(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111033867 B
(45)授权公告日 2023.11.28

(21)申请号 201880054702.4

(22)申请日 2018.07.31

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111033867 A

(43)申请公布日 2020.04.17

(30)优先权数据
10-2017-0106261 2017.08.22 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.02.21

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2018/008729 2018.07.31

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/039763 KO 2019.02.28

(73)专利权人 REP有限公司
地址 韩国忠清南道
专利权人 忠南大学校产学协力团

(72)发明人 金熙哲 权宁吉 黄义亨 张智熙 李相昊 宋丞婉 范广孝

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务所(普通合伙) 11413
专利代理师 谢攀 刘继富

(51)Int.Cl.
H01M 10/0569(2006.01)
H01M 10/0567(2006.01)
H01M 10/0568(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)
H01M 4/525(2006.01)
H01M 4/505(2006.01)

(56)对比文件
CN 101978548 A,2011.02.16
CN 105009346 A,2015.10.28
JP H08298134 A,1996.11.12
US 2010003597 A1,2010.01.07
Hieu Quang Pham 等.Performance Enhancement of 4.8 V Li1.2Mn0.525Ni0.175Co0.102Battery Cathode Using Fluorinated Linear Carbonate as a High-Voltage Additive.Journal of The Electrochemical Society.2014,161(14),A2002- A2011.

审查员 曹鹏

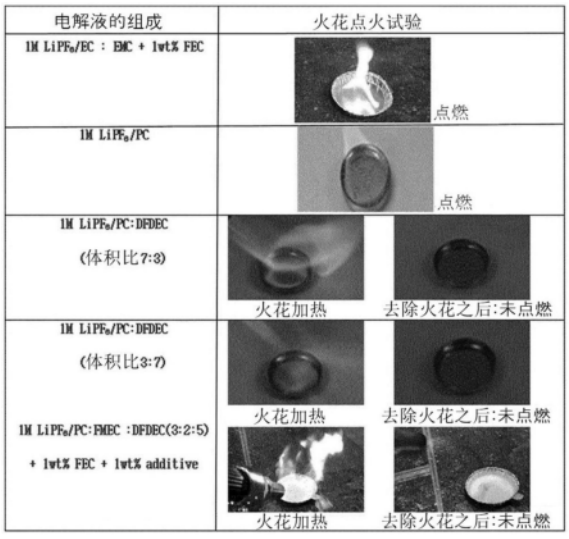
权利要求书3页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

锂二次电池用电解液及包含其的锂二次电池

(57)摘要

本发明涉及锂二次电池用电解液及包含其的锂二次电池,更详细地,涉及即使在高电压状态下也具有优秀的安全性的阻燃性或不燃性锂二次电池用电解液及包含其的锂二次电池。



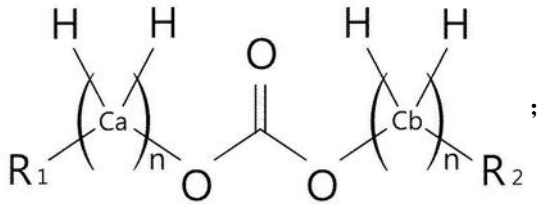
CN 111033867 B

1.一种阻燃性锂二次电池用电解液，其特征在于，

包含由下述化学式1表示的氟碳酸盐化合物或由下述化学式2表示的氟酯化合物中的至少一种化合物，

还包含由下述化学式3表示的环状碳酸酯化合物，及选自由$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAlO_4$、$LiAlCl_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiN(C_2F_5SO_3)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$、LiCl、LiI、LiSCN、$LiB(C_2O_4)_2$、$LiF_2BC_2O_4$、$LiPF_4(C_2O_4)$、$LiPF_2(C_2O_4)_2$及$LiP(C_2O_4)_3$组成的组中的一种或两种以上的混合物组成的锂盐，其中x、y为0或自然数；

化学式1：



；

在上述化学式1中，

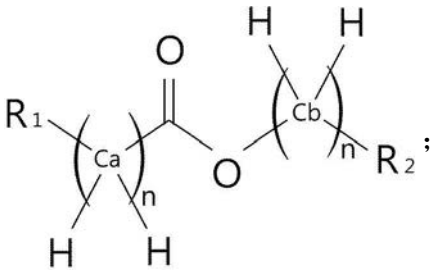
R_1及R_2各自独立地为氢、氟或$CH_xF_{(3-x)}$，其中，x为0、1、2或3，

与上述碳Ca及碳Cb相连接的氢能够各自独立地被氟、C1-C3烷基或C1-C3氟烷基取代，

n为1、2或3，

包含一个以上的氟，

化学式2：



；

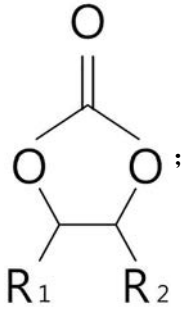
在上述化学式2中，

R_1为氢，R_2为氢、氟或$CH_xF_{(3-x)}$其中，x为0、1、2或3，

与上述碳Ca相连接的氢能够各自独立地被C1-C3烷基或C1-C3氟烷基取代，n为1、2或3，与上述碳Cb相连接的氢能够各自独立地被氟、C1-C3烷基或C1-C3氟烷基取代，n为1、2或3，

包含一个以上的氟，

化学式3：



；

在上述化学式3中，

R_1及R_2各自独立地为氢或C1-C4烷基；

在上述阻燃性锂二次电池用电解液包含由上述化学式1表示的氟碳酸盐化合物及由上述化学式3表示的环状碳酸酯化合物的情况下，由上述化学式1表示的氟碳酸盐化合物和由上述化学式3表示的环状碳酸酯化合物按0.5:9.5至9.5:0.5的体积比混合，

