

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 8 月 22 日 (22.08.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/169403 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0525 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/141066

(22) 国际申请日: 2023 年 12 月 22 日 (22.12.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310112712.1 2023年2月14日 (14.02.2023) CN

(71) 申请人: 珠海冠宇电池股份有限公司 (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号, Guangdong 519180 (CN)。

(72) 发明人: 邱亚明 (QIU, Yaming); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号, Guangdong 519180 (CN)。王海 (WANG, Hai); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号, Guangdong 519180 (CN)。李素丽 (LI, Suli); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号, Guangdong 519180 (CN)。

(74) 代理人: 北京布瑞知识产权代理有限公司 (BEIJING BRIGHT IP AGENCY CO., LTD.); 中国北

京市昌平区七北路 42 号院 3 号楼 12 层 3 单元 1202, Beijing 102200 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) Title: BATTERY

(54) 发明名称: 一种电池

(57) Abstract: A battery. The battery comprises a positive electrode sheet, a negative electrode sheet, a separator, and an electrolyte. Additives of the electrolyte comprise a phosphorous acid trinitrile compound and an alkyl polynitrile compound, and the battery meets the following relational expression: $A \geq B/10$, wherein A is the percentage content of the total mass of a first additive and a second additive accounting for the total mass of the electrolyte, B is the areal density of the positive electrode, and the unit is mg/cm^2 . The battery can solve the problems that the side reaction between an electrolyte and an electrode interface of a battery under a high voltage is great, and the high-temperature cycle performance and the high-temperature storage performance of the battery deteriorate significantly under the high voltage. Electrolyte additives of proper amounts are added according to the areal density of the positive electrode, so that the positive electrode has a very stable interface film and interface coordination effect, the stability of the electrolyte and the positive electrode interface is remarkably improved, the consumption of the electrolyte and the damage to the positive electrode structure in the battery cycle process are reduced, and the high-temperature cycle performance and the high-temperature storage performance of the battery under the high voltage are remarkably improved.

(57) 摘要: 一种电池, 所述电池包括正极片、负极片、隔膜和电解液, 所述电解液的添加剂包括亚磷酸三腈类化合物和烷基多腈类化合物, 所述电池满足如下关系式: $A \geq B/10$; 其中, A 为所述第一添加剂和第二添加剂的总质量占电解液总质量的百分含量; B 为所述正极的面密度, 单位 mg/cm^2 。所述电池能够解决高电压下电池的电解液和电极界面之间的副反应大, 高电压下电池的高温循环性能和高温存储性能明显恶化的问题。通过根据正极的面密度加入适量的电解液添加剂, 能够使得正极具有非常稳定的界面膜和界面配位效应, 显著提升电解液和正极界面的稳定性, 降低电池循环过程中对电解液的消耗和对正极结构的破坏, 显著改善电池在高电压下的高温循环性能和高温存储性能。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种电池

技术领域

本公开属于电池技术领域，具体涉及一种电池，特别是一种高温循环性能好、高温存储性能好的电池。

背景技术

近十年以来锂电技术突飞猛进，具备越来越高能量密度的同时还具备优秀的循环性能，从而在各种移动电子产品上得到广泛的应用，如手机、笔记本电脑、蓝牙耳机等，还在电动工具、电动汽车等动力领域得到越来越多的应用。如何进一步提高锂电池的能量密度，成为研究的重点和热点。

在不发生大的体系变更的情况下，电池能量密度的提高可通过简单的提升电池电压来实现。钴酸锂是常用的一种大规模商业化的高电压正极材料，提升电池充放电电压，不仅能提升平台电压，还能提升正极克容量，从而实现电池能量密度的增加。但是，电池电压的增加会使得电解液和正负极界面的副反应加剧，从而使得电池的循环性能出现恶化。

为了提升电池的高电压循环稳定性，除了调整电解液中的溶剂组分外，通过添加添加剂成为了最常用且有效的手段。但是，随着电池电压的进一步提升，通过添加添加剂的策略越来越难以起到足够的稳定电池高温高压性能的作用，开发新型有效正极保护策略就变得愈加重要。

发明内容

为了解决高电压下电池中电解液和电极界面之间的副反应大，高电压下电池的高温循环性能和高温存储性能明显恶化的问题，本公开提供一种电池。所述电池包括正极片、负极片、隔膜和电解液，所述电解液的添加剂包括亚磷酸

