



(21)申请号 201710293086.5

H01M 10/42(2006.01)

(22)申请日 2017.04.28

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106972197 A

CN 106252725 A, 2016.12.21,

CN 106450462 A, 2017.02.22,

CN 106532117 A, 2017.03.22,

(43)申请公布日 2017.07.21

审查员 祁少杰

(73)专利权人 山东海容电源材料股份有限公司

地址 256800 山东省滨州市沾化区城北工

业园清风六路7号

(72)发明人 刘永 李立飞 王吉峰 赵志华

任加兴

(74)专利代理机构 济南泉城专利商标事务所

37218

代理人 张桂松

(51)Int.Cl.

H01M 10/0567(2010.01)

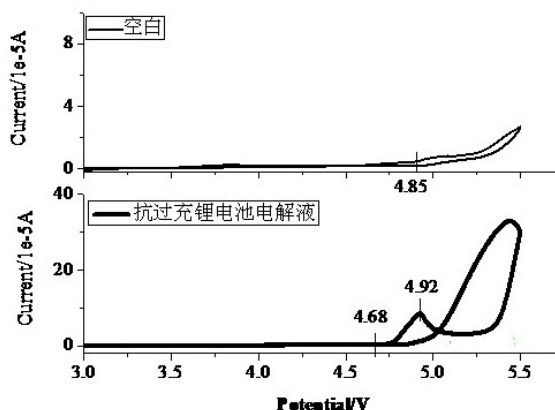
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种防过充锂电池电解液及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种防过充锂电池电解液及其制备方法,属于锂电池材料技术领域。本发明由锂盐、复合溶剂和添加剂组成;其特征在于:所述锂盐为无机锂盐、有机硼酸锂、磺酰亚胺类锂盐中的至少一种;所述复合溶剂为碳酸酯类溶剂中的至少两种溶剂;所述添加剂为亚硫酸酯类化合物、碳酸酯类化合物、磺酸酯类化合物中的至少一种和2',4'-二甲基-2,4-二氟联苯;所述添加剂的质量占电解液的1%-15%。本发明制备防过充锂电池电解液在锂电池过充时能够优先于电解液发生氧化分解,隔断电解液与电极表面的接触,提升安全性能。



1.防过充锂电池电解液的制备方法,其特征在于:将碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯按照质量比1:1:1依次加入,温度降至10℃时,在保证温度不高于10℃情况下缓慢加入锂盐,配制六氟磷酸锂浓度为1mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.2mol/L、双氟磺酰亚胺锂浓度为0.1mol/L的电解液,持续搅拌直至溶液澄清;而后按照电解液总质量计算添加1%碳酸亚乙烯酯、2% 1,3- 丙磺酸内酯、2% 抗过充2',4'-二甲基-2,4-二氟联苯,而后充分搅拌,转入充满惰性气体包装瓶储存待用。

一种防过充锂电池电解液及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池材料技术领域,特别涉及一种防过充锂电池电解液及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池是目前比能量最高的可充电电池,它以嵌锂的化合物取代了金属锂作为阳极,从而克服了传统锂电池中阳极的钝化与锂枝晶问题,而且锂离子电池具有工作电压高、能量密度高、功率密度大等优点,已被广泛应用于数码、移动通讯等领域,并逐步在国防、军事方面应用,近年来,随着电动自行车以及电动汽车的迅速发展,锂离子电池被认为是当前最具潜力发展的车用动力电池。然而目前多数锂电池使用的电解质为易燃的碳酸酯的混合溶剂体系,如果锂电池充电不正确造成过度充电时,电极的电位较高,容易引发溶剂分解反应,使电池的温度升高,引发电芯破裂、燃烧或者爆炸引起安全问题,制约锂电池向大型化、高能化方向发展的瓶颈。

[0003] 针对该项问题,研究者们通过优化电解液组成,引入少量的功能物质,在电池内部建立一种防过充的电化学自我保护机制。如美国专利US5776627公开了一种防过充添加剂联苯,当电池过充时,产气添加剂联苯就会聚合在电极表面形成SEI膜,阻止锂离子的迁移,提高电池内阻,使其断电进而提高电池的安全性能,但是该种添加剂产气量较多,易引发电芯爆裂引起安全事故。因此,寻找一种合适的过充保护添加剂,使SEI膜既能避免过充造成的安全问题,又不至于影响电池充放电性能,是目前急需解决的技术问题。

发明内容

[0004] 为了弥补现有技术的不足,本发明提供了一种防过充锂电池电解液及其制备方法。

[0005] 本发明的技术方案为:

[0006] 一种防过充锂电池电解液,由锂盐、复合溶剂和添加剂组成;所述锂盐为无机锂盐、有机硼酸锂、磺酰亚胺类锂盐中的至少一种;所述复合溶剂为碳酸酯类溶剂中的至少两种溶剂;所述添加剂为亚硫酸酯类化合物、碳酸酯类化合物、磺酸酯类化合物中的至少一种和2',4'-二甲基-2,4-二氟联苯;所述添加剂的质量占电解液的1%-15%。

[0007] 作为优选方案,所述无机锂盐的浓度为0.5-2mol/L,所述磺酰亚胺类锂盐的浓度为0.1-0.5mol/L,所述有机硼酸锂的浓度为0.1-0.5mol/L。

[0008] 作为优选方案,所述无机锂盐为LiPF₆或LiBF₄;所述的有机硼酸锂为二草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂,所述的磺酰亚胺类锂盐为双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂。

[0009] 作为优选方案,所述碳酸酯类溶剂由环状碳酸酯和线性碳酸酯组成。

[0010] 进一步地,所述环状碳酸酯为碳酸乙烯酯和/或碳酸丙烯酯。

[0011] 作为优选方案,所述线性碳酸酯为碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯中的一种或多种。

[0012] 作为优选方案,环状碳酸酯和线性碳酸酯的质量比为1:1-4。

[0013] 作为优选方案,所述亚硫酸酯类化合物为亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯;所述碳酸酯类化合物为碳酸亚乙烯酯和/或氟代碳酸乙烯酯;所述磺酸酯类化合物为1,3-丙烷磺内脂。

[0014] 进一步地,所述添加剂为碳酸酯类化合物、磺酸酯类化合物和2',4'-二甲基-2,4-二氟联苯的混合物。

[0015] 所述防过充锂电池电解液的制备方法,包括步骤:

[0016] 1)取溶剂并混合均匀,降温至10℃以下;

[0017] 2)在温度不高于10℃的条件下加入锂盐,并搅拌至锂盐溶解;

[0018] 3)加入添加剂,继续搅拌至形成均一溶液,得所述防过充锂电池电解液。

[0019] 所述过充锂电池电解液满足如下要求:杂质 $\leq 0.1\%$ (GC),水分 $\leq 15\text{ppm}$ 、重金属 $\leq 1\text{ppm}$,氯化物 $\leq 1\text{ppm}$,硫酸盐 $\leq 5\text{ppm}$,颜色 $\leq 50\text{APHA}$;其他金属杂质Na、K、Fe、K、Mg等 $\leq 1\text{ppm}$ 。

[0020] 本发明的有益效果为:

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0022] 1、发生过充时,优先其他组分发生反应,产气量较少,可有效阻止锂电池过充造成的起火、爆炸等安全问题的发生,增加了电池的安全性;

[0023] 2、对电解液的导电性影响较小,充放效率高,能满足500次大于85%的充放要求,尤其可改善锂电池的高温循环性能;

[0024] 3、适用性强,可用于多种电化学锂电池体系比如石墨/钴酸锂、石墨/锰酸锂等体系。

[0025] 本发明的防过充锂电池电解液,在不影响锂电池的容量、循环性能等性能情况下有效阻止锂电池过充造成的起火、爆炸等安全问题的发生,大大提升锂电池安全性能,拓宽其适用范围,可用于多种电化学锂电池体系。

附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0027] 图1为使用实施例1(空白)与实施例4制得的电解液的电化学循环伏安图。

具体实施方式

[0028] 实施例1:

[0029] 将碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)按照质量比1:1:1依次加入,温度降至10℃时,在保证温度不高于10℃情况下缓慢加入锂盐,配制六氟磷酸锂浓度为1mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.2mol/L、双氟磺酰亚胺锂浓度为0.1mol/L的电解液,持续搅拌直至溶液澄清,而后充分搅拌,转入充满惰性气体包装瓶储存待用。

[0030] 实施例2:

[0031] 将碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)按照质量比1:1:1依次加

入,温度降至10℃时,在保证温度不高于10℃情况下缓慢加入锂盐,配制六氟磷酸锂浓度为1mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.2mol/L、双氟磺酰亚胺锂浓度为0.1mol/L的电解液,持续搅拌直至溶液澄清;而后按照电解液总质量计算添加1%碳酸亚乙烯酯、2% 1,3- 丙磺酸内酯,而后充分搅拌,转入充满惰性气体包装瓶储存待用。

