



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101371398 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 22

(21) 申请号 200780003093. 1

(22) 申请日 2007. 01. 12

(30) 优先权数据

10-2006-0003675 2006. 01. 12 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 07. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2007/000214 2007. 01. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02007/081169 EN 2007. 07. 19

(73) 专利权人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 金映洙 安淳昊 裴峻晟 具滋训

河秀玹 柳德铉 尹世齐

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 樊卫民 郭国清

(51) Int. Cl.

H01M 10/40(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1612405 A, 2005. 05. 04, 说明书第 3 页第
6 行至第 4 页第 23 行、第 6 页第 14 行至第 7 页最
后 1 行.

审查员 朱科

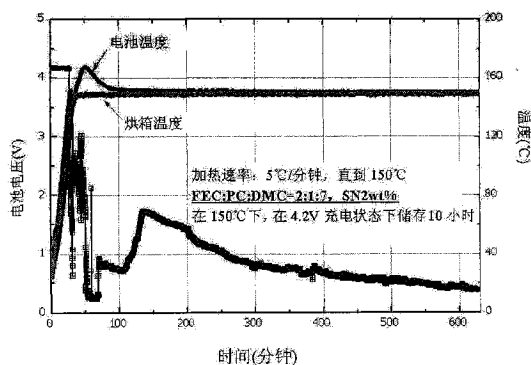
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 4 页

(54) 发明名称

非水性电解液及具有改良的安全性的电化学
装置

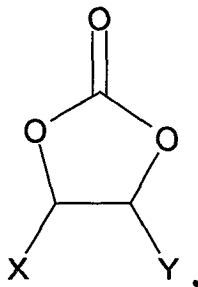
(57) 摘要

本发明公开了一种包含锂盐和溶剂的非水性
电解液, 以及包括该非水性电解液的电化学装置,
基于电解液的重量, 该电解液包含 10-40 重量%
的式 1 化合物或其分解产物, 及 1-40 重量% 的脂
族腈化合物。本发明还公开了一种电化学装置, 其
包括: 阴极, 其具有形成于阴极活性物质表面与
脂族腈化合物之间的络合物; 以及阳极, 其上形
成有涂层, 该涂层包含式 1 化合物的分解产物。此
外, 本发明又公开了一种电化学装置, 其包括: 阴
极, 其具有形成于阴极活性物质表面与脂族腈化
合物之间的络合物; 以及非水性电解液, 其包含
式 1 化合物或其分解产物。另外, 本发明还公开
了一种电化学装置, 其包括: 阳极, 其上形成有涂
层, 该涂层包含式 1 化合物的分解产物; 以及非水
性电解液, 其包含式 1 化合物或其分解产物。



1. 一种包括锂盐和溶剂的非水性电解液,基于该电解液的重量,该电解液包含:大于 10 重量%且不超过 30 重量%的式 1 化合物或其分解产物:

[式 1]



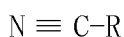
其中 X 和 Y 各自独立地为氢、氯或氟,条件是 X 和 Y 不都为氢;以及 1-40 重量%的脂族腈化合物。

2. 根据权利要求 1 所述的非水性电解液,其中所述脂族腈化合物为脂族单腈化合物、脂族二腈化合物或它们的混合物。

3. 根据权利要求 2 所述的非水性电解液,其中基于电解液的重量,所述脂族二腈化合物的含量为 1-10 重量%。

4. 根据权利要求 2 所述的非水性电解液,其中所述脂族单腈化合物由式 2 表示:

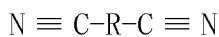
[式 2]



其中, R 为 $(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$, n 为 1-11 的整数;以及

所述脂族二腈化合物由式 3 表示:

[式 3]



其中, R 为 $(\text{CH}_2)_n$, n 为 2-12 的整数。

5. 根据权利要求 1 所述的非水性电解液,其中所述脂族腈化合物为琥珀腈、丁腈、戊腈或它们的混合物。

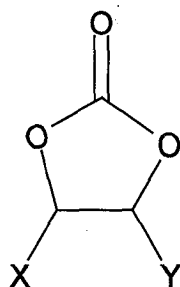
6. 根据权利要求 1 所述的非水性电解液,其中所述溶剂包括至少一种环状碳酸酯、至少一种线型碳酸酯或这两者,所述环状碳酸酯选自碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸亚丙酯 (PC) 和 γ -丁内酯 (GBL),所述线型碳酸酯选自碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 和碳酸甲丙酯 (MPC)。

7. 根据权利要求 1 所述的非水性电解液,其中向所述电解液中添加化合物,该化合物选自烯属化合物、含硫化合物和基于内酰胺的化合物,该化合物可在阳极表面上形成钝化层。

8. 一种电化学装置,包括阴极、阳极以及根据权利要求 1 至 7 中任一项的非水性电解液。

9. 一种电化学装置,包括:阴极,其具有形成于阴极活性物质表面与脂族腈化合物之间的络合物;以及非水性电解液,其包含式 1 化合物或其分解产物:

[式 1]



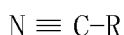
其中 X 和 Y 各自独立地为氢、氯或氟，条件是 X 和 Y 不都为氢，

其中式 1 化合物或其分解产物的含量按所述电解液的重量计为大于 10 重量%且不超过 40 重量%。

10. 根据权利要求 9 所述的电化学装置，其中所述脂族腈化合物为脂族单腈化合物、脂族二腈化合物或它们的混合物。

11. 根据权利要求 10 所述的电化学装置，其中所述脂族单腈化合物由式 2 表示：

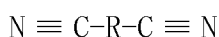
[式 2]



其中 R 为 $(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ ，n 为 1-11 的整数；以及

所述脂族二腈化合物由式 3 表示

[式 3]



其中 R 为 $(\text{CH}_2)_n$ ，n 为 2-12 的整数。

12. 根据权利要求 9 所述的电化学装置，其中在阴极活性物质表面与脂族腈化合物之间的络合物是通过下列两种方法中的任一种形成的：高温处理由如下电解液制得的电池，所述电解液包含向其中添加的脂族腈化合物；或者将包括涂布于集电极上的阴极活性物质的阴极浸入如下电解液中，随后在高温下热处理，所述电解液包含向其中添加的脂族单腈化合物。

