



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102265447 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 06

(21) 申请号 200980152041. X

代理人 王旭

(22) 申请日 2009. 11. 16

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

61/140, 579 2008. 12. 23 US

H01M 10/0567(2006. 01)

H01M 10/052(2006. 01)

H01M 6/16(2006. 01)

H01M 10/42(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/064622 2009. 11. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/074838 EN 2010. 07. 01

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根

(56) 对比文件

CN 101304101 A, 2008. 11. 12, 说明书第 2 页第 4-12 行, 第 8 页第 10-18 行.

W0 2008/088487 A2, 2008. 07. 24, 说明书第 2 页第 3-13 行、说明书摘要.

Braja K. Mandal .etal. 《Thermal runaway inhibitors for lithium battery electrolytes》. 《Journal of Power Sources》. 2006, 第 161 卷 1341-1345.

Braja K. Mandal .etal. 《Thermal runaway inhibitors for lithium battery electrolytes》. 《Journal of Power Sources》. 2006, 第 161 卷 1341-1345.

(72) 发明人 戴维·R·威尔森 唐厚翔

拉维·B·尚卡尔

安德鲁·J·小帕斯托尔

彼得·迈克尔·马格尔

戴德里·安·斯特兰德

威廉·J·小克吕佩

托马斯·戴维·格雷戈里

马克·戴维·纽沙姆

贾米·李·科恩 金静

杰里米·理查德·斯塔伊德尔

马修·马丁·扬基

审查员 杜凯

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

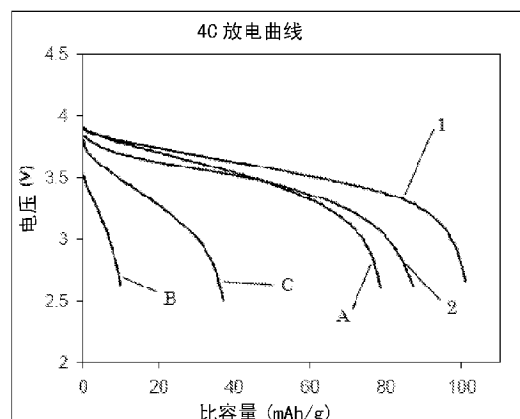
权利要求书2页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

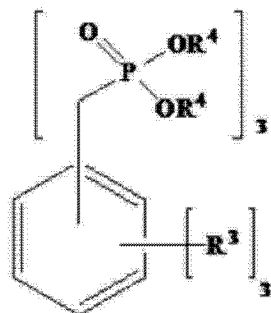
含有芳族磷化合物的电池电解质溶液

(57) 摘要

电池电解质溶液含有 0.01 至 80 重量% 芳族磷化合物。芳族磷化合物为电解质提供增加的热稳定性,从而有助于减少热降解、热失控反应和燃烧的可能性。芳族磷化合物对电池的电性能几乎没有不利的影响,并且在某些情况下,实际上提高电池性能。

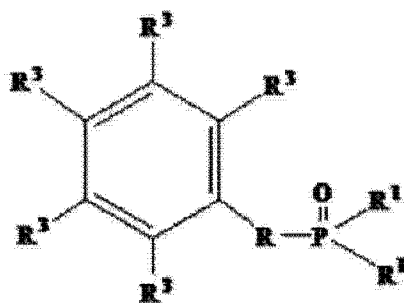


1. 一种电池电解质溶液,所述电池电解质溶液包含至少一种锂盐和可溶解所述锂盐的非水性溶剂,其中所述电池电解质溶液的重量的 0.01 至 80% 是至少一种由以下结构表示的芳族磷化合物:



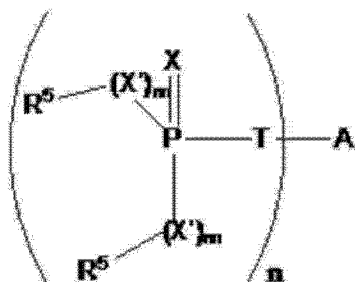
其中 R^3 独立地为氢, C_{1-3} 烷基, 羟基, 卤素, 含有 1 至 3 个碳原子的烷氧基, 或 C_{2-3} 亚烷基, 且每一个 R^4 独立地为具有 1 至 8 个碳原子的烷基。

2. 权利要求 1 所述的电池电解质溶液, 所述电池电解质溶液还包含至少一种具有以下结构的化合物:



其中每一个 R^3 独立地为氢, C_{1-3} 烷基, 羟基, 卤素, 含有 1 至 3 个碳原子的烷氧基, 或 C_{2-3} 亚烷基, R 为可以含有 1, 2 或 3 个碳原子并且直接结合到所述芳环的碳原子上的亚烷基二价基团, 每一个 R^1 独立地为氢, 卤素, OH , 具有至多 12 个碳原子的烃基, 或具有至多 12 个碳原子的烷氧基, 或连接至相同磷原子的两个 R^1 基团一起形成包含该磷原子的环结构。

3. 权利要求 1 或 2 所述的电池电解质溶液, 所述电池电解质溶液还包含至少一种由以下结构表示的磷-硫化合物:



其中 X 为氧或硫, T 是共价键, 氧或硫, 条件是 X 和 T 中的至少一种为硫, 每一个 X' 独立地为氧或硫, 每一个 m 在 X' 为氧时独立地为 0 或 1, 而在 X' 为硫时独立地为 0, 1 或 2, n 为至少 1, 每一个 R^5 独立地为未取代的烃基或被惰性取代基取代的烃基, 或 R^5 基团一起形成未取代的二价有机基团或被惰性取代基取代的二价有机基团, 且 A 是有机连接基团。

4. 权利要求 1 或 2 所述的电池电解质溶液, 所述电池电解质溶液还包含至少一种具有

脂族碳－碳不饱和键的碳酸酯化合物。

5. 权利要求 1 或 2 所述的电池电解质溶液,所述电池电解质溶液还包含至少一种磺内酯化合物。

6. 一种电池,所述电池包括阳极,阴极,设置在阳极和阴极之间的隔板,和与所述阳极和所述阴极接触的电解质溶液,其中所述电解质溶液是权利要求 1 至 5 中任一项所述的电池电解质溶液。

含有芳族磷化合物的电池电解质溶液

[0001] 本申请要求 2008 年 12 月 23 日提交的美国临时专利申请 61/140,579 的优先权。

[0002] 本发明涉及含有芳族磷添加剂的非水性电解质溶液。

[0003] 锂电池广泛地用作用于交通工具和许多种电子设备的一次和二次电池。这些电池趋向于具有高能量和功率密度,并且由于该原因,在许多应用中是有利的。在锂电池中的电解质溶液必须是非水性类型。非水性电解质溶液通常为锂盐在有机溶剂或有机溶剂混合物中的高电介质含量溶液。通常使用各种直链和环状碳酸酯,但是某些酯,烷基醚,腈,砜,环丁砜,磺内酯和硅氧烷也可以用作溶剂。在许多情况下,溶剂可以含有这些材料中的两种以上。聚合物凝胶电解质溶液也是已知的。

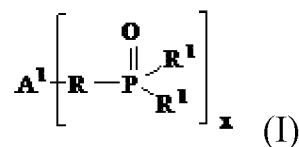
[0004] 因为它们含有高浓度的有机材料,因此这些电解质溶液对高温敏感。它们可能分解,参与失控放热反应乃至在暴露于不当条件的情况下燃烧。已知锂电池由于过度充电、过度放电、短路条件和机械或热弊端而燃烧。除燃烧以外,还可能发生其它问题,包括:显著的电池寿命损失。因此,将添加剂结合到锂电池的电解质溶液中以帮助稳定电解质。

[0005] 已经提出许多磷化合物作为用于电池电解质溶液的阻燃剂或“热失控抑制剂”。这些包括各种氧化磷 ($O:PR_3$), 次亚磷酸酯 ($P(OR)R_2$), 亚磷酸酯 ($P(OR_2)R$), 亚磷酸酯 ($P(OR)_3$), 次磷酸酯 ($O:P(OR)R_2$), 磷酸酯 ($O:P(OR)_2R$), 磷酸酯 ($O:P(OR)_3$) 和磷腈 ($-N=PR_2-$)_n 化合物。

[0006] 这些磷化合物并不完全是令人满意的。一些添加剂必须以很大的量添加以使其是有效的。另外一些添加剂与电解质溶液中的非水性溶剂,锂盐或其它添加剂相互作用,或与阳极或阴极材料相互作用。还有另外一些的添加剂对电池的性能有不利的影晌。期望提供一种用于非水性电池电解质溶液的添加剂,该添加剂以合理的水平提供良好的稳定性,没有不利地与电解质溶液中的其它组分相互作用,或没有不利地与阳极或阴极相互作用,并且对电池性能几乎没有或没有不利的影响。

