



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114335685 A

(43) 申请公布日 2022.04.12

(21) 申请号 202111625221.4

(22) 申请日 2021.12.28

(71) 申请人 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 栗文强 刘建 唐超

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限  
责任公司 11287

代理人 林斯凯

(51) Int. Cl.

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0566 (2010.01)

权利要求书3页 说明书22页

(54) 发明名称

电化学装置及包含其的电子装置

(57) 摘要

本申请涉及一种电化学装置及包含其的电子装置。所述电化学装置包括电解液和正极,其中电解液包含碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯,正极包括正极集流体和设置于正极集流体的至少一个表面上的正极活性材料层,正极活性材料层包括正极活性材料,并且其中碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯的含量满足特定关系,且在X射线衍射(XRD)测试下,正极活性材料层的003面的峰强度 $I_{003}$ 与104面的峰强度 $I_{104}$ 满足特定关系。通过上述配置,本申请的电化学装置能够表现出优异的性能,尤其是高温浮充性能。

1. 一种电化学装置,其包括:

电解液,所述电解液包含碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯,其中基于所述电解液的总重量,所述碳酸乙烯酯的含量为 $x\%$ ,所述碳酸丙烯酯的含量为 $y\%$ ,其中 $0.14 \leq x/y < 1$ ;和

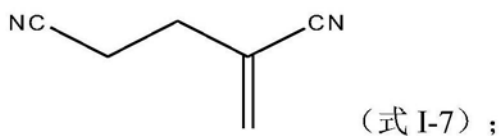
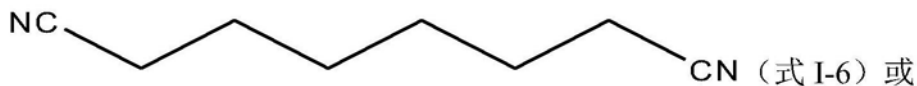
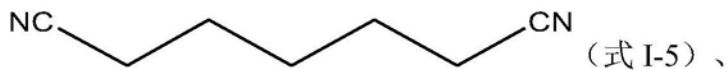
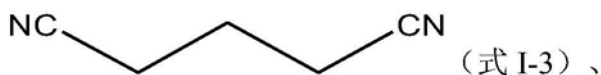
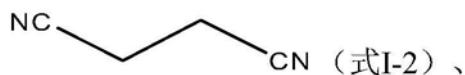
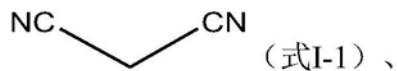
正极,所述正极包括正极集流体和设置于所述正极集流体的至少一个表面上的正极活性材料层,所述正极活性材料层包括正极活性材料,其中在X射线衍射(XRD)测试下,所述正极活性材料层的003面的峰强度为 $I_{003}$ ,所述正极活性材料层的104面的峰强度为 $I_{104}$ , $I_{003}$ 与 $I_{104}$ 的比值 $n$ 满足: $5 \leq n \leq 25$ 以及 $0.25 \leq x/n \leq 4$ 。

2. 根据权利要求1所述的电化学装置,其中所述碳酸乙烯酯和所述碳酸丙烯酯的含量满足 $10 \leq x+y \leq 40$ 。

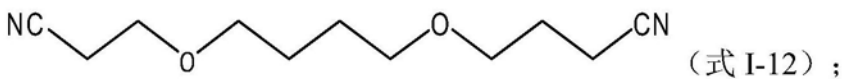
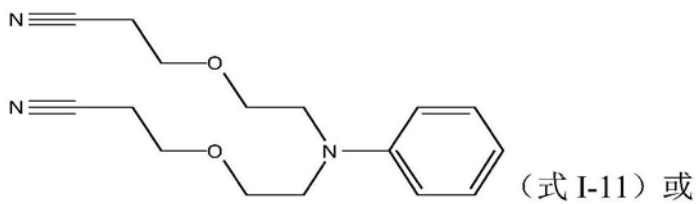
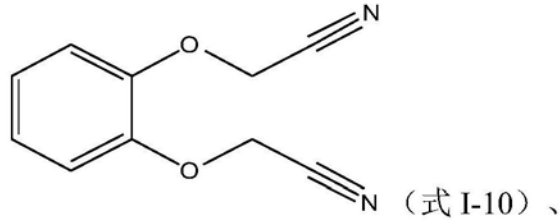
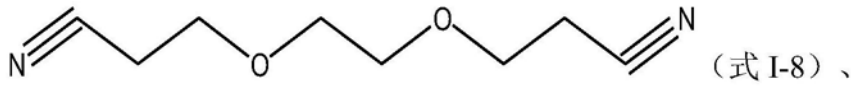
3. 根据权利要求1所述的电化学装置,其中所述电解液进一步包含二腈化合物或三腈化合物中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的电化学装置,其中所述二腈化合物包含第一二腈化合物或第二二腈化合物中的至少一种,

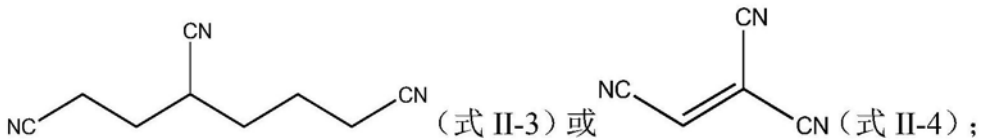
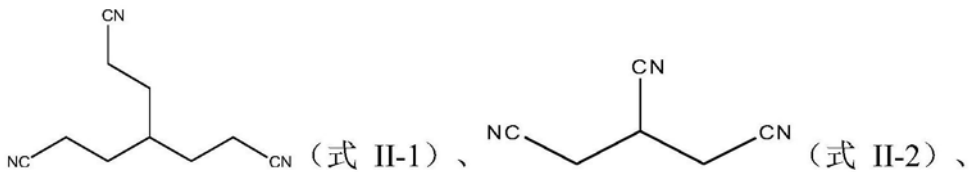
其中所述第一二腈化合物包含如下式I-1至式I-7中的至少一种:



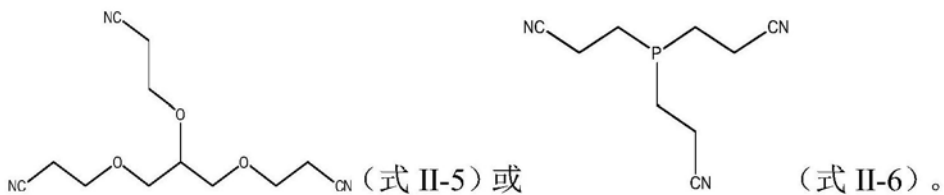
其中所述第二二腈化合物包含如下式I-8至式I-12中的至少一种:



其中所述三腈化合物包含第一三腈化合物或第二三腈化合物中的至少一种，其中所述第一三腈化合物包含如下式II-1至式II-4中的至少一种：



其中所述第二三腈化合物包含如下式II-5所示的化合物：



5. 根据权利要求3所述的电化学装置，其中基于所述电解液的总重量，所述二腈化合物的含量为a%，所述三腈化合物含量为b%，其中 $a/b \geq 1$ 。

6. 根据权利要求4所述的电化学装置，其中所述电解液包含所述第一二腈化合物和所述第二二腈化合物，其中基于所述电解液的总重量，所述第一二腈化合物的含量为a1%，所述第二二腈化合物的含量为a2%，其中 $a2/a1 < 1.3$ 。

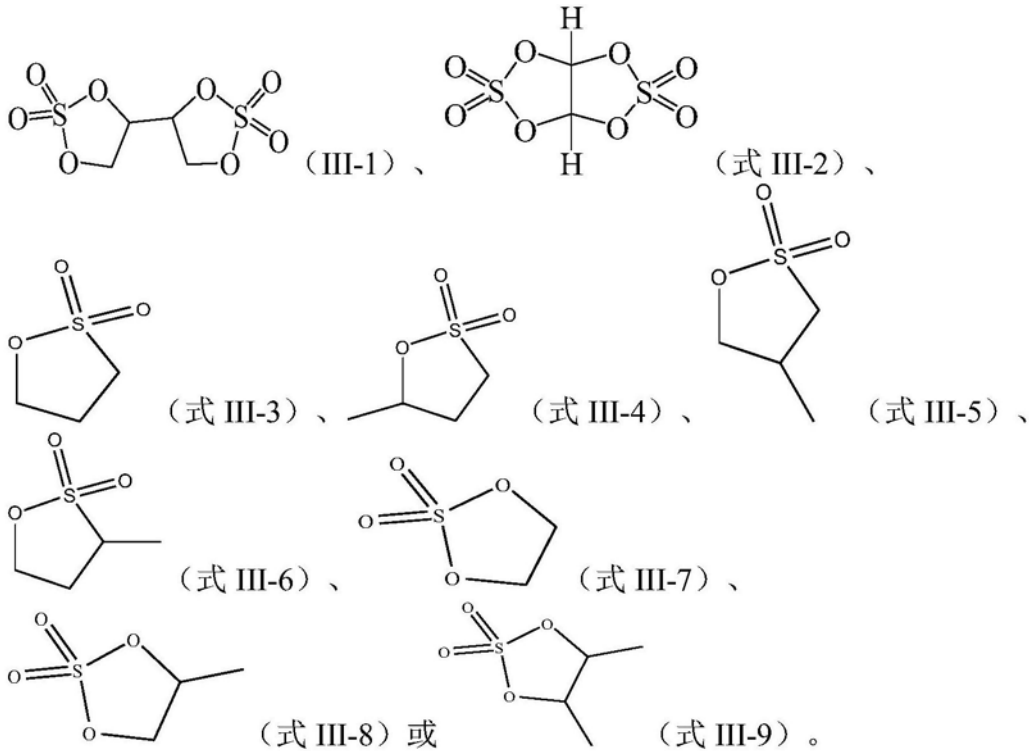
7. 根据权利要求4所述的电化学装置，其中所述电解液包含所述第一三腈化合物和所述第二三腈化合物，其中基于所述电解液的总重量，所述第一三腈化合物的含量为b1%，所

