[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
H01M 10/40

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99815063.0

[43]公开日 2002年1月30日

[11]公开号 CN 1333932A

[22]申请日 1999.9.30 [21]申请号 99815063.0
[30]优先权
[32]1998.11.20 [33]US [31]09/196,882
[86]国际申请 PCT/US99/22829 1999.9.30
[87]国际公布 WO00/31817 英 2000.6.2
[85]进入国家阶段日期 2001.6.25
[71]申请人 化合价技术股份有限公司
地址 美国内华达州
[72]发明人 J·巴克 高 峰
A·施图克斯

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 白益华

权利要求书2页 说明书15页 附图页数6页

[54]发明名称 低温性能改进的电解液

[57]摘要

本发明提供一种新型电解液用的溶剂,它可以与多种碳质的和金属氧化 物的电极活性物质一同使用,它可提供宽温度范围内改进的性能,它可在多 次循环后仍稳定地保持电池容量。具体的混合溶剂含有由R'COOR"表示的化 合物,其中R'和R"各自独立地选自乙基和丙基。

ISSN1008-4274

01.06.25

权 利 要 求 书

1. 一种电化电池，它包括第一电极、与所述第一电极构成电化学对的反电极、电解液；所述的第一电极含有碳质插入式活性材料的微粒，所述电解液含有混合溶剂和溶质，所述混合溶剂含有碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)和由 R'COOR''表示的化合物，其中 R'和 R''各自选自乙基和丙基。

2. 如权利要求 1 所述的电化电池，其中所述的混合溶剂基本上由所述碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、所述由 R'COOR''表示的化合物、可能还有一种或多种其他有机溶剂组成；所述由 R'COOR''表示的化合物所用的重量不大于所述 EC、PC 和一种或多种其他溶剂的总重量。

3. 如权利要求 2 所述的电化电池，其中所述的一种或多种其他溶剂选自碳酸酯、内酯、丙酸酯、五元杂环化合物和具有通过氧与碳连接的 1-4 个碳的低级烷基并具有 C/O/C 键的有机溶剂化合物。

4. 如权利要求 2 所述的电化电池，其中所述的一种或多种其他溶剂选自碳酸甲基乙酯(MEC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸丁烯酯(BC)、碳酸二丁酯(DBC)和碳酸亚乙烯酯(VC)、二乙氧基乙烷(DEE)及它们的混合物。

5. 如权利要求 1 所述的电化电池，其中所述的混合溶剂基本上由所述碳酸丙烯酯、所述碳酸乙烯酯、所述由 R'COOR''表示的化合物和碳酸二甲酯组成。

6. 如权利要求 5 所述的电化电池，它采用重量比约为 25:40:35 的 EC/DMC/R'COOR''，所述的 PC 含量小于所述由 R'COOR''表示的化合物的含量。

7. 一种锂离子电化电池，它包括第一电极、与所述第一电极形成电化学对的反电极、电解液；所述每个电极都含有插入式活性材料，至少一种所述活性材料是碳质活性材料；所述电解液含有混合溶剂和溶质，所述混合溶剂基本上由碳酸乙烯酯(EC)、R'COOR''表示的化合物和碳酸二甲酯(DMC)组成，其中 R'和 R''各自选自乙基和丙基。

8. 如权利要求 7 所述的电化电池，其中所述第一电极的活性材料是由石墨微粒组成的碳质材料。

9. 如权利要求 7 所述的电化电池，其中所述反电极的活性材料是锂过渡金属氧化物。

10. 如权利要求 9 所述的电化电池，其中所述锂过渡金属氧化物选自 $LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、$LiCoO_2$及它们的混合物。

11. 如权利要求 9 所述的电化电池，其中所述锂过渡金属氧化物是锂锰氧化物。

12. 如权利要求 11 所述的电化电池，其中所述锂锰氧化物用通式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ $(-0.2\leq x\leq 0.2)$表示。

13. 如权利要求 7 所述的电化电池，其中所述的电解液还含有隔件，它的形式是固体基质形成的具有被所述混合溶剂和溶质渗透的孔隙的网络。

14. 如权利要求 13 所述的电化电池，其中所述的基质选自丙烯酸酯聚合物、多孔聚丙烯、多孔聚乙烯和玻璃纤维材料。

15. 如权利要求 7 所述的电化电池，其中所述的由 R'COOR''表示的化合物是丙酸乙酯(EP)，所述混合溶剂由重量比为 25:40:35 的 EC/DMC/EP 组成。

说　　明　　书

低温性能改进的电解液

发明的领域

本发明涉及用作提供离子迁移性和导电性的碱金属离子源的电解液。更确切地说，本发明涉及该电解液用作电极间离子传导通道的电解质电池。

发明的背景

电解液是电解质电池或电池组的基本部分。在一种装置中，电池中装有含电解液的中间隔件，在电池放电/充电循环期间，来自于源电极材料的锂离子通过该电解液在电池的两个电极之间迁移。本发明尤其可用于制造这样的电池，其中离子源电极是锂化合物或能够插入锂离子的其他材料，而且其中电极隔件用的是这样的聚合物基质，该基质通过渗入提供离子移动性的可离解锂盐的有机溶液而具有离子导电性。

早期的锂金属电池

早期的可再充电锂电池使用锂金属电极作为离子源，与含有能够在电池放电期间将锂离子插入其结构内的化合物的阳极结合使用。这种电池在很大程度上依赖于包含一定量通常为锂化合物溶液形式的电解液，而且也装有用作阻止电池电极间损害性接触的装置的隔件结构体或隔膜。用无机锂化合物例如 $LiClO_4$、$LiPF_6$ 和 $LiBF_4$ 的有机溶剂的溶液对从玻璃纤维、过滤纸或布到微孔聚烯烃膜或非织造有机或无机织物范围的片材或隔膜进行饱和，用作这种电解液/隔件。这样为电极间液体电解质桥有效地提供导电率约在 10^{-3} 西门子/厘米(S/cm)范围内锂离子的必需移动性。

离子摇椅式电池和聚合物电池

锂金属阳极在充电循环期间会形成最终会导致电池内部短路的树枝状结晶。通过使用其中两个电极都包含插入式材料例如锂化的(lithiated)金属氧化物和碳的锂离子电池(美国专利№5,196,279)，由此免除促进生成损害性树枝状结晶生长的锂金属，在解决该问题方面取得了一些成功。另一种控制树枝状结晶的问题的方法是使用聚合物材料的连续膜或物体，它为低粘度液体

提供很少或几乎不提供蔓延锂树枝状结晶生长的连续自由通道。这些材料可以是聚合物例如聚(环氧烷烃)，其离子导电性可通过加入盐一般为锂盐例如 $LiClO_4$、$LiPF_6$ 等而提高。但是用这些聚合物组合物，实用的离子电导率范围即约 10^{-5}-10^{-3}S/cm，只能在远高于室温的温度下才能获得(USPN5，009，970和 5,041,346)。

现有技术中的“固体”和“液体”电池

更确切地说，包括阳极、阴极和渗入了无机离子盐的含溶剂的固体电解质的电解质电池过去称为“固体电池”(USPN5，411，820)。与含有液体电解质的电解质电池(即“液体电池”)相比，这些电池有许多优点，包括使用起来比较安全。尽管它们具有一些优点，但是这些固体电池的制造需要仔细控制工艺，以便形成最少的杂质。固体电池采用插在阳极和阴极之间的固体电解质基质。无机基质可以是非聚合的(例如β-氧化铝、氧化银、碘化锂等)，也可以是聚合的(例如无机(聚膦腈)聚合物)，有机基质则一般是聚合物合适的有机聚合物基质在本行业中是众所周知的，一般是由合适的有机单体聚合得到的有机聚合物，如美国专利№4,908,283 所述。

本行业中已知的溶剂的例子是碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、γ-丁内酯、四氢呋喃、甘醇二甲醚(二甲氧基乙烷)、二甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、二甲基亚砜、二氧戊丸、环丁砜、二乙氧基乙烷等。这些是疏质子极性溶剂的例子。

新近由 1,1-二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物制成了非常有利的电解液/隔膜。制造这种电池电极用的膜和电解液/隔件层的方法在转让给 Bell Communications Research 的 USPN5,418,091、5,460,904、5,456,000 中有描述，它们都全部参考结合于此。用作电解质电池装置如可再充电电池中的极间隔件或电解液部件的柔韧聚合物膜例，是含有 2-25%六氟丙烯的 1,1-二氟乙烯的共聚物。这种膜可以流延或形成为自支撑层，该层可保留约 20-70%高沸点的溶剂或混合溶剂，(例如含碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯的)。该膜可以即以这种形式使用，或者用对膜呈惰性的低沸点溶剂溶浸出膜中保留的溶剂，随后渗入一种电解质盐的溶液，置换保留的溶剂或置换先前从聚合物基质中溶出的溶剂，获得隔件。

