



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101373849 B

(45) 授权公告日 2011.03.09

(21) 申请号 200810146322.1

(22) 申请日 2008.08.25

(30) 优先权数据

11/843889 2007.08.23 US

(73) 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 陈宗海 K·阿迈恩

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段晓玲 韦欣华

(51) Int. Cl.

H01M 10/40(2006.01)

H01M 6/16(2006.01)

H01M 4/58(2006.01)

H01M 4/48(2006.01)

审查员 钟毓

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 7 页

(54) 发明名称

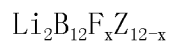
电解质、电池和形成钝化层的方法

(57) 摘要

本发明涉及电解质、电池和形成钝化层的方法。包含至少一种有机非质子溶剂、至少一种盐和至少一种螯合硼酸盐添加剂的电解质。在电池中形成 SEI 层的方法,其中电池包括正极、负极和电解质,所述方法包括在制造电池之前过量充电电解质的步骤或在形成循环期间过量充电所述电池。

1. 电解质,包含:

至少一种下式的盐:



其中  $x$  至少是 8 但小于或等于 12 和  $Z$  表示 H、Cl 或 Br,至少一种极性有机非质子溶剂和至少一种二氟(草酸)硼酸锂。

2. 权利要求 1 的电解质,其中所述硼酸盐包含  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 。

3. 权利要求 1 的电解质,其中溶剂包含碳酸亚乙酯。

4. 权利要求 1 的电解质,其中溶剂包含碳酸乙基甲基酯。

## 电解质、电池和形成钝化层的方法

[0001] 本申请是在 2005 年 12 月 15 日提交的申请 No. 11/300287 的部分延续。申请 No. 11/300287 要求在 2005 年 1 月 11 日提交的临时申请 No. 60/642, 815 的优先权。在先申请的公开内容在此被引入作为参考。

[0002] 关于联邦赞助的研究或开发的声明

[0003] 按照 Argonne National Laboratory 和 Air Products And Chemicals, Inc. 之间的协议 85N14, 政府具有本发明的权利。

[0004] 发明背景

[0005] [0001] 锂和锂离子蓄电池 (secondary battery), 由于元素锂的大的还原电势和低分子量, 在功率密度方面相对于已有的原电池 (primary

[0006] battery) 和蓄电池技术提供了巨大的改进。锂蓄电池是包括金属锂作为负极的电池。锂离子蓄电池包含锂离子主体材料 (host material) 作为负极。“蓄电池”意思指用于多次充电和放电的具有最小容量衰减的蓄电池。锂离子的小尺寸和高迁移率提供了快速再充电的可能性。这些优点使得锂离子电池理想地用于可移动电子设备 (例如手机和便携式计算机)。近来, 更大尺寸的锂离子电池已经开发出来并且已经应用于汽车应用 (包括混合动力电动车辆市场) 的用途。

[0007] [0002] 以下专利为代表性的锂电池和电化学电池:

[0008] [0003] 美国 4, 201, 839 公开了基于含碱金属的阳极、固体阴极和电解质的电化学电池, 其中电解质是在非质子溶剂中携带的闭合型硼烷化合物 (closoborane compound)。

[0009] [0004] US5, 849, 432 公开了用于基于具有路易斯酸特征的硼化合物 (例如, 硼与氧、卤原子和硫连接) 的液体或橡胶状聚合物电解质溶液的电解质溶剂。

[0010] [0005] US6, 346, 351 公开了用于可再充电蓄电池的二次电解质体系 (secondary electrolyte systems), 该可再充电电池具有对基于盐和溶剂混合物的正极结构的高相容性。四氟硼酸锂和六氟磷酸锂是所述盐的实例。

[0011] [0006] US6, 159, 640 公开了用于在电子设备 (如移动式电话、便携式计算机、摄像机等等) 中使用的锂电池的基于氟化氨基甲酸盐的电解质体系。

[0012] [0007] US6, 537, 697 公开了使用非水性电解质的锂蓄电池, 该电解质包含四 (五氟苯基) 硼酸锂作为电解质盐。

[0013] [0008] (D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein-Eli, I. Weissman, O. Chusid, B. Markovsky, M. Levi, E. Levi, A. Schechter, E. Granot) 和 (S. Mori, H. Asahina, H. Suzuki, A. Yonei, K. Yokoto) 描述了通过在使用碳主体阳极材料的锂金属和锂离子蓄电池中电解质的还原产生的阳极钝化现象, 和在锂离子电池应用中在石墨阳极的不可逆的容量损失的原因。一般而言, 在电池充电期间, 对于石墨碳, 溶剂和盐的一些还原反应在石墨表面在低电势时发生。这形成了电极 / 电解质界面层, 有时被称为固体电解质界面 (SEI) 层, 在一些情况下它是稳定的并且防止进一步的容量损失, 而在其它情况下是不稳定的。该层包括溶剂和盐分解产物。使用碳酸亚乙酯作为共溶剂中之一产生稳定的钝化层, 而在没有碳酸亚乙酯的情况下使用高浓度的碳酸异丙烯酯由于石墨的剥离而引起显著的不可逆的容量损失。

[0014] [0009]US5626981 描述了使用少量的碳酸亚乙烯酯以改善由碳酸亚乙酯 (EC) 和基于 EC/ 碳酸异丙烯酯 (PC) 的含有标准电解质盐溶剂形成钝化层。用这种添加剂稍微地改善了最终的可逆容量。

[0015] [0010]US5571635 公开了相对于多次充电 / 放电循环的高可逆容量在主要是碳酸异丙烯酯的溶剂体系中是不可获得的。碳酸异丙烯酯由于它的宽液相范围和高介电常数是所希望的溶剂,但它由于共嵌入 / 脱落反应产生了连续的容量衰减。该专利描述了使用碳酸氟乙烯酯作为与碳酸异丙烯酯的共溶剂,当与标准电解质盐 (如  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、二草酸硼酸锂 ( $\text{LiBOB}$ )、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  等等) 使用时,其反应在结晶形石墨上形成稳定的钝化膜。它描述了与碳酸亚乙酯 / 碳酸异丙烯酯溶剂混合物一起使用碳酸氯乙烯酯作为用于降低不可逆容量损失添加剂。

[0016] [0011] 前面指出的专利和出版物的公开内容在此被引入作为参考。

[0017] [0012] 对于电池的可逆性的关键困难是电解质溶液组分 (盐和溶剂) 的反应性 (thereactivity); 特别在充电条件下。迄今为止,已经观察到在至少起始充电阶段期间所有电解质盐和溶剂在负极进行一些还原反应。该还原反应可以或者产生稳定的导电的钝化层或膜 (还被称为固体电解质界面或 SEI 层), 或者还原反应可以随着充电 / 放电循环继续,最后在负极不留下可逆的容量。

[0018] 发明概述

[0019] [0013] 本发明通过提供产生合适的 SEI 层的电解质来解决与用于锂蓄电池组的常规可逆的或可再充电电池有关的问题。本发明还可以提供电解质,其与常规的用于锂离子蓄电池的电解质相比,对锂离子蓄电池提供了改善的热稳定性。热稳定性表示当蓄电池在约  $50^\circ\text{C}$  或更高的温度下在充电和放电条件之间循环时蓄电池至少保持约 80% 的它的原始容量。

[0020] [0014] 本发明进一步地提供改善的对过量充电的电池稳定性。

[0021] [0015] 本发明进一步提供如上所述的电解质,其进一步包含至少一种添加剂。

[0022] [0016] 本发明进一步地提供如上所述的电解质,其中添加剂选自螯合 - 硼酸盐 (chelato-borate salt)。

[0023] [0017] 本发明进一步提供如上所述的电解质,其中该添加剂包含至少一种二氟草酸硼酸锂。

[0024] [0018] 本发明进一步提供包括正极、负极和电解质的电池,所述电解质提供比传统的用于锂离子蓄电池的电解质更好的高温充电 / 放电循环稳定性。

[0025] [0019] 本发明进一步提供如上所述的电解质或电池,其进一步包含锂。

[0026] [0020] 本发明进一步提供电解质或电池,其包含具有下式的锂:

[0027]  $\text{Li}_a\text{Q}$

[0028] 其中 Q 包括单价的或二价的硼酸根或杂硼酸根簇阴离子 (heteroborate cluster anion), a 可以是 1 或 2。

## 附图说明

[0029] [0021] 图 1 显示了 MCMB 阳极 /  $\text{Li}_{1.1}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$  阴极锂离子电池在 8C- 频率脉冲 (8C-rate pulse) 过量充电实验期间的电压分布图。电解质是在 EC/PC/DMC (按重

