



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106972154 B

(45) 授权公告日 2021. 10. 22

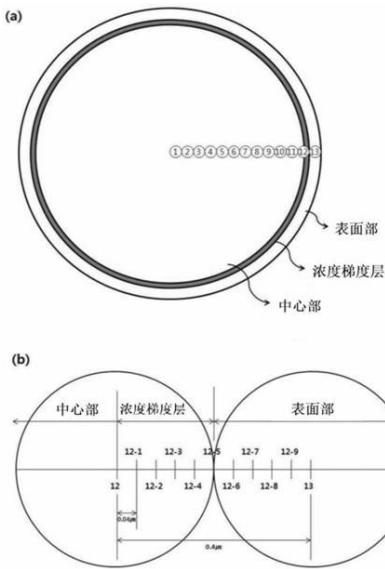
(21) 申请号 201611203193.6
(22) 申请日 2016.12.23
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 106972154 A
(43) 申请公布日 2017.07.21
(30) 优先权数据
 10-2016-0004000 2016.01.13 KR
(73) 专利权人 SK新技术株式会社
 地址 韩国首尔
(72) 发明人 黄德哲 刘灵宾 韩国炫
(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002
 代理人 赵爱玲 崔龙铉
(51) Int.Cl.
 H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
(56) 对比文件
US 2014027670 A1,2014.01.30
CN 101427416 A,2009.05.06
KR 100752703 B1,2007.08.29
CN 102113163 A,2011.06.29
CN 1474476 A,2004.02.11
Sun Yang-Kook,et al..High-voltage
performance of concentration-gradient Li
[Ni0.67Co0.15Mn0.18]O2.《Electrochimica
Acta》.2010,第55卷(第28期),

审查员 王海容
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称
 锂二次电池

(57) 摘要
 本发明涉及包含可防止因在电解液中添加
 用于提高高温保存特性的硫系添加剂而产生的
 输出降低及寿命劣化的正极活性物质的锂二次
 电池。



1. 一种锂二次电池,包括正极、负极以及非水电解液,上述锂二次电池的特征在于,
上述非水电解液包含硫系添加剂,

上述正极包含由下述化学式1表示的含锂金属氧化物粒子的正极活性物质,

上述锂二次电池具有在由下述化学式1表示的锂金属氧化物粒子的表面部与中心部之间使下述M1、M2以及M3中的至少一个以上的金属的浓度发生变化的浓度梯度层,

上述中心部是指从锂金属氧化物粒子的正中央到包含在锂金属氧化物粒子的金属浓度或成分恒定的半径为止,上述表面部是指从锂金属氧化物粒子的最外壳到包含在锂金属氧化物粒子的金属浓度或成分恒定的内部为止,

化学式1: $\text{Li}_{x_1}\text{M1}_{a_1}\text{M2}_{b_1}\text{M3}_{c_1}\text{O}_{y_1}$

在上述化学式1中,M1、M2以及M3为分别独立地选自由Ni、Co、Mn、Na、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Zn、Ge、Sr、Ag、Ba、Zr、Nb、Mo、Al、Ga、B以及它们的组合组成的组中的互不相同的金属, $0 < x \leq 1.1$ 、 $2 \leq y \leq 2.02$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 < a+b+c \leq 1$ 。

2. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其特征在于,上述金属M1在上述锂金属氧化物粒子的表面部与中心部之间朝向表面方向形成使金属的浓度减少的浓度梯度层,上述金属M2的浓度在上述锂金属氧化物粒子的表面部与中心部之间恒定,上述金属M3在上述锂金属氧化物粒子的表面部与中心部之间朝向表面方向形成使金属的度增加的浓度梯度层。

3. 根据权利要求1所述的锂二次电池,其特征在于,在上述锂金属氧化物粒子中,M1为Ni,M2为Co,M3为Mn,并且由下述化学式2表示:

化学式2: $\text{Li}_{x_2}\text{Ni}_{a_2}\text{Co}_{b_2}\text{Mn}_{c_2}\text{O}_{y_2}$

$0 < x \leq 1.1$ 、 $2 \leq y \leq 2.02$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 < a+b+c \leq 1$ 。

4. 根据权利要求3所述的锂二次电池,其特征在于,上述金属Ni在上述锂金属氧化物粒子的表面部与中心部之间朝向表面方向形成使金属的浓度减少的浓度梯度层,上述金属Co的浓度在上述锂金属氧化物粒子的表面部与中心部之间恒定,上述金属Mn在上述锂金属氧化物粒子的表面部与中心部之间朝向表面方向形成使金属的浓度增加的浓度梯度层。

5. 一种锂二次电池,包括正极、负极以及非水电解液,上述锂二次电池的特征在于,
上述非水电解液包含硫系添加剂,

上述正极包含含锂金属氧化物粒子的正极活性物质,

上述锂金属氧化物粒子包括由化学式3表示的中心部以及由化学式4表示的表面部,M1的浓度在上述锂金属氧化物粒子的中心部与表面部之间朝向表面方向减少,M3的浓度在上述锂金属氧化物粒子的中心部与表面部之间朝向表面方向增加,

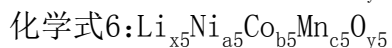
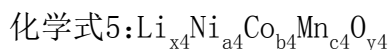
上述中心部是指从锂金属氧化物粒子的正中央到包含在锂金属氧化物粒子的金属浓度或成分恒定的半径为止,上述表面部是指从锂金属氧化物粒子的最外壳到包含在锂金属氧化物粒子的金属浓度或成分恒定的内部为止,

化学式3: $\text{Li}_{x_2}\text{M1}_{a_2}\text{M2}_{b_2}\text{M3}_{c_2}\text{O}_{y_2}$

化学式4: $\text{Li}_{x_3}\text{M1}_{a_3}\text{M2}_{b_3}\text{M3}_{c_3}\text{O}_{y_3}$

在上述化学式3及化学式4中,M1、M2以及M3为分别独立地选自由Ni、Co、Mn、Na、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Zn、Ge、Sr、Ag、Ba、Zr、Nb、Mo、Al、Ga、B以及它们的组合组成的组中的互不相同的金属, $0 < x_2 \leq 1.1$ 、 $0 < x_3 \leq 1.1$ 、 $2 \leq y_2 \leq 2.02$ 、 $2 \leq y_3 \leq 2.02$ 、 $0 \leq a_2 \leq 1$ 、 $0 \leq a_3 \leq 1$ 、 $0 \leq b_2 \leq 1$ 、 $0 \leq b_3 \leq 1$ 、 $0 \leq c_2 \leq 1$ 、 $0 \leq c_3 \leq 1$ 、 $0 < a_2+b_2+c_2 \leq 1$ 、 $0 < a_3+b_3+c_3 \leq 1$ 、 $a_3 < a_2$ 、 $c_2 < c_3$ 。

