



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106920992 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 04

(21) 申请号 201510992123. 2

(22) 申请日 2015. 12. 27

(71) 申请人 深圳市沃特玛电池有限公司

地址 518000 广东省深圳市坪山新区坪山竹
坑社区工业区 9 栋 1-3 层

(72) 发明人 杨斌斌 饶睦敏 钱龙 许浩
巴静

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567(2010. 01)

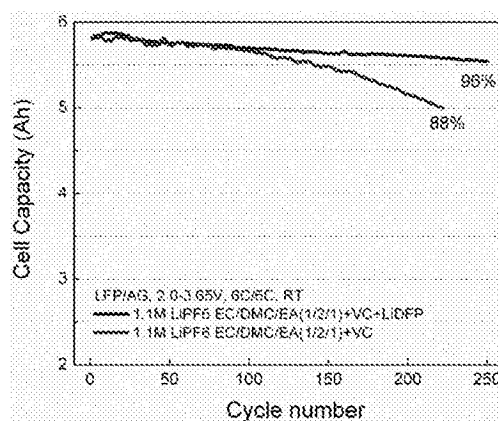
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种高倍率容量型动力电池电解液

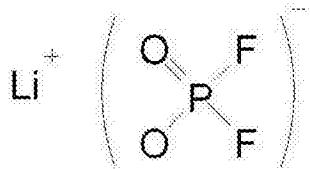
(57) 摘要

本发明提供一种高倍率高容量型动力电池电解液, 包含有锂盐、非水有机溶剂、功能添加剂及成膜添加剂, 所述成膜添加剂为锂盐双氟亚磷酸锂。本发明在现有功能添加剂例如包含 VC 的电解液的基础上, 加入一种新型锂盐添加剂 LiDFP, 优化 SEI 膜化学组成, 提升负极 / 电解液界面 Li^+ 传输动力学, 改善动力电池高倍率循环性能。



1. 一种高倍率高容量型动力电池电解液, 包含有锂盐、非水有机溶剂、功能添加剂及成膜添加剂, 其特征在于: 所述成膜添加剂为锂盐双氟亚磷酸锂。

2. 如权利要求 1 所述的高倍率高容量型动力电池电解液, 其特征在于: 所述锂盐双氟亚磷酸锂的结构式如下:



3. 如权利要求 2 所述的高倍率高容量型动力电池电解液, 其特征在于: 所述成膜添加剂在非水有机溶剂中的质量百分含量为 0.5-2%。

4. 如权利要求 1 所述的高倍率高容量型动力电池电解液, 其特征在于: 锂盐为锂盐六氟磷酸锂。

5. 如权利要求 1 所述的高倍率高容量型动力电池电解液, 其特征在于: 所述非水有机溶剂含有环状碳酸酯和线性碳酸酯。

6. 如权利要求 5 所述的高倍率高容量型动力电池电解液, 其特征在于: 所述环状碳酸酯和线性碳酸酯选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸乙酯中的一种或几种的组合。

7. 如权利要求 1 所述的高倍率高容量型动力电池电解液, 其特征在于: 所述功能添加剂选自碳酸亚乙烯酯、1,3-丙磺酸内酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸乙烯亚乙烯酯、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、1,3-丙烯磺酸内酯、甲烷二磺酸亚甲酯、1,4-丁磺酸内酯、联苯、氟苯、环己基苯、叔丁基苯、六甲基二硅胺、七甲基二硅胺、丁二腈、己二腈中的一种或几种的组合。

8. 如权利要求 7 所述的高倍率高容量型动力电池电解液, 其特征在于: 所述的功能添加剂在电解液中的质量百分含量为 0.5-10%。

一种高倍率容量型动力电池电解液

【技术领域】

【0001】 本发明涉及锂电池技术领域,尤其涉及一种高倍率容量型动力电池电解液。

【背景技术】

【0002】 目前,锂电池已经越来越广泛地应用于电动汽车领域。现有商用电解液负极功能添加剂例如碳酸亚乙烯酯 VC 所形成聚合物 SEI 膜 (solid electrolyte interface, 固体电解质界面膜) 虽然成膜效率高、循环稳定性好,但成膜阻抗高,在负极高压实的情况下进一步阻碍了电池高倍率充放电过程中锂离子的迁移,并不能满足动力电池高倍率高容量的要求。现有的电解液改善倍率性能可通过溶剂复配降低电解液粘度、提高电解质锂盐的溶解度 (增加离子数量)、改善电解液与正负极界面和增加电解液对正负极材料的浸润性等来实现。公开号 CN1925207A 专利在电解液中添加冠醚一定程度上提高电解液电导率,但倍率性能仍受限于负极 / 电解液界面离子传导,而且冠醚毒性高,价格昂贵,并不适用于大批量应用;CN 102496739A 专利通过含氟溶剂 FEC 的引入降低了电解液的粘度和锂盐的离解度,提高了电解液离子电导率和离子在电极材料中的扩散速率,有效降低 SEI 膜阻抗,但 FEC 量过多易于在负极表面还原产生 HF,引发不良副反应;同样 CN103715457A 专利使用二甲基乙酰胺作为添加剂,仅仅是提高了非水电解液电导率,无法从根本上满足电池高倍率高容量的要求。

