



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112366352 A

(43) 申请公布日 2021.02.12

(21) 申请号 202011242184.4

(22) 申请日 2020.11.09

(71) 申请人 四川虹微技术有限公司

地址 610000 四川省成都市中国(四川)自
由贸易试验区成都高新区天府四街
199号1栋33层

(72) 发明人 高剑 辜琴 冯有增 王铭 周雪

(74) 专利代理机构 四川省成都市天策商标专利
事务所 51213

代理人 胡慧东

(51) Int.Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0566 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

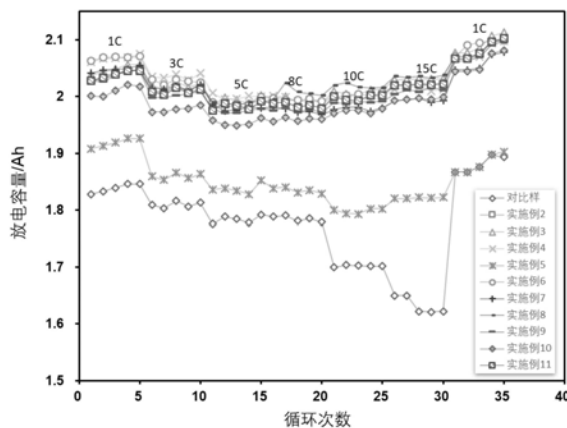
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

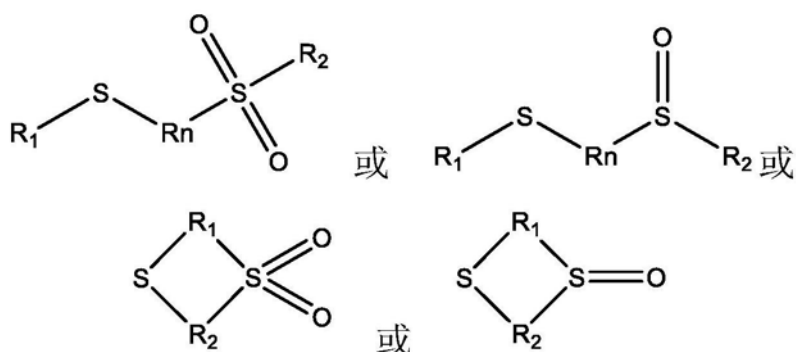
一种锂离子电池电解液添加剂、电解液及其
应用

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池电解液添加剂、电解液及其应用,其中,锂离子电池电解液主要由锂盐、溶剂及添加剂组成,添加剂的用量为0.01wt%~10wt%,本发明通过在电解液中加入高温添加剂,能够有效解决电解液体系溶剂分解、SEI膜不稳定等问题,从而提升电池高温性能。

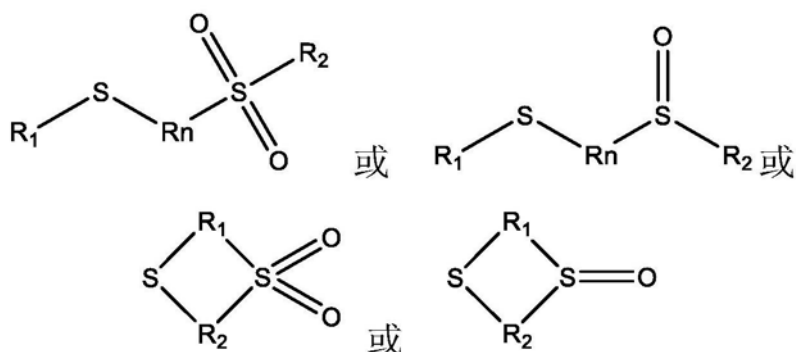


1. 一种锂离子电池电解液添加剂, 其特征在于, 所述添加剂为以下化合物结构中的至少一种:



其中, 其中, R_1 、 R_2 为卤素原子、氨基、氢原子、硝基、磺酸基、C1-C18 的直链或含支链的烃基、含 C1-C18 的直链或含支链的烷氧基、含 C1-C18 的直链或含支链的酯基、含 C1-C18 的直链或含支链的羧基、含 C1-C18 的直链或含支链的羟基、含 C1-C18 的直链或含支链的醛基、含卤素原子且含 C1-C18 直链或含支链的烃基中的任意一种, 其中 R 各自独立, 可以是相同基团, 也可以是不同基团; $-R_n-$ 是化学键、氧族原子、氨基、C1-C10 的烃基、含 C1-C10 的烷氧基、含 C1-C10 的酯基、C1-C10 的羰基、含卤素原子且含 C1-C10 的烃基中的任意一种。

