(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111987357 A
(43)申请公布日 2020.11.24

(21)申请号 201911095161.2

(22)申请日 2019.11.11

(30)优先权数据
10-2019-0060446 2019.05.23 KR

(71)申请人 现代自动车株式会社
地址 韩国首尔
申请人 起亚自动车株式会社
蔚山科学技术院

(72)发明人 赵廷英 李尹圣 崔南顺 金高恩
朴晟志 李注妍

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
代理人 龙淳 周琴

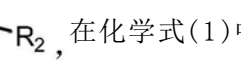
(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2010.01)
H01M 10/058(2010.01)
H01M 10/052(2010.01)
H01M 10/42(2006.01)

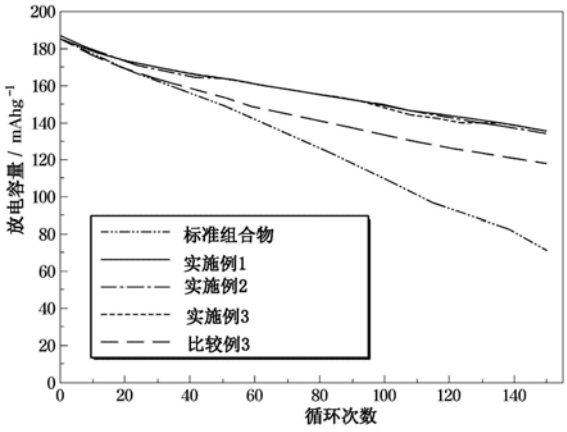
权利要求书2页 说明书13页 附图3页

(54)发明名称

用于锂二次电池的电解质、含有该电解质的锂二次电池

(57)摘要

提供一种用于锂二次电池的电解质和包含该电解质的锂二次电池。用于锂二次电池的电解质可包含锂盐、溶剂组分和添加剂，并且添加剂可包含由以下化学式(1)表示的化合物，化学式(1)：，在化学式(1)中，R_1和R_2各自独立地为具有2至6个碳原子并且含有3个或更多个氟原子的直链或支链烷基。



CN 111987357 A

1.一种用于锂二次电池的电解质,所述电解质包含:

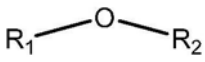
锂盐;

溶剂组分;和

添加剂,

其中所述添加剂包含由以下化学式(1)表示的化合物,

化学式(1)



其中所述R_1和R_2各自独立地为具有2至6个碳原子并且含有3个或更多个氟原子的直链或支链烷基。

2.根据权利要求1所述的电解质,其中所述添加剂具有-0.6eV或更小的LUMO能量。

3.根据权利要求1所述的电解质,其中由化学式(1)表示的所述化合物是双三氟乙基醚。

4.根据权利要求1所述的电解质,其中按所述电解质的总重量计,所述添加剂包含量为0.2至2.0重量份的由化学式(1)表示的所述化合物。

5.根据权利要求1所述的电解质,其中所述添加剂还包含氟代碳酸乙烯酯。

6.根据权利要求5所述的电解质,其中按所述电解质的总重量计,所述添加剂包含量为0.2至5.0重量份的氟代碳酸乙烯酯。

7.根据权利要求6所述的电解质,其中按所述电解质的总重量计,所述添加剂包含量为0.5至1.5重量份的由化学式(1)表示的所述化合物和量为1.5至2.5重量份的氟代碳酸乙烯酯。

8.根据权利要求1所述的电解质,其中所述溶剂组分包括选自以下的一种或多种:基于碳酸酯的溶剂、基于酯的溶剂、基于醚的溶剂、基于酮的溶剂和非质子溶剂。

9.根据权利要求1所述的电解质,其中所述锂盐包括选自以下的一种或多种:$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_3C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2F_2)_2$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiC_6H_5SO_3$、LiSCN、$LiAlO_2$、$LiAlCl_4$、$LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$、LiCl、LiI和$LiB(C_2O_4)_2$,其中x和y是自然数。

10.一种锂二次电池,所述锂二次电池包括:

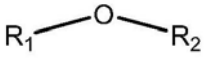
电极,所述电极包括阴极和阳极;

隔板,所述隔板布置在所述电极之间;和

电解质,所述电解质包含锂盐、溶剂组分和添加剂;

其中所述添加剂包含由以下化学式(1)表示的化合物,

化学式(1)



其中所述R_1和R_2各自独立地为具有2至6个碳原子并且含有3个或更多个氟原子的直链或支链烷基。

11.根据权利要求10所述的锂二次电池,其中所述添加剂具有-0.6eV或更小的LUMO能量。

12.根据权利要求10所述的锂二次电池,其中所述阴极包括阴极活性物质,所述阴极活

性物质包含Ni、Co和Mn，其中按所述阴极活性物质的总重量计，Ni的量在60至99wt％的范围内。

13.根据权利要求10所述的锂二次电池，其中所述阳极包括阳极活性物质，按所述阳极活性物质的总重量计，所述阳极活性物质包含量为5至90wt％的Si。

14.根据权利要求10所述的锂二次电池，其中所述锂二次电池具有8.25mS/cm或更大的离子电导率。

15.根据权利要求10所述的锂二次电池，其中在25℃的温度下进行150次充电/放电循环后，所述锂二次电池具有70％或更大的初始放电容量。

16.根据权利要求10所述的锂二次电池，其中在45℃的温度下进行200次充电/放电循环后，所述锂二次电池具有60％或更大的初始放电容量。

17.根据权利要求10所述的锂二次电池，其中在45℃的温度下进行200次充电/放电循环后，所述锂二次电池具有7Ω或更小的电阻。

18.根据权利要求10所述的锂二次电池，其中在60℃的温度下进行140次充电/放电循环后，所述锂二次电池具有55％或更大的初始放电容量。

19.一种车辆，所述车辆包括根据权利要求10所述的锂二次电池。

用于锂二次电池的电解质、含有该电解质的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及用于锂二次电池的电解质，和包含该电解质的锂二次电池。

背景技术

[0002] 随着移动设备的技术发展和需求增长，对作为能量源的二次电池的需求迅速增加，并且具有高能量密度和电压的锂二次电池已被广泛地用于二次电池中。通常，锂二次电池包括阳极、阴极、布置在电极之间的隔板、和电解质，其中，使用其中将适量的锂盐溶解在有机溶剂中的电解质。

