

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 10/40 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02105908. X

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1278444C

[22] 申请日 2002.4.9 [21] 申请号 02105908. X

[30] 优先权

[32] 2001. 4. 9 [33] JP [31] 110350/01

[32] 2001. 5. 10 [33] KR [31] 0025537/01

[71] 专利权人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 金镇诚 黄相文 清水竜一
山口滝太郎 白旻善 李镇旭
郑喆洙

审查员 李 华

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南 封新琴

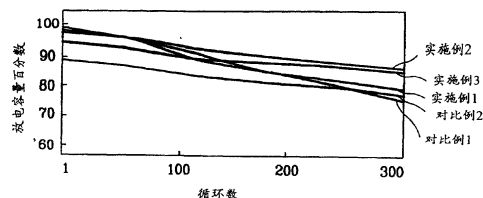
权利要求书 4 页 说明书 17 页 附图 3 页

[54] 发明名称

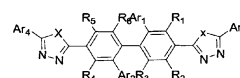
锂二次电池的无水电解液及包含它的锂二次电池的制备方法

[57] 摘要

提供一种用于锂二次电池的电解液。该电解液包括锂盐，非水有机溶剂，及下面式(1)所示的化合物，其中 R_1 ， R_2 和 R_3 各自独立地选自氢，伯、仲和叔烷基，链烯基，及芳基。本发明的化合物先于电解液的有机溶剂分解，并于负极上形成有机的 SEI 薄膜，从而抑制电解液的有机溶剂的分解。

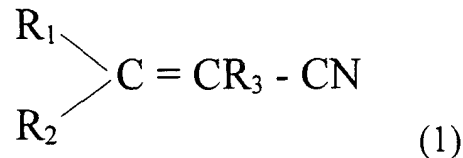


式(1)



- 1、一种用于锂二次电池的无水电解液，该电解液包括：
 锂盐；
 有机溶剂；及

下面式(1)所示的化合物添加剂，其中该化合物添加剂的含量按电解液的总重量计为 0.1~1 重量%：



式中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢，伯、仲和叔烷基，链烯基，及芳基。

2、权利要求 1 的锂二次电池的电解液，其中所述锂盐为选自 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ 、其中 x 和 y 为自然数， $LiCl$ 、及 LiI 中的至少一种。

3、权利要求 1 的锂二次电池的电解液，其中所述有机溶剂为选自环状碳酸酯，链状碳酸酯及其混合物中的至少一种。

4、权利要求 3 的锂二次电池的电解液，其中该电解液包括以 1:1~1:9 体积比混合的环状碳酸酯和链状碳酸酯。

5、权利要求 3 的锂二次电池的电解液，其中该电解液包括至少一种选自碳酸亚乙酯(EC)，碳酸亚丙酯(PC)，碳酸亚丁酯(BC)，及其混合物的环状碳酸酯。

6、权利要求 3 的锂二次电池的电解液，其中该电解液包括至少一种选自碳酸二甲酯(DMC)，碳酸二乙酯(DEC)，碳酸二丙酯(DPC)，碳酸甲丙酯(MPC)，碳酸乙丙酯(EPC)，碳酸甲乙酯(MEC)，及其混合物的链状碳酸酯。

7、权利要求 1 的锂二次电池的电解液，其中所述有机溶剂为碳酸酯基溶剂与芳烃溶剂的混合溶剂。

8、权利要求 7 的锂二次电池的电解液，其中所述芳烃溶剂为选自苯，氟苯，甲苯，三氟甲苯，二甲苯，及其混合物中的至少一种。

9、权利要求 7 的锂二次电池的电解液，其中所述碳酸酯基溶剂和芳烃

溶剂是以 1:1~1:10 的体积比混合的。

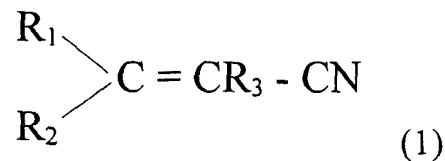
10、权利要求 1 的锂二次电池的电解液，其中式(1)所示的化合物添加剂为选自丙烯腈，甲基丙烯腈，戊烯腈，2-乙基戊烯腈，2-甲基戊烯腈，及其混合物中的至少一种。

11、一种用于锂二次电池的电解液，该电解液包括：

锂盐；

有机溶剂；及

包含下面式(1)所示化合物和丙烯酸酯基聚合物的添加剂：



式中 R_1 ， R_2 和 R_3 各自独立地选自氢，伯、仲和叔烷基，链烯基，及芳基，其中按电解液的总重量计，所述化合物的含量为 0.1~1 重量%。

12、权利要求 11 的锂二次电池的电解液，其中按电解液的总重量计，所述聚合物的含量为 0.5~10%。

13、权利要求 11 的锂二次电池的电解液，其中该电解液进一步包含 0.1~5 重量%的乙腈。

14、权利要求 11 的锂二次电池的电解液，其中所述锂盐为选自 LiPF_6 ， LiBF_4 ， LiSbF_6 ， LiAsF_6 ， LiClO_4 ， LiCF_3SO_3 ， $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ， $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ， LiSbF_6 ， LiAlO_4 ， LiAlCl_4 ， $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ 、其中 x 和 y 为自然数， LiCl ，及 LiI 中的至少一种。

15、权利要求 11 的锂二次电池的电解液，其中式(1)所示的化合物添加剂为选自丙烯腈，甲基丙烯腈，戊烯腈，2-乙基戊烯腈，2-甲基戊烯腈，及其混合物中的至少一种。

16、权利要求 11 的锂二次电池的电解液，进一步包含选自苄腈，乙腈，四氢呋喃，2-甲基四氢呋喃， γ -丁内酯，二氧戊环，4-甲基二氧戊环， N,N -二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺，二甲亚砜，二氧己环，1,2-二甲氧基乙烷，环丁砜，二氯乙烷，二甘醇，二甲醚，及其混合物的非质子溶剂。

17、权利要求 11 的锂二次电池的电解液，其中所述丙烯酸酯基聚合物选自聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)，聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)，

及其混合物。

18、权利要求 11 的锂二次电池的电解液，其中所述有机溶剂为选自环状碳酸酯，链状碳酸酯及其混合物中的至少一种。

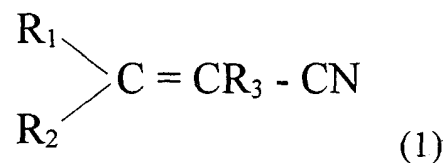
19、权利要求 18 的锂二次电池的电解液，其中该电解液包括以 1:1~1:9 体积比混合的环状碳酸酯和链状碳酸酯。

20、权利要求 18 的锂二次电池的电解液，其中该电解液包含至少一种选自碳酸亚乙酯(EC)，碳酸亚丙酯(PC)，碳酸亚丁酯(PC)，及其混合物的环状碳酸酯。

21、权利要求 18 的锂二次电池的电解液，其中该电解液包括至少一种选自碳酸二甲酯(DMC)，碳酸二乙酯(DEC)，碳酸二丙酯(DPC)，碳酸甲丙酯(MPC)，碳酸乙丙酯(EPC)，碳酸甲乙酯(MEC)，及其混合物的链状碳酸酯。

