



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111837285 A

(43) 申请公布日 2020.10.27

(21) 申请号 201980018596.9

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22) 申请日 2019.03.08

代理人 张双双 刘金辉

(30) 优先权数据

18161650.9 2018.03.14 EP

(51) Int.Cl.

H01M 10/0525 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 10/0567 (2006.01)

2020.09.11

H01M 4/36 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

H01M 4/505 (2006.01)

PCT/EP2019/055800 2019.03.08

H01M 4/525 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/175035 EN 2019.09.19

H01M 4/58 (2006.01)

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) 发明人 M·A·门德斯阿古德洛

M·阿尔夫 H·佐默 J·哈格

H·沃尔夫 J·D·赫克尔

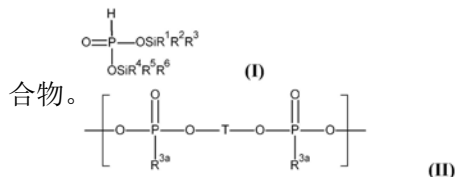
权利要求书3页 说明书25页

(54) 发明名称

包含经涂覆的阴极活性材料和作为电解质添加剂的甲硅烷基磷酸酯电化学电池

(57) 摘要

本发明涉及一种电化学电池,其包含选自如下的阴极活性材料:含有Mn和至少一种第二过渡金属的混合锂过渡金属氧化物;含有Ni、Al和至少一种第二过渡金属的锂插层混合氧化物;以及锂金属磷酸盐,其中所述颗粒状阴极活性材料的外表面至少部分涂覆有选自过渡金属氧化物、镧系元素氧化物以及周期系统第2、13和14族的金属和半金属的氧化物的氧化物;以及包含至少一种选自式(I)化合物和含有式(II)结构的甲硅烷基磷酸酯化合物的甲硅烷基磷酸酯的电解质组



1. 一种电化学电池, 包含:

(A) 包含至少一种阳极活性材料的阳极,

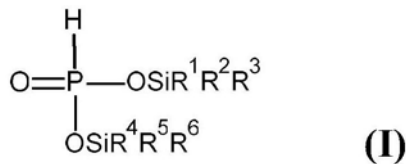
(B) 包含至少一种选自如下的颗粒状阴极活性材料的阴极: 含有Mn和至少一种第二过渡金属的混合锂过渡金属氧化物; 含有Ni、Al和至少一种第二过渡金属的锂插层混合氧化物; 以及锂金属磷酸盐, 其中所述颗粒状阴极活性材料的外表面至少部分涂覆有选自过渡金属氧化物、镧系元素氧化物以及周期系统第2、13和14族的金属和半金属的氧化物的氧化物;

(C) 电解质组合物, 其含有:

(i) 至少一种非质子有机溶剂;

(ii) 至少一种含锂离子的导电盐;

(iii) 至少一种选自式 (I) 化合物和含有式 (II) 结构的甲硅烷基磷酸酯化合物的甲硅烷基磷酸酯:



其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地选自H、F、 R^7 、 OR^7 和 $\text{OSi}(\text{R}^8)_3$;

R^7 选自 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_5 - C_7 (杂)芳基和 C_6 - C_{13} (杂)芳烷基, 其可经一个或多个选自 $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 和F的取代基取代; 和

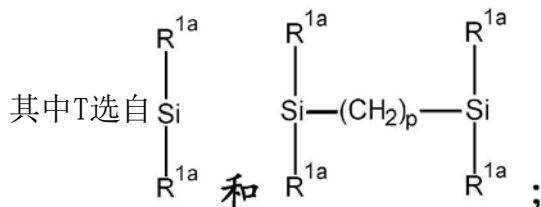
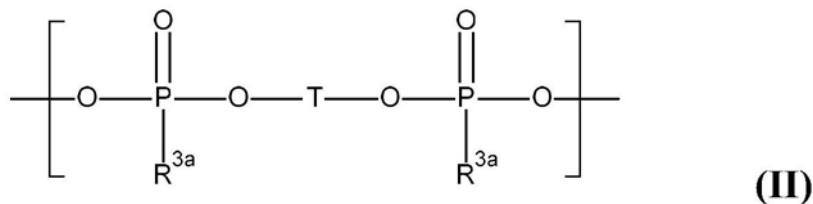
R^8 在每次出现时独立地选自H、F、 R^7 和 OR^7 ;

或其中 R^1 和 R^4 结合并共同选自O、 CR^9R^{10} 和 NR^{11} 且与Si-O-P-O-Si基团形成6元环;

R^9 和 R^{10} 彼此独立地选自H、F、 R^7 、 OR^7 和 OSiR^8_3 ;

R^{11} 选自H和 R^7 ; 和

R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 彼此独立地如上文所定义选择;



p 为0-6的整数, $(\text{CH}_2)_p$ 的一个或多个 CH_2 基团可被O替换, 且 $(\text{CH}_2)_p$ 的一个或多个H可被 C_1 - C_4 烷基替换;

R^{1a} 在每次出现时独立地选自H、F、Cl、 R^{4a} 、 OR^{4a} 、 $\text{OSi}(\text{R}^{5a})_3$ 、 $\text{OSi}(\text{OR}^{4a})_3$ 和 $\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^{4a})\text{R}^{5a}$;

R^{4a} 在每次出现时独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_7 (杂)环烷基、 C_2 - C_{10} 链烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、

C₅-C₇ (杂) 芳基和C₆-C₁₃ (杂) 芳烷基,其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与Si原子或O原子键合的烷基、链烯基和炔基的CH₂基团可被O替换;

R^{3a}和R^{5a}在每次出现时独立地选自H、F、C₁-C₁₀烷基、C₃-C₇ (杂) 环烷基、C₂-C₁₀链烯基、C₂-C₁₀炔基、C₅-C₇ (杂) 芳基和C₆-C₁₃ (杂) 芳烷基,其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基、链烯基和炔基的CH₂基团可被O替换;和

(iv) 任选地一种或多种添加剂。

2. 根据权利要求1的电化学电池,其中在颗粒状材料上形成涂层的氧化选自氧化铟、氧化钪、二氧化钛、氧化锆、氧化钒、氧化铌、氧化钽、氧化钼、氧化锌、氧化钴、氧化镧、二氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化钷、氧化钙、氧化锶、氧化钡、氧化硼、碱式氢氧化铝、氧化铝、氧化镓、氧化硅、氧化锗、氧化锡及其混合物。

3. 根据权利要求1或2的电化学电池,其中颗粒状阴极活性材料至少部分涂覆有选自碱式氢氧化铝、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化钴及其混合物的氧化物。

4. 根据权利要求1-3中任一项的电化学电池,其中颗粒状阴极活性材料选自式(VI)的具有层状结构的锂过渡金属氧化物:



其中

a为0.05至小于1,

b为0-0.35,

c为0.01-0.9,

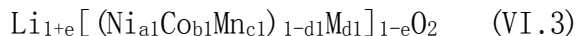
d为0-0.2,

e为0-0.3,

其中a+b+c+d=1,以及

M为一种或多种选自Na、K、B、Al、Mg、Ca、Cr、V、Mo、Ti、Fe、W、Nb、Zr和Zn的金属。

5. 根据权利要求1-4中任一项的电化学电池,其中颗粒状阴极活性材料选自式(VI.3)的具有层状结构的锂过渡金属氧化物:



其中

a₁为0.6-0.95,

b₁为0.025-0.2,

c₁为0.025-0.2,

d₁为0-0.1,

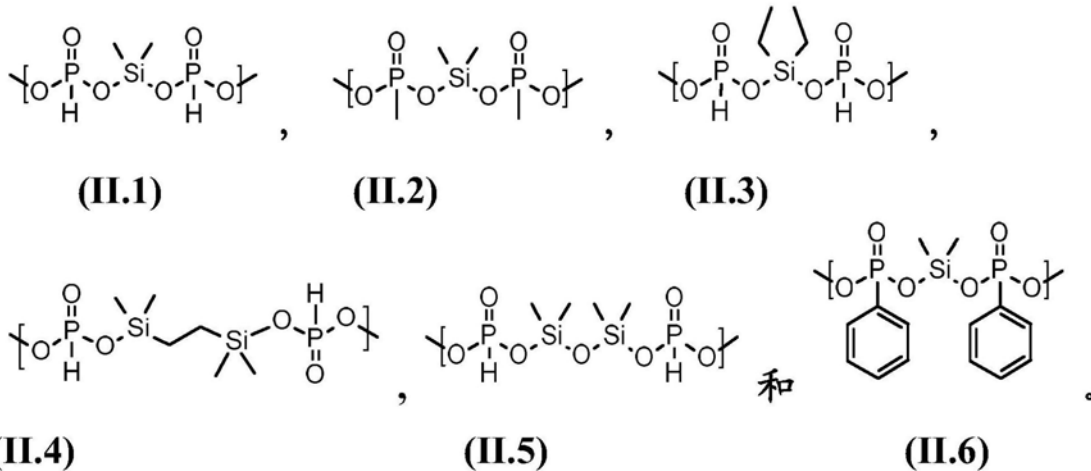
e为0-0.2。

6. 根据权利要求1-5中任一项的电化学电池,其中电解质组合物(C)含有基于电解质组合物的总重量0.01-30重量%的至少一种选自式(I)化合物和含有式(II)结构的甲硅烷基磷酸酯化合物的甲硅烷基磷酸酯。

7. 根据权利要求1-6中任一项的电化学电池,其中电解质组合物(C)含有至少一种含有式(II)结构的甲硅烷基磷酸酯化合物,其中R^{1a}在每次出现时独立地选自H、F、Cl、C₁-C₁₀烷基和OC₁-C₁₀烷基,其中烷基可经一个或多个选自CN和F的取代基取代,并且其中一个或多个未直接与Si原子或O原子键合的烷基的CH₂基团可经O替换;和R^{3a}在每次出现时独立地选自H和

C₁-C₁₀烷基,其可经一个或多个F和/或CN取代,并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基的CH₂基团可经O替换。

8. 根据权利要求1-7中任一项的电化学电池,其中电解质组合物(C)含有至少一种选自如下的含有式(II)结构的甲硅烷基磷酸酯化合物:



9. 根据权利要求1-6中任一项的电化学电池,其中电解质组合物(C)含有至少一种选自其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶彼此独立地选自C₁-C₄烷基的式(I)化合物的甲硅烷基磷酸酯。

10. 根据权利要求1-6中任一项的电化学电池,其中电解质组合物(C)含有亚磷酸双(三甲基甲硅烷基)酯。

11. 根据权利要求1-10中任一项的电化学电池,其中非质子有机溶剂(i)选自任选氟代的环状和无环有机碳酸酯、任选氟代的无环醚和聚醚、任选氟代的环状醚、任选氟代的环状和无环缩醛和缩酮、任选氟代的原羧酸酯、任选氟代的羧酸的环状和无环酯和二酯、任选氟代的环状和无环砜、任选氟代的环状和无环腈和二腈、任选氟代的环状和无环磷酸酯及其混合物。

12. 根据权利要求1-11中任一项的电化学电池,其中非质子有机溶剂(i)选自任选氟代的醚和聚醚、任选氟代的环状和无环有机碳酸酯及其混合物。

13. 根据权利要求1-12中任一项的电化学电池,其中电解质组合物含有至少一种选自成膜添加剂、阻燃剂、过充电添加剂、润湿剂、HF和/或H₂O清除剂、LiPF₆盐用稳定剂、离子性溶剂化增强剂、腐蚀抑制剂和胶凝剂的添加剂(iv)。

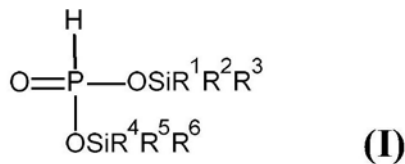
14. 根据权利要求1-13中任一项的电化学电池,其中阴极活性材料选自锂金属、锂金属合金、碳质材料,Ti的锂离子插层氧化物和/或含硅材料。

15. 根据权利要求1-14中任一项的电化学电池,其中阴极活性材料选自含硅材料。

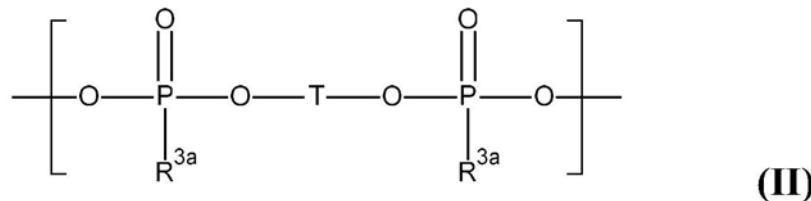
包含经涂覆的阴极活性材料和作为电解质添加剂的甲硅烷基磷酸酯电化学电池

[0001] 描述

[0002] 本发明涉及一种电化学电池,其包含选自如下的阴极活性材料:含有Mn和至少一种第二过渡金属的混合锂过渡金属氧化物;含有Ni、Al和至少一种第二过渡金属的锂插层混合氧化物;以及锂金属磷酸盐,其中所述颗粒状阴极活性材料的外表面至少部分涂覆有选自过渡金属氧化物、镧系元素氧化物以及周期系统第2、13和14族的金属和半金属的氧化物的氧化物;以及含有至少一种选自式(I)化合物和含有式(II)结构的甲硅烷基磷酸酯化合物的甲硅烷基磷酸酯的电解质组合物:



[0003]



[0004] 其中 R^1 至 R^6 、 R^{3a} 和T如下定义。

[0005] 储存电能是一个兴趣仍在增长的课题。有效储存电能允许在有利时产生电能并在需要时使用电能。二次电化学电池由于其化学能至电能的可逆转换且反之亦然(可再充电性)而非常适合该目的。二次锂电池组对于能量储存而言特别令人感兴趣,因为与其他电池组体系相比它们由于锂离子的原子量小而提供高能量密度和比能并且可以得到高电池电压(通常为3-5V)。由于这一原因,这些体系被广泛用作许多便携式电子产品如手机、笔记本电脑、微型照相机等的电源。

