



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114709477 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 05

(21) 申请号 202210295626.4

(22) 申请日 2022.03.23

(71) 申请人 中国科学院福建物质结构研究所
地址 350002 福建省福州市鼓楼区杨桥西路155号

(72) 发明人 张易宁 林源盛 张祥昕

(74) 专利代理机构 北京元周律知识产权代理有限公司 11540
专利代理师 孙小万 张杏珍

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

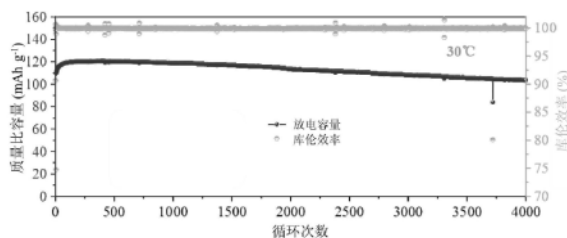
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种锂离子电池电解液其制备方法及锂离子电池

(57) 摘要

本申请提供了一种锂离子电池电解液、其制备方法以及锂离子电池,包含锂盐、溶剂以及稀释剂,所述锂盐为双(氟磺酰)亚胺锂、双(三氟甲基)-磺酰亚胺锂中的一种,溶剂为乙二醇二甲醚,稀释剂选自1,1,2,2-四氟乙基2,2,3,3-四氟丙醚、2,2,2-三氟乙基-1,1,2,2-四氟乙基醚、双(2,2,2-三氟乙基)醚中的至少一种。以磷酸铁锂等为正极、锂金属等为负极以及本发明的电解液所制备的锂离子电池,兼具高比容量、充放电倍率、长寿命、良好高温特性等优良特性。并且电解液制备工艺简单,原料易得,对隔膜、电极的润湿性好、具有阻燃效果,适用大规模工业化生产,具有高商业化价值和应用前景。



1. 一种电解液,其特征在于,所述电解液包括锂盐、溶剂、稀释剂;
所述溶剂为醚类溶剂;
所述稀释剂选自惰性氟醚类稀释剂。
2. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述惰性氟醚类稀释剂选自1,1,2,2-四氟乙基2,2,3,3-四氟丙醚、2,2,2-三氟乙基-1,1,2,2-四氟乙基醚、双(2,2,2-三氟乙基)醚中的至少一种。
3. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述醚类溶剂为乙二醇二甲醚。
4. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述稀释剂与溶剂的质量比为(4~12):1;
优选地,质量比为(6~9):1。
5. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述锂盐选自双(氟磺酰)亚胺锂、双(三氟甲基)-磺酰亚胺锂中的至少一种。
6. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述电解液中锂盐的质量浓度为9%~67%;
优选地,质量浓度为14%~34%。
7. 权利要求1-6中任一项所述电解液的制备方法,其特征在于,步骤如下:
先将锂盐溶解于溶剂中,混合,再添加稀释剂,混合,即得所述锂离子电池电解液。
8. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包含正极、负极、电解液;
所述电解液为权利要求1-6中任一项所述电解液和/或权利要求7中所述电解液的制备方法所得的电解液。
9. 根据权利要求8所述的锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池的正极选自磷酸铁锂、钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰三元材料、钒基材料中的至少一种。
10. 根据权利要求8所述的锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池的负极选自金属锂、石墨、钛酸锂、硅碳中的至少一种。

一种锂离子电池电解液其制备方法及锂离子电池

技术领域

[0001] 本申请涉及一种锂离子电池用电解液,属于锂离子电池技术领域。

背景技术

[0002] 磷酸铁锂-LiFePO₄ (LFP) 正极材料是当前应用于商业化的正极材料中的一种,LFP具有170mAh g⁻¹的理论比容量以及3.4V左右(vs.Li⁺/Li)的平衡电位,与传统的锂离子电池正极材料相比有着原料来源广泛、价格低廉、无毒、对环境友好、热稳定性好、循环性能优良、安全性高、寿命长等优点。但LFP也存在着倍率性能差、大电流放电时容量衰减大等缺陷,倘若能将性能得以改善的话,LFP将具有更广阔的应用前景。

