(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119856320 A
(43)申请公布日 2025.04.18

(21)申请号 202380065633.8
(22)申请日 2023.09.21
(30)优先权数据
10-2022-0125851 2022.09.30 KR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.03.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2023/014391 2023.09.21
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/071832 KO 2024.04.04
(71)申请人 株式会社LG新能源
地址 韩国首尔
(72)发明人 金亨泰 李哲行 崔滦哲 李宝蓝 廉澈殷 宋昌益
(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
专利代理师 武胍 解延雷
(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2006.01)
H01M 10/52(2006.01)
H01M 4/505(2006.01)
H01M 4/525(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)

权利要求书3页 说明书21页

(54)发明名称

非水电解质和包含该非水电解质的锂二次电池

(57)摘要

本发明提供一种非水电解质,其包括锂盐、有机溶剂和添加剂,其中所述添加剂包括由特定化学式表示的化合物。本发明的非水电解质包括电极膜保护效果和O_2清除效果优异的添加剂,使得包括该非水电解质的锂二次电池的循环性能和电阻性能可以同时得到改善,并且可以显著减少气体生成量。

CN 119856320 A

1.一种非水电解质,其包含:

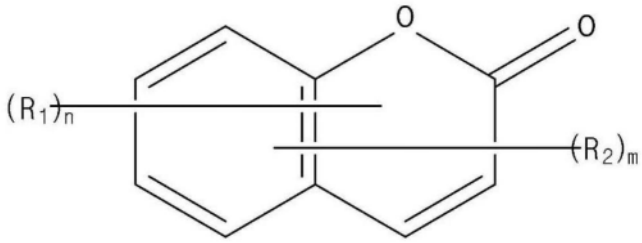
锂盐;

有机溶剂;和

添加剂;

其中,所述添加剂包含下式1表示的化合物:

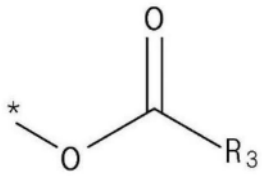
[式1]



其中,在上述式1中,R_1为取代基,其包括卤素、腈基、炔丙基、醚基、酮基、羧基、经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的烯基、经取代或未经取代的炔基、经取代或未经取代的烷氧基、硼基、硼酸酯基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、甲硅烷基、硅氧烷基、砜基、磺酸酯基、硫酸酯基或其中两种以上的组合,并且

R_2为下述式2表示的取代基,

[式2]

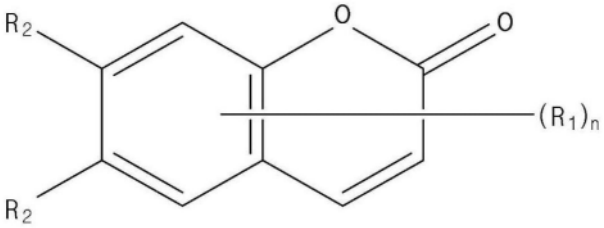


其中,在上述式2中,R_3选自具有1至10个碳原子的烷基、具有1至10个碳原子的烯基和具有1至10个碳原子的炔基,*为键合位点,

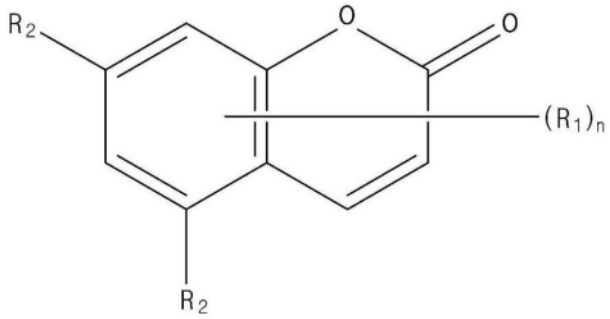
n为0至5的整数,m为1至6的整数,n+m为1至6的整数。

2.如权利要求1所述的非水电解质,其中,上述式1表示的化合物包含选自由以下式1-A表示的化合物和式1-B表示的化合物组成的组中的至少一种:

[式1-A]



[式1-B]

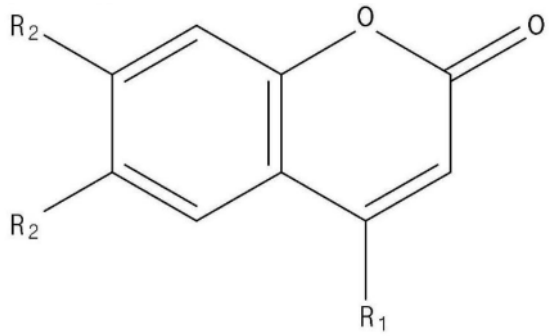


其中,在上述式1-A和式1-B中,R_1、R_2和n如式1中所定义。

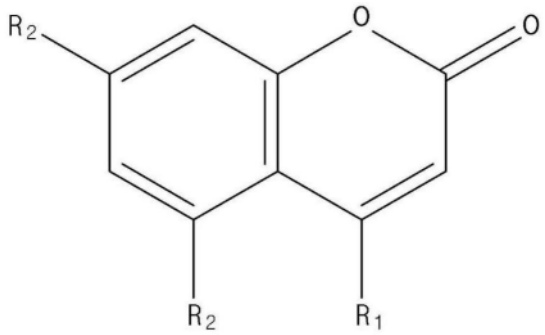
3.如权利要求1所述的非水电解质,其中,在上述式1中,n是0至4的整数,m是2至6的整数,并且n+m是2至6的整数。

4.如权利要求1所述的非水电解质,其中,上述式1表示的化合物包含选自由以下式1-a、式1-b、式1-c和式1-d表示的化合物组成的组中的至少一种:

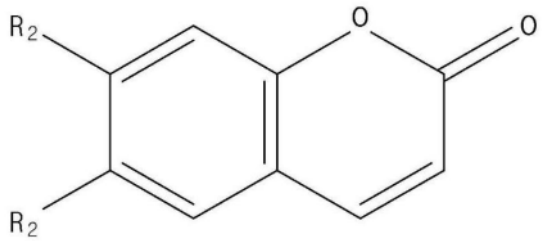
[式1-a]



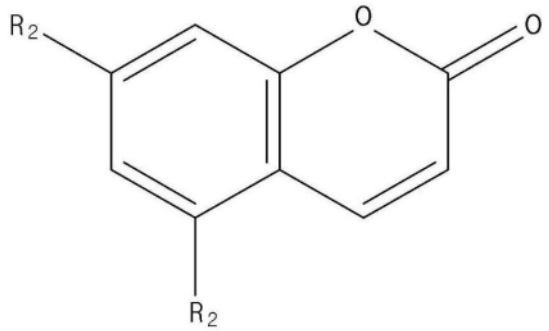
[式1-b]



[式1-c]



[式1-d]



其中,在上述式1-a、式1-b、式1-c和式1-d中,R_1和R_2如式1中所定义。

5.如权利要求1所述的非水电解质,其中,上述式1表示的化合物在所述非水电解质中的含量为0.01重量%至10重量%。

6.如权利要求1所述的非水电解质,其中,所述锂盐包括选自由LiCl、LiBr、LiI、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAlO_4$、$LiAlCl_4$、$LiPF_6$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiB_{10}Cl_{10}$、$LiB(C_2O_4)_2$(LiBOB)、$LiCF_3SO_3$、$LiN(SO_2F)_2$(LiFSI)、$LiCH_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$LiCH_3CO_2$和$LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$(LiBETI)组成的组中的至少一种。

7.如权利要求1所述的非水电解质,其中,所述锂盐以0.5M至5.0M的摩尔浓度包含在所述非水电解质中。

8.如权利要求1所述的非水电解质,其中,所述有机溶剂包括选自由环状碳酸酯类有机溶剂、直链碳酸酯类有机溶剂、直链酯类有机溶剂和环状酯类有机溶剂组成的组中的至少一种。

9.如权利要求1所述的非水电解质,其中,所述添加剂还包含选自由碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸亚乙酯、氟代碳酸亚乙酯、丙烷磺内酯、丙烯磺内酯、丁二腈、己二腈、硫酸亚乙酯、$LiPO_2F_2$、二氟草酸硼酸锂(LiODFB)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、3-三甲氧基甲硅烷基-丙基-N-苯胺(TMSPa)和三(三甲基甲硅烷基)亚磷酸酯(TMSPi)组成的组中的至少一种附加添加剂。

10.一种锂二次电池,其包括:

包含正极活性材料的正极;

包含负极活性材料的负极;

设置在所述正极和所述负极之间的隔膜;和

权利要求1所述的非水电解质。

11.如权利要求10所述的锂二次电池,其中,所述正极活性材料包含过锂富锰氧化物,其在除锂以外的全部金属中包含50摩尔%以上的Mn,并且其锂与过渡金属的摩尔比大于1。

12.如权利要求11所述的锂二次电池,其中,所述过锂富锰氧化物为下述式6表示的化合物:

[式6]

$Li_{1+s}[Ni_tCo_uMn_vM^1_w]O_{2+z}$

其中,在上述式6中,M^1是选自W、Cu、Fe、V、Cr、Ti、Zr、Zn、Al、In、Ta、Y、La、Sr、Ga、Sc、Gd、Sm、Ca、Ce、Nb、Mg、B和Mo中的一种以上,并且$0.05\leqslant s\leqslant 1$,$0\leqslant t\leqslant 0.5$,$0\leqslant u\leqslant 0.3$,$0.5\leqslant v<1.0$,$0\leqslant w\leqslant 0.2$且$0\leqslant z\leqslant 1$。