电解液性能

不管用什么样的技术制备电解液/隔件，都会出现一些问题，包括电解液

在较窄温度范围内才可工作，电解液有效性的丧失和电解液劣化。目前还没有方法可保持电解液在宽温度范围内的可使用性，尤其是 d 低温。

鉴于上述问题，可以看出最好有一种可在较宽温度范围内包括低温下工作的改进的电解液，而这种改进的电解液且可在包括上述例子的多种电解液/隔件结构中仍能保持电池容量。

发明的概述

本发明提供一种新型电解液用的溶剂，它可以与多种碳质的和金属氧化物的电极活性材料一同使用，提供在宽温度范围内改进的性能，它可在多次工作循环后稳定地保持电池容量。该电解液包含特别选定类型的溶剂和使用该新型溶剂的混合溶剂。该新型溶剂在用作共溶剂时，可增大混合溶剂的可工作温度范围。本发明的溶剂是酯，总地来说其特征在于与通常使用的溶剂例如碳酸二甲酯或碳酸二乙酯的所见范围相比，熔点更低，沸点更高。本发明新型酯溶剂具有比常规溶剂还低的熔点和还高的沸点。该溶剂可用作高温和低温溶剂，但是尤其可应用于低温用途例如启动光点火(SLI)。可用作本发明溶剂的化合物是通式 R'COOR''(烷基脂肪酯)表示的化合物，其中 R'和 R''各自独立地选自乙基和丙基。

在一个实施方式中，所述通式表示的酯加入到也含有碳酸乙烯酯(EC)和碳酸丙烯酯(PC)的混合溶剂中。在一个实施方式中，EC 和 PC 的总量(以重量为基准)比上述通式酯的含量高。

在另一个实施方式中，混合溶剂在含有酯和 EC 和/或 PC 酯混合物的同时，还含有一种或多种其他有机溶剂。当混合溶剂中含有这种其他的另外有机溶剂(一种或多种)时，这种溶剂优选选自碳酸酯、内酯、丙酸酯、五元杂环化合物和具有通过氧与碳连接的低级烷基(1-4 碳)并含有 C/O/C 键的有机溶剂化合物。

一种优选的混合溶剂含有 EC(或 EC 和 PC)、DMC 和本发明的 R'COOR''酯化合物。一种优选的组合是 EC/DMC/ R'COOR''或 EC/DMC/EP/EC，重量比如下：EC/DMC/EP 为约 25:40:35 和约 3:5:2，EC/DMC/EP/PC 为约 58:29:12:1。

有利地，本发明的酯溶剂可与多种电池电极活性材料包括锂、过渡金属氧化物例如 $LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、$LiCoO_2$、$LiNiVO_4$ 和 $LiCoNiO_2$ 一同使用。更优选的是，电极活性材料是通式 $Li_{2+x}Mn_{2-x}O_4$ $(-0.2\leq x\leq 0.2)$表示的锂锰氧化物。

有利地，本发明的酯溶剂可以与石墨颗粒活性材料一同使用，该石墨微粒由 X 射线衍射测得的 002 晶面的层间距为 0.33-0.34 纳米，C 轴(Lc)方向的晶粒尺寸大于约 20 纳米，小于约 2000 纳米，而且至少 90%(重量)石墨微粒具有小于约 60 微米的尺寸。最优选的是石墨微粒的 BET 表面积大于约 0.3 米^2/克，而且高达约 35 米^2/克。

在混合溶剂中与酯一同使用一种或多种另外的有机溶剂时，所加入的后种溶剂优选是沸点约为 80° -300℃的有机溶剂，而且能够与锂盐形成溶质。优选地，所加入溶剂的特征也在于是疏质子极性溶剂。另外的有机溶剂优选碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸丙烯酯(PC)。所加入溶剂与酯化合物的相对量可以变化，只要在混合溶剂中存在本发明的酯。一种特别有用的组合是含有 EC/PC/DMC/R'COOR''的混合溶剂，其中 R'和 R''各自独立地选自乙基和丙基。除了本发明以外，尚不知有使用含 EC/PC/R'COOR''的混合溶剂的。

有利地，本发明的溶剂即使与碳质电极活性材料一同使用以及与过渡金属电极活性材料一同使用，也表现出优良的性能。而这些电极活性材料与常规的有机溶剂一同使用时已知性能很差。

本发明的目的、特征和优点是改进的电化电池或电池组，它具有优良的充电和放电特性、大的放电容量，长时间循环时的优良完整性、大温度范围内尤其较低温度下的可运行性，而且与碳质和石墨电极活性材料以及金属氧化物电极材料使用时都很稳定。

从下面对优选实施方式、权利要求和附图的描述，不难会明白上述和其他目的、特征和优点。

附图的简要说明

图 1 是一个电池的脉冲放电测试结果图，该电池具有 1480 毫克锂锰氧化物(LMO)阴极活性材料、493 毫克 BG-35 碳石墨阳极活性材料、和在 EC/DMC/EP 混合溶剂中 1 摩尔浓度 $LiPF_6$ 的溶液作为的电解液；混合溶剂 EC/DMC/EP 的各溶剂体积比为 1:2:2，相应于重量比约为 25:40:35，在 20 毫安/厘米^2， +20℃至-30℃的温度范围内进行测试。

图 2 是一个电池的脉冲放电测试结果图，该电池具有锂锰氧化物阴极、BG-35 碳石墨阳极、和在 EC/EMC/EP 混合溶剂中 1 摩尔浓度 $LiPF_6$ 的溶液作为

电解液；混合溶剂 EC/EMC/EP 的各溶剂体积比为 1:2:2，相应的重量比约为 25:40:35，在 20 毫安/厘米^2，+20℃至-20℃的温度范围内进行测试。

图 3 是一个电池的脉冲放电测试结果图，该电池具有锂锰氧化物阴极、BG-35 碳石墨阳极、和在 EC/EMC/EP 混合溶剂中 1 摩尔浓度 $LiPF_6$ 的溶液作为电解液；混合溶剂 EC/DMC/EP 的各溶剂重量比约为 3:5:2，在 20 毫安/厘米^2，+20℃至-20℃的温度范围内进行测试。

图 4 是一个电池的脉冲放电测试结果图，该电池具有锂锰氧化物阴极、BG-35 碳石墨阳极、和在 EC/DMC/EP 混合溶剂中 1 摩尔浓度 $LiPF_6$ 的溶液作为电解液；混合溶剂 EC/EMC/EP 的各溶剂重量比约为 3:5:2，在 20 毫安/厘米^2，+20℃至-20℃的温度范围内进行测试。

图 5 显示了图 1 所述电池的启动光点火(SLI)测试数据，测试条件是-18℃和 25 毫安/厘米^2。

图 6 显示了与图 1 所述相同的电池的启动光点火(SLI)测试数据，测试条件是-29℃和 18.5 毫安/厘米^2。

图 7 包括两个分图，图 7A 显示的是一个电池的测试结果，该电池具有锂锰氧化物阴极和商品号为 KX44 的石墨碳纤维阳极活性材料。该电池具有在 EC/DMC/EC/PC 混合溶剂中 1 摩尔浓度 $LiPF_6$ 的溶液作为电解液，混合溶剂 EC/DMC/EC/PC 的各溶剂重量比为 58:29:12:1；该电池在±2 毫安小时/厘米^2、3.0-4.2 伏特条件下充电和放电 1-10 个循环。负极含有 667 毫克 KX44 活性材料，正极含有 2000 毫克锂锰氧化物活性材料。每个电极的表面积是 48 厘米^2。图 7A 是库仑效率与循环的关系，图 7B 是放电容量与循环的关系。

图 8 是表示一个对比电池测试结果的图，该电池所用的溶剂仅含有 EC/DMC，不含本发明的 R'COOR''；在该对比电池中，电解液是 2:1 的 EC/DMC 的溶剂中 1 摩尔浓度的 $LiPF_6$ 的溶液；正极是锂锰氧化物(LMO)；负极是 BG-35。正极的活性质量是 1480 毫克，负极的活性质量是 493 毫克。在图 8 中，此对比电池在 10 毫安小时/厘米^2 和 20 至-10℃的温度条件下循环，未显示-10℃的循环数据，因为此时电池失效。

图 9 是用本发明电解质用的溶剂和盐制成的一般的叠压锂离子电池组的电池结构示意图。

图 10 是用本发明电解质用的溶剂和盐制成的多单元电池组的电池结构示意图。

优选实施方式的详细说明

在现有技术中，使用石墨作为负极材料与碳酸丙烯酯为溶剂的电解液一同使用时，会存在一个问题。用石墨负极和碳酸丙烯酯和其他相似溶剂的电解液的电池在去锂(delithiation)(去插入)期间可逆容量很差。另外，电解液溶剂会分解，释放大量气体，造成安全上的问题。可以认为电解液溶剂分解是因为石墨的结构中具有许多活性部位。

发现如果石墨负极用于含有碳酸丙烯酯作为溶剂的电解液中，那么溶剂会明显吸入石墨负极的活性部位，并容易分解产生气体。结果，电池充电时，溶剂分解会阻止作为活性材料的锂离子插入石墨内，使极化作用增高，因而电池容量减小。也就是说，可以认为石墨具有催化作用，会促使碳酸丙烯酯分解。这种碳酸丙烯酯的分解会生成气体，大概为丙烯。

鉴于上述问题，碳酸丙烯酯仅能与非石墨阳极一同使用，而不能与结晶的、有序的平面结构石墨阳极一同使用。最近，有人建议使用碳酸二甲酯(DMC)与碳酸乙烯酯(EC)的组合，用于任何类型的含碳阳极。见例如 USPN5,352,548 和 5,192,629，这两个专利的全部内容参考结合于此。但是，这种电解液溶剂并不合适，因为 DMC 容易蒸发，留下的 EC 会很快固化，使电池无法工作。在 USPN5,474,862 中，Okuno 等人限制将碳酸乙烯酯用于石墨活性材料。在该专利中，不推荐 PC 给石墨。根据 Okuno 的观点，碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯绝不能一同使用。他指出，PC 仅能与无定形碳或金属锂组合使用。

