



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105659425 B

(45)授权公告日 2018.05.25

(21)申请号 201480003568.7

(22)申请日 2014.10.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105659425 A

(43)申请公布日 2016.06.08

(30)优先权数据

10-2013-0128641 2013.10.28 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2014/010137 2014.10.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/064987 KO 2015.05.07

(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 李敬美 梁斗景 姜有宣
李正勋

(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 10/0567(2006.01)

H01M 10/0569(2006.01)

H01M 4/60(2006.01)

H01M 4/525(2006.01)

(56)对比文件

KR 10-2010-0090150 A,2010.08.13,

EP 1037293 A1,2000.09.20,

CN 1840550 A,2006.10.04,

审查员 雷杰

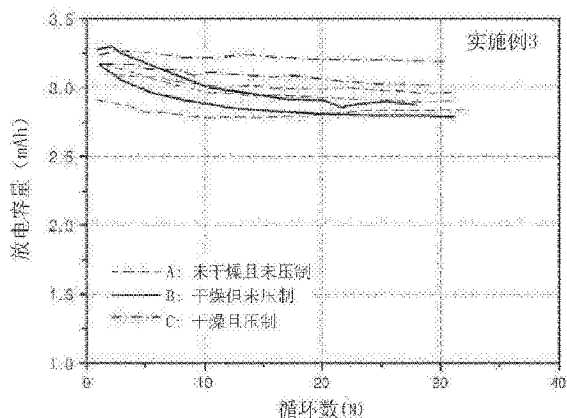
权利要求书7页 说明书15页 附图5页

(54)发明名称

锂二次电池

(57)摘要

本发明可以改善锂二次电池的寿命特性,并且尤其可以提供包含在高温和高压下展现出稳定且优异的寿命特性的磷酸酯基化合物的非水电解质或正极,而与电极的含水量或压制存在与否无关。



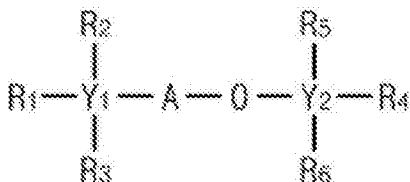
1. 一种非水电解质溶液, 包含:

锂盐;

电解质溶液溶剂; 和

由以下化学式1表示的化合物, 由所述化学式1表示的化合物的含量为0.01重量%至5重量%, 基于非水电解质溶液的总重量计,

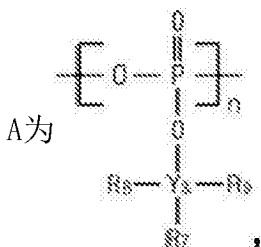
<化学式1>



在上述化学式中,

Y_1 和 Y_2 各自独立地为Si或Sn,

R_1 至 R_6 各自独立地为氢或 C_1 - C_{10} 烷基, 并且



其中 Y_3 为Si或Sn,

R_7 至 R_9 各自独立地为氢或 C_1 - C_{10} 烷基, 并且

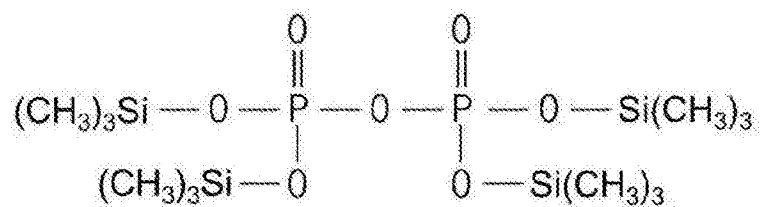
n 为2至4。

2. 权利要求1所述的非水电解质溶液, 其特征在于:

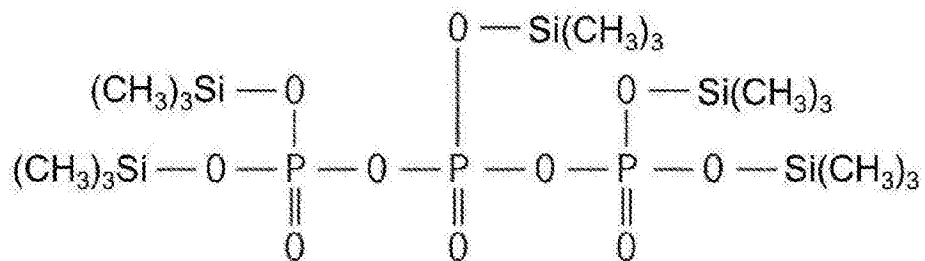
在化学式1的A中, n 为3或4的情况下, 所述A为通过使一个重复单元的P与相邻的另一个重复单元的O彼此连接来形成直链、环状链、或直链和环状链彼此连接而形成。

3. 权利要求1所述的非水电解质溶液, 其特征在于:

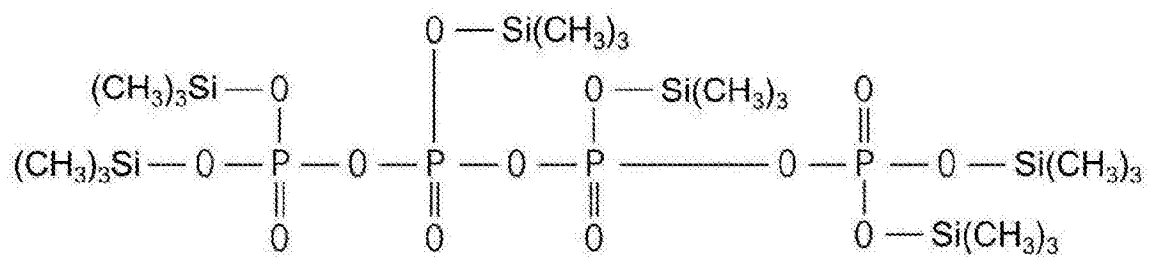
由所述化学式1表示的化合物为选自化合物(1)至(6)中的任意一种或其两种以上的混合物:



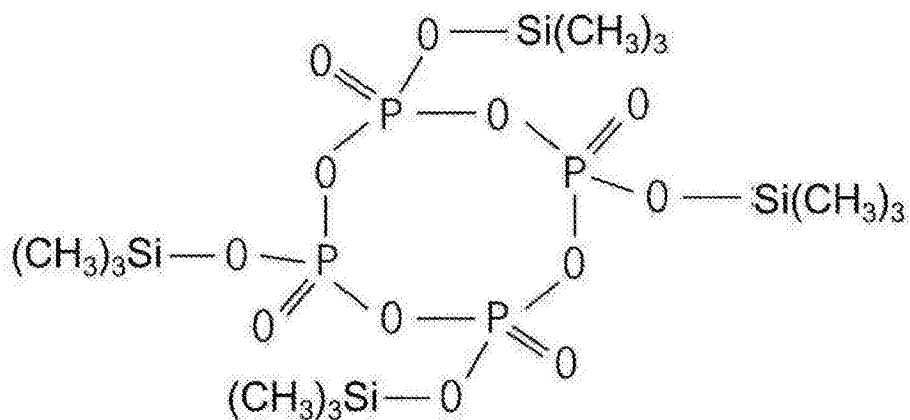
(1)



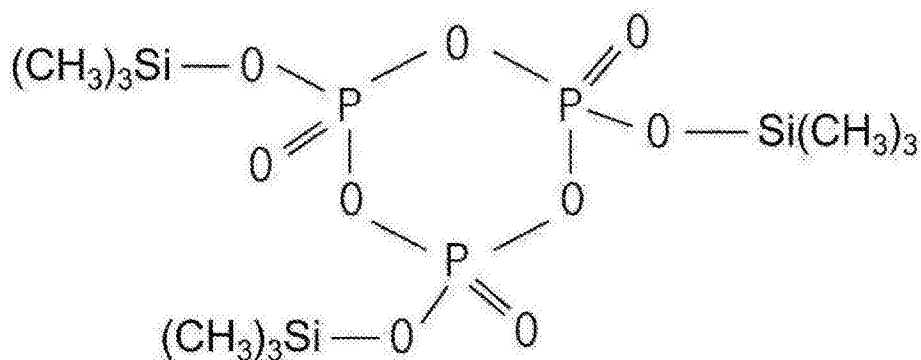
(2)



(3)

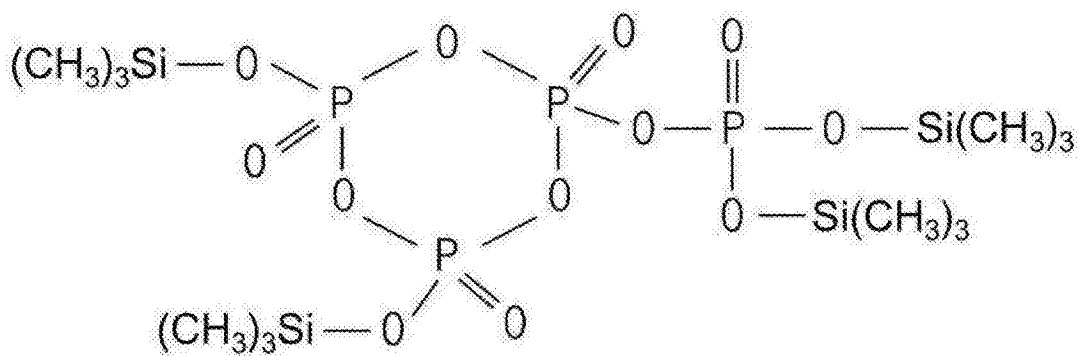


(4)



(5)

和

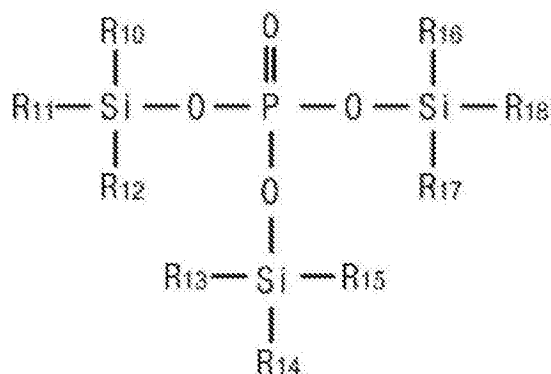


(6)

4. 权利要求1所述的非水电解质溶液,其特征在于:

