(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113544880 B
(45)授权公告日 2024.09.24

(21)申请号 201980070826.6

(22)申请日 2019.10.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113544880 A

(43)申请公布日 2021.10.22

(30)优先权数据
10-2018-0128788 2018.10.26 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.04.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2019/013780 2019.10.18

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/085726 KO 2020.04.30

(73)专利权人 株式会社LG新能源
地址 韩国首尔

(72)发明人 朴燊智 安庆昊 韩俊赫 李哲行

(74)专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司 11006
专利代理师 徐金国

(51)Int.Cl.
H01M 4/139(2006.01)
H01M 4/1395(2006.01)
H01M 4/04(2006.01)
H01M 4/66(2006.01)
H01M 4/13(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)
C25D 9/02(2006.01)
C25D 9/04(2006.01)

(56)对比文件
KR 20170024862 A,2017.03.08
KR 20180020631 A,2018.02.28
CN 108063271 A,2018.05.22
US 6709789 B1,2004.03.23
US 4891281 A,1990.01.02
US 4869977 A,1989.09.26
US 2016254572 A1,2016.09.01

审查员 林娟

权利要求书2页 说明书17页

(54)发明名称

制备用于锂二次电池的电极的方法以及通过使用该方法制得的用于锂二次电池的电极

(57)摘要

本发明提供一种制备用于锂二次电池的电极的方法,所述方法包括:通过将电极集电器浸入用于形成第一电解质层的组合物中并施加电流来形成所述第一电解质层;和通过将其上形成有所述第一电解质层的电极集电器浸入用于形成第二电解质层的组合物中并施加电流来形成所述第二电解质层,其中所述用于形成第一电解质层的组合物和所述用于形成第二电解质层的组合物中的一者是用于形成有机电解质层的组合物,且另一者是用于形成无机电解质层的组合物,并且所述用于形成无机电解质层的组合物包括由式1表示的化合物。

CN 113544880 B

1.一种制备用于锂二次电池的正极的方法,所述方法包括:

通过将正极集电器浸入用于形成第一电解质层的组合物中并施加电流来形成所述第一电解质层;和

通过将其上形成有所述第一电解质层的正极集电器浸入用于形成第二电解质层的组合物中并施加电流来形成所述第二电解质层,

其中所述用于形成第一电解质层的组合物是用于形成无机电解质层的组合物,且所述用于形成第二电解质层的组合物是用于形成有机电解质层的组合物,并且

所述用于形成无机电解质层的组合物包括由式1表示的化合物:

[式1]

$MM'X_{n-m}(SO_2)$

M是选自由Li、Na、K、和Rb构成的群组中的金属元素,

M'是选自由Al、Ga、In、和Ti构成的群组中的金属元素,

X是选自由F、Cl、Br、和I构成的群组中的卤素元素,

n为1至6的整数,

m为1至10的整数,并且

所述第一电解质层包括无机化合物的还原反应物,且所述第二电解质层包括有机化合物的还原反应物。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述用于形成有机电解质层的组合物包括有机溶剂,

其中所述有机溶剂包括选自由卤素元素取代或未取代的碳酸酯基化合物、卤素元素取代或未取代的乙酸酯基化合物、卤素元素取代或未取代的乙二醇二甲醚基化合物、卤素元素取代或未取代的醚基化合物、和卤素元素取代或未取代的腈基化合物构成的群组中的至少一种化合物。

3.根据权利要求1所述的方法,其中所述用于形成有机电解质层的组合物包括锂盐。

4.根据权利要求1所述的方法,其中所述用于形成有机电解质层的组合物进一步包括添加剂,

其中所述添加剂包括选自由碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、丙烷磺内酯、丙烯磺内酯、二氟(草酸)磷酸锂、二氟(草酸)硼酸锂、四氟草酸磷酸锂、丁二腈、琥珀酸酐、硫酸亚乙酯、乙二醇双(丙腈)醚、四氟硼酸锂、氟代碳酸乙烯酯、和二氟磷酸锂构成的群组中的至少一种化合物。

5.根据权利要求1所述的方法,其中所述由式1表示的化合物包括选自由$LiAlCl_4$-3(SO_2)和$NaAlCl_4$-2(SO_2)构成的群组中的至少一种化合物。

6.根据权利要求1所述的方法,其中所述用于形成无机电解质层的组合物进一步包括无机离子液体。

7.一种用于锂二次电池的正极,所述正极包括正极集电器以及在所述正极集电器上的第一无机电解质层和第二有机电解质层,

其中所述第一无机电解质层是通过还原式1表示的化合物而形成的:

[式1]

$MM'X_{n-m}(SO_2)$

M是选自由Li、Na、K、和Rb构成的群组中的金属元素，

M'是选自由Al、Ga、In、和Ti构成的群组中的金属元素，

X是选自由F、Cl、Br、和I构成的群组中的卤素元素，

n为1至6的整数，

m为1至10的整数，并且

所述第一无机电解质层包括无机化合物的还原反应物，且所述第二有机电解质层包括有机化合物的还原反应物。

8.根据权利要求7所述的用于锂二次电池的正极，其中所述第二有机电解质层和所述第一无机电解质层混合并存在于一层中。

制备用于锂二次电池的电极的方法以及通过使用该方法制得的用于锂二次电池的电极

[0001] 技术领域

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求于2018年10月26日提交的韩国专利申请第2018-0128788号的优先权，将上述专利申请的公开内容通过引用并入本文。

技术领域

[0004] 本发明涉及一种制备用于锂二次电池的电极的方法以及通过使用该方法制得的用于锂二次电池的电极，且更具体地涉及一种制备用于锂二次电池的电极的方法以及通过使用该方法制得的用于锂二次电池的电极，该方法通过在电极集电器的表面上形成有机电解质层和无机电解质层两者而可以降低电极的界面电阻。

背景技术

[0005] 随着个人IT装置和计算机网络随着信息社会的发展而发展，与此同时社会整体对电能的依赖性增加，需要开发用于有效地存储和利用电能的技术。

[0006] 在为此目的开发的技术中，基于二次电池的技术是最适合各种应用的技术。由于二次电池可以被小型化以应用于个人IT装置并且可以被应用于电动车辆和电力存储装置，因此人们对二次电池产生了兴趣。在这些二次电池技术中，作为具有理论上最高能量密度的电池系统的锂二次电池备受关注，并且目前正被用于各种装置中。

[0007] 通常，由于负极的电势低于锂二次电池中使用的电解质的电势窗口(potential window)，因此在电池的激活或充/放电阶段中，电解质在负极上还原并分解。如此还原和分解的电解质的产物传输锂离子，但是形成能够抑制电解质的额外分解反应的固体电解质界面(Solid Electrolyte Interphase，SEI)。

