

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
H01M 10/40 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480025357.X

[43] 公开日 2006年10月11日

[11] 公开号 CN 1846326A

[22] 申请日 2004.9.6

[21] 申请号 200480025357.X

[30] 优先权

[32] 2003.9.5 [33] KR [31] 10-2003-0062206

[86] 国际申请 PCT/KR2004/002252 2004.9.6

[87] 国际公布 WO2005/024991 英 2005.3.17

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.3

[71] 申请人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

[72] 发明人 林根映 李琪永 裴峻晟 安荣铎

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任  
公司

代理人 钟强 夏凯

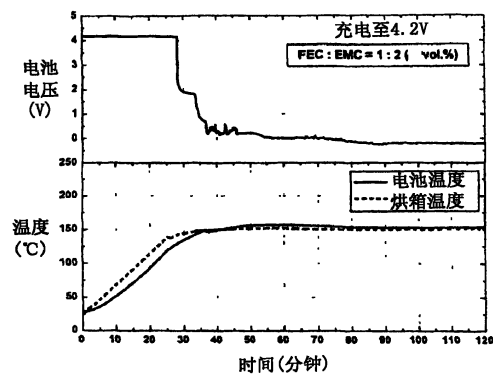
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 3 页

## [54] 发明名称

改进电池安全性的电解质溶剂和包含其的锂  
二次电池

## [57] 摘要

本发明提供电池的电解质溶剂，其包括氟亚乙基碳酸酯和线型酯溶剂。此外，本发明还提供包括正极、负极和电解质的锂二次电池，其中电解质包括氟亚乙基碳酸酯和线型酯溶剂。本发明的电解质溶剂可以提高电池的安全性而不破坏电池性能。



1. 一种电池的电解质溶剂，其包括氟亚乙基碳酸酯和线型酯溶剂，并具有大于 7mS/cm 的离子电导率。

5

2. 如权利要求 1 所述的电解质溶剂，其中，该氟亚乙基碳酸酯以基于电解质溶剂的总体积的 20-60% 体积量被包含，而该线型酯溶剂以基于电解质溶剂的总体积的 40-80% 体积量被包含。

10

3. 如权利要求 1 所述的电解质溶剂，其中，该氟亚乙基碳酸酯是从由单氟亚乙基碳酸酯、二氟亚乙基碳酸酯及其混合物组成的组中选择的。

15

4. 如权利要求 1 所述的电解质溶剂，其中，该线型酯溶剂是从由乙基碳酸甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯和其两种或更多种的混合物组成的组中选择的。

5. 一种锂二次电池，其包括正极、负极和电解质，其中该电解质包含根据权利要求 1-4 的任意一个的电解质溶剂和锂盐。

## 改进电池安全性的电解质溶剂和包含其的锂二次电池

## 5 技术领域

本发明涉及用于改进电池安全性的电解质溶剂和包含该溶剂的锂二次电池。

## 背景技术

10 随着移动装置，例如高性能笔记本电脑和移动电话在全世界变得越来越普遍，对于具有高能量密度的高性能二次电池的需求正急剧提高。具体的，尽管它的历史较短，锂离子二次电池正越来越多应用于大多数移动电子产品中，并因此正积极地进行通过提高锂二次电池的容量而延长移动装置的运行时间的研究。然而，由于电池容量的提高  
15 导致电池安全性的恶化，对于提高锂二次电池的安全性有着多种尝试。

综合到目前为止对锂二次电池安全性进行的研究结果，活性物质和电解液在充电状态的热稳定性对电池安全性具有最大的影响。因此，提高锂二次电池安全性的研究主要由尝试开发具有优良的热稳定性的  
20 正极活性物质和研究提高电解液热稳定性组成。

