



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115719829 A

(43) 申请公布日 2023. 02. 28

(21) 申请号 202211419323.5

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2020.08.30

H01M 10/0525 (2010.01)

(30) 优先权数据

H01M 4/131 (2010.01)

62/908,515 2019.09.30 US

H01M 10/0569 (2010.01)

62/911,505 2019.10.07 US

62/911,508 2019.10.07 US

(62) 分案原申请数据

202080068118.1 2020.08.30

(71) 申请人 南8技术公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 塞勒斯·S·拉斯托姆吉 李俊宇

詹姆斯·罗耶

(74) 专利代理机构 北京弘权知识产权代理有限公司

公司 11363

专利代理师 许伟群 龚湛文

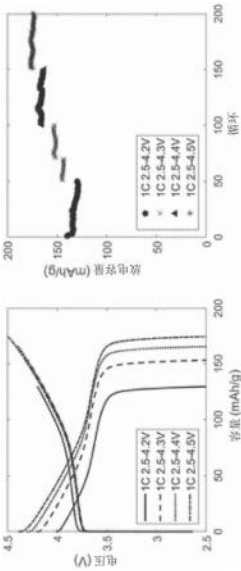
权利要求书1页 说明书10页 附图7页

(54) 发明名称

用于电化学装置的电解质配方

(57) 摘要

公开了增大盐的溶解度、提高电压限制和降低液化气体电解质的可燃性的化学添加剂。



1. 一种离子导电电解质,包括:

压缩气体溶剂,其在293.15K的室温下具有高于100kPa的蒸气压,并且包括以下中的一种或更多种:氟甲烷、二氟甲烷、三氟甲烷、氟乙烷、四氟乙烷、五氟乙烷、1,1-二氟乙烷、1,2-二氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷、1,1,2-三氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、1,1,2,2-四氟乙烷、五氟乙烷、氯甲烷、氯乙烷、亚硫酰氟、亚硫酰氯氟、磷酰氟、磷酰氯氟、硫酰氟、硫酰氯氟、1-氟丙烷、2-氟丙烷、1,1-二氟丙烷、1,2-二氟丙烷、2,2-氟丙烷、1,1,1-三氟丙烷、1,1,2-三氟丙烷、1,2,2-三氟丙烷、氟乙烯、顺-1,2-氟乙烯、1,1-氟乙烯、1-氟丙烯、2-丙烯、氯、氯甲烷、溴、碘、氨、甲胺、二甲胺、三甲胺、分子氧、分子氮、一氧化碳、二氧化碳、二氧化硫、二甲醚、甲基乙烯基醚、二氟乙烯、一氧化二氮、二氧化氮、氧化氮、二硫化碳、氟化氢、氯化氢及其异构体;

盐;和

添加剂,包括:磷酸三甲酯和/或磷酸三乙酯。

2. 根据权利要求1所述的电解质,其中所述添加剂与所述盐的摩尔比在从0.01至10的范围内。

3. 根据权利要求1所述的电解质,其中所述盐是锂盐。

4. 根据权利要求3所述的电解质,其中所述锂盐包括:

双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、六氟磷酸锂(LiPF₆)、高氯酸锂(LiClO₄)、六氟砷酸锂(LiAsF₆)、四氯铝酸锂(LiAlCl₄)、四镓铝酸锂、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、六氟锡酸锂、二氟(草酸)硼酸锂(LiDFOB)、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)、氟化铝锂(LiAlF₃)、硝酸锂(LiNO₃)、氯铝酸锂、四氟硼酸锂(LiBF₄)、四氯铝酸锂、二氟磷酸锂、四氟(草酸)磷酸锂、二氟双(草酸)磷酸锂、硼酸锂、草酸锂、硫氰酸锂、四氯没食子酸锂(lithium tetrachlorogallate)、氯化锂、溴化锂、碘化锂、碳酸锂、氟化锂、氧化锂、氢氧化锂、氮化锂、锂超氧化物、叠氮化锂、三角酸锂(lithium deltate)、方酸二锂(di-lithium squarate)、五方酸锂二水合物(lithium croconate dihydrate)、玫棕酸二锂(dilithium rhodizonate)、草酸锂、酮丙二酸二锂(di-lithium ketomalonate)或二酮琥珀酸锂(lithium di-ketosuccinate)。

5. 根据权利要求1所述的电解质,其中所述盐是钠盐或镁盐。

用于电化学装置的电解质配方

[0001] 分案说明

[0002] 本申请是2022年3月28日提交的申请号为202080068118.1的中国专利申请“用于电化学装置的电解质配方”的分案申请。

[0003] 1.0相关申请的交叉引用

[0004] 本申请要求于2019年9月30日提交的美国临时申请62/908515、2019年10月7日提交的美国临时申请62/911505和2019年10月7日提交的美国临时申请62/911508的优先权。这些申请中的每一个通过引用以其整体并入本文。

[0005] 本申请还涉及2019年10月28日提交的美国申请16/666155、2019年5月15日提交的PCT/US2019/032413、2018年5月18日提交的美国临时申请No.62/673,792、2019年10月28日提交的美国申请16/666131、2019年5月15日提交的PCT/US2019/032414、2019年5月18日提交的美国临时申请No.62/673,752、2018年10月22日提交的美国临时申请No.62/749,046、2014年3月28日提交的美国临时申请No.61/972,101、2013年11月15日提交的美国临时申请No.61/905,057、2014年11月17日提交的PCT/US14/066015、2016年5月13日提交的美国申请No.15/036,763、2020年2月18日提交的美国申请No.16/793190、2017年4月27日提交的PCT/US17/29821、2018年11月28日提交的美国申请No.16/305,034、2016年5月27日提交的美国临时申请No.62/342838、2020年4月1日提交的PCT/US2020/026086和2019年2月4日提交的美国临时申请No.62/800955。这些申请中的每一个通过引用以其整体并入本文。

2.0技术领域

[0006] 本发明的实施方案涉及用于诸如电池和电化学电容器的电化学能量装置中的电解质的组合物和化学配方。还提供了使用该组合物的装置和该组合物的使用方法。

3.0背景技术

[0007] 电化学储能装置,诸如电池和双层电容器,利用离子导电电解质溶液在阳极和阴极之间传输电荷。通常,这些电解质在+20C的标准室温和标准压力(约1.01325巴)下为液体。电解质溶液使用一定量的溶剂和盐以及用于提高装置的电化学稳定性的附加成分(或添加剂)的混合物。常见的组分添加剂包括碳酸乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、双(草酸)硼酸锂和丙烷磺内酯等。此类添加剂有助于电极的表面改性、安全方面或其他有用的方面。盐的溶解度通常是主要溶剂的函数,而不是添加剂的函数。此外,虽然电池电压通常受限于所有电解质组分,但最为关键的是受限于溶剂以及任何添加剂。最后,电解质易燃性通常是与锂电池工作相关的安全问题。

4.0发明内容

[0008] 本公开的实施方案涉及化学配方、电解质组合物、使用其的电化学装置及其使用方法。一些公开的实施方案涉及用于包含液化气体溶剂的电解质的新配方。

[0009] 一个实施方案涉及一种可充电电化学装置,包括:离子导电电解质,其包含一种或

更多种液化气体溶剂、一种或更多种盐和一种或更多种添加剂；外壳，其封闭所述离子导电电解质并被构造提供对于液化气体溶剂的加压条件；和与所述离子导电电解质接触的至少两个导电电极。

[0010] 在一些实施方案中，液化气体溶剂能够被置于压缩压力下，该压缩压力等于或大于在施加该压缩压力时的温度下的液化气体溶剂的蒸气压，从而将液化气体溶剂保持在液相。在一些实施方案中，液化气体溶剂在293.15K的室温下具有高于100kPa大气压的蒸气压。

[0011] 在一些实施方案中，液化气体溶剂包含一种或更多种选自以下的材料：氟甲烷、二氟甲烷、硫酰氟、亚硫酰氟、二氧化碳、1,1-二氟乙烷、氯甲烷、一氧化二氮、二甲醚、氮气、氩气及其任意组合。在一些实施方案中，液化气体溶剂包括氟甲烷和二氧化碳。在一些实施方案中，液化气体溶剂包括氟甲烷和硫酰氟。在一些实施方案中，液化气体溶剂包括氟甲烷和二氟甲烷。在一些实施方案中，液化气体溶剂包括氟甲烷、二氟甲烷和二氧化碳。在一些实施方案中，液化气体溶剂包括氟甲烷、硫酰氟和二氧化碳。在一些实施方案中，液化气体溶剂包括氟甲烷和氯甲烷。在一些实施方案中，硫酰氟与氟甲烷的比例低于1:9。在一些实施方案中，硫酰氟与二氧化碳的比例为约1:1。