量计 1:1:3) 中 1.2M 的  $\text{LiPF}_6$ 。MCMB 指具有中间相 - 碳 - 微珠复合结构的合成石墨负极材料。

[0030] [0022] 图 2 显示了 MCMB/ $\text{Li}_{1.1}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$  锂离子电池在 8C- 频率脉冲过量充电实验期间的电压分布图。电解质是在 EC/PC/DMC(按重量计 1:1:3) 中 0.8M 的  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{-LiBOB}$ 。

[0031] [0023] 图 3 显示了 MCMB/ $\text{Li}_{1.1}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$  锂离子电池在 8C- 频率脉冲过量充电实验期间的电压分布图。该电解质是在 EC/PC/DMC(按重量计 1:1:3) 中 0.4M 的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 。

[0032] [0024] 图 4 显示了 MCMB/ $\text{Li}_{1.1}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$  锂离子电池在 8C- 频率脉冲过量充电实验期间的电压分布图。该电解质是在 EC/PC/DMC(按重量计 1:1:3) 中 0.4M 的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ , 同时具有 2wt% 的  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{-LiDFOB}$  作为添加剂。

[0033] [0025] 图 5 显示了 MCMB/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  锂离子电池在 1C- 频率脉冲过量充电实验期间的电压分布图。电解质是在 EC/PC/DMC(按重量计 1:1:3) 中 1.2M 的  $\text{LiPF}_6$ 。

[0034] [0026] 图 6 显示了 MCMB/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  锂离子电池在 1C- 频率脉冲过量充电实验期间的电压分布图。该电解质是在 EC/PC/DMC(按重量计 1:1:3) 中 0.7M 的  $\text{LiBOB}$ 。

[0035] [0027] 图 7 显示了 MCMB/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  锂离子电池在 5C- 频率脉冲过量充电实验期间的电压分布图。该电解质是在 EC/PC/DMC(按重量计 1:1:3) 中 0.4M 的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ , 同时具有 2wt% 的  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{-LiDFOB}$  作为添加剂。

[0036] [0028] 图 8 显示了 MCMB/ $\text{Li}_{1.1}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$  (L333) 锂离子电池在 55°C 和 C/2, 或 1.2mA 的恒定电流时的标称容量保持。用于对照电池的电解质是在 EC/PC/3DEC(按重量计) 中 1.2M 的  $\text{LiPF}_6$ 。用于其他电池的电解质是在 3EC/7EMC(按重量计) 中 0.4M 的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ , 同时具有 2wt% 的  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  作为添加剂。

[0037] [0029] 图 9 显示了被恒压充电至 3.8V 的 MCMB/ $\text{Li}_{1.1}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$  (L333) 锂离子电池的电化学阻抗谱, 该电池具有在 3EC/7EMC(按重量计) 中 0.4M 的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  和不同的添加剂含量的  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  作为电解质。

[0038] [0030] 图 10 显示了 MCMB/ $\text{Li}_{1.1}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$  (L333) 锂离子电池的面积比阻抗, 在 3EC/7EMC(按重量计) 中 0.4M 的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  和不同的添加剂含量的  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  作为电解质。

[0039] [0031] 图 11 显示了在 55°C 和 1.0mA 或 C/2 的恒定电流循环的 MCMB/ $\text{Li}_{1.1}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$  (L333) 锂离子电池的放电容量保持。使用的电解质是在 3EC/7EMC(按重量计) 中 0.4M 的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  和不同含量的  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  作为添加剂。

[0040] [0032] 图 12 显示了在 55°C 和 1.0mA 的恒定电流或 C/2 循环的 MCMB/ $\text{Li}_{1.1}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$  (L333) 锂离子电池的放电容量保持。用于对照电池的电解质是在 3EC/7EMC(按重量计) 中 1.2M 的  $\text{LiPF}_6$ 。用于其他电池的本发明的电解质是在 3EC/7EMC(按重量计) 中 0.4M 的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ , 同时具有 2wt% 的  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  作为添加剂。

[0041] [0033] 图 13 显示在 55°C 和 1C 或 250mA 恒定电流时循环的碳 / $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  锂离子电池的放电容量。用于对照电池的电解质是在 3EC/7EMC(按重量计) 中 1.2M 的  $\text{LiPF}_6$ 。用于其他电池中的本发明的电解质是在 3EC/7EMC(按重量计) 中 0.4M 的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ , 同时具有 2wt% 的  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  作为添加剂。

[0042] 相关专利和专利申请的交叉引用

[0043] [0034] 本发明与下列申请有关：在 2003 年 9 月 4 日提交的美国专利申请 Nos. 10/655, 476；在 2004 年 8 月 3 日提交的 10/910, 529；在 2004 年 8 月 23 日提交的 10/924, 293；在 2005 年 4 月 1 日提交的 11/097, 810 和美国专利 No. 6, 781, 005。这些前面指出的专利和专利申请的公开内容在此被引入作为参考。

[0044] 发明的详细说明

[0045] [0035] 能够多次充电和放电循环的蓄电池或电池依赖于携带离子的电解质。术语电解质可以指电解质盐、在溶剂中的电解质盐、在聚合物或凝胶中的电解质盐或在离子的液体中的电解质盐或在蓄电池内完全配制的电解质。在具有大于 2V 的完整充电电势 (full-charge potential) 的电池中, 用于这种电池的电解质盐和溶液应该提供：(a) 在无水电离溶液中的相对高的导电率, (b) 对热量的化学稳定性, 例如在  $>50^{\circ}\text{C}$  的电池温度, 优选地  $>80^{\circ}\text{C}$ , 更优选地  $>100^{\circ}\text{C}$ , 和对水解作用和 / 或在水或醇存在下的 HF 的产生的稳定性, 和在宽电势范围 (例如 3-3.6V, 优选地 3-4.2V, 更优选地 3 至  $>4.2\text{V}$ ) 上的电化学循环, 和 / 或 (c) 其中的电解质和 / 或添加剂在电极 / 电解质界面形成稳定的、钝化离子传导界面的或 SEI 层的能力。

[0046] [0036] 蓄电池 (battery) 可以包括一个或多个电化学电池 (cell)；然而术语蓄电池和电池可以在本文中可交换地使用来表示电池。在本文中任何提到的电压指对比于锂 / 锂离子 ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 电偶的电压。

[0047] [0037] 本发明的电解质包括至少一种化学上很稳定、不容易被还原和 / 或将不会提供电化学钝化 (在本发明中钝化是通过使用在本文中描述的组合物而实现) 的盐。电化学钝化是导致在电极表面上膜形成的过程, 其限制了电解质与电极进一步的反应性。如果钝化不发生, 那么电池将经受连续的容量衰减, 因为活性锂在负极在每次充电循环中与电解质反应。

[0048] [0038] 该盐可以是任何盐或盐的混合物。在一个实施方案中, 盐包含锂。在另一个实施方案中, 盐包含具有下式的锂盐：

[0049]  $\text{Li}_a\text{Q}$

[0050] 其中 Q 包括单价的或二价的硼酸根或杂硼酸根簇阴离子, a 是 1 或 2。基团 Q 包含至少一种选自以下硼酸根 (i) 和杂硼酸根 (ii 和 iii) 阴离子的成员：

[0051] i) 具有式  $(\text{B}_n\text{Z}_n)^{2-}$  的闭合型 (closo-) - 硼酸根阴离子组合物, 其中 Z 包括 F、H、Cl、Br 和 / 或 (OR), 其中 R 包括 H、 $\text{C}_{1-6}$ , 优选地  $\text{C}_{1-3}$  烷基或氟烷基, 和 n 是 8-12。该组合物是由 8-12 个硼原子组成的多面体簇 (polyhedral clusters), 其中每个硼如定义地被连接到氢、卤原子或羟基。

[0052] ii) 具有下式的闭合型 - 氨基硼酸盐阴离子组合物：

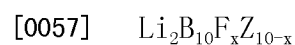
[0053]  $((\text{R}' \text{R}'' \text{R}''' )\text{NB}_n\text{Z}_{n-1})^{1-}$ ；