所述非水电解质溶液还包含由以下化学式2表示的化合物,由所述化学式1表示的化合物与由所述化学式2表示的化合物的混合比为1:0.1至1:2重量比:

<化学式2>



在所述化学式中，

R_{10} 至 R_{18} 各自独立地为氢或 C_1 - C_{10} 烷基。

5. 权利要求4所述的非水电解质溶液，其特征在于：

由所述化学式2表示的化合物为三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯(TMSPa)。

6. 权利要求1所述的非水电解质溶液，其特征在于：

所述锂盐为选自 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiSO_3CF_3$ 、和 $LiClO_4$ 中的任意一种或其两种以上的混合物。

7. 权利要求1所述的非水电解质溶液，其特征在于：

所述电解质溶液溶剂包含酯。

8. 权利要求1所述的非水电解质溶液，其特征在于：

所述电解质溶液溶剂包含线性碳酸酯、环状碳酸酯或其组合物。

9. 权利要求7所述的非水电解质溶液，其特征在于：

所述酯包含选自乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸乙酯(EP)、丙酸甲酯(MP)、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 γ -己内酯、 σ -戊内酯和 ϵ -己内酯中的任意一种或其两种以上的混合物。

10. 权利要求8所述的非水电解质溶液，其特征在于：

所述线性碳酸酯包含选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸乙基甲酯、碳酸甲丙酯和碳酸乙丙酯的任意一种或其两种以上的混合物；

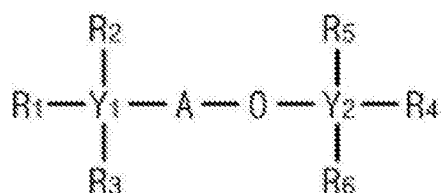
所述环状碳酸酯包含选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸1,2-亚丁酯、碳酸2,3-亚丁酯、碳酸1,2-亚戊酯、碳酸2,3-亚戊酯、碳酸亚乙烯酯、及它们的卤化物的任意一种或其两种以上的混合物。

11. 一种正极，其包含：

锂过渡金属氧化物；和

由以下化学式1表示的化合物，由所述化学式1表示的化合物的含量为0.01重量%至5重量%，基于锂过渡金属氧化物的总重量计：

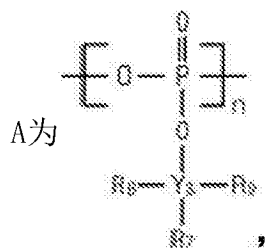
<化学式1>



在所述化学式中，

Y_1 和 Y_2 各自独立地为Si或Sn，

R₁至R₆各自独立地为氢或C₁-C₁₀烷基,并且



其中,Y₃为Si或Sn,

R₇至R₉各自独立地为氢或C₁-C₁₀烷基,并且

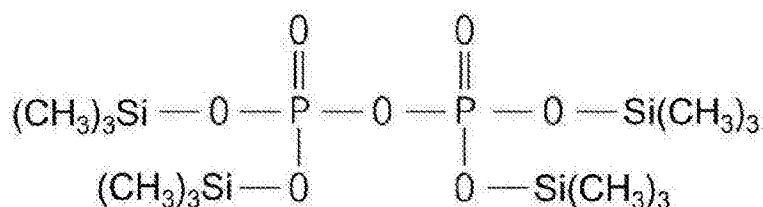
n为2至4。

12. 权利要求11所述的正极,其特征在于:

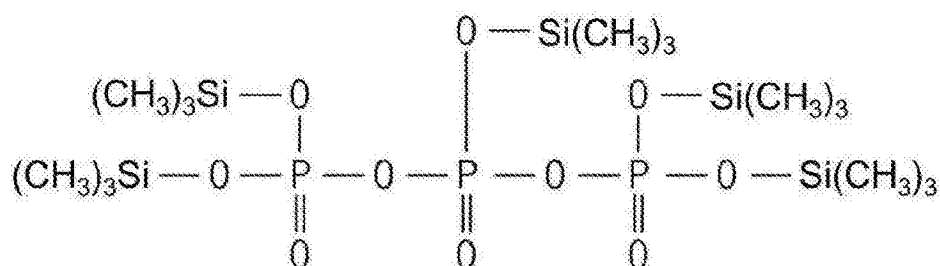
在所述化学式1的A中,n为3或4的情况下,所述A为通过使一个重复单元的P与相邻的另一个重复单元的O彼此连接来形成直链、环状链、或直链和环状链彼此连接而形成。

13. 权利要求11所述的正极,其特征在于:

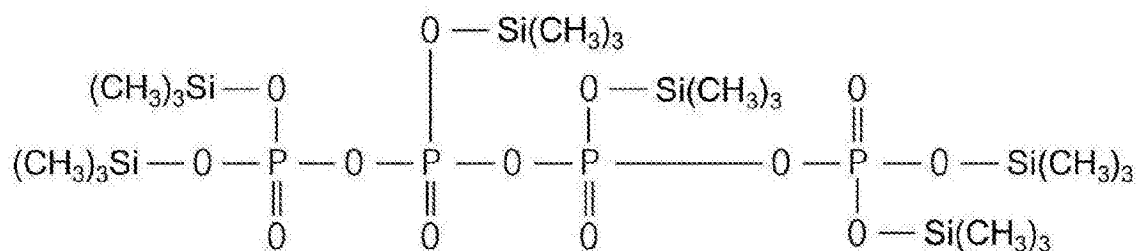
由所述化学式1表示的化合物为选自化合物(1)至(6)中的任意一种或其两种以上的混合物:



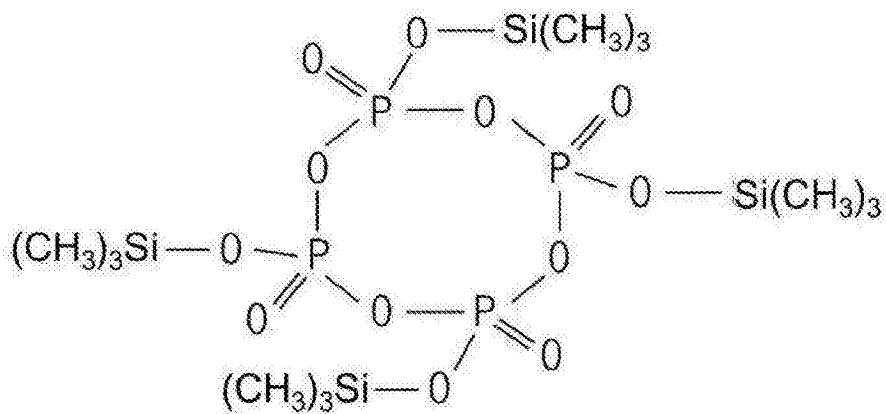
(1)



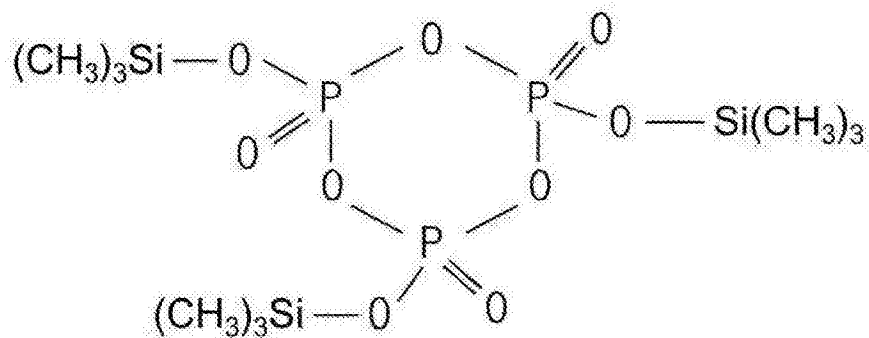
(2)



(3)

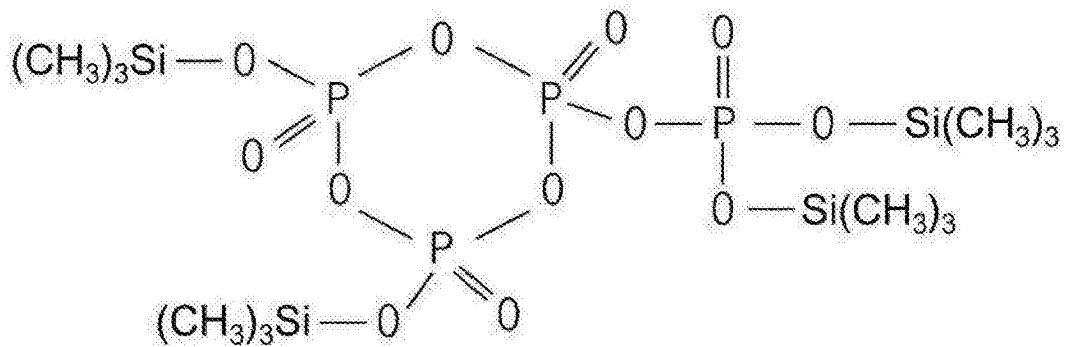


(4)



(5)

和

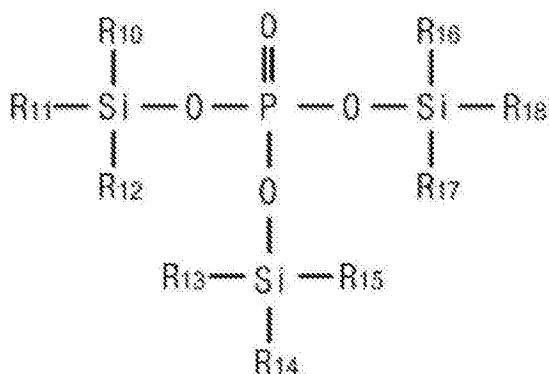


(6)

14. 权利要求11所述的正极,其特征在于:

所述正极还包含由以下化学式2表示的化合物,由所述化学式1表示的化合物与由所述化学式2表示的化合物的混合比为1:0.1至1:2重量比:

<化学式2>



在所述化学式中，

R_{10} 至 R_{18} 各自独立地为氢或 C_1 - C_{10} 烷基。

15. 权利要求14所述的正极，其特征在于：

由所述化学式2表示的化合物为三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯(TMSPa)。

16. 权利要求11所述的正极，其特征在于：

所述锂过渡金属氧化物为由以下化学式3表示的化合物：

<化学式3>

$Li[Li_xNi_aCo_bMn_c]O_2$ ，其中 $-0.05 \leq x \leq +0.5$ ， $0 < a \leq 1$ ， $0 < b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ， $x+a+b+c=1$ ，且 $0.4 < c < 1$ 。