在上述阻燃性锂二次电池用电解液包含由上述化学式2表示的氟酯化合物及由上述化学式3表示的环状碳酸酯化合物的情况下，由上述化学式2表示的氟酯化合物和由上述化学式3表示的环状碳酸酯化合物按0.5:9.5至9.5:0.5的体积比混合，

在包含由上述化学式1表示的氟碳酸盐化合物、由上述化学式2表示的氟酯化合物及由上述化学式3表示的环状碳酸酯化合物的情况下，由上述化学式1表示的氟碳酸盐化合物及由上述化学式2表示的氟酯化合物的混合物和由上述化学式3表示的环状碳酸酯化合物按0.5:9.5至9.5:0.5的体积比混合。

2.根据权利要求1所述的阻燃性锂二次电池用电解液，其特征在于，由上述化学式1表示的氟碳酸盐化合物为二-2,2,2-三氟乙基碳酸盐。

3.根据权利要求1所述的阻燃性锂二次电池用电解液，其特征在于，在4.3V以上的充电截止电压下经过100次充放电循环后的放电容量为170mAhg^{-1}以上。

4.根据权利要求1所述的阻燃性锂二次电池用电解液，其特征在于，上述锂盐的浓度为0.1M至6.0M。

5.根据权利要求1所述的阻燃性锂二次电池用电解液，其特征在于，相对于100体积比的由上述化学式2表示的氟酯化合物，按20体积比至80体积比混合上述锂盐。

6.根据权利要求1所述的阻燃性锂二次电池用电解液，其特征在于，相对于100体积比的由上述化学式3表示的环状碳酸酯化合物，按20体积比至80体积比混合上述锂盐。

7.根据权利要求1所述的阻燃性锂二次电池用电解液，其特征在于，自熄时间为20sg^{-1}以下，上述自熄时间意味着利用工具来在上述阻燃性锂二次电池用电解液点火之后，从去除工具后到熄灭为止的每重量电解液的以秒为单位的时间。

8.根据权利要求1所述的阻燃性锂二次电池用电解液，其特征在于，自熄时间小于6sg^{-1}，上述自熄时间意味着利用工具来在上述阻燃性锂二次电池用电解液点火之后，从去除工具后到熄灭为止的每重量电解液的以秒为单位的时间。

9.根据权利要求1所述的阻燃性锂二次电池用电解液，其特征在于，闪点为150℃以上。

10.一种锂二次电池，其特征在于，包含根据权利要求1所述的阻燃性锂二次电池用电解液。

11.根据权利要求10所述的锂二次电池，其特征在于，充电截止电压为4.0V以上且6.0V以下。

12.根据权利要求10所述的锂二次电池，其特征在于，还包含$LiCoO_2$；$LiNi_xCo_yMn_zL_{(1-x-y-z)}O_2$，L为Al、Sr、Mg、Ti、Nb、V、Ca、Zr、Zn、Sn、Si或Fe中的一种，0≤x≤1、0≤y≤1、0≤z≤1及x+y+z≤1；$LiNi_xCo_yAl_zL_{(1-x-y-z)}O_2$，L为Al、Sr、Mg、Ti、Nb、Ca、Zr、Zn、Sn、Si或Fe中的一种，0≤x≤1、0≤y≤1、0≤z≤1及x+y+z≤1；$wLi_2MnO_3\cdot(1-w)LiMn_aNi_bCo_cL_{(1-a-b-c)}O_2$，L为Al、Sr、Mg、Ti、Nb、V、Ca、Zr、Zn、Sn、Si、Sb或Fe中的一种，0＜w＜1、0≤a≤1、0≤b≤1、0≤c≤1及a+b+c≤1；$Li_{1.2}Mn_{(0.8-a)}L_aO_2$，L为Al、Sr、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Ni、Co、Fe、Cu、Nb、W、Zr、

Zn、Sn、Sb或Si中的一种，0≤a≤0.8；$LiMPO_4$，M为Fe、Co、Ni、Mn或它们的组合；$LiMn_{(2-x)}M_xO_4$，M为Ni、Co、Fe、Cr、V、Ti、Nb、Cu、Sn、Sb或Si中的一种，0≤x＜2；$Li_2N_{(1-x)}M_xO_3$，N为Mn、Ni、Sn、Fe、Ru或Ir中的一种，M为Ti、Mn、Sn、Sb、Ru或Te中的一种，0≤x＜1；$Li_{(1+x)}N_{(y-z)}M_zO_2$，N为Ti或Nb中的一种，M为V、Ti、Mo或W中的一种，0≤x≤1、0≤y≤1、0≤z≤1及y-z＞0；$Li_4Mn_{(2-x)}A_xO_5$，A为Bi、Cr、Ir、Mo、Nb、Os、Pd、Pr、Pt、Re、Rh、Ru、Sb、Ta、V或W中的一种，范围为0≤x＜2中的一种以上的阳极活性物质。

锂二次电池用电解液及包含其的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂二次电池用电解液及包含其的锂二次电池，更详细地，涉及即使在高电压状态下也具有优秀的安全性的阻燃性或不燃性锂二次电池用电解液及包含其的锂二次电池。

背景技术

[0002] 近来，随着个人电脑(PC)、摄像机摄像头及手机等的信息相关设备的快速普及，对用作电源的电池的开发越发活跃。或者，在汽车工业领域，电动汽车用或混合动力汽车用的高输出或高容量电池也得到开发。在多种电池中，锂电池具有能量密度高的优点。

