



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107210490 A

(43)申请公布日 2017.09.26

(21)申请号 201680008051.6

文森特·J·谢弗里耶

(22)申请日 2016.01.29

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

(30)优先权数据

62/111,804 2015.02.04 US

代理人 牛海军

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.07.31

(51)Int.Cl.
H01M 10/0568(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/015518 2016.01.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/126534 EN 2016.08.11

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 肖昂 威廉·M·拉曼纳

杰弗里·R·达恩 聂梦云

凯·A·史密斯

权利要求书2页 说明书23页 附图2页

(54)发明名称

包含路易斯酸:路易斯碱复合物电解质添加
剂的电化学电池

(57)摘要

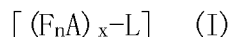
本发明提供了一种电解质溶液,其包含溶剂;电解质盐;和由以下通式I表示的LA:LB复合物: $[(F_nA)_x-L]$ (I)在式I中,A为硼或磷,F为氟,L为非质子有机胺,n为3或5,当n=3时,A为硼,并且当n=5时,A为磷,x为1至3的整数,并且非质子有机胺L中的至少一个N原子直接键合到A。基于电解质溶液的总重量计,LA:LB复合物以在0.01重量%和5.0重量%之间的量存在于溶液中。

1. 一种电解质溶液,所述电解质溶液包含:

溶剂;

电解质盐;和

由以下通式I表示的LA:LB复合物:



其中A为硼或磷,

F为氟,

L为非质子有机胺,

n为3或5,

当n=3时,A为硼,并且当n=5时,A为磷,

x为1至3的整数,并且

所述非质子有机胺L中的至少一个N原子直接键合到A,并且

其中基于所述电解质溶液的总重量计,所述LA:LB复合物以在0.01重量%和5.0重量%之间的量存在于所述溶液中。

2. 根据权利要求1所述的电解质溶液,其中所述非质子有机胺包含具有非键合电子对的至少一个氮原子,所述非键合电子对可用于与路易斯酸的空轨道键合。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的电解质溶液,其中所述非质子有机胺包括叔胺。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的电解质溶液,其中所述非质子有机胺包括杂芳胺。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的电解质溶液,其中基于通式I的化学计量,过量路易斯酸或路易斯碱以小于5mol%存在于所述电解质溶液中。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的电解质溶液,其中所述溶剂包含有机碳酸酯。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的电解质溶液,其中所述溶剂包含碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸丙烯酯、氟代碳酸亚乙酯、四氢呋喃(THF)、 γ -丁内酯、环丁砜、乙酸乙酯或乙腈。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的电解质溶液,其中基于所述电解质溶液的总重量计,所述溶剂以在15重量%和98重量%之间的量存在于所述溶液中。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的电解质溶液,其中所述电解质盐包含锂盐。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的电解质溶液,其中所述电解质盐包含LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、双(草酸)硼酸锂、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、LiAsF₆、LiC(SO₂CF₃)₃、LiN(SO₂F)₂、LiN(SO₂F)(SO₂CF₃)或LiN(SO₂F)(SO₂C₄F₉)。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的电解质溶液,其中基于所述电解质溶液的总重量计,所述电解质盐以在5重量%和75重量%之间的量存在于所述溶液中。

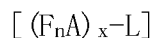
12. 根据前述权利要求中任一项所述的电解质溶液,所述电解质溶液还包含碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸亚乙酯、丙烷-1,3-磺内酯、丙-1-烯-1,3-磺内酯、琥珀腈、1,5,2,4-二氧代二噻烷-2,2,4,4-四氧化物(MMDS)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、二氟(草酸)硼酸锂(LiDFOB)、三(三甲基甲硅烷基)亚磷酸酯(TTSPi)、亚硫酸乙烯酯(ES)、1,3,2-二氧硫杂环戊烷-2,2-二氧化物(DTD)、碳酸乙烯亚乙酯(VEC)、亚硫酸三亚甲酯(TMS)、甲基苯基碳酸酯、三烯丙基磷酸酯(TAP)、乙基苯基碳酸酯(EPC)、碳酸二苯酯(DPC)和三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯

(TTSP)。

13. 一种制备电解质溶液的方法,所述方法包括:

将溶剂、电解质盐和LA:LB复合物混合;

其中所述LA:LB复合物由以下通式表示:



其中A为硼或磷,

F为氟,

L为非质子有机胺,

n为3或5,

当n=3时,A为硼,并且当n=5时,A为磷,

x为1至3的整数,并且

其中所述非质子有机胺L中的至少一个N原子直接键合到A,并且

其中基于所述电解质溶液的总重量计,所述LA:LB复合物以在0.01重量%和5.0重量%之间的量存在于所述溶液中。

14. 一种电化学电池,所述电化学电池包括:

正极;

负极;以及

根据权利要求1至12中任一项所述的电解质溶液。

15. 根据权利要求14所述的电化学电池,其中所述正极包含活性物质,所述活性物质包含锂金属氧化物或锂金属磷酸盐。

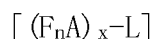
16. 根据权利要求14至15中任一项所述的电化学电池,其中所述负极包含活性物质,所述活性物质包含锂金属、含碳材料或金属合金。

17. 一种电解质溶液,所述电解质溶液包含:

溶剂;

电解质盐;和

由以下通式表示的LA:LB复合物:



其中A为硼或磷,

F为氟,

L为非质子杂芳胺,

n为3或5,

当n=3时,A为硼,并且当n=5时,A为磷,

x为1至3的整数,并且

其中所述非质子杂芳胺L中的至少一个N原子直接键合到A。

包含路易斯酸:路易斯碱复合物电解质添加剂的电化学电池

技术领域

[0001] 本公开涉及用于电化学电池的电解质溶液。

背景技术

[0002] 已经引入各种电解质组合物以用于在电化学电池中使用。此类组合物在例如美国 8,765,294 B2;美国 8,241,787 B2;美国 6,045,948 A;和 Brett L, Lucht 等人, 电化学学会杂志 152 卷第 7 期, A1361-A1365 (2005) (Journal of The Electrochemical Society, 152 (7), A1361-A1365 (2005)) 中有所描述。

发明内容

[0003] 在一些实施方案中, 提供电解质溶液。电解质溶液包含溶剂; 电解质盐; 和由以下通式 I 表示的 LA:LB 复合物:

[0004] $[(F_nA)_x-L]$ (I)

[0005] 在式 I 中, A 为硼或磷, F 为氟, L 为非质子有机胺, n 为 3 或 5, 当 n=3 时, A 为硼, 并且当 n=5 时, A 为磷, x 为 1 至 3 的整数, 并且非质子有机胺 L 中的至少一个 N 原子直接键合到 A。基于电解质溶液的总重量计, LA:LB 复合物以在 0.01 重量% 和 5.0 重量% 之间的量存在于溶液中。

[0006] 在一些实施方案中, 提供制备电解质溶液的方法。该方法包括将溶剂、电解质盐和 LA:LB 复合物混合。LA:LB 复合物由以下通式 (I) 表示:

[0007] $[(F_nA)_x-L]$ (I)

[0008] 在式 I 中, A 为硼或磷, F 为氟, L 为非质子有机胺, n 为 3 或 5, 当 n=3 时, A 为硼, 并且当 n=5 时, A 为磷, x 为 1 至 3 的整数, 并且非质子有机胺 L 中的至少一个 N 原子直接键合到 A。基于电解质溶液的总重量计, LA:LB 复合物以在 0.01 重量% 和 5.0 重量% 之间的量存在于溶液中。

[0009] 在一些实施方案中, 提供电化学电池。电化学电池包括正极、负极和如上所述的电解质溶液。

[0010] 在一些实施方案中, 提供电解质溶液。电解质溶液包含溶剂; 电解质盐; 和由以下通式 I 表示的 LA:LB 复合物:

[0011] $[(F_nA)_x-L]$ (I)

[0012] 在式 I 中, A 为硼或磷, F 为氟, L 为非质子杂芳胺, n 为 3 或 5, 当 n=3 时, A 为硼, 并且当 n=5 时, A 为磷, x 为 1 至 3 的整数, 并且非质子杂芳胺 L 中的至少一个 N 原子直接键合到 A。基于总重量计, LA:LB 复合物以在 0.01 重量% 和 5.0 重量% 之间的量存在于溶液中。

[0013] 上述发明内容非意在描述本公开的每种实施方式的每一个公开的实施方案。接下来的附图说明以及具体实施方式对示例性的实施方案作出更具体的说明。

附图说明

[0014] 图1示出示例性锂离子电化学电池的示意性剖视图。

[0015] 图2示出在55℃下在2.8V至4.2V之间以80mA循环的石墨/NMC111电池的容量对循环次数的曲线。

[0016] 图3示出在55℃下在2.8V至4.4V之间以80mA循环的石墨/NMC442电池的容量对循环次数的曲线。

具体实施方式

[0017] 最广泛使用的锂离子蓄电池电解质具有受限的热和高电压稳定性。电解质的热降解和电化学降解被认为是锂离子蓄电池性能随着时间推移而降低的主要原因。许多与高级锂离子电池相关的性能和安全问题是电解质与高反应性正极或负极之间发生了不期望反应的直接或间接结果。此类反应导致循环寿命缩短、容量衰减、气体产生(可导致电池膨胀或排气)、阻抗增大以及倍率容量降低。通常,将电极驱动至更高的电压极值或者使电池暴露在更高的温度下加速了这些不期望的反应并且使相关问题更严重。在极端滥用的情况下,不受控制的反应放热可能导致电池的热失控和灾难性崩解。

[0018] 稳定电极/电解质界面是控制并最小化这些不期望反应和改善锂离子蓄电池的循环寿命及电压和温度性能限制的重要因素。被设计成以钝化界面的方式选择性地与电极表面反应、键合到电极表面或在电极表面处自组织的电解质添加剂代表实现这个目标的最简单且可能成本效益最好的方式中的一个。通用电解质溶剂和添加剂(例如,碳酸乙二酯(EC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、2-碳酸氟乙二酯(FEC)和双乙二酸硼酸锂(LiBOB))对负极SEI(固体电解质界面)层的稳定性的作用已经被很好地记录。

[0019] 然而,存在对电解质添加剂的以下持续需求:所述电解质添加剂能够进一步改善锂离子电池的高温性能和稳定性(例如>55℃),为能量密度增加而提供高压(例如>4.2V)下电解质的稳定性,并且使得能够使用高压电极。

[0020] 如本文所用,单数形式“一个”、“一种”和“所述”包括复数指代,除非所述内容清楚地表示其它含义。如本说明书和所附实施方案中所用,除非内容清楚指示其它含义,否则术语“或”的含义一般来讲包括“和/或”的含义。

[0021] 如本文所用,通过端点表述的数值范围包括该范围内所包含的所有数值(如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.8、4和5)。

[0022] 如本文所用,“化学计量的LA:LB复合物”是指这样的复合物,该复合物的组成元素基本上以复合物的式指示的精确比例存在。

[0023] 如本文所用,“非质子有机胺”意指这样的有机化合物,其包含氮并且其中不存在直接键合到氮或直接键合到可任选地存在于化合物中的其它杂原子(诸如O和S)的氢原子。

[0024] 除非另外指明,否则说明书和实施方案中使用的表示数量或成分、特性量度等的全部数值在所有情况下都应理解成由术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,否则在上述说明书和附加实施方案列表中列出的数值参数可以随本领域的技术人员使用本公开的教导内容寻求获得的特性而变化。在最低程度上,并且在不试图将等同原则的应用限制到受权利要求书保护的实施方案的范围内的前提下,至少应当根据报告的数值的有效数位并通过惯常的四舍五入法来解释每一个数值参数。