[0054] 其中 N 被结合到 B, 和  $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$  和  $\text{R}'''$  中的每个独立地选自氢、烷基、芳基和 / 或聚合物, Z 包括 F、H、Cl、Br 和 / 或 (OR), 其中 R 包括 H、烷基、氟烷基或芳基；n 是 8-12。这些阴离子组合物还是 8-12 个硼原子的多面体硼簇, 其中硼原子中之一被连接到氨基 ( $\text{NR}' \text{R}'' \text{R}'''$ ), 同时 F、H、Cl、Br 和 OR 基团被连接在剩余的硼原子上。这些组合物的描述可以在 US6, 335, 466B1 中找到, 其在此被引用作为参考。烷基和氟烷基可以是支链的、环

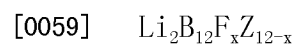
状的或直链基团,其具有 1-20 个碳原子,并且如果氟化,可以具有 1-42 个氟原子。术语芳基指芳环体系,通常包括 5-20 个环原子。聚合物可以包含至少一个尤其选自聚苯乙烯、聚乙烯、聚乙二醇的成员,其使得阴离子被结合到聚合物载体。

[0055] iii) 具有下式的闭合型 - 单碳酸根阴离子组合物:  $(R'' - CB_nZ_n)^{1-}$ , 其中  $R''$  被结合到 C 并且选自氢、烷基、环烷基、芳基和聚合物; Z 包括 F、H、Cl、Br 和 / 或 (OR), 其中 R 包括 H、烷基或氟烷基; n 是 7-11。这些氟化的闭合型 - 单碳酸根阴离子组合物还是包含 7-11 个硼原子和单个碳原子的多面体簇。此类阴离子组合物描述在 US6, 130, 357; 其在此被引用作为参考。烷基和氟烷基可以包括具有 1-20 个碳原子的支链的、环状的或直链基团,并且如果氟化,将含有 1-42 个氟原子。术语芳基指芳环体系,一般地包含 5-20 个环原子。聚合物包含至少一个尤其选自聚苯乙烯、聚乙烯、聚乙二醇的成员,其使得阴离子被结合到聚合物的载体上。

[0056] [0039] 可以组成本发明的电解质盐的锂盐的实例是由下式表示的氟硼酸锂:



[0058] 和



[0060] 其中 x 对于十硼酸盐为至少 1, 或至少 3, 或对于十二硼酸盐为至少 5, 或至少 6, 或至少 8 但是小于或等于 12。Z 表示 H、Cl、Br 或 OR, 其中  $R = H, C_{1-8}$ , 典型地  $C_{1-3}$  烷基或氟烷基。有用的化合物是  $Li_2B_{12}F_{12}$ , 和  $Li_2B_{12}F_xZ_{12-x}$  的混合物, 其中 x 是 6、7、8、9、10、11 和 12。

[0061] [0040] 氟硼酸锂化合物的特定实例包含至少一个选自  $Li_2B_{12}F_{8-12}Z_{0-4}$  的成员, 其中 Z 包括 Cl、Br 或 OR, 其中 R 包括  $C_{1-8}$ , 通常为  $C_{1-3}$ 。一般地, 所述盐包括至少一个选自  $Li_2B_{10}F_{10}$ 、 $Li_2B_{12}F_{12}$ 、 $Li_2B_{12}F_{10-12}(OH)_{0-2}$ 、 $Li_2B_{12}F_{10-12}(Cl)_2$ 、 $Li_2B_{12}F_{8-10}(H)_{0-2}$ 、 $Li_2B_{12}F_{8-12}(OCF_3)_{0-4}$  和  $Li_2B_{10}F_{8-10}Br_{0-2}$  的成员。

[0062] [0041] 电解质进一步包含溶剂或载体 (总起来说, 被称为溶剂) 以提供电解质溶液。溶剂或载体可以是非质子极性有机溶剂。一般地, 这些非质子溶剂是无水的, 形成无水电解质溶液。“无水的”表示溶剂或载体以及电解质包含低于约 1, 000ppm 的水, 通常低于约 500-100ppm。形成电解质溶液的非质子有机溶剂或载体的实例包括至少一个选自有机碳酸酯的成员, 如碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸异丙烯酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸乙基甲酯 (EMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲基丙基酯 (MPC)、碳酸乙基丙基酯 (EPC)、碳酸二丙酯 (DPC)、碳酸双 (三氟乙基) 酯、碳酸双 (五氟丙基) 酯、碳酸三氟乙基甲基酯、碳酸五氟乙基甲基酯、碳酸七氟丙基甲基酯、碳酸全氟丁基甲基酯、碳酸三氟乙基乙基酯、碳酸五氟乙基乙基酯、碳酸七氟丙基乙基酯、碳酸全氟丁基乙基酯等等, 酯, 尤其是例如  $\gamma$ -丁内酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯, 醚, 如二甲醚或甘醇二甲醚, 氟化低聚物、二甲氧基乙烷、四乙二醇、聚乙二醇、砜和  $\gamma$ -丁内酯 (GBL)。溶剂或载体还可以包括至少一种离子液体。离子液体表示任何室温熔融的盐。合适的离子液体的实例包括至少一种选自以下的成员: 弱配位阴离子的不对称四烷基铵盐, 如四氟硼酸丁基 - 三甲基铵、己基 - 三甲基铵三氟甲烷磺酰亚胺 (trifluoromethanesulfonimide)、弱配位阴离子的 N-烷基哌啶鎓盐 (N-alkyl piperidium salts), 包括四氟硼酸 N-甲基哌啶鎓、三氟甲烷磺酸 N-乙基哌啶鎓、三氟甲烷磺酰亚胺 N-丁基哌啶鎓及其他, 包括在该液体的阳离子中不包含活性的或可还原氢的那些。在电解质配方中任何给定溶剂组分的量通常为电解质的约 5% - 约 95wt%。

[0063] [0042] 在另一个实施方案中,本发明的电解质可以包含非质子胶凝聚合物载体 / 溶剂。合适的胶凝聚合物载体 / 溶剂可以包括至少一种选自以下的成员:聚醚、聚环氧乙烷、聚酰亚胺、聚磷嗪 (polyphosphazines)、聚丙烯腈、聚硅氧烷、聚醚接枝的聚硅氧烷、上述化合物的衍生物、上述化合物的共聚物、上述化合物的交联和网状结构、上述化合物的共混物及其他,在它们之中加入适当的离子电解质盐。其他凝胶聚合物载体 / 溶剂可以包括用聚合物基质制备的那些,该聚合物基质来源于至少一种选自以下的成员:聚氧化丙烯、聚硅氧烷、磺化聚酰亚胺、全氟化膜 (Nafion™ 树脂)、二乙烯基聚乙二醇、聚乙二醇-双(丙烯酸甲酯)、聚乙二醇-双(甲基丙烯酸甲酯)、上述化合物的衍生物、上述化合物的共聚物、上述化合物的交联的和网状结构。非质子胶凝聚合物载体可以包含任何一种在前段中描述的非质子液体载体。

[0064] [0043] 如果电解质包括在溶液中的电解质盐,一般地盐浓度将为约 0.05-约 2 摩尔或约 0.1-约 1.2 摩尔或约 0.2-约 0.5 摩尔。较高浓度往往变得过粘并且使用该电解质的电池的本身电导率特征可能被不利地影响。

[0065] [0044] 已经显示,本发明的电解质盐提供了如在 US20050227143A1 中描述的过量充电保护;其在此引入作为参考,这是在锂离子蓄电池中使用时的优点。本发明的电解质中的盐(例如  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$  和  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ ) 的化学稳定性(还使得它们理想地作为用于蓄电池应用的电解质盐)可以防止它们参与还原性钝化化学作用。当使用一次或多次标准形成充电循环 (standard formation charging cycle) 时,稳定的钝化膜不是由这些盐或这些盐的溶液形成,例如,如在 US6,346,351 中所描述;其在此被引入作为参考。形成循环 (Formation cycle) 是被设计以形成 SEI 层的已组装电池的初始充电 / 放电循环和以其他方式调节电池以便可以使用。一般地,一次或多次充电 / 放电形成循环在比电池的正常状态下充电 / 放电速率更低的速率进行。形成循环的最佳条件可以用实验方法对每种电解质和蓄电池进行确定。在本文中术语“形成循环”将被用来表示一次或多于一次的充电 / 放电循环以形成 SEI 层。在没有稳定的 SEI 层时,在充电和放电时电池一般地经受连续的容量衰减。我们已经发现,如果式 (1) 的电解质与少量的另一种盐相结合(例如,以形成增强的 SEI 层),则使用这种电解质的电池的充电 / 放电循环寿命可以相对于标准的电解质得到改善,特别在电池温度  $>50^\circ\text{C}$  时。因此,如果使用本发明的电解质,可以设计在高温和在过量充电条件下具有更好稳定性的电池。

