



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104285330 B

(45)授权公告日 2017.08.22

(21)申请号 201480001221.9

(22)申请日 2014.01.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104285330 A

(43)申请公布日 2015.01.14

(30)优先权数据
10-2013-0009338 2013.01.28 KR
10-2014-0009649 2014.01.27 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.11.12

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2014/000800 2014.01.28

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/116085 KO 2014.07.31

(73)专利权人 株式会社LG化学
地址 韩国首尔

(72)发明人 俞成勋 姜有宣 李敬美 朴秦贤
石正敦 梁斗景

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

(51)Int.Cl.
H01M 10/052(2006.01)
H01M 4/587(2006.01)
H01M 4/525(2006.01)
H01M 4/505(2006.01)
H01M 10/0565(2006.01)
H01M 10/058(2006.01)

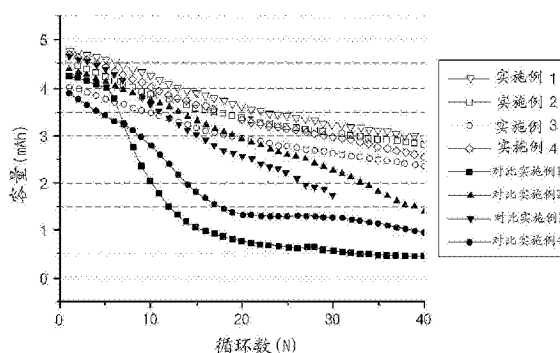
(56)对比文件
CN 1423364 A, 2003.06.11,
审查员 王敏

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称
锂二次电池

(57)摘要

本发明提供了一种锂二次电池,其包括正极、负极、隔膜和凝胶聚合物电解质,其特征在于,i)所述负极包括硅(Si)基负极活性材料,ii)所述凝胶聚合物电解质通过使包含具有可与金属离子结合的官能团的单体的组合物聚合而形成,并且iii)所述电池的充电电压范围为3.0V至5.0V。根据本发明的锂二次电池可以防止从正极溶解的金属离子移动至负极或降低金属在负极的沉淀,由此不仅可以提高电池寿命,而且即使在高电压以及标准电压下进行充电时电池的容量性能也是优异的。



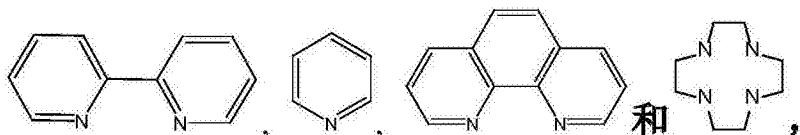
1. 一种锂二次电池,其包括:正极、负极、隔膜、和凝胶聚合物电解质,其特征在于,所述负极包括Si基负极活性材料,

所述凝胶聚合物电解质通过使包含具有可与金属离子结合的官能团的单体的组合物聚合来形成,

所述电池的充电电压范围为3.0V至5.0V,

所述具有官能团的单体为丙烯酸酯基单体,并且

在所述丙烯酸酯基单体中包含的官能团包括选自以下的任何一种:



所述官能团是被C₁-C₅烷基或卤素取代的或是未被取代的。

2. 权利要求1的锂二次电池,其特征在于,

所述负极活性材料为选自以下材料中的任意一种或其两种以上的混合物:单独的Si; Si和碳质材料进行机械合金化而形成的Si-C复合物; Si与金属进行机械合金化而形成的复合物; 碳-Si纳米复合物; Si氧化物; 和涂覆有碳的Si或Si氧化物。

3. 权利要求2的锂二次电池,其特征在于,

所述Si-C复合物的Si与C比例范围为40重量份:60重量份至80重量份:20重量份。

4. 权利要求2的锂二次电池,其特征在于,

所述碳质材料为选自以下材料中的任意一种或其两种以上的混合物:天然石墨、人造石墨、中间相碳微球、碳纤维和炭黑。

5. 权利要求1的锂二次电池,其特征在于,

所述具有官能团的单体为选自以下化合物中的任何一种或其两种以上的混合物:

(1) (E)-3-(吡啶-2-基)-丙烯酸乙酯;

(2) (E)-3-(4-吡啶基)-2-丙烯酸乙酯;

(3) 2-丙烯酸3,3'-[2,2'-联吡啶]-4,4'-二基双-二甲基酯;

(4) 2-丙烯酸2-[2,2'-联吡啶]-6-基乙酯;

(5) 2-丙烯酸2-[2,2'-联吡啶]-5-基乙酯;

(6) 2-丙烯酸2-[2,2'-联吡啶]-4-基乙酯;

(7) 2-丙烯酸1,1'-[[2,2'-联吡啶]-4,4'-二基双(亚甲基)]酯;

(8) 2-丙烯酸1,10-菲咯啉-2,9-二基双(亚甲基)酯;

