



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102738511 B

(45) 授权公告日 2016.06.22

(21) 申请号 201210005068.X

[0351]-[0354] 段, [0368] 段.

(22) 申请日 2012.01.09

CN 1380715 A, 2002.11.20,

CN 1961451 A, 2007.05.09, 全文.

(73) 专利权人 宁德新能源科技有限公司

JP 特开 2010-27608 A, 2010.02.04, 全文.

地址 352100 福建省宁德市东侨经济开发区
郑港路 1 号

审查员 李祥

(72) 发明人 任建勋 付成华 赵丰刚

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代
理事务所 12201

代理人 曹玉平

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56) 对比文件

CN 102201596 A, 2011.09.28, 权利要求
1, 4-5、说明书第 [0004] 段, [0056]-[0117]
段, [0236]-[0245] 段, [0324]-[0333] 段,

权利要求书 1 页 说明书 7 页

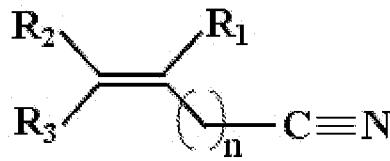
(54) 发明名称

锂离子电池及其电解液

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池技术领域, 尤其涉及一种能够改善锂离子电池高温存储性能的锂离子电池电解液, 包括非水溶剂和溶解在非水溶剂中的锂盐, 其特征在于: 所述的电解液还包括添加剂, 所述添加剂为由下述通式 (I) 表示的化合物。通式 (I) 中, R_1 、 R_2 、 R_3 选自氢原子、含 1~12 个碳原子的烷基、含 3~8 个碳原子的环烷基和含 6~12 个碳原子的芳香基, n 为 0~7 的整数。该化合物可有效地钝化正极、负极表面, 抑制电解液组分在正极表面的氧化分解、在负极表面的还原分解, 从而减少电池的产气, 提高锂离子电池的高温存储性能。此外, 本发明还公开了一种包含该电解液的锂离子电池。

1. 一种锂离子电池电解液,包括非水溶剂和溶解在非水溶剂中的锂盐,其特征在于:所述的电解液还包括添加剂,所述添加剂为由下述通式(I)表示的化合物:



式I

其中R₁、R₂、R₃选自氢原子、含1~12个碳原子的烷基、含3~8个碳原子的环烷基和含6~12个碳原子的芳香基, n为1~7的整数。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池电解液,其特征在于:所述添加剂的质量占电解液总质量的0.1wt%到15wt%。

3. 根据权利要求2所述的锂离子电池电解液,其特征在于:所述添加剂的质量占电解液总质量的1wt%到10wt%。

4. 根据权利要求2所述的锂离子电池电解液,其特征在于:所述添加剂的质量占电解液总质量的2wt%到5wt%。

5. 根据权利要求3所述的锂离子电池电解液,其特征在于:所述的添加剂为3-丁烯腈。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池电解液,其特征在于:所述的溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、甲酸甲酯、乙酸乙酯、丁酸甲酯、丙烯酸甲酯、乙烯亚硫酸酯、丙烯亚硫酸酯、亚硫酸二甲酯、二乙基亚硫酸酯、酸酐、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、环丁砜、二甲亚砜、甲硫醚、γ-丁内酯和四氢呋喃中的至少一种。

7. 一种锂离子电池,包括正极集流体和涂覆在正极集流体上的正极活性物质、负极集流体和涂覆在负极集流体上的负极活性物质、隔离膜、以及电解液,其特征在于:所述电解液为权利要求1至6任一项所述的锂离子电池电解液。

8. 根据权利要求7所述的锂离子电池,其特征在于:所述的正极活性物质包括锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物和锂镍钴铝氧化物中的至少一种。

9. 根据权利要求7所述的锂离子电池,其特征在于:所述的负极活性物质包括软碳、硬碳、人造石墨、天然石墨、硅、硅化合物、硅碳复合物或钛酸锂中的至少一种。

锂离子电池及其电解液

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,尤其涉及一种能够改善锂离子电池高温存储性能的锂离子电池电解液及使用该电解液的二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有能量密度高、工作电压高、循环寿命长、无记忆效应、对环境友好等优点,现已成为移动消费电子的主要电源,锂离子电池在电动汽车、智能电网等方面的应用技术也日趋成熟。

[0003] 随着锂电技术的不断发展,人们希望锂离子电池能有更高的能量密度。为了提高锂离子电池的能量密度,目前主要有两种趋势:一是一些镍元素含量高的正极材料,如锂镍钴铝氧化物、高镍含量的锂镍钴锰氧化物被开发用于锂离子电池;二是提高锂离子电池的充电截止电压,使正极脱出更高比例的锂离子,从而得到更高的容量,达到提高能量密度的需求。

