



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101401231 B

(45) 授权公告日 2011.08.03

(21) 申请号 200780008248.0

(56) 对比文件

(22) 申请日 2007.03.06

KR 20020085470 A, 2002.11.16, 第 3-4 页.

(30) 优先权数据

CN 1083259 A, 1994.03.02, 说明书第 11 页

10-2006-0021550 2006.03.08 KR

第 2 段至第 13 页第 3 段, 第 17 页第 1 段至第 18
页第 2 段, 第 35 页第 2 段至第 37 页第 1 段.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

WO 03069700 A2, 2003.08.21, 第 22 页.

2008.09.08

CN 1495957 A, 2004.05.12, 全文.

(86) PCT 申请的申请数据

审查员 尹朝丽

PCT/KR2007/001109 2007.03.06

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/102692 EN 2007.09.13

(73) 专利权人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 韩昌周 金钟桓 金东洙 全浩辰

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 钟守期 唐铁军

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

性能改进的锂二次电池

(57) 摘要

公开了一种包含作为阴极活性材料的锂过渡金属氧化物的二次电池, 其中将一种有机铵化合物添加到阴极和 / 或涂覆于隔膜上。因此, 本发明的二次电池即使在经过高温储存之后, 仍可在剩余容量和恢复容量方面获得改进, 同时在低温和高温时具有改进的电池电力保持力。

1. 一种锂二次电池, 包含作为阴极活性材料的锂过渡金属氧化物, 其中将一种有机铵化合物添加到阴极和 / 或涂覆于隔膜上, 其中添加基于阴极混合物的总重计 0.01-10 重量% 的有机铵化合物, 和 / 或在隔膜的表面涂覆基于隔膜的总重计 0.01-10 重量% 的有机铵化合物, 且所述有机铵化合物为至少一种选自式 (I) 的化合物:



其中 R_1 为任选被取代的烷基或任选被取代的芳基。

2. 权利要求 1 的锂二次电池, 其中所述有机铵化合物为苯甲酸铵和 / 或吡啶苯甲酸铵。

3. 权利要求 1 的锂二次电池, 其中所述有机铵化合物在制备阴极浆液的过程中与阴极活性材料一起添加到阴极中, 或者以涂层的形式被添加到施用于电流收集器的阴极活性材料上。

4. 权利要求 1 的锂二次电池, 其中阴极活性材料为锂过渡金属氧化物, 阳极活性材料由一种碳材料构成。

性能改进的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有改进的性能的锂二次电池。更具体而言，本发明涉及含有作为阴极活性材料的锂过渡金属氧化物的二次电池，其中一种有机铵化合物被添加到阴极和 / 或涂敷在隔膜上。

背景技术

[0002] 技术的发展以及对移动设备需求的增加使得对二次电池能源的需求快速增长。其中，大部分研究开发工作集中在具有高能量密度和高放电电压的锂二次电池方面。这些锂二次电池也可商购获得，并已被广泛使用。

[0003] 一般而言，锂二次电池使用过渡金属氧化物例如 LiCoO_2 作为阴极活性材料，而使用含碳材料作为阳极活性材料，通过将一种多孔聚烯烃隔膜置于阳极和阴极之间并添加一种含锂盐例如 LiPF_6 的非水性电解质而制得。充电时，锂离子自阴极活性材料中脱出并嵌入阳极的碳层中。相反，当放电时，锂离子自阳极的碳层脱出并嵌入阴极活性材料中。此处，非水性电解质充当介质，锂离子通过该介质在阳极和阴极之间进行迁移。这样的锂二次电池必须在电池的操作电压范围内基本稳定，并且必须具有以足够快的速度传递离子的能力。

[0004] 但是，该锂二次电池的重复充电 / 放电会导致阴极活性材料的金属组分在阴极侧的溶解以及该金属组分在阳极侧的沉积，从而导致电解质在阳极表面分解的问题。金属组分的溶解和沉积以及电解质的分解在电池高温储存时变得严重，由此导致电池剩余容量及恢复容量的下降。

[0005] 为了解决与电池剩余容量及恢复容量下降相关的问题，已引入多种技术来防止锂二次电池中阴极活性材料的金属组分的溶解。例如，已提出一种通过降低活性材料的比表面积来降低金属元素随时间推移而溶解到电解质中的技术 (Y. Xia, et al. J. of Power Source 24, 24–28 (1998))。但是，该方法须将活性材料颗粒制成大尺寸，这需要长时间的热处理，而且还会由于反应面积的下降和锂离子扩散距离的增大而不利地导致电极高速放电特性和低温特性的恶化。