6. 根据权利要求5所述的锂二次电池,其特征在于,上述M1为Ni,M2为Co,M3为Mn,并且包括由化学式5表示的中心部以及由化学式6表示的表面部:



在上述化学式5以及化学式6中, $0 < x4 \leq 1.1$ 、 $0 < x5 \leq 1.1$ 、 $2 \leq y4 \leq 2.02$ 、 $2 \leq y5 \leq 2.02$ 、 $0.800 \leq a4 \leq 1.000$ 、 $0 \leq a5 \leq 0.770$ 、 $0 \leq b4 \leq 1.000$ 、 $0 \leq b5 \leq 1.000$ 、 $0 \leq c4 \leq 0.090$ 、 $0.120 \leq c5 \leq 1.000$ 、 $0 < a4 + b4 + c4 \leq 1$ 、 $0 < a5 + b5 + c5 \leq 1$ 。

7. 根据权利要求1或5所述的锂二次电池,其特征在于,包含在非水电解液的硫系添加剂为1,3-丙烷磺内酯、1,3-丙烯磺内酯或它们的混合物。

8. 根据权利要求7所述的锂二次电池,其特征在于,包含在上述非水电解液的硫系添加剂为1,3-丙烷磺内酯,上述1,3-丙烷磺内酯为0.5~2.0重量百分比。

9. 根据权利要求8所述的锂二次电池,其特征在于,包含在上述非水电解液的硫系添加剂为1,3-丙烯磺内酯,上述1,3-丙烯磺内酯为0.5~2.0重量百分比。

10. 根据权利要求9所述的锂二次电池,其特征在于,包含在上述非水电解液的硫系添加剂为1,3-丙烷磺内酯和1,3-丙烯磺内酯的混合物,上述混合物为1.0~4.0重量百分比。

锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及通过使用包含浓度梯度的正极活性物质和硫系添加剂的非水系电解液来大大减少输出及寿命的折衷 (trade-off) 且大大改善高温保存特性的锂二次电池。

背景技术

[0002] 使用于电池的正极活性物质作为提高电池的性能的重要的部分,尤其,为了制备高能量密度和高输出的性能的电池而需要高容量正极活性物质。

[0003] 为了与基于高容量正极活性物质的电池性能的提高一同改善高温下的电池的保存能力,主要在电解液中添加硫 (sulfur) 系的添加剂来使用。但是,在使用硫系添加剂的情况下,会降低电池的寿命,并且降低电池的输出性能。因此,通过使用高容量的正极活性物质来提高电池的性能,并且需要解决在使用硫系添加剂时产生的问题。

[0004] 由此需要开发即使使用如上述所述的硫系添加剂也几乎不产生输出及寿命特性的折衷且可提高电池性能的新方法。

[0005] 例如,在美国公开专利第2013-0065135号中公开了在使用包含固体硫化物的电解质的锂电池中与固体电解质相接触的部分的特定金属元素浓度高的锂电池。但是,大部分仅用于提升大部分电池的性能本身,并且未公开与使用包含硫系添加剂的电解液的锂电池的缺点克服相关的正极活性物质的技术开发。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:美国公开专利第2013-0065135号

发明内容

[0009] (一) 要解决的技术问题

[0010] 本发明的目的在于,通过将硫系电解液添加剂和正极活性物质作为正极材料来制备解决因硫系电解液添加剂而产生的锂粒子二次电池的问题且高温保存能力和寿命非常优秀的电池,上述正极活性物质朝向正极活性物质的厚度方向在规定区域中形成浓度梯度。

[0011] (二) 技术方案

[0012] 在本发明的使用正极、负极及非水电解液的锂二次电池中,非水电解液包含硫系添加剂,正极包含具有形成浓度梯度的锂金属氧化物粒子的正极活性物质。在本发明中,上述浓度梯度型正极活性物质为在锂金属氧化物粒子的表面部与中心部之间使金属浓度发生变化的正极活性物质,本发明提供包含上述正极活性物质的锂二次电池。

[0013] (三) 有益效果

[0014] 在本发明中可通过将浓度梯度型正极活性物质作为正极材料使用来制备使在使用现有的硫系添加剂的电池中产生的输出降低及寿命劣化最小化且高温保存特性非常优秀的锂二次电池。

附图说明

[0015] 图1为简要示出使用于实施例1至实施例24及比较例1至比较例26的锂金属氧化物粒子的载面及金属元素的浓度检测位置的图。

[0016] 图2的(a)部分为简要示出使用于实施例1至实施例24及比较例1的锂金属氧化物粒子的载面的图,(b)部分为示出将浓度梯度层作为中心放大的载面的形态和在实施例1至实施例24及比较例1所使用的锂金属氧化物粒子的金属浓度检测位置的图。

[0017] 图3的(a)部分为示出使用于实施例1至实施例24及比较例1的锂金属氧化物粒子中的Ni的浓度变化的图,(b)部分为示出使用于实施例1至实施例24及比较例1的锂金属氧化物粒子中的Mn地浓度变化的图。

[0018] 图4为使用于实施例1至实施例24及比较例1的锂金属氧化物粒子的剖视图。

[0019] 图5为使用于比较例2至比较例26的锂金属氧化物粒子的剖视图。

具体实施方式

[0020] 以下,对本发明进行具体的说明。在用于说明本发明的附图中,可省略不必要地混淆发明的要旨的部分及公知的内容。除非另行定义用于说明本发明而使用的术语,否则解释成在本发明所属技术领域通常使用的术语的含义,这是理所当然地。

[0021] 本发明涉及通过在电解液添加硫系添加剂来改善性能的电池,由此提供解决因硫系添加剂而产生的电池的输出降低等的问题且寿命特性优秀的锂二次电池。

[0022] 本发明提供如下的锂二次电池,即,在使用正极、负极及非水电解液的锂二次电池中,非水电解液包含硫系添加剂,正极包含含锂金属氧化物粒子的正极活性物质,上述本发明的正极活性物质具有使包含在锂金属氧化物粒子的金属的浓度在表面部与中心部之间发生变化的浓度梯度层。