述第二三腈化合物的含量为 $b_2\%$ ，其中 $0 \leq b_1 - b_2 \leq 5$ 。

8. 根据权利要求1所述的电化学装置，其中所述电解液进一步包含磺内酯化合物。

9. 根据权利要求5所述的电化学装置，其中所述电解液进一步包括磺内酯化合物，其中基于所述电解液的总重量，所述磺内酯化合物的含量为 $c\%$ ，其中 $0.05 \leq c / (a+b) \leq 1$ 。

10. 根据权利要求8或9所述的电化学装置，其中所述磺内酯化合物包含如下式III-1至式III-9中的至少一种：



11. 根据权利要求5所述的电化学装置，其中所述电解液进一步包含含硼锂盐，所述含硼锂盐包括草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂或硼酸锂中的至少一种。

12. 根据权利要求11所述的电化学装置，其中基于所述电解液的总重量，所述含硼锂盐的含量为 $d\%$ ，其中 $d/a \leq 0.5$ 。

13. 根据权利要求1所述的电化学装置，其中所述正极活性材料包含M元素，所述M元素包含Zn、Ti、Al、W、Zr、Nb、Y或Sb中的至少一种。

14. 根据权利要求1所述的电化学装置，其中在差热扫描分析(DSC)中，所述正极活性材料层在 $240^\circ\text{C}$ 至 $270^\circ\text{C}$ 之间出现释热峰。

15. 根据权利要求1所述的电化学装置，其中所述正极活性材料层在所述正极集流体单侧上的厚度为 $25\mu\text{m}$ 至 $70\mu\text{m}$ 。

16. 一种电子装置，其包含根据权利要求1-15中任一项所述的电化学装置。

## 电化学装置及包含其的电子装置

### 技术领域

[0001] 本申请涉及储能技术领域,更具体地,涉及一种电化学装置及包含其的电子装置。

### 背景技术

[0002] 随着智能产品的普及和应用,人们对手机、笔记本电脑、相机等电子产品的需求逐年增加,而电化学装置作为电子产品的电源在我们日常生活中扮演着越来越重要的角色。其中,锂离子电池凭借其具有比能量大、工作电压高、自放电率低、体积小、重量轻等优势而在消费电子领域中广泛应用。

[0003] 然而,除了人们通常比较关注的锂离子电池的使用寿命以外,锂离子电池在持续充电或高压条件下的安全性能也成为新的关注热点。例如,人们往往会在夜晚睡觉的时候对电子产品进行持续性充电,或者在科技产品的展厅里,电子产品需要在高压下进行持续的充电以满足消费者随时使用的需求。持续充电或高压充电均会使锂离子电池温度升高,由此带来安全隐患。

[0004] 有鉴于此,需要提供一种具有改善的高温浮充性能的电化学装置以满足使用需求。

### 发明内容

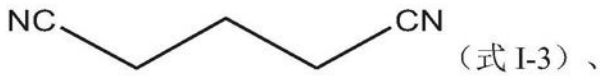
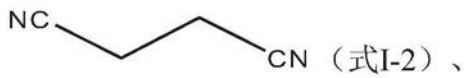
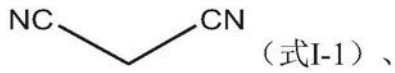
[0005] 至少为了解决上述问题,本申请通过调整电解液中的溶剂与正极之间的适配,在保证锂盐高效溶解的前提下,改善电化学装置的高温浮充性能和高温存储性能,从而拓宽电化学装置对极端条件的耐受性。

[0006] 根据本申请的一个方面,本申请提供一种电化学装置,其包括:电解液,所述电解液包含碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯,其中基于所述电解液的总重量,所述碳酸乙烯酯的含量为 $x\%$ ,所述碳酸丙烯酯的含量为 $y\%$ ,其中 $0.14 \leq x/y < 1$ ;和正极,所述正极包括正极集流体和设置于所述正极集流体的至少一个表面上的正极活性材料层,所述正极活性材料层包括正极活性材料,其中在X射线衍射(XRD)测试下,所述正极活性材料层的003面的峰强度为 $I_{003}$ ,所述正极活性材料层的104面的峰强度为 $I_{104}$ , $I_{003}$ 与 $I_{104}$ 的比值 $n$ 满足: $5 \leq n \leq 25$ 以及 $0.25 \leq x/n \leq 4$ 。

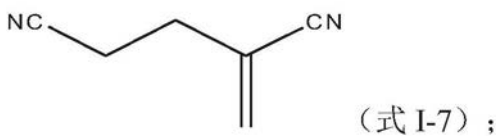
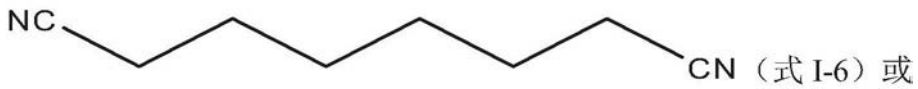
[0007] 根据本申请的上述实施例,其中所述碳酸乙烯酯和所述碳酸丙烯酯的含量满足 $10 \leq x+y \leq 40$ 。

[0008] 根据本申请的上述实施例,其中所述电解液进一步包含二腈化合物或三腈化合物中的至少一种。

[0009] 根据本申请的上述实施例,其中所述二腈化合物包含第一二腈化合物或第二二腈化合物中的至少一种,其中所述第一二腈化合物包含如下式I-1至式I-7中的至少一种:

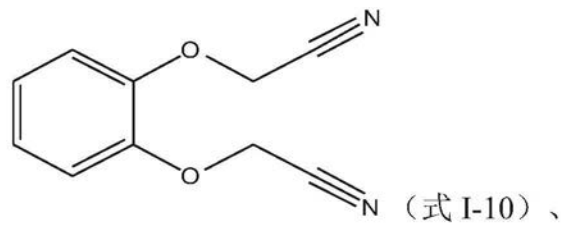
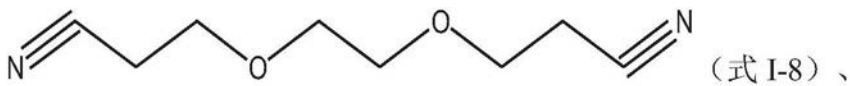


[0010]

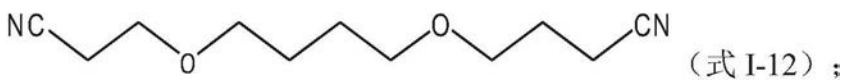
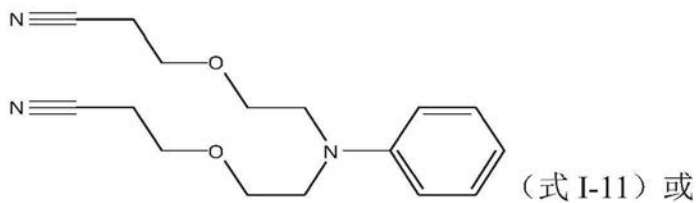


[0011] 其中所述第二二腈化合物包含如下式I-8至式I-12中的至少一种：

[0012]

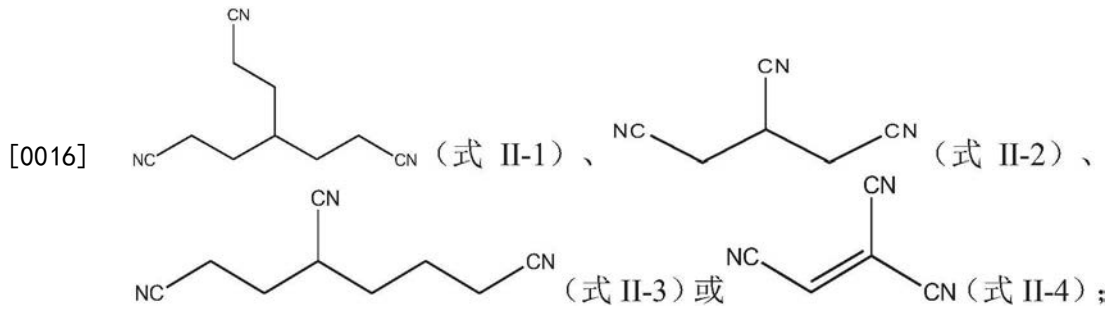


[0013]

