



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115377489 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 22

(21) 申请号 202211238568.8

(22) 申请日 2022.10.11

(71) 申请人 中国人民解放军军事科学院防化研究院

地址 100191 北京市海淀区花园北路35号  
西楼

(72) 发明人 王跃 邱景义 李萌 文越华  
祝夏雨 张松通

(74) 专利代理机构 中国人民解放军防化研究院  
专利服务中心 11046

专利代理师 刘永盛

(51) Int. Cl.

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

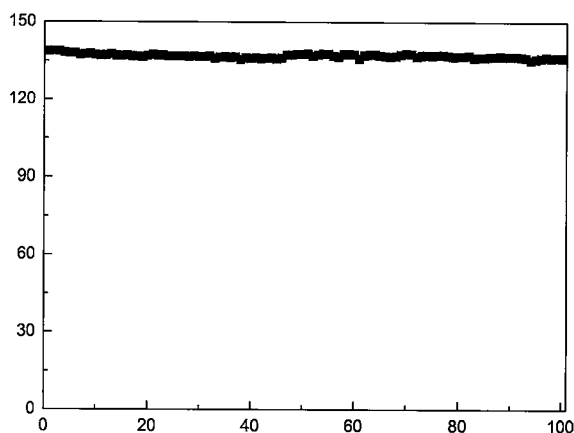
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于锂离子电池的宽温域电解质制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于锂离子电池的宽温域电解质制备方法,属于锂离子电池技术领域。该方法包括以下步骤:将交联网络材料在电解液中混合均匀后加入高导锂离子粉体材料,继续混合均匀,得到混合液,随后将所述混合液注入锂离子电池内,在40~100°C下静置1~10h,原位聚合后得到用于锂离子电池的宽温域电解质。电解质呈液态-凝胶态复合结构,液态结构可以保持电解质与电极的浸润,降低界面阻抗,实现锂离子电池在低温环境下的放电;分散导锂离子粉体材料的凝胶态结构可以提高电解质高温下的稳定性,实现锂离子电池在高温环境的稳定工作。同时,该方法工艺简单,成本低廉,适用范围广,利于工业化生产和推广应用。



1. 一种用于锂离子电池的宽温域电解质制备方法,其特征在于,宽温域电解质制备步骤如下:将交联网络材料在电解液中混合均匀后加入导锂离子粉体材料,继续混合均匀,得到混合液,随后将所述混合液注入锂离子电池内,在40~100℃下静置1~10h,原位聚合后得到用于锂离子电池的宽温域电解质;

所述交联网络材料、电解液、导锂离子粉体材料的质量比为2~1:100:0.5~20;

所述交联网络材料为聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇单油酸酯、聚乙二醇二甲苯磺酸酯、聚乙二醇乙二酯、聚乙二醇单月桂酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯中的一种以上,交联网络材料分子量为200~1000;

所述电解液由锂盐和溶剂组成,电解液水分低于20ppm;

所述电解液中锂盐浓度为0.8~2.5mol/L,锂盐由六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、二氟草酸硼酸锂中的一种以上;

所述电解液中溶剂为砜类和脂类复合组成,其中砜类为环丁砜、二乙基砜、苯乙砜、二苯基砜、三氟甲基乙基砜、三氟甲基丙基砜、乙基异丙基砜中的一种以上;

脂类为碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸亚乙烯酯、丙酸乙酯、氟代碳酸乙烯酯中的一种以上;

所述导锂离子粉体材料为二氧化硅、三氧化二铝、氮化硅、氮化铝、锂镧锆氧、锂镧钛氧中的一种以上,所述导锂离子粉体材料的粒径为10~200nm。

2. 根据权利要求1所述的一种用于锂离子电池的宽温域电解质制备方法,其特征在于,原位聚合后宽温域电解质为液态-凝胶态共存的电解质结构,导锂离子粉体材料分散于凝胶态中。

3. 根据权利要求1所述的一种用于锂离子电池的宽温域电解质制备方法,其特征在于,原位聚合后宽温域电解质使用温度为-60~80℃。

## 一种用于锂离子电池的宽温域电解质制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明公开了一种用于锂离子电池的宽温域电解质制备方法,属于锂离子电池技术领域。

### 背景技术

[0002] 目前商业化生产的锂离子电池主要采用有机电解液体系,一般以六氟磷酸锂为锂盐,以碳酸乙烯酯-碳酸甲乙酯-碳酸二乙酯等作为溶剂,当使用温度大于45℃时,由于溶剂挥发、锂盐分解、固液界面不稳定等因素,造成电池胀气、乃至爆炸,产生重大安全隐患;而当温度低于0℃时,随着温度降低,电解液的粘度增加,电导率下降,内阻增加,锂离子的迁移受阻,造成电池无法放电。

