



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106920995 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 04

(21) 申请号 201510999794. 1

H01M 10/0525(2010. 01)

(22) 申请日 2015. 12. 28

(71) 申请人 张家港市国泰华荣化工新材料有限公司

地址 215634 江苏省苏州市张家港市扬子江
国际化学工业园南海路 9 号

(72) 发明人 秦虎 吴钦 甘朝伦 袁翔云
赵世勇

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

代理人 孙仿卫

(51) Int. Cl.

H01M 10/0568(2010. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种非水电解液及动力电池

(57) 摘要

本发明涉及一种非水电解液,包括锂盐和有机溶剂,所述的锂盐包括锂盐A,所述的锂盐A在所述的非水电解液中的质量百分比为0.01~10%,所述的锂盐A为选自如下结构式中的一种或几种的组合:



O、O = S = O或O = P = O, R²、R³独立地为F或C_nF_{2n+1},并且R²、R³为不同的基团,其中n为1~10整数。本发明的锂盐A的原材料来源充足,化学稳定性好,用量少;锂盐A加入锂电池非水电解液,可能增加电解液离子电导率;含有锂盐A的锂电池非水电解液应用于锂离子电池,电池的高温循环性能明显提升。

1. 一种非水电解液,包括锂盐和有机溶剂,其特征在于:所述的锂盐包括锂盐A,所述的锂盐A在所述的非水电解液中的质量百分比为0.01~10%,所述的锂盐A为选自如下结构式中的一种或几种的组合:
$$\text{R}^2-\text{R}^1-\overset{\text{Li}^+}{\text{N}}-\text{R}^1-\text{R}^3$$
,式中, R^1 为 $\text{S}=\text{O}$ 、 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 或 $\text{O}=\text{P}=\text{O}$, R^2 、 R^3 独立地为 F 或 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$,并且 R^2 、 R^3 为不同的基团,其中 n 为1~10整数。

2. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于:所述的锂盐A为选自 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)]$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)]$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)]$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)]$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)]$ 中的一种或几种。

3. 根据权利要求1或2所述的非水电解液,其特征在于:所述的锂盐A在所述的非水电解液中的质量百分比为1~2%。

4. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于:所述的锂盐还包括其他锂盐,所述的其他锂盐为 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiC}_2\text{O}_4\text{BC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFC}_6\text{F}_5\text{BC}_2\text{O}_4$ 中的一种或多种。

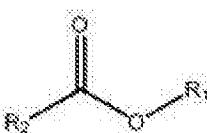
5. 根据权利要求4所述的非水电解液,其特征在于:所述的其他锂盐在所述的非水电解液中的摩尔浓度为0.001~2mol/L。

6. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于:所述的有机溶剂为碳酸酯类有机溶剂、醚类有机溶剂、羧酸酯类有机溶剂中的一种或几种的混合溶剂。

7. 根据权利要求6所述的非水电解液,其特征在于:所述的碳酸酯类有机溶剂为选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯、 γ -丁内酯、碳酸亚丁酯中的一种或几种的组合;

所述的醚类有机溶剂为选自1,3-二氧五环或乙二醇二甲醚;

所述的羧酸酯类有机溶剂为选自如下结构式中的一种或几种的组合,所述的结构式

为:,其中, R_1 、 R_2 独立地为氢、碳原子数为1~4的烷基、碳原子数为1~4的烷氧基。

8. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于:所述的非水电解液还包括添加剂,所述的添加剂为选自联苯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸丁烯酯、1,3-(1-丙烯)磺内酯、亚硫酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、环己基苯、叔丁基苯、丁二腈中的一种或多种。

9. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于:所述的添加剂的质量占所述的非水电解液的质量的2~15%。

