



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410045142.6

[43] 公开日 2004年12月1日

[11] 公开号 CN 1551401A

[22] 申请日 2004.4.28

[21] 申请号 200410045142.6

[30] 优先权

[32] 2003.5.13 [33] KR [31] 0030380/2003

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 卢亨坤

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

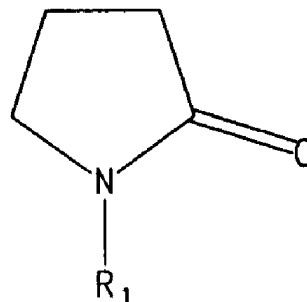
代理人 范明娥 张平元

权利要求书 5 页 说明书 12 页 附图 4 页

[54] 发明名称 非水电解质以及包含该非水电解质的锂二次电池

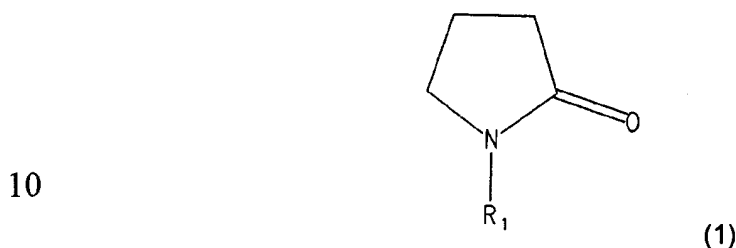
[57] 摘要

公开了一种锂二次电池的电解质，包括锂盐、有机溶剂和选自式(1)所示的化合物及其衍生物中的至少一种添加化合物：其中 R₁ 选自氢基、烷基、芳基、环烷基、烯基、炔基、酯基以及脂肪族碳酸酯基中。该电解质改进了锂二次电池高温时的膨胀抑制性和容量性能。



(1)

1. 用于锂二次电池的非水电解质, 包括:
 锂盐;
 5 有机溶剂; 以及
 选自式(1)代表的化合物及其衍生物中的至少一种添加剂化合物:



其中 R_1 选自由氨基、烷基、芳基、环烷基、烯烃基、炔基、酯基以及脂肪族碳酸酯基中。

- 15 2. 根据权利要求 1 所述的用于锂二次电池的非水电解质, 其中 R_1 选自 C_1 - C_7 烷基, C_6 - C_{12} 芳基、 C_3 - C_{11} 环烷基、 C_2 - C_7 烯烃基、 C_2 - C_7 炔基, 由 $-COOR'$ 表示的酯基, 其中 R' 为烷基、由 $-CO(OR'')$ 表示的烷基碳酸酯, 其中 R'' 为烷基。
- 20 3. 根据权利要求 1 所述的用于锂二次电池的非水电解质, 其中至少一种添加化合物选自 1-甲基-2-吡咯烷酮、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、1-乙基-2-吡咯烷酮、1-苯基-2-吡咯烷酮及其混合物中。
4. 根据权利要求 1 所述的用于锂二次电池的非水电解质, 其中添加化合物的量为基于电解质总量的 0.01-10wt%。
- 25 5. 根据权利要求 4 所述的用于锂二次电池的非水电解质, 其中添加化合物的量为基于电解质总量的 0.01-5wt%。
6. 根据权利要求 5 所述的用于锂二次电池的非水电解质, 其中添加化合物的量为基于电解质总量的 0.01-3wt%。
7. 根据权利要求 6 所述的用于锂二次电池的非水电解质, 其中添加化合物的量为基于电解质总量的 0.01-0.5wt%。
- 30 8. 根据权利要求 1 所述的用于锂二次电池的非水电解质, 其中锂盐是选自 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、

$\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ ，(其中 x 和 y 为自然数)、 LiCl 、 LiI 中。

9. 根据权利要求 8 所述的用于锂二次电池的非水电解质，其中锂盐的浓度为 0.6-2.0M。

5 10. 根据权利要求 1 所述的用于锂二次电池的非水电解质，其中非水有机溶剂选自碳酸酯、酯、醚和酮中。

11. 根据权利要求 10 所述的用于锂二次电池的非水电解质，其中碳酸酯选自二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、二丙基碳酸酯、甲基丙基碳酸酯、乙基丙基碳酸酯、甲基乙基碳酸酯、乙烯基碳酸酯、丙烯基碳酸酯和丁烯基碳酸酯中。

10

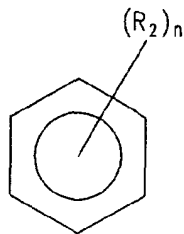
12. 根据权利要求 10 所述的用于锂二次电池的非水电解质，其中碳酸酯是环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合溶剂。

13. 根据权利要求 1 所述的用于锂二次电池的非水电解质，其中有机溶剂包括碳酸酯溶剂和芳香烃溶剂的混合溶剂。

15

14. 根据权利要求 13 所述的用于锂二次电池的非水电解质，其中芳香烃溶剂为式(2)表示的化合物：

20



(2)

其中 R_2 选自卤基和 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基中；并且 n 为 0-6 的整数。

15 25 溶剂选自苯、氟代苯、甲苯、三氟代甲苯、二甲苯及其混合物中。

16. 根据权利要求 1 所述的用于锂二次电池的非水电解质，其中电解质还包括碳酸酯基添加化合物，该碳酸酯基化合物具有选自卤基、氰基和硝基中的取代基。

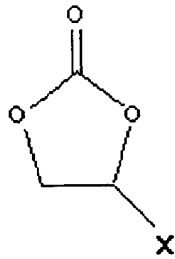
17. 根据权利要求 16 所述的用于锂二次电池的非水电解质，其中碳酸酯基添加化合物为环状碳酸酯。

30

18. 根据权利要求 16 所述的用于锂二次电池的非水电解质，其中碳酸酯

基添加化合物为式(3)表示的碳酸酯:

5



(3)

其中 X 选自卤基、氰基和硝基中。

19. 根据权利要求 16 所述的用于锂二次电池的非水电解质, 其中碳酸酯基添加化合物为氟代乙烯碳酸酯。

20. 根据权利要求 16 所述的用于锂二次电池的非水电解质, 其中碳酸酯基添加化合物的含量为 0.01-10wt%。

21. 根据权利要求 20 所述的用于锂二次电池的非水电解质, 其中碳酸酯基添加化合物的含量为基于电解质总量的 0.01-5wt%。

15 22. 根据权利要求 1 所述的用于锂二次电池的非水电解质, 其中电解质还包括乙烯基碳酸酯及其衍生物。

23. 用于锂二次电池的非水电解质, 包括:

锂盐;

有机溶剂;

20 选自 1-甲基-2-吡咯烷酮、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、1-乙基-2-吡咯烷酮、1-苯基-2-吡咯烷酮及其混合物中的至少一种添加化合物; 以及
氟代乙烯基碳酸酯。

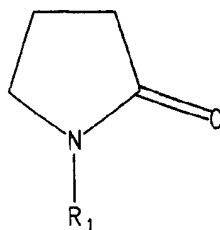
24. 用于锂二次电池的非水电解质, 包括:

锂盐;

25 有机溶剂;

选自式(1)代表的化合物及其衍生物中的至少一种添加化合物:

30



(1)

其中 R_1 选自氨基、烷基、芳基、环烷基、烯烃基、炔基、酯基以及脂肪族碳酸酯基中；以及

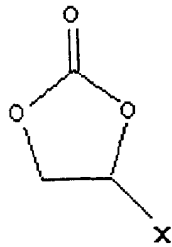
碳酸酯基添加化合物，

5 该添加化合物的含量为基于电解质总量的 0.01-0.5wt%，以及碳酸酯基添加化合物的含量为基于电解质总量的 0.01-5wt%。

25. 根据权利要求 24 所述的用于锂二次电池的非水电解质，其中碳酸酯基添加化合物为环状碳酸酯。

26. 根据权利要求 24 所述的用于锂二次电池的非水电解质，其中碳酸酯基添加化合物为式(3)表示的化合物

10



(3)

15

其中 X 选自卤基、氰基和硝基中。

27. 根据权利要求 24 所述的用于锂二次电池的非水电解质，其中碳酸酯基添加化合物为氟代乙烯基碳酸酯。

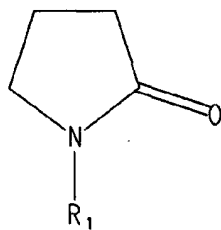
28. 锂二次电池包括：

20 正极，该正极包括能够可逆地嵌入/释放锂离子的材料或硫基化合物作为正极活性物质；

负极，该负极包括锂金属、含锂合金、能够可逆地嵌入/释放锂离子的材料或能够可逆地形成含锂化合物的材料；以及

25 电解质，该电解质包括锂盐、有机溶剂和选自式(1)表示的化合物及其衍生物中的至少一种添加化合物：

30



(1)

其中 R_1 选自氢基、烷基、芳基、环烷基、烯炔基、炔基、酯基以及脂肪族碳酸酯基中。

29. 根据权利要求 28 所述的用于锂二次电池的非水电解质, 其中正极包括锂-镍-基氧化物和锂-镍-锰基氧化物。

5 30. 根据权利要求 28 所述的用于锂二次电池的非水电解质, 其中锂二次电池包括锂离子电池或锂聚合物电池。

非水电解质以及包含该非水电解质的锂二次电池

5 相关申请的相互参考

本申请要求 2003 年 5 月 13 日向韩国知识产权局提交的 NO.2003-30380 申请的优先权，此处结合其整个内容作为参考。

发明背景

10 (a) 发明领域

本发明涉及一种非水电解质以及包含该非水电解质的锂二次电池，并且尤其涉及用于锂二次电池的电解质，该电解质抑制电池膨胀，同时保持电池电化学性质。

15 (b) 背景技术

由于最近倾向于更紧凑且更轻便的便携式电子设备，已经出现了对于用作便携式电子设备电源而发展高性能且大容量电池有增长的需求。尤其是，已经对具有良好安全性能和改进的电化学性质的锂二次电池进行了广泛的研究。锂二次电池使用在充放电期间可逆地嵌入和释放锂离子的材料作为正极
20 活性材料和负极活性材料。正极活性材料包括锂金属氧化物以及负极活性材料包括锂金属、含锂合金或能够可逆嵌入/释放锂离子的材料如结晶碳或非晶形碳或含碳复合物。

锂二次电池的平均放电电压约为 3.6-3.7V，这高于其它碱性电池，Ni-MH
25 电池、Ni-Cd 电池等。然而，为了产生这种高的驱动电压，在充放电电压 0-4.2V 范围内需要电化学稳定的电解质。因此，使用碳酸酯基非水溶剂的混合物，如乙烯基碳酸酯、二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯等作为电解质。然而，这种电介质具有比在 Ni-MH 电池或 Ni-Cd 电池中所使用的水性电解质低得多的导电性，因此导致在高速充放电期间电池性能的恶化。

在锂二次电池初始充电期间，从电池的锂-过渡金属氧化物正极释放出的
30 锂离子迁移到碳负极，在这里离子嵌入到碳中。因为它的高活性，锂与碳负

极反应产生 Li_2CO_3 、 LiO 、 LiOH 等，由此在负极表面上形成薄膜。该膜称作有机固体电解质界面(SEI)膜。在初始充电期间形成的有机 SEI 膜不仅在充放电期间抑制了锂离子和碳负极或其它材料之间的反应，而且它还起一种仅允许锂离子通过的离子通道作用，该离子通道抑制了因具有高分子量的有机溶剂和溶剂化锂离子一起共嵌入到碳负极而引起的碳负极结构的分解。

一旦形成有机 SEI 膜，锂离子就不会再与碳极或其它材料反应，从而保持了锂离子的数量。即，在初始充电期间负极中的碳与电解质反应，因此在负极表面上形成了钝化层如有机 SEI 膜，结果使得电解质溶液不再分解，并且维持稳定的充放电(J.Power Sources, 51(1994), 79-104)。因此，在锂二次电池中，在初始充电反应之后，没有钝化层的不可逆形成反应并且保持稳定的循环寿命。

然而，由于在形成有机 SEI 膜反应期间碳酸酯基有机溶剂的分解使电池内部产生气体(J.Power Sources, 72(1998), 66-70)。这些气体包括 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_3H_6 等，这取决于所使用的非水有机溶剂和负极活性物质的类型。由于电池内部产生气体在充电期间电池厚度增加，并且当电池充电后在高温中储存时，随着时间的流逝，电化学能量和热能增加而导致钝化层缓慢分解。因此，负极的暴露表面与周围电解质连续地发生副反应。而且，电池的内部压力随着气体的产生而增加。内部压力的增加引起方形电池和锂聚合物电池的变形。因此，在电池的电极组件(正极、负极和隔膜)内部电极之间的结合力出现区域差异，因而恶化了电池的性能和安全性并且难以将锂二次电池装入电子设备中。