[0003] 与其他电池相比，锂离子电池具有重量轻、体积小、工作电压高、能量密度高、输出电力大、充电效率高、无记忆效果、寿命长等的优点。因此，广泛应用于手机、笔记本电脑等数码产品领域，还被视为电动汽车、大型能量储存装置的最佳选择之一。

[0004] 但是，由于智能手机、平板电脑等数码产品当前对电池能量密度的要求越来越高，因此常用锂离子电池无法满足这种要求。

[0005] 能够提高锂离子电池能量密度的最有效方法为使用高容量阳极物质或高电压阳极物质。但是，随着在高电压电池中在阳极物质充电电压被提高的同时还导致电解液的氧化分解现象变严重，电池的性能会变差。除此之外，高电压电池通常存在使用过程中释放阳极金属离子的现象，尤其，若长时间高温储存电池，则阳极金属离子的释放将变得更严重，电池的容量维持率也会下降。

[0006] 当前常用的4.3V以上的锂钴氧化物高电压电池通常存在的高温循环和高温储存性能不良的问题主要存在高温循环后厚度膨胀、内部电阻增加较大、在长时间高温储存的情况下导致容量维持率低的问题。

[0007] 引起这种问题的主要原因如下。(1)在电解液的氧化分解高电压状态下，阳极活性物质的氧化活性比较高，使得电解液之间的反应性增加，若还施加高温，则高电压阳极和电解液之间的反应将变得更严重，电解液的氧化分解产物将不断堆积在阳极表面且阳极的表面特性变差，从而将持续增加电池的内部电阻和厚度。(2)由于阳极活性物质的金属离子释放和还原、电解液中的$LiPF_6$在高温下非常容易进行分解，因而将产生HF和PF_5。其中，随着HF腐蚀阳极来释放金属离子，阳极物质结构遭到破坏，从而造成容量流失。另一方面，在高电压状态下，随着电解液在阳极轻易被氧化且阳性活性物质的金属离子轻易被还原来释放到电解液中，从而破坏阳极物质的结构来导致容量流失。同时，向电解液释放的金属离子轻松通过SEI来在阴极得到电子并还原为金属单元素物质，随之使SEI结构遭到破坏来使得阴极电阻继续增大，电池自身的放电变差，不可逆容量增加、性能变差。

[0008] 在锂二次电池方面，例如在锂离子电池中，有机碳酸盐、醋酸盐及离子性液体将被用作极性的溶剂。近来，锂离子电池包含不同的有机非阳性磁性溶剂的混合物，而不是单一溶剂。这些有机溶剂具有可燃性倾向，因而在锂离子电池的使用上，安全性问题非常严重。

[0009] 可减少由有机非阳性磁性溶剂组成的电解质组成物的可燃性的方法为添加阻燃

剂添加剂，例如，氟化的烷基磷酸盐(文献[K.Xu,S.S.Zhang,J.L.Allen,T.R.Jow,Journal of the Electrochemical Society 2002,149A1079-A1082])、三烷基膦酸盐(文献[S.Dalavi,M.Q.Xu,B.Ravdel,L.Zhou,B.L.Lucht,Journal of the Electrochemical Society 2010,157A1113-A1120])或烷基磷酸盐及磷酸肌酸(文献[K.Xu,M.S.Ding,S.S.Zhang,J.L.Allen,T.R.Jow,Journal of the Electrochemical Society 2002,149A622-A626])。

发明内容

[0010] 技术问题

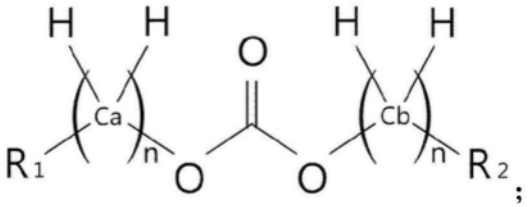
[0011] 本发明用于解决如上所述的现有技术的问题，本发明的目的在于，通过向有机溶剂赋予不燃性来在高电压状态下具有优秀的稳定性、高温性能且提高综合性能的高电压锂离子电池电解液。

[0012] 而且，本发明的目的在于，提供包含本发明的高电压锂离子电池的电解液的高电压锂离子电池。

[0013] 技术方案

[0014] 根据本发明实施例的阻燃性或不燃性锂二次电池用电解液，包含由下述化学式1表示的氟碳酸盐化合物或由下述化学式2表示的氟酯化合物中的至少一种化合物，还包含由下述化学式3表示的环状碳酸酯化合物，

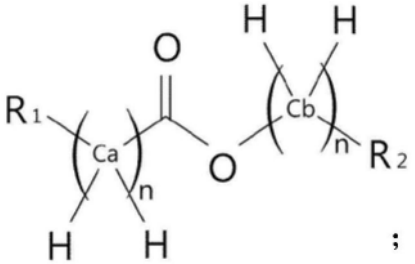
[0015] 化学式1：

[0016] 

;

[0017] 在上述化学式1中，R_1及R_2各自独立地为氢、氟或$CH_xF_{(3-x)}$，其中，x为0、1、2或3，与上述碳Ca及碳Cb相连接的氢能够各自独立地被氟、C1-C3烷基或C1-C3氟烷基取代，n为1、2或3，包含一个以上的氟，

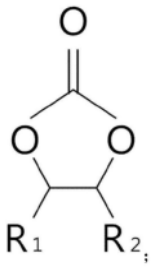
[0018] 化学式2：

[0019] 

;

[0020] 在上述化学式2中，R_1及R_2各自独立地为氢、氟或$CH_xF_{(3-x)}$，其中，x为0、1、2或3，与上述碳Ca及碳Cb相连接的氢能够各自独立地被氟、C1-C3烷基或C1-C3氟烷基取代，n为1、2或3，包含一个以上的氟，

