



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107949948 B

(45) 授权公告日 2022.07.05

(21) 申请号 201680046013.X

(22) 申请日 2016.06.03

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107949948 A

(43) 申请公布日 2018.04.20

(30) 优先权数据  
62/200905 2015.08.04 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.02.05

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2016/035739 2016.06.03

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/023409 EN 2017.02.09

(73) 专利权人 索尔维公司  
地址 比利时布鲁塞尔

(72) 发明人 S.D.亚瑟 S.E.伯克哈特

K.考塔基斯 B.利维-波利斯

J.J.刘 M.G.勒洛夫斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

专利代理师 林毅斌 周李军

(51) Int.Cl.  
H01M 10/052 (2006.01)  
H01M 10/0567 (2006.01)  
H01M 10/0568 (2006.01)  
H01M 10/0569 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 103827416 A, 2014.05.28  
CN 103827416 A, 2014.05.28  
CN 103354297 A, 2013.10.16  
CN 103855428 A, 2014.06.11  
CN 101889035 A, 2010.11.17

审查员 曹小丽

权利要求书4页 说明书28页

(54) 发明名称

含有草酸磷酸锂的非水电解质组合物

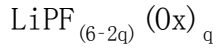
(57) 摘要

本文描述了一种电解质组合物,该电解质组合物包含:a)用于电解质盐的氟化溶剂;b)由式 $\text{LiPF}_{(6-2q)}(\text{Ox})_q$ 表示的草酸盐,其中 $\text{Ox}$ 是草酸根部分,并且 $q$ 是1、2或3;以及c)任选地,至少一种电解质盐。在一些实施例中,该电解质组合物包含从0.001至5范围内的 $\text{Ox}/\text{P}$ 摩尔比。这些电解质组合物在电化学电池如锂离子电池组中是有用的。

1. 一种电解质组合物, 包含:

a) 氟化溶剂, 其中该氟化溶剂是氟化非环羧酸酯, 选自由以下组分构成的组:  $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $\text{F}_2\text{CHCH}_2\text{-COO-CH}_3$ ,  $\text{F}_2\text{CHCH}_2\text{-COO-CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{F}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{H-COO-CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $\text{H-COO-CH}_2\text{CF}_3$ , 以及它们的混合物;

b) 由下式表示的草酸盐:



其中Ox是草酸根部分, 并且q是1、2或3, 其中该草酸盐包括三(草酸)磷酸锂;

以及

c) 任选地, 至少一种电解质盐。

2. 如权利要求1所述的电解质组合物, 其中该电解质组合物包含在从0.001至5范围内的Ox/P摩尔比。

3. 如权利要求2所述的电解质组合物, 其中该Ox/P摩尔比在从0.1至0.5的范围内。

4. 如权利要求2所述的电解质组合物, 其中该电解质组合物进一步包含双(草酸)硼酸锂, 并且该电解质组合物的Ox/B摩尔比大于2。

5. 如权利要求1所述的电解质组合物, 其中该氟化的非环状羧酸酯包括2, 2-二氟乙基乙酸酯。

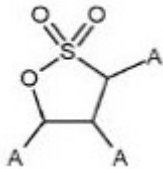
6. 如权利要求1所述的电解质组合物, 其中存在该电解质盐, 并且该电解质盐包括 $\text{LiPF}_6$ 。

7. 如权利要求1所述的电解质组合物, 进一步包含至少一种环状碳酸酯。

8. 如权利要求7所述的电解质组合物, 其中该环状碳酸酯包括氟代碳酸亚乙酯和/或碳酸亚乙酯。

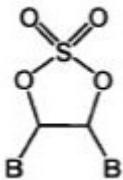
9. 如权利要求1所述的电解质组合物, 其中该组合物进一步包含:

i) 由下式表示的环状磺内酯:



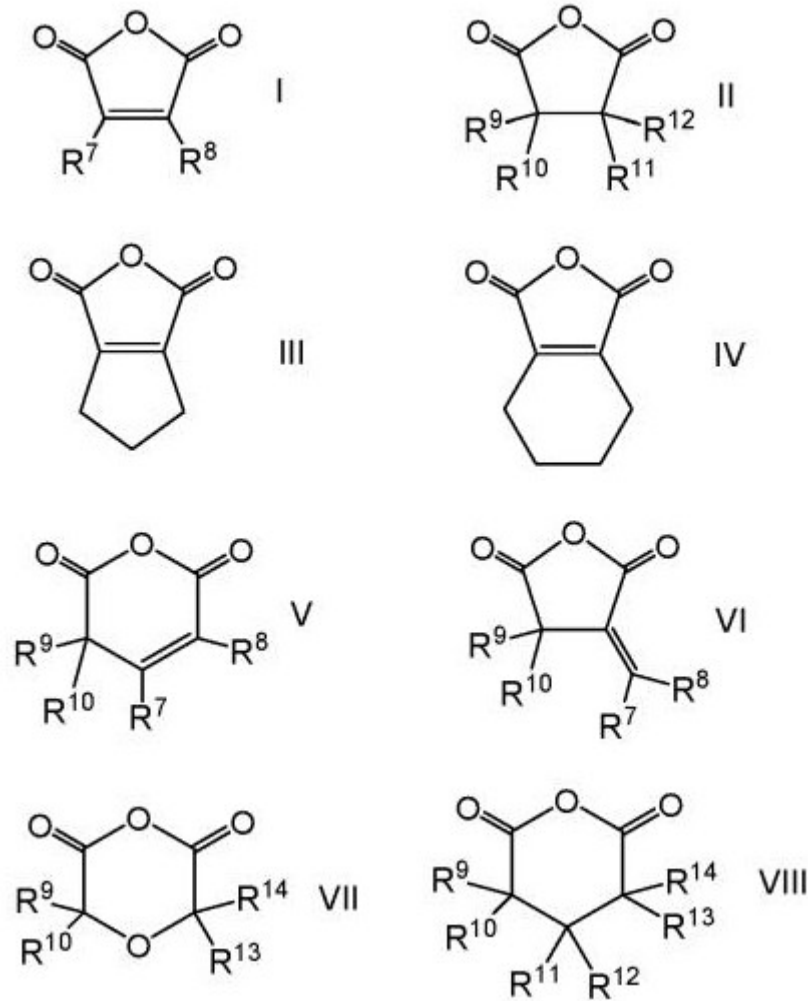
其中每个A独立地为氢、氟、或任选地氟化的烷基、乙烯基、烯丙基、乙炔基或炔丙基;

ii) 由下式表示的环状硫酸酯:



其中每个B独立地为氢或任选地氟化的乙烯基、烯丙基、乙炔基、炔丙基或 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基;

iii) 选自由式(I)至式(VIII)表示的化合物组成的组的环状羧酸酐:



其中R<sup>7</sup>至R<sup>14</sup>各自独立地为H,F,任选地被F、烷氧基和/或硫代烷基取代基取代的直链或支链C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烷基,直链或支链C<sub>2</sub>至C<sub>10</sub>烯基或C<sub>6</sub>至C<sub>10</sub>芳基;或它们的组合。

10. 如权利要求9所述的电解质组合物,其中该环状磺内酯包括1,3-丙烷磺内酯。

11. 一种电化学电池,包括:

- (a) 壳体;
- (b) 设置在该壳体中并且彼此离子导电接触的阳极和阴极;
- (c) 设置在该壳体中

并且在该阳极与该阴极之间提供离子导电路径的如权利要求1所述的电解质组合物;以及

(d) 该阳极与该阴极之间的多孔隔膜。

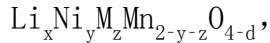
12. 如权利要求11所述的电化学电池,其中该电化学电池是锂离子电池组。

13. 如权利要求12所述的电化学电池,其中该阴极包含展示出在对比Li/Li<sup>+</sup>参比电极大于4.6 V的电势范围内的大于30 mAh/g容量的阴极活性材料,或者被充电至对比Li/Li<sup>+</sup>参比电极大于或等于4.35 V的电势的阴极活性材料。

14. 如权利要求12所述的电化学电池,其中该阴极包含:

a) 作为活性材料的具有尖晶石结构的含锂的锰复合氧化物,该含锂的锰复合氧化物由

下式表示:



其中x是0.03至1.0;x根据充电和放电期间锂离子和电子的释放和吸收而发生变化;y是0.3至0.6;M包括Cr、Fe、Co、Li、Al、Ga、Nb、Mo、Ti、Zr、Mg、Zn、V、和Cu中的一种或多种;z是0.01至0.18,并且d是0至0.3;或者

b) 由下式的结构表示的复合材料:



其中:

x是0.005至0.1;

A包括Mn或Ti中的一种或多种;

Q包括Al、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Mg、Nb、Ni、Ti、V、Zn、Zr或Y中的一种或多种;

e是0至0.3;

v是0至0.5;

w是0至0.6;

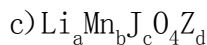
M包括Al、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Li、Mg、Mn、Nb、Ni、Si、Ti、V、Zn、Zr或Y中的一种或多种;

d是0至0.5;

y是0至1;以及

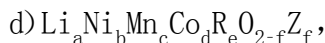
z是0.3至1;并且

其中该 $\text{Li}_y\text{Mn}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{4-d}$ 组分具有尖晶石结构并且该 $\text{Li}_{2-w}\text{A}_{1-v}\text{Q}_{w+v}\text{O}_{3-e}$ 组分具有层状结构;  
或者



其中:

J是Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Cu、V、Ti、Zr、Mo、B、Al、Ga、Si、Li、Mg、Ca、Sr、Zn、Sn、稀土元素、或它们的组合;Z是F、S、P、或它们的组合;并且 $0.9 \leq a \leq 1.2, 1.3 \leq b \leq 2.2, 0 \leq c \leq 0.7, 0 \leq d \leq 0.4$ ;或者

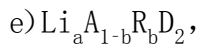


其中:

R是Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、Zr、Ti、稀土元素、或它们的组合;

Z是F、S、P、或它们的组合;并且

$0.8 \leq a \leq 1.2, 0.1 \leq b \leq 0.9, 0.0 \leq c \leq 0.7, 0.05 \leq d \leq 0.4, 0 \leq e \leq 0.2$ ;其中 $b + c + d + e$ 的总和是1;并且 $0 \leq f \leq 0.08$ ;或者



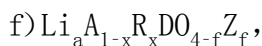
其中:

A是Ni、Co、Mn、或它们的组合;

R是Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、Zr、Ti、稀土元素、或它们的组合;

D是O、F、S、P、或它们的组合;并且

$0.90 \leq a \leq 1.8$ 且 $0 \leq b \leq 0.5$ ;或者



其中:

A是Fe、Mn、Ni、Co、V、或它们的组合；

R是Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、Zr、Ti、稀土元素、或它们的组合；

D是P、S、Si、或它们的组合；

Z是F、Cl、S、或它们的组合；

$0.8 \leq a \leq 2.2$ ；

$0 \leq x \leq 0.3$ ；并且

$0 \leq f \leq 0.1$ 。

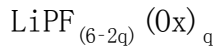
15. 一种电子设备、运输设备、或电信设备，包括根据权利要求11所述的电化学电池。

16. 一种形成电解质组合物的方法，包括：

合并以下成分：

d) 氟化溶剂，其中该氟化溶剂是氟化非环羧酸酯，选自由以下组分构成的组： $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ ， $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{CF}_3$ ， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ ， $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ ， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ ， $\text{F}_2\text{CHCH}_2\text{-COO-CH}_3$ ， $\text{F}_2\text{CHCH}_2\text{-COO-CH}_2\text{CH}_3$ ， $\text{F}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{CH}_3$ ， $\text{H-COO-CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ ， $\text{H-COO-CH}_2\text{CF}_3$ ，以及它们的混合物；

e) 由下式表示的草酸盐：



其中 $\text{Ox}$ 是草酸根部分，并且 $q$ 是1、2或3，其中该草酸盐包括三(草酸)磷酸锂；

f) 以及任选地，至少一种电解质盐；

以形成所述电解质组合物。

## 含有草酸磷酸锂的非水电解质组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2015年8月4日提交的美国专利申请号62/200,905的权益,将该专利申请以其全文通过援引方式并入本申请。

### 技术领域

[0003] 本文的披露涉及包含草酸磷酸锂的电解质组合物,这些电解质组合物可用于诸如锂离子电池组的电化学电池中。

### 背景技术

[0004] 包含由碱金属、碱土金属或含有这些金属的化合物制成的电极的电池组(例如锂离子电池组)通常包含用于电池组中所用的电解质的非水溶剂。电解质溶剂在电池组中起着重要的作用,为电解质在电池组的电极之间的移动提供介质。具有电解质的溶剂配方通常包含增强电池组性能和安全性添加剂的添加剂,因此合适的溶剂必须溶解该解电解质和添加剂。在有源电池组系统中普遍存在的条件下,溶剂也必须是稳定的。

[0005] 锂离子电池组中使用的电解质溶剂通常掺有有机碳酸酯化合物或混合物,并且通常包含一种或多种直链碳酸酯,例如碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯或碳酸二乙酯。也可以包括环状碳酸酯,例如碳酸亚乙酯。然而,在高于约4.35V的阴极电势下,这些电解质溶剂可能分解,这可能导致电池组性能的损失。

[0006] 已经对多种方法进行了研究以克服常用的非水电解质溶剂的限制。尽管这些电解质溶剂可用于具有高阴极电势特别是电压高于约4.35V的阴极电势(例如 $\text{LiCoO}_2$ 或 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ,其中 $x+y+z$ 为约1)的锂离子电池组中,但是循环性能(即,有效地对电池组进行多次放电和充电至满容量的能力)可受到限制。

[0007] 当用于锂离子电池组,特别是以高阴极电势(从约4.1V至约5V)操作的这种电池组时,仍然需要将具有改善的性能的电解质溶剂配方。

### 发明内容

[0008] 在一个方面,本申请披露了一种包含氟化溶剂和草酸磷酸锂的电解质组合物,该电解质组合物适用于电池组中,其中该电池组的循环性能与不含本文所披露的组合物的电池组的循环性能相比具有令人意外的改善。

[0009] 在一个实施例中,本文提供了一种电解质组合物,其包含:

[0010] a) 氟化溶剂;

[0011] b) 由下式表示的草酸盐:

[0012]  $\text{LiPF}_{(6-2q)}(\text{Ox})_q$

[0013] 其中 $\text{Ox}$ 是草酸根( $\text{C}_2\text{O}_4$ )部分,并且 $q$ 是1、2或3;

[0014] 以及

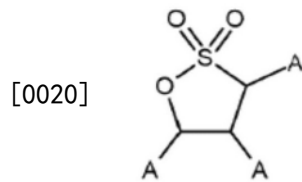
[0015] c) 任选的至少一种电解质盐。

[0016] 在一些实施例中,该电解质组合物包含在从约0.001至约5范围内的O<sub>x</sub>/P摩尔比。在一些实施例中,该电解质组合物包含在从约0.1至约0.5范围内的O<sub>x</sub>/P摩尔比。在一些实施例中,该电解质组合物进一步包含双(草酸)硼酸锂,并且该电解质组合物的O<sub>x</sub>/B摩尔比大于2。在一些实施例中,该草酸盐包括三(草酸)磷酸锂。在一些实施例中,存在电解质盐,并且该电解质盐包括LiPF<sub>6</sub>。

