



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106920927 B

(45) 授权公告日 2022. 02. 08

(21) 申请号 201610815263.7
(22) 申请日 2016.09.09
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 106920927 A
(43) 申请公布日 2017.07.04
(30) 优先权数据
 10-2015-0128149 2015.09.10 KR
(73) 专利权人 SK新技术株式会社
 地址 韩国首尔
(72) 发明人 韩国炫 刘灵侯 黄德哲
(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002
 代理人 张晶 王莹

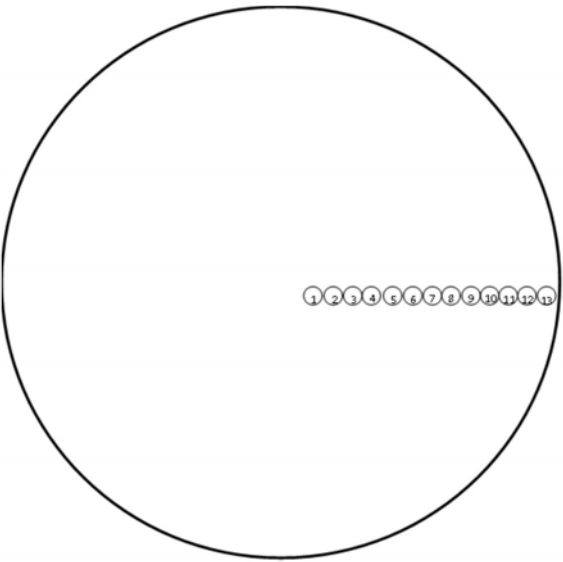
(51) Int.Cl.
 H01M 4/36 (2006.01)
 H01M 4/505 (2010.01)
 H01M 4/525 (2010.01)
 H01M 4/485 (2010.01)
 H01M 4/62 (2006.01)
 H01M 50/434 (2021.01)
 H01M 50/449 (2021.01)
 H01M 10/42 (2006.01)
 H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件
 US 2014027670 A1, 2014.01.30
 CN 101038960 A, 2007.09.19
 CN 103650229 A, 2014.03.19
 审查员 李莹

权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称
 锂二次电池

(57) 摘要
 本发明涉及一种锂二次电池,更详细地,涉及一种因具有下述组成,从而寿命特性显著提高且表现出优异的贯穿耐久性的锂二次电池,其包含阳极电极、阴极电极及插入在所述阳极电极与阴极电极之间的分离膜,所述阳极电极包含含有锂-金属氧化物的阳极活性物质,所述锂-金属氧化物中的至少一种金属在中心部到表面部之间具有浓度梯度区域,所述分离膜包含基材薄膜及形成在所述基材薄膜的至少一个面上的陶瓷涂层。



1. 一种锂二次电池,其特征在于,所述锂二次电池包含阳极电极、阴极电极及插入在所述阳极电极与阴极电极之间的分离膜,

所述阳极电极包含含有锂-金属氧化物的阳极活性物质,所述锂-金属氧化物含有镍、钴及锰,镍、钴及锰中的两种元素在中心部和表面部之间的部分区域具有浓度梯度区域,所述浓度梯度区域之外的区域的元素的浓度保持不变,

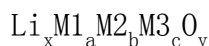
所述锂-金属氧化物中含有的镍、钴及锰中的两种元素在所述浓度梯度区域中形成浓度梯度,一种元素从中心部到表面部不形成浓度梯度,

所述分离膜包含基材薄膜及形成在所述基材薄膜的至少一个面上的陶瓷涂布层。

2. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其特征在于,所述锂-金属氧化物中含有的镍、钴及锰中的任一种在所述浓度梯度区域中浓度增加,另一种在所述浓度梯度区域中浓度减小。

3. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其特征在于,所述锂-金属氧化物用下述化学式1表示:

[化学式1]



式中,M1、M2及M3分别是Ni、Co及Mn,并且 $0 < x \leq 1.1$, $2 \leq y \leq 2.02$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 < a+b+c \leq 1$,

所述阳极活性物质包含含有Al、Ti、Ba、Zr、Si、B、Mg及P中的至少一种的涂布层或掺杂有Al、Ti、Ba、Zr、Si、B、Mg、P、V及W中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的锂二次电池,其特征在于,所述M1、M2及M3中的任一种在中心部到表面部之间具有浓度增加的浓度梯度区域,另一种在中心部到表面部之间具有浓度减小的浓度梯度区域,其余的一种从中心部到表面部不形成浓度梯度。

5. 根据权利要求3所述的锂二次电池,其特征在于, $0.6 \leq a \leq 0.95$ 及 $0.05 \leq b+c \leq 0.4$ 。

6. 根据权利要求3所述的锂二次电池,其特征在于, $0.7 \leq a \leq 0.9$ 及 $0.1 \leq b+c \leq 0.3$ 。

7. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其特征在于,所述陶瓷涂布层包含平均粒径为 $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 的陶瓷粉。

8. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其特征在于,所述陶瓷涂布层包含以涂布层的总重量计为80至97重量%的陶瓷粉。

9. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其特征在于,所述陶瓷涂布层包含作为金属氧化物的陶瓷粉,所述金属氧化物包含选自铝(Al)、钛(Ti)、锆(Zr)、钡(Ba)、镁(Mg)、硼(B)、钇(Y)、锌(Zn)、钙(Ca)、镍(Ni)、硅(Si)、铅(Pb)、锶(Sr)、锡(Sn)及铈(Ce)中的至少一种金属。

10. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其特征在于,所述陶瓷涂布层包含选自 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 CaO 、 NiO 、 MgO 、 SiO_2 、 SiC 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、PZT、PLZT、PMN-PT、 HfO_2 、 SrTiO_3 、 SnO_3 及 CeO_2 中的至少一种陶瓷粉。

11. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其特征在于,形成在所述分离膜的一个面上的陶瓷涂布层的厚度为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

12. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其特征在于,所述陶瓷涂布层的总厚度的和为 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂二次电池,更详细地,涉及一种寿命特性和贯穿稳定性优异的锂二次电池。

背景技术

[0002] 随着电子、通信、计算机产业的急速发展,诸如摄像机、手机、笔记本电脑等便携式电子通信设备正飞跃发展。因此,对于作为能够驱动它们的动力源的锂二次电池的需求也在日益增加。特别是,作为环保动力源在电动汽车、不间断电源装置、电动工具及人造卫星等中的应用方面,除了韩国以外,日本、欧洲和美国等也在进行广泛的研发。

[0003] 目前使用的二次电池中,在1990年代初开发的锂二次电池的结构为:阴极电极、其为能够吸收及释放锂离子的碳材料等;阳极电极,其由含有锂的氧化物等制成;以及非水电解液,其为在混合有机溶剂中溶解有适当量的锂盐的电解液。

[0004] 但是,随着锂二次电池的应用范围的扩大,需要在高温或低温等更加恶劣的环境中使用锂二次电池的情况日益剧增。

[0005] 但是,将作为锂二次电池的阳极活性物质使用的锂过渡金属氧化物或复合氧化物以电充满的状态在高温下贮存时,金属成分从阳极电极脱离,从而在热方面处于不稳定的状态。另外,因外部的冲击而产生强制性的内部短路时,电池内部的发热量会急剧上升而起火。

[0006] 为了解决这些问题,韩国公开专利第2006-0134631号中公开有核部和壳部由相互不同的锂过渡金属氧化物组成的核-壳结构的阳极活性物质,然而,寿命特性的提高程度和电池的稳定性还是不足。

[0007] 【现有技术文献】

[0008] 【专利文献】

[0009] 韩国公开专利第2006-0134631号

发明内容

[0010] 要解决的技术问题

[0011] 本发明的目的在于,提供一种寿命特性和贯穿稳定性优异的锂二次电池。

[0012] 技术方案

[0013] 本发明涉及一种锂二次电池,所述锂二次电池包含阳极电极、阴极电极及插入在所述阳极电极与阴极电极之间的分离膜,所述阳极电极包含含有锂-金属氧化物的阳极活性物质,所述锂-金属氧化物中的至少一种金属在中心部到表面部之间具有浓度梯度区域,所述分离膜包含基材薄膜及形成在所述基材薄膜的至少一个面上的陶瓷涂布层。

[0014] 本发明的锂二次电池中,用于形成所述锂-金属氧化物的金属中的另一种金属从中心部到表面部可具有一定的浓度。

[0015] 本发明的锂二次电池中,所述锂-金属氧化物可包含:第一金属,其在中心部到表

面部之间具有浓度增加的浓度梯度区域;以及第二金属,其在中心部到表面部之间具有浓度减小的浓度梯度区域。

[0016] 本发明的锂二次电池中,所述锂-金属氧化物用下述化学式1表示,并且在下述化学式1中,M1、M2及M3中的至少一种可以在中心部到表面部之间具有浓度梯度区域,

[0017] [化学式1]

[0018]
$$\text{Li}_{x}\text{M1}_{a}\text{M2}_{b}\text{M3}_{c}\text{O}_{y}$$

[0019] (式中,M1、M2及M3选自Ni、Co、Mn、Na、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Zn、Ge、Sr、Ag、Ba、Zr、Nb、Mo、Al、Ga及B,

[0020] 并且, $0 < x \leq 1.1$, $2 \leq y \leq 2.02$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 < a+b+c \leq 1$)。

[0021] 本发明的锂二次电池中,所述M1、M2及M3中的至少一种可以在中心部到表面部之间具有浓度增加的浓度梯度区域,其余的可以在中心部到表面部之间具有浓度减小的浓度梯度区域。

[0022] 本发明的锂二次电池中,所述M1、M2及M3中的任一种可以在中心部到表面部之间具有浓度增加的浓度梯度区域,另一种可以在中心部到表面部之间具有浓度减小的浓度梯度区域,其余的一种从中心部到表面部可以具有一定的浓度。

[0023] 本发明的锂二次电池中,所述M1、M2及M3可以分别是Ni、Co及Mn。

[0024] 本发明的锂二次电池中,所述M1可以为Ni,且 $0.6 \leq a \leq 0.95$ 及 $0.05 \leq b+c \leq 0.4$ 。

[0025] 本发明的锂二次电池中,所述M1可以为Ni,且 $0.7 \leq a \leq 0.9$ 及 $0.1 \leq b+c \leq 0.3$ 的关系。

[0026] 本发明的锂二次电池中,所述陶瓷涂布层可以包含平均粒径为 $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 的陶瓷粉。

[0027] 本发明的锂二次电池中,所述陶瓷涂布层可以包含以涂布层的总重量计为 $80 \sim 97$ 重量%的陶瓷粉。

[0028] 本发明的锂二次电池中,所述陶瓷涂布层可包含作为金属氧化物的陶瓷粉,所述金属氧化物包含选自铝(Al)、钛(Ti)、锆(Zr)、钡(Ba)、镁(Mg)、硼(B)、钇(Y)、锌(Zn)、钙(Ca)、镍(Ni)、硅(Si)、铅(Pb)、锶(Sr)、锡(Sn)及铯(Ce)中的至少一种金属。

[0029] 本发明的锂二次电池中,所述陶瓷涂布层可包含选自 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 CaO 、 NiO 、 MgO 、 SiO_2 、 SiC 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、PZT、PLZT、PMN-PT、 HfO_2 、 SrTiO_3 、 SnO_3 及 CeO_2 中的至少一种陶瓷粉。

