



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935909 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201710318291.2

(22)申请日 2017.05.08

(71)申请人 山东大学

地址 250061 山东省济南市经十路17923号

(72)发明人 冯金奎 安永灵

(74)专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司 37221

代理人 王志坤

(51)Int.Cl.

H01M 10/0569(2010.01)

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 10/054(2010.01)

H01M 6/16(2006.01)

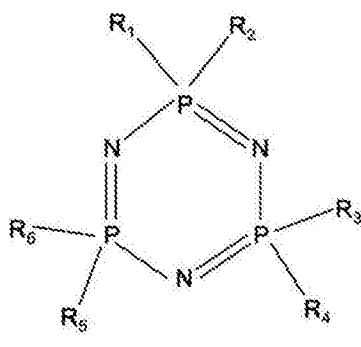
权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

一种阻燃型钾离子电池电解液及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种阻燃型钾离子电池电解液及其制备方法,阻燃型钾离子电池电解液,包括有机溶剂、钾盐和阻燃剂,所述有机溶剂为碳酸酯类有机溶剂和/或醚类有机溶剂,所述阻燃剂为阻燃型钾离子电池电解液总质量的0.1~50%,所述阻燃剂的结构通式为:

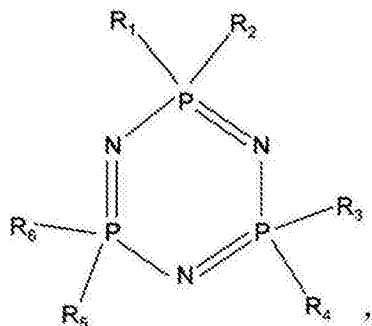


其中, $R_1 \sim R_6$ 均

基。该阻燃型钾离子电池电解液,不仅能够提高钾离子电池的安全性,还能够提高电池的循环稳定性以及电池容量保持率。

可以为烷基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、卤代烯烃基、苯基、联苯基、卤代苯基、卤代联苯、烷基硅、烷氧基硅、烷基磷酸酯、烷氧基硼或酰胺

1. 一种阻燃型钾离子电池电解液,其特征是,包括有机溶剂、钾盐和阻燃剂,所述有机溶剂为碳酸酯类有机溶剂和/或醚类有机溶剂,所述阻燃剂为阻燃型钾离子电池电解液总质量的0.1~50%,所述阻燃剂的结构通式为:



其中, $R_1 \sim R_6$ 均可以为烷基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、卤代烯烷基、苯基、联苯基、卤代苯基、卤代联苯、烷基硅、烷氧基硅、烷基磷酸酯、烷氧基硼或酰胺基。

2. 如权利要求1所述的阻燃型钾离子电池电解液,其特征是,所述钾盐的浓度为0.001~2mol/L;

或,所述钾盐为 KPF_6 、 $KClO_4$ 、 $KAsF_6$ 、 KBF_4 、 KCH_3SO_3 、 KCF_3SO_3 、 KBO 、 $KN(CF_3SO_2)_2$ 、 $KClO_6$ 、 $KODFB$ 、 $KTFSI$ 、 $KBOB$ 、 $KFSI$ 中的一种或几种。

3. 如权利要求1所述的阻燃型钾离子电池电解液,其特征是,所述碳酸酯类有机溶剂为环状碳酸酯类化合物和/或链状碳酸酯类化合物;

优选的,所述环状碳酸酯类化合物为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯和碳酸亚丁酯中的一种或几种。

优选的,所述链状碳酸酯类化合物优选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲基乙基酯、碳数为3~8的直链脂肪单醇与碳酸合成的碳酸酯衍生物、碳数为3~8的支链脂肪单醇与碳酸合成的碳酸酯衍生物中的一种或几种。

4. 如权利要求1所述的阻燃型钾离子电池电解液,其特征是,所述醚类有机溶剂选自四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧环戊烷、二甲氧甲烷、1,2-二甲氧乙烷、二甘醇二甲醚中的一种或几种。

5. 如权利要求1所述的阻燃型钾离子电池电解液,其特征是,包括功能添加剂;

