



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101517809 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 02

(21) 申请号 200780035053. 5

(22) 申请日 2007. 07. 26

(30) 优先权数据

10-2006-0071660 2006. 07. 28 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 03. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2007/003583 2007. 07. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02008/013409 EN 2008. 01. 31

(73) 专利权人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 吴宰丞 李秉培 朴志源 崔信政

朴载德

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

代理人 苏萌 钟守期

(51) Int. Cl.

H01M 10/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2003-187866 A, 2003. 07. 04, 全文.

KR 10-2005-0020180 A, 2005. 03. 04, 全文.

JP 特开 2003-234127 A, 2003. 08. 22, 说明书第 0013-0067 段、权利要求 1-13.

审查员 赵慧

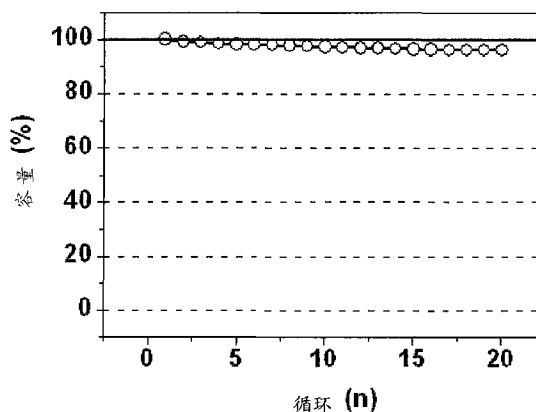
权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 2 页

(54) 发明名称

含有低共熔混合物的二次电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了含有一个阴极、一个阳极、一个隔膜和一种电解质的二次电池,其中所述电解质含有:(a)一种低共熔混合物;和(b)在比所述低共熔混合物的电化学窗下限高的相对于锂电势(Li/Li⁺)的电势下被还原的第一种化合物。所述电解质将低共熔混合物与在初始充电时先于该低共熔混合物被还原从而形成固态电解质界面(SEI)层的添加剂结合使用。因此,所述电解质可解决单独使用低共熔混合物作为电池电解质时电解质发生分解的问题,因而可以防止电池品质变差。



1. 一种二次电池,含有一个阴极、一个阳极、一个隔膜和一种电解质,其中所述电解质含有:

(a) 一种低共熔混合物;

(b) 在比低共熔混合物的电化学窗下限高的相对于锂电势 Li/Li^+ 的电势下被还原的第一种化合物;和

(c) 具有比阴极电势高的相对于 Li/Li^+ 的氧化电势的第二种化合物;

其中所述低共熔混合物含有一种含酰胺基的化合物和含锂的可电离的盐,所述含酰胺基的化合物与所述含锂的可电离的盐的摩尔比为 3-8 : 1。

2. 权利要求 1 的二次电池,其中所述第一种化合物具有 0 ~ 2V 的相对于锂电势 Li/Li^+ 的还原电势。

3. 权利要求 1 的二次电池,其中所述第一种化合物在电池初始充电时先于所述低共熔混合物被还原和分解,从而形成固体电解质界面层 SEI 层。

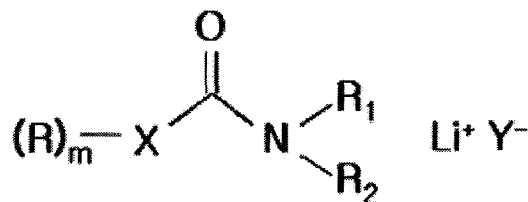
4. 权利要求 1 的二次电池,其中所述第一种化合物选自 12-冠-4、18-冠-6、儿茶酚碳酸酯、碳酸亚乙烯酯、亚硫酸亚乙酯、氯甲酸甲酯、丁二酰亚胺和肉桂酸甲酯。

5. 权利要求 1 的二次电池,其中所述第一种化合物以 0.01 ~ 10 重量份的量进行使用,以电解质为 100 重量份计。

6. 权利要求 1 要求保护的二次电池,其中所述低共熔混合物含有:(a) 含酰胺基的化合物;和 (b) 可电离的锂盐。

7. 权利要求 1 的二次电池,其中所述低共熔混合物通过下式 1 表示:

[式 1]



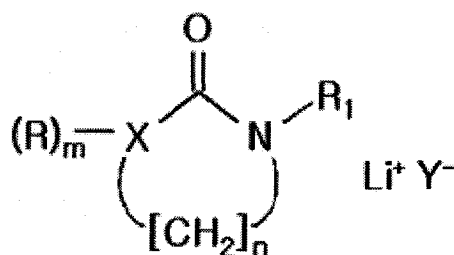
其中 R_1 、 R_2 和 R 中的每一个独立地代表氢原子、卤素原子、 $\text{C}1 \sim \text{C}20$ 烷基、烷基胺基、烯基或芳基;

X 选自氢、碳、硅、氧、氮、磷和硫,条件是其中当 X 为氢时, $m = 0$;其中当 X 为氧或硫时, $m = 1$;其中当 X 为氮或磷时, $m = 2$;其中当 X 为碳或硅时, $m = 3$;每一个 R 独立于其他;并且

Y 为能够与锂形成盐的阴离子。

8. 权利要求 1 的二次电池,其中所述低共熔混合物通过下式 2 表示:

[式 2]



其中 R_1 和 R 中的每一个独立地代表氢原子、 $\text{C}1 \sim \text{C}20$ 烷基、烷基胺基、烯基、芳基或烯

丙基；

X 选自氢、碳、硅、氧、氮、磷和硫，条件是其中当 X 为氢时， $m = 0$ 并且 $n = 0$ ；其中当 X 为氧或硫时， $m = 0$ ；其中当 X 为氮或磷时， $m = 1$ ；其中当 X 为碳或硅时， $m = 2$ ，每一个 R 独立于其他；

n 为 0 ~ 10 中的一个整数，条件是其中当 n 等于或大于 1 时，X 选自碳、硅、氧、氮、磷和硫，氢除外；并且

Y 为能够与锂形成盐的阴离子。

9. 权利要求 6 要求保护的二次电池，其中所述含酰胺基的化合物选自乙酰胺、脲、己内酰胺、戊内酰胺、三氟乙酰胺、氨基甲酸甲酯、甲酸酯和甲酰胺。

10. 权利要求 9 要求保护的二次电池，其中所述含酰胺基的化合物为甲脲。

11. 权利要求 6 的二次电池，其中所述锂盐中的阴离子选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 和 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 。

12. 权利要求 1 的二次电池，其中所述第二种化合物消耗过度充电的电流。

13. 权利要求 1 的二次电池，其中所述第二种化合物为选自以下中的至少一种化合物：碘、基于二茂铁的化合物、三唑鎓盐、三氟基苯、四氰基喹啉并二甲烷、基于苯的化合物和焦碳酸酯。