[0003] 目前来看,人们对于磷酸铁锂高低温性能、倍率性能、大倍率下的循环稳定性的改良焦点都放在对材料本身进行一个修饰,例如对磷酸铁锂正极材料表面包覆导电聚合物如:聚吡咯(PPy),增强其电子电导率,改善了倍率性能,并且抑制了高温下铁离子的溶出,从而改善了其容量的衰减。然而,几乎没有团队通过合理的设计电解液从而来解决磷酸铁锂存在的一些缺陷。但是,如果能合成出一种适合搭配磷酸铁锂正极材料体系的电解液,那么无需对磷酸铁锂正极材料本身进行复杂的改性也能够改善其差的倍率性能、大倍率循环性能、高低温性能。

[0004] 锂金属具有最低的氧化还原电位(-3.040V vsS.H.E),并且比容量很高(3860mAhg⁻¹)因此,以磷酸铁锂为正极,以锂金属作为负极的全电池显然能够拥有较高的能量密度。然而,由于锂金属非常活泼的还原特性,非常容易与电解液发生副反应,导致循环过程中电池容量的快速衰减。并且锂枝晶的过度生长也容易带来极大的安全隐患,使得其应用前景十分有限。醚类的溶剂相对于当前商用的碳酸盐类溶剂来说,与锂金属的兼容性更好,然而其较低的氧化电位也限制了其应用前景。通过增大锂盐浓度形成高浓度电解液能够拓宽电解液的氧化还原窗口、增大锂离子迁移数、热稳定性。但浓度过大带来的与电极、隔膜差的浸润性、高黏度、高成本等棘手问题也很难解决实际问题。因此,通过在高浓度电解液中加入定量的稀释剂形成局部化的高浓度电解液是一个较好的解决方案,能够兼具低浓度电解液较好浸润性、较低成本的同时,保留高浓度电解液的特点与优势,成为匹配各种体系的较好的电解液设计思路。

发明内容

[0005] 根据本申请的一个方面,提供了一种电解液。

[0006] 一种电解液,所述电解液包括锂盐、溶剂、稀释剂;

[0007] 所述溶剂为醚类溶剂;

[0008] 所述稀释剂选自惰性氟醚类稀释剂。

[0009] 本申请的发明人发现,与高浓度电解液相比,稀释剂的加入使得其与隔膜、极片的浸润性大大提高,静置时间与活化时间缩短,锂盐的高成本问题得到解决。

[0010] 可选地,所述惰性氟醚类稀释剂选自1,1,2,2-四氟乙基2,2,3,3-四氟丙醚、2,2,

2-三氟乙基-1,1,2,2-四氟乙基醚、双(2,2,2-三氟乙基)醚中的至少一种。

[0011] 可选地,所述醚类溶剂为乙二醇二甲醚。

[0012] 可选地,所述稀释剂与溶剂的质量比,为(4~12):1。

[0013] 所述稀释剂与溶剂的质量比,为4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1、10:1、11:1、12:1中的任意值或任意二值所组成的范围值。

[0014] 可选地,质量比例为(6~9):1。

[0015] 可选地,所述锂盐选自双(氟磺酰)亚胺锂、双(三氟甲基)-磺酰亚胺锂中的至少一种。

[0016] 可选地,所述电解液中锂盐的质量浓度为9%~67%。

[0017] 所述电解液中锂盐的质量浓度为9%、12%、14.3%、18%、21%、24%、27%、30%、33.3%、36%、39%、42%、45%、48%、51%、54%、57%、60%、63%、66.7%、67%中的任意值或任意二值组成的范围值。

[0018] 可选地,为14.3%~33.3%。

[0019] 本申请的第二个方面,提供了上述电解液的制备方法。

[0020] 上述电解液的制备方法,步骤如下:

[0021] 先将锂盐溶解于溶剂中,混合,再添加稀释剂,混合,即得所述锂离子电池电解液。

[0022] 本申请中所述的锂盐易溶解于所述的溶剂中,难溶于所述的稀释剂中,因此先将锂盐溶解于溶剂中使其充分溶解后,再添加稀释剂,保持电解液中锂盐的浓度和电解液的粘度。

[0023] 可选地,所述锂离子电池包含正极、负极,以及上述电解液和/或上述电解液的制备方法所得的电解液。

[0024] 可选地,所述锂离子电池的正极为磷酸铁锂、钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰三元材料、钒基材料。

[0025] 可选地,所述锂离子电池的负极为金属锂、石墨、钛酸锂、硅碳。

[0026] 磷酸铁锂||锂金属全电池在循环过程中形成独特优异的SEI界面膜保护锂金属负极,减少锂金属动态沉积/溶解过程中的极化现象,并且富含氟化锂的正极/电解质相界面使得正极侧几乎不发生副反应。在大倍率下循环也依旧能够保持十分稳定的特性。

[0027] 采用上述方案制备的电池,其倍率性能相较于同组分低浓度电解液以及商业化电解液也大大提高,即实现30℃常温高倍率条件下的优良的循环稳定性以及较高的放电比容量。在60℃测试温度下,循环性能也十分优异。该电解液的本身也具有优异的物理性质,通过电解液在隔膜表面的接触角测试,发现其对隔膜的润湿性优良。并且通过明火对该电解液进行耐燃性测试,发现其亦具有优异的阻燃特性。本发明通过合理调控组分所得到的新型电解液配方为实现磷酸铁锂||锂金属全电池体系的稳定快充需求提供了很好的解决思路,还兼具高安全性的特点,具有很好的商业价值。

[0028] 本申请能产生的有益效果包括:

[0029] 1) 本申请所提供的电解液,具有优异的阻燃特性,受到明火无法点燃,能够增大锂离子电池的安全性。

[0030] 2) 本申请所提供的锂离子电池,稀释剂与电池的隔膜、电极片的浸润性好,充分缩短了所需的静置时间和活化时间。

[0031] 3) 本申请所提供的锂离子电池,在循环的过程中能在金属锂负极表面形成独特的SEI界面,降低金属锂负极沉积/溶解过程中的极化现象。

[0032] 4) 本申请所提供的锂离子电池,在循环的过程中,能在磷酸铁锂正极的表面形成富含氟化锂的CEI界面,使正极侧不发生副反应,在大倍率下也能保持稳定的特性。

附图说明

[0033] 图1为本申请实施例1中所制造电解液的阻燃能力;

[0034] 图2为本申请实施例1中所制造电解液的接触角测试;

[0035] 图3为本申请实施例1中所形成电池的循环测试;

[0036] 图4为本申请对比例3所制造电解液的阻燃能力;

[0037] 图5为本申请对比例3所制造电解液的接触角测试。

具体实施方式

[0038] 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。

[0039] 如无特别说明,本申请的实施例中的原料均购自阿拉丁。

[0040] 实施例1

[0041] 电解液的制备:将17.2g双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)溶解到10g乙二醇二甲醚(DME)中,搅拌均匀后,再加84.6g 1,1,2,2-四氟乙基2,2,3,3-四氟丙醚(TTE),静置12小时以上,制备得到电解液。

[0042] 将上述方法得到的电解液分别进行阻燃测试和接触角测试,见图1和图2。测试发现,该电解液完全不可燃烧,说明阻燃性能优异;且接触角降低,说明所配制的电解液具有更好的接触性能。

[0043] 锂离子电池的组装:按照磷酸铁锂正极片、隔膜、锂负极片的顺序组装并封装,制备锂离子电池。

[0044] 将所制备的锂离子电池进行充放电测试,测试在9C倍率($1C=0.47\text{mA cm}^{-2}$)下进行,所得数据见图3。测试发现,所制备的锂离子电池的库伦效率接近100%,容量最高可达 120mAhg^{-1} 。循环寿命可达4000次。