三腈类化合物和烷基多腈类化合物，通过正极的面密度和电解液添加剂之间的协同作用，能够使得正极具有非常稳定的界面膜和界面配位效应，显著提升电解液和正极界面的稳定性，降低电池循环过程中电解液的消耗和对正极结构的破坏，显著改善电池在高电压下的高温循环性能 and 高温存储性能。

本公开目的是通过如下技术方案实现的：

一种电池，所述电池包括正极片、负极片、隔膜和电解液，所述电解液包括锂盐、有机溶剂和第一添加剂和第二添加剂，所述第一添加剂包括亚磷酸三腈类化合物，所述第二添加剂包括烷基多腈类化合物；

所述电池满足如下关系式：

$$A \geq B/10;$$

其中，A为所述第一添加剂和第二添加剂的总质量占电解液总质量的百分含量；B为所述正极片的面密度，单位 mg/cm^2 。

根据本公开的实施方式，所述第一添加剂包括亚磷酸三腈类化合物，所述第二添加剂包括烷基多腈类化合物，两种添加剂能够共同作用在正极表面；具体的，所述亚磷酸三腈类化合物同时含有亚磷酸酯官能团和烷基多腈官能团，其中的亚磷酸酯官能团容易在正极被氧化形成富含磷的致密保护膜保护正极，同时成膜后会将烷基多腈官能团带入正极界面处，烷基多腈官能团和正极界面处的过渡金属之间具有较强的配位作用，一方面能够加强对正极的保护，另一方面还能够使得形成的含磷保护膜更加牢固。同时加入的烷基多腈类化合物可进一步在成膜薄弱部位或者破裂处与过渡金属进行配位，减少正极表面的保护膜未覆盖位点对电解液的氧化分解。

本申请研究发现，在电池不明显涨液的情况下，正极片的面密度B越高，对应的正极活性物质的含量越高，则电解液量相对正极活性物质的含量越低。当第一添加剂和第二添加剂的总质量占电解液总质量的百分含量保持不变时，正极片的面密度B越高，则第一添加剂和第二添加剂加入量相对正极活性物质的含量越低，若 $A < B/10$ ，无法形成足够的正极保护（即含磷的正极保护膜和正极过

渡金属配位），无法降低电池循环过程中电解液的消耗和对正极结构的破坏，显著恶化电池在高电压下（4.53V）的高温循环性能和高温存储性能，因此需要提高A的含量。当所述电池满足 $A \geq B/10$ 时，电解液添加剂才能够在正极表面形成牢固稳定的界面保护，且电解液添加剂的加入量能够很好地匹配正极面密度，有效提升正极表面界面保护膜的稳定性，显著提升电解液和正极界面的稳定性，降低电池循环过程中电解液的消耗和对正极结构的破坏，显著改善电池在高电压下（4.53V）的高温循环性能和高温存储性能。

根据本公开的实施方式，所述电池满足如下关系式：

$$A \geq 3/C;$$

其中，A为所述第一添加剂和第二添加剂的总质量占电解液总质量的百分含量；C为所述电池的保液系数，电池的保液系数是电池保液质量（g）与电池容量（Ah）的比值。

电池保液系数C越低，电池保液质量相对电池容量越低，电池保液质量相对正极活性物质的含量因此越低，要达到同样的正极保护效果，添加剂在电解液中的占比必须有所提升。研究发现，当 $A \geq 3/C$ 时，才能够在正极界面形成足够的界面保护，显著改善电池高电压下的高温循环和高温存储性能。

根据本公开的实施方式，所述第一添加剂和第二添加剂的总质量占电解液总质量的百分含量A为0.5%~5%。例如为0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1%、1.2%、1.5%、1.6%、1.8%、2.0%、2.2%、2.4%、2.5%、2.6%、2.7%、2.8%、3.0%、3.4%、3.5%、4%、4.5%、4.8%或5%。第一添加剂和第二添加剂的质量占比在上述范围时，有利于电解液添加剂在正极表面形成更牢固稳定的界面保护，显著提升电解液和正极界面的稳定性，有效改善电池在高电压下的高温循环性能和高温存储性能。

