(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108496272 B
(45)授权公告日 2022.01.18

(21)申请号 201680062842.7
(22)申请日 2016.09.01
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108496272 A
(43)申请公布日 2018.09.04
(30)优先权数据
62/246160 2015.10.26 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.04.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/049830 2016.09.01
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/074556 EN 2017.05.04
(73)专利权人 索尔维公司
地址 比利时布鲁塞尔
(72)发明人 S.E.布克哈特 S.曼佐
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 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
US 2014302401 A1,2014.10.09
KR 20080065561 A,2008.07.14
US 2014248529 A1,2014.09.04
CN 103765659 A,2014.04.30
CN 102017270 A,2011.04.13
审查员 纪婉雪
权利要求书4页 说明书25页

(54)发明名称

包含氟化溶剂和2-呋喃酮的非水性电解质组合物

(57)摘要

在此披露了包含氟化溶剂、碳酸酯共溶剂、至少一种2-呋喃酮衍生物和至少一种电解质盐的非水性电解质组合物。在一些实施例中,这些电解质组合物进一步包含环状硫酸酯。该氟化溶剂可以是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、或其组合。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。

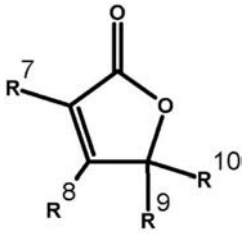
CN 108496272 B

1.一种电解质组合物,包含:

a)氟化溶剂;

b)碳酸酯共溶剂;

c)至少一种由式(II)表示的γ-内酯



式 (II)

其中

R^7、R^8、R^9和R^{10}各自独立地是H、F、直链或支链的C_1至C_{10}烷基、或直链或支链的C_1至C_{10}氟烷基,其中该γ-内酯包括2(5H)-呋喃酮;和

d)至少一种电解质盐。

2.如权利要求1所述的电解质组合物,其中该氟化溶剂是:

a)由下式表示的氟化的非环状羧酸酯

R^1-COO-R^2,

b)由下式表示的氟化的非环状碳酸酯

R^3-OCOO-R^4,

c)由式R^5-O-R^6表示的氟化的非环状醚,或其混合物;

其中

i)R^1是H、烷基、或氟烷基;

ii)R^3和R^5各自独立地是氟烷基并且可以是彼此相同或不同的;

iii)R^2、R^4、以及R^6各自独立地是烷基或氟烷基并且可以是彼此相同或不同的;

iv)R^1和R^2中的任一者或两者包含氟;并且

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。

3.如权利要求2所述的电解质组合物,其中各自作为一对的R^1和R^2、R^3和R^4、以及R^5和R^6进一步包含至少两个氟原子,其条件是R^1、R^2、R^3、R^4、R^5和R^6都不含有-CH_2F或-CHF-基团。

4.如权利要求2所述的电解质组合物,其中该氟化溶剂是氟化的非环状羧酸酯。

5.如权利要求4所述的电解质组合物,其中该氟化的非环状羧酸酯是CH_3-COO-CH_2CF_2H、CH_3CH_2-COO-CH_2CF_2H、F_2CHCH_2-COO-CH_3、F_2CHCH_2-COO-CH_2CH_3、CH_3-COO-$CH_2CH_2CF_2H$、CH_3CH_2-COO-$CH_2CH_2CF_2H$、$F_2CHCH_2CH_2$-COO-CH_2CH_3、CH_3-COO-CH_2CF_3、H-COO-CH_2CF_2H、H-COO-CH_2CF_3、或其混合物。

6.如权利要求4所述的电解质组合物,其中该非环状羧酸酯包括2,2-二氟乙基乙酸酯。

7.如权利要求2所述的电解质组合物,其中该氟化溶剂是氟化的非环状碳酸酯。

8.如权利要求7所述的电解质组合物,其中该氟化的非环状碳酸酯是甲基2,2-二氟乙

基碳酸酯;甲基2,2,2-三氟乙基碳酸酯;甲基2,2,3,3-四氟丙基碳酸酯;2,2-二氟乙基乙基碳酸酯;2,2,2-三氟乙基乙基碳酸酯;或其混合物。

9.如权利要求1所述的电解质组合物,其中该碳酸酯共溶剂包括非氟化碳酸酯。

10.如权利要求9所述的电解质组合物,其中该非氟化碳酸酯包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸二叔丁酯、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、碳酸乙烯基亚乙酯、碳酸二甲基亚乙烯酯或其混合物。

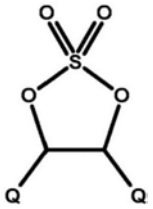
11.如权利要求1所述的电解质组合物,其中该碳酸酯共溶剂包括氟化碳酸酯。

12.如权利要求11所述的电解质组合物,其中该氟化碳酸酯包括4-氟-1,3-二氧环戊-2-酮;4,5-二氟-1,3-二氧环戊-2-酮;4,5-二氟-4-甲基-1,3-二氧环戊-2-酮;4,5-二氟-4,5-二甲基-1,3-二氧环戊-2-酮;4,4-二氟-1,3-二氧环戊-2-酮;4,4,5-三氟-1,3-二氧环戊-2-酮;或其混合物。

13.如权利要求1所述的电解质组合物,其中该氟化溶剂包括2,2-二氟乙基乙酸酯;2,2-二氟乙基甲基碳酸酯;或其混合物。

14.如权利要求1所述的电解质组合物,其中基于该电解质组合物的总重量,该电解质组合物包含0.1重量百分比至5重量百分比的该γ-内酯。

15.如权利要求1所述的电解质组合物,进一步包含由式(III)表示的环状硫酸酯



式 (III)

其中每个Q独立地是氢或任选地氟化的乙烯基、烯丙基、炔基、炔丙基、或C_1-C_3烷基。

16.如权利要求15所述的电解质组合物,其中该环状硫酸酯包括硫酸亚乙酯。

17.如权利要求1所述的电解质组合物,进一步包含至少一种选自以下各项的组分:

i)由式(IV)表示的硼酸盐:

$LiBF_{(4-2p)}(C_2O_4)_p$ (IV)

其中p是0、1、或2;和/或

ii)由式(V)表示的草酸盐:

$LiPF_{(6-2q)}(C_2O_4)_q$ (V)

其中q是1、2或3。

18.如权利要求17所述的电解质组合物,其中该硼酸盐包括双(草酸)硼酸锂。

19.如权利要求17所述的电解质组合物,其中该草酸盐包括三(草酸)磷酸锂。

20.一种电化学电池,包括:

(a)壳体;

(b)被布置在该壳体中并且彼此离子导电接触的阳极和阴极;

(c)被布置在该壳体中并且提供在该阳极与该阴极之间的离子导电通路的如权利要求1所述的电解质组合物;和

(d)在该阳极与该阴极之间的多孔隔膜。

21.如权利要求20所述的电化学电池,其中该电化学电池是锂离子电池组。

22.如权利要求21所述的电化学电池,其中该阳极包括阳极活性材料,并且该阳极活性材料是钛酸锂、石墨、锂合金、硅、或其组合。

23.如权利要求21所述的电化学电池,其中该阴极包括展示出在对比Li/Li^+参比电极大于4.6V的电势范围内大于30mAh/g容量的阴极活性材料、或者被充电至对比Li/Li+参比电极大于或等于4.1V的电势的阴极活性材料。

24.如权利要求21所述的电化学电池,其中该阴极包括阴极活性材料,并且该阴极活性材料包括

$Li_aNi_bMn_cCodR_eO_{2-f}Z_f$,

其中:

R是Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、Zr、Ti、稀土元素、或其组合;

Z是F、S、P、或其组合;并且

$0.8\leqslant a\leqslant 1.2$、$0.1\leqslant b\leqslant 0.9$、$0.0\leqslant c\leqslant 0.7$、$0.05\leqslant d\leqslant 0.4$、$0\leqslant e\leqslant 0.2$;其中b+c+d+e的总和是约1;并且$0\leqslant f\leqslant 0.08$。

25.如权利要求21所述的电化学电池,其中该阴极包括阴极活性材料,并且该阴极活性材料包括由具有下式的结构表示的复合材料:

$x(Li_{2-w}A_{1-v}Q_{w+v}O_{3-e})\cdot(1-x)(Li_yMn_{2-z}M_zO_{4-d})$

其中:

x是0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;

z是0.3至1;并且

其中该$Li_yMn_{2-z}M_zO_{4-d}$组分具有尖晶石结构并且该$Li_{2-w}Q_{w+v}A_{1-}vO_{3-e}$组分具有层状结构。

26.如权利要求21所述的电化学电池,其中该阴极包括阴极活性材料,并且该阴极活性材料包括:

$Li_aA_{1-b}R_bD_2$,

其中:

A是Ni、Co、Mn、或其组合;

R是Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、Zr、Ti、稀土元素、或其组合;

D是O、F、S、P、或其组合;并且

$0.90\leqslant a\leqslant 1.8$并且$0\leqslant b\leqslant 0.5$。

27.如权利要求21所述的电化学电池,其中该阴极包括阴极活性材料,并且该阴极活性

材料包括：

$Li_aA_{1-x}R_xDO_{4-f}Z_f$，

其中：

A是Fe、Mn、Ni、Co、V、或其组合；

R是Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、Zr、Ti、稀土元素、或其组合；

D是P、S、Si、或其组合；

Z是F、Cl、S、或其组合；

0.8≤a≤2.2；

0≤x≤0.3;并且

0≤f≤0.1。

28.一种电子设备、运输设备、或电信设备，包括根据权利要求20所述的电化学电池。

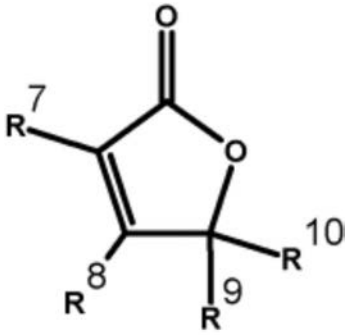
29.一种形成电解质组合物的方法，包括：

组合：

a)氟化溶剂；

b)碳酸酯共溶剂；

c)至少一种由式(II)表示的γ-内酯



式 (II)

其中

R^7、R^8、R^9和R^{10}各自独立地是H、F、直链或支链的C_1至C_{10}烷基、或直链或支链的C_1至C_{10}氟烷基，其中该γ-内酯包括2(5H)-呋喃酮；和

d)至少一种电解质盐；

以形成电解质组合物。

包含氟化溶剂和2-呋喃酮的非水性电解质组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2015年10月26日提交的美国临时申请号62/246160的权益，将该临时申请以其全文通过援引方式并入本申请。

技术领域

[0003] 在此的披露内容涉及包含氟化溶剂、碳酸酯共溶剂、至少一种共轭的γ-内酯和电解质盐的电解质组合物。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。

背景技术

[0004] 碳酸酯化合物目前作为电解质溶剂用于含有由碱金属、碱土金属、或包含这些金属的化合物制成的电极的非水性电池例如锂离子电池。当前锂离子电池电解质溶剂典型地含有一种或多种直链碳酸酯，如碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、或碳酸二乙酯；和环状碳酸酯，如碳酸亚乙酯。然而，在高于约4.2V的阴极电势下，这些电解质溶剂可分解，这可导致电池性能的损失。

