



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110797572 B

(45) 授权公告日 2021.05.11

(21) 申请号 201810876103.2

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2018.08.03

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 105229090 A, 2016.01.06

申请公布号 CN 110797572 A

CN 105826606 A, 2016.08.03

CN 104577200 A, 2015.04.29

(43) 申请公布日 2020.02.14

审查员 王昱豪

(73) 专利权人 惠州市豪鹏科技有限公司

地址 516057 广东省惠州市惠城区马安镇
新湖工业开发区

(72) 发明人 李枫 杜冬冬 路晨昊 于立娟
廖兴群

(74) 专利代理机构 深圳众鼎专利商标代理事务
所(普通合伙) 44325

代理人 周燕君

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种锂离子电池电解液及锂离子电池

(57) 摘要

为克服现有锂离子电池存在抗过充性能和低温放电性能不足的问题,本发明提供了一种锂离子电池电解液,包括溶剂、锂盐、2-二氰基乙烯基-4-乙基-1,3-二氧戊环和3,4-乙基二氧噻吩。同时,本发明还公开了包括上述电解液的锂离子电池。通过本发明提供的锂离子电池电解液可以很好地改善电池的抗过充性能以及低温放电性能。

1. 一种锂离子电池电解液,其特征在于,包括溶剂、锂盐、2-二氰基乙烯基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环和3,4-乙烯二氧噻吩。
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2-二氰基乙烯基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环在所述电解液中的质量百分比含量为0.1%~5%。
3. 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3,4-乙烯二氧噻吩在所述电解液中的质量百分比含量为0.1%~5%。
4. 根据权利要求1所述的锂离子电池电解液,其特征在于,所述锂盐在所述电解液中的浓度为0.5M~2M。
5. 根据权利要求1所述的锂离子电池电解液,其特征在于,所述锂盐包括有机锂盐和无机锂盐中的一种或多种。
6. 根据权利要求1所述的锂离子电池电解液,其特征在于,所述锂盐包括六氟磷酸盐,六氟砷酸盐、高氯酸盐、三氟磺酰锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂和三(三氟甲基磺酰)甲基锂中的一种或多种。
7. 根据权利要求1所述的锂离子电池电解液,其特征在于,所述溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯和四氢呋喃中的两种或两种以上。
8. 根据权利要求1所述的锂离子电池电解液,其特征在于,所述电解液由溶剂、锂盐、2-二氰基乙烯基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环和3,4-乙烯二氧噻吩组成。
9. 一种锂离子电池,其特征在于,包括正极片、负极片、隔膜以及如权利要求1~8中任意一项所述的电解液。
10. 根据权利要求9所述的锂离子电池,其特征在于,所述正极片包括正极活性材料,所述正极活性材料包括钴酸锂、镍钴锰锂三元材料,磷酸亚铁锂和锰酸锂中的一种或多种。

一种锂离子电池电解液及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于二次电池技术领域,具体涉及一种锂离子电池电解液及锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池因具有比能量高、比功率大、循环寿命长、自放电小等显著优点,受到消费者的热烈欢迎,并已广泛应用于移动通讯、数码相机、摄像机等3C电子产品和动力电池中。随着锂离子电池的日常广泛应用,各类电子设备对锂离子电池的安全性能提出更高的要求。

[0003] 安全是锂离子电池最基本的要求,在安全测试中,抗过充性能是安全性能表现的其中之一,目前过充起火是锂离子电池碰到的主要问题之一。

[0004] 其次低温放电的表现对锂离子电池的适用范围也非常重要,好的低温放电性能是解决高寒地区使用者的日常使用问题。

发明内容

[0005] 针对现有锂离子电池存在抗过充性能和低温放电性能不足的问题,本发明提供了一种锂离子电池电解液及锂离子电池。

[0006] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案如下:

[0007] 一方面,本发明一实施例提供了一种锂离子电池电解液,包括溶剂、锂盐、2-二氰基乙烯基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环和3,4-乙烯二氧噻吩。

[0008] 本发明提供的锂离子电池电解液中加入了2-二氰基乙烯基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环和3,4-乙烯二氧噻吩作为添加剂,发明人通过大量实验发现,相对于2-二氰基乙烯基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环或3,4-乙烯二氧噻吩在电解液中的单独添加,2-二氰基乙烯基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环和3,4-乙烯二氧噻吩在电解液中的联用对提高电解液的稳定性,可在电芯过充时吸收内部电子降低反应热量,减低电解液高温下的分解,减少气体产生;同时在正负极上形成稳定的SEI膜,有效改善锂离子电池的低温放电性能。