根据本公开的实施方式，所述正极片的面密度B为 $5\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 30\text{mg}/\text{cm}^2$ 。例如为 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $6\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $7\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $8\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $9\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $12\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $13\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $18\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $22\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $23\text{mg}/\text{cm}^2$ 、 $24\text{mg}/\text{cm}^2$ 、

25mg/cm²、26mg/cm²、28mg/cm²或30mg/cm²。在一些实施方式中，所述正极片的面密度过高（如大于30mg/cm²）会导致正极片过厚，使得电池的动力学性能差而无法正常工作，所述正极的面密度过低（如小于5mg/cm²）会导致电池整体能量密度过低，无法满足应用需求。

根据本公开的实施方式，所述保液系数C为1 g/Ah-2 g/Ah。例如为1.0 g/Ah、1.1 g/Ah、1.2 g/Ah、1.3 g/Ah、1.4 g/Ah、1.5 g/Ah、1.6 g/Ah、1.7 g/Ah、1.8 g/Ah、1.9 g/Ah、2.0 g/Ah。保液系数太低会导致电解液含量（电池保液质量）太少，电池循环显著恶化。保液系数太高会导致电池的能量密度过低，无法满足实际应用需求。保液系数简单的测试方法如下：将电芯0.2C充电至截止电压后再0.2C放电至截止电压，得到电芯容量DC，后将电芯整体称重为G1，后将电芯拆解，拆解后电芯整体用大量DMC（碳酸二甲酯）浸泡，后将浸泡后的电芯充分烘干，再称重为G2，则保液系数为(G1-G2)/DC。

根据本公开的实施方式，所述电池满足如下关系式：

$$2A/3 \geq X \geq A/5$$

其中，X为所述亚磷酸三腈类化合物的质量占电解液总质量的百分含量。

根据本公开的实施方式，当所述电池满足 $2A/3 \geq X \geq A/5$ 时，电解液中的亚磷酸三腈类化合物和烷基多腈类化合物之间能够更好的发挥协同作用，形成足够充分和牢固的保护层。

根据本公开的实施方式，所述电池满足如下关系式：

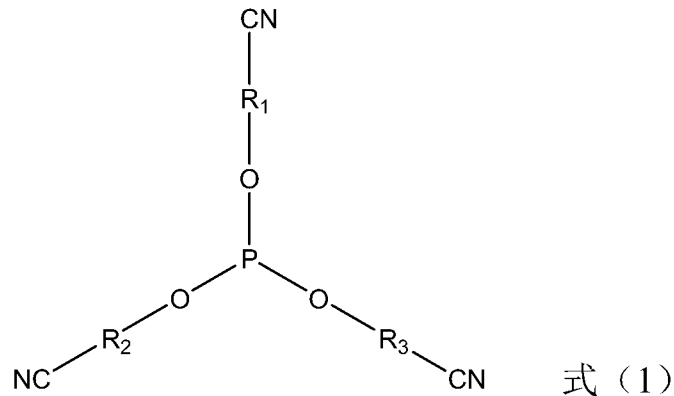
$$Y = A - X$$

其中，Y为所述烷基多腈类化合物的质量占电解液总质量的百分含量。

根据本公开的实施方式，所述亚磷酸三腈类化合物的质量占电解液总质量的百分含量X为0.1%~3.3%，例如为0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1.0%、1.1%、1.2%、1.3%、1.4%、1.5%、1.6%、1.7%、1.8%、1.9%、2%、2.1%、2.2%、2.3%、2.4%、2.5%、2.6%、2.7%、2.8%、2.9%、3.0%、3.1%、3.2%或3.3%，优选为0.5%~2.5%。优选亚磷酸三腈类化合物的质量占比，

能够进一步加强对正极的保护，提升电池在高电压下的高温循环性能和高温存储性能。

根据本公开的实施方式，所述亚磷酸三腈类化合物具有式（1）所示结构式：



式（1）中， R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同，彼此独立地包括无取代或任选被一个、两个或更多个 R_a 取代的 C_{1-10} 亚烷基、 C_{6-12} 亚芳基、 $-\text{C}_{1-10}$ 亚烷基- $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_{1-10}$ 亚烷基-；每一个 R_a 相同或不同，彼此独立地包括卤素、 C_{1-10} 烷基。