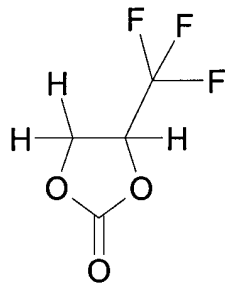
目前，用于锂二次电池电解液的溶剂主要是环状的和线状的碳酸酯。这样的溶剂是易燃的，因此在电池内由于局部短路或环境温度增加而导致温度升高的情况下，溶剂将容易与活性物质，特别是正极活  
25 性物质的结构降解产生的氧反应，产生氧化和爆炸。出于这一原因，赋予电解液阻燃性将大大有助于改善电池安全性。

对可用于锂二次电池的阻燃电解液的许多研究已经围绕含有在碳酸酯中具有置换氢的氟的化合物的溶剂或含有磷的溶剂而进行。这样的  
30 溶剂比早先的碳酸盐或酯溶剂具有更低的可燃性和易燃性，但是为

了使电解液具有足够的阻燃性需要以很大的量使用。此外，这样的阻燃溶剂比现有的环状碳酸酯显示出更低的锂盐溶解性，且包含原子量比氢更高的氟或磷，使得电解液粘性大大增加。因而，如果电解液溶剂中该阻燃溶剂的体积比增加，由于锂离子电导率的大大降低，电池性能将要显著劣化。

日本专利公开出版号 Hei 10-199567 公开了如果以相对于电解质溶剂总体积 60-90%的量使用以下通式 1 的三氟亚丙基碳酸酯，则可以改进电池的安全性：

10 [通式 1]



然而，三氟亚丙基碳酸酯的粘性比通常使用溶剂亚乙基碳酸酯或亚丙基碳酸酯的粘性高大约两倍。因此，如果以日本专利公开中描述的量使用，将导致电离质的离子电导率的显著降低，从而不可避免产生电池性能的破坏。此外，因为三氟亚丙基碳酸酯是氟取代的亚丙基碳酸酯，其具有亚丙基碳酸酯的一些缺点。因此，如果其用于电解质溶剂中，在石墨负极和电解质之间的界面形成的涂层稳定性将不足，且将在电池的充电/放电寿命周期发生问题，如 *Electrochimica Acta* Vol. 45,p.99,1999 所述。

US 专利 6,506,524 描述了由氟亚乙基碳酸酯和亚丙基碳酸酯组成的溶剂用作电解质溶剂，且能够在石墨负极材料表面上形成得到的电解质稳定的保护层。然而，如果这个组合物的溶剂用作电解质溶剂，电解质的离子电导率将降低为小于 7 mS/cm，从而恶化电池的性能，

这是因为氟亚乙基碳酸酯和亚丙基碳酸酯具有高介电常数但是具有不符合需要的高粘度。

#### 附图说明

5 图 1 示例了现有的圆柱电池的结构。

图 2 和 3 是显示在满充电状态(4.2V)分别对比较实例 1 和实例 2 中制造的电池进行热箱试验的结果的图表。

图 4 和 5 是显示在过充状态(4.35V)分别对比较实例 1 和实例 2 中制造的电池进行热箱试验的结果的图表。

10

#### 发明内容

本发明的发明人发现如果三氟亚乙基碳酸酯连同线状酯溶剂用作电池的电解质溶剂，电池的安全性将得到改进而与现有技术不同，电池性能没有恶化。

15

因此本发明的目的是提供电池的电解质溶剂，其包括氟亚乙基碳酸酯和线型酯溶剂，以及包含上述电解质溶剂的锂二次电池。

20

在一个方面，本发明提供包含氟亚乙基碳酸酯和线型酯溶剂的电池电解质溶剂。

在另一个方面，本发明提供包括正极、负极和电解质的锂二次电池，其中电解质包括氟亚乙基碳酸酯和线型酯溶剂。

25

下文中，将详细地描述本发明。

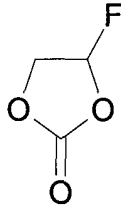
本发明提供用于电池的电解质溶剂，其包括氟亚乙基碳酸酯和线型酯溶剂。

30

可被用于本发明的氟亚乙基碳酸酯选自由以下通式 2 表示的单氟

亚乙基碳酸酯的(F1EC)，通式 3 或 4 表示的二氟乙烯碳酸酯，和其混合物：

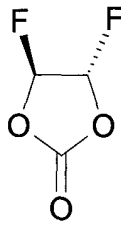
[通式 2]



