



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101606269 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 20

(21) 申请号 200880004557. 5

(22) 申请日 2008. 04. 10

(30) 优先权数据

10-2007-0035760 2007. 04. 11 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 08. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2008/002023 2008. 04. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02008/127021 EN 2008. 10. 23

(73) 专利权人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 朴志源 吴宰丞 李秉培 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 吴晓萍 钟守期

(51) Int. Cl.

H01M 10/40(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1371141 A, 2002. 09. 25, 说明书第 2 页第 2 段至第 3 页第 3 段, 说明书第 4 页第 3 段.

CN 1929185 A, 2007. 03. 14, 权利要求 1-2, 说明书第 4 页第 3 段.

CN 1860638 A, 2006. 11. 08, 全文.

WO 02056408 A1, 2002. 07. 18, 全文.

CN 1371141 A, 2002. 09. 25, 说明书第 2 页第 2 段至第 3 页第 3 段, 说明书第 4 页第 3 段.

审查员 谷得龙

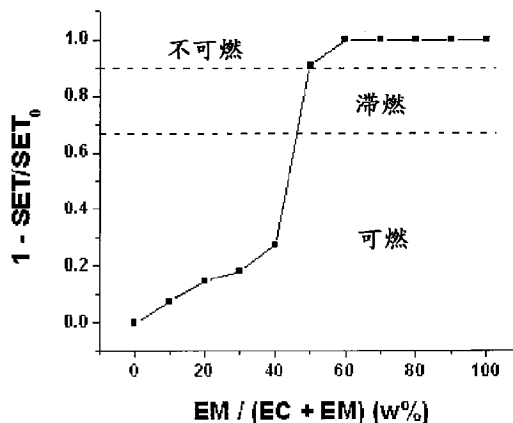
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

含有三元低共熔混合物的二次电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种二次电池,其包含一个阴极,一个阳极,一个隔膜,和一种电解质,其中该电解质包含一种三元低共熔混合物,这种三元低共熔混合物是通过向包含 (a) 一种含酰胺基团的化合物和 (b) 一种可离子化的锂盐的低共熔混合物中加入 (c) 一种碳酸酯基化合物而制得的,所述碳酸酯基化合物的含量低于 50 重量份,基于 100 重量份的电解质计.使用这种公开的具有阻燃性、化学稳定性、高电导率和宽电化学窗口的三元低共熔混合物作为电解质材料可改善电池的热稳定性和质量。



1. 一种二次电池, 包含一个阴极、一个还原电位(参比 Li/Li^+) 低于 1V 的碳阳极、一个隔膜和一种电解质,

其中所述电解质包含一种三元低共熔混合物, 该三元低共熔混合物通过向含有含酰胺基团的化合物和可电离的锂盐的低共熔混合物中加入碳酸酯基化合物来制备, 并且所述碳酸酯基化合物的含量为大于 0 重量份但少于 50 重量份, 基于 100 重量份的电解质计。

2. 权利要求 1 的二次电池, 其中所述电解质满足由数学式 1 所表示的相对自熄时间 $[1-\text{SET}_{\text{TEM}}/\text{SET}_{\text{C}}]$ 的范围:

[数学式 1]

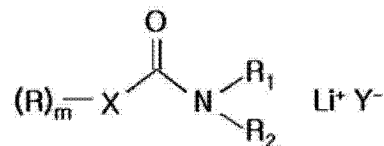
$$0.67 < 1 - \text{SET}_{\text{TEM}} / \text{SET}_{\text{C}} < 1$$

其中 SET_{TEM} 代表一定量的三元低共熔混合物从点燃到熄灭的自熄时间, SET_{C} 代表一定量的碳酸酯基化合物从点燃到熄灭的自熄时间。

3. 权利要求 1 的二次电池, 其中所述含酰胺基团的化合物与所述锂盐的摩尔比的范围为 1:1 到 8:1。

4. 权利要求 1 的二次电池, 其中所述含有含酰胺基团的化合物和锂盐的低共熔混合物用下式 1 表示,

[式 1]



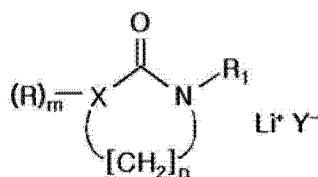
其中 R_1 、 R_2 和 R 分别独立地代表氢原子、卤原子、 $\text{C}1 \sim \text{C}20$ 的烷基基团、烷基胺基团、烯基基团或芳基基团;

X 选自氢、碳、硅、氧、氮、磷和硫, 条件是当 X 为氢时, $m=0$; 当 X 为氧或硫时, $m=1$; 当 X 为氮或磷时, $m=2$; 且当 X 为碳或硅时, $m=3$; 每个 R 独立于其它 R ; 且

Y 是能与锂离子形成盐的阴离子。

5. 权利要求 1 的二次电池, 其中所述含有含酰胺基团的化合物和锂盐的低共熔混合物用下式 2 表示,

[式 2]



其中 R_1 和 R 分别独立地代表氢原子、 $\text{C}1 \sim \text{C}20$ 的烷基基团、烷基胺基团、烯基基团、芳基基团或烯丙基基团;

X 选自氢、碳、硅、氧、氮、磷和硫, 条件是当 X 为氢时, $m=0$ 且 $n=0$; 当 X 为氧或硫时, $m=0$; 当 X 为氮或磷时, $m=1$; 且当 X 为碳或硅时, $m=2$; 每个 R 独立于其它 R ;

n 是一个 0 到 10 的整数, 条件是当 n 等于或大于 1 时, X 选自碳、硅、氧、氮、磷和硫, 排除氢; 和

Y 是能与锂离子形成盐的阴离子。

6. 权利要求 1 的二次电池,其中所述含酰胺基团的化合物是至少一种选自乙酰胺、N- 乙基乙酰胺、脲、甲基脲、己内酰胺、N- 甲基己内酰胺、N- 乙基氨基甲酸酯、噁唑烷酮、N- 己基噁唑烷酮、戊内酰胺、三氟乙酰胺、氨基甲酸甲酯、氨基甲酸乙酯、氨基甲酸丁酯和甲酰胺的物质。

7. 权利要求 1 的二次电池,其中所述锂盐的阴离子是至少一种选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)N_2^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 和 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 的物质。

8. 权利要求 1 的二次电池,其中所述碳酸酯基化合物具有环状结构、线性结构或它们的结合形式,并且是卤原子取代或未取代的。

9. 权利要求 1 的二次电池,其中所述碳酸酯基化合物是至少一种选自碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸亚丁酯、甲基丙基碳酸酯、乙基丙基碳酸酯、二甲亚砜、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、乙基甲基碳酸酯和 γ - 丁内酯的物质。

10. 权利要求 1 的二次电池,其中所述电解质包含:(a)第一化合物,其能够在高于三元低共熔混合物电化学窗口的最低限的电位(参比 Li/Li^+) 进行第一次充电时被还原而形成钝化层;(b) 第二化合物,由于其具有高于阴极电位的氧化电位(参比 Li/Li^+) 而用于消耗过充电电流;或第一和第二化合物两者。

