



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106941191 B

(45)授权公告日 2020.03.24

(21)申请号 201610003632.2

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2016.01.04

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106941191 A

CN 103354962 A, 2013.10.16, 说明书第
[0071]-[0161]段以及第[0205]-[0380]段.

CN 103000945 A, 2013.03.27, 全文.

CN 103229342 A, 2013.07.31, 全文.

(43)申请公布日 2017.07.11

(73)专利权人 宁德新能源科技有限公司

地址 352100 福建省宁德市东侨经济开发
区郑港路1号

审查员 楚林正

(72)发明人 唐超 付成华 王小梅 陈培培
龙兵

(74)专利代理机构 广州三环专利商标代理有限
公司 44202

代理人 王基才

(51)Int.Cl.

H01M 10/0567(2010.01)

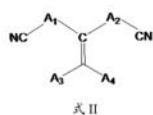
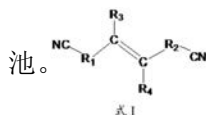
权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

锂离子电池及其非水电解液

(57)摘要

本发明公开了一种非水电解液,包括:非水有机溶剂、锂盐和添加剂,添加剂包括四氟硼酸锂和具有式I、式II的含不饱和键的二腈化合物中的至少一种,其中,R₁、R₂、A₁、A₂独立地选自具有0-5个碳原子的脂肪族烷基中的一种或几种;R₃、R₄、A₃、A₄独立地选自氢原子、氟原子、氯原子、烷基、苯基中的一种或几种。此外,本发明还公开了一种含有本发明非水电解液的锂离子电池。



1. 一种非水电解液,包括非水有机溶剂、锂盐和添加剂,其特征在于,所述添加剂包括:四氟硼酸锂和含不饱和键的二腈化合物,所述含不饱和键的二腈化合物为1,4-二氰基-2-丁烯、2,4-二氰基-1-丁烯中的至少一种;所述四氟硼酸锂在非水电解液中的质量百分含量为0.01%~0.3%;所述含不饱和键的二腈化合物在非水电解液中的质量百分含量为0.1%~3%。

2. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,所述含不饱和键的二腈化合物在非水电解液中的质量百分含量为0.5%~2%。

3. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,所述锂盐选自 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiBOB 中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,所述非水有机溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁内酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、四氢呋喃中的一种或几种。

5. 一种锂离子电池,包括:

正极片,包括正极集流体和设置于正极集流体上且含有正极活性材料的正极膜片;

负极片,包括负极集流体和设置于负极集流体上且含有负极活性材料的负极膜片;

隔离膜,间隔于正极片和负极片之间;

非水电解液;以及

包装箔;

其特征在于,所述非水电解液为权利要求1至4中任一项所述的非水电解液。

6. 根据权利要求5所述的锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池的充电终止电压为4.35V~5V。

7. 根据权利要求5所述的锂离子电池,其特征在于,所述正极活性材料包括钴酸锂和/或锂镍锰钴三元材料。

8. 根据权利要求5所述的锂离子电池,其特征在于,所述负极活性材料包括石墨和/或硅。

锂离子电池及其非水电解液

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,更具体地说,本发明涉及一种锂离子电池及其非水电解液。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有能量密度高、工作电压高、自放电率低、循环寿命长、无污染等独特的优势,现已作为电源广泛应用于相机、手机等电子产品。

[0003] 近年来,智能电子产品的快速发展对锂离子电池的续航能力提出了更高的要求,人们使用数码产品的方式也对锂离子电池的性能提出了额外的要求。例如,人们使用笔记本电脑时,往往锂离子电池充满电之后,持续处于充满状态,在离开电源时锂离子电池才会放电工作,即锂离子电池的工作方式是间歇性充放电循环。

[0004] 为了提高锂离子电池的能量密度,开发高电压锂离子电池是有效方法之一。目前,工作电压在4.35V以上的锂离子电池已成为众多科研单位和企业研究的热点。然而,在高电压下,正极氧化活性变高,非水电解液容易在正极表面发生电化学氧化反应,进而分解产生气体,引起不可逆容量损失,导致锂离子电池的循环容量保持率下降。

