



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110299562 B

(45) 授权公告日 2021.10.08

(21) 申请号 201910644562.2  
 (22) 申请日 2019.07.17  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 110299562 A  
 (43) 申请公布日 2019.10.01  
 (73) 专利权人 珠海市赛纬电子材料股份有限公司  
 地址 519000 广东省珠海市高栏港经济区  
 南水镇南化二路2号质检楼第一、二层  
 (72) 发明人 黄秋洁 毛冲 王鑫鑫 梁洪耀  
 戴晓兵  
 (74) 专利代理机构 深圳市兴科达知识产权代理  
 有限公司 44260  
 代理人 王翀

(51) Int.Cl.  
 H01M 10/0567 (2010.01)  
 H01M 10/0525 (2010.01)  
 (56) 对比文件  
 CN 107251310 A, 2017.10.13  
 CN 104558039 A, 2015.04.29  
 US 2005123836 A1, 2005.06.09  
 CN 103797634 A, 2014.05.14  
 CN 105514492 A, 2016.04.20  
 CN 107004904 A, 2017.08.01  
 WO 2009151644 A3, 2010.04.22  
 CN 102593516 A, 2012.07.18  
 CN 101624403 A, 2010.01.13  
 审查员 吕兆倩

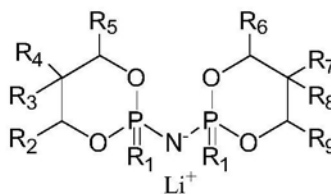
权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种锂盐添加剂及其锂离子电池非水电解液

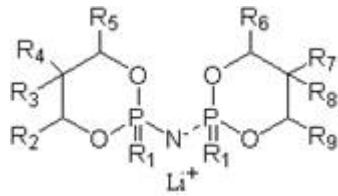
(57) 摘要

本发明提供一种锂离子电池电解液,所述锂离子电池电解液由有机溶剂、锂盐、新型添加剂及其它常规添加剂组成。所述新型添加剂为结构式1所示的双环磷酰亚胺锂盐或双环硫代磷酰亚胺锂盐化合物。本发明中,结构式1所示的化合物作为电解液添加剂时,其还原电位较高,因此可以优先于常规添加剂而在负极表面参与固体电解质膜的生成,改善界面膜的成分;同时该类添加剂由于具有环磷酸酯结构,在高电压下磷氧键容易发生断裂,从而可以参与正极电解质膜的生成,提高正极材料的界面稳定性。因此该类添加剂的引入可有效地改善锂离子电池的高温性能、低温性能和循环性能。



结构式 1

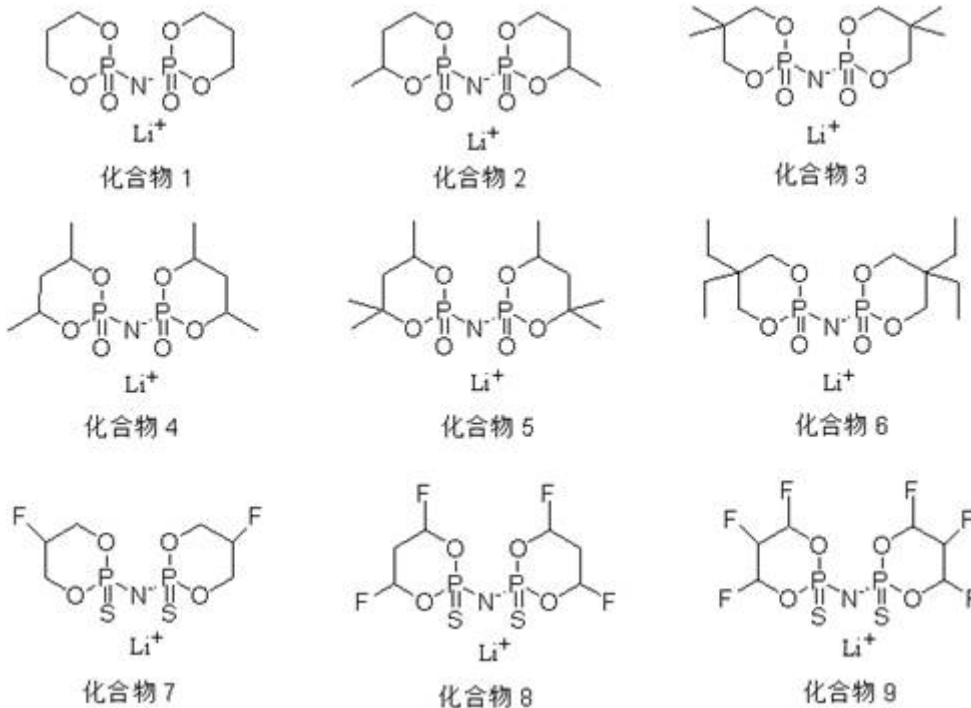
1. 一种锂离子电池电解液,其特征在于:该电解液由有机溶剂、锂盐、添加剂组成,所述添加剂为结构式1所示的双环磷酰亚胺锂盐或双环硫代磷酰亚胺锂盐化合物,