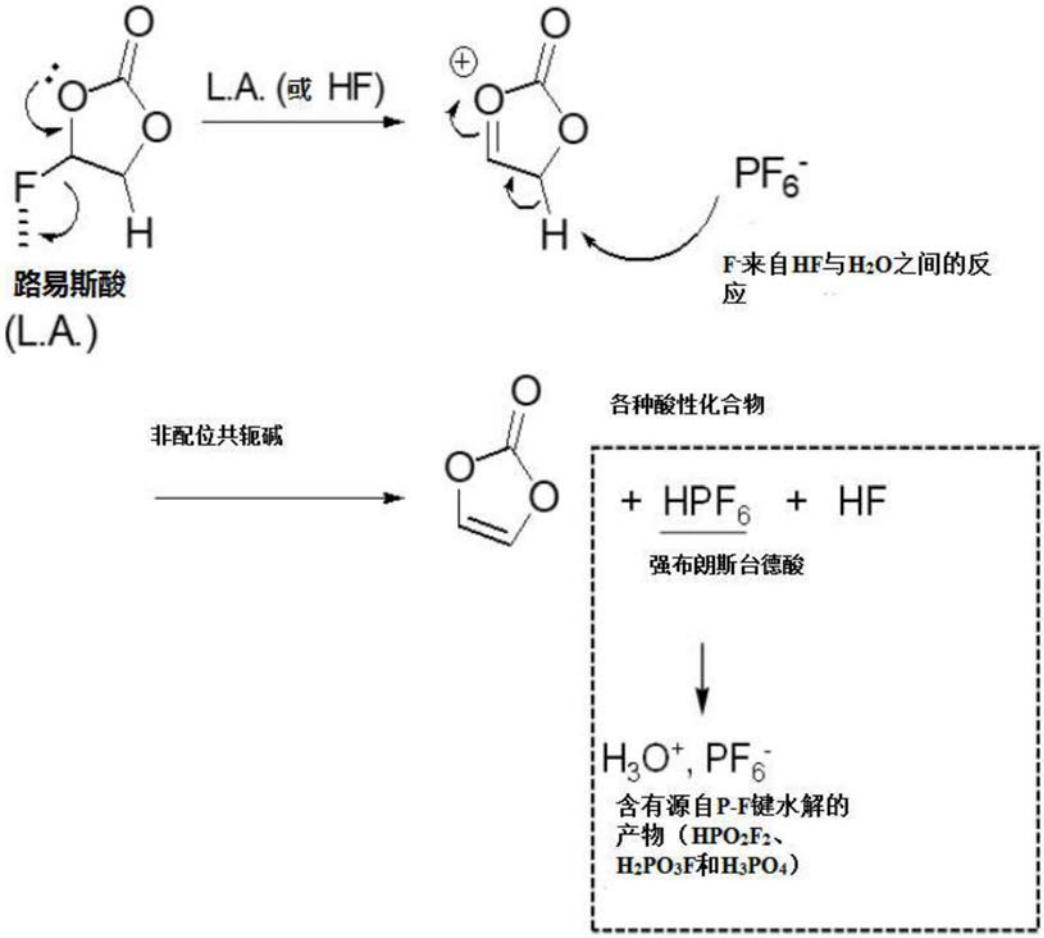
[0003] 为了增加锂二次电池的能量密度，已经对高容量硅基阳极进行了许多研究。然而，与诸如石墨等的碳基阳极不同，硅基阳极具有的问题是，例如由于在充电/放电过程期间约300％至400％的大体积变化，而未稳定地维持界面保护膜。结果，由于重复的充电和放电而连续发生诸如电解质分解的各种副反应，从而导致电极的劣化。

[0004] 因此，为了防止电极劣化的问题，已经研发了各种添加剂，该添加剂在电解质通过氧化/还原反应分解之前被氧化/还原，以在阴极和硅基阳极的表面上形成保护膜。

[0005] 当前使用的添加剂的代表性示例包括能够在硅基阳极的表面上形成固体电解质界面(SEI)膜的氟代碳酸乙烯酯(FEC)。然而，氟代碳酸乙烯酯(FEC)可根据如以下反应方案(1)中所示的一系列反应(其尤其在高温环境下剧烈地发生)形成酸性物质，诸如HF和HPF_6。这存在的问题是，形成的酸性物质(诸如HF和HPF_6)可导致阴极过渡金属的脱出和SEI膜的破坏，从而降低电池寿命特性。

[0006] <反应方案(1)>

[0007]



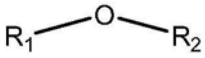
[0008] 因此,需要研发能够通过形成用于保护硅基阳极的膜来保证优异的电池寿命特性的添加剂。

发明内容

[0009] 在优选的方面,提供一种添加剂,该添加剂能够通过形成用于保护硅基阳极的膜来确保优异的电池寿命特性。

[0010] 在一个方面,提供一种用于锂二次电池的电解质,该电解质包含锂盐、溶剂组分和添加剂。具体来说,添加剂可包含由以下化学式(1)表示的化合物。

[0011] 化学式(1)

[0012] 

[0013] 在化学式(1)中,R_1和R_2各自独立地为具有2至6个碳原子并且含有3个或更多个氟原子的直链或支链烷基。

[0014] 添加剂可适当地具有约-0.6eV或更小的LUMO能量。

[0015] 由化学式(1)表示的化合物可以是双三氟乙基醚(BTFE)。

[0016] 按电解质的总重量计,添加剂可适当地包含量为约0.2至2.0重量份的由化学式(1)表示的化合物。

[0017] 添加剂可进一步包含氟代碳酸乙烯酯(FEC)。优选地,按电解质的总重量计,添加剂可包含量为约0.2至5.0重量份的氟代碳酸乙烯酯(FEC)。

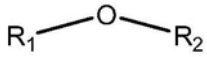
[0018] 按电解质的总重量计，添加剂可包含量为约0.5至1.5重量份的由化学式(1)表示的化合物，和量为约1.5至2.5重量份的氟代碳酸乙烯酯(FEC)。

[0019] 溶剂组分可包括选自以下中的一种或多种：碳酸酯、酯、醚、酮和非质子溶剂。

[0020] 锂盐可适当地包括选自以下的一种或多种：$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_3C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2F_2)_2$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiC_6H_5SO_3$、LiSCN、$LiAlO_2$、$LiAlCl_4$、$LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(其中x和y是自然数)、LiCl、LiI和$LiB(C_2O_4)_2$。

[0021] 在另一方面，提供一种锂二次电池，该锂二次电池包括电极、隔板和电解质，该电极包括阴极和阳极，该隔板布置在电极之间，该电解质包含锂盐、溶剂组分和添加剂。具体而言，添加剂可包含由化学式(1)表示的化合物。

[0022] 化学式(1)

[0023] 

[0024] R_1和R_2各自独立地为具有2至6个碳原子并且含有3个或更多个氟原子的直链或支链烷基。

[0025] 添加剂可适当地具有约-0.6eV或更小的LUMO能量。

[0026] 阴极可适当地包括阴极活性物质(包含Ni、Co和Mn)，并且按阴极活性物质的总重量计，Ni的量在约60至99wt％的范围内。

[0027] 阳极可适当地包括阳极活性物质，按阳极活性物质的总重量计，该阳极活性物质包含量为约5至90wt％的Si。

[0028] 优选地，锂二次电池可具有约8.25(mS/cm)或更大的离子电导率。

[0029] 在约25℃的温度下进行150次充电/放电循环后，锂二次电池可具有约70％或更大的初始放电容量。

[0030] 在约45℃的温度下进行200次充电/放电循环后，锂二次电池可具有约60％或更大的初始放电容量。

[0031] 在约45℃的温度下进行200次充电/放电循环后，锂二次电池可具有约7Ω或更小的电阻。

[0032] 在约60℃的温度下进行140次充电/放电循环后，锂二次电池可具有约55％或更大的初始放电容量。

[0033] 还提供一种交通工具，该交通工具包括如本文所述的锂二次电池。

[0034] 下文公开本发明的其他方面。

[0035] 根据本发明的各种示例性实施方式，用于锂二次电池的电解质和包含该电解质的锂二次电池可优选地包含一种添加剂，该添加剂形成用于保护电极的膜并确保优异的电池寿命特性。