[0021] 化学式3：

[0022] 

[0023] 在上述化学式3中，R_1及R_2各自独立地为氢或C1-C4烷基。

[0024] 在本发明实施例的阻燃性或不燃性锂二次电池用电解液中，在上述阻燃性锂二次电池用电解液包含由上述化学式1表示的氟碳酸盐化合物及由上述化学式3表示的环状碳酸酯化合物的情况下，由上述化学式1表示的氟碳酸盐化合物和由上述化学式3表示的环状碳酸酯化合物可按0.5:9.5至9.5:0.5的体积比混合。并且，更优选地，可按1:9至9:1的体积比混合，更优选地，可按3:7至7:3的体积比混合，更优选地，可按5:5的体积比混合。

[0025] 并且，在包含由上述化学式2表示的氟酯化合物及由上述化学式3表示的环状碳酸酯化合物的情况下，由上述化学式2表示的氟酯化合物和由上述化学式3表示的环状碳酸酯化合物可按0.5:9.5至9.5:0.5的体积比混合。并且，更优选地，可按1:9至9:1的体积比混合，更优选地，可按3:7至7:3的体积比混合，更优选地，可按5:5的体积比混合。

[0026] 并且，在包含由上述化学式1表示的氟碳酸盐化合物、由上述化学式2表示的氟酯化合物及由上述化学式3表示的环状碳酸酯化合物的情况下，由上述化学式1表示的氟碳酸盐化合物及由上述化学式2表示的氟酯化合物的混合物和由上述化学式3表示的环状碳酸酯化合物可按0.5:9.5至9.5:0.5的体积比混合。并且，更优选地，可按1:9至9:1的体积比混合，更优选地，可按3:7至7:3的体积比混合，更优选地，可按5:5的体积比混合。

[0027] 在本发明实施例的阻燃性或不燃性锂二次电池用电解液中，由上述化学式1表示的氟碳酸盐化合物可以为二-2,2,2-三氟乙基碳酸盐(Di-2,2,2-trifluoroethyl carbonate)。

[0028] 在本发明实施例的阻燃性或不燃性锂二次电池用电解液中，在4.3V以上的充电截止电压下经过100次充放电循环后的放电容量可以为170mAhg^{-1}以上。并且，更优选地，可在4.5V以上达到170mAhg^{-1}以上，更优选地，可在4.7V以上达到170mAhg^{-1}以上，更优选地，可在4.9V以上达到170mAhg^{-1}以上。

[0029] 在本发明实施例的阻燃性或不燃性锂二次电池用电解液中，还可包含由选自由$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAlO_4$、$LiAlCl_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiN(C_2F_5SO_3)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$.$LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(其中，x、y为0或自然数)、LiCl、LiI、LiSCN、$LiB(C_2O_4)_2$、$LiF_2BC_2O_4$、$LiPF_4(C_2O_4)$、$LiPF_2(C_2O_4)_2$及$LiP(C_2O_4)_3$组成的组中的一种或两种以上的混合物组成的锂盐。

[0030] 在本发明实施例的阻燃性或不燃性锂二次电池用电解液中，上述锂盐的浓度可以为0.1M至6.0M。

[0031] 在本发明实施例的阻燃性或不燃性锂二次电池用电解液中，相对于100体积比的由上述化学式2表示的氟酯化合物，可按20体积比至80体积比混合上述锂盐。并且，更优选地，相对于100体积比的由上述化学式2表示的氟酯化合物，可按40体积比混合上述锂盐，更优选地，相对于100体积比的由上述化学式2表示的氟酯化合物，可按60体积比混合上述锂

盐。

[0032] 在本发明实施例的阻燃性或不燃性锂二次电池用电解液中，相对于100体积比的由上述化学式3表示的环状碳酸酯化合物，可按20体积比至80体积比混合上述锂盐。更优选地，相对于100体积比的由上述化学式3表示的环状碳酸酯化合物，可按40体积比混合上述锂盐，更优选地，相对于100体积比的由上述化学式3表示的环状碳酸酯化合物，可按60体积比混合上述锂盐。

[0033] 在本发明实施例的阻燃性或不燃性锂二次电池用电解液中，自熄时间(Self-extinguishing time，SET)可以为$20sg^{-1}$以下，上述自熄时间意味着利用工具来在上述阻燃性锂二次电池用电解液点火之后，从去除工具后到熄灭为止的每重量电解液的以秒为单位的时间。

[0034] 在本发明实施例的阻燃性或不燃性锂二次电池用电解液中，自熄时间可以小于$6sg^{-1}$，上述自熄时间意味着利用工具来在上述阻燃性锂二次电池用电解液点火之后，从去除工具后到熄灭为止的每重量电解液的以秒为单位的时间。

[0035] 在本发明实施例的阻燃性或不燃性锂二次电池用电解液中，闪点(Flash point)可以为150℃以上。并且，更优选地，闪点可以为180℃以上，更优选地，闪点可以为200℃以上。