[0008] 锂二次电池的局限性在于，在充放电或存储期间电极的界面电阻增加，并且容量减小。造成这一局限性的原因之一是电解质中所包括的盐的额外分解反应。

[0009] 例如，如果即使在锂二次电池运行时在负极上形成SEI之后，电解质中所包括的盐也引起额外反应，则仅SEI的一部分的厚度进一步增加，使得SEI的厚度可能不均匀。最初形成的SEI可能会由于电解质的额外反应而受到相当大的损坏。结果，电解质可能引起链分解反应并且可能引起负极的自放电。

[0010] 此外，如果SEI没有完全形成，则由于在SEI受损的同时不能抑制电解质溶液的额外分解反应并且同时增加界面电阻，所以可能会降低整个电池的电势并可能会降低电池的容量特性。特别是，由于当电池被过度充电时电解质溶液的额外分解反应可能更为活跃地发生，因此不仅可能发生上述局限性，而且由于界面电阻的增加而导致的电池中的发热和着火现象也可能成问题。

[0011] 近来，已经积极进行了将固体聚合物电解质和固体电解质应用于电池的研究以改善电池的安全性，其中，对于固体形式的电解质，局限性在于，与将液体或凝胶形式的电解

质应用于电池的情况相比,其受到界面电阻的影响更大。

[0012] 此外,近来,关于电解质组分,除了有机电解质之外,引入无机电解质的尝试有所增加,其中局限性在于,无机电解质也是更为受到界面电阻的影响。

[0013] 因此,可以设计一种预先在电极上形成稳定的有机-无机电解质层并通过将该电极引入电池中来抑制电解质层受损的方法。

[0014] 现有技术文献

[0015] 韩国专利申请待审公开第10-2016-0038735号

发明内容

[0016] 技术问题

[0017] 本发明的一个方面提供一种制备用于锂二次电池的电极的方法以及通过使用该方法制得的用于锂二次电池的电极,所述方法可以通过在电极集电器的表面上形成化学稳定和机械稳定的有机电解质层和无机电解质层来降低界面电阻并改善容量特性、寿命特性和高温稳定性。

[0018] 技术方案

[0019] 根据本发明的一个方面,提供一种制备用于锂二次电池的电极的方法,所述方法包括:通过将电极集电器浸入用于形成第一电解质层的组合物中并施加电流来形成所述第一电解质层;和通过将其上形成有所述第一电解质层的电极集电器浸入用于形成第二电解质层的组合物中并施加电流来形成所述第二电解质层,其中所述用于形成第一电解质层的组合物和所述用于形成第二电解质层的组合物中的一者是用于形成有机电解质层的组合物,且另一者是用于形成无机电解质层的组合物,并且所述用于形成无机电解质层的组合物包括由式1表示的化合物。

[0020] [式1]

[0021] $MM'X_{n-m}(SO_2)$

[0022] M是选自由Li、Na、K、和Rb构成的群组中的金属元素,

[0023] M'是选自由Al、Ga、In、和Ti构成的群组中的金属元素,

[0024] X是选自由F、Cl、Br、和I构成的群组中的卤素元素,

[0025] n为1至6的整数,并且m为1至10的整数。

[0026] 举例来说,用于形成第一电解质层的组合物可以是用于形成有机电解质层的组合物,并且用于形成第二电解质层的组合物可以是用于形成无机电解质层的组合物。

[0027] 作为另一示例,用于形成第一电解质层的组合物可以是用于形成无机电解质层的组合物,并且用于形成第二电解质层的组合物可以是用于形成有机电解质层的组合物。

[0028] 用于形成有机电解质层的组合物包括有机溶剂,其中所述有机溶剂可以包括选自由卤素元素取代或未取代的碳酸酯基化合物、卤素元素取代或未取代的乙酸酯基化合物、卤素元素取代或未取代的乙二醇二甲醚基化合物、卤素元素取代或未取代的醚基化合物、和卤素元素取代或未取代的腈基化合物构成的群组中的至少一种化合物。

[0029] 用于形成有机电解质层的组合物可以包括锂盐。

[0030] 此外,用于形成有机电解质层的组合物进一步包括添加剂,其中所述添加剂可以包括选自由碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、丙烷磺内酯、丙烯磺内酯、二氟(草酸)磷酸锂、

二氟(草酸)硼酸锂、四氟草酸磷酸锂、丁二腈、琥珀酸酐、硫酸亚乙酯、乙二醇双(丙腈)醚、四氟硼酸锂、氟代碳酸乙烯酯、和二氟磷酸锂构成的群组中的至少一种化合物。

[0031] 例如,由式1表示的化合物可以包括选自由$LiAlCl_4$-3(SO_2)和$NaAlCl_4$-2(SO_2)构成的群组中的至少一种化合物。

[0032] 在这种情况下,用于形成无机电解质层的组合物可以进一步包括无机离子液体。

[0033] 根据本发明的另一方面,提供一种用于锂二次电池的电极,所述电极包括电极集电器以及在所述电极集电器上的有机电解质层和无机电解质层,其中所述无机电解质层是通过还原式1表示的化合物而形成的。

[0034] 在这种情况下,有机电解质层和无机电解质层可以混合并存在于一层中。

[0035] 有益效果

[0036] 如果通过使用根据本发明的制备用于锂二次电池的电极的方法来制备电极,则由于在电极上已经形成了化学稳定和机械稳定的有机电解质层和无机电解质层二者,因此电池中的界面电阻较低,并且电池的高温稳定性和容量特性也优异。

具体实施方式

[0037] 在下文中,将更加详细地描述本发明。

[0038] 将理解的是,本说明书和权利要求书中使用的词语或术语不应被解释为在常用字典中限定的含义。将进一步理解的是,基于发明人可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,这些词语或术语应被解释为具有与本发明的技术构思和相关技术的背景下的含义相一致的含义。

[0039] 本说明书中使用的术语仅用于描述示例性实施方式,而无意于限制本发明。除非相反地指出,否则单数形式的术语可以包括复数形式。

[0040] 将进一步理解的是,本说明书中的术语“包括”、“包含”或“具有”具体说明了所述特征、数目、步骤、元素或其组合的存在,但不排除存在或添加一个或多个其他特征、数目、步骤、元素或其组合。

[0041] <制备用于锂二次电池的电极的方法>

[0042] 根据本发明的制备用于锂二次电池的电极的方法包括以下步骤:

[0043] (1)形成第一电解质层,和(2)形成第二电解质层。

[0044] 在下文中,将描述每个步骤。

[0045] (1)第一电解质层形成步骤

[0046] 首先,制备用于形成第一电解质层的组合物,其用于在电极集电器上形成第一电解质层。

[0047] 作为电极集电器,可以使用金属薄膜本身,或者可以使用在其上形成电极活性材料的基材。

[0048] 在金属薄膜中所用的金属可以包括选自由铜、镍、和锂或其组合构成的群组中的至少一种金属。

[0049] 金属薄膜可以具有单层结构或多层结构,并且,在金属薄膜是具有多层结构的金属薄膜的情况下,金属薄膜可以包括至少一个含锂的金属层。

[0050] 作为具体示例,在金属薄膜由选自由铜和镍构成的群组中的至少一种金属或其组

合构成的情况下,金属薄膜可以在其表面上进一步包括含锂的金属层。在这种情况下,作为进一步包括含锂的金属层的方法,可以不受限制地使用形成金属层的常规方法,例如,在金属薄膜上辊压、溅射或电镀锂金属。

[0051] 在如上所述使用进一步包括含锂的金属层的金属薄膜的情况下,当在电池充电期间通过第一电解质层引入锂离子(Li^+)以沉积(deposition)为锂金属时,与使用没有含锂的金属层的金属薄膜的情况相比,就表面能而言,锂离子可以更均匀地沉积。其原因在于,就表面能而言,锂离子沉积为颗粒(granular)或层(layer)的形式的、而不是针状(needle-like)的形状的锂金属。

[0052] 在将其上形成有电极活性材料的基材用作电极集电器的情况下,基材的厚度通常具有3μm至500μm的厚度。基材没有特别限制,只要其具有高导电性且不会在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、煅烧碳、或经碳、镍、钛、银或类似物之一表面处理过的铜或不锈钢、铝镉合金、或类似物。

[0053] 在待制备的用于锂二次电池的电极为正极的情况下,可以使用能够可逆地嵌入和脱嵌锂的化合物作为电极活性材料,并且电极活性材料具体地包括包含锂和至少一种诸如钴、锰、镍或铝之类的金属的锂复合金属氧化物。具体地,锂复合金属氧化物可包括:锂锰基氧化物(例如,$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$等);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,$LiNi_{1-Y1}Mn_{Y1}O_2$(其中$0<Y1<1$)、$LiMn_{2-Z1}Ni_{z1}O_4$(其中$0<Z1<2$)等);锂镍钴基氧化物(例如,$LiNi_{1-Y2}Co_{Y2}O_2$(其中$0<Y2<1$)等);锂锰钴基氧化物(例如,$LiCo_{1-Y3}Mn_{Y3}O_2$(其中$0<Y3<1$)、$LiMn_{2-Z2}Co_{z2}O_4$(其中$0<Z2<2$)等);锂镍锰钴基氧化物(例如,$Li(Ni_{p1}Co_{q1}Mn_{r1})O_2$(其中$0<p1<1$,$0<q1<1$,$0<r1<1$,且$p1+q1+r1=1$)或$Li(Ni_{p2}Co_{q2}Mn_{r2})O_4$(其中$0<p2<2$,$0<q2<2$,$0<r2<2$,且$p2+q2+r2=2$)等);或锂镍钴过渡金属(M)氧化物(例如,$Li(Ni_{p3}Co_{q3}Mn_{r3}M_{S1})O_2$(其中M选自由铝(Al)、铁(Fe)、钒(V)、铬(Cr)、钛(Ti)、钽(Ta)、镁(Mg)、和钼(Mo)构成的群组,且p3、q3、r3和s1是每个独立元素的原子分数,其中$0<p3<1$,$0<q3<1$,$0<r3<1$,$0<s1<1$,且$p3+q3+r3+s1=1$)等),并且可包括它们中的任意一种或它们中的两种或更多种的混合物。

[0054] 在待制备的用于锂二次电池的电极为负极的情况下,电极活性材料可以包括选自由以下各者构成的群组中的至少一种负极活性材料:天然石墨、人造石墨、碳质材料;含锂钛复合氧化物(LTO);金属(Me),诸如硅(Si)、锡(Sn)、锂(Li)、锌(Zn)、镁(Mg)、镉(Cd)、铈(Ce)、镍(Ni)或铁(Fe);由金属(Me)组成的合金;金属(Me)的氧化物;以及金属(Me)和碳的复合物。

[0055] 接下来,将描述用于形成第一电解质层的组合物。

[0056] 用于形成第一电解质层的组合物是用来形成第一电解质层,其中第一电解质层可以是有机电解质层或无机电解质层。在第一电解质层是有机电解质层的情况下,待描述的第二电解质层必须是无机电解质层,而在第一电解质层是无机电解质层的情况下,待描述的第二电解质层必须是有机电解质层。即,根据本发明制备的用于锂二次电池的电极包括有机电解质层和无机电解质层两者,但是顺序没有特别限制。

[0057] 例如,在先形成有机电解质层作为第一电解质层的情况下,有机电解质层组分可以更多地分布在工作电极的界面附近,而相比之下,在先形成无机电解质层作为第一电解质层的情况下,无机电解质层组分可以更多地分布在工作电极的界面附近。因此,取决于电

解质层的形成顺序,电解质层中以及电极界面附近所包括的有机/无机组分的分布可以不同。有机电解质层或无机电解质层的形成顺序可以根据锂二次电池的应用领域和相应地使用的锂二次电池的电解质的类型来设定。

[0058] 因此,用于形成第一电解质层的组合物可以是用于形成有机电解质层的组合物或用于形成无机电解质层的组合物。在下文中,将描述用于形成每个电解质层的组合物。

[0059] 用于形成有机电解质层的组合物通过还原反应形成有机电解质层,其中它还起到在电极之间传输离子的作用。

[0060] 用于形成有机电解质层的组合物可以包括有机溶剂。

[0061] 有机溶剂可以包括选自由卤素元素取代或未取代的碳酸酯基化合物、卤素元素取代或未取代的乙酸酯基化合物、卤素元素取代或未取代的乙二醇二甲醚基化合物、卤素元素取代或未取代的醚基化合物、和卤素元素取代或未取代的腈基化合物构成的群组中的至少一种化合物。卤素元素是选自由氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、和碘(I)构成的群组中的至少一种元素。

[0062] 在这种情况下,卤素元素取代或未取代的碳酸酯基化合物可以大致地分为环状碳酸酯基化合物或直链碳酸酯基化合物。

[0063] 环状碳酸酯基化合物的具体示例可以是选自由碳酸乙烯酯(ethylene carbonate,EC)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate,PC)、碳酸1,2-丁烯酯、碳酸2,3-丁烯酯、碳酸1,2-戊烯酯、碳酸2,3-戊烯酯、碳酸亚乙烯酯和氟代碳酸乙烯酯(fluoroethylene carbonate,FEC)构成的群组中的至少一种。

[0064] 此外,可以使用选自由碳酸二甲酯(dimethyl carbonate,DMC)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate,DEC)、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯和碳酸乙丙酯构成的群组中的至少一种作为直链碳酸酯化合物,但是本发明不限于此。