[0045] 实施例2-8

[0046] 电解液的成分与比例如表1,其他同实施例1。

[0047] 对比例1

[0048] 电解液的制备:将16.0g双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)溶解到10g乙二醇二甲醚(DME)中,搅拌均匀后,静置12小时以上,制备得到电解液。

[0049] 锂离子电池的组装:按照磷酸铁锂正极片、隔膜、锂负极片的顺序组装并封装,制备锂离子电池。

[0050] 对比例2

[0051] 电解液的制备:将3.50g双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)溶解到10g乙二醇二甲醚(DME)中,搅拌均匀后,静置12小时以上,制备得到电解液。

[0052] 锂离子电池的组装:按照磷酸铁锂正极片、隔膜、锂负极片的顺序组装并封装,制备锂离子电池。

[0053] 对比例3

[0054] 采用1mol/L六氟磷酸锂电解液(即1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}$),锂离子电池的组装:按照磷酸铁锂正极片、隔膜、锂负极片的顺序组装并封装,制备锂离子电池。

[0055] 表1实施例1-8与对比例1-3的技术参数

[0056]

编号	LISFI	DME	TTE	LISFI/(DME+TTE)	TTE/DME
实施例 1	13	10	120	0.100	12.00
实施例 2	12	10	90	0.120	9.00
实施例 3	17.2	10	84.8	0.181	8.48
实施例 4	16	10	80	0.178	8.00
实施例 5	14	10	60	0.200	6.00
实施例 6	25	10	40	0.500	4.00
实施例 7	100	10	90	1.00	9.00

[0057]

实施例 8	200	10	90	2.00	9.00
对比例 1	16	10	0	1.6	—
对比例 2	3.5	10	0	0.35	—
对比例 3			1 M LiPF_6 in EC/EMC = (1 : 1 vol.)		

[0058] 锂离子电池性能测试:

[0059] 以深圳新威的电池测试仪测试锂离子电池的放电容量、循环充放电寿命。其中9C倍率下的放电容量为 105mAh g^{-1} ,在 1.4mA cm^{-2} 的充电电流密度, 2.8mA cm^{-2} 的放电电流密度下恒电流充放电,电压区间为2.4-4.2V。

[0060] 表2实施例1-8与对比例1-3的性能

[0061]

编号	9C 倍率下的放电比容量	30℃500 次充放电后的容量保持率	60℃200 次充放电后的容量保持率
实施例 1	81mAh g ⁻¹	99.6 %	88.2 %
实施例 2	99mAh g ⁻¹	99.7 %	89.1 %
实施例 3	105mAh g ⁻¹	100 %	90.5 %
实施例 4	102mAh g ⁻¹	99.8 %	89.4 %
实施例 5	99mAh g ⁻¹	99.7 %	88.3 %
实施例 6	93mAh g ⁻¹	98.2 %	85.6 %
实施例 7	89mAh g ⁻¹	99.8 %	93.2 %
实施例 8	87mAh g ⁻¹	100 %	93.6 %
对比例 1	68mAh g ⁻¹	100 %	94.8 %
对比例 2	40mAh g ⁻¹	10.4 %	0 %
对比例 3	0mAh g ⁻¹	10.2 %	0 %

[0062] 实施例1-8与对比例1-3比,9C倍率下的放电比容量显著提高,与对比例2、3相比,30℃500次充放电后的容量保持率、0℃200次充放电后的容量保持率综合性能显著提高。特别是实施例2-5,溶剂和稀释剂质量比例为(6-9):1时,电解液所制备的锂离子电池的9C倍率下的放电比容量、30℃500次充放电后的容量保持率、0℃200次充放电后的容量保持率综合性能最佳。

