



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109065949 B

(45)授权公告日 2019.12.13

(21)申请号 201810810618.2

审查员 楚林正

(22)申请日 2018.07.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109065949 A

(43)申请公布日 2018.12.21

(73)专利权人 合肥国轩高科动力能源有限公司

地址 230011 安徽省合肥市新站区岱河路
599号

(72)发明人 俞金萍

(74)专利代理机构 合肥天明专利事务所(普通
合伙) 34115

代理人 汪贵艳

(51)Int.Cl.

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书7页

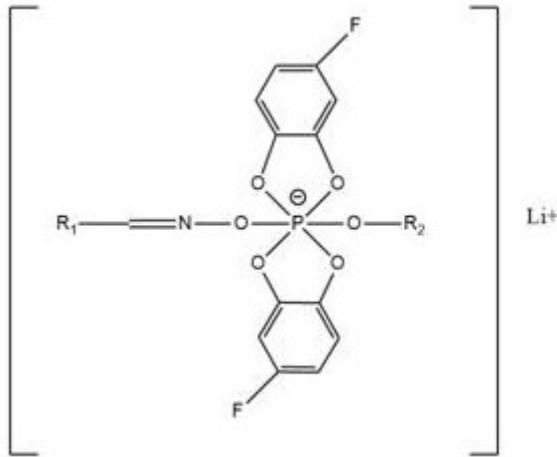
(54)发明名称

一种高稳定性锂电池电解液及锂离子电池

(57)摘要

本发明提供一种高稳定性锂电池电解液及锂离子电池,包括有机溶剂、锂盐电解质、成膜添加剂,还包括质量分数为0.1-10%的锂盐添加剂,所述锂盐添加剂为氟代有机磷腈锂盐化合物。本发明加入的有机磷腈锂盐化合物有利于在正负极成膜,尤其在高电压下形成稳定的界面膜,阻止电解液与材料表面的氧化反应,抑制电解液分解,从而保证了锂离子电池电性能的充分发挥。

1. 一种高稳定性锂电池电解液,包括有机溶剂、锂盐电解质、成膜添加剂,其特征在于:还包括质量分数为0.1-10%的锂盐添加剂,所述锂盐添加剂为氟代有机磷腈锂盐化合物,所述氟代有机磷腈锂盐化合物的结构式如下:



式中R1、R2为碳原子数为1~4的烷基、部分或全部氟代的烷基。

2. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于:所述成膜添加剂的加入质量占电解液总质量的0.1-5%、有机溶剂的加入质量占电解液总质量的60-85%,锂盐电解质为余量。

3. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于:所述成膜添加剂为碳酸亚乙烯酯、硫酸乙烯酯、1,3-丙烷磺酸内酯、氟代碳酸乙烯酯、1,2-二氟代碳酸乙烯酯、三氟代碳酸丙烯酯、丙烯腈、亚硫酸丙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、二甲亚砜、3,3,3-三氟丙甲基亚砜、环己基苯、磷酸三辛酯中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于:所述的有机溶剂为碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸丙烯酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、己腈、N-N-二甲基甲酰胺中的一种或多种混合物。

5. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于:所述锂盐电解质为六氟磷酸锂、双草酸硼酸锂、双(氟磺酰)亚胺锂、双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂、四氟硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、双丙二酸硼酸锂中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于:所述锂盐电解质的浓度为0.8-1.5mol/L。

7. 一种锂离子电池,其特征在于:含有如权利要求1-6任一项所述的电解液。

一种高稳定性锂电池电解液及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,尤其涉及一种高稳定性锂电池电解液及锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为一种新型绿色高能电池,具有单体电压高、能量及功率密度大、长寿命、无记忆效应、无污染等优点,已广泛应用在人们的日常生活中。但随着锂离子电池市场化不断深入,人们对电池性能的需求越来越高,特别是锂电池的高能量密度的需求,这是锂离子电池实际应用价值的重要体现。提高锂电池的工作电压是提升锂电池能量密度的有效途径之一,但在应用过程中存在的主要问题是目前商业用的碳酸酯基电解液的电化学稳定窗口低,当电池电压达到4.5V(vs.Li/Li+)左右时,电解液会发生剧烈氧化分解,导致电池容量的迅速衰减,因此提高高电压下电解液的稳定性至关重要。

