



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115332631 A

(43) 申请公布日 2022.11.11

(21) 申请号 202211248989.9

(22) 申请日 2022.10.12

(71) 申请人 常州目天智储科技有限公司
地址 213321 江苏省常州市溧阳市别桥镇
中心街211号1幢

(72) 发明人 许晶晶 王瑞敏 王可

(74) 专利代理机构 长沙睿翔专利代理事务所
(普通合伙) 43237

专利代理师 傅晓锦

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

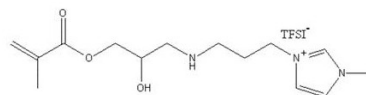
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

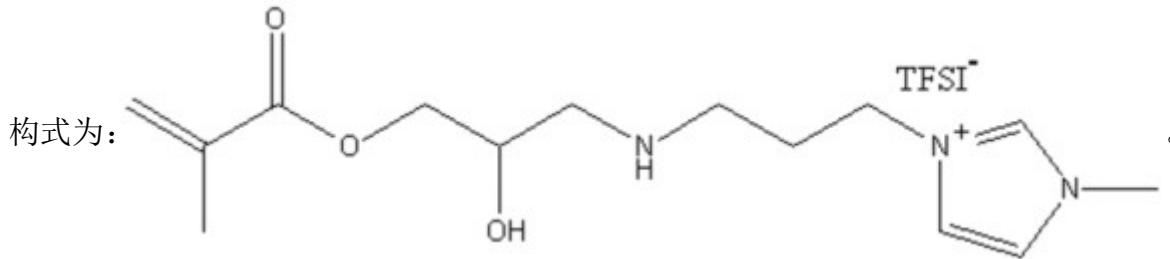
一种高电压电解液及高电压锂离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种高电压电解液及高电压锂离子电池,涉及锂离子电池技术领域;该电解液包括锂盐、溶剂和离子液体成膜添加剂,所述锂盐、溶剂和离子液体成膜添加剂的质量比为5%-30%:70%-90%:1%-5%;该电池包括电芯和电解液,所述电芯包括正极、负极和隔膜,所述正极的活性材料为大单晶镍钴锰酸锂、钴酸锂、镍锰酸锂、三元正极材料的任意一种,所述负极的活性材料为石墨、硬碳、软碳、硅氧、硅碳中的任意一种,所述隔膜为玻璃纤维素膜。本发明CEI层不会在充放电过程中随着电极颗粒的膨胀与收缩等形变而脱离电极,有效地抑制了电解液与电极之间的副反应,最终改善高电压下锂离子电池的循环稳定性。



1. 一种高电压电解液,包括锂盐、溶剂和离子液体成膜添加剂,其特征在于,所述锂盐、溶剂和离子液体成膜添加剂的质量比为5%-30%:70%-90%:1%-5%;所述离子液体添加剂的结



2. 根据权利要求1所述的一种高电压电解液,其特征在于,所述锂盐的摩尔浓度为0.5-2mol/L。

3. 根据权利要求2所述的一种高电压电解液,其特征在于,所述锂盐为双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)、六氟磷酸锂(LiPF₆)、高氯酸锂(LiClO₄)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、双草酸硼酸锂(LiBOB)、六氟砷酸锂(LiAsF₆)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、二氟磷酸锂(LiPF₂O₂)、4,5-二氰基-2-三氟甲基咪唑锂(LiDTI)中的任意一种或者两种以上的任意组合。

4. 根据权利要求1所述的一种高电压电解液,其特征在于,所述溶剂包括碳酸酯溶剂和氟代碳酸酯溶剂。

5. 根据权利要求4所述的一种高电压电解液,其特征在于,所述溶剂为碳酸乙烯酯,碳酸二甲酯,碳酸丙烯酯,碳酸甲乙酯,碳酸二乙酯,氟代碳酸乙烯酯,氟代碳酸甲乙酯,氟代碳酸二甲酯,氟代碳酸二乙酯中的任意一种或者两种以上的任意组合。

6. 一种高电压锂离子电池,其特征在于,包括电芯和电解液,所述电解液为权利要求1-5任一所述的一种高电压电解液,所述电芯包括正极、负极和隔膜。

7. 根据权利要求6所述的一种高电压锂离子电池,其特征在于,所述正极的活性材料为大单晶镍钴锰酸锂、钴酸锂、镍锰酸锂、三元正极材料的任意一种。

8. 根据权利要求6所述的一种高电压锂离子电池,其特征在于,所述负极的活性材料为石墨、硬碳、软碳、硅氧、硅碳中的任意一种。

9. 根据权利要求6所述的一种高电压锂离子电池,其特征在于,所述隔膜为玻璃纤维素膜、纤维素膜和多孔聚烯烃化合物膜中的任意一种。

一种高电压电解液及高电压锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其涉及一种高电压电解液及高电压锂离子电池。

