



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106356558 A

(43) 申请公布日 2017. 01. 25

(21) 申请号 201510997605. 7

(22) 申请日 2015. 12. 25

(30) 优先权数据

10-2015-0101093 2015. 07. 16 KR

(71) 申请人 现代自动车株式会社

地址 韩国首尔

申请人 蔚山科学技术院

(72) 发明人 辛教民 李尚宪 高琦锡 崔南顺

洪性柔 宋永旻 申东仙 金俊奇

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 陈鹏 李静

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567(2010. 01)

H01M 10/052(2010. 01)

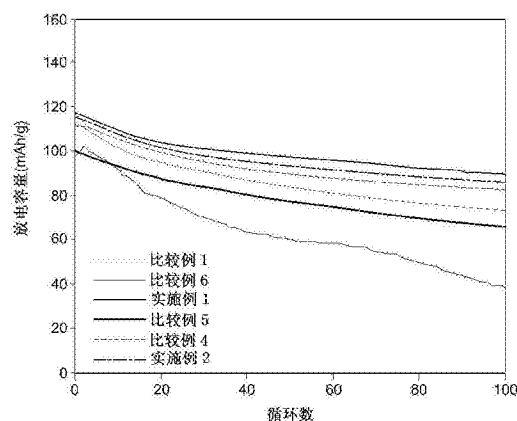
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

可再充电锂二次电池的阻燃电解液及含其的
锂二次电池

(57) 摘要

本公开提供了可再充电锂二次电池的阻燃电解液及含其的锂二次电池。当将包括用于在负极和正极表面上形成保护膜的氟化磷腈类磷化合物和亚磷酸酯类化合物的阻燃溶剂与锂盐和碳酸酯类溶剂混合时,用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液可以降低有机溶剂的挥发性,并抑制可燃性以改善电池的稳定性,从而即使在高温和高压环境下也具有良好的寿命特性和高充电/放电效率,并且由于稳定了电极界面以抑制与电解液的副反应而还具有改善的电池性能。



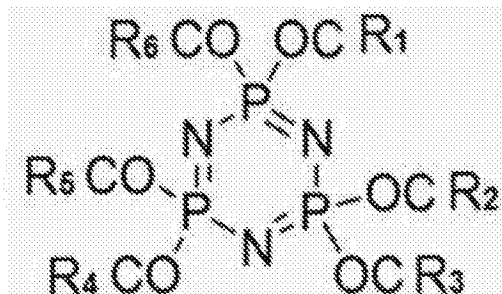
1. 一种用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液, 包含:

锂盐;

碳酸酯类溶剂; 以及

包含由以下式1表示的磷化合物和亚磷酸酯类化合物的阻燃溶剂

[式1]



其中, R_1 至 R_6 选自由 F_2HCH_2 、 FH_2CH_2 、 $F_3CF_2CH_2$ 、 $(F_3C)_2H$ 、以及 $F_3CF_2CF_2CH_2$ 组成的组。

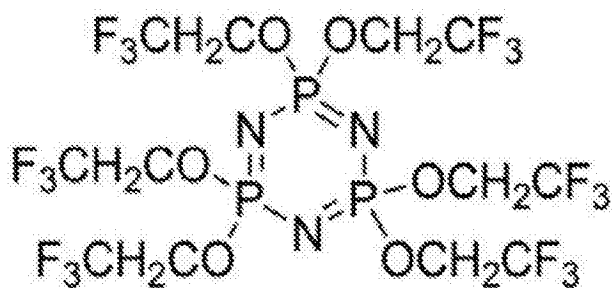
2. 根据权利要求1所述的阻燃电解液, 其中, 所述锂盐包括选自由以下各项组成的组中的至少一种: $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ 、 $LiCl$ 、以及 LiI , 其中, x 和 y 是整数。

3. 根据权利要求1所述的阻燃电解液, 其中, 所述碳酸酯类溶剂包括选自由碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、以及碳酸二乙酯组成的组中的至少一种碳酸酯。

4. 根据权利要求1所述的阻燃电解液, 其中, 所述阻燃溶剂包含按重量计5至20%的所述磷化合物, 以及按重量计0.1至2%的所述亚磷酸酯类化合物。

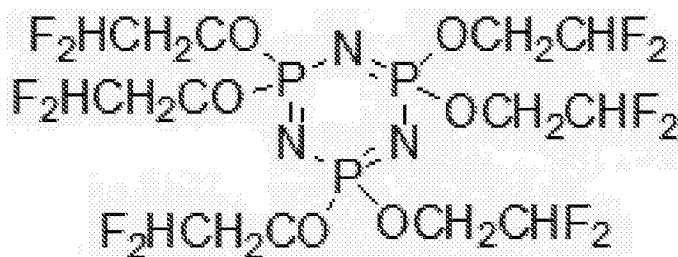
5. 根据权利要求1所述的阻燃电解液, 其中, 所述磷化合物是由以下式2表示的六(2,2,2-三氟乙氧基)环三磷腈化合物

[式2]

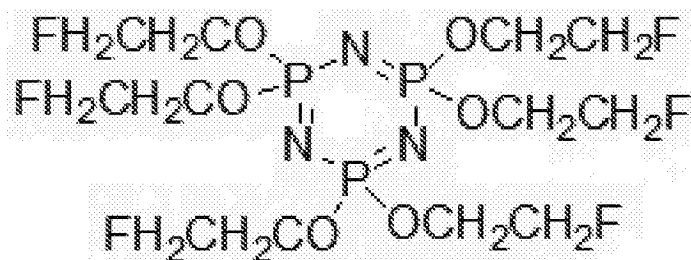


6. 根据权利要求1所述的阻燃电解液, 其中, 所述磷化合物是选自由式3至7组成的组中的磷化合物:

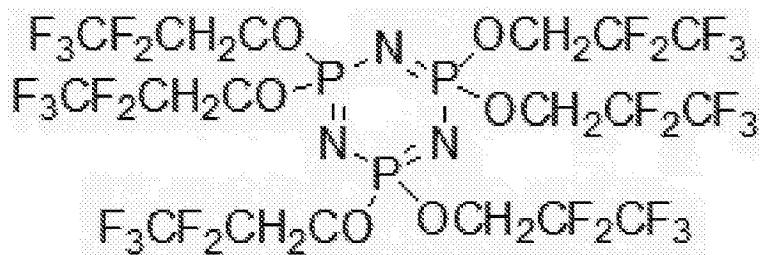
[式3]



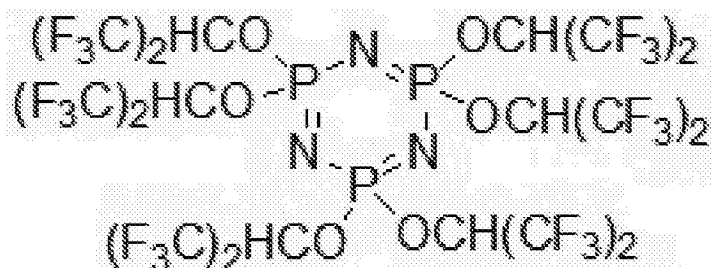
[式4]