11. 权利要求 1 的二次电池,其中所述阳极具有在其表面部分形成或完整形成的涂覆层,该涂覆层含有能够在高于三元低共熔混合物电化学窗口的最低限的电位(参比 Li/Li^+) 被还原的第一化合物。

12. 权利要求 11 的二次电池,其中所述阳极在第一次充电前,(a)通过在阳极活性材料或预制阳极的表面涂覆第一化合物或(b) 通过使用第一化合物作为阳极材料来制备。

13. 权利要求 1 的二次电池,其中所述隔膜包括一种包含至少一个极性官能团的聚碳酸酯基聚合物,一种纤维素基聚合物,或所述聚合物与一种杂聚物的共聚物。

14. 权利要求 1 的二次电池,其中所述电解质是(i)一种液态电解质;(ii)通过电解质前体溶液的聚合形成的凝胶聚合物类型的电解质,该电解质前体溶液含有所述三元低共熔混合物以及能够通过聚合形成凝胶聚合物的单体;或(iii) 浸有三元低共熔混合物的聚合物或凝胶聚合物。

15. 权利要求 14 的二次电池,其中所述单体是至少一种选自丙烯腈、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、偏二氯乙烯、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- 氰基苯乙烯的物质。

16. 权利要求 14 的二次电池,其中所述电解质前体溶液还包含聚合引发剂或光引发剂,并且在电解质前体溶液中基于重量的混合比在用(三元低共熔混合物) x :(可通过聚合形成凝胶聚合物的单体) y :(聚合引发剂) z 表示时,为 $0.5-0.95:0.05-0.5:0.00-0.05$,条件是 $x+y+z=1$ 。

17. 权利要求 16 的二次电池,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。

含有三元低共熔混合物的二次电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含有三元低共熔混合物 (TEM) 的电池用电解质, 以及一种通过使用上述电解质而具有改进的安全性和质量的二次电池。

背景技术

[0002] 近来, 能量存储技术越来越引起人们的兴趣。随着电池的使用扩大到手提电话、便携式摄像机、笔记本电脑、个人电脑以及电动车辆的储能应用中, 人们对电池的研发也越来越具体化。鉴于此, 充电 / 放电的二次电池领域受到了极大的关注, 其中, 具有高能量密度和长周期寿命的锂二次电池的开发成了人们感兴趣的焦点。

[0003] 通常, 锂二次电池包括一种锂金属氧化物作为阴极活性材料, 一种碳质材料或锂金属合金作为阳极活性材料, 和一种含有溶解于有机溶剂的锂盐的溶液作为电解质。在作为阴极活性材料的锂金属氧化物中, 其结构稳定性及容量随着锂离子的嵌入和脱出而改变。当充电电压升高时容量增加, 但化合物会变得结构不稳定。这种电极结构的不稳定性可能产生氧, 从而导致电池内部过热, 或通过与电解质的反应引起电池爆炸。

[0004] 近年来广泛应用的有机溶剂包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、乙基甲基碳酸酯、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。然而, 这些有机溶剂挥发性非常强, 易引起蒸发且易燃性高, 因此当用于锂离子二次电池时, 在过充电、过放电、短路和高温的条件下, 稳定性方面就会出问题。

[0005] 最近, 主要在日本和美国, 人们已经做出很多尝试以解决上述问题, 包括用不可燃的离子液体作电解质。但这种不可燃的离子液体还没能在实际中应用, 因为当这种不可燃的离子液体与使用碳基材料和 / 或锂金属的阳极一起使用时, 在较高的电压下离子液体会先于锂金属离子被还原, 或由于离子液体的高粘度使得锂离子的电导率下降。因此, 为克服常规有机电解质和离子液体的这些缺点, 人们已进行了多种尝试来改变电极活性材料或开发含有添加剂的新电解质。

发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 因此, 本发明是基于上述问题做出的。本发明的发明人进行了许多研究, 以通过使用具有出色的热稳定性和化学稳定性的、有成本效益的低共熔混合物来提供一种二次电池用电解质。

[0008] 然而, 我们已认识到当含有低共熔混合物的电解质与常规的基于碳质材料的阳极结合使用时, 由于在超出低共熔混合物的化学窗口的电位 (Li/Li^+) 下发生电化学反应使得电解质分解, 从而导致电池质量下降。

[0009] 本发明的发明人发现, 向低共熔混合物中加入一定量的碳酸酯基化合物 (carbonate-based compound) 可以防止电解质, 包括低共熔混合物在超出低共熔混合物的电化学窗口的电位 (Li/Li^+) 下发生分解, 此中, 碳酸酯基化合物的高挥发性和可燃性降至

最低,从而可充分显示出低共熔混合物的阻燃性、化学稳定性和高导电性。本发明正是基于这些事实。

[0010] 技术方案

[0011] 本发明的一个方面提供了一种二次电池,包括一个阴极、一个阳极、一个隔膜以及一种电解质,以及一种用于电池的电解质,其中所述电解质包括一种通过向含有 (a) 含酰胺基团的化合物和 (b) 一种可电离的锂盐的低共熔混合物中加入 (c) 一种碳酸酯基化合物而制备的三元低共熔混合物,其中所述碳酸酯基化合物的含量低于 50 重量份,基于 100 重量份的电解质计。

[0012] 在下文中,将对本发明进行更详细的说明。

[0013] 本发明的二次电池包含作为电解质的三元低共熔混合物 (TEM),它是通过向低共熔混合物中加入一定量的(例如,低于 50 重量份)碳酸酯基化合物制备的。

[0014] 常规的碳酸酯基化合物由于其高挥发性会引起电解质的蒸发和耗尽,而且由于其高易燃性会显著降低电池的热稳定性。然而在本发明中,尽管碳酸酯基化合物也用作三元低共熔化合物的一种构成成分,但碳酸酯基化合物的含量已调整至一定的范围内,从而将其可燃性降至最低,并增加其阻燃性。因此,它可以确保电池的热稳定性。

[0015] 事实上,已发现虽然本发明使用了碳酸酯基化合物,但阻燃性表现在相对自燃时间 ($1 - \text{SET}_{\text{TEM}} / \text{SET}_c$) 满足 $0.67 < 1 - \text{SET}_{\text{TEM}} / \text{SET}_c < 1$ 的范围(见图 1)。

[0016] 同时,溶液粘度和溶液中的离子浓度会影响离子电导率。当溶液粘度降低时,离子可以更自由地移动,因而离子电导率增大。当溶液中的离子浓度增加时,离子的量增加,因而离子电导率也增大。在本发明中,将碳酸酯基化合物用作三元低共熔混合物的构成成分降低了电解质的粘度并提高了离子电导率,从而提高了电解质的离子传递特性,因此改善了二次电池的质量。

