



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114171792 B

(45) 授权公告日 2023.12.05

(21) 申请号 202010945994.X

(22) 申请日 2020.09.10

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114171792 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(73) 专利权人 张家港市国泰华荣化工新材料有限公司

地址 215000 江苏省苏州市张家港市江苏
扬子江国际化学工业园南海路35号
(国泰华荣)

(72) 发明人 陈黎 王婷婷 甘朝伦

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103
专利代理师 周敏

(51) Int.Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106025359 A, 2016.10.12

CN 102916223 A, 2013.02.06

CN 101432923 A, 2009.05.13

CN 107611479 A, 2018.01.19

US 2004142246 A1, 2004.07.22

CN 101938008 A, 2011.01.05

CN 110504415 A, 2019.11.26

审查员 张默瑶

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

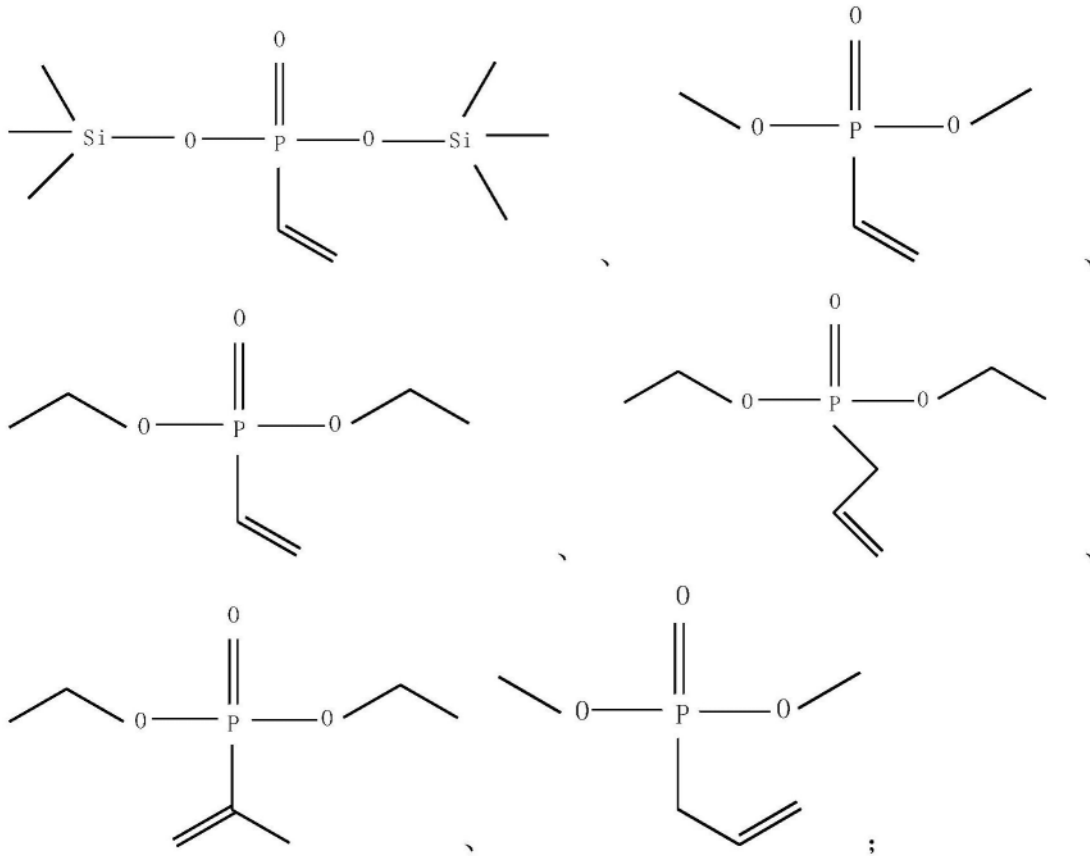
一种二次电池电解液及二次电池

(57) 摘要

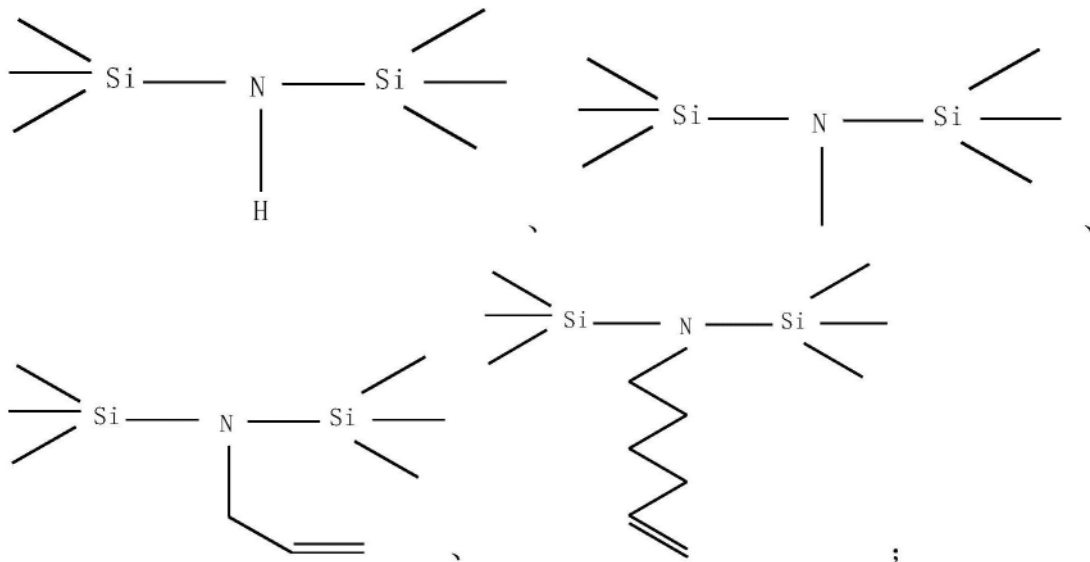
