



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102498608 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 13

(21) 申请号 201080040060. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 08. 27

H01M 10/42(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 10/0525(2006. 01)

102009040562. 3 2009. 09. 08 DE

H01M 10/0567(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 03. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/005290 2010. 08. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02011/029534 DE 2011. 03. 17

(71) 申请人 锂电池科技有限公司

地址 德国卡门茨

(72) 发明人 皮特·佩尔格拉姆

罗尔·沃尔特·特沃 丹尼·斯姆基

琼·凯瑟 安德列亚斯·古奇

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司

11002

代理人 瞿卫军

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

用于电化学电池中电解液的添加剂

(57) 摘要

本发明涉及电解液,其包含非质子溶剂、作为导电盐的锂盐和添加剂,其特征在于,所述添加剂是含有可质子化的氮原子且可被水解的化合物。所述化合物尤其优选使用(3-氨基丙基)-三乙氧基硅烷或(3-氨基丙基)-三丁氧基硅烷。

1. 电解液, 包含非质子溶剂、作为导电盐的锂盐和添加剂, 其特征在于, 所述添加剂是含有可质子化的氮原子且可被水解的化合物。

2. 如权利要求 1 所述的电解液, 其特征在于, 所述化合物是硅化合物。

3. 如权利要求 2 所述的电解液, 其特征在于, 所述硅化合物含有在水的作用下水解的硅氧键。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的电解液, 其特征在于, 所述硅化合物含有 $R_1-Si-OR_2$ 的结构单元, 其中 R_1 是具有 1 至 12 个碳原子的被氨基取代的烷基残基, 且 R_2 是具有 1 至 12 个碳原子的烷基残基或是芳香族残基。

5. 如权利要求 2 至 4 中任一项所述的电解液, 其特征在于, 所述硅化合物的化学式为 $R_1-Si(-OR_2)(-R_3)(-R_4)$, 其中 R_1 和 R_2 的定义如上所述, 且 R_3 和 R_4 各自独立地是具有 1 至 12 个碳原子的烷基残基, 或具有 1 至 12 个碳原子的烷氧基残基, 或芳香族残基, 或芳氧基残基。

6. 如权利要求 2 至 5 中任一项所述的电解液, 其特征在于, 所述硅化合物是 (氨烷基) 三烷氧硅烷。

7. 如权利要求 6 所述的电解液, 其特征在于, R_2 是具有 1 至 12 个碳原子的烷基残基, 且 R_3 和 R_4 是具有 1 至 12 个碳原子的烷氧基残基。

8. 如权利要求 2 至 7 中任一项所述的电解液, 其特征在于, 所述硅化合物选自下组: (2-氨乙基) 三甲氧基硅烷、(2-氨乙基) 三乙氧基硅烷、(2-氨乙基) 三丙氧基硅烷、(2-氨乙基) 三丁氧基硅烷、(3-氨丙基) 三甲氧基硅烷、(3-氨丙基) 三乙氧基硅烷、(3-氨丙基) 三丙氧基硅烷、(3-氨丙基) 三丁氧基硅烷。

9. 如权利要求 2 至 8 中任一项所述的电解液, 其特征在于, 所述硅化合物是 (3-氨丙基) 三乙氧基硅烷或 (3-氨丙基) 三甲氧基硅烷。

10. 如上述权利要求中任一项所述的电解液, 其特征在于, 所述可质子化的氮原子是伯胺基团、仲胺基团、叔胺基团的一部分。

11. 如上述权利要求中任一项所述的电解液, 其特征在于, 所述电解质含有浓度为 0.01wt% 至 10wt% 的所述化合物。

12. 如权利要求 11 所述的电解液, 其特征在于, 所述电解质含有浓度为 0.1wt% 至 5wt% 的所述化合物。

13. 电化学电池, 包含有阴极、阳极、隔板和电解液, 其特征在于, 所述电解液是如权利要求 1 至 12 中任一项所定义的电解液。

14. 如权利要求 1 至 11 中任一项所定义的化合物在添加剂中或作为添加剂用于电化学电池的电解液的应用。

15. 如权利要求 14 所述的用于水与酸的结合的应用。

用于电化学电池中电解液的添加剂

[0001] 本发明涉及用于电化学电池的电解液,该电解液具有降低的含水量和含酸量,还涉及含有该电解液的电化学电池,还涉及各种用以降低含水量和含酸量的添加剂的应用。

