



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101960651 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 08

(21) 申请号 200980106371. 5

(22) 申请日 2009. 02. 24

(30) 优先权数据

10-2008-0016734 2008. 02. 25 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 08. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2009/000867 2009. 02. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/107964 EN 2009. 09. 03

(73) 专利权人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 裴允玟 李汉浩 闵进赫 李恩周

郑钟锡

(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 王媛 钟守期

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1389940 A, 2003. 01. 08, 说明书摘要, 实施例, 权利要求 1、11.

CN 1610167 A, 2005. 04. 27, 说明书摘要, 权利要求 1、8.

KR 2001-0086972 A, 2001. 09. 15, 全文.

审查员 张馨芳

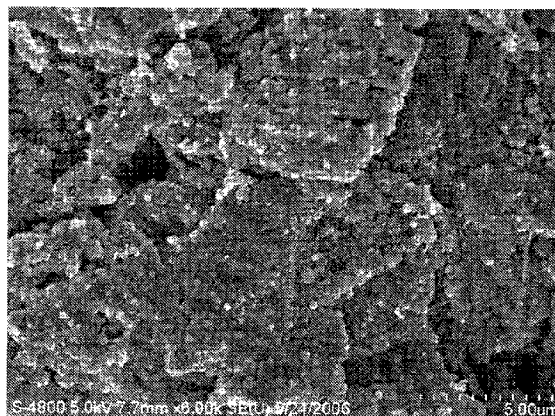
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

包覆有氟化锂化合物的阳极、用于制备所述阳极的方法以及含有所述阳极的锂二次电池

(57) 摘要

一种锂离子二次电池的阳极, 包括阳极以及以基于 LiF 的颗粒在阳极表面上形成的基于 LiF 的包覆层。所述基于 LiF 的包覆层厚度为 0. 05 至 1 μm 。所述阳极使得通过在电池充 / 放电过程中 LiPF₆ 副反应产生的基于 LiF 的包覆层可以相对均匀地形成在阳极表面, 从而延长了锂离子二次电池的生命周期。



1. 一种制备锂离子二次电池的阳极的方法,包括:

(S1) 通过将阳极浸入电解质溶液而形成三电极电池或二电极电池,所述电解质溶液是通过将 LiPF_6 溶于基于碳酸酯的有机溶剂而获得;和

(S2) 通过向所述电池施加电压或电流而在所述阳极表面上用基于 LiF 的颗粒形成包覆层,

其中上述过程是在潮湿环境下进行的。

2. 权利要求 1 的制备锂离子二次电池阳极的方法,其中所述基于碳酸酯的有机溶剂为选自以下的任一种:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丁酯和氟化碳酸乙烯酯,或者它们的混合物。

3. 权利要求 1 的制备锂离子二次电池阳极的方法,其中所述步骤(S2)中以基于 LiF 的颗粒形成的包覆层的厚度为 0.05 至 $1\ \mu\text{m}$ 。

4. 权利要求 1 的制备锂离子二次电池阳极的方法,其中在所述步骤(S2)中,当锂金属被用作对电极时,施加于所述三电极电池或二电极电池的电压为 0.1 至 3V 。

5. 权利要求 1 的制备锂离子二次电池阳极的方法,其中所述潮湿环境是通过包含按重量计 50 至 2000ppm 的水分形成的。

包覆有氟化锂化合物的阳极、用于制备所述阳极的方法以及含有所述阳极的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子二次电池的阳极及其制备方法。更具体地说,本发明涉及这样一种锂离子二次电池的阳极及其制备方法,所述阳极具有分隔包覆层以长期提高电池寿命。

背景技术

[0002] 近来,随着信息通讯产业的发展,电子设备变得更小、更轻、更薄和更便携。在这种潮流下,对用作这类电子设备电源的高能量密度电池的需求增加。锂离子二次电池为其中一种最令人满意的电池,并且人们正在积极地对其进行大量改进研究。

[0003] 锂离子二次电池包括阴极、阳极、电解质和隔膜,所述电解质和隔膜在阴极与阳极之间提供了锂离子通路。当锂离子嵌入阴极和阳极或者从其上脱嵌时,会发生氧化和还原反应以生成电能。早期阶段的锂离子二次电池,使用具有高能量密度的锂金属作为阳极,并且使用液体溶剂作为电解质。然而,这种早期的锂离子二次电池由于树枝状结晶而显示出差的生命周期。为解决这一问题,开发了这样的锂离子二次电池,其中使用能够吸收大量锂离子的碳材料代替锂金属作为阳极,并且电解质由有机液体或固体聚合物构成。