22、一种制备锂二次电池的方法，该方法包括：

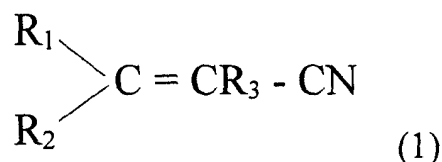
将包含锂盐，有机溶剂和含有式(1)所示化合物的添加剂的电解液放入正极与负极之间以制备电池：



式中 R_1 ， R_2 和 R_3 各自独立地选自氢，伯、仲和叔烷基，链烯基，及芳基，其中按电解液的总重量计，所述化合物的含量为 0.1~1 重量%。

23、一种制备锂二次电池的方法，该方法包括：

将包含锂盐，有机溶剂和含有式(1)所示化合物和丙烯酸酯基聚合物的添加剂的聚合物电解液放入正极与负极之间以制备电池，其中该化合物和聚合物的含量按电解液的总重量计分别为 0.1~1 重量%和 0.5~10 重量%：



式中 R_1 ， R_2 和 R_3 各自独立地选自氢，伯、仲和叔烷基，链烯基，及芳基；

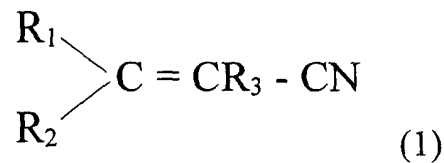
对该电池进行热处理，以形成电解质；及

对该电池进行充电，以便在使用金属锂作负极时形成有机固体电解质界

面薄膜，将电池在恒定电流下充电至负极电压达到 0.8~1.3V，并在保持负极电压的同时，在恒定电压下进一步充电 0.1~8 小时。

24、一种制备锂二次电池的方法，该方法包括：

将包含锂盐，有机溶剂和含有式(1)所示化合物和丙烯酸酯基聚合物的添加剂的聚合物电解液放入正极与负极之间以制备电池，其中该化合物和聚合物的含量按电解液的总重量计分别为 0.1~1 重量%和 0.5~10 重量%：



式中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢，伯、仲和叔烷基，链烯基，及芳基；

对该电池进行热处理，以形成电解质；及

对该电池进行充电，以便在使用锂复合金属氧化物作正极时形成有机固体电解质界面薄膜，将电池在恒定电流下充电至电池电压达到 2.5~3.1V，并在电池电压达到 2.5~3.1V 之后，在保持电池电压的同时，于恒定的电压下进一步充电 0.1~8 小时。

25、权利要求 24 的方法，其中在充电过程之后，将电池在恒定电流下再充电至 4.0~4.3V，然后在恒定电压下充电 1~8 小时。

锂二次电池的无水电解液及包含它的锂二次电池的制备方法

相关申请的交叉参照

该申请基于 2001 年 5 月 10 日提交给韩国工业产权局的第 2001-25537 号韩国专利申请, 和 2001 年 4 月 9 日提交给日本特许厅的第 2001-110350 号日本专利申请, 其公开的内容引入本文作为参考。

发明领域

本发明涉及锂二次电池的无水电解液及包含该电解液的锂二次电池, 更具体地说, 本发明涉及能够防止电池厚度在室温充电时或充电后于高温下贮存时膨胀的锂二次电池的无水电解液, 及包含该电解液的锂二次电池。

发明背景

由于高技术电子工业的发展, 随着电子装备变得越来越小和越来越轻, 便携式电子装备的使用日益增加。由于需要具有高能量密度的电池作为这些便携式电子设备的电源, 有关锂二次电池的研究正在积极地进行。利用能够可逆地嵌入/释放锂离子的材料如锂-过渡金属氧化物作为锂二次电池的正极活性材料, 并采用锂金属、含锂合金或者能够可逆地嵌入/释放锂离子的材料如结晶或无定形碳或者含碳复合物作为锂二次电池的负极活性材料。

锂二次电池的平均放电电压约为 3.6~3.7V, 该电压高于其它的碱性电池、Ni-MH 电池、Ni-Cd 电池等的放电电压。但是, 需要在 0~4.2V 的充放电电压范围内电化学稳定的电解液, 以便产生如此高的驱动电压。因此, 采用无水碳酸酯基溶剂如碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等的混合物作为电解液。然而, 这种电解液的离子导电性显著地低于 Ni-MH 电池和 Ni-Cd 电池中所使用的含水电解液, 因而导致高速率充放电期间电池特性的降低。

在锂二次电池初次充电期间, 由电池的锂-过渡金属氧化物正极释放的锂离子转移到碳负极并嵌入碳中。由于其高反应活性, 锂与碳负极反应生

成 Li_2CO_3 、 LiO 、 LiOH 等，由此在负极表面形成薄膜。该薄膜称作有机固体电解液界面(SEI)薄膜。初次充电期间形成的有机 SEI 薄膜不仅防止了充放电期间锂离子与碳负极或其它材料之间的反应，而且它还起离子通道的作用，仅允许锂离子通过。该离子通道防止了碳负极结构的破坏，这种破坏导致电解液中具有高分子量的有机溶剂形成锂离子溶剂化物，而且溶剂和溶剂化的锂离子共同嵌入碳负极。

一旦形成有机 SEI 薄膜，锂离子不再与碳负极或其它材料反应，使得锂离子的量得以保持。也就是说，负极的碳在初次充电期间与电解液发生反应，因而形成钝化层，如负极表面的有机 SEI 薄膜，致使电解液不再分解，并保持稳定的充电和放电(*J. Power Sources*, 51(1994), 79-104)。由于这些原因，在锂二次电池中不存在不可逆的钝化层形成反应，并且在初次充电反应之后保持稳定的循环寿命。

在薄的棱柱形电池中，出现了因在形成有机 SEI 薄膜反应期间碳酸酯基有机溶剂分解而在电池内部产生气体的问题(*J. Power Sources*, 72(1998), 66-70)。这些气体包括 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_3H_6 等，这取决于所使用的非水有机溶剂和负极活性材料的类型。电池的厚度在充电期间因电池内部产生气体而增加，而且钝化层由于电能和热能而慢慢地破坏，这随着电池充电后在高温下的贮存时间的流逝而增加。因此，连续发生暴露的负极表面与周围电解液发生反应的副反应。而且，随着这种气体的产生，电池内部的压力增加。内部压力的增加，导致棱柱形电池和锂聚合物电池的变形。结果，在电池的电极部件(正负电极和隔板)内部的极板之间产生了区域性的附着力差异，从而恶化了电池的性能和安全性，并且使锂二次电池组本身难于装配。

为了解决内部压力问题，公开了一种方法，其中通过安装通气孔或内部压力增加超过某一水平时排出内部电解质溶液的断流器而提高包括无水电解液的锂二次电池的安全性。但是，该方法的问题在于内部压力本身的增加会导致误操作。

此外，其中的 SEI 形成反应通过向电解液中注入抑制内部压力增加的添加剂而改变的方法也是已知的。例如，日本专利申请公开 97-73918 公开了一种方法，其中通过向电解液中添加 1%或更少的二苯基苦基偕胺肼化合物而改善电池的高温贮存特性。日本专利申请公开 96-321312 公开了一种

方法，其中在电解液中采用 1~20% 的 N-丁基胺基化合物来改善电池的循环寿命和长期贮存特性。日本专利申请公开 96-64238 公开了一种方法，其中电池的贮存特性通过向电解液中添加 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3} \text{M}$ 的钙盐而提高。日本专利申请公开 94-333596 公开了一种方法，其中电池的贮存特性通过添加抑制电解液与电池负极之间反应的偶氮化合物而提高。另外，日本专利申请公开 95-320779 公开了一种向电解液中添加 CO_2 的方法，而且日本专利申请公开 95-320779 公开了一种向电解液中添加抑制电解液分解的硫化物基化合物的方法。