非水电解质和包含该非水电解质的锂二次电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2022年9月30日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请第10-2022-0125851号的权益,其公开内容通过引用整体并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种非水电解质以及包括其的锂二次电池。

背景技术

[0004] 近年来,随着锂二次电池的应用领域迅速扩大到电气、电子、通信和计算机等电子设备的电力供应以及汽车和电力储存设备等大型设备的电力储存和供应,对高容量、高输出和高稳定性的二次电池的需求日益增加。

[0005] 特别是,在汽车用途的锂二次电池中,高容量、高功率和长寿命特性变得重要。为了实现锂二次电池的高容量,需要考虑在高电压下驱动锂二次电池。

[0006] 然而,当锂二次电池在高电压下驱动时,由于在电池充电和放电时电解质的劣化引起的副反应,正极/负极表面上形成的膜或电极表面结构可能劣化,因此过渡金属离子可能从正极表面中溶出。如上所述溶出的过渡金属离子在负极上电沉积,使负极的固体电解质界面(SEI)膜的钝化能力降低,从而引起负极劣化的问题。当正极的电位升高时,或者当电池暴露在高温下时,二次电池的劣化现象趋于加速。

[0007] 另外,当锂二次电池在高电压下驱动时,存在以下问题:活性氧从正极中包含的正极活性材料中解离出,并且该活性氧在非水电解质中与环状碳酸酯等有机溶剂发生副反应,产生CO或CO_2等气体,使电池耐久性不断降低。

发明内容

[0008] [技术问题]

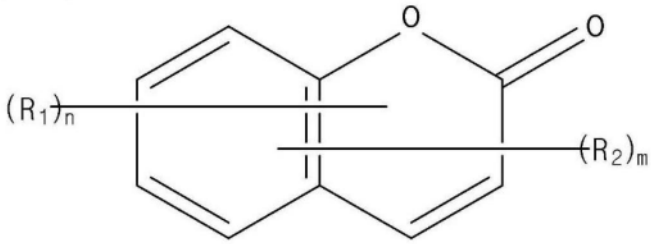
[0009] 本发明的一个方面提供了一种非水电解质,其在正极/负极上形成稳定的膜,从而减少电解质副反应,具有优异的O_2清除效果,减少活化时的气体生成,并且有效地降低二次电池的电阻。

[0010] 本发明的另一方面提供一种锂二次电池,其包含上述非水电解质,由此减少活化时的气体生成,电阻降低,且寿命性能优异。

[0011] [技术方案]

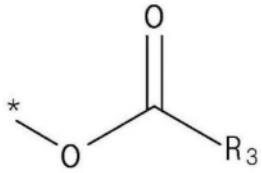
[0012] 根据本发明的一个方面,提供了一种非水电解质,其包括锂盐、有机溶剂和添加剂,其中所述添加剂包括下述式1表示的化合物。

[0013] [式1]

[0014] 

[0015] 在上述式1中，R_1为取代基，包括卤素、腈基、炔丙基、醚基、酮基、羧基、经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的烯基、经取代或未经取代的炔基、经取代或未经取代的烷氧基、硼基、硼酸酯基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、甲硅烷基、硅氧烷基、砜基、磺酸酯基、硫酸酯基或其中两种以上的组合，并且R_2为下述式2表示的取代基，

[0016] [式2]

[0017] 

[0018] 上述式2中，R_3选自具有1至10个碳原子的烷基、具有1至10个碳原子的烯基和具有1至10个碳原子的炔基，*为键合位点，n为0至5的整数，m为1至6的整数，n+m为1至6的整数。

[0019] 根据本发明的一个方面，提供了一种锂二次电池，其包括：包含正极活性材料的正极、包含负极活性材料的负极、设置在所述正极和所述负极之间的隔膜、以及上述非水电解质。

[0020] [有利效果]

[0021] 本发明的非水电解质的特征在于包含取代有含酯基的取代基的香豆素类化合物作为添加剂。该添加剂对正极/负极的耐久性优异，能够形成电阻降低的膜，因此具有抑制正极中的过渡金属溶出和抑制电极中的电解质副反应的效果，并且减少活化时的气体生成。另外，根据本发明的非水电解质，由于从正极生成的活性氧化合物与上述式1的化合物中包含的香豆素结构结合，因此具有抑制电解质的分解和气体生成的效果(O_2清除效果)。

[0022] 因此，包含上述非水电解质的锂二次电池可以同时具有提高的电阻特性和提高的寿命特性。

具体实施方式

[0023] 将理解的是，本发明的说明书和权利要求书中使用的词语或术语不应被解释为局限于具有常用词典中定义的含义。将进一步理解的是，基于发明人可以适当地定义词语或术语的含义以最好地解释本发明的原则，词语或术语应被解释为具有与其在相关技术的语境和本发明的技术构思中的含义一致的含义。

[0024] 在本说明书中，应理解的是，术语“包含”、“包括”或“具有”旨在指定所陈述的特征、数字、步骤、要素或其组合的存在，但不排除存在或添加一个以上的其他特征、数字、步骤、要素或其组合。

[0025] 同时，在说明本发明之前，除非在本发明中另有说明，否则“*”是指相同或不同的原子或化学式末端部分之间的连接部(键合位点)。

[0026] 另外,在本说明书中,将理解的是,在本文中“a至b个碳原子”的描述中,“a”和“b”各自是指特定官能团中包含的碳原子的数量。即,官能团可以包含“a”至“b”个碳原子。例如,“具有1至5个碳原子的烷基”是指具有1至5个碳原子的C1-C5烷基,即CH_3-、CH_3CH_2-、$CH_3CH_2CH_2$-、$(CH_3)_2CH$-、$CH_3CH_2CH_2CH_2$-、$(CH_3)_2CHCH_2$-、$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2$-和$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$-等。

[0027] 另外,在本说明书中,烷基、烯基或炔基均可被取代或未被取代。除非另有定义,否则术语“取代”意味着与碳键合的至少一个氢被除氢以外的元素取代,例如,其意味着取代有具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有2至20个碳原子的炔基、具有1至20个碳原子的烷氧基、具有3至12个碳原子的环烷基、具有3至12个碳原子的环烯基、具有至12个碳原子的环炔基、具有3至12个碳原子的杂环烷基、具有3至12个碳原子的杂环烯基、具有2至12个碳原子的杂环炔基、具有6至12个碳原子的芳氧基、卤素原子、具有1至20个碳原子的氟烷基、硝基、具有6至20个碳原子的芳基、具有2至20个碳原子的杂芳基和具有6至20个碳原子的卤代芳基。

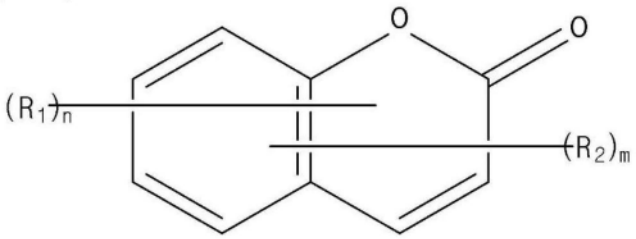
[0028] 在下文中,将更详细地说明本发明。

[0029] 非水电解质

[0030] 本发明涉及一种非水电解质。更具体而言,非水电解质可以是锂二次电池用非水电解质。

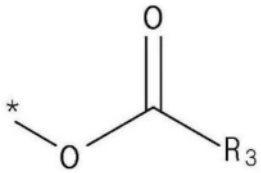
[0031] 本发明的非水电解质包括锂盐、有机溶剂和添加剂,其中所述添加剂包括下述式1表示的化合物。

[0032] [式1]

[0033] 

[0034] 在上述式1中,R_1为取代基,包括卤素、腈基、炔丙基、醚基、酮基、羧基、经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的烯基、经取代或未经取代的炔基、经取代或未经取代的烷氧基、硼基、硼酸酯基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、甲硅烷基、硅氧烷基、砜基、磺酸酯基、硫酸酯基或其中两种以上的组合,并且R_2为下述式2表示的取代基,

[0035] [式2]

[0036] 

[0037] 上述式2中,R_3选自具有1至10个碳原子的烷基、具有1至10个碳原子的烯基、具有1至10个碳原子的炔基,*为键合位点,n为0至5的整数,m为1至6的整数,n+m为1至6的整数。

[0038] 本发明的非水电解质的特征在于包含取代有含酯基的取代基的香豆素类化合物作为添加剂。该添加剂对正极/负极的耐久性优异,能够形成电阻降低的膜,因此具有抑制正极中的过渡金属溶出和抑制电极中的电解质副反应的效果,并且减少活化时的气体生成。另外,根据本发明的非水电解质,由于从正极生成的活性氧化合物与上述式1的化合物

中包含的香豆素结构结合,因此具有抑制电解质的分解和气体生成的效果(O_2清除效果)。因此,包含上述非水电解质的锂二次电池可以同时具有提高的电阻特性和提高的寿命特性。

