

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510004708.5

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100336267C

[22] 申请日 2000.9.30

审查员 马珊珊

[21] 申请号 200510004708.5

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

分案原申请号 00129273.0

商标事务所

[30] 优先权

代理人 王 健

[32] 1999. 9. 30 [33] JP [31] 280014/1999

[32] 2000. 6. 7 [33] JP [31] 170565/2000

[73] 专利权人 宇部兴产株式会社

地址 日本山口县

[72] 发明人 浜本俊一 安部浩司 松森保男

[56] 参考文献

JP60 - 134070A 1985. 7. 17

US5922494A 1999. 7. 13

CN1204162A 1999. 1. 6

JP10 - 321256A 1998. 12. 4

JP5 - 36439A 1993. 2. 12

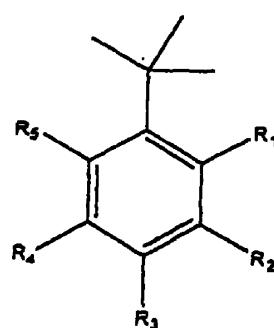
权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

非水电解液及使用该非水电解液的锂蓄电池

[57] 摘要

本发明涉及一种含非水溶剂、溶解在其中的电解质盐和式(I)的叔丁基苯衍生物的非水电解液，其中 R₁、R₂、R₃、R₄和 R₅独立地代表氢原子或 C₁ - C₁₂烃基，以及使用这种非水电解液的锂蓄电池。



1. 锂蓄电池用非水电解液，包含非水溶剂和溶于其中的电解质盐，其特征在于，

(1) 以所述非水电解液的重量计，叔丁基苯衍生物的含量为 0.5-5 重量%，所述叔丁基苯衍生物选自 4-叔丁基甲苯、叔丁基苯、4-叔丁基间二甲苯、4, 4'-二叔丁基联苯、1, 3-二叔丁基苯、1, 3, 5-三叔丁基苯和 3, 5-二叔丁基甲苯，和

(2) 所述非水溶剂包含 (i) 选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯和碳酸亚乙烯酯的至少两种环状碳酸酯和 (ii) 选自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯的至少一种直链碳酸酯，并且所述环状碳酸酯和直链碳酸酯的体积比为 1: 9-4: 1。

2. 一种锂蓄电池，包括阴极、阳极和根据权利要求 1 的非水电解液。

非水电解液及使用该非水电解液的锂蓄电池

本发明涉及一种非水电解液以及使用该非水电解液的锂蓄电池，该电解液可提供循环性能和诸如电容以及存贮性能的电池性能优良的锂蓄电池。

近年来，锂蓄电池已广泛用作驱动小型电子仪器等的电源。锂蓄电池主要由阴极、非水电解液和阳极组成。具体说来，采用锂配合氧化物如 LiCoO_2 作为阴极、含碳材料或锂金属作为阳极的锂蓄电池是适用的。此外，作为这种锂蓄电池的非水电解液，碳酸酯如碳酸亚乙酯 (EC) 或碳酸亚丙酯 (PC) 和电解质盐如锂盐是适用的。

但是，需要一种在电池的循环性能和诸如电容的电池性能上性能更优良的蓄电池。

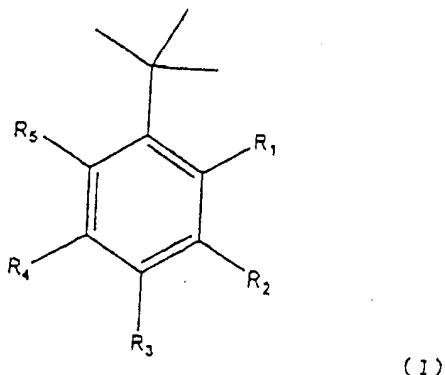
在使用例如， LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 作为阴极的锂蓄电池中，非水电解液中的溶剂在充电的同时局部部分氧化和分解。分解的产物抑制了所希望的电池的电化学反应，并因此引起了电池性能的降低。据信这是由于在阴极材料和非水电解液之间的界面上的溶剂的电化学氧化。

此外，在使用例如高结晶的含碳材料如天然石墨或人造石墨作为阳极的锂蓄电池中，非水电解液中的溶剂在充电的同时在阳极表面还原和分解。另外，在通常广泛用作非水电解液的溶剂的 EC 中，在重复充电和放电过程中产生部分还原和分解，从而降低了电池性能。因此，电池的循环性能和诸如电容的电池性能未必令人满意。