[0023] 在本发明中,正极活性物质作为锂金属氧化物粒子,中心部可以是指从锂金属氧化物粒子的正中央到包含在锂金属氧化物粒子的金属浓度或成分恒定的半径为止,表面部可以是指从锂金属氧化物粒子的最外壳到包含在锂金属氧化物粒子的金属浓度或成分恒定的内部为止。在正极活性物质的中心部与表面部之间形成有浓度梯度。在本发明中规定的浓度或成分的意思包括包含在本发明所属技术领域中的可接受误差范围内的浓度或成分。例如,在本发明中可将包含在锂金属氧化物粒子的金属的摩尔比的误差为 $\pm 0.001 \sim \pm 0.003$ 摩尔比的情况视为恒定的浓度或成分,上述锂金属氧化物粒子为包含在锂二次电池的正极活性物质。

[0024] 通过图1及图2对本发明的包含在锂二次电池的正极活性物质的形态进行更详细的说明。图1为示出本发明的正极活性物质的载面的图,根据浓度检测位置及范围,可将从中心部到最外壳的区域分成1号至13号。显示为1号的区域的中心为正中央,显示为13号的区域与最外壳相接触。根据图1,1号至12号的区域可成为中心部,2号至13号的区域可成为表面部。例如,若1号为中心部,则2号至13号的区域成为表面部,若1号至2号的区域为中心部,则3号至13号的区域成为表面部,1号至11号的区域为中心部,则12号至13号的区域成为表面部,若1号至12号的区域为中心部,则13号成为表面部等,如上所述地,区分中心部与表面部,并在中心部与表面部之间形成金属的浓度梯度层。更具体地,根据本发明的一实施例,中心部为1号中央至12号中央,并在12号中央部分与13号中央之间的一部分形成浓度梯

度层,从12号部分中的使浓度梯度结束的部分至13号为表面部的情况下,可如图2所示,在浓度梯度层可形成包含在作为正极活性物质的锂金属氧化物粒子的一种以上的金属的浓度梯度。需要理解的是,以上的通过图1及图2的对正极活性物质的说明仅用于帮助理解本发明,并不用于限制本发明。

[0025] 根据本发明的一实施例,在正极活性物质可包括使中心部与表面部之间的金属浓度连续形成或阶段性形成浓度梯度的部分。这种浓度梯度可使因包含在非水液电解液的硫系添加剂而产生的锂电池的输出降低及寿命劣化最小化且大大改善高温保存特性。

[0026] 包含在锂二次电池的正极的正极活性物质作为具有浓度梯度层的锂金属氧化物,可提高电池的性能。尤其,即使将硫系添加剂使用于电解液,也几乎不产生由此而产生的寿命低下、输出降低等的问题,并且由于大大提升保存特性,从而可制备具有均衡的性能的二次电池。

[0027] 在本发明中,正极活性物质包含锂金属氧化物粒子,在包含在锂金属氧化物粒子的金属中,除了锂以外的至少一种形成在表面部与中心部之间使浓度发生变化的浓度梯度层。浓度梯度层是指使金属的浓度具有在表面部与中心部之间以规定的倾向变化的浓度分布。其中,规定的倾向可以为在表面部与中心部之间的规定区域中产生的连续的浓度变化或阶段性的浓度变化。

[0028] 在本发明中,只要是使用于锂电池的锂金属氧化物粒子,则不对其进行限制,例如,上述锂金属氧化物粒子可指由下述化学式1表示的化合物:

[0029] 化学式1: $\text{Li}_x\text{M1}_a\text{M2}_b\text{M3}_c\text{O}_y$

[0030] 在上述化学式1中,M1、M2及M3为分别独立地选自由Ni、Co、Mn、Na、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Zn、Ge、Sr、Ag、Ba、Zr、Nb、Mo、Al、Ga、B及它们的组合组成的组中的互不相同的金属, $0 < x \leq 1.1$ 、 $2 \leq y \leq 2.02$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 < a+b+c \leq 1$ 。

[0031] 锂金属氧化物粒子在表面部与中心部之间使化学式1的M1、M2及M3中的至少一种金属的浓度发生变化。即,包含在正极活性物质的锂金属氧化物粒子可包含至少一种具有浓度梯度的金属。

[0032] 根据本发明的实施例,包含在锂金属氧化物粒子的互不相同的金属的浓度梯度可以彼此相对。而且,与具有彼此相对的浓度梯度的金属一同,还可包含在锂金属氧化物粒子的表面部与中心部之间维持规定浓度的另一金属。优选地,具有彼此相对的浓度梯度的金属可由第一金属M1和第三金属M3表示,它们为相互独立地相异的一种以上的金属。优选地,使浓度维持恒定的金属可由第二金属M2表示,第二金属M2为与第一金属M1及第三金属M3不同的一种以上的金属。

[0033] 根据本发明,在上述化学式1中,在金属M1的情况下,可在上述锂金属氧化物粒子的表面部与中心部之间朝向表面方向形成使金属的浓度减少的浓度梯度层,上述金属M2的浓度在上述锂金属氧化物粒子的表面部与中心部之间恒定,上述金属M3可在上述锂金属氧化物粒子的表面部与中心部之间朝向表面方向形成使金属的浓度增加的浓度梯度层。

[0034] 在本发明中,只要是使用于锂电池的包含在锂二次电池的作为正极活性物质的锂金属氧化物粒子的金属,则不对其进行任何限制,例如,可以为Ni、Co及Mn,并且可由如下的化学式2表示:

[0035] 化学式2: $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_y$

[0036] $0 < x \leq 1.1, 2 \leq y \leq 2.02, 0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1, 0 \leq c \leq 1, 0 < a+b+c \leq 1$ 。

[0037] 根据本发明的实施例,包含在锂金属氧化物粒子的金属为Ni、Co及Mn,并且在如上述化学式2的情况下,金属Ni可在上述锂金属氧化物粒子的表面部与中心部之间朝向表面方向形成使浓度减少的浓度梯度层,金属Co的浓度可在上述锂金属氧化物粒子的表面部与中心部之间维持恒定,金属Mn可在表面部与中心部之间朝向表面方向形成使浓度增加的浓度梯度层。

[0038] 如上所述地,与使用无浓度变化的正极活性物质且包含硫系添加剂的锂二次电池相比,包含在锂金属氧化物粒子的金属的浓度变化可实现非常优秀的寿命特性。

[0039] 在使用于本发明的锂金属氧化物粒子中,可通过调节金属的浓度范围来使用,但对其不进行特别的限制。

[0040] 例如,根据本发明的一实施例,在化学式2中,可表示Ni的浓度变化的a的范围为 $0.60 \leq a \leq 0.95, 0.70 \leq a \leq 0.90$,优选为 $0.75 \leq a \leq 0.85$,但不限定于此。根据本发明的还有一实施例,在化学式2中,表示Mn的浓度变化的c的范围为 $0.065 \leq c \leq 0.140, 0.075 \leq c \leq 0.135, 0.080 \leq c \leq 0.130$,优选为 $0.085 \leq c \leq 0.125$,但不限定于此。