[0012] 在一些实施方案中，一种或更多种添加剂选自有机磷酸酯化合物。在一些实施方案中，一种或更多种添加剂包括磷酸三甲酯。在另一个实施方案中，一种或更多种添加剂包括磷酸三乙酯。在另一个实施方案中，一种或更多种添加剂是磷酸三丙酯。在另一个实施方案中，一种或更多种添加剂是二甲基乙基磷酸酯。

[0013] 在一些实施方案中，可充电电化学装置还包含一种或更多种锂盐。在一些实施方案中，一种或更多种添加剂与一种或更多种锂盐的摩尔比为约0.01、0.2、0.5、0.7、1、1.2、1.4、1.6、1.8、2、2.2、2.4、2.6、3、4、5、6、7、8、9或10。

[0014] 另一个实施方案涉及可充电锂离子或锂金属电池。可充电锂电池可以包括离子导电电解质。离子导电电解质可以包含液化气体溶剂。在一些实施方案中，离子导电电解质还可以包含一种或更多种添加剂，其选自有机磷酸酯化合物。在一些实施方案中，可充电锂离子电池还可以包括封闭两个导电电极和离子导电电解质的外壳。在一些实施方案中，液化气体溶剂在室温293.15K下具有高于100kPa大气压的蒸气压。在一些这样的实施方案中，液化气体溶剂可以能够被置于压缩压力下，该压缩压力等于或大于在施加该压缩压力时的温度下的液化气体溶剂的蒸气压，从而使液化气体溶剂保持液相。

[0015] 本文所述的替代或附加实施方案提供了一种电解质组合物，其包括前面描述或本文别处任何描述的特征中的一个或多个。

[0016] 本文描述的替代或附加实施方案提供了一种装置，其包括前面描述或本文别处任何描述的特征中的一个或多个。

[0017] 本文所述的替代或附加实施方案提供了一种使用电解质组合物或装置的方法，该电解质组合物或装置包括前面描述或本文别处任何描述的特征中的一个或多个。

[0018] 如对本领域技术人员显而易见的，另外的方面、替代和变型也在本文中公开并且被具体考虑为被包括作为本发明的一部分。本发明在本申请或相关申请中仅在被专利局允许的权利要求中进行阐述，以下对某些实施例的总结性描述不以任何方式用于限制、定义或以其他方式确立其法律保护范围。

[0019] 5.0附图的简要说明

[0020] 图1图示了使用锂金属阳极、锂镍-钴-锰氧化物 (NMC622) 阴极和由在摩尔比为9:1的CH₃F:CO₂中的1.0M LiTFSI、1.0M磷酸三乙酯组成的电解质的电池纽扣电池 (battery coin cell) 的性能。

[0021] 图2图示了使用锂金属阳极、锂镍-钴-锰氧化物 (NMC622) 阴极和由在摩尔比为9:1的CH₃F:CO₂中的1.0M LiFSI、1.2M磷酸三乙酯组成的电解质的电池纽扣电池的性能。

[0022] 图3图示了使用锂金属阳极、锂镍-钴-锰氧化物 (NMC622) 阴极和由在摩尔比为9:1的CH₃F:CO₂中的1.0M LiTFSI、1.0M磷酸三甲酯组成的电解质的电池纽扣电池的性能。

[0023] 图4图示了各种液化气体电解质溶液的电解电导率,所述液化气体电解质溶液包括电解质溶液1(在CH₃F (FM) 中的1.0M LiTFSI和1.0M磷酸三乙酯 (TEP))、电解质溶液2(在CH₃F (FM) 中的1.0M LiTFSI和1.0M磷酸三甲酯 (TMP)) 和电解质溶液3(在CH₃F (FM) 中的1.0M LiTFSI和1.0M 2-甲基四氢呋喃 (2MeTHF))。

[0024] 图5图示了各种液化气体电解质溶液的电解质压力,所述液化气体电解质溶液包括电解质溶液1(在CH₃F (FM) 中的1.0M LiTFSI和1.0M磷酸三乙酯 (TEP))、电解质溶液2(在CH₃F (FM) 中的1.0M LiTFSI和1.0M磷酸三甲酯 (TMP)) 和电解质溶液3(在CH₃F (FM) 中的1.0M LiTFSI和1.0M 2-甲基四氢呋喃 (2MeTHF))。

[0025] 图6图示了由锂金属阳极和锂镍-锰-钴氧化物 (NMC622) 阴极组成的两种电池纽扣电池的性能(第一种电池使用具有在摩尔比为9:1的CH₃F:CO₂中的1.0M LiTFSI和1.0M 2-甲基四氢呋喃的电解质1,第二种电池使用具有在摩尔比为9:1的CH₃F:CO₂中的1.0M LiTFSI和1.0M磷酸三乙酯的电解质2)。插图示出了电解质2的循环谱图。

[0026] 图7图示了在室温下包含四种不同电解质溶液的纽扣电池的泄漏电流测量。纽扣电池由锂金属阳极和锂镍-锰-钴氧化物 (NMC622) 阴极组成。四种电解质含有在摩尔比为9:1的CH₃F和CO₂的混合物中的1.0M LiTFSI盐和1.0M添加剂。测试的四种添加剂是2Me-四氢呋喃、二甲醚、磷酸三甲酯和磷酸三乙酯。

6.0具体实施方式

[0027] 本文参考了本发明的一些特定实施例,其包括发明人设想的用于实施本发明的任何最佳模式。在附图中示出了这些特定实施方案的实施例。尽管结合这些特定实施方案描述了本发明,但应理解它们并非旨在将本发明限制于所描述或图示的实施方案。相反,它们旨在覆盖可以被包括在由所附权利要求限定的本发明的精神和范围内的替代、修改和等同物。

[0028] 在以下描述中,阐述了许多具体细节以便提供对本发明的透彻理解。可以在没有这些具体细节中的一些或全部的情况下实施本发明的特定示例性实施方案。在其他情况下,没有详细描述本领域技术人员熟知的工艺操作,以免不必要地使本发明模糊不清。为了清楚起见,本发明的各种技术和机制有时将以单数形式描述。然而,应当注意,除非另有说明,一些实施方案包括多代的技术或多种机制。类似地,在某些实施方案中,本文所示和描述的方法的各个步骤不一定按照指示的顺序执行或完全执行。因此,本文讨论的方法的一些实施方式可以包括比所示出或描述的那些更多或更少的步骤。此外,本发明的技术和机制有时将描述两个或更多个实体之间的联系、关系或沟通。应该注意的是,实体之间的联系

或关系并不一定意味着直接的、无阻碍的联系,因为在任何两个实体之间可能存在或出现各种其他实体或过程。因此,除非另有说明,所指的联系不一定意味着直接的、无阻碍的联系。

[0029] 已知某些添加剂可以增大盐在液化气体溶剂中的溶解度。这些添加剂通常是基于醚或腈的(参见PCT/US2019/032414)。然而,通过对电化学装置内部的这些添加剂的研究表明,由于这些添加剂的不可预见的分解,电池的电压稳定性降低。此外,这些添加剂高度易燃,并且可以导致潜在的火灾和安全隐患。最后,发现一些盐不易溶于这些基于醚或腈的添加剂,并需要较高摩尔比率的添加剂才能使盐溶解。例如,虽然在氟甲烷中的1M THF会完全溶解1M LiTFSI,但它不会完全溶解LiPF₆或LiFSI类型的盐。更优选的是寻找具有较低可燃性的高电压稳定性添加剂,其还可以在较低的添加剂与盐的比例下增大各种盐的溶解度。另外至关重要是,所述添加剂使盐溶解并在液化气体电解质中形成均匀的溶液而没有相分离从而保持高性能电解质。

