



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935908 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201611261043.0

(22)申请日 2016.12.30

(30)优先权数据

104144781 2015.12.31 TW

(71)申请人 黄炳照

地址 中国台湾台北市基隆路四段43号

(72)发明人 黄炳照 杨盛强 林升佃 陈耀腾

郑志龙 苏威年 杨承颖

德夏葛·敏巴雷·阿德玛斯

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 郭红梅 曲鹏

(51)Int.Cl.

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

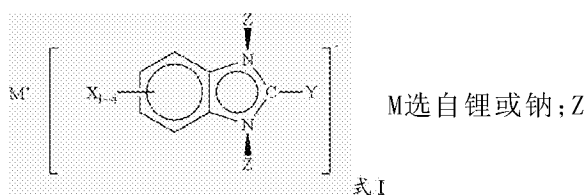
权利要求书2页 说明书8页 附图7页

(54)发明名称

电解液添加剂

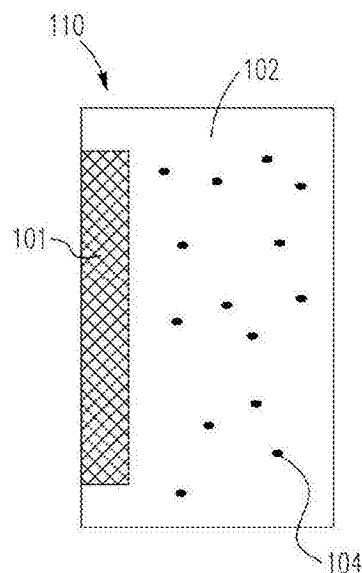
(57)摘要

本发明为一种用于维持电池低阻抗之电解液,包括:一锂盐;一有机溶剂;以及一电解液添加剂,具有式I化合物,

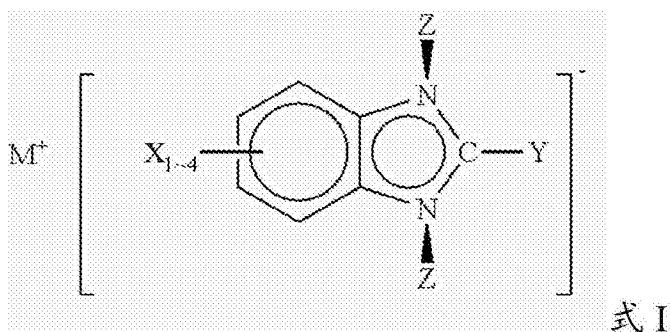


为含有硼、铝或磷的路易斯酸(Lewis acid);Y选自氢、烷基、含氟烷基、含卤素C₁-C₈烷基、含砷基C₁-C₈烷基、含羰基C₁-C₈烷基、含硝基C₁-C₈烷基、硝基(NO₂)、氰基(CN)、醛基(CHO)及羧基(COOH)所组成的群组其中之一;以及X选自-CN、-NO₂、-CHO、-CH₃SO₂、-F或-Cl。添加少量如式I的添加剂至一般商用电解液中可以优先在电极材料表面形成良好的固体电解质介面膜(solid electrolyte interface layer;SEI),此SEI膜不会增厚,并维持电池的高导电性与低阻抗,使

电池在高电压充放电环境下有较优异的库伦效率。



1. 一种用于维持电池低阻抗之电解液,包括:
 - 锂盐;
 - 有机溶剂;以及
 - 电解液添加剂,具有式I化合物,



其中M为锂或钠;

Z为含有硼、铝或磷的路易斯酸;

Y选自氢、烷基、含氟烷基、含卤素C₁-C₈烷基、含砷基C₁-C₈烷基、含羰基C₁-C₈烷基、含硝基C₁-C₈烷基、硝基(NO₂)、氰基(CN)、醛基(CHO)、羧基(COOH)、OCF₃、OCH₂CF₃、OCF₂CF₃及OCF₂CF₂CF₃所组成的群组其中之一;以及

X选自-CN、-NO₂、-CHO、-CH₃SO₂、-F或-Cl。

2. 如权利要求1所述的电解液,其中路易斯酸选自BF₃、B(OCF₃)₃、B(C₆F₅)₃、B(OC₆F₅)₃、B(CF₃)₃、B(CF₂CF₃)₃及AlF₃所组成的群组其中之一。

3. 如权利要求1所述的电解液,其中Y选自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、CF₃、CF₂CH₃、C₂F₅、CH₂CF₂CF₃、CF₂CF₂CF₃、CF₂CH₂CH₃及CF₂CF₂CH₃所组成的群组其中之一。

4. 如权利要求1所述之电解液,其中该电解液添加剂占该电解液总重的5重量百分比(wt%)以下,且该电解液添加剂的含量不为0。

5. 如权利要求4所述之电解液,其中该电解液添加剂占该电解液总重的2wt%以下,且该电解液添加剂的含量不为0。

6. 如权利要求1所述之电解液,其中该锂盐选自高氯酸锂(LiClO₄)、六氟磷酸锂(LiPF₆)及四氟硼酸锂(LiBF₄)所组成的群组其中之一,该有机溶剂为环状碳酸酯类或链状碳酸酯类至少其中之一,该环状碳酸酯类包括碳酸乙烯酯(EC)及碳酸伸丙酯(PC),以及该链状碳酸酯类包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)及碳酸甲基乙基酯(EMC)。

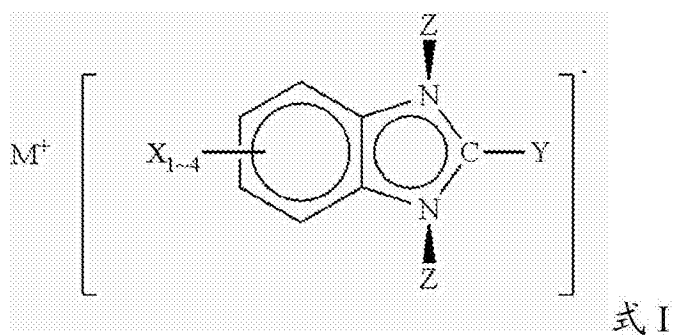
7. 一种制备如权利要求1-6中任一项之电解液的方法,包括:

将一锂盐与一有机溶剂混合,以获得一中间产物;以及

将具有如式I所示之化合物的电解液添加剂与该中间产物混合,以获得该电解液。

8. 如权利要求7所述之方法,其中该电解液添加剂占该电解液总重的5wt%以下,且该电解液添加剂的含量不为0。

9. 一种以式I化合物作为电解液添加剂的用途,该电解液添加剂在电极材料的表面上优先形成有用的保护膜,



其中M选自锂或钠；

Z为含有硼、铝或磷的路易斯酸；

Y选自氢、烷基、含氟烷基、含卤素C₁-C₈烷基、含砷基C₁-C₈烷基、含羰基C₁-C₈烷基、含硝基C₁-C₈烷基、硝基 (NO₂)、氰基 (CN)、醛基 (CHO)、羧基 (COOH)、OCF₃、OCH₂CF₃、OCF₂CF₃及 OCF₂CF₂CF₃所组成的群组其中之一；以及

