



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111244554 A

(43)申请公布日 2020.06.05

(21)申请号 201910402347.1

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2019.05.15

H01M 4/36(2006.01)

(30)优先权数据

H01M 4/48(2010.01)

10-2018-0149923 2018.11.28 KR

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

(71)申请人 现代自动车株式会社

H01M 4/505(2010.01)

地址 韩国首尔

申请人 起亚自动车株式会社

世宗大学校产学协力团

(72)发明人 吴承旼 高琦锡 吕悦梅 金东俊

李尹圣 李智殷 金思钦 明承泽

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

11314

代理人 程伟

(51)Int.Cl.

H01M 10/058(2010.01)

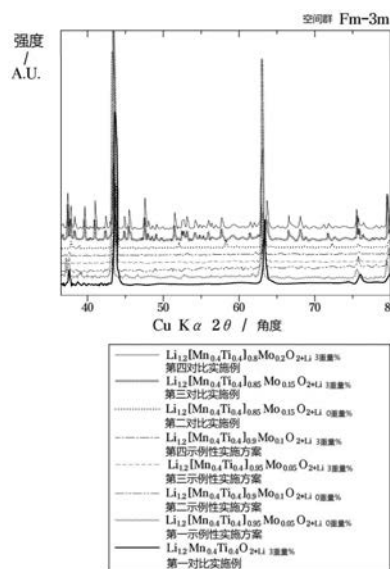
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54)发明名称

锂二次电池及其制造方法

(57)摘要

提供了一种锂二次电池及其制造方法,所述锂二次电池通过包括掺杂钼(Mo)的阴极活性材料以提高结构稳定性从而具有改进的电化学特性。所述锂二次电池包括阴极、阳极、隔膜以及电解质,所述隔膜设置在所述阴极和所述阳极之间。特别地,所述阴极活性材料包括钼(Mo),所述钼掺杂于锂以及包括锰(Mn)和钛(Ti)的金属的复合氧化物中。



1. 一种锂二次电池,所述锂二次电池包括:
阴极;
阳极;
隔膜,所述隔膜位于所述阴极和所述阳极之间;以及
电解质,
其中,所述阴极包括阴极活性材料,所述阴极活性材料包括钼以及锂和金属组分的复合氧化物。
2. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述金属组分包括锰和钛。
3. 根据权利要求1所述的锂二次电池,所述阴极活性材料包括钼,所述钼掺杂于锂和金属组分的复合氧化物中。
4. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述阴极活性材料包括具有下列公式的复合物,
$$\text{Li}_{1.2+y}[(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4})_{1-x}\text{Mo}_x]\text{O}_2,$$

其中,x具有在 $0.05 \leq x \leq 0.1$ 的范围的值,y具有在 $0 < y \leq 0.03$ 的范围的值。
5. 一种制造锂二次电池的方法,所述方法包括:
对金属氧化物进行研磨;
干燥经研磨的金属氧化物;以及
对经干燥的金属氧化物进行热处理以获得阴极活性材料,
其中,所述金属氧化物包括锂、锰、钛和钼的氧化物。
6. 根据权利要求5所述的制造锂二次电池的方法,其中,所述金属氧化物包括 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 TiO_2 和 Mo_2O_5 。
7. 根据权利要求5所述的制造锂二次电池的方法,其中,所述阴极活性材料包括钼,所述钼掺杂于包括锂的氧化物以及锰和钛的氧化物的复合物中。
8. 根据权利要求5所述的制造锂二次电池的方法,其中,所述研磨通过球磨进行。
9. 根据权利要求8所述的制造锂二次电池的方法,其中,所述球磨重复两次或两次以上,每次在约300转/分钟的转速下进行约15分钟。
10. 根据权利要求9所述的制造锂二次电池的方法,其中,所述球磨重复17次。
11. 根据权利要求5所述的制造锂二次电池的方法,其中,在氩气气氛中在约900℃的温度下进行所述热处理约12小时。
12. 根据权利要求5所述的制造锂二次电池的方法,其中,所述阴极活性材料包括具有下列公式的复合物,
$$\text{Li}_{1.2+y}[(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4})_{1-x}\text{Mo}_x]\text{O}_2,$$

其中,x具有在 $0.05 \leq x \leq 0.1$ 的范围的值,y具有在 $0 < y \leq 0.03$ 的范围的值。
13. 包括根据权利要求1所述的锂二次电池的车辆。

锂二次电池及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂二次电池。

背景技术

[0002] 在相关领域中,与铅电池或镍/镉电池相比,包括电活性材料的锂二次电池具有更高的工作电压和更高的能量密度。因此,锂二次电池已被用作电动汽车(EV)和混合动力电动汽车(HEV)的储能设备。

[0003] 为了提高电动汽车的里程,需要电池能量致密化,因此需要提高材料的能量密度。例如,已经开发了使用Ni、Co和Mn基阴极材料以及石墨基阳极材料的锂二次电池,但是仍有许多尝试来开发替代材料以提高能量密度的限制。