[0003] 由于电解液的限制,目前商用锂离子电池的适用温度范围多为0~45℃。据公开资料显示,我国西北区域,每年十月后,将进入6个月的冬季,温度将下降至-30℃到-40℃,而夏季地表温度则达到60℃以上,户外装置使用的锂离子电池面临-40~60℃的环境温度变化,对宽温域电池有迫切的需求。

[0004] 目前对宽温域锂离子电池电解质的研究多单一集中于高温性能或低温性能,暂未见可以应用于宽温域的锂离子电池电解质。如专利CN111987351B,公开一种聚合物凝胶电解质及其制备方法和应用,专利CN113851707A,公开一种凝胶电解质及其制备方法和电池,这些方法提高了电解质常温的稳定性,但对低温性能和高温性能并不能兼顾;专利CN111261942A,公开阻燃型锂离子电池电解液,通过添加阻燃剂,提高了电池的高温安全性,但不涉及电池低温性能;专利CN113161618A,公开一种宽温域工作的锂二次电池高电压电解液及其制备方法和应用,该方法通过添加电解液添加剂,提高电解液的耐高电压能力,并不涉及电解液低温性能;专利CN113745662A,公开一种阻燃型宽温域电解液及其制备方法与应用,该方法通过在电解液中添加阻燃剂提高电池高温安全性能,并不能改善低温性能;专利CN112331917A,公开一种宽温域锂离子电池电解液及其制备方法与应用,通过电解液添加剂,拓宽了电解液的使用范围,但是未能解决高温下有机溶剂分解胀气的问题。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服上述背景技术不足,提供一种用于锂离子电池的宽温域电解质制备方法,解决现有锂离子电池技术中高温、常温、低温性能不能兼顾的问题,实现锂离子电池在宽温域范围的稳定工作。

[0006] 本发明采用如下技术方案,一种用于锂离子电池的宽温域电解质制备方法步骤如下:将交联网络材料在电解液中混合均匀后加入导锂离子粉体材料,继续混合均匀,得到混合液,随后将所述混合液注入锂离子电池内,在40~100℃下静置1~10h,原位聚合后得到用于锂离子电池的宽温域电解质;

[0007] 所述交联网络材料、电解液、导锂离子粉体材料的质量比为2~1:100:0.5~20;

[0008] 所述交联网络材料为聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇

单油酸酯、聚乙二醇二甲苯磺酸酯、聚乙二醇乙二酯、聚乙二醇单月桂酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯中的一种以上,交联网络材料分子量为200~1000;

[0009] 所述电解液由锂盐和溶剂组成,电解液水分低于20ppm;

[0010] 所述电解液中锂盐浓度为0.8~2.5mol/L,锂盐由六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、二氟草酸硼酸锂中的一种以上;

[0011] 所述电解液中溶剂为砜类和脂类复合组成,其中砜类为环丁砜、二乙基砜、苯乙砜、二苯基砜、三氟甲基乙基砜、三氟甲基丙基砜、乙基异丙基砜中的一种以上;

[0012] 脂类为碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸亚乙烯酯、丙酸乙酯、氟代碳酸乙烯酯中的一种以上;

[0013] 所述导锂离子粉体材料为二氧化硅、三氧化二铝、氮化硅、氮化铝、锂镧锆氧、锂镧钛氧中的一种以上,导锂离子粉体材料的粒径为10~200nm;

[0014] 原位聚合后宽温域电解质为液态-凝胶态共存的电解质结构,导锂离子粉体材料分散于凝胶态中。

[0015] 原位聚合后宽温域电解质使用温度为-60~80℃。

[0016] 本发明的有益效果:该方法通过原位聚合,制备出锂离子电池用宽温域电解质,电解质呈液态-凝胶态复合结构,液态结构保持电解质与电极的浸润,降低界面阻抗,实现锂离子电池在低温环境下的放电;分散导锂离子粉体材料的凝胶态结构提高电解质高温下的稳定性,实现锂离子电池在高温环境的稳定工作,实现电解质在-60℃~70℃宽温度范围内的结构稳定,大幅拓宽锂离子电池的工作温度范围。同时,该方法工艺简单,成本低廉,适用范围广,利于工业化生产和推广应用。

