



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103078138 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201310044376. 8

(22) 申请日 2013. 02. 03

(73) 专利权人 宁德新能源科技有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新  
港路 1 号

(72) 发明人 杨建东 袁庆丰 陈小波 赵丰刚

(74) 专利代理机构 北京五洲洋和知识产权代理  
事务所 (普通合伙) 11387

代理人 张向琨 刘春成

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

(56) 对比文件

CN 102315483 A, 2012. 01. 11, 权利要求书,  
说明书第 0010-0046 段.

CN 102315483 A, 2012. 01. 11, 权利要求书,  
说明书第 0010-0046 段.

CN 102780037 A, 2012. 11. 14, 权利要求书,  
说明书第 0007-0044 段.

审查员 曹鹏

权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

高压锂离子电池及其电解液

(57) 摘要

本发明提供了一种高压锂离子电池及其电解液。高压锂离子电池电解液包括非水有机溶剂、溶于非水有机溶剂的锂盐。以高压锂离子电池溶剂和添加剂总质量计,非水有机溶剂包括:环状碳酸酯,含量为 35%~53%;链状碳酸酯,含量为 17%~39%;以及氟苯 (FB),含量为 15%~30%。所述高压锂离子电池电解液还包括选自以下至少一种的添加剂:碳酸亚乙烯酯 (VC),含量为 0. 5%~10%;氟代碳酸乙烯酯 (FEC),含量为 3%~15%;1, 3- 丙烷磺内酯 (PS),含量为 1%~7%。高压锂离子电池包括:正极片;负极片;间隔于相邻正负极片之间的隔膜;电解液,其为前述锂离子电池电解液。由此,能减少电池在高电压下的高温存储中气体的产生,进而提高电池的高温存储性能和安全性能,并且改善高电压下电池的循环性能。

1. 一种高压锂离子电池电解液, 包括非水有机溶剂、溶于非水有机溶剂的锂盐, 其特征在于,

以高压锂离子电池溶剂和添加剂总质量计,

非水有机溶剂包括:

环状碳酸酯, 含量为35%~53%;

链状碳酸酯, 含量为17%~39%; 以及

氟苯(FB), 含量为15%~30%;

所述高压锂离子电池电解液还包括:

碳酸亚乙烯酯(VC), 含量为0.5%~10%;

氟代碳酸乙烯酯(FEC), 含量为3%~15%;

1,3-丙烷磺内酯(PS), 含量为1%~7%;

或所述高压锂离子电池电解液还包括:

碳酸亚乙烯酯(VC), 含量为0.5%~10%;

氟代碳酸乙烯酯(FEC), 含量为3%~15%;

或所述高压锂离子电池电解液还包括:

氟代碳酸乙烯酯(FEC), 含量为3%~15%;

1,3-丙烷磺内酯(PS), 含量为1%~7%;

所述高压锂离子电池电解液的电压范围为: 锂离子电池的上限截止电压为4.3~4.5V。

2. 根据权利要求1所述的高压锂离子电池电解液, 其特征在于, 氟苯(FB)的含量为20~30%。

3. 根据权利要求2所述的高压锂离子电池电解液, 其特征在于, 氟苯(FB)的含量为23%。

4. 根据权利要求1所述的高压锂离子电池电解液, 其特征在于, 碳酸亚乙烯酯(VC)的含量为3%。

5. 根据权利要求1所述的高压锂离子电池电解液, 其特征在于, 氟代碳酸乙烯酯(FEC)的含量为5%。

6. 根据权利要求1所述的高压锂离子电池电解液, 其特征在于, 1,3-丙烷磺内酯(PS)的含量为3%。

7. 根据权利要求1所述的高压锂离子电池电解液, 其特征在于, 所述环状碳酸酯包括:

碳酸乙烯酯(EC), 含量为15%~30%;

碳酸丙烯酯(PC), 含量为15%~25%。

8. 根据权利要求1所述的高压锂离子电池电解液, 其特征在于, 所述链状碳酸酯包括:

碳酸二乙酯(DEC), 含量为12%~35%;

