸酐物理吸附到含有表面官能团的芯的表面上。

[0055] 具体地,将含有表面官能团的芯浸在包含有机酸的溶液中,然后在60℃或更高、或60℃至130℃下在真空下干燥,以将有机酸以酸酐的形式物理吸附到芯的表面上。

[0056] 在此情况下,所述有机酸可为在其分子中含有一个或多个羧基基团、或1至3个羧基基团的有机酸。具体地,该有机酸可包括单羧酸,如乙酸、丙酸、硬脂酸、丙酮酸、乙酰乙酸或乙醛酸;或多价羧酸,如草酸、丙二酸、顺丁烯二酸、戊二酸、己二酸、邻苯二甲酸或偏苯三酸,其可以单独使用或以其两种或更多种的组合使用。其中,在显著的改进效果方面,可优选乙酸或顺丁烯二酸。

[0057] 为了用有机酸处理表面经处理的芯,该有机酸可以其中有机酸溶于水等中的溶液相使用。具体地,考虑到在最终制得的负极活性材料中的能够显示根据本发明示例性实施方式的效果的酸酐的含量,基于一摩尔的锂钛氧化物,有机酸的酸酐可以0.1至3摩尔的比率使用。因此,包含有机酸的溶液所含的有机酸的浓度可为0.1至2摩尔。考虑到这一事实,基于包含有机酸的溶液的总重量,有机酸含量可为0.5重量%至3重量%。

[0058] 此外,用有机酸处理表面经处理的芯可使用如浸泡、喷洒、涂覆等的方法进行。其中,考虑到芯的表面处理和加工的容易性,可使用浸泡从而用有机酸处理该芯。

[0059] 之后,在用有机酸处理之后的干燥可在60℃至130℃下、在真空下进行。当干燥温度小于60℃时,有机酸可以有有机酸而非酸酐的形式存在于芯的表面上。另一方面,当干燥温度高于130℃时,酸酐和锂钛氧化物可彼此化学地反应,导致无效的水分吸收。

[0060] 上述制备方法的结果显示,有机酸以酸酐的形式物理吸附到包含式1的LTD的芯的表面上。与当可将酸酐与芯简单地混合以制造负极时,或当芯表面用酸酐本身处理以制备负极活性材料时相比,当酸酐如上所述物理吸附到芯的表面上时,存在如下区别:由于酸酐均匀地分布在芯的表面上,所以酸酐可以优先在水分与LTD反应之前吸收水分。由于这种差异,负极活性材料在电池寿命和倍率性能方面具有优异的效果。此外,与当以酸或其盐的形式对LTO系芯进行表面处理时相比,当以如上所述的酸酐形式对LTO系芯进行表面处理时,由于更少量的残余物质存在于芯的表面上,所以酸酐可能纯得多。因此,此酸酐在减少副反应方面可能更加有利。

[0061] 根据本发明的又一示例性实施方式,提供可再充电锂二次电池,其包含通过上述制备方法制备的负极活性材料。

[0062] 具体地,该可再充电锂二次电池包含:正极,其包含正极活性材料;负极,其包含负极活性材料并设置为面对正极;和电解液,其配置在正极和负极之间。在此,该负极活性材料如上所述。

[0063] 该可再充电锂二次电池可根据本文中所用的隔膜和电解质的类型分类为锂离子电池、锂离子聚合物电池和锂聚合物电池,且也可根据其形状分类为圆柱形二次电池、方形二次电池、硬币型二次电池、袋型二次电池等。此外,该可再充电锂二次电池可根据其尺寸分类为整体型(bulk type)二次电池和膜型二次电池。

[0064] 图1是放大透视图,其示出根据本发明的一个示例性实施方式的可再充电锂二次电池1。图1仅是为了说明目的的实例,且不意在限制本发明的范围。

[0065] 参照图1,可通过如下制备再充电锂二次电池1:配置负极3和正极5,将隔膜7配置

在负极3和正极5之间以制造电极组件9,将电极组件9置于壳15中,以及注入电解质(未示出),使得负极3、正极5和隔膜7被电解质所浸渍。

[0066] 用于收集电池运作时所产生的电流的导电性引线构件10和13可分别接至负极3和正极5。引线构件10和13可将从正极5和负极3产生的电流分别传导至正极和负极端子。