[0005] 已经研究了各种途径以克服通常使用的非水性电解质溶剂的限制。例如，添加剂如环状羧酸酐已经与某些电解质溶剂组合使用(参见例如Jeon等人的美国专利申请公开号2010/0273064 A1)。此外，已经研究了各种氟化的羧酸酯电解质溶剂用于锂离子电池(参见例如Nakamura等人的JP 4/328,915-B2、JP 3/444,607-B2以及美国专利号8,097,368)。虽然这些电解质可以在具有高电势阴极如4V尖晶石$LiMn_2O_4$阴极的锂离子电池中使用，但是循环性能可能受到限制，特别是在高温下。

[0006] 仍然需要当在锂离子电池、特别是在高压(即，最高达约5V)运行或者结合高压阴极的此种电池中使用时，具有改进的高温循环性能的电解质组合物。

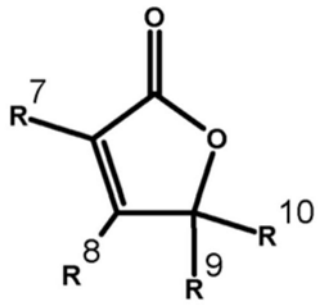
发明内容

[0007] 在一个实施例中，在此提供了一种电解质组合物，该电解质组合物包含：

[0008] a)氟化溶剂；

[0009] b)碳酸酯共溶剂；

[0010] c)至少一种由式(II)表示的γ-内酯

[0011] 

式 (II)

[0012] 其中

[0013] R^7、R^8、R^9和R^{10}各自独立地是H、F、直链或支链的C_1至C_{10}烷基、或直链或支链的C_1至C_{10}氟烷基；以及

[0014] d)至少一种电解质盐。

[0015] 在一些实施例中，该γ-内酯包括2(5H)-呋喃酮。

[0016] 在一个实施例中，该氟化溶剂是：

[0017] a)由下式表示的氟化的非环状羧酸酯

[0018] R^1-COO-R^2，

[0019] b)由下式表示的氟化的非环状碳酸酯

[0020] R^3-OCOO-R^4，

[0021] c)由下式表示的氟化的非环状醚：

[0022] R^5-O-R^6，

[0023] 或其混合物；

[0024] 其中

[0025] i)R^1是H、烷基、或氟烷基；

[0026] ii)R^3和R^5各自独立地是氟烷基并且可以是彼此相同或不同的；

[0027] iii)R^2、R^4、以及R^6各自独立地是烷基或氟烷基并且可以是彼此相同或不同的；

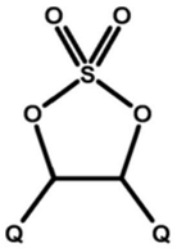
[0028] iv)R^1和R^2中的任一者或两者包含氟；并且

[0029] 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。

[0030] 在一些实施例中，该氟化溶剂是氟化的非环状羧酸酯。在一些实施例中，该氟化溶剂是氟化的非环状碳酸酯。在一些实施例中，该氟化溶剂是氟化的非环状醚。在一些实施例中，该碳酸酯共溶剂包括至少一种非氟化碳酸酯。在一些实施例中，该碳酸酯共溶剂包括氟化碳酸酯。在一些实施例中，该碳酸酯共溶剂包括碳酸亚乙酯。在一些实施例中，该碳酸酯共溶剂包括碳酸氟代亚乙酯。

[0031] 在一些实施例中，该电解质组合物进一步包含由式(III)表示的环状硫酸酯

[0032]



式 (III)

[0033] 其中每个Q独立地是氢或任选地氟化的乙烯基、烯丙基、炔基、炔丙基、或C_1-C_3烷基。在一些实施例中，该环状硫酸酯包括硫酸亚乙酯。

[0034] 在一些实施例中，该电解质组合物进一步包含至少一种选自以下各项的组分：

[0035] i)由式(IV)表示的硼酸盐：

[0036] $LiBF_{(4-2p)}(C_2O_4)_p$ (IV)

[0037] 其中p是0、1、或2；和/或

[0038] ii)由式(V)表示的草酸盐：

[0039] $LiPF_{(6-2q)}(C_2O_4)_q$ (V)

[0040] 其中q是1、2或3。

[0041] 在一个实施例中，该由式(IV)表示的硼酸盐包括双(草酸)硼酸锂。在一个实施例中，该由式(V)表示的草酸盐包括三(草酸)磷酸锂。

[0042] 在另一个实施例中，提供了一种电化学电池，该电化学电池包括：

[0043] (a)壳体；

[0044] (b)被布置在该壳体中并且彼此离子导电接触的阳极和阴极；

[0045] (c)被布置在该壳体中并提供在该阳极与该阴极之间的离子导电路径的如在此披露的电解质组合物；和

[0046] (d)在该阳极与该阴极之间的多孔隔膜。

[0047] 在另一个实施例中，该电化学电池是锂离子电池组。

[0048] 详细说明

[0049] 从阅读以下详细说明，本披露的特征和优点将更容易被本领域普通技术人员理解。应理解的是，为清楚起见以上和以下在单独的实施例的上下文中描述的本披露的某些特征也可以组合地在单一元素中提供。相反地，为简洁起见在单一实施例的上下文中描述的本披露的不同特征也可以被分开地或者以任何子组合提供。此外，除非上下文另外明确阐述，否则对单数的提及也可以包括复数(例如，“一个/一种(a)”和“一个/一种(an)”可以指的是一个/一种或多个/多种)。

[0050] 除非另外明确表明，否则在本申请中指定的各个范围中的数值的使用被陈述为近似值，如同在所阐述范围内的最小值和最大值都在词“约”后。以这种方式，在所阐述范围之上和之下的轻微变化可以用于实现与这些范围内的值基本相同的结果。此外，这些范围的披露旨在作为包括在最小值与最大值之间的每个值的连续范围。

[0051] 如上文和贯穿本披露使用的，除非另外指明，以下术语应如下被定义：

[0052] 如在此使用的术语“电解质组合物”是指适合于用作电化学电池中的电解质的化学组合物。

[0053] 如在此使用的术语“电解质盐”是指至少部分地可溶于该电解质组合物的溶剂中并且在该电解质组合物的溶剂中至少部分地解离为离子以形成导电电解质组合物的离子盐。

[0054] 如在此使用的术语“阳极”是指电化学电池的发生氧化的电极。在原电池如电池组中，阳极是带负电的电极。在二次(即，可充电的)电池组中，阳极是在放电过程中发生氧化并且在充电过程中发生还原的电极。

[0055] 术语“阴极”是指电化学电池的发生还原的电极。在原电池如电池组中，阴极是带正电的电极。在二次(即，可充电的)电池组中，阴极是在放电过程中发生还原并且在充电过程中发生氧化的电极。

[0056] 如在此使用的术语“锂离子电池组”是指一种类型的可充电的电池组，其中锂离子在放电过程中从阳极移动至阴极并且在充电过程中从阴极移动至阳极。

[0057] 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)的非水性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。此种Li/Li^+参比电极的电势在此被指定为0.0V的值。阳极或阴极的电势是指在阳极或阴极与Li/Li^+参比电极之间的电势差。在此，电压是指在电池的阴极与阳极之间的电压差，该电池的两个电极都不可以在0.0V的电势下运行。

[0058] 如在此使用的术语“烷基”是指含有从1至10个碳原子的饱和的直链或支链的链烃基。烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、庚基、以及辛基。

[0059] 如在此使用的术语“氟烷基”是指其中至少一个氢被氟替换的烷基。

[0060] 如在此使用的术语“碳酸酯”确切地是指有机碳酸酯，其中该有机碳酸酯是碳酸的二烷基二酯衍生物，该有机碳酸酯具有通式R’OCOOR”，其中R’和R”各自独立地选自具有至少一个碳原子的烷基，其中烷基取代基是相同或不同的、饱和或不饱和的、取代或未取代的，可以经由互连的原子形成环状结构，和/或包括环状结构作为这些烷基中的任一者或两者的取代基。

[0061] 在此披露了电解质组合物，这些电解质组合物包含以下各项或基本上由其组成：a)氟化溶剂；b)碳酸酯共溶剂；c)至少一种如在此披露的γ-内酯；以及d)至少一种电解质盐。该氟化溶剂可以是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、或其组合。在一个实施例中，该氟化溶剂是氟化的非环状羧酸酯。在一个实施例中，该氟化溶剂是氟化的非环状碳酸酯。在一个些实施例中，该氟化溶剂是氟化的非环状醚。如在此使用的，术语“氟化溶剂”和“碳酸酯共溶剂”是指该电解质组合物的不同的，即不相同的化学化合物。

[0062] 在一个实施例中，这些电解质组合物进一步包含环状硫酸酯。

[0063] 这些电解质组合物在电化学电池、特别是锂离子电池组中是有用的。已经发现，包含该氟化溶剂、该碳酸酯共溶剂、至少一种如在此披露的γ-内酯和至少一种电解质盐或基本上由其组成的电解质组合物可以提供具有高能量密度和改进的高温循环性能的二次电池。

[0064] 短语“基本上由.....组成”是指该电解质组合物可以含有作为a)和b)列出的组分作为溶剂。该电解质组合物不含或基本上不含没有作为a)或b)组分之一列出的其他溶剂。“基本上不含”是指一种具体的组分以基于该电解质组合物的总重量按重量计小于5%、或按重量计小于3%、或按重量计小于1%或按重量计小于0.5%存在。此外，语言的“基本上由.....组成”是指该电解质组合物不含或基本上不含不是锂盐的其他电解质盐。

[0065] 合适的氟化的非环状羧酸酯由下式表示

[0066] R^1-COO-R^2

[0067] 其中

[0068] i)R^1是H、烷基、或氟烷基；

[0069] ii)R^2是烷基或氟烷基；

[0070] iii)R^1和R^2中的任一者或两者包含氟；并且

[0071] iv)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。

[0072] 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包含一个碳原子。在一个实施例中，R^1包含两个碳原子。

[0073] 在另一个实施例中，R^1和R^2是如在此上文所定义的，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并且进一步包含至少两个氟原子，其条件是R^1和R^2都不含有FCH_2-基团或-FCH-基团。

[0074] 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)、HCF_2-CH_2-CH_2-COO-CH_2CH_3(乙基4,4-二氟丁酸酯，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)、F_2CHCH_2-COO-CH_3(甲基3,3-二氟丙酸酯)、F_2CHCH_2-COO-CH_2CH_3(乙基3,3-二氟丙酸酯)、以及其混合物。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)。

[0075] 合适的氟化的非环状碳酸酯由下式表示

[0076] R^3-OCOO-R^4

[0077] 其中

[0078] i)R^3是氟烷基；

[0079] ii)R^4是烷基或氟烷基；并且

[0080] 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。

[0081] 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包含一个碳原子。在一个实施例中，R^3包含两个碳原子。