发明内容

[0004] 在优选方面,提供了一种通过包括掺杂钼(Mo)的阴极活性材料以提高结构稳定性从而具有改进的电化学特性的锂二次电池。

[0005] 本发明的其它方面将部分的阐述在下文的说明书中,并且在某种程度上根据说明书是显而易见的,或者可以通过本发明的实施而获知。

[0006] 一方面,提供了一种锂二次电池,所述锂二次电池包括:阴极、阳极、隔膜和电解质,所述隔膜设置在所述阴极和所述阳极之间。特别地,所述阴极可以包括阴极活性材料,所述阴极活性材料包括钼(Mo)以及锂(Li)和金属组分的复合氧化物。优选地,所述金属组分可以包括锰(Mn)和钛(Ti)。

[0007] 本文使用的术语“复合氧化物”表示包括一种或多种氧化物(例如,锂的氧化物和其他金属氧化物)的复合材料。在某些实施方案中,所述复合氧化物可以形成有i)锂的氧化物和ii)包括Mn和Ti的金属组分氧化物。

[0008] 优选地,所述阴极活性材料可以包括钼(Mo),所述钼可以掺杂于复合氧化物(即包括锂的氧化物和包括锰(Mn)和钛(Ti)的氧化物的复合氧化物)中。

[0009] 所述阴极活性材料可适当地包括具有下列公式的复合物,

[0010]
$$\text{Li}_{1.2+y}[(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4})_{1-x}\text{Mo}_x]\text{O}_2,$$

[0011] 其中,x可以具有在 $0.05 \leq x \leq 0.1$ 的范围的值,y可以具有在 $0 < y \leq 0.03$ 的范围的值。

[0012] 另一方面,提供了一种制造锂二次电池的方法。所述方法可以包括:对金属氧化物进行研磨;干燥经研磨的金属氧化物;以及对经干燥的金属氧化物进行热处理以获得阴极活性材料。优选地,所述金属氧化物可以包括锂(Li)、锰(Mn)、钛(Ti)和钼(Mo)的氧化物。所述金属氧化物可适当地包括 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 TiO_2 和 Mo_2O_5 。

[0013] 优选地,所述阴极活性材料可以包括钼(Mo),所述钼掺杂于包括锂的氧化物以及锰(Mn)和钛(Ti)的氧化物的复合物中。

[0014] 优选地,所述研磨可以通过球磨进行。所述球磨可以重复两次或两次以上,每次在

约300转/分钟的转速下进行约15分钟。例如,所述球磨可以重复17次。

[0015] 可以在氩气(Ar)气氛中在约900℃的温度下进行所述热处理约12小时。

[0016] 所述阴极活性材料可以包括具有下列公式的复合物,

[0017] $\text{Li}_{1.2+y}[(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4})_{1-x}\text{Mo}_x]\text{O}_2$, 其中, x 可以具有在 $0.05 \leq x \leq 0.1$ 的范围的值, y 可以具有在 $0 < y \leq 0.03$ 的范围的值。

[0018] 进一步提供了可以包括本文描述的锂二次电池的车辆。

[0019] 下面公开本发明的其它方面。

附图说明

[0020] 通过如下示例性实施方案的描述并且结合所附附图,本发明的这些方面和/或其它方面将变得明显且更容易理解:

[0021] 图1显示了根据示例性实施方案的示例性阴极活性材料的X射线衍射图案;

[0022] 图2显示了根据第一对比实施例的阴极的初始充电/放电曲线和循环性能曲线;

[0023] 图3显示了根据第一示例性实施方案的示例性阴极的初始充电/放电曲线和循环性能曲线;

[0024] 图4显示了根据第二示例性实施方案的示例性阴极的初始充电/放电曲线和循环性能曲线;以及

[0025] 图5显示了根据第三示例性实施方案的示例性阴极的初始充电/放电曲线和循环性能曲线。

具体实施方式

[0026] 在整个说明书中,相同的标记表示相同的元件。并未描述本发明的示例性实施方案的所有元件,并且将省略本领域已知的或者在示例性实施方案中彼此重复的描述。

[0027] 还将理解,除非上下文另有明确说明,当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时,指明存在所述特征、数值、步骤、操作、元件和/或组分,但是不排除存在或加入一种或多种其他的特征、数值、步骤、操作、元件、组分和/或其群体。

[0028] 正如本文所使用的,除非上下文另有明确说明,单数形式“一”、“一个”和“所述”也旨在包括复数形式。

[0029] 应当理解,此处所使用的术语“车辆”或“车辆的”或其它类似术语一般包括机动车辆,例如包括运动型多用途车辆(SUV)、大客车、卡车、各种商用车辆的乘用车,包括各种舟艇、船舶的船只和航空器等,并且包括混合动力车辆、电动车辆、可插式混合动力电动车辆、氢动力车辆以及其它替代性燃料车辆(例如源于非石油的能源的燃料)。正如此处所提到的,混合动力车辆是具有两种或更多动力源的车辆,例如兼有汽油动力和电力动力的车辆。

[0030] 此外,除非特别声明或者从上下文显而易见,本文所使用的术语“约”被理解为在本领域的正常公差范围内,例如,在平均2个标准偏差内。“约”可被理解为在指定值的10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%、0.1%、0.05%或0.01%之内。除非上下文另有说明,本文提供的所有数值均通过术语“约”修改。

