



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103996872 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 20

(21) 申请号 201410213145. X

(22) 申请日 2014. 05. 20

(71) 申请人 珠海市赛纬电子材料有限公司
地址 519000 广东省珠海市斗门区富山工业
园三村片四号路 1 号厂房

(72) 发明人 王霖霖 陈性保 戴晓兵

(74) 专利代理机构 广州市红荔专利代理有限公
司 44214

代理人 王贤义

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567(2010. 01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

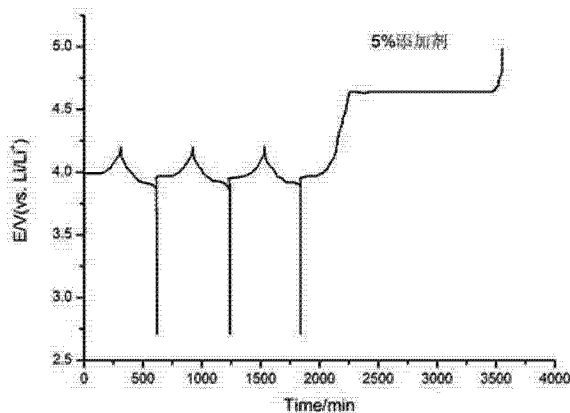
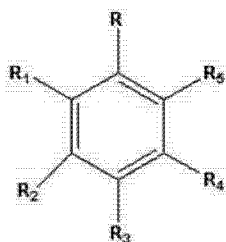
(54) 发明名称

同时具有防过充和阻燃功能的锂离子电池用
非水电解液

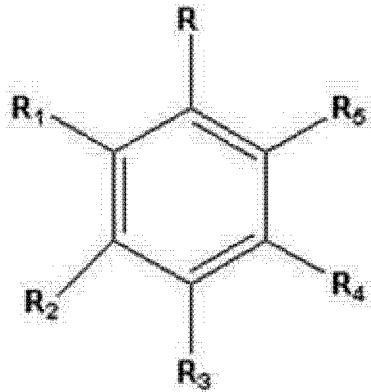
(57) 摘要

本发明旨在提供一种同时具有防过充和阻燃
功能的锂离子电池用非水电解液。本发明包括锂
盐和有机溶剂,其特征在于:该非水电解液中
还含有具有如下结构表示的在非水电解液中
所占的质量百分比为 1% ~ 10% 的多卤代苯
添加剂,其中 R 为甲氧基、苯基、烷基、卤代
烷基等, R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 为各自
独立的氟、氯、溴或氢原子;所述的烷基是
-C_nH_{2n+1}及其同分异构体。本发明可应用于

电池领域。



1. 一种同时具有防过充和阻燃功能的锂离子电池用非水电解液,它包括锂盐和有机溶剂,其特征在于:该非水电解液中还含有具有如下结构表示的在非水电解液中所占的质量百分比为 1% ~ 10% 的多卤代苯添加剂,



其中 R 为甲氧基、苯基、烷基、卤代烷基等, R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 为各自独立的氟、氯、溴或氢原子;所述的烷基是 $-C_nH_{2n+1}$ 及其同分异构体。

2. 根据权利要求 1 所述的同时具有防过充和阻燃功能的锂离子电池用非水电解液,其特征在于:所述添加剂的化学式中的 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 中至少有 3 个为卤素原子,其中卤素原子为氟、氯或溴。

3. 根据权利要求 1 所述的同时具有防过充和阻燃功能的锂离子电池用非水电解液,其特征在于:所述添加剂选自 2, 4, 6- 三溴苯甲醚、4- 溴 -3, 5- 二氟苯甲醚、4- 溴 -2, 6- 二氟苯甲醚、4- 溴 -2, 5- 二氟苯甲醚、2, 3, 6- 三氟苯甲醚、2, 4, 6- 三氟甲苯、1, 2, 4- 三溴 -5- 甲苯、2- 氯 -4, 5- 二氟甲苯、2, 3, 4, 6- 四氟甲苯、2- 溴 -3, 4, 5, 6- 四氟甲苯、4- 溴 -2, 3, 5, 6- 四氟甲苯、4- 氯 -2, 3, 5, 6- 四氟甲苯中的一种。