[0025] 一般来讲,在一些实施方案中,本公开涉及一类路易斯酸:路易斯碱(LA:LB)复合

物,该复合物可用作电化学电池(例如,锂离子电化学电池)的电解质的性能增强添加剂。当在电解质中以相对低添加量(例如,<总电解质溶液的5重量%)使用时,这些复合物可以提供电化学电池中的性能益处。例如,相对于包含已知添加剂的已知电解质,具有包含本公开的LA:LB复合物的电解质的电化学电池可表现出改善的高温存储性能、改善的库仑效率、改善的充电终点容量滑移、较小的阻抗增长,减少的气体产生和改善的充放电循环。此外,本公开的LA:LB复合物可显示在环境空气中的相对较高稳定性,因此与已知LA:LB复合物(例如,BF₃-乙醚和BF₃-碳酸二甲酯,其在空气中迅速水解以产生可见白色烟雾(由于HF形成))相比,提供改善的处理方便性和改善的安全性。另外,本LA:LB复合物在低添加量时的意料不到的效率可引起每个电化学电池的总电解质添加剂成本的减少。实际上,材料成本的减少是在新应用(例如电动车辆、可再生能源存储装置)中采用锂离子蓄电池技术的重要因素。

[0026] 在一些实施方案中,本公开涉及用于电化学电池的电解质溶液。电解质溶液可包含溶剂、一种或多种盐和一种或多种LA:LB复合物。

[0027] 在各种实施方案中,电解质溶液可包含一种或多种溶剂。在一些实施方案中,溶剂可包含一种或多种有机碳酸酯。合适溶剂的示例包括碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸亚丙酯、氟代碳酸亚乙酯、四氢呋喃(THF)、乙腈、γ-丁内酯、环丁砜、乙酸乙酯或它们的组合。在一些实施方案中,还可采用含电解质溶剂的有机聚合物,该电解质溶剂可包含固体聚合物电解质或凝胶聚合物电解质。有机聚合物可包括聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、环氧乙烷/环氧丙烷共聚物、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物和聚[双((甲氧基乙氧基)乙氧基)磷腈](MEEP)或它们的组合。基于电解质溶液的总重量计,溶剂可以在15重量%和98重量%之间、25重量%和95重量%之间、50重量%和90重量%之间或70重量%和90重量%之间的量存在于电解质溶液中。

[0028] 在一些实施方案中,电解质溶液可包含一种或多种电解质盐。在一些实施方案中,电解质盐可包括锂盐和任选的其它盐诸如钠盐(例如,NaPF₆)。合适的锂盐可包括LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、双(草酸)硼酸锂、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、LiAsF₆、LiC(SO₂CF₃)₃、LiN(SO₂F)₂、LiN(SO₂F)(SO₂CF₃)、LiN(SO₂F)(SO₂C₄F₉)或它们的组合。在一些实施方案中,锂盐可包括LiPF₆、双(草酸)硼酸锂、LiN(SO₂CF₃)₂或它们的组合。在一些实施方案中,锂盐可包括LiPF₆,以及双(草酸)硼酸锂、LiN(SO₂CF₃)₂中的任一者或两者。基于电解质溶液的总重量计,盐可以在2重量%和85重量%之间、5重量%和75重量%之间、10重量%和50重量%之间或10重量%和30重量%之间的量存在于电解质溶液中。

[0029] 在一些实施方案中,电解质溶液可包含一种或多种LA:LB复合物。LA:LB复合物可具有下式(I):

[0030] $[(F_nA)_x-L]$ (I)

[0031] 其中A为硼或磷,

[0032] F为氟,

[0033] L为非质子有机胺,

[0034] n为3或5,

[0035] 当n=3时,A为硼,并且当n=5时,A为磷,并且

[0036] x为1至3或1至2的整数。

[0037] 在一些实施方案中,LA:LB复合物可为化学计量的LA:LB复合物(即,非常少的(如果有的话)过量(或未复合的)路易斯酸或路易斯碱可存在于电解质中)。例如,基于在一种或多种LA:LB复合物结构式中指示的化学计量,过量路易斯酸或路易斯碱可按小于10mol%、小于5mol%、小于3mol%或小于1mol%存在于电解质溶液中。

[0038] 在一些实施方案中,LA:LB复合物的路易斯酸和路易斯碱组分可经由通过在路易斯碱的至少一个N原子上的孤(或非键合)电子对供给到路易斯酸的B或P原子(分别为BF₃或PF₅)上的空(或未占据)轨道而形成的偶极配位(或配价)共价键而键合在一起。因此,LA:LB复合物可通过至少一个B-N或P-N键保持在一起,并且非质子有机胺L中的至少一个N原子直接键合到式(I)中的A。

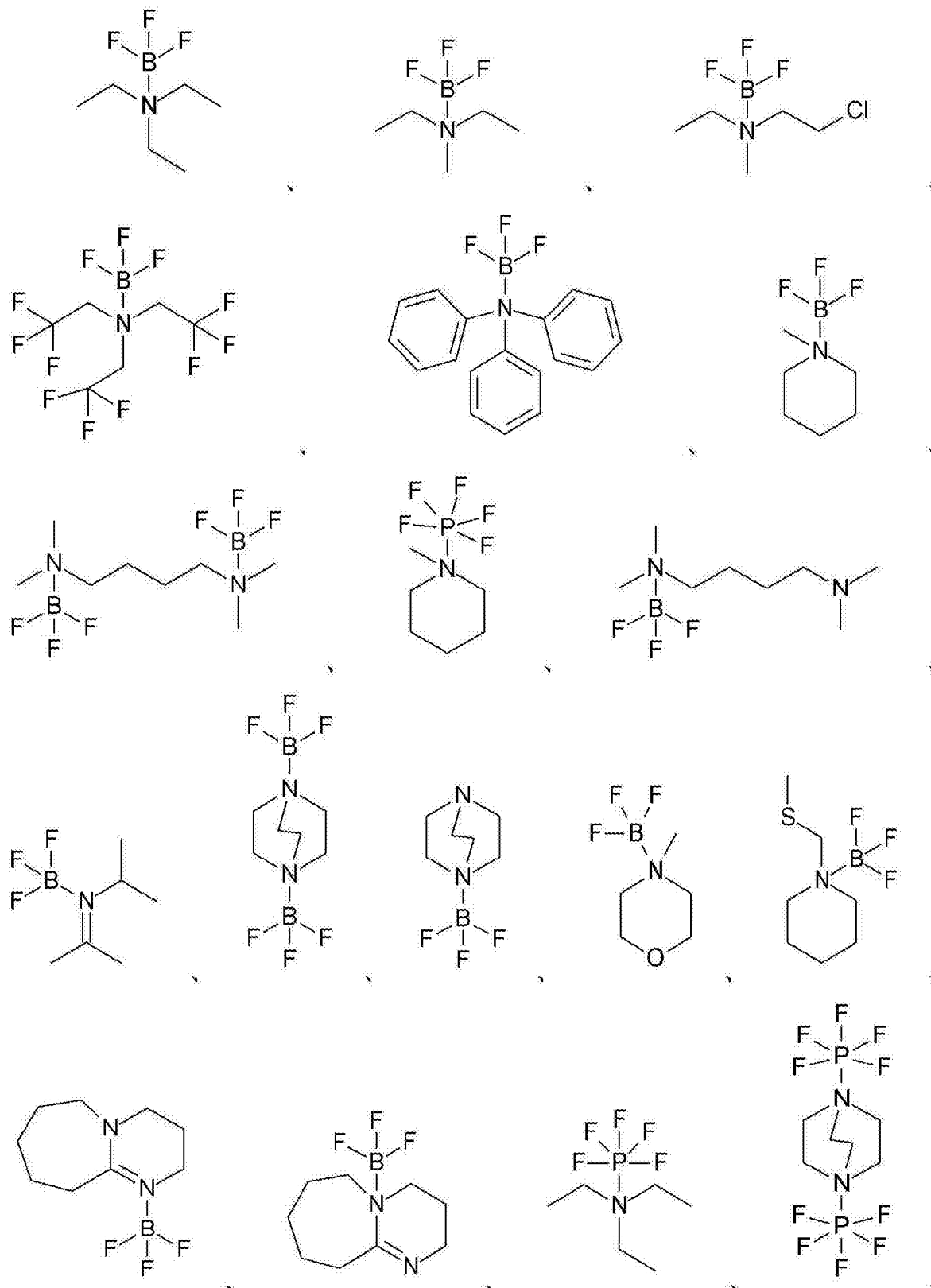
[0039] 在一些实施方案中,式(I)中的非质子有机胺(L)可包含至少一个具有非键合电子对的N原子,该电子对可用于与路易斯酸(F_nA)的空轨道键合。在例示性实施方案中,非质子有机胺可包含可为环状或非环状、饱和或不饱和、取代或未取代的叔胺,并且可任选地在碳链或碳环中含有其它链状杂原子,诸如O、S和N。在一些实施方案中,非质子有机胺可包含可为取代或未取代的杂芳胺,并且可任选地在碳链或碳环中含有其它链状杂原子,诸如O、S和N。

[0040] 在一些实施方案中,合适的叔胺可包括三甲胺、三乙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三辛胺、N,N-二异丙基乙胺、苄基二甲胺、三苯胺、N,N-二乙基甲胺、N-甲基哌啶、N-乙基哌啶、1-氯-N,N-二甲基-甲胺、N-乙基-N-(甲氧基甲基)-乙胺、N-甲基吡咯烷、N-乙基吡咯烷、N-丙基吡咯烷、N-丁基吡咯烷、1,8-二氮杂双环十一碳-7-烯、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、1,4-二氮杂二环[2.2.2]-辛烷、1-氮杂二环[2.2.2]-辛烷、N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺、N,N,N',N'-四甲基-2-丁烯-1,4-二胺、N,N,N',N',N"-五甲基二亚乙基三胺、1,3,5-三甲基六氢-1,3,5-三嗪、2-异丙基亚胺丙烷、4-甲基吗啉、1-[(甲硫基)甲基]-哌啶。