[0031] 下文将参考所附附图和表格对本发明的示例性实施方案进行详细描述。因此,描

述了锂二次电池,随后描述了根据示例性实施方案的粘合剂。

[0032] 一方面,锂二次电池通常可以包括阴极、阳极、隔膜和电解质。构成电极结构的阴极、阳极和隔膜可以包括用于制造传统锂二次电池的典型阴极、阳极和隔膜。

[0033] 电极可以包括电极活性材料和粘合剂。例如,可以通过将具有电极活性材料、粘合剂、溶剂和导电材料(如果需要)的混合物的电极浆料以预定厚度施加到电极集电器上,然后干燥和滚动具有施加的电极浆料的电极集电器从而形成根据示例性实施方案的电极。

[0034] 用于制造所述阳极的阳极活性材料可以使用任何可以用于插入和提取锂离子的阳极活性材料来实施。所述阳极活性材料可以包括可以允许可逆地吸附或提取锂的材料和/或可以与锂形成合金的金属材料。

[0035] 可以允许可逆地吸附或提取锂的示例性材料可适当地包括选自人造石墨、天然石墨、石墨化碳纤维、石墨化中间相碳微球、富勒烯和无定形碳的一种或更多种材料。

[0036] 所述无定形碳的示例可适当地包括硬碳、焦炭或中间相碳微球(MCMB)和在约1500℃或更低的温度下煅烧的中间相沥青基碳纤维(MPCF)。可以与锂形成合金的金属材料可适当地包括选自Al、Si、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga、Cd、Ni、Ti、Mn和Ge的一种或更多种金属。这些金属材料可以单独使用、以混合物使用或以合金使用。此外,此类金属可以以与碳基材料混合的复合物的形式使用。

[0037] 例如,所述阳极活性材料可适当地包括石墨基阳极活性材料和硅基阳极活性材料的复合物。

[0038] 所述硅基阳极活性材料可适当地包括硅氧化物、硅颗粒和硅合金颗粒。硅合金的代表性示例可以包括含有铝(Al)、锰(Mn)、铁(Fe)和钛(Ti)等和硅的固溶体、含硅的金属间化合物和含硅的共晶合金,但根据本发明的硅合金并不限于此。

[0039] 根据本发明的示例性实施方案的用于制造阴极的阴极活性材料可以包括促进或诱导锂的可逆插层和脱层的化合物。优选地,所述阴极活性材料可适当地包括一种或多种复合氧化物,所述复合氧化物包括锂和选自钴(Co)、锰(Mn)和镍(Ni)的一种或多种金属。

[0040] 同时,阴极材料(其中,具有高能量密度的镍以80%或更高的量存在)在大气中可能非常敏感,并且不容易合成。使用富锂材料可以在约2V至4.2V的电压范围内提供约250mAh/g或更高的高容量,但是如何实现高容量的反应机理和造成性能退化的原因尚不清楚。

[0041] 因此,本文提供了具有区别于上述的在相关领域中的材料的复合物或结构的阴极活性材料。例如,钼(Mo)可适当地掺杂于具有约300mAh/g的初始容量和在10个循环后约85%的寿命特性的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 中,从而提供了具有改进的结构稳定性和电化学特性的锂二次电池。下文将描述其细节。

[0042] 除了上述电极活性材料和粘合剂之外,根据本发明的示例性实施方案的电极可以进一步包括作为添加剂的其他组分,例如分散介质、导电材料、粘度调节剂和填料。

[0043] 所述隔膜可以防止阴极和阳极之间的短路,并为锂离子提供通道。所述隔膜可适当地包括i)聚烯烃基聚合物膜,例如,所述聚烯烃基聚合物膜包括聚丙烯、聚乙烯、聚丙烯/聚乙烯、聚丙烯/聚丙烯/聚乙烯、聚丙烯/聚丙烯/聚丙烯或其多层中的一种或多种,ii)微孔膜,iii)通常为本领域所知的织物或无纺织物。优选地,可以使用涂布有高稳定树脂的多孔聚烯烃薄膜作为隔膜。当使用固体电解质(例如聚合物)作为电解质时,所述固体电解质

也可以用作隔膜。

[0044] 所述电极可适当地包括：锂盐和非水性有机溶剂，并且可以进一步包括用于提高充电/放电特性和防止过充等的添加剂。优选地，所述锂盐可适当地包括选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{F})_2\text{N}$ 、 LiFSI 和 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 的一种或多种锂盐。

[0045] 所述非水性有机溶剂可适当地包括碳酸盐、酯、醚和酮中的一种或多种。所述碳酸盐的示例可适当地包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲基丙酯(MPC)、碳酸乙基丙酯(EPC)、碳酸甲基乙酯(MEC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁二醇酯(BC)和碳酸氟乙烯酯(FEC)等。所述酯可适当地包括 γ -丁内酯(GBL)、乙酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸丙酯等。所述醚可适当地包括二丁基醚等。所述非水性有机溶剂可以包括相关领域中的典型非水性有机溶剂，但并不限于此。

[0046] 所述非水性有机溶剂可以进一步包括芳香烃基有机溶剂。所述芳香烃基有机溶剂的示例可适当地包括苯、氟苯、溴苯、氯苯、环己基苯、异丙基苯、正丁基苯、辛基苯、甲苯、二甲苯和均三甲苯等中的一种或多种。

