



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111403809 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 18

(21) 申请号 201911390645.X

(22) 申请日 2019.12.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111403809 A

(43) 申请公布日 2020.07.10

(30) 优先权数据
10-2019-0000857 2019.01.03 KR

(73) 专利权人 三星SDI株式会社
地址 韩国京畿道

(72) 发明人 赵原爽 帕维尔·沙图诺夫
奥尔加·特萨伊 姜伶俐 金爱兰
朴惠真 禹明希 俞德在 李太珍
李河林 林珍赫 崔玄奉

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018
专利代理师 赵嫦 王珍仙

(51) Int.Cl.
H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/42 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 105449278 A, 2016.03.30
CN 103401019 A, 2013.11.20
CN 108808091 A, 2018.11.13

审查员 邓纯

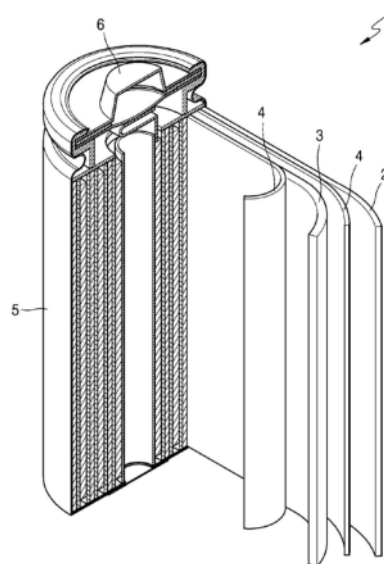
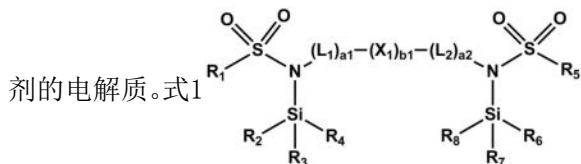
权利要求书3页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称

用于锂二次电池的添加剂、电解质和包括其的锂二次电池

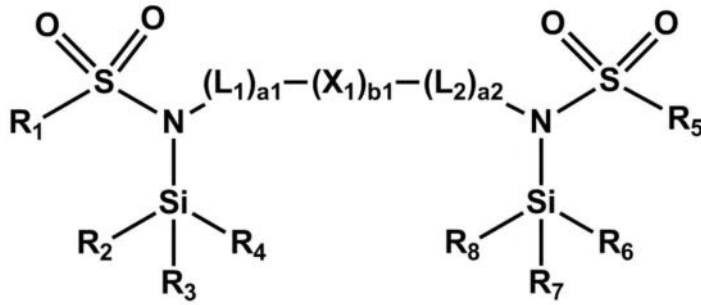
(57) 摘要

本文公开了用于锂二次电池的添加剂,该添加剂包括由式1表示的化合物。用于锂二次电池的电解质包括:锂盐;非水有机溶剂;和包括由式1表示的化合物的添加剂。锂二次电池包括:阴极;阳极;和含有包括由式1表示的化合物的添加剂的电解质。式1



1. 一种用于锂二次电池的电解质的添加剂,所述添加剂包括由式1表示的化合物:

式1



在式1中,

X_1 为 NR_9 、O或S,

b_1 选自0至3的整数,当 b_1 为0时, L_1 和 L_2 彼此直接连接,并且当 b_1 为2或更大时,多个 X_1 彼此相同或不同,

L_1 和 L_2 各自独立地选自取代或未取代的 C_1 - C_{30} 烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{30} 烯基、取代或未取代的 C_2 - C_{30} 炔基、取代或未取代的 C_2 - C_{30} 烷氧基烷基和取代或未取代的 C_1 - C_{30} 烷基胺基,

a_1 和 a_2 各自独立地选自0至10的整数,当 a_1 为2或更大时,多个 L_1 彼此相同或不同,当 a_2 为2或更大时,多个 L_2 彼此相同或不同,并且 a_1+a_2 为1或更大,

R_1 至 R_9 各自独立地选自取代或未取代的 C_1 - C_{30} 烷基和取代或未取代的 C_2 - C_{30} 烯基,并且

所述取代的 C_1 - C_{30} 烷基、所述取代的 C_2 - C_{30} 烯基、所述取代的 C_2 - C_{30} 炔基、所述取代的 C_2 - C_{30} 烷氧基烷基、所述取代的 C_1 - C_{30} 烷基胺基和所述取代的乙烯基的取代基为选自下述中的至少一种: C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、乙烯基、卤素、氰基、羟基和硝基。

2. 根据权利要求1所述的添加剂,其中,

在式1中, L_1 和 L_2 各自独立地选自:

亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基和亚庚基;和

各自被选自下述中的至少一种取代的亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基和亚庚基:甲基、乙基、丙基、乙烯基、-F、-Cl、-Br、-I、氰基、羟基和硝基。

3. 根据权利要求1所述的添加剂,其中,

在式1中, a_1+a_2 为1或2。

4. 根据权利要求1所述的添加剂,其中,

在式1中,

b_1 为0, a_1 和 a_2 中的每一个为1,并且 L_1 和 L_2 中的每一个为亚甲基。

5. 根据权利要求1所述的添加剂,其中,

在式1中, R_1 至 R_9 各自独立地为取代或未取代的乙烯基。

6. 根据权利要求1所述的添加剂,其中,

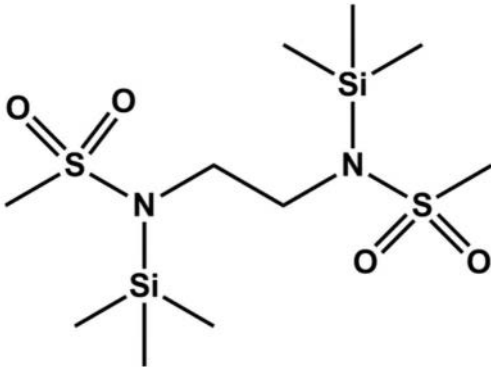
在式1中, R_1 至 R_9 各自独立地选自:

C_1 - C_{30} 烷基、乙烯基、被选自下述中的至少一种取代的 C_1 - C_{30} 烷基:甲基、乙基、丙基、丁基、-F、-Cl、-Br、-I、氰基、羟基和硝基。

7. 根据权利要求1所述的添加剂,其中,

在式1中, R_1 至 R_9 中的每一个为 C_1 - C_{30} 烷基。

8. 根据权利要求1所述的添加剂, 其中,
由式1表示的所述化合物为化合物1:
化合物1



9. 一种用于锂二次电池的电解质, 包括:
锂盐;

非水有机溶剂; 和

根据权利要求1至8中任一项所述的添加剂。

10. 根据权利要求9所述的电解质, 其中,

基于所述电解质的总重量, 所述添加剂的量在0.1wt%至3wt%的范围内。

11. 根据权利要求9所述的电解质, 其中,

基于所述电解质的总重量, 所述添加剂的量在0.1wt%至2wt%的范围内。

12. 根据权利要求9所述的电解质, 其中,

所述锂盐包括选自下述中的至少一种: $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiAlO_2$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ 、 $LiCl$ 、 LiI 、双(草酸)硼酸锂和 $LiPO_2F_2$, 其中 $0 \leq x \leq 20$, $0 \leq y \leq 20$ 。

13. 根据权利要求9所述的电解质, 其中,

所述锂盐包括 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 。

14. 根据权利要求9所述的电解质, 其中,

所述非水有机溶剂包括选自下述中的至少一种: 碳酸乙甲酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、氟代碳酸亚乙酯、碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、 γ -戊内酯、 γ -丁内酯和四氢呋喃。

15. 一种锂二次电池, 包括:

阴极;

阳极; 和

根据权利要求9至14中任一项所述的电解质。

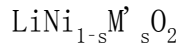
16. 根据权利要求15所述的锂二次电池, 其中,

所述阴极包括具有层状结构的阴极活性物质。

17. 根据权利要求16所述的锂二次电池, 其中,

所述阴极活性物质由式3表示:

式3

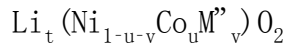


其中,在式3中,

M' 为选自下述中的至少一种:Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、Cr、Zn、B和Ga,并且满足 $0 < s \leq 0.99$ 。

18. 根据权利要求16所述的锂二次电池,其中,所述阴极活性物质由式4表示:

式4



其中,在式4中,

M'' 为Mn或Al,并且满足 $0.96 \leq t \leq 1.05$, $0 < u \leq 0.5$, 且 $0 < v \leq 0.5$ 。

用于锂二次电池的添加剂、电解质和包括其的锂二次电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2019年1月3日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请号10-2019-0000857的优先权和权益,其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本公开的实施方式涉及用于锂二次电池的添加剂、电解质和包括其的锂二次电池。

背景技术

[0004] 锂二次电池用作驱动便携式电子电器(比如,摄像机、移动电话和笔记本电脑)的电源。可再充电锂二次电池可具有相比于现有的铅电池、镍-镉电池、镍金属氢化物电池和镍-锌电池三倍高的每单位重量的能量密度,并且可以以高速度充电。

[0005] 因为锂二次电池在高驱动电压下操作,所以不应使用与锂具有高反应性的水性电解质。有机电解质通常用作锂二次电池中的电解质。通过将锂盐溶解在有机溶剂中制备有机电解质。有机溶剂在高电压下是稳定的,并且具有高离子导电性、高介电常数和低粘度。

[0006] 然而,可用作电解质的锂盐的 LiPF_6 具有这样的问题:它与电解质溶剂反应而促进溶剂的消耗并且产生大量气体。当 LiPF_6 分解时,产生 LiF 和 PF_5^- ,其造成电池中电解质的消耗,导致高温性能的劣化和差的安全性。

[0007] 因此,需要用于锂二次电池的电解质,其能够提供其中抑制或减少前述电解质的副反应并且具有提高的寿命特性和高温稳定性的锂二次电池。

发明内容

[0008] 根据实施方式的方面,提供了新型的用于锂二次电池的添加剂。

[0009] 根据实施方式的另一方面,提供了用于锂二次电池的电解质,该电解质包括该添加剂。

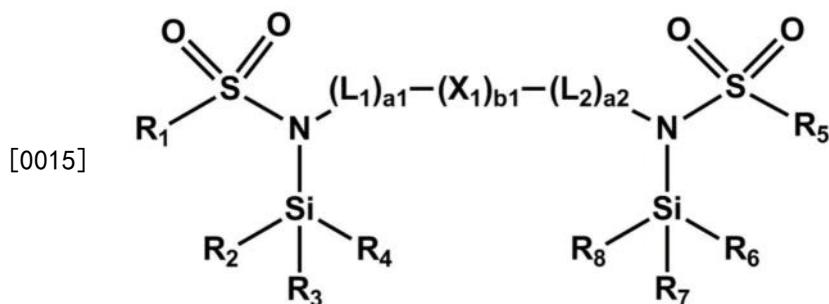
[0010] 根据实施方式的另一方面,提供了包括该电解质的锂二次电池。

[0011] 实施方式的另外方面将部分地在随后的描述中陈述,并且部分地从描述中将是明显的,或可通过呈现的本公开的实施方式的实践而获知。

[0012] 根据本公开的实施方式的方面,

[0013] 提供了用于锂二次电池的电解质的添加剂,其包括由下面式1表示的化合物:

[0014] 式1



[0016] 在上述式1中，

[0017] X_1 为N(R_9)、O或S，

[0018] b_1 选自0至3的整数，当 b_1 为0时， L_1 和 L_2 彼此直接连接，并且当 b_1 为2或更大时，多个 X_1 （例如，数量为 b_1 的 X_1 ）彼此相同或不同，

[0019] L_1 和 L_2 各自独立地选自取代或未取代的 C_1 - C_{30} 烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{30} 烯基、取代或未取代的 C_2 - C_{30} 炔基、取代或未取代的 C_2 - C_{30} 烷氧基烷基和取代或未取代的 C_1 - C_{30} 烷基胺基，

[0020] a_1 和 a_2 各自独立地选自0至10的整数，当 a_1 为2或更大时，多个 L_1 （例如，数量为 a_1 的 L_1 ）彼此相同或不同，当 a_2 为2或更大时，多个 L_2 （例如，数量为 a_2 的 L_2 ）彼此相同或不同，并且 a_1+a_2 为1或更大，

[0021] R_1 至 R_9 各自独立地选自取代或未取代的 C_1 - C_{30} 烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{30} 烯基和取代或未取代的乙烯基，并且

[0022] 取代的 C_1 - C_{30} 烷基、取代的 C_2 - C_{30} 烯基、取代的 C_2 - C_{30} 炔基、取代的 C_2 - C_{30} 烷氧基烷基、取代的 C_1 - C_{30} 烷基胺基和取代的乙烯基的取代基为选自下述中的至少一种： C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、乙烯基、卤素、氰基、羟基和硝基。

[0023] 根据本公开的实施方案的另一方面，

[0024] 提供了用于锂二次电池的电解质，其包括：锂盐；

[0025] 非水有机溶剂；和

[0026] 包括由式1表示的化合物的添加剂。

[0027] 根据本公开的实施方案的另一方面，

[0028] 提供了锂二次电池，其包括：阴极；

[0029] 阳极；和

[0030] 含有包括由式1表示的化合物的添加剂的电解质。

附图说明

[0031] 本公开的某些实施方案的上述和其他方面和特征将从结合附图的下述描述中更明显，其中：

[0032] 图1为根据实施方案的锂二次电池的示意性透视图。

[0033] 图2为示出使用循环伏安法(CV)测量的根据制备例1和比较制备例1的电解质的阳极循环电压电流的图；

[0034] 图3为示出根据实施例1至4和比较例1至3的锂二次电池在25°C下每循环的放电容量变化的图；并且

[0035] 图4为示出根据实施例1至4和比较例1至3的锂二次电池在60°C下电阻(DCIR)变化的图。

具体实施方式

[0036] 下文,将更详细描述根据实施方式的用于锂二次电池的添加剂、包括该添加剂的有机电解质和采用该电解质的锂二次电池。

[0037] 如本文所使用,“C_a-C_b”中的“a”和“b”指官能团中碳原子的数量。例如,官能团可包括“a”至“b”个碳原子。所以,例如,术语“C₁-C₄烷基”指具有1至4个碳原子的烷基,比如CH₃-、CH₃CH₂-、CH₃CH₂CH₂-、(CH₃)₂CH-、CH₃CH₂CH₂CH₂-、CH₃CH₂CH(CH₃)-或(CH₃)₃C-。

[0038] 取决于上下文,某些自由基命名法可包括单自由基或双自由基。例如,当一个取代基在剩余的分子中需要两个连接点时,应当理解取代基为双自由基。例如,取代基被认为是需要两个连接点的烷基,包括双自由基,比如-CH₂-、-CH₂CH₂-或-CH₂CH(CH₃)CH₂-。另一自由基命名法清晰指示自由基为双自由基,比如“亚烷基”或“亚烯基”。

[0039] 如本文所使用,术语“烷基”指支链或无支链的脂族烃基。在实施方式中,烷基可为取代的或未取代的。烷基的例子可包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环丙基、环戊基、环己基和环庚基。在另一实施方式中,这些烷基可为选择性取代的。在另一实施方式中,烷基可包括1至6个碳原子。具有1至6个碳原子的烷基的例子可包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、戊基、3-戊基和己基。

[0040] 如本文所使用,术语“烯基”指包括至少一个碳-碳双键的具有2至20个碳原子的烃基,并且其例子包括但不限于乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、环丙烯基、环戊烯基、环己烯基和环庚烯基。在另一实施方式中,烯基可为取代的或未取代的。在另一实施方式中,烯基中碳原子的数量可为2至40,例如,2至30。

[0041] 如本文所使用,术语“炔基”指包括至少一个碳-碳三键的具有2至20个碳原子的烃基,并且其例子包括但不限于乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基和2-丁炔基。在另一实施方式中,炔基可为取代的或未取代的。在另一实施方式中,炔基中碳原子的数量可为2至40,例如2至30。

[0042] 如本文所使用,术语“烷氧基烷基”指其中两个支链或无支链的脂族烃基通过氧原子(O)连接的结构。烷氧基烷基的例子可包括但不限于甲氧基甲基、甲氧基乙基、甲氧基丙基、甲氧基异丙基、甲氧基丁基、甲氧基叔丁基、甲氧基戊基、甲氧基己基、甲氧基环戊基、甲氧基环己基、甲氧基环庚基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、乙氧基丙基、乙氧基异丙基、乙氧基叔丁基、乙氧基戊基、乙氧基己基、乙氧基环丙基、乙氧基环戊基、乙氧基环己基和乙氧基环庚基。在另一实施方式中,它们中的每一个可为选择性取代的。