[0004] 然而,随着对使用碳材料作为阳极的锂离子二次电池反复充电和放电,由于用作电解质的 LiPF_6 的副反应而产生的 LiF 会不规则地形成于阳极表面之上,这劣化了电池的性能并且最终缩短了电池的生命周期。

[0005] 注册号为 0433822 的韩国专利以及流水号为 2000-012026 的日本专利公开文本公开了一种用金属或金属氧化物涂覆阳极表面的技术,注册号为 0324623 的韩国专利公开了一种在阳极表面上形成多孔金属薄膜的技术。然而,所有这些技术均未成功地解决在阳极表面上不规则地形成 LiF 的问题。

发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 本发明旨在解决现有技术中的问题,因此本发明的一个目标是提供这样一种锂离子二次电池的阳极,其使得 LiF 可以相对规则地形成于阳极表面之上;一种用于制备所述阳极的方法;以及一种含有所述阳极的锂离子二次电池。

[0008] 技术方案

[0009] 为了实现上述目标,本发明提供了一种锂离子二次电池的阳极,其包括阳极;和以基于 LiF 的颗粒在所述阳极表面上形成的基于 LiF 的包覆层。本发明的阳极使得通过在电池充/放电过程中 LiPF_6 副反应产生的基于 LiF 的包覆层可以相对均匀地形成于阳极表面,从而延长了锂离子二次电池的生命周期,尽管会在某种程度上劣化初始性能。

[0010] 在本发明的锂离子二次电池阳极中,所述基于 LiF 的包覆层的厚度优选地为 0.05 至 $1\ \mu\text{m}$ 。

[0011] 在本发明的另一方面中,还提供了一种用于制备锂离子二次电池阳极的方法,其包括(S1)通过将阳极浸入电解质溶液而形成三电极电池或二电极电池,所述电解质溶液是通过将 LiPF_6 溶于基于碳酸酯的有机溶剂而获得;和(S2)通过向所述电池施加电压或电流而在所述阳极表面上用基于 LiF 的颗粒形成包覆层,其中上述过程是在潮湿环境下进行的。

[0012] 有益效果

[0013] 所述锂离子二次电池的阳极——具有如上所述的基于 LiF 的包覆层——使得在初始阶段 LiF 层可以相对均匀地形成于阳极表面之上,从而抑制了电池的高温衰减,但是该电池的初始容量在某种程度上可能会劣化。

附图说明

[0014] 图 1 为示出了根据本发明实施例 1 制备的阳极表面的 SEM 照片(6000 倍)。

[0015] 图 2 为示出了根据本发明实施例 1 制备的阳极表面的 SEM 照片(10,000 倍)。

[0016] 图 3 为示出了根据比较实施例 1 制备的阳极表面的 SEM 照片(6000 倍)。

[0017] 图 4 为示出了根据本发明实施例 1 制备的阳极的 XPS 分析结果的照片。

[0018] 图 5 为示出了根据比较实施例 1 制备的阳极的 XPS 分析结果的照片。

[0019] 图 6 为示出了根据本发明实施例 2 以及比较实施例 2 制备的纽扣电池的 c - 速率特征分析结果的图。

具体实施方式

[0020] 下文中,将参照附图更加详细地描述锂离子二次电池的阳极,涂覆有一层 LiF 层。在进行描述之前,应理解本说明书及所附权利要求中使用的术语不应被理解为限于通用含义和字典含义,而是应基于与本发明的技术方面相对应的含义和概念来理解,其原则基础是本发明的发明人被允许为进行最佳解释而对术语进行适当地定义。