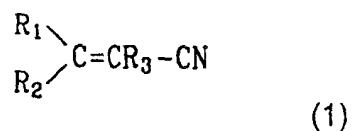
利用上述的通过添加少量有机或无机材料致使在负极表面上形成适宜薄膜如有机 SEI 薄膜的方法，可以提高电池的贮存特性与安全性。但是，这些方法存在很多问题：所添加的化合物在初次充放电期间因其固有的电化学特性而与碳负极相互作用，或者分解或者形成不稳定的薄膜，导致电解液中离子迁移性的降低；在电池内部产生气体，致使内部压力增加，导致电池的贮存特性、安全性、循环寿命特性和容量特性显著恶化。

发明概述

本发明的一个目的是提供一种用于锂二次电池的无水电解液，包括能够抑制因初次充电期间电解质有机溶剂的分解而造成的电池内部的气体产生的有机化合物。

本发明的另一目的是提供一种锂二次电池，该电池在室温下充电时或充电之后在高温下贮存时几乎不发生厚度变化。

为了实现本发明的目的，本发明提供一种用于锂二次电池的电解液。该电解液包括锂盐；非水有机溶剂；及下面式(1)所示的化合物添加剂：



式中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢，伯、仲和叔烷基，链烯基，及芳基。

本发明还提供一种锂二次电池，该电池包括电解液；正极，该正极包含能够可逆地嵌入/释放锂离子的材料作为正极活性材料；及负极，该负极包含能够可逆地嵌入/释放锂离子的材料作为负极活性材料。

附图简述

参照下面的详细描述并结合附图可以更好地理解本发明及其伴随的很多优点，因而对本发明及其伴随的很多优点的更完整的评价将是更容易显而易见的，在附图中：

图 1 是说明包含本发明实施例和对比例电解液的电池的循环寿命特性的曲线图；

图 2 是说明包含本发明实施例 6 和 7 及对比例 3 和 4 电解液的电池相对于充电电压的库仑效率曲线图；

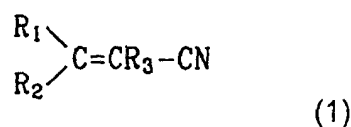
图 3 是说明包含对比例 5 和 6 电解液的电池相对于充电电压的库仑效率曲线图；及

图 4 是说明包含本发明实施例 6 和 7 及对比例 3 和 4 电解液的电池的循环寿命特性的曲线图。

发明详述

在下面的详细描述中，仅简单地通过说明本发明人实施本发明的最佳方式，来解释和描述本发明的优选实施方案。应该意识到，在不脱离本发明的情况下，本发明在多个显而易见的方面是可以改变的。因此，附图和说明书在本质上均是解释性的而不是限制性的。

根据本发明的第一优选实施方案，本发明的电解液包括锂盐，非水有机溶剂和下面式(1)所示的化合物添加剂：



式中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢，伯、仲和叔烷基，链烯基，及芳基。

优选的锂盐为选自 $LiPF_6$ ， $LiBF_4$ ， $LiSbF_6$ ， $LiAsF_6$ ， $LiClO_4$ ， $LiCF_3SO_3$ ， $Li(CF_3SO_2)_2N$ ， $LiC_4F_9SO_3$ ， $LiSbF_6$ ， $LiAlO_4$ ， $LiAlCl_4$ ， $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (其中 x 和 y 为自然数)， $LiCl$ ，及 LiI 中的至少一种。

锂盐的浓度优选为 0.7~2.0M。当锂盐的浓度低于 0.7M 时，电解液的性能因其离子导电性而降低。当锂盐的浓度大于 2.0M 时，锂离子的迁移性

因电解液的粘度增加而降低。锂盐在电池中的作用是作为锂离子的来源，同时可使锂二次电池进行基本的操作。

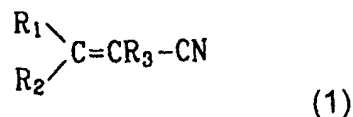
非水有机溶剂包括碳酸酯基的溶剂，如环状的碳酸酯或链状的碳酸酯。环状碳酸酯的实例包括碳酸亚乙酯(EC)，碳酸亚丙酯(PC)和碳酸亚丁酯(BC)。链状碳酸酯的实例包括碳酸二甲酯(DMC)，碳酸二乙酯(DEC)，碳酸二丙酯(DPC)，碳酸甲丙酯(MPC)，碳酸乙丙酯(EPC)，碳酸甲乙酯(MEC)，碳酸甲异丙酯，碳酸乙丁酯，碳酸二异丙酯和碳酸二丁酯。

在本发明中，优选环状碳酸酯与链状碳酸酯以 1:1~1:9 的体积比一起混合。当环状碳酸酯与链状碳酸酯以 1:1~1:9 的体积比混合，并用该混合物作为电解液时，该电解液的性能可以得到增强。

另外，本发明的电解液可以进一步包含碳酸酯基溶剂与芳烃溶剂的混合物。芳烃溶剂的实例包括苯，氯苯，硝基苯，氟苯，甲苯，三氟甲苯和二甲苯。优选碳酸酯基溶剂与芳烃溶剂以 1:1~10:1 的体积比一起混合。当碳酸酯基溶剂与芳烃溶剂以上述体积比互相混合，并用该混合物作为电解液时，该电解液的性能可以得到增强。

优选本发明的电解液还包含选自苄腈，乙腈，四氢呋喃，2-甲基四氢呋喃，-丁内酯，二氧戊环，4-甲基二氧戊环，N,N-二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺，二甲亚砜，二氧己环，1,2-二甲氧基乙烷，环丁砜(sulforane)，二氯乙烷，二甘醇，二甲醚，及其混合物的非质子溶剂。

将下面式(1)所示的化合物添加剂加到包含锂盐的非水有机溶剂中，以便制备本发明的电解液：



式中 R_1 ， R_2 和 R_3 各自独立地选自氢，伯、仲和叔烷基，链烯基，及芳基。优选每个 R_1 ， R_2 和 R_3 选自氢， C_1 ~ C_4 烷基， C_2 ~ C_4 链烯基，及 C_6 ~ C_{14} 芳基。

优选式(1)所示的示例性化合物包括丙烯腈，甲基丙烯腈，戊烯腈，2-乙基戊烯腈，及 2-甲基戊烯腈。

式(1)所示的化合物添加剂以电解液总重量 0.1~1 重量%的量添加。当所用化合物的量低于 0.1 重量%时，不能起到抑制电池内部气体产生的作

用。如果该化合物的用量超过 1 重量%，则电池的初次充放电效率和循环寿命特性随着化合物用量的增加而降低。

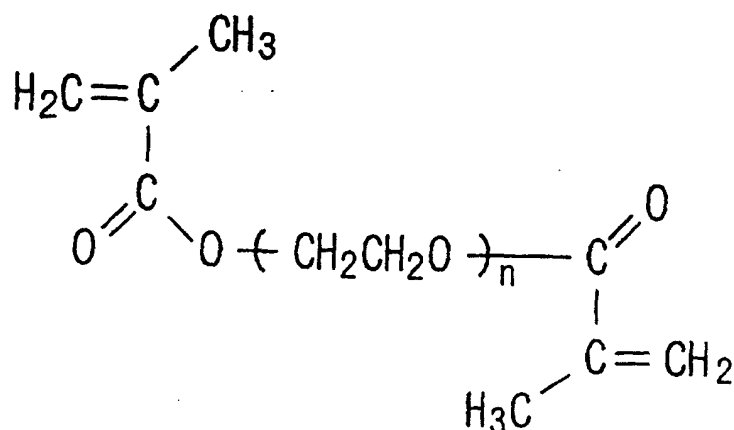
初次充电期间，化合物添加剂比电解质有机溶剂更早地分解，与锂离子反应形成有机的 SEI 薄膜，从而抑制了电解质有机溶剂的分解。因此，可以防止室温下充电期间或充电后的高温贮存期间棱柱形电池或锂聚合物电池的厚度增加，因为初次充电期间因电解质有机溶剂的分解而导致的气体产生受到了抑制。另外，还可以防止锂二次电池的充放电容量的降低，可以提高电池的循环寿命特性，可以改善电池的高温贮存特性。

