



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 112993401 A

(43)申请公布日 2021.06.18

(21)申请号 201911299389.3

H01M 10/42(2006.01)

(22)申请日 2019.12.17

(71)申请人 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扬子
江国际化学工业园南海路9号(国泰华
荣)

(72)发明人 王峰 卢晓锋 陈晓琴 甘朝伦

(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 周敏

(51)Int.Cl.

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 10/058(2010.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种二次电池

(57)摘要

本发明涉及一种二次电池,包括正极、负极和电解液,所述的电解液包括锂盐、有机溶剂和添加剂,所述的添加剂包括占所述的电解液总质量5~20%的氟代化合物、占所述的电解液总质量0.2~4%的多腈类化合物和占所述的电解液总质量0.3~5%的硫酸酯类化合物,所述的负极的压实密度不低于 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 。本发明采用了耐氧化性优异的氟代化合物、低阻抗成膜添加剂硫酸酯及具有正极保护作用的多腈类化合物作为电解液的核心成分,通过电解液优化设计,使电池在较高的负极密度条件下,仍能兼顾高温特性和低温充电能力。

1. 一种二次电池,包括正极、负极和电解液,所述的电解液包括锂盐、有机溶剂和添加剂,其特征在于:所述的添加剂包括占所述的电解液总质量5~20%的氟代化合物、占所述的电解液总质量0.2~4%的多腈类化合物和占所述的电解液总质量0.3~5%的硫酸酯类化合物,所述的负极的压实密度不低于 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 。

2. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于:所述的氟代化合物为氟代碳酸酯、氟代羧酸酯、氟代醚、氟代磷酸酯、氟代亚磷酸酯中的一种或多种。

3. 根据权利要求2所述的二次电池,其特征在于:所述的氟代化合物为氟代碳酸乙烯酯、二氟代碳酸乙烯酯、甲基三氟乙基碳酸酯、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于:所述的多腈类化合物包含三个及以上的氰基。

5. 根据权利要求4所述的二次电池,其特征在于:所述的多腈类化合物为1,2,3-丙三腈、1,3,5-戊三腈、1,3,6-己烷三腈中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于:所述的硫酸酯类化合物为硫酸乙烯酯或/和硫酸丙烯酯。

7. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于:所述的锂盐为六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、无水高氯酸锂、二(三氟甲基磺酸酐)亚胺锂、三氟甲基磺酸锂、二草酸硼酸锂、单草酸双氟硼酸锂、双氟磺酐亚胺锂中的一种或多种;所述的有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、环丁砜、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚中的一种或多种。

8. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于:所述的负极的压实密度不低于 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。

9. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于:所述的正极和所述的负极均能够吸收和解吸锂离子。

10. 根据权利要求9所述的二次电池,其特征在于:所述的正极包括正极活性物质,所述的正极活性物质为 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中的一种或多种;所述的负极包括负极活性物质,所述的负极活性物质为碳材料或/和硅材料。

一种二次电池

技术领域

[0001] 本发明属于电化学技术领域,具体涉及一种二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,手机、平板电脑、笔记本电脑等便携式电子设备的普及促进了高能量密度二次电池的开发。在众多二次电池中,以锂离子的嵌入和脱出实现能量转换的锂离子二次电池具有比铅酸电池和镍氢电池更高的能量密度,自面世以来发展尤为迅速,其应用领域涵盖了数码产品、电动工具、电动汽车、通信基站和电网储能等。

[0003] 二次电池主要包括正极、负极、隔膜和电解液。电解液作为充放电反应的介质,对二次电池的性能有着重要影响。近年来,锂离子二次电池的技术不断革新,追求高能量密度和高性能的平衡。如无人机电池要求具备优异的循环性能、功率特性、高温保存特性、低温快充能力等等,开发难度较大。在许多应用领域,人们都期望电池占有更小的体积,以实现终端设备的便携性或功能多样化。通过提高电池正、负极极片的密度(也称作压实密度),可以提升电池的体积能量密度。

[0004] 为了使电池达到更高的体积能量密度,一般会通过材料设计及电池制作工艺优化来提高正负极的活性物质负载,如通过提高正、负极片的压实密度,从而使电池在一定体积下能够实现更高的容量(能量)。然而,随着电极中的活性物质负载提高,电池的功率特性及充电能力会劣化。其中,负极活性物质负载提高会导致电池的充电能力下降。商品化的锂离子电池,其负极除集流体以外的部分的密度(简称负极压实密度)一般为 $1.45\text{--}1.65\text{g/cm}^3$ 。在较高的负极压实密度条件下,要使电池具备较好的充电能力是比较困难的。

[0005] 采用 LiCoO_2 或 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 作为正极活性物质时,为了获得更高的电池容量,有时会将充电截止电压设置为 4.4V 甚至更高,在这种高电压环境下,正极材料的氧化性增加,电解液容易在正极侧发生氧化分解;同时,过渡金属离子会发生溶出,在负极侧发生还原并沉积,阻碍锂离子的迁移。因此,高电压下对电池正极表面的保护尤为重要。