[0066] [0045] 在本发明的一个实施方案中,电解质进一步包括那些作为添加剂以帮助形成钝化层 (SEI 层) 的 SEI 形成盐。添加剂可以起作用以形成稳定的钝化层。钝化层可以包含溶剂和 / 或添加剂和 / 或电解质盐的还原产物。添加剂一般地是有机材料、无机盐或它们的混合物。

[0067] [0046] 做为可以起作用形成钝化层的有机化合物的添加剂可以包括至少一种选自以下的成员:碳酸氯乙烯酯、碳酸亚乙烯酯 (VC)、碳酸乙烯基亚乙基酯 (VEC), 和非碳酸酯物种,如亚硫酸亚乙基酯、丙烷砜、亚硫酸异丙烯酯以及取代的碳酸酯、亚硫酸酯和丁内酯,如碳酸苯乙基酯、碳酸苯基亚乙基酯、碳酸邻苯二酚酯、醋酸乙烯酯、碳酸乙烯基亚乙基酯、亚硫酸二甲酯、碳酸氟亚乙酯、碳酸三氟异丙烯酯、溴  $\gamma$ -丁内酯、氟  $\gamma$ -丁内酯及其他,它们在至少一个电极,特别是负极上的还原反应提供有机盐。

[0068] [0047] 可以在本发明中使用的为无机化合物或盐的添加剂可以包括至少一种



含硼、磷、硫或氟的化合物及其他。可以用于本发明的实施方案的添加剂可以包括至少一种选自以下的成员：螯合硼酸锂盐 (lithium chelato-borate salt) (例如,在美国专利 No. 6407232、EP139532B1 和 JP2005032716A 中描述的二氟草酸硼酸锂、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  或  $\text{LiDFOB}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_3\text{CF}_3)$  和  $\text{LiB}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3(\text{CF}_3)_2)_2$ ；上述文献在此被引入作为参考)。用于制备这些添加剂的合适的添加剂的实例和方法还描述在美国专利 No. 6, 783, 896 和 6, 849, 752 中；这两个文献在此被引入作为参考。

[0069] [0048] 对于包含锂的电解质,由在本文中列出的添加剂形成的钝化层 (SEI 层) 可以包括烷基碳酸锂和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (来自电解质溶剂 / 有机添加剂还原反应)、 $\text{LiF}$  和盐还原产物,包括草酸硼酸盐与溶剂的还原产物 (例如  $\text{B}(\text{OCO}_2\text{R})_3$ , 其中 R 是来源于溶剂氧化作用的烷基碳酸锂盐)。SEI 层一般地为约 5nm- 约 1000nm 厚。SEI 层可以在本文中描述的负极上形成。虽然 SEI 层通常在负极上原位形成,必要时,负极可以用 SEI 层组合物进行预处理。

[0070] [0049] 添加剂可以以形成有效 SEI 层的量存在于电解质中。在一些实施方案中,添加剂的量可以为电解质总重量的约 0.1- 约 5%。

[0071] 本发明的蓄电池或电池包括任何负极和正极和本发明的电解质。在一个实施方案中,蓄电池的正极和负极是任何使用含锂材料或能够“容纳”还原或氧化形式的离子 (如锂) 的材料。“容纳”表示材料能够可逆地螯合 (sequester) 离子,例如锂离子。用于本发明的蓄电池的负极可以包括至少一种选自以下的成员:金属锂、碳质材料,如无定形碳,包括硬碳或石墨 (天然的或人工的,包括 MCMB [可以从 Osaka Gas 获得])、锡、氧化锡、硅、或锗化合物或金属氧化物或那些材料的衍生物 (例如,钛酸锂)。用于本发明蓄电池的正极可以基于锂与过渡金属 (尤其如钴、镍、锰、它们的混合物) 的复合氧化物,或其锂位置或过渡金属位置的一部分被至少一个选自以下的成员替换的锂复合氧化物:钴、镍、锰、铝、硼、镁、铁、铜等等,或铁络合物,如磷酸铁和磷硅酸铁。用作正极的锂复合物的特定实例包括以下的至少一种:磷酸铁锂、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_{1.1}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  和锂锰尖晶石、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 。

[0072] [0050] 用于锂蓄电池的隔板 (separator) 可以包括微孔聚合物膜。用于形成膜的聚合物的实例包括至少一种选自以下的成员:尼龙、纤维素、硝化纤维、聚砜、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚丁烯、它们的混合物及其他。还可以使用基于硅酸盐、铝-硅酸盐 (aluminio-silicates) 和它们的衍生物及其他的陶瓷隔板。表面活性剂可以被加到隔板或电解质中以改善隔板的电解质润湿。可以加入已知能用于电解质或电池中的其他组分或化合物。

[0073] [0051] 在一个实施方案中,蓄电池包括碳质的容纳锂离子的负极、正极、隔板和在非质子溶剂、胶凝聚合物或聚合物基质中携带的基于锂的电解质盐。碳质的负极的实例包括石墨。

[0074] [0052] 在另一个实施方案中,蓄电池包括电解质 (该电解质包含极性有机溶剂、包括  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$  的盐,其中 x 是至少 5 但小于或等于 12 和 Z 表示 H、Cl 或 Br);  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  添加剂、包含石墨或硬碳的阳极和包含  $\text{Li}_{1.1}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$  或掺杂或未掺杂的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的阴极。这种蓄电池可以具有合适的 SEI 层以及热稳定性。

[0075] [0053] 本发明的电解质与形成稳定的 SEI 层的添加剂 (如  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ ) 一起可以在高温下提供非常稳定的电池性能,这样在  $>50^\circ\text{C}$  下充电 / 放电容量保持大于 80% (对基

于标准的  $\text{LiPF}_6$  的电解质的电池的循环数两倍以上循环次数)。本发明的电解质可以用于各种电化学设备,包括蓄电池、电容器、混合电容器、燃料电池和电解装置及其他应用。

[0076] [0054] 以下实施例旨在说明本发明各种实施方案,并不是将附带的权利要求的范围限制于其中。

[0077] 实施例

[0078] 对照实施例 1a

[0079] [0055] 图 1 显示了被脉冲过量充电的  $\text{MCMB/Li}_{1.1}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$  (L333) 锂离子电池的电池电压。使用的电解质是在 EC/PC/DMC (按重量计 1:1:3, EC 表示碳酸亚乙酯, PC 表示碳酸异丙酯和 DMC 表示碳酸二甲酯) 中 1.2M 的  $\text{LiPF}_6$ 。电池以 8C 速率 (20mA) 每 60 分钟被脉冲过量充电 18 秒。图 1 清楚显示了电池电压随所施加的脉冲电流的数目而稳定升高。仅在 4 个脉冲中,电池的峰值电压提高到 4.95V,其足够高以触发正极和无水电解质的分解。

[0080] 对照实施例 1b

[0081] [0056] 图 2 显示了被脉冲过量充电的  $\text{MCMB/Li}_{1.1}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$  (L333) 锂离子电池的电池电压。使用的电解质是在 EC/PC/DMC (按重量计 1:1:3) 中 0.8M 的  $\text{LiBOB}$ 。电池以 8C 速率 (20mA) 每 60 分钟被脉冲过量充电 18 秒。图 2 清楚显示了电池电压随所施加的脉冲电流的数目而稳定升高。仅在 4 个脉冲中,电池的峰值电压提高到 4.95V,其足够高以触发正极和无水电解质的分解。

[0082] 对照实施例 1c

[0083] 图 3 显示了被脉冲过量充电的  $\text{MCMB/Li}_{1.1}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$  (L333) 锂离子电池的电池电压。使用的电解质是在 EC/PC/DMC (按重量计 1:1:3) 中 0.4M 的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  (AP-F9)。电池以 8C 速率 (20mA) 每 60 分钟被脉冲过量充电 18 秒。图 3 清楚地显示了盐 AP-F9 具有氧化还原对容量 (redox shuttle capability) 以携带电荷通过锂离子电池并因此改善电池的耐脉冲过量充电性。