为了解决内部压力问题，公开的一种方法中通过安装阀或电流开关，以在内压超过一定程度时排出内部电解质溶液来改进包含非水电解质二次电池的安全性。然而，这种方法的问题是由于自身内部压力的增加会导致误操作。

此外，公知的方法中通过向电解质中注入添加剂来改变形成 SEI 的反应从而阻止内部压力的增加。例如，日本特开平专利 No.97-73918 公开的方法中，通过向电解质中添加 1%或更少的二苯基苦基肼(picrylhydrazyl)化合物来改进电池的高温储存性能。日本特开平专利 No.96-321312 公开的方法中，通过在电解质中使用 1-20%的 N-丁基胺化合物来改进循环寿命和长期储存性能。日本特开平专利 96-64238 公开的方法中，通过向电解质中添加 3×10^{-4} - 3×10^{-2} M 的钙盐来改进电池的存储性能。日本特开平 No.94-333596 专利公开

的方法中，通过添加偶氮基化合物来阻止电池电解质和负极之间的反应来改进电池的储存性能。

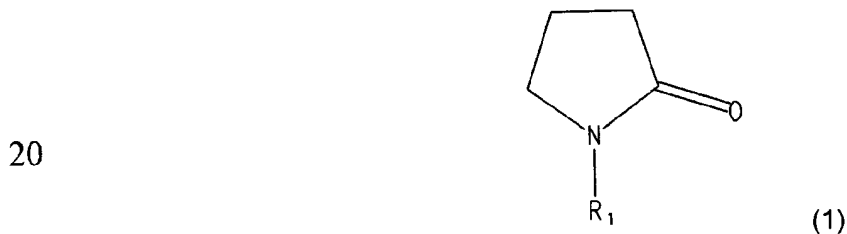
上述用于在负极表面上诱导形成适当膜例如通过使用添加少量有机或无机材料形成有机 SEI 膜的方法以改进电池的存储性能和安全性。然而，这些方法具有各种问题。例如，由于内在的电化学性能，在初始充放电期间通过与碳负极的相互反应，添加的化合物分解或形成一种不稳定的膜，结果恶化了电子中离子的迁移性。而且，在电池内部产生气体使得内压增加，导致严重恶化了电池的存储、安全性、循环寿命和电容特性。

10 发明概述

在本发明的一个实施方案中，提供一种用于锂二次电池的非水电解质，其包括抑制电池内部产生气体的添加化合物。

在本发明的另一个实施方案中，提供一种高温时具有良好膨胀抑制性和良好循环寿命性能的锂二次电池。

15 在本发明的又一个实施例中，提供一种用于锂二次电池的电解质，该电解质包括锂盐、非水有机溶剂以及选自式 1 表示的化合物及其衍生物中的添加化合物：



其中 R₁ 选自氢基团、烷基、芳基、环烷基、烯烃基、炔基、酯基以及脂肪族碳酸酯基团中。

在本发明的又一个实施例中，提供一种包括该电解质的锂二次电池。

附图说明

当结合附图考虑时，通过参考下述详细描述，可更完整地理解本发明，以及其所附的许多优点将变得更容易理解，其中：

图 1 为方形锂二次电池的剖视图；

图 2 是说明将包含实施例 1-4 和比较例 1 中的电解质的电池在 90℃ 的腔室中放置 4 天后的厚度变化曲线图；

图 3 是说明将包含实施例 1-4 和比较例 1 中的电解质的电池在 90℃ 的腔室中放置 24 小时后的厚度变化曲线图；

5 图 4 是说明根据实施例 1 和比较例 1 的电池单元在形成时的充放电性能曲线图；

图 5 是说明根据本发明实施例 1 和比较例 1 的电池单元的放电性能曲线图；以及

10 图 6 是说明根据本发明实施例 1 和 5 以及比较例 1 和 2 的电池单元的循环寿命性能曲线图。

详细描述

在下面的详细描述中，只示出和描述本发明优选的实施方案，仅仅通过实施本发明发明者构思的最好模式进行说明。正如将要实现的，可以对本发明在各种明显方面进行改动，所有的都不脱离本发明。因此，附图和说明被认为

15 认为是说明原理，而不进行限制。

一般的非水 Li-离子电池的截面视图示于图 1。通过将包括正极 2、负极 4 和正极和负极之间的隔膜 6 的电极组件 8 插入到电池壳 10 中制得 Li-离子电池 1。将电解质 26 注入到电池壳 10 中并且浸透隔膜 6。壳 10 的上部分用

20 盖板 12 和密闭垫圈 14 密封。盖板 12 具有一个安全阀以释放压力。正极连接端 18 和负极连接端 20 分别连接到正极 2 和负极 4。在电极组件 8 的下部和侧部设置绝缘体 22 和 24 以防止电池内出现短路。

本发明的电解质包括选自式(1)表示的化合物及其衍生物中的添加物，其改进电池的膨胀抑制和循环寿命，即使使用能够可逆地嵌入/释放锂离子的常规材料作为正极活性物质和使用常规碳质材料作为负极材料。

25

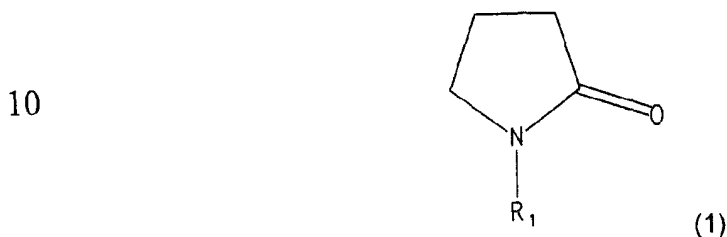
常用的正极活性物质包括锂-钴基氧化物、锂-锰基氧化物、锂-镍基氧化物、锂-镍-锰基氧化物等。锂-镍基氧化物和锂-镍-锰基氧化物价格不贵且表现有高的放电容量，但是在高温存储期间因气体的产生而容易引起电池膨胀。然而，即使在使用锂-镍基氧化物和锂-镍-锰基氧化物用作为正极活性物质时，