[0007] 在一个方面中,本发明是一种电池电解质溶液,所述电池电解质溶液包含至少一种锂盐和所述锂盐可溶于其中的非水性溶剂,其中所述电池电解质溶液的重量的 0.01 至 80% 是至少一种由结构 I 表示的芳族磷化合物:

[0008]



[0009] 其中 A^1 是含有一个或多个芳环的基团;每一个 R 独立地为可以含有 1,2 或 3 个碳原子并且直接结合到 A^1 基团的芳环的碳原子上的亚烷基二价基团 (diradical);每一个 R^1 独立地为氢,卤素,OH,具有至多 12 个碳原子的烃基,或具有至多 12 个碳原子的烷氧基;或连接至相同的磷原子的两个 R^1 基团可以一起形成包含该磷原子的环结构;并且 x 是至少 2 的整数。

[0010] 本发明还是一种电池,所述电池包括阳极,阴极,设置在阳极和阴极之间的隔板,和与所述阳极和所述阴极接触的非水性电池电解质溶液,其中所述电池电解质溶液包含至

少一种锂盐,所述锂盐可溶于其中的非水性溶剂,并且其中所述电池电解质溶液的重量的约 0.01 至 80% 是至少一种由结构 I 表示的芳族磷化合物。

[0011] 如本文中所述的芳族磷化合物对电池电解质溶液提供良好的热稳定性。电池电解质溶液趋向于耐热降解,更不容易参与热失控反应,并且耐燃烧。令人惊奇地,这些芳族磷化合物有时实际上提高电池的电池容量利用率,放电倍率能力 (discharge rate capability) 和 / 或循环稳定性。

[0012] 在一些优选的实施方案中,电池电解质溶液还包含 (a) 一种或多种如下进一步描述的磷-硫化物, (b) 一种或多种含有至少一个脂族碳-碳双键的碳酸酯化合物, (c) 至少一种磺内酯化合物,或 (d) 任意前述项的两项或多项的混合物。含有这样的优选电解质溶液的电池趋向于具有特别良好的循环稳定性,且在這些情況下,即使在重复循环之后,电解质溶液的热稳定性也趋向于保持很好。

[0013] 图 1 是两种根据本发明的电池和三种比较电池的 4C 放电曲线的图。

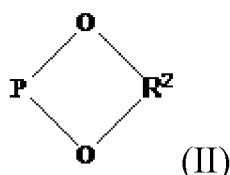
[0014] 图 2 是三种根据本发明的电池和三种比较电池的 4C 放电曲线的图。

[0015] 图 3 是两种根据本发明的电池和两种比较电池的 4C 放电曲线的图。

[0016] 图 4 是三种根据本发明的电池和比较电池的 4C 放电曲线的图。

[0017] 结构 I 中的各个 R¹ 基团可以独立地变化且优选为具有至多 8 个碳原子、更优选为至多 4 个碳原子、还更优选 1 至 3 个碳原子的烷氧基。烷氧基 R¹ 基团可以是直链或支链的,且可以含有取代基基团如卤素 (特别是氟,氯或溴) 或烷氧基。连接至磷原子的两个烷氧基 R¹ 基团可以一起形成包含该磷原子的环结构。这样的环结构可以由结构 II 表示:

[0018]



[0019] 其中 R² 是可以被醚键,卤素或烷氧基取代的亚烷基二价基团。在结构 I 中的特别优选的 R¹ 基团是甲氧基,乙氧基,异丙氧基和正丙氧基。

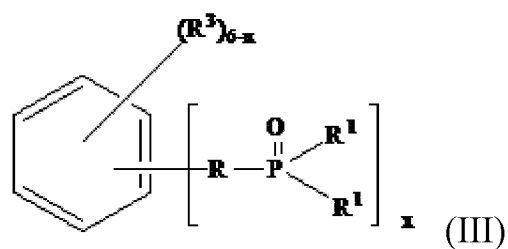
[0020] 在结构 I 中的每一个 R 基团优选为亚甲基 (-CH₂-),亚乙基 (-CH₂-CH₂-) 或亚异丙基 (-CH₂-CH(CH₃)-),其中亚甲基是最优选的。在结构 I 中的每一个 R 基团直接结合到 A¹ 基团的芳环的碳原子上。

[0021] 结构 I 的 A¹ 基团含有至少一个芳环。它可以包含 2 个以上的芳环。如果存在多个芳环,则环可以以稠环结构形式 (如以萘形式) 结合,通过共价键连接 (如在联苯化合物中),通过一个或多个脂族或脂环族基团连接,或通过含杂原子的基团 (如醚,酯,氨基,酰氨基,碳酸酯或 -SO₂- 键) 连接。

[0022] 在 A¹ 基团中所含的芳环可以含有除 -R-P(O)-(R¹)₂ 基团以外的取代基以及与其它环连接的任何连接。这些取代基基团的实例包括卤素,羟基,直链或支链烷基 (优选含有至多 4 个碳原子),烷氧基 (优选含有至多 4 个碳原子) 或直链或支链烯基 (优选含有至多 4 个碳原子)。

[0023] 优选的芳族磷化合物具有结构 III:

[0024]

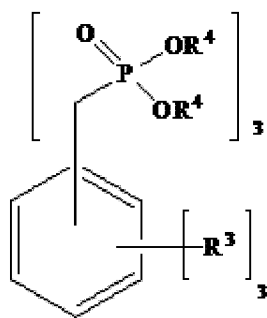


[0025] 其中各个 R^3 独立地为氢, 羟基, 卤素, C_{1-3} 烷基, 含有 1 至 3 个碳原子的烷氧基或 C_{2-3} 亚烷基且 R , R^1 和 x 的定义与对结构 I 的定义相同。 R^3 基团最优选氢或 C_{1-3} 烷基。

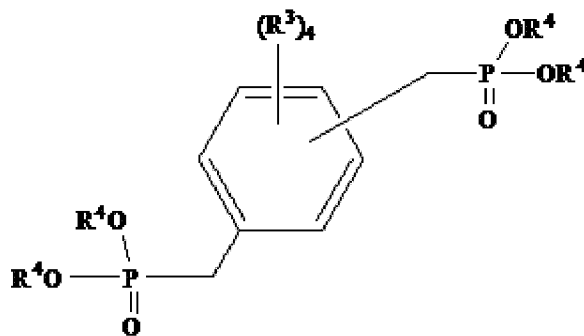
[0026] x 值优选为 2 至 4, 更优选为 2 至 3。

[0027] 在可用一类芳族磷酸酯化合物中有具有结构 IV 或 V 的那些:

[0028]



(IV)



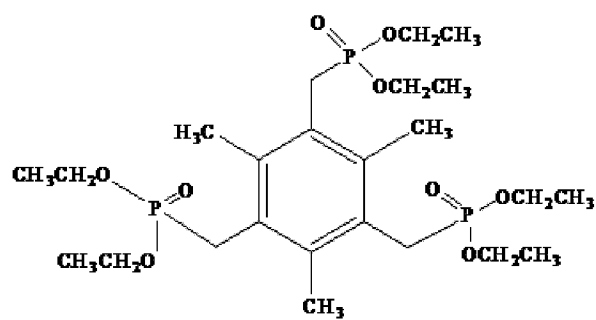
和

(V)

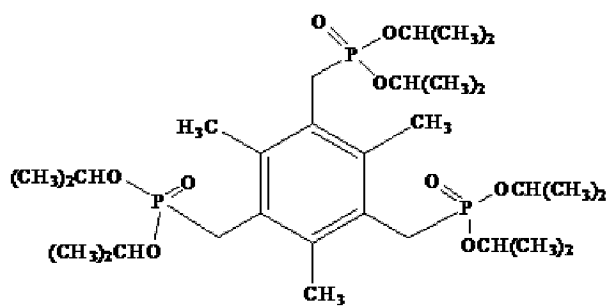
[0029] 其中在每一种情况下, 各个 R^4 独立地为具有 1 至 8, 优选 1 至 4, 更优选 1 至 3 个碳原子的烷基, 且 R^3 的定义与对结构 III 的定义相同。优选地, 在结构 IV 和 V 中的各个 R^4 独立地为甲基, 乙基或异丙基, 且各个 R^3 优选为氢或 C_{1-3} 烷基。在结构 IV 中, 磷酸酯基团可以在苯环的 1, 2, 3-, 1, 2, 4- 或 1, 3, 5- 位置上, 条件是取它们中的一个作为 1 位。在结构 V 中, 磷酸酯基团可以彼此相对在苯环上的邻位、间位或对位。

[0030] 在本文中可用的具体芳族磷化合物包括:

[0031]

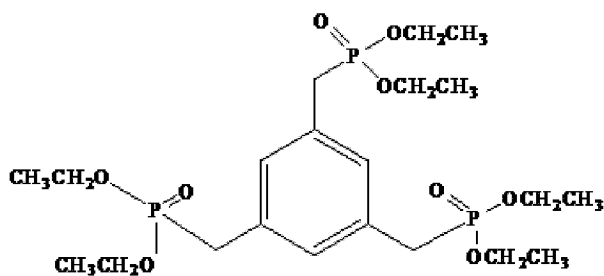


(VI)