[0065] 卤素元素取代或未取代的乙酸酯基化合物也可以大致地分为环状乙酸酯基化合物或直链乙酸酯基化合物。

[0066] 环状乙酸酯基化合物的具体示例可以是选自由诸如γ-丁内酯、γ-戊内酯、γ-己内酯、σ-戊内酯和ε-己内酯之类的环状酯构成的群组中的任一种或者它们中的两种或更多种的混合物。

[0067] 此外,作为直链乙酸酯基化合物,可以使用选自由诸如乙酸甲酯、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之类的直链酯构成的群组中的任一种或者它们中的两种或更多种的混合物,但本发明不限于此。

[0068] 乙二醇二甲醚基化合物包括乙二醇二甲醚(glyme)和聚乙二醇二甲醚(polyglyme)化合物。作为具体示例,可以使用选自由二甲醚(CH_3OCH_3)、乙二醇二甲醚($CH_3OCH_2CH_2OCH_3$)、二乙二醇二甲醚($CH_3(OCH_2CH_2)_2OCH_3$)、二乙二醇二乙醚($C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OC_2H_5$)、三乙二醇二甲醚($CH_3(OCH_2CH_2)_3OCH_3$)、三乙二醇二乙醚($C_2H_5(OCH_2CH_2)_3OC_2H_5$)、和四乙二醇二甲醚($CH_3(OCH_2CH_2)_4OCH_3$)构成的群组中的任一种或者它们中的两种或更多种的混合物作为乙二醇二甲醚基化合物,但本发明不限于此。

[0069] 此外,可以使用选自由二甲醚、二乙醚、二丙醚、甲乙醚、甲丙醚、乙丙醚和2,2-双(三氟甲基)-1,3-二氧戊环构成的群组中的任一种或者它们中的两种或更多种的混合物作为卤素元素取代或未取代的醚基化合物,但本发明不限于此。

[0070] 作为腈基化合物,可以使用选自由乙腈、单腈、二腈和三腈构成的群组中的任一种或者它们中的两种或更多种的混合物,但本发明不限于此。

[0071] 本发明的用于形成有机电解质层的组合物可以包括锂盐。

[0072] 锂盐的浓度可以在通常可用的范围内适当地改变,但是可以以0.8M至3.0M例如1.0M至3.0M的浓度包括在用于形成有机电解质层的组合物中,以获得在电极表面上形成防腐蚀膜的最佳效果。在上述范围内包括锂盐的情况下,可以充分地供应锂离子以改善锂离子产率(Li^+转移数,Li^+transfer number)和锂离子的解离度。

[0073] 可以使用锂盐而没有特别限制,只要其为能够提供用于锂二次电池中的锂离子的化合物即可。例如,锂盐可以包括Li^+作为阳离子,并且使用选自由F^-、Cl^-、Br^-、I^-、NO_3^-、$N(CN)_2^-$、BF_4^-、ClO_4^-、AlO_4^-、$AlCl_4^-$、PF_6^-、SbF_6^-、AsF_6^-、$BF_2C_2O_4^-$、$BC_4O_8^-$、$(CF_3)_2PF_4^-$、$(CF_3)_3PF_3^-$、$(CF_3)_4PF_2^-$、$(CF_3)_5PF^-$、$(CF_3)_6P^-$、$CF_3SO_3^-$、$C_4F_9SO_3^-$、$CF_3CF_2SO_3^-$、$(CF_3SO_2)_2N^-$、$(FSO_2)_2N^-$、$CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$、$(CF_3SO_2)_2CH^-$、$CF_3(CF_2)_7SO_3^-$、$CF_3CO_2^-$、$CH_3CO_2^-$、SCN^-和$(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$构成的群组中的一种或者如果需要的话它们中的两种或更多种的混合物作为阴离子。

[0074] 本发明的用于形成有机电解质层的组合物可以进一步包括添加剂。作为添加剂的具体示例,可以使用选自由碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、丙烷磺内酯、丙烯磺内酯、二氟(草酸)磷酸锂、二氟(草酸)硼酸锂、四氟草酸磷酸锂、丁二腈、琥珀酸酐、硫酸亚乙酯、乙二醇双(丙腈)醚、四氟硼酸锂、氟代碳酸乙烯酯、和二氟磷酸锂构成的群组中的至少一种化合物作为添加剂。在将所列出的化合物一起用作添加剂的情况下,在电极上稳定的电解质层的形成反应可以更顺利地进行。

[0075] 接下来,用于形成无机电解质层的组合物可以包括由下式1表示的化合物。

[0076] [式1]

[0077] $MM'X_{n-}m(SO_2)$

[0078] M是选自由Li、Na、K、和Rb构成的群组中的金属元素,

[0079] M'是选自由Al、Ga、In、和Ti构成的群组中的金属元素,

[0080] X是选自由F、Cl、Br、和I构成的群组中的卤素元素,

[0081] n为1至6的整数,并且m为1至10的整数。

[0082] 更具体地,由式1表示的化合物可以包括选自由$LiAlCl_4$-3(SO_2)和$NaAlCl_4$-2(SO_2)构成的群组中的至少一种化合物。

[0083] 在这种情况下,用于形成无机电解质层的组合物可以进一步包括无机离子液体。

[0084] 具体地,无机离子液体可以包括选自由双(氟磺酰基)酰亚胺(bis(fluorosulfonyl)imide,以下简称为'FSI')、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide,以下简称为'TFSI')、双(五氟乙基磺酰基)酰亚胺(bis(pentafluoroethylsulfonyl)imide,以下简称为'PFSI')和六氟磷酸盐(hexafluorophosphate,以下简称为'PF_6')构成的群组中的至少一种阴离子。

[0085] 此外,无机离子液体可以包括选自由N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)铵(N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium,以下简称为'DEME')、N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓(N-ethyl-N-methylpyrrolidinium,以下简称为'P12')、N-甲基-N-丙基吡咯烷鎓(N-methyl-N-propylpyrrolidinium,以下简称为'P13')、N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓(N-butyl-N-methylpyrrolidinium,以下简称为'P14')、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓(1-ethyl-

2,3-dimethylimidazolium,以下简称为'C2dmim')、2,3-二甲基-1-丙基咪唑鎓(2,3-dimethyl-1-propylimidazolium,以下简称为'C3dmim')、1-丁基-3-甲基咪唑鎓(1-butyl-3-methylimidazolium,以下简称为'C4mim')、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓(1-butyl-2,3-dimethylimidazolium,以下简称为'C4dmim')、N-甲基-N-丙基哌啶鎓(N-methyl-N-propylpiperidinium,以下简称为'PP13')、N-丁基-N-甲基哌啶鎓(N-butyl-N-methylpiperidinium,以下简称为'PP14')、三乙基戊基鏻(triethylpentylphosphonium,以下简称为'P2225')、三乙基辛基鏻(triethyloctylphosphonium,以下简称为'P2228')构成的群组中的至少一种阳离子。