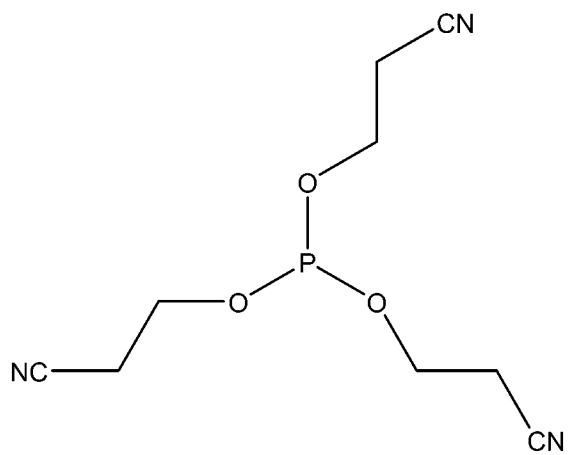
根据本公开的实施方式，式（1）中， R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同，彼此独立地包括无取代或任选被一个、两个或更多个 R_a 取代的 C_{1-6} 亚烷基、 C_{6-8} 亚芳基、 $-\text{C}_{1-6}$ 亚烷基- $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_{1-6}$ 亚烷基-；每一个 R_a 相同或不同，彼此独立地包括卤素、 C_{1-6} 烷基。

根据本公开的实施方式，式（1）中， R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同，彼此独立地包括无取代或任选被一个、两个或更多个 R_a 取代的 C_{1-3} 亚烷基、亚苯基、 $-\text{C}_{1-3}$ 亚烷基- $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_{1-3}$ 亚烷基-；每一个 R_a 相同或不同，彼此独立地包括卤素、 C_{1-3} 烷基。

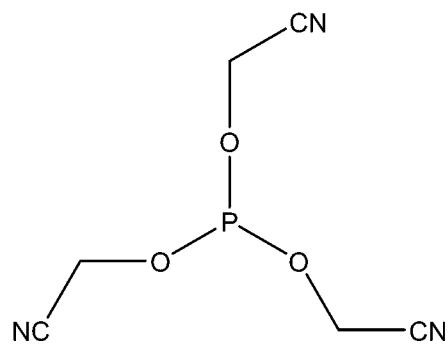
根据本公开的实施方式，式（1）中， R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同，彼此独立地包括无取代或任选被一个、两个或更多个 R_a 取代的 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、 $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ；每一个 R_a 相同或不同，彼此独立地包括F、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 。

根据本公开的实施方式，所述亚磷酸三腈类化合物包括式（2）~式（9）所

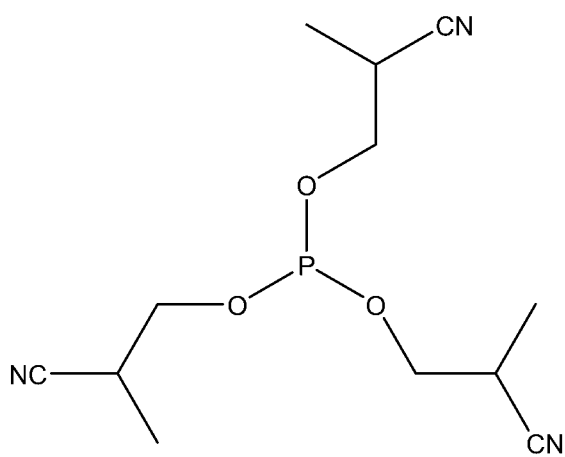
示的化合物中的至少一种：



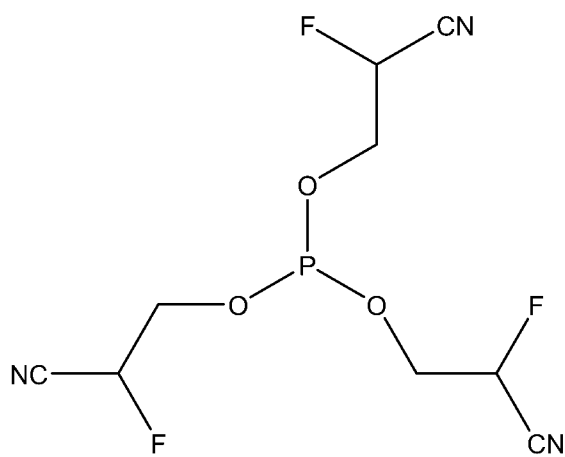
式 (2)