[0030] 通过对多种添加剂的相当多的实验发现,所公开的添加剂满足上述要求。例如,当在电池中用作电解质添加剂时,磷酸三甲酯令人惊讶地显示出保持高电压稳定性。虽然单独的电解质组分可能显示出一定的电压稳定性,但将组分混合到完整的电解质中往往会改变电压稳定性特性。因此,只有通过实验才能确定电解质混合物的电压稳定性,令人印象深刻的是,磷酸三甲酯保持非常高的电压稳定性,如图7所示。还可以看出,这些磷酸酯在较低的添加剂与盐的比例下使多种盐溶解。这表明锂离子在液化气体溶剂中的结合力强,使给定的盐类型或给定量的盐溶解不需要那么多的添加剂。此外,磷酸三乙酯极大降低了所公开的液化气体电解质溶液的可燃性。最后,表明在氟甲烷中具有磷酸三甲酯和锂基盐的溶液均匀分散,没有相分离。这对于电池装置的正常运行至关重要。以前已经看到,在各种液化气体溶剂的电解质中可能发生相分离。只有在添加剂与盐具有良好结合以及与溶剂具有良好混溶性的电解质中,相分离才不会在宽的温度范围内发生。在没有对电池装置内部的这些电解质组合物进行实验、形成和研究的情况下,先前对于本领域技术人员而言非显而易见的是,磷酸酯型化合物(例如,磷酸三甲酯或磷酸三乙酯)保持了这些非常理想的品质。

[0031] 一个实施方案是一种包括离子导电电解质并具有一种或更多种添加剂的电化学装置。离子导电电解质可以包括一种或更多种盐。在+20℃的标准室温和标准压力(约1.01325巴)下,所述一种或更多种添加剂可以是液体、固体或气体。在+20℃的标准室温和标准压力(约1.01325巴)下,所述一种或更多种盐可以是液体、固体或气体。

[0032] 前述段落的离子导电电解质还可以包括一种或更多种溶剂的溶液。所述一种或更多种溶剂可以选自由液化气体溶剂、液体溶剂或固体溶剂组成的组。本领域技术人员将理解术语“固体溶剂”是指在室温下为固体并且在与其他一种或更多种液体混合时可以形成液体溶液的溶剂。在一些实施方案中,所述一种或更多种溶剂的溶液可以是一种或更多种液化气体溶剂的溶液。每种液化气体溶剂溶液在+20℃标准室温和标准压力(约1.01325巴)下同时位于容纳电解质的机械刚性容器内部时处于单一液相或气-液混合相。由于高蒸气压电解质的性质,如果电解质外壳内的体积允许,电解质的一些液体组分可以变成蒸气组分。在液体和蒸气状态下,一种或更多种液体组分可以与一种或更多种蒸气组分以相等或不相等的比例混合。这种混合比例可以在任何温度或压力下发生。虽然液化气体溶剂的任

何单一组分在室温下可以具有高于大气压的蒸气压,但在室温下,任何数量的液化气体溶剂、任何数量的添加剂、任何数量的溶剂和任何数量的盐的混合物也可以将整个溶液的蒸气压降低到低于大气压。一种或更多种液化气体溶剂的溶液在室温下可以具有高于或低于大气压的蒸气压。

[0033] 离子导电电解质还可以包括一种或更多种添加剂(或添加剂组分)。在+20℃的标准室温和标准压力(约1.01325巴)下,所述一种或更多种添加剂组分可以是液体、固体或气体。在一个实施方案中,添加剂包括磷酸三甲酯,其与液化气体溶剂溶液(诸如具有LiTFSI盐的氟甲烷)中的盐等摩尔比。在另一个实施方案中,添加剂包括磷酸三甲酯,其摩尔比为添加剂与六氟磷酸锂(LiPF₆)盐2:1。

[0034] 一些这样的电化学装置的实施方案还可以包括封闭离子导电电解质并且被构造成向所述一种或更多种盐与诸如液化气体溶剂的一种或更多种溶剂的溶液提供加压条件的外壳,以及与离子导电电解质接触的一对电极。

[0035] 在一些实施方案中,离子导电电解质可以包括双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)盐。这种离子导电电解质可以包括一种或更多种液化气体溶剂的溶液,液化气体溶剂包括氟甲烷、二氟甲烷、二氧化碳、硫酰氟或它们的组合。在一些这样的实施方案中,离子导电电解质可以包含一种或更多种选自有机磷酸酯的添加剂。在一些实施方案中,电化学装置是如PCT/US2014/066015、PCT/US2017/029821、PCT/US2019/032413和PCT/US2019/032414中描述的电化学储能装置,这些专利通过引用以其整体并入本文。在一些实施方案中,电化学装置是可充电电池或电化学电容器。在一些实施方案中,可充电电池可以是锂离子电池或锂金属电池。在一些其他实施方案中,电池是钠电池、镁电池、铝电池、钾电池或锌电池。在其他实施方案中,电池是电化学电容器装置或混合电容器装置。

[0036] 本领域技术人员将理解,如本文中结合“离子导电电解质”使用的术语“一种或更多种盐”、“一种或更多种溶剂”(包括“液化气体溶剂”和“液体溶剂”)和“一种或更多种添加剂”是指一种或更多种电解质组分。

[0037] 在一些实施方案中,离子导电电解质可以由溶剂和盐组成,其中溶剂进一步地仅包括在标准条件下为气态的材料。在一些实施方案中,该材料包括氟甲烷、二氟甲烷和二氧化碳。在一些实施方案中,使用提供有益用途的附加添加剂,比如它涉及提高的盐溶解度、改善的电压稳定性或降低的可燃性。实施方案涉及增大电解质盐组分的溶解度的材料添加剂。如果没有这样的添加剂,盐的溶解度可能有限。然而,观察到增大盐溶解度的一些添加剂可能表现出较低的电压稳定性。为了使电池装置内包含的能量最大化,高电压稳定性是优选的。还优选添加剂还具有较低可燃性组分。这里,添加剂可以被视为整个溶剂溶液的附加组分。添加剂也可能限制电解质溶液的电解电导率。选择某些表现出良好溶解性的添加剂得到高的电解电导率,这将改善电池装置的性能。

[0038] 本文公开了可以用于液化气体电解质中以提高盐溶解度、电解质电导率和电压稳定性的添加剂。在一些实施方案中,添加剂与作为主要溶剂的氟甲烷或二氟甲烷和锂基盐组合使用。在一些实施方案中,其他液化气体溶剂,诸如氟甲烷、二氟甲烷、三氟甲烷、氟乙烷、四氟乙烷、五氟乙烷、1,1-二氟乙烷、1,2-二氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷、1,1,2-三氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、1,1,2,2-四氟乙烷、五氟乙烷、氯甲烷、氯乙烷、亚硫酰氟、亚硫酰氯氟、磷酰氟、磷酰氯氟、硫酰氟、硫酰氯氟、1-氟丙烷、2-氟丙烷、1,1-二氟丙烷、1,2-二氟丙烷、

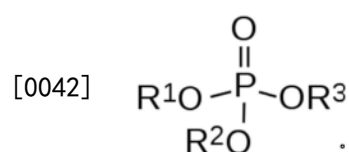
2,2-氟丙烷、1,1,1-三氟丙烷、1,1,2-三氟丙烷、1,2,2-三氟丙烷、氟乙烯、顺-1,2-氟乙烯、1,1-氟乙烯、1-氟丙烯、2-丙烯、氯、氯甲烷、溴、碘、氨、甲胺、二甲胺、三甲胺、分子氧、分子氮、一氧化碳、二氧化碳、二氧化硫、二甲醚、甲基乙烯基醚、二氟乙烯、一氧化二氮、二氧化氮、氧化氮、二硫化碳、氟化氢、氯化氢或其任意组合也可以与这些添加剂组合作为液化气体溶剂使用。在一些实施方案中，液化气体溶剂可以是二氟甲烷。在一些实施方案中，液化气体溶剂可以是氯甲烷。在一些实施方案中，液化气体溶剂可以是氟甲烷。在一些实施方案中，液化气体溶剂可以是1,1-二氟乙烷。在一些实施方案中，液化气体溶剂可以是硫酰氟。在一些实施方案中，液化气体溶剂可以是亚硫酰氯或亚硫酰氟。在一些实施方案中，液化气体溶剂可以选自氟甲烷、二氟甲烷、硫酰氟、氯甲烷、二氧化碳、1,1-二氟乙烷及其任意组合。在一些实施方案中，液化气体电解质包括单一的液化气体溶剂或液化气体溶剂的组合以及一种或更多种添加剂和一种或更多种盐。这些添加剂在+20℃的标准室温和标准压力(约1.01325巴)下可以是气体、液体或固体。此外，任何气体添加剂也可以用作主要溶剂。在一些实施方案中，基于液化气体电解质的总重量，主要溶剂或主要溶剂混合物的量以重量计大于约10%、约20%、约30%、约40%、约50%、约60%、约70%、约80%、约90%、约95%、约98%或约99%。在一些实施方案中，基于液化气体电解质的总重量，主要溶剂的量以重量计小于约99%、约98%、约95%、约90%、约80%、约70%、约60%、约50%、约40%、约占30%、或约20%。在一些实施方案中，基于液化气体电解质的总重量，添加剂的量以重量计小于约80%、约70%、约60%、约50%、约40%、约30%、约20%、约10%、约5%、约2%或约1%。

