



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113054253 A

(43)申请公布日 2021.06.29

(21)申请号 201911385739.8

(22)申请日 2019.12.29

(71)申请人 江西格林德能源有限公司

地址 336000 江西省宜春市上高县工业园
五里岭功能区

(72)发明人 崔日俊 李国敏 胡亚夫 刘小龙
李虹 王松建 高鹏程 余传平
曾意

(51)Int.Cl.

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种锂离子电池防过充电解液

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池防过充电解液,所述的电解液由锂盐、非水有机溶剂及添加剂组成,所述的添加剂包括二甲氧基苯及其衍生物、亚磷酸酯类以及二甲磺酰甲烷添加剂,所述的锂盐的浓度为0.8~2mol/L,所述的二甲氧基苯及其衍生物占电解液重量的2~6%、亚磷酸酯类添加剂占电解液重量的0.5~3%、二甲磺酰甲烷占电解液重量的0.5~2%。本发明采用二甲氧基苯及其衍生物作为过充添加剂,可多次有效地阻止锂离子电池由于不正确的充电造成过度充电,提高锂离子电池的安全性能,而亚磷酸酯类添加剂和二甲磺酰甲烷二者协同效应,可明显地提高正极材料的循环稳定性及锂离子电池的倍率性能。

1. 一种锂离子电池防过充电解液,其特征在于,所述的电解液由锂盐、非水有机溶剂及添加剂组成,所述的添加剂包括二甲氧基苯及其衍生物、亚磷酸酯类以及二甲磺酰甲烷添加剂。

2. 如权利要求1所述的一种锂离子电池防过充电解液,特征在于,所述的锂盐的浓度为0.8~2mol/L。

3. 如权利要求1所述的一种锂离子电池防过充电解液,特征在于,所述的添加剂中二甲氧基苯及其衍生物占电解液重量的0.5~7%、亚磷酸酯类添加剂占电解液重量的0.1~3%、二甲磺酰甲烷占电解液重量的0.1~3%。

4. 如权利要求1所述的一种锂离子电池防过充电解液,特征在于,所述的锂盐为六氟磷酸锂、双(三氟甲基磺酰)亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、二氟草酸硼酸锂、双草酸硼酸锂、四氟硼酸锂、二氟双丙二酸硼酸锂、双苯硼酸锂、双水杨酸二硼酸锂中的一种或多种。

5. 如权利要求1所述的一种锂离子电池防过充电解液,特征在于,所述的非水有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯、己二腈、丁二腈、戊二腈、二甲基亚砷、环丁砷中的一种或多种。

6. 如权利要求1所述的一种锂离子电池防过充电解液,特征在于,所述的二甲氧基苯及其衍生物为1,2-二甲氧基-4-硝基苯、1,4-二甲氧基-2-硝基苯、2,5-二丁基-1,4-二甲氧基苯、3,5-二叔丁基-1,2-二甲氧基苯、4-叔丁基-1,2-二甲氧基苯、1,4-二(三甲基硅烷)-2,5-二甲氧基苯、1-溴-3,5-二甲氧基苯、4-溴-3,5-二甲氧基苯、1-氯-3,5-二甲氧基苯中的一种或多种。

7. 如权利要求1所述的一种锂离子电池防过充电解液,特征在于,所述的亚磷酸酯类添加剂为三(三甲基硅基)亚磷酸酯、三(2,2,2-三氟乙基)亚磷酸酯、三苯基亚磷酸酯以及亚磷酸三甲酯中的一种或多种。

一种锂离子电池防过充电解液

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及到一种锂离子电池防过充电解液。

背景技术

[0002] 锂离子电池能量密度高、工作电压高、无记忆特性且寿命长,成为新能源领域中重要的能源形式之一,也已经广泛地应用于混合动力汽车、移动便携设备等场合。而锂离子电池的安全性也成为了人们所关注的重点。

[0003] 影响锂离子电池的安全性能因素诸多,其中电解液为影响锂离子电池的电化学及安全性能最重要的因素之一。目前,多数锂离子电池使用的电解液为易燃的碳酸酯的混合溶剂体系,如果锂电池充电不正确造成过度充电时,电极的电位较高,容易引发溶剂分解反应,使电池的温度升高,引发电芯破裂、燃烧或者爆炸引起安全问题,制约锂离子电池向大型化、高能量密度方向发展的瓶颈。传统方法主要是在电池壳外部进行工艺结构的改善,如安装电流中断装置、防爆安全阀和在电池的安全帽内安装PTC 聚合物开关等以防止电池过充等。以上方式并没有彻底解决造成电池过充的根本问题,而防过充添加剂的加入是从根本上缓解或解决电解液的安全性问题,而且可以简化电池制造工艺和降低电池成本。

