

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 10/40 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03155332. X

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100573999C

[22] 申请日 2003. 8. 27 [21] 申请号 03155332. X
[30] 优先权
[32] 2003. 3. 13 [33] KR [31] 0015749/03
[73] 专利权人 三星 SDI 株式会社
地址 韩国京畿道
共同专利权人 第一毛织株式会社
[72] 发明人 金真喜 金镇诚 黄相文 白旻善
金学洙
[56] 参考文献
WO02/059999A1 2002. 8. 1
US5879834A 1999. 3. 9
审查员 武绪丽

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 巫肖南 封新琴

权利要求书 6 页 说明书 17 页 附图 5 页

[54] 发明名称

非水电解液和包含它的锂二次电池

[57] 摘要

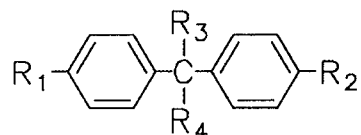
锂二次电池的电解液，其包含锂盐，非水有机溶剂，及添加剂化合物。加到本发明的电解液中的添加剂化合物比有机溶剂晚分解，进而在正极表面形成导电的聚合物层，并且防止有机溶剂的分解。因此，该电解液抑制初始充电时因有机溶剂的分解而造成气体产生，进而降低内部压力的增加和高温贮存时的膨胀，并且可以提高电池过充电时的安全性。

1. 一种锂二次电池的非水电解液, 包括:

锂盐;

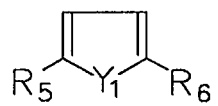
非水有机溶剂, 该非水有机溶剂包括碳酸酯溶剂与芳烃溶剂的混合溶剂; 及

至少一种添加剂化合物, 其选自下面式(1)至(6)所示的化合物:



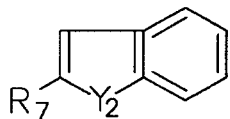
(1)

其中 R_1 和 R_2 独立地选自羟基, $C_1\sim C_6$ 烷氧基, $C_2\sim C_6$ 链烯基, 卤素取代的 $C_1\sim C_6$ 烷氧基和卤素取代的 $C_2\sim C_6$ 链烯基; 且 R_3 和 R_4 独立地选自 $C_1\sim C_6$ 烷基, 及 $C_6\sim C_{12}$ 芳基;



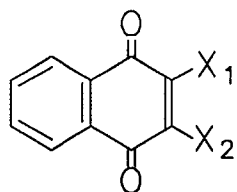
(2)

其中 Y_1 选自 O, NR 及 S, 其中 R 选自氢, $C_1\sim C_6$ 烷基, $C_6\sim C_{12}$ 芳基和 1-苯基磺酰基, 且 R_5 和 R_6 独立地选自氢, $C_1\sim C_6$ 烷基, $C_1\sim C_6$ 烷氧基, $C_2\sim C_6$ 链烯基, $C_6\sim C_{12}$ 芳基, 及乙酰基;



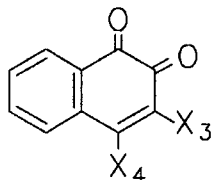
(3)

其中 Y_2 选自 O, N, 及 S, 且 R_7 选自氢, $C_1\sim C_6$ 烷基, $C_1\sim C_6$ 烷氧基, $C_2\sim C_6$ 链烯基, 及 $C_6\sim C_{12}$ 芳基;



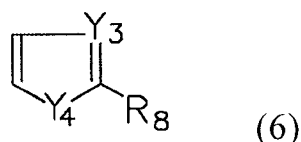
(4)

其中 X_1 和 X_2 独立地选自氢及选自 F, Cl, 及 Br 的卤素;



(5)

其中 X_3 和 X_4 独立地选自氢及选自 F, Cl, 及 Br 的卤素; 以及



其中 Y_3 选自 N, Y_4 选自 O, S, 及 NR' , 其中 R' 选自氢或 $C_1\sim C_6$ 烷基, 且 R_8 选自氢, $C_1\sim C_6$ 烷基, $C_1\sim C_6$ 烷氧基, $C_2\sim C_6$ 链烯基, $C_6\sim C_{12}$ 芳基, 及乙酰基。

2. 根据权利要求 1 的锂二次电池的非水电解液, 其中所述添加剂化合物为选自双酚 A, 2,5-二甲基咪喃, 2-乙酰基咪喃, 2-乙酰基-5-甲基咪喃, 1-(苯基磺酰基)吡咯, 2,3-苯并咪喃, 2-丁基苯并咪喃, 硫茛, 2,3-二氯-1,4-萘醌, 1,2-萘醌, 2,3-二溴-1,4-萘醌, 3-溴-1,2-萘醌, 及 2-甲基咪唑中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 的锂二次电池的非水电解液, 其中所述添加剂化合物的用量按电解液的总重量计为 0.01~10 重量%。

4. 根据权利要求 3 的锂二次电池的非水电解液, 其中所述添加剂化合物的用量按电解液的总重量计为 0.01~5 重量%。

5. 根据权利要求 4 的锂二次电池的非水电解液, 其中所述添加剂化合物的用量按电解液的总重量计为 0.01~1 重量%。

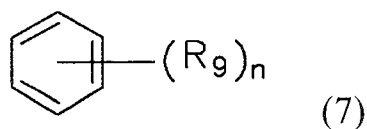
6. 根据权利要求 5 的锂二次电池的非水电解液, 其中所述添加剂化合物的用量按电解液的总重量计为 0.01~0.5 重量%。

7. 根据权利要求 1 的锂二次电池的非水电解液, 其中所述添加剂化合物在正极表面形成钝化层。

8. 根据权利要求 1 的锂二次电池的非水电解液, 其中所述锂盐为选自 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, 其中 x 和 y 为自然数的 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$, $LiCl$, 及 LiI 中的至少一种。

9. 根据权利要求 8 的锂二次电池的非水电解液, 其中所述锂盐以 0.6~2.0 摩尔/升的浓度使用。

10. 根据权利要求 1 的锂二次电池的非水电解液, 其中所述芳烃溶剂为下面式(7)的化合物:



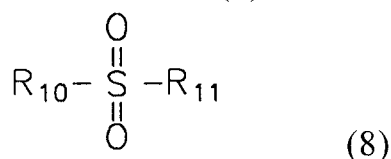
其中 R_9 选自卤素，及 $C_1\sim C_{10}$ 烷基，且 n 为 1~6 的整数。

11. 根据权利要求 10 的锂二次电池的非水电解液，其中所述芳烃溶剂为选自苯，氟苯，甲苯，三氟苯，二甲苯，及其混合物中的至少一种。

12. 根据权利要求 1 的锂二次电池的非水电解液，其中所述碳酸酯溶剂与所述芳烃溶剂的体积混合比为 1:1~30:1。

13. 根据权利要求 1 的锂二次电池的非水电解液，其中该电解液还包括有机砜基化合物。

14. 根据权利要求 13 的锂二次电池的非水电解液，其中所述有机砜基化合物如下面的式(8)所示：



其中 R_{10} 和 R_{11} 独立地选自伯烷基，仲烷基，叔烷基，链烯基，环烷基，及芳基，或者 R_{10} 和 R_{11} 连接在一起成环。

15. 根据权利要求 14 的锂二次电池的非水电解液，其中所述 R_{10} 和 R_{11} 独立地选自 $C_1\sim C_4$ 烷基， $C_2\sim C_4$ 链烯基， $C_6\sim C_{14}$ 芳基，及 $C_3\sim C_6$ 环烷基。

16. 根据权利要求 14 的锂二次电池的非水电解液，其中所述 R_{10} 和 R_{11} 独立地选自卤素取代的烷基，链烯基，芳基，及环烷基。

17. 根据权利要求 14 的锂二次电池的非水电解液，其中所述有机砜基化合物选自乙烯基砜，甲基砜，甲基乙烯基砜，乙基乙烯基砜，苯基砜，苯基乙烯基砜，氯苯基乙烯基砜，氟苯基乙烯基砜，苯甲基砜，四亚甲基砜，丁二烯砜，及其混合物。

