



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109301326 B

(45) 授权公告日 2020.11.27

(21) 申请号 201811108529.X

H01G 11/64 (2013.01)

(22) 申请日 2018.09.21

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109301326 A

CN 106099185 A, 2016.11.09

CN 104979589 A, 2015.10.14

CN 103956517 A, 2014.07.30

(43) 申请公布日 2019.02.01

CN 105098237 A, 2015.11.25

(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

CN 105355975 A, 2016.02.24

CN 105529498 A, 2016.04.27

CN 107394269 A, 2017.11.24

(72) 发明人 王可飞 曾巧 肖良针 吴飞

CN 108242567 A, 2018.07.03

CN 107275553 A, 2017.10.20

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限
责任公司 11287

CN 105680088 A, 2016.06.15

CN 105680088 A, 2016.06.15

代理人 萧辅宽

CN 103401020 A, 2013.11.20

(51) Int. Cl.

CN 103779607 A, 2014.05.07

CN 104752769 A, 2015.07.01

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

审查员 栗志同

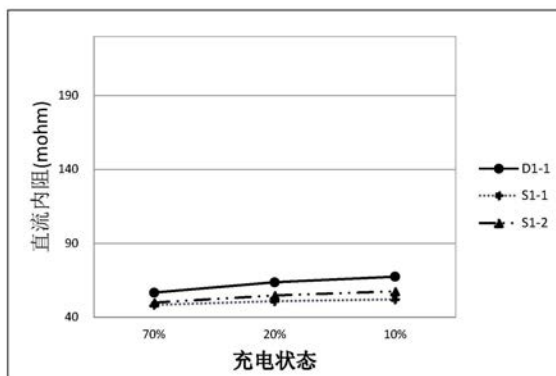
权利要求书3页 说明书22页 附图3页

(54) 发明名称

一种电解液及电化学装置

(57) 摘要

本申请涉及一种电解液和包含该电解液的电化学装置,所述电解液包括二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯,其中基于电解液总重量,二腈化合物的含量X和三腈化合物的含量Y,同时满足式(1)和式(2)所表示的条件: $\{2\text{wt}\% \leq (X+Y) \leq 11\text{wt}\% \cdots (1), 0.1 \leq (X/Y) \leq 8 \cdots (2)\}$;本申请的电解液能够有效抑制电化学装置的直流内阻增加,使得电化学装置具有优异的循环和存储性能。



1. 一种电解液,所述电解液包括二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯,其中基于所述电解液总重量,所述二腈化合物的重量百分比是X和所述三腈化合物的重量百分比是Y,X和Y同时满足式(1)和式(2)所表示的条件:

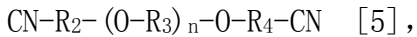
$$2\text{wt}\% \leq (X+Y) \leq 11\text{wt}\% \cdots (1); \text{ 和}$$

$$0.1 \leq (X/Y) \leq 8 \cdots (2); \text{ 并且}$$

其中基于所述电解液总重量,所述丙酸丙酯的重量百分比是Z,Y和Z满足式(3)所表示的条件:

$$0.01 \leq (Y/Z) \leq 0.3 \cdots (3)。$$

2. 根据权利要求1所述的电解液,其中所述二腈化合物包括式[4]或[5]的化合物:

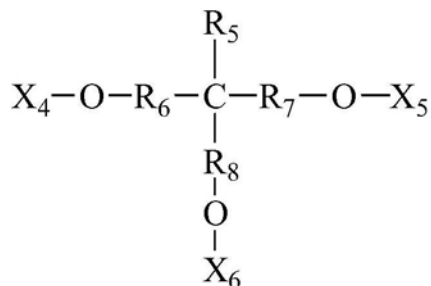
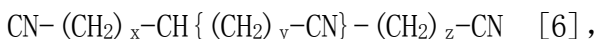


或其组合,

其中,R₁、R₂、R₃和R₄各自独立地为1~5个碳原子的亚烷基或2~5个碳原子的亚烯基,且n表示0~5的整数。

3. 根据权利要求1所述的电解液,其中所述二腈化合物选自由以下组成的群组中的一个:丁二腈、戊二腈、己二腈、1,5-二氰基戊烷、1,6-二氰基己烷、1,7-二氰基庚烷、1,8-二氰基辛烷、1,9-二氰基壬烷、1,10-二氰基癸烷、1,12-二氰基十二烷、四甲基丁二腈、2-甲基戊二腈、2,4-二甲基戊二腈、2,2,4,4-四甲基戊二腈、1,4-二氰基戊烷、2,6-二氰基庚烷、2,7-二氰基辛烷、2,8-二氰基壬烷、1,6-二氰基癸烷、1,2-二氰基苯、1,3-二氰基苯、1,4-二氰基苯、3,5-二氧杂-庚二腈、1,4-二(氰基乙氧基)丁烷、乙二醇二(2-氰基乙基)醚、二乙二醇二(2-氰基乙基)醚、三乙二醇二(2-氰基乙基)醚、四乙二醇二(2-氰基乙基)醚、3,6,9,12,15,18-六氧杂二十烷酸二腈、1,3-二(2-氰基乙氧基)丙烷、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、1,5-二(2-氰基乙氧基)戊烷、乙二醇二(4-氰基丁基)醚、1,4-二氰基-2-丁烯、1,4-二氰基-2-甲基-2-丁烯、1,4-二氰基-2-乙基-2-丁烯、1,4-二氰基-2,3-二甲基-2-丁烯、1,4-二氰基-2,3-二乙基-2-丁烯、1,6-二氰基-3-己烯、1,6-二氰基-2-甲基-3-己烯、1,6-二氰基-2-甲基-5-甲基-3-己烯和其任意组合。

4. 根据权利要求1所述的电解液,其中所述三腈化合物包括式[6]或[7]的化合物:



[7],

或其组合,

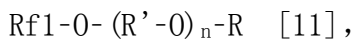
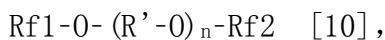
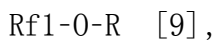
其中在式[6]中,x、y、z表示0~5的整数,且x、y、z不同时为0;

在式[7]中,R₅表示氢原子或1~5个碳原子的烷基,R₆、R₇和R₈各自独立地为1~5个碳原子的亚烷基,X₄、X₅和X₆各自独立地为-R₉-CN,且R₉表示1~5个碳原子的亚烷基。

5. 根据权利要求1所述的电解液,其中所述三腈化合物选自由以下组成的群组中的一个:1,3,5-戊三甲腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,6-己烷三腈、1,2,6-己烷三腈、1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷、1,2,4-三(2-氰基乙氧基)丁烷、1,1,1-三(氰基乙氧基亚甲基)乙烷、1,1,1-三(氰基乙氧基亚甲基)丙烷、3-甲基-1,3,5-三(氰基乙氧基)戊烷、1,2,7-三(氰基乙氧基)庚烷、1,2,6-三(氰基乙氧基)己烷、1,2,5-三(氰基乙氧基)戊烷和其任意组合。

6. 根据权利要求1所述的电解液,其中X为0.01~10wt%,Y为0.01~10wt%,且所述丙酸丙酯的重量百分比Z为5~50wt%。

7. 根据权利要求1所述的电解液,其中所述电解液进一步包括氟代醚,所述氟代醚包括式[8]、式[9]、式[10]或式[11]的化合物中的至少一种:



其中在式[8]、[9]、[10]、[11]中,Rf1和Rf2各自独立地为至少一个氢原子被氟基取代的直链或支链的C₁至C₁₂氟代烷基,R为直链或支链的C₁至C₁₂烷基,R'为直链或支链的C₁至C₅亚烷基,并且n为1至5的整数。

8. 根据权利要求7所述的电解液,其中Rf1或Rf2各自独立地为选自由HCF₂-、CF₃-、HCF₂CF₂-、CH₃CF₂-、CF₃CH₂-、CF₃CF₂-、(CF₃)₂CH-、HCF₂CF₂CH₂-、CF₃CH₂CH₂-、HCF₂CF₂CF₂CH₂-、HCF₂CF₂CF₂CF₂CH₂-、CF₃CF₂CH₂-、CF₃CFHCF₂CH₂-、HCF₂CF(CF₃)CH₂-和CF₃CF₂CH₂CH₂-组成的组中的氟代烷基。

9. 根据权利要求7所述的电解液,其中所述氟代醚选自由以下组成的群组中的一个:

HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂H、(CF₃)₂CFCF(CF₂CF₃)(OCH₃)、CF₃CHF₂CF₂CH(CH₃)OCF₂CHF₂CF₃、HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂CF₂CF₂H、HCF₂CF₂OCH₂CF₃、HCF₂CF₂OCH₂CH₂OCF₂CF₂H、HCF₂CF₂OCH₂CH₂OCF₂CF₂CF₂H、HCF₂CF₂OCH₂CH₂OCF₂CF₂CF₂H、HCF₂CF₂OCH₂CH₂OCF₂CF₂CF₂H、CH₃OCH₂CH₂OCH₂CH₂F、CH₃OCH₂CH₂OCH₂CF₃、CH₃OCH₂CH(CH₃)OCH₂CH₂F、CH₃OCH₂CH(CH₃)OCH₂CF₃、FCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂F、FCH₂CH₂OCH₂CH(CH₃)OCH₂CH₂F、CF₃CH₂O(CH₂CH₂O)₂CH₂CF₃、CF₃CH₂OCH₂CH(CH₃)OCH₂CF₃和其任意组合。

10. 根据权利要求1所述的电解液,其中所述电解液进一步包括环状磷酸酐,基于所述电解液总重量,所述环状磷酸酐含量为0.01~10wt%。

11. 根据权利要求1所述的电解液,其中所述电解液进一步包括选自由以下组成的群组中的一个:具有碳-碳双键的环状碳酸酯、氟代链状碳酸酯、氟代环状碳酸酯、含硫氧双键化合物和其任意组合。

12. 根据权利要求1所述的电解液,其中所述电解液进一步包括环状羧酸酯,所述环状羧酸酯包括γ-丁内酯或γ-戊内酯或其组合。

13. 一种电化学装置,其中所述电化学装置包括极片和如权利要求1-12中任一项所述的电解液。

14. 根据权利要求13所述的电化学装置,其中所述极片包括集流体和位于所述集流体上的涂层,所述涂层包括单面涂层、双面涂层或其组合;

所述单面涂层是在所述集流体的一个表面涂布浆料形成的涂层,所述双面涂层是在所

述集流体相对两个表面涂布浆料形成的涂层；

其中包括所述单面涂层的极片具有极片压实密度D1,包括所述双面涂层的极片具有极片压实密度D2,且D1和D2满足关系式: $0.8 \leq D1/D2 \leq 1.2$ 。

15. 根据权利要求14所述的电化学装置,其中所述极片包括正极极片和负极极片;其中当所述极片为正极极片时, $3.5\text{g}/\text{cm}^3 \leq D2 \leq 4.3\text{g}/\text{cm}^3$;或当所述极片为负极极片时, $1.2\text{g}/\text{cm}^3 \leq D2 \leq 1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

16. 一种电子装置,所述电子装置包括根据权利要求13-15中任一项所述的电化学装置。

一种电解液及电化学装置

技术领域

[0001] 本申请涉及储能技术领域,尤其涉及一种电解液和包含该电解液的电化学装置。

背景技术

[0002] 随着电子设备、电动汽车的急速发展,对电化学装置的高容量化的要求变高,为了提高电化学装置的容量密度,开发高电压电化学装置是有效方法之一。

[0003] 目前,工作电压在4.4V以上的电化学装置已成为众多科研单位和企业研究的热点。然而在高电压下,正极材料的氧化活性升高、稳定性下降,导致电解液容易在正极表面分解或引起电池材料的劣化,造成电池容量降低。为了解决上述问题,确有必要提供一种改进的电化学装置。