17. 一种锂二次电池，其包括权利要求1所述的非水电解质溶液或权利要求11所述的正极。

18. 权利要求17所述的锂二次电池，其特征在于：

所述锂二次电池的充电电压为4.3V至5.0V。

锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含磷酸酯基化合物的非水电解质溶液和正极(cathode),以及包括该非水电解质溶液和正极的锂二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,随着信息和通信产业的发展,电子装置日趋小型化、轻量化、薄型化和可携带化。因此,对用作这些电子装置电源的高能量密度电池的需要已经增加。当前,对锂二次电池——作为最能满足上述需要的电池——的研究已经积极进行。

[0003] 锂二次电池由正极、负极(anode)、和在正极和负极之间提供锂离子移动路径的电解质及隔膜构成,其中通过锂离子在正极和负极吸附和释放时所发生的氧化和还原反应来产生电能。

[0004] 锂二次电池的平均放电电压约为3.6V至3.7V,并且锂二次电池的优势之一在于其与其他碱性电池和镍镉电池等相比放电电压高。为实现这样高的工作电压,需要有在作为充放电电压区域的0V至4.2V的范围内电化学稳定的电解质组合物。

[0005] 在锂二次电池的初始充电期间,由正极活性材料(例如锂金属氧化物等)释放的锂离子移动至负极活性材料(例如石墨基材料等)并嵌入于负极活性材料的中间层。在该情况下,由于锂的反应性高,因此在负极活性材料(例如石墨基材料)的表面,锂与电解质和构成负极活性材料的碳进行反应而形成化合物,例如 Li_2CO_3 、 Li_2O 、或 LiOH 等。这些化合物在负极活性材料(例如石墨基材料等)的表面形成一种固体电解质界面(SEI,solid electrolyte interface)膜。

[0006] SEI膜通过发挥离子隧道的作用而可以仅使锂离子通过。由于离子隧道效应,SEI膜可以防止由于高分子量有机溶剂分子——其与锂离子一起移动至电解质中——嵌入负极活性材料中间层而造成的负极结构的破坏。从而,通过防止电解质和负极活性材料之间的接触来不会电解质的分解发生,并且通过可逆地维持电解质中的锂离子的含量来维持稳定的充放电。

[0007] 通常,对于不含有电解质溶液添加剂或含有特性较差的电解质溶液添加剂的电解质溶液而言,因为形成了不均匀的SEI膜,所以难以期待寿命特性的改善。此外,即使包含电解质溶液添加剂,不能将其添加量调整成所需量的情况下,该电解质溶液添加剂可能导致高温反应期间发生正极表面的分解或电解质的氧化反应。因此,最后,可能使二次电池的不可逆容量增加并且可能使寿命特性衰退。

[0008] 【现有技术文献】

[0009] 【专利文献】

[0010] 韩国公开专利KR 2012-0132811A1

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 本发明所要解决的第一技术问题是提供一种非水电解质溶液,其通过向二次电池的非水电解质溶液添加少量的添加剂可以改善二次电池在高温和高电压下的寿命特性。

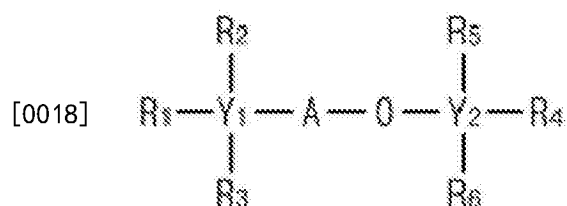
[0013] 本发明所要解决的第二技术问题是提供一种正极,其通过向二次电池的正极添加少量的添加剂可以改善二次电池在高温和高电压下的寿命特性。

[0014] 本发明所要解决的第三技术问题是提供一种包含所述非水电解质溶液或所述正极的锂二次电池。

[0015] 技术方案

[0016] 根据本发明的一个方面,提供一种非水电解质溶液,其包括:锂盐;电解质溶液溶剂;和由以下化学式1表示的化合物:

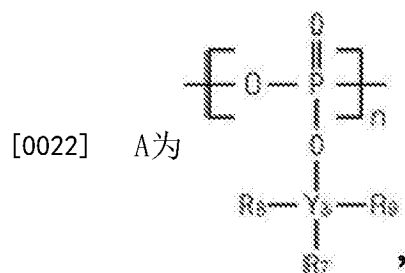
[0017] <化学式1>



[0019] 在上述化学式中,

[0020] Y_1 和 Y_2 各自独立地为硅(Si)或锡(Sn),

[0021] R_1 至 R_6 各自独立地为氢或 C_1 - C_{10} 烷基,并且



[0023] 其中 Y_3 为Si或Sn,

[0024] R_7 至 R_9 各自独立地为氢或 C_1 - C_{10} 烷基,并且

[0025] n 为2至4。

[0026] 根据本发明的另一方面,提供一种包含锂过渡金属氧化物和由上述化学式1表示的化合物的正极。

[0027] 有益效果

[0028] 根据本发明的实施方案的包含化学式1的化合物的非水电解质溶液和正极,可以提高锂二次电池的寿命特性,尤其可以提高在45℃或以上的高温 and 4.3V或以上的高电压下的寿命特性。此外,可以在高温和高电压下实现稳定且优异的寿命特性,而与电极的含水量或干燥和辊压过程的存在与否无关。

附图说明

[0029] 图1为示出在实施例3和4及比较例6至8的锂二次电池中,未进行正极辊压的二次电池在45℃下的寿命特性测量结果的图表。

[0030] 图2为示出在实施例3和4及比较例6至8的锂二次电池中,进行了正极辊压的二次

电池在45℃下的寿命特性测量结果的图表。

[0031] 图3为示出在实施例3和比较例9和10的锂二次电池中,均未进行正极干燥和正极辊压的二次电池在45℃下的寿命特性测量结果的图表。

[0032] 图4为示出在实施例3和比较例9和10的锂二次电池中,进行了正极干燥但未进行正极辊压的二次电池在45℃下的寿命特性测量结果的图表。

[0033] 图5为示出在实施例3和比较例9和10的锂二次电池中,均进行了正极干燥和正极辊压的二次电池在45℃下的寿命特性测量结果的图表。

[0034] 图6为示出实施例3的锂二次电池基于正极干燥和辊压过程存在与否在45℃下的寿命特性测量结果的图表。

[0035] 图7为示出比较例9的锂二次电池基于正极干燥和辊压过程存在与否在45℃下的寿命特性测量结果的图表。

[0036] 图8为示出比较例10的锂二次电池基于正极干燥和辊压过程存在与否在45℃下的寿命特性测量结果的图表。

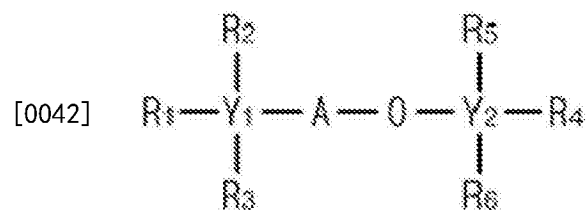
[0037] 图9为示出实施例5和6以及比较例11和12的锂二次电池在45℃下的寿命特性测量结果的图表。

[0038] 具体优选实施方式

[0039] 在下文中,将对本发明进行更加详细的描述以帮助更加清楚地理解本发明。应理解使用在本说明书和权利要求书中的词语或术语不应理解为在常用字典中定义的含义。还应理解,基于发明人可以适当定义词语或术语的含义以便最好地解释发明的原则,所述词语或术语应理解为具有与其在相关技术背景上下文和本发明技术思想中相一致的含义。

[0040] 根据本发明的实施方案,本发明可提供一种非水电解质溶液,其包含锂盐;电解质溶液溶剂;和由以下化学式1表示的化合物。

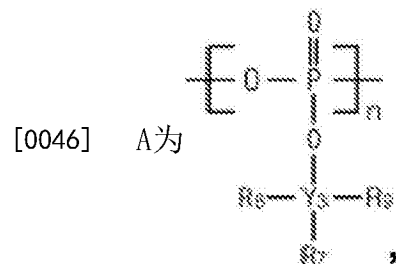
[0041] <化学式1>



[0043] 在上述化学式中,

[0044] Y_1 和 Y_2 各自独立地为硅(Si)或锡(Sn),

[0045] R_1 至 R_6 各自独立地为氢或 C_1 - C_{10} 烷基,并且



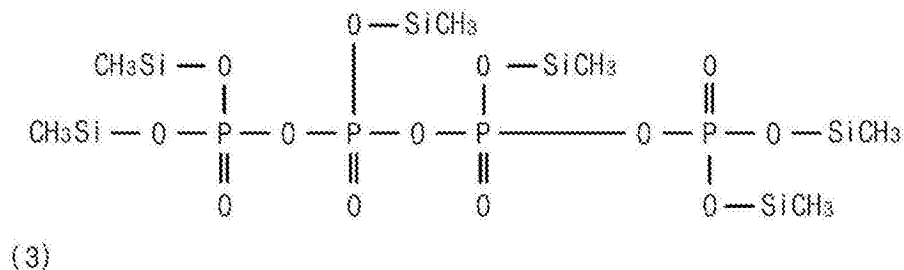
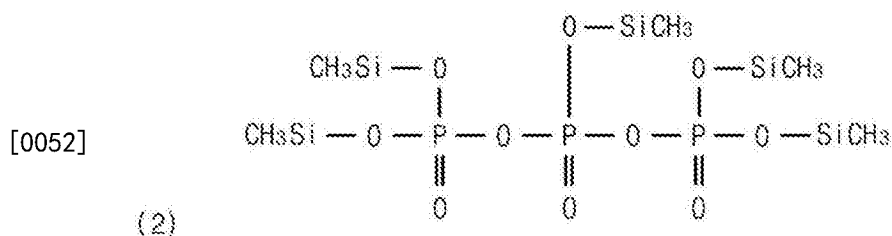
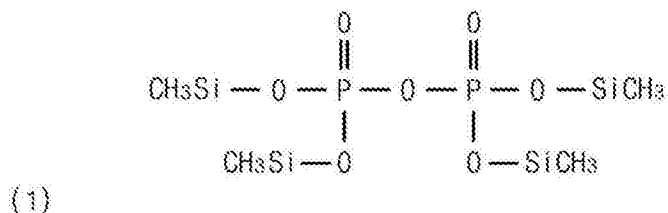
[0047] 其中 Y_3 为Si或Sn,