[0039] 在一些实施方案中，液化气体溶剂包括两种溶剂。在一些实施方案中，液化气体溶剂包括三种溶剂。在一些实施方案中，液化气体溶剂包括四种或更多种溶剂。在一些实施方案中，液化气体溶剂包括氟甲烷、硫酰氟和二氧化碳。在一些实施方案中，液化气体溶剂包括氟甲烷和二氧化碳。在一些实施方案中，液化气体溶剂包括二氟甲烷和二氧化碳。在一些实施方案中，液化气体溶剂包括硫酰氟和二氧化碳。在一些实施方案中，液化气体电解质包括氟甲烷、二氟甲烷和二氧化碳。在一些实施方案中，液化气体溶剂包括卤代烃和硫酰卤。在一些实施方案中，液化气体溶剂包括卤代烃、硫酰卤和二氧化碳。在一些实施方案中，添加剂与盐的摩尔比大于约0.01、约0.05、约0.1、约0.2、约0.30、约0.5、约0.7、约0.9、约0.95、约0.98、约1.0、约1.05、约1.1、约1.5、约2、约3、约5、约10或约100。在一些实施方案中，具有与盐相比较低摩尔浓度的添加剂(诸如约0.9、约0.95或约0.98)可能是有利的，以保证电解质中的大部分的添加剂材料通常与电解质中的离子结合或配位，从而提高电池的电化学稳定性。重要的是注意到，与盐结合的任何添加剂或溶剂分子通常因与盐的相互作用而经历电压稳定性的提高，这提高了整体电池性能。因此，重要的是通过适当控制电解质溶液中添加剂与盐之间的摩尔比来确保两者的结合。在一些实施方案中，添加剂与盐的摩尔比小于0.8、0.85、0.9、0.95、0.98、0.99、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0。在一些实施方案中，添加剂与盐的摩尔比小于约0.8、约0.85、约0.9、约0.95、约0.98、约0.99、约1.0、约1.1、约1.2、约1.3、约1.4、约1.5、约1.6、约1.7、约1.8、约1.9、约2.0、约2.1、约2.2、约2.3或约2.4。在一些实施方案中，添加剂与盐的摩尔比在约0.5至约1.0、约0.8至约0.98、约0.9至约1.0、约0.9至约0.98、约1至约1.5、约1.5至约2、约2至约2.5、约1.9至约2.1或约2至约2.2的范围内。在一些实施

方案中,具有相对于盐较高的添加剂摩尔浓度(诸如比例为约1.1、约1.2或约2.0)可能是有利的,以保证盐的最大溶解度以改善性能。在一些实施方案中,使用多种添加剂,每种添加剂与盐的摩尔比可以大于约0.01、约0.05、约0.1、约0.2、约0.30、约0.5、约0.7、约0.9、约0.95、约0.98、约1.0、约1.05、约1.1、约1.5、约2、约3、约5、约10或约100。在一些实施方案中,电解质溶液中的盐浓度大于约0.1、约0.3、约0.5、约0.8、约1.0、约1.3、约1.5、约1.8、约2.0、约3.0、约4.0、约5.0或约8.0摩尔每升溶液。

[0040] 在一些实施方案中,液化气体电解质可以包括一种或更多种添加剂。在一些实施方案中,液化气体电解质可以包括一种添加剂。在一些实施方案中,液化气体电解质可以包括两种或更多种添加剂。在一些实施方案中,添加剂可以是非环状碳酸酯、环状碳酸酯、非环状醚、环状醚、腈化合物、有机磷酸酯或它们的任何组合。。在一些实施方案中,一种或更多种添加剂包括磷酸三甲酯。在另一个实施方案中,一种或更多种添加剂包括磷酸三乙酯。

[0041] 在一个实施方案中,添加剂可以是有机磷酸酯化合物,



[0043] 其中R1、R2、R3可以是由氢、氟、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、苯基、烯丙基、二甲酰胺、二乙酰胺及其任意组合中的任意基团。

[0044] 在使用由一种或更多种液化气体组分与一种或更多种液体组分、一种或更多种固体组分或一种或更多种盐组分的任意组合组成的液化气体电解质的示例性电化学装置中,电极由两个为插层型电极(诸如石墨、碳、活性炭、钛酸锂、二硫化钛、二硫化钼、磷酸铁锂、磷酸钴锂、磷酸镍锂、锂钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍锰钴氧化物、锂镍钴铝氧化物)或化学反应电极(诸如利用硫、氧、二氧化碳、氮、一氧化二氮、二氧化硫、亚硫酰氟、亚硫酰氯氟、硫酰氟、硫酰氯氟的化学品的)或金属电极(利用锂、钠、镁、锡、铝、锌金属或包括锂、钠、锡、镁、铝、锌或它们的任意组合的金属合金的)的电极的任意组合组成。这些组分可以与各种粘合剂聚合物组分,包括聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素、丁苯橡胶或聚四氟乙烯组合,以保持电极的结构完整性。

[0045] 此外,一种或更多种液化气体溶剂溶液或电解质可以与一种或更多种盐组合,所述盐包括以下中的一种或更多种:双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、六氟磷酸锂(LiPF6)、高氯酸锂(LiClO4)、六氟砷酸锂(LiAsF6)、四氯铝酸锂(LiAlCl4)、四镓铝酸锂、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、六氟锡酸锂、二氟(草酸)硼酸锂(LiDFOB)、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)、氟化铝锂(LiAlF3)、硝酸锂(LiNO3)、氯铝酸锂、四氟硼酸锂(LiBF4)、四氯铝酸锂、二氟磷酸锂、四氟(草酸)磷酸锂、二氟双(草酸)磷酸锂、硼酸锂、草酸锂、硫氰酸锂、四氯没食子酸锂(lithium tetrachlorogallate)、氯化锂、溴化锂、碘化锂、碳酸锂、氟化锂、氧化锂、氢氧化锂、氮化锂、锂超氧化物、叠氮化锂、三角酸锂(lithium deltate)、方酸二锂(di-lithium squarate)、五方酸锂二水合物(lithium croconate dihydrate)、玫棕酸二锂(dilithium rhodizonate)、草酸锂、酮丙二酸二锂(di-lithium ketomalonate)、二酮琥珀酸锂(lithium di-ketosuccinate)或其中带正电的锂阳离子被替代为钠或镁的任意相应的盐或它们的任意组合。其他有用的盐包括其中具有带正电荷的阳离子与带负电荷的阴离子配对的盐,带正电荷的阳离子诸如四甲基铵、四乙基铵、四丙基铵、四丁基铵、三乙基甲基铵

铵、螺-(1,1')-联吡咯烷鎓、1,1-二甲基吡咯烷鎓和1,1-二乙基吡咯烷鎓、N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)铵、N,N-二乙基-N-甲基-N-丙基铵、N,N-二甲基-N-乙基-N-(3-甲氧基丙基)铵、N,N-二甲基-N-乙基-N-苄基铵、N,N-二甲基-N-乙基-N-苯乙基铵、N-乙基-N,N-二甲基-N-(2-甲氧基乙基)铵、N-三丁基-N-甲基铵、N-三甲基-N-己基铵、N-三甲基-N-丁基铵、N-三甲基-N-丙基铵、1,3-二甲基咪唑鎓、1-(4-磺丁基)-3-甲基咪唑鎓、1-烯丙基-3H-咪唑鎓、1-丁基-3-甲基咪唑鎓、1-乙基-3-甲基咪唑鎓、1-己基-3-甲基咪唑鎓、1-辛基-3-甲基咪唑鎓、3-甲基-1-丙基咪唑鎓、H-3-甲基咪唑鎓、三己基(十四烷基)磷鎓、N-丁基-N-甲基哌啶鎓、N-丙基-N-甲基哌啶鎓、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓、1-甲基-1-(2-甲氧基乙基)吡咯烷鎓、1-甲基-1-(3-甲氧基丙基)吡咯烷鎓、1-甲基-1-辛基吡咯烷鎓、1-甲基-1-戊基吡咯烷鎓或N-甲基吡咯烷鎓,带负电荷的阴离子诸如乙酸根、双(氟磺酰)亚胺、双(草酸)硼酸根、双(三氟甲磺酰)亚胺、溴离子、氯离子、二氰胺、磷酸二乙酯、六氟磷酸根、硫酸氢根、碘离子、甲磺酸根、甲基-膦酸根、四氯铝酸根、四氟硼酸根和三氟甲磺酸根。