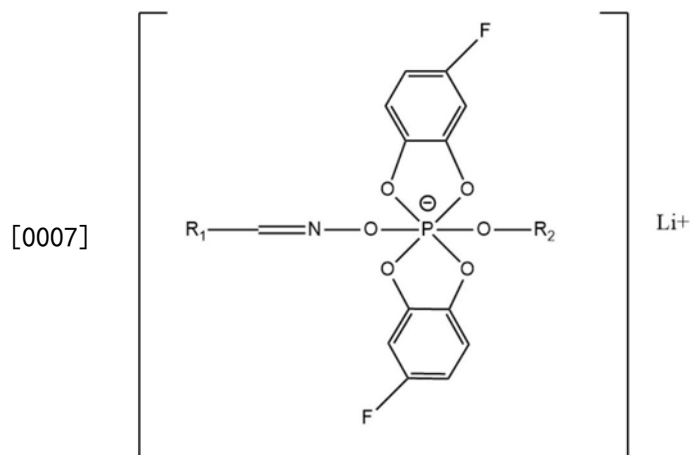
[0003] 因此本发明通过加入一种新型有机磷腈锂盐化合物,该添加剂有利于在正负极成膜,提高电解液的抗氧化性并在高电压下形成稳定致密的界面膜,阻止电解液与材料表面的氧化反应,抑制电解液分解,从而保证了锂离子电池电性能的充分发挥。

发明内容

[0004] 鉴于背景技术中存在的问题,本发明的目的是提供一种高稳定性锂电池电解液及锂离子电池,能够提高锂电池能量密度的同时,也可较好在正负极表面成膜,阻止电解液在电极表面的氧化反应,从而较好的抑制电解液的分解,提高电池的循环稳定性及电性能的充分发挥。

[0005] 为了实现上述的目的,本发明采用的技术方案是:

[0006] 一种高稳定性锂电池电解液,包括有机溶剂、锂盐电解质、成膜添加剂,还包括质量分数为0.1-10%的锂盐添加剂,所述锂盐添加剂为氟代有机磷腈锂盐化合物,所述氟代有机磷腈锂盐化合物的结构式如下:



[0008] 式中R1、R2为碳原子数为1~4的烷基、部分或全部氟代的烷基。

[0009] 进一步方案,所述成膜添加剂的加入质量占电解液总质量的0.1-5%、有机溶剂的加入质量占电解液总质量的60-85%,锂盐电解质为余量。

[0010] 进一步方案,所述成膜添加剂为碳酸亚乙烯酯、硫酸乙烯酯、1,3-丙烷磺酸内酯、氟代碳酸乙烯酯、1,2-二氟代碳酸乙烯酯、三氟代碳酸丙烯酯、丙烯腈、亚硫酸丙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、二甲亚砜、3,3,3-三氟丙甲基亚砜、环己基苯、磷酸三辛酯中的至少一种。

[0011] 进一步方案,所述的有机溶剂为碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸丙烯酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、己腈、N-N-二甲基甲酰胺中的一种或多种混合物。

[0012] 进一步方案,所述锂盐电解质为六氟磷酸锂、双草酸硼酸锂、双(氟磺酰)亚胺锂、双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂、四氟硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、双丙二酸硼酸锂等中的至少一种。

[0013] 进一步方案,所述锂盐电解质的浓度为0.8-1.5mol/L。

[0014] 本发明的另一个发明目的是提供一种锂离子电池,其含有如上述的电解液。

[0015] 本发明中加入了氟代有机磷腈锂盐化合物作为锂盐添加剂,由于氟代有机磷腈锂盐化合物中因其包括氟代苯环基团,可以在正负极表面络合形成有机膜,同时提高电解液的耐氧化性并在高电压下形成稳定致密的界面膜,阻止电解液与材料表面的氧化反应,从而保证了锂离子电池电性能的充分发挥。

[0016] 另外,本发明中加入的氟代有机磷腈锂盐化合物中直链烷基或部分或全部氟代的烷基中碳原子数为1~4,因为如果烷基链增长,会增加电解液的黏度且溶解性问题。

[0017] 与现有技术相比,本发明的电解液含有的特殊锂盐添加剂为氟代有机磷腈锂盐化合物,其能够有效提高电解液的电化学窗口及稳定性,且具有较高的抗氧化与分解能量,提高电解液的耐电压性。同时,其结合成膜添加剂能够有效改善电极材料与电解液的匹配性,能够有效形成稳定的SEI膜。