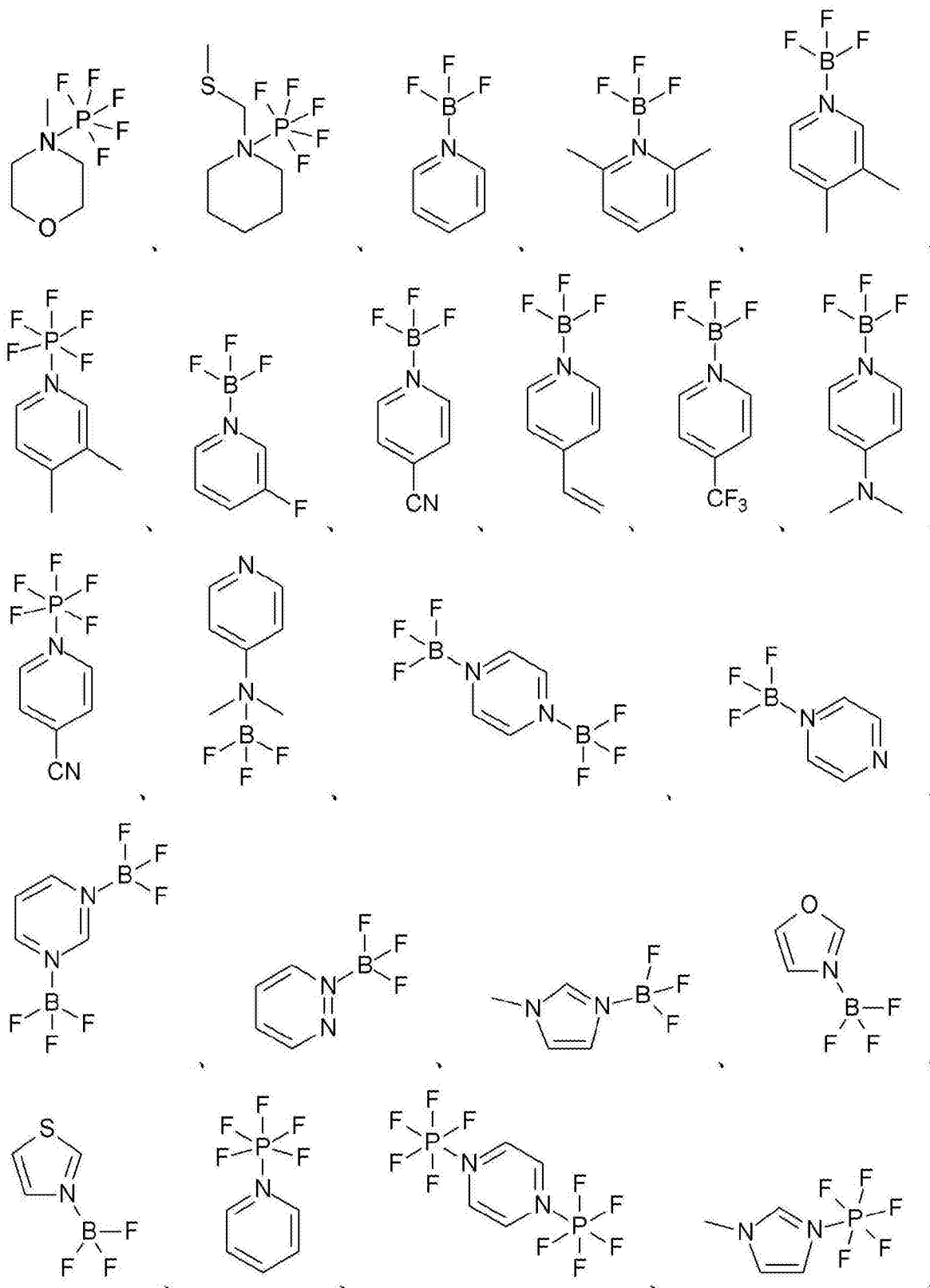
[0041] 在一些实施方案中,合适的杂芳胺可包括吡啶、吡嗪、哒嗪、嘧啶、4-二甲基氨基吡啶、1-甲基咪唑、1-甲基吡唑、噻唑、恶唑,它们的所有异构体和它们的取代变体,其中取代基可包括任一H;F;腈基基团;分别或接合在一起以构成形成环结构的2至4个碳原子的整体亚烷基的1至4个碳原子的独立烷基或氟烷基基团;烷氧基或氟烷氧基基团;或氟芳基基团的独立芳基。

[0042] 在一些实施方案中,LA:LB复合物可选自:

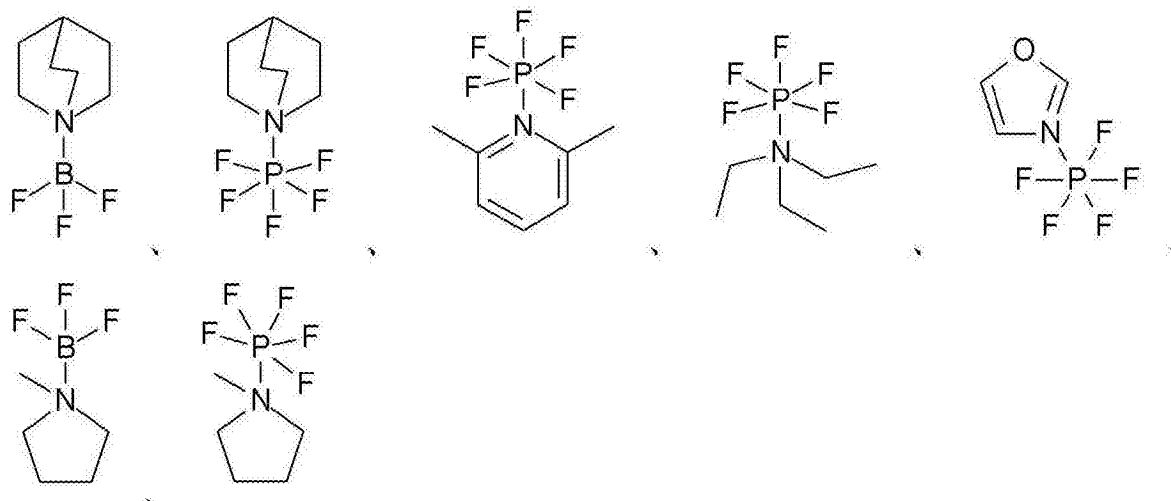
[0043]



[0044]



[0045]



[0046] 或它们的组合。

[0047] 在一些实施方案中,基于电解质溶液的总重量计,一种或多种LA:LB复合物可以在0.01重量%和40.0重量%之间、0.01重量%和20.0重量%之间、0.01重量%和10.0重量%之间、0.01重量%和5.0重量%之间、0.1重量%和5.0重量%或0.5重量%和5.0重量%之间的量存在于电解质溶液中。

[0048] 除了上述组分之外,在一些实施方案中,本公开的电解质溶液可包含一种或多种常规电解质添加剂,诸如例如碳酸亚乙烯酯(VC)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、丙烷-1,3-磺内酯(PS)、丙-1-烯-1,3-磺内酯(PES)、琥珀腈(SN)、1,5,2,4-二氧化二噻烷-2,2,4,4-四氧化物(MMDS)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、二氟(草酸)硼酸锂(LiDFOB)、三(三甲基甲硅烷基)亚磷酸酯(TTSPi)、亚硫酸乙烯酯(ES)、1,3,2-二氧硫杂环戊烷-2,2-二氧化物(DTD)、碳酸乙烯亚乙酯(VEC)、亚硫酸三亚甲酯(TMS)、三烯丙基磷酸酯(TAP)、苯碳酸甲酯(MPC)、碳酸二苯酯(DPC)、乙基苯基碳酸酯(EPC)和三(三甲基甲硅烷基)磷酸酯(TTSP)。

[0049] 在一些实施方案中,本公开还涉及包括上述电解质溶液的电化学电池(例如,如图1所示的锂离子电化学电池)。除了电解质溶液之外,电化学电池可包括至少一个正极、至少一个负极和隔板。

[0050] 在一些实施方案中,正极可包括其上设置有正极组合物的集电器。用于正极的集电器可由导电材料诸如金属形成。根据一些实施方案,集电器包含铝或铝合金。根据一些实施方案,集电器的厚度是5 μ m至75 μ m。还应当指出的是,虽然正集电器常可被描述为薄的箔材料,但根据各种示例性实施方案,正集电器可以具有多种其它构型中的任一种构型。例如,正集电器可以是栅网,诸如网栅网、膨胀金属栅网、光化学蚀刻栅网等。

[0051] 在一些实施方案中,正极组合物可包含活性物质。活性物质可包括锂金属氧化物或锂金属磷酸盐。在示例性实施方案中,活性物质可包括锂过渡金属氧化物嵌入化合物(诸如LiCoO₂、LiCo_{0.2}Ni_{0.8}O₂、LiMn₂O₄、LiFePO₄、LiNiO₂),或者锂与锰、镍和钴以任何比例混合的金属氧化物。这些材料的共混物也可用于正极组合物中。其他示例性的阴极材料公开在美国专利No.6,680,145(Obrovac等人)中,且包括与含锂颗粒混合的过渡金属颗粒。合适的过渡金属颗粒包括例如铁、钴、铬、镍、钒、锰、铜、锌、铅、钼、铌或其组合,颗粒尺寸不超过约50纳米。合适的含锂颗粒可选自锂氧化物、锂硫化物、锂卤化物(例如,氯化物、溴化物、碘化物

或氟化物)或其组合。正极组合物还可包含添加剂诸如粘结剂(例如,聚合物粘结剂(例如聚偏二氟乙烯))、传导性稀释剂(例如碳)、填料、粘合增进剂、用于涂覆粘度改性的增稠剂诸如羧甲基纤维素,或本领域技术人员已知的其它添加剂。

[0052] 正极组合物可以仅被设置在正极集电器的一侧上,或者其可被设置或涂覆在集电器的两侧上。正极组合物的厚度可为 $0.1\mu\text{m}$ 至 3mm 、 $10\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ 或 $20\mu\text{m}$ 至 $90\mu\text{m}$ 。

[0053] 在各种实施方案中,负极可包括设置集电器和设置在集电器上的负极组合物。负极的集电器可由导电材料诸如金属形成。根据一些实施方案,集电器包括铜或铜合金、钛或钛合金、镍或镍合金,或铝或铝合金。根据一些实施方案,集电器的厚度可为 $5\mu\text{m}$ 至 $75\mu\text{m}$ 。还应当指出的是,虽然负极的集电器可被描述为薄的箔材料,但根据各种示例性实施方案,集电器可以具有多种其它构型中的任一种构型。例如,负极的集电器可以是栅网,诸如网栅网、膨胀金属栅网、光化学蚀刻栅网等。

[0054] 在一些实施方案中,负极组合物可以包含活性物质(例如,能够与锂嵌入或与锂形成合金的材料)。活性物质可包括锂金属、含碳材料或金属合金(例如,硅合金组合物或锂合金组合物)。合适的含碳材料可以包括合成石墨诸如中间相炭微球(MCMB)(购自中国台湾的中国钢铁公司(China Steel,Taiwan,China))、SLP30(购自瑞士博迪奥的蒂姆科尔有限公司(TimCal Ltd.,Bodio Switzerland))、天然石墨以及硬碳。合适的合金可包含电化学活性组分,诸如硅、锡、铝、镓、铟、铅、铋和锌,并且还可包含电化学非活性组分,诸如铁、钴、过渡金属硅化物和过渡金属铝化物。在一些实施方案中,负极的活性物质包含硅合金。

[0055] 在一些实施方案中,负极组合物还可包含添加剂诸如粘结剂(例如,聚合物粘结剂(例如聚偏二氟乙烯或苯乙烯丁二烯橡胶(SBR))、传导性稀释剂(例如碳黑和/或碳纳米管)、填料、粘合增进剂、用于涂覆粘度改性的增稠剂诸如羧甲基纤维素,或本领域技术人员已知的其它添加剂。

[0056] 在各种实施方案中,负极组合物可以仅被设置在负极集电器的一侧上,或者其可被设置或涂覆在集电器的两侧上。负极组合物的厚度可为 $0.1\mu\text{m}$ 至 3mm 、 $10\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ 或 $20\mu\text{m}$ 至 $90\mu\text{m}$ 。

[0057] 在一些实施方案中,本公开的电化学电池可包括设置在正极和负极中间或之间的隔板(例如,可以涂覆有或可以不涂覆有无机颗粒诸如 Al_2O_3 的层的聚合物微孔隔板)。电极可以被设置为相对平坦或平面的板,或者可以被卷绕或缠绕成螺旋形或其它构型(例如,椭圆形构型)。例如,电极可以围绕相对矩形的芯轴卷绕,使得它们形成椭圆形的缠绕线圈以用于插入到相对棱柱状的蓄电池外壳中。根据其它示例性实施方案,蓄电池可以被设置为纽扣电池蓄电池、薄膜固态蓄电池,或另一种锂离子蓄电池构型。