[0030] 本发明的锂二次电池中,形成在所述分离膜的一个面上的陶瓷涂布层的厚度可以为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[0031] 本发明的锂二次电池中,所述陶瓷涂布层的总厚度的和可以为 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

[0032] 有益效果

[0033] 本发明的锂二次电池通过组合包含具有浓度梯度区域的金属的阳极活性物质和形成有陶瓷涂布层的分离膜,能够显示出寿命特性和贯穿耐久性显著改善的效果。

附图说明

[0034] 图1是概略地示出用于构成锂-金属氧化物的金属元素的浓度测定位置的图。

[0035] 图2是实施例1的锂-金属氧化物的截面照片。

[0036] 图3是实施例13的锂-金属氧化物的截面照片。

[0037] 图4是比较例1的锂-金属氧化物的截面照片。

具体实施方式

[0038] 本发明涉及一种锂二次电池,更详细地,涉及一种因具有下述组成,从而寿命特性显著提高且表现出优异的贯穿耐久性的锂二次电池,所述锂二次电池包含阳极电极、阴极电极及插入在所述阳极电极与阴极电极之间的分离膜,所述阳极电极包含含有锂-金属氧化物的阳极活性物质,所述锂-金属氧化物中的至少一种金属在中心部到表面部之间具有浓度梯度区域,所述分离膜包含基材薄膜及形成在所述基材薄膜的至少一个面上的陶瓷涂布层。

[0039] 以下,对本发明进行更加详细的说明。

[0040] 本发明涉及一种锂二次电池,所述锂二次电池包含:涂布有阳极活性物质的阳极电极、涂布有阴极活性物质的阴极电极,以及插入在所述阳极电极与阴极电极之间且形成有陶瓷涂布层的分离膜。

[0041] 阳极电极

[0042] 本发明的阳极电极包含具有特定的浓度梯度的锂-金属氧化物。

[0043] 用于本发明的阳极活性物质包含含有锂-金属氧化物的阳极活性物质,所述锂-金属氧化物中的至少一种金属在中心部到表面部之间具有浓度梯度区域。这种阳极活性物质与没有浓度变化的阳极活性物质相比,具有卓越的寿命特性。

[0044] 在本发明中,锂-金属氧化物中的金属在中心部到表面部之间具有浓度梯度区域是指,除了锂之外的金属在锂-金属氧化物粒子的中心部到表面部之间具有一定倾向变化的浓度分布区域。所述浓度分布区域(即,浓度梯度区域)只要位于中心部到表面部之间即可,位置不受特别的限定。一定倾向是指浓度变化趋势为减小或增加,但不排除在一部分支点具有与那些趋势相反的值。

[0045] 在本发明中,粒子的中心部是指从活性物质粒子的正中央到半径为 $0.1\mu\text{m}$ 以内的部分,粒子的表面部是指从粒子的最外壳到 $0.1\mu\text{m}$ 以内的部分。

[0046] 本发明的阳极活性物质至少包含一种具有浓度梯度的金属。因此,作为一个实施例,可以包含:第一金属,其在中心部到表面部之间具有浓度增加的浓度梯度区域;以及第二金属,其在中心部到表面部之间具有浓度减小的浓度梯度区域。所述第一金属或第二金属可以相互独立地为一种以上的金属。

[0047] 作为本发明的另一实施例,本发明的阳极活性物质可以包含在中心部到表面部之间具有一定的浓度的金属。

[0048] 作为本发明的阳极活性物质的具体例,可以例举如下述化学式1表示的锂-金属氧化物,在下述化学式1中, M_1 、 M_2 及 M_3 中的至少一种在中心部到表面部之间具有浓度梯度:

[0049] [化学式1]

[0050] $\text{Li}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{O}_y$

[0051] (式中, M_1 、 M_2 及 M_3 选自Ni、Co、Mn、Na、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Zn、Ge、Sr、Ag、Ba、Zr、Nb、Mo、Al、Ga及B,

[0052] 并且, $0 < x \leq 1.1$, $2 \leq y \leq 2.02$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 < a+b+c \leq 1$)。

[0053] 在本发明的一个实施例中,M1、M2及M3中的至少一种可以在中心部到表面部之间具有浓度增加的浓度梯度区域,其余的可以在中心部与表面部之间具有浓度减小的浓度梯度区域。

[0054] 在本发明的另一实施例中,M1、M2及M3中的任一种可以在中心部到表面部之间具有浓度增加的浓度梯度区域,另一种可以在中心部到表面部之间具有浓度减小的浓度梯度区域,其余的一种可以从中心部到表面部具有一定的浓度。

[0055] 作为本发明的具体例,M1、M2及M3分别可以是Ni、Co及Mn。

[0056] 本发明的锂-金属氧化物中的镍(Ni)含量可以相对多。使用镍时,虽然有助于改善电池的容量,但是在现有的阳极活性物质的结构中,当镍的含量多时,会降低寿命,而本发明的阳极活性物质即使在镍的含量多时也不会降低寿命特性。因此,本发明的阳极活性物质在维持高容量的同时,还能够显示出优异的寿命特性。

[0057] 例如,在本发明的锂-金属氧化物中,镍的摩尔比可以为0.6~0.95,优选为0.7~0.9。即,在所述化学式1中,当M1为Ni时,可以为 $0.6 \leq a \leq 0.95$ 和 $0.05 \leq b+c \leq 0.4$,优选为 $0.7 \leq a \leq 0.9$ 和 $0.1 \leq b+c \leq 0.3$ 。