[0004] 但是在满充电状态下,锂离子电池的负极具有高还原性,而正极具有高氧化性。在实际使用中,电子产品的持续使用发热以及电池使用环境温度升高等因素都可能使电池处在高温状态下。在高温下,电池的正极、负极的反应活性进一步增强,导致锂离子电池电解液与负极、正极发生反应,产生气体,致使电池膨胀。特别的,高镍含量的正极材料在相同的充电截止电压下、或者相同的正极材料充电到更高的截止电压都会提高正极的氧化能力,电解液的氧化问题更为严重,电池膨胀的现象更加明显。这不仅导致电池本身的损坏,同时也会导致使用电池的设备的损坏,严重的时候由于电池膨胀变形导致电池内部发生短路或是电池包装袋胀破导致可燃性的电解液泄露,有引起火灾等安全事故的风险。因此需要有效的方法来解决电解液的分解导致的电池胀气问题。

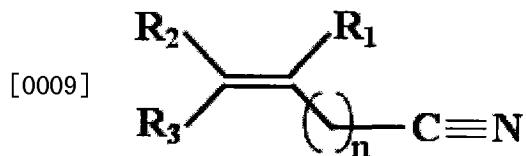
[0005] 由此可鉴,确有必要提供一种能够在高温状态下抑制电解液和正极、负极发生反应,从而提高锂离子电池高温存储性能的电解液及包含该电解液的锂离子电池。

发明内容

[0006] 本发明的目的之一在于:针对现有技术的不足,而提供一种能够在高温状态下抑制电解液和正极、负极发生反应,从而提高锂离子电池高温存储性能的电解液。

[0007] 为了达到上述技术目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种锂离子电池电解液,包括非水溶剂和溶解在非水溶剂中的锂盐,所述的电解液还包括添加剂,所述添加剂为由下述通式(I)表示的化合物:



[0010] 式I

[0011] 其中R₁、R₂、R₃选自氢原子、含1~12个碳原子的烷基、含3~8个碳原子的环烷基和

含6~12个碳原子的芳香基,n为0~7的整数。

[0012] 通式(I)表示的化合物,分子结构中含有腈基和烯键,腈基可与过渡金属原子形成较强的络合作用,而烯键对过渡金属原子也有一定的络合作用;同时双键也可能在负极表面被还原,在正极表面被氧化,从而发生电化学反应,生成聚合物钝化膜,分子式中的腈基使烯键受到活化,成膜作用进一步增强。因此该化合物可有效地钝化正极、负极表面,抑制电解液组分在正极表面的氧化分解、在负极表面的还原分解,从而减少电池的产气,提高锂离子电池的高温存储性能。

[0013] 对于该化合物,通式(I)中R₁、R₂、R₃各自独立地选自氢原子、含1~12个碳原子的烷基、含3~8个碳原子的环烷基和含6~12个碳原子的芳香基。若这些基团的碳原子数过多,则容易导致添加剂粘度增加,电解液电导率降低,从而使电池性能恶化;同时因为各官能团的空间位阻效应,双键与腈基的协同作用以及表面反应活性降低,导致其对电池的高温存储的改善效果降低。

[0014] 作为本发明锂离子电池电解液的一种改进,所述添加剂的质量占电解液总质量的0.1wt%到15wt%。添加剂的含量为电解液总重的0.1wt%~15wt%较为合适。若太低则对高温存储的改善效果不明显,若太高则因其对正负极的钝化作用,导致电池内部阻抗增加,电池容量降低。添加剂的质量占电解液总质量的0.1wt%~15wt%,可以使电池获得较好的高温性能,同时具有较高的容量发挥。

[0015] 作为本发明锂离子电池电解液的一种改进,所述添加剂的质量占电解液总质量的1wt%到10wt%。

[0016] 作为本发明锂离子电池电解液的一种改进,所述添加剂的质量占电解液总质量的2wt%到5wt%。

[0017] 作为本发明锂离子电池电解液的一种改进,所述的添加剂中n为1~7的整数。对于该化合物,当腈基与烯键直接相连,即式I中的n为0时,腈基与烯键会形成较强的共轭结构,添加剂在正、负极表面更易电化学反应,导致界面膜较厚,界面阻抗较大,从而造成电池正极比容量的较大损失;当腈基与烯键之间的碳原子数,即式I中的n不为0时,该化合物的引入不但对高温存储有明显的改善作用,而且对电池正极比容量的损害也比较小。因此综合电池容量发挥与高温存储性能,优选的化合物为烯键与腈基不共轭,即式n不为0时式I所表示的化合物最为合适;考虑到n增大,即分子碳链长度增大,导致电解液粘度增大,电导率降低,因此n的值以1~7较为合适。