[0041] 根据本发明的再一实施例,在化学式2中,浓度为恒定的Co及在表面部与中心部之间使浓度增加的Mn之合为 $0.050 \leq b+c \leq 0.400, 0.100 \leq b+c \leq 0.350, 0.100 \leq b+c \leq 0.350, 0.150 \leq b+c \leq 0.300$,优选为 $0.200 \leq b+c \leq 0.250$,但不限定于此。

[0042] 作为本发明的锂二次电池的其它形态,在使用正极、负极及非水电解液的锂二次电池中,非水电解液包含硫系添加剂,正极作为包含锂金属氧化物粒子的锂二次电池,作为正极活性物质的锂金属氧化物粒子包含由化学式3表示的中心部及由化学式4表示的表面部,并且可以为如下的锂金属氧化物粒子,即,M1的浓度在上述锂金属氧化物粒子的中心部与表面部之间朝向表面方向减少,M3的浓度在上述锂金属氧化物粒子的中心部与表面部之间朝向表面方向增加:

[0043] 化学式3: $\text{Li}_{x2}\text{M1}_{a2}\text{M2}_{b2}\text{M3}_{c2}\text{O}_{y2}$

[0044] 化学式4: $\text{Li}_{x3}\text{M1}_{a3}\text{M2}_{b3}\text{M3}_{c3}\text{O}_{y3}$

[0045] 在上述化学式3及化学式4中,M1、M2及M3为分别独立地选自Ni、Co、Mn、Na、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Zn、Ge、Sr、Ag、Ba、Zr、Nb、Mo、Al、Ga、B及它们的组合组成的组中的互不相同的金属, $0 < x2 \leq 1.1, 0 < x3 \leq 1.1, 2 \leq y2 \leq 2.02, 2 \leq y3 \leq 2.02, 0 \leq a2 \leq 1, 0 \leq a3 \leq 1, 0 \leq b2 \leq 1, 0 \leq b3 \leq 1, 0 \leq c2 \leq 1, 0 \leq c3 \leq 1, 0 < a2+b2+c2 \leq 1, 0 < a3+b3+c3 \leq 1, a3 < a2, c2 < c3$ 。

[0046] 在化学式3及化学式4中,M2可以为在中心部与表面部之间使浓度恒定的金属。

[0047] 根据本发明的一实施例,在化学式3及化学式4中,M1为Ni,M2为Co,M3为Mn,并且如下地,可由化学式5表示中心部以及由化学式6表示表面部:

[0048] 化学式5: $\text{Li}_{x4}\text{Ni}_{a4}\text{Co}_{b4}\text{Mn}_{c4}\text{O}_{y4}$

[0049] 化学式6: $\text{Li}_{x5}\text{Ni}_{a5}\text{Co}_{b5}\text{Mn}_{c5}\text{O}_{y5}$

[0050] 在上述化学式5及化学式6中, $0 < x4 \leq 1.1, 0 < x5 \leq 1.1, 2 \leq y4 \leq 2.02, 2 \leq y5 \leq 2.02, 0.800 \leq a4 \leq 1.000, 0 \leq a5 \leq 0.770, 0 \leq b4 \leq 1.000, 0 \leq b5 \leq 1.000, 0 \leq c4 \leq 0.090, 0.120 \leq c5 \leq 1.000, 0 < a4+b4+c4 \leq 1, 0 < a5+b5+c5 \leq 1$ 。

[0051] 在化学式5及化学式6中,Co可以在中心部与表面部之间使浓度恒定。

[0052] 作为包含在锂金属氧化物的金属,可使用镍、钴及锰,并且如化学式5及化学式6,

可通过调节它们的成分比来将形成有浓度梯度的正极活性物质用锂金属氧化物作为正极材料使用,而且通过在非水系电解液中添加硫系添加剂来制备的锂二次电池可使输出特性及寿命特性的折衷进一步最小化。根据本发明的一实施例,当形成Ni的浓度梯度的范围为0.770至0.800且形成Mn的浓度梯度的范围为0.090至0.120时,可在中心部与表面部之间不形成急剧的浓度梯度且使正极活性物质的结构稳定,并且在锂二次电池中,可使通过硫系添加剂的提高特性的效果和抑制因硫系添加剂而产生的输出及寿命折衷的效果更优秀。

[0053] 本发明可解决因添加在电解液的硫系添加剂而产生的输出及寿命的降低问题,并且可进一步提高作为添加硫系添加剂的理由的高温保存特性。

[0054] 添加在电解液的硫系添加剂优选为磺内酯(sultone)系添加剂,可以为1,3-丙烷磺内酯(1,3-propane sultone)、1,3-丙烯磺内酯(1,3-propene sultone)或它们的混合物。使用于电池的硫系添加剂为使高温保存特性优秀的添加剂,但可降低电池的寿命和输出。但是,根据本发明,通过在作为正极活性物质的锂金属氧化物粒子的表面部与中心部之间形成一种以上的金属的浓度梯度层来提高基于硫系添加剂的高温保存特性,并且可使输出及寿命特性的折衷(TRADE-OFF)最小化。

[0055] 并不特别限定作为添加在电解液的硫系添加剂的1,3-丙烷磺内酯、1,3-丙烯磺内酯或它们的混合物的含量,为了电池的防止输出降低、保存特性改善效果及寿命的提高,而能够以适当的范围包含。例如,根据本发明的一实施例,作为添加在电解液的硫系添加剂而使用1,3-丙烷磺内酯的情况下,能够以0.1~3.0重量百分比、0.5~2.5重量百分比、0.5~1.5重量百分比包含,优选地,能够以0.5~2.0重量百分比包含在电解液,但并不限于此。根据本发明的还有一实施例,作为添加在电解液的硫系添加剂而使用1,3-丙烯磺内酯的情况下,能够以0.1~3.0重量百分比、0.5~2.5重量百分比、0.5~1.5重量百分比包含,优选地,能够以0.5~2.0重量百分比包含在电解液,但并不限于此。根据本发明的再一实施例,作为添加在电解液的硫系添加剂而使用1,3-丙烷磺内酯及1,3-丙烯磺内酯的混合物的情况下,可使高温保存特性及寿命特性更优秀。作为硫系添加剂而使用1,3-丙烷磺内酯及1,3-丙烯磺内酯的混合物的情况下,能够以0.1~4.0重量百分比、0.1~3.5重量百分比、0.1~3.0重量百分比、0.1~2.5重量百分比、0.5~4.0重量百分比、0.5~3.5重量百分比、0.5~3.0重量百分比、0.5~2.5重量百分比、1.0~4.0重量百分比、1.0~3.5重量百分比、1.0~2.5重量百分比包含,优选地,能够以1.0~3.0重量百分比包含在电解液,但并不限于此,可通过提高高温保存特性来进一步有效地抑制因折衷而产生的寿命降低。