X选自-CN、-NO₂、-CHO、-CH₃SO₂、-F或-Cl。

10. 一种电化学装置,包括一阳极、一阴极以及如权利要求1-6中任一项所述之电解液。

电解液添加剂

技术领域

[0001] 本发明是关于一种电解液添加剂,特别是关于可以维持电池低阻抗的电解液添加剂。

[0002] 先前技术

[0003] 近年来,对于储存能量科技的研究日见增长。电池已被广泛地应用于例如行动电话、摄录像机、笔记型计算机等,国人对此已投入不少研究。其中,二次电池(secondary battery)更引发广大的兴趣。对于二次电池的主要研究方向为提升其能量密度(energy density)与循环寿命(cycle life)。

[0004] 当锂离子电池进行充电时,锂离子从正极迁出,在传递过程中会经过隔离膜,透过电解液把锂离子传递到负极材料里,而当锂离子电池进行放电时,嵌在负极碳层中的锂离子脱出,经过电解液、隔离膜回到正极材料的结构中。电解液在锂离子电池内负责离子的传导任务,当正负电极产生氧化还原反应后,电子透过外部线路传递产生电流,内部锂离子则透过电解液形成溶剂化离子(Solvented-ion)在正负极间传递。

[0005] 在锂离子电池首次充放电过程中,电极材料与电解液在固液相界面上发生反应,形成一层覆盖于电极材料表面的钝化层。此钝化层是一种具有固体电解质特性的接口层,虽是电子绝缘体却是锂离子(Li^+)的优良导体, Li^+ 可以经过钝化层自由地嵌入和脱出,因此这层钝化膜被称为固体电解质介面膜(solid electrolyte interface layer,简称SEI膜)。

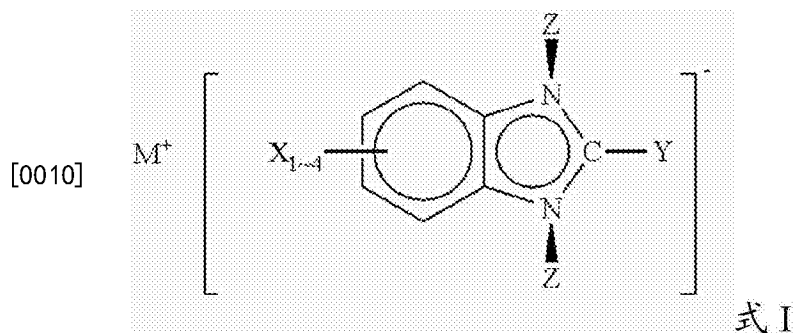
[0006] 然而,在一般商用电解液中,锂离子电池经过多次充放电使用后,SEI膜会逐渐增厚,并影响锂离子的嵌移速率及不可逆电容量,且在快速充电时,电极材料会生成不利电池性能之结构,这些状况皆会导致电池的阻抗过高,使得整体电池电容量衰退。因此,需要可以稳定SEI膜厚薄程度的电解液,来保护电极材料与维持低阻抗,以增加电池的循环寿命。

发明内容

[0007] 本案申请人鉴于已知技术中的不足,经过悉心试验与研究,并一本锲而不舍之精神,终于构思出本案,能够克服先前技术之不足,以下为本案之简要说明。

[0008] 为了解决一般商用电解液中SEI膜会逐渐增厚,而影响锂离子的嵌移速率及不可逆电容量,以及在快速充电时,电极材料导致的电池阻抗过高,使得整体电池电容量衰退的问题,本案申请人构思出可优先形成对电池材料有利的SEI膜。本发明将本发明之电解液添加剂添加至商用电解液中以保护电极材料。本发明之电解液添加剂可在电极材料表面形成特殊的SEI膜。此特殊的SEI膜不仅可以保护电极材料的结构,且在电池多次充放电后不会增厚,并维持电池的低阻抗,使电池具有较优异的库伦效率。

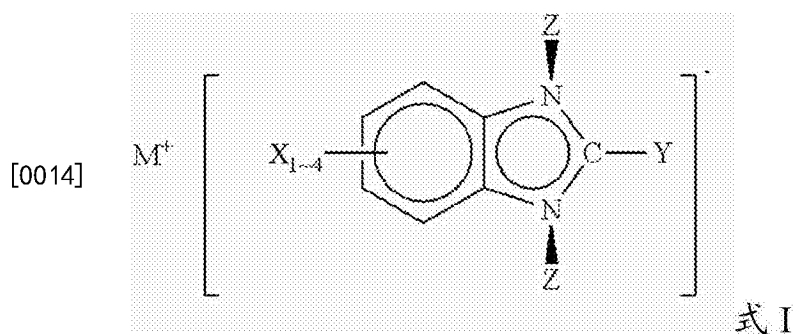
[0009] 因此,本发明提供一种用于维持电池低阻抗之电解液,包括:一锂盐;一有机溶剂;以及一电解液添加剂,具有式I化合物,



[0011] M为锂或钠;Z为含有硼、铝或磷的路易斯酸 (Lewis acid);Y选自氢、烷基、含氟烷基、含卤素C₁-C₈烷基、含砷基C₁-C₈烷基、含羰基C₁-C₈烷基、含硝基C₁-C₈烷基、硝基 (NO₂)、氰基 (CN)、醛基 (CHO) 及羧基 (COOH) 所组成的群组其中之一;以及X选自-CN、-NO₂、-CHO、-CH₃SO₂、-F或-Cl。

[0012] 本发明另提出一种制备电解液的方法,包括:将一锂盐与一有机溶剂混合,以获得一中间产物;以及将具有如式I所示之化合物的电解液添加剂与该中间产物混合,以获得该电解液。

[0013] 本发明另提出一种以式I化合物作为电解液添加剂的用途,该电解液添加剂在电极材料的表面上优先形成有用的保护膜,



[0015] 其中M为锂或钠;Z为含有硼、铝或磷的路易斯酸 (Lewis acid);Y选自氢、烷基、含氟烷基、含卤素C₁-C₈烷基、含砷基C₁-C₈烷基、含羰基C₁-C₈烷基、含硝基C₁-C₈烷基、硝基 (NO₂)、氰基 (CN)、醛基 (CHO)、羧基 (COOH)、OCF₃、OCH₂CF₃、OCF₂CF₃及OCF₂CF₂CF₃所组成的群组其中之一;以及X选自-CN、-NO₂、-CHO、-CH₃SO₂、-F或-Cl。

[0016] 本发明另提出一种电化学装置,包括一阳极、一阴极以及本发明之电解液,该电解液包含本发明的式I电解液添加剂。

[0017] 为使本发明能更明显易懂,下文特举实施例,并配合所附的附图作详细说明如下,但非用以限制本发明之权利要求。

附图说明

[0018] 图1A-1C为已知技术中一般电池之商用电解液形成SEI膜之示意图;

[0019] 图2A-2C为本发明之电解液添加剂添加至商用电解液以形成能保护电极材料的SEI膜之示意图;

[0020] 图3A为商用电解液 (LiPF₆) 的加速电性测试结果;

[0021] 图3B为添加2%添加剂之电解液的加速电性测试结果;

[0022] 图4为商用电解液 (LiPF₆) 与添加2%添加剂之电解液在充放电10圈后的阻抗分析结果;

