



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101803101 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 09

(21) 申请号 200880107650. 9

(22) 申请日 2008. 09. 18

(30) 优先权数据

10-2007-0095431 2007. 09. 19 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 03. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2008/005511 2008. 09. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02009/038358 EN 2009. 03. 26

(73) 专利权人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 全钟昊 曹正柱 李镐春

(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 1246736 A, 2000. 03. 08, 说明书第 4 页第 4 段 - 第 9 页第 4 段.

CN 1698232 A, 2005. 11. 16, 全文.

CN 1412872 A, 2003. 04. 23, 说明书第 9 页第 9 行 - 第 26 行.

CN 1246736 A, 2000. 03. 08, 说明书第 4 页第 4 段 - 第 9 页第 4 段.

审查员 赵慧

权利要求书 3 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

非水电解质锂二次电池

(57) 摘要

一种含有一个由能够包藏或释放锂离子的碳材料制成的阳极、一个由含锂的氧化物制成的阴极, 以及一种非水电解质的锂二次电池。该非水电解质包括一种含有  $\text{LiPF}_6$  和  $\text{LiBF}_4$  的锂盐; 以及一种基于非线型碳酸酯的混合有机溶剂, 该混合有机溶剂中 (a) 一种含有碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯与碳酸亚丙酯的混合物的环状碳酸酯, 与 (b) 一种基于丙酸酯的酯如丙酸乙酯, 以约 10 : 90 至约 70 : 30 的体积比 (a : b) 混合。该锂二次电池确保了出色的高速充电 / 放电特性, 以及改进的寿命周期和低温放电特性, 因为其包括不含线型碳酸酯的预定的混合有机溶剂。另外, 由于高温下的气体产生受到限制, 电池组可以以改进的方式进行安装。

1. 一种包括一个阳极、一个阴极、一个所述阳极和所述阴极之间的隔膜, 以及一种非水电解质的锂二次电池,

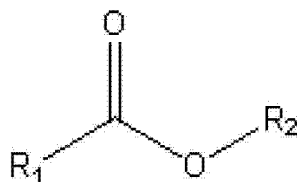
其中所述非水电解质包括:

一种含有  $\text{LiPF}_6$  和  $\text{LiBF}_4$  的锂盐,

一种基于非线性碳酸酯的混合有机溶剂, 其中 (a) 一种含有碳酸亚乙酯或碳酸亚乙酯与碳酸亚丙酯的混合物的环状碳酸酯, 与 (b) 一种由以下化学式 1 表示的基于丙酸酯的酯, 以 10:90 至 70:30 的体积比 (a:b) 混合, 以及

针对阳极与基于丙酸酯的酯之间的反应的抑制剂, 其中所述抑制剂为选自以下的任一种化合物或者其中至少两种化合物的混合物: 具有  $\text{S}=\text{O}$  基团的化合物、碳酸亚乙烯酯、具有乙烯基的环状碳酸酯、氟代碳酸亚乙酯、环状酸酐以及 1,3- 二氧戊环-2- 酮基甲基烯丙基磺酸酯,

化学式 1



其中  $\text{R}_1$  为  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}_2$  为一种线型或支化的  $\text{C}_{1-6}$  烷基, 且  $\text{R}_2$  可为未取代的或被至少一种卤素取代。

2. 权利要求 1 的锂二次电池, 其中  $\text{LiBF}_4$  的含量基于非水电解质的总重量计为 0.05-1.0 重量%。

3. 权利要求 1 的锂二次电池, 其中所述锂盐还包括选自  $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$  和  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  中的任一种或者至少两种的混合物。

4. 权利要求 1 的锂二次电池, 其中碳酸亚乙酯与碳酸亚丙酯的体积比 (碳酸亚乙酯: 碳酸亚丙酯) 为 1:0.25 至 1:1。

5. 权利要求 1 的锂二次电池, 其中所述具有  $\text{S}=\text{O}$  基团的化合物为选自环状亚硫酸酯、饱和磺内酯、不饱和磺内酯和非环状磺的任一种化合物或其中至少两种化合物的混合物。

6. 权利要求 5 的锂二次电池, 其中所述环状亚硫酸酯为选自亚硫酸亚乙酯、甲基亚硫酸亚乙酯、乙基亚硫酸亚乙酯、4,5- 二甲基亚硫酸亚乙酯、4,5- 二乙基亚硫酸亚乙酯、亚硫酸亚丙酯、4,5- 二甲基亚硫酸亚丙酯、4,5- 二乙基亚硫酸亚丙酯、4,6- 二甲基亚硫酸亚丙酯、4,6- 二乙基亚硫酸亚丙酯和 1,3- 丁二醇亚硫酸酯的任一种化合物或其中至少两种化合物的混合物。