碳酸甲乙酯(EMC), 含量为0%~7%。

9. 根据权利要求8所述的高压锂离子电池电解液, 其特征在于, 碳酸甲乙酯(EMC)的含量为4%~7%。

10. 一种高压锂离子电池, 包括:

正极片;

负极片;

间隔于相邻正负极片之间的隔膜;以及

电解液;

其特征在于,所述电解液为权利要求1-9中任一项所述的高压锂离子电池电解液。

## 高压锂离子电池及其电解液

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池及其电解液,尤其涉及一种高压锂离子电池及其电解液。

### 背景技术

[0002] 能源问题是二十一世纪人类面临的共同问题,而电能是最方便的一种能源形式,为了存储电能并满足电子工业飞速发展以及电动汽车发展的需要,各类电池应运而生。其中锂离子电池以其高可逆容量、高电压、高循环性能和高能量密度等优异特性而备受世人青睐,因此被称为21世纪的主导电源且其应用领域不断扩大。随着人们对能量密度要求的提高,4.3V、4.4V等高电压体系的锂离子电池开始被广泛的研究。在较高电压下,保证高温存储时不胀气是科研人员一直以来关注的问题。由于高电压时的正极材料的氧化能力显著增强,在高温存储过程中电解液的溶剂被氧化产生气体,导致电池体积膨胀,同时造成容量的衰减和安全隐患。

[0003] 因此,高电压中工作的锂离子电池必须解决的问题是能够抑制电解液溶剂在正极上被氧化而产生气体,进而提高其高温存储性能和安全性能。

### 发明内容

[0004] 鉴于背景技术存在的问题,本发明的目的在于提供一种高压锂离子电池及其电解液,其能抑制电解液的溶剂在正极上被氧化而产生气体,提高其高温存储性能与安全性能。

[0005] 本发明的目的在于提供一种高压锂离子电池及其电解液,其能改善高电压中工作的锂离子电池的循环性能。

[0006] 为了实现上述目的,在本发明的第一方面,本发明提供了一种高压锂离子电池电解液,其包括非水有机溶剂、溶于非水有机溶剂的锂盐。其中,以高压锂离子电池溶剂和添加剂总质量计,非水有机溶剂包括:环状碳酸酯,含量为35%~53%;链状碳酸酯,含量为17%~39%;以及氟苯(FB),含量为15%~30%。其中,所述高压锂离子电池电解液还包括选自以下至少一种的添加剂:碳酸亚乙烯酯(VC),含量为0.5%~10%;氟代碳酸乙烯酯(FEC),含量为3%~15%;1,3-丙烷磺内酯(PS),含量为1%~7%。

[0007] 在本发明的第二方面,本发明提供了一种高压锂离子电池,其包括:正极片;负极片;间隔于相邻正负极片之间的隔膜;以及电解液,其为根据本发明第一方面所述的高压锂离子电池电解液。

[0008] 本发明的有益效果如下:

[0009] 本发明提供的高压锂离子电池及其电解液,其能减少电池在高电压下的高温存储中气体的产生,进而提高电池的高温存储性能和安全性能,并且改善高电压下电池的循环性能。

### 附图说明

[0010] 图1是根据本发明的实施例8和对比例6在室温下0.5C的放电容量柱形图。

### 具体实施方式

[0011] 下面详细说明根据本发明高压锂离子电池及其电解液以及实施例。

[0012] 首先说明根据本发明第一方面的高压锂离子电池电解液。

[0013] 根据本发明第一方面的高压锂离子电池电解液包括非水有机溶剂、溶于非水有机溶剂的锂盐,其中:以高压锂离子电池溶剂和添加剂总质量计,非水有机溶剂包括:环状碳酸酯,含量为35%~53%;链状碳酸酯,含量为17%~39%;以及氟苯(FB),含量为15%~30%;所述高压锂离子电池电解液还包括选自以下至少一种的添加剂:碳酸亚乙烯酯(VC),含量为0.5%~10%;氟代碳酸乙烯酯(FEC),含量为3%~15%;1,3-丙烷磺内酯(PS),含量为1%~7%。