背景技术

[0002] 近年来,随着国家“双碳”政策的推动,燃油车将逐渐退出历史舞台,纯电动汽车需求量正在大幅增长。但是由于目前成熟的锂离子电池体系能量密度较低,仍然难以满足人们对于乘用车长续航里程的要求,里程焦虑使得越来越多的企业和科研工作者投入到高能量密度储能电池的研发中。

[0003] 层状高镍正极和钴酸锂材料具有较高的理论比容量,尤其是提高该类电池的充电截止电压,可以极大地发挥其理论比容量,大大提高锂离子电池的能量密度。但是在高电压下电池体系也会存在很多问题,最主要的是传统碳酸酯类电解液电化学窗口较低,在高电压下会导致溶剂的分解和电解液的消耗。同时碳酸酯的大量分解和氢氟酸的产生会在正极表面形成很厚的岩盐相,会阻碍锂离子的传输,导致电池的库仑效率低和容量的快速衰减。

[0004] 为此,本发明提出一种高电压电解液及高电压锂离子电池。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决现有技术中存在的缺点,而提出的一种高电压电解液及高电压锂离子电池。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用了如下技术方案:

一种高电压电解液,包括锂盐、溶剂和离子液体成膜添加剂,所述锂盐、溶剂和离子液体成膜添加剂的质量比为5%-30%:70%-90%:1%-5%。

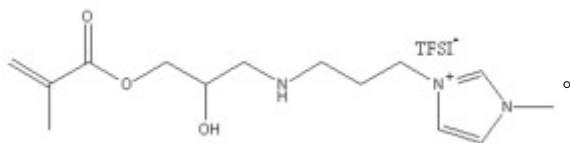
[0007] 优选地:所述锂盐的摩尔浓度为0.5-2mol/L。

[0008] 进一步地:所述锂盐为双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)、六氟磷酸锂(LiPF₆)、高氯酸锂(LiClO₄)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、双草酸硼酸锂(LiBOB)、六氟砷酸锂(LiAsF₆)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、二氟磷酸锂(LiPF₂O₂)、4,5-二氰基-2-三氟甲基咪唑锂(LiDTI)中的任意一种或者两种以上的任意组合。

[0009] 在前述方案的基础上:所述溶剂包括碳酸酯溶剂和氟代碳酸酯溶剂。

[0010] 在前述方案中更佳的方案是:所述溶剂为碳酸乙烯酯,碳酸二甲酯,碳酸丙烯酯,碳酸甲乙酯,碳酸二乙酯,氟代碳酸乙烯酯,氟代碳酸甲乙酯,氟代碳酸二甲酯,氟代碳酸二乙酯中的任意一种或者两种以上的任意组合。

[0011] 作为本发明进一步的方案:所述离子液体添加剂的结构式为:



[0012] 一种高电压锂离子电池,包括电芯和电解液,所述电芯包括正极、负极和隔膜。

[0013] 作为本发明的一种优选的:所述正极的活性材料为大单晶镍钴锰酸锂、钴酸锂、镍锰酸锂、三元正极材料的任意一种。

[0014] 同时,所述负极的活性材料为石墨、硬碳、软碳、硅氧、硅碳中的任意一种。

[0015] 作为本发明的一种更优的方案:所述隔膜为玻璃纤维素膜、纤维素膜和多孔聚烯烃化合物膜中的任意一种。

[0016] 本发明的有益效果为:

1. 本发明,离子液体添加剂可聚合双键远离离子液体阳离子基团,这可以保证在电化学聚合时在正极表面产生更加柔性的聚合物长链的CEI层,一方面这层优异柔性的CEI层不会在充放电过程中随着电极颗粒的膨胀与收缩等形变而脱离电极,有效地抑制了电解液与电极之间的副反应,最终改善高电压下锂离子电池的循环稳定性。另一方面,这层CEI膜含有大量离子液体的阳离子基团,可以与电解液中阴离子和溶剂形成库伦作用或离子-偶极作用,有利于提升锂离子在CEI膜中的迁移,CEI侧链上含有的氨基、羟基、酯基等官能团,可以与锂离子产生配位作用,从而加速锂离子的传导。

