

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 10/24 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580017392.1

[43] 公开日 2007年5月9日

[11] 公开号 CN 1961450A

[22] 申请日 2005.5.27

[21] 申请号 200580017392.1

[30] 优先权

[32] 2004.5.28 [33] KR [31] 10-2004-0038374

[32] 2004.12.30 [33] KR [31] 10-2004-0116386

[86] 国际申请 PCT/KR2005/001556 2005.5.27

[87] 国际公布 WO2005/117195 英 2005.12.8

[85] 进入国家阶段日期 2006.11.28

[71] 申请人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

[72] 发明人 金东明 尹种文 金容呈 赵范琰

郑俊溶 郑大俊 裴峻晟

[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 刘 慧 杨 青

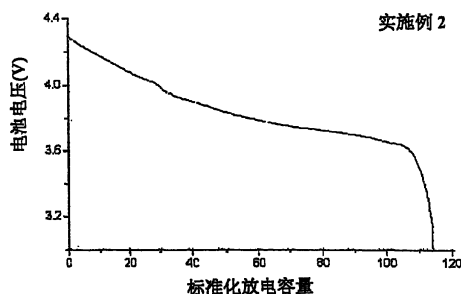
权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 6 页

[54] 发明名称

充电截止电压超过 4.35V 的锂二次电池

[57] 摘要

本发明公开了一种包括正极(C)、负极(A)、分离膜和电解液的锂二次电池,其中电池的各自电极每单位面积的负极活性材料(A)对正极活性材料(C)的重量比(A/C)在 0.44 和 0.70 之间,并且电池表现出在 4.35V 和 4.6V 之间的充电截止电压。高电压锂二次电池通过控制各自电极中每单位面积的负极活性材料(A)对正极活性材料(C)的重量比(A/C)满足了容量平衡。因此,可显著提高使用锂/钴基正极活性材料的电池的可用容量和平均放电电压,在常规 4.2V 电池中锂/钴基正极活性材料表现出约 50% 的可用容量。另外,可显著提高过充电条件下的电池安全性,并因此提供具有优异安全性和使用寿命长的高电压和高容量锂二次电池。



1. 包括正极 (C)、负极 (A)、分离膜和电解液的锂二次电池, 其中电池的各自电极每单位面积的负极活性材料 (A) 对正极活性材料 (C) 的重量比 (A/C) 在 0.44 和 0.70 之间, 并且电池表现出在 4.35V 和 4.6V 之间的充电截止电压。

2. 根据权利要求 1 的锂二次电池, 其中正极 (C) 由能锂嵌入/脱嵌的正极活性材料得到, 正极活性材料掺杂有选自 Al、Mg、Zr、Fe、Zn、Ga、Sn、Si 和 Ge 中的至少一种金属。

3. 根据权利要求 1 的锂二次电池, 其中正极活性材料为具有选自碱金属、碱土金属、第 13 族元素、第 14 族元素、第 15 族元素、过渡金属和稀土元素中至少一种元素的含锂复合氧化物。

4. 根据权利要求 1 的锂二次电池, 其中正极活性材料具有在 $5\mu\text{m}$ 和 $30\mu\text{m}$ 之间的粒径。

5. 根据权利要求 1 的锂二次电池, 其中正极活性材料的载量在 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 和 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 之间并且负极活性材料的载量在 $4.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 和 $21\text{mg}/\text{cm}^2$ 之间。

6. 根据权利要求 1 的锂二次电池, 其中正极 (C) 的厚度对负极 (A) 的厚度的比 (A/C) 在 0.7 和 1.4 之间。

7. 根据权利要求 1 的锂二次电池, 其中电解液还包括反应电位为 4.7V 或更高的化合物。

8. 根据权利要求 7 的锂二次电池, 其中反应电位为 4.7V 或更高的化合物为选自 2-氟代甲苯和 3-氟代甲苯中的至少一种氟代甲苯化合物。

9. 根据权利要求 7 的锂二次电池,其中反应电位为 4.7V 或更高的化合物的使用量以电解液为 100wt%计在 0.1 和 10wt%之间。

10. 包括正极、负极、分离膜和电解液的锂二次电池,其中电池具有在 4.35V 和 4.6V 之间的充电截止电压并且电解液包含反应电位为 4.7V 或更高的化合物。

11. 根据权利要求 10 的锂二次电池,其中反应电位为 4.7V 或更高的化合物为选自 2-氟代甲苯和 3-氟代甲苯中的至少一种氟代甲苯化合物。

12. 根据权利要求 10 的锂二次电池,其中反应电位为 4.7V 或更高的化合物的使用量以电解液为 100wt%计在 0.1 和 10wt%之间。

充电截止电压超过 4.35V 的锂二次电池

技术领域

本发明涉及充电截止电压为 4.35V 或更高的锂二次电池。更特别地，本发明涉及一种锂二次电池，其具有在 4.35V 和 4.6V 之间的充电截止电压、高容量、高输出量和提高的安全性，并通过控制两种电极活性材料的重量比 (A/C) 即各自电极每单位面积的负极活性材料 (A) 对正极活性材料 (C) 的重量比而具有适合于高电压电池的容量平衡。

背景技术

最近，随着电子设备变得小型化和轻量化，在其中用作电源的电池正不断被要求具有小型化和轻量化。作为具有小型化和轻量化和高容量的可再充电电池，锂二次电池如二次锂离子电池已投入实际应用并广泛用在便携式电子和通讯设备如小型可携式摄象机、移动电话、笔记本 PC 等中。

锂二次电池包括正极、负极和电解质。锂二次电池被分为使用包括液体有机溶剂的电解质的液体电解液锂二次电池和使用包括聚合物的电解质的锂聚合物电池。

尽管具有高的电负性和高的每单位质量电容量的锂已被用作锂二次电池的电极活性材料，但仍存在问题，因为锂本身不能确保电池的稳定性。因此，已进行了多种尝试来开发使用能锂离子嵌入/脱嵌的材料作为电极活性材料的电池。

锂二次电池中目前使用的正极活性材料包括含锂的过渡金属复合氧化物如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 和 LiFeO_2 。尤其是提供优异导电性、高电压和优良电极特性的 LiCoO_2 为市售正极活性材料的

典型例子。对于负极活性材料，使用能在电解液中嵌入/脱嵌锂离子的碳质材料。另外，使用聚乙烯系多孔性聚合物作为分离膜。通过使用如上所述的正极、负极和电解液形成的锂二次电池允许反复的充电/放电循环，因为在第一次充电循环时从正极活性材料中脱嵌的锂离子用于转移能量，同时它们在两个电极间往复（例如，它们被嵌入到形成负极活性材料的碳颗粒内，然后在放电循环时脱嵌）。

为了提供这种具有高的容量、输出量和电压的锂二次电池，需要提高电池中正极活性材料的理论可用容量。为满足这个需要，要求提高电池的充电截止电压。使用上述正极活性材料中的 LiCoO_2 的充电截止电压为 4.2V 的常规电池通过嵌入/脱嵌过程只利用了 LiCoO_2 理论可用容量的约 55%。因此，这种电池中负极活性材料的选择受到限制，以便与从正极中脱嵌的锂离子的容量一致。当这种电池被过充电至 4.35V 或更高的电压时，负极没有能嵌入从正极脱嵌的过量锂离子的位点。因此，发生锂枝晶生长，导致电池快速放热反应和安全性差的问题。另外，可能发生正极和电解液之间的副反应，引起正极表面的劣化和电解液的氧化。

附图说明

当结合附图时，从下面的详细描述中将更清楚本发明的上述和其它目的、特征和优点，其中：

图 1 为显示由实施例 2 得到的充电截止电压为 4.35V 的二次锂离子电池放电容量变化的图；

图 2 为显示由比较例 1 得到的充电截止电压为 4.2V 的二次锂离子电池放电容量变化的图；

图 3 为显示由实施例 2 得到的充电截止电压为 4.35V 的二次锂离子电池过充电试验结果的图；

图 4 为显示由比较例 1 得到的充电截止电压为 4.2V 的二次锂离子电池过充电试验结果的图；

图 5 为显示根据实施例 1 的充电截止电压为 4.35V 并且不使用电

解液添加剂的锂二次电池、根据比较例 2 的充电截止电压为 4.35V 并使用环己基苯 (CHB) 作为电解液添加剂的锂二次电池和根据比较例 3 的充电截止电压为 4.35V 并使用 4-氟代甲苯 (对-FT) 作为电解液添加剂的锂二次电池中每一个的高温 (45°C) 循环特性的图;