18. 根据权利要求 14 的锂二次电池的非水电解液，其中所述 R_{10} 或 R_{11} 之一为乙烯基。

19. 根据权利要求 13 的锂二次电池的非水电解液，其中所述有机砜基化合物以电解液总重量 0.01~5% 的量使用。

20. 一种锂二次电池的非水电解液，包括：

锂盐；有机溶剂；及至少一种选自双酚 A，2,5-二甲基咪喃，2-丁基苯并咪喃，硫茛，及 2,3-二氯-1,4-萘醌的添加剂化合物。

21. 一种锂二次电池，包括：

正极，其包括可逆地嵌入/脱出锂离子的材料，及可逆地形成含锂化合

物的材料之一，作为正极活性物质；

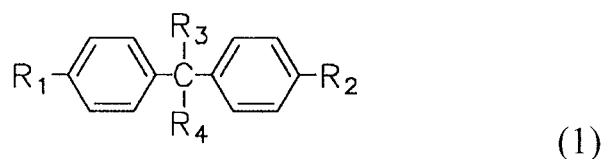
负极，其包括锂金属，含锂合金，及可逆地嵌入/脱出锂离子的材料中的一种；以及

非水电解液，其中该非水电解液包括：

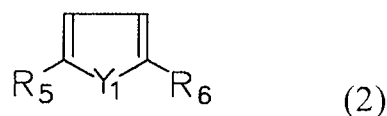
锂盐；

有机溶剂，该有机溶剂包括碳酸酯溶剂与芳烃溶剂的混合溶剂；及

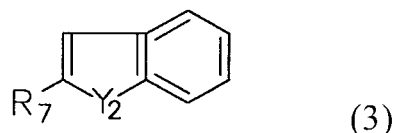
至少一种添加剂化合物，其选自下面式(1)至(6)所示的化合物：



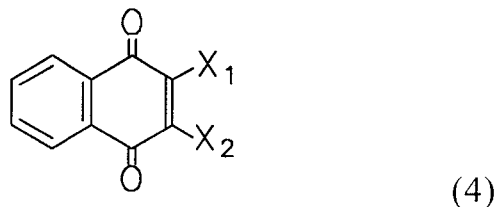
其中 R_1 和 R_2 独立地选自羟基， $C_1\sim C_6$ 烷氧基， $C_2\sim C_6$ 链烯基，卤素取代的 $C_1\sim C_6$ 烷氧基， $C_1\sim C_4$ 烷基， $C_6\sim C_{14}$ 芳基， $C_3\sim C_6$ 环烷基，卤素取代的烷基，卤素取代的链烯基，卤素取代的芳基，卤素取代的环烷基，及卤素取代的 $C_2\sim C_6$ 链烯基，且 R_3 和 R_4 独立地选自 $C_1\sim C_6$ 烷基，及 $C_6\sim C_{12}$ 芳基；



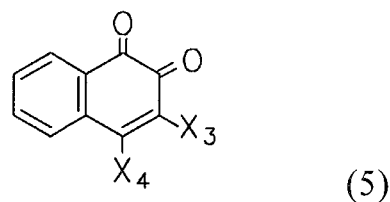
其中 Y_1 选自 O，NR 及 S，其中 R 选自氢， $C_1\sim C_6$ 烷基， $C_6\sim C_{12}$ 芳基和 1-苯基磺酰基，且 R_5 和 R_6 独立地选自氢， $C_1\sim C_6$ 烷基， $C_1\sim C_6$ 烷氧基， $C_2\sim C_6$ 链烯基， $C_6\sim C_{12}$ 芳基，及乙酰基；



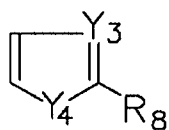
其中 Y_2 选自 O，N，及 S，且 R_7 选自氢， $C_1\sim C_6$ 烷基， $C_1\sim C_6$ 烷氧基， $C_2\sim C_6$ 链烯基，及 $C_6\sim C_{12}$ 芳基；



其中 X_1 和 X_2 独立地选自氢及选自 F，Cl，及 Br 的卤素；



其中 X_3 和 X_4 独立地选自氢及选自 F, Cl, 及 Br 的卤素; 及



(6)

其中 Y_3 选自 N, Y_4 选自 O, S, 及 NR' , 其中 R' 选自氢或 $C_1\sim C_6$ 烷基, 且 R_8 选自氢, $C_1\sim C_6$ 烷基, $C_1\sim C_6$ 烷氧基, $C_2\sim C_6$ 链烯基, $C_6\sim C_{12}$ 芳基, 及乙酰基。

22. 根据权利要求 21 的锂二次电池, 其中所述正极包括锂-镍基和锂-镍-锰基氧化物中的一种。

23. 根据权利要求 21 的锂二次电池, 其中所述电解液包括选自双酚 A, 2,5-二甲基咪喃, 2-乙酰基咪喃, 2-乙酰基-5-甲基咪喃, 1-(苯基磺酰基)吡咯, 2,3-苯并咪喃, 2-丁基苯并咪喃, 硫茛, 2,3-二氯-1,4-萘醌, 1,2-萘醌, 2,3-二溴-1,4-萘醌, 3-溴-1,2-萘醌, 2-甲基咪唑, 及其混合物的添加剂化合物。

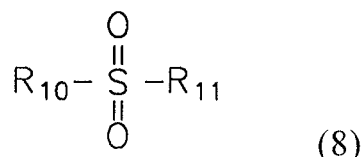
24. 根据权利要求 21 的锂二次电池, 其中所述电解液包含为电解液总重量 0.01~10 重量%量的添加剂化合物。

25. 根据权利要求 21 的锂二次电池, 其中所述电解液包含为电解液总重量 0.01~5 重量%量的添加剂化合物。

26. 根据权利要求 21 的锂二次电池, 其中所述电解液包含选自 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, 其中 x 和 y 为自然数的 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$, $LiCl$, 及 LiI 的锂盐。

27. 根据权利要求 21 的锂二次电池, 其中所述电解液还包含有机砷基化合物。

28. 根据权利要求 27 的锂二次电池, 其中所述有机砷基化合物如下面的式(8)所示:



其中 R_{10} 和 R_{11} 独立地选自伯烷基, 仲烷基, 叔烷基, 链烯基, 环烷基, 及芳基, 或者 R_{10} 与 R_{11} 结合在一起成环。

29. 根据权利要求 28 的锂二次电池, 其中所述 R_{10} 和 R_{11} 独立地选自卤素取代的烷基, 链烯基, 环烷基和芳基。

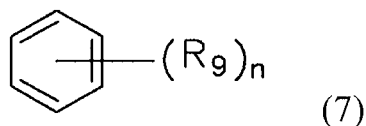
30. 根据权利要求 28 的锂二次电池, 其中所述有机砜基化合物选自乙烯基砜, 甲基砜, 甲基乙烯基砜, 乙基乙烯基砜, 苯基砜, 苯基乙烯基砜, 氯苯基乙烯基砜, 氟苯基乙烯基砜, 苯甲基砜, 四亚甲基砜, 丁二烯砜, 及其混合物。

31. 根据权利要求 28 的锂二次电池, 其中所述 R_{10} 或 R_{11} 之一为乙烯基。

32. 根据权利要求 27 的锂二次电池, 其中所述有机砜基化合物以电解液总重量 0.01~5% 的量使用。

33. 根据权利要求 21 的锂二次电池, 其中所述锂二次电池包括锂离子电池或锂聚合物电池。

34. 根据权利要求 21 的锂二次电池, 其中所述芳烃溶剂为下面式(7)的化合物:



其中 R_9 选自卤素, 及 C_1 ~ C_{10} 烷基, 且 n 为 1~6 的整数。

非水电解液和包含它的锂二次电池

相关申请的交叉参考

本申请要求 2003 年 3 月 13 日提交韩国知识产权局的韩国申请 2003-15749 的优先权，其公开内容引入本文作为参考。

技术领域

本发明涉及一种非水电解液及包含它的锂二次电池，更具体地，本发明涉及防止高温贮存时电池膨胀，同时保持电池电化学性能并提高电池安全性的锂二次电池的非水电解液。

背景技术

由于当前便携式电子设备的更紧凑和更轻便的趋势，开发高性能和大容量的电池以作为便携式电子设备的电源的需求日益增长。具体地，已经进行了广泛的研究并得到安全特性良好且电化学性质得到改善的锂二次电池。锂二次电池利用那些在充电和放电反应期间可逆地嵌入或脱出锂离子的材料作为正极和负极活性物质。正极活性物质包括锂金属氧化物，负极活性物质包括锂金属，含锂合金，或者能够嵌入或脱出锂离子的材料如结晶碳或无定形碳，或含碳复合物。

图 1 示出了普通非水锂离子电池的断面图。锂离子电池 1 是通过将包括正极 2，负极 4，及正负极之间的隔板 6 的电极组件 8 插到电池壳 10 中而制备的。将电解液 26 注入电池壳 10 中，并浸渍到隔板 6 中。电池壳 10 的上部用盖板 12 和密封垫圈 14 密封。盖板 12 具有释放压力的安全孔 16。正极接头 18 和负极接头 20 分别与正极 2 和负极 4 连接。绝缘体 22 和 24 安装在电极组件 8 的下部和侧部，以防止电池中发生短路。