[0082] 在另一个实施例中，R^3和R^4是如在此上文所定义的，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并且进一步包含至少两个氟原子，其条件是R^3和R^4都不含有FCH_2-基团或-FCH-基团。

[0083] 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)、HCF_2CH_2-OCOO-CH_2CH_3(2,2-二氟乙基乙基碳酸酯，CAS号916678-14-3)、以及CF_3CH_2-OCOO-CH_2CH_3(2,2,2-三氟乙基乙基碳酸酯，CAS号156783-96-9)、或其混合物。

[0084] 合适的氟化的非环状醚由下式表示

[0085] R^5-O-R^6

[0086] 其中

[0087] i)R^5是氟烷基；

[0088] ii)R^6是烷基或氟烷基；并且

[0089] iii)作为一对的R^5和R^6包含至少两个碳原子但不超过七个碳原子。

[0090] 在一个实施例中，R^5是氟烷基并且R^6是烷基。在一个实施例中，R^5是氟烷基并且R^6是氟烷基，并且R^5和R^6可以是彼此相同或不同的。在一个实施例中，R^5包含一个碳原子。在一个实施例中，R^5包含两个碳原子。

[0091] 在另一个实施例中，R^5和R^6是如在此上文所定义的，并且作为一对的R^5和R^6包含至少两个碳原子但不超过七个碳原子并且进一步包含至少两个氟原子，其条件是R^5和R^6都不含有FCH_2-基团或-FCH-基团。

[0092] 合适的氟化的非环状醚的实例包括但不限于$HCF_2CF_2CH_2$-O-CF_2CF_2H(CAS号16627-68-2)和HCF_2CH_2-O-CF_2CF_2H(CAS号50807-77-7)。

[0093] 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、或其混合物。如在此使用的，术语“其混合物”包括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。在一个实施例中，该氟化溶剂包括2,2-二氟乙基乙酸酯；2,2-二氟乙基甲基碳酸酯；或其混合物。

[0094] 在一个实施例中，该氟化溶剂是：

[0095] a)由下式表示的氟化的非环状羧酸酯：

[0096] R^1-COO-R^2，

[0097] b)由下式表示的氟化的非环状碳酸酯：

[0098] R^3-OCOO-R^4，

[0099] c)由下式表示的氟化的非环状醚：

[0100] R^5-O-R^6，

[0101] 或其混合物；

[0102] 其中

[0103] i)R^1是H、烷基、或氟烷基；

[0104] ii)R^3和R^5各自独立地是氟烷基并且可以是彼此相同或不同的；

[0105] iii)R^2、R^4、以及R^6各自独立地是烷基或氟烷基并且可以是彼此相同或不同的；

[0106] iv)R^1和R^2中的任一者或两者包含氟；并且

[0107] 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。

[0108] 在另一个实施例中，该氟化溶剂是

[0109] a)由下式表示的氟化的非环状羧酸酯：

[0110] R^1-COO-R^2，

[0111] b)由下式表示的氟化的非环状碳酸酯：

[0112] R^3-OCOO-R^4，

[0113] c)由下式表示的氟化的非环状醚：

[0114] R^5-O-R^6，

[0115] 或其混合物；

[0116] 其中

[0117] i)R^1是H、烷基、或氟烷基；

[0118] ii)R^3和R^5各自独立地是氟烷基并且可以是彼此相同或不同的；

[0119] iii)R^2、R^4、以及R^6各自独立地是烷基或氟烷基并且可以是彼此相同或不同的；

[0120] iv)R^1和R^2中的任一者或两者包含氟；并且

[0121] 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并且进一步包含至少两个氟原子，其条件是R^1、R^2、R^3、R^4、R^5和R^6都不含有FCH_2-基团或-FCH-基团。

[0122] 在此处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是以各种量使用。在一个实施例中，该氟化溶剂包括该电解质组合物的按重量计约5％至约95％。在另一个实施例中，该氟化溶剂包括该电解质组合物的按重量计约10％至约90％。在另一个实施例中，该氟化溶剂包括该电解质组合物的按重量计约10％至约80％。在另一个实施例中，该氟化溶剂包括该电解质组合物的按重量计约30％至约70％。在另一个实施例中，该氟化溶剂包括该电解质组合物的按重量计约50％至约70％。在另一个实施例中，该氟化溶剂包括该电解质组合物的按重量计约60％至约80％。在另一个实施例中，该氟化溶剂包括该电解质组合物的按重量计约45％至约65％。在另一个实施例中，该氟化溶剂包括该电解质组合物的按重量计约5％至约30％。在另一个实施例中，该氟化溶剂包括该电解质组合物的按重量计约60％至约65％。在另一个实施例中，该氟化溶剂包括该电解质组合物的按重量计约20％至约45％。

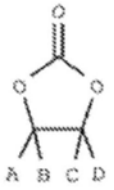
[0123] 适合于在此使用的氟化的非环状羧酸酯、氟化的非环状碳酸酯、以及氟化的非环状醚可以使用已知方法进行制备。例如，可以使乙酰氯与2,2-二氟乙醇(有或没有碱性催化剂)反应以形成2,2-二氟乙基乙酸酯。附加地，2,2-二氟乙基乙酸酯和2,2-二氟乙基丙酸酯可以使用由Wiesenhofer等人描述的方法(WO2009/040367A1，实例5)进行制备。可替代地，2,2-二氟乙基乙酸酯可以使用在此下面实例中描述的方法进行制备。其他氟化的非环状羧酸酯可以使用相同的方法使用不同的起始羧酸盐进行制备。类似地，可以使氯甲酸甲酯与2,2-二氟乙醇反应以形成甲基2,2-二氟乙基碳酸酯。$HCF_2CF_2CH_2$-O-CF_2CF_2H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了HCF_2CH_2-O-CF_2CF_2H。可替代地，在此披露的氟化溶剂中的一些可以例如从如Matrix Scientific(Columbia SC)的公司商业地获得。为了最好的结果，令人希望的是纯化这些氟化的非环状羧酸酯和氟化的非环状碳酸酯至至少约99.9％、更特别地至少约99.99％的纯度水平。在此披露的氟化溶剂可以使用蒸馏方法如真空蒸馏或旋转带蒸馏来纯化。

[0124] 在此披露的电解质组合物包含至少一种碳酸酯共溶剂。该碳酸酯共溶剂可以包括环状或非环状碳酸酯、或环状碳酸酯和非环状碳酸酯的混合物。该碳酸酯共溶剂可以包括氟化碳酸酯、非氟化碳酸酯或氟化碳酸酯和非氟化碳酸酯的混合物。在一个实施例中，该碳酸酯共溶剂包括环状碳酸酯。在一个实施例中，该碳酸酯共溶剂包括非环状碳酸酯。在一个实施例中，该碳酸酯共溶剂包括非氟化碳酸酯。在一个实施例中，该碳酸酯共溶剂包括氟化碳酸酯。令人希望的是使用为电池组等级或具有至少约99.9％、例如至少约99.99％的纯度水平的碳酸酯。非氟化碳酸酯和氟化碳酸酯两者都是可商购的，或者可以通过本领域已知的方法制备。

[0125] 合适的非氟化碳酸酯包括碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯、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、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、碳酸乙烯基亚乙酯、碳酸二甲基亚乙烯酯或其混合物。在一些实施例中，该非氟化碳酸酯包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙烯酯、或其混合物。在一个实施例中，该非氟化碳酸酯包括碳酸亚乙酯。在一个实施例中，该非氟化碳酸酯包括碳酸亚丙酯。在一个实施例中，该非氟化碳酸酯包括碳酸二甲酯。在一个实施例中，该非氟化碳酸酯包括碳酸甲乙酯。在一个实施例中，该非氟化碳酸酯包括碳酸二乙酯。在一个实施例中，该非氟化碳酸酯包括碳酸亚乙烯酯。

[0126] 合适的氟化碳酸酯包括4-氟亚乙基碳酸酯(在此缩写为FEC，在此还被称为4-氟-1,3-二氧环戊-2-酮)、碳酸二氟代亚乙酯异构体、碳酸三氟代亚乙酯异构体、碳酸四氟代亚乙酯、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、或甲基2,3,3-三氟烯丙基碳酸酯、或其混合物。在一个实施例中，该氟化碳酸酯包括碳酸氟代亚乙酯。在一个实施例中，该氟化碳酸酯包括4-氟-1,3-二氧环戊-2-酮;4,5-二氟-1,3-二氧环戊-2-酮;4,5-二氟-4-甲基-1,3-二氧环戊-2-酮;4,5-二氟-4,5-二甲基-1,3-二氧环戊-2-酮;4,4-二氟-1,3-二氧环戊-2-酮;4,4,5-三氟-1,3-二氧环戊-2-酮;或其混合物。在此披露的氟化环状碳酸酯可以是商业上获得的或使用本领域已知的方法制备的。

[0127] 在另一个实施例中，合适的氟化环状碳酸酯可以由式(I)表示

[0128] 

(I)

[0129] 其中

[0130] i)A、B、C和D各自为H、F、饱和或不饱和的C_1至C_4烷基、或饱和或不饱和的C_1至C_4氟烷基，并且可以彼此相同或不同;并且

[0131] ii)A、B、C和D中的至少一者包含氟。

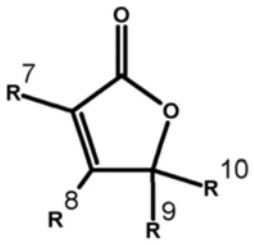
[0132] 如在此使用的，术语“不饱和的”是指含有至少一个碳-碳双键的烯属式不饱和基团。

[0133] 在此处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，该碳酸酯共溶剂可以是以各种量使用。在一个实施例中，基于该电解质组合物的总重量，该电解质组合物包含从约0.5重量百分比至约99重量百分比的该一种或多种碳酸酯。在其他实施例中，该电解质组合物可以包含从约0.5重量百分比至约95重量百分比、或从约0.5重量百分比至约90重量百分比、或从约0.5重量百分比至约85重量百分比、或从约0.5至约80重量百分比、或从约0.5至约75重量百分比、或从约0.5重量百分比至约70重量百分比、或从约0.5重量百分比至约65重量百分比、或从约0.5重量百分比至约60重量百分比、或从约0.5重量百分比至约55重量百分比、或从约0.5重量百分比至约50重量百分比、或从约0.5重量百分比至约45重量百分比、或从约0.5重量百分比至约40重量百分比、或从约0.5重量百分比至

约35重量百分比、或从约0.5重量百分比至约30重量百分比、或从约0.5重量百分比至约25重量百分比、或从约0.5重量百分比至约20重量百分比、或从约0.5重量百分比至约15重量百分比、或从约0.5重量百分比至约10重量百分比、或从约0.5重量百分比至约5重量百分比、或从约0.5重量百分比至约3重量百分比的该碳酸酯共溶剂。

