



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 115084635 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 20

(21) 申请号 202210883812.X

H01M 10/058 (2010.01)

(22) 申请日 2022.07.26

(71) 申请人 湖南法恩莱特新能源科技有限公司

地址 410600 湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金园路216号

(72) 发明人 邵俊华 孔东波 宋东亮 王亚洲

韩飞 张利娟 李海杰 李渠成

郭飞 闫志卫 王郝为 施艳霞

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有

限公司 44205

专利代理师 罗新

(51) Int. Cl.

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种二次电池电解质及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种二次电池电解质及其制备方法和应用,本发明提供的二次电池电解质的制备原料包括:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、有机溶剂、活性金属盐和阻燃添加剂;其中阻燃添加剂包括双(2,2,2-三氟乙基)甲基磷酸酯和乙基磷酸双(2,2,2-三氟乙基)酯中的至少一种。本发明提出的二次电池电解质,能够有效提高二次电池的阻燃性能。本发明还提出了上述二次电池电解质的制备方法和应用。

1. 一种二次电池电解质,其特征在于,所述二次电池电解质的制备原料包括:
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、有机溶剂、活性金属盐和阻燃添加剂;
所述阻燃添加剂包括双(2,2,2-三氟乙基)甲基磷酸酯和乙基膦酸双(2,2,2-三氟乙基)酯中的至少一种。
2. 根据权利要求1所述的二次电池电解质,其特征在于,所述三羟甲基丙烷三丙烯酸酯占所述二次电池电解质的质量百分数为5~10%。
3. 根据权利要求1所述的二次电池电解质,其特征在于,所述阻燃添加剂占所述二次电池电解质的质量百分数为0.5~1.5%。
4. 根据权利要求1所述的二次电池电解质,其特征在于,所述二次电池电解质的制备原料还包括成膜助剂。
5. 根据权利要求1~4任一项所述的二次电池电解质,其特征在于,所述活性金属盐包括锂盐、钠盐和钾盐中的至少一种。
6. 根据权利要求1~4任一项所述的二次电池电解质,其特征在于,所述活性金属盐占所述二次电池电解质的质量百分数为10~20%。
7. 根据权利要求1~4任一项所述的二次电池电解质,其特征在于,所述有机溶剂占所述二次电池电解质的质量百分数为65~80%。
8. 一种如权利要求1~7任一项所述二次电池电解质的制备方法,其特征在于,包括将所述二次电池电解质的制备原料混合。
9. 一种二次电池,其特征在于,制备原料包括如权利要求1~7任一项所述二次电池电解质。
10. 根据权利要求9所述的二次电池,其特征在于,所述二次电池包括锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、锂金属电池、钠金属电池和钾金属电池中的至少一种。

一种二次电池电解质及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池技术领域,尤其是涉及一种二次电池电解质及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 1970年代,钾离子电池和锂离子电池被同时提出,但锂离子电池优异的性能让科学家纷纷放弃了对钾离子电池的研究,几乎全部投入了锂离子电池的研发浪潮中,锂离子电池也在过去50年获得了巨大的进步,尤其在1990年索尼实现了锂离子电池技术的商业化,使锂离子电池技术得到迅速发展。

[0003] 但是,受限于锂资源的低储量和高成本,其大规模运用将受到限制。钾资源在地壳含量高,且与锂金属拥有类似的物化性质,因此,钾离子电池逐渐引起了科学家们的注意。而且由于借助了锂离子电池技术、材料的研究基础,钾离子电池在近10年内取得了非常快的进展。

[0004] 钾离子电池具有较高的成本优势,同样也具备与锂离子电池相似的劣势:安全性。安全性问题的主要来源是高度易燃的碳酸酯类电解液(溶剂)和热稳定性差的电极材料。上述二次电池在短路或过充等条件下,可能发生起火爆炸。

[0005] 目前,锂离子电池的安全性能未完全克服,钾离子电池的安全性研究更是存在大量的空白。发展具有阻燃性能和热稳定性好的电解质是推动二次电池进一步商业化的一种方法。