[0021] 本发明的锂离子二次电池的阳极包括阳极、以及以基于 LiF 的颗粒在所述阳极表面上形成的基于 LiF 的包覆层。如果对锂离子二次电池进行反复充电和放电,则由于电解质溶液中电解质 LiPF_6 的副反应而会在阳极表面上形成 LiF ,这劣化了电池的性能。此外,由于副反应产生的 LiF 的形成不规则,从而加速了电池性能的劣化。如果如上文所述预先在阳极表面上提供一层基于 LiF 的涂层,那么尽管在某种程度上电池的初始性能有劣化,但在电池充电/放电过程中由于 LiPF_6 副反应产生的 LiF 的形成相对规则,从而减慢了电池的性能衰减。如果电池的性能衰减减慢,那么电池的性能将可以维持一个相对较长的时期,并且可能会延长电池的生命周期。

[0022] 上文所述基于 LiF 的包覆层厚度优选地为 0.05 至 $1\ \mu\text{m}$ 。当所述包覆层厚度为 $0.05\ \mu\text{m}$ 或更厚时,其可能会变得均匀。在上述厚度范围内也可获得最适合的初始电池电阻。

[0023] 在本发明的锂离子二次电池阳极中,所述阳极可能采用任何通常用于锂离子二次电池的阳极而没有任何特别限制。例如,所述阳极可通过以下方法来制备:使用阳极活性材料组合物在集电器上形成一层阳极活性材料层,所述阳极活性材料组合物包含阳极活性材料、粘合剂、导电材料和溶剂。

[0024] 此时,所述阳极集电器典型地采用由铜、金、镍、铜合金或其结合物制成的箔的形式。所述阳极活性材料层可通过以下方式形成:用阳极活性材料组合物直接涂覆于集电器;或者将阳极活性材料组合物涂布到单独的载体上,然后将其干燥以使得可以将从所述载体上分离的薄膜层叠到集电器上。本文中,所述载体可采用任何能够支撑所述活性材料层的成分。例如所述载体可为 Mylar 薄膜或者 PET (聚对苯二甲酸乙二酯) 薄膜。

[0025] 所述阳极活性材料、粘合剂、导电材料和溶剂可采用任何通常用于制备锂二次电池的阳极活性材料、粘合剂、导电材料和溶剂。例如,所述阳极活性材料可典型地采用吸留锂的材料,例如锂金属或其合金,或者碳材料。其中,所述碳材料可以为低结晶度碳或者高结晶度碳。所述低结晶度碳可典型地为软碳或硬碳。所述高结晶度碳可以典型地为高温固化碳,如天然石墨、Kish 石墨、热解碳、基于中间相沥青的碳纤维、中位碳微珠(meso-carbon microbead)、中间相沥青,以及石油或焦油沥青衍生的焦炭。

[0026] 所述粘合剂可使用以下物质的任一种:偏氟乙烯-六氟丙烯-共聚物(PVDF-共-HFP)、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、或者它们的混合物。所述导电材料可典型地使用炭黑或乙炔黑,并且所述溶剂可典型地使用丙酮或 N-甲基吡咯烷酮。

[0027] 下文中,详细解释了一种用于制备本发明的锂离子二次电池阳极的方法,所述阳极具有一层形成于其上的基于 LiF 的颗粒层。

[0028] 首先,将上述阳极浸入基于碳酸酯的其中溶有 LiPF_6 的有机溶剂中,从而形成三电极电池或二电极电池(S1)。

[0029] 本文中,所述基于碳酸酯的有机溶剂可采用任何适用于锂离子二次电池的此类物质。例如,所述基于碳酸酯的有机溶剂可使用至少一种选自以下的物质:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丁酯和氟化碳酸乙烯酯。

[0030] 特别地,在上述基于碳酸酯的有机溶剂中,优选环状碳酸酯如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯,因为它们为具有良好介电常数的高粘性有机溶剂,其可容易地解离电解质中的锂盐。如果将低粘性、低介电的直链碳酸酯(如碳酸二甲酯和碳酸二乙酯)和所述环状碳酸酯以适合的比例混合,可以制备具有高导电性的电解质溶液,这是更符合需要的。

[0031] 接下来,通过将电压或电流施加于电池上来在所述阳极表面上形成一层具有基于 LiF 的颗粒的包覆层(S2)。

[0032] 如果将电压或电流施加于上述三电极电池或二电极电池上,则在所述阳极表面上形成一层由基于 LiF 的颗粒构成的包覆层。此时,可根据电压或电流条件控制所述基于 LiF 的包覆层的厚度和密度。为了确保非常有效地电解所述电解质,施加于所述三电极电池或二电极电池之上的电压优选地被设置为 0.1 至 3V (vs. Li/Li^+),更优选 0.5 至 2.5V。如上文所述,所述基于 LiF 的包覆层的厚度优选地为 0.05 至 $1\text{ }\mu\text{m}$,该厚度更有利所述电池的初始电阻。