[0014] 在根据本发明第一方面所述的高压锂离子电池电解液中,当氟苯含量小于15%时,电解液不能有效抑制碳酸酯溶剂的产气;但当氟苯含量大于30%时,电解液容易发生分层。发明优选地,氟苯(FB)的含量为20~30%;更优选地,氟苯(FB)的含量为23%,此时抑制产气的作用更为明显。

[0015] 在根据本发明第一方面所述的高压锂离子电池电解液中,优选地,碳酸亚乙烯酯(VC)的含量为3%。

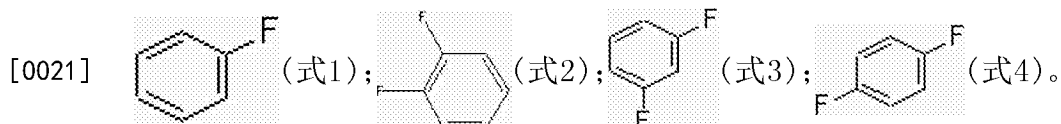
[0016] 在根据本发明第一方面所述的高压锂离子电池电解液中,优选地,氟代碳酸乙烯酯(FEC)的含量为5%。

[0017] 在根据本发明第一方面所述的高压锂离子电池电解液中,优选地,1,3-丙烷磺内酯(PS)的含量为3%。

[0018] 在根据本发明第一方面所述的高压锂离子电池电解液中,优选地,所述环状碳酸酯包括:碳酸乙烯酯(EC),含量为15%~30%;碳酸丙烯酯(PC),含量为15%~25%。

[0019] 在根据本发明第一方面所述的高压锂离子电池电解液中,优选地,所述链状碳酸酯包括:碳酸二乙酯(DEC),含量为12%~35%;碳酸甲乙酯(EMC),含量为0%~7%。更优选地,碳酸甲乙酯(EMC)的含量为4%~7%。当含量小于4%时,电解液粘度增大,当含量大于7%时,会降低电解液的沸点,高温存储过程中容易产气。

[0020] 在根据本发明第一方面所述的高压锂离子电池电解液中,优选地,所述氟苯选自式1表示的单氟苯、式2表示的邻二氟苯、式3表示的间二氟苯、式4表示的对二氟苯中的一种或几种:



[0022] 在根据本发明第一方面所述的高压锂离子电池电解液中,优选地,所述高压锂离子电池电解液的电压范围:锂离子电池的上限截止电压为4.3~4.5V。

[0023] 其次说明根据本发明第二方面的高压锂离子电池。

[0024] 根据本发明第二方面的高压锂离子电池,包括:正极片;负极片;间隔于相邻正负极片之间的隔膜;以及电解液,为根据本发明第一方面所述的高压锂离子电池电解液。

[0025] 在根据本发明所述的高压锂离子电池中,优选地,正极片的活性材料为 $\text{LiM}_x\text{O}_y$  (其中,M为Ni、Co、Mn、V,  $0 \leq x \leq 4$ ,  $0 \leq y \leq 4$ )和/或 $\text{LiM}_x(\text{PO}_4)_y$  (M为Ni、Co、Mn、Fe、Ti、V,  $0 \leq x \leq 5$ ,  $0$

$\leq y \leq 5$ )。

[0026] 最后说明根据本发明的高压锂离子电池及其电解液的实施例。

[0027] 实施例1

[0028] 制备锂离子电池的正极极片:将质量百分比为3%的聚偏氟乙烯(PVDF)溶解于1-甲基-2-吡咯烷酮溶液中,将质量百分比96%的钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ )、质量百分比3%导电剂炭黑加入上述溶液并混合均匀,将混制的浆料涂布在铝箔构成的正极集流体的两面后,烘干压制作为正极极片,正极的压实密度为 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0029] 制备锂离子电池的负极极片:将质量百分比为4%SBR(聚苯乙烯、丁二烯悬浮液)的粘结剂、质量百分比为1%CMC(羧甲基纤维素钠)的增稠剂溶于水溶液中,将质量百分比为95%石墨加入上述溶液,混合均匀,将混制的浆料涂布在铜箔构成的负极集流体的两面后,烘干压制作为负极极片。