[0047] 在下文中将详细描述根据各个示例性实施方案的锂二次电池的阴极。在以下描述中，除非另有说明，计量单位为重量%(wt%)。

[0048] 根据示例性实施方案的阴极的阴极活性材料可以包括含有钼(Mo)和至少包括锂的氧化物的金属氧化物的材料。所述金属氧化物可以包括锂的氧化物和包括氧化锰和氧化钛的其他氧化物。优选地，例如，可以以 Mo_2O_5 的形式提供钼，并且Mo可以掺杂于复合氧化物(即锂的金属氧化物和包括锰(Mn)和钛(Ti)的金属氧化物)中。所述阴极活性材料可以含有具有下列公式的复合物，

[0049] $\text{Li}_{1.2+y}[(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4})_{1-x}\text{Mo}_x]\text{O}_2$ 。

[0050] 例如，在具有上述公式的阴极活性材料中，表示钼比率的x可适当地具有在 $0.05 \leq x \leq 0.1$ 的范围的值；表示包括过量的锂的比率的y可适当地具有在 $0 < y \leq 0.03$ 的范围的值。

[0051] 在相关领域中，所述阴极活性材料可以通常包括 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ，但其可以表现出大气不稳定性、结构不稳定性、低寿命特性和低功率特性。而且，在本发明的示例性实施方案中，掺杂钼的阴极活性材料(例如，具有公式 $\text{Li}_{1.2+y}[(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4})_{1-x}\text{Mo}_x]\text{O}_2$ 的阴极活性材料)可以具有显著改进的结构稳定性和电化学特性。

[0052] 与传统阴极活性材料相比，使用根据各个示例性实施方案的阴极活性材料的锂二次电池可以不包括昂贵的过渡金属，从而提高了经济效益。此外，根据各个示例性实施方案的锂二次电池可以实现大于约280mAh/g的容量，高于具有约210mAh/g的容量限制的现有阴极的容量。此外，与上述 $\text{Li}_{1.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的阴极活性材料相比，根据各个示例性实施方案的锂二次电池由于掺杂钼而可以具有显著改进的结构稳定性和电化学稳定性。

[0053] 实施例

[0054] 在下文中，将描述制造根据示例性实施方案的阴极活性材料的方法和制造锂二次电池的电极的方法。

[0055] 实施例1：第一示例性实施方案

[0056] 第一示例性实施方案通过使用 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 (通过煅烧 MnCO_3 合成)、 TiO_2 和 Mo_2O_5 与

无水乙醇溶剂一起球磨来进行。根据第一示例性实施方案,根据 $\text{Li}_{1.2}[(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4})_{0.95}\text{Mo}_{0.05}]\text{O}_2$ 的组成添加材料。对于球磨,引入了5g量的10mm大小的 ZrO_2 球、10g量的5mm大小的 ZrO_2 球和4g量的1mm大小的 ZrO_2 球。球磨分17组进行,每次以300转/分钟的转速进行15分钟。在球磨之后,用乙醇洗涤阴极活性材料,干燥,制粒。然后,将阴极活性材料在Ar气氛中在900℃的温度下进行煅烧12小时,从而获得阴极活性材料粉末。

[0057] 实施例2:第二示例性实施方案

[0058] 以与实施例1相同的方式获得阴极活性材料粉末,除了钼具有0.1的比率,从而获得 $\text{Li}_{1.2}[(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4})_{0.9}\text{Mo}_{0.1}]\text{O}_2$ 。

[0059] 实施例3:第三示例性实施方案

[0060] 以与第一示例性实施方案相同的方式获得阴极活性材料粉末,除了添加3重量%量的过量的锂。

[0061] 实施例4:第四示例性实施方案

[0062] 以与第二示例性实施方案相同的方式获得阴极活性材料粉末,除了添加3重量%量的过量的锂。

[0063] 实施例5:第一对比实施方案

[0064] 以与第一示例性实施方案相同的方式获得阴极活性材料粉末,除了省略了钼并且添加3重量%量的过量的锂。

[0065] 实施例6:第二对比实施方案

[0066] 以与第一示例性实施方案相同的方式获得阴极活性材料粉末,除了钼具有0.15的比率,从而获得 $\text{Li}_{1.2}[(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4})_{0.85}\text{Mo}_{0.15}]\text{O}_2$ 。

[0067] 实施例7:第三对比实施方案

[0068] 以与第二对比实施例相同的方式获得阴极活性材料粉末,除了添加3重量%量的过量的锂。

[0069] 实施例8:第四对比实施方案

[0070] 以与第三对比实施例相同的方式获得阴极活性材料粉末,除了钼具有0.2的比率,从而获得 $\text{Li}_{1.2}[(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4})_{0.8}\text{Mo}_{0.2}]\text{O}_2$ 。

[0071] 图1显示了根据钼含量和过量锂含量的晶体结构的XRD曲线。如图1所示,当钼的含量大于约0.1时(第二对比实施例和第三对比实施例),在晶体结构中形成了杂质。当将第三示例性实施方案和第四示例性实施方案与第三对比实施例和第四对比实施例进行比较时,直到加入了约3重量%量的过量的锂和具有0.1的含量的钼,晶体结构均正常。

