



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 110178258 B

(45) 授权公告日 2021.12.24

(21) 申请号 201880007159.2

(22) 申请日 2018.11.01

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110178258 A

(43) 申请公布日 2019.08.27

(30) 优先权数据  
10-2017-0146223 2017.11.03 KR  
10-2018-0132195 2018.10.31 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.07.16

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/KR2018/013181 2018.11.01

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/088733 KO 2019.05.09

(73) 专利权人 株式会社LG化学  
地址 韩国首尔

(72) 发明人 吴正友 安庆昊 韩俊赫 李哲行

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司 11006

代理人 徐金国

(51) Int.Cl.

H01M 10/0567 (2006.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

(56) 对比文件

KR 20160040128 A, 2016.04.12

US 2013136998 A1, 2013.05.30

EP 3203565 A1, 2017.08.09

CN 104380519 A, 2015.02.25

CN 105693566 A, 2016.06.22

KR 20120057168 A, 2012.06.05

US 2013109787 A1, 2013.05.02

CN 106602139 A, 2017.04.26

KR 20130058403 A, 2013.06.04

US 2005019667 A1, 2005.01.27

JP 2008288127 A, 2008.11.27

KR 20080058197 A, 2008.06.25

C. Gerbaldi等.UV-curable siloxane-acrylate gel-copolymer electrolytes for.《Electrochimica Acta》.2009,第55卷(第4期),第1460-1467页.

审查员 袁佳伟

权利要求书3页 说明书26页

(54) 发明名称

用于锂二次电池的电解质和包括该电解质的锂二次电池

(57) 摘要

本发明涉及用于锂二次电池的电解质和包括该电解质的锂二次电池,且特别是涉及一种这样一种用于锂二次电池的电解质,这种电解质包括锂盐、有机溶剂和在本说明书中记载的由式1表示的低聚物或从由式1表示的低聚物衍生的聚合物,和涉及一种锂二次电池,在该锂二次电池中,通过包括所述用于锂二次电池的电解质藉由抑制与锂金属的反应性来提高整体性能。

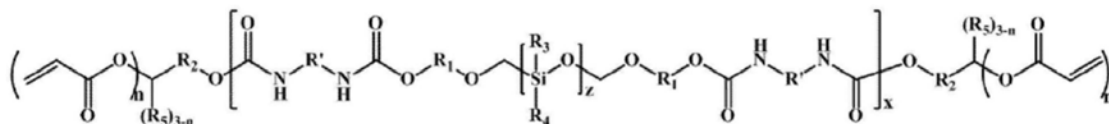
1. 一种用于锂二次电池的电解质,所述电解质包括:

锂盐;

有机溶剂;和

由式1表示的低聚物或从由式1表示的低聚物衍生的聚合物:

[式1]



其中,在式1中,

$R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地为取代或未取代的具有1至5个碳原子的烷撑基,

$R_3$ 和 $R_4$ 各自独立地为氢、或取代或未取代的具有1至3个碳原子的烷基,

$R_5$ 为氢、或取代或未取代的具有1至5个碳原子的烷基,

$R'$ 是脂肪族烃基或芳香族烃基,

$z$ 和 $x$ 是重复单元的数目,

$z$ 是1到10的整数,

$x$ 是1到15的整数,且

$n$ 是1至3的整数。

2. 如权利要求1所述的用于锂二次电池的电解质,其中,在式1中,

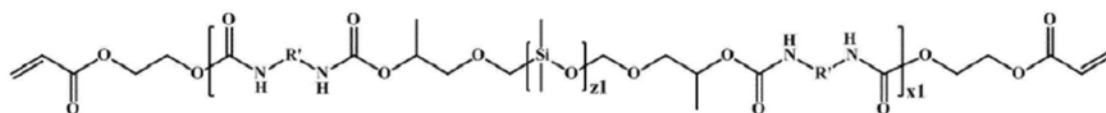
所述 $R'$ 的脂肪族烃基包括选自由以下基团组成的群组中的至少一种:(a)选自由取代或未取代的具有4至20个碳原子的环烷撑基、取代或未取代的具有4至20个碳原子的环烯撑基、和取代或未取代的具有2至20个碳原子的杂环烷撑基组成的群组中的至少一种脂环族烃基;和(b)选自由取代或未取代的具有1至20个碳原子的烷撑基、取代或未取代的具有1至20个碳原子的烷氧撑基、取代或未取代的具有2至20个碳原子的烯撑基、和取代或未取代的具有2至20个碳原子的炔撑基组成的群组中的至少一种直链烃基;以及

所述 $R'$ 的芳香族烃基包括选自由以下基团组成的群组中的至少一种:取代或未取代的具有6至20个碳原子的芳撑基、和取代或未取代的具有2至20个碳原子的杂芳撑基。

3. 如权利要求1所述的用于锂二次电池的电解质,其中,在式1中,所述 $R'$ 的脂肪族烃基包括选自由以下基团组成的群组中的至少一种脂环族烃基:取代或未取代的具有4至20个碳原子的环烷撑基、取代或未取代的具有4至20个碳原子的环烯撑基、和取代或未取代的具有2至20个碳原子的杂环烷撑基。

4. 如权利要求1所述的用于锂二次电池的电解质,其中由式1表示的低聚物包括选自由式1a和式1b表示的低聚物组成的群组中的至少一种:

[式1a]

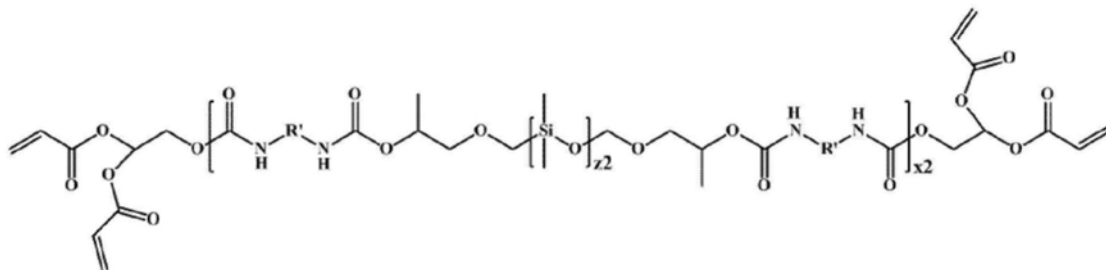


其中在式1a中,

$R'$ 是脂肪族烃基或芳香族烃基,

$z1$ 和 $x1$ 是重复单元的数目,

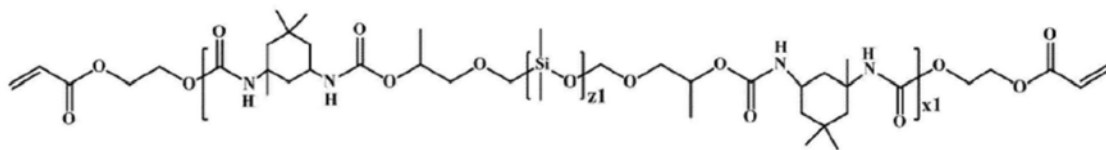
z1是1到10的整数,且  
x1是1到15的整数;  
[式1b]



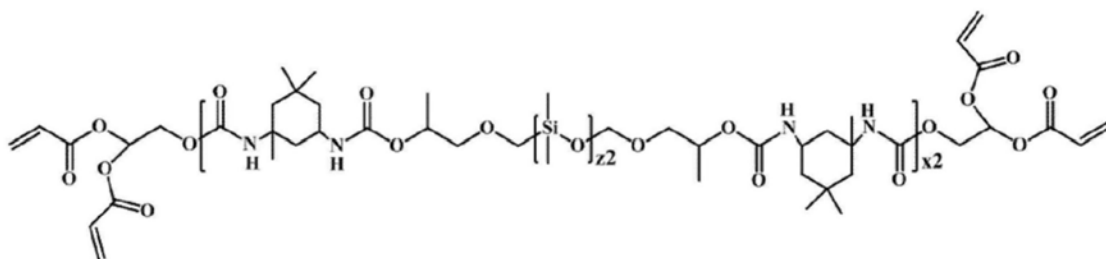
其中在式1b中,  
R'是脂肪族烃基或芳香族烃基,  
z2和x2是重复单元的数目,  
z2是1到10的整数,且  
x2是1到15的整数。

5.如权利要求1所述的用于锂二次电池的电解质,其中由式1表示的低聚物包括选自由式1a-1和式1b-1表示的低聚物组成的群组中的至少一种:

[式1a-1]



其中在式1a-1中,  
z1和x1是重复单元的数目,  
z1是1到10的整数,且  
x1是1到15的整数;  
[式1b-1]



其中在式1b-1中,  
z2和x2是重复单元的数目,  
z2是1到10的整数,且  
x2是1到15的整数。

6.如权利要求1所述的用于锂二次电池的电解质,其中所述用于锂二次电池的电解质是含有由式1表示的低聚物的液体电解质。

7.如权利要求6所述的用于锂二次电池的电解质,其中由式1表示的低聚物以基于所述用于锂二次电池的电解质的总重量的0.5重量%至30重量%的量来包括。

8. 如权利要求6所述的用于锂二次电池的电解质,其中由式1表示的低聚物以基于所述用于锂二次电池的电解质的总重量的0.5重量%至25重量%的量来包括。

9. 如权利要求1所述的用于锂二次电池的电解质,其中所述用于锂二次电池的电解质是含有从由式1表示的低聚物衍生的聚合物的凝胶聚合物电解质。

10. 如权利要求9所述的用于锂二次电池的电解质,其中从由式1表示的低聚物衍生的聚合物是基质聚合物,在所述基质聚合物中,由式1表示的低聚物在聚合引发剂的存在下聚合成具有三维结构。

11. 如权利要求9所述的用于锂二次电池的电解质,其中从由式1表示的低聚物衍生的聚合物以基于所述用于锂二次电池的电解质的总重量的0.5重量%至30重量%的量来包括。

12. 如权利要求9所述的用于锂二次电池的电解质,其中从由式1表示的低聚物衍生的聚合物以基于所述用于锂二次电池的电解质的总重量的0.5重量%至25重量%的量来包括。

13. 一种锂二次电池,包括正极、负极、隔板、和权利要求1所述的用于锂二次电池的电解质。

14. 如权利要求13所述的锂二次电池,其中所述用于锂二次电池的电解质是液体电解质。

15. 如权利要求13所述的锂二次电池,其中所述用于锂二次电池的电解质是凝胶聚合物电解质。

16. 如权利要求13所述的锂二次电池,其中所述负极是仅使用金属或准金属薄膜的金属电极,或者是由所述金属或准金属薄膜堆叠在负极集电器上的结构构成。

## 用于锂二次电池的电解质和包括该电解质的锂二次电池

### 技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2017年11月3日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请第2017-0146223号的权益和于2018年10月31日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请第2018-0132195号的权益,通过引用将上述专利申请的公开内容作为整体结合在此。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及一种用于锂二次电池的电解质和包括该电解质的锂二次电池。

