



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112042016 B

(45) 授权公告日 2023.10.20

(21) 申请号 201980029495.1

(22) 申请日 2019.05.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112042016 A

(43) 申请公布日 2020.12.04

(30) 优先权数据
18170763.9 2018.05.04 EP(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.10.30(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/061221 2019.05.02(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/211366 EN 2019.11.07(73) 专利权人 尤米科尔公司
地址 比利时布鲁塞尔
专利权人 索维公司(72) 发明人 金正来 李钟柱
让-塞巴斯蒂安·布里代尔
元志慧 崔文馨 吴美顺 李贤彻
劳伦斯·艾伦·霍顿 金海荣(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
专利代理师 郭国清 宫方斌(51) Int.Cl.
H01M 4/505 (2006.01)
H01M 4/525 (2006.01)
H01M 10/0567 (2006.01)
H01M 10/0568 (2006.01)
H01M 10/0569 (2006.01)(56) 对比文件
WO 2014114068 A1, 2014.07.31
US 2017117586 A1, 2017.04.27
JP 2004265849 A, 2004.09.24
JP 2001126762 A, 2001.05.11
CN 106537664 A, 2017.03.22
CN 105304941 A, 2016.02.03
JP 2010165549 A, 2010.07.29
CN 107949948 A, 2018.04.20
CN 104269577 A, 2015.01.07
US 2017373348 A1, 2017.12.28
JP 2015103361 A, 2015.06.04
CN 106797027 A, 2017.05.31 (续)

审查员 赵瑾

权利要求书4页 说明书29页 附图2页

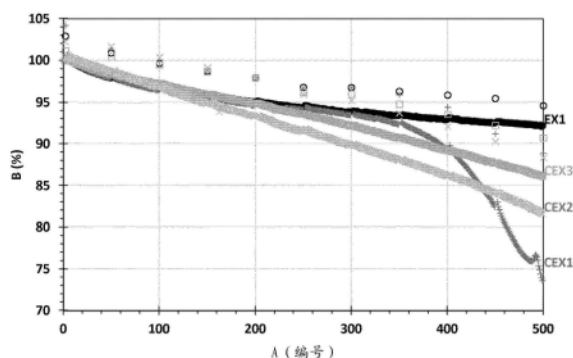
(54) 发明名称

用于高电压应用的包含氟化电解质和正电极材料的锂钴氧化物二次蓄电池

(57) 摘要

本发明公开了一种液体电解质锂二次蓄电池单元,包括:正电极,所述正电极包含具有以下化学式的粉末状正活性材料: $\text{Li}_{1-x}(\text{Co}_{1-a-b-c}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}^c)_{1+x}\text{O}_2$,其中 $-0.01 \leq x \leq 0.01$ 、 $0.00 \leq a \leq 0.09$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.05$ 并且 $0.00 \leq c \leq 0.03$,其中 M^c 是Al、Mg、Ti和Zr中的任何一种或多种金属;以及电解质组合物,所述电解质组合物包含至少一种环状碳酸酯;至少一种氟化无环羧酸酯;至少一种电解质盐;至少一种锂化合物,所述锂化

合物选自磷酸锂化合物、锂硼化合物、磺酸锂化合物以及它们的混合物;至少一种环状硫化合物;以及任选地至少一种环状羧酸酐。



[转续页]

[接上页]

(56) 对比文件

朱奇珍. 锂二次电池用功能性电解质研究.
《中国博士学位论文全文数据库 (工程科技 II
辑)》. 2015, (第7期), 第C042-143页.

曹景超等. 高倍率锂离子电池正极材料
 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 的合成及电化学性能.
《中国有色金属学报》. 2014, 第24卷(第11期), 第
2813-2820页.

1. 一种具有高于或等于4.4V的工作电压的液体电解质锂二次蓄电池单元,包括:

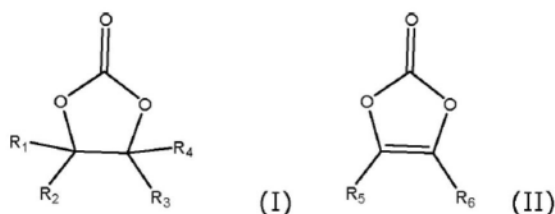
-正电极,所述正电极包含由以下化学式表示的粉末状正活性材料:

$\text{Li}_{1-x}(\text{Co}_{1-a-b-c}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}''_c)_{1+x}\text{O}_2$, 其中 $-0.01 \leq x \leq 0.01$ 、 $0.00 \leq a \leq 0.09$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.05$ 并且 $0.00 \leq c \leq 0.03$, 其中 M'' 是Al、Mg、Ti和Zr中的任何一种或多种金属;以及

-电解质组合物,所述电解质组合物包含:

- 1) 5.0%至17.0%的非氟化环状碳酸酯,和0.5%至10%的氟化环状碳酸酯,
 - 2) 70.0%至95.0%的氟化无环羧酸酯,
 - 3) 至少一种电解质盐,
 - 4) 0.10%至5.0%的锂硼化合物,
 - 5) 0.20%至10.0%的环状硫化物,以及
 - 6) 任选地至少一种环状羧酸酐,
- 所有百分比都是相对于所述电解质组合物的总重量按重量计表示的,并且各组分的百分比之和为100%。

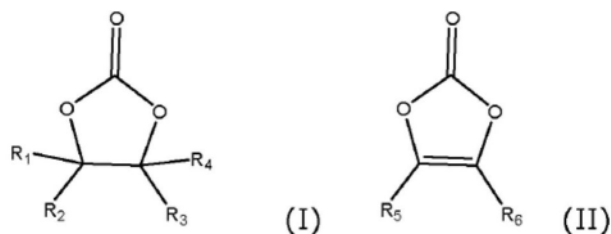
2. 根据权利要求1所述的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中所述非氟化环状碳酸酯为式(I)或(II)



其中 R_1 至 R_6 独立地选自氢、 C_1 至 C_3 -烷基、 C_2 至 C_3 -烯基,或 C_2 至 C_3 -炔基基团。

3. 根据权利要求2所述的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中所述非氟化环状碳酸酯选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙基丙基亚乙烯酯、碳酸乙烯基亚乙酯、碳酸二甲基亚乙烯酯以及它们的混合物。

4. 根据权利要求1所述的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中所述氟化环状碳酸酯为式(I)或(II)



其中 R_1 至 R_6 中的至少一个是氟或 C_1 至 C_3 -氟代烷基、 C_2 至 C_3 -氟代烯基、 C_2 至 C_3 -氟代炔基基团。

5. 根据权利要求4所述的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中所述氟化环状碳酸酯选自4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮;4-氟-4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮;4-氟-5-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮;4-氟-4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮;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;4,4,5,5-四氟-1,3-二氧戊环-2-酮;以及它们的混合物。

6. 根据权利要求4所述的液体电解质锂二次蓄电池单元, 其中所述氟化环状碳酸酯以相对于所述电解质组合物的总重量按重量计在0.8%至10%的范围内的量存在于所述电解质组合物中。

7. 根据权利要求1至6中的任一项所述的液体电解质锂二次蓄电池单元, 其中所述氟化无环羧酸酯由下式表示:



其中

i) R^1 是H、烷基基团或氟代烷基基团;

ii) R^2 是烷基基团或氟代烷基基团;

iii) R^1 和 R^2 中的任一者或两者包含氟; 并且

iv) R^1 和 R^2 作为一对包含至少两个碳原子但不超过七个碳原子。

8. 根据权利要求1至6中的任一项所述的液体电解质锂二次蓄电池单元, 其中所述氟化无环羧酸酯选自乙酸2,2-二氟乙酯、乙酸2,2,2-三氟乙酯、丙酸2,2-二氟乙酯、乙酸3,3-二氟丙酯、丙酸3,3-二氟丙酯、3,3-二氟丙酸甲酯、3,3-二氟丙酸乙酯、4,4-二氟丁酸乙酯、甲酸二氟乙酯、甲酸三氟乙酯以及它们的混合物。

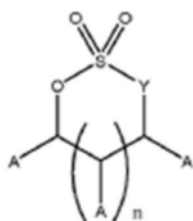
9. 根据权利要求1至6中的任一项所述的液体电解质锂二次蓄电池单元, 其中所述电解质盐是锂盐。

10. 根据权利要求1至6中的任一项所述的液体电解质锂二次蓄电池单元, 其中所述电解质盐以相对于所述电解质组合物的总重量按重量计在5%至20%的范围内的量存在于所述电解质组合物中。

11. 根据权利要求1至6中的任一项所述的液体电解质锂二次蓄电池单元, 其中所述锂硼化合物选自四氟硼酸锂、双(草酸根合)硼酸锂、二氟(草酸根合)硼酸锂、 $Li_2B_{12}F_{12-x}H_x$ 其中 x 是在0至8的范围内的整数。

12. 根据权利要求1至6中的任一项所述的液体电解质锂二次蓄电池单元, 其中所述锂硼化合物以相对于所述电解质组合物的总重量按重量计在0.2%至4%的范围内的量存在于所述电解质组合物中。

13. 根据权利要求1至6中的任一项所述的液体电解质锂二次蓄电池单元, 其中所述环状硫化合物由下式表示:



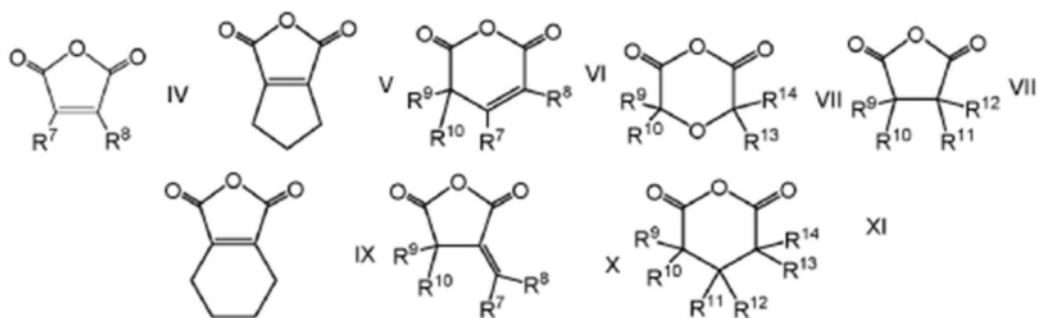
其中Y是氧或代表HCA基团; 其中每个A独立地是氢或任选氟化的乙烯基、任选氟化的烯丙基、任选氟化的乙炔基、任选氟化的炔丙基或任选氟化的 C_1-C_3 烷基基团; 并且 n 是0或1。

14. 根据权利要求1至6中的任一项所述的液体电解质锂二次蓄电池单元, 其中所述环状硫化合物选自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-4,5-二乙烯基-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、1,3,2-

二氧硫杂环戊烷-4,5-二甲基-2,2-二氧化物;1,3,2-二氧硫杂环己烷-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4-乙炔基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-5-乙炔基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4-乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-5-乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,5-二乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,5,6-三乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4-甲基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-5-甲基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,5-二甲基-2,2-二氧化物、二氧硫杂环己烷-4,6-二甲基-2,2-二氧化物、二氧硫杂环己烷-4,5,6-三甲基-2,2-二氧化物;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、1,4-丁烷磺内酯、3-氟-1,4-丁烷磺内酯、4-氟-1,4-丁烷磺内酯、5-氟-1,4-丁烷磺内酯、6-氟-1,4-丁烷磺内酯以及它们的混合物。

15. 根据权利要求1至6中的任一项所述的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中所述环状硫化合物以相对于所述电解质组合物的总重量按重量计在0.3%至7%的范围内的量存在于所述电解质组合物中。

16. 根据权利要求1至6中的任一项所述的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中所述环状羧酸酐由式(IV)至(XI)中的一者表示:



其中 R^7 至 R^{14} 各自独立地为氢;氟;任选地被氟、烷氧基和/或硫代烷基取代基取代的直链或支链的 C_1 至 C_{10} 烷基基团;直链或支链的 C_2 至 C_{10} 烯基基团或 C_6 至 C_{10} 芳基基团。

17. 根据权利要求1至6中的任一项所述的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中所述环状羧酸酐选自马来酸酐;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-1,4-二硫代-[2,3-c]呋喃-5,7-二酮;苯基马来酸酐;以及它们的混合物。

18. 根据权利要求1至6中的任一项所述的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中所述环状羧酸酐以相对于所述电解质组合物的总重量按重量计在0.10%至5%的范围内的量存在于所述电解质组合物中。

19. 根据权利要求1至6中的任一项所述的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中 $c \leq 0.02$ 。

20. 根据权利要求1至6中的任一项所述的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中 $-0.005 \leq x \leq 0.005$ 。

21. 根据权利要求1至6中的任一项所述的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中 $c \geq 0.002$ 。

22. 根据权利要求1至6中的任一项所述的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中 $0.02 \leq a$

≤0.09。

23. 根据权利要求1至6中的任一项所述的液体电解质锂二次蓄电池单元, 其中 $a=0$ 。

24. 一种电气装置, 所述电气装置包括根据权利要求1至23中的任一项所述的液体电解质锂二次蓄电池单元。

用于高电压应用的包含氟化电解质和正电极材料的锂钴氧化物二次蓄电池

[0001] 技术领域和背景技术

[0002] 本发明涉及用于便携式电子设备(例如:移动电话、膝上型计算机和相机)的液体电解质锂钴氧化物(LiCoO_2 或 LCO)二次蓄电池单元,其在工作电压下(与常规工作电压相比)具有提高的电化学性能。

[0003] 在本发明的框架中,高工作电压可以被定义为至少4.4V(并且优选地不超过4.5V)的电压,而常规工作电压低于4.4V。

[0004] 当前对更小更轻的蓄电池的需求不断增加;这些电池适用于便携式电子设备,并且示出巨大的能量密度;导致了试图实现具有更高容量并且能够在高工作电压下工作的蓄电池的深入发展。

[0005] 事实上,便携式电子设备的蓄电池容量现在已经达到平台期。

[0006] 此外,适用于便携式电子设备的商业蓄电池的工作电压当前在4.2V至最大4.4V之间变化。用于非常高端的便携式电子设备诸如前沿移动电话,请求蓄电池施加至少4.4V(并且优选地不超过4.5V)的工作电压。

[0007] 因此,目前需要获得在高工作电压下具有优异容量和良好循环寿命的蓄电池。

[0008] 然而,探究高于4.4V的工作电压空间对于基于 LCO 的蓄电池而言当前是具有挑战性的,这是由于两个主要的关键问题:

[0009] i) 首先,在高于4.4V的工作电压下发生基于 LCO 的正电极材料的降解。实际上,在基于 LCO 的二次蓄电池的充电期间,锂离子(Li)从正电极移动到负电极,充电状态增加(这引起电压增加),并且较少的 Li 保留在 LCO 材料的层状 LiCoO_2 结构中。该层状结构最终塌缩并且钴(Co)溶解于电解质中。

[0010] 该现象也称为“ Co 溶解”(或“金属溶解”)。 Co 的溶解对于电化学特性至关重要,因为它直接与活性正电极材料的一部分的损失相关;以及

[0011] ii) 其次,电解质可能在高于4.4V的工作电压下分解,从而导致不期望的副产物,这些副产物劣化蓄电池的电化学特性并因此劣化其稳定性。具体地讲,电解质的分解由其产生气体的氧化引起。气体产生引起蓄电池膨胀(也称为“鼓胀”),这是个问题,因为它导致蓄电池的部件(例如,负极+隔膜+正极)错位。例如,负电极与隔膜板之间的接触;或者正电极与隔膜板之间的接触可能被破坏。在极端情况下,蓄电池可能破裂,这导致安全问题。