10. 一种动力电池,其特征在于:其采用权利要求1至9中任一项所述的非水电解液。

一种非水电解液及动力电池

技术领域

[0001] 本发明属于电化学技术领域,具体涉及一种非水电解液及动力电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于具备能量密度高、功率密度大、循环性能好、无记忆效应、绿色环保等特点,在移动通信设备如移动电话、移动摄像机、笔记本电脑、手机等各种电子产品中得到广泛应用,同时也是未来电动汽车的供能系统中强有力候选者。锂电池电解液使用的链状有机溶剂常有:碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、等以及它们的两种或多种混合物,使用的锂盐通常有:六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、二草酸合硼酸锂、三氟甲基磺酸锂、双氟磺酰亚胺锂等以及它们的两种或多种混合物。由于六氟磷酸锂存在易分解的性质,特别在非水电解液存在微量水分条件下,锂盐的分解速度会进一步加快。而锂电池高温使用环境将会促使电解液的HF含量显著增加,HF将会破坏锂电池正负极表面的SEI膜,从而严重影响锂电池的电化学性能。

[0003] 随着的锂电池的应用领域扩展,特别电动汽车的快速发展,市场对动力电池性能提高严格要求,各项测试都给出明确指标参数,如单体电池常温循环1500周以上等。而高温条件下,电池正负极界面SEI膜将加速裂化,导致电池性能急剧下降。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种非水电解液及动力电池,该非水电解液中的锂盐A可以增加电解液的离子导电率,参与界面SEI成膜,提高界面稳定性,从而改善电池的电化学性能。

[0005] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0006] 一种非水电解液,包括锂盐和有机溶剂,所述的锂盐包括锂盐A,所述的锂盐A在所述的非水电解液中的质量百分比为0.01~10%,所述的锂盐A为选自如下结构式中的一种或几种的组合:

$$\text{R}^2-\text{R}^1-\overset{\text{Li}^+}{\text{N}}-\text{R}^1-\text{R}^3$$
 式中, R^1 为 $\text{S}=\text{O}$ 、 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 或 $\text{O}=\text{P}=\text{O}$, R^2 、 R^3 独立地为F或 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$,并且 R^2 、 R^3 为不同的基团,其中n为1~10整数。

[0007] 优选地,所述的锂盐A为选自 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)]$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)]$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)]$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)]$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)]$ 中的一种或几种。

[0008] 优选地,所述的锂盐A在所述的非水电解液中的质量百分比为1~2%。

[0009] 优选地,所述的锂盐还包括其他锂盐,所述的其他锂盐为 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiC}_2\text{O}_4\text{BC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFC}_6\text{F}_5\text{BC}_2\text{O}_4$ 中的一种或多种。

[0010] 进一步优选地,所述的其他锂盐在所述的非水电解液中的摩尔浓度为0.001~2mol/L。

[0011] 更优选地,所述的其他锂盐在所述的非水电解液中的摩尔浓度为1~1.2mol/L。

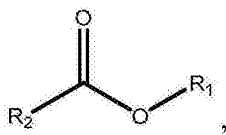
[0012] 优选地,所述的有机溶剂为碳酸酯类有机溶剂、醚类有机溶剂、羧酸酯类有机溶剂

中的一种或几种的混合溶剂

[0013] 进一步优选地,所述的碳酸酯类有机溶剂为选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯、 γ -丁内酯、碳酸亚丁酯中的一种或几种的组合;

[0014] 所述的醚类有机溶剂为选自1,3-二氧五环或乙二醇二甲醚;

[0015] 所述的羧酸酯类有机溶剂为选自如下结构式中的一种或几种的组合,所述的结构

式为: 其中,R₁、R₂独立地为氢、碳原子数为1~4的烷基、碳原子数为1~4的烷氧基。

[0016] 优选地,所述的非水电解液还包括添加剂,所述的添加剂为选自联苯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸丁烯酯、1,3-(1-丙烯)磺内酯、亚硫酸乙酯、硫酸乙酯、环己基苯、叔丁基苯、丁二腈中的一种或多种。