[0017] 另外,当仅使用由含锂的盐和含酰胺基团的化合物组成的低共熔混合物作为电解质,与一种作为阳极活性材料的碳质材料结合使用形成二次电池时,会发生电解质分解和二次电池的质量降低,这是因为在超出低共熔混合物的电化学窗口的电位(如 0 ~ 1V)下阳极发生电化学反应。

[0018] 换句话说,当在超出电解质的电化学窗口的电位下,在电解质的充电/放电周期中,无论是在电池的阴极还是阳极发生电化学反应,都会发生电解质分解。例如,当用一种电位(参比锂)为 0 ~ 1V 的碳质材料作为阳极活性材料,与一种电化学窗口为 1V 或更高的电池混合物作电解质结合使用时,在阳极会发生还原反应,这是由于电位超出了电化学窗口,从而引起低共熔混合物分解,导致电池初始容量及寿命迅速下降。

[0019] 另一方面,在本发明中,碳酸酯基化合物在超出电池混合物的电化学窗口的电位 (Li/Li^+) 下形成一层阳极保护层,从而解决了这些问题,例如在此电位下含有电池混合物的电解质的分解和电池质量降低(见图 3)。

[0020] 事实上,使用本发明的三元低共熔混合物可将二元低共熔混合物和碳酸酯基化合物的缺点分别降至最低,并通过它们优点的相互作用实现协同效应。

[0021] 用于本发明的电池的电解质可包括一种通过向二元低共熔混合物中加入低于 50 重量份的碳酸酯基化合物而制备的三元低共熔混合物。

[0022] 这种碳酸酯基化合物 (c) 可以包括但不限于本领域已知的常规碳酸酯化合物。另

外,这种碳酸酯基化合物具有环状结构、线性结构,或它们的结合形式,也可是卤素原子取代或未取代的。这种碳酸酯基化合物的非限制性的实例包括碳酸亚丙酯(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)、碳酸亚丁酯、甲基丙基碳酸酯、乙基丙基碳酸酯、二甲亚砜、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)、乙基甲基碳酸酯(EMC)、 γ -丁内酯或它们的混合物。

[0023] 另外,碳酸酯基化合物可以以低于 50 重量份,优选 0.001 到 40 重量份使用,基于 100 重量份的电解质计。此处,碳酸酯的含量可基于 100 重量份的总电解质计,或基于 100 重量份的排除锂盐的电解质计。

[0024] 向其中加入一定量的上述碳酸酯基化合物的电解质是一种二元低共熔混合物。

[0025] 通常,电池混合物是指一种含有两种或更多种物质且熔点降低的混合物。具体而言,这种低共熔混合物包括在室温下呈液态的混合盐。此处,室温是指在某些情况下最高到 100°C 的温度,或最高到 60°C 的温度。

[0026] 二元低共熔混合物可以包括一种含酰胺基团的化合物(a)和一种可离子化的锂盐(b),但低共熔混合物的构成成分和各成分的含量并不受特殊限制,只要低共熔混合物能够表现出上述的物理性质即可。

[0027] 含酰胺基团的化合物在一个分子中含有两个不同的极性官能团,例如一个羰基和一个氨基。彼此相异的极性官能团可作为络合剂,它弱化可离子化盐的阳离子和阴离子之间的键,从而形成电池混合物,使得熔化温度降低。例如,低共熔混合物的构成成分——也即含酰胺基团的化合物和锂盐(LiY)——引起含酰胺基团的化合物中的羰基(C=O)与锂盐中的锂离子(Li⁺)之间形成配位键,以及锂盐中的阴离子(Y)与含酰胺基团的化合物中的氨基(-NH₂)之间形成氢键。结果,起初呈固态的含酰胺基团化合物和锂盐的熔点降低,它们在室温下形成电池混合物时呈液态。除上述官能团以外,包含能够弱化可离子化盐的阳离子和阴离子之间的键、从而可形成电池混合物的极性官能团(例如,酸基团和碱基团)的化合物,也包括在本发明的范围内。

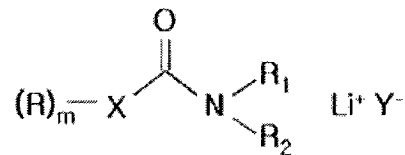
[0028] 含酰胺基团的化合物可以是线性结构、环状结构以及它们的结合形式的含酰胺基团的化合物。含酰胺基团的化合物的非限制性实例包括 C1 ~ C10 烷基酰胺、烯基酰胺、芳基酰胺或烯丙基酰胺化合物。也可用伯、仲或叔酰胺化合物。更优选使用具有更宽的电化学窗口的环酰胺化合物,因为这种环酰胺化合物氢原子数更少,而且在高电压下稳定,以防止其分解。可用于本发明的酰胺化合物的非限制性实例包括乙酰胺、脲、甲基脲、己内酰胺、戊内酰胺、氨基甲酸酯、三氟乙酰胺、氨基甲酸甲酯、甲酰胺、甲酸酯、以及它们的混合物。

[0029] 形成本发明的低共熔混合物的其它构成成分包括任何含锂的可离子化盐。这种盐的非限制性实例包括硝酸锂、乙酸锂、氢氧化锂、硫酸锂、锂醇盐、卤化锂、氧化锂、碳酸锂、草酸锂等。具体而言,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,以及它们的混合物。

[0030] 本发明的低共熔混合物可由以下式 1 或式 2 表示,但并不局限于此:

[0031] [式 1]

[0032]



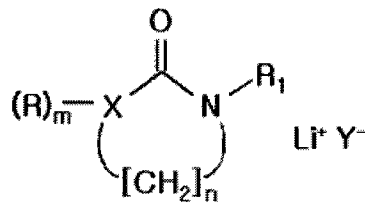
[0033] 其中 R_1 、 R_2 和 R 分别独立地代表氢原子、卤原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基基团、烷基胺基团、烯基基团或芳基基团；

[0034] X 选自氢、碳、硅、氧、氮、磷和硫，条件是当 X 为氢时， $m = 0$ ；当 X 为氧或硫时， $m = 1$ ；当 X 为氮或磷时， $m = 2$ ；并且当 X 为碳或硅时， $m = 3$ ；每个 R 独立于其它 R ；且

[0035] Y 是能与锂形成盐的阴离子。

[0036] [式 2]

[0037]



[0038] 其中 R_1 和 R 分别独立地代表氢原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基基团、烷基胺基团、烯基基团、芳基基团或烯丙基基团；

[0039] X 选自氢、碳、硅、氧、氮、磷和硫，条件是当 X 为氢时， $m = 0$ 且 $n = 0$ ；当 X 为氧或硫时， $m = 0$ ；当 X 为氮或磷时， $m = 1$ ；并且当 X 为碳或硅时， $m = 2$ ；每个 R 独立于其它 R ；

