



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110112464 A

(43)申请公布日 2019.08.09

(21)申请号 201910307943.1

(22)申请日 2019.04.17

(71)申请人 欣旺达电动汽车电池有限公司

地址 518107 广东省深圳市光明新区光明
街道塘家南十八号路欣旺达工业园

(72)发明人 王振东 褶春波 张耀

(51)Int.Cl.

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种含有三甲基氟硅烷的锂离子二次电池
电解液

(57)摘要

本发明公开一种含有三甲基氟硅烷的锂离子二次电池电解液,包括有机溶剂、溶解在有机溶剂中的锂盐和添加剂,其特征在于,所述添加剂含有三甲基氟硅烷,分子式为 Me_3SiF ,结构式

为: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{F} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 。本发明通过在锂电池电解液中加

入三甲基氟硅烷作为添加剂,能够降低电池低温内阻,改善电芯低温析锂窗口,同时其还可以一定程度地改善电池常温DCR且不影响电芯循环性能。

1. 一种含有三甲基氟硅烷的锂离子二次电池电解液,包括有机溶剂、溶解在有机溶剂中的锂盐和添加剂,其特征在于,所述添加剂含有三甲基氟硅烷,分子式为 Me_3SiF ,结构式

为: $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{F}$,其中三甲基氟硅烷在所述锂电池电解液中的质量百分比为0.01~10%。

2. 如权利要求1所述的一种含有三甲基氟硅烷的锂离子二次电池电解液,其特征在于,所述添加剂除三甲基氟硅烷外,还包括硫酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、不饱和磷酸酯、甲烷二磺酸亚甲酯、1,3-丙烷磺酸内酯,1-丙烯-1,3-磺酸内酯、反丁烯二腈中的一种或几种的组合。

3. 如权利要求1所述的一种含有三甲基氟硅烷的锂离子二次电池电解液,其特征在于,所述的锂盐为选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{O})_2$ 、 $\text{LiDF}(\text{O})_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiP}(\text{O})_2\text{F}_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)$ 、 $(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ 中的一种或几种的组合。

4. 如权利要求1所述的一种含有三甲基氟硅烷的锂离子二次电池电解液,其特征在于,所述锂盐的摩尔浓度为0.1~3mol/L。

5. 如权利要求1所述的一种含有三甲基氟硅烷的锂离子二次电池电解液,其特征在于,所述的有机溶剂为环状碳酸酯、链状碳酸酯类有机溶剂中的一种或几种的组合。

6. 如权利要求5所述的一种含有三甲基氟硅烷的锂离子二次电池电解液,其特征在于,所述的环状碳酸酯类有机溶剂为碳酸乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯中的一种或几种的组合。

7. 如权利要求5所述的一种含有三甲基氟硅烷的锂离子二次电池电解液,其特征在于,所述的链状碳酸酯类有机溶剂为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯中的一种或几种的组合。