13. 根据权利要求 12 所述的电化学装置，其中在电池组装之前或之后，在 30℃ 以上的温度下进行所述高温处理。

14. 根据权利要求 9 所述的电化学装置，其中所述脂族腈化合物为琥珀腈、丁腈、戊腈或它们的混合物。

非水性电解液及具有改良的安全性的电化学装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有改良的安全性的非水性电解液,以及涉及包括该非水性电解液的电化学装置。

背景技术

[0002] 近年来,由于电子装置变成无线和便携式,因此具有高容量和高能量密度的非水性电解液基二次电池,已实际被用作电子装置的驱动电源。锂二次电池为非水性二次电池的典型实例,其包括有阴极、阳极以及电解液,并且可充电与放电,因为在充电过程中由阴极活性物质中出来的锂离子会嵌入阳极活性物质中,并在放电过程中脱嵌,使得当进行能量传递时,锂离子会往返于两种电极之间。这种高容量锂二次电池由于具有高能量密度,因此具有使用时间长的优点。然而,锂二次电池的问题在于,当锂二次电池因为驱动时其内部生成热而长时间暴露于高温时,由于该电解液氧化引起气体产生,将改变该电池的的稳定结构,该稳定结构包括阴极(锂电镀金属氧化物)、阳极(结晶或非结晶碳)以及隔膜,从而导致该电池的性能恶化,或者在严重的情况下,由于在严重情况下的内部短路会导致电池着火和爆炸。

[0003] 为了解决上述问题,最近已有许多尝试去改良该电池的高温安全性:(1)采用具有高熔点的多孔性聚烯烃基隔膜,其在内部/外部的热环境中不易熔化,或(2)向包含锂盐和易燃有机溶剂的非水性电解液中添加不燃性有机溶剂。

[0004] 然而,该聚烯烃基隔膜的缺点在于,为了达到高熔点以及避免内部短路,该聚烯烃基隔膜通常应当具有厚的膜厚度。该厚的膜厚度相对减少了阴极和阳极的装载量,因而不可能实现电池的高容量,或者在严重的情况下恶化电池的性能。此外,该聚烯烃基隔膜是由具有约150°C的熔点的聚合物如PE或PP组成,因而,当电池长时间暴露于150°C以上的高温时,隔膜会熔化,而造成电池内部短路,进而造成该电池着火和爆炸。

[0005] 同时,所包括的易燃性非水性电解液含有锂盐、环状碳酸酯和线型碳酸酯的锂二次电池在高温下会有下述问题:(1)因为锂过渡金属氧化物和碳酸酯溶剂之间的反应生成大量的热,会造成电池短路和着火;以及(2)因为非水性电解液本身为易燃性,所以不能实现热稳定的电池。

[0006] 近来,已经努力通过添加具有阻燃性的磷(P)基化合物来解决与电解液的易燃性有关的问题,但是该化合物引起加速电池中包括Li腐蚀的不可逆反应的问题,因而显著地降低了电池的性能和效率。

发明内容

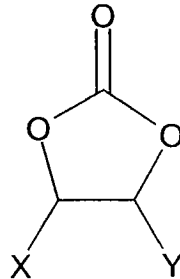
[0007] 本发明的发明人发现,当采用氟代碳酸亚乙酯(FEC)化合物作为电解液溶剂,且采用脂族单腈或脂族二腈化合物作为电解液添加剂时,这些化合物在避免电池因外部物理冲击(例如热冲击)引起的电池着火,和/或避免电池在150°C以上的高温下发生内部短路而造成着火/爆炸的方面,也就是在电池的安全性方面,显现出协同效应。本发明就是以该

发现为基础。

[0008] 本发明提供了一种非水性电解液,其包含锂盐和溶剂,基于该电解液的重量,该电解液包含 10-40 重量%的式 1 化合物或其分解产物,及 1-40 重量%的脂族腈化合物;本发明也提供一种包括该非水性电解液的电化学装置。

[0009] [式 1]

[0010]



[0011] 其中, X 和 Y 各自独立地为氢、氯或氟,只是 X 和 Y 不都为氢。

[0012] 在另一个方面,本发明提供了一种电化学装置,包括:阴极,其具有形成于阴极活性物质表面与脂族腈化合物之间的络合物;以及阳极,其上形成有涂层,该涂层包含式 1 化合物的分解产物。

[0013] 在又一个方面,本发明提供了一种电化学装置,包括:阴极,具有形成于阴极活性物质的表面与脂族腈化合物之间的络合物;以及非水性电解液,其包含式 1 化合物或其分解产物。

[0014] 在再一个方面,本发明提供了一种电化学装置,包括:阳极,其上形成有涂层,该涂层包含式 1 化合物的分解产物;以及非水性电解液,其包含脂族腈化合物。

[0015] 在本发明中,该脂族腈化合物可为脂族单腈化合物、脂族二腈化合物或它们的混合物,其中该脂族单腈化合物可以由下式 2 表示:

[0016] [式 2]

[0017] $N \equiv C-R$

[0018] 其中, R 为 $(CH_2)_n-CH_3$ (n 为 1-11 的整数);以及

[0019] 该脂族二腈化合物可以由下式 3 表示

[0020] [式 3]

[0021] $N \equiv C-R-C \equiv N$

[0022] 其中, R 为 $(CH_2)_n$ (n 为 2-12 的整数)。

[0023] 在本发明中,该脂族腈化合物优选为琥珀腈、丁腈、戊腈或它们的混合物。

[0024] 此外,在本发明中,式 1 化合物的分解产物具有开环结构。

附图说明

[0025] 图 1 至 7 为显示在电池充电至 4.2V 的状态下,储存在 150°C 的烘箱之后,电池是否发生着火和爆炸的曲线图。在此,图 1 对应实施例 1,图 2 对应实施例 2,图 3 对应实施例 3,图 4 对应比较例 1,图 5 对应比较例 3,图 6 对应比较例 2,以及图 7 对应比较例 4。

[0026] 图 8 为显示为了检测实施例 1 和实施例 3 以及比较例 1 所制得的每个电池的热稳定性,利用差式扫描量热计 (DSC) 进行热生成分析的结果的曲线图。