[0086] 具体地,无机离子液体可以包括选自由P12-FSI、P12-TFSI、P12-PFSI、P12-PF_6、P13-FSI、P13-TFSI、P13-PFSI、P13-PF_6、P14-FSI、P14-TFSI、P14-PFSI、P14-PF_6、C2dmim-FSI、C2dmim-TFSI、C2dmim-PFSI、C2dmim-PF_6、C3dmim-FSI、C3dmim-TFSI、C3dmim-PFSI、C3dmim-PF_6、C4mim-FSI、C4mim-TFSI、C4mim-PFSI、C4mim-PF_6、C4dmim-FSI、C4dmim-TFSI、C4dmim-PFSI、C4dmim-PF_6、PP13-FSI、PP13-TFSI、PP13-PFSI、PP13-PF_6、PP14-FSI、PP14-TFSI、PP14-PFSI、PP14-PF_6、P2225-FSI、P2225-TFSI、P2225-PFSI、P2225-PF_6、P2228-FSI、P2228-TFSI、P2228-PFSI和P2228-PF_6构成的群组中的至少一种。

[0087] 此外,可以使用无机聚合物离子液体作为无机离子液体。

[0088] 随后,在将电极集电器浸入用于形成第一电解质层的组合物中之后,施加电流以形成第一电解质层。

[0089] 在施加电流期间,在电极集电器界面处发生电化学氧化反应(oxidation,$A \rightarrow A^+ + e^-$),并且用于形成第一电解质层的组合物在电极集电器界面处发生还原反应(reduction,$B^+ + e^- \rightarrow B$)的同时形成第一电解质层。

[0090] 在这种情况下,施加电流的条件可以根据待制备的电极的类型或所使用的用于形成电解质层的组合物的成分而变化,并且电流条件不受限制。

[0091] 例如,可以施加电流以使得电压相对于开路电压(Open Circuit Voltage,OCV)在-1V至5.0V的范围内,特别是-0.2V至4.5V的范围内,且更特别是0V至1.5V的范围内。

[0092] 即使在以全电池的形式直接组装电极且随后对该全电池进行初始充电(化成(formation)阶段)而没有进行根据本发明的针对二次锂电池的电极的单独的电解质层形成处理步骤的情况下,可以通过锂二次电池的电解质在用于锂二次电池的电极上形成电解质层。

[0093] 然而,关于构成电解质层的组分,它们可以根据电解质组成而变化,其中,由于除了形成电解质层之外还必须考虑电池的其他性能,因此可能发生副反应,例如,在初始充电阶段中的电解质层的形成期间,锂二次电池的电解质的溶剂首先发生分解。存在如下局限性:由于副反应,在初始充电阶段中未稳定且均匀地形成电解质层。

[0094] 在用于锂二次电池的电极集电器的表面上没有稳定地形成电解质层的情况下,由于电解质层可能无法抑制电极/电解质之间的界面反应,并且也可能无法控制电解质/离子的流动,因此电解质层可在高温条件和/或过充电条件下容易崩塌。如果电解质层崩塌,则由于电解质层可能无法抑制电极/电解质界面反应,因此可能由于副反应而发生热量产生和热失控,因此,除了锂二次电池的寿命特性劣化之外,高温下的安全性也可会劣化。

[0095] 因此,在本发明中,通过使用已经在其上形成了电解质层的电极作为用于锂二次

电池的电极而解决了上述局限性。此外,在本发明中,还可以通过形成有机电解质层和无机电解质层两者来改善化学性能和机械性能。

[0096] 在电极集电器上形成第一电解质层之后,将电极集电器分离。在分离工序中,可以将电极集电器干燥,或者可以进一步执行用于去除杂质的洗涤工序,但是该工序不限于特定工序,并且可以没有限制地执行处理工序。

[0097] (2)第二电解质层形成步骤

[0098] 接下来,将描述形成第二电解质层的步骤。

[0099] 通常,考虑到有机化合物与无机化合物之间的溶解性,单独使用有机电解质或无机电解质作为锂二次电池的电解质。因此,存在如下局限性:在锂二次电池的形成阶段中所形成的电解质层形成为有机电解质层或无机电解质层。

[0100] 然而,即使在使用有机电解质的情况下,电解质层中也可以包括一部分无机电解质组分,例如LiF,其中,由于仅在使用无机电解质时可形成的无机化合物组分在使用有机电解质时可以不被包括在电解质层中,因此锂二次电池的化学稳定性和机械稳定性相对较低。在单独使用无机电解质的情况下,由于电池电阻高于使用有机电解质的情况,因此锂二次电池的可操作性可能较低。

[0101] 在本发明中,由于预先在用于锂二次电池的电极上形成的电解质层的成分同时包括有机化合物和无机化合物的还原反应物,因此即使在仅包括有机化合物作为锂二次电池的电解质的情况下,通过在电解质层中包括无机化合物的还原反应物,也可以进一步改善机械性能,而即使在仅包括无机化合物作为锂二次电池的电解质的情况下,通过在电解质层中包括有机化合物的还原反应物,也可以进一步改善离子电导率。

[0102] 因此,由于形成在电极界面上的电解质层成分同时包括有机化合物和无机化合物,因此即使在使用将任何一种电解质作为锂二次电池的电解质的情况下,也可以改善锂二次电池的化学稳定性和机械稳定性。

[0103] 在将用于形成有机电解质层的组合物用于形成第一电解质层的情况下,将用于形成无机电解质层的组合物用于形成第二电解质层。相反,在使用用于形成无机电解质层的组合物形成第一电解质层的情况下,使用用于形成有机电解质层的组合物形成第二电解质层。由于用于形成有机电解质层的组合物和用于形成无机电解质层的组合物的描述与上述相同,因此将省略其描述。

[0104] 此外,在用于形成第二电解质层的组合物是用于形成无机电解质层的组合物的情况下,施加电流的条件可以根据待制备的电极的类型或所使用的用于形成电解质层的组合物的成分而变化,并且电流条件不受限制,其中,例如,可以施加电流以使得电压相对于开路电压(Open Circuit Voltage,OCV)在-1V至5.0V的范围内,特别是-0.2V至4.5V的范围内,且更特别是0V至1.5V的范围内。

[0105] 在形成第二电解质层之后,将电极集电器分离。在分离工序中,可以将电极集电器干燥,或者可以进一步执行用于去除杂质的洗涤工序,但是该工序不限于特定工序,并且可以没有限制地执行处理工序。