[0058] 根据一些实施方案,隔板可以是聚合物材料,诸如聚丙烯/聚乙烯共聚物或包括形成于其中的微孔的另一种聚烯烃多层层合物,以允许电解质和锂离子从隔板的一侧流到另一侧。根据示例性实施方案,隔板的厚度可在约10微米(μm)和 $50\mu\text{m}$ 之间。隔板的平均孔尺寸可在约 $0.02\mu\text{m}$ 和 $0.1\mu\text{m}$ 之间。

[0059] 在一些实施方案中,本公开还涉及包括上述电化学电池的电子装置。例如,本发明所公开的电化学电池可用于多种装置中,包括但不限于便携式计算机、平板显示器、个人数字助理、移动电话、机动化装置(例如,个人或家用电器和车辆)、动力工具、照明装置以及加热装置。

[0060] 本公开还涉及制备电化学电池的方法。在各种实施方案中,该方法可包括提供上述负极、提供上述正极以及将负极和正极结合到包含上述电解质溶液的蓄电池中。

[0061] 实施例

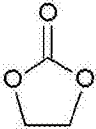
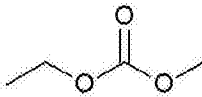
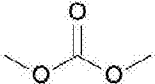
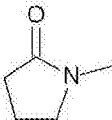
[0062] 本公开的目标和优点通过下面的例示性实施例进一步说明。

[0063] 实施例

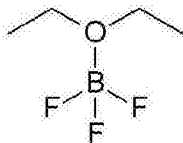
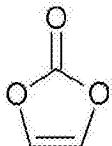
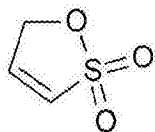
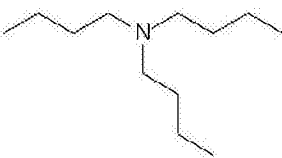
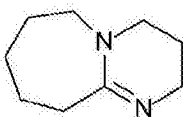
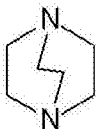
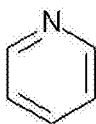
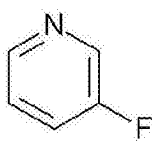
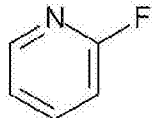
[0064] 本公开的目标和优点通过下面的例示性实施例进一步说明。

[0065] 材料列表

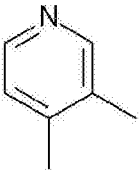
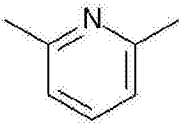
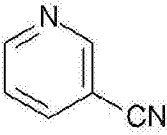
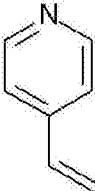
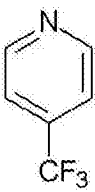
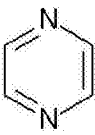
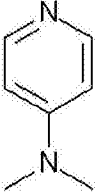
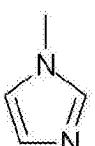
[0066]

名称	说明	来源
碳酸亚乙酯(EC)		美国巴斯夫公司 (BASF, USA)
碳酸甲乙酯(EMC)		美国巴斯夫公司
碳酸二甲酯(DMC)		美国巴斯夫公司
六氟磷酸锂	LiPF_6	美国巴斯夫公司
NMC111	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	韩国优美科公司 (Umicore, Korea)
NMC442	$\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$	韩国优美科公司
锂钴氧化物(LCO)	LiCoO_2	韩国优美科公司
导电性碳	Super P	瑞士蒂姆科尔石墨与碳公司(Timcal graphite and carbon, Switzerland)
PVDF	聚偏二氟乙烯	美国阿科玛公司 (Arkema, USA)
MCMB	内消旋碳微珠	台湾的中国钢铁公司(China Steel, Taiwan)
N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)		美国霍尼韦尔公司 (Honeywell, USA)
三烯丙基磷酸酯(TAP)	$\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$	中国新宙邦公司 (Capchem, China)

[0067]

三氟化硼:二乙基醚合物		美国奥德里奇公司 (Aldrich, USA)
五氟化磷	PF ₅	辛奎斯特公司 (Synquest)
碳酸亚乙烯酯(VC)		美国巴斯夫公司
丙-1-烯-1,3-磺内酯 (PES)		美国奥德里奇公司
三丁胺		美国奥德里奇公司
1,8-二氮杂双环十一碳-7-烯 (DBU)		美国奥德里奇公司
1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷 (DABCO)		美国奥德里奇公司
吡啶		美国奥德里奇公司
3-氟吡啶		美国奥德里奇公司
2-氟吡啶		美国奥德里奇公司

[0068]

3,4-二甲基吡啶		美国奥德里奇公司
2,6-二甲基吡啶		美国奥德里奇公司
3-吡啶甲腈		美国奥德里奇公司
4-乙烯基吡啶		美国奥德里奇公司
4-三氟甲基吡啶		美国奥德里奇公司
吡嗪		美国奥德里奇公司
4-二甲氨基吡啶		美国奥德里奇公司
1-甲基咪唑		美国奥德里奇公司

[0069] 制备1:1三氟化硼吡啶复合物

[0070] 向经烘箱干燥的Schlenk管(配备有N₂侧臂的反应烧瓶)中加入无水吡啶(2.94g, 0.0372mol)。将反应烧瓶盖上并且放置在惰性气氛(N₂、He或Ar)下,且在接近0℃的冰浴中冷却。将三氟化硼乙醚(4.602g, 0.0324mol)经由注射器在惰性气氛下添加到吡啶中。在将三氟化硼乙醚添加到反应混合物时,固体沉淀。在所有的三氟化硼乙醚加入之后,将反应混

合物在冷冻机中冷却至 -20°C 过夜以促进晶体生长。第二天早晨,使用高真空管线对反应物真空汽提乙醚和过量吡啶,同时将产物加热至 45°C ,然后转移到氮气手套箱中进行存储。固体产物的外观范围为无色至浅黄色的无定形至结晶固体。所分离的产物的质量收率用于确认所期望材料的合成。此外,通过 ^1H 和 ^{19}F NMR光谱来确认产物的同一性。

[0071] 制备1:1三氟化硼2,6-二甲基吡啶复合物

[0072] 向经烘箱干燥的Schlenk管(配备有 N_2 侧臂的反应烧瓶)中加入无水2,6-二甲基吡啶(3.54g,0.0330mol)和乙醚(14.16g,0.1667mol)。将反应烧瓶盖上并且放置在惰性气氛(N_2 、He或Ar)下,且在冰浴中冷却至 0°C 。将三氟化硼乙醚(4.602g,0.0324mol)经由注射器在惰性气氛下添加到胺溶液。在将三氟化硼乙醚添加到反应混合物时,固体沉淀。在所有的三氟化硼乙醚加入之后,将反应混合物在冷冻机中冷却至 -20°C 过夜以促进晶体生长。第二天早晨,经由注射器除去反应混合物的上清液。在惰性气氛下用10mL等分的无水乙醚洗涤固体产物两次,然后用高真空管线对固体产物真空汽提乙醚和过量胺,同时将产物加热至 45°C ,然后转移至氮气手套箱进行存储。产物的外观范围为无色至浅黄色的无定形至结晶固体。所分离的产物的质量收率用于确认所期望材料的合成。此外,通过 ^1H 和 ^{19}F NMR光谱来确认产物的同一性。

[0073] 制备(2:1)三氟化硼吡嗪复合物

[0074] 向经烘箱干燥的Schlenk管(配备有 N_2 侧臂的反应烧瓶)加入吡嗪(3.54g,0.0330mol)和乙醚(10.08g,0.1360mol)。将反应烧瓶盖上并且放置在惰性气氛(N_2 、He或Ar)下,且在冰浴中冷却至 0°C 。将三氟化硼乙醚(9.20g,0.0648mol)经由注射器在惰性气氛下添加到胺溶液。在将三氟化硼乙醚添加到反应混合物时,固体沉淀。在所有的三氟化硼乙醚加入之后,将反应混合物在冷冻机中冷却至 -20°C 过夜以促进晶体生长。第二天早晨,经由注射器除去反应混合物的上清液。在惰性气氛下用10mL等分的无水乙醚洗涤固体产物两次,然后使用高真空管线对固体产物真空汽提乙醚,同时将产物加热至 45°C ,然后转移至氮气手套箱进行存储。产物的外观范围为无色至浅黄色的无定形至结晶固体。所分离的产物的质量收率用于确认所期望的2:1的 BF_3 :吡嗪复合物的合成。

[0075] 制备1:1三氟化硼1-甲基咪唑复合物

[0076] 向经烘箱干燥的Schlenk管(配备有 N_2 侧臂的反应烧瓶)中加入无水1-甲基咪唑(2.71g,0.0331mol)和乙醚(7.13g,0.0962mol)。将反应烧瓶盖上并且放置在惰性气氛(N_2 、He或Ar)下,且在冰浴中冷却至 0°C ,将三氟化硼乙醚(4.60g,0.0324mol)经由注射器在惰性气氛下添加到胺溶液。在将三氟化硼乙醚添加到反应混合物时,固体沉淀。在所有的三氟化硼乙醚加入之后,将反应混合物在冷冻机中冷却至 -20°C 过夜以促进晶体生长。第二天早晨,经由注射器除去反应混合物的上清液。在惰性气氛下用10mL等分的无水乙醚洗涤固体产物两次,然后使用高真空管线真空汽提乙醚,同时将产物加热至 45°C 。最终固体产物转移至氮气手套箱进行存储。产物的外观范围为无色至浅黄色的无定形至结晶固体。所分离的产物的质量收率用于确认所期望材料的合成。

[0077] 制备1:1三氟化硼1,8-二氮杂双环十一碳-7-烯复合物

[0078] 向经烘箱干燥的Schlenk管(配备有 N_2 侧臂的反应烧瓶)中加入无水1,8-二氮杂双环十一碳-7-烯(5.03g,0.0330mol)和乙醚(7.13g,0.0946mol)。将反应烧瓶盖上并且放置在惰性气氛(N_2 、He或Ar)下,且在冰浴中冷却至 0°C 。将三氟化硼乙醚(4.602g,0.0324mol)

经由注射器在惰性气氛下添加到胺溶液。在将三氟化硼乙醚添加到反应混合物时,固体沉淀。在所有的三氟化硼乙醚加入之后,将反应混合物在冷冻机中冷却至 -20°C 过夜以促进晶体生长。第二天早晨,经由注射器除去上清液。在惰性气氛下用10mL等分的无水乙醚洗涤固体产物两次,然后使用高真空管线真空汽提乙醚,同时将产物加热至 45°C 。然后最终固体产物转移至氮气手套箱进行存储。产物的外观范围为无色至浅黄色的无定形至结晶固体。所分离的产物的质量收率用于确认所期望材料的合成。

[0079] 制备1:1三氟化硼4-二甲氨基吡啶复合物

[0080] 向经烘箱干燥的Schlenk管(配备有 N_2 侧臂的反应烧瓶)中加入无水4-二甲氨基吡啶(4.04g,0.0331mol)和乙醚(7.13g,0.0946mol)。将反应烧瓶盖上并且放置在惰性气氛(N_2 、He或Ar)下,且在冰浴中冷却至 0°C 。将三氟化硼乙醚(4.602g,0.0324mol)经由注射器在惰性气氛下添加到胺溶液。在将三氟化硼乙醚添加到反应混合物时,固体沉淀。在所有的三氟化硼乙醚加入之后,将反应混合物在冷冻机中冷却至 -20°C 过夜以促进晶体生长。第二天早晨,经由注射器除去上清液。在惰性气氛下用10mL等分的无水乙醚洗涤固体产物两次,然后在高真空下对固体产物真空汽提乙醚,同时将产物加热至 45°C 。然后,最终固体产物转移至氮气手套箱进行存储。产物的外观范围为无色至浅黄色的无定形至结晶固体。所分离的产物的质量收率用于确认所期望材料的合成。