[0012] 因此,本发明的一个目的是提供稳定、安全且能量密度高的蓄电池,其有利之处在于,该蓄电池在相对于常规的截止电压或工作电压(即,低于4.4V的电压)较高的电压范围内表现出良好的循环寿命(可以例如足以达到高循环寿命)。

[0013] 该目的通过提供液体电解质锂二次蓄电池来实现,该液体电解质锂二次蓄电池在至少4.4V(优选地不高于4.5V)的电压下示出提高的电化学特性。

发明内容

[0014] 本发明涉及以下实施方案:

[0015] 实施方案1

[0016] 在第一方面,本发明涉及液体电解质锂二次蓄电池单元,该蓄电池单元具有高于或等于4.4V,并且优选地低于或等于4.5V的工作电压,所述液体电解质锂二次蓄电池单元包括:

[0017] -正电极(或正极),该正电极包含由以下化学式表示的粉末状正活性材料(即,粉末形式的活性材料):

[0018] $\text{Li}_{1-x}(\text{Co}_{1-a-b-c}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}''_c)_{1+x}\text{O}_2$,其中 $-0.01 \leq x \leq 0.01$ 、 $0.00 \leq a \leq 0.09$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.05$ 并且 $0.00 \leq c \leq 0.03$,其中M''是Al、Mg、Ti和Zr中的任何一种或多种金属;以及

[0019] - (非水性)电解质组合物,该(非水性)电解质组合物包含:

[0020] a) 5.0%至17.0%的非氟化环状碳酸酯,和0.5%至10.0%的氟化环状碳酸酯,

[0021] b) 70.0%至95.0%的氟化无环羧酸酯,

[0022] c) 至少一种电解质盐,

[0023] d) 0.1%至5%的锂硼化合物,

[0024] e) 0.2%至10%的环状硫化合物,以及

[0025] f) 任选地至少一种环状羧酸酐,

[0026] 所有百分比都是相对于该电解质组合物的总重量按重量计表示的。

[0027] 根据本发明的粉末状正活性材料可以具有层状晶体结构(六方 α - NaFeO_2 型结构或R-3m结构),其中多个锂离子层位于 CoO_6 八面体的块之间。

[0028] 在该第一实施方案中,粉末状正活性材料可以包含具有芯和其上的表面层的颗粒,所述表面层具有比所述颗粒的芯中的Mn浓度高的Mn浓度;

[0029] 在一个优选的实施方案中,所述颗粒的表面层包含至少1mol%的Mn,任选地至少2mol%的Mn,优选地至少4mol%的Mn,更优选地至少5mol%的Mn。

[0030] 优选地,粉末状正活性材料的表面层中的Mn浓度高于总Mn浓度。

[0031] 测量整个粉末状活性材料即芯+表面层的总Mn浓度。

[0032] 在本发明的框架中,已确定了以下组分之间的协同作用:i)正电极材料和ii)电解质组合物,使得能够实现基于液体电解质的蓄电池的能量密度和安全性这两者的出乎意料且显著的提高。

[0033] 实际上,已观察到通过在二次蓄电池单元中将优化的电解质组合物与适当的正电极材料组合物组合,可以实现电解质组合物的i)上限截止电压和ii)电化学稳定性窗口的增大,从而允许达到高于或等于4.4V并且优选地低于或等于4.5V的工作电压值,这导致蓄电池的能量密度和安全性这两者的提高。

[0034] 因此,根据本发明的基于LCO的正电极材料适用于便携式电子设备的高工作电压锂二次蓄电池。

[0035] 根据本发明,良好的循环寿命可以意味着蓄电池在高于或等于25°C的温度和至少4.4V的工作电压下测量时,经过至少500次循环示出至少90%的相对放电容量。

[0036] 根据本发明的安全蓄电池可以是当在高于或等于90°C的温度下储存4小时之后,呈现出最大30%的相对厚度变化(或鼓胀)的蓄电池。优选地,根据本发明的安全蓄电池的特征可以在于,当循环经过至少500次循环时,在45°C下在高于或等于4.4V的工作电压下DCR生长最多20%。

[0037] 根据本发明的稳定蓄电池可以是在高于或等于60℃的温度下测量时具有至少60%的保留容量的蓄电池。优选地,根据本发明的稳定蓄电池在高于或等于60℃的温度下测量时可以具有至少80%的恢复容量。

[0038] 如本文所用,术语“电解质组合物”是指适合用作电化学电池单元中的电解质的化学组合物,其中该电化学电池单元尤其是具有高于或等于4.4V并且优选地低于或等于4.5V的工作电压的液体电解质锂二次蓄电池单元。

[0039] 如本文所用,术语“电解质盐”是指至少部分地能够溶于电解质组合物中并且在电解质组合物中至少部分地解离成离子以形成导电性电解质组合物的离子盐。

[0040] 如本文所用,术语“环状碳酸酯”具体地是指有机碳酸酯,其中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 $R'OC(O)OR''$,其中 R' 和 R'' 经由互连的原子形成环状结构,并且各自独立地选自具有至少一个碳原子的烷基基团,其中 R' 和 R'' 可以是相同或不同的、支链或非支链的、饱和或不饱和的、经取代或未经取代的。

[0041] 可以根据本发明使用的支链或非支链烷基基团的具体示例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基。

[0042] 术语“氟化无环羧酸酯”是指其中烷基基团不经由互连原子形成环状结构并且其中该结构中的至少一个氢原子被氟取代的二烷基羧酸酯。烷基基团独立地选自具有至少一个碳原子的烷基基团,它们可以是相同或不同的、支链或非支链的、饱和或不饱和的。

[0043] 更一般地讲,与下文提及的任何有机化合物相关的术语“氟化”意味着至少一个氢被氟替换。术语“氟代烷基基团、氟代烯基基团和氟代炔基基团”是指其中至少一个氢分别被氟替换的烷基基团、烯基基团和炔基基团。

[0044] 术语“磷酸锂化合物”是指在经验式中同时具有锂和磷酸根基团的化合物。锂和磷酸根基团不必彼此直接键合,而是存在于同一化合物中。

[0045] 术语“锂硼化合物”是指在经验式中同时具有锂和硼(优选地硼酸根基团)的化合物。锂和硼或硼酸根基团不必彼此直接键合,而是存在于同一化合物中。

[0046] 术语“磺酸锂化合物”是指在经验式中同时具有锂和磺酸根基团的化合物。锂和磺酸根基团不必彼此直接键合,而是存在于同一化合物中。

[0047] 术语“环状硫化合物”通常是指有机环状硫酸酯或磺内酯,其为硫酸或磺酸的二烷基(二)酯衍生物,其中烷基基团经由互连的原子形成环状结构,并且各自独立地选自具有至少一个碳原子的烷基基团,所述烷基基团可以是相同或不同的、支链或非支链的、饱和或不饱和的、经取代或未经取代的。

[0048] 术语“环状羧酸酐”是指根据通式 $R_eC(O)-O-C(O)R_f$ 的衍生自其中两个酰基基团键合至氧原子的羧酸的有机化合物,并且其中 R_e 和 R_f 经由互连的原子形成环状结构,并且各自独立地选自具有至少一个碳原子的烷基基团,其中 R_e 和 R_f 可以是相同或不同的、支链或非支链的、饱和或不饱和的、经取代或未经取代的。

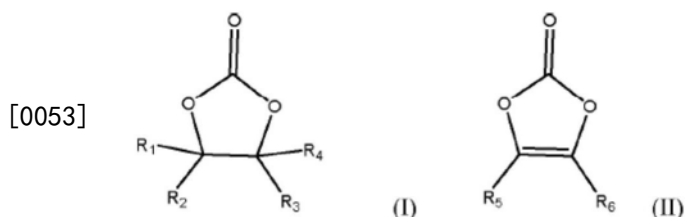
[0049] 在以下描述中,表述“在……至……的范围内”应当理解为包括限值。

[0050] 实施方案2

[0051] 根据本发明的电解质组合物包含至少一种非氟化环状碳酸酯和至少一种氟化环状碳酸酯。

[0052] 在根据实施方案1的第二实施方案中,氟化或非氟化环状碳酸酯可以由式(I)或

(II)中的一者表示:



[0054] 其中可以相同或不同的 R_1 至 R_6 独立地选自氢、氟、C1至C8烷基基团、C2至C8烯基基团、C2至C8炔基基团、C2至C8氟代烷基基团、C2至C8氟代烯基基团,或C2至C8氟代炔基基团。

[0055] 优选地, R_1 至 R_6 独立地选自氢、氟、C1至C3烷基基团、C2至C3烯基基团、C2至C3炔基基团、C1至C3氟代烷基基团、C2至C3氟代烯基基团,或C2至C3氟代炔基基团。

[0056] 更优选地, R_1 和 R_5 独立地选自氟或C1至C3烷基基团,所述C1至C3烷基基团优选地是甲基基团,并且 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 如上文所定义。

[0057] 甚至更优选地, R_1 和 R_5 独立地选自氟或甲基基团,并且 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 分别为氢。

[0058] 实施方案3

[0059] 在第三实施方案中,优选地根据实施方案2,非氟化环状碳酸酯可以具有上式(I)或(II),其中可以相同或不同的 R_1 至 R_6 独立地选自氢、C1至C8烷基基团、C2至C8烯基基团,或C2至C8炔基基团。

[0060] 优选地,当根据本发明的电解质组合物包含式(I)或(II)的非氟化环状碳酸酯时, R_1 至 R_6 独立地选自氢、C1至C3烷基基团、C2至C3烯基基团,或C2至C3炔基基团。

[0061] 更优选地,当根据本发明的电解质组合物包含式(I)或(II)的非氟化环状碳酸酯时, R_1 和 R_5 独立地选自氢或C1至C3烷基基团,所述C1至C3烷基基团优选地是甲基基团,并且 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 独立地选自氢、C1至C3烷基基团或乙烯基基团。

[0062] 甚至更优选地,当根据本发明的电解质组合物包含式(I)或(II)的非氟化环状碳酸酯时, R_1 和 R_5 独立地为甲基基团,并且 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 分别为氢。

[0063] 在一个优选的子实施方案中,所述非氟化环状碳酸酯是如上文所定义的式(I)的非氟化环状碳酸酯。

[0064] 在另一个优选的子实施方案中,根据本发明的电解质组合物包含至少两种环状碳酸酯,优选地都是式(I)的环状碳酸酯,这两者中的至少一者是如上文所定义的非氟化环状碳酸酯。

[0065] 实施方案4

[0066] 在第四实施方案中,优选地根据实施方案3,所述非氟化环状碳酸酯选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙基丙基亚乙烯酯、碳酸乙烯基亚乙酯、碳酸二甲基亚乙烯酯、以及它们的混合物。

[0067] 更优选地,所述非氟化环状碳酸酯选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸乙烯基亚乙酯、以及它们的混合物。

[0068] 碳酸亚丙酯是尤其优选的。

[0069] 非氟化环状碳酸酯可商购获得(例如从Sigma-Aldrich)或可以使用本领域中已知的方法制备。希望将非氟化环状碳酸酯纯化到至少约99.0%、例如至少约99.9%的纯度水平。纯化可以使用本领域中已知的方法进行。例如,碳酸亚丙酯可以根据US5437775中所述

的方法以高纯度合成。

[0070] 实施方案5

[0071] 在第五实施方案中,优选地根据实施方案1至4中的任一项,所述非氟化环状碳酸酯以相对于电解质组合物的总重量按重量计在从5%、优选地从10%、更优选地从12%、更优选地从15%至17%的最大量的范围内的量存在于电解质组合物中。

[0072] 实施方案6

[0073] 在第六实施方案中,优选地根据实施方案1至5中的任一项,该氟化环状碳酸酯可以具有上式(I)或(II),其中R1至R6中的至少一个是氟、C1至C8氟代烷基基团、C2至C8氟代烯基基团,或C2至C8氟代炔基基团。

[0074] 优选地,当根据本发明的电解质组合物包含式(I)或(II)的氟化环状碳酸酯时,R1至R6中的至少一个是氟、C1至C3氟代烷基基团、C2至C3氟代烯基基团,或C2至C3氟代炔基基团。

[0075] 更优选地,当根据本发明的电解质组合物包含式(I)或(II)的氟化环状碳酸酯时,R1和R5独立地为氟,并且R2、R3、R4、R6独立地选自氢、氟或C1至C3烷基基团,优选地是甲基基团。

[0076] 甚至更优选地,当根据本发明的电解质组合物包含式(I)或(II)的氟化环状碳酸酯时,R1和R5独立地为氟,并且R2、R3、R4、R6分别为氢。

[0077] 在一个优选的子实施方案中,所述氟化环状碳酸酯是如上文所定义的式(I)的氟化环状碳酸酯。

[0078] 实施方案7

[0079] 在第七实施方案中,优选地根据实施方案1至6中的任一项,氟化环状碳酸酯尤其可以选自4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮;4-氟-4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮;4-氟-5-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮;4-氟-4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮;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;4,4,5,5-四氟-1,3-二氧戊环-2-酮;以及它们的混合物;4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮是尤其优选的。

[0080] 氟化环状碳酸酯可商购获得(4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮,尤其可以从Solvay获得)或者可以使用本领域中已知的方法来制备,例如,诸如W02014056936中所述的。希望将氟化环状碳酸酯纯化到至少约99.0%、例如至少约99.9%的纯度水平。纯化可以使用本领域中已知的方法进行。

[0081] 实施方案8

[0082] 在第八实施方案中,优选地根据实施方案1至7中的任一项,该组合物包含至少两种环状碳酸酯。至少一种是非氟化环状碳酸酯,并且至少一种是如上所述的氟化环状碳酸酯。

[0083] 氟化环状碳酸酯以相对于电解质组合物的总重量按重量计在0.5%至10%、优选地0.8%至10%、更优选地1%至10%、更优选地2%至10%、甚至更优选地3%至10%的范围内的量存在于电解质组合物中。

[0084] 实施方案9

[0085] 在第九实施方案中,优选地根据实施方案1至8中的任一项,根据本发明的电解质

组合物还包含至少一种氟化无环羧酸酯。所述氟化无环羧酸酯具有下式：

[0086] $R^1-COO-R^2$

[0087] 其中

[0088] i) R^1 是氢、烷基基团或氟代烷基基团；

[0089] ii) R^2 是烷基基团或氟代烷基基团；

[0090] iii) R^1 和 R^2 中的任一者或两者包含氟；并且

[0091] iv) R^1 和 R^2 作为一对包含至少两个碳原子但不超过七个碳原子。

[0092] 在一个子实施方案中， R^1 和 R^2 如上文所定义，并且 R^1 和 R^2 作为一对包含至少两个碳原子但不超过七个碳原子，并且还包含至少两个氟原子，条件是 R^1 和 R^2 均不包含FCH₂-基团和-FCH-基团。

[0093] 在一个子实施方案中， R^1 是氢，并且 R^2 是氟代烷基基团。

[0094] 在一个子实施方案中， R^1 是烷基基团，并且 R^2 是氟代烷基基团。

[0095] 在一个子实施方案中， R^1 是氟代烷基基团，并且 R^2 是烷基基团。

[0096] 在一个子实施方案中， R^1 是氟代烷基基团并且 R^2 是氟代烷基基团，并且 R^1 和 R^2 可以彼此相同或不同。

[0097] 优选地，上式中 R^1 中的碳原子数是1至5，优选地是1至3，还优选地是1或2，甚至更优选地是1。

[0098] 优选地，上式中 R^2 中的碳原子数是1至5，优选地是1至3，还优选地是2。

[0099] 优选地， R^1 是氢、C1至C3烷基基团或C1至C3氟代烷基基团，更优选地是C1至C3烷基基团，并且还优选地是甲基基团。

[0100] 优选地， R^2 是C1至C3烷基基团或C1至C3氟代烷基基团，更优选地是C1至C3氟代烷基基团，并且还优选地是包含至少两个氟原子的C1至C3氟代烷基基团。

