



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104218256 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 17

(21) 申请号 201310205174. 7

(22) 申请日 2013. 05. 29

(71) 申请人 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所

地址 215123 江苏省苏州市工业园区独墅湖高教区若水路 398 号

(72) 发明人 许晶晶 吴晓东 胡园园 刘涛

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

H01M 10/42(2006. 01)

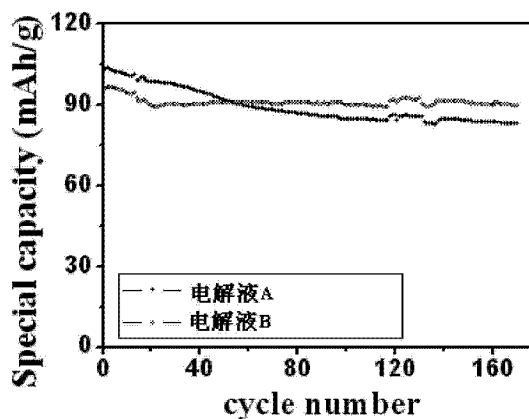
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

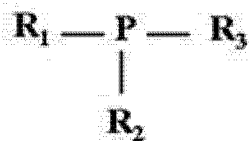
锂离子电池的高电压电解液添加剂、电解液及其制备方法、锂离子二次电池

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池技术领域,涉及一种锂离子电池高电压电解液的添加剂以及含有该添加剂的锂离子电池高电压电解液,添加剂为有机磷类。本发明还公开了含有上述添加剂的锂离子电池高电压电解液的制备。本发明的锂离子电池电解液添加剂能够先于电解液被氧化,在正极材料表面形成几纳米厚的固体电解质(SolidelectrolyteInterface, SEI)层,该SEI层能够有效地阻止高电压下电解液在正极的氧化分解以及电解液对正极材料的腐蚀,从而有效地提高了锂离子电池在高电压下的电池容量和循环寿命。



1. 一种锂离子电池的高电压电解液的添加剂,其特征在于:所述的添加剂为有机磷类,其结构式表示为:



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 选自烷基或氟代的烷基、烯基或氟代的烯基、炔基或氟代的炔基、芳基或氟代的芳基中的一种或几种。

2. 一种锂离子电池的高电压电解液,其特征在于:包括溶剂、电解质和权利要求1所述的添加剂。

3. 一种锂离子电池的高电压电解液的制备方法,其特征在于,包括:

1) 将环状碳酸酯溶剂和链状碳酸酯溶剂混合,其中环状碳酸酯溶剂与链状碳酸酯溶剂的体积比为1:1~1:3;

2) 将导电锂盐添加到上述混合溶剂中,使锂盐浓度为0.5-1.5mol/L;

3) 向步骤2)的混合物体系中添加权利要求1所述的添加剂,使其质量占电解液总质量的0.5~2%。

4. 根据权利要求3所述的锂离子电池的高电压电解液的制备方法,其特征在于:所述的环状碳酸酯为碳酸乙烯酯,所述的链状碳酸酯选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的一种或两种。

5. 根据权利要求3所述的锂离子电池的高电压电解液的制备方法,其特征在于:所述的导电锂盐选自 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 或 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 。

6. 一种锂离子二次电池,其特征在于,包括:正极、负极、设置在正极和负极之间的隔膜和权利要求2所述的高电压的电解液。

锂离子电池的高电压电解液添加剂、电解液及其制备方法、 锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电池领域,特别涉及一种锂离子电池的高电压电解液添加剂、锂离子电池高电压电解液及其制备方法、锂离子二次电池。

背景技术

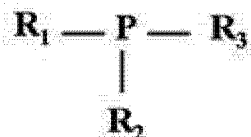
[0002] 当前,人类正面临着资源估计和生存环境恶化的双重挑战。为此,世界各国正在努力研发新材料,推进低碳生活的新理念,促进人类社会由目前的高能耗、高消耗生活生产方式转向节能型、可循环的可持续发展方式。具体为大力推广清洁能源的应用,如太阳能、风能在发电领域的应用,以及使用混合动力汽车或纯电动汽车代替目前使用汽油的传统汽车。

