

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 6/16 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610122262.0

[43] 公开日 2007年3月7日

[11] 公开号 CN 1925206A

[22] 申请日 2006.9.20

[21] 申请号 200610122262.0

[71] 申请人 广州市天赐高新材料科技有限公司

地址 510760 广东省广州市广州市黄埔区云埔工业区东诚片康达路8号

[72] 发明人 刘建生 左晓希 贺云鹏 周莉

[74] 专利代理机构 广州三辰专利事务所

代理人 范钦正

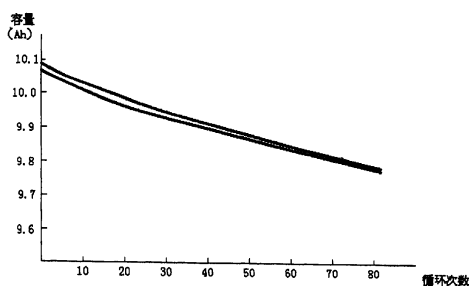
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

[54] 发明名称

一种动力型锂离子电池用电解液

[57] 摘要

本发明涉及一种动力型锂离子电池用电解液，是一种安全的动力型大容量锂离子电解液。它公开了该电解液含有 w/w 的碳酸酯溶剂主要成分包括碳酸乙烯酯 $\leq 40\%$ ，碳酸丙烯酯 $\leq 20\%$ ，碳酸甲丙酯 $\leq 40\%$ ，碳酸二丙酯 $\leq 40\%$ ，锂盐 10 ~ 16%，防过充添加剂的环己基苯、对苯二甲醚或者是邻苯二甲醚，或者是以上的物质的氟化物含量 $\leq 12\%$ ，阻燃剂 $\leq 10\%$ ，成膜添加剂 $\leq 6\%$ 。本发明克服现有技术的缺陷，选择性的采用碳酸酯溶剂、功能添加剂加入的量，从而保持该锂离子电解液电池大容量的同时，提高高温性能，解决电池的安全问题，使电池具有良好的循环使用寿命。



1、一种动力型锂离子电池用电解液，其特征是电解液由以下各种物质组成，物质含量以占总液重的 w/w 表示：

A、碳酸酯溶剂主要成分包括碳酸乙烯酯含量不大于 40%，碳酸丙烯酯含量不大于 20%，碳酸甲丙酯含量不大于 40%，碳酸二丙酯含量不大于 40% 的混合液；

B、含有锂盐 10~16%；

C、防过充添加剂主要成分包括环己基苯，对苯二甲醚，或者邻苯二甲醚，或者是以上物质的氟代物，含量不大于 12%；

D、阻燃剂主要成分包括磷酸三丁酯，三氟甲基磷酸酯，或者是 2,2,2-三氟乙基磷酸酯中，含量不大于 10%；

E、成膜添加剂主要成分包括卤代碳酸乙烯酯，卤代碳酸丙烯酯，碳酸亚乙烯酯，碳酸乙烯亚乙酯，1,3-磺酸丙内酯，1,4-磺酸丁内酯，亚硫酸乙烯酯，或者是亚硫酸丙烯酯中的一种或几种，含量不大于 6%。

2、根据权利要求 1 所述的一种动力型锂离子电池用电解液，其特征是锂盐选自 LiPF_6 、 LiBOB 、 LiSO_3CF_3 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 中的一种或多种，加入量为 11~13%。

一种动力型锂离子电池用电解液

技术领域

本发明涉及锂离子电池用的电解液，具体地说是一种安全的动力型大容量锂离子电池用电解液。

背景技术

锂离子电池具有工作电压高、比能量高、循环寿命长、与环境友好以及无记忆效应等特点，得到了迅速的发展，广泛应用于便携式电器上。常规液态锂离子电池使用的是有机碳酸酯的锂盐溶液，存在易漏液和易燃烧的安全隐患，而且在电池滥用时容易发生过热爆炸，这严重影响了锂离子电池向动力型方向的发展。

解决锂离子电池安全问题的简单而有效的途径是发展全固态锂离子电池，由于现在全固态锂离子电池室温及低温性能差，有很多技术有待突破。聚合物凝胶态锂离子电池也能在一定程度上缓解液态锂离子电池的安全问题，但它同样存在低温性能差、大电流时极化大的缺点。

在低容量（ $<5\text{Ah}$ ）的锂离子电池中，电解液的含量比较少，电池在短路时产生的热量能较快散发，一般不会发生爆炸的情况；在过充状态下，由于有外部电能的输入，电池会持续发热导致爆炸，如果在电解液中加入防过充添加剂如联苯、环己基苯等，在某一电位下发生聚合，在电池内部形成断路，可以使电池处于安全状态，可以提高或解决电池的过充安全问题。然而，动力型锂离子电池使用的环境温度比较高（ $40\sim 90^\circ\text{C}$ ）且容量高，短路时电池瞬间产生的热量得不到及时散发，电池的温度会急剧升高，电池的内压升高，从而产生爆炸、燃烧。如果在电解液中同时加入阻燃剂和防过充添加剂，就能预防电池的短路或过充时的安全问题。但是这两种添加剂的加入会影响电池容量和使用寿命。