[0072] 图2至图5显示了根据第一对比实施例和示例性实施方案的阴极的初始充电/放电曲线和循环性能曲线。图2显示了根据第一对比实施例的在0.03库仑和0.5库仑获得的初始循环中的电压曲线,图3显示了根据第一示例性实施方案的在0.03库仑和0.5库仑获得的初始循环中的电压曲线,图4显示了根据第二示例性实施方案的在0.03库仑和0.5库仑获得的初始循环中的电压曲线,图5显示了根据第三示例性实施方案的在0.03库仑和0.5库仑获得的初始循环中的电压曲线。如图2至图5所示,第一、第二和第三示例性实施方案具有大于第一对比实施例的初始放电容量,第一示例性实施方案和第三示例性实施方案分别具有约59%和约58.2%的百次循环保持率,这表明与第一对比实施例相比,具有显著改进的稳定性。

[0073] 在本发明的各个示例性实施方案中,锂二次电池及其制造方法可以提供通过使用改进的阴极活性材料而与使用现有阴极的锂二次电池相比能够实现高容量的锂二次电池。

[0074] 此外,锂二次电池及其制造方法可以提供通过使用改进的阴极活性材料而具有改进的结构稳定性和电化学特性的锂二次电池。

[0075] 尽管参考所附附图描述了本发明的示例性实施方案,但是本领域技术人员应当理解,这些发明的概念可以以不同的形式体现,而不背离本发明的范围和精神,并且不应理解为限制于本文所列出的示例性实施方案。出于说明的目的而不是限制的目的描述所提供的示例性实施方案。