[0106] <用于锂二次电池的电极>

[0107] 根据本发明的用于锂二次电池的电极包括电极集电器以及形成在该电极集电器上的有机电解质层和无机电解质层。

[0108] 在这种情况下,通过还原用于形成有机电解质层的组合物来形成有机电解质层,通过还原包括由下式1表示的化合物在内的用于形成无机电解质层的组合物来形成无机电解质层。例如,通过还原由下式1表示的化合物而形成的化合物包括LiCl、Li_2SO_4或Al_2O_3,但是该化合物不限于上述化合物。

[0109] 由于电极集电器、用于形成有机电解质层的组合物、用于形成无机电解质层的组合物以及还原工序的描述与上述相同,因此将省略其描述。

[0110] [式1]

[0111] $MM'X_{n-m}(SO_2)$

[0112] M是选自由Li、Na、K、和Rb构成的群组中的金属元素,

[0113] M'是选自由Al、Ga、In、和Ti构成的群组中的金属元素,

[0114] X是选自由F、Cl、Br、和I构成的群组中的卤素元素,

[0115] n为1至6的整数,并且m为1至10的整数。

[0116] 根据本发明的用于锂二次电池的电极可以是正极或负极,且可以同时用于正极和负极。

[0117] 有机电解质层和无机电解质层各自可以形成单独的层,或者有机电解质层和无机电解质层可以混合并存在于一层中。

[0118] 在有机电解质层和无机电解质层混合并存在于一层中的情况下,不能清楚地区分有机电解质层和无机电解质层,但是电解质层中基于电极集电器界面的组分分布可能存在差异。

[0119] 在下文中,将根据具体示例更详细地描述本发明。然而,仅给出以下实施例以举例说明本发明,并且本发明的范围不限于此。对于本领域技术人员将显而易见的是,在本发明的范围和技术精神内可以进行各种修改和变型,并且这些修改和变型落入本文包括的权利要求的范围内。

[0120] [实施例]

[0121] 实施例1.

[0122] 在制备锂金属薄膜作为对电极、锂金属薄膜作为参比电极、以及铜金属薄膜作为工作电极之后,将$LiPF_6$混合到氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)以0.5:2.5:7的体积比混合的溶剂中使其浓度为1M(10g),然后将1重量%的碳酸亚乙烯酯作为添加剂加入到该混合物中,从而制备用于形成有机电解质层的组合物。

[0123] 在将对电极、参比电极和工作电极依次布置且随后将其浸入该用于形成有机电解质层的组合物中之后,通过施加电流使得电压相对于开路电压(Open Circuit Voltage,OCV)为0.2V来形成有机电解质层。

[0124] 然后,在将其上形成有有机电解质层的工作电极分离之后,制备其上形成有有机电解质层的铜金属薄膜作为工作电极,制备锂金属薄膜作为对电极,制备锂金属薄膜作为参比电极,并随后制备10g $LiAlCl_4$-3(SO_2)溶液作为用于形成无机电解质层的组合物。

[0125] 在将对电极、参比电极和工作电极依次布置且随后将其浸入该用于形成无机电解质层的组合物中之后,通过施加电流使得电压相对于开路电压(Open Circuit Voltage,OCV)为0.2V来形成无机电解质层。之后,将工作电极分离,然后干燥,从而制备锂二次电池的负极。

[0126] 实施例2.

[0127] 以与实施例1中相同的方式制备锂二次电池的负极,不同之处在于当形成有机电解质层和无机电解质层时,使用其上沉积有锂金属的铜金属薄膜作为工作电极,且施加电流使得电压相对于开路电压(Open Circuit Voltage,OCV)为0.2V。

[0128] 实施例3.

[0129] 以与实施例1中相同的方式制备锂二次电池的负极,不同之处在于使用石墨电极作为工作电极。

[0130] 实施例4.

[0131] 以与实施例1中相同的方式制备锂二次电池的负极,不同之处在于使用氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和2,2-双(三氟甲基)-1,3-二氧戊环(TFDOL)以0.5:2.5:6:1的体积比混合的溶剂作为用于形成有机电解质层的组合物的溶剂。

[0132] 实施例5.

[0133] 以与实施例1中相同的方式制备锂二次电池的负极,不同之处在于使用1重量%的碳酸亚乙烯酯(VC)、0.5重量%的二氟(草酸)磷酸锂(LiDFOP)和1重量%的1,3-丙烯磺内酯(PRS)作为用于形成有机电解质层的组合物的添加剂。

[0134] 实施例6.

[0135] 以与实施例1中相同的方式制备锂二次电池的负极,不同之处在于进一步将30重量%的(N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓)-FSI((N-butyl-N-methylpyrrolidinium)-FSI,P14-FSI)作为无机离子液体加入用于形成无机电解质层的组合物中。

[0136] 实施例7.

[0137] 以与实施例1中相同的方式制备锂二次电池的负极,不同之处在于,在形成有机电解质层时,施加电流使得电压相对于开路电压(Open Circuit Voltage,OCV)为0V。

[0138] 实施例8.

[0139] 以与实施例1中相同的方式制备锂二次电池的负极,不同之处在于,在形成无机电解质层时,施加电流使得电压相对于开路电压(Open Circuit Voltage,OCV)为0V。

[0140] 实施例9.

[0141] 在制备锂金属薄膜作为对电极、锂金属薄膜作为参比电极、以及铜金属薄膜作为工作电极之后,加入10g $LiAlCl_4$-3(SO_2)溶液,从而制备用于形成无机电解质层的组合物

[0142] 在将对电极、参比电极和工作电极依次布置且随后将其浸入该用于形成无机电解质层的组合物中之后,通过施加电流使得电压相对于开路电压(Open Circuit Voltage,OCV)为0.2V来形成无机电解质层。随后,将其上形成有无机电解质层的工作电极分离并干燥。

[0143] 然后,在制备其上形成有无机电解质层的铜金属薄膜作为工作电极、制备锂金属薄膜作为对电极、以及制备锂金属薄膜作为参比电极之后,将$LiPF_6$混合到氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)以0.5:2.5:7的体积比混合的溶剂中使其浓度为1M(10g),然后将1重量%的碳酸亚乙烯酯作为添加剂加入到该混合物中,从而制备用于形成有机电解质层的组合物。

[0144] 在将对电极、参比电极和工作电极依次布置且随后将其浸入该用于形成有机电解质层的组合物中之后,通过施加电流使得电压相对于开路电压(Open Circuit Voltage,

OCV)为0.2V来形成有机电解质层。之后,将工作电极分离,然后干燥,从而制备锂二次电池的负极。

[0145] 实施例10.

[0146] 以与实施例9中相同的方式制备锂二次电池的负极,不同之处在于当形成有机电解质层和无机电解质层时,使用其上沉积有锂金属的铜金属薄膜作为工作电极,且施加电流使得电压相对于开路电压(Open Circuit Voltage,OCV)为-0.2V。

[0147] 实施例11.