[0023] 图5A为商用电解液 (LiPF₆) 的临场红外光线光谱分析结果;

[0024] 图5B为添加2%添加剂之电解液的临场红外光线光谱分析结果;

[0025] 图6为本发明不同比例之添加剂在不同充放电速率的电容量维持率。

具体实施方式

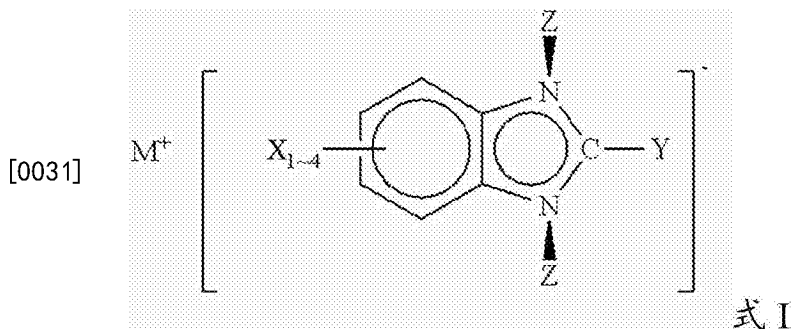
[0026] 以下在实施方式中详细叙述本发明之详细特征以及优点,其内容足以使任何熟悉相关技术者了解本发明之技术内容并据以实施,且根据本说明书所揭露之内容、权利要求及附图,任何熟悉相关技术者可轻易地理解本发明相关之目的及优点。以下之实施例进一步详细说明本发明之观点,但非以任何观点限制本发明之范围。

[0027] 请参阅图1A-1C,其为已知技术中一般电池之商用电解液形成SEI膜之示意图。图1A示出一般电池100未充电前之电极101与一般商用电解液102之结构。经过1圈的充放电后,如图1B所示,电极101表面上形成第一SEI膜103。但经过25圈的充放电后,如图1C所示,电极101表面上的第一SEI膜103相较于图1B的第一SEI膜增厚而形成使电池阻抗增高及电容量衰退的SEI膜。

[0028] 请参阅图2A-2C,其为本发明之电解液添加剂添加至商用电解液以形成能保护电极材料的SEI膜之示意图。图2A示出本发明之电池110未充电前之电极101、一般商用电解液102与本发明之电解液添加剂104之结构。经过1圈的充放电后,如图2B所示,电极101表面上形成第二SEI膜105。经过25圈的充放电后,如图2C所示,电极101表面上第二SEI膜105的厚度并未增加,即形成良好的SEI膜。由已知技术的图1A-1C与本发明的图2A-2C可知,添加本发明电解液添加剂104的商用电解液102与原本仅有商用电解液102相比,电极材料对于有添加本发明添加剂的商用电解液具有较强的吸附力,故所形成的第二SEI膜105在电池多次充放电后不会增厚,使电池有较低的阻抗。因此,含有本发明电解液添加剂的电池在高电压充、放电条件下具有较优异的库伦效率。

[0029] 本发明之电解液添加剂

[0030] 本发明电解液添加剂为苯并咪唑盐,其结构如式I:



[0032] 其中M为锂或钠;Z为含有硼、铝或磷的路易斯酸 (Lewis acid);Y选自氢、烷基、含氟烷基、含卤素C₁-C₈烷基、含砷基C₁-C₈烷基、含羰基C₁-C₈烷基、含硝基C₁-C₈烷基、硝基(NO₂)、氰基(CN)、醛基(CHO)、羧基(COOH)、OCF₃、OCH₂CF₃、OCF₂CF₃及OCF₂CF₂CF₃其中之一;以及X选自-CN、-NO₂、-CHO、-CH₃SO₂、-F或-Cl。

[0033] 其中路易斯酸可为金属卤化物,如BX₃、AlX₃、PX₅。较佳地包括BF₃、B(OCF₃)₃、B

(C₆F₅)₃、B(OC₆F₅)₃、B(CF₃)₃、B(CF₂CF₃)₃或AlF₃。

[0034] Y包括但不限于H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、CF₃、CF₂CH₃、C₂F₅、CH₂CF₂CF₃、CF₂CF₂CF₃、CF₂CH₂CH₃或CF₂CF₂CH₃。

[0035] 本发明式I的苯并咪唑盐对常用于锂电池的烷基碳酸酯溶剂具有良好溶解度(>1.0M)，将该苯并咪唑盐溶解于烷基碳酸酯配制成非水相电解质(non-aqueous electrolytes)，此等非水相电解质具有高导电度(6.85mS/cm)及非常好的热安定性(初始裂解温度>200℃)与耐氧化电化学安定性(耐氧化极限(anodic limit)>5.0V vs. Li)。因此，本发明的电解液添加剂可以保护电极材料的结构，使电池具有较优异的库伦效率。

[0036] 电解液及其制备方法

[0037] 本发明的电解液包括锂盐、有机溶剂及如上所述式I的电解液添加剂，电解液添加剂对不同的电极材料有不同的最佳重量百分比范围，电解液添加剂占电解液总重之5重量百分比(wt%)以下，且电解液添加剂的含量不为0，即有保护电极材料结构的效果。在一具体实施例中，电解液添加剂占电解液总重的2wt%以下，且电解液添加剂的含量不为0。

[0038] 本发明之电解液所使用之锂盐可为本领域已知之锂盐，包括但不限于LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiSO₃CF₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂CF₂CF₃)₂、LiTFSI、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、LiGaCl₄、LiNO₃、LiC(SO₂CF₃)₃、LiSCN、LiO₃SCF₂CF₃、LiC₆F₅SO₃、LiO₂CCF₃、LiSO₃F、LiB(C₆H₅)₄、LiB(C₂O₄)₂或其组合。在一具体实施例中，锂盐为LiPF₆，且LiPF₆之浓度为1摩尔/公升(M)。

[0039] 本发明之电解液所使用之有机溶剂可为本领域已知之有机溶剂，包括但不限于：碳酸酯类(carbonate)、酯类(ester)、醚类(ether)、酮类(ketone)或其组合。所述酯类选自由乙酸甲酯(methyl acetate)、乙酸乙酯(ethyl acetate)、丁酸甲酯(methyl butyrate)、丁酸乙酯(ethyl butyrate)、丙酸甲酯(methyl proionate)、丙酸乙酯(ethyl proionate)及乙酸丙酯(propyl acetate; PA)或其组合。所述碳酸酯类为环状碳酸酯类或链状碳酸酯类至少其中之一，其包括碳酸乙烯酯(ethylene carbonate; EC)、碳酸仲丙酯(propylene carbonate; PC)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate; DEC)、碳酸甲基乙基酯(ethyl methyl carbonate; EMC)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate; DMC)、碳酸乙烯基酯(vinylene carbonate)、碳酸丁烯酯(butylene carbonate)、碳酸二丙基酯(dipropyl carbonate)或其组合。在一具体实施例中，是以碳酸乙烯酯(EC)以及碳酸二乙酯(DEC)配制为有机溶剂。在另一具体实施例中，有机溶剂为体积比例1:1之EC/DEC。