本发明公开了一种二次电池电解液及电池,其中,二次电池电解液包括有机溶剂、电解质盐以及添加剂;添加剂同时包括带双键磷化合物添加剂A、二氟磷酸盐和/或四氟磷酸盐添加剂B以及硅氮化合物添加剂C。还提供了一种二次电池,该电池包括壳体及位于壳体内的电芯和如上所述的二次电池电解液。本发明通过同时加入添加剂A、B、C,并对电解液整体配方进行改进,从而提高了含有该种电解液的二次电池的常温以及高温容量保持率,抑制了电池在高温时阻抗增大以及低温时的析锂现象。

1. 一种二次电池电解液,包括有机溶剂、电解质盐以及添加剂;其特征在于:所述的添加剂包括添加剂A、添加剂B以及添加剂C;

所述的添加剂A为如下结构式所示物质中的一种或多种:



所述的添加剂B为二氟磷酸锂和/或二氟双草酸磷酸锂和/或四氟草酸磷酸锂;
所述的添加剂C为如下结构式所示物质中的一种或多种:



所述的添加剂A占所述电解液总质量的0.05% ~ 5%;所述的添加剂B占所述电解液总质量的0.05% ~ 2%;所述的添加剂C占所述电解液总质量的0.05% ~ 5%。

2. 根据权利要求1所述的二次电池电解液,其特征在于:所述的添加剂A占所述电解液

总质量的0.1%~2%;所述的添加剂B占所述电解液总质量的0.1%~1%;所述的添加剂C占所述电解液总质量的0.1%~2%。

3. 根据权利要求1所述的二次电池电解液,其特征在于:所述的有机溶剂为碳酸酯、羧酸酯、醚、砜、亚砜中的一种或是几种;所述的有机溶剂占所述电解液总质量的70%~85%。

4. 根据权利要求3所述的二次电池电解液,其特征在于:所述的有机溶剂为碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、二氟碳酸乙烯酯、甲基三氟乙基碳酸酯、四氟乙基四氟丙醚、三氟乙基六氟丙基醚、乙二醇二甲醚、*r*-丁内酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、环丁砜、甲基乙基砜、二甲亚砜中的一种或多种;所述的有机溶剂占所述电解液总质量的80%~85%。

5. 根据权利要求1所述的二次电池电解液,其特征在于:所述的电解质盐为 LiPF_6 、 NaPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 中的至少一种,并且所述电解质盐占所述电解液总质量的10%~25%。