发明内容

[0004] 针对现有技术中存在的问题,本发明的目的在于提供一种锂离子电池防过充电解液,旨在有效阻止锂离子电池过充造成的起火、爆炸等安全问题的发生,提升锂离子电池的安全性能,同时提高锂离子电池的高温性能。

[0005] 为实现上述目的,本发明所采用的技术方案为:

一种锂离子电池防过充电解液,所述的电解液由锂盐、非水有机溶剂及添加剂组成,所述的添加剂包括二甲氧基苯及其衍生物、亚磷酸酯类以及二甲磺酰甲烷添加剂。

[0006] 所述的锂盐的浓度为0.8~2mol/L。作为优选方案,所述的锂盐的浓度为1.0~1.5mol/L。

[0007] 所述的添加剂中二甲氧基苯及其衍生物占电解液重量的0.5~7%、亚磷酸酯

类添加剂占电解液重量的0.1~3%、二甲磺酰甲烷占电解液重量的0.1~3%。作为优选方案,所述的添加剂中二甲氧基苯及其衍生物占电解液重量的2~6%、亚磷酸酯类添加剂占电解液重量的0.5~3%、二甲磺酰甲烷占电解液重量的0.5~2%。

[0008] 所述的锂盐为六氟磷酸锂、双(三氟甲基磺酰)亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、二氟草酸硼酸锂、双草酸硼酸锂、四氰硼酸锂、二氟双丙二酸硼酸锂、双苯硼酸锂、双水杨酸二硼酸锂中的一种或多种。作为优选方案,所述的锂盐为六氟磷酸锂、双(三氟甲基磺酰)亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、二氟草酸硼酸锂、双草酸硼酸锂中的一种或多种。进一步地,所述的锂盐为六氟磷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、二氟草酸硼酸锂中的一种或多种。

[0009] 所述的非水有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯、己二腈、丁二腈、戊二

腈、二甲基亚砜、环丁砜中的一种或多种。作为优选方案,所述的非水有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯的一种或多种。进一步地,述的非水有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯中的一种或多种。

[0010] 所述的二甲氧基苯及其衍生物为1,2-二甲氧基-4-硝基苯、1,4-二甲氧基-2-硝基苯、2,5-二丁基-1,4-二甲氧基苯、3,5-二叔丁基-1,2-二甲氧基苯、4-叔丁基-1,2-二甲氧基苯、1,4-二(三甲基硅烷)-2,5-二甲氧基苯、1-溴-3,5-二甲氧基苯、4-溴-3,5-二甲氧基苯、1-氯-3,5-二甲氧基苯中的一种或多种。作为优选方案,所述的二甲氧基苯及其衍生物为1,2-二甲氧基-4-硝基苯、1,4-二甲氧基-2-硝基苯、2,5-二丁基-1,4-二甲氧基苯、3,5-二叔丁基-1,2-二甲氧基苯、4-叔丁基-1,2-二甲氧基苯、1,4-二(三甲基硅烷)-2,5-二甲氧基苯的一种或多种。

[0011] 所述的亚磷酸酯类添加剂为三(三甲基硅基)亚磷酸酯、三(2,2,2-三氟乙基)亚磷酸酯、三苯基亚磷酸酯以及亚磷酸三甲酯中的一种或多种。作为优选方案,所述的亚磷酸酯类添加剂为三(三甲基硅基)亚磷酸酯、三(2,2,2-三氟乙基)亚磷酸酯中的一种或多种。进一步地,所述的亚磷酸酯类添加剂为三(三甲基硅基)亚磷酸酯。

[0012] 本发明的有益效果在于:

(1) 本发明采用二甲氧基苯及其衍生物作为过充添加剂,在正常充电情况下,其不发生任何化学或电化学反应,当充电电压超过4.5V时,添加剂分子首先在正极表面发生氧化,氧化后的中间产物经扩散到达负极表面并在负极表面被还原成中性分子,然后又扩散到正极表面被氧化,如此往复循环在电池内部形成了一个回路消耗过剩电流直至过充结束,可以多次有效地阻止锂离子电池由于不正确的充电造成过度充电,提高锂离子电池的安全性;

(2) 本发明采用亚磷酸酯类添加剂可优先在正极表面形成CEI膜,同时也可在负极表面形成SEI膜,而二甲磺酰甲烷可显著降低电极/电解液界面阻抗,二者起到协同效应,提高正极材料的循环稳定性及锂离子电池的倍率性能。