在一个实施方式中，本发明的电解液含有本发明新型酯溶剂的混合溶剂，而且可与 EC 和 PC 一同使用。这种酯溶剂与通常使用的溶剂例如碳酸二甲酯(DMC)所见的温度范围相比，熔点更低，沸点更高。DMC 沸点不高，不适于高温工作。由于其高熔点，又不适于低温工作。本发明的酯却具有更低的熔点和更高的沸点，可用作高温和低温溶剂。因此，采用式 R'COOR''的优选化合物(其中 R'和 R''各自独立地选自乙基和丙基)，即采用这种本发明的酯，就可获得其熔点与沸点之间有利的较宽工作温度范围。优选的溶剂是丙酸乙酯、丁酸乙酯、丙酸丙酯和丁酸丙酯。这些溶剂的物理特性如表 I 所示。

本发明的酯化合物最好用于混合溶剂中。这种混合溶剂最好含有一种或多种其他有机溶剂。这种混合溶剂最好含有一种或多种沸点约为 80-300℃的其他有机溶剂，而且所述这些其他溶剂能够与锂盐形成电解液。

即使少量的本发明酯化合物溶剂也对混合物有帮助。因此，其含量下限

大于 0。混合物中酯化合物溶剂对于其他有机溶剂的实际范围高达 85%(重量)。酯在含有基本由锂盐组成的溶质和基本由一种或多种疏质子极性溶剂混合物与所述酯的组合物组成的溶剂的电解质溶液中有效。

疏质子极性溶剂优选是选自碳酸酯、内酯、丙酸酯、五元杂环化合物和具有通过氧与碳连接的低级烷基(1-4 碳)并含有 C/O/C 键的有机溶剂化合物。

优选的是，疏质子极性溶剂是选自碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲基乙酯(MEC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸丁烯酯(BC)、碳酸二丁酯(DBC)和碳酸亚乙烯酯(VC)及其混合物的碳酸酯(表 II)。注意碳酸甲基乙酯(MEC)和碳酸乙基甲酯(EMC)可互换使用。这些溶剂的物理性能如表 II 所示。

下面描述采用本发明新溶剂的电池组或电池。注意本文所述的优选电池结构是说明性的，决不限制本发明。如下所述基于全电池排列和半电池排列进行实验。

聚合物电解质电池包括聚合物膜组合物电极和隔膜。具体说，可再充电锂电池组电池中装有含电解液的中间隔件，在电池充电/放电循环期间，来自于源电极材料的锂离子通过所述电解液在电池电极之间迁移。在这种电池中，离子源电极是能够插入锂离子的锂化合物或其他材料。一个电极隔膜包含通过渗入提供离子移动性的可离解锂盐有机溶液而具有离子导电性的聚合物基质。电解质电池的牢固的柔韧聚合物隔膜材料保留着作为电解液的锂盐溶液，并在远低于室温的温度范围内仍保持其作用。这种含电解液的隔膜或者以通常的方式用作隔件与机械组装的电池组电池其它部分一同使用或者用于由电极和电解液组合物的连续涂层构成的复合电池组电池中。

本发明优选的混合溶剂的性能数据如图 1-8 所示，作为在实际电池中测试的结果。在进一步描述本发明之前，现参照图 9 和 10 来说明一般离子电池的结构。

一种代表性的叠层电池组电池结构 10 如图 9 所示。它包括负极部 12、正极部 14 和它们之间的电解液/隔件 16。负极部 12 包括集流器 18，正极部 14 包括集流器 22。集流器铜箔 18 优选是呈敞开网状栅的形式，在其上面放置包含插入式材料例如碳或石墨或者低伏特的锂插入式化合物分散在聚合物粘合剂基质中的负极膜 20。塑化共聚物构成的含电解液的隔离膜 16 位于电极元件上并用正极膜 24 覆盖，该正极膜是一层聚合物粘合剂基质，其中含有极细锂

插入式化合物的组合物。装上集流器铝箔或栅网 22 就完成了组装。用保护性包装材料 40 包着电池，阻止空气和水份渗入。

在另一个实施方式中，用铜集流器 51、负极 53、电解液/隔件 55、正极 57 和铝集流器 59 制备如图 10 所示的多单元电池组结构。集流器部件伸出的部分 52 和 58 用作电池组结构的两个接头。

正极各组分的相对重量比例一般是 50-90%(重量)活性材料、5-30%(重量)作为导电性稀释剂的碳黑和 3-20%(重量)选来固定所有微粒材料使之彼此接触而不使离子导电性劣化的粘合剂。所述范围不是要紧的，电极中活性材料的量可以在 25-85%(重量)范围内变化。负极包含约 50-95%(重量)的一种优选石墨，其余是粘合剂。一般含电解液的隔离膜的组分是每 1 份优选的热解氧化硅有约 2 份聚合物。脱除增塑剂之前，隔离膜含有约 20-70%(重量)组合物，其余是上述相对重量比例的聚合物和热解氧化硅。导电性电解液含有本发明的溶剂和合适的盐。USPN5,712,059 和 5,418,091 中描述了所要求的盐和溶剂/盐的比例。一个例子是重量比约为 90 份或更多的溶剂与 10 份或更少的盐的混合物。因此，盐含量的范围可以变化很大。

本行业的技术人员会明白采用常规的计量棒或刮刀装置，可使用任意种方法从流延用的溶液形成膜。通常在适中温度下使膜风干，形成自支撑的共聚物组合物的膜就足够了。组装电池结构的叠层操作可用常规方法通过在约 120-160℃温度下在两块金属板之间加压完成。叠压之后，电池组电池材料可以与保留的增塑剂一同储藏，或采用选用的低沸点溶剂提取出增塑剂之后作为干片储藏。选用哪种提取增塑剂的溶剂并不要紧，常常使用甲醇或醚。

隔膜部件16是通常的聚合物，由共聚物组合物制成。优选的组合物是75-92%1,1-二氟乙烯与8-25%六氟丙烯共聚物(以 Kynar FLEX 购自 Atochem North America)并含有机溶剂增塑剂。这种共聚物组合物对于制备电极膜部件也是优选的，因为它可保证随后叠层界面的相容性。增塑溶剂可以是多种通常用作流延用溶液溶剂的有机化合物中的一种，例如碳酸酯。更高沸点的增塑剂化合物例如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯和三丁氧基乙基磷酸酯特别合适。无机填料助剂如热解氧化铝或硅烷化的热解氧化硅可以用来提高隔膜的机械强度和熔体粘度，而且在一些组合物中，可用来提高随后的电解质溶液吸收量。

在锂离子电池组的结构中，集流器层的铝箔或铝栅网用分别制成为插入

电极组合物分散液的涂层的正极膜覆盖。这一般是一种插入式化合物例如 $LiMn_2O_4$(LMO)、$LiCoO_2$ 或 $LiNiO_2$ 的粉末在共聚物基质溶液中，对其干燥形成正极。电解液/隔膜是作为一种组合物的经干燥涂层形成的，该组合物是含有 VdF:HFP 共聚物和增塑剂溶剂的溶液，接着将此电解液/隔膜覆盖到正极膜上。负极膜是作为碳粉或其他负极材料在 VdF:HFP 共聚物基质溶液中的分散液的经干燥涂层形成的。它也类似地覆盖到隔膜层上。集流器铜箔或铜网放在负极层上，就完成了电池的组装。因此，VdF:HFP 共聚物组合物在所有的主要电池组件、正极膜、负极膜和电解液/隔膜中都用作粘合剂。接着，将组装的各部件在压力下加热，达到增塑的共聚物基质电极与电解液部分之间和对集流器栅网的热熔粘合，由此形成电池各部件的有效叠层物。这就制成了基本上单一的柔韧电池组电池结构。

形成包括金属锂阳极、插入电极、固体电解质和液体电解质的电池的例子可以在下述文献中找到，美国专利№4,668,595、4830,939、4,935,317、4,990,413、4,792,504、5,037,712、5,262,253、5,300,373、5,435,054、5,463,179、5,399,447、5,482,795 和 5,411,820 中找到，其中每个专利的全部内容都参考结合于此。注意到老一代电池包含有机聚合物的和无机的电解质基质材料，用聚合物的较好。5,411,820 的聚环氧乙烷是一个例子。较好现代的例子是 VDF:HFP 聚合物基质。采用 VDF:HFP 的电池，其流延、叠压和形成的例子如转让给 Bell CommunicaTions Research 的美国专利№5,418,091、5,460,904、5,456,000、5,540,741 所述，其中每个专利的全部内容都参考结合于此。

如上所述，采用本发明新型溶剂的电化电池可以用多种方式制备。在一个实施方式中，负极可以是金属锂。在较好的一些实施方式中，负极是插入式活性材料，例如金属氧化物和石墨。当使用金属氧化物活性材料时，电极的成分是金属氧化物、导电性碳和粘合剂，比例与上述正极相似。在一个优选的实施方式中，负极活性材料是石墨微粒。当形成一些电池用作电池组时，优选使用一种插入式金属氧化物正极和一种石墨碳负极。本文描述了制造电化电池和电池组以及形成电极部件的各种方法。但是本发明不受限制于任何具体的制造方法，因为新颖性在于独特的电解液用的溶剂。