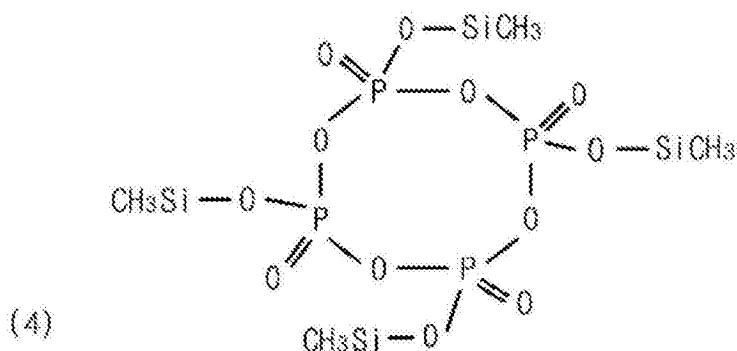
[0048] R_7 至 R_9 各自独立地为氢或 C_1 - C_{10} 烷基,并且

[0049] n为2和4之间。

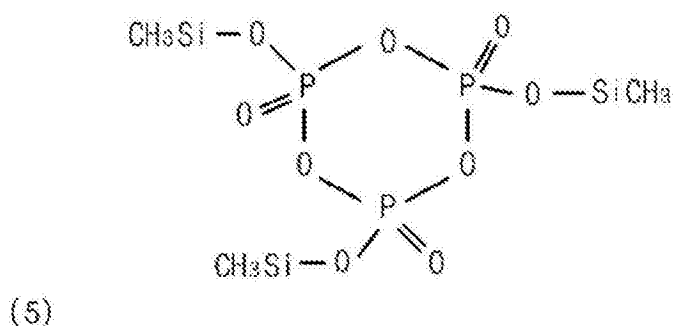
[0050] 根据本发明的实施方案,在化学式1的A中,n为3或4的情况下,A可以通过以下方式形成:使一个重复单元的磷(P)与另一个相邻重复单元的氧(O)彼此连接以形成直链、环状链、或直链和环状链彼此连接。

[0051] 根据本发明的实施方案,由化学式1表示的化合物,优选地,可为选自化合物(1)至(6)中的任意一种或两种以上的混合物:

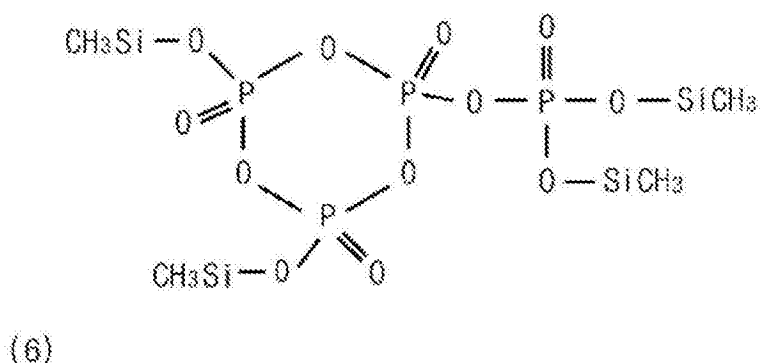




[0053]



和



[0054] 通常,对用于锂二次电池的非水电解质溶液而言,电解质溶液溶剂在电池的充放电期间在电极表面分解或者共嵌入(co-intercalation)于碳材料的负极层间而破坏负极结构,从而可能降低电池的稳定性。

[0055] 已知的是上述问题可通过固体电解质界面(SEI)膜来解决,所述SEI膜是通过在电池的初始充电期间的电解质溶液溶剂的还原来形成于在负极表面。但是,通常该SEI膜不足以起到负极的持续保护层的作用,所以当电池重复进行充放电时,寿命和性能最终可能会降低。尤其,因为常规锂二次电池的SEI膜不是热稳定的,所以电池在高温下工作或放置的情况下,该SEI膜被随时间的经过而增加的热能所破坏。因此,电池性能在高温下可能会进一步衰退,并且特别地,SEI膜的破坏和电解质溶液的分解等会导致连续地产生气体,如CO₂等。由此,电池的内压和厚度可能会增加。

[0056] 根据本发明的一实施方案,在将由化学式1表示的化合物添加至锂二次电池的非水电解质溶液或电极的情况下,不仅可以改善因锂二次电池的SEI膜破坏而导致的电池的厚度增加和性能降低,也可以改善二次电池尤其在45℃或以上的高温下和4.3V或以上的高电

压下的寿命特性。

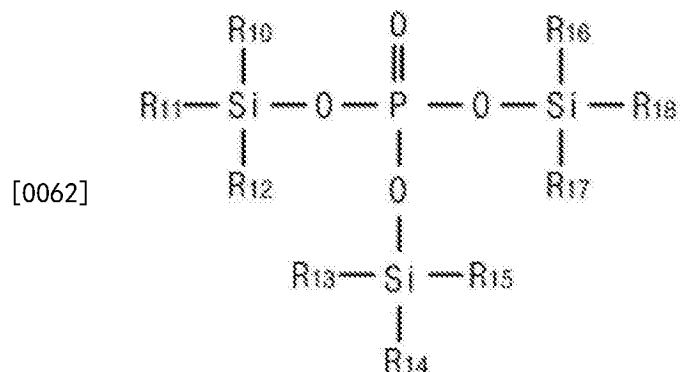
[0057] 特别地,包含该添加剂的非水电解质溶液在高温和高电压下可以展现出稳定且优异的寿命特性,而与二次电池的制造期间电极的含水量或电极干燥和辊压过程的存在与否无关。

[0058] 具体地,化学式1的添加剂可以发挥稳定锂盐阴离子的作用。例如,在电解质溶液包含含氟(F)材料(例如LiPF₆等)的情况下,该氟在充放电期间可能与水或锂杂质等反应而形成氢氟酸(HF),并且由HF造成的腐蚀可能导致电极循环衰退。在该情况下,添加剂可以抑制因电解质溶液与充放电期间形成的水之间的副反应而可能导致的HF的形成。

[0059] 此外,因为具有比简单结构常规磷基化合物更不稳定结构(例如化学式1中的n为2或以上的磷基化合物结构)的化学式1的化合物是电化学不稳定的,所以该化合物可能容易破碎并参与到电极薄膜的形成中,尤其该化合物可能形成导电膜。因此,当将该化合物用在二次电池中时,以上两个因素可能显著地影响性能改善。

[0060] 此外,根据本发明的一实施方案,非水电解质溶液还可以包含由以下化学式2表示的化合物:

[0061] <化学式2>



[0063] 在以上化学式中,

[0064] R₁₀至R₁₈各自独立地为氢或C₁-C₁₀烷基。

[0065] 根据本发明的实施方案,由化学式2表示的化合物,例如,可为三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯(TMSPa)。

[0066] 由化学式1表示的化合物与由化学式2表示的化合物的混合比例为1:0.1至1:2重量比,优选为1:0.2至1:1重量比,并且更优选为1:0.2至1:0.6重量比。

[0067] 此外,由化学式1表示的化合物的含量可为0.01重量%至5重量%,优选为0.1重量%至2重量%,基于非水电解质溶液的总重量计。

[0068] 在由化学式1表示的化合物的含量过小的情况下,该化合物在二次电池的初始工作时可能被全部消耗,因此,寿命在充放电或长期储存期间可能衰退。在由化学式1表示的化合物的含量过大的情况下,电池的容量特性和稳定性特性可能受到残留添加剂的副反应的不利影响。

[0069] 通常在本领域中所使用的锂盐都可以用作包含在本发明的一实施方案的非水电解质溶液中的锂盐。例如,锂盐可以为选自LiPF₆、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiBF₄、LiBF₆、LiSbF₆、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiSO₃CF₃、和LiClO₄中的任意一种或其两种或以上的混合物。

[0070] 此外,通常用在锂二次电池电解质溶液中的任意的电解质溶液溶剂都可以不加限制地用作用在本发明中的电解质溶液溶剂,并且例如,醚、酯、酰胺、线性碳酸酯、或环状碳酸酯可以单独使用或者以其两种或以上的混合物使用。

[0071] 在这些材料中,通常可以包含环状碳酸酯、线性碳酸酯、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为选自碳酸亚乙酯(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、碳酸亚乙烯酯、及其卤化物中的任意一种或其两种或以上的混合物。

[0072] 此外,线性碳酸酯的具体实例可为碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸乙基甲酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)、和碳酸乙丙酯(EPC)中的任意一种或其两种或以上的混合物。但是本发明不限于此。

[0073] 特别地,碳酸酯基电解质溶液溶剂中的环状碳酸酯优选包含碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、及其混合物。因为碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、及其混合物为高粘性有机溶剂并具有高的介电常数,碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、及其混合物可以使电解质溶液中的锂盐良好地解离。因此,可以使用碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、及其混合物。

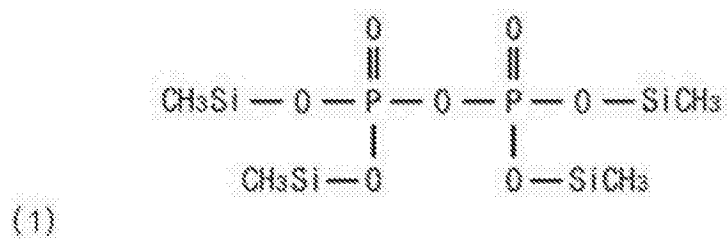
[0074] 此外,线性碳酸酯(例如碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯、及其混合物)可以通过与环状碳酸酯混合而使用。因为当将以上环状碳酸酯与低粘性、低介电常数的线性碳酸酯以适当比例混合时可以制备具有高电导率的电解质溶液,所以,例如,环状碳酸酯可以使用。