7. 权利要求 5 的锂二次电池, 其中所述饱和磺内酯为选自 1,3- 丙磺酸内酯、1,4- 丁磺酸内酯及其混合物中的任意一种。

8. 权利要求 5 的锂二次电池, 其中所述不饱和磺内酯为选自乙烯磺酸内酯、1,3- 丙烯磺酸内酯、1,4- 丁烯磺酸内酯和 1- 甲基-1,3- 丙烯磺酸内酯中的任意一种或其中至少两种的混合物。

9. 权利要求 5 的锂二次电池, 其中所述非环状磺为选自二乙烯基磺、二甲基磺、二乙基磺、甲基乙基磺和甲基乙烯基磺中的任意一种或其中至少两种的混合物。

10. 权利要求 1 的锂二次电池, 其中所述具有乙烯基的环状碳酸酯为选自 4- 乙烯

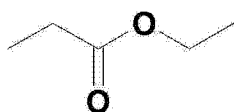
基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙烯基-4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙烯基-4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙烯基-4-正丙基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙烯基-5-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙烯基-5-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮,以及4-乙烯基-5-正丙基-1,3-二氧戊环-2-酮中的任意一种或其中至少两种的混合物。

11. 权利要求1的锂二次电池,其中所述针对阳极与基于丙酸酯的酯之间的反应的抑制剂的含量基于非水电解质的总重量计为0.05-10重量%。

12. 权利要求1的锂二次电池,其中所述由化学式1表示的基于丙酸酯的酯包括至少一种选自基于丙酸甲酯的酯、基于丙酸乙酯的酯、基于丙酸丙酯的酯和基于丙酸丁酯的酯的化合物。

13. 权利要求12的锂二次电池,其中所述基于丙酸乙酯的酯化合物由下述化学式2表示:

化学式2



其中至少一个氢原子可被氟替代。

14. 权利要求1的锂二次电池,其中所述阳极由能够包藏或释放锂离子的碳材料制备。

15. 权利要求1的锂二次电池,其中所述阴极由含锂的氧化物制备。

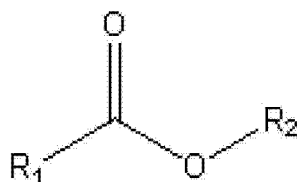
16. 一种非水电解质,包括:

一种含有  $\text{LiPF}_6$  和  $\text{LiBF}_4$  的锂盐,

一种基于非线型碳酸酯的混合有机溶剂,其中(a)一种含有碳酸亚乙酯或碳酸亚乙酯与碳酸亚丙酯的混合物的环状碳酸酯,与(b)一种由以下化学式1表示的基于丙酸酯的酯,以10:90至70:30的体积比(a:b)混合,以及

针对阳极与基于丙酸酯的酯之间的反应的抑制剂,其中所述抑制剂为选自以下的任一种化合物或者其中至少两种化合物的混合物:具有  $\text{S}=\text{O}$  基团的化合物、碳酸亚乙烯酯、具有乙烯基的环状碳酸酯、氟代碳酸亚乙酯、环状酸酐以及1,3-二氧戊环-2-酮基甲基烯丙基磺酸酯,

化学式1

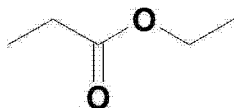


其中  $\text{R}_1$  为  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}_2$  为一种线型或支化的  $\text{C}_{1-6}$  烷基,且  $\text{R}_2$  可为未取代的或被至少一种卤素取代。

17. 权利要求1的非水电解质,其中由化学式1表示的基于丙酸酯的酯包括至少一种选自基于丙酸甲酯的酯、基于丙酸乙酯的酯、基于丙酸丙酯的酯和基于丙酸丁酯的酯的化合物。

18. 权利要求17的非水电解质,其中所述基于丙酸乙酯的酯化合物由如下化学式2表示:

化学式2



其中至少一个氢原子可被氟替代。

## 非水电解质锂二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种非水电解质锂二次电池,更具体地涉及一种具有改进的高温放电特性的锂二次电池。

### 背景技术

[0002] 近来,对能量储存技术的关注不断增加。随着能量储存技术向诸如手机、摄像机和笔记本 PC 等设备以及电动车辆的延伸,对于用作这种电子设备的能源的高能量密度电池的需求增加。锂离子二次电池是最令人满意的电池之一,并且大量改进研究也在活跃地进行中。

[0003] 在目前使用的二次电池中,九十年代初期开发的锂二次电池包括由能够包藏和释放锂离子的碳材料制成的阳极、由含锂的氧化物制成的阴极,以及通过将适量的锂盐溶于混合有机溶剂中获得的非水电解质。

[0004] 锂二次电池的平均放电电压为约 3.6V 至约 3.7V,其显现出比其它电池如碱性电池或镍镉电池显著更高的操作电压。为产生这种更高的操作电压,电解质组合物应在 0-4.2V 的充电/放电电压范围内是电化学稳定的。为此,由一种环状碳酸酯化合物(如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯)与一种线性碳酸酯化合物(如碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯或碳酸二乙酯)适当混合的混合溶剂被用作电解质溶剂。电解质的溶质通常为一种锂盐,如  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  或  $\text{LiClO}_4$ ,它们作为电池中提供锂离子的来源,并因此使得锂电池运行。

[0005] 在锂二次电池的初始充电过程期间,从阴极活性材料如锂金属氧化物中出来的锂离子朝向阳极活性材料如石墨移动,然后嵌入阳极活性材料层之间。此时,由于锂的高反应性,电解质与阳极活性材料的碳在阳极活性材料如石墨的表面反应,从而产生诸如  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{LiOH}$  的化合物。这些化合物在阳极活性材料如石墨的表面形成一种 SEI(固体电解质界面)膜。

[0006] SEI 膜起到离子通道的作用,只允许锂离子通过。由于离子通道作用,SEI 膜阻止了具有高分子量的有机溶剂与电解质中的锂离子一起移动而被嵌入阳极活性材料层中从而破坏阳极结构。因此,由于电解质未与阳极活性材料接触,电解质未被分解,并且电解质中锂离子的量可逆地维持,从而确保稳定的充电/放电。

[0007] 但是,在薄的带角电池中,在上述 SEI 膜形成时,由碳酸酯基溶剂的分解产生的诸如  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}_6$  的气体使电池的厚度在充电过程中增加。此外,如果电池被保持在高温完全充电的状态下,SEI 膜由于电化学能和热能随时间增加而缓慢分解。因此,副反应连续地在阳极的暴露表面和周围电解质之间发生。由于此时连续产生气体,电池的内部压力增加,从而增加了电池的厚度,这可能会引起电子设备,如手机和笔记本电脑中与电池的高温性能相关的问题。此外,由于 SEI 膜不稳定,含有大量碳酸亚乙酯的锂二次电池在电池的内部压力增加方面具有更严重的问题。此外,由于碳酸亚乙酯具有高凝固点(37-39°C),并且在室温下呈固态,因此它在低温下具有低离子传导率。因此,使用含有大量碳酸亚乙酯的非水溶剂的锂电池低温传导性较差。

[0008] 为解决上述问题,已作出努力通过以多种方式改变碳酸酯有机溶剂的溶剂组分组成或添加特定的添加剂来改变 SEI 膜形成反应的相(phase)。但是,本领域中目前已知的是:当溶剂组分改变或者向电解质中加入特定的添加剂以提高电池性能时,一些性能得以提高,但其它的性能在很多情况下劣化。

[0009] 例如,日本专利 No. 3, 032, 338 公开了一种含有由碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和丙酸甲酯组成的三元有机溶剂体系的非水电解质二次电池。但是,线型碳酸酯如碳酸二甲酯使锂二次电池的充电/放电循环效率劣化,且丙酸甲酯使放电性能劣化,因为其与阳极的反应性较高。

[0010] 此外,日本专利公开文本 No. 2005-276844 公开了一种含有由环状碳酸酯和线型碳酸酯组成的二元体系有机溶剂及一种由  $\text{LiBF}_4$  和 / 或  $\text{LiPF}_6$  组成的锂盐的非水电解质二次电池。但是,该锂二次电池由于线型碳酸酯之故具有劣化的充电/放电效率。

[0011] 另外,日本专利 No. 3, 029, 271 公开了一种使用混合有机溶剂的锂二次电池,在所述混合有机溶剂中,一种环状碳酸酯(如碳酸亚丙酯)和一种线型酯化合物(如乙酸甲酯)被混合。但是,由于乙酸甲酯也具有与阳极相对高的反应性,因此也使放电特性劣化。