实施例 I

通过对含 BG-35 石墨、粘合剂、增塑剂和流延用溶剂的糊进行浇注，来制备石墨电极。BG-35 石墨由伊利诺斯州芝加哥的 Superior Graphite 公司供应。BG 系列石墨是对天然片状石墨用热处理方法进行纯化获得的高纯石墨。其物理性能如表 III 所示。粘合剂是聚 1,1-二氟乙烯(PVDF)与六氟丙烯(HFP)重量比(PVDF:HFP)为 88：12 的共聚物。该粘合剂以 Kynar Flex 2801®商品号出售，这是注册商标。Kynar Flex 购自 Atochem Corporation。使用一种电子级别的溶剂。将糊流延到一玻璃板上，当溶剂蒸发后，就形成了一片电极。电极组合物，以干重%为基准含有：60%石墨、16%粘合剂、21%增塑剂和 2%导电性碳。

阴极电极也是通过对含锂锰氧化物(LMO)、导电性碳、粘合剂、增塑剂和溶剂的糊进行浇注制成。使用的锂锰氧化物是 KerrMcGee(Soda Springs, 爱达荷州)供应的 $LiMn_2O_4$，使用的导电性碳是 Super P(MMM 碳)，Kynar Flex 2801®与增塑剂一同用作粘合剂，电子级丙酮用作溶剂。将所述糊流延到涂有聚丙烯酸/导电性碳混合物的铝箔上。将糊流延到一玻璃板上，溶剂蒸发后就形成一块电极。阴极电极组合物，以干重%为基准含有：65%$LiMn_2O_4$、5.5%石墨、10%粘合剂和 19.5%增塑剂。

制备包括石墨阳极、插入式化合物阴极和本发明新型电解液添加剂的摇椅式电池。如上所述制备是 BG-35 石墨的负极。也如上所述制备锂锰氧化物正极。负极活性材料是 493 毫克，正极活性材料是 1480 毫克。制备 EC/DMC/EP(体积比 1:2:2，重量比约为 25:40:35)混合溶剂中 1 摩尔浓度 $LiPF_6$ 的溶液作为第一电解质溶液。排列好正极和负极这两个电极层，电解质溶液层夹在其中，采用热压法将这些层叠压起来，如前面参考结合于本文的 Bell Comm. Res. 的专利所述。该电池的脉冲充电类型的测试结果如图 1 所示。

实施例 II

根据实施例 I 的方法制备另一种电池，不同之处在于电解液是在 EC/EMC/EP(体积比 1:2:2,重量比约为 25:40:35)混合溶剂中的 1 摩尔浓度 $LiPF_6$ 溶液。测试结果如图 2 所示。

实施例 III

根据实施例 I 的方法制备又一种电池，不同之处在于电解液是在 EC/EMC/EP(重量比为 3:5:2)混合溶剂中 1 摩尔浓度 $LiPF_6$ 的溶液。测试结果如图 3 所示。

实施例 IV

根据实施例 I 的方法制备一种电池，不同之处在于电解质溶液是在 EC/DMC/EP(重量比为 3:5:2)混合溶剂中 1 摩尔浓度 $LiPF_6$ 的溶液。测试结果如图 4 所示。

图 5 和 6 是-18℃、25 毫安/厘米^{2}下 30 秒和-29℃、19 毫安/厘米^{2}下 30 秒的 SLI 脉冲数据。测试的电池与实施例 I 所述相同，具有 BG35/LMO 和在 EC/DMC/EP(1:2:2)中的 1 摩尔浓度 $LiPF_6$ 电解液。

图 1-6 概括了实施例 I-IV 实验电解液的脉冲数据。脉冲放电测试在选用的一些温度下进行一段时间。选用的时间要表示所要求的工作条件，例如启动汽车的用途。时间限制一般为 30 秒，电压限制高于 1.8 伏特，电流随测试温度而改变。最好的性能是低温下的大放电电流，同时有 30 秒以上的高电压。在 30 秒期间采集 20 毫安/厘米^{2}下的起始脉冲数据(图 1-4)。接着，对于在-18℃和-29℃、预定电流密度下测量的 EC/DMC/EP(1:2:2)情况，重复监测两次，如图 5 和 6 所示。图 5 和 6 显示了 1.8 伏特的截止电压。体积比 1:2:2 的 EC/DMC/EP 显示出最好的低温性能。该电解液适用于需要高温和低温性能的用途。

实施例 V

根据实施例 I 的方法制备又一种电池，不同的是负极活性材料是商品号为 KX44 的碳材料。该碳电极活性材料是天然石墨，其形式是呈直径为 4-20 微米、一般约为 9 微米的石墨碳纤维的长丝。这些碳纤维是 PETOCA Ltd 出售的，商品各为 melblon 纤维，它是适用于工业用途的碳纤维。由于它是从石油沥青(中间相沥青)原料制成的，所以这种碳纤维具有高强度。KX44 碳纤维的物理特性如表 IV 所示。本实施例的电解液是在混合溶剂 EC/DMC/EP/PC(重量比 58:29:12:1)中 1 摩尔浓度 $LiPF_6$ 盐的溶液。

图 7 有两部分。图 7A 显示了根据实施例 V 制备的电池的优良的可再充电

性，图 7B 显示了其优良的循环性和容量。容量在测试参数与上述一样的恒电流循环 1-10 下测得。图 7 说明了电池的循环寿命长，容量随循环次数的增加减少较慢就证明了这一点。再充电比的数据说明了在很长的循环期间没有产生明显的副反应和分解，这尤其能够从图 7A 看出。再充电比保持异常接近于 1 的值。在循环长达 10 次时，电池可保持其接近 100%的容量。容量减小慢而且减小得很少连同优良的再充电比，表明没有明显的副反应。图 7 采用在 EC/DMC/EP/PC(重量比 58:29:12:1)中 1 摩尔浓度 $LiPF_6$ 溶液的电池，它进行充电放电循环时容量减小很慢，表明溶剂在石墨/LMO 体系中相容性良好。

对比例

为了对比，根据实施例 I 的方法制备了另一个电池，不同之处在于溶剂仅是 EC/DMC。电解液是在 EC/DMC(2:1)混合溶剂中 1 摩尔浓度 $LiPF_6$ 的溶液。该电解液也用于具有 LMO 锂锰氧化物正极和 BG-35 石墨负的反电极的电池。正极的活性材料是 1480 毫克，负极的是 493 毫克。

图 8 显示了对比电池在 10 毫安/厘米 ^{2} 下的循环结果。该电池的运行不如前述实施例的 EC/DMC/EP 溶剂基电池。该电池在-10℃下失效。该电池在 0℃、10℃和 20℃下表现出的性能比前述实施例差。

表 I 酯(R'COOR'')溶剂性能

	EP	EB	PP	PB
分子量(g/mol)	102.13	116.16	116.16	130.19
沸点(℃)	99	120	122	142
熔点(℃)	-73	-93	-76	--
密度(g/cm^3)	0.891	0.878	0.881	0.873
溶液电导率(S/cm)	$<10^{-7}$	$<10^{-7}$	$<10^{-7}$	$<10^{-7}$
粘度(25℃，cp)	--	--	--	--
介电系数	--	--	--	--
水含量(ppm)	<30	<30	<30	<30
电解液电导率 (23℃，1M $LiPF_6$)	6.3	--	--	--

注：1. EP＝丙酸乙酯 $C_2H_5COOC_2H_5$

2. EB=丁酸乙酯　$C_3H_7COOC_2H_5$

3. PP＝丙酸丙酯　$C_2H_5COOC_3H_7$

4. PB＝丁酸丙酯　$C_3H_7COOC_3H_7$

表 II　各有机溶剂的特性

	PC	VC	EC	DMC
沸点(℃)	240	162	248	91.0
熔点(℃)	-49	22	39-40	4.6
密度(g/cm^3)	1.198	1.35	1.322	1.071
溶液电导率(S/cm)	2.1×10^{-9}	--	$<10^{-7}$	$<10^{-7}$
粘度(25℃，cp)	2.5	--	1.86(40℃)	0.59
介电系数(20℃)	64.4	--	89.6(40℃)	3.12
分子量	102.0	86.047	88.1	90.08
水含量(ppm)	<10	--	<10	<10
电解液电导率(20℃，1M $LiAsF_6$)(mS/cm)	5.28	--	6.97	11.00(1.9mol)

续表 II

	DEC	BC	MEC	DPC
沸点(℃)	126	230	107	167-168
熔点(℃)	-43	---	-55	---
密度(g/cm^3)	0.98	1.139	1.007	0.944
溶液电导率(S/cm)	$<10^{-7}$	$<10^{-7}$	6×10^{-9}	$<10^{-7}$
粘度(25℃，cp)	0.75	2.52	0.65	--
介电系数(20℃)	2.82	--	--	--
分子量	118.13	116.12	104.10	146.19
水含量(ppm)	<10	<10	<10	<10
电解液电导率(20℃，1M $LiAsF_6$)(mS/cm)	5.00(1.5mol)	<3.7	---	--

表 III

碳材料	BG-35
表面积(m^2/g)(BET)	7
相干长度 L_c(nm)	＞1000
密度(g/cm^3)[2]	0.195
颗粒粒度[1]	＜36
中值粒度 d_{50}(μm)	17
层间距 c/2(nm)	N/A