[0058] 对于本发明的锂-金属氧化物的粒子形状不作特别的限定,但是,优选地,一次粒子可以具有棒形(rod-type)形状。

[0059] 对本发明的锂-金属氧化物的粒子大小不作特别的限定,例如,可以是3~25 μm 。

[0060] 本发明的阳极活性物质可以在前述的锂-金属氧化物上进一步设置有涂布层。涂布层可以包含金属或金属氧化物而形成,例如,可以包含Al、Ti、Ba、Zr、Si、B、Mg、P及其合金,或者可以包含所述金属的氧化物。

[0061] 根据需要本发明的阳极活性物质可以为前述的锂-金属氧化物中掺杂有金属的阳极活性物质。可掺杂的金属可以例举如Al、Ti、Ba、Zr、Si、B、Mg、P、V、W等。这些可以单独使用,或者混合两种以上来使用。

[0062] 本发明的锂-金属氧化物可通过共沉淀法来制备。

[0063] 下面,对本发明的阳极活性物质的制备方法的一个实施例进行说明。

[0064] 首先,制备用于形成中心部的金属盐水溶液,然后制备用于形成表面部的金属盐水溶液。然后,根据所需的浓度梯度混合所述用于形成中心部的金属盐水溶液和所述用于形成表面部的金属盐水溶液,同时在反应器中混合螯合剂和碱性水溶液,从而制备出在中心部到表面部之间具有一种以上的金属元素的浓度梯度的沉淀物。

[0065] 对所制备的沉淀物进行热处理之后,与锂盐混合,然后再次进行热处理,则能够获得本发明的阳极活性物质。

[0066] 本发明的阳极电极可通过以下方法来制备,即,通过在所述阳极活性物质中添加溶剂、并根据需要混合粘合剂、导电材料及分散材料等并搅拌,从而制备合剂,然后将该合剂涂布(coating)于金属材料的集电体上并压缩,然后进行干燥。

[0067] 粘合剂可以不受特别的限定地使用本领域中使用的粘合剂,例如,可以将聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HFP)、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate)等的有机类粘合剂,或者是丁苯橡胶(SBR)等的水类粘合剂与诸如羧甲基纤维素(CMC)的增稠剂一起使用。

[0068] 导电材料可以不受特别限定地使用常规的导电性碳材料。

[0069] 金属材料的集电体,只要是导电性高,并且所述阳极电极或阴极活性物质的合剂能够容易粘附的金属,并且在电池的电压范围内没有反应性的金属材料,则均可以使用。作为阳极电极集电体的非限定性例有铝、镍或通过它们的组合而制造的箔等。作为阴极电极集电体的非限定性例有铜、金、镍或铜合金或通过它们的组合来制备的箔等。

[0070] 阴极电极

[0071] 对本发明的阴极电极不作特殊限制,只要是本领域中通常使用的,则均可使用。

[0072] 本发明中可使用的阴极活性物质,只要是能够吸收及脱离锂离子的本领域公知的阴极活性物质,则可以不受限定地使用。例如,可以使用结晶碳、非晶碳、碳复合体、碳纤维等的碳材料;锂金属、锂和其它元素的合金、硅或锡等。非结晶碳有硬碳、焦炭、在1500℃以下煅烧而得的中间相炭微球(mesocarbon microbead:MCMB)、中间相沥青基类纤维炭(mesophase pitch-based carbon fiber:MPCF)等。结晶碳有石墨类材料,具体为天然石墨、石墨焦炭、石墨化中间相炭微球、石墨化中间相沥青基类纤维炭等。与锂形成合金的其它元素可使用铝、锌、铋、镉、锑、硅、铅、锡、镓或铟。

[0073] 本发明中所使用的石墨的大小不受特别限定,其平均粒径可以为5~30μm。

[0074] 本发明的阴极电极可通过以下方法来制备,即,在前述的阴极活性物质中添加溶剂、并根据需要混合粘合剂、导电材料、分散材料等并搅拌,从而制备合剂,然后将制备的合剂涂布(coating)于金属材料的集电体上并压缩后进行干燥而制备,所述溶剂、粘合剂、导电材料、分散材料和制备方法可以使用与前述的阳极电极相同的材料和方法。

[0075] 分离膜

[0076] 本发明的分离膜插入于阳极电极与阴极电极之间,并且起到使它们相互绝缘的作用,因此,至少在一面上包含陶瓷涂布层。

[0077] 本发明的二次电池,通过使用前述的涂布有阳极活性物质的阳极电极和涂覆有陶瓷的分离膜,从而与具有相同组成的浓度梯度的阳极电极相比,寿命特性优异,并且,即使使用陶瓷涂布层的厚度相对薄的分离膜,也能够显著提高对于贯穿评价的安全性。

[0078] 对于贯穿评价,当二次电池受到外部冲击而被贯穿时,被贯穿的部位上的发热量会急剧增加,电池内部的分离膜会收缩,两个电极相互露出而导致电极之间产生短路,从而会使进一步导致起火及爆炸的可能性变高。而本发明的二次电池同时使用前述的涂覆有阳极活性物质的阳极电极与涂覆有陶瓷的分离膜,从而能够通过减少电池的发热量来显著提高稳定性(贯穿评价稳定性)。

[0079] 本发明的分离膜可以通过在基材薄膜的至少一面上涂布含有陶瓷粉的陶瓷涂覆用组合物来形成陶瓷涂布层。

[0080] 本发明中可使用的基材薄膜可以为常规的多孔性高分子薄膜,例如,可单独使用多孔性高分子薄膜,或者将它们层压而使用,所述多孔性高分子薄膜由诸如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物及乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物等的聚烯烃类高分子制成,或者可以使用常规的多孔型无纺布,例如,由高熔点的玻璃纤维、聚对苯二甲酸乙二酯纤维等构成的无纺布,但并不限于此。

[0081] 将所述基材薄膜用于电池的方法除了有通常的卷曲(winding)方法外,还可以采用分离膜和电极的层压(lamination,stack)以及折叠(folding)等。

