

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 6/16 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710053120.8

[43] 公开日 2008 年 3 月 19 日

[11] 公开号 CN 101145622A

[22] 申请日 2007.9.4

[21] 申请号 200710053120.8

[71] 申请人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌珞珈山

[72] 发明人 艾新平 李素丽 冯金奎 杨汉西
曹余良

[74] 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司
代理人 朱必武

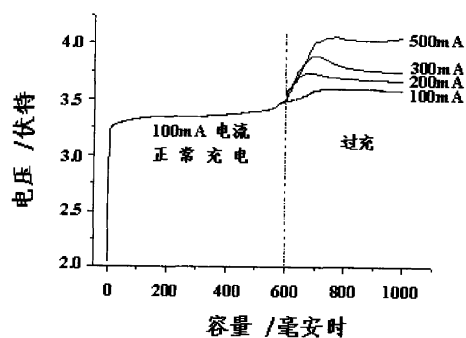
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

[54] 发明名称

锂离子电池可逆过充保护电解液添加剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供了锂离子电池可逆过充保护电解液添加剂及其制备方法，其特征在于：它是芳香化合物苯胺、二苯胺、三苯胺、吡咯、噻吩、苯硫醚或苯之一种或多种，或它们的衍生物之一种或多种，在电解液中的质量百分比浓度在 0.3% ~ 20% 的范围内。先在常规电解液中加入小于 20% 电解液体积的助溶剂，所用助溶剂为甲苯、二甲苯、四氯化碳或氯仿等，提高添加剂分子在电解液中的溶解度；然后再加入电解液添加剂。该类添加剂分子能够在一定电势下迅速发生电氧化聚合，并在正极和负极之间形成聚合物桥，通过聚合物桥的电子导电性随正极电压变化在绝缘态和导电态之间的可逆变化从而为电池提供可逆过充电保护。



1、锂离子电池可逆过充保护电解液添加剂，其特征在于：它是芳香化合物苯胺、二苯胺、三苯胺、吡咯、噻吩、苯硫醚或苯之一种或多种，或它们的衍生物之一种或多种，在电解液中的质量百分比浓度在 0.3%~20% 的范围内。

2、如权利要求 1 所述的锂离子电池可逆过充保护电解液添加剂的制备方法，其特征在于：先在常规电解液中加入小于 20% 电解液体积的助溶剂，所用助溶剂为甲苯、二甲苯、四氯化碳或氯仿等，提高添加剂分子在电解液中的溶解度；然后再加入电解液添加剂。

锂离子电池可逆过充保护电解液添加剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种能够为电池提供可逆过充保护的电解液添加剂，适用于存在过充安全隐患的锂离子电池，属于化学电源的技术领域。

背景技术

过充状态下电池的安全性一直是有机电解质二次电池所面临的最大应用问题。锂离子电池的过充不安全行为主要来自其所采用的有机溶液电解质。对于水溶液二次电池来说，处于过充状态时，水在电池的正极氧化产生氧气，在负极还原产生氢气，生成的气体产物在电池内部又能可逆地复合成水。这种水的可逆分解—复合为水溶液二次电池提供了一种内部过充保护机制，使得水溶液二次电池具备良好的耐过充能力。而对于采用有机电解质溶液的锂离子电池来说，由于缺乏类似保护机制，电池对过充尤为敏感。当电池处于过充状态时，正极电势随充电时间延长而快速上升，引发正极活性物质结构的不可逆变化及电解液的不可逆氧化分解，产生大量可燃性气体并放出大量的热，从而使电池电压及温度急剧上升，导致电池热失控，引起爆炸、燃烧等不安全行为。因此，加强对锂离子电池的过充保护尤为重要。

为了防止锂离子电池过充，实际应用中人们往往采用专用的充电保护电路进行充电管理，这种方法直接、有效，但并非万无一失。特别是对于由多电池组合而成的电池组来说，对每一节电池实施单独管理的难度非常大，任何一只电池的管理失控都有可能带来严重的安全问题。因此，提高锂离子电池自身的耐过充能力或防过充能力非常重要。

