



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106099187 A

(43)申请公布日 2016. 11. 09

(21)申请号 201610555635.7

(22)申请日 2016.07.13

(71)申请人 东莞市凯欣电池材料有限公司

地址 523000 广东省东莞市茶山镇生态产业
园区兴业路旁

(72)发明人 曾庆鹏 仰永军 吕家斌 万华平
潘立宁 占孝云

(74)专利代理机构 东莞市冠诚知识产权代理有
限公司 44272

代理人 张作林

(51)Int.Cl.

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 10/0569(2010.01)

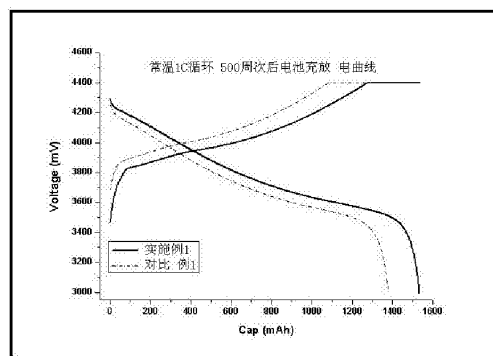
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种宽温区均相非水电解质溶液

(57)摘要

本发明公开了一种宽温区均相非水电解质溶液,包含非水有机溶剂、电解质锂盐和添加剂组合,所述非水有机溶剂为经过优化组合后的多组分均相混合溶剂,所述添加剂组合可有效保护正负极材料结构稳定性,并且在混合溶剂中溶解性佳。本发明中非水电解质溶液各组分比例适宜、互溶性强,在-30℃以下环境中长时间储存仍然可以保持均相、稳定的混合溶液状态,解决了常规高电压非水电解质溶液低温容易析出晶体的问题,利于非水电解质溶液在我国北方运输与长时间储存;同时,电解质溶液对电极材料浸润性强,电极界面相容性好,保证了锂离子电池具有良好的高电压性能。



1. 一种宽温区均相非水电解质溶液, 包含非水有机溶剂、电解质锂盐和添加剂组合, 其特征在于, 所述非水有机溶剂为以下多组分均相混合溶剂:

15%≤碳酸乙烯酯≤35%;

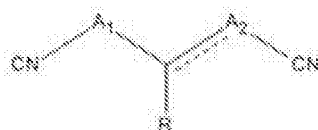
5%≤碳酸丙烯酯≤15%;

20%≤碳酸二乙酯≤40%;

10%≤丙酸乙酯+丙酸丙酯≤50%;

3%≤氟代苯≤10%;

所述添加剂组合包括氟代碳酸乙烯酯、己二腈和至少一种具有结构式I 所示的化合物:



结构式I

结构式I中: A₁、A₂分别为碳原子数为0~6的亚烷基或氧部分取代亚烷基; R为氢原子、甲基、亚甲基或氰基。

2. 根据权利要求1所述的宽温区均相非水电解质溶液, 其特征在于, 所述碳酸乙烯酯在非水有机溶剂中的质量百分含量为20%~25%。

3. 根据权利要求1所述的宽温区均相非水电解质溶液, 其特征在于, 所述氟代碳酸乙烯酯在电解质溶液中的质量百分含量为0.5%~7%。

4. 根据权利要求1所述的宽温区均相非水电解质溶液, 其特征在于, 所述己二腈在电解质溶液中的质量百分含量为0.5%~2%。

5. 根据权利要求1所述的宽温区均相非水电解质溶液, 其特征在于, 所述结构式I所示化合物在电解质溶液中的质量百分含量为0.5%~5%。

6. 根据权利要求1所述的宽温区均相非水电解质溶液, 其特征在于, 所述结构式I所示化合物选自丁二腈、2-甲基戊二腈、2-亚甲基戊二腈、1,4- 二氰基-2-丁烯、1,2-二(2-氰乙氧基)乙烷、1,3,6-己烷三腈中任意一种。

7. 根据权利要求1所述的宽温区均相非水电解质溶液, 其特征在于, 还含有碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸乙烯酯、1,3-丙烷磺酸内酯、硫酸乙烯酯中的一种或几种添加剂, 上述各添加剂在电解质溶液中的质量百分比各自为0.1%~5.0%。

8. 根据权利要求1~7所述的宽温区均相非水电解质溶液, 其特征在于, 所述电解质溶液中各组分互溶性强, 在-30℃以下环境中长时间储存仍然可以保持均相、稳定状态。