[0067] 可通过如下制造负极3:混合负极活性材料、粘合剂和任选的导电材料以制备用于形成负极活性材料层的组合物,之后将该组合物施加至负极集电器如铜箔。

[0068] 负极活性材料如上所述。

[0069] 粘合剂用于将电极活性材料粒子彼此附着,以及将电极活性材料附着至集电器。本文中可使用的粘合剂的具体实例可包括聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯聚合物(EPDM)、磺化的EPDM、苯乙烯-丁二烯橡胶、氟橡胶、和其各种共聚物。

[0070] 此外,溶剂的优选实例可包括二甲亚砜(DMSO)、醇、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮、水等。

[0071] 集电器可包含至少一种选自如下的金属:铜、铝、不锈钢、钛、银、钯、镍、和其合金和组合。在此情况下,不锈钢可用碳、镍、钛、或银进行表面处理,且铝-铜合金可优选用作所述合金。此外,可使用烘烤碳、用导电材料表面处理的非导电性聚合物、导电性聚合物等。

[0072] 导电材料用于向电极提供导电性,并且可包括导电但不会诱发所构成电池中的化学变化的任何材料。可在本文中使用的导电材料的实例可包括金属粉末和纤维,如天然石墨、合成石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、铜、镍、铝、银等。此外,导电材料如聚亚苯基衍生物可以单独使用或其一种或多种的组合使用。

[0073] 作为将制备的用于形成负极活性材料层的组合物施加至集电器的方法,考虑到材料的特性等,可选择已知方法中的一种,或可以使用新的适当方法。例如,可将用于形成负极活性材料层的组合物分布到集电器上,然后使用刮刀均匀分散。在一些情况中,分布和分散工序可以作为一个工序进行。此外,也可以使用如下方法,如拉模铸造、间歇涂覆、丝网印刷等。与负极3一样,通过混合正极活性材料、导电材料和粘合剂以制造用于形成正极活性材料层的组合物,之后将该用于形成正极活性材料层的组合物施加到正极集电器如铝箔上并对该正极集电器进行压延,可制造正极5。也可以通过如下制造正极板:将用于形成正极活性材料层的组合物浇铸到单独的支持体上,然后将通过从支持体剥离而获得的膜层压在金属集电器上。

[0074] 能够可逆地嵌入和脱嵌锂离子的化合物(即,锂化的嵌入化合物)可被用作正极活性材料。具体地,优选使用含锂的过渡金属氧化物。例如,可在本文中使用的正极活性材料可包括选自如下的至少一种: $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$  ( $0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1$ , 和  $a+b+c=1$ )、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq y < 1$ )、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$  ( $0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2$ , 和  $a+b+c=2$ )、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$  ( $0 < z < 2$ )、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ , 及其两种或更多种的混合物。除这样的氧化物以外,本文中也可使用硫化物、硒化物、卤化物等。

[0075] 导电材料和粘合剂如上面事先在负极中所描述的。

[0076] 电解质可包含有机溶剂和锂盐。

[0077] 任何有机溶剂可被用作所述有机溶剂而没有特别限制,只要这样的有机溶剂可用

作如下的介质即可,通过该介质,电池的电化学反应中所涉及的离子可迁移。可在本文中使用的有机溶剂的具体实例可包括酯溶剂、醚溶剂、酮溶剂、芳族烃溶剂、烷氧基烷烃溶剂、碳酸酯溶剂等,其可单独使用或以其两种或更多种的组合使用。

[0078] 酯溶剂的具体实例可包括乙酸甲酯、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、 $\gamma$ -戊内酯、甲羟戊酸内酯(mevalonolactone)、 $\gamma$ -己内酯、 $\delta$ -戊内酯、 $\epsilon$ -己内酯等。

[0079] 醚系溶剂的具体实例可包括二丁醚、四乙二醇二甲醚(tetraglyme)、2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃等。

[0080] 酮系溶剂的具体实例可包括环己酮等。芳族烃系有机溶剂的具体实例可包括苯、氟苯、氯苯、碘苯、甲苯、氟甲苯、二甲苯等。烷氧基烷烃溶剂的实例可包括二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷等。

[0081] 碳酸酯溶剂的具体实例可包括碳酸二甲酯(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)、碳酸乙甲酯(EMC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)等。