6. 根据权利要求5所述的二次电池电解液,其特征在于:所述的电解质盐为 LiPF_6 ,所述电解质盐占所述电解液总质量的10%~15%。

7. 根据权利要求1所述的二次电池电解液,其特征在于:所述的添加剂还包括占所述电解液总质量0.5%~5%的其他添加剂;所述的其他添加剂为碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯、甲烷二磺酸亚甲酯、硫酸乙烯酯、亚硫酸乙烯酯、1,3-丙磺酸内酯、1,3-二氧六环、联苯、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯、间氟甲苯、3,4-二氟甲苯、4-溴-2-氟苯甲醚、对氟甲苯、对二甲苯、1,2-二甲氧基-4-硝基苯、*N*-苯基马来酰亚胺、五氟苯甲醚、2,5-二叔丁基、1,4-二甲氧基苯、己烷三腈、丁二腈、1,2,3-三(2-氰乙氧基)丙烷、正丁胺、甲醇胺、乙醇胺、*N,N*-二环己基碳二亚胺、*N,N*-二乙胺三甲基硅烷、六乙基二硅氮烷、六丙基二硅氮烷、磷酸三苯酯、己二腈、庚二腈、乙氧基五氟环三磷腈、二草酸硼酸锂、草酸二氟硼酸锂、三(三甲基硅烷)硼酸酯、三(三甲基硅烷)磷酸酯、三(1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙基)亚磷酸、双氟磺酰亚胺锂中的一种或任意混合。

8. 根据权利要求7所述的二次电池电解液,其特征在于:所述的其他添加剂的质量为所述电解液总质量的0.5%~3%。

9. 一种二次电池,其特征在于:采用权利要求1至8中任一项所述的电解液。

一种二次电池电解液及二次电池

技术领域

[0001] 本发明属于二次电池技术领域,具体涉及一种二次电池电解液及二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有能量密度高、循环性能好、储存时间长、自放电小等优点,作为理想的储能装置有望逐步替代传统储能装置,如铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池等。随着锂离子电池应用的拓展及现代信息技术的发展,对锂离子电池又提出更高的要求,因此如何满足要求成为当前行业内急需解决的问题。

[0003] 影响锂离子电池的快速充放电的因素有很多。电解液作为锂离子电池的重要组成部分,对电池的性能有着重大的影响。通过改善电解液能够有效地提高电池快速充放电的能力。

[0004] 中国专利CN100334771C提出了在电解液中添加含有特定浓度的次膦酸酯化合物,能提高电池的高温涓流充电和高温存储性能,但是并未能对循环后的保持率、高温下的鼓胀率和内阻变化率等进行改进,循环性能、倍率性能和安全性能的效果并未得到提高。

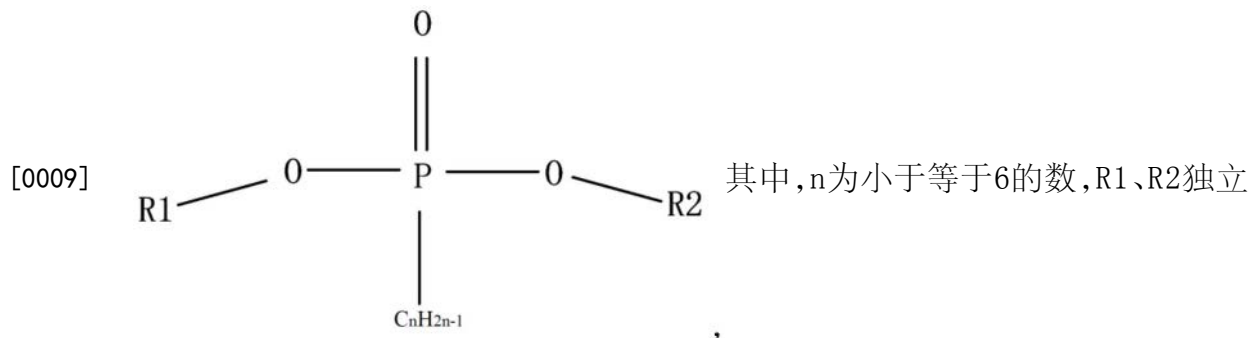
发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种循环性能、倍率性能、安全性能得到提高的二次电池电解液及二次电池。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用如下技术方案:

[0007] 本发明一方面提供了一种电解液,包括有机溶剂、电解质盐以及添加剂;其中,所述的添加剂包括添加剂A、添加剂B以及添加剂C;

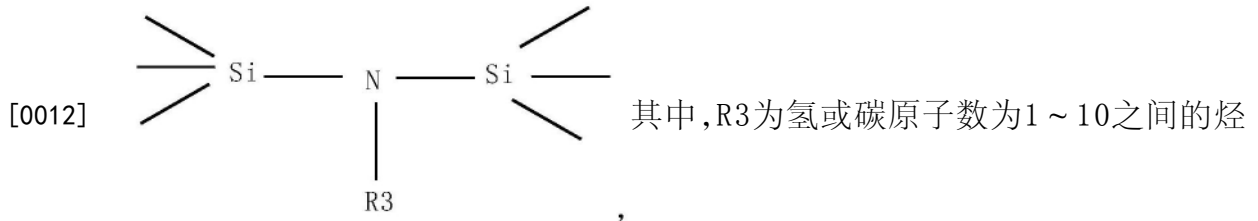
[0008] 所述的添加剂A为如下结构通式所示物质中的一种或多种:



地为碳原子数为1~6之间的烃基、碳原子数为1~6之间的氟烃基或碳原子数为1~6之间的硅烃基;

[0010] 所述的添加剂B为二氟磷酸盐和/或四氟磷酸盐;

[0011] 所述的添加剂C为如下结构通式所示物质中的一种或多种:

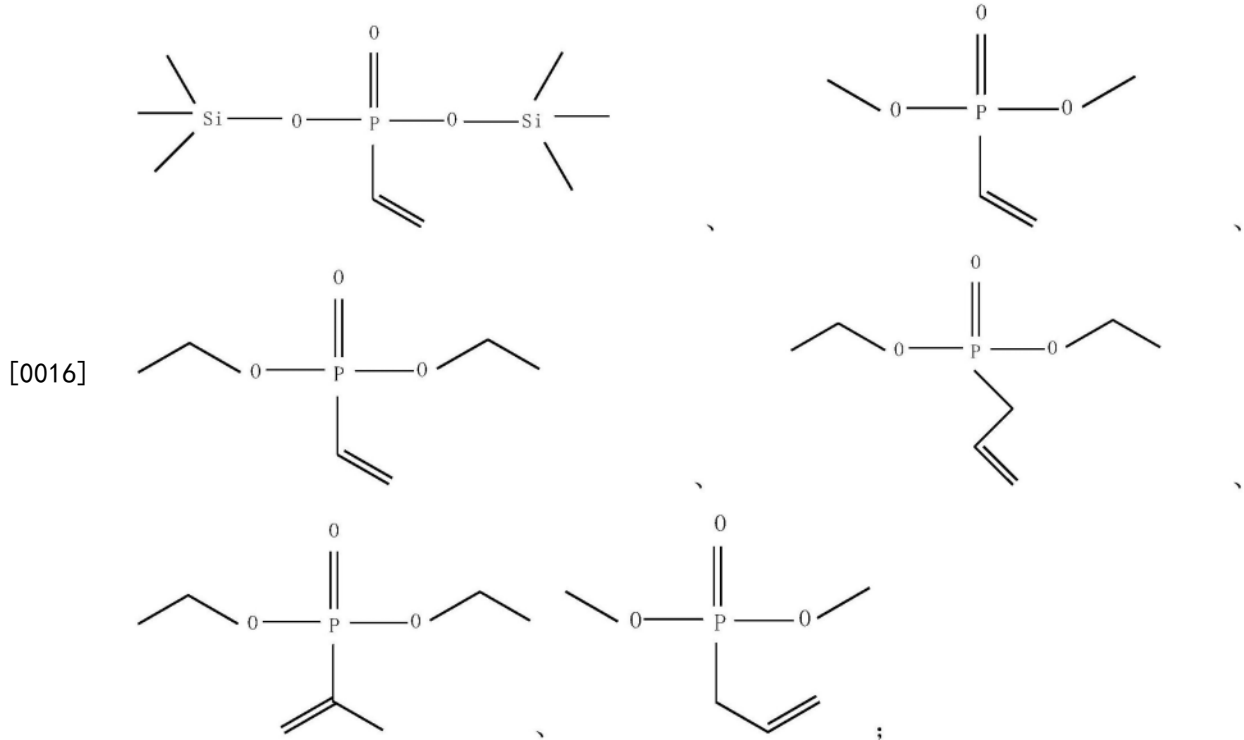


基。

[0013] 优选地, R1和R2相同。

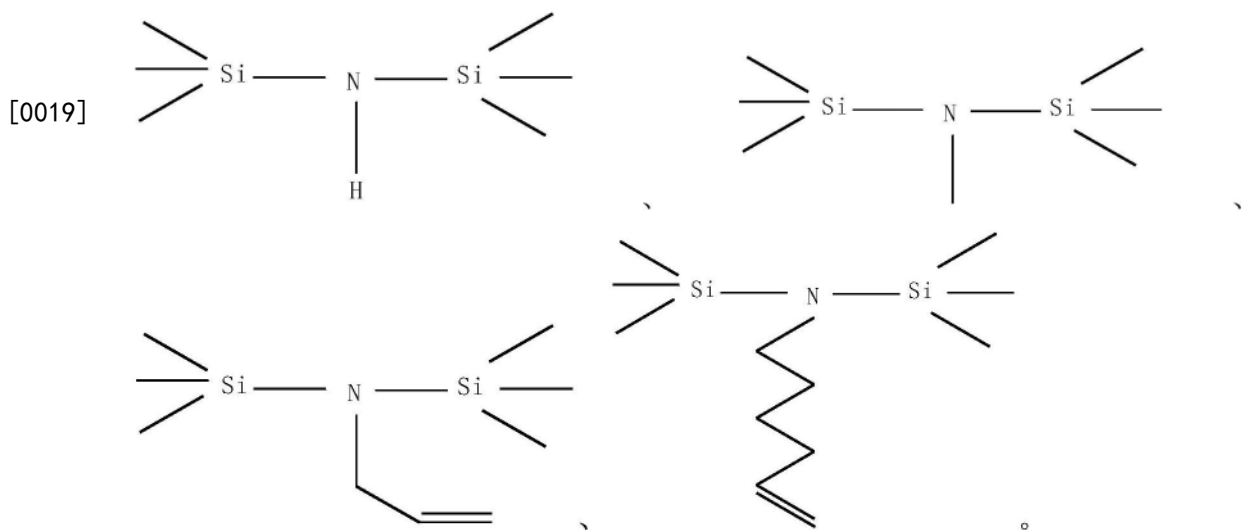
[0014] 优选地, C_nH_{2n-1} 所代表的基团可以是直链,也可以是支链。

[0015] 优选地,所述的添加剂A为如下结构式所示物质中的一种或多种:



[0017] 所述的添加剂B为二氟磷酸锂和/或二氟双草酸磷酸锂和/或四氟草酸磷酸锂;

[0018] 所述的添加剂C为如下结构式所示物质中的一种或多种:



[0020] 优选地,所述的添加剂A占所述电解液总质量的0.05%~5%;所述的添加剂B占所述电解液总质量的0.05%~2%;所述的添加剂C占所述电解液总质量的0.05%~5%。

[0021] 进一步优选地,所述的添加剂A占所述电解液总质量的0.1%~2%;所述的添加剂B占所述电解液总质量的0.1%~1%;所述的添加剂C占所述电解液总质量的0.1%~2%。

[0022] 优选地,所述的有机溶剂为碳酸酯、羧酸酯、醚、砜、亚砜中的一种或是几种;所述的有机溶剂占所述电解液总质量的70%~85%。

[0023] 进一步优选地,所述的有机溶剂为碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、二氟碳酸乙烯酯、甲基三氟乙基碳酸酯、四氟乙基四氟丙醚、三氟乙基六氟丙基醚、乙二醇二甲醚、*r*-丁内酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、环丁砜、甲基乙基砜、二甲亚砜中的一种或多种。