2. 一种锂离子电池电解液, 其特征在于, 所述电解液包括锂盐、溶剂和添加剂, 所述添加剂为以下化合物结构中的至少一种:



其中, 其中, R_1 、 R_2 为卤素原子、氨基、氢原子、硝基、磺酸基、C1-C18 的直链或含支链的烃基、含 C1-C18 的直链或含支链的烷氧基、含 C1-C18 的直链或含支链的酯基、含 C1-C18 的直链或含支链的羧基、含 C1-C18 的直链或含支链的羟基、含 C1-C18 的直链或含支链的醛基、含卤素原子且含 C1-C18 直链或含支链的烃基中的任意一种, 其中 R 各自独立, 可以是相同基团, 也可以是不同基团; $-R_n-$ 是化学键、氧族原子、氨基、C1-C10 的烃基、含 C1-C10 的烷氧基、含 C1-C10 的酯基、C1-C10 的羰基、含卤素原子且含 C1-C10 的烃基中的任意一种。

3. 根据权利要求 2 所述的锂离子电池电解液, 其特征在于, 所述电解液中添加剂的质量百分比为 0.01%~10%。

4. 根据权利要求 2 所述的锂离子电池电解液, 其特征在于, 所述电解液还包括辅助添加剂, 所述辅助添加剂选自碳酸乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、1,3-(1-丙烯)磺内酯、三(三甲基硅基)亚磷酸酯、1-丙烯-1,3-磺酸内酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三苯酯、联苯、环己基苯、亚硫酸乙烯酯中的一种或多种, 所述辅助添加剂的添加量为 0wt%~5wt%。

5. 根据权利要求2所述的锂离子电池电解液,其特征在于,所述锂盐选自六氟磷酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、高氯酸锂、双草酸硼酸锂、硝酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂、偏硼酸锂、六氟砷酸锂、氯化锂、氟化锂、碘化锂、溴化锂中的一种或几种。

6. 根据权利要求2所述的锂离子电池电解液,其特征在于,所述溶剂为碳酸酯类溶剂或羧酸酯类溶剂中的一种或几种。

7. 一种锂离子电池电解液的应用,其特征在于,将权利要求2~6任意一项所述的电解液与正极、负极以及隔膜进行匹配,组装成锂离子电池。

8. 根据权利要求7所述的锂离子电池电解液的应用,其特征在于,所述正极采用的活性材料选自Li、Al、Fe、Co、Ni、Mn元素中的一种或几种,所述负极采用的活性材料选自Li、Si、C、Ti元素中的一种或几种。

一种锂离子电池电解液添加剂、电解液及其应用

技术领域

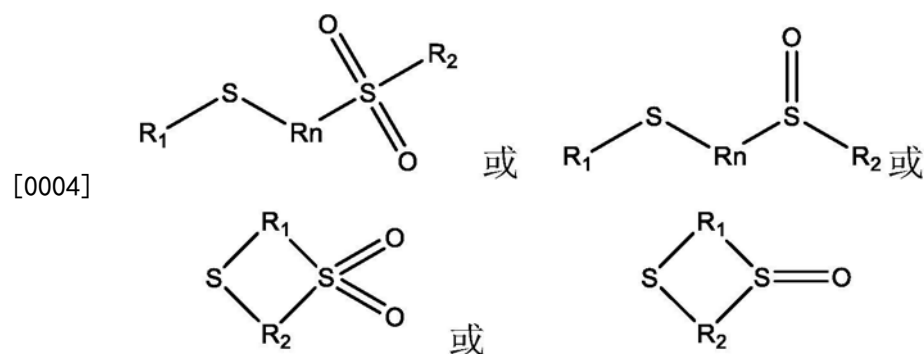
[0001] 本发明涉及锂离子电池电解液技术领域，具体涉及一种锂离子电池电解液添加剂、电解液及其应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有高电压、高能量密度、使用寿命长等优点，目前处于商业化阶段，常用于电动汽车、笔记本、手机等设备中，但也伴随着一系列安全性问题，这限制了其在特殊环境的应用。通常，锂离子电池由正极、负极、电解液、隔膜组成。其中，电解液作为锂离子电池的核心组分，其包括锂盐、溶剂和添加剂。商业化电解液所含锂盐通常为六氟磷酸锂，溶剂为环状碳酸酯和链状碳酸酯。高温下，锂盐、溶剂及不稳定的SEI膜易受热发生分解，从而破坏电池系统，引发一系列安全问题。解决上述问题最简单有效的方式是寻找合适的高温添加剂，在电解液/电极界面形成致密的SEI膜，减少溶剂的进一步分解，从而提升电池高温电化学性能。