发明内容

[0006] 本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明提出一种二次电池电解质,能够有效提高二次电池的阻燃性能。

[0007] 本发明还提供了上述二次电池电解质的制备方法。

[0008] 本发明还提供了上述二次电池的应用。

[0009] 根据本发明的第一方面实施例,提出了一种二次电池电解质,所述二次电池电解质的制备原料包括:

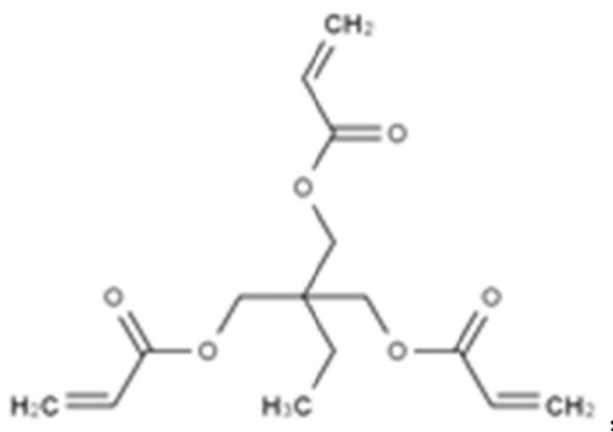
[0010] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(简称TPTA,CAS:15625-89-5)、有机溶剂、活性金属盐和阻燃添加剂;

[0011] 所述阻燃添加剂包括双(2,2,2-三氟乙基)甲基磷酸酯(简称BTMP)和乙基膦酸双(2,2,2-三氟乙基)酯(简称BTEP)中的至少一种。

[0012] 根据本发明实施例的二次电池电解质,至少具有如下有益效果:

[0013] (1) 本发明采用的二次电池电解质的制备原料中,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的结构式如下:

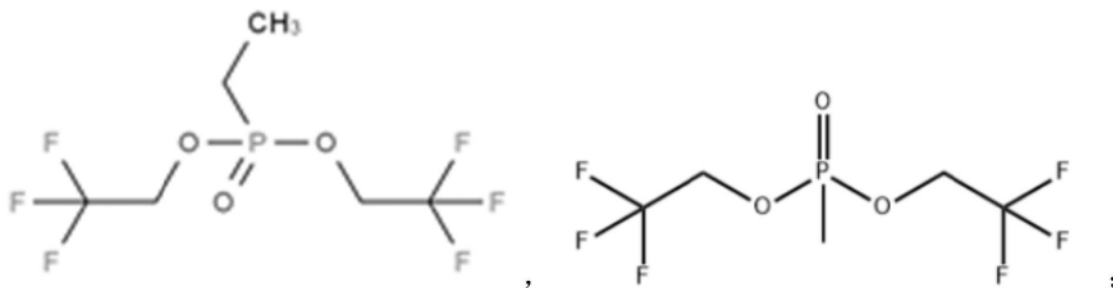
[0014]



[0015] 其在受热的条件下可发生聚合,由此使二次电池电解质由传统的液态变为凝胶状态(也可称为固液混合状态),降低了其流动性和挥发性;进一步的,如果二次电池发生燃烧等安全问题,凝胶状态,与液态电解质相比,可显著遏制火势的蔓延。

[0016] (2) 本发明提供的阻燃添加剂对应的结构式如下所示(左:乙基膦酸双(2,2,2-三氟乙基)酯(CAS:650-16-8),右:双(2,2,2-三氟乙基)甲基磷酸酯(CAS:757-95-9)):

[0017]



[0018] 根据上式可知的,上述阻燃添加剂中含有P和F,当其受热时会释放出含P或含F的自由基,进一步的会与H自由基结合,生成不燃物,阻断燃烧的链式反应;由此提升二次电池的阻燃性能和安全性能。

[0019] (3) 活性金属盐和有机溶剂是二次电池电解质的必要组成部分,其中活性金属盐中的活性金属离子可在二次电池电解质中穿梭,以满足二次电池充放电的要求;有机溶剂为活性金属离子的穿梭提供了适宜的环境。