优选的,所述功能添加剂的浓度为大于0小于等于0.5mol/L;

优选的,所述功能添加剂为联苯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸丁烯酯、1,3-(1-丙烯)磺内酯、亚硫酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯或丁二氰中的一种或几种。

6. 一种权利要求1~5任一所述的阻燃型钾离子电池电解液的制备方法,其特征是,先将阻燃剂除水后溶解在有机溶剂中得到混合溶液,然后在无水无氧的条件下将钾盐加入至混合溶液后即可获得阻燃型钾离子电池电解液。

7. 如权利要求6所述的制备方法,其特征是,先将阻燃剂除水后溶解在有机溶剂中再加入功能添加剂得到混合溶液,然后在无水无氧的条件下将钾盐加入至混合溶液后即可获得阻燃型钾离子电池电解液。

8. 如权利要求6或7所述的制备方法,其特征是,钾盐逐滴滴加至混合溶液中。

9. 如权利要求6或7所述的制备方法,其特征是,所述阻燃剂除水的方法为,采用4A钾分

子筛除水40~55小时。

10.一种权利要求1~5任一所述的阻燃型钾离子电池电解液在钾一次电池、钾二次电池以及钾离子电池中的应用。

一种阻燃型钾离子电池电解液及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及属于钾离子电池技术领域,具体涉及一种阻燃型钾离子电池电解液及其制备方法。

背景技术

[0002] 现代社会的能源以传统化石燃料为主,如煤炭、石油及天然气等等。传统化石燃料的枯竭是不可避免的,大部分化石能源将于本世纪开采殆尽。另一方面,化石能源的使用会造成温室气体的排放,同时产生一些有污染的烟气,威胁全球生态。因此,解决能源问题将是全人类共同的课题。可供开发的新能源有很多种,如风能、核能、太阳能、生物能、潮汐能等,对于这些新能源的开发需要建立完善的理论体系,其中储能尤为重要。

[0003] 储能主要依靠于相关的储能材料及载体,锂离子电池作为储能载体,具有高的能量密度、良好的循环稳定性及低的自放电等优点,但地壳中的锂资源含量十分有限,同时锂电池中使用的材料含有有毒过度重金属等问题,对环境造成很大的污染,因此开发绿色无毒的电池具有很大的意义。

[0004] 钾离子电池作为一种新型电池具有多种优势,如钾源价格低廉,在地壳中的含量高,钾离子电池与锂离子电池的标准还原电势最为接近而且能量密度高,而且钾离子电池的电解液化学活性高有例于电子和离子的传输。

[0005] 钾离子电池在过充、短路、受猛烈撞击、受热等滥用的情况下,会发生着火、燃烧甚至是爆炸等一些安全性的问题。电解液作为电池的重要组成部分之一,也是造成电池安全性问题的重要因素。由于钾离子电池负极的电位与钾接近,比较活泼,在水溶液体系中不稳定,必须使用非水、非质子性有机溶剂作为钾

[0006] 离子的载体,目前钾离子电池大多采用碳酸酯类、醚类、羧酸酯类和/或含硫有机溶剂作为载体,而碳酸酯类和/或醚类有机溶剂存在沸点低、容易挥发,导致电池易燃、易爆等缺陷。针对现有技术中含有碳酸酯类和/或醚类有机溶剂的阻燃型电解液的不足,有必要进一步研发新的阻燃添加剂以及阻燃型钾离子电池电解液。

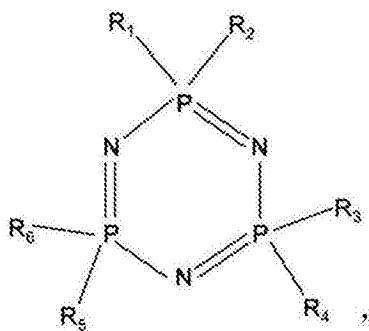
发明内容

[0007] 为了解决现有技术的不足,本发明的目的之一是提供一种阻燃型钾离子电池电解液,不仅能够提高钾离子电池的安全性,还能够提高电池的循环稳定性以及电池容量保持率。