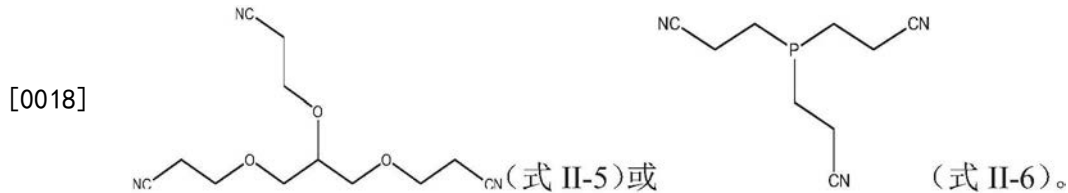


[0014] 其中所述三腈化合物包含第一三腈化合物或第二三腈化合物中的至少一种，

[0015] 其中所述第一三腈化合物包含如下式II-1至式II-4中的至少一种：



[0017] 其中所述第二三腈化合物包含如下式II-5所示的化合物：



[0019] 根据本申请的上述实施例，其中基于所述电解液的总重量，所述二腈化合物的含量为a%，所述三腈化合物含量为b%，其中 $a/b \geq 1$ 。

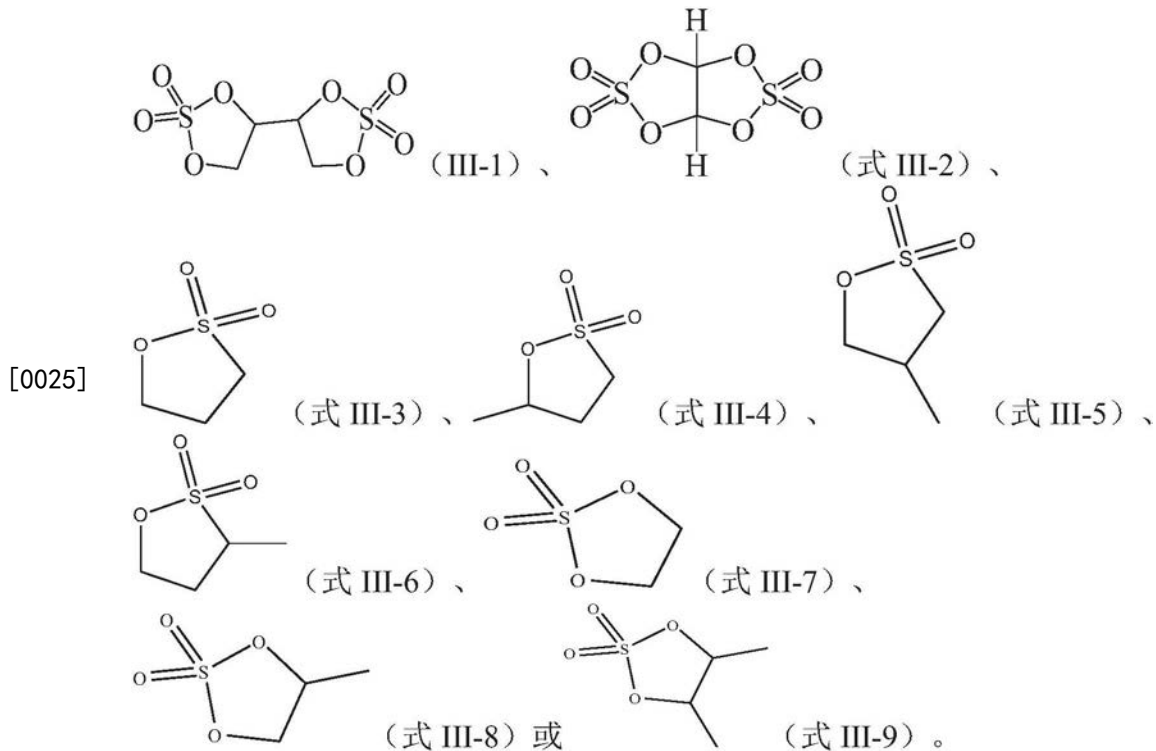
[0020] 根据本申请的上述实施例，其中所述电解液包含所述第一二腈化合物和所述第二二腈化合物，其中基于所述电解液的总重量，所述第一二腈化合物的含量为a1%，所述第二二腈化合物的含量为a2%，其中 $a2/a1 < 1.3$ 。

[0021] 根据本申请的上述实施例，其中所述电解液包含所述第一三腈化合物和所述第二三腈化合物，其中基于所述电解液的总重量，所述第一三腈化合物的含量为b1%，所述第二三腈化合物的含量为b2%，其中 $0 \leq b1 - b2 \leq 5$ 。

[0022] 根据本申请的上述实施例，其中所述电解液进一步包含磺内酯化合物。

[0023] 根据本申请的上述实施例，其中所述电解液进一步包括磺内酯化合物，其中基于所述电解液的总重量，所述磺内酯化合物的含量为c%，其中 $0.05 \leq c/(a+b) \leq 1$ 。

[0024] 根据本申请的上述实施例，其中所述磺内酯化合物包含如下式III-1至式III-9中的至少一种：



[0026] 根据本申请的上述实施例,其中所述电解液进一步包含含硼锂盐,所述含硼锂盐包括草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂或硼酸锂中的至少一种。

[0027] 根据本申请的上述实施例,其中基于所述电解液的总重量,所述含硼锂盐的含量为d%,其中 $d/a \leq 0.5$ 。

[0028] 根据本申请的上述实施例,其中所述正极活性材料包含M元素,所述M元素包含Zn、Ti、Al、W、Zr、Nb、Y或Sb中的至少一种。

[0029] 根据本申请的上述实施例,其中所述正极活性材料包括包含M元素的锂钴氧化物。

[0030] 根据本申请的上述实施例,其中在差热扫描分析(DSC)中,所述正极活性材料层在240℃至270℃之间出现释热峰。

[0031] 根据本申请的上述实施例,其中所述正极活性材料层在所述正极集流体单侧上的厚度为25μm至70μm。

[0032] 根据本申请的另一个方面,本申请还提供了一种电子装置,其包含上述实施例所述的电化学装置。

### 具体实施方式

[0033] 本申请的实施例将会被详细的描述在下文中。本申请的实施例不应该被解释为对本申请的限制。

[0034] 如本申请所用,术语“包括”、“含有”和“包含”以其开放、非限制性含义使用。

[0035] 另外,有时在本文中以范围格式呈现量、比率和其它数值。应理解,此类范围格式是用于便利及简洁起见,且应灵活地理解,不仅包含明确地指定为范围限制的数值,而且包含涵盖于所述范围内的所有个别数值或子范围,如同明确地指定每一数值及子范围一般。

[0036] 在具体实施方式及权利要求书中,由术语“中的一者或多者”、“中的一个或多个”、“中的一种或多种”或其他相似术语所连接的项目的列表可意味着所列项目的任何组合。例

如,如果列出项目A及B,那么短语“A及B中的至少一者”意味着仅A;仅B;或A及B。在另一实例中,如果列出项目A、B及C,那么短语“A、B及C中的至少一者”意味着仅A;或仅B;仅C;A及B(排除C);A及C(排除B);B及C(排除A);或A、B及C的全部。项目A可包含单个元件或多个元件。项目B可包含单个元件或多个元件。项目C可包含单个元件或多个元件。

[0037] 本申请提供了一种电化学装置,所述电化学装置包括电解液和正极,其中电解液包括溶剂,且其中正极包括正极集流体和设置于所述正极集流体的至少一个表面上的正极活性材料层,所述正极活性材料层包括正极活性材料。

[0038] 本申请的电解液包含碳酸乙烯酯(EC)和碳酸丙烯酯(PC)的混合物的溶剂。相较于其他溶剂,碳酸丙烯酯和碳酸乙烯酯对锂盐具有较高的解离度,其会在很大程度上加速锂盐的溶解。碳酸乙烯酯相比与碳酸丙烯酯对锂盐的解离度要高很多,但碳酸乙烯酯在室温状态下为固体,这会增加电解液的粘度,与之相比,碳酸丙烯酯的液程则会宽很多。因此,将碳酸乙烯酯相比与碳酸丙烯酯按照一定的比例搭配使用既能增强对锂盐的解离度,又能拓宽电解液的液程,从而改善电化学装置的高温浮充性能。在本申请的电解液中,基于电解液的总重量,碳酸乙烯酯的含量为 $x\%$ ,碳酸丙烯酯的含量为 $y\%$ ,其中碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯的含量关系满足 $0.14 \leq x/y < 1$ 。

[0039] 关于正极,在X射线衍射(XRD)测试中,所述正极活性材料层至少会在 $2\theta$ 角度在 $18.9^\circ \pm 2^\circ$ 和 $45.2^\circ \pm 2^\circ$ 之间各出现一个峰,分别为003面和104面的峰,其中003面为与电解液反应活性较低的惰性面,而104面为与电解液反应活性较高的活性面。通过适当地增大003面的占比,能够有效地减弱正极活性材料与电解液之间的副反应,提升电化学装置的高温浮充性能。通过调整正极活性材料层的压实密度是调节对正极活性材料层的003面的峰强度 $I_{003}$ 和104面的峰强度 $I_{104}$ 峰强度的比值的技术手段之一。当正极活性材料层的 $I_{003}$ 与 $I_{104}$ 的比值 $n$ 过小(小于5)时,正极活性材料与电解液的接触面积会显著增大,反应活性也会随之增加,从而影响电化学装置的高温浮充性能。当正极活性材料层的 $I_{003}$ 与 $I_{104}$ 的比值 $n$ 过大(大于25)时,锂离子在正极活性材料中的正常脱嵌会受到影响,从而导致极化增大。另外,正极活性材料的较大的压实密度还会导致正极活性材料颗粒发生破碎,引起正极活性材料暴露出更大的活性面积,从而影响电化学装置的高温浮充性能和高温存储性能。因此,本申请通过调整正极活性材料的压实密度来实现对峰强的调整,使得在XRD测试下,正极活性材料层的003面的峰强度 $I_{003}$ 与104面的峰强度 $I_{104}$ 的比值 $n$ 满足 $5 \leq n \leq 25$ 。

[0040] 另外,为了使电解液与正极更好的适配,在本申请的电化学装置中,碳酸乙烯酯的含量 $x\%$ 和正极活性材料层的 $n$ 满足 $0.25 \leq x/n \leq 4$ 。这是由于碳酸乙烯酯与正极活性材料层的104面的反应活性比较大,与003面接触反应活性较弱。当碳酸乙烯酯含量较高导致 $x$ 与 $n$ 的比值 $x/n$ 超过4时,碳酸乙烯酯与104面接触的概率增大,会促使碳酸乙烯酯的分解产气,对电化学装置的高温浮充性能和高温存储性能产生影响。随着碳酸乙烯酯含量的降低,其与104面接触的概率大大降低,分解产气会得到一定程度的改善。然而,碳酸乙烯酯作为电解液中重要的溶剂,当其含量较低导致 $x$ 与 $n$ 的比值 $x/n$ 低于0.25时,会降低对添加剂的溶解和锂盐的解离,从而降低电解液的稳定性,并导致局部活性锂析出,加重产气。

[0041] 通过调节电解液中碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯的含量、正极活性材料层的 $I_{003}$ 与 $I_{104}$ 的比值 $n$ 以及碳酸乙烯酯的含量与 $n$ 的关系,本申请的电化学装置具有显著改善的高温浮充性能和高温存储性能。

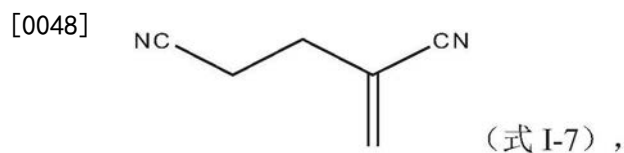
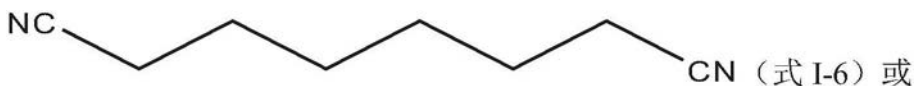
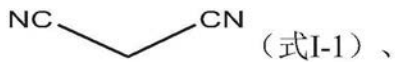
[0042] 在一些实施例中,  $0.30 \leq x/y \leq 0.9$ , 在此范围内, 电化学装置的高温浮充性能和高温存储性能能得到进一步改善。