用于本发明的锂二次电池的电解液在 -20~60℃ 的温度范围是稳定的，因而即使在 4V 的电压下也保持稳定的电池特性。本发明的电解液可应用于包括锂离子电池和锂聚合物电池等的所有锂二次电池。

根据本发明的第二优选实施方案，本发明提供电解液，包括锂盐，非水有机溶剂，包含上面式(1)所示化合物添加剂及丙烯酸酯基的聚合物的添加剂。

该丙烯酸酯基的聚合物包括聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDMA)和聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)。

PEGDMA 是双官能基的丙烯酸酯衍生物，其中具有两个碳碳双键，由下面的式(2)来表示：

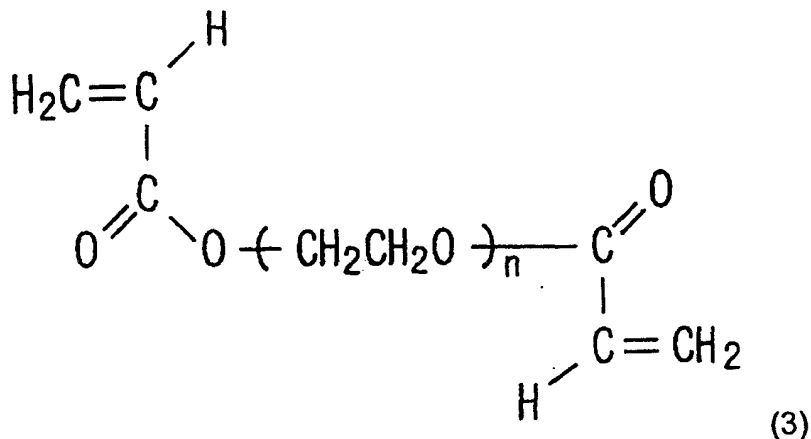


(2)

PEGDMA 的作用是能够进行阴离子加成聚合反应并通过加热的自由基聚合形成聚合物的单体。另外，它在充电期间于电位较低的负极上形成有机 SEI 薄膜。当 PEGDMA 为阴离子聚合时，两个双键打开，PEGDMA 与

其它 PEGDMA 进行链反应，由此形成包括 PEGDMA 聚合物的有机 SEI 薄膜。

PEGDA 是双官能基的丙烯酸酯衍生物，由下面的式(3)来表示：



PEGDA 的作用是能够进行阴离子加成聚合反应并通过加热的自由基聚合形成聚合物的单体。另外，它在充电期间于电位较低的负极上形成有机 SEI 薄膜。

本发明的有机 SEI 薄膜是用式(1)所示的化合物添加剂或者通过式(2)或(3)所示的丙烯酸酯基聚合物的阴离子聚合形成于负极表面的。通过式(1)所示的化合物或添加到电解液中的丙烯酸酯基聚合物形成的有机 SEI 薄膜具有高离子导电性，而且足够坚固，即使施加大于 4.2V 的电压也不电解。

优选丙烯酸酯基聚合物的含量为 0.5~10 重量%，因为它足以形成防止有机溶剂分解的有机 SEI 薄膜。当丙烯酸酯基聚合物的含量低于 0.5 重量%时，有机 SEI 薄膜可能形成得不充分。当丙烯酸酯基聚合物的含量超过 10 重量%时，其内部阻抗可能增加，因为有机 SEI 薄膜的厚度增加了。

根据本发明的第三优选实施方案，本发明提供电解液，包括锂盐，非水有机溶剂，包含式(1)所示化合物，丙烯酸酯基聚合物，及乙腈(ACN)的添加剂。

优选乙腈的含量为 0.1~5%重量。当乙腈的含量低于 0.1 重量%时，有机 SEI 薄膜的锂离子导电性可能不充分。当乙腈的含量高于 5 重量%时，电解液在高温下的蒸汽压可能增加。

当向包含式(1)所示化合物添加剂或式(1)所示化合物添加剂与丙烯酸酯基聚合物的混合物的无水电解液中进一步添加乙腈时，充放电特性和电池

在低温下的性能可以得到加强，因为乙腈混到有机 SEI 薄膜中，从而提高了锂离子导电性。据推测，乙腈与式(1)所示的化合物或与存在于有机 SEI 薄膜中的丙烯酸酯基聚合物共聚，或者乙腈溶解于式(1)所示的化合物或式(1)所示的化合物与存在于有机 SEI 薄膜中的丙烯酸酯基聚合物共聚。

有机 SEI 薄膜的厚度为几个至几十纳米。当有机 SEI 薄膜的厚度大于几十纳米时，由于锂难于嵌入/释放，充电和放电可能停止。当有机 SEI 薄膜的厚度低于 1 纳米时，其形状可能难于保持。

有机 SEI 薄膜形成于负极的表面，阻止了电极与电解液直接接触。因此，有机 SEI 薄膜阻止了电解液的分解反应，还阻止了气体产生和电解液的变化。气体产生的降低防止了电池内部的压力和膨胀的增加。另外，由于防止了电解液变化，所以电解液的量不降低，而且由于有效的充放电反应循环寿命特性也得以提高。

当电池在高温下长期贮存时，循环寿命特性和充放电特性不降低，因为有机 SEI 薄膜阻止了电解液与电极的反应。

因为有机 SEI 薄膜具有高的锂离子导电性，所以它能够在电解液和负极之间传递锂离子。因此，负极表面覆盖了有机 SEI 薄膜时，它不妨碍锂离子在电解液和负极之间传递，而且它提高了充放电特性和循环寿命特性。另外，它有助于不增加内阻，还有助于电池的充放电容量不显著地降低。

第二实施方案和第三实施方案的电解液为聚合物电解液，其中丙烯酸基聚合物包含在有机溶剂中。该电解液进一步包含高溶胀的聚合物如聚氧乙烯(PEO)，聚氧丙烯(PPO)，聚丙烯腈(PAN)，聚偏二氟乙烯(PVDF)，聚丙烯酸甲酯(PMA)，或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

本发明的锂二次电池是通过向包含能够嵌入/释放锂离子的活性材料的正极和负极之间注入本发明的电解液而制备的。

本发明的锂二次电池使用能够可逆嵌入/释放锂离子的材料作为正极和负极的活性材料。该活性材料的实例包括锂过渡金属氧化物，如 LiCoO_2 ， LiNiO_2 ， LiMnO_2 ， LiMn_2O_4 ， LiFeO_2 ， V_2O_5 ，及 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (其中 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq x+y \leq 1$ ，而 M 为例如 Al, Sr, Mg, La 等的金属)；及能够可逆嵌入/释放锂离子的锂的硫属化合物。另外，它优选包括能够可逆嵌入/释放锂离子的 TiS ， MoS ，有机硫化物，或有机多硫化物。