图 6 为显示根据实施例 5 的充电截止电压为 4.35V 并使用 3-氟代甲苯 (3-FT) 作为电解液添加剂的锂二次电池的高温 (45°C) 循环特性的图;

图 7 为显示根据比较例 2 的充电截止电压为 4.35V 并使用 CHB 作为电解液添加剂的锂二次电池的热箱(hot box)试验结果的图;

图 8 为显示根据比较例 3 的充电截止电压为 4.35V 并使用 4-氟代甲苯 (对-FT) 作为电解液添加剂的锂二次电池的热箱试验结果的图;

图 9 为显示根据实施例 5 的充电截止电压为 4.35V 并使用 3-氟代甲苯 (3-FT) 作为电解液添加剂的锂二次电池的热箱试验结果的图;

图 10 为显示根据比较例 2 的充电截止电压为 4.35V 并使用 CHB 作为电解液添加剂的锂二次电池、根据比较例 3 的充电截止电压为 4.35V 并使用 4-氟代甲苯 (对-FT) 作为电解液添加剂的锂二次电池和根据实施例 5 的充电截止电压为 4.35V 并使用 3-氟代甲苯 (3-FT) 作为电解液添加剂的锂二次电池中每一个的高温存储试验 (30 个循环: 80°C/3 小时+25°C/7 小时) 结果的图;

图 11 为显示根据实施例 1 的充电截止电压为 4.35V 并且不使用电解液添加剂的锂二次电池、根据实施例 5 的充电截止电压为 4.35V 并使用 3-氟代甲苯 (3-FT) 作为电解液添加剂的锂二次电池和根据比较例 2 的充电截止电压为 4.35V 并使用 CHB 作为电解液添加剂的锂二次电池中每一个的高温/短期存储试验 (90°C/4 小时) 结果的图。

发明内容

因此, 鉴于在充电截止电压超过 4.35V 的高容量电池制造中出现的上述问题进行了本发明。我们发现, 当控制各自电极每单位面积的负极活性材料 (A) 对正极活性材料 (C) 的重量比 (A/C) 到优化条件时, 能确保可嵌入从正极脱嵌的过量锂离子的大量位点。我们还发

现，通过控制正极活性材料的粒径（粒度）可减少正极和电解液之间的副反应，并因此提高了高电压电池的安全性。

因此，本发明的一个目的是提供充电截止电压在 4.35V 和 4.6V 之间并在甚至过充电条件下也稳定的高容量锂二次电池。

根据本发明的一个方面，提供包括正极（C）、负极（A）、分离膜和电解液的锂二次电池，其中电池的各自电极每单位面积的负极活性材料对正极活性材料的重量比（A/C）在 0.44 和 0.70 之间，并且电池表现出在 4.35V 和 4.6V 之间的充电截止电压。

下文中，将更详细地解释本发明。

根据本发明，充电截止电压超过 4.35V 的高电压锂二次电池，例如充电截止电压在 4.35V 和 4.6V 之间的高输出锂二次电池，特征在于通过控制各自电极每单位面积的负极活性材料(A)对正极活性材料(C)的重量比（A/C）以满足其容量平衡。

以上述重量比为特征的本发明提供了以下效果。

(1) 与充电截止电压为 4.2V 的常规电池相比，本发明的充电截止电压为 4.35V 或更高的高电压电池可显示出提高的安全性以及更高的容量、电压和输出量。

日本公开专利 No.2001-68168 公开了充电截止电压为 4.35V 或更高的高电压电池，其中电池使用掺杂有过渡金属或非过渡金属如 Ge、Ti、Zr、Y 和 Si 的正极活性材料，从而表现出这种高电压。当电池被充电到高于 4.35V 的电压时，大量锂离子从正极脱嵌。但是，负极没有可嵌入这些过量锂离子的位点，导致电池安全性迅速下降。

相反,本发明的锂二次电池被设计能通过存在当电池充电至 4.35V 或更高电压时从正极脱嵌的过量锂离子进入的多个负极位点来满足容量平衡,通过控制各自电极每单位面积的负极活性材料(A)对正极活性材料(C)的重量比(A/C)得到。因此,根据本发明的锂二次电池不仅能提供高容量和高输出量,而且能解决在现有技术的高电压电池中存在的与安全性有关的问题。

(2)另外,本发明的锂二次电池可通过控制正极活性材料的粒径(度)来防止正极活性材料和电解液之间的副反应,这些副反应可能在过充电条件(超过 4.35V)下发生,并因此防止了电池安全性下降。

换句话说,随着正极活性材料的比表面积增加,正极活性材料和电解液之间的副反应增加。因此,本发明的锂二次电池使用粒度比目前使用的正极活性材料的粒度大的正极活性材料,以便减小正极活性材料的比表面积。另外,为了防止由于使用具有这种大粒径的正极活性材料引起的电池中反应动力学的损失,可控制正极和负极中每单位面积的每种电极活性材料的载量,并因此实现电池安全性的提高。

(3)此外,本发明的锂二次电池可显著提高电池的可用容量和平均放电电压,即使在使用锂钴系正极活性材料时,如在充电截止电压位为 4.2V 的常规电池中通过嵌入/脱嵌过程仅仅能提供约 55%的理论可用容量的 LiCoO_2 。实际上,下面的试验例表明,尽管本发明的锂二次电池以与常规电池相同的方式使用 LiCoO_2 ,但电池提供了增加至少 14%的 LiCoO_2 可用容量(见表 1)。

根据本发明,为了提供 4.35V 或更高的高电压和高输出,可控制锂二次电池的充电截止电压的范围。另外,电池中使用的正极活性材料可用其它元素掺杂或取代,或可用化学稳定性物质进行表面处理。

更具体地,本发明的锂二次电池具有 4.35V 或更高的充电截止电

压，优选在 4.35V 和 4.6V 之间。当电池具有低于 4.35V 的充电截止电压时，其基本上与常规的 4.2V 电池相同，不会显示出正极活性材料可用容量的增加，因而不能设计和得到高容量电池。另外，当电池具有高于 4.6V 的充电截止电压时，电池中使用的正极活性材料可能会由于正极活性材料中产生的 H13 相的存在而经历快速的结构变化。在这种情况下，存在过渡金属会从用作正极活性材料的锂过渡金属复合氧化物溶出和可能发生氧损失的问题。此外，当充电截止电压升高时，正极和电解液之间的反应性也增加，导致包括电池爆炸的问题。

可在本发明的充电截止电压超过 4.35V 的高电压锂二次电池中使用的负极活性材料包括本领域技术人员已知的常规负极活性材料（例如能锂离子嵌入/脱嵌的材料）。对负极活性材料的选择没有特殊限制。负极活性材料的非限制性例子包括锂合金、碳质材料、无机氧化物、无机硫族化物、氮化物、金属络合物或有机聚合物化合物。尤其优选的是无定形或结晶碳质材料。

可在本发明的充电截止电压超过 4.35V 的高电压锂二次电池中使用的正极活性材料包括本领域技术人员已知的常规正极活性材料（例如具有选自碱金属、碱土金属、第 13 族元素、第 14 族元素、第 15 族元素、过渡金属和稀土元素中至少一种元素的含锂复合氧化物）。对正极活性材料的选择没有特殊限制。正极活性材料的非限制性例子包括各种类型的锂过渡金属复合氧化物（例如锂锰复合氧化物如 LiMn_2O_4 ；锂镍氧化物如 LiNiO_2 ；锂钴氧化物如 LiCoO_2 ；锂铁氧化物；其中锰、镍、钴或铁被其它过渡金属或非过渡金属（例如 Al、Mg、Zr、Fe、Zn、Ga、Si、Ge 或其组合）部分掺杂或取代的上述氧化物；含锂的钒氧化物；和硫族化物（例如二氧化锰、二硫化钛、二硫化钼等）。