5

[F1EC]

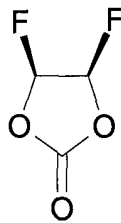
[通式 3]



10

[反-二-FEC]

[通式 4]



15

[顺-二-FEC]

在电池初始充电的情况下，氟亚乙基碳酸酯在负极形成具有高热稳定性的涂层，在电池暴露于高温的情况下，其在电极活性物质表面形成涂层，使得其抑制快速发热反应，从而显著改善电池安全性。具体地说，不同于无氟的碳酸酯，其在负极形成稳定的涂层。因此，在锂二次电池中，氟亚乙基碳酸酯阻止锂和电解质之间反应导致的锂损

20

失，并因为其仅仅在高压表现氧化分解而阻止电解质分解。这使得电池储存特性改善。

此外，与日本专利公开号 Hei 10-199567 所述的含有至少三个氟原子的三氟亚丙基碳酸酯不同，氟亚乙基碳酸酯的仅仅包含一个或两个氟原子。因此，它可以防止在使用含有至少三个氟原子的化合物的情况下出现的粘性过度增加的问题，从而防止电池性能的恶化。此外，本领域公知的是，如果使用日本专利公开中描述的二氟亚丙基碳酸酯，由二氟亚丙基碳酸酯形成的涂层的稳定性不足，并将由于亚丙基碳酸酯本身的缺点出现电池充电/放电寿命周期的问题。反之，用在本发明中的氟亚乙基碳酸酯不引起这样的问题。

通过连同氟亚乙基碳酸酯一起使用线型酯化合物，本发明不仅能提高电池安全性而且防止电池性能的恶化，这是与现有技术不同的。具体的描述如下。

下面的表 1 显示下列物质的物理性质：氟亚乙基碳酸酯(F1EC, F2EC)，三氟亚丙基碳酸酯(TFPC)，碳酸亚乙酯(EC)，亚丙基碳酸酯(PC)，碳酸二甲酯(DMC)，乙基碳酸甲酯(EMC)，碳酸二乙酯(DEC)，乙二醇二乙酸酯(EA)和丙酸甲酯(MP)，这些是现有技术已知的电解质溶剂。

表 1：电解质溶剂的物理性质

溶剂	粘性 (室温)	介电常数	分子量
F1EC	4.1	78.4	106.1
顺-F2EC	2.5	37.1	124.0
TFPC	5.0	62.0	156.0
EC	2.5	89	88.1
PC	2.53	65	102.1
DMC	0.59	3.1	90.1
EMC	0.65	3.0	104.1
DEC	0.75	2.8	118.1
EA	0.44	6.0	88.11
MP	0.43	6.2	88.11

如表 1 所示，氟亚乙基碳酸酯(F1EC 或 F2EC)具有很高的粘性。因此，如果其单独使用将导致电池性能的恶化。

5 此外，环状碳酸酯(EC 和 PC)具有比线状碳酸酯(DMC, EMC, DEC, EA 和 MP)更高的粘性。因此，即使当氟亚乙基碳酸酯连同环状碳酸酯一起用作电解质溶剂，其也将破坏电池性能。例如，US 专利 6,506,524 公开了氟亚乙基碳酸酯连同环状亚丙基碳酸酯的使用，在这样情况下电池性能将由于离子电导率的降低而恶化。

10 用于日本专利公开号 Hei 10-199567 的三氟亚丙基碳酸酯(TFPC)具有比氟亚乙基碳酸酯(F1EC 或 F2EC)高得多的粘性。因此，如果其与线状碳酸酯的溶剂组合使用，难以防止电池性能的恶化。