(9) 2-丙烯酸3-(1,10-菲咯啉-2-基)-苯基甲酯;和

(10) 2-丙烯酸2-[[(1-氧代-2-丙烯基) 氧基] 甲基]-2-[(1,10-菲咯啉-5-基甲氧基) 甲基]-1,3-丙二基酯。

6. 权利要求1的锂二次电池,其特征在于,

所述组合物包含电解液溶剂、可离子化的锂盐、聚合引发剂、及具有可与金属离子结合的官能团的单体。

7. 权利要求6的锂二次电池,其特征在于,

所述组合物还包含具有2至6个丙烯酸酯基团的单体,

所述具有2至6个丙烯酸酯基团的单体为分支型单体。

8. 权利要求7的锂二次电池,其特征在于,

所述分支型单体为选自以下单体中的任何一种或其两种以上的混合物:二(三羟甲基)丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯。

9. 权利要求6的锂二次电池,其特征在于,

所述具有官能团的单体的含量为0.1重量%至10重量%,基于组合物的总重计。

10. 权利要求7的锂二次电池,其特征在于,

所述分支型单体的含量为0.1重量%至10重量%,基于组合物的总重计。

11. 权利要求7的锂二次电池,其特征在于,

所述具有官能团的单体和分支型单体的重量比范围为1:0.1至1:10。

12. 权利要求1的锂二次电池,其特征在于,

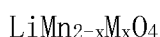
用于所述正极的正极活性材料为选自化学式1至3化合物中任何一种或其两种以上的混合物:

<化学式1>



其中 $0 < x \leq 0.3$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 < a+b < 0.5$,并且 $x+a+b+c=1$;

<化学式2>



其中M为一种或多种选自Ni、Co、Fe、P、S、Zr、Ti和Al的元素,并且 $0 < x \leq 2$;

<化学式3>



其中M为一种或多种选自Al、Mg、Ni、Co、Mn、Ti、Ga、Cu、V、Nb、Zr、Ce、In、Zn和Y的元素,X为一种或多种选自O、F和N的元素,A为P、S或其混合元素, $0 \leq a \leq 0.2$ 并且 $0.5 \leq x \leq 1$ 。

13. 权利要求1的锂二次电池,其特征在于,

用于所述正极的正极活性材料为选自以下材料中的任意一种或者其两种或以上的混合物: LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 其中 $0 \leq y < 1$ 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 其中 $0 \leq y < 1$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 其中 $0 \leq y < 1$,和 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ 其中 $0 < a, b, c \leq 1$ 、 $a+b+c=1$ 。

14. 一种制备权利要求1的锂二次电池的方法,其特征在于,所述方法包括:

将包括正极、负极和设置在正极和负极之间的隔膜的电极组合体插入至电池盒的步骤;

将用于凝胶聚合物电解质的组合物注入至电池盒并且使组合物聚合以形成凝胶聚合物电解质的步骤,其中,

所述用于凝胶聚合物电解质的组合物包含电解液溶剂、可离子化的锂盐、聚合引发剂和具有可与金属离子结合的官能团的单体。

15. 权利要求14的方法,其特征在于,

所述聚合在30℃至100℃的温度范围下进行。

锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂二次电池,其包括正极、负极、隔膜、和凝胶聚合物电解质,并且更具体而言,涉及一种锂二次电池,其中,负极包括硅(Si)基负极活性材料,凝胶聚合物电解质通过使包含具有可与金属离子结合的官能团的单体的组合物聚合来形成,并且电池的充电电压范围为3.0V至5.0V。

背景技术

[0002] 近来,随着电子设备的便携式、小型化、轻量化和高性能化的趋势,电子设备、信息和通信行业快速增长。因此,高性能的锂二次电池用作这些便携电子设备的动力源,并且因此需求快速增长。可以重复充电和放电使用的二次电池对于用于信息和通信、电动车或电动汽车的便携电子设备的动力源而言是必需的。特别地,由于这些产品的性能可以取决于作为关键部件的电池,所以对高容量电池的消费者需求不断提高。

[0003] 一般而言,已知电池安全性依照以下顺序增加:液体电解质<凝胶聚合物电解质<固体聚合物电解质,但是电池性能以同样的顺序降低。

[0004] 液体状态的电解质,特别地,离子导电型有机液体电解质(其中盐溶解于非水性有机溶剂中)已被主要用作电化学设备的电解质,如使用电化学反应和双电层电容器的常用电池的电解质。然而,当使用液体状态的电解质时,电极材料可以降解并且有机溶剂可能挥发。同样,由于环境温度和电池本身的温度升高,可能有安全性缺陷(例如燃烧)。

[0005] 已知由于电池性能差,固体聚合物电解质目前仍未商业化。

[0006] 由于凝胶聚合物电解质可以具有优异的电化学安全性,所以可以恒定地维持电池的厚度。此外,由于凝胶相的固有粘附性使得电极和电解质之间的接触可以良好,因此,可以制备薄膜型电池。因此,正在扩大各种凝胶聚合物电解质的开发。