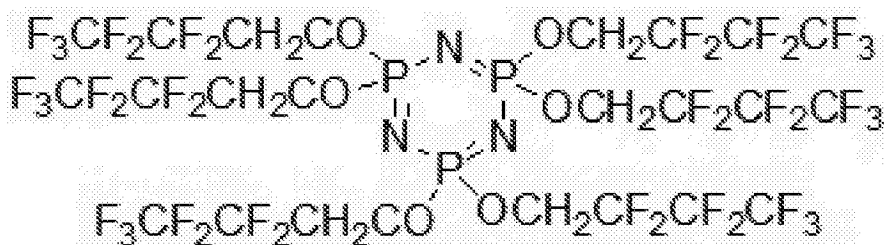
[式5]



[式6]



[式7]



7. 根据权利要求1所述的阻燃电解液, 其中, 所述亚磷酸酯类化合物是三(三甲基硅烷基)亚磷酸酯化合物。

8. 根据权利要求1所述的阻燃电解液, 其中, 所述用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液包含按重量计15至25%的所述锂盐、按重量计65至84%的所述碳酸酯类溶剂、以及按重量计1至10%的所述阻燃溶剂。

9. 根据权利要求1所述的阻燃电解液, 基于按重量计100%的所述阻燃电解液, 进一步包含按重量计1至5%的成膜剂。

10. 根据权利要求9所述的阻燃电解液, 其中, 所述成膜剂是碳酸氟代亚乙酯、碳酸乙烯基酯、或它们的混合物。

11. 一种可再充电锂二次电池, 包含根据权利要求1定义的用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液。

可再充电锂二次电池的阻燃电解液及含其的锂二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液(flame-resistant electrolyte)以及包括其的可再充电锂二次电池。

背景技术

[0002] 本部分的陈述仅提供与本公开有关的背景信息,并且可能不构成现有技术。

[0003] 在可再充电锂二次电池中,将使能够嵌入和解吸锂离子的材料用作负极和正极的材料。在这种情况下,可再充电锂二次电池通过在负极和正极之间插入有机电解液或聚合物电解液来制造,其中锂离子可在负极和正极之间移动。此外,通过锂离子的嵌入和解吸,在负极和正极中发生氧化-还原反应,从而可以将电能存储在可再充电锂二次电池中。在这种可再充电锂二次电池的情况下,用于电池中的正极和负极的材料容量应当较高,或应当增强电池驱动电压以便改善能量密度。在这些方法中,已经积极地进行具有与传统的正极材料类似的容量,但具有高驱动电压的高电压正极材料的研究与开发。

[0004] 当电池在5V的高电压下运作时,其中将具有尖晶石结构的锂锰氧化物(LiMn_2O_4)中的一些Mn用其他过渡金属元素取代的材料可以非常有助于改善电池的能量密度。其中,已经最积极地进行对其中将Mn用Ni部分取代的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的研究,这是因为这种锂锰氧化物具有的优点在于,其可以在大约5V的高电压下充电和放电,并且具有较高的可逆容量。高电压尖晶石型锰氧化物具有很高的4.7V的平均放电电压,并且可以用作除碳以外的,具有大容量和良好的安全性的负极材料,从而实现高能量密度、良好的安全性、以及降低的成本。因此, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)是用于开发用作下一代车辆动力源的中、大容量锂离子电池的关键材料。然而,当在其中将电池充电至5V的电压的高电压环境下使用电解液时,电解液可能氧化分解而在正极表面上形成电阻层。因此,电池性能可能由于电解液的损耗而退化。

[0005] 因而,开发具有良好的承受高电压环境能力的用于电解液的材料可以是成功开发用于高电压正极的材料的关键因素。近几年,在需要大容量动力源的领域中,包括电动车辆(EV)、混合动力车辆(HEV)和插入式混合动力车辆(PHEV),电池的安全性也是优先的。

[0006] 同时,用于电池的正极和负极的材料容量应当较高,或应当增强电池驱动电压以改善可再充电锂二次电池的能量密度。然而,电解液在4.3V或更高的高电压下氧化分解而在正极表面上形成具有不均一组成的不稳定膜。由于形成的膜在充电/放电循环中不能稳定维持,因此引起电解液的连续氧化分解。这种连续的分解反应具有的一些问题在于,可以在正极表面上形成厚的电阻层,并且可以消耗均有助于可逆容量的锂离子和电子,导致正极容量下降。

[0007] 此外,当引起由通过电解液中的盐 LiPF_6 的水解形成的HF从LNMO中洗脱锰和镍离子时,可能损失正极活性物质,并可能导致容量下降。在这种情况下,洗脱的锰和镍离子可以移动至用作对电极(counter electrode)的负极表面,以使嵌入石墨负极中的锂离子解吸,导致电池容量下降。

[0008] 由于碳酸酯类有机溶剂具有低闪点且易挥发,因此随着温度升高在电池滥用的条

件下可以容易发生火焰反应。因此,有机溶剂可以用作电极材料的燃烧中的燃料。这种电解液与电极材料的燃烧反应急剧增加电池温度,其导致热失控(热逃逸,thermal runaway)。已经将离子液体作为电解液用于阻碍这种燃烧反应,或已经使用阻燃剂以赋予阻燃性。另外,由于离子液体不可自熄,因此必须将离子液体与电解液以基本上相同的含量(30vol%或更高)混合为共溶剂以便赋予电解液阻燃性。然而,当使用大量的离子液体和阻燃剂时,电解液粘度可能增加。在这种情况下,电解液可以起抑制离子移动性的因素的作用,使电池的性能(高倍率容量(大电流容量,high-rate capability))降低。

[0009] 作为增强传统二次电池(其中使用高电压尖晶石型正极)能量密度的技术,韩国未审查专利公开第2014-0066096号公开了在硼酸盐类正极表面上形成保护膜的技术,并且日本未审查专利公开第2009-176534号公开了其中使用硼或磷类化合物以形成用于正/负极的保护膜以便抑制高温放电循环过程中锂盐的分解的技术。

[0010] 然而,在这种技术中,硼或磷类化合物仅用作保护正/负极膜的添加剂,因而对改善二次电池的安全性和性能没有影响。

[0011] 如上所述,因为大多数用于商业化锂离子电池的有机电解液的有机溶剂是易挥发且易燃的,因此由于热失控现象,如电池爆炸、燃烧等而可能遇到问题。

发明内容

[0012] 在一种形式中,本公开提供用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液,当将包括用于在负极和正极表面上形成保护膜的氟化磷腈类磷化合物和亚磷酸酯类化合物的阻燃溶剂与锂盐和碳酸酯类溶剂混合时,所述用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液可以降低有机溶剂的挥发性,并抑制可燃性以改善电池稳定性,因而即使在高温和高压环境下也具有良好的寿命特性和高电池充电/放电效率,并且由于稳定了电极界面以抑制与电解液的副反应而还具有改善的电池性能。因此,基于这些发现已经完成了本公开。

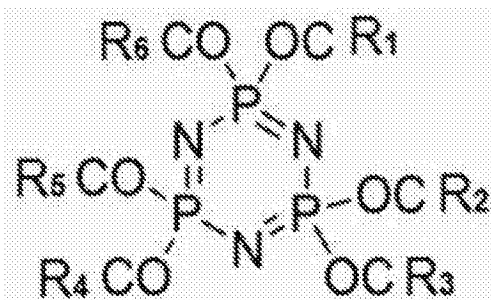
[0013] 因此,本公开提供用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液,由于即使在高温和高压环境下也具有良好的寿命特性和高充电/放电效率,因此所述用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液具有改善的电化学性能。