[0039] (1)锂盐

[0040] 作为本发明中使用的锂盐,可以使用在锂二次电池用非水电解质中常用的各种锂盐而没有限制。例如,锂盐可以包含Li^+作为阳离子,并且可以包含选自由F^-、Cl^-、Br^-、I^-、NO_3^-、$N(CN)_2^-$、BF_4^-、ClO_4^-、AlO_4^-、$AlCl_4^-$、PF_6^-、SbF_6^-、AsF_6^-、$B_{10}Cl_{10}^-$、$BF_2C_2O_4^-$、$BC_4O_8^-$、$PF_4C_2O_4^-$、$PF_2C_4O_8^-$、$(CF_3)_2PF_4^-$、$(CF_3)_3PF_3^-$、$(CF_3)_4PF_2^-$、$(CF_3)_5PF^-$、$(CF_3)_6P^-$、$CF_3SO_3^-$、$C_4F_9SO_3^-$、$CF_3CF_2SO_3^-$、$(FSO_2)_2N^-$、$CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$、$(CF_3SO_2)_2CH^-$、$CH_3SO_3^-$、$CF_3(CF_2)_7SO_3^-$、$CF_3CO_2^-$、$CH_3CO_2^-$、SCN^-和$(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$组成的组中的至少一种作为阴离子。

[0041] 具体而言,锂盐可以包括选自由LiCl、LiBr、LiI、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAlO_4$、$LiAlCl_4$、$LiPF_6$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiB_{10}Cl_{10}$、$LiB(C_2O_4)_2$(LiBOB)、$LiCF_3SO_3$、$LiN(SO_2F)_2$(LiFSI)、$LiCH_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$LiCH_3CO_2$和$LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$(LiBETI)组成的组中的至少一种。具体而言,锂盐可以包括选自由$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiB(C_2O_4)_2$(LiBOB)、$LiCF_3SO_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$(LiTFSI)、$LiN(SO_2F)_2$(LiFSI)和$LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$(LiBETI)组成的组中的至少一种。

[0042] 在非水电解质中,锂盐可以以0.5M至5M、具体地0.8M至4M、更具体地0.8M至2.0M的浓度包含。当锂盐的浓度满足上述范围时,Li^+迁移数和锂离子的解离度得到改善,从而可以改善电池的输出性能。

[0043] (2)有机溶剂

[0044] 有机溶剂是在锂二次电池中常用的非水溶剂,并且没有特别限制,只要能够使二次电池充电和放电过程中的氧化反应等引起的分解最小化即可。

[0045] 具体而言,有机溶剂可以包括选自由环状碳酸酯类有机溶剂、直链碳酸酯类有机溶剂、直链酯类有机溶剂和环状酯类有机溶剂组成的组中的至少一种。

[0046] 具体而言,有机溶剂可以包括环状碳酸酯类溶剂、直链碳酸酯类溶剂或其混合物。

[0047] 环状碳酸酯类有机溶剂是高粘度有机溶剂,其具有高介电常数,因此能够容易地解离电解质中的锂盐。具体而言,环状碳酸酯类有机溶剂可以包括选自由碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸1,2-亚丁酯、碳酸2,3-亚丁酯、碳酸1,2-亚戊酯、碳酸2,3-亚戊酯和碳酸亚乙烯酯组成的组中的至少一种有机溶剂,更具体而言,可以包括碳酸亚乙酯。

[0048] 另外,直链碳酸酯类有机溶剂是具有低粘度和低介电常数的有机溶剂。具体而言,直链碳酸酯类有机溶剂可以包括选自由碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯、碳酸乙甲酯(EMC)、碳酸甲丙酯和碳酸乙丙酯组成的组中的至少一种,更具体而言,可以包括碳酸乙甲酯(EMC)。

[0049] 有机溶剂可以是环状碳酸酯类有机溶剂和直链碳酸酯类有机溶剂的混合物。此时,环状碳酸酯类有机溶剂和直链碳酸酯类有机溶剂可以以10:90至40:60的体积比、具体地10:90至30:70的体积比、更具体地15:85至30:70的体积比混合。当环状碳酸酯类溶剂和直链碳酸酯类溶剂的混合比满足上述范围时,可同时满足高介电常数和低粘度特性,并可以实现优异的离子导电率特性。

[0050] 另外,为了制备具有高离子电导率的电解质,有机溶剂可以包括选自由环状碳酸酯类有机溶剂和直链碳酸酯类有机溶剂组成的组中的至少一种碳酸酯类有机溶剂,并且可

以进一步包括选自由直链酯类有机溶剂和环状酯类有机溶剂组成的组中的至少一种酯类有机溶剂。

[0051] 直链酯类有机溶剂可以具体地包括选自由乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯和丙酸丁酯组成的组中的至少一种。

[0052] 另外,环状酯类有机溶剂可以包括选自由γ-丁内酯、γ-戊内酯、γ-己内酯、σ-戊内酯和ε-己内酯组成的组中的至少一种。

[0053] 同时,必要时,有机溶剂可以另外使用在非水电解质中常用的任何有机溶剂,而没有限制。例如,可以另外包括醚类有机溶剂、甘醇二醚(glyme)类溶剂和腈类溶剂中的至少一种有机溶剂。

[0054] 作为醚类溶剂,可以使用选自由二甲醚、二乙醚、二丙醚、甲基乙基醚、甲基丙基醚、乙基丙基醚、1,3-二氧戊环(DOL)和2,2-双(三氟甲基)-1,3-二氧戊环(TFDOL)组成的组中的任何一种或其中两种以上的混合物,但本发明不限于此。

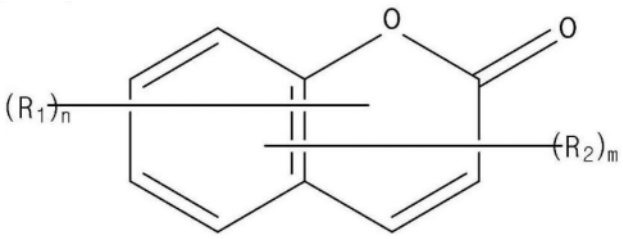
[0055] 甘醇二醚类溶剂是与直链碳酸酯类有机溶剂相比具有更高的介电常数和更低的表面张力并且与金属的反应性更低的溶剂,可以包括选自由二甲氧基乙烷(甘醇二甲醚,DME)、二乙氧基乙烷、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚(TEGDME)组成的组中的至少一种,但不限于此。

[0056] 腈类溶剂可以是选自由乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、辛腈、庚腈、环戊烷甲腈、环己烷甲腈、2-氟苯腈、4-氟苯腈、二氟苯腈、三氟苯腈、苯乙腈、2-氟苯乙腈、4-氟苯乙腈组成的组中的一种以上,但不限于此。

[0057] (3)添加剂

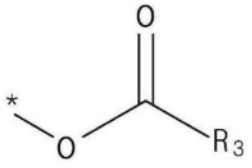
[0058] 本发明的非水电解质包括下述式1表示的化合物。

[0059] [式1]

[0060] 

[0061] 在上述式1中,R_1为取代基,包括卤素、腈基、炔丙基、醚基、酮基、羧基、经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的烯基、经取代或未经取代的炔基、经取代或未经取代的烷氧基、硼基、硼酸酯基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、甲硅烷基、硅氧烷基、砜基、磺酸酯基、硫酸酯基或其中两种以上的组合,并且R_2为下述式2表示的取代基,

[0062] [式2]

[0063] 

[0064] 上述式2中,R_3选自具有1至10个碳原子的烷基、具有1至10个碳原子的烯基、具有1至10个碳原子的炔基,*为键合位点,n为0至5的整数,m为1至6的整数,n+m为1至6的整数。同时,在式1中,当存在多个R_2时(m为2至6时),多个R_2各自可以彼此相同或不同。

[0065] 上述式1表示的化合物是包含含酯基的取代基的香豆素类化合物。上述式1中包含的香豆素结构与例如碳酸亚乙酯等有机溶剂相比与活性氧的反应能更高,因此在活性氧产生时,它比有机溶剂更早地与活性氧结合。因此,当非水电解质中包含上述式1的化合物时,正极产生的活性氧化合物与上述式1表示的化合物中包含的香豆素结构结合,从而表现出抑制电解质分解和气体产生的效果。

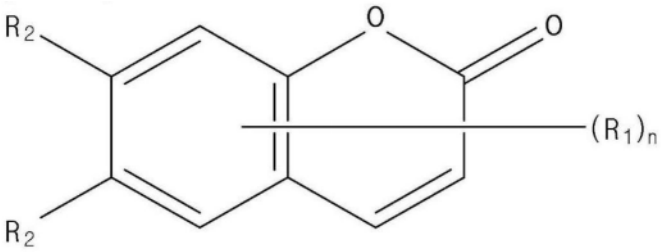
[0066] 另外,上述式1表示的化合物可在初始活化时快速还原和分解并在负极表面上形成稳定的固体电解质中间相(SEI)膜。上述式1的化合物中包含的香豆素结构在负极处具有强还原性,并且在锂二次电池的初始活化时环结构打开,从而可以形成聚氧化乙烯类聚合物型SEI层。聚合物型SEI层具有柔性和回弹性优异的优点。另外,式1所示的化合物中包含的含酯基取代基(式2)就以下方面而言是优选的:有助于形成电阻降低的SEI膜、有助于在形成SEI膜时因其中包含的氧而提高锂离子传导性、通过该取代基的电子密度的降低而促进SEI膜形成反应。