对于正极活性材料，任选被 Al、Mg、Zr、Fe、Zn、Ga、Sn、Si 和/或 Ge 掺杂的锂钴复合氧化物是优选的， LiCoO_2 是更优选的。即使按与常规电池相同的方式使用 LiCoO_2 作为正极活性材料，本发明的锂

二次电池也能由于电极的适当设计而提供正极活性材料可用容量的增加，并因此成为高电压电池。

在本发明的充电截止电压为 4.35V 或更高的高电压电池中，各自电极每单位面积的负极活性材料 (A) 对正极活性材料 (C) 的重量比 (A/C) 合适地为 0.44-0.70，更优选 0.5-0.64。当重量比小于 0.44 时，电池基本与常规 4.2V-电池相同。因此，当电池被过充电至 4.35V 或更高时，容量平衡可能被打破，造成负极表面上枝晶生长，导致电池短路和电池容量的快速下降。当重量比大于 0.64 时，在负极中不合需要地存在过量的锂位点，导致电池每单位体积/质量的能量密度下降。

根据本发明，可优选通过使用 LiCoO_2 、容量类似于 LiCoO_2 的 LiNiMnCoO_2 或 LiNiMnO_2 等作为正极活性材料和使用石墨作为负极活性材料得到这种受控制的各自电极每单位面积的负极活性材料对正极活性材料的重量比。当使用高容量正极材料如含 Ni 的材料和/或高容量负极材料如 Si 时，可通过考虑不同的容量重新计算重量比来设计和制造具有高容量、高输出和提高的安全性的优化锂二次电池。但是，本发明的范围不限制于上述正极活性材料和负极活性材料。

在本发明的锂二次电池中使用的正极活性材料（例如 LiCoO_2 ）存在当被充电到 4.35V 或更高时热特性降低的问题。为了防止这个问题，可控制正极活性材料的比表面积。

当正极活性材料的粒度增加时（换句话说，当正极活性材料的比表面积降低时），正极活性材料和电解液之间的反应性降低，导致热稳定性提高。为此，优选使用粒径比目前使用的正极活性材料的粒径大的正极活性材料。因此，在本发明的电池中使用的正极活性材料优选具有在 $5\mu\text{m}$ 和 $30\mu\text{m}$ 之间的粒径（粒度）。当正极活性材料具有小于 $5\mu\text{m}$ 的粒径时，正极和电解液之间的副反应增加，引起电池安全性差的问题。当正极活性材料具有大于 $30\mu\text{m}$ 的粒径时，电池中反应动力

学缓慢。

另外，为了防止整个电池中由于使用粒径比目前使用的正极活性材料的粒径大的正极活性材料引起的反应动力学降低，可控制各自电极每单位面积正极活性材料和负极活性材料的载量。

优选正极每单位面积的正极活性材料的载量为 $10\text{-}30\text{mg}/\text{cm}^2$ 。当正极活性材料的载量小于 $10\text{ mg}/\text{cm}^2$ 时，电池容量和效率降低。当正极活性材料的载量大于 $30\text{ mg}/\text{cm}^2$ 时，正极的厚度增加，导致电池反应动力学变差。另外，优选负极每单位面积的负极活性材料的载量为 $4.4\text{-}21\text{mg}/\text{cm}^2$ 。当负极活性材料的载量小于 $4.4\text{ mg}/\text{cm}^2$ 时，不能保持容量平衡，从而导致电池安全性降低。当负极活性材料的载量大于 $21\text{ mg}/\text{cm}^2$ 时，在负极中不合需要地存在过量的锂位点，导致电池每单位体积/质量的能量密度下降。

在本发明的电池中使用的电极可通过本领域技术人员已知的常规方法制造。在一种实施方案中，将每种电极的浆料施加到由金属箔形成的电流集电器上，然后压延和干燥。

可通过使上述正极活性材料/负极活性材料与粘合剂和分散介质混合得到每种电极的浆料，即正极和负极的浆料。正极和负极浆料中的每一种都优选包含少量导电剂。

对导电剂没有特殊限制，只要导电剂为在使用它的电池中不发生化学变化的导电材料即可。可使用的导电剂的具体例子包括碳黑如乙炔黑、科琴黑、炉黑或热碳黑；天然石墨、人造石墨和导电碳纤维等，优选碳黑、石墨粉末或碳纤维。

可使用的粘合剂包括热塑性树脂、热固性树脂或它们的组合。在这些树脂中，聚偏二氟乙烯（PVdF）、丁苯橡胶（SBR）或聚四氟乙

烯（PTFE）是优选的，PVdF 是较优选的。

可使用的分散介质包括水性分散介质或有机分散介质，如 N-甲基-2-吡咯烷酮。

在本发明的锂二次电池的两个电极中，正极(C)的厚度对负极(A)的厚度的比(A/C)合适地为 0.7-1.4，优选 0.8-1.2。当厚度比小于 0.7 时，会发生电池每单位体积能量密度的损失。当厚度比大于 1.4 时，整个电池中反应动力学缓慢。

本发明的充电截止电压超过 4.35V 或更高的高电压锂二次电池包括正极(C)、负极(A)、插入在两个电极之间的分离膜和电解液，其中通过控制各自电极每单位面积的负极活性材料对正极活性材料的重量比(A/C)为 0.44-0.70 得到正极(C)和负极(A)。

充电截止电压为 4.35V 或更高的高电压锂二次电池特征还在于使用除了目前使用的电池用电解液外还使用包括反应电位为 4.7V 或更高的化合物的电解液。

由于上述特征电解液的存在，可提高充电截止电压为 4.35V 或更高的高电压锂二次电池的安全性和高温存储特性。

(1) 当为了提高充电截止电压为 4.35V 或更高的高电压锂二次电池的安全性和高温存储特性而使用在充电截止电压为 4.2V 或更高的常规电池中目前用作电解液添加剂的环己基苯(CHB)或联苯(BP)时，电池在室温和高温下的循环特性迅速降低。另外，由于大量上述添加剂在高温存储条件下分解，因此在正极上形成非常厚的绝缘膜，防止了锂离子在电池中移动，从而不能得到电池的回复容量。

相反，本发明的电池使用反应电位为 4.7V 或更高的氟代甲苯(FT)

化合物（例如 2-氟代甲苯（2-FT）和/或 3-氟代甲苯（3-FT））作为电解液添加剂。由于这种添加剂具有高的反应电位并且在反复循环中反应电位变化很小，因此可防止在 4.35V 和 4.6V 之间的电压下因添加剂分解引起的电池性能下降和反应电位的快速变化，并提高了电池的高温存储特性。

（2）当使用这种电解液添加剂时，可减小在只包含常规电解液的电池情况下可能发生正极和电解液之间副反应的接触表面积，并因此提高了电池安全性。

对可加入到充电截止电压为 4.35V 或更高的高电压锂二次电池的电解液中的添加剂没有特殊限制，只要添加剂为具有 4.7V 或更高的反应电位的化合物即可。优选地，添加剂为氟代甲苯（FT）化合物。在氟代甲苯化合物中，2-氟代甲苯（2-FT）和/或 3-氟代甲苯（3-FT）是较优选的，因为它们具有高的反应电位并且在反复循环中反应电位变化很小。

由于 2-氟代甲苯和/或 3-氟代甲苯为物理上稳定的，并具有防止热分解的高沸点，以及 4.7V 或更高的高反应电位（反应电位比 CHB 或 BP 的反应电位高约 0.1V），因此与常规添加剂如 CHP 和 BP 相比，它们可提高使用包括它们作为添加剂的电解液的电池的高温存储特性和安全性。另外，由于它们在反复循环中反应电位变化很小。因此与常规的氟代甲苯化合物相比，它们能防止高电压电池循环特性的下降。