一种宽温区均相非水电解质溶液

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,具体涉及一种宽温区均相非水电解质溶液。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有工作电压高、比容量大、循环寿命长、无记忆效应及环境友好等优点,被广泛应用于数码、储能、动力和军用航天航空等领域。电解液作为锂离子电池中离子传输的载体,对锂离子电池各方面性能的发挥起着至关重要的作用。

[0003] 随着消费终端对电池越来越高的能量密度要求,开发高能量密度锂离子电池已成为该领域持续努力的方向。在现阶段,主要通过选择高容量、高压实的正负极活性材料和提高电池充电截止电压的方式来提升锂离子电池的能量密度。

[0004] 然而,提高锂离子电池充电截止电压会降低正极材料稳定性,加速正极材料中过渡金属离子溶出和电解液的氧化分解,劣化电池性能。

[0005] 氟代碳酸乙烯酯(FEC)具有较好的成膜特性和抗氧化性,应用于高电压锂离子电池电解液中可有效改善其循环性能。然而FEC在高温下容易分解,产物氢氟酸可加剧正极材料中过渡金属离子溶出,容易导致电池厚度膨胀和内阻增长,锂离子电池高温特性差。

[0006] 针对氟代碳酸乙烯酯在高温下的胀气问题,业内普遍通过添加有机腈类物质以稳定正极结构(CN201110157665),在一定程度上可改善电池高温性能。但有机腈类在电解液溶剂体系中溶解性较差,较高比例加入会影响锂离子传输速率和对电解液对电极材料浸润性,同时还存在负极界面相容性差和低温容易析出的问题,严重限制了高电压电池循环性能和低温性能。

[0007] 另一方面,电解液中普遍使用的溶剂碳酸乙烯酯(EC)具有高达35℃以上的熔点,常规混合溶剂体系在低温条件下容易析出部分EC,无法形成均相混合溶液状态。

[0008] 鉴于此,确有必要提供一种在宽温区可以保持均相、稳定的电解质溶液,以保证锂离子电池具有良好的高电压循环性能和高、低温性能。

发明内容

[0009] 鉴于背景技术中存在的问题,本发明的首要目的在于解决现有技术中的不足,提供一种宽温区均相非水电解质溶液,具有良好的锂离子传输特性、极片浸润性能和界面相容性,亦不存在低温析出晶体问题。

[0010] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0011] 一种宽温区均相非水电解质溶液,包含非水有机溶剂、电解质锂盐和添加剂组合,所述非水有机溶剂为以下多组分均相混合溶剂:

[0012] 15%≤碳酸乙烯酯(EC)≤35%;

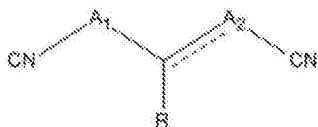
[0013] 5%≤碳酸丙烯酯(PC)≤15%;

[0014] 20%≤碳酸二乙酯(DEC)≤40%;

[0015] 10%≤丙酸乙酯(EP)+丙酸丙酯(PP)≤50%;

[0016] $3\% \leq \text{氟代苯(FB)} \leq 10\%$;

[0017] 所述添加剂组合包括氟代碳酸乙烯酯(FEC)、己二腈(ADN)和至少一种具有结构式I所示的化合物:



[0018]

结构式I

[0019] 结构式I中: A₁、A₂分别为碳原子数为0~6的亚烷基或氧部分取代亚烷基; R为氢原子、甲基、亚甲基或氰基。

[0020] 优选的,所述碳酸乙烯酯(EC)在非水有机溶剂中的质量百分含量为20%~25%。

[0021] 优选的,所述氟代碳酸乙烯酯(FEC)在电解质溶液中的质量百分含量为0.5%~7%。

[0022] 优选的,所述己二腈(ADN)在电解质溶液中的质量百分含量为0.5%~2%。

[0023] 优选的,所述结构式I所示化合物在电解质溶液中的质量百分含量为0.5%~5%。

[0024] 优选的,所述结构式I所示化合物选自丁二腈、2-甲基戊二腈、2-亚甲基戊二腈、1,4-二氰基-2-丁烯、1,2-二(2-氰乙氧基)乙烷、1,3,6-己烷三腈中任意一种。

[0025] 优选的,还含有碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸乙烯酯、1,3-丙烷磺酸内酯、硫酸乙烯酯中的一种或几种添加剂,上述各添加剂在电解质溶液中的质量百分比各自为0.1%~5.0%。