[0056] 在本发明中,不对锂金属氧化物的粒子形状进行特别的限制,优选地,与锂金属氧化物粒子的表面部越近,可使一次粒子呈杆形状(rod-type)。

[0057] 在本发明中不对锂金属氧化物粒子的大小进行特别的限制,例如,可以为3~25 μ m。

[0058] 本发明的正极活性物质可以为还包括涂层的锂金属氧化物。涂层可包含金属或金属氧化物而成,例如,可包含Al、Ti、Ba、Zr、Si、B、Mg、P及它们的合金或氧化物。

[0059] 本发明的正极活性物质可以为以金属成分掺杂的锂金属氧化物。例如,可实现掺杂的金属可以为Al、Ti、Ba、Zr、Si、B、Mg、P、V及它们的组合。

[0060] 本发明可提供通过利用包含以上所述的正极活性物质和硫系添加剂的电解液来制备的锂二次电池。

[0061] 锂二次电池可包括正极、负极及非水电解液而成。

[0062] 正极及负极可通过如下的方法制备,即,在本发明的正极活性物质及负极活性物质中混合溶剂并进行搅拌来制备合剂,根据需要混合粘结剂、导电材料、分散材料等并进行搅拌,然后将上述合剂涂布(涂敷)在金属材料的集电体,并进行干燥后,可通过冲压(PRESS)来制备正极及负极。

[0063] 本发明中的正极活性物质可使用于通过公知的方法制备用于达成本发明的目的的具有浓度梯度的锂金属氧化物粒子的方面,但不限定制备方法。

[0064] 只要是通常使用于二次电池的负极的活性物质,则可使用任何负极活性物质。作为锂二次电池的一例,只要负极活性物质为可实现锂插层的物质即可。作为非限定性的一例,负极活性物质可以为选自锂(金属锂)、易石墨化碳、难石墨化碳、石墨填料、硅、Sn合金、Si合金、Sn氧化物、Si氧化物、Ti氧化物、Ni氧化物、Fe氧化物(FeO)及锂-钛氧化物(LiTiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)的负极活性物质组中的一种以上的物质,并且也可以为选自负极活性物质组中的至少两种物质的复合体。

[0065] 只要使用本发明所属领域的粘结剂,则不进行任何限制,例如,可以与羟甲基化纤维素(CMC)等的增稠剂一同使用聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-co-HFP)、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate)等的有积类粘结剂或丁苯橡胶(SBR)等的水系粘结剂。

[0066] 只要是常规的导电性碳材料,则不对导电材料进行特别的限制。

[0067] 金属材料的集电体作为导电性高且可使上述正极活性物质或负极活性物质的合剂容易粘结的金属,只要在电池的电压范围内无反应性,则可使用任何。作为正极集电体的非限定性例子,具有通过铝、镍或它们的组合制备的箔等,作为负极集电体的非限制性例子,具有通过铜、金、镍或铜合金或它们的组合制备的箔等。

[0068] 分离膜介于正极与负极之间,作为分离膜可使用现有的用作分离膜的常规多孔性高分子膜。例如,可单独使用由乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物及乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物等的聚烯烃系高分子制备的多孔性高分子膜或者以层叠上述多孔性高分子膜的方式使用。并且,可使用常规的多孔性无纺布,例如,可使用由高熔点的玻璃纤维、聚对苯二甲酸纤维等制备的无纺布。除了作为普通的方法的卷绕(winding)以外,将分离膜适用于电池的方法可使用分离膜与电极的层压(lamination, stack)及折叠(folding)等。

[0069] 在本发明中,非水电解液包括作为电解质的锂盐和有机溶剂,只要是通常使用于锂二次电池用电解液的锂盐,则不对其进行限定,并且可由 Li^+X^- 表示。

[0070] 不对锂盐的阴离子进行特别的限制,可使用 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 及 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 中的一种以上。

[0071] 作为有机溶剂可使用选自碳酸丙烯(propylene carbonate, PC)、碳酸亚乙酯(ethylene carbonate, EC)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯、碳酸二丙酯、二甲基亚砷、乙腈、乙二醇二甲醚、二乙氧基乙烷、环丁砜、 γ -丁内酯及四氢呋喃组成的组中的一种或两种以上的混合

物。

[0072] 非水电解液注入于由介于正极、负极及正极与负极之间的分离膜形成的电极结构体。

[0073] 虽然不对锂二次电池的外形进行特别的限制,但可以为使用罐的圆筒形、角形、袋(pouch)形或硬币(coin)形等。

[0074] 以下,为了实现本发明而对具体的实施例进行说明。以下的对实施例的说明仅用于说明本发明的优选的实施,本发明并不限定于下述实施例。

[0075] 电池特性评价

[0076] 1. 输出特性

[0077] 利用根据实施例及比较例制备的电池,并通过混合脉冲功率特性(HPPC)(Hybrid Pulse Power Characterization by FreedomCar Battery Test Manual)方式对输出特性进行检测。

[0078] 2. 高温保存特性

[0079] 使用在实施例及比较例中制备的电池,并在SOC100充电(1C,4.2V,0.1C终止(CUT-OFF))状态下,在60℃的高温腔中放置4周左右,在常温下放置12小时以上后,以相同的1C条件检测恢复放电容量。

[0080] 3. 寿命特性

[0081] 使用在实施例及比较例中制备的电池,并在反复进行500次的充电(1C,4.2V,0.1C终止)和放电(1C,3.0V,终止)后,记录从第500次的放电容量除于第一次的放电容量的值的百分比。