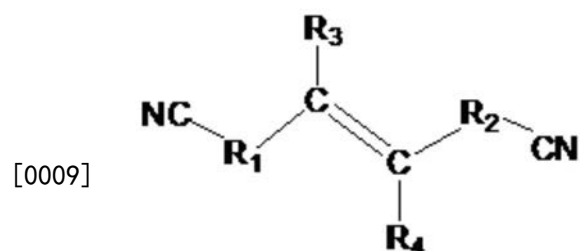
[0005] 可见,提高阴极与电解液界面的稳定性,抑制电解液在阴极的分解是改善高电压锂离子电池的高温存储性能、循环性能的关键所在。特别是对于间歇性充放电循环,延长了锂离子电池高电压满充状态存放的时间,对锂离子电池阴极与电解液的界面稳定性提出了更高的要求。

[0006] 有鉴于此,确有必要提供一种具有理想高温存储性能和间歇循环容量保持率的锂离子电池及其非水电解液。

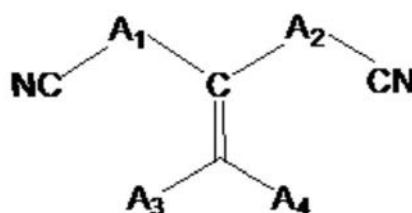
发明内容

[0007] 本发明的目的在于:提供一种锂离子电池及其非水电解液,以获得具有理想高温存储性能和间歇循环容量保持率的锂离子电池。

[0008] 为了实现上述发明目的,本发明提供了一种非水电解液,其包括非水有机溶剂、锂盐和添加剂,其中,添加剂包括四氟硼酸锂和具有式I、式II的含不饱和键的二腈化合物中的至少一种,



式 I

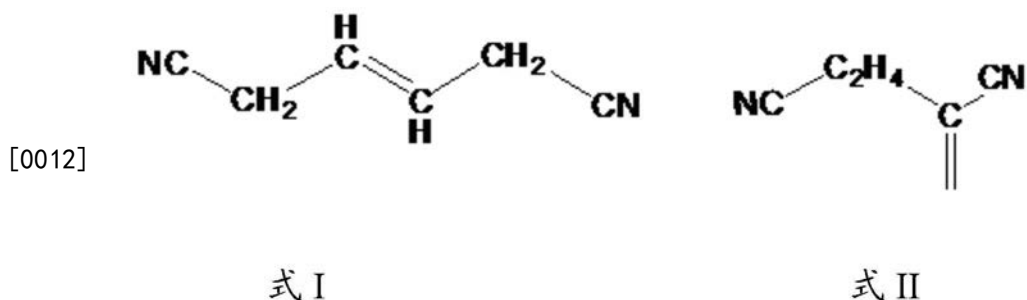


式 II

[0010] 其中,R1、R2、A1、A2独立地选自具有0-5个碳原子的脂肪族烷基中的一种或几种;

R3、R4、A3、A4独立地选自氢原子、氟原子、氯原子、烷基、苯基中的一种或几种。

[0011] 作为本发明非水电解液的一种改进,式I的二腈化合物为1,4-二氰基-2-丁烯,式II的二腈化合物为2,4-二氰基-1-丁烯。



[0013] 作为本发明非水电解液的一种改进,式I、式II的二腈化合物在非水电解液中的质量百分含量为0.1%~3%,优选0.5%~2%。当式I或式II的二腈化合物在非水电解液中的质量百分含量低于0.1%时,其在正极表面的吸附和聚合有限,无法有效抑制过渡金属离子溶出,抑制电解液在正极的氧化分解;当式I或式II的二腈化合物在非水电解液中的质量百分含量高于3%时,其与正极活性材料中的过渡金属元素形成的络合层过厚,且产生大量的聚合物会严重增加锂离子电池的阻抗,不利于锂离子电池的动力学性能和循环容量保持率。

[0014] 作为本发明非水电解液的一种改进,四氟硼酸锂(LiBF₄)在非水电解液中的质量百分含量为0.01%~0.5%。当LiBF₄在非水电解液中的质量百分含量低于0.01%时,其对正极的改善作用不明显;当LiBF₄在非水电解液中的质量百分含量高于0.5%时,过多的LiBF₄会增加锂离子电池的阻抗,不利于锂离子电池的循环容量保持率。