实际上，当使用除了 2-氟代甲苯和 3-氟代甲苯外的氟代甲苯化合物或反应电位类似于 CHB 反应电位的 4-氟代甲苯（4-FT）时，充电截止电压为 4.35V 或更高的电池在反复循环中表现出循环特性的明显降低，因为正极活性材料与在对位中取代的氟原子反应。因此，不能提高电池的安全性和高温存储特性。

优选地，以电解液总重量为 100wt%计，加入到电解液中的反应电位为 4.7V 或更高的化合物(例如 2-FT 和/或 3-FT)的量在 0.1 和 10wt% 之间。当化合物的使用量少于 0.1wt%时，不能明显提高电池的安全性和质量。当化合物的使用量大于 10wt%时，存在电解液粘度降低的问题，并且添加剂引起放热反应至过量释放热。

可通过本领域技术人员已知的常规方法制造本发明的电压为 4.35V 或更高的高电压电池。在一种实施方案中，提供在两个电极间插入分离膜的正极和负极，并引入电解液，其中通过控制各自电极每单位面积的负极活性材料对正极活性材料的重量比 (A/C) 为 0.44-0.70 得到正极 (C) 和负极 (A)。

可在本发明中使用的电解液包括用式 A^+B^- 表示的盐，其中 A^+ 代表选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和它们的组合的碱金属阳离子， B^- 代表选自 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 ASF_6^- 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $C(CF_2SO_2)_3^-$ 和它们的组合的阴离子，在有机溶剂中溶解或离解的盐，其中有机溶剂选自碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二丙酯 (DPC)、二甲基亚砜、乙腈、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)、碳酸乙基甲酯 (EMC)、 γ -丁内酯 (γ -丁内酯) 和它们的混合物。但是，可在本发明中使用的电解液不限于上述例子。尤其当使用包括反应电位为 4.7V 或更高的化合物 (例如 2-氟代甲苯和/或 3-氟代甲苯) 的电解液时，可提高高温存储特性和安全性，不会降低高电压电池的循环特性。

尽管对可在本发明中使用的分离膜没有特殊限制，但可使用多孔性分离膜。多孔性分离膜的具体例子包括聚丙烯系、聚乙烯系和聚烯烃系多孔性分离膜。

对根据本发明的锂二次电池的形状没有特殊限制。锂二次电池可

为筒状、角形、袋状或硬币型电池。

另外，根据本发明的另一个方面，提供一种锂二次电池，其包括正极、负极、分离膜和电解液，其中电池具有在 4.35V 和 4.6V 之间的充电截止电压，电解液包括反应电位为 4.7V 或更高的化合物。

在锂二次电池中，反应电位为 4.7V 或更高的化合物与上述相同。

实施本发明的最佳方式

现在将对本发明的优选实施方案详细进行说明。应认识到，下面的实施例仅仅是说明性的，本发明不限制于此。

[实施例 1-5. 充电截止电压超过 4.35V 的电池的制造]

实施例 1. 充电截止电压为 4.35V 的锂二次电池 (1)

(正极的制造)

混合 95wt% 的粒径为 10 μ m 的 LiCoO₂、2.5wt% 的导电剂和 2.5wt% 的粘合剂形成浆料。将浆料均匀地施加在厚度为 15 μ m 的铝箔的两个表面上，然后压延，得到活性材料重量为 19.44mg/cm² 的正极。最终的正极具有 128 μ m 的厚度。

(负极的制造)

向 95.3wt% 的石墨中加入 4.0wt% 的粘合剂和 0.7wt% 的导电剂并混合形成浆料。将浆料均匀地施加在厚度为 10 μ m 的铜箔的两个表面上，然后压延，得到活性材料重量为 9.56mg/cm² 的负极。各自电极每单位面积的正极活性材料对负极活性材料的重量比 (A/C) 为 0.49，最终的负极具有 130 μ m 的厚度。

(电解液的制备)

向包含体积比为 1:2 (EC:DMC) 的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的溶液中溶解 1M LiPF₆ 得到电解液。

（电池的制造）

使用按如上所述得到的正极和负极提供硬币型电池和角形电池。为了防止材料接触空气，在干燥房间或手套箱中进行每个电池的制造过程。

实施例 2. 充电截止电压为 4.35V 的锂二次电池（2）

重复实施例 1 得到锂二次电池，除了使用活性材料重量为 $22\text{mg}/\text{cm}^2$ 的正极（C）和活性材料重量为 $11\text{mg}/\text{cm}^2$ 的负极来调整各自电极每单位面积的负极活性材料对正极活性材料的重量比（A/C）为 0.50。

实施例 3. 充电截止电压为 4.4V 的锂二次电池

重复实施例 1 得到充电截止电压为 4.4V 的锂二次电池，除了使用活性材料重量为 $22\text{mg}/\text{cm}^2$ 的正极（C）和活性材料重量为 $11.66\text{mg}/\text{cm}^2$ 的负极来调整各自电极每单位面积的负极活性材料对正极活性材料的重量比（A/C）为 0.53。

实施例 4. 充电截止电压为 4.5V 的锂二次电池

重复实施例 1 得到充电截止电压为 4.5V 的锂二次电池，除了使用活性材料重量为 $22\text{mg}/\text{cm}^2$ 的正极（C）和活性材料重量为 $12.57\text{mg}/\text{cm}^2$ 的负极来调整各自电极每单位面积的负极活性材料对正极活性材料的重量比（A/C）为 0.57。

实施例 5. 充电截止电压为 4.35V 的锂二次电池

重复实施例 1 得到锂二次电池，除了向 100wt% 的电解液中加入 3wt% 的 3-氟代甲苯（3-FT），电解液包含溶解在碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯（体积比=1:2（EC:DMC））的混合溶剂中的 1M LiPF_6 。

[表 1]

样品	充电截止电压 (V)	负极(A)对正极(C)的每单位面积 的每种电极活性材料的重量 比(A/C)	电解液添加剂 (基于 100 wt%电 解液)
实施例 1	4.35	0.49	-
实施例 2	4.35	0.50	-
实施例 3	4.4	0.53	-
实施例 4	4.5	0.57	-
实施例 5	4.35	0.49	3-FT (3 wt%)
比较例 1	4.2	0.44	-
比较例 2	4.35	0.49	CHB (3 wt%)
比较例 3	4.35	0.49	4-FT (3 wt%)
比较例 4	4.2	0.44	CHB (3 wt%)

[比较例 1-4]

比较例 1. 充电截止电压为 4.2V 的锂二次电池的制造

重复实施例 1 得到锂二次电池，除了使用活性材料重量为 $22\text{mg}/\text{cm}^2$ 的正极 (C) 和活性材料重量为 $9.68\text{mg}/\text{cm}^2$ 的负极来调整各自电极每单位面积的负极活性材料对正极活性材料的重量比 (A/C) 为 0.44，如上面表 1 中所述。

比较例 2

重复实施例 1 得到锂二次电池，除了向电解液中加入 3wt% 的环己基苯 (CHB)。

比较例 3

重复实施例 1 得到锂二次电池，除了向电解液中加入 3wt% 的 4-氟代甲苯 (对-FT) 代替 3-氟代甲苯。

比较例 4

重复实施例 1 得到锂二次电池，除了各自电极每单位面积的负极活性材料对正极活性材料的重量比 (A/C) 被调整为 0.44，并向电解液中加入 3wt% 的环己基苯 (CHB)。

试验例 1. 对充电截止电压超过 4.35V 的高电压电池和充电截止电压为 4.2V 的电池的评价

1-1. 充电/放电容量的评价

进行下面的试验以比较本发明的充电截止电压为 4.35V 或更高的锂二次电池和充电截止电压为 4.2V 的锂二次电池的充电/放电容量。

使用实施例 2-4 的电池作为充电截止电压超过 4.35V 的电池样品，使用比较例 1 的电池作为对照 (4.2V-电池)。

在 3V 和 4.35V 之间的充电/放电电压范围内测试实施例 2 的电池，在 3V 和 4.4V 之间的范围内测试实施例 3 的电池，在 3V 和 4.5V 之间的范围内测试实施例 4 的电池，在 3V 和 4.2V 之间的范围内测试比较例 1 的电池，每个电池都在 1C 充电/1C 放电条件下经受循环。在室温 (25°C/45°C) 下进行试验。