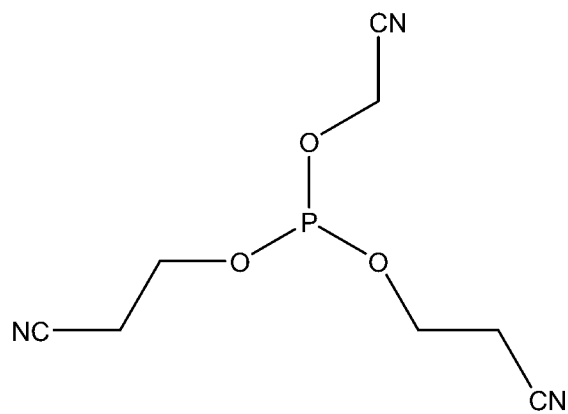
式 (3)



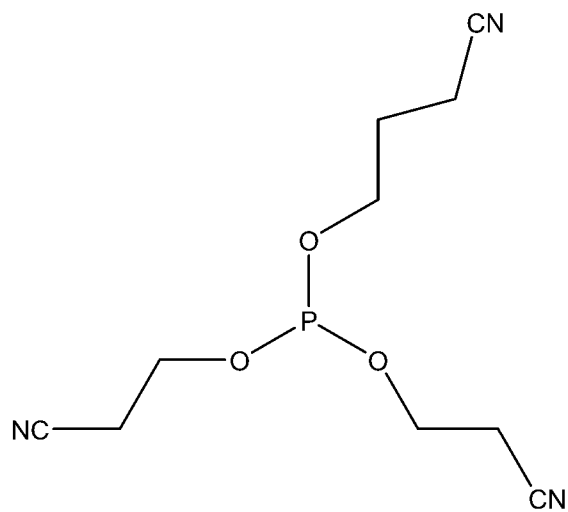
式 (4)



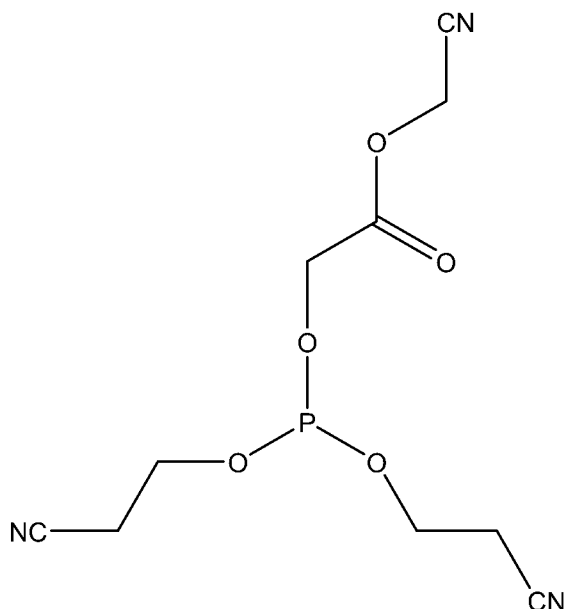
式 (5)



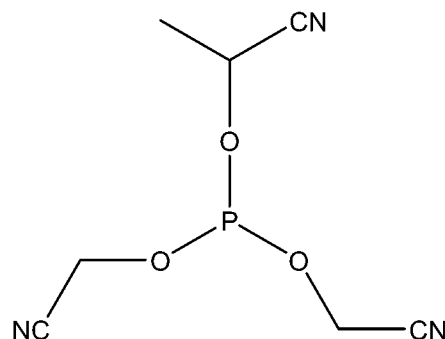
式 (6)



式 (7)



式 (8)



式 (9)。

根据本公开的实施方式，所述亚磷酸三腈类化合物可以通过商业途径购买获得的，也可以是采用本领域已知的方法制备得到。

根据本公开的实施方式，所述烷基多腈类化合物具有式 (10) 所示化学式：



式 (10) 中，R 包括烷基，n 为大于等于 3 的整数。

根据本公开的实施方式，式 (10) 中，R 包括 C_{3-8} 烷基，例如包括正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基或它们的同分异构体基团。