发明内容

本发明的目的是提供一种新型的动力型锂离子电池用电解液，它通过选择碳酸酯溶剂加入的量，以及功能添加剂，在保持该锂离子电池高容量的

同时，提高高温性能，解决电池的安全问题，使电池具有良好的循环使用寿命。

本发明技术解决方案是电解液由以下各种物质组成，物质含量以占总液重的 w/w 表示：

A、碳酸酯溶剂主要成分包括碳酸乙烯酯含量不大于 40%，碳酸丙烯酯含量不大于 20%，碳酸甲丙酯含量不大于 40%，碳酸二丙酯含量不大于 40% 的混合液；

B、含有锂盐 10~16%；

C、防过充添加剂包括环己基苯，对苯二甲醚，或者邻苯二甲醚，或者是以上物质的氟代物中的一种或几种，含量不大于 12%；

D、阻燃剂包括磷酸三丁酯，三氟甲基磷酸酯，或者是 2,2,2-三氟乙基磷酸酯中的一种或几种，含量不大于 10%；

E、成膜添加剂包括卤代碳酸乙烯酯，卤代碳酸丙烯酯，碳酸亚乙烯酯，碳酸乙烯亚乙酯，1,3-磺酸丙内酯，1,4-磺酸丁内酯，亚硫酸乙烯酯，或者是亚硫酸丙烯酯中的一种或几种，含量不大于 6%。

以上本发明所述的碳酸酯溶剂包括 γ -丁内酯 0~40%、碳酸二甲酯 0~15%、碳酸甲乙酯 0~40%、碳酸二乙酯 0~50%、碳酸甲异丙酯 0~40%。

以上本发明的锂盐选自 LiPF_6 、 LiBOB 、 LiSO_3CF_3 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 中的一种或多种，加入量为 11~13%。

本发明所述的防过充添加剂其加入量为 6~8%。

以上本发明所述的阻燃剂包括磷酸三甲酯，磷酸三乙酯，磷酸三苯酯，磷酸三丁酯，三氟甲基磷酸酯，或者是 2,2,2-三氟乙基磷酸酯中的一种或多种，其加入量为 5~8%。

本发明所述的成膜添加剂加入量为 2~4%。

本发明的采用高沸点的溶剂体系，使电解液在高温条件下非常稳定，不发生分解反应，不会在电池内部产生较高的蒸汽压。在电解液中加入磷酸酯阻燃剂，最好是氟化的磷酸酯，既可以提高电解液中锂盐热稳定性，提高电池在热

冲击时的安全性能，也可以使电池在意外爆炸的时不会发生燃烧，同时因为氟化的磷酸酯粘度较低，不会影响电池性能。提高电解液安全性能的另一个方面是在电解液中使用防过充添加剂，确保电池在过充状态下的安全。这些添加剂的使用，在不同程度上会影响电池的容量和使用寿命，因此在电解液中加入成膜添加剂，在电池的正负极表面优先形成热稳定性良好的钝化保护膜。本发明对溶剂体系，和以上三类功能添加剂的选择以及其加入的量，从而提高动力型锂离子电池的各方面性能，取得了良好的效果。

本发明的优点在于保持该锂离子电解液电池高容量的同时，提高高温性能，解决电池的安全问题，使电池具有良好的循环使用寿命。

附图说明

图 1 是实施例 1 中两个电池的高温循环放电容量的图线；

图 2 是实施例 2 中两个电池的高温循环放电容量的图线；

图 3 是实施例 3 中两个电池的高温循环放电容量的图线；

图 4 是实施例 4 中两个电池的高温循环放电容量的图线；

图 5 是实施例 5 中两个电池的高温循环放电容量的图线；

图 6 是实施例 6 中两个电池的高温循环放电容量的图线；

图 7 是实施例 7 中两个电池的高温循环放电容量的图线；

图 8 是实施例 8 中两个电池的高温循环放电容量的图线；

图 9 是实施例 9 中两个电池的高温循环放电容量的图线；

图 10 是对比例 2 中两个电池的高温循环放电容量的图线；

图 11 是对比例 2 中两个电池的高温循环放电容量的图线。

具体实施方式

实施例 1

将碳酸酯溶剂的碳酸乙烯酯，碳酸丙烯酯，碳酸甲丙酯，碳酸二丙酯按占总液重的 26.43%、11.32%、12.94%、24.81%，混合均匀，然后在该溶剂中加入 12.5%的 LiPF_6 ，平均分三次加入，每次加入的时间间隔 1.5~2.0 小时，加入后充

分摇匀，后加入成膜添加剂的碳酸亚乙烯酯 1.0%和亚硫酸丙烯酯 2.0%，防过充添加剂环己基苯 7.0%，阻燃剂三氟甲基磷酸酯 2.0%。整个电解液的配制过程都在手套箱中操作，手套箱为氩气环境，箱内的温度控制在 25℃ 以内，水分在 1ppm 以下。

将该电解液注入到电池中，进行测试。

所使用电池是：

正极的制备：活性物质 LiCoO_2 的含量 94%、炭黑 3.0%，粘结剂 PVDF 3.0%，铝箔为集流体。极片宽度 9.0cm，厚度 $130\ \mu\text{m}$ 。

负极制备：活性物质 MCMB 的含量 90.0%，粘结剂 PVDF 的含量 10.0%，铜箔为集流体，极片宽 9.2cm，厚度 $158\ \mu\text{m}$ 。