试验后，比较例 1 的 4.2V 电池表现出分别为 155.0mAh/g 和 149.4mAh/g 的初始充电容量和放电容量。电池具有 380.0Wh/kg 的每单位电池体积的能量密度 (见图 2 和表 2)。相比之下，实施例 2 的 4.35V-电池表现出分别为 179.7mAh/g 和 171.3mAh/g 的初始充电容量和放电容量，并具有 439.2Wh/kg 的每单位电池体积的能量密度，导致放电容量和每单位电池体积的能量密度分别有 14.6% 和 15.6% 的提高 (见图 1 和表 2)。另外，与作为对照的比较例 1 的 4.2V-电池相比，实施例 3 和 4 的 4.4V-电池和 4.5V-电池分别表现出 20% 和 30% 的放电容量增加。此外，实施例 3 和 4 的电池分别表现出 22.3% 和 33.4% 的每单位体积能量密度增加 (见表 2)。

从上面的结果可看出，即使本发明的锂二次电池使用常规电池中使用的相同正极活性材料（ LiCoO_2 ），也能通过电极设计的改进增加 LiCoO_2 的可用容量至少 14%，并显著提高了每单位体积的能量密度。

[表 2]

	比较例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
充电截止电压(V)	4.2	4.35	4.4	4.5
初始充电容量(mAh/g)	155.0	179.7	188.9	208.4
初始放电容量 (mAh/g)	149.4	171.3	179.1	194.7
效率 (%)	96.4	95.3	94.8	93.4
容量增加(%)	100	114	120	130
每单位体积能量密度增加 (%)	100	115.6	122.3	133.4

1-2. 安全性评价

对本发明的充电截止电压超过 4.35V 的锂二次电池和充电截止电压为 4.2V 的电池进行下面的过充电试验。

使用实施例 2 的电池作为充电截止电压为 4.35V 或更高的电池样品，使用比较例 1 的电池作为对照（4.2V-电池）。每个电池都在室温（25℃）下和 2A 电流、5.0V 过充电电压下进行过充电试验。

试验后，比较例 1 的 4.2V-电池的温度经过 1 小时后增加到 200℃，并由于电池中的短路爆炸（见图 4）。这表明，当常规 4.2V-电池被过充电至 5.0V 时，正极和电解液之间的反应性增加，导致正极表面的分解和电解液的氧化，并由于能嵌入过充电时从正极脱嵌的过量锂离子的负极位点的缺少而发生锂枝晶生长，导致电池电化学稳定性的显著降低。

相比之下，当本发明的充电截止电压为 4.35V 的电池被过充电至

5.0V 时，电池温度升高到 40℃。但是，温度随着时间而稳定（见图 3）。这表明，本发明的电池具有大量能嵌入过充电时从正极脱嵌的过量锂离子的负极位点，并表现出由于过充电引起的正极和电解液之间反应性增加而造成的它们之间副反应的显著减少。

从上文可看出，与常规 4.2V 电池相对比，本发明的锂二次电池具有显著提高的过充电安全性，因为它具有控制的各自电极每单位面积负极活性材料（A）对正极活性材料（C）的重量比（A/C）。

试验例 2. 充电截止电压超过 4.35V 的高电压锂二次电池的循环特性评价

按如下评价本发明的充电截止电压超过 4.35V 的高电压锂二次电池的循环特性。

使用实施例 1 的不使用电解液添加剂的锂二次电池和实施例 5 的使用 3-氟代甲苯（3-FT）作为电解液添加剂的锂二次电池作为充电截止电压超过 4.35V 的电池样品。作为对照，使用比较例 2 的使用 CHB 作为电解液添加剂的电池和比较例 3 的使用 4-氟代甲苯（4-FT）作为电解液添加剂的电池。

在 3.0V 和 4.35V 之间的充电/放电电压范围内测试每个电池，并在 1C（=880mA）的充电/放电电流下进行循环。在 4.35V 恒定电压区，保持电压在 4.35V 下直到电流降到 50mA，在 45℃下进行试验。

试验后，与实施例 1 的不使用电解液添加剂的锂二次电池和实施例 5 的使用包含 3-氟代甲苯（3-FT）作为添加剂的电解液的锂二次电池相比，使用包含 CHB 作为添加剂的电解液的锂二次电池在高温条件下表现出循环特性的显著降低（见图 5）。这表明，由于反应电位小于 4.7V 的 CHB 经历电聚合形成涂层，正极活性材料的电荷转移反应被抑制，正极处电阻增加，导致电池循环特性降低。另外，比较例 3 的使

用反应电位类似于 CHB 反应电位的 4-氟代甲苯的电池表现出循环特性的快速降低，因为正极活性材料可在 4.35V 下的循环中与 4-FT 对位处存在的氟原子反应（见图 5）。

相比之下，实施例 5 的使用反应电位高于 4.7V 的 3-氟代甲苯（3-FT）作为电解液添加剂的锂二次电池没有表现出高温循环特性的任何明显变化，这可从图 5 看出（见图 6）。

因此，可看出，与使用 CHB 作为电解液添加剂的 4.2V-电池相比，本发明的使用反应电位高于 4.7V 的化合物（例如 3-氟代甲苯（3-FT））作为电解液添加剂的高电压锂二次电池可防止高温循环特性的下降。

试验例 3. 充电截止电压超过 4.35V 的高电压锂二次电池的安全性评价

为了评价充电截止电压超过 4.35V 的高电压锂二次电池的安全性，进行下面的热箱试验。

使用实施例 5 的使用 3-氟代甲苯作为电解液添加剂的高电压锂二次电池作为样品。作为对照，使用比较例 2 和 3 的分别使用 CHB 和 4-氟代甲苯（4-FT）作为电解液添加剂的锂二次电池。

每个电池都在 1C（=880mA）下在 2.5 小时内被充电至 4.4V，然后保持在恒定电压条件下。然后，将每个电池放入到能对流的烘箱中，以 5°C/min 的速度从室温升温到 150°C 的高温，并暴露于这种高温条件 1 小时。另外，检查每个电池有无爆炸。

试验后，比较例 2 和比较例 3 的分别使用 CHB 和 4-FT 作为电解液添加剂的电池随时间爆炸（见图 7 和 8）。相反，实施例 5 的使用 3-氟代甲苯作为电解液添加剂的锂二次电池即使在 150°C 的高温下也表现出稳定状态（见图 9）。

试验例 4. 充电截止电压超过 4.35V 的高电压锂二次电池的高温存储特性评价

在下面的高温存储试验中评价充电截止电压超过 4.35V 的高电压锂二次电池。

4-1. 长期高温存储试验

使用 3-氟代甲苯作为电解液添加剂的锂二次电池用作样品。作为对照，使用比较例 2 和比较例 3 的分别使用 CHB 和 4-FT 作为电解液添加剂的电池。

每个电池都在 1C 的充电电流下被充电到 4.35V，并在 1C 下放电到 3V 以测定初始放电容量。然后，每个电池被再充电到 4.35V，并进行 80°C 下 3 小时存储/25°C 下 7 小时存储的反复 30 次循环。在这种循环中，测量每个电池的厚度。然后，每个电池在 1C 下被放电以测定每个电池的残余容量。测量残余容量后，对每个电池进行三次充电/放电循环并测量回复容量。为了确保再现性，重复上述过程 4 次。

试验后，比较例 2 的包含 CHB 的电池在第五次充电/放电循环前表现出明显的溶胀现象（见图 10）。另外，使用反应电位类似于 CHB 反应电位的 4-氟代甲苯的电池也在大约 10 次充电/放电循环后表现出明显的溶胀现象（见图 11）。相比之下，实施例 5 的使用 3-氟代甲苯的电池表现出电池溶胀现象的明显减少（见图 10）。