[0036] 进一步地，根据本发明的各种示例性实施方式，用于锂二次电池的电解质和包含该电解质的锂二次电池可优选地包含一种添加剂，该添加剂即使在电池的驱动环境为高温时也能够保证优异的电池寿命特性。

[0037] 此外，根据本发明的各种示例性实施方式，即使将添加剂添加到用于锂二次电池的电解质和包含该电解质的锂二次电池中，也可在重复的充电/放电过程期间维持离子电导率，并且不显著增加电阻。

附图说明

[0038] 图1是示出根据充电/放电循环的次数，根据表2的参考组合物、实施例1以及比较例1和2的二次电池的放电容量的图示。

[0039] 图2是示出根据充电/放电循环的次数，根据表3的参考组合物、实施例1至3和比较例3的二次电池的放电容量的图示。

[0040] 图3是示出根据充电/放电循环的次数，根据表4的实施例1至3和比较例3的二次电池的放电容量的图示。

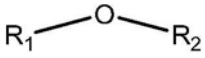
[0041] 图4是示出根据充电/放电循环的次数，根据表5的实施例2和比较例3的二次电池的放电容量的图示。

[0042] 图5是示出根据充电/放电循环的次数，根据表6的实施例1至3和比较例3的二次电池的电阻值的图示。

具体实施方式

[0043] 本文尤其提供一种用于锂二次电池的电解质，该电解质包含锂盐、溶剂组分和添加剂。具体而言，添加剂可包含由以下化学式(1)表示的化合物。

[0044] 化学式(1)

[0045] 

[0046] R_1和R_2各自独立地为具有2至6个碳原子并且含有3个或更多个氟原子的直链或支链烷基。在下文中，将描述本发明的各种示例性实施方式。然而，可将本发明的实施例修改为各种其他形式，并且本发明的技术思想不限于以下描述的实施例。进一步地，提供本发明的实施例以向本领域技术人员更充分地解释本发明。

[0047] 本申请中使用的术语仅用于说明具体示例。因此，例如单数的表达包括复数表达，除非上下文另外明确指出。另外，本申请中使用的术语“包括”或“具有”等用于具体地指出所陈述的特征、步骤、功能、元件或其组合等的存在，并且不用于预先排除元件、步骤、功能、组件或其组合的存在。

[0048] 除非另有定义，否则本文中使用的所有术语应解释为具有与本发明所属领域的技术人员通常所理解的含义相同的含义。因此，除非本文明确定义，否则某些术语不应以过于理想或正式的意义来解释。

[0049] 还应该理解，本说明书中的术语“约”、“基本上”等以呈现固有制造和材料可允许误差时提到的含义在数值中或在数值附近使用，并且用于防止不小心的非相关人员不合理地使用本发明中公开的准确或绝对数字，以帮助理解本发明。

[0050] 例如，除非具体陈述或从上下文显而易见，否则如本文所用，术语“约”应理解为在本领域的正常公差范围内，例如在平均值的2个标准偏差之内。“约”可理解为在陈述的值的10％、9％、8％、7％、6％、5％、4％、3％、2％、1％、0.5％、0.1％、0.05％或0.01％之内。除非上下文另有明确说明，否则本文提供的所有数值均由术语“约”修饰。

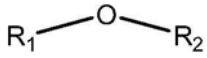
[0051] 应理解，本文使用的术语“车辆”或“车辆的”或其它类似术语包括通常的机动车，例如，包括多功能运动车(SUV)、公共汽车、卡车、各种商务车的客车，包括各种船只和船舶的水运工具，飞行器等等，并且包括混合动力车、电动车、插入式混合电动车、氢动力车和其

它代用燃料车(例如,来源于石油以外的资源的燃料)。如本文所提到的,混合动力车是具有两种或多种动力源的车辆,例如,具有汽油动力和电动力的车辆。

[0052] 进一步地,在本公开中,术语"阳极"在本文中意指包含硅(Si)但不限于仅包含硅的阳极。

[0053] 在一个方面,提供一种用于锂二次电池的电解质,该电解质可包含锂盐、溶剂组分和添加剂。添加剂由以下化学式(1)表示。

[0054] 化学式(1)

[0055] 

[0056] R_1和R_2各自独立地为具有2至6个碳原子并且含有3个或更多个氟原子的直链或支链烷基。

[0057] 在下文中,将描述本发明的电解质的每种组分。

[0058] 锂盐

[0059] 在本发明中,锂盐可以是常规的锂盐,并且不受特别限制。根据本发明的实施例,锂盐可包括选自以下的一种或多种:$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_3C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2F_2)_2$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiC_6H_5SO_3$、LiSCN、$LiAlO_2$、$LiAlCl_4$、$LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(其中x和y是自然数)、LiCl、LiI和$LiB(C_2O_4)_2$。

[0060] 其中,当使用具有氟原子的化合物作为无机锂盐时,自由离子促进SEI的形成,并且在电极表面上形成钝化膜,借此可抑制内电阻的增加。使用含磷原子的化合物作为无机锂盐可以是更优选的,因为它有利于自由氟原子的释放。考虑到上述情况,本发明的锂盐特别优选地为$LiPF_6$。

[0061] 在下文中,将详细描述本发明的溶剂。

[0062] 溶剂组分

[0063] 本发明中使用的溶剂组分只要是常规溶剂(例如有机溶剂),就不受特别限制。溶剂组分可适当地包括选自以下的一种或多种:基于碳酸酯的溶剂、基于酯的溶剂、基于醚的溶剂、基于酮的溶剂和非质子溶剂。

[0064] 例如,基于碳酸酯的溶剂可适当地包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯(BC)等。

[0065] 基于酯的溶剂可适当地包括乙酸甲酯(MA)、乙酸乙酯(EA)、乙酸正丙酯(n-PA)、乙酸1,1-二甲基乙基酯(DMEA)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、γ-丁内酯(GBL)、癸内酯、戊内酯、甲羟戊酸内酯、己内酯等。

[0066] 基于醚的溶剂可适当地包括二丁醚、四甘醇二甲醚(TEGDME)、二甘醇二甲醚(DEGDME)、二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃等。

[0067] 基于酮的溶剂可适当地包括环己酮等。

[0068] 非质子溶剂可适当地包括腈,诸如R-CN(其中R为具有2至20个碳原子的直链、支链或环状烃基,其可含有双键芳族环或醚键)等;酰胺,诸如二甲基甲酰胺(DMF)等;二氧戊环,诸如1,3-二氧戊环等;和环丁砜等。

[0069] 上述溶剂可单独或组合使用,并且在混合并使用时,可根据期望的电池的性能适当地调整混合比率。另外,尽管以上已经例示了本发明的溶剂,但是本发明不限于此,并且

可由本领域技术人员适当地设计和改变。

[0070] 例如,基于碳酸酯的溶剂可用作本发明的溶剂组分,并且可使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)和其组合。