[0018] 作为本发明锂离子电池电解液的一种改进,所述的添加剂为3-丁烯腈。

[0019] 作为本发明锂离子电池电解液的一种改进,所述的溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、甲酸甲酯、乙酸乙酯、丁酸甲酯、丙烯酸甲酯、乙烯亚硫酸酯、丙烯亚硫酸酯、亚硫酸二甲酯、二乙基亚硫酸酯、酸酐、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、环丁砜、二甲亚砜、甲硫醚、 γ -丁内酯和四氢呋喃中的至少一种。

[0020] 本发明的另一个目的在于提供一种锂离子电池,包括正极集流体和涂覆在正极集流体上的正极活性物质、负极集流体和涂覆在负极集流体上的负极活性物质、隔离膜、以及电解液,所述电解液为上述段落所述的锂离子电池电解液。

[0021] 相对现有技术,由于本发明的锂离子电池使用的电解液中添加了含烯基和腈基的

添加剂,电池在满充的状态下具有更好的稳定性,因为其中的电解液不易被荷电状态的正极和负极分解,从而减少气体的产生,因此本发明的锂离子电池在高温存储时具有电池厚度膨胀小的优点,具有更好的性能。

[0022] 作为本发明锂离子电池的一种改进,所述的正极活性物质包括锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物和锂镍钴铝氧化物中的至少一种。

[0023] 作为本发明锂离子电池的一种改进所述的负极活性物质包括软碳、硬碳、人造石墨、天然石墨、硅、硅氧化合物、硅碳复合物或钛酸锂中的至少一种。

[0024] 本发明的电解液对于这些正极活性物质和负极活性物质组装成的电池都能够起到改善高温存储性能的作用。

具体实施方式

[0025] 对比例1

[0026] 电解液的制备:

[0027] 将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)以40:40:20的质量比混合,得到非水溶剂,并将六氟磷酸锂(LiPF₆)作为锂盐溶解于上述非水溶剂中,得到基础电解液。

[0028] 锂离子电池的制备:

[0029] 将活性物质LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂(LNCM)、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比96:2:2在N-甲基吡咯烷酮溶剂体系中充分搅拌混合均匀后,涂覆于Al箔上烘干、冷压,得到正极极片。

[0030] 将活性物质石墨、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶(SBR)、增稠剂碳甲基纤维素钠(CMC)按照质量比95:2:2:1在去离子水溶剂体系中充分搅拌混合均匀后,涂覆于Cu箔上烘干、冷压,得到负极极片。

[0031] 以聚乙烯(PE)多孔聚合薄膜作为隔离膜。

[0032] 将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好,使隔离膜处于阴负极中间起到隔离的作用,并卷绕得到裸电芯。将裸电芯置于外包装中,注入配好的基础电解液并封装。

[0033] 实施例1

[0034] 电解液的制备:

[0035] 将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)以40:40:20的质量比混合,得到非水溶剂,并将六氟磷酸锂(LiPF₆)作为锂盐溶解于上述非水溶剂中,得到基础电解液。然后再向基础电解液中加入2-丁烯腈作为添加剂,使2-丁烯腈的质量占电解液总质量的3wt%。

[0036] 锂离子电池的制备:

[0037] 将正极活性物质LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂(LNCM)、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比96:2:2在N-甲基吡咯烷酮溶剂体系中充分搅拌混合均匀后,涂覆于Al箔上烘干、冷压,得到正极极片。

[0038] 将负极活性物质人造石墨、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶(SBR)、增稠剂碳甲基纤维素钠(CMC)按照质量比95:2:2:1在去离子水溶剂体系中充分搅拌混合均匀后,涂覆于Cu箔上烘干、冷压,得到负极极片。

[0039] 以聚乙烯(PE)多孔聚合薄膜作为隔离膜。

[0040] 将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好,使隔离膜处于阴负极中间起到隔离的作用,并卷绕得到裸电芯。将裸电芯置于外包装中,注入配好的基础电解液并封装。

[0041] 实施例2

[0042] 与实施例1不同的是,电解液的非水溶剂为碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸乙烯酯(EC)的混合物,三者的质量比分别为40:40:20,添加剂为4-正十二烷基-3-丁烯腈,且4-正十二烷基-3-丁烯腈的质量占电解液总质量的0.1wt%。