【发明内容】

【0003】 本发明所要解决的技术问题在于提供一种高倍率容量型动力电池电解液,以改善动力电池倍率充放电特性。

【0004】 为了实现上述目的,本发明提供一种高倍率高容量型动力电池电解液,包含有锂盐、非水有机溶剂、功能添加剂及成膜添加剂,所述成膜添加剂为锂盐双氟亚磷酸锂。

【0005】 本发明的有益效果是:本发明在现有功能添加剂例如包含 VC 的电解液的基础上,加入一种新型锂盐添加剂 LiDFP,优化 SEI 膜化学组成,提升负极 / 电解液界面 Li^+ 传输动力学,改善动力电池高倍率循环性能。

【附图说明】

【0006】 图 1 为本发明高倍率高容量型动力电池电解液的成膜添加剂氟亚磷酸锂的化学结构。

【0007】 图 2 为发明高倍率高容量型动力电池电解液的负极 SEI 膜模型。

【0008】 图 3 为本发明高倍率高容量型动力电池电解液与现有技术的动力电池电解液分别制成的电池在常温 6C 循环 200 周性能曲线图。

【0009】 图 4 为发明高倍率高容量型动力电池电解液与其他现有的动力电池电解液形成的负极 SEI 界面的阻抗谱图。

【具体实施方式】

[0010] 为了使本发明的目的、技术方案和有益技术效果更加清晰明白，以下结合附图和具体实施方式，对本发明进行进一步详细说明。应当理解的是，本说明书中描述的具体实施方式仅仅是为了解释本发明，并不是为了限定本发明。

[0011] 本发明提供一种高倍率高容量型动力电池电解液，包含有锂盐、非水有机溶剂、功能添加剂及成膜添加剂，所述成膜添加剂为锂盐双氟亚磷酸锂。

[0012] 本实施方式中，所述锂盐为锂盐六氟磷酸锂。

[0013] 所述非水有机溶剂含有环状碳酸酯和线性碳酸酯。在本实施方式中，所述环状碳酸酯和线性碳酸酯选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸乙酯中的一种或几种的组合。

[0014] 所述功能添加剂选自碳酸亚乙烯酯、1,3-丙磺酸内酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸乙烯亚乙烯酯、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、1,3-丙烯磺酸内酯、甲烷二磺酸亚甲酯、1,4-丁磺酸内酯、联苯、氟苯、环己基苯、叔丁基苯、六甲基二硅胺、七甲基二硅胺、丁二腈、己二腈中的一种或几种的组合。所述的功能添加剂在电解液中的质量百分含量为 0.5-10%。

[0015] 锂盐双氟亚磷酸锂 LiDFP 的结构式如图 1 所示。所述成膜添加剂在非水有机溶剂中的质量百分含量为 0.5-2%。锂盐双氟亚磷酸锂 LiDFP 作为成膜添加剂能与 VC 共同作用，改善 SEI 膜化学组成，降低负极 / 电解液界面阻抗，提升锂离子界面传输动力学。同时可补充活性锂离子，保证高倍率循环过程锂离子的消耗。这是因为 LiDFP 阴离子结构具有高度对称性，电负中心 P 原子同具有强烈吸电子能力的 -F 官能团相连，使阴离子的电荷分布比较分散，离子半径大，因此具有非常高的解离度，其电解液电导率高。从电化学反应上看，P 元素成膜剂在负极还原的化学组成中含有较多 Li_xPF_y 和 Li_xPOF_y ，以上物质与 VC 还原产物共同构建的 SEI 膜具有更好的锂离子传导性能和稳定性 (SEI 膜模型如图 2)。综上，双氟亚磷酸锂 LiDFP 是一种很有潜力的电解液成膜添加剂。

[0016] 实施例 1：室温下，在充满氩气的手套箱中将碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC)、乙酸乙酯 (EA) 按照质量比 1:2:1 进行混合，向其中添加质量百分含量为 2% 的碳酸亚乙烯酯 (VC) 和 1% 双氟亚磷酸锂 (LiDFP)，再加入锂盐六氟磷酸锂 LiPF_6 溶解至浓度为 1.1mol/L，制备成电解液 1。