4-2. 短期高温存储试验

使用实施例 1 的不使用电解液添加剂的锂二次电池和实施例 5 的使用 3-氟代甲苯作为电解液添加剂的锂二次电池作为样品。作为对照，使用比较例 2 和比较例 3 的分别使用 CHB 和 4-FT 作为电解液添加剂的电池。

每个电池都在 1C 的充电电流下被充电到 4.35V，并在 1C 下放电到 3V 以测定初始放电容量。然后，每个电池被再充电到 4.35V 并在 90℃ 下存储 4 小时，其间测量每个电池的厚度。然后，每个电池在 1C 下被放电以测定每个电池的残余容量。测量残余容量后，对每个电池进行三次充电/放电循环并测量回复容量。

在 90℃ 下存储 4 小时后，比较例 2 的充电截止电压为 4.35V 或更高的电池表现出厚度的明显增加，尤其与实施例 1 的不使用电解液添加剂的电池相比（见图 11）。这表明，电解液由于正极和电解液之间反应性的增加而被分解形成厚的绝缘膜，导致电池厚度增加。因此，可看出，4.2V 电池的常规添加剂（例如 CHB）不适合于充电截止电压为 4.35V 或更高的高电压电池。

相比之下，实施例 5 的使用 3-氟代甲苯作为电解液添加剂的充电截止电压高于 4.35V 的高电压锂二次电池即使在 90℃ 下存储后也没有表现出溶胀现象。这表明，电池表现出电池性能轻微下降（见图 11）。

因此，可看出，反应电位为 4.7V 或更高的氟代甲苯化合物（例如 2-氟代甲苯和 3-氟代甲苯）适合于作为本发明的充电截止电压为 4.35V 或更高的高电压电池中的电解液添加剂。

工业实用性

从上文可看出，根据本发明的高电压锂二次电池通过控制各自电极中每单位面积的负极活性材料（A）对正极活性材料（C）的重量比（A/C）满足了容量平衡。通过这样做，与常规电池中正极活性材料仅仅约 50% 的可用容量相比，可显著提高正极活性材料的可用容量至少 14%。因此，本发明的电池可解决过充电时在现有技术的 4.2V 电池中出现的问题，并因此可提供具有优异安全性和使用寿命长的高电压锂二次电池。

此外，当使用反应电位为 4.7V 或更高的氟代甲苯化合物作为充电截止电压为 4.35V 或更高的高电压电池中的电解液添加剂时，可提高电池的安全性和高温存储特性，且没有循环特性的下降。

尽管结合了目前被认为是最实用和优选的实施方案描述了本发明，但应认识到，本发明不限制于公开的实施方案和附图。相反，意欲覆盖在权利要求的精神和范围内的各种改变和变化。