[0043] 如本文所使用,术语“烷基胺基”指其中支链或无支链的脂族烃基通过碳-氮键(例如,C-N键合)连接至胺基的结构。

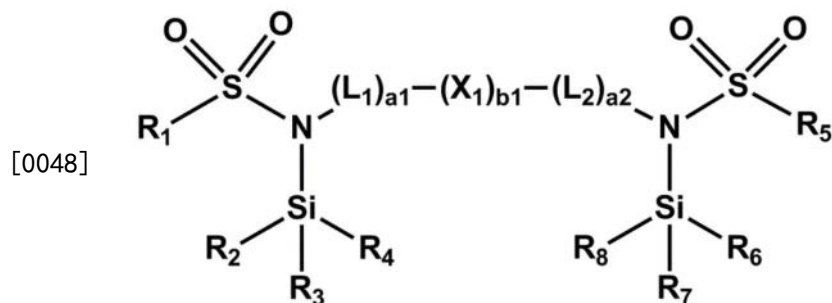
[0044] 如本文所使用,术语“乙烯基”指由“CH₂=CH-*”(其中,*为与相邻原子的键合位点)表示的结构。

[0045] 如本文所描述,取代基可源自未取代的母基团。这里,至少一个氢原子可被另一原子或官能团取代。除非另有表达,否则当官能团被认为是“取代的”时,其意思是官能团被选自下述中的至少一个取代基取代:C₁-C₂₀烷基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₂₀炔基、C₁-C₂₀烷氧基、卤素、

氰基、羟基和硝基。当描述一个官能团为“选择性取代的”时，官能团可被上述取代基取代。

[0046] 根据实施方式的用于锂二次电池的电解质的添加剂包括由下面式1表示的化合物：

[0047] 式1



[0049] 当包括式1的化合物的添加剂添加至用于锂二次电池的电解质时，可提高锂二次电池的寿命特性和高温稳定性。

[0050] 在上述式1中， X_1 为N(R_9)、O或S。

[0051] 在上述式1中， b_1 可选自0至3的整数，当 b_1 为0时， L_1 和 L_2 可彼此直接连接，并且当 b_1 为2或更大时， b_1 个 X_1 可彼此相同或不同，

[0052] 例如， b_1 可为0，但是本公开不限于此。

[0053] 在上述式1中， L_1 和 L_2 各自独立地选自取代或未取代的 C_1 - C_{30} 烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{30} 烯基、取代或未取代的 C_2 - C_{30} 炔基、取代或未取代的 C_2 - C_{30} 烷氧基烷基和取代或未取代的 C_1 - C_{30} 烷基胺基。

[0054] 根据实施方式，在上述式1中， L_1 和 L_2 可各自独立地选自亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基和亚庚基；以及各自被选自下述中的至少一种取代的亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基和亚庚基：甲基、乙基、丙基、乙烯基、-F、-Cl、-Br、-I、氰基、羟基和硝基。

[0055] 例如，在上述式1中， L_1 和 L_2 可各自独立地选自亚甲基和亚乙基；以及被下述中的至少一种取代的亚甲基和亚乙基：甲基、乙基和丙基。然而，本公开不限于此。

[0056] 在上述式1中， a_1 和 a_2 可各自独立地选自0至10的整数，当 a_1 为2或更大时， a_1 个 L_1 可彼此相同或不同，当 a_2 为2或更大时， a_2 个 L_2 可彼此相同或不同，并且 a_1+a_2 可为1或更大，

[0057] 例如，在上述式1中， a_1+a_2 可为1或2，但是本公开不限于此。

[0058] 根据实施方式，在上述式中，

[0059] b_1 可为0， a_1 和 a_2 中的每一个可为1，并且 L_1 和 L_2 中的每一个可为亚甲基。然而，本公开不限于此。

[0060] 在上述式1中， R_1 至 R_9 各自独立地选自取代或未取代的 C_1 - C_{30} 烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{30} 烯基和取代或未取代的乙烯基；并且

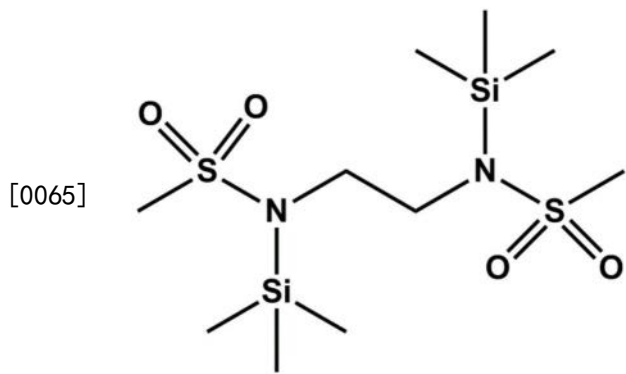
[0061] 取代的 C_1 - C_{30} 烷基、取代的 C_2 - C_{30} 烯基、取代的 C_2 - C_{30} 炔基、取代的 C_2 - C_{30} 烷氧基烷基、取代的 C_1 - C_{30} 烷基胺基和取代的乙烯基的取代基中的每一个为选自下述中的至少一种： C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、乙烯基、卤素、氰基、羟基和硝基。

[0062] 根据实施方式，在上述式中， R_1 至 R_9 可各自独立地选自 C_1 - C_{30} 烷基、乙烯基和被选自下述中的至少一种取代的 C_1 - C_{30} 烷基：甲基、乙基、丙基、丁基、-F、-Cl、-Br、-I、氰基、羟基和

硝基。

[0063] 例如,在上述式1中, R_1 至 R_9 中的每一个可为 C_1 - C_{30} 烷基,但是本公开不限于此。

[0064] 根据实施方式,上述式1的化合物可为下面化合物1:



[0066] 下面本文将更详细描述将该化合物添加至电解质中以提高锂二次电池的性能的原因。然而,这是为了帮助理解本公开,而且本公开的范围不限于下述描述。

[0067] 因为上面由式1表示的化合物在其末端处包括具有优异的电反应性和化学反应性的磺酰胺部分和甲硅烷基部分,所以可抑制或减少有机溶剂(比如碳酸亚乙酯(EC))的分解,以减少气体的产生,并且因此,可降低电阻增加率。

[0068] 此外,尽管 $LiPF_6$ 通常用作电解质中包括的锂盐,但是 $LiPF_6$ 可具有不足的或不期望的热稳定性并且甚至可容易被水水解。然而,当将包括由式1表示的化合物的添加剂添加至电解质中时,由水(H_2O)分子和 $LiPF_6$ 的分解而产生的 PF_5^- 离子可被作为式1的官能团的磺酰胺部分和甲硅烷基部分捕获(例如,与其反应),从而抑制或减少水分对 $LiPF_6$ 的水解反应。结果,可抑制或减少锂二次电池中气体的产生,以提高循环寿命特性。此外,由于气体产生的抑制,可防止或减少电池的膨胀现象。

[0069] 另外,位于式1的末端处的磺酰胺部分和甲硅烷基部分可通过与金属离子(例如,从金属基板洗脱的铜离子(Cu^{2+}))的络合反应而在金属基板的表面上形成稳定的薄膜。由于这种薄膜的形成,可抑制或减少来自金属基板的金属的另外的洗脱,并且因此,可抑制或减少在电池的储存期间电池的过放电以提高电池特性。

[0070] 在锂二次电池的初始充电期间,可在阳极的表面上发生电解质的分解反应。原因是电解质的还原电势比锂的还原电势相对更高。电解质的分解反应可在电极的表面上形成固体电解质界面(SEI),以抑制或减少阳极和电解质之间的反应需要的电子的移动,从而防止或减少电解质的另外的分解。因此,电池的性能取决于在阳极的表面上形成的膜的特性。考虑到这点,有利的是通过在充电反应期间引入在电解质之前分解的电解质添加剂,来形成更刚性并且具有优异的电特性的SEI层。

[0071] 根据实施方式的由式1表示的用于锂二次电池的电解质的添加剂可在其两个末端处包括具有优异的电化学反应性的磺酰胺部分,并且因此,在充电反应期间添加剂可在电解质之前分解,从而在阳极的表面上形成刚性并且具有优异的电特性的SEI膜。

[0072] 此外,根据实施方式的由式1表示的用于锂二次电池的电解质的添加剂可在其两个末端处包括甲硅烷基部分,并且因此,可形成具有高甲硅烷基基团浓度的SEI膜,从而形成具有高极性的化学稳定的膜。因此,可降低在电解质和阳极之间的界面处的电阻,以提高锂离子的导电性,并且因此,具有增加低温放电电压的效果。