[0040] 本发明制备电解液的方法是将多种有机溶剂以特定之重量比率混合以形成混合溶液，接着将特定浓度的锂盐加入此混合溶液中。最后加入上述式I化合物作为电解液添加剂而制备出本发明的电解液。

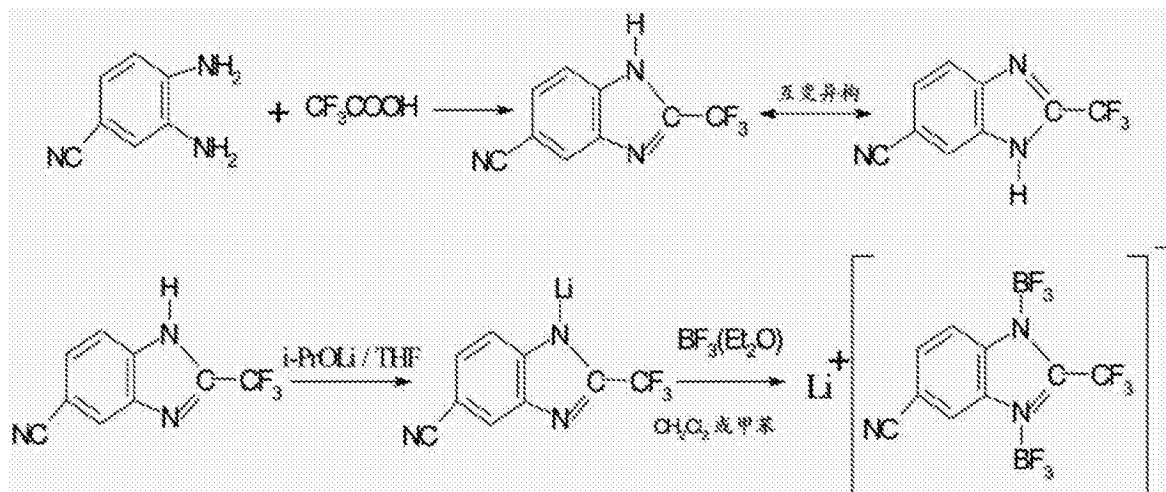
[0041] 含有式I化合物之电解液添加剂的电解液是在一般的电池制程中以已知技术加入，即得到含有式I化合物之电解液添加剂的锂离子电池。电池的正极及负极亦是以已知技术制备，其中正极材料较佳为过量锂氧化物、锂锰氧化物(LiMnO₄)或锂钴氧化物(LiCoO₂)，负极材料较佳为石墨碳。

[0042] 制备电解液添加剂

[0043] 实施例1：合成5-氰基-2-三氟甲基-1,3-双三氟化硼苯并咪唑锂盐(Li[5-CNTFBI(BF₃)₂])

[0044] Li[5-CNTFBI(BF₃)₂]的合成流程图

[0045]



[0046] 合成4-氨基-3-硝基苯腈

[0047] 将20克(92.2毫摩尔)4-溴-2-硝基苯胺与20.8克氰化亚铜溶于150毫升N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide,DMF),在氮气环境下回流反应20小时,置冷沉入冰水,再以乙酸乙酯萃取,浓缩经再结晶析出,烘干重5.88克(产率39.1%),熔点160~162℃。

[0048] 合成3,4-二氨基苯腈

[0049] 将10克(61.3毫摩尔)4-氨基-3-硝基苯腈与50克氯化亚锡溶于200毫升乙醇,在氮气环境下回流反应6小时,再置冷沉入水中。碱化到pH 8~9,再过滤收集滤物。经水洗二次,烘干后,以乙酸乙酯萃取,浓缩再结晶析出5.75克(产率70.4%),熔点144~146℃。

[0050] 合成5-氰基-2-三氟甲基苯并咪唑(5-cyano-2-trifluoromethylbenzimidazole, 5-CNTFBI)

[0051] 将5.0克(37.56毫摩尔)3,4-二氨基苯腈溶于20毫升三氟乙酸中,在氮气环境下回流反应10小时,置冷沉入水中,过滤收集滤物,再水洗三次,经烘干后获得4.91克(产率62.0%),熔点194~196℃。

[0052] 合成5-氰基-2-三氟甲基苯并咪唑锂盐(Lithium 5-cyano-2-trifluoromethyl benzimidazolate, Li(5-CNTFBI))

[0053] 将5克5-氰基-2-三氟甲基苯并咪唑溶于100毫升THF中,再注入15毫升3M的异丙醇锂(lithium isopropoxide, i-PrOLi)的THF溶液,回流反应24小时,置冷沉入己烷,过滤收集滤物,烘干重4.5克(产率87%)。

[0054] 合成5-氰基-2-三氟甲基-1,3-双三氟化硼苯并咪唑锂盐(Lithium 5-cyano-2-trifluoro-methyl-1,3-bis(trifluoroborane)benzimidazolate, Li[5-CNTFBI(BF₃)₂])

[0055] 取4.5克Li(5-CNTFBI)悬浮于60毫升二氯甲烷,注入10毫升三氟化硼乙醚络合物(boron trifluoride diethyl etherate, BF₃(Et₂O)),回流反应72小时,过滤再收集滤物,烘干,获得产物重6.25克(产率86%)。

[0056] 制备电解液添加剂

[0057] 本发明所使用的商用电解液为1M的LiPF₆,其溶解于体积比为1:1之EC/DEC有机溶剂。

[0058] 实施例2:含有0.5wt%Li[5-CNTFBI(BF₃)₂]之电解液

[0059] 取0.5wt%的Li [5-CNTFBI (BF₃)₂] 加入99.5wt%的商用电解液中。

[0060] 实施例3:含有1wt%Li [5-CNTFBI (BF₃)₂] 之电解液

[0061] 取1wt%的Li [5-CNTFBI (BF₃)₂] 加入99wt%的商用电解液中。

[0062] 实施例4:含有2wt%Li [5-CNTFBI (BF₃)₂] 之电解液

[0063] 取2wt%的Li [5-CNTFBI (BF₃)₂] 加入98wt%的商用电解液中。

[0064] 实施例5:含有5wt%Li [5-CNTFBI (BF₃)₂] 之电解液

[0065] 取5wt%的Li [5-CNTFBI (BF₃)₂] 加入95wt%的商用电解液中。

[0066] 性能测试

[0067] 本发明利用实施例2-4之电解液与商用电解液 (LiPF₆) 所制作而成的电池进行测试。

[0068] 请参阅图3A及图3B,其分别为商用电解液 (LiPF₆) 的加速电性测试结果与添加2%添加剂之电解液的加速电性测试结果。在加速电性测试中,于高于正常电压之状况下(本发明为4.3V)操作电池,并观察无添加剂与有添加剂的电性变化。

[0069] 在图3A中,将商用电解液在4.3V经过0.1C充放电约5圈,0.5C充放电约15圈后,再以0.1C进行充放电,可得知在经过快速充放电后,无添加剂之商用电解液慢速充放电区域301的充电与放电的电容量已有明显的差异,放电时无法达到与充电时相当的电容量。此表示无添加剂之商用电解液在经过高压的快速充放电后发生不可逆或电池结构改变的情形,在充放电回复为0.1C后电池呈现不稳定的充放电状态。

