(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112825374 A
(43)申请公布日 2021.05.21

(21)申请号 202010551626.7

(22)申请日 2020.06.17

(30)优先权数据
10-2019-0149812 2019.11.20 KR

(71)申请人 现代自动车株式会社
地址 韩国首尔
申请人 起亚自动车株式会社
忠南大学校产学协力团

(72)发明人 李尹圣 吕悦梅 吴承昱 金益圭 李智殷 金南亨 金东俊 宋丞婉 郑京俊

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002
代理人 赵赫 王璇

(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2010.01)
H01M 10/058(2010.01)
H01M 10/052(2010.01)
H01M 10/42(2006.01)

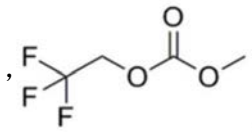
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

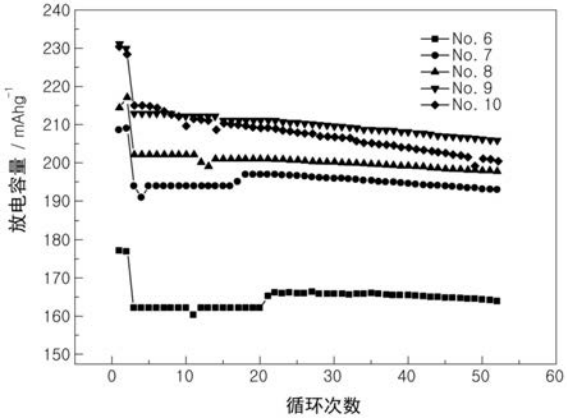
用于锂二次电池的电解液和包含该电解液的锂二次电池

(57)摘要

本发明公开一种用于锂二次电池的电解液。该电解液包括锂盐、溶剂以及功能性添加剂，其中功能性添加剂包括高电压添加剂，并且高电压添加剂包括由以下式表示的1-氟乙基甲基碳酸酯(FEMC)，



。



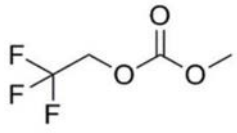
CN 112825374 A

1.一种用于锂二次电池的电解液,包含:

锂盐;

溶剂;以及

功能性添加剂,包含高电压添加剂,所述高电压添加剂包含由以下[式1]表示的1-氟乙基甲基碳酸酯即FEMC,



[式1]。

2.根据权利要求1所述的电解液,其中,

基于所述电解液的重量,添加1wt%至3wt%的所述高电压添加剂。

3.根据权利要求1所述的电解液,其中,

所述功能性添加剂进一步包含负极膜添加剂,并且所述负极膜添加剂包含碳酸亚乙烯酯即VC。

4.根据权利要求3所述的电解液,其中,

基于所述电解液的重量,添加0.5wt%至3.0wt%的所述负极膜添加剂。

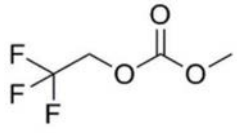
5.根据权利要求1所述的电解液,其中,

所述锂盐是选自包括$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、LiCl、LiBr,LiI、$LiB_{10}Cl_{10}$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、CH_3SO_3Li、CF_3SO_3Li、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$Li(CF_3SO_2)_2N$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiB(C_6H_5)_4$、$Li(SO_2F)_2N$(LiFSI)和$(CF_3SO_2)_2NLi$的组中的任何一种或两种以上的混合物。

6.根据权利要求1所述的电解液,其中,

所述溶剂是选自包括碳酸酯类溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂和酮类溶剂的组中的任何一种或两种以上的混合物。

7.一种包含电解液的锂二次电池,所述电解液包含锂盐、溶剂和功能性添加剂,所述功能性添加剂包含高电压添加剂,所述高电压添加剂包含由以下式[式1]表示的1-氟乙基甲基碳酸酯即FEMC,



[式1]。

8.根据权利要求7所述的锂二次电池,进一步包括:

正极,包含由Ni、Co和Mn组成的NCM系正极活性物质;

负极,包含选自碳(C)系和硅(Si)系负极活性物质中的一种或多种负极活性物质;以及

隔膜,介于所述正极和所述负极之间。

9.根据权利要求8所述的锂二次电池,其中,

所述正极中的Ni的含量为60wt%以上。

10.一种锂二次电池,包括:

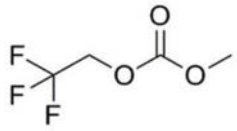
电池壳体;

正极,一部分在所述电池壳体内;

负极，一部分在所述电池壳体内；

隔膜，介于所述正极和所述负极之间；以及

电解液，在所述电池壳体内，所述电解液包含锂盐、溶剂和功能性添加剂，所述功能性添加剂包含由以下[式1]表示的高电压添加剂，



[式1]。

11.根据权利要求10所述的锂二次电池，其中，

所述正极包含由Ni、Co和Mn组成的NCM系正极活性物质。

12.根据权利要求11所述的锂二次电池，其中，

所述NCM系正极活性物质包含60wt％以上的Ni。

13.根据权利要求10所述的锂二次电池，其中，

所述负极包含一种或多种负极活性物质，所述负极活性物质为碳系负极活性物质或硅系负极活性物质。

14.根据权利要求13所述的锂二次电池，其中，

所述碳系负极活性物质包括人造石墨、天然石墨、石墨化碳纤维、石墨化中碳微珠、富勒烯和无定形碳中的至少一种，并且所述硅系负极活性物质包括氧化硅、硅颗粒或硅合金颗粒。

15.根据权利要求10所述的锂二次电池，其中，

所述隔膜包括聚烯烃基聚合物膜、多层膜、微孔膜、织物或无纺布。

16.根据权利要求10所述的锂二次电池，其中，

所述高电压添加剂包括1-氟乙基甲基碳酸酯即FEMC。

17.根据权利要求10所述的锂二次电池，其中，

所述功能性添加剂包含负极膜添加剂，基于所述电解液的重量，添加1wt％至3wt％的所述高电压添加剂，并且基于所述电解液的重量，添加0.5wt％至3.0wt％的所述负极膜添加剂。

18.根据权利要求17所述的锂二次电池，其中，

所述负极膜添加剂包含碳酸亚乙烯酯即VC。

19.根据权利要求10所述的锂二次电池，其中，

所述锂盐是选自包括$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、LiCl、LiBr，LiI、$LiB_{10}Cl_{10}$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、CH_3SO_3Li、CF_3SO_3Li、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$Li(CF_3SO_2)_2N$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiB(C_6H_5)_4$、$Li(SO_2F)_2N$(LiFSI)和$(CF_3SO_2)_2NLi$的组中的任何一种或两种以上的混合物。

20.根据权利要求10所述的锂二次电池，其中，

所述溶剂是选自包括碳酸酯类溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂和酮类溶剂的组中的任何一种或两种以上的混合物。

用于锂二次电池的电解液和包含该电解液的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于锂二次电池的电解液和包含该电解液的锂二次电池。

背景技术

[0002] 锂二次电池是能量储存装置，该能量储存装置包括在充电时提供锂的正极(positive electrode)、在充电时接收锂的负极(negative electrode)、用作锂离子传递介质的电解质以及将正极和负极彼此分离的隔膜。当锂离子在正极和负极上嵌入/脱嵌时，通过化学势(chemical potential)的变化产生并储存电能。

[0003] 锂二次电池主要用于便携式电子设备。然而，近年来，随着电动车辆(EV)和混合动力车辆(HEV)的商业化，锂二次电池已经用作电动车辆和混合动力车辆的能量储存装置。

[0004] 同时，正在进行增加锂二次电池的能量密度以增加电动车辆的行驶距离的研究。锂二次电池的能量密度可以通过增加正极的容量而增加。

[0005] 正极的高容量可以通过富镍(Ni-rich)方法或者通过增加正极充电电压来实现，富镍方法是增加形成正极活性物质的Ni-Co-Mn基氧化物的Ni含量的方法。

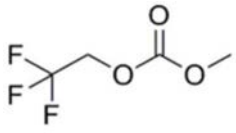
[0006] 然而，富镍状态的Ni-Co-Mn系氧化物具有不稳定的晶体结构，同时表现出高的界面反应性，由此加速了循环期间的劣化，因此难以确保锂二次电池的长期性能。

