



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101297433 B

(45) 授权公告日 2011.12.21

(21) 申请号 200680039770.0

(22) 申请日 2006.10.23

(30) 优先权数据

10-2005-0100000 2005.10.24 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.04.24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2006/004315 2006.10.23

(87) PCT申请的公布数据

W02007/049888 EN 2007.05.03

(73) 专利权人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 安淳昊 俞成勋 吴丙薰 全珠美

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2005/099024 A2, 2005.10.20, 权利要求 1 和 7.

CN 1417881 A, 2003.05.14, 说明书第 3 页.

庄全超, 武山. 锂离子电池有机电解液成膜添加剂研究进展. 化学通报 2003 11. 2003, 2003(11), 743-747.

审查员 蒲俊红

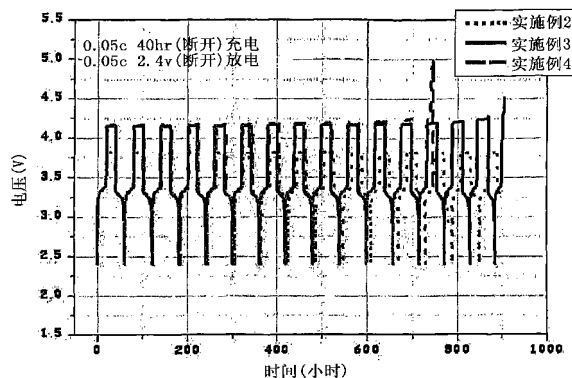
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

(54) 发明名称

氧化还原对添加剂寿命周期减少的抑制剂以及包含该抑制剂的非水电解质和二次电池

(57) 摘要

本发明公开了一种历经氧化-还原循环的氧化还原对添加剂寿命周期减少的抑制剂, 该抑制剂是至少一种选自碳酸亚乙烯酯、碳酸亚乙酯、环状亚硫酸酯以及不饱和磺内酯的化合物。本发明亦公开了含有所述抑制剂的非水电解质以及二次电池。

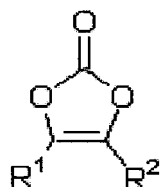


1. 一种非水电解质,包括:抑制氧化还原对添加剂寿命周期减少的抑制剂;氧化还原对添加剂;非水溶剂;和电解质盐,

其中所述抑制剂是至少一种选自碳酸亚乙烯酯、碳酸亚乙酯、环状亚硫酸酯和不饱和磺内酯中的化合物,

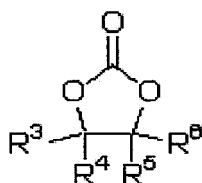
所述碳酸亚乙烯酯、碳酸亚乙酯、环状亚硫酸酯和不饱和磺内酯是分别由化学式 1、2、3 和 4 所代表的化合物:

[化学式 1]



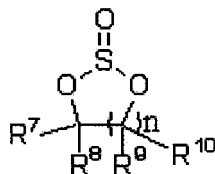
其中 R¹ 与 R² 各自独立地代表氢、卤素或具有 1 ~ 12 个碳原子的烷基;

[化学式 2]



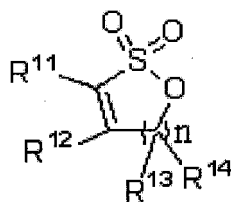
其中 R³ 至 R⁶ 各自独立地代表氢、卤素、具有 2 ~ 12 个碳原子的烯基或具有 1 ~ 12 个碳原子的烷基,且 R³ 至 R⁶ 中的至少一个是卤素或具有 2 ~ 12 个碳原子的烯基;

[化学式 3]



其中 R⁷ 至 R¹⁰ 各自独立地代表氢、卤素或具有 1 ~ 12 个碳原子的烷基,且 n 是范围从 1 至 3 的整数;

[化学式 4]

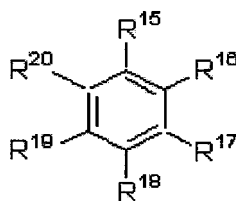


其中 R¹¹ 至 R¹⁴ 各自独立地代表氢、卤素或具有 1 ~ 12 个碳原子的烷基,且 n 是范围从 0 至 3 的整数;

以及

所述氧化还原对是由化学式 5 所表示的芳香化合物:

[化学式 5]



其中 R¹⁵ 至 R²⁰ 各自独立地代表氢、卤素、芳基、具有 1 ~ 12 个碳原子的烷基或具有 1 ~ 12 个碳原子的烷氧基, 且 R¹⁵ 至 R²⁰ 中至少两个是具有 1 ~ 12 个碳原子的烷氧基, 以及