根据本公开的实施方式，式 (10) 中，n 为 3 或 4。n 为 3 或 4 时，烷基多腈类化合物为三腈化合物或四腈化合物，可以提供更多的含腈官能团，进一步提高烷基多腈化合物和正极界面处的过渡金属之间的配位作用，加强对正极的保护，进一步减少正极表面的保护膜未覆盖位点对电解液的氧化分解。

根据本公开的实施方式，所述烷基多腈类化合物包括 1,3,6-己烷三腈 (HTCN, $NC(CH_2)_3CH(CN)CH_2CH_2CN$)，1,2,3-丙三甲腈，1,2,2,3-四氰基丙烷。

根据本公开的实施方式，所述烷基多腈类化合物可以通过商业途径购买获得的，也可以是采用本领域已知的方法制备得到。

根据本公开的实施方式，所述电解液还包括第三添加剂，所述第三添加剂

包括己二腈(ADN)、丁二腈、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、1,3-丙烷磺酸内酯(PS)、1,3-丙烯磺酸内酯中的至少一种。

根据本公开的实施方式,所述第三添加剂的重量为所述电解液总重量的0wt%~15wt%,例如为0.5wt%、1wt%、1.5wt%、2wt%、2.5wt%、3wt%、3.5wt%、4wt%、4.5wt%、5wt%、5.5wt%、6wt%、6.5wt%、7wt%、7.5wt%、8wt%、9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、13wt%、14wt%或15wt%。第三添加剂与第一添加剂和第二添加剂组合作用下,可以同时保护正极和负极,改善电池在高电压下的高温循环性能 and 高温存储性能。

根据本公开的实施方式,所述锂盐包括六氟磷酸锂(LiPF_6)、二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、双三氟甲基磺酰亚胺锂、二氟双草酸磷酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、六氟锑酸锂、六氟砷酸锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、二(五氟乙基磺酰)亚胺锂、三(三氟甲基磺酰)甲基锂或二(三氟甲基磺酰)亚胺锂中的一种或两种以上。

根据本公开的实施方式,所述锂盐的质量占电解液总质量的百分含量的10~15wt%,例如为10wt%、11 wt%、12 wt%、13 wt%、14 wt%或15 wt%。

根据本公开的实施方式,所述有机溶剂包括碳酸酯和/或羧酸酯,所述碳酸酯包括氟代或未取代的下述溶剂中的一种或几种:碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯;所述羧酸酯包括氟代或未取代的下述溶剂中的一种或几种:乙酸丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸正戊酯、乙酸异戊酯、丙酸丙酯(PP)、丙酸乙酯(EP)、丁酸甲酯、正丁酸乙酯。

根据本公开的实施方式,所述正极片包括正极集流体和涂覆在正极集流体一侧或两侧表面的正极活性物质层,所述正极活性物质层包括正极活性物质、导电剂和粘结剂。

根据本公开的实施方式,所述正极活性物质层中各组分的质量百分含量为:80-99.8 wt%的正极活性物质、0.1-10 wt%的导电剂、0.1-10 wt%的粘结剂。

优选地，所述正极活性物质层中各组分的质量百分含量为：90-99.6 wt%的正极活性物质、0.2-5 wt%的导电剂、0.2-5 wt%的粘结剂。

根据本公开的实施方式，所述负极活性物质层中各组分的质量百分含量为：80-99.8 wt%的负极活性物质、0.1-10 wt%的导电剂、0.1-10 wt%的粘结剂。