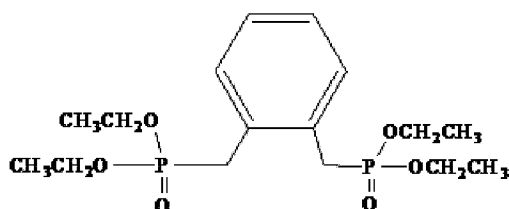


(VII)

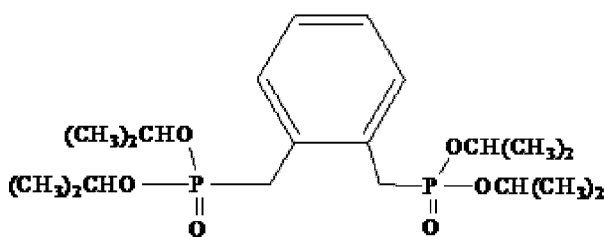
[0032]



(VIII)

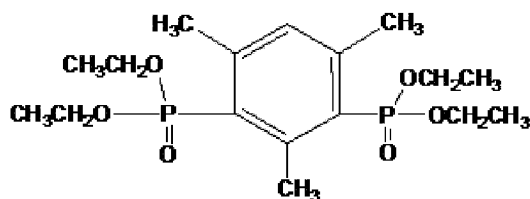


(IX)



(X)

和



(XI)

[0033] 结构 VI 和 X 的芳族磷化合物是特别优选的。

[0034] 可以使用两种以上的芳族磷化合物的混合物。特别感兴趣的混合物是 10 至 95 重量%的其中 x 值为至少 3, 优选 3 或 4 的结构 III 的芳族磷化合物和 5 至 90 重量%的其中 x 值为 2 的结构 III 的第二芳族磷化合物的混合物。两种芳族磷化合物的重量比优选为按重量计 30 : 70 至 70 : 30, 或 40 : 60 至 60 : 40。与所存在的全部结构 III 化合物是其中 x 为 3 以上的那些化合物时相比, 已经发现这样的混合物的存在使得电池电解质储存变得更稳定。

[0035] 一种或多种芳族磷化合物可以占电池电解质溶液的总重量的约 0.01% 至高达

80%。然而,本发明的优点在于,在低添加量下,芳族磷化合物通常是有效的。因此,芳族磷化合物优选占电池电解质溶液的总重量不多于15%,更优选不多于10%。特别是优选的量为电池电解质溶液的总重量的至多5%。优选的下限量为总电解质溶液重量的至少0.1%。

[0036] 电池电解质溶液的其它主要组分是锂盐和用于锂盐的非水性溶剂。

[0037] 锂盐可以是适用于电池用途的任何一种锂盐,包括无机锂盐如 LiAsF_6 , LiPF_6 , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, LiBF_4 , $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$, LiClO_4 , LiBrO_4 和 LiIO_4 以及有机锂盐如 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiCH_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 和 LiCF_3SO_3 。 LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 是优选的类型,而 LiPF_6 是特别是优选的锂盐。

[0038] 所存在的锂盐的浓度适当地为电解质溶液的至少0.5摩尔/升,优选至少0.75摩尔/升,至多3摩尔/升,更优选至多1.5摩尔/升。

[0039] 非水性溶剂可以包括例如,一种或多种直链碳酸烷基酯,环状碳酸酯,环酯,直链酯,环醚,烷基醚,腈,砜,环丁砜,硅氧烷和磺内酯。可以使用前述类型的任何两种以上的混合物。环酯,直链碳酸烷基酯和环状碳酸酯是优选类型的非水性溶剂。

[0040] 适合的直链碳酸烷基酯包括碳酸二甲酯,碳酸二乙酯,碳酸甲乙酯等。适合的环状碳酸酯包括碳酸亚乙酯,碳酸亚丙酯,碳酸亚丁酯等。适合的环酯包括例如, γ -丁内酯和 γ -戊内酯。环醚包括四氢呋喃,2-甲基四氢呋喃,四氢吡喃等。烷基醚包括二甲氧基乙烷,二乙氧基乙烷等。腈包括单腈,如乙腈和丙腈,二腈如戊二腈以及它们的衍生物。砜包括对称砜,如二甲砜,二乙砜等,不对称砜如乙基甲基砜,丙基甲基砜等,以及它们的衍生物。环丁砜包括四亚甲基环丁砜等。

[0041] 一些优选的溶剂混合物包括重量比为15:85至40:60的环状碳酸酯与直链碳酸烷基酯的混合物;重量比为20:80至60:40的环状碳酸酯/环酯混合物;重量比为20-48:50-78:2-20的环状碳酸酯/环酯/直链碳酸烷基酯混合物;重量比为70:30至98:2的环酯/直链碳酸烷基酯混合物。

[0042] 特别感兴趣的溶剂混合物是重量比为15:85至40:60的碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的混合物;重量比为15:85至40:60的碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯的混合物;重量比为20-48:50-78:2-20的碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和碳酸二甲酯的混合物,以及重量比为15:85至40:60的碳酸亚丙酯和碳酸二甲酯的混合物。

[0043] 除上述组分以外,各种其它的添加剂也可以存在于电池电解质溶液中。这些可以包括例如,促进在石墨电极表面形成固体电解质界面的添加剂;各种阴极保护剂;锂盐稳定剂;锂沉积改良剂;离子溶剂化增强剂;腐蚀抑制剂;润湿剂;阻燃剂;和减粘剂。Zhang在“关于用于锂离子电池的电解质添加剂的综述(A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries)”,*J. Power Sources* 162(2006)1379-1394中描述了很多这些类型的添加剂。

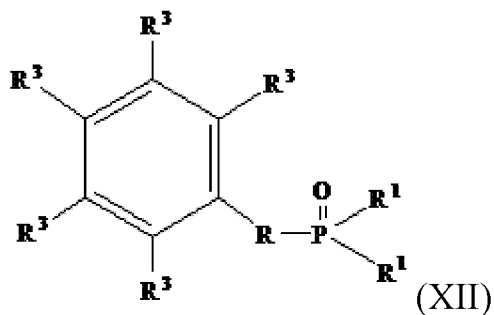
[0044] 促进固体电解质界面(SEI)的形成的试剂包括各种可聚合烯键式不饱和化合物,各种硫化物,以及其它材料。适合的阴极保护剂包括如N,N-二乙基氨基三甲基硅烷和 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 之类的材料。锂盐稳定剂包括 LiF ,亚磷酸三(2,2,2-三氟乙基)酯,1-甲基-2-吡咯烷酮,氟代氨基甲酸酯和六甲基磷酰胺。锂沉积改良剂的实例包括二氧化硫,多硫化物,二氧化碳,表面活性剂如氯化四烷基铵,全氟辛磺酸盐的锂和四乙基铵盐,各种全氟聚醚等。如各种硼酸酯,硼和硼杂环戊二烯化合物(borole)一样,冠醚可以是适合的离

子溶剂化增强剂。 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 和 $\text{LiF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 是铝腐蚀抑制剂的实例。环己烷,磷酸三烷基酯和某些羧酸酯可用作润湿剂和粘度降低剂。一些材料如 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 可以在电解质溶液中执行多种功能。

[0045] 各种其它添加剂一起可以占电池电解质溶液的总重量的至多 20%,优选至多 10%。

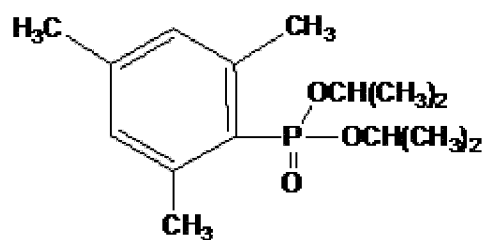
[0046] 含有结构 III 化合物的电池电解质可以含有对应结构 XII 的芳族单磷酸酯化合物:

[0047]

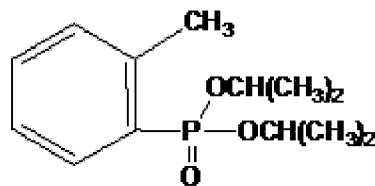


[0048] 其中各个 R^3 , R 和 R^1 的定义与对结构 I 和 III 的定义相同。当结构 III 化合物中的 x 为 3 以上时,结构 XII 化合物的存在是优选的。结构 III 化合物与结构 XII 化合物的重量比可以是 10 : 90 至 95 : 5,优选为 30 : 70 至 70 : 30 或 40 : 60 至 60 : 40。与仅仅存在结构 III 化合物(其中 x 为 3 以上)时相比,结构 XII 化合物的存在,结合其中 x 为 3 以上的结构 III 化合物,已经被发现使电池电解质储存变得更稳定。适合的结构 XII 化合物的实例是:

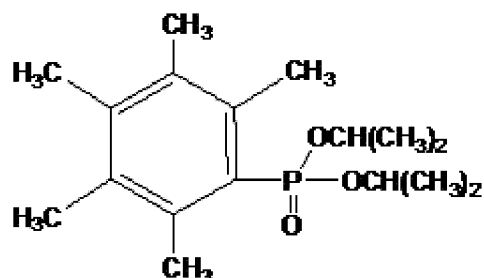
[0049]



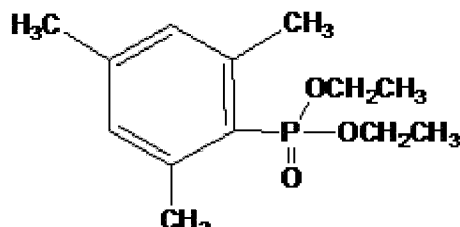
(XIII)



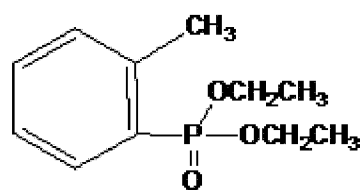
(XIV)



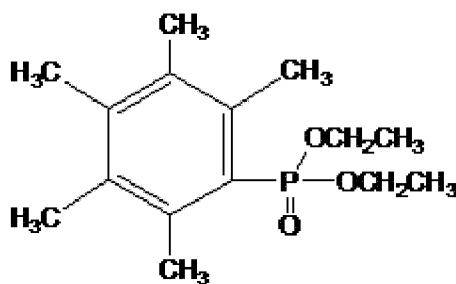
(XV)



(XVI)



(XVII)

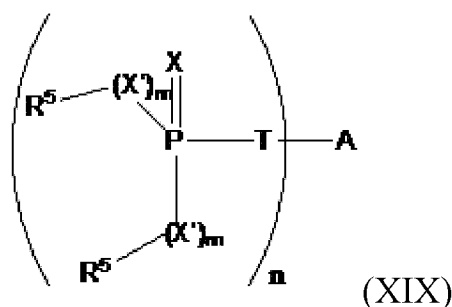


(XVIII)

[0050] 优选的电池电解质含有 (a) 至少一种磷-硫化合物, (b) 至少一种含有脂族碳-碳不饱和键的碳酸酯, (c) 至少一种磷内酯化合物或 (d) 两项以上的前述任意项的混合物。已经发现, 这些化合物的一种或多种的存在显著地提高含有这些电解质溶液的电池的循环稳定性, 以及在循环后溶液的热稳定性。这些化合物单独地或总共可以占电池电解质溶液的总重量的 0.001 至 20%。优选的下限为至少 0.01 重量%且优选的上限量为 10 重量%, 它们同样基于电池电解质溶液总重量。

[0051] 适合的磷-硫化合物描述于 WO 08/88487, 其内容通过引用结合在此。这样的磷-硫化合物由结构 XIX 表示:

[0052]



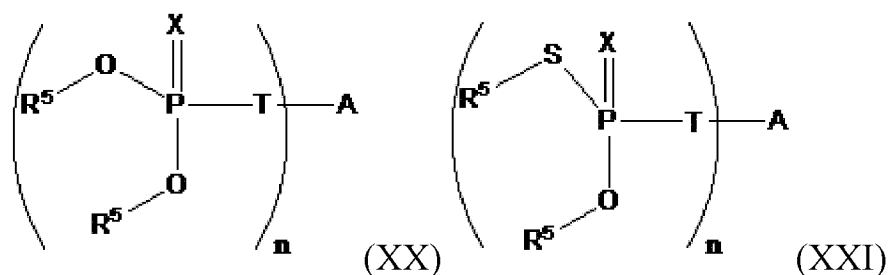
(XIX)

[0053] 其中 X 为氧或硫, T 是共价键, 氧或硫, 条件是 X 和 T 的至少一个为硫, 各个 X' 独立地为氧或硫, 各个 m 在 X' 为氧时独立地为 0 或 1, 且在 X' 为硫时为 0, 1 或 2, n 为至少 1, 优选至少 2, 各个 R⁵ 独立地为未取代的或惰性取代的烃基, 或 R⁵ 基团一起形成未取代的或

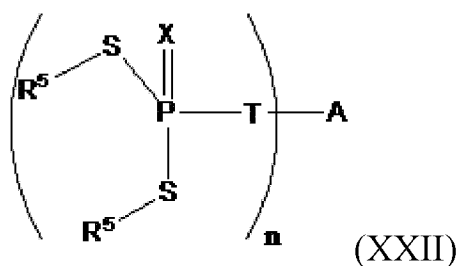
惰性取代的二价有机基团且 A 是有机连接基团。

[0054] 适合磷-硫添加剂的某些可用类型可以由结构 XX, XXI 和 XXII 表示：

[0055]



[0056]



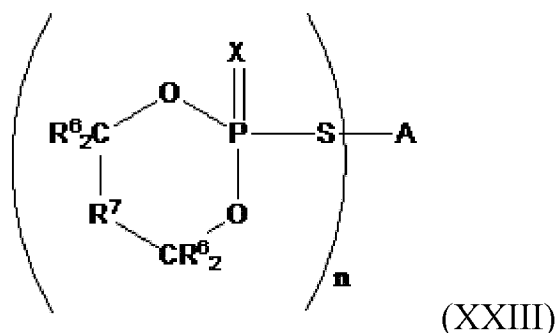
[0057] 其中 R, X, T, A 和 n 的描述与对结构 XIX 的描述相同, 并且 X 和 T 的至少一种是硫。在结构 XIX、XX、XXI 和 XXII 中, T 优选为氧或硫, 最优选硫。X 优选为硫且 n 优选为至少 2。在结构 XIX、XX、XXI 或 XXII 中, R⁵基团可以是例如未取代的或惰性取代的脂族, 脂环族或芳族基团。“惰性的”取代基是不显著地干扰添加剂的 SEI 形成性能的取代基。惰性取代基可以是例如, 含氧基团如醚, 酯, 羰基或环氧乙烷基等。惰性取代基可以是含氮基团, 如伯、仲或叔胺基, 亚胺基, 酰胺基或硝基。惰性取代基可以含有其它杂原子如硫, 磷等。

[0058] 对于本发明, 烃基是仅含有氢和碳原子的基团。烃基可以是脂族, 脂环族, 芳族或这些类型的两种以上的一些组合。

[0059] 在结构 XIX、XX、XXI 或 XXII 中的 R⁵基团优选是未取代的或惰性取代的低级烷基, 如甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基等。在其它优选的实施方案中, 2 个 R⁵基团一起形成如例如下面的结构 XXIII 中所示的分别与 -(X')_m-P-(X')_m-, -O-P-O-, -S-P-O- 或 -S-P-S- 键完成环结构的二价有机基团。

[0060] 特别优选的磷-硫添加剂是由结构 XXIII 表示的化合物：

[0061]

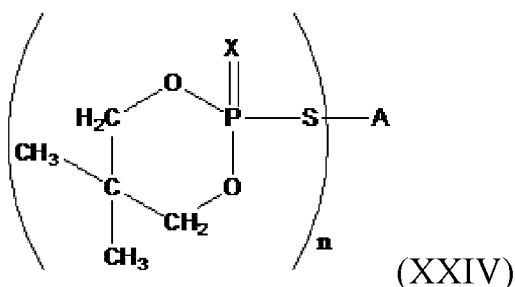


[0062] 其中 X, n 和 A 的描述与对结构 XIX (X 优选为硫) 的描述相同, 各个 R⁶独立地为氢, 烷基或惰性取代的烷基, 且 R⁷是共价键或二价连接基团。在结构 XXIII 中, R⁶基团优选为氢或低级烷基, 更优选氢。R⁷优选为直链或支链烃基, -O- 或共价键。更优选的 R⁷基团是在

直接结合至 R^6C 基团的一个或多个碳原子上偕双取代的烃基。 R^7 基团最优选为二烷基取代的亚甲基, 如在 R^7 基团为 (二甲基) 亚甲基时的情况下。

[0063] 特别优选类型的磷-硫添加剂由结构 XXIV 表示:

[0064]



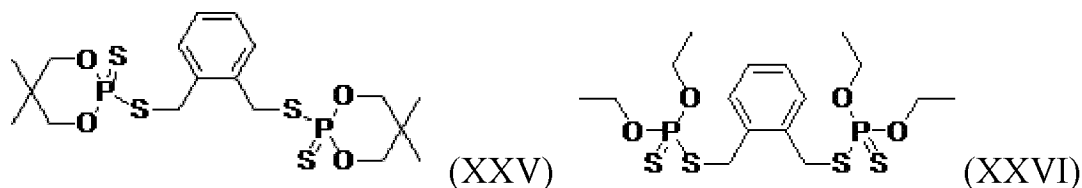
[0065] 其中 X, n 和 A 的描述与对结构 XIX 的描述相同。X 优选为硫。