[0040] n 为一个 0 到 10 的整数，条件是当 n 等于或大于 1 时， X 选自碳、硅、氧、氮、磷和硫，排除氢；和

[0041] Y 是能与锂形成盐的阴离子。

[0042] 在上面的式 1 或式 2 所代表的化合物中，对锂盐的阴离子 Y 没有特殊的限制，只要它能够与锂形成盐即可。这种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] 尽管对本发明的低共熔混合物的熔点没有特殊限制，但优选这种低共熔混合物在最高达 $100^\circ C$ 的温度、更优选在室温下呈液态。同样，尽管对本发明的低共熔混合物的粘度没有特殊限制，但优选这种低共熔混合物的粘度为 100cp 或更低，更优选粘度为 $1 \sim 80$ cp。

[0044] 三元低共熔混合物可通过本领域技术人员已知的常规方法来制备。例如，在室温下将含酰胺基团的化合物与锂盐以及碳酸酯基化合物混合，然后将混合物在合适的 $70^\circ C$ 或更低的温度下加热使其反应，接着进行纯化。同样，三元低共熔混合物也可通过使用含酰胺基团化合物和锂盐形成二元低共熔混合物，然后向其中加入碳酸酯基化合物，接着对其进行纯化来制备。此处，碳酸酯基化合物的含量要少于 50 重量份，基于 100 重量份的电解质计。酰胺基化合物与锂盐的摩尔比 (%) 的合适范围是为 $1 : 1$ 到 $8 : 1$ ，更优选的为 $2 : 1$ 到 $6 : 1$ 。

[0045] 当本发明的三元低共熔混合物的粘度为 30 到 60cP，含酰胺基团的化合物与锂盐的浓度比为 $3 \sim 4 : 1$ 时，粘度和离子浓度达到最优化，使电池的质量得到显著的改善。

[0046] 实际上,在本发明中,向二元低共熔混合物中加入碳酸酯基化合物会使电池质量得到改善,如低共熔混合物物理性质的变化。

[0047] (1) 由于低共熔混合物的基本物理性质(包括低共熔混合物自身的物理稳定性),包含上述低共熔混合物的电解质与常规的有机溶剂和离子液体相比具有更宽的电化学窗口,所以使用上述电解质的二次电池会有更大范围的驱动电压。

[0048] 另外,本发明的电解质中包含的这种低共熔混合物,与常规溶剂相反,没有蒸汽压,所以不会出现电解质的蒸发及耗尽问题。同样,这种低共熔混合物有阻燃性,即使外部的/内部的因素降低了电池的安全性,仍改善了电池的安全性。此外,这种低共熔混合物本身很稳定,因此可以抑制电化学设备中的副反应(例如,在电池充满电时,高活性的阴极与电解质之间发生的副反应)。另外,这种低共熔混合物的高电导率也有助于改善电池质量。而且,这种低共熔混合物液态温度范围宽,溶剂化能力强,并且非配位键合能力强,从而表现出环境友好溶剂的物理化学性质。

[0049] (2) 另外,由于这种低共熔混合物中包含一种锂盐,因此即便对于需要使锂离子嵌入/脱出阴极活性材料的锂二次电池,也可以避免再加入一种单独的锂盐。

[0050] (3) 另外,与含有两种阳离子的离子液体相比,这种低共熔混合物只含有锂离子(Li^+)一种阳离子。因此,可以解决由于不同阳离子之间的竞争而抑制锂离子嵌入阳极的问题,从而使得锂离子的传导更加顺利。

[0051] 本发明的三元低共熔混合物可用于任意电解质,无论电解质是何种形式。优选地,这种低共熔混合物可用于两种类型的电解质,即液态电解质和凝胶聚合物电解质。

[0052] (1) 依照本发明的一个实施方案,电解质是一种含有低共熔混合物的液态电解质,它可以通过单独使用三元低共熔混合物获得。

[0053] (2) 依照本发明的另一个实施方案,电解质是一种含有三元低共熔混合物的凝胶聚合物电解质。凝胶聚合物用来负载三元低共熔混合物。因此,在这种情况下可以解决电解质渗漏的问题,并可形成薄膜状或其它膜状的电化学设备。

[0054] 首先,①将对通过聚合获得的凝胶聚合物电解质进行解释。

[0055] 本发明的凝胶聚合物电解质可通过使一种电解质前体溶液进行聚合来生成,所述电解质前体溶液含有:三元低共熔混合物;能够通过聚合形成凝胶聚合物的单体。

[0056] 对单体的种类没有限制,只要它能够通过聚合形成凝胶聚合物即可,这种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,当将其与电池混合物混合时可制成透明的聚合产品,并适合简单的聚合条件。优选地,能够通过聚合形成凝胶聚合物的单体在聚合时体积收缩量低,并且允许在电化学设备中进行原位聚合。

[0057] 依照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、偏二氯乙烯、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。

[0058] 本发明的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聚合引发剂、光引发剂和/或添加剂。

[0059] 凝胶聚合物电解质可用本领域技术人员已知的方法来制备。优选可通过加热或UV照射在电池中发生原位聚合来制备凝胶聚合物电解质。此处,凝胶聚合物的聚合度可根据聚合时间、聚合温度或射线剂量等反应因素进行控制。聚合时间随聚合使用的引发剂的种

类以及聚合温度而变。优选地,聚合时间足以防止聚合过程中凝胶聚合物电解质发生渗漏。同样,聚合实施的时间还应足以防止过度聚合和电解质收缩。例如,聚合时间通常为 20 分钟到 60 分钟,聚合温度通常为 40°C 到 80°C。

[0060] 另外,考虑到电池的质量和安全性,可适当地控制用以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。对电解质前体溶液的组成没有特殊限制。对此,本发明的电解质前体溶液按重量计的混合比例,即(三元低共熔混合物) x :(可通过聚合形成凝胶聚合物的单体) y :(聚合引发剂) z 的重量比,为 0.5 ~ 0.95 : 0.05 ~ 0.5 : 0.00 ~ 0.05,条件是 $x+y+z = 1$ 。更优选地, x 为 0.7 ~ 0.95, y 为 0.05 ~ 0.3,且 z 为 0.00 ~ 0.01。

[0061] ②依照另一个优选的实施方式,包含本发明的低共熔混合物的凝胶聚合电解质可以不通过上述原位聚合获得,而是通过向初步形成的聚合物或凝胶聚合物中注入三元低共熔混合物,使得聚合物或凝胶聚合物中浸有三元低共熔混合物的方法来获得。

[0062] 可用于本发明中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。也可使用本领域技术人员已知的任何凝胶聚合物。在这种情况下,与上述原位聚合方法相比,可简化处理步骤。

[0063] ③依照本发明的又一个优选的实施方式,将一种聚合物和三元低共熔混合物溶解于溶剂中,然后除去溶剂以形成凝胶聚合物电解质。此处,三元低共熔混合物包括在聚合物基质之中。

[0064] 对溶剂的选择没有特殊限制。另外,对除去溶剂的方法也没有特殊限制,可以用任意常规的加热方法。第三种方法的缺点在于它需要一个后处理步骤来除去溶剂以形成凝胶聚合物电解质。