[0148] 以与实施例9中相同的方式制备锂二次电池的负极,不同之处在于将双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI)混合在二甲醚(DME)中,使其浓度为3M(10g),然后将1重量%的碳酸亚乙烯酯(VC)作为添加剂加入至该混合物中,从而制备用于形成有机电解质层的组合物。

[0149] 实施例12.

[0150] 以与实施例9中相同的方式制备锂二次电池的负极,不同之处在于使用1重量%的碳酸亚乙烯酯(VC)、0.5重量%的二氟(草酸)磷酸锂(LiDFOP)和1重量%的LiBr作为用于形成有机电解质层的组合物的添加剂。

[0151] 实施例13.

[0152] 以与实施例9中相同的方式制备锂二次电池的负极,不同之处在于进一步将20重量%的(1-丁基-3-甲基咪唑鎓)-FSI((1-butyl-3-methylimidazolium)-FSI,C4mim-FSI)作为无机离子液体加入用于形成无机电解质层的组合物中。

[0153] 实施例14.

[0154] 以与实施例9中相同的方式制备锂二次电池的负极,不同之处在于,在形成无机电解质层时,施加电流使得电压相对于开路电压(Open Circuit Voltage,OCV)为-0.2V。

[0155] 实施例15.

[0156] 以与实施例9中相同的方式制备锂二次电池的负极,不同之处在于,在形成有机电解质层时,施加电流使得电压相对于开路电压(Open Circuit Voltage,OCV)为-0.2V。

[0157] 实施例16.

[0158] 将正极活性材料($(Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$,NCM811)、导电剂(束状碳纳米管)和粘合剂(聚偏二氟乙烯(PVDF))以97.7:0.3:2的重量比混合在作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,以制备正极活性材料浆料。用该正极活性材料浆料涂布20μm厚的铝薄膜、干燥并辊压(roll press),从而制备正极集电器。

[0159] 之后,在制备锂金属薄膜作为对电极、锂金属薄膜作为参比电极、以及铜金属薄膜作为工作电极之后,将$LiPF_6$混合到氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)以0.5:2.5:7的体积比混合的溶剂中使其浓度为1M(10g),然后将1重量%的碳酸亚乙烯酯作为添加剂加入到该混合物中,从而制备用于形成有机电解质层的组合物。

[0160] 在将对电极、参比电极和工作电极依次布置且随后将其浸入该用于形成有机电解质层的组合物中之后,通过施加电流使得电压相对于开路电压(Open Circuit Voltage,OCV)为4.25V来形成有机电解质层。

[0161] 然后,在将其上形成有有机电解质层的工作电极分离之后,制备其上形成有有机电解质层的铜金属薄膜作为工作电极,制备锂金属薄膜作为对电极,制备锂金属薄膜作为参比电极,并随后制备10g $LiAlCl_4$-3(SO_2)溶液作为用于形成无机电解质层的组合物。

[0162] 在将对电极、参比电极和工作电极依次布置且随后将其浸入该用于形成无机电解质层的组合物中之后,通过施加电流使得电压相对于开路电压(Open Circuit Voltage,OCV)为4.25V来形成无机电解质层。之后,将工作电极分离、然后干燥,从而制备锂二次电池的正极。

[0163] [比较例]

[0164] 比较例1.

[0165] 制备铜金属薄膜(厚度:20μm)作为锂二次电池的负极。

[0166] 比较例2.

[0167] 制备其表面上沉积有锂金属的铜金属薄膜(厚度:20μm)作为锂二次电池的负极。

[0168] 比较例3.

[0169] 制备硅(Si)电极作为锂二次电池的负极。

[0170] 比较例4.

[0171] 制备石墨(Graphite)电极作为锂二次电池的负极。

[0172] 比较例5.

[0173] 在制备锂金属薄膜作为对电极、锂金属薄膜作为参比电极、以及铜金属薄膜作为工作电极之后,将$LiPF_6$混合到氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)以0.5:2.5:7的体积比混合的溶剂中使其浓度为1M(10g),然后将1重量%的碳酸亚乙烯酯作为添加剂加入到该混合物中,从而制备用于形成有机电解质层的组合物。

[0174] 在将对电极、参比电极和工作电极依次布置且随后将其浸入该用于形成有机电解质层的组合物中之后,通过施加电流使得电压相对于开路电压(Open Circuit Voltage,OCV)为0.2V来形成有机电解质层。

[0175] 然后,将其上形成有有机电解质层的工作电极分离,从而制备其上仅形成有有机电解质层的锂二次电池的负极。

[0176] 比较例6.

[0177] 在制备锂金属薄膜作为对电极、锂金属薄膜作为参比电极、以及铜金属薄膜作为工作电极之后,制备10g $LiAlCl_4$-3(SO_2)溶液作为用于形成无机电解质层的组合物

[0178] 在将对电极、参比电极和工作电极依次布置且随后将其浸入该用于形成无机电解质层的组合物中之后,通过施加电流使得电压相对于开路电压(Open Circuit Voltage,OCV)为0.2V来形成无机电解质层。随后,将其上形成有无机电解质层的工作电极分离并干燥,从而制备其上仅形成有无机电解质层的锂二次电池的负极。

[0179] 比较例7.

[0180] 将正极活性材料(($Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$),NCM811)、导电剂(束状碳纳米管)和粘合剂(聚偏二氟乙烯(PVDF))以97.7:0.3:2的重量比混合在作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,以制备正极活性材料浆料。用该正极活性材料浆料涂布20μm厚的铝薄膜、干燥并辊压(roll press),从而制备正极集电器。制备该正极集电器作为锂二次电池的正极。

[0181] [锂二次电池制备]

[0182] (1)根据实施例1至15和比较例1至6的锂二次电池制备

[0183] 将94重量%的作为正极活性材料的4.2V级$LiCoO_2$化合物、4重量%的作为导电剂的炭黑、和2重量%的作为粘合剂组分的PVDF加入到作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),

以制备正极活性材料浆料。用该正极活性材料浆料涂布20μm厚的铝(Al)薄膜的表面至厚度为10μm,然后干燥,从而制备其上形成有正极活性材料层的锂二次电池的正极。

[0184] 将$LiPF_6$加入到作为锂二次电池的电解质的氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)以5:25:70的体积比混合的电解质溶液中使其浓度为1M,然后加入基于电解质溶液的总重量的1重量%的量的碳酸亚乙烯酯(VEC)作为添加剂。

[0185] 制备聚乙烯(PE)片作为隔板。在通过依次堆叠上述制得的正极、隔板以及根据实施例1至16和比较例1至6制得的每个负极来制备电极组件之后,将电极组件容纳在袋型电池壳体中,然后将锂二次电池的电解质注入其中,从而制备根据各实施例和比较例的4.2V级锂二次电池(Full cell,全电池)。

