



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110808403 B

(45) 授权公告日 2021.09.14

(21) 申请号 201810885006.X

(22) 申请日 2018.08.06

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110808403 A

(43) 申请公布日 2020.02.18

(73) 专利权人 张家港市国泰华荣化工新材料有限公司

地址 215634 江苏省苏州市张家港市江苏  
扬子江国际化学工业园南海路35号  
(国泰华荣)

(72) 发明人 蔡伟 甘朝伦 孙操 袁坤

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有  
限公司 32103

代理人 汪青 周敏

(51) Int.Cl.

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102479947 A, 2012.05.30

CN 104011915 A, 2014.08.27

CN 103700809 A, 2014.04.02

CN 105206868 A, 2015.12.30

CN 108172823 A, 2018.06.15

审查员 谭剑权

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种防过充锂离子电池

(57) 摘要

本发明涉及一种防过充锂离子电池,包括正极、负极、电解液和隔膜,正极包括集流体及正极材料,电解液包括锂盐、有机溶剂和添加剂,正极材料包括90%~95%的活性材料、0.5%~10%的高电压材料以及余量的导电剂和粘结剂;活性材料为钴酸锂、磷酸铁锂、镍钴锰酸锂及锰酸锂中的一种或几种;高电压材料为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、磷酸锰铁锂及 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiMO}_2$ 中的一种或几种;添加剂为4-甲基邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、4,5-二氟邻苯二甲酸酐、联苯、环己基苯中的一种或几种。本发明大大提高电池的耐过充性能和防爆性能,进而提高电池的安全性。

1. 一种防过充锂离子电池,包括正极、负极、电解液和隔膜,所述的正极包括正极集流体以及涂覆在所述的正极集流体上的正极材料,所述的电解液包括锂盐、有机溶剂和添加剂,其特征在于:

所述的正极材料包括占所述的正极材料总质量93%~95%的正极活性材料、占所述的正极材料总质量1%~3%的高电压材料以及余量的导电剂和粘结剂;所述的正极活性材料为钴酸锂、磷酸铁锂、镍钴锰酸锂及锰酸锂中的一种或几种;所述的高电压材料为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ;

所述的添加剂为4-甲基邻苯二甲酸酐、4,5-二氟邻苯二甲酸酐、联苯、环己基苯中的一种或几种;

所述的有机溶剂为质量比为1:0.9~1.1:0.9~1.1的碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲基乙基酯的混合溶剂。

2. 根据权利要求1所述的防过充锂离子电池,其特征在于:所述的添加剂的投料质量为所述的电解液总质量的1%~5%。

3. 根据权利要求1所述的防过充锂离子电池,其特征在于:所述的锂盐为 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiFSI}$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 中的一种或多种。

4. 根据权利要求1或3所述的防过充锂离子电池,其特征在于:所述的锂盐的浓度为0.9~1.2mol/L。

5. 根据权利要求1所述的防过充锂离子电池,其特征在于:所述的负极包括负极集流体以及涂覆在所述的负极集流体上的负极材料,所述的负极材料包括占所述的负极材料总质量90%~96%的负极活性物质以及余量的导电剂、增稠剂和粘结剂;所述的负极活性物质为人造石墨、天然石墨、及硅基负极材料中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的防过充锂离子电池,其特征在于:所述的隔膜为PP膜、PP/PE/PP三层复合膜、陶瓷隔膜中一种。

## 一种防过充锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,具体涉及一种防过充锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 锂离子二次电池由于兼具高比能量和高比功率的显著优势,被认为是最具发展潜力的动力电池体系。但近年来发生的动力电池热失控事故极大地打击了消费者接受电动汽车的信心,阻碍了电动汽车产业的发展。因此,安全问题是大型锂离子电池无法商业化的最大障碍。其中,过充电是引发锂离子电池不安全行为的最危险因素之一。