具体实施方式

[0027] 在下文中,将详细描述本发明。

[0028] 本发明人通过实验发现,式 1 化合物和具有氰基(-CN)官能团的腈化合物显示出在保证与热冲击有关的电池安全性方面以及在高温循环寿命方面的协同效应(参见实验 1 和图 1 至 7)。

[0029] 当组合使用式 1 化合物和脂族腈化合物时,它们能够显示出在电池安全性方面的协同效应,并且其机理如下。

[0030] 因为在充电后的阴极和电解液之间的快速放热反应,所以可能发生锂离子电池的着火和爆炸反应,并且如果电池的容量增加,仅控制阴极和电解液之间的放热反应不能保证电池的安全性。

[0031] 一般而言,当该阴极的充电电压高或电池的容量增加(电池堆数量(袋型电池等)或果冻卷(jelly-roll)的电极线圈数量(圆柱状或棱柱状电池等)增加)时,电池的能量等级会提升,因此该电池会因为物理冲击(例如热、温度、压力等)而倾向于生成热,或者在严重的情况下爆炸,因而降低电池的安全性。

[0032] 与碳酸亚乙酯相比,式 1 化合物可避免或延迟电池因为放热反应而着火。这是因为式 1 化合物由具有高阻燃作用的卤素基化合物(例如引入有氟(F)和氯(Cl)中的至少一种的化合物)组成,具体地,该化合物在充电时可在阳极表面上形成 SEI 层(保护层),而延缓电池内部发生微小或巨大的热短路。

[0033] 然而,当式 1 化合物或其分解产物单独使用时,不能得到充分保证电池的安全性,尤其是电池的高温安全性(参见图 4 和 5),因此本发明的特征在于组合使用脂族腈化合物和式 1 化合物或其分解产物。

[0034] 当组合使用脂族腈化合物和式 1 化合物或其分解产物时,该脂族腈化合物可在由锂-过渡金属氧化物构成的阴极表面上形成络合物,以抑制电解液和阴极之间的反应,从而控制热生成以及控制电池的温度的升高。此外,该络合物形成可避免被因为阴极结构的坍塌所解放的氧加速的电解液着火,并且避免因为生成热而发生电池的内部短路(参见图 8)。

[0035] 简而言之,1) 式 1 化合物或其分解产物以及 2) 由络合物制成的所得到的保护层,可显示出协同效应而改良电池的安全性,其中该络合物形成于脂族二腈化合物如琥珀腈或脂族单腈化合物如丁腈与阴极活性物质的表面之间。

[0036] 此外,当组合使用式 1 化合物或其分解产物以及脂族腈化合物时,它们可显示出在电池性能方面的协同效应,并且其机理如下。

[0037] 在初始充电循环(其通常称为电池的化成)时,式 1 化合物或其分解产物在阳极上形成密集且紧邻的钝化层。该钝化层防止碳酸酯溶剂共嵌入于活性物质的层状结构中,以及碳酸酯溶剂的分解,从而减少电池中的不可逆反应。此外,该钝化层仅允许锂离子(Li^+)经过它嵌入/脱嵌,从而提升电池的使用寿命特征。

[0038] 然而,由该化合物形成的钝化层(SEI 层)在高温(60°C 以上)下容易分解而产生大量气体(CO_2 和 CO),尤其是在圆柱电池的情况下,所产生的气体会破坏用来截断电流的断流装置(CID),其为位于圆柱盖区域的电化学装置,从而减少电池的功能。在一些情况下,产

生的气体打开盖区域,因此电解液泄漏而腐蚀电池的外表或引起电池的性能的大幅降低。

[0039] 根据本发明,通过式 1 化合物或其分解产物与氰基(-CN)官能团之间的化学反应,使用该脂族腈化合物,可以抑制由式 1 化合物或其分解产物导致的气体产生,从而提高电池的高温循环寿命特性。

[0040] 当与大容量电池性能的改良一起考虑该作用时,丁腈或戊腈最适于作为脂族单腈,琥珀腈最适于作为脂族二腈。

[0041] 在脂族二腈化合物中,那些具有长的链长度的脂族二腈化合物对电池的性能和安全性不具有大的作用,或者不利地影响电池的性能,因此那些具有短的链长度的脂族二腈化合物是优选的。然而,链长度过短的丙二腈(CN-CH₂-CN)造成副反应,例如电池中产生气体,因此优选采用具有 2-12 脂族烃(CN-(CH₂)_n-CN, n = 2-12)的二腈化合物,包括琥珀腈。在它们之中,更优选选择碳数少的腈。最优选琥珀腈。

[0042] 脂族单腈化合物显示出与上述脂族二腈化合物同样的趋势,但是当考虑到电池中的副反应时,优选选择那些具有 2-12 个脂族碳的单腈化合物(CN-(CH₂)_n-CH₃, n = 1-11)。在它们之中,更优选选择碳数少的腈。丁腈和戊腈是最优选的。

[0043] 同时,在包含氰基官能团的化合物中,芳香腈以及氟化芳香腈化合物不是优选的,因为它们在电池中容易电化学分解,而妨碍锂离子的迁移,因而恶化电池的性能。

[0044] 在本发明的电解液中,用作溶剂的式 1 化合物或其分解产物的含量优选为 10-40 重量%。

[0045] 式 1 化合物是引入有电负性高的氟(F)和氯(Cl)中的至少一种的化合物,并具有高氧化电压,也就是高抗氧化性,因为由于氟或氯的强吸电子作用而难以氧化。因此,即使在大于 4.2V 的高充电电压,例如大于 4.35V 的充电电压下,式 1 化合物也不分解,因而能够足以起到电解液溶剂的作用。所以,如果使用式 1 化合物作为电池的电解液溶剂,那么即使当其充电至 4.35V 并放电时,电池也将显示优异的循环寿命特性。

[0046] 同时,形成钝化层要先消耗式 1 化合物或其分解产物。在此,式 1 化合物或其分解产物的消耗量与阳极的电容量成正比例。此外,用于在阳极上形成钝化层之后剩余的式 1 化合物充当电解液溶剂,以提供电池安全性如阻燃性。因此,本发明的另一特征为,以即使在形成阳极钝化层之后仍能够剩余在电解液中的量,例如,以基于该电解液重量的 10 重量%以上的量,使用式 1 化合物或其分解产物。