锂二次电池的平均放电电压为约 3.6~3.7V，比其它碱性电池，Ni-MH 电池，Ni-Cd 电池等的平均放电电压高。为了产生所需的高驱动电压，电解液在 0~4.2V 的充放电电压范围必须是电化学稳定的。因此，使用碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等非水碳酸酯基溶剂的混合物作为电解液。然

而，这种电解液的离子传导性比 Ni-MH 电池或 Ni-Cd 电池中使用的含水电解液低很多，从而导致高速充放电期间电池特性的恶化。

在锂二次电池初始充电时，锂离子从电池的锂-过渡金属氧化物正极释放出来，转移至碳负极，并于此嵌入碳中。由于锂具有高的反应活性，所以锂与碳负极反应，生成 Li_2CO_3 、 LiO 、 LiOH 等，进而在负极表面形成薄膜。该薄膜称作有机固体电解质界面(SEI)薄膜。初始充电时形成的有机 SEI 薄膜不仅阻止锂离子与碳负极或其它材料在充放电期间的反应，并且还充当离子通道，仅允许锂离子通过。该离子通道防止碳负极结构的瓦解，这种瓦解是由高分子量溶剂与溶剂化的锂离子的共嵌入碳负极而造成的。

一旦形成有机 SEI 薄膜，锂离子不再与碳电极或其它材料反应，使得锂离子的量得到保持。也就是说，初始充电期间负极的碳与电解液反应，从而在负极表面形成诸如有机 SEI 薄膜的钝化层，使得电解液不再分解，并可以维持稳定的充放电(J. Power Sources, 51(1994), 79-104)。因此，在锂二次电池中，不存在钝化层的不可逆形成反应，且在初始充电反应之后可以维持稳定的循环寿命。

然而，由于有机 SEI 薄膜形成反应期间碳酸酯基有机溶剂的分解，所以在电池内部产生气体(J. Power Sources, 72(1998), 66-70)。该气体包括 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_3H_6 等，取决于所使用的非水有机溶剂和负极活性物质的类型。电池的厚度在充电过程中因电池内部产生气体而增加，且钝化层因电化学能量和热能而缓慢地分解，这种分解在电池充电后于高温下贮存时随时间的流逝而增加。因此，持续发生暴露的负极表面与周围的电解液反应的副反应。

上述问题也发生于正极。初始充电时，正极活性物质与电解液反应在正极上形成钝化层，该钝化层阻止电解液的分解，因而维持稳定的充放电。如负极中一样，在正极上形成钝化层时所消耗的物料(charge)是不可逆的。因而，在锂离子电池中，不存在钝化层的不可逆形成反应，且在初始充电反应之后可以维持稳定的循环寿命。

然而，钝化层因电化学能量和热能而缓慢地分解，这种分解在电池完全充电后于高温下贮存时，随时间的流逝而增加，例如，将电池在 4.2V 下 100% 地充电，然后于 85°C 下贮存 4 天就会这样。因此，持续发生暴露的正极表

面与周围的电解液发生反应并产生气体的副反应。所产生的气体包括来自碳酸酯基溶剂分解的 CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ 等。

电池的內部压力随着正负极中的气体产生而增加。内压的增加诱导棱形锂聚合物电池的变形。结果,在电池电极组件(正负极和隔板)内的电极间产生区域性的内聚力(cohesion)差异,从而使电池的性能和安全性恶化,并且造成将锂二次电池安装在电子设备中的安装困难。

此外,因电能或热能的增加而导致的钝化层分解还引起正负极与电极之间的连续副反应。副反应产生的气体增加电池內部的压力,并导致电池变形,进而引发短路和热逸出(runaway)。

为了解决内压问题,一种提高含有非水电解液的二次电池的安全性的方法是安装排气孔或断流器,以便在内压升高至预定水平时排出内部的电解液。然而,该方法的问题在于误操作(mis-operation)可能源于内压本身的增加。

而且,通过向电解液中注入添加剂以改变 SEI 形成反应,进而抑制内压增加的方法也是已知的。例如,日本专利公开 97-73918 公开了一种方法,其中电池的高温贮存特性通过向电解液中添加 1%或更少的二苯基苦基偕胺肼化合物而得到提高。日本专利公开 96-321312 公开了一种方法,其中采用 1~20%的 N-丁基胺基化合物于电解液中,来提高循环寿命和长期贮存特性。日本专利公开 96-64238 公开了一种方法,其中通过向电解液中添加 3×10^{-4} 至 3×10^{-3} M 的钙盐来提高电池的贮存特性。日本专利公开 94-333596 公开了一种方法,其中通过添加偶氮化合物,抑制电解液与电池负极之间的反应,进而改善电池的贮存特性。另外,日本专利公开 95-320779 公开了一种方法,其中将 CO₂ 加到电解液中,且日本专利公开 95-320779 还公开了将硫化物基化合物加到电解液中以阻止电解液分解的方法。

上述方法通过添加少量的有机或无机材料,诱导在负极表面形成适宜的薄膜如有机 SEI 薄膜,进而提高电池的贮存特性和安全性。然而,上述方法存在各种问题:由于其固有的电化学特性,所加入的化合物在初始充放电期间通过与碳负极相互作用而分解或者形成不稳定的薄膜,导致电解液中离子迁移性恶化;并且在电池内部产生气体,使内压增加导致电池的贮存、安全、循环寿命及容量特性显著恶化。

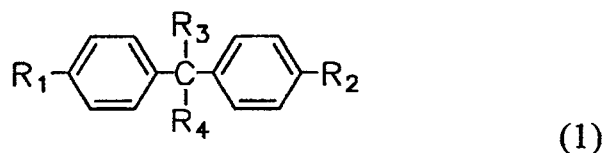
发明内容

一方面,本发明提供一种用于锂二次电池的非水电解液,包括抑制电池在充电后于高温下贮存时其内部的气体产生的添加剂化合物。

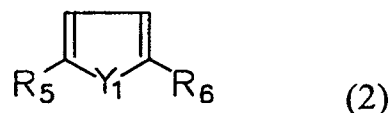
另一方面,本发明提供一种用于锂二次电池的非水电解液,其通过抑制过充电而提高安全性。

再一方面,本发明提供一种具有有效的高温贮存特性和良好安全性的锂二次电池。

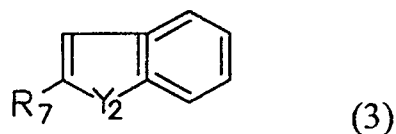
为了实现这些方面,本发明提供一种锂二次电池的电解液,该电解液包括锂盐;非水有机溶剂;及至少一种选自下列式(1)至(6)所示化合物的添加剂化合物:



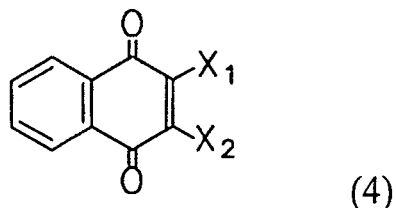
其中R₁和R₂独立地选自羟基, C₁~C₆烷氧基, C₂~C₆链烯基, 卤素取代的C₁~C₆烷氧基, C₁~C₄烷基, C₂~C₄链烯基, C₆~C₁₄芳基, C₃~C₆环烷基, 卤素取代的烷基, 链烯基, 芳基, 环烷基和卤素取代的C₂~C₆链烯基; 且R₃和R₄独立地选自C₁~C₆烷基, C₆~C₁₂芳基, 及甲基;



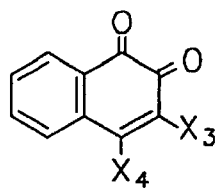
其中Y₁选自O, NR(其中R为氢, C₁~C₆烷基, C₆~C₁₂芳基, 优选1-苯基磺酰基), 及S; 且R₅和R₆独立地选自氢, C₁~C₆烷基, C₁~C₆烷氧基, C₂~C₆链烯基, C₆~C₁₂芳基, 及乙酰基, 并优选甲基;



其中Y₂选自O, N, 及S; 且R₇选自氢, C₁~C₆烷基, C₁~C₆烷氧基, C₂~C₆链烯基, 及C₆~C₁₂芳基;

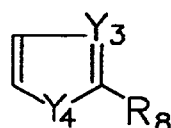


其中X₁和X₂独立地选自氢以及选自F, Cl, 及Br的卤素, 并且优选Cl或Br;



(5)

其中 X_3 和 X_4 独立地选自氢以及选自 F, Cl, 及 Br 的卤素, 并且优选 Cl 或 Br; 及



(6)