[0082] 本发明中可使用的陶瓷粉的平均粒径可以为 $0.01\sim 2.0\mu\text{m}$,优选为 $0.3\sim 1.5\mu\text{m}$ 。当满足所述范围时,能够维持适当的分散性。

[0083] 所述陶瓷粉可以是含有铝(Al)、钛(Ti)、锆(Zr)、钡(Ba)、镁(Mg)、硼(B)、钇(Y)、锌(Zn)、钙(Ca)、镍(Ni)、硅(Si)、铅(Pb)、锶(Sr)、锡(Sn)及铈(Ce)中的至少一种金属的氧化物,具体地,所述氧化物可以是 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 CaO 、 NiO 、 MgO 、 SiO_2 、 SiC 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、PZT、PLZT、PMN-PT、 HfO_2 、 SrTiO_3 、 SnO_3 、 CeO_2 等,但不限于此。这些可以单独使用,或者混合两种以上来使用。

[0084] 以涂布层的总重量计,可以包含80至97重量%的所述陶瓷粉,优选地,可以包含90至95重量%。当满足所述范围时,能够维持适当的分散性。

[0085] 本发明的陶瓷涂覆用组合物除了包含所述陶瓷粉外,还可以包含粘合剂树脂、溶剂、其它添加剂等。

[0086] 在本发明中可使用的粘合剂树脂有聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(poly vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)、聚偏二氟乙烯-三氯乙烯共聚物(poly vinylidene fluoride-co-trichloroethylene)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone)、聚醋酸乙烯酯(polyvinylacetate)、聚乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(polyethylene-co-vinyl acetate)、聚酰亚胺(polyimide)、聚氧化乙烯(polyethylene oxide)、醋酸纤维素(cellulose acetate)、乙酸丁酸纤维素(cellulose acetate butyrate)、醋酸丙酸纤维素(cellulose acetate propionate)、氰乙基普鲁兰多糖(cyanoethyl pullulan)、氰乙基聚乙烯醇(cyanoethyl polyvinyl alcohol)、氰乙基纤维素(cyanoethyl cellulose)、氰乙基蔗糖(cyanoethyl sucrose)、普鲁兰多糖(pullulan)、羧甲基纤维素(carboxyl methyl cellulose)、聚乙烯醇(polyvinyl alcohol)等,但不限于此。

[0087] 本发明中可使用的溶剂有四氯乙烷(tetrachloroethane)、二氯甲烷(methylene chloride)、氯仿(chloroform)、1,1,2-三氯乙烷(1,1,2-trichloroethane)、四氢呋喃(tetrahydrofuran)、1,4-二恶烷(1,4-dioxane)、氯苯(chlorobenzene)、环己酮(cyclohexanone)、二甲基甲酰胺(dimethylformamide)、丙酮(acetone)、二甲基乙酰胺(dimethylacetamide)、二甲基亚砷(dimethylsulfoxide)、N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone)等,这些可以单独使用,或者混合两种以上来使用。

[0088] 本发明的陶瓷涂布层的形成方法不受特别限定,但是可以使用例如有棒(bar)涂法、棒(rod)涂布法、模具(die)涂布法、线(wire)涂法、逗号(comma)涂布法、凹版(micro gravure/gravure)涂布、浸(Dip)涂法、喷雾(spray)涂布法、旋转(spin)涂布法,可以使用它们的混合方式及变形方式等。

[0089] 本发明的涂布于基材薄膜的任一面上的陶瓷涂布层的厚度不受特别限定,但是,例如,可以为 $1\sim 10\mu\text{m}$,优选地,可以为 $2\sim 7\mu\text{m}$ 。陶瓷涂布层被贯穿时,通过抑制隔膜的收缩能够更加提高电池的贯穿稳定性,并且对抑制寿命的急剧下降也有效。

[0090] 另外,本发明的陶瓷涂布层形成在基材薄膜的两面上时,陶瓷涂布层的总厚度的和可以为 $2\sim 20\mu\text{m}$ 。当满足所述范围时,能够更加提高电池的贯穿稳定性,并且优选地形成在两面上。

[0091] 另外,本发明的锂二次电池可以进一步包含非水电解液,并且非水电解液包含作为电解质的锂盐和有机溶剂,锂盐可以不受限制地使用在锂二次电池的电解液中通常使用的锂盐,作为有机溶剂,代表性地使用碳酸丙烯酯(propylene carbonate,PC)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate,EC)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate,DEC)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate,DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯、碳酸二丙酯、二甲亚砜(dimethyl sulfoxide)、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、碳酸亚乙烯酯、环丁砜、 γ -丁内酯、亚硫酸丙烯酯以及四氢呋喃中的任一种或它们中的两种以上的混合物等。

[0092] 将非水电解液注入到由阳极电极、阴极电极以及插入在阳极电极与阴极电极之间的分离膜组成的电极结构体中,从而制备锂二次电池。

[0093] 本发明的锂二次电池的外形不受特别限制,可以为使用罐的圆筒形、四边形、袋(pouch)形或硬币(coin)形等。

[0094] 下面,为了帮助理解本发明而提出优选的实施例,但这些实施例仅是为了示例本发明,并不限定附加的权利要求保护范围,在本发明的范畴和技术思想范围内对实施例可以进一步实施多种变更和修改对本领域技术人员来说是显而易见的,这些变更和修改均属于附加的权利要求保护范围。

[0095] 实施例1

[0096] <阳极电极>

[0097] 将在所述中心部与表面部之间的区域具有镍和锰的浓度梯度的锂-金属氧化物(CAM-1)作为阳极活性物质使用,所述阳极活性物质的整体组成为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$,中心部的组成为 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2$,表面的组成为 $\text{LiNi}_{0.78}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$;将超导电乙炔炭黑(Denka Black)作为导电材料使用、将聚偏二氟乙烯(PVDF)作为粘合剂使用,并以92:5:3的各质量比组成来制备阳极电极合剂,然后将该阳极电极合剂涂布于铝基材上,然后进行干燥及压制,从而制备出阳极电极。