[0007] 本背景技术部分中公开的内容仅用于增强对本发明的一般背景的理解，而不应被视为是对本领域技术人员已知的现有技术的承认或任何形式的建议。

发明内容

[0008] 本发明涉及一种用于锂二次电池的电解液和包含该电解液的锂二次电池。本发明的实施例解决了以上问题。本发明的特定实施例提供了一种能够改善锂二次电池的寿命和输出特性的用于锂二次电池的电解液以及包含该电解液的锂二次电池。

[0009] 根据本发明的实施例，上述和其它目的可以通过提供用于锂二次电池的电解液来实现，该电解液包括锂盐、溶剂和功能性添加剂，其中功能性添加剂包含由以下[式1]表示的高电压添加剂1-氟乙基甲基碳酸酯(FEMC)，

[0010]  [式1]。

[0011] 基于电解液的重量，可以添加1wt％至3wt％的高电压添加剂。

[0012] 功能性添加剂可以进一步包含负极膜添加剂，例如碳酸亚乙烯酯(VC)。

[0013] 基于电解液的重量，可以添加0.5wt％至3.0wt％的负极膜添加剂。

[0014] 锂盐可以是选自包括$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、LiCl、LiBr，LiI、$LiB_{10}Cl_{10}$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、CH_3SO_3Li、CF_3SO_3Li、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$Li(CF_3SO_2)_2N$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiB(C_6H_5)_4$、$Li(SO_2F)_2N$(LiFSI)和$(CF_3SO_2)_2NLi$的组中的任何一种或两种以上的混合物。

[0015] 溶剂可以是选自包括碳酸酯类溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂和酮类溶剂的组中的任何一种或两种以上的混合物。

[0016] 根据本发明的另一实施例，提供一种包含电解液的锂二次电池。该锂二次电池可以进一步包括：正极，包含由Ni、Co和Mn组成的NCM系正极活性物质；负极，包含选自碳(C)系和硅(Si)系负极活性物质中的一种或多种负极活性物质；以及隔膜，介于正极和负极之间。

[0017] 正极中的Ni的含量可以为60wt％以上。

附图说明

[0018] 通过以下结合附图的详细描述，将更清楚地理解本发明的上述和其它目的、特征和其它优点，其中：

[0019] 图1至图3是示出实施例和比较例的充电和放电结果的示图；

[0020] 图4是示出实施例和比较例的充电和放电前后的正极表面的照片；以及

[0021] 图5是示出根据本发明实施例的锂二次电池的示意图。

具体实施方式

[0022] 在下文中，将参照附图详细描述本发明的示例性实施例。然而，本发明不限于下面公开的实施例，并且可以以各种不同的形式来实现，并且提供本文中的实施例是为了使本发明的公开完整并且将本发明的范围充分传达给本领域技术人员。

[0023] 根据本发明的实施例的用于锂二次电池的电解液是形成应用于锂二次电池的电解质的物质，并且包含锂盐、溶剂和功能性添加剂。

[0024] 锂盐可以是选自包括$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、LiCl、LiBr，LiI、$LiB_{10}Cl_{10}$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、CH_3SO_3Li、CF_3SO_3Li、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$Li(CF_3SO_2)_2N$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiB(C_6H_5)_4$、$Li(SO_2F)_2N$(LiFSI)和$(CF_3SO_2)_2NLi$的组中的任何一种或两种以上的混合物。

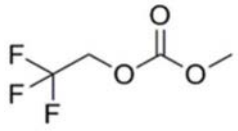
[0025] 锂盐在电解液中的总量可以以0.1至1.2摩尔的浓度存在。

[0026] 溶剂可以使用选自包括碳酸酯类溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂和酮类溶剂的组中的任何一种或两种以上的混合物。

[0027] 碳酸酯类溶剂可以使用碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯(BC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸亚乙烯酯(VC)等。酯类溶剂可以使用γ-丁内酯(GBL)、乙酸正甲酯、乙酸正乙酯、乙酸正丙酯等。醚类溶剂可以使用二丁醚等。但是，本发明不限于此。

[0028] 另外，溶剂可以进一步包括芳烃类有机溶剂。芳烃类有机溶剂的具体示例可以使用苯、氟苯、溴苯、氯苯、环己基苯、异丙基苯、正丁基苯、辛基苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯等，它们可以单独使用或以两种以上混合使用。

