

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：**95 100694**

※ 申請日期：**95. 1. 6**

※IPC 分類：**H01M 4/42, H01M 4/02**

## 一、發明名稱：(中文/英文)

電解質、電池及用於形成鈍化層的方法

ELECTROLYTES, CELLS AND METHODS OF FORMING  
PASSIVATION LAYERS

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

氣體產品及化學品股份公司/AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.

代表人：(中文/英文) 馬克·L·羅傑斯 / RODGERS, MARK L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道 7201 號

7201 Hamilton Boulevard, Allentown, PA 18195-1501, US

國 籍：(中文/英文) 美國/U.S.A.

## 三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文) ID :

1) 克瑞斯那庫馬·詹布那塞 / JAMBUNATHAN, KRISHNAKUMAR

2) 吉納迪·戴特辛 / DANTSIN, GENNADY

3) 威廉·傑克·加斯特爾 / CASTEEL, WILLIAM JACK, JR.

4) 塞基·烏拉底米諾維奇·伊瓦諾夫 / IVANOV, SERGEI VLADIMIROVICH

國 籍：(中文/英文)

1)印度 /India ; 2)-3)美國 /U.S.A. ; 4)俄羅斯 / Russian

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國；2005/01/11；60/642,815

美國；2005/12/15；11/300,287

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

本申請要求享有 2005 年 1 月 11 日提交的美國臨時申請案第 60/642,815 號的優先權。該臨時申請的公開內容通過引用併入本文。

### 發明所屬之技術領域

本發明提供一種具有在循環伏安法 (CV) 測試中小於第一循環還原電流的第二循環還原電流的電解質，所述電解質含有至少一種不會 (為電極) 提供任何實際的電化學鈍化的鹽。該電解質可使用於鋰電池和電化學電池。

### 先前技術

由於元素鋰的還原電勢大和分子量低，鋰二次電池在功率密度方面提供了超過現有的原電池和二次電池技術的顯著改進。鋰二次電池是含有金屬鋰作為負極的電池和含有鋰離子主體材料作為負極的電池，也稱為鋰離子電池。就二次電池而言是指提供重複的充電和放電循環的電池。鋰離子的尺寸小和運動性高使得可以快速充電。這些優點使得鋰離子電池理想用於可攜式電子裝置，如手機和膝上型電腦。最近，已經研發了更大尺寸鋰離子電池並應用於混合電動車輛市場。

以下專利是鋰電池和電化學電池的典型：

US 4,201,839 公開了基於含有鹼金屬的陽極、固體陰極和電解質的電化學電池，其中電解質為包含在質子惰性溶

劑中的閉合式硼烷(closoborane)化合物。所用的閉合式硼烷的化學式為  $Z_2B_nX_n$  和  $ZCB_mX_m$ ，其中 Z 為鹼金屬，C 為碳，R 為選自有機氫和鹵素原子中的基團，B 為硼，X 為選自氫和鹵素中的一個或多個取代基，m 為 5 至 11 的整數，n 為 6 至 12 的整數。電化學電池中使用的閉合式硼烷電解質的具體公開的實施例包括溴化辛硼酸鋰、氯代癸硼酸鋰、氯代十二硼酸鋰和碘代癸硼酸鋰。

US 5,849,432 公開了用於液態或橡膠狀聚合物電解質溶液的電解液溶劑，其基於具有路易士酸性質的硼化物，例如連接到氧、鹵素原子和硫的硼。電解質溶液的具體實施例包括高氯酸鋰和硼碳酸亞乙酯 (boron ethylene carbonate)。

US 6,346,351 公開了用於對陽極結構具有高相容性的可充電電池的、基於鹽類和溶劑混合物的二次電解質體系。鹽的實例是四氟硼酸鋰和六氟磷酸鋰。溶劑的實例包括碳酸二乙酯、二甲氧基乙烷和甲酸甲酯等。在背景技術中公開了鋰電池用的已知電解液，其包括溶解在溶劑中的高氯酸鋰、六氟磷酸鋰、三氟甲基磺酸鋰、四氟硼酸鋰、溴化鋰和六氟鎂酸鋰電解質。

US 6,159,640 公開了用於鋰電池中的基於氟化氨基甲酸鹽的電解質體系，該鋰電池可用于諸如手機、膝上型電腦、可攜帶式攝像機等電子設備中。提出了多種氟化氨基甲酸鹽，例如三氟乙基-N,N-二甲基氨基甲酸鹽。

US 6,537,697 公開了一種採用包括四(五氟苯基)硼酸

鋰作為電解質鹽的非水電解質的鋰二次電池。

(D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein-Eli, I. Weissman, O. Chusid, B. Markovsky, M. Levi E. Levi, A. Schechter, E. Granot) 和 (S. Mori, H. Asahina, H. Suzuki, A. Yonei, K. Yokoto) 描述了通過在採用碳主體陽極材料的鋰金屬和鋰離子電池中的電解質還原的陽極鈍化現象，以及這種現象導致在鋰離子電池的應用中在石墨陽極上的不可逆的容量損失。通常，對於石墨碳來說，在電池的充電期間的低電勢下在石墨表面發生溶劑和鹽兩者的某些還原反應。這形成了電極/電解質介面層，有時稱為固體電解質介面 (SEI) 層，其在某些情況下是穩定的並且防止進一步的容量損失，而在其他情況下是不穩定的。該層由溶劑和鹽的分解產物組成。作為共溶劑之一的碳酸亞乙酯的使用產生穩定的鈍化層。而在沒有碳酸亞乙酯下採用高濃度的碳酸丙烯酯由於石墨的脫落導致顯著的不可逆的容量損失。

US5626981 描述了少量碳酸亞乙酯的使用可以改善由基於碳酸亞乙酯 (EC) 以及 EC/碳酸丙烯酯 (PC) 的溶劑與標準電解質鹽形成的鈍化層。採用這種添加劑稍微提高了最終的可逆容量。

US5571635 公開了在主要是碳酸丙烯酯的溶劑體系中不能獲得超過重複充電/放電循環的高的可逆容量。由於其寬的液態範圍和高的介電常數而作為合意溶劑的碳酸丙烯酯，由於共插入/脫出反應而使得容量連續衰減。該專利描述了採用碳酸氯乙酯以作為與碳酸丙烯酯的共溶劑，當

與標準電解質鹽諸如  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、雙草酸根合硼酸鋰 ( $\text{LiBOB}$ )、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  等一起使用時，其用於在結晶石墨上形成穩定的鈍化膜。該專利描述了碳酸氯乙烯酯作為用於減少不可逆容量損失的添加劑與碳酸亞乙酯/碳酸丙烯酯溶劑混合物一起使用。

前述專利和出版物的公開內容因此通過引用併入本文。

電池可逆性的關鍵挑戰是在充電條件下它們對於電解質溶液組分（鹽和溶劑）的反應性。迄今為止，已經觀察到所有的電解質鹽和溶劑至少在最初的充電步驟中在負極上經受一些還原。這種還原或者能夠導致產生穩定的、導電鈍化層或鈍化膜，其也稱為固態電解質介面層或 SEI 層，或者該還原能夠伴隨充電/放電循環延續最終在負極中沒有留下可逆容量。

#### 發明內容

本發明提供一種具有在循環伏安法 (CV) 測試中小於第一循環還原電流的第二循環還原電流的電解質，所述電解質含有至少一種不會（為電極）提供任何實際的電化學鈍化的鹽。在三電極結構中對電解質體系進行 CV 測試 (Electrochemical Methods, Allen J. Bard and Larry R. Faulkner; John Wiley & Sons, 1980 p. 213; 通過引用併入本文)。工作電極可以是 Pt 或玻璃碳，對電極通常是鋰箔以及參比電極是鋰箔並且參照為  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 。

本發明還提供了如上所述的電池，其中在所述電池的所

述形成循環期間對所述電池過充電以形成有助於鈍化的化合物。

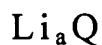
本發明還提供了進一步含有添加劑的上述電解質。如果需要，在含有所述電解質的電池的所述形成循環期間，對所述電池過充電產生有助於鈍化的化合物。

本發明還提供了包括正極、負極和電解質的電池，所述電解質具有在循環伏安測試中小於第一循環還原電流的第二循環還原電流，所述電解質含有在電池環境中不被還原的鹽。

本發明還提供了在電池的裝配之前對含有或者沒有添加劑的電解質進行充電（然後採用處理後的電解質以裝配電池）。該充電使得電解質的至少一個組分氧化。如果需要，所述電解質也可以通過將該電解質曝露於至少一種氧化劑中進行化學氧化。