[0075] 此外,选自以下的任意一种都可以用作电解质溶液溶剂中的酯:乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸乙酯(EP)、丙酸甲酯(MP)、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 γ -己内酯、 σ -戊内酯、和 ϵ -己内酯、及其两种或以上的混合物。其中,特别地可以使用低粘性的EP、MP、及其混合物。

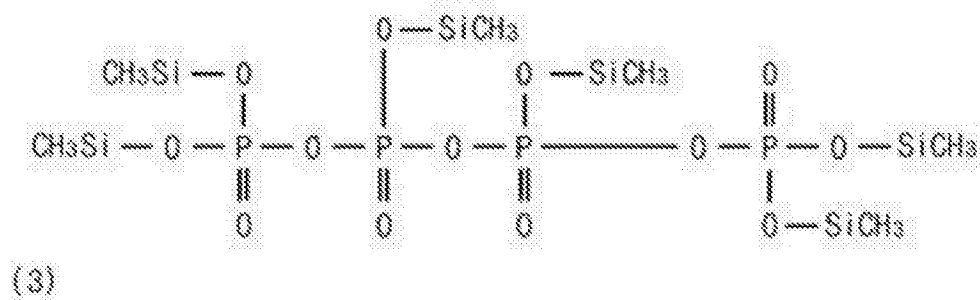
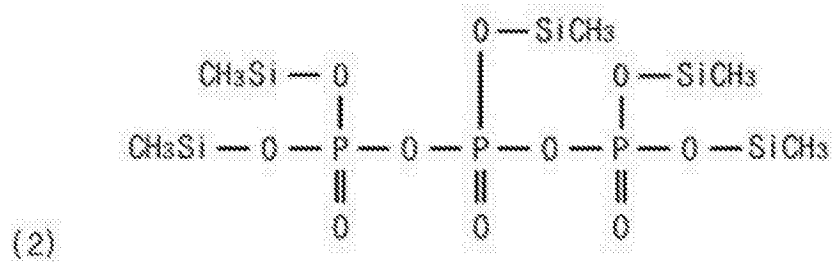
[0076] 根据本发明的另一实施方案,本发明可提供一种正极,其包含锂过渡金属氧化物和由化学式1表示的化合物。

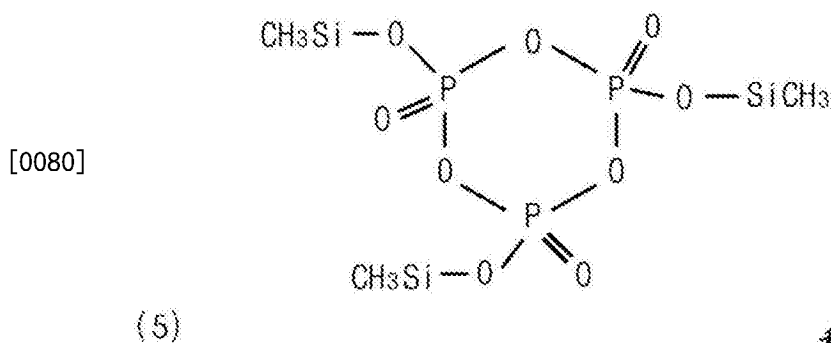
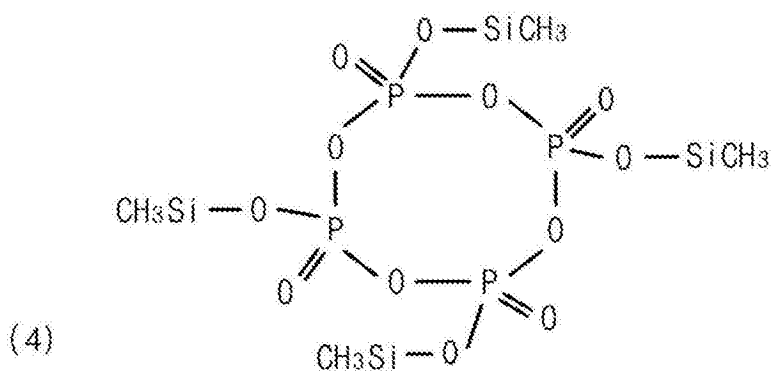
[0077] 根据本发明的一实施方案,在化学式1的A中n为3或4的情况下,A可以通过使一个重复单元的P与另一个相邻重复单元的O彼此连接以形成直链、环状链、或直链和环状链彼此连接而形成。

[0078] 在化学式1的化合物中,优选化合物,例如可为选自化合物(1)至(6)中的任意一种或其两种或以上的混合物。

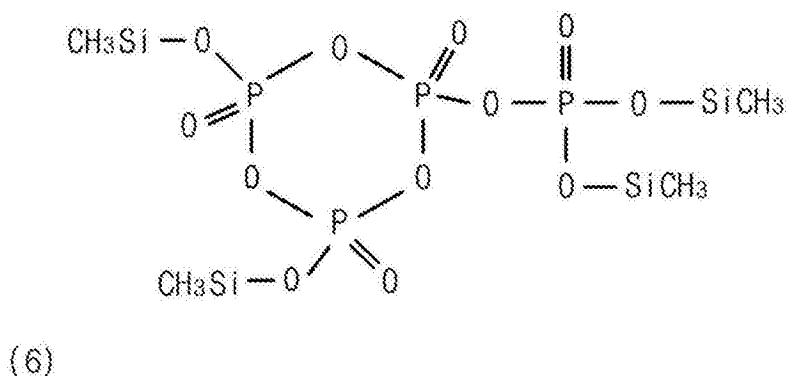


[0079]





和



[0081] 此外,根据本发明的一实施方案,正极还可以包含由化学式2表示的化合物。

[0082] 根据本发明的一个实施方案,由化学式2表示的化合物,例如可为三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯(TMSPa)。

[0083] 在该情况下,由化学式1表示的化合物与化学式2表示的化合物的混合比例在1:0.1至1:2重量比,优选为1:0.2至1:1重量比,更优选为1:0.2至1:0.6重量比。

[0084] 根据本发明的一实施方案,在正极中包含作为添加剂的由化学式1表示的化合物的情况下,锂二次电池的寿命特性可能得到改善,并且特别地,在45℃或以上的高温和4.3V或以上的高电压下的寿命特性可能得到改善。此外,可能实现在高温和高电压下的稳定且优异的寿命特性,而与电极的含水量或电极干燥和辊压过程的存在与否无关。

[0085] 另外,因为具有比简单结构常规磷基化合物更不稳定的结构(例如化学式1中的n

为2或以上的磷基化合物结构)的化学式1的化合物是电化学不稳定的,所以该化合物可能容易破碎而参与到电极膜的形成中并且特别地,该化合物可能形成导电膜。因此,当将该化合物用在二次电池中时,以上因素可能显著地影响性能(特别是寿命特性)的改善。

[0086] 根据本发明的一个实施方案,由化学式1表示的化合物的含有量可为0.01重量%至5重量%,优选为0.1重量%至2重量%,基于包含正极活性材料、添加剂、导电剂和粘合剂的正极混合浆料的总量计。

[0087] 正极活性材料(例如,锂过渡金属氧化物)可为由以下化学式3表示的化合物:

[0088] <化学式3>

[0089] $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c]\text{O}_2$ ($-0.05 \leq x \leq +0.5$, $0 < a, b, c \leq 1$, $x+a+b+c=1$, 且 $0.4 < c < 1$)

[0090] 根据本发明的一实施方案,锂二次电池可以包括正极、负极、设置在正极和负极之间的隔膜、和非水电解质溶液,并且该正极或非水电解质溶液可以包含化学式1的化合物。

[0091] 作为负极活性材料,碳基负极活性材料,例如结晶碳、无定形碳、或碳复合物,可以单独使用或以其两种或以上混合物使用。优选地,结晶碳可以包括石墨碳,例如天然石墨和人造石墨。

[0092] 此外,可以使用单独的多孔聚合物膜——例如,由聚烯烃基聚合物(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/丙烯酸甲酯共聚物)制备的多孔聚合物膜——作为隔膜或者可以将两种或以上的多孔聚合物膜层叠作为隔膜。此外,可以使用常规的多孔非织造布,例如,由高熔点玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二酯纤维形成的非织造布,但是本发明不限于此。

[0093] 根据本发明的一实施方案,锂二次电池的充电电压可为4.3V至5.0V的范围,并且即使电池以上述高电压进行充电,电池的寿命特性也很优异。

[0094] 此外,锂二次电池例如在45℃或以上的高温以及高电压下可以展现出稳定且优异的寿命特性,而与电极的含水量或辊压过程的存在与否无关。对本发明的锂二次电池的形状没有特殊的限制,可以使用采用一个罐的圆筒型、棱柱型、袋(pouch)型、或硬币(coin)型。

具体实施方式

[0095] 在下文中,将依据具体实施例对本发明进行详细描述。但是,本发明可以以许多不同的形式体现并且不应理解为限于本说明书所阐述的实施方案。相反,提供这些示例性实施方案是为了使本说明书全面和完整,并将本发明的范围全部传达至本领域普通技术人员。

[0096] 实施例

[0097] 在下文中,将依据实施例和实验例对本发明进行更加详细的描述。但是,本发明不限于此。

[0098] <包含化学式1的物质的非水电解质溶液的制备>

[0099] 实施例1

[0100] 将 LiPF_6 溶解在如下电解质溶液溶剂中以得到1M浓度的 LiPF_6 ,所述电解质溶液溶剂具有碳酸亚乙酯(EC):碳酸二甲酯(DMC):碳酸乙基甲酯(EMC)的体积比为3:4:3的组分。另外,将四(三甲基甲硅烷基)焦磷酸酯(化合物(1))和三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯(TMSPa)

以3:1的重量比制备成用于非水电解质溶液的添加剂,并且通过向上述混合物中添加2重量%剂量的上述添加剂而制备非水电解质溶液,基于非水电解质溶液的总重量计。

[0101] 实施例2

[0102] 以与实施例1相同的方式制备非水电解质溶液,不同之处在于,在制备实施例1的非水溶液中,单独添加了四(三甲基甲硅烷基)焦磷酸酯以作为用于非水电解质溶液的添加剂。