基于含有所述氧化还原对添加剂的总电解质为 100 重量份时, 所述抑制剂的用量是 0.1 ~ 10 重量份。

2. 如权利要求 1 所述的非水电解质, 其中所述氧化还原对添加剂的用量基于总电解质为 100 重量份时是 0.1 ~ 20 重量份。

3. 如权利要求 1 所述的非水电解质, 其中所述碳酸亚乙烯酯、碳酸亚乙酯、环状亚硫酸酯以及不饱和磺内酯是在阳极表面形成膜的化合物。

4. 如权利要求 1 所述的非水电解质, 其中所述氧化还原对添加剂是至少一种选自二甲氧基苯的芳香化合物。

5. 一种二次电池, 包括: 阴极; 阳极; 隔膜和如权利要求 1 所限定的非水电解质。

6. 一种二次电池, 包括: 阴极、阳极、隔膜和权利要求 1 ~ 4 中任一项的非水电解质, 其中所述阳极在其上具有由抑制剂所形成的膜。

氧化还原对添加剂寿命周期减少的抑制剂以及包含该抑制剂的 非水电解质和二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氧化还原对添加剂 (redox shuttle additive) 寿命周期减少的抑制剂, 其具有防过充电效果。本发明亦涉及含有所述抑制剂的非水电解质和二次电池。

背景技术

[0002] 目前, 随着电子系统尺寸与重量缩减的实现, 以及便携式电子仪器的普及, 关于高能量密度二次电池的研究方兴未艾。

[0003] 通常使用的锂二次电池, 通过使用能够锂离子嵌入 / 脱出的材料作为阴极与阳极, 并在阴极与阳极之间注入非水电解质得到的。该锂二次电池通过阴极与阳极的锂离子嵌入 / 脱出而引起的氧化还原反应产生电能。

[0004] 然而, 该锂二次电池有安全性问题, 例如起火与爆炸, 这些问题由使用非水电解质引起, 并且随着电池容量密度的增加, 这些问题变得更为严重。尤其是如果电池被过充至高于平常工作电压时, 阴极会释放出过量的锂离子, 这些锂离子接着在阴极形成树枝状结晶, 造成阴极与阳极的热不稳定, 从而引起快速放热反应, 包括电解质的分解。因为这些放热反应, 在电池中会发生由热失控所引起的起火与爆炸现象, 造成电池的安全性问题。

[0005] 在现有技术中, 用以解决锂二次电池因过充电所引起的安全问题的方法, 主要分为使用电路的方法和使用化学反应的方法。

[0006] 使用电路的方法是当过充电发生时, 通过促进气体的生成机械地中断电流。这种方法的缺点在于成本太高, 且在设计与制造电池过程中会遇到许多限制。

[0007] 使用化学反应控制的方法包括通过熔化隔膜而关闭电池, 以及将适当的氧化还原对 (redox shuttle) 添加剂, 即历经氧化 - 还原反应循环的氧化还原反应剂, 添加至电解质中。

[0008] 氧化还原对添加剂是用氧化还原所释放的热量在早期提升电池内的温度, 使得隔离膜的孔洞关闭, 因此抑制过充电反应。同样, 氧化还原对添加剂在过充电时通过在阴极表面消耗过充电的电流而保护电池, 并使电池在脱离过充电状态后可以继续使用。

[0009] 在使用这些氧化还原对添加剂的方法中, 最初是使用卤化锂盐, 但氧化物形式的卤素的挥发性与反应活性被指有问题。美国专利 No. 4, 857, 423 公开了一种使用二茂铁化合物的方法, 但此方法具有二茂铁氧化电位低、扩散缓慢以及溶解性差的缺点。

[0010] 日本专利特开平 7-302614 号公开了一种作为氧化还原对添加剂的化合物, 其含有连接到苯环上作为电子供体的烷基或甲氧基。然而, 在该案中, 问题是该化合物在高电流强度时的效应几乎可以忽略, 因为能够历经氧化 - 还原循环的电流低。美国专利 No. 5, 709, 968 公开了一种化合物, 其含有连接到所述苯化合物上的卤素化合物, 但此化合物的缺点是作为氧化还原对添加剂使用时, 寿命很短, 因为其反应活性很高。

发明内容

[0011] 本发明的一个目的是提供一种可加入到电解质中的物质,该物质含有由氧化还原循环产生的防过充电效果的氧化还原对添加剂,以抑制在氧化还原对与阳极间的副反应并抑制氧化还原对添加剂寿命周期的减短;以及提供一种含有所述物质的非水电解质。

[0012] 本发明的另一目的是提供一种二次电池,其在过充电时具有高安全性、优秀的循环特性与电容量;以及提供一种可使用于所述二次电池的非水电解质。

[0013] 本发明提供一种抑制剂,其可抑制氧化还原对添加剂在历经氧化还原循环时寿命周期的减少,所述抑制剂是至少一种选自碳酸亚乙烯酯、碳酸亚乙酯、环状亚硫酸酯以及不饱和磺内酯的化合物;以及提供含有该抑制剂的非水电解质和二次电池。