[0065] 可通过上述的各种方法来制备的本发明的电解质还可包括形成钝化层(一种保护层)的第一化合物和防止电池过充电的第二化合物。

[0066] 第一化合物可涵盖超出低共熔混合物的电化学窗口的电位范围,并可在第一次充电时先于其它成分被还原而容易地形成 SEI 层。优选地,第一化合物的还原电位(参比锂, Li/Li^+)比低共熔混合物的电化学窗口的最低限要高。例如,当用碳电极作阳极时,通常施加 1V 或更低的电压,因此,为防止电解质分解,第一化合物的还原电位(参比 Li/Li^+)可为 0 ~ 2V。

[0067] 第一次给电池充电时第一化合物就会被还原并分解,形成固体电解质界面(SEI)层。所得的 SEI 层能够防止阳极活性材料与电解质溶剂之间发生副反应,也可防止由于电解质共同嵌入阳极活性材料中引起的阳极活性材料的结构瓦解。另外,SEI 层可很好地作为传递锂离子的通道,以使电池质量的下降程度最小。另外,SEI 层能够防止低共熔混合物的分解以及由此引起的电池质量的下降。

[0068] 可用于本发明的第一化合物的非限制性实例包括 12-冠-4、18-冠-6、邻苯二酚碳酸酯、碳酸亚乙烯酯、亚硫酸亚乙酯、氯甲酸甲酯、琥珀酰亚胺、肉桂酸甲酯、或它们的混合物。

[0069] 第二化合物具有高于阴极电位的氧化电位(参比锂, Li/Li^+)。第二化合物可在高于阴极的正常驱动电压(4.2V)的电压下被氧化,并在氧化时通过产生气体而消耗掉过充电电流,形成钝化层和可逆的氧化还原飞梭(redox shuttle)从而提高电池的安全性。第二化合物的非限制性实例包括碘、二茂铁基化合物、三唑鎓盐(triazolium salt)、三氟基

苯、四氰基醌二甲烷、苯基化合物、焦炭酸酯、环己苯 (CHB) 或它们的混合物。

[0070] 考虑到电池的质量,可将第一化合物和 / 或第二化合物的用量控制在本领域通常所用的范围内。例如,第一化合物和 / 或第二化合物的用量分别可为 0.01 ~ 10 重量份,基于 100 重量份的电解质计。

[0071] < 使用含有三元低共熔混合物的电解质的二次电池 >

[0072] 本发明的二次电池包括阳极、阴极、电解质及隔膜。

[0073] 此处,二次电池包括能在其中通过重复的充电 / 放电循环,连续不断地进行电化学反应的所有类型的二次电池。优选地,这种二次电池是锂二次电池,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。

[0074] 二次电池可用本领域技术人员已知的方法来制造。依照这种方法的一个实施方案,将两个电极 (阴极和阳极) 堆叠,并向两个电极之间插入一个隔膜,以形成一个电极装置,然后向其中注入含三元低共熔混合物的电解质。

[0075] 阴极和阳极可通过本领域技术人员已知的常规方法来获得。具体地,提供含有每种电极活性材料,即阴极活性材料或阳极活性材料的电极浆料,将电极浆料涂覆在每一个集电器上,再除去溶剂或分散剂。

[0076] 可用于本发明的阴极活性材料包括本领域普遍应用的常规阴极活性材料。例如,可以不加特殊限制地采用电位 (参比锂, Li/Li^+) 为 4V 或更高的金属或金属氧化物。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 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)、 $\text{Li}_{2-x}\text{CoMn}_3\text{O}_8$ ($0 < x < 2$)、具有尖晶石类型结构的式 $\text{Li}_x[\text{Ni}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4]$ ($0 < x < 1, 0 < y < 2$) 的氧化物等。

[0077] 在上述氧化物 ($\text{Li}_x[\text{Ni}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4]$) 中, M 代表至少一种除镍以外的本领域技术人员已知的过渡金属,其非限制性实例包括 Mn、Co、Zn、Fe、V 或它们的结合物。另外, x 和 y 优选地为 $0 \leq x \leq 1.1, 0.75 \leq y \leq 1.80$, 但不局限于此。

[0078] 阳极活性材料可包括普遍用于常规二次电池阳极的任意常规阳极活性材料。可用于本发明的阳极活性材料的非限制性实例包括碳质材料、石油焦、活性炭、石墨、 WO_3 、 MoO_3 、 LiCr_3O_8 、 LiV_3O_8 、 TiS_2 、具有尖晶石类型结构的式 $\text{Li}_x\text{Ti}_{5/3-y}\text{L}_y\text{O}_4$ 的氧化物如 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、它们的混合物等。

[0079] 在上述氧化物 ($\text{Li}_x\text{Ti}_{5/3-y}\text{L}_y\text{O}_4$) 中, L 代表至少一种选自第 2 族至第 16 族的除了 Ti 和 O 以外的元素,取代元素 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 或它们的结合物。另外, x 和 y 优选地为 $4/3 \leq x \leq 7/3, 0 \leq y \leq 5/3$, 但不局限于此。

[0080] 特别地,依照本发明,可防止在超出低共熔混合物的电化学窗口的电位范围内阳极上发生的电化学反应所引起的电解质分解。因此,可以使用还原电位 (参比锂, Li/Li^+) 超出了低共熔混合物的电化学窗口的任意阳极活性材料 (例如还原电位 (参比锂, Li/Li^+) 低于 1V 的碳质材料和 / 或金属氧化物) 而没有特殊限制。所以,通过使用含有多种碳质材料的阳极,本发明可提供具有高放电容量和改良的寿命及安全性能的二次电池。

[0081] 同样,在本发明的阳极的表面,可部分或完全地形成一层涂覆层,或可在首次充电之前预先涂覆,涂覆层包括在比三元低共熔混合物更高的电位 (参比 Li/Li^+) 下还原的第

一化合物或它的还原产物。

[0082] 阳极可通过在电池组装之前在上述的阳极活性材料或预成型的阳极表面涂覆第一化合物来制备,或通过将第一化合物用作阳极材料来制备。另外,阳极在含有三元低共熔混合物的电解质存在下进行充电/放电循环时,电解质中的第一化合物与可逆的锂离子一起在阳极活性材料的表面形成。另外,还可以通过碳酸酯基化合物在阳极上形成 SEI 层。

[0083] 第一化合物与上面定义的是相同的。可以依照常规方法涂覆和制造电极。本发明的低共熔混合物包含极性官能团,如羰基基团、胺基基团和锂盐,所以极性较高。因此,当隔膜包含与低共熔混合物有亲合力的极性成分时,可以很好地完成低共熔混合物在孔内的浸渍,这样溶剂化的锂离子可以更自由的移动,从而改善了电池的工作性能。所以,隔膜可以包括含有至少一个极性官能团的聚碳酸酯 (PC) 基聚合物、纤维素基聚合物、或所述聚合物与一种杂聚物的共聚物。