[0020] 根据本发明的一些实施例,述三羟甲基丙烷三丙烯酸酯占所述二次电池电解质的质量百分数为5~10%。

[0021] 根据本发明的一些优选的实施例,述三羟甲基丙烷三丙烯酸酯占所述二次电池电解质的质量百分数为5.5~6.5%。

[0022] 根据本发明的一些实施例,所述有机溶剂占所述二次电池电解质的质量百分数为65~80%。

[0023] 根据本发明的一些实施例,所述有机溶剂占所述二次电池电解质的质量百分数为70~78%。

[0024] 根据本发明的一些实施例,所述有机溶剂选自碳酸乙烯酯(EC,CAS:96-49-1)、碳酸甲乙酯(EMC,CAS:623-53-0)、碳酸二乙酯(DEC,CAS:105-58-8)和碳酸丙烯酯(PC,CAS:108-32-7)中的至少一种。

[0025] 根据本发明的一些实施例,按重量份计,所述有机溶剂的配比约为:EC;EMC:DEC:

PC=25:40:20:15。

[0026] 根据本发明的一些实施例,所述活性金属盐占所述二次电池电解质的质量百分数为10~20%。

[0027] 根据本发明的一些优选的实施例,所述活性金属盐占所述二次电池电解质的质量百分数为13~17%。

[0028] 根据本发明的一些实施例,所述活性金属盐包括锂盐、钠盐和钾盐中的至少一种。

[0029] 根据本发明的一些优选的实施例,所述锂盐包括六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、二草酸硼酸锂(LiBOB)、草酸二氟硼酸锂(LiDFOB)、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)、二氟磷酸锂(LiPF₂O₂)和4,5-二氰基-2-三氟甲基咪唑锂(LiDTI)中的至少一种。

[0030] 根据本发明的一些优选的实施例,所述钠盐包括高氯酸钠、六氟磷酸钠和二氟磺酰亚胺钠中的至少一种。

[0031] 根据本发明的一些优选的实施例,所述钾盐包括六氟磷酸钾(KPF₆)、高氯酸钾(KClO₄)、双三氟甲烷磺酰亚胺钾(KTFSI)和双氟磺酰亚胺钾(KFSI)中的至少一种。

[0032] 根据本发明的一些实施例,所述阻燃添加剂占所述二次电池电解质的质量百分数为0.5~1.5%。

[0033] 根据本发明的一些实施例,所述阻燃添加剂占所述二次电池电解质的质量百分数约为1%。

[0034] 阻燃添加剂具有阻燃性能,但同时也可能会在一定程度上影响二次电池的循环性能,在上述比例范围内,可最好的平衡二次电池各方面的性能。

[0035] 根据本发明的一些实施例,所述二次电池电解质的制备原料还包括成膜助剂。

[0036] 根据本发明的一些实施例,所述成膜助剂占所述二次电池电解质的质量百分数为0.5~4.5%。

[0037] 根据本发明的一些优选的实施例,所述成膜助剂占所述二次电池电解质的质量百分数为1~2%。

[0038] 根据本发明的一些实施例,所述成膜助剂包括氟代碳酸乙烯酯(FEC)、1,3-丙磺酸内酯(1,3-PS)和碳酸亚乙烯酯(VC)中的至少一种;由此在包括所述二次电池电解质的二次电池循环过程中,负极表面会形成致密的保护膜,由此可尽可能避免因界面副反应导致的发热,进而起到提升阻燃性的作用。

[0039] 根据本发明的一些实施例,按质量百分数计,所述二次电池电解质的制备原料包括:

	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	5~10%;
	有机溶剂	65~80%;
[0040]	活性金属盐	10~20%;
	阻燃添加剂	0.5~1.5%;
	成膜助剂	0.5~4.5%;

[0041] 所述活性金属盐选自钾盐。

[0042] 根据本发明的第二方面实施例,提供了一种所述二次电池电解质的制备方法,包

括将所述二次电池电解质的制备原料混合。

[0043] 本发明提供的制备方法简单、易于实现,方便了所述二次电池电解质的大规模商用。

[0044] 根据本发明的一些实施例,所述混合,包括先将所述有机溶剂混合后,再将所述活性金属盐溶解于所得混合溶剂中,然后添加所述阻燃添加剂和成膜助剂,最后添加所述三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0045] 根据上述添加顺序,可降低所述混合所需时间,提升所述二次电池电解质的分散均匀程度。