结构式1

其中R<sub>1</sub>为氧原子或硫原子,R<sub>2</sub>-R<sub>9</sub>彼此独立地为选自氢原子、氟原子、烷氧基、烯氧基、炔氧基、芳基、腈基或者碳原子为1至10的饱和或不饱和烷基的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,双环磷酰亚胺锂盐或双环硫代磷酰亚胺锂盐化合物包含但不限于如下化合物的一种或多种:



3. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述结构式1所示的双环磷酰亚胺锂盐或双环硫代磷酰亚胺锂盐化合物占非水电解液总质量的0.5%-10%。

4. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于:所述有机溶剂包含有碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸丙烯酯(PC)、丙酸丙酯(PP)、丙酸乙酯(EP)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)的一种或多种组合。

5. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述非水电解液中还含有其他添加剂,所述其他添加剂为碳酸亚乙烯酯(VC)、1,3-丙烷磺酸内酯(PS)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸亚乙烯酯(VEC)、亚硫酸亚乙酯(ES)、甲烷二磺酸亚甲酯(MMDS)、己二腈、丁二腈、丁二酸酐、1-丙基磷酸酐、邻苯二甲酸酐、吡啶、喹啉的一种或多种组合。

6. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述锂盐为六氟磷酸锂、双草酸硼酸锂、二氟磷酸锂、二氟双草酸磷酸锂、四氟草酸磷酸锂、四氟硼酸锂、双氟代磷酰亚胺锂的一种或多种组合。

## 一种锂盐添加剂及其锂离子电池非水电解液

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种锂离子电池非水电解液及锂离子电池。

### 背景技术

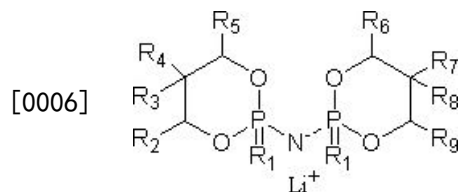
[0002] 近年来,锂离子电池在3C数码、动力汽车、储能装置等领域已被广泛使用。在科技快速发展的今天,人们对锂离子电池的要求不断提升,比如更长的寿命、更高的能量密度、更优异的高低温性能以及安全性能。电池材料是提升锂离子电池性能的关键技术之一。其中,电解液作为电池的四大主材之一,对电池的循环性能、高温性能、低温性能以及安全性能等影响重大。各种锂离子电池电解液功能型添加剂的开发已经成为新能源领域的研究热点。

[0003] 近年来,申请公布号为CN106129456B的中国专利公开了《一种电解液用功能添加剂,长循环锂离子电池电解液及锂离子电池》,该专利指出的电解液用功能添加剂由碳酸亚乙烯酯、双草酸硼酸锂及双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、硫酸乙烯酯与丁基磺酸内酯复配而成,提高了负极表面SEI膜的稳定性,降低了SEI膜的内阻,防止循环过程中SEI膜遭到破坏而造成电解液与负极的反应,从而提高电池的循环寿命。申请公布号为CN104659414B的中国专利公开了《锂二次电池以及其中使用的非水电解液》,该专利介绍了二氟磷酸锂和环状硅氧烷化合物组合使用,具备优异的低温放电性能和循环性能。但是,这些添加剂自身通常存在难以兼顾高低温性能、高温循环寿命短以及安全性能差等问题,比如双草酸硼酸锂存在高温产气的现象、LiFSI存在腐蚀铝箔的现象、二氟磷酸锂存在低温析锂的现象等。因此,急需开发一类能够兼顾高低温以及循环性能的新型添加剂。