[0003] 当锂离子电池过充时,由于电池电压随极化增大而迅速上升,势必引发正极活性物质结构的不可逆变化以及电解液的氧化分解,进而产生大量的气体并放出大量的热,致使电池内压和温度急剧上升,存在爆炸、燃烧等安全隐患,同时,处于过充状态的碳负极表面也会因金属锂的沉积而降低其安全性。目前,锂离子电池的过充电保护一般通过在电池壳外部安装电流中断装置、防爆安全阀和正温系数电阻器(PTC)开关等以防止电池过充。这些方法虽有效果但并不能彻底解决电池过充的问题。鉴于以上内容,特提出本申请,拟从电池正极材料和电解液功能方面解决锂电池过充安全性问题。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种过充安全性能好的锂离子电池。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0006] 一种防过充锂离子电池,包括正极、负极、电解液和隔膜,所述的正极包括正极集流体以及涂覆在所述的正极集流体上的正极材料,所述的电解液包括锂盐、有机溶剂和添加剂,

[0007] 所述的正极材料包括占所述的正极材料总质量90%~95%的正极活性材料、占所述的正极材料总质量0.5%~10%的高电压材料以及余量的导电剂和粘结剂;所述的活性材料为钴酸锂、磷酸铁锂、镍钴锰酸锂及锰酸锂中的一种或几种;所述的高电压材料为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、磷酸锰铁锂及 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiMO}_2$ 中的一种或几种,其中,M为Ni、Co、Mn中的一种或几种;

[0008] 所述的添加剂为4-甲基邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、4,5-二氟邻苯二甲酸酐、联苯、环己基苯中的一种或几种。

[0009] 优选地,所述的正极活性材料的投料质量为所述的正极材料总质量的93%~95%。

[0010] 优选地,所述的高电压材料的投料质量为所述的正极材料总质量的1%~3%。

[0011] 优选地,所述的添加剂的投料质量为所述的电解液总质量的1%~5%,进一步优选为2%~3%。

[0012] 优选地,所述的有机溶剂为环状酯和/或链状酯的混合物,所述的环状酯为选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、 $\gamma$ -丁内酯、碳酸亚丁酯中的一种或多种的组合;所述的链状酯为选

自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲基乙基酯中的一种或多种的组合。

[0013] 进一步优选地,所述的有机溶剂为质量比为1:0.9~1.1:0.9~1.1的碳酸乙烯酯、(EC)碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲基乙基酯(EMC)的混合溶剂。

[0014] 优选地,所述的锂盐为 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiFSI}$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 中的一种或多种。

[0015] 优选地,所述的锂盐的浓度为0.9~1.2mol/L。

[0016] 优选地,所述的负极包括负极集流体以及涂覆在所述的负极集流体上的负极材料,所述的负极材料包括占所述的负极材料总质量90%~96%的负极活性物质以及余量的导电剂、增稠剂和粘结剂;所述的负极活性物质为人造石墨、天然石墨、软碳、硬碳、中间相碳微球及硅基负极材料中的一种或几种。

[0017] 优选地,所述的隔膜为PP膜、PP/PE/PP三层复合膜、陶瓷隔膜中一种。

[0018] 本发明中的导电剂、粘结剂、增稠剂和集流体采用本领域常用的材料即可,例如,导电剂可以为科琴黑、super-P、碳纳米管、KS-6等,粘结剂可以为聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、丁苯橡胶(SBR)等,增稠剂可以为羟甲基纤维素钠(CMC)等,正极集流体可以为铝箔等,负极集流体可以为铜箔等。

[0019] 本发明中正极的制备方法以及负极的制备方法采用本领域的常规方法。

[0020] 由于上述技术方案运用,本发明与现有技术相比具有下列优点:

[0021] 本发明通过采用高电压材料作为正极材料的辅助材料以提高锂离子电池的过充条件下的安全性,在过充时,激活高电压材料,在一定过充范围内,等同正常充电,电池温度上升得到控制,电池温度不会急剧上升,同时,配合本发明的电解液,能够有效延缓过充时电压升高,从而大大提高电池的耐过充性能和防爆性能,进而提高电池的安全性,并且同时提高电池的首次放电容量以及容量保持率,从而提高电池的循环性能。