负极活性材料包括无定形的或结晶的碳，石墨化的碳纤维，石墨化

mesocarbon microbeads, 含碳的复合物, 锂金属, 或含锂的合金。示例性的含锂合金包括锂与 Al、Si、Sn、Pb、Zn、Bi、In、Mg、Ga 或 Cd 的合金。

制备含有活性材料的浆液, 以制备正极和负极, 然后将本发明的电解液注入正极和负极之间, 以便制备锂二次电池。

当本发明的电解液为有机电解质溶液时, 将隔板插在正极和负极之间, 并向它们之间注入有机电解质溶液。隔板可以包括多孔的树脂薄膜, 如聚乙烯或聚丙烯薄膜。当本发明的电解液为聚合物电解液时, 无须隔板。

对所制备的锂二次电池进行第一次充电和第二次充电。在第一次充电过程中, 有机 SEI 薄膜形成于本发明电池的负极表面上。

当用锂金属作为反电极时, 电池第一次充电过程优选在恒定电流下进行, 以便负极的电位达到 0.8~1.3V 的电压, 然后在恒定电压下进一步充电 0.1~8 小时, 同时保持负极的电压。在恒电流充电期间, 电流密度优选为 0.01~0.3C。

在发生电解液分解之前, 于第一次充电期间, 通过式(1)所示的化合物或丙烯酸酯基聚合物的阴离子聚合, 在负极表面上形成有机 SEI 薄膜。

如果使用锂金属作为反电极, 则式(1)所示的化合物与丙烯酸酯基聚合物在负极电位为 0.8~1.3V 时通过阴离子加成聚合而发生共聚。当负极电位大于 0.8V 时, 电解液不分解, 充电电压的最低限度优选为 0.8V。另外, 由于阴离子加成聚合反应是较慢的反应, 所以恒电压下的充电优选进行 0.1~8 小时, 同时保持充电电压, 以使聚合反应充分地进行。

不优选负极的电压低于 0.8V, 因为电解液可能快速地分解。当负极的电位高于 1.3V 时, 可能引发不了丙烯酸酯基聚合物与丙烯腈之间的共聚反应。

如果恒电压充电时间低于 0.1 小时, 则式(1)所示的化合物与丙烯酸酯基聚合物的反应可能不充分, 且有机 SEI 薄膜具有缺陷。如果恒电压充电的时间超过 8 小时, 则共聚反应实际上已经完成了, 所以不需要充电。

作为选择, 当使用锂金属复合氧化物作为正极时, 在第一次充电过程中, 优选在恒电流充电之后进行 0.1~8 小时的恒电压充电, 同时保持电压, 以便电池电压达到 2.5~3.1V。

当有机 SEI 薄膜形成于负极表面时, 非反应物、式(1)所示的化合物及丙烯酸酯基聚合物的浓度显著地下降。因此, 剩余的单体不影响电池的性质。

能，而且电池的性能也不因为保留单体而下降。

随后，当用锂金属作为反电极时，在第二次充电过程中，优选在恒电流充电之后进行 1~8 小时的恒电压充电，同时保持电压，以便负极的电位达到 0~0.1V。在恒电流充电期间，优选电流密度为 0.1~0.5C。

在第二次充电期间，有机 SEI 薄膜已经在第一次充电过程中形成于负极上，电解液与负极之间互不接触，且防止了电解液分解。

当负极电压在恒定电流下高于 0.1V 时，电池容量可能不充分。当负极电压在恒定电流下低于 0V 时，正极活性材料的结晶结构可能受到破坏。

如果恒电压充电的时间小于 1 小时，则电池充电可能不充分。如果恒电压充电的时间大于 8 小时，则电池可能过充电，且可能损坏负极。

当用锂金属复合氧化物作为正极时，在第二次充电期间，优选在恒电流充电之后进行 1~8 小时的恒电压充电，同时保持电压，以便电池电压达到 4.0~4.3V。

优选在第一次充电与第二次充电之间使电池静置 1~8 小时，因为第一次充电时间不充分时，材料的共聚反应可以因此而充分地进行。

在本发明中，所制备的电池在第一次充电过程之前可以进行热处理，而且所添加的化合物可以吸附在负极的表面上。在热处理期间，加到第二优选实施方案和第三优选实施方案的电解液中的丙烯酸酯基聚合物通过自由基聚合反应形成聚合物，而有机电解质溶液则充满于所形成的聚合物，形成电解液。另外，式(1)所示的化合物及丙烯酸酯基聚合物在热处理期间吸附在负极表面，并且通过后续的第一次充电过程于此时聚合形成有机 SEI 薄膜。因此，有机 SEI 薄膜在电解液分解之前形成于负极表面上。由于在第一次充电期间进行长时间的恒电流充电，所以式(1)所示的化合物及丙烯酸酯基聚合物的共聚反应充分地进行，且有机 SEI 薄膜的产率增加。

热处理优选在 40~120℃ 下进行。当热处理温度低于 40℃ 时，丙烯酸酯基聚合物的自由基聚合反应可能不充分。当热处理温度超过 120℃ 时，电解液可能变性，包含该电解液的电池的性能可能降低。

有机 SEI 薄膜防止了电解液在第二次充电过程中分解，它还防止了电池内的气体产生和电解液变性。

下面实施例是对本发明的进一步说明，但不是对其范围的限制。

实施例和对比例

实施例 1

将碳酸亚乙酯/碳酸二甲酯(EC/DMC)按 1:1 的体积比混合，以制备无水有机溶液。向该溶液中加入 1M 的 LiPF_6 ，并进一步加入电解液总重量 0.25% 的丙烯腈，以制备电解液。

实施例 2

按与实施例 1 相同的方法制备电解液，只是向所述溶液中加入电解液总重量 0.5% 的丙烯腈而不是 0.25% 的丙烯腈。

实施例 3

按与实施例 1 相同的方法制备电解液，只是向所述溶液中加入电解液总重量 1.0% 的丙烯腈而不是 0.25% 的丙烯腈。

实施例 4

按与实施例 1 相同的方法制备电解液，只是向所述溶液中加入电解液总重量 0.5% 的甲基丙烯腈而不是 0.25% 的丙烯腈。

实施例 5

按与实施例 1 相同的方法制备电解液，只是向所述溶液中加入电解液总重量 0.5% 的戊烯腈而不是 0.25% 的丙烯腈。

实施例 6

通过本发明进行阴离子共聚反应。

对比例 1

按与实施例 1 相同的方法制备电解液，只是不向所述溶液中加入丙烯腈。

对比例 2

按与实施例 1 相同的方法制备电解液，只是向所述溶液中加入电解液总重量 5.0% 的丙烯腈而不是 0.25% 的丙烯腈。

分解电压的测定

通过循环伏安法测定实施例 3 和对比例 1 的电解液的分解电压。分解电压示于表 1 中。

表 1

	分解电压(V)
实施例 3	0.95
对比例 1	0.5

分解电压的测定条件如下:

工作电极: mesocarbon 纤维(MFC); 参比电极: Li 金属; 反电极: Li 金属; 电压范围: 3~0V; 扫描速度: 0.1mV/s。

其中加了丙烯腈的实施例 3 的电解液具有比其中未加丙烯腈的对比例 1 的电解液高的分解电压。因此, 实施例 3 的电解液在初次充电时分解得更早, 并且在分解电压下于负极上形成 SEI 薄膜。其中分别添加了甲基丙烯腈和戊烯腈的实施例 4 和 5 的电解液具有比其中未加入所述化合物的对比例 1 的电解液高的分解电压。SEI 薄膜防止了电解质有机溶剂分解, 因而抑制了电池内部的气体产生。因此, 电池内部的压力降低, 而且完全充电之后电池所增加的厚度可以降低。

锂离子电池的制备

在正极活性材料 LiCoO_2 , 粘合剂聚偏二氟乙烯(PVdF), 及导电剂乙炔黑以 92:4:4 的重量比混合之后, 将该混合物分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP) 中以制备正极浆液。将该浆液涂布在 20 微米厚的铝箔上, 干燥, 并压制, 由此制得正极。在作为负极活性材料的结晶人造石墨与作为粘合剂的 PVdF 以 92:8 的重量比混合之后, 将该混合物分散在 NMP 中以制备负极浆液。将该浆液涂布在 15 微米厚的铜箔上, 干燥, 并压制, 由此制得负极。将所制备的电极与 25 微米厚的聚乙烯隔板一起卷绕并压制, 然后放到尺寸为 $30\text{mm} \times 48\text{mm} \times 6\text{mm}$ 的棱柱形容器中。分别将实施例 1~5 及对比例 1 和 2 的电解液注入所述容器中, 由此完成了锂离子电池的制备。

充电后锂离子电池的厚度变化

将通过注入实施例 1~5 及对比例 1 和 2 的电解液而制备的锂离子电池以 160mA 的电流在恒电流和恒电压(CC-CV)下充电至 4.2V 的电压, 然后使其静置 1 小时。以 170mA 的电流将该锂离子电池放电至 2.5V, 然后使其静置 1 小时。在 3 个充电/放电循环完成之后, 以 425mA 的电流将电池在 2.5 小时内充电至 4.2V 的充电电压。测定充电之后电池厚度的增加比例(与制得电池之后所测得的厚度相比)。结果示于表 2 中。

表 2

	充电后电池厚度的变化
实施例 1	8.5%
实施例 2	7.5%
实施例 3	6.5%
对比例 1	9.1%

充电之后的高温贮存期间的电池厚度变化

制备包含实施例 1~5 及对比例 1 和 2 的电解液的棱柱形锂离子电池。将它们在高温室(85℃)中放置 4 天。每 24 小时测定每个充电后的电池的厚度,以便确定电池厚度的增加比例(与制备之后所测得的电池厚度相比)。实施例 1~3 及对比例 1 的结果示于表 3 中。

表 3

	电池静置 4 小时之后	电池静置 24 小时之后	电池静置 48 小时之后	电池静置 96 小时之后
实施例 1	14.5%	19.3%	22.5%	32.8%
实施例 2	12.3%	17.5%	20.6%	31.5%
实施例 3	11.9%	17.7%	20.2%	30.3%
对比例 1	14.7%	20.0%	23.2%	36.8%

从表 3 容易看出,注入了实施例 1~3 的电解液的锂离子电池的厚度增加基本上小于注入了对比例 1 的电解液的锂离子电池的厚度增加。

循环寿命特性试验

对于用实施例 1~5 及对比例 1 和 2 的电解液制备的锂离子电池,在 CC-CV 下以 800mA 的电流于 2.5 小时内充电至 4.2V 的电压,并在 1C 下以 800mA 的电流使该电池放电至 2.75V 的截止电压。对包含实施例 1~5 及对比例 1 和 2 的电解液的电池进行 300 次充电和放电循环,测定实施例 1~5 及对比例 1 和 2 的电池的循环寿命特性。有关实施例 1~3 及对比例 1 和 2 的结果示于图 1 中。

对比例 1 电池的容量在充放电循环中显著下降,而实施例 1~3 的电池的容量不下降得那么多。对比例 2 的电池的初始容量不好。因此,实施例 1~3

的电池的循环寿命特性优于对比例 1 和 2 的电池的循环寿命特性。

实施例 4 和 5 的电池厚度变化在完全充电期间和之后，在充电之后，及在贮存期间均小于对比例 1 的电池。实施例 4 和 5 的电池的循环寿命特性象实施例 1~3 的电池的一样优良。

加到本发明电解液中的丙烯腈在初次充电中先于电解质有机溶剂分解。这样，在负极上形成 SEI 薄膜，该 SEI 薄膜抑制了电解质有机溶剂的分解。因此，应用了本发明电解液的锂二次电池降低了电池内部压力并防止了室温充电期间或充电后的高温贮存期间的电池厚度的增加。也就是说，通过抑制因电解质有机溶剂在初次充电期间的分解而导致的气体产生取得了这些效果。

实施例 6 的锂二次电池的制备

将 4.95 重量%的平均分子量为 550 的 PEGDMA，0.5 重量%的丙烯腈 (AN)，0.05 重量%的用作引发剂的偶氮异丁腈(AIBN)和 94.5 重量%的有机电解质溶液一起混合 30 分钟，以制备电解液前体。对于有机电解质溶液，使用体积比为 3:7 的碳酸亚乙酯(EC)与碳酸二甲酯(DEC)混和溶剂，其中包含 1M 的溶解于其中的 LiPF_6 。

在将包含 LiCoO_2 作为正极活性材料的正极和包含碳纤维作为负极活性材料的负极插到容器中之后，注入电解液，并将该容器密封，制得尺寸为 $30\text{mm} \times 60\text{mm} \times 4\text{mm}$ 的棱柱形电池。

将该棱柱形电池在 70°C 热处理 5 小时，使 PEGDMA 进行自由基聚合，以制备包含 PEGDMA 聚合物和有机电解质溶液的电解液。将热处理过的电池在 0.2C 下恒电流充电至 3V(相对于锂金属的电位，负极的电位为 0.8V)，并进一步恒电压充电(第一次充电过程)4 小时。AN 与 PEGDMA 在第一次充电过程中聚合，并于负极表面上形成有机的 SEI 薄膜。然后，电池在 0.2C 下恒电流充电至 4.2V(相对于锂金属的电位，负极的电位为 0.1V)，并进一步恒电压充电(第二次充电过程)9 小时，由此制得实施例 6 的锂二次电池。

实施例 7

按与实施例 6 中相同的方法制备锂二次电池，只是电池内的气体在第二次充电过程之后被排出。

实施例 8

按与实施例 6 中相同的方法制备锂二次电池，只是使用 0.2%重量的丙

烯腈(AN)和 94.8%重量的有机电解质溶液。

实施例 9

按与实施例 6 中相同的方法制备锂二次电池, 只是将 0.2 重量%的丙烯腈(AN), 1 重量%的乙腈(ACN), 0.05 重量%的 AIBN 引发剂和 93.8 重量%的有机电解质溶液一起混合 30 分钟, 以制备电解液前体。当加到有机电解质溶液中的 ACN 低于 5 重量%时, 电解液的离子导电性不变。

对比例 3 的锂二次电池的制备

按与实施例 6 中相同的方法制备锂二次电池, 只是将 4.95 重量%的平均分子量为 550 的 PEGDMA, 0.05 重量%的 AIBN 引发剂和 95 重量%的有机电解质溶液一起混合 30 分钟, 以制备电解液前体。