为提高锂离子电池的过充安全性，目前的商品化锂离子电池电解液中均加入了一定量的过充安全添加剂，如：联苯、四氢萘等。上述添加剂分子虽然可以在一定程度上提高锂离子电池的过充安全性，但其保护方式属于一种不可逆的保护。即一旦过充保护机制发挥作用，电池将永远丧失其电性能，不可再次使用。这种情况严重影响了锂离子电池的进一步推广和应用。因此，迫切需要发展锂离子电池可逆过充保护电解液添加剂及其制备方法。

发明的内容

本发明提出了锂离子电池可逆过充保护电解液添加剂及其制备方法，其目的是在锂离子电池内部建立一种过充保护机制，具有可逆过充保护功能，电池

可以反复过充保护，解决锂离子电池过充安全性问题。

本发明的技术方案是：锂离子电池可逆过充保护电解液添加剂，其特征在于：它是芳香化合物苯胺、二苯胺、三苯胺、吡咯、噻吩、苯硫醚或苯之一种或多种，或它们的衍生物之一种或多种，在电解液中的质量百分比浓度在 0.3%~20% 的范围内。

如上所述的锂离子电池可逆过充保护电解液添加剂的制备方法，其特征在于：先在常规电解液中加入小于 20% 电解液体积的助溶剂，所用助溶剂为甲苯、二甲苯、四氯化碳或氯仿等，提高添加剂分子在电解液中的溶解度；然后再加入电解液添加剂。

将本发明所述的电解液添加剂分子溶于常规锂离子电池电解液中，按正常生产工艺制备锂离子电池。当电池处于正常充放电电压范围时，溶解于电解液中的该类电解液添加剂分子不参与任何电极反应，对电池性能也不产生明显不利影响；而当电池处于过充电状态时，添加剂分子可在正极表面发生现场电氧化聚合，并随聚合产物的沉积生长在正负极之间形成一种 p 型掺杂态（即氧化掺杂态）的导电聚合物桥。从而造成电池内部短路，阻止电池电压进一步升高；当停止充电时，内部短路使电池电压恢复到正常范围。此时，聚合物因发生可逆的 p 型脱杂而呈电子绝缘的本征态，聚合物桥从导电态转变为绝缘态。通过聚合物桥的电子导电性随正极电压变化在绝缘态和导电态之间的可逆变化从而为电池提供可逆过充电保护。

附图说明

图1为本发明实施例1——电解液中溶有5%（质量比）二苯胺的103050型磷酸亚铁锂锂离子电池以不同电流过充时的电压变化曲线。

图2为本发明实施例2——电解液中溶有3%（质量比）邻硝基二苯胺的Li/LiFePO₄扣式电池的充放电曲线。

实施例1：

采用二苯胺作为电解液添加剂，所用电池为未注液的103050型锂离子电池。其正极为LiFePO₄，负极为石墨，电解液为溶有5%（质量比）二苯胺的1mol/L LiPF₆/EC+DMC（体积比1：1）溶液。

将电池于85℃温度下真空干燥24小时后，转移至干燥手套箱中。通过真空加压注液方式向电池中注入3.5ml的上述电解液。封口后用50mA电流化成，然后反复进行电过充实验。过充电流分别为100mA、200mA、300mA、500mA，过充程度为100%电池容量。

实验发现电池在上述电流下过充时，均出现了一不随过充程度增加而上升

的电压平台。以100mA、200mA、300mA、500mA过充时的电压平台分别为3.50V、3.58V、3.65V、3.85V，说明电池受到了过充电保护。每次当电池放电时，电池容量均达到550mAh以上，与电池设计容量完全一致。表明添加剂的过充保护方式为完全可逆的保护。

实施例2:

采用邻硝基二苯胺作为电解液添加剂，所用电池为Li/LiFePO₄扣式电池。其中，正极为LiFePO₄，负极为锂片，电解液为溶有3%（质量比）邻硝基二苯胺的1mol/L LiPF₆/EC+DMC（体积比1:1）溶液。