本發明還提供了進一步含有鋰的上述電解質或者電池。

本發明還提供了含有下述化學式的鋰的電解質或電池：



其中 Q 包括一價或二價硼酸鹽或雜硼酸鹽簇陰離子，a 可以為 1 或 2。

相關專利和專利申請的交叉參考

本發明涉及 2003 年 9 月 4 日提交的美國專利申請案第 10/655,476 號、2004 年 8 月 3 日提交的第 10/910,529 號、2004 年 8 月 23 日提交的第 10/924,293 號、2005 年 8 月 01

日提交的第 11/097,810 號以及美國專利第 6,781,005 號。前述專利和專利申請的公開內容通過引用併入本文。

## 實施方式

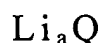
具有通常大於 2V 的滿充電電勢並且能夠重複充電和放電循環的二次電池組電池依賴電解質運送離子。單獨的術語電解質指電解質鹽、溶劑中的電解質鹽或者在聚合物或凝膠中的電解質鹽。用於所述電池的電解質鹽和溶液應當提供：(a) 在非水離子化溶液中的高導電性，(b) 對熱的化學穩定性（例如，至少約 50°C、通常大於 80°C 以及一般至少約 100°C 的電池溫度）、在水或醇類的存在下對水解的穩定性和/或對 HF 產生的穩定性，以及在寬的電勢範圍（例如，3-3.6V、通常 3-4.2V 以及典型地 3-至少約 4.2V）中的電化學循環，和/或 (c) 電解質和/或其中的添加劑在電極/電解質介面處形成穩定的、鈍化離子導電介面層或 SEI 層的能力。

電池組 (battery) 可以包括一個或多個電化學電池 (cell)；然而術語電池組 (battery) 和電池 (cell) 在此可以交替地使用以表示電池。在此任何所指的電壓都指的是相對鋰/鋰離子 ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 對 ( $\text{Li}/\text{Li}^+$  couple) 的電壓。

本發明的電解質包括不被還原和/或不提供電化學鈍化（在本發明中通過採用此處所述的組合物和方法來獲得鈍化）的鹽。電化學鈍化是這樣的過程，其導致在電極表面上形成薄膜，並且因此與第一 CV 循環的還原電流相比

降低了第二 CV 循環中的還原電流。如果不發生鈍化，那麼第二 CV 循環將與第一 CV 循環相同或者高於第一 CV 循環。

所述鹽可以是任何鹽或者鹽類的混合物。在一個實施方式中，該鹽含有鋰。在另一實施方式中，該鹽含有下述化學式的鋰鹽：



其中 Q 為一價或二價硼酸鹽或雜硼酸鹽簇陰離子，以及 a 為 1 或 2。該基團 Q 包括選自下面硼酸鹽 (i) 和雜硼酸鹽 (ii 和 iii) 陰離子中的至少一種：

i) 化學式  $(\text{B}_n\text{Z}_n)^{2-}$  的閉合式-硼酸鹽陰離子組分，其中 Z 包括 F、H、Cl、Br 和 / 或 (OR)，其中 R 包括 H、 $\text{C}_{1-8}$ 、優選為  $\text{C}_{1-3}$  的烷基或氟代烷基，以及 n 為 8-12。該組分為由 8 至 12 個硼原子組成的多面簇，其中如同定義的那樣每個硼與氫、鹵素原子或羥基連接。

ii) 化學式  $((\text{R}'\text{R}''\text{R}''')\text{NB}_n\text{Z}_{n-1})^{1-}$  的閉合式-硼酸銨鹽陰離子組分，其中 N 與 B 結合，每個 R'、R'' 和 R''' 獨立地選自氫、烷基、芳基和 / 或聚合物，Z 包括 F、H、Cl、Br 和 / 或 (OR)，其中 R 包括氫、烷基、氟代烷基或芳基；以及 n 為 8-12。這些陰離子組分也為 8 至 12 個硼原子的多面硼簇，其中硼原子之一與銨基團 (NR'R''R''') 連接，同時 F、H、Cl、Br 和 OR 基團與剩餘的硼原子連接。在 US 6335466 B1 中可以找到這些組分的描述，其通過引用併入本文。烷基和氟代烷基可以是具有 1-20 個碳原子的支鏈、環狀或直鏈

基團，且如果是氟化物的話可以具有 1-42 個氟原子。術語芳基指的是通常包括 5 至 20 個環上原子的芳環體系。聚合物可包括選自聚苯乙烯、聚乙烯、聚乙二醇等中的至少一種，其使得陰離子結合到聚合的載體上。

iii) 化學式  $(R'''CB_nZ_n)^{1-}$  的閉合式一元硼酸鹽陰離子組分，其中  $R'''$  與碳結合，並選自氫、烷基、環烷基、芳基和聚合物，Z 包括 F、H、Cl、Br 和 / 或 (OR)，其中 R 包括氫、烷基或氟代烷基；以及 n 為 7-11。這些氟化的閉合式一元硼酸鹽陰離子組分也為包括 7-11 個硼原子和單個碳原子的多面簇。在 US 6,130,357 中描述了這些陰離子組分，其通過引用併入本文。烷基和氟代烷基基團可以包括具有 1-20 個碳原子的支鏈、環狀或直鏈基團，以及是氟代烷基的話具有 1-42 個氟原子。術語芳基指的是芳香環體系，通常包括 5 至 20 個環上原子。聚合物包括選自聚苯乙烯、聚乙烯、聚乙二醇等中的至少一種，其使得陰離子結合到聚合的載體上。

可以構成本發明的電解質鹽的鋰鹽的實例為化學式： $Li_2B_{10}F_xZ_{10-x}$  和  $Li_2B_{12}F_xZ_{12-x}$  代表的氟代硼酸鋰，其中對十硼酸鹽來說，x 至少為 1 或至少為 3，或對十二硼酸鹽來說 x 至少為 5 或至少為 8。Z 代表 H、Cl、Br 或 OR，其中 R = H,  $C_{1-8}$ ，通常為  $C_{1-3}$  烷基或氟代烷基。可用的化合物為  $Li_2B_{12}F_{12}$ ，以及  $Li_2B_{12}F_xZ_{12-x}$  的混合物，在其中 x 為 6、7、8、9、10、11 和 12。

氟代硼酸鋰化合物的具體實例包括選自

$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{8-12}\text{Z}_{0-4}$  中的至少一種，其中 Z 為 Cl、Br 或 OR，其中 R 包括  $\text{C}_{1-8}$ ，通常為  $\text{C}_{1-3}$ 。典型地，該鹽包括選自  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{F}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{10-12}(\text{OH})_{0-2}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{10-12}(\text{Cl})_2$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{8-10}(\text{H})_{0-2}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{8-12}(\text{OCF}_3)_{0-4}$  和  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{F}_{8-10}\text{Br}_{0-2}$  中的至少一種。

所述電解質進一步包括通稱為溶劑的溶劑或載體以提供電解質溶液。該溶劑或載體可以是質子惰性溶劑。典型地，這些質子惰性溶劑是無水的，形成無水電解質溶液。

“無水”意思是所述溶劑或所述載體以及電解質含有小於約 1000ppm，並且通常小於約 500-100ppm 的水。用於形成電解質溶液的質子惰性溶劑或載體的實例包括選自碳酸亞乙酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸乙基甲基酯 (EMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲基丙基酯 (MPC)、碳酸乙基丙基酯 (EPC)、碳酸二丙酯 (DPC)、碳酸雙(三氟乙基)酯、碳酸雙(五氟丙基)酯、碳酸三氟乙基甲基酯、碳酸五氟乙基甲基酯、碳酸七氟丙基甲基酯、碳酸全氟丁基甲基酯、碳酸三氟乙基乙基酯、碳酸五氟乙基乙基酯、碳酸七氟丙基乙基酯、碳酸全氟丁基乙基酯等，氟化的低聚物、二甲氧基乙烷、三甘醇二甲醚、四甘醇、二甲基醚 (DME)、聚乙二醇、砜、和  $\gamma$ -丁內酯 (GBL) 中的至少一種。該溶劑或載體還可以包括至少一種離子性液體。離子性液體指的是任何室溫熔融鹽。適合的離子液體的實例包括選自下列中的至少一種：例如弱配位陰離子的不對稱四烷基銨鹽諸如四氟硼酸丁基三甲基

銨鹽、三氟甲烷磺醯亞胺己基三甲基銨鹽；包括四氟硼酸 N-甲基吡啶鎊鹽、三氟甲烷磺酸 N-乙基吡啶鎊鹽、三氟甲烷磺醯亞胺 N-丁基吡啶鎊鹽的弱配位陰離子的 N-烷基吡啶鎊鹽，其在所述液體的陽離子中不含有活性氫或可還原的氫。