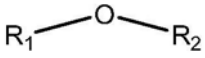
[0071] 在下文中,将详细描述作为本发明的电解质的主要组分的添加剂。

[0072] 添加剂

[0073] 如本文所用的添加剂可以是形成膜的主要组分,该膜用于保护阳极,从而保证优异的电池寿命特性。

[0074] 优选地,添加剂可包含由以下化学式(1)表示的化合物。

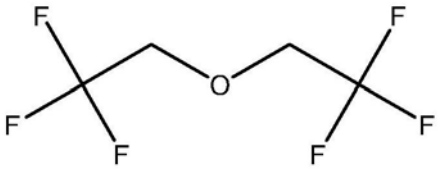
[0075] 化学式(1)

[0076] 

[0077] 在化学式(1)中,R_1和R_2各自独立地为具有2至6个碳原子并且含有3个或更多个氟原子的直链或支链烷基。

[0078] 由化学式(1)表示的化合物可以是由以下化学式(2)表示的双三氟乙基醚(BTFE)。

[0079] 化学式(2)

[0080] 

[0081] 另外,添加剂可进一步包含氟代碳酸乙烯酯(FEC)以保证优异的寿命特性。

[0082] 当添加剂的还原裂解趋势大于溶剂组分时,在电池的操作期间添加剂可在溶剂组分还原之前首先还原,以在阳极的表面上形成SEI膜。在阳极的表面上形成的SEI膜可保护阳极免受因反复充电/放电而形成的酸性物质引起的劣化的影响,从而保证优异的电池寿命特性。

[0083] 作为本发明的溶剂组分的示例,可使用基于碳酸酯的溶剂,诸如EC、EMC、DMC和DEC,并且EC、EMC、DMC和DEC的LUMO能量分别为约-0.3310eV、0.0435eV、0.0479eV和0.0454eV。因此,通过控制添加剂的组成比率,可将本发明中的添加剂的LUMO能量保证为约-0.6eV或更小。例如,BTFE的LUMO能量为约-0.63eV,并且FEC的LUMO能量为约-0.84eV。

[0084] 因此,考虑到相应组分的LUMO能量,可单独或组合使用组分,可适当地调整混合比率以获得约-0.6eV或更小的LUMO能量。

[0085] 在上面,已经描述了用于控制LUMO能量的本发明的示例,但是本发明的构思不限于此,并且由化学式(1)表示的化合物和FEC可单独或组合用作添加剂。

[0086] 例如,可将还原裂解趋势比本发明的添加剂的还原裂解趋势小的基于碳酸酯的溶剂(EC、EMC、DMC和DEC)适当地用作溶剂组分,以便稳定电极界面和电解质本体。

[0087] 按电解质的总重量计,添加剂可适当地包含量为约0.2至2.0重量份的由化学式(1)表示的化合物。按电解质的总重量计,当添加剂包含量小于约0.2重量份的由化学式(1)表示的化合物时,难以充分地形成用于保护阳极的膜,从而使得难以保证电池寿命特性。按电解质的总重量计,当添加剂包含量大于约2.0重量份的由化学式(1)表示的化合物时,离子电导率可能降低。

[0088] 为了确保更好的电池寿命特性,添加剂可进一步包含氟代碳酸乙烯酯(FEC),并且

按电解质的总重量计，可包含量为约0.2至5.0重量份的FEC。按电解质的总重量计，当添加剂包含量小于约0.2重量份的FEC时，可能难以形成用于保护阳极的膜，并且因此可能难以保证电池寿命特性。按电解质的总重量计，当添加剂包含量大于约5.0重量份的FEC时，离子电导率可能降低，这是不合适的，因为可由于其过量添加而形成酸性物质(诸如HF和HPF_6)，这会降低电池寿命特性。

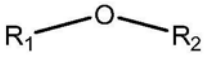
[0089] 优选地，考虑到可能形成酸性物质(诸如HF、HPF_6等，其降低电池寿命特性)的FEC的含量的降低和在阳极上的膜形成效果两者，按电解质的总重量计，添加剂可包含量为约0.5至1.5重量份的由化学式(1)表示的化合物和量为约1.5至2.5重量份的氟代碳酸乙烯酯(FEC)。与初始放电容量相比，在150次充电/放电循环之后，包含在上述范围内的添加剂的二次电池可具有约8.25mS/cm或更大的离子电导率和约73％或更大的放电容量。

[0090] 在下文中，将描述本发明的电解质和包含该电解质的锂二次电池。

[0091] 二次电池

[0092] 在一个方面，提供一种锂二次电池，该锂二次电池包括如本文所述的电极(例如，包括阴极和阳极的电极)、布置在电极之间的隔板、和电解质。电解质可包含锂盐、溶剂组分和添加剂，并且添加剂可包含由以下化学式(1)表示的化合物。

[0093] 化学式(1)

[0094] 

[0095] 在化学式(1)中，R_1和R_2各自独立地为具有2至6个碳原子并且含有3个或更多个氟原子的直链或支链烷基。

[0096] 本发明的锂二次电池可在电解质中包含添加剂以形成用于保护阳极的膜，从而保证优异的电池寿命特性。由于以上已经描述了本发明的电解质，因此为了描述方便，下面将省略电解质的描述。

[0097] 可使用本发明的任何阴极，只要其通常用于锂二次电池即可。

[0098] 根据示例，阴极可适当地包括阴极活性物质，该阴极活性物质包含Ni、Co和Mn，并且按阴极活性物质的总重量计，Ni的量在60至99wt％的范围内。

[0099] 阴极活性物质可适当地包括NCM材料，诸如NCM 811和NCM622。

[0100] 如本文所用，术语“NCM材料”是指由镍、钴和锰组成的作为三元材料的材料。另外，在NCM材料之后的数字可解释为分别意指镍、钴和锰的比率。

[0101] 然而，应当注意，提供以上列出的阴极活性物质的示例仅是为了帮助本领域技术人员，而不是限制本发明的技术构思。

[0102] 本发明的阳极可由阳极活性物质形成，按阳极活性物质的总重量计，该阳极活性物质包含量为约5至90wt％的Si，这可保证高容量锂二次电池。

[0103] 可使用本发明的隔板，只要其通常用于锂二次电池即可。例如，其可选自玻璃纤维、聚酯、特氟隆、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)或其组合。然而，应当注意，提供上面列出的隔板的示例仅是为了帮助本领域技术人员，而不是限制本发明的技术构思。

[0104] 即使添加添加剂，根据本发明的各种示例性实施方式的锂二次电池也可保证高离子电导率。例如，根据本发明的实施例的锂二次电池可具有8.25mS/cm或更大的离子电导率。

[0105] 根据本发明的各种示例性实施方式的锂二次电池可单独或组合地包含FEC和由化学式(1)表示的化合物作为添加剂，以保证优异的电池寿命特性。例如，锂二次电池可适当地具有：在150次充电/放电循环后约70％或更大的初始放电容量、在200次充电/放电循环后约60％或更大的初始放电容量，和在200次充电/放电循环后约7Ω或更小的电阻。

[0106] 进一步地，考虑到可能形成酸性物质(诸如HF、HPF_6等，其降低电池寿命特性)的FEC的含量的降低和阳极的膜形成效果两者，按电解质的总重量计，添加剂可最优选地包含量为约0.5至1.5重量份的由化学式(1)表示的化合物和量为约1.5至2.5重量份的FEC。