[0006] 在二次锂电池组如锂离子电池组中,将有机碳酸酯、醚类、酯类和离子液体用作足以溶剂化导电盐的极性溶剂。大多数现有技术锂离子电池组通常不包含单一溶剂,而是包含不同有机非质子溶剂的溶剂混合物。

[0007] 锂离子电池组中存在的一个问题归因于在电极活性材料表面上的不希望的反应,这导致电池组寿命期间的其电化学性能的劣化,例如电池电阻的增加、气体产生的增加和容量的减少。该类反应可为电解质组合物中存在的化合物如溶剂或导电盐的分解。

[0008] 因此,电解质组合物通常含有其他添加剂以改进该电解质组合物和包含所述电解质组合物的电化学电池的某些性能。常见添加剂例如为阻燃剂、水和副产物清除剂、过充电保护添加剂和在第一充电/放电循环过程中在电极表面上反应并由此在该电极上成膜的成膜添加剂以减少在电解质组合物和电极活性材料之间的直接接触。

[0009] US 8,734,668 B2描述了包含可以额外含有杂原子如B、Al、P、S、F、Cl、Br和I的含硅化合物的电解质组合物。

[0010] US 8,993,158 B2公开了用于锂离子电池组中的电解质组合物,其包含含有甲硅

烷基酯基的磷酸衍生物以抑制在高温环境中电池组电阻的增加和电池组性能的变差。

[0011] US 2013/0164604 A1涉及亚磷酸酯、磷酸酯和双磷酸酯作为用于锂离子电池组的电解质组合物中的添加剂的用途。

[0012] 在锂离子电池组寿命期间改善其电化学性能的另一方法为通过涂覆阴极活性材料,例如用氧化铝或氧化锡涂覆阴极活性材料而保护阴极表面且不妨碍在充电和放电过程中的锂交换,例如参见US 8,993,051。

[0013] 然而,进一步需要在室温和高温下在循环和储存期间改善电化学电池的电化学性能,特别是在容量保持性、电池电阻、比率容量(rate capability)和气体产生方面。

[0014] 因此,本发明的一个目的是提供在室温和高温下在循环和储存期间均具有改善的电化学性能如改善的容量保持性、较少的电池电阻增加和较少的气体产生的电化学电池。

[0015] 因此,提供了一种电化学电池,其包含:

[0016] (A) 包含至少一种阳极活性材料的阳极,

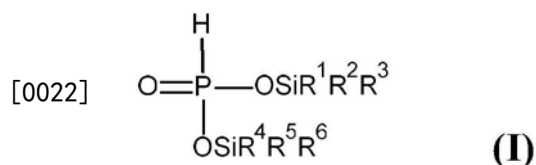
[0017] (B) 包含至少一种选自如下的颗粒状阴极活性材料的阴极:含有Mn和至少一种第二过渡金属的混合锂过渡金属氧化物;含有Ni、Al和至少一种第二过渡金属的锂插层混合氧化物;以及锂金属磷酸盐,其中所述颗粒状阴极活性材料的外表面至少部分涂覆有选自过渡金属氧化物、镧系元素氧化物以及周期系统第2、13和14族的金属和半金属的氧化物的氧化物;

[0018] (C) 电解质组合物,其含有:

[0019] (i) 至少一种非质子有机溶剂;

[0020] (ii) 至少一种含锂离子的导电盐;

[0021] (iii) 至少一种选自式(I)化合物和含有式(II)结构的甲硅烷基磷酸酯化合物的甲硅烷基磷酸酯:



[0023] 其中

[0024] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地选自H、F、 R^7 、 OR^7 和 $\text{OSi}(\text{R}^8)_3$; R^7 选自 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 链烯基、 C_2 - C_6 炔基、 C_5 - C_7 (杂)芳基和 C_6 - C_{13} (杂)芳烷基,其可经一个或多个选自 $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 和F的取代基取代;和

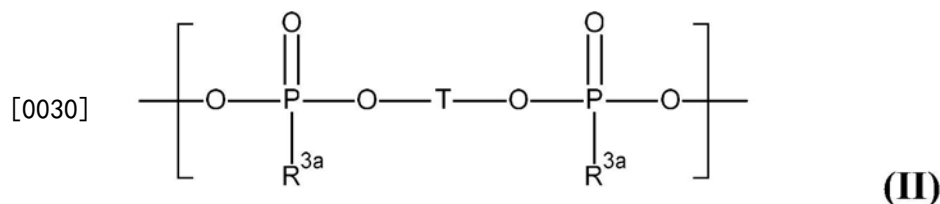
[0025] R^8 在每次出现时独立地选自H、F、 R^7 和 OR^7 ;

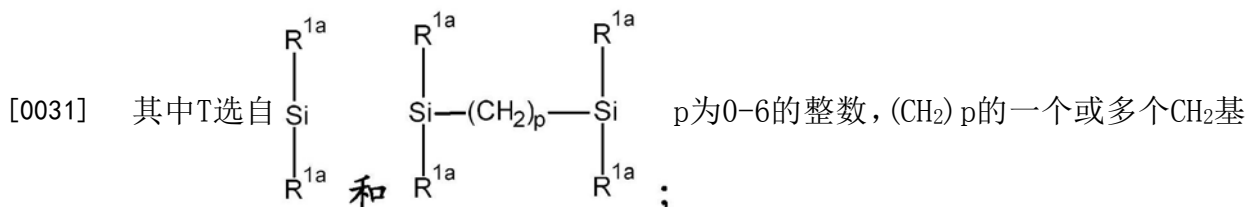
[0026] 或其中 R^1 和 R^4 结合并共同选自 O 、 CR^9R^{10} 和 NR^{11} 且与 Si-O-P-O-Si 基团形成6元环;

[0027] R^9 和 R^{10} 彼此独立地选自H、F、 R^7 、 OR^7 和 OSiR^8_3 ;

[0028] R^{11} 选自H和 R^7 ;和

[0029] R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 彼此独立地如上文所定义选择;





团可被O替换,且(CH₂)_p的一个或多个H可被C₁-C₄烷基替换;

[0032] R^{1a}在每次出现时独立地选自H、F、Cl、R^{4a}、OR^{4a}、OSi(R^{5a})₃、OSi(OR^{4a})₃和OP(O)(OR^{4a})R^{5a};

[0033] R^{4a}在每次出现时独立地选自C₁-C₁₀烷基、C₃-C₇(杂)环烷基、C₂-C₁₀链烯基、C₂-C₁₀炔基、C₅-C₇(杂)芳基和C₆-C₁₃(杂)芳烷基,其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与Si原子或O原子键合的烷基、链烯基和炔基的CH₂基团可被O替换;

[0034] R^{3a}和R^{5a}在每次出现时独立地选自H、F、C₁-C₁₀烷基、C₃-C₇(杂)环烷基、C₂-C₁₀链烯基、C₂-C₁₀炔基、C₅-C₇(杂)芳基和C₆-C₁₃(杂)芳烷基,其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基、链烯基和炔基的CH₂基团可被O替换;和

[0035] (iv) 任选地一种或多种添加剂。

[0036] 令人惊奇地,将甲硅烷基磷酸酯加入与至少部分涂覆的阴极活性材料组合使用的电解质组合物得到显现出良好容量保持性和在高温下循环期间电池电阻出乎意料低的增加的电化学电池。

[0037] 在下文详细描述本发明。

[0038] 本发明电化学电池包含电解质组合物(C)。从化学上看,电解质组合物为包含游离离子且因此导电的任何组合物。该电解质组合物用作转移参与在电化学电池中发生的电化学反应的离子的介质。在锂电池组的情况下,参与电化学反应的离子通常为锂离子。最常见的电解质组合物为离子溶液,但熔融电解质组合物和固体电解质组合物同样是可能的。因此,本发明的电解质组合物为导电介质,这主要是因为存在至少一种以溶解和/或熔融状态存在的物质,即导电率由离子物种的运动支持。在液体或凝胶电解质组合物中,导电盐通常在一种或多种非质子有机溶剂中溶剂化。

[0039] 该电解质组合物含有至少一种非质子有机溶剂(i)。该至少一种非质子有机溶剂可以选自任选氟代的非质子有机溶剂,即氟代和非氟代非质子有机溶剂。该电解质组合物可以含有氟代和非氟代非质子有机溶剂的混合物。

[0040] 非质子有机溶剂优选选自任选氟代的环状和无环有机碳酸酯、任选氟代的无环醚和聚醚、任选氟代的环状醚、任选氟代的环状和无环缩醛和缩酮、任选氟代的原羧酸酯、任选氟代的羧酸的环状和无环酯和二酯、任选氟代的环状和无环砜、任选氟代的环状和无环腈和二腈以及任选氟代的环状和无环磷酸酯及其混合物。

[0041] 任选氟代的环状碳酸酯的实例为碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)和碳酸亚丁酯(BC),其中一个或多个H可以被F和/或C₁-C₄烷基取代,例如碳酸4-甲基亚乙酯、碳酸一氟亚乙酯(FEC)以及顺式-和反式-碳酸二氟亚乙酯。优选的任选氟代的环状碳酸酯为碳酸亚乙酯、碳酸一氟亚乙酯和碳酸亚丙酯,尤其是碳酸亚乙酯。

[0042] 任选氟代的无环碳酸酯的实例为碳酸二C₁-C₁₀烷基酯,其中各烷基相互独立地选

择且其中一个或多个H可以被F取代。优选任选氟代的碳酸二C₁-C₄烷基酯。实例例如为碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙基·甲基酯(EMC)、碳酸2,2,2-三氟乙基·甲基酯(TFEMC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸三氟甲基·甲基酯(TFMMC)和碳酸甲基·丙基酯。优选的无环碳酸酯为碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙基·甲基酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)。

[0043] 在本发明的一个实施方案中,电解质组合物以1:10-10:1,优选3:1-1:1的重量比含有任选氟代的无环有机碳酸酯和环状有机碳酸酯的混合物。

[0044] 任选氟代的无环醚和聚醚的实例为任选氟代的二C₁-C₁₀烷基醚、任选氟代的二C₁-C₄烷基-C₂-C₆亚烷基醚、任选氟代的聚醚和式R'-(O-CF_pH_{2-p})_q-R''的氟代醚,其中R'为C₁-C₁₀烷基或C₃-C₁₀环烷基,其中烷基和/或环烷基的一个或多个H被F取代;R''为H、F、C₁-C₁₀烷基或C₃-C₁₀环烷基,其中烷基和/或环烷基的一个或多个H被F取代;p为1或2;并且q为1、2或3。

[0045] 根据本发明,任选氟代的二C₁-C₁₀烷基醚的各烷基相互独立地选择,其中烷基的一个或多个H可以被F取代。任选氟代的二C₁-C₁₀烷基醚的实例为二甲醚、乙基甲基醚、乙醚、甲基丙基醚、二异丙醚、二正丁醚、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(CF₂HCF₂CH₂O(CF₂CF₂H))和1H,1H,5H-全氟戊基-1,1,2,2-四氟乙基醚(CF₂H(CF₂)₃CH₂O(CF₂CF₂H))。

[0046] 任选氟代的二C₁-C₄烷基-C₂-C₆亚烷基醚的实例为1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二甘醇二甲醚(二甘醇二甲基醚)、三甘醇二甲醚(三甘醇二甲基醚)、四甘醇二甲醚(四甘醇二甲基醚)和二甘醇二乙基醚。

[0047] 合适的任选氟代的聚醚的实例为其中烷基或亚烷基的一个或多个H可以被F取代的聚亚烷基二醇,优选聚-C₁-C₄亚烷基二醇,尤其是聚乙二醇。聚乙二醇可以以共聚形式包含至多20mol%的一种或多种C₁-C₄亚烷基二醇。聚亚烷基二醇优选为二甲基-或二乙基封端的聚亚烷基二醇。合适聚亚烷基二醇,尤其是合适聚乙二醇的分子量M_w可以为至少400g/mol。合适聚亚烷基二醇,尤其是合适聚乙二醇的分子量M_w可以为至多5 000 000g/mol,优选至多2 000 000g/mol。

[0048] 式R'-(O-CF_pH_{2-p})_q-R''的氟代醚的实例为1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(CF₂HCF₂CH₂O(CF₂CF₂H))和1H,1H,5H-全氟戊基-1,1,2,2-四氟乙基醚(CF₂H(CF₂)₃CH₂O(CF₂CF₂H))。

[0049] 任选氟代的环状醚的实例为1,4-二噁烷、四氢呋喃及其衍生物如2-甲基四氢呋喃,其中烷基的一个或多个H可以被F取代。

[0050] 任选氟代的无环缩醛的实例为1,1-二甲氧基甲烷和1,1-二乙氧基甲烷。环状缩醛的实例为1,3-二噁烷、1,3-二氧戊环及其衍生物如甲基二氧戊环,其中一个或多个H可以被F取代。

[0051] 任选氟代的无环原羧酸酯的实例为三C₁-C₄烷氧基甲烷,尤其是三甲氧基甲烷和三乙氧基甲烷。合适的环状原羧酸酯的实例为1,4-二甲基-3,5,8-三氧杂双环[2.2.2]辛烷和4-乙基-1-甲基-3,5,8-三氧杂双环[2.2.2]辛烷,其中一个或多个H可以被F取代。

