



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106816632 B

(45)授权公告日 2019.05.17

(21)申请号 201710035993.X

H01M 10/42(2006.01)

(22)申请日 2017.01.17

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106816632 A

KR 101458468 B1,2014.11.10,

US 2014038047 A1,2014.02.06,

CN 104993175 A,2015.10.21,

CN 105161765 A,2015.12.16,

(43)申请公布日 2017.06.09

(73)专利权人 东莞市天丰电源材料有限公司

地址 523000 广东省东莞市中堂镇三涌村

南潢路段山水角工业区

审查员 郁骁琦

(72)发明人 袁东升 陈锡洪 黄永松 杨勇

薛利

(74)专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代

理事务所 12201

代理人 潘俊达

(51)Int.Cl.

H01M 10/0567(2010.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

一种锂离子电池电解液

(57)摘要

本发明属于锂离子电池技术领域,尤其涉及一种锂离子电池电解液,包括有机溶剂、溶于有机溶剂的锂盐和添加剂,所述添加剂包括甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAM)和丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)中的一种或者组合。在本发明中,添加剂甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAM)和/或丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)与游离氢氟酸反应,生成对电解钝化的络合物,有机溶剂与络合物反应,形成稳定的氟化锂等化合物,再进行电化学反应生成SEI膜。本发明既能大大减少氢氟酸的含量,痕量的氢氟酸有利于生成稳定的SEI膜,避免溶剂分子的共嵌入对电极材料造成的破坏,从而大大提高循环性能和使用寿命。

1. 一种锂离子电池电解液, 包括有机溶剂、溶于有机溶剂的锂盐和添加剂, 其特征在于: 所述添加剂包括甲基丙烯酸二甲胺乙酯 (DMAM) 和丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEA) 中的一种或者组合; 所述甲基丙烯酸二甲胺乙酯 (DMAM) 在电解液中的质量百分含量为 0.1%~5%; 所述丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEA) 在电解液中的质量百分含量为 0.1%~5%; 所述的锂盐为六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、六氟砷酸锂和三氟甲基磺酸锂中的至少一种; 所述锂盐在电解液中的浓度为 $0.8 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ 。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池电解液, 其特征在于: 所述添加剂还包括碳酸亚乙烯酯, 所述碳酸亚乙烯酯在电解液中的质量百分含量为 0~3%。

3. 根据权利要求2所述的锂离子电池电解液, 其特征在于: 所述添加剂还包括 1,3-丙烷磺酸内酯, 所述 1,3-丙烷磺酸内酯在电解液中的质量百分含量为 0~3%。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池电解液, 其特征在于: 所述有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸甲丙酯、碳酸丁烯酯、乙酸乙酯、氟代苯、氟代碳酸乙烯酯和 γ -丁内酯中的至少一种。

5. 根据权利要求4所述的锂离子电池电解液, 其特征在于: 当所述有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯的混合物时, 所述碳酸乙烯酯、所述碳酸二甲酯和所述碳酸甲乙酯的质量比为 (10~40):(20~60):(10~50)。

一种锂离子电池电解液

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,尤其涉及一种锂离子电池电解液。

背景技术

[0002] 随着科学技术发展,人们生活水平的提高,人们对提供电能的锂离子电池在比容量、循环寿命、安全性等方面提出了更高的要求。

[0003] 电解液是影响锂离子电池性能的重要组分。锂离子电池电解液中的游离的氢氟酸与电解液的质量密切相关。痕量水和氢氟酸在电池的首次充放电过程中将使电极表面的还原产物烷基碳酸锂反应生成碳酸锂和氟化锂等或与金属锂反应生成氧化锂、碳酸锂和氟化锂等作为SEI膜的组分覆盖在电极表面上。碳酸锂不溶于有机溶剂,具有较好的锂离子可寻性,是形成具有优良性能的SEI膜的重要组分。氧化锂和氟化锂是热力学稳定的SEI膜组分,对稳定碳酸锂等其它SEI膜组分具有重要的意义。而当水和氢氟酸的含量较高时,氢氟酸会与锂反应,一方面消耗掉电池中有限的锂离子,从而使电池的不可逆容量增大;另一方面反应产物中大量出现氧化锂和氟化锂对电极电化学性能的改善不利,同时前述反应中会有气体产物产生导致电池内压力增大。随着氢氟酸含量的增加,锂离子电池的充放电、循环效率等性能将明显下降。因此,控制电解液中游离氢氟酸的含量,一直是人们关注的课题。