[0017] 在一个实施例中,该氟化溶剂是选自氟化的非环状羧酸酯、氟化的非环状碳酸酯和氟化的非环状醚的至少一种氟化溶剂。在一些实施例中,该氟化的非环状羧酸酯包括2,2-二氟乙基乙酸酯。

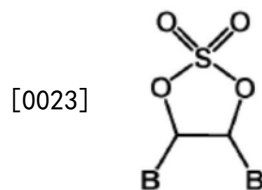
[0018] 在一些实施例中,该电解质组合物进一步包含:

[0019] i) 由下式表示的环状磺内酯:



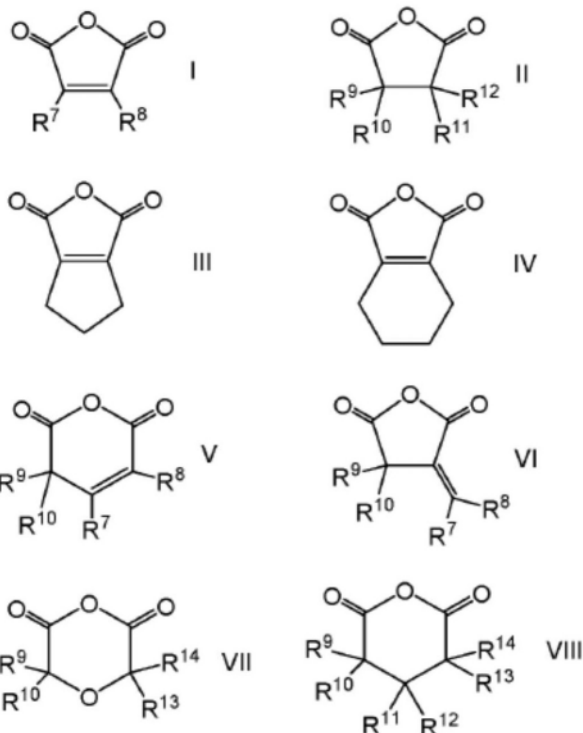
[0021] 其中每个A独立地为氢、氟、或任选地氟化的烷基、乙烯基、烯丙基、乙炔基或炔丙基;

[0022] ii) 由下式表示的环状硫酸酯:



[0024] 其中每个B独立地为氢或任选地氟化的乙烯基、烯丙基、乙炔基、炔丙基或C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基;

[0025] iii) 选自由式(I)至式(VIII)表示的化合物组成的组的环状羧酸酐:



[0026]

[0027] 其中 $R^7$ 至 $R^{14}$ 各自独立地为H,F,任选地被F、烷氧基和/或硫代烷基取代基取代的直链或支链 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基,直链或支链 $C_2$ 至 $C_{10}$ 烯基或 $C_6$ 至 $C_{10}$ 芳基;

[0028] 或它们的组合。

[0029] 在另一个实施例中,本文提供了一种包含本文所披露的电解质组合物的电化学电池。在另一个实施例中,该电化学电池是锂离子电池组。在再一个实施例中,该电化学电池是在大于约4.1V的电势下操作的锂离子电池组。

[0030] 在又一个实施例中,披露了一种形成电解质组合物的方法,该方法包括合并以下成分的步骤:

[0031] a) 氟化溶剂;

[0032] b) 由下式表示的草酸盐:

[0033]  $LiPF_{(6-2q)}(Ox)_q$

[0034] 其中 $Ox$ 是草酸根部分,并且 $q$ 是1、2或3;

[0035] c) 以及任选地,至少一种电解质盐。

[0036] 所披露的发明的其他方面可以是内含的或可以通过本文所提供的披露来理解,虽然这些方面没有在本申请的单个实例中明确描述,也未具体或完整地体现,但本领域的普通技术人员可通过本申请中提供的描述、实例和权利要求书的全部内容(即,该说明书全篇)而综合获得。

### 具体实施方式

[0037] 如上文和贯穿本披露所用,除非另外指明,否则以下术语应如下被定义:

[0038] 如本文所用,术语“电解质组合物”是指至少包含用于电解质盐的溶剂和电解质盐的化学组合物,其中该组合物能够在电化学电池中供应电解质。电解质组合物可以包含其他组分例如添加剂以增强电池组在安全性、可靠性和或效率方面的性能。

[0039] 如本文所用,术语“电解质盐”是指离子盐,其至少部分地可溶于电解质组合物的溶剂中并且在电解质组合物的溶剂中至少部分地解离成离子,以形成导电电解质组合物。

[0040] 如本文所定义,“电解质溶剂”是用于包含氟化溶剂的电解质组合物的一种溶剂或溶剂混合物。

[0041] 术语“阳极”是指电化学电池的发生氧化的电极。在二次(即,可充电的)电池组中,阳极是在放电期间发生氧化并且在充电期间发生还原的电极。

[0042] 术语“阴极”是指电化学电池的发生还原的电极。在二次(即,可充电的)电池组中,阴极是在放电期间发生还原并且在充电期间发生氧化的电极。

[0043] 术语“锂离子电池组”是指一种类型的可充电电池组,其中锂离子在放电期间从阳极移动至阴极并且在充电期间从阴极移动至阳极。

[0044] 如本文所用,术语“草酸根与磷的比率”或“ $O_x/P$ 比率”意指电解质组合物中草酸根部分的摩尔数与电解质组合物中存在的来自所有添加组分的磷的总摩尔数的比率。

[0045] 如本文所用,术语“草酸根与硼的比率”或“ $O_x/B$ 比率”意指电解质组合物中草酸根部分的摩尔数与电解质组合物中存在的来自所有添加组分的硼的总摩尔数的比率。

[0046] 在锂与锂离子之间的平衡电势是参比电极的电势,该参比电极使用与含有锂盐(该锂盐在足以给出约1摩尔/升的锂离子浓度的浓度下)的非水电解质接触的锂金属,并且经受足够小的电流使得该参比电极的电势没有从其平衡值( $Li/Li^+$ )显著地改变。这种 $Li/Li^+$ 参比电极的电势在此被分配0.0V的值。阳极或阴极的电势意指在阳极或阴极与 $Li/Li^+$ 参比电极之间的电势差。本文的电压意指在电池的阴极与阳极之间的电压差,电池的电极都不可以在0.0V的电势下操作。

[0047] 如本文所用,术语“烷基”是指不含不饱和度的直链或支链烷基。

[0048] 如本文所用,术语“氟烷基”是指其中至少一个氢被氟替换的烷基。

[0049] 本文披露了电解质组合物,这些电解质组合物包含:

[0050] a) 氟化溶剂;

[0051] b) 由下式表示的草酸盐:



[0053] 其中 $O_x$ 是草酸根( $C_2O_4$ )部分,并且 $q$ 是1、2或3;

[0054] 和

[0055] c) 任选的至少一种电解质盐。

[0056] 该电解质组合物包含在从约0.001至约5范围内的草酸根部分与磷(“ $O_x/P$ ”)摩尔比。在一些实施例中,该电解质组合物的 $O_x/P$ 摩尔比在从约0.01至约5的范围内,或从约0.01至约3的范围内,或例如从约0.01至约1的范围内,或例如从约0.1至约0.5的范围内,或例如从约0.001至约3的范围内,或例如从约1至约3的范围内,或例如从约2至约3的范围内,或例如从约2至约5的范围内。

[0057] 本文所述的电解质组合物包含由式 $\text{LiPF}_{(6-2q)}(\text{Ox})_q$ 给出的草酸磷酸锂化合物,其中 $O_x$ 是草酸根( $C_2O_4$ )部分,并且 $q$ 是1、2或3。当 $q=3$ 时,草酸磷酸锂是三(草酸)磷酸锂 $\text{LiP}(\text{Ox})_3$ ,本文缩写为LiTOP。当 $q=2$ 时,草酸磷酸锂是二氟双(草酸)磷酸锂 $\text{LiPF}_2(\text{Ox})_2$ 。当 $q=1$ 时,草酸磷酸锂是四氟(草酸)磷酸锂 $\text{LiPF}_4(\text{Ox})$ 。

[0058] 在如本文所述的氟化溶剂中包含草酸磷酸锂络合物的电解质溶剂混合物可包含

以各种络合阶段或程度存在的草酸磷酸盐,包括例如其中草酸根基团与磷形成单配位基络合物的中间形式,其中草酸根部分的单键氧原子中的仅一个键合至磷。来自草酸根的两个单键氧原子均键合至磷的双配位基形式通常是主要形式。为方便起见,除非另有说明,否则术语“草酸磷酸盐”或可替代地“草酸磷酸盐电解质衍生物”应一般地用于指任何单独的草酸磷酸盐,或可替代地,指各种组合物的任意组合或全部,这些组合物可包含由式 $\text{LiPF}_{(6-2q)}(\text{Ox})_q$ 定义的草酸磷酸盐或可以其他形式存在于组合物中的草酸磷酸盐。

[0059] 草酸磷酸盐可以离散组分的形式加入电解质组合物中。在撰写本申请时,草酸磷酸盐的商业可用性是有限的,但草酸磷酸盐可通过已知的方法来制备,参见例如 Chem. Eur. J., 2004, 10, 2451 [《欧洲化学杂志》, 2004年, 第10卷, 第2451页]。LiTOP例如可通过使草酸或其衍生物与诸如五氯化磷的活性磷化合物反应的方法来制备。草酸的合适的衍生物是例如草酰氯或草酰溴。在本文提供的实例中,草酸在第一步骤中与五氯化磷反应,随后在第二步骤中与氢化锂接触以产生LiTOP。LiTOP的其他常规制备方式可以是已知的并用于制备要添加到电解质组合物中的LiTOP。

[0060] 电解质组合物包含LiTOP,与不存在LiTOP的电解质组合物相比,该LiTOP的量有效改善电化学电池的循环性能(循环寿命,其为达到80%容量保持率的循环次数;或相当于给定循环次数下的容量保持率)。基于整个电解质组合物中的添加剂的重量百分比,草酸磷酸盐的有效量可以为至少约0.01wt%至25wt%的量。可替代地,LiTOP的有效量为从约0.1wt%至约10wt%、或从约1wt%至约7wt%、或从约1wt%至约5wt%。

[0061] 草酸磷酸盐在添加到包含氟化电解质盐(诸如 $\text{LiPF}_6$ )的电解质组合物中时可与电解质组分发生反应形成衍生物。例如,来自草酸磷酸盐的至少一个草酸根基团可以从电解质组合物的氟化盐(通常为 $\text{LiPF}_6$ )置换一个或多个氟离子,以形成具有草酸根取代基的电解质衍生物。草酸根可对氟化物进行各种程度的取代以在电解质组合物中产生多种衍生物。

[0062] 在一个实施例中,该电解质组合物包含作为草酸盐的LiTOP。在一个实施例中,该电解质组合物包含作为草酸盐的LiTOP,并且该电解质组合物不含另外的电解质盐。在一个实施例中,该电解质组合物包含作为草酸盐的LiTOP,并且进一步包含电解质盐。在一个实施例中,该电解质组合物包含作为草酸盐的LiTOP,并且进一步包含含有 $\text{LiPF}_6$ 的电解质盐。

[0063] 本文披露的电解质组合物可以进一步包含至少一种锂硼化合物,诸如四氟硼酸锂、双(草酸)硼酸锂、二氟(草酸)硼酸锂、其他锂硼盐 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12-x}\text{H}_x$ (其中x为0至8)、氟化锂和阴离子受体诸如 $\text{B}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3$ 的混合物、或它们的混合物。在一个实施例中,该电解质组合物另外包含选自双(草酸)硼酸锂、二氟(草酸)硼酸锂、四氟硼酸锂、或它们的混合物的至少一种硼酸锂盐。在一些实施例中,该电解质组合物包含双(草酸)硼酸锂。在一些实施例中,该电解质组合物包含二氟(草酸)硼酸锂。在一些实施例中,该电解质组合物包含四氟硼酸锂。基于该电解质组合物的总重量,硼酸锂盐在该电解质组合物中的存在量可以在从0.1重量%至约10重量%的范围内,例如在从0.1重量%至约5.0重量%、或从0.3至约4.0重量%、或从0.5重量%至2.0重量%的范围内。锂硼化合物可以商购获得或通过本领域中已知的方法制备。

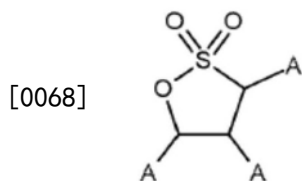
[0064] 在另一个实施例中,该电解质组合物进一步包含至少一种硼化合物,并且该电解质组合物的Ox/P摩尔比在从约0.01至约5的范围内,例如约0.1至约0.5。在另一个实施例

中,该电解质组合物进一步包含硼化合物,并且该电解质组合物的草酸根部分与硼(“O<sub>x</sub>/B”)摩尔比在大于2至约20的范围内,例如从约2至约10,或例如从约2至约5。在一些实施例中,该电解质组合物进一步包含硼化合物,并且该电解质组合物的草酸根部分与硼(“O<sub>x</sub>/B”)摩尔比大于2。在一些实施例中,该电解质组合物进一步包含双(草酸)硼酸锂,并且该电解质组合物的O<sub>x</sub>/B摩尔比大于2。

[0065] 任选地,本文披露的电解质组合物可以包含另外的添加剂。在一些实施例中,该电解质组合物进一步包含双(草酸)硼酸锂和/或氟代碳酸亚乙酯(fluoroethylene)。在一些实施例中,该电解质组合物进一步包含氟代碳酸亚乙酯。在一些实施例中,该电解质组合物进一步包含1,3-丙烷磺内酯。

[0066] 任选地,如本文所述的电解质组合物进一步包含环状磺内酯、环状硫酸酯、环状羧酸酐、或它们的组合。任选地,这些添加剂可以与如上所述的至少一种锂硼化合物结合使用。

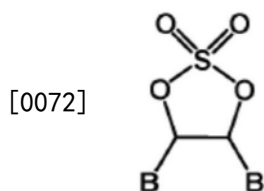
[0067] 在一些实施例中,该电解质组合物进一步包含环状磺内酯。合适的磺内酯包括由下式表示的那些:



[0069] 其中每个A独立地是氢、氟、或任选地氟化的烷基、乙烯基、烯丙基、乙炔基、或炔丙基。乙烯基(H<sub>2</sub>C=CH-)、烯丙基(H<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub>-)、乙炔基(HC≡C-)或炔丙基(HC≡C-CH<sub>2</sub>-)可以各自是未取代的或者部分或完全氟化的。每个A可以与其他A基团中的一个或多个相同或不同,并且A基团中的两个或三个可以一起形成环。还可以使用两种或更多种磺内酯的混合物。合适的磺内酯包括1,3-丙烷磺内酯、3-氟-1,3-丙烷磺内酯、4-氟-1,3-丙烷磺内酯、5-氟-1,3-丙烷磺内酯和1,8-萘磺内酯。在一个实施例中,该磺内酯包括1,3-丙烷磺内酯。在一个实施例中,该磺内酯包括3-氟-1,3-丙烷磺内酯。