[0003] 清洁能源和新型汽车的应用均离不开中大型储能电池和动力电池。在众多储能电池和动力电池中,锂离子二次电池由于具有较高的能量密度和较长的使用寿命,已经逐渐取代传统的镍氢/镍镉二次电池,其在新能源汽车、风电储能和太阳能储能等新兴领域拥有巨大发展前景。随着电动汽车、混合动力车、无绳电动工具及军事上的应用的增多,对锂离子电池的能量密度提出了更高的要求。为了提高电池的能量密度,提高正极材料的工作电位是必由之路。具有高电压和大容量的新的正极材料如富锂层状正极材料、尖晶石氧化物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 它们的工作电压都比较高,电压的上限已经接近 5V。目前商品化锂离子电池的液体电解液主要是基于碳酸乙烯酯 (EC) 的碳酸酯基电解液,当充电电压高于 4.5V 时,常规的碳酸酯基电解液溶剂会发生氧化分解,从而造成整个电池性能的下降。电解液的问题成为制约锂离子电池在高电压下工作的关键。因此,有必要提供一种新型的应用于高电压锂电池的电解液。

发明内容

[0004] 本发明解决的技术问题在于提供一种用于锂离子电池的高电压电解液的添加剂、高电压电解液的制备方法以及应用该电解液的锂离子电池,本发明的添加剂应用于锂离子电池中,能够有效地提高锂离子电池高电压下的电池容量和循环寿命。

[0005] 有鉴于此,本发明提供一种锂离子电池的高电压电解液添加剂,所述的添加剂为有机膦类,其结构式表示为:



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 选自烷基或氟代的烷基、烯基或氟代的烯基、炔基或氟代的炔基、芳基或氟代的芳基中的一种或几种。

[0006] 本发明还提供一种锂离子电池高电压电解液,包括溶剂、电解质和上述的添加剂。

[0007] 相应地,本发明还提供一种锂离子电池高电压电解液的制备方法,包括:

- 1) 将环状碳酸酯溶剂和链状碳酸酯溶剂混合,其中环状碳酸酯溶剂与链状碳酸酯溶剂的体积比为 1: 1~1:3;
- 2) 将导电锂盐添加到上述混合溶剂中,使锂盐浓度为 0.5-1.5mol/L;
- 3) 向步骤 2) 的混合物体系中添加权利要求 1 所述的添加剂,使其质量占电解液总质量的 0.5~2%。

[0008] 作为本发明的进一步改进,所述的环状碳酸酯为碳酸乙烯酯,所述的链状碳酸酯选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的一种或两种。

[0009] 作为本发明的进一步改进,所述的导电锂盐选自 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 或 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, 优选为 LiPF_6 。

[0010] 本发明还提供一种锂离子二次电池,包括:正极、负极、设置在正极和负极之间的隔膜和上述的电解液。

[0011] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

(1) 相对于砜类溶剂及添加剂,本发明所述的高电压电解液对负极材料、隔膜没有特殊的要求,所述的添加剂,能够先于电解液的氧化分解,在充电过程中被氧化,从而在正极表面形成一层几纳米厚的均匀的 SEI (Solid electrolyte Interface) 膜,该 SEI 层能够有效地阻止高电压下电解液在正极的氧化分解以及电解液对正极材料的腐蚀,从而使得锂离子电池在高电压下的电池容量和循环寿命显著地提高。

[0012] (2) 本发明所述的制备方法制备的电解液对电池容量影响较小,且制备方法简单,成本低,具有较好的应用前景。

附图说明

[0013] 为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本申请中记载的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

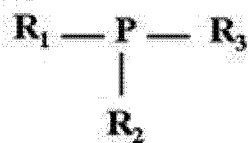
[0014] 图 1 所示为本发明第一实施例中电池的循环性能曲线图;

图 2 所示为本发明第一实施例中电池正极表面 SEI 层的 TEM 图片。

具体实施方式

[0015] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0016] 本发明实施例公开了一种锂离子电池高电压电解液的添加剂,所述的添加剂为有机磷类,其结构式表示为:



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 选自烷基或氟代的烷基、烯基或氟代的烯基、炔基或氟代的

炔烃基、芳烃基或氟代的芳烃基中的一种或几种。

[0017] R_1 、 R_2 、 R_3 可以相同,也可以不同。

[0018] 本发明实施例还公开了一种锂离子电池高电压电解液,包括溶剂、电解质和上述的添加剂。

[0019] 溶剂可以包括环状碳酸酯和链状碳酸酯溶剂的混合溶剂。电解质可以选自 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 。

[0020] 本发明实施例还公开了一种锂离子电池电解液的制备方法,包括:

1) 将环状碳酸酯溶剂和链状碳酸酯溶剂混合,其中环状碳酸酯溶剂与链状碳酸酯溶剂的体积比为 1:1~1:3;

2) 将导电锂盐添加到上述混合溶剂中,使锂盐浓度为 0.5-1.5mol/L;

3) 向步骤 2) 的混合物体系中添加权利要求 1 所述的添加剂,使其质量占电解液总质量的 0.5~2%。

[0021] 导电锂盐选自 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, 优选的导电锂盐为 LiPF_6 。锂离子电池高电压电解液的电压范围为:锂离子电池的上限截止电压为 4.8~5V。