[0026] 上述技术方案中,所述电解质溶液中各组分互溶性强,在-30℃以下环境中长时间储存仍然可以保持均相、稳定状态。

[0027] 本发明的优点在于:

[0028] 1、氟代碳酸乙烯酯(FEC),具有较好的成膜特性和抗氧化性,本发明中合理的添加量既保证了电池良好的高电压循环性能,也不至于严重影响电池高温性能。

[0029] 2、己二腈(ADN),可以有效络合正极材料中活性金属离子反应点,抑制金属离子溶出和电解液分解,稳定正极材料结构,一定程度上提高电池高温性能;较低的添加量保证了其在电解液中溶解均匀,在低温条件下不易析出。

[0030] 3、结构式I所示化合物也包含可与过渡金属离子发生络合作用的氰基,可进一步改善电池高温性能。更突出的是,相比较ADN,结构式I所示化合物具有与溶剂更接近的极性,在电解液中溶解性更好,不存在低温析出的问题;同时,根据相似相溶原则,结构式I化合物加入后可与己二腈发生分子相互作用,促进己二腈在电解液中分散均匀,抑制其低温析出。

[0031] 4、本发明通过合理控制高熔点溶剂组分碳酸乙烯酯(EC)的含量,并加入具有相近分子量和结构的碳酸丙烯酯(PC),PC与EC之间相互作用有利于促进EC与线状酯溶剂的相容性,避免低温条件下EC晶体析出。

[0032] 5、在碳酸酯溶剂体系中引入新的溶剂组分,借助羧酸酯的低粘度特性和氟代苯降低接触角特性,可有效改善电解液对电极材料浸润性能,增强电解液锂离子传输特性和负极界面相容性,弥补腈类化合物在这方面的不足。

[0033] 本发明的主要创新点为:

[0034] 通过氟代碳酸乙烯酯(FEC)的良好成膜性能确保电池高电压循环性能优秀,在此基础上添加腈类化合物稳定正极材料结构,弥补FEC带来的电池高温产气问题;进一步地,为了避免高电压电解液低温析出晶体,利用相似相溶原则,分别引入具有与低温易析出成分(EC和ADN)结构相近的PC和结构式I化合物,有效降低混合电解质溶液凝固点,保证电解液在宽温度范围内的均相状态,提升高电压电池低温性能;最后,借助羧酸酯和氟代苯,改善电解液对电极材料浸润性能,增强电解液锂离子传输特性和负极界面相容性;通过以上电解液优化方案,保证锂离子电池具有良好的高电压性能。

附图说明

[0035] 图1为实施例1和对比例1的锂离子电池电解液制备的4.40V石墨/LiCoO₂聚合物电池3.0V~4.40V 1C循环500周次后充放电曲线对比图。

具体实施方式

[0036] 实施例1

[0037] 电解液配制步骤:在充满氩气的手套箱中,将碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯、氟代苯、丙酸乙酯和丙酸正丙酯按质量比为EC:PC:DEC:FB:EP:PP=25:10:30:5:10:20进行混合,然后向混合溶液缓慢加入浓度为1.0mol/L的六氟磷酸锂,最后加入基于电解液总重量4wt%的氟代碳酸乙烯酯(FEC)、2wt%己二腈(ADN)、1wt%丁二腈(SN)、0.5wt%1,2-二(2-氰乙氧基)乙烷(DENE)、0.2wt%碳酸亚乙烯酯(VC)、4.0wt%1,3-丙烷磺酸内酯,搅拌均匀后得到实施例1的锂离子电池电解液。

[0038] 电解液低温储存:将上述步骤配制的锂离子电池电解液装入钢瓶中,加压氮气作为保护气,将钢瓶置于-30℃恒温恒湿箱中,储存10天后打开钢瓶观察电解液晶体析出情况,如有晶体析出,则取出晶体以DMC(碳酸二甲酯)溶解晶体,GC(气相色谱)测试晶体主要成分。

[0039] 高电压电池电性能测试:

[0040] 将上述步骤配制的锂离子电池电解液注入经过充分干燥的4.40V石墨/LiCoO₂聚合物电池,电池经过45℃搁置、高温夹具化成和二次封口后,进行常规分容。

[0041] 在25℃下,将分容后的电池按1C恒流恒压充至4.40V,截止电流0.02C,然后按1C恒流放电至3.0V。充/放电500次循环后计算第500周次循环容量保持率。计算公式如下:

[0042] 第500次循环容量保持率(%)=(第500次循环放电容量/首次循环放电容量)×100%;