[0014] 在另一种形式中,本公开提供包括用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液的可再充电锂二次电池,由于稳定了电极的表面以抑制与电解液的副反应,其具有改善的电池性能。

[0015] 在一种方面形式中,本公开提供用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液,其包括锂盐、碳酸酯类溶剂、以及包括由下式1表示的磷化合物以及亚磷酸酯类化合物的阻燃溶剂:

[0016] [式1]

[0017]



[0018] 其中 R_1 至 R_6 独立地选自由以下各项所组成的组： F_2HCH_2 、 FH_2CH_2 、 $F_3CF_2CH_2$ 、 $(F_3C)_2H$ 和 $F_3CF_2CF_2CH_2$ 。

[0019] 在另一方面中，本公开提供包括用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液的可再充电锂二次电池。

[0020] 从本文所提供的描述，进一步的应用领域将变得显而易见。应理解说明和具体实例旨在仅用于说明目的，而不旨在限制本公开的范围。

附图说明

[0021] 为了可以较好地理解本公开，现将参照附图描述通过实施例给出的其各种形式，其中：

[0022] 图1是示出本公开的实施例1中制备的阻燃电解液的阻燃性评价结果的图；

[0023] 图2是示出本公开的实施例1中制备的阻燃电解液的热稳定性评价结果的图；

[0024] 图3A是示出使用本公开实施例1以及比较例1、2和3中制备的用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液制造的可再充电锂二次电池的库仑充电/放电特性图；

[0025] 图3B是示出使用本公开实施例1以及比较例1、2和3中制备的用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液制造的可再充电锂二次电池的初始库仑效率的图；

[0026] 图4是示出在使用本公开实施例1以及比较例1、2和3中制备的用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液制造的可再充电锂二次电池的库仑充电/放电之后，通过测量正极半电池(positive electrode half-cell)的阻抗获得的结果的图；并且

[0027] 图5是示出使用本公开实施例1和2以及比较例1、4、5和6中制备的用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液制造的可再充电锂二次电池的石墨/LNMO全电池的室温寿命特性的图。

[0028] 应理解，附图不一定按比例，其呈现出说明本公开的基本原理的各种优选特征的某种程度上的简化表示。如在此公开的本公开的特定设计特征，包括例如特定尺寸、方向、位置和形状，将部分地由具体的预期应用和使用环境确定。

[0029] 在本文中所描述的附图仅用于说明目的，而不旨在以任何方式限制本公开的范围。

具体实施方式

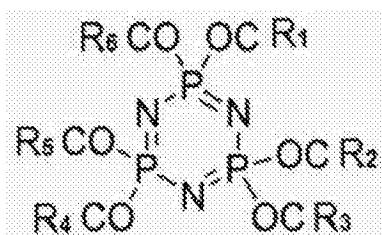
[0030] 以下说明实际上仅是示例性的并且并不旨在限制本公开、应用或使用。应当理解的是，贯穿所有附图，相应的参考标号指代相同或相应的部件或特征。

[0031] 本公开提供用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液，其包括锂盐、碳酸酯类溶剂、

以及包括由下式1表示的磷化合物和亚磷酸酯类化合物的阻燃溶剂:

[0032] [式1]

[0033]



[0034] 其中R₁至R₆独立地选自由以下各项所组成的组:F₂HCH₂、FH₂CH₂、F₃CF₂CH₂、(F₃C)₂H和F₃CF₂CF₂CH₂。

[0035] 具体地,由于氟(F)连同磷(P)可以有效地与由有机物质的热解生成的活性自由基(H或C)反应,因此由式1表示的磷化合物可以用来终止有机物质的燃烧反应。此外,化合物结构中的F元素可以用来改善化合物的高电压稳定性,使得F元素可以降低在高电压下氧化分解的倾向。

[0036] 根据本公开的一种形式,用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液可以具有在高电压下最小化液体电解液的氧化分解反应,通过在正极表面上形成稳定的膜(即,固体电解液中间相(SEI)层)来改善高电压正极的电化学性能,并同时赋予电解液阻燃性的特性。也就是说,经由通过将包括磷化合物(即,阻燃剂)和亚磷酸酯类化合物(即,正极成膜剂)的阻燃溶剂混合,应用5V级的LNM0高电压正极的电池的安全性、高电压特性和寿命特性的改善,可以实现良好的电化学性能。

[0037] 根据本公开的另一种形式,在本文中使用的锂盐可以包括选自由以下各项所组成的组的至少一种:LiPF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂C₂F₅)₂、Li(CF₃SO₂)₂N、LiC₄F₉SO₃、LiB(C₆H₅)₄、LiClO₄、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(其中x和y是整数)、LiCl和LiI。

[0038] 根据本公开的又一种形式,碳酸酯类溶剂用来在电池内的充电/放电循环过程中,将锂离子从正极转移至负极,或从负极转移至正极。在这种情况下,在本文中使用的碳酸酯类溶剂可以包括选自由以下各项所组成的组的至少一种:碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯。

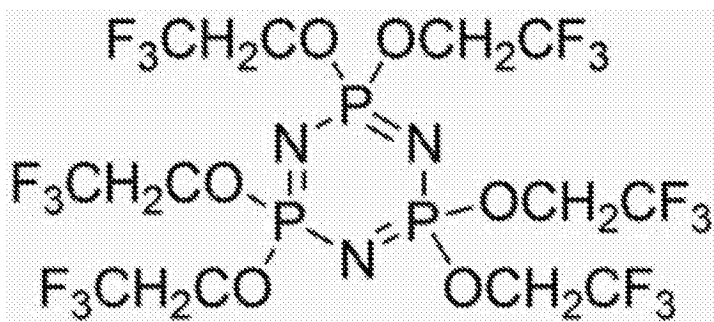
[0039] 根据本公开的又一种形式,阻燃溶剂可以包括由下式1表示的磷化合物以及亚磷酸酯类化合物。磷化合物作为氟化磷腈类化合物具有良好的阻燃性,其使得可以实现电解液的阻燃,并用于增强高倍率容量和抑制负极中电解液的分解。此外,亚磷酸酯类化合物可以用于减少高电压下液体电解液的氧化分解,以及通过在负极和正极表面上形成稳定的膜(即,保护层)来改善电池的电化学性能如安全性,以及高电压和寿命特性。

[0040] 这种阻燃溶剂可以包括按重量计5至20%的磷化合物,以及按重量计0.1至2%的亚磷酸酯类化合物。具体地,当磷化合物的含量小于按重量计5%时,阻燃性可能降低。另一方面,当磷化合物的含量大于按重量计20%时,电池的性能可能由于粘度的增加而降低。

[0041] 根据本公开的又一种形式,可以将由下式2表示的六(2,2,2-三氟乙氧基)环三磷腈(HTEPN)用作磷化合物。

[0042] [式2]

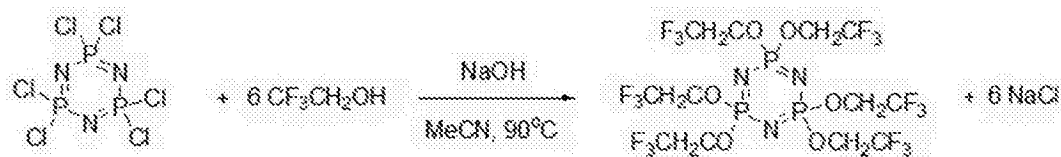
[0043]