将该锂二次电池在 70℃热处理 5 小时, 以便使 PEGDMA 进行自由基聚合, 由此制得包含 PEGDMA 聚合物和有机电解质溶液的电解液。将热处理过的电池在 0.2C 下恒电流充电至 4.2V(相对于锂金属的电位, 负极的电位为 0.1V), 并进一步在 4.2V 下恒电压充电(第二次充电过程)9 小时。第二次充电过程之后, 将电池内的气体排出, 由此制得对比例 3 的锂二次电池。

对比例 4

按与对比例 3 中相同的方法制备锂二次电池, 只是电池内的气体在第二次充电过程之后未排出。

对比例 5

将在对比例 3 中制备的锂二次电池在 0.2C 下恒电流充电至 3V(相对于锂金属的电位, 负极的电位为 0.8V), 并在 75℃热处理 4 小时。将热处理过的电池在 0.2C 下进一步恒电流充电至 4.2V(相对于锂金属的电位, 负极的电位为 0.1V), 并恒电压充电 9 小时, 由此制得对比例 5 的锂二次电池。

对比例 6 的锂二次电池的制备

按与实施例 6 中相同的方法制备锂二次电池, 只是不使用 AN、PEGDMA 和 AIBN。将该电池在 0.2C 下恒电流充电至 3V(相对于锂金属的电位, 负极的电位为 0.8V), 并在 75℃热处理 4 小时。将热处理过的电池在 0.2C 下进一步恒电流充电至 4.2V(相对于锂金属的电位, 负极的电位为 0.1V), 并恒电压充电 9 小时, 由此制得对比例 6 的锂二次电池。

分别测定实施例 6 和 7 及对比例 3~5 的电池在 85℃下放置 24 小时之后的厚度, 内阻和放电容量, 以及保留容量和恢复容量。结果示于表 4 中。

表 4

	厚度 (mm)	内阻 (m Ω)	放电容量 (mAh)	85℃放电之后的 保留容量(mAh)	85℃放电之后的 恢复容量(mAh)
实施例 6	3.85	65.7	618	356	486
实施例 7	3.82	59.3	633	366	471
对比例 3	3.85	61.1	635	355	410
对比例 4	3.97	59	593	224	294
对比例 5	3.91	72.3	602	253	388

图 2 和图 3 示出了实施例 6 和 7 及对比例 3~6 的电池在第二次充电过程中相对于充电电压的库仑效率。

实施例 6 和 7 及对比例 3 和 4 的电池的循环寿命特性是在 1C, 4.2V 的截止充电电压和 2.5V 的截止放电电压下测定的。结果见图 4。

另外, 实施例 8 和 9 及对比例 3 的电池的放电容量是分别在 -20℃ 和室温下测定的。结果见表 5。

表 5

	-20℃下的放电容量(mAh)	室温下的放电容量(mAh)	-20℃下的放电容量与室温下的放电容量之比(%)
实施例 8	226	605	37
实施例 9	370	608	61
对比例 3	192	635	30

如图 2 所示, 在第一次充电过程中, 实施例 6 和 7 的较小的峰出现于 2.9~3.0V, 而该峰对应于 AN 和 PEGDMA 的聚合反应。

另外, 由于库仑效率随充电电压的逐步增加而增加, 可以推断, 实施例 6 和 7 的电解液的分解得到了抑制。

另一方面, 如图 2 和 3 所示, 对比例 3~6 的较大的峰出现在 3.2~3.5V。可以推断, 对比例 3~6 的电解液发生了分解。

因此, 可以推断, 阻止实施例 6 和 7 的电解液分解的原因是第一次充电过程中在负极表面形成了有机的 SEI 薄膜。

电池的厚度证明了有机的 SEI 薄膜的形成。如表 4 所示, 未排出电池

内部气体的实施例 6 的电池的厚度薄于未排出电池内部气体的对比例 4 的电池的厚度，但与排出电池内部气体的对比例 3 的电池的厚度几乎相同。因此，通过添加 AN 和 PEGDMA，在实施例 6 的负极上形成了有机的 SEI 薄膜，而且该有机 SEI 薄膜防止了电解液的分解，从而降低了气体的产生。

另外，尽管加入了 AN 和 PEGDMA，但是对比例 5 的电池的厚度还是增加了。认为其原因在充电过程中由于进行了热处理，电解液分解导致产生大量的气体。

实施例 6 和 7 电池的内阻与对比例 3 和 4 的内阻相比，几乎没有区别。因此，有机 SEI 薄膜的形成不导致内阻的增加。

85℃下放置 24 小时之后的实施例 6 和 7 的电池的保留容量高于对比例 3~5 电池的保留容量。此外，实施例 6 和 7 的电池的恢复容量也高于对比例 3~5 电池的恢复容量。这些结果表明，有机 SEI 薄膜因其抑制了电解液的分解而提高了电池的高温贮存特性。

如图 4 所示，在初始循环时，实施例 6 和 7 的电池的循环寿命特性几乎与对比例 3~5 的电池的循环寿命特性相同。但是，50 个循环之后，实施例 6 和 7 的电池的循环寿命特性开始好于对比例 3~5 的电池的循环寿命特性，并且在约 200 个循环时，实施例 6 和 7 的电池的循环寿命特性要比对比例 3~5 的电池的循环寿命特性好得多。

据信，提高实施例 6 和 7 的电池的循环寿命特性的原因是有机 SEI 薄膜的形成所导致的对电解液的分解和变性的抑制。另一方面，据信，导致对比例 3~5 的电池的循环寿命特性恶化的原因是电解液与负极的直接接触，从而使电解液变性和充放电效率降低。

如表 5 所示，实施例 8 和 9 的电池在-20℃时的放电容量高于对比例 3 电池的放电容量。特别地，添加了 ACN 的实施例 8 的电池在-20℃时的放电容量大大地增加了。因此，CAN 影响低温性能的提高。

尽管已参照优选实施方案对本发明进行了详细的描述，但是本技术领域的技术人员应意识到，在不脱离所附权利要求书中提出的本发明的精神和范围的情况下，可以对本发明作出各种修改和替换。