4. 根据权利要求 1 所述的同时具有防过充和阻燃功能的锂离子电池用非水电解液,其特征在于:所述有机溶剂为碳酸乙烯酯 (EC), 加上碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、γ- 丁内酯 (BL)、甲酸甲酯 (MF)、乙酸甲酯 (MA)、丙酸乙酯 (EP)、四氢呋喃 (THF) 中一种或几种的组合。

5. 根据权利要求 1 所述的同时具有防过充和阻燃功能的锂离子电池用非水电解液,其特征在于:该非水电解液的锂盐为 LiPF₆、LiBF₄、LiBOB、LiODFB、LiN(CF₃SO₂)₂ 或者 LiN(C₂F₅SO₂)₂ 中的一种或两种以上任意混合, 浓度为 0.8 ~ 1.5mol/L。

同时具有防过充和阻燃功能的锂离子电池用非水电解液

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电解液,尤其涉及一种同时具有防过充和阻燃功能的锂离子电池用非水电解液。

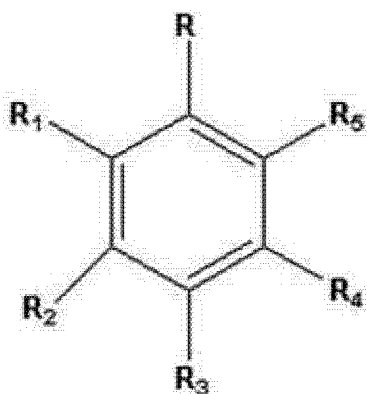
背景技术

[0002] 锂离子电池相对于传统的水溶液电池而言,具有能量比高,循环寿命长和对环境友好等诸多优点被人们广泛使用。但同时由于是非水电解液体系,在电池进行过充时,过多的锂离子从正极材料中脱出嵌入到负极材料表面形成锂枝晶,进一步会刺穿隔膜导致电池的短路。电解液组分发生不可逆的氧化分解,或者与高活性的正极材料发生反应,产生大量的气体并释放出大量的热,致使电池内部压力和温度急剧上升,引起电池的漏液、起火、燃烧甚至爆炸。通过往电解液中加入过充保护添加剂可以有效地避免因电池过充而导致的安全隐患,而阻燃添加剂的使用可以更彻底的防止电池滥用及过充而导致的安全隐患。目前,电解液防过充的添加剂主要为苯的衍生物,杂环化合物研究的较多。电解液阻燃添加剂的研究主要以有机卤化物或者磷化物较为常见,但对同时兼有过充及阻燃效果的电解液添加剂目前研究的极少。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种同时具有防过冲和阻燃功能的锂离子电池用非水电解液。

[0004] 本发明所采用的技术方案是:本发明所述非水电解液包括锂盐和有机溶剂,该非水电解液中还含有具有如下结构表示的在非水电解液中所占的质量百分比为 1% ~ 10% 的多卤代苯添加剂,



其中 R 为甲氧基、苯基、烷基、卤代烷基等, R₁、R₂、R₃、R₄ 和 R₅ 为各自独立的氟、氯、溴或氢原子;所述的烷基是 -C_nH_{2n+1} 及其同分异构体。

[0005] 进一步地,所述添加剂的化学式中的 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 中至少有 3 个为卤素原子,其中卤素原子为氟、氯或溴。

[0006] 进一步地,所述添加剂选自 2,4,6-三溴苯甲醚、4-溴-3,5-二氟苯甲醚、

4-溴-2,6-二氟苯甲醚、4-溴-2,5-二氟苯甲醚、2,3,6-三氟苯甲醚、2,4,6-三氟甲苯、1,2,4-三溴-5-甲苯、2-氯-4,5-二氟甲苯、2,3,4,6-四氟甲苯、2-溴-3,4,5,6-四氟甲苯、4-溴-2,3,5,6-四氟甲苯、4-氯-2,3,5,6-四氟甲苯中的一种。