[0017] 实施例 2：室温下，在充满氩气的手套箱中将碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC)、乙酸乙酯 (EA) 按照质量比 1:2:1 进行混合，向其中添加质量百分含量为 2% 的碳酸亚乙烯酯 (VC)，再加入锂盐六氟磷酸锂 LiPF_6 溶解至浓度为 1.1mol/L，制备成电解液 2。

[0018] 使用铁锂作为正极、石墨作为负极，负极压实 $\geq 1.60\text{g/cm}^3$ ，同时使用实施例 1 和 2 电解液组装成圆柱全电池，容量 5.8Ah 以 6C 电流进行倍率充放电循环，测定结果如图 3 所示。

[0019] 从图 3 可以看出：电解液 1、电解液 2 常温 6C 循环 200 周容量保持率分别为 96%、88%，LiDFP 添加剂的加入能有效改善高容量动力电池的倍率循环性能，这是因为纯 VC 作为成膜剂在负极高压实密度的情况下界面阻抗大，阻碍了锂离子的快速迁移，导致极化大负极析锂，循环跳水。

[0020] 另外，从图 4 交流阻抗谱图可以看出：LiDFP 的加入能有效降低负极 / 电解液界面 SEI 膜的阻抗，提升锂离子界面传输动力学，满足负极高压实密度下的高倍率循环性能。

[0021] 本发明的加入的新型锂盐添加剂 LiDfP, 电解液常规添加剂 VC 共同作用, 在负极表面形成稳定性高且界面阻抗低的 SEI 膜, 改善高容量动力电池在高倍率充放电情况下的循环性能。LiDfP 阴离子结构具有高度对称性, 电负中心 P 原子同具有强烈吸电子能力的 -F 官能团相连, 使阴离子的电荷分布比较分散, 离子半径大, 因此具有非常高的解离度, 其电解液电导率高。从电化学反应上看, P 元素成膜剂在负极还原的化学组成中含有较多 Li_xPF_y 和 Li_xPOF_y , 以上物质与 VC 还原产物共同构建的 SEI 膜具有更好的锂离子传导性能和稳定性。

[0022] 本发明并不仅仅限于说明书和实施方式中所描述, 因此对于熟悉领域的人员而言可容易地实现另外的优点和修改, 故在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念的精神和范围的情况下, 本发明并不限于特定的细节、代表性的设备和这里示出与描述的图示示例。