[0004] 有鉴于此,确有必要对锂离子电池电解液进行优化,使其具备良好的循环性能。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于:针对现有技术的不足,而提供一种锂离子电池电解液,以控制电解液中游离氢氟酸的含量,提高锂离子电池的循环性能。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 一种锂离子电池电解液,包括有机溶剂、溶于有机溶剂的锂盐和添加剂,所述添加剂包括甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAM)和丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)中的一种或者组合。

[0008] 在锂离子电池电解液中,电池注液后首次充放电前,添加剂甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAM)和/或丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)与游离氢氟酸反应,生成对电解钝化的络合物。其中,一个分子量的甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAM)或丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)能够控制三个分子量的游离氢氟酸,形成溶解在锂离子电池电解液中且不需要过滤处理的有机化合物,从而大大减少了氢氟酸的含量,明显改善电解液的循环性能。

[0009] 作为本发明所述的锂离子电池电解液的一种改进,所述甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAM)在电解液中的质量百分含量为0.1%~5%。当甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAM)含量过低时,其不能起到减少电解液中游离的氢氟酸的作用;而当甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAM)含量过高时,其会将游离的氢氟酸反应完毕,不利于形成稳定的SEI膜。

[0010] 作为本发明所述的锂离子电池电解液的一种改进,所述丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)在电解液中的质量百分含量为0.1%~5%。当丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)含量过低时,其不能起到减少电解液中游离的氢氟酸的作用;而当丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)含

量过高时,其会将游离的氢氟酸反应完毕,不利于形成稳定的SEI膜。

[0011] 作为本发明所述的锂离子电池电解液的一种改进,所述添加剂还包括碳酸亚乙烯酯,所述碳酸亚乙烯酯在电解液中的质量百分含量为0~3%。碳酸亚乙烯酯与甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAM)和/或丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)中的不饱和双键反应,有助于在负极表面形成稳定的SEI膜,SEI膜具有有机溶剂不溶性,在有机电解质溶液中能稳定存在,并且溶剂分子不能通过该层钝化膜,从而能有效防止溶剂分子的共嵌入,避免了因溶剂分子共嵌入对电极材料造成的破坏,因而大大提高了电极的循环性能和使用寿命。

[0012] 作为本发明所述的锂离子电池电解液的一种改进,所述添加剂还包括1,3-丙烷磺酸内酯,所述1,3-丙烷磺酸内酯在电解液中的质量百分含量为0~3%。1,3-丙烷磺酸内酯本身作为锂离子电池成功的SEI膜添加剂组分之一,具有碳酸亚乙烯酯形成的SEI膜在低温所没有的稳定性。另外,1,3-丙烷磺酸内酯作为羟基丙磺酸脱出一分子水后形成的产物,能够降低整个电池内部水分含量,同时降低电池在高温使用时的产气量。

[0013] 作为本发明所述的锂离子电池电解液的一种改进,所述有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸甲丙酯、碳酸丁烯酯、乙酸乙酯、氟代苯、氟代碳酸乙烯酯和 γ -丁内酯中的至少一种。

[0014] 作为本发明所述的锂离子电池电解液的一种改进,当所述有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯的混合物时,所述碳酸乙烯酯、所述碳酸二甲酯和所述碳酸甲乙酯的质量比为(10~40):(20~60):(10~50)。

[0015] 作为本发明所述的锂离子电池电解液的一种改进,所述的锂盐为六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、六氟砷酸锂、高氯酸锂、三氟甲基磺酸锂和碘化锂中的至少一种。