14. 权利要求 13 的二次电池，其中所述第二种化合物为环己基苯。

15. 权利要求 1 的二次电池，其中所述阳极包括一种阳极活性材料，所述阳极活性材料选自具有低于 1V 的相对于锂电势 Li/Li^+ 的还原电势的金属氧化物和碳质材料。

16. 权利要求 1 的二次电池，其中所述低共熔混合物的电化学窗的下限在 0.5V 至 2V 的范围内；

所述阳极相对于锂电势 Li/Li^+ 的还原电势在 0 至所述低共熔混合物的电化学窗的下限的范围内；并且

所述第一种化合物具有比所述低共熔混合物的电化学窗下限高的相对于锂电势 Li/Li^+ 的电势，并在初始充电时被还原从而形成固体电解质界面层 SEI 层。

17. 一种二次电池，含有一个阴极、一个阳极、一个隔膜和一种电解质，其中所述电解质含有由含酰胺基化合物和可电离的锂盐形成的低共熔混合物、在比低共熔混合物的电化学窗下限高的相对于锂电势 Li/Li^+ 的电势下被还原的第一种化合物、和具有比阴极电势高的相对于 Li/Li^+ 的氧化电势的第二种化合物；并且所述阳极为预先涂有一层在其表面上部分或全部形成的涂层的电极，所述涂层含有在比所述低共熔混合物高的相对于锂电势 Li/Li^+ 的电势下被还原的第一种化合物或其被还原的产物。

18. 权利要求 17 的二次电池，其中所述阳极为选自以下的任一电极：

(a) 在电极活性材料的表面或预先形成的电极的表面涂有所述第一种化合物的电极；

(b) 使用所述第一种化合物作为形成电极的材料的电极；和

(c) 通过以下方式获得的电极：将电极浸入含所述第一种化合物的溶液中进行充电/放电循环，从而在其表面形成含有所述第一种化合物或其被还原的产物的固体电解质界面层。

19. 权利要求 17 的二次电池,其中所述第一种化合物选自 12-冠-4、18-冠-6、儿茶酚碳酸酯、碳酸亚乙烯酯、亚硫酸亚乙酯、氯甲酸甲酯、丁二酰亚胺和肉桂酸甲酯。

20. 一种二次电池的电解质,含有:

(a) 一种低共熔混合物;

(b) 在比所述低共熔混合物的电化学窗下限高的相对于锂电势 Li/Li^+ 的电势下被还原的第一种化合物;和

(c) 具有比阴极电势高的相对于 Li/Li^+ 的氧化电势的第二种化合物;

其中所述低共熔混合物含有含酰胺基的化合物和含锂的可电离的盐,所述含酰胺基的化合物与所述含锂的可电离的盐的摩尔比为 3-8 : 1。

21. 权利要求 20 的二次电池的电解质,其为一种液体型电解质。

22. 权利要求 20 的二次电池的电解质,其为一种通过聚合电解质前体溶液而获得的凝胶聚合物型电解质,所述电解质前体溶液含有:

(i) 一种低共熔混合物;

(ii) 在比所述低共熔混合物的电化学窗下限高的相对于锂电势 Li/Li^+ 的电势下被还原的第一种化合物;和

(iii) 能够通过聚合形成凝胶聚合物的单体。

23. 权利要求 22 的二次电池的电解质,其中所述单体为选自以下的至少一种乙烯基单体:丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯腈、甲基苯乙烯、乙烯基酯、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、丙烯酰胺、四氟乙烯、乙酸乙烯酯、甲基乙烯基酮、乙烯、苯乙烯、对甲氧基苯乙烯和对氰基苯乙烯。

24. 权利要求 22 的二次电池的电解质,其中所述电解质前体溶液还包括聚合引发剂。

25. 权利要求 22 的二次电池的电解质,其通过在电池内部原位聚合而形成。

26. 权利要求 20 的二次电池的电解质,其通过用以下物质浸渍聚合物或凝胶聚合物而获得:(i) 所述低共熔混合物;和(ii) 在比所述低共熔混合物的电化学窗下限高的相对于锂电势 Li/Li^+ 的电势下被还原的第一种化合物。

27. 权利要求 26 的二次电池的电解质,其中所述聚合物选自聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏二氟乙烯、聚氯乙烯、聚环氧乙烷和聚甲基丙烯酸羟乙酯。

含有低共熔混合物的二次电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池的电解质,其解决了由使用低共熔混合物作为电解质产生的问题,同时展示出高的热稳定性及化学稳定性、高的电导率和宽的电化学窗(electrochemical window)。本发明还涉及通过使用上述电解质而具有改进的安全性及品质的二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,对能量贮存技术的兴趣逐渐增加。随着电池的使用被扩大至应用于便携式电话、摄录一体机、笔记本计算机、个人电脑及电动车辆的能量贮存,对研究和开发电池所做的努力日趋具体化。鉴于此,电化学装置领域受到了最大关注,其中,兴趣集中于可充电/放电的二次电池的开发上。

[0003] 目前使用的二次电池中,1990年代早期开发的锂二次电池含有锂金属氧化物作为阴极活性材料、碳质材料或锂金属合金作为阳极活性材料,以及含有溶于有机溶剂的锂盐的溶液作为电解质。

[0004] 近年来广泛使用的有机溶剂包括碳酸亚乙酯、碳酸异丙酯、二甲氧基乙烷、 γ -丁内酯(GBL)、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃或乙腈。但是,有机溶剂具有足够的挥发性产生蒸发,并且还具有高的可燃性,因此当应用于锂离子二次电池时,在过度充电、过度放电、短路及高温条件下在稳定性方面存在问题。

[0005] 近年来,主要在日本和美国进行了许多尝试,包括使用不可燃性离子液体作为电解质,以便解决上述问题。但是,使用常规离子液体的问题在于,它们价格昂贵,通过复杂的合成及纯化过程而获得,并且造成二次电池在反复充电/放电循环过程中容量的显著降低。而且,液体电解质可从电化学中渗漏出并且不适应电化学装置规模的扩大和小型化。因此,为克服常规有机电解质及离子液体的所述缺点,进行了多种尝试来发展含有添加剂的新的电解质。

发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 因此,鉴于上述问题进行了本发明。本发明的发明者进行了许多研究来通过使用一种具有优良热稳定性及化学稳定性的成本有效的低共熔混合物来提供二次电池的电解质。

[0008] 实际上,本发明的发明者已发现,当在电化学装置的电解质中使用所述低共熔混合物时,可以解决使用常规有机溶剂作为电解质时造成的电解质的蒸发、耗尽和可燃性问题。我们还发现,可凭借该低共熔混合物的优良的传导性、宽的电化学窗和低粘度而改进电池的品质。