[0008] 为了实现上述目的,本发明的技术方案为:

[0009] 一种阻燃型钾离子电池电解液,包括有机溶剂、钾盐和阻燃剂,所述有机溶剂为碳酸酯类有机溶剂和/或醚类有机溶剂,所述阻燃剂为阻燃型钾离子电池电解液总质量的0.1~50%,所述阻燃剂的结构通式为:

[0010]



[0011] 其中, $R_1 \sim R_6$ 均可以为烷基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、卤代烯烃基、苯基、联苯基、卤代苯基、卤代联苯、烷基硅、烷氧基硅、烷基磷酸酯、烷氧基硼或酰胺基。

[0012] 虽然现有技术中的阻燃剂能够降低电解液的可燃性,但是大多数阻燃剂对钾离子电池性能有较大的负面影响,少数阻燃剂也会使得钾离子电池的电池性能有所下降。而本发明中的阻燃剂加入后,在保证优异阻燃效果的前提下,加入少量的阻燃剂,不但对钾离子电池的电池性能没有负面影响,反而可以提高电池的循环稳定性以及电池容量保持率。

[0013] 为了制备上述阻燃型钾离子电池电解液,本发明的目的之二是提供上述阻燃型钾离子电池电解液的制备方法。

[0014] 为了实现上述目的,本发明的技术方案为:

[0015] 一种上述阻燃型钾离子电池电解液的制备方法,先将阻燃剂除水后溶解在有机溶剂中得到混合溶液,然后在无水无氧的条件下将钾盐加入至混合溶液后即可获得阻燃型钾离子电池电解液。

[0016] 本发明的目的之三是提供一种上述阻燃型钾离子电池电解液在钾一次电池、钾二次电池以及钾离子电池中的应用。

[0017] 本发明的有益技术效果为:

[0018] 1、含有磷腈基团化合物具有良好的阻燃性能,并且对电化学性能影响很小,可以作为新型钾离子电池电解液的阻燃剂;

[0019] 2、通过在钾离子电池电解质溶液中添加阻燃剂,能降低电解液的可燃性能。将本发明的电解液应用于钾电池后,可以将电解液的燃烧可能性降为零;

[0020] 3、本发明钾离子电池电解液具有低粘度、低毒以及较宽的电化学窗口和温度范围,同时具有高效阻燃效果;采用这种钾离子电池电解液的钾电池不仅具有良好的电化学性能,且安全性大幅提高,具有更广的应用市场。

具体实施方式

[0021] 应该指出,以下详细说明都是例示性的,旨在对本申请提供进一步的说明。除非另有指明,本文使用的所有技术和科学术语具有与本申请所属技术领域的普通技术人员通常理解的相同含义。

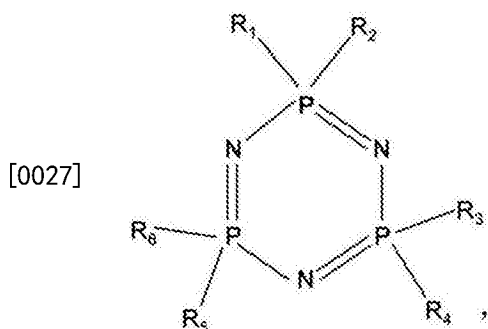
[0022] 需要注意的是,这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式,而非意图限制根据本申请的示例性实施方式。如在这里所使用的,除非上下文另外明确指出,否则单数形式也意图包括复数形式,此外,还应当理解的是,当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时,其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

[0023] 本发明中所述的钾盐为阳离子为钾离子的无机盐或有机盐。

[0024] 本发明中卤代烷基、卤代烷氧基、卤代烯烃基、卤代苯基、卤代联苯中的卤代为部分卤素取代或全部卤素取代。

[0025] 正如背景技术所介绍的,现有技术中存在钾离子电池载体采用的碳酸酯类和/或醚类有机溶剂存在沸点低、容易挥发导致钾离子电池易燃、易爆等缺陷的不足,为了解决如上的技术问题,本申请提出了一种阻燃型钾离子电池电解液。