30 本发明的电解质也可以解决电池性能如容量和循环寿命恶化的问题。

常用作负极活性物质的石墨具有良好的电压均匀性，因为在嵌入锂离子

期间它可以保持一定的电势。然而，它的理论容量小于 372mAh/g 并且实际电容小于 300 mAh/g。天然石墨比内消旋碳微珠(MCMB)或内消旋碳纤维(MCF)的人造石墨具有更大的放电容量，但是因为它是平面形，所以它具有非常大的不可逆容量并且恶化电极的放电性能。然而，即使在使用石墨，尤其天然石墨作为负极材料时，本发明的电极也显示出良好的放电性能。

通过包含选自式(1)表示的化合物及其衍生物中的化合物，本发明的电解质可以抑制因在高温存储期间电池内部产生的气体所引起的膨胀：



式(1)中的 R_1 选自氢基团、烷基、芳基、环烷基、烯烃基、炔基、酯基以及脂肪族碳酸酯基团中。烷基优选为 C_1-C_7 烷基，更优选为 C_1-C_4 烷基。芳基优选 C_6-C_{12} 芳基，更优选为 C_6-C_{10} 芳基。环烷基优选为 C_3-C_{11} 环烷基，更优选为 C_3-C_6 环烷基。烯烃基优选为 C_2-C_7 烯烃基，更优选为 C_2-C_4 烯烃基。炔基优选为 C_2-C_7 炔基，更优选为 C_2-C_4 炔基。酯基优选以 $-COOR'$ 表示，其中 R' 为烷基，优选为甲基或乙基。脂肪族碳酸酯基优选由 $-CO(OR'')$ 表示，其中 R'' 为烷基，优选为甲基或乙基。

添加化合物的实例包括 1-甲基-2-吡咯烷酮、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、1-乙基-2-吡咯烷酮、1-苯基-2-吡咯烷酮等。

添加化合物的添加量为基于电解质总量的 0.01-10wt%，优选 0.01-5wt%，更优选 0.01-3wt%，甚至最好 0.01-0.5wt%。当使用该化合物的量小于 0.01wt% 时，抑制气体产生的效果没有充分实现，并且当使用该化合物的量大于 10wt% 时，室温时的循环寿命恶化。

锂盐在电池中作为锂离子供源，使得锂电池的基本操作成为可能。非水有机溶剂起到介质的作用，参与电化学反应的离子可以在其中移动。

锂盐优选自 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ 、(其中 x 和 y 为自然数)、 $LiCl$ 、 LiI 及其混合物

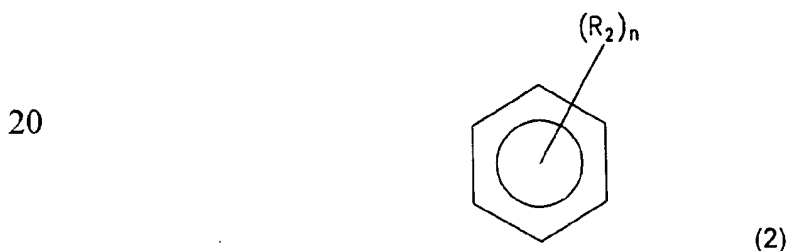
中。

锂盐的浓度优选为 0.6-2.0M，以及更优选 0.7-1.6M。当锂盐的浓度小于 0.6M 时，由于离子导电率的缺乏而使电解质的性能恶化。当锂盐的浓度大于 2.0M 时，由于电解质粘度增加而使锂离子移动性恶化。

- 5 非水有机溶剂可以包括碳酸酯、酯、醚或酮。碳酸酯的实例包括二甲基碳酸酯(DMC)、二乙基碳酸酯(DEC)、二丙基碳酸酯(DPC)、甲基丙基碳酸酯(MPC)、乙基丙基碳酸酯(EPC)、甲基乙基碳酸酯(MEC)、乙烯基碳酸酯(EC)、丙烯基碳酸酯(PC)和丁烯基碳酸酯(BC)。酯的实例包括丁内酯(BL)、癸交酯(decanolide)、戊内酯、甲羟戊内酯(mevalonolactone)、己内酯、n-甲基醋酸酯、n-乙基醋酸酯、n-丙基醋酸酯等。醚的实例包括二丁基醚等。酮的实例包括聚甲基乙烯基酮等。然而，非水有机溶剂并不局限于上述溶剂。
- 10

- 优选使用链状碳酸酯和环状碳酸酯的混合物。环状碳酸酯和链状碳酸酯优选以体积比 1:1-1:9 更优选以 1:1.5-1:4 混合在一起。当环状碳酸酯和链状碳酸酯以上述体积比混合时，使用该混合物作为电解质，则可以提高该电解质的性能。
- 15

此外，本发明电解质还可以包括碳酸酯溶剂和式(2)表示的芳香烃溶剂的混合物：



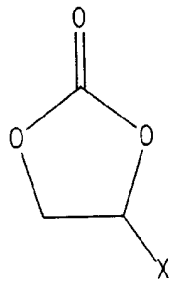
- 其中 R_2 为卤基或 C_1-C_{10} 烷基；并且 n 为 0-6 的整数，优选为 1-5，并且更有选为 1-3。
- 25

芳香烃溶剂的实例包括苯、氯代苯、硝基苯、氟代苯、甲苯、氟代甲苯、三氟代甲苯和二甲苯。碳酸酯基溶剂和芳香烃溶剂优选以 1:1-1:30 体积比混合。当碳酸酯基溶剂和芳香烃溶剂以上述体积比相互混合时，并且使用该混合物作为电解质，则可以提高该电解质的性能。

- 30 本发明的电解质中，和添加化合物一起还包括碳酸酯基添加化合物以用于改进循环寿命性能。碳酸酯基添加化合物具有选自卤素、氰基(CN)和硝基

(NO₂)基团中的带有高负电性的吸电子基团。碳酸酯基添加化合物优选环状碳酸酯。作为环状碳酸酯, 优选由式(3)表示的乙烯基碳酸酯衍生物:

5



(3)

其中 X 选自卤基、氰基和硝基中。

10

本发明的电解质中, 和上述添加化合物一起还包括乙烯基碳酸酯或其衍生物以用于改进循环寿命性能。

用于改进循环寿命特性的化合物的添加量是基于电解质总量的 0.01-10wt%, 优选 0.01-5wt%。当该化合物使用量小于 0.01wt% 时, 循环寿命性能不能得到充分改进, 并且当该化合物使用的量大于 10wt% 时, 高温时出现膨胀的问题。