隔膜为 PE/PP/PE 三层聚合物膜。电池的设计容量为 10Ah。

检测方法：

所得电解液各注十个电池，电池化成后，检测计算六个电池平均首次不可逆容量，其中四个电池进行 3C5V 过充，四个进行 1C10V 过充，四个进行短路测试，另两个电池在 70℃ 环境中的以 1C 循环充放电。

电解液制备电池后电池的倍率放电特性检测方法：

- 1、以 1C 电流恒压充电至 4.2V，截止电流为 20mA；
- 2、静置 10 分钟，使用二次电池性能检测柜检测电池容量；
- 3、以 1C 电流放电至 3.0V；
- 4、静置 10 分钟，使用二次电池性能检测柜检测电池容量。

电池循环放电检测方法：循环使用电池倍率放电特性检测方法第 1 到第 4 步。

用库仑卡氏法测定电解液中的水分，酸碱滴定测试电解液中的酸度，用 DJS-307 型电导率仪测定电解液的电导率。

实施例 2—7

同实施例 1，只是将各物质含量作调整如下表 1 所示，并就各实施例所得的

电解液作实施例 1 所述的各种测试。

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
碳酸酯溶剂	碳酸乙烯酯	26.43%	5.60%	10.21%	20.30%	29.70%	40.00%	4.00%
	碳酸丙烯酯	11.32%	20.00%	18.50%	6.90%	4.00%	3.00%	20.00%
	碳酸甲丙酯	12.94%	39.00%	21.10%	10.12%	4.00%	3.00%	40.00%
	碳酸二丙酯	24.81%	8.20%	10.19%	28.58%	38.70%	40.00%	4.00%
锂盐	LiPF ₆	12.50%	10.00%	8.20%	9.80%	2.10%	6.00%	5.50%
	LiBOB	0	6.00%	7.80%	3.00%	8.00%	5.00%	6.50%
成膜添加剂	碳酸亚乙烯酯	1.00%	1.50%	2.00%	2.80%	0.30%	1.30%	3.00%
	亚硫酸丙烯酯	2.00%	0.50%	2.00%	0.20%	1.20%	0.20%	3.00%
防过充添加剂	环己基苯	7.00%	5.00%	12.00%	8.30%	6.00%	5.00%	5.00%
阻燃剂	三氟甲基磷酸酯	2.00%	4.20%	8.00%	10.00%	6.00%	6.50%	9.00%

实施例 8

同实施例 1，只是将防过充添加剂的环己基苯换成对苯二甲醚，将阻燃剂的三氟甲基磷酸酯换成 2,2,2-三氟乙基磷酸酯，将成膜添加剂中的碳酸亚乙烯酯换成 1,3-磺酸丙内酯，亚硫酸丙烯酯换成亚硫酸乙烯酯，LiPF₆ 换成 Li(CF₃SO₂)₂N 并就所得的电解液作实施例 1 所述的各种测试。

实施例 9

同实施例 1，只是将防过充添加剂的环己基苯换成邻苯氟二甲醚，将阻燃剂的三氟甲基磷酸酯换成磷酸三丁酯，而将成膜添加剂中的碳酸亚乙烯酯及亚硫酸丙烯酯换成碳酸氯乙烯酯，LiPF₆ 换成 LiC(CF₃SO₂)₃，并就所得的电解液作实施例 1 所述的各种测试。

对比例 1

将溶剂碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯按质量比 23.13%：23.13%：30.84%混合均匀，后加入 12.9%的 LiPF₆，平均分三次加入，每次加入的时间间隔 1.5~2.0 小时，搅拌均匀，后加入 2.0%碳酸亚乙烯酯、4.0%的联苯、4.0%环己基苯，并就所得的电解液作实施例 1 所述的各种测试。

对比例 2

将溶剂碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯按质量比 23.55%：23.55%：

31.4%混合均匀，后加入 12.5%的 LiPF_6 ，平均分三次加入，每次加入的时间间隔 1.5~2.0 小时，搅拌均匀，最后加入 2.0%碳酸亚乙烯酯、7.0%的 2, 2, 2-三氟乙基磷酸酯，并就所得的电解液作实施例 1 所述的各种测试。

表 2 为各实例中电池的平均首次不可逆容量损失

实例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	对比 1	对比 2
不可逆容量损失 (%)	12.9	12.8	13.2	13.0	12.8	13.0	13.1	12.8	12.9	12.9	12.6

表 3 为各实例中电池的过充实验结果

实例	3C5V	1C10V
1	不爆炸，不冒烟，不起火	不爆炸，不冒烟，不起火
2	不爆炸，不冒烟，不起火	不爆炸，不冒烟，不起火
3	不爆炸，不冒烟，不起火	不爆炸，不冒烟，不起火
4	不爆炸，不冒烟，不起火	不爆炸，不冒烟，不起火
5	不爆炸，不冒烟，不起火	不爆炸，不冒烟，不起火
6	不爆炸，不冒烟，不起火	不爆炸，不冒烟，不起火
7	不爆炸，不冒烟，不起火	不爆炸，不冒烟，不起火
8	不爆炸，不冒烟，不起火	不爆炸，不冒烟，不起火
9	不爆炸，不冒烟，不起火	不爆炸，不冒烟，不起火
对比 1	不爆炸，不冒烟，不起火	2 个爆炸，2 个冒烟
对比 2	电池爆炸，冒烟，不起火	电池爆炸，冒烟，1 个起火