[0052] 任选氟代的羧酸的无环酯的实例为甲酸乙酯和甲酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸甲酯、丙酸乙酯和丙酸甲酯以及丁酸乙酯和丁酸甲酯,以及二羧酸的酯,如1,3-丙二酸二甲酯,其中一个或多个H可以被F取代。羧酸的环状酯(内酯)的实例为γ-丁内酯。

[0053] 任选氟代的环状和无环砜的实例为乙基甲基砜、二甲基砜和四氢噻吩-S,S-二氧化物(环丁砜)。

[0054] 任选氟代的环状和无环腈和二腈的实例为己二腈、乙腈、丙腈和丁腈,其中一个或多个H可以被F取代。

[0055] 任选氟代的环状和无环磷酸酯的实例为其中烷基的一个或多个H可以被F取代的磷酸三烷基酯,如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯和磷酸三(2,2,2-三氟乙基)酯。

[0056] 更优选非质子有机溶剂选自任选氟代的醚和聚醚、任选氟代的环状和无环有机碳酸酯、任选氟代的羧酸的环状和无环酯和二酯及其混合物。甚至更优选非质子有机溶剂选自任选氟代的醚和聚醚以及任选氟代的环状和无环有机碳酸酯及其混合物。

[0057] 根据一个实施方案,电解质组合物含有至少一种选自氟代醚和聚醚的溶剂,例如式化合物如上所定义的式 $R'-(O-CF_pH_{2-p})_q-R''$ 的氟代醚,如 $CF_2HCF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 或 $CF_2H(CF_2)_3CH_2OCF_2CF_2H$ 。

[0058] 根据另一实施方案,电解质组合物含有至少一种选自氟代环状碳酸酯的溶剂如碳酸1-氟乙基酯。

[0059] 根据另一实施方案,电解质组合物含有至少一种选自氟代环状碳酸酯的溶剂,如碳酸1-氟乙基酯,以及至少一种选自氟代醚和聚醚的溶剂,例如式化合物如上所定义的式 $R'-(O-CF_rH_{2-r})_s-R''$ 的氟代醚,如 $CF_2HCF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 或 $CF_2H(CF_2)_3CH_2OCF_2CF_2H$ 。

[0060] 根据另一实施方案,电解质组合物含有至少一种氟代环状碳酸酯,例如碳酸1-氟乙基酯,以及至少一种非氟代无环有机碳酸酯,例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸乙基·甲基酯。

[0061] 电解质组合物(C)含有至少一种含锂离子导电盐(ii)。电解质组合物用作转移参与在电化学电池中发生的电化学反应的离子的介质。存在于电解质组合物中的含锂离子导电盐(ii)通常在非质子有机溶剂(i)中溶剂化。含锂离子导电盐的实例是:

[0062] • $Li[F_{6-x}P(C_yF_{2y+1})_x]$, 其中x为0-6的整数且y为1-20的整数; $Li[B(R^I)_4]$ 、 $Li[B(R^I)_2(OR^{II}O)]$ 和 $Li[B(OR^{II}O)_2]$, 其中 R^I 各自相互独立地选自F、Cl、Br、I、C₁-C₄烷基、C₂-C₄链烯基、C₂-C₄炔基、OC₁-C₄烷基、OC₂-C₄链烯基和OC₂-C₄炔基, 其中烷基、链烯基和炔基可以被一个或多个 OR^{III} 取代, 其中 R^{III} 选自C₁-C₆烷基、C₂-C₆链烯基和C₂-C₆炔基, 和

[0063] $(OR^{II}O)$ 为衍生于1,2-或1,3-二醇、1,2-或1,3-二羧酸或1,2-或1,3-羟基羧酸的二价基团, 其中该二价基团经由这两个氧原子与中央B原子形成5或6员环;

[0064] • $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 Li_2SiF_6 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $Li(N(SO_2F)_2)$ 、四氟(草酸)磷酸锂、草酸锂; 以及

[0065] • 通式 $Li[Z(C_nF_{2n+1}SO_2)_m]$ 的盐, 其中m和n如下所定义:

[0066] 当Z选自氧和硫时, m=1,

[0067] 当Z选自氮和磷时, m=2,

[0068] 当Z选自碳和硅时, m=3, 以及

[0069] n为1-20的整数。

[0070] 衍生出二价基团 $(OR^{II}O)$ 的合适1,2-和1,3-二醇可以为脂族或芳族的并且例如可以选自任选被一个或多个F和/或至少一个非氟代、部分氟代或完全氟代的直链或支化C₁-C₄烷基取代的1,2-二羟基苯、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、反式-1,2-

环己烷二醇和2,3-萘二酚。该类1,2-或1,3-二醇的实例为1,1,2,2-四(三氟甲基)-1,2-乙二醇。

[0071] “完全氟代的C₁-C₄烷基”是指烷基的所有H原子被F取代。

[0072] 衍生出二价基团(OR^{II}O)的合适1,2-或1,3-二羧酸可以为脂族或芳族的,例如草酸、丙二酸(1,3-丙二酸)、邻苯二甲酸或间苯二甲酸,优选草酸。1,2-或1,3-二羧酸任选被一个或多个F和/或至少一个非氟代、部分氟代或完全氟代的直链或支化C₁-C₄烷基取代。

[0073] 衍生出二价基团(OR^{II}O)的合适1,2-或1,3-羟基羧酸可以为脂族或芳族的,例如任选被一个或多个F和/或至少一个非氟代、部分氟代或完全氟代的直链或支化C₁-C₄烷基取代的水杨酸、四氢水杨酸、苹果酸和2-羟基乙酸。该类1,2-或1,3-羟基羧酸的实例为2,2-二(三氟甲基)-2-羟基乙酸。

[0074] Li[B(R^I)₄], Li[B(R^I)₂(OR^{II}O)]和Li[B(OR^{II}O)₂]的实例为LiBF₄、二氟草酸硼酸锂和二草酸硼酸锂。

[0075] 优选至少一种含锂离子导电盐选自LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiCF₃SO₃、LiBF₄、二(草酸)硼酸锂、LiClO₄、LiN(SO₂C₂F₅)₂、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂F)₂和LiPF₃(CF₂CF₃)₃,更优选该导电盐选自LiPF₆、LiN(SO₂F)₂和LiBF₄,最优选的导电盐为LiPF₆。

[0076] 锂导电盐基于整个电解质组合物通常以至少0.1mol/l的最小浓度存在,优选含离子导电盐的浓度为0.5-2mol/l。

[0077] 电解质组合物(C)至少含有选自如上所定义且在下文详细描述的二硅烷基磷酸酯式(I)化合物和含有式(II)结构的二硅烷基磷酸酯化合物。二硅烷基磷酸酯也称为电解质组合物(C)的组分(iii)。

[0078] 本文所用术语“C₁-C₆烷基”是指具有一个自由价键的具有1-6个碳原子的直链或支化饱和烃基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、2,2-二甲基丙基、正己基等。优选C₁-C₄烷基,更优选甲基、乙基以及正丙基和异丙基,最优选甲基。

[0079] 本文所用术语“C₂-C₆链烯基”涉及具有一个自由价键的具有2-6个碳原子的不饱和直链或支化烃基。不饱和是指链烯基含有至少一个C-C双键。C₂-C₆链烯基例如包括乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-正丁烯基、2-正丁烯基、异丁烯基、1-戊烯基、1-己烯基等。优选C₂-C₄链烯基,更优选乙烯基和丙烯基,最优选1-丙烯-3-基,也称烯丙基。

[0080] 本文所用术语“C₂-C₆炔基”涉及具有一个自由价键的具有2-6个碳原子的不饱和直链或支化烃基,其中该炔基含有至少一个C-C叁键。C₂-C₆炔基例如包括乙炔基、丙炔基、1-正丁炔基、2-正丁炔基、异丁炔基、1-戊炔基、1-己炔基等。优选C₂-C₄炔基,更优选乙炔基和1-丙炔-3-基(炔丙基)。

[0081] 本文所用术语“C₅-C₇(杂)芳基”表示具有一个自由价键的5-7员芳族烃环或稠合环,其中芳族环的一个或多个碳原子可以相互独立地被选自N、S、O和P的杂原子替代。C₅-C₇(杂)芳基的实例为吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、吡喃基、噻喃基和苯基。优选苯基。

[0082] 本文所用术语“C₆-C₁₃(杂)芳烷基”表示被一个或多个C₁-C₆烷基取代的芳族5-7员烃环,其中该芳族环的一个或多个碳原子可以相互独立地被选自N、S、O和P的杂原子替代。C₆-C₁₃(杂)芳烷基总共含有6-13个碳和杂原子且具有一个自由价键。该自由价键可以位于芳族环中或者位于C₁-C₆烷基中,即C₆-C₁₃(杂)芳烷基可以经由该基团的(杂)芳族部分或者

经由该基团的烷基部分键合。C₆-C₁₃ (杂) 芳烷基的实例为甲基苯基、2-甲基吡啶基、1,2-二甲基苯基、1,3-二甲基苯基、1,4-二甲基苯基、乙基苯基、2-丙基苯基、苄基、2-CH₂-吡啶基等。

[0083] R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶彼此独立地选自H、F、R⁷、OR⁷和OSi(R⁸)₃,其中R¹和R⁴可结合并共同选自O、CR⁹R¹⁰和NR¹¹且与式(I)化合物的Si-O-P-O-Si基团形成6元环,优选R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶彼此独立地选自H、F、R⁷、OR⁷和OSi(R⁸)₃。

[0084] R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶彼此独立地选择,并且可以相同或不同,或者可以部分相同和部分不同。

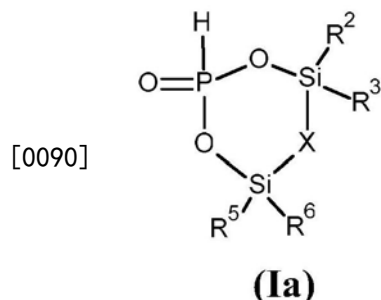
[0085] 优选地,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶彼此独立地选自R⁷、OR⁷和OSi(R⁸)₃,更优选R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶彼此独立地选自R⁷和OR⁷,甚至更优选R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶彼此独立地选自R⁷,最优选R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶彼此独立地选自C₁-C₆烷基,其可经一个或多个选自OSi(CH₃)₃和F的取代基取代,尤其优选R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶彼此独立地选自C₁-C₄烷基。

[0086] R⁷选自C₁-C₆烷基、C₂-C₆链烯基、C₂-C₆炔基、C₅-C₇ (杂) 芳基和C₆-C₁₃ (杂) 芳烷基,其可经一个或多个选自OSi(CH₃)₃和F的取代基取代,优选R⁷选自C₁-C₆烷基、C₂-C₆链烯基和C₂-C₆炔基,其可经一个或多个选自OSi(CH₃)₃和F的取代基取代,更优选R⁷选自C₁-C₆烷基和C₂-C₆链烯基,其可经一个或多个选自OSi(CH₃)₃和F的取代基取代,甚至更优选R⁷选自C₁-C₆烷基,其可经一个或多个选自OSi(CH₃)₃和F的取代基取代,最优选R⁷选自C₁-C₄烷基。

[0087] R⁸在每次出现时独立地选自H、F、R⁷和OR⁷,优选R⁸在每次出现时独立地选自R⁷和OR⁷,甚至更优选R⁸在每次出现时独立地选自R⁷,最优选R⁸在每次出现时独立地选自C₁-C₄烷基。

[0088] 根据一个实施方案,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶彼此独立地选自H、F、R⁷、OR⁷和OSi(R⁸)₃;其中R⁸在每次出现时独立地选自H、F、R⁷和OR⁷;且R⁷选自C₁-C₆烷基,其可经一个或多个选自OSi(CH₃)₃和F的取代基取代,优选R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶彼此独立地选自R⁷、OR⁷和OSi(R⁸)₃;其中R⁸在每次出现时独立地选自R⁷和OR⁷;且R⁷选自C₁-C₆烷基,其可经一个或多个选自OSi(CH₃)₃和F的取代基取代。

[0089] 在R¹和R⁴可结合并共同选自O、CR⁹R¹⁰和NR¹¹且与Si-O-P-O-Si基团形成6元环的情况下,式(I)化合物为式(Ia)化合物:



[0091] 其中X选自O、CR⁹R¹⁰和NR¹¹;

[0092] R⁹和R¹⁰彼此独立地选自H、F、R⁷、OR⁷和OSiR⁸₃;

[0093] R¹¹选自H和R⁷;和

[0094] R²、R³、R⁵、R⁶、R⁸和R⁹如上文所定义和如优选所定义选择。

[0095] 优选X选自O和CR⁹R¹⁰,更优选X为O。

[0096] R^9 和 R^{10} 彼此独立地选自H、F、 R^7 、 OR^7 和 $OSiR^8_3$, 优选 R^9 和 R^{10} 彼此独立地选自H、 R^7 和 OR^7 , 更优选 R^9 和 R^{10} 彼此独立地选自H和 R^7 , 甚至更优选 R^9 和 R^{10} 彼此独立地选自H和 C_1 - C_6 烷基, 最优选 R^9 和 R^{10} 为H。

[0097] R^{11} 选自H和 R^7 , 优选 R^{11} 选自H、 C_1 - C_6 烷基和 C_5 - C_7 (杂)芳基, 更优选 R^{11} 为 C_1 - C_4 烷基。