15

用于本发明锂二次电池的电解质在 -20-60℃ 的温度范围内是稳定的, 因此即使在 4V 电压下也可以保持电池的稳定性。在本发明中, 锂二次电池包括所有的锂二次电池, 如锂离子电池、锂聚合物电池等。

20

本发明的锂二次电池使用能够可逆地嵌入/释放锂离子(氧化锂的插入化合物)的材料或硫基化合物作为正极活性物质。能够可逆地嵌入/释放锂离子的材料的实例是含锂金属氧化物或含锂硫属(calcogenide)化合物如 LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiNi_{1-x-y}Co_xM_yO₂, 其中 0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < x + y < 1, 并且 M 为金属如 Al、Sr、Mg、La 等、LiFeO₂、V₂O₅、TiS₂ 和 MoS₂。硫基化合物, 形成锂-硫电池的正极活性物质, 包括元素硫、Li₂S_n (n > 1)、有机硫化物, 溶解在阴极电解液中的 Li₂S_n (n > 1), 以及形式为 (C₂S_x)_n 的碳-硫聚合物, 其中 x 为 2.5-50 以及 n > 2。

25

本发明的锂二次电池使用锂金属、含锂合金、能够可逆地形成含锂化合物的材料、或者能够可逆地嵌入/释放锂离子的材料作为负极活性物质。

30

能够可逆地形成嵌入/释放锂离子的材料的实例为结晶或非晶形碳和碳复合物。结晶碳的实例包括天然石墨或人造石墨如内消旋碳纤维(MCF)或内消旋碳微珠(MCMB)。非晶形碳的实例包括通过在 1000℃ 热处理沥青得到的

软碳(低温烧结的碳), 以及通过碳化聚合物树脂得到的硬碳(高温烧结碳)。通过与锂离子的反应而能够可逆地形成含锂化合物的化合物包括硅(Si)、硝酸钛和氧化锡(SnO_2)。

5 通过下述方法制备锂二次电池。通过在适当厚度和长度的集流体上涂覆含有活性物质的浆料来制造正极和负极。通过卷绕或层叠正极、负极和插在正负极之间的隔膜而制备电极组件, 然后将该电极组件放入电池壳中。将本发明的电解质注入到壳中, 并且密封电池壳上部分。插在正负极之间的隔膜可以是聚乙烯、聚丙烯或者聚偏氟乙烯单层隔膜; 聚乙烯/聚丙烯双层隔膜; 聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯三层隔膜; 或聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层隔膜。

10 锂二次电池可以用作多种类型电子设备的电源, 例如移动电话、蜂窝电话、游戏机、便携式电视、笔记本电脑、计算器等, 但它并不局限于此。

下面的实施例进一步详细地说明本发明, 但是并不构成对其范围的限定。

实施例和比较例

15 实施例 1-4

将乙烯碳酸酯(EC)/乙基甲基碳酸酯(EMC)/氟代苯(FB)/丙烯碳酸酯(PC)以 30/55/10/5 体积比混合制备有机混合溶剂, 并且向其中添加 1.15M LiPF_6 。分别将基于电解质总量 1、2、3 和 5wt% 的添加化合物 1-甲基-2-吡咯烷酮添加到一次份量的溶液中以制备实施例 1-4 的电解质。

20 将平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiCoO_2 、导电剂 Super P(乙炔黑)和粘结剂聚偏氟乙烯(PVdF)以 94:3:3 的重量比在 N-甲基-2-吡咯烷酮中混合以制备正极浆料。将该浆料涂覆在铝箔上, 干燥并通过辊压压制, 因而制得 4.9cm 宽且 $147\mu\text{m}$ 厚的正极。将负极活性物质人造石墨(Smilion)、草酸和粘结剂 PVdF 以 89.8:0.2:10 的重量混合制备负极物质浆料。将该浆料涂覆在铜箔上, 干燥并通过辊压压制, 因而制得 5.1cm 宽且 $178\mu\text{m}$ 厚的负极。对于每个例举的电解质, 将 5.35cm 宽且 $18\mu\text{m}$ 厚的聚乙烯多孔膜隔膜插入制得的正极和负极之间, 然后卷绕放入袋状壳中。将 2.3g 上述制得的电解质分别注入到壳中, 因而完成了 820mAh 袋型锂二次电池单元的制造。

实施例 5

30 以与实施例 1 相同的方法制备锂二次电池, 只是将 1.15M LiPF_6 与包括基于电解质总量 1wt% 的 1-甲基-2-吡咯烷酮和 1wt% 的氟代乙烯碳酸酯(FEC)

的添加剂添加到体积比为 30/55/10/5 的乙烯碳酸酯(EC)/乙基甲基碳酸酯(EMC)/氟代苯(FB)/丙烯碳酸酯(PC)的混合溶剂中而制得电解质。

实施例 6

5 以与实施例 1 相同的方法制备锂二次电池, 只是将 1.15M LiPF_6 与包括基于电解质总量 1wt% 的 1-甲基-2-吡咯烷酮和 2wt% 的氟代乙烯碳酸酯(FEC)的添加剂添加到体积比为 30/55/10/5 的乙烯碳酸酯(EC)/乙基甲基碳酸酯(EMC)/氟代苯(FB)/丙烯碳酸酯(PC)的混合溶剂中而制得电解质。

实施例 7

10 以与实施例 1 相同的方法制备锂二次电池, 只是将 1.15M LiPF_6 与包括基于电解质总量 1wt% 的 1-甲基-2-吡咯烷酮和 3wt% 的氟代乙烯碳酸酯(FEC)的添加剂添加到体积比为 30/55/10/5 的乙烯碳酸酯(EC)/乙基甲基碳酸酯(EMC)/氟代苯(FB)/丙烯碳酸酯(PC)的混合溶剂中而制得电解质。

实施例 8

15 以与实施例 1 相同的方法制备锂二次电池, 只是将 1.15M LiPF_6 与包括基于电解质总量 1wt% 的 1-甲基-2-吡咯烷酮和 5wt% 的氟代乙烯碳酸酯(FEC)的添加剂添加到体积比为 30/55/10/5 的乙烯碳酸酯(EC)/乙基甲基碳酸酯(EMC)/氟代苯(FB)/丙烯碳酸酯(PC)的混合溶剂中而制得电解质。