表 3 各实例中电池的短路实验结果

实例	现象	实例	现象
1	不爆炸，不冒烟，不起火	7	不爆炸，不冒烟，不起火
2	不爆炸，不冒烟，不起火	8	不爆炸，不冒烟，不起火
3	不爆炸，不冒烟，不起火	9	不爆炸，不冒烟，不起火
4	不爆炸，不冒烟，不起火	对比 1	3 个爆炸，起火
5	不爆炸，不冒烟，不起火	对比 2	4 个爆炸，冒烟，不起火
6	不爆炸，不冒烟，不起火		

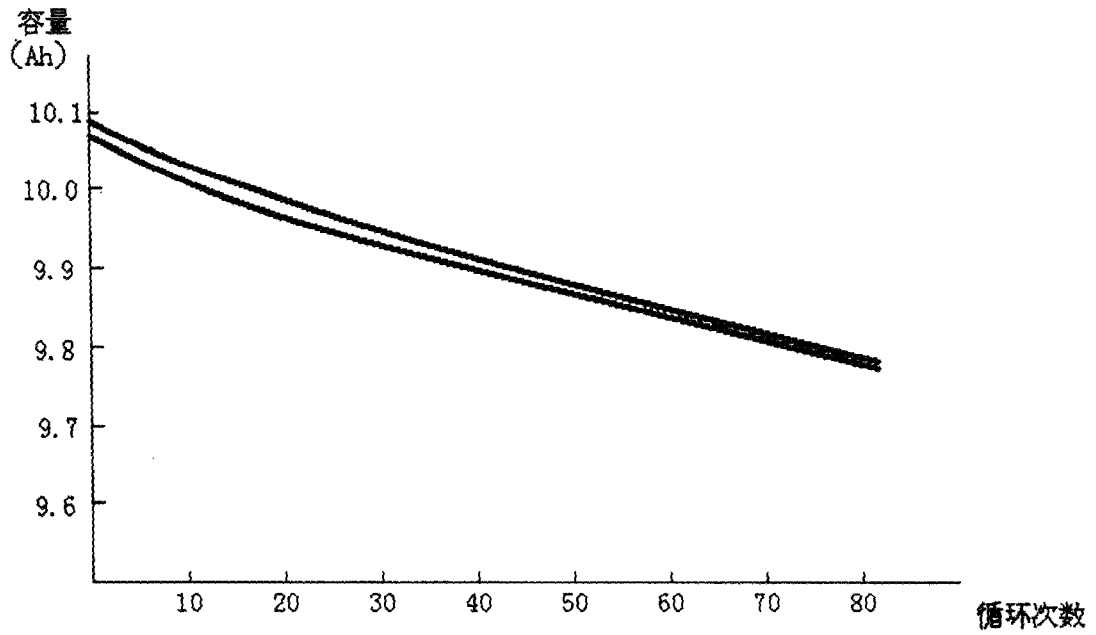


图1

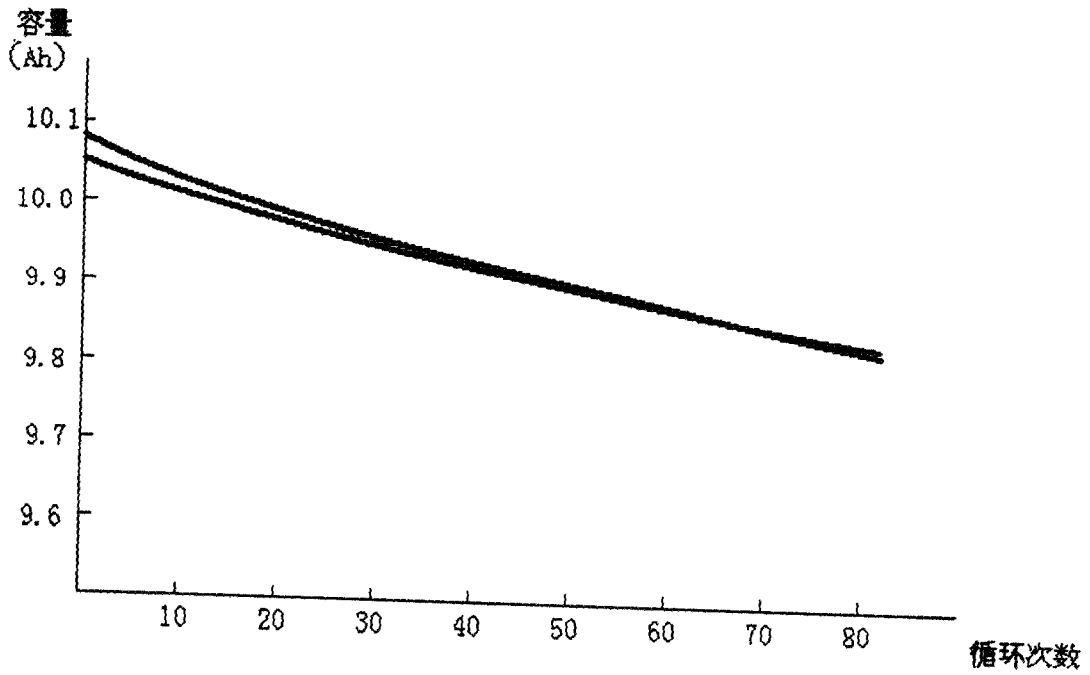


图2