[0047] 如上所述,就电池的安全性如阻燃性而论,优选使用大量式 1 化合物,但是由于其具有高粘度而降低电解液的离子传导性以及阻碍 Li 离子的迁移,因此式 1 化合物可能降低电池的循环寿命和容量。据此原因,基于电解液的重量,式 1 化合物的使用量优选为 40 重量%以下。

[0048] 考虑到电解液的性能,该脂族二腈化合物的含量优选为 1-10 重量%,更优选为 1-5 重量%,最优选为 1-3 重量%。

[0049] 而且,该脂族单腈化合物,尤其是丁腈和戊腈,具有提高电解液的离子传导性以及降低电解液的粘度的作用,据此原因,该脂族单腈化合物在电解液中的含量优选为 1-40 重量%,更优选为 1-20 重量%,最优选为 1-10 重量%。

[0050] 除了式 1 化合物之外,本发明的用于锂二次电池的非水性电解液通常还包含易燃的非水性有机溶剂,该易燃的非水性有机溶剂包括环状碳酸酯、线型碳酸酯及其组合。环状

碳酸酯的典型实例包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯 (PC)、 γ -丁内酯 (GBL) 等, 线型碳酸酯的典型实例包括碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 等。

[0051] 该非水性电解液包含锂盐, 其非限制性实例包括 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiSO_3CF_3 和 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (x 和 $y =$ 自然数)。

[0052] 同时, 该脂族腈化合物可通过其偶极矩高的氰基官能团与包含于该阴极活性物质中的过渡金属如钴成键。具体地, 氰基官能团在高温下可与该阴极的表面形成较强的键, 从而形成络合结构。

[0053] 为了简化电池的制造过程, 优选将脂族腈化合物引入电解液中, 然后在阴极活性物质的表面和该脂族腈化合物之间形成络合物。然而, 在组装电池之前, 也可独立地制备在其表面上形成有络合物的阴极。

[0054] 优选地, 在阴极活性物质表面与该脂族腈化合物之间的络合物是通过下列方法形成的: 将包括涂布于集电极上的阴极活性物质的阴极浸入包含向其中加入的脂族腈化合物的电解液中, 随后在高温下热处理。该高温热处理可在不影响电极活性物质与粘合剂的温度范围内, 一般在 180°C 以下的温度下进行。另外, 虽然高温热处理取决于该脂族腈化合物的种类, 但是高温热处理可在避免该脂族腈化合物过度蒸发的温度范围内, 通常是在 100°C 以下的温度下进行。一般而言, 该高温处理适合在 60°C 和 90°C 之间的温度下进行。在 30°C 和 40°C 之间的温度下的长时间处理也可得到同样的效果。

[0055] 另外, 在本发明中, 能够在阳极表面上形成钝化层的化合物另外可用来防止副反应, 其中由式 1 化合物如氟代碳酸亚乙酯形成于该阳极上的钝化层在高温下释放出大量气体。该化合物的非限制性实例包括烯属化合物 (alkylene compound) 如碳酸亚乙烯酯 (VC), 含硫化合物如环丙亚砜 (propane sulfone)、亚硫酸亚乙酯或 1,3-丙磺酸内酯, 以及基于内酰胺的化合物如 N-乙酰内酰胺)。

[0056] 此外, 根据本发明的电解液可同时包括碳酸亚乙烯酯、环丙亚砜和亚硫酸亚乙酯, 但是还可以向电解液中仅选择性地添加含硫化合物, 以改良该电池的高温循环寿命特性。

[0057] 可根据本发明制造的电化学装置的典型实例为锂二次电池, 其可以包括 (1) 能够嵌入和脱嵌锂离子的阴极; (2) 能够嵌入和脱嵌锂离子的阳极; (3) 多孔性隔膜; 以及 (4) a) 锂盐和 b) 电解液溶剂。

[0058] 一般而言, 作为用于锂二次电池的阴极活性物质, 可使用含锂的过渡金属氧化物。该阴极活性物质可为选自如下的至少一种材料: LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 和 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (其中 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$, M 为金属如 Mg、Al、Sr 或 La)。同时, 作为用于锂二次电池的阳极活性物质, 可使用碳、锂金属或锂合金。另外, 其它能够锂嵌入/脱嵌且基于锂而言电位小于 2V 的金属氧化物 (例如 TiO_2 与 SnO_2) 也可用作该阳极活性物质。

[0059] 根据本发明的锂二次电池可为圆柱状、棱柱状或类似袋状。

[0060] 在下文中, 将参考实施例更详细地描述本发明。然而, 应当了解, 这些实施例仅是示例性的并且本发明不限于此。

[0061] 实施例

[0062] 实施例 1

[0063] 本实施例中使用的电解液为具有 FEC : PC : DMC = 2 : 1 : 7 的组成的 0.8M LiPF_6 溶液。向该电解液中加入 2 重量%的琥珀腈。分别使用人造石墨和 LiCoO_2 作为阳极活性物质和阴极活性物质。然后,以常规方法制造圆柱电池。

[0064] 实施例 2

[0065] 除了包含有氟代碳酸亚乙酯 (FEC) 的碳酸酯溶剂的组成比为 30 : 5 : 65 之外,以和实施例 1 同样的方法制造圆柱电池。

[0066] 实施例 3

[0067] 除了使用 5 重量%的丁腈取代琥珀腈之外,以和实施例 1 同样的方法制造圆柱电池。

[0068] 比较例 1

[0069] 使用具有 FEC : PC : DMC = 2 : 1 : 7 的组成的 0.8M LiPF_6 溶液作为电解液。分别使用人造石墨和 LiCoO_2 作为阳极活性物质和阴极活性物质。然后,根据常规的方法制造圆柱电池。

[0070] 比较例 2

[0071] 使用具有 EC : PC : DMC = 2 : 1 : 7 的组成的 0.8M LiPF_6 溶液作为电解液。向该电解液中加入 2 重量%的琥珀腈。分别使用人造石墨和 LiCoO_2 作为阳极活性物质和阴极活性物质。然后,根据常规的方法制造圆柱电池。