[0082] 锂盐可在无特别限制的情况下使用,只要其是能够提供可再充电锂二次电池1中使用的锂离子的化合物即可。具体地,可在本文中使用的锂盐可包括选自如下的至少一种: $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CaF}_{2a+1}\text{SO}_2)(\text{C}_b\text{F}_{2b+1}\text{SO}_2)$ (其中a和b是整数,优选地, $1 \leq a \leq 20$ 且 $1 \leq b \leq 20$ )、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、和其混合物。

[0083] 当锂盐溶于电解质中时,锂盐用作锂二次电池1中的锂离子的供应源,且有助于锂离子在正极5和负极3之间的迁移。因此,锂盐可以约0.6M至2M的浓度包含在电解质中。当锂盐浓度小于0.6M时,电解质的导电性可能劣化,导致电解质性能劣化。锂盐浓度高于2M时,锂离子的迁移率会因为电解质的粘度提高而降低。相应地,考虑到电解质导电性和锂离子迁移率,锂盐在电解质中的浓度可特别地调整至约0.7M至1.6M。

[0084] 除了电解质的成分以外,该电解质可还包含常用于电解质中的添加剂(下文中称为“其它添加剂”),以增强电池寿命特性,抑制电池容量的降低,及提高电池的放电容量。

[0085] 所述其它添加剂的具体实例可包括碳酸亚乙烯酯(VC)、金属氟化物(例如, $\text{LiF}$ 、 $\text{RbF}$ 、 $\text{TiF}$ 、 $\text{AgF}$ 、 $\text{AgF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{CdF}_2$ 、 $\text{FeF}_2$ 、 $\text{HgF}_2$ 、 $\text{Hg}_2\text{F}_2$ 、 $\text{MnF}_2$ 、 $\text{NiF}_2$ 、 $\text{PbF}_2$ 、 $\text{SnF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{XeF}_2$ 、 $\text{ZnF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{BiF}_3$ 、 $\text{CeF}_3$ 、 $\text{CrF}_3$ 、 $\text{DyF}_3$ 、 $\text{EuF}_3$ 、 $\text{GaF}_3$ 、 $\text{GdF}_3$ 、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{HoF}_3$ 、 $\text{InF}_3$ 、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{LuF}_3$ 、 $\text{MnF}_3$ 、 $\text{NdF}_3$ 、 $\text{PrF}_3$ 、 $\text{SbF}_3$ 、 $\text{ScF}_3$ 、 $\text{SmF}_3$ 、 $\text{TbF}_3$ 、 $\text{TiF}_3$ 、 $\text{TmF}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 、 $\text{YbF}_3$ 、 $\text{TlF}_3$ 、 $\text{CeF}_4$ 、 $\text{GeF}_4$ 、 $\text{HfF}_4$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SnF}_4$ 、 $\text{TiF}_4$ 、 $\text{VF}_4$ 、 $\text{ZrF}_4$ 、 $\text{NbF}_5$ 、 $\text{SbF}_5$ 、 $\text{TaF}_5$ 、 $\text{BiF}_5$ 、 $\text{MoF}_6$ 、 $\text{ReF}_6$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{WF}_6$ 、 $\text{CoF}_2$ 、 $\text{CoF}_3$ 、 $\text{CrF}_2$ 、 $\text{CsF}$ 、 $\text{ErF}_3$ 、 $\text{PF}_3$ 、 $\text{PbF}_3$ 、 $\text{PbF}_4$ 、 $\text{ThF}_4$ 、 $\text{TaF}_5$ 、 $\text{SeF}_6$ 等)、戊二腈(GN)、丁二腈(SN)、己二腈(AN)、3,3'-巯基二丙腈(TPN)、碳酸乙烯基亚乙酯(VEC)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、二氟代碳酸亚乙酯、氟代碳酸二甲酯、氟代碳酸乙甲酯、双(草酸根合)硼酸锂( $\text{LiBOB}$ )、二氟(草酸根合)硼酸锂( $\text{LiDFOB}$ )、(丙二酸根合草酸根合)硼酸锂( $\text{LiMOB}$ )等,其可以单独使用或以其两种或更多种的组合使用。基于电解质的总重量,所述其它添加剂的含量可为0.1重量%至5重量%。