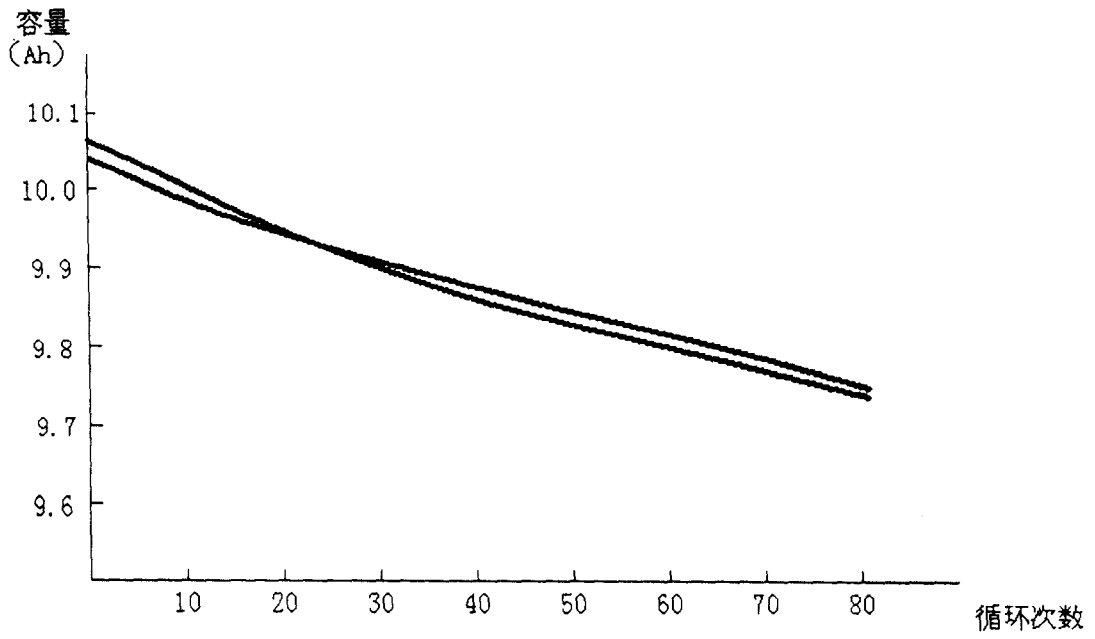


图3

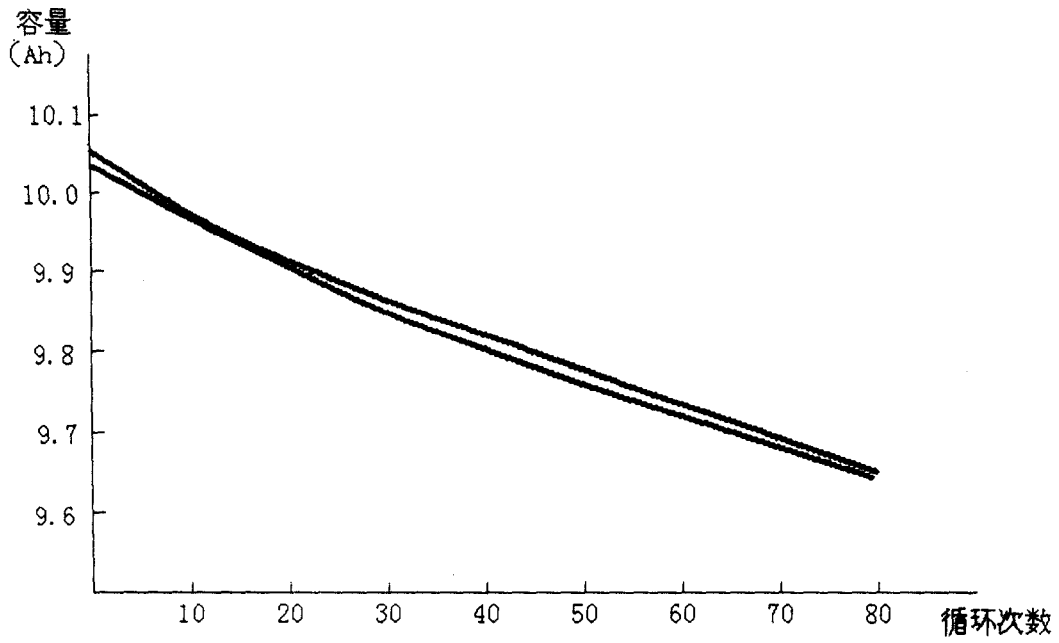


图4

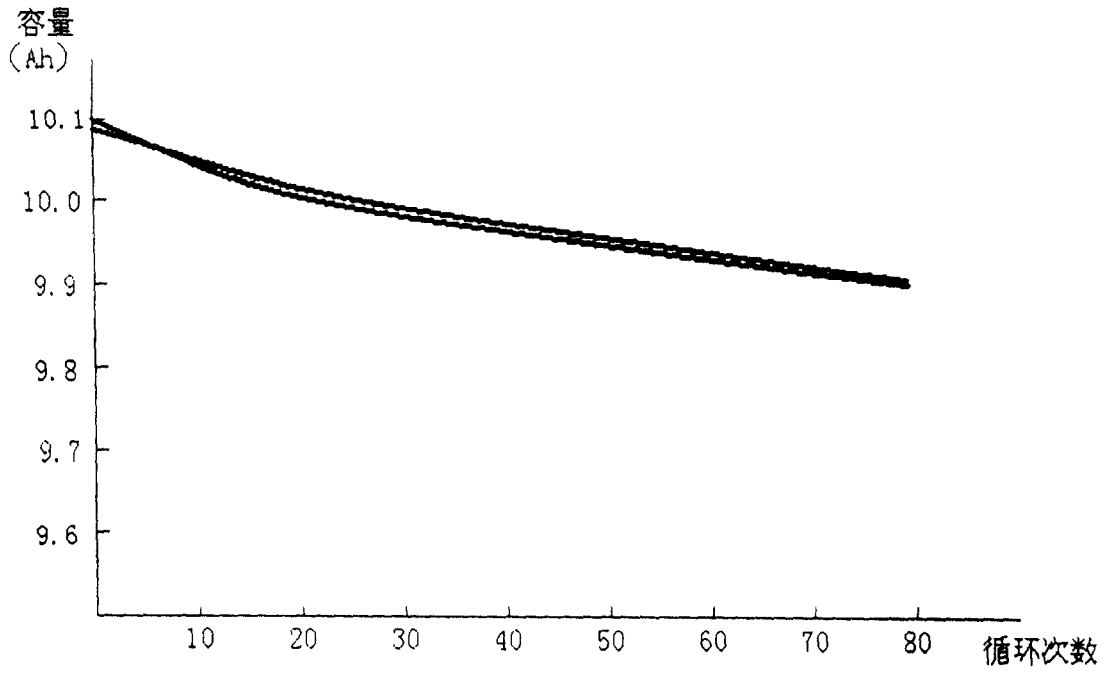


图 5