[0044] 具体地, HTEPN可以通过以下方案1制备。部分氟化的磷腈类化合物的合成在以下方案1中示出。HTEPN具有在一个分子中具有高含量的能够终止燃烧反应的元素(F或P)的特性。

[0045] [方案1]

[0046]



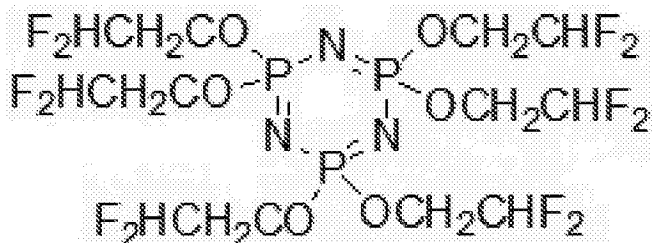
六三氟乙氧基环三磷腈

(HTEPN)

[0047] 根据本公开的又一种形式, 可以将由下式3至7中任一个表示的磷化合物用作磷化合物。

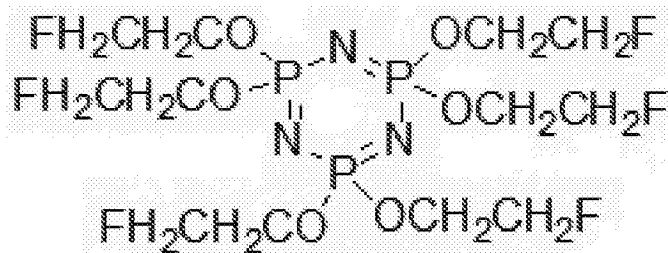
[0048] [式3]

[0049]

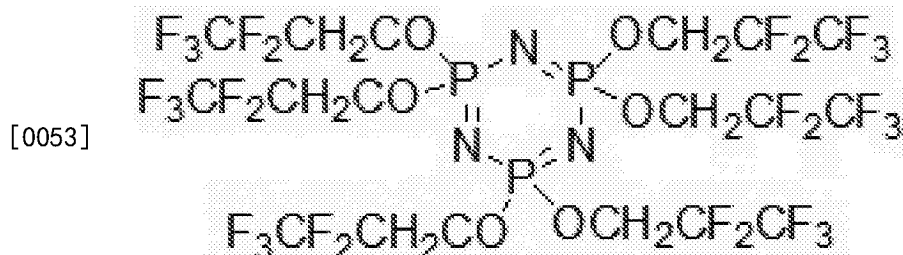


[0050] [式4]

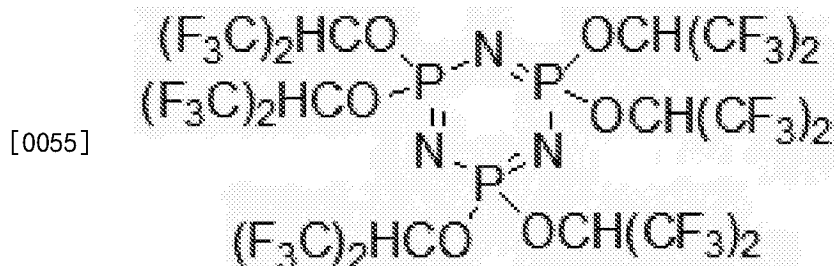
[0051]



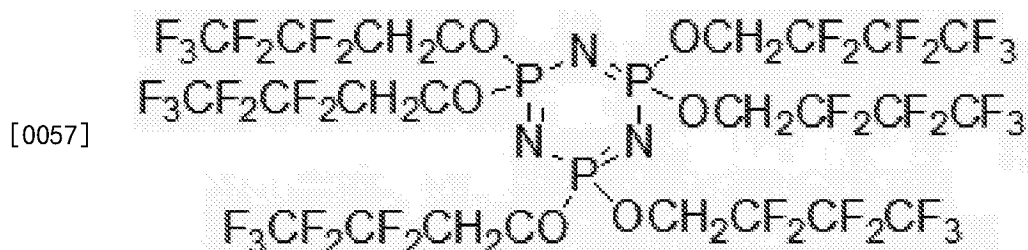
[0052] [式5]



[0054] [式6]

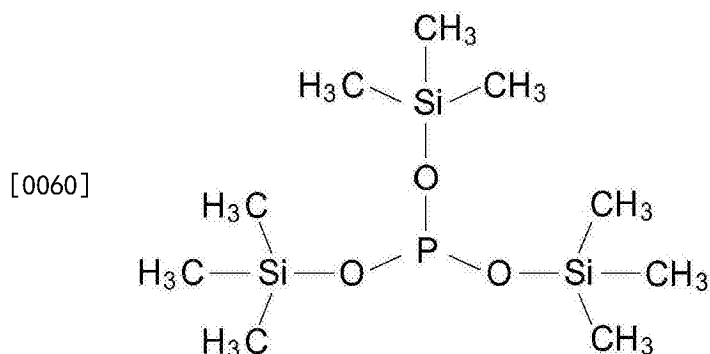


[0056] [式7]



[0058] 根据本公开的又一种形式,可以将三(三甲基硅烷基)亚磷酸酯(TMSP)用作亚磷酸酯类化合物。TMSP具有由下式8表示的结构。

[0059] [式8]



[0061] 根据本公开的又一种形式,用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液可以包括按重量计15至25%的锂盐,按重量计65至84%的碳酸酯类溶剂,和按重量计1至10%的阻燃溶剂。具体地,当阻燃溶剂的含量小于按重量计1%时,无法预期阻燃效果。另一方面,当阻燃溶剂的含量大于按重量计10%时,电池性能可能由于副反应和粘度的增加而降低。

[0062] 根据本公开的又一种形式,基于按重量计100%的阻燃电解液,用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液可以进一步包括按重量计1至5%的成膜剂。具体地,当成膜剂的含量小于按重量计1%时,电池性能可能降低。另一方面,当成膜剂的含量大于按重量计5%时,可能在电极的界面中发生与电解液的副反应。成膜剂可以是负极成膜剂。可以将碳酸氟代亚乙酯(fluorine ethylene carbonate)(FEC)、碳酸乙烯基酯(VC)、或它们的混合物用作

这种成膜剂。

[0063] 同时,本公开提供包括用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液的可再充电锂二次电池。

[0064] 因此,当将包括用于在负极和正极表面上形成保护膜的氟化磷腈类磷化合物和亚磷酸酯类化合物的阻燃溶剂与锂盐和碳酸酯类溶剂混合时,根据本公开的一种形式的用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液可以降低有机溶剂的挥发性,并抑制可燃性以改善电池稳定性(赋予阻燃性),因而即使在高温和高压环境下也具有良好的寿命特性和高电池充电/放电效率,从而改善电化学性能。

[0065] 此外,可以通过稳定地保护正极或负极的表面以及赋予电解液阻燃性功能来稳定电极的界面,从而抑制与电解液的副反应并改善电池性能(电池容量和寿命特性)。

[0066] 在下文中,本公开的一种或多种形式将参照以下实施例进行详细地描述。然而,这些实施例并不旨在限制本公开的一种或多形式的目的和范围。

[0067] 下列实施例说明本公开并且不旨在限制本公开。

[0068] 实施例1

[0069] HTEPN化合物的制备

[0070] 将氯化磷腈三聚物(4g,11.505mmol,1eq.)、2,2,2-三氟乙醇(8g,79.968mmol,7eq.)、和氢氧化钠(4.6g,115.0mmol,10eq.)与乙腈(350mL)混合,并将得到的混合物在90℃回流下反应24小时。将得到的固体粉末过滤,再次溶解于乙醚(70mL)中,用1M NaOH溶液(50mL)和盐水(50mL)清洗,并且然后干燥以获得粉末形式的HTEPN。