实施例 9

20 将乙烯碳酸酯(EC)/乙基甲基碳酸酯(EMC)/氟代苯(FB)/丙烯碳酸酯(PC)以体积比 30/55/10/5 进行混合以制备有机混合溶剂。将 1.15M LiPF_6 添加到该溶剂中, 将含有基于电解质总量 3wt% 的 1-甲基-2-吡咯烷再添加到溶液中而制得电解质。

将平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 的正极活性物质 LiCoO_2 、导电剂 Super P(乙炔黑)和粘结剂聚偏氟乙烯(PVdF)以 94:3:3 的重量比在 N-甲基-2-吡咯烷酮中混合
25 而制备正极浆料。将该浆料涂覆在铝箔上, 干燥并通过辊压压制, 因而制得 4.9cm 宽且 $147\mu\text{m}$ 厚的正极。将负极活性物质人造石墨(Smilion)、草酸和粘结剂 PVdF 以 89.8:0.2:10 的重量比混合而制备负极物质浆料。将该浆料涂覆在铜箔上, 干燥并通过辊压压制, 因而制得 5.1cm 宽且 $178\mu\text{m}$ 厚的负极。在
30 制得的正极和负极之间, 插入 5.35cm 宽且 $18\mu\text{m}$ 厚的聚乙烯多孔膜隔膜, 然后卷绕放入袋状壳中。将 2.3g 上述制得的电解质注入到壳中, 因而完成了 640mAh 袋型锂二次电池单元的制造。

比较例 1

以与实施例 1 相同的方法制备锂二次电池, 只是将 1.15M LiPF₆ 添加到体积比为 30/55/10/5 的乙烯碳酸酯(EC)/乙基甲基碳酸酯(EMC)/氟代苯(FB)/丙烯碳酸酯(PC)的混合溶剂中而制得电解质。

5 比较例 2

以与实施例 9 相同的方法制备锂二次电池, 只是将 1.15M LiPF₆ 添加到体积比为 30/55/10/5 的乙烯碳酸酯(EC)/乙基甲基碳酸酯(EMC)/氟代苯(FB)/丙烯碳酸酯(PC)的混合溶剂中而制得电解质。

比较例 3

10 将乙烯碳酸酯(EC)/乙基甲基碳酸酯(EMC)/氟代苯(FB)/丙烯碳酸酯(PC)以体积比 30/55/10/5 进行混合以制备有机混合溶剂。将 1.15M LiPF₆ 添加到该溶剂中, 将含有基于电解质总量 1wt%的氟代乙烯碳酸酯添加化合物进一步添加到溶液中而制得电解质。

15 为了评价电池在高温时的膨胀抑制性, 将实施例 1、5 和 9 及比较例 1 和 2 放置在 90℃ 的高温腔中, 并且放置 4 小时和 24 小时后测定电池的厚度。测定的结果的示于表 1 中。表 1 中的数据是 10 个电池的平均值。

表 1

	添加化合物	初始厚度	在 90℃ 储存 4 小时后的厚度(厚度变化率)	在 90℃ 储存 24 小时后的厚度(厚度变化率)
实施例 1	1-甲基-2-吡咯烷酮 (1wt%)	5.22mm	5.42mm(3.8%)	5.68mm(8.6%)
实施例 5	1-甲基-2-吡咯烷酮 (1wt%)和 FEC(1wt%)	5.23mm	5.54mm(5.9%)	5.72mm(9.8%)
比较例 1	-	5.22mm	8.48mm(62%)	13.03mm(150%)
实施例 9	1-甲基-2-吡咯烷酮 (3wt%)	4.11mm	4.15mm(0.9%)	4.32mm(5%)
比较例 2	-	4.11mm	5.55mm(35%)	8.76mm(113%)

20 如表 1 所示, 根据本发明实施例 1、5 和 9 的厚度变化率比较例的厚度变化率小得多, 说明在高温时实施例的膨胀抑制性得到改进。

为了示出根据添加化合物添加量的膨胀抑制性, 图 2 示出了将实施例 1-4

和比较例 1 的电池置于 90℃ 中 4 小时后的厚度变化率, 图 3 示出了将实施例 1-4 和比较例 1 的电池置于 90℃ 中 24 小时后的厚度变化率。如图 2 和 3 所示, 当式(1)的添加化合物以 1、2、3 和 5wt% 的量添加时, 其显示出良好的膨胀抑制性。

- 5 根据实施例 1-9 和比较例 1 的电池在 25℃ 恒流恒压(CC-CV)下在 0.5C 充电至 20mA 中止电流和 4.2V 中止电压, 然后在 0.2C 放电至 2.75V 中止电压。测量在实施例 1 和比较例 1 和 3 模式中充放电性能的结果示于图 4 中。实施例 1 的充放电性能相对高于比较例 1 和 3。

- 10 为了评价形成后在不同 C 定值的放电性能, 根据实施例和比较例的锂电池单元在 25℃ 恒流恒压(CC-CV)下在 0.5C 充电至 82mA 中止电流和 4.2V 中止电压, 然后在 0.2C(标准电容)、1C 和 2C 放电至 2.7V 中止电压。实施例 1 及比较例 1 和 3 在 0.5C、1C 和 2C 测得的电容结果示于图 5 中。每个类型的五个电池单元重复上述充放电, 电容平均值列于表 2 中。

表 2

	标准电容(mAh)		各种 C 定值的电容(mAh)		
	充电	放电	0.5C	1C	2C
实施例 1	883	876	863	846	823
实施例 2	874	870	855	840	812
实施例 3	883	877	860	842	812
实施例 4	881	873	856	836	812
实施例 5	878	873	863	847	823
实施例 6	876	871	858	846	820
实施例 7	873	869	855	843	816
实施例 8	876	871	858	852	828
比较例 1	851	841	834	822	806

- 15 如表 2 所示, 实施例 1-5 的标准电容大于比较例约 30mAh 或更多, 并且实施例 1-5 在 2C 的电容大于比较例约 6mAh 或更多。

根据实施例 5 和 6 以及比较例 1 的锂电池单元在恒流恒压(CC-CV)下在 1C 充电至 4.2V 中止电压, 然后在 1C 放电至 2.7V 中止电压。重复充放电以评价循环寿命性能, 并将结果示于图 6 中。在图 6 中, 斜线代表循环 300 次