[0032] 实施例3:

[0033] 将碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)按照质量比1:1:1依次加入,温度降至10℃时,在保证温度不高于10℃情况下缓慢加入锂盐,配制六氟磷酸锂浓度为1mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.2mol/L、双氟磺酰亚胺锂浓度为0.1mol/L的电解液,持续搅拌直至溶液澄清;而后按照电解液总质量计算添加2% 1,3- 丙磺酸内酯,而后充分搅拌,转入充满惰性气体包装瓶储存待用。

[0034] 实施例4:

[0035] 将碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)按照质量比1:1:1依次加入,温度降至10℃时,在保证温度不高于10℃情况下缓慢加入锂盐,配制六氟磷酸锂浓度为1mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.2mol/L、双氟磺酰亚胺锂浓度为0.1mol/L的电解液,持续搅拌直至溶液澄清;而后按照电解液总质量计算添加2% 抗过充2',4'-二甲基-2,4-二氟联苯,而后充分搅拌,转入充满惰性气体包装瓶储存待用。

[0036] 实施例5:

[0037] 将碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)按照质量比1:1:1依次加入,温度降至10℃时,在保证温度不高于10℃情况下缓慢加入锂盐,配制六氟磷酸锂浓度为1mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.2mol/L、双氟磺酰亚胺锂浓度为0.1mol/L的电解液,持续搅拌直至溶液澄清;而后按照电解液总质量计算添加1%碳酸亚乙烯酯、2% 1,3- 丙磺酸内酯,而后充分搅拌,转入充满惰性气体包装瓶储存待用。

[0038] 实施例6:

[0039] 将碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)按照质量比1:1:1依次加入,温度降至10℃时,在保证温度不高于10℃情况下缓慢加入锂盐,配制六氟磷酸锂浓度为1mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.2mol/L、双氟磺酰亚胺锂浓度为0.1mol/L的电解液,持续搅拌直至溶液澄清;而后按照电解液总质量计算添加1%碳酸亚乙烯酯、2% 抗过充2',4'-二甲基-2,4-二氟联苯,而后充分搅拌,转入充满惰性气体包装瓶储存待用。

[0040] 实施例7:

[0041] 将碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)按照质量比1:1:1依次加入,温度降至10℃时,在保证温度不高于10℃情况下缓慢加入锂盐,配制六氟磷酸锂浓度为1mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.2mol/L、双氟磺酰亚胺锂浓度为0.1mol/L的电解液,持续搅拌直至溶液澄清;而后按照电解液总质量计算添加2% 1,3- 丙磺酸内酯、2% 抗过充2',4'-二甲基-2,4-二氟联苯,而后充分搅拌,转入充满惰性气体包装瓶储存待用。

[0042] 实施例8:

[0043] 将碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)按照质量比1:1:1依次加入,温度降至10℃时,在保证温度不高于10℃情况下缓慢加入锂盐,配制六氟磷酸锂浓度为1mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.2mol/L、双氟磺酰亚胺锂浓度为0.1mol/L的电解液,持续搅拌直至溶液澄清;而后按照电解液总质量计算添加1%碳酸亚乙烯酯、2% 1,3- 丙磺酸内酯、2%

抗过充2',4'-二甲基-2,4-二氟联苯,而后充分搅拌,转入充满惰性气体包装瓶储存待用。

[0044] 实施例9:

[0045] 将碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)按照质量比1:1:1依次加入,温度降至10℃时,在保证温度不高于10℃情况下缓慢加入锂盐,配制六氟磷酸锂浓度为1mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.2mol/L、双氟磺酰亚胺锂浓度为0.1mol/L的电解液,持续搅拌直至溶液澄清;而后按照电解液总质量计算添加1%碳酸亚乙烯酯、2% 1,3- 丙磺酸内酯、3% 抗过充2',4'-二甲基-2,4-二氟联苯,而后充分搅拌,转入充满惰性气体包装瓶储存待用。

[0046] 实施例10:

[0047] 将碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)按照质量比1:1:1依次加入,温度降至10℃时,在保证温度不高于10℃情况下缓慢加入锂盐,配制六氟磷酸锂浓度为1mol/L、二氟草酸硼酸锂为0.2mol/L、双氟磺酰亚胺锂浓度为0.1mol/L的电解液,持续搅拌直至溶液澄清;而后按照电解液总质量计算添加1%碳酸亚乙烯酯、2% 1,3- 丙磺酸内酯、5% 抗过充2',4'-二甲基-2,4-二氟联苯,而后充分搅拌,转入充满惰性气体包装瓶储存待用。