[0033] 对于使用一般有机溶剂的电解质溶液的情况,不可避免的是,尽管使用了有机溶剂,少量水分会被包含在所述电解质溶液中。在本发明中,除了电解质溶液中固有包含的水分外,所述阳极也是在潮湿环境下制备,所述潮湿环境当在阳极表面上形成包覆层时是更加有效。水分含量为按重量计 50 至 2000ppm 的潮湿环境使得容易形成包覆层,但是本发明并不限于此范围。

[0034] 本发明还提供了一种锂离子二次电池,包括一种上文所公开的带有基于 LiF 的包覆层的阳极。

[0035] 本发明的锂离子二次电池可以本领域中公知的常规方式来制备。例如,所述锂离子二次电池可通过以下方式制备:组装阳极和阴极,并且在二者之间嵌入隔膜,然后在其中注入电解质溶液。

[0036] 在本发明中,阴极没有特别的限制,并且所述阴极可以本领域中公知的常规方式制备,使得将阴极活性材料沉积到阴极集电器上。

[0037] 所述阴极活性材料可采用适用于已知锂离子二次电池阴极的任何材料。特别地,所述阴极活性材料可使用,但不限于,锂锰氧化物、锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂铁氧化物或者锂复合氧化物,所述锂复合氧化物为上述氧化物的结合物。

[0038] 所述阴极集电器可使用由铝、镍或它们的结合物制成的箔,但不限于此。

[0039] 适用于本发明的电解质溶液包含由式 A^+B^- 表示的盐,其中 A^+ 表示碱金属阳离子,如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 或它们的结合物,并且 B^- 表示可形成盐的阴离子,如 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_2SO_2)_3^-$ 或者它们的结合。可将所述盐在一种有机溶剂中溶解或解离,所述有机溶剂包括碳酸亚丙酯 (PC)、碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二丙酯 (DPC)、二甲基亚砜、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、碳酸甲乙酯 (EMC)、 γ -丁内酯或者它们的混合物。然而,可用在本发明中的电解质溶液并不限于上述实例。

[0040] 所述隔膜可使用能够防止两电极内部短路并且可容许浸入所述电解质中的任何多孔材料。例如,所述隔膜可采用基于聚丙烯、基于聚乙烯或基于聚烯烃的多孔隔膜,或者通过将无机材料加入到上述多孔隔膜中制成的复合多孔隔膜,但不限于此。

[0041] 本发明的锂离子二次电池可具有任何外形,如使用罐的圆柱形、角形、袋形或纽扣形,但不限于此。

[0042] 实施例

[0043] 下文中,将详细描述本发明的各种优选的实施例以更好地理解本发明。然而,可以各种方式改变本发明的实施例,并且它们不应被解释为是对本发明范围的限制。本发明的实施例仅用于使本领域普通技术人员更好地理解本发明。

[0044] 实施例 1

[0045] 将 $LiPF_6$ 加入到一种有机溶剂混合物溶液中以获得 1M 的浓度,所述溶液中是将碳酸亚乙酯与碳酸甲乙酯以 1:2 的体积比混合,并且使用碳材料阳极作为工作电极、锂金属分别作为标准电极和对电极装配一种三电极杯状电池。本文中,以循环伏安法将最高达 0.1V (vs. Li/Li^+) 的电压(扫描速率:0.5mV/s)施加于其上,以在所述阳极上形成一层包覆层。该实施例是在干燥箱(水分(H_2O)为按重量计约 50ppm)中进行的,以避免直接暴露于空气。图 1 和 2 为示出了根据该实施例制备的阳极表面的 SEM 照片。参见图 1 和 2,在所述阳极表面上观察到 0.3 至 0.5 μm 的颗粒。

[0046] XPS 分析的结果也在图 4 中以曲线图示出。如图 4 中所述,可以发现在阳极表面上存在过量的 Li 和 F,并且预计图 1 和 2 中所示的阳极表面上的颗粒为基于 Li_xF_y 的化合物。