[0070] 在一个实施例中,该磺内酯以总电解质组合物的约0.01重量%至约10重量%、或约0.1重量%至约5重量%、或约0.5重量%至约3重量%、或约1重量%至约3重量%或约1.5重量%至约2.5重量%、或约2重量%存在。

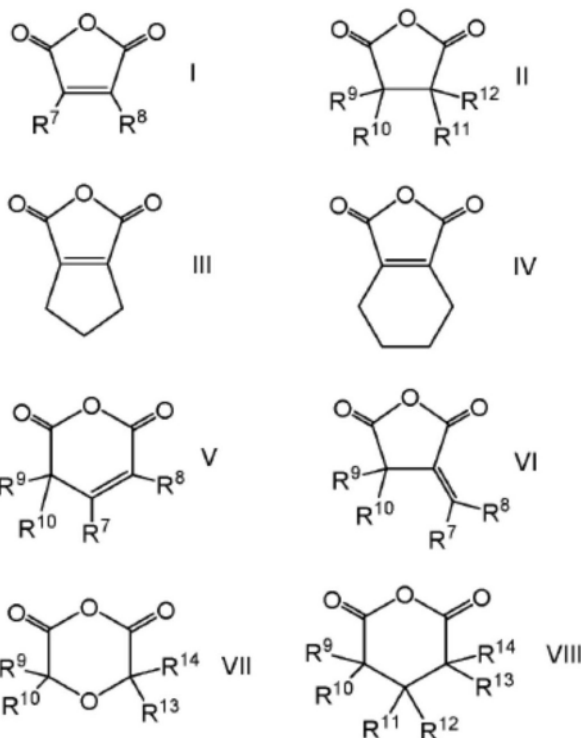
[0071] 在一些实施例中,该电解质组合物进一步包含环状硫酸酯,其由下式表示:



[0073] 其中每个B独立地为氢或任选地氟化的乙烯基、烯丙基、乙炔基、炔丙基或C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基。乙烯基(H<sub>2</sub>C=CH-)、烯丙基(H<sub>2</sub>C=CH-CH<sub>2</sub>-)、乙炔基(HC≡C-)、炔丙基(HC≡C-CH<sub>2</sub>-)或C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基可以各自是未取代的或者部分或完全氟化的。还可以使用两种或更多种环状硫酸酯的混合物。合适的环状硫酸酯包括硫酸亚乙酯(1,3,2-二氧硫杂环戊烷-2,2-二氧化物)、1,3,2-二氧硫杂环戊烷-4-乙炔基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环戊烷-4-乙烯基-2,2-二

氧化物、1,3,2-二氧硫杂环戊烷-二乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环戊烷-4-甲基-2,2-二氧化物和1,3,2-二氧硫杂环戊烷-4,5-二甲基-2,2-二氧化物。在一个实施例中,该环状硫酸酯是硫酸亚乙酯。在一个实施例中,该环状硫酸酯以总电解质组合物的约0.1重量%至约12重量%、或约0.5重量%至小于约10重量%、约0.5重量%至小于约5重量%、或约0.5重量%至约3重量%、或约0.5重量%至约2重量%、或约2重量%至约3重量%存在。在一个实施例中,该环状硫酸酯以总电解质组合物的约1重量%至约3重量%、或约1.5重量%至约2.5重量%、或约2重量%存在。

[0074] 在一些实施例中,该电解质组合物进一步包含环状羧酸酐。合适的环状羧酸酐包括选自由式(I)至式(VIII)表示的化合物组成的组的那些:



[0075]

[0076] 其中 $R^7$ 至 $R^{14}$ 各自独立地为H,F,任选地被F、烷氧基和/或硫代烷基取代基取代的直链或支链 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基,直链或支链 $C_2$ 至 $C_{10}$ 烯基或 $C_6$ 至 $C_{10}$ 芳基。烷氧基取代基可具有从一至十个碳并且可为直链的或支链的;烷氧基取代基的实例包括 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_3$ 和 $-OCH_2CH_2CH_3$ 。硫代烷基取代基可具有从一至十个碳并且可为直链的或支链的;硫代烷基取代基的实例包括 $-SCH_3$ 、 $-SCH_2CH_3$ 和 $-SCH_2CH_2CH_3$ 。合适的环状羧酸酐的实例包括马来酸酐;琥珀酸酐;戊二酸酐;2,3-二甲基马来酸酐;柠康酸酐;1-环戊烯-1,2-二羧酸酐;2,3-二苯基马来酸酐;3,4,5,6-四氢邻苯二甲酸酐;2,3-二氢-1,4-二硫杂-[2,3-c]咪喃-5,7-二酮;和苯基马来酸酐。还可使用两种或更多种这些环状羧酸酐的混合物。在一个实施例中,该环状羧酸酐包括马来酸酐。在一个实施例中,该环状羧酸酐包括马来酸酐、琥珀酸酐、戊二酸酐、2,3-二甲基马来酸酐、柠康酸酐、或它们的混合物。环状羧酸酐可以从特种化学品公司诸如威斯康辛州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich, Inc. (Milwaukee, WI))获得,或者使用本领域已知的方法制备。期望将环状羧酸酐纯化至至少约99.0%,例如至少约99.9%的纯度水平。纯化可以使用本领域已知的方法完成。

[0077] 在一些实施例中,基于该电解质组合物的总重量,该电解质组合物包含约0.1重

量%至约5重量%的环状羧酸酐。在一些实施例中,该环状羧酸酐以由下限和上限限定的某一重量百分比存在于该电解质组合物中。该范围的下限是0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4或2.5,并且该范围的上限是2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9或5.0。所有的重量百分比均基于该电解质组合物的总重量。

[0078] 任选地,本文披露的电解质组合物还含有至少一种电解质盐。合适的电解质盐包括但不限于

- [0079] 六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)、
- [0080] 双(三氟甲基)四氟磷酸锂(LiPF<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、
- [0081] 双(五氟乙基)四氟磷酸锂(LiPF<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)、
- [0082] 三(五氟乙基)三氟磷酸锂(LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)、
- [0083] 双(三氟甲磺酰基)亚胺锂、
- [0084] 双(全氟乙磺酰基)亚胺锂、
- [0085] (氟磺酰基)(九氟丁磺酰基)亚胺锂、
- [0086] 双(氟磺酰基)亚胺锂、
- [0087] 四氟硼酸锂、
- [0088] 高氯酸锂、
- [0089] 六氟砷酸锂、
- [0090] 三氟甲磺酸锂、
- [0091] 三(三氟甲磺酰基)甲基锂、
- [0092] 双(草酸)硼酸锂、
- [0093] 二氟(草酸)硼酸锂、
- [0094] Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>12-x</sub>H<sub>x</sub>(其中x等于0到8)以及
- [0095] 氟化锂和阴离子受体诸如B(OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>的混合物。

[0096] 还可使用这些或可比较的电解质盐中的两种或更多种的混合物。在一个实施例中,该电解质组合物中存在电解质盐,并且该电解质盐包括六氟磷酸锂。在一个实施例中,该电解质盐包括双(三氟甲磺酰基)亚胺锂。该电解质盐可以约0.2M至约2.0M,例如从约0.3M至约1.7M、或例如从约0.5M至约1.2M、或例如从0.5M至约1.7M的量存在于该电解质组合物中。

[0097] 如本文所述的电解质组合物包含一种或多种氟化溶剂。该氟化溶剂是选自氟化的非环状羧酸酯、氟化的非环状碳酸酯和氟化的非环状醚的至少一种氟化溶剂。

[0098] 合适的氟化的非环状羧酸酯由下式表示:



[0100] 其中

[0101] i) R<sup>1</sup>是H、烷基、或氟烷基;

[0102] ii) R<sup>2</sup>是烷基或氟烷基;

[0103] iii) R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>中的任何一个或两者包括氟;和

[0104] iv) 作为一对的R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>包含至少两个碳原子但不超过七个碳原子。

[0105] 在一个实施例中,  $R^1$  是H并且 $R^2$ 是氟烷基。在一个实施例中,  $R^1$ 是烷基并且 $R^2$ 是氟烷基。在一个实施例中,  $R^1$ 是氟烷基并且 $R^2$ 是烷基。在一个实施例中,  $R^1$ 是氟烷基并且 $R^2$ 是氟烷基, 并且 $R^1$ 和 $R^2$ 可以是彼此相同或不同的。在一个实施例中,  $R^1$ 包括一个碳原子。在一个实施例中,  $R^1$ 包括两个碳原子。

[0106] 在另一个实施例中,  $R^1$ 和 $R^2$ 如上文所定义, 并且作为一对的 $R^1$ 和 $R^2$ 包含至少两个碳原子但不超过七个碳原子且进一步包含至少两个氟原子, 其前提是 $R^1$ 和 $R^2$ 均不含 $FCH_2$ -基团或-FCH-基团。

[0107] 在一个实施例中, 上式中 $R^1$ 中的碳原子数是1、3、4、或5。

[0108] 在另一个实施例中, 上式中 $R^1$ 中的碳原子数为1。

[0109] 合适的氟化的非环状羧酸酯的实例包括但不限于 $CH_3-COO-CH_2CF_2H$  (2,2-二氟乙基乙酸酯, CAS号1550-44-3)、 $CH_3-COO-CH_2CF_3$  (2,2,2-三氟乙基乙酸酯, CAS号406-95-1)、 $CH_3CH_2-COO-CH_2CF_2H$  (2,2-二氟乙基丙酸酯, CAS号1133129-90-4)、 $CH_3-COO-CH_2CH_2CF_2H$  (3,3-二氟丙基乙酸酯)、 $CH_3CH_2-COO-CH_2CH_2CF_2H$  (3,3-二氟丙基丙酸酯)、 $F_2CHCH_2-COO-CH_3$ 、 $F_2CHCH_2-COO-CH_2CH_3$ 和 $F_2CHCH_2CH_2-COO-CH_2CH_3$  (4,4-二氟丁酸乙酯, CAS号1240725-43-2)、 $H-COO-CH_2CF_2H$  (二氟乙基甲酸酯, CAS号1137875-58-1)、 $H-COO-CH_2CF_3$  (三氟乙基甲酸酯, CAS号32042-38-9) 以及它们的混合物。在一个实施例中, 该氟化的非环状羧酸酯包括2,2-二氟乙基乙酸酯 ( $CH_3-COO-CH_2CF_2H$ )。在一个实施例中, 该氟化的非环状羧酸酯包括2,2-二氟乙基丙酸酯 ( $CH_3CH_2-COO-CH_2CF_2H$ )。在一个实施例中, 该氟化的非环状羧酸酯包括2,2,2-三氟乙基乙酸酯 ( $CH_3-COO-CH_2CF_3$ )。在一个实施例中, 该氟化的非环状羧酸酯包括2,2-二氟乙基甲酸酯 ( $H-COO-CH_2CF_2H$ )。

[0110] 在一个实施例中, 合适的氟化的非环状碳酸酯由式 $R^3-OCOO-R^4$ 表示, 其中 $R^3$ 和 $R^4$ 独立地表示直链或支链烷基,  $R^3$ 和 $R^4$ 中的碳原子总数为2至7,  $R^3$ 和/或 $R^4$ 中的至少两个氢被氟替代 (也就是说,  $R^3$ 中的至少两个氢被氟替代, 或 $R^4$ 中的至少两个氢被氟替代, 或 $R^3$ 中的至少两个氢以及 $R^4$ 中的至少两个氢均被氟替代), 并且 $R^3$ 和 $R^4$ 均不含 $FCH_2$ 或FCH基团。

[0111] 在另一个实施例中, 合适的氟化的非环状碳酸酯由下式表示

[0112]  $R^3-OCOO-R^4$

[0113] 其中

[0114] i)  $R^3$ 是氟烷基;

[0115] ii)  $R^4$ 是烷基或氟烷基; 并且

[0116] iii) 作为一对的 $R^3$ 和 $R^4$ 包含至少两个碳原子但不超过七个碳原子。

[0117] 在一个实施例中,  $R^3$ 是氟烷基并且 $R^4$ 是烷基。在一个实施例中,  $R^3$ 是氟烷基并且 $R^4$ 是氟烷基, 并且 $R^3$ 和 $R^4$ 可以是彼此相同或不同的。在一个实施例中,  $R^3$ 包括一个碳原子。在一个实施例中,  $R^3$ 包括两个碳原子。

[0118] 在另一个实施例中,  $R^3$ 和 $R^4$ 如上文所定义, 并且作为一对的 $R^3$ 和 $R^4$ 包含至少两个碳原子但不超过七个碳原子且进一步包含至少两个氟原子, 其前提是 $R^3$ 和 $R^4$ 均不含 $FCH_2$ -基团或-FCH-基团。

[0119] 合适的氟化的非环状碳酸酯的实例包括但不限于 $CH_3-OC(O)O-CH_2CF_2H$  (甲基2,2-二氟乙基碳酸酯, CAS号916678-13-2)、 $CH_3-OC(O)O-CH_2CF_3$  (甲基2,2,2-三氟乙基碳酸酯, CAS号156783-95-8)、 $CH_3-OC(O)O-CH_2CF_2CF_2H$  (甲基2,2,3,3-四氟丙基碳酸酯, CAS号

156783-98-1)、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{-OCOO-CH}_2\text{CH}_3$  (乙基2,2-三氟乙基碳酸, CAS号916678-14-3) 和  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{-OCOO-CH}_2\text{CH}_3$  (乙基2,2,2-三氟乙基碳酸酯, CAS号156783-96-9)。

[0120] 在一个实施例中,合适的氟化的非环状醚由式 $\text{R}^5\text{-O-R}^6$ 表示,其中 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 独立地表示直链或支链烷基, $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 中的碳原子总数为2至7, $\text{R}^5$ 和/或 $\text{R}^6$ 中的至少两个氢被氟替代(也就是说, $\text{R}^5$ 中的至少两个氢被氟替代,或 $\text{R}^6$ 中的至少两个氢被氟替代,或 $\text{R}^5$ 中的至少氢被氟替代并且 $\text{R}^6$ 中的至少两个氢被氟替代),并且 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 均不含 $\text{FCH}_2$ 或 $\text{FCH}$ 基团。

[0121] 在另一个实施例中,合适的氟化的非环状醚由下式表示

[0122]  $\text{R}^5\text{-O-R}^6$

[0123] 其中

[0124] i)  $\text{R}^5$ 是氟烷基;

[0125] ii)  $\text{R}^6$ 是烷基或氟烷基;并且

[0126] iii) 作为一对的 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 包含至少两个碳原子但不超过七个碳原子。

[0127] 在一个实施例中, $\text{R}^5$ 是氟烷基并且 $\text{R}^6$ 是烷基。在一个实施例中, $\text{R}^5$ 是氟烷基并且 $\text{R}^6$ 是氟烷基,并且 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 可以是彼此相同或不同的。在一个实施例中, $\text{R}^5$ 包括一个碳原子。在一个实施例中, $\text{R}^5$ 包括两个碳原子。

[0128] 在另一个实施例中, $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 如上文所定义,并且作为一对的 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 包含至少两个碳原子但不超过七个碳原子且进一步包含至少两个氟原子,其前提是 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 均不含 $\text{FCH}_2$ -基团或 $\text{-FCH-}$ 基团。