其中 Y_3 选自 N, O, 及 S, 且优选 N; Y_4 为 NR' (其中 R' 为氢或 $C_1\sim C_6$ 烷基), O, S, 或者优选 NH; 且 R_8 选自氢, $C_1\sim C_6$ 烷基, $C_1\sim C_6$ 烷氧基, $C_2\sim C_6$ 链烯基, $C_6\sim C_{12}$ 芳基, 及乙酰基。

本发明的其它方面和优点将部分在随后的说明中阐述, 部分将从说明书中显而易见, 或者通过本发明的实践来领会。

本发明还提供一种包含所述电解液的锂二次电池。

附图说明

通过下列有关优选实施方案的说明并结合附图, 本发明的这些和/或其它方面和优点将是显而易见的和更容易理解的。

引入本说明书中并作为它的组成部分, 附图与说明书一起阐述了本发明的实施方案, 并且用于解释本发明的原理, 在附图中:

图 1 是棱形锂二次电池的断面图;

图 2 示出了利用 LSV(线性扫描伏安法)测量本发明实施例 4 和对比例 1 的电解液的分解开始电压的结果;

图 3 是包含实施例 1~5 与对比例 1 的电解液的电池于 85°C 的室中放置 4 天后, 每 24 小时测量一次的厚度变化的曲线图;

图 4 是包含实施例 6~8 与对比例 1 的电解液的电池于 85°C 的室中放置 4 天后, 每 24 小时测量一次的厚度变化的曲线图;

图 5 是包含实施例 15~18 与对比例 1 的电解液的电池于 85°C 的室中放置 4 天后, 每 24 小时测量一次的厚度变化的曲线图;

图 6 是包含实施例 19~26 与对比例 1 的电解液的电池于 85°C 的室中放置 4 天后, 每 24 小时测量一次的厚度变化的曲线图;

图7是包含实施例4, 7和16以及对比例1的电解液的电池于80°C的室中放置10天后, 每24小时测量一次的厚度变化的曲线图; 及

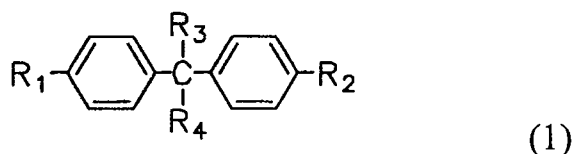
图8根据本发明实施例5, 8, 10和17以及对比例1的电池于1C下过充电至12V的电压2小时时的电池温度曲线图。

具体实施方式

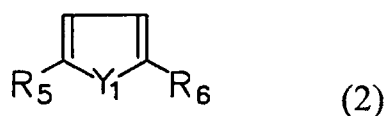
现将详述本发明的优选实施方案, 其实例图示于附图中, 其中同样的标号始终代表相同的元素。下面描述实施方案, 以便参照附图解释本发明。

在下面的详细说明中, 仅通过简单地阐述本发明人预期的实施本发明的最佳方式, 给出并说明所选定的本发明的实施方案。应当理解, 本发明的各方面均是可以改变的, 所有的改变均不脱离本发明。因此, 附图和说明书实质上应当视为说明性的而不是限制性的。

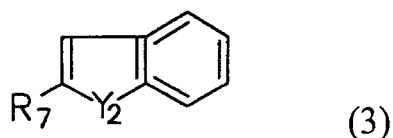
本发明的电解液是通过添加至少一种具有下面式(1)至(6)的添加剂化合物至含有锂盐的非水溶剂中而制备的:



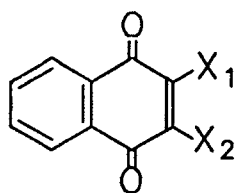
其中 R_1 和 R_2 独立地选自羟基, $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷氧基, $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ 链烯基, 卤素取代的 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷氧基, 及卤素取代的 $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ 链烯基, 并优选羟基; 且 R_3 和 R_4 独立地选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基和 $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ 芳基, 且优选甲基;



其中 Y_1 选自 O, NR(其中 R 为氢, $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基, $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ 芳基, 或者优选 1-苯基磺酰基), 及 S; 且 R_5 和 R_6 独立地选自氢, $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基, $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷氧基, $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ 链烯基, $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ 芳基, 及乙酰基, 并优选甲基;

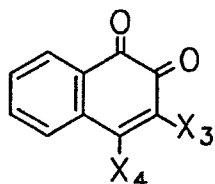


其中 Y_2 选自 O, N, 及 S; 且 R_7 选自氢, $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基, $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷氧基, $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ 链烯基, 及 $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ 芳基;



(4)

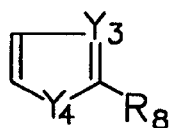
其中 X_1 和 X_2 独立地选自氢和选自 F, Cl, 及 Br 的卤素, 优选 Cl 或 Br;



(5)

其中 X_3 和 X_4 独立地选自氢和选自 F, Cl, 及 Br 的卤素, 优选 Cl 或 Br;

及



(6)

其中 Y_3 选自 N, O, 及 S, 优选 N; Y_4 为 NR' (其中 R' 为氢或 $C_1\sim C_6$ 烷基), O, S, 或者优选 NH; 且 R_8 选自氢, $C_1\sim C_6$ 烷基, $C_1\sim C_6$ 烷氧基, $C_2\sim C_6$ 链烯基, $C_6\sim C_{12}$ 芳基, 及乙酰基。

通常, 为了防止气体产生导致内压增加, 已经开发了形成 SEI 层防止负极与电解液之间的副反应的方法。

在高温下, 活跃地发生电解液于正极表面的分解, 这导致电池内压的增加。因此, 本发明采用添加剂化合物在正极表面形成钝化层, 从而防止电解液的氧化性分解。初始充电过程中, 添加剂化合物先于电解液的有机溶剂分解, 致使在正极表面形成钝化层, 从而抑制电解液的有机溶剂的分解。电池完全充电后于高温下贮存期间的膨胀也得到抑制, 因为初始充电期间电解液的有机溶剂的分解而导致的气体产生得到抑制。另外, 也不存在锂二次电池的低温和贮存特性以及充电和放电容量的恶化。抑制电池完全充电后于高温下贮存时的膨胀, 提高了安装电池组之后电池的可靠性。

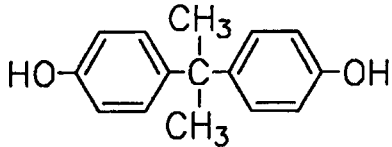
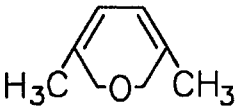
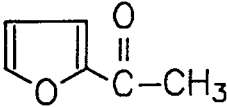
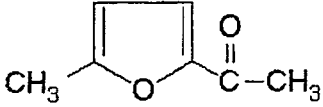
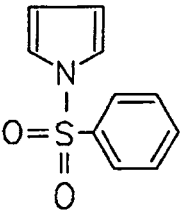
本发明的添加剂化合物在电池的电压达到过充电电压时开始分解, 并进行电化学聚合, 导致在正极表面形成导电的聚合物层。导电的聚合物层有效地充当了抵抗剂和过充电抑制剂, 因为该层难于再溶解。添加剂化合物降低放热量, 防止热逸出, 并提高安全性。

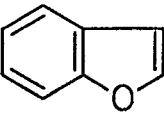
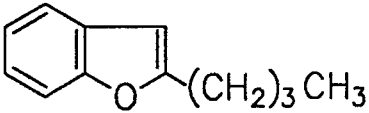
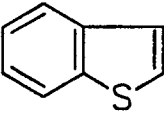
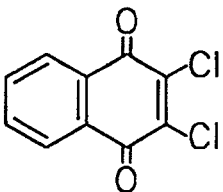
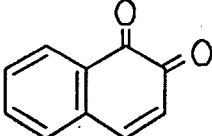
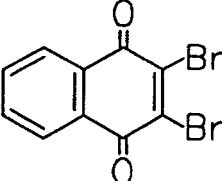
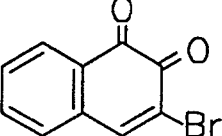
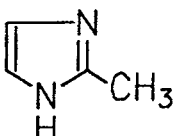
目前使用的正极活性物质包括锂-钴基氧化物, 锂-锰基氧化物, 锂-镍基氧化物, 锂-镍-锰基氧化物等。锂-镍基或锂-镍-锰基氧化物廉价并提供高的

放电容量，但是因为高温贮存时产生气体而受到限制。为了解决该问题，已经研发了改进的负极活性物质。本发明的含有添加剂的电解液解决了上述问题，即使使用常规的锂-镍基或锂-镍-锰基氧化物作为正极活性物质，及使用常规的碳质材料作为负极活性物质。