[0082] 实施例1至实施例24

[0083] 正极的制备

[0084] 作为正极活性物质,整个结构为 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_2$,中心部的结构为 $\text{LiNi}_{0.802}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.088}\text{O}_2$ (表1中的号为1号至12号),表面部的结构为 $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$ (表1中的号为12-5至13号),并且在中心部与表面部之间的区域形成有浓度梯度层(参照表1中的12至12-5),从而使用了具有镍和锰的浓度梯度的锂金属氧化物(以下CAM10)。作为导电材料使用乙炔炭黑(Denka Black),作为粘结剂使用聚偏二氟乙烯,在按锂金属氧化物:导电材料:粘结剂之比为92:5:3的质量比成分制备正极浆料后,将上述正极浆料涂敷在铝基材的上部,并进行干燥、冲压来制备正极电极。锂金属氧化物的浓度梯度如下述表1,浓度梯度层和浓度检测位置如图1所示。针对从粒子的中心至表面的距离为4.8 μm 的锂金属氧化物粒子,检测位置为从中心开始每隔0.4 μm 的位置,从锂金属氧化物的正中央中检测包含在位置1~位置12中的锂金属氧化物的各金属的摩尔值,在12与13之间以0.04 μm (4CAM10m)的间距进行检测。位置12与位置13之间以0.04 μm (4CAM10m)间距进行检测的金属浓度的检测值由12-1、12-2、12-3、12-4、12-5、12-6、12-7、12-8、12-9表示。

[0085] 表1

[0086] 根据从锂金属氧化物粒子的中心部至表面部的位置的金属浓度检测

[0087]	位置 (编号)	Ni 的摩尔比	Co 的摩尔比	Mn 的摩尔比
	1	0.802	0.110	0.088
	2	0.801	0.111	0.088
	3	0.802	0.110	0.088
	4	0.802	0.110	0.088
	5	0.803	0.111	0.086
[0088]	6	0.802	0.110	0.088
	7	0.802	0.110	0.088
	8	0.802	0.109	0.089
	9	0.801	0.110	0.089
	10	0.802	0.110	0.088
	11	0.802	0.108	0.090
	12	0.800	0.110	0.090
	12-1	0.794	0.110	0.096
	12-2	0.789	0.109	0.102
	12-3	0.782	0.110	0.108
	12-4	0.777	0.110	0.113
	12-5	0.770	0.110	0.120
	12-6	0.771	0.110	0.119
	12-7	0.770	0.110	0.120
	12-8	0.769	0.111	0.120
	12-9	0.770	0.109	0.121
	13	0.770	0.110	0.120

[0089] 负极的制备

[0090] 将负极浆料涂敷在铜基材的上部,并进行干燥及冲压来制备负极电极,上述负极浆料包含如下的成分,即,作为负极活性物质包含93重量百分比的天然石墨、作为导电材料包含5重量百分比的作为片型(flake type)导电材料的KS6、作为粘结剂包含1重量百分比的丁苯橡胶(SBR)以及作为增稠剂包含1重量百分比的羟甲基化纤维素(CMC)。

[0091] 电池的制备

[0092] 对正极电极和负极电极分别以适当的尺寸进行开槽(Notching)后,进行层压,并在正极电极与负极电极之间介装分离膜(聚乙烯,厚度为25 μ m),由此构成电池,并且对正极的极耳部分和负极的极耳部分分别进行焊接。将完成焊接的正极电极/分离膜/负极电极的组合物放入袋内,并密封除了电解液灌输面以外的三面。此时,存在极耳的部分包括在密封部位。在向未密封的面灌输电解液后,密封剩余的面,并浸渍12小时以上。

[0093] 电解液可适用于如下的溶液,即,在由碳酸亚乙酯(EC)/碳酸甲乙酯(EMC)/碳酸二甲酯(DMC)(25/45/30;体积比)的混合溶剂制备1M的LiPF₆溶液后,通常添加1重量百分比(wt%)的碳酸亚乙烯酯(VC)的溶液,并且也可使用额外地添加1,3-丙烷磺内酯(1,3-propane sultone,PS)和1,3-丙烯磺内酯(1,3-propene sultone,PRS)的电解液(实施例1至实施例24及比较例3至比较例26)。

[0094] 以与0.25C相应的电流(2.5A)进行36分钟的预充电(Pre-charging)。在1小时后进行除气(Degasing),并在完成24小时的时效处理后,进行化成充放电(充电条件:恒流-恒压

(CC-CV) 为0.2C、4.2V,0.05C终止,放电条件:恒流为0.2C,2.5V终止)。然后,进行标准充放电(充电条件:恒流-恒压为0.5C、4.2V,0.05C终止,放电条件:恒流为0.5C,2.5V终止)。

[0095] 电池的特性评价

[0096] 对根据实施例1至实施例24制备的电池的输出、高温保存及寿命特性进行评价,并记载于表2。

[0097] 表2

[0098]

区分	正极活性物质	PS (wt%)	PRS (wt%)	输出 (w/kg)	60℃温度下放置4 周后的容量回复 率(%)	500次后的寿命维持 率(%)
实施例1	CAM10	0.5	0	2469	73.4	85.0
实施例2	CAM10	1	0	2463	76.1	85.0
实施例3	CAM10	1.5	0	2452	78.9	84.9
实施例4	CAM10	2	0	2438	80.7	84.9
实施例5	CAM10	0	0.5	2461	74.6	84.8
实施例6	CAM10	0	1	2439	77.9	84.8
实施例7	CAM10	0	1.5	2417	80.9	84.6
实施例8	CAM10	0	2	2403	85.4	84.8
实施例9	CAM10	0.5	0.5	2449	77.1	84.9
实施例10	CAM10	0.5	1	2432	80.2	85.0

[0099]

实施例11	CAM10	0.5	1.5	2408	84.6	84.8
实施例12	CAM10	0.5	2	2391	87	84.6
实施例13	CAM10	1	0.5	2437	80.2	84.7
实施例14	CAM10	1	1	2417	82.4	84.5
实施例15	CAM10	1	1.5	2398	87.2	84.6
实施例16	CAM10	1	2	2377	89.7	84.7
实施例17	CAM10	1.5	0.5	2432	82.7	84.8
实施例18	CAM10	1.5	1	2413	85.9	84.8
实施例19	CAM10	1.5	1.5	2387	88.5	84.4
实施例20	CAM10	1.5	2	2371	93.2	77.9
实施例21	CAM10	2	0.5	2419	85.1	84.7
实施例22	CAM10	2	1	2397	87.4	84.8
实施例23	CAM10	2	1.5	2378	91.2	83.4
实施例24	CAM10	2	2	2361	95.6	76.9

[0100] 在实施例的电池中,即使包含作为硫系电解液添加剂的PS、PRS或它们的混合物,也几乎不会产生输出降低,并且呈现优秀的高温保存特性和寿命维持率。尤其,寿命维持率大部分呈现80%以上,因此寿命特性非常优秀。