[0024] 进一步优选地,所述的有机溶剂占所述电解液总质量的80%~85%。

[0025] 优选地,所述的有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯以及碳酸甲乙酯的混合溶液;其中,所述的碳酸乙烯酯、所述的碳酸二甲酯、所述的碳酸甲乙酯的质量比为1:0.5~0.7:1.5~1.8。

[0026] 进一步优选地,所述的碳酸乙烯酯、所述的碳酸二甲酯、所述的碳酸甲乙酯的质量比为1:0.55~0.65:1.65~1.8。

[0027] 优选地,所述的电解质盐为 LiPF_6 、 NaPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 中的至少一种。进一步优选地,所述的电解质盐为 LiPF_6 。

[0028] 优选地,所述电解质盐占所述电解液总质量的10%~25%;进一步优选地,所述电解质盐占所述电解液总质量的10%~15%。

[0029] 优选地,所述的添加剂还包括占所述电解液总质量0.5%~5%的其他添加剂,所述的其他添加剂为含有双键的环状碳酸酯、含有卤素的环状碳酸酯、磺酸酯、磺酸内酯、硫酸酯、亚硫酸酯、苯化合物、氟代苯化合物、腈类化合物、环醚化合物、磷腈化合物、磷酸酯、亚磷酸酯、硼化合物、胺化合物、含硅化合物、锂盐型添加剂中的一种或任意混合。

[0030] 进一步优选地,所述的其他添加剂为碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯、甲烷二磺酸亚甲酯、硫酸乙烯酯、亚硫酸乙烯酯、1,3-丙磺酸内酯、1,3-二氧六环、联苯、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯、间氟甲苯、3,4-二氟甲苯、4-溴-2-氟苯甲醚、对氟甲苯、对二甲苯、1,2-二甲氧基-4-硝基苯、*N*-苯基马来酰亚胺、五氟苯甲醚、2,5-二叔丁基、1,4-二甲氧基苯、己二腈、己烷三腈、丁二腈、1,2,3-三(2-氰乙氧基)丙烷、正丁胺、甲醇胺、乙醇胺、*N,N*-二环己基碳二亚胺、*N,N*-二乙胺三甲基硅烷、六甲基二硅氮烷、六乙基二硅氮烷、六丙基二硅氮烷、磷酸三苯酯、己二腈、庚二腈、乙氧基五氟环三磷腈、二草酸硼酸锂、草酸二氟硼酸锂、二氟磷酸锂、二氟双草酸磷酸锂、三(三甲基硅烷)硼酸酯、三(三甲基硅烷)磷酸酯、三(1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙基)亚磷酸、双氟磺酰亚胺锂中的一种或任意混合。

[0031] 进一步优选地,所述的其他添加剂的质量为所述电解液总质量的0.5%~3%。

[0032] 本发明的另一个目的是提供一种二次电池,所述的二次电池包含上述任一项所述的电解液。

[0033] 优选地,所述的二次电池还包含壳体、容纳于壳体内的电芯。

[0034] 进一步优选地,所述的电芯包括正极、负极、介于正极和负极之间的隔膜。所述的隔膜层为本领域常规使用的隔膜。

[0035] 更进一步优选地,所述的正极包括正极集流体以及位于正极集流体表面的正极材料。

[0036] 所述的正极材料包括正极活性物质、正极导电剂、正极粘结剂。

[0037] 所述的正极活性物质优选是 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Al}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ ($x \geq 0.8$) 中的任一种;所述正极导电剂为乙炔黑或碳纳米管;所述正极粘结剂为聚偏氟乙烯。

[0038] 更进一步优选地,所述的负极包括负极集流体以及位于负极集流体表面的负极材料。

[0039] 所述的负极材料包括负极活性物质、负极粘结剂。

[0040] 所述的负极活性物质、负极粘结剂可以为本领域常规使用的负极活性物质、负极粘结剂,例如负极活性物质可以是金属锂、金属氧化物、锂铝合金、石墨以及改性碳材料、硅及其硅氧、硅碳。优选地,所述负极活性物质为石墨。

