



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105428719 B

(45)授权公告日 2018.12.18

(21)申请号 201511017147.2

审查员 陈盛

(22)申请日 2015.12.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105428719 A

(43)申请公布日 2016.03.23

(73)专利权人 石家庄圣泰化工有限公司

地址 051430 河北省石家庄市窦姬工业区

(72)发明人 刘鹏 田丽霞 梅银平

(74)专利代理机构 石家庄元汇专利代理事务所

(特殊普通合伙) 13115

代理人 刘闻铎

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 10/0569(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

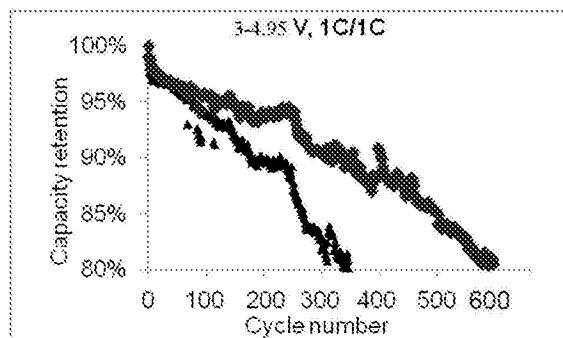
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

高电压宽温锂离子电池电解液及其制备方法及应用

(57)摘要

一种高电压宽温锂离子电池电解液,属于锂离子电池电解液的技术领域,包括有机溶剂、锂盐和添加剂,所述的有机溶剂由环状碳酸酯溶剂、氟代溶剂和碳酸酯溶剂组成,所述的添加剂为3-氟-1,3丙烯磺酸内酯,所述锂离子电池电解液中添加剂的含量为0.5%~10%。本发明还公开了该电解液的制备方法和应用。本发明的电解液稳定性良好,制备方法简单,应用到电池中能有效提高高电压宽温锂离子电池的循环寿命和高温性能。



1. 一种制备高电压宽温锂离子电池电解液的方法,其特征在于:

所述高电压宽温锂离子电池电解液,包括有机溶剂、锂盐和添加剂,所述的有机溶剂由环状碳酸酯溶剂、氟代溶剂和碳酸酯溶剂组成,其特征在于:所述的添加剂为3-氟-1,3-丙烯磺酸内酯,所述锂离子电池电解液中添加剂的含量为0.5%-10%;

所述的3-氟-1,3-丙烯磺酸内酯由下述方法制备:以1,3-丙烯磺酸内酯为原料,将1mol的1,3-丙烯磺酸内酯用600mL二氯甲烷溶解,在50℃下分批加入1.05mol的NBS,反应10h,得到中间体3-溴-1,3-丙烯磺酸内酯,然后将所得中间体与氟化钠置于二氯甲烷中,在环糊精存在下进行交换反应,得到产品3-氟-1,3-丙烯磺酸内酯;

将环状碳酸酯溶剂、氟代溶剂、碳酸酯溶剂混合均匀后,除杂质,除水,于室温下将锂盐溶解在上述混合后的溶剂中,搅拌均匀,然后加入上述制备的3-氟-1,3-丙烯磺酸内酯,溶清后过滤,即得所述高电压宽温锂离子电池电解液。

2. 根据权利要求1所述的一种制备高电压宽温锂离子电池电解液的方法,其特征在于:所述锂盐在有机溶剂中的浓度为1-1.5mol/L,氟代溶剂在电解液中质量百分比为2-50%。

3. 根据权利要求1所述的一种制备高电压宽温锂离子电池电解液的方法,其特征在于:所述的环状碳酸酯溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯中一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的一种制备高电压宽温锂离子电池电解液的方法,其特征在于:所述的氟代溶剂选自三氟乙酸甲酯、三氟乙酸乙酯、三氟乙酸丁酯中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的一种制备高电压宽温锂离子电池电解液的方法,其特征在于:所述的碳酸酯溶剂选自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的一种制备高电压宽温锂离子电池电解液的方法,其特征在于:所述的锂盐选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的一种制备高电压宽温锂离子电池电解液的方法,其特征在于,将环状碳酸酯溶剂、氟代溶剂、碳酸酯溶剂混合均匀后,用4Å分子筛、氢化锂除杂质,除水。

8. 根据权利要求1-6任意一项所述高电压宽温锂离子电池电解液在制备高电压宽温锂离子电池中的应用。

高电压宽温锂离子电池电解液及其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池电解液的技术领域,具体涉及高电压宽温锂离子电池电解液及其制备方法及应用。本发明的电解液稳定性良好,制备方法简单,应用到电池中能有效提高高电压宽温锂离子电池的循环寿命和高温性能。

