

[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 02801619. X

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1238924C

[22] 申请日 2002.5.22 [21] 申请号 02801619. X

[30] 优先权

[32] 2001.5.22 [33] KR [31] 2001/0028063

[86] 国际申请 PCT/KR2002/000971 2002.5.22

[87] 国际公布 WO2002/095860 英 2002.11.28

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.13

[71] 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔市永登浦区

[72] 发明人 朴洪奎 崔帝源 李莲姬 安荣铎

金亨珍

审查员 刘 颖

[74] 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

代理人 王 琦

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

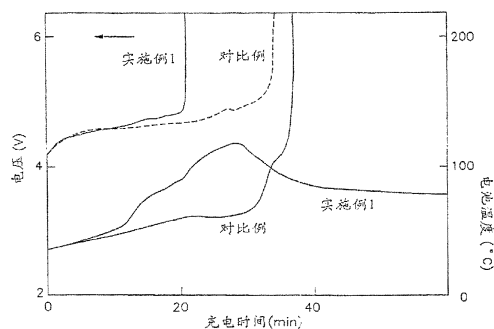
[54] 发明名称

用于改进安全的非含水电解质添加剂和包括该添加剂的锂离子二次电池

[57] 摘要

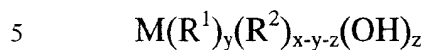
本发明涉及用于改进安全的非含水电解质添加剂和包括该添加剂的锂离子二次电池，更特别地涉及可改进锂离子二次电池的循环寿命和安全性能的非含水电解质添加剂。根据本发明，将由化学通式 1 表示的有机金属化合物作为添加剂加入到电池的非含水电解质中，从而，如果由于短路和电池的过度充电等而使电池电压不在正常操作电压范围内，非含水电解质添加剂分解和一部分分解的添加剂聚合以在阴极表面上形成绝缘膜，一部分金属与在阴极表面上形成的绝缘膜反应以改进电池的热稳定性，从而改进电池的安全。化学通式 1： $M(R^1)_y(R^2)_{x-y-z}(OH)_z$ 其中 R^1 和 R^2 ，它们与中心金属原子配位，独立地或同时为烷基、烷氧基、苯基、或卤素取代的苯基；M 是选自如下的原子：

B、Si 和 Sn；x 是中心金属原子的价数；y 是满足 $0 \leq y < x$ 的数值；和 z 是满足 $0 < z < x$ 的数值。



1. 一种非含水电解质添加剂，包括由如下化学通式 1 表示的有机金属化合物：

化学通式 1:



其中 R^1 和 R^2 ，它们与中心金属原子配位，独立地或同时为烷基、烷氧基、苯基、或卤素取代的苯基；

M 是选自如下的原子：B、Si 和 Sn；

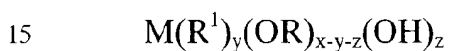
x 是中心金属原子的价数；

10 y 是满足 $0 \leq y < x$ 的数值；和

z 是满足 $0 < z < x$ 的数值。

2. 根据权利要求 1 的非含水电解质添加剂，其中由化学通式 1 表示的有机金属化合物是由如下化学通式 1a 表示的化合物：

化学通式 1a:



其中 R^1 是与中心金属原子配位的苯基或卤素取代的苯基；

R 是与中心金属原子配位的烷基；

M 是选自如下的原子：B、Si 和 Sn；

x 是中心金属原子的价数；

20 y 是满足 $0 \leq y < x$ 的数值；和

z 是满足 $0 < z < x$ 的数值。

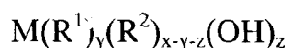
3. 一种非含水电解质锂离子二次电池，包括：

a)能够吸附和释放锂的阳极；

b)能够吸附和释放锂的阴极；和

25 c)包括由如下化学通式 1 表示的有机金属化合物的非含水电解质：

化学通式 1:



其中 R^1 和 R^2 ，它们与中心金属原子配位，独立地或同时为烷基、烷氧基、苯基、或卤素取代的苯基；

M 是选自如下的原子：B、Si 和 Sn；

- 5 x 是中心金属原子的价数；
y 是满足 $0 \leq y < x$ 的数值；和
z 是满足 $0 < z < x$ 的数值。

4. 根据权利要求 3 的锂离子二次电池，其中 c) 有机金属化合物是由如下化学通式 1a 表示的化合物：

- 10 化学通式 1a:



其中 R^1 是与中心金属原子配位的苯基或卤素取代的苯基；

R 是与中心金属原子配位的烷基；

M 是选自如下的原子：B、Si 和 Sn；

- 15 x 是中心金属原子的价数；
y 是满足 $0 \leq y < x$ 的数值；和
z 是满足 $0 < z < x$ 的数值。

5. 根据权利要求 3 的锂离子二次电池，其中 c) 有机金属化合物的含量为电解质的 0.01-20wt%。

用于改进安全的非含水电解质添加剂 和包括该添加剂的锂离子二次电池

技术领域

本发明涉及用于改进安全的非含水电解质添加剂和包括该添加剂的锂离子二次电池，更特别地涉及可改进锂离子二次电池循环寿命和安全性能的非含水电解质添加剂。

背景技术

与信息电子工业的开发相呼应，对于被称为电子设备心脏的电池研究正活跃地进行。具体地，具有轻重量和高容量的锂离子二次电池已经作为电子设备与高科技电子设备小型化的一个必要部分而吸引人们的注意力。

锂离子二次电池使用过渡金属复合氧化物如锂、钴等作为阴极活性材料；结晶碳如石墨作为阳极活性材料；以及质子惰性有机溶剂作为电解质，其中将锂盐如 LiClO_4 、 LiPF_6 等溶解于有机溶剂中。这样的电池具有高性能和轻重量，使得它适于作为微型电子设备如便携式电话、便携式摄像机、笔记本电脑等的的电池。然而，由于它并不使用含水电解质但使用高可燃性有机溶剂作为电解质，此电池具有许多安全问题。安全是使用非含水电解质的锂离子二次电池的最重要方面，具体地，防止短路和过度充电问题是其中非常重要的因素。

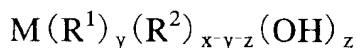
发明内容

考虑到现有技术的问题进行本发明，本发明的目的是提供甚至在由电池误操作或误使用而引起的危险情况下，能达到优异安全的非含水电解质添加剂，其中危险情况包括由于在采用大电流和高能量密度充电的 4V 等级锂和锂二次电池中的过度充电或短路而导致的大电流放电。

本发明的另一个目的是提供包括非含水电解质添加剂的锂离子二次电池。

为达到这些目的，本发明提供一种非含水电解质添加剂，包括由如下化学通式 1 表示的有机金属化合物：

化学通式 1:



其中的 R^1 和 R^2 ，它们与中心金属原子配位，独立地或同时为烷基、烷氧基、苯基、或卤素取代的苯基；

M 是选自如下的原子： B、Si 和 Sn；

x 是中心金属原子的价数；

y 是满足 $0 \leq y < x$ 的数值； 和

z 是满足 $0 < z < x$ 的数值。

本发明也提供一种锂离子二次电池，包括：

- a) 能够吸附和释放锂的阳极；
- b) 能够吸附和释放锂的阴极； 和
- c) 包括由如上化学通式 1 表示的有机金属化合物的非含水电解质。

附图说明

图 1 显示本发明锂离子二次电池的结构。

图 2 显示根据过度充电时间，本发明实施例 1 和对比例的电池的温度和电压变化。

具体实施方式

现在详细解释本发明。

本发明提供有机金属化合物，如由以上化学通式 1 表示的金属醇盐，其中围绕中心原子的一些烷氧基配位物由基于苯的化合物，优选苯基和羟基，取代，作为用于非含水电解质的非含水添加剂，其中溶解锂盐，用于改进锂

取代，作为用于非含水电解质的非含水添加剂，其中溶解锂盐，用于改进锂离子二次电池的安全。此外，本发明提供锂离子二次电池，该锂离子二次电池使用锂或能够吸附和释放锂的碳作为阳极，锂和过渡金属的具体复合氧化物作为阴极，并使用由化学通式 1 表示的有机金属化合物作为非含水电解质。根据本发明，可以通过包括在非含水电解质中的添加剂的化学反应防止由电池误操作或误使用引起的短路或过度充电所造成的大电流放电，并因此可以改进电池的安全。