[0134] 在一些实施例中，该电解质组合物包含从约5重量百分比至约95重量百分比的2,2-二氟乙基乙酸酯。在一些实施例中，该电解质组合物包含从约10重量百分比至约90重量百分比、或从约20重量百分比至约80重量百分比、或从约30重量百分比至约80重量百分比、或从约40重量百分比至约80重量百分比、或从约50重量百分比至约80重量百分比、或从约60重量百分比至约80重量百分比的2,2-二氟乙基乙酸酯。在一些实施例中，该2,2-二氟乙基乙酸酯以由下限和上限限定的重量百分比存在于该电解质组合物中。该范围的下限是5、10、20、25、30、35、40、45、50、55、60、或65，并且该范围的上限是70、75、80、85、90、95、96、97、98、或99。所有的重量百分比均基于该电解质组合物的总重量。

[0135] 在此披露的电解质组合物包含至少一种共轭的γ-内酯。合适的γ-内酯包括由式(II)表示的那些：

[0136] 

式 (II)

[0137] 其中R^7、R^8、R^9和R^{10}各自独立地是H、F、直链或支链的C_1至C_{10}烷基、或直链或支链的C_1至C_{10}氟烷基。在式(II)中，R^7、R^8、R^9和R^{10}可以是相同或不同的。合适的烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基和庚基。合适的氟烷基的实例包括其中至少一个氢已经被氟取代的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基和庚基，以及全氟化烷基(包括-CF_3、-CF_2CF_3、-$CF_2CF_2CF_3$、以及-$CF(CF_3)_2$)。合适的γ-内酯的实例包括2(5H)-呋喃酮和3-甲基-2(5H)-呋喃酮。在一个实施例中，该γ-内酯包括2(5H)-呋喃酮。2(5H)-呋喃酮由式(II)表示，其中R^7、R^8、R^9、以及R^{10}各自是H。在一个实施例中，该γ-内酯包括3-甲基-2(5H)-呋喃酮，其中在式(II)中，R^7是甲基并且R^8、R^9、以及R^{10}各自是H。

[0138] 如在此披露的γ-内酯可以是商业上获得的或使用本领域已知的方法制备的。令人希望的是将该γ-内酯纯化至至少约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进行。

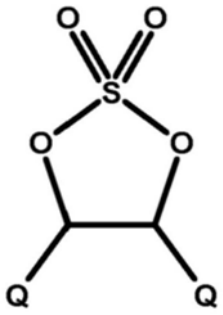
[0139] 在一些实施例中，基于该电解质组合物的总重量，该电解质组合物包含约0.1重量百分比至约5重量百分比的γ-内酯。在一些实施例中，该γ-内酯以由下限和上限限定的重量百分比存在于该电解质组合物中。该范围的下限是0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、或2.5，并且该范围的上限是2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9、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。

[0140] 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、以及2(5H)-呋喃酮。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、碳酸二甲酯、以及2(5H)-呋喃酮。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、碳酸亚丙酯、以及2(5H)-呋喃酮。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、碳酸甲乙酯、以及2(5H)-呋喃酮。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、碳酸氟代亚乙酯、以及2(5H)-呋喃酮。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;或其混合物，碳酸酯共溶剂，以及2(5H)-呋喃酮。

[0141] 任选地，在此披露的电解质组合物可以进一步包含由式(III)表示的环状硫酸酯：

[0142]



式 (III)

[0143] 其中每个Q独立地是氢或任选地氟化的乙烯基、烯丙基、炔基、炔丙基、或C_1-C_3烷基。乙烯基(H_2C=CH-)、烯丙基(H_2C=CH-CH_2-)、炔基(HC≡C-)、炔丙基(HC≡C-CH_2-)、或C_1-C_3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(1,3,2-二氧硫杂戊环,2,2-二氧化物);1,3,2-二氧硫杂戊环4-乙炔基-,2,2-二氧化物;1,3,2-二氧硫杂戊环,4-乙烯基-,2,2-二氧化物;1,3,2-二氧硫杂戊环,二乙烯基-,2,2-二氧化物;1,3,2-二氧硫杂戊环,4-甲基-,2,2-二氧化物;以及1,3,2-二氧硫杂戊环,4,5-二甲基-,2,2-二氧化物。在一个实施例中，该环状硫酸酯包括硫酸亚乙酯。

[0144] 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重量百分比至约5重量百分比的该任选的环状硫酸酯。在一些实施例中，该环状硫酸酯以由下限和上限限定的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。

[0145] 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重量百分比至约5重量百分比的γ-内酯、以及约0.1重量百分比至约5重量百分比的环状硫酸酯。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重量百分比至约2.5重量百分比的γ-内酯、以及约0.1重量百分比至约5重量百分比的环状硫酸酯。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重量百分比至约5重量百分比的γ-内酯、以及约0.1重量百分比至约2.5重量百分比的环状硫酸酯。

[0146] 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

百分比至约5重量百分比的γ-内酯、以及约0.1重量百分比至约5重量百分比的硫酸亚乙酯。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重量百分比至约2.5重量百分比的γ-内酯、以及约0.1重量百分比至约5重量百分比的硫酸亚乙酯。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重量百分比至约5重量百分比的γ-内酯、以及约0.1重量百分比至约2.5重量百分比的硫酸亚乙酯。

[0147] 任选地，在此披露的电解质组合物进一步包含至少一种选自以下各项的组分：

[0148] i)由式(IV)表示的硼酸盐：

[0149] $LiBF_{(4-2p)}(C_2O_4)_p$ (IV)

[0150] 其中p是0、1、或2；和/或

[0151] ii)由式(V)表示的草酸盐：

[0152] $LiPF_{(6-2q)}(C_2O_4)_q$ (V)

[0153] 其中q是1、2或3。

[0154] 在一个实施例中，该组分包含具有式(IV)的硼酸盐。在一个实施例中，该组分包含具有式(V)的草酸盐。在一个实施例中，该组分包含具有式(IV)的硼酸盐以及具有式(V)的草酸盐。

[0155] 在此披露的硼酸盐可以是四氟硼酸锂($LiBF_4$)、二氟(草酸)硼酸锂[$LiBF_2(C_2O_4)$]、双(草酸)硼酸锂[$LiB(C_2O_4)_2$]或其混合物。在一个实施例中，该硼酸盐包括四氟硼酸锂。在一个实施例中，该硼酸盐包括二氟(草酸)硼酸锂。在一个实施例中，该硼酸盐包括双(草酸)硼酸锂。还可以使用这些中的两种或更多种的混合物。在此披露的硼酸盐可以是商业上获得的或使用本领域已知的方法制备的。

[0156] 在一个实施例中，该电解质组合物包含约0.001重量百分比至约15重量百分比的具有式(IV)的硼酸盐。在其他实施例中，该电解质组合物可以包含约0.01重量百分比至约15重量百分比、或约0.1重量百分比至约15重量百分比、或约1重量百分比至约15重量百分比、或约1重量百分比至约10重量百分比、或约1重量百分比至约5重量百分比、或约0.5重量百分比至约3重量百分比的该硼酸盐。

[0157] 在此披露的草酸盐可以是四氟(草酸)磷酸锂[$LiPF_4(C_2O_4)$]、二氟双(草酸)磷酸锂[$LiPF_2(C_2O_4)_2$]、三(草酸)磷酸锂[$LiP(C_2O_4)_3$]、或其混合物。在一个实施例中，该草酸盐包括四氟(草酸)磷酸锂。在一个实施例中，该草酸盐包括二氟双(草酸)磷酸锂。在一个实施例中，该草酸盐包括三(草酸)磷酸锂。还可以使用这些中的两种或更多种的混合物。在此披露的草酸盐可以是商业上获得的或使用本领域已知的方法制备的。

[0158] 在一个实施例中，该电解质组合物包含约0.001重量百分比至约15重量百分比的具有式(V)的草酸盐。在其他实施例中，该电解质组合物可以包含约0.01重量百分比至约15重量百分比、或约0.1重量百分比至约15重量百分比、或约1重量百分比至约15重量百分比、或约1重量百分比至约10重量百分比、或约1重量百分比至约5重量百分比、或约0.5重量百分比至约3重量百分比的该草酸盐。

[0159] 在一个实施例中，基于该电解质组合物的总重量，该电解质组合物包含约0.001重量百分比至约15重量百分比的该硼酸盐、该草酸盐、或其组合。在一个实施例中，该电解质组合物包含约0.1重量百分比至约5重量百分比的双(草酸)硼酸锂、三(草酸)磷酸锂、或其混合物。

[0160] 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、以及2(5H)-呋喃酮。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、2(5H)-呋喃酮、以及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、碳酸二甲酯、以及2(5H)-呋喃酮。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、碳酸二甲酯、2(5H)-呋喃酮、以及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、碳酸亚丙酯、以及2(5H)-呋喃酮。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、碳酸亚丙酯、2(5H)-呋喃酮、以及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、碳酸甲乙酯、以及2(5H)-呋喃酮。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、碳酸甲乙酯、2(5H)-呋喃酮、以及LiBOB。

[0161] 在此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

[0162] 六氟磷酸锂($LiPF_6$)、

[0163] 三(五氟乙基)三氟磷酸锂($LiPF_3(C_2F_5)_3$)、

[0164] 双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂、

[0165] 双(全氟乙烷磺酰基)酰亚胺锂、

[0166] (氟磺酰基)(九氟丁烷磺酰基)酰亚胺锂、

[0167] 双(氟磺酰基)酰亚胺锂、

[0168] 四氟硼酸锂、

[0169] 高氯酸锂、

[0170] 六氟砷酸锂、

[0171] 三氟甲烷磺酸锂、

[0172] 三(三氟甲烷磺酰基)甲基化锂、

[0173] 双(草酸)硼酸锂、

[0174] 二氟(草酸)硼酸锂、

[0175] $Li_2B_{12}F_{12-x}H_x$(其中x等于0至8)、以及

[0176] 氟化锂和阴离子受体如$B(OC_6F_5)_3$的混合物。

[0177] 还可以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，该电解质盐包括六氟磷酸锂。该电解质盐可以是以从约0.2M至约2.0M、例如从约0.3M至约1.5M、或例如从约0.5M至约1.2M的量存在于该电解质组合物中。

[0178] 在此披露的电解质组合物可附加地或任选地包含本领域普通技术人员已知在常规电解质组合物中有用的、特别地用于锂离子电池组中的添加剂。例如，在此披露的电解质组合物还可以包括气体减少添加剂，这些添加剂对于减少在锂离子电池组的充电和放电过程中产生的气体的量是有用的。气体减少添加剂可以是以任何有效量使用，但是可以被包括以包含该电解质组合物的从约0.05wt％至约10wt％、可替代地从约0.05wt％至约5wt％，或者可替代地该电解质组合物的从约0.5wt％至约2wt％。

[0179] 常规已知的合适的气体减少添加剂是，例如：卤苯，如氟苯、氯苯、溴苯、碘苯或卤烷基苯；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)；γ-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-乙酰基呋喃；2-乙酰基-5-甲基呋喃；2-甲基咪唑1-