[0036] 在本发明实施例的阻燃性或不燃性锂二次电池中，可包含根据发明要求保护范围中的权利要求1所述的阻燃性或不燃性锂二次电池用电解液。

[0037] 在本发明实施例的阻燃性或不燃性锂二次电池中，充电截止电压可以为4.0V以上且6.0V以下。

[0038] 采用本发明实施例的阻燃性或不燃性锂二次电池用电解液的锂二次电池还可包含$LiCoO_2$、$LiNi_xCo_yMn_zL_{(1-x-y-z)}O_2$(L为Al、Sr、Mg、Ti、Nb、V、Ca、Zr、Zn、Sn、Si或Fe中的一种，$0\leq x\leq 1$、$0\leq y\leq 1$、$0\leq z\leq 1$及$x+y+z\leq 1$)、$LiNi_xCo_yAl_zL_{(1-x-y-z)}O_2$(L为Al、Sr、Mg、Ti、Nb、Ca、Zr、Zn、Sn、Si或Fe中的一种，$0\leq x\leq 1$、$0\leq y\leq 1$、$0\leq z\leq 1$及$x+y+z\leq 1$)、$wLi_2MnO_3\cdot(1-w)LiMn_aNi_bCo_cL_{(1-a-b-c)}O_2$(L为Al、Sr、Mg、Ti、Nb、V、Ca、Zr、Zn、Sn、Si、Sb或Fe中的一种，$0<w<1$、$0\leq a\leq 1$、$0\leq b\leq 1$、$0\leq c\leq 1$及$a+b+c\leq 1$)、$Li_{1.2}Mn_{(0.8-a)}LaO_2$(L为Al、Sr、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Ni、Co、Fe、Cu、Nb、W、Zr、Zn、Sn、Sb或Si中的一种，$0\leq a\leq 0.8$)、$LiMPO_4$(M为Fe、Co、Ni、Mn或它们的组合)、$LiMn_{(2-x)}M_xO_4$(M为Ni、Co、Fe、Cr、V、Ti、Nb、Cu、Sn、Sb或Si中的一种，$0\leq x<2$)、$Li_2N_{(1-x)}M_xO_3$(N为Mn、Ni、Sn、Fe、Ru或Ir中的一种，M为Ti、Mn、Sn、Sb、Ru或Te中的一种，$0\leq x<1$)、$Li_{(1+x)}N_{(y-z)}M_zO_2$(N为Ti或Nb中的一种，M为V、Ti、Mo或W中的一种，$0\leq x\leq 1$、$0\leq y\leq 1$、$0\leq z\leq 1$及$y-z>0$)、$Li_4Mn_{(2-x)}A_xO_5$(A为Bi、Cr、Ir、Mo、Nb、Os、Pd、Pr、Pt、Re、Rh、Ru、Sb、Ta、V或W中的一种，范围为$0\leq x<2$)中的一种以上的阳极活性物质。

[0039] 发明的效果

[0040] 本发明的锂二次电池用电解液具有出色的阻燃性或不燃性，包含这种锂二次电池用电解液的高电压电池具有如下的效果，即，提高稳定性并可维持优秀的充放电特性。

附图说明

[0041] 图1示出对本发明的一实施例及比较例中的电解液的不燃性进行测定的结果。

[0042] 图2示出对包含本发明的一实施例及比较例中的电解液的电池(纽扣电池)的电化

学特性进行测定的结果。

[0043] 图3示出对包含本发明的一实施例及比较例中的电解液的电池(软包电池)的电化学特性进行测定的结果。

具体实施方式

[0044] 以下,通过实施例来对本发明进行更详细的说明。但是,本发明并不限定于以下的实施例。

[0045] 本发明实施例的二次电池包括:阳极,包含上述阳极活性物质;阴极,包含阴极活性物质;分离膜,设置于上述阳极与阴极之间;以及电解质,装载于阳极与阴极之间。

[0046] 上述阳极可通过在铝集电体上直接进行涂敷及干燥来制备。或者,在单独的支撑体上浇注上述阳极活性物质组成物之后,在铝集电体上层压从上述支撑体剥离而得的膜,从而制备上述阳极。

[0047] 上述阳极活性物质可使用$LiCoO_2$、$LiMnO_2$、$LiNiO_2$、$LiNi_{1-x}Co_xO_2$、$LiNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2$(M为3价金属或过渡金属)、$wLi_2MnO_3 \cdot (1-w)LiNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2$、$LiMn_{(2-x)}M_xO_4$(M为过渡金属)、$LiFePO_4$等,除此之外,可使用能够用在锂二次电池的所有阳极活性物质。

[0048] 上述阳极还可包含导电材料及粘合剂。

[0049] 上述导电材料用于向电极赋予导电性,只要是不引起化学变化并具有电子传导性,则使用上不受特殊限制。具体例有:石墨;炭黑、乙炔炭黑、超导电炭黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑、夏黑、碳纤维等的碳类物质;铜、镍、铝、银等金属粉末或金属纤维;氧化锌、钛酸钾等的导电性威士忌;氧化钛等的导电性金属氧化物;或聚苯衍生物等的传导性高分子等,这可单独使用1种或使用包含2种以上的混合物。

[0050] 上述粘合剂起到提高阳极活性物质粒子之间的粘结力或阳极活性物质与集电体之间的粘结力的作用。具体例有聚氟乙烯(PVDF)、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、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、三元乙丙橡胶(EPDM)、磺化-EPDM、苯乙烯丁二烯橡胶、氟橡胶或它们的多种共聚物等,这可单独使用1种或使用包含2种以上的混合物。

[0051] 与阳极相同,上述阴极可通过如下的方式来制备,即,在铜集电体直接涂敷阴极活性物质,或在单独的支撑体上浇注上述阴极活性物质,之后在铜集电体层压从上述支撑体剥离而得的阴极活性物质膜,从而可制备上述阴极。

[0052] 上述阴极活性物质可使用可对锂进行插入/脱插的材料,例如,使用锂金属或锂合金、焦炭、人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、有机高分子化合物燃烧体、碳纤维、硅、锡、或包含硅、锡或锗的石墨、$Li_4Ti_5O_{12}$、TiO_2等,除此之外,可使用能够用在锂二次电池的所有阴极活性物质。