[0041] 所述负极材料还可以选择性地包括负极导电剂;所述负极导电剂与正极导电剂可以相同也可以不相同,均为本领域常规使用的导电剂。

[0042] 本发明中提供的二次电池电解液含有带双键的磷化合物作为添加剂A,在电池充放电过程中,一方面能优先溶剂还原,在负极表面生成含P-F的稳定均一保护膜;另一方面通过在正极和电解液的界面处优先于电解液(溶剂、锂盐)分解而氧化,形成均一的聚合物保护层。含有的二氟磷酸盐和/或四氟磷酸盐添加剂B,在电池充放电过程中,生成了具有高的锂离子导通性的保护膜,一方面提高的 Li^+ 的传输,另一方面可以抑制电解液的持续分解,阻止金属离子的溶出。含有的硅氮化合物添加剂C,在电池充放电过程中,该添加剂中的Si-N键断裂,生成能耐 40°C 高温的物质三甲基氟硅烷TMSF,进而降低电解液中的HF含量,减少了对电池正负极材料表面的侵蚀,提高了材料表面膜的稳定性。

[0043] 本发明通过对以上几种化合物添加剂的组合,发挥化合物中双键、P元素、F元素、Si元素、N元素的协同作用,得到了一种能提高二次电池常温以及高温容量保持率,抑制在高温时阻抗增大以及低温时析锂的二次电池电解液。

[0044] 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:

[0045] 本发明通过在二次电池电解液中同时添加带双键磷化合物的添加剂A、二氟磷酸盐和/或四氟磷酸盐添加剂B以及硅氮化合物添加剂C,结合有机溶剂、电解质盐和其他添加剂的配方协同,将其整体优化,使得二次电池电解液能够提高电池的常温/高温循环保持率、低温倍率放电,降低高温鼓胀率和内阻变化率。进一步改善二次电池的常温以及高温容量,高温时阻抗升高以及低温时的析锂情况。

具体实施方式

[0046] 下面结合实施例对本发明作进一步描述。但本发明并不限于以下实施例。实施例中采用的实施条件可以根据具体使用的不同要求做进一步调整,未注明的实施条件为本行业中的常规条件。本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

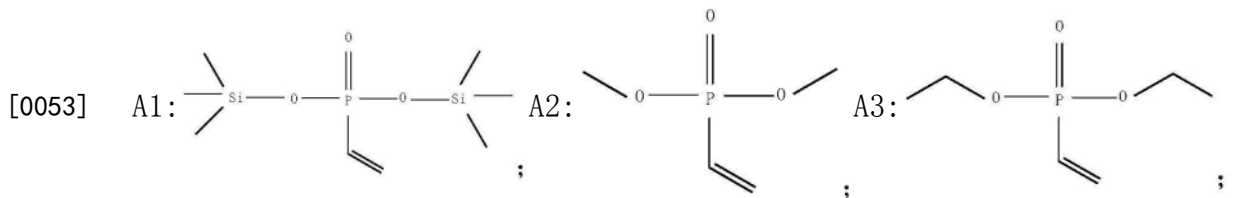
[0047] 电解液的制备:

[0048] 本发明中的具体实施方式按照表1所述的配方配制电池电解液。其中,表中涉及到的物质名称为1,3-丙磺酸内酯(PS)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)。