[0101] 比较例1至比较例26

[0102] 除了作为正极活性物质而使用所有粒子具有均匀的结构的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (以下CAM20) 以外, 以与实施例1至实施例24相同的方法制备与比较例3至比较例26相应的电池。比较例1为通过如下的方法制备的电池, 即, 作为添加剂未添加PS或PRS, 而使用作为浓度梯度正极活性物质的CAM10。比较例2为通过如下的方法制备的电子, 即, 作为添加剂未添加PS或PRS, 而使用作为所有粒子具有均匀的结构正极活性物质的CAM20。

[0103] 对根据比较例1至比较例26制备的电池的输出、高温保存及寿命特性进行评价, 并记载于表3。

[0104] 表3

[0105]

区分	正极活性物质	PS (wt %)	PRS (wt %)	输出 (w/kg)	60℃温度下放置 4 周后的容量回复 率 (%)	500 次后的寿命维 持率 (%)
比较例 1	CAM10	0	0	2480	71	85
比较例 2	CAM20	0	0	2500	71	68
比较例 3	CAM20	0.5	0	2473	73.1	67.8
比较例 4	CAM20	1	0	2439	74.9	67.7
比较例 5	CAM20	1.5	0	2412	76.7	67.6
比较例 6	CAM20	2	0	2378	79.4	67.1
比较例 7	CAM20	0	0.5	2451	74.2	67.7
比较例 8	CAM20	0	1	2397	76.5	67.4
比较例 9	CAM20	0	1.5	2348	79.7	67.2
比较例 10	CAM20	0	2	2299	83.4	66.6
比较例 11	CAM20	0.5	0.5	2423	75.9	67.5
比较例 12	CAM20	0.5	1	2372	79.1	67.2
比较例 13	CAM20	0.5	1.5	2319	81.9	66.9
比较例 14	CAM20	0.5	2	2271	85.7	62.9
比较例 15	CAM20	1	0.5	2393	77.7	67.4
比较例 16	CAM20	1	1	2342	81.4	67
比较例 17	CAM20	1	1.5	2288	83.5	60.7
比较例 18	CAM20	1	2	2239	86.4	56.1
比较例 19	CAM20	1.5	0.5	2361	79.7	67.6
比较例 20	CAM20	1.5	1	2313	83.4	60.3
比较例 21	CAM20	1.5	1.5	2257	86.1	59.5
比较例 22	CAM20	1.5	2	2212	88.5	51.6
比较例 23	CAM20	2	0.5	2327	81.7	64.3
比较例 24	CAM20	2	1	2278	85.4	60.2

[0106]	比较例 25	CAM20	2	1.5	2231	87.7	57.2
	比较例 26	CAM20	2	2	2177	91.7	48.5

[0107] 根据表2及表3,与比较例相比,包括在表面部与中心部之间形成有浓度梯度的正极活性物质的实施例呈现相同水准的高温保存特性及输出特性,但呈现非常优秀的寿命特性。

[0108] 若使用作为无浓度梯度的正极活性物质的CAM20且使用作为电解液添加剂的PS或PRS,则虽然改善高温保存,但降低输出,并且使寿命劣化。尤其,由于寿命劣化,而使比较例的所有电池的寿命维持率甚至未达到70%。即,原样地呈现在使用硫系添加剂的情况下产生的现有的问题。

[0109] 相反地,若使用作为具有浓度梯度的正极活性物质的CAM10且使用作为硫系电解液添加剂的PS或PRS,则与使用CAM20的情况相比,大大改善高温保存,并且使输出降低和寿命劣化的现象变少。因此,若使用作为包含具有浓度梯度的锂金属氧化物的正极活性物质的CAM10,则即使使用存在输出降低和寿命劣化的折衷 (TRADE-OFF) 的PS或PRS,也可制备具有优秀的高温保存特性且几乎没有输出降低和寿命劣化的折衷 (TRADE-OFF) 现象的非常优秀的锂二次电池。