[0006] 除上述技术外，表面处理方法也被广泛使用。例如，为改善高温储存特性，一种表面处理技术使用非均质的元素 (Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 等)。但是，这样的表面处理方法也存在电池容量严重下降的问题，并增加了多个加工步骤。

[0007] 因此，本领域非常需要开发能够基本解决上述问题的技术。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 因此，本发明旨在解决上述问题及尚未解决的其他技术问题。

[0010] 为解决上述问题，本发明的发明人经过大量广泛而深入的研究和实验发现，向锂二次电池的阴极和 / 或隔膜中引入能够提供铵离子的有机铵化合物，能够改善电池在高温储存后的剩余容量和恢复容量，并能改善电池在低温和高温时的电力保持力。本发明基于

这些发现而完成。

[0011] 技术方案

[0012] 根据本发明的一个方面,上述及其他目的可如下实现:提供含有作为阴极活性材料的锂过渡金属氧化物的二次电池,其中一种有机铵化合物被添加到阴极和/或涂敷在隔膜上。

[0013] 所述有机铵化合物能够释放可除去电解质中所存在的金属离子例如锰(Mn)的铵离子,并在阳极上形成稳定的表面涂层,从而抑制了金属离子的沉积。因此,还可抑制由于金属离子沉积而导致的其他电解质分解反应。这样,通过向阴极添加有机铵化合物或将有机铵化合物涂覆于隔膜上,可降低锂二次电池高温循环特性的下降以及电池由于高温储存所致的剩余容量和恢复容量的下降,同时改善低温和高温时的电力保持力。

[0014] 加入电解质中的有机铵化合物的优选实例可包括如式(I)所示的含羧基的有机铵化合物:



[0016] 其中 R_1 为任选被取代的烷基或任选被取代的芳基。

[0017] 如果需要,这些化合物可单独使用或以其任意结合的方式使用。

[0018] 本文所用的术语“任选被取代的”包括其中相应的取代基被一个或多个以下基团取代的情形,所述基团各自独立地选自烷基、环烷基、烯基、环烯基、芳基、杂芳基、杂脂环基、羟基、烷氧基、芳氧基、巯基、烷硫基、芳硫基、氧代、氰基、卤素、羰基、硫代羰基、O-氨基甲酰基、N-氨基甲酰基、乙酰基、O-硫代氨基甲酰基、N-硫代氨基甲酰基、C-酰胺基、N-酰胺基、全卤代烷基、亚磺酰基、S-磺酰胺、N-磺酰胺、三卤代甲磺酰胺、任选被取代的磺酰基、C-羧基、O-羧基、异氰酰基、硫代氰酰基、异硫代氰酰基、硝基、甲硅烷基、三卤代甲磺酰基、吡咯烷基、哌啶基、哌嗪基、吡啶基、吗啉基、呋喃基、噻唑烷、异噁唑、氮杂环丁基(azetidinyl)、二氧戊环(dioxolane)、吡嗪基、噻吩基、氮丙啶(aziridine)、噁唑烷、咪唑、链烷酸(alkanoic acid)、链烷酸酯(alkanoate)、包括单取代及二取代的氨基在内的氨基及其保护的衍生物。如果合适,这些取代基也可任选地被取代。

[0019] 本文所用的术语“烷基”指脂族烃基。烷基部分可以是“饱和的烷基”基团,因此表示不包含烯烃或炔烃部分。或者,烷基部分可以是“不饱和的烷基”基团,因此能够包含至少一个烯烃或炔烃部分。术语“烯烃”部分指其中至少两个碳原子形成至少一个碳-碳双键的基团。术语“炔烃”部分指其中至少两个碳原子形成至少一个碳-碳三键的基团。烷基部分,不论其是否饱和,均可以是带支链的、线性的或环状的。

[0020] 烷基可含有1至20个碳原子。烷基也可具有含1至10个碳原子的中等链长。此外,烷基可以是含有1至6个碳原子的低级烷基。例如, C_1-C_4 烷基可以选自烷基链中含有1至4个碳原子的烃基基团,即甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基。

[0021] 典型的烷基表示可被一个或多个各自独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、环丙基、环丁基、环戊基和环己基的基团取代的烃基团。

[0022] 本文所用的术语“芳基”指具有至少一个含有共轭 π (π)电子体系的环的芳香基团,并包括碳环芳基(例如,苯基)和杂环芳基(例如,哌啶)基团。该术语包括单环的或稠环的多环(即,共享相邻的碳原子对的环)基团。