### 背景技术

[0004] 近来,对储能技术的兴趣日益增长。特别是,当储能技术的应用扩展到移动电话、便携式摄像机、笔记本电脑甚至电动车辆时,对储能技术的发展和努力已经逐渐实现。

[0005] 电化学装置在储能技术领域受到最多关注,并且在这些电化学装置中对可再充电二次电池产生了兴趣。

[0006] 锂二次电池通过如下方法制备:在用适当厚度的正极活性材料和的负极活性材料分别涂布集电器之后,或者将活性材料本身制备成具有适当长度的膜的形式之后,然后将所得产品用绝缘隔板卷绕或堆叠以制备电极组件,将该电极组件放入罐或与其类似的容器中,然后将电解质注入其中。

[0007] 在这种情况下,通常可以使用包括电解质溶液溶剂且其中溶解有锂盐的液体电解质、或者还包括有基质聚合物的凝胶聚合物电解质作为电解质。

[0008] 电解质溶液溶剂可以包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、二甲氧基乙烷、 $\gamma$ -丁内酯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃或乙腈。

[0009] 电解质溶液溶剂不仅在高温下长时间存储时可能引起高电压下的副反应和氧化反应,而且还可能容易地与在负极上形成的枝晶(dendrite)形式的锂(Li)金属反应从而以引起放热反应。特别地,在以预定的或更高的荷电状态(SOC)下进行过充电的情况下,因为电解质的氧化反应加速并且电解质溶液与在负极的表面上的Li金属之间的放热反应增强,这是由于Li从正极向负极的过度迁移而形成的,所以电池可能着火或爆炸。

[0010] 因此,为了提高锂二次电池的稳定性和高输出特性,需要开发一种用于锂二次电池的电解质,在这种电解质中,不仅电解质的润湿性(wetting)可以得到提高,而且与锂金属的反应性还可以得到抑制。

[0011] 现有技术文献

[0012] 韩国专利申请待审公开第2014-0066163号

### 发明内容

[0013] 技术问题

[0014] 本发明的一个方面提供一种用于锂二次电池的电解质,在这种电解质中,通过降



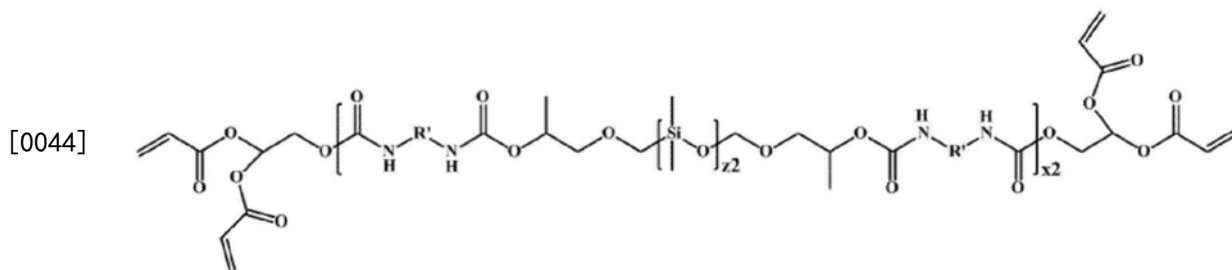
[0039] R' 是脂肪族烃基或芳香族烃基，

[0040] z1和x1是重复单元的数目，

[0041] z1是1到10的整数，且

[0042] x1是1到15的整数。

[0043] [式1b]



[0045] 在式1b中，

[0046] R' 是脂肪族烃基或芳香族烃基，

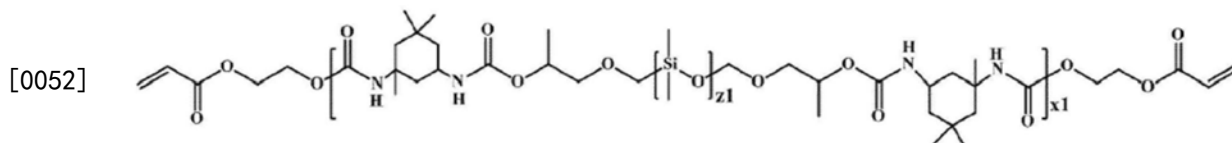
[0047] z2和x2是重复单元的数目，

[0048] z2是1到10的整数，且

[0049] x2是1到15的整数。

[0050] 具体地，由式1表示的低聚物可以包括选自由以下式1a-1和式1b-1表示的低聚物组成的群组中的至少一种。

[0051] [式1a-1]



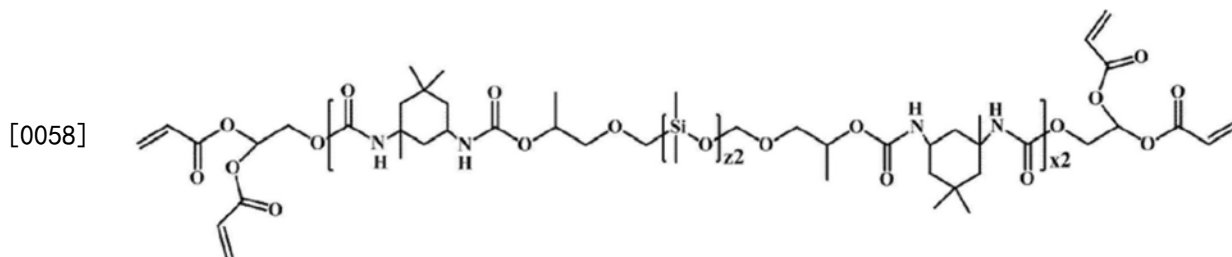
[0053] 在式1a-1中，

[0054] z1和x1是重复单元的数目，

[0055] z1是1到10的整数，且

[0056] x1是1到15的整数。

[0057] [式1b-1]



[0059] 在式1b-1中，

[0060] z2和x2是重复单元的数目，

[0061] z2是1到10的整数，且

[0062] x2是1到15的整数。

[0063] 本发明的用于锂二次电池的电解质可以是含有由式1表示的低聚物的液体电解质。

[0064] 在这种情况下,由式1表示的低聚物可以以基于用于锂二次电池的电解质的总重量的0.5重量%至30重量%、例如0.5重量%至25重量%的量来包括。

[0065] 另外,本发明的用于锂二次电池的电解质可以是含有从由式1表示的低聚物衍生的聚合物的凝胶聚合物电解质。

[0066] 在这种情况下,从由式1表示的低聚物衍生的聚合物可以是基质聚合物,在这种基质聚合物中,由式1表示的低聚物在聚合引发剂的存在下聚合成具有三维结构。

[0067] 此外,从由式1表示的低聚物衍生的聚合物可以以基于用于锂二次电池的电解质的总重量的0.5重量%至30重量%、例如0.5重量%至25重量%的量来包括。

[0068] 根据本发明的另一方面,

[0069] 提供一种锂二次电池,包括本发明的用于锂二次电池的电解质。

[0070] 在这种情况下,用于锂二次电池的电解质可以是液体电解质或凝胶聚合物电解质。

[0071] 有益效果

[0072] 根据本发明,由于用于锂二次电池的电解质包含具有亲水和疏水官能团的低聚物或从该低聚物衍生的聚合物,因此可以制备出能够藉由降低电极的表面的表面张力而提高润湿性以及抑制电极与电解质溶液的副反应的用于锂二次电池的电解质。另外,可以通过包括用于锂二次电池的电解质藉由抑制电极的界面电阻的增加来防止平均电压降,结果,可以制备出具有改善的充电和放电效率的锂二次电池。

## 具体实施方式

[0073] 下文中,将更加详细地描述本发明。

[0074] 将理解的是,本说明书和权利要求书中使用的词语或术语不应被解释为常用字典中限定的含义,并且将进一步理解的是,基于发明人可适当地定义词语或术语的含义以最佳地解释本发明的原则,这些词语或术语应被解释为具有与本发明的技术构思和相关技术的背景下的含义相一致的含义。

[0075] 在此使用的术语仅用于描述特定示例实施方式的目的,并不意图限制本发明。在说明书中,除非相反地指出,否则单数形式的术语可以包括复数形式。

[0076] 将进一步理解的是,当在本说明书中使用时,术语“包括”、“包含”或“具有”指定所述特征、数量、步骤、元素或其组合的存在,但不排除存在或添加一个或多个其他特征、数量、步骤、元素或其组合。

[0077] 在本说明书中,除非另有明确说明,否则表述“%”表示重量%。

[0078] 本说明书中“a至b碳原子”的描述中的表述“a”和“b”各自表示特定官能团中包含的碳原子数。也就是说,该官能团可包括“a”至“b”个碳原子。例如,表述“具有1至3个碳原子的烷基”表示包含1至3个碳原子的烷基,即-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>或-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>。

[0079] 在本说明书中,表述“芳撑基”表示氢原子从芳香族烃基被分离的形式的官能团。在一个实施方式中,芳撑基包括苯撑基、联苯撑基、三联苯撑基、萘撑基和菲撑基,但是本发明不限于此,并且在另一个示例性实施方式中,它们中的每一个可以选择性地被取代。

[0080] 另外,在本说明书中,除非另有说明,否则表述“杂”表示在一个官能团中包含选自氮(N)、氧(O)、硫(S)或磷(P)组成的群组中的至少一种杂原子,其余为碳。





bis(perfluoroethanesulfonimide,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ )、氟代磺酰基亚胺锂  $\text{LiFSI}$  (lithium fluorosulfonyl imide,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ) 和 (双) 三氟甲磺酰亚胺锂  $\text{LiTFSI}$  (lithium (bis) trifluoromethanesulfonimide,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ) 表示的酰亚胺锂盐。具体地, 锂盐可包括选自  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCH}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiFSI}$ 、 $\text{LiTFSI}$ 、和  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  组成的群组中的单一材料、或它们中的两种或更多种的混合物。

[0103] 锂盐可以在通常可用的范围内适当地改变, 但是具体地可以以 0.1M 至 3M、例如 0.8M 至 2.5M 的浓度包含在电解质中。在锂盐的浓度大于 3M 的情况下, 由于电解质的粘度增加, 因此锂离子传递效应可能降低。

[0104] (1-2) 有机溶剂

[0105] 有机溶剂可以包括选自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群组中的至少一种有机溶剂。

[0106] 具体地, 有机溶剂可以包括环状碳酸酯类有机溶剂和直链碳酸酯类有机溶剂。

[0107] 环状碳酸酯类有机溶剂的具体实例可以是选自以下化合物组成的群组中的任一种: 碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸 1,2-丁烯酯、碳酸 2,3-丁烯酯、碳酸 1,2-戊烯酯、碳酸 2,3-戊烯酯、和碳酸亚乙烯酯, 或它们中的两种或更多种的混合物, 并且在它们之中, 环状碳酸酯类有机溶剂可以包括作为高粘性有机溶剂、因高介电常数之故而很好地解离电解质中的锂盐的碳酸乙烯酯。