### 发明内容

[0004] 为了解决上述的相关问题,本发明提供一种能显著提高电池高温存储、低温放电和循环性能的锂离子电池电解液。

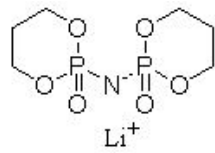
[0005] 所述电解液含有有机溶剂、锂盐、添加剂及其它添加剂,所述添加剂为结构式1所示的双环磷酰亚胺锂盐或双环硫代磷酰亚胺锂盐化合物:



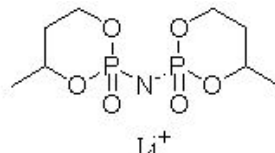
[0007] 结构式1

[0008] 所述添加剂结构中R<sub>1</sub>为氧原子或硫原子,R<sub>2</sub>-R<sub>9</sub>彼此独立地为选自氟原子、烷氧基、烯氧基、炔氧基、芳基、腈基或者碳原子为1至10的饱和或不饱和烷基的一种或几种。

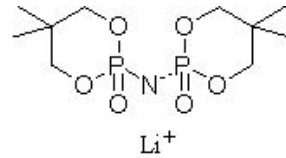
[0009] 优选的,所述结构式1所示的化合物包含但不限于如下化合物的一种或多种:



化合物 1

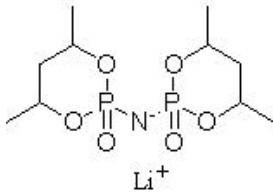


化合物 2

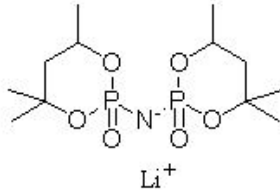


化合物 3

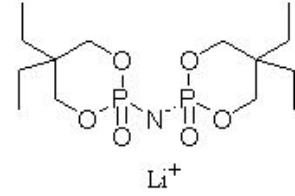
[0010]



化合物 4

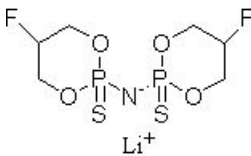


化合物 5

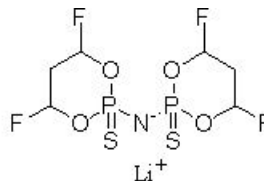


化合物 6

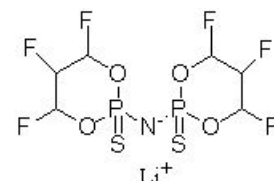
[0011]