背景技术

[0002] 锂离子电池因其比能量高、体积小、质量轻、无记忆效应、循环寿命长等优点而成为目前发展最快亦最受重视的新型高能蓄电池。近年来,便携式电子设备得到快速发展,但硬件配置的攀升,屏幕尺寸的增大,功能的多样化等方面对锂离子电池的能量密度提出越来越高的要求,常规锂离子电池已经不能满足人们的需求。

[0003] 目前为了提高锂离子电池的能量密度,研究者通常采用开发高容量、高工作电压的正极材料来解决此问题,如提高锂钴复合氧化物、锂锰复合氧化物的工作电压,开发高工作电压的锂镍锰复合氧化物等。然而,这些正极材料在高电压下溶剂发生结构改变,过渡金属容易发生溶解,并且会在负极上沉积,另外,常用的电解液,通常会在高于4V的电压下发生分解,产气,从而会导致电池性能的降低。为了解决以上问题,研究者通常会对正极材料进行表面保护包覆或者掺杂来提高高电压下的循环性能,但是这些方法往往会伴随着电池容量的损失,而且制作工艺繁琐,制造成本增加。通过开发新型高电压电解液取代目前常用的电解液体系是实现高电压锂离子电池商业化的改善途径之一。目前由于常用的提高电压的电解液,往往是增大FEC(氟代碳酸乙烯酯)的用量来提高耐受电压,然而当电压提高到4.5V以上时,继续增加FEC的用量,反而电池循环性能下降的更快,因而开发高电压用的电解液添加剂已经刻不容缓。

发明内容

[0004] 本发明为了提高锂离子电池的能量密度,以及解决现有技术中为提高电压的电解液而造成电池循环性能的伤害,提供了一种高电压宽温锂离子电池电解液及其制备方法及应用。

[0005] 本发明为实现其目的采用的技术方案是:

[0006] 一种高电压宽温锂离子电池电解液,包括有机溶剂、锂盐和添加剂,所述的有机溶剂由环状碳酸酯溶剂、氟代溶剂和碳酸酯溶剂组成,所述的添加剂为3-氟-1,3丙烯磺酸内酯,所述锂离子电池电解液中添加剂的含量为0.5%-10%。

[0007] 所述锂盐在有机溶剂中的浓度为1-1.5mol/L,氟代溶剂在电解液中质量百分比为2-50%。

[0008] 所述的环状碳酸酯溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯中一种或多种。

[0009] 所述的氟代溶剂选址三氟乙酸甲酯、三氟乙酸乙酯、三氟乙酸丁酯中的一种或多种。

[0010] 所述的碳酸酯溶剂选自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯中的一种或多种。

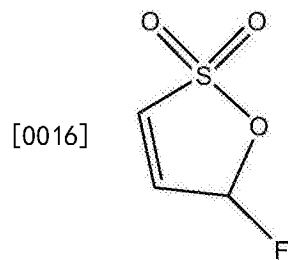
[0011] 所述的锂盐选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 中的一种或多种。

[0012] 一种制备述高电压宽温锂离子电池电解液的方法,将环状碳酸酯溶剂、氟代溶剂、碳酸酯溶剂混合均匀后,除杂质,除水,于室温下将锂盐溶解在上述混合后的溶剂中,搅拌均匀,然后加入3-氟-1,3丙烯磺酸内酯,溶清后过滤,即得所述高电压宽温锂离子电池电解液。

[0013] 将环状碳酸酯溶剂、氟代溶剂、碳酸酯溶剂混合均匀后,用 4\AA 分子筛、氢化锂除杂质,除水。

[0014] 上述高电压宽温锂离子电池电解液在制备高电压宽温锂离子电池中的应用。

[0015] 添加剂3-氟-1,3丙烯磺酸内酯的化学结构式如下:



[0017] 本发明的有益效果是:

[0018] 在电解液溶剂中加入了氟代溶剂,可以减少电解液在高电压下的分解,提高了电解液的抗氧化性能,同时,氟代溶剂具有良好的浸润性,改善电解液的浸润性能,加入了3-氟-1,3丙烯磺酸内酯,可以有效的保护正极,减少过渡金属在正极材料上的溶出,同时能够在负极形成SEI膜,抑制过渡金属在负极上的沉积和还原,从而有效的保护负极。有利于提高电池在高电压下的循环稳定性和高温循环性能。而且可有效阻止锂电池过充造成的起火、爆炸等安全问题的发生,增加了电池的安全性;充放效率高、循环性能好,能满足500次大于85%的充放要求,尤其可改善锂电池的高温循环性能;可增加电池的储存性能,不影响锂电池的其他性能。