[0046] 6.1 实施例1

[0047] 组装由锂金属阳极和锂镍-锰-钴氧化物(NMC622)阴极组成的电池纽扣电池。电解质使用在摩尔比为9:1的氟甲烷(CH₃F)和二氧化碳(CO₂)的混合物中的1.0M LiTFSI和1.0M磷酸三乙酯(TEP)。电池以1-C速率循环到各种充电电压4.2V、4.3V、4.4V、4.5V。电池性能如图1所示。

[0048] 6.2 实施例2

[0049] 组装了由锂金属阳极和锂镍-锰-钴氧化物(NMC622)阴极组成的电池纽扣电池。电解质使用在摩尔比为9:1的CH₃F和CO₂的混合物中的1.0M LiFSI和1.2M磷酸三乙酯(TEP)。电池以1-C速率循环至各种充电电压4.2V、4.3V、4.4V、4.5V。电池性能如图2所示。

[0050] 6.3 实施例3

[0051] 组装了由锂金属阳极和锂镍-锰-钴氧化物(NMC622)阴极组成的电池纽扣电池。电解质使用在摩尔比为9:1的氟甲烷(CH₃F)和二氧化碳(CO₂)的混合物中的1.0M LiTFSI和1.0M磷酸三甲酯(TMP)。电池以1-C速率循环到各种充电电压4.2V、4.3V、4.4V、4.5V。电池性能如图3所示。

[0052] 6.4 实施例4

[0053] 对三种电解质溶液进行电解电导率测量。电解质溶液1含有在氟甲烷(CH₃F,FM)中的1.0M LiTFSI和1.0M磷酸三乙酯(TEP)。电解质溶液2含有在氟甲烷(CH₃F,FM)中的1.0M LiTFSI和1.0M磷酸三甲酯(TMP)。电解质溶液3含有在氟甲烷(CH₃F,FM)中的1.0M LiTFSI和1.0M 2-甲基四氢呋喃(2MeTHF)。相对于2MeTHF添加剂,含有有机磷酸酯添加剂的溶液的电导率更好,如图4所示。

[0054] 6.5 实施例5

[0055] 对三种电解质溶液进行电解质压力测量。电解质溶液1含有在氟甲烷(CH₃F,FM)中的1.0M LiTFSI和1.0M磷酸三乙酯(TEP)。电解质溶液2含有在氟甲烷(CH₃F,FM)中的1.0M LiTFSI和1.0M磷酸三甲酯(TMP)。电解质溶液3含有在氟甲烷(CH₃F,FM)中的1.0M LiTFSI和1.0M 2-甲基四氢呋喃(2MeTHF)。可以看出,在不同电解质之间,盐和添加剂的混合物对液化气体电解质溶液或纯氟甲烷溶剂的总体压力影响不大。压力数据如图5所示。

[0056] 6.6 实施例6

[0057] 组装由锂金属阳极和锂镍-锰-钴氧化物(NMC622)阴极组成的两个电池纽扣电池。第一个电池使用具有在摩尔比为9:1的CH₃F:CO₂中的1.0M LiTFSI和1.0M 2-甲基四氢呋喃的电解质1。第二个电池使用具有在摩尔比为9:1的CH₃F:CO₂中的1.0M LiTFSI和1.0M磷酸三乙酯的电解质2。电池以1-C速率循环至各种充电电压4.2V、4.3V、4.4V、4.5V。由于添加剂的稳定性较低,电解质1的容量明显下降。电解质2即使在高充电电压下也能保持稳定。电池性能数据如图6所示。

[0058] 6.7实施例7

[0059] 组装了四个使用不同电解质的纽扣电池,并在室温下测量泄露电流作为电压的函数。较高的泄露电流表明电解质添加剂的分解较快或电压稳定性较差。纽扣电池由锂金属阳极和锂镍锰钴氧化物(NMC622)阴极组成。四种电解质含有在摩尔比为9:1的CH₃F和CO₂的混合物中的1.0M LiTFSI盐和1.0M添加剂。测试的四种添加剂是2Me-四氢呋喃、二甲醚、磷酸三甲酯和磷酸三乙酯。这些电池的性能如图7所示。意外地发现,磷酸三甲酯和磷酸三乙酯在升高的4.4和4.5V电压下具有更优的稳定性,而基于醚的添加剂在这些电压下稳定性较差。这个令人惊讶的结果只能通过实验来确定,因为无法通过理论或建模来得出这种高电压稳定性。正是通过液化气体溶剂和添加剂的组合,形成了独特的化学物质,其在阴极表面产生了表面电解质界面(SEI),这使得即使在高电压下也可以保持非常出色的稳定性。低泄露电流进一步强化了这一事实。图6和图7都强化了这些发现。使用磷酸酯化合物添加剂的这些意想不到的结果远远优于先前公开的醚类添加剂。

[0060] 6.8实施例8

[0061] 组装具有玻璃窗的不锈钢电池,其包含不同电解质。这些窗口可以让人们看到盐在各种电解质配方中的溶解度。下表1显示了观察到的各种电解质的溶解度。意外地发现磷酸三甲酯和磷酸三乙酯对于氟甲烷中的各种盐具有优异的溶解度。重要的是要注意,在液化气体溶剂、添加剂和盐的各种组合中经常存在相分离。理想的添加剂将显示出对盐的良好亲和力或结合力以及与溶剂体系的高度混溶性。这些独特的组合通常会产生对盐具有高溶解度并且在宽的温度范围内无相分离的混合物。相比之下,用各种盐测试的醚和碳酸酯没有显示出这种独特的性能组合。磷酸酯化合物的未预期到的性能只能通过实验来确定,这导致了这些令人惊讶的发现。

[0062] 表1:观察到的溶解度全部在+20℃的基于氟甲烷的液化气体溶剂中

[0063]	添加剂浓度	添加剂	盐浓度	盐	主要溶剂	溶解度
	1.0 M	四氢呋喃	1.0 M	LiTFSI	氟甲烷	可溶,无相分离
	1.0 M	四氢呋喃	1.0 M	LiFSI	氟甲烷	可溶,相分离
	1.0 M	氟代碳酸乙	1.0 M	LiFSI	氟甲烷	可溶,相分离

[0064]

	烯酯				
1.0 M	磷酸三甲酯	1.0 M	LiFSI	氟甲烷	可溶, 无相分离
1.0 M	磷酸三乙酯	1.0 M	LiFSI	氟甲烷	可溶, 相分离
1.5 M	二甲醚	1.0 M	LiPF ₆	氟甲烷	不可溶
1.5 M	磷酸三甲酯	1.0 M	LiPF ₆	氟甲烷	可溶, 无相分离
1.0 M	四氢呋喃	1.0 M	LiTFSI	二氟甲烷	不可溶
2.0 M	氟代碳酸乙 烯酯	1.0 M	LiFSI	二氟甲烷	可溶, 相分离
2.0 M	二甲醚	1.0 M	LiPF ₆	二氟甲烷	不可溶
2.0 M	磷酸三甲酯	1.0 M	LiPF ₆	二氟甲烷	可溶, 无相分离
1.5 M	磷酸三乙酯	1.0 M	LiFSI	二氟甲烷	可溶, 无相分离
1.0 M	磷酸三甲酯	1.0 M	LiTFSI	二氟甲烷	可溶, 无相分离

[0065] 尽管本文已经描述了本发明的示例性实施方案和应用, 包括如上所述的并且在所包含的示例图中示出的, 但是本发明并不限于这些示例性实施方案和应用或所述示例性实施方案和应用在本文中操作或描述的方式。实际上, 如对于本领域普通技术人员来说显而易见的, 对示例性实施方案的许多变化和修改是可能的。本发明可以包括任何装置、结构、方法或功能, 只要所得装置、系统或方法落入专利局基于本专利申请或任何相关专利申请所允许的权利要求之一的范围内即可。