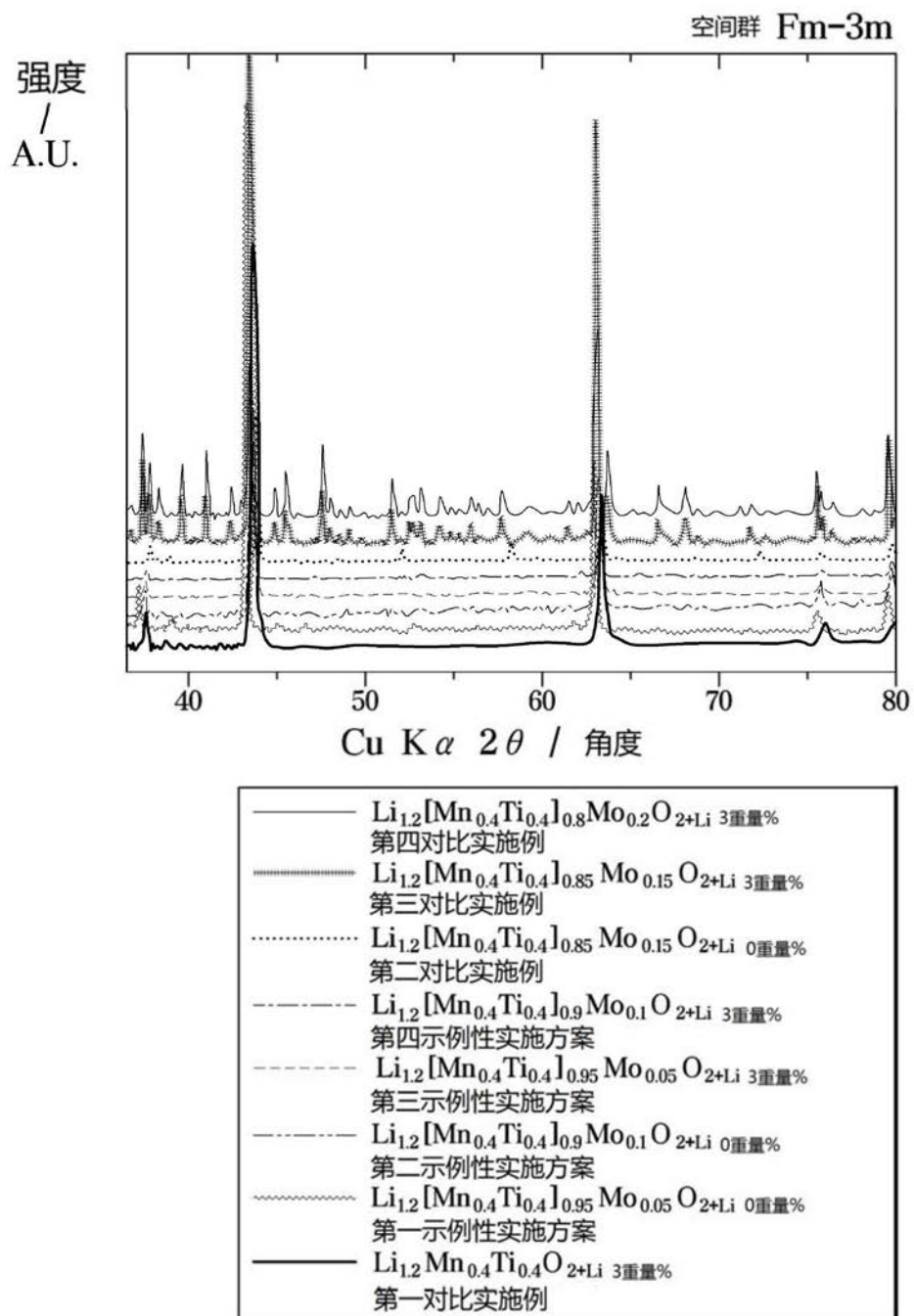


图1

第一对比实施例

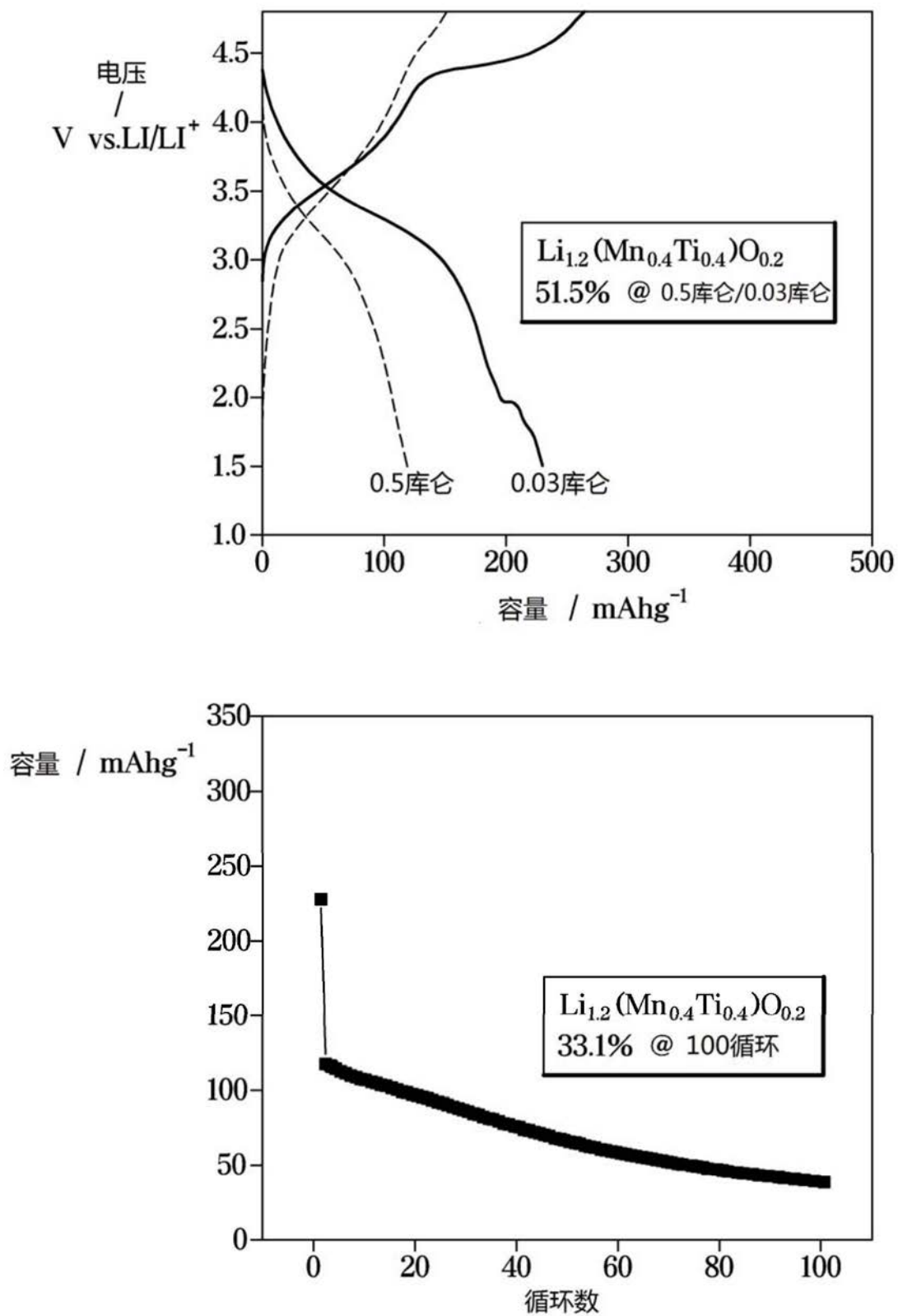