[0015] 作为本发明非水电解液的一种改进,所述锂盐选自LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂、LiCF₃SO₃、LiBOB中的一种或几种。

[0016] 作为本发明非水电解液的一种改进,所述非水有机溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、γ-丁内酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、四氢呋喃中的一种或几种。

[0017] 为了实现上述发明目的,本发明还提供了一种锂离子电池,其包括:

[0018] 正极片,包括正极集流体和设置于正极集流体上且含有正极活性材料的正极膜片;

[0019] 负极片,包括负极集流体和设置于负极集流体上且含有负极活性材料的负极膜片;

[0020] 隔离膜,间隔于正极片和负极片之间;

[0021] 非水电解液;以及

[0022] 包装箔;

[0023] 其中,所述非水电解液为前述非水电解液。

[0024] 作为本发明锂离子电池的一种改进,所述锂离子电池的充电终止电压为4.35V~5V。

[0025] 作为本发明锂离子电池的一种改进,所述正极活性材料包括钴酸锂和/或锂镍锰钴三元材料。

[0026] 作为本发明锂离子电池的一种改进,所述负极活性材料包括石墨和/或硅。

[0027] 与现有技术相比,本发明非水电解液中同时加入了 LiBF_4 和式I或式II的二腈化合物,二者协同在阴极表面成膜,可稳定阴极表面氧原子和过渡金属离子,降低阴极高电压下的氧化活性和减少过渡金属离子溶出,有效改善锂离子电池的高温存储性能和间歇循环容量保持率:一方面, LiBF_4 在正极活性材料表面反应生成的硼氧化物可改善高电压下正极活性材料中氧原子的稳定性,降低高电压下阴极表面的电化学活性,抑制电解液在阴极表面的氧化分解;另一方面,式I或式II的含有不饱和键的二腈类化合物中,多腈基能与阴极材料表面过渡金属离子形成多齿络合物,有利于抑制过渡金属离子溶出,不饱和双键发生聚合反应,形成更致密的保护层; LiBF_4 和式I或式II的二腈化合物协同作用,可有效地改善阴极表面的稳定性,抑制高电压下电解液在阴极表面的反应,进而抑制锂离子电池高温存放产气和锂离子电池间歇充放电循环容量衰减的问题。

具体实施方式

[0028] 为了使本发明的目的、技术方案和技术效果更加清晰明白,以下结合实施例和对比例对本发明进行进一步详细说明。应当理解的是,本说明书中描述的实施例和对比例仅仅是为了解释本发明,并非为了限定本发明。

[0029] 对比例1

[0030] (1) 非水电解液的制备

[0031] 在干燥房中,按质量比 $\text{EC}:\text{DEC}=3:7$ 称取非水有机溶剂并混合,之后加入 LiPF_6 作为锂盐并使 LiPF_6 的浓度为 1mol/L ,得到非水电解液。

[0032] (2) 正极片的制备

[0033] 称取 1.42kg 溶剂N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、 1.2kg 质量百分含量为10%的粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)、 0.16kg 导电剂导电石墨以及 7.2kg 正极活性材料 LiCoO_2 充分混合搅拌得到正极浆料,之后将正极浆料均匀地涂布在厚度为 $16\mu\text{m}$ 的正极集流体铝箔上,之后在 120°C 烘烤 1h 得到正极膜片,之后经过压实、分切得到正极片。

[0034] (3) 负极片的制备

[0035] 称取 1.2kg 质量百分含量为1.5%的增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)溶液、 0.07kg 质量百分含量为50%的粘结剂丁苯橡胶乳液、 2.4kg 负极活性材料石墨粉末充分混合搅拌得到负极浆料,之后将负极浆料均匀地涂布在厚度为 $12\mu\text{m}$ 的负极集流体铜箔上,之后在 120°C 烘烤 1h 得到负极膜片,之后经过压实、分切得到负极片。

[0036] (4) 锂离子电池的制备

[0037] 将上述正极片、负极片用厚度为 $12\mu\text{m}$ 的聚丙烯隔离膜分隔开并卷绕成方形的裸电芯,之后装入铝箔包装袋,在 80°C 烘烤除水后,注入非水电解液、密封、化成、排气并测试容量得到成品的锂离子电池。