[0048] 将上述10个实施例中的电解液进行导电能力测试,数据见表1。由表1可看出,本发明制备防过充锂电池电解液,对于电解液的导电能力基本上没有影响。

[0049] 另外,对于实施例1和实施例4进行了循环伏安测试,由开路电压正向扫描至5.5V,扫速为1mv/s,而后回扫至3.0V,数据见图1。由图1可以看出,本发明制备防过充锂电池电解液在锂电池过充时能够优先于电解液发生氧化分解,隔断电解液与电极表面的接触,提升安全性能。

[0050] 另外,对上述10个实施例的电解液分别填充进设计容量为2Ah的软包电池以1C倍率过充至6.3V,之后进行了针刺、短路等测试,测试结果见表2。由表2可看出,本发明制备防过充锂电池电解液能够大大提升锂电池安全性能。

[0051] 最后,对上述10个实施例的电解液分别填充进设计容量为2Ah的软包电池,进行55℃ 以1C倍率充放500周测试,测试结果如表3。由表3可以看出本发明制备防过充锂电池电解液能够改善锂电池循环性能,提升锂电池的使用寿命。

[0052] 表1

实施例 项目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
25℃电导率 (mS/cm)	10.40	10.36	10.35	10.33	10.30	10.30	10.28	10.25	10.23	10.20

[0054] 表2

实施例 项目	1至3号	4	5	6至10号
针刺	爆炸	不冒烟、不起火	爆炸	不冒烟、不起火
短路	冒烟、起火	不冒烟、不起火	冒烟、起火	不冒烟、不起火

[0056] 表3

[0057]

实施例 项目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
初始容量 (mAh)	2050	2047	2040	2040	2041	2040	2041	2039	2037	2035
500 周容量 (mAh)	1778	1840	1845	1790	1863	1854	1853	1903	1855	1849
容量保持率%	86.73	89.89	90.44	87.75	91.28	90.88	90.79	93.33	91.07	90.86

[0058] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对本发明作其它形式的限制,任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例应用于其它领域,但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。

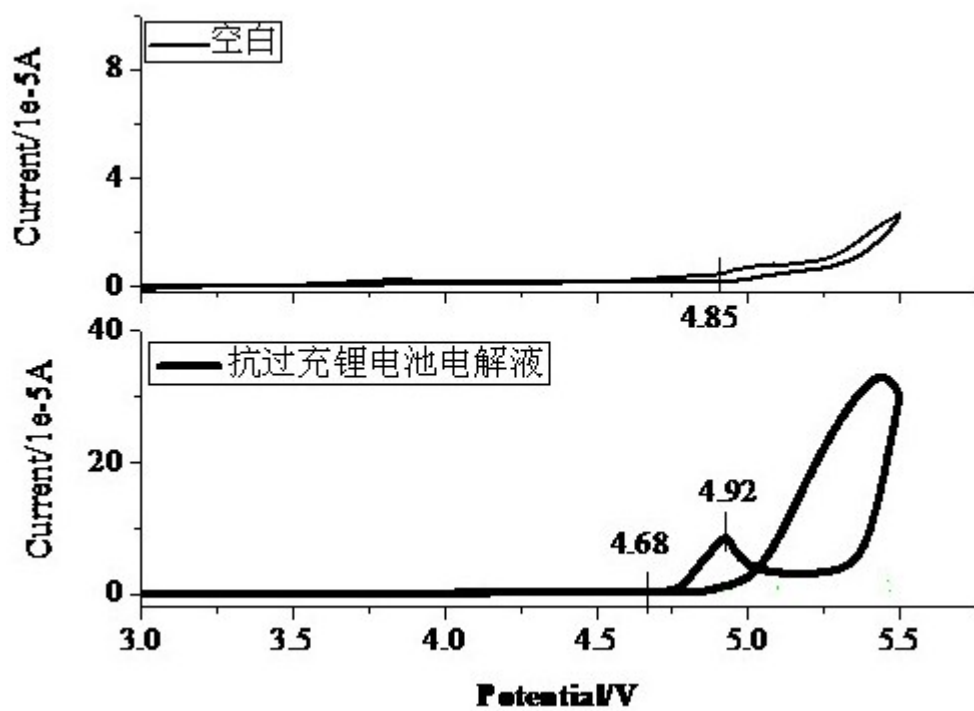


图1