[0012] 同时,日本专利公开文本 No. H07-153486 公开了一种使用如下电解质的锂二次电池:即所述电解质通过将 0.5-50 体积%的  $\gamma$  丁内酯加入 1:1 (体积比)的碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯的混合物中制备。但是,如果  $\gamma$  丁内酯以这种方式加入,则虽然在低温下的高速放电特性得以改进,但电池的寿命会缩短。

[0013] 如上所述,开发一种能够提供具有出色的高速充电/放电特性、寿命周期、低温放电特性和高温放电特性的锂二次电池的非水电解质组合物是非常紧迫的。

## 发明内容

[0014] 本发明被设计用于解决现有技术中的问题,因此本发明的一个目的是提供一种锂二次电池,其具有出色的充电/放电特性和改进寿命周期以及低温放电特性,尤其限制高温时的气体产生。

[0015] 为实现上述目的,本发明提供一种如下的锂二次电池:其含有一个由能够包藏或释放锂离子的碳材料制成的阳极、一个由含锂的氧化物制成的阴极,以及一种非水电解质,其中所述非水电解质包括一种含有  $\text{LiPF}_6$  和  $\text{LiBF}_4$  的锂盐;和一种基于非线型碳酸酯的混合有机溶剂,该混合有机溶剂中 (a) 一种含有碳酸亚乙酯或碳酸亚乙酯与碳酸亚丙酯的混合物的环状碳酸酯,与 (b) 一种线型酯如基于丙酸酯的酯,以约 10:90 至约 70:30 的体积比 (a:b) 混合。

[0016] 本发明的锂二次电池还可包括一种针对阳极与线型丙酸酯(如丙酸乙酯)的反应的抑制剂,以大幅改进高温放电特性。针对丙酸乙酯和阳极之间的反应的抑制剂优选为选自以下材料中的任意一种或其中至少两种的混合物:具有 S=O 基的化合物、碳酸亚乙烯酯、具有乙烯基的环状碳酸酯、氟化碳酸亚乙酯、环状酸酐和 1,3-二氧戊环-2-酮基甲基烯丙基磺酸酯。基于非水电解质的总重量计,针对阳极和丙酸乙酯之间的反应的抑制剂的含量优选为约 0.05 至约 10 重量%。

## 具体实施方式

[0017] 下文中将详细描述本发明的优选实施方案。在进行描述之前,应理解,说明书和所附权利要求书中使用的术语不应被理解为受限于一般含义和词典含义,而应在允许发明人为获得最好解释而对术语进行合适定义的原则基础上,基于与本发明的技术方案相应的含义和概念进行解释。

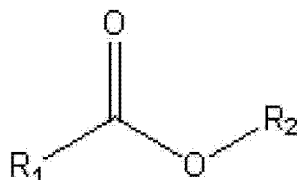
[0018] 如上所述,锂二次电池包括由能够包藏或释放锂离子的碳材料制成的阳极、由含锂的氧化物制成的阴极,以及非水电解质。

[0019] 所述非水电解质包括一种含有  $\text{LiPF}_6$  和  $\text{LiBF}_4$  的锂盐;以及一种基于非线型碳酸酯的混合有机溶剂,在该混合有机溶剂中 (a) 一种含有碳酸亚乙酯或碳酸亚乙酯与碳酸亚丙酯的混合物的环状碳酸酯,与 (b) 一种线型酯如基于丙酸酯的酯,以约 10:90 至约 70:30 的体积比 (a:b) 混合。

[0020] 本发明中使用的基于丙酸酯的酯可由以下化学式 1 表示:

[0021] 化学式 1:

[0022]



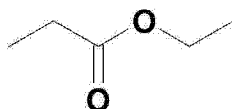
[0023] 其中  $\text{R}_1$  为  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}_2$  为一种线型或支化的  $\text{C}_{1-6}$  烷基,且  $\text{R}_2$  可为未取代的或被至少一种卤素取代。

[0024] 由化学式 1 表示的基于丙酸酯的酯化合物的非限制性实例包括至少一种选自丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯和丙酸丁酯的化合物。基于丙酸乙酯的酯是优选的。

[0025] 基于丙酸乙酯的酯化合物可由以下化学式 2 表示:

[0026] 化学式 2:

[0027]