[0084] 实施例 1

[0085] 图 4 显示了被脉冲过量充电的  $\text{MCMB/Li}_{1.1}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$  (L333) 锂离子电池的电池电压。使用的电解质是在 EC/PC/DMC (按重量计 1:1:3) 中的 0.4M 的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$  (AP-F9), 同时具有 2wt% 的二氟(草酸)硼酸锂 ( $\text{LiDFOB}$ )。电池以 8C 速率 (20mA) 每 60 分钟脉冲过量充电 18 秒进行 100 次脉冲。图 4 清楚地显示了包含 0.4MAP-F9 和 2.0wt% 的  $\text{LiDFOB}$  作为添加剂的电池具有优异的耐脉冲过量充电性。在过量充电脉冲之后,电池电压被稳定在大约 4.8V。

[0086] 对照实施例 2a

[0087] [0057] 图 5 显示了被脉冲过量充电的  $\text{MCMEI/LiMn}_2\text{O}_4$  锂离子电池的电池电压。使用的电解质是在 EC/PC/DMC (按重量计 1:1:3) 中 1.2M 的  $\text{LiPF}_6$ 。电池以 1C 速率 (1mA) 每 60 分钟被脉冲过量充电 18 秒。图 5 清楚地显示了电池电压随施加的脉冲电流的数目而稳定升高。在 25 个脉冲时,电池的峰值电压提高到 4.95V,其足够高以触发正极和无水电解质的分解。

[0088] 对照实施例 2b

[0089] [0058] 图 6 显示了被脉冲过量充电的  $\text{MCMB/LiMn}_2\text{O}_4$  锂离子电池的电池电压。使

用的电解质是在 EC/PC/DMC(按重量计 1:1:3) 中 0.8M 的 LiBOB。电池以 1C 速率 (1mA) 每 60 分钟被脉冲过量充电 18 秒。图 6 清楚地显示了电池电压随施加的脉冲电流的数目而稳定升高。仅仅 11 个脉冲时, 电池的峰值电压提高到 4.95V, 其足够高以触发正极和无水电解质的分解。

#### [0090] 实施例 2

[0091] [0059] 图 7 显示了被脉冲过量充电的 MCMB/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 锂离子电池的电池电压。使用的电解质是在含有 2wt% 二氟(草酸)硼酸锂(LiDFOB) 的 EC/PC/DMC(按重量计 1:1:3) 中 0.4M 的 Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>9</sub>H<sub>3</sub>(AP-F9)。电池以 5C 速率 (5mA) 每 60 分钟脉冲过量充电 18 秒进行 100 次脉冲。图 7 清楚地显示了包含 0.4MAP-F9 和 2.0wt% LiDFOB 作为添加剂的电池具有优异的耐脉冲过量充电性。在过量充电脉冲之后, 电池电压被稳定在大约 4.7V。

#### [0092] 实施例 3

[0093] 常规的电解质的电池性能(在 EC/PC/3DMC 中 1M 的 LiPF<sub>6</sub>) 对比在 3EC/7EMC 中 0.4M 的 Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>9</sub>H<sub>3</sub>

[0094] [0060] 图 8 显示了 MCMB/Li<sub>1.1</sub>[Mn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>(L333) 锂离子电池在 55°C 和 C/2 或 1.2mA 的恒定电流时的标称容量保持。用于对照电池的电解质是在 EC/PC/3DEC(按重量计) 中 1.2M 的 LiPF<sub>6</sub>。用于其他电池的电解质是在 3EC/7EMC(按重量计) 中 0.4M 的 Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>9</sub>H<sub>3</sub>, 同时具有 2wt% 的 LiBF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 作为添加剂。具有本发明的电解质的电池显示了相对于使用标准的电解质的电池改善的容量保持。

#### [0095] 实施例 4

[0096] LiBF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 作为添加剂对具有在 3EC/7EMC 中 0.4M 的 Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>9</sub>H<sub>3</sub> 的电池的 electrochemistry 和面积比阻抗的影响

[0097] [0061] 图 9 显示了被恒压充电至 3.8V 的 MCMB/Li<sub>1.1</sub>[Mn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>(L333) 锂离子电池的 electrochemical impedance spectrum, 该电池具有在 3EC/7EMC(按重量计) 中 0.4M 的 Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>9</sub>H<sub>3</sub> 和不同的添加剂含量的 LiBF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 作为电解质。图 2 显示了电池阻抗最初随加入的 LiBF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 的含量而降低, 当多于加入多于 1.5% 的 LiBF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 时电池阻抗几乎保持不变。相似的结果在图 10 中对于这些电池的面积比阻抗测试可以看到。面积比阻抗最初随加入 LiBF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 的含量而降低, 当多于 1.5% 时电池阻抗几乎保持不变。

#### [0098] 实施例 5

[0099] 具有包含 Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>12</sub> 和不同量的 LiBF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 的电解质的 MCMB/Li<sub>1.1</sub>[Mn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>(L333) 锂离子电池的循环稳定性

[0100] [0062] 图 11 显示了在 55°C 和用 1.0mA 或 C/2 的恒定电流循环的 MCMB/Li<sub>1.1</sub>[Mn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>(L333) 锂离子电池的放电容量保持。使用的电解质是在 3EC/7EMC(按重量计) 中 0.4M 的 Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>9</sub>H<sub>3</sub> 同时具有不同含量的 LiBF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 作为添加剂。图 11 表明 >1% 的 LiBF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 用作添加剂与 Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>9</sub>H<sub>3</sub> 一起可以获得优良的容量保持。

#### [0101] 实施例 6

[0102] 常规电解质的电池性能(在 3EC/7EMC 中 1.2M 的 LiPF<sub>6</sub>) 对比在 3EC/7EMC 中 0.4M 的 Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>

[0103] [0063] 图 12 显示了在 55°C 和 1.0mA 或 C/2 的恒定电流循环的 MCMB/Li<sub>1.1</sub>[Mn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>(L333) 锂离子电池的放电容量保持。用于对照电池的电解质是在 3EC/7EMC(按

重量计) 中 1.2M 的  $\text{LiPF}_6$ 。用于其他电池中的本发明的电解质是在 3EC/7EMC(按重量计) 中 0.4M 的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ , 同时具有 2wt% 的  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  作为添加剂。具有本发明的电解质的电池显示了相对于使用标准的基于  $\text{LiPF}_6$  的电解质的电池改善的初始放电容量和容量保持。

[0104] 实施例 7

[0105] 常规电解质的电池性能(在 3EC/7EMC 中 1.2M 的  $\text{LiPF}_6$ ) 对比在 3EC/7EMC 中 0.4M 的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$

[0106] [0064] 图 13 显示在 55°C 用 1C 或 250mA 恒定电流时循环的碳 /  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  锂离子电池的放电容量。用于对照电池的电解质是在 3EC/7EMC(按重量计) 中 1.2M 的  $\text{LiPF}_6$ 。用于其他电池中的本发明的电解质是在 3EC/7EMC(按重量计) 中 0.4M 的  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ , 同时具有 2wt% 的  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  作为添加剂。具有本发明的电解质的电池显示了相对于使用标准的基于  $\text{LiPF}_6$  的电解质的电池改善的初始放电容量和容量保持。

[0107] [0065] 实施例 1a-2 显示了本发明的电解质在电池经受超过电池正常、较高的工作电势的短过量充电活动的条件下可以为锂离子电池提供改善的电池稳定性。

[0108] [0066] 实施例 3-7 显示了本发明的电解质可以在高于 50°C 的温度下提供相对于标准的基于  $\text{LiPF}_6$  的电解质改善的电池充电 / 放电循环稳定性。本发明的电解质能够保持 >80% 的起始充电 / 放电容量(对于在 >50°C 充电放电循环数为标准的基于  $\text{LiPF}_6$  的电解质的循环数的两倍以上)

[0109] [0067] 本发明已经通过参考某些方面或实施方案进行了描述, 但是其他方面和实施方案对于本领域的技术人员是显而易见的并且被包括在权利要求的范围内。