[0019] 本发明高电压宽温锂离子电池电解液制备方法简单,能同时改善电池正极及负极与电解液的界面性质,电解液的稳定性良好,能有效提高高电压锂离子电池的循环寿命和高温性能。

[0020] 本发明高电压宽温锂离子电池电解液制得的高电压宽温锂离子电池循环寿命长、气胀率低、高温性能良好,电池工作电压可高于4.5V。

[0021] 其中,3-氟-1,3丙烯磺酸内酯还可以抑制电解液在电极材料表面的氧化或者还原分解,减小对电极的破坏,提高电解液与电极的兼容性。

附图说明

[0022] 图1是本发明与基础电解液对比的循环性能图。

[0023] 图中,▲表示基础电解液:EC:DMC=1:2,1MLiPF₆,FEC1%;■表示本发明电解液。

具体实施方式

[0024] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的说明。

[0025] 实施例1

[0026] 一种高电压宽温锂离子电池电解液,包括有机溶剂、LiPF₆和3-氟1,3-丙烯磺酸内酯,其中有机溶剂由重量比为1:2:0.2的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、三氟乙酸乙酯组成,本电解液中加入的3-氟1,3-丙烯磺酸内酯的添加量为2wt.%,锂盐在有机溶剂中的浓度为1mol/L,三氟乙酸乙酯在电解液中质量百分比为20%。

[0027] 上述高电压宽温锂离子电池电解液的制备方法是:

[0028] 1) 将有机溶剂混合均匀后,用4Å分子筛、氢化锂除杂质,除水;

[0029] 2) 于室温下将锂盐溶解在上述混合后的溶剂中,搅拌均匀;

[0030] 3) 然后加入3-氟-1,3-丙烯磺酸内酯,溶清后过滤,即得所述高电压宽温锂离子电池电解液。

[0031] 上述添加剂3-氟1,3-丙烯磺酸内酯的制备方法是:以1,3-丙烯磺酸内酯为原料,将1mol的1,3-丙烯磺酸内酯用600mL二氯甲烷溶解,在50℃下分批加入1.05mol的NBS,反应10h,得到中间体3-溴-1,3-丙烯磺酸内酯,然后将所得中间体与氟化钠置于二氯甲烷中,在环糊精存在下进行交换反应,得到产品3-氟-1,3-丙烯磺酸内酯。3-氟-1,3-丙烯磺酸内酯相较于1,3-丙烯磺酸内酯,由于F元素的存在,更加可以提高电池电压,可以广泛应用于锂离子电池高电压领域,同时,3-氟-1,3-丙烯磺酸内酯还可以改善目前三元电池材料的高温循环特性,可以改善电池的循环寿命。

[0032] 将本实施例的高电压宽温锂离子电池电解液用于钴酸锂/石墨软包电池,测试钴酸锂/石墨软包装电池在常温环境下3.0~4.95V,1C倍率充放电的循环性能。循环200周后,容量保持率在94%以上,循环300周后,容量保持率在91%以上,循环400周后,容量保持率在90%左右,循环500周后,容量保持率依然可以达到85%以上。

[0033] 实施例2

[0034] 一种高电压宽温锂离子电池电解液,包括有机溶剂、LiN(CF₃SO₂)₂和3-氟1,3-丙烯磺酸内酯,其中有机溶剂由重量比为1:2:0.2的碳酸丙烯酯、丙酸甲酯、三氟乙酸甲酯组成,本电解液中加入的3-氟1,3-丙烯磺酸内酯的添加量为4wt.%,锂盐在有机溶剂中的浓度为1.5mol/L,三氟乙酸乙酯在电解液中质量百分比为30%。

[0035] 上述高电压宽温锂离子电池电解液的制备方法是:

[0036] 1) 将有机溶剂混合均匀后,用4Å分子筛、氢化锂除杂质,除水;

[0037] 2) 于室温下将锂盐溶解在上述混合后的溶剂中,搅拌均匀;