15 因此，在本发明中，氟亚乙基碳酸酯连同线型酯溶剂一起用作电池的电解质溶剂。这可以提高电池安全性而不破坏电池性能。

20 同时，日本专利公开号 Hei 8-115742 示出了使用氯亚乙基碳酸酯和线状碳酸酯作为电解质溶剂的例子。然而，如 Journal of Power Source, 81-82(1999), p.20 所述的，如果氯亚乙基碳酸酯(C1EC)连同线状碳酸酯一起用作电解质溶剂，则在负极通过氯亚乙基碳酸酯(C1EC)的还原分解形成氯化锂(LiCl)。形成的氯化锂(LiCl)移动到正极形成氯气(Cl<sub>2</sub>)，其随后移动到负极成为氯负离子(Cl<sup>-</sup>)。因为这个反应是重复的，连同线状碳酸酯一起使用氯亚乙基碳酸酯作为电解质溶剂对电池性能产生负面影响。

25

另一方面，用作发明电解质溶剂一个组分的由氟亚乙基碳酸酯(F1EC)形成氟化锂(LiF)具有比氯化锂低的溶解性，指示如上所述重复反应的降低。因此，所述发明的电解质溶剂与其中氯亚乙基碳酸酯连同线状碳酸酯一起用作电解质溶剂的情况相比，表现出电池性能恶化的减少。

30

简单地说，在本发明中，氟亚乙基碳酸酯结合线型酯溶剂用作不同于上述 US 专利和日本专利公开的电解质溶剂，从而改善电池安全性而不破坏电池性能。

5

可被用于本发明的线型酯溶剂包括酯(R-COO-R')溶剂和碳酸酯(R-OCOO-R')溶剂。其具体的例子包括但不限于，乙基碳酸甲酯，二甲基碳酸酯，碳酸二乙酯，乙酸乙酯，丙酸甲酯，和上述两种或多种物质的混合物。

10

用于电池的本发明的电解质溶剂优选包含基于电解质溶剂总体积，按体积计算 20-60%量的氟亚乙基碳酸酯。如果包含体积低于 20%量的氟亚乙基碳酸酯，其不能提供电池足够的安全性和存储特性，如果其包含的体积量超过 60%，对电池性能产生负面影响。同时，线型酯溶剂优选基于电解质溶剂的总体积包含体积量 40-80%。

15

在另一个方面，本发明提供包括正极、负极和电解质的锂二次电池，其中电解质包括创造性的电解质溶剂和锂盐。

20

除使用本发明的电解质溶剂之外，可以使用本领域已知的相同材料和方法制造本发明的锂二次电池。例如，可以通过在正极和负极之间通过常规方法插入多孔隔离物以产生电极结构，将电极结构放入电池盒内并向产生的电池盒注入本发明的非水相电解质而制造本发明的锂二次电池。

25

可被用于本发明的锂盐的例子包括但不限于锂六氟磷酸盐(LiPF<sub>6</sub>)，锂四氟硼酸盐(LiBF<sub>4</sub>)，锂三氟甲烷磺酰亚胺(LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)，锂双(全氟乙基磺酰)亚胺(LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)，三氟甲烷磺酰甲基化锂(LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)，lithium triflate (LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)，锂二草酸基硼酸酯演(LiC<sub>4</sub>BO<sub>8</sub>)和其两种或多种的混合物。

30

本发明的电解质优选在室温具有大于 7 毫秒/厘米，和更优选 8 毫秒/厘米的离子电导率。在离子电导率小于 7 毫秒/厘米时，离子在电解质中的移动缓慢，从而破坏电池性能。

5

在本发明中，用于正极的活性物质包括锂过渡金属复合物氧化物。其非限制的例子包括  $\text{LiCoO}_2$ ， $\text{LiNiO}_2$ ， $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ， $\text{LiMnO}_2$  和  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$  ( $M = \text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Mg}$  或  $\text{Zr}$ ， $0 < X \leq 1$ ， $0 \leq Y \leq 0.2$ )， $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  ( $0 < X \leq 0.5$ ， $0 < Y \leq 0.5$ )， $\text{LiM}_x\text{M}'_y\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{O}_4$  ( $M$ ， $M' = \text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$  或  $\text{Cu}$ ， $0 < X \leq 1$ ， $0 < Y \leq 1$ )， $\text{LiCoPO}_4$  等。