[0086] 任何隔膜可用作隔膜7而无特别限制,只要该隔膜通常用于锂二次电池中即可。特别地,可以使用如下的隔膜,其具有对于电解质的离子迁移的低阻抗,以及优异的电解质湿润能力。具体地,多孔聚合物膜,例如,由烯烃系聚合物如乙烯均聚物、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造的多孔聚合物膜可以单独使用或以堆叠形式使用。此外,可以使用典型的多孔无纺布,例如,由具有高熔点的玻璃纤维或聚对苯二甲酸亚乙酯纤维所构成的无纺布,但本发明不限于此。

[0087] 已在示例性实施方式中描述了圆柱形可再充电锂二次电池1,但本文中提供的详细描述不意在限制圆柱形锂二次电池1。例如,可以使用具有任何形状的二次电池,只要这样的二次电池可作为可再充电锂二次电池运作即可。

[0088] 如上所述,包含根据本发明一个示例性实施方式的负极活性材料的可再充电锂二次电池展现优异的放电容量和稳定的循环寿命及倍率特性,并因此而可有效地用于要求快速充电速度的便携式设备,如移动电话、笔记本电脑、数字相机、和摄录机、电动车辆如混合动力电动车辆(HEV)和插电式HEV(PHEV)、及中/大型储能系统。

[0089] 下文中,将参照附图地详细描述本发明的优选实施方式,以使得本领域技术人员易于体现本发明。然而,应理解本发明可以各种不同形式体现,而限于上述实施方式。

[0090] [制备例1:负极活性材料的制备]

[0091] 以4:5的比添加通过将氢氧化锂以锂盐的形式溶于水中而获得的溶液(锂源)和通过将氧化钛溶于水中而获得的溶液(钛源)。对混合溶液进行搅拌,并进行干燥以制备前体。其后,将该前体在750℃下煅烧以制备含有表面官能团如 $O^-$ 和 $CO_2^-$ 的包含锂钛氧化物( $Li_4Ti_5O_{12}$ )的芯。在此,此 $Li_4Ti_5O_{12}$ 粉末具有8 $\mu m$ 的平均粒度。

[0092] 将含有表面官能团的包含锂钛氧化物的芯浸在2重量%的乙酸水溶液中1小时,取出,然后在80℃下、在真空中干燥6小时以制备负极活性材料。

[0093] [实施例1:可再充电锂二次电池的制造]

[0094] 将制备例1中制备的负极活性材料、碳黑导电材料、和PVdF粘合剂以92:4:4的重量比在作为溶剂的N-甲基吡咯烷酮中混合以制备用于形成负极活性材料层的组合物。其后,将该组合物施加至铜集电器以形成负极活性材料层。

[0095] 将Li金属用作对电极。

[0096] 将由多孔聚乙烯制成的隔膜设置在上述正极和负极之间以制造电极组件。其后,将该电极组件放置在壳内部,然后将电解液注入壳中以制造可再充电锂二次电池。在此情况下,通过将1M六氟磷酸锂( $LiPF_6$ )溶于包含碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸乙甲酯的有机溶剂(EC、EMC和DEC混合的体积比为3:4:3)中而制得电解液。

[0097] [比较例1:可再充电锂二次电池的制造]

[0098] 以与实施例1相同的方式制造可再充电锂二次电池,不同之处在于使用表面未处理的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 粉末作为负极活性材料。

[0099] [比较例2:可再充电锂二次电池的制造]

[0100] 将负极活性材料、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 粉末和乙酸酐粉末、碳黑导电材料、和PVdF粘合剂以91.5:0.5:4:4的重量比混入作为溶剂的N-甲基吡咯烷酮中以制备用于形成负极活性材料层的组合物。其后,将该组合物施加至铜集电器以形成负极活性材料层。

[0101] 以与实施例1相同的方式制造可再充电锂二次电池,不同之处在于使用由此制备的负极活性材料层作为负极。

[0102] [实验例1:负极活性材料特性的评价]

[0103] 对于在制备例1和比较例1中制备的浸在乙酸水溶液中并然后于80℃下在真空中

干燥的负极活性材料,使用电位滴定仪 (pH滴定法,型号:Metrohm 736GP Titrino) 和傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 测定在根据实施例1和比较例1中制备的负极活性材料各自中残留的 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{LiOH}$ 的量。结果示于图2中并列于下表1中。