[0098] 作为参考,所制备的锂-金属氧化物的浓度梯度如下表1中所示,浓度测定位置如图1所示。测定位置为,对于粒子的中心到表面的距离为 $4.8\mu\text{m}$ 的锂-金属氧化物中,从中心开始以 $0.4\mu\text{m}$ 的间隔进行测定。

[0099] 表1

[0100]	位置	Ni	Co	Mn
	1	0.830	0.100	0.070
	2	0.831	0.101	0.068
	3	0.829	0.100	0.071
	4	0.830	0.100	0.070
	5	0.800	0.099	0.101
	6	0.780	0.100	0.120
	7	0.780	0.100	0.120
	8	0.780	0.101	0.119
	9	0.781	0.100	0.119
	10	0.779	0.101	0.120
	11	0.780	0.100	0.120
	12	0.781	0.099	0.120
[0101]	13	0.780	0.100	0.120

[0102] <阴极电极>

[0103] 将包含93重量%的作为阴极活性物质的天然石墨(d002 3.358 Å)、5重量%的作为导电材料的鳞片型(flake type)导电材料KS6、1重量%的作为粘合剂的丁苯橡胶(SBR)及1重量%的增稠剂羧甲基纤维素(CMC)的阴极电极浆料涂布在铜基材上,然后进行干燥及压制,从而制备出阴极活性物质层。

[0104] <分离膜>

[0105] 在厚度为16μm的聚乙烯材料的上部和下部分别形成1μm的陶瓷涂布层(A-1),所述陶瓷涂布层中勃姆石(Boehmite, AlO(OH))与丙烯酸类粘合剂的重量比为90:10。

[0106] <电池>

[0107] 将阳极电极和阴极电极分别以适当的大小进行冲口加工(Notching)并将其层压,然后在阳极电极与阴极电极之间插入设置有所制备的陶瓷层的分离膜而构成电池,并分别对阳极电极的极耳(tab)部分和阴极电极的极耳部分进行焊接。将经过焊接的阳极电极/分离膜/阴极电极的组合物放入袋中,然后密封除了电解液注液部面以外的三面。这时使有极耳的部分包含在封装部位中。向剩余的一个部分注入电解液,并且密封剩下的一个面,然后实施浸渍12个小时以上。用碳酸乙烯酯/碳酸甲乙酯/碳酸二乙酯(25/45/30;体积比)的混合溶剂制备1M的LiPF₆溶液,然后,添加1wt%的碳酸亚乙烯酯(VC)、0.5wt%的1,3-丙烯磺内酯(propene sulfone)(PRS)及0.5wt%的二草酸硼酸锂(LiBOB),将由此获得的溶液作为电解液使用。

[0108] 然后,以相当于0.25C的电流(2.5A)来实施预充电(Pre-charging)36分钟。一个小时后,进行排气(Degasing),并实施陈化(ageing)24小时以上后,实施化成充放电(充电条件:CC-CV 0.2C 4.2V 0.05C切断(CUT-OFF),放电条件:CC 0.2C 2.5V切断)。然后,实施标准充放电(充电条件:CC-CV 0.5C 4.2V 0.05C切断,放电条件:CC 0.5C 2.5V切断)。

[0109] 实施例13

[0110] 将将在中心部与表面部之间中,表面部部分具有镍和锰的浓度梯度的锂-金属氧

化物(CAM-2)作为阳极活性物质使用,所述阳极活性物质的整体组成为 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_2$,中心部的组成为 $\text{LiNi}_{0.802}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.088}\text{O}_2$,表面部的组成为 $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$,将超导电乙炔炭黑作为导电材料使用;将聚偏二氟乙烯作为粘合剂使用,并以92:5:3的各质量比组成来制备阳极电极浆料,然后将该阳极电极浆料涂布于铝基材上,然后进行干燥及压制,从而制备出阳极电极。

[0111] 作为参考,所制备的锂-金属氧化物的浓度梯度如下表2中所示,浓度测定位置如图1所示。测定位置为,对于粒子的中心到表面的距离为 $4.8\mu\text{m}$ 的锂-金属氧化物中,从中心开始以 $0.4\mu\text{m}$ 的间隔进行测定。

[0112] 表2

[0113]

位置	Ni	Co	Mn
1	0.802	0.110	0.088
2	0.801	0.111	0.088
3	0.802	0.110	0.088
4	0.802	0.110	0.088
5	0.803	0.111	0.086
6	0.802	0.110	0.088
7	0.802	0.110	0.088
8	0.802	0.109	0.089
9	0.801	0.110	0.089
10	0.802	0.110	0.088
11	0.802	0.108	0.090
12	0.800	0.110	0.090
13	0.770	0.110	0.120

[0114] 比较例1

[0115] 除了将粒子整体上具有均匀的组成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (以下称为NCM811)作为阳极活性物质以外,通过与实施例1相同的方式制备电池。

[0116] 实施例2至26和比较例2至6

[0117] 除了按照下述表3中记载的成分和厚度范围来形成电池之外,通过与实施例1相同的方式制备电池。

[0118] 表3

[0119]