[0084] 隔膜的非限制性的例子包括聚丙烯基、聚乙烯基或聚烯烃基隔膜,或者包含加入至多孔隔膜中的无机材料的复合物多孔隔膜。

[0085] 除了上述的构成成分外,二次电池还包括用于填充二次电池其余空间的传导性弹性聚合物。

[0086] 对通过上述方式制得的锂二次电池的外形没有特殊限制。这种锂二次电池可以是一种使用罐的圆柱形电池、一种菱柱电池或一种袋状电池。

附图说明

[0087] 本发明上述的和其它目的、特征和优点通过以下与附图结合的详细描述将变得更明显,在附图中:

[0088] 图 1 示例说明随三元低共熔混合物组分比例的变化测定的自熄时间;

[0089] 图 2 是示出使用了通过实施例 1 和对比实施例 1 制备的电解质的锂二次电池的循环特性的示意图;

[0090] 图 3 是示出对实施例 1 制备的锂二次电池的已充电 LiCoO_2 电极的差示扫描量热法 (DSC) 分析的示意图,实施例 1 中用三元低共熔混合物作电解质;和

[0091] 图 4 是示出对对比实施例 1 制备的锂二次电池的已充电 LiCoO_2 电极的差示扫描量热法 (DSC) 分析的示意图,对比实施例 1 中用比例为 1 : 2 的碳酸亚乙酯 (EC) 和乙基甲基碳酸酯 (EMC) 作电解质。

具体实施方式

[0092] 现参考优选的实施方案对本发明做详细说明。应理解下面的实施例仅是为了说明,本发明并不局限于此。

[0093] 实施例 1

[0094] 1-1. 三元低共熔混合物 (TEM) 的制备

[0095] 将 4g 纯化的氨基甲酸甲酯和 6g $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 加入圆底烧瓶中,然后在 40°C、氮气保护下缓慢搅拌混合物 5 小时,得到二元低共熔混合物。接下来加入 1g 碳酸亚乙酯以获得三元低共熔混合物。这里低共熔混合物的熔点低于 60°C。

[0096] 1-2. 锂二次电池的制备

[0097] (阴极的制备)

[0098] 将作为阴极活性材料的 LiCoO_2 、作为导电材料的人造石墨、以及作为粘合剂的聚偏二氟乙烯按重量比 94 : 3 : 3 混合,向得到的混合物中加入 N-甲基吡咯烷酮制成浆料。将所制备的浆料涂覆于铝箔上,并在 130°C 干燥 2 小时获得阴极。

[0099] (阳极的制备)

[0100] 将作为阳极活性材料的 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、人造石墨、以及粘合剂按重量比 94 : 3 : 3 混合,然后加入 N-甲基吡咯烷酮制成浆料。将所制备的浆料涂覆于铜箔上,并在 130°C 干燥 2 小时获得阳极。

[0101] (电池的制备)

[0102] 将按上面方法制备的阴极和阳极制成 1cm^2 的大小,将纸质隔膜插入到它们之间。然后,注入按实施例 1-1 制得的三元低共熔混合物电解质,最终得到一个二次电池。

[0103] 当按这种方式制得的二次电池包含工作电位为约 3.8V 的阴极、工作电位(参比锂)为约 1.4V 的阳极,以及电化学窗口为 0.5 到 5.5V 的三元低共熔混合物电解质时,电池的驱动电压为约 2.4V 并具有高能量密度,且在过充电、过放电、短路以及热冲击的情况下很稳定。

[0104] 实施例 2 ~ 5

[0105] 含有三元低共熔混合物和三元低共熔混合物电解质的锂二次电池使用与实施例 1 中描述的相同的方法获得,不同在于使用表 1 中所示的各种比例的材料代替纯化的氨基甲酸甲酯和 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 。

[0106] 对比实施例 1

[0107] 用与实施例 1 描述的相同的方式制备锂二次电池,不同在于使用 1M 的 LiPF_6 溶于比例为 1 : 2 的碳酸亚乙酯和乙基甲基碳酸酯中的混合溶液代替三元低共熔混合物作为电解质。

[0108] 对比实施例 2

[0109] 用与实施例 1 描述的相同的方式制备锂二次电池,不同在于使用由 4.7g 纯化的氨基甲酸甲酯和 6g $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 制备的二元低共熔混合物。

[0110] 对比实施例 3

[0111] 用与实施例 1 描述的相同的方式制备锂二次电池,不同在于使用由 0.5g 纯化的氨基甲酸甲酯、4.2g 碳酸亚乙酯和 3g $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 制备的组合物。其中,碳酸酯的含量是 55 重量份,基于 100 重量份的电解质计。

[0112] 试验实施例 1- 低共熔混合物的自熄能力的测定

[0113] 向通过将 5g 纯化的氨基甲酸甲酯和 6g $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 混合而制备的低共熔混合物中加入不同量的碳酸亚乙酯 (EC) 以获得三元低共熔混合物。测量每一种获得的三元低共熔混合物的自熄时间 (SET)。在这个试验中,将浸入 125mg 三元电解质的 0.5cm 玻璃棉用气体引燃器加热 5 秒钟,然后测量熄灭时间。

[0114] 在仅用碳酸亚乙酯 (EC) 作为电解质溶剂的对照组中,燃烧维持了约 55 秒 ($\text{SET}_0 = 55$ 秒),而在另一方面,在本发明的使用了含有少于 50% 的 EC 的三元低共熔混合物的电池中,燃烧维持了约 5 秒 ($\text{SET} = 5$ 秒)。此处,相对自熄时间 $(1-\text{SET}/\text{SET}_0)$ 是 0.91。这种三元低共熔混合物具有阻燃性。可燃性、滞燃性和阻燃性都取决于相对自熄时间 $(1-\text{SET}/\text{SET}_0)$,

基于 $0 < \text{可燃性} < 0.67 < \text{滞燃性} < 0.9 < \text{阻燃性} < 1$ (J. Power Sources, 135 (2004), 291)。

[0115] 图 1 示出了相应于三元低共熔混合物的混合比例变化的阻燃性,在此,发现 EC 含量低于 50% 的三元低共熔混合物具有阻燃性。

[0116] 试验实施例 2- 三元低共熔混合物物理性质的测定

[0117] 为测定本发明的三元低共熔混合物的物理性质,进行了以下测试。

[0118] 将按实施例 1 到 5 制备的三元低共熔混合物和按对比实施例 2 制备的二元低共熔混合物用作试样,粘度在 25°C 使用粘度计 RS150 测定。表 1 示出了低共熔混合物的物理性质和使用低共熔混合物的电池的性能。

[0119] 表 1

[0120]