由化学通式 1 表示的有机金属化合物并不在正常电压范围内操作的电池中起作用，一部分金属醇盐配位物吸附或除去来自电极或非含水电解质的水分，从而改进电池的循环寿命性能。

另一方面，如果由过度充电等使电压异常地增加，在完全充电状态下，在阴极表面上分解的锂离子二次电池的非含水电解质的添加剂产生形成聚合的自由基的分解副产物(优选基于苯的化合物)，并因此在阴极表面上形成绝缘膜。此外，激活残余物的金属无机物质以改进在阴极表面上形成的绝缘膜的热稳定性。另外，在大电流放电下，将由水分水解而水合的配位物转化成羟基官能基团并与来自阳极的锂反应以在阴极表面上形成绝缘膜，从而向电池提供安全性。

具体地，在化学通式 1 中，当 R^1 是苯基时， y 是与金属醇盐化合物中的金属配位的取代烷氧基的数目。当数值 y 增加时，基于苯的化合物(优选苯基)数量增加并因此使得聚合物绝缘膜成为主要的。同时，当数值 z 增加时，在由于短路的大电流放电期间，水合的有机金属化合物与由于它的高活性而从阳极冲击到阴极的锂反应，以在阴极表面上形成绝缘膜，从而改进电池的安全性。

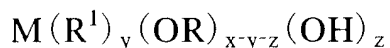
如同解释的那样，在由化学通式 1 表示的有机金属化合物中，如果电池由包含在非含水电解质中的添加剂的化学反应而过度充电，基于苯的化合物和连接的金属化合物从金属化合物分离并聚合以形成阻断电流的绝缘聚合

性，从而进一步改进电池的安全。

更具体地，由化学通式 1 表示的有机金属化合物是含有化学稳定苯化合物、可水解醇盐官能团、和水解的羟基的金属化合物。该化合物并不在正常操作电压内起作用，与金属配位的烷氧基官能团引起与电极或非含水电解质和水合物中的水分的水解，以从电池通过醇释放反应除去水分，从而除去水分对电池循环寿命性能的负面影响。此外，由于当溶于电解质时化合物具有大体积，如果在大电流放电中快速电流流过，化合物将降低锂的扩散速率并且有益于电池安全。如果将电池过度充电到正常操作电压范围以外，有机金属化合物中的苯化合物反应以在阴极表面上形成聚合物绝缘膜并改进聚合物层的热稳定性，以进一步抑制由于过度充电的放热反应所造成的电池潜在引燃。

由化学通式 1 表示的有机金属化合物优选由如下化学通式 1a 表示，它在中心含有金属原子，以及围绕金属的苯基 R^1 、烷氧基 R^2 和羟基。

化学通式 1a:



其中:

R^1 是与中心金属原子配位的苯基或卤素取代的苯基;

R^2 是与中心金属原子配位的烷基;

M 是选自如下的原子: Al、B、Si、Ti、Nb、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ni、Sn、Ga、Gd、Zr 和 Ta;

x 是中心金属原子的价数;

y 是满足 $0 \leq y < x$ 的数值; 和

z 是满足 $0 < z < x$ 的数值。

尽管反应性根据碳数目而变化，但烷氧基在有机溶剂中是稳定的，并且它与水分子水解以释放醇。因此，它可以从电池除去水分以改进电池的循环寿命性能。化合物的反应性根据它的中心原子而不同。由与水的反应而水合

寿命性能。化合物的反应性根据它的中心原子而不同。由与水的反应而水合的金属原子可以容易地与活化锂反应以形成玻璃构型的绝缘体。在过度充电期间分解包括基于苯化合物的金属醇盐以提供基于苯的化合物和活化金属醇盐，从而改进每个聚合物绝缘膜的热稳定性。此外，在过度充电期间，水合的金属醇盐与沉积在阳极中的锂反应以除去锂的活性并形成陶瓷绝缘膜，从而提供达到电池安全的有效方法。

根据本发明，制备包括由化学通式 1 表示的化合物作为非含水电解质添加剂的非含水电解质锂离子二次电池。

本发明的非含水电解质锂二次电池包括能够吸附和释放锂的阳极，能够吸附和释放锂的阴极，和包括由化学通式 1 表示的金属醇盐化合物的非含水电解质。能够吸附和释放锂的阳极和阴极由通常方法制备，将包括金属醇盐化合物的非含水电解质注入其中以制备二次电池。