[0129] 合适的氟化的非环状醚的实例包括但不限于 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$  (CAS号16627-68-2) 和 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$  (CAS号50807-77-7)。

[0130] 该氟化溶剂可以包括氟化的非环状羧酸酯、氟化的非环状碳酸酯、氟化的非环状醚、或它们的混合物。如本文所用,术语“它们的混合物”涵盖在溶剂类别内的混合物以及在溶剂类别之间的混合物两者,例如两种或更多种氟化的非环状羧酸酯的混合物,以及还有例如氟化的非环状羧酸酯和氟化的非环状碳酸酯的混合物。非限制性实例包括2,2-二氟乙基乙酸酯和2,2-二氟乙基丙酸酯的混合物;以及2,2-二氟乙基乙酸酯和2,2-二氟乙基甲基碳酸酯的混合物。

[0131] 在一个实施例中,该氟化溶剂是:

[0132] a) 由下式表示的氟化的非环状羧酸酯:

[0133]  $\text{R}^1\text{-COO-R}^2$ ,

[0134] b) 由下式表示的氟化的非环状碳酸酯:

[0135]  $\text{R}^3\text{-OCOO-R}^4$ ,

[0136] c) 由下式表示的氟化的非环状醚:

[0137]  $\text{R}^5\text{-O-R}^6$ ,

[0138] 或它们的混合物;

[0139] 其中

[0140] i)  $\text{R}^1$ 是H、烷基或氟烷基;

[0141] ii)  $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^5$ 各自独立地为氟烷基,并且可以是彼此相同或不同的;

[0142] iii)  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^6$ 各自独立地为烷基或氟烷基,并且可以是彼此相同或不同的;

[0143] iv)  $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 中的任何一个或两者包括氟;并且

[0144] v) 各自作为一对的 $R^1$ 和 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 、以及 $R^5$ 和 $R^6$ 包含至少两个碳原子但不超过七个碳原子。

[0145] 在另一个实施例中,该氟化溶剂是

[0146] a) 由下式表示的氟化的非环状羧酸酯:

[0147]  $R^1-COO-R^2$ ,

[0148] b) 由下式表示的氟化的非环状碳酸酯:

[0149]  $R^3-OCOO-R^4$ ,

[0150] c) 由下式表示的氟化的非环状醚:

[0151]  $R^5-O-R^6$ ,

[0152] 或它们的混合物;

[0153] 其中

[0154] i)  $R^1$ 是H、烷基或氟烷基;

[0155] ii)  $R^3$ 和 $R^5$ 各自独立地为氟烷基,并且可以是彼此相同或不同的;

[0156] iii)  $R^2$ 、 $R^4$ 和 $R^6$ 各自独立地为烷基或氟烷基,并且可以是彼此相同或不同的;

[0157] iv)  $R^1$ 和 $R^2$ 中的任何一个或两者包括氟;并且

[0158] v) 各自作为一对的 $R^1$ 和 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 、以及 $R^5$ 和 $R^6$ 包含至少两个碳原子但不超过七个碳原子且进一步包含至少两个氟原子,其前提是 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 均不包含 $FCH_2$ -基团或 $FCH$ -基团。

[0159] 在另一个实施例中,上式中的 $R^1$ 和 $R^3$ 不含氟,并且 $R^2$ 和 $R^4$ 包含氟。

[0160] 在本文披露的电解质组合物中,取决于该电解质组合物的所希望的特性,该氟化溶剂或其混合物可以按各种量使用。在一个实施例中,该氟化溶剂占电解质组合物的约5重量%至约95重量%。在另一个实施例中,该氟化溶剂占该电解质组合物的约10重量%至约80重量%。在另一个实施例中,该氟化溶剂占该电解质组合物的约30重量%至约70重量%。在另一个实施例中,该氟化溶剂占该电解质组合物的约50重量%至约70重量%。在另一个实施例中,该氟化溶剂占该电解质组合物的约45重量%至约65重量%。在另一个实施例中,该氟化溶剂占该电解质组合物的约6重量%至约30重量%。在另一个实施例中,该氟化溶剂占该电解质组合物的约60重量%至约65重量%。在另一个实施例中,该氟化溶剂占该电解质组合物的约20重量%至约45重量%。

[0161] 可以使用已知方法制备适用于本文的氟化的非环状羧酸酯、氟化的非环状碳酸酯和氟化的非环状醚。例如,可以使乙酰氯与2,2-二氟乙醇(有或没有碱性催化剂)反应以形成2,2-二氟乙基乙酸酯。此外,2,2-二氟乙基乙酸酯和2,2-二氟乙基丙酸酯可使用由Wiesenhofner等人所述的方法(WO 2009/040367 A1,实例5)制备。可替代地,2,2-二氟乙基乙酸酯可以使用在下文实例中所述的方法制备。其他氟化的非环状羧酸酯可以使用相同方法利用不同的起始羧酸盐制备。类似地,可以使氯甲酸甲酯与2,2-二氟乙醇反应以形成甲基2,2-二氟乙基碳酸酯。 $HCF_2CF_2CH_2-O-CF_2CF_2H$ 的合成可以通过使2,2,3,3-四氟丙醇与四氟乙烯在碱(例如NaH等)存在下反应来进行。类似地,2,2-二氟乙醇与四氟乙烯的反应产生 $HCF_2CH_2-O-CF_2CF_2H$ 。可替代地,这些氟化溶剂中的一些可购自诸如南卡罗来纳州哥伦比亚的矩阵科技公司(Matrix Scientific(Columbia SC))的公司。为了更好的结果,期望将这些氟化的非环状羧酸酯和氟化的非环状碳酸酯纯化到至少约99.9%、更具体地讲至少约

99.99%的纯度水平。这些氟化溶剂可使用蒸馏法诸如真空蒸馏或旋带蒸馏来纯化。

[0162] 该电解质组合物可进一步包含一种或多种有机碳酸酯,其可以是氟化的或非氟化的、直链的或环状的。合适的有机碳酸酯可包括例如:氟代碳酸亚乙酯(也被称为4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮)、三氟代碳酸亚乙酯的所有异构体;碳酸亚乙酯(也被称为1,3-二氧戊环-2-酮);碳酸甲乙酯;二氟代碳酸亚乙酯的所有异构体,包括4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮;4,5-二氟-4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮;4,5-二氟-4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮;4,4-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮;4,4,5-三氟-1,3-二氧戊环-2-酮;四氟代碳酸亚乙酯;碳酸二甲酯;碳酸二乙酯;碳酸亚丙酯;碳酸亚乙烯酯;碳酸二叔丁酯;2,2,3,3-四氟丙基甲基碳酸酯;双(2,2,3,3-四氟丙基)碳酸酯;双(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯;2,2,2-三氟乙基甲基碳酸酯;双(2,2-二氟乙基)碳酸酯;2,2-二氟乙基甲基碳酸酯;碳酸二丙酯;碳酸甲丙酯;碳酸乙基丙基亚乙烯酯;碳酸甲丁酯;碳酸乙丁酯;碳酸丙丁酯;碳酸二丁酯;碳酸乙烯亚乙酯;碳酸二甲基亚乙烯酯;2,3,3-三氟烯丙基甲基碳酸酯;或它们的混合物。

[0163] 在一些实施例中,该电解质组合物进一步包含至少一种环状碳酸酯。在一个实施例中,该环状碳酸酯包括氟代碳酸亚乙酯和/或碳酸亚乙酯。在一个实施例中,该环状碳酸酯包括氟代碳酸亚乙酯。在一个实施例中,该环状碳酸酯包括碳酸亚乙酯。在一个实施例中,该环状碳酸酯包括碳酸亚丙酯。

[0164] 在一些实施例中,该电解质组合物包含2,2-二氟乙基乙酸酯、碳酸亚乙酯和LiTOP,并且任选地进一步包含LiBOB。在一些实施例中,该电解质组合物包含2,2-二氟乙基乙酸酯、氟代碳酸亚乙酯和LiTOP,并且任选地进一步包含LiBOB。在一些实施例中,该电解质组合物包含2,2-二氟乙基乙酸酯、氟代碳酸亚乙酯、LiTOP、LiBOB和1,3-丙烷磺内酯。在一些实施例中,该电解质组合物包含2,2-二氟乙基乙酸酯、2,2-二氟乙基甲基碳酸酯、氟代碳酸亚乙酯和LiTOP,并且任选地进一步包含1,3-丙烷磺内酯。

[0165] 在本文披露的电解质组合物中,取决于电解质组合物的所希望的特性,有机碳酸酯或其混合物可以按各种量使用。在一个实施例中,组合的一种或多种有机碳酸酯占该电解质组合物的约0.5重量%至约95重量%、或占该电解质组合物的约5重量%至约95重量%、或占该电解质组合物的约10重量%至约80重量%、或占该电解质组合物的约20重量%至约40重量%、或占该电解质组合物的约25重量%至约35重量%。在另一个实施例中,该一种或多种有机碳酸酯占该电解质组合物的约0.5重量%至约10重量%、或约1重量%至约10重量%、或约5重量%至约10重量%。任选地,本文披露的电解质组合物可进一步包含本领域普通技术人员已知的在常规电解质组合物中有用的、特别是用于锂离子电池组中的添加剂。例如,本文披露的电解质组合物还可包含气体减少添加剂,这些添加剂对于减少在锂离子电池组的充电和放电期间产生的气体的量是有用的。气体减少添加剂可以按任何有效量使用,但含量可占该电解质组合物的从约0.05重量%至约10重量%、可替代地从约0.05重量%至约5重量%,或可替代地占该电解质组合物的从约0.5重量%至约2重量%。

[0166] 常规已知的合适的气体减少添加剂例如是:卤代苯,诸如氟苯、氯苯、溴苯、碘苯或卤代烷基苯;1,3-丙烷磺内酯;琥珀酸酐;乙炔基磺酰基苯;2-磺基苯甲酸环酐;二乙烯基砜;三苯基磷酸酯(TPP);磷酸二苯基单丁酯(DMP); $\gamma$ -丁内酯;2,3-二氯-1,4-萘醌;1,2-萘醌;2,3-二溴-1,4-萘醌;3-溴-1,2-萘醌;2-乙酰咪喃;2-乙酰基-5-甲基咪喃;2-甲基咪唑-(苯基磺酰基)吡咯;2,3-苯并咪喃;氟-环三磷腈,诸如2,4,6-三氟-2-苯氧基-4,6-二丙氧

基-环三磷腈和2,4,6-三氟-2-(3-(三氟甲基)苯氧基)-6-乙氧基-环三磷腈;苯并三唑;全氟代碳酸亚乙酯;苯甲醚;二乙基磷酸酯;氟烷基-取代的二氧戊环,诸如2-三氟甲基二氧戊环和2,2-双三氟甲基-1,3-二氧戊环;硼酸三甲酯;二氢-3-羟基-4,5,5-三甲基-2(3H)-咪喃酮;二氢-2-甲氧基-5,5-二甲基-3(2H)-咪喃酮;二氢-5,5-二甲基-2,3-咪喃二酮;丙烯磺内酯;二甘醇酸酐;二-2-丙炔基草酸酯;4-羟基-3-戊烯酸 $\gamma$ -内酯; $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OCOCF}_3)_2$ ;  $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3$ ;  $\alpha$ -亚甲基- $\gamma$ -丁内酯;3-甲基-2(5H)-咪喃酮;5,6-二氢-2-吡喃酮;乙二醇二乙酸酯;三乙二醇二甲基丙烯酸酯;三甘醇二乙酸酯;1,2-乙二磺酸酐;1,3-丙二磺酸酐;2,2,7,7-四氧化物1,2,7-氧杂二硫杂环庚烷;3-甲基-2,2,5,5-四氧化物1,2,5-氧杂二硫戊环;六甲氧基环三磷腈;4,5-二甲基-4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮;2-乙氧基-2,4,4,6,6-五氟-2,2,4,4,6,6-六氢-1,3,5,2,4,6-三氮杂三磷杂苯;2,2,4,4,6-五氟-2,2,4,4,6,6-六氢-6-甲氧基-1,3,5,2,4,6-三氮杂三磷杂苯;4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮;1,4-双(乙烯基磺酰基)-丁烷;双(乙烯基磺酰基)-甲烷;1,3-双(乙烯基磺酰基)-丙烷;1,2-双(乙烯基磺酰基)-乙烷;碳酸亚乙酯;碳酸二乙酯;碳酸二甲酯;碳酸甲乙酯;和1,1'-[氧双(亚甲基磺酰基)]双乙烯。

[0167] 可以使用的其他合适的添加剂是HF清除剂,诸如硅烷、硅氮烷(Si-NH-Si)、环氧化物、胺、氮杂环丙烷(含有两个碳)、碳酸的盐(草酸锂)、 $\text{B}_2\text{O}_5$ 、ZnO和氟化的无机盐。

[0168] 在另一个实施例中,本文提供了一种电化学电池,其包括壳体、设置在该壳体中并且彼此离子导电接触的阳极和阴极、如上文所述的在该阳极与该阴极之间提供离子导电路径的电解质组合物、以及在该阳极与该阴极之间的多孔或微孔隔膜。在一些实施例中,该电化学电池是锂离子电池组。

[0169] 该壳体可以是容纳电化学电池部件的任何合适的容器。壳体材料是本领域中公知的,并且可以包括例如金属和聚合物型壳体。尽管该壳体的形状不是特别重要,但是合适的壳体可以以小的或大的圆柱体、棱柱形箱或袋的形状制作。取决于电化学电池的类型,阳极和阴极可由任何合适的导电材料构成。阳极材料的合适实例包括但不限于锂金属、锂金属合金、钛酸锂、铝、铂、钡、石墨、过渡金属氧化物、以及锂化的氧化锡。阴极材料的合适实例包括但不限于石墨、铝、铂、钡、包含锂或钠的电活性过渡金属氧化物、氧化铟锡、以及导电聚合物诸如聚吡咯和聚乙烯二茂铁。

[0170] 该多孔隔膜用于防止在该阳极与该阴极之间的短路。该多孔隔膜通常由微孔聚合物诸如聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酰亚胺、或它们的组合的单层或多层片材组成。该多孔隔膜的孔径足够大以允许传输离子以提供在该阳极与阴极之间的离子导电接触,但又足够小以防止该阳极与阴极直接接触,或者因可在该阳极和阴极上形成的粒子穿透或树突而接触。适用于本文的多孔隔膜的实例披露于美国专利申请SN 12/963,927(提交于2010年12月9日,美国专利申请公开号2012/0149852,现在的美国专利号8,518,525)中。

[0171] 已知可以起该阳极或阴极作用的许多不同类型的材料。在一些实施例中,该阴极可包括例如包含锂和过渡金属的阴极电活性材料,诸如 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、以及 $\text{LiVPO}_4\text{F}$ 。在其他实施例中,这些阴极活性材料可以包括例如:

[0172]  $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{O}_2$  ( $0.90 \leq a \leq 1.8$ , 并且  $0.001 \leq b \leq 0.1$ );

[0173]  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{R}_e\text{O}_{2-f}\text{Z}_f$ , 其中  $0.8 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.1 \leq b \leq 0.9$ ,