[0073] 此外,因为磺酰胺部分具有优异的电化学反应性,所以可形成与暴露于阴极活性物质的表面的过渡金属氧化物的供体-受体键,并且因此,可形成以复合材料的形式的保护层。

[0074] 此外,因为附接至过渡金属氧化物的磺酰胺部分在锂二次电池的初始充电期间可被氧化,因而,可在阴极上形成更稳定并且离子导电性优异的非活性层。因此,可以防止或减少电解质的其他组分的氧化分解,并且因而,可以提高锂二次电池的循环寿命性能,并且防止或减少膨胀现象的发生。

[0075] 根据实施方式的用于锂二次电池的电解质可包括:锂盐;非水有机溶剂;和包括由式1表示的化合物的添加剂。

[0076] 例如,基于电解质的总重量,添加剂的量(例如,重量或含量)可在约0.1wt%至约3wt%的范围内,但是本公开不限于此。可在不(或基本上不)劣化电池的特性的范围内适当或合适地选择其量(例如,重量或含量)。例如,基于电解质的总重量,添加剂的量(例如,重量或含量)可在约0.1wt%至小于3wt%的范围内。例如,基于电解质的总重量,添加剂的量(例如,重量或含量)可在约0.1wt%至约2.5wt%的范围内。例如,基于电解质的总重量,添加剂的量(例如,重量或含量)可在约0.1wt%至约2.3wt%的范围内。例如,基于电解质的总重量,添加剂的量(例如,重量或含量)可在约0.1wt%至约2wt%的范围内。

[0077] 基于电解质的总重量,当添加剂的量(例如,重量或含量)超过上述量范围时,例如,超过3wt%时,添加剂起到电阻器的作用,从而由于界面电阻的增加,电池寿命可劣化,并且电阻可增加。相反,当添加剂的量(例如,重量或含量)小于0.1wt%时,高温储存特性可劣化。

[0078] 在实施方式中,用于锂二次电池的电解质可进一步包括脂族腈化合物。例如,脂族腈化合物可包括但不限于乙腈(AN)或琥珀腈(SN)。可使用本领域中通常使用的任何适当的脂族腈化合物。

[0079] 例如,基于电解质的总重量,脂族腈化合物的量(例如,重量或含量)可在约0.1wt%至约10wt%的范围内,但是本公开不限于此。可在不妨碍(或基本上不妨碍)抑制或减少金属的洗脱的效果的范围内适当或合适地选择其量(例如,重量或含量)。

[0080] 在实施方式中,锂盐可包括选自下述中的至少一种: LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ ($0 \leq x \leq 20, 0 \leq y \leq 20$)、 LiCl 、 LiI 、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)和 LiPO_2F_2 ,但是本公开不限于此。例如,锂盐可包括双(氟磺酰基)酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$)。可使用本领域中通常使用的任何适当的锂盐。

[0081] 电解质中锂盐的浓度可在约0.01M至约2.0M的范围内,但是本公开不限于该范围。可根据需要或期望使用任何合适的或适当的浓度。在上述浓度范围内,可获得进一步提高的电池特性。

[0082] 在实施方式中,非水有机溶剂可包括选自下述中的至少一种:碳酸二甲酯(EMC)、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、乙烯基碳酸亚乙酯(VEC)、碳酸亚丁酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、 γ -戊内酯、 γ -丁内酯和四氢呋喃,但是本公开不限于此。可使用本领域中通常使用的任何适当

的非水有机溶剂。

[0083] 电解质可为液体或凝胶状态。可通过将锂盐和添加剂添加至非水有机溶剂而制备电解质。

[0084] 根据另一实施方式的锂二次电池包括阴极；阳极；和电解质。锂电池的形式没有特别限制，并且可包括锂二次电池（比如锂离子电池、锂离子聚合物电池和锂硫电池）以及锂一次电池。

[0085] 锂二次电池的操作电压可为4.2V或更大，例如，4.3V或更大，例如，4.45V或更大。

[0086] 例如，锂二次电池可通过下述方法制造，但是本公开不限于此。

[0087] 首先，制备阴极。

[0088] 例如，制备其中混合阴极活性物质、导电材料、粘结剂和溶剂的阴极活性物质组合物。通过用阴极活性物质组合物涂布阴极集流器来制备阴极板。在一些实施方式中，可通过如下制备阴极板：将阴极活性物质组合物浇铸到单独的支撑物上，从支撑物分离膜，然后将分离的膜层压在金属集流器上。阴极不限于上述形式，而是可具有除上述形式之外的形式。

[0089] 阴极活性物质（其为含锂的金属氧化物）可不受限制地使用，并且可为本领域中通常使用的任何适当的阴极活性物质。例如，作为含锂的金属氧化物，可使用锂与选自钴、锰、镍和其组合中的金属的两种或更多种复合氧化物。例如，作为阴极活性物质，可使用由下述式中的任何一个表示的化合物： $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}^1\text{D}^1_2$ （其中，满足 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 和 $0 \leq b \leq 0.5$ ）； $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}^1\text{O}_{2-c}\text{D}^1_c$ （其中，满足 $0.90 \leq a \leq 1.8$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ，和 $0 \leq c \leq 0.05$ ）； $\text{LiE}_{2-b}\text{B}^1\text{O}_{4-c}\text{D}^1_c$ （其中，满足 $0 \leq b \leq 0.5$ 和 $0 \leq c \leq 0.05$ ）； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}^1\text{D}^1_a$ （其中，满足 $0.90 \leq a \leq 1.8$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ ，和 $0 < a \leq 2$ ）； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}^1\text{O}_{2-a}\text{F}^1_a$ （其中，满足 $0.90 \leq a \leq 1.8$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ ，和 $0 < a < 2$ ）； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}^1\text{O}_{2-a}\text{F}^1_2$ （其中，满足 $0.90 \leq a \leq 1.8$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ ，和 $0 < a < 2$ ）； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}^1\text{D}^1_a$ （其中，满足 $0.90 \leq a \leq 1.8$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ ，和 $0 < a \leq 2$ ）； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}^1\text{O}_{2-a}\text{F}^1_a$ （其中，满足 $0.90 \leq a \leq 1.8$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ ，和 $0 < a < 2$ ）； $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}^1\text{O}_{2-a}\text{F}^1_2$ （其中，满足 $0.90 \leq a \leq 1.8$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ ，和 $0 < a < 2$ ）； $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ （其中，满足 $0.90 \leq a \leq 1.8$ ， $0 \leq b \leq 0.9$ ， $0 \leq c \leq 0.5$ ，和 $0.001 \leq d \leq 0.1$ ）； $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ （其中，满足 $0.90 \leq a \leq 1.8$ ， $0 \leq b \leq 0.9$ ， $0 \leq c \leq 0.5$ ， $0 \leq d \leq 0.5$ ，和 $0.001 \leq e \leq 0.1$ ）； $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ （其中，满足 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 和 $0.001 \leq b \leq 0.1$ ）； $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ （其中，满足 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 和 $0.001 \leq b \leq 0.1$ ）； $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ （其中，满足 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 和 $0.001 \leq b \leq 0.1$ ）； $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ （其中，满足 $0.90 \leq a \leq 1.8$ 和 $0.001 \leq b \leq 0.1$ ）； QO_2 ； QS_2 ； LiQS_2 ； V_2O_5 ； LiV_2O_5 ； LiI^1O_2 ； LiNiVO_4 ； $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ （ $0 \leq f \leq 2$ ）； $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ （ $0 \leq f \leq 2$ ）；和 LiFePO_4 。

[0090] 在上述式中，A为Ni、Co、Mn或其组合； B^1 为Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、稀土元素或其组合； D^1 为O、F、S、P或其组合；E为Co、Mn或其组合； F^1 为F、S、P或其组合；G为Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V或其组合；Q为Ti、Mo、Mn或其组合； I^1 为Cr、V、Fe、Sc、Y或其组合；并且J为V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu或其组合。

[0091] 例如，含锂的金属氧化物可为 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_g\text{O}_{2g}$ （ $g=1,2$ ）、 $\text{LiNi}_{1-g}\text{Mn}_g\text{O}_{2g}$ （ $0 < g < 1$ ）、 $\text{LiNi}_{1-g-k}\text{Co}_g\text{Mn}_k\text{O}_2$ （ $0 \leq g \leq 0.5$ ， $0 \leq k \leq 0.5$ ）或 LiFePO_4 。