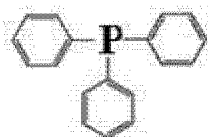
[0022] 本发明实施例还公开一种锂离子二次电池,包括:正极、负极、设置在正极和负极之间的隔膜和上述的电解液。

[0023] 锂离子电池高电压电解液的添加剂,能够先于电解液的氧化分解,在充电过程中被氧化,从而在正极材料表面形成几个纳米厚的固体电解质(Solid electrolyte Interface, SEI)层,该 SEI 层能够有效地阻止高电压下电解液在正极的氧化分解以及电解液对正极材料的腐蚀,从而能够有效地提高锂离子电池高电压下的电池容量和循环寿命。

[0024] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的电解液的制备方法进行描述。本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0025] 实施例 1

锂离子电池电解液添加剂,其结构式(I)如下所示:



(I)

使用上述添加剂的电解液的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)溶剂混合,其中三种溶剂的体积比为 1:1:1;

(2) 将 LiPF_6 添加到上述混合溶剂中,使锂盐浓度为 1mol/L;

(3) 向步骤 2) 的混合物体系中添加结构式如 (I) 所示的添加剂,使其质量占电解液总质量的 1%。

[0026] 使用上述步骤制备的电解液记为电解液 B,使用步骤 1)、2) 制备的电解液记为电解液 A,以 LiMn_2O_4 为正极材料,金属锂片为负极,在手套箱里组成 2025 扣式电池,分别加入所得的电解液 A 和 B。

[0027] 在室温下在新威充放电测试仪上以 148mA/g 的电流密度在 3.5V 到 4.8V 对电池进

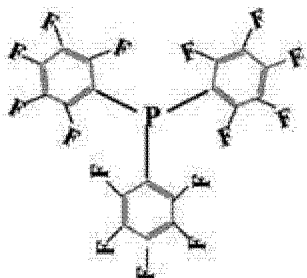
行充放电循环。循环 170 次后,电解液 A 中材料的容量保持率为 82%,电解液 B 中材料的容量保持率为 93%。

[0028] 图 1 为对应的循环性能曲线图。说明本实施例中通过添加所述的添加剂到电解液 A 中,制备得到的高电压电解液大大提高了电池在高电压下的循环寿命。添加剂在其中起着关键性的作用。

[0029] 图 2 为对应的正极表面 SEI 层的 TEM 图片,证明添加剂能够先于电解液的氧化分解,在充电过程中被氧化,从而在正极材料表面形成了几个纳米厚的 SEI 层。该层能够有效地阻止高电压下电解液在正极的氧化分解以及电解液对正极材料的腐蚀,从而能够有效地提高锂离子电池高电压下的电池容量和循环寿命。

[0030] 实施例 2

锂离子电池电解液添加剂,其结构是如 (II) 所示:



(II)

使用上述添加剂的电解液的制备方法,包括以下步骤:

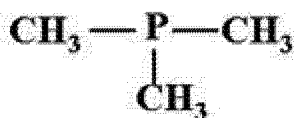
- (1) 将碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) 溶剂混合,两种溶剂的体积比为 1:1;
- (2) 将 LiPF_6 添加到上述混合溶剂中,使锂盐浓度为 1.5mol/L;

(3) 向步骤 4) 的混合物体系中添加结构式如 (3) 所示的添加剂,使其质量占电解液总质量的 0.5%。

[0031] 使用上述步骤制备的电解液记为电解液 D,使用步骤 1)、2) 制备的电解液记为电解液 C,以 LiMn_2O_4 为正极材料,金属锂片为负极,在手套箱里组成 2025 扣式电池,分别加入所得的电解液 C 和 D。在室温下在新威充放电测试仪上以 148mA/g 的电流密度在 3.5V 到 4.8V 对电池进行充放电循环。循环 170 次后,电解液 C 中材料的容量保持率为 82%,电解液 D 中材料的容量保持率为 92%,说明本实施例中使用的添加剂制备的高电压电解液大大提高了电池在高电压下的循环寿命。

[0032] 实施例 3

锂离子电池电解液添加剂,其结构是如 (III) 所示:



(III)

使用上述添加剂的电解液的制备方法,包括以下步骤:

- (1) 将碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) 溶剂混合,两种溶剂的体积比为 1:3;
- (2) 将 LiClO_4 添加到上述混合溶剂中,使锂盐浓度为 1.5mol/L;