[0029] 同时，根据本发明的实施例，可以利用由以下[式1]表示的高电压添加剂，例如1-氟乙基甲基碳酸酯(1-Fluoroethyl methyl carbonate，FEMC)作为添加到电解液中的功能性添加剂。

[0030] 

[式1]

[0031] FEMC用于改善电解液的氧化稳定性并稳定电解液与正极之间的界面，并且基于电解液的重量，可以优选添加1wt％至3wt％的FEMC。

[0032] 当高电压添加剂的添加量小于1wt％时，难以充分形成表面保护层，存在预期的效果不足的问题。当高电压添加剂的添加量大于3wt％时，过度形成表面保护层，电池电阻增加，从而降低了电池输出。

[0033] 同时，可以进一步添加用于在负极上形成膜的负极膜添加剂作为功能性添加剂。例如，碳酸亚乙烯酯(Vinylene Carbonate，VC)可以用作负极膜添加剂。

[0034] 基于电解液的重量，可以优选添加0.5wt％至3.0wt％的负极膜添加剂，负极膜添加剂的添加量更优选为1.5wt％至2.5wt％。

[0035] 当负极膜添加剂的添加量小于0.5wt％时，电池的长期寿命特性劣化。当负极膜添加剂的添加量大于3.0wt％时，过度形成表面保护层，电池电阻增加，从而降低了电池输出。

[0036] 如图5所示，根据本发明的实施例的锂二次电池100包括：电池壳体102；正极104，一部分在电池壳体102内；负极106，一部分在电池壳体102内；隔膜108，介于正极104和负极106之间；以及如本文所述的电解液，在电池壳体102内。

[0037] 正极104包含由Ni、Co和Mn组成的NCM系正极活性物质。特别地，在本实施例中，正极104所包含的正极活性物质可以优选仅包含含有60wt％以上的Ni的NCM系正极活性物质。

[0038] 负极106包含选自碳(C)系和硅(Si)系负极活性物质中的一种或多种负极活性物质。

[0039] 碳(C)系负极活性物质可以使用选自包括人造石墨、天然石墨、石墨化碳纤维、石墨化中碳微珠、富勒烯和无定形碳的组中的至少一种物质。

[0040] 硅(Si)系负极活性物质包括氧化硅、硅颗粒和硅合金颗粒等。

[0041] 同时，通过将导电剂、粘合剂和溶剂与其活性物质混合以制备电极浆料后将电极浆料直接涂覆在电流集电体上并干燥来制备正极104和负极106中的每一个。铝(Al)可以用作电流集电体。然而，本发明的实施例不限于此。电极的制备方法时本发明所属领域公知的，因此该说明书中将省略详细描述。

[0042] 粘合剂用于使活性物质颗粒彼此良好地附着或将活性物质颗粒良好地附着于电流集电体，并且粘合剂的示例可以使用聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、聚氟乙烯、包括环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸丁苯橡胶、环氧树脂、尼龙等，但是，本发明不限于此。

[0043] 另外，导电剂用于赋予电极导电性，并且可以使用任何导电剂，只要该导电剂不引起电池中的化学变化并且由导电材料制成即可。例如，导电剂可以使用天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑(Ketjen black)、碳纤维、以及诸如铜、镍、铝、银的金属粉末或金属纤维。另外，诸如聚亚苯基衍生物的导电材料可以单独使用或两种以上混合使用。

[0044] 隔膜108防止正极104和负极106之间的短路，并提供锂离子的移动路径。隔膜108可以使用诸如聚丙烯、聚乙烯、聚乙烯/聚丙烯、聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯、聚丙烯/聚乙烯/聚

丙烯的聚烯烃基聚合物膜或者多层膜、微孔膜、织物或无纺布。另外，可以使用在多孔聚烯烃膜上涂覆具有优异的稳定性的树脂的膜。

[0045] 在下文中，将基于实施例和比较例描述本发明。

[0046] <实验1>基于功能性添加剂的种类的室温(25℃)下按电压的特性(半电池)关系实验

[0047] 为了了解基于添加到电解液中的功能性添加剂的种类的按电压的特性，如下表1所示，在改变功能性添加剂的种类和电压的同时，在室温(25℃)下测量初始容量和容量保持率，并且在表1、图1和图2中示出其结果。