优选地，所述负极活性物质层中各组分的质量百分含量为：90-99.6 wt%的负极活性物质、0.2-5 wt%的导电剂、0.2-5 wt%的粘结剂。

根据本公开的实施方式，所述导电剂包括导电炭黑、乙炔黑、科琴黑、导电石墨、导电碳纤维、碳纳米管、金属粉、碳纤维中的至少一种。

根据本公开的实施方式，所述粘结剂包括羧甲基纤维素钠、丁苯胶乳、聚四氟乙烯、聚氧化乙烯中的至少一种。

根据本公开的实施方式，所述负极活性物质为硅基负极材料和碳基负极材料中的至少一种。

根据本公开的实施方式，所述碳基负极材料包括人造石墨、天然石墨、中间相碳微球、硬碳、软碳中的至少一种。

根据本公开的实施方式，所述硅基负极材料包括硅碳负极材料、硅氧负极材料中的至少一种。

根据本公开的实施方式，所述负极活性物质为硅碳/石墨或硅氧/石墨。

根据本公开的实施方式，所述的正极活性物质包括过渡金属锂氧化物、磷酸铁锂、锰酸锂中的一种或几种；所述过渡金属锂氧化物的化学式为 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{M}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ ，其中， $-0.1 \leq x \leq 1$ ； $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ，且 $0 \leq y+z \leq 1$ ；其中，M为Mg、Zn、Ga、Ba、Al、Fe、Cr、Sn、V、Mn、Sc、Ti、Nb、Mo、Zr中的一种或几种。

本公开的有益效果：

本公开提供一种电池，所述电池包括正极片、负极片、隔膜和电解液，所述电解液的添加剂包括亚磷酸三腈类化合物和烷基多腈类化合物。所述电池能够解决高电压下电池的电解液和电极界面之间的副反应大，高电压下电池的高

温循环性能和高温存储性能明显恶化的问题。根据正极的面密度加入合适量的电解液添加剂，能够使得正极具有非常稳定的界面膜和界面配位效应，显著提升电解液和正极界面的稳定性，降低电池循环过程中对电解液的消耗和对正极结构的破坏，显著改善电池在高电压下的高温循环性能和高温存储性能。经过实验验证发现，本公开提供的电池在45°C循环容量保持率80%循环圈数可高达562，60°C存储下厚度膨胀率可低至5.9%。

具体实施方式

下文将结合具体实施例对本公开的技术方案做更进一步的详细说明。应当理解，下列实施例仅为示例性地说明和解释本公开，而不应被解释为对本公开保护范围的限制。凡基于本公开上述内容所实现的技术均涵盖在本公开旨在保护的范围内。

下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明，均为常规方法；下述实施例中所用的试剂、材料等，如无特殊说明，均可从商业途径得到。

在本公开的描述中，需要说明的是，术语“第一”、“第二”等仅用于描述目的，而并非指示或暗示相对重要性。

锂离子电池通过以下步骤制备得到：

1) 正极片制备

将正极活性物质钴酸锂（ LiCoO_2 ）、聚偏氟乙烯（PVDF）、SP（super P）和碳纳米管（CNT）按照96:2:1.5:0.5的质量比进行混合，加入N-甲基吡咯烷酮（NMP），在真空搅拌机作用下搅拌，直至混合体系成均一流动性的正极活性浆料；将正极活性浆料均匀涂覆于铝箔的两个表面；将涂覆好的铝箔烘干，然后经过辊压、分切得到所需的正极片，正极的面密度为B mg/cm^2 时（具体面密度如表1所述）。

2) 负极片制备

将负极活性物质硅碳/人造石墨（含5%硅碳和95%人造石墨）、羧甲基纤维

素钠 (CMC-Na)、丁苯橡胶、导电炭黑 (SP) 和单壁碳纳米管 (SWCNTs) 按照质量比94.5:2.5:1.5:1:0.5进行混合, 加入去离子水, 在真空搅拌机作用下获得负极活性浆料; 将负极活性浆料均匀涂覆在铜箔的两个表面; 将涂覆好的铜箔在室温下晾干, 随后转移至80°C烘箱干燥10h, 然后经过冷压、分切得到负极片。

3) 电解液的制备

在充满氩气的手套箱中 ($H_2O < 0.1\text{ppm}$, $O_2 < 0.1\text{ppm}$), 将EC/PC/DEC/PP按照10/20/40/30的质量比混合均匀, 然后往其中快速加入1mol/L的充分干燥的六氟磷酸锂 ($LiPF_6$), 溶解后加入基于电解液总质量12wt%的氟代碳酸乙烯酯, 2wt%的1,3-丙烷磺酸内酯, 1wt%的己二腈, 亚磷酸三腈类化合物, 以及烷基多腈类化合物 (具体用量如表1所述), 搅拌均匀, 经过水分和游离酸检测合格后, 得到所需的电解液。