(3) 向步骤 4) 的混合物体系中添加结构式如 (3) 所示的添加剂,使其质量占电解液总质量的 2%。

[0033] 使用上述步骤制备的电解液记为电解液 F,使用步骤 1)、2) 制备的电解液记为电

解液 E, 以 LiMn_2O_4 为正极材料, 金属锂片为负极, 在手套箱里组成 2025 扣式电池, 分别加入所得的电解液 E 和 F。在室温下在新威充放电测试仪上以 148mA/g 的电流密度在 3.5V 到 4.8V 对电池进行充放电循环。循环 170 次后, 电解液 E 中材料的容量保持率为 82%, 电解液 F 中材料的容量保持率为 90%, 说明本实施例中使用的添加剂制备的高电压电解液大大提高了电池在高电压下的循环寿命。

[0034] 实施例 4

锂离子电池电解液添加剂, 其结构是如 (IV) 所示:



使用上述添加剂的电解液的制备方法, 包括以下步骤:

- (1) 将碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) 溶剂混合, 两种溶剂的体积比为 1:2;
- (2) 将 LiBF_4 添加到上述混合溶剂中, 使锂盐浓度为 0.5mol/L ;
- (3) 向步骤 5) 的混合物体系中添加结构式如 (5) 所示的添加剂, 使其质量占电解液总质量的 0.5%。

[0035] 使用上述步骤制备的电解液记为电解液 H, 使用步骤 1)、2) 制备的电解液记为电解液 G, 以 LiMn_2O_4 为正极材料, 金属锂片为负极, 在手套箱里组成 2025 扣式电池, 分别加入所得的电解液 H 和 G。在室温下在新威充放电测试仪上以 148mA/g 的电流密度在 3.5V 到 4.8V 间对电池进行充放电循环。循环 170 次后, 电解液 G 中材料的容量保持率为 82%, 电解液 H 中材料的容量保持率为 90%, 说明本实施例中使用的添加剂制备的高电压电解液大大提高了电池在高电压下的循环寿命。

[0036] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以对本发明进行若干改进和修饰, 这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0037] 对所公开的实施例的上述说明, 使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的, 本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下, 在其它实施例中实现。因此, 本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例, 而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

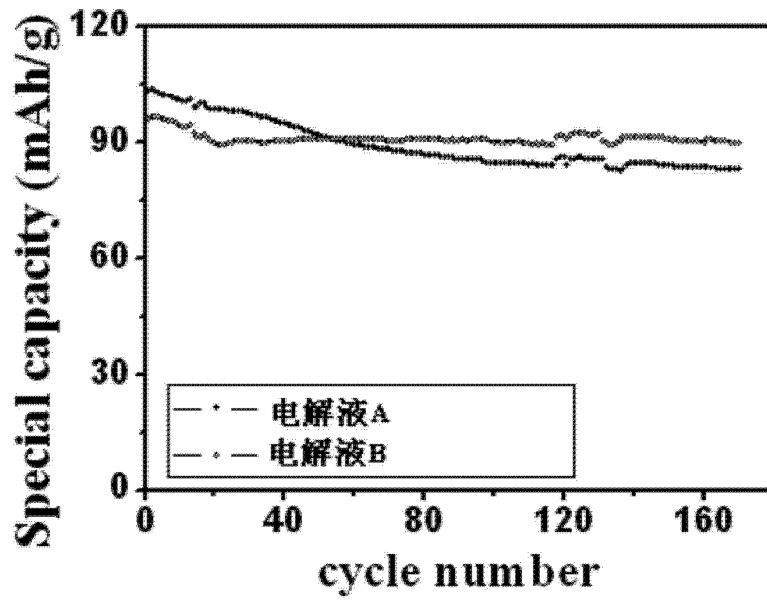


图 1

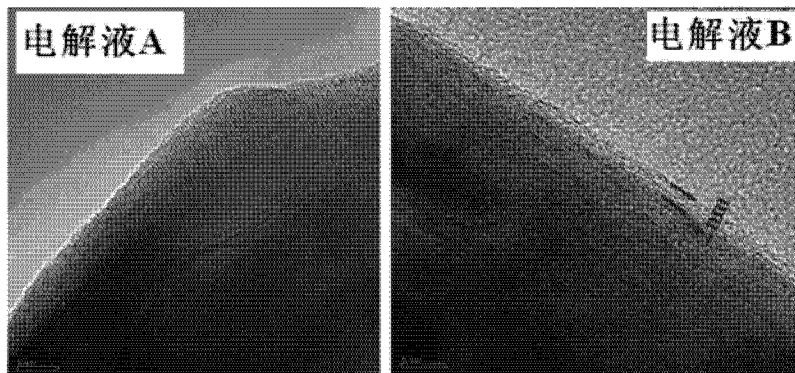


图 2