[0092] 在一些实施方式中，阴极可包括具有层状结构的阴极活性物质。

[0093] 例如，阴极活性物质可由下面式3表示：

[0094] 式3

[0095] $\text{LiNi}_{1-s}\text{M}'_s\text{O}_2$ 。

[0096] 在式3中, M' 为选自下述中的至少一种: Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、Cr、Zn、B和Ga, 并且满足 $0 < s \leq 0.99$ 。

[0097] 例如, 阴极活性物质可由下面式4表示:

[0098] 式4

[0099] $\text{Li}_t(\text{Ni}_{1-u-v}\text{Co}_u\text{M}''_v)\text{O}_2$ 。

[0100] 在式4中, M'' 为Mn或Al, 满足 $0.96 \leq t \leq 1.05$, $0 < u \leq 0.5$, 和 $0 < v \leq 0.5$ 。例如, 在式4中, 可满足 $0.01 \leq u \leq 0.35$ 。例如, 在式4中, 可满足 $0.01 \leq v \leq 0.35$ 。

[0101] 例如, 阴极活性物质可为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$, 但是本公开不限于此。

[0102] 在一个或多个实施方式中, 可使用在化合物的表面上具有涂层的化合物, 或可使用该化合物和具有涂层的化合物的混合物。涂层可包括下述的涂布元素化合物: 涂布元素的氧化物、涂布元素的氢氧化物、涂布元素的羟基氧化物、涂布元素的氧碳酸盐或涂布元素的羟基碳酸盐。构成该涂层的化合物可为非晶的或结晶的。作为涂层中包括的涂布元素, 可使用Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr或其混合物。在形成涂层的过程中, 可使用任何适当的涂布方法, 只要可通过没有(或基本上没有)不利地影响阴极活性物质的物理性质的方法(例如, 喷涂、浸渍或类似方法)用这种元素涂布该化合物即可。对于本领域技术人员来说, 当阅读本公开时, 该涂布方法将容易是明显的, 使得在这里不需要其详细描述。

[0103] 导电材料可为炭黑或石墨颗粒, 但是本公开不限于此。可使用本领域中通常使用的任何适当的导电材料。

[0104] 粘结剂的例子可包括但不限于偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯和其混合物, 以及苯乙烯丁二烯橡胶类聚合物。可使用本领域中通常使用的任何适当的粘结剂。

[0105] 作为溶剂, 可使用N-甲基吡咯烷酮、丙酮、水或类似物, 但是本公开不限于此。可使用本领域中通常使用的任何适当的溶剂。

[0106] 阴极活性物质的量(例如, 重量或含量)、导电材料的量(例如, 重量或含量)、粘结剂的量(例如, 重量或含量)以及溶剂的量(例如, 重量或含量)可处于用于锂二次电池的领域中通常使用的任何适当的水平。取决于锂二次电池的用途和构造, 可省略导电材料、粘结剂和溶剂中的至少一种。

[0107] 接下来, 制备阳极。

[0108] 例如, 制备其中混合阳极活性物质、导电材料、粘结剂和溶剂的阳极活性物质组合物。通过用阳极活性物质组合物直接涂布阳极集流器并且使阳极活性物质组合物干燥而制备阳极板。在一些实施方式中, 可通过如下制备阳极板: 将阳极活性物质组合物浇铸到单独的支撑物上, 从支撑物分离膜, 然后将分离的膜层压在金属集流器上。

[0109] 可不受限制地使用阳极活性物质。可使用本领域中通常使用的任何适当的阳极活性物质。例如, 阳极活性物质可包括选自下述中的至少一种: 锂金属、可与锂形成合金的金属、过渡金属氧化物、非过渡金属氧化物和碳类材料。

[0110] 例如,可与锂形成合金的金属可为Si、Sn、Al、Ge、Pb、Bi、Sb、Si-Y'合金(Y'为碱金属、碱土金属、第13族元素、第14族元素、过渡金属或其组合,不为Si),或Sn-Y'合金(Y'为碱金属、碱土金属、第13族元素、第14族元素、过渡金属或其组合,不为Sn)。元素Y'可为Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Ti、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se或Te。

[0111] 例如,过渡金属氧化物可为锂钛氧化物、钒氧化物、锂钒氧化物和/或类似物。

[0112] 例如,非过渡金属氧化物可为 SnO_2 、 SiO_x ($0 < x < 2$)和/或类似物。

[0113] 碳类材料可为结晶碳、非晶碳或其混合物。结晶碳可为石墨,比如无定形的、板状的、片状的、球状的和/或纤维状的形式天然石墨和/或人造石墨。非晶碳可为软碳(低温烧制碳)、硬碳、中间相沥青碳化物和/或烧制焦炭。

[0114] 阳极活性物质组合物中的导电材料、粘结剂和溶剂可与阴极活性物质组合物中的那些相同。

[0115] 阳极活性物质的量(例如,重量或含量)、导电材料的量(例如,重量或含量)、粘结剂的量(例如,重量或含量)以及溶剂的量(例如,重量或含量)可处于用于锂二次电池的领域中通常使用的任何适当的水平。取决于锂二次电池的用途和构造,可省略导电材料、粘结剂和溶剂中的至少一种。

[0116] 接下来,制备将要插在阳极和阴极之间的隔板。

[0117] 作为隔板,可使用用于锂电池的领域中通常使用的任何适当的隔板。可使用对于电解质中的离子的移动具有低阻力并且在电解质润湿性方面优越的隔板。例如,隔板可包括选自下述中的任何一种:玻璃纤维、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)和其组合,并且可制备为非机织物或机织物的形式。例如,在锂离子电池中可使用包括聚乙烯、聚丙烯和/或类似物的可卷绕的隔板,并且在锂离子聚合物电池中可使用具有良好的电解质浸渍能力的隔板。例如,可通过下述方法生产隔板。

[0118] 将聚合物树脂、填料和溶剂混合,以制备隔板组合物。将隔板组合物直接施加在电极上并且干燥,以形成隔板。在一些实施方式中,将隔板组合物浇铸在支撑物上并且干燥,将分离膜从支撑物分离,然后将分离膜层压在电极上,以形成隔板。

[0119] 不限制隔板的生产中使用的聚合物树脂,并且可使用任何适当的材料,只要它可用于电极板的粘结剂即可。例如,作为聚合物树脂,可使用偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯或其混合物。

[0120] 接下来,制备上述用于锂二次电池的电解质。

[0121] 如图1中显示,锂二次电池1包括阴极3、阳极2和隔板4。将阳极2、阴极3和隔板4卷绕或折叠并且容纳在电池壳体5中。然后,将电解质注入电池壳体5中,并且将电池壳体5用盖组件6密封,以完成锂二次电池1的制造。电池壳体5可具有圆柱形形状、矩形形状或薄膜形状。例如,锂二次电池1可为大尺寸的薄膜电池。锂二次电池1可为锂离子电池。

[0122] 隔板4可位于阳极2和阴极3之间,以形成电池结构。将电池结构层压为双单电池(bi-cell)结构,然后用电解质浸渍,并且将所得产物容纳在袋中并密封,以完成锂离子聚合物电池。

[0123] 此外,将多个电池结构层压,以形成电池组,并且可在利用高容量和高功率的所有电器中使用该电池组。例如,电池组可用于笔记本、智能电话、电动车和/或类似物。

[0124] 此外,因为锂二次电池具有优异的寿命特性和高倍率特性,所以它可用于电动车(EV)。例如,锂二次电池可用于混合动力车,比如插电混合动力车。此外,锂二次电池可用于利用大量的电力储存的领域。例如,锂二次电池可用于电动自行车、电动工具和/或类似物。