10

在本发明中，用于负极的材料包括能够吸收、存储和释放锂的材料，其非限制性的例子包括可以吸收、存储和释放锂的碳、硅和锡化合物。

15

通过包含氟亚乙基碳酸酯和线型酯溶剂的电解质溶剂，本发明的锂二次电池具有改进的安全性而不破坏电池性能。

### 具体实施方式

20

以下通过实施例更加详细地描述本发明。但是，应该理解，本发明不局限于实例。

实例：制备电解质和测量离子电导率。

25

实例 1 到 7 和比较实例 1 和 2

单氟亚乙基碳酸酯(F1EC)和乙基碳酸甲酯按以下表 2 给定的体积比互相混合以便制备溶剂。六氟磷酸锂(LiPF)盐溶解在制备的每个溶剂中，浓度为 0.8-1.2 M 以便制备电离质。在室温使用 Metrohm 712 电导计测量电解质的离子电导率。

30

### 实例 8 到 12

用和 1-7 同样的方法制备电解质和测量离子电导率,除了使用表 2 给定的体积比的二甲基碳酸酯(DMC)代替乙基碳酸甲酯。

#### 5 比较实例 3 和 4

用和 1-7 同样的方法制备电解质和测量离子电导率,除了使用表 2 给定的体积比的碳酸亚乙酯和乙基碳酸甲酯或二甲基碳酸酯,而不使用氟亚乙基碳酸酯。

#### 10 比较实例 5 和 6

用和 1-7 同样的方法制备电解质和测量离子电导率,除了使用表 2 给定的体积比的氟亚乙基碳酸酯,碳酸亚乙酯和乙基碳酸甲酯。

#### 比较实例 7

15 用和实施例 1-7 同样的方法制备电解质和测量离子电导率,除了使用表 2 给定的体积比的氟亚乙基碳酸酯和亚丙基碳酸酯。

### 制造电池

20 为了评估电池的性能和安全性,使用实例 1-12 和比较实例 1-7 制备的电解质制造具有图 1 显示的结构 的锂二次电池。具体地,涂有作为负极活性物质的碳的负极集电器(铜箔)形成的负极,涂有作为正极活性物质的  $\text{LiCoO}_2$  的正极集电极(铝箔)形成的正极,和多孔聚烯烃隔离物,环绕圆柱状胶体质卷状物几次。然后,在绝缘体被放置到圆柱状胶体质卷状物的上端和下端后,得到的圆柱状胶体质卷状物被放置在

25 直径 18mm 和高度 65mm 的圆柱状电池盒中。之后,将制备的电解质注入得到的电池盒内,从而制造电池。

### 性能评估

30 通过电流 1C 放电容量和 0.2C 放电容量的比率评估电池的放电特性。结果显示于下面表 3。

## 安全性评估

直径 18mm 和高度 65mm 的电池被满充电到 4.2V 或过充电到 4.3V，然后放置在热空气烘箱中以 5°C/分钟的速度被加热到 150°C。当

5 电池在烘箱中保持在该温度，测量电池热爆炸的时间。结果显示于表 3 和图 2 到 5。

表 2.电解质溶剂的组成

	LiPF <sub>6</sub> (摩尔浓度)	FIEC (vol%)	EC (vol%)	PC (vol%)	EMC (vol%)	DMC (vol%)
实例 1	0.8	25			75	
实例 2	0.8	33			67	
实例 3	0.8	40			60	
实例 4	0.8	50			50	
实例 5	0.8	60			40	
实例 6	1.0	33			67	
实例 7	1.2	33			67	
实例 8	0.8	25				75
实例 9	0.8	33				67
实例 10	0.8	40				60
实例 11	0.8	50				50
实例 12	0.8	60				40
比较实例 1	0.8	10			90	
比较实例 2	0.8	70			30	
比较实例 3	0.8		33		67	
比较实例 4	0.8		33			67
比较实例 5	0.8	23	10		67	
比较实例 6	0.8	13	20		67	
比较实例 7	0.8	50		50		