[1]至少 90%(重量)石墨微粒的最大粒度;

[2]在二甲苯中。

表 IV KX44 的性能

直径(μm)	9.0
纤维密度(g/cm^3)	2.23
表面积(m^2/g)	1.22
颗粒粒度	
10%D (μm)	9.3
50%D (μm)	16.2
90%D (μm)	51.6
XRD	
d_{002} (nm)	0.3363
LC_{002} (nm)	52
灰分含量(wt%)	0.01↓
吸水量(wt%)	0.01↓

表 V 碳材料的性能比较

碳材料	KX 44	BG 35
表面积(m^2/g)(BET)	1.22	7
相干长度 L_C(nm)	＜100	＞1000
密度(g/cm^3)	2.24	2.25
颗粒粒度(μm)	＜70	＜36
中值粒度 d_{50}(μm)	16	17
层间距 C/2(nm)	0.3363	n/a

简言之，本发明解决了因常规电解液溶剂引起的问题。由于 DMC 容易沸腾蒸发，EC 容易固化，电池必需升到 40℃温度熔化 EC 并防止其固化，所以含有 DMC 的溶剂一直存在问题。另外，发现 DMC/EC 混合溶剂会引起分解，这一点由溶液变色和/或形成气体所证明。相反，本发明的溶剂则可提供所要求的很宽的工作温度范围，同时避免电池组分的分解。认为本发明的溶剂还有助于克服与反应性活性材料有关的问题，并避免使电解质溶剂分解催化的催化反应。因此，本发明的溶剂对于常规溶剂是一个很大的改进。

基于上述性能，认为本发明的电解液可与多种碳质活性材料一同使用。EP/EC/DMC 性能比 EP/EC/EMC 性能好，就证明了这一点。后者即使在低温下也不能与碳质的石墨电极一同使用。可与本发明电解液一同使用的碳质材料(各种碳)的范围，从高度结构化的至无定形的，从粉末至纤维。这些材料的物理性能都有文献报道。有些碳是高度结构化的，高度结晶性的、高度石墨化的，例如具有几乎完美层状结构的各向异性石墨，它最好是合成石墨并经高达 3000℃的热处理。例子是 SFG 和 KS 石墨，由制造商 Lonza G.& T. Limited (Sins, 瑞士)供应。有些碳是具有相对很大晶体尺寸(L_C 大于 2000)的石墨碳，且是充分石墨化的。Superior 公司的 BG 级别的石墨是经纯化的天然石墨。有些碳是非石墨碳。这些碳被认为是无定形、非结晶的、无序的，通常是石油焦炭和碳黑，例如 Lonza 供应的 FC-250 和 Conoco(美国)供应的 XP 和 X-30。

虽然根据某些实施方式描述了本发明，但是本发明不局限于上述描述，仅受所附权利要求范围的限制。

所附权利要求限定了要求保护其独特性能或权利的本发明实施方式。

说 明 书 附 图

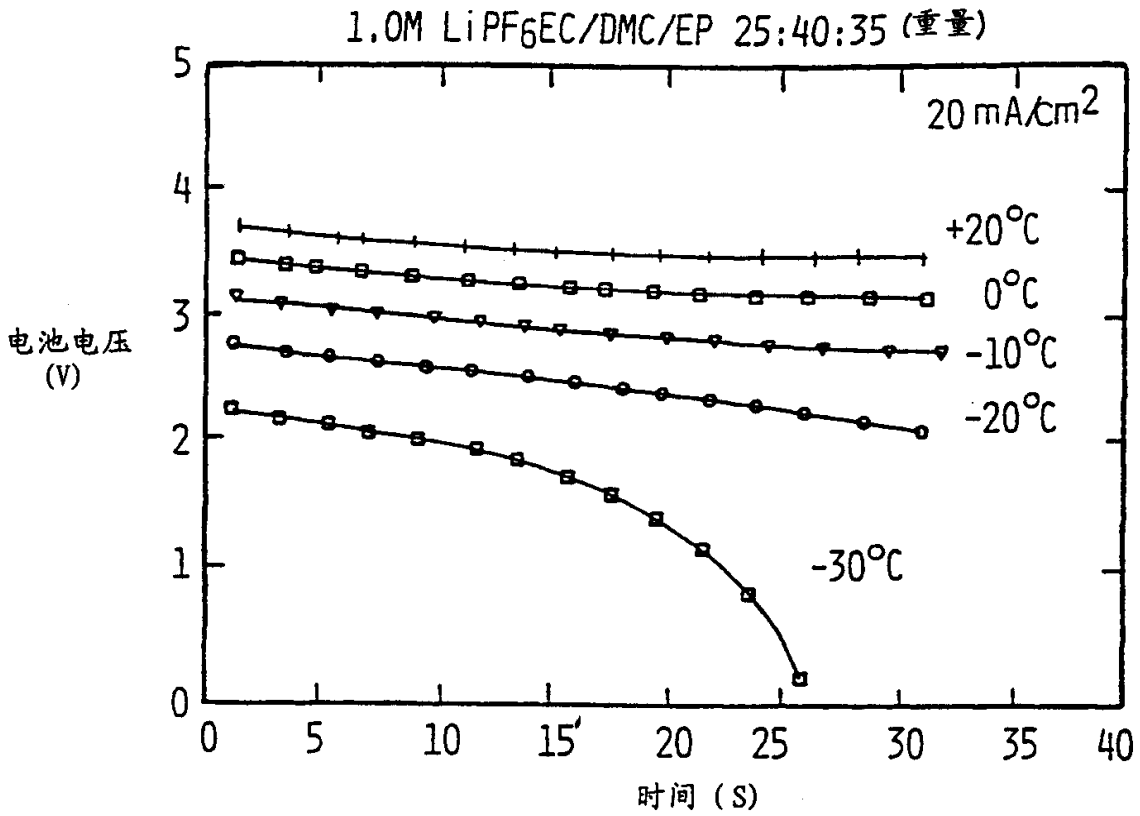

1.0M LiPF6EC/DMC/EP 25:40:35 (重量)
20 mA/cm2
+20°C
0°C
-10°C
-20°C
-30°C
电池电压
(V)
时间 (S)
0
1
2
3
4
5
0
5
10
15
20
25
30
35
40

图 1

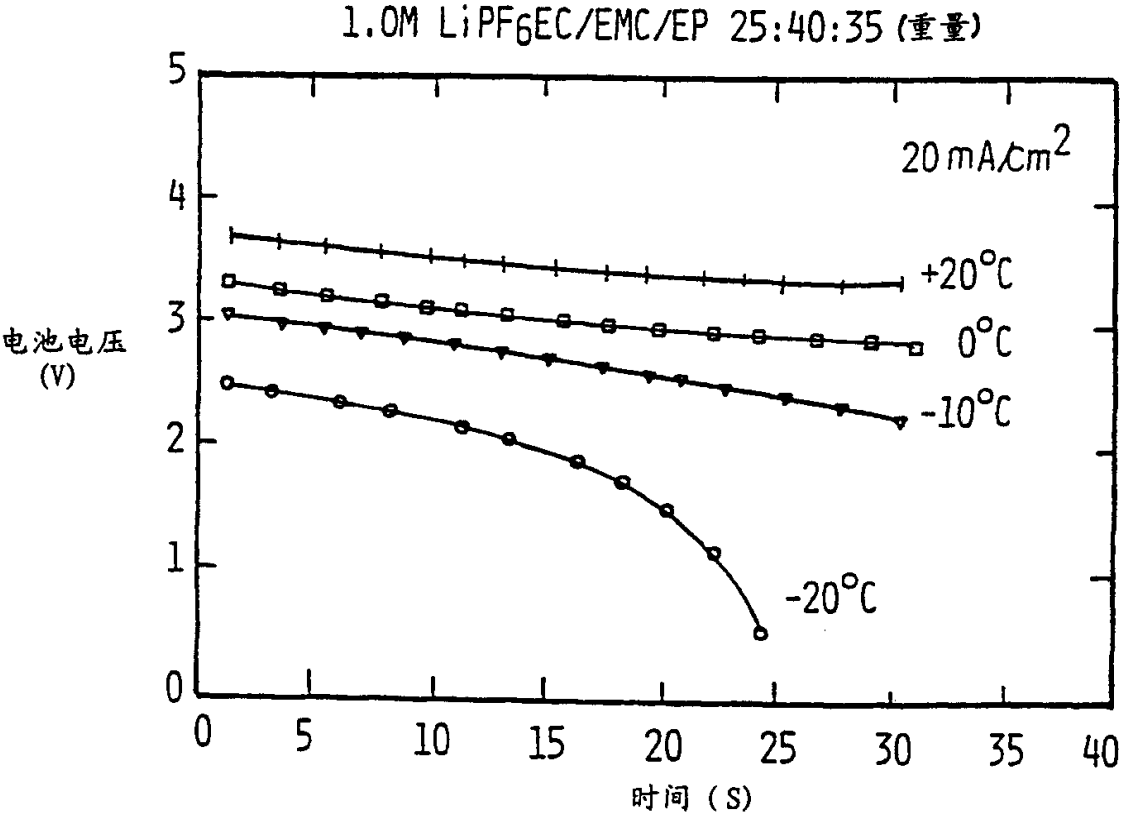

1.0M LiPF6EC/EMC/EP 25:40:35 (重量)
20 mA/cm2
+20°C
0°C
-10°C
-20°C
电池电压
(V)
时间 (S)
0
1
2
3
4
5
0
5
10
15
20
25
30
35
40