[0007] 进一步地,所述有机溶剂为碳酸乙烯酯(EC),加上碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、γ-丁内酯(BL)、甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、丙酸乙酯(EP)、四氢呋喃(THF)中一种或几种的组合。

[0008] 进一步地,该非水电解液的锂盐为 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiODFB 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 或者 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 中的一种或两种以上任意混合,浓度为 $0.8 \sim 1.5\text{mol/L}$ 。

[0009] 本发明的有益效果是:在本发明中,当含有该添加剂的锂离子非水电解液发生过充时,所述添加剂会发生电聚合反应,在电池正极表面生成绝缘的高分子聚合物膜,并扩散在正极与隔膜之间,使电池内阻增大,抑制了电压的升高,从而实现了过充电保护,与此同时,由于该化合物具有较多的卤素,因此具有较好的阻燃效果,从而可以全面的提升电解液及电池的安全性能。另外,本发明所述非水电解液在制作过程中操作性强、成本低,具有较好的应用前景。

附图说明

[0010] 图1是对对比例所得的锂电池进行5V过充测试的性能电压时间曲线图;

图2是对实施例1所得的锂电池进行5V过充测试的性能电压时间曲线图;

图3是实施例1与对比例所得的电解液进行阻燃性能测试对比图。

具体实施方式

[0011] 下面通过具体实施例以及与对比例的比较,对本发明作进一步的描述。但本发明的保护范围并不限于这些实施例。

[0012] 实施例1:

将碳酸乙烯酯EC、碳酸二甲酯DMC、碳酸甲乙酯EMC以1:1:1的比例混合,向其中加入一定量的六氟磷酸锂使其配制为 1mol/L 的电解液,然后向其中加入添加剂4-溴-2,5-二氟苯甲醚,使其溶解制备出本发明所述非水电解液。以电解液的重量为基准,该添加剂的成分含量为:

4-溴-2,5-二氟苯甲醚 5wt. %。

[0013] 正极的制备:将一定量的钴酸锂和乙炔黑均匀分散在由聚偏氟乙烯(PVDF)溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中制得的溶剂中,得到均匀的浆料,涂覆于铝箔上在 120°C 真空中烘干12h,压延后得到正极极片。

[0014] 负极:金属锂做负极极片。

[0015] 锂离子电池的制备:将上述正极和负极极片与celgard 2032隔膜组装成扣式电池,同时将制得的电解液加入该电池中,密封制得锂离子电池。

[0016] 实施例2:

将碳酸乙烯酯EC、碳酸二甲酯DMC、碳酸甲乙酯EMC以1:1:1的比例混合,向其中加入一定量的六氟磷酸锂使其配制为 1mol/L 的电解液,然后向其中加入添加剂,使其溶解制备出本发明的电解液。以电解液的重量为基准,该添加剂的成分为:

2, 4, 6- 三溴苯甲醚 5wt. %。

[0017] 采用与实施例 1 相同的方法制备得到电解液并制备出锂离子二次电池。

[0018] 实施例 3：

将碳酸乙烯酯 EC、碳酸二甲酯 DMC、碳酸甲乙酯 EMC 以 1 :1 :1 的比例混合，向其中加入一定量的六氟磷酸锂使其配制为 1mol/L 的电解液，然后向其中加入添加剂，使其溶解制备出本发明的电解液。以电解液的重量为基准，该添加剂的成分为：

4- 溴 -3, 5- 二氟苯甲醚 5wt. %。

[0019] 采用与实施例 1 相同的方法制备得到电解液并制备出锂离子二次电池。

[0020] 实施例 4：

将碳酸乙烯酯 EC、碳酸二甲酯 DMC、碳酸甲乙酯 EMC 以 1 :1 :1 的比例混合，向其中加入一定量的六氟磷酸锂使其配制为 1mol/L 的电解液，然后向其中加入添加剂，使其溶解制备出本发明的电解液。以电解液的重量为基准，该添加剂的成分为：