[0081] 制备2:1三氟化硼1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷复合物

[0082] 向经烘箱干燥的Schlenk管(配备有 N_2 侧臂的反应烧瓶)加入1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)(1.91g,0.0170mol)和乙醚(9.27g,0.1081mol)。将反应烧瓶盖上并且放置在惰性气氛(N_2 、He或Ar)下,且在冰浴中冷却至 0°C ,将三氟化硼乙醚(4.60g,0.0324mol)经由注射器在惰性气氛下添加到胺溶液。在将三氟化硼乙醚添加到反应混合物时,固体沉淀。在所有的三氟化硼乙醚加入之后,将反应混合物在冷冻机中冷却至 -20°C 过夜以促进晶体生长。第二天早晨,经由注射器除去上清液。在惰性气氛下用10mL等分的无水乙醚洗涤固体产物两次,然后在高真空下对固体产物真空汽提乙醚,同时将产物加热至 45°C 。然后,最终固体产物转移至氮气手套箱进行存储。产物的外观范围为无色至浅黄色的无定形至结晶固体。经分离的产物的质量收率指示形成所期望的2:1的 BF_3 :DABCO的复合物。

[0083] 制备1:1三氟化硼三丁胺复合物

[0084] 向经烘箱干燥的Schlenk管(配备有 N_2 侧臂的反应烧瓶)加入无水三丁胺(6.127g,0.0331mol)。将反应烧瓶盖上并且放置在惰性气氛(N_2 、He或Ar)下,且在接近 0°C 的冰浴中冷却。将三氟化硼乙醚(4.602g,0.0324mol)经由注射器在惰性气氛下添加到胺溶液。无固体沉淀。在所有的三氟化硼乙醚加入之后,将反应混合物在冷冻机中冷却至 -20°C 过夜以促进晶体生长,但没有固体形成。在第二天早晨,对反应物真空汽提乙醚。在溶剂被去除时,蜡质固体开始形成。产物加热至 45°C ,以确保所有乙醚被去除,然后产物转移至氮气手套箱进行存储。固体产物的外观范围为无色至浅黄色的无定形至结晶固体。所分离的产物的质量收率用于确认所期望材料的合成。此外,通过 ^1H 和 ^{19}F NMR光谱来确认产物的同一性。

[0085] 制备1:1三氟化硼4-氰基吡啶复合物

[0086] 在惰性气氛手套箱(Ar)中,在干燥的NALGENE瓶中4-氰基吡啶(1.00g,0.0096mol)溶解在氯仿(2.98g,0.0250mol)中。将三氟化硼乙醚(1.41g,0.0099mol)缓慢加入到反应混合物,从而使固体沉淀形成。在所有的三氟化硼乙醚加入之后,将反应混合物在冷冻机中冷

却至-20℃过夜以促进晶体生长。第二天早晨,滗出溶剂并且产物用氯仿洗涤两次,然后将产物在高真空下于45℃真空汽提以去除残余溶剂。产物的外观范围为无色至浅黄色的无定形至结晶固体。通过¹H、¹¹B和¹⁹F核磁共振光谱来确认产物的同一性。

[0087] 制备1:1三氟化硼4-(三氟甲基)吡啶复合物

[0088] 在惰性气氛手套箱(Ar)中,将4-(三氟甲基)吡啶(2.00g,0.0136mol)加入到干燥的NALGENE瓶。然后,将三氟化硼乙醚(2.30g,0.0162mol)缓慢添加,从而使固体沉淀形成。在所有的三氟化硼乙醚加入之后,将反应混合物在冷冻机中冷却至-20℃过夜以促进晶体生长。在第二天早晨,在高真空下于45℃对产物真空汽提以除去残余挥发物。产物的外观范围为无色至浅黄色的无定形至结晶固体。通过¹H核磁共振光谱来确认产物的同一性。

[0089] 制备1:1三氟化硼2-氟吡啶复合物

[0090] 在惰性气氛手套箱(Ar)中,将2-氟吡啶(1.20g,0.0124mol)加入到干燥的NALGENE瓶。然后,将三氟化硼乙醚(2.30g,0.0162mol)缓慢添加,从而使固体沉淀形成。在所有的三氟化硼乙醚加入之后,将反应混合物在冷冻机中冷却至-20℃过夜以促进晶体生长。在第二天早晨,在高真空下于45℃对产物真空汽提以除去残余挥发物。产物的外观范围为无色至浅黄色的无定形至结晶固体。

[0091] 制备1:1三氟化硼3,4-二甲基吡啶复合物

[0092] 在惰性气氛手套箱(Ar)中,将3,4-二甲基吡啶(1.50g,0.0140mol)添加到干燥的NALGENE瓶。然后,将三氟化硼乙醚(2.30g,0.0162mol)缓慢添加,从而使固体沉淀形成。在所有的三氟化硼乙醚加入之后,将反应混合物在冷冻机中冷却至-20℃过夜以促进晶体生长。在第二天早晨,在高真空下于45℃对产物真空汽提以除去残余挥发物。产物的外观范围为无色至浅黄色的无定形至结晶固体。通过¹H和¹⁹F核磁共振光谱来确认产物的同一性。

[0093] 制备1:1三氟化硼4-乙烯基吡啶复合物

[0094] 在惰性气氛手套箱(Ar)中,将4-乙烯基吡啶(1.50g,0.0142mol)加入到干燥的NALGENE瓶。然后,将三氟化硼乙醚(2.30g,0.0162mol)缓慢添加,从而使固体沉淀形成。在所有的三氟化硼乙醚加入之后,将反应混合物在冷冻机中冷却至-20℃过夜以促进晶体生长。在第二天早晨,在高真空下于45℃对产物真空汽提以除去残余挥发物。产物的外观范围为无色至浅黄色的无定形至结晶固体。通过¹H和¹¹B核磁共振光谱来确认产物的同一性。

[0095] 制备1:1三氟化硼3-氟吡啶复合物

[0096] 在惰性气氛手套箱(Ar)中,将3-氟吡啶(1.50g,0.0154mol)加入干燥的NALGENE瓶。然后,将三氟化硼乙醚(2.30g,0.0202mol)缓慢添加,从而引起固体沉淀形成。在所有的三氟化硼乙醚加入之后,将反应混合物在冷冻机中冷却至-20℃过夜以促进晶体生长。在第二天早晨,在高真空下于45℃对产物真空汽提以除去残余挥发物。产物的外观范围为无色至浅黄色的无定形至结晶固体。通过¹H核磁共振光谱来确认产物的同一性。

[0097] 制备1:1五氟化磷吡啶复合物

[0098] 将吡啶(12.56g,0.1588mmol)加入到Parr反应器的烘箱干燥的主体。在加入吡啶之后,反应器完全组装、密封并且然后在干冰浴中冷却。一旦冷却,使用吸水器真空泵将反应器的内容物抽真空。在允许内容物升温至室温时,搅拌反应器的内容物。然后,经由增强的压力管在室温下将五氟化磷气体(10.00g,0.7939mmol)加入到排空的反应器。在加入PF₅期间,反应器内的温度突升至53℃,指示发生了放热反应。将反应混合物在室温下搅拌过

夜。第二天早晨,将整个Parr反应器转移到氮气手套箱,在该氮气手套箱中,打开Parr反应器,显示出固体产物。粗产物用10mL份庚烷洗涤三次,然后转移到升华设备,在该设备中粗产物在120℃、 10^{-2} 托下通过真空升华来纯化。固体产物的外观范围为无色至浅黄色的无定形至结晶固体。通过 ^1H 和 ^{19}F 核磁共振光谱来确认产物的同一性。

[0099] 电解质的制备

[0100] 在本文所报道的研究中,使用1M $\text{LiPF}_6\text{EC:EMC}$ (3重量%:7重量%的比率,巴斯夫公司(BASF))作为对照电解质。在表1中列出的各种路易斯酸:路易斯碱复合物电解质添加剂单独添加或与其它添加剂组合地添加到电解质。在电解质中以指定重量百分比加入添加剂组分。其它电解质添加剂也用于其中指示的比较例中。这些包括但不限于碳酸亚乙烯酯(VC)、丙-1-烯-1,3-磺内酯(PES)、磷酸三烯丙酯(TAP)、硫酸乙烯酯[1,3,2-二氧杂硫杂环戊烷-2,2-二氧杂环己烷(DTD)] BF_3 :乙醚(BFE)和 BF_3 :碳酸二甲酯(BFC)。

[0101] 在基础电解质溶液中测量每种添加剂的溶解度,并且该溶解度在表1中报告。所有添加剂具有可用作电解质添加剂的足够溶解度(>0.1重量%)。

[0102] 表1:路易斯酸:路易斯碱电解质添加剂的溶解度

[0103]

路易斯酸: 路易斯碱复合物	在 1M $\text{LiPF}_6\text{EC:EMC}$ 3:7 中的溶解度, 按重量计
三氟化硼吡啶 (1:1)	>2%
三氟化硼 2,6-二甲基吡啶 (1:1)	>2%
三氟化硼吡嗪 (2:1)	约 0.5%
三氟化硼 1-甲基咪唑 (1:1)	>2%
三氟化硼 1,8-二氮杂双环十一碳-7-烯 (1:1)	>2%
三氟化硼 4-二甲氨基吡啶 (1:1)	>2%
三氟化硼 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷 (2:1)	约 0.5%
三氟化硼三丁胺 (1:1)	>2%
三氟化硼 4-氟基吡啶 (1:1)	>2%
三氟化硼 4-(三氟甲基)吡啶 (1:1)	>2%
三氟化硼 2-氟吡啶 (1:1)	约 2%
三氟化硼 3,4-二甲基吡啶 (1:1)	>2%
三氟化硼 4-乙烯基吡啶 (1:1)	约 2%
三氟化硼 3-氟吡啶 (1:1)	>2%
五氟化硼吡啶 (1:1)	>2%

[0104] 电化学电池的制备

[0105] 从立方技术公司(中国湖南省株洲市天元区金龙路8号新马工业园,邮编412000)(Li-Fun Technology Corporation(Xinma Industry Zone,Golden Dragon Road,Tianyuan District,Zhuzhou City,Hunan Province,PRC,412000,China))获得无电解质的干 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}]\text{O}_2$ (NMC111)/石墨软包电池(240mAh),干 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}]\text{O}_2$ (NMC442)/石墨软包电池(240mAh)和 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ (NMC532)/石墨软包电池(220mAh)。电池中的电极组合物如下:正极-96.2%:1.8%:2.0%=活性物质:炭黑:PVDF粘结剂;负极95.4%:1.3%:1.1%:1.2%=活性物质:炭黑:CMC:SBR。正极涂层具有105 μm 的厚度并且被压延至3.55g/cm³的密度。负极涂层具有110 μm 的厚度并且被压延至1.55g/cm³的