[0007] 在凝胶聚合物电解质中,由于锂离子的尺寸可以较小,所以直接移动不仅相对容易,而且由于如图1所示的跳跃(hopping)现象,锂离子还易于在电解液中移动。

[0008] 当金属离子溶解时,金属离子可以还原成负极的金属态以阻断(block)负极的反应位点。当新的金属在负极表面上沉淀时,电解液在该金属表面上生成了新的固体电解质界面(SEI)层,因此,电解液被持续消耗。另外,由于负极中的SEI层的厚度可持续增加而增大了电阻,因此,可降低锂二次电池寿命性能。因此,需要改进上述局限。

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 本发明提供一种锂二次电池,其可以通过防止从正极溶解的金属离子移动至负极或降低移动速度,由此降低金属在负极的沉淀,因此,不仅可以提高电池寿命,而且电池的容量性能在标准电压和高电压下均是优异的。

[0011] 技术方案

[0012] 根据本发明的一个方面,提供了一种锂二次电池,其包括正极、负极、隔膜和凝胶

聚合物电解质,其特征在于,

[0013] i) 所述负极包括硅 (Si) 基负极活性材料,

[0014] ii) 所述凝胶聚合物电解质通过使包含具有可与金属离子结合的官能团的单体的组合物聚合来形成,并且

[0015] iii) 所述电池的充电电压范围为3.0V至5.0V。

[0016] 根据本发明的另一方面,提供了一种制备锂二次电池的方法,其特征在于,其包括:将包括正极、负极和设置在正极和负极之间的隔膜的电极组合体插入至电池盒的步骤;将用于凝胶聚合物电解质的组合物注入至电池盒并且使组合物聚合以形成凝胶聚合物电解质的步骤,其中,所述用于凝胶聚合物电解质的组合物包含电解液溶剂、可离子化的锂盐、聚合引发剂、和具有可与金属离子结合的官能团的单体。

[0017] 有益效果

[0018] 根据本发明一个实施方案的锂二次电池,可以通过防止从正极溶解的金属离子移动至负极或降低金属离子的移动速度而降低金属在负极的沉淀,并且因此,不仅可以提高电池寿命,而且电池的容量性能在标准电压和高电压下均是优异的。

附图说明

[0019] 图1是表示当使用凝胶聚合物电解质时的锂离子的运动原理的图。

[0020] 图2是对比了使用常规电解液和本发明的一个实施方案的电解液时的金属在负极上的沉淀程度的图。

[0021] 图3是示出在实施例1至4和对比实施例1至4中制备的锂二次电池在4.3V的高电压下的容量的曲线图。

具体实施方式

[0022] 在下文中,将更详细地描述本发明,以使本发明能够被更清楚地理解。

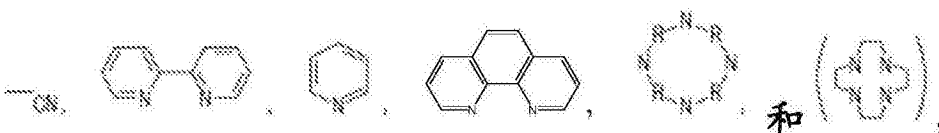
[0023] 应理解的是,在说明书和权利要求书中使用的词语或术语不应理解为限制于通用字典里的含义。还应理解,在本发明人为了最佳阐述本发明而合理地定义词语或术语的意思的原则基础上,词语或术语应被解释为具有符合其在相关技术和本发明的技术思想情况下所具有的意思。

[0024] 本发明的锂二次电池的特征在于,其包括正极 (cathode)、负极 (anode)、隔膜、和凝胶聚合物电解质,其中,i) 所述负极包括硅 (Si) 基负极活性材料,ii) 所述凝胶聚合物电解质通过使包含具有可与金属离子结合的官能团的单体的组合物聚合而形成,并且iii) 所述电池的充电电压范围为3.0V至5.0V。

[0025] 在根据本发明一个实施方案的锂二次电池的电解质中,所述组合物作为用于凝胶聚合物电解质的组合物可以包含:电解液溶剂、可离子化的锂盐、聚合引发剂;和作为可以通过聚合反应来形成凝胶聚合物的单体的、具有可与金属离子结合的官能团的单体。

[0026] 具有所述官能团的单体为丙烯腈或为基于丙烯酸酯的单体,并且优选地,官能团可以包括选自以下官能团的任何一种:

[0027]

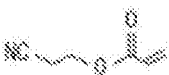


[0028] 所述官能团是被C₁-C₅烷基或卤素取代的或是未被取代的;或者其两种以上的混合物。

[0029] 根据本发明一个实施方案的具有所述官能团的单体的代表性的实例可以为选自以下化合物中的任何一种、或两种以上的混合物:

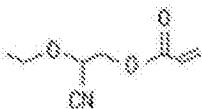
[0030] (1) 丙烯酸2-氰基乙酯;

[0031]



[0032] (2) 丙烯酸2-氰基乙氧基乙酯;

[0033]



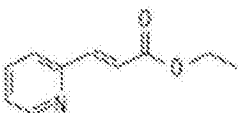
[0034] (3) 丙烯腈;

[0035]



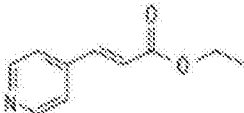
[0036] (4) (E)-3-(吡啶-2-基)-丙烯酸乙酯;

[0037]



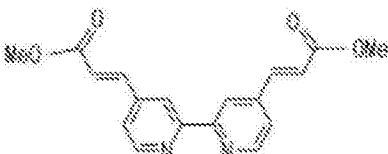
[0038] (5) (E)-3-(4-吡啶基)-2-丙烯酸乙酯;

[0039]



[0040] (6) 2-丙烯酸3,3'-[2,2'-联吡啶]-4,4'-二基双-二甲基酯;

[0041]



[0042] (7) 2-丙烯酸2-[2,2'-联吡啶]-6-基乙酯;

[0043] (8) 2-丙烯酸2-[2,2'-联吡啶]-5-基乙酯;

[0044] (9) 2-丙烯酸2-[2,2'-联吡啶]-4-基乙酯;

[0045] (10) 2-丙烯酸1,1'-[[2,2'-联吡啶]-4,4'-二基双(亚甲基)]酯;

[0046] (11) 2-丙烯酸,1,10-菲咯啉-2,9-二基双(亚甲基)酯;

[0047] (12) 2-丙烯酸3-(1,10-菲咯啉-2-基)-苯基甲酯;和

[0048] (13) 2-丙烯酸2-[[(1-氧代-2-丙烯基) 氧基] 甲基]-2-[[(1,10-菲咯啉-5-基甲氧基) 甲基]-1,3-丙二基酯。

[0049] 在这些化合物中,特别优选使用选自丙烯酸2-氰基乙酯、丙烯酸2-氰基乙氧基乙酯、丙烯腈和(E)-3-(吡啶-2-基)-丙烯酸乙酯中的任何一种或其两种以上的混合物。

[0050] 根据本发明的一个实施方案,由于具有官能团的单体包括单体中的官能团,所以

官能团可以稳定地固定于凝胶聚合物电解质的凝胶结构中。

[0051] 例如,在通过分别将氰基基团和丙烯酸酯加入至用于凝胶聚合物电解质的组合物(凝胶电解液)并且进行聚合而形成复合物(complex)的情况下,复合物本身可以在用于凝胶聚合物电解质的组合物中移动,从而在负极处可以发生还原反应并且金属可以沉淀。然而,根据本发明的一个实施方案,在丙烯酸2-氰基乙酯被用作具有官能团的单体的情况下,由于氰基基团包括于具有官能团的单体中,所以氰基基团本身不能在凝胶结构中移动。

[0052] 即,根据本发明的一个实施方案,如图2所示,在用于凝胶聚合物电解质的组合物中使用具有官能团的单体的情况下,具有官能团的单体可与从正极溶解的金属离子结合,以减少金属在负极上的沉淀,这不同于使用常规电解液的情况,该情况中从正极溶解的金属离子沉淀于负极上。因此,可以改善锂二次电池的充电效率和放电效率,并且可以呈现出良好的循环特征。此外,在包含具有官能团的单体的凝胶聚合物电解质组合物被用于锂二次电池的情况下,可以改善在标准电压范围和高电压范围的容量性能。

[0053] 在本说明书中使用的用语“标准电压”是指,锂二次电池的充电电压范围为3.0V至小于4.3V的情况,并且用语“高电压”是指充电电压范围为4.3V至5.0V的情况。

[0054] 具有官能团的单体的含量可以为0.1重量%至10重量%,优选0.5重量%至5重量%,基于组合物的总重量计。当具有官能团的单体的量小于0.1重量%时,凝胶化变得困难,并且因此,不能呈现凝胶聚合物电解质的性能。当单体的量大于10重量%的情况下,由于单体过量包含而造成电阻的提高,并且因此,可能降低电池性能。

[0055] 而且,根据本发明的一个实施方案,组合物还可以包含具有2至6个丙烯酸酯基团的单体,并且单体可以是分支型单体。

[0056] 分支型单体例如可以为选自以下的任何一种或其两种以上的混合物:二(三羟甲基)丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯,和二季戊四醇六丙烯酸酯。