[0014] 本发明还提供一种二次电池,其包括:阳极,在所述阳极上具有氧化还原对添加剂寿命周期减少的抑制剂形成的膜;以及含有所述氧化还原对添加剂的电解质。

附图说明

[0015] 图1是本发明实施例1和2所制备的电池在充电时,在阳极的电容量与电压之间的关系的关系的图示。

[0016] 图2是本发明比较例1和2所制备的电池在充电时,在阳极的电容量与电压之间的关系的关系的图示。

[0017] 图3是根据本发明实施例2-4所制备的电池在充电与放电时时间与电压的关系的示意图。

[0018] 图4是根据本发明比较例2-4所制备的电池在充电与放电时时间与电压的关系的示意图。

[0019] 发明详述

[0020] 在下文中,将详述本发明。

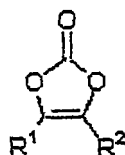
[0021] 氧化还原对添加剂,在二次电池中加入电解质中以防止过充电,其是藉由吸收在阳极表面的过充电电流而保护电池,并使得电池在脱离过充电状态之后可以被重复使用。然而,本发明的发明人发现,由于电解质中的氧化还原对添加剂会与阳极反应,因此在过充电时通过电池氧化-还原循环维持电池安全性的氧化还原对添加剂的寿命周期维持不久,尤其是当氧化还原对添加剂与阳极之间反应的增加时,氧化还原对添加剂的寿命周期会减少。

[0022] 本发明的发明人还发现,当至少一种选自碳酸亚乙烯酯、碳酸乙酯、环状亚硫酸盐以及不饱和磺内酯的化合物加入电解质时,在氧化还原对添加剂与阳极之间的反应会被抑制,并且氧化还原对添加剂在历经氧化-还原循环时的寿命周期的减少会被抑制。当使用本发明的抑制剂时,在阳极表面可生成保护膜,因此还可保护阳极。同样,随着电解质中的氧化还原对添加剂的寿命周期增加,电池在过充电时的稳定性也随之增加。

[0023] 在本发明中,碳酸亚乙烯酯是指由下面的化学式1所表示的化合物,碳酸亚乙烯酯优选的实例包括碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸亚乙烯酯、甲基碳酸亚乙烯酯、氟代甲基碳酸亚乙烯酯、乙基碳酸亚乙烯酯、丙基碳酸亚乙烯酯、丁基碳酸亚乙烯酯、二甲基碳酸亚乙烯酯、二乙基碳酸亚乙烯酯、二丙基碳酸亚乙烯酯等。

[0024] [化学式1]

[0025]

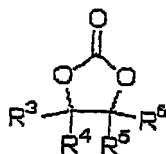


[0026] 其中 R^1 与 R^2 各自独立地代表氢、卤素或有 1 ~ 12 个碳原子的烷基。

[0027] 在本发明中,碳酸亚乙酯是指由下面的化学式 2 所表示的化合物,碳酸亚乙酯优选的实例包括氟代碳酸亚乙酯、碳酸乙烯亚乙酯、碳酸丙烯亚乙酯、4,4-二乙烯基碳酸亚乙酯、4,5-二乙烯基碳酸亚乙酯、4-甲基-4-乙烯基碳酸亚乙酯、4-氟-4-乙烯基碳酸亚乙酯、4-甲基-5-乙烯基碳酸亚乙酯、4-乙基-4-乙烯基碳酸亚乙酯等。

[0028] [化学式 2]

[0029]

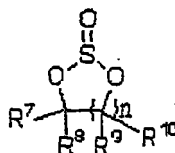


[0030] 其中 R^3 至 R^6 各自独立地代表氢、卤素、有 2 ~ 12 个碳原子的烯基或有 1 ~ 12 个碳原子的烷基,且 R^3 至 R^6 中至少一个是卤素或有 2 ~ 12 个碳原子的烯基。

[0031] 本发明的环状亚硫酸酯,是指由下面的化学式 3 所表示的化合物,环状亚硫酸酯优选的实例包括:亚硫酸亚乙酯、甲基亚硫酸亚乙酯、乙基亚硫酸亚乙酯、4,5-二甲基亚硫酸亚乙酯、4,5-二乙基亚硫酸亚乙酯、4,5-二甲基亚硫酸亚丙酯、4,5-二乙基亚硫酸亚丙酯、4,6-二甲基亚硫酸亚丙酯、4,6-二乙基亚硫酸亚丙酯等。

[0032] [化学式 3]

[0033]

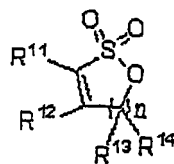


[0034] 其中 R^7 至 R^{10} 各自独立地代表氢、卤素或有 1 ~ 12 个碳原子的烷基,且 n 是范围从 1 至 3 的整数。

[0035] 不饱和磺内酯是指由下面的化学式 4 所表示的化合物,不饱和磺内酯优选的实例包括:乙烯基磺内酯、1,3-丙烯基磺内酯、1,4-丁烯基磺内酯、1-甲基-1,3-丙烯基磺内酯等。

[0036] [化学式 4]

[0037]