[0174]  $0.0 \leq c \leq 0.7, 0.05 \leq d \leq 0.4, 0 \leq e \leq 0.2$ , 其中  $b+c+d+e$  的总和是约 1, 并且  $0 \leq f \leq 0.08$ ;

[0175]  $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2$  ( $0.90 \leq a \leq 1.8$  并且  $0 \leq b \leq 0.5$ );

[0176]  $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{R}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$  ( $0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5$  并且  $0 \leq c \leq 0.05$ );

[0177]  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-d}\text{Z}_d$ , 其中  $0.9 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.4, 0 \leq c \leq 0.05$  并且  $0 \leq d \leq 0.05$ ;

[0178]  $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ , 其中  $0 < x < 0.3, 0 < y < 0.1$ , 并且  $0 < z < 0.06$ 。

[0179] 在以上化学式中, A 是 Ni、Co、Mn、或它们的组合; D 是 O、F、S、P、或它们的组合; E 是 Co、Mn、或它们的组合; G 是 Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V、或它们的组合; R 是 Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、Zr、Ti、稀土元素、或它们的组合; Z 是 F、S、P、或它们的组合。合适的阴极包括在美国专利 5,962,166; 6,680,145; 6,964,828; 7,026,070; 7,078,128; 7,303,840; 7,381,496; 7,468,223; 7,541,114; 7,718,319; 7,981,544; 8,389,160; 8,394,534; 和 8,535,832 以及其中的参考文献中披露的那些。所谓“稀土元素”是指从 La 到 Lu 的镧系元素, 以及 Y 和 Sc。

[0180] 在另一个实施例中, 该阴极材料是 NMC 阴极; 即,  $\text{LiNiMnCoO}$  阴极, 更确切地说, 其中 Ni:Mn:Co 的原子比是 1:1:1 ( $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-d}\text{Z}_d$ , 其中  $0.98 \leq a \leq 1.05, 0 \leq d \leq 0.05, b = 0.333, c = 0.333$ , 其中 R 包括 Mn) 或其中 Ni:Mn:Co 的原子比是 5:3:2 ( $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-d}\text{Z}_d$ , 其中  $0.98 \leq a \leq 1.05, 0 \leq d \leq 0.05, c = 0.3, b = 0.2$ , 其中 R 包括 Mn) 的阴极。

[0181] 在另一个实施例中, 阴极包含式  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{J}_c\text{O}_4\text{Z}_d$  的材料, 其中 J 是 Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Cu、V、Ti、Zr、Mo、B、Al、Ga、Si、Li、Mg、Ca、Sr、Zn、Sn、稀土元素、或它们的组合; Z 是 F、S、P、或它们的组合; 并且  $0.9 \leq a \leq 1.2, 1.3 \leq b \leq 2.2, 0 \leq c \leq 0.7, 0 \leq d \leq 0.4$ 。

[0182] 在另一个实施例中, 本文披露的电化学电池或锂离子电池组中的阴极包含展示出在对比  $\text{Li}/\text{Li}^+$  参比电极大于 4.6V 的电势范围内的大于 30mAh/g 容量的阴极活性材料。此种阴极的一个实例是包含具有尖晶石结构的含锂的锰复合氧化物作为阴极活性材料的稳定的锰阴极。在适用于本文的阴极中的含锂的锰复合氧化物包括式  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{2-y-z}\text{O}_{4-d}$  的氧化物, 其中 x 是 0.03 至 1.0; x 根据充电和放电期间锂离子和电子的释放和吸收而发生变化; y 是 0.3 至 0.6; M 包括 Cr、Fe、Co、Li、Al、Ga、Nb、Mo、Ti、Zr、Mg、Zn、V、和 Cu 中的一种或多种; z 是 0.01 至 0.18; 并且 d 是 0 至 0.3。在上式中的一个实施例中, y 是 0.38 至 0.48, z 是 0.03 至 0.12, 并且 d 是 0 至 0.1。在上式中的一个实施例中, M 是 Li、Cr、Fe、Co 和 Ga 中的一种或多种。稳定的锰阴极还可以包括尖晶石层状复合材料, 其含有含锰的尖晶石组分和富锂的层状结构, 如在美国专利号 7,303,840 中描述的。

[0183] 在另一个实施例中, 阴极包含由下式的结构表示的复合材料:

[0184]  $x(\text{Li}_{2-w}\text{A}_{1-v}\text{Q}_{w+v}\text{O}_{3-e}) * (1-x)(\text{Li}_y\text{Mn}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{4-d})$

[0185] 其中:

[0186] x 是约 0.005 至约 0.1;

[0187] A 包括 Mn 或 Ti 中的一种或多种;

[0188] Q 包括 Al、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Mg、Nb、Ni、Ti、V、Zn、Zr 或 Y 中的一种或多种;

[0189] e 是 0 至约 0.3;

[0190] v 是 0 至约 0.5。

[0191] w 是 0 至约 0.6;

[0192] M包括Al、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Li、Mg、Mn、Nb、Ni、Si、Ti、V、Zn、Zr或Y中的一种或多种；

[0193] d是0至约0.5；

[0194] y是约0至约1；并且

[0195] z是约0.3至约1；并且

[0196] 其中该 $\text{Li}_y\text{Mn}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{4-d}$ 组分具有尖晶石结构并且该 $\text{Li}_{2-w}\text{Q}_{w+v}\text{A}_{1-v}\text{O}_{3-e}$ 组分具有层状结构。

[0197] 在另一个实施例中，在下式中

[0198]  $x(\text{Li}_{2-w}\text{A}_{1-v}\text{Q}_{w+v}\text{O}_{3-e}) \cdot (1-x)(\text{Li}_y\text{Mn}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_{4-d})$

[0199] x是约0至约0.1，并且其他变量的所有范围如上文所述。

[0200] 在另一个实施例中，本文披露的锂离子电池组中的阴极包含

[0201]  $\text{Li}_a\text{A}_{1-x}\text{R}_x\text{DO}_{4-f}\text{Z}_f$ ，

[0202] 其中：

[0203] A是Fe、Mn、Ni、Co、V、或它们的组合；

[0204] R是Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、Zr、Ti、稀土元素、或它们的组合；

[0205] D是P、S、Si、或它们的组合；

[0206] Z是F、Cl、S、或它们的组合；

[0207]  $0.8 \leq a \leq 2.2$ ；

[0208]  $0 \leq x \leq 0.3$ ；并且

[0209]  $0 \leq f \leq 0.1$ 。

[0210] 在另一个实施例中，本文披露的电化学电池或锂离子电池组中的阴极包含阴极活性材料，该阴极活性材料被充电至对比参比电极大于或等于约4.1V、或大于或等于4.35V、或大于4.5V、或大于或等于4.6V的电势。其他实例是被充电到高于4.5V的上限充电电势的层状-层状大容量氧释放阴极，如在美国专利号7,468,223中描述的那些。

[0211] 在一些实施例中，该阴极包含展示出在对比Li/Li<sup>+</sup>参比电极大于4.6V的电势范围内的大于30mAh/g容量的阴极活性材料，或者被充电至对比Li/Li<sup>+</sup>参比电极大于或等于4.35V的电势的阴极活性材料。

[0212] 适用于本文的阴极活性材料可以使用诸如由Liu等人描述的氢氧化物前体方法(J.Phys.Chem.C 13:15073-15079,2009) [《物理化学期刊C》，第13卷，第15073-15079页，2009年]的方法制备。在该方法中，通过添加KOH，氢氧化物前体从包含所需量的乙酸锰、乙酸镍和一种或多种其他所希望金属的乙酸盐的溶液中沉淀。将所得的沉淀物烘干，然后用所需量的LiOH·H<sub>2</sub>O在约800℃至约1000℃下在氧气中烧制3至24小时。可替代地，该阴极活性材料可以使用如在美国专利号5,738,957 (Amine) 中描述的固相反应方法或溶胶-凝胶方法制备。

[0213] 适用于本文的阴极(阴极活性材料包含在其中)可以通过以下方法制备：诸如使有效量的阴极活性材料(例如约70wt%至约97wt%)、聚合物粘合剂(诸如聚偏二氟乙烯)以及导电碳在合适的溶剂诸如N-甲基吡咯烷酮中混合以产生糊剂，然后将其涂布到集流体诸如铝箔上，并且干燥以形成该阴极。

[0214] 如本文所披露的电化学电池或锂离子电池组进一步包括阳极，该阳极包含能够储

存并释放锂离子的阳极活性材料。合适的阳极活性材料的实例包括例如锂合金,诸如锂-铝合金、锂-铅合金、锂-硅合金、和锂-锡合金;碳材料,诸如石墨和中间相炭微球(MCMB);含磷材料,诸如黑磷、 $\text{MnP}_4$ 和 $\text{CoP}_3$ ;金属氧化物,诸如 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 和 $\text{TiO}_2$ ;含有铈或锡的纳米复合材料,例如含有铈、铝、钛或钼的氧化物,和碳的纳米复合材料,诸如由Yoon等人(Chem.Mater.21,3898-3904,2009)[《化学材料》,第21卷,第3898-3904页,2009年]描述的那些;以及钛酸锂,诸如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 。在一个实施例中,阳极活性材料是钛酸锂或石墨。在另一个实施例中,该阳极是石墨。

[0215] 阳极可通过类似于上文针对阴极所述的方法制得,其中例如,将粘合剂诸如基于氟乙烯的共聚物溶解或分散在有机溶剂或水中,然后将其与活性导电材料混合以获得糊剂。将该糊剂涂布到将被用作集流体的金属箔,优选铝箔或铜箔上。优选地用加热干燥该糊剂,使得该活性物质结合至该集流体上。合适的阳极活性材料和阳极可从诸如日立公司(Hitachi)、新泽西州萨默塞特的NEI公司(NEI Inc. (Somerset, NJ))、以及加利福尼亚州海沃德的法拉赛斯能源公司(Farasis Energy Inc. (Hayward, CA))的公司商购获得。

[0216] 如本文所披露的电化学电池可用于多种应用。例如,该电化学电池可用于网格存储或用作各种电动或电助动设备(“电子设备”)诸如计算机、照相机、收音机、动力工具、电信设备、或运输设备(包括摩托车、汽车、卡车、公共汽车或飞机)中的电源。本披露还涉及包括所披露的电化学电池的电子设备、运输设备或电信设备。

[0217] 在另一个实施例中,提供了一种形成电解质组合物的方法。该方法包括合并a)氟化溶剂;b)由式 $\text{LiPF}_{(6-2q)}(\text{Ox})_q$ 表示的草酸盐,其中Ox是草酸根部分,并且q是1、2或3;以及c)任选地,至少一种电解质盐;如本文所定义,以形成电解质组合物。这些组分可以按任何合适的顺序合并。该合并步骤可以通过按顺序或同时添加该电解质组合物的各组分来完成。在一些实施例中,将组分a)和b)合并以制备第一溶液。在形成该第一溶液之后,如果需要,将一定量的电解质盐加入该第一溶液中以便制备具有所希望浓度的电解质盐的电解质组合物。可替代地,将组分a)和c)合并以制备第一溶液,并且在形成该第一溶液之后添加一定量的草酸盐以制备该电解质组合物。典型地,在这些组分的添加期间和/或之后搅拌该电解质组合物,以便形成均匀的混合物。

[0218] 在另一个实施例中,披露了一种改善锂离子电池组的循环性能的方法,该方法包括将如式 $\text{LiPF}_{(6-2q)}(\text{Ox})_q$ 所述的草酸盐掺入如本文所述的电解质组合物中的步骤,其中Ox是草酸根部分并且q是1、2或3。

[0219] 实例

[0220] 本文所披露的概念将在以下实例中进一步描述,这些实例不限制权利要求中描述的本发明的范围。

[0221] 所用缩写的含义如下:“°C”意指摄氏度;“g”意指克,“mg”意指毫克,“μg”意指微克,“L”意指升,“mL”意指毫升,“μL”意指微升,“mol”意指摩尔,“mmol”意指毫摩尔,“M”意指摩尔浓度,“wt%”意指重量百分比,“mm”意指毫米,“μm”意指微米,“ppm”意指份每一百万份,“h”意指小时,“min”意指分钟,“psig”意指磅/平方英寸表压,“kPa”意指千帕,“A”意指安培,“mA”意指毫安,“mAh/g”意指毫安小时/克,“V”意指伏特,“xC”是指作为x与以A计的电流的乘积的恒定电流(其在数字上等于以Ah表示的电池组的标称容量),“rpm”意指每分钟转数,“NMR”意指核磁共振光谱法,“GC/MS”意指气相色谱法/质谱法,“Ex”意指实例并且

“Comp.Ex”意指对比实例。

[0222] 材料和方法

[0223] 2,2-二氟乙基乙酸酯 (DFEA) 的代表性制备

[0224] 实例和对比实例中使用的2,2-二氟乙基乙酸酯通过使乙酸钾与 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 反应来制备。下文是用于制备的典型过程。

[0225] 将乙酸钾(威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇公司,99%) 在 $100^\circ\text{C}$ 和 $0.5-1\text{mmHg}$  ( $66.7-133\text{Pa}$ ) 的真空下干燥4至5h。如通过卡尔-费歇尔滴定法所测定,干燥的材料具有小于 $5\text{ppm}$ 的水含量。在干燥箱中,将 $212\text{g}$  ( $2.16\text{mol}$ ,  $8\text{mol}\%$  过量) 的该干燥的乙酸钾置于含有重磁力搅拌棒的 $1.0\text{-L}$  3颈圆底烧瓶中。将烧瓶从干燥箱中取出,转移到通风橱中,并配备上热电偶套管、干冰冷凝器和另外的漏斗。

[0226] 将环丁砜( $500\text{mL}$ , 奥德里奇公司,99%,  $600\text{ppm}$  的水,如通过卡尔-费歇尔滴定法所测定) 熔融并在氮气流下作为液体添加至3颈圆底烧瓶中。开始搅拌并且使反应介质的温度达到约 $100^\circ\text{C}$ 。将 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{Br}$  ( $290\text{g}$ ,  $2\text{mol}$ , 杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Co.), 99%) 置于加料漏斗中,并且缓慢添加至该反应介质中。该添加是温和放热的,并且在添加开始后的 $15-20\text{min}$ 内该反应介质的温度升至 $120^\circ\text{C}-130^\circ\text{C}$ 。将 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 的添加保持在将内部温度维持在 $125^\circ\text{C}-135^\circ\text{C}$ 的速率下。添加耗时约 $2-3\text{h}$ 。将该反应介质在 $120^\circ\text{C}-130^\circ\text{C}$ 下再搅拌 $6\text{h}$ (典型地,此时溴化物的转化率是约 $90\%-95\%$ )。随后,将反应介质冷却至室温并搅拌过夜。第二天早上,恢复加热再持续 $8\text{h}$ 。