图 2

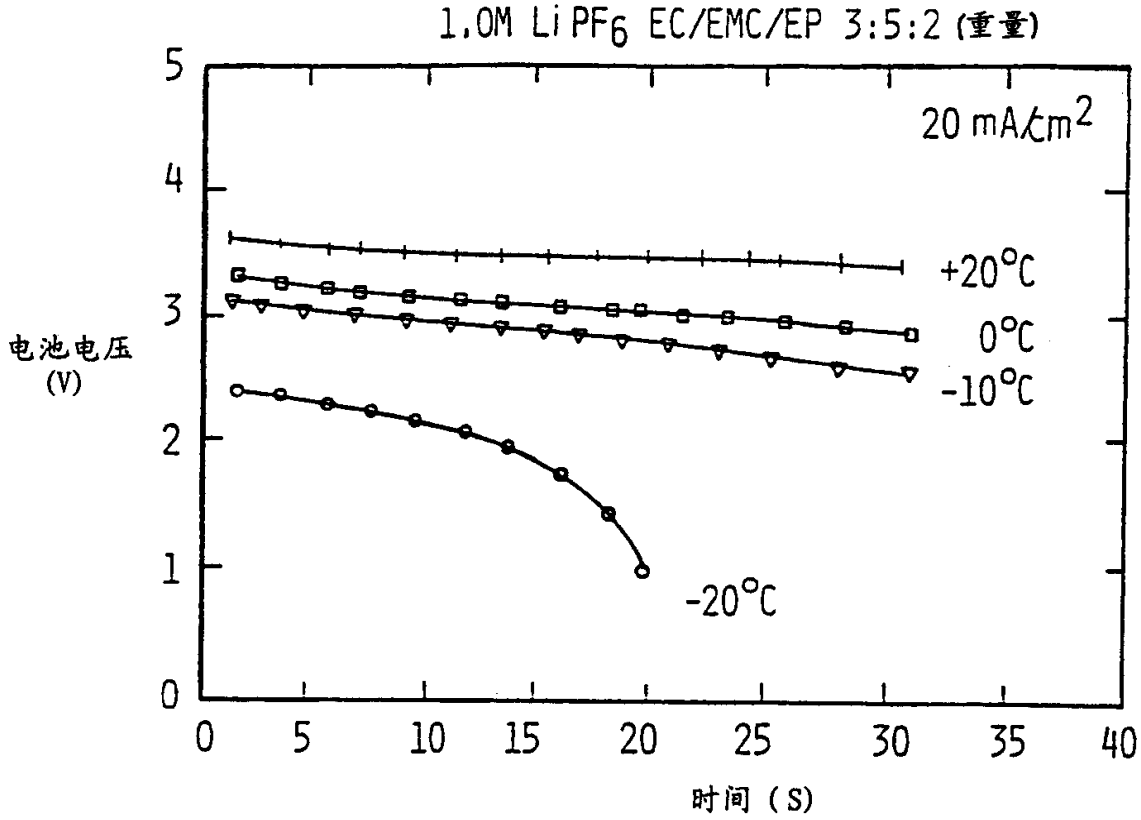

1.0M LiPF6 EC/EMC/EP 3:5:2 (重量)
20 mA/cm2
+20°C
0°C
-10°C
-20°C
电池电压
(V)
时间 (S)
0
1
2
3
4
5
0
5
10
15
20
25
30
35
40

图 3

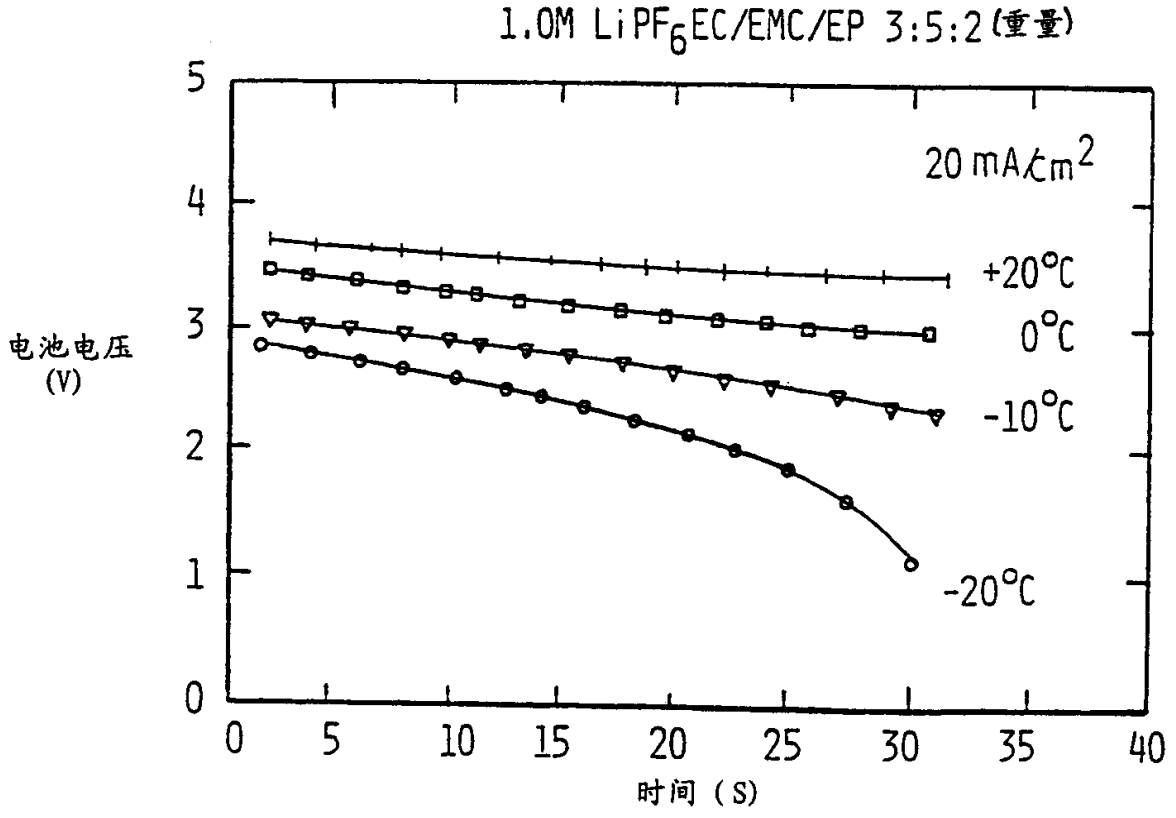

1.0M LiPF6EC/EMC/EP 3:5:2(重量)
20 mA/cm2
+20°C
0°C
-10°C
-20°C
电池电压
(V)
时间 (S)
0
1
2
3
4
5
0
5
10
15
20
25
30
35
40

图 4

01.06.25

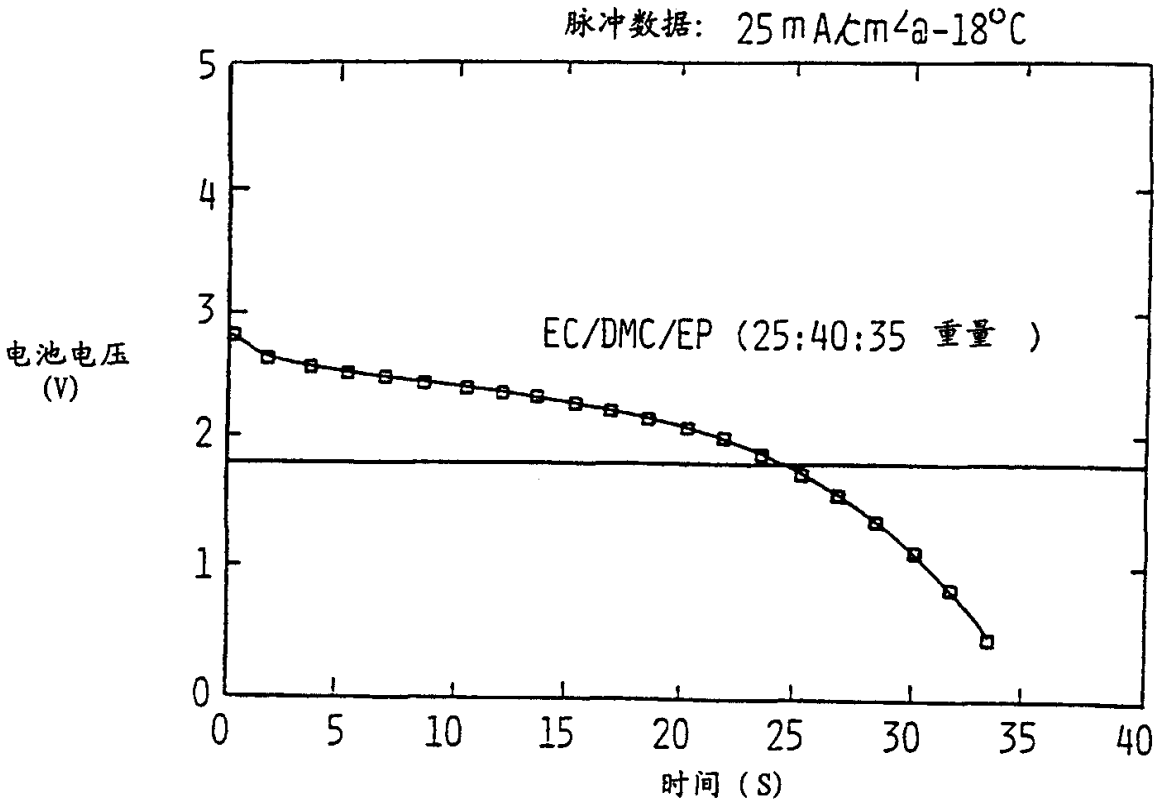

脉冲数据: 25mA/cm²@-18°C
电池电压
(V)
EC/DMC/EP (25:40:35 重量)
0
1
2
3
4
5
0
5
10
15
20
25
30
35
40
时间 (S)