[0125] 下文,将参考实施例和比较例更详细地描述本公开。然而,这些实施例用于说明本公开的非限制性实施方式,并且本公开的范围不限于此。

[0126] 电解质的制备

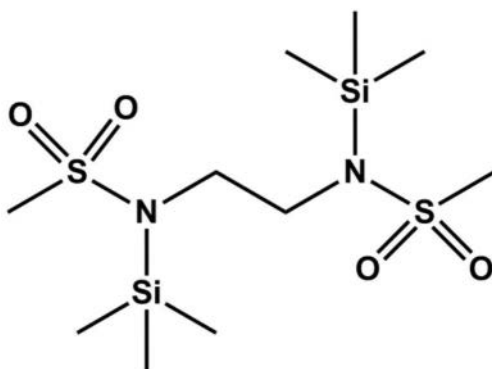
[0127] 合成例

[0128] 将四氢呋喃(104mL)和甲烷磺酰氯(51.5mL,666mmol)放入圆底烧瓶中,并且冷却至0°C以获得混合溶液。将乙二胺(22.2mL,333mmol)滴入混合溶液中,然后将该混合溶液缓慢加热至室温,然后进一步搅拌1天以形成固体。将所形成的固体过滤,然后在四氢呋喃蒸气下储存。因此,获得67.0g(93%)的白色固体(N,N'-(乙烷-1,2-二基)二甲烷磺酰胺)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃):δ3.05(s,6H),2.92(t,4H);¹³C NMR(100MHz,CDCl₃):δ45.12,41.05。将所获得的白色固体(N,N'-(乙烷-1,2-二基)二甲烷磺酰胺,67.3g,311mmol)和双(三甲基甲硅烷基)胺(65.8mL,314mmol)放入圆底烧瓶中,然后添加催化量的硫酸铵。将所得的混合物搅拌1天以形成固体,然后将固体过滤以获得白色固体。将所获得的白色固体沉淀并使用比率为1:1的二氯甲烷和乙腈的混合溶剂纯化,以获得白色粉末的状态的化合物1(76.1g,68%)。

[0129] ¹H NMR(400MHz,CDCl₃):δ3.25(t,4H),2.88(s,6H),0.37(s,18H);¹³C NMR(100MHz,CDCl₃):δ47.90,41.11,1.15。

[0130] 化合物1

[0131]



[0132] 制备例1

[0133] 将1.5M的LiPF₆添加至第一混合溶液中,以制备第二混合溶液,在第一混合溶液中,将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸乙甲酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)混合至2:2:6的体积比。

[0134] 将0.1wt%的上述化合物1添加至第二混合溶液中,以制备用于锂二次电池的电解质。

[0135] 制备例2

[0136] 以与制备例1中基本上相同的方式制备用于锂二次电池的电解质,不同的是添加0.5wt%的化合物1。

[0137] 制备例3

[0138] 以与制备例1中基本上相同的方式制备用于锂二次电池的电解质,不同的是添加1wt%的化合物1。

[0139] 制备例4

[0140] 以与制备例1中基本上相同的方式制备用于锂二次电池的电解质,不同的是添加2wt%的化合物1。

[0141] 比较制备例1

[0142] 以与制备例1中基本上相同的方式制备用于锂二次电池的电解质,不同的是不添加化合物1。

[0143] 比较制备例2

[0144] 以与制备例1中基本上相同的方式制备用于锂二次电池的电解质,不同的是添加3wt%的化合物1。

[0145] 比较制备例3

[0146] 以与制备例1中基本上相同的方式制备用于锂二次电池的电解质,不同的是添加5wt%的化合物1。

[0147] 评估例1:CV特性的评估

[0148] 为了评估根据制备例1和比较制备例1的电解质的电化学稳定性,其测量通过循环伏安法(CV)进行,并且其结果显示在图2中。

[0149] 通过使用三电极电化学单电池(其中石墨阳极用作工作电极并且Li金属电极用作参考电极和对电极)进行阳极CV测量。在这种情况下,扫描从3V至0V并且从0V至3V进行3次循环,并且扫描速度为0.1mV/sec。

[0150] 如图2中显示,在包括根据制备例1的电解质的三电极电化学单电池的循环电压-电流曲线中,在一个循环中出现还原峰。相反,在包括根据比较制备例1的电解质的三电极电化学单电池的循环电压-电流曲线中,没有出现还原峰。从这些结果可认为,在包括制备例1中制备的电解质的锂二次电池中,在其中锂离子嵌入到阳极中的充电过程中,在发生溶剂分解之前,在宽电压范围内在阳极上形成初始SEI膜。因此,认为与采用根据比较制备例1的电解质的锂二次电池(其中不形成初始SEI膜)相比,采用根据本公开的制备例1的电解质的锂二次电池具有优异的电池性能。

[0151] 锂二次电池的制造

[0152] 实施例1

[0153] 将98wt%的人造石墨(BSG-L,Tianjin BTR New Energy Technology Co.,Ltd.)、1.0wt%的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)粘结剂(ZEON)和1.0wt%的羧甲基纤维素(CMC,由NIPPON A&L制造)混合,引入至蒸馏水中,然后使用机械搅拌器搅拌60分钟,以制备阳极活性物质料浆。使用刮刀将料浆施加到具有10 μ m的厚度的铜集流器上,至约60 μ m的厚度,使用热风干燥器在100 $^{\circ}$ C下干燥0.5小时,在真空中在120 $^{\circ}$ C下进一步干燥4小时,然后辊压,以制备阳极板。

[0154] 阴极的制备

[0155] 将97.45wt%的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、0.5wt%的人造石墨(SFG6,Timcal)粉末、0.7wt%的炭黑(科琴黑,ECP)、0.25wt%的改性的丙烯腈橡胶(BM-720H,由Zeon Corporation制造)、0.9wt%的聚偏二氟乙烯(PVDF,S6020,Solvay)和0.2wt%的聚偏二氟乙烯(PVDF,S5130,Solvay)混合,引入至N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂中,然后使用机械搅拌器搅拌30分钟,以制备阴极活性物质料浆。使用刮刀将料浆施加到具有20 μ m的厚度的铝集流

器上,至约60 μm 的厚度,使用热风干燥器在100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥0.5小时,在真空中在120 $^{\circ}\text{C}$ 下进一步干燥4小时,然后辊压,以制备阴极板。

[0156] 通过使用具有14 μm 的厚度并且在阳极的侧面上用陶瓷涂布的聚乙烯隔板,并且使用制备例1中制备的电解质,制造锂二次电池。

[0157] 实施例2

[0158] 以与实施例1中基本上相同的方式制造锂二次电池,不同的是使用制备例2中制备的电解质代替制备例1中制备的电解质。

[0159] 实施例3

[0160] 以与实施例1中基本上相同的方式制造锂二次电池,不同的是使用制备例3中制备的电解质代替制备例1中制备的电解质。

[0161] 实施例4

[0162] 以与实施例1中基本上相同的方式制造锂二次电池,不同的是使用制备例4中制备的电解质代替制备例1中制备的电解质。

[0163] 比较例1

[0164] 以与实施例1中基本上相同的方式制造锂二次电池,不同的是使用比较制备例1中制备的电解质代替制备例1中制备的电解质。

[0165] 比较例2

[0166] 以与实施例1中基本上相同的方式制造锂二次电池,不同的是使用比较制备例2中制备的电解质代替制备例1中制备的电解质。

[0167] 比较例3

[0168] 以与实施例1中基本上相同的方式制造锂二次电池,不同的是使用比较制备例3中制备的电解质代替制备例1中制备的电解质。

[0169] 评估例2:循环寿命特性的评估

[0170] 将根据实施例1至4和比较例1至3的锂二次电池在CC-CV 4A、4.2V、100mA截止下于室温下充电并且然后将这些二次电池在CC 10A、2.5V截止下于25 $^{\circ}\text{C}$ 下放电的过程重复1次循环至500次循环,以评估循环寿命特性,并且直至500次循环的容量变化显示在图3中。

[0171] 参考图3,可发现,与比较例1至3的锂二次电池的放电循环特性相比,根据本公开的实施例1至4的锂二次电池的放电循环特性是优异的,并且包括由式1表示的化合物作为电解质添加剂的锂二次电池表现出优异的使用寿命特性。

[0172] 例如,参考根据比较例2和比较例3的锂二次电池,可见,即使当这些锂二次电池中的每一个都包括由式1表示的化合物作为添加剂时,当基于电解质的总重量,添加剂的量(例如,重量或含量)为3wt%或更多时,寿命特性也会相当劣化。

[0173] 评估例3:高温储存(在60 $^{\circ}\text{C}$ 下30天)中的电阻测试

[0174] 在高温(60 $^{\circ}\text{C}$)储存实施例1至4和比较例1至3中制造的锂二次电池的第一天,测量它们的电阻(DCIR),并且在将它们储存30天之后,测量它们的电阻。然后,计算电阻增加率(%)。其结果显示在下面表1和图4中。

[0175] 表1

	初始 DCIR (mΩ)	30 天之后的 DCIR (mΩ)	DCIR 增加率(%)
实施例 1	19.32	28.37	147
实施例 2	19.34	27.66	143
实施例 3	19.09	27.14	142
实施例 4	18.84	26.32	140
比较例 1	19.1	29.2	153
比较例 2	19.38	29.9	154
比较例 3	19.23	30.68	160