[0104] 表1

[0105]

| 残留量 (ppm) | $\text{LiOH}$ | $\text{Li}_2\text{CO}_3$ | 总计   |
|-----------|---------------|--------------------------|------|
| 实施例1      | 436           | 1412                     | 1848 |
| 比较例1      | 524           | 1631                     | 2155 |

[0106] 如表1中列出的,可看出在实施例1的情况中,检测到 $\text{LiOH}$ 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 的残留量为1848ppm,而在使用表面未处理的负极活性材料的比较例1的情况中,检测到 $\text{LiOH}$ 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 的残留量为2155ppm。即,证实在使用表面经处理的负极活性材料的实施例1的情况中,残留在负极活性材料表面上的 $\text{LiOH}$ 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 的量减少。

[0107] [实验例2:负极活性材料特性的评价]

[0108] 为了测定实施例1以及比较例1和2中制备的可再充电锂二次电池在充电/放电期间内形成的水分含量,使用卡尔费雪 (Karl Fischer) 滴定法测定残留的水分含量。

[0109] 表2

[0110]

| 残留量 (ppm) | 水分含量 |
|-----------|------|
| 实施例1      | 658  |
| 比较例1      | 1847 |
| 比较例2      | 941  |

[0111] 如表2中列出的,可以看出,与其中负极活性材料未进行表面处理的比较例1和其中酸酐简单地与芯混合的比较例2相比,在负极活性材料用乙酸酐表面处理的实施例1的情况中,残留水分含量低。由这些结果可看出,水分被物理吸附到芯表面上的酸酐有效地吸收。

[0112] 此外,对根据温度的气体生成进行测定,以检测酸酐是否物理吸附到制备例1中制备的负极活性材料中的芯的表面上。结果示于图2中。在此,将化学地吸附 (化学吸附) 到芯表面上的酸酐用作比较例1和2的情况中的酸酐。

[0113] 参照图2,可看出酸酐未因热处理而解吸,是因为酸酐不可逆地化学吸附到芯表面上。但是,可看出当酸酐物理吸附到芯表面上时,酸酐因热处理而解吸。

[0114] [实验例3:可再充电锂二次电池的输入/输出特性的测定]

[0115] 测定实施例1及比较例1和2中制备的可再充电锂二次电池的输入/输出特性。

[0116] 具体地,在室温 (25℃), 3.0V至5mV的电压范围,和0.1C、1C、2C、3C、5C、和10C的电流密度条件下,对在实施例1中制备的可再充电锂二次电池的硬币型半电池进行充电/放电试验。

[0117] 结果,将根据C-倍率的室温 (25℃) 下的容量保持率示于图3中。在实施例1的情况下,容量保持在与第一次循环相同的水平,但第六次循环的容量保持率 (%) 为80%。另一方面,在比较例1和2的情况下,容量自第二次循环迅速下降,且第六次循环的容量保持率 (%) 达到75%。

[0118] 基于实验结果,可看出与比较例1和2的可再充电锂二次电池相比,实施例1的可再充电锂二次电池展现优异的输入/输出特性。

[0119] 尽管已经为了说明目的而公开了本发明的优选实施方式,但本领域技术人员将理解在不背离如所附权利要求书中公开的本发明范围和主旨的情况下,各种修改、增添和取代是可能的。

[0120] 附图标记

[0121] 1:可再充电锂二次电池

[0122] 3:负极

[0123] 5:正极

[0124] 7:隔膜

[0125] 9:电极组件

[0126] 10、13:引线构件

[0127] 15:壳

[0128] 工业应用性

[0129] 根据本发明的示例性实施方式的负极活性材料包含:包含由下式1表示的锂钛氧化物的芯,和位于芯表面上并包含物理吸附到芯上的酸酐的涂层。

[0130] [式1]

[0131]  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$

[0132] 在式1中,x和y如在具体实施方式中所限定的。

[0133] 该负极活性材料可用作可再充电锂二次电池的负极活性材料。在包含该负极活性材料的可再充电锂二次电池中,可以抑制电池副反应和气体生成,并因此可以改进电池性能。