[0018] 本发明中的电解液能够提高锂电池能量密度的同时,还可较好在正负极表面成膜,阻止电解液在电极表面的氧化反应,从而较好的抑制电解液的分解,提高电池的循环稳定性及电性能的充分发挥。

[0019] 所以本发明提供的高电压电解液具有耐高压、不胀气和良好的匹配性,能够提高锂电池的循环寿命。

具体实施方式

[0020] 为详细说明本发明的技术内容、构造特征、所实现目的及效果,以下结合实施方式详予说明。

[0021] 本发明实施例中所用的锂电池的正极活性材料选用三元材料(LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂),负极材料选用人造石墨、隔膜的材质为Celgard公司2400隔膜。选用含有不同电解液添加剂的电解液组装的锂离子电池作为实施例,选用不含电解液添加剂的常规电解液组装的锂离子电池作为对比例。

[0022] 对比例1:

[0023] 常规电解液的配制步骤如下:

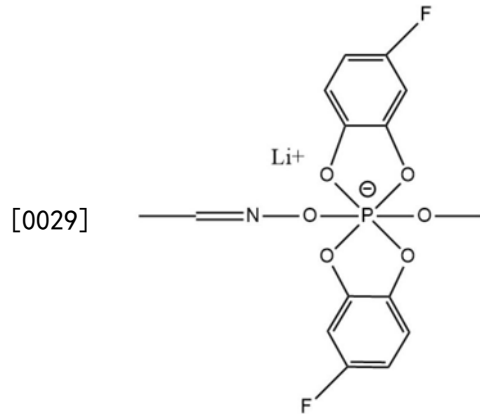
[0024] (1) 在氩气氛围的手套箱中,将碳酸乙烯酯(EC):碳酸甲乙酯(EMC):碳酸二乙酯(DEC)=3:5:2(vol%)混合得到三元混合溶剂,其占总重量的60-85%;

[0025] (2) 将适量锂盐电解质浓度为 1mol/L 的 LiPF_6 ,加入到上述三元混合溶剂中,得到空白电解液;

[0026] (3) 在空白电解液中加入占电解液总质量 $0.1\text{--}5\%$ 的成膜添加剂,得到基础电解液。

[0027] 实施例1:

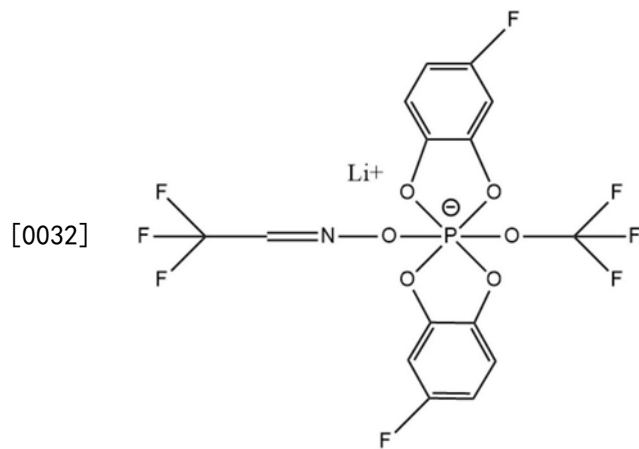
[0028] 同对比例1,在对比例1中配置的基础电解液中缓慢加入占电解液总质量 0.5% 的氟代有机磷腈锂盐化合物1,其结构式如下所示,混合均匀后静止备用。



化合物 1

[0030] 实施例2:

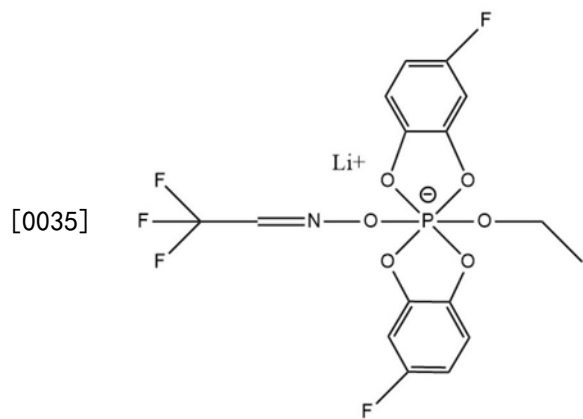
[0031] 同对比例1,在对比例1中配置的基础电解液中缓慢加入占电解液总质量 0.5% 的氟代有机磷腈锂盐化合物2,其结构式如下所示,混合均匀后静止备用。