如表 1 所示，添加剂化合物包括双酚 A，2,5-二甲基呋喃，2-乙酰基呋喃，2-乙酰基-5-甲基呋喃，1-(苯基磺酰基)吡咯，2,3-苯并呋喃，2-丁基苯并呋喃，硫茛，2,3-二氯-1,4-萘醌，1,2-萘醌，2,3-二溴-1,4-萘醌，3-溴-1,2-萘醌，2-甲基咪唑等。优选双酚 A，2,5-二甲基呋喃，2-丁基苯并呋喃，硫茛，及 2,3-二氯-1,4-萘醌。

表 1

No. 1	双酚 A	
No. 2	2,5-二甲基呋喃	
No. 3	2-乙酰基呋喃	
No. 4	2-乙酰基-5-甲基呋喃	
No. 5	1-(苯基磺酰基)吡咯	

No. 6	2,3-苯并呋喃	
No. 7	2-丁基苯并呋喃	
No. 8	硫茛	
No. 9	2,3-二氯-1,4-萘醌	
No. 10	1,2-萘醌	
No. 11	2,3-二溴-1,4-萘醌	
No. 12	3-溴-1,2-萘醌	
No. 13	2-甲基咪唑	

添加剂化合物基本上以电解液总重量 0.01~10%，优选 0.01~5%，更优选 0.01~1%，甚至还优选 0.01~0.5%的量添加。当该化合物的用量小于 0.01%重量时，不可能具有抑制电池内部气体产生的作用。当该化合物的用量超过 10%重量时，电池性能如循环寿命特性因为形成厚的传导层降低电池的可逆性而恶化。

优选锂盐为选自 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2$) (式中 x 和 y 为自然数), LiCl , 及 LiI 中的至少一种。

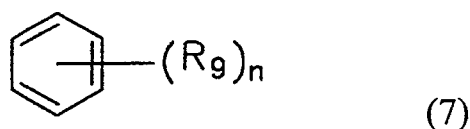
锂盐的浓度优选为 0.6~2.0M。当锂盐的浓度小于 0.6M 时，电解液性能因其缺乏离子导电性而恶化。当锂盐的浓度大于 2.0M 时，锂离子迁移性因电解液粘度增加而降低，同时低温性能也降低。

锂盐在电池中充当锂离子的供给源，使锂二次电池的基本操作成为可能。非水有机溶剂起介质的作用，能够参与电化学反应的离子可以在该介质中迁移。

非水有机溶剂可以包括碳酸酯，酯，醚，或者酮。碳酸酯的实例包括碳酸二甲酯(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(MEC)，碳酸亚乙酯(EC)，碳酸亚丙酯(PC)，及碳酸亚丁酯(BC)。酯的实例包括 γ -丁内酯(γ -BL)，乙酸甲酯，乙酸乙酯，乙酸正丙酯等。醚的实例包括二丁基醚等。然而，非水有机溶剂不限于上述溶剂。

优选使用链状碳酸酯与环状碳酸酯的混合物。优选环状碳酸酯与链状碳酸酯的体积混合比为 1:1~1:9。当环状碳酸酯与链状碳酸酯以 1:1~1:9 的体积比混合，并使用该混合物作为电解液时，电解液性能可以得到增强。

另外，本发明的电解液还可以包含碳酸酯溶剂与下面式(7)的芳烃溶剂的混合物：

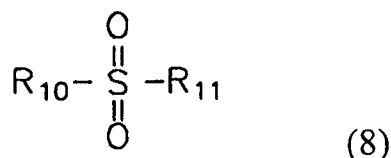


其中 R_9 为卤素或 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 烷基，且 n 为 1~6 的整数。

芳烃溶剂的实例包括苯，氯苯，硝基苯，氟苯，甲苯，三氟甲苯，及二甲苯。

优选碳酸酯溶剂与芳烃溶剂以 1:1~30:1 的体积比混合在一起。当碳酸酯溶剂与芳烃溶剂彼此以上述体积比混合，且使用该混合物作为电解液时，电解液性能可以得到增强。

根据本发明的另一实施方案，可以将下面式(8)的有机砷基化合物随式(1)至(6)的添加剂化合物一起加到电解液中：



其中 R_{10} 和 R_{11} 独立地选自伯、仲或叔烷基，链烯基，环烷基和芳基，且优选 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基， $\text{C}_2\text{-C}_4$ 链烯基， $\text{C}_3\text{-C}_6$ 环烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 芳基，或者 R_{10} 与 R_{11} 结合在一起成环。更优选 R_{10} 与 R_{11} 之一为卤素取代的烷基，链烯基，芳基或环烷基，且 R_{10} 或 R_{11} 的任一个为链烯基如乙烯基。有机砷基化合物抑制高温下电极上的气体产生，并提高循环寿命和容量特性。砷基化合物基本上以电解液总重量 0.01~5%，优选 0.01~1% 的量加到非水溶剂中。

本发明的锂二次电池的电解液在 $-20\sim 60^\circ\text{C}$ 的温度范围是稳定的，因而即使在 4V 的电压下也能保持稳定的电池特性。本发明的电解液可以应用于所有的锂二次电池如锂离子电池，锂聚合物电池等。

本发明提供一种包含该电解液的锂电池。本发明的锂电池使用可逆地嵌入/脱出锂离子的材料(锂氧化物夹层化合物)，或者可逆地形成含锂化合物的材料作为正极活性物质。可逆地嵌入/脱出锂离子的材料的实例为含锂的金属氧化物或含锂的硫属化合物如 LiCoO_2 ， LiNiO_2 ， LiMnO_2 ， LiMn_2O_4 ，及 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq x+y \leq 1$ ，M 为金属如 Al, Sr, Mg, La 等)。

本发明的锂二次电池使用锂金属，含锂合金，或者可逆地嵌入/脱出锂离子的材料作为负极活性物质。可逆地嵌入/脱出锂离子的材料的实例为结晶碳或无定形碳或者碳复合物。

锂二次电池是通过下列方法制备的。通过涂布包含活性物质的浆液于适宜厚度和长度的集电体上来制备正极和负极。通过盘绕或层压正极、负极和介于正极与负极之间的隔板来制备电极组件，然后将电极组件放置在电池壳中。向电池壳中注入本发明的电解液，然后将电池壳的上部密封。介于正负极之间的隔板可以是聚乙烯，聚丙烯或聚偏二氟乙烯的单层隔板；聚乙烯/

聚丙烯双层隔板；聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯三层隔板；或者聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层隔板。

现将参考下面的实施例，进一步更详细地解释本发明。然而，不应在任何意义上将这些实施例理解为是对本发明的范围的限制。

实施例和对比例

实施例 1-26

将碳酸亚乙酯/碳酸甲乙酯(EC/EMC)以 1:1 的体积比混合，制得非水有机溶剂。将 1 M 的 LiPF_6 加到溶剂中，基本上按表 2 所示的量(以电解液的总重量计)进一步加入表 2 所示的添加剂化合物，制得电解液。

表 2

电解液	添加剂化合物	化合物的量(重量%)
实施例 1	双酚 A	0.25
实施例 2	双酚 A	0.5
实施例 3	双酚 A	0.75
实施例 4	双酚 A	1.0
实施例 5	双酚 A	2.0
实施例 6	2,5-二甲基咪喃	0.5
实施例 7	2,5-二甲基咪喃	1.0
实施例 8	2,5-二甲基咪喃	3.0
实施例 9	2-丁基苯并咪喃	0.5
实施例 10	2-丁基苯并咪喃	1.0
实施例 11	2-丁基苯并咪喃	3.0
实施例 12	硫茛	0.5
实施例 13	硫茛	1.0
实施例 14	硫茛	3.0
实施例 15	2,3-二氯-1,4-萘醌	0.5
实施例 16	2,3-二氯-1,4-萘醌	1.0
实施例 17	2,3-二氯-1,4-萘醌	3.0
实施例 18	2,3-二氯-1,4-萘醌	5.0
实施例 19	1,2-萘醌	0.5
实施例 20	2,3-二溴-1,4-萘醌	0.5
实施例 21	3-溴-1,2-萘醌	0.5
实施例 22	2-乙酰基咪喃	0.5
实施例 23	2-乙酰基-5-甲基咪喃	0.5
实施例 24	2-甲基咪唑	0.5

实施例 25	1-(苯基磺酰基)吡咯	0.5
实施例 26	2,3-苯并咪喃	0.5

对比例 1

将 1 M 的 LiPF_6 加到以 1:1 的体积比混合的碳酸亚乙酯/碳酸甲乙酯 (EC/EMC) 的非水有机溶剂中, 制得非水电解液。

测量分解开始的电压

通过 LSV(线性扫描伏安法)测量根据实施例 2, 6, 9, 12, 15, 19, 20-26, 及对比例 1 的电解液的分解开始电压。分解开始电压示于表 3 中