[0006] 在实际应用中,为了使电池具有较好的高温特性,电解液中会加入较高剂量的成膜添加剂(如1,3-丙烷磺内酯),随之而来的一个问题是,电池的充电能力下降,在低温条件,这个问题尤为明显。判断充电能力的一个简易方法是观察负极界面状况,电池满电态拆解后如负极界面有白色附着物,则称之为“析锂”。负极析锂将导致电池性能加速劣化。

[0007] 对于具有较高负极密度的锂离子电池,要兼顾高温特性和低温充电能力,难度很大。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是提供一种具有较高负极密度的二次电池,其具有优异高温特性和低温充电能力。

[0009] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0010] 本发明的一个目的是提供一种二次电池,包括正极、负极和电解液,所述的电解液

包括锂盐、有机溶剂和添加剂,所述的添加剂包括占所述的电解液总质量5~20%的氟代化合物、占所述的电解液总质量0.2~4%的多腈类化合物和占所述的电解液总质量0.3~5%的硫酸酯类化合物,所述的负极的压实密度不低于1.55g/cm³。

[0011] 优选地,所述的氟代化合物为氟代碳酸酯、氟代羧酸酯、氟代醚、氟代磷酸酯、氟代亚磷酸酯中的一种或多种。

[0012] 进一步优选地,所述的氟代化合物为氟代碳酸乙烯酯、二氟代碳酸乙烯酯、甲基三氟乙基碳酸酯、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚中的一种或多种。

[0013] 优选地,所述的多腈类化合物包含三个及以上的氰基。

[0014] 进一步优选地,所述的多腈类化合物为1,2,3-丙三腈、1,3,5-戊三腈、1,3,6-己烷三腈中的一种或多种。

[0015] 优选地,所述的硫酸酯类化合物为硫酸乙烯酯或/和硫酸丙烯酯。

[0016] 优选地,所述的锂盐为六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、无水高氯酸锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、三氟甲基磺酸锂、二草酸硼酸锂、单草酸双氟硼酸锂、双氟磺酰亚胺锂中的一种或多种。

[0017] 优选地,所述的锂盐的质量为所述的电解液总质量的10~20%。

[0018] 优选地,所述的有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、环丁砜、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚中的一种或多种。

[0019] 优选地,所述的负极的压实密度不低于1.6g/cm³。

[0020] 优选地,所述的正极和所述的负极均能够吸收和解吸锂离子。

[0021] 进一步优选地,所述的正极包括正极活性物质,所述的正极活性物质为LiCoO₂、LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂、LiNi_xCo_yAl_{1-x-y}O₂中的一种或多种;所述的负极包括负极活性物质,所述的负极活性物质为碳材料或/和硅材料。

[0022] 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:

[0023] 本发明采用了耐氧化性优异的氟代化合物、低阻抗成膜添加剂硫酸酯及具有正极保护作用的多腈类化合物作为电解液的核心成分,通过电解液优化设计,使电池在较高的负极密度条件下,仍能兼顾高温特性和低温充电能力。

具体实施方式

[0024] 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。本文中若未特殊说明,“%”代表质量百分比。

[0025] 实施例1:

[0026] [正极的制造]

[0027] 按照质量比90:5:5称取LiCoO₂、导电炭黑和PVDF,加入适量NMP,充分搅拌,得到正极浆料。将正极浆料涂布在铝箔上,干燥后进行辊压、裁切得到正极。正极除集流体以外的部分的密度(简称正极压实密度)为4.15g/cm³。

[0028] [负极的制造]

[0029] 按照质量比95:3:2称取石墨、丁苯橡胶和羧甲基纤维素,加入适量去离子水,充分

搅拌,得到负极浆料。将负极浆料涂布在铜箔上,干燥后进行辊压、裁切得到负极。负极除集流体以外的部分的密度(简称负极压实密度)为 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0030] [电解液的配制]

[0031] 按照质量比30:35:35混合碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、丙酸乙酯(EP)得到混合溶剂,将混合溶剂、六氟磷酸锂、添加剂按质量比(85-a):15:a计算投料量。

[0032] 取77.5份混合溶剂、15份六氟磷酸锂、7.5份添加剂,其中添加剂的组成是5份FEC、2份1,3,6-己烷三腈(HTN)和0.5份硫酸乙烯酯(ESA),配制得到电解液。

[0033] [电池的制造]

[0034] 使用上述正极、负极、电解液,选择厚度12微米的PE隔膜,采用卷绕工艺制造成软包电池,型号为053048。

[0035] [电池性能测试]

[0036] 将电池以0.1C倍率化成,去气封口;再以0.2C倍率充放电1周(电压区间是3.0~4.45V,下同)。

[0037] 高温存储性能测试是首先在25℃条件下将电池以0.5C恒流充电至4.45V,恒压充电至电流下降到0.05C,然后将电池置于60℃的烘箱中存储14天。测试电池(满电态)存储前后的内阻。内阻变化率=[(存储后的内阻-存储前的内阻)/存储前的内阻]*100%。