2, 3, 6- 三氟苯甲醚 5wt. %。

[0021] 采用与实施例 1 相同的方法制备得到电解液并制备出锂离子二次电池。

[0022] 实施例 5：

将碳酸乙烯酯 EC、碳酸二甲酯 DMC、碳酸甲乙酯 EMC 以 1 :1 :1 的比例混合，向其中加入一定量的六氟磷酸锂使其配制为 1mol/L 的电解液，然后向其中加入添加剂，使其溶解制备出本发明的电解液。以电解液的重量为基准，该添加剂的成分为：

4- 溴 -2, 6- 二氟苯甲醚 5wt. %。

[0023] 采用与实施例 1 相同的方法制备得到电解液并制备出锂离子二次电池。

[0024] 实施例 6：

将碳酸乙烯酯 EC、碳酸二甲酯 DMC、碳酸甲乙酯 EMC 以 1 :1 :1 按比例混合，向其中加入一定量的六氟磷酸锂使其配制为 1mol/L 的电解液，然后向其中加入添加剂，使其溶解制备出本发明的电解液。以电解液的重量为基准，该添加剂的成分为：

2, 4, 6- 三氟甲苯 5wt. %。

[0025] 采用与实施例 1 相同的方法制备得到电解液并制备出锂离子二次电池。

[0026] 对比例：

将碳酸乙烯酯 EC、碳酸二甲酯 DMC、碳酸甲乙酯 EMC 以 1 :1 :1 的比例混合，向其中加入一定量的六氟磷酸锂使其配制为 1mol/L 的电解液，使其溶解制备出本对比例的电解液。

[0027] 采用与实施例 1 相同的方法制备得到电解液并制备出锂离子二次电池。

[0028] 电池性能的测试：

将上述的实施例 1 和对比例所得的锂离子电池，分别对其进行 5V 过充测试，及阻燃性能测试，结果分别见附图 1、附图 2 和附图 3。

[0029] 过充性能测试：从过充测试结果可以看出，电池进行过充试验后，在正常充放电过程中，即以 0. 2C 电流对含不同质量百分比 4- 溴 -2, 5- 二氟苯甲醚的半电池在 2. 7V 和 4. 2V 范围内充放电时，空白电池与加有 5% 的 4- 溴 -2, 5- 二氟苯甲醚添加剂电池的电压时间曲线几乎一致，没有太大区别。这表明 4- 溴 -2, 5- 二氟苯甲醚添加剂在 4. 2V 正常充放电范围内并不影响锂离子在正负极间的嵌入和脱嵌，添加剂也不会发生反应。但当电压快速升高至 5V 时，空白电池与加有 5% 不同含量的 4- 溴 -2, 5- 二氟苯甲醚添加剂的电池表现出完

全不同的结果,即未加添加剂的电池过充后电池电压迅速升到 5V,而加有添加剂的电池在过充时电压于 4.5 ~ 4.8V 出现了一个很长的平台后才升至 5V。并且这个平台十分明显,这是因为 4-溴-2,5-二氟苯甲醚在 4.5V 开始在正极上发生电聚合反应而形成绝缘聚合物膜,随着反应的进行,生成的聚合物不断增加且覆盖在正极和隔膜表面,不仅阻断了电荷的转移,而且使电池内阻增大,从而抑制了电压的升高,改善了电池的安全性。因此,在电解液中加入一定量的 4-溴-2,5-二氟苯甲醚,可对电池起到很好的过充保护效果。

[0030] 阻燃性能测试:在手套箱中通过渗透作用把电解液吸到 150mm、直径 8.0mm 的玻璃纤维灯芯中然后在密闭的水平试管中保持 24h,使其达到平衡。燃烧试验在一个封闭的小箱中进行,以防止空气流动的影响。吸足电解液玻璃纤维灯芯置于水平的薄 Ni 丝网上,点燃样品的一端,记下火焰燃至离端头 (100±1)mm 处所需的时间,由此计算出火焰传播速率。对未加和加有添加剂的锂离子电池电解液,试验都重复进行 8 次。