[0067] 因此,包含式1的化合物(其包含香豆素结构和含酯取代基)作为添加剂的非水电解质可以降低对负极的电阻并形成耐久性优异的SEI膜,因此,可以提高包含该非水电解质的锂二次电池的寿命性能和电阻特性。

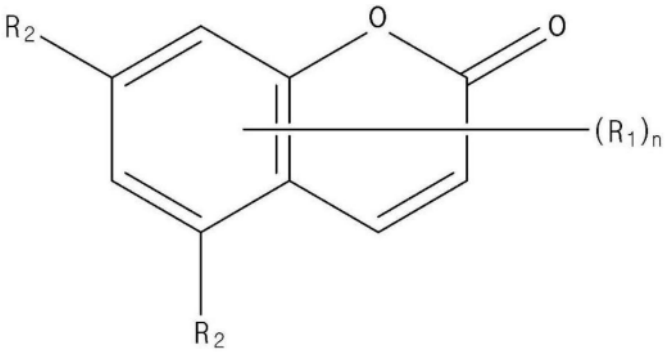
[0068] 在上述式1中,n可以是0至5的整数,m可以是1至6的整数,n+m可以是1至6的整数,具体而言,就上述电阻降低和寿命性能提高而言,n可以是0至4的整数,m可以是2至6的整数,n+m可以是2至6的整数,更具体而言,在使上述电阻降低和寿命性能提高最大化的同时改善由于含酯取代基的数目过多而导致的电阻降低和寿命性能提高方面,n可以是0至4的整数,m可以是2,n+m可以是2至6的整数。同时,n可以是0或1。

[0069] 具体而言,上述式1所示的化合物可以包含选自下述式1-A所示的化合物和下述式1-B所示的化合物组成的组中的至少一种,更具体而言,可以包含下述式1-A所示的化合物。

[0070] [式1-A]

[0071] 

[0072] [式1-B]

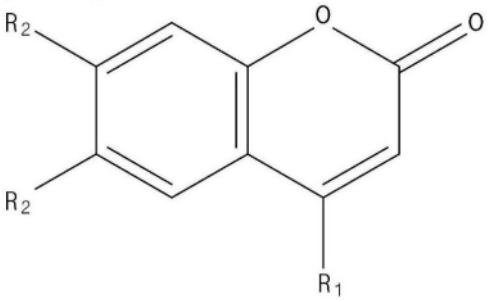
[0073] 

[0074] 在上述式1-A和式1-B中,R_1、R_2和n如式1中所定义。同时,在上述式1-A和式1-B中,两个R_2可以彼此相同或不同。

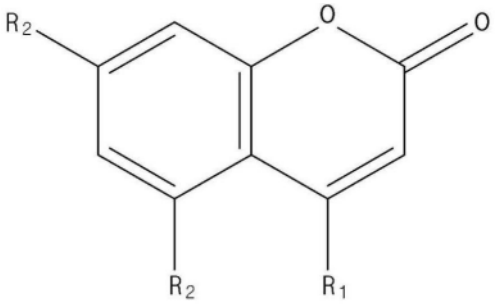
[0075] 如果R_2如上述式1-A和式1-B那样取代在香豆素上,则从促进香豆素结构本身的SEI成膜反应的观点考虑是优选的。特别地,如果两个R_2如上述式1-A那样取代在香豆素上,则可以进一步促进SEI成膜反应。

[0076] 更具体而言,上述式1所示的化合物可包含选自由下述式1-a、式1-b、式1-c和式1-d所示的化合物组成的组中的至少一种,更具体而言,可包含选自由下述式1-a和式1-b所示的化合物组成的组中的至少一种。

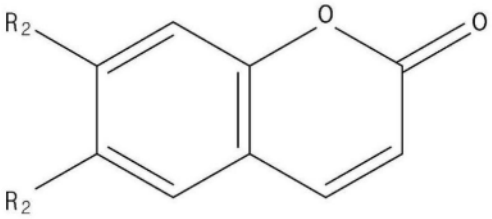
[0077] [式1-a]

[0078] 

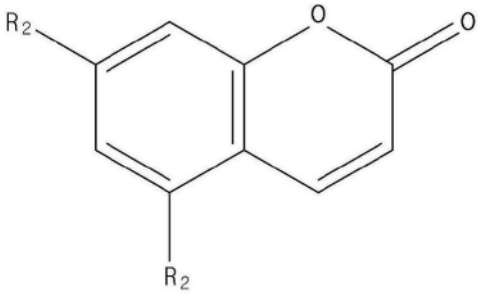
[0079] [式1-b]

[0080] 

[0081] [式1-c]

[0082] 

[0083] [式1-d]

[0084] 

[0085] 在上述式1-a、式1-b、式1-c和式1-d中,R_1和R_2如式1中所定义。在上述式1-a和式1-b中,两个R_2可以彼此相同或不同。

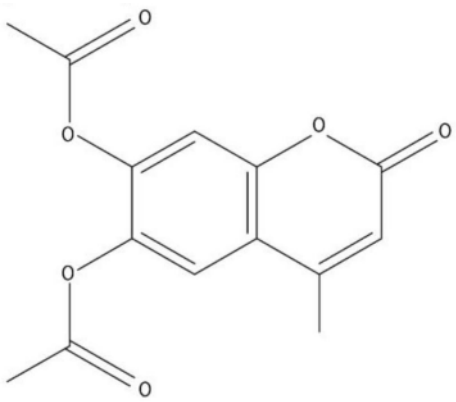
[0086] 同时,在上述式1中,R_1可以是取代基,包括卤素、腈基、炔丙基、醚基、酮基、羧基、经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的烯基、经取代或未经取代的炔基、经取代或

未经取代的烷氧基、硼基、硼酸酯基、异氰酸酯基、异硫氰酸酯基、甲硅烷基、硅氧烷基、砜基、磺酸酯基、硫酸酯基或其中两种以上的组合,更具体地,可以是具有1至10个碳原子的烷基,更具体地,可以是具有1至3个碳原子的烷基。

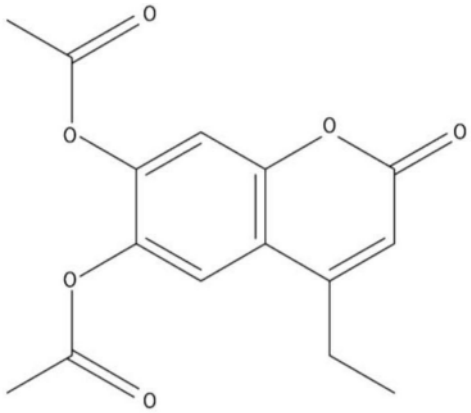
[0087] 另外,在上述式2中,R_3可以选自具有1至10个碳原子的烷基、具有1至10个碳原子的烯基、具有1至10个碳原子的炔基,具体而言,可以是具有1至10个碳原子的烷基,更具体而言,可以是具有1至3个碳原子的烷基。

[0088] 另外,上述式1所示的化合物具体地可以包括选自由下述式1-a-1至式1-a-6、式1-b-1至式1-b-6、式1-c-1至式1-c-2、式1-d-1至式1-d-2所示的化合物组成的组中的至少一种,更具体地可以包括选自由下述式1-a-1至式1-a-6和式1-b-1至式1-b-6所示的化合物组成的组中的至少一种,更具体地可以包括下述式1-a-1和式1-b-3所示的化合物,更具体地可以包括下述式1-a-1所示的化合物。

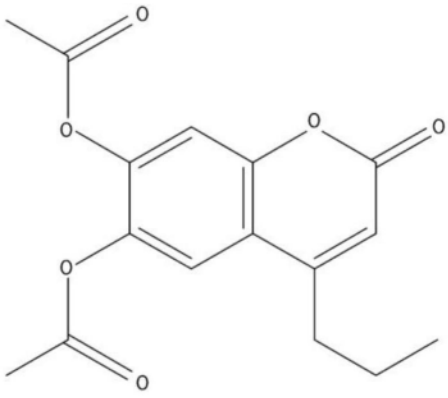
[0089] [式1-a-1]

[0090] 

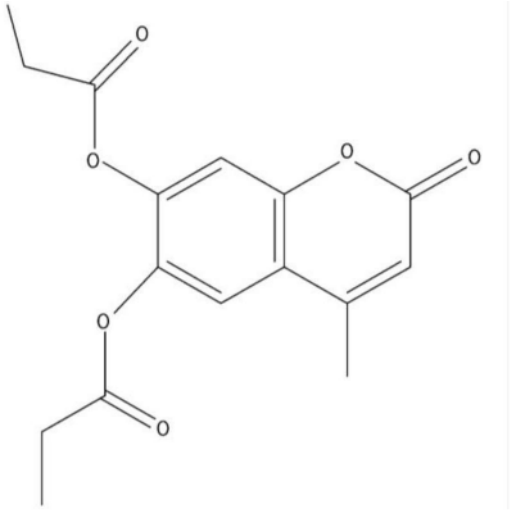
[0091] [式1-a-2]

[0092] 