[0057] 分支型单体的含量可以为0.1重量%至10重量%,优选0.5重量%至5重量%,基于组合物的总重计。

[0058] 根据本发明的一个实施方案,在组合物还包含分支型单体的情况下,具有官能团的单体和分支型单体混合并且在30℃至100℃的温度范围下反应2分钟至12小时,以制备可聚合单体。在该情况下,具有官能团的单体与分支型单体的含量比例(重量比)范围可以为例如1:0.1至1:10。然而,本发明不限于此。

[0059] 在本发明组合物中包含的可离子化的锂盐可以为例如以下的任何一种或其两种以上的混合物:LiPF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAsF₆、LiClO₄、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、CF₃SO₃Li、LiC(CF₃SO₂)₃和LiC₄BO₈。然而,本发明不限于此。

[0060] 而且,通常在锂二次电池的电解液中使用的电解液溶剂可以不加限制地用作本发明中使用的电解液溶剂,并且例如醚、酯、酰胺、直链碳酸酯或环状碳酸酯可以单独使用或以其两种以上的混合物使用。

[0061] 在这些材料中,通常可以包括环状碳酸酯、直链碳酸酯或作为其混合物的碳酸酯化合物。环状碳酸酯的具体实例可以为以下任何一种或其两种以上的混合物:碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸1,2-亚丁酯、碳酸2,3-亚丁酯、碳酸1,2-亚戊酯、碳酸2,3-亚戊酯、碳酸乙烯酯,及其卤化物。而且,直链碳酸酯的具体的实例可以为以下的任何一种或其两种以上的混合物:碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸乙基甲酯

(EMC)、碳酸甲基乙酯(MPC)和碳酸乙基丙酯(EPC)。然而,本发明不限于此。

[0062] 特别地,由于碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯作为基于碳酸酯的电解液溶剂中的环状碳酸酯时,它们是高粘度有机溶剂并且具有高的介电常数,所以碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯可以很好地离解电解液中的锂盐。因此,可以优选使用碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯。当上述环状碳酸酯与低粘度、低介电常数的直链碳酸酯(如碳酸乙基甲酯、碳酸二乙酯和碳酸二甲酯)以合适的比例混合时,可以制备具有高的导电率的电解液,所以可以优选使用碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯。

[0063] 而且,乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 γ -己内酯、 σ -戊内酯和 ϵ -己内酯中的任何一种或其两种以上的混合物可以用作电解液溶剂中的酯。然而,本发明不限于此。

[0064] 在本发明中,本领域已知的常规聚合引发剂可以用作聚合引发剂。

[0065] 聚合引发剂的非限制性实例可以为有机过氧化物或氢过氧化物,如过氧化苯甲酰(benzoyl peroxide)、过氧化乙酰(acetyl peroxide)、过氧化双月桂酰(dilauryl peroxide)、二叔丁基过氧化物(di-tert-butyl peroxide)、过氧化2-乙基-己酸叔丁酯(t-butyl peroxy-2-ethyl--hexanoate)、枯基氢过氧化物(cumyl hydroperoxide)和过氧化氢,以及偶氮化合物例如,2,2'-偶氮双(2-氰基丁烷)、2,2'-偶氮双(甲基丁腈)、2,2'-偶氮双(异丁腈)(AIBN,2,2'-Azobis(iso-butyronitrile))和2,2'-偶氮双(二甲基戊腈)(AMVN,2,2'-Azobis(dimethylvaleronitrile))。然而,本发明不限于此。

[0066] 聚合引发剂可以通过电池中的热来离解,非限制性的实例例如在30℃至100℃的温度下,或者可以在室温下(5℃至30℃)离解以形成自由基,并且可以通过自由基聚合与可聚合单体反应来形成凝胶聚合物电解质。

[0067] 同样,聚合引发剂的用量可以为0.01重量%至2重量%,基于组合物的总重计。在聚合引发剂的使用量大于2重量%的情况下,在将用于凝胶聚合物电解质的组合物注入至电池的过程中可过快地进行凝胶化,或者可剩余未反应的引发剂随后对电池性能产生不利影响。相比而言,在聚合引发剂的使用量小于0.01重量%的情况下,不能良好地进行凝胶化。

[0068] 除上述组分外,本发明的组合物可以选择性地包含本领域已知的其他添加剂。

[0069] 同样,根据本发明的一个实施方案,本发明可以提供制备锂二次电池的方法,包括:将包括正极、负极和设置在正极和负极之间的隔膜的电极组合体插入至电池盒的步骤;将用于凝胶聚合物电解质的组合物注入至电池盒并且使组合物聚合以形成凝胶聚合物电解质的步骤,其中,用于凝胶聚合物电解质的组合物包含电解液溶剂、可离子化的锂盐、聚合引发剂、和具有可与金属离子结合的官能团的单体。根据本发明一个实施方案的凝胶聚合物电解质,通过将用于凝胶聚合物电解质的上述组合物根据本领域已知的常用方法聚合来形成。例如,凝胶聚合物电解质可以通过在二次电池中原位(in-situ)聚合用于凝胶聚合物电解质的组合物来形成。