[0043] 正极活性物质为钴酸锂(LiCoO₂);负极活性物质为天然石墨和硬碳的混合物,二者的质量比分别为85:15。

[0044] 其余同实施例1,这里不再赘述。

[0045] 实施例3

[0046] 与实施例1不同的是,电解液的非水溶剂为碳酸甲乙酯(EMC)、 γ -丁内酯和碳酸亚乙烯酯(VC)的混合物,三者的质量比分别为80:10:10,添加剂为3-甲基-3-丁烯腈,且3-甲基-3-丁烯腈的质量占电解液总质量的0.5wt%。

[0047] 正极活性物质为钴酸锂(LiCoO₂)和镍酸锂(LiNiO₂)的混合物,二者的质量比分别为90:10;负极活性物质为人造石墨和软碳的混合物,二者的质量比分别为70:30。

[0048] 其余同实施例1,这里不再赘述。

[0049] 实施例4

[0050] 与实施例1不同的是,电解液的非水溶剂为碳酸甲丙酯(PMC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的混合物,三者的质量比分别为90:5:5,添加剂为3-环烷基-4-苯基-3-丁烯腈,且3-环烷基-4-苯基-3-丁烯腈的质量占电解液总质量的1wt%。

[0051] 正极活性物质为锰酸锂(LiMnO₂)和镍酸锂(LiNiO₂)的混合物,二者的质量比分别为20:80;负极活性物质为硅。

[0052] 其余同实施例1,这里不再赘述。

[0053] 实施例5

[0054] 与实施例1不同的是,电解液的非水溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、乙酸乙酯和N-甲基吡咯烷酮(NMP)的混合物,三者的质量比分别为95:2:3,添加剂为3-苯基-4-环辛基-4-戊烯腈,且3-苯基-4-环辛基-4-戊烯腈的质量占电解液总质量的5wt%。

[0055] 正极活性物质为锂镍钴铝氧化物(LiNi_{0.5}Co_{0.2}Al_{0.3}O₂)(LNCA)和镍酸锂(LiNiO₂)的混合物,二者的质量比分别为20:80;负极活性物质为硅氧化物和硅碳复合物的混合物,二者的质量比分别为60:40。

[0056] 其余同实施例1,这里不再赘述。

[0057] 实施例6

[0058] 与实施例1不同的是,电解液的非水溶剂为碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸乙烯酯(EC)的混合物,三者的质量比分别为40:40:20,添加剂为3-丁烯腈,且3-丁烯腈的质量占电解液总质量的3wt%。

[0059] 正极活性物质为锰酸锂(LiMnO₂)和钴酸锂(LiCoO₂)的混合物,二者的质量分别为比为45:55;负极活性物质为人造石墨、天然石墨和硬碳的混合物,且三者的质量比分别为50:45:5。

[0060] 其余同实施例1,这里不再赘述。

[0061] 实施例7

[0062] 与实施例1不同的是,电解液的非水溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、乙烯亚硫酸值和乙腈的混合物,三者的质量比分别为85:10:5,添加剂为10-对苯己基-9-癸烯腈,且10-对苯己基-9-癸烯腈的质量占电解液总质量的8wt%。

[0063] 正极活性物质为锂镍锰氧化物($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$)、锰酸锂(LiMnO_2)和钴酸锂(LiCoO_2)的混合物,三者的质量分别为比为10:20:70;负极活性物质为钛酸锂。

[0064] 其余同实施例1,这里不再赘述。

[0065] 实施例8

[0066] 与实施例1不同的是,电解液的非水溶剂为碳酸丙烯酯(PC)、二甲亚砜(DMSO)和丁酸甲酯的混合物,三者的质量比分别为75:10:15,添加剂为5-庚基-6-环己基-5-己烯腈,且5-庚基-6-环己基-5-己烯腈的质量占电解液总质量的10wt%。

[0067] 正极活性物质为锰酸锂(LiMnO_2)和钴酸锂(LiCoO_2)的混合物,二者的质量分别为比为45:55;负极活性物质为硅碳复合物。

[0068] 其余同实施例1,这里不再赘述。

[0069] 实施例9

[0070] 与实施例1不同的是,电解液的非水溶剂为碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸丙烯酯(PC)的混合物,三者的质量比分别为50:30:20,添加剂为3-乙基-4-环丙基-3-丁烯腈,且3-乙基-4-环丙基-3-丁烯腈的质量占电解液总质量的15wt%。

[0071] 正极活性物质为镍酸锂(LiNiO_2)和钴酸锂(LiCoO_2)的混合物,二者的质量分别为比为45:55;负极活性物质为人造石墨、天然石墨和软碳的混合物,且三者的质量比分别为50:45:5。