[0098] 在所有 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地选自H、F、 R^7 、 OR^7 和 $OSi(R^8)_3$ 的情况下, 优选 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地选自H、F、 R^7 、 OR^7 和 $OSi(R^8)_3$, 其中 R^7 选自 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 链烯基和 C_5 - C_7 (杂)芳基, 其可经一个或多个选自 $OSi(CH_3)_3$ 和F的取代基取代, 并且 R^8 选自 R^7 和 OR^7 。更优选 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地选自H、F、 R^7 、 OR^7 和 $OSi(R^8)_3$, 其中 R^7 是 C_1 - C_6 烷基, 其可经一个或多个选自 $OSi(CH_3)_3$ 和F的取代基取代, 并且 R^8 选自 R^7 和 OR^7 。甚至更优选 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地选自 R^7 、 OR^7 和 $OSi(R^8)_3$, 其中 R^7 为 C_1 - C_6 烷基, 且 R^8 选自 R^7 和 OR^7 。最优选 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地选自 C_1 - C_6 烷基, 其可经一个或多个选自 $OSi(CH_3)_3$ 和F的取代基取代, 特别优选 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地选自 C_1 - C_4 烷基。

[0099] 式(I)化合物的一个优选实例是亚磷酸双(三甲基甲硅烷基)酯。

[0100] 式(I)化合物的制备对本领域技术人员而言是已知的。合成亚磷酸双(三甲基甲硅烷基)酯的描述可以例如见于M. Sekine等, J. Org. Chem., 第46卷(1981), 第2097-2107页。

[0101] 根据本发明的一个实施方案, 电解质组合物(C)含有至少一种如上所述或如优选所述的式(I)化合物。

[0102] R^{1a} 在每次出现时独立选自H、F、Cl、 R^{4a} 、 OR^{4a} 、 $OSi(R^5)_3$ 、 $OSi(OR^{4a})_3$ 和 $OP(O)(OR^{4a})R^{5a}$ 。

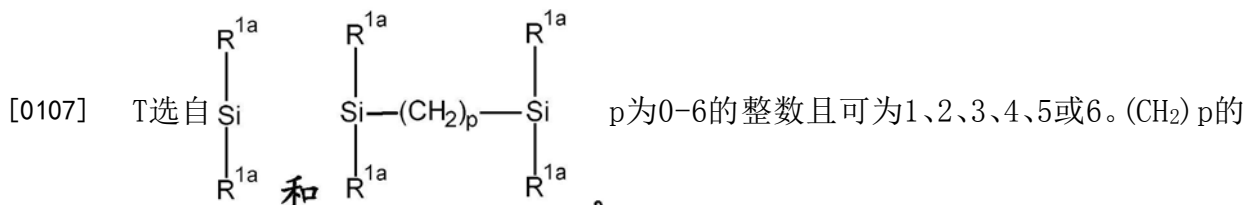
[0103] R^{4a} 在每次出现时独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_7 (杂)环烷基、 C_2 - C_{10} 链烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、 C_5 - C_7 (杂)芳基和 C_6 - C_{13} (杂)芳烷基, 其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与Si原子或O原子键合的烷基、链烯基和炔基的 CH_2 基团可被O替换。优选地, R^{4a} 在每次出现时独立地选自 C_1 - C_{10} 烷基, 其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与Si原子或O原子键合的烷基、链烯基和炔基的 CH_2 基团可被O替换, 更优选 R^{4a} 在每次出现时独立地选自 C_1 - C_4 烷基, 其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代。例如, R^{4a} 可选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、苯基、环己基、 CF_3 、 CF_2CF_3 或 CH_2CN 。

[0104] R^{5a} 在每次出现时独立地选自H、F、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_7 (杂)环烷基、 C_2 - C_{10} 链烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、 C_5 - C_7 (杂)芳基和 C_6 - C_{13} (杂)芳烷基, 其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基、链烯基和炔基的 CH_2 基团可被O替换, 优选 R^{5a} 在每次出现时独立地选自H、F和 C_1 - C_{10} 烷基, 其可被一个或多个CN和F取代并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基的 CH_2 基团可被O替换, 更优选 R^{5a} 在每次出现时独立地选自H和 C_1 - C_{10} 烷基, 其可以被一个或多个F和/或CN取代, 甚至更优选 R^{5a} 在每次出现时独立地选自H和 C_1 - C_4 烷基, 其可被一个或多个F和/或CN取代。例如, R^{5a} 可选自H、F、甲基、乙基、正丙基、异丙基、苯基、环己基、 CF_3 、 CF_2CF_3 或 CH_2CN 。

[0105] 优选地, R^{1a} 在每次出现时独立地选自H、F、Cl、 C_1 - C_{10} 烷基和 OC_1 - C_{10} 烷基, 其中烷基可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与Si原子或O原子键合的烷基的 CH_2 基团可被O替换, 甚至更优选 R^{1a} 独立地选自可被一个或多个选自CN和F的取代基取代的 C_1 - C_{10} 烷基, 特别优选 R^{1a} 独立地选自可被一个或多个选自CN和F的取代基取代的

C₁-C₄烷基。R^{1a}例如在每次出现时独立地选自H、F、Cl、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、正丙基、正丙氧基、异丙基、异丙氧基、苯基、苯氧基、CF₃、OCF₃、CF₂CF₃、OCF₂CF₃和CH₂CN, 优选选自甲基、乙基、异丙基和正丙基。

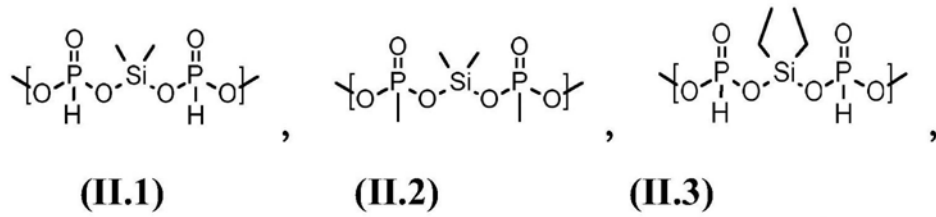
[0106] R^{3a}在每次出现时独立地选自H、F、C₁-C₁₀烷基、C₃-C₇ (杂) 环烷基、C₂-C₁₀链烯基、C₂-C₁₀炔基、C₅-C₇ (杂) 芳基和C₆-C₁₃ (杂) 芳烷基, 其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基、链烯基和炔基的CH₂基团可被O替换, 优选R^{3a}在每次出现时独立地选自H、F、C₁-C₁₀烷基、C₃-C₇ (杂) 环烷基和C₅-C₇ (杂) 芳基, 其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基、链烯基和炔基的CH₂基团可被O替换, 更优选R³在每次出现时独立地选自H、F和C₁-C₁₀烷基, 其可被一个或多个F和/或CN取代并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基的CH₂基团可被O替换, 甚至更优选R^{3a}在每次出现时独立地选自H和C₁-C₁₀烷基, 其可被一个或多个F和/或CN取代并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基的CH₂基团可被O替换。最优选R^{3a}在每次出现时独立地选自H和C₁-C₄烷基, 其可被一个或多个F和/或CN取代。例如, R^{3a}可选自H、F、甲基、乙基、正丙基、异丙基、环己基、苯基、CF₃、CF₂CF₃、CH₂CH₂OCH₃、CH₂CH₂OCH₃和CH₂CN。特别优选R^{3a}为H。



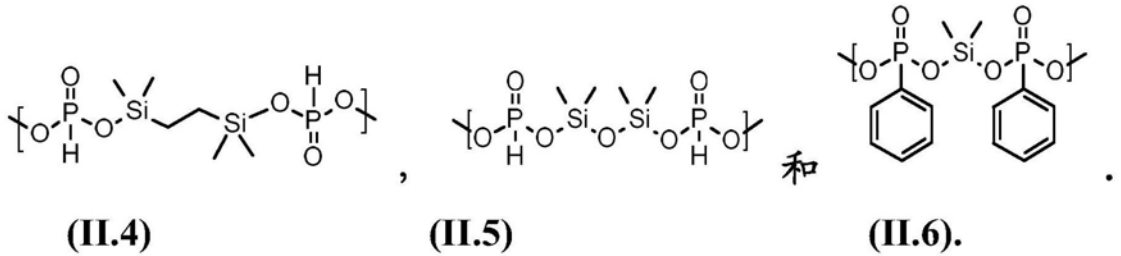
一个或多个CH₂基团可被O替换, 例如得到CH₂-O-CH₂或CH₂-O-CH₂-O-CH₂。在超过一个CH₂基团被O替换的情况下, 被O替换的CH₂基团不相邻。(CH₂)_p的一个或多个H可被C₁-C₄烷基替换。其中一个或多个H被C₁-C₄烷基替换的(CH₂)_p的实例为C(CH₃)H、C(CH₃)₂、C(CH₃)HCH₂、C(CH₃)HC(CH₃)H和C(CH₃)HC(C₂H₅)H。

[0108] 优选使用含有式(II)结构的甲硅烷基磷酸酯化合物, 其中R^{1a}在每次出现时独立地选自H、F、Cl、C₁-C₁₀烷基和OC₁-C₁₀烷基, 其中烷基可经一个或多个选自CN和F的取代基取代, 并且其中一个或多个未直接与Si原子或O原子键合的烷基的CH₂基团可经O替换; 和R^{3a}在每次出现时独立地选自H和C₁-C₁₀烷基, 其可经一个或多个F和/或CN取代, 并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基的CH₂基团可经O替换。

[0109] 式(II)结构的实例为以下结构(II.1)至(II.6):

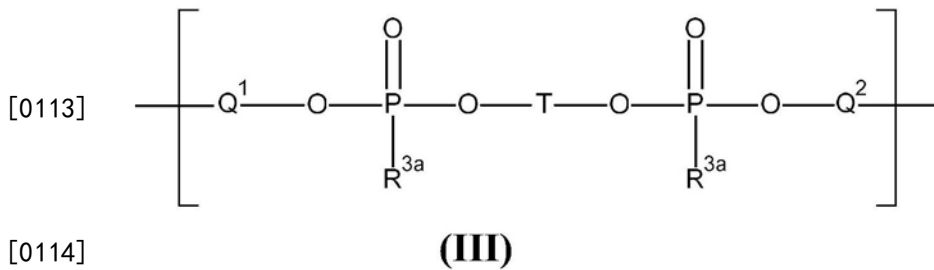


[0110]



[0111] 优选地,含有式(II)结构的甲硅烷基磷酸酯化合物经选自-P(O)R^{3a}-OC₁-C₆烷基的磷酸酯基团,更优选被选自-P(O)R^{3a}-OC₁-C₄的磷酸酯基团,特别优选被选自-P(O)R^{3a}-OCH₃和-P(O)R^{3a}-OCH₂CH₃的磷酸酯基封端。尤其优选含有式(II)结构的甲硅烷基磷酸酯化合物经上述磷酸酯基团直接封端。

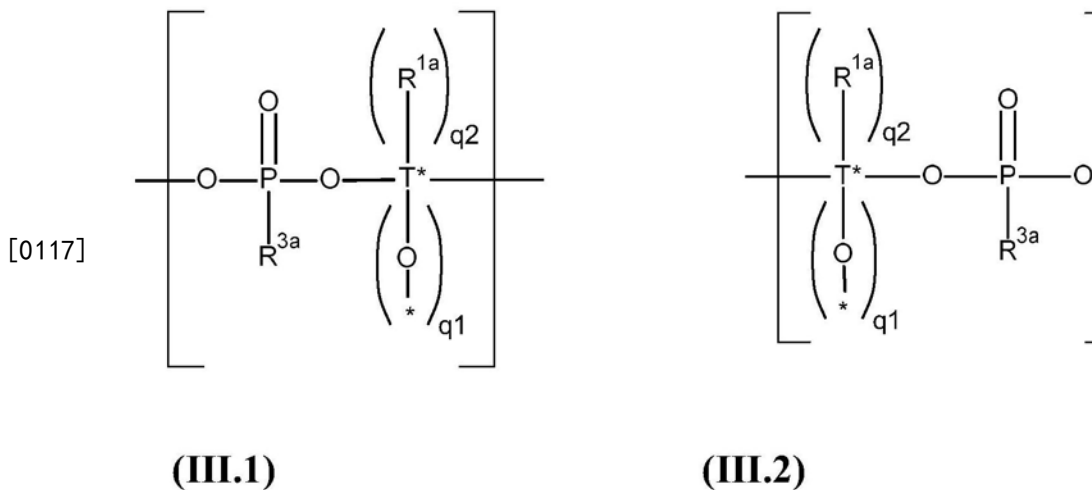
[0112] 根据一个实施方案,甲硅烷基磷酸酯含有式(III)结构:



[0114]

[0115] 其中

[0116] Q¹为化学键或含有一个或多个式(III.1)单体单元的单体或低聚基团,且Q²为化学键或含有一个或多个式(III.2)单体单元的单体或低聚基团:



[0118] 其中

[0119] T*在每次出现时独立地为Si或Si-(CH₂)_p-Si,其中p为0-6的整数,即p选自0、1、2、3、4、5和6,(CH₂)_p的一个或多个CH₂基团可被O替换且(CH₂)_p的一个或多个H可被C₁-C₄烷基替换,和