图 1

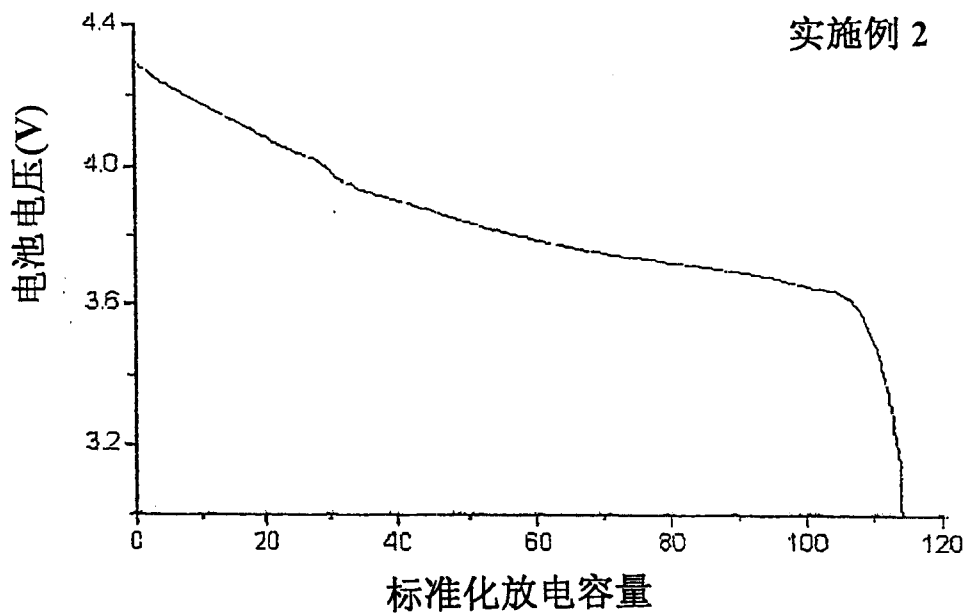


图 2

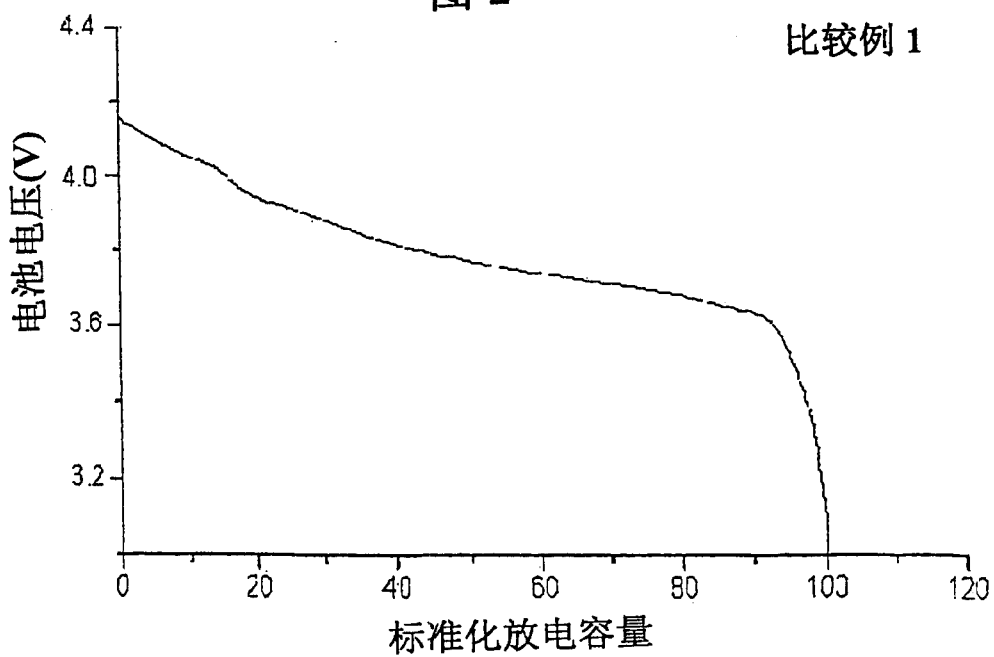


图 3

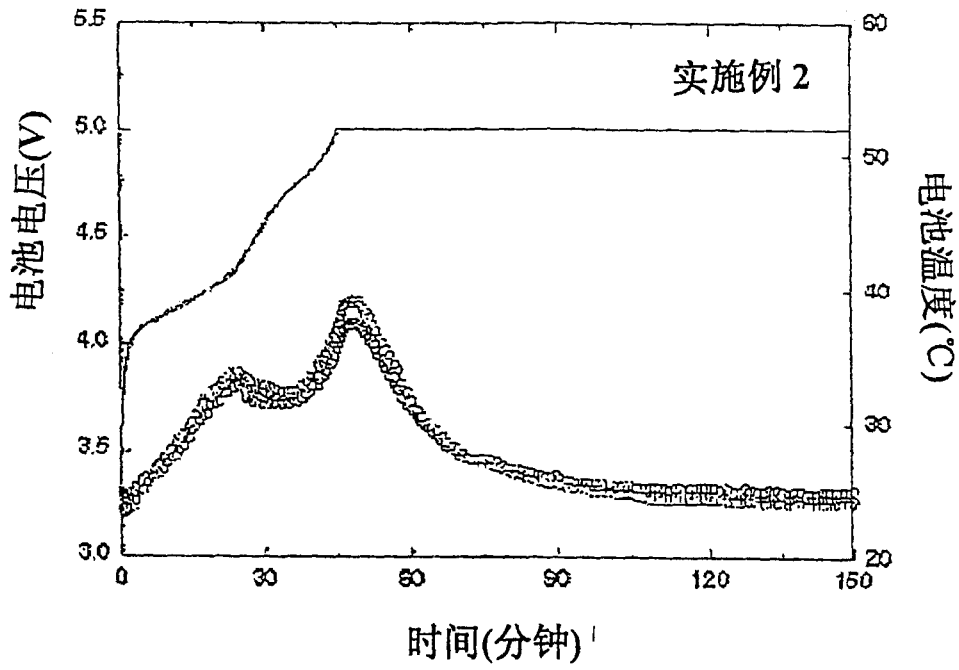


图 4

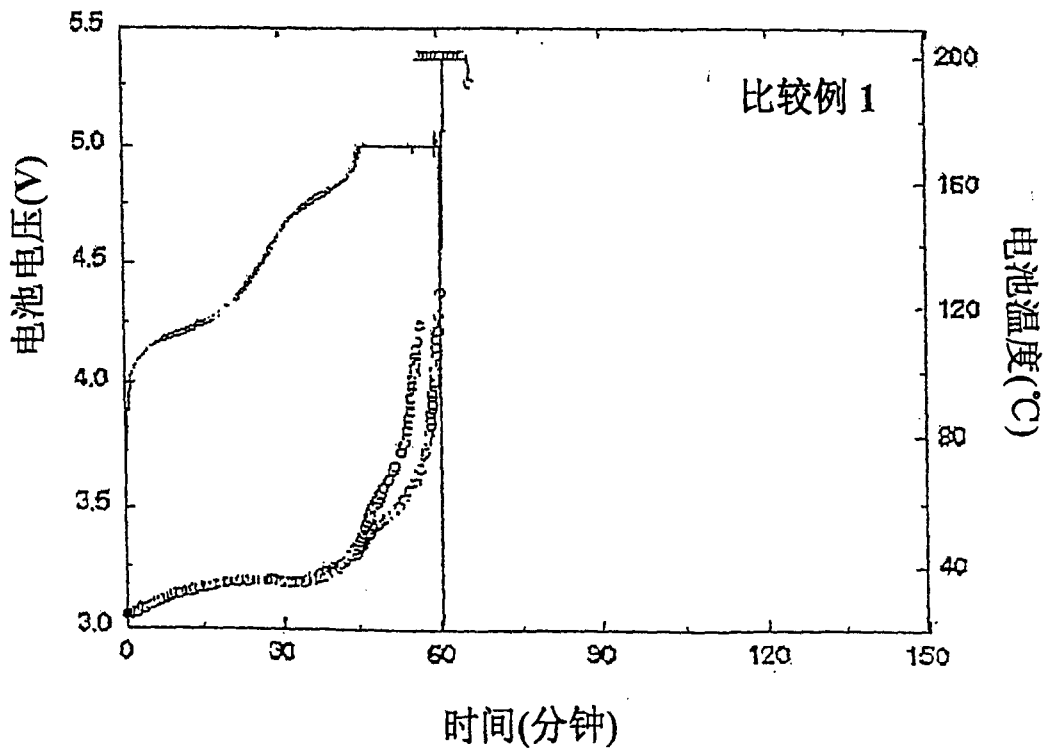


图 5

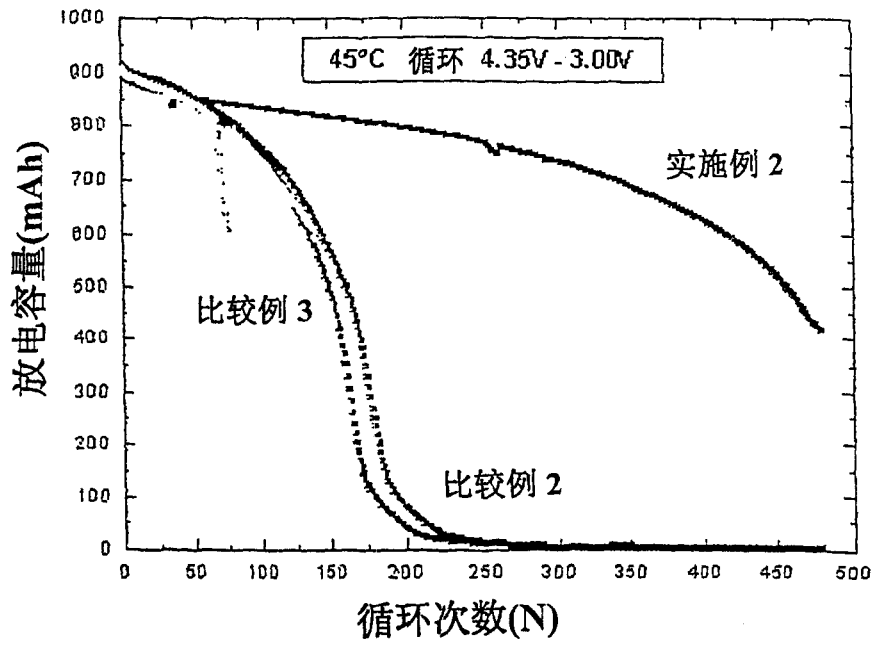


图 6