[0107] 在150次充电/放电循环之后，包含在上述范围内的添加剂的二次电池可具有约8.25mS/cm或更大的离子电导率和约73％或更大的放电容量。

[0108] 由于具有本发明的添加剂的锂二次电池可具有改善的寿命特性，因此其可用作各种电子设备的电源。电子设备的示例可包括空调、洗衣机、电视、冰箱、冷柜、膝上型电脑、平板电脑、智能电话、PC键盘、PC显示器、台式PC、CRT监视器、打印机、集成PC、鼠标和硬盘、PC外围设备等。

[0109] 在下文中，将通过示例的方式更具体地描述本发明。然而，应当注意，以下示例旨在更详细地说明本发明，而不是限制本发明的范围。本发明的范围由权利要求书中阐述的内容和由其合理推断的内容确定。

[0110] 实施例

[0111] 在简要解释具有参考组合物的电解质的制造过程之后，将描述表1中所示的实施例和比较例各自的组成。接下来，将基于表1所示的结果评估含有实施例和比较例的电解质的各个锂二次电池的性能。

[0112] 参考组合物的制备

[0113] 作为电解质的溶剂，使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC)并将其以25:45:30的体积比混合，并且将0.5M $LiPF_6$、0.5M LiFSi溶解于上述混合溶剂中以制备电解质。与制备的电解质一起，将$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$用作阴极，并将Si和石墨用作阳极以制备袋式全单元电池。

[0114] 实施例1和比较例1-2的制备

[0115] 除了将按电解质的总重量计1.0重量份的双三氟乙基醚(BTFE)添加到添加剂中之外，在与参考组合物相同的条件下制备实施例1。

[0116] 除了分别将按电解质的总重量计3.0重量份和5.0重量份的双三氟乙基醚(BTFE)添加到添加剂中之外，在与参考组合物相同的条件下制备比较例1和2。

[0117] 实施例2和3以及比较例3的制备

[0118] 除了将按电解质的总重量计1.0重量份的双三氟乙基醚(BTFE)和3.0重量份的氟代碳酸乙烯酯(FEC)添加到添加剂中之外，在与参考组合物相同的条件下制备实施例2。

[0119] 除了将按电解质的总重量计1.0重量份的双三氟乙基醚(BTFE)和2.0重量份的氟代碳酸乙烯酯(FEC)添加到添加剂中之外，在与参考组合物相同的条件下制备实施例3。

[0120] 除了将按电解质的总重量计3.0重量份的氟代碳酸乙烯酯(FEC)添加到添加剂中之外，在与参考组合物相同的条件下制备比较例3。

[0121] 在下文中，将评估实施例和比较例各自的锂二次电池的性能。

[0122] (1)离子电导率评估：根据添加剂的类型的离子电导率

[0123] 实施例和比较例各自的离子电导率的测量结果示出于下表1中。表1的重量份以按电解质的总重量计的添加剂中各组分化合物的重量比率形式计算。

[0124] 表1

[0125]

样品	添加剂		离子电导率（mS/cm）
	BTFE（重量份）	FEC（重量份）	
参考组合物	-	-	8.38
实施例 1	1.0	-	8.29
比较例 1	3.0	-	8.04
比较例 2	5.0	-	7.84
实施例 2	1.0	3.0	8.31
实施例 3	1.0	2.0	8.35
比较例 3	-	3.0	8.28

[0126] 下面通过将不含添加剂的参考组合物的离子电导率与表1的实施例和比较例各自的离子电导率比较来对其进行评估。

[0127] 在实施例1中，即使将按电解质的总重量计1.0重量份的双三氟乙基醚(BTFE)添加到电解质中，实施例1的离子电导率也测量为8.29mS/cm，并且可看出，与参考组合物相比，实施例1的离子电导率的降低不明显。另一方面，在其中添加了2.0重量份或更多的双三氟乙基醚(BTFE)的比较例1和2中，可看出，比较例1和2的离子电导率的降低相当大。由此可看出，如在本发明中，优选以0.2至2.0重量份的量添加由化学式(1)表示的化合物和作为其示例的双三氟乙基醚(BTFE)。

[0128] 在实施例2和3中，即使将按电解质的总重量计1.0重量份的双三氟乙基醚(BTFE)、2.0重量份和3.0重量份的氟代碳酸乙烯酯(FEC)添加到电解质中，实施例2和3的离子电导率也分别测量为8.31mS/cm、8.35mS/cm，并且可看出，与参考组合物相比，实施例2和3的离子电导率的降低不明显。另一方面，在其中添加了3.0重量份的氟代碳酸乙烯酯(FEC)的比较例3中，可看出，与参考组合物相比，比较例的离子电导率的降低不明显。然而，比较例的离子电导率不大于实施例2和3的离子电导率。

[0129] (2)寿命特性评估：根据添加剂组成的寿命特性(室温(25℃))各实施例和比较例的充电/放电结果示出于表2、表3和图1、图2中。在室温(25℃)下测量表2和表3以及图1和图2的充电/放电结果。

[0130] 在表2中，第100次寿命特性(%)表示与初始放电容量相比，在100次充电/放电循环后的放电容量的百分比。在表3中，第150次寿命特性(%)表示与初始放电容量相比，在150次充电/放电循环后的放电容量的百分比。在表2和表3中，重量份以按电解质的总重量计添加剂的各组分化合物的重量比率形式计算。

[0131] 图1是示出根据充电/放电循环的次数，根据表2的参考组合物、实施例1以及比较例1和2的二次电池的放电容量的图示。由于图1中所示的放电容量的斜率较小，所以放电容量根据充电/放电循环次数的变化较小，因此寿命特性较大。在图1中，横轴表示循环的次数，并且纵轴表示放电容量(mAh/g)。

[0132] 图2是示出根据充电/放电循环的次数，根据表3的参考组合物、实施例1至3和比较例3的二次电池的放电容量的图示。由于图2中所示的放电容量的斜率较小，所以放电容量根据充电/放电循环次数的变化较小，因此寿命特性较大。在图2中，横轴表示循环的次数，并且纵轴表示放电容量(mAh/g)。

[0133] 表2

[0134]

样品	添加剂		第100次寿命特性（%）
	BTFE（重量份）	FEC（重量份）	
参考组合物	-	-	63.1

[0135]

实施例 1	1.0	-	82.7
比较例 1	3.0	-	67.9
比较例 2	5.0	-	69.3

[0136] 如表2所示，可看出，实施例1的第100次寿命特性优于未添加添加剂的参考组合物的第100次寿命特性，并且通过添加双三氟乙基醚(BTFE)改善了寿命特性。

[0137] 另一方面，在其中以大于2.0重量份的量添加双三氟乙基醚(BTFE)的比较例1至2的情况下，第100次寿命特性小于实施例1中的第100次寿命特性。因此可看出，当过量添加双三氟乙基醚(BTFE)时，寿命特性可降低。

[0138] 另外，如图1所示，实施例1的放电容量根据循环次数的斜率小于参考组合物和比较例的斜率。由此可看出，由于放电容量根据循环次数的变化小，因此实施例1的寿命特性优于比较例。