[0048] 此时，制备电解液时的锂盐使用0.5M $LiPF_6$和0.5M LiFSI，并且溶剂使用碳酸乙烯酯(EC)：碳酸甲乙酯(EMC)：碳酸二乙酯(DEC)的重量比为25:45:30的混合物。

[0049] NCM622用作正极，并且Li金属用作负极。

[0050] [表1]

[0051]

类别		添加剂		电压	初始容量 @1C 第一次循环 (mAh/g)	容量保持率 @1C 50 次循环 (%)
		VC	FEMC			
No. 1	比较例	2	-	4.2	156	99.2
No. 2	比较例	2	-	4.3	175	98.9
No. 3	比较例	2	-	4.4	191	98
No. 4	比较例	2	-	4.5	207	97.7
No. 5	比较例	2	-	4.6	200	96.5
No. 6	实施例	-	2	4.2	162	101
No. 7	实施例	-	2	4.3	194	99.5
No. 8	实施例	-	2	4.4	202	97.9
No. 9	实施例	-	2	4.5	212	97.1
No. 10	实施例	-	2	4.6	215	93.2

[0052] 从表1、图1和图2可以确认，在相同的电压条件下，使用根据实施例的FEMC作为功能性添加剂的情况，与仅使用常规的一般功能性添加剂的VC的情况相比，初始容量增加。

[0053] 另外，可以确认，在使用相同的功能性添加剂的情况下，在4.2V至4.5V的范围内，随着电压的升高，通过初始的高容量表现，电池容量增加，同时保持了高的容量保持率。

[0054] <实验2>基于功能性添加剂的种类和添加量的高温(45℃)下的充电和放电特性(半电池)实验

[0055] 为了了解基于添加到电解液中的功能性添加剂的种类和添加量的充电和放电特性，如下表2所示，在改变功能性添加剂的种类和添加量的同时，在高温(45℃)下测量初始容量和容量保持率，并且在表2和图3中示出其结果。

[0056] [表2]

[0057]

类别		添加剂		初始容量 @1C 第一次循环 (mAh/g)	容量保持率 @1C 50 次循环 (%)
		VC	FEMC		
No. 11	比较例	2	-	205	84.5
No. 12	实施例	2	1	208	88.7
No. 13	实施例	2	2	210	88.9
No. 14	实施例	2	3	212	86.2

[0058] 从表2和图3可以确认，在使用常规的一般功能性添加剂的VC，同时使用根据实施例的FEMC功能性添加剂并改变其添加量时，初始容量随着FEMC添加量的增加而增加。