[0066] 在结构 XIX-XXIV 中的 A 基团是有机连接基团。有机连接基团可以具有多种可能的结构。有机连接基团共价结合到 -T- 键 (在结构 XIX-XXII 中) 或 -S- 原子 (在结构 XXIII 和 XXIV 中)。-T- 或 -S- 键可以结合至有机连接基团 A 上的碳原子或杂原子, 但是优选结合至碳原子。该碳原子优选为伯或仲碳原子 (即, 与 1 或 2 个其它碳原子结合), 但是不太优选叔碳原子 (即, 与 3 个其它碳原子结合的碳原子)。

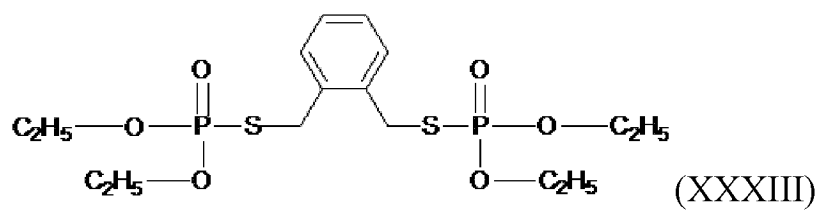
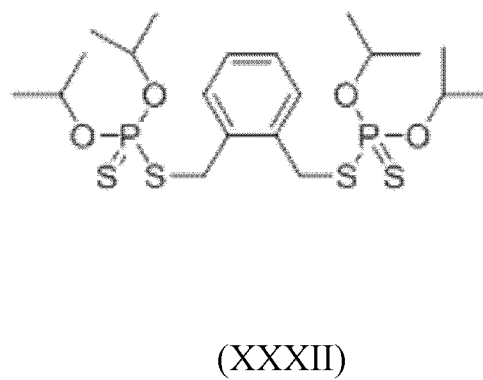
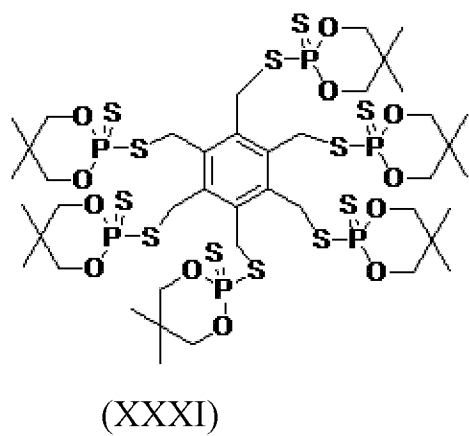
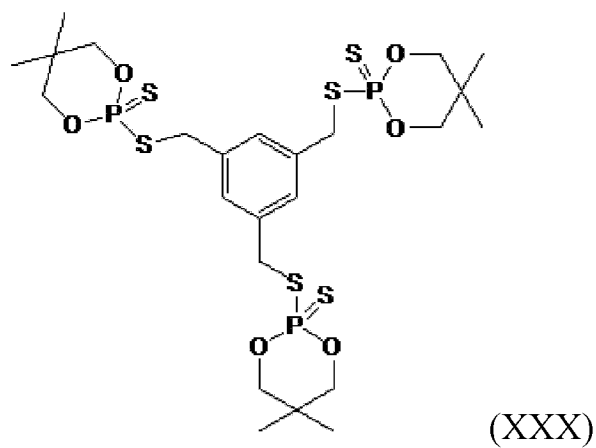
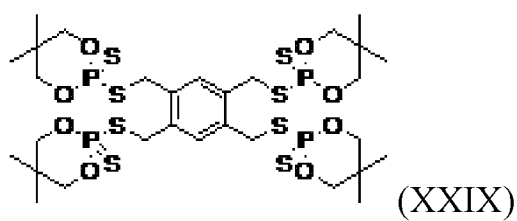
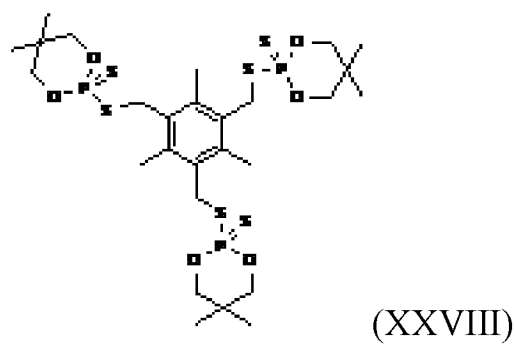
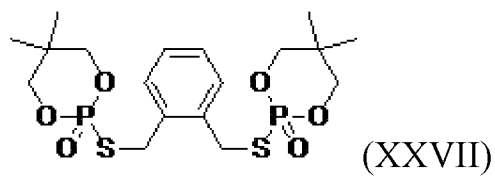
[0067] 一种有机连接基团 A 是未取代的或惰性取代的烃基。有机连接基团 A 可以含有任何数量的碳原子, 但是优选按每个磷原子计的分子量不超过约 1000 道尔顿, 更优选不超过约 750 道尔顿, 特别是低于 500 道尔顿。磷-硫添加剂可以含有 5 至 50 重量% 以上的硫。有机连接基团 A 可以是脂族 (直链或支链), 脂环族, 芳族, 或这些的某些组合。有机连接基团 A 的价态等于 n。

[0068] 用于结构 XIX-XXIV 的连接基团 A 的一种优选的类型通过苄基碳原子结合至 -T- 或 -S- 键 (根据具体情况而定)。含有这种类型的 A 基团的磷-硫添加剂的具体实例显示在如下的结构 XXV-XXXIV 中。

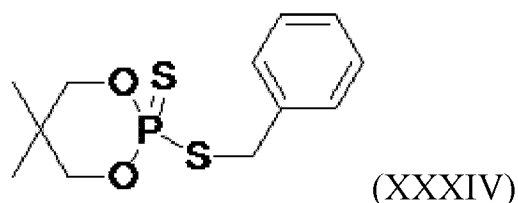
[0069]



[0070]



[0071]

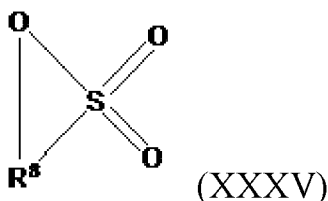


[0072] 还能够将磷-硫基团直接结合至 A 基团的芳环。

[0073] 适合的具有脂族碳-碳不饱和键的碳酸酯化合物包括碳酸亚乙烯酯, 碳酸乙烯基乙酯, 碳酸烯丙基乙酯等。

[0074] 磺内酯化合物是羟基磺酸的环状磺酸酯。它们可以由如下的结构 XXXV 表示:

[0075]



[0076] 其中 R^8 是使得环结构含有 5 至 7 个碳原子的亚烷基。 R^8 基团可以被烷基取代。适合的磺内酯化合物的实例是 1,3- 丙磺内酯。

[0077] 电池电解质溶液常规地通过如下制备: 将锂盐、芳族磷化合物和可以使用的任何其它的添加剂溶解或分散到非水性溶剂中。混合顺序通常不是关键的。所得的电池电解质溶液的水含量应当尽可能低。50ppm 以下的水含量是适宜的, 并且更优选的水含量为 30ppm 以下。可以在形成电解质溶液之前单独地干燥各种组分, 和 / 或可以干燥所配制的电解质溶液以除去残余水。所选择的干燥方法不应当使电解质溶液的各种组分降解或分解, 也不促进它们之间的不适宜的反应。可以使用热方法, 也可以使用干燥剂如分子筛。

[0078] 含有本发明的电池电解质溶液的电池可以具有任何可用的构造。典型的电池构造包括阳极和阴极, 而隔板和电解质溶液被置于阳极和阴极之间, 使得离子可以迁移通过阳极和阴极之间的电解质溶液。该组件通常被封装到容器中。电池的形状不受限制。电池可以是包括螺旋卷绕的片电极和隔板的圆柱型。电池可以是具有包括粒料电极和隔板的里外 (inside-out) 结构的圆柱型。电池可以是包括被叠置的电极和隔板的板型。

[0079] 适合的阳极材料包括例如, 碳质材料如天然或人工石墨, 碳化沥青, 碳纤维, 石墨化中间相微球, 炉黑, 乙炔黑和各种其它石墨化材料。可以使用粘结剂将碳质材料粘结在一起, 粘结剂例如是聚 (偏二氟乙烯), 聚四氟乙烯, 苯乙烯-丁二烯共聚物, 异戊二烯橡胶, 聚 (乙酸乙烯酯), 聚 (甲基丙烯酸乙酯), 聚乙烯或硝化纤维素。适合的碳质阳极和用于构造该阳极的方法描述于例如美国专利 7, 169, 511。