[0043] 调整所述碳酸乙烯酯和所述碳酸丙烯酯在电解液中的总含量能够进一步改善电化学装置的电化学性能, 尤其是高温浮充性能。在一些实施例中, 所述碳酸乙烯酯和所述碳酸丙烯酯的含量满足  $10 \leq x+y \leq 40$ 。当碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯的含量在上述范围内时, 能够进一步减少添加剂和锂盐的析出, 同时减轻活性锂的析出并降低电化学装置的副反应的发生。在一些实施例中, 所述碳酸乙烯酯和所述碳酸丙烯酯在电解液中的含量之和可以为 10%、15%、20%、25%、30%、35% 或 40% 或者处于由上述任意两个数值组成的范围内。

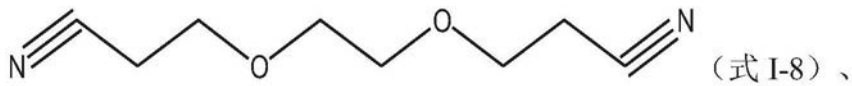
[0044] 在一些实施例中, 本申请电解液还包括含腈添加剂。在一些实施例中, 含腈添加剂包含氰基 (-CN) 官能团。含腈添加剂能够在正极表面形成性能优良的保护膜, 很好地稳定正极活性材料的结构, 抑制活性金属的溶出, 改善电化学装置在高温下的稳定性, 尤其是高温浮充性能和安全性。

[0045] 在一些实施例中, 电解液包括二腈化合物或三腈化合物中的至少一种。在一些实施例中, 电解液包含二腈化合物和三腈化合物。腈类化合物的加入能对 104 活性面起到稳定作用, 降低正极活性材料与电解液之间的反应程度, 在  $I_{003}/I_{004}$  比值一定的情况下, 进一步提升其浮充性能和高温存储性能。二腈化合物和三腈化合物具体不同的空间结构, 与正极活性材料的反应不同, 通过组合使用二腈化合物和三腈化合物, 有助于在正极处形成复合保护层, 实现对正极界面更有效的保护, 从而有助于改善电化学装置的高温浮充性能和安全性。

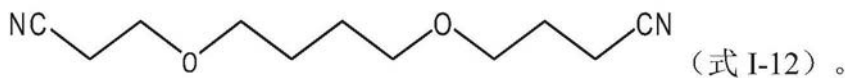
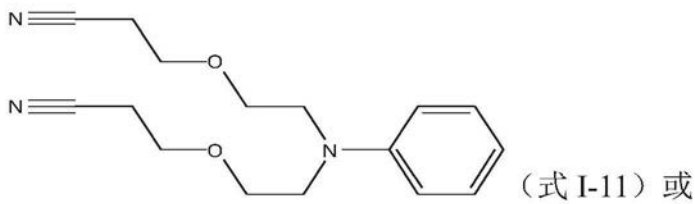
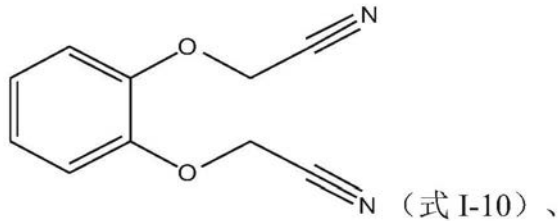
[0046] 在一些实施例中, 所述二腈化合物包含第一二腈化合物或第二二腈化合物中的至少一种, 其中所述第一二腈化合物包含如下式 I-1 至式 I-7 所示化合物中的至少一种:



[0049] 其中所述第二二腈化合物包含如下式 I-8 至式 I-12 中的至少一种:

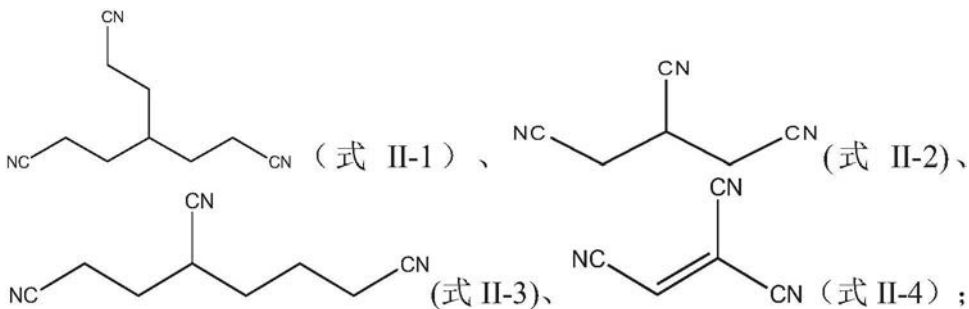


[0050]



[0051] 在一些实施例中,所述三腈化合物包含第一三腈化合物或第二三腈化合物中的至少一种,其中所述第一三腈化合物包含如下式II-1至式II-4所示的化合物中的至少一种:

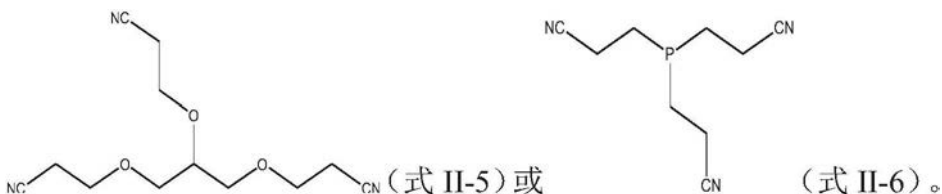
[0052]



[0053]

其中所述第二三腈化合物包含如下式II-5或式II-6所示的化合物中的至少一种:

[0054]



[0055] 在一些实施例中,基于所述电解液的总重量,所述含腈添加剂的含量为0.01%至15%、0.01%至10%、0.1%至15%、0.1%至10%、2%至8%、1%至15%或者1%至10%。

[0056] 调整二腈化合物和三腈化合物在电解液中的含量关系能够进一步改善其对正极界面的保护效果,从而改善电化学装置的高温浮充性能。二腈和三腈的共同作用可以降低分子空间位阻的影响,可以较好稳定正极活性材料的界面。在一些实施例中,基于所述电解液的总重量,所述二腈化合物的含量为a%,所述三腈化合物含量为b%,其中 $a/b \geq 1$ 。在一些实施例中, $a/b > 1.5$ 。在一些实施例中, $a/b \geq 2$ 。在一些实施例中, $a/b \geq 2.5$ 。在一些实施例中, $a/b \geq 3$ 。在一些实施例中 $a/b \leq 15$ 。在一些实施例中 $a/b \leq 10$ 。

[0057] 在一些实施例中,基于所述电解液的总重量,所述二腈化合物的含量小于或者等于10%。例如,所述二腈化合物在所述电解液中的含量可以,但不限于,为1%、2%、3%、5%、6%、8%、10%或者处于由上述任意两个数值组成的范围内。在一些实施例中,所述电解液同时包含所述第一二腈化合物和所述第二二腈化合物,其中基于所述电解液的总重量,所述第一二腈化合物的含量为 $a_1\%$ ,所述第二二腈化合物的含量为 $a_2\%$ ,其中 $a_2/a_1 < 1.3$ 。在一些实施例中, $a_2/a_1 < 1$ 。在一些实施例中, $a_2/a_1 < 0.8$ 。在一些实施例中, $a_2/a_1 < 0.5$ 。当第一二腈化合物和第二二腈化合物的含量比在上述范围内时,有助于改善电化学装置的高温浮充性能和高温存储性能。

[0058] 在一些实施例中,基于所述电解液的总重量,所述三腈化合物的含量小于或者等于6%。例如,所述三腈化合物在所述电解液中的含量可以,但不限于,为1%、2%、3%、5%、6%或者处于由上述任意两个数值组成的范围内。

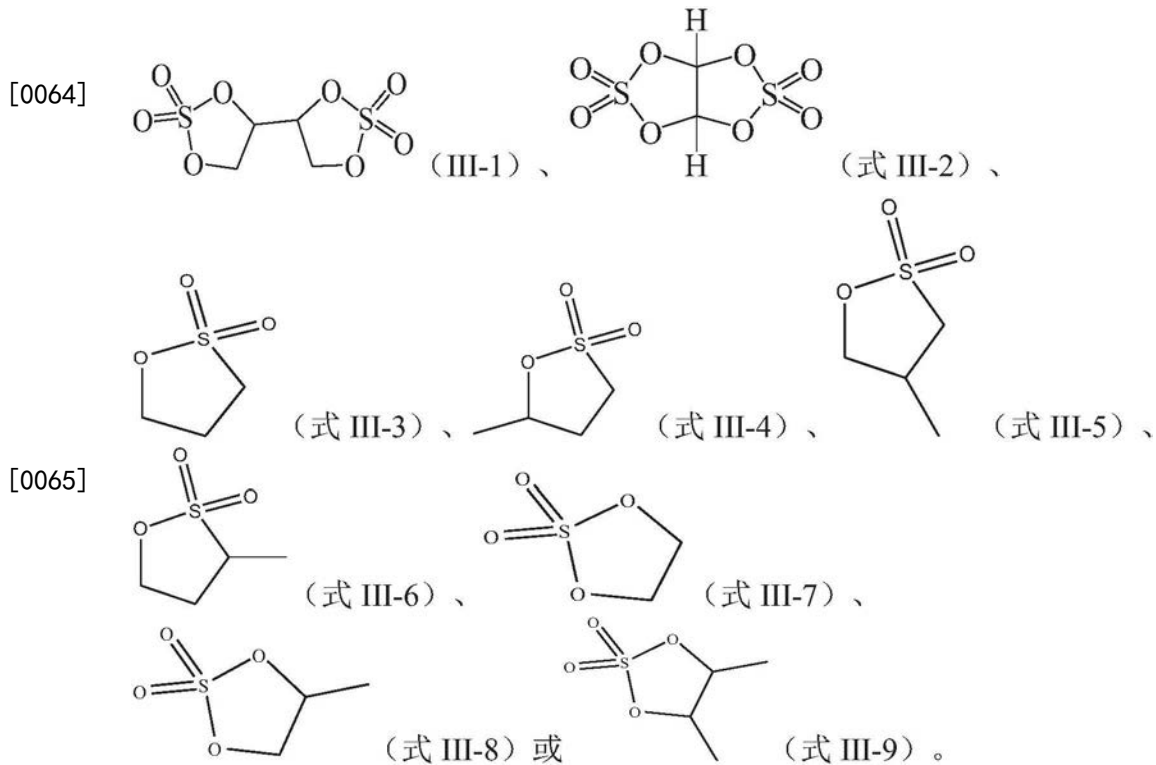
[0059] 在一些实施例中,所述电解液同时包含所述第一三腈化合物和所述第二三腈化合物,其中基于所述电解液的总重量,所述第一三腈化合物的含量为 $b_1\%$ ,所述第二三腈化合物的含量为 $b_2\%$ ,其中 $0 \leq b_1 - b_2 \leq 5$ 。在一些实施例中, $0.5 \leq b_1 - b_2 \leq 4.5$ 。在一些实施例中, $1 \leq b_1 - b_2 \leq 4$ 。在一些实施例中, $2 \leq b_1 - b_2 \leq 3$ 。当第一三腈化合物和第二三腈化合物的含量比在上述范围内时,有助于改善电化学装置的高温浮充性能和高温存储性能。