[0139] 表3

[0140]

样品	添加剂		第150次寿命特性（%）
	BTFE（重量份）	FEC（重量份）	
参考组合物	-	-	38.3
实施例 1	1.0	-	72.3
实施例 2	1.0	3.0	73
实施例 3	1.0	2.0	73.3
比较例 3	-	3.0	63.7

[0141] 如表3所示，可看出，实施例1至3的第150次寿命特性显著优于未添加添加剂的参考组合物的第150次寿命特性，通过添加本发明的添加剂(BTFE和FEC)改善了寿命特性。

[0142] 另一方面，在其中仅添加氟代碳酸乙烯酯(FEC)的比较例3的情况下，第150次寿命特性低于实施例1至3的第150次寿命特性。因此，可看出，当添加双三氟乙基醚(BTFE)时，可改善寿命特性。

[0143] 另外，其中在添加剂中混合有双三氟乙基醚(BTFE)和氟代碳酸乙烯酯(FEC)的实施例2和3的寿命特性大于其中在添加剂中单独使用双三氟乙基醚(BTFE)的实施例1的寿命特性。由此可看出，将双三氟乙基醚(BTFE)与氟代碳酸乙烯酯(FEC)混合对于改善寿命特性

更为有利。

[0144] 另一方面，尽管实施例3比实施例2包含更少的氟代碳酸乙烯酯(FEC)，但是实施例3的寿命特性大于实施例2的寿命特性。这可能是由于：与氟代碳酸乙烯酯(FEC)形成阳极的膜相比，由于添加氟代碳酸乙烯酯(FEC)而形成的酸性物质对电极的劣化具有更大的影响。

[0145] 因此，考虑到降低FEC(其可形成诸如HF和HPF_6的酸性物质，从而降低电池寿命特性)含量和在阳极形成膜的效果，如在实施例3中，可看出优选的是，按电解质的总重量计，添加剂可包含量为0.5至1.5重量份的由化学式(1)表示的化合物(包括BTFE)和量为1.5至2.5重量份的氟代碳酸乙烯酯(FEC)。

[0146] 此外，如图2所示，实施例1至3的放电容量根据循环次数的斜率小于参考组合物和比较例3的斜率。由此可看出，实施例1至3的电池寿命特性优于参考组合物和比较例3的电池寿命特性。

[0147] 从以上结果可看出，通过本发明的添加剂改善了寿命特性。本发明考虑了可形成酸性物质(诸如HF和HPF_6)的FEC的含量的降低和阳极的膜形成效果两者，并且包含适量的FEC和由化学式(1)表示的化合物(包括BTFE)作为添加剂，从而保证优异的寿命特性。

[0148] (3)寿命特性评估：根据添加剂组成的寿命特性(高温(45℃、60℃))

[0149] 各实施例和比较例的充电/放电结果示出于以下表4和表5以及图3和图4中。表4和图3的充电/放电测试结果是在45℃的温度下测量的结果。表5和图4的充电/放电结果是在60℃的温度下测量的结果。

[0150] 在表4中，第200次寿命特性(%)表示与初始放电容量相比，在200次充电/放电循环后的放电容量的百分比。在表5中，第140次寿命特性(%)表示与初始放电容量相比，在140次充电/放电循环后的放电容量的百分比。在表4和表5中，重量份以按电解质的总重量计添加剂的各组分化合物的重量比率形式计算。

[0151] 图3是示出根据充电/放电循环的次数，根据表4的实施例和比较例各自的二次电池的放电容量的图示。由于图3中所示的放电容量的斜率较小，所以放电容量根据充电/放电循环次数的变化较小，因此寿命特性较大。在图3中，横轴表示循环的次数，并且纵轴表示放电容量(mAh/g)。

[0152] 图4是示出根据充电/放电循环的次数，根据表5的实施例和比较例各自的二次电池的放电容量的图示。由于图4中所示的放电容量的斜率较小，所以放电容量根据充电/放电循环次数的变化较小，因此寿命特性较大。在图4中，横轴表示循环的次数，并且纵轴表示放电容量(mAh/g)。

[0153] 表4

[0154]

样品	添加剂		第200次寿命特性（%）
	BTFE（重量份）	FEC（重量份）	
实施例1	1.0	-	65.9
实施例2	1.0	3.0	62.0
实施例3	1.0	2.0	61.1
比较例3	-	3.0	54.6

[0155] 如表4所示，在45℃高温的温度下，实施例1至3的第200次寿命特性优于其中仅添

加氟代碳酸乙烯酯(FEC)的比较例3的第200次寿命特性。因此可看出,通过添加双三氟乙基醚(BTFE)改善了寿命特性。

[0156] 另一方面,与在室温下的寿命特性的结果不同,其中在添加剂中混合有双三氟乙基醚(BTFE)和氟代碳酸乙烯酯(FEC)的实施例2和3的寿命特性小于其中在添加剂中单独使用双三氟乙基醚(BTFE)的实施例1的寿命特性。这是因为氟代碳酸乙烯酯(FEC)在高温环境中形成酸性物质(诸如HF和HPF_6),从而使电极劣化。因此,当电池的驱动环境包括高温时,可看出,就寿命特性而言,仅使用双三氟乙基醚(BTFE)而不包含氟代碳酸乙烯酯(FEC)是有利的。

[0157] 此外,如图3所示,实施例1至3的放电容量根据循环次数的斜率小于比较例3的斜率。由此可看出,实施例1至3的电池寿命特性优于比较例3的电池寿命特性。

[0158] 表5

[0159]

样品	添加剂		第 140 次寿命特性（%）
	BTFE（重量份）	FEC（重量份）	
实施例 2	1.0	3.0	54.6

[0160]

比较例 3	-	3.0	22.6

[0161] 如表5所示,在60℃高温的温度下,实施例2的第140次寿命特性优于其中仅添加氟代碳酸乙烯酯(FEC)的比较例3的第140次寿命特性。因此可看出,通过添加双三氟乙基醚(BTFE)改善了寿命特性。

[0162] 此外,参照图4,实施例2的放电容量根据循环次数的斜率小于比较例3的斜率。由此可看出,实施例2的电池寿命特性优于比较例3的电池寿命特性。

[0163] 根据以上结果,与其中在室温(25℃)下通过以适量的FEC和由化学式(1)表示的化合物(包括BTFE)的组合物作为添加剂来保证电池寿命特性的情况不同,当电池的驱动环境包括高温时,可看出,通过单独包含由化学式(1)表示的化合物(包括BTFE)来保证优异的寿命特性是有利的。

[0164] (4)电阻评估:根据添加剂组成的电阻(高温(45℃))

[0165] 各实施例和比较例的电阻测量值示出于以下表6和图5中。表6和图5的电阻测量值是在45℃的温度下测量的结果。

[0166] 在表6中,第200次电阻表示在200次充电/放电循环后的电阻值。在表6中,重量份以按电解质的总重量计添加剂的各组分化合物的重量比率形式计算。

[0167] 图5是示出根据充电/放电循环的次数,根据表6的实施例和比较例的二次电池的电阻值的图示。在图5中,横轴表示循环的次数,并且纵轴表示电阻Ω。

[0168] 表6

[0169]