[0072] 比较例 3

[0073] 除了包含有氟代碳酸亚乙酯 (FEC) 的碳酸酯溶剂的组成比为 30 : 5 : 65 之外,以和比较例 1 同样的方法制造圆柱电池。

[0074] 比较例 4

[0075] 除了使用 5 重量%的丁腈代替琥珀腈之外,以和比较例 2 同样的方法制造圆柱电池。

[0076] 在 60°C 下,对由上述实施例和比较例制得的电池都进行热处理 12 小时以上。

[0077] 实验 1

[0078] 将实施例 1-3 以及比较例 1-4 中制得的每一个电池充电至 4.25V,并储存于 150°C 的烘箱中,然后观察电池是否发生着火和爆炸。观察结果示于图 1 至 7。

[0079] 如图 1、2 和 3 可以看出,只有使用氟代碳酸亚乙酯作为电解液溶剂且包含加入到电解液溶剂中的 2 重量%琥珀腈的电池,或者使用氟代碳酸亚乙酯作为电解液溶剂且包含加入到电解液溶剂中的 2 重量%丁腈的电池的情况,实现了在高温下在 3-10 小时或更长的时间内热稳定而不着火的电池。

[0080] 另一方面,在单独加入氟代碳酸亚乙酯的情况下(图 4 和 5)、仅加入琥珀腈(图 6)的情况下或仅加入丁腈的情况下(图 7),可以看出电池在 150°C 以上的高温下高频率地着火与爆炸,而无法维持高温安全性。在图 7 的情况下,在 1 小时内发生短路,而使电压由 4.2V 降至 0V,并引起电池的爆炸。

[0081] 然而,所包括的电解液包含向其中加入的琥珀腈的电池的优点在于,电池要爆炸的时间长,因为在控制由阴极和电解液之间的反应导致的热生成以及阴极结构坍塌方面,该电池优于所包括的电解液单独包含氟代碳酸亚乙酯的电池。

[0082] 实验 2

[0083] 将实施例 1 和 2 以及比较例 1 所制造的每一个电池充电至 4.2V。使用常用的热重分析仪 DSC(差式扫描量热计),其中两个可抵抗电解液的蒸气压的高压盘被用作测量盘。向一个盘中引入从充电至 4.2V 的每一个电池中取出的阴极样品约 5-10mg,而另一个盘为空的。在以 5°C / 分钟的速率将盘加热至 400°C 以测量对应于热生成的温度峰的同时,分析二盘之间的发热量差。

[0084] 如图 8 所示,没有脂族单腈或脂族二腈化合物所制造的电池(比较例 1)在约 200°C 显示热生成峰。通常,在约 200°C 的峰表示由电解液和阴极之间的反应造成的热生成,而在约 240°C 的峰则表示由包括电解液和阴极之间的反应以及阴极结构的坍塌的结合因素所造成的热生成。然而,可以看出,比较例 1 显示在约 200°C 的强峰,同时伴随在约 240°C 由结合因素造成的热生成。另一方面,所包括的非水性电解液包含向其中添加的琥珀腈或丁腈的电池显示出热生成的显著减少,而没有显示出上述两个温度峰。这表示,由于通过琥珀腈 / 丁腈与阴极表面之间的强键形成保护层,所以电解液与阴极之间的反应造成的热生成可得到控制。

[0085] 工业应用性

[0086] 从上面可以看出,根据本发明,当组合使用式 1 化合物和脂族腈化合物时,它们即使在高容量电池的情况下,也可显示出在保证与热冲击有关的安全性方面和在高温循环寿命方面的协同效应,并且还可以提供优异的电池性能。

[0087] 尽管为了示例性目的已经描述了本发明的优选实施方案,但是本领域的技术人员应当理解,在不脱离所附的权利要求书中所公开的本发明的范围和精神的情况下,可以对本发明作出各种修正、添加和替换。