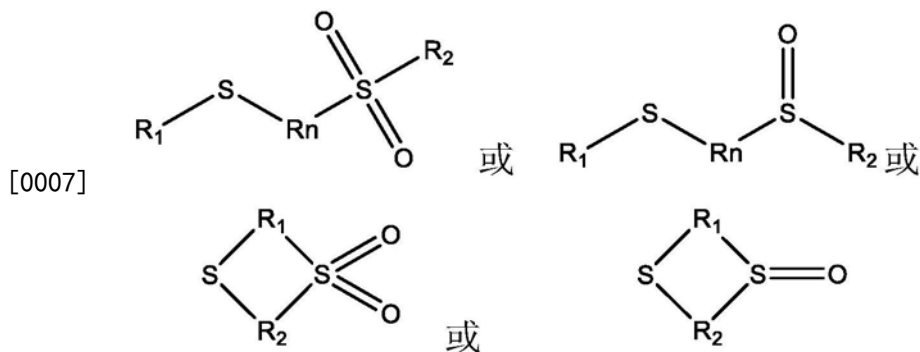
发明内容

[0003] 为了解决上述技术问题，本发明提供了一种锂离子电池电解液添加剂，所述添加剂为以下化合物结构中的至少一种：



[0005] 其中，其中， R_1 、 R_2 为卤素原子、氨基、氢原子、硝基、磺酸基、C1-C18的直链或含支链的烃基、含C1-C18的直链或含支链的烷氧基、含C1-C18的直链或含支链的酯基、含C1-C18的直链或含支链的羧基、含C1-C18的直链或含支链的羟基、含C1-C18的直链或含支链的醛基、含卤素原子且含C1-C18直链或含支链的烃基中的任意一种，其中R各自独立，可以是相同基团，也可以是不同基团； $-\text{R}_n-$ 是化学键、氧族原子、氨基、C1-C10的烃基、含C1-C10的烷氧基、含C1-C10的酯基、C1-C10的羰基、含卤素原子且含C1-C10的烃基中的任意一种。

[0006] 本发明还提供了一种锂离子电池电解液，所述电解液包括锂盐、溶剂和添加剂，所述添加剂为以下化合物结构中的至少一种：



[0008] 其中,其中, R_1 、 R_2 为卤素原子、氨基、氢原子、硝基、磺酸基、C1-C18的直链或含支链的烃基、含C1-C18的直链或含支链的烷氧基、含C1-C18的直链或含支链的酯基、含C1-C18的直链或含支链的羧基、含C1-C18的直链或含支链的羟基、含C1-C18的直链或含支链的醛基、含卤素原子且含C1-C18直链或含支链的烃基中的任意一种,其中R各自独立,可以是相同基团,也可以是不同基团; $-R_n-$ 是化学键、氧族原子、氨基、C1-C10的烃基、含C1-C10的烷氧基、含C1-C10的酯基、C1-C10的羰基、含卤素原子且含C1-C10的烃基中的任意一种。

[0009] 进一步的技术方案为,所述电解液中添加剂的质量百分比为0.01%~10%。

[0010] 进一步的技术方案为,所述电解液还包括辅助添加剂,所述辅助添加剂选自碳酸乙烯酯(VC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、1,3-丙磺酸内酯(PS)、1,4-丁磺酸内酯(BS)、1,3-(1-丙烯)磺内酯(PST)、三(三甲基硅基)亚磷酸酯(TMSP)、1-丙烯-1,3-磺酸内酯(PES)、磷酸三甲酯(TMP)、磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三苯酯(TPP)、联苯(BP)、环己基苯(CHB)、亚硫酸乙烯酯(ES)中的一种或多种,所述辅助添加剂的添加量为0wt%~5wt%。