[0101] 优选地， R^1 和 R^2 均不包含FCH₂-基团和-FCH-基团。

[0102] 实施方案10

[0103] 在第十实施方案中，优选地根据实施方案1至9，所述氟化无环羧酸酯选自乙酸2, 2-二氟乙酯、乙酸2, 2, 2-三氟乙酯、丙酸2, 2-二氟乙酯、乙酸3, 3-二氟丙酯、丙酸3, 3-二氟丙酯、3, 3-二氟丙酸甲酯、3, 3-二氟丙酸乙酯、4, 4-二氟丁酸乙酯、甲酸二氟乙酯、甲酸三氟乙酯以及它们的混合物，优选地选自乙酸2, 2-二氟乙酯、丙酸2, 2-二氟乙酯、乙酸2, 2, 2-三氟乙酯、甲酸2, 2-二氟乙酯以及它们的混合物；优选地是乙酸2, 2-二氟乙酯。

[0104] 氟化无环羧酸酯可以购自特种化学品公司或使用本领域中已知的方法制备。例如，乙酸2, 2-二氟乙酯可以由乙酰氯和2, 2-二氟乙醇在有或没有碱性催化剂的情况下制备。除此之外，乙酸2, 2-二氟乙酯和丙酸2, 2-二氟乙酯可以使用Wiesenhofner等人在W02009/040367的实施例5中所述的方法来制备。其他氟化无环羧酸酯可以使用不同的起始羧酸盐使用相同的方法来制备。另选地，这些氟化溶剂中的一些可以购自多个公司，诸如Matrix Scientific(Columbia SC)。

[0105] 希望将氟化无环羧酸酯纯化到至少约99.0%、例如至少约99.9%的纯度水平。纯化可以使用本领域中已知的方法，特别是蒸馏方法诸如真空蒸馏或旋转带蒸馏来进行。

[0106] 实施方案11

[0107] 在第十一实施方案中，优选地根据实施方案1至10中的任一项，氟化无环羧酸酯以

相对于电解质组合物的总重量按重量计在最小量70%至最大量95%、优选地至最大量80%、更优选地至最大量75%的范围内的量存在于电解质组合物中。

[0108] 实施方案12

[0109] 在第十二实施方案中,优选地根据实施方案1至11中的任一项,电解质盐是锂盐。

[0110] 合适的电解质盐无限制地包括六氟磷酸锂(LiPF_6)、双(三氟甲基)四氟磷酸锂($\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$)、双(五氟乙基)四氟磷酸锂($\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$)、三(五氟乙基)三氟磷酸锂($\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$)、双(三氟甲烷磺酰基)亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、双(全氟乙烷磺酰基)亚胺锂 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、(氟代磺酰基)(九氟丁烷磺酰基)亚胺锂、双(氟代磺酰基)亚胺锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、六氟锑酸锂、四氯铝酸锂、铝酸锂(LiAlO_4)、三氟甲烷磺酸锂、九氟丁烷磺酸锂、三(三氟甲烷磺酰基)甲基化锂、双(草酸根合)硼酸锂、二氟(草酸根合)硼酸锂、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12-x}\text{H}_x$ 其中x是等于0至8的整数、以及氟化锂和阴离子受体诸如 $\text{B}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3$ 的混合物。

[0111] 也可以使用这些电解质盐或相当的电解质盐中的两种或更多种的混合物。

[0112] 电解质盐优选地选自六氟磷酸锂、双(氟代磺酰基)亚胺锂、双(三氟甲烷磺酰基)亚胺锂以及它们的混合物,更优选地选自六氟磷酸锂、双(氟代磺酰基)亚胺锂以及它们的混合物。电解质盐最优选地为六氟磷酸锂。

[0113] 电解质盐通常以相对于电解质组合物的总量按重量计在5%至20%、优选地6%至18%、更优选地8%至17%、更优选地9%至16%、甚至更优选地11%至16%的范围内的量存在于电解质组合物中。

[0114] 电解质盐可商购获得(对于双(三氟甲烷磺酰基)亚胺锂,可以购自特种化学品公司,诸如Sigma-Aldrich或Solvay)或可以使用本领域中已知的方法制备。 LiPF_6 可以例如根据US5866093中所述的方法来制造。磺酰基亚胺盐可以例如如US5072040中所述制造。希望将电解质盐纯化到至少约99.0%、例如至少约99.9%的纯度水平。纯化可以使用本领域中已知的方法进行。

[0115] 实施方案13

[0116] 在第三十实施方案中,优选地根据实施方案1至12中的任一项,根据本发明的电解质组合物还包含至少一种选自锂硼化合物的附加的锂化合物。

[0117] 所述锂化合物选自锂硼化合物,具体地讲最终选自草酸硼酸锂。所述锂化合物可以有利地选自双(草酸根合)硼酸锂、二氟(草酸根合)硼酸锂、四氟硼酸锂、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12-x}\text{H}_x$ 其中x是在0至8的范围内的整数、以及它们的混合物;更具体地讲,所述锂化合物可以选自双(草酸根合)硼酸锂、二氟(草酸根合)硼酸锂、四氟硼酸锂、以及它们的混合物;在一个实施方案中,所述锂化合物是双(草酸根合)硼酸锂。

[0118] 任选地,根据本发明的电解质组合物可以还包含至少一种附加的锂化合物,所述锂化合物选自磷酸锂化合物、磺酸锂化合物、以及它们的混合物。

[0119] 根据一个实施方案,所述锂化合物选自磷酸锂化合物。所述锂化合物可以有利地选自单氟磷酸锂、二氟磷酸锂、三氟甲烷磷酸锂、四氟磷酸锂、二氟双(草酸根合)磷酸锂、四氟(草酸根合)磷酸锂、三(草酸根合)磷酸锂以及它们的混合物;

[0120] 根据一个子实施方案,所述锂化合物选自氟化磷酸锂化合物。所述锂化合物尤其可以选自单氟磷酸锂、二氟磷酸锂、三氟甲烷磷酸锂、四氟磷酸锂以及它们的混合物;在一

个实施方案中,所述锂化合物是二氟磷酸锂。

[0121] 根据另一个子实施方案,所述锂化合物选自草酸根合磷酸锂化合物,具体地讲最终选自氟化草酸根合磷酸盐化合物。所述锂化合物尤其可以选自二氟双(草酸根合)磷酸锂、四氟(草酸根合)磷酸锂、三(草酸根合)磷酸锂以及它们的混合物;更具体地讲,所述锂化合物可以选自二氟双(草酸根合)磷酸盐、四氟(草酸根合)磷酸锂或它们的混合物。

[0122] 根据一个实施方案,所述锂化合物选自磺酸锂。所述锂化合物可以有利地选自氟代磺酸锂、三氟甲烷磺酸锂或它们的混合物。

[0123] 根据一个具体实施方案,所述锂化合物选自二氟磷酸锂、双(草酸根合)硼酸锂以及它们的混合物。

[0124] 锂化合物可商购获得(它们可以购自特种化学品公司诸如Sigma-Aldrich)或可以使用本领域中已知的方法制备。双(草酸根合)硼酸锂可以例如如DE19829030中所述合成。二氟磷酸锂可以例如诸如US8889091中所述合成。希望将锂化合物纯化到至少约99.0%、例如至少约99.9%的纯度水平。纯化可以使用本领域中已知的方法进行。

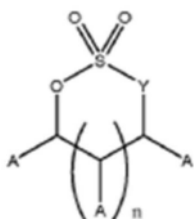
[0125] 实施方案14

[0126] 在第十四实施方案中,优选地根据实施方案1至13中的任一项,所述锂硼化合物以相对于电解质组合物的总量按重量计在0.1%至5%、优选地0.2%至4%、更优选地0.3%至3%、更优选地0.4%至2%、甚至更优选地0.5%至1%的范围内的量存在于电解质组合物中。

[0127] 实施方案15

[0128] 在第十五实施方案中,优选地根据实施方案1至14中的任一项,环状硫化化合物由下式表示:

[0129]



[0130] 其中Y是氧或代表HCA基团;其中每个A独立地是氢或任选的氟化的乙烯基($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$)、烯丙基($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$)、乙炔基($\text{HC}\equiv\text{C}-$)、炔丙基($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$)或 C_1-C_3 烷基基团;并且n是0或1。

[0131] HCA基团代表与氢原子、如上文所定义的A实体以及环状硫化化合物的相邻的硫和碳原子相连的碳原子。

[0132] 每个A可以是未经取代的或者部分或完全氟化的。优选地,A是未经取代的。更优选地,A是氢或 C_1-C_3 烷基基团。还更优选地,A是氢。

[0133] 在一个子实施方案中,Y是氧。

[0134] 在一个子实施方案中,Y是 CH_2 。

[0135] 在一个子实施方案中,n是0。

[0136] 在一个子实施方案中,n是1。

[0137] 也可以使用两种或更多种硫化化合物的混合物。

[0138] 实施方案16

[0139] 在第十六实施方案中,优选地根据实施方案1至15中的任一项,环状硫化合物选自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-4,5-二乙烯基-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、1,3,2-二氧硫杂环戊烷-4,5-二甲基-2,2-二氧化物;1,3,2-二氧硫杂环己烷-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4-乙炔基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-5-乙炔基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4-乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-5-乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,5-二乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,6-二乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,5,6-三乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4-甲基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-5-甲基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,5-二甲基-2,2-二氧化物、二氧硫杂环己烷-4,6-二甲基-2,2-二氧化物、二氧硫杂环己烷-4,5,6-三甲基-2,2-二氧化物;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、1,4-丁烷磺内酯、3-氟-1,4-丁烷磺内酯、4-氟-1,4-丁烷磺内酯、5-氟-1,4-丁烷磺内酯、6-氟-1,4-丁烷磺内酯以及它们的混合物。

[0140] 在第一子实施方案中,环状硫化合物是选自下列物质的环状硫酸酯: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-4,5-二乙烯基-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、1,3,2-二氧硫杂环戊烷-4,5-二甲基-2,2-二氧化物;1,3,2-二氧硫杂环己烷-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4-乙炔基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-5-乙炔基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4-乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-5-乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,5-二乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,6-二乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,5,6-三乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4-甲基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-5-甲基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,5-二甲基-2,2-二氧化物、二氧硫杂环己烷-4,6-二甲基-2,2-二氧化物、二氧硫杂环己烷-4,5,6-三甲基-2,2-二氧化物;以及它们的混合物;

[0141] 更具体地讲,环状硫酸酯可以选自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-4,5-二乙烯基-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、1,3,2-二氧硫杂环戊烷-4,5-二甲基-2,2-二氧化物;以及它们的混合物;优选地是1,3,2-二氧硫杂环戊烷-2,2-二氧化物。

[0142] 另选地,环状硫酸酯可以选自1,3,2-二氧硫杂环己烷-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4-乙炔基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-5-乙炔基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4-乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-5-乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,5-二乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,6-二乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,5,6-三乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4-甲基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-5-甲基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,5-二甲基-2,2-二氧化物、二氧硫杂环己烷-4,6-二甲基-2,

2-二氧化物、二氧硫杂环己烷-4,5,6-三甲基-2,2-二氧化物;以及它们的混合物;优选地是1,3,2-二氧硫杂环己烷-2,2-二氧化物。

[0143] 在第二子实施方案中,环状硫化合物是选自下列物质的磺内酯: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、1,4-丁烷磺内酯、3-氟-1,4-丁烷磺内酯、4-氟-1,4-丁烷磺内酯、5-氟-1,4-丁烷磺内酯、6-氟-1,4-丁烷磺内酯以及它们的混合物。

[0144] 更具体地讲,磺内酯可以选自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-丙烷磺内酯以及它们的混合物;优选地选自1,3-丙烷磺内酯和/或3-氟-1,3-丙烷磺内酯;更优选地是1,3-丙烷磺内酯。

[0145] 另选地,磺内酯可以选自1,4-丁烷磺内酯、3-氟-1,4-丁烷磺内酯、4-氟-1,4-丁烷磺内酯、5-氟-1,4-丁烷磺内酯、6-氟-1,4-丁烷磺内酯以及它们的混合物;优选地选自1,4-丁烷磺内酯和/或3-氟-1,4-丁烷磺内酯;更优选地是1,4-丁烷磺内酯。

[0146] 环状硫化合物可商购获得(例如,可以购自特种化学品公司诸如Sigma-Aldrich)或使用本领域中已知的方法制备。希望将环状硫化合物纯化到至少约99.0%、例如至少约99.9%的纯度水平。纯化可以使用本领域中已知的方法进行。

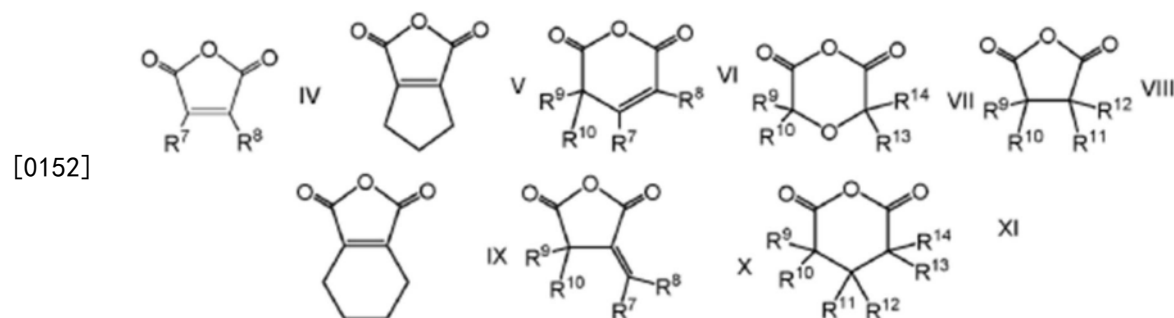
[0147] 实施方案17

[0148] 在第十七实施方案中,优选地根据实施方案1至16中的任一项,环状硫化合物以相对于电解质组合物的总量按重量计在0.2%至10%、优选地0.3%至7%、更优选地从0.4%至5%、更优选地0.5%至3%的范围内的量存在于电解质组合物中。

[0149] 实施方案18

[0150] 在第十八实施方案中,优选地根据实施方案1至17中的任一项,电解质组合物可以有利地包含环状羧酸酐。

[0151] 在一个子实施方案中,环状羧酸酐由式(IV)至(XI)中的一者表示:



[0153] 其中 R^7 至 R^{14} 各自独立地为氢,氟,任选地被氟、烷氧基和/或硫代烷基基团取代的直链或支链的 C_1 至 C_{10} 烷基基团,直链或支链的 C_2 至 C_{10} 烯基基团,或 C_6 至 C_{10} 芳基基团。