化合物 7

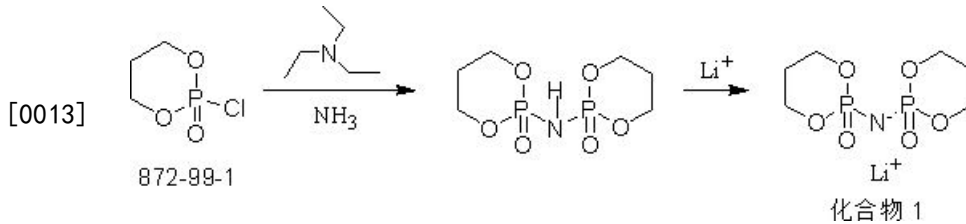


化合物 8

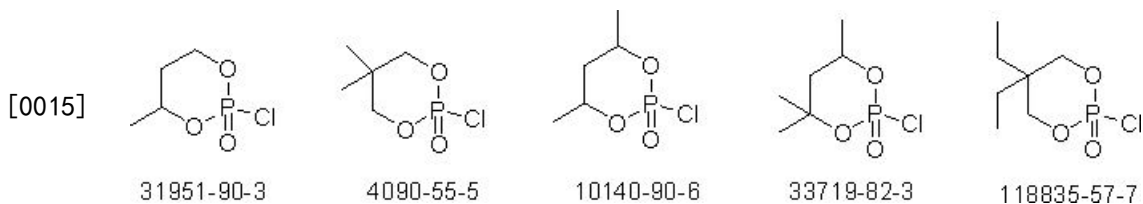


化合物 9

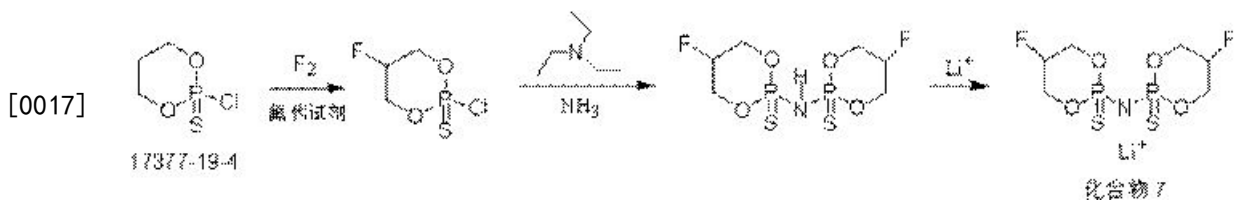
[0012] 双环磷酰亚胺锂盐化合物1制备方法如下:将环磷酰氯化物溶解在二氯甲烷中并加入三乙胺,然后向溶液中不断通入氨气,反应完毕后有白色沉淀物产生,过滤并重结晶后得到双环磷酰亚胺化合物;然后将双环磷酰亚胺继续溶解在乙腈中,然后加入碳酸锂进行酸碱反应得到双环磷酰亚胺锂盐化合物1。其合成路线如下图所示:



[0014] 双环磷酰亚胺锂盐化合物2到化合物6的反应路线与化合物1的合成路线类似,对应的单环磷酸酐化合物反应底物如下图所示:



[0016] 氟化硫代磷酰亚胺锂盐化合物7到化合物9的制备方法如下:首先采用氟气原料与硫代环磷酰氯反应制备氟化-硫代环磷酰氯,然后继续采用化合物1的合成路线制备氟化硫代环磷酰亚胺锂化合物。其中,化合物7的合成路线如下图所示:



[0018] 所述有机溶剂包含但不限于碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯

(DEC)、碳酸丙烯酯(PC)、丙酸丙酯(PP)、丙酸乙酯(EP)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)中的一种或多种组合。

[0019] 优选的,所述非水电解液中还含有其他添加剂,所述其他添加剂为碳酸亚乙烯酯(VC)、1,3-丙烷磺酸内酯(PS)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸乙炔亚乙酯(VEC)、亚硫酸亚乙酯(ES)、甲烷二磺酸亚甲酯(MMDS)、己二腈、丁二腈、丁二酸酐、1-丙基磷酸酐、邻苯二甲酸酐、吡啶、喹啉等。

[0020] 优选的,所述锂盐为六氟磷酸锂、双草酸硼酸锂、二氟磷酸锂、二氟双草酸磷酸锂、四氟草酸磷酸锂、四氟硼酸锂、双氟代磺酰亚胺锂等。电解质锂盐的优选浓度为0.5-1.4mol/L。

[0021] 所述结构式1的添加剂占非水电解液总质量的0.5%-10%。所述添加剂具有较低的氧化电位和较高的还原电位,可以在正极活性材料和负极活性材料表面上分别形成致密的固态界面膜,这两种界面膜都具有较高的热力学稳定性和离子导电能力,即使在高温、高电压等及其恶化的环境下,都可以保护电解液不被氧化分解,保证电池性能的发挥。同时,结构式1化合物作为有机锂盐型添加剂,其具有较低的界面阻抗,可以保证锂离子在正负极上快速的嵌入和脱出,从而使得电池具备优异的低温性能。

[0022] [具体实施方式]

[0023] 下面通过具体实施例对本发明进行详细的说明。

[0024] 实施例1

[0025] (1)电解液的制备:

[0026] 在氩气氛围下,水分含量<1ppm的真空手套箱中配制电解液,有机溶剂选用碳酸乙烯酯/碳酸甲乙酯/碳酸二乙酯=2/5/3(质量比),LiPF<sub>6</sub>的锂盐浓度为1.0mol/L,PS的含量是电解液总重量的2%,二氟磷酸锂的含量是电解液总重量的1%,加入重量1%的双分子磷酸酰胺锂盐命名为化合物1,混合均匀,得到本发明所述的锂离子电解液。

[0027] (2)正极极片的制备:将Li[Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.3</sub>]O<sub>2</sub>:PVDF:SP=95:1:4用1-甲基-2-吡咯烷酮混合均匀,将混制的浆料涂布在铝箔的两面后,烘干、辊压后得到正极极片。