[0016] 作为本发明所述的锂离子电池电解液的一种改进,所述锂盐在电解液中的浓度为0.8~1.5mol/L。

[0017] 本发明的有益效果在于:本发明提供一种锂离子电池电解液,包括有机溶剂、溶于有机溶剂的锂盐和添加剂,所述添加剂包括甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAM)和丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)中的一种或者组合。在本发明中,添加剂甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAM)和/或丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)与游离氢氟酸反应,生成对电解钝化的络合物,有机溶剂与络合物反应,形成稳定的氟化锂等化合物,再进行电化学反应生成SEI膜。本发明既能大大减少氢氟酸的含量,痕量的氢氟酸有利于生成稳定的SEI膜,避免溶剂分子的共嵌入对电极材料造成的破坏,从而大大提高循环性能和使用寿命。

具体实施方式

[0018] 下面将结合具体实施方式对本发明及其有益效果作进一步详细说明,但是,本发明的具体实施方式并不局限于此。

[0019] 实施例1

[0020] 将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯以15:25:20的质量比混合均匀并不断搅拌,向混合溶剂中缓慢加入浓度为1.0mol/L的LiPF₆,再加入质量百分含量为0.1%的甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAM),搅拌至完全溶解,即得到实施例1的锂离子电池电解液。

[0021] 实施例2

[0022] 将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯以15:25:20的质量比混合均匀并不断搅拌,向混合溶剂中缓慢加入浓度为1.0mol/L的LiPF₆,再加入质量百分含量为0.1%的丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA),搅拌至完全溶解,即得到实施例2的锂离子电解液。

[0023] 实施例3

[0024] 将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯以15:25:20的质量比混合均匀并不断搅拌,向混合溶剂中缓慢加入浓度为1.0mol/L的LiPF₆,再加入质量百分含量为0.1%的甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAM)和质量百分含量为0.1%的丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA),搅拌至完全溶解,即得到实施例3的锂离子电解液。

[0025] 实施例4

[0026] 将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯以24:30:18的质量比混合均匀并不断搅拌,向混合溶剂中缓慢加入浓度为1.0mol/L的LiPF₆,再加入质量百分含量为1%的甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAM),搅拌至完全溶解,即得到实施例4的锂离子电解液。

[0027] 实施例5

[0028] 将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯以24:30:18的质量比混合均匀并不断搅拌,向混合溶剂中缓慢加入浓度为1.0mol/L的LiPF₆,再加入质量百分含量为1%的丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA),搅拌至完全溶解,即得到实施例5的锂离子电解液。

[0029] 实施例6

[0030] 将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯以24:30:18的质量比混合均匀并不断搅拌,向混合溶剂中缓慢加入浓度为1.0mol/L的LiPF₆,再加入质量百分含量为1%的甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAM)和质量百分含量为1%的丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA),搅拌至完全溶解,即得到实施例6的锂离子电解液。

[0031] 实施例7

[0032] 将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯以20:25:20的质量比混合均匀并不断搅拌,向混合溶剂中缓慢加入浓度为1.0mol/L的LiPF₆,再加入质量百分含量为5%的甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAM),搅拌至完全溶解,即得到实施例7的锂离子电解液。

[0033] 实施例8

[0034] 将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯以20:25:20的质量比混合均匀并不断搅拌,向混合溶剂中缓慢加入浓度为1.0mol/L的LiPF₆,再加入质量百分含量为5%的丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA),搅拌至完全溶解,即得到实施例8的锂离子电解液。

[0035] 实施例9

[0036] 将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯以20:25:20的质量比混合均匀并不断搅拌,向混合溶剂中缓慢加入浓度为1.0mol/L的LiPF₆,再加入质量百分含量为5%的甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAM)和质量百分含量为5%的丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA),搅拌至完全溶解,即得到实施例9的锂离子电解液。