[0227] 此时,起始溴化物不能通过NMR检出,并且粗反应介质含有 $0.2\%-0.5\%$ 的1,1-二氟乙醇。该反应烧瓶上的干冰冷凝器被具有Teflon® 阀的软管适配器替换,并且将该烧瓶通过冷阱( $-78^\circ\text{C}$ , 干冰/丙酮) 连接到机械真空泵上。将该反应产物转移到在 $1-2\text{mmHg}$  ( $133$ 至 $266\text{Pa}$ ) 的真空下在 $40^\circ\text{C}-50^\circ\text{C}$ 的冷阱内。该转移耗时约 $4-5\text{h}$ 并且产生 $220-240\text{g}$ 的约 $98\%-98.5\%$ 纯度的粗 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ , 该物质被少量的 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{Br}$  (约 $0.1\%-0.2\%$ )、 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  ( $0.2\%-0.8\%$ )、环丁砜(约 $0.3\%-0.5\%$ ) 和水( $600-800\text{ppm}$ ) 污染。使用在大气压下的旋带蒸馏进行该粗产物的进一步纯化。收集具有在 $106.5^\circ\text{C}-106.7^\circ\text{C}$ 之间的沸点的馏分,并且使用GC/MS(毛细管柱HP5MS, 苯基-甲基硅氧烷, Agilent19091S-433,  $30\text{m}$ ,  $250\mu\text{m}$ ,  $0.25\mu\text{m}$ ; 载气-He, 流速 $1\text{mL}/\text{min}$ ; 温度程序: $40^\circ\text{C}$ ,  $4\text{min}$ , 温度斜率 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $230^\circ\text{C}$ ,  $20\text{min}$ ) 监测杂质分布。典型地, $240\text{g}$ 粗产物的蒸馏给出约 $120\text{g}$ 的 $99.89\%$ 纯度的 $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$  ( $250-300\text{ppm}$ 的 $\text{H}_2\text{O}$ ) 以及 $80\text{g}$ 的 $99.91\%$ 纯度的材料(含有约 $280\text{ppm}$ 的水)。通过用 $3\text{A}$ 分子筛处理而从蒸馏产物中移除水,直到水不能被卡尔-费歇尔滴定法检出(即, $<1\text{ppm}$ )。

[0228] 三草酸磷酸锂 (LiTOP) 的制备

[0229] 实例中使用的LiTOP根据以下方法制备。将无水草酸( $25.0\text{g}$ ;  $0.278\text{mol}$ ;  $\text{mw}=90.03$ ; Aldrich 194131) 在真空( $0.3$ 托) 和 $110^\circ\text{C}$ 下在 $250\text{-mL}$  RB中搅拌 $25\text{min}$ 。从烧瓶的侧面刮下升华的草酸,并在氮气下在磁力搅拌( $500\text{rpm}$ )下将无水乙醚( $40\text{mL}$ ) 添加到干燥的草酸中。将五氯化磷( $17.0\text{g}$ ;  $0.082\text{mol}$ ;  $\text{mw}=208.34$ ; Aldrich 157775) 以约 $4\text{-g}$ 的多个部分历经 $1$ 小时进行添加。当添加完所有的 $\text{PCl}_5$ 后,使用另外 $5\text{mL}$ 醚来冲掉烧瓶壁上的 $\text{PCl}_5$ 。将反应混合物(澄清溶液) 在 $45^\circ\text{C}$ 水浴中在回流下搅拌 $1$ 小时,并且然后使之冷却并在环境温度下搅拌过夜。将不透明的白色悬浮液在氮气流下在 $60^\circ\text{C}$ 水浴中搅拌以除去醚,留下淡黄色固体饼状物。将烧瓶转移到手套箱中(所有随后的操作都在手套箱中完成),并将固体破碎且

在高真空下保持2小时以除去醚。将固体与50mL乙醚一起搅拌并对浆液进行吸滤。将固体用100mL醚分3份洗涤,并在室温和高真空下干燥2小时,得到28.9g (79%) 三草酸磷酸二醚合物。

[0230] 将上面获得的24.4g (55mmol) 二醚合物和55mL醚的浆液在室温下在250-mL圆底烧瓶中进行磁力搅拌,同时将0.8g氢化锂 (100mmol; mw=7.95; Aldrich 201049) 以约0.1-g的多个部分(发泡)历经30min添加。然后添加另外10mL醚,并将烧瓶塞住,从手套箱中取出,配备上冷凝器且在60°C油浴中在氮气下回流搅拌5小时;2小时后,添加另外15mL醚以使悬浮液变稀。将烧瓶冷却并返回到手套箱中,并将混合物在室温下旋转蒸发至干。将白色粉状固体与50mL无水碳酸二乙酯(DEC; Aldrich 517135)在室温下一起搅拌;上清液的<sup>1</sup>H NMR显示约16ppm处不存在酸性质子。通过中等玻璃料对悬浮液进行吸滤,留下约1g灰色固体(含有LiH)。将澄清的棕褐色滤液在高真空下进行磁力搅拌,同时在设定为100(表面温度约80°C)的加热板上加热30min,在此期间溶液变粘稠但保持可搅拌。在真空下继续再搅拌30min后停止加热,在此期间,混合物形成坚硬的白色半固体物质,其具有约为干墙填泥料的稠度。通过中等玻璃料对该材料进行吸滤以除去约5mL的DEC,并将湿滤饼分散在20mL甲基叔丁基醚(MTBE; Aldrich 443808)中且吸滤湿气。将产物置于手套箱内的漏斗(无抽吸)中历经周末,在此期间产物变干。将其再次悬浮于另外20mL MTBE中并且吸滤干燥,得到7.9g细白色粉末。将该粉末与20mL电解质级碳酸甲乙酯一起搅拌并通过粗玻璃料进行重力过滤以除去1.6g白色固体;在高真空下搅拌澄清的滤液,得到5.0g LiTOP。

#### [0231] 双(草酸)硼酸锂(LiBOB)纯化

[0232] 在氮气吹扫的干燥箱中,使用以下过程纯化双(草酸)硼酸锂(LiBOB,西格玛奥德里奇公司,757136-25G)。将25克LiBOB添加到配备有特氟隆涂布的搅拌棒的500mL锥形烧瓶中。向其中添加125mL无水乙腈(西格玛奥德里奇公司,Fluka,分子筛)。使用油浴将该烧瓶在45°C下加热10分钟。使用真空,将该混合物通过细孔玻璃料(化学玻璃公司(Chemglass), F,60mL)过滤到500mL过滤烧瓶中。使该溶液冷却至室温,形成澄清溶液,并添加125mL冷甲苯(约-25°C)。观察到立即沉淀并使该混合物静置20分钟以使得形成另外的固体。将该溶液通过细孔玻璃料(化学玻璃公司, F,60mL)过滤到500mL圆底烧瓶中。将滤饼用冷无水甲苯(2×20mL)洗涤并使用玻璃漏斗转移至圆柱形长颈烧瓶中。将该烧瓶盖紧,从手套箱中取出,并附接到Kugelrohr上,其随后被附接到高真空。将该烧瓶在高真空(60-100毫托)下在室温下干燥过夜,然后在140°C下在高真空(60-80毫托)下再干燥三天。此时,将该烧瓶加盖并返回到该干燥箱中用于所有进一步处理。

#### [0233] 1,3-丙烷磺内酯(PS)的纯化

[0234] 通过以下过程进一步纯化1,3-丙烷磺内酯(威斯康辛州密尔沃基的奥德里奇公司)。将5g 1,3-丙烷磺内酯装入干燥的玻璃升华器中。将压力降至约1.8托(0.24kPa)。将干冰添加至指形冷冻器中。将升华器在75°C油浴中加热约3小时。将该升华器转移到氮气干燥箱中并拆开以收获产物。

#### [0235] 2,2-二氟乙基甲基碳酸酯(DFEMC)的合成

[0236] 用于实例的2,2-二氟乙基甲基碳酸酯如下制备。将404mL 2,2-二氟乙醇(DFE; 525g; 6.40mol; mw=82.05; D=1.30; bp=95°C; Synquest 2101-3-02)和11.6g 4-(二甲基氨基)吡啶(DMAP; 94.9mmol; 1.5mol%; mw=122.17; Aldrich 107700)在4644mL二氯甲烷

(DCM)中的溶液通过循环冷冻器冷却,同时将该溶液在带有底部排泄阀、冷凝器、顶置式搅拌器和滴液漏斗的20-L带夹套的烧瓶中在氮气下搅拌。一次性添加NaOH水溶液(441mL; 50wt%NaOH;8.3mol;30%过量;0.75g NaOH/mL;18.8M;D=1.52;Aldrich 415413),搅拌混合物并冷却至1°C。将该混合物快速搅拌,同时以5-10mL/min添加584mL冷的氯甲酸甲酯(MCF,712g;7.54mol;18%过量;mw=94.50;D=1.22;bp=70°C,Aldrich M35304)。将该冷冻器设置在-20°C以将反应温度维持在2°C-3°C。在添加了约一半MCF后,水相中的盐结晶,并且在不存在NaOH水溶液下,该反应基本上停止。添加水(300mL)以使盐液化并且反应再次继续进行。当添加完所有MCF后(总共1.5小时的添加时间),对DCM取样并通过气相色谱法分析(30-m DB-5;30°C/5min,然后10°C/min;He:13.8cc/min):0.97min(0.006%,DFE);1.10min(61.019%,DCM);1.92min(0.408%,碳酸二甲酯,DMC);4.38min(38.464%,2,2-二氟乙基甲基碳酸酯,DFEMC)。DFEMC:DFE=6410;DFEMC:DMC=94。经由底阀抽取二氯甲烷产物溶液,并用水洗净该烧瓶;然后将该二氯甲烷溶液返回到该烧瓶中,并按顺序用2×750mL的5%盐酸接着是1.5L饱和碳酸氢钠溶液搅拌,最后用硫酸镁干燥。

[0237] 在约40°C/500托(66.6kPa)下从5-L烧瓶中通过顶部带有简单蒸馏头的12"空柱蒸馏出二氯甲烷。然后在100°/250托下蒸馏残余的釜材料,得到866g粗2,2-二氟乙基甲基碳酸酯;GC:DFE 0.011%;DCM 4.733%;DMC 0.646%;DFEMC 94.568%;双(2,2-二氟乙基)碳酸酯(BDFEC)0.043%。2,2-二氟乙基甲基碳酸酯的收率为91%。通过装填有0.16英寸SS316丝网鞍的18"玻璃柱在285托下从95°C-113°C浴中再蒸馏粗DFEMC。在约90°C/285托下从105°C-113°C浴中蒸馏馏分7-10。下表中示出馏出物馏分的GC-FID分析。釜(25g)主要是BDFEC。

[0238] 表. 馏出物馏分的分析

馏分	DFE%	DMC%	DFEMC%	BDFEC%	产量,g
7	0.0089	0.8403	99.0496	0.0500	501
8	0.0019	0.0023	99.9283	0.0522	128
9	0.0094	0.0300	99.3358	0.5787	61
10	0.0110	-	99.0150	0.9240	11

[0240] 将馏分7-9合并,且在部分真空(70托)下从100°C油浴中通过装填有0.16英寸SS316丝网鞍(Ace Glass 6624-04)的20-cm×2.2cm柱蒸馏成四种馏分:#1(23g)、#2(20g)、#3(16g)和#4(13g),以除去DFE。通过GC分析馏出物的DFE含量:#1(0.100%)、#2(0.059%)、#3(0.035%)和#4(0.026%);显然,在整个蒸馏过程中DFE减少。通过GC-FID分析釜材料(602g):DFE0.0016%;DMC 0.1806%;DFEMC 99.6868%;BDFEC 0.1132%。DMC、DFEMC和BDFEC合并在一起占产物的99.9808%;存在16ppm DFE。通过卡尔-费歇尔滴定法测定,该产物含有18ppm的水。

[0241] 实例1-9

[0242] 如下制备阴极电极。

[0243] 在铝箔集流体上制备底漆-利用聚酰亚胺/碳复合材料

[0244] 以下是用于制备在这些实例中使用的铝箔集流体上的底漆的典型过程。为了制备聚酰胺酸,首先制备预聚物。使用化学计量比为0.98:1的PMDA/ODA制备20.6wt%的均苯四甲酸二酐//4,4'-二氨基二苯醚预聚物(PMDA:ODA预聚物)。这通过在室温下轻柔搅拌,经过大约45分钟将ODA溶解在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中进行制备。将PMDA粉末缓慢加入到(以小

量等分试样)混合物以控制溶液中的任何温度上升;在大约两小时内进行PMDA的添加。在受控制的温度条件下添加并且搅拌所得的溶液。聚酰胺酸的最终浓度是20.6wt%并且酸酐与胺组分的摩尔比为约0.98:1。

[0245] 在单独的容器中,通过将1.00g的PMDA (Aldrich 412287,宾夕法尼亚州艾伦镇(Allentown,PA))和15.67g的NMP (N-甲基吡咯烷酮)合并来制备6wt%的均苯四甲酸二酐(PMDA)溶液。将4.0克PMDA溶液缓慢加入到预聚物,并且粘度增加到大约90,000泊(如通过布氏粘度计6号转子测得)。这产生成品预聚物溶液,其中计算出的最终PMDA:ODA比率为1.01:1。

[0246] 然后将5.196克成品预聚物用15.09克NMP稀释以产生5wt%溶液。在小瓶中,将16.2342克经稀释的成品预聚物溶液添加至0.1838克TimCal Super C-65炭黑中。这用9.561克NMP进一步稀释以达到3.4wt%的最终固含量,具有2.72的预聚物:碳比率。Paasche VL#3Airbrush喷雾器(伊利诺伊州芝加哥的帕舍喷枪公司(Paasche Airbrush Company, Chicago,IL))用于将该材料喷雾到铝箔(25 $\mu$ m厚,1145-0,俄亥俄州布鲁克林高地的奥福尔公司(Alfoils,Brooklyn Heights,OH))上。在喷雾之前称量该箔以确定达到0.06mg/cm<sup>2</sup>的所希望密度所需的涂层。随后将箔在玻璃板上弄平,并且用喷枪手动喷涂直至涂布上。然后将该箔在加热板上在125 $^{\circ}$ C下干燥,并测量以确保达到所希望的密度。发现该箔涂布有0.06mg/cm<sup>2</sup>的聚酰胺酸。一旦该箔被干燥并且处于所希望的涂布水平,就将该箔在400 $^{\circ}$ C下遵循具有下列温度分布的酰亚胺化过程酰亚胺化:

[0247] 40 $^{\circ}$ C至125 $^{\circ}$ C(以4 $^{\circ}$ C/min升温);

[0248] 125 $^{\circ}$ C至125 $^{\circ}$ C(浸泡30min);

[0249] 125 $^{\circ}$ C至250 $^{\circ}$ C(以4 $^{\circ}$ C/min升温);

[0250] 250 $^{\circ}$ C至250 $^{\circ}$ C(浸泡30min);

[0251] 250 $^{\circ}$ C至400 $^{\circ}$ C(以5 $^{\circ}$ C/min升温);