[0030] 制备锂离子电池的电解液:以浓度为 $1\text{mol}/\text{L}$ 的 $\text{LiFP}_6$ 为电解质的锂盐,其中表1列出溶剂、添加剂在电解液中的质量百分含量,含量均以非水有机溶剂和添加剂的总质量为基础进行计量。其中,表1所列的氟苯(FB)采用上面式1给出的氟苯。

[0031] 制备锂离子电池:将上述制备的正极极片、负极极片和微孔聚乙烯薄膜为隔离膜以卷绕方式制成方形裸电芯,电池外包装采用铝塑复合膜,将裸电芯置入外包装后灌注上述制备的电解液,经化成等工艺后制成容量为 $1500\text{mAh}$ 的软包装锂离子电池。

[0032] 实施例2-17以及对比例1-12中采用的非水有机溶剂以及添加剂在电解液中的质量百分含量列于表1中,其余同实施例1(即制备锂离子电池的正极极片、制备锂离子电池的负极极片、制备锂离子电池的步骤均相同)。

[0033] 表1本发明的实施例和对比例的非水有机溶剂以及添加剂组成表以及检测结果

[0034]

|      | EC  | PC  | DEC | EMC | FB  | VC | FEC | PS | 85℃/6h<br>厚度变化 | 500次循环<br>容量保持率 |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|----|----------------|-----------------|
| 实施例1 | 20% | 16% | 35% | 4%  | 15% | 3% | 4%  | 3% | 6%             | 87%             |

[0035]

|             |     |     |       |    |     |      |     |      |     |     |
|-------------|-----|-----|-------|----|-----|------|-----|------|-----|-----|
| 实施例 2       | 20% | 15% | 32%   | 7% | 15% | 2%   | 5%  | 4%   | 8%  | 86% |
| 实施例 3       | 20% | 20% | 27%   | 5% | 15% | 4%   | 6%  | 3%   | 7%  | 87% |
| 实施例 4       | 25% | 20% | 31%   | 0% | 15% | 2%   | 4%  | 3%   | 7%  | 83% |
| 实施例 5       | 30% | 15% | 23%   | 5% | 18% | 2%   | 4%  | 3%   | 6%  | 87% |
| 实施例 6       | 22% | 20% | 21%   | 5% | 23% | 2%   | 4%  | 3%   | 4%  | 89% |
| 实施例 7       | 22% | 20% | 19%   | 0% | 30% | 2%   | 4%  | 3%   | 4%  | 81% |
| 实施例 8(4.3V) | 30% | 15% | 22%   | 5% | 18% | 3%   | 4%  | 3%   | 4%  | 89% |
| 实施例 9       | 15% | 20% | 26.5% | 5% | 23% | 0.5% | 6%  | 4%   | 4%  | 83% |
| 实施例 10      | 15% | 20% | 24%   | 5% | 23% | 3%   | 6%  | 4%   | 4%  | 89% |
| 实施例 11      | 15% | 20% | 17%   | 5% | 23% | 10%  | 6%  | 4%   | 7%  | 81% |
| 实施例 12      | 27% | 15% | 24%   | 5% | 23% | -    | 3%  | 3%   | 7%  | 80% |
| 实施例 13      | 27% | 15% | 22%   | 5% | 23% | -    | 5%  | 3%   | 4%  | 79% |
| 实施例 14      | 27% | 15% | 12%   | 5% | 23% | -    | 15% | 3%   | 4%  | 78% |
| 实施例 15      | 28% | 25% | 21%   | 5% | 18% | 2%   | -   | 1%   | 10% | 89% |
| 实施例 16      | 28% | 25% | 19%   | 5% | 18% | 2%   | -   | 3%   | 4%  | 89% |
| 实施例 17      | 28% | 21% | 19%   | 5% | 18% | 2%   | -   | 7%   | 4%  | 85% |
| 对比例 1       | 20% | 16% | 38%   | 4% | 15% |      | 4%  | 3%   | 20% | 72% |
| 对比例 2       | 22% | 15% | 35%   | 7% | 15% | 2%   |     | 4%   | 25% | 82% |
| 对比例 3       | 20% | 20% | 30%   | 5% | 15% | 4%   | 6%  |      | 30% | 85% |
| 对比例 4       | 25% | 20% | 31%   | 5% | 10% | 2%   | 4%  | 3%   | 40% | 78% |
| 对比例 5       | 15% | 20% | 21%   | 0% | 35% | 2%   | 4%  | 3%   | 3%  | 62% |
| 对比例 6(4.2V) | 30% | 15% | 22%   | 5% | 18% | 3%   | 4%  | 3%   | 4%  | 89% |
| 对比例 7       | 15% | 20% | 26.9% | 5% | 23% | 0.1% | 6%  | 4%   | 5%  | 75% |
| 对比例 8       | 15% | 20% | 12%   | 5% | 23% | 15%  | 6%  | 4%   | 15% | 81% |
| 对比例 9       | 27% | 15% | 10%   | 5% | 23% | -    | 17% | 3%   | 4%  | 73% |
| 对比例 10      | 27% | 15% | 25%   | 5% | 23% | -    | 2%  | 3%   | 22% | 73% |
| 对比例 11      | 28% | 25% | 21.5% | 5% | 18% | 2%   | -   | 0.5% | 23% | 89% |
| 对比例 12      | 28% | 21% | 18%   | 5% | 18% | 2%   | -   | 8%   | 4%  | 69% |