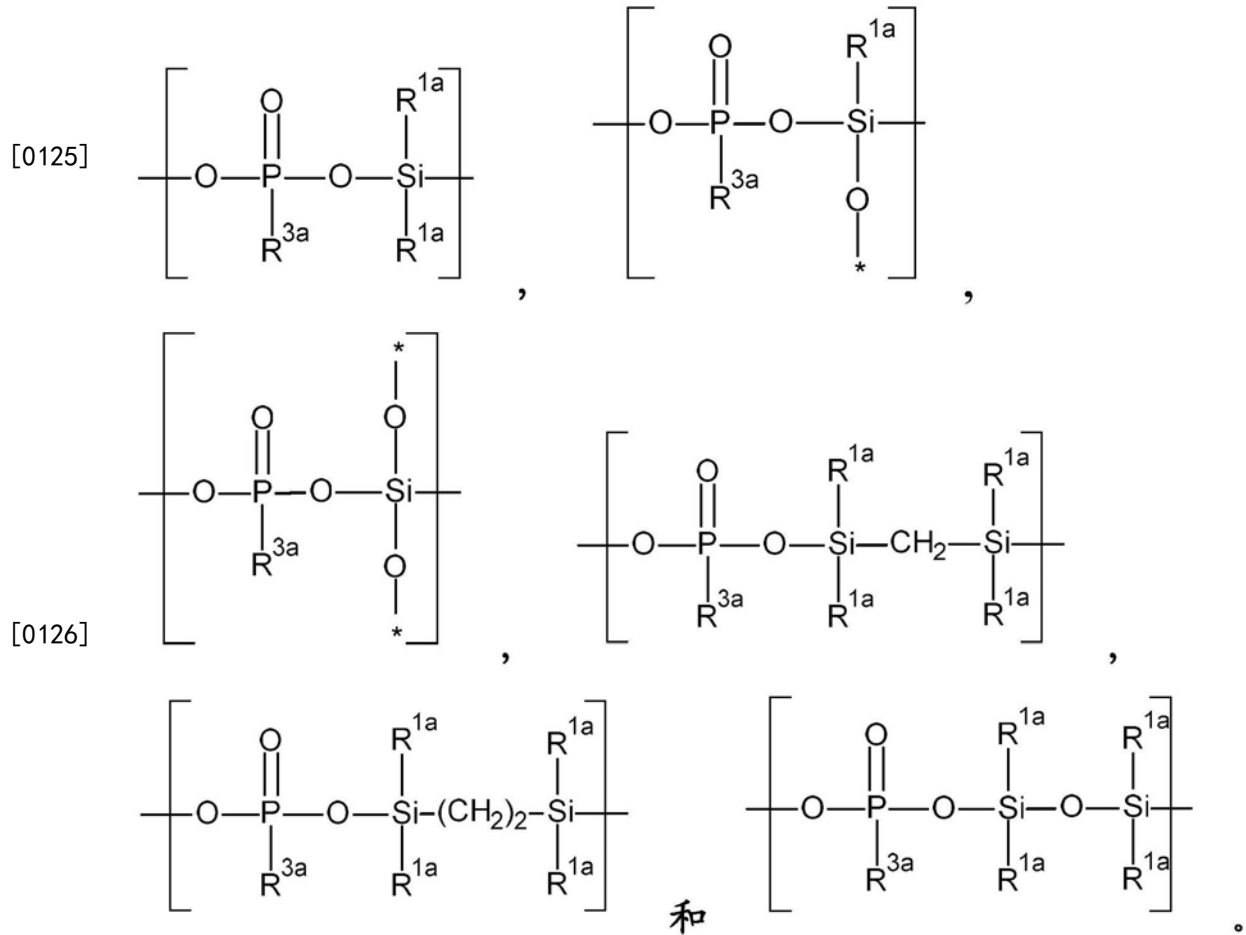
[0120] 在T*为Si的情况下, q^1 为0-2的整数, q^2 为0-2的整数, 并且 $q^1+q^2=2$, 即 q^1 和 q^2 选自0、1和2, 其中 $q^1+q^2=2$;

[0121] 在T*为Si-(CH₂)_p-Si的情况下, q^1 为0-4的整数, q^2 为0-4的整数, 并且 $q^1+q^2=4$, 即 q^1 和 q^2 选自0、1、2、3和4, 其中 $q^1+q^2=4$;

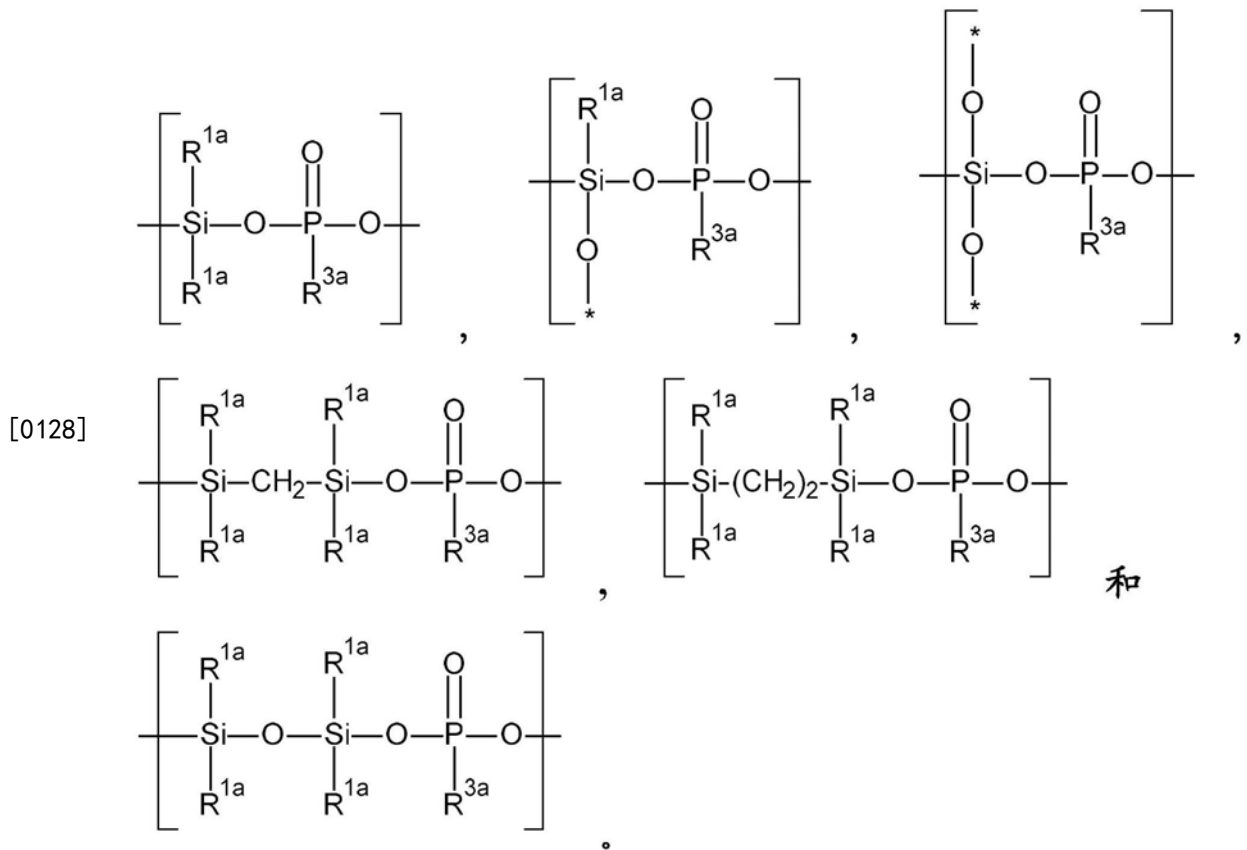
[0122] -*为通过支化的甲硅烷基磷酸酯骨架的延续; 和

[0123] R¹和R³如上文所述和如优选所述定义。

[0124] Q¹的实例为:



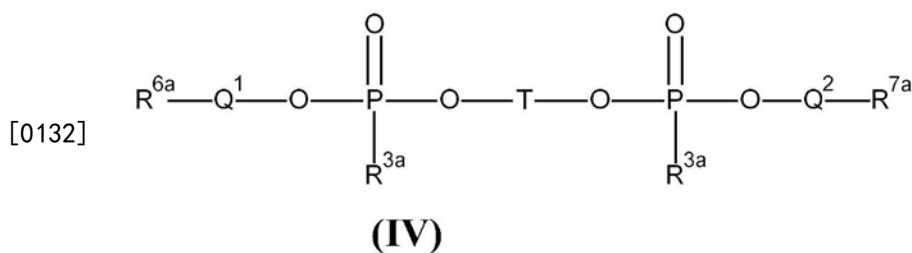
[0127] Q²的实例为:



[0129] Q^1 和 Q^2 的单体单元可以以任何方式排列,例如无规或嵌段或以交替顺序排列。

[0130] 优选地, Q^1 和/或 Q^2 分别包含至少一个式(III.1)或式(III.2)的单体单元,其没有支化或交联单元,即其中 T^* 在每次出现时独立地为Si或 $\text{Si}-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}$ 且 p 为0-6的整数,并且 $(\text{CH}_2)_p$ 的一个或多个 CH_2 基团可被O替换且 $(\text{CH}_2)_p$ 的一个或多个H可被 C_1-C_4 烷基替换,并且其中在 T^* 为Si的情况下, q^1 为零并且 q^2 为2,并且在 T^* 为 $\text{Si}-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}$ 的情况下, q^1 为零且 q^2 为4。

[0131] 根据另一实施方案,甲硅烷基磷酸酯具有式(IV)



[0133] 其中

[0134] Q^1 、 Q^2 、 T 和 R^{3a} 如上所述定义。

[0135] R^{6a} 和 R^{7a} 独立地选自 R^{8a} 、 $\text{Si}(\text{OR}^{8a})_3$ 和 $\text{Si}(\text{R}^{9a})_3$;

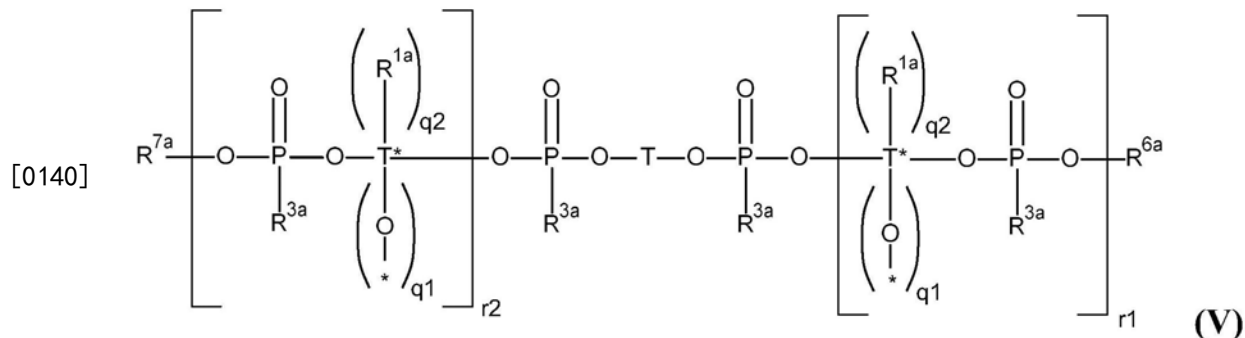
[0136] R^{8a} 在每次出现时独立地选自 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_7 (杂)环烷基、 C_2-C_{10} 链烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_5-C_7 (杂)芳基和 C_6-C_{13} (杂)芳烷基,其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与O原子或Si原子键合的烷基、链烯基和炔基的 CH_2 基团可被O替换;和

[0137] R^{9a} 在每次出现时独立地选自H、F、Cl、 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_7 (杂)环烷基、 C_2-C_{10} 链烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_5-C_7 (杂)芳基和 C_6-C_{13} (杂)芳烷基,其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代

并且其中一个或多个未直接与O原子键合的烷基、链烯基和炔基的CH₂基团可被O替换。

[0138] 优选R^{6a}和R^{7a}独立地选自C₁-C₁₀烷基、Si(OC₁-C₁₀烷基)₃和Si(R^{9a})₃,其中R^{9a}在每次出现时独立地选自H、F、Cl和C₁-C₁₀烷基,更优选R^{9a}选自H、F、Cl和C₁-C₄烷基。R^{6a}和R^{7a}可以例如选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、Si(CH₃)₃、Si(OCH₃)₃、Si(CH₃)₂Cl和Si(CH₃)Cl₂。甚至更优选R⁶和R⁷独立地选自C₁-C₄烷基,即甲硅烷基膦酸酯被烷氧基如甲氧基、乙氧基、正丙氧基和正丁氧基封端,特别优选甲氧基和乙氧基封端的甲硅烷基膦酸酯。

[0139] 甲硅烷基膦酸酯尤其可具有式(V)



[0141] 其中

[0142] R^{1a}、R^{3a}、R^{6a}、R^{7a}、T、T*、q¹和q²如上文和优选所定义,和

[0143] r¹和r²独立地为0-300的整数。

[0144] 含有式(II)结构的甲硅烷基膦酸酯化合物可作为具有不同分子量的不同甲硅烷基膦酸酯化合物的混合物,特别是不含重复单体单元的含有式(II)结构的单体甲硅烷基膦酸酯化合物和至少一种含有式(II)结构和一个或多个重复单体单元的低聚或聚合甲硅烷基膦酸酯化合物的混合物,例如其中r¹和r²均为零的式(V)化合物和至少一种其中r¹+r²>1的式(V)的低聚或聚合甲硅烷基膦酸酯的混合物。

[0145] 含有式(II)结构的相似甲硅烷基膦酸酯化合物的制备对本领域技术人员是已知的,参见例如K.Kellner,L.Rodewald,Monatshefte für Chemie,第121卷(1990),第1031-1038页。可以类似地制备含有式(II)结构的甲硅烷基膦酸酯化合物。取决于原料,可获得直链化合物或具有支化点或交联官能团的化合物。例如(CH₃)₂SiCl₂与亚磷酸二甲酯的反应将得到直链甲硅烷基膦酸酯。在部分(CH₃)₂SiCl₂被(CH₃)SiCl₃或SiCl₄取代的情况下,将单体单元引入甲硅烷基膦酸酯,其起支化或交联点的作用。此外,(CH₃)₂SiCl₂可被亚烷基间隔的二氯二硅烷取代,例如Cl(CH₃)₂Si(CH₂)₂Si(CH₃)₂Cl。取决于起始化合物、摩尔比和反应条件,得到不同甲硅烷基膦酸酯和通常单体甲硅烷基膦酸酯与一种或多种分子量不同的低聚和聚合甲硅烷基膦酸酯的混合物。在尚未公开的国际专利申请PCT/EP2018/084385中可以找到含有式(II)结构的甲硅烷基膦酸酯化合物的详细说明及其在用于电化学电池的电解质组合物中作为添加剂的用途。