发明内容

[0004] 本申请实施例提供一种电解液和包括该电解液的电化学装置,所述电解液包括二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯。二腈化合物能在电化学装置的正极上形成保护膜,从而抑制电化学装置中的溶剂的分解。但在高电位的正极表面,该保护膜自身也分解,因此无法使抑制溶剂分解的效果持续。而本申请发明人意外地发现,通过将二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯混合使用时,能够在高电位的正极表面形成不易受到分解的牢固的保护膜。本申请实施例的电解液能够有效抑制电化学装置的直流内阻增加。

[0005] 在一个实施例中,本申请提供了一种电解液,所述电解液包括二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯,其中基于所述电解液总重量,所述二腈化合物的重量百分比是X和所述三腈化合物的重量百分比是Y,X和Y同时满足式(1)和式(2)所表示的条件:

[0006] 约 $2\text{wt}\% \leq (X+Y) \leq \text{约}11\text{wt}\%$... (1); 和

[0007] 约 $0.1 \leq (X/Y) \leq \text{约}8$ (2)。

[0008] 根据本申请的实施例,基于所述电解液总重量,所述三腈化合物的重量百分比是Y和所述丙酸丙酯的重量百分比是Z,Y和Z满足式(3)所表示的条件:

[0009] 约 $0.01 \leq (Y/Z) \leq \text{约}0.3$ (3)。

[0010] 根据本申请的实施例,所述二腈化合物的重量百分比是X,X为约 $0.01 \sim 10\text{wt}\%$,所述三腈化合物的重量百分比是Y,Y为约 $0.01 \sim 10\text{wt}\%$,且所述丙酸丙酯的重量百分比是Z,Z为约 $5 \sim 50\text{wt}\%$ 。本申请的实施例的电解液可有效抑制电化学装置的直流内阻增加,从而获得更好的效果。

[0011] 根据本申请的实施例,所述电解液进一步包括氟代醚,基于所述电解液总重量,所述氟代醚含量为约 $0.01 \sim 10\text{wt}\%$ 。氟代醚能够与三腈化合物形成更良好的保护膜,从而改善电化学装置的直流内阻和存储性能。

[0012] 根据本申请的实施例,所述电解液进一步包括环状磷酸酐,基于所述电解液总重量,所述环状磷酸酐含量为约 $0.01 \sim 10\text{wt}\%$ 。加入环状磷酸酐,可以进一步抑制循环过程中直流内阻的增加。

[0013] 根据本申请的实施例,所述电解液进一步包括选自以下组成的群组中的一个:具有碳-碳双键的环状碳酸酯、氟代链状碳酸酯、氟代环状碳酸酯、含硫氧双键的化合物和其任意组合。这些化合物能够和二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯在电极界面形成不易分解的牢固的保护膜,从而进一步抑制电化学装置副反应,降低电化学装置存储中的电压降,提高电化学装置长期存储性能及可靠性。

[0014] 在另一个实施例中,本申请提供了一种电化学装置以及使用所述电化学装置的电子装置,所述电化学装置包括极片和电解液,所述电解液为如上所述的任意电解液。

[0015] 根据本申请的实施例,所述极片包括集流体和位于集流体上的涂层,所述涂层包括单面涂层、双面涂层或其组合;所述单面涂层是在集流体的一个表面涂布浆料形成的涂层,所述双面涂层是在集流体相对两个表面涂布浆料形成的涂层;其中包括所述单面涂层的极片具有极片压实密度D1,包括所述双面涂层的极片具有极片压实密度D2,且D1和D2满足下述关系式:约 $0.8 \leq D1/D2 \leq 1.2$ 。

[0016] 根据本申请的实施例,所述极片包括正极极片和负极极片。在一些实施例中,当所述极片为正极极片时,约 $3.5\text{g}/\text{cm}^3 \leq D2 \leq 4.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。在另一些实施例中,当所述极片为负极极片时:约 $1.2\text{g}/\text{cm}^3 \leq D2 \leq 1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0017] 根据本申请实施例的电化学装置,当该电化学装置的电解液包括二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯,且极片的压实密度满足上述关系式时,可使极片获得良好的导电性能,正负极活性物质得到更好的发挥,而且对控制电化学装置膨胀方面有着重要作用。因此,根据本申请实施例的电化学装置可获得高容量密度,并具有优异的循环性能和存储性能。

[0018] 在另一个实施例中,本申请提供了一种电子装置,所述电子装置包括如上所述的电化学装置。

[0019] 本申请实施例的额外层面及优点将部分地在后续说明中描述、显示、或是经由本申请实施例的实施而阐释。

附图说明

[0020] 在下文中将简要地说明为了描述本申请实施例或现有技术所必要的附图以便于描述本申请的实施例。显而易见地,下文描述中的附图仅只是本申请中的部分实施例。对本领域技术人员而言,在不需要创造性劳动的前提下,依然可以根据这些附图中所例示的结构来获得其他实施例的附图。

[0021] 图1a示出了本申请实施例S1-1和S1-2与对比例D1-1的新鲜电池在不同充电状态下(10%SOC、20%SOC、70%SOC)的直流内阻。

[0022] 图1b示出了本申请实施例S1-1和S1-2与对比例D1-1的电池在200次充放电后在不同充电状态下(10%SOC、20%SOC、70%SOC)的直流内阻。

[0023] 图1c示出了本申请实施例S1-1和S1-2与对比例D1-1的电池在400次充放电后在不同充电状态下(10%SOC、20%SOC、70%SOC)的直流内阻。

[0024] 图2示出本申请具有单面涂层的极片A的结构示意图。

[0025] 图3示出本申请具有双面涂层的极片B的结构示意图。

[0026] 图4示出本申请同时具有单面涂层和双面涂层的极片C的结构示意图。

具体实施方式

[0027] 本申请的实施例将会被详细的描述在下文中。在本申请说明书全文中,将相同或相似的组件以及具有相同或相似的功能的组件通过类似附图标记来表示。在此所描述的有关附图的实施例为说明性质的、图解性质的且用于提供对本申请的基本理解。本申请的实施例不应该被解释为对本申请的限制。除非另外明确指明,本文使用的下述术语具有下文指出的含义。

[0028] 如本文中所使用,术语“约”用以描述及说明小的变化。当与事件或情形结合使用时,所述术语可指代其中事件或情形精确发生的例子以及其中事件或情形极近似地发生的例子。举例来说,当结合数值使用时,术语可指代小于或等于所述数值的 $\pm 10\%$ 的变化范围,例如小于或等于 $\pm 5\%$ 、小于或等于 $\pm 4\%$ 、小于或等于 $\pm 3\%$ 、小于或等于 $\pm 2\%$ 、小于或等于 $\pm 1\%$ 、小于或等于 $\pm 0.5\%$ 、小于或等于 $\pm 0.1\%$ 、或小于或等于 $\pm 0.05\%$ 。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。

[0029] 如本文所用,“烃基”涵盖烷基、烯基、炔基。例如,烃基预期是具有1至20个碳原子的直链烃结构。“烃基”还预期是具有3至20个碳原子的支链或环状烃结构。当指定具有具体碳数的烃基时,预期涵盖具有该碳数的所有几何异构体。本文中烃基还可以为1~15个碳原子的烃基、1~10个碳原子的烃基、1~5个碳原子的烃基、5~20个碳原子的烃基、5~15个碳原子的烃基或5~10个碳原子的烃基。另外,烃基可以是任选地被取代的。例如,烃基可被包括氟、氯、溴和碘在内的卤素、烷基、芳基或杂芳基取代。

[0030] 如本文所用,“烷基”预期是具有1至20个碳原子的直链饱和烃结构。“烷基”还预期是具有3至20个碳原子的支链或环状烃结构。例如,烷基可为1~20个碳原子的烷基、1~10个碳原子的烷基、1~5个碳原子的烷基、5~20个碳原子的烷基、5~15个碳原子的烷基或5~10个碳原子的烷基。当指定具有具体碳数的烷基时,预期涵盖具有该碳数的所有几何异构体;因此,例如,“丁基”意思是包括正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基和环丁基;“丙基”包括正丙基、异丙基和环丙基。烷基实例包括,但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、正戊基、异戊基、新戊基、环戊基、甲基环戊基、乙基环戊基、正己基、异己基、环己基、正庚基、辛基、环丙基、环丁基、降冰片基等。另外,烷基可以是任选地被取代的。

[0031] 如本文所用,术语“亚烷基”意指直链或具支链的二价饱和烃基。例如,亚烷基可为1~20个碳原子的亚烷基、1~15个碳原子的亚烷基、1~10个碳原子的亚烷基、1~5个碳原子的亚烷基、5~20个碳原子的亚烷基、5~15个碳原子的亚烷基或5~10个碳原子的亚烷基。代表性亚烷基包括(例如)亚甲基、乙烷-1,2-二基(“亚乙基”)、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基等等。另外,亚烷基可以是任选地被取代的。

[0032] 如本文所用,术语“亚烯基”涵盖直链和支链亚烯基。当指定具有具体碳数的亚烯基时,预期涵盖具有该碳数的所有几何异构体。例如,亚烯基可为2~20个碳原子的亚烯基、2~15个碳原子的亚烯基、2~10个碳原子的亚烯基、2~5个碳原子的亚烯基,5~20个碳原子的亚烯基、5~15个碳原子的亚烯基、或5~10个碳原子的亚烯基。代表性亚烷基包括(例如)亚乙烯基、亚丙烯基、亚丁烯基等。另外,亚烯基可以是任选地被取代的。

[0033] 如本文所用,术语“芳基”涵盖单环系统和多环系统。多环可以具有其中两个碳为两个邻接环(所述环是“稠合的”)共用的两个或更多个环,其中所述环中的至少一者是芳香族的,例如其它环可以是环烷基、环烯基、芳基、杂环和/或杂芳基。例如,芳基可为C₆~C₅₀芳基、C₆~C₄₀芳基、C₆~C₃₀芳基、C₆~C₂₀芳基或C₆~C₁₀芳基。代表性芳基包括(例如)苯基、甲基苯基、丙基苯基、异丙基苯基、苯甲基和萘-1-基、萘-2-基等等。另外,芳基可以是任选地被取代的。

[0034] 如本文所用,术语“杂芳基”涵盖可以包括一到三个杂原子的单环杂芳香族基团,例如吡咯、呋喃、噻吩、咪唑、噁唑、噻唑、三唑、吡唑、吡啶、吡嗪和嘧啶等。术语杂芳基还包括具有其中两个原子为两个邻接环(所述环是“稠合的”)共用的两个或更多个环的多环杂芳香族系统,其中所述环中的至少一者是杂芳基,其它环可以是环烷基、环烯基、芳基、杂环和/或杂芳基。杂芳基中的杂原子例如可以为O、S、N、Se等。例如杂芳基可为C₆~C₅₀杂芳基、C₆~C₄₀杂芳基、C₆~C₃₀杂芳基、C₆~C₂₀杂芳基或C₆~C₁₀杂芳基。另外,芳基可以是任选地被取代的。

[0035] 当上述取代基经取代时,取代基可选自自由以下组成的群组:卤素、烷基、环烷基、烯基、芳基和杂芳基。

[0036] 如本文中所使用,各组分的含量均为基于电解液的总重量得到的。

[0037] 一、电解液

[0038] 本申请实施例提供了一种电解液,其包括电解质和溶解该电解质的溶剂。本申请的电解液的一个主要特征在于其包括二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯,其中基于所述电解液总重量,二腈化合物的重量百分比是X和三腈化合物的重量百分比是Y,X和Y同时满足式(1)和式(2)所表示的条件:

[0039] 约2wt% ≤ (X+Y) ≤ 约11wt%... (1); 和

[0040] 约0.1 ≤ (X/Y) ≤ 约8... (2)。

[0041] 在一些实施例中,X和Y同时满足约2wt% ≤ (X+Y) ≤ 约8wt%,且约0.1 ≤ (X/Y) ≤ 约6。在一些实施例中,X和Y同时满足约3wt% ≤ (X+Y) ≤ 约6wt%,且约0.2 ≤ (X/Y) ≤ 约5。在一些实施例中,X和Y同时满足约4wt% ≤ (X+Y) ≤ 约5wt%,且约0.3 ≤ (X/Y) ≤ 约4。在一些实施例中,X和Y同时满足约2wt% ≤ (X+Y) ≤ 约5wt%,且约0.1 ≤ (X/Y) ≤ 约1。

[0042] 在一些实施例中,三腈化合物的重量百分比是Y和丙酸丙酯的重量百分比是Z,Y和Z满足式(3)所表示的条件:

[0043] 约0.01 ≤ (Y/Z) ≤ 约0.3... (3)。

[0044] 在一些实施例中,Y和Z同时满足约0.01 ≤ (Y/Z) ≤ 约0.2。在一些实施例中,Y和Z同时满足约0.02 ≤ (Y/Z) ≤ 约0.1。

[0045] 在一些实施例中,二腈化合物的重量百分比为约0.01~10wt%。在一些实施例中,二腈化合物的重量百分比为不小于约0.01wt%、不小于约0.1wt%、不小于约0.3wt%或不小于约0.5wt%。在一些实施例中,二腈化合物的重量百分比为不大于约10wt%、不大于约8wt%、或不大于约6wt%。

[0046] 在一些实施例中,三腈化合物的重量百分比为约0.01~10wt%。在一些实施例中,三腈化合物的重量百分比为不小于约0.01wt%、不小于约0.1wt%不小于约0.3wt%或不小于约0.5wt%。在一些实施例中,三腈化合物的重量百分比为不大于约10wt%、不大于约

8wt%、不大于约5wt%、不大于约4wt%、或不大于约3wt%。

[0047] 在一些实施例中,丙酸丙酯的重量百分比为约5~50wt%。在一些实施例中,丙酸丙酯的重量百分比Z为约5~40wt%、约10~40wt%、约10~30wt%、约20~50wt%、约20~40wt%、约20~30wt%或约25~30wt%。

[0048] 二腈化合物

[0049] 在一些实施例中,本申请的二腈化合物包括式[4]或[5]化合物:

[0050] $\text{CN-R}_1\text{-CN}$ [4],

[0051] $\text{CN-R}_2\text{-(O-R}_3\text{)}_n\text{-O-R}_4\text{-CN}$ [5],

[0052] 或其组合,

[0053] 其中在式[4]或[5]中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地可为1~20个碳原子的亚烷基,例如为1~15个碳原子的亚烷基、1~10个碳原子的亚烷基、1~5个碳原子的亚烷基、5~10个碳原子的亚烷基、5~20个碳原子的亚烷基、5~15个碳原子的亚烷基、2~20个碳原子的亚烯基、2~15个碳原子的亚烯基、2~10个碳原子的亚烯基、2~5个碳原子的亚烯基、5~20个碳原子的亚烯基、5~15个碳原子的亚烯基或5~10个碳原子的亚烯基,且n表示0~5的整数。

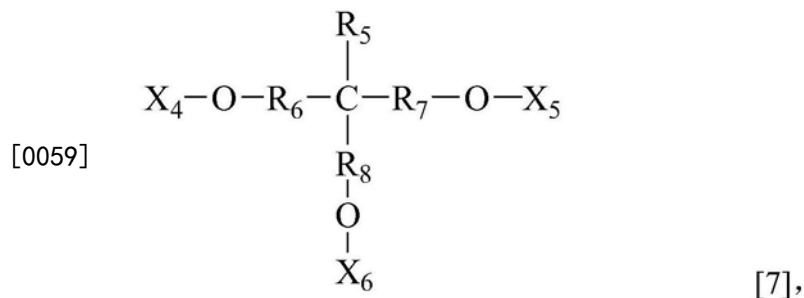
[0054] 在一些实施例中,本申请的二腈化合物是上述式[4]或[5]化合物。

[0055] 在一些实施例中,本申请中的二腈化合物包括、但不限于:丁二腈、戊二腈、己二腈、1,5-二氰基戊烷、1,6-二氰基己烷、1,7-二氰基庚烷、1,8-二氰基辛烷、1,9-二氰基壬烷、1,10-二氰基癸烷、1,12-二氰基十二烷、四甲基丁二腈、2-甲基戊二腈、2,4-二甲基戊二腈、2,2,4,4-四甲基戊二腈、1,4-二氰基戊烷、2,6-二氰基庚烷、2,7-二氰基辛烷、2,8-二氰基壬烷、1,6-二氰基癸烷、1,2-二氰基苯、1,3-二氰基苯、1,4-二氰基苯、3,5-二氧杂-庚二腈、1,4-二(氰基乙氧基)丁烷、乙二醇二(2-氰基乙基)醚、二乙二醇二(2-氰基乙基)醚、三乙二醇二(2-氰基乙基)醚、四乙二醇二(2-氰基乙基)醚、3,6,9,12,15,18-六氧杂二十烷酸二腈、1,3-二(2-氰基乙氧基)丙烷、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、1,5-二(2-氰基乙氧基)戊烷、乙二醇二(4-氰基丁基)醚、1,4-二氰基-2-丁烯、1,4-二氰基-2-甲基-2-丁烯、1,4-二氰基-2-乙基-2-丁烯、1,4-二氰基-2,3-二甲基-2-丁烯、1,4-二氰基-2,3-二乙基-2-丁烯、1,6-二氰基-3-己烯、1,6-二氰基-2-甲基-3-己烯或1,6-二氰基-2-甲基-5-甲基-3-己烯。上述二腈化合物可以单独使用,也可以两种或两种以上同时使用。

[0056] 三腈化合物

[0057] 在一些实施例中,本申请的三腈化合物包括式[6]或[7]化合物:

[0058] $\text{CN-(CH}_2\text{)}_x\text{-CH}\{(\text{CH}_2\text{)}_y\text{-CN}\}\text{-(CH}_2\text{)}_z\text{-CN}$ [6],



[0060] 或其组合,

[0061] 其中在式[6]中, x, y, z 表示0~5的整数, 且 x, y, z 不同时为0;

[0062] 在式[7]中, R_5 可为氢原子或可为1~20个碳原子的烷基, 例如为1~10个碳原子的烷基、1~5个碳原子的烷基、5~20个碳原子的烷基、5~15个碳原子的烷基或5~10个碳原子的烷基; R_6, R_7 和 R_8 各自独立地可为1~20个碳原子的亚烷基, 例如为1~15个碳原子的亚烷基、1~10个碳原子的亚烷基、1~5个碳原子的亚烷基、5~20个碳原子的亚烷基、5~15个碳原子的亚烷基或5~10个碳原子的亚烷基, X_4, X_5 和 X_6 各自独立地为 $-R_9-CN$, R_9 可为1~20个碳原子的亚烷基, 例如为1~15个碳原子的亚烷基、1~10个碳原子的亚烷基、1~5个碳原子的亚烷基、5~20个碳原子的亚烷基、5~15个碳原子的亚烷基或5~10个碳原子的亚烷基。

[0063] 在一些实施例中, 本申请的三腈化合物是上述式[6]或[7]化合物。

[0064] 在一些实施例中, 本申请的三腈化合物包括、但不限于: 1,3,5-戊三甲腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,6-己烷三腈、1,2,6-己烷三腈、1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷、1,2,4-三(2-氰基乙氧基)丁烷、1,1,1-三(氰基乙氧基亚甲基)乙烷、1,1,1-三(氰基乙氧基亚甲基)丙烷、3-甲基-1,3,5-三(氰基乙氧基)戊烷、1,2,7-三(氰基乙氧基)庚烷、1,2,6-三(氰基乙氧基)己烷或1,2,5-三(氰基乙氧基)戊烷。上述三腈化合物可以单独使用, 也可以两种或两种以上同时。

[0065] 氟代醚化合物

[0066] 在一些实施例中, 本申请的氟代醚化合物包括式[8]、式[9]、式[10]或式[11]化合物中的至少一种:

[0067] $Rf1-O-Rf2$ [8],

[0068] $Rf1-O-R$ [9],

[0069] $Rf1-O-(R'-O)_n-Rf2$ [10],

[0070] $Rf1-O-(R'-O)_n-R$ [11],

[0071] 其中在式[8]、[9]、[10]、[11]中, $Rf1$ 和 $Rf2$ 各自独立地为至少一个氢原子被氟基取代的

[0072] 直链或支链的 C_1 至 C_{12} 氟代烷基, R 为直链或支链的 C_1 至 C_{12} 烷基, R' 为直链或支链的

[0073] C_1 至 C_5 亚烷基, 并且 n 为1至5的整数。

[0074] 在一些实施例中, 本申请的氟代醚化合物是上述式[8]、式[9]、式[10]或式[11]的化合物。

[0075] 在一些实施例中, 其中 $Rf1$ 或 $Rf2$ 各自独立地为选自由 HCF_2- 、 CF_3- 、 HCF_2CF_2- 、 CH_3CF_2- 、 CF_3CH_2- 、 CF_3CF_2- 、 $(CF_3)_2CH-$ 、 $HCF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2-$ 、 $CF_3CFHCF_2CH_2-$ 、 $HCF_2CF(CF_3)CH_2-$ 和 $CF_3CF_2CH_2CH_2-$ 组成的组中的氟代烷基。

[0076] 氟代醚与三腈化合物能够形成更好的保护膜, 进一步改善电池直流内阻和存储性能。

[0077] 在一些实施例中, 本申请的氟代醚包括、但不限于:

[0078] $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$ (FEPE)、 $(CF_3)_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ (TMMMP)、 $CF_3CHFCF_2CH(CH_3)OCF_2CHFCF_3$ (TPTP)、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2CF_2CF_2H$ 、 $HCF_2CF_2OCH_2CF_3$ 、 $HCF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$ 、 $HCF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$ 、 $HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$ 、 $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2F$ 、 $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CF_3$ 、 $CH_3OCH_2CH(CH_3)$

OCH₂CH₂F、CH₃OCH₂CH(CH₃)OCH₂CF₃、FCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂F、FCH₂CH₂OCH₂CH(CH₃)OCH₂CH₂F、CF₃CH₂O(CH₂CH₂O)₂CH₂CF₃或CF₃CH₂OCH₂CH(CH₃)OCH₂CF₃。上述氟代醚可以单独使用,也可以两种或两种以上同时使用。

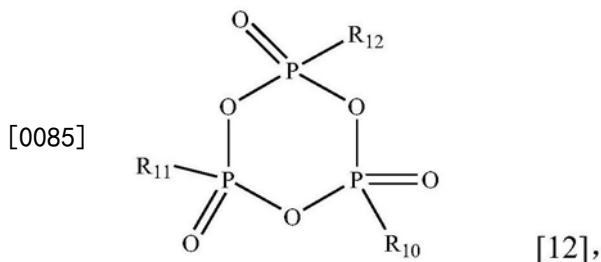
[0079] FEPE、TMMP、TPTP结构式如下:



[0082] 在一些实施例中,基于所述电解液的总重量,氟代醚的含量为不小于约0.01wt%、不小于约0.1wt%或不小于约0.5wt%。在一些实施例中,氟代醚的含量为不大于约5wt%、不大于约4wt%、不大于约3wt%或不大于约2wt%。