[0059] 另外，可以确认，在使用根据实施例的FEMC作为功能性添加剂的情况下，与仅使用常规的一般功能性添加剂的VC的情况相比，保持了高的容量保持率。

[0060] <实验3>根据功能性添加剂的种类的充电和放电前后的正极表面分析实验

[0061] 在使用根据No.11和No.13的电解液的情况下，观察在高温(45℃)下充电和放电实验前后的表面，并在图4中示出其结果。

[0062] 从图4可以确认，在仅使用常规的一般功能性添加剂VC作为功能性添加剂的No.11的情况下，正极中产生裂纹。

[0063] 但是，可以确认，在使用根据本发明的功能性添加剂FEMC作为功能性添加剂的No.13的情况下，正极中没有产生裂纹。

[0064] 从以上描述显而易见的是，根据本发明的实施例，通过使用包含高电压添加剂的电解液，可以改善锂二次电池的长期寿命特性。

[0065] 另外，在使用包含高电压添加剂的电解液的情况下，锂二次电池的电池电阻降低，从而可以提高锂二次电池的输出特性。

[0066] 尽管上面参照附图描述了本发明的优选实施例，但是本领域技术人员将理解的是，可以在不改变本发明的技术思想或特征的情况下以各种其它实施例来实现本发明。

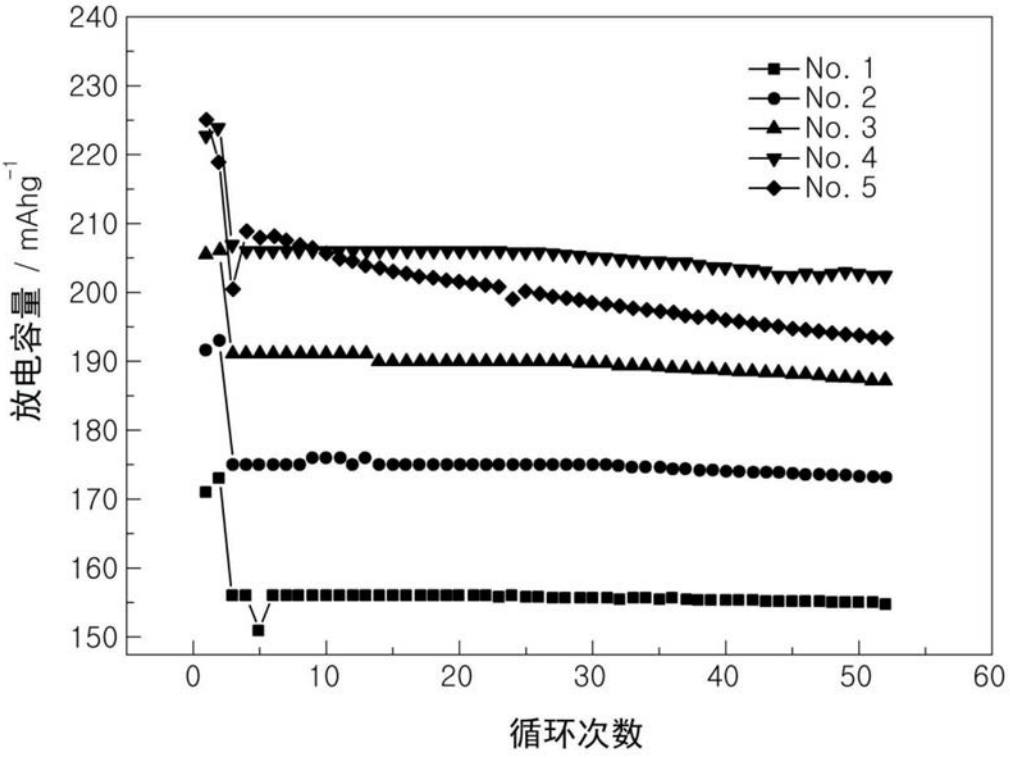

No. 1
No. 2
No. 3
No. 4
No. 5
放电容量 / mAhg-1
循环次数
240
230
220
210
200
190
180
170
160
150
0
10
20
30
40
50
60