[0009] 但是,我们已经认识到,当将含低共熔混合物的电解质与基于常规碳质材料的阳极结合使用时,由于在低共熔混合物化学窗之外的电势下发生电化学反应导致电解质分

解,导致电池品质变差。

[0010] 因此,本发明的一个目标是提供一种将低共熔混合物与一种防止该低共熔混合物分解的添加剂结合使用形成电解质并从而展示出改进的安全性和品质的二次电池。

[0011] 技术方案

[0012] 根据本发明的一个方面,提供了一种含有一个阴极、一个阳极、一个隔膜和一种电解质的二次电池,其中所述电解质含有:(a)一种低共熔混合物;和(b)在比所述低共熔混合物的电化学窗的下限高的相对于锂电势(Li/Li^+)的电势下被还原的第一种化合物。还提供了所述电解质。

[0013] 根据本发明的另一方面,提供了一种含有一个阴极、一个阳极、一个隔膜和一种电解质的二次电池,其中所述电解质含有由含酰胺基化合物和可电离的锂盐形成的低共熔混合物,并且所述阳极为预先在其表面部分或全部地涂有一层涂层的电极,所述涂层含有在比所述低共熔混合物高的相对于锂电势(Li/Li^+)的电势下被还原的第一种化合物或其被还原的产物。

[0014] 本发明的特征在于将一种低共熔混合物与具有在所述低共熔混合物的电化学窗之外的相对于锂电势(Li/Li^+)的电势的添加剂结合使用,从而形成电池的电解质。

[0015] 本领域中公知,同离子液体(IL)一样,低共熔混合物具有高的电导率、宽的电化学窗、不可燃性、其作为液体存在的较宽的温度范围、高的溶剂化能力和非配位键合能力,因此展示出作为可代替现存的有害有机溶剂的生态友好溶剂的理化性质。而且,由于低共熔混合物同离子液体相比更容易制备并且具有阻燃性、较高离子浓度和较宽的电化学窗(0.5~5.5V),因此可以预期低共熔混合物具有较宽的应用范围。但是,当将单独使用所述低共熔混合物的电解质与作为阳极活性材料的碳质材料结合使用来形成二次电池时,由于在低共熔混合物的电化学窗之外的电势下(例如0~1V)发生的阳极电化学反应而导致电解质的分解和二次电池品质的变差。

[0016] 换言之,当在电池的充电/放电循环过程中,在电池阴极或阳极上在电解质的电化学窗之外的电势下发生电化学反应时,电解质发生分解。例如,当将作为阳极活性材料的具有0~1V相对于锂电势的电势的碳质材料与作为电解质的具有1V或更大电化学窗的低共熔混合物结合使用时,由于电势超出电化学窗之外而在阳极发生还原,从而引起低共熔混合物的分解,导致电池初始容量及电池寿命的快速降低。

[0017] 关于这点,本发明的发明者已经认识到,初次充电过程中低共熔混合物的分解和电池初始容量及电池寿命降低的问题之间存在联系。因此,根据本发明,通过使用一种电解质添加剂,可以解决电解质分解及电池品质下降的问题,所述电解质添加剂可以覆盖低共熔混合物电化学窗之外的某一范围的电势,并可在首次充电时先于其他组分被还原从而容易地形成一种牢固并且高度稳定的固体电解质界面(SEI)层。

[0018] 下文中,将对本发明进行更详细的说明。

[0019] <含有低共熔混合物和第一种化合物的电解质>

[0020] 用于形成本发明电池的电解质的一个组成部分为可以覆盖所述低共熔混合物电化学窗之外的某一范围的电势并且可以在首次充电时先于其他组分被还原从而易于形成SEI层的一种化合物(下文中也称为‘第一种化合物’)。

[0021] 所述第一种化合物(b)具有高于所述低共熔混合物的还原电势(相对于 Li/Li^+),

并且适宜地具有高于低共熔混合物电化学窗的下限的相对于锂电势的还原电势。例如,所述第一种化合物可以具有 0 ~ 2V 的还原电势(相对于 Li/Li⁺)。

[0022] 第一种化合物在电池首次充电时被还原和分解从而形成一种固体电解质界面(SEI)层。得到的 SEI 层可以防止阳极活性材料和电解质溶剂之间的副反应,并且可以防止由电解质溶剂共嵌入阳极活性材料中而引起的阳极活性材料结构的瓦解。此外,SEI 层可令人满意地用作锂离子转移的通道从而使电池品质的变差最小化。此外,SEI 层可防止低共熔混合物的分解和由此引起的电池品质的变差。

[0023] 可以在本发明中使用的所述第一种化合物的非限制性实例包括 12-冠-4、18-冠-6、儿茶酚碳酸酯、碳酸亚乙烯酯、亚硫酸亚乙酯、氯甲酸甲酯、丁二酰亚胺、肉桂酸甲酯,或它们的混合物。

[0024] 第一种化合物可以控制在本领域在考虑电池品质的情况下通常使用的量的范围内使用。例如第一种化合物可以 0.01 ~ 10 重量份的量使用,以电解质为 100 重量份计。

[0025] 形成本发明电池的电解质的其他组成部分包括低共熔混合物(a)。

[0026] 通常地,低共熔混合物指的是含有两种或多种物质并且具有降低的熔点的混合物。具体地,所述低共熔混合物包括室温下以液相存在的混合盐。此处,室温意指最高至 100°C 的温度或在某些情况下最高至 60°C 的温度。

[0027] 根据本发明的一个优选的实施方案,形成低共熔混合物的组成部分之一是分子中具有两个不同的极性官能团即一个羰基和一个胺基的含酰胺基的化合物。但是,分子中具有至少两个极性官能团(例如一个酸基和一个碱基)的任意化合物均可使用而无具体限制。相互不同的所述极性官能团可用作减弱可电离盐的阳离子和阴离子之间的键的络合剂,从而形成低共熔混合物,导致熔化温度的下降。除以上官能团外,含有可减弱可电离盐的阳离子和阴离子之间的键并从而使得能够形成低共熔混合物的极性官能团的化合物,也包括在本发明范围内。

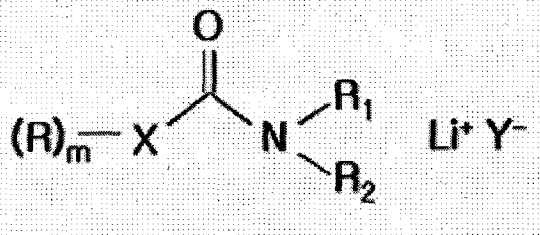
[0028] 所述含酰胺基的化合物可以是具有直链结构、环状结构或它们的结合的含酰胺基的化合物。含胺基的化合物的非限制性实例包括 C1 ~ C10 烷基酰胺、烯基酰胺、芳基酰胺或烯丙基酰胺化合物。还可以使用伯酰胺、仲酰胺或叔酰胺化合物。更优选使用显示出更宽的电化学窗的环状酰胺化合物,因为这类环状酰胺化合物具有更少数目的氢原子并且在高电压下稳定从而防止其分解。可在本发明中使用的酰胺化合物的非限制性实例包括乙酰胺、脲、甲脲、己内酰胺、戊内酰胺、氨基甲酸酯、三氟乙酰胺、氨基甲酸甲酯、甲酰胺、甲酸酯,及它们的混合物。