[0071] (2)用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液的制造

[0072] 将按重量计5.5%的阻燃溶剂(包括按重量计5%的通过所述方法制备的HTEPN和按重量计0.5%的TMSP)、按重量计18%的LiPF₆(1M)、和按重量计76.5%的包括碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二甲酯(以30:40:30的体积比)的混合溶剂混合以制造用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液。

[0073] 实施例2

[0074] 除进一步加入按重量计5%的FEC以外,以与实施例1相同的方法制造用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液。

[0075] 比较例1

[0076] 除仅将锂盐(LiPF₆)和包括碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二甲酯(以30:40:30的体积比)的混合溶剂混合而不含阻燃溶剂以外,以与实施例1相同的方法制造用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液。

[0077] 比较例2

[0078] 除将磷酸三甲酯(TMP)而非阻燃溶剂混合以外,以与实施例1相同的方法制造用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液。

[0079] 比较例3

[0080] 除将甲基磷酸二甲酯(DMMP)而非阻燃溶剂混合以外,以与实施例1相同的方法制造用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液。

[0081] 比较例4

[0082] 除单独将TMSP而非阻燃溶剂混合以外,以与实施例1相同的方法制造用于可再充

电锂二次电池的阻燃电解液。

[0083] 比较例5

[0084] 除单独将HTEPN而非阻燃溶剂混合以外,以与实施例1相同的方法制造用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液。

[0085] 比较例6

[0086] 除将VC而非阻燃溶剂混合以外,以与实施例1相同的方法制造用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液。

[0087] 测试例1

[0088] 对用于实施例1中的阻燃电解液进行阻燃测试。结果列于下表1中,并且在图1中示出。具体地,以按重量计0、0.5、5和10%的量添加在实施例1的阻燃溶剂中的HTEPN,并且然后对阻燃电解液进行阻燃测试。

[0089] 表1

[0090]	自熄时间 (s/g)	
	按重量计 0%的 HTEPN	9.48 s/g
	按重量计 0.5%的 HTEPN	7.37 s/g
	按重量计 5%的 HTEPN	5.31 s/g
	按重量计 10%的 HTEPN	4.48 s/g

[0091] 基于表1中列出的和图1中示出的结果,当以按重量计0和0.5%的量加入HTEPN时,由于电解液具有5秒或更久的自熄时间,因此电解液是易燃的,并且当以按重量计5和10%的量加入HTEPN时,由于电解液分别具有5.31秒和4.48秒的自熄时间,因此电解液是阻燃的,从而实现电解液的阻燃性。在这种情况下,结果表明,由于能够终止燃烧反应的一个分子内元素(F或P)的含量增加而表现出阻燃效果。

[0092] 图1是示出实施例1中制备的阻燃电解液的阻燃性评价结果的图。

[0093] 测试例2

[0094] 对用于实施例1中的阻燃电解液进行热稳定性测试(即,差式扫描量热法(DSC)测试)。结果列于下表2中,并且在图2中示出。具体地,以按重量计0、0.5、5和10%的量添加实施例1的阻燃溶剂中的HTEPN,并且然后对阻燃电解液进行热稳定性测试。

[0095] 表2

[0096]

项目	起始温度	ΔH
按重量计0%的HTEPN	226.6℃	499.5J/g
按重量计0.5%的HTEPN	239.7℃	565.0J/g
按重量计5%的HTEPN	268.0℃	138.0J/g
按重量计10%的HTEPN	286.1℃	203.4J/g

[0097] 基于表2中列出的结果,可以看出,当加入的HTEPN的量分别是按重量计5和10%时,与当加入的HTEPN的量为按重量计0和0.5%时相比,起始温度增加且热值(发热量, heating value)降低50%或更多,表明当加入的HTEPN的量为按重量计5和10%时,与当加入的HTEPN的量为按重量计0和0.5%时相比,阻燃电解液具有优良的阻燃性。

[0098] 图2是示出实施例1中制备的阻燃电解液的热稳定性评价结果的图。如图2中所示,可以看出当加入的HTEPN的量为按重量计5和10%时,与当加入的HTEPN的量为按重量计0和0.5%时相比,放热峰的表现延迟。

[0099] 从这些发现可以看出,阻燃效果由于一个分子内的能够终止燃烧反应的元素(F或P)的含量的增加而增强,如在测试例1中。

[0100] 测试例3

[0101] 使用实施例1和2以及比较例1至6中制备的用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液制造可再充电锂二次电池,如下。

[0102] 具体地,将用作正极的粘合剂的聚(偏二氟乙烯)(PVdF)完全溶解于N-甲基吡咯烷酮中,然后将导电材料超级P碳(Super P carbon)和正极活性物质 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 与得到的粘合剂溶液混合。在这种情况下,以90:5:5的重量比混合正极活性物质、导电材料和粘合剂。接下来,将其中这种组分完全混合的浆料溶液涂覆在铝箔上并干燥,然后使用辊式压机进行层压处理。此处,进行层压处理以改善活性物质、导电材料和粘合剂之间的结合力并有效地将这些组分结合为集流体(current collector)。当压缩处理完成时,通过切割程序制备具有适当尺寸的正极片(sheet),并在 110°C 下在真空烘箱中干燥24小时或更久以制造正极。此后,由得到的正极使用传统方法制造钮扣电池(coin cell)。将层压在铜箔上的锂金属用作负极,将实施例1和2以及比较例1至7中制备的各阻燃电解液用作电解液,并将聚乙烯隔膜(separation film)用作隔膜。在干燥室中制造所有的电极,并在维持在氩气氛下的手套箱中制造电池。将制造的电池以0.5C的电流密度,在3.5至5.0V的电压范围内反复充电和放电。

[0103] 借助形成方法(formation process)来评价使用实施例1以及比较例1、2和3中制备的用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液制造的可再充电锂二次电池的库仑充电/放电特性。结果在图3A和3B中示出。

[0104] 图3A是示出使用实施例1以及比较例1、2和3中制备的用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液制造的可再充电锂二次电池的库仑充电/放电特性的图。如图3A中所示,可以看出比较例1、2和3中的可再充电锂二次电池分别具有125、124和132mAh/g的容量,并且在实施例1的情况下,可再充电锂二次电池具有相对高的138mAh/g的容量,表明改善了充电/放电特性。

[0105] 图3B是示出如借助形成方法测量的使用实施例1以及比较例1、2和3中制备的用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液制造的可再充电锂二次电池的初始库仑效率的图。如图3B中所示,可以看出比较例1、2和3中的可再充电锂二次电池分别具有大约88、84和87%的初始库仑效率。在这种情况下,其显示了,在其中阻燃电解液分别包括TMP和DMMP的比较例1和2的情况下,可再充电锂二次电池具有类似于或低于其中使用参照电解液的比较例3的初始库仑效率。