[0009] 可选的,所述2-二氰基乙烯基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环在所述电解液中的质量百分比含量为0.1%~5%。

[0010] 可选的,所述3,4-乙烯二氧噻吩在所述电解液中的质量百分比含量为0.1%~5%。

[0011] 可选的,所述锂盐在所述电解液中的浓度为0.5M~2M。

[0012] 可选的,所述锂盐包括有机锂盐 and 无机锂盐中的一种或多种。

[0013] 可选的,所述锂盐包括六氟磷酸盐,六氟砷酸盐、高氯酸盐、三氟磺酰锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂和三(三氟甲基磺酰)甲基锂中的一种或多种。

[0014] 可选的,所述溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯和四氢呋喃中的两种或两种以上。

[0015] 可选的,所述电解液由溶剂、锂盐、2-二氰基乙炔基-4-乙炔基-1,3-二氧戊环和3,4-乙炔二氧噻吩组成。

[0016] 另一方面,本发明另一实施例公开了一种锂离子电池,包括正极片、负极片、隔膜以及如上所述的电解液。

[0017] 本发明提供的锂离子电池由于采用了上述电解液,具有较好的抗过充性能和低温放电性能。

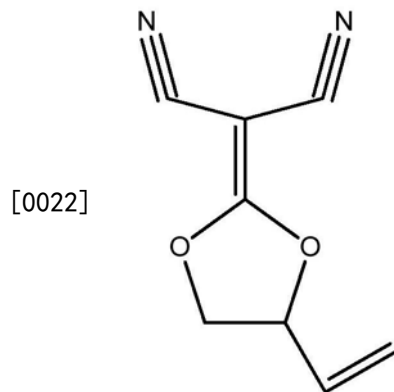
[0018] 可选的,所述正极片包括正极活性材料,所述正极活性材料包括钴酸锂、镍钴锰锂三元材料,磷酸亚铁锂和锰酸锂中的一种或多种。

具体实施方式

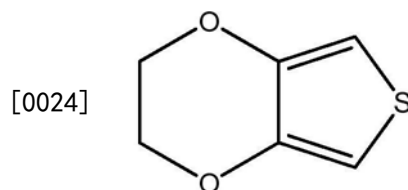
[0019] 为了使本发明所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0020] 本发明的一实施例公开了一种锂离子电池电解液,包括溶剂、锂盐、2-二氰基乙炔基-4-乙炔基-1,3-二氧戊环和3,4-乙炔二氧噻吩。

[0021] 所述2-二氰基乙炔基-4-乙炔基-1,3-二氧戊环的化学结构式如下所示:



[0023] 所述3,4-乙炔二氧噻吩的化学结构式如下:



[0025] 发明人通过大量实验发现,相对于2-二氰基乙炔基-4-乙炔基-1,3-二氧戊环或3,4-乙炔二氧噻吩在电解液中的单独添加,2-二氰基乙炔基-4-乙炔基-1,3-二氧戊环和3,4-乙炔二氧噻吩在电解液中的联用对提高电解液的稳定性,可在电芯过充时吸收内部电子降低反应热量,减低电解液高温下的分解,减少气体产生;同时在正负极上形成稳定的SEI膜,有效改善锂离子电池的低温放电性能。

[0026] 在一些实施例中,所述2-二氰基乙炔基-4-乙炔基-1,3-二氧戊环在所述电解液中的质量百分比含量为0.1%~5%。

[0027] 当2-二氰基乙炔基-4-乙炔基-1,3-二氧戊环在电解液中的质量百分比含量小于0.1%时,不能起到高电压添加剂的作用;当其质量百分比含量高于5%时,容易在正负极形

成致密的钝化膜增加阻抗,影响电池的电导率和循环性能。

[0028] 当3,4-乙炔二氧噻吩在添加剂中的质量百分含量小于0.1%时,电解液在电极上的成膜效果不理想,对低温放电性能改善效果不明显;高于5%时,电池在高温下容易存储胀气和阻抗增加。

[0029] 在一些优选实施例中,所述3,4-乙炔二氧噻吩在电解液中的质量百分含量为0.1%~3%。进一步优选地,所述3,4-乙炔二氧噻吩在电解液中的质量百分比含量范围上限选自5%,3%,下限选自0.1%、0.2%,0.5%。

[0030] 在一些优选实施例中,所述2-二氰基乙炔基-4-乙炔基-1,3-二氧戊环在电解液中的质量百分比含量范围上限选自5%,3%,下限选自0.1%、0.2%。