[0070] 在图3B中,添加2%添加剂之电解液在4.3V经过0.1C充放电约5圈,0.5C充放电约15圈后,再以0.1C进行充放电,可得知在经过快速充放电后,含有2%添加剂之电解液慢速充放电区域302的充电与放电的电容量差异极小,放电时依然可以达到与充电时相当的电容量。此表示含有2%添加剂之电解液在经过高压的快速充放电后的电池结构未发生改变,在充放电回复为0.1C后,电池的充放电状态非常稳定。

[0071] 因此,由图3A及图3B的电性测试可知,含有添加2%添加剂之电解液在电极材料上可以形成良好的SEI膜。

[0072] 请参阅图4,其为商用电解液 (LiPF₆) 与添加2%添加剂之电解液在充放电10圈后的阻抗分析结果。图4分析锂离子从阴极材料移动至电解液的阻抗,其中半圆越大,阻抗越大,半圆越小,阻抗越小。

[0073] 在图4中,无添加剂的商用电解液的阻抗半圆401明显地大于含有2%添加剂之电解液的阻抗半圆402,表示含有2%添加剂后之电解液可以缩小阻抗,故添加2%添加剂电解液后所形成的SEI膜有利于锂离子的迁入迁出,甚至抑制LiPF₆所形成SEI膜增厚,以保护电极。

[0074] 请参阅图5A及图5B,其分别为商用电解液 (LiPF₆) 的临场红外光线光谱分析结果与添加2%添加剂之电解液的临场红外光线光谱分析结果。图5A及图5B进一步解释图4中添加2%添加剂之电解液的阻抗较小之原因。图5A图及图5B所使用的阴极材料为在吸附电解液后会形成SEI膜的LiCoO₂。本测试测量LiCoO₂在不同电压时对电解液的吸附能力。

[0075] 图5A中的Y轴刻度为0.01,而图5B中的Y轴刻度为0.001,此表示在添加2%添加剂之电解液的吸收讯号比无添加剂之电解液 (LiPF₆) 小10倍。由图5A及图5B,在不同电压下,阴极材料表面对LiPF₆的吸收讯号比添加2%添加剂之电解液强,表示阴极材料表面对LiPF₆

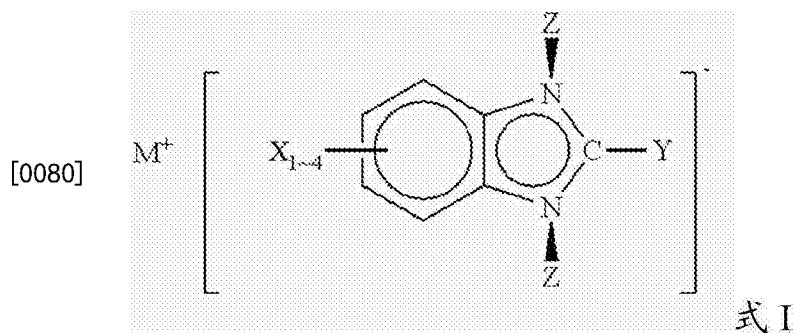
的吸收较多,而对添加2%添加剂之电解液的吸收较少。因此,在商用电解液(LiPF_6)中, LiCoO_2 阴极材料会吸收较多的 LiPF_6 而导致SEI膜增厚;但在 LiPF_6 中加入2wt%本发明之添加剂后, LiCoO_2 阴极材料表面形成另一种与本发明添加剂有关的SEI膜,并抑制 LiCoO_2 阴极材料对 LiPF_6 的吸收,故SEI膜不会增厚,以维持SEI膜的高导电性及低阻抗。

[0076] 请参阅图6,其为本发明不同比例之添加剂在不同充放电速率的电容量维持率,其中所使用之阴极材料为 LiMnO_4 。以0.2C的充放电速率的电容量维持率为100%。由图6中可知,当充放电速率加大,添加剂量为1wt%的电解液在各个充放电速率(1C、1.5C、2C及2.5C)有良好的电容量维持率。

[0077] 根据上述的性能测试试验,添加少量如式I的电解液添加剂至一般商用电解液中可以优先在电极材料表面形成另一种良好的SEI膜,此SEI膜不会增厚且可以抑制 LiPF_6 形成SEI膜,让这种良好的SEI膜维持电池的高导电性与低阻抗,以使电池在高电压充放电环境下仍有优异的库伦效率。

[0078] 实施例

[0079] 1.一种用于维持电池低阻抗之电解液,包括:一锂盐;一有机溶剂;以及一电解液添加剂,具有式I化合物,



[0081] 其中M为锂或钠;Z为含有硼、铝或磷的路易斯酸(Lewis acid);

[0082] Y选自氢、烷基、含氟烷基、含卤素 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基、含砷基 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基、含羰基 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基、含硝基 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基、硝基(NO_2)、氰基(CN)、醛基(CHO)、羧基(COOH)、 OCF_3 、 OCH_2CF_3 、 OCF_2CF_3 及 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 所组成的群组其中之一;以及X选自 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_3\text{SO}_2$ 、 $-\text{F}$ 或 $-\text{Cl}$ 。

[0083] 2.如实施例1所述之电解液,其中路易斯酸选自 BF_3 、 $\text{B}(\text{OCF}_3)_3$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、 $\text{B}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3$ 、 $\text{B}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{B}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 及 AlF_3 所组成的群组其中之一。

[0084] 3.如实施例1或2所述之电解液,其中Y选自 H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 CF_3 、 CF_2CH_3 、 C_2F_5 、 $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 及 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 所组成的群组其中之一。

[0085] 4.如实施例1~3中任一实施例所述之电解液,其中该电解液添加剂占该电解液总重的5重量百分比(wt%)以下,且该电解液添加剂的含量不为0。

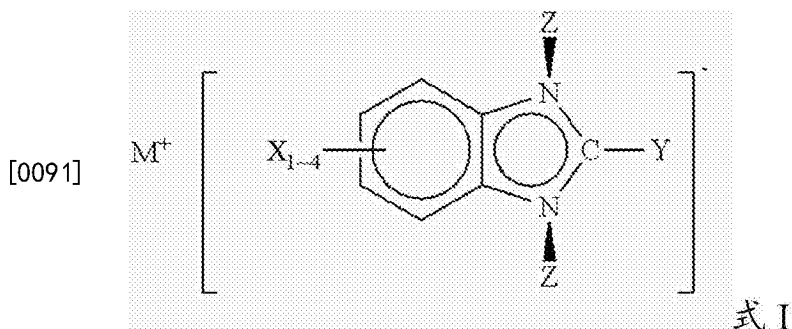
[0086] 5.如实施例1~4中任一实施例所述之电解液,其中该电解液添加剂占该电解液总重的2wt%以下,且该电解液添加剂的含量不为0。

[0087] 6.如实施例1~5中任一实施例所述之电解液,其中该锂盐选自高氯酸锂(LiClO_4)、六氟磷酸锂(LiPF_6)及四氟硼酸锂(LiBF_4)所组成的群组其中之一,该有机溶剂为环状碳酸酯类或链状碳酸酯类至少其中之一,该环状碳酸酯类包括碳酸乙烯酯(EC)及碳酸仲丙酯(PC),以及该链状碳酸酯类包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)及碳酸甲基乙基酯(EMC)。