[0037] 实施例10

[0038] 与实施例1不同的是:本实施例还加入质量百分含量为1%的碳酸亚乙烯酯。

[0039] 其它的与实施例1相同,这里不再赘述。

[0040] 实施例11

[0041] 与实施例2不同的是:本实施例还加入质量百分含量为1%的碳酸亚乙烯酯。

- [0042] 其它的与实施例2相同,这里不再赘述。
- [0043] 实施例12
- [0044] 与实施例3不同的是:本实施例还加入质量百分含量为1%的碳酸亚乙烯酯。
- [0045] 其它的与实施例3相同,这里不再赘述。
- [0046] 实施例13
- [0047] 与实施例4不同的是:本实施例还加入质量百分含量为1%的碳酸亚乙烯酯。
- [0048] 其它的与实施例4相同,这里不再赘述。
- [0049] 实施例14
- [0050] 与实施例5不同的是:本实施例还加入质量百分含量为1%的碳酸亚乙烯酯。
- [0051] 其它的与实施例5相同,这里不再赘述。
- [0052] 实施例15
- [0053] 与实施例6不同的是:本实施例还加入质量百分含量为1%的碳酸亚乙烯酯。
- [0054] 其它的与实施例6相同,这里不再赘述。
- [0055] 实施例16
- [0056] 与实施例7不同的是:本实施例还加入质量百分含量为1%的碳酸亚乙烯酯。
- [0057] 其它的与实施例7相同,这里不再赘述。
- [0058] 实施例17
- [0059] 与实施例8不同的是:本实施例还加入质量百分含量为1%的碳酸亚乙烯酯。
- [0060] 其它的与实施例8相同,这里不再赘述。
- [0061] 实施例18
- [0062] 与实施例9不同的是:本实施例还加入质量百分含量为1%的碳酸亚乙烯酯。
- [0063] 其它的与实施例9相同,这里不再赘述。
- [0064] 实施例19
- [0065] 与实施例10不同的是:本实施例还加入质量百分含量为2%的1,3-丙烷磺酸内酯。
- [0066] 其它的与实施例10相同,这里不再赘述。
- [0067] 实施例20
- [0068] 与实施例11不同的是:本实施例还加入质量百分含量为2%的1,3-丙烷磺酸内酯。
- [0069] 其它的与实施例11相同,这里不再赘述。
- [0070] 实施例21
- [0071] 与实施例12不同的是:本实施例还加入质量百分含量为2%的1,3-丙烷磺酸内酯。
- [0072] 其它的与实施例12相同,这里不再赘述。
- [0073] 实施例22
- [0074] 与实施例13不同的是:本实施例还加入质量百分含量为2%的1,3-丙烷磺酸内酯。
- [0075] 其它的与实施例13相同,这里不再赘述。
- [0076] 实施例23
- [0077] 与实施例14不同的是:本实施例还加入质量百分含量为2%的1,3-丙烷磺酸内酯。
- [0078] 其它的与实施例14相同,这里不再赘述。
- [0079] 实施例24
- [0080] 与实施例15不同的是:本实施例还加入质量百分含量为2%的1,3-丙烷磺酸内酯。

[0081] 其它的与实施例15相同,这里不再赘述。

[0082] 实施例25

[0083] 与实施例16不同的是:本实施例还加入质量百分含量为2%的1,3-丙烷磺酸内酯。

[0084] 其它的与实施例16相同,这里不再赘述。

[0085] 实施例26

[0086] 与实施例17不同的是:本实施例还加入质量百分含量为2%的1,3-丙烷磺酸内酯。

[0087] 其它的与实施例17相同,这里不再赘述。

[0088] 对比例1

[0089] 将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯以15:25:20的质量比混合均匀并不断搅拌,向混合溶剂中缓慢加入浓度为1.0mol/L的 LiPF_6 ,搅拌至完全溶解,即得到对比例1的锂离子电解液。

[0090] 对比例2

[0091] 将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯以15:25:20的质量比混合均匀并不断搅拌,向混合溶剂中缓慢加入浓度为1.0mol/L的 LiPF_6 ,再加入质量百分含量为1%的碳酸亚乙烯酯,搅拌至完全溶解,即得到对比例2的锂离子电解液。

[0092] 对比例3

[0093] 将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯以15:25:20的质量比混合均匀并不断搅拌,向混合溶剂中缓慢加入浓度为1.0mol/L的 LiPF_6 ,再加入质量百分含量为2%的1,3-丙烷磺酸内酯,搅拌至完全溶解,即得到对比例3的锂离子电解液。