[0070] 根据本发明一个示例性的实施方案,所述方法可包括:(a)将由正极、负极和设置在正极和负极之间的隔膜的电极组合体插入至电池盒的步骤;(b)将用于凝胶聚合物电解质的组合物注入至电池盒之后,使组合物聚合以形成电解质的步骤。

[0071] 锂二次电池中的原位(in-situ)聚合反应可以通过热聚合而进行。在该情况下,所

需的聚合时间范围约为2分钟至12小时,并且热聚合温度范围可以为30℃至100℃。

[0072] 当进行基于聚合反应的凝胶化时,形成凝胶聚合物电解质。具体地,形成凝胶聚合物,其中可聚合单体通过聚合反应而彼此交联,并且由此形成的凝胶聚合物可以均匀地被液体电解液浸渍,其中电解质盐在电解液溶剂中离解。

[0073] 本发明锂二次电池的电极可以通过本领域已知的常规方法制备。例如,粘合剂、导电剂和分散剂(如果需要)以及溶剂与电极活性材料混合并且搅拌以制备浆料,并且然后金属集电器用浆料涂覆并且压缩。此后,电极可以通过使金属集电器干燥而制备。

[0074] 在本发明中,任何化合物可以用作正极中的正极活性材料而不加限制,只要其在标准电压和高电压下可以使用并且可以可逆地嵌入/脱嵌锂。

[0075] 根据本发明的一个实施方案,在正极中,可在标准电压下使用的正极活性材料例如可以包括选自以下的任何一种或者其两种以上的混合物: LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$)、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$)、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$) 和 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a, b, c \leq 1, a+b+c=1$)。然而,本发明不限于此。而且,除上述氧化物(oxide)外,还可以包括硫化物(sulfide)、硒化物(selenide)和卤化物(halide)。

[0076] 在根据本发明另一实施方案的锂二次电池中,可在高电压下使用的正极活性材料可以包括选自以下的任何一种或者其两种以上的复合氧化物:具有高容量特性的六方晶系层状盐岩(hexagonal layered rock-salt)结构、橄榄石结构和立方结构的尖晶石锂过渡金属氧化物、 V_2O_5 、 TiS 和 MoS 。

[0077] 具体地,正极活性材料例如可以包括化学式1至3中任何一种或其两种以上的混合物。

[0078] <化学式1>

[0079] $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c]\text{O}_2$ (其中 $0 < x \leq 0.3, 0.3 \leq c \leq 0.7, 0 < a+b < 0.5$ 并且 $x+a+b+c=1$) ;

[0080] <化学式2>

[0081] $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (其中M为一种或多种选自镍(Ni)、钴(Co)、铁(Fe)、磷(P)、硫(S)、锆(Zr)、钛(Ti)和铝(Al)的元素,并且 $0 < x \leq 2$) ;

[0082] <化学式3>

[0083] $\text{Li}_{1+a}\text{Co}_x\text{M}_{1-x}\text{AX}_4$ (其中M为一种或多种选自Al、镁(Mg)、Ni、Co、锰(Mn)、Ti、镓(Ga)、铜(Cu)、钒(V)、铌(Nb)、Zr、铈(Ce)、镧(In)、锌(Zn)和钇(Y)的元素,X为一种或多种选自氧(O)、氟(F)和氮(N)的元素,A为P、S或其混合元素, $0 \leq a \leq 0.2$ 并且 $0.5 \leq x \leq 1$)。

[0084] 在化学式1中,正极活性材料可以满足 $0.4 \leq c \leq 0.7$ 并且 $0.2 \leq a+b < 0.5$, 并且可以包括选自 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoPO_4 和 LiFePO_4 中的任何一种或其两种以上的混合物,。

[0085] 在根据本发明一个实施方案的锂二次电池的负极中,负极活性材料可以使用在本领域中使用的、含有Si的Si基负极活性材料。例如,负极活性材料可以包括以下的任何一种或其两种以上的混合物:单独的Si;Si和碳材料进行机械合金化而形成的Si-C复合物;Si与金属进行机械合金化而形成的复合物;碳-Si纳米复合物;Si氧化物($\text{SiO}_x, 1 \leq x \leq 2$);和涂覆有碳的Si或Si氧化物。Si-C复合物中的碳质材料可以为选自以下的任何一种或其两种以上的混合物:天然石墨、人造石墨、中间相碳微球(mesocarbon microbeads (MCMB))、碳纤维和炭黑。在使用Si-C复合物的情况下, Si-C复合物中的硅(Si)与碳(C)的比例范围可以为40重量份:60重量份至80重量份:20重量份。而且,由于作为Si氧化物的SiO或SiO₂在与锂反应