[0176] 如表1和图4中显示,可见即使在高温下长期储存时,实施例1至4的锂二次电池中的每一个的高温电阻增加率也低于不包括化合物1的比较例1的锂二次电池的高温电阻增加率。认为这是因为化合物1的磺酰胺部分有效抑制或减少了LiPF₆的副反应。

[0177] 特别是,可见尽管根据比较例2和比较例3的锂二次电池中的每一个包括由式1表示的化合物作为添加剂,但是当基于电解质的总重量,添加剂的量(例如,重量或含量)为3wt%或更多时,电阻特性也相当劣化。认为这是因为过量添加的化合物1起到电阻器的作用。

[0178] 评估例4:高温储存特性的测量

[0179] 将根据实施例1至4和比较例1至3制造的锂二次电池中的每一个以100%的充电状态(SOC)在60℃下放置10天、20天和30天,并且评估其在高温(60℃)下的储存特性。下面表中给出其结果。

[0180] 在初始化成条件中,在第一次循环期间,将锂二次电池中的每一个通过0.2C的电流,CC充电直至3.6V,然后放电直至2.6V。在第二次循环期间,将锂二次电池中的每一个通过0.2C的电流,CC充电直至4.2V,然后放电直至2.6V。因此,在电极的表面上形成氧化物膜。

[0181] 在将锂二次电池中的每一个通过1C的电流,CC-CV充电直至4.2V,然后将锂二次电池中的每一个通过3C的电流,放电直至2.6V的截止之后,测量初始容量以及10天、20天和30天后的容量。

[0182] 容量保持率(%)为10天、20天和30天后的保持容量相对于初始容量的百分比值。

[0183] 容量恢复率(%)为10天、20天和30天后的恢复容量相对于初始容量的百分比值。

[0184] 表2

	10 天后		20 天后		30 天后	
	容量保持率 (%)	容量恢复率 (%)	容量保持率 (%)	容量恢复率 (%)	容量保持率 (%)	容量恢复率 (%)
[0185] 实施例 1	91	97	92	95	91	93
实施例 2	90	96	92	95	90	92
实施例 3	92	97	93	95	91	93
实施例 4	92	97	92	95	90	93
比较例 1	91	97	92	94	90	93
比较例 2	91	96	92	94	90	92
比较例 3	91	96	92	95	90	92

[0186] 参考表2,可见,与比较例1至3的锂二次电池相比,实施例1至4的锂二次电池在容量保持率和容量恢复率方面没有特别劣化。

[0187] 根据实施方式,可使用用于锂二次电池的电解质,该电解质包括添加剂,该添加剂包括含有各自具有新型结构的甲硅烷基部分和磺酰胺部分的化合物,从而提高锂二次电池的高温稳定性和寿命特性。

[0188] 应当理解,尽管术语“第一”、“第二”、“第三”等可在本文用于描述各种元件、组分、区域、层和/或部分,但是这些元件、组分、区域、层和/或部分不应受这些术语的限制。这些术语用于区分一个元件、组分、区域、层或部分与另一元件、组分、区域、层或部分。因此,在不背离本公开的精神和范围的情况下,下面描述的第一元件、第一组分、第一区域、第一层或第一部分可称为第二元件、第二组分、第二区域、第二层或第二部分。

[0189] 为了便于解释,空间相对术语,比如“下方”、“下面”、“下”、“之下”、“上面”、“上”和类似术语可在本文用于描述如图中示出的一个元件或特征与另一元件(多个元件)或特征(多个特征)的关系。应当理解,空间相对术语旨在包括除了图中描绘的定向之外的使用或操作中的装置的不同定向。例如,如果将图中的装置翻转,则描述为在其他元件或特征“下面”或“下方”或“之下”的元件将定向在其他元件或特征的“上面”。因此,示例术语“下面”和“之下”可包括上面和下面的两种定向。装置可以其他方式定向(例如,旋转90度或处于其他定向)并且应相应地解释本文使用的空间相对描述符。

[0190] 应当理解,当元件或层被称为在另一元件或层“上”、“连接至”另一元件或层,或“联接至”另一元件或层时,其可直接在另一元件或层上、直接连接至另一元件或层,或直接联接至另一元件或层,或可存在一个或多个中间元件或层。另外,也应理解,当元件或层被称为在两个元件或层“之间”时,其可为两个元件或层之间的唯一元件或层,或也可存在一个或多个中间元件或层。

[0191] 本文使用的术语仅为了描述特定实施方式的目的,而不旨在限制本公开。如本文所使用,单数形式“一(a)”和“一(an)”旨在也包括复数形式,除非上下文另外清晰指出。应进一步理解,术语“包括(comprises)”、“包括(comprising)”、“包含(includes)”和“包含(including)”当在本说明书中使用表明存在叙述的特征、整数、动作、操作、元件和/或组分,但是不排除存在或添加一个或多个其他特征、整数、动作、操作、元件、组分和/或其组。如本文所使用,术语“和/或”包括一个或多个相关所列项目的任何和所有组合。比如“至少

一个”的表述,当在一列元件之前时,修饰整列元件而不修饰该列中的单个元件。

[0192] 如本文所使用,术语“基本上”、“约”和类似术语用作近似的术语而不用作程度的术语,并且旨在说明本领域普通技术人员会认识到的测量值或计算值的固有偏差。此外,当描述本公开的实施方式时,“可”的使用指“本公开的一个或多个实施方式”。如本文所使用,术语“使用(use)”、“使用(using)”和“使用(used)”可视为分别与术语“利用(utilize)”、“利用(utilizing)”和“利用(utilized)”同义。而且,术语“示例性”旨在指示例或说明。

[0193] 而且,本文叙述的任何数值范围旨在包括落在所叙述的范围内的相同数值精度的所有子范围。例如,“1.0至10.0”的范围旨在包括所叙述的最小值1.0和所叙述的最大值10.0之间的所有子范围(并且包括最小值1.0和最大值10.0),即,具有等于或大于1.0的最小值和等于或小于10.0的最大值,比如,例如,2.4至7.6。本文叙述的任何最大数值限旨在包括落在其中的所有数值下限,并且本说明书中叙述的任何最小数值限旨在包括落入其中的所有数值上限。因此,申请人保留修改本说明书(包括权利要求书)的权利,以明确叙述落入本文明确叙述的范围内的任何子范围。

[0194] 应理解,本文描述的实施方式应仅在描述性意义上考虑,并且不是为了限制的目的。每个实施方式中特征或方面的描述应视为可用于其他实施方式中的其他类似特征或方面。尽管已经参考附图描述了一个或多个实施方式,但是本领域普通技术人员应理解,在不背离如由所附权利要求书及其等效形式限定的本公开的精神和范围的情况下,可在其中进行形式和细节上的各种改变。