密度。正极涂层具有 $16\text{mg}/\text{cm}^2$ 的面密度,并且负极涂层具有 $9.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的面密度。正极尺寸为 $200\text{mm}\times 26\text{mm}$,并且负极尺寸为 $204\text{mm}\times 28\text{mm}$ 。除了箔端部一侧上的小区域以外,两个电极的两侧均被涂布。所有软包电池在中国均是在无电解质下被密封。填充电解质之前,将电池在略低于热密封处切割并在 80°C 下真空干燥14小时,以除去任何残留的水。然后将电池立即转移至充满氩气的手套箱中进行填充和真空密封。用于 $4.4\text{V}/40^\circ\text{C}$ 存储实验、 $4.5\text{V}/40^\circ\text{C}$ 存储实验和长期循环实验的NMC/石墨软包电池填充 0.9g 电解质,而用于 $4.4\text{V}/60^\circ\text{C}$ 存储实验的相同软包电池充满 0.75g 电解质。填充后,使用小型真空密封机(MSK-115A,MTI公司)将电池真空密封。首先,将电池置于 $40.0\pm 0.1^\circ\text{C}$ 的温箱中,其中电池在 1.5V 下保持24小时,以完成润湿。然后,在 11mA (C/20)下将电池充电至 3.8V 。在此步骤之后,将电池转移并移入手套箱中,切开以释放所生成的气体,然后再次真空密封。在脱气后,如下所述,在 3.8V 下测量电池的阻抗谱。准备用于 4.5V 操作的NMC/石墨电池在 4.5V 下第二次脱气。对于NMC111和NMC442测量并记录在形成到 3.8V 以及 3.8V 和 4.5V 之间期间产生的气体量。测量并且为NMC532记录在形成到 3.5V 以及 3.5V 和 4.5V 之间期间产生的气体量。

[0106] 超高精度循环测试协议

[0107] 在加拿大哈利法克斯的达尔豪斯大学(Dalhousie University(Halifax,CA)),在 $40\pm 0.1^\circ\text{C}$ 下,使用与C/20对应的电流,使用超高精度充电器(UHPC)在 3.0V 和 4.2V 之间或 3.0V 和 4.4V 之间对电池进行循环15次,其中作出比较。在测试之前,一些电池存储,然后UHPC循环至使它们的负极SEI成熟。在UHPC循环期间,测量库仑效率、充电终点容量滑移、气体体积、电荷转移阻抗上升。库仑效率是给定循环的放电容量与充电容量的比率。充电终点容量滑移定义为在每个充电循环的情况下充电终点的顶点向更高容量滑移的程度。通常通过从先前循环的充电容量减去给定循环的充电容量来测量充电终点容量滑移。

[0108] 电化学存储测试协议

[0109] 这些测试中所用的循环/存储过程描述如下。首先将电池充电至 4.4V 或 4.5V ,并再分两次放电至 2.8V 。然后以C/20(11mA)的电流将电池充电至 4.4V 或 4.5V ,然后保持在 4.4V 或 4.5V ,直到所测得的电流降至C/1000。存储前,使用Maccor系列4000循环仪制备电池。在循环前处理后,将电池小心地移动至存储系统,每6小时监测一次该存储系统的开路电压。在NMC442/石墨电池的情况下,存储实验在 $40\pm 0.1^\circ\text{C}$ 下进行总存储时间500h,或在 $60\pm 0.1^\circ\text{C}$ 下进行总存储时间350h,或在NMC532/石墨电池的情况下进行500h。在存储之前和之后测量电压降、阻抗和电池体积。

[0110] 长期循环测试

[0111] 在 4.2V 和 4.4V 进行长期循环。在 $55\pm 0.1^\circ\text{C}$ 下使用中国深圳的新威(Neware(Shenzhen,China))充电系统,以 80mA 在 2.8V 和 4.2V 之间对NMC111/石墨电池进行充电和放电,同时在 2.8V 和 4.4V 之间对NMC442/石墨电池进行循环。在500次循环之后,测量容量保留、阻抗上升和电池体积增加。

[0112] 与存储相关的电压降的测量

[0113] 在 60°C 历时350小时的存储或在 40°C 历时500小时的存储之前和之后,测量锂离子软包电池的开路电压。电压降(ΔV)在公式1中进行描述。

[0114] $\Delta V = \text{存储前的电压} - \text{存储后的电压}$ 公式1

[0115] 电化学阻抗谱

[0116] 存储之前和之后,在NMC/石墨软包电池上进行电化学阻抗谱(EIS)测量。在转移至 $10.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的温箱之前,将电池充电或放电至3.80V。在 $10.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下从100kHz至10mHz以10mV的信号幅度以十个点为一组收集交流阻抗谱。在表3中记录的阻抗上升(ohm)根据以下公式计算:

[0117] $\Delta R = \text{存储后的阻抗} - \text{存储前的阻抗}$ 公式2

[0118] 气体逸出的测定

[0119] 使用离位(静态)气体测定方法来测量形成期间和循环期间逸出的气体。使用阿基米德原理进行测量,其中电池悬挂于天平并浸入液体中。测试前与测试后的悬浮在流体中的电池重量的改变与由于对浮力的影响而产生的电池体积改变直接相关。电池质量变化 Δm 、所悬挂流体的密度 ρ 与电池体积的变化 Δv 相关,其关系为:

[0120] $\Delta v = -\Delta m / \rho$ 公式3

[0121] 通过将软包电池悬挂于附接在岛津天平(AUW200D)下的细丝“勾”来进行离位测量。该软包电池浸入 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 下的一烧杯去离子“超纯”水($18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)中进行测量。

[0122] 比较例1至比较例8和实施例1至实施例20

[0123] 将表1中所示的添加剂加入到含有在如表2中描述以按重量计3:7EC:EMC中含有1.0M LiPF_6 的所配制电解质储备溶液中。然后,这些电解质用于含有NMC阴极和石墨阳极的锂离子软包电池。

[0124] 表2:添加到所配制电解质溶液的添加剂

实施例	添加剂和添加量(在所配制电解质中的重量%添加剂)
比较例1	无
比较例2	2%碳酸亚乙烯酯(VC)
比较例3	1%三氟化硼乙醚(1:1)
比较例4	2%三氟化硼乙醚(1:1)
比较例5	1%三氟化硼碳酸二甲酯(1:1)
比较例6	2%三氟化硼碳酸二甲酯(1:1)
[0125] 比较例7	2%丙-1-烯-1,3-磺内酯(PES)
比较例8	2%磷酸三烯丙酯(TAP)
实施例1	0.5%三氟化硼吡啶(1:1)
实施例2	1%三氟化硼吡啶(1:1)
实施例3	1.5%三氟化硼吡啶(1:1)
实施例4	1%三氟化硼2,6-二甲基吡啶(1:1)
实施例5	0.5%三氟化硼吡嗪(2:1)
实施例6	0.5%三氟化硼1,4-二氮杂二环-[2.2.2]辛烷(2:1)

[0126]

实施例 7	1%三氟化硼 4-二甲氨基吡啶 (1:1)
实施例 8	1%三氟化硼 1,8-二氮杂双环十一碳-7-烯 (1:1)
实施例 9	1%三氟化硼三丁胺 (1:1)
实施例 10	1%五氟化硼吡啶 (1:1)
实施例 11	1%三氟化硼 4-乙烯基吡啶 (1:1)
实施例 12	1%三氟化硼 2-氟吡啶 (1:1)
实施例 13	1%三氟化硼 3,4-二甲基吡啶 (1:1)
实施例 14	2%三氟化硼吡啶 (1:1)
实施例 15	2%三氟化硼 3-氟吡啶 (1:1)
实施例 16	2%三氟化硼 4-(三氟甲基)吡啶 (1:1)
实施例 17	2%三氟化硼 3,4-二甲基吡啶 (1:1)
实施例 18	2%三氟化硼 4-乙烯基吡啶 (1:1)
实施例 19	2%三氟化硼 2-氟吡啶 (1:1)
实施例 20	2%三氟化硼 4-氰基吡啶 (1:1)
实施例 21	2%五氟化硼吡啶 (1:1)

[0127] 如上所述,含有NMC442阴极和石墨阳极的锂离子软包电池在4.4V和60℃下存储。电压降、阻抗上升和气体逸出的结果汇总于表3中。数据明确地指示,含有本发明的路易斯酸:路易斯碱复合物作为电解质添加剂的电解质减小在高温和高压下存储的电压降、阻抗上升和气体产生。

[0128] 表3:在60℃和4.4V存储后的NMC442/石墨电池性能度量

[0129]

电解质	电压降 (V)	阻抗上升 (Ohm)	Δ 气体体积 (mL)
比较例1	0.17	0.34	0.63
实施例2	0.14	0.24	0.40
实施例4	0.17	0.11	0.48
实施例5	0.17	0.10	0.38
实施例6	0.15	0.25	0.22
实施例7	0.14	0.11	0.54
实施例8	0.16	0.21	0.46
实施例9	0.09	0.07	0.29
实施例10	0.10	0.07	0.07

[0130] 如上所述,含有NMC442阴极和石墨阳极的锂离子软包电池在4.4V和40℃下存储。电压降结果汇总于表4。数据明确地指示,含有本发明的路易斯酸:路易斯碱复合物作为电解质添加剂的电解质减小在高温和高压下存储的电压降、阻抗上升和气体产生。

[0131] 表4:在40℃和4.4V下存储后的NMC442/石墨电池性能度量

[0132]

电解质	电压降 (V)	阻抗上升 (Ohm)	Δ 气体体积 (mL)
比较例3	0.16	0.14	0.015
比较例4	0.24	0.26	0.034
比较例5	0.20	0.08	0.027

比较例6	0.22	0.57	0.174
实施例2	0.12	0.12	-0.003
实施例3	0.11	0.05	-0.004
实施例11	0.12	0.01	-0.006
实施例12	0.13	-0.10	0.003
实施例13	0.11	-0.07	-0.004

[0133] 表5示出用于在40℃和4.4V下循环的NMC442/石墨软包电池的超高精度循环数据。与比较例2(具有2%VC添加剂)相比,关于库仑效率(CE)、充电终点容量滑移、气体体积改变和电荷转移阻抗上升,含有在本发明中公开的添加剂的电解质提供能与之相比或更好的性能。

[0134] 表5:在40℃和4.4V下UHPC循环时的NMC442/石墨电池性能度量

[0135]

电解质	比较例	充电滑移 (mAh/循环)	Δ 气体体积 (mL)	R_{ct} (Ohm)
比较例 2	0.9973	0.31	0.03	4.19
实施例 2	0.9982	0.29	0.04	1.21
实施例 3	0.9983	0.30	0.05	0.48
实施例 11	0.9981	0.28	0.02	0.83
实施例 12	0.9981	0.34	0.04	0.37
实施例 13	0.9977	0.36	0.05	0.41

[0136] 在55℃和4.4V下对NMC442/石墨软包电池进行循环。表6示出关于长期循环测试的容量保留、阻抗上升和电池体积增加。与比较例8(具有2%TAP添加剂)相比,显然具有本发明中公开的添加剂的所有电池示出更好的循环性能。

[0137] 表6:在55℃和4.4V下长期存储时的NMC442/石墨电池性能度量

电解质	容量保留%	阻抗上升 (Ohm)	Δ 气体体积 (mL)
比较例 8	52.1	3.65	0.35
实施例 14	73.7	-0.21	0.24
实施例 15	68.4	0.11	0.22
实施例 16	67.6	1.01	0.16
实施例 17	65.5	0.96	0.33
实施例 18	65.3	1.65	0.18
实施例 19	65.1	0.21	0.20
实施例 20	63.2	1.93	0.22

[0140] 如上所述,含有NMC442阴极和石墨阳极的锂离子软包电池在4.5V和40℃下存储。电压降结果汇总在表7中并且明显地示出,含有本发明的路易斯酸:路易斯碱复合物作为电解质添加剂的电解质改善电池在高温和高电压下的存储性能。

[0141] 表7:在40℃和4.5V下存储后的NMC442/石墨电池性能度量。

[0142]