[0094] 对比例4

[0095] 将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯以15:25:20的质量比混合均匀并不断搅拌,向混合溶剂中缓慢加入浓度为1.0mol/L的 LiPF_6 ,再加入质量百分含量为1%的碳酸亚乙烯酯和质量百分含量为2%的1,3-丙烷磺酸内酯,搅拌至完全溶解,即得对比例4的锂离子电解液。

[0096] 实施例1~26以及对比例1~4锂离子电池电解液中添加剂各成分的配比详见表1。

[0097] 表1添加剂各成分配比

[0098]

	质量百分含量 (%)			
	甲基丙烯酸二甲胺乙酯 (DMAM)	丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEA)	碳酸亚乙烯酯	1,3-丙烷磺酸内酯
实施例 1	0.1			
实施例 2		0.1		
实施例 3	0.1	0.1		
实施例 4	1			
实施例 5		1		
实施例 6	1	1		
实施例 7	5			
实施例 8		5		
实施例 9	5	5		
实施例 10	0.1		1	
实施例 11		0.1	1	
实施例 12	0.1	0.1	1	
实施例 13	1		1	
实施例 14		1	1	
实施例 15	1	1	1	
实施例 16	5		1	
实施例 17		5	1	
实施例 18	5	5	1	
实施例 19	0.1		1	2
实施例 20		0.1	1	2
实施例 21	0.1	0.1	1	2
实施例 22	1		1	2
实施例 23		1	1	2
实施例 24	1	1	1	2
实施例 25	5		1	2
实施例 26		5	1	2
对比例 1				
对比例 2			1	
对比例 3				2
对比例 4			1	2

[0099] 实验结果

[0100] 常温循环性能测试：

[0101] 采用深圳新威电池测试仪测试电池的循环性能。

[0102] 将实施例1~26以及对比例1~4制得的电解液注入同批次同型号的电池中,进行

常温1C循环测试,循环次数设置为300次。

[0103] 表2测试结果

[0104]

	水分/ppm	酸度/ppm	1C,300圈放电容量保持率/%
实施例1	6.7	0	90.1
实施例2	6.8	1	91.3
实施例3	6.5	0	91
实施例4	6.6	0	90.6
实施例5	6.8	0	90.5
实施例6	7.1	0	90.6
实施例7	6.7	1	90.8
实施例8	6.6	0	91.8
实施例9	6.4	0	92.3
实施例10	6.2	0	93.1
实施例11	6.9	0	93.7
实施例12	7.3	1	93.6
实施例13	6.7	0	94.4
实施例14	6.5	0	94.2
实施例15	8.1	0	95
实施例16	7.5	0	94.7
实施例17	6.7	0	93.5
实施例18	6.6	0	93.2
实施例19	5.3	1	90.2
实施例20	5.9	0	91.5
实施例21	5.2	0	91.2
实施例22	5.7	0	91.6
实施例23	5.2	0	92.4
实施例24	5.4	0	90.8
实施例25	4.9	0	91.7
实施例26	5.3	0	92.3
对比例1	7.8	13	86.3
对比例2	7.5	17	87.2
对比例3	6.2	18	87.9
对比例4	5.9	14	88.1

[0105] 由表2可以看出,当实施例1~26制得的电解液用于电池时,其酸度为0ppm或1ppm,而且其经过300次循环后,其容量保持率较高,而对比例1~4则酸度值较高且容量保持率低。由此可见,实施1~26制得的电解液中只含有痕量的氢氟酸,而且其循环性能明显优于对比例1~4制得的电解液,因此本发明的电解液中添加了甲基丙烯酸二甲胺乙酯(DMAM)和丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEA)作为添加剂,其能对氢氟酸含量进行很好地控制,明显改善循

环性能。

[0106] 根据上述说明书的揭示和教导,本发明所属领域的技术人员还能够对上述实施方式进行变更和修改。因此,本发明并不局限于上述的具体实施方式,凡是本领域技术人员在本发明的基础上所作出的任何显而易见的改进、替换或变型均属于本发明的保护范围。此外,尽管本说明书中使用了一些特定的术语,但这些术语只是为了方便说明,并不对本发明构成任何限制。