- [0023] 本文所用的术语“杂芳基”指包括至少一个杂环的芳基。
- [0024] 本文所用的术语“杂环”指其中环碳原子被氧、氮或硫原子取代的碳环基团。杂环的实例包括,但不限于,呋喃、噻吩、吡咯、吡咯啉、吡咯烷、噁唑、噻唑、咪唑、咪唑啉、咪唑烷、吡唑、吡唑啉、吡唑烷、异噻唑、三唑、噻重氮、吡喃、吡啶、哌啶、吗啉、硫代吗啉、哒嗪、嘧啶、吡嗪、哌嗪和三嗪。
- [0025] 本发明的整篇说明书中所用的取代基“R”,当未具体指明下标数时,指的是选自烷基、环烷基、芳基、杂芳基(通过环碳原子相连)和杂脂环基(通过环碳原子相连)。
- [0026] “O-羧基”基团指的是 $-RC(=O)O-$ 基团,其中R如本文定义。
- [0027] “C-羧基”基团指的是 $-C(=O)OR$ 基团,其中R如本文定义。
- [0028] “乙酰基”基团指的是 $-C(=O)CH_3$ 基团。
- [0029] “三卤代甲磺酰基”基团指的是 $Y_3CS(=O)_2-$ 基团,其中Y为卤素。
- [0030] “氰基”基团指的是 $-CN$ 基团。
- [0031] “异氰酰基”基团指的是 $-NCO$ 基团。
- [0032] “硫代氰酰基”基团指的是 $-CNS$ 基团。
- [0033] “异硫代氰酰基”基团指的是 $-NCS$ 基团。
- [0034] “亚磺酰基”基团指的是 $-S(=O)-R$ 基团,其中R如本文定义。
- [0035] “S-磺酰氨基”基团指的是 $-S(=O)_2NR$ 基团,其中R如本文定义。
- [0036] “N-磺酰氨基”基团指的是 $RS(=O)_2NH-$ 基团,其中R如本文定义。
- [0037] “三卤代甲磺酰氨基”基团指的是 $Y_3CS(=O)_2NR-$ 基团,其中Y如本文定义。
- [0038] “O-氨基甲酰基”基团指的是 $-OC(=O)-NR$ 基团,其中R如本文定义。
- [0039] “N-氨基甲酰基”基团指的是 $ROC(=O)NH-$ 基团,其中R如本文定义。
- [0040] “O-硫代氨基甲酰基”基团指的是 $-OC(=S)-NR$ 基团,其中R如本文定义。
- [0041] “N-硫代氨基甲酰基”基团指的是 $ROC(=S)NH-$ 基团,其中R如本文定义。
- [0042] “C-酰胺基”基团指的是 $-C(=O)-NR_2$ 基团,其中R₂如本文定义。
- [0043] “N-酰胺基”基团指的是 $RC(=O)NH-$ 基团,其中R如本文定义。
- [0044] 术语“全卤代烷基”指的是其中所有氢原子均被卤素原子取代的烷基基团。
- [0045] 本文所用的其他术语可被理解为具有本发明所属技术领域常规的含义。
- [0046] 优选地,R₁为含有1至10个碳原子的烷基或芳基。特别优选为苯甲酸铵和吡啶苯甲酸铵。
- [0047] 有机铵化合物,例如结合阴极活性材料、传导性材料及粘结剂,可制备到阴极浆液中,然后引入阴极中。或者,有机铵化合物可通过涂覆在用于电流收集器的阴极活性材料上而引入阴极。
- [0048] 或者,有机铵化合物也可通过使用合适的溶剂涂覆在隔膜的表面上。还可包含适合的粘结剂以在所述的涂覆过程使有机铵化合物与隔膜稳定地连接。
- [0049] 有机铵化合物的含量优选在0.01-10重量%范围内,基于阴极混合物的总重计。如果有机铵化合物添加量太低,则难以获得所需的添加效果。另一方面,如果添加量太高,则会导致制造的电池的内阻不希望地增大,从而破坏电池的性能。特别优选的添加量在0.01-1重量%范围内。
- [0050] 当需要在隔膜上涂覆有机铵化合物时,有机铵化合物的涂覆量优选介于0.01-10

重量%范围内,基于隔膜的总重计。如果有机铵化合物的涂覆量太低,则难以获得所需的添加效果。另一方面,如果涂覆量太高,则会导致制造的电池的内阻不希望地增大,从而破坏电池的性能。特别优选的涂覆量在0.01-1重量%范围内。