[0026] 本申请的一种典型的实施方式中,提供了一种阻燃型钾离子电池电解液,包括有机溶剂、钾盐和阻燃剂,所述有机溶剂为碳酸酯类有机溶剂和/或醚类有机溶剂,所述阻燃剂为阻燃型钾离子电池电解液总质量的0.1~50%,所述阻燃剂的结构通式为:



[0028] 其中, $R_1 \sim R_6$ 均可以为烷基、烷氧基、卤代烷基、卤代烷氧基、卤代烯烃基、苯基、联苯基、卤代苯基、卤代联苯、烷基硅、烷氧基硅、烷基磷酸酯、烷氧基硼或酰胺基。

[0029] 虽然现有技术中的阻燃剂能够降低电解液的可燃性,但是大多数阻燃剂对钾离子电池性能有较大的负面影响,少数阻燃剂也会使得钾离子电池的电池性能有所下降。而本发明中的阻燃剂加入后,在保证优异阻燃效果的前提下,加入少量的阻燃剂,不但对钾电池的电池性能没有负面影响,反而可以提高电池的循环稳定性以及电池容量保持率。

[0030] 优选的,所述钾盐的浓度为0.001~2mol/L。具有该浓度钾盐的电解液的钾离子电池的性能更好。

[0031] 优选的,所述钾盐为 KPF_6 、 $KClO_4$ 、 $KAsF_6$ 、 KBF_4 、 KCH_3SO_3 、 KCF_3SO_3 、 KBO 、 $KN(CF_3SO_2)_2$ 、 $KClO_6$ 、 $KODFB$ 、 $KTFSI$ 、 $KBOB$ 、 $KFSI$ 中的一种或几种。

[0032] 优选的,所述碳酸酯类有机溶剂为环状碳酸酯类化合物和/或链状碳酸酯类化合物。

[0033] 进一步优选的,所述环状碳酸酯类化合物为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、 γ -丁内酯(GBL)和碳酸亚丁酯中的一种或几种。

[0034] 进一步优选的,所述链状碳酸酯类化合物优选自碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯、碳酸甲基乙基酯(EMC)、碳数为3~8的直链脂肪单醇与碳酸合成的碳酸酯衍生物、碳数为3~8的支链脂肪单醇与碳酸合成的碳酸酯衍生物中的一种或几种。

[0035] 优选的,所述醚类有机溶剂选自四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧环戊烷、二甲氧甲烷、1,2-二甲氧乙烷、二甘醇二甲醚中的一种或几种。

[0036] 为了提高阻燃型钾离子电池电解液的性能,优选的,包括功能添加剂。所述功能添加剂为过充电保护添加剂、成膜添加剂、提高电解液低温性能 of 的添加剂。

[0037] 进一步优选的,所述功能添加剂的浓度为大于0小于等于0.5mol/L。

[0038] 进一步优选的,所述功能添加剂为联苯(BP)、碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸乙烯亚乙酯(VEC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸丁烯酯、1,3-(1-丙烯)磺内酯、亚硫酸

乙烯酯(ES)、硫酸乙烯酯、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯或丁二氰中的一种或几种。

[0039] 为了制备上述阻燃型钾离子电池电解液,本发明另一种典型实施方式,提供了一种上述阻燃型钾离子电池电解液的制备方法,先将阻燃剂除水后溶解在有机溶剂中得到混合溶液,然后在无水无氧的条件下将钾盐加入至混合溶液后即可获得阻燃型钾离子电池电解液。

[0040] 优选的,先将阻燃剂除水后溶解在有机溶剂中再加入功能添加剂得到混合溶液,然后在无水无氧的条件下将钾盐加入至混合溶液后即可获得阻燃型钾离子电池电解液。

[0041] 为了防止钾盐加入至混合溶液使溶剂沸腾,优选的,钾盐逐滴滴加至混合溶液中。

[0042] 优选的,所述阻燃剂除水的方法为,采用4A钾分子筛除水40~55小时。

[0043] 本发明还提供了一种上述阻燃型钾离子电池电解液在钾一次电池、钾二次电池以及钾离子电池中的应用。

[0044] 为了使得本领域技术人员能够更加清楚地了解本申请的技术方案,以下将结合具体的实施例与对比例详细说明本申请的技术方案。

[0045] 实施例1

[0046] 硅氧基氟代环三磷腈的制备:

[0047] 将49.8g六氟环三磷腈晶体溶解于200ml四氢呋喃中形成六氟环三磷腈溶液,向溶液中加入12.9g三甲基硅醇钾,搅拌至均匀,并在10℃温度条件下反应20h,经过滤、减压蒸馏后得到磷腈衍生物硅氧基氟代环三磷腈。

[0048] 实施例2

[0049] 甲氧基五氟环三磷腈的制备过程:

[0050] 甲氧基五氟环三磷腈在200g乙腈中,不断搅拌下加入110g NaF,在60℃温度条件下,进行4小时的氟化反应后,蒸馏得到甲氧基五氟环三磷腈。

[0051] 实施例3

[0052] 三乙酰丁醇-三乙氧基环三磷腈的制备过程:

[0053] 将49.8g六氟环三磷腈晶体,己烷置于带有搅拌器、温度计、回馏冷凝管的500ml三颈瓶中,搅拌至溶解均匀,60℃温度条件下与180g乙酰丁醇钠反应4小时,然后与40g乙醇钠在200乙烷中反应4小时,进行蒸馏,精制得到磷腈衍生物:三乙酰丁醇-三乙氧基环三磷腈。

[0054] 本发明采用表格形式列举了32种阻燃型钾离子电池电解液的成分组成、以及各阻燃型钾离子电池电解液自熄时间的测试数据,如下表1。阻燃型钾离子电池电解液的制备方法为:阻燃剂用4A钾分子筛除水40-55小时,将除水后的阻燃剂溶解在有机溶剂中,然后在无水无氧的环境中将钾盐加入含有阻燃剂的溶剂中(或含有阻燃剂和功能添加剂的溶剂中),配成不同浓度的阻燃型钾离子电池电解液。

[0055] 表1各种阻燃型钾离子电池电解液的成分、自熄时间(注:KODFB,二氟草酸硼酸钾;KTFSI,双三氟甲烷磺酰亚胺钾;KBOB,二草酸硼酸钾;KFSI,双(氟代磺酰)亚胺钾)

[0056]

	组分A	组分B	组分C	组分D	自熄时间 (秒)
	钾盐(电解液中的 摩尔浓度mol/L)	溶剂(电解液中各种 组分的体积比)	阻燃剂(质量 比%)	功能添加剂 在电解液中 的浓度 (mol/L)	
1	KPF ₆ (0.5M)	PC/DMC (1:1)	TMSFPH(1)		52
2	KPF ₆ (0.5M)	EC/DEC (1:1)	TMSFPH(2)		45
3	KPF ₆ (0.5M)	EC/PC (1:1)	TMSFPH(28)		0
4	KPF ₆ (0.5M)	EC/EMC	TMSFPH(20)		0

[0057]