过程中具有通过形成作为惰性相的 Li_2O 和硅酸锂而减缓Si体积变化的缓冲作用,所以 SiO 或 SiO_2 可以改善容量性能。此外,在Si与金属进行机械合金化而形成的复合物中,金属可以选自Ti、V、铬(Cr)、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、钼(Mo)、钽(Ta)、钨(W)、铪(Hf)、铼(Re)、银(Ag)、金(Au)、Al、Zn、锡(Sn)、锑(Sb)及其结合物。

[0086] 根据本发明实施方案的锂二次电池中的负极在Si基负极活性材料中还可以包括碳基材料,如石墨等。

[0087] 通过使负极或正极活性材料、粘合剂、溶剂和导电剂和通常视需要使用的分散剂混合并搅拌而制备浆料。然后,可以通过将浆料涂覆到集电器并压缩涂覆的集电器而制备负极或正极。

[0088] 各种类型的粘合剂聚合物可以用作粘合剂,所述粘合剂聚合物例如聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HEP)、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate)、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸酯、乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM)、磺化EPDM、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、氟化橡胶和各种共聚物。

[0089] 而且,用作常规隔膜的常规多孔聚合物膜,例如由基于聚烯烃的聚合物(如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物和乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物)制备的多孔聚合物膜,可以单独使用或者叠层作为隔膜使用。此外,可以使用常规的多孔无纺布,例如由具有高熔点的玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维形成的无纺布。然而,本发明不限于此。

[0090] 本发明的锂二次电池的形状不特别限制,并且例如,可以是使用外壳的圆柱形、棱柱形、袋(pouch)形或硬币(coin)形。

[0091] 在下文中,根据具体的实施例而详细描述本发明。然而,本发明可以表现为许多不同的形式并且不应解释为限制于在此所提出的实施方案。而是,提供这些实施方案以使本说明书详尽和完整,并且将本发明概念的范围完全地传达给本领域技术人员。

[0092] 实施例

[0093] 在下文中,本发明将根据实施例和实验实施例而更详细描述。然而,本发明不限于此。

[0094] 实施例1

[0095] <用于凝胶聚合物电解质的组合物的制备>

[0096] 电解液通过将 LiPF_6 溶解于具有体积比为1:2的碳酸亚乙酯(EC)与碳酸乙基甲酯(EMC)的组成的非水性电解液溶剂中而制备,以获得 LiPF_6 浓度为1M。用于凝胶聚合物电解质的组合物通过加入5重量份的可聚合单体(2.5重量份的丙烯酸2-氰基乙酯、和2.5重量份的二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯)和0.25重量份的作为聚合引发剂的过氧-2-乙基己酸叔丁酯而制备,基于100重量份的电解液计。

[0097] <硬币形二次电池的制备>

[0098] 正极制备

[0099] 正极混合物浆料通过如下方法制备:将94重量%的作为正极活性材料的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.29}\text{Ni}_{0.14}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.46}]\text{O}_2$ 、3重量%的作为导电剂的炭黑(carbon black)、和3重量%的作

为粘合剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 添加至作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)。将厚度约为20 μ m的作为正极集电器的铝 (Al) 薄膜涂覆了所述正极混合物浆料并进行干燥, 然后对铝薄膜实施辊压 (roll press) 制备了正极。

[0100] 负极制备

[0101] 将作为负极活性材料的涂覆有碳的SiO和石墨以10:90的重量比进行混合。将负极活性材料、作为导电剂的炭黑 (carbon black)、SBR和CMC以94:2:2:2的重量比进行混合。制备的混合物放入作为溶剂的蒸馏水中, 并且进行混合而制备了均匀的负极浆料。

[0102] 将负极浆料涂覆在厚度为10 μ m的作为负极集电器的铜 (Cu) 薄膜, 并进行干燥和压制, 然后负极通过使Cu薄膜打孔而制备。

[0103] 电池制备

[0104] 使用正极、负极和由三层聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯 (PP/PE/PP) 形成的隔膜而组装了电池, 并且将已制备的用于凝胶聚合物电解质的组合物注入至组装的电池。然后, 通过在氮气气氛下以80 $^{\circ}$ C加热电池2分钟至30分钟, 由此制备了硬币形二次电池。

[0105] 实施例2

[0106] 以与实施例1相同的方式制备硬币形二次电池, 不同之处在于, 在制备实施例1的用于凝胶聚合物电解质的组合物中, 使用丙烯酸2-氰基乙氧基乙酯来代替丙烯酸2-氰基乙酯。

[0107] 实施例3

[0108] 以与实施例1相同的方式制备硬币形二次电池, 不同之处在于, 在制备实施例1的用于凝胶聚合物电解质的组合物中, 使用丙烯腈来代替丙烯酸2-氰基乙酯。

[0109] 实施例4

[0110] 以与实施例1相同的方式制备硬币形二次电池, 不同之处在于, 在制备实施例1的用于凝胶聚合物电解质的组合物中, 使用(E)-3-(吡啶-2-基)-丙烯酸乙酯来代替丙烯酸2-氰基乙酯。