本发明的目的在于解决上述涉及用于锂蓄电池的非水电解液的问题，并提供用于锂蓄电池的非水电解液，该电解液能够提供电池的循环性能和诸如电容以及充电状态的贮存性能的电池性能优良的锂蓄电池，本发明也提供使用这种非水电解液的锂蓄电池。

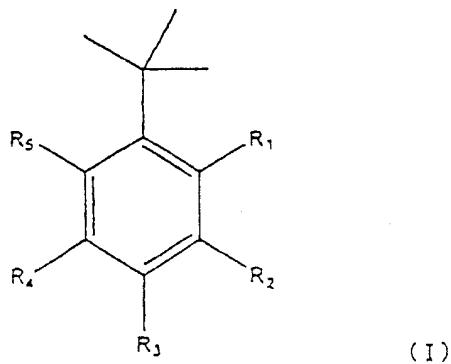
根据本发明提供了含非水溶剂、溶解在其中的电解质盐和式 (I)

的叔丁基苯衍生物的非水电解液，



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立地代表氢原子或 C_1-C_{12} 烃基。

根据本发明也提供了含阴极、阳极和含非水溶剂、溶解在其中的电解质盐和式(I)的叔丁基苯衍生物的非水电解液的锂蓄电池：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立地代表氢原子或 C_1-C_{12} 烃基。

本发明的非水电解液用作锂蓄电池的组分。除了非水电解液，锂蓄电池的组分并没有特别限制。在过去通常使用的各种组分可使用。

在本说明书和后面的权力要求中，单数形式“a”、“an”和“the”除非上下文清楚指出，包括复数形式。

在含非水溶剂和溶解在其中的电解质盐的非水电解液中含有的上式(I)的叔丁基苯衍生物中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立地为氢原子；直链烷基，如甲基、乙基、丙基和丁基；或支链烷基，如异丙基、异丁基、仲丁基和叔丁基。此外，其可为 C_3-C_6 环烷基，如环丙基和环己基。此外，其可为苯基、苄基或烷基取代的苯基或苄基，如甲苯基、叔丁

基苯基或叔丁基苄基。其优选有 C₁—C₁₂ 烃基。

作为上式(I)的叔丁基苯衍生物的具体例子，例如，可提及叔丁基苯(即 R₁=R₂=R₃=R₄=R₅=氢原子)、2-叔丁基甲苯(即 R₁=甲基，R₂=R₃=R₄=R₅=氢原子)、3-叔丁基甲苯(即 R₂=甲基，R₁=R₃=R₄=R₅=氢原子)、4-叔丁基甲苯(即 R₃=甲基，R₁=R₂=R₄=R₅=氢原子)、1-叔丁基-2-乙基苯(即 R₁=乙基，R₂=R₃=R₄=R₅=氢原子)、1-叔丁基-3-乙基苯(即 R₂=乙基，R₁=R₃=R₄=R₅=氢原子)、1-叔丁基-4-乙基苯(即 R₃=乙基，R₁=R₂=R₄=R₅=氢原子)、3-叔丁基-邻二甲苯(即 R₁=R₂=甲基，R₃=R₄=R₅=氢原子)、4-叔丁基-邻二甲苯(即 R₂=R₃=甲基，R₁=R₄=R₅=氢原子)、4-叔丁基-间二甲苯(即 R₁=R₃=甲基，R₂=R₄=R₅=氢原子)、5-叔丁基-间二甲苯(即 R₂=R₄=甲基，R₁=R₃=R₅=氢原子)、2-叔丁基-对二甲苯(即 R₁=R₄=甲基，R₂=R₃=R₅=氢原子)、3-异丙基-1-叔丁基苯(即 R₂=异丙基，R₁=R₃=R₄=R₅=氢原子)、4-异丙基-1-叔丁基苯(即 R₃=异丙基，R₁=R₂=R₄=R₅=氢原子)、4-正丁基-1-叔丁基苯(即 R₃=正丁基，R₁=R₂=R₄=R₅=氢原子)、4-异丁基-1-叔丁基苯(即 R₃=异丁基，R₁=R₂=R₄=R₅=氢原子)、4-仲丁基-1-叔丁基苯(即 R₃=仲丁基，R₁=R₂=R₄=R₅=氢原子)、3-环己基-1-叔丁基苯(即 R₂=环己基，R₁=R₃=R₄=R₅=氢原子)、4-环己基-1-叔丁基苯(即 R₃=环己基，R₁=R₂=R₄=R₅=氢原子)、4, 4'-二叔丁基二苯基甲烷(即 R₃=4-叔丁基苄基，R₁=R₂=R₄=R₅=氢原子)、4, 4'-二叔丁基联苯(即 R₃=4-叔丁基苯基，R₁=R₂=R₄=R₅=氢原子)、1, 3-二叔丁基苯(即 R₂=叔丁基，R₁=R₃=R₄=R₅=氢原子)、1, 4-二叔丁基苯(即 R₃=叔丁基，R₁=R₂=R₄=R₅=氢原子)、1, 2, 4-三叔丁基苯(即 R₁=R₃=叔丁基，R₂=R₄=R₅=氢原子)、1, 2, 3-三叔丁基苯(即 R₁=R₂=叔丁基，R₃=R₄=R₅=氢原子)、1, 3, 5-三叔丁基苯(即 R₂=R₄=叔丁基，R₁=R₃=R₅=氢原子)、1, 2, 3, 5-四叔丁基苯(即 R₁=R₂=R₃=叔丁基，R₄=R₅=氢原子)、1, 2, 4, 5-四叔丁基苯(即 R₁=R₃=R₄=叔丁基，R₂=R₅=氢原子)、3, 5-二叔丁基甲苯(即 R₂=甲基，R₄=叔丁基，R₁=R₃=R₅=氢原子)等。