[0029] 形成本发明的低共熔混合物的其他组成部分包括任何含锂的可电离的盐。所述盐的非限制性实例包括硝酸锂、乙酸锂、氢氧化锂、硫酸锂、醇锂、卤化锂、氧化锂、碳酸锂、乙二酸锂等。特别地,优选 LiN(CN)₂、LiClO₄、Li(CF₃)₃PF₃、Li(CF₃)₄PF₂、Li(CF₃)₅PF、Li(CF₃)₆P、Li(CF₂CF₂SO₂)₂N、Li(CF₃SO₂)₂N、LiCF₃SO₃、LiCF₃CF₂(CF₃)₂CO、Li(CF₃SO₂)₃C、Li(CF₃SO₂)₃C、LiCF₃(CF₂)₇SO₃、LiCF₃CO₂、LiCH₃CO₂, 及它们的混合物。

[0030] 本发明的低共熔混合物可以通过以下式 1 或式 2 表示,但不限于此:

[0031] [式 1]

[0032]



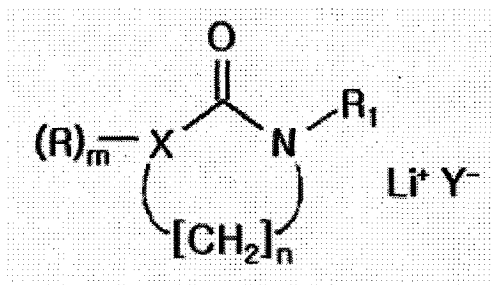
[0033] 其中 R_1 、 R_2 和 R 中的每一个独立地代表氢原子、卤素原子、C1 ~ C20 烷基、烷基胺基、烯基或芳基；

[0034] X 选自氢、碳、硅、氧、氮、磷和硫；条件是其中当 X 为氢时， $m = 0$ ；其中当 X 为氧或硫时， $m = 1$ ；其中当 X 为氮或磷时， $m = 2$ ；以及其中当 X 为碳或硅时， $m = 3$ ；每一个 R 独立于其他；并且

[0035] Y 为能够与锂形成盐的阴离子。

[0036] [式 2]

[0037]



[0038] 其中 R_1 和 R 中的每一个独立地代表氢原子、C1 ~ C20 烷基、烷基胺基、烯基、芳基或烯丙基；

[0039] X 选自氢、碳、硅、氧、氮、磷和硫；条件是其中当 X 为氢时， $m = 0$ 并且 $n = 0$ ；其中当 X 为氧或硫时， $m = 0$ ；其中当 X 为氮或磷时， $m = 1$ ；以及其中当 X 为碳或硅时， $m = 2$ ；每一个 R 独立于其他；

[0040] n 为 0 ~ 10 中的一个整数，条件是其中当 n 等于或大于 1 时， X 选自碳、硅、氧、氮、磷和硫，氢除外；并且

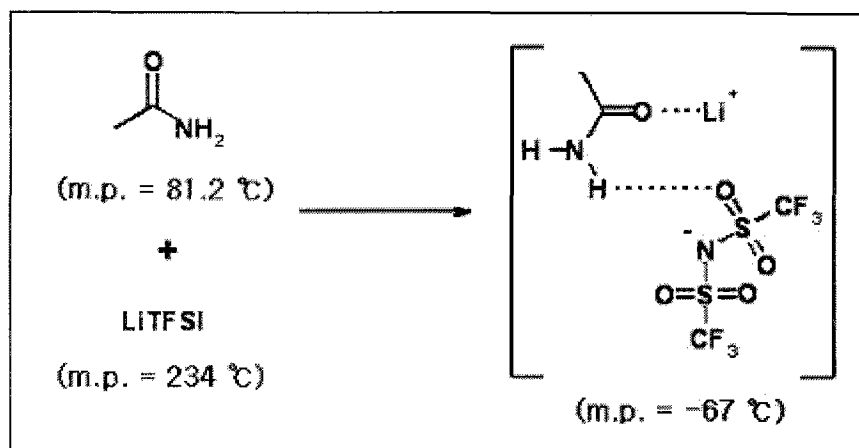
[0041] Y 为能够与锂形成盐的阴离子。

[0042] 在由以上式 1 或式 2 表示的化合物中，对锂盐中的阴离子 Y 无具体限制，只要其能够与锂形成盐即可。这类阴离子的非限制性实例包括： F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 等。

[0043] 如上所述，低共熔混合物的组成部分，即含酰胺基的化合物和锂盐 (LiY) 导致在含酰胺基化合物中的羰基 ($C=O$) 和锂盐中的锂离子 (Li^+) 之间形成配位键，并且在锂盐中的阴离子 (Y^-) 和含酰胺基化合物中的胺基 ($-NH_2$) 之间形成氢键，如以下反应方案 1 中所示。结果，最初以固态存在的含酰胺基的化合物和锂盐展示出降低的熔点，而它们形成在室温下以液态存在的低共熔混合物。

[0044] [反应方案 1]

[0045]



[0046] 虽然对本发明低共熔混合物的熔点无具体限制,但是优选所述低共熔混合物在最高至 100℃ 的温度下并且更优选在室温下为液态。并且,虽然对本发明低共熔混合物的粘度无具体限制,但是所述低共熔混合物优选具有 100cp 或更小的粘度。

[0047] 低共熔混合物可通过本领域技术人员已知的常规方法制备。例如,将具有酰胺基的化合物与锂盐在室温下混合,然后通过 70℃ 或更低的适宜温度下加热使该混合物反应,接着纯化。此处,酰胺基化合物对锂盐的摩尔比 (%) 适宜在 1 : 1 至 8 : 1 并且更优选在 2 : 1 至 6 : 1 的范围内。

[0048] 含有前述低共熔混合物的电解质具有以下优点:

[0049] (1) 含有前述低共熔混合物的电解质同常规有机溶剂和离子液体相比,由于所述低共熔混合物的基本物理性能、包括低共熔混合物本身的物理稳定性,从而展示更宽的电化学窗,因此使用以上电解质的电化学装置可以具有一个更宽范围的驱动电压。实际上,使用离子液体和有机溶剂的常规电解质展示出约 4 ~ 4.5V 的电化学窗的上限,而本发明的低共熔混合物展示出 4.5 ~ 5.7V 的电化学窗的上限,其同基于离子液体和有机溶剂的常规电解质相比显著地扩大了。更具体而言,己内酰胺 /LiTFSI 和戊内酰胺 /LiTFSI 的低共熔混合物具有 5.5V 的电化学窗,LiSO₃CF₃/ 甲脲的低共熔混合物展示出 5.7V 的电化学窗。因此,低共熔混合物可适用于高驱动电压 (见表 1)。