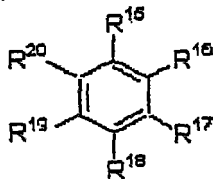
[0038] 其中 R^{11} 至 R^{14} 各自独立地代表氢、卤素或有 1 ~ 12 个碳原子的烷基,且 n 是范围从 0 至 3 的整数。

[0039] 本发明所使用的所述碳酸亚乙烯酯、碳酸亚乙酯、环状亚硫酸酯以及不饱和磺内酯,还是能够在阳极表面形成膜保护阳极的化合物。

[0040] 作为氧化还原对添加剂,可使用如下式 5 所表示的芳香化合物:

[0041] [化学式 5]

[0042]



[0043] 其中 R¹⁵ 至 R²⁰ 各自独立地代表氢、卤素、芳香基、有 1 ~ 12 个碳原子的烷基或有 1 ~ 12 个碳原子的烷氧基,且 R¹⁵ 至 R²⁰ 中至少两个是有 1 ~ 12 个碳原子的烷氧基。

[0044] 优选使用至少一种选自二甲氧基苯的芳香化合物,其在化学式 5 中 R¹⁴ 至 R¹⁹ 中两个基团为甲氧基,剩余的基团各自独立地代表氢、卤素、芳香基、或有 1 ~ 12 个碳原子的烷基。芳香化合物的实例包括 2,5-二特丁基-1,4-二甲氧基苯、1,4-二氟-2,5-二甲氧基苯、1,2-二氟-4,5-二甲氧基苯等。

[0045] 本发明所述氧化还原对添加剂寿命周期减少的抑制剂,基于含有该氧化还原对添加剂的电解质总重量为 100 重量份时,其使用量为 0.1 ~ 10 重量份,所述抑制剂至少一种选自碳酸亚乙烯酯、碳酸亚乙酯、环状亚硫酸酯以及不饱和磺内酯的化合物。如果抑制剂的使用量少于 0.1 重量份,抑制氧化还原对添加剂的寿命周期减少的效果将很不明显,且无法获得由所述氧化还原对添加剂产生的优良的防过充电效果。另一方面,若抑制剂的使用量超过 10 重量份,则此电池的寿命周期特征将会不合期望地降低。

[0046] 根据本发明所述的非水电解质可包含:所述氧化还原对添加剂寿命周期减少的抑制剂,其是至少一种选自碳酸亚乙烯酯、碳酸亚乙酯、环状亚硫酸酯以及不饱和磺内酯的化合物;所述氧化还原对添加剂;非水溶剂;以及电解质盐。

[0047] 作为非水电解质中的氧化还原对添加剂,可使用由上述化学式 5 所表示的至少一种芳香化合物,优选二甲氧基苯。

[0048] 基于总电解质为 100 重量份,可以含有量为 0.1 ~ 20 重量份的氧化还原对添加剂。如果电解质中的氧化还原对添加剂含量少于 0.1 重量份,则氧化还原对的效果,即氧化-还原循环,会变得微弱,以致其防过充电效果变得不明显。但如果超过 20 重量份,电池的寿命周期特征将会减弱。

[0049] 包含在本发明电解质中的非水溶剂并无特别地限制,只要其在非水电解质中惯常作为的非水性溶剂使用即可。可使用环状碳酸酯、线性碳酸酯、内酯、醚、酯和/或酮作为非水溶剂。

[0050] 所述环状碳酸酯的实例包括碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)等,所述线性碳酸酯的实例包括碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲基碳酸亚丙酯(MPC)等,所述内酯的实例包括 γ-丁内酯(GBL),所述醚的实例包括二丁醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,4-二氧六环、1,2-二甲氧基乙烷等。同样,所述酯的实例包括:乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、新戊酸甲酯等,所述酮的实例包括聚甲基乙烯基酮。这些非水性溶剂可以单独使用或者两种或多种混合使用。

[0051] 用于电解质中的电解质盐并无特别限制,只要其是惯常在非水电解质中作为电解质盐使用即可。电解质盐类包括但不限于,以 A^+B^- 形式存在的盐类,其 A^+ 包括碱金属阳离子如 Li^+ , Na^+ , K^+ 或其组合, B^- 包括如 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , ASF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$ 或 $C(CF_3SO_2)_3^-$ 等阴离子或其组合。特别地,优选锂盐。上述的电解质盐可以单独使用,或者两种或多种混合使用。

[0052] 同时,根据本发明所述的二次电池包括:阴极、阳极、隔膜以及所述非水电解质。

[0053] 根据本发明所述二次电池,可以根据适合本发明的本领域技术人员所熟知的惯常方法,通过将多孔隔膜插于阳极与阴极之间,并将所述电解质注入所得结构之中制造。制造所述二次电池的方法并无特别限制。

[0054] 此外,根据本发明所述二次电池可以包括:阴极;阳极,所述阳极之上有氧化还原对添加剂寿命周期减少的抑制剂所形成的膜;隔膜;以及含有氧化还原对添加剂的电解质。