在另一實施方式中，本發明的電解質可包括質子惰性的凝膠聚合物載體/溶劑。適合的凝膠聚合物載體/溶劑可包括選自例如聚醚、聚環氧乙烷、聚醯亞胺、聚磷腈、聚丙烯腈、聚矽氧烷、聚醚接枝聚矽氧烷、上述的衍生物、上述的共聚物、上述的交聯和網路結構、上述的混合物中的至少一種，向其中添加了適當的離子電解質鹽。其他凝膠聚合物載體/溶劑可包括由聚合物基質製備的那些化合物，該聚合物基質源於選自聚環氧丙烷、聚矽氧烷、磺化聚醯亞胺、全氟化薄膜（Nafion™ 樹脂）、二乙烯基聚乙二醇、聚乙二醇-雙-（丙烯酸甲酯）、聚乙二醇-雙-（甲基丙烯酸甲酯）、上述的衍生物、上述的共聚物和上述的交聯和網路結構中的至少一種。該質子惰性凝膠聚合物載體可以含有先前段落中描述的任何質子惰性液體載體。

如果所述電解質包括在溶液中的電解質鹽，通常該鹽的濃度將為約 0.05 至約 2molar 或者約 0.1 至約 1.2 molar，或者約 0.2 至約 0.5molar。更高濃度會傾向於變得太粘，並且採用該電解質的電池的體積電導率(bulk conductivity)特性可能受到不利地影響。

本發明電解質中的鹽例如  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$  和  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  的化

學穩定性，使得它們適合作為電池應用的電解質鹽，其化學穩定性可以防止它們參與還原性鈍化化學作用。當採用標準形成充電循環時，由這些鹽或這些鹽的溶液沒有形成穩定的鈍化膜。形成循環是打算用以形成 SEI 層以及另外為了使用而調節電池的組裝電池最初的充電/放電循環。通常，所述充電/放電形成循環在比電池的正常運行條件下充電/放電速率更低的速率下進行。對於各個電解質和電池，所述形成循環的最佳條件可以用實驗方法確定。在此使用的術語形成循環指的是形成 SEI 層的一個或多於一個的充電/放電循環。沒有穩定的 SEI 層，電池在充電和放電時經受連續的容量衰減。在採用玻璃碳或高取向熱解石墨

(HOPG) 工作電極的本發明這些電解質的循環伏安 (CV) 實驗中，在溶液的循環時觀察到相對大的還原電流。在接下來的循環中觀察到同樣大的電流。我們已經觀察到產生這類 CV 行為的任何電解質通常在電池中提供相對差的充電/放電穩定性。相反地，我們已經發現如果電解質提供其中觀察到的第二循環還原電流比第一循環低的 CV 行為，那麼電池的充電/放電循環壽命得到改善。

在本發明的一個實施方式中，將鈍化添加劑（在此也稱為添加劑）添加到電解質中並且觀察到的第二循環還原電流小於第一循環。在一些實施方式中，第二循環還原電流與第一循環還原電流的比率小於或等於約 0.88，或者小於或等於約 0.80。通常，所述還原電流越低，相應的性能就越好。在一些實施方式中，對形成循環的改進也導致 CV

行為中的變化以使得（例如，在 0.3V vs Li/Li<sup>+</sup>處觀察到的）第二循環還原電流小於第一循環還原電流。

在本發明的另一實施方式中，所述電解質在電池裝配之前進行充電。充電可包括將電解質暴露在約 4.3V 至約 5.3V 的電壓下約 1 至約 120 分鐘。這種充電會導致電解質的至少一種組分的部分氧化（例如，不希望受任何理論束縛，據信 Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>8</sub>H<sub>4</sub> 和其他的氟代 B<sub>12</sub> 鹽能被氧化以形成 LiB<sub>12</sub>F<sub>8</sub>H<sub>4</sub> 和其他氟代 B<sub>12</sub> 鹽的相似氧化的類似物）。在沒有添加劑時，電解質的部分氧化會導致 CV 行為的變化以使得觀察到的第二循環還原電流小於第一循環還原電流。

在本發明的一個實施方式中，所述電解質進一步包括有助於鈍化層（SEI 層）形成的添加劑。該添加劑可用于形成穩定的鈍化層。我們已經確定：提供了其中在 0.3V 的第二循環還原電流小於第一循環的相對 Li/Li<sup>+</sup> 的循環伏安圖的添加劑，與沒有添加劑的本發明電解質相比，將形成更穩定的 SEI 層。該鈍化層可以含有添加劑，和/或，電解質鹽，和/或溶劑的還原產物。該添加劑通常是有機材料、無機材料或其混合物。

作為能用於形成鈍化層的有機化合物的添加劑可以包括選自下列的至少一種：例如碳酸氯代乙烯酯、碳酸亞乙烯酯（VC）、碳酸乙烯基亞乙酯（VEC）和非碳酸酯物質諸如亞硫酸亞乙酯、1,3-丙烷磺內酯（propane sulfone）、亞硫酸丙烯酯，以及取代的碳酸酯類、亞硫酸酯類和丁內酯類，如碳酸苯基亞乙酯、碳酸苯基亞乙烯酯、碳酸兒茶酚

酯、乙酸乙烯酯、碳酸乙烯基亞乙酯、亞硫酸二甲酯、碳酸氟代亞乙酯、碳酸三氟丙烯酯、溴代  $\gamma$ -丁內酯、氟代  $\gamma$ -丁內酯，其在至少一個電極上，特別是負極上還原時提供有機鹽。

作為可用于本發明中的無機化合物或鹽的添加劑可以包括含有硼、磷、硫或氟等的至少一種化合物。可用于本發明這一實施方式的添加劑可以包括下列中的至少一種：六氟磷酸鋰 ( $\text{LiPF}_6$ )、雙草酸根合硼酸鋰 ( $\text{LiBOB}$ ) 以及其他螯合硼酸鹽類 (例如，如同美國專利 No.6407232、EP139532B1 以及 JP2005032716A 中描述的二氟草酸根合硼酸鋰、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{O}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_3\text{CF}_3)$  以及  $\text{LiB}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3(\text{CF}_3)_2)_2$ ，其通過引用併入本文)、高氯酸鋰 ( $\text{LiClO}_4$ )、六氟砷酸鋰 ( $\text{LiAsF}_6$ )、三氟甲烷磺酸鋰 ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、三氟甲烷磺醯亞胺鋰 ( $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ )、四氟硼酸鋰 ( $\text{LiBF}_4$ )、四氯鋁酸鋰 ( $\text{LiAlCl}_4$ ) 以及六氟銻酸鋰 ( $\text{LiSbF}_6$ )。另外的無機添加劑可以包括  $\text{CO}_2$ ，其在含鋰電解質中形成最終可在 SEI 層中形成  $\text{Li}_2\text{S}$  的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{SO}_2$ 。相似地，作為無機添加劑的磷酸酯類和硼酸酯類可被還原以分別形成與由  $\text{LiPF}_6$  和  $\text{LiBF}_4$  形成的那些化合物相似的烷基磷酸酯 (硼酸酯) 鋰鹽。不希望受任何理論或解釋的束縛，據信所述電解質鹽例如硼酸簇鹽的水解穩定性甚至暗示了少量水可以用作電解質溶液中的鈍化添加劑；然而， $\text{H}_2$  的產生會妨礙 SEI 層的形成。

對於含鋰電解質來說，通過在此列出的添加劑形成的

鈍化層 (SEI 層) 可以包括烷基碳酸鋰和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (來自電解質溶劑/有機添加劑的還原反應)、 $\text{LiF}$  (源自可水解的電解質鹽, 例如  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$  和  $\text{LiSbF}_6$ ) 以及鹽的還原產物如  $\text{Li}_x\text{AsF}_y$  (作為  $\text{LiAsF}_6$  的還原產物);  $\text{Li}_x\text{PF}_y$  (作為  $\text{LiPF}_6$  的還原產物);  $\text{Li}_x\text{BF}_y$  (作為  $\text{LiBF}_4$  的還原產物);  $\text{LiBO}_x\text{R}$  (作為雙-草酸根合硼酸鹽或  $\text{LiBOB}$  鹽的還原產物);  $\text{Li}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$  以及  $\text{Li}_2\text{O}$  (作為  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  和  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  的還原產物) 以及  $\text{LiCl}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  (作為  $\text{LiClO}_4$  的還原產物)。

我們已經發現任何提供了其中第二循環還原電流小於第一循環的基於硼酸鹽簇的電解質相對  $\text{Li}/\text{Li}^+$  的循環伏安圖的添加劑, 將是有效的。當滿足這種條件時, 那麼穩定的電解質鹽如硼酸鋰簇鹽類能夠以改進的性能用於電池中。然而, 當本發明的電解質 (含有添加劑或者採用本發明的方法製備的) 的還原電流小於電解質的還原電流時獲得最好的性能。