[0108] 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, 其中, 直链碳酸酯类有机溶剂的典型实例可以是选自以下化合物组成的群组中的至少一种: 碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, DMC)、碳酸二乙酯 (diethyl carbonate, DEC)、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸甲丙酯、和碳酸乙丙酯。

[0109] 此外, 有机溶剂还可包括直链酯类有机溶剂和/或环状酯类有机溶剂, 以制备具有高导电性的电解质溶液。

[0110] 直链酯类有机溶剂的具体实例可以是选自以下化合物组成的群组中的至少一种: 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。

[0111] 另外, 环状酯类有机溶剂可以包括选自以下化合物组成的群组中的至少一种:  $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、 $\gamma$ -己内酯、 $\delta$ -戊内酯、和  $\epsilon$ -己内酯。

[0112] 此外, 如果需要, 可以通过添加在用于锂二次电池的电解质溶液中通常使用的有机溶剂来没有限制地使用有机溶剂。例如, 有机溶剂可包括醚类有机溶剂和腈类有机溶剂中的至少一种有机溶剂。

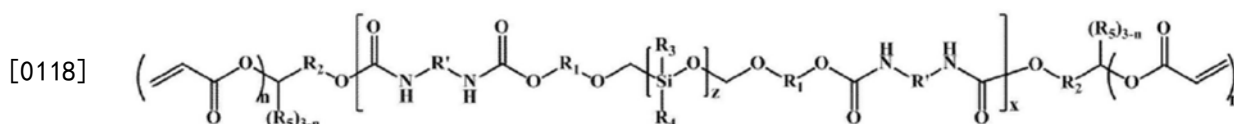
[0113] 醚类有机溶剂可包括选自以下化合物组成的群组中的任一种: 二甲醚、二乙醚、二丙醚、甲乙醚、甲丙醚、和乙丙醚。

[0114] 腈类有机溶剂例如可包括选自以下化合物组成的群组中的任一种: 乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、辛腈、庚腈、环戊腈、环己腈、2-氟苄腈、4-氟苄腈、二氟苄腈、三氟苄腈、苯乙腈、2-氟苯乙腈和 4-氟苯乙腈。

[0115] (1-3) 由式 1 表示的化合物

[0116] 本发明的用于锂二次电池的电解质可以包括由以下式 1 表示的低聚物。

[0117] [式 1]



[0119] 在式1中,

[0120]  $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地为取代或未取代的具有1至5个碳原子的烷撑基,

[0121]  $R_3$ 和 $R_4$ 各自独立地为氢、或取代或未取代的具有1至3个碳原子的烷基,

[0122]  $R_5$ 为氢、或取代或未取代的具有1至5个碳原子的烷基,

[0123]  $R'$ 是脂肪族烃基或芳香族烃基,

[0124]  $z$ 和 $x$ 是重复单元的数目,

[0125]  $z$ 是1到10的整数,

[0126]  $x$ 是1到15的整数,且

[0127]  $n$ 是1至3的整数。

[0128] 在这种情况下,在式1中, $R'$ 的脂肪族烃基可以包括选自由以下基团组成的群组中的至少一种:(a)选自由取代或未取代的具有4至20个碳原子的环烷撑基、取代或未取代的具有4至20个碳原子的环烯撑基、和取代或未取代的具有2至20个碳原子的杂环烷撑基组成的群组中的至少一种脂环族烃基;和(b)选自由取代或未取代的具有1至20个碳原子的烷撑基、取代或未取代的具有1至20个碳原子的烷氧撑基、取代或未取代的具有2至20个碳原子的烯撑基、和取代或未取代的具有2至20个碳原子的炔撑基组成的群组中的至少一种直链烃基。

[0129] 另外, $R'$ 的芳香族烃基可以包括选自由以下基团组成的群组中的至少一种:取代或未取代的具有6至20个碳原子的芳撑基、和取代或未取代的具有2至20个碳原子的杂芳撑基。

[0130] 具体地,在式1中, $R'$ 的脂肪族烃基可以包括选自由以下基团组成的群组中的至少一种脂环族烃基:取代或未取代的具有4至20个碳原子的环烷撑基、取代或未取代的具有4至20个碳原子的环烯撑基、和取代或未取代的具有2至20个碳原子的杂环烷撑基。

[0131] 由于由式1表示的低聚物含有作为疏水部分的硅氧烷基(-Si-O-)和氨基甲酸酯基(-N-C(=O)-O-)以及作为亲水部分、能够在两端自身形成交联的丙烯酸酯基官能团,因此它充当电池中的表面活性剂,能够通过作为亲水部分的正极或隔板(SRS层)与作为疏水部分的负极或隔板织物之间的平衡亲和力来降低界面电阻。因此,包含由式1表示的低聚物的用于锂二次电池的电解质可以具有更加改善的润湿效果。

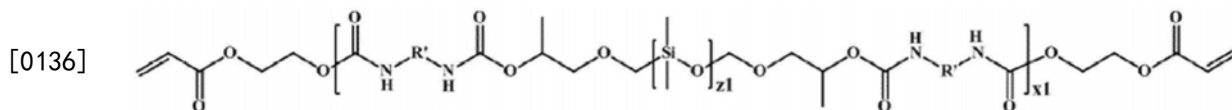
[0132] 另外,由于由式1表示的低聚物可以在初始充电期间在负极的表面上形成稳定的离子导电膜,并且可以同时抑制电解质与在过充电期间沉积在负极的表面的锂(Li)金属之间的副反应,因此与常规的用于锂二次电池的电解质相比,可以抑制电极的界面电阻的增加以及在充电和放电期间所产生的平均电压的变化。因此,可以提供具有改善的充电和放电效率以及高倍率容量的锂二次电池。

[0133] 理想的是,本发明的由式1表示的低聚物包括硅氧烷基(-[Si-O]-)和氨基甲酸酯基作为主链的重复单元,且该低聚物在结构中并不另外地包括-Si-基以及硅氧烷基。也就是说,由于低聚物在低聚物结构中不包括另外的-Si-基作为重复单元,因此可以增加两端处官能团的比例并且可以降低整个聚合物的分子量,并因此,假设向电解质中添加相同的

量,总低聚物相对于在结构中还包括-Si-基(例如,包括-[Si-O]-Si-结构)作为主链的重复单元)的低聚物的量可以增加。因此,由于可以有利地控制凝胶聚合物的反应速率并且可以通过增加凝胶聚合物的硬度来增加整个电池的硬度,因此在用物理冲击进行的安全性评价(例如,冲击评价)中可更为有利。

[0134] 具体地,由式1表示的低聚物可以包括选自由以下式1a和式1b表示的低聚物组成的群组中的至少一种。

[0135] [式1a]



[0137] 在式1a中,

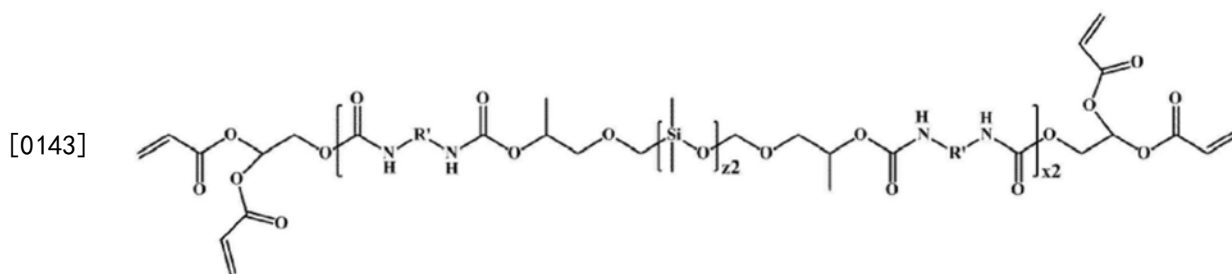
[0138] R' 是脂肪族烃基或芳香族烃基,

[0139] z1和x1是重复单元的数目,

[0140] z1是1到10的整数,且

[0141] x1是1到15的整数。

[0142] [式1b]



[0144] 在式1b中,

[0145] R' 是脂肪族烃基或芳香族烃基,

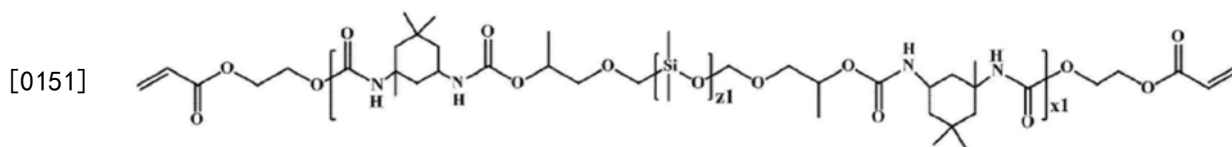
[0146] z2和x2是重复单元的数目,

[0147] z2是1到10的整数,且

[0148] x2是1到15的整数。

[0149] 具体地,由式1表示的低聚物可以包括选自由以下式1a-1和式1b-1表示的低聚物组成的群组中的至少一种。

[0150] [式1a-1]



[0152] 在式1a-1中,

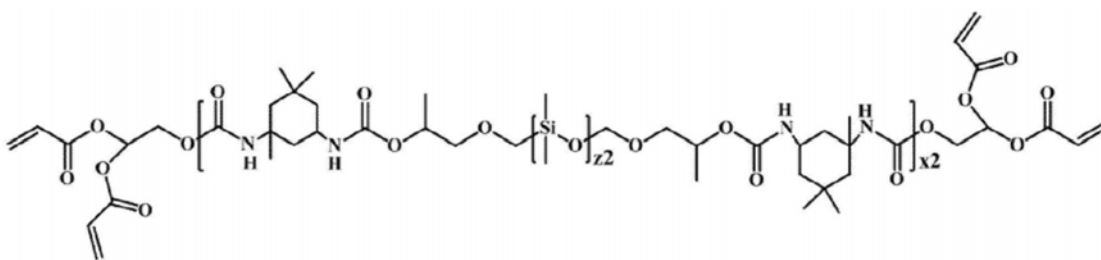
[0153] z1和x1是重复单元的数目,

[0154] z1是1到10的整数,且

[0155] x1是1到15的整数。

[0156] [式1b-1]

[0157]



[0158] 在式1b-1中,

[0159] z2和x2是重复单元的数目,

[0160] z2是1到10的整数,且

[0161] x2是1到15的整数。

[0162] 由式1表示的低聚物的重均分子量 ( $M_w$ ) 可以通过重复单元的数目来控制,并且可以在约1,000g/mol至约100,000g/mol的范围内,特别是1,000g/mol至50,000g/mol,更特别是1,000g/mol至10,000g/mol。在低聚物的重均分子量在上述范围内的情况下,可以改善电解质溶液的润湿效果。此外,由于根据需要容易替换各种官能团,因此可以获得各种性能改善效果。

[0163] 如果低聚物的重均分子量小于1,000g/mol,则可能无法预期电化学稳定性和起到表面活性剂的作用,并且由于官能团含量减少而导致抑制电极表面上的副反应的效果可能不明显,而如果低聚物的重均分子量大于100,000g/mol,则在有机溶剂中的溶解度可能降低。