当电池以20mA/g的电流恒流充放电时，随着过充电的进行，充电电压并没有持续上升，而是在3.75V左右出现一个稳定的电压平台，明显表现出添加剂对过充电电压的钳制作用。反复充放电循环50周后，电池过充平台没有明显变化，电池容量也基本保持稳定。说明添加剂可为电池提供长期有效的可逆过充电保护。

实施例3:

采用二苯胺与三苯胺作为电解液添加剂，所用电池为未注液的103050型锂离子电池。其正极为LiFePO₄，负极为石墨，电解液为溶有5%（质量比）二苯胺和2%（质量比）三苯胺的1mol/L LiPF₆/EC+DMC（体积比1:1）溶液。

将电池于85℃温度下真空干燥24小时后，转移至干燥手套箱中。通过真空加压注液方式向电池中注入3.5ml的上述电解液。封口后用50mA电流化成，然后反复进行电过充实验。以500mA的电流恒流充放电，过充程度为100%电池容量。随着过充电的进行，充电电压并没有持续上升，而是在3.7V左右出现一个稳定的电压平台，明显表现出添加剂对过充电电压的钳制作用。反复充放电循环50周后，电池过充平台没有明显变化，电池容量也基本保持稳定。说明添加剂可为电池提供长期有效的可逆过充电保护。

实施例4:

采用邻硝基二苯胺与2,4-二硝基-二苯胺作为电解液添加剂，所用电池为Li/LiFePO₄扣式电池。其中，正极为LiFePO₄，负极为锂片，在1mol/L LiPF₆/EC+DMC（体积比1:1）电解液中添加2%（质量比）邻硝基二苯胺与2%（质量比）2,4-二硝基-二苯胺。

当电池以20mA/g的电流恒流充放电时，随着过充电的进行，充电电压并没有随过充时间的增加发生变化，而是在3.65 V左右出现一个稳定的电压平台，明显表现出添加剂对过充电电压的钳制作用。

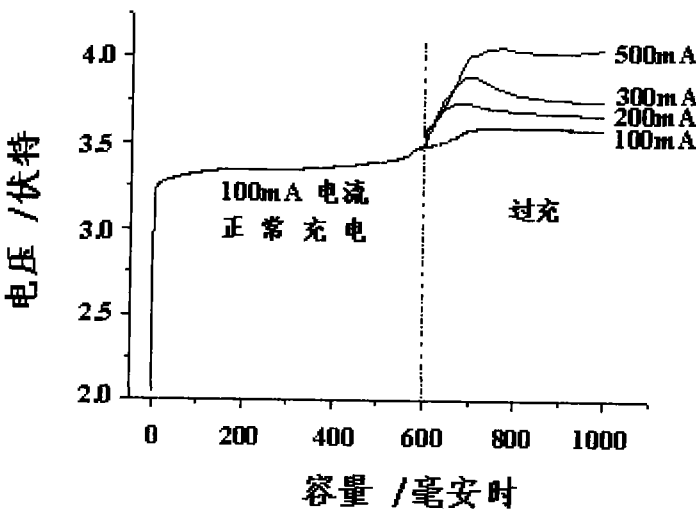


图 1

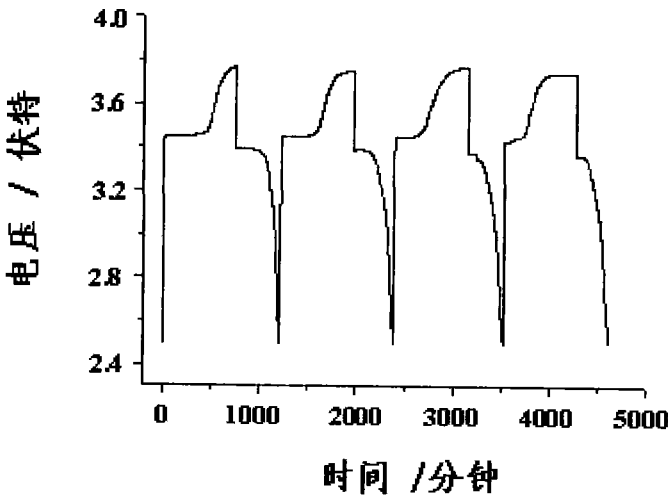


图 2