[0047] 实施例 2

[0048] 将 $LiPF_6$ 加入到一种有机溶剂混合物溶液中以获得 1M 的浓度,所述溶液中是将碳

酸亚乙酯和碳酸甲乙酯以 1:2 的体积比混合,并且将按重量计 1000ppm 的水分(H_2O)加入到所述电解质溶液中。使用石墨阳极材料、 $LiMn_2O_4:Li(Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3})O_2=7:3$ 的阴极材料和多孔隔膜制备纽扣电池。

[0049] 比较实施例 1

[0050] 以与实施例 1 相同的方式制备阳极,除了在制备杯状电池之后未施加电压。根据比较实施例 1 制备的阳极的 SEM 照片在图 3 中示出,XPS 分析结果在图 5 中以曲线图示出。

[0051] 比较实施例 2

[0052] 以与比较实施例 2 相同的方式制备纽扣电池,除了未将水分注入到所述电解质溶液中。

[0053] 高温存储电池的 C- 速率特性测试

[0054] 使用根据实施例 2 和比较实施例 2 制备的纽扣电池评估了 Li_xF_y 阳极表面层对电池性能的影响。

[0055] 为了在高温存储方面比较电池性能,将每个纽扣电池在 $50^{\circ}C$ 下储存 1 周,然后比较电池的容量衰减和 c- 速率特性。观察到实施例 2 的容量衰减为 18%,比较实施例 2 的容量衰减为 14%,这表明由于加入水分导致容量衰减增加。

[0056] 同时,在 $50^{\circ}C$ 下储存后的 c- 速率特性在图 6 中作为曲线图示出。参见图 6,可以发现实施例 2 的纽扣电池的 c- 速率特性显著增加。换言之,可理解为,在实施例 2 的纽扣电池中,提高了阳极薄膜的高温安全性从而控制了薄膜电阻的增加。