[0028] 其中至少一个氢原子可被氟替代。

[0029] 本发明锂二次电池的非水电解质中含有的锂盐含有  $\text{LiPF}_6$  和  $\text{LiBF}_4$ ,但不限于此。本发明中采用的两种锂盐  $\text{LiPF}_6$  和  $\text{LiBF}_4$  的混合物可限制气体的产生,因为其提供了高温稳定性,并因此限制了高温储存期间电解质在电极表面的分解,而不会由于丙酸乙酯使低温放电特性和高速放电特性劣化,因此能够提高电池组的安装性能。

[0030]  $\text{LiPF}_6$  和  $\text{LiBF}_4$  的量可按需要适当地控制。例如,向有机溶剂中加入  $\text{LiPF}_6$  时, $\text{LiPF}_6$  的浓度可为约 0.5 至约 2.0M。当浓度不低于约 0.5M 时,电解质的传导性能出色,且锂二次电池的高速放电特性和寿命周期特性极大地提高。当浓度不大于约 2.0M 时,低温放电特性和高速放电特性是出色的,并且在高温储存时电解质在电极表面的分解反应受到了非常好的限制。

[0031] 此外, $\text{LiBF}_4$  的含量基于非水电解质总重量计为约 0.05 至约 1.0 重量%。当  $\text{LiBF}_4$  的含量不低于 0.05 重量%时,高温下电池中的气体产生受到良好的限制。当  $\text{LiBF}_4$  的含量不大于约 1.0 重量%时,在初始充电过程中在电极表面所产生的 SEI (固体电解质界面)膜

的量被最适当地保持。

[0032] 在本发明锂二次电池的非水电解质中,其中所含的作为电解质的锂盐可采用任何一种通常用于锂二次电池电解质的锂盐,且锂盐除上文提及的 $\text{LiPF}_6$ 和 $\text{LiBF}_4$ 以外还可包括 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 和 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 中的一种或者至少两种的混合物。

[0033] 碳酸亚乙酯或碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的混合物具有高介电常数,因此容易使电解质中的锂盐解离,因此有利于电池的充电/放电容量的提高。如果混合了碳酸亚丙酯,则碳酸亚丙酯相对于碳酸亚乙酯的优选的体积比为0.25至1,且在该范围内充电/放电容量可得到提高。本发明的锂二次电池的非水电解质采用了一种基于非线型碳酸酯的有机溶剂。为提高锂二次电池的充电/放电效率,不加入线型碳酸酯,但如果其不对本发明的目的产生任何负面影响,则也可含有少量的线型碳酸酯。

[0034] 丙酸乙酯为一种具有低凝固点和高沸点,并具有出色的低温特性的线型碳酸酯。此外,丙酸乙酯对阳极具有较低的反应性。这种碳酸酯乙酯与上述环状碳酸酯混合,有助于改善锂二次电池的低温放电特性和寿命周期。(a)含有碳酸亚乙酯或碳酸亚乙酯与碳酸亚丙酯的混合物的环状碳酸酯与(b)线型酯如丙酸乙酯的体积比(a:b)优选在约10:90至约70:30的范围内,更优选在约20:80至约60:40的范围内。

[0035] 如果丙酸乙酯的体积比小于上述比例,则锂二次电池的低温放电特性劣化。如果丙酸乙酯的体积比超过上述范围,则锂二次电池的高速充电/放电特性劣化。

[0036] 此外,本发明的锂二次电池的非水电解质还可包括针对阳极和丙酸乙酯之间的反应的抑制剂。

[0037] 如上所述,丙酸乙酯在常温下与阳极的反应性较低,因此具有出色的放电特性,但在高温下,由于丙酸乙酯与阳极反应,放电特性可能会劣化。因此,为防止高温储存时由于自放电现象而导致高温放电性能劣化,根据本发明可加入针对阳极与丙酸乙酯之间反应的抑制剂。

[0038] 当锂二次电池初始充电时,这种抑制剂先于环状碳酸酯和丙酸乙酯发生分解而在阳极上形成膜。因此,甚至在高温下亦可防止丙酸乙酯与阳极反应而使放电性能劣化。

[0039] 针对阳极与丙酸乙酯之间反应的抑制剂优选地采用选自以下的任何一种化合物或者其中至少两种的混合物:具有 $\text{S}=\text{O}$ 基团的化合物、碳酸亚乙烯酯、具有乙烯基的环状碳酸酯、氟代碳酸亚乙酯、环状酸酐以及1,3-二氧戊环-2-酮基甲基烯丙基磺酸酯。