[0036] 最后给出本发明锂离子电池的实施例1-17以及比较例1-12的检测结果(见表1)。

[0037] 循环性能测试:以0.5C(725mA)充电电流和0.5C放电电流在3.0V~4.35V范围内对电池进行充放电;监控循环过程中电池容量的衰减;其中实施例8电压范围为3.0V~4.3V,对比例6电压范围为3.0V~4.2V,测试电流相同。

[0038] 高温存储性能测试:将电池以0.5C(725mA)电流充电到4.35V,放置于温度为85℃的真空恒温烘箱中进行高温存储性能测试;放置6小时后,测试电池在高温存储后的体积变化;其中实施例8电压范围为3.0V~4.3V,对比例6电压范围为3.0V~4.2V,测试条件相同。

[0039] 基于表1给出的实施例1-17以及对比例1-12,分析如下。

[0040] (1)实施例1-3与对比例1-3比较

[0041] 基于实施例1-3和对比例1-3,可以看出,15%的FB电解液中添加VC、FEC、PS可以改善电池的高电压下的高温存储性能和循环性能,这是因为FB在电池存储和循环过程中可以

在阴极形成一层惰性膜,隔开阴极和电解液的反应,添加剂FEC、VC和PS加入可以更有效地抑制电池的胀气和循环过程中的容量衰减。

[0042] (2)实施例4-7与对比例4-5比较

[0043] 基于实施例4-7和对比例4-5,可以看出,电解液中氟苯含量为10%,经过85度6小时存储,体积膨胀达到40%(对比例4),而加入氟苯含量为15%后(实施例4),经过相同的存储,体积膨胀只有7%。这是由于氟苯作为一种溶剂,氟苯在电池存储和循环过程中可以在阴极形成一层惰性膜,隔开阴极和电解液的反应,含量过低时,在4.35V的高压下,不能有效抑制碳酸酯类在高温存储过程中的胀气,在氟苯含量大于15%时,在4.35V甚至高于4.35V的高压过程中也能有效抑制了电池在存储过程中的产气。当氟苯含量超过30%时(对比例5),会在电解液中出现分层,这会造成电池循环过程中容量衰减过快。从实施例中可以看出氟苯最佳用量为23%(实施例6)。

[0044] (3)实施例8与对比例6比较

[0045] 如表1并进一步如图1所示,基于实施例8和对比例6,可以看出,在3.0V~4.2V体系中电池的容量只有1350mAh,而在3.0V~4.3V体系中时,电池可以发挥1425mAh的容量,这是较低的电压锂离子电池容量有限,而在4.3V电压下,氟苯能保护阴极与电解液的反应,所以在4.3V可以发挥更高的容量。