表3

电解液	添加剂化合物	分解开始电压 (V)
实施例2	双酚A	4.40
实施例6	2,5-二甲基咪喃	4.10
实施例9	2-丁基苯并咪喃	4.34
实施例12	硫茛	4.26
实施例15	2,3-二氯-1,4-萘醌	5.00
实施例19	1,2-萘醌	5.05
实施例20	2,3-二溴-1,4-萘醌	5.05
实施例21	3-溴-1,2-萘醌	5.00
实施例22	2-乙酰基咪喃	4.96
实施例23	2-乙酰基-5-甲基咪喃	4.63
实施例24	2-甲基咪唑	4.57
实施例25	1-(苯基磺酰基)吡咯	4.68
实施例26	2,3-苯并咪喃	4.43
对比例1	无添加剂化合物	5.70

分解开始电压的次量条件如下:

工作电极: Pt; 参考电极: Li-金属; 反电极: Li-金属; 电压范围: 3~7 V;
扫描速度: 5 mV/s。

如表 3 所示, 实施例的电解液的分解开始电压低于对比例 1 的电解液的分解开始电压。因此, 实施例的电解液在初始充电期间先分解, 在高于分解开始电压时于正极上形成导电的聚合物层。

图 2 示出了采用 LSV (线性扫描伏安法) 测量实施例 4 和对比例 1 的电解液的分解开始电压的结果。如图 2 所示, 实施例 4 的电解液具有 4.4V 的分解开始电压, 而对比例 1 的分解开始电压则为 5.7 V。其中加入双酚 A 的实施例 4 的电解液具有比未加入双酚 A 的对比例 1 的电解液低的分解开始电压。因此, 实施例 4 的电解液在初始充电期间先分解, 并于正极上形成导电的聚合物层。导电的聚合物层阻止了碳酸酯基有机溶剂的分解及由此导致的气体产生, 从而降低电池的内压和完全充电后的厚度增加。在图 2 所示的实施例 4 的 LSV 曲线中, 假设表示为(1)的 4.5-5V 区域代表维持已建立的电流, 表明发生了形成钝化层的反应; 而表示为(2)的 6.5-7V 区域代表维持已建立的电流, 该电流有利于提高电池的安全性。

锂二次电池的制备

待将 LiCoO_2 (作为正极活性物质), 聚偏二氟乙烯(PVdF) (作为粘合剂), 及乙炔黑(作为导电剂)以 92:4:4 的重量比混合之后, 通过将该混合物分散于 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中来制备正极活性物质浆液。将该浆液涂布在 20 μm 厚的铝箔上, 干燥, 并压制, 由此制得正极。待将作为负极活性物质的结晶的人造石墨与作为粘合剂的 PVdF 以 92:8 的重量比混合之后, 通过将该混合物分散于 NMP 中来制备负极活性物质浆液。将该浆液涂布在 15 μm 厚的铜箔上, 干燥, 并压制, 由此制得负极。与 25 μm 厚的聚乙烯隔板一起, 盘绕并压制所制备的电极, 然后将其放置在棱形容器中, 高容器的尺寸为 30 mm \times 48 mm \times 6 mm。将实施例 1-26 及对比例 1 的电解液注入到该容器中, 如此完成了棱形锂离子电池的制备。

充电之后电池厚度的增加率及混环寿命特性

在恒流和恒压(CC-CV)条件下, 将通过注入实施例 1~26 和对比例 1 的电解液而制备的锂电池用 166 mA 的电流充电至 4.2V 的截止电压, 令其静置 1 小时, 然后以 166 mA 的电流放电至 2.75 V 的截止电压, 并令其静置 1 小时。进行 3 个充/放电循环之后, 将电池以 415 mA 的电流于 3 小时内完全充电至 4.2 V 的截止电压。将它们在高温室(85°C)中放置 4 天。充电之后每隔 24 小时测量各电池的厚度, 计算出电池厚度增加率(相对于电池制成之后测

得的厚度)。实施例 1~26 及对比例 1 的测量结果示于表 4 和图 3~6 中。实施例 1~5, 实施例 6~8, 实施例 15~18, 及实施例 19~26 分别表示在图 3, 4, 5, 及 6 中。表 4 及图 3~6 的厚度数据是 10 个试验电池的平均值。为了容易比较, 还示出了对比例 1 的结果。

将用实施例 1~26 及对比例 1 的电解液制备的锂离子电池, 在 CC-CV 条件下以 1C 充电至 4.2V 的截止电压, 并在 1C 的 CC 下以 1C 放电至 3.0V 的截止电压。将电池进行 300 个循环的充电和放电, 并测量电池的循环寿命特性(容量保持率)。与实施例 1~26 及对比例 1 有关的结果示于表 4 中。表 4 的容量保持率数据是 10 个试验电池的平均值。

表4

	将电池静置4天后的 厚度增加率	100个循环后的 容量保持率	300个循环后的 容量保持率
实施例1	10%	97%	90%
实施例2	11%	96%	89%
实施例3	9%	95%	88%
实施例4	9%	93%	87%
实施例5	12%	91%	85%
实施例6	10%	97%	87%
实施例7	10%	94%	88%
实施例8	12%	95%	86%
实施例9	12%	98%	85%
实施例10	10%	97%	88%
实施例11	9%	96%	89%
实施例12	15%	98%	87%
实施例13	12%	97%	88%
实施例14	13%	96%	85%
实施例15	10%	95%	84%
实施例16	12%	93%	87%
实施例17	11%	94%	86%
实施例18	13%	92%	84%
实施例19	7%	94%	83%

实施例20	15%	95%	84%
实施例21	16%	97%	84%
实施例22	16%	97%	83%
实施例23	14%	95%	85%
实施例24	12%	96%	83%
实施例25	14%	96%	85%
实施例26	9%	93%	84%
对比例1	30%	90%	80%

如表4和图3~6所示,其中注入了实施例的电解液的锂离子电池的厚度增加基本上小于其中注入对比例1的电解液的锂离子电池的厚度增加。表4表明,包含实施例1~26的电解液的电池在100和300个循环后的容量保持率远大于对比例1的容量保持率,说明包含实施例1~26的电解液的电池具有有效的循环寿命特性。

图7示出了其中注入了实施例4,7,及16,以及对比例1的电解液的锂离子电池,在高温室(80°C)中放置10天之后的厚度变化。如图7所示,包含实施例4,7,及16的电解液的电池具有明显低于对比例1的厚度增加率,即使在高温下长期放置之后也是如此。

图8示出了包含实施例5,8,10,及17,以及对比例1的电解液的锂离子电池,在1C下以12V的电压过充电2小时时的表面温度。如图8所示,实施例5,8,10,及17的电池在充电约40分钟之后具有可以忽略不计的温度升高,因为放热量通过向电解液中加入添加剂化合物而降低。因此,添加剂化合物在过充电过程中充当热逸出的抑制剂,进而提高安全性。与之相反,对比例1的电池在过充电40分钟后温度陡然增加至140°C。

就10个包含实施例4,7,11,14,17,及19,以及对比例1的电解液的试验电池,评价其受热时安全性。将每个电池在150°C下受热1小时,并评价各电池的状况。结果示于表5中。

表5

	受热时的安全性*
实施例4	9L0, 1L1
实施例7	10L0

实施例11	10L0
实施例14	10L0
实施例17	9L0, 1L1
实施例19	8L0, 2L1
对比例1	5L4, 5L5

*“L”前面的数字表示所试验的电池的数目

安全性的结果分级如下:

L0: 良好(good), L1: 泄漏(leakage), L2: 闪光(flash), L2: 发光(flame), L3: 冒烟(smoke), L4: 起火(ignition), L5: 爆炸(explosion)。

如表 5 所示, 实施例的电池具有很好的安全特性, 例如, 在经受过充电和受热时, 而且与对比例 1 相比, 还具有更可取的高温贮存特性和循环寿命。

加到本发明的电解液中的添加剂化合物比单独的有机溶剂分解得早, 以在正极表面形成导电的聚合物层, 并且防止有机溶剂的分解。因此, 本发明的电解液在初始充电时抑制因有机溶剂的分解而导致的气体产生, 因而降低高温贮存时内压的增加和膨胀, 并提高过充电时电池的安全性。