[0038] 对比例2

[0039] 依照对比例1的方法制备锂离子电池,不同之处仅在于:非水电解液中还含有添加剂,添加剂为在非水电解液中的质量百分含量为0.2%的 LiBF_4 。

[0040] 对比例3

[0041] 依照对比例1的方法制备锂离子电池,不同之处仅在于:非水电解液中还含有添加

剂,添加剂为在非水电解液中的质量百分含量为1%的具有式I结构的二腈化合物。

[0042] 对比例4

[0043] 依照对比例1的方法制备锂离子电池,不同之处仅在于:非水电解液中还含有添加剂,添加剂为在非水电解液中的质量百分含量为0.6%的 LiBF_4 和在非水电解液中的质量百分含量为1%的具有式I结构的二腈化合物。

[0044] 对比例5

[0045] 依照对比例1的方法制备锂离子电池,不同之处仅在于:非水电解液中还含有添加剂,添加剂为在非水电解液中的质量百分含量为0.2%的 LiBF_4 和在非水电解液中的质量百分含量为4%的具有式I结构的二腈化合物。

[0046] 实施例1

[0047] 依照对比例1的方法制备锂离子电池,不同之处仅在于:非水电解液中还含有添加剂,添加剂为在非水电解液中的质量百分含量为0.1%的 LiBF_4 和在非水电解液中的质量百分含量为1%的具有式I结构的二腈化合物。

[0048] 实施例2

[0049] 依照对比例1的方法制备锂离子电池,不同之处仅在于:非水电解液中还含有添加剂,添加剂为在非水电解液中的质量百分含量为0.2%的 LiBF_4 和在非水电解液中的质量百分含量为1%的具有式I结构的二腈化合物。

[0050] 实施例3

[0051] 依照对比例1的方法制备锂离子电池,不同之处仅在于:非水电解液中还含有添加剂,添加剂为在非水电解液中的质量百分含量为0.3%的 LiBF_4 和在非水电解液中的质量百分含量为1%的具有式I结构的二腈化合物。

[0052] 实施例4

[0053] 依照对比例1的方法制备锂离子电池,不同之处仅在于:非水电解液中还含有添加剂,添加剂为在非水电解液中的质量百分含量为0.5%的 LiBF_4 和在非水电解液中的质量百分含量为1%的具有式I结构的二腈化合物。

[0054] 实施例5

[0055] 依照对比例1的方法制备锂离子电池,不同之处仅在于:非水电解液中还含有添加剂,添加剂为在非水电解液中的质量百分含量为0.2%的 LiBF_4 和在非水电解液中的质量百分含量为0.5%的具有式I结构的二腈化合物。

[0056] 实施例6

[0057] 依照对比例1的方法制备锂离子电池,不同之处仅在于:非水电解液中还含有添加剂,添加剂为在非水电解液中的质量百分含量为0.2%的 LiBF_4 和在非水电解液中的质量百分含量为2%的具有式I结构的二腈化合物。

[0058] 实施例7

[0059] 依照对比例1的方法制备锂离子电池,不同之处仅在于:非水电解液中还含有添加剂,添加剂为在非水电解液中的质量百分含量为0.2%的 LiBF_4 和在非水电解液中的质量百分含量为3%的具有式I结构的二腈化合物。

[0060] 实施例8

[0061] 依照对比例1的方法制备锂离子电池,不同之处仅在于:非水电解液中还含有添加

剂,添加剂为在非水电解液中的质量百分含量为0.2%的LiBF₄和在非水电解液中的质量百分含量为0.5%的具有式I结构的二腈化合物和质量百分含量为0.5%的具有式II结构的二腈化合物。

[0062] 实施例9

[0063] 依照对比例1的方法制备锂离子电池,不同之处仅在于:非水电解液中还含有添加剂,添加剂为在非水电解液中的质量百分含量为0.2%的LiBF₄和在非水电解液中的质量百分含量为1%的具有式II结构的二腈化合物。