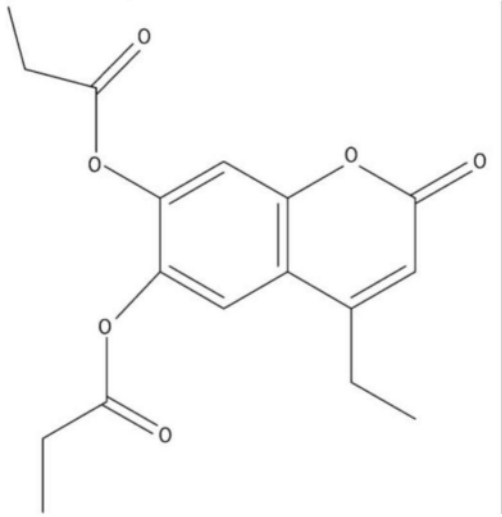
[0093] [式1-a-3]

[0094] 

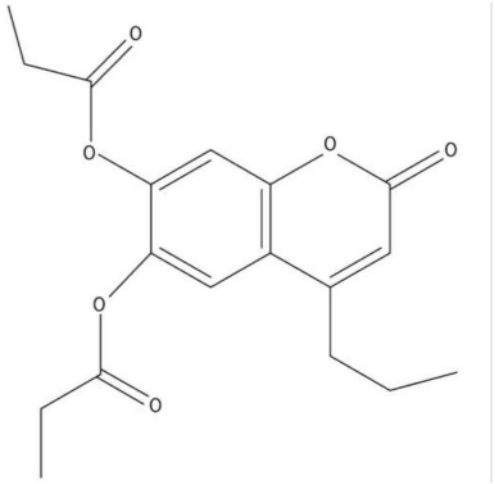
[0095] [式1-a-4]

[0096] 

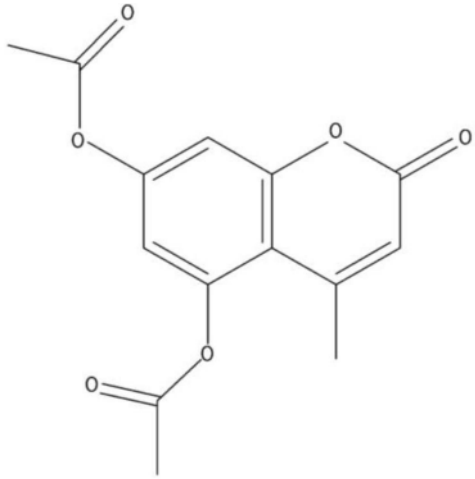
[0097] [式1-a-5]

[0098] 

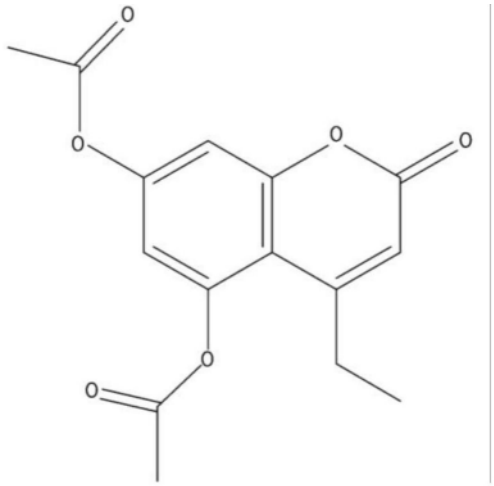
[0099] [式1-a-6]

[0100] 

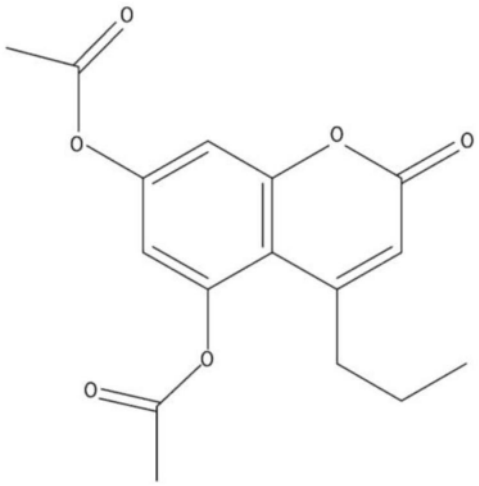
[0101] [式1-b-1]

[0102] 

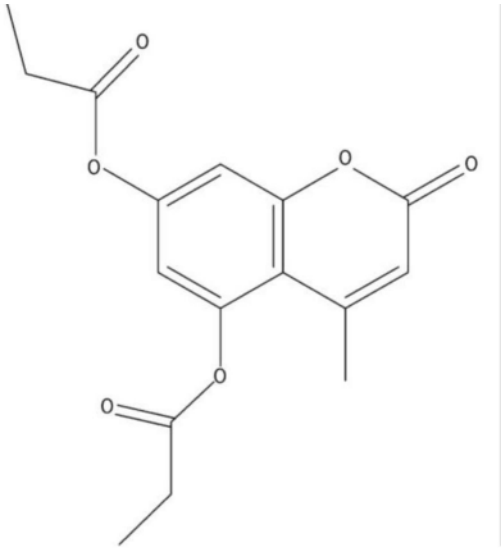
[0103] [式1-b-2]

[0104] 

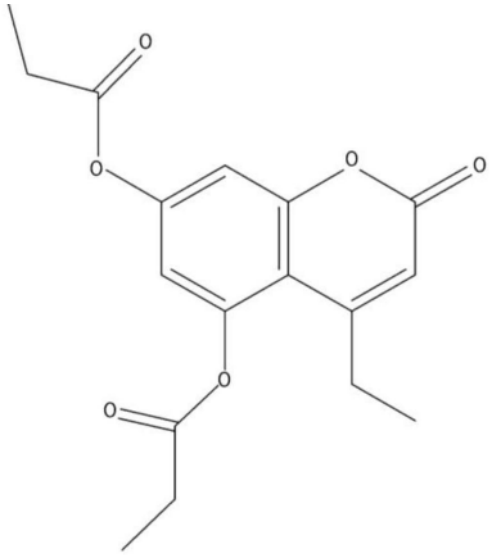
[0105] [式1-b-3]

[0106] 

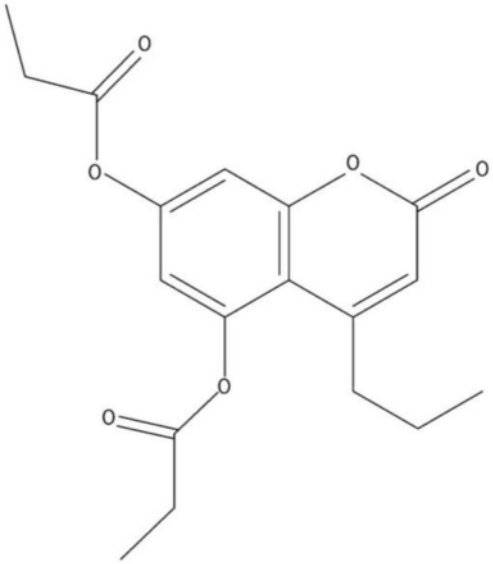
[0107] [式1-b-4]

[0108] 

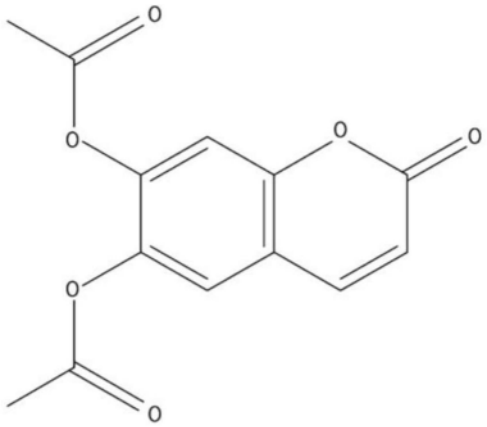
[0109] [式1-b-5]

[0110] 

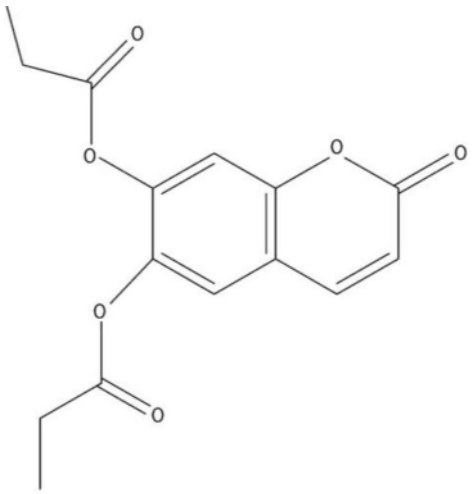
[0111] [式1-b-6]

[0112] 

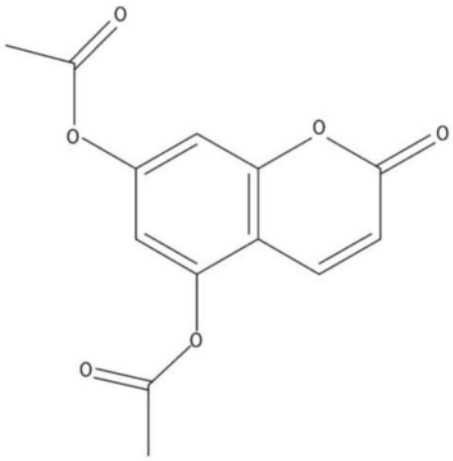
[0113] [式1-c-1]

[0114] 