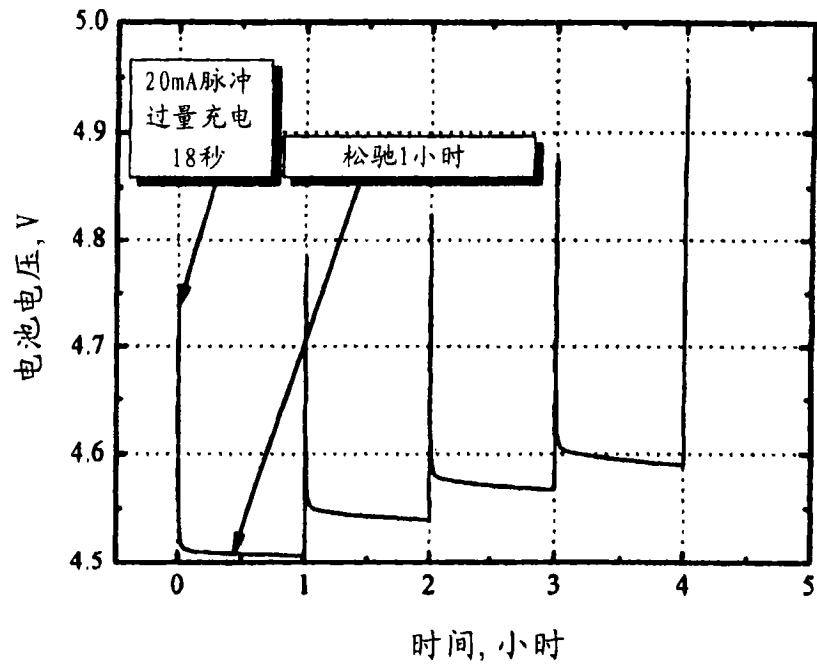


图 1

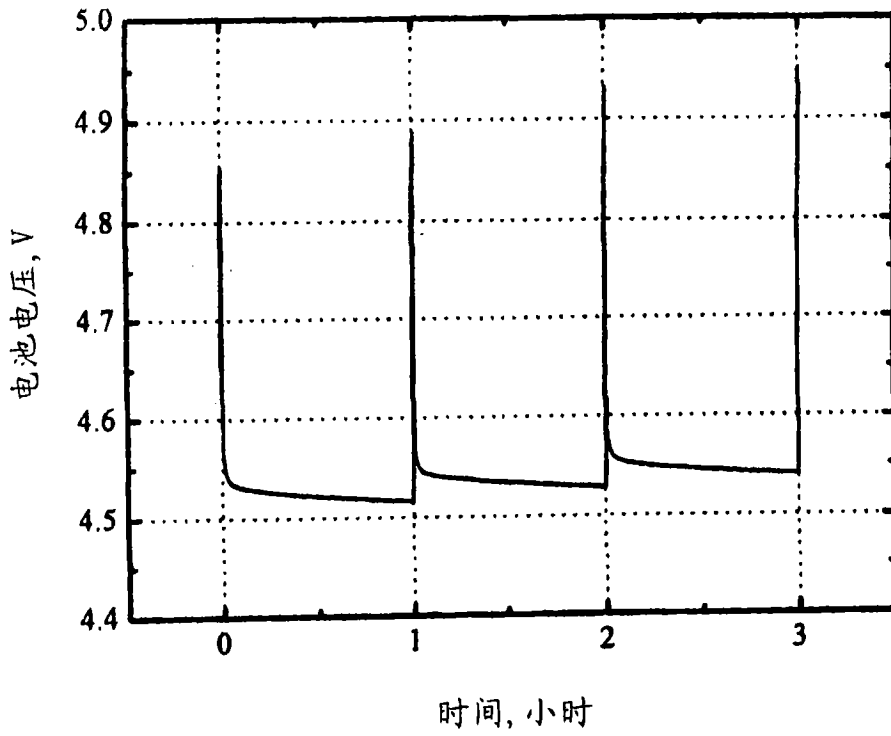


图 2

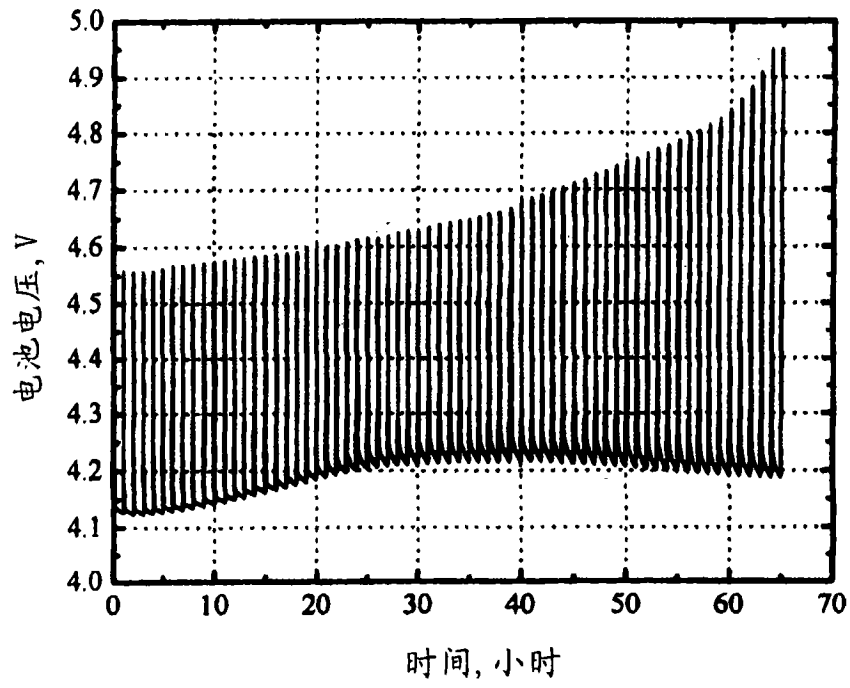


图 3

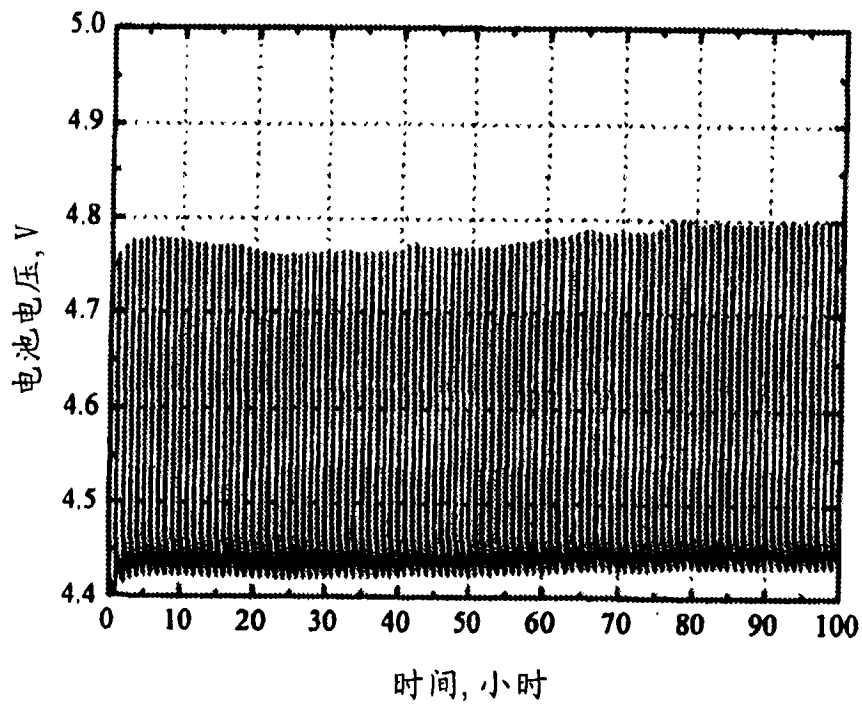


图 4