[0050] 此外,本发明电解质中所含的低共熔混合物与常规溶剂相反,不具有蒸气压,因此不存在电解质蒸发及耗尽的问题。并且,所述低共熔混合物具有阻燃性,从而改进了电化学装置的安全性。而且,所述低共熔混合物本身非常稳定,因此可以抑制电化学装置中的副反应。此外,所述低共熔混合物的高电导率可有助于电池品质的改进。

[0051] (2) 此外,由于所述低共熔混合物含有锂盐,因此可以避免单独添加锂盐,即使在需要锂离子嵌入 / 脱出阴极活性材料的锂二次电池的情况下。

[0052] (3) 此外,同含有两类阳离子的离子液体相比,所述低共熔混合物仅含有锂离子 (Li⁺) 作为阳离子。因此可以解决由所述阳离子相互竞争和抑制锂离子嵌入阳极而引起的问题,从而便于锂离子的平稳传导。

[0053] 本发明的电解质除前述组分外还可含有常规添加剂。例如,本发明的电解质还可含有具有高于阴极电势的相对于锂电势 (Li/Li⁺) 的氧化电势的化合物 (下文中也称为 ‘第二种化合物’)。

[0054] 所述第二种化合物可在比正常阴极驱动电压（例如 4.2V）高的电压下被氧化，并在氧化时通过产生气体、形成钝化层和往复进行可逆氧化还原来消耗过度充电的电流，从而改进电池的安全性。第二种化合物的非限制性实例包括碘、基于二茂铁的化合物、三唑鎓（triazolium）盐、三氰基苯、四氰基喹啉并二甲烷（tetracyanoquinodimethane）、基于苯的化合物、焦碳酸酯、环己基苯（CHB），或它们的混合物。

[0055] 本发明的低共熔混合物可不论电解质的形式而应用于任意电解质。优选地，所述低共熔混合物可应用于两类电解质，即液态电解质和凝胶聚合物电解质。

[0056] (1) 本发明的液态电解质可通过将低共熔混合物 (a) 与在比低共熔混合物高的相对于锂电势 (Li/Li^+) 的电势下被还原的第一种化合物相结合而获得。

[0057] (2) 本发明的凝胶聚合物电解质可通过在低共熔混合物 (a) 和第一种化合物 (b) 的存在下进行单体聚合或者通过用低共熔混合物和第一种化合物浸渍常规聚合物或凝胶聚合物而获得。

[0058] 首先，将对通过聚合获得的凝胶聚合物电解质进行说明。

[0059] 本发明的凝胶聚合物电解质可通过电解质前体溶液的聚合而形成，所述电解质前体溶液含有：(a) 低共熔混合物；(b) 在比低共熔混合物高的相对于锂电势 (Li/Li^+) 的电势下被还原的第一种化合物；和 (c) 能够通过聚合形成凝胶聚合物的单体。

[0060] 对单体的种类没有限制，只要其能够通过聚合形成凝胶聚合物即可，所述单体的具体实例包括乙烯基单体等。乙烯基单体的优点在于当它们与低共熔混合物混合时能够提供透明的聚合产物并适于简单的聚合条件。

[0061] 本发明可使用的乙烯基单体的非限制性实例包括丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯腈、甲基苯乙烯、乙烯基酯、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、丙烯酰胺、四氟乙烯、乙酸乙烯酯、甲基乙烯基酮、乙烯、苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对氰基苯乙烯等。优选地，所述能够通过聚合形成凝胶聚合物的单体在聚合时具有较小的体积收缩并能在电化学装置的内部进行原位聚合。

[0062] 所述单体的聚合通常在热或 UV 照射下进行，因此电解质预凝胶还可含有聚合引发剂或光引发剂。

[0063] 本发明凝胶聚合物电解质的前体溶液还含有本领域技术人员已知的引发剂。

[0064] 引发剂通过热或 UV 射线被分解从而形成自由基，然后与单体通过自由基聚合进行反应从而形成凝胶聚合物电解质。也可不使用任何引发剂来进行单体的聚合。通常地，自由基聚合包括引发阶段，该阶段中形成具有强反应性的瞬态分子或活性点；增长阶段，该阶段中单体被添加至活性链的末端从而在该链末端形成另一活性点；链转移阶段，该阶段中活性点被转移至其他分子上；和一个终止阶段，该阶段中活性链的中心被破坏掉。

[0065] 可在聚合中使用的热引发剂包括有机过氧化物或氢过氧化物例如过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、过氧化二月桂酰、过氧化二叔丁酰、氢过氧化异丙苯酰、过氧化氢等，及偶氮化物例如 2,2-偶氮二(2-氰基丁烷)、2,2-偶氮二(甲基丁腈)、AIBN(偶氮二(异丁腈))、AMVN(偶氮双二甲基戊腈)，有机金属化合物例如烷基化银化合物等。

[0066] 除上述物质之外，本发明凝胶聚合物电解质的前体溶液任选地还含有本领域技术人员已知的其他添加剂。

[0067] 凝胶聚合物电解质可通过使用本领域技术人员通常已知的方法由凝胶聚合物电

解质的前体溶液进行制备。所述方法可根据以下三种类型的实施方案来实施。

[0068] ①第一种,凝胶聚合物电解质可通过电池内部的原位聚合而获得。此处,所述原位聚合可通过加热或照射 UV 射线来进行。此外,对于热聚合,凝胶聚合物电解质的形成取决于聚合时间和聚合温度。对于 UV 聚合,凝胶聚合物电解质的形成取决于照射剂量。聚合时间通常在 20 分钟至 60 分钟的范围内,聚合温度在 40°C 至 80°C 的范围内。

[0069] 此外,用于形成本发明的凝胶聚合物电解质的电解质前体溶液的组成可在考虑电池品质及安全性的基础上进行适宜控制。对电解质前体溶液的组成无具体限制。

[0070] 如上所述,热聚合或 UV 聚合的引发导致凝胶聚合物电解质的形成。此处,凝胶聚合物的聚合程度可根据反应因素进行控制,所述反应因素包括聚合时间、聚合温度或照射剂量。聚合时间随聚合所用的引发剂种类和聚合温度而变化。优选聚合时间足以防止凝胶聚合物电解质在聚合过程中渗漏。并且,聚合进行的时间应足以防止过度聚合和电解质的收缩。