[0055] 作为本发明所述二次电池的阴极活性材料,可使用多种锂-过渡金属复合氧化物(例如锂锰复合氧化物,如 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c = 1$)、 $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ 、 $LiCo_{1-y}Mn_yO_2$ 、 $LiNi_{1-y}Mn_yO_2$ ($0 = y < 1$)、 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c = 2$)、 $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$ 、 $LiMn_{2-z}Co_zO_4$ ($0 < z < 2$)、 $LiCoPO_4$ 或 $LiFePO_4$, 锂镍氧化物、锂钴氧化物、以及上述的氧化物中的锰、镍与钴分别以其他过渡金属替换的氧化物,或含锂的钒氧化物等)或硫族化合物(如二氧化锰、二硫化钛、二硫化钼等)。

[0056] 作为阳极活性材料,可使用碳材料、锂金属或其合金,其可吸收和释放锂离子。此外,可使用如 TiO_2 或 SnO_2 等金属氧化物,其可嵌入与脱出锂离子,且其相对锂的电位小于 2V。特别地,优选如石墨等碳材料。

[0057] 虽然本发明所使用的隔膜并无特别限制,但可使用多孔隔膜,其实例包括聚丙烯基、聚乙烯基以及聚烯烃基多孔隔膜。

[0058] 此外,根据本发明所述二次电池的外观并无特别限制,可为用作铁罐的圆柱状、棱柱状、袋状或钮扣状。

具体实施方式

[0059] 在此以下,将参照实施例详细描述本发明。然而,显而易见,这些实施例仅作为说明意图,而非用以限制本发明。

[0060] 实施例 1

[0061] $LiPF_6$ 溶解于非水溶剂中达到 1M 的浓度,所述非水性溶剂具有乙烯碳酸酯(EC): 乙基甲基碳酸酯(EMC) = 1 : 2(v : v) 的成分。接着,1 重量份的碳酸亚乙烯酯与 3 重量份的 1,3-丙基基磺内酯加入 100 重量份的溶液中,这样制得电解质。

[0062] 作为阴极活性材料的 90 重量份的 $LiFePO_4$ 、作为导电剂的 5 重量份的乙炔黑和作为粘合剂的 5 重量份的 PVDF,相互混合,然后加入 NMP(N-甲基吡咯啉酮)中,以形成阴极浆状物。将所述浆状物应用于铝(Al)集电器上并干燥,这样制备阴极。

[0063] 作为阳极活性材料的人造石墨和作为粘着剂的 5 重量份的 PVDF,加入 NMP 以形成阳极浆状物。将所述浆状物应用于铜(Cu)集电器上并干燥,从而制备阳极。

[0064] 聚烯烃基隔膜插入制得的阳极与阴极之间,接着在其间注入所述电解质,从而制成 323456 尺寸的袋状锂二次电池。

[0065] 实施例 2

[0066] 除电解质外,电池由与实施例 1 相同的方法制得。本实施例的电解质,将 LiPF_6 溶解于非水溶剂中达到 1M 浓度,所述非水溶剂具有碳酸亚乙酯 (EC) : 碳酸甲乙酯 (EMC) = 1 : 2(v : v) 的成分,将 1 重量份的碳酸亚乙烯酯与 3 重量份的 1,3- 丙烯基磺内酯加入 100 重量份的所述溶液中,再加入作为氧化还原对添加剂的 2 重量份的 2,5- 二特丁基 -1,4- 二甲氧基苯到其中制得。

[0067] 实施例 3

[0068] 除电解质外,电池由与实施例 1 相同的方法制得。本实施例的电解质,将 LiPF_6 溶解于非水溶剂中达到 1M 浓度,所述非水溶剂具有碳酸亚乙酯 (EC) : 碳酸甲乙酯 (EMC) = 1 : 2(v : v) 的成分;接着,1 重量份的碳酸亚乙烯酯与 3 重量份的 1,3- 丙烯基磺内酯加入 100 重量份的所述溶液中,再加入作为氧化还原对添加剂的 5 重量份的 1,4- 二氟 -2,5- 二甲氧基苯到其中制得。

[0069] 实施例 4

[0070] 除电解质外,电池由与实施例 1 相同的方法制得。本实施例的电解质,将 LiPF_6 溶解于非水溶剂中达到 1M 浓度,所述非水性溶剂具有碳酸亚乙酯 (EC) : 碳酸甲乙酯 (EMC) = 1 : 2(v : v) 的成分;接着,1 重量份的碳酸亚乙烯酯与 3 重量份的 1,3- 丙烯基磺内酯加入 100 重量份的所述溶液中,再加入作为氧化还原对添加剂的 5 重量份的 1,2- 二氟 -4,5- 二甲氧基苯到其中制得。