[0154] 烷氧基基团可以具有一至十个碳并且可以是直链或支链的;烷氧基基团的示例包括-OCH₃、-OCH₂CH₃和-OCH₂CH₂CH₃。

[0155] 硫代烷基基团可以具有一至十个碳并且可以是直链或支链的;硫代烷基取代基的示例包括-SCH₃、-SCH₂CH₃和-SCH₂CH₂CH₃。

[0156] 在一个子实施方案中, R^7 至 R^{14} 各自独立地为氢、氟或 C_1 至 C_3 烷基基团,优选地是氢。

[0157] 在一个子实施方案中,所述至少一种环状羧酸酐具有上式(IV)。

[0158] 实施方案19

[0159] 在第十九实施方案中,优选地根据实施方案1至18中的任一项,所述至少一种环状羧酸酐可以选自马来酸酐;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-1,4-二硫代-[2,3-c]呋喃-5,7-二酮(2,3-dihydro-1,4-dithiiono-[2,3-c]furan-5,7-dione);苯基马来酸酐;以及它们的混合物。

[0160] 优选地,所述至少一种环状羧酸酐选自马来酸酐、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。

[0161] 还优选地,所述至少一种环状羧酸酐是马来酸酐。

[0162] 环状羧酸酐可以购自特种化学品公司(诸如Sigma-Aldrich)或使用本领域中已知的方法制备。例如,马来酸酐可以如US3907834中所述来合成。希望将环状羧酸酐纯化到至少约99.0%(例如至少约99.9%)的纯度水平。纯化可以使用本领域中已知的方法进行。

[0163] 实施方案20

[0164] 在第二十实施方案中,优选地根据实施方案1至19,环状羧酸酐能够以相对于电解质组合物的总量按重量计在0.10%至5%、优选地0.15%至4%、更优选地0.20%至3%、更优选地0.25%至1%、甚至更优选地0.30%至0.80%的范围内的量存在于电解质组合物中。

[0165] 实施方案21

[0166] 在根据实施方案1至20的第21实施方案中, $c \leq 0.02$ 。

[0167] 实施方案22

[0168] 在根据实施方案1至21中任一项的第22实施方案中, $-0.005 \leq x \leq 0.005$ 。

[0169] 实施方案23

[0170] 在根据实施方案1至22中任一项的第23实施方案中, $c \geq 0.002$ 。

[0171] 实施方案24

[0172] 在根据实施方案1至23中任一项的第24实施方案中, $0.02 \leq a \leq 0.09$ 。

[0173] 在该实施方案24中,正活性材料优选地具有 1.00 ± 0.01 的Li:M摩尔比,其中M包括以下元素:Co、Ni、Mn和M'。

[0174] 实施方案25

[0175] 在根据实施方案1至24中任一项的第25实施方案中,表面层包含Ni。

[0176] 优选地,颗粒的表面层具有比所述颗粒的芯中的Ni浓度高的Ni浓度。

[0177] 表面层中的Ni含量为至少1mol%,优选地至少2mol%,更优选地至少3mol%,任选地至少4mol%。

[0178] 表面层包含至少5mol%的Ni,优选地至少6mol%的Ni,更优选地至少7mol%的Ni,任选地至少8mol%的Ni或至少9mol%的Ni。

[0179] 优选地,表面层包含Mn和Ni。

[0180] 对于来自列表1的表面层中的Mn的任何连续优选量: $\geq 1\text{mol}\%$ 、 $\geq 2\text{mol}\%$ 、 $\geq 3\text{mol}\%$ 、 $\geq 4\text{mol}\%$ 、 $\geq 5\text{mol}\%$ 的Mn,来自列表2的表面层中的Ni的优选量: $\geq 1\text{mol}\%$ 、 $\geq 2\text{mol}\%$ 、 $\geq 3\text{mol}\%$ 、 $\geq 4\text{mol}\%$ 、 $\geq 5\text{mol}\%$ 、 $\geq 6\text{mol}\%$ 、 $\geq 7\text{mol}\%$ 、 $\geq 8\text{mol}\%$ 、 $\geq 9\text{mol}\%$ 的Ni是适用的,如下表中明确示出:

		列表 1: 表面层中的 Mn 含量 (mol%)				
[0181]	列表 2: 表面层中的 Ni 含量 (mol%)	≥1	≥2	≥3	≥4	≥5
		≥1 Mn; ≥1 Ni	≥2 Mn; ≥1 Ni	≥3 Mn; ≥1 Ni	≥4 Mn; ≥1 Ni	≥5 Mn; ≥1 Ni
		≥2 Mn; ≥2 Ni	≥2 Mn; ≥2 Ni	≥3 Mn; ≥2 Ni	≥4 Mn; ≥2 Ni	≥5 Mn; ≥2 Ni
		≥3 Mn; ≥3 Ni	≥2 Mn; ≥3 Ni	≥3 Mn; ≥3 Ni	≥4 Mn; ≥3 Ni	≥5 Mn; ≥3 Ni
		≥4 Mn; ≥4 Ni	≥2 Mn; ≥4 Ni	≥3 Mn; ≥4 Ni	≥4 Mn; ≥4 Ni	≥5 Mn; ≥4 Ni
		≥5 Mn; ≥5 Ni	≥2 Mn; ≥5 Ni	≥3 Mn; ≥5 Ni	≥4 Mn; ≥5 Ni	≥5 Mn; ≥5 Ni
		≥6 Mn; ≥6 Ni	≥2 Mn; ≥6 Ni	≥3 Mn; ≥6 Ni	≥4 Mn; ≥6 Ni	≥5 Mn; ≥6 Ni
		≥7 Mn; ≥7 Ni	≥2 Mn; ≥7 Ni	≥3 Mn; ≥7 Ni	≥4 Mn; ≥7 Ni	≥5 Mn; ≥7 Ni
		≥8 Mn; ≥8 Ni	≥2 Mn; ≥8 Ni	≥3 Mn; ≥8 Ni	≥4 Mn; ≥8 Ni	≥5 Mn; ≥8 Ni
		≥9 Mn; ≥9 Ni	≥2 Mn; ≥9 Ni	≥3 Mn; ≥9 Ni	≥4 Mn; ≥9 Ni	≥5 Mn; ≥9 Ni

[0182] 通过XPS或(S)TEM〔扫描〕透射电子显微镜〕测定表面层中的Mn和Ni含量。

[0183] 实施方案26

[0184] 在根据实施方案1至25中任一项的第26实施方案中,正活性材料可以具有颗粒,这些颗粒在它们的表面上具有富集Mn(或Mn和Ni)的岛状物。

[0185] 实施方案27

[0186] 在根据实施方案1至23中任一项的该第27实施方案中, $a=0$ 。

[0187] 实施方案28

[0188] 在根据实施方案1至25中任一项的第28实施方案中,芯可以至少包含元素Li、Co和氧。芯可以还包含附加元素,该附加元素可以是Al或者Al、Ga和B中的任何一种或多种元素。芯优选地具有层状晶体结构(六方 α -NaFeO₂型结构或R-3m结构),其中多个锂离子层位于CoO₆八面体的块之间。

[0189] 表面可以还包含Li、Co、Al、O、Mg、Zr和Ti中的任何一种或多种元素。表面可以具有层状晶体结构,并且任选地是芯的元素与Li、Co、Al、O、Mg、Zr、Ti中的一种或多种元素的混合物。具体地讲,表面层可以由芯的元素和无机N基氧化物的混合物组成,其中N是Li、Mn、Ni、Co、Al、O、Mg、Zr、Ti中的任何一种或多种金属。

[0190] 优选地,芯包含多个晶粒(或者晶畴或微晶或初级颗粒),这些晶粒通过多个晶界或至少一个晶界(晶界是芯的两个晶粒或微晶之间的界面)彼此划定界限。因此,芯可以包含次级颗粒,次级颗粒包括这些初级颗粒。

[0191] 下面描述根据本发明的粉末状正活性材料中除Co、Li和氧之外的元素(诸如Ni、Mn、Al和Mg)的分布的一个例示性和非限制性的实施方案:

[0192] 1)Ni和Mn富集在表面层中,这意味着:

[0193] i) 表面层具有比所述颗粒的芯中的Mn浓度高的Mn浓度;以及ii) 表面层具有比所述颗粒的芯中的Ni浓度高的Ni浓度;

[0194] 优选地,粉末状正活性材料的表面层中的Mn浓度高于总Mn浓度,优选地是总Mn浓度的至少两倍。

[0195] 优选地,粉末状正活性材料的表面层中的Ni浓度高于总Ni浓度。

[0196] 更优选地,粉末状正活性材料的芯中的Ni浓度非常小,因为例如颗粒的芯中的最大掺杂水平为约0.2mol%。

[0197] 任选地,芯中的晶畴(初级颗粒或晶粒或微晶)之间的晶界具有比总Mn浓度更高的Mn浓度。

[0198] 优选地,芯中的晶畴(初级颗粒或晶粒或微晶)之间的晶界具有比总Ni浓度更高的Ni浓度。

[0199] 测量整个粉末状活性材料即芯+表面层或芯+表面层和/或晶界的总Mn(或Ni)浓度。

[0200] 2)大部分Mg被包含在表面层中,并且任选地被包含在晶界处,因为芯中的最大掺杂水平为例如约0.2mol%。

[0201] 3)Al均匀地分布在整个粉末状活性材料(芯+表面层+晶界,或芯+表面层和/或晶界)中。

[0202] 在上述分布中,诸如Ni、Mn、Al和Mg的至少一种元素优选地存在于晶界处。根据本发明,当元素被包含在晶界处时,该元素存在于被包含在芯中的次级颗粒的至少一个初级颗粒的表面处。

[0203] 上述除Co、Li和氧之外的元素的分布可以通过应用下述制造方法来实现:该制造方法是用于制造根据本发明的活性材料的两步焙烧方法;所述制造方法包括以下步骤:

[0204] -提供第一含Co和M''与第一含Li前体粉末的第一混合物,该第一混合物具有>1.01的Li与金属摩尔比,其中M''是元素Al、Ga、B、Mg、Ti和Zr中的至少一种,优选地M'=Al和Mg;

[0205] -在至少900°C的温度T1下在含有氧气的气氛中烧结第一混合物,从而获得富集Li的锂M''基氧化物化合物,

[0206] -提供第二含Co和M'的前体粉末,其中M'包含Mn元素和/或Ni元素,以及

[0207] -将富集Li的锂M''基氧化物化合物与第二含Co和M'的前体粉末混合,从而获得其中Li与金属的摩尔比为 1.00 ± 0.01 的第二混合物,以及

[0208] -在至少900°C的温度T2下在含有氧气的气氛中烧结第二混合物。

[0209] 因此,活性材料的表面层和晶界组成可以由这种两步焙烧制造方法产生。

[0210] 在第一烧结步骤之后,Al和Mg均匀分布在整个活性材料中。

[0211] 在第二烧结步骤之后,Al没有重新分布,这意味着Al的均匀分布将保持下来。

[0212] 该两步焙烧因此可以导致Al均匀分布在整个活性材料(芯+表面层;任选地芯+表面层和/或晶界)中。

[0213] 然而,在第二次烧结之后,Mg朝向活性材料的表面移动,并且任选地在晶界处移动,这至少导致形成Mg基(氧化镁基)表面涂层。因此,在第二次烧结之后,已发生Mg从活性材料的芯迁移到活性材料的表面(任选地,在表面层和/或晶界中)。这种迁移导致Mg被包含在表面层中和/或芯的晶界处。优选地,可以在第二烧结步骤之前添加Ni元素和/或Mn元素(M'元素)。

[0214] 如果当进行第二烧结步骤时Li/(Co+Ni+Mn+M'')的摩尔比(Li:M)接近1.00(例如 1.00 ± 0.01),其中M''是下列元素中的一种或多种:Ti、Zr、Al、Mg;具体地讲,其中M''是Al,则所有的Ni在所述二次烧结期间保留在颗粒的表面处。一些Mn可以渗透到活性材料的芯中,而大部分Mn不完全渗透。因此,活性材料的表面层随后富集Mn。

[0215] 两步焙烧可以导致元素诸如Mg和/或Ni存在于(富集在)活性材料的表面层中(任选地,Mg和/或Ni存在于表面层中和/或晶界处),而Mn可以作为从表面层到芯的梯度浓度存在和分布。

[0216] 钛(Ti)如Mg通常存在于活性材料的表面层中(任选地存在于芯中以及表面层中

和/或晶界处)。

[0217] 优选地,表面层可以包含至少一个相。相可以被定义为微晶的子域,所述子域是无定形的或具有特定的结晶度。

[0218] Ti可以存在于表面层中的第一相中和/或晶界处。作为一个示例,如果在第二烧结步骤期间Li:M接近1.00,则允许在所述第一相内实现优选的Li:M摩尔比 ± 1.00 ,从而导致循环寿命改善以及活性材料的鼓胀特性减少。

[0219] Ti可以存在于表面层中的第二相中和/或晶界处。作为一个示例,如果Li:M >1.00 ,优选地如果在第二烧结步骤期间Li:M >1.01 ,则Ti捕获附加的锂并形成部分地构成所述第二相的 Li_2TiO_3 。

[0220] 具有与Ti和Mg类似的行为的掺杂物是锆(Zr)。

[0221] Zr(如Mg和/或Ti)通常存在于活性材料的表面层中(任选地存在于芯中和表面层中和/或晶界处)。

[0222] 与Ti类似,Zr提高了速率性能并允许实现在表面层中的第一相内和/或晶界中的优选的Li:M化学计量。

[0223] Zr可以存在于表面层中的第二相中和/或晶界中。作为一个示例,如果在制造方法期间Li:M超过1.00(优选地超过1.01),则Zr在第二烧结步骤期间捕获附加的锂并形成部分地构成所述第二相的 Li_2ZrO_3 和/或 Li_4ZrO_4 。

[0224] 任选地,Zr在制造方法期间,通过与其他掺杂物如Mg反应,可以在层表面中的第一相和/或第二相的表面上形成第三相。作为一个示例,可以获得Li-Zr-Mg氧化物相。

[0225] 实施方案29

[0226] 本发明还可以涉及可以具有高于或等于4.4V并且优选地低于或等于4.5V的工作电压的液体电解质锂二次蓄电池单元,所述液体电解质锂二次蓄电池单元包括:

[0227] -正电极(或正极),该正电极包含由以下化学式表示的粉末状正活性材料(即,粉末形式的活性材料): $\text{Li}_{1-x}(\text{Co}_{1-a-b-c}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}''_c)_{1+x}\text{O}_2$,其中 $-0.005 \leq x \leq 0.005$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.09$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.05$ 并且 $0.002 \leq c \leq 0.02$,其中M''是Al、Mg、Ti和Zr中的任何一种或多种金属;以及

[0228] -如实施方案1至20中任一项所定义的电解质组合物。

[0229] 在该第29实施方案中,粉末状正活性材料可以包含具有芯和其上的表面层的颗粒,所述表面层具有比所述颗粒的芯中的Mn浓度高的Mn浓度。

[0230] 优选地,除了Mn之外,表面层包含Ni。此外,表面层可以具有比所述颗粒的芯中的Ni浓度高的Ni浓度。

[0231] 更优选地,正活性材料可以具有颗粒,这些颗粒在它们的表面上具有富集Mn(或Mn和Ni)的岛状物。

[0232] 对于来自列表3的表面层中的Mn的任何连续优选量: $\geq 1\text{mol}\%$ 、 $\geq 2\text{mol}\%$ 、 $\geq 3\text{mol}\%$ 、 $\geq 4\text{mol}\%$ 、 $\geq 5\text{mol}\%$ 的Mn,来自列表4的表面层中的Ni的优选量: $\geq 1\text{mol}\%$ 、 $\geq 2\text{mol}\%$ 、 $\geq 3\text{mol}\%$ 、 $\geq 4\text{mol}\%$ 、 $\geq 5\text{mol}\%$ 、 $\geq 6\text{mol}\%$ 、 $\geq 7\text{mol}\%$ 、 $\geq 8\text{mol}\%$ 、 $\geq 9\text{mol}\%$ 的Ni是适用的,如下表中明确示出:

		列表 3: 表面层中的 Mn 含量 (mol%)					
[0233]	列表 4: 表面层中的 Ni 含量 (mol%)		≥1	≥2	≥3	≥4	≥5
		≥1	≥1 Mn; ≥1 Ni	≥2 Mn; ≥1 Ni	≥3 Mn; ≥1 Ni	≥4 Mn; ≥1 Ni	≥5 Mn; ≥1 Ni
		≥2	≥1 Mn; ≥2 Ni	≥2 Mn; ≥2 Ni	≥3 Mn; ≥2 Ni	≥4 Mn; ≥2 Ni	≥5 Mn; ≥2 Ni
		≥3	≥1 Mn; ≥3 Ni	≥2 Mn; ≥3 Ni	≥3 Mn; ≥3 Ni	≥4 Mn; ≥3 Ni	≥5 Mn; ≥3 Ni
		≥4	≥1 Mn; ≥4 Ni	≥2 Mn; ≥4 Ni	≥3 Mn; ≥4 Ni	≥4 Mn; ≥4 Ni	≥5 Mn; ≥4 Ni
		≥5	≥1 Mn; ≥5 Ni	≥2 Mn; ≥5 Ni	≥3 Mn; ≥5 Ni	≥4 Mn; ≥5 Ni	≥5 Mn; ≥5 Ni
		≥6	≥1 Mn; ≥6 Ni	≥2 Mn; ≥6 Ni	≥3 Mn; ≥6 Ni	≥4 Mn; ≥6 Ni	≥5 Mn; ≥6 Ni
		≥7	≥1 Mn; ≥7 Ni	≥2 Mn; ≥7 Ni	≥3 Mn; ≥7 Ni	≥4 Mn; ≥7 Ni	≥5 Mn; ≥7 Ni
		≥8	≥1 Mn; ≥8 Ni	≥2 Mn; ≥8 Ni	≥3 Mn; ≥8 Ni	≥4 Mn; ≥8 Ni	≥5 Mn; ≥8 Ni
		≥9	≥1 Mn; ≥9 Ni	≥2 Mn; ≥9 Ni	≥3 Mn; ≥9 Ni	≥4 Mn; ≥9 Ni	≥5 Mn; ≥9 Ni

[0234] 通过XPS或(S)TEM〔扫描〕透射电子显微镜〕测定表面层中的Mn和Ni含量。

[0235] 实施方案30

[0236] 在根据实施方案29的该第30实施方案中,粉末状正活性材料由以下化学式表示:

[0237] $\text{Li}_{1-x}(\text{Co}_{0.937}\text{Ni}_{0.028}\text{Mn}_{0.015}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01})_{1+x}\text{O}_2$, 其中 $-0.005 \leq x \leq 0.005$ 。

[0238] 实施方案31

[0239] 本发明还可以涵盖包括根据本发明(优选地根据前述实施方案1至30中的任一项)的液体电解质锂二次蓄电池单元的装置,优选地为电气装置。

附图说明

[0240] 图1描绘了在25℃和4.45V下进行的循环寿命测试期间的相对放电容量B(以%计),其中变量是正电极材料组成和电解质。

[0241] 图2描绘了在45℃和4.45V下进行的循环寿命测试期间的相对放电容量,其中变量是正电极材料组成和电解质。

[0242] 图3描绘了在45℃和4.45V下进行的循环寿命测试期间的相对放电容量,其中变量是电解质。

[0243] 在图1、图2和图3中,A是循环次数。

[0244] 图4描绘了LCO CAT1颗粒的表面层中元素的分布,其中x轴是距最外表面的距离,并且y轴是元素相对于Co摩尔比的浓度。

具体实施方式

[0245] 在附图和以下具体实施方式中,对优选的实施方案进行了详细描述以实践本发明。尽管参照这些特定的优选的实施方案描述了本发明,但应当理解,本发明不限于这些优选的实施方案。

[0246] 在本发明的具体实施方式中,在下文提供的实施例证明,承载Mn的掺杂LCO与根据本发明的电解质组合物的组合在基于液体电解质的蓄电池中带来了令人惊讶的协同效应,从而产生以下特性:

[0247] 1) 如果在蓄电池中使用根据本发明的电解质,则使用承载Mn的掺杂LCO的蓄电池在室温或更高温度(即,至少在40℃,例如在45℃)下的循环寿命在高电压下显著改善。具体地讲,已证明根据本发明的包含显著高量的氟化无环羧酸酯和低量的非氟化环状碳酸酯的电解质组合物在高温下示出有利的长循环寿命;以及

[0248] 2) 根据本发明的锂二次蓄电池在高电压和高温下具有卓越的安全特性。

[0249] 这种协同效应允许这种蓄电池在高电压下(即,在 $\geq$ /=4.4V的电压,例如在4.45V的电压下)安全使用。

[0250] 在本发明的框架中,根据本发明的承载Mn的掺杂LC0的特征在于式 $\text{Li}_{1-x}(\text{Co}_{1-a-b-c}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}''_c)_{1+x}\text{O}_2$,其中 $-0.01 \leq x \leq 0.01$ 、 $0.00 \leq a \leq 0.09$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.05$ 并且 $0.00 \leq c \leq 0.03$,其中M''是Al、Mg、Ti和Zr中的任何一种或多种金属。

[0251] 根据本发明的电解质组合物包含:

[0252] a) 5.0%至17.0%的非氟化环状碳酸酯,和0.5%至10.0%的氟化环状碳酸酯,

[0253] b) 70.0%至95.0%的氟化无环羧酸酯,

[0254] c) 至少一种电解质盐,

[0255] d) 0.1%至5%的锂硼化合物,

[0256] e) 0.2%至10%的环状硫化合物,以及

[0257] f) 任选地至少一种环状羧酸酐,

[0258] 所有百分比都是相对于该电解质组合物的总重量按重量计表示的。

[0259] 根据本发明的一个具体实施方案,该电解质组合物具有以下特征中的至少一种、至少两种或以下特征的任何组合(所有百分比都是相对于该电解质组合物的总重量按重量计表示的):

[0260] -5.0%至17.0%的非氟化环状碳酸酯,该非氟化环状碳酸酯选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸乙烯基亚乙酯以及它们的混合物;

[0261] -0.5%至10%、优选地2%至10%、更优选地3%至10%的4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮;

[0262] -70.0%至95.0%的氟化无环羧酸酯,该氟化无环羧酸酯选自乙酸2,2-二氟乙酯、丙酸2,2-二氟乙酯、乙酸2,2,2-三氟乙酯、甲酸2,2-二氟乙酯以及它们的混合物;

[0263] -5.0%至20.0%、优选地9%至16%、更优选地11%至16%的电解质盐,该电解质盐选自六氟磷酸锂、双(氟代磺酰基)亚胺锂、双(三氟甲烷磺酰基)亚胺锂以及它们的混合物;

[0264] -0.10%至5.0%、优选地0.40%至2.0%、更优选地0.50%至1.0%的双(草酸根合)硼酸锂;

[0265] -0.2%至10%、优选地0.4%至5%、更优选地0.5%至3%的环状硫化合物,该环状硫化合物选自1,3,2-二氧硫杂环戊烷-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-2,2-二氧化物、1,3-丙烷磺内酯以及它们的混合物;

[0266] -0.10%至5%、优选地0.25%至1%、更优选地0.30%至0.80%的环状羧酸酐,该环状羧酸酐选自马来酸酐、琥珀酸酐、戊二酸酐、2,3-二甲基马来酸酐、柠康酸酐以及它们的混合物。

[0267] 本文引用的所有专利申请和出版物的公开内容据此以引用方式并入,其程度为它们提供对本文所述内容的示例性细节、程序性细节或其他细节补充。如果以引用方式并入本文的任何专利、专利申请和出版物的公开内容与本说明书冲突到可能使术语不清楚的程度,则本说明书应当优先考虑。

[0268] 本发明通过以下实施例进一步说明:

[0269] 全电池单元制备的描述

[0270] 200mAh或1600mAh的袋型蓄电池的制备方式如下：将正电极材料粉末、Super-P (Super-P Li, 可从Timcal商购获得) 和作为正电极导电剂的石墨(KS-6, 可从Timcal商购获得) 和作为正电极粘结剂的聚偏二氟乙烯(PVdF 1700, 可从Kureha商购获得) 添加到作为分散介质的NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮) 中。正电极材料粉末、导电剂和粘结剂的质量比被设定为96/2/2。之后, 捏合该混合物以制备正电极混合物浆液。然后将所得的正电极混合物浆液施加到正电极集电器的两面上, 对于200mAh的袋型蓄电池, 该集电器由12 μ m厚的铝箔制成, 而对于1600mAh的袋型蓄电池, 该集电器由20 μ m厚的铝箔制成。正电极活性材料的加载重量为约13至15mg/cm²。然后将电极干燥并使用120Kgf的压力压延。典型的电极密度是4g/cm³。另外, 将作为正电极集流片的铝板电弧焊接到该正电极的端部。

[0271] 使用可商购获得的负电极。简而言之, 在铜箔的两面上施加质量比为96/2/2的石墨、CMC(羧甲基纤维素钠) 和SBR(苯乙烯丁二烯橡胶) 的混合物。将用作负电极集流片的镍板电弧焊接到该负电极的端部。

[0272] 使用卷绕芯棒将一片正电极、一片负电极和插置在它们之间的一片常规隔膜(例如具有20 μ m的厚度并且具有大于或等于50%且小于或等于70%, 优选地为60%的孔隙率的经陶瓷涂覆的隔膜) 螺旋卷绕, 以便获得螺旋卷绕的电极组件。然后将该卷绕的电极组件和电解质放入露点为-50℃的风干室中的铝层压袋中, 从而制备扁平袋式锂二次蓄电池。当充电至4.45V时, 该二次蓄电池的设计容量为约200mAh或1600mAh。

[0273] 将非水性电解质溶液在室温下浸渍8小时。将该蓄电池以其理论容量的15%进行预充电, 并且在室温下老化1天。然后将该蓄电池脱气并密封铝袋。制备的蓄电池以供如下使用: 在CC模式(恒定电流)下使用0.25C(1C=200mAh或1600mAh)的电流将蓄电池充电最高至4.45V, 然后在CV模式(恒定电压)下充电, 直到达到C/20的截止电流为止。然后, 在CC模式下以0.5C速率将蓄电池放电, 降至3.0V的截止电压。

[0274] 测试方法的描述

[0275] A) 循环寿命测试

[0276] 在25℃和45℃下, 在以下条件下对通过上述制备方法制备的袋型蓄电池进行几次充电和放电, 以确定它们的充电-放电循环性能:

[0277] -在CC模式下以1C速率进行充电, 最高至4.45V, 然后在CV模式下充电直至达到C/20,

[0278] -然后将电池单元放置休息10分钟,

[0279] -在CC模式下以1C速率进行放电, 降至3.0V,

[0280] -然后将电池单元放置休息10分钟,

[0281] -充电-放电循环继续进行, 直至蓄电池达到80%的保留容量。

[0282] 第一效率是第一放电容量与第一充电容量之间的比率。该第一不可逆性值给出了关于蓄电池的正确调理的指示。

[0283] 将不同循环的保留容量计算为在循环次数下获得的放电容量与循环2的放电容量的比率。

[0284] 通过对蓄电池的合适的脉冲测试来测量内阻或直流电阻(DCR)。通过对蓄电池的合适的脉冲测试来测量DCR。对DCR的测量例如在“USABC Electric Vehicle Battery Test

Procedures”的附录G、H、I(第2页)和J中有所描述,该测量可以例如在<http://www.uscar.org>中找到。USABC代表“美国先进蓄电池联盟”,并且USCAR代表“美国汽车研究委员会”。

[0285] 在下表1的实施例1中,循环寿命是在25℃下测量时在相对容量的90%处的循环次数。在45℃下测量的循环寿命是达到相对容量的至少80%所需的循环次数。

[0286] B) 鼓胀测试

[0287] 将通过以上制备方法制备的袋型蓄电池完全充电直至4.45V,并且插入在被加热到90℃的烘箱中,然后保留4小时。在90℃下,充电的正极与电解质反应并且形成气体。放出的气体产生鼓胀。4小时之后测量厚度变化((储存后的厚度-储存前的厚度)/储存前的厚度)。鼓胀测试的结果提供于表3中。

[0288] C) 高温储存

[0289] 将通过上述制备方法制备的袋型蓄电池完全充电至4.45V,然后在60℃下储存2周。然后使电池单元在室温下在1C下开始放电,以测量保留(或残留)容量((储存后的容量-储存前的容量)/储存前的容量)。1C(使用CV)下的全循环允许测量恢复容量((储存后的容量-储存前的容量)/储存前的容量)。高温储存的结果提供于表2中。

[0290] D) EDS分析

[0291] 为了分别测量被包括在LCO颗粒的表面层和芯材料中的元素的含量,在横截面制备之后使用来自Oxford instruments的具有50mm²X-MaxN EDS传感器的JEOL JSM 7100F SEM设备执行EDS(能量色散X射线光谱法)分析。LCO颗粒的横截面是使用离子束横截面抛光机(CP)仪器(JEOL IB-0920CP)制备的。该仪器使用氩气作为束源。将LCO粉末与树脂和硬化剂混合,然后将该混合物在热板上加热10分钟。加热之后,将该混合物置于离子束仪器中进行切割,并且以6.5kV的电压调节设定3小时的持续时间。

[0292] E) ICP分析

[0293] 通过使用Agilent ICP 720-ES,采用电感耦合等离子体(ICP)方法测量正电极材料中各元素的含量。在锥形瓶中将2g前体粉末样品溶解到10mL高纯度盐酸中。该瓶可用玻璃覆盖并在热板上加热以完全溶解前体。冷却至室温之后,将溶液移至已事先使用蒸馏(DI)水冲洗过3至4次的100mL容量瓶中。之后,用去离子水填充容量瓶直至100mL刻度,然后完全均化。用5mL移液管取出5mL溶液,并转移到50mL容量瓶中进行第2次稀释,此时在该容量瓶中填充10%盐酸直至50mL刻度,然后均化。最后,将该50mL溶液用于ICP测量。

[0294] F) TEM-EDS分析

[0295] 通过使用Helios 450HP FIB的聚焦离子束(FIB)来制备透射电子显微镜(TEM)样品。将LCO粉末装载于碳带嵌入式FIB样品夹持器上。在FIB中制备所选择LCO颗粒的薄横截面,并且将经切割的颗粒装载到TEM样品夹持器中。

[0296] 使用JEM-ARM300F Grand ARM TEM测量经切割的LCO颗粒的TEM-EDS。将由FIB设备制备的TEM样品夹持器传送到TEM中。通过TEM-EDS测量LCO颗粒的表面层中的元素分布。

[0297] 结果

[0298] 部分I: 实施例1和反例1至3

[0299] 实施例1和反例1至3涉及由承载CAT1 Mn的掺杂LCO和不同的电解质(EL1和EL2)制备的200mAh袋型蓄电池。

[0300] 在结果的该部分I中,证明了包含根据本发明的LCO正极材料和电解质组合物的组合的袋型蓄电池在高电压和高温下具有卓越的安全特性,该电解质组合物包含:

[0301] a) 非氟化环状碳酸酯(例如PC)和氟化环状碳酸酯(例如FEC),

[0302] b) 氟化无环羧酸酯(例如DFEA),

[0303] c) 至少一种电解质盐(例如 LiPF_6),

[0304] d) 锂硼化合物(例如LIBOB),以及

[0305] e) 环状硫化物(例如Esa),

[0306] 因为该袋型电池易于发生有限的鼓胀,如在高温储存条件下小于35%的厚度变化所表示的(参见下表3)。

[0307] 除了卓越的安全特性外,本发明的EX1中说明的组合保留了良好的电化学特性。

[0308] 实施例1 (EX1)

[0309] 根据下述方法制备承载Mn的掺杂LCO CAT1。

[0310] 将平均粒度(在将粉末分散在水性介质中之后使用具有Hydro MV湿法分散附件的Malvern Mastersizer 3000测量)为约 $2.8\mu\text{m}$ 的钴前体 Co_3O_4 与锂前体(诸如 Li_2CO_3)以及作为掺杂物的 MgO 和 Al_2O_3 在典型的工业共混器中混合,以制备“共混物-1”,其中Li和Co之间的摩尔比(Li/Co)为1.05至1.10,Mg/Co为0.01,并且Al/Co为0.01。将陶瓷托盘中的共混物-1在窑中处于 900°C 至 1100°C 焙烧5小时至15小时。将第一烧结粉末通过研磨设备和筛分工具进行解聚和筛分,以制备掺杂中间体LCO,名为“LCO-1”。得自ICP分析的LCO-1的Li/Co为1.068。通过典型的工业共混器将LCO-1与平均粒度(在将粉末分散在水性介质中之后使用具有Hydro MV湿法分散附件的Malvern Mastersizer 3000测量)为约 $3\mu\text{m}$ 的混合金属氢氧化物($\text{M}'(\text{OH})_2$, $\text{M}' = \text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.15}$)混合,以制备“共混物-2”,其中 $\text{M}'(\text{OH})_2$ 的量与LCO-1中的钴相比为5mol% ($\text{M}'/\text{Co}_{\text{LCO-1}} = 0.05$)。 $\text{M}'(\text{OH})_2$ 通过典型的共沉淀技术制备。将陶瓷托盘中的共混物-2在窑中处于 900°C 至 1100°C 焙烧5小时至15小时。将第二烧结粉末通过研磨设备和筛分工具进行解聚和筛分,以制备最终的承载Mn的掺杂LCO,名为“CAT1”(LiM_1O_2 , 其中 $\text{M}_1 = \text{Co}_{0.937}\text{Ni}_{0.028}\text{Mn}_{0.015}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}$)。在CAT1中,比率Li: M_1 可以等于 $(1-x):(1+x)$,其中 $-0.005 \leq x \leq 0$ 或 $0 \leq x \leq 0.005$ 。

[0311] 通过在氩气吹扫的干燥箱中以75:4:21的重量比混合乙酸2,2-二氟乙酯(DFEA, Solvay)、碳酸单氟亚乙酯(FEC, Enchem)、碳酸亚丙酯(PC, Enchem)来制备电解质组合物EL1。

[0312] 将85.78g上述混合物与11.37g六氟磷酸锂(LiPF_6 , Enchem)、0.85g双(草酸根合)硼酸锂(LiBOB, Enchem)、1.50g 1,3,2-二氧硫杂环戊烷2,2-二氧化物(ESa, Enchem)和0.50g马来酸酐(MA, Enchem)混合。轻轻搅拌材料以使组分溶解并制备最终配制物。

[0313] 200mAh的袋型蓄电池通过“全电池单元制备的描述”中所述的制备方法制备,详情如下:

[0314] i) 将承载CAT1 Mn的掺杂LCO用作正电极材料;以及

[0315] ii) 使用EL1电解质组合物。

[0316] 制备条件描述于表1中。

[0317] 这些蓄电池通过在“测试方法的描述”中描述的测试方法在不同的测试温度下测试。

[0318] 反例1 (CEX1)

[0319] 根据以下方法制备电解质EL2。将六氟磷酸锂(LiPF_6)盐以1.2mol/L的浓度溶解在体积比为1:2的EC(碳酸亚乙酯)和DEC(碳酸二乙酯)与2体积%的VC(碳酸亚乙烯酯)的混合溶剂中。

[0320] 200mAh的袋型蓄电池通过“全蓄电池单元制备的描述”中所述的制备方法制备,详情如下:

[0321] i) 将承载CAT1 Mn的掺杂LCO用作正电极材料;以及

[0322] ii) 使用EL2电解质。

[0323] 反例2 (CEX2)

[0324] 根据以下方法制备不含Mn的掺杂LCO CAT2:

[0325] 将平均粒度(在将粉末分散在水性介质中之后使用具有Hydro MV湿法分散附件的Malvern Mastersizer 3000测量)为约 $2.8\mu\text{m}$ 的钴前体 Co_3O_4 与锂前体(诸如 Li_2CO_3)以及作为掺杂物的MgO和 TiO_2 在典型的工业共混器中混合,以制备“共混物-C1”,其中Li和Co之间的摩尔比(Li/Co)为1.04至1.10,Mg/Co为0.0025,并且Ti/Co为0.0008。将陶瓷托盘中的共混物-C1在窑中处于 900°C 至 1100°C 焙烧5小时至15小时。将第一烧结粉末通过研磨设备和筛分工具进行解聚和筛分,以制备掺杂中间体LCO,名为“LCO-C1”。得自ICP分析的LCO-C1的Li/Co为1.054。通过典型的工业共混器将LCO-C1与 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、MgO、 TiO_2 和 Al_2O_3 混合以制备“共混物-C2”,其中与LCO-C1中的钴相比添加13mol%的Co,目标Li/Co、Mg/Co、Ti/Co、Al/Co分别为0.99至1.01、0.01、0.0028和0.01。将陶瓷托盘中的共混物-C2在窑中处于 900°C 至 1100°C 焙烧5小时至10小时。将第二烧结粉末通过研磨设备和筛分工具进行解聚和筛分,以制备最终的不含Mn的掺杂LCO,名为“CAT2”(LiM_2O_2 ,其中 $\text{M}_2=\text{Co}_{0.9772}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.0028}$)。在CAT2中,比率Li: M_2 可以等于 $(1-x):(1+x)$,其中 $-0.005\leq x\leq 0$ 或 $0\leq x\leq 0.005$ 。

[0326] 200mAh的袋型蓄电池通过“全电池单元制备的描述”中所述的制备方法制备,详情如下:

[0327] i) 将不含Mn的CAT2 Al掺杂LCO用作正电极材料;以及

[0328] ii) 使用EL1电解质组合物。

[0329] 反例3 (CEX3)

[0330] 200mAh的袋型蓄电池通过“全电池单元制备的描述”中所述的制备方法制备,详情如下:

[0331] i) 将不含Mn的CAT2 Al掺杂LCO用作正电极材料;和

[0332] ii) 使用EL2电解质组合物。

[0333] 表1示出了CAT1与EL1的组合获得了在循环寿命方面的最佳性能,这允许达到高水平的性能。

[0334] 表1还示出了在 25°C 和 45°C 下DCR的演变。DCR数据与电池单元的循环寿命一致:较低的DCR值指示较低的蓄电池劣化(因此改善的循环寿命)。

[0335] 此外,使用CAT1/EL1对时的保留/恢复容量显著优于使用其他组合时的保留/恢复容量(参见表2)。

[0336] 表3示出了不同实施例的鼓胀数据,并再次证实了CAT1/EL1对的积极效果。前提条件是高温储存测试在 60°C 下进行,而鼓胀测试在 90°C 下进行,表3中描绘的结果证明电解质

EL1在60℃下保持稳定并且不降解。相反,EL2在60℃下不稳定,并且与所有测试等级反应。这清楚地证明,EL1在与CAT1组合时,在60℃下具有最宽的稳定性窗口。

[0337] 根据表1至表3中提供的EX1数据;很明显,二次蓄电池单元中EL1和CAT1的组合允许实现高能量密度,同时限制在高电压下工作时的DCR和鼓胀。

[0338] 部分II:实施例2和3,以及反例4和5

[0339] 实施例2 (EX2)

[0340] 1600mAh的袋型蓄电池通过“全电池单元制备的描述”中所述的制备方法制备,详情如下:

[0341] i) 将承载CAT1 Mn的掺杂LCO用作正电极材料;以及

[0342] ii) 使用EL1电解质组合物。

[0343] 实施例3以及反例4和5涉及由承载Mn的CAT1掺杂LCO和通过使用磁力搅拌器简单混合不同电解质的成分而制备的不同电解质制备的1600mAh袋型蓄电池:将各成分逐一添加到容纳在氩气吹扫的干燥箱中的容器中,从溶剂开始,然后是电解质盐,接着是添加剂。轻轻地搅拌混合物,直到组合物变得透明为止。存在于实施例3以及反例4和5中的每种组合物的含量示于下表4中。使用由指定公司供应的以下成分。

[0344] *LiPF₆:六氟磷酸锂 (Enchem)

[0345] *FEC:碳酸单氟亚乙酯 (Enchem)

[0346] *PC:碳酸亚丙酯 (Enchem)

[0347] *DFEA:乙酸2,2-二氟乙酯 (Solvay)

[0348] *LiBOB:双(草酸根合)硼酸锂 (Enchem)

[0349] *ESa:1,3,2-二氧硫杂环戊烷2,2-二氧化物 (Enchem)

[0350] *MA:马来酸酐 (Enchem)

[0351] *PES:1,3,2-二氧硫杂环己烷2,2-二氧化物 (Enchem)

[0352] 实施例3 (EX3)

[0353] 1600mAh的袋型蓄电池通过“全电池单元制备的描述”中所述的制备方法制备,详情如下:

[0354] i) 将承载CAT1 Mn的掺杂LCO用作正电极材料;以及

[0355] ii) 使用EL3电解质。

[0356] 反例4 (CEX4)

[0357] 1600mAh的袋型蓄电池通过“全电池单元制备的描述”中所述的制备方法制备,详情如下:

[0358] i) 将承载CAT1 Mn的掺杂LCO用作正电极材料;和

[0359] ii) 使用EL4电解质。

[0360] 反例5 (CEX5)

[0361] 1600mAh的袋型蓄电池通过“全电池单元制备的描述”中所述的制备方法制备,详情如下:

[0362] i) 将承载CAT1 Mn的掺杂LCO用作正电极材料;以及

[0363] ii) 使用EL5电解质。

[0364] 在结果的该部分II中,证明通过选择:i) 氟化无环羧酸酯的量在70%至95%的第

一范围内(相对于电解质组合物的总重量按重量计),以及ii)非氟化环状碳酸酯的量在0.5%至10.0%的第二范围内(相对于电解质组合物的总重量按重量计),并且因此获得如EL3的组合物,包含本发明要求保护的LCO材料和电解质组合物的组合的蓄电池的循环寿命在高温下显著延长。表1中提供的结果确实证实了这一点,其中针对基于EX2(CAT1-EL1)和EX3(CAT1-EL3)的1600mAh袋型电池单元给出了80%相对容量下(在45℃下测量)的循环。

[0365] 值得注意的是,根据本发明的LCO正极材料和电解质的组合允许设计具有低鼓胀的蓄电池,其中对于1600mAh袋型电池单元中的CAT1与EL3的组合测得的最大厚度变化为5%。

[0366] 表1.循环寿命

实施 例	正电极 材料	电解质	全电池单 元类型(尺 寸)	在 90%相对 容量下的循 环(25℃)	500 次循环 后的 DCR 增 加(25℃)	在 80%相对 容量下的循 环(45℃)	200 次循环 后的 DCR 增加(45℃)
EX1	CAT1	EL1	200 mAh	1000	101%	550	110%
CEX1	CAT1	EL2	200 mAh	400	120%	160	120%
CEX2	CAT2	EL1	200 mAh	360	104%	100	111%*
CEX3	CAT2	EL2	200 mAh	280	122%	70	124%*
EX2	CAT1	EL1	1600 mAh	-	-	429	103%
EX3	CAT1	EL3	1600 mAh	-	-	504	106%
CEX4	CAT1	EL4	1600 mAh	-	-	379	108%
CEX5	CAT1	EL5	1600 mAh	-	-	310	116%

[0368] *仅50个循环后测量的DCR

[0369] 表2.高温储存结果

实施 例	正电极材 料	电解质	全电池单元类型 (尺寸)	保留容量(%)	恢复容量 (%)
EX1	CAT1	EL1	200 mAh	62	83
CEX1	CAT1	EL2	200 mAh	12	18
CEX2	CAT2	EL1	200 mAh	24	66
CEX3	CAT2	EL2	200 mAh	21	63

[0371] 表3.鼓胀测试结果

实施例	正电极材料	电解质	全电池单元类型(尺寸)	厚度变化(%)
EX1	CAT1	EL1	200mAh	27
CEX1	CAT1	EL2	200mAh	27
CEX2	CAT2	EL1	200mAh	185
CEX3	CAT2	EL2	200mAh	206
EX2	CAT1	EL1	1600mAh	17
EX3	CAT1	EL3	1600mAh	5

[0373] 表4.EL3、EL4和EL5的组成与EL1和EL2的组成的比较

编号	盐 (重量%) ¹	溶剂 (重量%) ¹	添加剂 (重量%) ¹
EL1	LiPF ₆ (11.37%)	FEC (3.43%) PC (18.01%) DFEA (64.34%)	LIBOB (0.85%) ESa (1.5%) MA (0.5%)
EL2	LiPF ₆ (15%)	EC (28%) DEC (55%) VC (2%)	-
[0374] EL3	LiPF ₆ (11.19%)	FEC (3.38%) PC (8.45%) DFEA (72.63%)	LIBOB (0.85%) ESa (3.0%) MA (0.5%)
EL4	LiPF ₆ (11.19%)	FEC (3.38%) PC (17.74%) DFEA (63.34%)	LIBOB (0.85%) ESa (3.0%) MA (0.5%)
EL5	LiPF ₆ (11.19%)	FEC (3.38%) PC (17.74%) DFEA (63.34%)	LIBOB (0.85%) PES (3.0%) MA (0.5%)

[0375] ¹以相对于组合物总重量的重量百分比表示

[0376] 说明例

[0377] 说明例1

[0378] 通过EDS分析观察元素在表面层中和LC0 CAT1颗粒的中心处的分布。

[0379] 颗粒的中心(或中心点)被定义为颗粒中的最长轴线的中点。在该说明例1中,表面层已被设置为颗粒的最外部部分,该最外部部分对应于1μm的厚度。

[0380] 测量具有约20μm粒度的五种不同颗粒的中心点和表面层,并将这些值取平均值。

[0381] LC0 CAT1的ICP分析指示整个颗粒中元素的含量,由对2.0g样品进行的ICP测量取平均值。

[0382] 表EE1A示出了通过EDS分析测量的在五种颗粒的表面层和中心点中的元素的平均含量(相对于Co摩尔含量),连同标准偏差;以及通过ICP分析测量的颗粒中元素的含量。

[0383] 表EE1A.通过EDS测量的LC0 CAT1中元素相对于Co摩尔含量的分布

位置	Mg/Co (mol/mol)	Al/Co (mol/mol)	Ni/Co (mol/mol)	Mn/Co (mol/mol)
[0384] EDS — 中心	0.007±0.004	0.013±0.002	0.008±0.007	0.004±0.002
EDS — 表面	0.011±0.003	0.011±0.002	0.040±0.027	0.028±0.020
ICP	0.010	0.011	0.030	0.016

[0385] 表EE1B示出了通过EDS分析测量的在五种颗粒的表面层和中心点中的元素的平均含量(相对于M摩尔含量,其中M=Co+Ni+Mn+Al+Mg),连同标准偏差;以及通过ICP分析测量的颗粒中元素的含量。