8. 一种锂离子二次电池,包括正极片,负极片,隔膜和电解液,其特征在于,所述电解液为权利要求1-7中的任意一种。

一种含有三甲基氟硅烷的锂离子二次电池电解液

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池技术领域,更具体地说是涉及一种含有三甲基氟硅烷的锂离子二次电池电解液。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有循环寿命长、比能量高、充电时间短、体积小、重量轻等特点,备受关注,目前已广泛应用于电子产品中,现如今随着技术的不断发展,对锂离子电池循环性能、快速充放电能力以及环境适应性提出了更高的要求。锂离子电池的阻抗是衡量电芯性能优异与否的重要指标,低温环境下电池内阻会急剧增加,电池的放电容量和倍率性能下降,且低温还会造成析锂,析出金属锂枝晶可能会刺穿隔膜,影响安全性能。电解液作为锂离子电池的重要组成部分,与电池的各项性能息息相关,低温下电解液粘度上升,导电率急剧下降,现有技术中为了改善这一问题往往是在电解液中添加一些低温降阻抗的添加剂,但是其在改善电芯低温DCR的同时还会对电芯的常温性能造成不利影响,如中国专利CN 101252207B公开了一种锂离子电池用低温电解液,是以高介电常数,低粘度的溶剂为主,辅以在低温下仍有良好导电率、流动性及熔沸点低、粘度低的碳酸酯,并以相对于环烷基碳酸酯有更低熔点和黏度的线性烷基酯作为共溶剂添加剂,来改善电解液低温导电率,该方案是通过优化电解液溶剂的方法,虽然对电解液的低温性能有一定的改善效果,但是效果非常有限,并且对电池的循环性能有一定的影响。再如中国专利CN 106129472公开了一种磷酸铁锂电池电解液,是通过在电解液中添加一些添加剂,如三乙醇胺、四乙基四氟硼铵、12-冠(醚)-4、15-冠(醚)-5、18-冠(醚)-6,虽然在一定程度上能改善电解液低温导电率,但这类添加剂的抗氧化性不好,可能会对电芯成膜性能造成不良影响,另外,冠醚类添加剂毒性大,不利于规模化生产。

发明内容

[0003] 为了解决上述问题,本方提供一种电解液,其特点在于含有添加剂三甲基氟硅烷,该添加剂的加入能够使得电池的低温内阻降低,电芯低温析锂窗口得以改善,同时电池常温DCR有所降低且电芯循环性能不会恶化,其具体技术方案为:一种含有三甲基氟硅烷的锂离子二次电池电解液,包括有机溶剂、溶解在有机溶剂中的锂盐和添加剂,所述添加剂含有

三甲基氟硅烷,分子式为 Me_3SiF ,结构式为:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{F} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

具体地,三甲基氟硅烷在所述锂电池电解液中的质量百分比为0.01~10%,优选地,所述三甲基氟硅烷的质量百分比为0.3%~2%。这是因为当其质量浓度低于0.3%时,由于含量过少,对电芯的阻抗影响不明显,而当质量浓度高于2%时,因三甲基氟硅烷沸点较低,导致电池蒸气压过高,容易引发安全问题。

[0004] 具体的,所述添加剂除三甲基氟硅烷外,还包括硫酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、不饱和磷酸酯、甲烷二磺酸亚甲酯、1,3-丙烷磺酸内酯,1-丙烯-1,3-磺酸内

酯、反丁烯二腈中的一种或几种的组合；

具体地，所述的锂盐为选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiDFOB 、 LiAsF_6 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)$ 、 $(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ 、中的一种或几种的组合，其中 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)$ 、 $(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ 中的 x 、 y 为自然数，从电池的能量密度、功率特性、寿命等出发考虑，优选 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 LiBF_4 ；在所述的锂电池电解液中的锂盐摩尔浓度为 $0.1\sim 3\text{mol/L}$ 。优选地，所述锂盐摩尔浓度为 $0.3\sim 2\text{mol/L}$ 。

[0005] 具体地，所述的有机溶剂为环状碳酸酯、链状碳酸酯类有机溶剂中的一种或几种的组合。

[0006] 具体地，所述的环状碳酸酯类有机溶剂为碳酸乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯中的一种或几种的组合。

[0007] 具体地，所述的链状碳酸酯类有机溶剂为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯中的一种或几种的组合。

[0008] 为了实现上述目的，本发明还公开了一种锂离子二次电池，包括正极片，负极片，隔膜和电解液，其中电解液为上述的锂离子二次电池电解液中的任意一种。

[0009] 有益效果

本发明通过在锂电池电解液中加入三甲基氟硅烷作为添加剂，能够降低电池低温内阻，改善电芯低温析锂窗口，同时其还可以一定程度地改善电池常温DCR且不影响电芯循环性能。

具体实施方式

[0010] 实施例1

电池制作：

正极制备：

将正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （锂镍钴锰）和导电剂乙炔黑（SuperP）在搅拌罐中混合均匀，随后将N-甲基吡咯烷酮（NMP）和粘结剂聚偏二氟乙烯胶液（PVDF）加入其中，搅拌均匀，得到一种黑色浆料，涂覆在铝箔上，经烘烤，辊压，裁片后得到正极极片，其中正极活性材料、导电剂、粘结剂的质量比为（94:3:3）。