[0071] 实施例 5

[0072] 电解质和电池由与实施例 4 相同的方法制得,除了加入 5 重量份的碳酸乙炔亚乙酯替代碳酸亚乙烯酯和 1,3- 丙烯基磺内酯。

[0073] 实施例 6

[0074] 电解质和电池由与实施例 4 相同的方法制得,除了加入 5 重量份的亚硫酸亚乙酯替代碳酸亚乙烯酯与 1,3- 丙烯磺内酯。

[0075] 对比例 1

[0076] 除了电解质之外,电池由与实施例 1 相同的方法制得。本对比例的电解质,将 LiPF_6 溶解于非性电解质中达到 1M 浓度,所述非水电解质具有碳酸亚乙酯 (EC) : 碳酸甲乙酯 (EMC) = 1 : 2(v : v) 的成分。

[0077] 对比例 2

[0078] 除了电解质之外,电池由与实施例 1 相同的方法制得。本对比例的电解质,将 LiPF_6 溶解于非水电解质中达到 1M 浓度,所述非水电解质具有碳酸亚乙酯 (EC) : 碳酸甲乙酯 (EMC) = 1 : 2(v : v) 的成分,接着在 100 重量份的所述溶液中加入 2 重量份的 2,5- 二特丁基 -1,4- 二甲氧基苯作为氧化还原对添加剂。

[0079] 对比例 3

[0080] 除了电解质之外,电池由与实施例 1 相同的方法制得。本对比例的电解质,将 LiPF_6 溶解于非水电解质中达到 1M 浓度,此非水电解质具有碳酸亚乙酯 (EC) : 碳酸甲乙酯 (EMC) = 1 : 2(v : v) 的成分,接着在 100 重量份的溶液中加入 5 重量份的 1,4- 二氟 -2,5- 二

甲氧基苯作为氧化还原对添加剂。

[0081] 对比例 4

[0082] 除了电解质之外,电池由与实施例 1 相同的方法制得。本对比例的电解质,将 LiPF_6 溶解于非水电解质中达到 1M 浓度,所述非水电解质具有碳酸亚乙酯 (EC) : 碳酸甲乙酯 (EMC) = 1 : 2(v : v) 的成分,接着在 100 重量份的溶液中加入 5 重量份的 1,2-二氟-4,5-二甲氧基苯作为氧化还原对添加剂。

[0083] 测试例 1

[0084] 为了检验在初始充电时,阳极处的电容量与电压的关系,实施例 1 与 2 所制得的电池通过以 1/20C 充电 40 小时,接着以 1/20C 将充电后的电池放电至 2.4V 进行测试。测试结果是如图 1 所示。同样,对比例 1 与 2 所制得的电池亦以上述方法测试,测试结果如图 2 所示。

[0085] 在图 2 中可以见到,当加入氧化还原对添加剂时(对比例 2)与不加入氧化还原对添加剂时(对比例 1)时,在电压对电容量变化图中存在着差异,对比例 2 的电压-电容量比低于对比例 1,表示在氧化还原对添加剂与阳极之间有反应发生。另一方面,在图 1 中涉及含有碳酸亚乙烯酯与丙烯基磺内酯的电解质的使用,类似的图没有显示关于氧化还原对添加剂的增量,表明氧化还原对添加剂与阳极间的反应被抑制了。

[0086] 测试例 2

[0087] 在下列条件下对从实施例 2 至 4 所制得的电池进行充电与放电,所述电池的时间与电压间关系如图 3 所示。充电是以电流强度 21.25mA (0.05C) 进行 40 小时,而放电则是以电流强度 21.25mA (0.05C) 进行至 2.4 伏特为止。

[0088] 对比例 2 至 4 所制得的电池在与上述相同条件下进行充电与放电,时间与电压间关系如图 4 所示。

[0089] 比较图 3 与图 4 可知,实施例 2 至 4 所制备的电池,即含有碳酸亚乙烯酯与丙烯基磺内酯作为本发明的电解质添加剂的电池,其氧化还原对添加剂的寿命周期增加了,因此与对比例 2 至 4 所制备的电池比较,实施例 2 至 4 的电池的充电/放电寿命周期至少增加至两倍。

[0090] 当实施例 2 至 6 所制备的电池与对比例 2 至 4 所制备的电池以上述相同条件测试时,测量其循环次数,这里电池的电位没有增至 5V,测量结果如下表 1 所示:

[0091] 表 1

[0092]

	抗过充电的循环次数
实施例 2	> 15
实施例 3	12
实施例 4	15
实施例 5	8

实施例 6	9
对比例 2	3
对比例 3	4
对比例 4	5

[0093] 如表 1 所示,从实施例 2 至 6 所制备的电池,与对比例 2 至 4 所制备的电池比较,其抗过充电的循环次数大幅增加。这表明根据本发明所述的电池在过充电时有提高的安全性,并且可以抑制该性能的劣化。

[0094] 工业实用性

[0095] 如上所述,根据本发明,至少一种选自碳酸亚乙烯酯、碳酸亚乙酯、环状亚硫酸酯以及不饱和磺内酯的化合物添加至电解质中,其可以抑制在氧化还原对添加剂与阳极之间的反应,并增加历经氧化-还原循环的氧化还原对添加剂的寿命周期。同样,由于氧化还原对添加剂具有增加的寿命周期,本发明所述的二次电池能够在过充电时确保其优良的安全性,同时对性能的劣化降到最低,这些优点均来自于所述添加剂的使用。