[0002] 在锂离子电池应用领域,特别是在可充电的锂离子电池和锂离子蓄电池领域中,从各种高价值的电子设备如移动电话和摄像机一直延及电动车和混合动力汽车。

[0003] 这种电池或蓄电池以下统称为电化学电池,所述电化学电池由阴极、阳极、隔板和不含水的电解液构成。通常,锰酸锂、钴酸锂和镍酸锂,也以混合氧化物的形态或者其它插锂或嵌锂化合物的形态用作阴极。锂金属、各种碳型物、石墨、石墨碳以及插锂化合物和嵌锂化合物(如钛酸锂)或合金可用作阳极。电解液是无机或有机的锂盐溶于非质子溶剂的导电盐溶液。适用的导电盐例如是 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 或 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及其混合物。典型的非质子溶剂为:碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸甲丁酯、碳酸乙丙酯、碳酸二丙酯、环戊酮、环丁酮、二甲基亚砜、3-甲基-1,3-恶唑烷-2-酮、 γ -丁内酯、1,2-二乙氧基甲烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、乙酸甲酯、乙酸乙酯及其混合物。

[0004] 由于在锂离子电池中所使用的导电盐的易水解性和其它质子化杂质,使得该电解液具有可测量的酸成分如氟氢酸。根据生产条件的不同,氟氢酸在电解液中的含量通常约为 50ppm 或者更多。此外,通过整个系统的热负荷也可以产生酸。

[0005] 目前用于制造锂离子电池中的隔板、电极和电解液的材料很容易与数十 ppm 范围的痕量水发生反应,并且表现出加快的老化进程。因此,所产生的氟氢酸会与电化学电池中的各个部件发生反应,对部件产生腐蚀,甚至在电化学条件下会产生爆鸣气。由此使得金属从电极的活性材料中溶出,并且会导致不良的电池压力升高。这种在电化学电池内部发生的反应是不受欢迎的,因为这种反应会对电池性能造成负面影响。

[0006] 此外,电极表面涂层也会受到损害。例如,在石墨电极表面通常涂有碳酸烷基酯、碳酸锂、氢氧化锂和氧化锂涂层,而氟氢酸可与这种涂层发生反应。进而导致碳涂层被逐渐分解并生成氟化锂薄膜。与原始涂层相比,锂离子无法或者很难透过这种薄膜。由此导致电化学电池的阻抗发生负面的升高。

[0007] 从 DE 10027626A1 公知,可通过加入添加剂除去生成的氟氢酸,并由此阻止氟化锂薄膜的形成。例如,三丁胺可作为除酸剂使用。此外,也可以使用特定的硅烷,凭借其对氟化锂的溶解特性而避免氟化锂薄膜的生成。

[0008] 基于上述问题本发明提供一种添加剂,其进一步减少电化学电池中电解液的水含量,从而阻止酸的生成,或者除去已有的酸,由此改善电池的性能。

[0009] 本发明人发现,一些具有可质子化的氮原子即作为碱的功能,并且可水解的化合物可以解决上述问题。通过所述化合物的水解反应减少电解液中的水含量。所述碱的功能为除酸剂。与之相应地,通过在电化学电池的电解液中使用所述化合物,可以使酸特别是氟氢酸的生成量最小化,并且在很大程度上抑制电化学电池的电极上氟化锂薄膜的形成。由此稳定电池的阻抗。

[0010] 因此,本发明的第一个方面涉及一种电解液,包含非质子溶剂、作为导电盐的锂盐

和添加剂,其特征在于,所述添加剂包括含有可质子化的氮原子且可被水解的化合物。

[0011] 优选所述添加剂用于包含溶解在非质子溶剂中的含锂无机导电盐或含锂有机导电盐的电解液中。

[0012] 优选所述添加剂以溶解状态存在于电解液中,所述电解液通常用于电化学电池中,优选用于可重复充电的锂离子电池。

[0013] 存在于电解液中的非质子溶剂优选是如前文背景技术部分所述的溶剂,即优选选自下组:碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸甲丁酯、碳酸乙丙酯、碳酸二丙酯、环戊酮、环丁砜、二甲基亚砜、3-甲基-1,3-恶唑烷-2-酮、 γ -丁内酯、1,2-二乙氧基甲烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、乙酸甲酯、乙酸乙酯及两种或多种上述非质子溶剂的混合物。

[0014] 所述用作导电盐的化合物优选是如前文背景技术部分所述的无机或有机的锂化合物,即优选选自下组: LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 或 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 以及 x 为 $0 \leq x \leq 8$ 的 $\text{LiSO}_3\text{C}_x\text{F}_{2x+1}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_x\text{F}_{2x+1})_2$ 或 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_x\text{F}_{2x+1})_3$, 及上述两种或多种导电盐的混合物。