該添加劑應當以形成有效的 SEI 層的量含於電解質中。在一些實施方式中, 添加劑的有效存在量為電解質的總重量的約 0.1 至約 5%。

本發明的電池組或電池包括任意的負極和正極, 以及本發明的電解質。在一個實施方式中, 電池的正極和負極採用任意的含鋰材料, 或者在還原形式或氧化形式下能夠“寄宿(hosting)”離子的材料, 例如鋰。“寄宿(hosting)”指的是能夠可逆地螯合離子, 例如鋰離子的材料。本發明

的電池的負極可以包括選自鋰金屬、含碳材料如無定形碳或石墨（天然的或人工的）、氧化錫、矽或鍍化合物或金屬氧化物或這些材料的衍生物（例如鈦酸鋰）中的至少一種。用於本發明的電池中的正極可以基於具有過渡金屬例如鈷、鎳、錳、其混合物的鋰複合氧化物；或者其中採用鈷、鎳、錳、鋁、硼、鎂、鐵、銅或者類似物；或者鐵絡合物，例如氟亞鐵藍、柏林綠中的至少一種取代一部分鋰格點位置或過渡金屬格點位置的鋰複合氧化物。用於正極的鋰複合物的具體實例包括選自磷酸鐵鋰、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  以及鋰錳尖晶石、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中的至少一種。

鋰電池的隔膜可以包括微孔聚合物薄膜。形成薄膜的聚合物的實例包括選自下列的至少一種：尼龍、纖維素、硝化纖維素、聚砒、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚丁烯及其混合物等。也可以使用基於矽酸鹽、鋁-矽酸鹽以及它們的衍生物等的陶瓷隔膜。可以向隔膜或電解質中添加表面活性劑以改善隔膜的電解質潤濕性。可以添加其他已知可用於電解質或電池中的組分或化合物。

在一個實施方式中，電池由含碳的鋰離子宿主負極、正極、隔膜和溶解在質子惰性溶劑、凝膠聚合物或聚合物基質中的鋰基電解質鹽構成。含碳負極的實例包括石墨。

在本發明的第二實施方式中，確定了如果本發明的電解質鹽在形成循環期間進行過充電那麼本發明的電池中可以形成 SEI 層。在形成循環期間的“過充電”指的是對電池施加的電壓逐漸增加（例如線性增加）到所述電解質鹽

開始可逆氧化的點，這意味著至少部分電解質鹽可逆地氧化。過充電點可以是電池的滿充電電壓以上約 0.1 至約 1.5V，並且由所述電池形成充電（增加充電）過程中電池電壓達到穩定水準來證明。換句話說，所需要的過充電點是當電壓不再隨著充電增加時的電壓。為了安全，注意電池不應該以這種速率充電，即到達的電壓比電池的滿充電電壓遠大於約 1V。另外，如果在形成循環期間電池乙太高的速率充電，那麼該電壓將不會達到穩定水準並且該電池會不可逆地受到破壞。在較慢的充電速率下對電池維持較長時期的過充電通常是有用的，而不是相反。

本發明電解質的部分氧化可通過施加電流或電壓或兩者一起而電化學地進行。如果施加電流，那麼該電流應當使所得的電壓等於或大於所述電解質的氧化電壓。如果施加電壓，那麼電壓應當等於或大於所述電解質的氧化電壓。該電壓可以在相對 Li/Li<sup>+</sup>的 4.0V 至 5.0V 之間，或者通常在相對 Li/Li<sup>+</sup>的 4.2V 至 4.8V 之間。所述電化學部分氧化可以在 0°C -130°C 之間的溫度下或者通常在 20°C -80°C 之間的溫度下進行充足的時間段，其足以部分氧化特定量的電解質，從而獲得採用本發明電解質的電池改進的性能。該電流密度應當在 0.01 mA cm<sup>-2</sup> 至 25 mA cm<sup>-2</sup> 之間，通常在 0.01 mA cm<sup>-2</sup> 至 5 mA cm<sup>-2</sup> 之間並且典型地在 0.01 mA cm<sup>-2</sup> 至 2 mA cm<sup>-2</sup> 之間。

在另一實施方式中，當所述電解質電化學地部分氧化（例如，相對 Li 約 4.3V 以上）或者通過相等電勢的化學

氧化劑部分氧化時，用硼酸鹽簇電解質觀察到改善的 CV 行為。在可以採用任何適合的化學氧化劑的情況，所述氧化劑的實例包括選自四氟硼酸亞硝基鎘鹽、亞硝醯基六氟磷酸鹽、二氟化氫、氟和氟氧化合物（如氟氧基三氟甲烷）中的至少一種。化學氧化劑的量通常在約 0.001 摩爾當量至約 1 摩爾當量之間，以及通常在 0.01-0.1 摩爾等量之間。

包括過充電步驟的改進的形成過程將在加入或不加添加劑的情況下提供改善的鈍化作用。在一個實施方式中，當玻璃碳工作電極曝露於基於硼酸鹽簇的電解質溶液中時，該電解質已經預先充電至對於所述電池是過充電電壓的其相對  $\text{Li}/\text{Li}^+$  的可逆氧化界限（通常 4.3-4.7V），在沒有添加劑下用硼酸鹽簇電解質觀察到改善的 CV 行為。該改善的 CV 行為由相對  $\text{Li}/\text{Li}^+$  0.3V 下的第二循環還原電流小於第一循環還原電流來表明。據此，含有標準非極性溶劑中的硼酸鹽簇電解質的電池進行充電（例如，以恆流/恆壓條件下線性充電）至在它們的形成循環中所述鹽開始可逆氧化的點。相對於沒有進行過充電以及因此沒有達到所述電解質鹽氧化電勢的採用相似速率形成充電循環的那些電池，這種電池表現出改善的充電/放電壽命。在形成循環過程中的過充電可以以約 0.1C 至約 10C 的速率進行約 0.5 至約 20 小時，或者以約 0.2C 至約 1C 的速率進行約 1 至約 5 小時。

不期望束縛於理論或解釋，認為過充電改善的鈍化是

源自所述電解質鹽的獨特的電化學。這些鹽具有通過參與過充電過程中往復氧化還原的陰離子基的形成而提供過充電保護的固有性能。我們認為該陰離子基與有機溶劑還原產物在陽極（例如  $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ ）上反應放出  $\text{CO}_2$  氣體， $\text{CO}_2$  已知通過在電極上還原生成  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ，而據報導  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  是優良的 SEI 層。因此，認為在過充電期間釋放的  $\text{CO}_2$  鈍化了電極。

因此，單獨使用的添加劑、或者與形成循環過程中過充電所述電解質或電池一起使用的添加劑可以用於提高採用本發明電解質的電池的性能，只要所述添加劑和過充電步驟在第一和第二 CV 掃描之間提供電解質溶液還原電流的下降。另外，在第二掃描中較低的絕對還原電流與採用所述電解質的實際電池中較低的不可逆容量損失密切相關。

以下實施例目的是說明本發明的多種實施方式，但並不限制在此所附申請專利範圍。

## 實施例

### 比較例 1

#### 在 EC : DEC 中的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 的 CV

在乾燥箱中，採用 0.4 M  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$  溶解在由碳酸亞乙酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）以 3 : 7 的重量比構成的混合溶劑體系中來製備非水電解質溶液。採用 CHP 儀器 660a 電化學工作站以 10 mV/s 的掃描速率對該電解質溶液進行

循環伏安 (CV) 測量，其中玻璃碳為工作 (正) 電極 (Bioanalytical Systems, Inc. – MF2012) 以及鋰導線 (FMC) 為對電極 (負電極) 以及鋰金屬為參比電極。表 1 示出了本對比例的結果。可能由於電解質溶液的連續還原反應，第二循環中在 0.3V 的還原電流增加了。這表明 0.4 M  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$  在 EC/DEC (3/7) 中的電解質溶液在以 10 mV/s 的兩個 CV 掃描期間沒有顯著地鈍化玻璃碳電極。

### 比較例 2

#### 在 EC : DEC 中的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 的 CV

除了採用  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  替換  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$  之外，重複比較例 1。表 1 示出了本對比例的結果。第二循環中在 0.3V 的還原電流增加了，這表明 0.4 M  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  在 EC/DEC (3/7) 中的電解質溶液沒有顯著地鈍化玻璃碳電極。

### 實施例 3

#### 在 EC : DEC 中的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3 + \text{LiPF}_6$ 的 CV

除了向電解質溶液添加 1wt% 的  $\text{LiPF}_6$  之外，重複比較例 2。表 1 示出了本實施例的結果。第二掃描的還原電流比第一掃描中的更低。此外，該還原電流比沒有任何添加劑的 0.4 M  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  / EC/DEC 溶液中 (比較例 2) 獲得的還原電流低。因此， $\text{LiPF}_6$  作為電解質的添加劑將提供較低的不可逆容量和較高的放電容量。