用于能够吸附和释放锂的阳极的活性材料优选是选自石墨、碳纤维、和活性碳的碳基材料。阳极进一步包括粘合剂，优选聚偏氟乙烯(PVDF)。

作为用于阴极的活性材料，可以使用由如下通式 2 表示的锂过渡金属复合氧化物。

化学通式 2:



其中 M 是 Ni、Co 或 Mn; x 是满足 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 的数值。

在本发明中用作非含水电解质添加剂的由化学通式 1 表示的化合物的存在量为电解质的 0.01-20wt%。作为非含水电解质添加剂，使用在其中溶解如 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等锂盐的质子惰性有机溶剂。

本发明非含水电解质锂离子二次电池的制造的优选实施例示于图 1。

如图 1 所示，本发明的锂二次电池包括由在其上涂敷阳极活性材料的阳极集电极 10 所形成的阳极 1，以及由在其上涂敷阴极活性材料的阴极集电极 11 形成的阴极 2。将阳极和阴极以胶冻辊构型与在其间的隔板 3 辊压在

一起，绝缘体 4 位于阳极和阴极辊的上侧和下侧，并且罐 5 接收它。由垫片 6 围绕的电池盖 7 密封电池罐 5。将电池盖 7 通过阴极引线 13 电连接到阴极 2，并将罐 5 通过阳极引线 12 电连接到阳极 1。对于本发明的电池，将阴极引线 13 焊接到压力释放阀 8，其中隆起物选择性密封压力释放排气口，并且因此阴极引线通过压力释放阀 8 与电池盖 7 电连接。在采用此构造的电池中，当电池内的压力增加时，从排气口强制压力释放阀 8 的隆起物，通过排气口释放内部压力。

参考如下实施例和对比例更详细解释本发明。然而，这些内容用于说明本发明但本发明并不限于它们。

实施例 1:

以如下方式制备非含水电解质锂离子二次电池。

阳极的制备:

在以 90:10 的重量比混合碳粉末和作为粘合剂的聚偏氟乙烯(PVDF)之后，将混合物分散在作为溶剂的 N-甲基-吡咯烷酮(NMP)中以制备阳极混合物淤浆。在 10 μ m 厚度下将阳极混合物淤浆均匀地涂敷在阳极集电极 Cu 箔的两侧上并干燥，然后采用辊压机压缩模塑以制备带形的阳极。

阴极的制备:

将碳酸锂和碳酸钴以 1:1 的摩尔比混合并在 900 $^{\circ}$ C 下煅烧 7 小时以获得 LiCoO₂。将 92wt% 锂钴复合氧化物，4wt% 作为导体的碳，和 4wt% 作为粘合剂的 PVDF 加入到溶剂 NMP 中以制备阴极混合物淤浆。在 20 μ m 厚度下将阴极混合物淤浆均匀地涂敷在阴极集电极 Al 薄膜上并干燥，然后采用辊压机压缩模塑以制备带形的阴极。

多孔聚乙烯膜用作隔板，以胶冻构型将带形阳极和带形阴极层压和辊压在一起。控制阳极和阴极辊的长度和宽度以合适地接收入外径为 18mm 且高度为 65mm 的电池罐。将阳极和阴极辊沉积在电池罐中，绝缘板位于它之上和之下。然后，将由镍形成的阳极引线连接到阳极集电极并焊接到电池罐上，

连接到阴极集电极的由铝所形成的阴极引线焊接到安装在电池盖上的铝压力释放阀。

然后将本发明的非含水电解质注入制造的电池中。用于非含水电解质的溶剂是 EC 和 EMC 在 1:2 比例下的混合溶剂。LiPF₆ 用作电解质，将二苯基二硅烷二醇在电解质的 2wt% 下加入以制备非含水电解质。

将制造的电池采用 0.4mA/cm² 的恒定电流充电到 4.2V。非含水电解质二次电池的标准容量是 100mAh，并且在 1C(1000mA/h) 的速率下，采用 4.2V-3V 的恒定电流进行充电/放电循环。

实施例 2-9:

由实施例 1 中相同的方法制造非含水电解质二次电池，区别在于表 1 所示的化合物用作添加剂以代替二苯基二硅烷二醇。

对比例:

由实施例 1 中相同的方法制造二次电池，区别在于不向非含水电解质中加入添加剂。

试验 1:

将在实施例 1-9 和对比例中制造的电池充电并将销通过它们以进行销测试，结果见表 1。

	添加剂	作为销测试的结果是否爆炸
实施例 1	苯基硼酸	无爆炸
实施例 2	三苯基氢氧化锡	无爆炸
实施例 3	二苯基氢氧化锡	无爆炸
实施例 4	苯基硼二醇	无爆炸
实施例 5	苯基 2-甲氧基硅烷醇	无爆炸
实施例 6	2-苯基甲氧基硅烷醇	无爆炸
实施例 7	2-苯基硅烷二醇	无爆炸
实施例 8	2-苯基 2-乙氧基硅烷醇	无爆炸
实施例 9	三苯基硅烷醇	无爆炸
对比例	无	爆炸

表 1

如表 1 所示，在已经将销通过它们并短路之后，甚至在充电之后，包括

向其中加入添加剂的非含水电解质的实施例 1-9 的电池并不引燃或爆炸。这是由于在添加剂加入的非含水电解质中，在由于短路的大电流放电下，从阳极释放锂的速度被控制，或者从阳极释放的锂与从阴极表面释放的锂反应以在表面上形成绝缘膜。

试验 2:

在实施例 1-9 和对比例中制造的电池的循环寿命性能和由于过度充电在阻断电流之后的最大温度见表 2。

	循环寿命性能(%)	过度充电测试
	容量分数(在 100 次循环之后的容量/初始容量)	在阻断电流之后电池的最大温度(°C)
实施例 1	85	102
实施例 2	94	114
实施例 3	92	112
实施例 4	87	105
实施例 5	96	116
实施例 6	95	114
实施例 7	96	112
实施例 8	97	113
实施例 9	94	112
对比例	95	热流入

表 2

如可以从表 2 中看出的那样，加入由化学通式 1 表示的化合物作为添加剂，尽管根据化合物的种类会发生轻微的变化，但一般改进循环寿命性能。关于由过度充电在阻断电流之后的最大温度，包括电解质而没有添加剂的对比例电池由热流入而爆炸，但含有添加剂的实施例 1-9 的那些由热流入而防止引燃。认为在过度充电时，添加剂在阴极表面上形成聚合物绝缘膜以阻断过度充电的电流或降低引起电池引燃的锂的活性。

图 2 显示根据过度充电时间，本发明实施例 1 和对比例的电池的温度和电压变化。如图 2 所示，实施例 1 的电池并不显示热拥挤，与没有添加剂的对比例的情况相反，并且在具体的时间过去之后它的温度降低。

如解释的那样，根据本发明，将由化学通式 1 表示的金属醇盐化合物加入到电池的非含水电解质中作为添加剂，因此，如果由于电池的短路和过度充电而使电池电压不在正常操作电压范围内，添加剂分解并且一部分分解的添加剂在阴极表面上形成绝缘膜，金属与在阴极表面上形成的绝缘膜反应以改进电池的热稳定性，从而改进电池的安全。