化合物 2

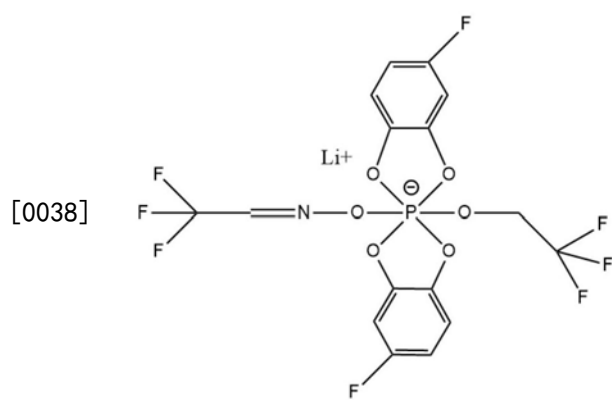
[0033] 实施例3:

[0034] 同对比例1,在对比例1中配置的基础电解液中缓慢加入占电解液总质量 0.5% 的氟代有机磷腈锂盐化合物3,其结构式如下所示,混合均匀后静止备用。



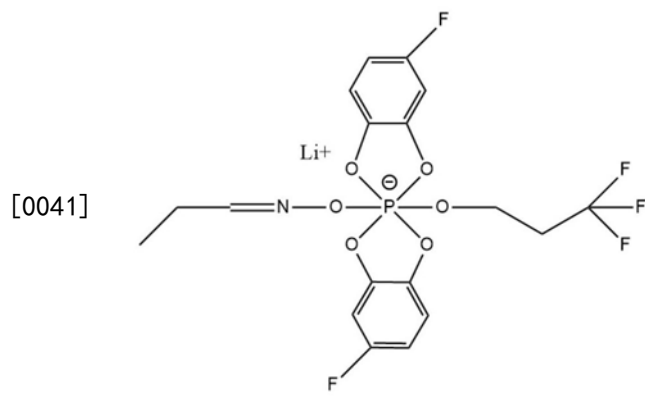
[0036] 实施例4:

[0037] 同对比例1,在对比例1中配置的基础电解液中缓慢加入占电解液总质量0.5%的氟代有机磷腈锂盐化合物4,其结构式如下所示,混合均匀后静止备用。



[0039] 实施例5:

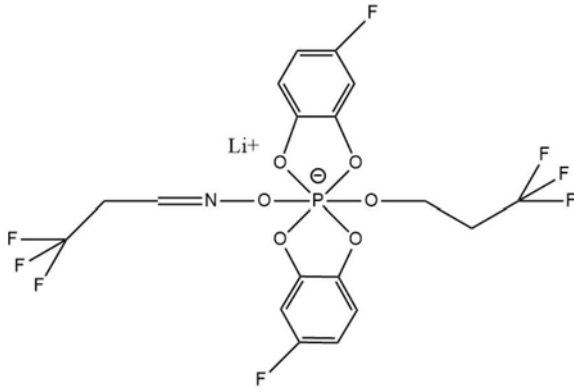
[0040] 同对比例1,在对比例1中配置的基础电解液中缓慢加入占电解液总质量0.5%的氟代有机磷腈锂盐化合物5,其结构式如下所示,混合均匀后静止备用。



[0042] 实施例6:

[0043] 同对比例1,在对比例1中配置的基础电解液中缓慢加入占电解液总质量0.5%的氟代有机磷腈锂盐化合物6,其结构式如下所示,混合均匀后静止备用。

[0044]

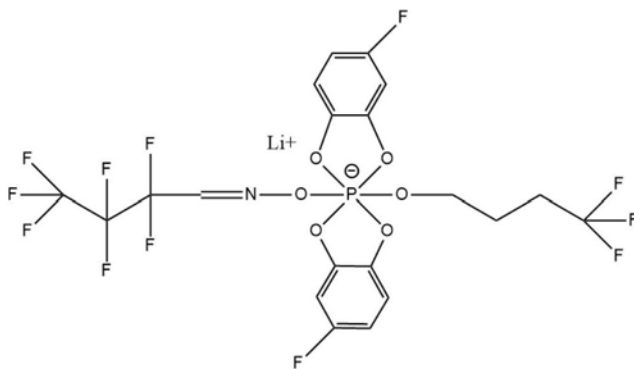


化合物 6

[0045] 实施例7:

[0046] 同对比例1,在对比例1中配置的基础电解液中缓慢加入占电解液总质量0.5%的氟代有机磷腈锂盐化合物7,其结构式如下所示,混合均匀后静止备用。

[0047]

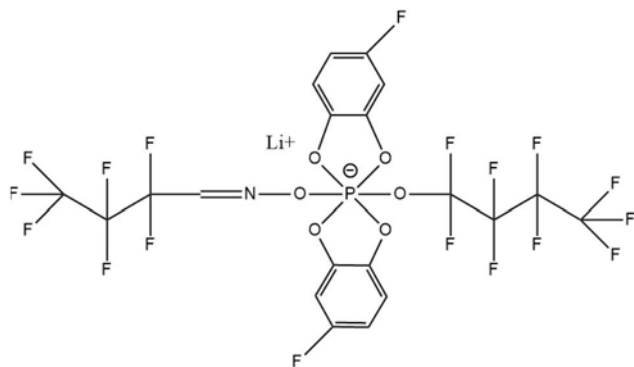


化合物 7

[0048] 实施例8:

[0049] 同对比例1,在对比例1中配置的基础电解液中缓慢加入占电解液总质量0.5%的氟代有机磷腈锂盐化合物8,其结构式如下所示,混合均匀后静止备用。

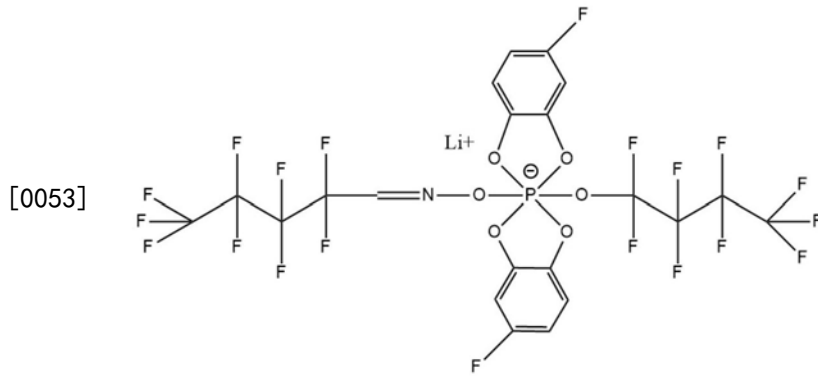
[0050]



化合物 8

[0051] 实施例9:

[0052] 同对比例1,在对比例1中配置的基础电解液中缓慢加入占电解液总质量0.5%的氟代有机磷腈锂盐化合物9,其结构式如下所示,混合均匀后静止备用。



[0054] 锂离子电池的制备:

[0055] 正极活性材料选用 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, 负极材料选用人造石墨, 使用Celgard公司2400隔膜, 并分别注入对比例1和实施例1-9所制备的电解液, 组装成锂离子电池。

[0056] 电性能测试:

[0057] 循环性能测试, 将上述组装的10个锂离子电池样品以工作电压为3.0-4.4V、0.5C/0.5C对电池进行充放电循环测试, 截止电压为2.7-4.4V。然后于60°C高温存储七天后, 对比内阻、容量变化。具体结果见表1所示。

[0058] 表1电性能参数

[0059]

编号	首次库伦效率/%	100周容量保持率/% (45°C)	容量保持率/% (60°C)	内阻增长率/%
对比例 1	76.4	67.3	60.6	21.3
实施例 1	80.2	71.6	71.1	12.9
实施例 2	80.9	76.2	71.7	10.7
实施例 3	81.6	80.1	77.2	9.1
实施例 4	83.4	83.4	82.5	9.6
[0060] 实施例 5	82.2	79.2	72.3	11.2
实施例 6	81.2	78.1	61.9	13.1
实施例 7	80.8	75.1	61.4	19.4
实施例 8	79.4	76.1	60.9	20.9
实施例 9	76.2	75.7	61.1	20.9

[0061] 将实施例1-9与对比例1制备的电解液按相同的方法组装成的锂电池的相关性能进行对比, 发现本发明的电解液中由于加入了氟代有机磷腈锂盐化合物, 其可以有效地提高锂电池的首次库伦效率, 还能提高高温下电池的循环寿命及高温下电解液稳定性。

[0062] 上述实施例为本发明较佳的实施方式, 但本大门的实施方式并不受上述实施例的限制, 其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所做的改变、修饰、替代、组合、简化,

均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。