[0252] 400 $^{\circ}$ C至400 $^{\circ}$ C(浸泡20min)。

[0253] 将阴极电活性层涂布到涂底漆的铝箔上

[0254] 糊剂的制备

[0255] 以下是用于制备实例1-9中所用的阴极的典型过程。所用的粘合剂是Solef<sup>®</sup> 5130(德克萨斯州休斯顿的苏威公司(Solvay,Houston,TX))粘合剂,将该粘合剂稀释至NMP(N-甲基吡咯烷酮,密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich,St.Louis,MO))中的5.5%溶液。使用以下材料制备电极糊剂:6.0410g Farasis 1,1,1NMC(NiCoMn,加利福尼亚州海沃德的法拉赛斯能源公司)阴极活性粉末;0.3332g炭黑(未压缩的Denka,日本电气化学公司(DENKA Corp.,Japan));6.1100g PVDF(聚偏二氟乙烯)溶液;以及2.1501g(部分1)+0.3900g NMP(部分2)(西格玛奥德里奇公司)。如以下描述的,将这些材料以90:5:5阴极活性粉末:PVDF:炭黑的比率合并。最终的糊剂含有44.7wt%的固体。

[0256] 首先将炭黑、第一部分的NMP和PVDF溶液在塑料THINKY容器中合并,并以2000rpm离心混合(ARE-310,加利福尼亚州拉古纳山的新基美国公司(Thinky USA,Inc.,Laguna Hills,CA))2分钟。添加阴极活性粉末和第二部分的NMP并且将该糊剂以2000rpm再一次离心混合2分钟。然后将糊剂浸入声波变幅杆中3秒钟。

[0257] 用聚酰亚胺/碳底漆预处理该铝箔(25 $\mu$ m厚,1145-0,俄亥俄州布鲁克林高地的奥

福尔公司)。

#### [0258] 涂布和压延阴极电极

[0259] 使用具有5密耳浇口高度加上1/2密耳 **Kapton®** 胶带的刮刀手动地将该糊剂浇铸到该涂底漆的铝箔上。将这些电极在真空烘箱中在90°C下干燥60min。将所得的51-mm宽的阴极置于125mm厚的黄铜片材之间并使用100mm直径钢辊在125°C下通过压延机三次(每次通过时压力增加,压力分别为18psi、24psi和30psi)。将压延机设置为辊隙力(磅) = 37.8 × 调节器压力(psi)。阴极活性材料的负载量是大约6.02-7.02mg/cm<sup>2</sup>。

[0260] 下文是用于制备这些实例中所用的阳极的典型过程。由以下材料制备阳极糊剂: 5.00g 石墨 (**CPreme®**G5, 德克萨斯州休斯顿的康菲公司 (Conoco-Philips, Huston, TX)); 0.2743g 炭黑 (Super C65, 俄亥俄州韦斯特莱克的特密高公司 (Timcal, Westlake, OH)); 3.06g PVDF (13%溶于NMP, KFL#9130, 吴羽美国公司 (Kureha America Corp.)); 11.00g 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP); 和0.0097g 草酸。如以下描述的, 将这些材料以88:0.17:7:4.83 石墨:草酸:PVDF:炭黑的比率合并。最终的糊剂含有29.4%的固体。

[0261] 将草酸、炭黑、NMP和PVDF溶液在塑料小瓶中合并。使用行星式离心混合机, 在2000rpm下混合材料60秒。重复该混合第二次。然后添加石墨。将所得的糊剂离心混合两次。将小瓶安放在冰浴中, 并使用转子-定子匀化两次, 每次在6500rpm下持续15min, 然后再匀化两次, 每次在9500rpm下持续15min。将定子轴进入该小瓶的点用铝箔包裹以使进入该小瓶的水蒸气最小化。在四个匀化期间的每一个之间, 将该匀化器移动到该糊剂小瓶中的另一个位置。然后将该糊剂离心混合三次。

[0262] 使用自动涂布器利用具有230μm浇口高度的刮刀将该糊剂浇铸到铜箔 (CF-LBX-10, 日本京都的福田公司 (Fukuda, Kyoto, Japan)) 上。将这些电极在机械对流烘箱中在95°C下干燥30min。将所得的51-mm宽的阳极置于125μm厚的黄铜片材之间并使用100mm直径钢辊在环境温度下通过压延机三次(每次通过时辊隙力增加, 在260kg下开始, 最终在770kg下通过)。

#### [0263] 纽扣电池

[0264] 将14.3mm直径的圆形阳极和12.7mm直径的阴极从以上描述的电极片材中冲压出, 置于手套箱 (加利福尼亚州霍桑的真空气氛公司 (Atmospheres, Hawthorne, CA), 具有HE-493净化器) 的前室中的加热器中, 进一步在真空下在90°C干燥过夜, 然后使之进入氩气填充的手套箱内。使用实例1-9的电解质组合物制备非水电解质锂离子CR2032纽扣电池以用于电化学评价。纽扣电池零件 (壳、垫片、波形弹簧、垫圈和盖) 和纽扣电池卷边器从日本大阪的Hohsen公司 (Hohsen Corp (Osaka, Japan)) 获得。隔膜是 **Celgard®** 单层PP电池组隔膜2500 (**Celgard®**, 北卡罗来纳州夏洛特 (Charlotte NC))。

#### [0265] 电解质制备

[0266] 对于实例1、2和3, 通过在氮气吹扫的干燥箱中将70wt%的2,2-二氟乙基乙酸酯 (DFEA) 和30wt%的碳酸亚乙酯 (EC, 俄亥俄州独立城的巴斯夫公司 (BASF, Independence, OH)) 合并来制备电解质组合物。添加分子筛 (3A) 并且将混合物干燥至低于1ppm的水。在用0.25微米PTFE注射器式过滤器过滤之后, 添加足量的LiPF<sub>6</sub> (六氟磷酸锂, 俄亥俄州独立城的巴斯夫公司) 以制备LiPF<sub>6</sub>中的1M配方。将5.8817g该混合物与0.1203g LiTOP合并以制备

最终的电解质组合物。

[0267] 对于实例4和5,通过在氮气吹扫的干燥箱中将70wt%的2,2-二氟乙基乙酸酯和30wt%的碳酸亚乙酯(EC,俄亥俄州独立城的巴斯夫公司)合并来制备电解质组合物。添加分子筛(3A)并且将混合物干燥至低于1ppm的水。在用0.25微米PTFE注射器式过滤器过滤之后,添加LiPF<sub>6</sub>(六氟磷酸锂,俄亥俄州独立城的巴斯夫公司)。将3.8421g该混合物与0.0810g LiBOB和0.0807g LiTOP合并以制备最终的电解质组合物。

[0268] 对于实例6和7,通过将4.4620克氟代碳酸亚乙酯(FEC,俄亥俄州独立城的巴斯夫公司)和13.3888g 2,2-二氟乙基乙酸酯合并来制备电解质组合物。在3A分子筛上干燥混合物直至通过卡尔-费歇尔滴定法测定水含量低于2ppm。将该混合物用0.2微米PTFE注射器式过滤器进行过滤。将2.1135克LiPF<sub>6</sub>(俄亥俄州独立城的巴斯夫公司)加入到该溶液中。然后将1.9620g该溶液与0.0418g LiTOP合并以制备最终的电解质组合物。

[0269] 对于实例8和9,通过将4.7560g氟代碳酸亚乙酯(FEC,俄亥俄州独立城的巴斯夫公司)、7.1269g 2,2-二氟乙基甲基碳酸酯(DFEMC)和7.1220g 2,2-二氟乙基乙酸酯(DFEA)合并来制备电解质组合物。在3A分子筛上干燥混合物直至水含量低于1ppm。将该混合物用0.2微米PTFE注射器式过滤器进行过滤。将5.0g该混合物与0.1168g LiTOP和0.1168g 1,3-丙烷磺内酯(PS)合并。然后添加0.5995g LiPF<sub>6</sub>(俄亥俄州独立城的巴斯夫公司)以制备最终的电解质组合物。

[0270] 在25°C下的钮扣电池评价

[0271] 对于实例1、2和3,阴极电极上的阴极活性负载量为6.02-7.02mg/cm<sup>2</sup>;阳极电极上的阳极活性负载量为4.06-4.39mg/cm<sup>2</sup>。

[0272] 对于实例4和5,阴极活性负载量为6.02-6.17mg/cm<sup>2</sup>;阳极活性负载量为4.06-4.17mg/cm<sup>2</sup>。

[0273] 对于实例6和7,阴极活性负载量为5.95-6.73mg/cm<sup>2</sup>;阳极活性负载量为4.06-4.28mg/cm<sup>2</sup>。

[0274] 对于实例8和9,阴极活性负载量为6.02-6.17mg/cm<sup>2</sup>;阳极活性负载量为4.06-4.17mg/cm<sup>2</sup>。

[0275] 使用商业电池测试仪(4000系列,俄克拉荷马州塔尔萨的Maccor公司(Maccor, Tulsa, OK)),在环境温度下利用在3.0V-4.6V的电压限值之间的恒定电流充电和放电在17.5mA/克阴极活性材料的电流(其大约为0.1C速率)下循环钮扣电池两次以用于化成。在此过程之后,将这些钮扣电池转移到45°C室中,并使用在3.0V-4.6V的电压限值之间的恒定电流充电和放电在87.5mA/克阴极活性材料的电流(其大约为C/2速率)下循环。在每个充电步骤期间,随后将电压保持在4.6V下,直到电流逐渐减小至C/20(大约8.75mA/克活性阴极材料)。

[0276] 结果呈现于表1中。术语“循环寿命80%”是将放电容量降低至在前30个循环中获得的最大放电容量的80%所需循环的数目。这些实例的最小的第一循环放电容量为170mAh/g。

[0277] 表1. 得自钮扣电池循环数据的容量保持率;

[0278] 使用4.6V下的NMC 111:石墨电池在25°C下进行评价

实例编号	电解质组合物			循环寿命 80%
	溶剂和添加剂	摩尔比 O <sub>x</sub> /P	摩尔比 O <sub>x</sub> /B	
1	DFEA/EC (70/30) + 2 wt% LiTOP	0.25	-	172
2	DFEA/EC (70/30) + 2 wt% LiTOP	0.25	-	164
3	DFEA/EC (70/30) + 2 wt% LiTOP	0.25	-	191
4	DFEA/EC (70/30) + 2 wt% LiBOB + 2 wt% LiTOP	0.51	3.93	172
[0279] 5	DFEA/EC (70/30) + 2 wt% LiBOB + 2 wt% LiTOP	0.51	3.93	172
6	DFEA/FEC (70/25) + 2 wt% LiTOP	0.25	-	425
7	DFEA/FEC (70/25) + 2 wt% LiTOP	0.25	-	236
8	DFEA/DFEMC/FEC (37.5/37.5/25) + 2 wt% LiTOP + 2 wt% PS	0.26	-	330
9	DFEA/DFEMC/FEC (37.5/37.5/25) + 2 wt% LiTOP + 2 wt% PS	0.26	-	217

[0280] 注释:

[0281] 1) 所有电解质组合物均包含基于溶剂重量计的1M的LiPF<sub>6</sub>

[0282] 2) 溶剂比率在括号中以wt/wt比率给出

[0283] 实例10-14

[0284] 对比实例A-H和J

[0285] 使用NMC 532粉末的代表性阴极制备

[0286] 以下是用于制备实例10-14的阴极的典型过程。将粘合剂制备成聚偏二氟乙烯(Solef™5130(德克萨斯州休斯顿的苏威公司))在N-甲基吡咯烷酮(西格玛奥德里奇公司)中的5%溶液。使用以下材料制备电极糊剂:9.36g LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>阴极活性粉末;0.52g 炭黑(Super C65(特密高公司));10.4g PVDF(聚偏二氟乙烯)溶液和3.0g NMP(西格玛奥德里奇公司)。如以下描述的,将这些材料以90:5:5的阴极活性粉末:PVDF:炭黑比率合并。

[0287] 将炭黑、另一部分的NMP和PVdF溶液在小瓶中合并,并且以2000rpm离心混合(ARE-310,加利福尼亚州拉古纳山的新基美国公司)两次,每次60秒。添加阴极活性粉末,并且将该糊剂离心混合两次(在2000rpm下2×1min)。将匀化器的转子-定子轴(型号PT 10-35GT,7.5mm直径定子,纽约州波希米亚的Kinematicia公司(Kinematicia,Bohemia,NY))插入小瓶中,并将所得的糊剂各自以9500rpm匀化5min。然后通过以2000rpm离心混合1min使糊剂脱气。使用自动涂布器(AFA-II,加利福尼亚州里士满的MTI公司(MTI Corp.,Richmond,CA))利用具有0.290mm浇口高度的刮刀将该糊剂浇铸到铝箔(25μm厚,1145-0,俄亥俄州布鲁克林高地的奥福尔公司)上。将电极在机械对流烘箱(型号FDL-115,纽约州大河的冰得公司(Binder Inc.,Great River,NY))中以一定的温度斜率和温度保持进行干燥,其中经15min从80℃升至100℃,随后保持在100℃。将阴极置于0.5mm厚的不锈钢片材之间,并在125℃下通过使用100mm直径钢辊的压延机三次(每次通过时辊隙力增加,从9psig(62kPa)开始,以30psig(207kPa)结束而最终通过)。阴极活性材料的负载量为14.8mg/cm<sup>2</sup>。

[0288] 代表性阳极制备

[0289] 下文是用于制备这些实例中所用的阳极的典型过程。由以下材料制备阳极糊剂:6.2062g石墨(CPreme®G5,德克萨斯州休斯顿的康菲公司);0.3406g炭黑(Super C65,俄亥俄州韦斯特莱克的特密高公司);3.7975g PVDF(13%溶于NMP,KFL#9130,吴羽美国公

司);13.0974g 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP);和0.0119g草酸。如以下描述的,将这些材料以88:0.17:7:4.83石墨:草酸:PVDF:炭黑的比率合并。最终的糊剂含有29.4%的固体。

[0290] 将草酸、炭黑、一半的NMP、和PVDF溶液在塑料小瓶中合并。使用行星式离心混合机,在2000rpm下混合材料60秒。重复该混合第二次。随后将石墨与剩余的NMP一起添加。将所得的糊剂离心混合两次。使用转子-定子,在10000rpm下将小瓶匀化5min,调整小瓶在整个混合过程中的位置。然后将小瓶在2000rpm下再混合60秒。

[0291] 使用自动涂布器利用具有290 $\mu$ m浇口高度的刮刀将该糊剂浇铸到铜箔(CF-LBX-10,日本京都的福田公司(Fukuda,Kyoto,Japan))上。将这些电极在机械对流烘箱中在95 $^{\circ}$ C下干燥30min。将所得的102-mm宽的阳极置于390 $\mu$ m厚的层合有Kapton片材的不锈钢片材之间,并通过使用保持在125 $^{\circ}$ C下的100mm直径钢辊的压延机四次(每次通过时辊隙力增加并且膜进入方向转变180 $^{\circ}$ ,在340kg下开始,最终在1130kg下通过)。

[0292] 阳极活性材料的负载量为约8.4mg/cm<sup>2</sup>。

#### [0293] 钮扣电池制造

[0294] 将14.3mm直径的圆形阳极和12.7mm直径的阴极从以上描述的电极片材中冲压出,置于手套箱(加利福尼亚州霍桑的真空气氛公司,具有HE-493净化器)的前室中的加热器中,进一步在真空下在90 $^{\circ}$ C干燥过夜,然后使之进入氩气填充的手套箱内。制备非水电解质锂离子CR2032钮扣电池以用于电化学评价。钮扣电池零件(壳、垫片、波形弹簧、垫圈和盖)和钮扣电池卷边器从日本大阪的Hohsen公司获得。隔膜是Celgard 2500(北卡罗来纳州夏洛特的卡尔格德/多孔国际公司(Celgard/Polypore International,Charlotte,NC))。