[0046] 根据本发明的一些实施例,所述混合在隔绝氧气和水分的条件下进行;可以理解的是,可以在充满保护气体的手套箱中进行;进一步可以理解的是,所用保护气体包括氮气和惰性气体中的至少一种。

[0047] 根据本发明的第三方面实施例,提供了一种二次电池,制备原料包括所述二次电池电解质。

[0048] 由于所述二次电池采用了上述实施例二次电池电解质的全部技术方案,因此至少具有上述实施例的技术方案所带来的所有有益效果。

[0049] 根据本发明的一些实施例,所述二次电池包括锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、锂金属电池、钠金属电池和钾金属电池中的至少一种。

[0050] 由于金属钾的活性较金属锂更高,因此钾离子电池在负极表面生长的枝晶,以及加金属电池的负极,均更加易燃,且一旦燃烧火势更难抑制,因此传统用于锂离子电池的阻燃型电解质大多不适用于钾离子电池或钾金属电池,本发明提供的二次电池电解质具有更高的向下兼容性,即可适用于各种常见的二次电池,性能更优、普适性更强。

[0051] 根据本发明的一些实施例,所述二次电池的制备原料还包括正极活性物质。

[0052] 根据本发明的一些实施例,当所述二次电池为钾离子电池和钾金属电池中的至少一种时,所述正极活性物质包括普鲁士蓝。

[0053] 若无特殊说明,本发明中的“约”表示允许误差范围在 $\pm 2\%$ 之间,例如约100表示的实际含义是 $100 \pm 2\% \times 100$,即98~102。

[0054] 本发明的其它特征和优点将在随后的说明书中阐述,并且,部分地从说明书中变得显而易见,或者通过实施本发明而了解。

具体实施方式

[0055] 以下将结合实施例对本发明的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述,以充分地理解本发明的目的、特征和效果。显然,所描述的实施例只是本发明的一部分实施例,而不是全部实施例,基于本发明的实施例,本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例,均属于本发明保护的范围。

[0056] 实施例1

[0057] 本实施例制备了一种二次电池电解质,主要用于钾离子电池,具体制备原料如表1所示,具体制备方法如下:

[0058] 在室温下(10~40℃范围内,对本实施例所得二次电池电解质的性能几乎无影响),手套箱中,将碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯:碳酸丙烯酯按质量比25:40:20:15

例配置混合溶剂；

[0059] 将钾盐溶解于上述混合溶剂中；

[0060] 再加入占二次电池电解质总质量1.5wt%的成膜助剂FEC、占总质量1wt%的阻燃添加剂；

[0061] 最后加入占二次电池电解质总质量6wt%的凝胶单体。

[0062] 实施例2~6和对比例1~3分别制备了一种用于钾离子电池的二次电池电解质，与实施例1的区别在于：

[0063] 具体制备原料种类和配比不同，具体区别如表1所示。

[0064] 表1实施例1~6和对比例1~3中二次电池电解质的制备原料(质量百分数)

	有机溶剂质量比	钾盐	FEC	阻燃添加剂			TPTA
		KPF ₆		BTMP	BTEP	TMP	
[0065] 实施例1	EC; EMC: DEC: PC=25: 40: 20:15	15%	1.5%		0.5%		6%
实施例2	EC; EMC: DEC: PC=25: 40: 20:15	15%	1.5%		1%		6%
实施例3	EC; EMC: DEC: PC=25: 40: 20:15	15%	1.5%		1.5%		6%
实施例4	EC; EMC: DEC: PC=25: 40: 20:15	15%	1.5%	0.5%			6%
实施例5	EC; EMC: DEC: PC=25: 40: 20:15	15%	1.5%	1%			6%
[0066] 实施例6	EC; EMC: DEC: PC=25: 40: 20:15	15%	1.5%	1.5%			6%
对比例1	EC; EMC: DEC: PC=25: 40: 20:15	15%	1.5%				
对比例2	EC; EMC: DEC: PC=25: 40: 20:15	15%	1.5%				6%
对比例3	EC; EMC: DEC: PC=25: 40: 20:15	15%	1.5%			1%	6%