## 實施例 4

在 EC : DEC 中的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3 + \text{LiBF}_4$  的 CV

除了向電解質溶液添加 3wt% 的  $\text{LiBF}_4$  之外，重複比較例 2。表 1 示出了該實施例的結果。在第二循環中的還原電流較低，這表明  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3 + \text{LiBF}_4$  在 EC/DEC (3/7) 中的電解質溶液鈍化了玻璃碳電極。因此， $\text{LiBF}_4$  作為電解質的添加劑提供了較低的不可逆容量和較高的放電容量。

## 實施例 5

在 EC : DEC 中的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3 + \text{VC}$  的 CV

除了向電解質溶液添加 3wt% 的 VC 之外，重複比較例 2。表 1 示出了該實施例的結果。第二循環中的還原電流在 0.3V 降低，這表明在第一循環後發生鈍化。

## 實施例 6

在 EC : DEC 中的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3 + \text{VEC}$  的 CV

除了向電解質溶液添加 5 wt% 的 VEC 之外，重複比較例 2。表 1 示出了該實施例的結果。第二循環中的還原電流在 0.3V 降低，這表明在第一循環後發生鈍化。

## 實施例 7

在 EC : DEC 中的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3 + \text{LiBOB}$  的 CV

除了向電解質溶液添加 5 wt% 的 LiBOB 之外，重複比較例 2。表 1 示出了該實施例的結果。第二循環中的還原

電流在 0.3V 更低，這表明  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3 + \text{LiBOB}$  在 EC/DEC (3/7) 中的電解質溶液比單用  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  更好地鈍化了玻璃碳電極。

### 實施例 8

#### 採用 $\text{LiPF}_6$ 溶液的鈍化

用如上述實施例中所述的鋰線對電極和參比電極，通過在含 1.0 M  $\text{LiPF}_6$  的 EC/DEC (3/7) 溶液中以 10 mV/s 在 4-0.2 V 的電壓範圍內進行循環伏安實驗 (3 次掃描) 來鈍化玻璃碳工作電極。隨後清洗該預鈍化的工作電極以清除任何吸附的電解質並轉移到含有在 EC/DEC (3/7) 中的 0.4 M  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$  並且沒有鈍化添加劑的電池中。如上以 10 mV/s 在 4-0.2 V 的電壓範圍內重複 CV 以確認在  $\text{LiPF}_6$  溶液中進行的預鈍化是穩定的。在沒有添加劑的電解液中所述電極的預鈍化層是穩定的，並且在 0.3V 還原電流相對於最初掃描減小。結果示於表 1 中。

### 實施例 9

在工作電極曝露於通過過充電步驟的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$

的氧化產物之後在 EC:DEC 中  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$  的 CV

採用拋光過的玻璃碳作為工作電極在 0.4M  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$  的 EC/DEC (3/7) 溶液中進行循環伏安實驗。鋰用作對電極和參比電極。電勢以 10 mV/s 在 4.0 -0.2 V 之間掃描總計 3 個循環，以在該玻璃碳電極上產生由沒有添加劑的硼酸

鹽簇鹽溶液提供的有限的鈍化。然後該玻璃碳電極用作對電極，以及 Pt 圓盤電極用作新的工作電極。玻璃碳對電極放得非常接近於 Pt 工作電極。鋰用作參比電極。3.75 mA/cm<sup>2</sup> (對電池過充電) 的電流密度通過該電池以氧化一部分 Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>12</sub> 鹽從而形成陰離子基。在這些條件下，玻璃碳電極曝露於從鄰近的工作電極擴散的氧化性陰離子基並部分地與之反應。認為 CO<sub>2</sub> 作為化學/電化學反應的結果而釋放出，並且該 CO<sub>2</sub> 在玻璃碳對電極上進一步還原以形成 SEI 層有效組分的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。當玻璃碳電極再次用作工作電極、鋰金屬用作對電極和參比電極，以及在新鮮的 Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>12</sub> 溶液中進行循環伏安時，在 0.3V 的還原電流顯著地比最初掃描的低。通過表 1 中記錄的低電流證明玻璃碳電極通過過充電步驟鈍化。

#### 實施例 10

在工作電極曝露於 Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>9</sub>H<sub>3</sub> 的氧化產物之後在 EC : DEC 中 Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>9</sub>H<sub>3</sub> 的 CV

除了以 10 mV/s 的掃描速率採用在 EC : DEC (3/7) 中的 0.4M Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>9</sub>H<sub>3</sub> 替代在 EC : DEC (3/7) 中的 Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>12</sub> 之外，重複實施例 9。表 1 示出了該結果。經歷過充電步驟的電極獲得較低的還原電流，其表明改善的鈍化作用。

表 1

實施例	0.3V 下電流( $\mu\text{A}$ )		比例	比例 $\times$ 第一掃描
	第一掃描	第二掃描		
比較例 2	13	17	1.31	22.23
比較例 1	12	16	1.33	21.33
6	33	29	0.88	25.48
5	26	21	0.81	16.96
4	12	10	0.83	8.33
7	7	6	0.86	5.14
3	5	3	0.60	1.80
8	5.5	2.5	0.45	1.13
9	7	3	0.43	1.29
10	20	5.5	0.27	1.49

在表 1 中概括的實施例 1-7 表明了含有無機添加劑、有機添加劑以及沒有添加劑時對還原電流的影響，該還原電流通過電解質溶液相對  $\text{Li}/\text{Li}^+$  的循環伏安來測得。可還原的無機鹽添加劑導致在第一和第二 CV 掃描之間的還原電流顯著下降以及最低的絕對還原電流。添加有機添加劑的電解質顯示表明鈍化的還原電流的降低。沒有添加劑的比較例具有第二循環的還原電流增加，典型地預示了電池性能不好。

實施例 8 示出了可以形成穩定的預鈍化層，以及示出

了具有穩定的預鈍化層的電極可以對具有不含添加劑的電解質的電池提供益處。實施例 9、10 示出了：在比相對 Li 為 4.2V 高的電勢下化學地或電化學地部分氧化電解質所得到的氧化性物種的反應可以鈍化電極。這些氧化性物種與浸入電解質溶液的電極接觸時，導致在第一和第二 CV 掃描之間的還原電流顯著地下降以及低的絕對還原電流。因此這些電解質部分氧化的產物起到了添加到電解質中的鈍化添加劑的作用。

### 實施例 11

製備和測試電池：

GDR(-)//在 3:7 EC:DEC 中的 0.4M  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  和 1wt%  $\text{LiPF}_6$ //GEN2(+)

#### 製備電解質

通過以重量比 3:7 混合碳酸亞乙酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 來製備非水溶劑。以達致 0.4M 的濃度溶解  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  來製備電解液。接下來，添加劑  $\text{LiPF}_6$  以 1wt% 添加到電解液中。

#### 製備鋰二次電池和測量電池性能

硬幣型電池組電池 (直徑 20 mm, 厚度 3.2 mm) 由正極、負極、隔膜和在室溫製備的電解液構成。稱為 GEN 2 的正極由 84 wt% 的  $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (陰極活性材料)、4 wt% 的碳黑 (導電劑)、4 wt% 的 SFG-6 石墨 (導電劑) 和 8 wt% 的偏二氟乙烯 (粘結劑) 在鋁箔集流體上構成。稱為 GDR 的負電極由 92 wt% 的 MAG-10 石墨 (陽極活性

材料)和 8 wt% 的偏二氟乙烯 (粘結劑) 在銅箔集流體上構成。將 Celgard™ 3501 (購於 Celgard 公司) 的微孔聚丙烯薄膜用作隔膜。

以恆電流 0.1 mA (C/20) 對電池充電到 4.1V 電壓，接下來以放電電流 0.1mA (C/20) 放電到 3 V。再一次重複該循環。然後以恆電流 0.7mA (C/3) 對電池充電到 4.1V 電壓，接下來以放電電流 0.7mA (C/3) 放電到 3 V。

表 2 概括了電池在 3 個最初的充電/放電形成循環期間的庫侖效率。直接與第一次充電的不可逆容量損失相關的最初庫侖效率 (輸出電荷/輸入電荷) 為 81%。在接下來的循環中，第二循環的庫侖效率為 100%，這表明形成了適合的鈍化層。在接下來以更高的 C/3 速率 (0.7 mA) 下的循環中庫侖效率為 90%，這表明該電池具有優良的速率性能。放電容量保持率是通過 C/3 的放電容量除以 C/20 的放電容量計算得到的，以及對所述電池中的該添加劑來說為 88%。在大多數情況下，放電容量保持率越高電池的性能就越好。

### 比較例 12

製備和測試電池：

GDR (-) // 在 3 : 7 的 EC : DEC 中的 0.4M Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>9</sub>H<sub>3</sub> // GEN2 (+)