样品	添加剂		初始电阻（Ω）	第200次电阻（Ω）
	BTFE（重量份）	FEC（重量份）		
实施例1	1.0	-	1.9	4.1
实施例2	1.0	3.0	2	6.6
实施例3	1.0	2.0	1.9	6.7
比较例3	-	3.0	2.1	8.7

[0170] 如表6所示，在45℃高温的温度下，实施例1至3的第200次电阻小于其中仅添加氟代碳酸乙烯酯(FEC)的比较例3的第200次电阻。因此可看出，通过添加双三氟乙基醚(BTFE)降低了电阻。

[0171] 另一方面，其中在添加剂中混合有双三氟乙基醚(BTFE)和氟代碳酸乙烯酯(FEC)的实施例2和3的寿命特性大于其中在添加剂中单独使用双三氟乙基醚(BTFE)的实施例1的寿命特性。这是因为氟代碳酸乙烯酯(FEC)在高温环境中形成酸性物质(诸如HF和HPF_6)，从而使电极劣化。因此，当电池的驱动环境包括高温时，可看出，就低电阻而言，仅使用双三氟乙基醚(BTFE)而不包含氟代碳酸乙烯酯(FEC)是有利的。

[0172] 此外，如图5所示，实施例1至3的电阻根据循环次数的斜率小于比较例3的斜率。由此可看出，实施例1至3的电阻根据循环次数的变化相对较小。

[0173] 从以上结果可看出，当电池的驱动环境包括高温时，有利的是单独包含由化学式(1)表示的化合物(包括BTFE)以确保低电阻。

[0174] 如上所述，已经参考附图和表描述了所公开的实施例。本领域技术人员将理解，在不改变本发明的技术精神或基本特征的情况下，可以以与所公开的实施方式不同的形式来实施本发明。所公开的实施方式是实施例性的，并且不应被解释为限制性的。