[0015] 根据本发明,所有含有可质子化的氮原子且可被水解或至少可被部分水解的化合物均可用于所述添加剂中或用作所述添加剂。在电池的工作环境下,所述化合物或经水解及可能的质子化过程而产生的化合物或其它后续产生的单个或多个化合物,应具有足够高的电化学稳定性,也就是说,该化合物通过电化学反应无法被分解。

[0016] 所述可质子化的氮原子可以是伯胺基团、仲胺基团、叔胺基团的一部分。

[0017] 在本发明的一个优选实施方案中,所述含有可质子化的氮原子且可被水解的化合物是硅化合物。

[0018] 所述硅化合物优选含有硅氧键,其在水的作用下被裂解,也就是说被水解。公知例如对应的烷氧基化合物易于被水解。

[0019] 还特别优选的是含有可被水解的硅氧键的硅化合物,其中,所述可质子化的氮原子是伯胺基团、仲胺基团、叔胺基团的一部分。

[0020] 在本发明的一个优选实施方案中,所述硅化合物含有 $\text{R}_1\text{-Si-OR}_2$ 的结构单元,其中 R_1 是具有 1 至 12 个碳原子、优选 1 至 6 个碳原子的烷基残基,其中该烷基残基被氨基取代。 R_2 是具有 1 至 12 个碳原子、优选 1 至 6 个碳原子的烷基残基,或是芳香族残基(烷基残基)。该芳香族残基优选为苯基残基。

[0021] 在本发明的另一个优选实施方案中,所述硅化合物的化学式为 $\text{R}_1\text{-Si}(-\text{OR}_2)(-\text{R}_3)(-\text{R}_4)$, 其中 R_1 和 R_2 的定义如上所述, R_3 和 R_4 各自独立地为具有 1 至 12 个碳原子、优选 1 至 6 个碳原子的烷基残基,或为具有 1 至 12 个碳原子、优选 1 至 6 个碳原子的烷氧基残基,或为芳香族残基,优选苯基残基,或为芳氧基残基,优选苯氧基残基。

[0022] 所述硅化合物优选是(氨烷基)三烷氧硅烷。

[0023] 所述硅化合物优选化学式为 $\text{R}_1\text{-Si}(-\text{OR}_2)(-\text{OR}_5)(-\text{OR}_6)$, 其中 R_1 的定义如上所述,且 R_2 、 R_5 和 R_6 各自独立地为具有 1 至 12 个碳原子、优选 1 至 6 个碳原子的烷基残基。

[0024] 适用的化合物优选为:(2-氨乙基)三甲氧基硅烷、(2-氨乙基)三乙氧基硅烷、(2-氨乙基)三丙氧基硅烷、(2-氨乙基)三丁氧基硅烷、(3-氨丙基)三甲氧基硅烷、(3-氨丙基)三乙氧基硅烷、(3-氨丙基)三丙氧基硅烷、(3-氨丙基)三丁氧基硅烷。

[0025] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,所述硅化合物为(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷或(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷。

[0026] 特别优选的硅化合物是(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(CAS 编号:919-30-2)。

[0027] 还可以另一种形态使用所述氨基硅烷类化合物,其中,伯胺基团进一步被烷基化,即以仲胺基团或叔胺基团的形态被使用。

[0028] 上述硅化合物是公知的,或者可以按照公知的方法生产。

[0029] 所述化合物可以作为添加剂,以基于电解液中所含全部物质的 0.01wt% 至 10wt% 的浓度添加到用于电化学电池的电解液中。优选所述添加剂的浓度为 0.1wt% 至 5wt%。

[0030] 所述用作添加剂或用在添加剂中的氨基硅烷类化合物以良好的电化学稳定性为特征。本发明人发现,通常所述氨基硅烷类化合物的抗氧化性高,足以用于电化学电池,特别是锂离子电池。

[0031] 本发明的第二个方面涉及一种电化学电池,其包含阴极、阳极、隔板和电解液,其特征在于,所述电解液是本发明所述的包含作为添加剂的化合物的电解液,所述化合物含有可质子化的氮原子且可被水解。

[0032] 本发明的第三个方面涉及含有可质子化的氮原子且可被水解的化合物的应用,所述化合物在添加剂中或作为添加剂用于电化学电池的电解液。

[0033] 优选所述化合物用于水与酸的结合。