## 附图说明

[0017] 图1使用宽温域电解质的锂离子电池在室温下1C下循环曲线图

[0018] 图中:纵坐标为比容量,单位mAh/g;横坐标为循环次数。

[0019] 图2使用宽温域电解质的锂离子电池在-40℃下放电曲线图

[0020] 图中:纵坐标为电压,单位V;横坐标为比容量,单位mAh/g。

[0021] 图3使用宽温域电解质的锂离子电池在70℃下1C下循环曲线图

[0022] 图中:纵坐标为比容量,单位mAh/g;横坐标为循环次数。

## 具体实施方式

[0023] 下面结合附图和实例对本发明作进一步说明。

[0024] 实施例1

[0025] 本发明实施例1所提供的一种用于锂离子电池的宽温域电解质制备方法,具体步骤如下:

[0026] 称取聚乙二醇二丙烯酸酯5g,电解液100g,纳米二氧化硅粉10g;

[0027] 电解液组分为,锂盐:1.0mol/L六氟磷酸锂+0.1mol/L二氟草酸硼酸锂+0.1mol/L双氟磺酰亚胺锂,溶剂:20ml环丁砜,20ml苯乙砜,20ml碳酸二乙酯,20ml碳酸乙烯酯,20ml氟代碳酸乙烯酯;

[0028] 将聚乙二醇二丙烯酸酯在电解液中混合均匀后加入纳米二氧化硅粉,继续混合均

匀,得到混合液,随后将所述混合液注入锂离子电池内,在70℃下静置4h,原位聚合后得到用于锂离子电池的宽温域电解质;

[0029] 锂离子电池为扣式电池,以钴酸锂为正极,金属锂为负极;

[0030] 对采用宽温域电解质的扣式锂离子电池进行电化学性能测试;

[0031] 采用宽温域电解质的扣式锂离子电池,在室温 $25\pm 3^{\circ}\text{C}$ 下,以1C倍率电流充放电循环,首次放电比容量为139mAh/g,100次循环后,放电比容量为136mAh/g,使用宽温域电解质的锂离子电池在室温下放电比容量随循环次数的变化曲线图见图1所示。

[0032] 实施例2

[0033] 本发明实施例2所提供的一种用于锂离子电池的宽温域电解质制备方法,具体步骤如下:

[0034] 称取聚乙二醇二甲基丙烯酸酯4g,电解液100g,纳米三氧化二铝粉8g;

[0035] 电解液组分为,锂盐:1.2mol/L六氟磷酸锂+0.2mol/L四氟硼酸锂+0.2mol/L双氟磺酰亚胺锂,溶剂:20ml环丁砜,20ml二乙基砜,30ml碳酸二乙酯,20ml丙酸乙酯,10ml氟代碳酸乙烯酯;

[0036] 将聚乙二醇二甲基丙烯酸酯在电解液中混合均匀后加入纳米三氧化二铝粉,继续混合均匀,得到混合液,随后将所述混合液注入锂离子电池内,在60℃下静置6h,原位聚合后得到用于锂离子电池的宽温域电解质;

[0037] 锂离子电池为扣式电池,以钴酸锂为正极,金属锂为负极;

[0038] 对采用宽温域电解质的扣式锂离子电池进行电化学性能测试;

[0039] 采用宽温域电解质的扣式锂离子电池,在室温 $25\pm 3^{\circ}\text{C}$ 下,以0.2C倍率电流充电结束后,置于 $-40\pm 1^{\circ}\text{C}$ 低温箱内,搁置16h后,以0.2C倍率电流放电至电压为2.5V时结束,放电比容量为121mAh/g,使用宽温域电解质的锂离子电池在 $-40^{\circ}\text{C}$ 下放电曲线图见图2所示。

[0040] 实施例3

[0041] 本发明实施例3所提供的一种用于锂离子电池的宽温域电解质制备方法,具体步骤如下:

[0042] 称取聚乙二醇二酯6g,电解液100g,纳米氮化铝15g;

[0043] 电解液组分为,锂盐:1.0mol/L六氟磷酸锂+0.1mol/L双三氟甲烷磺酰亚胺锂+0.1mol/L二氟草酸硼酸锂,溶剂:20ml三氟甲基乙基砜,20ml苯乙砜,30ml碳酸甲乙酯,,20ml碳酸乙烯酯,10ml氟代碳酸乙烯酯;