图1

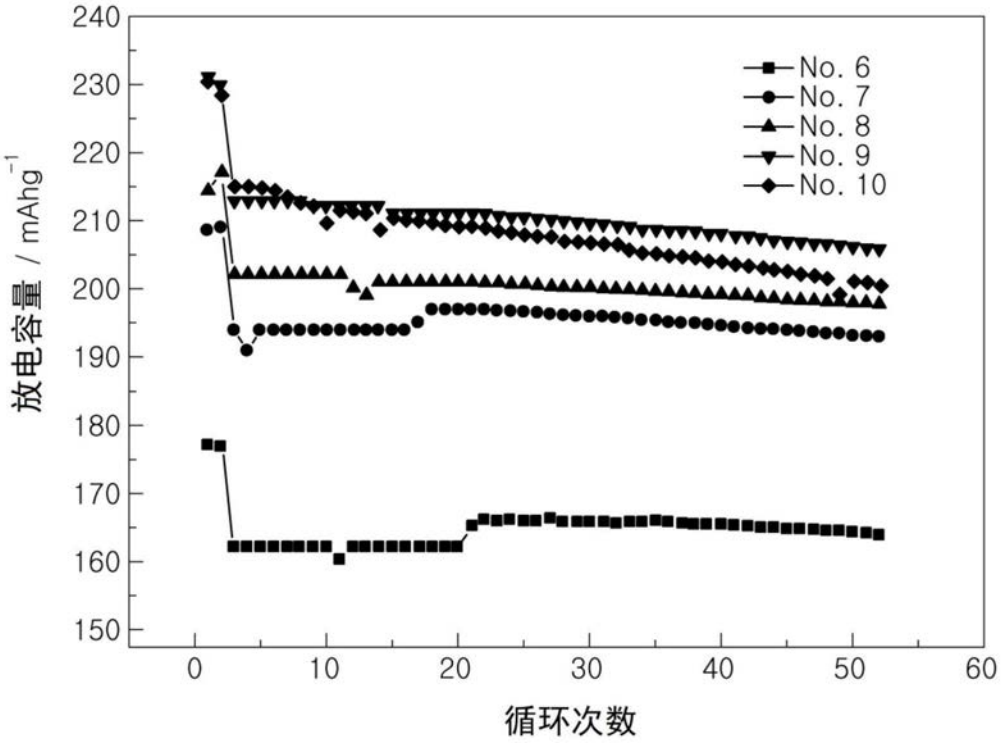

No. 6
No. 7
No. 8
No. 9
No. 10
放电容量 / mAhg-1
循环次数
240
230
220
210
200
190
180
170
160
150
0
10
20
30
40
50
60

图2

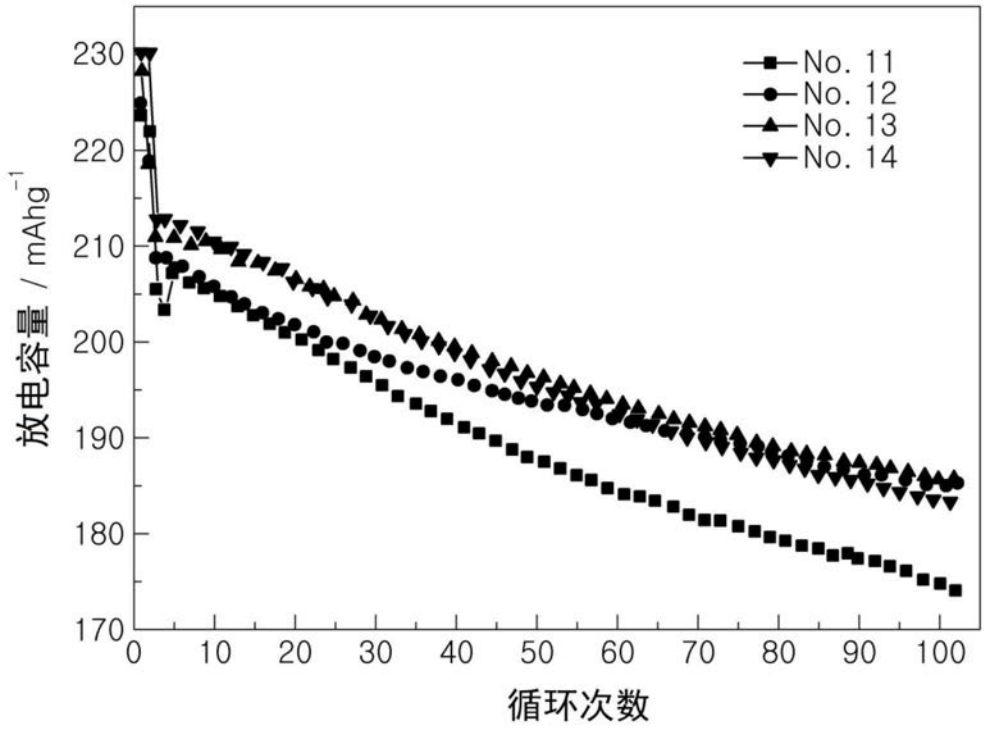

No. 11
No. 12
No. 13
No. 14
放电容量 / mAhg^{-1}
循环次数
230
220
210
200
190
180
170
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