表 3: 电池性能和安全性的测试结果

	室温离子电导率(mS/cm)	放电特性% (1C 的容量/0.2C 的容量)	充电电压	在 150 °C 维持的时间
实例 1	8.24	97.5	4.2	超过 90 分钟
实例 2	8.40	94.6	4.2	超过 90 分钟
实例 3	8.60	96.1	4.2	超过 90 分钟
实例 4	7.95	96.2	4.2	超过 90 分钟
实例 5	7.56	93.5	4.2	超过 90 分钟
实例 6	8.88	97.5	4.2	超过 90 分钟
实例 7	8.47	97.7	4.2	32 分钟
实例 8	10.5	98.1	4.2	超过 90 分钟
实例 9	10.6	98.2	4.2	超过 90 分钟
实例 10	9.9	97.6	4.2	超过 90 分钟
实例 11	9.5	97.5	4.2	超过 90 分钟
实例 12	8.7	96.3	4.2	超过 90 分钟
比较实例 1	6.25	94.3	4.2	超过 90 分钟
比较实例 2	7.04	95.5	4.2	超过 90 分钟
比较实例 3	8.9	96.5	4.2	30 分钟
比较实例 4	11.8	98.1	4.2	25 分钟
比较实例 5	8.41	97.1	4.2	60 分钟
比较实例 6	8.56	97.0	4.2	30 分钟
比较实例 7	5.8	-*	4.2	-*
-*: 由于电解质的高粘性, 电极未被浸渍而不可测量。				

从上述表 3 可以看出, 包含氟亚乙基碳酸酯连同线型酯溶剂一起作为电解质溶剂的实例的电池在离子电导率 and 安全性都是优良的。

5

然而, 比较实例 3 和 4 的电池, 其不包含氟亚乙基碳酸酯, 表现出比实例 1-12 制造的电池低得多的安全性。此外, 比较实例 5 和 6 的电池, 其包含相对少量的氟亚乙基碳酸酯而含有环状碳酸酯, 显示出

安全性比实例 1-12 的电池差。此外，比较实例 7 的电池，其包含氟亚乙基碳酸酯和亚丙基碳酸酯(环状碳酸酯)而不使用线型酯溶剂，该电池的放电特性和安全性不能测量，这是因为由于电解质的高粘度电极没有被浸渍。

5

同时，图 4 和 5 显示在过充电到 4.35 V 的电池的安全试验结果。如图 4 和 5 所示，比较实例 1 制造的电池甚至不能在 150℃的烘箱中保持 40 分钟(图 4)，而实例 2 中制造的电池在 150℃的烘箱保持其安全性超过 2 小时。