[0106] 另一方面,其显示在实施例1的情况下,可再充电锂二次电池的初始库仑效率改善了大约94%。因此,其显示了,与其中使用传统的参考电解液的比较例3,以及其中阻燃电解液分别包括具有阻燃性的TMP和DMMP化合物的比较例1和2相比,可再充电锂二次电池具有更高的初始库仑效率。因此,可以看出电解液的阻燃性增强,并且改善了二次电池的容量和初始性能。

[0107] 测试例4

[0108] 测量使用实施例1以及比较例1、2和3中制备的阻燃电解液制造的可再充电锂二次电池在库仑充电/放电之后的正极半电池的阻抗。结果在图4中示出。

[0109] 图4是示出使用实施例1以及比较例1、2和3中制备的用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液制造的可再充电锂二次电池在库仑充电/放电之后,通过测量正极半电池的阻抗获得的结果的图。如图4中所示,可以看出,由于在比较例1和2的情况下的低界面阻抗导致不容易实现锂离子的转移,因此电池容量降低,如在测试例3中验证的。

[0110] 另一方面,可以看出,在其中阻燃电解液包括含有磷化合物和亚磷酸酯类化合物的阻燃溶剂的实施例1的情况下,可再充电锂二次电池具有比其中使用参考电解液的比较例3更低的界面阻抗,表明与比较例3相比,使用阻燃溶剂在正极表面上形成的膜具有更低的电阻。因此,可以看出锂离子和电子容易通过形成在LNM0正极表面上的膜转移。此外,可以看出阻燃溶剂示出了阻燃功能,并且通过在正极表面上形成膜,有效地抑制了与电解液的副反应,导致电池性能(电池容量和寿命特性)的改善。

[0111] 测试例5

[0112] 评价使用实施例1和2以及比较例1、4、5和6中制备的用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液制造的可再充电锂二次电池的石墨/LNM0全电池的室温寿命特性。结果在图5中示出。进行这种评价以确定电解液的特性。当正极半电池的寿命特性和负极半电池的性能均令人满意时,可以防止二次电池性能的退化。

[0113] 图5是示出使用实施例1和2以及比较例1、4、5和6中制备的用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液制造的可再充电锂二次电池的石墨/LNM0全电池的室温寿命特性的图。如图5中所示,可以看出稳定负极的界面以增强放电容量,但在其中仅加入TMSP化合物的比较例4的情况下,阻燃性退化。

[0114] 此外,在其中仅加入HTEPN化合物的比较例5的情况下,可再充电锂二次电池具有非常低的放电容量特性,表明HTEPN化合物和石墨负极之间的亲和力是非常低的。因此,可以看出通过阻燃剂的还原分解形成的负极膜降低了负极的电化学性能。

[0115] 此外,可以看出在其中没有加入阻燃溶剂且加入VC代替阻燃溶剂的比较例1和6的情况下,随着充电/放电循环数的增加放电容量急速降低,或非常低。因此,可以看出,由于在正极表面上没有形成稳定膜(SEI)导致电池退化,因此电池的寿命缩短。

[0116] 另一方面,可以看出在其中阻燃电解液包括HTEPN化合物和TMSP化合物的实施例1,以及其中进一步加入作为成膜剂的FEC的实施例2的情况下,可再充电锂二次电池即使在充电/放电循环数增加的情况下也示出了稳定的寿命特性。具体地,可以看出TMSP化合物稳定负极的界面以改善寿命特性,并且通过加入HTEPN化合物赋予阻燃性,以改善电池性能。此外,其显示了,由于通过将FEC作为成膜剂加入来在负极上形成膜以便抑制副反应,因此可再充电锂二次电池具有高放电容量维持率。

[0117] 因此,当将包括用于在负极和正极表面上形成保护膜的氟化磷腈类磷化合物和亚磷酸酯类化合物的阻燃溶剂与锂盐和碳酸酯类溶剂混合时,实施例1和2中制备的用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液可以降低有机溶剂的挥发性,并且抑制可燃性以改善电池的稳定性(赋予阻燃性),因而即使在高温和高压环境下也具有好的寿命特性和高的电池充电/放电效率,从而改善电化学性能。

[0118] 此外,可以通过稳定地保护正极或负极的表面以及赋予电解液阻燃性功能来稳定电极的界面,从而抑制与电解液的副反应并改善电池性能(电池容量和寿命特性)。

[0119] 当将包括用于在负极和正极表面上形成保护膜的氟化磷腈类磷化合物和亚磷酸酯类化合物的阻燃溶剂与锂盐和碳酸酯类溶剂混合时,根据本公开的一种形式的用于可再充电锂二次电池的阻燃电解液可以降低有机溶剂的挥发性,并抑制可燃性以改善电池的稳定性,因而即使在高温和高压环境下也具有良好的寿命特性和高的电池充电/放电效率,从而改善电化学性能。

[0120] 此外,可以通过稳定地保护正极或负极的表面以及赋予电解液阻燃性功能来稳定电极的界面,从而抑制与电解液的副反应并改善电池性能(电池容量和寿命特性)。

[0121] 已参照其形式详细地描述了本公开。然而,本领域技术人员应理解,在不背离本公开的原理和精神的情况下,可以对这些形式做出改变,本公开的范围限定在所附权利要求及其等价物中。