[0028] (3)负极极片的制备:将石墨:SP:CMC:SBR=95:1.5:1.0:2.5溶于水溶液中,混合均匀,用混制的浆料涂布在铜箔的两面后,烘干、辊压后得到负极极片。

[0029] (4)锂离子电池的制备:将上述步骤(1)-(3)所制备的正极极片、负极极片和隔膜以叠片的方式制成方形电芯,采用聚合物包装,灌装上述制备的电解液,经化成、分容等工序后制成容量为2300mAh的锂离子电池。

[0030] (5)锂离子电池性能测试:

[0031] 低温放电测试:首先将分容完成的电池在常温状态下以1C充放电一次,再以1C将电池充满电后,在低温负20℃条件下进行搁置4h,以0.2C进行放电。

[0032] 高温存储测试:首先将分容完成的电池在常温状态下以1C充放电一次,再以1C将电池充满电后,在70℃条件下进行高温存储7d,取出电池进行1C放电。

[0033] 高温循环测试:在45℃下以1C/1C对电池进行充放电循环测试400周,截止电压区间为3.0-4.4V。

[0034] 实施例2~9和对比例1:

[0035] 本实施例用于说明本发明公开的锂离子电池非水电解液及其制备方法,包括实施

例1中大部分的操作步骤,其不同之处在于:

[0036] 所述非水电解液的制备步骤中,所述的非水电解液加入表1实施例2~9或对比例1所示质量百分含量的组分。

[0037] 具体的测试方法与实施例1一致,测试结果见表2。

[0038] 表1 实施例和对比例的电解液组成成分

[0039]

	主溶剂	添加剂	锂盐
实施例1	EC:EMC:DEC=2:5:3	PS 2%;LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 1%;化合物1 1%	1.0mol/L
实施例2	EC:EMC:DEC=2:5:3	PS 2%;LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 1%;化合物2 1%	1.0mol/L
实施例3	EC:EMC:DEC=2:5:3	PS 2%;LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 1%;化合物3 1%	1.0mol/L
实施例4	EC:EMC:DEC=2:5:3	PS 2%;LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 1%;化合物4 1%	1.0mol/L
实施例5	EC:EMC:DEC=2:5:3	PS 2%;LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 1%;化合物5 1%	1.0mol/L
实施例6	EC:EMC:DEC=2:5:3	PS 2%;LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 1%;化合物6 1%	1.0mol/L
实施例7	EC:EMC:DEC=2:5:3	PS 2%;LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 1%;化合物7 1%	1.0mol/L
实施例8	EC:EMC:DEC=2:5:3	PS 2%;LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 1%;化合物8 1%	1.0mol/L
实施例9	EC:EMC:DEC=2:5:3	PS 2%;LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 1%;化合物9 1%	1.0mol/L
对比例1	EC:EMC:DEC=2:5:3	PS 2%;LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 1%;	1.0mol/L

[0040] 表2 测试结果

	初始容量发挥 /mAh	低温负 20°C0.2C 放电	70°C7d 容量变化		45°C1C 循 环400次容 量保持率/%
			荷电保持 率/%	容量恢复 率/%	
实施例1	2348	70	93	95	84
实施例2	2351	73	96	98	88
实施例3	2368	76	92	94	87
实施例4	2339	71	91	92	85
实施例5	2341	75	92	94	86
实施例6	2362	74	90	92	87
实施例7	2350	75	87	90	88
实施例8	2363	73	86	89	85
实施例9	2370	71	91	93	90
对比例1	2109	40	54	56	30

[0042] 对比实施例1~9与对比例1的测试结果可知,在非水电解液中添加结构式1所示的双环磷酸酰胺锂盐化合物或双环磷硫酰胺锂盐化合物与PS、LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>结合可以显著提升锂离子电池的低温放电性能、高温循环性能以及高温存储性能。

[0043] 以上所述,仅为本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制;凡本行业的普通技术人员均可按以上所述而顺畅地实施本发明;但是,凡熟悉本专业的技术人员在不脱离本发明技术方案范围内,可利用以上所揭示的技术内容而作出的些许更动、

修饰与演变的等同变化,均为本发明的等效实施例;同时,凡依据本发明的实质技术对以上实施例所作的任何等同变化的更动、修饰与演变等,均仍属于本发明的技术方案的保护范围之内。