类别	阳极活性物质 (成分)	上部陶瓷涂布层 (成分/厚度 μm)	基材薄膜 (成分/厚度 μm)	下部陶瓷涂布层 (成分/厚度 μm)
实施例 1	CAM 1	A-1/1	PE/16	A-1/1
实施例 2	CAM 1	A-1/2	PE/16	A-1/2
实施例 3	CAM 1	A-1/3	PE/16	A-1/3
实施例 4	CAM 1	A-1/5	PE/16	A-1/5
实施例 5	CAM 1	A-1/7	PE/16	A-1/7
实施例 6	CAM 1	A-1/10	PE/16	A-1/10
实施例 7	CAM 1	A-1/2	PE/16	-
实施例 8	CAM 1	A-1/4	PE/16	-
实施例 9	CAM 1	A-1/6	PE/16	-
实施例 10	CAM 1	A-1/10	PE/16	-
实施例 11	CAM 1	A-1/14	PE/16	-
实施例 12	CAM 1	A-1/20	PE/16	-
实施例 13	CAM 2	A-1/1	PE/16	A-1/1
实施例 4	CAM 2	A-1/2	PE/16	A-1/2
实施例 15	CAM 2	A-1/3	PE/16	A-1/3
实施例 16	CAM 2	A-1/5	PE/16	A-1/5
实施例 17	CAM 2	A-1/7	PE/16	A-1/7
实施例 18	CAM 2	A-1/10	PE/16	A-1/10
实施例 19	CAM 2	A-1/2	PE/16	-
实施例 20	CAM 2	A-1/4	PE/16	-
实施例 21	CAM 2	A-1/6	PE/16	-
实施例 22	CAM 2	A-1/10	PE/16	-
实施例 23	CAM 2	A-1/14	PE/16	-
实施例 24	CAM 2	A-1/20	PE/16	-
实施例 25	CAM 1	A-2/2	PE/16	A-2/2
实施例 26	CAM 1	A-3/2	PE/16	-
比较例 1	NCM 811	A-1/1	PE/16	A-1/1
比较例 2	NCM 811	A-1/2	PE/16	A-1/2
比较例 3	NCM 811	A-1/3	PE/16	A-1/3
比较例 4	NCM 811	A-1/5	PE/16	A-1/5

[0120]

比较例 5	NCM 811	A-1/7	PE/16	A-1/7
比较例 6	NCM 811	A-1/10	PE/16	A-1/10
A-1: 使用了实施例 1 的勃姆石的陶瓷涂布层 A-2: 在实施例 1 中, 将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用作陶瓷粉的陶瓷涂布层 A-3: 在实施例 1 中, 将 95 重量比的勃姆石用作陶瓷粉的陶瓷涂布层				

[0121]

试验方法

[0122]

1. 常温寿命特性

[0123]

利用在实施例和比较例中制备的电池反复进行充电 (CC-CV 2.0C 4.2V 0.05C切

断)和放电(CC 2.0C 2.75V CUT-OFF)500次后,以相对于第一次放电容量的%来计算第500次的放电容量,从而测定常温寿命特性。

[0124] 将其结果记载在下面表4中。

[0125] 2.贯穿稳定性评价

[0126] 对于实施例和比较例中制备的电池,在外部用钉子贯穿,然后确认是否发生起火及爆炸。

[0127] 将其结果记载在下面表4中。

[0128] 表4

[0129]

类别	寿命(%) (500 次循环)	贯穿稳定性
实施例 1	80	起火
实施例 2	80	未起火
实施例 3	80	未起火
实施例 4	79	未起火
实施例 5	77	未起火
实施例 6	70	未起火
实施例 7	80	起火
实施例 8	80	未起火
实施例 9	80	未起火
实施例 10	79	未起火
实施例 11	78	未起火
实施例 12	71	未起火
实施例 13	81	起火
实施例 14	81	未起火
实施例 15	81	未起火
实施例 16	80	未起火

[0130]

实施例 17	88	未起火
实施例 18	72	未起火
实施例 19	81	未起火
实施例 20	81	未起火
实施例 21	81	未起火
实施例 22	80	未起火
实施例 23	78	未起火
实施例 24	73	未起火
实施例 25	81	未起火
实施例 26	80	未起火
比较例 1	70	起火
比较例 2	68	起火
比较例 3	65	起火
比较例 4	60	未起火
比较例 5	55	未起火
比较例 6	50	未起火

[0131] 参见所述表4,可以确认实施例的电池与比较例的电池相比,显示出优异的寿命特性和贯穿稳定性。

[0132] 具体地,对具有相同厚度的陶瓷涂布层的实施例1~6与比较例1~6进行比较的结果,可以知到当使用本发明的阳极活性物质时,从陶瓷涂布层的总厚度为4 μm 时开始,贯穿评价结果为未起火,然而,当使用与本发明不同的阳极活性物质时,直到陶瓷涂布层的总厚度为10 μm 以上时,贯穿评价结果才显示为未起火。

[0133] 可以看出,使用与实施例1相同的陶瓷粉末,且陶瓷粉末和粘合剂的比例使用95重量%:5重量%的实施例26,在陶瓷涂布层的总厚度为2 μm 时也未起火。

[0134] 另外,可以确认当使用具有均匀的组成的阳极活性物质时,随着陶瓷涂布层增厚,电池的寿命特性显著降低,然而,当使用本发明的阳极活性物质时,即使陶瓷涂布层的厚度增加,也不会对寿命特性产生大的影响,因此其寿命特性优异。