[0043] 实施例2~9和对比例1~6

[0044] 实施例2~9中和对比例1~6中,除了电解液溶剂和部分添加剂组成与含量按表1所示添加外,其它均与实施例1相同。表1列出了实施例1~9和对比例1~6中的电解液部分组分含量、电池性能测试结果和低温储存情况:

[0045]

实施例	溶剂组成	FEC (%)	ADN (%)	结构式 I 添加剂 (%)	其他添加 剂 (%)	4.40V 常温 1C 循 环 500 周次 保持 率(%)	-30℃储存 10 天晶体析 出情况
实施例 1	EC: PC: DEC: FB: EP: PP =25: 10: 30: 5: 10: 20	4	2	T ₁ : 1 T ₂ : 0.5	VC: 0.2 PS: 4	91.2	未析出
实施例 2	EC: PC: DEC: FB: EP: PP =25: 10: 30: 5: 10: 20	4	1	T ₁ : 2 T ₂ : 0.5	VC: 0.2 PS: 4	91.9	未析出
实施例 3	EC: PC: DEC: FB: EP: PP =25: 10: 30: 5: 10: 20	4	2	T ₃ : 1 T ₂ : 0.5	VC: 0.2 PS: 4	90.8	未析出

[0046]

实施例 4	EC: PC: DEC: FB: EP: PP =25: 10: 30: 5: 10: 20	4	2	T ₄ : 1 T ₂ : 0.5	VC: 0.2 PS: 4	91.0	未析出
实施例 5	EC: PC: DEC: FB: EP: PP =25: 10: 30: 5: 10: 20	5	2	T ₂ : 2	VC: 0.2 PS: 4	92.2	未析出
实施例 6	EC: PC: DEC: FB: EP: PP =25: 10: 30: 5: 10: 20	4	2	T ₄ : 1 T ₂ : 0.5	DTD: 0.5 PS: 3.5	91.6	未析出
实施例 7	EC: PC: DEC: FB: EP: PP =20: 15: 30: 5: 10: 20	4	2	T ₁ : 1 T ₂ : 0.5	VC: 0.2 PS: 4	90.3	未析出
实施例 8	EC: PC: DEC: FB: EP: PP =20: 10: 35: 5: 10: 20	4	2	T ₁ : 1 T ₂ : 0.5	VC: 0.2 PS: 4	91.5	未析出
实施例 9	EC: PC: DEC: FB: EP: PP =25: 10: 30: 5: 15: 15	4	2	T ₁ : 1 T ₂ : 0.5	VC: 0.2 PS: 4	90.8	未析出
对比例 1	EC: PC: DEC: FB: EP: PP =25: 10: 30: 5: 10: 20	2.5	2	/	VC: 0.2 PS: 4	82.1	少量析出, 主要成分 ADN
对比例 2	EC: PC: DEC: FB: EP: PP =25: 10: 30: 5: 10: 20	4	2	/	VC: 0.2 PS: 4	84.3	少量析出, 主要成分 ADN
对比例 3	EC: PC: DEC: FB: EP: PP =25: 10: 30: 5: 10: 20	4	3.5	/	VC: 0.2 PS: 4	86.9	大量析出, 主要成分 ADN
对比例 4	EC: DEC: FB: EP: PP=35: 30: 5: 10: 20	4	2	T ₁ : 1 T ₂ : 0.5	VC: 0.2 PS: 4	87.5	析出, 主要 成分 EC 和 ADN
对比例 5	EC: PC: DEC=30: 20: 50	4	2	T ₁ : 1 T ₂ : 0.5	VC: 0.2 PS: 4	79.9	析出, 主要 成分 EC 和 ADN

[0047]

对比例 6	EC: PC: DEC: FB=30: 15: 50: 5	4	2	T ₁ : 1 T ₂ : 0.5	VC: 0.2 PS: 4	81.1	析出, 主要 成分 EC 和 ADN
----------	----------------------------------	---	---	--	------------------	------	--------------------------

[0048] 上述表1中,各化学物质字母简写对应名称如下:

[0049] EC(碳酸乙烯酯)、PC(碳酸丙烯酯)、DEC(碳酸二乙酯)、FB(氟代苯)、EP(丙酸乙酯)、PP(丙酸正丙酯)、FEC(氟代碳酸乙烯酯)、ADN(己二腈)、T₁(丁二腈)、T₂(1,2-二(2-氰乙氧基)乙烷)、T₃(1,4-二氰基-2-丁烯)、T₄(1,3,6-己烷三腈)、VC(碳酸亚乙烯酯)、PS(1,3-丙烷磺酸内酯)、DTD(硫酸乙烯酯)。