10

#### 工业实用性

从上文可以看出，根据本发明提供氟亚乙基碳酸酯结合线型酯用作电池的电解质溶剂。这可以提高电池安全性而防止电池性能的恶化。

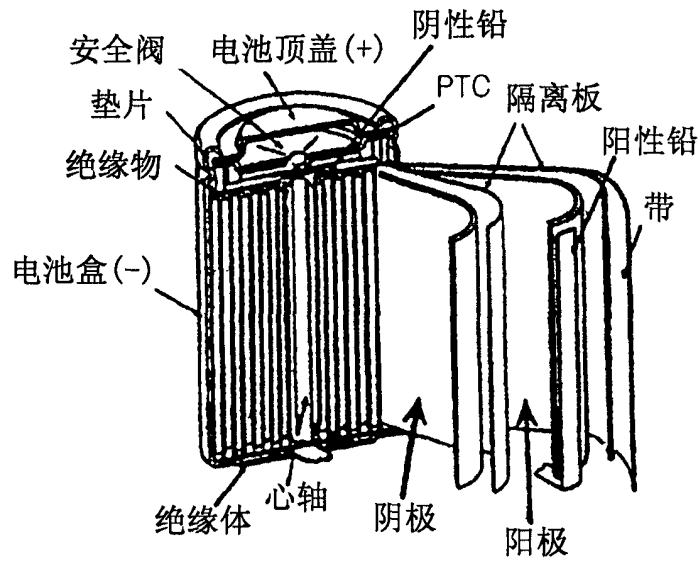


图1

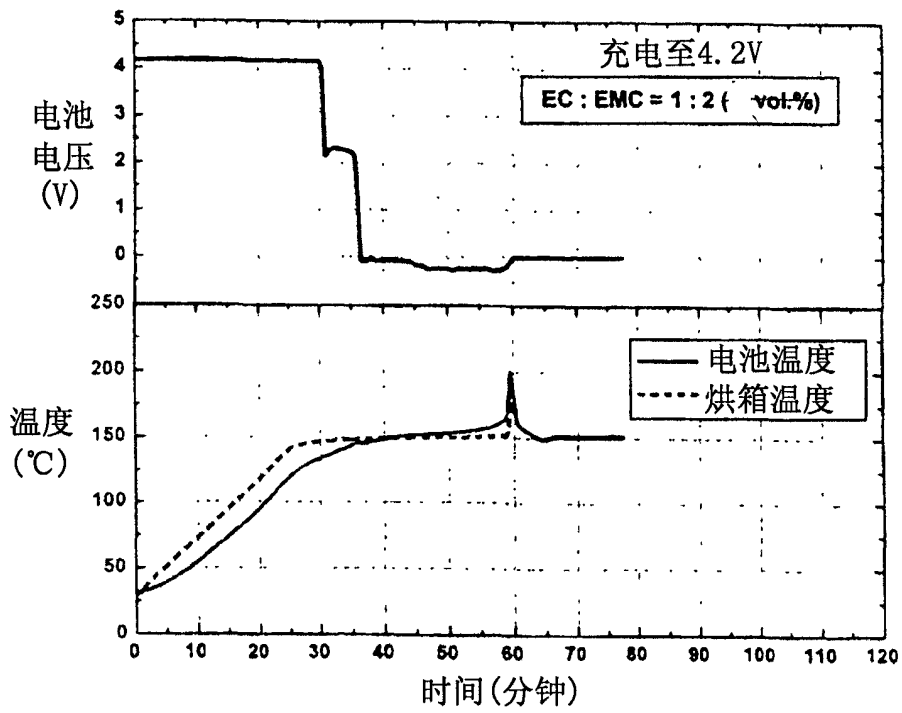