[0038] 3) 然后加入3-氟-1,3-丙烯磺酸内酯,溶清后过滤,即得所述高电压宽温锂离子电池电解液。

[0039] 将本实施例的高电压宽温锂离子电池电解液用于钴酸锂/石墨软包电池,测试钴酸锂/石墨软包装电池在常温环境下3.0~4.95V,1C倍率充放电的循环性能。循环200周后,容量保持率在93%,循环300周后,容量保持率在90%,循环400周后,容量保持率在89%,循环500周后,容量保持率依然可以达到85%以上。

[0040] 实施例3

[0041] 一种高电压宽温锂离子电池电解液,包括有机溶剂、 LiClO_4 和3-氟1,3-丙烯磺酸内酯,其中有机溶剂由重量比为1:2:0.2的 γ -丁内酯、丙酸乙酯、三氟乙酸丁酯组成,本电解液中加入的3-氟1,3-丙烯磺酸内酯的添加量为6wt.%,锂盐在有机溶剂中的浓度为1.2mol/L,三氟乙酸乙酯在电解液中质量百分比为40%。

[0042] 上述高电压宽温锂离子电池电解液的制备方法是:

[0043] 1) 将有机溶剂混合均匀后,用 4\AA 分子筛、氢化锂除杂质,除水;

[0044] 2) 于室温下将锂盐溶解在上述混合后的溶剂中,搅拌均匀;

[0045] 3) 然后加入3-氟-1,3-丙烯磺酸内酯,溶清后过滤,即得所述高电压宽温锂离子电池电解液。

[0046] 将本实施例的高电压宽温锂离子电池电解液用于钴酸锂/石墨软包电池,测试钴酸锂/石墨软包电池在常温环境下3.0~4.95V,1C倍率充放电的循环性能。循环200周后,容量保持率在94%,循环300周后,容量保持率在91%,循环400周后,容量保持率在90%,循环500周后,容量保持率依然可以达到85%以上。

[0047] 实施例4

[0048] 一种高电压宽温锂离子电池电解液,包括有机溶剂、 LiSO_3CF_3 和3-氟1,3-丙烯磺酸内酯,其中有机溶剂由重量比为1:2:0.2的 γ -戊内酯、丙酸丙酯、三氟乙酸甲酯组成,本电解液中加入的3-氟1,3-丙烯磺酸内酯的添加量为2.5wt.%,锂盐在有机溶剂中的浓度为1.2mol/L,三氟乙酸乙酯在电解液中质量百分比为35%。

[0049] 上述高电压宽温锂离子电池电解液的制备方法是:

[0050] 1) 将有机溶剂混合均匀后,用 4\AA 分子筛、氢化锂除杂质,除水;

[0051] 2) 于室温下将锂盐溶解在上述混合后的溶剂中,搅拌均匀;

[0052] 3) 然后加入3-氟-1,3-丙烯磺酸内酯,溶清后过滤,即得所述高电压宽温锂离子电池电解液。

[0053] 将本实施例的高电压宽温锂离子电池电解液用于钴酸锂/石墨软包电池,测试钴酸锂/石墨软包电池在常温环境下3.0~4.95V,1C倍率充放电的循环性能。循环200周后,容量保持率在94%,循环300周后,容量保持率在91%,循环400周后,容量保持率在90%,循环500周后,容量保持率依然可以达到85%以上。

[0054] 对比实施例1

[0055] 一种高电压锂离子电池电解液,主要包含如下原料:有机溶剂、导电锂盐和功能添加剂;所述有机溶剂由碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)和氟代醚($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$)组成,EC和EMC的重量比为EC:EMC=1:2,FEC用量为10wt.%,氟代醚

[0056] $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 用量为5wt.%.所述导电锂盐为 LiPF_6 ,其在有机溶剂中的浓度为1.2mol/L;所述功能添加剂为用量2wt.%的丙烯基-1,3-磺酸内酯(PES)。

[0057] 上述高电压锂离子电池电解液的制备方法是:

[0058] (1) 将有机溶剂按比例混合后用 5\AA 分子筛、氢化钙、氢化锂纯化除杂、除水;

[0059] (2) 在室温条件下,将导电锂盐溶解在上述有机溶剂中,并搅拌均匀;

[0060] (3) 加入功能添加剂PES,即得所述高电压锂离子电池电解液。

[0061] 将本实施例的高电压锂离子电池电解液用于镍锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 电池。测试 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电池在常温环境下 3.5~4.95V, 1C 倍率充放电的循环性能。循环 200 周后, 容量保持率在 92%, 循环 300 周后, 容量保持率在 90%, 循环 400 周后, 容量保持率在 88%, 循环 500 周后, 容量保持率达 80%。