[0038] 高温循环性能测试是在50℃条件下,将电池以0.7C充放电循环400周,计算容量保持率。容量保持率=(400周放电容量/首周放电容量)*100%。

[0039] 低温充电能力测试是在-5℃条件下,将电池以0.2C恒流充电至4.45V,再恒压充电至电流下降到0.05C。将电池常温静置半小时后,在干燥房中拆解,观察负极界面状况。

[0040] 实施例2~15、对比例1~5:

[0041] 除了电解液添加剂、负极压实密度有变化,电池以与实施例1相同的方式制造。电池性能测试以与实施例1相同的方式进行测试。

[0042] 实施例1~15和对比例1~5的添加剂及添加量、负极压实密度和电池高温性能测试结果见表1。

[0043] 其中,氟代碳酸乙烯酯简写为FEC,1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚简写为FE1,1,3,6-己烷三腈简写为HTN,硫酸乙烯酯简写为ESA,硫酸丙烯酯简写为PSA,1,3-丙烷磺内酯简写为PS。

[0044] 表1

[0045]

	添加剂	添加量 (wt%)	负极压实 密度 (g/cm ³)	内阻变化率 (%)	循环 400 周 后的容量保 持率 (%)
实施例 1	FEC+HTN+ESA	5+2+0.5	1.65	14.6	78
实施例 2	FEC+HTN+ESA	5+2+1.5	1.65	12.4	83
实施例 3	FEC+HTN+ESA	5+2+3	1.65	10.2	84
实施例 4	FEC+HTN+ESA	5+2+5	1.65	15.6	85
实施例 5	FEC+HTN+ESA	5+4+1.5	1.65	10.7	86
实施例 6	FEC+HTN+PSA	5+2+3	1.65	13.1	81
实施例 7	FEC+HTN+PSA	5+3+2	1.65	9.8	83
实施例 8	FE1+HTN+ESA	5+2+1.5	1.65	14.9	77

[0046]

实施例 9	FE1+HTN+ESA	10+2+1.5	1.65	12.3	79
实施例 10	FEC+FE1+HTN+ESA	3+5+2+1.5	1.65	10.7	81
实施例 11	FEC+FE1+HTN+ESA	5+5+2+1.5	1.65	8.5	87
实施例 12	FEC+FE1+HTN+ESA	8+5+2+1.5	1.65	14.6	88
实施例 13	FEC+FE1+HTN+ESA	5+12+1+1	1.65	11.3	89
实施例 14	FEC+HTN+ESA	5+2+5	1.55	9.4	90
实施例 15	FEC+HTN+PSA	5+2+3	1.55	11.8	85
对比例 1	FEC+PS	5+3	1.65	34.2	53
对比例 2	FEC+PS	5+4	1.65	39.7	55
对比例 3	FEC+PS	5+4	1.55	32.3	60
对比例 4	FEC+PS	5+3	1.55	30.8	59
对比例 5	FEC+PS	5+3	1.50	28.5	62

[0047] 表1中各实施例和对比例电池的内阻变化率和容量保持率数据说明,使用相同成分的电解液,负极压实密度提高会导致电池高温存储后内阻变化率更高、容量保持率变差;在较高的负极压实密度($\geq 1.55\text{g}/\text{cm}^3$)条件下,采用氟代化合物、多腈类化合物和硫酸酯作为添加剂、优化组合后,可以使电池在高温存储后内阻变化率更低、且电池在高温循环后容量保持率更高,即电池的高温特性得到了改善。

[0048] 实施例1~15和对比例1~5的电池低温充电后的负极界面状况如表2所示。

[0049] 表2

[0050]

	负极界面状况
实施例1	无析锂
实施例2	无析锂
实施例3	无析锂
实施例4	轻度析锂

实施例5	无析锂
实施例6	轻度析锂
实施例7	无析锂
实施例8	无析锂
实施例9	无析锂
实施例10	无析锂
实施例11	无析锂
实施例12	轻度析锂
实施例13	无析锂
实施例14	无析锂
实施例15	无析锂
对比例1	中度析锂
对比例2	严重析锂
对比例3	中度析锂
对比例4	轻度析锂
对比例5	无析锂

[0051] 表2中各实施例和对比例电池的负极界面状况说明,使用相同成分的电解液,负极压实密度提高会导致电池的负极更易析锂;在相同的负极压实密度下,成膜添加剂含量提高会导致电池的负极更易析锂;采用氟代化合物、多腈类化合物和硫酸酯作为添加剂、优化组合后,可以使电池在较高的负极压实密度($\geq 1.55\text{g}/\text{cm}^3$)条件下,也能使负极不析锂,即电池的低温充电能力得到了改善。

[0052] 由表1和表2可看出,本发明的电池在具备较高负极压实密度的条件下,仍然能够兼顾较好的高温特性和低温充电能力。

[0053] 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。