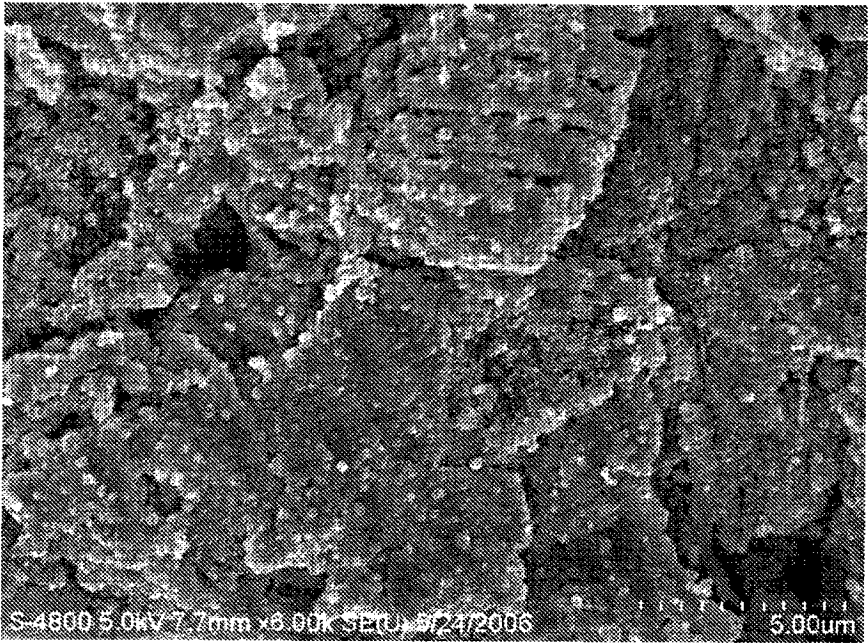


图 1

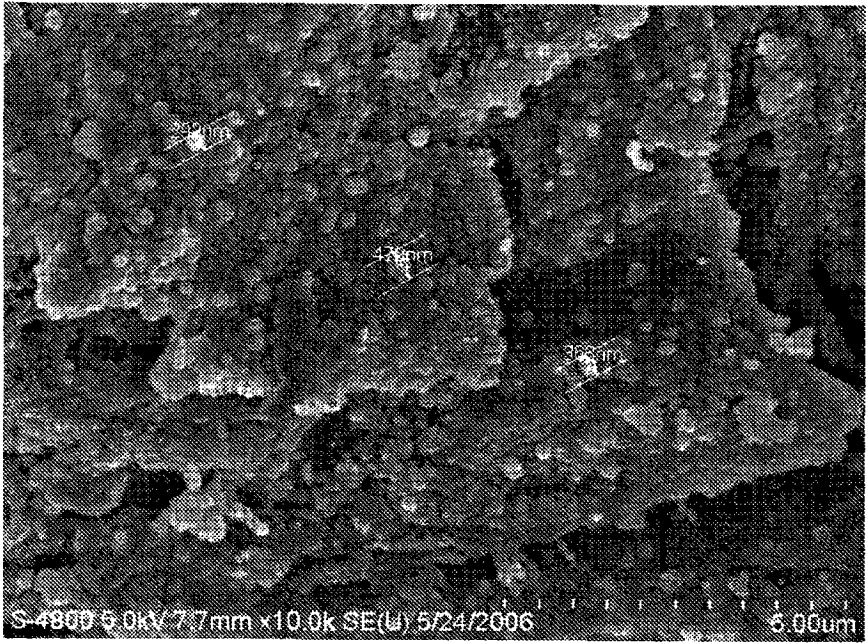


图 2

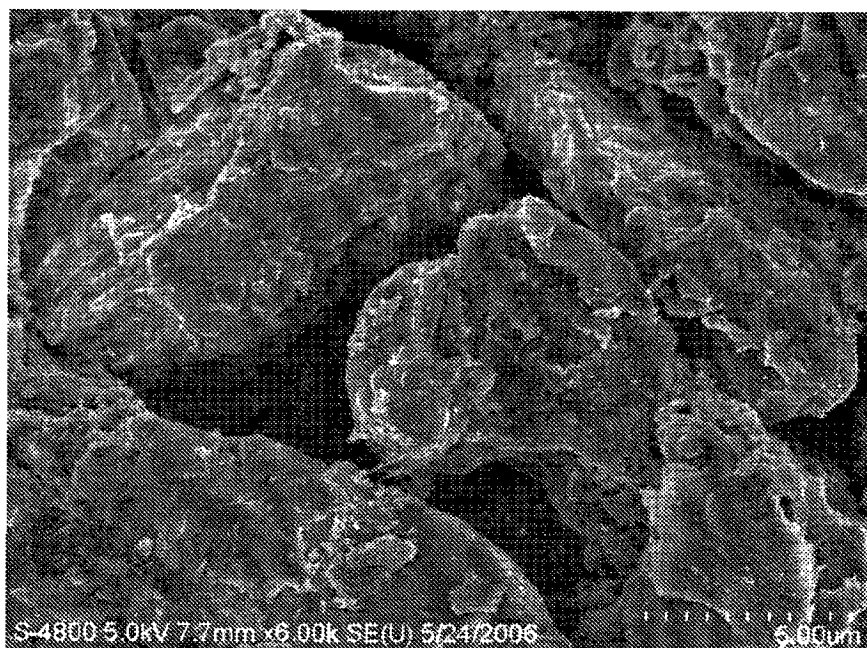


图 3