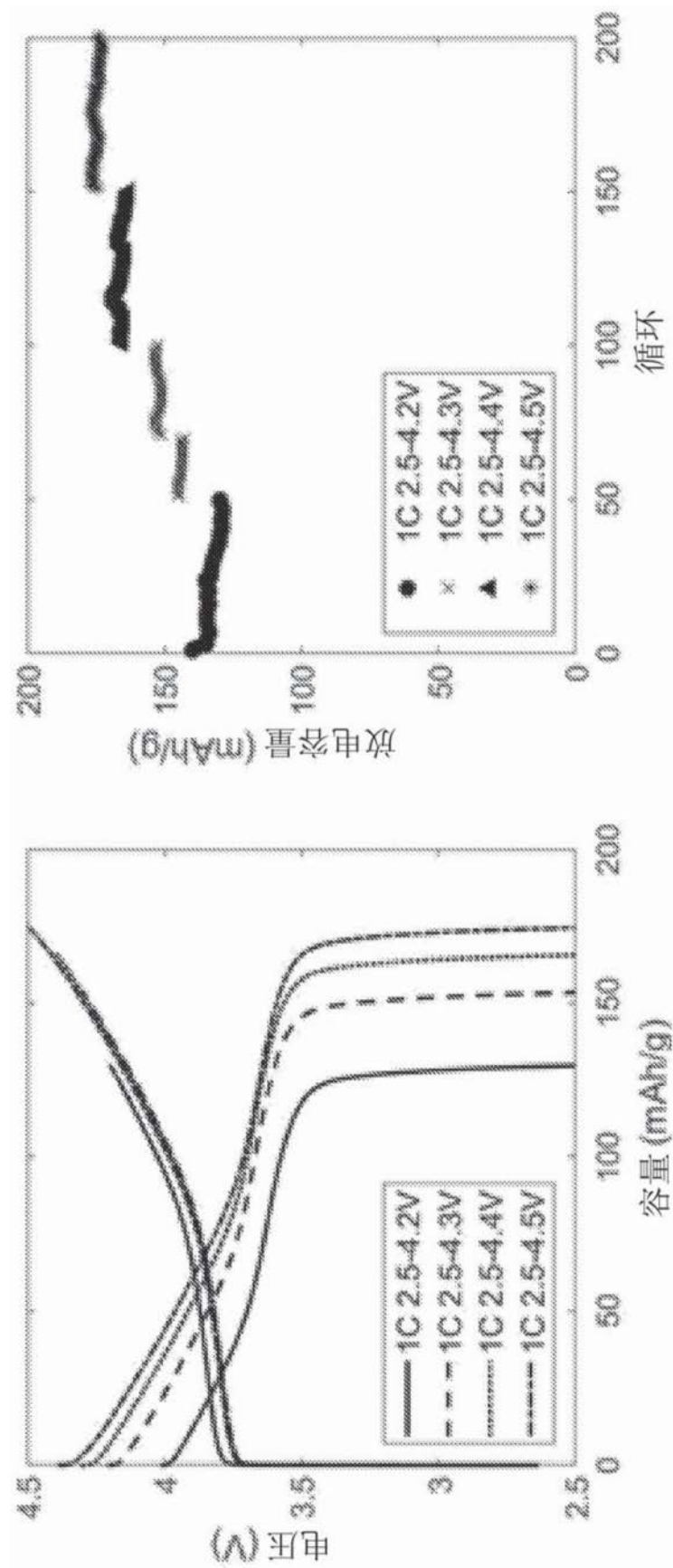


图1

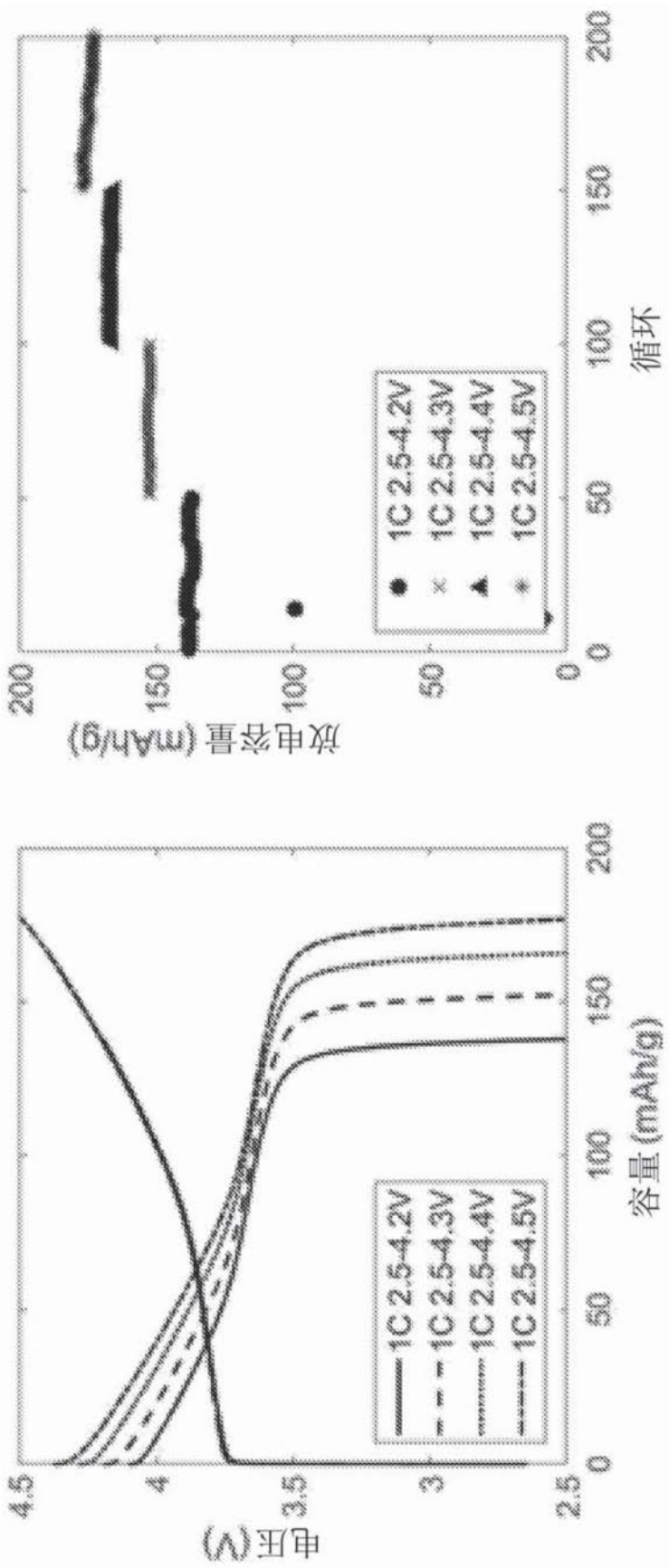


图2