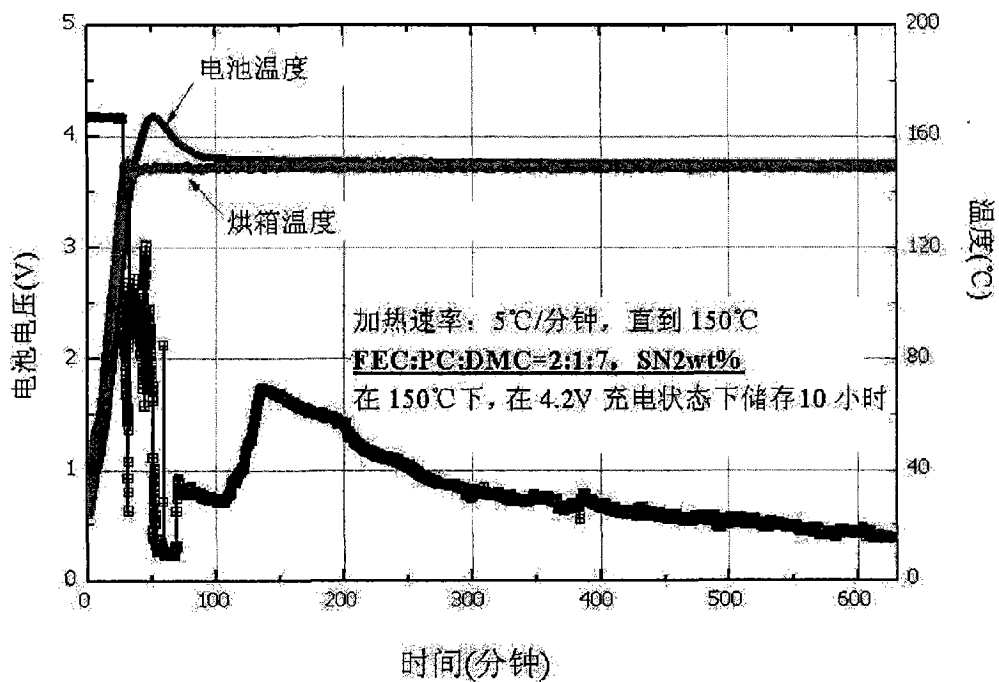


图 1

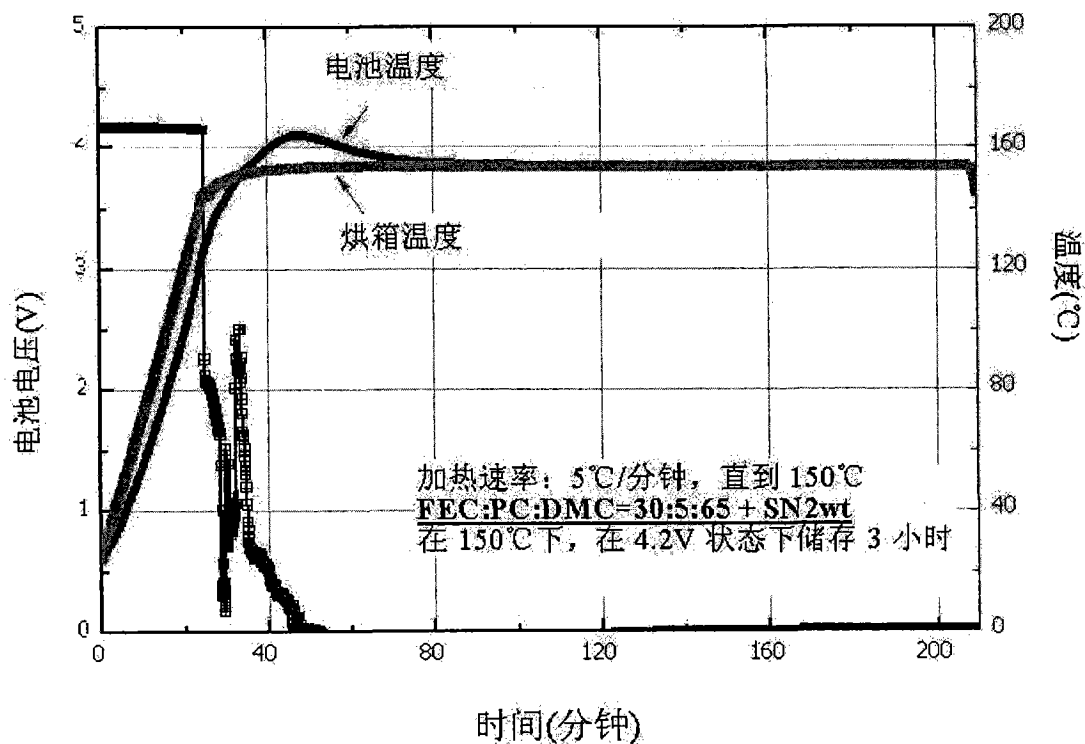


图 2

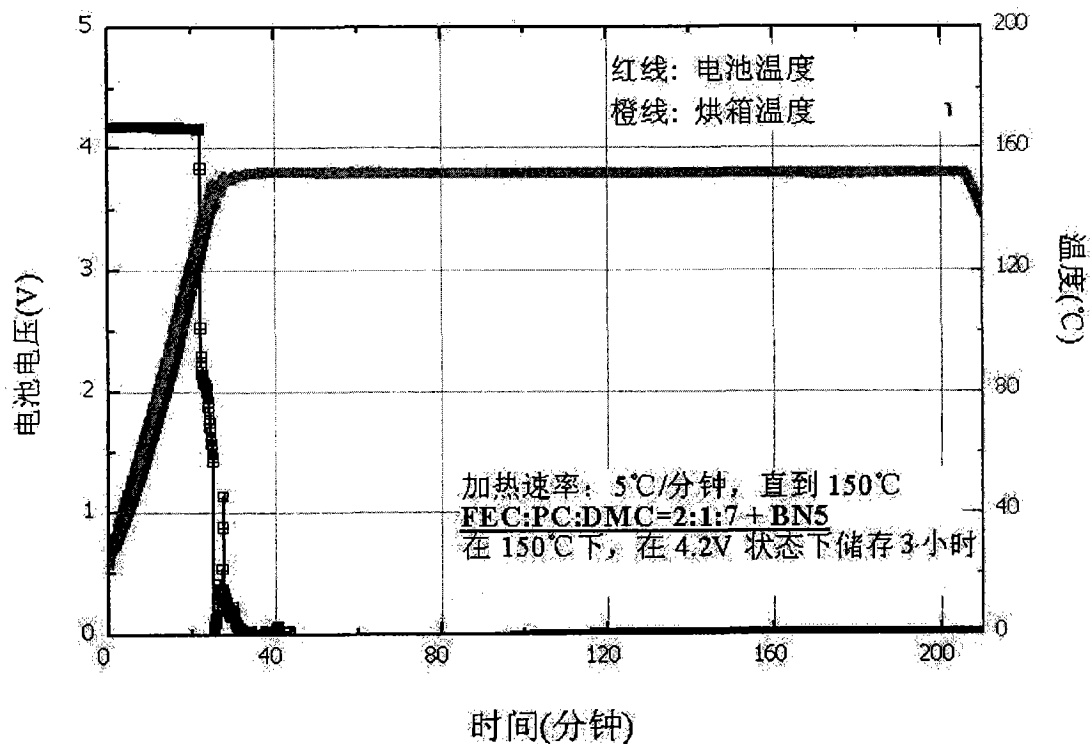