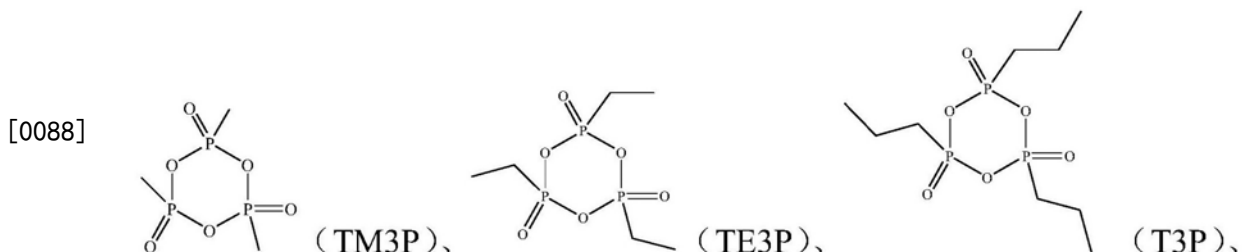
[0083] 环状磷酸酯化合物

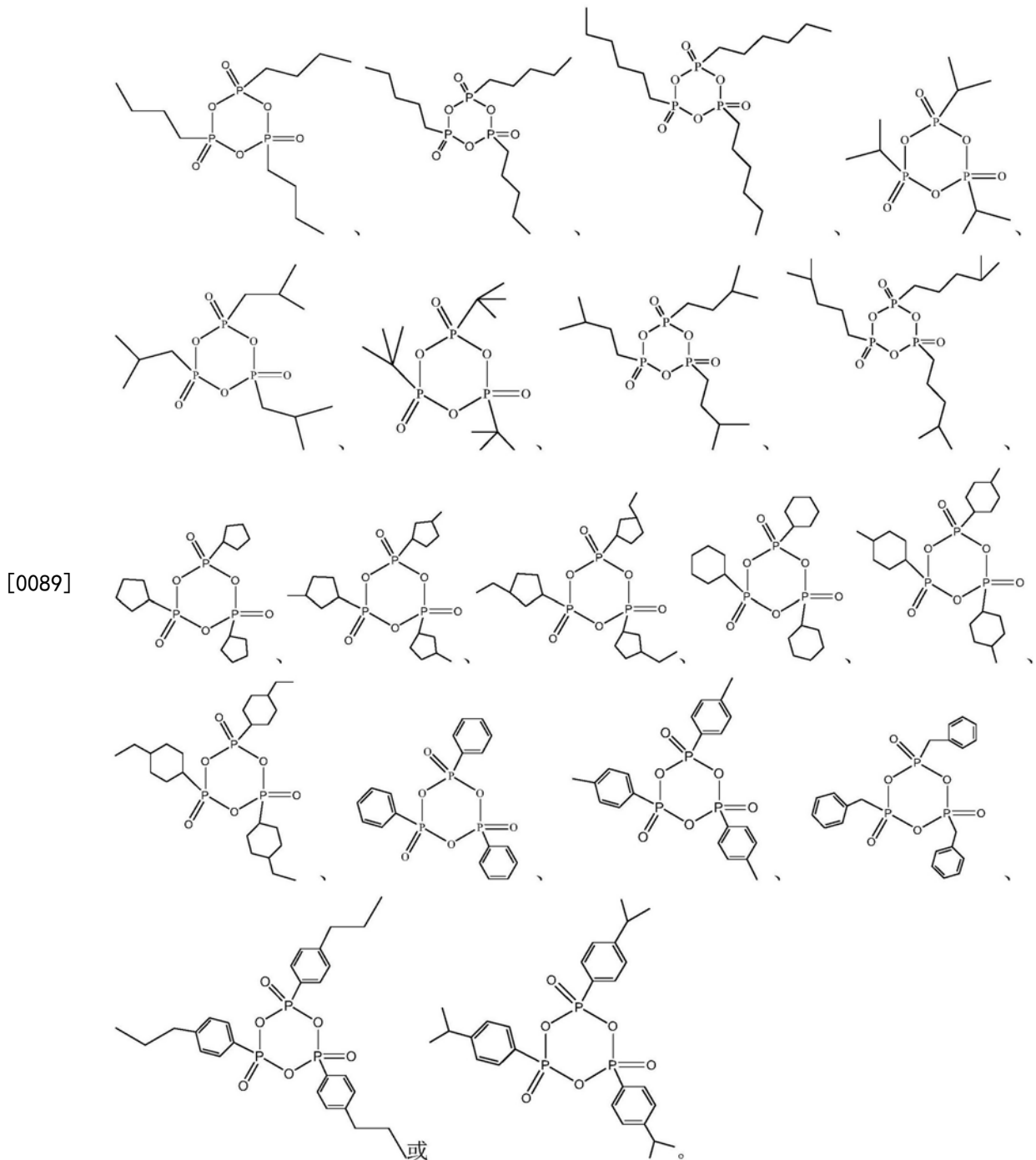
[0084] 在一些实施例中,本申请的环状磷酸酯包括式[12]化合物中的一种或多种:



[0086] 其中在式[12]中,R₁₀、R₁₁、R₁₂各自独立地可为氢原子;各自独立地可为碳原子数为1~20的烷基,例如为碳原子数为1~15的烷基、碳原子数为1~10的烷基、碳原子数为1~5的烷基、碳原子数为5~20的烷基、碳原子数为5~15的烷基、碳原子数为5~10的烷基;各自独立地可为碳原子数为6~50的芳基,例如为碳原子数为6~30的芳基、碳原子数为6~26的芳基、碳原子数为6~20的芳基、碳原子数为10~50的芳基、碳原子数为10~30的芳基、碳原子数为10~26的芳基或碳原子数为10~20的芳基,其中R₁₀、R₁₁、R₁₂可以互不相同,也可以彼此相同,又或者是其中任意两者相同。

[0087] 在一些实施例中,本申请的环状磷酸酯类化合物包括、但不限于如下式所示化合物,它们可以单独使用,也可以两种或两种以上同时使用:





[0090] 在一些实施例中,基于所述电解液的总重量,环状磷酸酯的含量为不小于约0.01wt%或不小于约0.1wt%。在一些实施例中,环状磷酸酯的含量为不小于约0.3wt%或不小于约0.5wt%。在一些实施例中,环状磷酸酯的含量为不大于约4wt%或不大于约3wt%。

[0091] 其它添加剂

[0092] 本申请的电解液还可以进一步包括选自由以下组成的群组中的一种或多种:具有碳-碳双键的环状碳酸酯、氟代链状碳酸酯、氟代环状碳酸酯或含硫氧双键化合物。

[0093] 在一些实施例中,本申请中的具有碳-碳双键的环状碳酸酯包括、但不限于:碳酸亚乙烯酯、碳酸甲基亚乙烯酯、碳酸乙基亚乙烯酯、碳酸1,2-二甲基亚乙烯酯、碳酸1,2-二

乙基亚乙烯酯、碳酸氟亚乙烯酯、碳酸三氟甲基亚乙烯酯；碳酸乙烯基亚乙酯、碳酸1-甲基-2-乙烯基亚乙酯、碳酸1-乙基-2-乙烯基亚乙酯、碳酸1-正丙基-2-乙烯基亚乙酯、碳酸1-甲基-2-乙烯基亚乙酯、碳酸1,1-二乙烯基亚乙酯、碳酸1,2-二乙烯基亚乙酯；碳酸1,1-二甲基-2-亚甲基亚乙酯、碳酸1,1-二乙基-2-亚甲基亚乙酯。上述具有碳-碳双键的环状碳酸酯可以单独使用,也可以两种或两种以上同时使用。

[0094] 在一些实施例中,基于所述电解液的总重量,具有碳-碳双键的环状碳酸酯的含量为不小于约0.01wt%、不小于约0.1wt%或不小于约0.3wt%。在一些实施例中,具有碳-碳双键的环状碳酸酯的含量为不小于约0.5wt%。在一些实施例中,具有碳-碳双键的环状碳酸酯的含量为不大于约5wt%、不大于约3wt%或不大于约1wt%。

[0095] 在一些实施例中,本申请的氟代链状碳酸酯包括、但不限于:碳酸氟甲基甲酯、碳酸二氟甲基甲酯、碳酸三氟甲基甲酯、碳酸三氟乙基甲基酯或碳酸双(三氟乙基)酯。上述氟代链状碳酸酯可以单独使用,也可以两种或两种以上同时使用。

[0096] 在一些实施例中,基于所述电解液的总重量、氟代链状碳酸酯的含量为不小于约0.01wt%或不小于约0.1wt%。在一些实施例中,氟代链状碳酸酯的含量为不小于约0.3wt%。在一些实施例中,氟代链状碳酸酯的含量为不小于约0.5wt%。在另一些实施例中,氟代链状碳酸酯的含量为不大于约3wt%或不大于约5wt%。在另一些实施例中,氟代链状碳酸酯的含量为不大于约1wt%。在一些实施例中,本申请的氟代环状碳酸酯包括、但不限于:氟代碳酸亚乙酯、4,4-二氟碳酸亚乙酯、4,5-二氟碳酸亚乙酯、4-氟-4-甲基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4-甲基碳酸亚乙酯、4-氟-5-甲基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-5-甲基碳酸亚乙酯、4-(氟甲基)-碳酸亚乙酯、4-(二氟甲基)-碳酸亚乙酯、4-(三氟甲基)-碳酸亚乙酯、4-(氟甲基)-4-氟碳酸亚乙酯、4-(氟甲基)-5-氟碳酸亚乙酯、4-氟-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-5,5-二甲基碳酸亚乙酯。上述氟代环状碳酸酯可以单独使用,也可以两种或两种以上同时使用。

[0097] 在一些实施例中,基于所述电解液总重量,氟代环状碳酸酯的含量为不小于约0.1wt%。在一些实施例中,氟代环状碳酸酯的含量为不小于约0.5wt%。在一些实施例中,氟代环状碳酸酯的含量为不小于约2wt%。在一些实施例中,氟代环状碳酸酯的含量为不小于约4wt%。在一些实施例中,氟代环状碳酸酯的含量为不大于约15wt%。在一些实施例中,氟代环状碳酸酯的含量为不大于约10wt%。在一些实施例中,氟代环状碳酸酯的含量为不大于约8wt%。

[0098] 在一些实施例中,本申请的含硫氧双键的化合物包括、但不限于:环状硫酸酯、链状硫酸酯、链状磺酸酯、环状磺酸酯、链状亚硫酸酯、环状亚硫酸酯、链状砷、环状砷等。上述含硫氧双键的化合物可以单独使用,也可以两种或两种以上同时使用。

[0099] 在一些实施例中,基于电解液的总重量,含硫氧双键的化合物的含量为不小于约0.01wt%。在一些实施例中,含硫氧双键的化合物的含量为不小于约0.1wt%。在一些实施例中,含硫氧双键的化合物的含量为不小于约0.3wt%。在一些实施例中,含硫氧双键的化合物的含量为不小于约0.5wt%。在另一些实施例中,含硫氧双键的化合物的含量为不大于约5wt%。在一些实施例中,含硫氧双键的化合物的含量为不大于约4wt%。在一些实施例中,含硫氧双键的化合物的含量为不大于约3wt%。

[0100] 在一些实施例中,本申请的环状硫酸酯包括、但不限于:1,2-乙二醇硫酸酯、1,2-

丙二醇硫酸酯、1,3-丙二醇硫酸酯、1,2-丁二醇硫酸酯、1,3-丁二醇硫酸酯、1,4-丁二醇硫酸酯、1,2-戊二醇硫酸酯、1,3-戊二醇硫酸酯、1,4-戊二醇硫酸酯、1,5-戊二醇硫酸酯。上述环状硫酸酯可以单独使用,也可以两种或两种以上同时使用。

[0101] 在一些实施例中,本申请的链状硫酸酯包括、但不限于:硫酸二甲酯、硫酸甲乙酯和硫酸二乙酯等硫酸二烷基酯化合物。上述链状硫酸酯可以单独使用,也可以两种或两种以上同时使用。