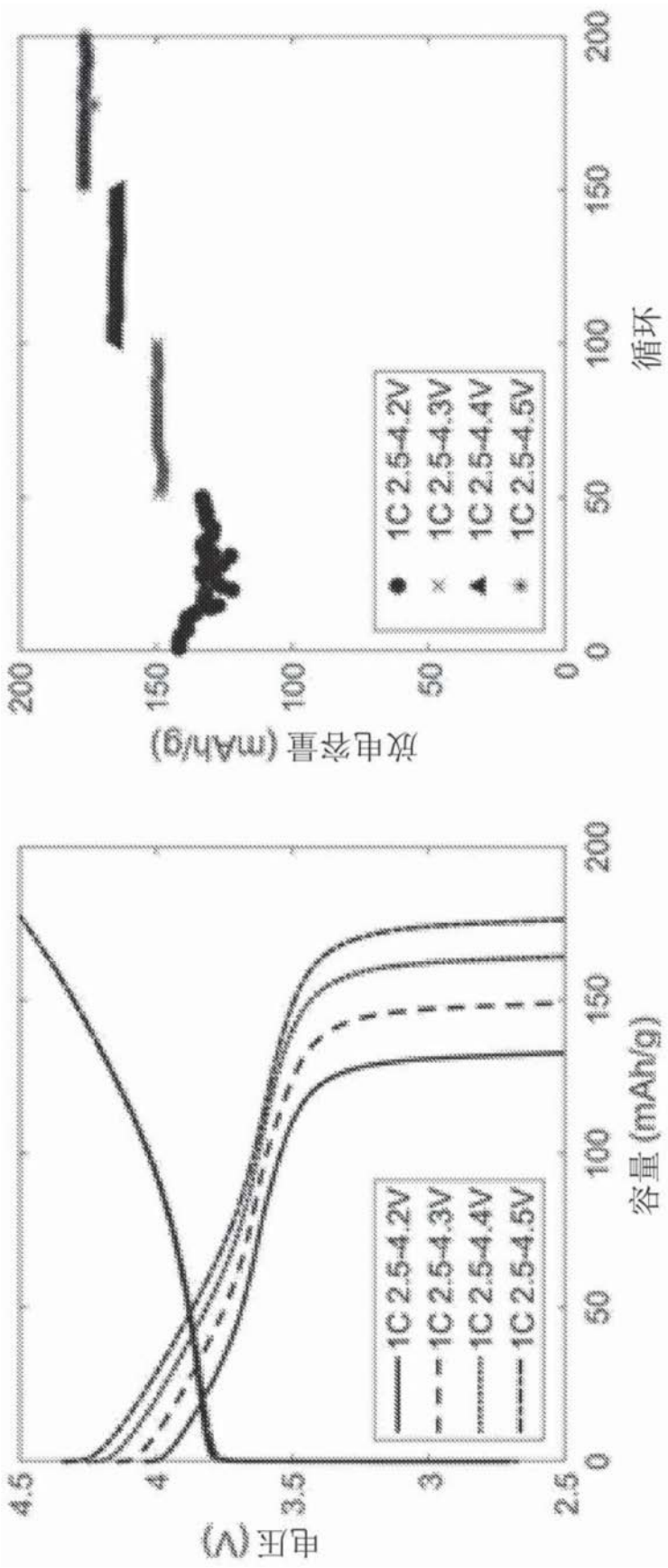


图3

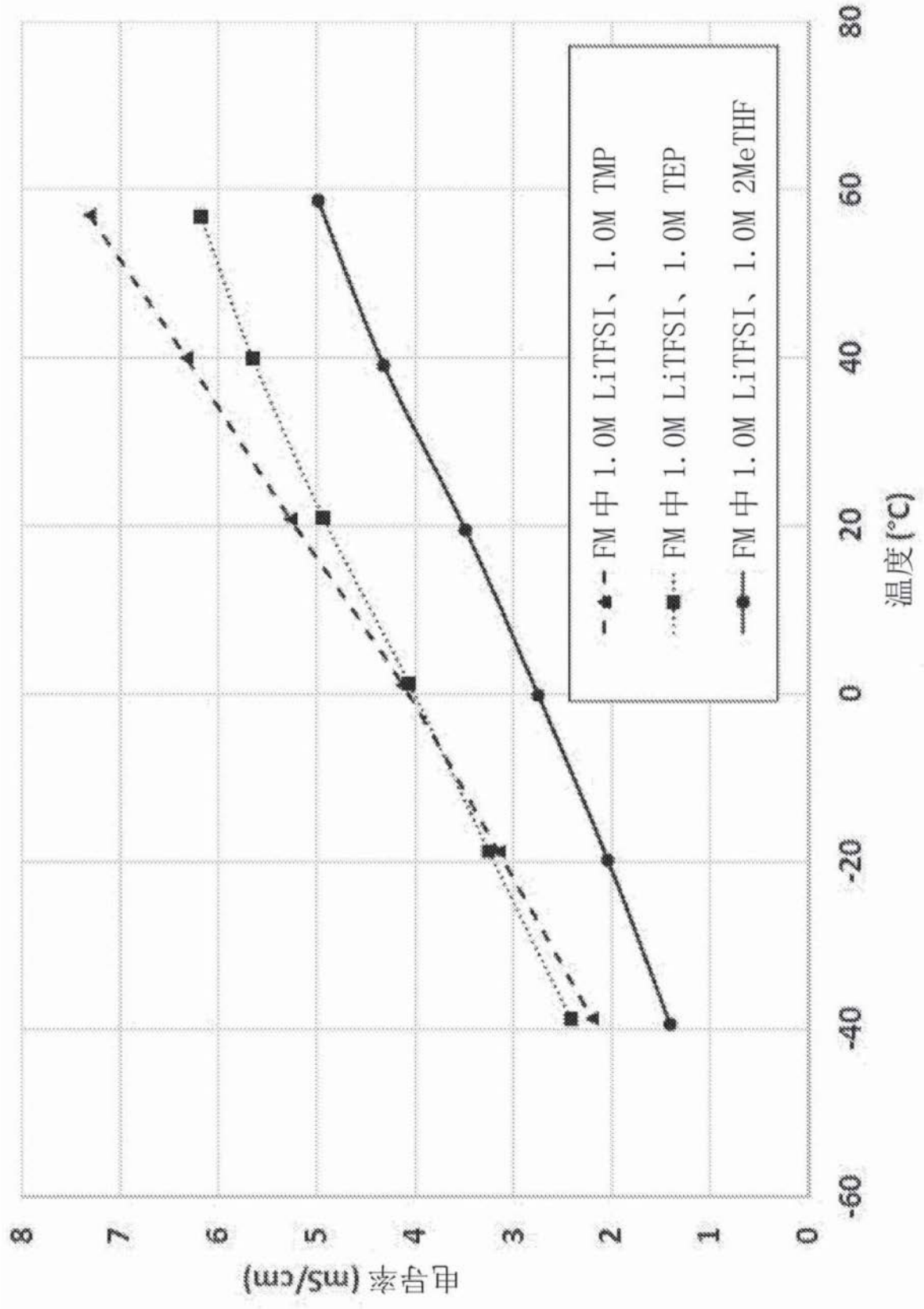


图4

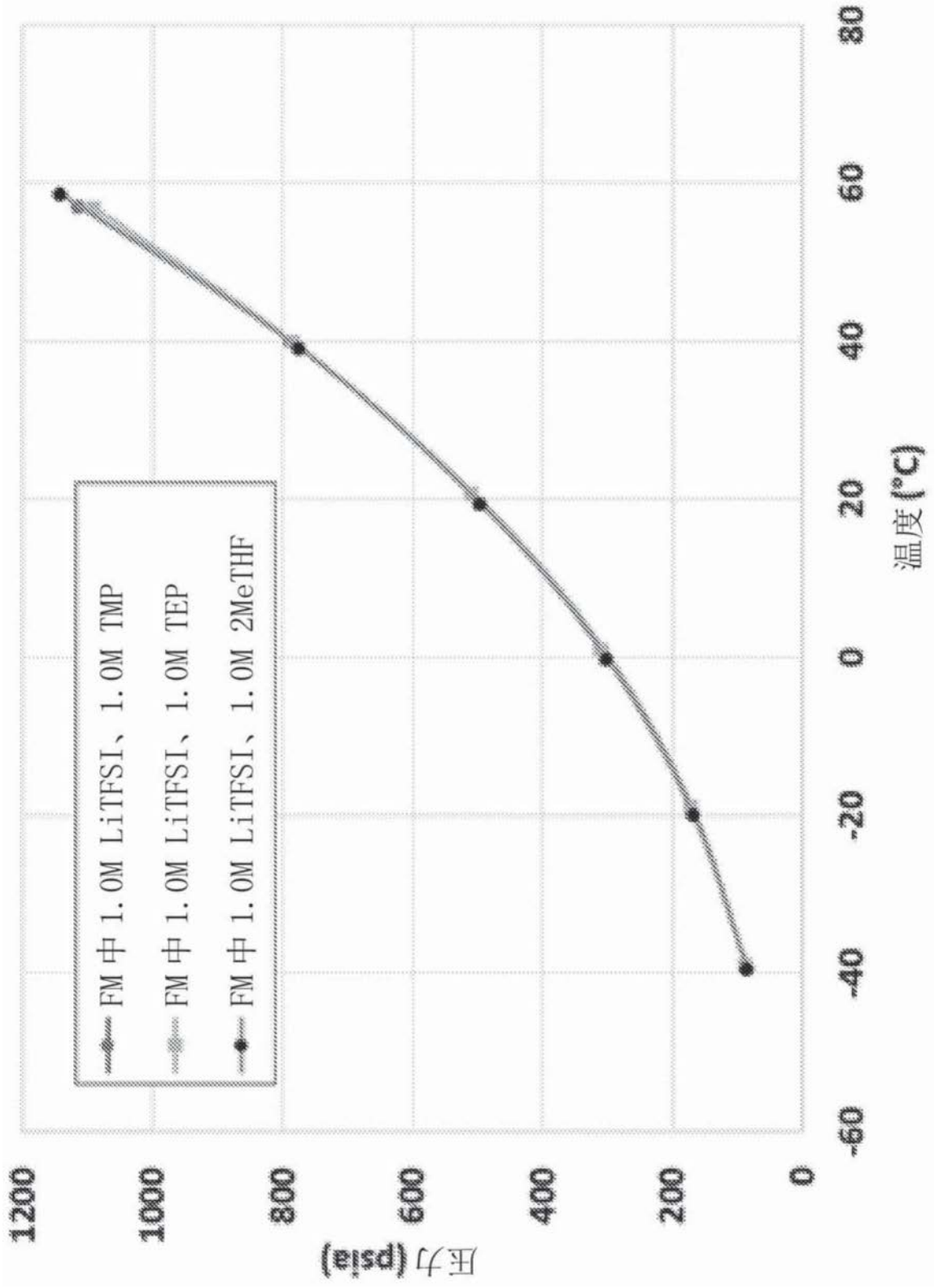