[0011] 进一步的技术方案为,所述锂盐选自六氟磷酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、高氯酸锂、双草酸硼酸锂、硝酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂、偏硼酸锂、六氟砷酸锂、氯化锂、氟化锂、碘化锂、溴化锂中的一种或几种。

[0012] 进一步的技术方案为,所述溶剂为碳酸酯类溶剂或羧酸酯类溶剂中的一种或几种。

[0013] 进一步的技术方案为,所述电解液的制备方法包括如下步骤:

[0014] (1) 将锂盐溶于溶剂中,混合均匀后配置成含锂盐的基础电解液;

[0015] (2) 向基础电解液中加入添加剂和辅助添加剂,通过磁力搅拌混合均匀,得到锂离子电池电解液。

[0016] 本发明还提供一种锂离子电池电解液的应用,将上述的电解液与正极、负极以及隔膜进行匹配,组装成锂离子电池。

[0017] 进一步的技术方案为,所述正极采用的活性材料选自Li、Al、Fe、Co、Ni、Mn元素中的一种或几种,所述负极采用的活性材料选自Li、Si、C、Ti元素中的一种或几种。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有有益效果如下:本发明从锂离子电池电解液出发,通过使用新型高温添加剂,在电池前期充放电过程中,由于该添加剂具有能量较低的LUMO轨道,能先于溶剂分解,并在负极表面发生聚合得到硫化物(如 RSO_2Li 等),从而形成致密的SEI膜,不仅能够减少体系产气,还能增强集流体与电极材料的附着力。高温循环结束后,未加高温添加剂的电极材料与集流体脱落严重,相反加入高温添加剂的极片保持完好,电池的高温性能得到明显提升。

附图说明

[0019] 图1为本发明的实施例的倍率性能对比图。

具体实施方式

[0020] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步的解释和说明。

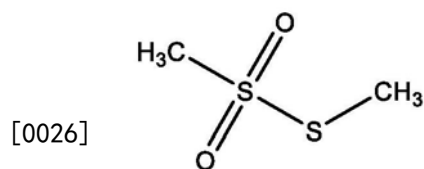
[0021] 实施例1(对照例1)

[0022] 将1M LiPF_6 溶于EC:EMC:DMC=1:1:1(体积比)溶剂中,混合均匀后,得到锂离子电池电解液。正极活性材料采用三元 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (简称“NCM523”),负极活性材料使用石墨。正极采用铝箔作为集流体,正极材料包含94wt%的NCM523、3wt%的导电剂乙炔黑及3wt%的粘结剂PVDF。负极材料的集流体为铜箔,负极由95wt%的石墨、2wt%的Super P和3wt%的粘结剂PVDF组成。本专利采用的是PP隔膜。

[0023] 将上述的正极、负极、隔膜、电解液装配形成18650柱状锂离子电池。单只柱状电池容量为2Ah,每只电池电解液用量为5g。将装配好的电池在40℃烘箱中存储24h,使电解液充分浸润。电池通过蓝电测试设备进行首圈活化,分容。首圈活化采用0.5C充放电电流进行测试,电压区间为2.75V~4.2V。首圈活化完成后,选取首圈放电容量大于2Ah的电池进行高温长循环及倍率测试。将部分电池置于80度烘箱中,进行长循环测试,长循环采用2C电流进行循环,循环次数为500圈,循环完成后,测试电池阻抗。选取部分电池进行常温倍率测试,电池分别在1C/3C/5C/10C/15C/1C循环5圈,得到电池的倍率性能。

[0024] 实施例2:

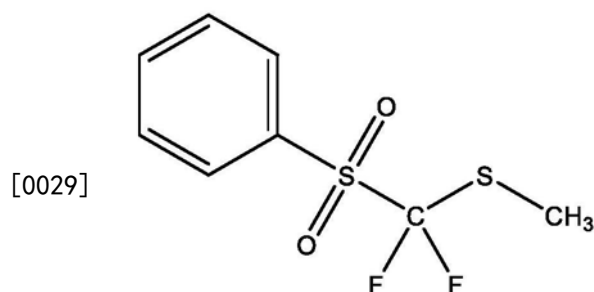
[0025] 在实施例1的锂离子电池电解液中,加入如下结构的化合物(结构式1),添加含量为1wt%,并装配成锂离子电池。电池测试条件与实施例1一致。



(结构式1)

[0027] 实施例3:

[0028] 在实施例1的锂离子电池电解液中,加入如下结构的化合物(结构式2),添加含量为0.5wt%,并装配成锂离子电池。电池测试条件与实施例1一致。



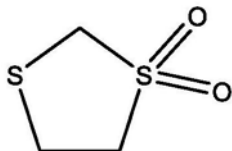
(结构式2)

[0030] 实施例4:

[0031] 在实施例1的锂离子电池电解液中,加入如下结构的化合物(结构式3),添加含量

为2wt%，并装配成锂离子电池。电池测试条件与实施例1一致。

[0032]

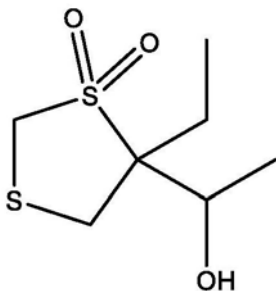


(结构式 3)

[0033] 实施例5:

[0034] 在实施例1的锂离子电池电解液中,加入如下结构的化合物(结构式4),添加含量为1wt%,并装配成锂离子电池。电池测试条件与实施例1一致。

[0035]

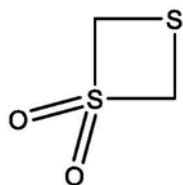


(结构式 4)

[0036] 实施例六6:

[0037] 在实施例1的锂离子电池电解液中,加入如下结构的化合物(结构式5),添加含量为1wt%,并装配成锂离子电池。电池测试条件与实施例1一致。

[0038]

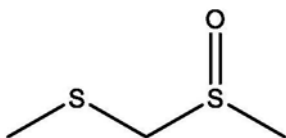


(结构式 5)

[0039] 实施例7:

[0040] 在实施例1的锂离子电池电解液中,加入如下结构的化合物(结构式6),添加含量为1wt%,并装配成锂离子电池。电池测试条件与实施例1一致。

[0041]

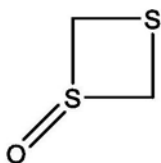


(结构式 6)

[0042] 实施例8:

[0043] 在实施例1的锂离子电池电解液中,加入如下结构的化合物(结构式7),添加含量为2wt%,并装配成锂离子电池。电池测试条件与实施例1一致。

[0044]

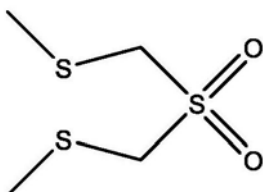


[0045] (结构式 7)

[0046] 实施例9:

[0047] 在实施例1的锂离子电池电解液中,加入如下结构的化合物(结构式8),添加含量为1wt%,并装配成锂离子电池。电池测试条件与实施例1一致。

[0048]

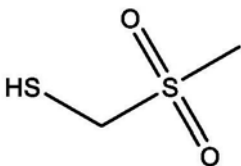


(结构式 8)

[0049] 实施例10:

[0050] 在实施例1的锂离子电池电解液中,加入如下结构的化合物(结构式9),添加含量为1wt%,并装配成锂离子电池。电池测试条件与实施例1一致。

[0051]

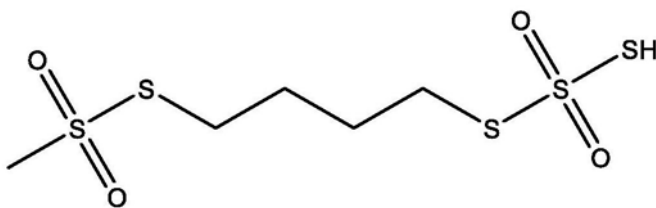


(结构式 9)

[0052] 实施例11:

[0053] 在实施例1的锂离子电池电解液中,加入如下结构的化合物(结构式10),添加含量为1wt%,并装配成锂离子电池。电池测试条件与实施例1一致。

[0054]



(结构式 10)

[0055] 性能测试

[0056] 将上述实施例中的电解液进行全电池装配,测试结果如表1所示。

[0057] 表1实施例1-11的性能测试结果

[0058]

序号	80℃循环圈数	容量保持率	循环后电阻
实施例1	500	64%	26.4mΩ
实施例2	500	94%	10.2mΩ
实施例3	500	96%	8.2mΩ

实施例4	500	91%	6.3mΩ
实施例5	500	85%	13.3mΩ
实施例6	500	98%	4.1mΩ
实施例7	500	94%	4.3mΩ
实施例8	500	97%	5.1mΩ
实施例9	500	98%	4.6mΩ
实施例10	500	97%	4.4mΩ
实施例11	500	98%	4.6mΩ

[0059] 结果表明,通过使用添加剂能够有效提升电池的高温性能,降低电池内阻。

[0060] 尽管这里参照本发明的解释性实施例对本发明进行了描述,上述实施例仅为本发明较佳的实施方式,本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,应该理解,本领域技术人员可以设计出很多其他的修改和实施方式,这些修改和实施方式将落在本申请公开的原则范围和精神之内。

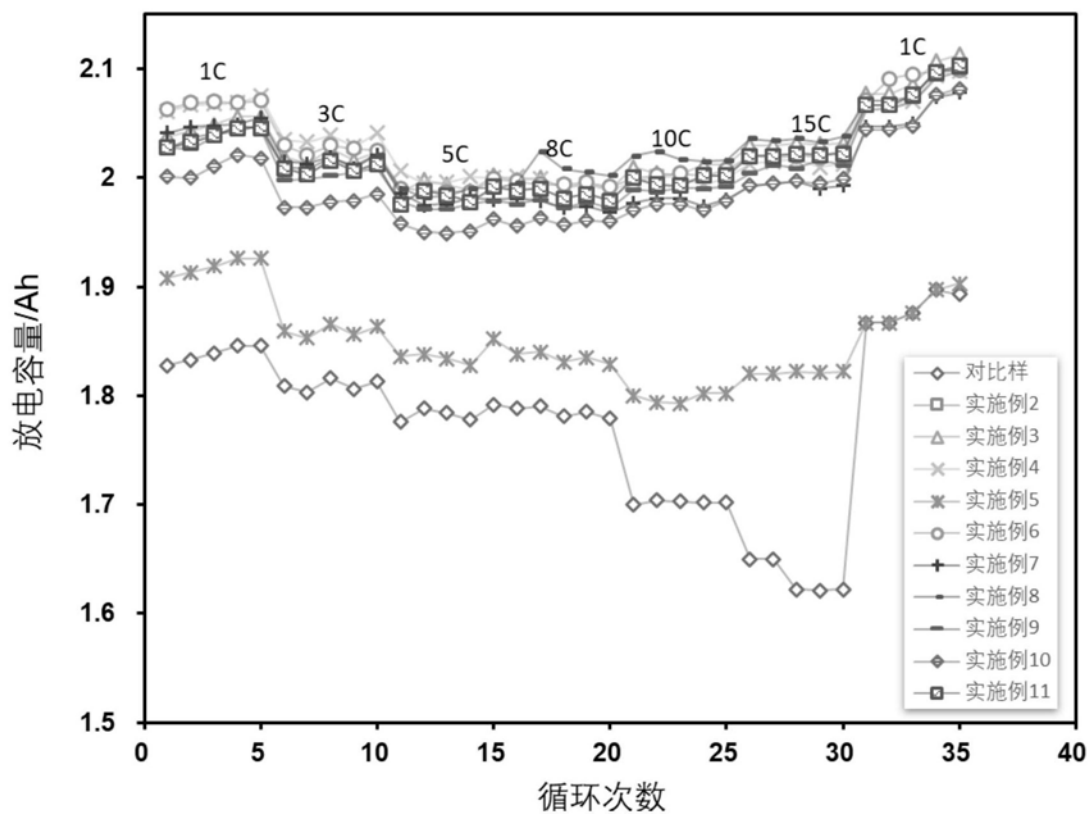


图1