前面的内容仅是对本发明原理的说明。此外, 由于本领域的技术人员容易作出多种修改和变更, 所示不希望本发明仅限于所示出和说明的原样。因此, 所有可以利用的适宜的修改及等价物均落入本发明及所附权利要求书的范围内。

尽管已经给出并说明了本发明的一些优选实施方案, 但是本领域的技术人员应当理解, 在不脱离本发明的构思和范围的情况下, 可以对该实施方案作出改变, 本发明的范围定义于权利要求书及其等价物中。

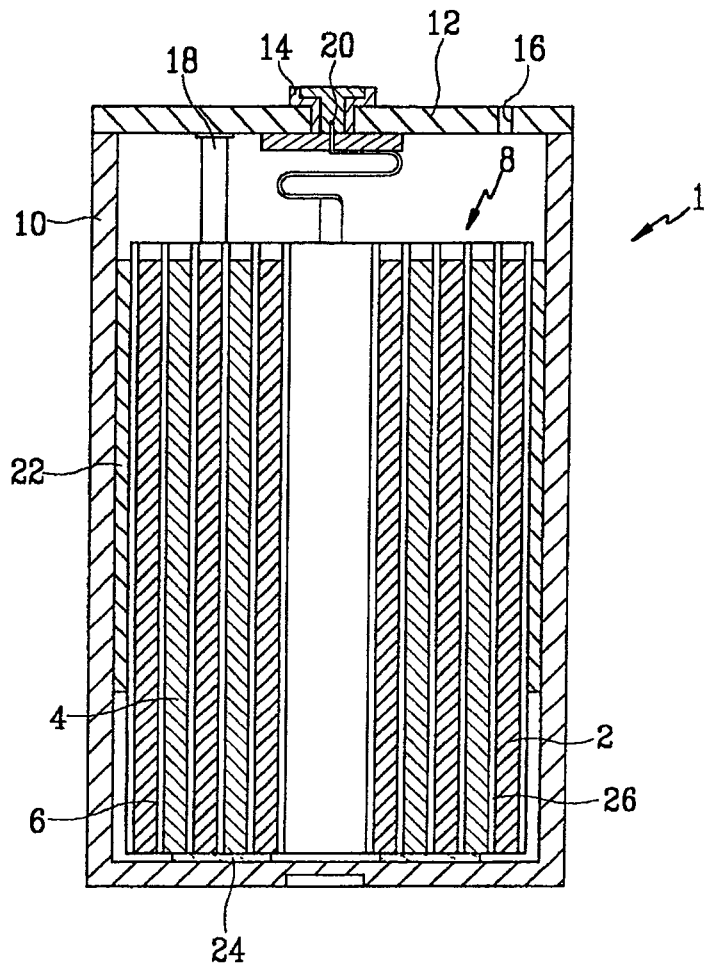


图 1

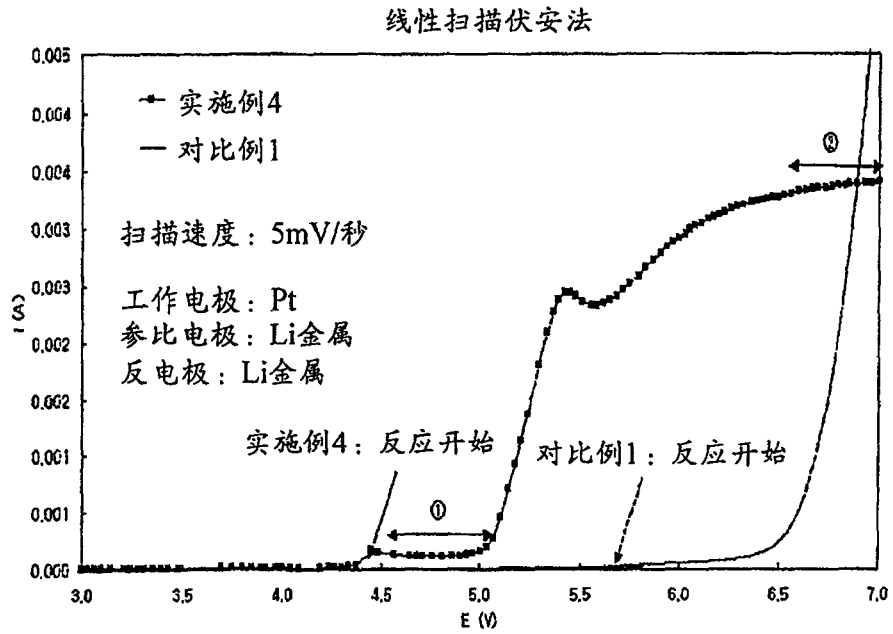