[0071] ②根据另一优选实施方案,含有本发明低共熔混合物的凝胶聚合物电解质可以不通过前述原位聚合形成,而是通过将低共熔混合物 (a) 和第一种化合物 (b) 注射到预先形成的聚合物或凝胶聚合物中从而使该聚合物或凝胶聚合物被低共熔混合物和第一种化合物浸渍而获得。

[0072] 可在本发明中使用的聚合物的非限制性实例包括聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏二氟乙烯、聚氯乙烯、聚环氧乙烷、聚甲基丙烯酸羟乙酯等。还可使用本领域技术人员已知的任意凝胶聚合物。在此情况下,同以上原位聚合方法相比,可以简化加工步骤。

[0073] ③根据本发明的又一优选实施方案,将一种聚合物、所述低共熔混合物 (a) 和所述第一种化合物 (b) 溶于一种溶剂中,然后除去该溶剂从而形成凝胶聚合物电解质。此处,所述低共熔混合物包含在聚合物基质中。

[0074] 虽然对溶剂的选择无具体限制,但是可以使用当前电池中使用的有机溶剂。所述溶剂的非限制性实例包括甲苯、丙酮、乙腈、THF、碳酸异丙酯 (PC)、碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二丙酯 (DPC)、二甲亚砜、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、碳酸甲乙酯 (EMC)、 γ -丁内酯 (GBL),或它们的混合物。所述有机溶剂由于它们的易燃性而可破坏二次电池的安全性。因此,优选使用少量的所述有机溶剂。此外,可使用磷酸酯作为当前锂二次电池所用的阻燃剂,其非限制性实例包括磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸二甲基乙基酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯,或它们的混合物。

[0075] 此外,对除去溶剂的方法无具体限制,可使用任意常规加热方法。第三种方法的缺点在于,为形成凝胶聚合物电解质,需要后处理步骤以除去溶剂。

[0076] < 使用含有低共熔混合物和第一种化合物的电解质的二次电池 >

[0077] 本发明的二次电池含有一个阳极、一个阴极、一种电解质和一个隔膜,如图 1 中所示。

[0078] 此处,所述二次电池包括其中在反复的充电/放电循环中连续进行电化学反应的所有类型的二次电池。优选地,二次电池为锂二次电池,所述锂二次电池的非限制性实例包括锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物电池。

[0079] 所述二次电池可通过使用本领域技术人员通常已知的方法制备。根据所述方法的

一个实施方案,叠放两个电极(一个阴极和一个阳极),将一个隔膜插入两电极之间,从而形成电极组件,然后将含有低共熔混合物和第一种化合物的电解质注入其中。

[0080] 所述阴极和阳极可通过本领域技术人员已知的常规方法获得。具体而言,提供含有各电极活性材料即阴极活性材料或阳极活性材料的电极浆体,将该电极浆体应用至每一个集电器上,并除去溶剂或分散剂。

[0081] 阳极活性材料可以包括当前在常规二次电池的阳极中使用的任意常规阳极活性材料。可在本发明中使用的阳极活性材料的非限制性实例包括 WO_3 、 MoO_3 、 LiCr_3O_8 、 LiV_3O_8 、 TiS_2 、由式 $\text{Li}_x\text{Ti}_{5/3-y}\text{L}_y\text{O}_4$ 表示的氧化物例如具有尖晶石型结构的 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_5$, 它们的混合物等。

[0082] 在以上氧化物 ($\text{Li}_x\text{Ti}_{5/3-y}\text{L}_y\text{O}_4$) 中, L 代表选自第 2 族至第 16 族元素中的至少一种元素, Ti 和 O 除外, 替代元素 L 的非限制性实例包括 Be、B、C、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、S、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ta、W、Hg、Au、Pb, 或它们的结合。此外, x 和 y 优选为 $4/3 \leq x \leq 7/3$ 和 $0 \leq y \leq 5/3$, 但不限于此。

[0083] 特别地, 根据本发明, 可以防止由在低共熔混合物的电势范围之外的电势范围内在阳极发生的电化学反应引起的电解质的分解。因此, 可使用相对于锂电势 (Li/Li^+) 的还原电势超出低共熔混合物的电势范围之外的任意阳极活性材料而没有具体限制(例如碳质材料和/或相对于锂电势 (Li/Li^+) 的还原电势低于 1V 的金属氧化物)。因此, 本发明可以通过使用含有多种碳质材料的阳极而提供具有较高放电容量和改进的寿命及安全性的二次电池。

[0084] 不同的碳质材料具有不同特性, 如下文所述。

[0085] 石墨碳可在反复充电/放电循环过程中具有恒定的放电电压和保持高容量。非石墨碳可减少反复充电/放电循环中容量的降低并从而提高充电/放电效率。此外, 硬质碳具有较高的初始容量并可用于补偿由使用非石墨碳所引起的初始容量的降低。因此, 所述碳质材料可根据最终形成的电池的所需品质相互结合使用从而使所述碳质材料的效应最大化。

[0086] 阳极活性材料可以包括当前在常规二次电池的阳极中使用的任意常规阳极活性材料。

[0087] 可在本发明中使用的阴极活性材料包括当前在本领域中使用的常规阴极活性材料。例如, 可以使用相对于锂 (Li/Li^+) 的电势为 4V 或更大的金属或金属氧化物而无具体限制。阴极活性材料的非限制性实例包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCrO_2 、 LiFePO_4 、 LiFeO_2 、 LiCoVO_4 、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)、 LiNiVO_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)、 $\text{Li}_{2-x}\text{CoMn}_3\text{O}_8$ ($0 < x < 2$)、由式 $\text{Li}_x[\text{Ni}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4]$ ($0 < x < 1, 0 < y < 2$) 表示的具有尖晶石型结构的氧化物等。

[0088] 在以上氧化物 ($\text{Li}_x\text{Ni}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$) 中, M 代表至少一种本领域技术人员通常已知的过渡金属, 镍除外, 所述过渡金属的非限制性实例包括 Mn、Co、Zn、Fe、V, 或它们的结合。此外, x 和 y 优选为 $0 < x < 1, 0 < y < 2$, 但不限于此。

[0089] 可在本发明中使用的隔膜包括用于中断两电极之间的内部短路的被电解质浸渍的多孔隔膜。所述隔膜的非限制性实例包括基于聚丙烯、基于聚乙烯或基于聚烯烃的隔膜,

或含有掺入多孔隔膜中的无机材料的复合多孔隔膜。

[0090] 除以上组成部分外,二次电池还可含有用于填充该二次电池的剩余空间的传导性弹性聚合物。

[0091] 根据本发明的优选实施方案,低共熔混合物具有 $0.5 \sim 2V$ (相对于 Li/Li^+) 的电化学窗下限,阳极具有从 0 至低共熔混合物的电化学窗下限的相对于锂电势的还原电势,第一种化合物具有比低共熔混合物的电化学窗下限高的电势 (相对于 Li/Li^+) 并在初始充电时被还原从而形成固态电解质界面 (SEI) 层。