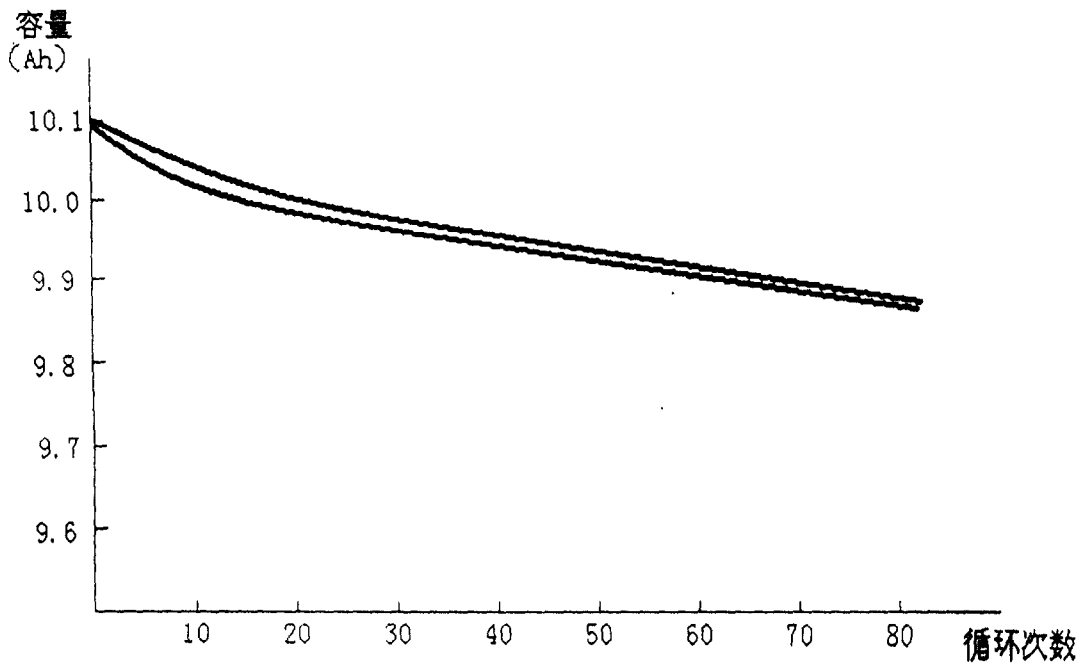


图 6

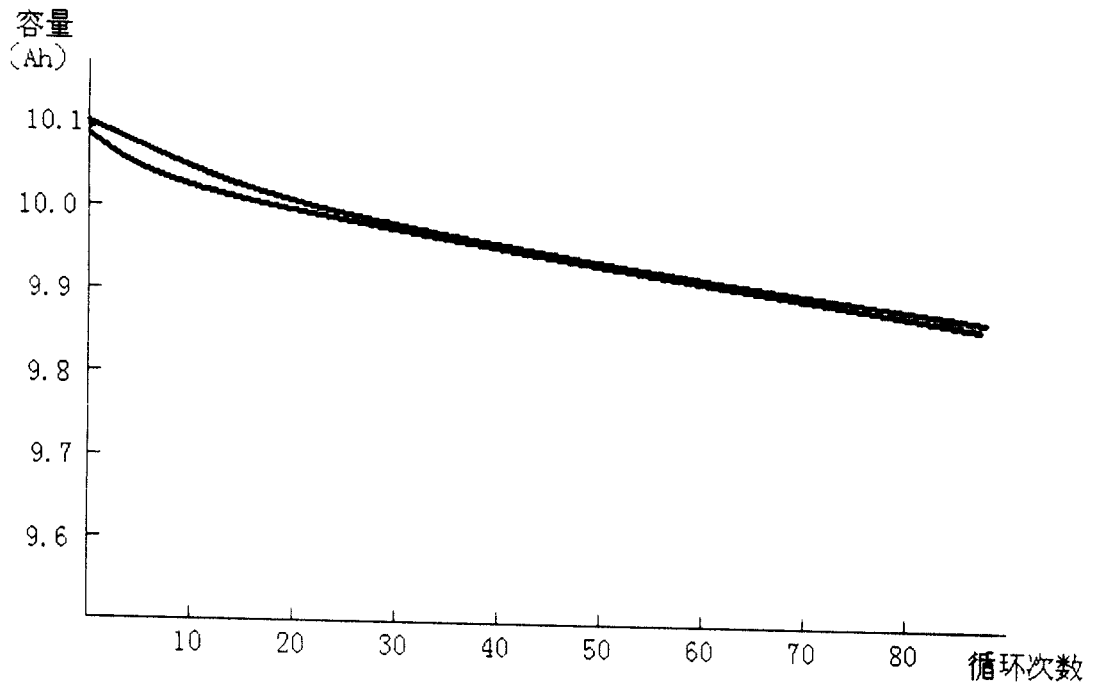


图 7

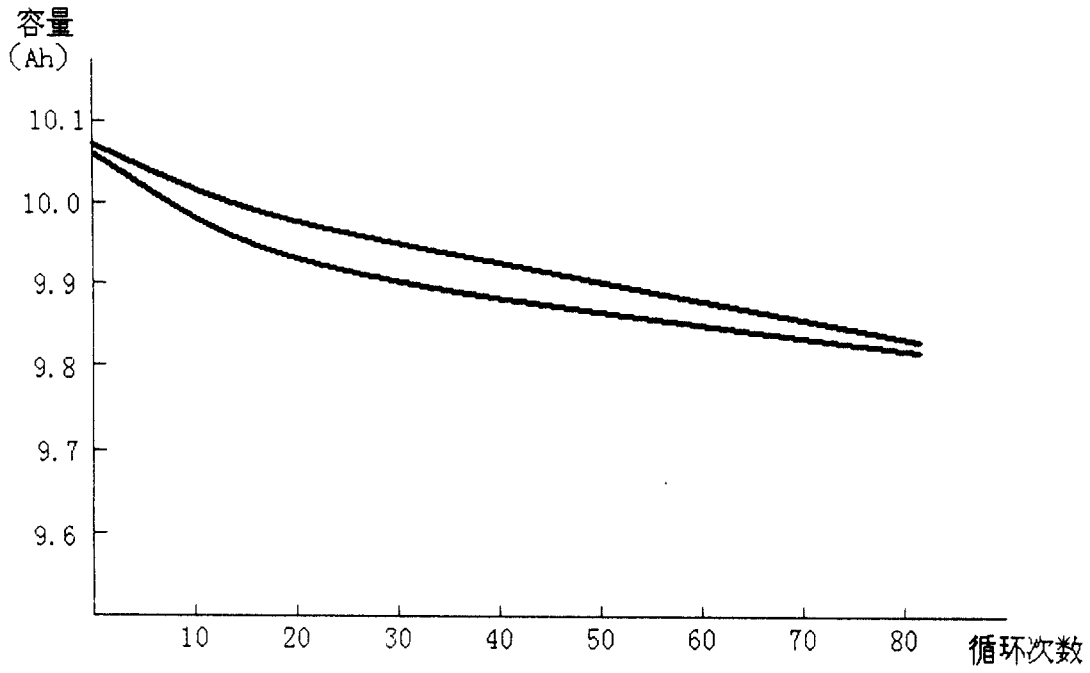


图 8