## 具体实施方式

[0022] 下面结合实施例详述本申请,但本申请并不局限于这些实施例。

[0023] 对比例一

[0024] 正极:正极材料为重量百分比为96%的三元NCM523材料、重量百分比为0.8%的导电剂Super-P和0.4%的导电剂KS-6、重量百分比为2.8%的粘结剂PVDF;集流体为铝箔。按照一定工艺条件合浆、涂布、辊压、分切后制成正极极片待用。

[0025] 负极:负极材料为重量百分比为95.5%的人造石墨、重量百分比为1%的导电剂Super-P、重量百分比为1.5%的增稠剂CMC和重量百分比为2%的粘结剂SBR;集流体为铜箔。按照一定工艺条件合浆、涂布、辊压、分切后制成负极极片待用。

[0026] 电解液:1mol/L的 $\text{LiPF}_6$ 溶在EC/DMC/EMC(质量比为1:1:1)的混合溶剂中。

[0027] 隔膜为PP/PE/PP三层复合膜。

[0028] 将上述正极、负极、电解液和隔膜组装成容量为5Ah的软包锂离子电池,用3C、10V先恒流再恒压充电进行过充测试,实验结果见表1;同时在室温条件下,用1C恒流恒压充电1C恒流放电的方式对电池进行循环寿命测试,充放电电压区间在3.0V—4.2V,实验结果见表2。

[0029] 对比例二

[0030] 与对比例一基本相同,不同之处在于:正极材料中的三元NCM523材料由三元NCM622材料代替。该对比例的锂离子电池用3C、10V先恒流再恒压充电进行过充测试,实验结果见表1;同时在室温条件下,用1C恒流恒压充电1C恒流放电的方式对电池进行循环寿命测试,充放电电压区间在3.0V—4.2V,实验结果见表2。

[0031] 实施例一

[0032] 与对比例一基本相同,不同之处在于:

[0033] 正极材料为重量百分比为95%的三元NCM523材料、重量百分比为1%的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、重量百分比为0.8%的导电剂Super-P和0.4%的导电剂KS-6、重量百分比为2.8%的粘结剂PVDF。

[0034] 电解液:1mol/L的 $\text{LiPF}_6$ 溶在EC/DMC/EMC(质量比为1:1:1)的混合溶剂,并添加2wt%的4-甲基邻苯二甲酸酐。

[0035] 该实施例的锂离子电池用3C、10V先恒流再恒压充电进行过充测试,实验结果见表1;同时在室温条件下,用1C恒流恒压充电1C恒流放电的方式对电池进行循环寿命测试,充放电电压区间在3.0V—4.2V,实验结果见表2。

[0036] 实施例二

[0037] 与对比例一基本相同,不同之处在于:

[0038] 正极材料为重量百分比为95%的三元NCM523材料、重量百分比为1%的 $\text{LiMnPO}_4$ 、重量百分比为0.8%的导电剂Super-P和0.4%的导电剂KS-6、重量百分比为2.8%的粘结剂PVDF。

[0039] 电解液:1mol/L的 $\text{LiPF}_6$ 溶在EC/DMC/EMC(质量比为1:1:1)的混合溶剂,并添加3wt%的联苯。

[0040] 该实施例的锂离子电池用3C、10V先恒流再恒压充电进行过充测试,实验结果见表1;同时在室温条件下,用1C恒流恒压充电1C恒流放电的方式对电池进行循环寿命测试,充放电电压区间在3.0V—4.2V,实验结果见表2。

[0041] 实施例三

[0042] 与对比例一基本相同,不同之处在于:

[0043] 正极材料为重量百分比为93.5%的三元NCM622材料、重量百分比为2.5%的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、重量百分比为0.8%的导电剂Super-P和0.4%的导电剂KS-6、重量百分比为2.8%的粘结剂PVDF。

[0044] 电解液:1mol/L的 $\text{LiPF}_6$ 溶在EC/DMC/EMC(质量比为1:1:1)的混合溶剂,并添加3wt%的环己基苯。

[0045] 负极为天然石墨。

[0046] 该实施例的锂离子电池用3C、10V先恒流再恒压充电进行过充测试,实验结果见表1;同时在室温条件下,用1C恒流恒压充电1C恒流放电的方式对电池进行循环寿命测试,充放电电压区间在3.0V—4.2V,实验结果见表2。