[0067] 表1中，二次电池电解质的余量为有机溶剂。TMP表示三(2,2,2-三氟乙基)磷酸酯(CAS:358-63-4)。

[0068] 测试例

[0069] 本测试例制备了一种钾离子电池(软包)，具体的：

[0070] 软包电池的设计容量为5Ah，保液量为15±0.1g，电池正负极设计容量之比约为0.9。

[0071] 电解质分别来自实施例1~6和对比例1~2；

[0072] 正极材料活性材料为普鲁士蓝；

[0073] 负极活性材料为硬碳；

[0074] 正负极集流体为铝箔；

[0075] 隔膜为聚乙烯膜。

[0076] 进一步的钾离子电池注液后，需先常温（约25℃）静置24h，之后于75℃静置2.5h，以使三羟甲基丙烷三丙烯酸酯发生凝胶聚合，形成凝胶状态的电解质，之后再常温（约25℃）静置24h，最后才能进行电化学性能测试。

[0077] 具体的，电化学性能测试的温度约为25℃；

[0078] 首周充电倍率为1C，放电倍率为10C（化成、分容后的首周），循环测试的电压为2.5～3.6V；

[0079] 首周充放电完成后，需常温（约25℃）静置24h；

[0080] 静置完成后在约25℃的温度下，以0.5C/0.5C充放电循环测试300周，测试结果如表2所示。

[0081] 本发明还测试了钾离子电池的自熄测试，测试方法为：将实施例1～6和对比例1～3所得电解质用镊子夹住（液体用玻璃棒蘸取，对比例1）置于酒精灯点燃，保持5秒，再将电解质移开酒精灯火焰，记录电解质熄灭时间。测试结果如表2所示。

[0082] 表2实施例1～6和对比例1～2所得二次电池电解液对应钾离子电池的性能结果

[0083]

	容量保持率%	自熄时间s
实施例1	81.3	4
实施例2	80.8	1
实施例3	78.6	1
实施例4	81.6	5
实施例5	80.2	1
实施例6	77.5	1
对比例1	84.7	12
对比例2	82.6	8
对比例3	74.5	1

[0084] 由表2中实施例1～3的结果可知，在钾离子电池用二次电池电解质中，随着阻燃添加剂的含量提升，钾离子电池燃烧后的自熄时间显著缩短，但是当阻燃添加剂的含量超过1wt%后，自熄时间的下降趋势不明显。但是如果阻燃添加剂的添加量超出本发明要求的范围，则会对钾离子电池的循环性能起到一定的负性影响。

[0085] 对比实施例1～3和实施例4～6的试验结果可知，本发明采用的两种阻燃剂的阻燃性能相当，均可起到良好的阻燃效果。

[0086] 实施例2和对比例1的结果对比可知，若二次电池电解质中不添加阻燃添加剂，也不添加可形成凝胶的单体，虽然钾离子电池的循环性能略好，但是其自熄时长是实施例2的12倍，具有较高的安全隐患。

[0087] 对比例1～2对比可知，单独添加TPTA也具有一定的阻燃性能，但是其效果显著低于其他实施例，由此说明，本发明中阻燃添加剂和TPTA之间发生了协同作用，可显著提升钾离子电池的阻燃性能。

[0088] 实施例1和对比例3对比可知,若将本发明电解质中的阻燃剂替换为传统技术中常用的阻燃剂,则虽然也具有较高的阻燃效果,但是所得电池的电化学性能较差(容量保持率),由此说明,在钾离子电池中,本发明提供的电解质中,各成分之间发生了协同作用,在保证阻燃性能的同时,还可最大程度降低对电化学性能的降低。

[0089] 上面对本发明实施例作了详细说明,但是本发明不限于上述实施例,在所属技术领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。此外,在不冲突的情况下,本发明的实施例及实施例中的特征可以相互组合。