如實施例 11 中進行相同的步驟；然而，沒有添加 LiPF<sub>6</sub>。第一次充電時與不可逆容量損失直接相關的最初庫侖效率是 76%。接下來的循環中，第二循環的庫侖效率是

97%，比前述實施例稍微下降。更高速率 C/3 的第三循環的庫侖效率是 90%，可比得上前述實施例。放電容量保持率為 87%。

### 實施例 13

製備和測試電池：

GDR(-)//在 3:7 的 EC:DEC 中的 0.4M  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  和 3wt%  $\text{LiBF}_4$ //GEN2(+)

如實施例 11 中進行相同的步驟；然而，向電解質溶液中以 3wt% 加入不同添加劑  $\text{LiBF}_4$ 。第一次充電時與不可逆容量損失直接相關的最初庫侖效率是 81%。接下來的循環中，第二循環的庫侖效率是 98%。更高速率 C/3 的第三循環的庫侖效率是 94%，這表明該添加劑具有改善性能的優點。放電容量保持率為 90%。

### 實施例 14

製備和測試電池：

GDR(-)//在 3:7 的 EC:DEC 中的 0.4M  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  和 5wt% VEC//GEN2(+)

如實施例 11 中進行相同的步驟；然而，向電解質溶液中添加 5wt% 的不同添加劑 VEC。第一次充電時與不可逆容量損失直接相關的最初庫侖效率是 67%，這表明電池顯著的容量損失。接下來的循環中，第二循環的庫侖效率是 95%，這表明第二循環中仍然形成鈍化層。更高速率的第三循環的庫侖效率是 72%，這表明該添加劑速率性能的損失。放電容量保持率為 57%，這表明性能的降低。

## 實施例 15

製備和測試電池：

GDR(-)//在 3:7 的 EC:DEC 中的 0.4M  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  和 3wt% LiBOB//GEN2(+)

如實施例 11 中進行相同的步驟；然而，向電解質中添加 3wt% 的不同添加劑雙草酸根合硼酸鋰或 LiBOB。第一次充電時與不可逆容量損失直接相關的最初庫侖效率是 79%。接下來的循環中，第二循環的庫侖效率是 100%，這表明形成了適合的鈍化層。以更高速率 C/3 的接下來循環的庫侖效率是 87%。放電容量保持率為 79%。

## 實施例 16

製備和測試電池：

GDR (-) //在 3:7 的 EC:DEC 中的 0.4M  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  和 1wt% VC//GEN2 (+)

如實施例 11 中進行相同的步驟；然而，向電解質溶液中添加 1wt% 的不同添加劑 VC。第一次充電時與不可逆容量損失直接相關的最初庫侖效率是 69%，這表明電池顯著的容量損失。接下來的循環中，第二循環的庫侖效率是 92%，這表明第二循環中仍然形成了鈍化層。更高速率的第三循環的庫侖效率是 86%。放電容量保持率為 80%。

表 2 中概括了來自實施例 11-16 的資料。

表 2

添加劑 實施例	以 C/20 的第一 循環的庫倫 效率	以 C/20 的第二 循環的庫倫 效率	以 C/3 的第三 循環的庫倫效 率	放電保 持率
1wt% LiPF <sub>6</sub> 實施例 11	81%	100%	90%	88%
沒有添加劑 比較例 12	76%	97%	90%	87%
3wt% LiBF <sub>4</sub> 實施例 13	81%	98%	94%	90%
5wt% VEC 比較例 14	67%	95%	72%	57%
3wt% LiBOB 實施例 15	79%	100%	87%	79%
1wt% VC 實施例 16	69%	92%	86%	80%

表 2 示出了與實施例 1-7 的 CV 資料密切相關的電池庫倫效率。該資料表明所測試的無機添加劑提供了降低的不可逆容量損失。

#### 實施例 17

GDR (-) // 在 3:7 的 EC:DEC 中的 0.4M Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>9</sub>H<sub>3</sub> 和 1wt% LiPF<sub>6</sub> // GEN2 (+)

如實施例 11 中進行相同的步驟；然而，在電池性能的測試中，形成循環由 0.1 mA (C/20) 恆電流充電至電壓 4.1V、接下來以 0.1 mA (C/20) 放電電流至電壓 3V 構成。接下來，在 4.1 V 至 3 V 之間以電流 0.7 mA (C/3) 對電池

進行充電和放電 102 個循環，從而研究容量保持率。圖 1 示出了在縱坐標軸上的電池容量 (Ah) 和在橫坐標軸上的充電/放電循環數目。在容量的最初上升後電池容量維持相對恆定的水準。

#### 比較例 18

GDR (-) //在 3 : 7 的 EC : DEC 中的 0.4M  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  //GEN2 (+)

以下如實施例 17 相同的過程；然而，沒有添加  $\text{LiPF}_6$ 。圖 1 示出了如同前述實施例所觀察到的那樣容量最初上升之後，在每個連續的循環期間容量保持率下降更多。這表明具有添加劑的電池循環壽命比沒有添加劑的電池循環壽命要好。

對於形成過充電的電池實施例：

#### 比較例 19

GDR (-) //在 3 : 7 的 EC : DEC 中的 0.4M  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  //GEN2 (+)

沒有形成過充電步驟

採用如同比較例 12 的相同過程製備電解質和製備硬幣型電池組。以與實施例 17 用於循環壽命測試的相同過程測量電池性能。形成循環由 0.1 mA (C/20) 恆電流充電至電壓 4.1V、接下來以 0.1 mA (C/20) 放電電流至電壓 3V 構成。接下來，在 4.1 V-3 V 之間以電流 0.7 mA (C/3) 對電池進行充電和放電 200 個循環，從而研究容量保持率。圖 2 示出了在縱坐標軸上的電池容量 (Ah) 和在橫坐標軸

上的循環數目。在容量最初的上升之後電池容量不斷下降。沒有添加劑以及沒有過充電的該電池在形成循環期間與同樣示於圖 2 中的實施例 20-22 相比具最低的電池容量。

#### 實施例 20

GDR (-) // 在 3 : 7 的 EC : DEC 中的  $0.4M Li_2B_{12}F_9H_3$  // GEN2 (+)

以 C/3 過充電 5 小時

如下採用比較例 19 的相同過程；然而，以速率 C/3 對電池連續 5 小時充電超過電池的滿充電電壓至  $Li_2B_{12}F_9H_3$  鹽氧化的起始電壓。隨後，以 C/20 對電池放電至 3V。接下來，在 4.1 V-3 V 之間以電流 0.7 mA (C/3) 對電池進行充電和放電 200 個循環，從而研究容量保持率。圖 2 示出了電池的循環容量與前述實施例相比維持較低速率的下降。最大容量仍然相對較高。

#### 實施例 21

GDR (-) // 在 3 : 7 的 EC : DEC 中的  $0.4M Li_2B_{12}F_9H_3$  // GEN2 (+),

以 1C 過充電 5.6 小時

如下採用比較例 19 的相同過程；然而，以速率 1C 對電池連續 5.6 小時充電至  $Li_2B_{12}F_9H_3$  鹽氧化的起始電壓。隨後，以 C/20 對電池放電至 3V。接下來，在 4.1 V-3 V 之間以電流 0.7 mA (1C) 對電池進行充電和放電 200 個循環，從而研究容量保持率。圖 2 示出了電池的循環容量與前述實施例 20 相比維持較低速率的下降。該電池的較高過充電

速率改善了循環壽命性能。

### 實施例 22

GDR (-) //在 3 : 7 的 EC : DEC 中的 0.4M  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  和 1%  $\text{LiPF}_6$  //GEN2 (+)

以 1C 過充電 1.3 小時

如同實施例 11 描述的採用 1wt%  $\text{LiPF}_6$  為添加劑製備電池。如下採用實施例 19 的相同過程；然而，以速率 1C 對電池連續的過充電 1.3 小時。隨後，以 C/20 對電池放電至 3V。接下來，在 4.1 V-3 V 之間以電流 0.7 mA (C/3) 對電池進行充電和放電 200 個循環，從而研究容量保持率。圖 2 示出了該電池的循環容量與實施例 19、20 和 21 相比維持較低速率的下降。與過充電形成結合的添加劑顯著地改善了電池的循環壽命的表現。

所述實施例和比較例示出了添加到電解質的添加劑和 / 或形成循環期間的過充電步驟改善了電池的性能。

### 比較例 23

GDR (-) //在 3 : 7 的 EC : DEC 中的 0.4M  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  //GEN2 (+)

異位 (ex-situ) 電解 15 分鐘

向在含有 0.4M  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  的 EC/DEC (3/7) 電解質溶液中的 Pt 圓盤工作電極施加  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  的電流密度。對電極和參比電極為鋰箔。在恆電流電解 15 分鐘後，將電解質用於 2032 鈕扣電池中。如下採用實施例 19 的相同過程。以恆電流 0.1 mA (C/20) 恆電流對電池充電至 4.1V 電壓，