图 5

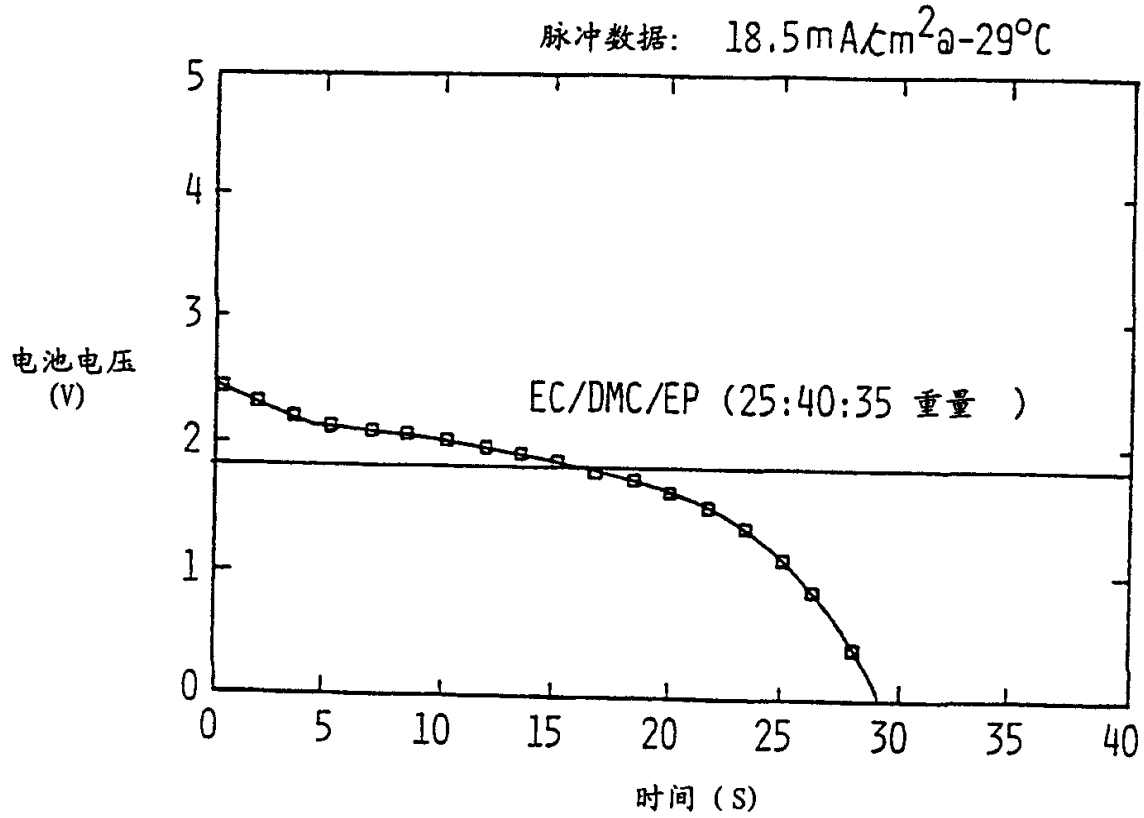

脉冲数据: 18.5mA/cm²@-29°C
电池电压
(V)
EC/DMC/EP (25:40:35 重量)
0
1
2
3
4
5
0
5
10
15
20
25
30
35
40
时间 (S)

图 6

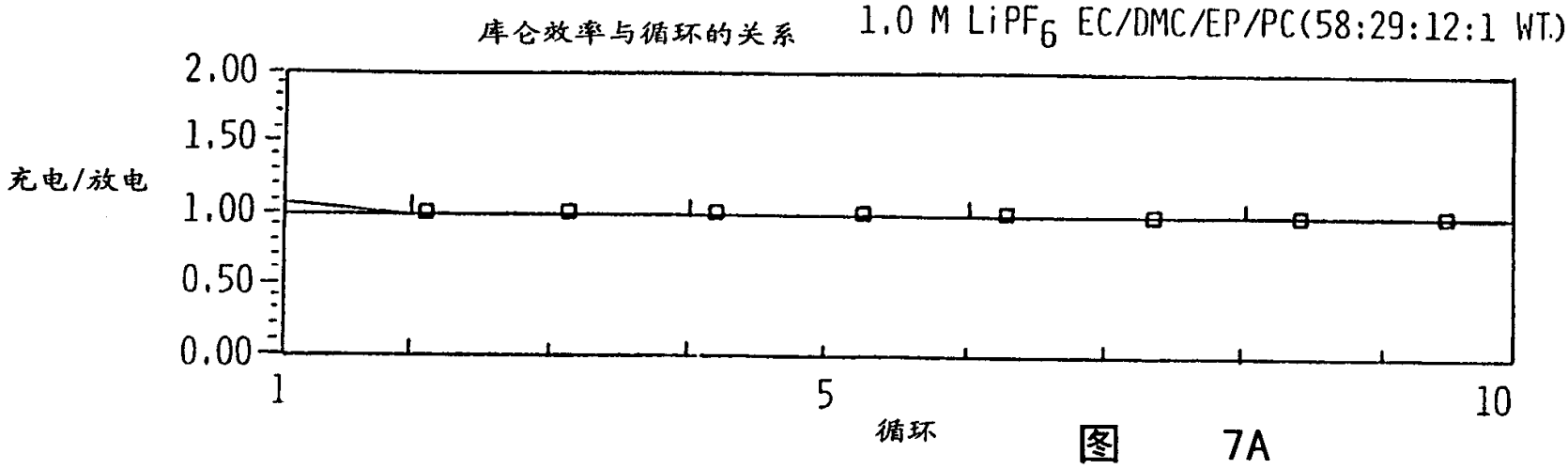

库仑效率与循环的关系
1.0 M $LiPF_6$ EC/DMC/EP/PC(58:29:12:1 WT.)
充电/放电
2.00
1.50
1.00
0.50
0.00
1
5
10
循环