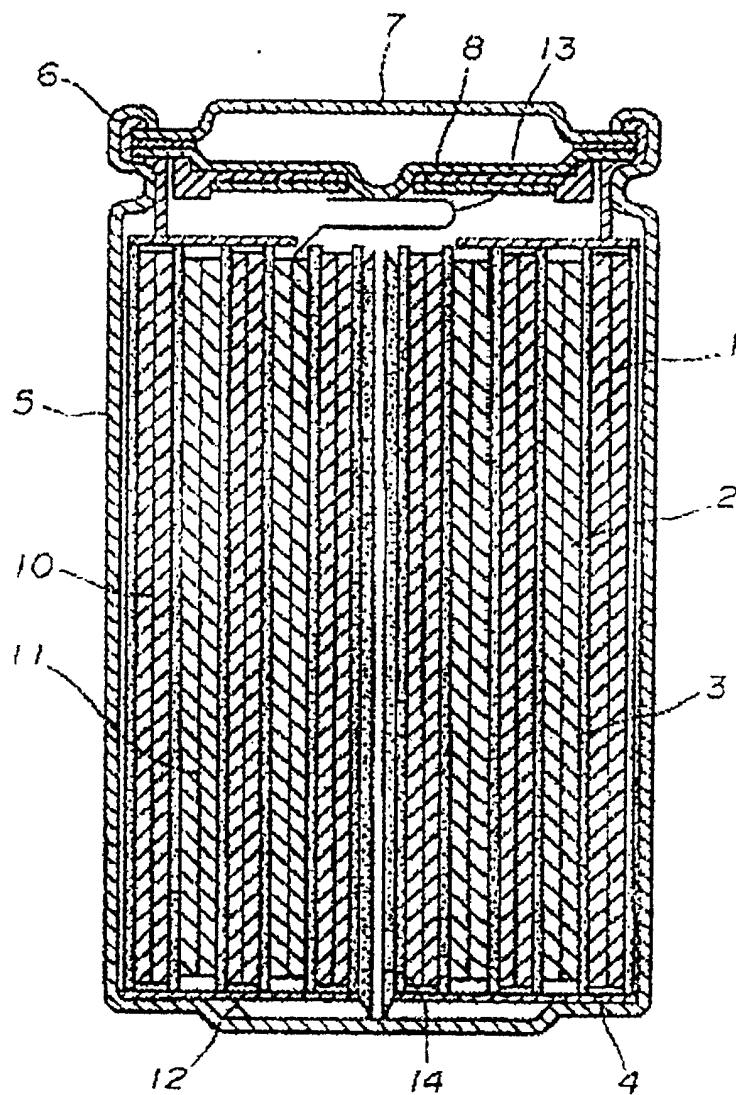


图 1

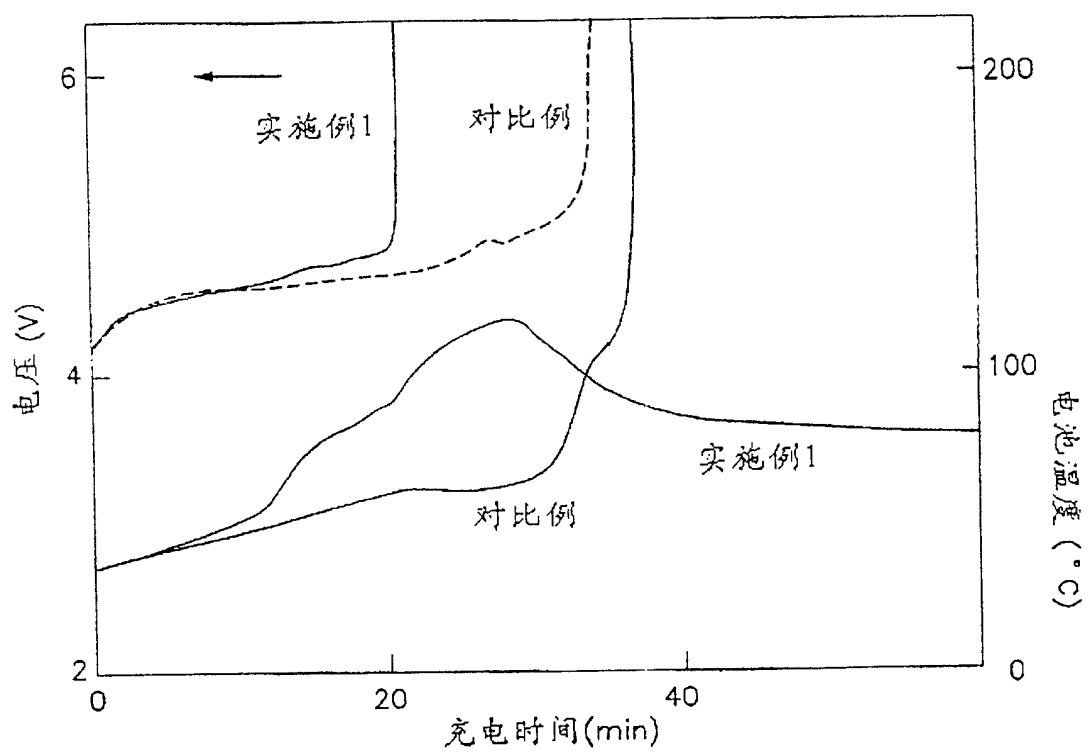


图 2