[0096] 虽然本发明描述为与目前认为最实用和优先的实施例有关,但应理解为本发明并不局限于公开的实施例和附图。相反地,其可涵盖在申请专利范围的精神及范畴内各种不同的修改与变化。

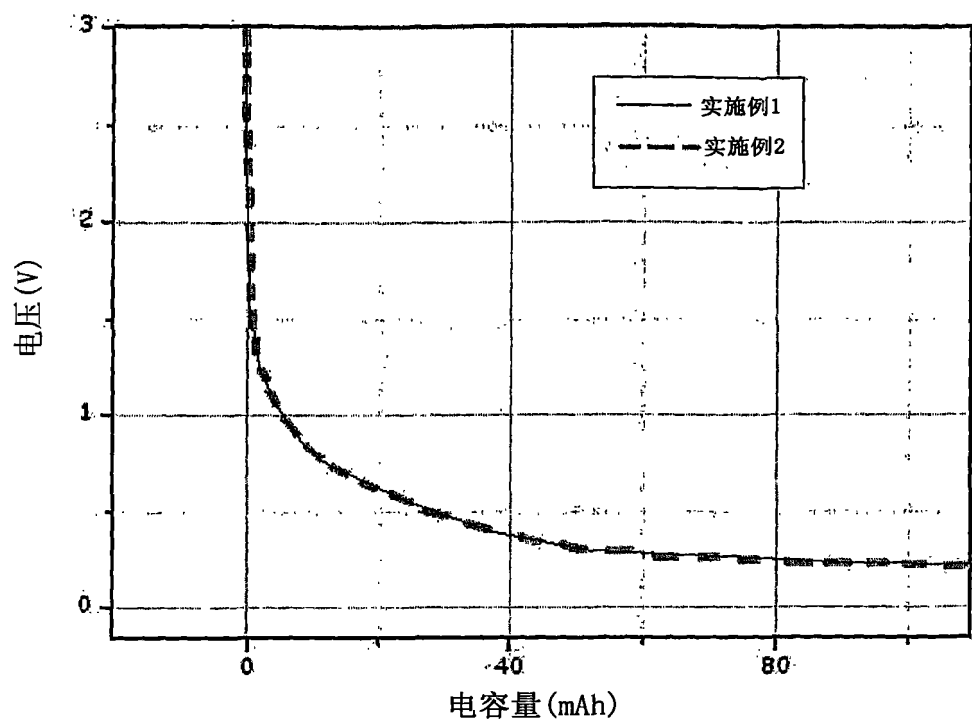


图 1