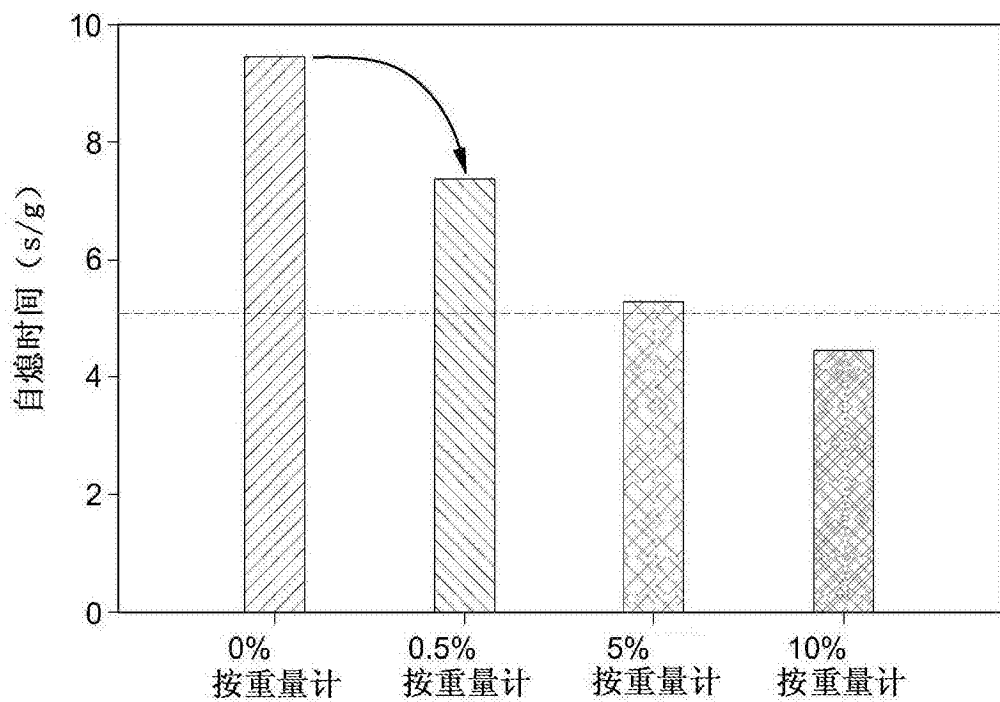


图1

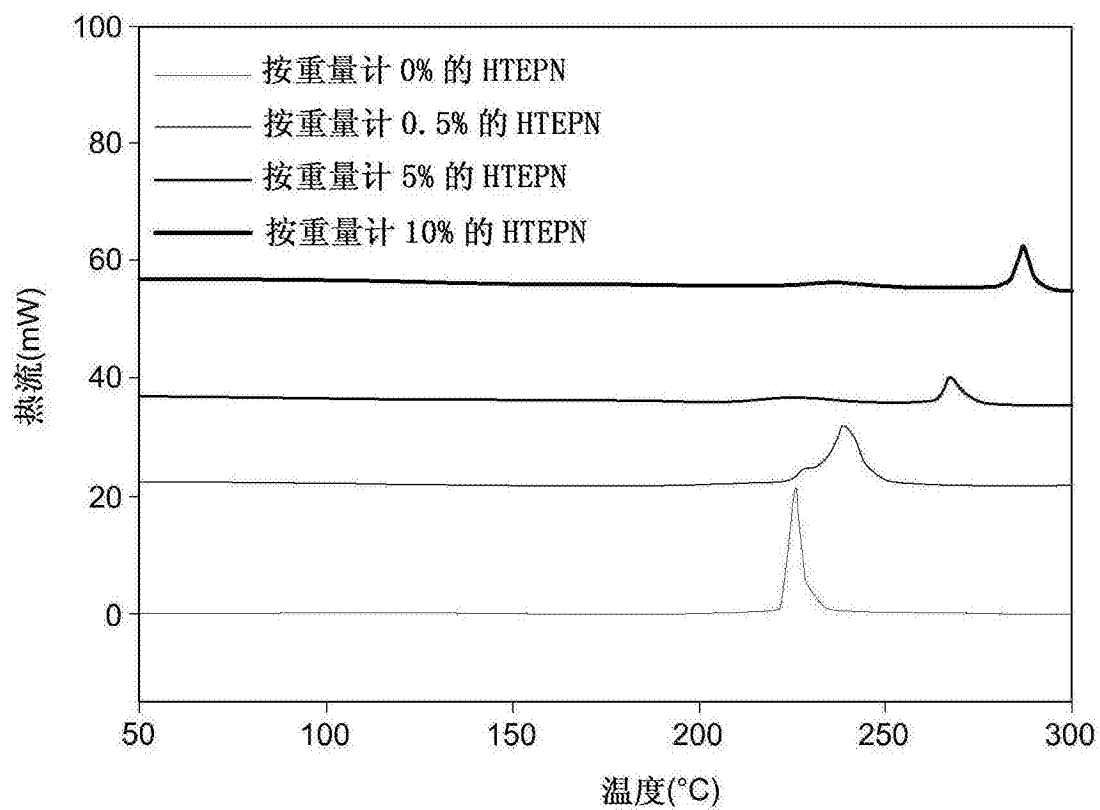


图2

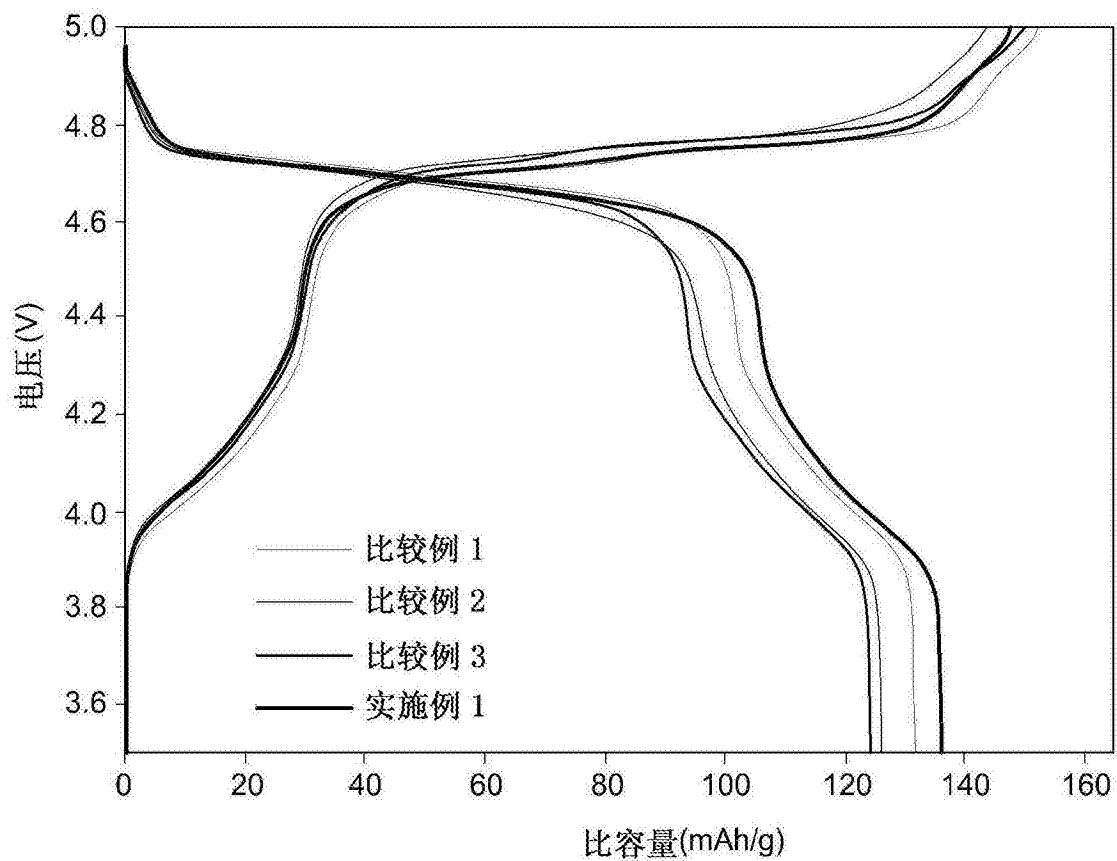


图3A