[0386] 表EE1B.通过EDS测量的LC0 CAT1中元素相对于M摩尔含量(其中M=Co+Ni+Mn+Al+Mg)的分布

位置	Mg/M (mol/mol)	Al/M (mol/mol)	Ni/M (mol/mol)	Mn/M (mol/mol)
[0387] EDS — 中心	0.007±0.004	0.012±0.002	0.008±0.007	0.004±0.002
EDS — 表面	0.010±0.003	0.010±0.002	0.036±0.023	0.025±0.017
ICP	0.010	0.011	0.030	0.016

[0388] 考虑到低标准偏差以及表面层与中心点之间的平均含量的小差异,Al均匀分布在颗粒中。Mg富集在表面层中。Mn显著富集在表面层中,标准偏差大。大的标准偏差指示

Mn的分布不均匀。例如,表面层的具有富集Mn的岛状物的一部分具有较高的Mn含量。

[0389] 说明例2

[0390] 通过TEM-EDS分析观察元素在LCO CAT1颗粒的表面层中的分布。

[0391] 图4和表EE2示出了LCO CAT1颗粒的表面层中Mg、Al、Ni和Mn相对于Co浓度的分布随距颗粒的最外部部分的距离而变化。所述距离被定义为从所述颗粒的外边缘表面到所述颗粒的中心的长度。

[0392] Mg、Al和Ni相对于Co的浓度在300nm的距离内相对稳定,而Mn的浓度快速降低直到220nm,并且它是稳定的。这意味着Ni比Mn更多地扩散到颗粒的内部部分中。表面层的最小厚度被定义为Mn浓度的梯度不等于零的距离。在这种情况下,从颗粒的外表面边缘测量的表面层的最小厚度为约300nm(具体地介于250nm和300nm之间,更精确地,表面在距外表面边缘约280nm的距离处终止)。

[0393] 表面紧密且连续地连接到芯,并且不能与颗粒物理分离。因此,在另一个实施方案中,Ni和Mn的浓度(随着距表面的距离增加)可能以类似梯度的方式降低,并且在颗粒内部接近零,如表EE1A和表EE1B中提供的EDS测量所证实的那样。

[0394] 表EE2.通过TEM-EDS测量的LCO CAT1的表面层中元素相对于Co摩尔含量的分布

距离 (nm)	Mg/Co (mol/mol)	Al/Co (mol/mol)	Ni/Co (mol/mol)	Mn/Co (mol/mol)
0	0.024	0.013	0.062	0.056
60	0.021	0.019	0.050	0.045
[0395] 120	0.017	0.015	0.049	0.034
180	0.020	0.018	0.055	0.015
240	0.018	0.011	0.038	0.009
280	0.015	0.021	0.038	0.008
300	0.021	0.019	0.045	0.008

[0396] 值得注意的是,在280nm的限定表面厚度中,通过TEM-EDS测量的比率 $(\text{Ni:Co})_s$ 和 $(\text{Mn:Co})_s$ 分别高于 $(\text{Ni:Co})_c$ 和 $(\text{Mn:Co})_c$,所述 $(\text{Ni:Co})_c$ 和 $(\text{Mn:Co})_c$ 是在颗粒的中心处测量的(来自表EE1A)。

[0397] 现在将通过参考以下项目来描述本发明:

[0398] 1.一种具有高于或等于4.4V的工作电压的液体电解质锂二次蓄电池单元,包括:

[0399] -正电极,该正电极包含由以下化学式表示的粉末状正活性材料(即,粉末形式的活性材料):

[0400] $\text{Li}_{1-x}(\text{Co}_{1-a-b-c}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}''_c)_{1+x}\text{O}_2$,其中 $-0.01 \leq x \leq 0.01$ 、 $0.00 \leq a \leq 0.09$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.05$ 并且 $0.00 \leq c \leq 0.03$,其中M''是Al、Mg、Ti和Zr中的任何一种或多种金属;以及

[0401] -电解质组合物,该电解质组合物包含:

[0402] a. 5.0%至17.0%的非氟化环状碳酸酯,和0.5%至10%的氟化环状碳酸酯,

[0403] b. 70.0%至95.0%的氟化无环羧酸酯,

[0404] c. 至少一种电解质盐,

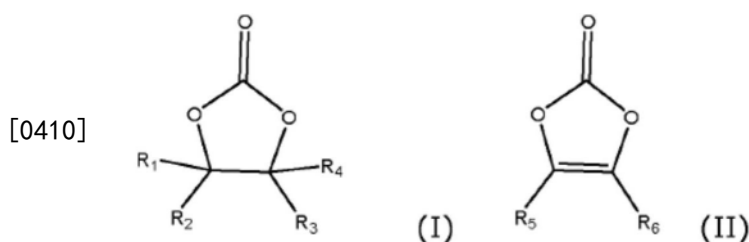
[0405] d. 0.10%至5.0%的锂硼化合物,

[0406] e. 0.20%至10.0%的环状硫化物,以及

[0407] f. 任选地至少一种环状羧酸酐,

[0408] 所有百分比都是相对于该电解质组合物的总重量按重量计表示的。

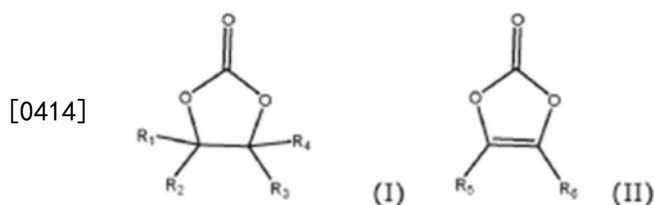
[0409] 2. 根据项目1的电解质组合物, 其中非氟化环状碳酸酯具有式(I)或(II)



[0411] 其中 R_1 至 R_6 独立地选自氢、 C_1 至 C_3 -烷基、 C_2 至 C_3 -烯基, 或 C_2 至 C_3 -炔基基团。

[0412] 3. 根据项目2的电解质组合物, 其中非氟化环状碳酸酯选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙基丙基亚乙烯酯、碳酸乙烯基亚乙酯、碳酸二甲基亚乙烯酯以及它们的混合物, 优选地是碳酸亚丙酯。

[0413] 4. 根据项目1至3中任一项的电解质组合物, 其中氟化环状碳酸酯具有式(I)或(II)



[0415] 其中 R_1 至 R_6 中的至少一个是氟或 C_1 至 C_3 -氟代烷基、 C_2 至 C_3 -氟代烯基、 C_2 至 C_3 -氟代炔基基团。

[0416] 5. 根据项目4的电解质组合物, 其中氟化环状碳酸酯选自4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮; 4-氟-4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮; 4-氟-5-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮; 4-氟-4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮; 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; 4,4,5,5-四氟-1,3-二氧戊环-2-酮; 以及它们的混合物; 优选地是4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮。

[0417] 6. 根据项目4或5的电解质组合物, 其中氟化环状碳酸酯以相对于电解质组合物的总重量按重量计在0.5%至10%、优选地0.8%至10%、更优选地1%至10%、更优选地2%至10%、甚至更优选地3%至10%的范围内的量存在于电解质组合物中。

[0418] 7. 根据项目1至6中任一项的电解质组合物, 其中氟化无环羧酸酯由下式表示:



[0420] 其中

[0421] i) R^1 是H、烷基基团或氟代烷基基团;

[0422] ii) R^2 是烷基基团或氟代烷基基团;

[0423] iii) R^1 和 R^2 中的任一者或两者包含氟; 并且

[0424] iv) R^1 和 R^2 作为一对包含至少两个碳原子但不超过七个碳原子。

[0425] 8. 根据项目1至7中任一项的电解质组合物, 其中氟化无环羧酸酯选自乙酸2,2-二氟乙酯、乙酸2,2,2-三氟乙酯、丙酸2,2-二氟乙酯、乙酸3,3-二氟丙酯、丙酸3,3-二氟丙酯、3,3-二氟丙酸甲酯、3,3-二氟丙酸乙酯、4,4-二氟丁酸乙酯、甲酸二氟乙酯、甲酸三氟乙酯

以及它们的混合物,优选地选自乙酸2,2-二氟乙酯、丙酸2,2-二氟乙酯、乙酸2,2,2-三氟乙酯、甲酸2,2-二氟乙酯以及它们的混合物,优选地是乙酸2,2-二氟乙酯。

[0426] 9. 根据项目1至8中任一项的电解质组合物,其中电解质盐是锂盐,优选地选自六氟磷酸锂(LiPF_6)、双(三氟甲基)四氟磷酸锂($\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$)、双(五氟乙基)四氟磷酸锂($\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$)、三(五氟乙基)三氟磷酸锂($\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$)、双(三氟甲烷磺酰基)亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、双(全氟乙烷磺酰基)亚胺锂($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、(氟代磺酰基)(九氟丁烷磺酰基)亚胺锂、双(氟代磺酰基)亚胺锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、六氟铋酸锂、四氯铝酸锂、 LiAlO_4 、三氟甲烷磺酸锂、九氟丁烷磺酸锂、三(三氟甲烷磺酰基)甲基化锂、双(草酸根合)硼酸锂、二氟(草酸根合)硼酸锂、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12-x}\text{H}_x$ 其中x是等于0至8的整数、以及氟化锂和阴离子受体诸如 $\text{B}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3$ 的混合物,更优选地选自六氟磷酸锂、双(氟代磺酰基)亚胺锂或双(三氟甲烷磺酰基)亚胺锂。

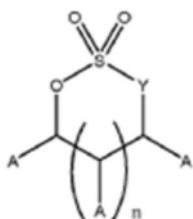
[0427] 10. 根据项目1至9中任一项的电解质组合物,其中电解质盐以相对于电解质组合物的总重量按重量计在5%至20%、优选地6%至18%、更优选地8%至17%、更优选地9%至16%、甚至更优选地11%至16%的范围内的量存在于电解质组合物中。

[0428] 11. 根据项目1至10中任一项的电解质组合物,其中所述锂硼化合物选自四氟硼酸锂、双(草酸根合)硼酸锂、二氟(草酸根合)硼酸锂、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12-x}\text{H}_x$ 其中x是在0至8的范围内的整数、优选地是双(草酸根合)硼酸锂。

[0429] 12. 根据项目1至11中任一项的电解质组合物,其中锂硼化合物以相对于电解质组合物的总重量按重量计在0.2%至4%、更优选地0.3%至3%、更优选地0.4%至2%、甚至更优选地0.5%至1%的范围内的量存在于电解质组合物中。

[0430] 13. 根据项目1至12中任一项的电解质组合物,其中环状硫化合物由下式表示:

[0431]



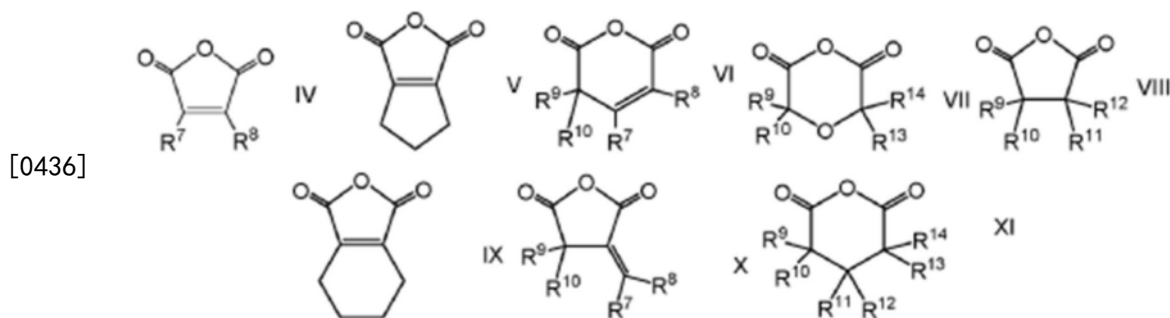
[0432] 其中Y是氧或代表HCA基团;其中每个A独立地是氢或任选的氟化的乙烯基、烯丙基、乙炔基、炔丙基或 C_1 - C_3 烷基基团;并且n是0或1。

[0433] 14. 根据项目1至13中任一项的电解质组合物,其中环状硫化合物选自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-4,5-二乙烯基-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、1,3,2-二氧硫杂环戊烷-4,5-二甲基-2,2-二氧化物;1,3,2-二氧硫杂环己烷-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4-乙炔基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-5-乙炔基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4-乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-5-乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,5-二乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,6-二乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,5,6-三乙烯基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4-甲基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-5-甲基-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-4,5-二甲基-2,2-二氧化物、二氧硫杂环己烷-4,6-二甲基-2,2-二氧化物、二氧硫杂环

己烷-4,5,6-三甲基-2,2-二氧化物;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、1,4-丁烷磺内酯、3-氟-1,4-丁烷磺内酯、4-氟-1,4-丁烷磺内酯、5-氟-1,4-丁烷磺内酯、6-氟-1,4-丁烷磺内酯以及它们的混合物;优选地选自1,3,2-二氧硫杂环戊烷-2,2-二氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷-2,2-二氧化物和/或1,3-丙烷磺内酯。

[0434] 15. 根据项目1至14中任一项的电解质组合物,其中环状硫化物以相对于电解质组合物的总重量按重量计在0.3%至7%、更优选地0.4%至5%、更优选地0.5%至3%的范围内的量存在于电解质组合物中。

[0435] 16. 根据项目1至15中任一项的电解质组合物,其中环状羧酸酐由式(IV)至(XI)中的一者表示:



[0437] 其中 R^7 至 R^{14} 各自独立地为氢,氟,任选地被氟、烷氧基和/或硫代烷基取代基取代的直链或支链的 C_1 至 C_{10} 烷基基团,直链或支链的 C_2 至 C_{10} 烯基基团,或 C_6 至 C_{10} 芳基基团。

[0438] 17. 根据项目1至16中任一项的电解质组合物,其中环状羧酸酐选自马来酸酐;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-1,4-二硫代-[2,3-c]呋喃-5,7-二酮;苯基马来酸酐;以及它们的混合物;优选地是马来酸酐。

[0439] 18. 根据项目1至17中任一项的电解质组合物,其中环状羧酸酐以相对于电解质组合物的总重量按重量计在0.10%至5%、优选地0.15%至4%、更优选地0.20%至3%、更优选地0.25%至1%、甚至更优选地0.30%至0.80%的范围内的量存在于电解质组合物中。

[0440] 19. 根据项目1至18中任一项的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中 $c \leq 0.02$ 。

[0441] 20. 根据项目1至19中任一项的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中 $-0.005 \leq x \leq 0.005$ 。

[0442] 21. 根据项目1至20中任一项的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中 $c \geq 0.002$ 。

[0443] 22. 根据项目1至21中任一项的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中 $0.02 \leq a \leq 0.09$ 。

[0444] 23. 根据项目1至22中任一项的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中 $a = 0$ 。

[0445] 24. 根据项目1至23中任一项的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中粉末状正活性材料由以下化学式表示:

[0446] $Li_{1-x}(Co_{1-a-b-c}Ni_aMn_bM''_c)_{1+x}O_2$, 其中 $-0.005 \leq x \leq 0.005$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.09$ 、

[0447] $0.01 \leq b \leq 0.05$ 并且 $0.002 \leq c \leq 0.02$, 其中 M'' 是Al、Mg、Ti和Zr中的任何一种或多种金属;所述粉末状正活性材料包含具有芯材料与富集Mn的表面层的颗粒,其中芯材料具有中心,使得:

[0448] a) 表面层中的 $Mn_S:Co_S$ 摩尔比高于颗粒中心处的 $Mn_C:Co_C$ 摩尔比,

[0449] 其中 Mn_S 和 Co_S 分别是被包括在所述颗粒的表面层中的Mn和Co的摩尔含量,并且其中 Mn_C 和 Co_C 分别是在所述颗粒的中心处的Mn和Co的摩尔含量。

[0450] 在项目24的一个优选的实施方案中,包含在粉末状正活性材料颗粒的表面层中的Mn元素的含量或浓度比总Mn浓度高至少1.5倍。

[0451] 在本发明的框架中,总Mn浓度是包含在整个粉末状活性材料中的Mn含量。

[0452] 25. 根据项目1至24中任一项的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中粉末状正活性材料由以下化学式表示:

[0453] $Li_{1-x}(Co_{1-a-b-c}Ni_aMn_bM''_c)_{1+x}O_2$, 其中 $-0.005 \leq x \leq 0.005$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.09$ 、

[0454] $0.01 \leq b \leq 0.05$ 并且 $0.002 \leq c \leq 0.02$, 其中 M'' 是Al、Mg、Ti和Zr中的任何一种或多种金属;所述粉末状正活性材料包含具有芯材料与富集Ni和Mn的表面层的颗粒,其中芯材料具有中心,使得:

[0455] a) 表面层中的 $Ni_S:Co_S$ 摩尔比高于颗粒中心处的 $Ni_C:Co_C$ 摩尔比,

[0456] b) 表面层中的 $Mn_S:Co_S$ 摩尔比高于颗粒中心处的 $Mn_C:Co_C$ 摩尔比,

[0457] 其中 Ni_S 、 Mn_S 和 Co_S 分别是被包括在所述颗粒的表面层中的Ni、Mn和Co的摩尔含量,并且其中 Ni_C 、 Mn_C 和 Co_C 分别是在所述颗粒的中心处的Ni、Mn和Co的摩尔含量。

[0458] 在项目25的第一优选的实施方案中,包含在粉末状正活性材料颗粒的表面层中的Ni元素的含量或浓度比总Ni浓度高至少1.2倍。

[0459] 在项目25的第二优选的实施方案中,包含在粉末状正活性材料颗粒的表面层中的Mn元素的含量或浓度比总Mn浓度高至少1.5倍。

[0460] 任选地,项目25的这些第一实施方案和第二实施方案是组合的。

[0461] 在本发明的框架中,总Mn浓度和总Ni浓度中的每一者是包含在整个粉末状活性材料中的Mn或Ni的含量。

[0462] 26. 根据项目24或25的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中粉末状正活性材料具有富集Mg的表面层,使得所述颗粒的表面层中的 $Mg_S:Co_S$ 摩尔比高于所述颗粒的中心处的 $Mg_C:Co_C$ 摩尔比,其中Mg是所述粉末状正活性材料中的总摩尔含量的Mg,并且 $0.002 \leq Mg \leq 0.02$ 。

[0463] 27. 根据项目24至26中任一项的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中Al元素均匀地分布在所述粉末状正活性材料颗粒中,使得 $Al_S:Co_S = Al_C:Co_C \pm 0.002$, Al_S 和 Co_S 分别是被包括在所述颗粒的表面层中的Al和Co的摩尔含量,并且 Al_C 和 Co_C 分别是所述颗粒的中心处的Al和Co的摩尔含量。

[0464] 28. 根据项目24至27中任一项的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中粉末状正活性材料由以下化学式表示:

[0465] $Li_{1-x}(Co_{0.937}Ni_{0.028}Mn_{0.015}Al_{0.01}Mg_{0.01})_{1+x}O_2$, 其中 $-0.005 \leq x \leq 0.005$ 。

[0466] 29. 根据项目24至28中任一项的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中粉末状正活性材料具有至少50nm、优选地至少100nm并且更优选地不超过1 μ m的厚度。

[0467] 任选地,表面层不超过500nm。

[0468] 在项目29的一个优选的实施方案中,表面层不超过250nm。

[0469] 30. 根据项目24至29中任一项的液体电解质锂二次蓄电池单元,其中粉末状正活

性材料具有被定义为Mn浓度的梯度不为零的距离的表面厚度,所述距离被定义为从所述颗粒的外边缘表面到所述颗粒的中心。

[0470] 31.一种装置,该装置包括根据项目1至30中任一项的液体电解质锂二次蓄电池单元。

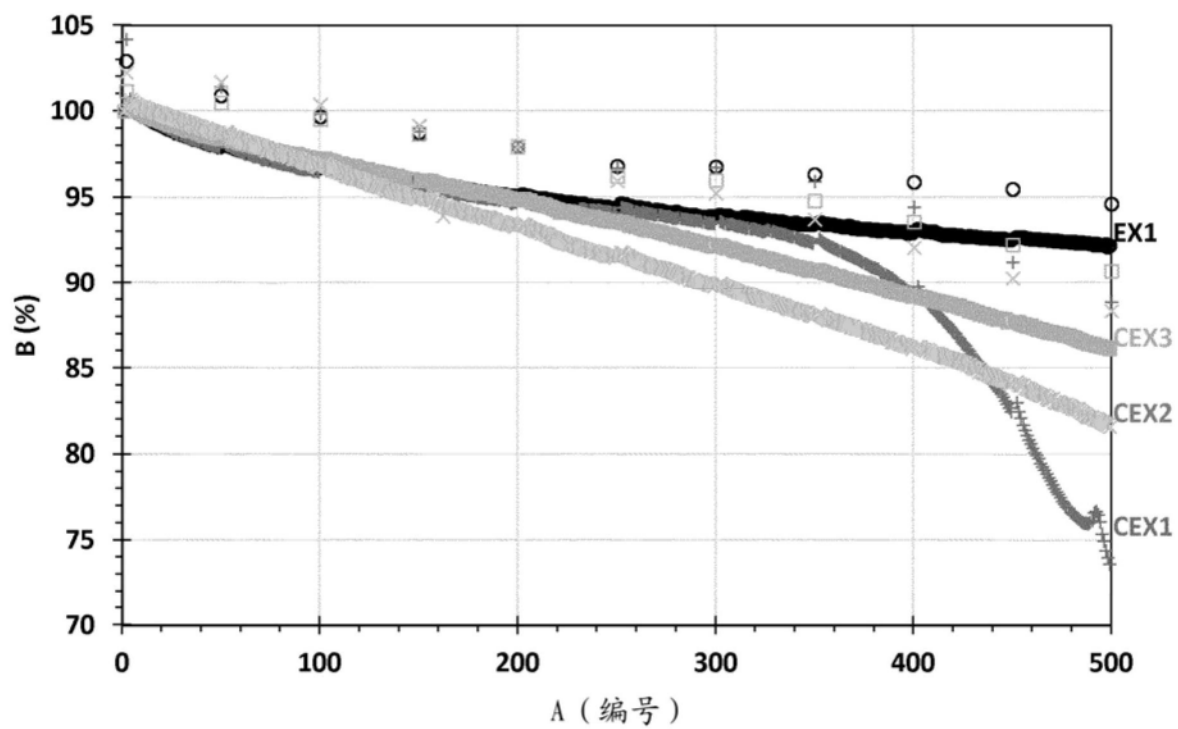


图1

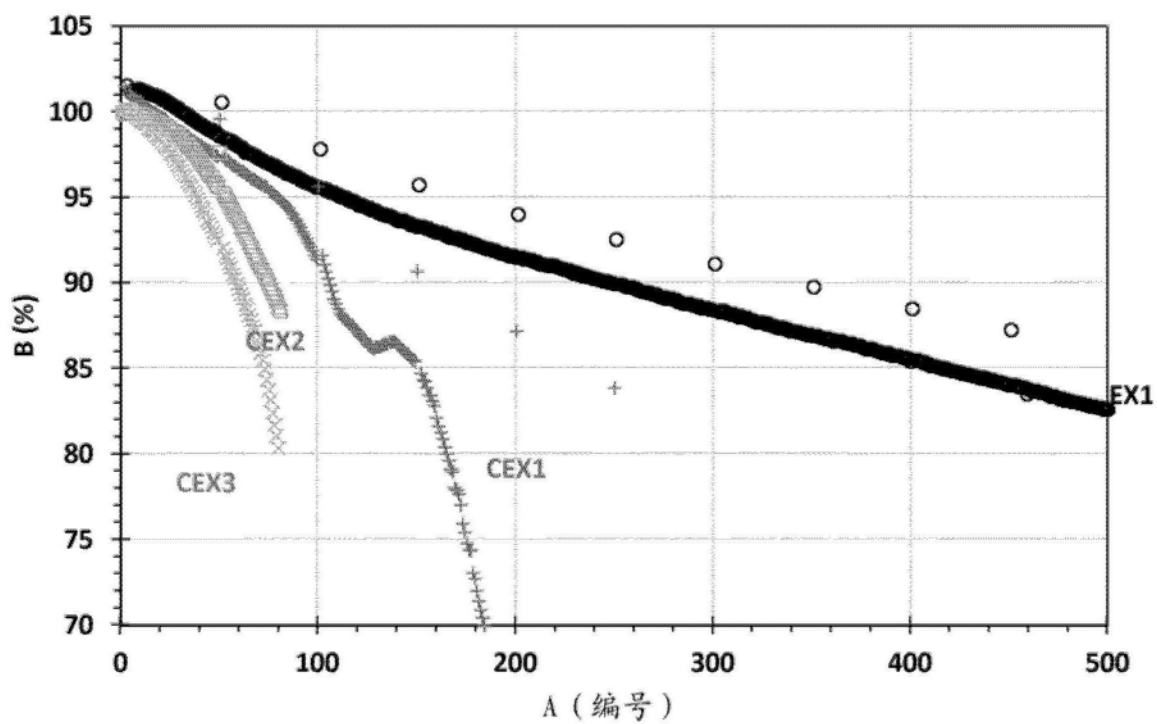


图2

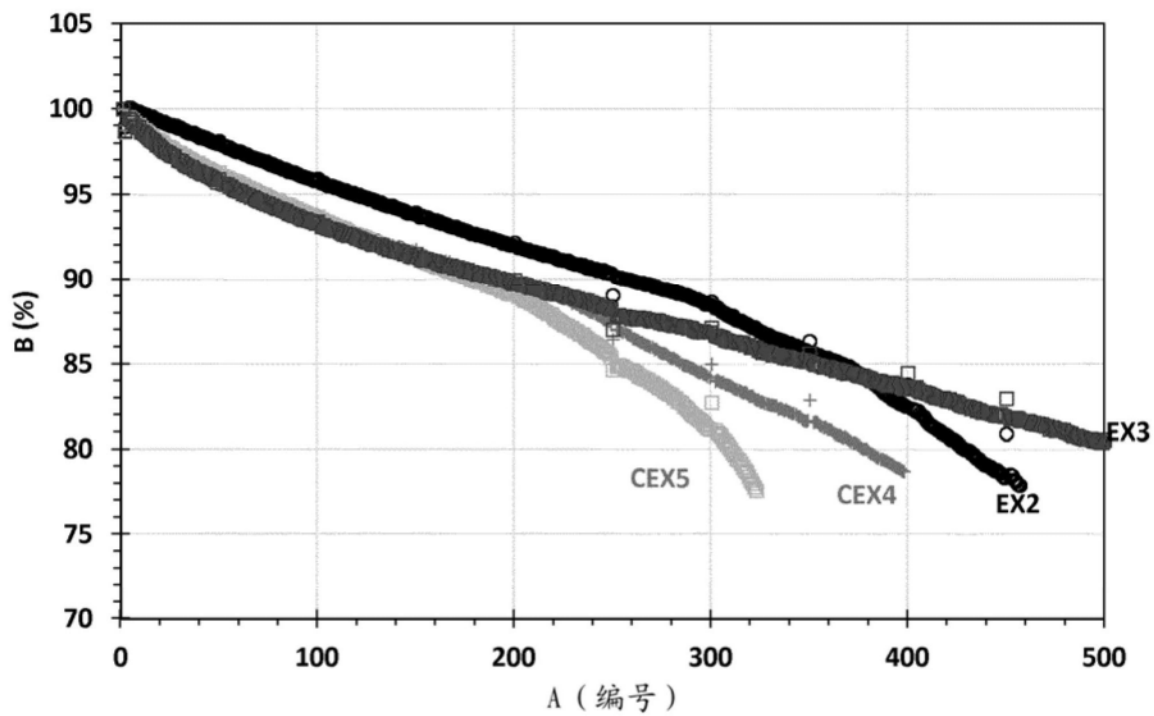


图3

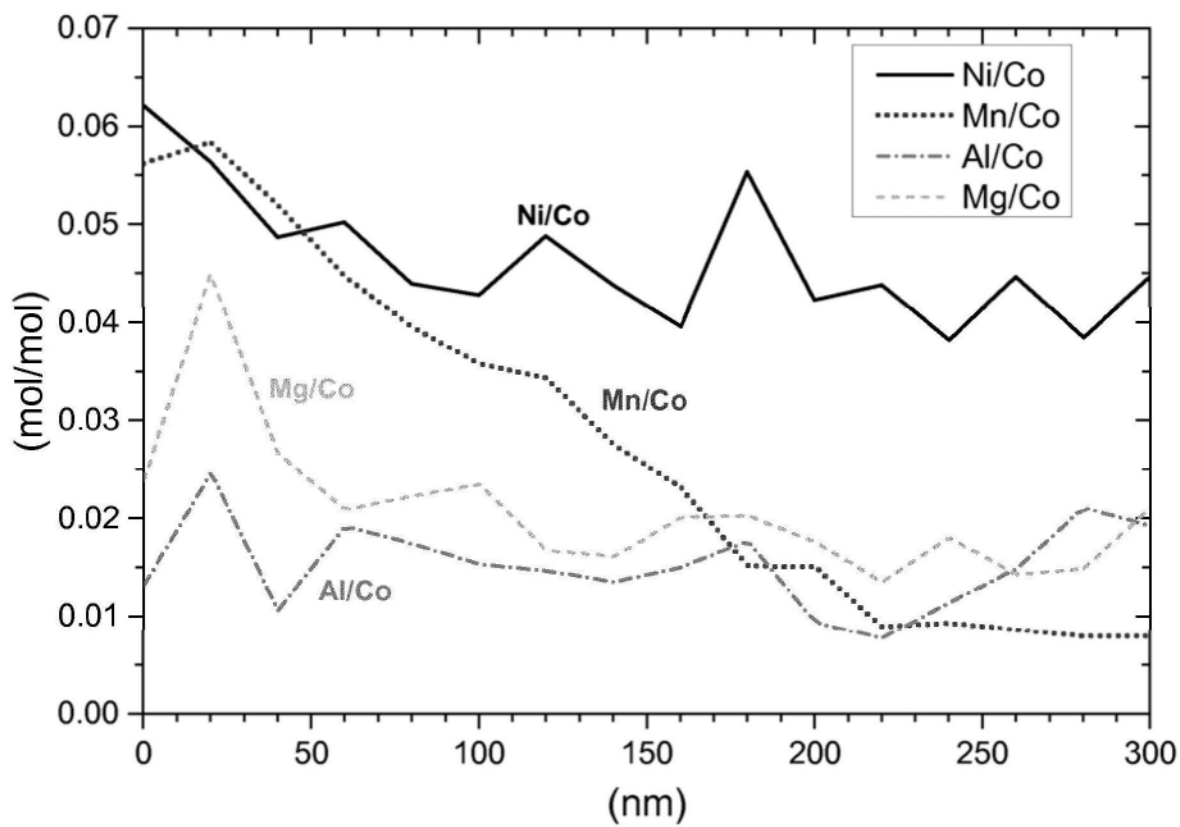


图4