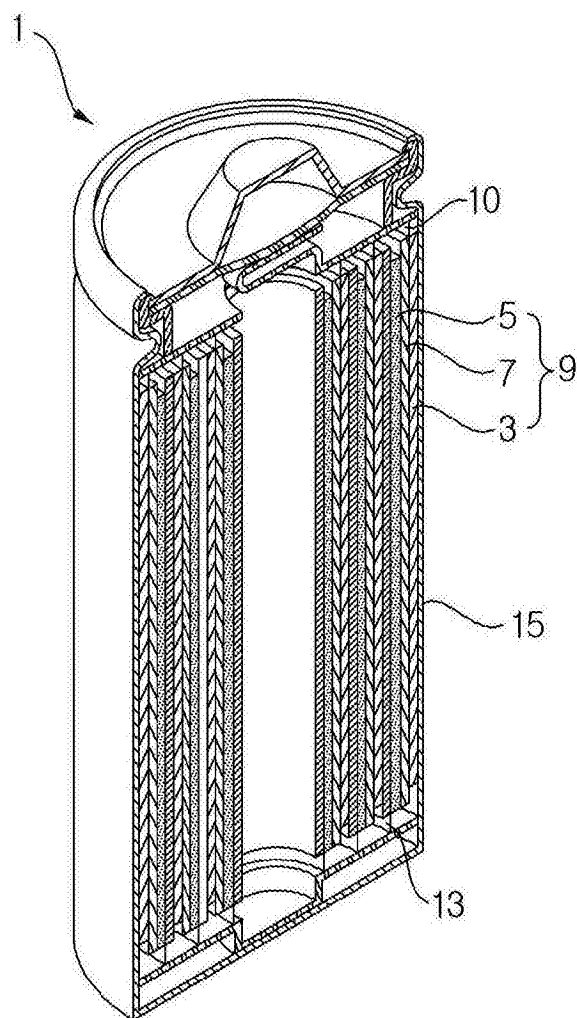


图1

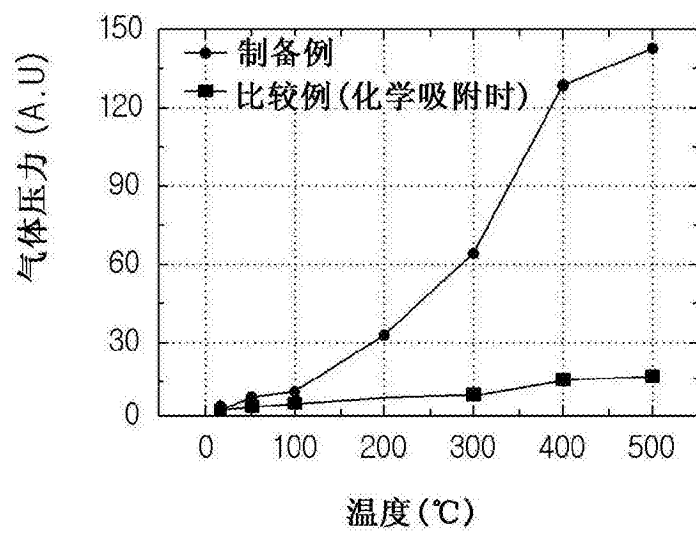


图2

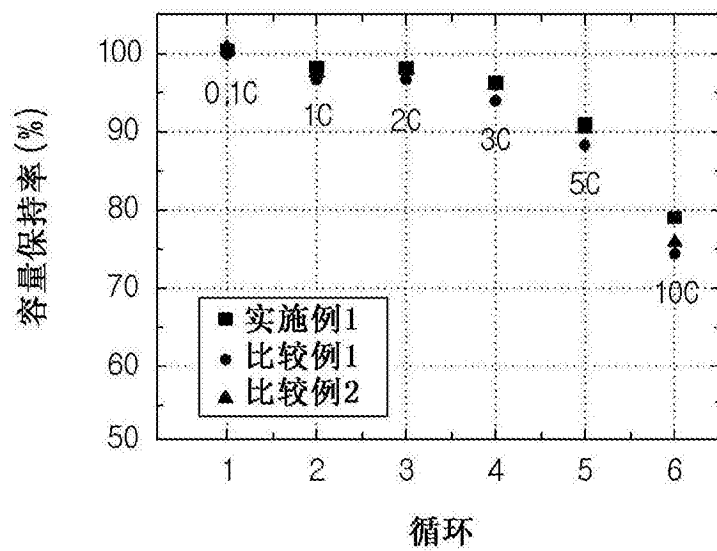


图3