图 7A

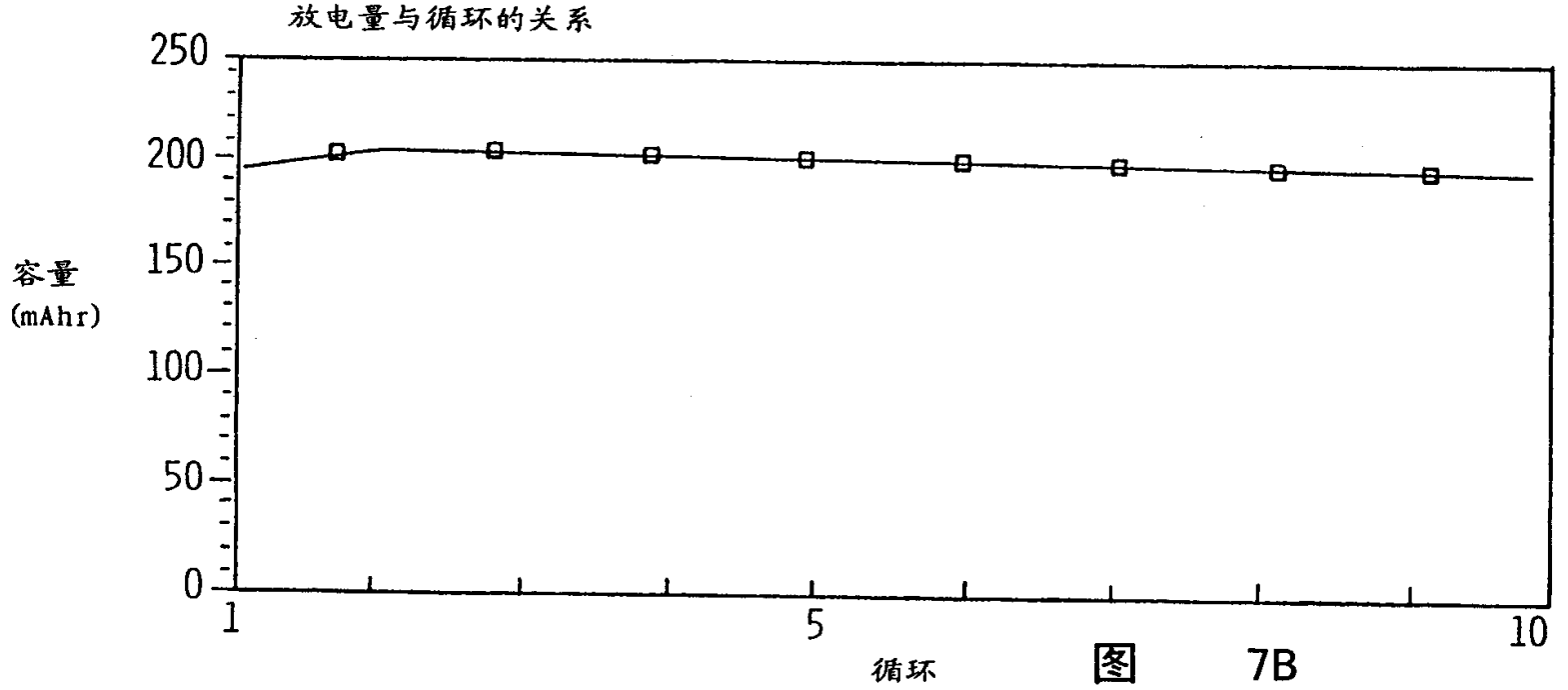

放电量与循环的关系
容量
(mAhr)
250
200
150
100
50
0
1
5
10
循环

图 7B

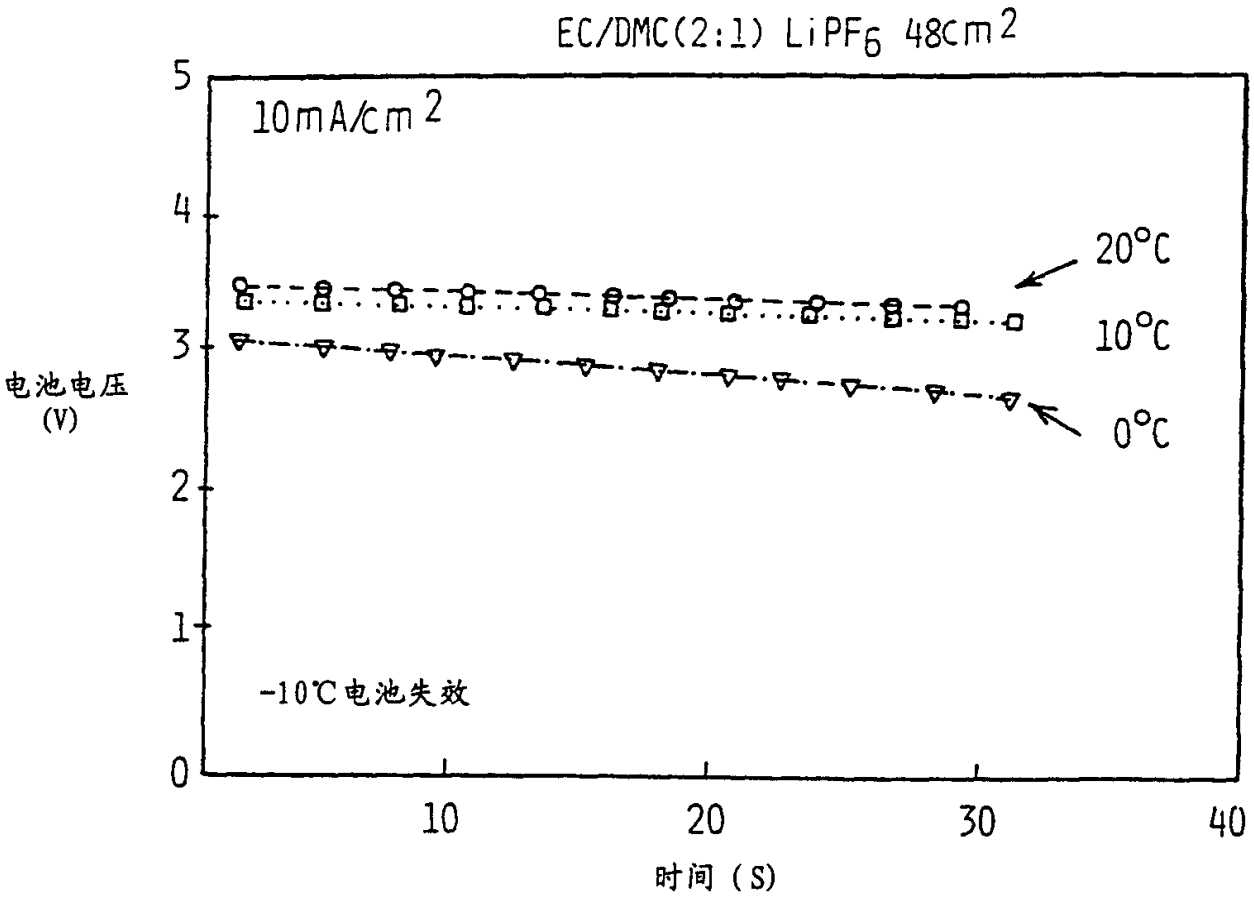

EC/DMC(2:1) LiPF6 48cm2
10mA/cm2
20°C
10°C
0°C
-10℃电池失效
电池电压
(V)
时间 (S)
0
1
2
3
4
5
10
20
30
40

图 8

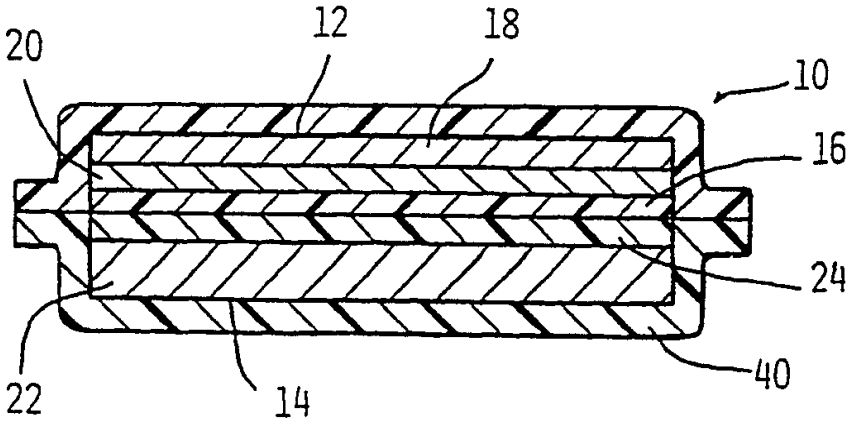

20
12
18
10
16
24
22
14
40

图 9

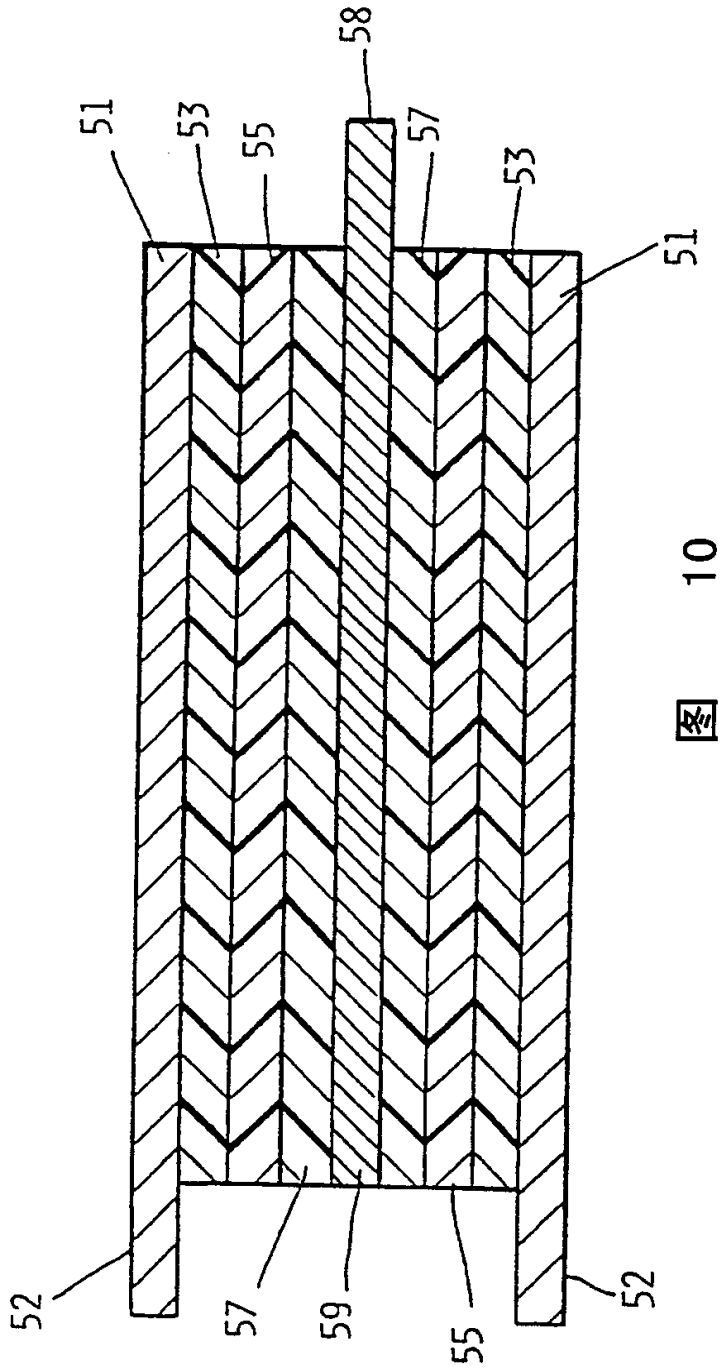


図 10