图5

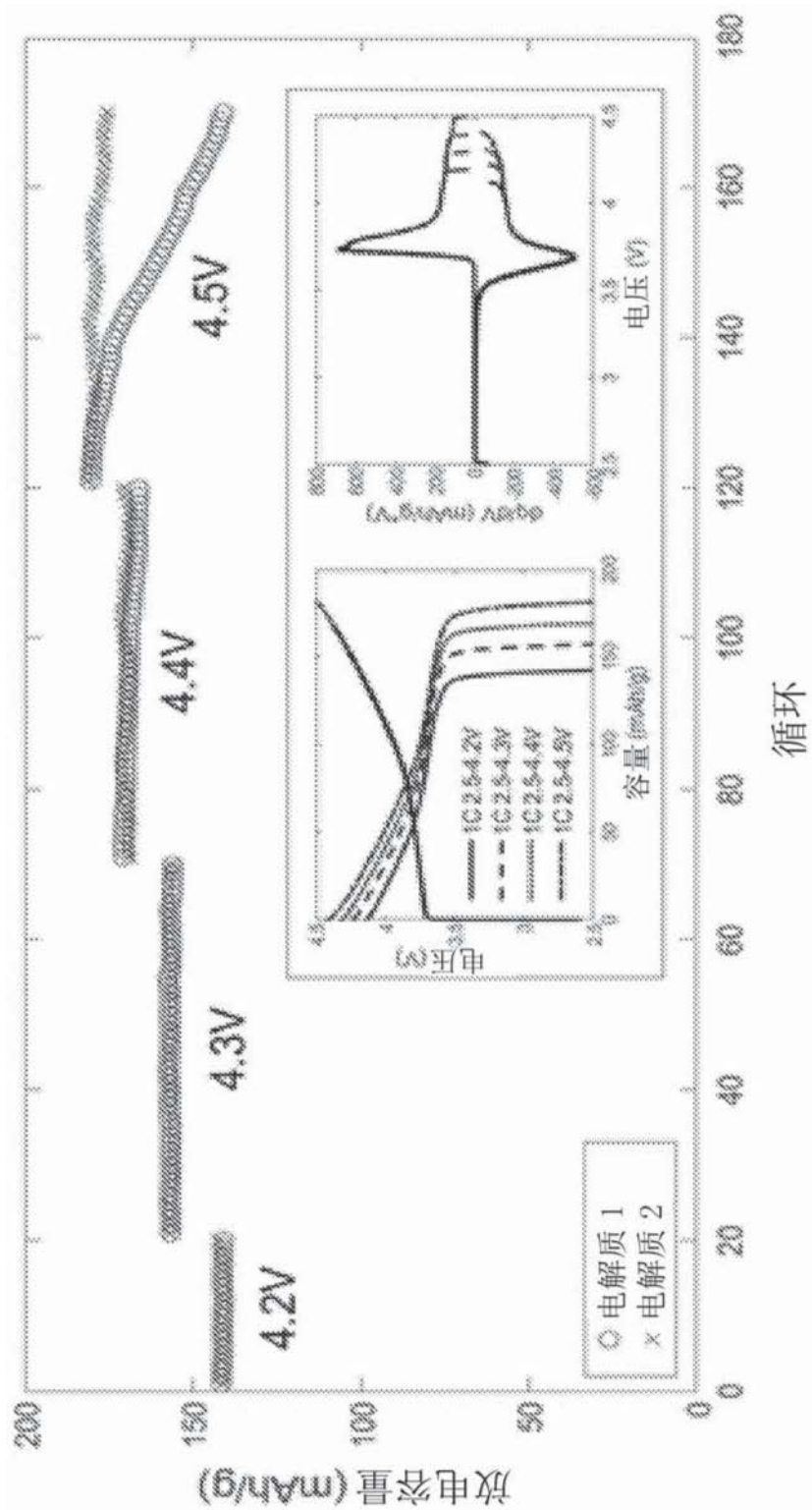


图6

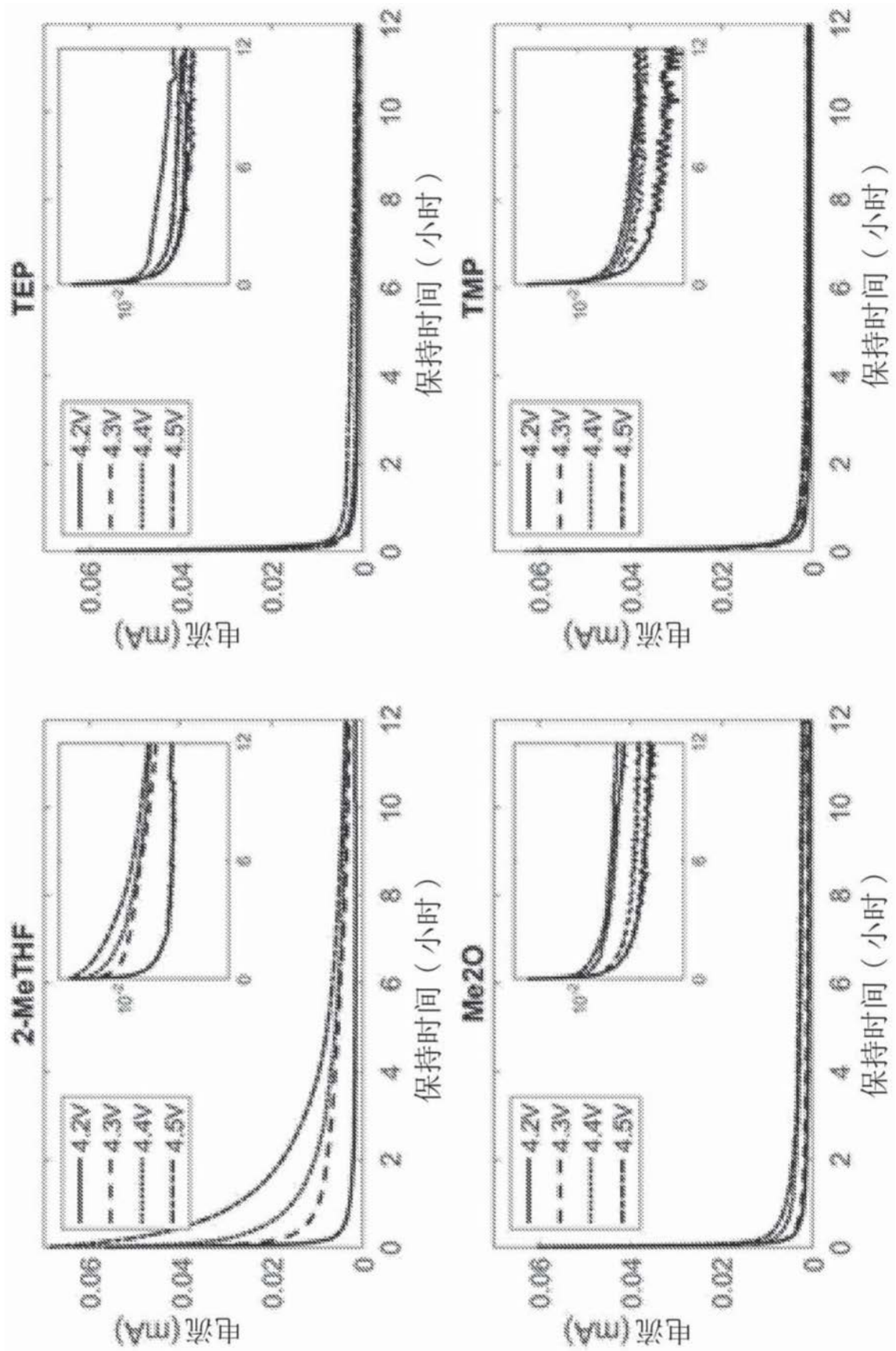


图7