[0146] 根据本发明的一个实施方案,电解质组合物(C)含有至少一种如上所述或如优选描述的含有式(II)结构的甲硅烷基膦酸酯化合物。

[0147] 电解质组合物可含有一种甲硅烷基膦酸酯,它可以包含超过一种,例如两种、三种或更多种甲硅烷基膦酸酯。

[0148] 电解质组合物通常基于电解质组合物的总重量总共含有至少0.01重量%,优选至

少0.02重量%，更优选至少0.1重量%的至少一种甲硅烷基磷酸酯。甲硅烷基磷酸酯在该电解质组合物中的总浓度的最大值基于电解质组合物的总重量通常为30重量%，优选10重量%，更优选甲硅烷基磷酸酯的总浓度的上限基于电解质组合物的总重量为5重量%，甚至更优选3重量%。该电解质组合物通常基于电解质组合物的总重量总共含有0.01-30重量%，优选0.02-10重量%，更优选0.1-5重量%，最优选0.1-3重量%的至少一种甲硅烷基磷酸酯。

[0149] 电解质组合物中所含的甲硅烷基磷酸酯可与电解质组合物中存在的一种或多种组分如含锂离子的导电盐反应，例如含有OSiR₃基团的甲硅烷基磷酸酯可与含氟配体的复合盐如LiPF₆、LiBF₄或二氟(草酸根合)硼酸锂形成配合物。该类配合物的形成对将甲硅烷基磷酸酯加入电解质组合物的积极技术效果没有影响。

[0150] 此外，该电解质组合物(C)可以含有一种或多种不同于甲硅烷基磷酸酯的其他添加剂(iv)。该至少一种不同于甲硅烷基磷酸酯的其他添加剂可以选自聚合物、成膜添加剂、阻燃剂、过充电添加剂、润湿剂、HF和/或H₂O清除剂、LiPF₆盐用稳定剂、离子性溶剂化增强剂、腐蚀抑制剂和胶凝剂。

[0151] 其他添加剂(iv)的最小浓度通常为0.005重量%，优选最小浓度为0.01重量%，更优选最小浓度为0.1重量%，基于该电解质组合物的总重量。该至少其他添加剂的最大浓度通常为25重量%。

[0152] 一类其他添加剂为聚合物。聚合物可以选自聚偏二氟乙烯、聚乙烯-六氟丙烯共聚物(polyvinylidene-hexafluoropropylene copolymer)、聚乙烯-六氟丙烯-一氯三氟乙烯共聚物(polyvinylidene-hexafluoropropylene-chlorotrifluoroethylene copolymer)、Nafion、聚氧乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚乙二醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚苯胺、聚吡咯和/或聚噻吩。聚合物可以加入本发明配制剂中以将液体配制剂转化成准固体或固体电解质并因此改善溶剂保持力，尤其是在陈化过程中。此时它们用作胶凝剂。

[0153] 阻燃剂的实例为有机磷化合物，如环磷腈类、磷酰胺类、烷基和/或芳基三取代磷酸酯、烷基和/或芳基二-或三取代亚磷酸酯、烷基和/或芳基二取代磷酸酯、烷基和/或芳基三取代磷及其氟代衍生物。

[0154] HF和/或H₂O清除剂的实例为任选卤代的环状和无环甲硅烷基胺类。

[0155] 过充电保护添加剂的实例为环己基苯、邻三联苯、对三联苯和联苯等，优选环己基苯和联苯。

[0156] 另一类添加剂为成膜添加剂，也称为形成SEI的添加剂。根据本发明的形成SEI的添加剂为一种在电极上分解而在电极上形成防止电解质和/或电极降解的钝化层的化合物。以此方式显著延长电池组的寿命。优选该形成SEI的添加剂在阳极上形成钝化层。阳极在本发明上下文中应理解为电池组的负电极。优选阳极如锂插层石墨阳极对于锂具有1V或更小的还原电势。为了确定化合物是否适合作为阳极成膜添加剂，可以制备包括石墨电极和金属对电极以及含有少量，通常为该电解质组合物的0.1-10重量%，优选0.2-5重量%的所述化合物的电解质的电化学电池。在阳极和金属锂之间施加电压时，在0.5-2V之间记录该电化学电池的微分电容。若在第一循环过程中观察到显著的微分电容，例如在1V下为-150mAh/V，但在所述电压范围内在任何接下来的循环过程中没有或者基本没有观察到，则

可以认为该化合物为形成SEI的添加剂。

[0157] 根据本发明,该电解质组合物优选含有至少一种形成SEI的添加剂。形成SEI的添加剂对本领域熟练技术人员而言是已知的。更优选该电解质组合物含有至少一种选自如下的形成SEI的添加剂:碳酸亚乙烯基酯及其衍生物如碳酸亚乙烯基酯和碳酸甲基亚乙烯基酯;氟代碳酸亚乙酯及其衍生物如碳酸一氟亚乙酯、顺式-和反式-碳酸二氟酯;有机磺内酯类如丙烯磺内酯、丙烷磺内酯及其衍生物;亚硫酸亚乙酯(ethylene sulfite)及其衍生物;包含草酸根的化合物如草酸锂,包括草酸二甲酯、二草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂和二草酸硼酸铵在内的草酸硼酸盐以及包括四氟草酸磷酸锂在内的草酸磷酸盐;以及在WO 2013/026854 A1中详细描述含硫添加剂,尤其是在第12页第22行至第15页第10行所示含硫添加剂。

[0158] 加入的化合物可以在该电解质组合物和包含该电解质组合物的电化学电池中具有不止一种效果。例如,草酸硼酸锂可以作为提高SEI形成的添加剂加入,但也可以用作导电盐。

[0159] 电解质组合物(C)优选为非水的。在本发明的一个实施方案中,该电解质组合物的水含量基于相应本发明配制剂的重量优选低于100ppm,更优选低于50ppm,最优选低于30ppm。水含量可以根据Karl Fischer,例如如DIN 51777或ISO760:1978中所详述通过滴定测定。电解质组合物的最小水含量可以选择为3ppm,优选5ppm。

[0160] 在本发明的一个实施方案中,该电解质组合物的HF含量基于相应本发明配制剂的重量优选小于100ppm,更优选小于50ppm,最优选小于30ppm。HF含量可以通过滴定测定。

[0161] 该电解质组合物优选在工作条件下为液体;更优选它在1巴和25°C下为液体,甚至更优选该电解质组合物在1巴和-15°C下为液体,该电解质组合物尤其在1巴和-30°C下为液体,甚至更优选该电解质组合物在1巴和-50°C下为液体。该类液体电解质组合物特别适合户外应用,例如用于汽车电池组中。

[0162] 该电解质组合物(A)可以通过电解质生产领域熟练技术人员已知的方法制备,通常通过将锂导电盐(i)溶于相应溶剂或溶剂混合物(ii)中并加入组分(iii)和任选地其他添加剂(iv)(如上所述)。

[0163] 本发明的另一实施方案涉及如上所定义的电化学电池,其中电解质组合物可通过将至少一种选自式(I)化合物和含有式(II)结构的甲硅烷基磷酸酯化合物的甲硅烷基磷酸酯加入至少一种溶剂或溶剂混合物(ii)与含锂离子导电盐(i)和任选地一种或多种其他添加剂(iv)(如上所述)的混合物而获得。

[0164] 包含电解质组合物(A)的电化学电池可以为锂电池组、双层电容器或锂离子电容器。该类电化学装置的一般构造对电池组而言对本领域熟练技术人员而言是已知和熟悉的。

[0165] 优选本发明电化学电池为锂电池组。本文所用术语“锂电池组”是指如下电化学电池,其中阳极有时在该电池的充/放电过程中包含金属锂或锂离子。阳极可以包含金属锂或金属锂合金、包藏和释放锂离子的材料或者其他含锂化合物。该锂电池组优选为二次锂电池组,即可再充电锂电池组。

[0166] 在特别优选的实施方案中,该电化学电池为锂离子电池组,即二次锂离子电化学电池,其包括包含可以可逆地包藏和释放锂离子的阴极活性材料的阴极(A)和包含可以可

逆地包藏和释放锂离子的阳极活性材料的阳极(B)。

[0167] 阳极(A)包含可以可逆地包藏和释放锂离子或能够与锂形成合金的阳极活性材料。尤其可以将可以可逆地包藏和释放锂离子的含碳材料用作阳极活性材料。合适的含碳材料为结晶碳如石墨材料,更具体为天然石墨、石墨化焦炭、石墨化MCMB和石墨化MPCF;无定形碳如焦炭、在1500℃以下烧制的中间相碳微珠(mesocarbon microsphere)(MCMB)和中间相沥青基碳纤维(MPCF);硬碳;以及碳素(carbonic)阳极活性材料(热分解的碳、焦炭、石墨)如碳复合材料、燃烧的有机聚合物和碳纤维。优选的含碳材料为石墨。

[0168] 阳极活性材料的其他实例为金属锂和金属锂合金,即含有能够与锂形成合金的元素的材料。含有能够与锂形成合金的元素的材料的非限制性实例包括金属、半金属或其合金。应理解的是本文所用术语“合金”涉及两种或更多种金属的合金以及一种或多种金属与一种或多种半金属一起的合金二者。若合金整体具有金属性能,则该合金可以含有非金属元素。在合金的结构(texture)中,固溶体、共晶(共晶混合物)、金属间化合物或其中两种或更多种共存。该类金属或半金属元素的实例包括但不限于钛(Ti)、锡(Sn)、铅(Pb)、铝、铟(In)、锌(Zn)、锑(Sb)、铋(Bi)、镓(Ga)、锗(Ge)、砷(As)、银(Ag)、铪(Hf)、锆(Zr)、钇(Y)和硅(Si)。优选长形元素周期系统中第4或14族金属和半金属元素,尤其优选钛、硅和锡,尤其是硅。锡合金的实例包括具有一种或多种选自硅、镁(Mg)、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛(Ti)、锗、铋、锑和铬(Cr)的元素作为锡以外的第二构成元素的那些。硅合金的实例包括具有一种或多种选自锡、镁、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锗、铋、锑和铬的元素作为硅以外的第二构成元素的那些。

[0169] 其他可能的阳极活性材料为含硅材料。含硅材料包括硅本身,例如无定形和结晶硅,含硅化合物,例如 $0 < x < 1.5$ 的 SiO_x 和Si合金,以及含有硅和/或含硅化合物的组合物,例如硅/石墨复合材料和碳涂敷的含硅材料。硅本身可以以不同形式使用,例如以纳米线、纳米管、纳米颗粒、薄膜、纳米多孔硅或硅纳米管的形式。该硅可以沉积在集电器。集电器可以选自涂敷金属线、涂敷金属网格、涂敷金属网、涂敷金属片、涂敷金属箔或涂敷金属板。优选集电器为涂敷金属箔,尤其是涂敷铜箔。硅薄膜可以通过本领域熟练技术人员已知的任何技术,例如通过溅射技术沉积于金属箔上。制备硅薄膜电极的一种方法描述于R.Elazari等;Electrochem.Comm.2012,14,21-24中。

[0170] 其他可能的阳极活性材料为Ti的锂离子插层氧化物。

[0171] 优选阳极活性材料包含可以可逆地包藏和释放锂离子的含碳材料,特别优选可以可逆地包藏和释放锂离子的含碳材料选自结晶碳、硬碳和无定形碳,特别优选石墨。还优选阳极活性材料包含含硅材料。进一步优选阳极活性材料包含Ti的锂离子插层氧化物。

[0172] 本发明的电化学电池包括包含至少一种选自如下的颗粒状阴极活性材料的阴极(B):含有Mn和至少一种第二过渡金属的混合锂过渡金属氧化物;含有Ni、Al和至少一种第二过渡金属的锂插层混合氧化物;以及锂金属磷酸盐,其中所述颗粒状阴极活性材料的外表面至少部分涂覆有选自过渡金属氧化物、镧系元素氧化物以及周期系统第2、13和14族的金属和半金属的氧化物的氧化物。

[0173] 含有Mn和至少一种第二过渡金属的混合锂过渡金属氧化物的实例为式(VI)的具有层状结构的锂过渡金属氧化物:

[0174] $\text{Li}_{1+e}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)_{1-e}\text{O}_2$ (VI)

[0175] 其中

[0176] a为0.05至小于1,

[0177] b为0-0.35,

[0178] c为0.01-0.9,

[0179] d为0-0.2,

[0180] e为0-0.3,

[0181] $a+b+c+d=1$, 以及

[0182] M为一种或多种选自Na、K、B、Al、Mg、Ca、Cr、V、Mo、Ti、Fe、W、Nb、Zr和Zn的金属。

[0183] 式(VI)的含钴化合物也称为NCM。

[0184] 其中e大于0的式(VI)的具有层状结构的锂过渡金属氧化物也称为过锂代的。

[0185] 优选式(VI)的具有层状结构的锂过渡金属氧化物为形成固溶体的化合物, 其中 $\text{LiM}'\text{O}_2$ 相—其中 M' 为Ni以及任选地, 一种或多种选自Co和Mn的过渡金属—以及 Li_2MnO_3 相混合且其中可以存在一种或多种如上所定义金属M。该一种或多种金属M也称为“掺杂剂”或“掺杂金属”, 因为它们通常以少量存在, 例如基于该过渡金属氧化物中存在的锂以外的金属的总量为最大10mol%M或最大5mol%M或最大1mol%。在存在一种或多种金属M的情况下, 它们通常基于该过渡金属氧化物中存在的锂以外的金属的总量以至少0.01mol%或至少0.1mol%的量存在。这些化合物也由式(VI.2)表示:

[0186] $z \text{LiM}'\text{O}_2 \cdot (1-z) \text{Li}_2\text{MnO}_3$ (VI.1)

[0187] 其中 M' 为Ni以及至少一种选自Mn和Co的金属;

[0188] z为0.1-0.8,

[0189] 并且其中可以存在一种或多种选自Na、K、B、Al、Mg、Ca、Cr、V、Mo、Ti、Fe、W、Nb、Zr和Zn的金属。

[0190] 电化学上讲, 在 $\text{LiM}'\text{O}_2$ 相中的Ni以及若存在的话, Co原子在针对 Li^+/Li 低于4.5V的电压下参与可逆氧化和还原反应, 分别导致Li离子脱插和插层, 而 Li_2MnO_3 相仅在针对 Li^+/Li 等于或高于4.5V的电压下参与氧化和还原反应, 假定 Li_2MnO_3 相中的Mn处于其+4氧化态。因此, 电子不是从该相中的Mn原子而是从氧离子的2p轨道移除, 导致至少在第一充电循环中氧以 O_2 气体的形式从晶格中移除。

[0191] 这些化合物由于其与常规NCM相比更高的能量密度也称为HE-NCM。HE-NCM和NCM均具有针对 Li/Li^+ 为约3.0-3.8V的操作电压, 但对于HE-NCM的活化和循环二者均必须使用高截止电压, 以实际完成完全充电并从其更高能量密度获益。通常在充电过程中阴极针对 Li/Li^+ 的上限截止电压对于活化该HE-NCM为至少4.5V, 优选至少4.6V, 更优选至少4.7V, 甚至更优选至少4.8V。术语该电化学电池的“在充电过程中针对 Li/Li^+ 的上限截止电压”是指该电化学电池的阴极针对 Li/Li^+ 参比阳极的电压, 其构成对该电化学电池充电时的电压上限。HE-NCM的实例为 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ 、 $0.42\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.58\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ 、 $0.50\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.50\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ 、 $0.40\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.60\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 和 $0.42\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.58\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ 。

[0192] 其中d为0的式(II)的具有层状结构的含锰过渡金属氧化物的实例为 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.71}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.22}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。优选其

中d为0的通式(II)的过渡金属氧化物不以显著量含有其他阳离子或阴离子。

[0193] 其中d大于0的式(II)的具有层状结构的含锰过渡金属氧化物的实例为 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ 、 $0.42\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.58\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ 、 $0.50\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.50\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ 、 $0.40\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.60\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 和 $0.42\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.58\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$,其中可以存在一种或多种选自Na、K、Al、Mg、Ca、Cr、V、Mo、Ti、Fe、W、Nb、Zr和Zn的金属M。该一种或多种掺杂金属优选基于该过渡金属氧化中存在的锂以外的金属的总量以至多1mol%存在。

[0194] 其他优选的式(VI)化合物为富Ni化合物,其中Ni的含量基于存在的过渡金属的总量为至少50mol%。这包括式(VI.3)化合物:



[0196] 其中

[0197] a为0.5-0.95,优选0.6-0.95,

[0198] b为0-0.35,

[0199] c为0.025-0.5,优选0.025-0.4,

[0200] d为0-0.2,

[0201] e为0-0.3,

[0202] 其中 $a+b+c+d=1$,以及

[0203] M为一种或多种选自Na、K、B、Al、Mg、Ca、Cr、V、Mo、Ti、Fe、W、Nb、Zr和Zn的金属。

[0204] 优选具有层状结构的锂过渡金属氧化物具有该结构(VI.3):



[0206] 其中

[0207] a1为0.6-0.95,

[0208] b1为0.025-0.2,

[0209] c1为0.025-0.2,

[0210] d1为0-0.1,

[0211] e为0-0.2。

[0212] 式(I)的富Ni化合物的实例为 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ (NCM811)、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ (NCM622)和 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ (NCM523)。

[0213] 含有Mn和至少一种第二过渡金属的混合锂过渡金属氧化物的其他实例为式(VII)的含锰尖晶石:



[0215] 其中

[0216] s为0-0.4,

[0217] t为0-0.4,以及

[0218] M为Mn和至少一种选自Co和Ni的其他金属,优选M为Mn和Ni以及任选地为Co,即一部分M为Mn且另一部分为Ni以及任选地另外部分M选自Co。

[0219] 阴极活性材料还可以选自含有Ni、Al和至少一种第二过渡金属的锂插层混合氧化物,例如Ni、Co和Al的锂插层混合氧化物。Ni、Co和Al的混合氧化物的实例为式(VIII)化合物:

[0220] $\text{Li}[\text{Ni}_h\text{Co}_i\text{Al}_j]\text{O}_2$ (VIII)

[0221] 其中

[0222] h为0.7-0.9,优选0.8-0.87,更优选0.8-0.85;

[0223] i为0.15-0.20;以及

[0224] j为0.02-10,优选0.02-1,更优选0.02-0.1,最优选0.02-0.03。

[0225] 阴极活性材料还可以选自锂金属磷酸盐如 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 和 LiCoPO_4 。这些磷酸盐通常显示橄榄石结构且通常必须使用至少4.5V的上限截止电压来充电。

[0226] 颗粒状阴极活性材料的外表面至少部分涂覆有选自过渡金属氧化物、镧系元素氧化物以及周期体系第2、13和14族的金属和半金属的氧化物的氧化物。过渡金属氧化物的实例是氧化钪、氧化钇、二氧化钛、氧化锆、氧化钒、氧化铌、氧化钽、氧化钼、氧化钨、氧化锌和氧化钴。镧系元素氧化物的实例是氧化镧、二氧化铈、氧化镨、氧化钕、氧化钐和氧化钷。第2族金属的氧化物的实例是氧化钙、氧化锶和氧化钡。第13族金属和半金属的氧化物的实例是氧化硼、碱式氢氧化铝、氧化铝和氧化镓。第14族的金属和半金属的氧化物的实例是氧化硅、氧化锗和氧化锡。

[0227] 阴极活性材料可经选自如下的氧化物涂覆:氧化钪,氧化钇,二氧化钛,氧化锆,氧化钒,氧化铌,氧化钽,氧化钼,氧化钨,氧化锌,氧化钴,氧化镧,二氧化铈,氧化镨,氧化钕,氧化钐,氧化钷,氧化钙,氧化锶,氧化钡,氧化硼,碱式氢氧化铝,氧化铝,氧化镓,氧化硅,氧化锗,氧化锡及其混合物。

[0228] 优选地,阴极活性材料至少部分涂覆有选自氧化硼、碱式氢氧化铝、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化钴及其混合物的氧化物,更优选形成涂层的氧化物选自碱式氢氧化铝、氧化铝、氧化钴及其混合物,特别优选碱式氢氧化铝、氧化铝及其混合物。

[0229] 如在本发明的上下文中所用,术语“部分涂覆”考虑到在实践中可能难以制备经氧化物层涂覆而在所述氧化物层中没有任何缺陷的颗粒。优选地,本文所用术语“部分涂覆”是指经涂覆颗粒材料的批料的颗粒的至少80%以及经涂覆的每个颗粒的表面的至少75%,例如75-99.99%,优选80-90%。

[0230] 该涂层的厚度可以非常低,例如0.1-5nm。在其他实施方案中,厚度可为6-15nm。在另一实施方案中,该涂层的厚度为16-50nm。就此而言,厚度是指通过计算每个颗粒表面的厚度量并假定用于制备涂层的原料的100%转化而数学上测定的平均厚度。

[0231] 不希望受到任何理论的束缚,据信由于颗粒的特定化学性质,例如化学反应性基团(例如但不限于羟基、具有化学约束的氧化物结构部分或吸附的水)的密度,颗粒的未涂覆部分在涂层的制备过程中不反应。

[0232] 在本发明的一个实施方案中,阴极活性材料的平均粒径(D50)为3-20 μm ,优选5-16 μm ,其中D50定义为50质量%的样品由较小颗粒组成的直径。可测定平均粒径,例如通过光散射或激光衍射或电声光谱。颗粒通常由初级颗粒的附聚物组成,并且上述粒径是指二次颗粒直径。

[0233] 在本发明的一个实施方案中,阴极活性材料的BET表面为0.1-1 m^2/g 。BET表面可通过将样品在200 $^\circ\text{C}$ 下脱气30分钟或更长时间内且除此之外根据DIN ISO 9277:2010的氮气吸附来测定。

[0234] 根据本发明使用的经部分涂覆的颗粒状阴极活性材料可以通过以下方法制备:

- [0235] (a) 提供选自上述阴极活性材料的颗粒状阴极活性材料，
- [0236] (b) 用合适的前体化合物如有机金属或半金属化合物或金属或半金属卤化物处理所述阴极活性材料，
- [0237] (c) 用水分处理步骤 (b) 中获得的材料，
- [0238] (d) 将步骤 (b) 和 (c) 的顺序重复2-10次，其中在步骤 (b) 和 (c) 的最后顺序中，水分可以至少部分地经臭氧替换，
- [0239] (e) 任选地通过在200-800°C的温度下加热在最后的步骤 (d) 之后获得的材料来进行后处理。
- [0240] 步骤 (a) 中提供的颗粒状阴极活性材料可含有一定量的残留水分，例如在处理阴极活性材料期间由周围空气中吸收的水。优选提供残留水分含量为50-1000ppm，更优选100-400ppm的颗粒状阴极活性材料，但还可使用具有较高或较低水分含量的阴极活性材料。阴极活性材料质的残余水分含量可以通过卡尔-费休滴定法测定。
- [0241] 可以在步骤 (a) 和 (b) 之间进行热处理步骤，例如以减少步骤 (a) 中提供的颗粒状阴极活性材料的水分含量。该热处理可包括将颗粒状阴极活性材料在100-300°C的温度下保持10分钟至24小时。
- [0242] 在步骤 (b) 中，用合适的前体化合物如有机金属或半金属化合物或金属或半金属卤化物处理所述阴极活性材料。前体化合物在下文中也称为“前体”。选择前体以在颗粒状阴极活性材料上产生所需的金属或半金属氧化物层。
- [0243] 合适的有机金属或半金属化合物的实例是金属或半金属醇盐、烷基金属或半金属化合物、金属或半金属酰胺和有机螯合金属配合物。
- [0244] 烷基金属或半金属化合物、金属或半金属醇盐或金属或半金属酰胺分别可选自 $Al(R^A)_3$ 、 $Al(R^A)_2OH$ 、 $AlR^A(OH)_2$ 、 $M^1(R^A)_{4-y}H_y$ 、 $Al(OR^B)_3$ 、 $M^1(OR^A)_4$ 、 $M^1[NR^B]_2$ 、 $B(OR^B)_3$ 和甲基铝氧烷(methyl alumoxane)，其中
- [0245] R^A 不同或相同并且选自直链或支化的 C_1-C_8 烷基，
- [0246] R^B 不同或相同并且选自直链或支化的 C_1-C_4 烷基，和
- [0247] M^1 是Ti或Zr，其中Ti是优选的。
- [0248] 金属和半金属醇盐可选自铝、硼和过渡金属的 C_1-C_4 醇盐。优选的过渡金属是钛和锆。醇盐的实例是甲醇化物，在下文中也称为甲醇盐，乙醇化物，在下文中也称为乙醇盐，丙醇化物，在下文中也称为丙醇盐，和丁醇化物，在下文中也称为丁醇盐。丙醇盐的具体实例是正丙醇盐和异丙醇盐。丁醇盐的具体实例是正丁醇盐、异丁醇盐、仲丁醇盐和叔丁醇盐。醇盐的组合也是可行的。
- [0249] 金属 C_1-C_4 醇盐的优选实例为 $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 、 $Zr(OC_4H_9)_4$ 、 $Zr(OC_2H_5)_4$ 、 $B(OCH_3)_3$ 、 $Al(OCH_3)_3$ 、 $Al(OC_2H_5)_3$ 、 $Al(O-n-C_3H_7)_3$ 、 $Al(O-异-C_3H_7)_3$ 、 $Al(O-仲-C_4H_9)_3$ 和 $Al(OC_2H_5)(O-仲-C_4H_9)_2$ 。
- [0250] 烷基铝化合物的实例是三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝和甲基铝氧烷。
- [0251] 金属酰胺有时也称为金属酰亚胺。金属酰胺的实例是 $Zr[N(C_2H_5)_2]_4$ 、 $Zr[N(CH_3)_2]_4$ 、 $Zr[(CH_3)N(C_2H_5)]_4$ 和 $Ti[N(CH_3)_2]_4$ 。
- [0252] 有机螯合金属配合物的实例是乙酰丙酮钴(II) $(Co(acac)_2)$ 、乙酰丙酮钴(III) $Co(acac)_3$ 和双(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮根合)钴(II) $(Co(thd)_2)$ 。

[0253] 金属和半金属卤化物的实例是 BBr_3 、 BCl_3 、 CoI_2 、 TiCl_4 和 ZrCl_4 。

[0254] 特别优选的前体选自金属和半金属 C_1 - C_4 醇盐和金属和半金属烷基化合物以及有机螯合金属配合物,甚至更优选三甲基铝。

[0255] 在本发明的一个实施方案中,前体的量为0.1-1g/kg颗粒状阴极活性材料。优选地,计算前体的量为每循环颗粒状阴极活性材料上的单分子层的80-200%。