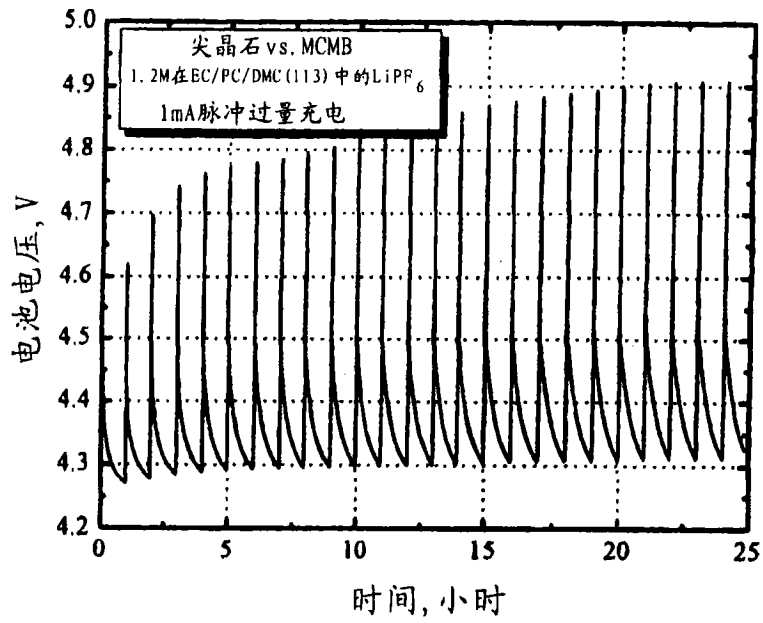


图 5

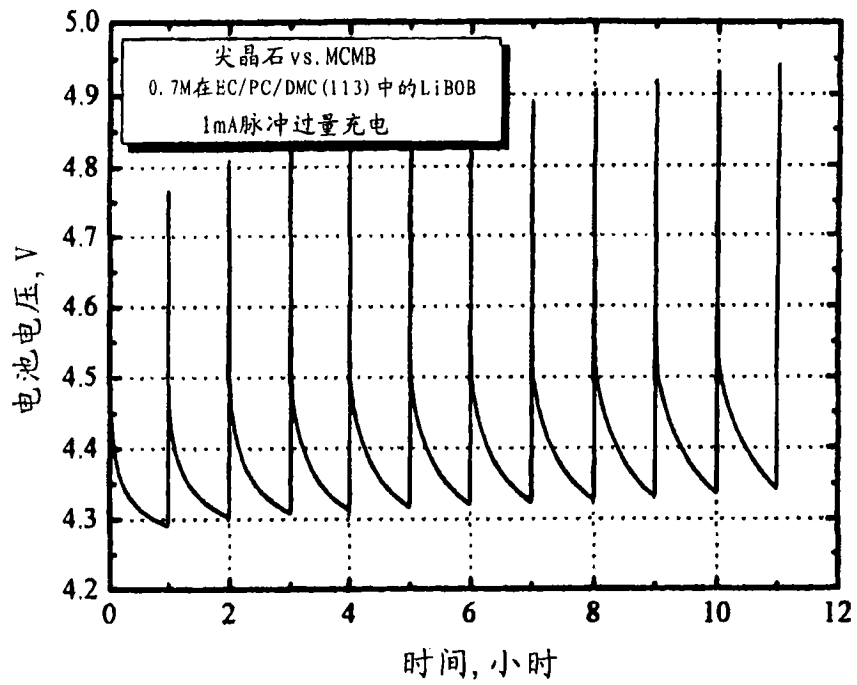


图 6

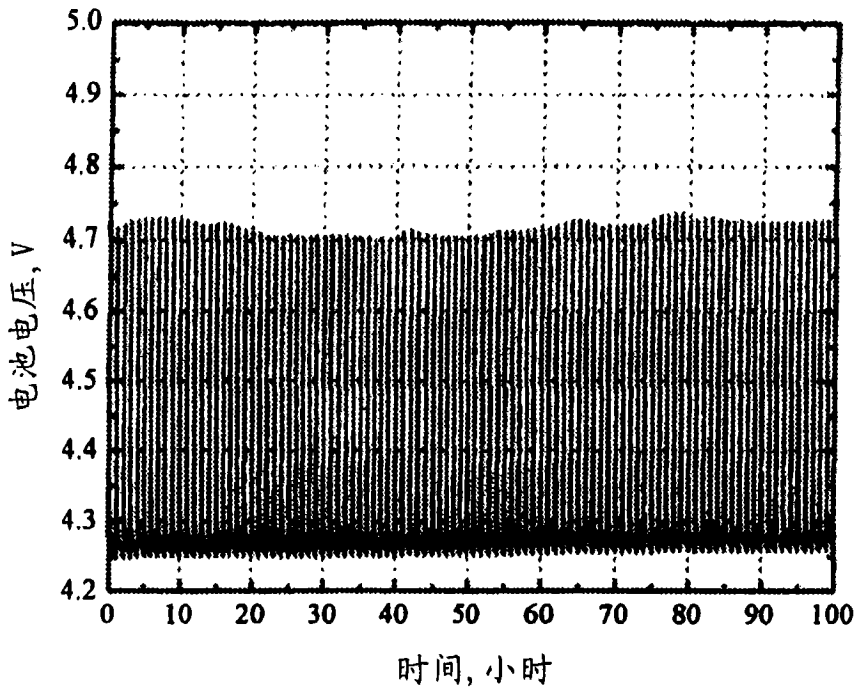


图 7



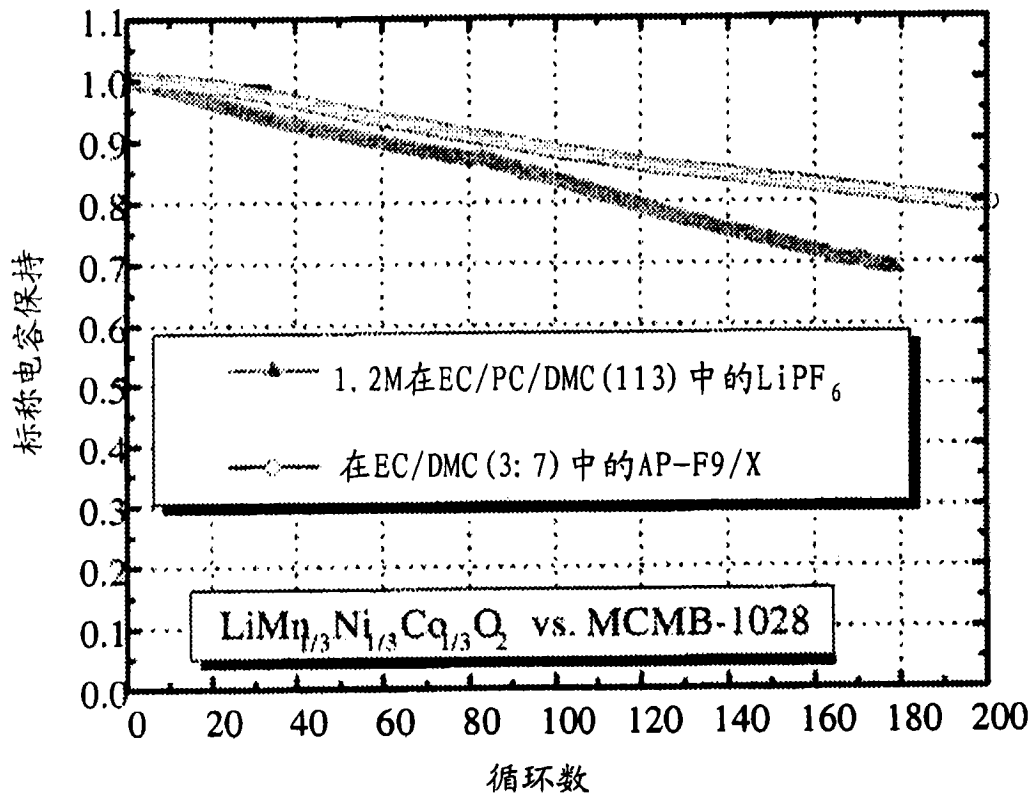


图 8

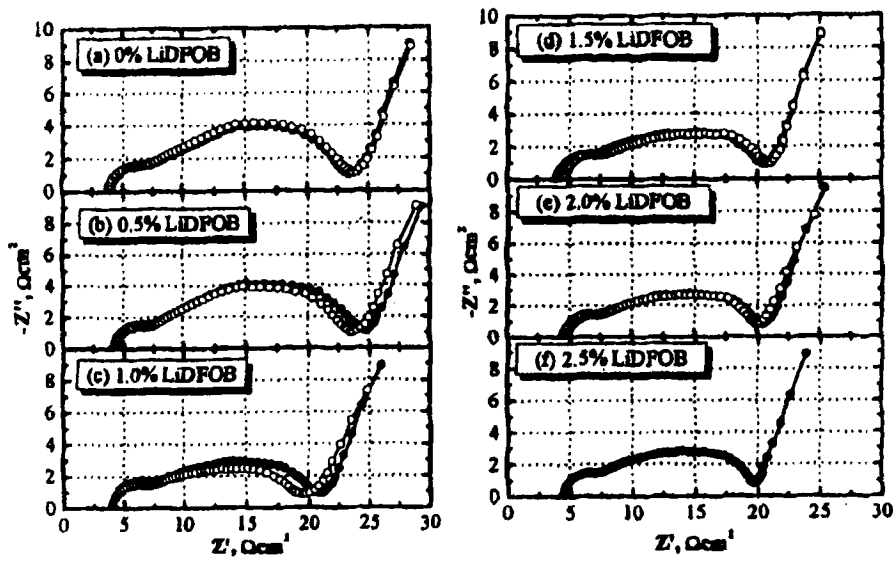