[0040] 具有 $\text{S}=\text{O}$ 基团的化合物可为选自环状亚硫酸酯、饱和磺内酯、不饱和磺内酯和非环状磺的任意一种或其中至少两种的混合物。所述环状亚硫酸酯可为亚硫酸亚乙酯、甲基亚硫酸亚乙酯、乙基亚硫酸亚乙酯、4,5-二甲基亚硫酸亚乙酯、4,5-二乙基亚硫酸亚乙酯、亚硫酸亚丙酯、4,5-二甲基亚硫酸亚丙酯、4,5-二乙基亚硫酸亚丙酯、4,6-二甲基亚硫酸亚丙酯、4,6-二乙基亚硫酸亚丙酯、1,3-丁二醇亚硫酸酯等。另外,饱和磺内酯可为1,3-丙磺内酯、1,4-丁磺内酯等。此外不饱和磺内酯可为乙烯磺内酯、1,3-丙烯磺内酯、1,4-丁烯磺内酯、1-甲基-1,3-丙烯磺内酯等。此外,非环状磺可为二乙烯基磺、二甲基磺、二乙基磺、甲基乙基磺、甲基乙烯基磺等。

[0041] 同时,具有乙烯基的环状碳酸酯可为4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙烯基-4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙烯基-4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙烯



基-4-正丙基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙烯基-5-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙烯基-5-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙烯基-5-正丙基-1,3-二氧戊环-2-酮等。

[0042] 上述化合物可分别单独使用或者结合使用。

[0043] 针对阳极与丙酸乙酯之间反应的抑制剂可以基于非水电解质的总重量计约 0.05 至约 10 重量 % 的含量添加。

[0044] 此外,在不背离本发明的目的的情况下,也可向非水电解质中加入其它化合物,如内酯、醚、酯、乙腈、内酰胺和酮。

[0045] 用于本发明的锂二次电池的由能够包藏或释放锂离子的碳材料制备的阳极以及由含锂的氧化物制备的阴极可为常用于制备锂二次电池的那些。

[0046] 例如,能够包藏或释放锂离子的碳材料可为低结晶质的碳或高结晶质的碳。所述低结晶质的碳包括软质炭黑或硬质炭黑,高结晶质的碳包括天然石墨、漂浮石墨、热解碳、基于中间相沥青的碳纤维、中间相炭微球、中间相沥青,以及高温烧结的炭,如来自于石油或煤焦油沥青的焦炭,但不限于此。此时,阳极可含有粘合剂,其可使用多种不同的粘合剂聚合物,如 PVDF-共-HFP(聚偏二乙烯-共-六氟丙烯)、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)共聚物,以及改进的 SBR 共聚物。

[0047] 此外,由含锂氧化物制备的阴极活性材料优选地采用含锂的过渡金属氧化物,例如选自  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$  ( $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < c < 1$ ,  $a+b+c=1$ )、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq y < 1$ )、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$  ( $0 < a < 2$ ,  $0 < b < 2$ ,  $0 < c < 2$ ,  $a+b+c=2$ )、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$  ( $0 < z < 2$ )、 $\text{LiCoPO}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$  的任意一种材料或其中至少两种材料的混合物,但不限于此。

[0048] 此外,在阴极和阳极之间通常插入隔膜,且该隔膜可为用作常规隔膜的常见的多孔聚合物膜,如单层形式或层压形式的由乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/乙炔共聚物或乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物制成的多孔聚合物膜。在其它情形中,隔膜可为常见的多孔无纺布,如由具有高熔点的玻璃纤维或者聚对苯二甲酸亚乙酯制成的无纺布,但不限于此。

[0049] 对于锂二次电池的形状类型没有特别的限制,其可以是圆柱形罐状、带角的形状、袋状或硬币状。

[0050] 下文中,通过实施方案更详细地说明本发明。但是,下述实施方案和对比例可以多种方式变化,并且本发明不应被理解为受此限制。以下实施方案仅是为本领域普通技术人员更好地理解本发明而给出的。

#### [0051] 实施方案 1

[0052] 向其中碳酸亚乙酯(EC)和丙酸乙酯(EP)以体积比 3:7 混合的混合有机溶剂中加入  $\text{LiPF}_6$ ,以制备 1M  $\text{LiPF}_6$  溶液,然后向其中加入基于非水电解质的总重量计 0.1 重量 % 的  $\text{LiBF}_4$ ,从而制备非水电解质。