[0092] 此外,本发明提供了含有一个阴极、一个阳极、一个隔膜和一种电解质的二次电池,其中所述电解质含有一种低共熔混合物,所述低共熔混合物含有含酰胺基的化合物和一种可电离的锂盐,并且所述阳极预先在其表面部分或全部地涂敷一层涂层,所述涂层含有在比低共熔混合物高的电势 (相对于 Li/Li^+) 下被还原的第一种化合物或其被还原的产物。

[0093] 当阳极在含有所述低共熔混合物和第一种化合物的电解质的存在下进行充电/放电循环时,所述电解质中的第一种化合物可与可逆锂离子一起形成于电极活性材料的表面。在一个变型方案中,所述第一种化合物可在组装电池之前涂敷在电极活性材料的表面,或者可与形成电极的材料结合使用。在另一个变型方案中,所述第一种化合物可被涂敷在预先形成的电极的表面。

[0094] 第一种化合物同以上所定义的相同。所述电极可根据常规方法进行涂敷和制备。

[0095] 对以上述方式获得的锂二次电池的外形无具体限制。所述锂二次电池可以是使用罐的圆柱形电池、棱柱状电池或袋形电池。

附图说明

[0096] 本发明前述的及其他目标、特征及优点将从以下连同附图的详细描述中变得更加明显,其中:

[0097] 图 1 为展示硬币型二次电池的示意性剖视图;

[0098] 图 2 为展示使用第一种化合物和低共熔混合物作为电解质的实施例 1 的锂二次电池的容量变化的图;和

[0099] 图 3 为展示使用低共熔混合物作为电解质的对照实施例 2 的锂二次电池的容量变化的图。

具体实施方式

[0100] 现将详细述及本发明的优选实施方案。应该理解的是,以下实施例仅为说明性的并且本发明不限于此。

[0101] [实施例 1 ~ 11]

[0102] 实施例 1

[0103] 首先,将 5g 经纯化的氨基甲酸甲酯和 6g $Li(CF_3SO_2)_2N$ 引入圆底烧瓶,并在室温下在氮气气氛下逐渐搅拌 12 小时从而获得 11g 低共熔混合物。将该低共熔混合物在 0.3 托的真空下干燥至水分含量为 20ppm 或更少。该低共熔混合物展示出如以下表 1 中所述的物理性质。向低共熔混合物中添加 5wt% 的碳酸亚乙烯酯 (相对于 Li 电势为 2V) 从而提供一

种电解质。

[0104] 将作为阳极活性材料的石墨、人造石墨和粘合剂以 94 : 3 : 3 的重量比混合,并将 N- 甲基吡咯烷酮添加到得到的混合物中从而提供浆体。将该浆体涂敷到铜箔上,然后在 130°C 下干燥 2 小时从而提供一个阳极。

[0105] 将作为阴极活性材料的 LiCoO_2 、作为导电剂的人造石墨和作为粘合剂的聚偏 1,1- 二氟乙烯以 94 : 3 : 3 的重量比混合,并将 N- 甲基吡咯烷酮添加到得到的混合物中从而提供浆体。将该浆体涂敷到铝箔上,然后在 130°C 下干燥 2 小时从而提供一个阴极。

[0106] 提供按上述获得的阴极和阳极,各自大小为 1cm^2 ,在两电极之间插入一个隔膜,并将按以上所述获得的电解质注入其中从而提供如图 1 中所示的二次电池。

[0107] 实施例 2 ~ 11

[0108] 以与实施例 1 所述相同的方式提供锂二次电池,不同之处在于使用如下表 1 中所示的含酰胺基的化合物和锂盐代替经纯化的氨基甲酸甲酯和 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 。

[0109] 对电池进行充电 / 放电试验之后,可以看出,该电池具有优良的能量密度和对过度充电、过度放电、短路的产生及热冲击的安全性。

[0110] 对照实施例 1

[0111] 以与实施例 1 中所述相同的方式提供锂二次电池,不同之处在于,只使用离子液体 (EMI-BF_4) 作为电解质,而不向其中添加碳酸亚乙烯酯。

[0112] 对照实施例 2

[0113] 以与实施例 1 中所述相同的方式提供锂二次电池,不同之处在于,只使用低共熔混合物作为电解质,而不向其中添加碳酸亚乙烯酯。

[0114] 实验实施例 1 :对低共熔混合物物理性质的评估

[0115] 进行以下实验来评估本发明的含有含酰胺基化合物和锂盐的低共熔混合物的物理性质。

[0116] 通过使用 DSC (示差扫描量热计) 测量每一个低共熔混合物的熔点。并且测量每一种低共熔混合物的粘度及电导率。此外,通过使用玻璃化炭黑作为工作电极、锂作为参比电极并用锂或铂作为对电极来测量每一个低共熔混合物的电化学窗。结果示于下表 1 中。

[0117] [表 1]

[0118]

序号	盐	酰胺	摩尔比	T _m (°C)	μ (cP)	κ (mS/cm)	电化学窗 (V)
1	LiTFSI	氨基甲酸甲酯	1:3	-65.0	23.5	1.43	0.5~5.5
2	LiTFSI	乙酰胺	1:4	-67.0	100	1.07	0.7~5.3
3	LiTFSI	N-苄基甲酰胺	1:3	-51.7	79.5	0.30	1.2~5.3
4	LiTFSI	三氟乙酰胺	1:3	-10.7	89	0.83	0.9~5.8
5	LiTFSI	甲脒	1:3	-8.2	677	0.12	0.5~5.3
6	LiTFSI	戊内酰胺	1:3	-44.8	910	0.17	0.5~5.5
7	LiTFSI	己内酰胺	1:3	-38.3	3100	0.03	0.3~5.5
8	LiClO ₄	甲脒	1:3	-9.2	990	0.22	1.3~5.3
9	LiSO ₃ CF ₃	乙酰胺	1:4	-50.3	30.4	3.47	0.8~5.5
10	LiSO ₃ CF ₃	甲脒	1:3	-34.4	85.8	2.50	0.7~5.7
11	LiSO ₃ CF ₃	戊内酰胺	1:3	-48.0	285	0.46	0.8~5.2

[0119]

[0120] 实验实施例 2 :对二次电池特征的分析

[0121] 根据以下试验对含有低共熔混合物作为电解质的锂二次电池的特征进行分析。将使用含有低共熔混合物和第一种化合物的电解质的锂二次电池用作试样。将使用含离子液体的电解质 (EMI-BF₄) 的对照实施例 1 的锂二次电池和使用低共熔混合物作为电解质的对照实施例 2 的锂二次电池作为对照。