[0088] 7.一种制备如实施例1-6中任一实施例之电解液的方法,包括:将一锂盐与一有机溶剂混合,以获得一中间产物;以及将具有如式I所示之化合物的电解液添加剂与该中间产物混合,以获得该电解液。

[0089] 8.如实施例7所述之方法,其中该电解液添加剂占该电解液总重的5wt%以下,且该电解液添加剂的含量不为0。

[0090] 9.一种以式I化合物作为电解液添加剂的用途,该电解液添加剂在电极材料的表面上优先形成有用的保护膜,



[0092] 其中M为锂或钠;Z为含有硼、铝或磷的路易斯酸(Lewis acid);Y选自氢、烷基、含氟烷基、含卤素C₁-C₈烷基、含砷基C₁-C₈烷基、含羰基C₁-C₈烷基、含硝基C₁-C₈烷基、硝基(NO₂)、氰基(CN)、醛基(CHO)、羧基(COOH)、OCF₃、OCH₂CF₃、OCF₂CF₃及OCF₂CF₂CF₃其中之一;以及X选自-CN、-NO₂、-CHO、-CH₃SO₂、-F或-Cl。

[0093] 10.一种电化学装置,包括一阳极、一阴极以及如实施例1-6中任一实施例所述之电解液。

[0094] 本发明实属难能的创新发明,深具产业价值,援依法提出申请。此外,本发明可以由本领域技术人员做任何修改,但不脱离如所附权利要求所要保护的范围。

[0095] 【符号说明】

[0096] 100 一般电池

[0097] 101 电极

[0098] 102 一般商用电解液

[0099] 103 第一SEI膜

[0100] 104 电解液添加剂

[0101] 105 第二SEI膜

[0102] 110 电池

[0103] 301 商用电解液慢速充放电区域

[0104] 302 含有2%添加剂之电解液慢速充放电区域

[0105] 401 商用电解液的阻抗半圆

[0106] 402 含有2%添加剂之电解液的阻抗半圆

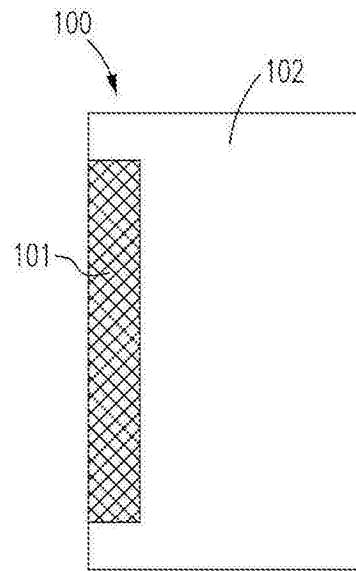


图1A

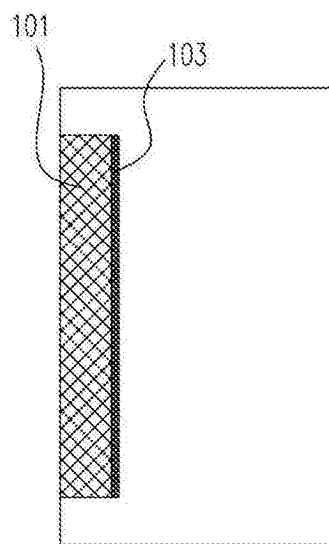


图1B