如果在非水电解液中含有的式(I)叔丁基苯衍生物的量非常大，

电池性能有时降低，而如果非常小，则不能得到所需的足够的电池性能。因此，其含量，以非水电解液的重量计，为 0.1~20 重量%，优选 0.2~10 重量%，特别优选 0.5~5 重量%，在此范围内改善了循环性能。

在本发明中所用的非水溶剂优选由高介电常数溶剂和低粘度溶剂组成。

作为高介电常数溶剂，可适当地提及例如环状碳酸酯，如碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸亚丁酯（BC）和碳酸亚乙烯酯（VC）。这些高介电常数溶剂可单独使用或以其任意混合物使用。

作为低粘度溶剂，可提及例如直链碳酸酯，如碳酸二甲酯（DMC）、碳酸甲乙酯（MEC）和碳酸二乙酯（DEC）；醚类，如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷和1,2-二丁氧基乙烷；内酯类，如γ-丁内酯；腈类，如乙腈；酯类如丙酸甲酯；和酰胺类，如二甲基甲酰胺。这些低粘度溶剂可单独使用或以其任意混合物使用。

高介电常数溶剂和低粘度溶剂自由选择并混合使用。注意高介电常数溶剂和低粘度溶剂以通常 1:9~4:1，优选 1:4~7:3 的体积比（高介电常数溶剂：低粘度溶剂）使用。

作为本发明中使用的电解质盐，可提及例如 LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、LiC(SO₂CF₃)₃、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(C₂F₅)₃、LiPF₄(C₂F₅)₂、LiPF₃(异-C₃F₇)₃、LiPF₅(异-C₃F₇)等。这些电解质盐可单独使用或以其任意混合物使用。这些电解质盐常以非水溶剂中的溶解形式使用，浓度为 0.1~3M，优选 0.5~1.5M。

可得到本发明的非水电解液，例如，通过将上述高介电常数溶剂和低粘度溶剂混合，在其中溶解电解质盐且在其中溶解式(I)的叔丁基苯衍生物。

例如，作为阴极活性材料，可使用选自钴、锰、镍、铬、铁和钒的至少一种金属与锂的配合金属氧化物。作为这种配合金属氧化物，可提及例如，LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂、LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂等。这些阴极

活性材料可单独使用或以其任何混合的形式使用。

阴极制备如下，将阴极活性材料与导电剂如乙炔黑或碳黑，粘合剂如聚四氟乙烯（PTFE）和聚偏氟乙烯（PVDF）以及溶剂混合形成阴极膏，然后在收集器，如铝箔或不锈钢板上涂布得到的阴极膏，将其干燥并压塑，随后在温度约 50~250℃热处理约 2 小时，例如，在真空中。