[0060] 在一些实施例中,所述电解液包含磺内酯化合物。在电化学装置进行充放电的过程中,磺内酯化合物会经历开环反应,在正极表面处形成富含硫元素的有机和无机复合保护膜。该复合保护膜对高温有较好的耐受性,降低高温下正极活性材料与电解液的接触副反应,提升电化学装置的高温浮充性能和高温存储性能。

[0061] 在一些实施例中,基于所述电解液的总重量,所述磺内酯化合物的含量为 $c\%$ ,其中 $0.001 \leq c \leq 5$ 。在一些实施例中, $0.005 \leq c \leq 4.5$ 。在一些实施例中, $0.01 \leq c \leq 4$ 。在一些实施例中, $0.05 \leq c \leq 3.5$ 。在一些实施例中, $0.1 \leq c \leq 3$ 。在一些实施例中, $0.5 \leq c \leq 2.5$ 。在一些实施例中, $1 \leq c \leq 2$ 。在一些实施例中,磺内酯化合物在电解液中的含量为0.001%、0.005%、0.01%、0.05%、0.1%、0.5%、1%、2%、3%、4%、5%或者处于由上述任意两个数值组成的范围内。当磺内酯化合物在电解液中的含量在上述范围内时,可形成有效的富含硫元素的保护膜,有助于改善电化学装置的高温浮充性能和高温存储性能。

[0062] 在一些实施例中,电解液同时包含二腈化合物、三腈化合物和磺内酯化合物,其中基于所述电解液的总重量,磺内酯化合物、二腈化合物和三腈化合物含量满足 $0.05 \leq c/(a+b) \leq 1$ 。磺酸内酯和腈类均对正极活性材料起到比较优异的界面保护作用,但磺酸内酯与腈类形成一定的竞争作用。当磺酸内酯加入量较多时,会对腈类的成膜造成一定的影响。当磺酸内酯与腈类的重量百分比处于上述范围内时,能够起到进一步增强的效果,对在正极活性材料104面处发生副反应抑制效果也更佳。在一些实施例中, $0.1 \leq c/(a+b) \leq 0.8$ 。在一些实施例中, $0.2 \leq c/(a+b) \leq 0.6$ 。在一些实施例中, $0.3 \leq c/(a+b) \leq 0.5$ 。当二腈化合物、三腈化合物和磺内酯化合物在电解液中的含量满足上述关系时,有助于进一步优化电化学装置的高温浮充性能,同时起到改善热箱安全性能的效果。

[0063] 在一些实施例中,本申请所述的磺内酯化合物包含,但不限于,如下式III-1至式III-9中的至少一种:



[0066] 在一些实施例中,所述电解液包含含硼锂盐。在电化学装置充放电的过程中,正极活性材料层的104面反应活性较高,往往伴随着过渡金属的溶出和氧自由基的释放。含硼锂盐的加入会降低氧自由基的活性,降低氧自由基对电解液的催化氧化,从而降低循环过程中副产物的累积,实现对循环阻抗增长的抑制。在一些实施例中,所述含硼锂盐包括,但不限于,草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂或硼酸锂中的至少一种。

[0067] 在一些实施例中,基于所述电解液的总重量,所述含硼锂盐的含量为 $d\%$ ,其中 $0.01 \leq d < 1$ 。例如,所述含硼锂盐在所述电解液中的含量可以,但不限于,为 $0.03\%$ 、 $0.04\%$ 、 $0.07\%$ 、 $0.08\%$ 、 $0.1\%$ 、 $0.2\%$ 、 $0.3\%$ 、 $0.4\%$ 、 $0.5\%$ 、 $0.6\%$ 、 $0.8\%$ 、 $1$ 或者处于由上述任意两个数值组成的范围内。当含硼锂盐在电解液中的含量满足上述关系时,有助于进一步优化电化学装置的高温浮充性能和高温循环性能。

[0068] 在一些实施例中,电解液同时包含二腈化合物和含硼锂盐时,其中基于所述电解液的总重量,含硼锂盐与二腈化合物的含量满足 $d/a \leq 0.5$ 。含硼锂盐会提升负极保护膜的稳定性,提升电解液在负极界面的稳定性。同时含硼盐也会参与正极成膜,降低正极界面的副反应。当含硼锂盐与二腈化合物的含量比值处于上述范围内时,含硼锂盐能够在二腈化合物与负极反应之前优先在负极形成保护膜,有效改善二腈化合物在负极处成膜不稳定的问题。同时,当含硼锂盐与二腈化合物的含量比值处于上述范围内时,会降低循环过程中于正极界面处发生副反应的概率,并与腈类共同作用,形成更有效的正极保护界面,改进电化学装置的整体性能。在一些实施例中, $d/a \leq 0.4$ 。在一些实施例中, $d/a \leq 0.3$ 。在一些实施例中, $d/a \leq 0.2$ 。在一些实施例中, $d/a \leq 0.1$ 。当二腈化合物和含硼锂盐在电解液中的含量满足上述关系时,在不影响电化学装置高温浮充性能的情况下,有助于进一步优化电化学装置的高温循环阻抗增长性能。

[0069] 本申请的正极活性材料包括能够可逆地嵌入和脱出锂离子的化合物。

[0070] 在一些实施例中,所述正极活性材料包含M元素,所述M元素包含锌(Zn)、钛(Ti)、

铝(Al)、钨(W)、锆(Zr)、铌(Nb)、钇(Y)或锑(Sb)中的至少一种。所述M元素在正极活性材料中的质量百分比为0.01%至1.2%。

[0071] 在一些实施例中,所述正极活性材料还包含镁(Mg)、硼(B)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)、钼(Mo)、锡(Sn)、钙(Ca)、锶(Sr)、或镧(La)元素中的至少一种。

[0072] 在一些实施例中,所述正极活性材料还包含其他微量元素,例如氟(F)、磷(P)、硫(S)中的至少一种。

[0073] 在一些实施例中,所述正极活性材料可包括,但不限于,钴酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、锰酸锂、镍酸锂、镍钴锰酸锂、富锂锰基材料及镍钴铝酸锂中的至少一种。另外,也可以组合使用上述化合物中的多种作为正极活性材料。

[0074] 在一些实施例中,正极活性材料层还包括粘合剂。粘合剂提高正极活性材料颗粒彼此间的结合,并且还提高正极活性材料与集流体的结合。粘合剂的非限制性示例包括聚乙烯醇、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏1,1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂、尼龙等。

[0075] 在一些实施例中,正极活性材料层可选地还包括导电材料,进一步改进正极活性材料层的导电性。导电材料的非限制性示例包括基于碳的材料(例如,天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等)、基于金属的材料(例如,金属粉、金属纤维等,包括例如铜、镍、铝、银等)、导电聚合物(例如,聚亚苯基衍生物)和它们的混合物。

[0076] 所述正极集流体可以是本领域常用的正极集流体,在一些实施例中,其包括,但不限于,铝箔或镍箔。

[0077] 本申请还采用差热扫描分析(DSC)对正极活性材料层的热稳定性进行表征。在一些实施例中,本申请的正极在240°C至270°C之间出现释热峰。释热峰出现的温度越高,表示正极活性材料层的热稳定性越好,也就越有利于改善电化学装置的高温浮充性能和安全性。正极活性材料层的释热峰出现的温度与多种因素相关,例如,正极活性材料中含有的金属元素和正极活性材料颗粒的大小等。例如,通过降低正极活性材料中小颗粒的占比可以提高其释热峰出现的温度。又例如,当正极活性材料中含有铝元素时,通过提升铝的含量,也可以提高其释热峰出现的温度。

[0078] 在一些实施例中,所述正极活性材料层在所述正极集流体单侧上的厚度为25 $\mu\text{m}$ 至70 $\mu\text{m}$ 。在一些实施例中,所述正极活性材料层在所述正极集流体单侧上的厚度为30 $\mu\text{m}$ 至60 $\mu\text{m}$ 。在一些实施例中,所述正极活性材料层在所述正极集流体单侧上的厚度为40 $\mu\text{m}$ 至50 $\mu\text{m}$ 。当正极活性材料层在正极集流体单侧上的厚度在上述范围内时,有利于锂离子的传输,有助于改善电化学装置的能量密度。

[0079] 在一些实施例中,本申请的电解液还包括锂盐,其中锂盐包括,但不限于,以下各者中的至少一者:六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) (简称为LiTFSI)或者双(氟磺酰)亚胺锂Li(N(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>) (简称为LiFSI)。

[0080] 在一些实施例中,基于电解液的总重量,锂盐的重量百分含量为6%至20%。在一些实施例中,基于电解液的总重量,锂盐的重量百分含量为8%至15%。锂盐采用AQUION离子色谱,参考离子色谱分析方法通则JY/T 020-1996进行。其他组分采用Agilent 7890B参考G/B 9722-2006化学试剂气相色谱法通则进行。