(苯基磺酰基)吡咯;2,3-苯并呋喃;氟-环三膦腈,如2,4,6-三氟-2-苯氧基-4,6-二丙氧基-环三膦腈和2,4,6-三氟-2-(3-(三氟甲基)苯氧基)-6-乙氧基-环三膦腈;苯并三唑;全氟乙烯碳酸酯;苯甲醚;二乙基膦酸酯;氟烷基-取代的二氧戊环,如2-三氟甲基二氧戊环和2,2-双三氟甲基-1,3-二氧戊环;硼酸三亚甲酯;二氢-3-羟基-4,5,5-三甲基-2(3H)-呋喃酮;二氢-2-甲氧基-5,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮;二氢-5,5-二甲基-2,3-呋喃二酮;丙烯磺内酯;二甘醇酸酸酐;二-2-丙炔基草酸酯;4-羟基-3-戊烯酸γ-内酯;$CF_3COOCH_2C(CH_3)(CH_2OCOCF_3)_2$;$CF_3COOCH_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2OCOCF_3$;α-亚甲基-γ-丁内酯;3-甲基-2(5H)-呋喃酮;5,6-二氢-2-吡喃酮;二甘醇二乙酸酯;三甘醇二甲基丙烯酸酯;三甘醇二乙酸酯;1,2-乙烷二磺酸酐;1,3-丙烷二磺酸酐;2,2,7,7-四氧化物1,2,7-氧杂二噻庚环;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-1,3-二氧环戊-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-1,3-二氧环戊-2-酮;1,4-双(次乙基磺酰基)-丁烷;双(乙烯基磺酰基)-甲烷;1,3-双(次乙基磺酰基)-丙烷;1,2-双(次乙基磺酰基)-乙烷;碳酸亚乙酯;碳酸二乙酯;碳酸二甲酯;碳酸甲乙酯;以及1,1'-[氧基双(亚甲基磺酰基)]双-乙烯。

[0180] 可以使用的其他合适的添加剂是HF清除剂,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(如草酸锂)、B_2O_5、以及ZnO。

[0181] 在另一个实施例中,提供了一种用于形成该电解质组合物的方法。该方法包括:

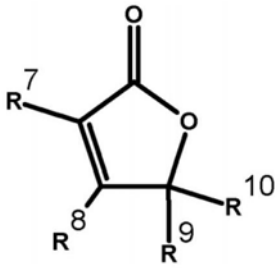
[0182] 组合:

[0183] a)氟化溶剂;

[0184] b)碳酸酯共溶剂;

[0185] c)至少一种由式(II)表示的γ-内酯

[0186]



式 (II)

[0187] 其中

[0188] R^7、R^8、R^9和R^{10}各自独立地是H、F、直链或支链的C_1至C_{10}烷基、或直链或支链的C_1至C_{10}氟烷基;以及

[0189] d)至少一种电解质盐,以形成电解质组合物。这些组分可以是以任何合适的顺序组合。该组合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)、b)、和c)组合以制成第一溶液。在形成该第一溶液之后,将一定量的该电解质盐加入该第一溶液中,以便产生具有所期望浓度的锂盐的电解质组合物。在一些实施例中,将组分a)和b)组合以制成初始溶液。在形成该初始溶液之后,将一定量的该电解质盐加入该初始溶液中,以便产生具有约所期望浓度的锂盐的电解质组合物,并且然后加入组分c)以产生具有所期望浓度的锂盐和组分c)的电解质组合物。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。该氟化溶剂是如在此披露的。

[0190] 在另一个实施例中，在此提供了一种电化学电池，该电化学电池包含以下各项或基本上由其组成：

[0191] (a)壳体；

[0192] (b)被布置在该壳体中并且彼此离子导电接触的阳极和阴极；

[0193] (c)被布置在该壳体中并提供在该阳极与该阴极之间的离子导电路径的如以上在此描述的电解质组合物；和

[0194] (d)在该阳极与该阴极之间的多孔隔膜。

[0195] 在一些实施例中，该电化学电池是锂离子电池组。

[0196] 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的，但是合适的壳体可以以小或大的圆柱体、棱柱形箱或袋的形状制作。

[0197] 取决于电化学电池的类型，该阳极和该阴极可以由任何合适的导电材料组成。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、钯、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、钯、包含锂或钠的电活性过渡金属氧化物、铟锡氧化物、以及导电聚合物如聚吡咯和聚乙烯二茂铁。

[0198] 在一些实施例中，合适的阴极材料可以包括例如包含锂和过渡金属的阴极活性材料，如$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiCo_{0.2}Ni_{0.2}O_2$、LiV_3O_8、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$、$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$、$LiCOPO_4$、以及$LiVPO_4F$。在其他实施例中，这些阴极活性材料可以包括例如，

[0199] $Li_aCoG_bO_2$(0.90≤a≤1.8，并且0.001≤b≤0.1)；

[0200] $Li_aNi_bMn_cCo_dR_eO_{2-f}Z_f$，其中0.8≤a≤1.2，0.1≤b≤0.9，

[0201] 0.0≤c≤0.7，0.05≤d≤0.4，0≤e≤0.2，其中b+c+d+e的总和是约1，并且0≤f≤0.08；

[0202] $Li_aA_{1-b}R_bD_2$(0.90≤a≤1.8并且0≤b≤0.5)；

[0203] $Li_aE_{1-b}R_bO_{2-c}D_c$(0.90≤a≤1.8，0≤b≤0.5并且0≤c≤0.05)；

[0204] $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-d}Z_d$，其中0.9≤a≤1.8，0≤b≤0.4，0≤c≤0.05，并且0≤d≤0.05；或者

[0205] $Li_{1+z}Ni_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$，其中0<x<0.3，0<y<0.1，并且0<z<0.06。

[0206] 在以上化学式中，A是Ni、Co、Mn、或其组合；D是O、F、S、P、或其组合；E是Co、Mn、或其组合；G是Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V、或其组合；R是Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、Zr、Ti、稀土元素、或其组合；Z是F、S、P、或其组合。合适的阴极和阴极活性材料包括在美国专利号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、以及8,535,832，以及其中的参考文件中披露的那些。“稀土元素”是指从La到Lu的镧系元素，以及Y和Sc。在另一个实施例中，该阴极材料是NMC阴极；即，LiNiMnCoO阴极。更确切地说，其中Ni:Mn:Co的原子比是1:1:1($Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-d}Z_d$，其中0.98≤a≤1.05，0≤d≤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($Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-d}Z_d$，其中0.98≤a≤1.05，0≤d≤0.05，c＝0.3，b＝0.2，其中R包括Mn)的阴极。

[0207] 在另一个实施例中，该阴极活性材料包括具有式$Li_aMn_bJ_cO_4Z_d$的复合材料，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、或其组合；Z是F、S、P、或其组合；并且$0.9\leq a\leq 1.2$，$1.3\leq b\leq 2.2$，$0\leq c\leq 0.7$，$0\leq d\leq 0.4$。

[0208] 在另一个实施例中，该阴极包括展示出在对比Li/Li^+参比电极大于4.6V的电势范围内大于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。在适合于在此使用的阴极中的含锂的锰复合氧化物包括具有式$Li_xNi_yM_zMn_{2-y-z}O_{4-d}$的氧化物，其中x是0.03至1.0；x根据在充电和放电过程中的锂离子和电子的释放和吸收而改变；y是0.3至0.6；M包括Cr、Fe、Co、Li、Al、Ga、Nb、Mo、Ti、Zr、Mg、Zn、V、以及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，这些复合材料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。

[0209] 在另一个实施例中，该阴极活性材料包括由下式的结构表示的复合材料：

[0210] $x(Li_2\text{-}wA_{1-v}Q_{w+v}O_{3-e})\cdot(1\text{-}x)(Li_yMn_{2-z}M_zO_{4-d})$

[0211] 其中：

[0212] x是约0.005至约0.1；

[0213] A包括Mn或Ti中的一种或多种；

[0214] 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；

[0215] e是0至约0.3；

[0216] v是0至约0.5。

[0217] w是0至约0.6；

[0218] 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；

[0219] d是0至约0.5；

[0220] y是约0至约1；

[0221] z是约0.3至约1；并且

[0222] 其中该$Li_yMn_{2-z}M_zO_{4-d}$组分具有尖晶石结构并且该$Li_{2-w}Q_{w+v}A_{1-v}O_{3-e}$组分具有层状结构。在一个实施例中，x是约0至约0.1。

[0223] 在另一个实施例中，该阴极包含阴极活性材料，并且该阴极活性材料包含：

[0224] $Li_aA_{1-x}R_xDO_{4-f}Z_f$，

[0225] 其中：

[0226] A是Fe、Mn、Ni、Co、V、或其组合；

[0227] R是Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、Zr、Ti、稀土元素、或其组合；

[0228] D是P、S、Si、或其组合；

[0229] Z是F、Cl、S、或其组合；

[0230] $0.8\leq a\leq 2.2$；

[0231] $0\leq x\leq 0.3$；并且

[0232] $0\leq f\leq 0.1$。

[0233] 在另一个实施例中，该阴极包括阴极活性材料，该阴极活性材料被充电至对比Li/Li^+参比电极大于或等于约4.0V、4.1V、4.2V、4.3V、4.35V、4.40V、4.45V、4.5V、4.55V或大于4.6V的电势。其他实例是被充电到高于4.5V的较高的充电电势的层状-层状高容量氧释放阴极，如在美国专利号7,468,223中描述的那些。在一个实施例中，该阴极包括展示出在对比Li/Li^+参比电极大于4.6V的电势范围内大于30mAh/g容量的阴极活性材料、或者被充电至对比Li/Li^+参比电极大于或等于4.1V的电势的阴极活性材料。

[0234] 适合于在此使用的阴极活性材料可以使用例如像通过Liu等人描述的氢氧化物前体方法(物理化学期刊C(J.Phys.Chem.C)13:15073-15079,2009)的方法进行制备。在该方法中，通过添加KOH从含有所要求量的锰、镍以及其他所希望的一种或多种金属乙酸盐的溶液中沉淀氢氧化物前体。将所得沉淀物烘干并且然后用所要求量的$LiOH \cdot H_2O$在约800℃至约1000℃下在氧气中烧制持续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中描述的固相反应工艺或溶胶-凝胶工艺进行制备。

[0235] 该阴极(其中该阴极活性材料被包含)可以通过以下方式制备：使有效量(例如按重量计约70％至按重量计约97％)的阴极活性材料与聚合物粘合剂(如聚偏二氟乙烯)以及导电碳在合适的溶剂如N-甲基吡咯烷酮中混合以产生糊剂，然后将该糊剂涂覆到集电体如铝箔上，并且干燥以形成该阴极。该重量百分比是基于该阴极的总重量。