图2

第一示例性实施方案

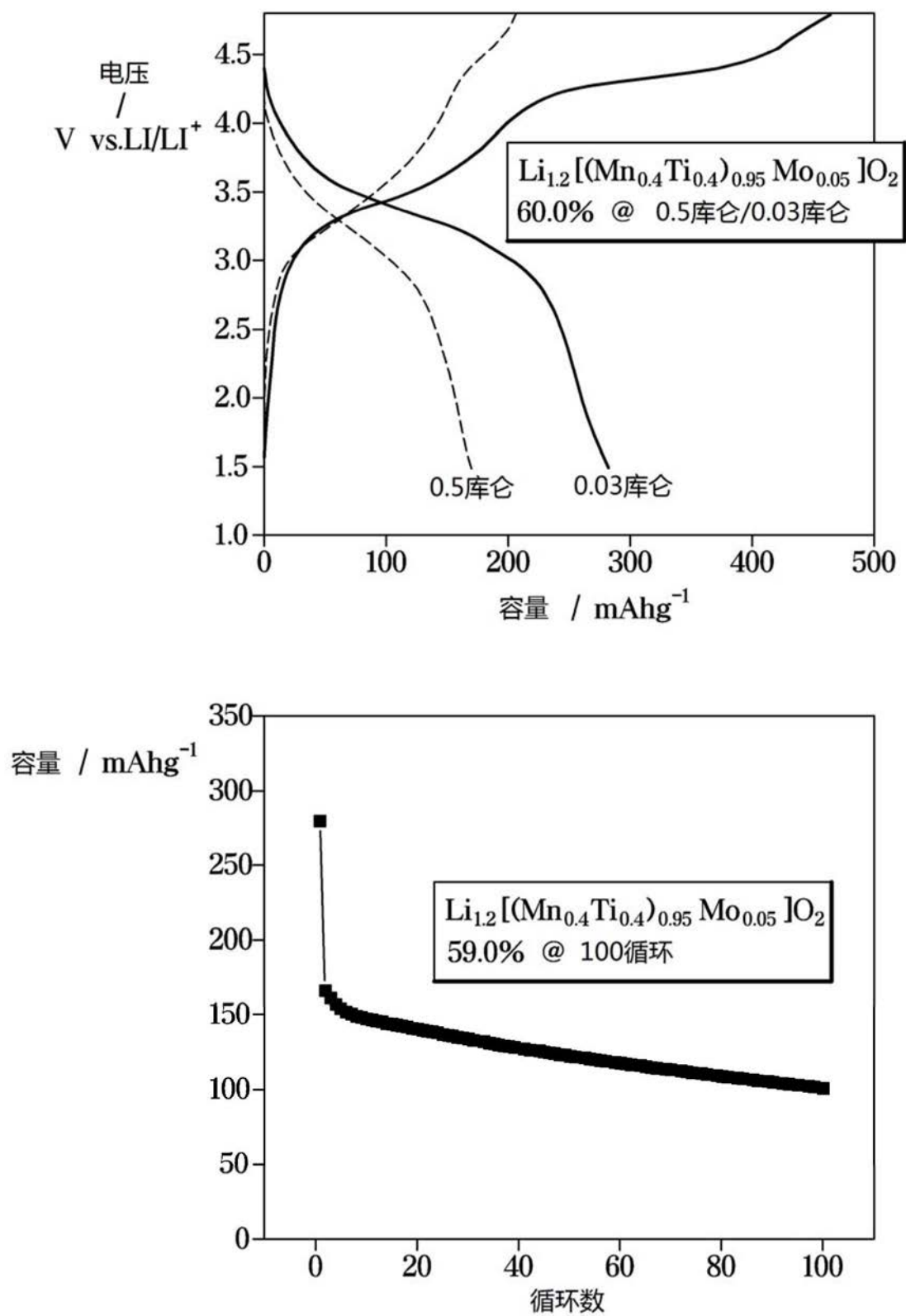


图3

第二示例性实施方案