[0102] 在一些实施例中,本申请的链状磺酸酯包括、但不限于:氟磺酸甲酯、氟磺酸乙酯、甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、二甲磺酸丁酯、2-(甲磺酰氧基)丙酸甲酯、2-(甲磺酰氧基)丙酸乙酯、甲磺酰氧基乙酸甲酯、甲磺酰氧基乙酸乙酯、甲磺酸苯酯、甲磺酸五氟苯酯。上述链状磺酸酯可以单独使用,也可以两种或两种以上同时使用。

[0103] 在一些实施例中,本申请的环状磺酸酯包括、但不限于:1,3-丙磺酸内酯、1-氟-1,3-丙磺酸内酯、2-氟-1,3-丙磺酸内酯、3-氟-1,3-丙磺酸内酯、1-甲基-1,3-丙磺酸内酯、2-甲基-1,3-丙磺酸内酯、3-甲基-1,3-丙磺酸内酯、1-丙烯-1,3-磺酸内酯、2-丙烯-1,3-磺酸内酯、1-氟-1-丙烯-1,3-磺酸内酯、2-氟-1-丙烯-1,3-磺酸内酯、3-氟-1-丙烯-1,3-磺酸内酯、1-氟-2-丙烯-1,3-磺酸内酯、2-氟-2-丙烯-1,3-磺酸内酯、3-氟-2-丙烯-1,3-磺酸内酯、1-甲基-1-丙烯-1,3-磺酸内酯、2-甲基-1-丙烯-1,3-磺酸内酯、3-甲基-1-丙烯-1,3-磺酸内酯、1-甲基-2-丙烯-1,3-磺酸内酯、2-甲基-2-丙烯-1,3-磺酸内酯、3-甲基-2-丙烯-1,3-磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、1,5-戊磺酸内酯、甲烷二磺酸亚甲酯、甲烷二磺酸亚乙酯。上述环状磺酸酯可以单独使用,也可以两种或两种以上同时使用。

[0104] 在一些实施例中,本申请链状亚硫酸酯包括、但不限于:亚硫酸二甲酯、亚硫酸甲乙酯、亚硫酸二乙酯。上述链状亚硫酸酯可以单独使用,也可以两种或两种以上同时使用。

[0105] 在一些实施例中,本申请环状亚硫酸酯包括、但不限于:1,2-乙二醇亚硫酸酯、1,2-丙二醇亚硫酸酯、1,3-丙二醇亚硫酸酯、1,2-丁二醇亚硫酸酯、1,3-丁二醇亚硫酸酯、1,4-丁二醇亚硫酸酯、1,2-戊二醇亚硫酸酯、1,3-戊二醇亚硫酸酯、1,4-戊二醇亚硫酸酯和1,5-戊二醇亚硫酸酯。上述环状亚硫酸酯可以单独使用,也可以两种或两种以上同时使用。

[0106] 在一些实施例中,本申请的链状砷包括、但不限于:二甲基砷、二乙基砷等二烷基砷化合物。

[0107] 在一些实施例中,本申请的环状砷包括、但不限于:环丁砷、甲基环丁砷、4,5-二甲基环丁砷、环丁烯砷。上述环状砷可以单独使用,也可以两种或两种以上同时使用。

[0108] 电解质

[0109] 本申请实施例的电解液使用的电解质可以为现有技术中已知的电解质,电解质包括、但不限于:无机锂盐,例如 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiSO_3F 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 等;含氟有机锂盐,例如 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、环状1,3-六氟丙烷二磺酰亚胺锂、环状1,2-四氟乙烷二磺酰亚胺锂、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$;含二羧酸配合物锂盐,例如双(草酸根合)硼酸锂、二氟草酸根合硼酸锂、三(草酸根合)磷酸锂、二氟双(草酸根合)磷酸锂、四氟(草酸根合)磷酸锂等。另外,上述电解质可以单独使用一种,也可以同时使用两种或两种以上。例如,在一些实施例中,电解质包括 LiPF_6 和 LiBF_4 的组合。在一些实施例中,电解质包括 LiPF_6 或 LiBF_4 等无

机锂盐与 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等含氟有机锂盐的组合。在一些实施例中,电解质的浓度在约0.8-约3mol/L的范围内,例如约0.8-约2.5mol/L的范围内、约0.8-约2mol/L的范围内、约1-约2mol/L的范围内、又例如为1mol/L、1.15mol/L、1.2mol/L、1.5mol/L、2mol/L或2.5mol/L。

[0110] 溶剂

[0111] 本申请实施例的电解液使用的溶剂可为现有技术中已知的任何可作为电解液的溶剂的非水溶剂。

[0112] 在一些实施例中,本申请的非水溶剂包括、但不限于:环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯、链状羧酸酯、环状醚、链状醚、含磷有机溶剂、含硫有机溶剂、芳香族含氟溶剂或其任意组合。

[0113] 在一些实施例中,本申请的环状碳酸酯的碳原子数通常为3~6,例如包括、但不限于:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯等环状碳酸酯。

[0114] 在一些实施例中,本申请的链状碳酸酯包括、但不限于:碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基正丙基酯、碳酸乙基正丙基酯和碳酸二正丙酯等链状碳酸酯;作为被氟取代的链状碳酸酯,例如双(氟甲基)碳酸酯、双(二氟甲基)碳酸酯、双(三氟甲基)碳酸酯、双(2-氟乙基)碳酸酯、双(2,2-二氟乙基)碳酸酯、双(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯、2-氟乙基甲基碳酸酯、2,2-二氟乙基甲基碳酸酯和2,2,2-三氟乙基甲基碳酸酯。

[0115] 在一些实施例中,本申请的环状羧酸酯包括、但不限于: γ -丁内酯和 γ -戊内酯等,以及将这些化合物的一部分氢用氟取代的环状羧酸酯。

[0116] 在一些实施例中,本申请的链状羧酸酯包括、但不限于:乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸异丁酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、异丁酸甲酯、异丁酸乙酯、戊酸甲酯、戊酸乙酯、特戊酸甲酯和特戊酸乙酯等,以及将这些化合物的一部分氢用氟取代的链状羧酸酯。氟取代的链状羧酸酯包括、但不限于:三氟乙酸甲酯、三氟乙酸乙酯、三氟乙酸丙酯、三氟乙酸丁酯和三氟乙酸2,2,2-三氟乙酯。

[0117] 在一些实施例中,本申请的环状醚包括、但不限于: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、1,4-二氧六环和二甲氧基丙烷。在一些实施例中,本申请的链状醚包括、但不限于: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-乙氧基甲氧基乙烷和1,2-乙氧基甲氧基乙烷。

[0118] 在一些实施例中,本申请的含磷有机溶剂包括、但不限于:磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸二甲基乙酯、磷酸甲基二乙酯、磷酸亚乙基甲酯、磷酸亚乙基乙酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯、磷酸三(2,2,2-三氟乙基)酯和磷酸三(2,2,3,3,3-五氟丙基)酯。

[0119] 在一些实施例中,本申请的含硫有机溶剂包括、但不限于:环丁砜、2-甲基环丁砜、3-甲基环丁砜、二甲基砜、二乙基砜、乙基甲基砜、甲基丙基砜、二甲基亚砜、甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、乙磺酸甲酯、乙磺酸乙酯、硫酸二甲酯、硫酸二乙酯和硫酸二丁酯等,以及将上述含硫有机溶剂化合物的一部分氢用氟取代的含硫有机溶剂。

[0120] 在一些实施例中,本申请的芳香族含氟溶剂包括、但不限于:氟苯、二氟苯、三氟

苯、四氟苯、五氟苯、六氟苯和三氟甲基苯。

[0121] 在一些实施例中,本申请的非水溶剂可以单独使用一种,也可以两种或者两种以上同时使用。

[0122] 二、电化学装置

[0123] 本申请的电化学装置包括发生电化学反应的任何装置,它的具体实例包括所有种类的一次电池、二次电池、燃料电池、太阳能电池或电容器。特别地,该电化学装置是锂二次电池,包括锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池。在一些实施例中,本申请的电化学装置是具备具有能够吸留、放出金属离子的正极活性物质的正极以及具有能够吸留、放出金属离子的负极活性物质的负极的电化学装置,其特征在于,包含本申请的上述任何电解液。

[0124] 电解液

[0125] 本申请的电化学装置中使用的电解液为本申请的上述任何电解液。此外,本申请的电化学装置中使用的电解液还可包含不脱离本申请的主旨的范围内的其它电解液。

[0126] 负极

[0127] 本申请实施例的电化学装置中使用的负极材料可以使用本领域公知的材料、构造和制造方法制备。例如可以采用US9812739B中记载的技术制备本申请的负极,其以全文引用的方式并入本申请中。

[0128] 在一些实施例中,负极活性物质为任何能够电化学性地吸留、放出锂离子等金属离子的物质。在一些实施例中,负极活性物质包括碳质材料、硅碳材料、合金材料或含锂金属复合氧化物材料等。在一些实施例中,负极活性物质包括如上所述的一种或多种。

[0129] 在一些实施例中,负极可通过在负极活性物质中加入粘合剂和溶剂,并根据需要加入增稠剂、导电材料、填充材料等而制成浆料,将该浆料涂布于集流体上,干燥后进行压制而形成。

[0130] 在一些实施例中,当负极包括合金系材料时,可使用蒸镀法、溅射法或镀敷等方法形成为负极活性物质的薄膜层(负极活性物质层)。

[0131] 在一些实施例中,当负极包括锂金属时,例如用具有球形纹状的导电骨架和分散在导电骨架中的金属颗粒形成负极活性物质层,球形纹状的导电骨架可具有约5%-约85%的孔隙率,锂金属负极活性物质层上还可设置保护层。

[0132] 正极

[0133] 本申请的电化学装置中使用的正极的材料可以使用本领域公知的材料、构造和制造方法制备。在一些实施例中,可以采用US9812739B中记载的技术制备本申请的正极,其以全文引用的方式并入本申请中。

[0134] 在一些实施例中,正极活性物质包括、但不限于:硫化物、磷酸盐化合物和锂过渡金属复合氧化物。在一些实施例中,正极活性物质包括锂过渡金属系化合物,其具有能够脱离、插入锂离子的结构。在一些实施例中,锂过渡金属系化合物的组成可以参考US9812739B中记载的技术内容。

[0135] 在一些实施例中,正极通过在集流体上使用包括锂过渡金属系化合物粉体和粘结剂的正极活性物质层形成正极材料而制成。

[0136] 在一些实施例中,正极活性物质层通常可以通过如下操作来制作:将正极材料和

粘结剂(根据需要而使用的导电材料和增稠剂等)进行干式混合而制成片状,将得到的片压接于正极集流体,或者使这些材料溶解或分散于液体介质中而制成浆料状,涂布在正极集流体上并进行干燥。在一些实施例中,正极活性物质层的材料包括任何本领域公知的材料。在一些实施例中,正极活性物质层包括US9812739B中记载的材料。

[0137] 极片压实密度

[0138] 本申请的电化学装置包含正负极极片、隔膜和电解液。极片包括集流体和位于该集流体上的涂层,涂层包括单面涂层、双面涂层或其组合,其中单面涂层是在集流体的一个表面涂布浆料形成的涂层,而双面涂层是在集流体相对两个表面涂布浆料形成的涂层。

[0139] 在一些实施例中,如图2所示,极片A包括集流体1和位于集流体1上的涂层2。如图2所示,涂层2仅存在于集流体的一个表面上,此时的涂层为单面涂层。

[0140] 在一些实施例中,如图3所示,极片B包括集流体1和位于该集流体上的涂层2。如图3所示,涂层2存在于集流体的相对的两个表面上,此时的涂层为双面涂层。

[0141] 在一些实施例中,如图4极片C所示,部分集流体1的一个表面被涂布浆料以形成涂层2且另一部分集流体1的相对的两个表面被涂布浆料以形成涂层2,此时的涂层同时包括单面涂层和双面涂层。