[0256] 步骤(b)可以在15-1000°C,优选15-500°C,更优选20-350°C,甚至更优选50-220°C的温度下进行。优选选择在步骤(b)中前体在其下处于气相的温度。步骤(b)通常在常压下进行,但也可以在减压或高压下进行,例如在比常压高5毫巴至1巴或比常压低100-1毫巴的压力下。在本发明的上下文中,常压为1atm或1013毫巴。

[0257] 本发明方法的步骤(b)以及步骤(c)可以在相同或不同的容器中进行。步骤(b)的持续时间优选为1秒至2小时,优选1秒至10分钟。

[0258] 在步骤(c)中,将步骤(b)中获得的材料用水分处理。步骤(c)通常在50-250°C的温度下进行,并且可以在常压下进行,但步骤(c)也可以在减压或高压下进行。例如,步骤(c)可以在比常压高5毫巴至1巴的压力下或在比常压高150毫巴至560毫巴的压力下进行。步骤(b)和(c)可以在相同压力或不同压力下进行,优选在相同压力下进行。

[0259] 所述水分可例如通过用水分饱和的惰性气体如水分饱和的氮气或水分饱和的稀有气体如氩气处理根据步骤(b)获得的材料来引入。饱和可指标准条件或步骤(c)中的反应条件。步骤(c)可以在回转窑中、在自由下落混合器中、在连续振动床或流化床中进行。步骤(c)的持续时间通常为1秒至2小时,优选1秒至5分钟。

[0260] 其中进行涂覆过程的反应器在步骤(b)和(c)之间可以经惰性气体如干燥氮气或干燥氩气冲洗或吹扫。合适的冲洗或吹扫时间为1秒至10分钟。优选惰性气体的量足以交换反应器的内容物1-15次。通过该冲洗或吹扫,可以避免产生副产物如前体与水的反应产物的单独颗粒。在配对三甲基铝和水的情况下,该类副产物是甲烷和氧化铝或未沉积在颗粒材料上的三甲基铝,其中后者是不希望的副产物。所述冲洗还可以在步骤(c)之后,因此在另一步骤(b)之前进行。

[0261] 还可以在步骤(b)和(c)之间排空反应器。所述排空还可以在步骤(c)之后,因此在另一步骤(b)之前进行。就此而言,排空包括任何压力降低,例如10-1000毫巴(绝对),优选10-500毫巴(绝对)。

[0262] 步骤(b)和(c)各自可以在固定床反应器中、在流化床反应器中、在连续振动床中、在强制流动反应器中、在回转窑中或在混合器中,例如在强制混合器或自由下落混合器中进行。流化床反应器的实例是喷射床反应器。强制混合器的实例是犁刀混合器、桨式混合器和铲式混合器。优选犁刀混合器。优选的犁头混合器是水平安装的,其中术语水平是指混合元件围绕其旋转的轴。优选地,根据翻浆和回旋原理,涂覆过程在铲式混合工具中、在桨式混合工具中、在Becker叶片混合工具中和最优选在犁刀混合器中进行。自由下落混合器利用重力实现混合。在一个优选实施方案中,本发明方法的步骤(b)和(c)在绕其水平轴旋转的鼓形或管状容器中进行。更优选地,步骤(b)和(c)在具有挡板的旋转容器中进行。

[0263] 反应可包括重复步骤(b)和(c)的顺序,每次在完全相同的条件下或在改变但仍在上述定义的范围内的条件下进行。例如,各步骤(b)可以在完全相同的条件下进行,或者例如各步骤(b)可以在不同的温度条件下或以不同的持续时间进行,例如120°C,然后10°C和

160℃,各自1秒至1小时。

[0264] 步骤(d)包括将步骤(b)和(c)的顺序重复2-10次。在步骤(b)和(c)的最后顺序中,可至少部分用臭氧代替水分。在该情况下,优选在步骤(c)中不施加湿度,并且水分完全被臭氧代替。臭氧可以在本身已知的条件下由氧气产生,且因此臭氧通常在氧气存在下施加。在最后的步骤(c)中使用臭氧的情况下,优选不存在氮气。

[0265] 可通过将在最后的步骤(d)后获得的材料在200-400℃,优选250-350℃的温度下加热进行后处理,也称为步骤(e)。

[0266] 步骤(e)可在惰性气体如氮气或稀有气体如氩气的气氛中进行。优选地,该惰性气体的水含量为50-400ppm,优选100-200ppm,并且二氧化碳含量为50-400ppm。CO₂含量可通过例如使用红外光的光学方法测定。步骤(e)的持续时间可为10秒至2小时,优选10分钟至2小时。优选在常压下进行步骤(e)。步骤(e)可以在回转窑中进行。可在与步骤(c)相同的容器中进行步骤(e)。

[0267] 阴极(B)可以包含其他组分如粘合剂和导电材料如导电碳。例如,阴极(B)可以包含呈导电多晶型的碳,例如选自石墨、碳黑、碳纳米管、石墨烯或上述物质中至少两种的混合物。用于阴极(B)中的粘合剂的实例为有机聚合物如聚乙烯、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚异戊二烯以及至少两种选自乙烯、丙烯、苯乙烯、(甲基)丙烯腈和1,3-丁二烯的共聚单体的共聚物,尤其是苯乙烯-丁二烯共聚物,以及卤代(共)聚合物如聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物、四氟乙烯和偏二氟乙烯的共聚物以及聚丙烯腈。

[0268] 阳极(A)和阴极(B)可以通过将电极活性材料、粘合剂、任选地导电材料和需要的话增稠剂分散于溶剂中以制备电极浆料组合物并将该浆料组合物涂敷于集电器上而制备。该集电器可以为金属线、金属网格、金属网、金属片、金属箔或金属板。优选该集电器为金属箔,例如铜箔或铝箔。

[0269] 本发明的电化学电池可以含有本身常规的其他成分,例如隔片、外壳、电缆连接件等。外壳可以具有任何形状,例如立方体或圆柱体形状、棱镜形状或者所用外壳为加工成袋的金属-塑料复合薄膜。合适的隔片例如为玻璃纤维隔片和聚合物基隔片,如聚烯烃或Nafion隔片。

[0270] 几个本发明的电化学电池可以相互组合,例如串联连接或并联连接。优选串联连接。本发明进一步提供了上述本发明电化学电池在装置,尤其是移动装置中的用途。移动装置的实例为交通工具,例如汽车,自行车,飞机,或水上交通工具如船或艇。移动装置的其他实例为便携式的那些,例如计算机,尤其是笔记本电脑,电话机或电动工具,例如建筑领域的电动工具,尤其是钻头、电池组供电的螺丝刀或电池组供电的订书器。但是,本发明电化学电池还可以用于固定储能站。

[0271] 本发明由下列实施例进一步说明,然而这些实施例不限制本发明。

[0272] 实验部分:

[0273] I. 阴极活性材料(CAM)

[0274] 使用了以下阴极活性材料:

[0275] CAM1:平均粒度D50使用激光衍射技术在来自Malvern Instruments的Mastersize 3000仪器中测得为9.3μm的铝掺杂的Li_{1.02}(Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2})_{0.98}O₂(NCM622)。Al含量通过ICP

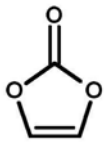
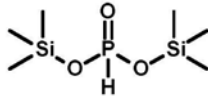
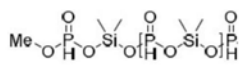
分析(电感耦合等离子体质谱法)测定且对应于815ppm。在250℃下的残留水分含量测得为645ppm。

[0276] CAM2:通过涂覆1500g CAM 1而获得的材料,其在真空条件下在流化床反应器内部。通过外部加热套将流化床反应器加热至180℃,并在180℃下保持1080分钟。此后将粉末保持在180℃下。将气态三甲基铝(TMA)通过过滤器板通过将阀打开至保持在50℃下且包含液体形式的TMA的前体储器而引入流化床反应器中。将该流用作为载气的氮气稀释。此后,将反应器用氮气吹扫。此后,将气态水通过阀打开至保持在24℃下且包含液态H₂O的前体储器而引入流化床反应器中。接下来,将反应器用氮气吹扫。重复该顺序4次。将反应器冷却至25℃,并卸载材料。平均粒径D50使用激光衍射技术在来自Malvern Instruments的Mastersize 3000仪器中测得为9.3μm。Al含量由ICP分析测定且对应于1962ppm。在250℃下的残留水分测得为685ppm。基于由文献已知的氧化铝的密度,这对应于0.5nm的厚度。

[0277] II. 电解质组合物

[0278] 通过将1.0M LiPF₆溶于碳酸乙酯(EC, BASF)和碳酸二乙酯(DEC, BASF)的混合物中来制备电解质组合物。如表1所示,将添加剂碳酸亚乙烯酯(VC)、亚磷酸双(三甲基甲硅烷基)酯(A1)和低聚甲硅烷基-H-磷酸酯(A2)加入基础电解质组合物中。“重量%”涉及电解质组合物总重量。将所有溶剂干燥(水含量<3ppm)。制备所有电解质组合物并将其储存在氧气和水含量小于1.0ppm的Ar填充的手套箱中。添加剂(A2)如尚未公开的国际专利申请PCT/EP2018/084385的添加剂M1所述制备。

[0279] 表1. 电解质组合物(ELY)

[0280]		溶剂[重量%]		添加剂[重量%]		
						 Me=CH ₃
[0281]	ELY	EC	DEC	VC	A1	A2
	1	30	70	2	-	-
	2	30	70	2	0.5	-
	3	30	70	2	-	0.5

[0282] III. 电化学电池

[0283] III.1 NCM622/石墨单层软包电池(pouch cell)

[0284] 通过使用辊涂机在铝箔上(厚度=20μm)涂覆含有悬浮于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的94重量%的阴极活性材料(94重量%)。1重量%活性炭(购自Timcal的Super C65 L)、2重量%石墨(来自Timcal的SFG6L)和3重量%聚偏二氟乙烯(PVdF)粘合剂的浆料而制备软包电池中用于电化学循环实验的正极。通常,所有浆料均基于至少30g阴极活性材料制备,并且NMP用量使得总固体含量(CAM+SuperC65 L+SFG6L+PVdF)为约65%。将电极带在热空气室中干燥,且最后使用辊压机压制。将来自Elexcel Corporation Ltd.的商业石墨涂覆带用作负极。使用正、负复合电极和聚丙烯隔片(Celgard)来制造单层软包电池。此后,将

所有电池用如表1所述的电解质在氧气和水含量小于1.0ppm的氩气填充的手套箱中填充，并且其电化学测试在Maccor 4000电池组测试系统中进行。

[0285] IV电化学电池的评价

[0286] IV.1在25°C下形成

[0287] 将包含根据III.1制备的NCM622阴极和石墨阳极的制备的软包电池以0.1C的恒定电流充电至4.25V的电压(CC电荷)。在将电池脱气后,将其以0.1C(截止值为3.0V)放电(循环1)。此后立即将电池在25°C下以0.1C的恒定电流充电至4.25V(CC)的电压并以0.1C(截止值为3.0V)放电(循环2)。然后,将电池以0.5C的恒定电流充电至4.25V的电压,以4.25V(CCCV)充电60分钟或直至电流降至0.02C以下,然后将电池以0.5C的恒定电流放电至3V的放电电压(4次,循环3-7)。将电池使用与循环3相同的充电条件充电,但使用1C(2次,循环7-8),2C(2次,循环9-10)和3C(2次,循环11-12)的放电电流进一步循环。最后,按照与循环3相同的步骤对电池充电和放电10次。

[0288] IV.2使用4.25V作为上限截止电压评估包含NCM622/石墨阳极的软包电池在45°C(循环)和25°C(电阻测量)下的循环

[0289] 如上所述,一旦形成电池,就将其在25°C下以0.2C的恒定电流充电至4.25V的电压,以4.25V(CCCV)充电60分钟或直到电流降至小于0.02C,然后将电池以0.2C的恒定电流放电至3V的放电电压。重复该程序一次,并将放电容量作为后续循环的对照容量。在该循环中,电池以0.2C的恒定电流充电至先前测定的对照容量的75%(75%的充电状态=75%SoC)。此后立即施加2.5C电流脉冲30秒以测定电池电阻(电池电阻测量)。然后将电池以0.2C的恒定电流放电至50%和25%的SoC,并对这些SoC值各自重复电池电阻测量。然后将电池以0.2C的恒定电流进一步放电至3.0V。

[0290] 在这些电池电阻测量之后,将电池转移至气候室中并保持在45°C的恒定温度下。在12小时的平衡时间后,将电池以1C的恒定电流充电至4.25V的电压,在4.25V(CCCV)下充电60分钟或直到电流降至小于0.02C,然后以1C的恒定电流将电池放电至3V的放电电压(100次)。

[0291] 重复上述完整顺序(在25°C下各种SoC值下的电阻测量和在45°C下1C循环)至少5次。各实施例在1C和45°C下循环500次后的结果在表2中列出并表示为相对于在该程序开始时获得的值的百分比。

[0292] 表2.由电化学电池获得的结果

实施例编号	ELY 编号	CAM 编号	在 45°C 下在以 1C 循环 500 次后的残 留容量[%]	在 25°C 下在 50%SoC 下的电 池电阻增加[%]
[0293] 1(对比)	1	1	87.5%	293%
2(对比)	1	2	90.7%	164%
3(对比)	2	1	92.2%	146%
4(本发明)	2	2	92.3%	126%
5(对比)	3	1	90.8%	124%

[0294]	6(本发明)	3	2	91.6%	108%
--------	---------------	----------	----------	--------------	-------------

[0295] 由实施例的比较可以看出,涂覆有氧化物层的阴极活性材料与包含式(I)或含有根据式(II)的结构甲硅烷基磷酸酯化合物的电解质组合物的组合产生在高温下长期循环后显示出良好的容量保持率,但电池电阻增加进一步降低的电化学电池。