[0072] 其余同实施例1,这里不再赘述。

[0073] 实施例10

[0074] 与实施例1不同的是,电解液的非水溶剂为碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸丙烯酯(PC)的混合物,三者的质量比分别为70:10:20,添加剂为3-丁烯腈,且3-丁烯腈的质量占电解液总质量的2wt%。

[0075] 正极活性物质为锂镍钴铝氧化物($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.3}\text{O}_2$)(LNCA)和镍酸锂(LiNiO_2)的混合物,二者的质量分别为比为40:60;负极活性物质为人造石墨、天然石墨和硬碳的混合物,且三者的质量比分别为50:45:5。

[0076] 其余同实施例1,这里不再赘述。

[0077] 电池容量测试

[0078] 将对比例1和实施例1至10的电池各取5只,在常温下以0.5C倍率恒定电流充电至电压4.25V,进一步在4.2V恒定电压下充电至电流为0.04C,进一步以0.5C倍率恒定电流放电至电压为2.9V。取最后一步0.5C恒定电流的放电容量作为电池容量,用该容量除以正极有效活性物质的质量,得到各电池正极活性物质的放电比容量。各组电池的放电比容量的平均数据如表1所示。

[0079] 高温存储测试

[0080] 将对比例1、实施例1至10的电池各取5支,在常温下以0.5C倍率恒定电流充电至电

压为4.25V,进一步在4.2V恒定电压下充电至电流为0.04C,使其处于4.2V满充状态。测试存储前的满充电池厚度并记为 D_0 。再将满充状态的电池置于85°C烘箱中,四个小时后,将电池取出,立即测试其存储后的厚度并记为 D_1 。根据下述公式计算电池存储前后的厚度膨胀率

$$[0081] \quad \varepsilon = (D_1 - D_0) / D_0 \times 100\%$$

[0082] 所得各组电池的平均厚度膨胀率如表1所示。

[0083] 由表1中对比1、实施例1和6中的数据可以看出,在基础电解液中引入3%质量比的2-丁烯腈或3%质量比的3-丁烯腈均可有效改善电芯的高温存储性能。相比于基础电解液电池85°C存储后56.1%的厚度膨胀率,引入3%质量比的2-丁烯腈、3-丁烯腈后电池的厚度膨胀率分别为12.9%、13.8%,具有明显的改善作用。然而相比于基础电解液149.4mAh/g的正极比容量发挥,引入3%质量比的2-丁烯腈、3-丁烯腈后电池的正极比容量发挥分别为140.3mAh/g和147.1mAh/g,分别下降了6.1%和1.9%。从这里可以看出,2-丁烯腈和3-丁烯腈对电池的高温存储性能都有明显的改善作用,但2-丁烯腈的腈基与烯键直接相连,其共轭结构会带来较大的正极比容量损失;3-丁烯腈的腈基与烯键之间相隔一个碳原子,对正极比容量的损失就小得多。因此,该化合物优选结构的腈基与烯键之间的碳原子数不为0。

[0084] 从表1中对比例1和实施例2至10中的数据可以看出,在基础电解液中引入本发明的添加剂后,电芯正极的比容量会有所降低。当添加剂的引入量小于1%时,正极比容量的损失量小于0.5%;当添加剂引入量为5%时,正极比容量的损失为1.3%;当添加剂的引入量达到15%时,正极比容量的损失达到11.9%。然而随着添加剂引入量的增多,电芯在85°C存储后的厚度膨胀率也逐渐降低。对比例1电池85°C存储后的厚度膨胀达到56%,而引入1%添加剂后,厚度膨胀率降低到17.1%;添加剂引入量为15%时,厚度膨胀率仅为6.9%。综合容量与厚度膨胀率的考虑,0.1~15%为该添加剂优化的引入量。

[0085] 表1 对比例1和实施例1至10的锂离子电池的正极放电比容量及85°C存储厚度膨胀率

[0086]

组别	正极放电比容量 (mAh/g)	85℃存储厚度膨胀率
对比例 1	149.4	56.1%
实施例 1	140.3	12.9%
实施例 2	149.1	51.2%
实施例 3	149.2	21.6%
实施例 4	148.7	17.1%
实施例 5	147.4	14.8%
实施例 6	147.1	13.8%
实施例 7	145.5	10.2%
实施例 8	141.8	7.4%
实施例 9	131.6	7.4%
实施例 10	147.3	14.2%

[0087] 根据上述说明书的揭示和教导,本发明所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行变更和修改。因此,本发明并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式,对本发明的一些修改和变更也应当落入本发明的权利要求的保护范围内。此外,尽管本说明书中使用了一些特定的术语,但这些术语只是为了方便说明,并不对本发明构成任何限制。