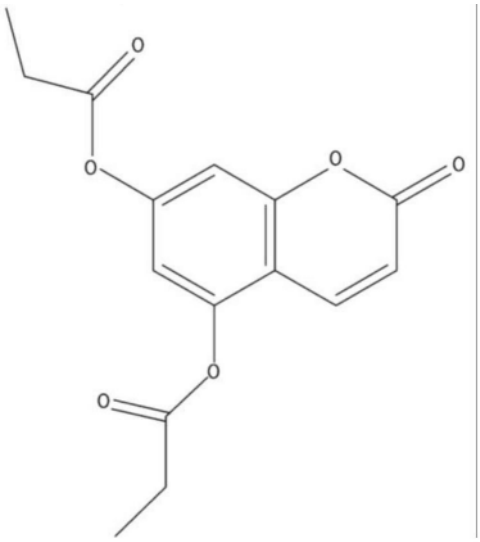
[0115] [式1-c-2]

[0116] 

[0117] [式1-d-1]

[0118] 

[0119] [式1-d-2]

[0120] 

[0121] 上述式1表示的化合物在非水电解质中的含量可以为0.01重量%至5重量%,具体地0.05重量%至4.5重量%,更具体地0.2重量%至1.5重量%,甚至更具体地0.4重量%至0.8重量%。当上述式1表示的化合物的含量满足上述范围时,就以下方面而言是优选的:充分发挥前述保护电极界面的效果和抑制有机溶剂分解及防止副反应的效果,同时防止因过量添加而导致的锂二次电池电阻增加以及相应的寿命性能下降。

[0122] 除上述式1的化合物外,添加剂还可以包括附加添加剂。另外,非水电解质中可以包含附加添加剂以防止非水电解质在高输出环境下分解而导致负极崩塌,或改善低温高倍率放电特性、高温稳定性、防止过充电以及抑制高温下的电池膨胀的效果等。

[0123] 具体而言,附加添加剂可以是选自由碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸亚乙酯、氟代碳酸亚乙酯、1,3-丙烷磺内酯、丙烯磺内酯、丁二腈、己二腈、硫酸亚乙酯、$LiPO_2F_2$、二氟草酸硼酸锂(LiODFB)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、3-三甲氧基甲硅烷基-丙基-N-苯胺(TMSPa)和三(三甲基甲硅烷基)亚磷酸酯(TMSPi)组成的组中的至少一种,更具体而言,可以是选自由碳酸亚乙烯酯和1,3-丙烷磺内酯组成的组中的至少一种。

[0124] 附加添加剂在非水电解质中的含量可以为0.1重量%至15重量%。

[0125] 锂二次电池

[0126] 另外,本发明提供了一种包括上述非水电解质的锂二次电池。

[0127] 具体而言,锂二次电池包括:包含正极活性材料的正极、包含负极活性材料的负极、设置在所述正极和所述负极之间的隔膜、以及上述非水电解质。

[0128] 此时,本发明的锂二次电池可以通过本领域已知的常规方法制造。例如,本发明的锂二次电池可以通过以下过程来制造:形成依次堆叠有正极、负极以及正极和负极之间的隔膜的电极组件,然后将该电极组件插入电池壳中,然后向其中注入本发明的非水电解质。

[0129] (1)正极

[0130] 正极包含正极活性材料。

[0131] 正极可以包括正极集流体和设置在正极集流体的至少一个表面上的正极活性材料层。此时,正极活性材料可以包含在正极活性材料层中。

[0132] 正极集流体没有特别限制,只要其具有高导电性而不引起电池中的化学变化即可。具体而言,正极集流体可以包括选自由铜、不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳和铝-镉合金组成的组中的至少一种,优选为铝。

[0133] 正极集流体的厚度通常可以为3μm至500μm。

[0134] 正极集流体可以在其表面上形成有精细不规则物,以提高正极活性材料的结合力。例如,正极集流体可以以各种形式使用,例如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫和无纺布体。

[0135] 正极活性材料层设置在正极集流体的至少一个表面上。具体而言,正极活性材料层可以设置在正极集流体的一个表面或两个表面上。

[0136] 正极活性材料层可以包含正极活性材料。

[0137] 正极活性材料是能够可逆地嵌入和脱嵌锂的化合物,具体地可以包括包含锂和选自由镍、钴、锰和铝组成的组中的至少一种过渡金属的锂过渡金属复合氧化物,优选为包含锂和含有镍、钴和锰的过渡金属的锂过渡金属复合氧化物。

[0138] 例如,锂过渡金属复合氧化物可以是锂锰类氧化物(例如,$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$等)、锂钴类氧化物(例如,$LiCoO_2$等)、锂镍类氧化物(例如,$LiNiO_2$等)、锂镍锰类氧化物(例如,$LiNi_{1-Y}Mn_YO_2$(其中0<Y<1)、$LiMn_{2-z}Ni_zO_4$(其中0<Z<2)等)、锂镍钴类氧化物(例如,$LiNi_{1-Y1}Co_{Y1}O_2$(其中0<Y1<1)等)、锂锰钴类氧化物(例如,$LiCo_{1-Y2}Mn_{Y2}O_2$(其中0<Y2<1)、$LiMn_{2-z1}Co_{z1}O_4$(其中0<Z1<2)等)、锂镍锰钴类氧化物(例如,$Li(Ni_pCo_qMn_{r1})O_2$(其中0<p<1,0<q<1,0<r1<1且p+q+r1=1)或$Li(Ni_{p1}Co_{q1}Mn_{r2})O_4$(其中0<p1<2,0<q1<2,0<r2<2且p1+q1+r2=2)等)或锂镍钴过渡金属(M)氧化物(例如,$Li(Ni_{p2}Co_{q2}Mn_{r3}A_{S2})O_2$(其中M选自由Al、Fe、V、Cr、Ti、Ta、Mg和Mo组成的组,p2、q2、r3和s2各自为独立元素的原子分数,其中0<p2<1,0<q2<1,0<r3<1,0<s2<1且p2+q2+r3+s2=1)等)等,并且可以包含其中任何一种或其中两种以上的复合物。在这些材料中,就能够提高电池的容量和稳定性而言,锂过渡金属复合氧化物可以是$LiCoO_2$、$LiMnO_2$、$LiNiO_2$、锂镍锰钴氧化物(例如,$Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$、$Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$、$Li(Ni_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15})O_2$或$Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$等)或锂镍钴铝氧化物(例如,$Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$等)等。当考虑控制形成锂过渡金属复合氧化物的构成元素的类型和含量比而带来的显著改进效果时,锂过渡金属复合氧化物可以是$Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$、$Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$、$Li(Ni_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15})O_2$或$Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$等,并且可以使用其中任何一种或其中两种以上的混合物。

[0139] 更具体而言,正极活性材料是锂过渡金属复合氧化物,并且可以包含相对于锂过渡金属复合氧化物中包含的过渡金属的总摩尔数的量为60摩尔%以上的镍。具体而言,正

极活性材料是锂过渡金属复合氧化物,并且过渡金属包括镍以及选自锰、钴和铝中的至少一种,并且相对于过渡金属的总摩尔数,镍的含量可以为60摩尔%以上,具体地60摩尔%至90摩尔%。当将镍含量高的锂过渡金属复合氧化物与上述非水电解质溶液一起使用时,就减少因结构崩塌而产生的气态副产物而言,这是优选的。

[0140] 另外,正极活性材料可以包括下述式5表示的锂过渡金属复合氧化物。

[0141] [式5]

[0142] $Li_{1+x}(Ni_aCo_bMn_cM_d)O_2$

[0143] 在上述式5中,M是选自W、Cu、Fe、V、Cr、Ti、Zr、Zn、Al、In、Ta、Y、La、Sr、Ga、Sc、Gd、Sm、Ca、Ce、Nb、Mg、B和Mo中的一种以上,1+x、a、b、c和d各自为独立元素的原子分数,其中$0\leq x\leq 0.2$,$0.50\leq a<1$,$0<b\leq 0.25$,$0<c\leq 0.25$,$0\leq d\leq 0.1$且$a+b+c+d=1$。

[0144] 优选地,a、b、c和d可以分别为$0.70\leq a\leq 0.95$、$0.025\leq b\leq 0.20$、$0.025\leq c\leq 0.20$和$0\leq d\leq 0.05$。

[0145] 另外,a、b、c和d可以分别为$0.80\leq a\leq 0.95$、$0.025\leq b\leq 0.15$、$0.025\leq c\leq 0.15$和$0\leq d\leq 0.05$。

[0146] 另外,a、b、c和d可以分别为$0.85\leq a\leq 0.90$、$0.05\leq b\leq 0.10$、$0.05\leq c\leq 0.10$和$0\leq d\leq 0.03$。

[0147] 同时,正极活性材料可以包含过锂(hyper-lithium)富锰氧化物,其在除锂以外的全部金属中包含至少50摩尔%的Mn,并且其锂与过渡金属的摩尔比大于1。

[0148] 当将过锂富锰氧化物用作正极活性材料时,在初始活化过程中,岩盐相的过锂富锰氧化物分解,同时产生活性氧。活性氧侵蚀和分解例如碳酸亚乙酯等有机溶剂,并产生气体和电阻副产物,从而使电池物理性能降低。然而,在本发明中,由于非水电解质包含与有机溶剂相比与活性氧的反应性更高的式1的化合物,因此在初始活化过程中产生的活性氧可以比有机溶剂更早地先与上述式1的化合物结合,从而使有机溶剂分解引起的副作用最小化。