[0051] 可用作阴极活性材料的锂过渡金属氧化物的实例可包括,但不限于,层状化合物,例如锂钴氧化物(LiCoO_2)和锂镍氧化物(LiNiO_2),或被一种或多种过渡金属取代的化合物;锂锰氧化物,例如式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 和 LiMnO_2 ;锂铜氧化物(Li_2CuO_2);钒氧化物例如 LiV_3O_8 、 V_2O_5 和 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$;式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 或 Ga ,并且 $0.01 \leq x \leq 0.3$)的镍位点型锂镍氧化物;式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 或 Ta ,并且 $0.01 \leq x \leq 0.1$)或式 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 或 Zn)的锂锰复合氧化物;其中一部分 Li 被碱土金属离子取代的 LiMn_2O_4 ;二硫化物; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 LiFe_3O_4 等。

[0052] 通过例如将上述阴极活性材料、传导性材料和粘结剂的混合物涂布于阴极电流收集器,接着进行干燥和压制而制得阴极。如果需要,也可在上述混合物中加入填充剂。

[0053] 阴极电流收集器通常制成厚度为3至500 μm 。对阴极电流收集器的材料没有特别的限制,只要其具有高传导性并且在制得的电池中不会引起化学变化即可。作为阴极电流收集器的材料的实例,可提及的有不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳,以及表面用碳、镍、钛或银处理过的铝或不锈钢。电流收集器可制成表面具有细微的不规则突起,以增强与阴极活性材料的粘合力。此外,所述电流收集器可呈多种形状,包括薄膜、薄板、箔片、网状、多孔结构、泡沫及无纺布。

[0054] 传导性材料典型地以1-50重量%的量加入,基于包括阴极活性材料在内的混合物的总重计。对传导性材料没有特别的限制,只要其具有适度的传导性并且在制得的电池中不会引起化学变化即可。作为传导性材料的实例,可提及的有传导性材料,包括石墨,如天然石墨或人造石墨;炭黑,例如炭黑、乙炔黑(acetylene black)、科琴炭黑(Ketjen black)、槽黑(channel black)、炉黑(furnace black)、灯黑(lamp black)及热解黑(thermal black);传导性纤维,例如碳纤维和金属纤维;金属粉末,例如氟化碳粉末、铝粉及镍粉;传导性晶须(conductive whisker),例如氧化锌及钛酸钾;传导性金属氧化物,例如氧化钛;以及聚苯撑(polyphenylene)衍生物。

[0055] 粘结剂为一种有助于活性材料与传导性材料之间的粘合以及与电流收集器的粘合的组分。粘结剂典型地以1-50重量%的量添加,基于包括阴极活性材料在内的混合物的总重计。作为粘结剂的实例,可提及的有聚二氟乙烯(polyvinylidene fluoride)、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(EPDM)、碘化EPDM、丁苯橡胶、氟橡胶及各种共聚物。

[0056] 填充剂是一种用于抑制阴极膨胀的任选组分。对填充剂没有特别的限制,只要其在制得的电池中不会引起化学变化并且是一种纤维材料即可。作为填充剂的实例,可使用烯烃聚合物,例如聚乙烯和聚丙烯;以及纤维材料,例如玻璃纤维和碳纤维。

[0057] 根据本发明的另一个方面,提供一种包含上述阴极的锂二次电池。组成包括阴极、阳极、隔膜及含锂盐的非水性电解质的锂二次电池的制造方法在本领域是公知的。

[0058] 阳极通过将阳极材料涂布于阳极电流收集器并接着进行干燥和压制而制得。如果需要,也可包括上述其他组分。

[0059] 阳极电流收集器通常制成厚度为 3 至 500 μ 。对阳极电流收集器的材料没有特别的限制,只要其具有适度的传导性并且在制得的电池中不会引起化学变化即可。作为阳极电流收集器的材料的实例,可提及的有铜、不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳,或表面用碳、镍、钛或银处理的铜或不锈钢,以及铝-镉合金。与阴极电流收集器相似,阳极电流收集器也可制成使其表面具有细微的不规则突起,以增强与阳极活性材料的粘合力。此外,阳极电流收集器可以多种形状使用,包括薄膜、薄板、箔片、网状、多孔结构、泡沫及无纺布。