[0031] 从试验结果可以看出,空白的电解液与添加了 5% 的 4-溴-2,5-二氟苯甲醚的电解液对火焰传播速率有着明显的差别,加入添加剂后的电解液可使火焰传播速率下降 77.0%,平均速率由 108.5 降至 24.9mm/min。这是由于 4-溴-2,5-二氟苯甲醚分子结构中含有氟和溴原子,而卤代芳香族化合物具有抑制燃烧的作用,因此 4-溴-2,5-二氟苯甲醚起到了很好的阻燃效果,可以作为锂离子电池电解液添加剂提高锂离子电池的热安全性能。

[0032] 可以看出实施例 2 中相应时间的防过充性能及阻燃性能明显高于对比例中,而其电化学性能与比较例接近,能够满足锂离子电池的应用需要。

[0033] 实施例 2 至实施例 6 与对比例进行比较,有着与上述相似的结果,在此不再赘述。

[0034] 本发明可应用于电池领域。

[0035] 需要注意的是,上述仅以优选实施例对本发明进行了说明,并不能就此局限本发明的权利范围,因此在不脱离本发明思想的情况下,凡运用本发明说明书和附图部分的内容所进行的等效变化,均理同包含在本发明的权利要求范围内。

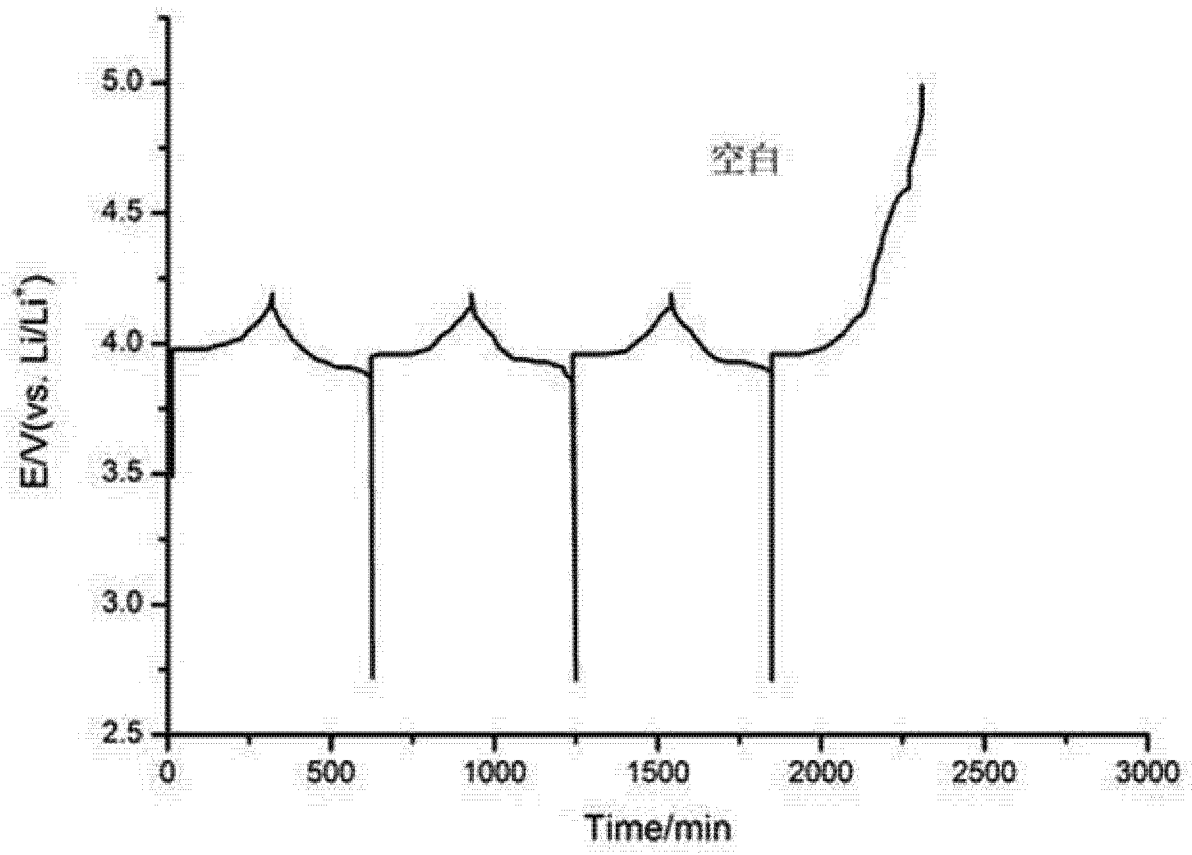


图 1

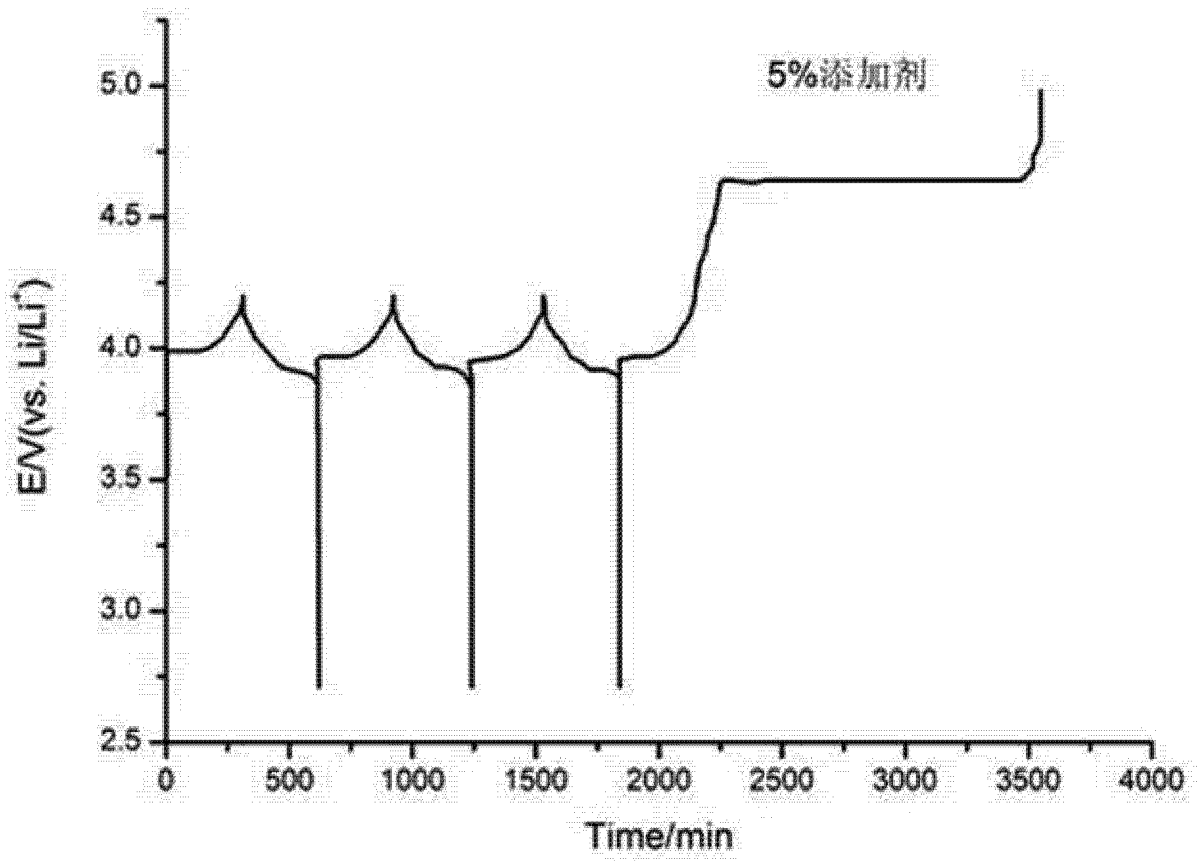


图 2

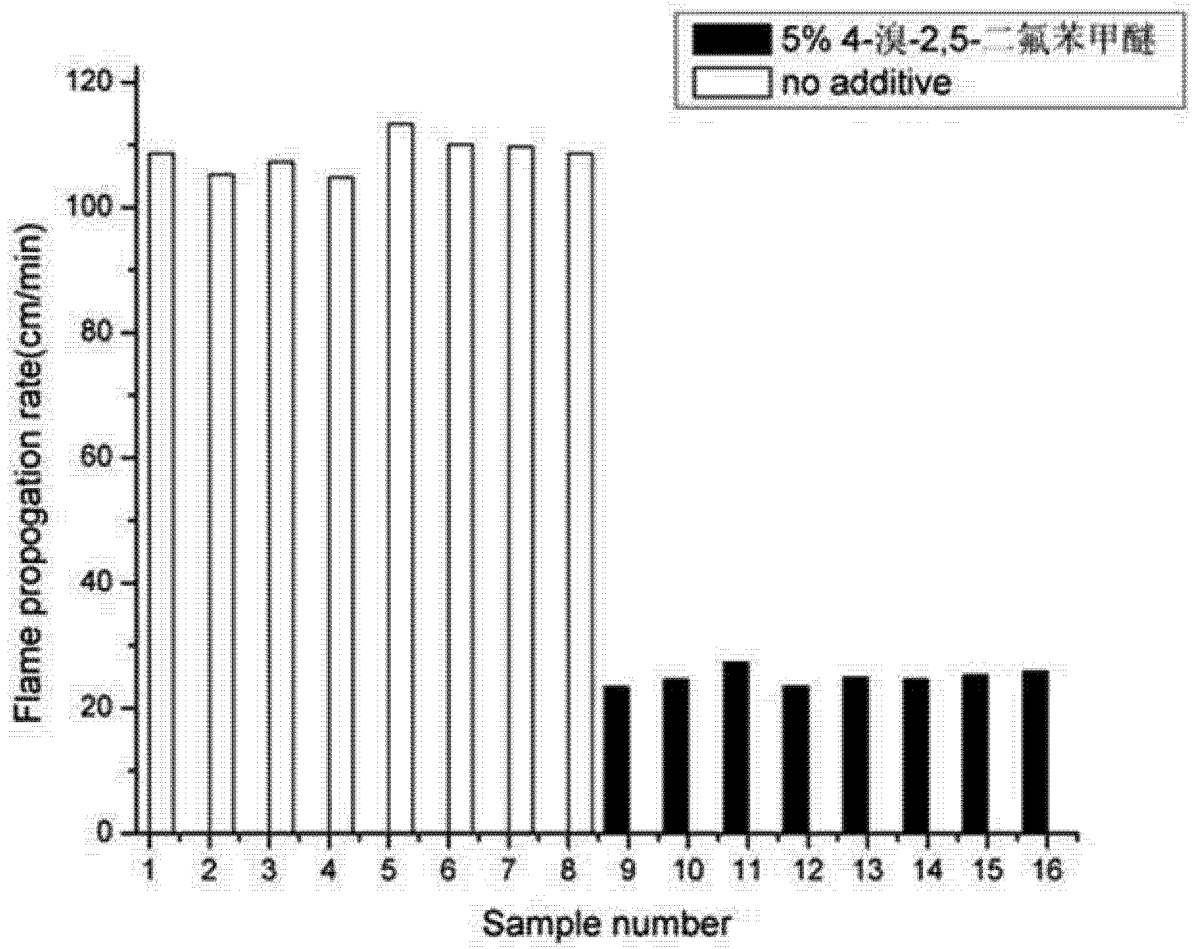


图 3