[0053] 只要是在锂二次电池中通常使用的分离膜,则上述分离膜在使用方面不受任何限制,作为一例,可使用聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯或它们的2层以上的多层膜,可使用聚乙烯/聚丙烯结构的2层分离器、聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯结构的3层分离器、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯结构的3层分离器等的混合多层膜,除此之外,可使用能够用在锂二次电池的所有分离膜物质。

[0054] <比较例>制备比较电解液

[0055] 按3:7的体积比混合了碳酸乙烯酯(EC)和碳酸乙基甲酯(EMC)。混合之后,混合了作为锂盐的浓度在1.0mol/L的$LiPF_6$,来制备了包含1M的$LiPF_6$/EC:EMC+1重量百分比的FEC的电解液。

[0056] <实施例>制备电解液1

[0057] 按3:7的体积比混合了碳酸丙烯盐(PC)和二-2,2,2-三氟乙基碳酸盐(Di-2,2,2-trifluoroethyl carbonate)。混合之后,混合了作为锂盐的浓度在1.0mol/L的$LiPF_6$来制备了1M的$LiPF_6$/PC:Di-2,2,2-trifluoroethyl carbonate电解液。通过向1M的$LiPF_6$/PC:Di-2,2,2-trifluoroethyl carbonate(体积比为3:7)追加添加1重量百分比的FEC,来制备了包含1M的$LiPF_6$/PC:Di-2,2,2-trifluoroethyl carbonate+1重量百分比的FEC的电解液。

[0058] <实施例>制备电解液2

[0059] 按7:3的体积比混合了碳酸丙烯盐(PC)和二-2,2,2-三氟乙基碳酸盐(Di-2,2,2,-trifluoroethyl carbonate)。混合之后,混合了作为锂盐的浓度在1.0mol/L的$LiPF_6$来制备了1M的$LiPF_6$/PC:Di-2,2,2-trifluoroethyl carbonate电解液。通过向1M的$LiPF_6$/PC:Di-2,2,2-trifluoroethyl carbonate(体积比为7:3)追加添加1重量百分比的FEC,来制备了包含1M的$LiPF_6$/PC:Di-2,2,2-trifluoroethyl carbonate+1重量百分比的FEC的电解液。

[0060] <实施例>制备电解液3

[0061] 按3:2:5的体积比混合了碳酸丙烯盐(PC)、甲基(2,2,2-三氟乙基)碳酸盐(methyl(2,2,2-trifluoroethyl)carbonate/FEMC)以及二-2,2,2-三氟乙基碳酸盐(Di-2,2,2,-trifluoroethyl carbonate)。混合之后,混合了作为锂盐的浓度在1.0mol/L的$LiPF_6$并追加添加1重量百分比的FEC和1重量百分比的添加剂(additive),从而制备了包含1M的$LiPF_6$/PC:FMEC:Di-2,2,2-trifluoroethyl carbonate(体积比为3:2:5)+1重量百分比的FEC+1重量百分比的添加剂的电解液。

[0062] <实验例>测定起火特性

[0063] 在利用火炬来对在上述实施例中制备的电解液1和电解液2点火之后,测定了从去除火炬之后到灭火为止的时间,以此测定了每重量电解液的以秒为单位的自熄时间(self-extinguishing time(SET),sg^{-1}),通过反复进行4次以上的相同的测试,从而得到了平均SET值。在实施例中制备的两个电解液均在SET方面测定到$0sg^{-1}$。

[0064] 若SET值小于$6sg^{-1}$,则具有不燃性,若SET值在$6sg^{-1}$至$20sg^{-1}$,则具有阻燃性,若SET值大于$20sg^{-1}$,则具有可燃性,根据这种基准,本发明电解液的SET值为0,因此确认到了本发明的电解液具有不燃性。这与因上述比较例中的SET值达到$60sg^{-1}$而具有可燃性性质的情况形成对比。

[0065] 如图1所示,在作为由比较例中的液体电解质和PC溶剂组成的液体电解质的1M的$LiPF_6$/PC中产生起火,相反,即使在本发明的电解液1、电解液2及电解液3中包含有机溶剂PC,也确认到未起火。因此,本发明实施例的液体电解质具有不起火(不燃)的特性。

[0066] <实施例>制备电池(纽扣电池)

[0067] 为了制备阳极,按96.8:2.0:1.2的质量比,混合高电压高容量阳极活性物质$Li_{1.13}Mn_{0.463}Ni_{0.203}Co_{0.203}O_2$($0.3Li_2MnO_3 \cdot 0.7LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$)、导电性炭黑以及作为粘结

剂的聚二氟乙烯，来在N-甲基-2-吡咯烷酮中分散，由此得到阳极浆料，在向铝箔的两面均匀地涂敷阳极浆料之后进行干燥、压延及真空干燥，通过超声波焊接器焊接铝引线，来得到阳极板，极板的厚度在120～150μm的范围。

[0068] 阴极使用了石墨(graphite)。为了制备阴极，按96:1:1.2:1.8的质量比混合了石墨、导电性炭黑、作为粘结剂的苯乙烯-丁二烯橡胶及羰基甲基纤维素，并在脱离子水中进行分散来得到了阴极浆料，在向铝箔的两面涂敷阴极浆料之后进行干燥、压延及真空干燥，通过超声波焊接器焊接镍引线，来得到阴极板，极板的厚度在120～150μm的范围。

[0069] 在阳极板与阴极板之间设置厚度在20μm的三层分离膜之后，对由阳极板、阴极板、隔膜组成的夹层结构进行卷线，在重新对卷线体进行压缩之后，放到四边形的铝金属外壳，之后将阳极和阴极的引线分别焊接在罩的相应位置，通过激光焊接器来将罩和金属外壳焊接成一个，之后注入电解液来制备了电池。分离器使用了厚度在20μm的聚丙烯、聚乙烯及聚丙烯的三层结构。