[0142] 在卷绕式电化学装置中,正极极片和负极极片通常各由一条长条形极片卷绕而成,因此,在长条形极片上会同时存在单面涂层和双面涂层。在叠片式电化学装置中,正极极片和负极极片通常由片状极片叠加而成,在同一片极片上仅有单面涂层或双面涂层。在卷绕和叠片混合装配的电化学装置中,正极极片和负极极片通常包括一条同时存在单面涂层和双面涂层的长条形极片,和仅有单面涂层或双面涂层的片状极片。

[0143] 电极极片具有极片压实密度。极片压实密度通过如下方式获得:首先使用精确的量具,如万分尺,测试极片厚度;然后取一定面积的极片,精确测量面积和重量;并通过下式计算极片压实密度:

[0144] 极片压实密度 = (极片重量 - 集流体重量) / 极片面积 / (极片厚度 - 集流体厚度)。

[0145] 较低的压实密度使得孔隙率较高,造成部分颗粒形成绝缘状态,无法参与充放电,从而造成放电比容量低,影响电化学装置的性能。过高的压实密度可能会造成电解液浸润困难,保液量下降,循环和倍率性能无法得到保证。合理控制单面涂层和双面涂层的极片压实密度,对于获得具有高容量密度、优异循环和存储性能的电化学装置非常重要。

[0146] 在一些实施例中,单面涂层的极片具有极片压实密度D1,双面涂层的极片具有极片压实密度D2,且D1和D2满足关系式:约 $0.8 \leq D1/D2 \leq 1.2$ 时,正负极活性物质得到更好的发挥,可使极片获得良好的导电性能,而且对控制电化学装置膨胀方面有着重要作用。因此,得到的电化学装置具有高容量密度和优异的循环和存储性能。

[0147] 在一些实施例中,D1和D2满足关系式:约 $0.9 \leq D1/D2 \leq 1.1$ 。此时,电化学装置的性能可进一步提高。

[0148] 在一些实施例中,D1和D2满足关系式:约 $0.95 \leq D1/D2 \leq 1.05$ 。此时,单面涂层和双面涂层的孔径和孔隙的分布更加均匀,导电剂和粘结剂分布更加均匀,降低电极的接触电阻和电荷交换阻抗,增大能够参与反应的活性面积,从而显著提高材料的电化学性能,进一步提高电化学装置性能。

[0149] 在一些实施例中,极片可以是正极极片或负极极片。当极片为正极极片时,约

$3.5\text{g}/\text{cm}^3 \leq D2 \leq \text{约}4.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。当D2在这个范围内时,可使正极极片获得良好的导电性能,正极活性物质能够得到更好的发挥。当极片为负极极片时,约 $1.2\text{g}/\text{cm}^3 \leq D2 \leq \text{约}1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。当D2在这个范围内时,可使负极极片有更高的断裂强度,从而避免在循环过程中电极颗粒脱落。

[0150] 隔膜

[0151] 在一些实施例中,本申请的电化学装置在正极与负极之间设有隔膜以防止短路。本申请的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。

[0152] 例如隔膜可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。

[0153] 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。

[0154] 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、氧化钪、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。聚合物层中包含聚合物,聚合物的材料包括聚酰胺、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、聚偏氟乙烯或聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)中的至少一种。

[0155] 三、应用

[0156] 在高电压下,正极材料的氧化活性升高、稳定性下降,导致电解液容易在正极表面分解或引起电化学装置材料的劣化,造成电化学装置容量降低。在本申请之前,主要的解决方法是向电解液中加入成膜添加剂,但这样做会造成电池的直流内阻增加,导致循环性能衰减、容量保持率降低。

[0157] 根据本申请实施例的电解液,能够用于制造抑制电化学装置的直流内阻增加,适合使用在包含电化学装置的设备中。

[0158] 本申请的电化学装置的用途没有特别限定,可以用于公知的各种用途。例如笔记本电脑、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、家庭用大型蓄电池或锂离子电容器等。

[0159] 实施例

[0160] 以下,举出实施例和比较例对本申请进一步具体地进行说明,但只要不脱离其主旨,则本申请并不限于这些实施例。

[0161] 1、锂离子电池的制备

[0162] (1) 负极极片的制备:

[0163] 将石墨、导电碳(Super-P)、丁苯橡胶和羧甲基纤维素钠(CMC)按照约95:2:2:1的质量比例混合在溶剂去离子水中,搅拌均匀,得到负极浆料。将浆料涂布在具有约12 μm 厚度的铜箔上,干燥,冷压,再经过裁片、焊接极耳,得到负极极片。

[0164] (2) 正极极片的制备:

[0165] 将钴酸锂(LiCoO_2)、导电碳(Super-P)和聚偏氟乙烯(PVDF)按照约95:2:3的质量比例混合在溶剂N-甲基吡咯烷酮中,搅拌均匀,得到正极浆料。将浆料涂布在具有约12 μm 厚度的铝箔上,干燥,冷压,再经过裁片、焊接极耳,得到正极极片。

[0166] (3) 电解液的制备:

[0167] 在干燥氩气环境下,将EC、PC和DEC(重量比约1:1:1)混合,加入 LiPF_6 混合均匀,形成基础电解液,其中 LiPF_6 的浓度为1.15mol/L。在基础电解液中加入如下表1-1至表9中所示的不同含量的物质得到不同实施例和对比例的电解液,其中如下描述的电解液中各物质的含量均是基于电解液的总重量计算得到。

[0168] (4) 隔离膜的制备

[0169] 以PE多孔聚合物薄膜作为隔离膜。

[0170] (5) 锂离子电池的制备

[0171] 将得到的正极极片、负极极片和隔膜按次序卷绕,置于外包装箱中,留下注液口。从注液口灌注电解液,封装,再经过化成、容量等工序制得锂离子电池。本文中的新鲜电池是指完成前述制作工艺,等待出货的电池。

[0172] 2、电池性能测试方法

[0173] (1) 20%SOC直流内阻变化的测试方法

[0174] 在25 $^{\circ}\text{C}$,将电池以1C(标称容量)恒流充电到4.45V,转恒压4.45V充电至电流 $\leq 0.05\text{C}$,搁置5min,以1C恒流放电至截至电压3V,记录实际放电容量,并以实际容量将电池调节至所需满充容量的50%,以0.3C的电流持续放电10s,以放电前电压及放电终止时电压之差,除以电流,得到新鲜电池、循环200次和400次的直流内阻(DCIR)(测15支电池,取其平均值)。

[0175] (2) 60 $^{\circ}\text{C}$ 高温存储性能的测试方法

[0176] 在25 $^{\circ}\text{C}$,将电池静置30分钟,之后以0.5C倍率恒流充电至4.45V,再在4.45V下恒压充电至0.05C,并静置5分钟,然后在60 $^{\circ}\text{C}$ 下储存21天后,测得电池的厚度膨胀率,通过下式计算得到:

[0177] 厚度膨胀率 = $[(\text{存储后厚度} - \text{存储前厚度}) / \text{存储前厚度}] \times 100\%$ 。

[0178] (3) 电池容量保持率的测试方法

[0179] 在45 $^{\circ}\text{C}$,将电池以1C恒流充电至4.45V,然后恒压充电至电流为0.05C,再用1C恒流放电至3.0V,此时为首次循环,按照上述条件电池进行多次循环,分别计算得出循环200次和400次的容量保持率,其中,循环后的容量保持率按照下式进行计算。

[0180] 循环后的容量保持率 = $(\text{对应循环的放电容量} / \text{首次循环的放电容量}) \times 100\%$ 。

[0181] (4) 电压降的测试方法

[0182] 在25 $^{\circ}\text{C}$,将电池以1C恒流充电至4.45V,然后恒压充电至电流为0.05C,再用1C恒流

放电至3.2V,并静置5分钟,然后测试电压,在85℃下存储24小时后,复测电压。电压降=存储前电压-存储后电压。

[0183] (5) 间歇循环的测试方法

[0184] 在50℃,将锂离子电池在0.5C恒压充电至4.45V,再转恒流充电截至电流为0.05C,静置20小时,然后0.5C恒电流放电至3.0V,如此充电/放电,分别计算首次循环、循环30次、50次、100次的容量保持率。循环后的容量保持率=(对应循环的放电容量/首次循环的放电容量)×100%。

[0185] 3、测试结果

[0186] 下面两个表中示出了本申请实施例所用化学物质的英文缩写:

材料名称	缩写	材料名称	缩写
碳酸乙烯酯	EC	1,3-丙磺酸内酯	PS
碳酸丙烯酯	PC	硫酸乙烯酯	DTD
碳酸甲乙酯	EMC	丁二腈	SN
碳酸二甲酯	DMC	己二腈	ADN
		1,4-二氧基-2-丁烯	DCB
碳酸二乙酯	DEC	1,3,6-己烷三腈	HTCN-1
γ-丁内酯	GBL	1,2,6-己烷三腈	HTCN-2
γ-戊内酯	VL	1,3,5-戊三腈	PTCN
丙酸乙酯	EP	乙二醇二(2-氧基乙基)醚	EDN
丙酸丙酯	PP	1,1-二氟-2,2-二氟乙基-2',2'二氟-3',3'-二氟丙基醚	FEPE
		2-三氟甲基-3-甲氧基全氟戊烷	TMMP
		2-(三氟-2-氟-3-二氟代)-3-二氟-4-氟-5-三氟戊烷	TPTP
碳酸亚乙烯酯	VC	1-丙基磷酸环酐	T3P
氟代碳酸亚乙酯	FEC	1-甲基磷酸环酐	TM3P
		1-乙基磷酸环酐	TE3P
		1,2,3-三(2-氧基乙氧基)丙烷	TCEP

[0187]

二腈化合物	A	A ₁ :SN; A ₂ :ADN; A ₃ :EDN; A ₄ :DCB
三腈化合物	B	B ₁ :HTCN-1; B ₂ :HTCN-2; B ₃ :PTCN; B ₄ :TCEP
丙酸丙酯(PP)	C	
氟代醚	D	D ₁ :FEPE; D ₂ :TMMP; D ₃ :TPTP
环状磷酸酐	E	E ₁ :T3P E ₂ :TM3P; E ₃ :TE3P
其他添加剂	F	F ₁ :VC; F ₂ :PS; F ₃ :DTD
环状羧酸酯	H	H ₁ : GBL; H ₂ : VL
单双面压实密度	G	

[0188] (1) 在基础电解液中加入如表1-1和1-2中所示的不同含量的二腈化合物、三腈化合物和/或丙酸丙酯,将电解液注入按照上述方法制成的电池中并测试其20%SOC直流内阻。测试结果见表1-1和1-2。