图 3

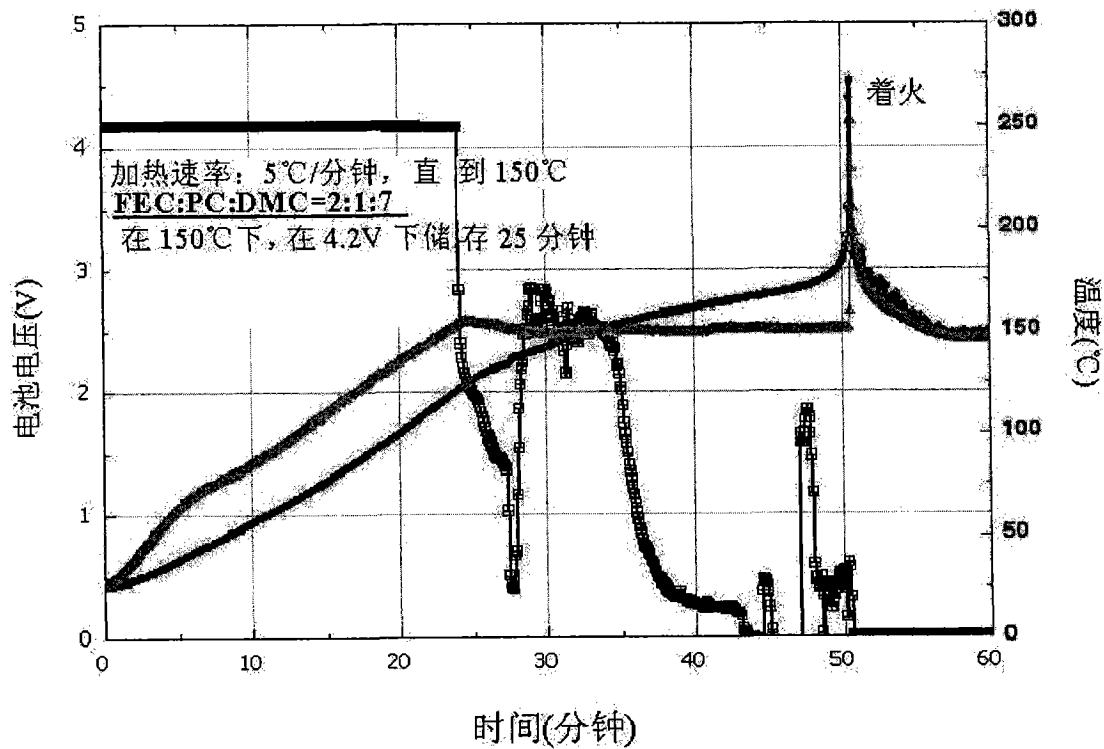


图 4

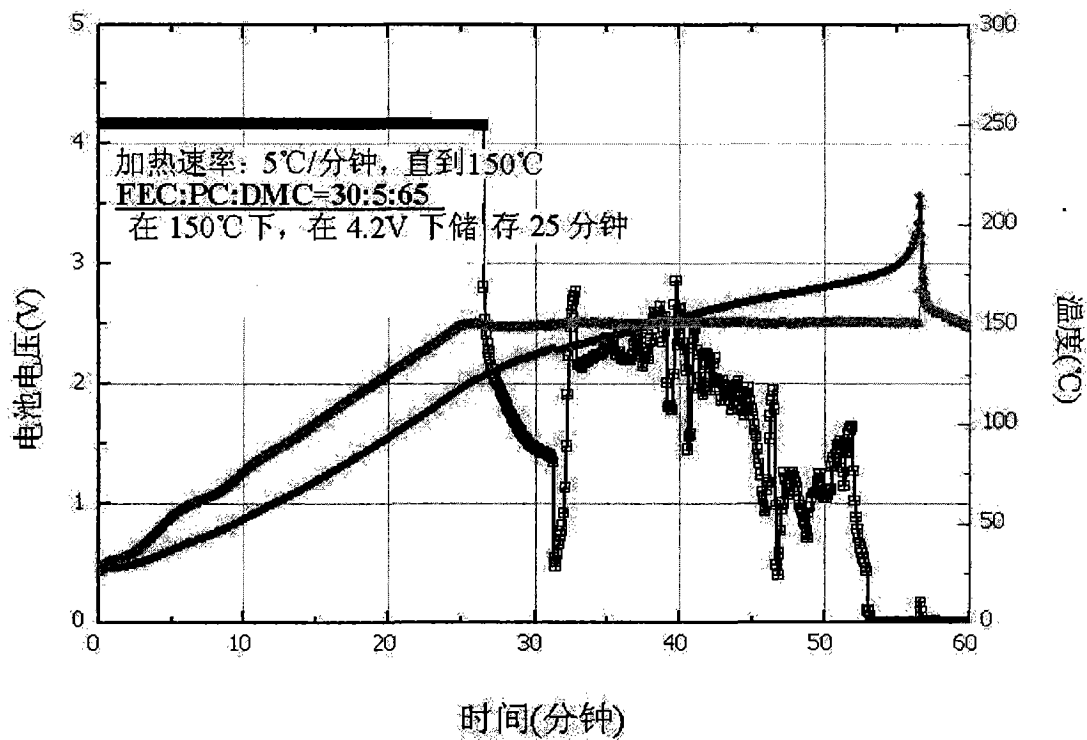


图 5