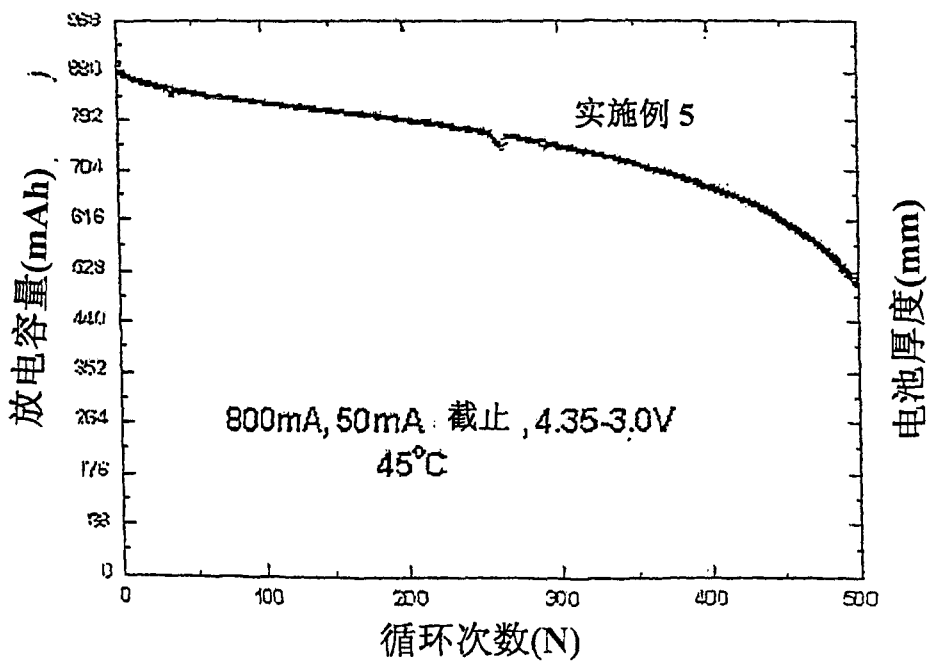


图 7

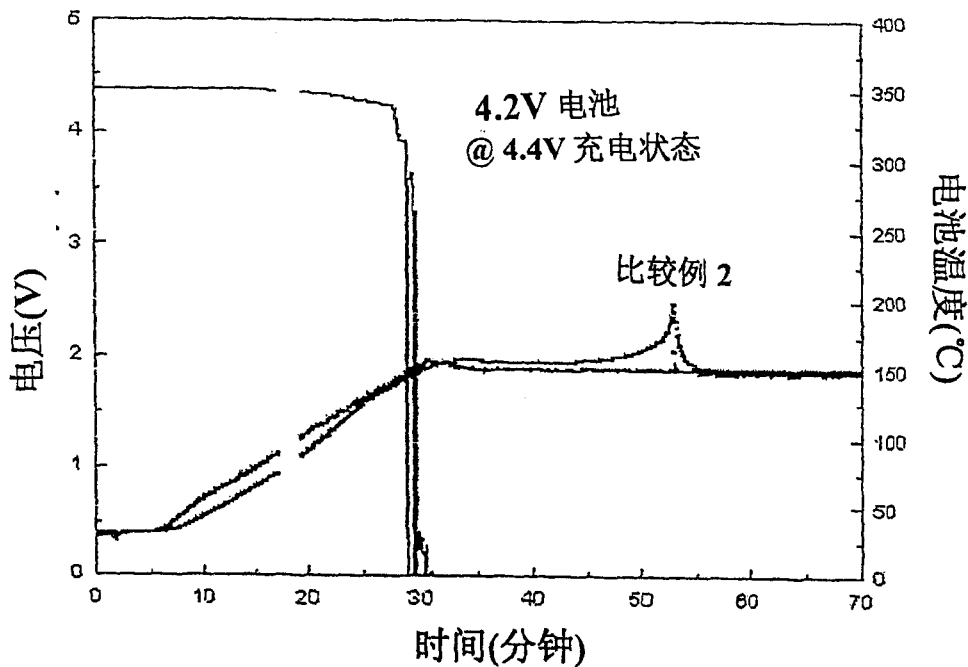


图 8

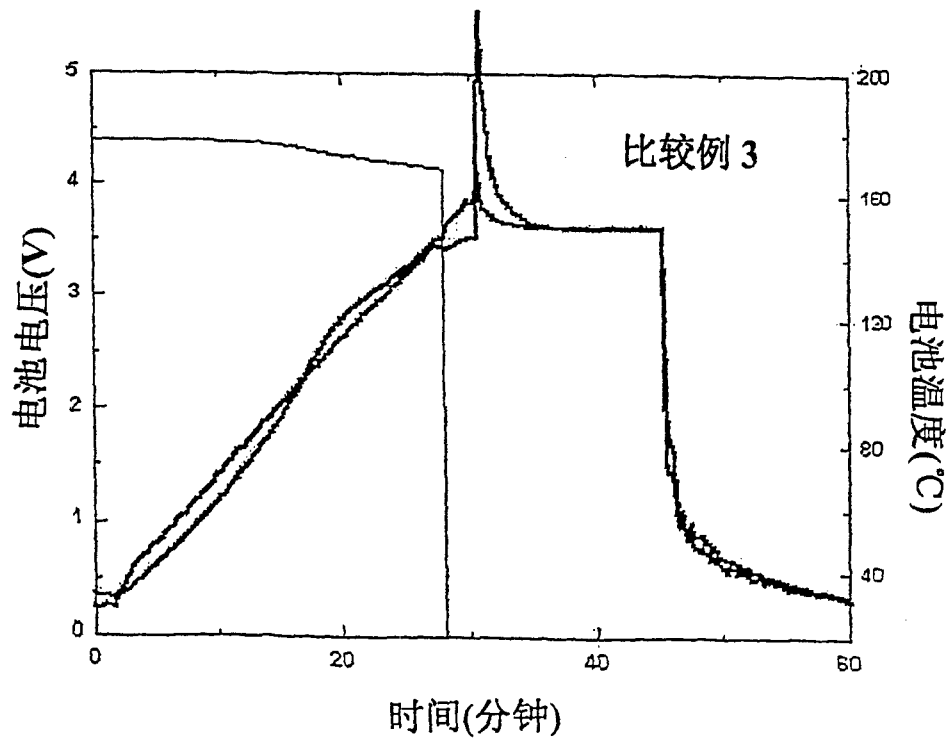


图 9

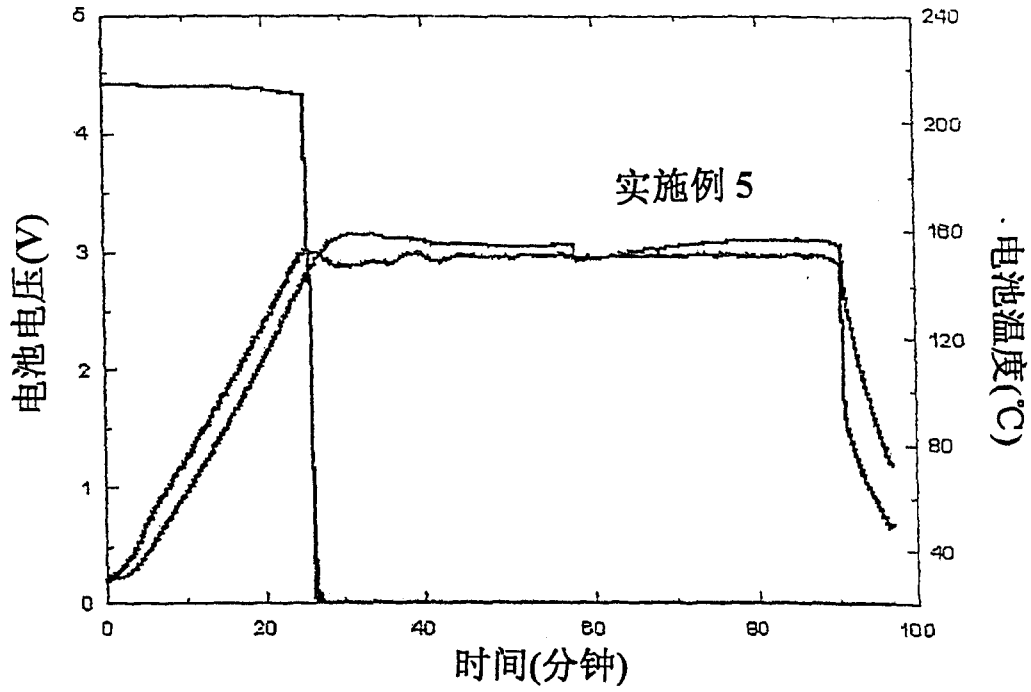


图 10

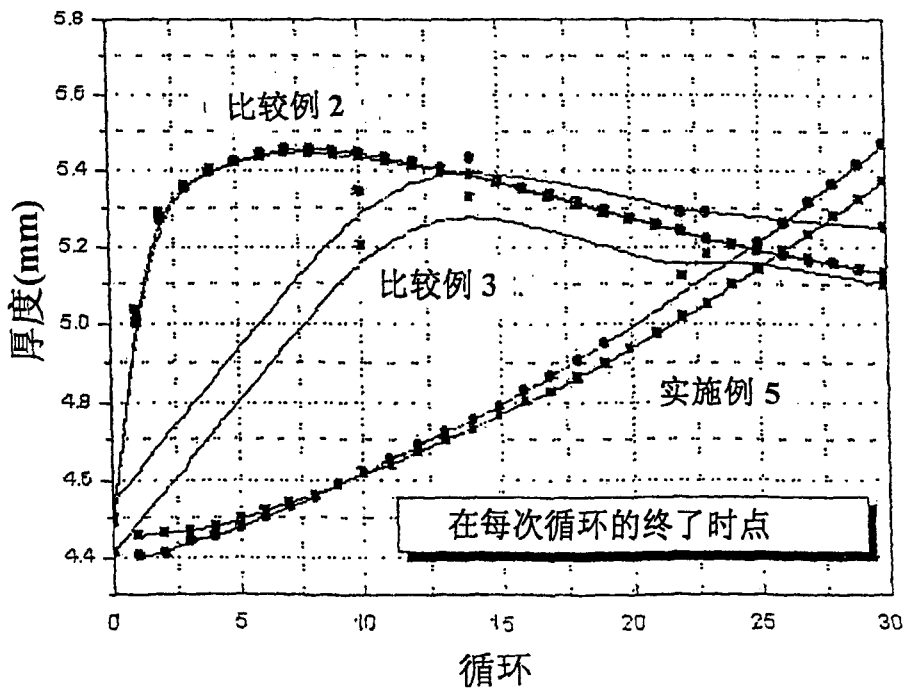


图 11