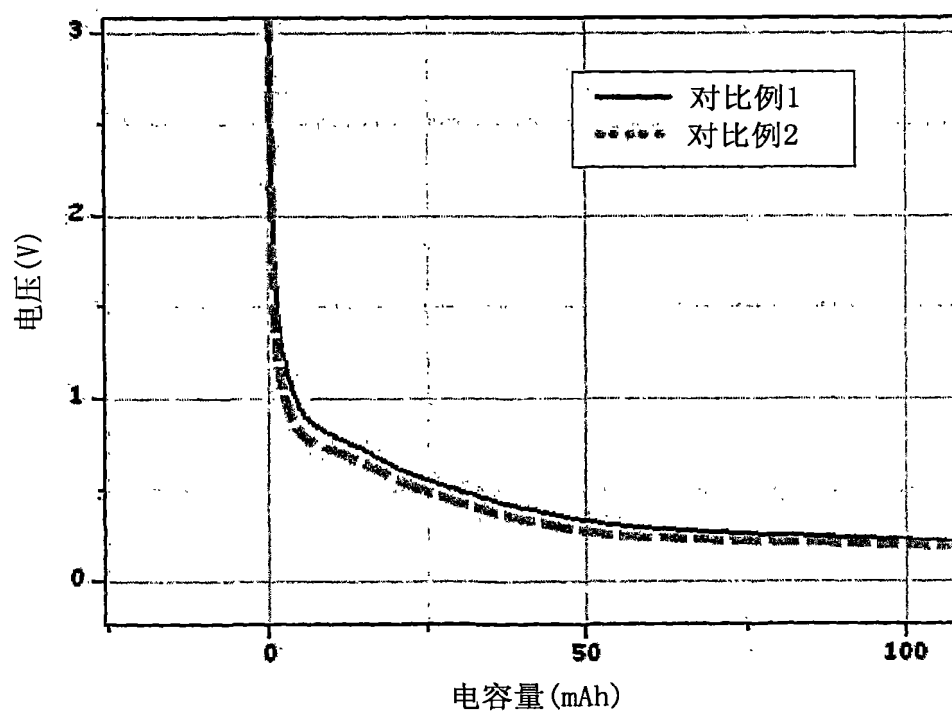


图 2

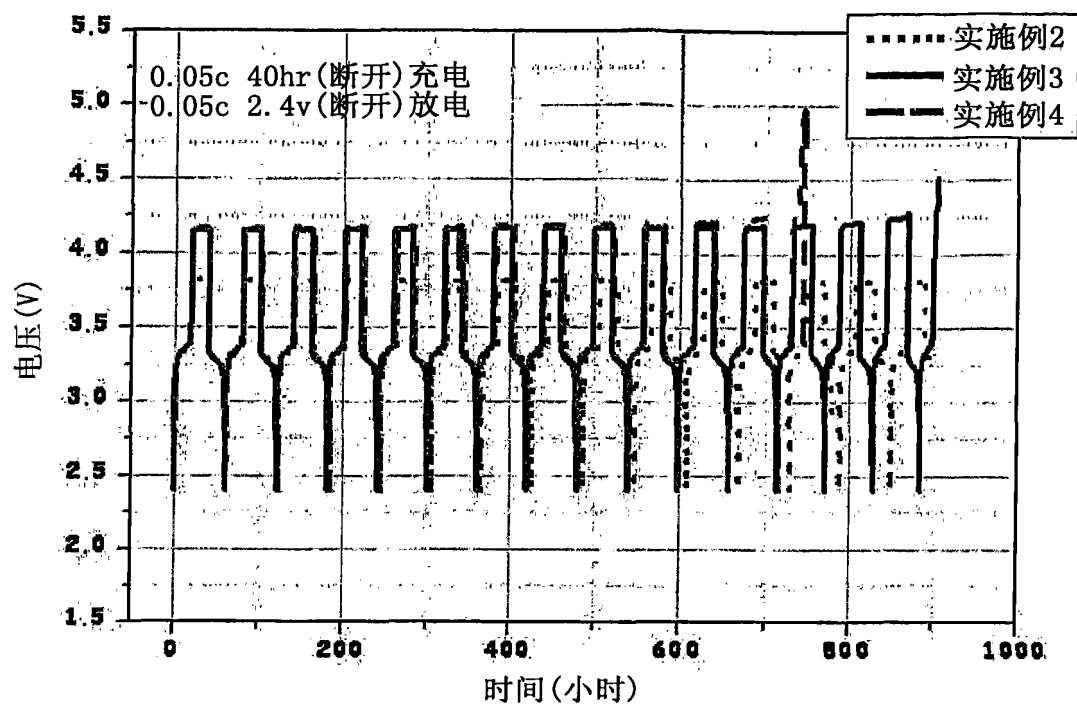


图 3

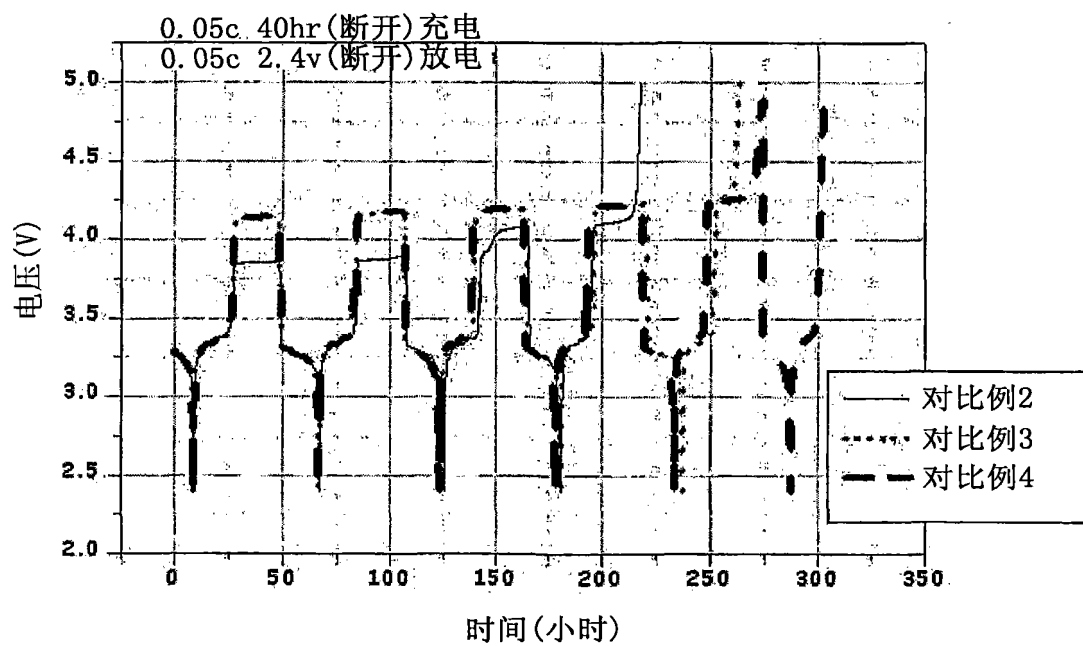


图 4