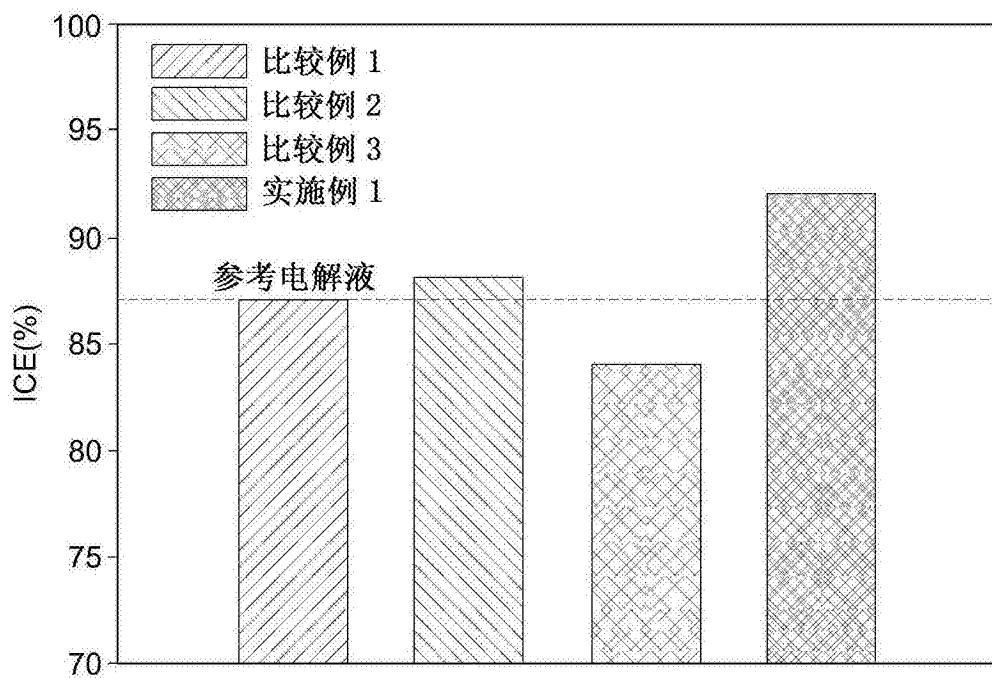


图3B

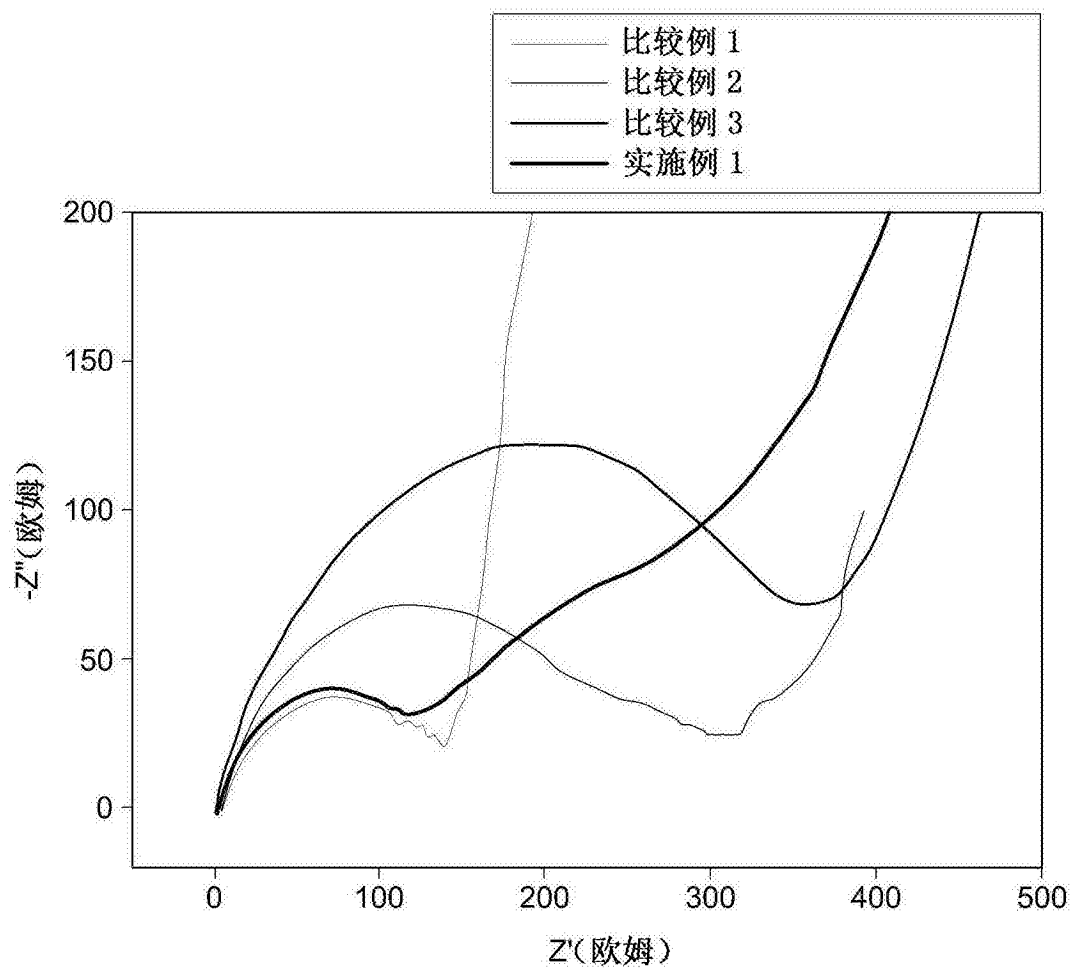


图4

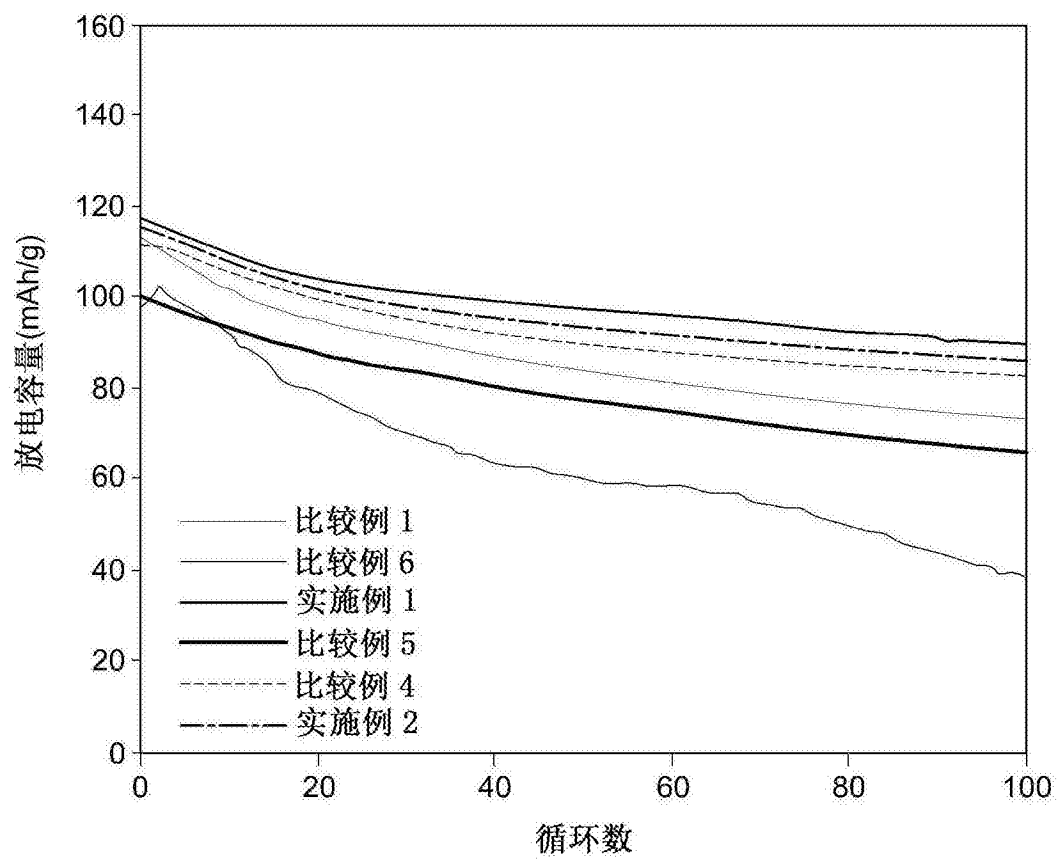


图5