[0236] 如在此披露的电化学电池进一步含有阳极，其中该阳极包括能够储存并且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，锂合金如锂-铝合金、锂-铅合金、锂-硅合金、锂-锡合金；碳材料如石墨和中间相碳微珠(MCMB)；含磷材料如黑磷、MnP_4以及CoP_3；金属氧化物如SnO_2、SnO以及TiO_2；含有锑或锡的纳米复合材料，例如含有锑，铝、钛或钼的氧化物以及碳的纳米复合材料，如由Yoon等人(化学材料(Chem.Mater.)21,3898-3904,2009)所描述的那些；以及钛酸锂如$Li_4Ti_5O_{12}$和$LiTi_2O_4$。在一个实施例中，该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。在一些实施例中，该阳极活性材料是钛酸锂、石墨、锂合金、硅、或其组合。

[0237] 该阳极可以通过与以上对于阴极描述的方法类似的方法制成，其中例如将粘合剂如基于乙烯基氟的共聚物溶解或分散在有机溶剂或水中，然后将其与阳极活性(导电)材料混合以获得糊剂。将该糊剂涂覆在有待被用作集电体的金属箔优选地铝或铜箔上。优选地用加热干燥该糊剂，使得该阳极活性材料结合至该集电体上。合适的阳极活性材料和阳极是从公司如日立公司(Hitachi)、NEI公司(NEI Inc.)(萨默塞特，新泽西州)、以及法拉赛斯能源公司(Farasis Energy Inc.)(海沃德，加利福尼亚州)可商购的。

[0238] 该电化学电池进一步包含在该阳极与该阴极之间的多孔隔膜。该多孔隔膜用于防止在该阳极与该阴极之间的短路。该多孔隔膜典型地由微孔聚合物如聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酰亚胺、或其组合的单层或多层片材组成。该多孔隔膜的孔径是足够大的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，但是足够小以防止该阳极与阴极直接接触或者从可在该阳极和阴极上形成的颗粒穿透或树突的接触。适合于在此使用的多孔隔膜的实例披露于美国专利申请公开号2012/0149852(现在美国专利号8,518,525)中。

[0239] 在此披露的电化学电池可用于多种应用。例如，该电化学电池可以用于输电网存储或被用作在各种电子供能或电子辅助的设备(如计算机、照相机、无线电、电动工具)、电信设备、或运输设备(包括机动车辆、汽车、卡车、公共汽车、或飞机)中的电源。本披露还涉

及包含所披露的电化学电池的电子设备、电信设备或运输设备。

[0240] 实例

[0241] 在以下实例中说明了在此披露的概念。从以上讨论和这些实例，本领域技术人员可以确定在此披露的概念的基本特征，并且在不脱离其精神和范围的情况下，可以做出各种改变和修改以适应各种用途和条件。

[0242] 所使用的缩写的含义如下："℃"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；"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；"cm"意指厘米；"ppm"意指百万分率；"h"意指小时；"min"意指分钟；"s"意指秒；"psi"意指磅/平方英寸；"Pa"意指帕斯卡；"A"意指安培；"mA"意指毫安；"mAh/g"意指毫安小时/克；"V"意指伏特；"rpm"意指每分钟转数；"NMR"意指核磁共振波谱法；"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。

[0243] 材料和方法

[0244] 2,2-二氟乙基乙酸酯(DFEA)的制备

[0245] 在以下实例中使用的2,2-二氟乙基乙酸酯是通过使乙酸钾与HCF_2CH_2Br反应制备的。以下是用于该制备的典型程序。

[0246] 将乙酸钾(奥德里奇公司(Aldrich)，密尔沃基，威斯康辛州，99％)在100℃下在0.5-1mm的Hg(66.7-133Pa)的真空下干燥持续4至5h。该干燥的材料具有小于5ppm的水含量，如通过卡尔-费歇尔滴定确定的。在干燥箱中，将212g(2.16mol，8mol％过量)的该干燥的乙酸钾放置至含有重磁力搅拌棒的1.0-L三颈圆底烧瓶内。将该烧瓶从该干燥箱中移除，转移至通风橱内，并且装备有热电偶套管、干冰冷凝器和附加的漏斗。

[0247] 将环丁砜(500mL，奥德里奇公司，99％，600ppm的水，如通过卡尔-费歇尔滴定确定的)熔融并在氮气流下作为液体添加至三颈圆底烧瓶中。开始搅拌并且使反应介质的温度达到约100℃。将HCF_2CH_2Br(290g，2mol，杜邦公司(E.I.du Pont de Nemours and Co.)，99％)放置于加料漏斗中，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15-20min内使该反应介质的温度升至120℃-130℃。将HCF_2CH_2Br的添加保持在将内部温度维持在125℃-135℃下的速率下。该添加耗费约2-3h。将该反应介质在120℃-130℃下搅拌持续附加的6h(典型地此时溴化物的转化率是约90％-95％)。然后，将该反应介质冷却至室温并且搅拌过夜。第二天早上，重新开始加热持续另一个8h。

[0248] 此时，起始溴化物通过NMR是不可检测的，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℃，干冰/丙酮)连接到机械真空泵上。将该反应产物转移到在1-2mm Hg(133至266Pa)的真空下在40℃-50℃下的冷阱内。该转移耗费约4-5h并且导致220-240g的约98％-98.5％纯度的粗$HCF_2CH_2OC(O)CH_3$，该物质被少量的HCF_2CH_2Br(约0.1％-0.2％)、HCF_2CH_2OH(0.2％-0.8％)、环丁砜(约0.3％-0.5％)和水(600-800ppm)污染。

[0249] 使用在大气压下的旋转带蒸馏进行该粗产物的进一步纯化。收集具有在106.5℃-106.7℃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，Agilent 19091S-433，30m，250μm，0.25μm；载气-He，流速1mL/min；温度程序：40℃，4min，温度斜率30℃/min，230℃，20min)监测杂质分布。典型地，240g粗产物的蒸馏给出约120g的99.89％纯

度的$HCF_2CH_2OC(O)CH_3$(250-300ppm的H_2O)以及80g的99.91％纯度的材料(含有约280ppm的水)。通过用3A分子筛处理从蒸馏产物中去除水,直到水通过卡尔-费歇尔滴定是不可检测的(即,≤1ppm)。

[0250] 双(草酸)硼酸锂的纯化

[0251] 在氮气吹扫的干燥箱中,通过以下程序纯化双(草酸)硼酸锂(LiBOB,西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich),密尔沃基,威斯康辛州)。将11.25g的LiBOB添加至具有50mL无水乙腈的400mL的烧杯中。将该混合物搅拌并加热至40℃持续约30分钟。将温热的混合物通过Whatman#1过滤器过滤、转移至第二个烧杯内并使其冷却至室温;获得澄清溶液。向该澄清溶液中添加约50mL冷无水甲苯(-30℃)。将其搅拌持续附加的30分钟以形成沉淀物。将该溶液通过Whatman#1过滤器过滤并将滤饼用冷无水甲苯洗涤。在使该滤饼在真空过滤漏斗上干燥之后,将固体从干燥箱中移除、放置于130℃下的真空烘箱中,并且用轻微的氮气吹扫干燥持续15小时以获得纯化的LiBOB,随后将其在氮气吹扫的干燥箱中处理。

[0252] 实例1以及实例2

[0253] 对比实例A、B和C

[0254] 代表性阴极制备

[0255] $LiMn_{1.5}Ni_{0.45}Fe_{0.05}O_4$(Fe-LNMO)阴极活性材料的代表性制备

[0256] 以下是用于制备在实例1和2以及对比实例A、B和C中使用的阴极活性材料的典型程序。对于$LiMn_{1.5}Ni_{0.45}Fe_{0.05}O_4$的制备,将401g乙酸锰(II)四水合物(奥德里奇公司,密尔沃基,威斯康辛州,产品号63537)、125g乙酸镍(II)四水合物(奥德里奇公司,产品号72225)和10g无水乙酸铁(II)(阿法埃莎公司(Alfa Aesar),沃德山,南达科他州,产品号31140)称重至天平上的瓶子中,然后溶解在5.0L去离子水中。将KOH粒料溶解在10L去离子水中以在30L反应器内产生3.0M溶液。将含有金属乙酸盐的溶液转移至加料漏斗中并滴入快速搅拌的反应器内以使混合的氢氧化物材料沉淀。一旦将所有5.0L的金属乙酸盐溶液添加至该反应器中,继续搅拌持续1h。然后,停止搅拌并使沉淀物沉降过夜。在沉降之后,从该反应器中去除液体,并添加15L新鲜的去离子水。将该反应器的内容物搅拌,使其再次沉降,并去除液体。重复此冲洗过程。然后,将该沉淀物转移至用Dacron®纸覆盖的两个(均分的)粗玻璃料过滤漏斗中。用去离子水冲洗这些固体直至滤液pH达到6.0(去离子冲洗水的pH),并向每个滤饼中添加另外20L去离子水。最后,将饼在120℃下的真空烘箱中干燥过夜。此时的产率典型地是80％-90％。

[0257] 将该氢氧化物沉淀物研磨并与碳酸锂混合。使用Pulverisette自动研钵和研杵(弗里奇公司(FRITSCH),德国)以50g分批完成此步骤。对于每批,称重该氢氧化物沉淀物,然后在Pulveresette中单独研磨持续5min。然后,将少量过量的化学计算量的碳酸锂添加至该体系中。对于50g氢氧化物沉淀物,添加10.5g碳酸锂。继续研磨持续总共60min,其中每10-15min停止以用锋利的金属抹刀从该研钵和研杵的表面刮掉材料。如果湿度导致材料形成团块,则在研磨过程中将其通过40目的筛进行筛分一次,然后在研磨后再次筛分。

[0258] 在空气箱式炉中在浅矩形氧化铝盘内烧制研磨的材料。这些盘尺寸为158mm×69mm,并且每个保持约60g的材料。该烧制程序由15h内从室温升温至900℃、在900℃下保持持续12h、然后在15h内冷却至室温组成。