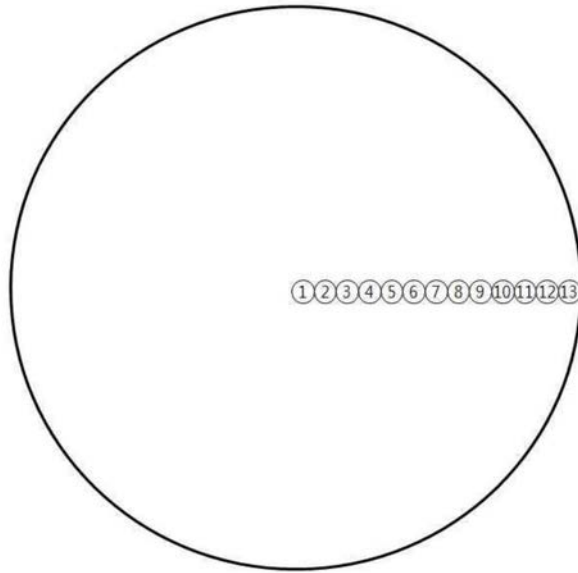


图1

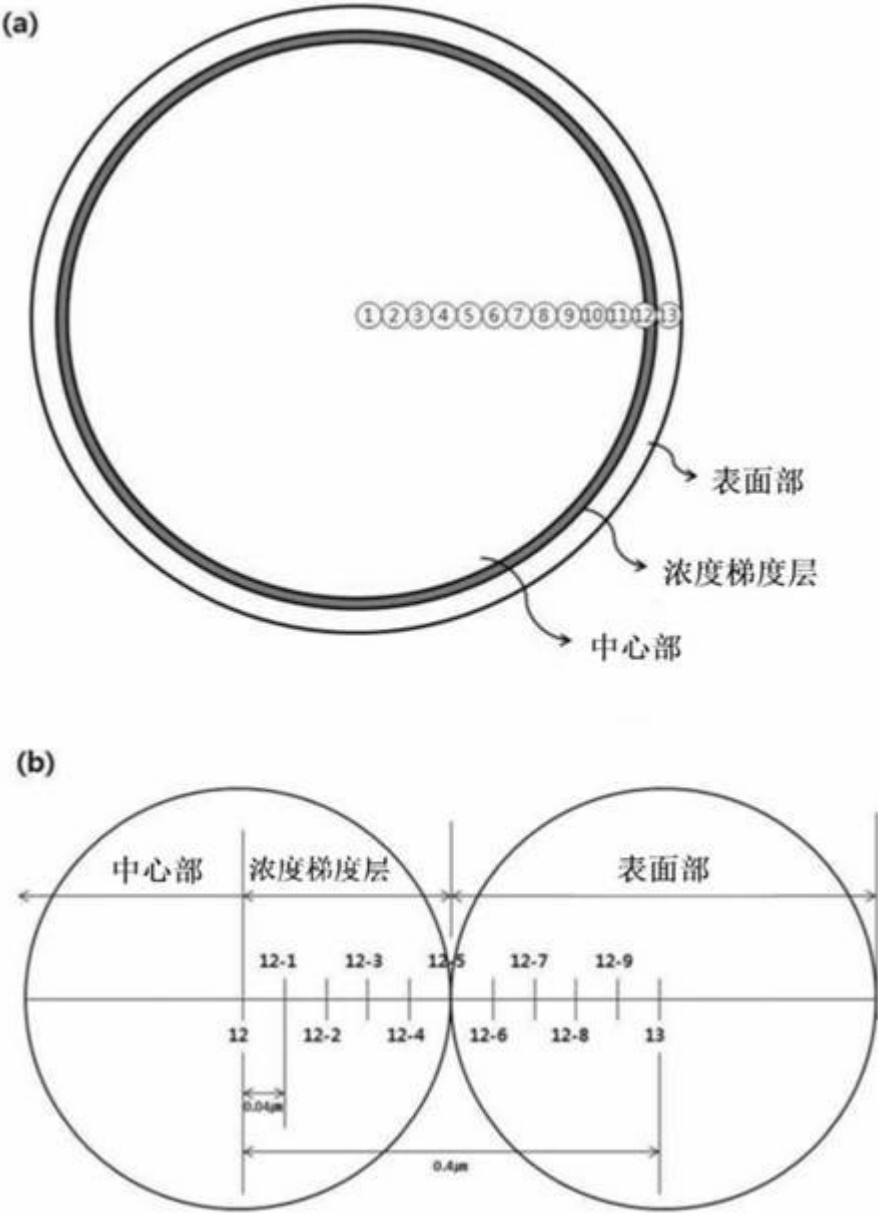


图2

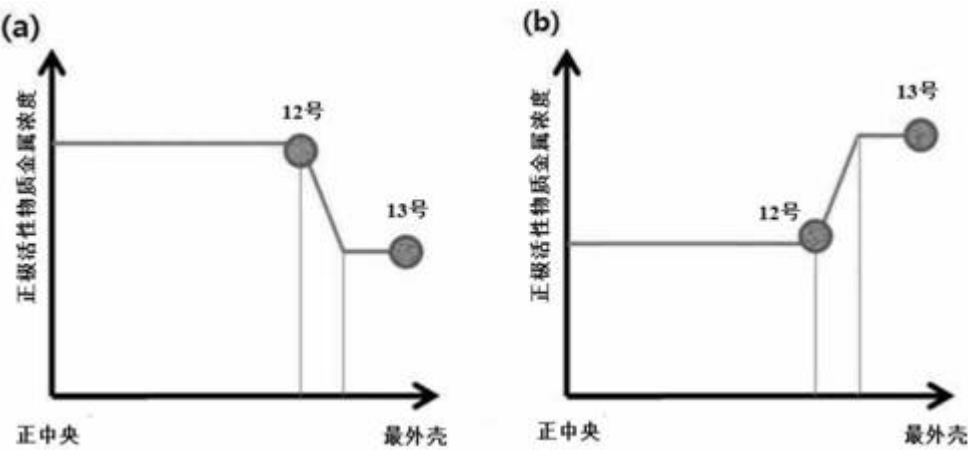


图3

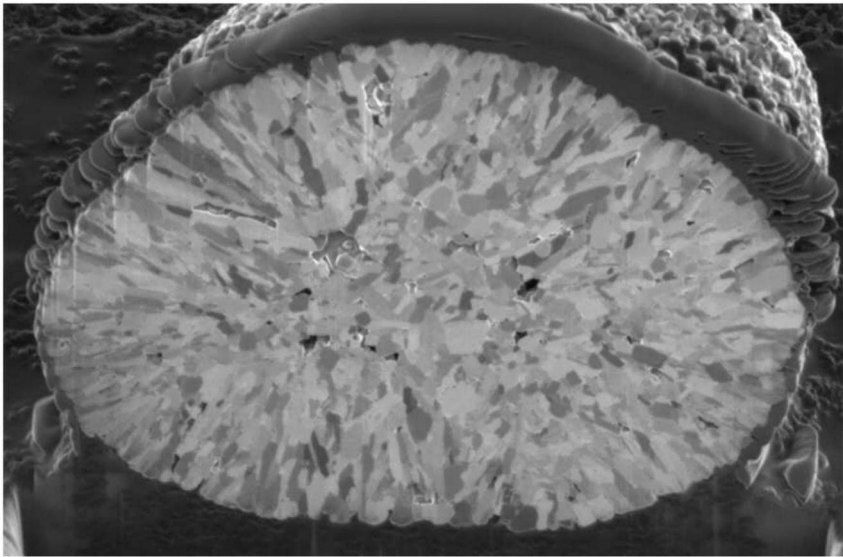


图4

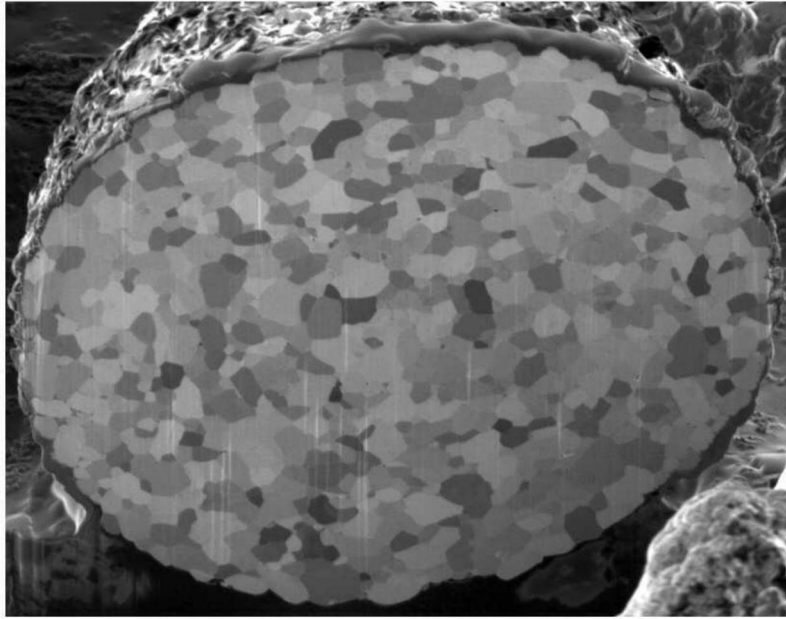


图5