[0081] 在一些实施例中,电解液还包括环状醚。在一些实施例中,所述环状醚包括,但不限于,以下各者中的至少一者:四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、2-甲基1,3-二氧戊环、4-甲基1,3-二氧戊环、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环或二甲氧基丙烷。

[0082] 在一些实施例中,基于电解液的总重量,环状醚的含量为0.1%至5%。在一些实施例中,基于电解液的总重量,环状醚的含量为0.5%至5%或者2%至5%。

[0083] 在一些实施例中,电解液还包括链状醚。在一些实施例中,所述链状醚包括,但不限于,以下各者中的至少一者:二甲氧基甲烷、1,1-二甲氧基乙烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基甲烷、1,1-乙氧基甲氧基乙烷或1,2-乙氧基甲氧基乙烷。

[0084] 在一些实施例中,基于电解液的总重量,链状醚的含量为0.1%至10%。在一些实施例中,基于电解液的总重量,链状醚的含量为0.5%至10%、2%至10%或者3%至10%。

[0085] 在一些实施例中,本申请的电化学装置还包括负极,所述负极包括负极集流体和设置于所述负极集流体的至少一个表面上的负极活性材料层,所述负极活性材料层包括负极活性材料。

[0086] 本申请的负极活性材料包括能够可逆地嵌入和脱出锂离子的任何材料。负极活性材料的具体种类均不受到具体的限制,可根据需求进行选择。在一些实施例中,负极活性材料可包括或选自以下材料的一种或多种:碳质材料、硅质材料、合金系材料、含锂金属的复合氧化物材料。在一些实施例中,碳质材料可包括,但不限于,结晶碳、非晶碳及其混合物。结晶碳可以是无定形的或片形的、小片形的、球形的或纤维状的天然石墨或人造石墨。非晶碳可以是软碳、硬碳、中间相沥青碳化合物、煅烧焦等。

[0087] 在一些实施例中,负极活性材料可以包括,但不限于,天然石墨、人造石墨、中间相微碳球(简称为MCMB)、硬碳、硅、硅-碳复合物、氧化硅中的至少一种。

[0088] 所述负极集流体可以是本领域常用的负极集流体。在一些实施例中,所述负极集流体包括,但不限于,铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜、覆有导电金属的聚合物基底及其组合。

[0089] 在一些实施例中,所述负极活性材料层可进一步包含粘结剂和/或导电剂。粘结剂和导电剂可以采用前述正极中所揭示的材料,在此不做过多赘述。

[0090] 在一些实施例中,本申请的电化学装置还包括隔膜,其设置在正极与负极之间以防止短路。本申请对电化学装置中使用的隔膜的材料和形状没有特别限制,其可为任何现有技术中公开的技术。在一些实施例中,隔膜包括由对本申请的电解液稳定的材料形成的聚合物或无机物等。

[0091] 在一些实施例中,隔膜可以包括基材层和表面处理层。基材层为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜,基材层的材料选自聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚酰亚胺中的至少一种。具体的,可选用聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺布、聚乙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜。

[0092] 在一些实施例中,基材层的至少一个表面上设置有表面处理层,表面处理层可以是聚合物层或无机物层,也可以是混合聚合物与无机物所形成的层。

[0093] 无机物层包括无机颗粒和粘结剂,无机颗粒选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化钪、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢

氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙和硫酸钡中的一种或几种的组合。粘结剂选自聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯和聚六氟丙烯中的一种或几种的组合。

[0094] 聚合物层中包含聚合物,聚合物的材料选自聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚偏氟乙烯、聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)中的至少一种。

[0095] 本领域的技术人员将理解,本申请的电化学装置可以为锂离子电池,也可以为其其他任何合适的电化学装置。在不背离本申请公开的内容的基础上,本申请实施例中的电化学装置包括发生电化学反应的任何装置,它的具体实例包括一次电池或二次电池。特别地,所述电化学装置是锂二次电池。

[0096] 本申请电化学装置的用途没有特别限定,其可用于现有技术中已知的任何用途。根据本申请的一些实施例,本申请的电化学装置可以用于电子装置,其中电子装置包括,但不限于,笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携CD机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机和家庭用大型蓄电池等。

[0097] 下面结合对比例及具体实施例对本发明的技术方案作进一步的说明,但并不局限于此。本领域的技术人员将理解,本申请中描述的制备方法仅是示范实施例,凡是对本发明技术方案进行修改或者同替换,而不脱离本发明技术方案的范围,均应涵盖在本发明的保护范围内。

[0098] 具体实施方式

[0099] 以下说明本申请的实施例和对比例中的锂离子电池的制备方法和性能测试方法。

[0100] (一) 锂离子电池的制备

[0101] (1) 电解液的制备:在含水量 $<10\text{ppm}$ 的氩气气氛手套箱中,将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸丙烯酯(PC)按照一定质量比混合均匀,再将充分干燥的锂盐 $\text{LiPF}_6$ 溶解于上述非水溶剂中,之后加入氟代碳酸乙烯酯,以得到基础电解液。按照以下实施例和对比例的设置,在基础电解液中加入一定含量的其他添加剂,得到电解液。其中,基于电解液总重量,EC、PC和其他添加剂的含量如表1至表6所示, $\text{LiPF}_6$ 的含量为12%,氟代碳酸乙烯酯的含量为5%,剩余的为DEC。

[0102] (2) 正极的制备:将正极活性材料钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ )、导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按重量比96:2:2在适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中充分搅拌混合,使其形成均匀的正极浆料;随后将该正极浆料涂覆于正极集流体铝箔上,烘干、冷压,得到正极活性材料层,再经过裁片、焊接极耳,得到正极(也称正极极片)。

[0103] (3) 负极的制备:将负极活性材料石墨、粘结剂丁苯橡胶(SBR)和增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)按照重量比96:2:2在适量的去离子水中充分搅拌混合,使其形成均匀的负极浆料;随后将该负极浆料涂覆于负极集流体铜箔上,烘干、冷压,得到负极活性材料层,再经过裁片、焊接极耳,得到负极(也称负极极片)。

[0104] (4) 隔离膜的制备:以聚乙烯 (PE) 多孔聚合物薄膜作为隔离膜。

[0105] (5) 锂离子电池的制备:将正极、隔离膜、负极按顺序叠好,使隔离膜处于正极和负极之间以起到隔离作用,然后卷绕,置于外包装箔中干燥,注入上述制备好的电解液,经过真空封装、静置、化成、整形等工序,即完成锂离子电池的制备。

[0106] (二) 正极测试方法和锂离子电池的性能测试方法

[0107] (1) 正极活性材料层的XRD测试

[0108] 将锂离子电池放电至电压为3.0V,拆解正极极片,在正极极片中间区域取25mm×30mm大小的极片。在干燥环境下用双面胶将极片粘在干净的载玻片一端,在干净的无尘纸上压平,保持极片的平整。使用Cu靶采用X'pert PRO设备测试,在2θ角度在 $18.9^{\circ} \pm 2^{\circ}$ 和 $45.2^{\circ} \pm 2^{\circ}$ 之间各出现一个峰,分别为003面和104面的峰,计算其峰强度值,得到正极活性材料层的003面的峰强度 $I_{003}$ 和104面的峰强度 $I_{104}$ 。

[0109] (2) 正极的差热扫描分析 (DSC)

[0110] 在25℃下,将锂离子电池以0.5C的电流充电至100%荷电状态(SOC)。将锂离子电池放电至电压为3.0V的锂离子电池,对其进行拆解,取出面积 $\geq 30\text{cm}^2$ 的正极极片,将正极极片放入烧杯中倒入高纯碳酸二甲酯(DMC)使其液面浸没整个极片,用保鲜膜或封口膜密封,每浸泡6小时更换一次DMC,重复浸泡3次。将浸泡后的正极极片先沥干再转到手套箱过渡仓,自然风干。处理好的极片采用直径4mm的冲片机冲成圆片,完成冲片的样品用镊子平放入坩埚底部,用夹具密封好。使用差示扫描量热法(DSC)以5℃/min的升温速率从室温升温至450℃进行测试。

[0111] (3) 高温浮充性能测试

[0112] 在45℃的温度下,将锂离子电池以0.5C的电流放电至3.0V,静置5分钟。再以0.5C的电流充电至4.45V,并在4.45V下恒压充电至0.05C(此时的电池处于满充状态)。使用PPG软包电池测厚仪以700g的压力测试满充时锂离子电池的厚度,并记为H1。然后将锂离子电池放置到45℃烘箱中,以4.45V恒压充电500小时,之后测试锂离子电池的厚度,记为H2。通过以下公式计算锂离子电池的高温浮充厚度膨胀率: $(H2-H1)/H1 \times 100\%$ 。

[0113] (4) 高温存储性能测试

[0114] 将锂离子电池在25℃下以0.5C放电至3.0V,静置5分钟。在以0.5C充电至4.45V,在4.45V下恒压充电至0.05C,使用PPG软包电池测厚仪测试满充时锂离子电池的厚度记为H3。将锂离子电池放置到70℃烘箱中,在70℃存储条件下存储72小时,测试存储72小时之后的厚度记为H4。通过以下公式计算锂离子电池的高温存储厚度膨胀率: $(H4-H3)/H3 \times 100\%$ 。

[0115] (5) 热箱测试

[0116] 将锂离子电池以0.5C的电流放电至3.0V,静置5分钟。之后以0.5C的电流充电至4.45V,并在4.45V的电压下恒压充电至0.05C(此时的电池处于满充状态)。将满充的锂离子电池放置在135℃的热箱中,恒温60分钟。不起火且不爆炸即为通过测试。每个实施例或对比例测试10个样品,不起火且不爆炸,即通过测试,记录通过测试的比率。

[0117] (6) 循环DCIR测试

[0118] 将锂离子电池在45℃下以0.5C的电流放电至3.0V,静置5分钟。再以0.5C的电流充电至4.45V,并在4.45V的电压下恒压充电至0.05C。充电完毕后,以0.5C的电流放电至3.0V,此为循环一圈。按此充放电流程在45℃下循环400圈。