[0080] 其它适合的阳极材料包括锂金属, 锂合金和其它锂化合物, 如钛酸锂阳极。

[0081] 适合的阴极材料包括无机化合物如过渡金属氧化物, 过渡金属 / 锂复合氧化物, 锂 / 过渡金属复合磷酸盐, 过渡金属硫化物, 金属氧化物和过渡金属硅酸盐。过渡金属氧化物的实例包括 MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 和 TiO_2 。过渡金属 / 锂复合氧化物包括其基本组成近似为 $LiCoO_2$ 的锂 / 钴复合氧化物, 其基本组成近似为 $LiNiO_2$ 的锂 / 镍复合氧化物, 以及其基本组成近似为 $LiMn_2O_4$ 或 $LiMnO_2$ 的锂 / 锰复合氧化物。在这些情况的每一种中, 钴、镍或锰的一部分可以被一种或两种金属如 Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga 或 Zr 置换。锂 /

过渡金属复合磷酸盐包括磷酸铁锂,磷酸锰锂,磷酸钴锂,磷酸锰铁锂等。可用的金属氧化物的实例包括 SnO_2 和 SiO_2 。可用的金属硅酸盐的实例包括原硅酸铁锂。

[0082] 电极通常各自与集电极电接触,或在集电极上形成。适合的阳极用集电极由金属或金属合金如铜,铜合金,镍,镍合金,不锈钢等制成。适合的阴极用集电极包括由铝,钛,钽,这些中的两种以上的合金等制成的那些。

[0083] 隔板置于阳极和阴极之间,以防止阳极和阴极彼此接触和短路。隔板合宜地由非导电材料构成。在工作条件下,隔板不应当与电解质溶液或电解质溶液的任何组分反应或溶解于电解质溶液或电解质溶液的任何组分中。聚合物隔板通常是适合的。适合用于形成隔板的聚合物的实例包括聚乙烯,聚丙烯,聚丁烯-1,聚-3-甲基戊烯,乙烯-丙烯共聚物,聚四氟乙烯,聚苯乙烯,聚甲基丙烯酸甲酯,聚二甲基硅氧烷,聚醚砜等。

[0084] 电解质溶液必须能够渗透通过隔板。由于这种原因,隔板通常是多孔的,为多孔片材,无纺布或织造布等的形式。隔板的孔隙率通常为 20% 以上,至高 90%。优选的孔隙率为 30 至 75%。孔通常不大于 0.5 微米,且其最长尺寸优选至多 0.05 微米。隔板典型地至少 1 微米厚,可以至多 50 微米厚。优选的厚度为 5 至 30 微米。

[0085] 电池优选为二次(可充电)锂电池。在这样的电池中,放电反应包括锂离子从阳极溶解或脱锂化至电解质溶液中,以及锂离子同时结合至阴极中。相反,充电反应包括锂离子从电解质溶液结合至阳极中。通过充电,锂离子在阳极侧还原,同时,在阴极材料中的锂离子溶解到电解质溶液中。

[0086] 在本文中所述的芳族磷化合物的存在通过使电解质溶液对热降解和失控反应稳定和/或另外降低电解质溶液着火的能力而改善电池安全性和电池寿命。热降解和失控反应可能由于几种情况而发生,包括(1)对电池的机械损害,这可能引起电池结构内部的短路;(2)电池的热弊端,这主要归因于在高温条件下储存和/或操作电池;和(3)电条件如过度充电,或发生电短路。

[0087] 过度充电情形可能引起锂形成树枝状结构。树枝状结构可以在整个电解质溶液中延伸,并且穿过阴极和阳极之间的隔板,从而引起短路。短路可能使得很大的电流在很短时间内流过电解质溶液,从而释放可能引起电解质溶液降解乃至失控反应发生的热。失控反应在没有阻燃剂或热失控抑制剂的情况下甚至可以引起电解质溶液着火。即使电解质溶液不着火,但是由失控反应释放的热也可能严重地缩短电池寿命。

[0088] 很令人惊奇地,已经发现,芳族磷化合物的存在,可以在一些情况下提高电池容量利用率,放电倍率能力和/或循环稳定性,而不是具有不利的影响。

[0089] 循环稳定性可以通过如下而评价:在给定的充电/放电倍率下,运行电池固定的充电/放电循环次数并且测量在评价开始和结束时电池的容量。容量趋向于随着电池继续充电和放电而下降。例如,在 100 次 1C 充电/放电循环之后,电池容量通常下降至起始容量的 60-70%。然而,当电池电解质溶液除含有芳族磷化合物以外还含有如上所述的一种或多种磷-硫化物,含有碳-碳不饱和键的碳酸酯和/或磺内酯化合物时,循环稳定性趋向于显著更好,通常在 100 次 1C 充电/放电循环之后保持约 80% 以上的容量。

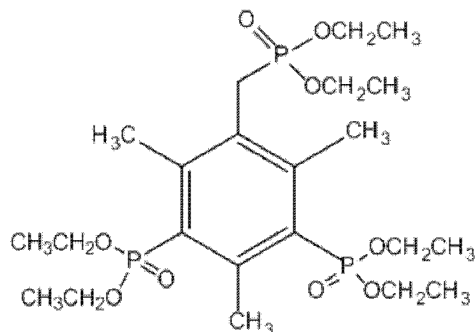
[0090] 本发明的电池可以在工业应用中使用,如机动车辆,混合机动车辆,插入式混合机动车辆,航空器,电动自行车等。本发明的电池也可以用于运行大量的电气和电子装置,如计算机,照相机,摄影机,移动电话,PDA,MP3 和其它音乐播放器,电视,玩具,电子游戏机,家

用电器,动力工具,医疗装置如起搏器和去纤颤器等。

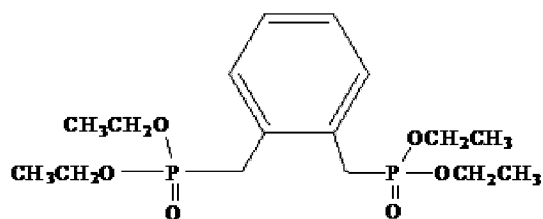
[0091] 下列实施例是为了说明本发明而提供的,而没有限制其范围的意图。所有份和百分比都按重量计,除非另外指出。

[0092] 在下列实施中评价作为添加剂的下列芳族磷化合物:

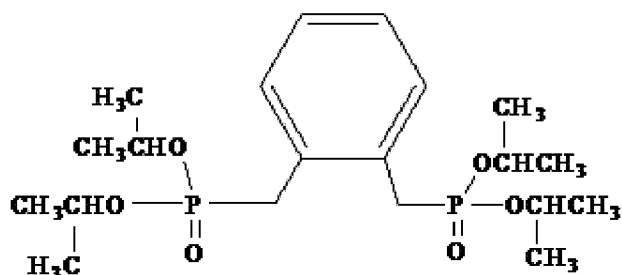
[0093]



APC1

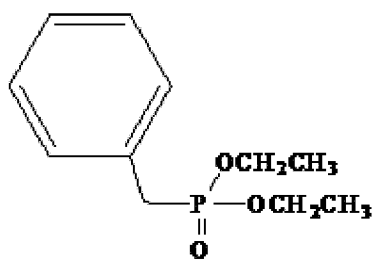


APC2

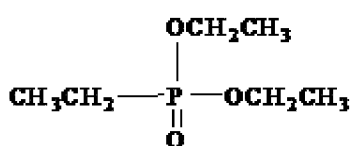


APC3

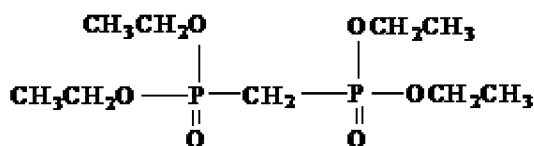
[0094]



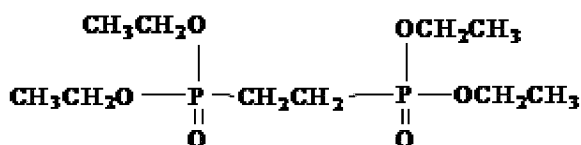
APC 4 (比较)



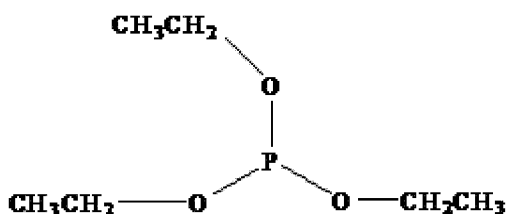
APC 5 (比较)



APC 6 (比较)



APC 7 (比较)



APC 8 (比较)