[0164] 重均分子量可以表示通过凝胶渗透色谱法 (GPC, Gel Permeation Chromatography) 测量的标准聚苯乙烯当量值,并且除非另有说明,分子量可以表示重均分子量。例如,在本发明中,GPC条件如下:重均分子量是通过使用Agilent Technologies的1200系列测量,在这种情况下可以使用Agilent Technologies的PL混合B柱,可以使用四氢呋喃 (THF) 作为溶剂。

[0165] 由式1表示的低聚物可以以基于用于锂二次电池的电解质的总重量的0.5重量%至30重量%、特别是0.5重量%至25重量%、更特别是0.5重量%至10重量%、且最特别是0.5重量%至5重量%的量来包括。

[0166] 在由式1表示的低聚物的量为0.5重量%或更多的情况下,可以预期与锂金属反应的可控性和电化学稳定性效果,而在由式1表示的低聚物的量为30重量%或更低的情况下,由于防止了因加入过量的低聚物而引起的电阻增加,因此可以确保润湿性,且同时通过改善对锂离子移动的限制,可以防止诸如离子电导率下降的缺点。如果由式1表示的低聚物的量大于30重量%,由于电解质溶液的粘度增加而低聚物在电解质溶液中的溶解度降低,因此电解质的离子电导率下降。结果,电极的界面电阻可能会增至引起电池的电压降。

[0167] (1-4) 额外的添加剂

[0168] 此外,为了防止非水电解质溶液在高输出环境中分解而导致负极塌陷,或为了进一步改善低温高倍率放电特性、高温稳定性、过充电保护、以及在高温储存期间改善溶胀的效果,本发明的用于锂二次电池的电解液可以在包括式1的化合物以外还包括能够在电极表面上形成更稳定的离子导电膜的额外的添加剂。

[0169] 作为代表性实例,额外的添加剂可包括选自由磺内酯类化合物、卤素取代的碳酸

酯类化合物、腈类化合物、环状亚硫酸酯类化合物和环状碳酸酯类化合物组成的群组中的至少一种。

[0170] 磺内酯类化合物可包括选自由1,3-丙烷磺内酯(PS)、1,4-丁烷磺内酯、乙烷磺内酯、1,3-丙烯磺内酯(PRS)、1,4-丁烯磺内酯和1-甲基-1,3-丙烯磺内酯组成的群组中的至少一种化合物。磺内酯类化合物可以以基于非水电解质溶液的总重量的5重量%或更少的量来包括。在非水电解质溶液中磺内酯类化合物的量大于5重量%的情况下,由于因过量的添加剂所致而形成厚膜,因此可能发生输出劣化和电阻增加。

[0171] 另外,卤素取代的碳酸酯类化合物可以包括氟代碳酸乙烯酯(FEC),并可以以基于非水电解质溶液的总重量的5重量%或更少的量来包括。在卤素取代的碳酸酯类化合物的量大于5重量%的情况下,电池溶胀性能可能劣化。

[0172] 此外,腈类化合物可以包括选自由丁二腈、己二腈(Adn)、乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、辛腈、庚腈、环戊腈、环己腈、2-氟苄腈、4-氟苄腈、二氟苄腈、三氟苄腈、苯乙腈、2-氟苯乙腈和4-氟苯乙腈组成的群组中的至少一种化合物。

[0173] 腈类化合物可以以基于非水电解质溶液的总重量的8重量%或更少的量来包括。在非水电解质溶液中腈类化合物的总量大于8重量%的情况下,由于因电极表面上形成的膜的增加而导致电阻增加,因此电池性能可能会恶化。

[0174] 另外,环状亚硫酸酯类化合物可以包括亚硫酸乙烯酯、甲基亚硫酸乙烯酯、乙基亚硫酸乙烯酯、4,5-二甲基亚硫酸乙烯酯、4,5-二乙基亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、4,5-二甲基亚硫酸丙烯酯、4,5-二乙基亚硫酸丙烯酯、4,6-二甲基亚硫酸丙烯酯、4,6-二乙基亚硫酸丙烯酯和1,3-丁二醇亚硫酸酯,并且可以以基于非水电解质溶液的总重量的5重量%或更少的量来包括。在环状亚硫酸酯类化合物的量大于5重量%的情况下,由于因过量的添加剂所致而形成厚膜,因此可能发生输出劣化和电阻增加。

[0175] 此外,环状碳酸酯类化合物可以包括碳酸亚乙烯酯(VC)或乙烯基碳酸乙烯酯,并且可以以基于非水电解质溶液的总重量的3重量%或更少的量来包括。在非水电解质溶液中环状碳酸酯类化合物的量大于3重量%的情况下,电池溶胀抑制性能可能劣化。

[0176] 具体地,所述额外的添加剂可以是环状碳酸酯类化合物。

[0177] 额外的添加剂可以以所述化合物中的两种或更多种的混合物进行使用,并且可以以基于电解质溶液的总重量的20重量%或更少、特别是0.01重量%至20重量%、且更特别是0.1重量%至10重量%的量来包括。如果额外的添加剂的量小于0.01重量%,则电池的低温输出、高温存储特性及高温寿命特性的改善效果不明显,并且,如果额外的添加剂的量大于20重量%,则在电池的充电和放电期间,电解质溶液中的副反应可能会过度发生。特别地,由于当过量添加用于形成固体电解质界面(SEI)的添加剂时,该用于形成SEI的添加剂在高温下可能不能充分分解,所以在室温下,该用于形成SEI的添加剂可能会以未反应的材料或沉淀物的形式存在于电解质溶液中。因此,可能会发生副反应,其中二次电池的寿命或电阻特性会劣化。

[0178] (2) 用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质

[0179] 另外,在本发明的实施方式中,

[0180] 提供一种用于锂二次电池的电解质,其包括锂盐、有机溶剂、和从由式1表示的低聚物衍生的聚合物。

[0181] 用于锂二次电池的电解质可以通过使用于凝胶聚合物电解质的组合物热聚合而形成,所述凝胶聚合物电解质组合物包括锂盐、有机溶剂、由式1表示的低聚物和聚合引发剂。

[0182] 从由式1表示的低聚物衍生的聚合物可以包括基质聚合物,其是在聚合引发剂的存在下通过将由式1表示的低聚物以三维结构进行交联而形成。

[0183] 本发明的用于锂二次电池的电解质可以是包括非水电解质溶液的凝胶相电解质,其中锂盐溶解在通过将由式1表示的低聚物以三维结构进行交联而形成的基质聚合物中。

[0184] 由于为了制备本发明的用于锂二次电池的电解质而提供的用于凝胶聚合物电解质的组合物中所包括的锂盐、有机溶剂和低聚物的类型和浓度的描述与上述那些描述重复,因此将省略其描述。

[0185] 在这种情况下,由式1表示的低聚物可以以基于用于凝胶聚合物电解质的总重量的0.5重量%至30重量%、特别是0.5重量%至25重量%、更特别是0.5重量%至10重量%、且最特别是0.5重量%至5重量%的量来包括。

[0186] 如果所包括的由式1表示的低聚物的量在上述范围内,即0.5重量%至30重量%,由于可以形成具有优异的机械强度的聚合物网络,因此可以制备出具有改善的整体性能的二次电池。具体地,如果由式1表示的低聚物的量为基于用于凝胶聚合物电解质的组合物的总重量的0.5重量%或更多,则通过该低聚物可以容易地形成聚合物基质并且可以确保凝胶聚合物电解质的机械强度。另外,如果由式1表示的低聚物的量是基于用于凝胶聚合物电解质的组合物的总重量的30重量%或更少,则可以防止由于添加过量的低聚物而导致的电阻增加,可以籍由确保适当的粘度而改善用于凝胶聚合物电解质的组合物的润湿,并且可以防止预凝胶反应。此外,由于可以通过改善对锂离子移动的限制来确保离子电导率,因此可以改善循环寿命特性。如果由式1表示的低聚物的量大于30重量%,由于组合物的粘度增加,同时低聚物在用于凝胶聚合物电解质的组合物中的溶解度降低,因此润湿性可能降低并且电极的界面电阻可能增加,从而引起电池的电压降。

[0187] 从由式1表示的低聚物衍生的聚合物可以以基于用于锂二次电池的电解质的总重量的0.5重量%至30重量%、特别是0.5重量%至25重量%、更特别是0.5重量%至10重量%、且最特别是0.5重量%至5重量%的量来包括。

[0188] 也就是说,从由式1表示的低聚物衍生的聚合物是基质聚合物,其中由式1表示的低聚物通过热聚合以三维结构形成,其中理想的是由式1表示的低聚物的量与包括在用于凝胶聚合物电解质的组合物中的由式1表示的低聚物的量相同。

[0189] 在这种情况下,如果从由式1表示的低聚物衍生的聚合物的量为0.5重量%或更多,则可以确保凝胶聚合物电解质的物理性质,例如机械强度。另外,如果从由式1表示的低聚物衍生的聚合物的量为30重量%或更少,则可以防止由于添加过量的低聚物而导致的电阻增加,并且可以通过改善对锂离子移动的限制而确保离子电导率。如果从由式1表示的低聚物衍生的聚合物的量大于30重量%,则可能降低电解质的离子电导率,并且可能增加电极的界面电阻,从而引起电池的电压降。

[0190] 此外,如上所述,由于从由式1表示的低聚物衍生的聚合物可以在初始充电期间在电极的表面上形成稳定的离子导电膜,并且可以同时抑制电解质与在过充电期间沉积在负极的表面的Li金属之间的副反应和抑制与正极的氧化反应,因此与常规的用于锂二次电

池的电解质相比,从由式1表示的低聚物衍生的聚合物可以抑制电极的界面电阻的增加以及在充电和放电期间所产生的平均电压的变化。

[0191] 另外,由于从由式1表示的低聚物衍生的聚合物具有解离锂盐的能力,因此可以改善锂离子迁移率。特别地,由于从由式1表示的低聚物衍生的聚合物包含诸如硅氧烷基(-Si-O-)之类的官能团作为主链的重复单元,其具有非常高的电化学稳定性和与Li离子的低反应性,因此其可以控制锂离子( $\text{Li}^+$ )的副反应和锂盐的分解反应,并且因此,在过充电期间可以减少诸如CO或 $\text{CO}_2$ 的气体的产生。因此,通过抑制过充电期间的着火,可以进一步改善二次电池的稳定性。

[0192] 理想的是,本发明的从由式1表示的低聚物衍生的聚合物包括硅氧烷基(-Si-O-)和氨基甲酸酯基作为主链的重复单元,且该低聚物在结构中并不另外地包括-Si-基以及硅氧烷基。也就是说,由于低聚物在低聚物结构中不包括另外的-Si-基作为重复单元,因此可以增加两端处官能团的比例并且可以降低整个聚合物的分子量,并因此,假设向电解质中添加相同的量,总低聚物相对于在结构中还包括-Si-基(例如,包括-[Si-O]-Si-结构)作为主链的重复单元的低聚物的量可以增加。因此,由于可以有利地控制凝胶聚合物的反应速率并且可以通过增加凝胶聚合物的硬度来增加整个电池的硬度,因此在用物理冲击进行的安全性评价(例如,冲击评价)中可更为有利。