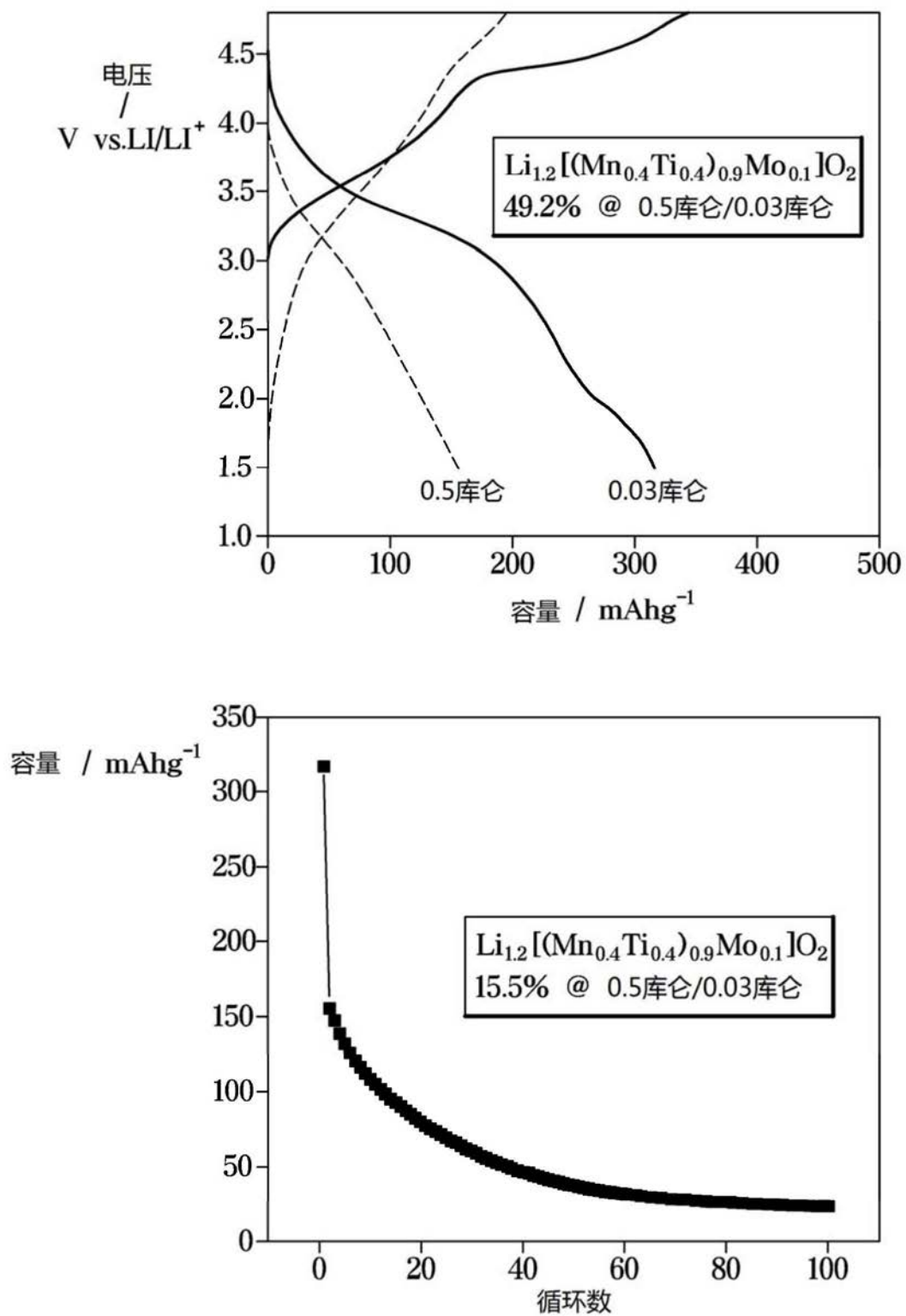


图4

第三示例性实施方案

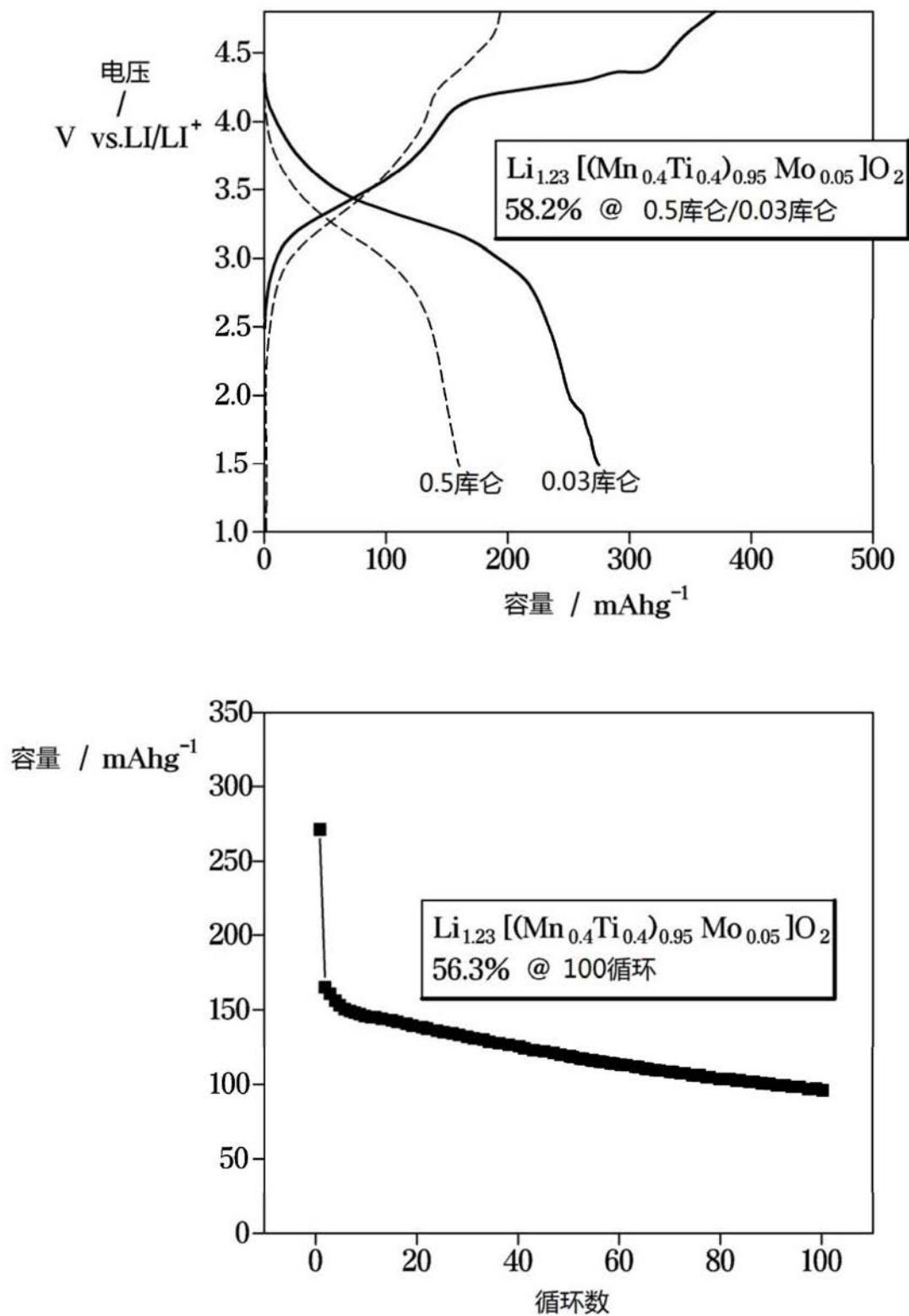


图5