[0031] 更进一步优选地,所述3,4-乙炔二氧噻吩在电解液中的质量百分含量为3%~5%,所述2-二氰基乙炔基-4-乙炔基-1,3-二氧戊环在电解液中的质量百分含量为0.2%~3%,当2-二氰基乙炔基-4-乙炔基-1,3-二氧戊环和3,4-乙炔二氧噻吩的含量配比在上述范围内时,其起到的电解液高温稳定性和低温放电效果最佳。

[0032] 所述锂盐的含量可在较大范围内变动,在一些实施例中,所述锂盐在所述电解液中的浓度为0.5M~2M。当锂盐浓度过低时,电解液的电导率低,会影响整个电池体系的倍率和循环性能;当锂盐浓度过高时,电解液粘度过大,同样不利于整个电池体系的倍率的提高。在更优选的实施例中,所述锂盐浓度为0.9M~1.3M。

[0033] 在一些实施例中,所述锂盐包括有机锂盐和无机锂盐中的一种或多种。

[0034] 例如: LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiTaF_6 , LiAlCl_4 , $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{F}_{10}$, LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , 螯合原硼酸盐和螯合正磷酸盐的锂盐,例如二草酸硼酸锂 $[\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, 双丙二酸硼酸锂 $[\text{LiB}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)_2]$, 二(二氟丙二酸)硼酸锂 $[\text{LiB}(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CO}_2)_2]$, (丙二酸草酸)硼酸锂 $[\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)]$, (二氟丙二酸草酸)硼酸锂 $[\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CO}_2)]$, 三草酸磷酸锂 $[\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, 和三(二氟丙二酸)磷酸锂 $[\text{LiP}(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CO}_2)_3]$, 以及两种或更多种上述锂盐的任何组合。

[0035] 在一些实施例中,所述锂盐选自含氟锂盐。

[0036] 在优选的实施例中,所述锂盐包括六氟磷酸盐、六氟砷酸盐、高氯酸盐、三氟磺酰锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂和三(三氟甲基磺酰)甲基锂中的一种或多种。

[0037] 在一些实施例中,所述溶剂选自非水有机溶剂。

[0038] 在优选的实施例中,所述溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯和四氢呋喃中的两种或两种以上。

[0039] 在一些实施例中,所述电解液中还包括其他促进形成SEI膜的添加剂,具体的,所述添加剂包括但不限于:碳酸亚乙基酯及其衍生物,在其侧链中具有非共轭不饱和键的碳酸亚乙基酯衍生物,被卤素取代的环状碳酸酯,以及螯合原硼酸酯和螯合正磷酸酯的盐。

[0040] 具体的,所述添加剂包括碳酸亚乙基酯、碳酸乙炔亚乙酯、亚甲基碳酸乙炔酯、氟代碳酸乙炔酯、三氟甲基碳酸乙炔酯和双氟代碳酸乙炔酯中的一种或多种。

[0041] 在一实施例中,所述电解液由溶剂、锂盐、2-二氰基乙炔基-4-乙炔基-1,3-二氧戊环和3,4-乙炔二氧噻吩组成。

[0042] 本发明的另一实施例提供了一种锂离子电池,包括正极片、负极片、隔膜以及如上所述的电解液。

[0043] 所述正极片包括正极活性材料,所述正极活性材料包括钴酸锂、镍钴锰锂三元材料,磷酸亚铁锂和锰酸锂中的一种或多种。优选地,所述正极材料为钴酸锂或镍钴锰锂三元材料。

[0044] 所述正极片还包括有用于引出电流的正极集流体,所述正极活性材料与粘结剂、导电剂、溶液混合后涂覆于正极集流体上,烘干以形成正极片。

[0045] 所述负极片包括负极集流体以及涂覆于负极集流体上的负极活性材料,所述负极活性材料与粘结剂、导电剂、溶液混合后涂覆于负极集流体上,烘干以形成负极片。

[0046] 所述负极活性材料包括碳材料、金属合金、含锂氧化物及含硅材料中的一种或多种。

[0047] 在优选的实施例中,所述负极活性材料选自石墨。

[0048] 上述锂离子电池的充电上限电压为4.5V。

[0049] 本发明实施例提供的锂离子电池,由于含有上述电解液,可在电芯过充时吸收内部电子降低反应热量,同时在正负极形成稳定的SEI膜,有效改善低温放电性能。

[0050] 以下通过实施例对本发明进行进一步的说明。

[0051] 实施例1

[0052] 本实施例用于说明本发明公开的锂离子电池电解液、锂离子电池及其制备方法,包括以下操作步骤:

[0053] 电解液的制备:将EC、DEC、PC以1:1:1的质量比混合,作为有机溶剂。在有机溶剂中加入如表1中实施例1所示质量百分比含量的添加剂,混合均匀后,加入 LiPF_6 ,得到 LiPF_6 浓度为1.1mol/L的电解液。

[0054] 正极片的制作:将正极活性材料钴酸锂(LiCoO_2)、导电剂CNT(Carbon Nanotube, 纳米碳管),粘结剂聚偏二氟乙烯按重量为97:1.5:1.5在N-甲基吡咯烷酮溶剂中充分搅拌均匀,使其形成均匀的正极浆料。将此浆料涂覆于正极集流体Al箔上,烘干,冷压,得到正极片。

[0055] 负极片的制作:将负极活性材料石墨,导电剂乙炔黑,粘结剂丁苯橡胶,增稠剂羧甲基纤维素钠按质量比95:2:2:1在适量的去离子水溶剂中充分搅拌均匀,使其形成均匀的负极浆料。将此浆料涂覆于负极集流体Cu箔上,烘干,冷压,得到负极片。

[0056] 锂离子电池的制作:以PE多孔性聚合物薄膜作为隔离膜。

[0057] 将正极极片、隔离膜以及负极极片按顺序叠好,使隔离膜处于正负极中间,起到隔离作用,然后卷绕能到裸电芯。将裸电芯至于外包装袋中,分别将上述制备得到的电解液注入干燥后的电池中,经过真空封装、静置、化成、整形等工序,完成锂离子电池的制备。

[0058] 实施例2~8

[0059] 实施例2~8用于说明本发明公开的锂离子电池电解液、锂离子电池及其制备方法,包括如实施例1中的大部分操作步,其不同之处在于:

[0060] 电解液的制备操作中:在有机溶剂中加入如表1中实施例2~8所示质量百分比含量的添加剂。

[0061] 对比例1~3

[0062] 对比例1~3用于对比说明本发明公开的锂离子电池电解液、锂离子电池及其制备方法,包括如实施例1中的大部分操作步,其不同之处在于:

[0063] 电解液的制备操作中:在有机溶剂中加入如表1中对比例1~3所示质量百分比含量的添加剂。

[0064] 性能测试

[0065] 对上述实施例1~8和对比例1~3制备得到的锂离子电池进行如下性能测试:

[0066] 电池的抗过充测试:将半充电态的电池在25℃下以0.5C放至3.0V,再以0.5C恒流充至10V,再10V恒流充2小时,同时测试电池在充电过程中的温度变化并观察测试后电池的状态。

[0067] 电池不着火不爆炸,表面温升低于150℃,即认为通过。

[0068] 电池的低温测试:将半电态电池在25℃下以0.5C放至3.0V,再0.5C充放电一次记录初始容量,再在-30度下搁置4小时待电池凉透,再以0.3C放至3.0V,记录放电容量。

[0069] 容量保持率(%) = 低温下放电容量(mAh) / 初始容量(mAh) * 100%

[0070] 得到的测试结果填入表1。

[0071] 表1

电芯编号	2-二氟基乙 烯基-4-乙 烯基-1,3-二 氧戊环	3,4-乙 烯二 氧噻吩	过充通过率	低温放电容 量/%
实施例 1	1	6	3/5	63.7
实施例 2	6	1	3/5	62.1
实施例 3	5	1	5/5	70.0
[0072] 实施例 4	0.1	1	5/5	64.7
实施例 5	3	1	5/5	68.4
实施例 6	1	0.1	5/5	65.0
实施例 7	1	5	5/5	68.2
实施例 8	1	3	5/5	67.9
对比例 1	0	0	0/5	41.6
对比例 2	0	1	2/5	50.8
对比例 3	1	0	2/5	49.7

[0073] 从表1的测试结果可以看出,与对比例1~3相比,采用本申请技术方案的实施例1~8制备得到的电芯的抗过充性能以及低温放电性能得到明显的提升。

[0074] 对比实施例1、2和实施例3~8的测试结果可知,在本申请优选的含量范围中,2-二氟基乙基-4-乙基-1,3-二氧戊环和3,4-乙基二氧噻吩具有较好的联用效果,超出该范围则起到的抗过充性能和低温放电性能有一定减弱。

[0075] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。