[0193] (2-1) 聚合引发剂

[0194] 本领域已知的典型聚合引发剂可用作用于制备凝胶聚合物电解质的聚合引发剂。例如,聚合引发剂可以被热分解而形成自由基,并且可以通过自由基聚合反应与由式1表示的低聚物进行反应而形成凝胶聚合物电解质。

[0195] 具体地,作为聚合引发剂,可以使用偶氮类聚合引发剂或过氧化物类聚合引发剂,并且作为代表性实例,聚合引发剂可以包括选自自由过氧化苯甲酰(benzoyl peroxide)、过氧化乙酰(acetyl peroxide)、过氧化二月桂酰(dilauryl peroxide)、二叔丁基过氧化物(di-tert-butyl peroxide)、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯(t-butyl peroxy-2-ethylhexanoate)、枯基过氧化氢(cumyl hydroperoxide)和过氧化氢(hydrogen peroxide)组成的群组中的至少一种过氧化物类化合物,或者选自自由2,2'-偶氮二(2-氰基丁烷)(2,2'-azobis(2-cyanobutane))、2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯(dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionate))、2,2'-偶氮二(甲基丁腈)(2,2'-azobis(methylbutyronitrile))、2,2'-偶氮二(异丁腈)(AIBN;2,2'-azobis(iso-butyronitrile))和2,2'-偶氮二甲基-戊腈(AMVN;2,2'-azobisdimethyl-valeronitrile)组成的群组中的至少一种偶氮类化合物。

[0196] 聚合引发剂可以被电池中的热在作为非限制性实例的30℃至100℃、例如60℃至80℃的温度下分解,或者可以在室温(5℃至30℃)下被分解,从而形成自由基,并且可聚合的低聚物可以通过自由基聚合反应与丙烯酸酯类化合物进行反应而形成凝胶聚合物电解质。

[0197] 聚合引发剂可以以基于100重量份低聚物的约0.01重量份至约20重量份、例如5重量份的量来包括,并且在聚合引发剂的含量在上述范围内的情况下,因为可以促进凝胶化反应,可以通过提高凝胶聚合物转化率来确保凝胶聚合物电解质特性,可以防止在聚合反应之后由残留的未反应聚合引发剂引起的副反应的原因,并可以改善电解质溶液对电极的润湿。



[0198] 特别地,对于一些聚合引发剂,可以在藉由热或类似物产生自由基期间生成氮气或氧气。在凝胶聚合物电解质的化成期间,气体生成最可能导致气阱或气体鼓泡现象。由于气体生成引起凝胶聚合物电解质中的缺陷,这导致电解质的质量劣化。因此,在聚合引发剂的含量在上述范围内的情况下,可以更为有效地防止例如生成大量气体的缺点。

#### [0199] 二次电池

[0200] 另外,在本发明的实施方式中,

[0201] 提供一种锂二次电池,包括负极、正极、设置于负极和正极之间的隔板、和本发明的用于锂二次电池的电解质。

[0202] 用于锂二次电池的电解质可以是液体电解质或凝胶聚合物电解质。

[0203] 在用于锂二次电池的电解质是液体电解质的情况下,可以通过以下方法来制备本发明的锂二次电池:将电极组件容纳在二次电池壳体或壳体中,然后注入本发明的用于锂二次电池的电解质,其中所述电极组件是通过顺序地堆叠正极、负极、和选择性地设置在正极和负极之间的隔板而形成。

[0204] 此外,在用于锂二次电池的电解质是包括通过由式1表示的低聚物的聚合反应而形成的聚合物基质的凝胶聚合物电解质的情况下,可以通过以下方法来制备本发明的锂二次电池:将电极组件容纳在二次电池壳体或壳体中,注入用于锂二次电池的电解质,然后进行固化反应,其中所述电极组件是通过顺序地堆叠正极、负极、和选择性地设置在正极和负极之间的隔板而形成。

[0205] 例如,凝胶聚合物电解质可以在注入用于锂二次电池的电解质之后通过在二次电池中的原位聚合反应而形成。可以通过使用电子束(E-束)、 $\gamma$ -射线、和室温或高温老化法进行原位聚合反应,并且根据本发明的实施方式,可以通过热聚合反应来进行原位聚合反应。在这种情况下,所需的聚合时间可以在约2分钟至约48小时的范围内,并且热聚合温度可以在60℃至100℃、例如60℃至80℃的范围内。

[0206] 在本发明的锂二次电池中,通过常规方法制备并在制备锂二次电池期间使用的任何正极、负极和隔板均可用作正极、负极和隔板。

#### [0207] (1) 正极

[0208] 首先,可以通过在正极集电器上形成正极材料混合物层来制备正极。可以通过用包括正极活性材料、粘合剂、导电剂和溶剂在内的正极浆料涂布正极集电器,然后将经涂布的正极集电器进行干燥和辊压来制备正极材料混合物层。

[0209] 正极集电器没有特别限制,只要其具有导电性且不会在电池中引起不利的化学变化即可,并且例如,可使用不锈钢、铝、镍、钛、煅烧碳、或经碳、镍、钛、银或类似物之一表面处理过的铝或不锈钢。

[0210] 正极活性材料是能够可逆地嵌入和脱嵌锂的化合物,其中正极活性材料可具体包括含有锂和至少一种诸如钴、锰、镍或铝的金属的锂复合金属氧化物。具体地,锂复合金属氧化物可包括锂锰基氧化物(例如 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等)、锂钴基氧化物(例如 $\text{LiCoO}_2$ 等)、锂镍基氧化物(例如 $\text{LiNiO}_2$ 等)、锂镍锰基氧化物(例如 $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (其中 $0<Y<1$ )、 $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (其中 $0<Z<2$ )等)、锂镍钴基氧化物(例如 $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (其中 $0<Y1<1$ )等)、锂锰钴基氧化物(例如 $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ (其中 $0<Y2<1$ )、 $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (其中 $0<Z1<2$ )等)、锂镍锰钴基氧化物(例如 $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (其中 $0<p<1, 0<q<1, 0<r1<1$ , 并且 $p+q+r1=1$ )或 $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (其中 $0<p1$

$<2, 0 < q_1 < 2, 0 < r_2 < 2$ , 并且  $p_1 + q_1 + r_2 = 2$ ) 等), 或锂镍钴过渡金属 (M) 氧化物 (例如,  $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$  (其中 M 选自由铝 (Al)、铁 (Fe)、钒 (V)、铬 (Cr)、钛 (Ti)、钽 (Ta)、镁 (Mg) 和钼 (Mo) 组成的群组,  $p_2, q_2, r_3$  和  $s_2$  是每个独立元素的原子分数, 其中  $0 < p_2 < 1, 0 < q_2 < 1, 0 < r_3 < 1, 0 < s_2 < 1$ , 并且  $p_2 + q_2 + r_3 + s_2 = 1$ ) 等), 且可以包括它们中的任一种或它们中的两种或更多种的混合物。

[0211] 在这些材料中, 从改善电池的容量特性和稳定性角度来看, 锂复合金属氧化物可包括  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、锂镍锰钴氧化物 (例如  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ )、或锂镍钴铝氧化物 (例如  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$  等)。

[0212] 正极活性材料可以以基于正极浆料中的固含量的总重量的 40 重量% 至 90 重量%、例如 40 重量% 至 75 重量% 的量来包括。

[0213] 粘合剂是有助于活性材料与导电剂之间的粘合以及有助于与集电器粘合的组分, 其中粘合剂通常以基于正极浆料中的固含量的总重量的 1 重量% 至 30 重量% 的量进行添加。粘合剂的实例可以是聚偏二氟乙烯 (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、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物 (EPDM)、磺化 EPDM、丁苯橡胶、氟橡胶、各种共聚物、和类似物。

[0214] 任何导电剂可以用作导电剂而没有特别限制, 只要其具有导电性且不会在电池中引起不利的化学变化即可, 并且例如可以使用导电材料, 诸如: 碳粉, 诸如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑、或热炭黑; 石墨粉, 诸如具有良好晶体结构的天然石墨、人造石墨或石墨; 导电纤维, 诸如碳纤维或金属纤维; 金属粉末, 诸如氟化碳粉末、铝粉和镍粉; 导电晶须, 诸如氧化锌晶须和钛酸钾晶须; 导电金属氧化物, 诸如钛氧化物; 或者聚苯撑衍生物。

[0215] 导电剂通常以基于正极浆料中的固含量的总重量的 1 重量% 至 30 重量% 的量进行添加。

[0216] 可以使用那些商品名为诸如乙炔黑类产品 (Chevron Chemical Company, Denka black (Denka Singapore Private Limited) 或 Gulf Oil Company)、Ketjen 黑、碳酸乙烯酯 (EC) 类产品 (Armac Company)、Vulcan XC-72 (Cabot Company) 和 Super P (Timcal Graphite&Carbon) 作为导电剂。

[0217] 溶剂可以包括诸如 NMP (N-甲基-2-吡咯烷酮, N-methyl-2-pyrrolidone) 之类的有机溶剂, 并可以以使得当包括正极活性材料以及选择性地包括粘合剂和导电剂时获得期望的粘度的量进行使用。例如, 可以以使得包括正极活性材料以及选择地包括粘合剂和导电剂的浆料中的固含量的浓度在 10 重量% 至 70 重量%、例如 20 重量% 至 60 重量% 的范围内的量包括溶剂。

[0218] (2) 负极

[0219] 负极可以是仅使用金属或准金属薄膜的金属电极, 或者可以是金属或准金属薄膜堆叠在负极集电器上的结构。

[0220] 在这种情况下, 金属或类金属可以是选自由锂 (Li)、铜 (Cu)、镍 (Ni)、钠 (Na)、钾 (K)、铷 (Rb)、铯 (Cs)、钫 (Fr)、铍 (Be)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、锶 (Sr)、硅 (Si)、锑 (Sb)、铅 (Pb)、铟 (In)、锌 (Zn)、钡 (Ba)、镭 (Ra)、锗 (Ge)、铝 (Al)、锡 (Sn)、银 (Ag)、铂 (Pt) 和金 (Au) 组成的群

组中的至少一种。

[0221] 具体地, Li金属电极可以用作负极。

[0222] 作为负极, 除了由金属或准金属薄膜堆叠在负极集电器上的结构组成的电极之外, 还可以单独使用金属电极, 或者也可以使用通过在负极集电器上形成负极材料混合物层而制备的电极。