[0062] 对比实施例 2

[0063] 一种高电压锂离子电池电解液, 主要包含有机溶剂、导电锂盐和添加剂, 所述有机溶剂由环状碳酸酯溶剂 (碳酸乙烯酯 EC) 和线型碳酸酯溶剂 (碳酸甲乙酯 EMC 和碳酸二乙酯 DEC) 组成, EC 及线型碳酸酯的重量比为 EC:EMC:DEC=1:1:1。所述导电锂盐 LiPF_6 在有机溶剂中的浓度为 1.0mol/L, 所述常用添加剂为 1.0wt.% 用量的碳酸亚乙烯酯和用量为 1.0wt.% 的丙磺酸内酯, 所述添加剂为四氟对苯二甲腈用量 1.0wt.%, 3-氟苯甲腈用量为 2.0wt.%。

[0064] 上述电解液的配制方法是:

[0065] (1) 将有机溶剂按比例混合后用 5\AA 分子筛、氯化钙、氯化锂纯化除杂、除水;

[0066] (2) 在室温条件下, 将导电锂盐溶解在上述有机溶剂中, 并搅拌均匀;

[0067] (3) 加入常用添加剂碳酸亚乙烯酯和丙磺酸内酯, 并搅拌均匀。

[0068] (4) 加入添加剂四氟对苯二甲腈和 3-氟苯甲腈, 即得本实施例所述高电压锂离子电池电解液。

[0069] 将本发明的高电压锂离子电池电解液用于钴酸锂/石墨软包装电池, 测试钴酸锂/石墨软包装电池在常温环境下 3.0-4.5V, 1C 倍率充放电的循环性能。循环 200 周后, 容量保持率在 90%, 循环 300 周后, 容量保持率在 85%, 循环 400 周后, 容量保持率在 80%, 循环 500 周后, 容量保持率达 70%。

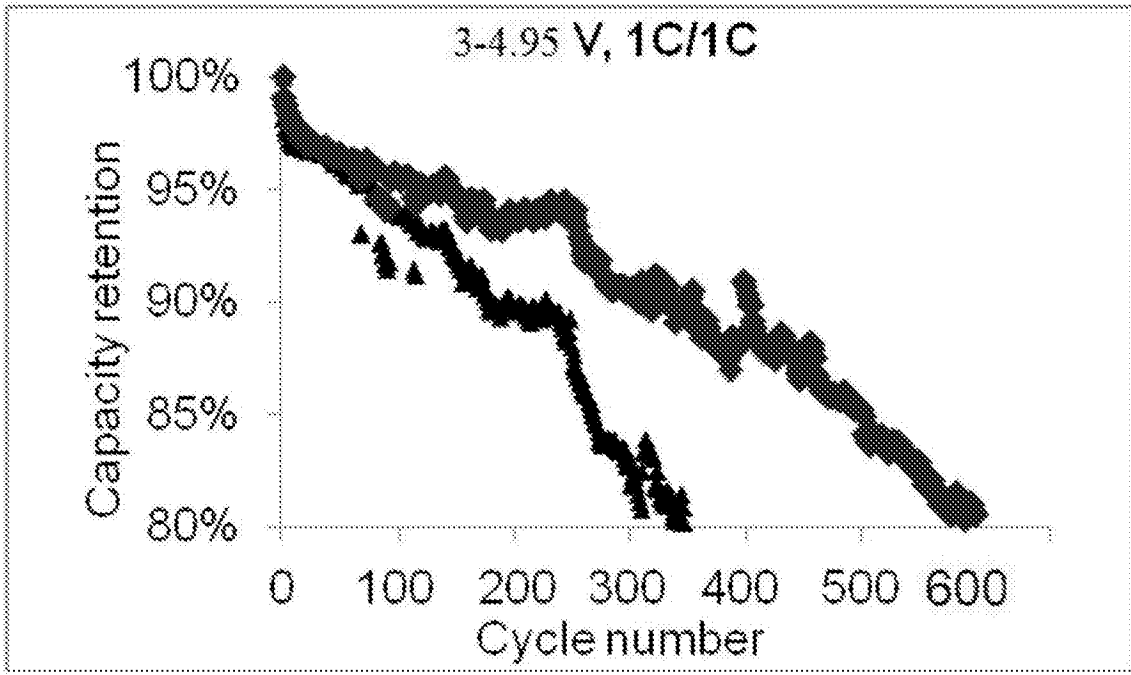


图1