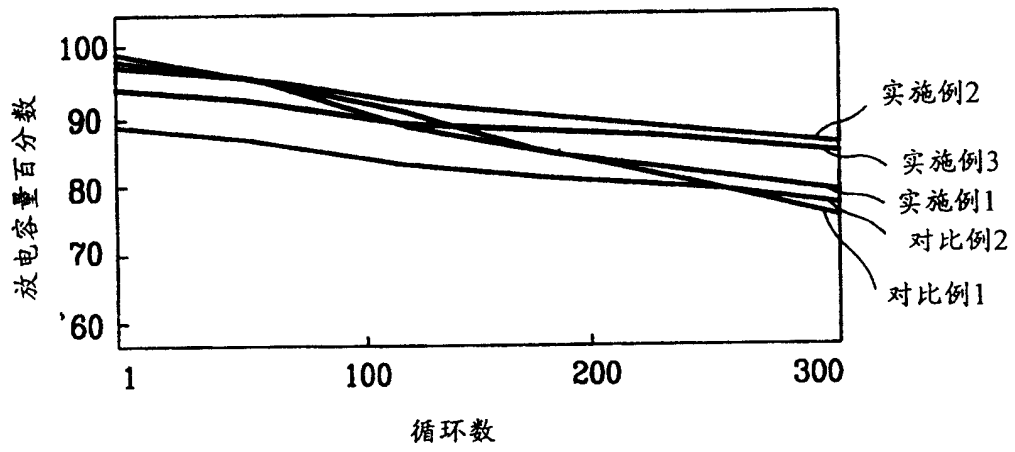


图 1

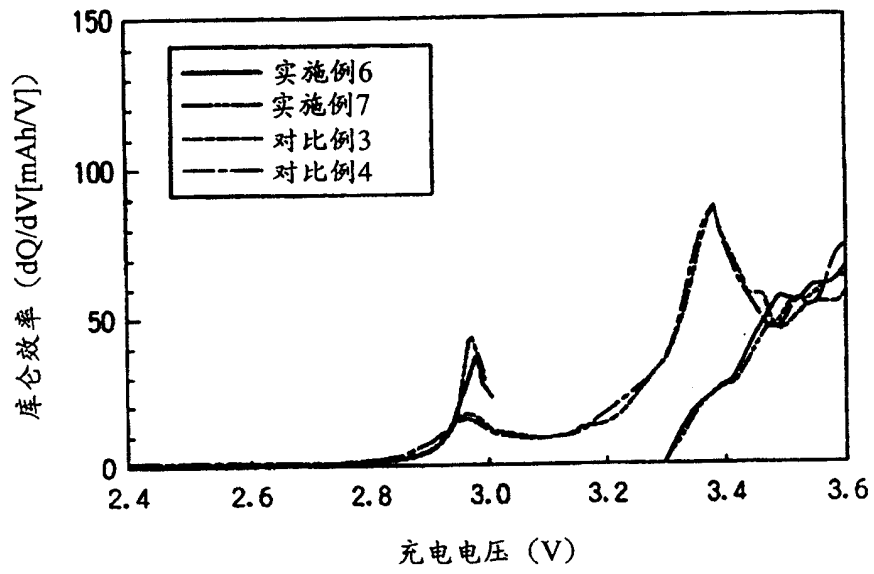


图 2

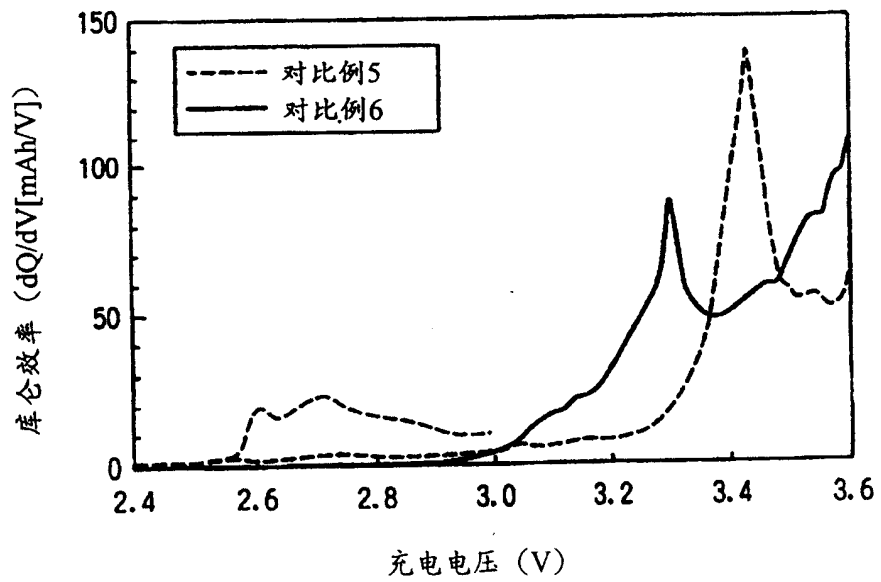


图 3

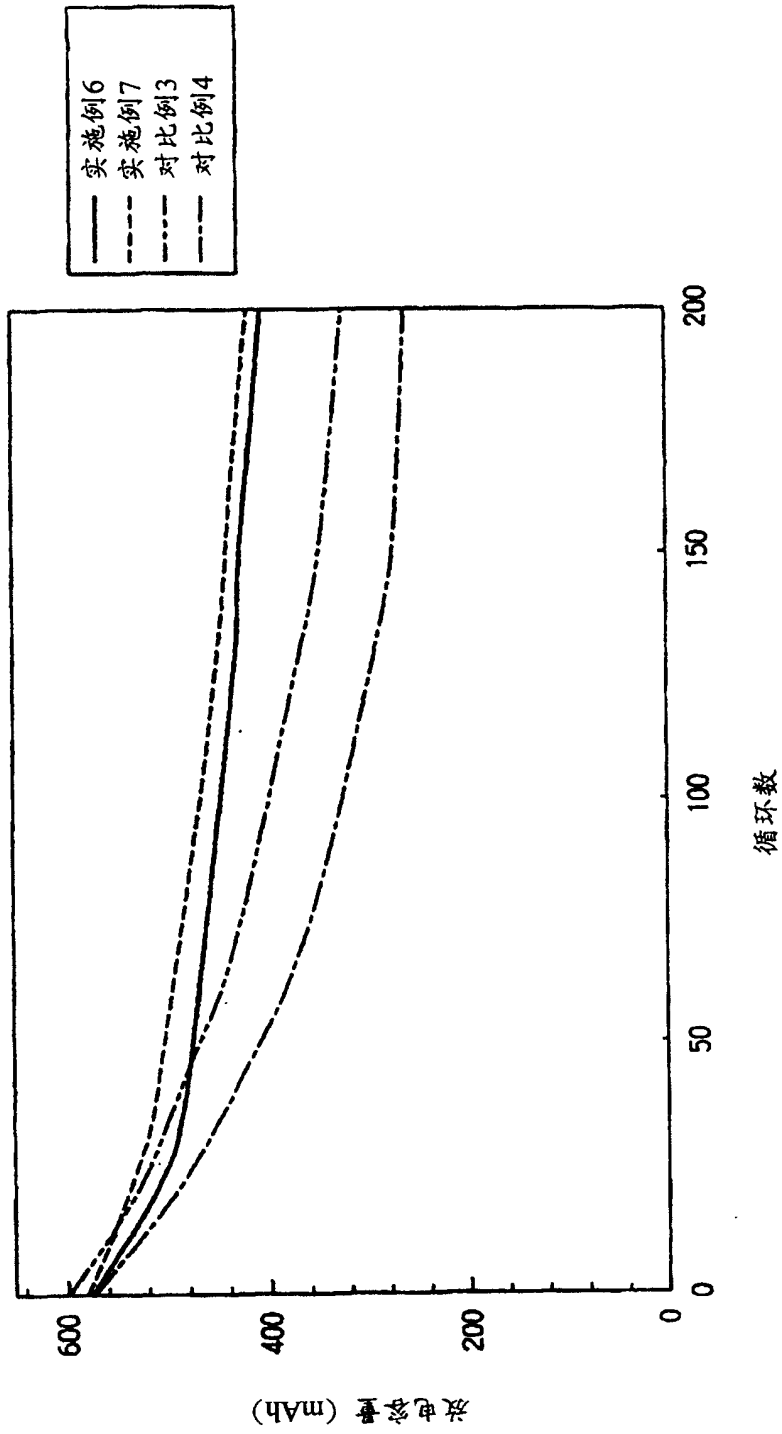


图 4