[0223] 可以通过用包括负极活性材料、粘合剂、导电剂和溶剂在内的浆料涂布负极集电器, 然后将经涂布的负极集电器进行干燥和辊压来形成负极材料混合物层。

[0224] 负极集电器通常具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度。负极集电器没有特别限制, 只要其具有高导电性且不会在电池中引起不利的化学变化即可, 并且例如, 可使用铜、不锈钢、铝、镍、钛、煅烧碳、经碳、镍、钛、银或类似物之一表面处理过的铜或不锈钢、铝-镉合金、或类似物。另外, 类似于正极集电器, 负极集电器可具有细微的表面粗糙度, 以增强与负极活性材料的结合强度, 并且负极集电器可以以诸如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体、无纺布体之类的各种形式来使用。

[0225] 此外, 负极活性材料还可以包括选自由能够可逆地嵌入/脱嵌锂离子的碳材料、金属复合氧化物、可掺杂和未掺杂锂的材料、和过渡金属氧化物组成的群组中的至少一种。

[0226] 作为能够可逆地嵌入/脱嵌锂离子的碳材料, 可以使用在锂离子二次电池中通常使用的任何碳基负极活性材料而没有特别限制, 并且作为典型实例, 结晶碳、无定形碳、或其二者均可使用。结晶碳的实例可以是石墨, 诸如不规则的、平面的、片状的(flake)、球形的或纤维状的天然石墨或者人工石墨, 无定形碳的实例可以是软碳(soft carbon: 低温烧结碳)或硬碳(hard carbon)、中间相沥青碳化物和烧制焦炭。

[0227] 可使用选自由以下组成的群组中的一种作为金属复合氧化物:  $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{GeO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、和 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$  (Me: 锰(Mn)、Fe、Pb或Ge; Me': Al、硼(B)、P、Si、周期表的第I、II、III族元素、或卤素;  $0 < x \leq 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 8$ )。

[0228] 可掺杂和未掺杂锂的材料可包括Si、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ )、Si-Y合金(其中Y是选自由以下组成的群组中的元素: 碱金属、碱土金属、第13族元素、第14族元素、过渡金属、稀土元素、和它们的组合, 且Y不是Si)、Sn、 $\text{SnO}_2$ 和Sn-Y(其中Y是选自由以下组成的群组中的元素: 碱金属、碱土金属、第13族元素、第14族元素、过渡金属、稀土元素、和它们的组合, 且Y不是Sn), 并且也可以使用 $\text{SiO}_2$ 与它们中的至少一种的混合物。元素Y可选自由以下元素组成的群组: Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、钪(Sc)、钇(Y)、Ti、锆(Zr)、铪(Hf)、

[0229] (Rf)、V、铌(Nb)、Ta、(Db)、Cr、Mo、钨(W)、(Sg)、锝(Tc)、铼(Re)、

[0230] (Bh)、Fe、Pb、钌(Ru)、钨(Os)、(Hs)、铑(Rh)、铱(Ir)、钯(Pd)、铂(Pt)、铜(Cu)、银(Ag)、金(Au)、Zn、镉(Cd)、B、Al、镓(Ga)、Sn、In、Ge、P、砷(As)、Sb、铋(Bi)、硫(S)、硒(Se)、碲(Te)、钋(Po)、和它们的组合。

[0231] 过渡金属氧化物可包括含锂钛复合氧化物(LTO)、钒氧化物、和锂钒氧化物。

[0232] 负极活性材料可以以基于负极浆料中的固含量的总重量的80重量%至99重量%的量来包括。

[0233] 粘合剂是有助于导电剂、活性材料和集电器之间的结合的组分, 其中粘合剂通常以基于负极浆料中的固含量的总重量的1重量%至30重量%的量进行添加。粘合剂的实例

可以是聚偏二氟乙烯 (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、乙烯-丙烯-二烯聚合物 (EPDM)、磺化的 EPDM、丁苯橡胶、氟橡胶、和它们的各种共聚物。

[0234] 导电剂是用于进一步改善负极活性材料的导电性的组分,其中导电剂可以以基于负极浆料中的固含量的总重量的1重量%至20重量%的量进行添加。可以不受特别限制地使用任何导电剂,只要其具有导电性且不会在电池中引起不利的化学变化即可,并且例如,可使用以下导电材料,诸如:碳粉,诸如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑或热炭黑;石墨粉,诸如具有良好晶体结构的天然石墨、人工石墨或石墨;导电纤维,诸如碳纤维或金属纤维;金属粉末,诸如氟化碳粉末、铝粉和镍粉;导电晶须,诸如氧化锌晶须和钛酸钾晶须;导电金属氧化物,诸如钛氧化物;或聚苯撑衍生物。

[0235] 溶剂可包括水或者诸如N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 和醇之类的有机溶剂,并可以以使得当包括负极活性材料以及选择性地包括粘合剂和导电剂时获得期望的粘度的量进行使用。例如,可以以使得包括负极活性材料以及选择性地包括粘合剂和导电剂在内的浆料中的固含量的浓度在50重量%至75重量%、例如50重量%至65重量%的范围内的量包括溶剂。

[0236] (3) 隔板

[0237] 另外,隔板起到阻挡两个电极的内部短路并被电解质浸渍的作用,其中,在将聚合物树脂、填料和溶剂混合以制备隔板组合物之后,将隔板组合物直接涂布在电极上并进行干燥以形成隔膜,或者,在将隔板组合物浇铸在支撑体上并进行干燥之后,通过将从支撑体上剥离的隔膜层压到电极上,可制备隔板。

[0238] 典型使用的多孔聚合物膜例如从诸如乙烯均聚物、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之类的聚烯烃基聚合物制成的多孔聚合物膜,可被单独使用作为隔板或由它们形成的叠层作为隔板。另外,可使用典型的多孔无纺布,例如由高熔点玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维形成的无纺布,但本发明并不限于此。

[0239] 在这种情况下,多孔隔板的孔径一般可以是 $0.01\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ ,孔隙率为5%至95%。另外,多孔隔板的厚度一般可以是 $5\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ 。

[0240] 本发明的锂二次电池的形状没有特别限制,但可以使用利用罐的圆柱型、棱柱型、袋型 (pouch) 或硬币型 (coin)。

[0241] 下文中,将根据各实施例更详细地描述本发明。然而,本发明可以多种不同的形式实施,且不应被解释为受限于下文阐述的实施方式。此外,提供这些示例性实施方式以使得该描述全面和完整,并将本发明的范围完全传递给本领域技术人员。

[0242] 实施例

[0243] I. 包含液体电解质的锂二次电池

[0244] 实施例1

[0245] (制备用于锂二次电池的液体电解质)

[0246] 通过将0.5g由式1a-1表示的低聚物(重均分子量( $M_w$ ):3,000, $z_1=10$ , $x_1=3$ )加入到99.5g其中溶解有1M  $\text{LiPF}_6$ 的有机溶剂(碳酸乙烯酯(EC):碳酸甲乙酯(EMC)的体积比=3:7)中,来制备用于锂二次电池的液体电解质(参见下表1)。

[0247] (电极组件制备)

[0248] 将作为正极活性材料的 $\text{LiNi}_{3/5}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{O}_2$  (NCM)、作为导电剂的炭黑(carbon black)、以及作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVDF)以94:3:3的重量比添加到作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),以制备正极混合物浆料(固含量:65重量%)。用该正极混合物浆料涂布作为正极集电器的厚度约为20 $\mu\text{m}$ 的铝(Al)薄膜并进行干燥,然后将经涂布的Al薄膜进行辊压(roll press),以制备正极。

[0249] 使用锂金属电极作为负极。

[0250] 通过顺序地堆叠正极、负极和由三层聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)形成的隔板来制备电极组件。

[0251] (二次电池制备)

[0252] 将制得的电极组件放入电池壳体中,将用于锂二次电池的电解质注入,然后在室温下储存2天,以制备包括用于锂二次电池的液体电解质的硬币电池型锂二次电池。

[0253] 实施例2.

[0254] 以与实施例1中相同的方式制备用于锂二次电池的液体电解质和包括该液体电解质的硬币电池型锂二次电池,不同之处在于,在制备液体电解质期间,80g有机溶剂中包括20g由式1a-1表示的低聚物(参见下表1)。

[0255] 实施例3.

[0256] 以与实施例1中相同的方式制备用于锂二次电池的液体电解质和包括该液体电解质的硬币电池型锂二次电池,不同之处在于,在制备液体电解质期间,90g有机溶剂中包括10g由式1a-1表示的低聚物(参见下表1)。

[0257] 实施例4.

[0258] 以与实施例3中相同的方式制备用于锂二次电池的液体电解质和包括该液体电解质的硬币电池型锂二次电池,不同之处在于,在制备液体电解质期间,使用由式1b-1表示的低聚物(重均分子量(Mw):5,000,z2=8,x2=6)而非由式1a-1表示的低聚物(参见下表1)。

[0259] 实施例5.

[0260] 以与实施例1中相同的方式制备用于锂二次电池的液体电解质和包括该液体电解质的硬币电池型锂二次电池,不同之处在于,在制备液体电解质期间,75g有机溶剂中包括25g由式1a-1表示的低聚物(参见下表1)。

[0261] 实施例6.

[0262] 以与实施例1中相同的方式制备用于锂二次电池的液体电解质和包括该液体电解质的硬币电池型锂二次电池,不同之处在于,在制备液体电解质期间,70g有机溶剂中包括30g由式1a-1表示的低聚物(参见下表1)。

[0263] 实施例7.

[0264] 以与实施例1中相同的方式制备用于锂二次电池的液体电解质和包括该液体电解质的硬币电池型锂二次电池,不同之处在于,在制备液体电解质期间,67g有机溶剂中包括33g由式1a-1表示的低聚物(参见下表1)。

[0265] 比较例1.

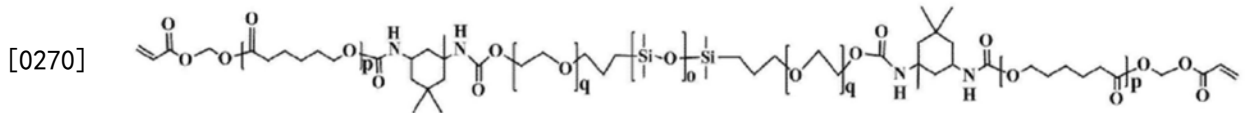
[0266] 以与实施例1中相同的方式制备用于锂二次电池的液体电解质和包括该液体电解质的硬币电池型锂二次电池,不同之处在于,在制备液体电解质期间,不包括由式1a-1表示

的低聚物(参见下表1)。

[0267] 比较例2.

[0268] 以与实施例1中相同的方式制备用于锂二次电池的液体电解质和包括该液体电解质的硬币电池型锂二次电池,不同之处在于,在制备液体电解质期间,包括由下式2表示的低聚物(重均分子量(Mw):7,800,o:35,p:30,q:20)而非由式1a-1表示的低聚物(参见下表1)。

[0269] [式2]



[0271] [表1]

	用于锂二次电池的液体电解质			
	锂盐	有机溶剂的 添加量(g)	低聚物	
			式	添加量 (g)
实施例 1	1M LiPF <sub>6</sub>	99.5	1a-1	0.5
实施例 2	1M LiPF <sub>6</sub>	80	1a-1	20
实施例 3	1M LiPF <sub>6</sub>	90	1a-1	10
实施例 4	1M LiPF <sub>6</sub>	90	1b-1	10
实施例 5	1M LiPF <sub>6</sub>	75	1a-1	25
实施例 6	1M LiPF <sub>6</sub>	70	1a-1	30
实施例 7	1M LiPF <sub>6</sub>	67	1a-1	33
比较例 1	1M LiPF <sub>6</sub>	100	-	-
比较例 2	1M LiPF <sub>6</sub>	99.5	2	0.5

[0273] II. 包含凝胶聚合物电解质的锂二次电池

[0274] 实施例8.