[0103] 比较例1

[0104] 以与实施例1相同的方式制备非水电解质溶液,不同之处在于,替代四(三甲基甲硅烷基)焦磷酸酯与三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯(TMSPa)的混合添加剂,以1.5:1的重量比制备了丙磺酸内酯(PS)和碳酸亚乙烯酯(VC),并且在制备实施例1的非水溶液中作为用于非水电解质溶液的添加剂添加。

[0105] 比较例2

[0106] 以与实施例1相同的方式制备非水电解质溶液,不同之处在于,替代四(三甲基甲硅烷基)焦磷酸酯与三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯(TMSPa)的混合添加剂,以0.5:3:1的重量比制备了丙磺酸内酯(PS)、碳酸亚乙烯酯(VC)、和硫酸亚乙酯(ESa),并且在制备实施例1的非水溶液中作为用于非水电解质溶液的添加剂添加。

[0107] 比较例3

[0108] 以与实施例1相同的方式制备非水电解质溶液,不同之处在于,替代四(三甲基甲硅烷基)焦磷酸酯与三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯(TMSPa)的混合添加剂,以1.5:3的重量比制备了丙磺酸内酯(PS)和碳酸亚乙烯酯(VC),并且在制备实施例1的非水溶液中作为用于非水电解质溶液的添加剂添加,另外,在制备实施例1的非水溶液中LiPF₆是以1.3M的浓度使用。

[0109] 比较例4

[0110] 以与实施例1相同的方式制备非水电解质溶液,不同之处在于,替代四(三甲基甲硅烷基)焦磷酸酯与三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯(TMSPa)的混合添加剂,以1.5:1:2的重量比制备了丙磺酸内酯(PS)、碳酸亚乙烯酯(VC)、和LiBF₄,并且在制备实施例1的非水溶液中作为用于非水电解质溶液的添加剂添加。

[0111] 比较例5

[0112] 以与实施例1相同的方式制备非水电解质溶液,不同之处在于,替代四(三甲基甲硅烷基)焦磷酸酯与三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯(TMSPa)的混合添加剂,在制备实施例1的非水溶液中单独添加TMSPa以作为用于非水电解质溶液的添加剂。

[0113] [锂二次电池的制造]

[0114] 实施例3

[0115] 通过将94重量%的作为正极活性材料的Li(Li_{0.2}Mn_{0.55}Ni_{0.15}Co_{0.1})O₂、3重量%的作为导电剂的碳黑、和3重量%的作为粘合剂的聚偏氟乙烯(PVdF)添加到作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中而制备了正极混合浆料。将正极混合浆料涂覆在作为正极集电体的厚度约为20μm的铝(Al)薄膜,并进行干燥以制造了正极。

[0116] 另外,通过将96重量%的作为负极活性材料的碳粉、3重量%的作为粘合剂的PVdF、和1重量%的作为导电剂的碳黑添加到作为溶剂的NMP中,从而制备了负极混合浆料。

将负极混合浆料涂覆在作为负极集电体的厚度10 μ m的铜(Cu)薄膜,并且进行干燥,之后实施了辊压(roll press)而制造了负极。

[0117] 通过对由此制造的正极和负极使用聚乙烯(PE)隔膜的常规方法制成聚合物型电池,然后通过注入在实施例1中制备的非水电解质溶液,从而完成了锂二次电池。

[0118] 实施例4

[0119] 以与在实施例3中相同的方式制造了锂二次电池,不同之处在于,使用了在实施例2中制备的非水电解质溶液作为非水电解质溶液。

[0120] 比较例6

[0121] 以与在实施例3中相同的方式制造了锂二次电池,不同之处在于,使用了在比较例1中制备的非水电解质溶液作为非水电解质溶液。

[0122] 比较例7至10

[0123] 以与在实施例3中相同的方式制造了锂二次电池,不同之处在于,各自使用了在比较例2至5中制备的非水电解质溶液作为非水电解质溶液。

[0124] 实验例1

[0125] <基于45℃下的寿命特性—正极辊压过程存在与否的锂二次电池的寿命特性的比较>

[0126] 将在实施例3和4以及比较例6至8中制造的锂二次电池(以电池容量3.26mAh为基准),在45℃下以1C的恒定电流充电至4.35V的电压,随后,以4.35V的恒定电压对二次电池充电,并且当充电电流为0.163mAh时终止充电。将电池放置10分钟以后,使电池以2C的恒定电流放电至2.94V的电压。重复该充放电循环1至100次和1至200次。其结果各自示于图1和图2。

[0127] 具体地,图1为使用了在正极制造期间未进行辊压的正极的锂二次电池的寿命特性的结果,并且图2为使用了已进行辊压的正极的锂二次电池的寿命特性的结果。

[0128] 参照图1和图2,包含作为非水电解质溶液添加剂的四(三甲基甲硅烷基)焦磷酸酯(化合物(1))的本发明实施例3和4的锂二次电池,直至第100个循环均具有缓和的倾斜度,而与正极制造期间辊压过程存在与否无关。

[0129] 相比之下,对于比较例6至8,在没有对正极进行辊压的情况下,倾斜度在第一循环以后便急剧降低,并且在第70个循环以后便无法进行测量。在对正极进行了辊压的情况下,可以确定:缓和的倾斜度维持至约第25个循环,而到约第50个循环为止随循环数目的增加,倾斜度显著减少。

[0130] 因此,根据图1和图2的寿命特性的结果,如本发明的实施例那样,在单独使用四(三甲基甲硅烷基)焦磷酸酯、或者四(三甲基甲硅烷基)焦磷酸酯和三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯(TMSPa)的混合添加剂的情况下,可以确认:直至第200个循环为止均得到了优异的寿命特性,而与正极的辊压过程存在与否无关。

[0131] 实验例2

[0132] <基于45℃下的寿命特性—正极干燥和辊压过程存在与否的锂二次电池的寿命特性的比较>

[0133] 将在实施例3以及比较例9和10中制造的锂二次电池(电池容量3.26mAh为基准),在45℃下以1C的恒定电流充电至4.35V的电压,随后,以4.35V的恒定电压对二次电池充电,

并且当充电电流为0.163mAh时终止充电。将电池放置10分钟以后,使电池以2C的恒定电流放电至2.94V的电压。重复该充放电循环1至30次。

[0134] 在该情况下,正极——其被使用在实施例3和比较例9和10所制造的锂二次电池中——的干燥和辊压过程的存在示于下表1。

[0135] 【表1】

[0136]

	干燥	辊压
(A) 组	x	x
(B) 组	○	x
(C) 组	○	○

[0137] 根据表1的寿命特性结果示于图3至图5。

[0138] 图3为使用了在正极制造期间均未进行了干燥和辊压的正极的锂二次电池的寿命特性结果(A),图4为使用了已进行干燥但未进行辊压的正极的锂二次电池的寿命特性结果(B),并且图5为使用了均进行了干燥和辊压的正极的锂二次电池的寿命特性结果(C)。

[0139] 具体地,根据如图3中的使用了均未进行了干燥和辊压的正极的锂二次电池的寿命特性的结果,直至第30个循环为止实施例3的寿命特性结果的图表的倾斜度缓和。相比之下,可以确定:比较例9和10的二次电池的图表的倾斜度从第10个循环开始显著减少。特别地,可以确认:仅将TMSPa用作电解质添加剂的比较例10的锂二次电池,其倾斜度从第5个循环开始急剧减少。

[0140] 类似地,在图4和图5中,实施例3的锂二次电池展现出稳定的寿命特性,而与干燥和辊压过程存在与否无关。相比之下,比较例9和10的锂二次电池,其寿命特性受到干燥和辊压的影响,与实施例3相比锂二次电池的寿命特性降低。

[0141] 图6至图8为将图3至5的图表按照锂二次电池类别表示的图表。

[0142] 图6为对实施例3的锂二次电池的干燥和辊压过程存在与否的图表。可以确认:实施例3的锂二次电池的寿命特性直至第30个循环为止全部优异,而与干燥和辊压过程存在与否无关。

[0143] 相比之下,图7为对比较例9的锂二次电池的干燥和辊压过程存在与否的图表。比较例9的锂二次电池,在均进行了干燥和辊压的情况下,直至第30个循环为寿命特性优异。但是,在没有进行干燥或辊压的情况下,寿命特性减少。

[0144] 图8为对比较例10的锂二次电池的干燥和辊压过程存在与否的图。比较例10的锂二次电池,在均进行了干燥和辊压的情况下,直至第30个循环为止寿命特性优异。但是,在未进行干燥或辊压的情况下,寿命特性减少。特别地,可以确认:与比较例9的锂二次电池相比,比较例10的锂二次电池更易受到干燥和辊压存在与否的影响。

[0145] <含有化学式1的物质的正极的制造>

[0146] 实施例5

[0147] 通过以3:1的重量比混合了四(三甲基甲硅烷基)焦磷酸酯(化合物(1))和三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯(TMSPa)而制备添加剂混合物,之后通过将2重量%的添加剂混合物、92.12重量%的作为正极活性材料的 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 、3重量%的作为导电剂的碳黑、和3重量%的作为粘合剂的聚偏氟乙烯(PVdF)添加到作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮

(NMP) 中,从而制备了正极混合浆料。将正极混合浆料涂覆在作为正极集电体的厚度约为20 μm 的铝 (Al) 薄膜,并进行干燥以制造了正极。

[0148] <锂二次电池的制造>

[0149] 另外,通过将96重量%的作为负极活性材料的碳粉、3重量%的作为粘合剂的 PVdF、和1重量%的作为导电剂的碳黑 (carbon black) 添加到作为溶剂的NMP中,从而制备了负极混合浆料。将负极混合浆料涂覆在作为负极集电体的厚度为10 μm 的铜 (Cu) 薄膜并进行干燥,然后实施辊压 (roll press) 而制造了负极。

[0150] 将 LiPF_6 溶解在如下电解质溶液溶剂中以得到1M浓度的 LiPF_6 ,所述电解质溶液溶剂具有碳酸亚乙酯 (EC): 碳酸二甲酯 (DMC): 碳酸乙基甲酯 (EMC) 的体积比为3:4:3的组分。作为用于非水电解质溶液的添加剂,将碳酸亚乙烯酯 (VC) 和丙磺酸内酯 (PS) 以1:1.5的重量比添加以制备非水电解质。