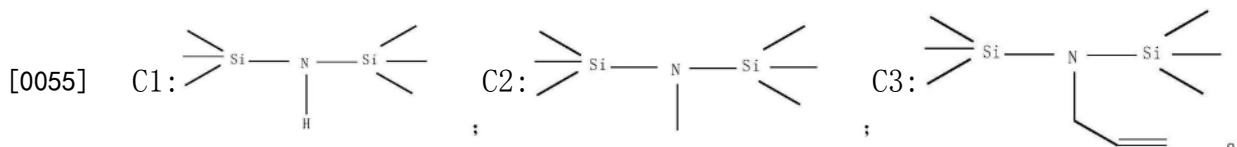
[0049] 表1

	溶剂 (wt%)	电解质盐 (wt%)	添加剂 A (wt%)	添加剂 B (wt%)	添加剂 C (wt%)	其他添加剂	
[0050]	对比例 1	25%EC 15%DEC 44.5%EMC	12.5%LiPF ₆	/	/	/	
	实施例 1	25%EC		1%A1	0.5%B1	1%C1	
	实施例 2	15%DEC		1%A1	0.5%B2	1%C2	
	实施例 3	42%EMC		1%A1	0.5%B3	1%C3	1%PS
	实施例 4			1%A2	0.5%B1	1%C1	1%FEC
[0051]	实施例 5			1%A2	0.5%B2	1%C2	1%LiFSI
	实施例 6			1%A2	0.5%B3	1%C3	
	实施例 7			1%A3	0.5%B1	1%C1	
	实施例 8			1%A3	0.5%B2	1%C2	
	实施例 9			1%A3	0.5%B3	1%C3	
	实施例 10			1%A1	0.5%B1	1%C2	
	实施例 11			1%A1	0.5%B1	1%C3	
	实施例 12			1%A1	0.5%B2	1%C3	

[0052] 表1中涉及到的添加剂A1、A2、A3、B1、B2、B3、C1、C2和C3的结构式/名称如下:



[0054] B1: 二氟磷酸锂; B2: 二氟双草酸磷酸锂; B3: 四氟草酸磷酸锂;



[0056] 二次电池的制备:

[0057] 将对比例1和实施例1-12得到的电解液注入到同批次的LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂

(NCM811)的3Ah聚合物软包电池中,分别测试电池在4.2V下的常温(1000周)和高温60℃(600周)的循环保持率,见表2;测试电池在高温60°下搁置7天的鼓胀率和内阻变化率,见表3;测试电池在低温-20℃下不同倍率放电情况,见表4。

[0058] 表2

	常温 1000Z 保持率%	高温 60℃下 600Z 保持率%
[0059] 对比例 1	74.35	70.48
实施例 1	81.08	76.93
实施例 2	84.67	79.08
实施例 3	82.20	78.55
实施例 4	80.23	75.49
实施例 5	79.08	76.38
实施例 6	75.57	73.61
[0060] 实施例 7	77.81	74.27
实施例 8	75.34	72.96
实施例 9	76.33	72.35
实施例 10	80.80	77.81
实施例 11	78.37	74.58
实施例 12	85.17	82.54

[0061] 表3

	高温 60℃搁置 7 天 (鼓胀率%)	高温 60℃搁置 7 天 (内阻变化率%)
对比例 1	45.48	37.07
实施例 1	38.39	27.10
实施例 2	32.37	28.94
实施例 3	33.01	29.58
实施例 4	37.67	30.88
[0062] 实施例 5	40.52	34.64
实施例 6	41.68	35.28
实施例 7	41.11	34.73
实施例 8	42.23	32.41
实施例 9	32.48	30.24
实施例 10	29.54	25.34
实施例 11	35.69	30.06
实施例 12	26.71	23.93

[0063] 表4

	-20℃/0.2C放电/mAh	-20℃/0.5C放电/mAh	-20℃/1.0C放电/mAh
对比例1	2553.6	2324.8	1572.7
实施例1	2739.6	2496.8	1745.4
实施例2	2737.5	2481.2	1702.3
实施例3	2719.2	2401.0	1768.6
实施例4	2640.0	2399.1	1653.1
实施例5	2700.9	2461.5	1690.8
实施例6	2606.4	2386.1	1667.6
实施例7	2676.7	2456.7	1714.8
实施例8	2598.4	2383.5	1613.0
实施例9	2639.2	2398.1	1637.2
实施例10	2752.3	2550.0	1751.4
实施例11	2705.7	2510.8	1688.2
实施例12	2800.9	2607.5	2050.1

[0065] 由上表格可知,根据本发明的技术方案获得的实施例无论是常温/高温循环保持率、高温鼓胀率和内阻变化率还是低温倍率放电的情况都优于对比例制备的电池。可见,本发明的技术方案得到的非水电解液能够进一步改善电池的常温以及高温循环性能,高温时

阻抗效果及低温时的析锂现象。

[0066] 以上对本发明做了详尽的描述,其目的在于让熟悉此领域技术的人士能够了解本发明的内容并加以实施,并不能以此限制本发明的保护范围,凡根据本发明的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内。