[0047] 实施例四

[0048] 与对比例一基本相同,不同之处在于:

[0049] 正极材料为重量百分比为94%的三元NCM622材料、重量百分比为2%的 $\text{LiMnPO}_4$ 、重量百分比为0.8%的导电剂Super-P和0.4%的导电剂KS-6、重量百分比为2.8%的粘结剂

PVDF。

[0050] 电解液:1mol/L的 $\text{LiPF}_6$ 溶在EC/DMC/EMC(质量比为1:1:1)的混合溶剂,并添加3wt%的4,5-二氟邻苯二甲酸酐。

[0051] 该实施例的锂离子电池用3C、10V先恒流再恒压充电进行过充测试,实验结果见表1;同时在室温条件下,用1C恒流恒压充电1C恒流放电的方式对电池进行循环寿命测试,充放电电压区间在3.0V—4.2V,实验结果见表2。

[0052] 对比例三

[0053] 与实施例一基本相同,不同之处在于:正极材料为重量百分比为86%的三元NCM523材料、重量百分比为10%的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、重量百分比为0.8%的导电剂Super-P和0.4%的导电剂KS-6、重量百分比为2.8%的粘结剂PVDF。

[0054] 该对比例的锂离子电池用3C、10V先恒流再恒压充电进行过充测试,实验结果见表1;同时在室温条件下,用1C恒流恒压充电1C恒流放电的方式对电池进行循环寿命测试,充放电电压区间在3.0V—4.2V,实验结果见表2。

[0055] 对比例四

[0056] 与实施例一基本相同,不同之处在于:电解液中的添加剂采用3-氯噻吩来代替。

[0057] 该对比例的锂离子电池用3C、10V先恒流再恒压充电进行过充测试,实验结果见表1;同时在室温条件下,用1C恒流恒压充电1C恒流放电的方式对电池进行循环寿命测试,充放电电压区间在3.0V—4.2V,实验结果见表2。

[0058] 实验结束后,观察电芯实验现象,测试结果见表1,其中,充电时间和实验现象的关系为充电至充电时间时,发生对应的实验现象,例如,对比例一充电至0.72h时,电池电芯发生冒烟现象;同时对比在1C CC/1C CD循环下,不同组的容量保持率,以对比不同方案在防过充的同时对电池常规电性能的影响。

[0059] 表1

[0060]

| 方案   | 充电时间 | 实验现象               |
|------|------|--------------------|
| 对比例一 | 0.72 | 冒烟                 |
| 对比例二 | 0.68 | 冒烟、起火              |
| 对比例三 | 2.48 | 不冒烟、不泄露<br>不起火、不爆炸 |
| 对比例四 | 1.68 | 不冒烟、不泄露<br>不起火、不爆炸 |
| 实施例一 | 1.72 | 不冒烟、不泄露<br>不起火、不爆炸 |
| 实施例二 | 2.26 | 不冒烟、不泄露<br>不起火、不爆炸 |
| 实施例三 | 1.57 | 不冒烟、不泄露<br>不起火、不爆炸 |
| 实施例四 | 1.32 | 不冒烟、不泄露<br>不起火、不爆炸 |

[0061] 表2

[0062]

| 方案   | 首次放电容量<br>(mAh) | 100周循环后<br>容量保持率 | 500周循环后<br>容量保持率 |
|------|-----------------|------------------|------------------|
| 对比例一 | 5123.8          | 99.3%            | 93.8%            |
| 对比例二 | 5156.5          | 98.3%            | 88.7%            |
| 对比例三 | 4568.7          | 98.6%            | 92.3%            |
| 对比例四 | 5078.3          | 97.6%            | 89.5%            |
| 实施例一 | 5095.5          | 99.1%            | 92.9%            |
| 实施例二 | 5076.2          | 99.4%            | 93.9%            |
| 实施例三 | 5100.8          | 99.2%            | 93.6%            |
| 实施例四 | 5118.3          | 99.4%            | 94.0%            |

[0063] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人

士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围,凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。