图3

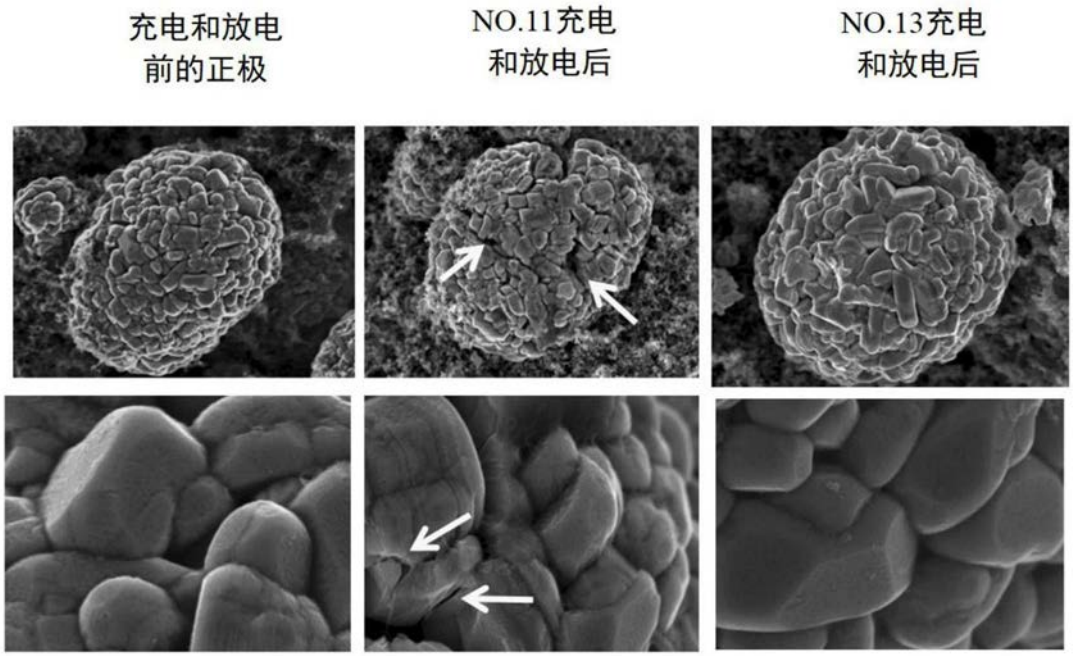

充电和放电
前的正极
NO.11充电
和放电后
NO.13充电
和放电后

图4

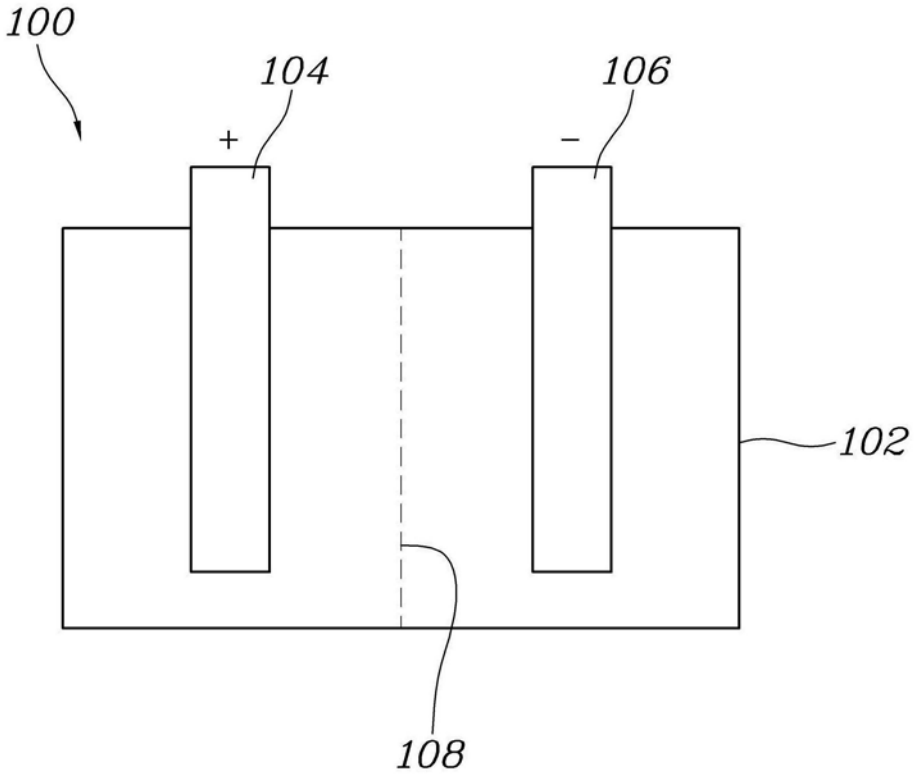


图5