以上时 70%的循环寿命的保持线。如图 6 所示，实施例 5 和 6 的循环寿命优于比较例 1。

5 添加到本发明电解质中的添加化合物先于有机溶剂分解以在正极表面上形成导电聚合物层，并且抑制了有机溶剂的分解。因此，本发明的电解质抑制了在初始充电期间因有机溶剂的分解所引起的气体产生，因而在高温存储时减少了内压的增加和膨胀，并改进了容量和循环寿命性能等。

当参考优选实施例详细描述本发明时，本领域技术人员可以理解在不脱离所附权利要求列出的本发明的精神和范围下，可以对本发明作出各种改动和替换。

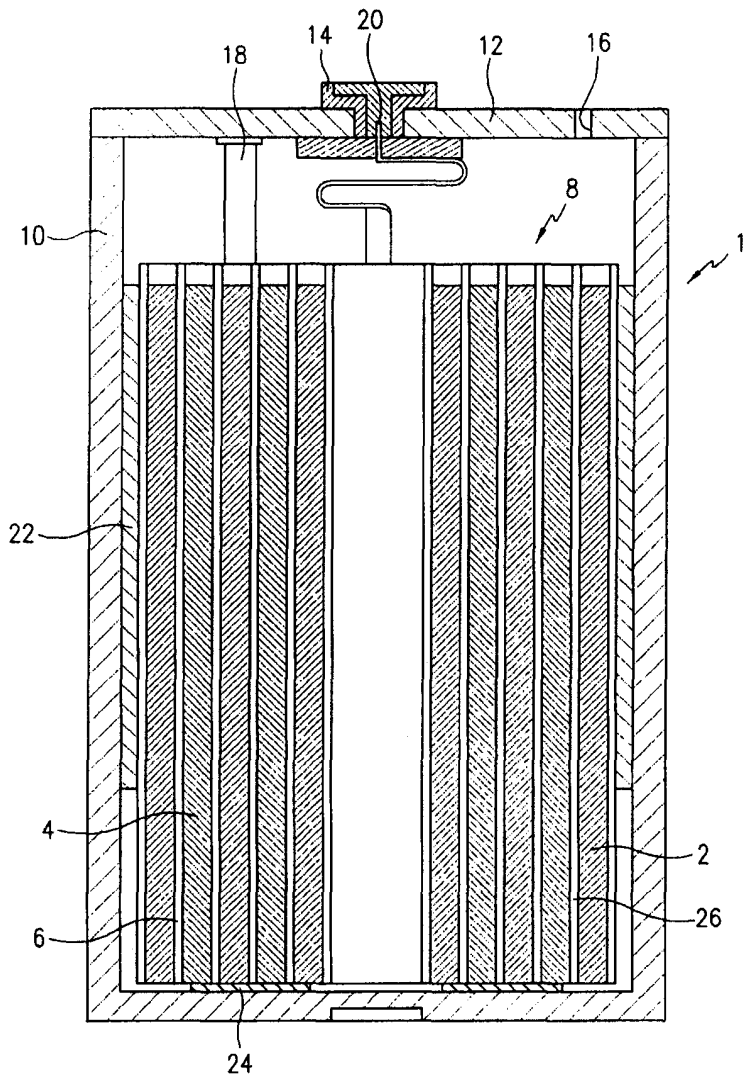


图1

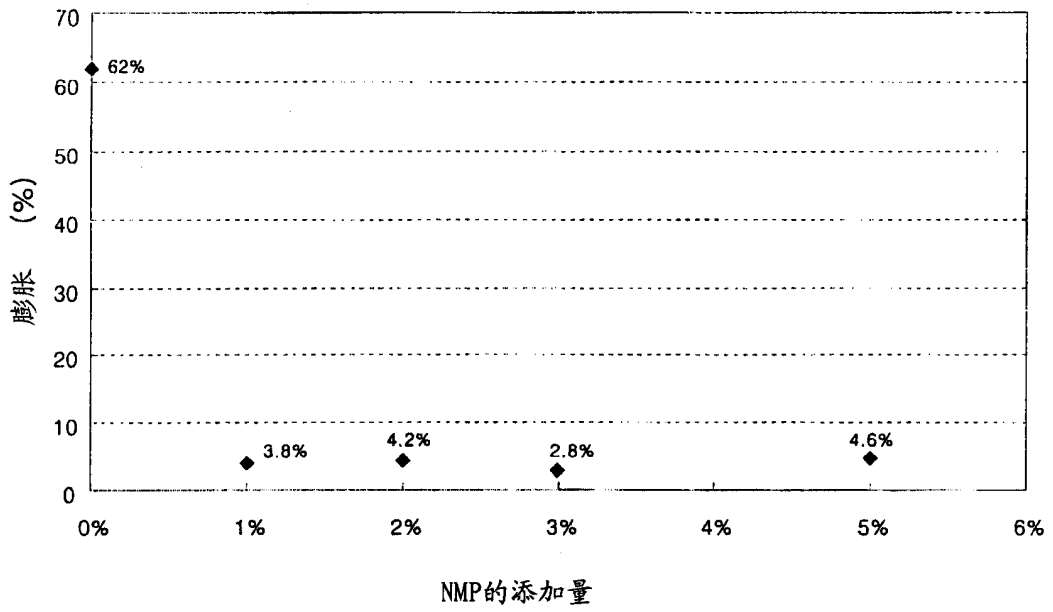


图2

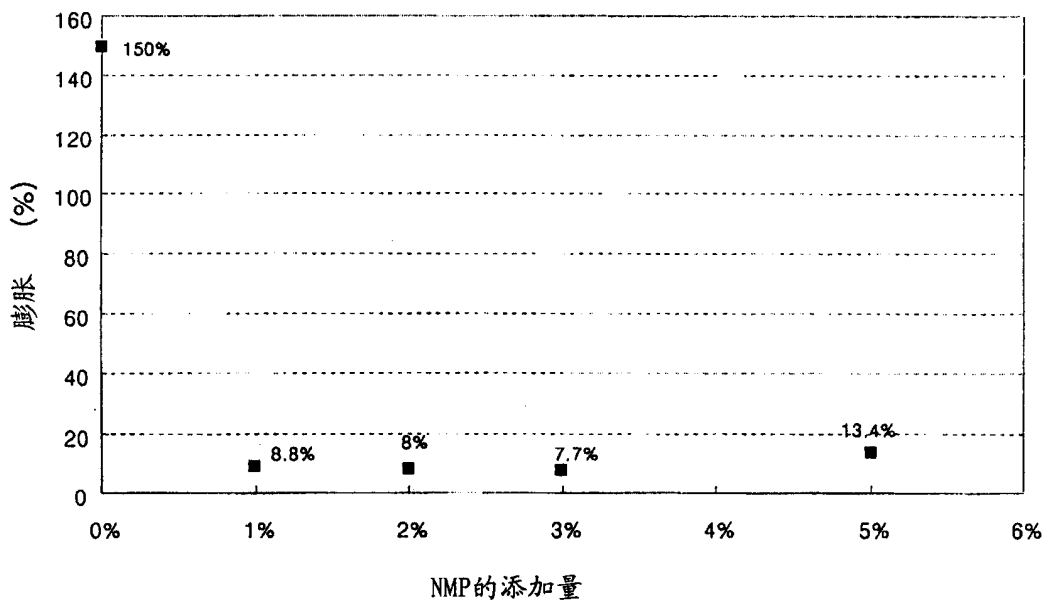


图3

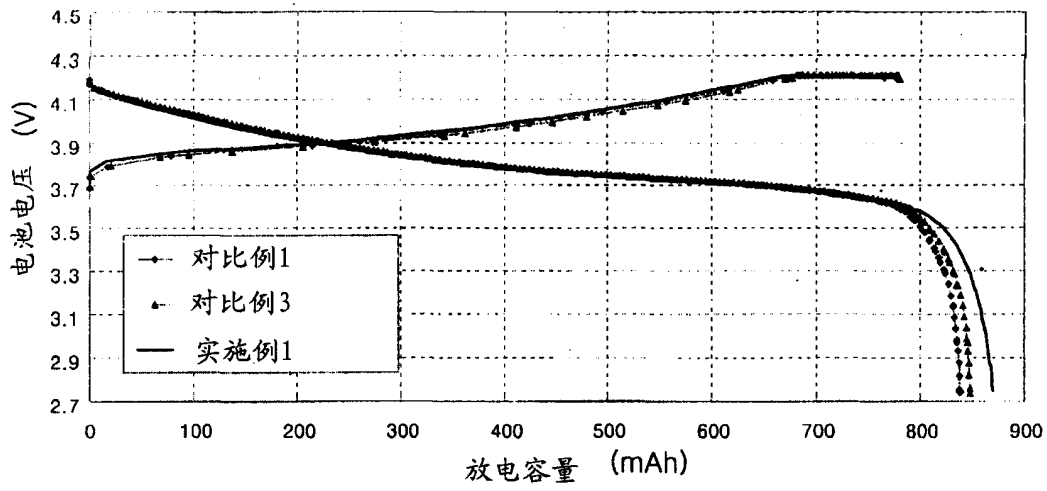


图4

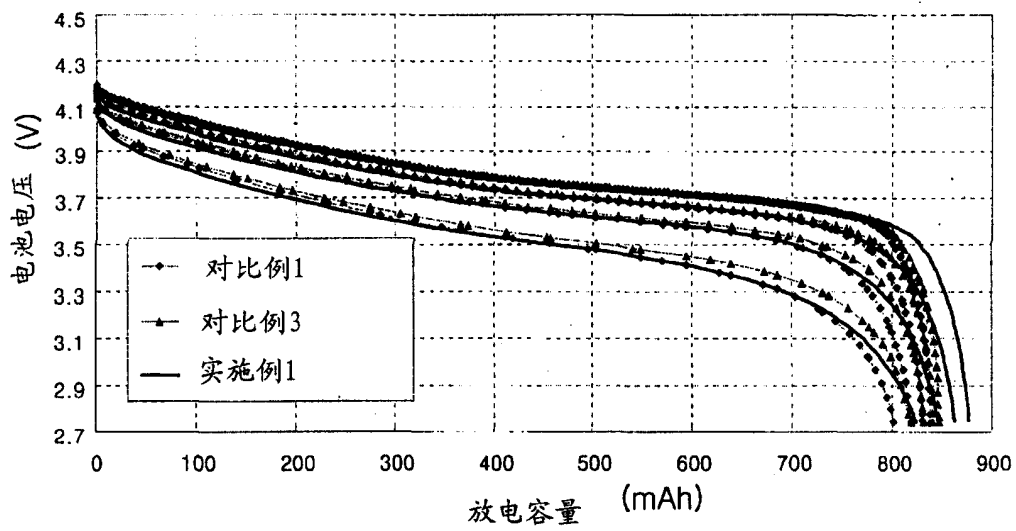


图5

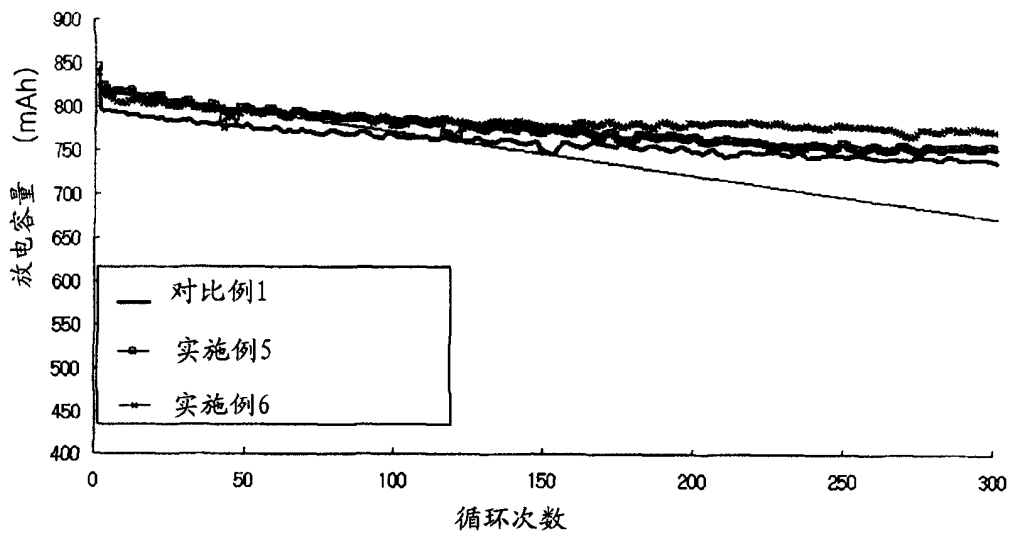


图6