[0060] 可用于本发明的阳极材料的实例有,碳,例如非石墨化碳 (non-graphitizing carbon) 和石墨基碳 (graphite-based carbon);金属复合氧化物,例如 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$) 和 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me} : \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Pb}$ 或 $\text{Ge}; \text{Me}' : \text{Al}, \text{B}, \text{P}, \text{Si}$ 、元素周期表中第 I、第 II 和第 III 族元素,或卤素; $0 < x \leq 1; 1 \leq y \leq 3$; 且 $1 \leq z \leq 8$); 锂金属; 锂合金; 硅基合金; 锡基合金; 金属氧化物,例如 SnO 、 SnO_2 、 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 和 Bi_2O_5 ; 传导性聚合物,例如聚乙炔; 以及 Li-Co-Ni 基材料。

[0061] 隔膜被插入阴极和阳极之间。隔膜可采用具有高的离子透过性和机械强度的绝缘薄膜。隔膜通常具有 0.01 至 10 μ 的孔径和 5 至 300 μ 的厚度。隔膜可采用由烯烃聚合物如聚丙烯和/或玻璃纤维或聚乙烯制成的薄板或无纺布,这类材料具有化学抗性极疏水性。当使用一种固体电解质如聚合物作为电解质时,该固体电解质也可同时用作隔膜和电解质。

[0062] 可使用的非水性电解质有非水性电解液、固体电解质或无机固体电解质。

[0063] 作为本发明使用的非水性电解液,例如可提及非质子有机溶剂,例如 N-甲基-2-吡咯烷酮、环状和/或线性碳酸酯化合物,包括例如碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丁烯酯 (BC)、碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸二乙酯 (DEC)、 γ -丁内酯 (GBL)、1,2-二甲氧基乙烷、四羟基法兰克 (tetrahydroxy Franc)、2-甲基四氢呋喃、二甲基亚砜、1,3-二氧戊环、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、环丁砜 (sulfolane)、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、碳酸丙烯酯衍生物、四氢呋喃衍生物、乙醚、丙酸甲酯 (MP) 和丙酸乙酯 (EP)。在这些溶剂化合物之中,特别优选碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸丁烯酯 (BC)、碳酸亚乙烯酯 (VC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸乙基甲基酯 (EMC)、 γ -丁内酯 (GBL)、环丁砜、乙酸甲酯 (MA)、乙酸乙酯 (EA)、丙酸甲酯 (MP) 和丙酸乙酯 (EP)。

[0064] 本发明使用的有机固体电解质的实例可提及的有聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物、聚环氧丙烷衍生物、磷酸酯聚合物、聚离胺酸 (polyagitation lysine)、聚酯硫化物、聚乙烯醇、聚二氟乙烯及含离子解离基团的聚合物。

[0065] 本发明使用的无机固体电解质的实例可提及的有锂的氮化物、卤化物及硫酸盐,例如 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 和 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 。

[0066] 锂盐是一种很容易溶于上述非水性电解质的物质,可包括例如 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、氯硼酸锂 (chloroborane lithium)、低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂 (lithium tetraphenyl borate) 及酰亚胺。这些材料之中,

特别优选 LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiN(C₂F₅SO₂)₂ 和 LiN(CF₃SO₂)₂。

[0067] 此外,为改善充电 / 放电特性和阻燃性,可向非水性电解质中加入例如吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、n- 甘醇二甲醚 (n-glyme)、六磷酰三胺 (hexaphosphoric triamide)、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料 (quinone imine dyes)、N-取代噁唑烷酮、N, N- 取代咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2- 甲氧基乙醇、三氯化铝等。如果需要,为提供不燃性,非水性电解质还可包括含卤素的溶剂,例如四氯化碳和三氟乙烯。

具体实施方式

[0068] 实施例

[0069] 现将参照以下实施例对本发明进行更详细的描述。这些实施例仅用于示例说明本发明而不应理解为限制本发明的范围和主旨。

[0070] [实施例 1]

[0071] 1-1. 阴极的制造

[0072] 将 94 重量% 的 LiMn₂O₄ 作为阴极活性材料、2.5 重量% 的 Super-P 作为传导性材料、1.5 重量% 的 PVdF 作为粘结剂及 2 重量% 的 苯甲酸铵加入 NMP(N- 甲基 -2- 吡咯烷酮) 溶剂中, 制成阴极混合物浆液。之后, 将生成的阴极浆液涂覆在铝箔上, 接着进行干燥和压制而制成阴极。