[0095] 实施例 1-5 和比较电池 A-F

[0096] 将对照电池电解质溶液引入到 2025 纽扣电池中,该对照电池电解质溶液由 LiPF_6 在按体积计 50/50 的碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的混合物中的 1.0M 溶液组成,该纽扣电池具有 LiCoO_2 阴极, Mesocarbon Microbead (MCMB) 石墨阳极和聚烯烃隔板。该纽扣电池被称为比较电池 A。使用 Maccor 4000 电池测试仪,利用在环境温度的 2 次 C/10 循环以及随后的 5 次 4C 循环,产生比较电池 A 的 4C 放电曲线。来自该测试的代表性放电曲线在图 1-4 的每一个图中均被称为曲线“A”。

[0097] 电池实施例 1 以相同的方式制备,不同之处在于,电解质溶液含有 5 重量% APC1。以与比较电池 A 相同的方式测试电池实施例 1。来自该测试的代表性放电曲线在图 1-3 的每一个图中均被称为曲线 1。

[0098] 电池实施例 2 以与电池实施例 1 相同的方式制备和测试,不同之处在于,电解质溶

液含有 5 重量%的 APC2,而不是 APC1。代表性放电曲线在图 1-3 的每一个图中均被表示为曲线 2。

[0099] 电池实施例 3 以与电池实施例 1 相同的方式制备和测试,不同之处在于,电解质溶液含有 5 重量%的 APC3 而不是 APC1。代表性放电曲线在图 2 中被表示为曲线 3。

[0100] 比较电池 B-F 以与电池实施例 1 相同的方式制备和测试,不同之处在于,电解质溶液分别含有 5 重量% APC4,APC5,APC6,APC7 和 APC8 而不是 APC1。将这些中每一个的代表性放电曲线表示为图 1 中的曲线 B 和 C,图 2 中的曲线 D 和 E,以及图 3 中的曲线 F。

[0101] 图 1-4 中的放电曲线说明了由电池产生的电压随着电池在释放的充电容量方面的消耗而变化,该充电容量是被电极材料的总量(在这种情况下为 LiCoO_2 阴极)归一化的(所谓“比容量”)。所需性能是在电池在特定的电压窗口(voltage window)消耗的同时,电池释放尽可能多的比容量,所述电压窗口在这种情况下为 2.5 至 4.2 伏特。在图 1-3 中,曲线 A 显示了在释放约 75-80mAh/g 比容量后,由含没有 APC 添加剂的对照电解质溶液的比较电池 A 产生的电压下降至 2.5 伏特。

[0102] 在该放电测试中,电池实施例 1 表现得远远更好,尽管存在 5wt. % APC1。在 4C 放电倍率,在电压窗口内电池释放大于 100mAh/g 的比容量。

[0103] 在该放电测试中,电池实施例 2 表现也好于对照,尽管不像电池实施例 2 一样好。在图 1-3 中的曲线 2 显示了,在特定的电压窗口内,电池实施例 2 释放 85-90mAh/g 比容量。如同电池实施例 1,在该放电测试中,相对于对照(比较电池 A),芳族磷化物的存在提高了电池性能。

[0104] 在该放电测试中,电池实施例 3 表现仅略差于比较样品 A。在电压窗口内,电池实施例 3 释放了 72-75mAh/g 比容量。

[0105] 在该测试中,电池实施例 3 优于比较电池 B-F 的每一个。在比较电池 B、C 和 E 的情况下,在该放电测试中的性能远差于电池实施例 3 的性能,而在比较电池 F 的情况下,性能略微接近,但是仍然低于电池实施例 3 的性能。

[0106] 各种实施例和比较样品说明磷系添加剂在电池电解质溶液中的存在可以如何以不可预测的方式影响电池的电性能。通常地,含磷化合物的添加略微具有不利的影响,尽管该影响的大小可以显著地变化(将例如比较电池 B、C 和 D 的性能与比较电池 D 和 F 以及电池实施例 1 的性能比较)。然而,根据本发明的芳族磷化物的存在可以具有有利的效果,如在电池实施例 1 和 2 中,或对比容量至多仅仅具有小的有害影响(如在电池实施例 3 中)。此外,在各种含磷化合物之间的小的结构差别有时对放电曲线具有很显著的影响,这通过比较电池实施例 2 的结果与电池实施例 3 的结果以及比较比较电池 E 的结果与比较电池 F 的结果可以观察到。

[0107] 制备电池实施例 1 的复制品。如前所述测定复制电池样品 1 的 4C 放电曲线,不同之处在于,这次使用两次 C/10 循环,随后是 5 次各自在 C/2、1C、2C 和 4C 的循环。来自该测试的代表性放电曲线在图 4 中显示为曲线“1”。

[0108] 除了仅存在 1 重量% APC1 之外,电池实施例 4 与电池实施例 1 相同。电池实施例 4 以与复制电池实施例 1 相同的方式测试。来自该测试的代表性放电曲线在图 4 中显示为曲线“4”。

[0109] 除了存在 10 重量% APC1 之外,电池实施例 5 与电池实施例 1 相同。电池实施例

5 以与复制电池实施例 1 和电池实施例 4 相同的方式测试。来自该测试的代表性放电曲线在图 4 中显示为曲线“5”。

[0110] 为了比较,以相同的方式评价比较样品 A(不含含磷添加剂的对照)的复制品。来自该测试的代表性放电曲线在图 4 中显示为曲线“A”。

[0111] 如在图 4 中看出,在该放电测试中,电池实施例 1、4 和 5 的每一个均表现远远好于比较样品 A,尽管存在含磷添加剂。

[0112] 使用差示扫描量热法(DSC),在充电的 LiCoO_2 阴极材料的存在下,测试比较样品 A 和电池实施例 1 的电解质溶液的热稳定性。比较样品 A 的电解质溶液在约 220°C 开始产生大量的放热,表明在该温度开始大量的热分解。电池实施例 1 的电解质溶液不产生任何放热直至达到约 250°C 的温度,并且释放的热量的量远小于对照释放的热量的量。因此,以 5% 含量添加 APC1,显著地增加热分解的开始温度,以及降低热分解时的热释放速率。

[0113] 实施例 6-9

[0114] 将电池实施例 1 的复制品进行 100 次 1C 充电/放电循环。测量电池在每一次循环的比容量。在 100 次充电/放电循环结束时,电池实施例 1 的比容量下降至开始容量的约 58%。

[0115] 电池实施例 6 以与电池实施例 1 相同的方式制备和测试,不同之处在于,电池电解质溶液在这种情况下还含有 0.2 重量%的结构 XXVI 的磷-硫化合物。在 100 次 1C 充电/放电循环之后,该电池保持了其开始容量的约 75%。因此仅仅少量的这种磷-硫化合物的添加被观察到提供了容量保持性方面的显著益处。

[0116] 电池实施例 7 以与电池实施例 1 相同的方式制备和测试,不同之处在于,电池电解质溶液在这种情况下还含有 0.2 重量%的结构 XXXIV 的磷-硫化合物。在 100 次 1C 充电/放电循环之后,该电池保持了其开始容量的约 81%。同样,磷-硫化合物的添加提供了容量保持性方面的显著益处。

[0117] 电池实施例 8 以与电池实施例 1 相同的方式制备和测试,不同之处在于,电池电解质溶液在这种情况下还含有 2.0 重量%的碳酸亚乙烯酯。在 100 次 1C 充电/放电循环之后,该电池保持了其开始容量的约 78%。

[0118] 电池实施例 9 以与电池实施例 1 相同的方式制备和测试,不同之处在于,电池电解质溶液在这种情况下还含有 2.0 重量%的 1,3-丙磺内酯。在 100 次 1C 充电/放电循环之后,该电池保持了其开始容量的约 76%。

[0119] 将电池实施例 1 和 6 的复制样品循环通过 200 次 1C 充电/放电循环。然后如前所述评价每一种电解质溶液的热稳定性。来自电池实施例 1 的电解质溶液在约 235 至 260°C 的温度范围内表现出放热,而电池实施例 6 的电解质溶液在约 280°C 表现出放热。该数据表明,除芳族磷酸酯化合物以外还存在磷-硫化合物,这将显著地提高电解质在循环后的热稳定性。尽管没有尝试通过选择优化的电极结构或容量平衡来优化总的电池性能,但也获得了这些结果。

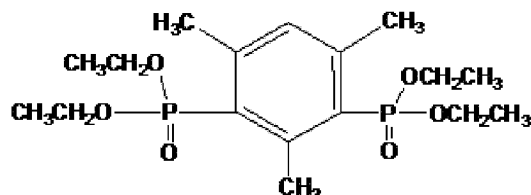
[0120] 实施例 10-12

[0121] 构造与对电池实施例 1 所述电池相同的电池(实施例 10),不同之处在于,电池电解质溶液含有 6 重量%的 APC1,并且进行形成循环。然后将电池以 1C 倍率恒电流充电至 4.2V,随后在 4.2V 恒电压放电,期间电流下降至低于 C/10。将电池在氩气氛下以不引起短