[0017] 进一步优选地,所述的添加剂的质量占所述的非水电解液的质量的2~15%。

[0018] 更优选地,所述的添加剂的质量占所述的非水电解液的质量的3~5%。

[0019] 一种动力电池,其上述非水电解液。

[0020] 该动力电池为锂一次电池或锂二次电池。

[0021] 由于上述技术方案运用,本发明与现有技术相比具有下列优点:

[0022] 1. 锂盐A的原材料来源充足,化学稳定性好,用量少;2. 锂盐A加入锂电池非水电解液,可能增加电解液离子电导率;3. 含有锂盐A的锂电池非水电解液应用于锂离子电池,电池的高温循环性能明显提升。

具体实施方式

[0023] 为了进一步改善动力电池的高温性能,我们将锂盐A添加到锂电池非水电解液中,该物质有助于改善电解液的离子导电率,同时锂盐A能够参与界面SEI膜的形成,有助于增加SEI膜的稳定性,进而提电池的循环稳定性,防止高温条件下电池的裂化。

[0024] 下面将结合具体实施例对本发明作详细说明,本文中如未说明,百分数均为重量百分比:

[0025] 电解液配置及样品检测方法说明

[0026] 常规电解液制备:按表1中的配比称取碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)。在湿度小于1%的手套箱中,充分混合均匀,配置成电解液溶剂。然后,分次加入总量为1mol/L的电解质盐LiPF₆,待电解质盐充分溶解,添加2%碳酸亚乙烯酯(VC)和2%的1,3-丙烷磺内酯(PS);搅拌15分钟后,添加1%LiTFSI(Li[N(SO₂CF₃)₂])或LiFSI(Li[N(SO₂F)₂])。搁置24小时;即得到对比例使用的常规电解液;

[0027] 实施例制备:在常规电解液中添加不同含量的锂盐LiFPFSI(Li[N(SO₂F)(SO₂C₂F₅)]),搅拌半小时后,搁置24小时;即得到实施例电解液。

[0028] 实验过程:将对比例和实施例两种电解液注入到1Ah的动力电池体系,电池分别在常温 and 高温(60℃)环境下进行1C循环测试,测试结果参见表1。

[0029] 表1

[0030]

样 品	电解液	添加剂	其它锂盐	锂 盐 A 添 加 量 (%)	500 周循环(常 温), 电池容量 保持率 (%)	300 周 循 环(60℃), 电 池 容 量 保 持 率 (%)
对 比 例 1	1.2 mol/L LiPF ₆ /EC+EMC (V/V,3/7)	2%VC+ 2%PS	0.5%LiTFSI	0	95.84	90.93
对 比 例 2	1.2 mol/L LiPF ₆ /EC+EMC (V/V,3/7)	2%VC+ 2%PS	1%LiTFSI	0	96.45	93.75
对 比 例 3	1.2 mol/L LiPF ₆ /EC+EMC (V/V,3/7)	2%VC+ 2%PS	3% LiTFSI	0	96.48	92.85
实 施 例 1	1 mol/L LiPF ₆ /EC+EMC (V/V,3/7)	2%VC+ 2%PS	0	0.2	95.55	92.90
实 施 例 2	1 mol/L LiPF ₆ /EC+EMC (V/V,3/7)	2%VC+ 2%PS	0	0.5	97.13	94.02
实 施	1 mol/L LiPF ₆ /EC+EMC	2%VC+ 2%PS	0	1	97.32	94.34

[0031]

例 3	(V/V,3/7)					
实 施 例 4	1.2 mol/L LiPF ₆ /EC+EMC (V/V,3/7)	2%VC+ 2%PS	0	0.2	96.04	93.05
实 施 例 5	1.2 mol/L LiPF ₆ /EC+EMC (V/V,3/7)	2%VC+ 2%PS	0	0.5	96.15	94.54
实 施 例 6	1.2 mol/L LiPF ₆ /EC+EMC (V/V,3/7)	2%VC+ 2%PS	0	1	97.40	94.61

[0032] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围,凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。