[0259] 在烧制后,将该粉末球磨以减小粒度。然后,将54g粉末与54g异丙醇以及160g的

5mm直径的氧化锆珠在聚乙烯罐内部混合。然后将该罐在一对辊上旋转持续6h以研磨。通过离心分离该浆料，并将该粉末在120℃下干燥以去除水分。

[0260] 使用聚酰亚胺/碳复合材料在铝箔集电体上制备底漆

[0261] 以下是用于制备在实例和对比实例中使用的铝箔集电体上的底漆的典型程序。为了制备聚酰胺酸，首先制备预聚物。使用化学计算量的0.98:1的PMDA/ODA(均苯四酸二酐//ODA(4,4'-二氨基二苯基醚)预聚物)制备20.6wt10％的PMDA:ODA预聚物。这通过在温和搅拌下在室温下在大约45分钟的过程内将ODA溶解于N-甲基吡咯烷酮(NMP)中进行制备。将PMDA粉末(以小等份)缓慢添加至该混合物中以控制该溶液中的任何温度升高；在大约2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是大约0.98:1。在单独的容器中，通过将1.00g的PMDA(Aldrich 412287，艾伦镇，宾夕法尼亚州)和15.67g的NMP(N-甲基吡咯烷酮)组合来制备6wt％的均苯四酸酐(PMDA)溶液。将4.0克该PMDA溶液缓慢添加至该预聚物中并将粘度增加至大约90,000泊(如通过布氏25粘度计-#6转子测量的)。这导致最终预聚物溶液，其中计算的最终PMDA:ODA比率是1.01:1。然后将5.196克最终预聚物用15.09克NMP稀释以产生5wt％溶液。在小瓶中，将16.2342克稀释的最终预聚物溶液添加至0.1838克TimCal 30 Super C-65炭黑中。将其用9.561克NMP进一步稀释以达到3.4wt％的最终固体含量，具有2.72的预聚物:碳比率。Paasche VL#3 Airbrush喷雾器(帕舍喷枪公司(Paasche Airbrush Company)，芝加哥，伊利诺伊州)用于将该材料喷雾到铝箔(25μm厚，1145-0，Allfoils公司，布鲁克林高地，俄亥俄州)上。在喷雾之前称量该箔以确定必要的涂层达到0.06mg/cm^2的所希望的密度。然后使该箔平滑到玻璃板上，并手动地用喷枪喷雾直到涂覆。然后将该箔在热板上在125℃下干燥，并测量以确保达到所希望的密度。发现该箔涂覆有0.06mg/cm^2的聚酰胺酸。一旦该箔被干燥并且处于所希望的涂层，该箔在400℃下遵循以下酰亚胺化程序被酰亚胺化：

[0262] 40℃至125℃(以4℃/min的斜率)

[0263] 125℃至125℃(浸泡30min)

[0264] 125℃至250℃(以4℃/min的斜率)

[0265] 250℃至250℃(浸泡30min)

[0266] 250℃至400℃(以5℃/min的斜率)

[0267] 400℃至400℃(浸泡20min)。

[0268] 糊剂的制备

[0269] 以下是用于制备阴极的典型程序。粘合剂作为聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮中的5.5％溶液(Solef® 5130(苏威公司，休斯顿，得克萨斯州))获得。以下材料用于制造电极糊剂：4.16g如以上制备的$LiMn_{1.5}Ni_{0.45}Fe_{0.05}O_4$阴极活性粉末；0.52g炭黑(未压缩的Denka，电气化学公司(DENKA Corp.)，日本)；4.32g的PVDF(聚偏二氟乙烯)溶液；以及7.76g+1.40g的NMP(西格玛奥德里奇公司)。如以下描述的，将这些材料以80:10:10阴极活性粉末:PVDF:炭黑的比率组合。最终的糊剂含有28.6％的固体。

[0270] 首先将炭黑、第一部分的NMP和PVDF溶液在塑料小瓶中组合，并且离心地混合(ARE-310，美国Thinky公司，拉古纳山，加利福尼亚州)两次，每次以2000rpm持续60s。添加该阴极活性粉末和第二部分的NMP，并且将该糊剂离心混合两次(在2000rpm下2×1min)。将

该小瓶放置于冰浴中，并且将均化器(型号PT 10-35GT，7.5mm直径定子，Kinematicia，波希米亚，纽约)的转子-定子轴插入至该小瓶内。用铝箔包裹在该小瓶顶部与该定子之间的间隙以使进入该小瓶内的水最小化。将所得糊剂均化两次，每次以6500rpm持续15min，并且然后再均化两次，每次以9500rpm持续15min。在四个均化时间段中的每一个之间，将该匀化器移动到该糊剂小瓶中的另一个位置。

[0271] 使用自动涂布器(AFA-II，MTI公司，里士满，加利福尼亚州)使用具有0.41-0.51mm浇口高度的刮刀将该糊剂浇铸到铝箔(25μm厚，1145-0，Allfoils公司，布鲁克林高地，俄亥俄州)上。将电极在机械对流烘箱(型号FDL-115，粘合剂有限公司(Binder Inc.)，大河(Great River)，纽约)中在95℃下干燥持续30min。将所得51-mm宽的阴极放置在125mm厚的黄铜片材之间并在环境温度下通过使用100mm直径的钢辊的压延机三次，其中在每次通过中辊隙力增加，在260kg下开始通过并且在770kg下最终通过。阴极活性材料的负载量是7至8mg/cm^2。

[0272] 代表性阳极制备

[0273] 以下是用于制备阳极的典型程序。由以下材料制备阳极糊剂：5.00g石墨(CPreme® G5，康菲石油公司(Conoco-Philips)，休斯顿，得克萨斯州)；0.2743g炭黑(Super C65，特密高公司(Timcal)，韦斯特莱克，俄亥俄州)；3.06g的PVDF(在NMP中13％，KFL#9130，美国吴羽公司(Kureha America Corp.))；11.00g的1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)；以及0.0097g的草酸(西格玛-奥德里奇公司，>99％纯度)。如以下描述的，将这些材料以88:0.17:7:4.83石墨:草酸:PVDF:炭黑的比率组合。最终的糊剂含有29.4％的固体。

[0274] 将草酸、炭黑、NMP和PVDF溶液在塑料小瓶中组合。使用行星式离心混合器将这些材料在2000rpm下混合持续60s。第二次重复该混合。然后添加石墨。将所得糊剂离心混合两次。将该小瓶安装在冰浴中并且使用转子-定子均化两次，每次以6500rpm持续15min，并且然后再均化两次，每次以9500rpm持续15min。其中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。在四个均化时间段中的每一个之间，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。

[0275] 使用自动涂布器使用具有230μm浇口高度的刮刀将该糊剂浇铸到铜箔(CF-LBX-10，福田公司(Fukuda)，京都，日本)上。将这些电极在机械对流烘箱中在95℃下干燥持续30min。将所得51-mm宽的阳极放置在125μm厚的黄铜片材之间并在环境温度下通过使用100mm直径的钢辊的压延机三次，其中在每次通过中辊隙力增加，在260kg下开始通过并且在770kg下最终通过。阳极活性材料的负载量是3至4mg/cm^2。

[0276] 电解质制备

[0277] 对于实例1，通过在氮气吹扫的干燥箱中将70重量百分比的2,2-二氟乙基乙酸酯(DFEA，如以上在此描述制备的)和30重量百分比的碳酸亚乙酯(EC，巴斯夫公司，独立城，俄亥俄州)组合来制备该电解质组合物。添加分子筛(3A)并且将该混合物干燥至小于1ppm水。在用0.25微米PTFE注射器式过滤器过滤之后，加入足够的$LiPF_6$以制造1M的在$LiPF_6$中的配制品。将1.96g的该混合物与0.04g的2(5H)-呋喃酮(西格玛-奥德里奇公司，98％纯度)(其已经通过具有附接到末端上的0.2微米PTFE过滤器的氧化铝填充的注射器过滤)组合以产生最终电解质组合物。

[0278] 对于实例2，通过在氮气吹扫的干燥箱中将70重量百分比的2,2-二氟乙基乙酸酯

和30重量百分比的碳酸亚乙酯组合来制备该电解质组合物。添加分子筛(3A)并且将该混合物干燥至小于1ppm水。在用0.25微米PTFE注射器式过滤器过滤之后，加入足够的$LiPF_6$以制造1M的在$LiPF_6$中的配制品。将1.92g的该混合物与0.04g的2(5H)-呋喃酮(其已经通过具有附接到末端上的0.2微米PTFE过滤器的氧化铝填充的注射器过滤)以及0.04g纯化的LiBOB组合以产生最终电解质组合物。

[0279] 对于对比实例A，通过在氮气吹扫的干燥箱中将70重量百分比的2,2-二氟乙基乙酸酯和30重量百分比的碳酸亚乙酯组合来制备该电解质组合物。添加分子筛(3A)并且将该混合物干燥至小于1ppm水。在用0.25微米PTFE注射器式过滤器过滤之后，加入足够的$LiPF_6$(六氟磷酸锂，巴斯夫公司，独立城，俄亥俄州)以制造1M的在$LiPF_6$中的最终电解质组合物。

[0280] 对于对比实例B，通过在氮气吹扫的干燥箱中将70重量百分比的碳酸甲乙酯(EMC，巴斯夫公司，独立城，俄亥俄州)和30重量百分比的碳酸亚乙酯组合来制备该电解质组合物。添加分子筛(3A)并且将该混合物干燥至小于1ppm水。在用0.2微米PTFE注射器式过滤器过滤之后，加入足够的$LiPF_6$以制造1M的在$LiPF_6$中的配制品。将1.96g的该混合物与0.04g的2(5H)-呋喃酮(其已经通过具有附接到末端上的0.2微米PTFE过滤器的氧化铝填充的注射器过滤)组合以产生最终电解质组合物。

[0281] 对于对比实例C，通过在氮气吹扫的干燥箱中将70重量百分比的2,2-二氟乙基乙酸酯和30重量百分比的碳酸亚乙酯组合来制备该电解质组合物。添加分子筛(3A)并且将该混合物干燥至小于1ppm水。在用0.25微米PTFE注射器式过滤器过滤之后，加入足够的$LiPF_6$以制造1M的在$LiPF_6$中的配制品。将1.96g的该混合物与0.04g的γ-丁内酯(GBL，西格玛-奥德里奇公司，98％纯度)组合以制备最终电解质组合物。

[0282] 钮扣电池制造

[0283] 将14.3mm直径的圆形阳极和12.7mm直径的阴极从以上在此描述的电极片材中冲压出，放置在手套箱(真空气氛公司(Vacuum Atmospheres)，霍桑，加利福尼亚州，具有HE-493净化器)的前室中的加热器中，进一步在真空中在90℃下干燥过夜，并且进入氩气填充的手套箱内。制备非水性电解质锂离子CR2032钮扣电池用于电化学评价。钮扣电池零件(壳、垫片、波形弹簧、垫圈和盖)和钮扣电池卷边器是从Hohsen公司(大阪，日本)获得的。隔膜是Celgard® 单层PP电池组隔膜2500(卡尔格德/Polypore国际公司(Celgard/Polypore International)，夏洛特，北卡罗来纳州)。

[0284] 在55℃下钮扣电池评价

[0285] 使用实例1、对比实例A、对比实例B和对比实例C的每种电解质组合物来制造三种纽扣电池，总共十二个电池。使用实例2的电解质组合物来制造两种钮扣电池。使用商业电池组测试仪(4000系列，Maccor公司，塔尔萨，俄克拉荷马州)、在环境温度下使用在3.4-4.9V的电压限制之间的恒定电流充电和放电并且使用12mA的恒定电流(CC)每g的阴极活性材料使所有这些钮扣电池循环两次用于化成。

[0286] 在化成程序之后，将这些电池放置在55℃下的烘箱中，并且使用在3.4-4.9V的电压限制之间的恒定电流充电和放电在每克阴极活性材料240mA的电流(其大约是2C倍率持续250次循环)下循环。

[0287] 结果总结在表1中，该表提供了所使用的溶剂和添加剂、在第一化成循环中测量的库仑效率(CE)、第十次循环中的CE、以及在55℃下250次循环下的放电容量保持率。库仑效