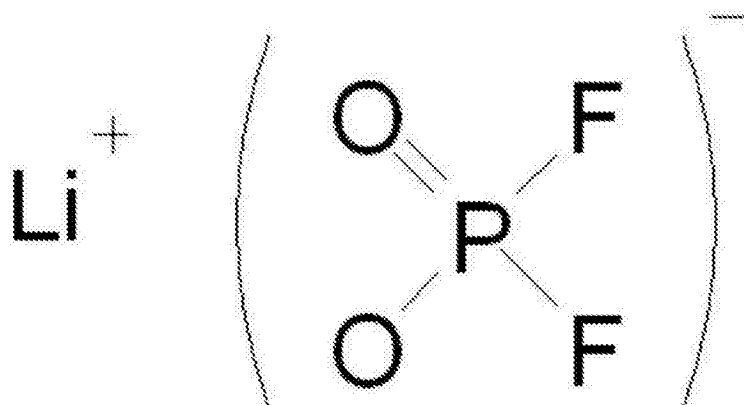


图 1

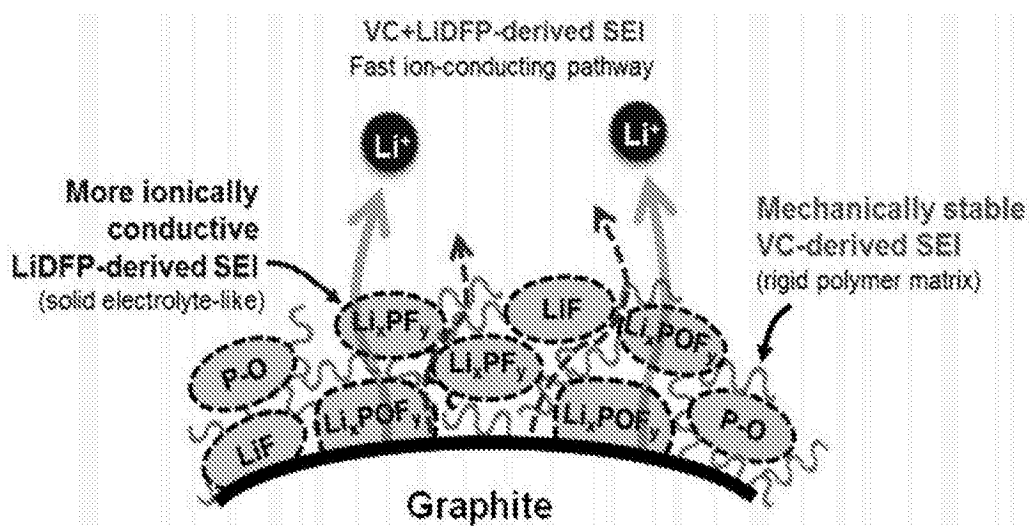


图 2

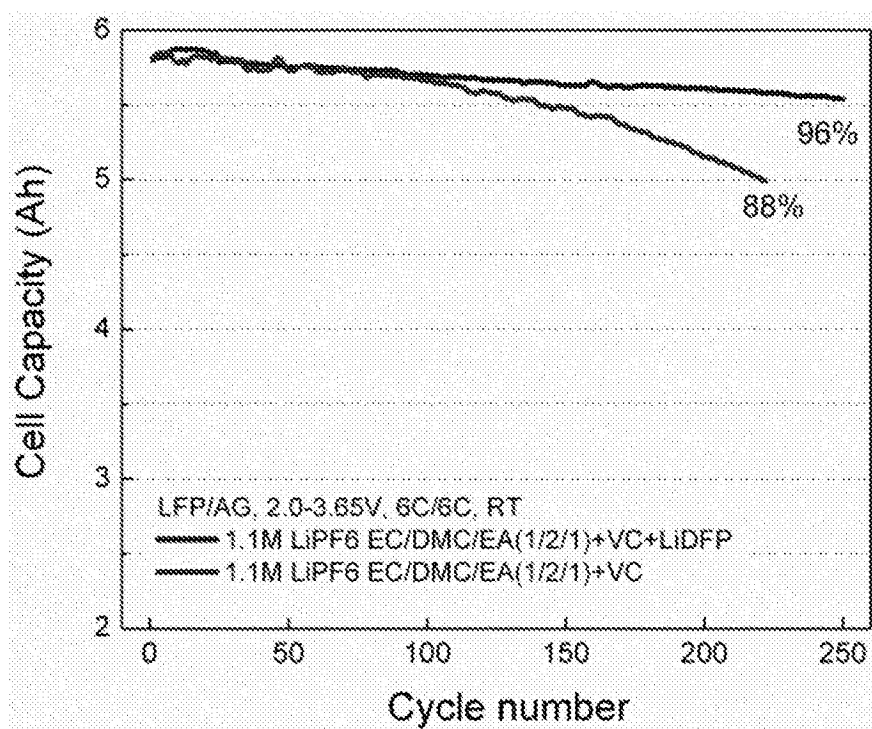


图 3

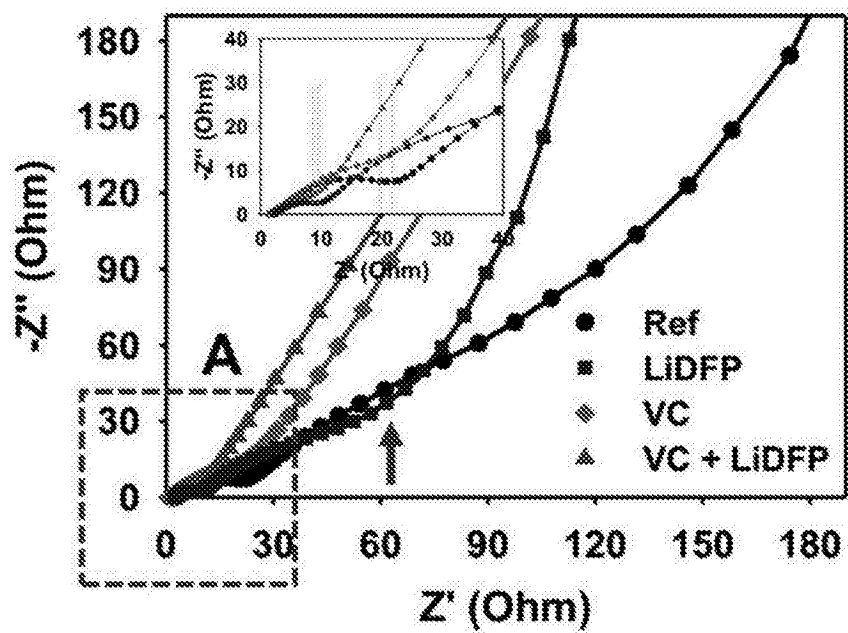


图 4