[0017] 2. 本发明,采用氟代碳酸酯共溶剂的策略,可以提高溶剂的抗氧化能力,从而抑制电解液在高电压下的分解。

附图说明

[0018] 图1为本发明提出的一种高电压电解液及高电压锂离子电池的离子液体添加剂结构式图。

具体实施方式

[0019] 下面结合具体实施方式对本专利的技术方案作进一步详细地说明。

[0020] 下面详细描述本专利的实施例,所述实施例的示例在附图中示出,其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的,仅用于解释本专利,而不能理解为对本专利的限制。

[0021] 实施例

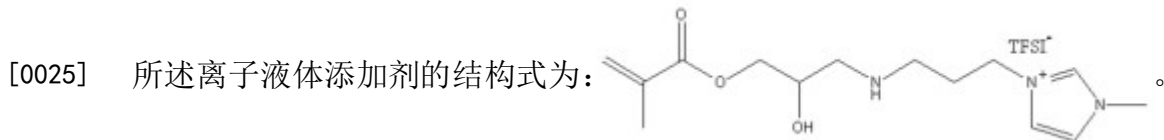
一种高电压电解液,包括锂盐、溶剂和离子液体成膜添加剂,所述锂盐、溶剂和离子液体成膜添加剂的质量比为5%-30%:70%-90%:1%-5%。

[0022] 所述锂盐的摩尔浓度为0.5-2mol/L。

[0023] 所述锂盐为双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)、六氟磷酸锂(LiPF₆)、高氯酸锂(LiClO₄)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、双草酸硼酸锂(LiBOB)、六氟砷酸锂(LiAsF₆)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、二氟磷酸锂(LiPF₂O₂)、4,5-二氰基-2-三氟甲基咪唑锂(LiDTI)中的任意一种或者两种以上的任意组合。

[0024] 所述溶剂包括碳酸酯溶剂和氟代碳酸酯溶剂

所述溶剂为碳酸乙烯酯,碳酸二甲酯,碳酸丙烯酯,碳酸甲乙酯,碳酸二乙酯,氟代碳酸乙烯酯,氟代碳酸甲乙酯,氟代碳酸二甲酯,氟代碳酸二乙酯中的任意一种或者两种以上的任意组合。



[0026] 一种高电压锂离子电池,包括电芯和电解液,所述电解液为高电压电解液,所述电芯包括正极、负极和隔膜。

[0027] 所述正极的活性材料为大单晶镍钴锰酸锂、钴酸锂、镍锰酸锂、三元正极材料的任意一种。

[0028] 所述负极的活性材料为石墨、硬碳、软碳、硅氧、硅碳中的任意一种。

[0029] 所述隔膜为玻璃纤维素膜、纤维素膜和多孔聚烯烃化合物膜中的任意一种。

[0030] 其制备方法为:在保护气氛的条件下($H_2O < 1$ ppm),将溶剂搅拌均匀,加入锂盐与离子液体添加剂,充分搅拌溶解均匀至电解液澄清透明,得到高压电解液,随后在充满氩气的手套箱中,将正极、负极和隔膜组装后,加入高压电解液。

[0031] 本实施例的离子液体添加剂可聚合双键远离离子液体阳离子基团,这可以保证在电化学聚合时在正极表面产生更加柔性的聚合物长链的CEI层,一方面这层优异柔性的CEI层不会在充放电过程中随着电极颗粒的膨胀与收缩等形变而脱离电极,有效地抑制了电解液与电极之间的副反应,最终改善高电压下锂离子电池的循环稳定性。另一方面,这层CEI膜含有大量离子液体的阳离子基团,可以与电解液中阴离子和溶剂形成库伦作用或离子-偶极作用,有利于提升锂离子在CEI膜中的迁移,CEI侧链上含有的氨基、羟基、酯基等官能团,可以与锂离子产生配位作用,从而加速锂离子的传导。

[0032] 另外,采用氟代碳酸酯共溶剂的策略,可以提高溶剂的抗氧化能力,从而抑制电解液在高电压下的分解。

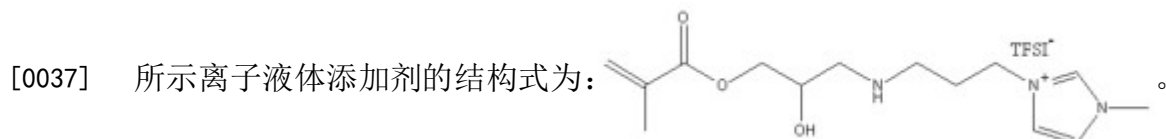
[0033] 实施例1:

一种高电压电解液,包括锂盐、溶剂和离子液体成膜添加剂,所述锂盐、溶剂和离子液体成膜添加剂的质量比为25%:70%:5%。

[0034] 所述锂盐的摩尔浓度为0.5-2mol/L。

[0035] 所述锂盐为六氟磷酸锂(LiPF₆)。

[0036] 所述溶剂包括碳酸酯溶剂和氟代碳酸酯溶剂
所述溶剂为等比例的碳酸乙烯酯和氟代碳酸甲乙酯。



[0038] 一种高电压锂离子电池,包括电芯和电解液,所述电解液为高电压电解液,所述电芯包括正极、负极和隔膜。

[0039] 所述正极的活性材料为大单晶镍钴锰酸锂。

[0040] 所述负极的活性材料为石墨。

[0041] 所述隔膜为聚丙烯膜。

[0042] 实施例2:

本实施例与实施例1相同,区别在于:所述锂盐、溶剂和离子液体成膜添加剂的质

量比为26.5%:71.5%:2%。

[0043] 实施例3:

本实施例与实施例1相同,区别在于:所述溶剂为等比例的碳酸乙烯酯和氟代碳酸二甲酯。

[0044] 实施例4:

本实施例与实施例1相同,区别在于:所述溶剂为等比例的碳酸乙烯酯,碳酸二甲酯,氟代碳酸乙烯酯。

[0045] 实施例5:

本实施例与实施例1相同,区别在于:所述溶剂为等比例的碳酸乙烯酯,碳酸甲乙酯,氟代碳酸甲乙酯。

[0046] 实施例6:

本实施例与实施例1相同,区别在于:所述溶剂为碳酸乙烯酯和氟代碳酸二乙酯按照质量比3:7混合。

[0047] 实施例7:

本实施例与实施例1相同,区别在于:所述溶剂为等比例的氟代碳酸乙烯酯和氟代碳酸甲乙酯。

[0048] 对比例1:

本对比例与实施例1相同,区别在于:不加入离子液体添加剂。

[0049] 对比例2:

本对比例与实施例1相同,区别在于:所述锂盐、溶剂和离子液体成膜添加剂的质量比为24%:69%:7%。

[0050] 对比例3:

本对比例与实施例1相同,区别在于:不加入离子液体添加剂,且溶剂为碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯按照质量比3:7混合。

[0051] 下表为电压2.8-4.5V,温度处于25℃,0.5C倍率下测试实施例1-7与对比例1-3的电池性能:

序号	首圈放电比容量 (mAh/g)	平均库仑效率 (%)	100次循环容量保持率 (%)
实施例 1	1813	99.9	98.6
实施例 2	180.7	99.8	95.9
实施例 3	1811	99.9	97.9
实施例 4	180.2	99.8	98.1
实施例 5	179.4	99.7	97.4
实施例 6	182.1	99.7	97.6
实施例 7	178.9	99.9	98.2
对比例 1	181.2	98.7	92.1
对比例 2	172.8	99.7	97.8
对比例 3	181.5	97.1	85.8

由上表可知：采用该类高电压电解液，锂离子电池在高电压下循环后具有高的平均库仑效率(>99.7%)和高的容量保持率(>95%)。通过对比实施例1和对比例1可以发现，加入离子液体添加剂可以有效提高锂离子电池的平均库仑效率，并且提高其100次循环后的容量保持率，说明离子液体添加剂在正极成膜后可以减少副反应的发生，改善电池的循环稳定性。通过对比实施例1和对比例2可以发现当加入过量离子液体添加剂后锂离子电池容量发挥有所下降，说明过量的离子液体会带来电解液黏度的增加，从而影响了电池的容量发挥。通过对比实施例1与对比例3可以发现，采用氟代碳酸酯共溶剂和离子液体添加剂的策略相比于传统的碳酸酯电解液体系，可以有效改善锂离子电池在高电压下的平均库仑效率和容量保持率，提高电池的循环性能。

[0052] 以上所述，仅为本发明较佳的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变，都应涵盖在本发明的保护范围之内。

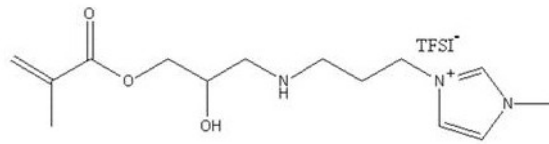


图 1