[0151] 通过对由此制造的正极和负极使用聚乙烯 (PE) 隔膜的常规方法制成聚合物型电池,然后通过注入在实施例1中制备的非水电解质溶液,从而完成了锂二次电池。

[0152] 实施例6

[0153] 以与在实施例5中相同的方式制造了正极和锂二次电池,不同之处在于,在制造实施例5的正极期间,不是使用添加剂混合物,而是单独使用了四 (三甲基甲硅烷基) 焦磷酸酯。

[0154] 比较例11

[0155] 以与在实施例5中相同的方式制造了正极和锂二次电池,不同之处在于,在制造实施例5的正极期间不使用添加剂混合物。

[0156] 比较例12

[0157] 以与在实施例5中相同的方式制造了正极和锂二次电池,不同之处在于,在制造实施例5的正极期间,不是使用添加剂混合物,而是单独使用了 TMSPa 。

[0158] 实验例3

[0159] <45 $^{\circ}\text{C}$ 下的寿命特性—实施正极的干燥和辊压>

[0160] 将在实施例5和6以及比较例11至12中制造的锂二次电池 (电池容量3.26mAh为基准),在45 $^{\circ}\text{C}$ 下以1C的恒定电流充电至4.35V的电压,随后,以4.35V的恒定电压对二次电池充电,并且当充电电流为0.163mAh时终止充电。将电池放置10分钟以后,使电池以2C的恒定电流放电至2.94V的电压。重复该充放电循环1至100次。

[0161] 在该情况下,对使用了在实施例5和6以及比较例11和12所制造的锂二次电池中的正极均进行了干燥和辊压。寿命特性的结果示于图9。

[0162] 参照图9,在正极中包含作为添加剂的四 (三甲基甲硅烷基) 焦磷酸酯 (化合物 (1)) 的本发明实施例5和6的锂二次电池,直至第100个循环为止均具有缓和的倾斜度。

[0163] 另外,利用添加剂混合物——其中将四 (三甲基甲硅烷基) 焦磷酸酯 (化合物 (1)) 与 TMSPa 混合——的实施例5与单独使用四 (三甲基甲硅烷基) 焦磷酸酯 (化合物 (1)) 的实施例6相比,其寿命特性直至第100个循环更优异。但是,实施例5与正极中不包含四 (三甲基甲硅烷基) 焦磷酸酯的比较例11和12具有显著的差异。

[0164] 具体地,与未使用正极添加剂的比较例11相比,本发明的实施例5和6的放电性能在第90个循环处提高了约25%,并且与未包含四 (三甲基甲硅烷基) 焦磷酸酯且仅添加了

TMSPa的比较例12相比,本发明的实施例5和6的放电性能在第100个循环处提高了约150%以上。

[0165] 因此,根据图9的锂二次电池的寿命特性的结果,如本发明的实施例那样,在单独使用四(三甲基甲硅烷基)焦磷酸酯、或使用四(三甲基甲硅烷基)焦磷酸酯(化合物(1))和三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯(TMSPa)的混合添加剂的情况下,可以确定:与不包含由化学式1表示的化合物的比较例相比,得到了在高温和高电压下的优异的寿命特性。

[0166] 产业上的可利用性

[0167] 根据本发明的实施方案的包含化学式1的化合物的非水电解质溶液和正极,可以提高锂二次电池的寿命特性,尤其可以提高在45℃或以上的高温 and 4.3V或以上的高电压下的寿命特性。因此,本发明的实施方案的非水电解质溶液和正极可以有效地应用于锂二次电池领域。