隨後以 0.1 mA (C/20) 的放電電流至 3V。接下來，在 4.1 V-3 V 之間以電流 0.7 mA (C/3) 對電池進行充電和放電 200 個循環，從而研究容量保持率。圖 3 示出了該電池的循環容量與其中沒有對電池形成過充電的實施例 19 相比維持較低速率的下降。電解質的 15 分鐘異位電解改善了循環壽命性能。

#### 比較例 24

GDR (-) // 在 3 : 7 的 EC : DEC 中的 0.4M  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  // GEN2 (+)

初始 4.6V 過充電 6 分鐘

如下採用實施例 19 的相同過程；然而，在組裝電池後立即以恆電壓對電池充電至 4.6V 6 分鐘。然後電池以 C/20 放電至 3V。隨後，以 0.1 mA (C/20) 恆電流對電池充電至 4.1V 的電壓，接下來以 0.1 mA (C/20) 的放電電流至 3V。接下來，在 4.1 V-3 V 之間以電流 0.7 mA (C/3) 對電池進行充電和放電 200 個循環，從而研究容量保持率。圖 3 示出了該電池的循環容量與其中沒有對電池形成過充電的實施例 19 以及先實施例相比維持較低速率的下降。初始 4.6V 過充電 6 分鐘改善了循環壽命性能。

本發明已經以具體實施方式進行了具體描述，但是其他實施方式對本領域技術人員來說也是行之有效的，並包含在申請專利範圍內。

### 圖式簡單說明

圖 1 示出本發明的電解質（和電池）與對比電解質（和電池）比較的電池容量（Ah）相對循環數目。

圖 2 示出通過實施例 17-22 的方法製備的本發明的電解質（和電池）與通過對比方法製備的對比電解質（和電池）比較的電池容量（Ah）相對循環數目。

圖 3 示出通過實施例 23-24 的方法製備的本發明的電解質（和電池）與通過對比方法製備的對比電解質（和電池）比較的電池容量（Ah）相對循環數目。

## 五、中文發明摘要：

一種具有小於第一循環還原電流的第二循環還原電流的電解質。該電解質包括不會電化學鈍化的鹽。一種包括正極、負極和電解質的電池，該電解質具有小於第一循環還原電流的第二循環還原電流，所述電解質包括不會電化學鈍化的鹽。一種在電池中形成 SEI 層的方法，該電池包括正極、負極和電解質，所述方法包括在電池組裝前過充電所述電解質的步驟，或者在形成循環期間過充電所述電池的步驟。

## 六、英文發明摘要：

Electrolytes having a second cycle reduction current that is less than that of the first cycle. The electrolyte comprising a salt, which will not electrochemically passivate. A cell comprising a positive electrode, a negative electrode and an electrolyte having a second cycle reduction current that is less than that of the first cycle, said electrolyte comprising a salt, which will not electrochemically passivate. A method of forming an SEI layer in a cell comprising a positive electrode, a negative electrode and an electrolyte, said method comprising the step of overcharging the electrolyte prior to fabricating the cell, or said cell during the formation cycle.