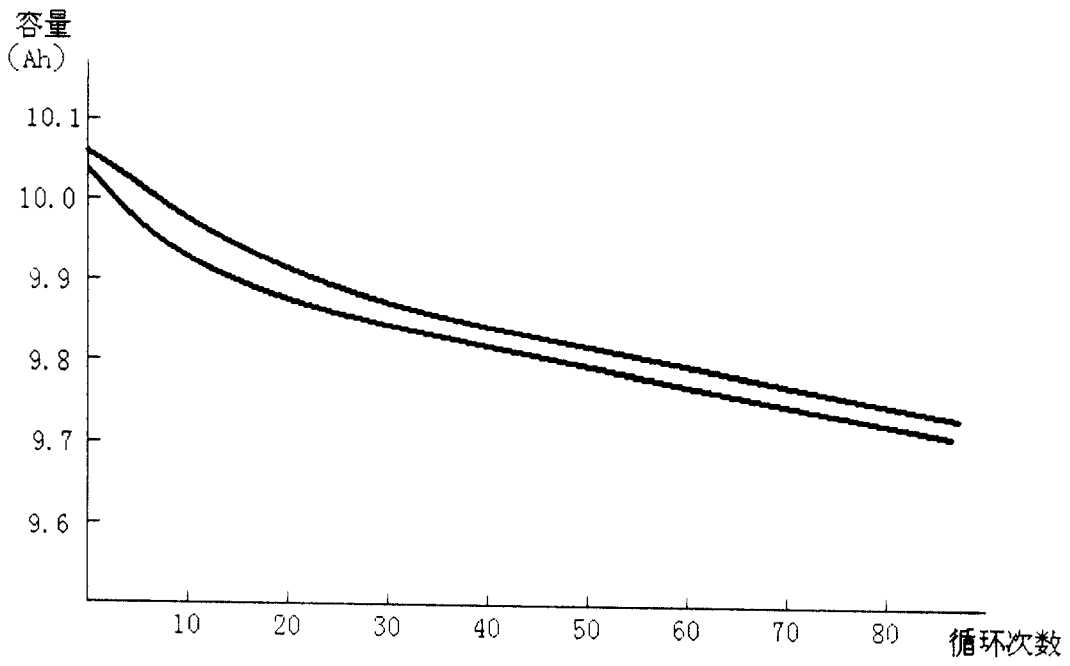


图 9

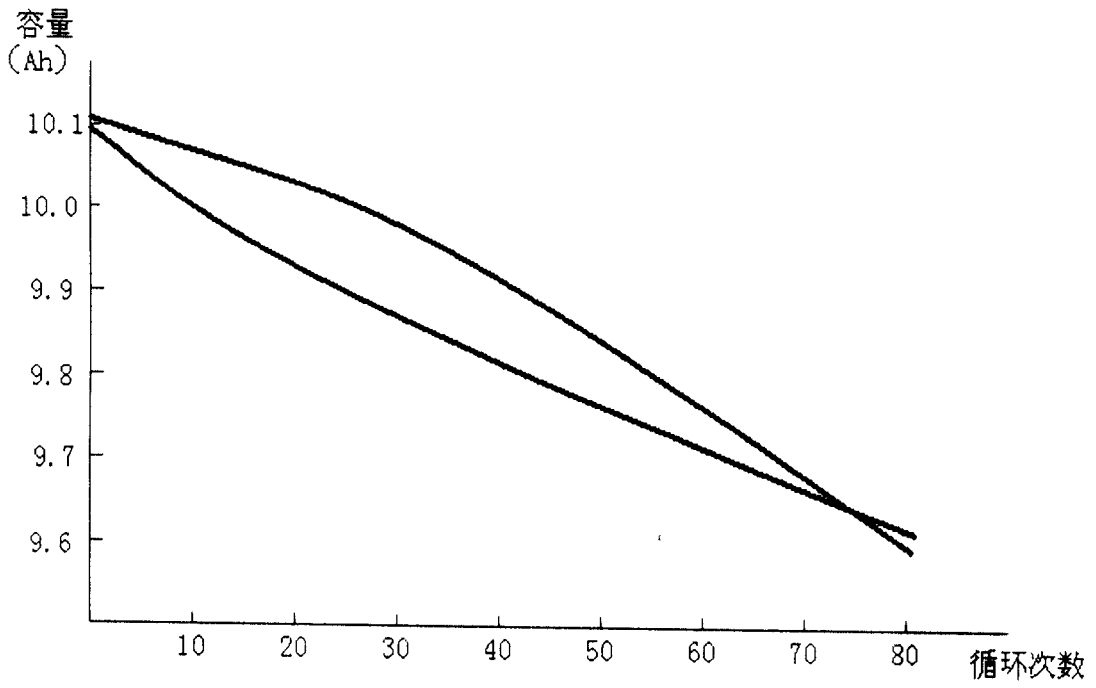


图10

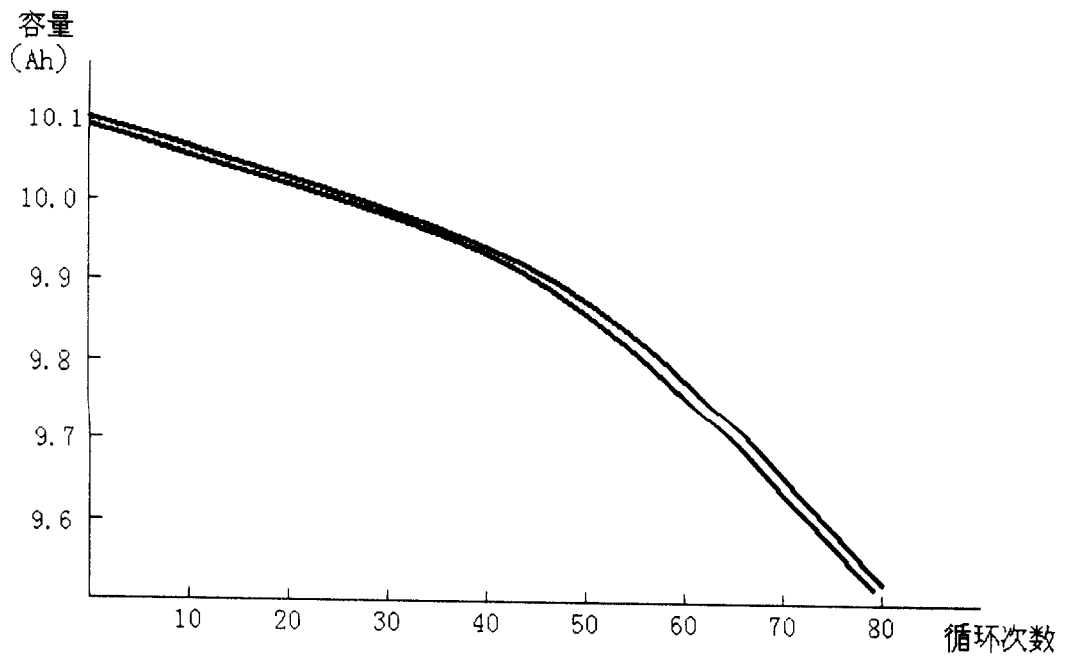


图11.