[0053] 然后,袋状锂二次电池通过常见的方式制备,即将如上制备的锂二次电池的非水电解质注入袋状电池中,该袋状电池使用  $\text{LiCoO}_2$  作为阴极活性材料,并使用人造石墨作为阳极活性材料。

#### [0054] 实施方案 2

[0055] 以与实施方案 1 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于使用 0.2 重量 % 的

LiBF<sub>4</sub>。

[0056] 实施方案 3

[0057] 以与实施方案 1 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于使用 0.5 重量 % 的 LiBF<sub>4</sub>。

[0058] 实施方案 4

[0059] 以与实施方案 1 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于使用 1.0 重量 % 的 LiBF<sub>4</sub>。

[0060] 实施方案 5

[0061] 以与实施方案 2 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于使用一种其中碳酸亚乙酯(EC)和丙酸乙酯(EP)以体积比 2:8 混合的混合有机溶剂。

[0062] 实施方案 6

[0063] 以与实施方案 2 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于使用一种其中碳酸亚乙酯(EC)和丙酸乙酯(EP)以体积比 4:6 混合的混合有机溶剂。

[0064] 实施方案 7

[0065] 以与实施方案 2 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于使用一种其中碳酸亚乙酯(EC)和丙酸乙酯(EP)以体积比 7:3 混合的混合有机溶剂。

[0066] 实施方案 8

[0067] 以与实施方案 2 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于还加入 3 重量 % 的碳酸亚乙烯酯(VC)。

[0068] 实施方案 9

[0069] 以与实施方案 2 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于还加入 3 重量 % 的丙磺酸内酯(PS)。

[0070] 实施方案 10

[0071] 以与实施方案 2 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于还加入 3 重量 % 的氟代碳酸亚乙酯(FES)。

[0072] 实施方案 11

[0073] 以与实施方案 2 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于还加入 1 重量 % 的 1,3- 二氧戊环 -2- 酮基甲基烯丙基磺酸酯。

[0074] 实施方案 12

[0075] 以与实施方案 2 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于还加入 3 重量 % 的乙烯基乙基碳酸酯(VEC)。

[0076] 实施方案 13

[0077] 以与实施方案 2 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于还加入 1 重量 % 的琥珀酸酐(SA)。

[0078] 实施方案 14

[0079] 以与实施方案 2 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于还加入 1 重量 % 的丙烯磺酸内酯(PRS)。

[0080] 实施方案 15

[0081] 以与实施方案 2 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于使用一种其中碳酸

亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)和丙酸乙酯(EP)以体积比 3:1:6 混合的混合有机溶剂。

[0082] 对比例 1

[0083] 以与实施方案 1 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于  $\text{LiPF}_6$  被加入一种其中丙酸乙酯(EP)和碳酸亚丙酯(PC)以体积比 3:7 混合的混合有机溶剂中,以制备 1M  $\text{LiPF}_6$  溶液,并将其用作非水电解质。

[0084] 对比例 2

[0085] 以与对比例 1 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于使用  $\text{LiBF}_4$  来代替  $\text{LiPF}_6$ 。

[0086] 对比例 3

[0087] 以与实施方案 1 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于使用一种其中碳酸亚乙酯(EC)和丙酸乙酯(EP)以体积比 8:2 混合的混合有机溶剂来代替其中碳酸亚乙酯(EC)和丙酸乙酯(EP)以体积比 3:7 混合的混合有机溶剂。

[0088] 对比例 4

[0089] 以与实施方案 1 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于使用一种其中碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和丙酸乙酯(EP)以体积比 1:1:1 混合的混合有机溶剂来代替其中碳酸亚乙酯(EC)和丙酸乙酯(EP)以体积比 3:7 混合的混合有机溶剂。

[0090] 对比例 5

[0091] 以与实施方案 1 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于使用一种其中碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和丙酸乙酯(EP)以体积比 1:1:1 混合的混合有机溶剂来代替其中碳酸亚乙酯(EC)和丙酸乙酯(EP)以体积比 3:7 混合的混合有机溶剂。

[0092] 对比例 6

[0093] 以与实施方案 1 中相同的方式制备袋状锂二次电池,不同在于使用一种其中碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和丙酸乙酯(EP)以体积比 1:1:1 混合的混合有机溶剂来代替其中碳酸亚乙酯(EC)和丙酸乙酯(EP)以体积比 3:7 混合的混合有机溶剂。