[0064] 表1为各个对比例和实施例的电解液添加方式。

[0065] 表1电解液添加方式

实施例	电解液				
	非水有机溶剂	锂盐	LiBF ₄	式 I	式 II
对比例 1	EC:DEC=3:7	LiPF ₆ 1M			
对比例 2	EC:DEC=3:7	LiPF ₆ 1M	0.2		
对比例 3	EC:DEC=3:7	LiPF ₆ 1M		1	
对比例 4	EC:DEC=3:7	LiPF ₆ 1M	0.6	1	
对比例 5	EC:DEC=3:7	LiPF ₆ 1M	0.2	4	
[0066]	实施例 1	EC:DEC=3:7	LiPF ₆ 1M	0.1	1
	实施例 2	EC:DEC=3:7	LiPF ₆ 1M	0.2	1
	实施例 3	EC:DEC=3:7	LiPF ₆ 1M	0.3	1
	实施例 4	EC:DEC=3:7	LiPF ₆ 1M	0.5	1
	实施例 5	EC:DEC=3:7	LiPF ₆ 1M	0.2	0.5
	实施例 6	EC:DEC=3:7	LiPF ₆ 1M	0.2	2
	实施例 7	EC:DEC=3:7	LiPF ₆ 1M	0.2	3
	实施例 8	EC:DEC=3:7	LiPF ₆ 1M	0.2	0.5
	实施例 9	EC:DEC=3:7	LiPF ₆ 1M	0.2	1

[0067] 对比例1-5和实施例1-9的性能测试过程和测试结果

[0068] (1) 锂离子电池高温存储性能测试

[0069] 在25℃下,以0.5C倍率恒流充电至4.4V,之后在4.4V下恒压充电至0.05C,测试锂离子电池的厚度并记为h₀;之后将锂离子电池放入60℃的恒温箱,保温30天,且每隔5天测试锂离子电池的厚度并记为h_n,n为锂离子电池高温存储的天数。

[0070] 锂离子电池高温存储n天后的厚度膨胀率(%) = $(h_n - h_0) / h_0 \times 100\%$ 。

[0071] (2) 锂离子电池的间歇循环性能测试

[0072] 45℃容量测试:在45℃下,将锂离子电池静置30分钟,之后以0.5C倍率恒流充电至4.4V,之后在4.4V下恒压充电至0.05C,并静置5分钟,之后以0.5C倍率恒流放电至3.0V,记录电池初始放电容量C₀;

[0073] 45℃间歇循环测试:在45℃下,将锂离子电池静置30分钟;以0.5C倍率恒流充电至4.4V,在4.4V下恒压充电至0.05C;电池在45℃环境中静置20小时;电池以0.5C倍率横流放电至3.0V,记录电池放电容量;此为一个完整的间歇充放电循环,电池以相同方式充放电循环120次。

[0074] 锂离子电池的第n次循环后的容量保持率(%) = 第n次循环的放电容量/首次放电

容量 $\times 100\%$ 。

[0075] 锂离子电池的存储测试和间歇循环测试结果如表2所示。

[0076] 表2电池存储测试和间歇循环测试结果

[0077]

实施例	60℃存储电芯厚度膨胀率%						间歇循环容量保持率%					
	5	10	15	20	25	30	20	40	60	80	100	120
对比例1	4.39	12.79	38.83	严重胀气	严重胀气	严重胀气	89.60	80.50	69.61	45.31	电芯胀气	电芯胀气
对比例2	3.30	5.71	9.63	17.78	45.76	严重胀气	91.78	83.49	73.94	56.63	36.78	电芯胀气
对比例3	3.21	4.63	8.86	14.95	33.22	严重胀气	92.44	84.82	74.55	58.29	39.43	电芯胀气
对比例4	1.85	2.65	3.18	3.56	4.17	4.51	93.14	84.90	76.75	67.38	58.58	47.40
对比例5	1.78	2.57	2.92	3.29	3.92	4.28	93.43	85.18	78.72	69.60	59.51	49.08
实施例1	2.27	2.91	3.46	3.89	5.93	9.38	94.15	86.92	81.27	76.86	69.62	63.36
实施例2	2.07	2.82	3.42	3.73	5.72	8.40	96.24	89.58	84.67	79.83	72.42	66.71
实施例3	1.94	2.73	3.33	3.67	5.49	7.36	94.67	87.54	82.97	77.47	70.49	64.23
实施例4	1.88	2.68	3.24	3.61	4.78	5.32	93.50	85.80	79.42	71.60	64.32	55.67
实施例5	2.16	2.77	3.28	3.70	5.64	9.86	93.84	87.34	82.55	77.83	69.08	64.02
实施例6	1.84	2.59	3.16	3.49	5.22	6.99	94.22	86.90	82.13	77.43	70.25	62.68
实施例7	1.79	2.55	3.07	3.43	4.54	5.05	93.65	85.58	81.01	73.03	65.61	57.80
实施例8	2.03	2.76	3.35	3.66	5.61	8.23	95.79	89.76	85.09	80.23	72.78	67.04
实施例9	2.04	2.78	3.37	3.67	5.64	8.27	95.31	89.31	84.67	79.83	72.42	66.70