路的方式拆开。用碳酸二乙酯溶剂洗涤电极以除去残留盐和电解质溶液并且在真空下干燥。将大致相等重量的电极和回收的电解质溶液在氩气下装载到 DSC 盘上,并且密封。将样品经受 DSC。类似于实施例 1,该材料没有显示出放热直至约 250℃,其中主放热峰出现在约 290℃。

[0122] 电池实施例 11 如实施例 10 那样进行制备和测试,不同之处在于,电池电解质溶液含有仅 3%的 APC1 且还含有 3%的具有以下结构的化合物:

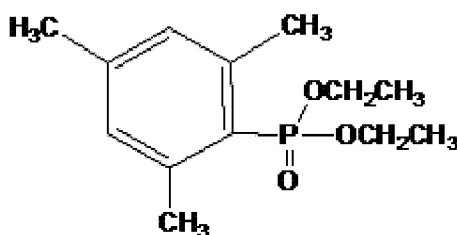
[0123]



[0124] 在 DSC 测试时,该材料在约 240℃表现出适中的放热并且在接近 300℃的温度表现出更尖锐的放热。

[0125] 电池实施例 12 如实施例 10 那样地制备和测试,不同之处在于,电池电解质溶液含有仅 3%的 APC1 且还含有 3%的具有以下结构的化合物:

[0126]



[0127] 在 DSC 测试时,该材料在约 240℃表现出适中的放热并且在接近 300℃的温度表现出更尖锐的放热,这很类似于实施例 11。

[0128] 实施例 10-12 在倍率容量性能测试中的表现均很类似。

[0129] 将用于实施例 10-12 的新制电池电解质溶液在密封瓶中在室温储存 9 周。实施例 10 的溶液在储存中变得很浑浊,但是实施例 11 和 12 的电池电解质溶液仍然是澄清的。观察到芳族磷化合物的混合物的存在提高了电解质溶液的储存稳定性。

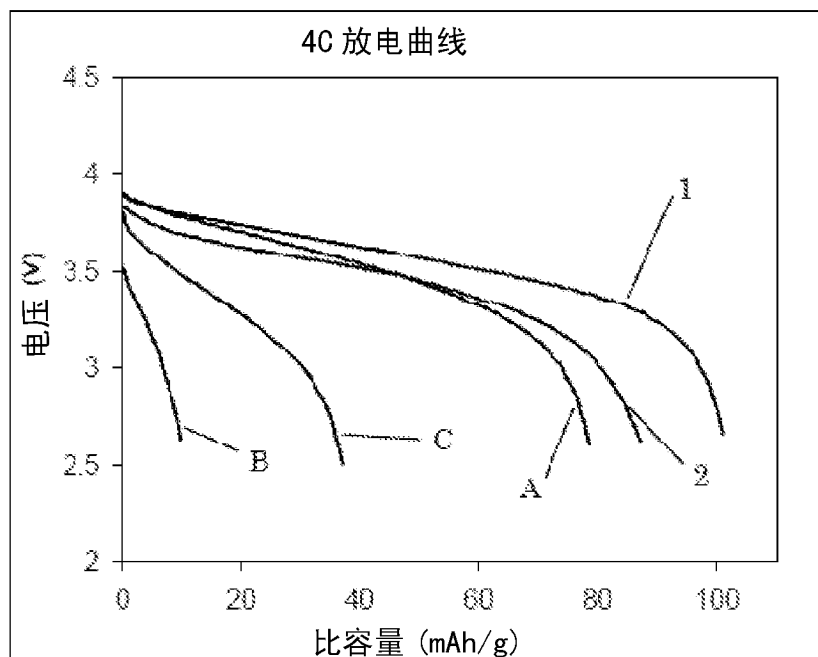


图 1

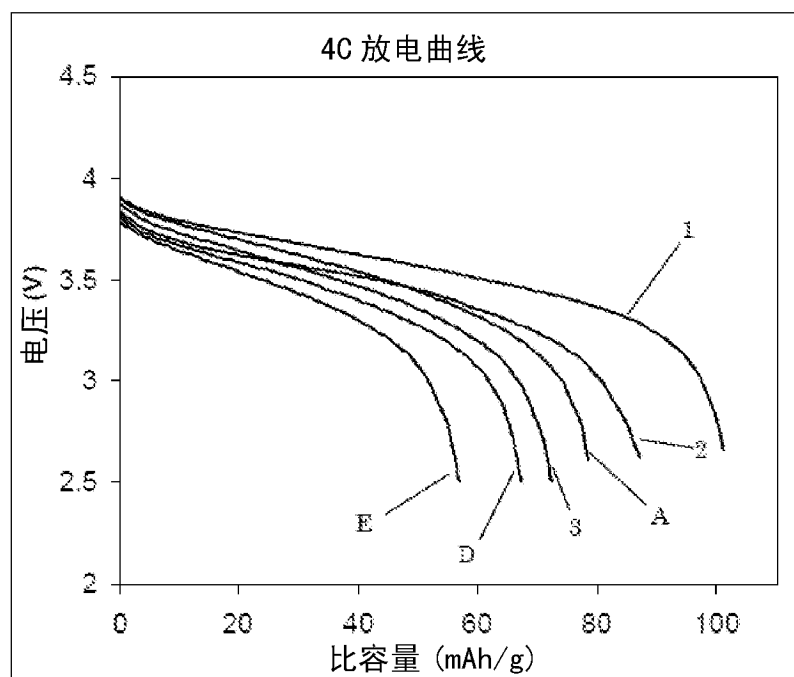


图 2

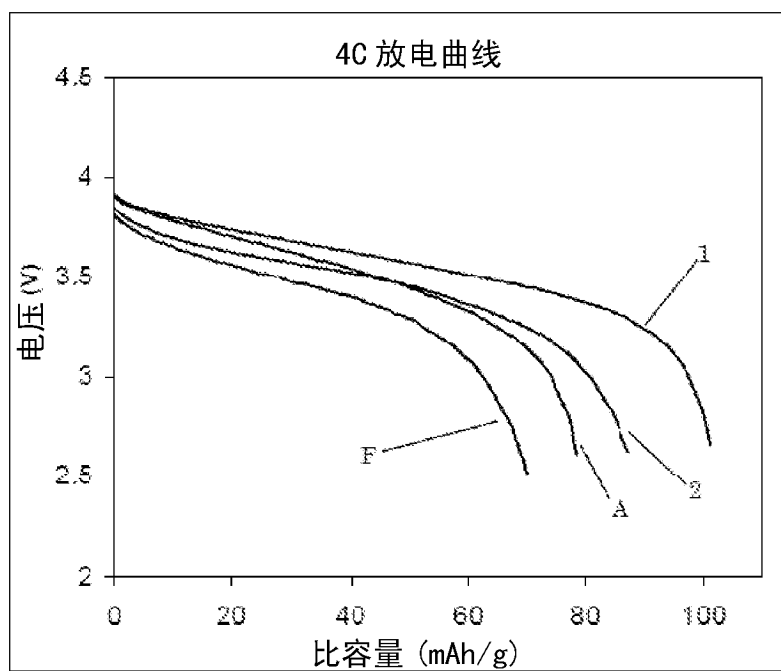


图 3

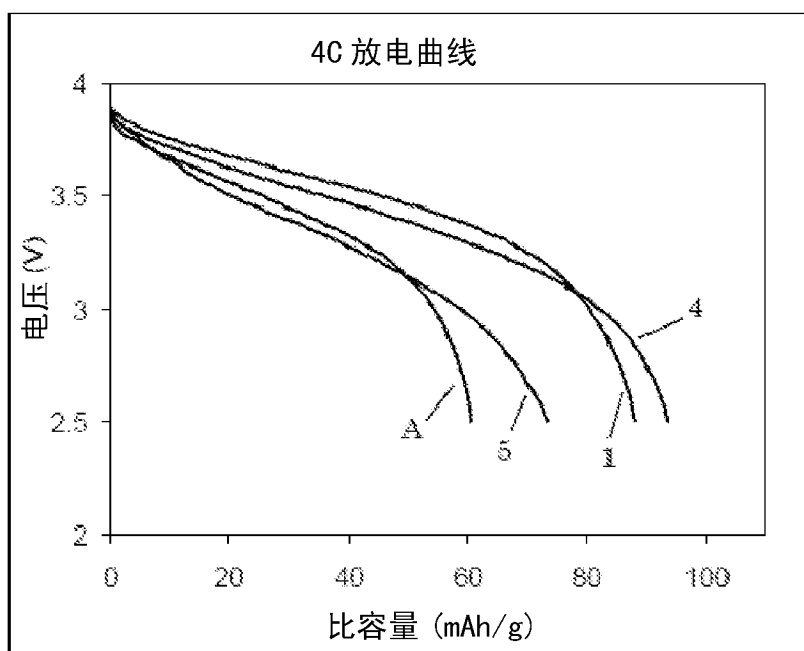


图 4