[0189] 表1-1

	A ₁ (Xwt%)	B ₁ (Ywt%)	C (Zwt%)	X+Y	X/Y	20%SOC 直流内阻 (mΩ)		
						新鲜 电池	200 次 循环	400 次 循环
S1-1	4	1	30	5	4	50.8	84.3	91.2
S1-2	4	2	30	6	2	54.4	88.0	98.6
S1-3	4	3	30	7	1.3	55.7	88.9	99.4
S1-4	4	0.5	30	4.5	8	57.8	92.0	101.0
S1-5	3	0.5	30	3.5	6	57.1	91.2	93.5
S1-6	4	0.4	30	4.2	10	55.9	99.4	112.8
S1-7	3	2	30	5	1.5	52.3	84.4	91.5
S1-8	2	2	30	4	1	51.9	84.2	91.4
S1-9	1	2	30	3	0.5	52.3	86.5	92.4
S1-10	0.5	2	30	2.5	0.25	54.8	79.4	102.5
S1-11	0.2	2	30	2.2	0.1	59.2	91.8	105.3
S1-12	1	5	30	6	0.2	58.5	97.0	104.1
S1-13	7	3	30	10	2.3	60.4	92.9	107.3
D1-1	0	0	0	0	0	63.8	140.9	190.4
D1-2	0	1	0	1	0	62.3	138.5	188.2
D1-3	4	0	0	4	0	61.8	136.5	184.2
D1-4	0.1	1	0	1.1	0.1	63.8	120.9	126.4
D1-5	4	0.1	0	4.1	40	68.3	109.8	124.9
D1-6	7	5	0	12	1.4	69.2	112.3	133.0
D1-7	1	11	0	12	0.09	63.8	100.9	139.3
D1-8	11	1	0	12	10	72.0	116.3	135.4

[0190]

[0191] 表1-2

	A(Xwt%)	B(Ywt%)	C(Zwt%)	X+Y	X/Y	20%SOC 直流内阻 (mΩ)		
						新鲜 电池	200 次 循环	400 次 循环
S1-14	A ₂ (4)	B ₂ (3)	30	7	1.3	55.5	88.1	98.7
S1-15	A ₂ (4)	B ₂ (0.5)	30	4.5	8	57.2	91.6	100.6
S1-16	A ₂ (3)	B ₂ (0.5)	30	3.5	6	55.9	89.4	98.8
S1-17	A ₃ (3)	B ₃ (2)	30	5	1.5	51.1	82.6	90.7
S1-18	A ₃ (2)	B ₃ (2)	30	4	1	51.2	83.3	90.5
S1-19	A ₃ (1)	B ₃ (2)	30	3	0.5	51.3	85.1	91.1
S1-20	A ₃ (0.5)	B ₄ (2)	30	2.5	0.25	54.3	79.1	90.1
S1-21	A ₂ (0.2)	B ₂ (2)	30	2.2	0.1	58.5	91.2	104.8
S1-22	A ₂ (1)	B ₂ (5)	30	6	0.2	58.1	96.5	103.3
S1-23	A ₂ (7)	B ₂ (3)	30	10	2.3	60.2	92.3	106.5
S1-24	A ₄ (2)	B ₃ (2)	30	4	1	57.9	86.1	93.4

[0192]

[0193] 如表1-1所示,对比例D1-1至D1-8中单独添加丁二腈或1,3,6-己烷三腈,不添加丙酸丙酯,循环后电池的直流内阻增加很明显。

[0194] 当实施例S1-1至S1-13中同时使用了丁二腈、1,3,6-己烷三腈和丙酸丙酯时,能够明显抑制电池循环后直流内阻的增加。

[0195] 在丙酸丙酯含量不变,调整丁二腈含量X和1,3,6-己烷三腈含量Y的关系时,发现当X和Y同时满足式(1)和式(2)所表示的条件: {约2wt% ≤ (X+Y) ≤ 约11wt% … (1); 和约0.1 ≤ (X/Y) ≤ 约8 … (2)} 时,对电池循环后直流内阻增加的抑制效果明显。当X和Y满足约2wt% ≤ (X+Y) ≤ 约8wt% 且约0.1 ≤ (X/Y) ≤ 约6时,组合添加剂能够表现出协同作用,能够充分地抑制直流内阻的增加。

[0196] 图1a示出了本申请实施例S1-1和S1-2与对比例D1-1的新鲜电池在不同充电状态

下(10%SOC、20%SOC、70%SOC)的直流内阻。图1b示出了本申请实施例S1-1和S1-2与对比例D1-1的电池在200次充放电后在不同充电状态下(10%SOC、20%SOC、70%SOC)的直流内阻。图1c示出了本申请实施例S1-1和S1-2与对比例D1-1的电池在400次充放电后在不同充电状态下(10%SOC、20%SOC、70%SOC)的直流内阻。可以看出,相较于对比例D1-1,实施例S1-1和S1-2在循环过程直流内阻增加得到明显改善。

[0197] 如表1-2所示,当二腈化合物是己二腈或乙二醇二(2-氰基乙基)醚,三腈化合物是1,2,6-己烷三腈、1,2,6-己烷三腈或1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷时,同样可以达到抑制直流内阻增加的效果。当二腈化合物是乙二醇二(2-氰基乙基)醚,或三腈化合物是1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷时,抑制电池循环后直流内阻增加的效果更为明显。

[0198] (2) 在基础电解液中加入如表2中所示的不同含量的二腈化合物、三腈化合物和/或丙酸丙酯,将电解液注入按照上述方法制成的电池中并测试其20%SOC直流内阻。测试结果见表2。

[0199] 表2

	C(Zwt%)	A ₁ (Xwt%)	B ₁ (Ywt%)	Y/Z	20%SOC 直流内阻 (mΩ)		
					新鲜 电池	200 次 循环	400 次 循环
S1-1	30	4	1	0.03	50.8	84.3	91.2
S2-1	5	4	1	0.2	68.7	85.2	97.6
S2-2	10	4	1	0.1	60.3	83.1	95.7
S2-3	20	4	1	0.05	56.1	81.6	93.9
S2-4	40	4	1	0.025	47.5	78.2	87.2
S2-5	50	4	1	0.02	56.3	82.6	98.3
S2-6	10	4	3	0.3	64.3	89.5	97.7
S2-7	50	4	0.5	0.01	53.2	84.3	94.1
D2-1	4	4	1	0.25	72.1	108.5	118.9
D2-2	60	4	1	0.017	42.0	100.1	113.9
D2-3	10	4	5	0.5	62.3	85.4	111.3
D2-4	50	4	0.1	0.0025	53.2	89.3	109.4

[0202] 如表2所示,当丙酸丙酯的含量在5%-50%范围内时,随着丙酸丙酯含量的增加,新鲜电池直流内阻不断减小。另外,当丙酸丙酯的含量小于5%或超出50%时,200次循环后电池直流内阻出现大幅增加,性能恶化。组合添加剂可以形成正极保护膜从而减少副反应,从而有效控制了电池的极化和副反应。三腈化合物含量与丙酸丙酯的含量的比值对电池直流内阻变化有较大的影响,当Y/Z在0.01-0.3的范围内时,对直流内阻增加起到更好的抑制作用。

[0203] (3) 在基础电解液中加入丙酸丙酯30wt%,丁二腈(A₁)4wt%和1,3,6-己烷三腈(B₁)1wt%以及如表3所示的不同含量的氟代醚,将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中并测试其20%SOC直流内阻和60℃21天厚度膨胀率。测试结果见表3。

[0204] 表3

	D(含量 wt%)	新鲜电池 20%SOC 直流内阻 (mΩ)	60℃ 21 天 厚度膨胀率	
[0205]	S1-1	0	50.8	7.6%
	S3-1	D ₁ (0.1)	50.2	6.2%
	S3-2	D ₁ (0.5)	49.8	6.0%
	S3-3	D ₁ (1)	48.6	5.7%
	S3-4	D ₁ (1.5)	48.5	5.1%
	S3-5	D ₁ (2)	48.4	4.8%
	S3-6	D ₁ (2.5)	48.3	4.9%
	S3-7	D ₁ (3)	48.1	5.6%
	S3-8	D ₁ (5)	49.3	6.8%
	S3-9	D ₂ (1)	49.2	6.1%
	S3-10	D ₃ (1)	49.4	5.7%
	D3-1	D ₁ (6)	51.3	8.5%

[0206] 从表3中可以看出,随着氟代醚的加入(0.1~5%),新鲜电池直流内阻和厚度膨胀率有一定改善,加入量多时存储性能略有下降,但仍在期望的范围内。当氟代醚含量大于5%时,新鲜电池直流内阻和60℃存储厚度膨胀率有所恶化。

[0207] (4) 在基础电解液中加入丙酸丙酯30wt%,丁二腈(A1)4wt%和1,3,6-己烷三腈(B1)1wt%以及如表4所示的不同含量的环状磷酸酐,将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中并测试其20%SOC直流内阻和容量保持率。测试结果见表4。

[0208] 表4

	E(含量 wt%)	20%SOC 直流内阻 (mΩ)			容量保持率			
		新鲜电池	200 次循环	400 次循环	首次循环	200 次循环	400 次循环	
[0209]	S1-1	0	50.8	84.3	91.2	100%	93.5%	86.3%
	S4-1	E ₁ (0.1)	48.3	51.5	88.2	100%	95.7%	90.1%
	S4-2	E ₁ (0.5)	45.4	48.2	82.3	100%	96.3%	91.4%
	S4-3	E ₁ (1)	44.6	47.1	80.5	100%	96.1%	90.7%
	S4-4	E ₁ (2)	45.6	47.3	81.6	100%	95.2%	89.6%
	S4-5	E ₁ (3)	45.9	49.1	89.4	100%	94.7%	88.5%
	S4-6	E ₂ (1)	45.2	48.3	88.3	100%	95.3%	91.0%
	S4-7	E ₃ (1)	45.3	48.7	89.5	100%	95.1%	90.8%
	D4-1	E ₁ (4)	46.1	58.6	105.3	100%	92.1%	85.3%

[0210] 由表4可以看出,随着环状磷酸酐的加入(0.1~3%),新鲜电池及循环后直流内阻有一定改善,可能归因于组合添加剂所形成的复合保护膜结构比较稳定;循环性能随着环状磷酸酐的加入先变好后变差,当含量大于3%时,循环性能受到影响,可能是环状磷酸酐分解造成。

[0211] (5) 在基础电解液中加入丙酸丙酯30wt%,丁二腈(A1)4wt%和1,3,6-己烷三腈(B1)1wt%以及如表5所示的不同含量的氟代醚和环状磷酸酐,将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中并测试其20%SOC直流内阻、60℃21天厚度膨胀率和容量保持率。测试结果见表5。

[0212] 表5

	D ₁ (含量 wt%)	E ₁ (含量 wt%)	20%SOC 直流内阻 (mΩ)			60℃ 21 天厚度膨胀率	容量保持率		
			新鲜电池	200 次循环	400 次循环		首次循环	200 次循环	400 次循环
[0213] S1-1	0	0	50.8	84.3	91.2	7.6%	100%	93.5%	86.3%
S3-1	0.1	0	50.2	83.1	90.4	6.2%	100%	94.2%	87.9%
S4-2	0	0.5	45.4	48.2	82.3	6.7%	100%	96.3%	91.4%
S5-1	0.1	0.5	44.7	47.2	80.8	6.0%	100%	96.4%	91.6%
S5-2	1	0.5	43.8	46.3	80.5	5.3%	100%	96.8%	91.7%
S5-3	1	0.3	44.1	48.2	79.3	4.3%	100%	97.1%	92.3%
S5-4	1	0.1	46.3	50.5	86.2	4.5%	100%	97.6%	92.9%
S5-5	3	2	43.5	47.1	81.3	4.0%	100%	94.8%	89.4%

[0214] 由表5可以看出,随着氟代醚和环状磷酸酐组合加入,新鲜电池及循环后的直流内阻、存储性能和循环性能都进一步改善。

[0215] (6) 在基础电解液中加入丙酸丙酯30wt%,丁二腈(A1) 4wt%和1,3,6-己烷三腈(B1) 1wt%以及如表6所示的不同含量的其它添加剂,将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中并测试其3.2V 85℃24h存储电压降。测试结果见表6。

[0216] 表6

	VC(含量 wt%)	VEC(含量 wt%)	FEC(含量 wt%)	PS(含量 wt%)	DTD(含量 wt%)	3.2V 85℃ 24h 存储电压降
[0217] S6-1	0.5	-	-	-	-	0.35V
S6-2	0.5	-	-	3	-	0.32V
S6-3	0.5	-	-	3	0.5	0.23V
S6-4	1	-	-	3	-	0.3V
S6-5	1	-	3	3	-	0.20V
S6-6	-	0.5	-	3	0.5	0.25V
D6-1	-	-	-	-	-	0.4V