图 9

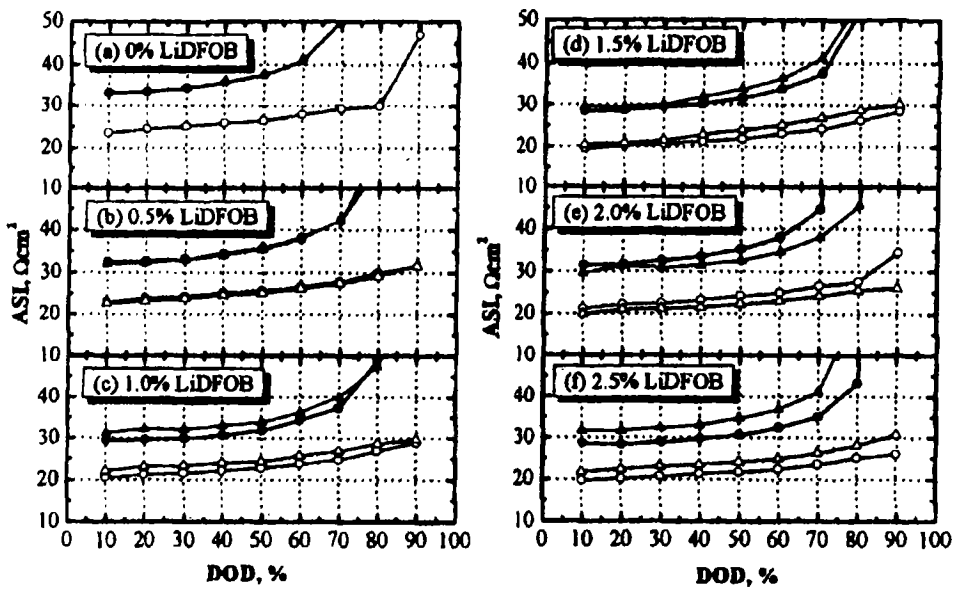


图 10

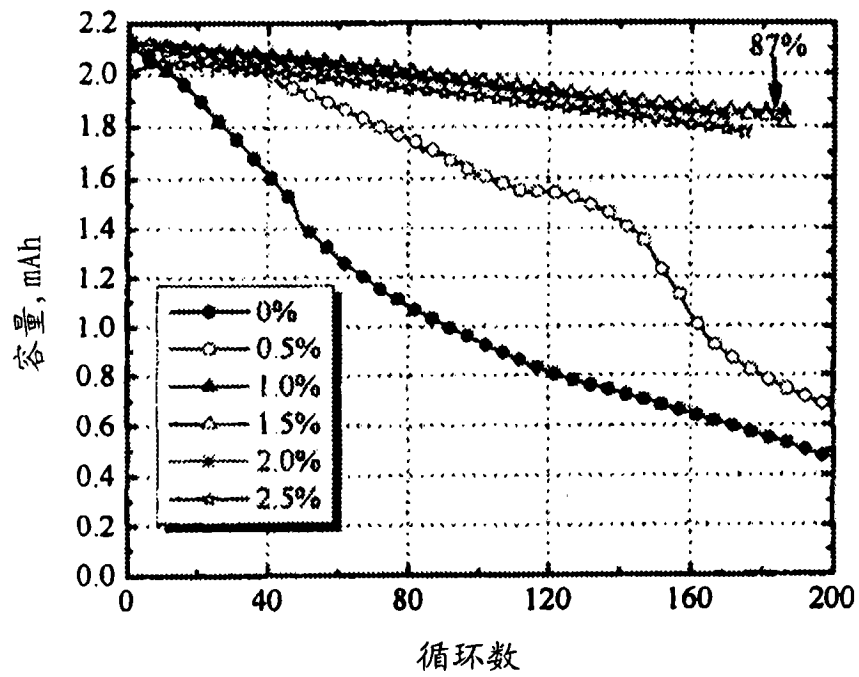


图 11

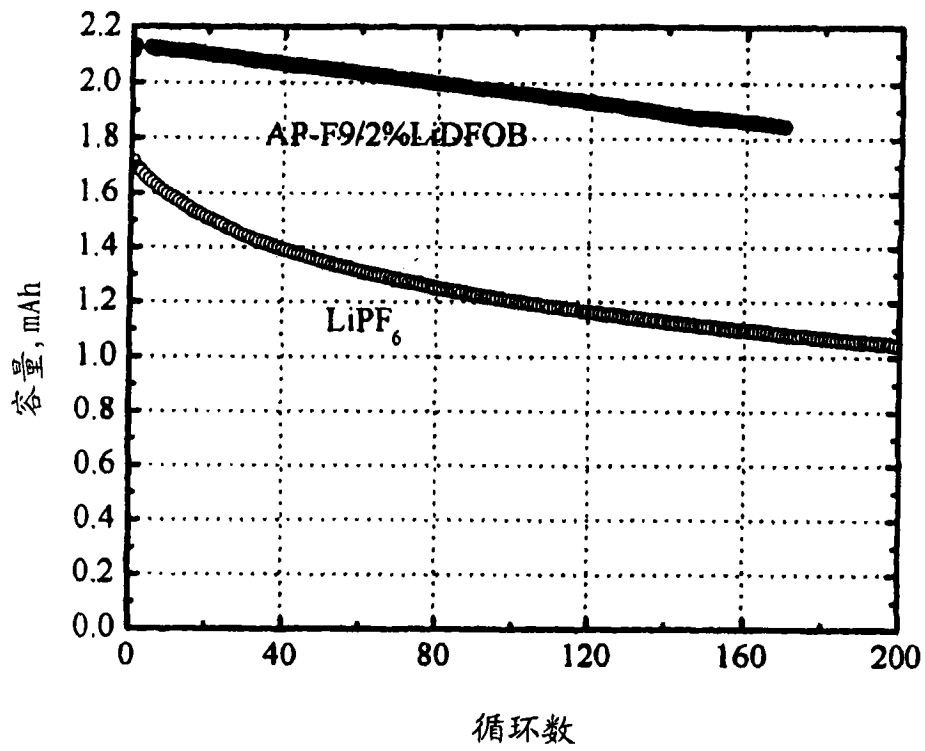


图 12

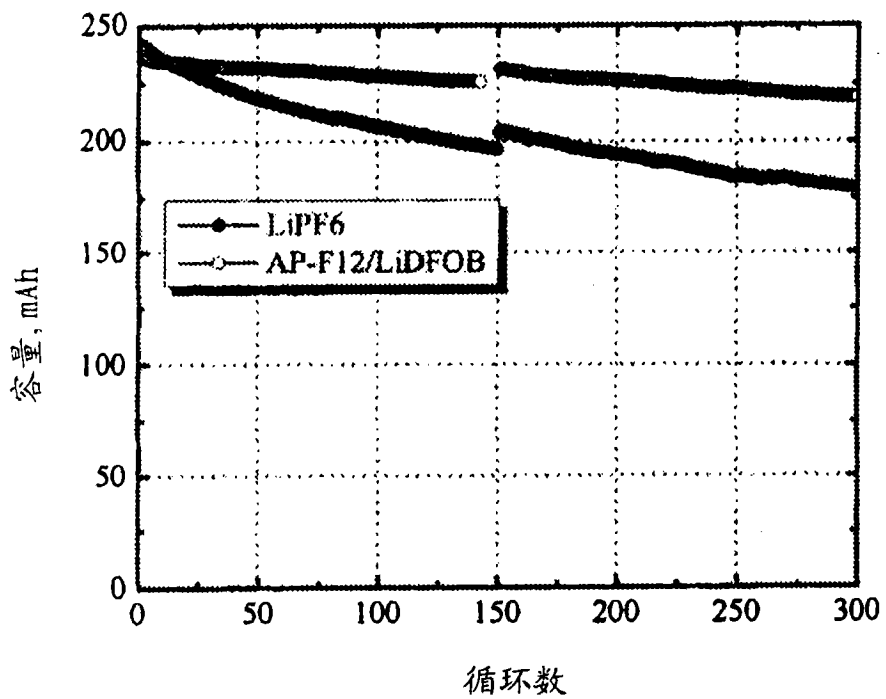


图 13