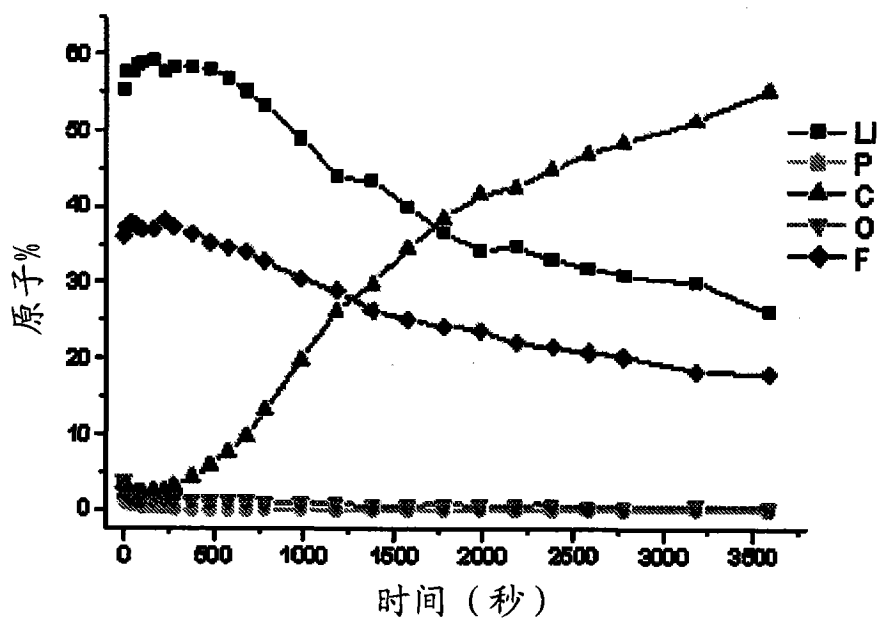


图 4

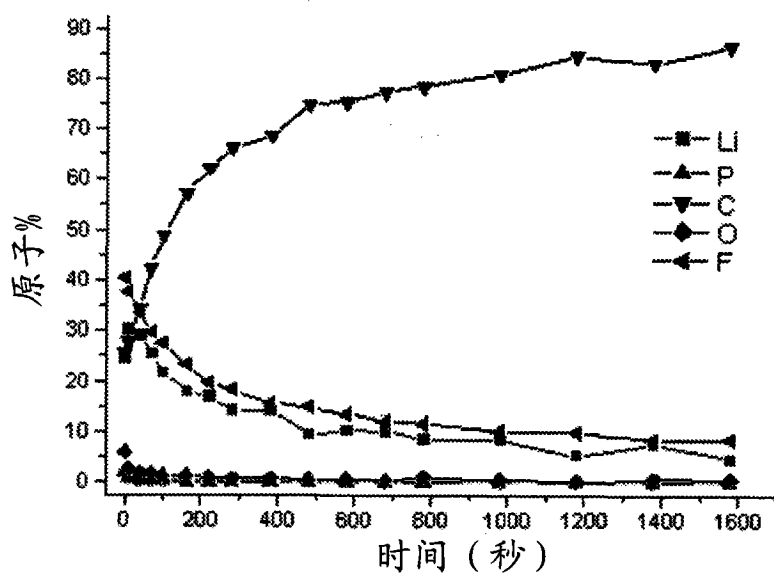


图 5

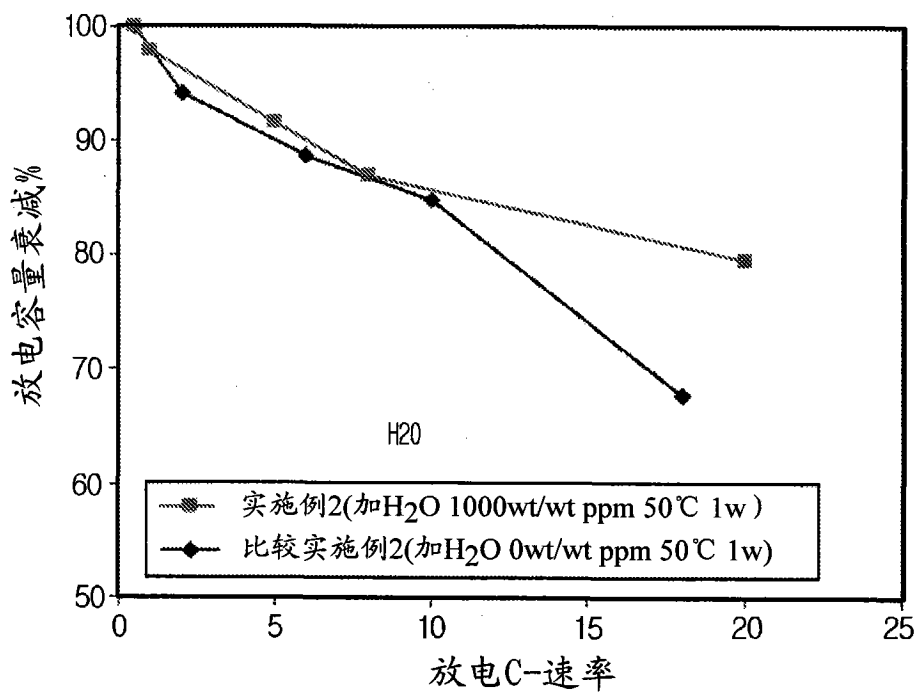


图 6