电解质	电压降 (V)	阻抗上升 (Ohm)	Δ 气体体积 (mL)
-----	---------	------------	--------------------

比较例1	0.22	0.45	0.017
比较例3	0.29	0.41	0.056
比较例5	0.26	0.17	0.027
比较例7	0.18	-0.43	0.039
实施例1	0.16	0.28	-0.002
实施例2	0.15	0.13	-0.003
实施例12	0.17	0.02	0.017
实施例13	0.16	0.05	0.008

[0143] 对NMC111/石墨电池进行充电并且在55℃下在2.8和4.2V之间以80mA放电。图2示出在55℃下在延长测试期间(约6个月)NMC111/石墨电池的放电容量对循环次数。为了将曲线清楚地比较,电池的容量归一化到相同初始值(210mAh)。实际容量在205mAh至217mAh的范围内。具有对照电解质的电池在首个200次循环中失去其初始容量的20%以上。图2清楚地示出,与比较例1和比较例2相比,实施例2显著改善锂离子电池的循环寿命。

[0144] NMC442/石墨电池在55℃下于2.8V和4.4V之间循环。图3示出在强度很高的循环条件下含有不同添加剂的NMC442/石墨软包电池的放电容量对循环次数。在55℃和80mA电流(~速率C/3)下,在无钳位的情况下将电池在2.8V和4.4V之间循环,因此生成的气体将促进电池组压力的损失。在500次循环(超过4个月)之后,所有这些电池保留小于80%的其初始容量,但实施例14执行得最好。与比较例8(具有2%TAP添加剂)相比,具有本发明中公开的添加剂的电池示出在高电压(4.4V)和高温(55℃)下的有希望的长期循环结果。

[0145] 如上所述,含有NMC532阴极和石墨阳极的锂离子软包电池在4.5V和60℃下存储。电压降结果汇总于表8中并且明显地示出,含有本发明的路易斯酸:路易斯碱复合物作为电解质添加剂的电解质改善在高温和高电压下电池的存储性能。在这些存储条件下生成的气体的量还极大地减少。

[0146] 表8:在60℃和4.5V下存储时的NMC532/石墨电池性能度量。

[0147]

电解质	电压降 (V)	阻抗上升 (Ohm)	Δ 气体体积 (mL)
比较例1	0.42	85	0.66
实施例22	0.24	84	0.13

[0148] 用Si合金阳极制备电化学电池。

[0149] 从立方技术公司(中国湖南省株洲市天元区金龙路8号新马工业园,邮编412000 (Li-Fun Technology Corporation(Xinma Industry Zone,Golden Dragon Road, Tianyuan District,Zhuzhou City,Hunan Province,PRC,412000,China))获得无电解质的干软包电池(200mAh)。电池中的电极组合物如下:正极-96.2%:1.8%:2.0%=LiCoO₂:炭黑:PVDF粘结剂;负极-17.2%:62.8%:10%:10%=Si合金(C7-6W34,3M公司):石墨(MAGE,日立化学公司(Hitachi Chemical)):导电性碳(KS6L,蒂姆科尔公司(Timcal)):粘结剂(250k LiPAA)。正极涂层具有93μm的厚度。负极涂层具有44μm的厚度,6.6mg/cm²的添加量并且压延至孔隙率30%。正极尺寸为187mm×26mm,并且负极尺寸为191mm×28mm。这些电池被称为LiFunSi-v1。

[0150] 从立方技术公司获得另一批干软包电池(200mAh)它们与LiFunSi-v1电池相同,不

同之处在于负极制剂改变为15%:72.3%:10%:1.5%:1.2%=Si合金(C7-4A36,3M公司(3M Company)):石墨(MAGE,日立化学公司):导电性碳(KS6L,蒂姆科尔公司):SBR(X3,瑞翁株式会社(Zeon)):CMC(2200,Diacell)。这些被称为LiFunSi-v2。

[0151] 两个电极均在两个侧面上涂覆,不同之处在于在箔端部处的一个侧面上的小区域。所有软包电池在中国均是在无电解质下被密封。在电解质填充之前,将电池在略低于热密封处切割并且在80℃下真空干燥至少14小时,以在干燥室中除去露点为-40℃的任何残留水。当仍在干燥室中时,用电解质填充电池并且真空密封。用0.65mL电解质填充所有的软包。填充后,用真空密封机(MSK-115A,MTI公司(MTI Corp.))将电池真空密封。首先,将电池充电至2V,然后使开路静置12小时,然后再次充电2V,然后静置12小时。然后电池在10mA(C/20)下充电至最高达3.8V,拿到干燥室,切开以释放所生成的气体,并且然后再次真空密封。然后将电池在10mA(C/20)下充电至最高达4.35V,并且在10mA(C/20)下放电至2.75V。该形成在与随后循环相同的温度下执行。任一个室温(22℃或45℃)。

[0152] Si合金电池的室温循环

[0153] LiFunSi-v1电池在处于22±2℃的温度受控室中用Neware BTS4000循环仪进行循环。在上述形成循环之后,将电池在100mA(C/2)下充电至最高达4.35V,并保持在4.35V,直到电流降至10mA(C/20),然后使开路静置15分钟,然后在100mA(C/2)下放电,直到电压达到2.75V,并且然后使开路静置15分钟。重复该循环,并且每50次循环执行慢循环,其由在10mA(C/20)下至最高达4.35V,静置15分钟,在10mA下放电降至2.75V并且静置15分钟构成。该循环过程执行至少200次循环。表9列出电解质中所使用的添加剂。使用所列出的添加剂、10% FEC、以及具有1M LiPF₆的其余部分EC/EMC 3/7来配制电解质。

[0154] 表9:用于在Si合金电池中的评估的制备电解质

[0155]

	添加剂
比较例9	无
实施例22	2%五氟磷酸吡啶(1:1)
实施例23	2%三氟化硼吡啶(1:1)

[0156] 电池的性能通过200次循环后的容量保留来定量。表10列出电池的性能并且示出添加剂已经引起改善的循环。

[0157] 表10:在室温循环下Si合金电池的放电保留数据

[0158]		电池 ID	循环 1 放电容量 (mAh)	循环 200 放电容量 (mAh)	保留 (循环 200/循环 1)
	比较例 9	32008p1c	210	169	80.5%
	实施例 23	32604p2c	203	170	83.9%
	实施例 24	32627p2b	199	166	83.5%

[0159] Si合金电池的高温、高精度循环

[0160] 如上所述,用在表11中列出的电解质和添加剂以及具有1M LiPF₆的其余部分EC/EMC 3/7填充LiFunSi-v2电池。在保持为45±0.1℃的温度受控室中,在超高精度循环仪UHPCv1(加拿大新斯科舍省哈里法克斯Novonix公司(Novonix,Halifax,NS,Canada))上形

成电池并进行循环。通过在20mA (C/10) 下充电至最高达4.35V,使开路静置15分钟,在20mA下放电降至2.75V并且静置开路15分钟来使电池循环。执行至少40次循环。

[0161] 表11:用于Si合金电池的高温、高精度循环的电解质制备

[0162]

	电池ID	电解质,添加剂
比较例10	32902p[12]	10%FEC
实施例24	32903p[12]	10%FEC,2%三氟化硼吡啶(1:1)
实施例25	32904p[12]	5%FEC,2%三氟化硼吡啶(1:1)
实施例26	32905p[12]	2%FEC,5%三氟化硼吡啶(1:1)

[0163] 表12示出CE、容量和保留。具有路易斯复合物添加剂的样品示出更好的CE和容量保留。

[0164] 表12:用于Si合金电池的数据

[0165]

	电池ID	CE (平均循环 35-40 次)	循环 1 容量 (mAh)	循环 40 容量 (mAh)	保留 (循环 40/循环 1)
比较例 10	32902p2c	0.9960	215.1	177.6	82.6%
实施例 24	32903p2c	0.9966	214.1	192.0	89.7%
实施例 25	32904p2c	0.9965	213.3	190.1	89.1%
实施例 26	32905p1c	0.9962	199.6	176.0	88.2%

[0166] 在至少40次循环之后,将电池从循环仪取出。对比实施例Si2电池已经生成气体,从而足以建立比环境大气压更大的内部气体压力。另一方面,实施例Si3至Si5保持其原始外观。

[0167] 因此,路易斯复合物添加剂与Si合金材料组合提供显著益处,包括增加的容量保留和改善的库仑效率。此外,除了增加的容量保留和改善的库仑效率之外,与氟代碳酸亚乙酯(FEC)组合获得附加的益处,路易斯复合物添加剂抑制气体生成。

[0168] 从立方技术公司获得的干软包电池(200mAh)(被称为LiFunSi-v2)用于表13中。负极制剂为15%:72.3%:10%:1.5%:1.2%=Si合金(C7-4A36,3M公司):石墨(MAGE,日立化学公司):导电性碳(KS6L,蒂姆科尔公司):SBR(X3,瑞翁株式会社):CMC(2200,Diacell)。阴极为96.2%:1.8%:2.0%=LiCoO₂:炭黑:PVDF粘结剂。在电解质填充之前,将软包电池切开并且在80℃真空下干燥至少14小时以在干燥室中除去露点为-40℃的任何残留水。当仍在干燥室中时,用电解质填充电池并且真空密封。用0.65mL电解质填充所有的软包。填充后,用真空密封机(MSK-115A,MTI公司(MTI Corp.))将电池真空密封。基础电解质为LiPF₆/PC/EC/DEC=13重量%/25重量%/25重量%/37重量%。(PC=碳酸亚丙酯;EC=碳酸亚乙酯;DEC=碳酸二乙酯)。将如下表13中的添加剂分别添加到基础电解质中,并且减小DEC的相对含量,以便确保总和为100%。(FEC=氟代碳酸亚乙酯;DFEC=二氟碳酸亚乙酯;MMDS=1,5,2,4-二氧代二噻烷-2,2,4,4-四氧化物;TAP=磷酸三烯丙酯;PyBF₃=三氟化硼吡啶(1:1);PyPF₅=五氟化磷吡啶(1:1);HQ115=LiN(SO₂CF₃)₂,来自3M公司)。将含有如下表中的电解质的软包电池在室温下以C/20充电到3.9V并保持在3.9V,直到充电电流降至C/40。(1C=200mAh)。这些被称为形成步骤1(FM1)。在FM1之前和FM1之后的软包电池体积变化为在

FM1期间所产生气体(FM1_produced_Gas)的体积。(详细测量在“气体逸出的测定”节中描述)。

[0169] 表13:电解质类型和在形成步骤1期间Si软包电池的所产生气体的体积。

[0170]

样品列表	EL编号	添加剂	FM1产生的气体 (mL)
比较例11	AE32	2%MMDS/2%PyPF5	7.22
比较例12	AE23	2%MMDS/2%PyBF3	6.08
比较例13	AE34	2%TAP/2%PyPF5	5.97
比较例14	AE29	2%TAP/2%PyBF3	5.25
比较例15	AE30	无添加剂	5.15
实施例27	AE33	5%FEC/2%PyPF5	0.18
实施例28	AE20	5%FEC/2%MMDS/2%TAP/2%PyBF3	0.18
实施例29	AE35	5%FEC/2%MMDS/2%TAP	0.17
实施例30	AE24	5%FEC/2%PyBF3	0.16
实施例31	AE31	5%FEC/2%MMDS/2%PyPF5	0.16
实施例32	AE21	5%FEC/2%MMDS/2%TAP/2%PyBF3/4%HQ-115	0.16
实施例33	AE22	5%FEC/2%MMDS/2%PyBF3	0.16
实施例34	AE05	5%FEC/2%MMDS/2%TAP/2%PyPF5	0.04