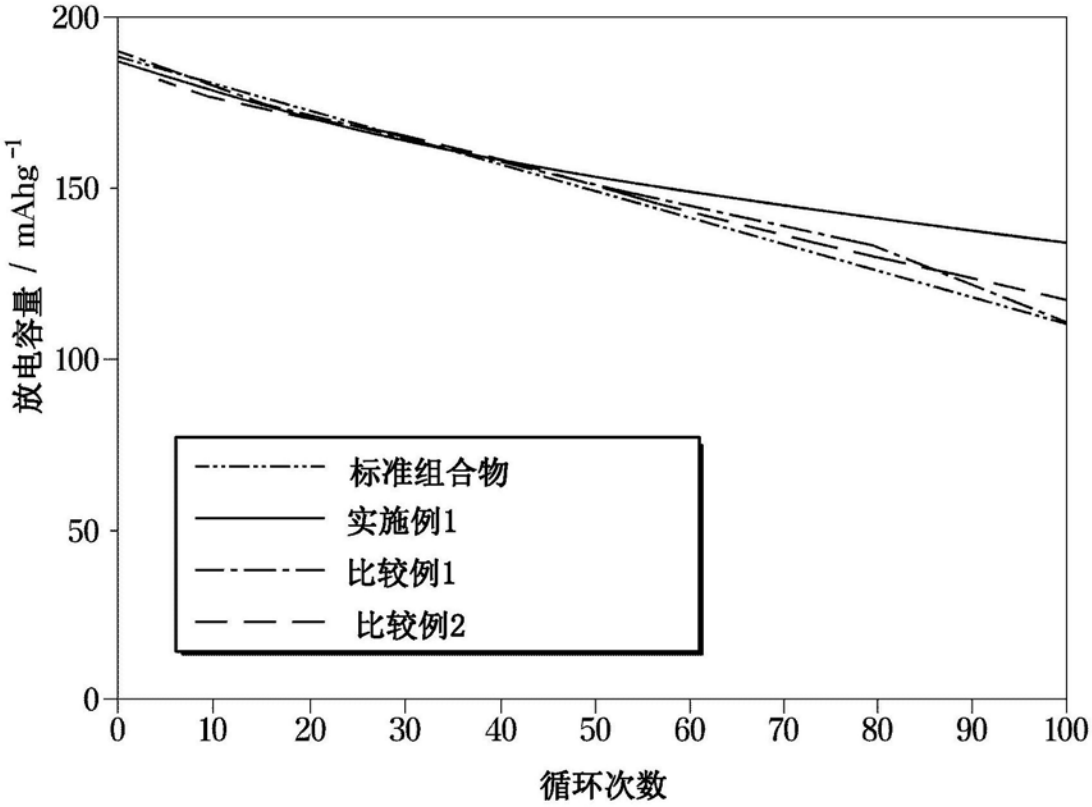

放电容量 / mAhg-1
循环次数
标准组合物
实施例1
比较例1
比较例2

图1

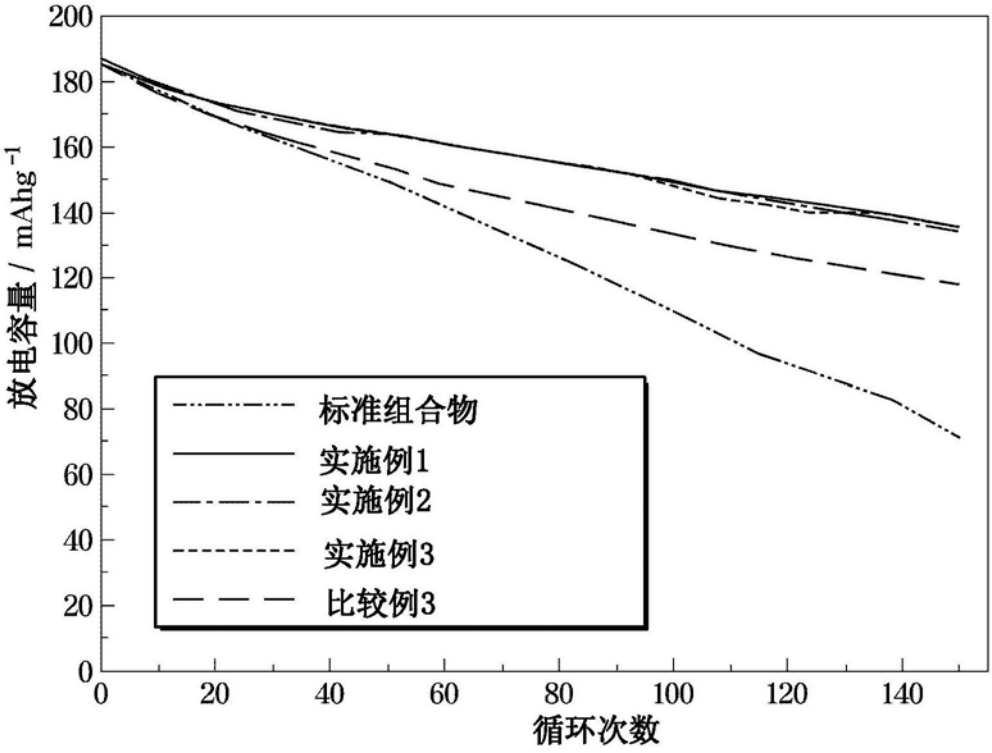

放电容量 / mAhg-1
循环次数
标准组合物
实施例1
实施例2
实施例3
比较例3

图2

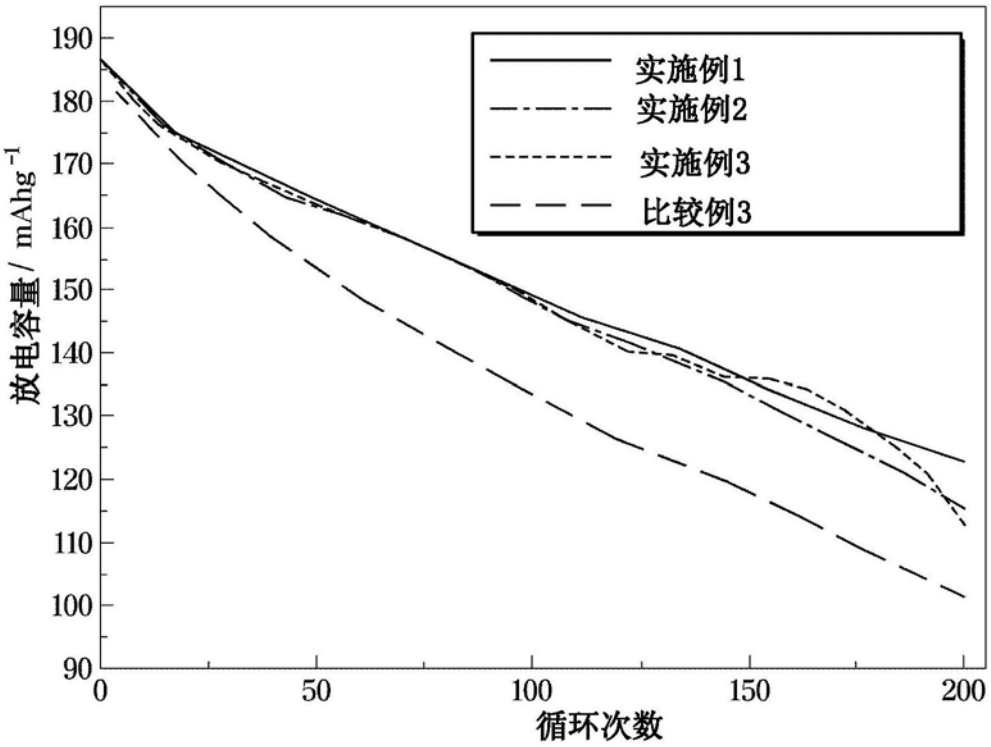

实施例1
实施例2
实施例3
比较例3
放电容量/ mAhg-1
循环次数
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
0
50
100
150
200

图3

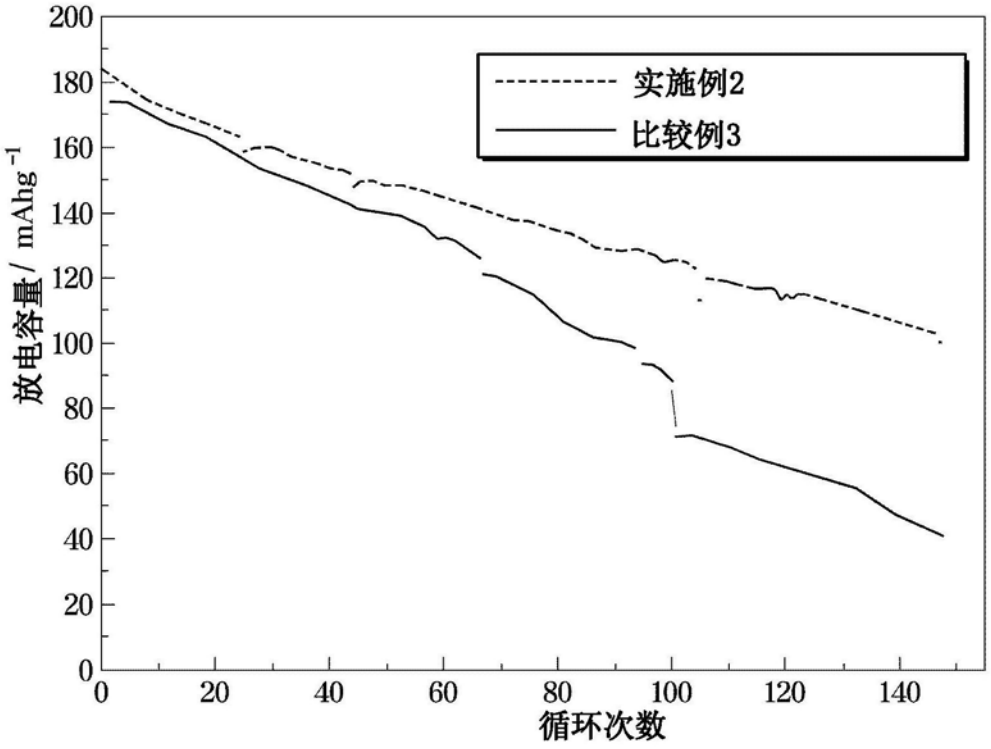

实施例2
比较例3
放电容量/ mAhg-1
循环次数
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
120
140

图4

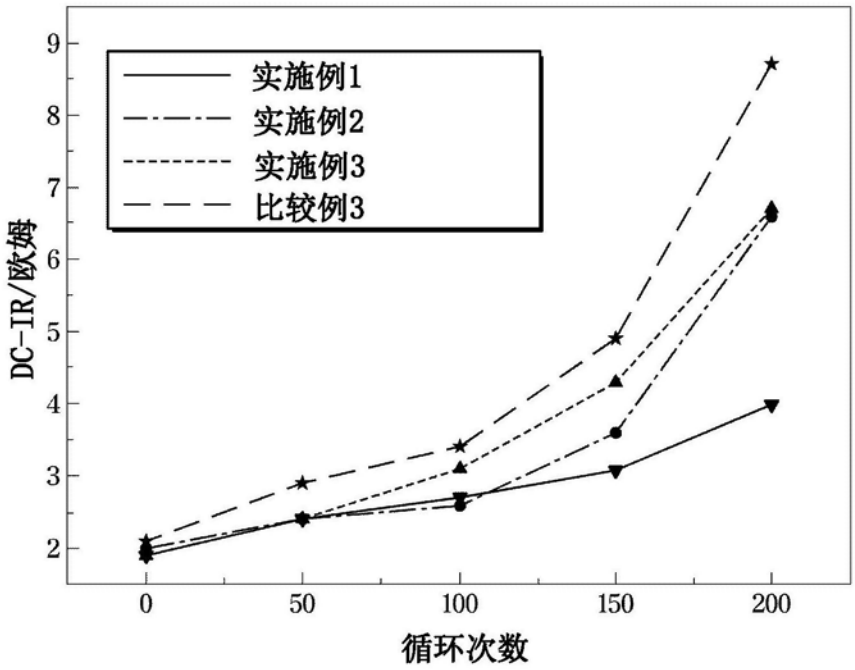


图5