	酰胺 (%)	碳酸酯 (%)	盐	盐摩尔比	粘度 μ (cP)	电导率 κ (mS/cm)	放电容量	放电效率
实施例 1	氨基甲酸甲酯 (80)	EC (20)	LiTFSI	3 : 1	74.0	1.51	99%	99%
实施例 2	氨基甲酸甲酯 (50)	EC (50)	LiTFSI	3 : 1	70.3	1.52	98%	99%
实施例 3	氨基甲酸甲酯 (90)	EC (10)	LiTFSI	3 : 1	75.9	1.54	99%	99%
实施例 4	氨基甲酸甲酯 (95)	EMC (5)	LiTFSI	3 : 1	58.4	1.74	99%	97%
实施例 5	氨基甲酸甲酯 (80)	EC (20)	LiTFSI	2 : 1				
对比实施例 2	氨基甲酸甲酯 (100)	-	LiTFSI	3 : 1	82	1.2	97%	98%

[0121] 试验实施例 3- 电池热稳定性的测定

[0122] 为了测定含有本发明的三元低共熔混合物作电解质的锂二次电池的稳定性,进行了以下测试。

[0123] 将按实施例 1 制备的含有三元低共熔混合物作电解质的锂二次电池和按对比实施例 1 制备的含有用 EC 和 EMC 混合物代替低共熔混合物作电解质的锂二次电池用作试样。在 23°C 给每个电池充电至 4.2V (参比 Li), 然后将其拆解以获得阴极。在获得的阴极上用差示扫描量热法 (DSC) 测试阴极和电解质的热稳定性。

[0124] 从测试结果可以确定,与按对比实施例 1 制备的包含含有 EC 和 EMC 混合物的电解质的电池相比,按实施例 1 制备的含有三元低共熔混合物的电池的热值显著地降低 (见图 3 和 4)。实际上,按对比实施例 1 制备的电池在 170°C 产生热量,热值为 300J/g (见图 4), 而另一方面,按实施例 1 制备的电池则在 150 到 230°C 产生热量,热值为 72J/g (见图 3)。

[0125] 因此,可以确定在本发明的包含含有三元低共熔混合物的电解质的锂二次电池

中,在电极活性材料和电解质之间的副反应可被显著抑制,从而提高电池的热稳定性。

[0126] 试验实施例 4- 电池过充电的测定

[0127] 向市售的聚合物电池中注入 2.3g 按实施例 1 制备的三元低共熔混合物来制得电池,在制得的电池的对照组中,使用按对比实施例 3 制得的组合物作为电解质。用 800mA 的电流给制得的电池充电至 12V,维持充电状态 2 小时,然后进行过充电测试。

[0128] 结果,按对比实施例 3 制得的聚合物电池发生了爆炸,另一方面,按实施例 1 制得的聚合物电池,尽管发生了膨胀但没有爆炸。

[0129] 试验实施例 5- 电池质量的测定

[0130] 为测定包含本发明的三元低共熔混合物作为电解质的锂二次电池的质量,进行了以下测试。

[0131] 对按实施例 1 制备的、含有三元低共熔混合物作为电解质的锂二次电池进行循环性能测试。按对比实施例 1 制备的、含有碳酸酯基化合物的锂二次电池用作对照组。

[0132] 结果,按对比实施例 1 制备的锂二次电池在第二个循环的放电容量为 99%,充电/放电效率为 99%。同样,可以确定从放电容量和充电/放电效率角度来说,按实施例 1 制备的、含三元低共熔混合物的电池的质量与按对比实施例 1 制备的电池在相当的水平上(见图 2)。

[0133] 工业实用性

[0134] 从上述的内容可以看出,本发明的二次电池采用具有经济效益和高的热稳定性/化学稳定性的三元低共熔混合物作为电解质,从而可以抑制电解质起火,并将电池构成成分与电解质之间的副反应降至最低,因此改善了电池的热稳定性。同样,由于低共熔混合物的电化学窗口更宽、电导率更高,因此可改善电池质量。此外,由于三元低共熔混合物与常规离子液体相比可容易地制得,并含有锂盐,从而无需加入额外的锂离子,因此使用三元低共熔混合物可提高经济效率。

[0135] 虽然已通过目前被认为是最实用且示例性的实施方案描述了本发明,但应理解,本发明不局限于所公开的实施方案和附图,相反地,本发明意在涵盖所附权利要求的实质和范围内的各种修改和变化。