[0094] 如上所述制备的袋状电池的初始效率、容量可持续率、高温厚度改变、低温放电容量比和高速放电容量比显示于下表 1 中。

[0095] 实验实施例:初始效率、容量可持续率、高温厚度改变、低温放电容量比和高速放电容量比的测量

[0096] 初始效率

[0097] 电解质被注射入根据实施方案和对比例制备的袋状电池后,电池在常温老化 2 天,然后以 0.2C 速率充电 50 分钟。随后,将电池排气并重新密封,在室温及恒电流/恒电压条件下以 0.2C 速率充电至 4.2V,然后在恒流条件下以 0.2C 速率放电至 3.0V,这个过程被称为初始充电/放电。此时,充电/放电容量比被称为初始效率,如下表 1 所示。

[0098] 容量可持续率

[0099] 根据实施方案和对比例制备的袋状电池进行初始充电/放电后,将电池在相同的电压范围内以 1.0C 速率充电/放电 300 次。在 300 次时的容量相对于初始放电容量的可持续率列于下表 1 中。

[0100] 高温厚度改变

[0101] 根据实施方案和对比例制备的袋状电池进行初始充电/放电后,将电池分别充电

至 4.2V, 在 1 小时内加热至 90℃, 然后在 90℃ 保持 4 小时。然后, 测量电池厚度在高温下与在常温下的最大变化值, 该值列于下表 1 中。

[0102] 低温放电特性

[0103] 根据实施方案和对比例制备的袋状电池进行初始充电 / 放电后, 将电池在常温和相同的电压范围内以 1.0C 速率充电并以 0.2C 速率放电。随后, 将以 1.0C 速率充电的电池放入一个 -20℃ 的低温室中, 然后以 0.2C 速率放电。此时, 常温和 -20℃ 下的放电容量比示于下表 1 中。

[0104] 高速放电容量比

[0105] 根据实施方案和对比例制备的袋状电池进行初始充电 / 放电后, 将电池以 1.0C 速率充电 / 放电 4 次, 以 1.0C 速率充电, 然后在相同的电压范围内以 0.2C 速率放电。此时, 第四次的以 1.0C 速率的放电容量与以 0.2C 速率的放电容量之比列于下表 1 中。

[0106] 表 1

[0107]

	初始效率 (%)	容量可持续率 (%)	高温厚度改变 (μm)	低温放电容量比 (%)	高速放电容量比 (%)
实施方案 1	90.3	80.8	503	79	93
实施方案 2	90.0	81.6	439	78	93
实施方案 3	89.7	82.2	365	76	92
实施方案 4	89.1	80.9	304	72	90
实施方案 5	91.5	79.8	480	79	94
实施方案 6	90.2	82.0	411	75	92
实施方案 7	89.4	80.5	377	58	90
实施方案 8	90.3	81.8	444	76	93
实施方案 9	90.1	81.5	389	77	92
实施方案 10	91.0	82.4	465	79	93
实施方案 11	89.8	82.1	372	74	91
实施方案 12	89.2	82.0	368	75	91
实施方案 13	89.5	81.8	379	74	90
实施方案 14	89.7	81.8	350	72	89
实施方案 15	91.1	81.9	401	79	93
对比例 1	88.1	77.2	824	80	94
对比例 2	78.9	63.2	749	27	75
对比例 3	87.5	76.4	280	32	85
对比例 4	89.2	78.1	488	35	84
对比例 5	89.0	72.1	622	43	86
对比例 6	89.7	75.0	581	39	85

[0108] 如表 1 所示, 可清楚地看出根据本发明的实施方案制备的锂二次电池整体上具有优越的特性。另外, 明显可以看出根据对比例制备的锂二次电池与根据实施方案制备的锂二次电池相比整体上具有较劣的特性。虽然根据对比例制备的锂二次电池的一些特性优于实施方案中的锂二次电池的特性, 但其它特性较差。因此, 应理解, 实施方案中的锂二次电

池优于对比例中的锂二次电池。

[0109] 产业实用性

[0110] 本发明的锂二次电池包括一种不含线型碳酸酯的预定的混合有机溶剂,从而确保了出色的高速充电/放电特性,并提高了寿命周期和低温放电特性。另外,本发明的锂二次电池能够提高电池组的安装特性,因为高温下的气体产生受到限制。