[0119] 将循环400圈后的锂离子电池,在25℃下恒温存放2小时。之后将电池以0.5C的电流放电至3.0V,静置5分钟。之后以0.5C的电流充电至4.45V,在4.45V下恒压充电至0.025C,静置5分钟。以0.1C的电流放电至3.4V,此时放出的容量记为C1。

[0120] 使用0.5C1的容量将锂离子电池充电至4.45V,在4.45V电压下恒压充电至0.025C1,静置5分钟。然后使用0.1C1的电流放电5小时,此时锂离子电池的电压记为V1,之后采用1C的电流放电1秒,放电末期的电压记为V2。通过以下公式计算锂离子电池在50%荷电状态(SOC)下的高温循环阻抗: $(V1-V2)/(1C-0.1C1)$ 。

[0121] (7) 大倍率放电测试

[0122] 在25℃下,将锂离子电池以0.5C的电流放电至3.0V,静置5分钟。之后以0.5C的电流充电至4.45V,在4.45V下恒压充电至0.05C。在25℃下,以0.5C的电流放电至3.0V,此时放出的容量记为C1。

[0123] 在25℃下,以0.5C的电流恒流充电至4.45V,在4.45V条件下恒压充电至0.05C。在25℃下,以2C的电流放电至3.0V,此时放出的容量记为C2。

[0124] 通过以下公式计算25℃下锂离子电池的放电百分比来衡量电池的2C倍率放电性能: $(C2/C1) \times 100\%$ 。

[0125] (三) 测试结果

[0126] 表1

[0127] 按照上述制备方法制备表1中的实施例1.1至1.28以及对比例1-4的锂离子电池,其中锂离子电池的电化学测试结果见表1,其中电解液中各组分含量为该组分基于电解液总重量的质量百分含量。

[0128] 结果表明,当电化学装置同时满足 $0.14 \leq x/y < 1$ 、 $5 \leq n \leq 25$ 和 $0.25 \leq x/n \leq 4$ 时,能够显著改善电化学装置的高温浮充性能和高温存储性能。

[0129] 具体而言,对比实施例1.4与对比例1可知,当 $x/y$ 的值小于1时,锂离子电池的高温浮充性能和高温存储性能得到明显改善,这是由于碳酸丙烯酯和碳酸乙烯酯的比例在合适的范围内,从而有助于改善锂盐的解离、电解液的液程及粘度。

[0130] 对比实施例1.4与对比例2以及对比例1.24与对比例4可以看出,当 $n$ 值在适当范围内( $5 \leq n \leq 25$ )时,电池的高温浮充性能和高温存储性能会得到明显改善,这是因为通过控制反应活性高的104面与电解液接触,降低了电池的副反应。

[0131] 表2

[0132] 表2中实施例2.1至2.20是在实施例1.24的基础上进行的改进。具体来讲,实施例2.1至2.20是在实施例1.24所述的电解液中进一步加入了腈类化合物,其中具体加入的组分和含量以及所得锂离子电池的性能测试结果请参见表2。

[0133] 结果表明,在电解液中加入腈类化合物后,能够进一步改善电池的高温浮充性能和高温存储性能。

[0134] 进一步地,当电解液中同时含有二腈化合物和三腈化合物使二者的含量比值 $a/b \geq 1$ 时,能够进一步改善电池的高温浮充性能和高温存储性能。

[0135] 另外,当电解液中包含两种二腈化合物使其含量比值 $a2/a1 < 1.3$ 时,能够进一步改善电池的高温浮充性能和高温存储性能。

[0136] 表3

[0137] 表3中的实施例3.1至3.13是在实施例2.9的基础上进行的改进,即在电解液中进一步加入了磺内酯化合物,其中具体加入的组分和含量以及所得锂离子电池的性能测试结果请参见表3。

[0138] 结果表明,在电解液中加入磺内酯化合物后,能够进一步改善锂离子电池的高温浮充性能和热箱性能。

[0139] 另外,当电化学装置进一步满足 $0.05 \leq c/(a+b) \leq 1$ 时,能够进一步优锂离子电池的高温浮充性能和热箱性能。

[0140] 实施例3.14至3.17是在实施例1.24的基础上进行的改进,即在电解液中进一步加入了磺内酯化合物,可进一步改善电池的高温浮充性能。

[0141] 表4

[0142] 表4中实施例4.1至4.19是在实施例2.9的基础上进行的改进,实施例4.20和4.21是在实施例3.3的基础上进行的改进,即在电解液中进一步加入了含硼锂盐,其中具体加入的组分和含量以及所得锂离子电池的性能测试结果请参见表4。

[0143] 结果表明,在电解液中加入含硼锂盐后,锂离子电池的高温循环阻抗性能能够得到明显的改善,同时可保持良好的高温浮充性能。

[0144] 表5

[0145] 表5中实施例5.1至5.8展示了正极活性材料层在DSC测试中释热峰的温度对电池性能的影响。结果表明,通过适当提高正极活性材料层在DSC测试中释热峰的温度,电池的高温浮充性能和热箱性能均得到了显著的改善。

[0146] 表6

[0147] 表6中实施例6.1至6.8展示了正极活性材料层在正极集流体单侧上的涂覆厚度对锂离子电池性能的影响。结果表明,随着正极活性材料层在正极集流体单侧上的涂覆厚度的降低,锂离子电池的大倍率放电性能越来越好。

[0148] 整个说明书中对“实施例”、“部分实施例”、“一个实施例”、“另一举例”、“举例”、“具体举例”或“部分举例”的引用,其所代表的意思是在本申请中的至少一个实施例或举例包含了该实施例或举例中所描述的特定特征、结构、材料或特性。因此,在整个说明书中的各处所出现的描述,例如:“在一些实施例中”、“在实施例中”、“在一个实施例中”、“在另一个举例中”、“在一个举例中”、“在特定举例中”或“举例”,其不必然是引用本申请中的相同的实施例或示例。此外,本文中的特定特征、结构、材料或特性可以以任何合适的方式在一个或多个实施例或举例中结合。

[0149] 尽管已经演示和描述了说明性实施例,本领域技术人员应该理解上述实施例不能被解释为对本申请的限制,并且可以在不脱离本申请的精神、原理及范围的情况下对实施例进行改变,替代和修改。

[0150]

表 1

实施例	碳酸酯含量		x/y	x+y	正极 I <sub>003</sub> /I <sub>104</sub>		x/n	高温浮充率 度膨胀率	高温存储厚 度膨胀率
	EC 含量 值 x	PC 含量 值 y			n				
实施例 1.1	18	22	0.82	40	10	1.80	8.5%	7.5%	
实施例 1.2	15	25	0.60	40	10	1.50	8.0%	7.2%	
实施例 1.3	13	27	0.48	40	10	1.30	7.5%	6.3%	
实施例 1.4	8	24	0.33	32	10	0.80	6.0%	4.9%	
实施例 1.5	17	18	0.94	35	10	1.70	8.6%	7.5%	
实施例 1.6	15	20	0.75	35	10	1.50	8.1%	7.0%	
实施例 1.7	10	25	0.40	35	10	1.00	6.0%	4.9%	
实施例 1.8	9	26	0.35	35	10	0.90	6.0%	5.0%	
实施例 1.9	13	17	0.76	30	10	1.30	6.3%	5.2%	
实施例 1.10	10	20	0.50	30	10	1.00	6.0%	4.9%	
实施例 1.11	12	13	0.92	25	10	1.20	6.8%	5.5%	
实施例 1.12	10	15	0.67	25	10	1.00	6.2%	5.1%	
实施例 1.13	7	18	0.39	25	10	0.70	6.0%	5.0%	
实施例 1.14	8	15	0.53	23	10	0.8	5.9%	5.0%	
实施例 1.15	9	11	0.82	20	10	0.90	6.1%	5.1%	
实施例 1.16	7	13	0.54	20	10	0.70	6.1%	4.9%	
实施例 1.17	5	15	0.33	20	10	0.50	6.3%	5.0%	
实施例 1.18	7	8	0.88	15	10	0.70	6.4%	5.0%	
实施例 1.19	5	10	0.50	15	10	0.50	6.7%	4.9%	
实施例 1.20	4	6	0.67	10	10	0.40	9.2%	8.9%	
实施例 1.21	8	24	0.33	32	5	1.60	9.0%	8.0%	

[0151]

实施例 1.22	8	24	0.33	32	6	1.33	8.8%	7.9%
实施例 1.23	8	24	0.33	32	8	1.00	8.6%	7.7%
实施例 1.24	12	18	0.67	30	15	0.80	5.8%	4.9%
实施例 1.25	8	24	0.33	32	20	0.40	6.1%	5.0%
实施例 1.26	12	18	0.67	30	25	0.48	6.2%	4.8%
实施例 1.27	5	35	0.143	40	10	0.50	6.9%	5.6%
实施例 1.28	8	32	0.25	40	10	0.80	6.5%	5.3%
对比例 1	24	8	3.00	32	10	2.40	27.0%	27.0%
对比例 2	17	18	0.94	35	4	4.25	14.5%	16.0%
对比例 3	3	10	0.30	13	20	0.15	15.0%	15.0%
对比例 4	12	18	0.67	30	30	0.40	30.0%	29.0%

表 2

实施例	碳酸酯		x/y	x+y	正极 I <sub>003</sub> /I <sub>104</sub>	x/n	二脲			三脲		a/b	a2/a1	b1-b2	高温浮 充厚度 膨胀率	高温存 储厚度 膨胀率
	EC 含 量值 x	PC 含 量值 y					式 I-2 (%)	式 I-4 (%)	式 I-8 (%)	式 II-3 (%)	式 II-5 (%)					
实施例 1.24	12	18	0.67	30	15	0.80	-	-	-	-	-	-	-	-	5.8%	4.9%
实施例 2.1	12	18	0.67	30	15	0.80	3	-	0.5	2	-	1.75	0.17	2.0	3.4%	2.3%
实施例 2.2	12	18	0.67	30	15	0.80	3	-	1	2	-	2	0.33	2.0	3.3%	2.2%
实施例 2.3	12	18	0.67	30	15	0.80	3	-	1.5	2	-	2.25	0.5	2.0	3.2%	2.1%
实施例 2.4	12	18	0.67	30	15	0.80	3	-	2	2	-	2.5	0.67	2.0	3.1%	2.2%