[0050] 上表中对比例1~3与各实施例比较可知,在电解液中添加FEC和ADN可改善锂离子电池高电压循环性能,随FEC和ADN添加量的增加,锂离子电池500周次高电压循环容量保持率递增;然而,对比例1~3中未添加具有结构式I所示的化合物,电解液在低温环境下长期储存出现ADN析出的问题,且ADN含量越高,析出晶体越多;对比例1~3中由于缺少结构式I所示化合物,其电池高电压循环性能也逊色于各实施例。

[0051] 上表中对比例4与各实施例区别在于,对比例4中未使用含有与EC结构相近的PC溶剂,所配制的电解液在低温环境下长期储存后出现EC析出的问题,可知电解液中PC可促进EC成分和线状酯类溶剂的互溶性;同时,添加少量PC所形成的均相、稳定电解质溶液,有利于改善电解液锂离子传输特性和锂离子电池高电压循环性能。

[0052] 对比例5~6中不含有低熔点的羧酸酯溶剂,电解液各组分低温下互溶性较差,也会出现析出EC和ADN晶体,无法形成宽温区均相电解液;电解液中缺少改善电极材料浸润性能和电极界面相容性的羧酸酯、氟代苯溶剂,锂离子电池高电压循环性能亦远远不如各实施例。

[0053] 综上:本发明通过添加适量氟代碳酸乙烯酯(FEC)和己二腈(ADN),保证了锂离子电池良好的高电压循环性能;同时,利用相似相溶原则,在电解液中引入PC和结构式I化合物,避免了电解液低温下晶体析出问题;借助羧酸酯和氟代苯,有效改善电解液对电极材料浸润性能,增强电解液锂离子传输特性和负极界面相容性,保证锂离子电池具有良好的高电压性能。

[0054] 以上是针对本发明的部分实施例的具体说明,并非用于限制本发明的专利范围,凡未脱离本发明内容的变化或替换,都应在本发明的保护范围以内。

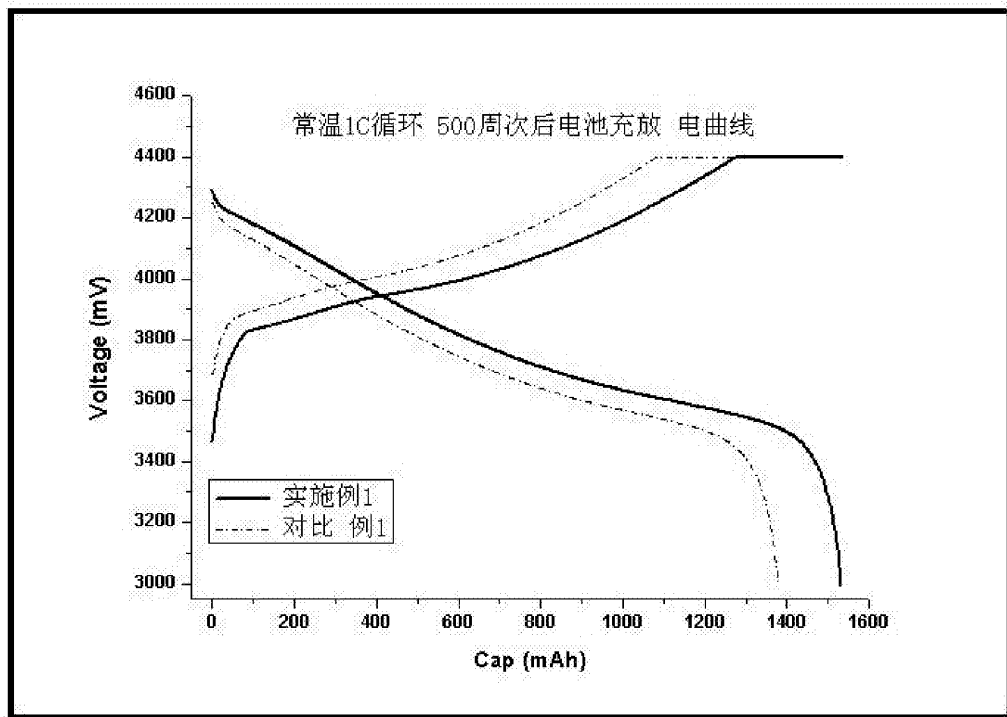


图1