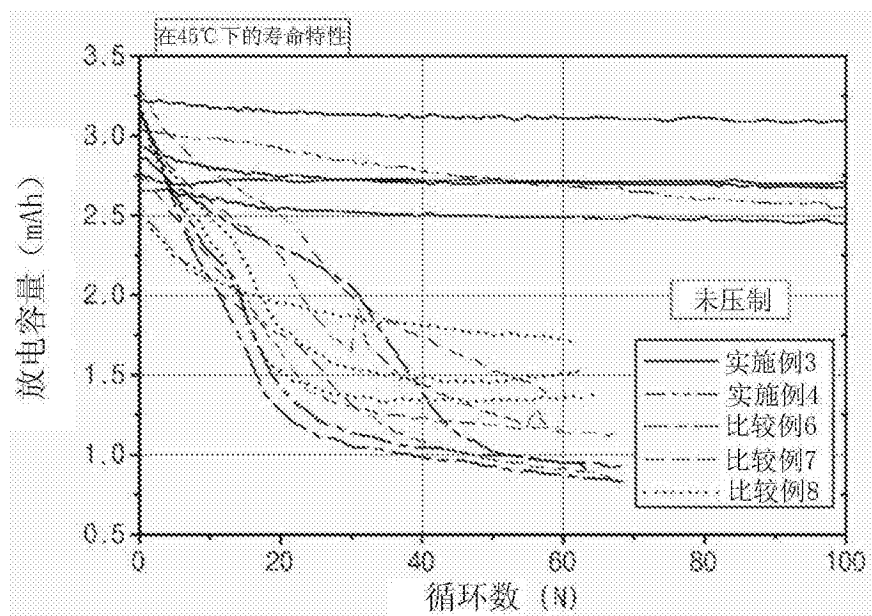


图1

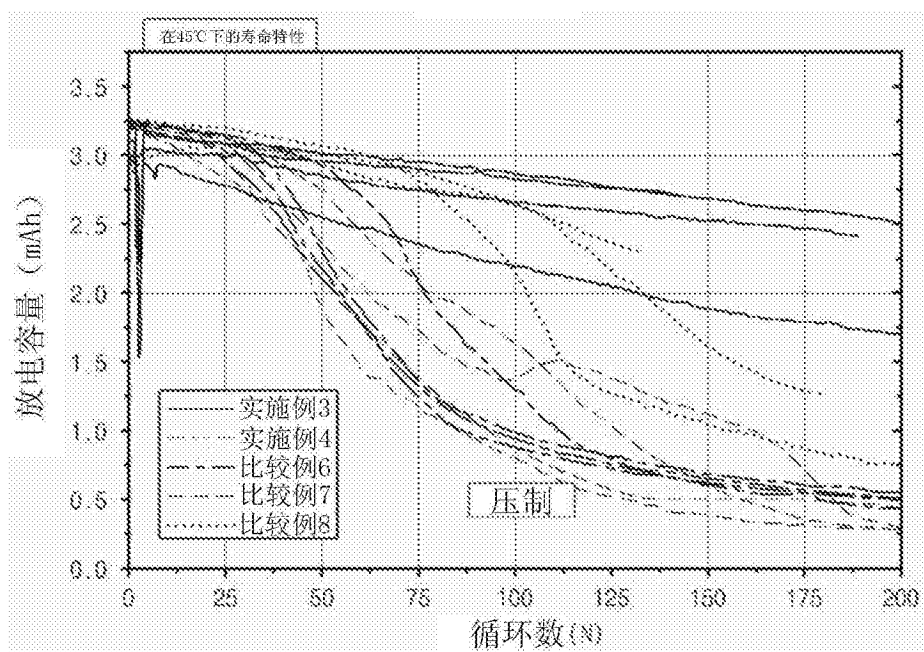


图2

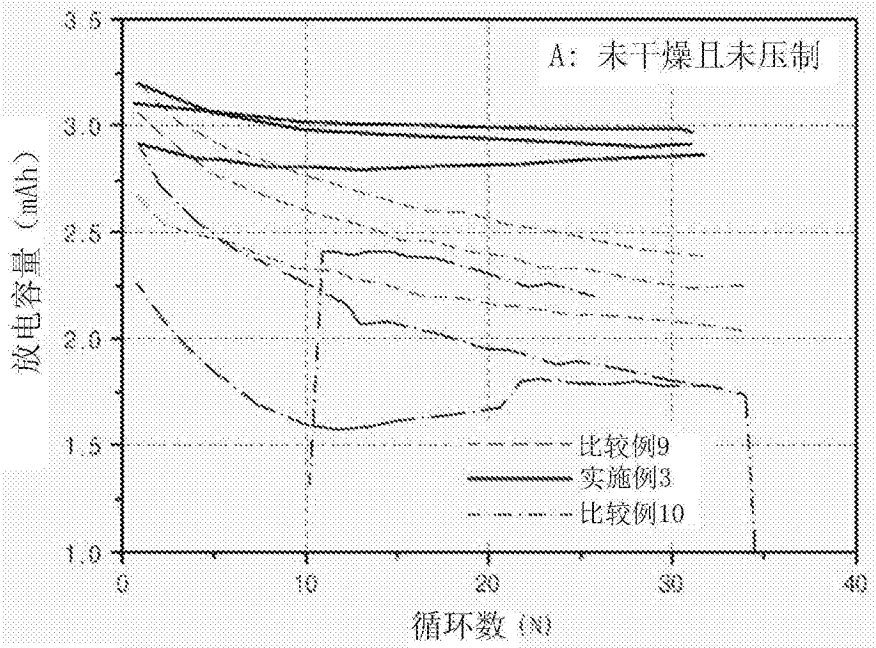


图3

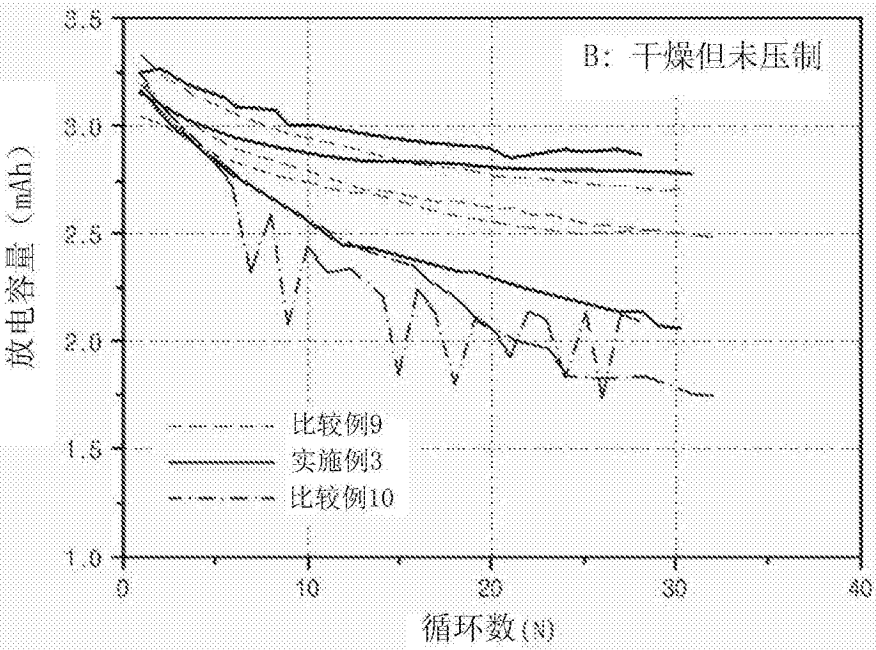


图4

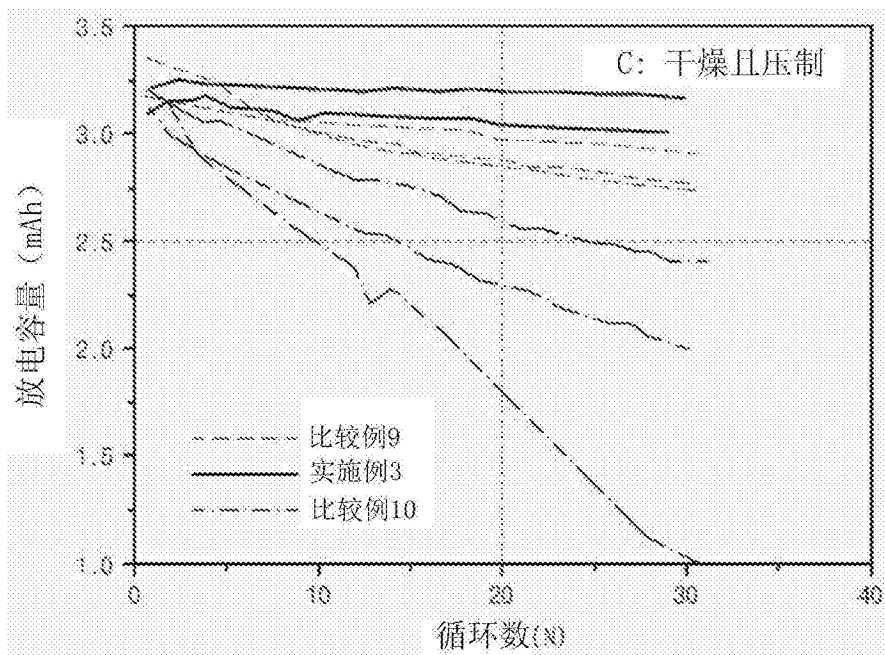


图5

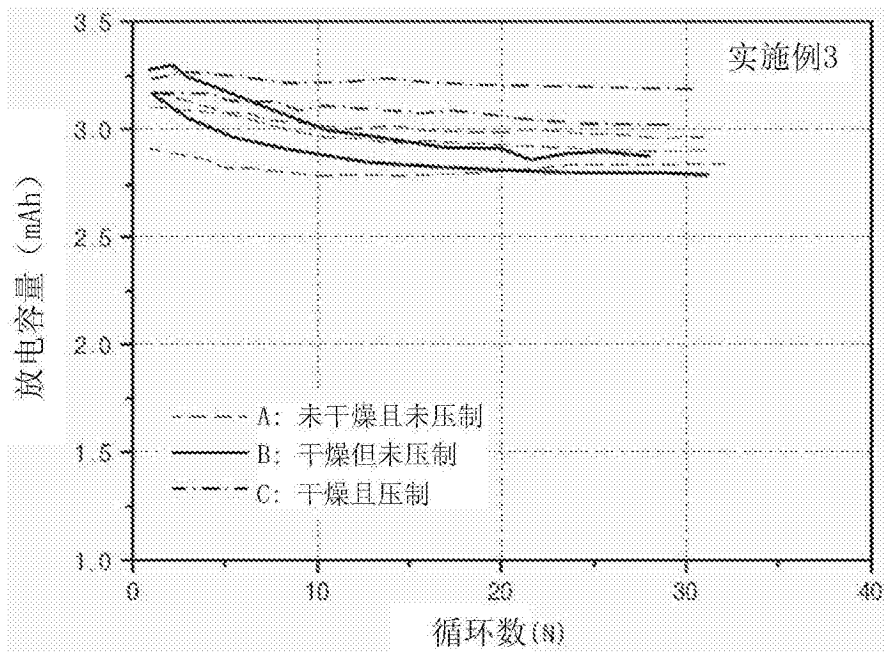


图6

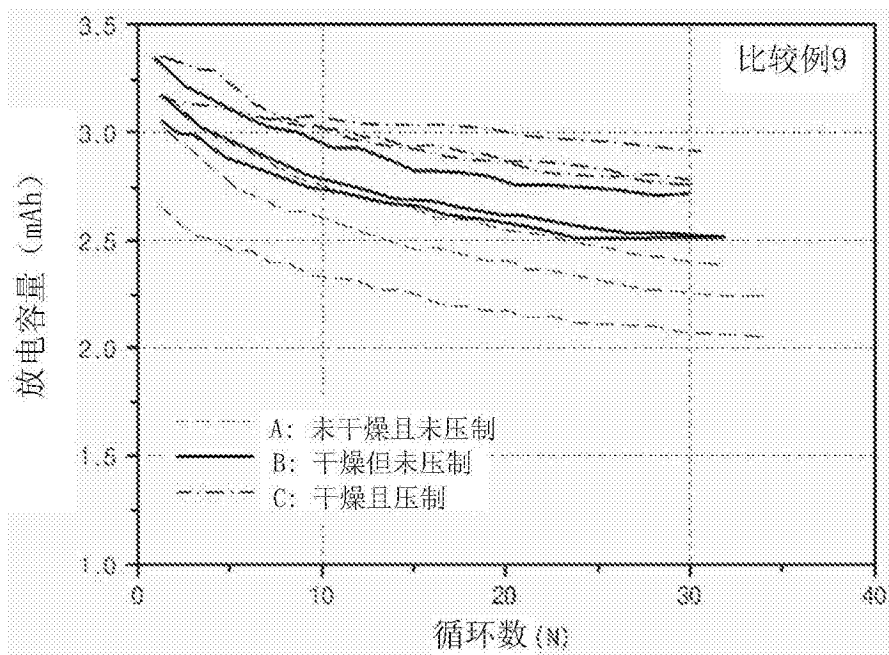


图7

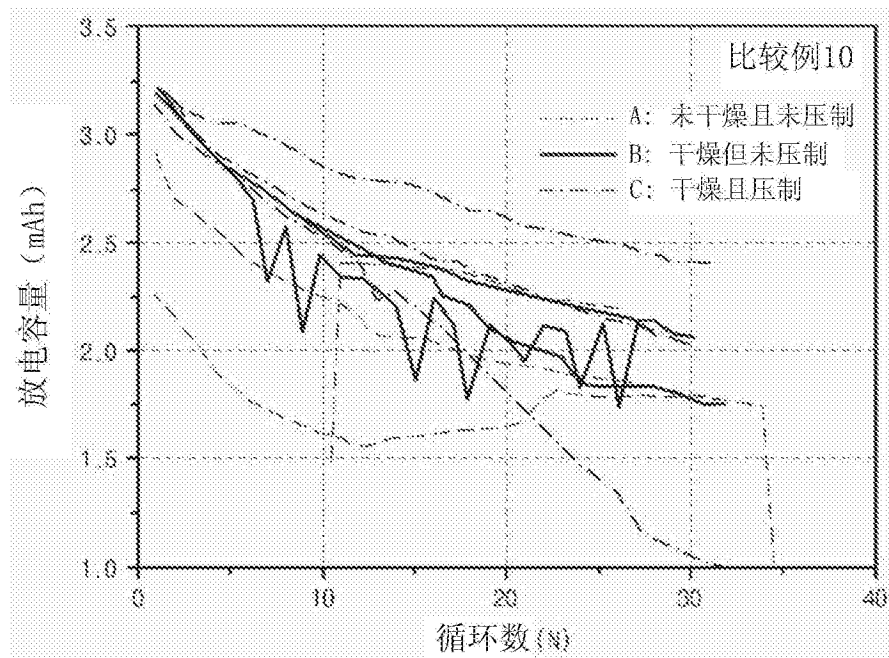


图8

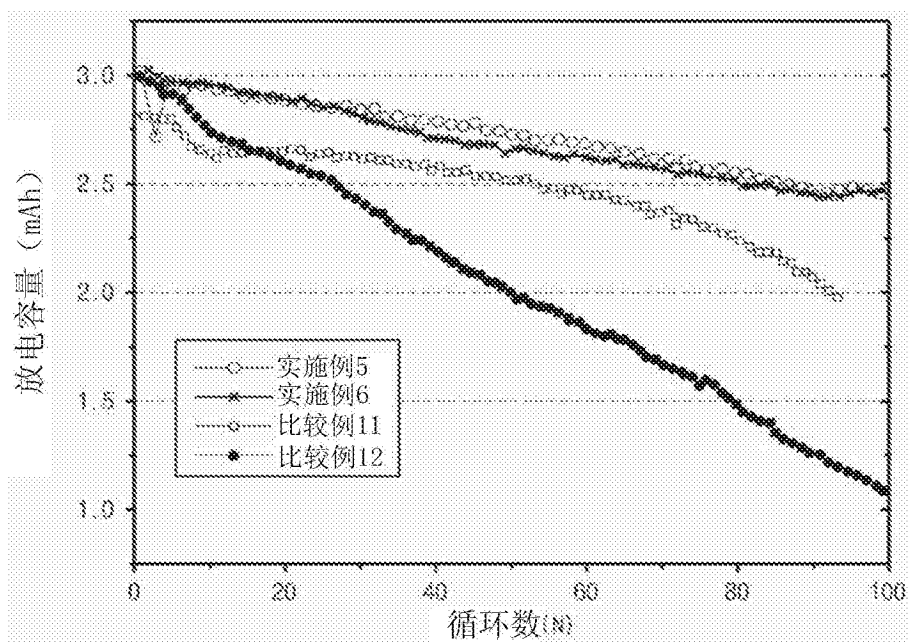


图9