#### [0295] 电解质制备

[0296] 对于对比实例A、B和C,通过在氮气吹扫的干燥箱中将70重量%的2,2-二氟乙基乙酸酯和30重量%的碳酸亚乙酯(EC,俄亥俄州独立城的巴斯夫公司)合并来制备电解质组合物。添加分子筛(3A)并且将混合物干燥至低于1ppm的水。在用0.25微米PTFE注射器式过滤器过滤后,添加LiPF<sub>6</sub>(六氟磷酸锂,俄亥俄州独立城的巴斯夫公司)以制备浓度为1M的配制的电解质。

[0297] 对于实例10和11,通过在氮气吹扫的干燥箱中将70重量%的2,2-二氟乙基乙酸酯和30wt%的碳酸亚乙酯(EC,俄亥俄州独立城的巴斯夫公司)合并来制备电解质组合物。添加分子筛(3A)并且将混合物干燥至低于1ppm的水。在用0.25微米PTFE注射器式过滤器过滤后,添加足量的LiPF<sub>6</sub>(六氟磷酸锂,俄亥俄州独立城的巴斯夫公司)以制备LiPF<sub>6</sub>中的1M配方。将1.96g该混合物与0.04g LiTOP合并以制备最终的电解质组合物。

[0298] 对于实例12、13和14,通过在氮气吹扫的干燥箱中将70重量%的2,2-二氟乙基乙酸酯和30wt%的碳酸亚乙酯(EC,俄亥俄州独立城的巴斯夫公司)合并来制备电解质组合物。添加分子筛(3A)并且将混合物干燥至低于1ppm的水。在用0.25微米PTFE注射器式过滤器过滤后,添加足量的LiPF<sub>6</sub>(六氟磷酸锂,俄亥俄州独立城的巴斯夫公司)以制备浓度为1M的配制的电解质。将1.92g该混合物与0.04g LiTOP和0.04g双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂(LiTFSI,俄亥俄州独立城的巴斯夫公司)合并以制成最终的电解质组合物。双(三氟甲烷)磺酰胺锂也被称为双(三氟甲磺酰基)亚胺锂。

[0299] 对于对比实例D、E和F,通过将占电解质组合物的30重量%的碳酸亚乙酯(EC)和占电解质组合物的70重量%的碳酸甲乙酯(EMC)合并来制备电解质组合物。

[0300] 对于对比实例G、H和J,通过将30重量%的碳酸亚乙酯和70重量%的碳酸甲乙酯+2wt%的LiTOP合并来制备电解质组合物。

[0301] 在25°C下的钮扣电池化成

[0302] 钮扣电池首先以0.25C的速率充电36min,然后休止12小时。然后继续第一次充电至4.35V,恒定电压保持截止值为C/20,然后休止10min,再以0.5C放电降至3.0V。第二次循环包括10min的休止,然后以0.2C速率充电至4.35V,保持在4.35V以及0.05C的截止速率。随后休止10min,然后以0.2C速率放电至3.0V。使用商业电池测试仪(4000系列,俄克拉荷马州塔尔萨的Maccor公司)在环境温度下进行化成过程。

[0303] 在45°C下的钮扣电池评价:

[0304] 在化成过程之后,将这些电池置于45°C下的烘箱中并且通过如下方式循环:使用在3.0-4.35V的电压限值之间的恒定电流充电和放电,使用170mA/克阴极活性材料的电流(其大约为1C速率)下的19个循环,接着是34mA/g的电流(其大约为0.2C速率)下的1个循环的重复方案。这样重复120个循环。

[0305] 表2中呈现了对比实例A、B和C以及实例10-14在45°C下110个循环的放电容量保持率数据。

[0306] 表3呈现了对比实例D-H和J在45°C下120个循环的放电容量保持率数据。

[0307] 表2. 得自钮扣电池循环数据的容量保持率(110个循环);

[0308] 使用充电至4.35V的NMC 532:石墨电池在45°C下进行评价

实例编号	电解质组合物	摩尔比 Ox/P	110 个循环的容量保持率百分比 (%)	110 个循环的平均容量保持率百分比 (%)	110 个循环的库仑效率 (%)	110 个循环的平均库仑效率 (%)
[0309]	Comp. Ex.A	-	8.19	7.73	94.045	94.051
	Comp. Ex.B		8.51		94.196	
	Comp. Ex.C		6.50		93.912	
	10	0.25	75.02	76.32	99.864	99.844
	11		77.62		99.825	
	12	0.25	84.58	83.44	99.99	99.93
13	84.09		99.95			
14	81.65		99.87			

[0310] 注释:

[0311] 1) 所有电解质组合物均包含基于溶剂重量计的1M的LiPF<sub>6</sub>

[0312] 2) 溶剂比率在括号中以wt/wt比率给出

[0313] 表2中的结果表明,包含EC/DFEA溶剂的电解质组合物的钮扣电池在结合LiTOP时与包含相同溶剂的电解质组合物但不含LiTOP添加剂的钮扣电池相比,具有大大改善的容量保持率和库仑效率。

[0314] 表3. 得自钮扣电池循环数据的容量保持率(120个循环);

[0315] 使用充电至4.35V的NMC 532:石墨电池在45°C下进行评价

实例编号	电解质组合物	摩尔比 Ox/P	120 个循环的容量保持率百分比 (%)	120 个循环的平均容量保持率百分比 (%)	120 个循环的库仑效率 (%)	120 个循环时的平均库仑效率 (%)
[0316]	Comp. Ex.D	EMC/EC	91.38	75.60	99.791	99.678
	Comp. Ex.E		-		53.60	
[0317]	Comp. Ex.F	(70/30)	81.83	68.77	99.701	99.746
	Comp. Ex.G	EMC/EC	58.71		99.679	
	Comp. Ex.H	(70/30)	84.05		99.878	
	Comp. Ex.J	+ 2 wt% LiTOP	63.56		99.679	

[0318] 注释:

[0319] 1) 所有电解质组合物均包含基于溶剂重量计的1M的LiPF<sub>6</sub>

[0320] 2) 溶剂比率在括号中以wt/wt比率给出

[0321] 表3中的结果表明,含有标准非氟化溶剂混合物的钮扣电池在结合LiTOP时与含有相同标准溶剂混合物但不含LiTOP添加剂的钮扣电池相比,未显示出循环寿命的改善。

[0322] 实例15-22

[0323] 对比实例K、L、M、N

[0324] 对于这些实例和对比实例,阴极从加利福尼亚州海沃德的法拉赛斯能源公司获得。阴极组合物为90:5:5wt:wt:wt NMC 532(近似为LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>,中国宁波金禾公司(Jinhe Ningbo,China)):PVDF(Solef®5130,德克萨斯州休斯顿的苏威公司):炭黑(Super C65,俄亥俄州韦斯特莱克的特密高公司)。集流体为18μm厚的铝箔,阴极具有约12.6mg NMC/cm<sup>2</sup>的活性涂层重量,并且经压延以降低孔隙率。

[0325] 如针对实例1-9所述,制造石墨阳极。阳极的活性涂层重量为约8.4mg G5石墨/cm<sup>2</sup>。

[0326] 将阴极冲切至直径为12.7mm,将阳极冲切至直径为14.5mm,并将它们在CR2032钮扣电池(日本大阪的Hohsen公司)中与Celgard®2500隔膜组合。将1mm不锈钢垫片置于壳中,接着是阴极、75μL电解质、隔膜、75μL另外的电解质、阳极、0.5mm垫片、波形弹簧,最后是盖。

[0327] 实例15-22的电解质组合物通过如下方式制备:将如表5中所示wt%的纯化溶剂合并,将溶剂混合物用分子筛干燥,添加LiPF<sub>6</sub>盐以制成1M浓度,然后添加所示wt%的添加剂(如果有的话),如表5所示。

[0328] 钮扣电池的化成包括在25°C下的16小时OCV休止;循环1:以42.5mA/g NMC(-0.25C)充电36min,48小时休止OCV,以42.5mA/g CC充电至4.35V,以4.35V CV充电直至电流降到8.5mA/g(~0.05C)以下,以85mA/g(~0.5C)CC放电至3.0V;循环2:以34mA/g(~0.2C)CC充电至4.35V;CV充电至8.5mA/g,以34mA/g CC放电至3.0V。在化成之后,将电池置于45°C的室中并且循环CC充电170mA/g(~1C)至4.35V+CV充电至8.5mA/g;以170mA/g CC放电至3.0V。循环寿命是将放电容量降低至在前30个循环中获得的最大放电容量的80%所需循环的数目。结果呈现于表4中。

[0329] 表4.得自钮扣电池循环数据的容量保持率;

[0330] 使用NMC 532:石墨电池进行评价

实例编号	电解质组合物	摩尔比 Ox/P	摩尔比 Ox/B	放电容量第 2 次循环 25°C (mAh/g)	循环寿命 至 80% 45°C
Comp.Ex.K	EC/DFEA 30/70	-	-	152	25
Comp.Ex.L	EC/DFEA 30/70	-	-	148	19
Comp.Ex.M	FEC/DFEA 25/75	-	-	158	120
Comp.Ex.N	FEC/DFEA 25/75	-	-	157	124
Ex.15	EC/DFEA 30/70 + 2% LiTOP	0.25	-	162	246
Ex.16	EC/DFEA 30/70 + 2% LiTOP	0.25	-	165	209
[0331] Ex.17	FEC/DFEA 25/75 + 2% LiTOP	0.25	-	156	189
Ex.18	FEC/DFEA 25/75 + 2% LiTOP	0.25	-	145	331
Ex.19	FEC/DFEA/DFEMC 30/35/35 + 2% LiTOP	0.26	-	140	223
Ex.20	FEC/DFEA/DFEMC 30/35/35 + 2% LiTOP	0.26	-	159	137
Ex.21	EC/DFEA 30/70 + 1% LiBOB + 1% LiTOP	0.26	3.93	161	165
Ex.22	EC/DFEA 30/70 + 1% LiBOB + 1% LiTOP	0.26	3.93	158	159

[0332] 注释:

[0333] 1) 所有电解质组合物均包含基于溶剂重量计的1M的LiPF<sub>6</sub>

[0334] 2) 溶剂比率以wt/wt比率给出

[0335] 实例15-18的钮扣电池结果表明与含有相应电解质但不含LiTOP的钮扣电池(对比实例K、L、M和N)相比,具有包含LiTOP的电解质组合物的钮扣电池具有更长的循环寿命。注意,实例18的第二次循环放电容量似乎显著低于实例17的第二次循环放电容量,并因此可能是异常值。类似地,实例19的第二次循环放电容量似乎显著低于实例20的第二次循环放电容量,并因此可能是异常值。

[0336] 实例19-22展示了包含LiTOP和各种氟化溶剂混合物、含有或不含LiBOB的电解质组合物的用途。

[0337] 实例23-26

[0338] 如下制备阴极电极。如针对实例1-9所述,使用聚酰亚胺/碳复合材料在铝箔集流体上制备底漆。如针对实例10-14所述,制备阴极活性层并将其涂布到涂底漆的铝箔上。

[0339] 如针对实例10-14所述,制备阳极。对于实例23和24,阴极活性材料的负载量为12.8-13.0mg/cm<sup>2</sup>,并且阳极活性材料的负载量为约7.9-8.0mg/cm<sup>2</sup>。对于实例25和26,阴极活性材料的负载量为12.0-14.0mg/cm<sup>2</sup>,并且阳极活性材料的负载量为约7.4-8.0mg/cm<sup>2</sup>。

[0340] 电解质制备

[0341] 对于实例23和24,通过在氮气吹扫的干燥箱中将49.0758g 2,2-二氟乙基乙酸酯和16.3632g氟代碳酸亚乙酯(FEC, 俄亥俄州独立城的巴斯夫公司)合并来制备电解质组合物。添加分子筛(3A)并且将混合物干燥至低于1ppm的水。将该材料用0.25微米PTFE注射器式过滤器进行过滤。将2.6544g该混合物与0.0829g LiTOP合并,且短暂搅拌。添加0.3436g LiPF<sub>6</sub>(六氟磷酸锂, 俄亥俄州独立城的巴斯夫公司)以制备最终的电解质组合物。

[0342] 对于实例25和26,通过在氮气吹扫的干燥箱中将49.0758g 2,2-二氟乙基乙酸酯

和16.3632g氟代碳酸亚乙酯(FEC, 俄亥俄州独立城的巴斯夫公司)合并来制备电解质组合物。添加分子筛(3A)并且将混合物干燥至低于1ppm的水。将该材料用0.25微米PTFE注射器式过滤器进行过滤。将2.6540g上述混合物与0.0551LiBOB和0.0854g LiTOP合并,且短暂搅拌。添加0.3414g  $\text{LiPF}_6$ 以制备最终的电解质组合物。

[0343] 钮扣电池制造

[0344] 将14.3mm直径的圆形阳极和12.7mm直径的阴极从以上描述的电极片材中冲压出,置于手套箱(加利福尼亚州霍桑的真空气氛公司,具有HE-493净化器)的前室中的加热器中,进一步在真空下在90°C干燥过夜,然后使之进入氩气填充的手套箱内。制备非水电解质锂离子CR2032钮扣电池以用于电化学评价。钮扣电池零件(壳、垫片、波形弹簧、垫圈和盖)和钮扣电池卷边器从日本大阪的Hohsen公司获得。隔膜是Celgard 2500(北卡罗来纳州夏洛特的卡尔格德/多孔国际公司)。

[0345] 在45°C下的钮扣电池评价

[0346] 在化成过程之后,将这些电池置于45°C下的烘箱中并且通过如下方式循环:使用在3.0-4.35V的电压限值之间的恒定电流充电和放电,使用170mA/克阴极活性材料的电流(其大约为1C速率)下的19个循环,接着是34mA/g的电流(其大约为0.2C速率)下的1个循环的重复方案。

[0347] 循环寿命在表5中显示为电池在45°C下衰减到其初始容量的80%所需循环的数目。

[0348] 表5. 得自钮扣电池循环数据的容量保持率;

[0349] 使用NMC 532:石墨电池进行评价

实例编号	电解质组合物	摩尔比 Ox/P	摩尔比 Ox/B	循环寿命 80%	平均循环寿命 80%
23	DFEA/FEC 75/25 + 2 wt% LiTOP	0.25	-	213	197
24	DFEA/FEC 75/25 + 2 wt% LiTOP	0.25	-	182	
25	DFEA/FEC 75/25 + 1.75 wt% LiBOB + 2 wt% LiTOP	0.48	4.20	196	370
26	DFEA/FEC 75/25 + 1.75 wt% LiBOB + 2 wt% LiTOP	0.48	4.20	545	

[0350] 注释:

[0352] 1) 所有电解质组合物均包含基于溶剂重量计的1M的 $\text{LiPF}_6$

[0353] 2) 溶剂比率在括号中以wt/wt比率给出

[0354] 表5中的数据表明,对于含有LiTOP和LiBOB两者的电解质而言,平均循环寿命(80%容量保持率)更长。