		(1:2)			
5	KPF ₆ (0.5M)	EC/PC/DMC (1:1:1)	TMSFPH(30)		0
6	KPF ₆ (1M)	PC/DMC (1:1)	TMSFPH(10)		0
7	KPF ₆ (1M)	PC/THF (1:1)	TMSFPH(24)		0
8	KPF ₆ (1M)	PC/GBL (1:1)	TMSFPH(15)		0
9	KPF ₆ (1M)	EC/THF (1:1)	TMSFPH(2)		40
10	KPF ₆ (1M)	EC/GBL (1:1)	TMSFPH(31)		0
11	KClO ₆ (2M)	PC/DMC/EMC (1:1:1)	TMSFPH(20)		0
12	KClO ₆ (1M)	PC/DMC/EMC (1:1:1)	TMSFPH(2)		43
13	KClO ₆ (0.5M)	PC/DMC/EMC (1:1:1)	TMSFPH(3)		40
14	KClO ₆ (0.2M)	EC/DMC/EMC (1:1:1)	TMSFPH(2)	BP(0.01)+V C(0.01)	42
15	KClO ₆ (0.1M)	EC/DMC/EMC (1:1:1)	TMSFPH(50)	VEC(0.01)+ FEC(0.05)	0
16	KODFB(1M)	EC/DEC/EMC (1:1:1)	TMSFPH(30)	FEC(1)+ VC(0.5)	0
17	KODFB(2M)	EC/DMC/EMC (1:1:1)	TMSFPH(20)	FEC(1)	0
18	KClO ₄ (0.3M)	EC/DEC/EMC (1:1:1)	TMSFPH(6)	VC(0.2)	0
19	KClO ₄ (0.8M)	EC/DEC/EMC	TMSFPH(15)	FEC(1)	0

[0058]

		(1:1:1)			
20	KClO ₄ (1.3M)	EC/EMC (1:1)	TMSFPH(40)	FEC(0.1)+ VC(0.2)	0
21	KTFSI(1M)	EC/DMC/THF (1:1:1)	TMSFPH(45)	FEC(0.7)+ VC(0.5)	0
22	KTFSI(0.5M)	EC/DMC/THF (1:1:1)	TMSFPH(2)	FEC (0.1)	30
23	KTFSI(1.2M)	DOL/DME(1:1)	TMSFPH(18)	BP(0.1)	0
24	KBOB(0.6M)	EC/DEC/EMC (1:1:1)	TMSFPH(7)	FEC (2)	0
25	KBOB(0.8M)	EC/DEC/EMC (1:1:1)	TMSFPH(35)	VC(0.05)	0
26	KBOB(1.2M)	EC/PC/EMC (1:1:1)	TMSFPH(55)	FEC (2)	0
27	KBOB(0.8M)	EC/BC/EMC (1:1:1)	TMSFPH(45)	FEC(0.4)+E S(0.1)	0
28	KFSI(0.5M)	EC/DEC/EMC (1:1:1)	TMSFPH(1)	FEC(0.4)+E S(0.1)+ VC(0.2)	28
29	KFSI(1M)	EC/DEC/EMC (1:1:1)	TMSFPH(1)	VC(0.1)	27
30	KFSI(2M)	EC/BC/EMC (1:1:2)	TMSFPH(36)	VC(0.15)	0
31	KSO ₃ CF ₃ (1M)	PC/DMM/DME (1:1:1)	TMSFPH(20)	FEC (0.05)	0
32	KSO ₃ CF ₃ (0.5M)+ KBOB(1.5M)	DPC/DMM/DME (1:1:1)	TMSFPH(32)	VC(3)	0

[0059] 如表1所示,在含有1mol/L的KPF₆的体积比1:1的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯的电解液中加入3%的硅氧基氟代环三磷腈电解液可以达到完全不可燃。采用含有阻燃剂的三氟乙氧基五氟磷腈的电解液,不仅可以改善钠锰电池的安全性,而且对电池的循环性能影响不大,甚至可以提高电池的循环性。

[0060] 现有技术中的阻燃添加剂能够降低电解液的可燃性,但是大多数阻燃添加剂对钾离子电池性能有较大的负面影响,少数阻燃添加剂也会使得钾电池的电池性能有所下降。

而本申请中的阻燃添加剂加入后,在保证优异阻燃效果的前提下,加入少量的阻燃添加剂,不但对钾电池的电池性能没有负面影响,反而可以提高电池的循环稳定性以及电池容量保持率,可以作为安全性添加剂在实际电池中应用,这是现有技术中常规的钾离子电池电解液阻燃添加剂所不能达到的技术效果,也是本领域技术人员所不能预料得到的技术效果。当阻燃添加剂的含量较高时,会影响电解液的导电性以及电池的循环稳定性以及电池容量保持率。

[0061] 以上所述仅为本申请的优选实施例而已,并不用于限制本申请,对于本领域的技术人员来说,本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。