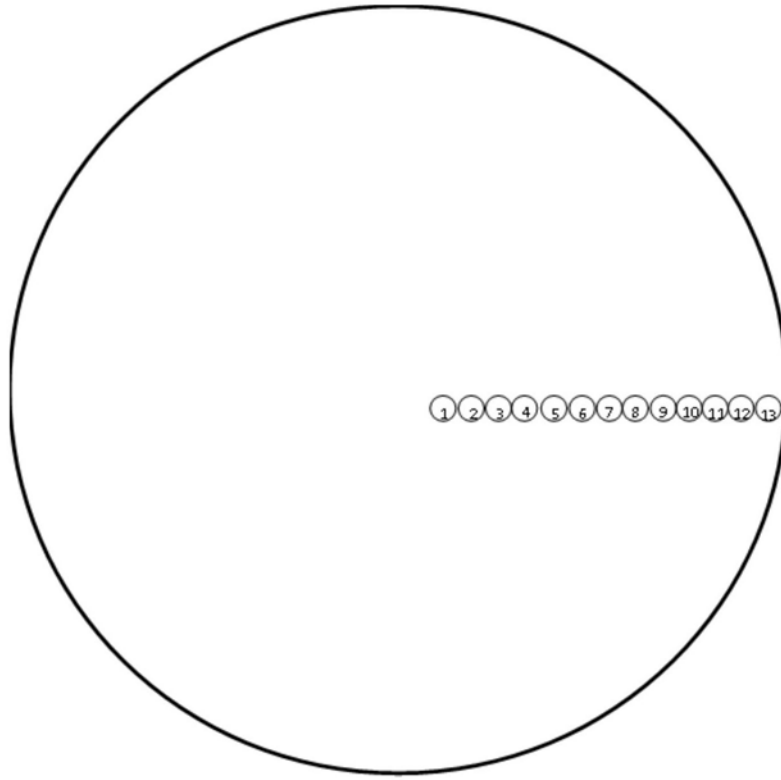


图1

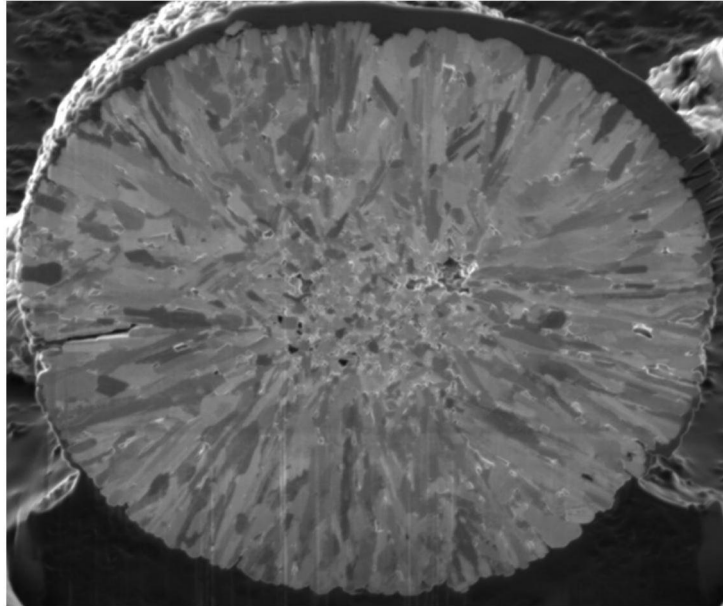


图2

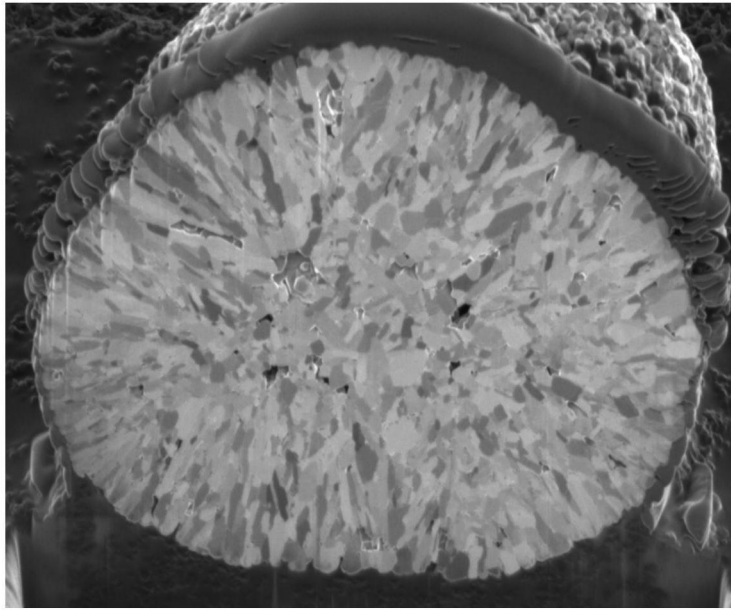


图3

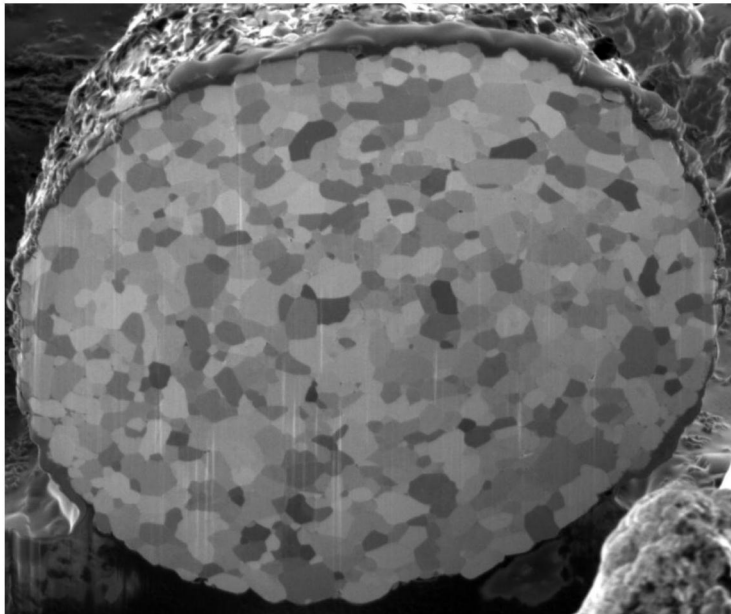


图4