作为阳极活性材料，使用锂金属、锂合金、具有类似石墨的晶体结构的含碳材料（热解炭、焦炭、石墨（人造石墨、天然石墨等）、有机聚合物化合物烧结体、碳纤维）、配合氧化亚锡或其它能吸收和释放锂的物质。具体说来，优选具有点阵面（002）的点阵间距（ d_{002} ）为 0.335~0.340nm 的类似石墨晶体结构的含碳材料。这些阳极活性材料可单独使用或以其任意组合使用。注意诸如含碳材料的粉末材料与粘合剂，如乙烯-丙烯-二烯三元共聚物（EPDM）、聚四氟乙烯（PTFE）或聚偏氟乙烯（PVDF）混合以制备阳极膏。制备阳极的方法没有特别限制。阳极可通过类似上述制备阴极的方法制备。

锂蓄电池的结构没有特别限制。具有阴极、阳极、单层或多层可渗透隔板的纽扣电池，和具有阴极、阳极和辊型隔板的筒形电池、棱柱形电池等可作为例子提及。注意作为隔板，使用已知的聚烯烃微孔膜、纺织纤维、无纺织物等。

实施例

本发明通过下列实施例和对比实施例进一步详述，这些并不是限制本发明。

实施例 1

非水电解液的制备

制备由 EC:PC:DEC(体积比)=30:5:65 组成的非水溶剂。将 LiPF₆ 溶解在其中至浓度 1M 以制备非水电解液。然后，向其中加入 4-叔丁基甲苯至 2.0 重量%（以非水电解液计）。

锂蓄电池的制造和电池性能的测定

将 80 重量% 的 LiCoO₂（即阴极活性材料），10 重量% 的乙炔黑

(即导电剂)和10重量%聚偏氟乙烯(即粘合剂)混合，并用1-甲基-2-吡咯烷酮溶剂稀释。得到的膏涂布在铝箔上，干燥、压塑和热处理以形成阴极。90重量%的人造石墨(即阳极活性材料)和10重量%聚偏氟乙烯(即粘合剂)混合，并用1-甲基-2-吡咯烷酮溶剂稀释。得到的膏涂布在铜箔上，干燥、压塑和热处理以形成阳极。通过使用聚丙烯微孔膜隔板并通过注入上述非水电解质溶液来制备纽扣型电池(即直径20mm和厚度3.2mm)。

通过在室温(即20℃)下，以恒定电流(0.8mA)充电至4.2V，然后在恒定电压4.2V下继续充电5小时，随后以恒定电流0.8mA放电至最终电压2.7V对该纽扣电池重复充电和放电。初始放电容量与用没有加入4-叔丁基甲苯的1M LiPF₆-EC/PC/DEC(即体积比30/5/65)作为非水电解液(对比实施例1)相比的相对值为1.03。50次循环后测定电池性能，于是与初始的100%放电容量相比，放电容量的维持率为92.2%。纽扣电池的制造条件和电池性能如表Ⅰ所示。

实施例2

按实施例1相同的步骤制备非水电解液并制造纽扣电池，除了使用5.0重量%(以非水电解液计)的4-叔丁基甲苯作为添加剂。50次循环后测定电池性能，于是放电容量的维持率为91.7%。纽扣电池的制造条件和电池性能如表Ⅰ所示。

实施例3

按实施例1相同的步骤制备非水电解液并制造纽扣电池，除了使用0.5重量%(以非水电解液计)的4-叔丁基甲苯作为添加剂。50次循环后测定电池性能，于是放电容量的维持率为90.1%。纽扣电池的制造条件和电池性能如表Ⅰ所示。

对比实施例1

制备EC:PC:DEC(体积比)=30:5:65的非水电解液，并将LiPF₆溶解在其中至浓度为1M。此时没有加入叔丁基苯衍生物。该非水电解液用于制备纽扣电池，并按实施例1相同的方式测定电池性能。50次循环后，放电容量的维持率为初始放电容量的82.6%。纽扣电池的制

造条件和电池性能如表 I 所示。

实施例 4

制备 EC:PC:DEC (体积比) =30:5:65 的非水电解液，并将 LiPF₆ 溶解在其中至浓度为 1M，以制备非水电解液，然后向非水电解液中加入叔丁基苯至 2.0% (重量)。这种非水电解液用于制备纽扣电池，并按实施例 1 相同的方式测定电池性能。测定电池性能，与用没有加入任何叔丁基苯衍生物的 1M LiPF₆-EC/PC/DEC(体积比 30/5/65)(对比实施例 1)相比，初始放电容量为相对值 1.02. 50 次循环后测定电池性能，于是当与初始 100% 放电容量相比时，放电容量的维持率为 91.8%。此外，低温性能也良好。纽扣电池的制造条件和电池性能如表 I 所示。