[0149] 过锂富锰氧化物可以是下述式6表示的化合物:

[0150] [式6]

[0151] $Li_{1+s}[Ni_tCo_uMn_vM^1_w]O_{2+z}$

[0152] 在上述式6中,M^1是选自W、Cu、Fe、V、Cr、Ti、Zr、Zn、Al、In、Ta、Y、La、Sr、Ga、Sc、Gd、Sm、Ca、Ce、Nb、Mg、B和Mo中的一种以上元素。另外,在上述式6中,可以为$0.05\leq s\leq 1$、$0\leq t\leq 0.5$、$0\leq u\leq 0.3$、$0.5\leq v<1.0$、$0\leq w\leq 0.2$和$0\leq z\leq 1$,优选为$0.05\leq s\leq 1$、$0.1\leq t\leq 0.5$、$0\leq u\leq 0.1$、$0.5\leq v<1.0$、$0\leq w\leq 0.2$和$0\leq z\leq 1$,更优选为$0.10\leq s\leq 0.50$、$0.1\leq t\leq 0.5$、$0\leq u\leq 0.1$、$0.6\leq v<1.0$、$0\leq w\leq 0.1$和$0\leq z\leq 0.50$。

[0153] 更具体而言,过锂富锰氧化物可以是下述式6-1表示的化合物:

[0154] [式6-1]

[0155] $X\ Li_2MnO_3\cdot(1-X)Li[Ni_{1-y-z-w}Mn_yCo_zM^1_w]O_2$

[0156] 在上述式6-1中,M^1是选自W、Cu、Fe、V、Cr、Ti、Zr、Zn、Al、In、Ta、Y、La、Sr、Ga、Sc、Gd、Sm、Ca、Ce、Nb、Mg、B和Mo中的一种以上元素。另外,在上述式6-1中,可以为$0.1\leq X\leq 0.5$、$0.5\leq y<1$、$0\leq z\leq 0.3$和$0\leq w\leq 0.2$,优选为$0.2\leq X\leq 0.5$、$0.5\leq y<1$、$0\leq z\leq 0.1$和$0\leq w\leq 0.2$,更优选为$0.3\leq X\leq 0.5$、$0.6\leq y<1$、$0\leq z\leq 0.1$和$0\leq w\leq 0.2$。

[0157] 考虑到表现出正极活性材料的足够容量,正极活性材料可以以80重量%至99重量%、优选92重量%至98.5重量%的量包含在正极活性材料层中。

[0158] 除上述正极活性材料外,正极活性材料层可以进一步包括粘合剂和/或导电材料。

[0159] 粘合剂是用于辅助活性材料和导电材料等的结合以及与集流体的结合的成分。具体而言,粘合剂可以包括选自由聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM)、磺化EPDM、苯乙烯-丁二烯橡胶和氟橡胶组成的组中的至少一种,优选地包括聚偏二氟乙烯。

[0160] 就确保正极活性材料等成分之间的足够的结合力而言,粘合剂可以以1重量%至20重量%、优选1.2重量%至10重量%的量包含在正极活性材料层中。

[0161] 导电材料可用于辅助和改善二次电池中的导电性,并且没有特别限制,只要其具有导电性而不引起化学变化即可。具体而言,正极导电材料可以包括:石墨,例如天然石墨或人造石墨;碳类材料,例如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑和热裂法炭黑;导电纤维,例如碳纤维和金属纤维;导电管,例如碳纳米管;碳氟化合物;金属粉末,例如铝粉和镍粉;导电晶须,例如氧化锌和钛酸钾;导电金属氧化物,例如氧化钛;以及聚亚苯基衍生物,并且就改善导电性而言,可以优选包含炭黑。

[0162] 就确保足够的导电性而言,导电材料可以以1重量%至20重量%、优选1.2重量%至10重量%的量包含在正极活性材料层中。

[0163] 正极活性材料层的厚度可以为30μm至400μm,优选地40μm至110μm。

[0164] 正极可以通过以下过程来制造:用包含正极活性材料和可选的粘合剂、导电材料和正极浆料形成用溶剂的正极浆料涂覆正极集流体,然后将所得物干燥并辊压。

[0165] 正极浆料形成用溶剂可以包括有机溶剂,例如N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。正极浆料的固体含量可以为40重量%至90重量%,具体地50重量%至80重量%。

[0166] (2)负极

[0167] 负极可以与正极相对。

[0168] 负极包含负极活性材料。

[0169] 负极可以包括负极集流体和设置在负极集流体的至少一个表面上的负极活性材料层。此时,负极活性材料可以包含在负极活性材料层中。

[0170] 负极集流体没有特别限制,只要其具有导电性而不引起电池中的化学变化即可。具体而言,作为负极集流体,可以使用铜、不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳,用碳、镍、钛和银等中的一种表面处理过的铜或不锈钢,以及铝-镉合金等。

[0171] 负极集流体的厚度通常可以为3μm至500μm。

[0172] 负极集流体可以在其表面上形成有精细不规则物,以提高负极活性材料的结合力。例如,负极集流体可以以各种形式使用,例如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫和无纺布体。

[0173] 负极活性材料层设置在负极集流体的至少一个表面上。具体而言,负极活性材料层可以设置在负极集流体的一个表面或两个表面上。

[0174] 负极活性材料层可以包含负极活性材料。

[0175] 负极活性材料是能够可逆地嵌入/脱嵌锂离子的材料,可以包括选自由碳类活性材料、(准)金属类活性材料和锂金属组成的组中的至少一种,具体地可以包括选自碳类活

性材料和(准)金属类活性材料中的至少一种。

[0176] 碳类活性材料可以包括选自由人造石墨、天然石墨、硬碳、软碳、炭黑、石墨烯和纤维状碳组成的组中的至少一种,可以优选包括选自由人造石墨和天然石墨组成的组中的至少一种。

[0177] 就确保充电/放电过程中的结构稳定性并减少与电解质溶液的副反应而言,碳类活性材料的平均粒径(D_{50})可以为10μm至30μm,优选地15μm至25μm。

[0178] 具体而言,(准)金属类活性材料可以包括选自由Cu、Ni、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al、V、Ti和Sn组成的组中的至少一种(准)金属;锂与选自由Cu、Ni、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al、V、Ti和Sn组成的组中的至少一种(准)金属的合金;选自由Cu、Ni、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al、V、Ti和Sn组成的组中的至少一种(准)金属的氧化物;锂钛氧化物(LTO);以及锂钒氧化物等。

[0179] 更具体而言,(准)金属类活性材料可以包括硅类活性材料。

[0180] 硅类活性材料可以包括SiO_x($0\leq x<2$)表示的化合物。由于SiO_2不与锂离子反应,从而无法储存锂,因此优选的是x在上述范围内,更优选地,硅类活性材料可以为SiO。

[0181] 就确保充电/放电过程中的结构稳定性并减少与电解质溶液的副反应而言,硅类活性材料的平均粒径(D_{50})可以为1μm至30μm,优选地2μm至15μm。

[0182] 在负极活性材料层中,负极活性材料的含量可以为60重量%至99重量%,优选地75重量%至95重量%。

[0183] 除负极活性材料外,负极活性材料层可以进一步包括粘合剂和/或导电材料。

[0184] 此时,粘合剂用于通过提高负极活性材料层与负极集流体之间的粘附性来提高电池性能,可以包括例如选自由聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HFP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸、乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM)、磺化EPDM、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、氟橡胶以及氢被Li、Na或Ca等取代的材料组成的组中的至少任何一种,并且还可以包括其各种共聚物。

[0185] 在负极活性材料层中,粘合剂的含量可以为0.5重量%至10重量%,优选地1重量%至5重量%。

[0186] 导电材料没有特别限制,只要其具有导电性而不引起电池中的化学变化即可,例如,可以使用:石墨,例如天然石墨或人造石墨;碳类材料,例如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑和热裂法炭黑;导电纤维,例如碳纤维和金属纤维;导电管,例如碳纳米管;碳氟化合物;金属粉末,例如铝粉和镍粉;导电晶须,例如氧化锌和钛酸钾;导电金属氧化物,例如氧化钛;以及聚亚苯基衍生物等导电材料等。

[0187] 在负极活性材料层中,导电材料的含量可以为0.5重量%至10重量%,优选地1重量%至5重量%。

[0188] 负极活性材料层的厚度可以为10μm至100μm,优选地50μm至80μm。

[0189] 负极可以通过以下过程来制造:用包含负极活性材料、粘合剂、导电材料和/或负极浆料形成用溶剂的负极浆料涂覆负极集流体的至少一个表面,然后将所得物干燥并辊压。

[0190] 就促进负极活性材料、粘合剂和/或导电材料的分散而言,负极浆料形成用溶剂可以包括例如选自由蒸馏水、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、乙醇、甲醇和异丙醇组成的组中的至少一种,优选蒸馏水。负极浆料的固体含量可以为30重量%至80重量%,具体地40重量%至70重量%。