[0171] 通过上表13,显而易见的是,含有PyBF3、PyPF5、MMDS和TAP的添加剂,但不含FEC的硅软包电池产生巨量气体。在含有FEC的情况下,所产生气体显著减少。换句话说讲,PyBF3、PyPF5、MMDS和TAP的添加剂将与FEC一起良好地工作。,

[0172] 从立方科技获得的干软包电池(200mAh)(被称为LiFunSi-v2)也用于评价表14中的电解质。在干软包电池用如表14中的电解质填充后,用真空密封机(MSK-115A,MTI公司(MTI Corp.))对该电池真空密封。在室温下通过形成步骤1(FM1)后,在适当压力下将电池夹在两块板之间并且在70℃老化4小时。然后将电池切开并且再次真空密封以去除所产生气体(脱气)。然后,使用C/20电流对电池进行涓流充电至4.35V,直到电流在室温降至C/40,然后放电至2.8V。最后,将电池脱气并且再次真空密封。

[0173] 在形成之后,将电池用100mA(C/2)充电至最高达4.35V,并保持在4.35V,直到电流降至10mA(C/20),然后使开路静置15分钟,然后在200mA(1C)下放电,直到电压达到3.0V,并且然后使开路静置15分钟。该循环过程执行至少500次循环。在室温下进行测试。在循环5次和循环200次时的容量示出在表14中。

[0174] 显然,当FEC和DFEC的总量为约10重量%或15%时,电池示出最佳容量保留。当FEC和DFEC的量为仅5重量%或20%时,性能显著更坏。

[0175] 表14:Si软包电池的电解质类型和容量保留

[0176]

样品列表	添加剂	电池 ID	循环5 (mAh)	循环200 (mAh)	保留(循环200/循环5)
比较例16	2%MMDS/2%TAP 2%PyPF5/5%FEC	42AE37	177.9	100.6	56.5%
实施例35	2%MMDS/2%TAP 2%PyPF5/5%FEC/5%DFEC	43AE38	171.6	146.7	85.5%
实施例36	2%MMDS/2%TAP 2%PyPF5/10%FEC/5%DFEC	44AE39	168.9	145.6	86.2%
比较例17	2%MMDS/2%TAP 2%PyPF5/10%FEC/10%DFEC	45AE40	156.2	108.0	69.1%

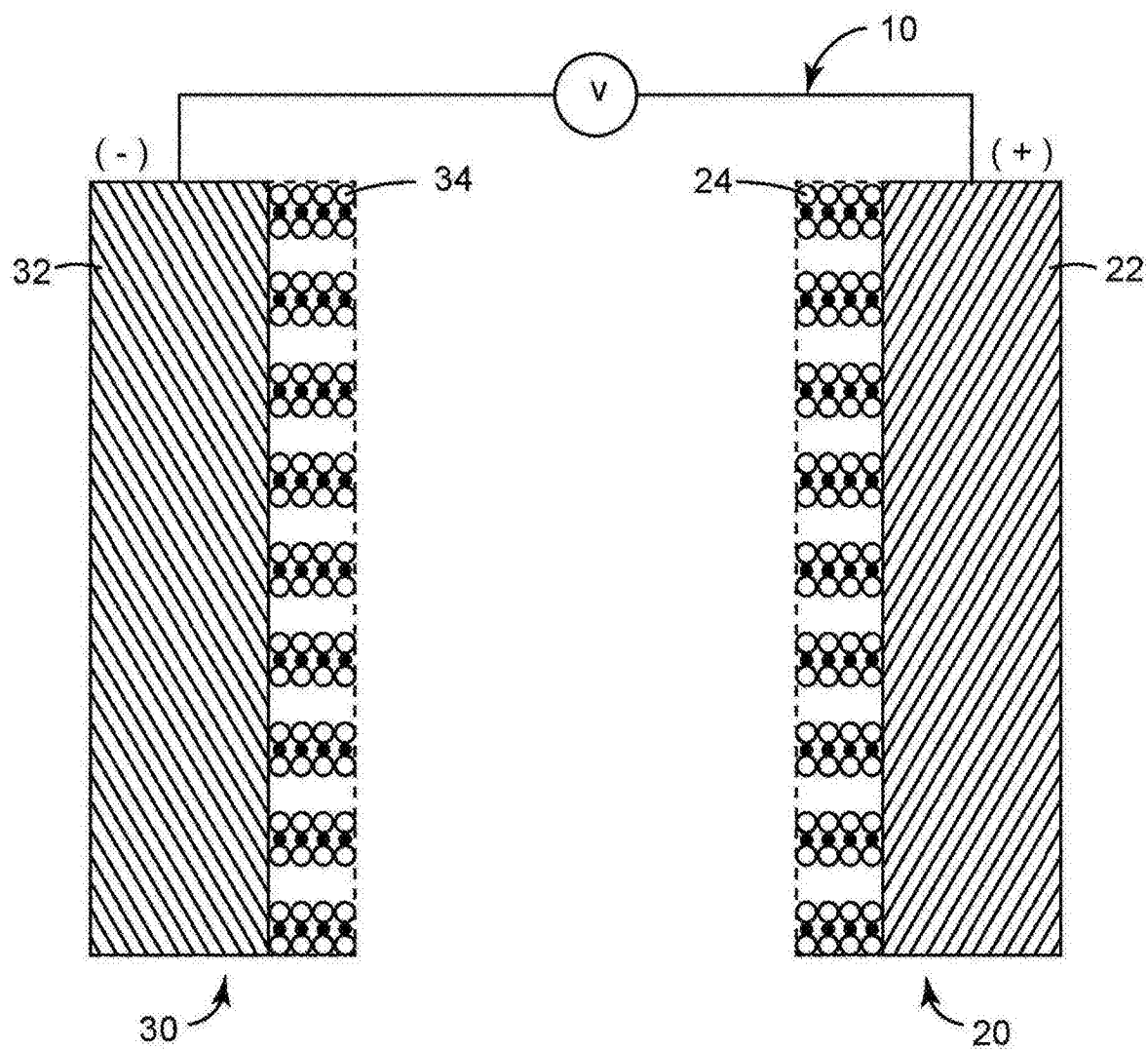


图1

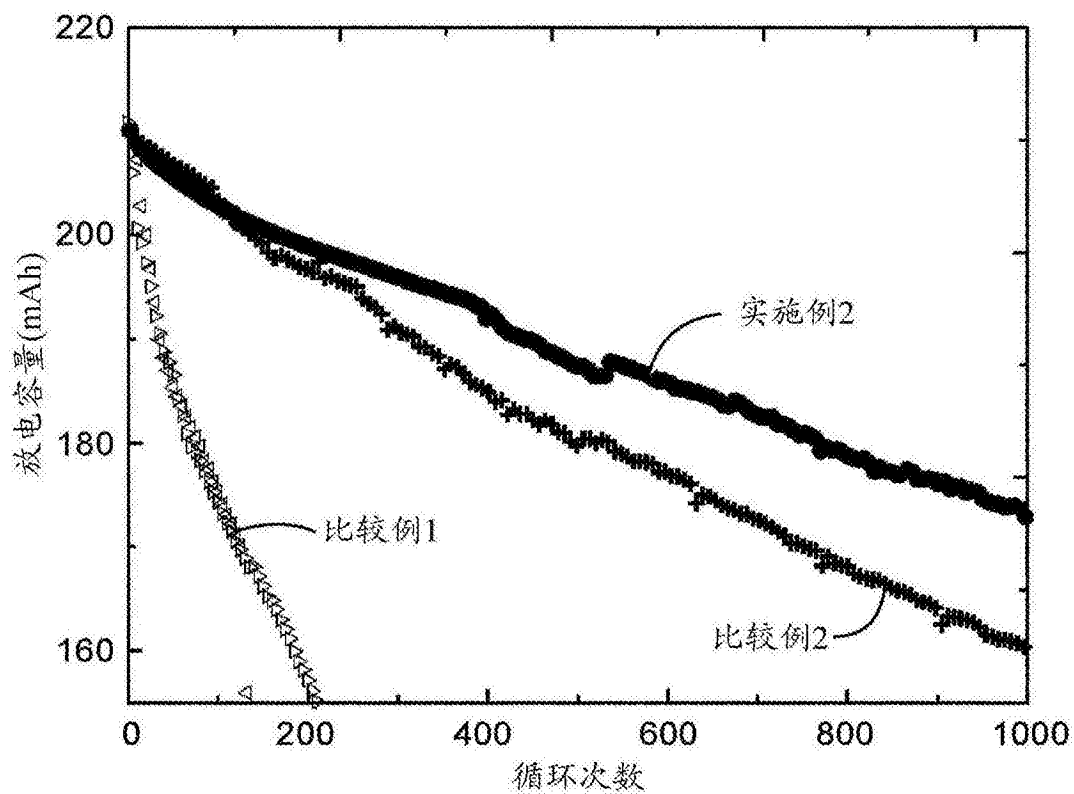


图2

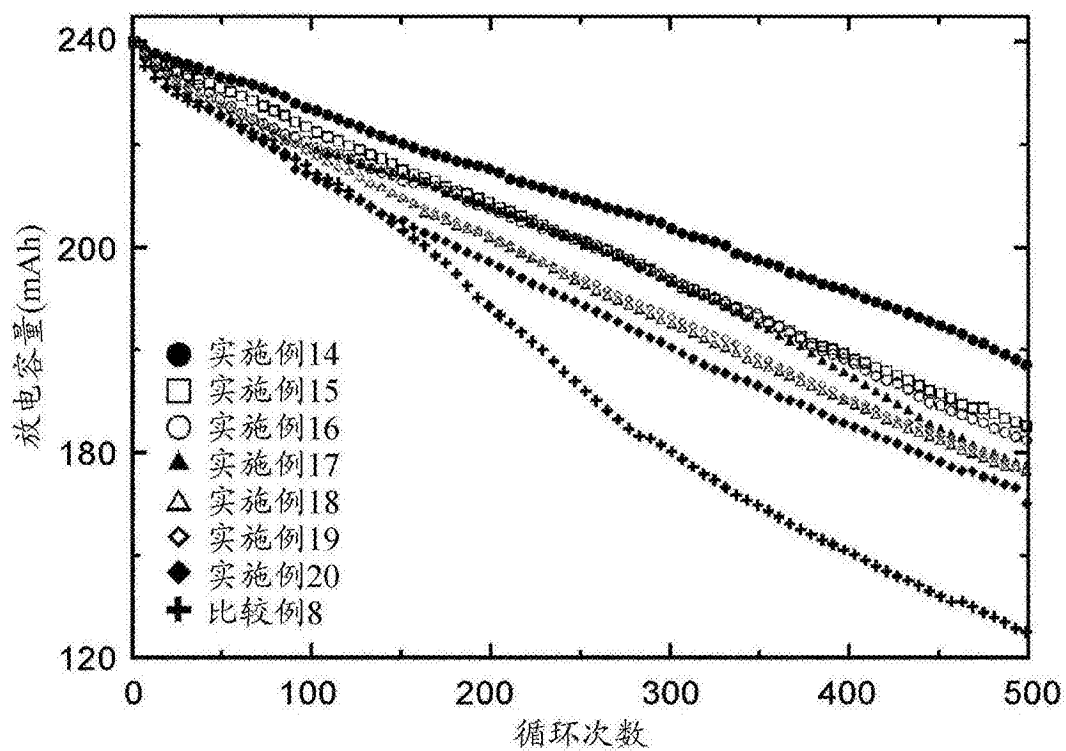


图3