95100694

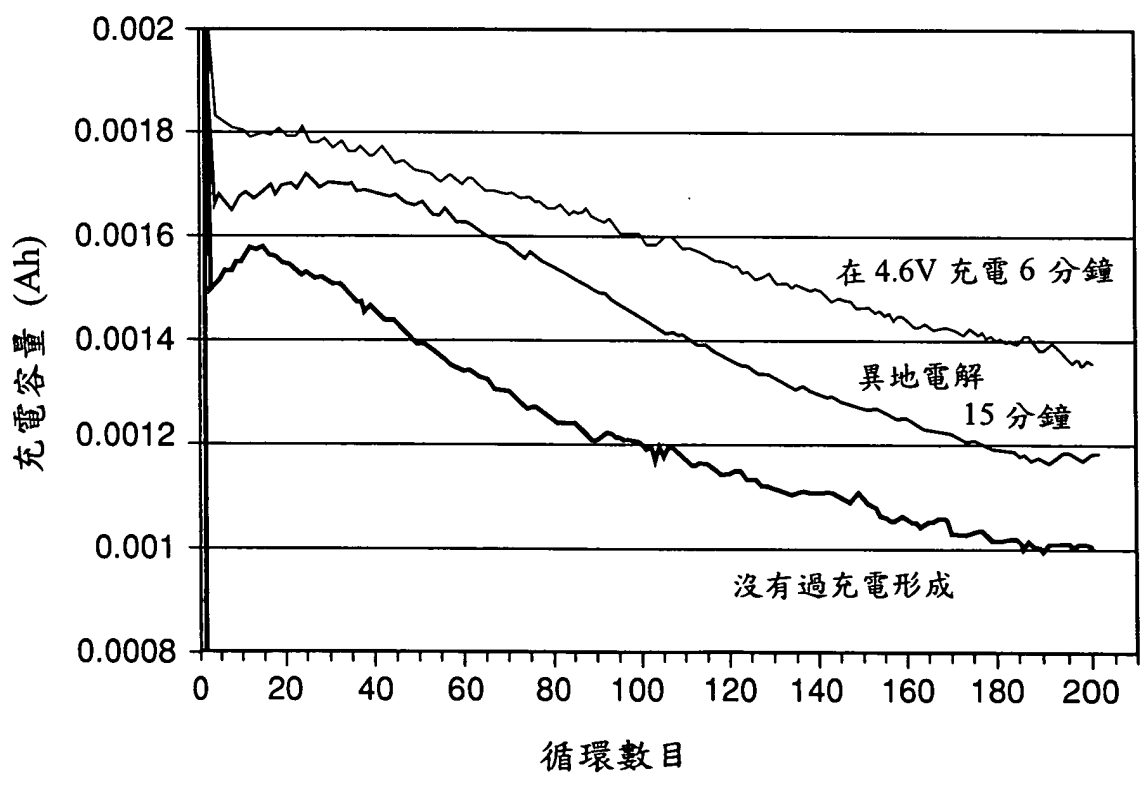


圖 1

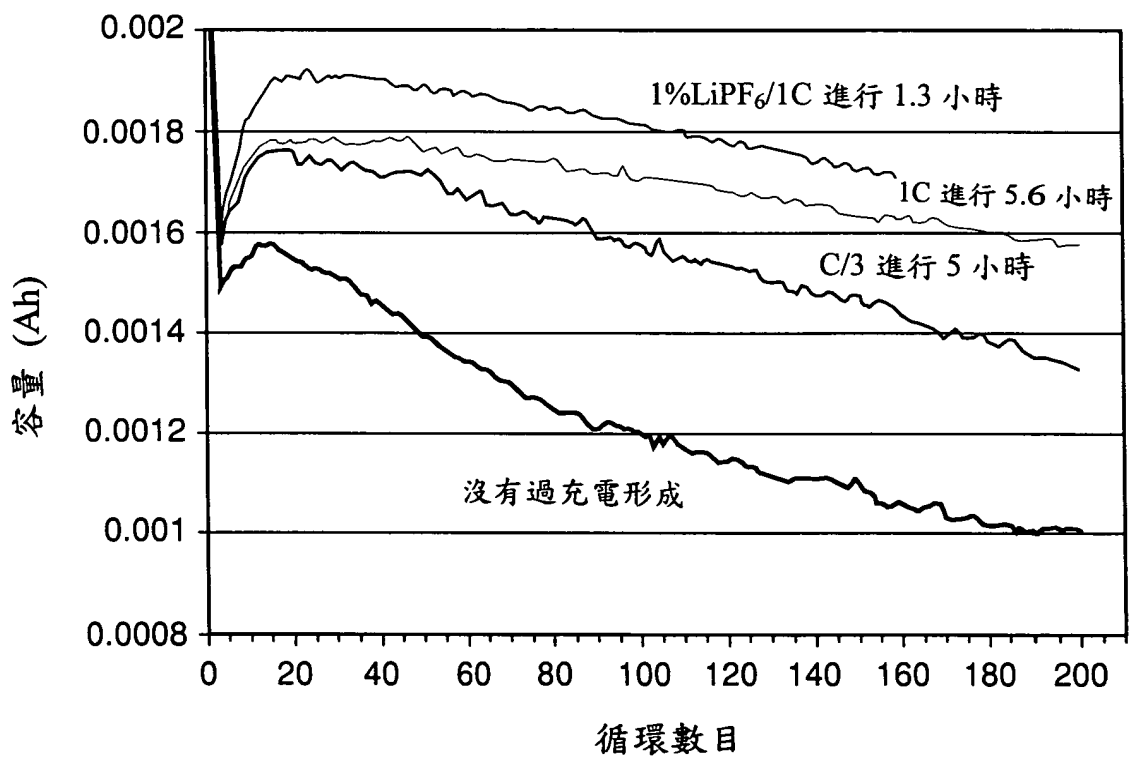


圖 2

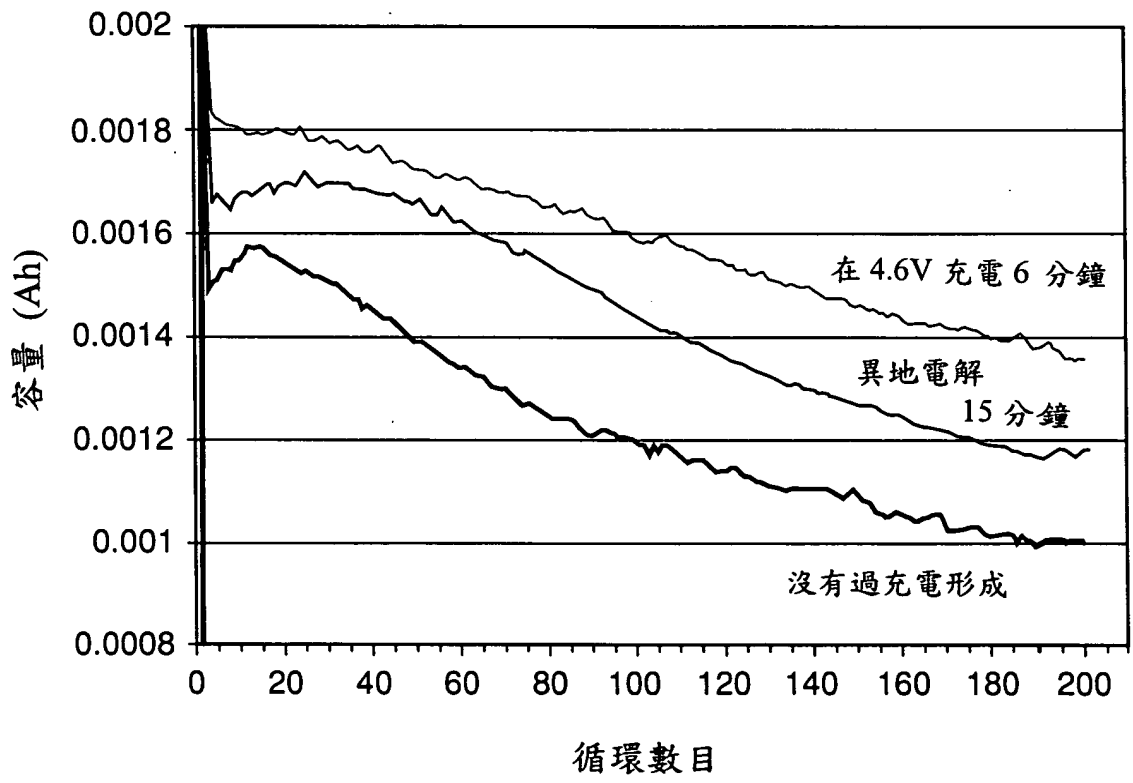


圖 3

七、指定代表圖：

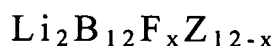
(一)本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

## 十、申請專利範圍：

1、一種電解質，其具有小於第一循環還原電流的第二循環還原電流，所述電解質含有至少一種下述化學式的鹽：



其中  $x$  為至少 8 及小於或等於 12，及  $Z$  包含 H 及 Cl 中的至少一種，且進一步包含至少一種添加劑，該添加劑包含至少一種含氧化合物，其中該至少一種添加劑的存在量為電解質的總重量的 0.1 至 5%。

2、如申請專利範圍第 1 項的電解質，其中所述添加劑包括選自雙草酸根合硼酸鋰 ( $\text{LiBOB}$ )、高氯酸鋰 ( $\text{LiClO}_4$ )、三氟甲烷磺酸鋰 ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、三氟甲烷磺醯亞胺鋰 ( $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ )、四氯鋁酸鋰 ( $\text{LiAlCl}_4$ )、 $\text{CO}_2$ 、磷酸酯類、硼酸酯類和水中的至少一種。

3、如申請專利範圍第 1 項的電解質，其中所述添加劑包括至少一種螯合硼酸鹽。

4、如申請專利範圍第 1 項的電解質，其中所述添加劑包括選自下列中的至少一種：碳酸酯類、碳酸氯代乙烯酯、碳酸亞乙烯酯、碳酸乙烯基亞乙酯、亞硫酸酯類、亞硫酸亞乙酯、1,3-丙烷磺內酯 (propane sulfone)、亞硫酸丙烯酯、丁內酯類、碳酸苯基亞乙酯、碳酸苯基亞乙烯酯、碳酸鄰苯二酚酯、乙酸乙烯酯、碳酸乙烯基亞乙酯、亞硫酸二甲

酯、碳酸氟代乙烯酯、碳酸三氟丙烯酯、溴代  $\gamma$ -丁內酯和氟代  $\gamma$ -丁內酯。

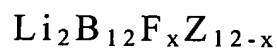
5、如申請專利範圍第 2 項的電解質，其中所述添加劑包含雙草酸根合硼酸鋰 (LiBOB)。

6、如申請專利範圍第 1 項的電解質，其中所述添加劑包含至少一種無機化合物。

7、如申請專利範圍第 1 項的電解質，其進一步包含四氟硼酸鋰 (LiBF<sub>4</sub>) 或六氟磷酸鋰 (LiPF<sub>6</sub>)。

8、一種電解質，包含：

至少一無水質子惰性溶劑，至少一種下述化學式的鹽：



其中  $x$  為至少 8 及小於或等於 12，及  $Z$  包含 H 及 Cl 中的至少一種，且進一步包含至少一種添加劑，該添加劑係選自有機化合物及至少一種無機含氧化合物，其中該至少一種添加劑的存在量為電解質的總重量的 0.1 至 5%。

9、如申請專利範圍第 8 項的電解質，其中該溶劑包含一離子性液體。

10、如申請專利範圍第 8 項的電解質，其中所述添加

劑包含選自雙草酸根合硼酸鋰 (LiBOB)、高氯酸鋰 (LiClO<sub>4</sub>)、三氟甲烷磺酸鋰 (LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、三氟甲烷磺醯亞胺鋰 (Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N)、CO<sub>2</sub>、磷酸酯類和硼酸酯類中的至少一種。

11、如申請專利範圍第 8 項的電解質，其中所述添加劑包含選自下列中的至少一種：碳酸酯類、碳酸氟代乙烯酯、碳酸亞乙烯酯、碳酸乙烯基亞乙酯、亞硫酸酯類、亞硫酸亞乙酯、1,3-丙烷磺內酯(propane sulfone)、亞硫酸丙烯酯、丁內酯類、碳酸苯基亞乙酯、碳酸苯基亞乙烯酯、碳酸鄰苯二酚酯、乙酸乙烯酯、碳酸乙烯基亞乙酯、亞硫酸二甲酯、碳酸氟代乙烯酯、碳酸三氟丙烯酯、溴代  $\gamma$ -丁內酯和氟代  $\gamma$ -丁內酯。

12、如申請專利範圍第 8 項的電解質，其中所述添加劑包含雙草酸根合硼酸鋰 (LiBOB)。

13、如申請專利範圍第 8 項的電解質，其中所述溶劑包含選自碳酸亞乙酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸乙基甲基酯 (EMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲基丙基酯 (MPC)、碳酸乙基丙基酯 (EPC)、碳酸二丙酯 (DPC)、碳酸雙(三氟乙基)酯、碳酸雙(五氟丙基)酯、碳酸三氟乙基甲基酯、碳酸五氟乙基甲基酯、碳酸七氟丙基甲基酯、碳酸全氟丁基甲基酯、碳酸三氟乙基

乙基酯、碳酸五氟乙基乙基酯、碳酸七氟丙基乙基酯、碳酸全氟丁基乙基酯等，氟化的低聚物、二甲氧基乙烷、三甘醇二甲醚、四甘醇、二甲基醚（DME）、聚乙二醇、砜、和  $\gamma$ -丁內酯（GBL）中的至少一種。

14、如申請專利範圍第 12 項的電解質，其中所述溶劑包含選自碳酸亞乙酯及碳酸乙基甲基酯中的至少一種。

15、如申請專利範圍第 8 項的電解質，其進一步包含四氟硼酸鋰（ $\text{LiBF}_4$ ）或六氟磷酸鋰。

16、如申請專利範圍第 4 項的電解質，其中所述添加劑包含 1,3-丙烷磺內酯。

17、如申請專利範圍第 11 項的電解質，其中所述添加劑包含 1,3-丙烷磺內酯。