[0275] (制备用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质用的组合物)

[0276] 通过将0.5g由式1a-1表示的低聚物(重均分子量(Mw):3,000,z1=10,x1=3)和0.01g作为聚合引发剂的2,2-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯(CAS No.2589-57-3)加入到99.49g其中溶解有1M LiPF<sub>6</sub>的有机溶剂(碳酸乙烯酯(EC):碳酸甲乙酯(EMC)的体积比=3:7)中,来制备用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质用的组合物(参见下表2)。

[0277] (电极组件制备)

[0278] 将作为正极活性材料的LiNi<sub>3/5</sub>Co<sub>1/5</sub>Mn<sub>1/5</sub>O<sub>2</sub>、作为导电剂的炭黑(carbon black)、以及作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVDF)以94:3:3的重量比添加到作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),以制备正极混合物浆料(固含量:65重量%)。用该正极混合物浆料涂布作为正极集电器的厚度约为20μm的铝(Al)薄膜并进行干燥,然后将经涂布的Al薄膜进行辊压(roll press),以制备正极。

[0279] 使用锂金属电极作为负极。

[0280] 通过顺序地堆叠正极、负极和由三层聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯 (PP/PE/PP) 形成的隔板来制备电极组件。

[0281] (二次电池制备)

[0282] 将制得的电极组件放入电池壳体中,将用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质用的组合物注入,于60℃进行热聚合24小时,然后在室温下储存2天,以制备包括用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质的硬币电池型锂二次电池。

[0283] 实施例9.

[0284] 以与实施例8中相同的方式制备用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质用的组合物和包括由此制得的用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质的硬币电池型锂二次电池,不同之处在于,在制备用于凝胶聚合物电解质的组合物期间,通过将20g由式1a-1表示的低聚物(重均分子量(Mw):3,000, $z_1=10$ , $x_1=3$ )和0.1g作为聚合引发剂的2,2-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯(CAS No.2589-57-3)加入到79.9g有机溶剂中,来制备用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质用的组合物(参见下表2)。

[0285] 实施例10.

[0286] 以与实施例8中相同的方式制备用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质用的组合物和包括由此制得的用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质的硬币电池型锂二次电池,不同之处在于,在制备用于凝胶聚合物电解质的组合物期间,通过将10g由式1a-1表示的低聚物(重均分子量(Mw):3,000, $z_1=10$ , $x_1=3$ )和0.1g作为聚合引发剂的2,2-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯(CAS No.2589-57-3)加入到89.9g有机溶剂中,来制备用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质用的组合物(参见下表2)。

[0287] 实施例11.

[0288] 以与实施例10中相同的方式制备用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质用的组合物和包括由此制得的用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质的硬币电池型锂二次电池,不同之处在于,在制备用于凝胶聚合物电解质的组合物期间,使用由式1b-1表示的低聚物(重均分子量(Mw):5,000, $z_2=8$ , $x_2=6$ )而非由式1a-1表示的低聚物(参见下表2)。

[0289] 实施例12.

[0290] 以与实施例8中相同的方式制备用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质用的组合物和包括由此制得的用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质的硬币电池型锂二次电池,不同之处在于,在制备用于凝胶聚合物电解质的组合物期间,通过将25g由式1a-1表示的低聚物和0.1g作为聚合引发剂的2,2-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯(CAS No.2589-57-3)加入到74.9g有机溶剂中,来制备用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质用的组合物(参见下表2)。

[0291] 实施例13.

[0292] 以与实施例8中相同的方式制备用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质用的组合物和包括由此制得的用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质的硬币电池型锂二次电池,不同之处在于,在制备用于凝胶聚合物电解质的组合物期间,通过将30g由式1a-1表示的低聚物和0.15g作为聚合引发剂的2,2-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯(CAS No.2589-57-3)加入到69.85g有机溶剂中,来制备用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质用的组合物(参见下表2)。

[0293] 实施例14.

[0294] 以与实施例8中相同的方式制备用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质用的组合物和包括由此制得的用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质的硬币电池型锂二次电池,不同之处在于,在制备用于凝胶聚合物电解质的组合物期间,通过将33g由式1a-1表示的低聚物和0.15g作为聚合引发剂的2,2-偶氮二(2-甲基丙酸)二甲酯(CAS No.2589-57-3)加入到63.85g有机溶剂中,来制备用于锂二次电池的凝胶聚合物电解质用的组合物(参见下表2)。

[0295] 比较例3.

[0296] 以与实施例9中相同的方式制备用于凝胶聚合物电解质的组合物和包括该组合物的硬币电池型锂二次电池,不同之处在于,在制备用于凝胶聚合物电解质的组合物期间,包括由式2表示的低聚物而非低聚物式1a-1(参见下表2)。[表2]

	用于凝胶聚合物电解质的组合物				
	锂盐	有机溶剂的 添加量 (g)	低聚物		聚合引发剂的 添加量 (g)
			式	添加量 (g)	
实施例 8	1M LiPF <sub>6</sub>	99.49	1a-1	0.5	0.01
实施例 9	1M LiPF <sub>6</sub>	79.9	1a-1	20	0.1
实施例 10	1M LiPF <sub>6</sub>	89.9	1a-1	10	0.1
实施例 11	1M LiPF <sub>6</sub>	89.9	1b-1	10	0.1
实施例 12	1M LiPF <sub>6</sub>	74.9	1a-1	25	0.1
实施例 13	1M LiPF <sub>6</sub>	69.85	1a-1	30	0.15
实施例 14	1M LiPF <sub>6</sub>	66.85	1a-1	33	0.15
比较例 3	1M LiPF <sub>6</sub>	99.49	2	0.5	0.01

[0298] 试验例

[0299] 试验例1:液体电解质对锂金属反应性的评价(1)

[0300] 在通过使用Li箔制备三电极电池(Li/Li(150μm)对称烧杯电池(symmetry beaker cell))系统之后,将实施例1至7中制得的用于二次电池的液体电解质以及比较例1和2中制得的用于二次电池的液体电解质分别注入到三电极电池系统中。

[0301] 随后,使用电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy,EIS)施加10mV的交流电压且在2小时之后测得的电荷转移电阻(Charge transfer resistance;Rct)列于下表3中。在这种情况下,表3中的初始电荷转移电阻表示在将Li/Li电极浸入电解质溶液之后的电荷转移电阻。

[0302] [表3]

实施例	电荷转移电阻 (ohm)
初始电阻	20
实施例1	250
实施例2	82
实施例3	97
实施例4	105



实施例5	75
实施例6	52
实施例7	50
比较例1	7,510
比较例2	330

[0304] 通常,在用于锂二次电池的电解质与Li金属之间发生化学反应的情况下,电荷转移电阻(R<sub>ct</sub>)增加,同时由于电解质溶液的分解而形成的副产物堆积在Li金属的表面上。

[0305] 在这种情况下,参照表3,对于实施例1至6的用于锂二次电池的液体电解质,由于在Li金属/电解质之间的反应得以控制,因此可以理解,即使在2小时之后,电荷转移电阻(R<sub>ct</sub>)也低至250欧姆或更低。

[0306] 特别地,对于实施例3的含有由式1a-1表示的低聚物的用于锂二次电池的液体电解质,在由式1a-1表示的低聚物中,与Li离子的反应性相对较低的硅氧烷基(-Si-O-)的含量比例因丙烯酸酯端基的数量较少之故而相对较高,由于抑制在Li金属和电解质之间的化学反应的效果优于实施例4的含有相同量的由式1b-1表示的低聚物的用于锂二次电池的液体电解质的效果,因此可以理解,电阻增加率较低。

[0307] 另外,对于实施例7的含有过量低聚物的用于锂二次电池的液体电解质,由于与锂金属的反应性受到抑制,因此可以理解,电荷转移电阻(R<sub>ct</sub>)低于实施例1的含有少量低聚物的用于锂二次电池的液体电解质的电荷转移电阻。

[0308] 相比之下,对于比较例1的不含所述低聚物的用于锂二次电池的液体电解质,可以理解,电荷转移电阻(R<sub>ct</sub>)明显增加至7,510欧姆,同时因在Li金属/Li金属表面上的电解质之间的反应所致的副产物增加。

[0309] 此外,对于比较例2的包含式2的低聚物(在该低聚物结构中还包括有疏水性Si单元)而非式1的低聚物的用于锂二次电池的液体电解质,由于在Li金属/电解质之间的反应性相对增加,同时电解质溶液的润湿性降低,因此在Li金属/电解质之间的化学反应甚至在诸如过充电的环境条件下也会发生,在该化学反应中引发了Li沉淀,从而使得因电解质溶液的分解而形成的副产物堆叠在Li金属的表面上,因此,可以理解,电荷转移电阻为约330欧姆,这比实施例1至7的用于锂二次电池的电解质的电荷转移电阻差。

[0310] 试验例2:凝胶聚合物电解质对锂金属的反应性的评价(2)

[0311] 以与试验例1中相同的方式评价实施例8-14中制得的用于凝胶聚合物电解质的组合物和比较例3中制得的用于凝胶聚合物电解质的组合物对Li金属的反应性,其结果列于下表4中。

[0312] [表4]

[0313]

实施例	电荷转移电阻 (ohm)
实施例8	120
实施例9	29
实施例10	47
实施例11	51
实施例12	23
实施例13	32

实施例14	30
比较例3	305

[0314] 参照表4,对于实施例8至14的用于凝胶聚合物电解质的组合物,由于在Li金属/电解质之间的反应得以控制,因此可以理解,界面电阻(R<sub>ct</sub>)低至120欧姆或更低。

[0315] 特别地,对于实施例10的含有由式1a-1表示的低聚物的用于凝胶聚合物电解质的组合物,在由式1a-1表示的低聚物中,与Li离子的反应性相对较低的硅氧烷基(-Si-O-)的含量比例因丙烯酸酯端基的数量较少之故而相对较高,由于与实施例11的含有相同量的由式1b-1表示的低聚物的用于凝胶聚合物电解质的组合物相比,在Li金属和电解质之间的化学反应性降低,表面扩散反应被抑制,因此可以理解,电阻增加率相对较低。

[0316] 相比之下,对于比较例3的包含式2的低聚物(在该低聚物结构中还包括有疏水性Si单元)而非式1的低聚物的用于凝胶聚合物电解质的组合物,由于在Li金属/电解质之间的反应性相对增加,同时电解质溶液的润湿性降低,因此大量因电解质溶液的分解而形成的副产物堆叠在Li金属的表面上,因此,可以理解,界面电阻(R<sub>ct</sub>)高达约305欧姆。