[0063] 以上所述,仅是本申请的几个实施例,并非对本申请做任何形式的限制,虽然本申请以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限制本申请,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本申请技术方案的范围,利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例,均属于技术方案范围内。

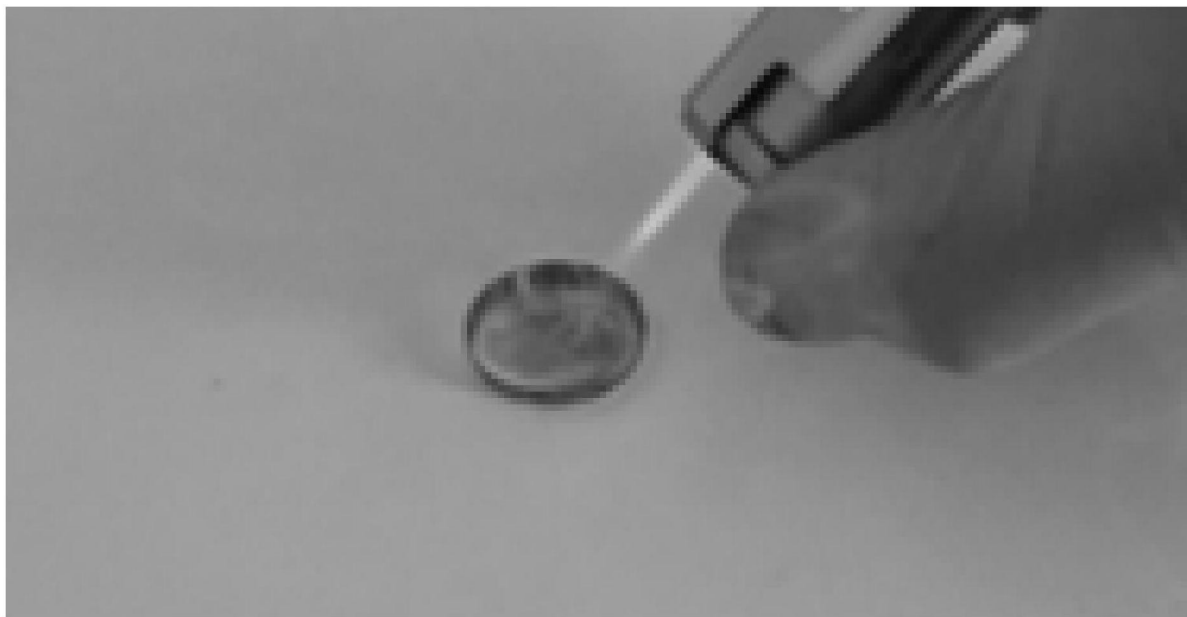


图1