具体实施方式

[0013] 下面结合具体实施例来对本发明进行进一步说明,但并不将本发明局限于这些具体实施方式。本领域技术人员应该认识到,本发明涵盖了权利要求书范围内所可能包括的所有备选方案、改进方案和等效方案。

[0014] 实施例1:

将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯按照重量比1:1:1依次加入,温度降低至10℃以下,缓慢地加入锂盐,持续搅拌至溶液澄清,然后按照电解液总重量计算添加2.0%1,2-二甲氧基-4-硝基苯、1.0%三(三甲基硅基)亚磷酸酯以及1.0%二甲磺酰甲烷,充分搅拌,配置成锂盐浓度为1.0mol/L的电解液,其中六氟磷酸锂为0.8mol/L、双氟磺酰亚胺锂为0.1mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.1mol/L。

[0015] 实施例2:

将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯按照重量比1:1:1依次加入,温度降低至10℃以下,缓慢地加入锂盐,持续搅拌至溶液澄清,然后按照电解液总重量计算添加2.0%1,2-二

甲氧基-4-硝基苯、1.0%三(三甲基硅基)亚磷酸酯以及1.0%二甲磺酰甲烷,充分搅拌,配置成锂盐浓度为1.2mol/L的电解液,其中六氟磷酸锂为0.9mol/L、双氟磺酰亚胺锂为0.2mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.1mol/L。

[0016] 实施例3:

将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯按照重量比1:1:1依次加入,温度降低至10℃以下,缓慢地加入锂盐,持续搅拌至溶液澄清,然后按照电解液总重量计算添加2.0%1,2-二甲氧基-4-硝基苯、1.0%三(三甲基硅基)亚磷酸酯以及1.0%二甲磺酰甲烷,充分搅拌,配置成锂盐浓度为1.5mol/L的电解液,其中六氟磷酸锂为1.0mol/L、双氟磺酰亚胺锂为0.3mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.2mol/L。

[0017] 实施例4:

将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯按照重量比1:1:1依次加入,温度降低至10℃以下,缓慢地加入锂盐,持续搅拌至溶液澄清,然后按照电解液总重量计算添加4.0%1,2-二甲氧基-4-硝基苯、1.0%三(三甲基硅基)亚磷酸酯以及1.0%二甲磺酰甲烷,充分搅拌,配置成锂盐浓度为1.2mol/L的电解液,其中六氟磷酸锂为0.9mol/L、双氟磺酰亚胺锂为0.2mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.1mol/L。

[0018] 实施例5:

将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯按照重量比1:1:1依次加入,温度降低至10℃以下,缓慢地加入锂盐,持续搅拌至溶液澄清,然后按照电解液总重量计算添加4.0%1,2-二甲氧基-4-硝基苯、1.5%三(三甲基硅基)亚磷酸酯以及1.0%二甲磺酰甲烷,充分搅拌,配置成锂盐浓度为1.2mol/L的电解液,其中六氟磷酸锂为0.9mol/L、双氟磺酰亚胺锂为0.2mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.1mol/L。

[0019] 实施例6:

将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯按照重量比1:1:1依次加入,温度降低至10℃以下,缓慢地加入锂盐,持续搅拌至溶液澄清,然后按照电解液总重量计算添加4.0%1,2-二甲氧基-4-硝基苯、1.5%三(三甲基硅基)亚磷酸酯以充分搅拌,配置成锂盐浓度为1.2mol/L的电解液,其中六氟磷酸锂为0.9mol/L、双氟磺酰亚胺锂为0.2mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.1mol/L。

[0020] 对比例1:

将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯按照重量比1:1:1依次加入,温度降低至10℃以下,缓慢地加入锂盐,持续搅拌至溶液澄清,然后按照电解液总重量计算添加1.5%三(三甲基硅基)亚磷酸酯以及1%二甲磺酰甲烷,充分搅拌,配置成锂盐浓度为1.2mol/L的电解液,其中六氟磷酸锂为0.9mol/L、双氟磺酰亚胺锂为0.2mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.1mol/L。

[0021] 对比例2:

将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯按照重量比1:1:1依次加入,温度降低至10℃以下,缓慢地加入锂盐,持续搅拌至溶液澄清,然后按照电解液总重量计算添加4%1,2-二甲氧基-4-硝基苯,充分搅拌,配置成锂盐浓度为1.2mol/L的电解液,其中六氟磷酸锂为0.9mol/L、双氟磺酰亚胺锂为0.2mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.1mol/L。

[0022] 本发明提供了一种锂离子电池防过充电解液,有效地阻止了锂离子电池过充造成

的起火、爆炸等安全问题的发生,提升了锂离子电池的安全性能以及高温性能。

[0023] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明的技术范围作出任何限制,故凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何细微修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明的技术方案范围内。