[0046] (4)实施例9-11与对比例7-8比较

[0047] 基于实施例9-11和对比例7-8,可以看出,当VC含量小于0.5%时(对比例7),循环500次后容量衰减为75%,当VC含量大于10%时(对比例8),存储过程中出现胀气。这是因为VC较少是不能形成较为完整的SEI膜,会导致循环过程中衰减较为严重。当VC量较多时,会导致电池高温存储变差。从实施例中可以看出VC最佳用量为3%(实施例10)。

[0048] (5)实施例12-14与对比例9-10比较

[0049] 对比实施例12-14与对比例9-10,可以看出,当FEC量小于3%时(对比例10),存储过程中出现胀气。FEC含量大于15%时(对比例9),循环容量衰减较快。这是因为当FEC含量较少时,不利于氟苯抑制气体的产生,而含量较多时,会导致电解液性能下降,不利于电池的长时间循环。从实施例中可以看出FEC最佳用量为5%(实施例13)。

[0050] (6)实施例15-17与对比例11-12比较

[0051] 对比实施例15-17与对比例11-12,可以看出,当PS含量小于1%时(对比例11),存储过程中出现胀气。PS含量大于7%时(对比例12),循环容量衰减较快。从实施例中可以看出PS最佳用量为3%(实施例16)。

[0052] 综上,在高电压锂离子电池的充放电过程中,氟苯本身保持一定的惰性,并通过调节电解液中溶剂的比例和加入FEC、PS、VC等添加剂中的至少一种,使得氟苯在高电压下而不被氧化产生气体;同时,在电池的充电过程中,特别是在较高的电压下,氟苯被均匀地吸附在阴极表面,这就使得其他环状碳酸酯和链状碳酸酯不能直接充分地与高压正极材料接触,在很大程度上抑制溶剂的分解和气体的产生;氟苯在电解液中可以一定程度上减弱碳酸酯溶剂和LiPF<sub>6</sub>中Li<sup>+</sup>发生键合作用,这在一定程度上减少了碳酸酯类酯键的断裂分解导致的产气。

[0053] 由此可见,根据本发明的高压锂离子电池及其电解液,在含有氟苯的电解液中添加VC、FEC、PS,可以减少电池在高压下的高温存储中气体的产生而更有效地抑制电池的胀

气,从而改善电池的高电压下的高温存储性能,同时提高电池的安全性能;此外可以减少循环过程中的容量衰减而改善高压下的循环性能。

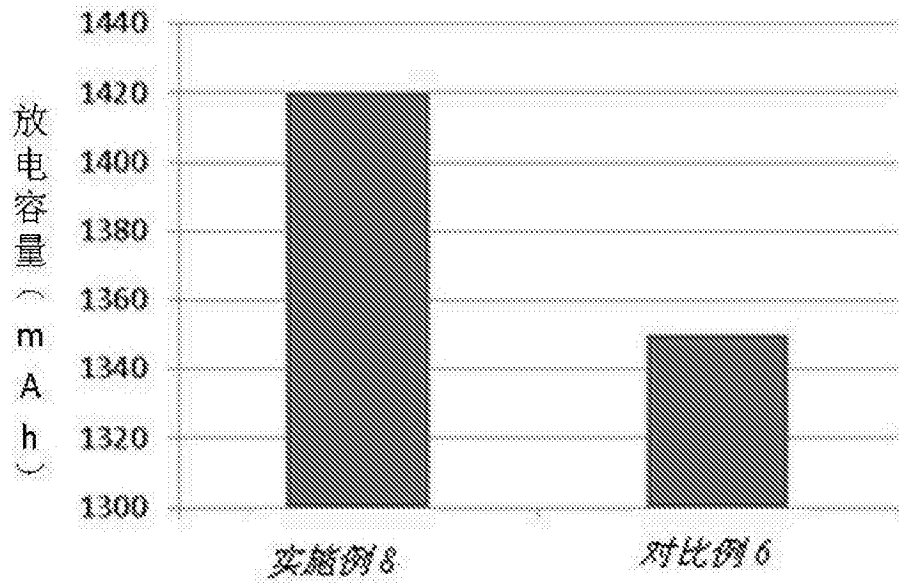


图1