[0186] (2)根据实施例16和比较例7的锂二次电池制备

[0187] 将以重量比97:0.5:2.5混合负极活性材料(石墨)、导电剂(炭黑)和粘合剂(聚偏二氟乙烯(PVDF))混合的混合物加入到作为溶剂的蒸馏水中,以制备负极活性材料浆料。用该负极活性材料浆料涂布10μm厚的负极集电器(Cu薄膜)、干燥并辊压(roll press),从而制备负极。

[0188] 将$LiPF_6$加入到作为锂二次电池的电解质的氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)以5:25:70的体积比混合的电解质溶液中使其浓度为1M,然后加入基于电解质溶液的总重量的1重量%的量的碳酸亚乙烯酯(VEC)作为添加剂。

[0189] 制备聚乙烯(PE)片作为隔板。在通过依次堆叠上述制得的负极、隔板以及根据实施例16和比较例7制得的每个正极来制备电极组件之后,将电极组件容纳在袋型电池壳体中,然后将锂二次电池的电解质注入其中,从而制备根据实施例16和比较例7的每一者的4.2V级锂二次电池(Full cell,全电池)。

[0190] [试验例]

[0191] 试验例1:界面电阻测量试验

[0192] 将在实施例1至15中制得的锂二次电池和根据比较例1至6制得的锂二次电池在200mA的电流(0.1C速率)下化成(formation)并在约25℃下老化(aging)2天之后,执行脱气(degassing)工序。

[0193] 然后,在分级(grading)之前,使用Biologic VMP3仪器(1 MHz～100 μHz范围,25℃条件)测量界面电阻。在这种情况下,将实施例1的测得的界面电阻定义为参考界面电阻,并且将相对于该参考界面电阻的每个界面电阻进行比较的结果示于下表1中。

[0194] [表1]

[0195]

	界面电阻比 (%, 基于实施例 1)
实施例 1	100
实施例 2	80
实施例 3	42
实施例 4	81
实施例 5	85
实施例 6	109
实施例 7	101
实施例 8	102
实施例 9	100
实施例 10	80

[0196]

实施例 11	75
实施例 12	83
实施例 13	112
实施例 14	100
实施例 15	100
比较例 1	200
比较例 2	160
比较例 3	250
比较例 4	150
比较例 5	138
比较例 6	146

[0197] 参考表1,可以确认,根据各实施例制得的锂二次电池的界面电阻比低于根据各比较例制得的锂二次电池的界面电阻比。

[0198] 试验例2:锂二次电池的容量评估

[0199] 将在实施例1至16中制得的锂二次电池和根据比较例1至7制得的锂二次电池在200mA的电流(0.1C速率)下化成并在约25℃下老化2天之后,执行脱气工序。

[0200] 然后,在室温(25℃)和高温(45℃)的条件下对实施例1至16中制得的锂二次电池和根据比较例1至7制得的锂二次电池以400mA(0.2C,0.05C截止)的恒流/恒压(CC/CV)充电至4.2V并以1000mA(0.5C)的CC放电至3V,以测量容量,将实施例1的测得的容量定义为参考容量,并且将相对于该参考容量的每个容量进行比较的数值示于下表2中。

[0201] [表2]

[0202]

	容量比 (%, 基于实施例 1)	
	室温 (25°C)	高温(45°C)
实施例 1	100	100
实施例 2	105	110

[0203]

实施例 3	102	103
实施例 4	101	102
实施例 5	100	100
实施例 6	98	99
实施例 7	100	100
实施例 8	100	100
实施例 9	100	100
实施例 10	103	108
实施例 11	101	97
实施例 12	99	102
实施例 13	95	97
实施例 14	100	100
实施例 15	100	100
实施例 16	97	99
比较例 1	76	55
比较例 2	48	24
比较例 3	52	21
比较例 4	63	60
比较例 5	81	62
比较例 6	78	65
比较例 7	94	92

[0204] 参考表2,可以确认,在室温(25℃)和高温(45℃)的条件下,根据各实施例制得的锂二次电池的容量比均高于根据各比较例制得的锂二次电池的容量比。

[0205] 试验例3:电池高温循环(寿命)测量试验

[0206] 将在实施例1至16中制得的锂二次电池和比较例1至7中制得的锂二次电池在200mA的电流(0.1C速率)下化成并在约25℃下老化2天之后,执行脱气工序。

[0207] 然后,将以400mA(0.2C,0.05C截止)的恒流/恒压(CC/CV)充电至4.2V和以1000mA(0.5C)的CC放电至3V设为一个循环,并在高温(45℃)下执行50个循环。之后,使用第50次放

电容量和第1初始容量(进行了第1次充放电的状态下的放电容量)来计算容量保持率,其结果示于表3。

[0208] [表3]

[0209]

	50个循环后的容量保持率 (%, 高温 (45°C))
实施例 1	91
实施例 2	93
实施例 3	93
实施例 4	95
实施例 5	96
实施例 6	90
实施例 7	91
实施例 8	91
实施例 9	92
实施例 10	93
实施例 11	97
实施例 12	95
实施例 13	87
实施例 14	91
实施例 15	91
实施例 16	95
比较例 1	0.2
比较例 2	5
比较例 3	0.5
比较例 4	7
比较例 5	62

[0210]

比较例 6	38
比较例 7	72

[0211] 参考表3,可以确认,根据各实施例制得的锂二次电池在高温(45℃)下的容量保持率均高于根据各比较例制得的锂二次电池在高温(45℃)下的容量保持率。

[0212] 试验例4:高温安全性评估(HOT箱试验)

[0213] 在将实施例1至16和比较例1至7中制得的每个锂二次电池完全充电至100%的荷

电状态(State of Charge,SOC)之后,进行使每个锂二次电池在150℃下放置4小时的试验,以确认是否发生了着火以及开始着火的时间。其结果示于下表4中。

[0214] [表4]

[0215]

	是否发生了着火	着火开始时间 (分钟)
实施例 1	×	-
实施例 2	×	-
实施例 3	×	-
实施例 4	×	-
实施例 5	×	-
实施例 6	×	-
实施例 7	×	-
实施例 8	×	-
实施例 9	×	-
实施例 10	×	-
实施例 11	O	200
实施例 12	×	-
实施例 13	×	-
实施例 14	×	-
实施例 15	×	-

[0216]

实施例 16	×	-
比较例 1	O	20
比较例 2	O	30
比较例 3	O	30
比较例 4	O	45
比较例 5	O	75
比较例 6	O	150
比较例 7	O	120

[0217] 参考表4,可以确认,除了实施例11之外,根据各实施例制得的锂二次电池都没有着火,但是根据各比较例制得的锂二次电池全都着火了。关于实施例11,发生了着火,但是可以确认,着火开始时间晚于各比较例的着火开始时间。