[0073] 1-2. 阳极的制造

[0074] 将 95 重量% 的人造石墨作为阳极活性材料、2 重量% 的 Super-P 作为传导性材料及 3 重量% 的 PVdF 作为粘结剂加入 NMP 中, 制成阳极混合物浆液。之后, 将生成的阳极浆液涂覆在铜箔上, 接着进行干燥和压制而制成阳极。

[0075] 1-3. 电池的组装

[0076] 将 1-1 的阴极和 1-2 的阳极顺序堆叠, 并在其中插入 CelgardTM 隔膜。然后, 将形成的电极组件固定在电池盒上, 并向其中注入 1MLiPF₆EC/EMC 电解质而制成锂二次电池。

[0077] [实施例 2]

[0078] 除加入 4 重量% 的 苯甲酸铵之外, 以与实施例 1 相同的方式制造二次电池。

[0079] [实施例 3]

[0080] 除加入 2 重量% 的 吡啶苯甲酸铵而非 苯甲酸铵之外, 以与实施例 1 相同的方式制造二次电池。

[0081] [实施例 4]

[0082] 除加入 4 重量% 的 吡啶苯甲酸铵而非 苯甲酸铵之外, 以与实施例 1 相同的方式制造二次电池。

[0083] [实施例 5]

[0084] 1-1. 阴极的制造

[0085] 将 94 重量% 的 LiMn₂O₄ 作为阴极活性材料、3.5 重量% 的 Super-P 作为传导性材料及 2.5 重量% 的 PVdF 作为粘结剂加入 NMP(N- 甲基 -2- 吡咯烷酮) 溶剂中, 制成阴极混合物浆液。之后, 将生成的阴极浆液涂覆在铝箔上, 接着进行干燥和压制而制成阴极。

[0086] 1-2. 阳极的制造

[0087] 将 95 重量%的人造石墨作为阳极活性材料、2 重量%的 Super-P 作为传导性材料及 3 重量%的 PVdF 作为粘结剂加入 NMP 中, 制成阳极混合物浆液。之后, 将生成的阳极浆液涂覆在铜箔上, 接着进行干燥和压制而制成阳极。

[0088] 1-3. 电池的组装

[0089] 将 2 重量%的苯甲酸铵涂覆在 CelgardTM 隔膜的表面。将 1-1 的阴极和 1-2 的阳极顺序堆叠, 并将该涂覆的隔膜置于其之间。然后, 将形成的电极组件固定在电池盒上, 并向其中注入 1M LiPF₆EC/EMC 电解质而制成锂二次电池。

[0090] [实施例 6]

[0091] 除将 3 重量%的吡啶苯甲酸铵涂覆在 CelgardTM 隔膜的表面之外, 以与实施例 5 相同的方式制造二次电池。

[0092] [对比例 1]

[0093] 除不添加苯甲酸铵之外, 以与实施例 1 相同的方式制造二次电池。

[0094] [实验例 1]

[0095] 将实施例 1-6 及比较例 1 制得的电池于 65℃存放 7 天, 并分别测量其剩余容量和恢复容量。所得结果如下表 1 所示。

[0096] <表 1>

[0097]

电池	初始容量 (mAh)	剩余容量 (mAh)	恢复容量 (mAh)	剩余率 (%)	恢复率 (%)
实施例 1	5.71	3.99	4.45	69.88	77.93
实施例 2	5.00	4.12	4.44	82.40	88.80
实施例 3	5.76	4.06	4.51	70.49	78.30
实施例 4	5.75	4.11	4.52	71.48	78.61
实施例 5	5.81	4.14	4.55	71.26	78.31
实施例 6	5.51	3.85	4.32	68.06	77.31
对比例 1	5.61	3.45	3.92	61.50	69.88

[0098] 从表 1 可见, 实验结果表明与对比例 1 的电池相比, 实施例 1-6 的电池在电池的剩余容量和恢复容量方面显示出约 10% 的改进。此外, 其他实验结果也证实, 就电池的剩余容量和恢复容量而言, 实施例 1-6 的电池与对比例 1 的电池之间的差异随其储存期而增大。

[0099] 工业实用性

[0100] 从以上描述可明显看出, 本发明的二次电池即使在经过高温储存之后, 在其剩余容量和恢复容量方面仍表现出改进, 并且表现出在低温和高温时电池的电力保持力方面的改进。

[0101] 尽管出于示例说明目的而公开了本发明的优选实施方案, 但本领域技术人员将意识到, 可进行多种变化、增加及替代而不偏离所附权利要求书所公开的本发明的范围和主旨。