率被定义为(放电容量)/(充电容量)。在250次循环下的放电容量保持率作为如制造原样的电池容量的百分比给出。通过将阴极活性材料的质量乘以120mAh/g(其是阴极活性材料的质量标准化的容量)来计算如制造原样的电池的容量。

[0288] 表1.来自55℃下的钮扣电池循环的库仑效率和放电容量保持率数据

[0289]

实例	电解质组合物[1]	钮扣电池	第1次循环的CE(%)	第10次循环的CE(%)	在250次循环下的容量保持率(%)	在250次循环下的平均容量保持率(%)
1	70 wt% DFEA、30 wt% EC + 2 wt% 2(5H)-呋喃酮	1-1	62.3	99.3	63.15	65.11
		1-2	65.5	98.5	66.99	
		1-3	62.5	98.8	65.17	
2	70 wt% DFEA、30 wt% EC + 2 wt% 2(5H)-呋喃酮 + 2wt% LiBOB	2-1	71.3	98.6	59.27	39.96
		2-2	68.3	98.4	20.66	
对比实例A	70 wt% DFEA、30 wt% EC	A-1	66.7	97.9	37.32	37.52
		A-2	64.3	97.8	36.75	
		A-3	65.5	98.0	38.5	
对比	70 wt% EMC、30 wt% EC + 2	B-1	70.8	97.8	5.94	6.81

[0290]

实例B	wt% 2(5H)-呋喃酮	B-2	67.3	96.7	8.17	
		B-3	71.85	97.7	6.33	
对比实例C	70 wt% DFEA、30 wt% EC + 2 wt% GBL	C-1	NA[2]	NA	NA	NA
		C-2	NA	NA	NA	
		C-3	NA	NA	NA	

[0291] 注释：

[0292] [1]所有电解质组合物还含有在溶剂中的1M $LiPF_6$

[0293] [2]“NA”意指“不适用的”--电池不循环

[0294] 表1中的结果证明了,如与使用相同的溶剂共混物但是没有2(5H)-呋喃酮添加剂(对比实例A)的电池或者使用2(5H)-呋喃酮添加剂但是具有非氟化溶剂共混物(对比实例B)的电池相比,使用2(5H)-呋喃酮作为电解质添加剂(实例1)提供了具有大大改进的容量保持率和库仑效率的电化学电池。将2(5H)-呋喃酮和LiBOB与相同溶剂共混物组合(实例2)还提供了如与对比实例A相比具有改进的容量保持率和库仑效率的电化学电池。对比实例C示出了,用相同的溶剂共混物取代非共轭的γ-丁内酯(代替共轭的2(5H)-呋喃酮)提供了不循环的电化学电池-与实例1的那些相比明显差的结果。

[0295] 实例3

[0296] 对比实例D

[0297] 含有NMC(532)阴极活性材料的阴极的代表性制备

[0298] 以下是用于制备在实例3和对比实例D中使用的阴极的典型程序。将粘合剂制备成聚偏二氟乙烯(Solef™ 5130(苏威公司,休斯顿,得克萨斯州))在N-甲基吡咯烷酮(西格玛-奥德里奇公司)中的5%的溶液。以下材料用于制造电极糊剂:9.36g的$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$阴

极活性粉末;0.52g炭黑(Super C65(特密高公司);10.4g的PVDF(聚偏二氟乙烯)溶液以及3.0g的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阴极活性粉末:PVDF:炭黑的重量比率组合。

[0299] 将炭黑、附加部分的NMP和PVDF溶液在小瓶中组合,并且离心混合(ARE-310,美国Thinky公司,拉古纳山,加利福尼亚州)两次,每次以2000rpm持续60s。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)。将均化器(型号PT 10-35 GT,7.5mm直径定子,Kinematicia,波希米亚,纽约)的转子-定子轴插入到小瓶中,并将所得糊剂均化,每次以9500rpm持续5min。然后将该糊剂在2000rpm下通过离心混合脱气持续1min。

[0300] 使用自动涂布器(AFA-II,MTI公司,里士满,加利福尼亚州)使用具有0.290mm浇口高度的刮刀将该糊剂浇铸到铝箔(25μm厚,1145-0,Allfoils公司,布鲁克林高地,俄亥俄州)上。将电极在具有温度斜率的机械对流烘箱(型号FDL-115,粘合剂有限公司,大河,纽约)中干燥并且用从80℃-100℃的15min斜率开始保持、接着是在100℃保持。将阴极放置在0.5mm厚的不锈钢片材之间并在125℃下通过使用100mm直径的钢辊的压延机三次,其中在每次通过中辊隙力增加,在9psig下开始通过并且在30psig下结束最终通过。

[0301] 阴极活性材料的负载量是大约14.8mg/cm^2。

[0302] 代表性阳极制备

[0303] 以下是用于制备如在实例3和对比实例D中使用的阳极的典型程序。由以下材料制备阳极糊剂:6.2062g石墨(CPreme® G5,康菲石油公司,休斯顿,得克萨斯州);0.3406g炭黑(Super C65,特密高公司,韦斯特莱克,俄亥俄州);3.7975g的PVDF(在NMP中13%,KFL#9130,美国吴羽公司);13.0974g的1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP);以及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:炭黑的重量比率组合。最终的糊剂含有29.4%的固体。

[0304] 将草酸、炭黑、一半NMP和PVDF溶液在塑料小瓶中组合。使用行星式离心混合器将这些材料在2000rpm下混合持续60s。第二次重复该混合。然后将石墨连同剩余的NMP一起加入。将所得糊剂离心混合两次。使用转子-定子以10,000rpm将小瓶匀化持续5min,调节小瓶在整个混合中的位置。然后将小瓶在2000rpm下再混合持续60s。

[0305] 使用自动涂布器使用具有290μm浇口高度的刮刀将该糊剂浇铸到铜箔(CF-LBX-10,福田公司(Fukuda),京都,日本)上。将这些电极在机械对流烘箱中在95℃下干燥持续30min。将所得102-mm宽的阳极放置在390μm厚的不锈钢片材(用Kapton的片材分层的)之间并通过使用100mm直径的钢辊(保持在125℃下)的压延机四次,其中在每次通过中辊隙力增加并且将膜进入方向移动180°,在340kg下开始通过并且在1130kg下最终通过。

[0306] 阳极活性材料的负载量是大约8.4mg/cm^2

[0307] 电解质制备

[0308] 对于对比实例D,通过在氮气吹扫的干燥箱中将70重量百分比的2,2-二氟乙基乙酸酯和30重量百分比的碳酸亚乙酯(EC,巴斯夫公司,独立城,俄亥俄州)组合来制备该电解质组合物。添加分子筛(3A)并且将该混合物干燥至小于1ppm水。在用0.25微米PTFE注射器式过滤器过滤之后,加入足够的$LiPF_6$以制造1M的在$LiPF_6$中的配制品。

[0309] 对于实例3,通过在氮气吹扫的干燥箱中将70重量百分比的2,2-二氟乙基乙酸酯和30重量百分比的碳酸亚乙酯组合来制备该电解质组合物。添加分子筛(3A)并且将该混合

物干燥至小于1ppm水。在用0.25微米PTFE注射器式过滤器过滤之后，加入足够的$LiPF_6$以制造1M的在$LiPF_6$中的配制品。将1.92g该混合物与0.04g的2(5H)-呋喃酮和0.04g硫酸亚乙酯(ES)组合以产生最终的电解质组合物。在使用之前，将该2(5H)-呋喃酮通过具有附接到末端上的0.2微米PTFE过滤器的氧化铝填充的注射器过滤；将该硫酸亚乙酯(西格玛-奥德里奇公司)通过真空升华纯化。

[0310] 钮扣电池制造

[0311] 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，放置在手套箱(真空气氛公司，霍桑，加利福尼亚州，具有HE-493净化器)的前室中的加热器中，进一步在真空中在90℃下干燥过夜，并且进入氩气填充的手套箱内。制备非水性电解质锂离子CR2032钮扣电池用于电化学评价。钮扣电池零件(壳、垫片、波形弹簧、垫圈和盖)和钮扣电池卷边器是从Hohsen公司(大阪，日本)获得的。隔膜是Celgard单层PP电池组隔膜2500(卡尔格德/Polypore国际公司(Celgard/Polypore International)，夏洛特，北卡罗来纳州)。

[0312] 在45℃下钮扣电池评价

[0313] 使用实例3和对比实例D的每种电解质组合物来制造三种纽扣电池，总共六个电池。最初将钮扣电池以0.25C倍率充电持续36min，接着是静止12h。然后继续第一次充电一直到4.35V(其中恒定电压保持在C/20截止)，接着是静止持续10min，并且然后在0.5C下放电直到3.0V。第二次循环由10min静止、接着是0.2C倍率充电一直到4.35V(其中保持在4.35V下)和0.05C倍率截止组成。随后静止10min并且然后以0.2C倍率放电至3.0V。使用商业电池组测试仪(4000系列，Maccor公司，塔尔萨，俄克拉荷马州)在环境温度下进行化成程序。

[0314] 在化成程序之后，将这些电池放置在45℃下的烘箱中，并且使用在3.0-4.35V的电压限制之间的恒定电流充电和放电，使用在每克阴极活性材料170mA的电流(其大约是1C倍率)下的19次循环，接着是34mA/g的电流(其大约是0.2C倍率)下的1次循环的重复方案来循环。这样重复持续120次循环。

[0315] 结果总结在表2中，该表指示了所使用的溶剂和添加剂、在45℃下110次循环下的放电容量保持率、平均放电容量保持率、在110次循环下的库伦效率、以及在110次循环下的平均库伦效率。在250次循环下的放电容量保持率作为如制造原样的电池容量的百分比给出。通过将阴极活性材料的质量乘以170mAh/g(其是阴极活性材料的质量标准化的容量)来计算如制造原样的电池的容量。

[0316] 表2.来自45℃下的钮扣电池循环的放电容量保持率和库仑效率数据

[0317]

实例	电解质组合物[1]	钮扣电池	在110次循环下的容量保持率（%）	在110次循环下的平均容量保持率（%）	在110次循环下的库仑效率（%）	在110次循环下的平均库仑效率（%）
对比实例D	70 wt% DFEA、30 wt% EC	D-1	8.19	7.73	94.05	94.05
		D-2	8.51		94.20	
		D-3	6.50		93.91	
3	70 wt% DFEA、30 wt% EC + 2 wt% 2(5H)-呋喃酮 + 2 wt% ES	3-1	72.25	65.31	99.12	99.31
		3-2	69.37		99.67	
		3-3	54.31		99.14	

[0318] 注释：

[0319] [1]所有电解质组合物还含有在溶剂中的1M $LiPF_6$

[0320] 表2中的结果示出了，如与使用相同的溶剂共混物并且没有添加剂(对比实例D)的电池相比，使用含有70/30的2,2-二氟乙基乙酸酯/碳酸亚乙酯的溶剂共混物和2(5H)-呋喃酮和硫酸亚乙酯两者作为添加剂的电解质组合物(实例3)提供了具有大大改进的容量保持率和改进的库仑效率的电化学电池。