[0044] 将聚乙二醇二酯在电解液中混合均匀后加入纳米氮化铝粉,继续混合均匀,得到混合液,随后将所述混合液注入锂离子电池内,在80℃下静置5h,原位聚合后得到用于锂离子电池的宽温域电解质;

[0045] 锂离子电池为扣式电池,以钴酸锂为正极,金属锂为负极;

[0046] 对采用宽温域电解质的扣式锂离子电池进行电化学性能测试;

[0047] 采用宽温域电解质的扣式锂离子电池,在高温 $70\pm 1^{\circ}\text{C}$ 下,以1C倍率电流充放电循环,首次放电比容量为137mAh/g,100次循环后,放电比容量为134mAh/g,使用宽温域电解质的锂离子电池在高温下放电比容量随循环次数的变化曲线图见图3所示。

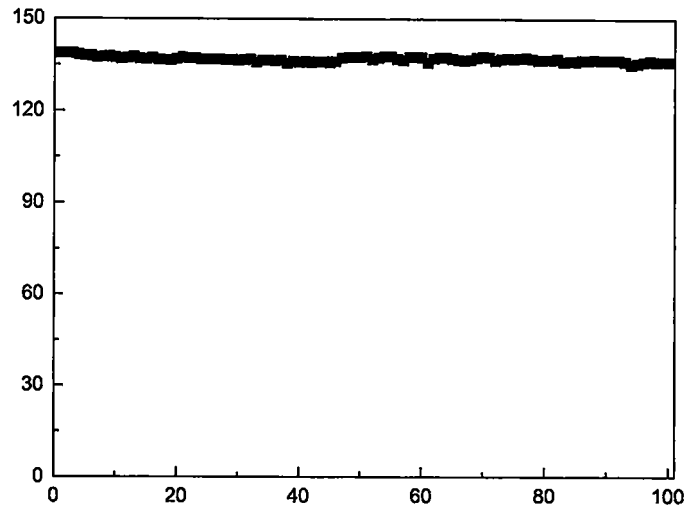


图1

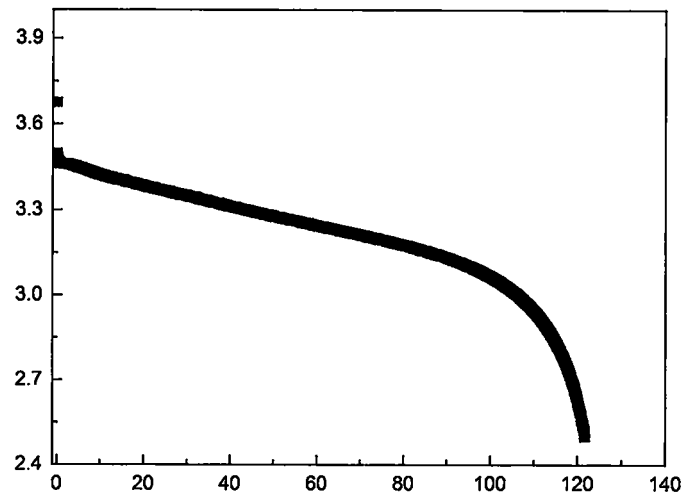


图2

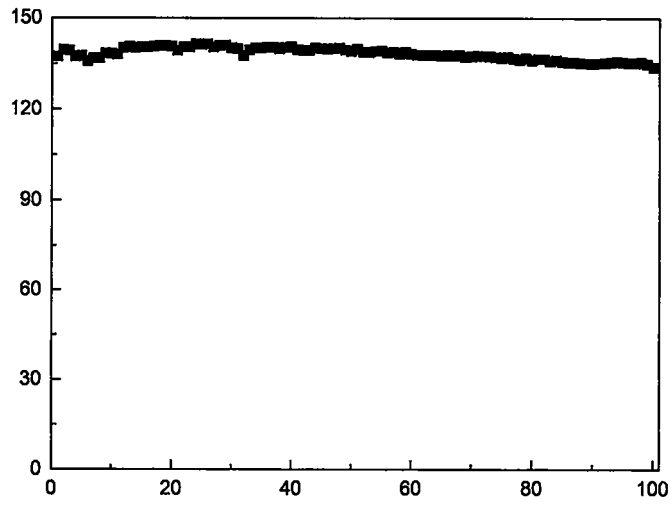


图3