[0191] (3)隔膜

[0192] 另外,作为隔膜,可以单独使用通常用作隔膜的常见多孔聚合物膜,例如,由聚烯烃类聚合物(例如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物和乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物)制成的多孔聚合物膜,或者可以使用其层叠体。作为另选,可以使用常见的多孔无纺布,例如,由具有高熔点的玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维制成的无纺布,但本发明不限于此。而且,可以使用包括陶瓷成分或聚合物材料的经涂覆的隔膜来确保耐热性或机械强度,并且可以以单层或多层结构选择性地使用。

[0193] 本发明的锂二次电池的外形没有特别限制,但可以是使用罐的圆柱形、方形、袋形或硬币形等。

[0194] 在下文中,将参考具体实施例更详细地说明本发明。然而,以下实施例仅用于说明目的,以便于理解本发明,并非限制本发明的范围。对于本领域技术人员将显而易见的是,在不脱离本发明的范围和精神的情况下,可以进行各种改变和修改,并且显然这样的改变和修改在所附权利要求的范围内。

[0195] 实施例和比较例

[0196] 实施例1

[0197] (非水电解质的制备)

[0198] 作为有机溶剂,使用碳酸亚乙酯(EC)和碳酸乙甲酯(EMC)以30:70的体积比混合而成的混合物。

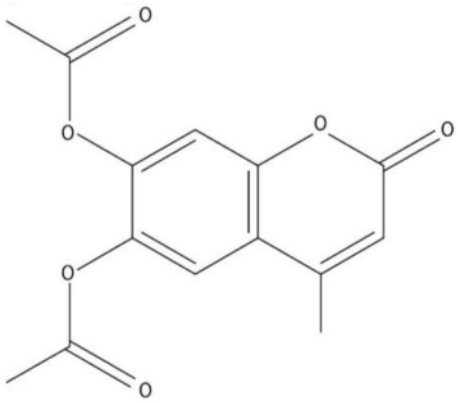
[0199] 向该有机溶剂中添加作为锂盐的$LiPF_6$、下述式1-a-1表示的化合物以及作为附加添加剂的碳酸亚乙烯酯和1,3-丙烷磺内酯,从而制备非水电解质。

[0200] $LiPF_6$以1.0M的浓度包含在非水电解质中。

[0201] 下述式1-a-1表示的化合物以0.5重量%的量包含在非水电解质中。

[0202] 另外,非水电解质包括各自为0.5重量%的碳酸亚乙烯酯和1,3-丙烷磺内酯。

[0203] [式1-a-1]

[0204] 

[0205] (锂二次电池的制造)

[0206] 将正极活性材料($Li_{1.35}[Ni_{0.35}Mn_{0.65}]O_2$,过锂富锰氧化物)、导电材料(炭黑)和粘

合剂(聚偏二氟乙烯)以96.0:1.5:2.5的重量比添加到作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,以制备正极浆料(固体含量为60重量%)。将该正极浆料涂布在厚度为13.5μm的正极集流体(Al薄膜)的一个表面上,然后干燥并辊压以制造正极。

[0207] 将负极活性材料(石墨)、导电材料(炭黑)和粘合剂(苯乙烯-丁二烯橡胶)以97:1:2的重量比添加到作为溶剂的蒸馏水中,以制备负极浆料(固体含量为60重量%)。将该负极浆料涂布在厚度为6μm的负极集流体(Cu薄膜)的一个表面上,然后干燥并辊压以制造负极。

[0208] 在干燥室内,将聚乙烯多孔膜隔膜设置在上述制造的正极和负极之间,然后向其中注入制备的非水电解质,以制造二次电池。

[0209] 实施例2

[0210] 以与实施例1相同的方式制造非水电解质和二次电池,不同之处在于,在实施例1中将0.3重量%的上述式1-a-1表示的化合物添加到非水电解质中。

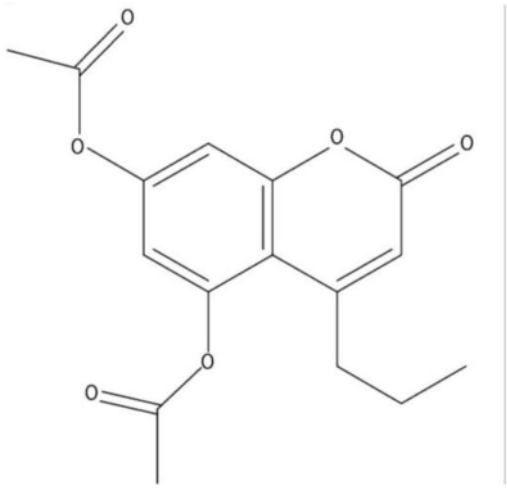
[0211] 实施例3

[0212] 以与实施例1相同的方式制造非水电解质和二次电池,不同之处在于,在实施例1中将1.0重量%的上述式1-a-1表示的化合物添加到非水电解质中。

[0213] 实施例4

[0214] 以与实施例1相同的方式制造非水电解质和二次电池,不同之处在于,向非水电解质中以0.5重量%的量添加下式1-b-3表示的化合物代替上式1-a-1表示的化合物。

[0215] [式1-b-3]

[0216] 

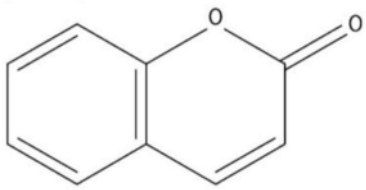
[0217] 比较例1

[0218] 以与实施例1相同的方式制造非水电解质和二次电池,不同之处在于,不添加上述式1-a-1表示的化合物。

[0219] 比较例2

[0220] 以与实施例1相同的方式制造非水电解质和二次电池,不同之处在于,向非水电解质中以0.5重量%的量添加下述式X表示的化合物代替上述式1-a-1表示的化合物。

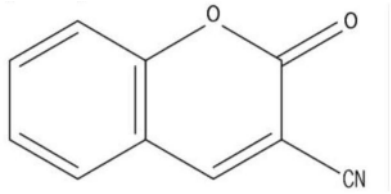
[0221] [式X]

[0222] 

[0223] 比较例3

[0224] 以与实施例1相同的方式制造非水电解质和二次电池,不同之处在于,向非水电解质中以0.5重量%的量添加下述式Y表示的化合物代替上述式1-a-1表示的化合物。

[0225] [式Y]

[0226] 

[0227] 实验例

[0228] 实验例1:循环容量保持率评价

[0229] 使用电化学充电/放电装置将上述制造的实施例1至4和比较例1至3的锂二次电池在45℃下在CC/CV和0.33C的条件下充电至4.35V和1/40C,然后在CC和0.33C的条件下放电至2.0V,将此设为一次循环,进行150次充电/放电循环,以测量容量保持率。

[0230] 通过以下等式计算容量保持率,结果示于下表1中。

[0231] 容量保持率(%)＝{(150次循环后的放电容量/1次循环后的放电容量)}×100

[0232] 实验例2:电阻评价

[0233] 将上述制造的实施例1至4和比较例1至3的锂二次电池在45℃下在CC/CV和0.33C的条件下充电至4.35V和1/40C,然后在CC和0.33C的条件下放电至2.0V,将此设为一次循环,进行150次充电/放电循环。

[0234] 在一次充电/放电循环后,使用电化学充电/放电装置测量一次循环后的放电容量,将SOC调整为SOC 50%,然后施加2.5C的脉冲10秒,通过脉冲施加前的电压与施加后的电压之差计算初始电阻。

[0235] 在150次充电/放电循环后,通过与上述方法相同的方法计算150次循环后的电阻。结果示于下表1中。

[0236] 实验例3:气体产生量的测定

[0237] 将实施例1至4及比较例1至3的二次电池在45℃下在CC/CV和0.33C的条件下充电至4.35V和1/40C,之后在CC和0.33C的条件下放电至2.0V,以进行1次充放电循环,以放电状态结束;而后使用气相色谱质谱法(GC-MS)测定气体产生量。

[0238] [表1]

[0239]

	实验例 1	实验例 2		实验例 3
	容量保持率(%，第 150 次循环)	初始电阻(mΩ)	150 次循环后的电阻(mΩ)	气体产生量(μL)
实施例 1	84.1	0.78	1.94	760
实施例 2	82.9	0.79	2.05	790
实施例 3	83.5	0.82	2.12	720
实施例 4	83.4	0.82	1.95	770
比较例 1	79.0	0.92	2.42	1050
比较例 2	81.0	0.80	1.93	845
比较例 3	82.5	0.80	2.02	844

[0240] 参考表1,可以确认,与比较例1至3的锂二次电池相比,使用包含式1表示的化合物的非水电解质的实施例1至4的锂二次电池同时改善了循环寿命性能和电阻性能,并且显著减少了气体产生量。

[0241] 实验例4:金属溶出量评价

[0242] 将实施例1和比较例1至3的二次电池在45℃下在CC/CV和0.33C的条件下充电至4.35V和1/40C、然后在CC和0.33C的条件下放电至2.0V,将此设为一次循环,进行150次充电/放电循环。

[0243] 之后,使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测量电解质溶液中的所有溶出金属的浓度。使用ICP分析测得的金属的量示于下表2中。

[0244] [表2]

[0245]

	实验例 4
	金属溶出量(mg/kg，第 150 次循环)
实施例 1	315
实施例 4	440
比较例 1	540
比较例 2	525
比较例 3	505

[0246] 参照表2,可以确认,与比较例1至3的二次电池相比,使用实施例1和实施例4的非水电解质溶液的二次电池在循环充放电时显著减少了金属溶出量。