图 2

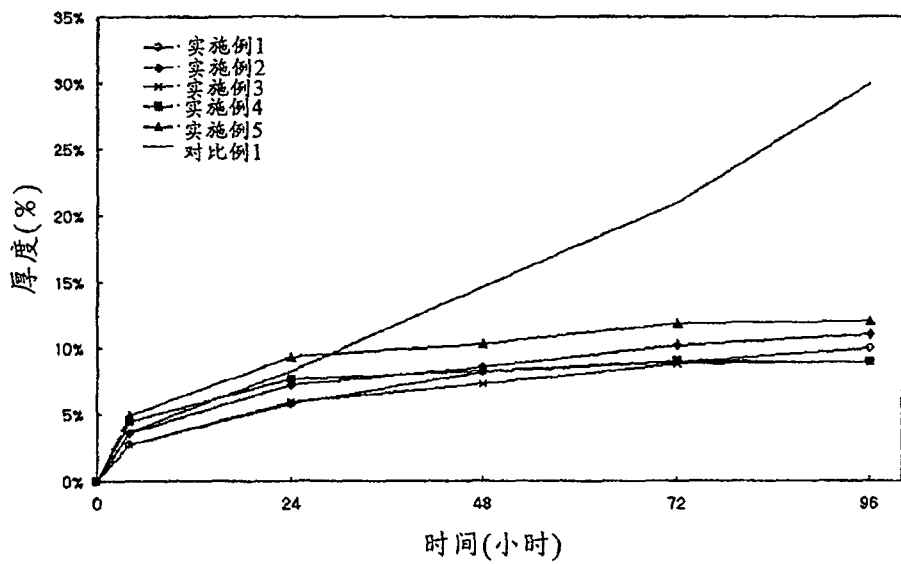


图 3

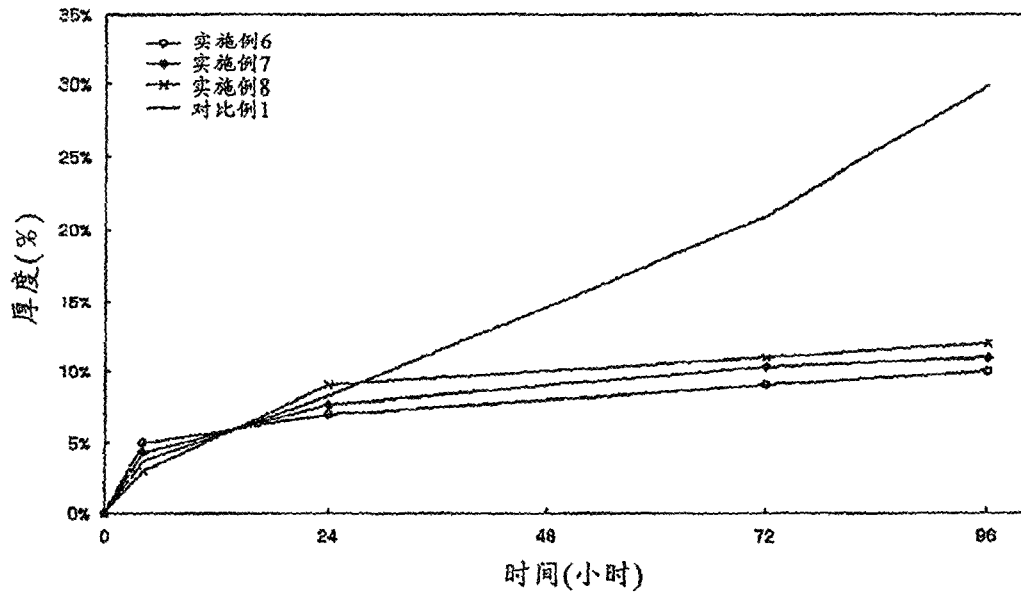


图 4

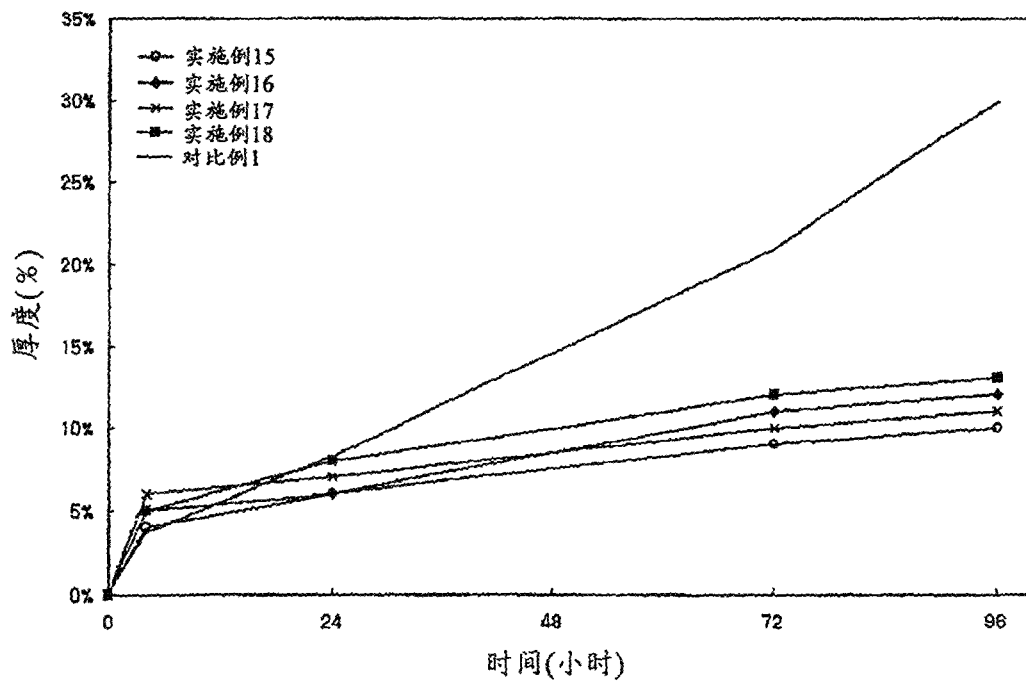


图 5

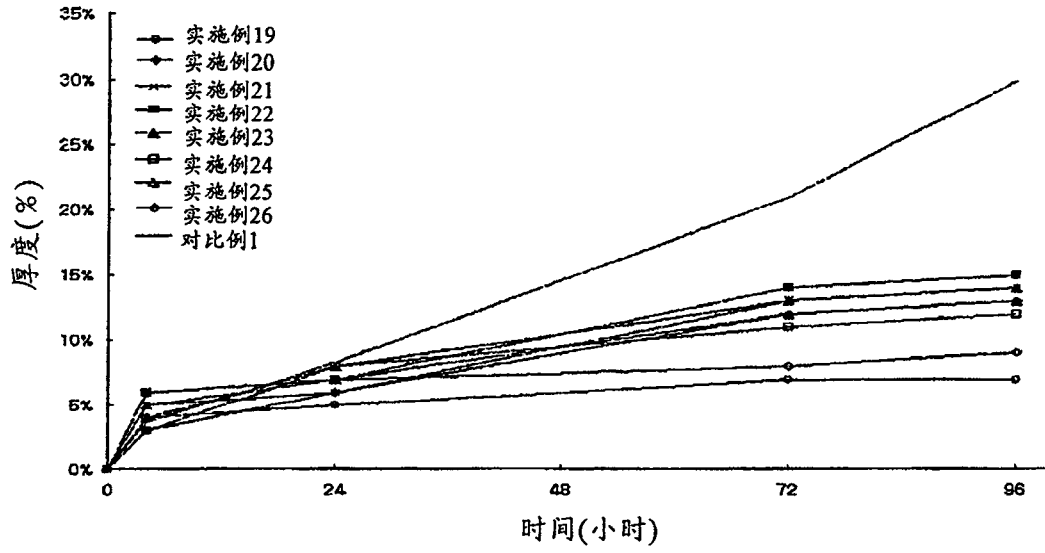


图 6

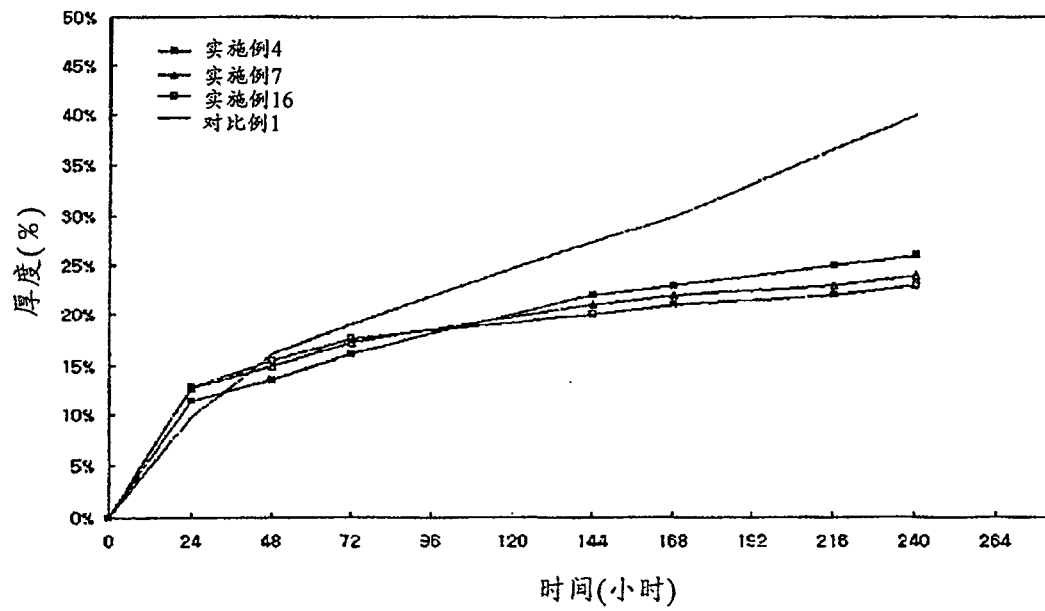


图 7

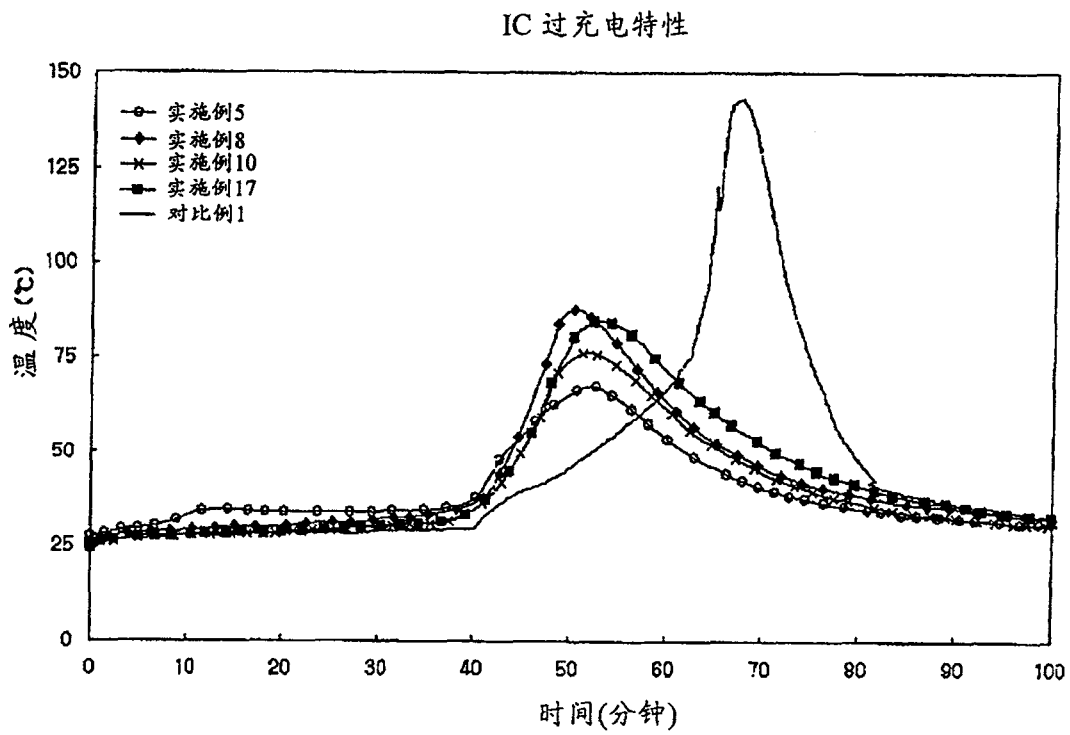


图 8