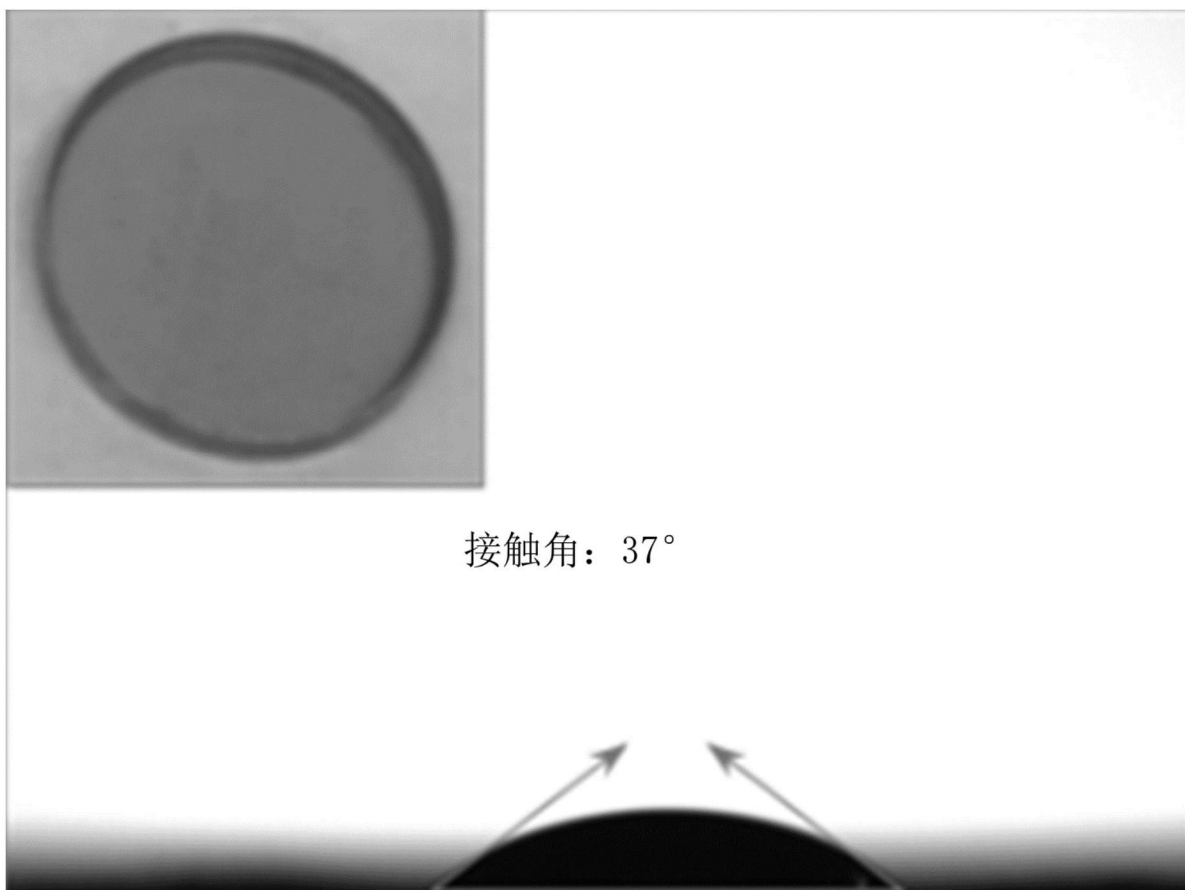


图2

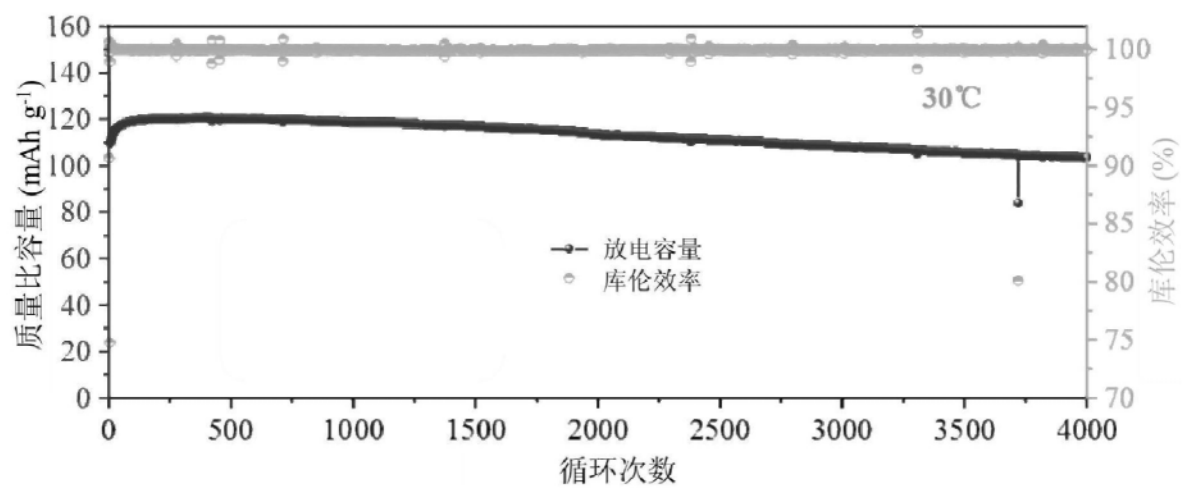


图3



图4

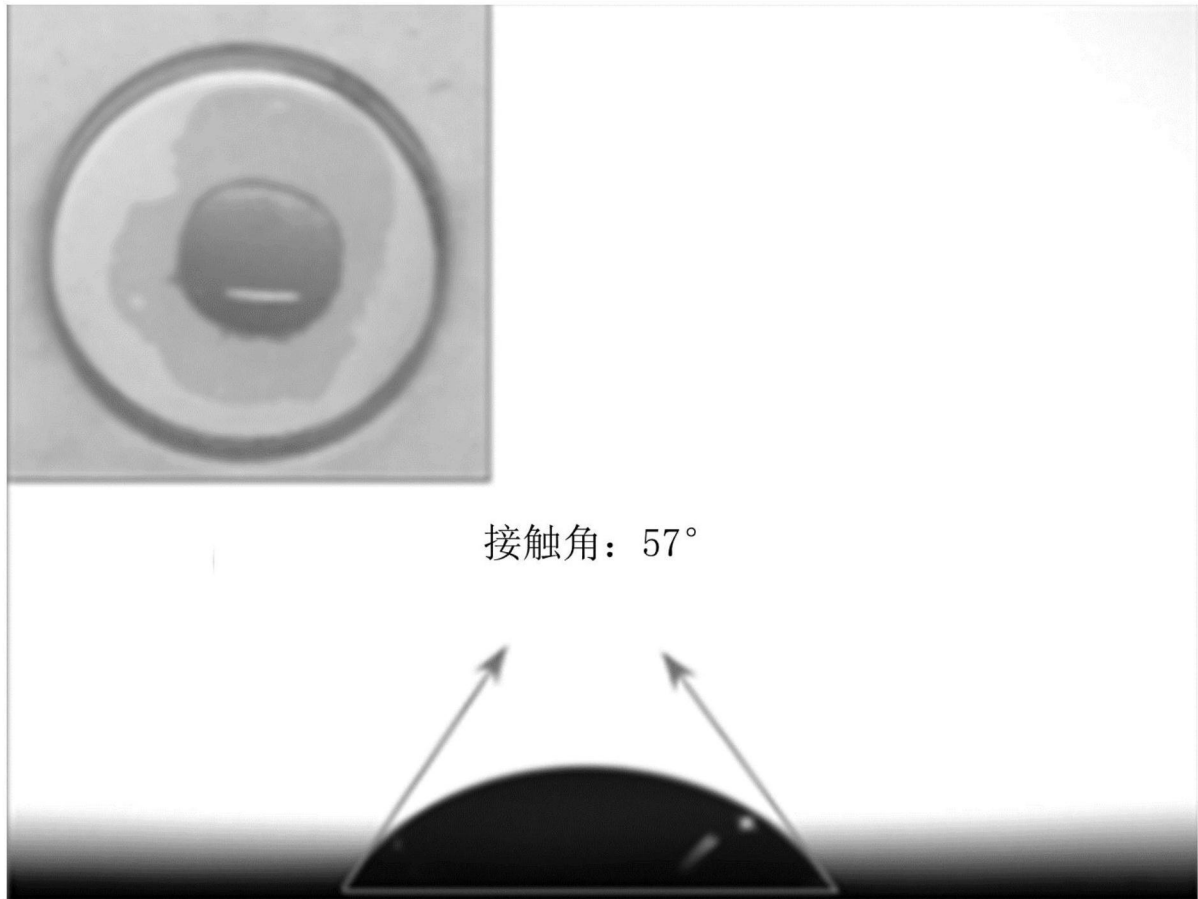


图5