图2

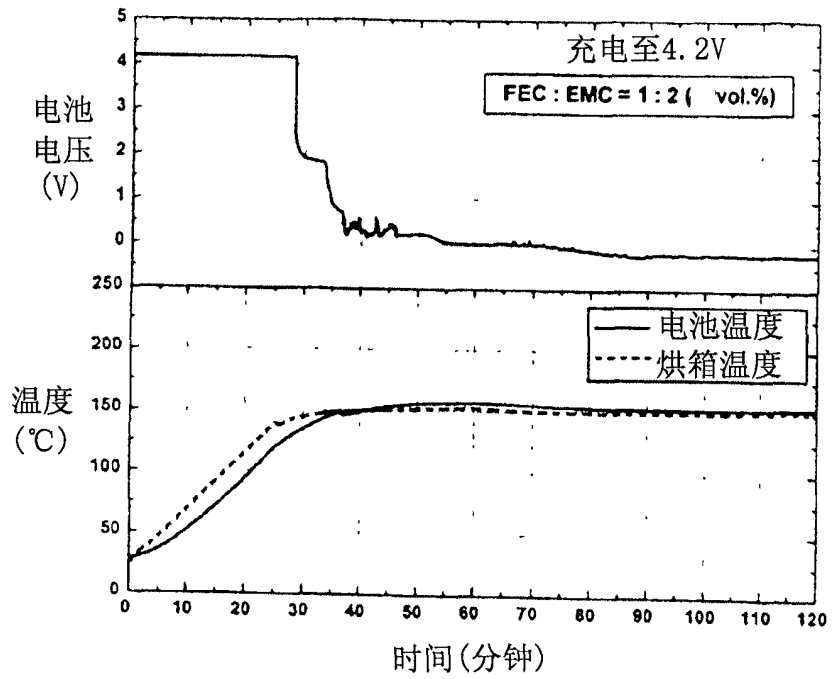


图3

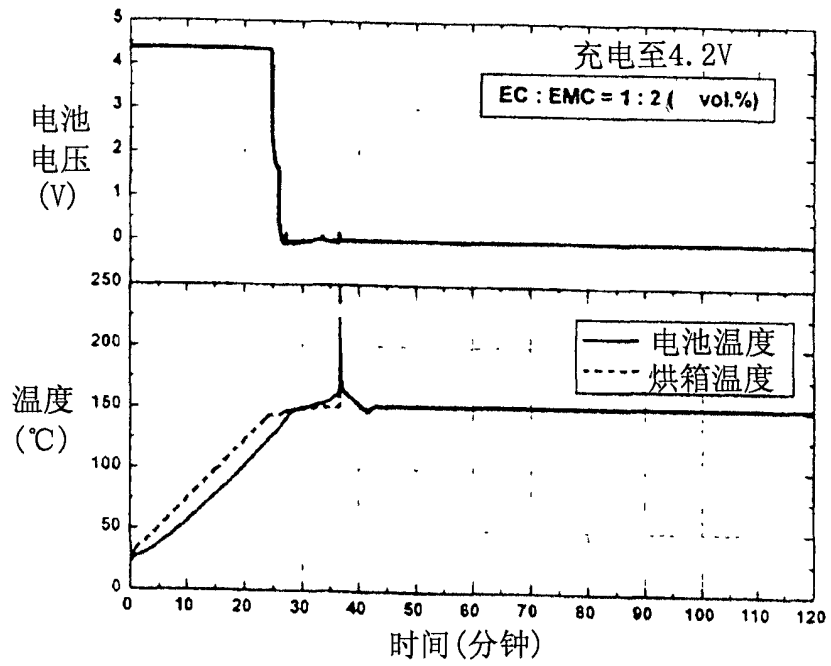


图4

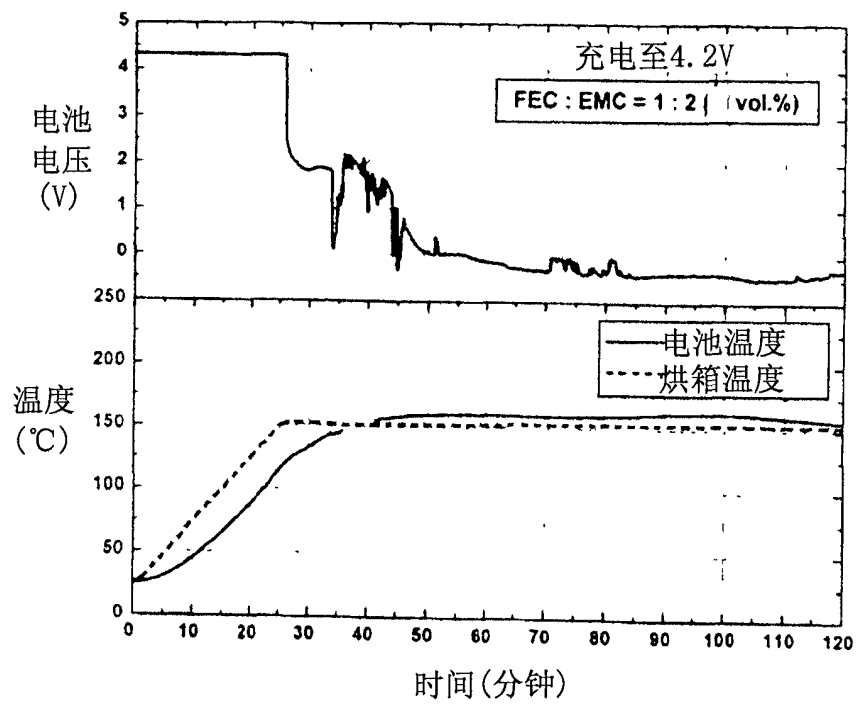


图5