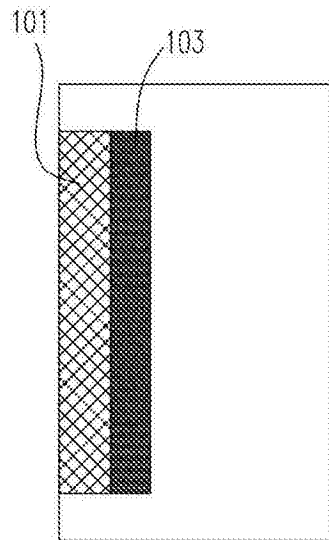


图1C

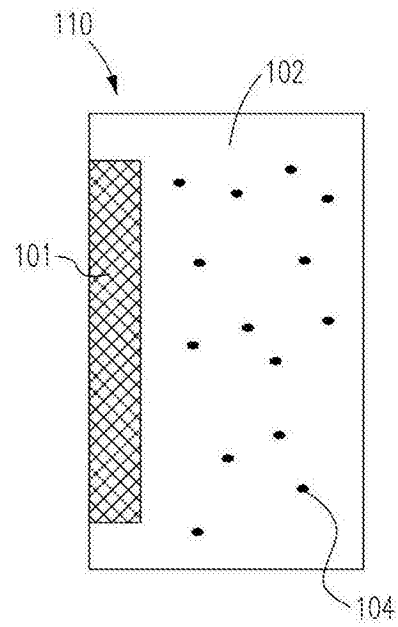


图2A

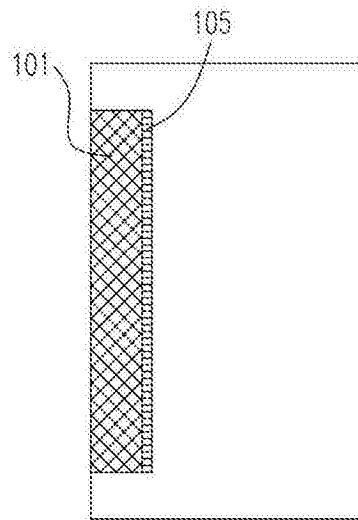


图2B

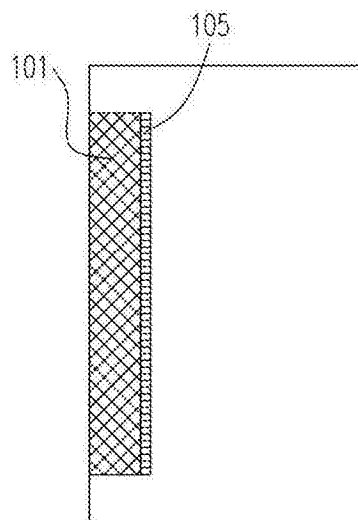


图2C

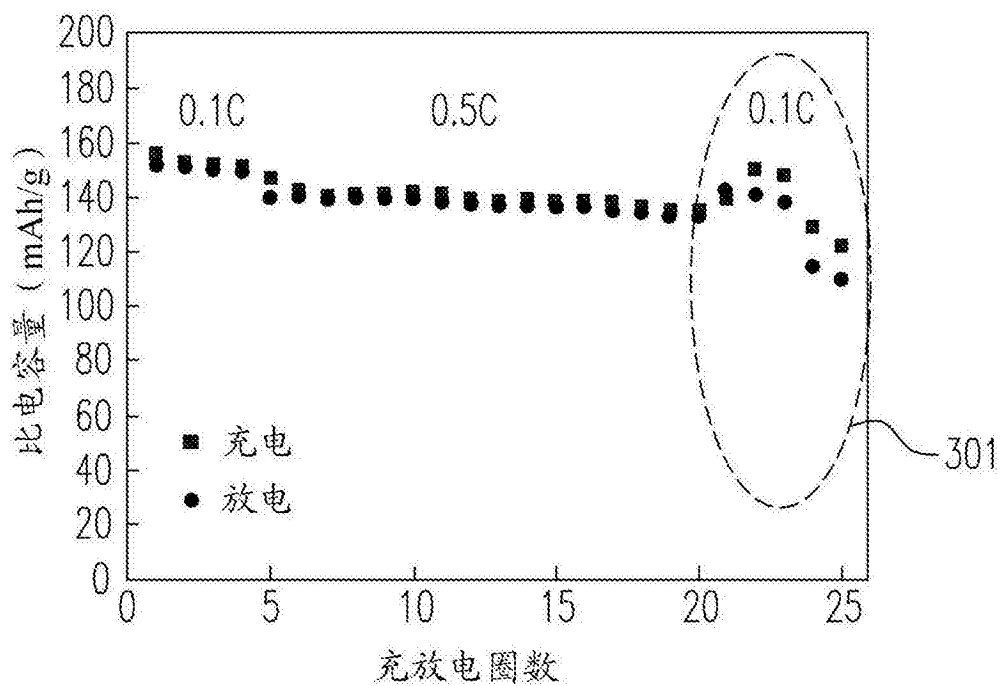


图3A

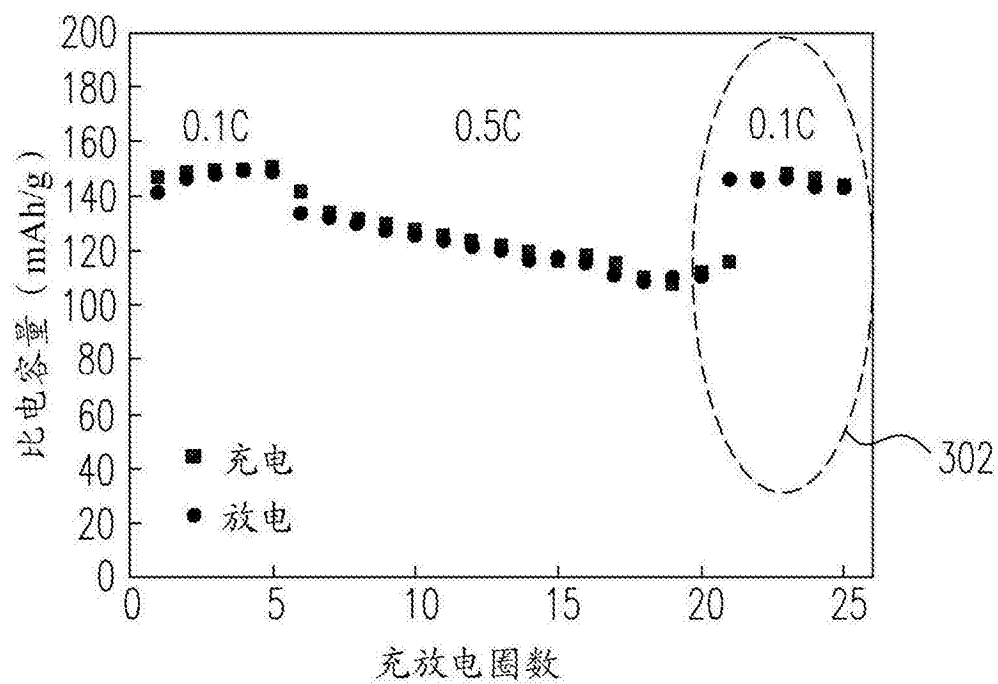


图3B

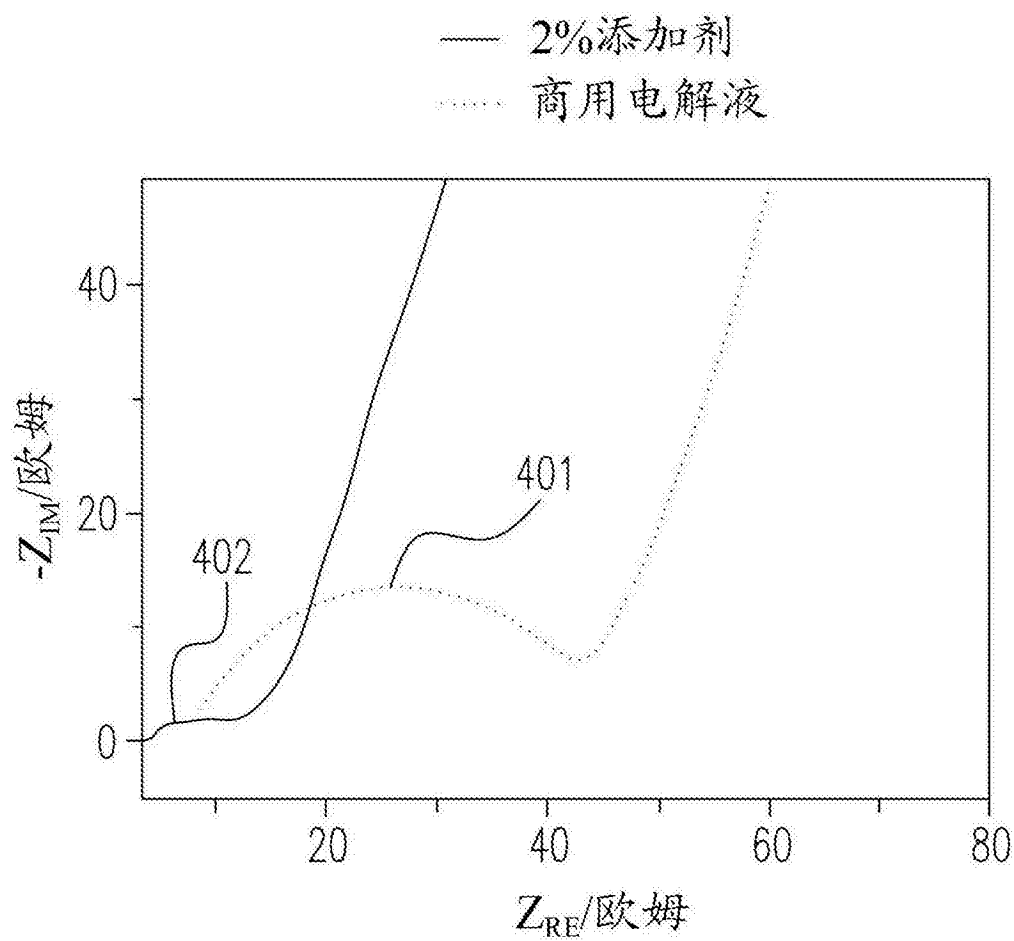


图4

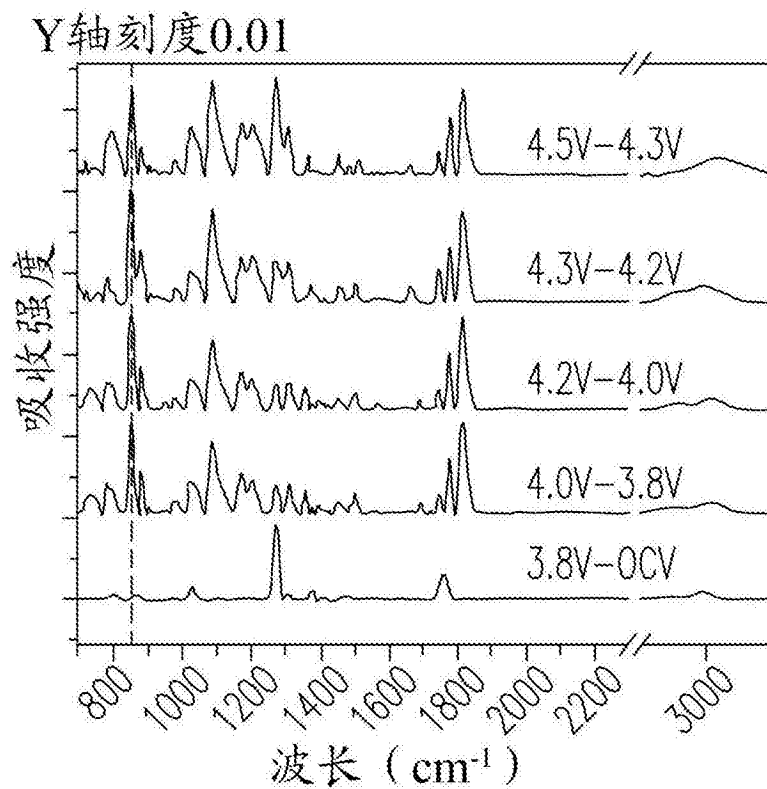


图5A

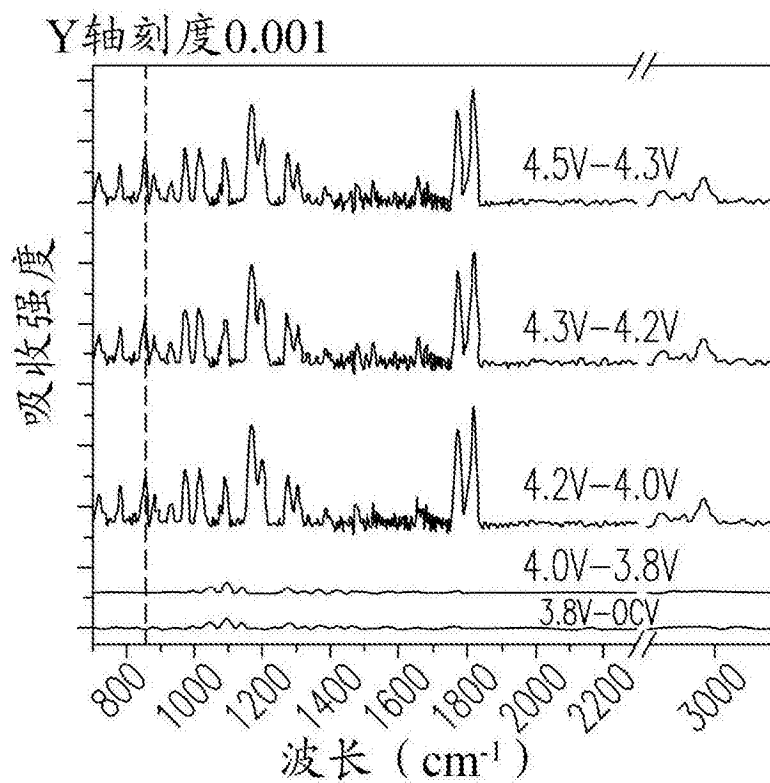


图5B

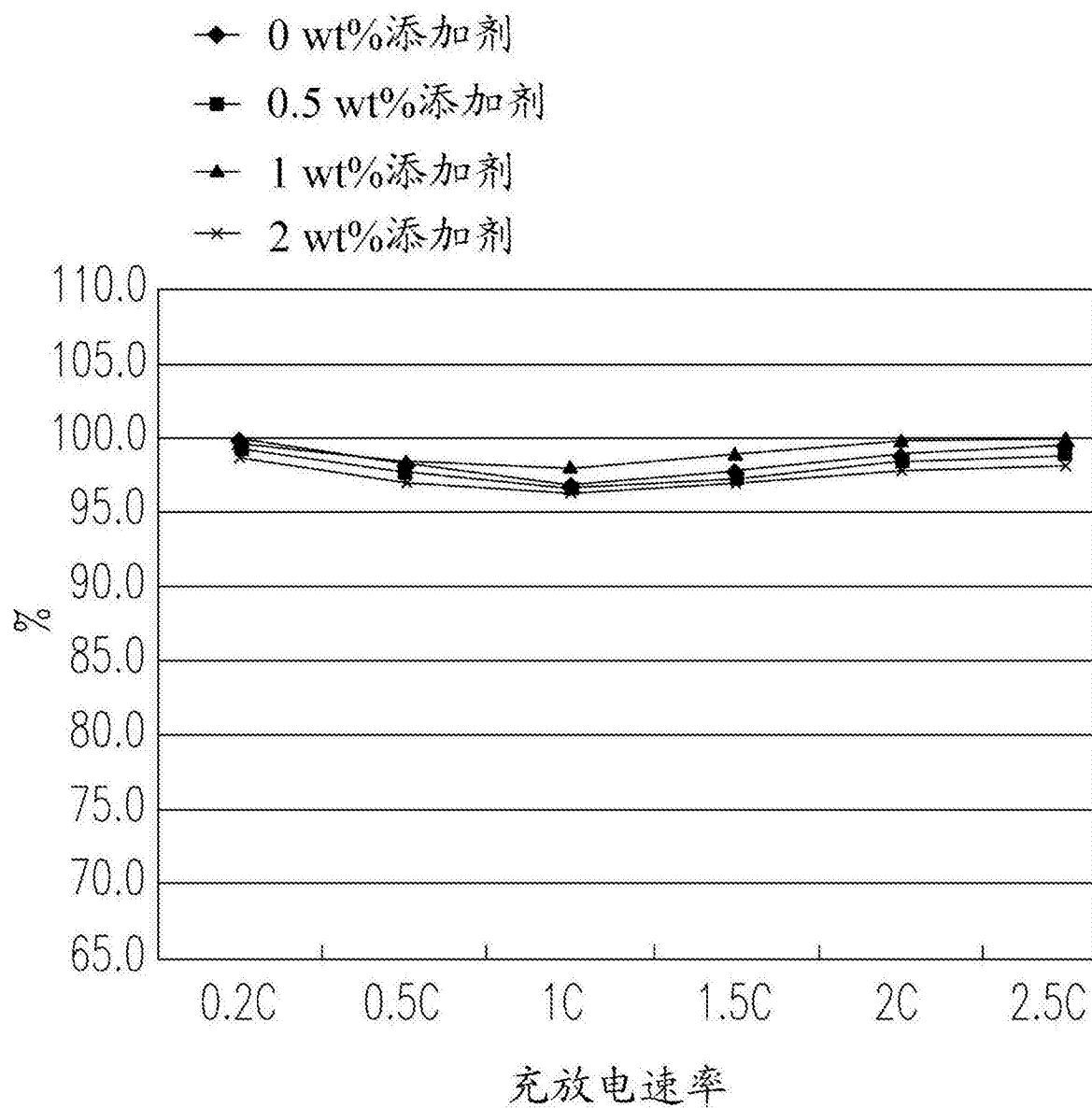


图6