[0011] 负极制备：将负极活性材料石墨、导电剂乙炔黑（SuperP）在搅拌罐中混合均匀，随后将粘结剂SBR和去离子水加入其中，搅拌均匀，得到一种黑色浆料，涂覆在铜箔上，经烘烤，辊压，裁片后得到负极极片，其中活性材料、导电剂和粘结剂的比例为（96:1:3）。

[0012] 电解液制备：

在氩气氛围手套箱中（ $\text{H}_2\text{O}<0.1\text{ppm}$ ， $\text{O}_2<0.1\text{ppm}$ ），称取碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯（质量比4:3:3）于样品瓶中，将占总质量16.3%的 LiPF_6 （1.3M）和1%的硫酸乙烯酯加入其中，混合均匀，得基础电解液。随后将该基础电解液冷却至 0°C 以下，将稍过量的 Me_3SiF 加入其中，混合均匀后恢复至室温，GC测定 Me_3SiF 实际浓度，随后用基础电解液稀释至0.1%（质量分数），即得到配置好的电解液。

[0013] 电芯制作：

将上述所得正极极片、负极极片以及隔膜按照正极、隔离膜、负极顺序叠好，经卷绕，热压整形，极耳焊接，得到裸电芯，利用铝塑膜进行顶侧封，结束后将电芯置于 $85\pm 10^\circ\text{C}$ 的烘

箱重中烘烤 $24\text{ h}\pm 12\text{ h}$,确保极片水含量合格后注入电解液,经过减压封装,静置,化成,整形等工序得到实施例1中的电池。

[0014] 实施例2~10

实施例2~10与参照例1~3中,除了电解液成分含量按表1所示添加外,其它均与实施例1相同。表1为实施例1~10和参照例1~3的电解液各成分含量表和电池性能测试结果。

[0015] 循环实验:

将实施例1~10和参照例1~3所得电池分别在 25°C 条件下以 $1\text{C}/1\text{C}$ 的充放电倍率在 $2.8\sim 4.4\text{V}$ 范围内进行充放电循环测试,并记录电池的首次放电容量及每次循环后的放电容量,循环500周,容量保持率 = 每次循环放电容量/电池首次放电容量 $\times 100\%$,记录数据见表1。

[0016] 常温DCR测试:

将实施例1~10与参照例1~3所得电池 1C 充电至 4.4V ,再以 1C 容量放电 30min ,调至 50% SOC后,在 25°C 下放置 2 h ,执行脉冲程序, 5C 恒流脉冲放电 10s ,静置 5min 。 $\text{DCR} = (\text{脉冲放电前电压} - \text{脉冲放电后电压}) / \text{放电电流} \times 100\%$,所得记录结果见表1。

[0017] 低温DCR测试:

将实施例1~10与参照例1~3所得电池 1C 充电至 4.4V ,再以 1C 容量放电 30min ,调至 50% SOC后,在 -20°C 下放置 2 h ,执行脉冲程序, 0.3C 恒流放电 10s ,静置 1min , 0.3C 恒流充电 10s ,静置 10min ,完成测试。 $\text{DCR} = (\text{脉冲放电前电压} - \text{脉冲放电后电压}) / \text{放电电流} \times 100\%$,所得记录结果见表1。

[0018] 高温存储厚度膨胀率测试:

将实施例1~10与参照例1~3中的电池分别取5支,在常温下以 1C 倍率恒流充电至电压 4.4V ,进一步在 4.4V 恒压充电至电流低于 0.05C ,使其处于 4.4V 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, 2d 后,将电池取出,立即测试其存储后的厚度并记为 D_1 ;根据公式 $\varepsilon = (D_1 - D_0) / D_0 \times 100\%$ 计算电池存储前后的厚度膨胀率 ε ,所得结果如表1所示。

[0019]

组别	有机溶剂/锂盐	硫酸乙烯酯 DTE(wt%)	1,3-丙烷 碳酸内酯 PS (wt%)	三甲基 氧硅烷 (wt%)	4.4V常温 (1C)循环 500次容 量保持率 (%)	-20℃ DCR (m Ω)	25℃ DCR (m Ω)	高温存 储厚度 膨胀率
实施 例1	EC:EMC:DEC=4:3:3, LiPF6:L3M	1	无	0.1	82.7	256.8	15.9	28.9%
实施 例2	EC:EMC:DEC=4:3:3, LiPF6:L3M	1	无	0.3	82.4	241.2	15.5	30.6%
实施 例3	EC:EMC:DEC=4:3:3, LiPF6:L3M	1	无	0.5	83.1	234.5	15.3	33.6%
实施 例4	EC:EMC:DEC=4:3:3, LiPF6:L3M	1	无	2	82.5	228.4	14.9	40.7%
实施 例5	EC:EMC:DEC=4:3:3, LiPF6:L3M	无	1	0.1	74.1	261.4	16.7	24.2%
实施 例6	EC:EMC:DEC=4:3:3, LiPF6:L3M	无	1	0.3	73.2	249.1	16.3	26.1%
实施 例7	EC:EMC:DEC=4:3:3, LiPF6:L3M	无	1	0.5	73.9	2 44.3	16.2	27.6%
实施 例8	EC:EMC:DEC=4:3:3, LiPF6:L3M	无	1	2	73.5	240.3	15.8	34.5%
实施 例9	EC:EMC:DEC=4:3:3, LiPF6:L3M	无	无	0.5	58.1	277.4	18.7	57.5%
实施 例 10	EC:EMC:DEC=4:3:3, LiPF6:L3M	无	无	2	57.8	269.1	18.4	68.2%
参照 例1	EC:EMC:DEC=4:3:3, LiPF6:L3M	1	无	无	82.1	261.2	16.1	28.5%
参照 例2	EC:EMC:DEC=4:3:3, LiPF6:L3M	无	1	无	73.2	266.7	17.0	23.4%
参照 例3	EC:EMC:DEC=4:3:3, LiPF6:L3M	无	无	无	55.4	295.6	19.2	51.1%

表1

其中EC为碳酸乙烯酯,EMC为碳酸甲乙酯,DEC为碳酸二乙酯。

[0020] 注:上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围,凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

[0021] 实验结果分析：

从表1的实验结果可以看出：

1)通过参照例1和实施例1~4,参照例2和实施例5~8的实验数据可以看出,三甲基氟硅烷可以有效地降低电芯低温DCR,一定程度上也可以改善常温DCR,且对电芯循环性能没有明显的影响,这是因为三甲基氟硅烷由于结构本身的原因,较为稳定,不会参与SEI膜的形成,仅从电解液方面改善电芯DCR。

[0022] 2)通过参照例1和实施例1~4,参照例2和实施例5~8的实验数据可以看出,三甲基氟硅烷的优选使用浓度为0.3%~2%;当浓度低于0.3%时,由于含量过少,其对DCR影响不明显;当浓度高于2%时,因为三甲基氟硅烷沸点仅为16℃,蒸气压较大,会引起电芯安全隐患,因此优选0.3%~2%的质量浓度为平衡性能及安全风险的结果。

[0023] 3)通过参照例3和实施例9~10的实验数据可以看出,三甲基氟硅烷不参与电芯成膜,在没有成膜添加剂的情况下对电芯循环性能影响有限。