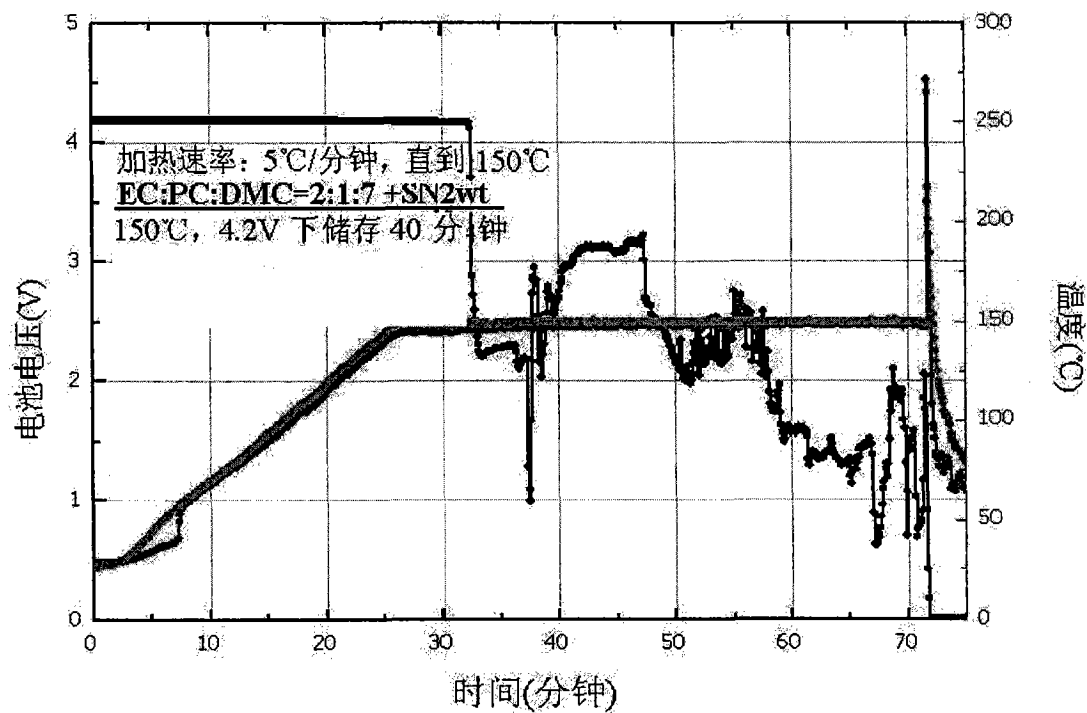


图 6

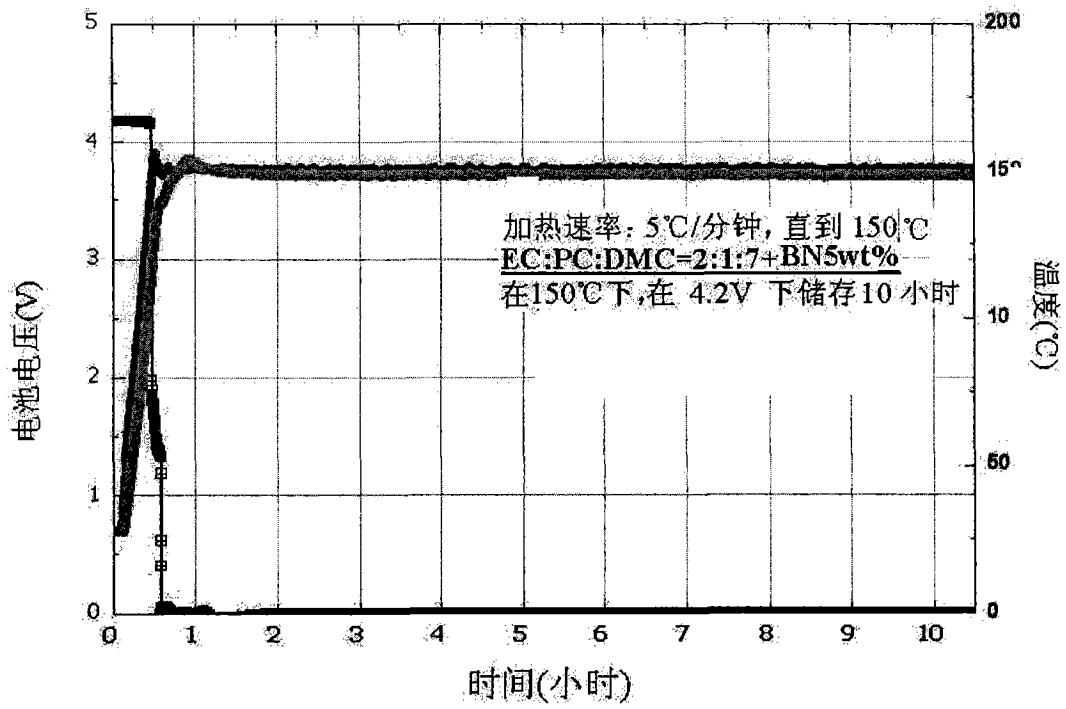


图 7

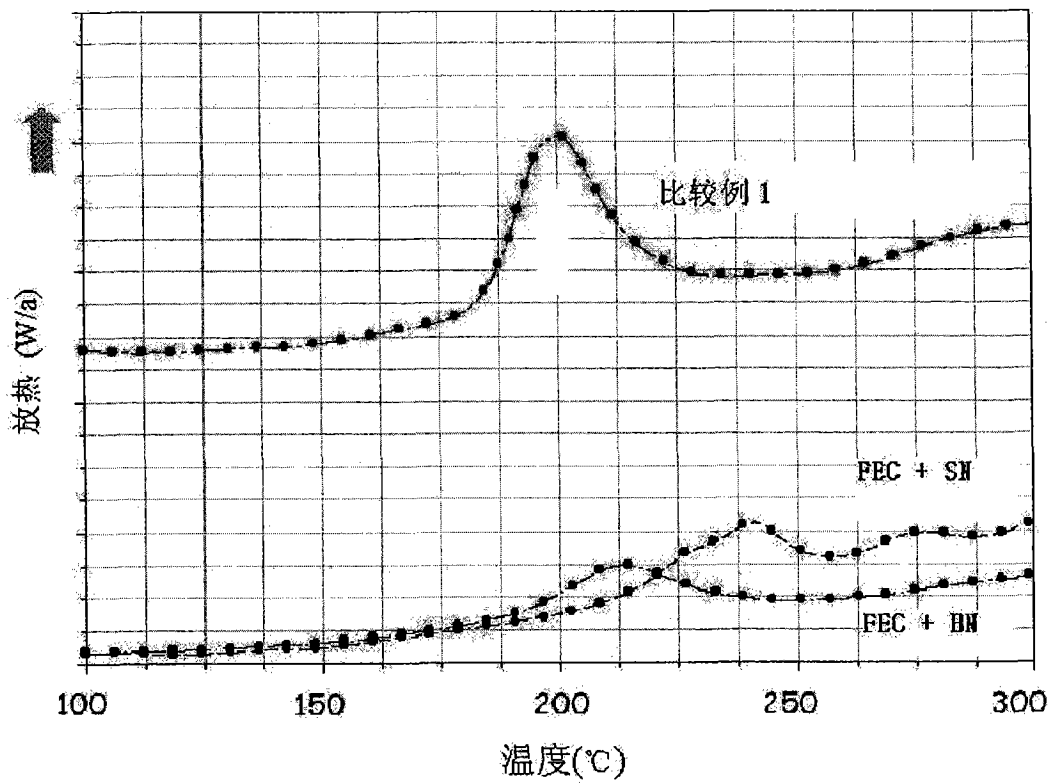


图 8