[0122] 试验之后,实施例 1 的二次电池展示出约 99%的放电容量和约 99%的充电/放电效率(见图 2)。由于阳极和阴极分别具有约 0.5V 和约 4.2V 的相对于锂电势的驱动电压,并且低共熔混合物具有 0.5V ~ 5.5V 的电化学窗,因此含有以上元件的二次电池展示出约 3.7V 的驱动电压,提供了优良的能量密度,并且具有对过度充电、过度放电、短路和热冲击的稳定性。

[0123] 另一方面,使用离子液体 (EMI-BF₄) 作为电解质的二次电池展示出约 80%的放电容量和 70%或更小的充电/放电效率(见图 2)。

[0124] 特别地,只使用低共熔混合物作为电解质的对照实施例 2 的锂二次电池从第二个循环开始展示出容量的快速降低(见图 3)。这表明用作阳极活性材料的碳质材料在电解质中所含低共熔混合物的电化学窗之外的电势范围内发生电化学反应,导致电池品质变差。

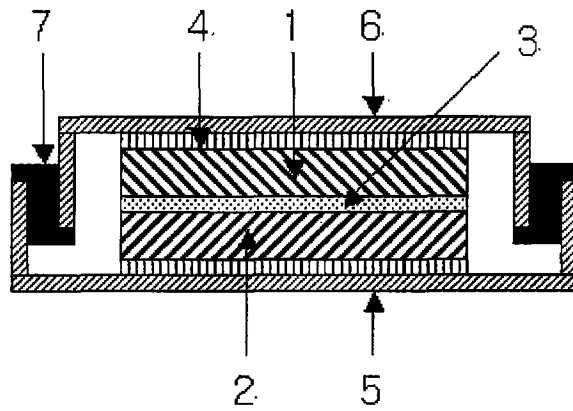
[0125] 因此,从以上实验结果可以看出,使用含低共熔混合物和在比低共熔混合物高的电势下(相对于 Li/Li⁺)被还原的添加剂化合物的电解质的锂二次电池展示出优良的品质及安全性。

[0126] 工业应用性

[0127] 从上述内容可以看出,本发明的电解质含有低共熔混合物以及在初始充电时先于低共熔混合物被还原从而形成固体电解质界面层的添加剂。本发明的电解质可以解决当单

独使用低共熔混合物作为电池的电解质时电解质发生分解的问题,并因此可防止电池品质变差。

[0128] 虽然为说明之目的对本发明的几种优选实施方案进行了描述,但是本领域技术人员将认识到的是,在不偏离所附权利要求书中所公开的本发明范围和主旨的情况下,可以进行多种改变、添加和替代。



- (1) 阴极, (2) 阳极, (3) 隔膜和电解质, (4) 隔离物,
 (5) 硬币罐形箱, (6) 硬币罐盖, (7) 橡胶密封件

图 1

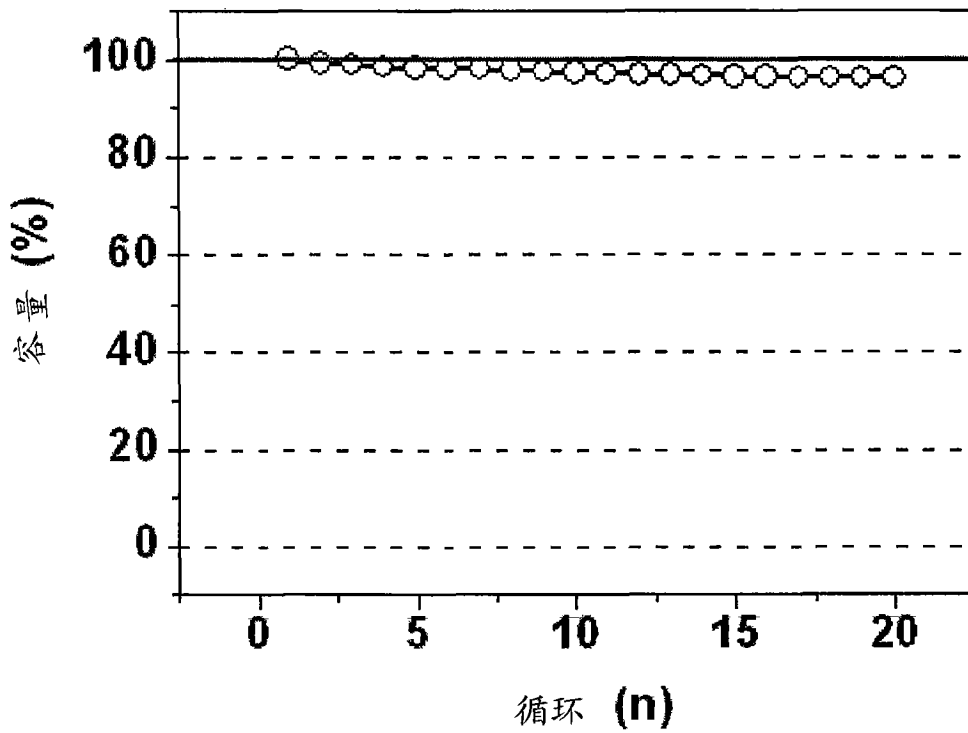


图 2

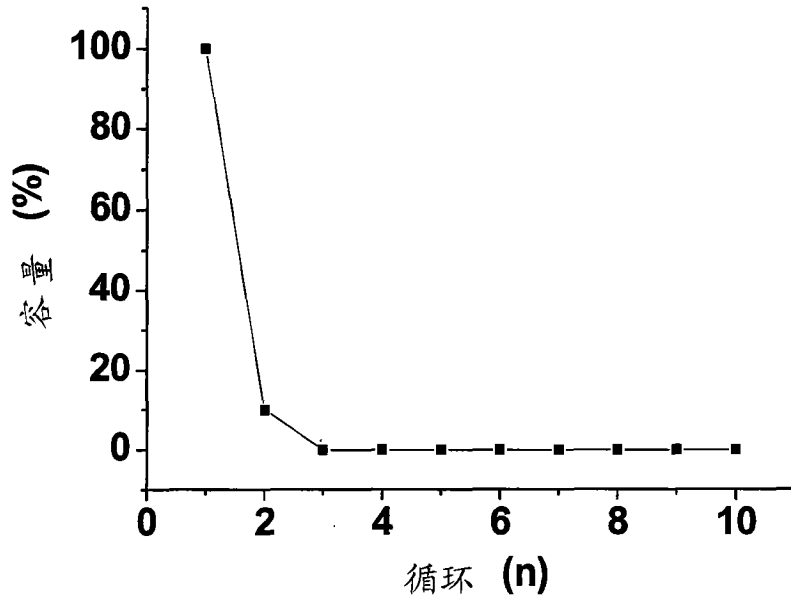


图 3