实施例 5

按实施例 1 相同的步骤制备非水电解液并制造纽扣电池，除了用 2.0 重量% (以非水电解液计) 的 4-叔丁基间二甲苯作为添加剂。50 次循环后测定电池性能，于是放电容量的维持率为 91.6%。纽扣电池的制造条件和电池性能如表 I 所示。

实施例 6

按实施例 1 相同的步骤制备非水电解液并制造纽扣电池，除了用 EC/PC/DEC/DMC (体积比 30/5/30/35) 作为非水电解液，且用天然石墨代替人造石墨作为阳极活性材料。50 次循环后测定电池性能，于是放电容量的维持率为 92.6%。纽扣电池的制造条件和电池性能如表 I 所示。

实施例 7

按实施例 1 相同的步骤制备非水电解液并制造纽扣电池，除了用 1M 的 LiPF₆-EC/PC/MEC/DMC (体积比 30/5/50/15) 作为非水电解液，且用 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 代替 LiCoO₂ 作为阴极活性材料。50 次循环后测定电池性能，于是放电容量的维持率为 90.8%。纽扣电池的制造条件和电池性能如表 I 所示。

实施例 8

按实施例 1 相同的步骤制备非水电解液并制造纽扣电池，除了用 1M 的 LiBF₄-EC/PC/DEC/DMC（体积比 30/5/30/35）作为非水电解液，且用 LiMn₂O₄ 代替 LiCoO₂ 作为阴极活性材料。50 次循环后测定电池性能，于是放电容量的维持率为 92.3%。纽扣电池的制造条件和电池性能如表 I 所示。

实施例 9-实施例 11

按实施例 1 相同的步骤制备非水电解液并制造纽扣电池，除了在各个实施例中用 4,4'-二叔丁基联苯、1,3-二叔丁基苯和 1,3,5-三叔丁基苯代替 4-叔丁基甲苯。50 次循环后测定电池性能，纽扣电池的制造条件和电池性能如表 I 所示。

实施例 12

按实施例 1 相同的步骤制备非水电解液并制造纽扣电池，除了用 3,5-二叔丁基甲苯代替 4-叔丁基甲苯，并用天然石墨代替人造石墨作为阳极活性材料。50 次循环后测定电池性能。纽扣电池的制造条件和电池性能如表 I 所示。

表 I

	阴极	阳极	化合物	加入量 (wt%)	电解液组成(体积比)	初始放电容 量(相对值)	50 次循环后的放 电容量维持率
实施例 1	LiCoO ₂	人造石墨	4-叔丁基甲苯	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.03	92.2
实施例 2	LiCoO ₂	人造石墨	4-叔丁基甲苯	5.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	91.7
实施例 3	LiCoO ₂	人造石墨	4-叔丁基甲苯	0.5	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.01	90.1
对比实施例 1	LiCoO ₂	人造石墨	无	0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.00	82.6
实施例 4	LiCoO ₂	人造石墨	叔丁基苯	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	91.8
实施例 5	LiCoO ₂	人造石墨	4-叔丁基-间二甲苯	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	91.6
实施例 6	LiCoO ₂	天然石墨	4-叔丁基甲苯	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC/DMC=30/5/30/35	1.02	92.6
实施例 7	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	人造石墨	4-叔丁基甲苯	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/MEC/DMC=30/5/50/15	1.15	90.8
实施例 8	LiMn ₂ O ₄	人造石墨	4-叔丁基甲苯	2.0	1M LiBF ₄ EC/PC/DEC/DMC=30/5/30/35	0.99	92.3
实施例 9	LiCoO ₂	人造石墨	4, 4'-二叔丁基联苯	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.01	91.1
实施例 10	LiCoO ₂	人造石墨	1, 3-二叔丁基苯	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	92.5
实施例 11	LiCoO ₂	人造石墨	1, 3, 5-三叔丁基苯	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	92.4
实施例 12	LiCoO ₂	天然石墨	3, 5-二叔丁基甲苯	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	92.5

应注意本发明并不限于所述的实施例。从本发明的要旨可容易地得到多种组合是可能的。具体说来，上述实施例的溶剂的组合不是限定的。此外，尽管上述实施例涉及钮扣电池，本发明也可用于筒形或棱柱形电池。

如上所述，根据本发明，提供电池循环性能和诸如电容和存贮性能的电池性能优良的锂蓄电池是可能的。