[0218] VC、VEC、FEC、PS、DTD等成膜添加剂的加入可以进一步提高电池的固体电解质界面膜(SEI)稳定性。多种添加剂的组合使用更有利于电池稳定性提升,有利于电池的长期存储,提升电池可靠性。

[0219] (7) 在基础电解液中加入丙酸丙酯30wt%,丁二腈(A1) 4wt%和1,3,6-己烷三腈(B1) 1wt%,将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中。按照表7改变电池的极片压实密度比值(D1/D2),并测试其容量保持率,测试结果见表7。

[0220] 表7

	压实密度比 (D1/D2)	容量保持率		
		首次循环	200 次循环	400 次循环
[0221] S7-1	0.8	100%	93.8%	89.3%
S7-2	0.9	100%	95.3%	90.1%
S7-3	0.95	100%	95.9%	90.8%
S7-4	1.0	100%	96.8%	91.4%
S7-5	1.05	100%	95.8%	90.7%
S7-6	1.1	100%	95.2%	90.2%
[0222] S7-7	1.2	100%	93.7%	88.8%
D7-1	1.3	100%	91.2%	83.6%
D7-1	0.7	100%	90.5%	82.7%

[0223] 从表7中可以看出,锂离子电池的极片压实密度比 (D1/D2) 对锂离子电池的循环性能有显著影响。D1/D2过大或过小均会损伤锂离子电池的循环性能。可以看出当D1/D2在0.8~1.2范围内时,获得较好的循环性能,可能归因于组合添加剂利于降低电极界面电阻和减小电池极化。

[0224] (8) 在基础电解液中加入丙酸丙酯30wt%,丁二腈 (A1) 4wt%和1,3,6-己烷三腈 (B1) 1wt%以及如表8所示的不同含量的氟代醚和环状磷酸酐,将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中。并按照表8改变极片的压实密度比值 (D1/D2),测试所得到的电池的容量保持率。测试结果请见表8。

[0225] 表8

	D ₁ (含量)	E ₁ (含量)	G	容量保持率		
				首次循环	200 次循环	400 次循环
[0226] S8-1	1	-	0.8	100%	94.9%	90.1%
S8-2	1	-	1.0	100%	97.3%	92.5%
S8-3	1	-	1.2	100%	94.8%	89.9%
S8-4	-	0.3	0.8	100%	94.3%	89.6%
S85	-	0.3	1.0	100%	97.9%	92.2%
S8-6	-	0.3	1.2	100%	95.0%	90.5%
S8-7	1	0.3	1.0	100%	98.1%	93.3%

[0227] 随着氟代醚或环状磷酸酐的加入,锂离子电池的极片压实密度比D1/D2在0.8~1.2范围内时,电池的循环性能得到了进一步提升。

[0228] (9) 在基础电解液中加入丙酸丙酯30wt%,丁二腈 (A1) 4wt%和1,3,6-己烷三腈

(B1) 1wt%以及如表9所示的不同含量的环状羧酸酯,将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中。测试所得到的电池的间歇循环容量保持率。测试结果请见表9。

[0229] 表9

	H(含量 wt%)	间歇循环容量保持率			
		首次循环	30次循环	50次循环	100次循环
S1-1	0	100%	73.80%	64.30%	54.50%
S9-1	H ₁ (1)	100%	82.50%	74.60%	64.20%
S9-2	H ₁ (10)	100%	87.20%	81.40%	77.20%
S9-3	H ₁ (20)	100%	86.20%	81.30%	78.00%
S9-4	H ₁ (30)	100%	88.30%	83.30%	79.80%
S9-5	H ₁ (40)	100%	87.50%	80.60%	75.20%
S9-6	H ₁ (50)	100%	86.30%	74.40%	63.20%
S9-7	H ₁ (60)	100%	85.20%	71.60%	57.60%
S9-8	H ₂ (1)	100%	81.80%	73.20%	61.80%
S9-9	H ₂ (10)	100%	86.50%	80.80%	76.10%
S9-10	H ₂ (20)	100%	85.30%	81.30%	77.10%
S9-11	H ₂ (30)	100%	88.10%	83.00%	79.30%
S9-12	H ₂ (40)	100%	87.10%	80.10%	74.80%
S9-13	H ₂ (50)	100%	85.20%	73.70%	61.90%
S9-14	H ₂ (60)	100%	82.20%	70.10%	55.90%

[0231] 电池间歇循环后的容量保持率随着环状羧酸酯用量的增加而提高,可能是因为环状羧酸酯在正极表面形成钝化膜,但当环状羧酸酯接近40%时,间歇循环性能有所变差,这主要是由于LiPF₆同环状羧酸酯之间的副反应引起,因此环状羧酸酯的用量适度较好,不宜过大。

[0232] 整个说明书中对“一些实施例”、“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。

[0233] 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。

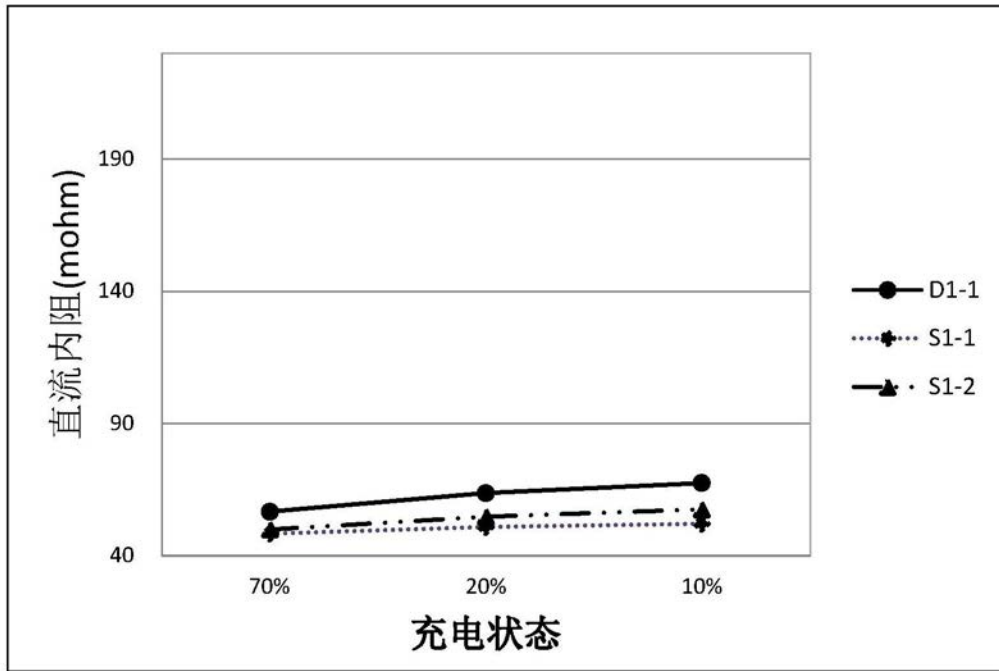


图1a

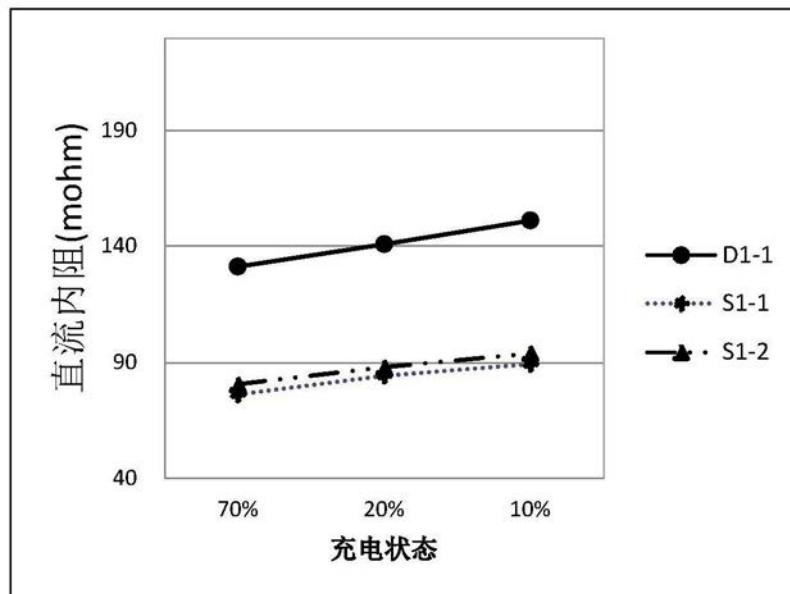


图1b

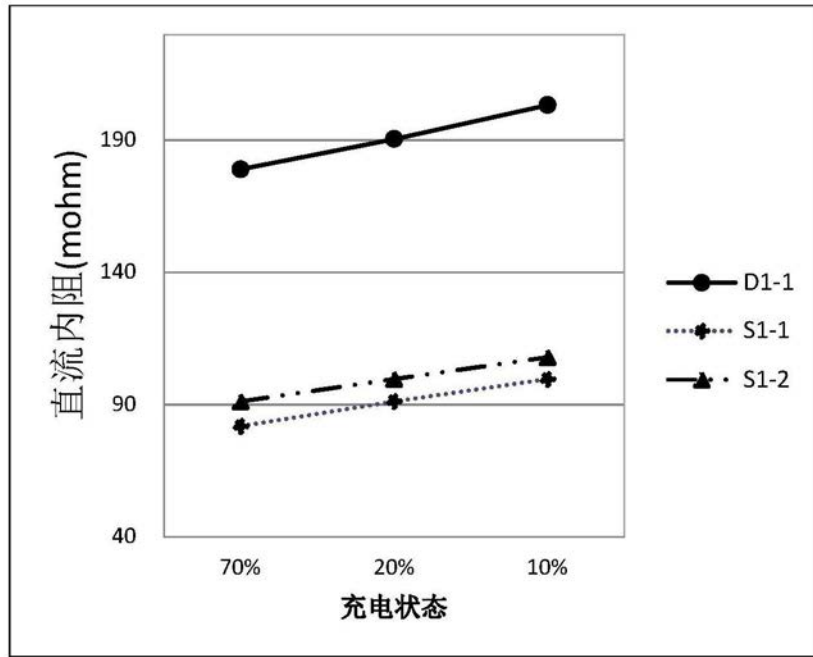


图1c

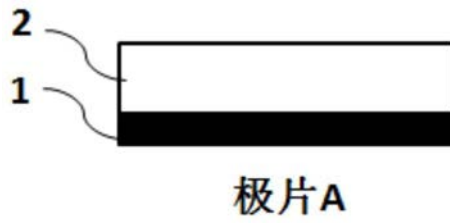


图2



图3

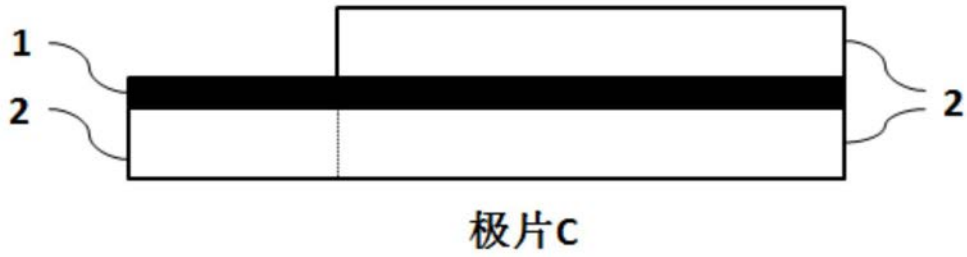


图4