[0078] 从对比例1-3和实施例2的测试结果可以看出,在电解液中单独加入质量百分含量为0.2%的 LiBF_4 或质量百分含量为1%的式I结构的二腈化合物,锂离子电池在高电压下的高温存储性能有一定改善,但是效果不显著,电池的间歇循环性能也有一定改善,但是循环到末期电芯胀气失效。而实施例2中,电解液中同时加入质量百分含量为0.2%的 LiBF_4 和质量百分含量为1%的式I结构的二腈化合物,锂离子电池在高电压下的存储性能改善显著,电池在60℃下存储30天厚度膨胀较小,未明显胀气,锂离子电池间歇循环容量保持率也有显著提升。电解液中加入 LiBF_4 可以在阴极生成硼氧化合物,降低阴极的氧化活性;电解液中加入式I结构的二腈化合物,可以在阴极表面络合并聚合成致密的保护层,抑制电解液在阴极的反应。因此电解液中单独加入 LiBF_4 或式I结构的二腈化合物可以改善高电压下阴极和电解液界面的稳定性,改善锂离子电池的高温存储性能和间歇循环容量保持率;电解液中同时加入 LiBF_4 和式I结构的二腈化合物,在 LiBF_4 降低高电压下阴极对电解液的氧化活性的同时,式I结构的二腈化合物生成致密的保护层,更加有效地改善了阴极和电解液界面的稳定性,改善了锂离子电池的高温存储性能和间歇循环容量保持率。

[0079] 从实施例1-4和对比例4的测试结果可以看出,在电解液中加入质量百分含量为1%的式I结构的二腈化合物后,同时加入不同质量百分含量的 LiBF_4 ,锂离子电池的高温存储性能随 LiBF_4 的含量的增加而改善,但是, LiBF_4 含量达到0.6%时(对比例4),锂离子电池的间歇循环容量保持率显著降低。因此, LiBF_4 的添加量优选为0.1%~0.3%。

[0080] 从实施例5-8、实施例2和对比例5的测试结果可以看出,在电解液中加入质量百分含量为0.2%的 LiBF_4 后,同时加入不同质量百分含量的具有式I结构的二腈化合物,锂离子电池的高温存储性能随着式I结构的二腈化合物含量的增加而改善,但是,当式I结构的二腈化合物的含量达到4%时(对比例5),锂离子电池的间歇循环容量保持率随循环次数迅速下降。因此,式I结构的二腈化合物在电解液中的含量优选为0.5%~2%。从实施例8-9和实施例2的测试结果对比可以看出,式II结构的二腈化合物取代或部分取代式I结构的二腈化

合物和 LiBF_4 同时添加到电解液中,都能起到类似的改善锂离子电池高温存储性能和间歇循环性能的作用。

[0081] 综上所述,在非水电解液中同时加入 LiBF_4 和具有式I和/或式II的二腈化合物可使锂离子电池在高电压下同时具有理想的高温存储性能和间歇循环容量保持率。

[0082] 根据上述原理,本发明还可以对上述实施例进行适当的变更和修改。因此,本发明并不局限于上面揭示和描述的具体实施例,对本发明的一些修改和变更也应当落入本发明的权利要求的保护范围内。此外,尽管本说明书中使用了一些特定的术语,但这些术语只是为了方便说明,并不对本发明构成任何限制。