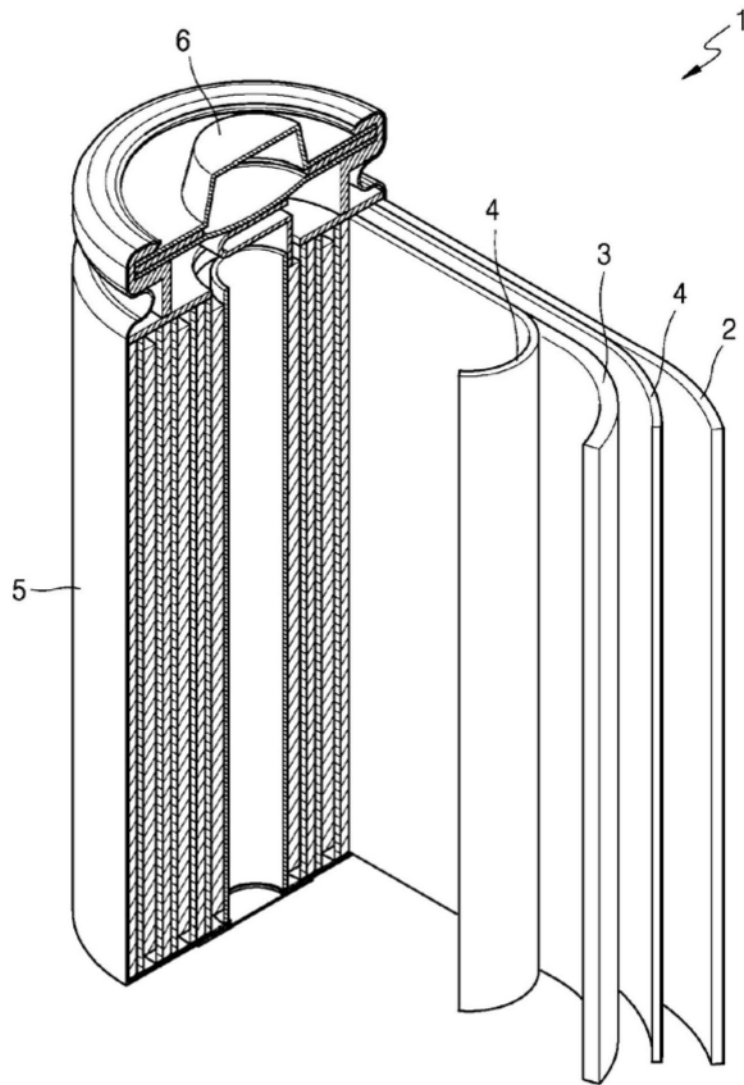


图1

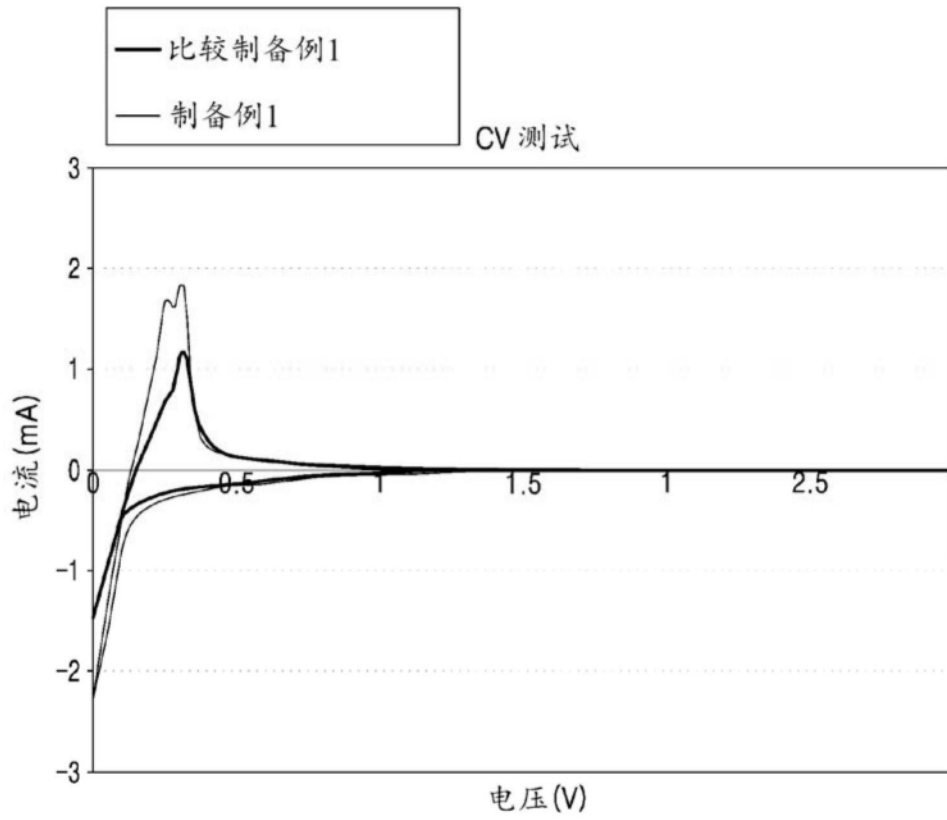


图2

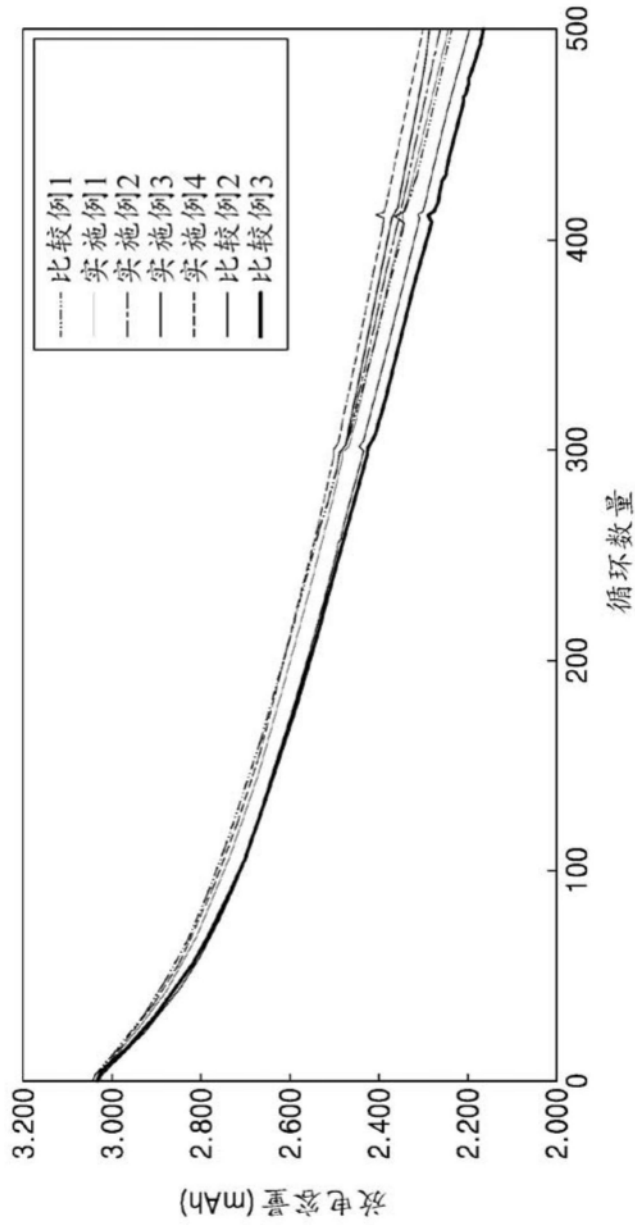


图3

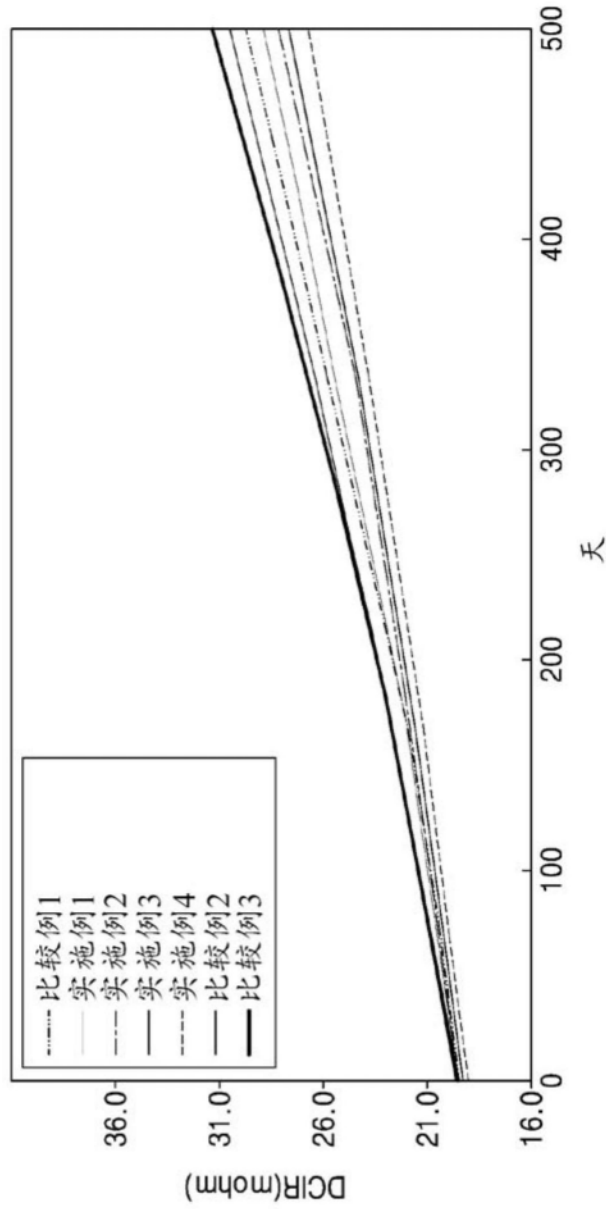


图4