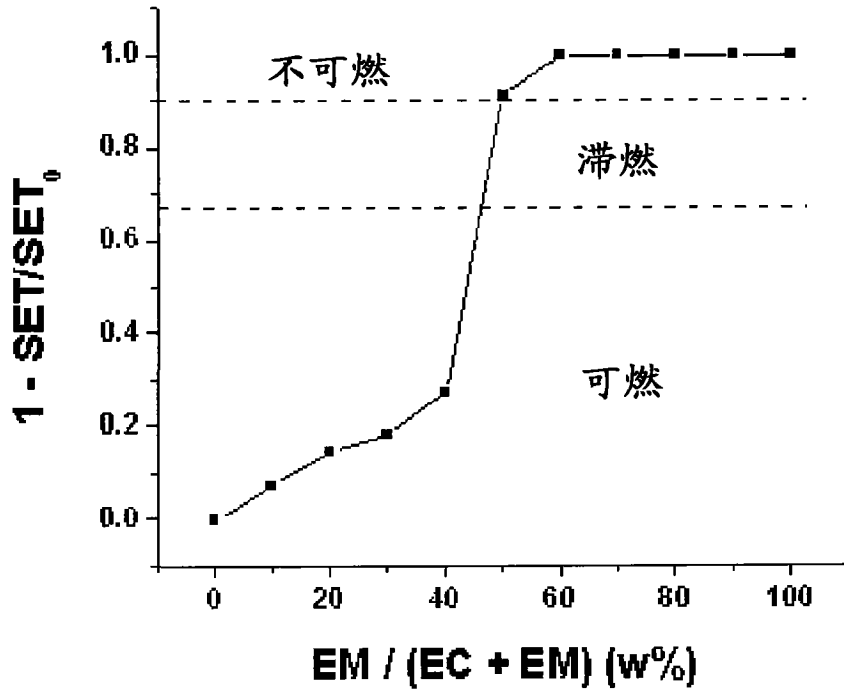


图 1

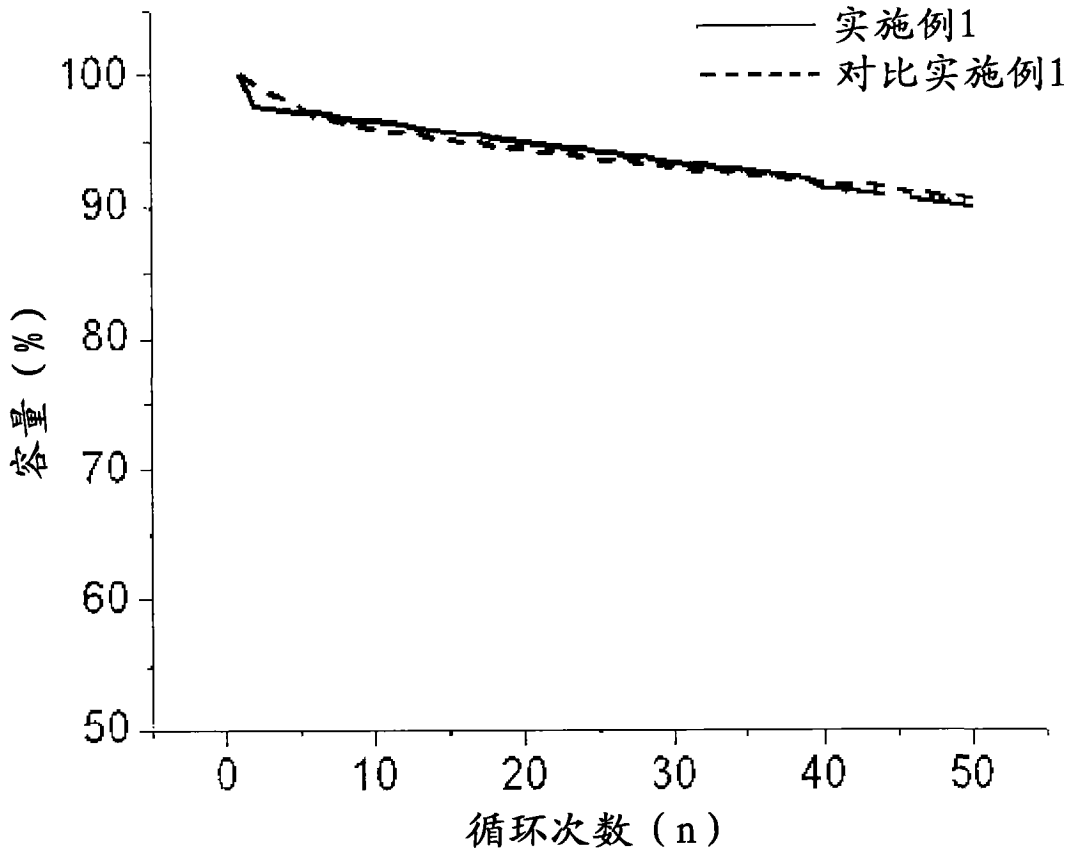


图 2

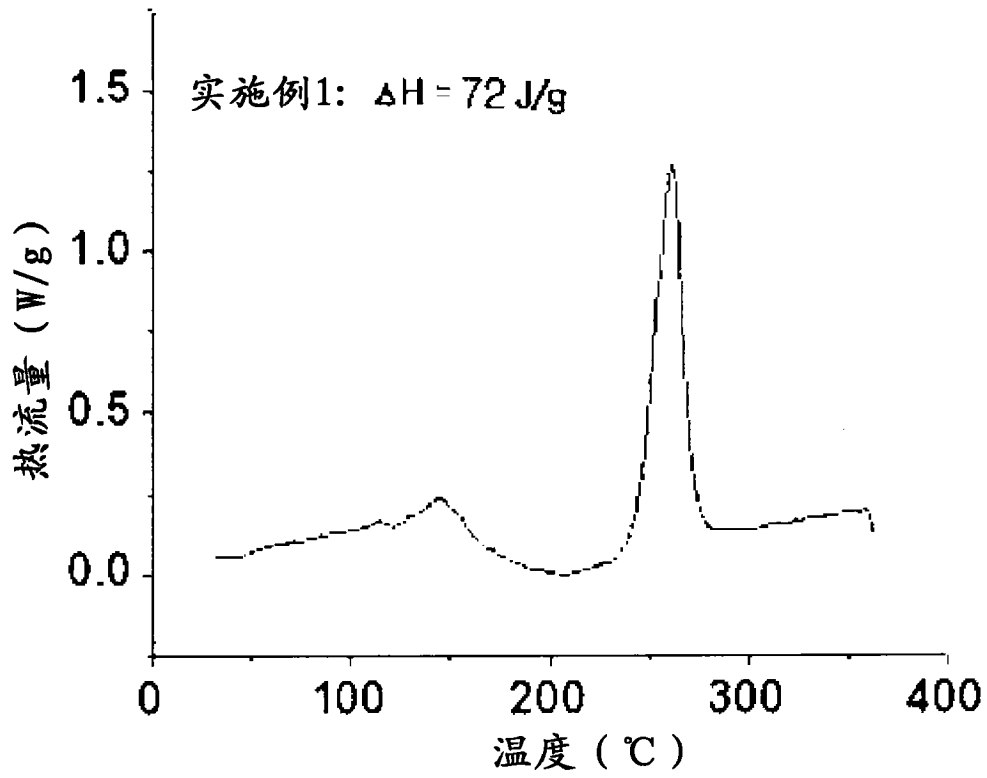


图 3

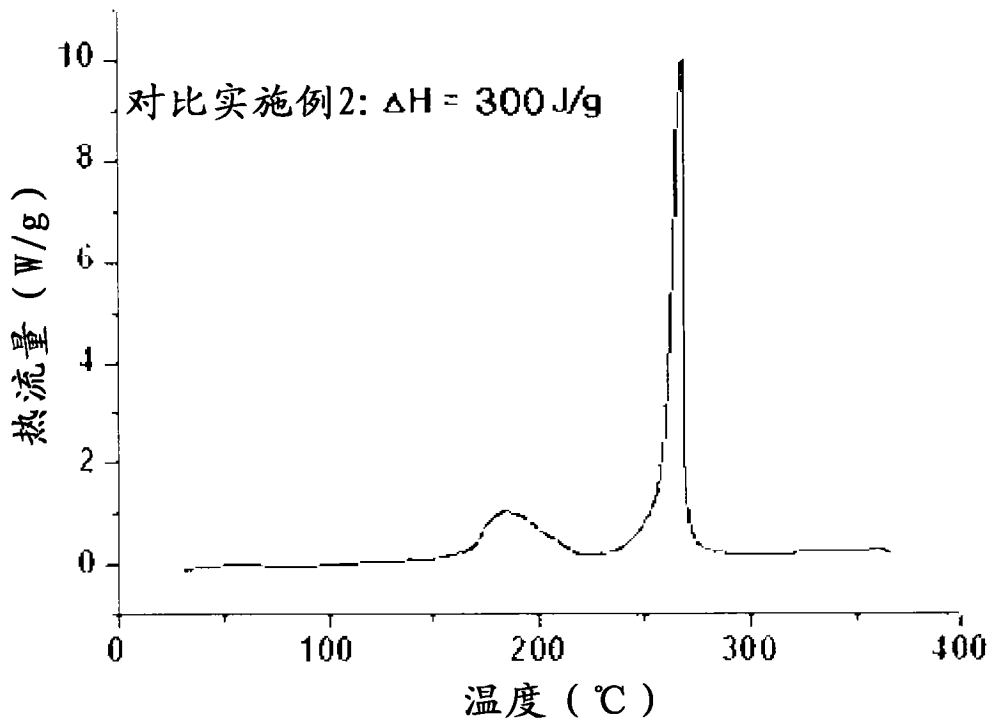


图 4