[0070] 除此之外，将作为现有常用的比较例的液体电解质的1M的$LiPF_6$/EC:EMC(体积比3:7)以及作为本发明实施例的电解液1的1M的$LiPF_6$/PC:Di-2,2,2-trifluoroethyl carbonate(体积比3:7)+1重量百分比的FEC用作液体电解质，从而制备了2032纽扣锂电池，并实施了充放电性能比较。

[0071] ＜实施例＞制备电池(软包电池)

[0072] 在软包电池的制备方面，阳极使用了常用的NCA/LCO混合物质，阴极使用了石墨。在上述阳极与阴极之间设置分离膜并分别层叠，从而制备了容量为850mAh的软包电池。

[0073] 除此之外，将作为现有常用的比较例的液体电解质的1M的$LiPF_6$/EC:EMC(体积比为3:7)以及作为本发明实施例的电解液3的1M的$LiPF_6$/PC:FMEC:Di-2,2,2-trifluoroethyl carbonate+1重量百分比的FEC+1重量百分比的添加剂(体积比为3:2:5)用作液体电解质，从而制备了软包电池，并实施了充放电性能比较。

[0074] ＜实验例＞测定电池特性－测定充放电特性(纽扣电池)

[0075] 按0.2C及将充电电压的高电压设为4.9V的2.0～4.9V的电压区间对包含阳极活性物质$Li_{1.13}Mn_{0.463}Ni_{0.203}Co_{0.203}O_2$($0.3Li_2MnO_3 \cdot 0.7LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$)、阴极石墨及上述液体电解质的锂电池(纽扣电池)进行了上述充电和放电。

[0076] 图2中示出了在使用本发明实施例的电解液1的电池和作为比较例的使用现有常用液体电解质的电池中比较每重量放电容量(specific gravimetric capacity)进行比较的结果。

[0077] 如图2所示，当使用电解液1时，即使在4.9V的高电压充电条件下，如图1所示的结果，不仅具有不起火(不燃)的特性，还使得容量增加，充放电性能得到了提高。

[0078] ＜实验例＞测定电池特性－测定充放电特性(软包电池)

[0079] 以1C的充电速度、2C的放电速度，在3.0～4.2V的电压区间对包含阳极活性物质NCA/LCO、阴极物质石墨以及上述液体电解质的锂电池(软包电池)实施上述充电和放电。

[0080] 在图3中示出了使用本发明实施例的电解液3的电池和作为比较例的使用现有常用液体电解质的电池中的放电容量(mAh)。

[0081] 如图3所示，当使用电解液3时，即使采用快速放电速度2C-rate以及使用常用阳极物质及阴极物质，如图1所示的结果，不仅具有不起火(不燃)的特性，电池寿命特性还比现

有电解液更加提高。

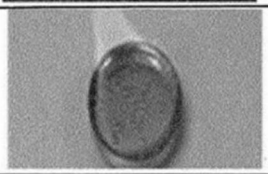
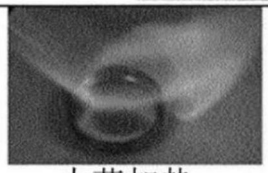
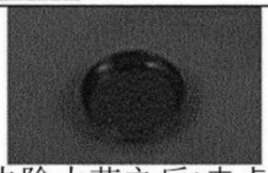
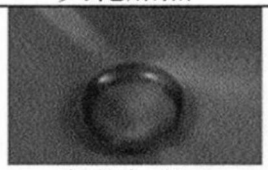
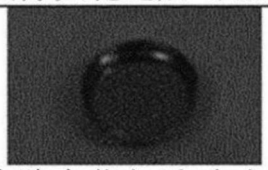
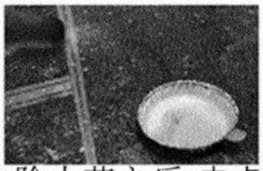
电解液的组成	火花点火试验
1M $LiPF_6$/EC : EMC + 1wt% FEC	 点燃
1M $LiPF_6$/PC	 点燃
1M $LiPF_6$/PC:DFDEC (体积比7:3)	 火花加热  去除火花之后:未点燃
1M $LiPF_6$/PC:DFDEC (体积比3:7)	 火花加热  去除火花之后:未点燃
1M $LiPF_6$/PC:FMEC :DFDEC(3:2:5) + 1wt% FEC + 1wt% additive	 火花加热  去除火花之后:未点燃