[0111] 对比实施例1

[0112] 以与实施例1相同的方式制备硬币形二次电池, 不同之处在于, 在制备实施例1的用于凝胶聚合物电解质的组合物中, 未使用可聚合单体和聚合引发剂。

[0113] 对比实施例2

[0114] 以与实施例1相同的方式制备硬币形二次电池, 不同之处在于, 在制备实施例1的用于凝胶聚合物电解质的组合物中, 仅使用5重量份的二(三羟甲基)丙烷四丙烯酸酯, 由此代替使用通过将2.5重量份的丙烯酸2-氰基乙酯和2.5重量份二(三羟甲基)丙烷四丙烯酸酯混合而制备的5重量份的可聚合单体。

[0115] 对比实施例3

[0116] 以与实施例1相同的方式制备硬币形二次电池, 不同之处在于, 在制备实施例1的用于凝胶聚合物电解质的组合物中, 仅使用5重量份的二月戊四醇五丙烯酸酯, 由此代替使用通过将2.5重量份丙烯酸2-氰基乙酯和2.5重量份二(三羟甲基)丙烷四丙烯酸酯混合而制备的5重量份的可聚合单体。

[0117] 对比实施例4

[0118] 以与实施例1相同的方式制备硬币形二次电池, 不同之处在于, 在制备实施例1的

负极中,仅使用石墨,由此代替使用涂覆有碳的SiO和石墨的混合物作为负极活性材料。

[0119] 实验实施例

[0120] 实施例1至4和对比实施例1至4中制备的锂二次电池(电池容量:4.5mAh)在55℃下以0.7C的恒定电流充电至电压为4.3V。然后,将锂二次电池以4.3V的恒定电压进行充电,并且当充电电流变成0.225mA时停止充电。之后,将电池静置10分钟,而后以0.5C的恒定电流使电池放电直至电压成为3.0V。将所述充放电重复进行40次循环,然后测量了电池容量。其结果在图3中示出。

[0121] 具体地,如图3所示,到第5次循环为止实施例1至4和对比实施例1至4的容量几乎彼此类似。然而,在约第10次循环之后,对比实施例1至4的容量开始降低,并且在第20次循环后急剧降低。相比而言,实施例1至4与对比实施例1至4相比其容量变化相对缓慢,并且特别地,实施例1至4甚至在第40次循环后具有对比实施例1至4的容量的2至4倍以上。

[0122] 因此,可以确认:在实施例1至4中制备的电池在4.3V高电压下进行充电并在进行40次循环之后,电池的放电容量与对比实施例1至4中制备的电池的放电容量相比显著提高。

[0123] 工业实用性

[0124] 由于根据本发明实施方案的锂二次电池不仅提高了电池寿命而且在标准电压和高电压下还具有优异的容量性能,其适于二次电池。



图1



图2

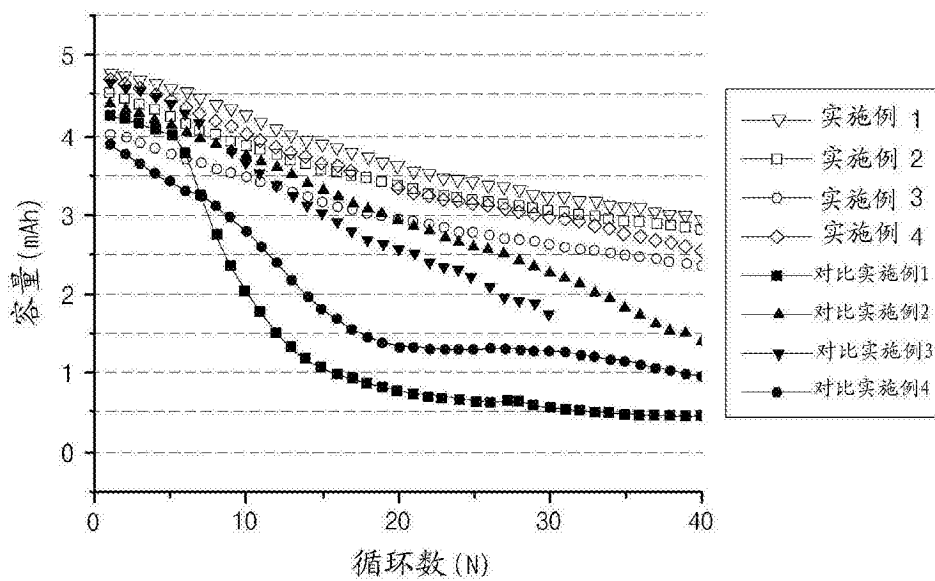


图3