[0152]

实施例 2.5	12	18	0.67	30	15	0.80	3	-	2.5	2	-	2.75	0.83	2.0	3.0%	2.0%
实施例 2.6	12	18	0.67	30	15	0.80	2	-	2.5	2	-	2.25	1.25	2.0	3.0%	2.0%
实施例 2.7	12	18	0.67	30	15	0.80	-	2	1	1	-	3	0.5	1	3.3%	2.3%
实施例 2.8	12	18	0.67	30	15	0.80	2	1	3	1	-	6	1	1.0	2.9%	2.0%
实施例 2.9	12	18	0.67	30	15	0.80	3	-	-	2	-	1.5	0	2.0	3.0%	2.0%
实施例 2.10	12	18	0.67	30	15	0.80	0.5	-	-	1	-	0.5	0	1.0	5.0%	3.9%
实施例 2.11	12	18	0.67	30	15	0.80	0.5	-	1	1	-	1.5	2	1.0	4.4%	3.1%
实施例 2.12	12	18	0.67	30	15	0.80	3	2	-	5	-	1	0	5.0	3.7%	2.4%
实施例 2.13	12	18	0.67	30	15	0.80	3	2	-	4	1	1	0	3.0	3.5%	2.5%
实施例 2.14	12	18	0.67	30	15	0.80	3	2	-	3	1	1.25	0	2.0	3.3%	2.4%
实施例 2.15	12	18	0.67	30	15	0.80	3	2	-	-	5	1	0	-5.0	3.9%	3.2%
实施例 2.16	12	18	0.67	30	15	0.80	3	1	-	2	0.5	1.6	0	1.5	3.0%	2.0%
实施例 2.17	12	18	0.67	30	15	0.80	3	1	-	2	1	1.33	0	1.0	3.0%	2.0%
实施例 2.18	12	18	0.67	30	15	0.80	2	-	1.2	2	0.8	1.14	0.6	1.2	3.0%	2.0%
实施例 2.19	12	18	0.67	30	15	0.80	-	2	1	2	-	1.5	0.5	2.0	3.5%	2.5%
实施例 2.20	12	18	0.67	30	15	0.80	3	-	-	2	1	1	0	1.0	3.3%	2.4%
实施例 2.21	8	15	0.53	23	15	0.53	3	-	-	2	0.5	1.2	0	1.5	3.3%	2.3%
实施例 2.22	8	15	0.53	23	15	0.53	3	-	-	0.5	-	6	0	0	4.8%	4.0%
实施例 2.23	8	15	0.53	23	15	0.53	2	-	1	0.5	-	6	0.5	0	4.5%	3.9%

[0153]

表 3

实施例	碳酸酯		正极 I <sub>003</sub> /I <sub>104</sub>	二脲 式 I-2 (%)	三脲 式 II-3 (%)	磺内酯				c(a+b)	高温浮充 厚度膨胀 率	热箱通过 率
	EC 含量 值 x	PC 含 量值 y				式 III-1 (%)	式 III-3 (%)	式 III-4 (%)				
实施例 2.9	12	18	15	3	2	-	-	-	0	3.0%	60%	
实施例 3.1	12	18	15	3	2	-	0.2	-	0.04	3.0%	70%	
实施例 3.2	12	18	15	3	2	-	2	-	0.4	2.8%	100%	
实施例 3.3	12	18	15	3	2	-	3	-	0.6	2.7%	100%	
实施例 3.4	12	18	15	3	2	-	4	-	0.8	2.5%	100%	
实施例 3.5	12	18	15	3	2	-	5	-	1	2.5%	100%	
实施例 3.6	12	18	15	3	2	-	-	2	0.4	2.8%	100%	
实施例 3.7	12	18	15	3	2	-	-	3	0.6	2.7%	100%	
实施例 3.8	12	18	15	3	2	-	-	4	0.8	2.6%	100%	
实施例 3.9	12	18	15	2	1	-	-	4	1.3	2.9%	70%	
实施例 3.10	10	15	15	3	2	-	3	-	0.6	2.0%	100%	
实施例 3.11	10	15	15	3	2	-	-	3	0.6	2.8%	100%	
实施例 3.12	7	20	15	3	2	1.5	-	-	0.3	2.8%	100%	
实施例 3.13	4	6	15	2	1	0.5	-	-	0.17	2.9%	100%	
实施例 3.14	12	18	15	-	-	-	2	-	-	4.5%	70%	
实施例 3.15	12	18	15	-	-	-	0.5	-	-	5.0%	60%	
实施例 3.16	12	18	15	-	-	-	1	-	-	4.7%	60%	
实施例 3.17	12	18	15	-	-	-	0.5	0.5	-	4.6%	70%	

[0154]

表 4

实施例	碳酸酯		正极 I <sub>003</sub> /I <sub>104</sub> n	二脲 式 I-2 (%)	三脲 式 II-3 (%)	磺内酯 式 III-3 (%)	LiBF <sub>4</sub> (%)	LiBOB (%)	LiDFOB (%)	d/a	高温浮 充厚度 膨胀率	高温循环阻 抗(mΩ)
	EC 含量 值 x	PC 含 量值 y										
实施例 2.9	12	18	15	3	2	-	-	-	0	0	3.0%	70
实施例 3.3	12	18	15	3	2	3	-	-	0	0	2.7%	68
实施例 4.1	12	18	15	3	2	-	0.05	-	0.017	0.017	2.9%	65
实施例 4.2	12	18	15	3	2	-	0.1	-	0.033	0.033	3.0%	62
实施例 4.3	12	18	15	3	2	-	0.15	-	0.05	0.05	3.0%	58
实施例 4.4	12	18	15	3	2	-	0.2	-	0.067	0.067	3.0%	55
实施例 4.5	12	18	15	3	2	-	0.3	-	0.1	0.1	3.0%	50
实施例 4.6	12	18	15	3	2	-	0.5	-	0.167	0.167	3.0%	48
实施例 4.7	12	18	15	3	2	-	-	0.3	-	0.1	2.9%	55
实施例 4.8	12	18	15	3	2	-	-	0.5	-	0.167	2.8%	51
实施例 4.9	12	18	15	3	2	-	-	0.7	-	0.23	2.7%	48
实施例 4.10	12	18	15	3	2	-	-	1.6	-	0.53	3.0%	49
实施例 4.11	12	18	15	3	2	-	-	-	0.05	0.017	2.9%	66
实施例 4.12	12	18	15	3	2	-	-	-	0.1	0.033	3.0%	64
实施例 4.13	12	18	15	3	2	-	-	-	0.15	0.05	3.0%	60
实施例 4.14	12	18	15	3	2	-	-	-	0.2	0.067	3.0%	57
实施例 4.15	12	18	15	3	2	-	-	-	0.3	0.1	3.0%	53
实施例 4.16	12	18	15	3	2	-	-	-	0.5	0.167	3.0%	50
实施例 4.17	12	18	15	3	2	-	-	0.05	0.05	0.033	3.0%	63
实施例 4.18	12	18	15	3	2	-	-	0.1	0.2	0.1	3.0%	54

[0155]

实施例 4.19	12	18	15	3	2	-	0.2	0.1	0.1	3.0%	52
实施例 4.20	12	18	15	3	2	3	0.2	-	0.067	2.7%	53
实施例 4.21	12	18	15	3	2	3	-	0.2	0.067	1.7%	55

表 5

实施例	碳酸酯		正极 I <sub>003</sub> /I <sub>104</sub> n	二脲 式 I-2 (%)	三脲 式 II-3 (%)	磺内酯 式 III-3 (%)	LiBOB (%)	DSC(°C)	D50(μm)	高温浮充厚 度膨胀率	热箱通过率
	EC 含量 值 x	PC 含量 值 y									
实施例 2.9	12	18	15	3	2	-	-	240	14.0	3.0%	60%
实施例 3.3	12	18	15	3	2	3	-	242	14.0	2.7%	100%
实施例 4.5	12	18	15	3	2	-	0.3	241	14.0	3.0%	60%
实施例 5.1	12	18	15	3	2	-	-	245	14.6	2.7%	80%
实施例 5.2	12	18	15	3	2	-	-	250	15.0	2.3%	100%
实施例 5.3	12	18	15	3	2	-	-	255	15.2	2.4%	100%
实施例 5.4	12	18	15	3	2	-	-	260	15.7	2.3%	100%
实施例 5.5	12	18	15	3	2	-	-	265	16.0	2.3%	100%
实施例 5.6	12	18	15	3	2	-	-	270	16.5	2.3%	100%
实施例 5.7	12	18	15	3	2	3	-	250	15.0	2.2%	100%
实施例 5.8	12	18	15	3	2	-	0.3	250	15.0	2.6%	100%

[0156]

表 6

实施例	碳酸酯		正极 I003/II04 n	二腈 式 I-2 (%)	三腈 式 II-3 (%)	磺内酯 式 III-3 (%)	LiBOB	正极活性材料 在正极集流体 单侧上的厚度 ( $\mu\text{m}$ )	高温浮充 厚度膨胀 率	2C 倍率放电 性能
	EC 含量 值 x	PC 含量 值 y								
实施例 2.9	12	18	15	3	2	-	-	70	3.0%	70.0%
实施例 3.3	12	18	15	3	2	3	-	70	2.7%	69.0%
实施例 4.5	12	18	15	3	2	-	0.3	70	3.0%	69.0%
实施例 6.1	12	18	15	3	2	-	-	60	3.0%	75.0%
实施例 6.2	12	18	15	3	2	-	-	55	3.0%	77.0%
实施例 6.3	12	18	15	3	2	-	-	50	3.0%	80.0%
实施例 6.4	12	18	15	3	2	-	-	45	3.0%	85.0%
实施例 6.5	12	18	15	3	2	-	-	35	3.0%	87.0%
实施例 6.6	12	18	15	3	2	-	-	30	3.0%	88.0%
实施例 6.7	12	18	15	3	2	3	-	35	2.8%	86.0%
实施例 6.8	12	18	15	3	2	-	0.3	35	3.0%	86.0%