[0317] 试验例3:液体电解质的电阻特性的评价(1)

[0318] 将包括实施例1至7中制得的用于锂二次电池的液体电解质的锂二次电池以及包括比较例1和2中制得的用于锂二次电池的液体电解质的锂二次电池分别于室温(25℃)在0.33C/4.2V的恒流-恒压下充满电,并在荷电状态SOC为50%时以2.5C放电10秒,以进行初始充电和放电。

[0319] 接下来,使用PNE-0506充电/放电设备(制造商:PNE SOLUTION Co.,Ltd.,5V,6A)测量初始电压。

[0320] 随后,测量在将包括用于锂二次电池的液体电解质的每个二次电池在SOC为50%时于25℃以3C经受脉冲放电10秒的状态下获得的电压降,使用所得的电压降来计算每个电池的初始电阻,其结果列于下表5中。在这种情况下,使用PNE-0506充电/放电设备(制造商:PNE SOLUTION Co.,Ltd.,5V,6A)测量电压降。

[0321] [表5]

[0322]	实施例	电阻 (mohm) , 2.5C, 10秒
	实施例1	79
	实施例2	48
	实施例3	53
	实施例4	57
	实施例5	42
	实施例6	76
	实施例7	97
	比较例1	135
	比较例2	93

[0323] 参照表5,对于包括本发明的实施例1至6的用于锂二次电池的液体电解质的锂二次电池,由于如在先前试验例1的结果中那样,因在Li金属和电解质之间的反应性降低之故,副产物的形成可以抑制,因此可以理解,大多数的初始电阻低至79毫欧姆或更低。

[0324] 对于实施例7的包括含有过量低聚物的用于锂二次电池的液体电解质的锂二次电

池,由于相对于过量的低聚物来说副反应增加,因此可以理解,初始电阻增加到97毫欧姆。  
[0325] 相比之下,对于比较例1的包括不含低聚物的用于锂二次电池的液体电解质的锂二次电池,以及比较例2的包括含有由式2表示的低聚物的用于锂二次电池的液体电解质的锂二次电池,由于因在Li金属和电解质之间的反应增加之故,电极表面上的副产物增加,因此可以理解,初始电阻分别为135毫欧姆和93毫欧姆,这与实施例1至6的锂二次电池的初始电阻相比是增大的。

[0326] 试验例4:用于凝胶聚合物电解质的组合物的电阻特性的评价 (2)

[0327] 在以与试验例3中相同的方式测量包括实施例8至13中制得的凝胶聚合物电解质的锂二次电池和包括比较例3中制得的凝胶聚合物电解质的锂二次电池的电压降之后,使用所得的电压降来测量每个电池的电阻,其结果示于下表6中。

[0328] [表6]

[0329]	实施例	电阻 (mohm) , 2.5C, 10秒
	实施例8	76
	实施例9	59
	实施例10	69
	实施例11	62
	实施例12	55
	实施例13	75
	比较例3	100

[0330] 参照表6,对于包括实施例8至13的凝胶聚合物电解质的锂二次电池,由于可以降低在Li金属和电解质之间的反应性以抑制副产物的形成,因此可以理解,大多数的初始电阻低至76毫欧姆或更低。

[0331] 相比之下,对于包括比较例3的凝胶聚合物电解质的锂二次电池,由于因在Li金属和电解质之间的反应增加之故,电极表面上的副产物增加,因此可以理解,初始电阻为100毫欧姆,这与实施例8至13的锂二次电池的初始电阻相比是增大的。

[0332] 试验例5:液体电解质的放电容量的评价 (1)

[0333] 将包括实施例1至6中制得的用于锂二次电池的液体电解质的锂二次电池以及包括比较例1和2中制得的用于锂二次电池的液体电解质的锂二次电池分别于室温 (25℃) 在0.33C/4.2V的恒流-恒压下在3.0V至4.2V的驱动电压范围内充满电,并在荷电状态SOC为50%时以2.5C放电10秒,以进行充电和放电。随后,以0.33C/0.33C和于25℃在3.0V至4.2V的驱动电压范围内重复充电和放电循环三次之后,使用PNE-0506充电/放电设备测量第三次循环后的放电容量。(制造商:PNE SOLUTION Co.,Ltd.,5V,6A)。其结果列于下表7中。

[0334] [表7]

[0335]	实施例	0.33C放电容量 (mAh)
	实施例1	63.2
	实施例2	71.2
	实施例3	69.2
	实施例4	67.4
	实施例5	73.5

实施例6	64.1
比较例1	59.7
比较例2	60.5

[0336] 参照表7,对于包括实施例1至6的用于锂二次电池的液体电解质的锂二次电池,可以理解,大多数的第三次循环后放电容量为63.2mAh或更高。

[0337] 特别地,对于实施例3的包括含有由式1a-1表示的低聚物的液体电解质的锂二次电池,在由式1a-1表示的低聚物中,与Li离子的反应性相对较低的硅氧烷基(-Si-O-)的含量比例因丙烯酸酯端基的数量较少之故而相对较高,可以理解,其放电容量比实施例4的包括含有由式1b-1表示的低聚物的液体电解质的锂二次电池的放电容量更为改善。

[0338] 相比之下,对于比较例1的包括不含低聚物的用于锂二次电池的液体电解质的锂二次电池,以及比较例2的包括含有由式2表示的低聚物的用于锂二次电池的液体电解质的锂二次电池,可以理解,第三次循环后放电容量分别为59.7mAh和60.5mAh,这比实施例1至6的锂二次电池的放电容量差。

[0339] 试验例6:凝胶聚合物电解质的放电容量的评价(2)

[0340] 以与试验例5中相同的方式测量包括实施例8至13中制得的凝胶聚合物电解质的锂二次电池和包括比较例3中制得的凝胶聚合物电解质的锂二次电池的第三次循环后放电容量,其结果示于下表8中。

[0341] [表8]

[0342]	实施例	0.33C放电容量 (mAh)
	实施例8	61.2
	实施例9	64.7
	实施例10	63.5
	实施例11	62.5
	实施例12	65.9
	实施例13	57.9
	比较例3	52.4

[0343] 如表8所示,对于包括实施例8至13中制得的凝胶聚合物电解质的锂二次电池,可以理解,大多数的第三次循环后放电容量高达57.9mAh或更高。

[0344] 相比之下,对于比较例3的包括含有由式2表示的低聚物的凝胶聚合物电解质的锂二次电池,可以理解,放电容量为52.4mAh,这比本发明的实施例8至13的锂二次电池的放电容量差。

[0345] 试验例7:过充电稳定性评价测试

[0346] 使用PNE-0506充电/放电设备(制造商:PNE SOLUTION Co.,Ltd.,5V,6)对实施例1至14中制得的锂二次电池和比较例1至3中制得的锂二次电池在SOC为100%时在包括1C的恒流、电木板(绝缘条件)和8.3V电压(截止)的条件下进行过充电,然后测量SOC为140%时的温度。其结果列于下表9中。

[0347] [表9]

[0348]		实施例	SOC 为 140%时的温度
	液体电解质	实施例 1	67
		实施例 2	56
		实施例 3	61
		实施例 4	62
		实施例 5	53
		实施例 6	58
		实施例 7	71
		比较例 1	82
		比较例 2	75
	凝胶聚合物 电解质	实施例 8	62
		实施例 9	48
		实施例 10	52
		实施例 11	53
		实施例 12	42
		实施例 13	48
		实施例 14	59
		比较例 3	69

[0349] 参照表9,对于包括实施例1至6中制得的用于锂二次电池的液体电解质的锂二次电池,可以理解,SOC为140%时的温度为67℃或更低。

[0350] 相比之下,对于比较例1的包括不含低聚物的液体电解质的锂二次电池和比较例2的包括含有由式2表示的低聚物的液体电解质的锂二次电池,可以理解,SOC为140%时的温度分别为82℃和75℃,这比包括实施例1至6中制得的用于锂二次电池的液体电解质的锂二次电池的温度差。

[0351] 对于实施例7的包括含有过量低聚物的液体电解质的锂二次电池,由于相对于过量的低聚物来说副反应增加,因此可以理解,SOC为140%时锂二次电池的温度为71℃,这与包括实施例1至6中制得的用于锂二次电池的液体电解质的锂二次电池的温度相比是升高的。

[0352] 另外,参照表9,对于包括实施例8至14中制得的凝胶聚合物电解质的锂二次电池,可以理解,SOC为140%时的温度为62℃或更低。

[0353] 相比之下,对于比较例3的锂二次电池,可以理解,SOC为140%时的温度为69℃,这比实施例8至14中制得的锂二次电池的温度差。

[0354] 试验例8:循环寿命特性评价测试

[0355] 将实施例1至14中制得的锂二次电池和比较例1至3中制得的锂二次电池于45℃以1C/1C充电至4.25V的电压,静置10分钟,然后,以1C/1C放电至3.0V的电压。将充电和放电设定为一个循环,进行500次充电和放电的循环。

[0356] 在这种情况下,使用PNE-0506充电/放电设备(制造商:PNE SOLUTION Co.,Ltd., 5V,6A)测量第一次循环后容量和第500次循环后容量,以及通过将这些容量代入以下等式(1)来测量容量保持率。其结果列于下表10中。

[0357] 等式(1):容量保持率(%)=(500次循环后容量/第一次循环后容量)×100

[0358] [表10]

[0359]

	实施例	500 次循环后容量保持率 (%)
液体电解质	实施例 1	91.2
	实施例 2	94.2
	实施例 3	93.5
	实施例 4	93.1
	实施例 5	95.5
	实施例 6	91.1
	实施例 7	87.2
	比较例 1	61
	比较例 2	72
凝胶聚合物 电解质	实施例 8	89.2
	实施例 9	92.0
	实施例 10	91.5
	实施例 11	90.5
	实施例 12	92.9
	实施例 13	87.4
	实施例 14	82.5
	比较例 3	78.5

[0360] 参照表10,对于包括实施例1至7中制得的用于锂二次电池的液体电解质的锂二次电池,可以理解,即使在500次循环后也可以确保87.2%或更高的容量保持率。

[0361] 相比之下,对于比较例1的包括不含低聚物的液体电解质的锂二次电池和比较例2的包括含有由式2表示的低聚物的液体电解质的锂二次电池,可以理解,500次循环后的容量保持率分别为61%和72%,这比包括实施例1至7中制得的用于锂二次电池的液体电解质的锂二次电池的容量保持率差。

[0362] 另外,参照表10,可以理解,即使在500次循环后,包括实施例8至14中制得的凝胶聚合物电解质的锂二次电池也可具有82.5或更高的容量保持率。

[0363] 相比之下,对于比较例3的锂二次电池,可以理解,500次循环后的容量保持率为78.5%,这比实施例8至14中制得的锂二次电池的容量保持率差。