图1

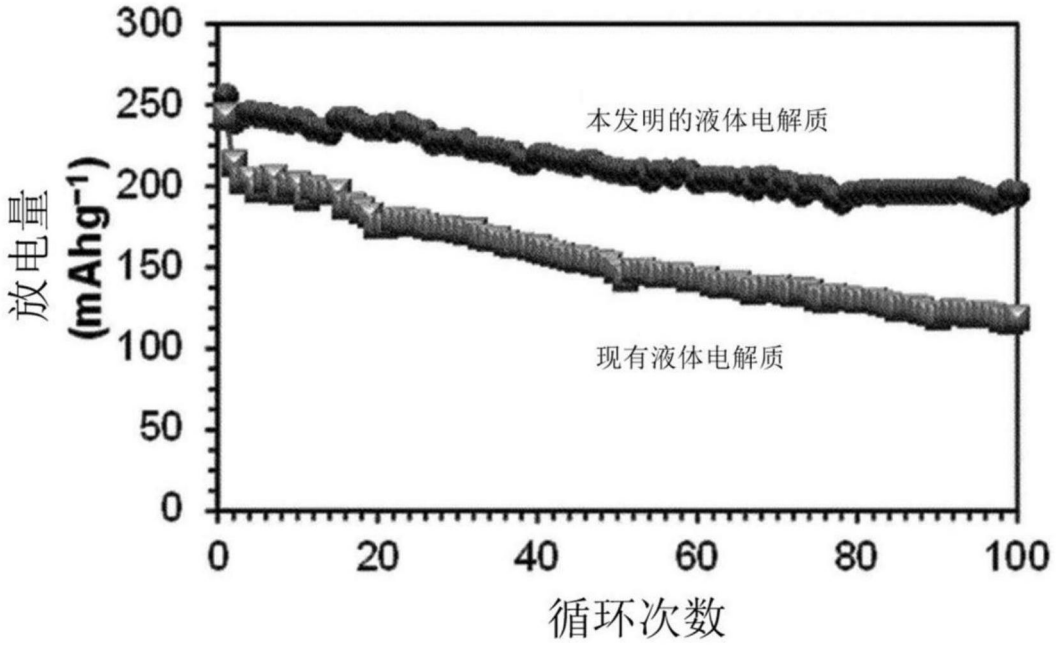

放电量
(mAhg⁻¹)
循环次数
本发明的液体电解质
现有液体电解质

图2

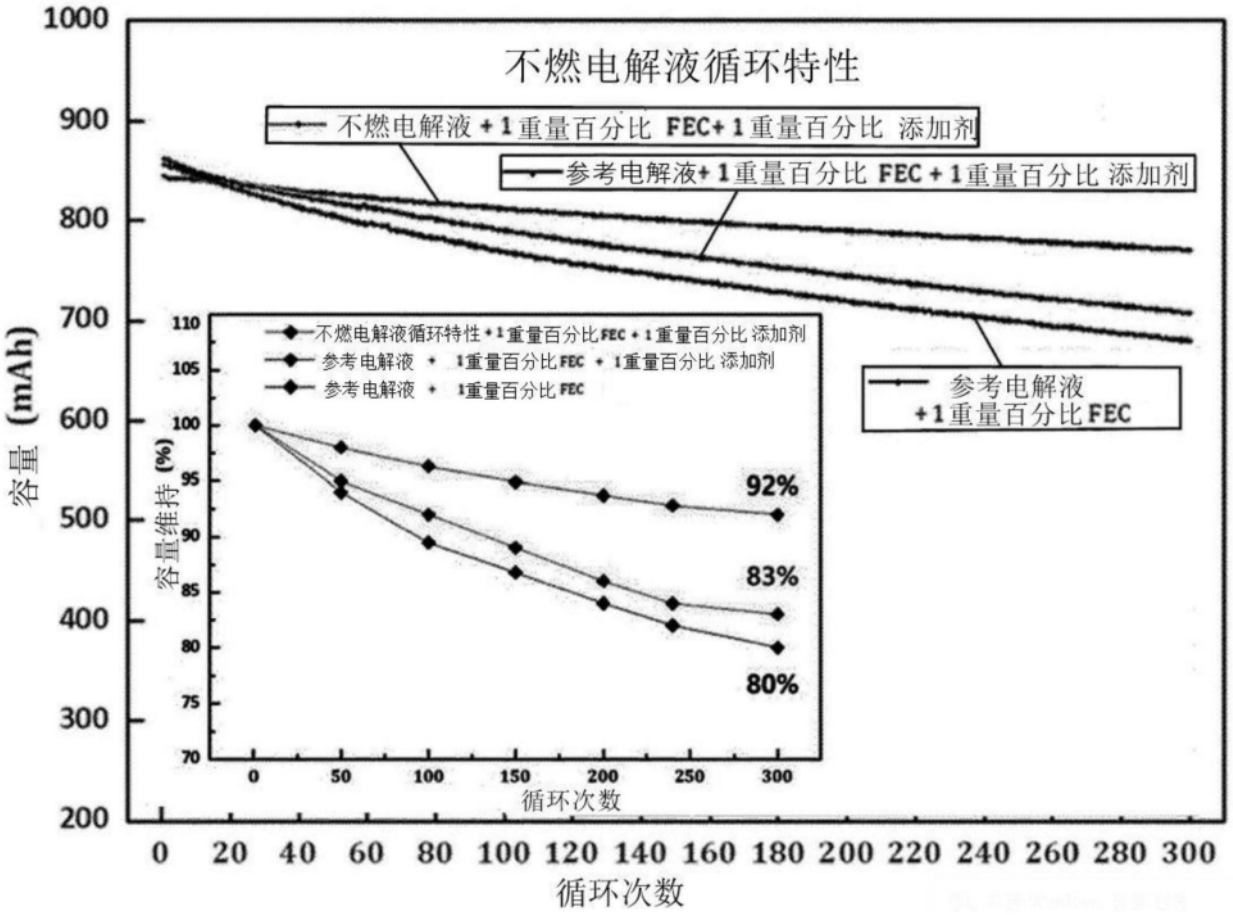

不燃电解液循环特性
不燃电解液+1重量百分比 FEC+1重量百分比 添加剂
参考电解液+1重量百分比 FEC+1重量百分比 添加剂
参考电解液
+1重量百分比FEC
容量 (mAh)
循环次数
不燃电解液循环特性+1重量百分比FEC+1重量百分比 添加剂
参考电解液 + 1重量百分比FEC + 1重量百分比 添加剂
参考电解液 + 1重量百分比FEC
容量维持 (%)
92%
83%
80%
循环次数

图3