4) 锂离子电池的制备

将步骤1) 的正极片、步骤2) 的负极片和隔离膜按照正极片、隔离膜和负极片的顺序层叠设置后, 再进行卷绕得到电芯; 将电芯置于外包装铝箔中, 将步骤3) 的电解液注入外包装中, 经过真空封装、静置、化成、整形、分选等工序, 获得锂离子电池。本公开电池充放电范围为3.0~4.53V。

对实施例和对比例获得的锂离子电池分别进行45°C循环性能测试和60°C存储性能测试, 测试结果见表2。

1) 45°C循环性能测试

将表1的电池在45°C下按照1C的倍率在充放电截止电压范围内进行充放电循环, 测试第1周的放电容量计为 x_2 mAh, 第N周的放电容量计为 y_2 mAh; 第N周的容量除以第1周的容量, 得到第N周的循环容量保持率 $R = y_2/x_2$, 记录循环容量保持率R为80%时对应的循环周数。

2) 60°C存储性能测试

将表1的电池在25°C下按照1C的倍率充电到截止电压, 截止电流0.025C, 静置5min, 测试锂离子电池的厚度(以此为存储前的厚度)。充满电的电芯/电池在

(60±2)°C条件下开路搁置35天，储存35天后在室温条件下开路搁置2h，测存储后的冷厚度，计算锂离子电池厚度膨胀率：

厚度膨胀率=[(存储后厚度-存储前厚度)/存储前厚度]×100%。

3) 保液系数简单的测试

将表1的电池在0.2C充电至截止电压后再0.2C放电至截止电压，得到电芯容量DC，后将电芯整体称重为G1,后将电芯拆解，拆解后电芯整体用大量DMC浸泡，后将浸泡后的电芯充分烘干，再称重为G2，则保液系数为(G1-G2)/DC。

表1 实施例和对比例的电池的组成

	正极的面 密度B mg/cm ²	烷基多腈类 化合物	亚磷酸三腈类化合物		添加剂总含量 A, wt%	保液系数C, g/Ah
		1,3,6-己烷三 腈Y, wt%	式（2）所示 的化合物X, wt%	式（4）所示 的化合物X, wt%		
对比例1	20	/	/	/	/	1.5
对比例2	20	/	0.5	/	0.5	1.5
对比例3	20	1	0.5	/	1.5	1.5
对比例4	20	2	/	/	2	1.5
对比例5	20	2.5	/	/	2.5	1.5
对比例6	20	/	2.5	/	2.5	1.5
对比例7	35	/	/	/	/	1.5
对比例8	20	2	0.5	/	2.5	0.8
实施例1	20	2	0.5	/	2.5	1.5
实施例2	20	2	1	/	3	1.5
实施例3-1	20	2	/	1	3	1.5
实施例3-2	20	2	/	0.5	2.5	1.5
实施例3-3	20	2	/	2.5	4.5	1.5
实施例4	20	0.5	2.5	/	3	1.5
实施例5	20	2.5	0.5	/	3	1.5
实施例6	20	2	1.5	/	3.5	1.5
实施例7	20	3	1	/	4	1.5
实施例8	20	4	1	/	5	1.5
实施例9	35	3	0.5	/	3.5	1.5
实施例10	20	2	1	/	3	1.7

实施例11组

参照实施例6进行，不同之处在于，改变烷基多腈类化合物的种类；

实施例11a：等量的1,2,3-丙三甲腈替代1,3,6-己烷三腈；

实施例11b：等量的1,2,2,3-四氰基丙烷替代1,3,6-己烷三腈；

实施例11b: 等量的1,2,3-丙三甲腈和1,2,2,3-四氰基丙烷(质量比1:1)替代1,3,6-己烷三腈。

实施例12组

参照实施例6进行, 不同之处在于, 改变亚磷酸三腈类化合物的种类;

实施例12a: 等量的式5所示的化合物替代式(2)所示的化合物;

实施例12b: 等量的式8所示的化合物替代式(2)所示的化合物;

实施例12c: 式(2)所示的化合物占比为0.75wt%, 式(4)所示的化合物占比为0.75wt%。

实施例13组

参照实施例11组进行, 不同之处在于, 改变烷基多腈类化合物的含量;

实施例13a: 与实施例11a相比, 1,2,3-丙三甲腈的含量占比为1%;

实施例13b: 与实施例11a相比, 1,2,3-丙三甲腈的含量占比为2.5%;

实施例13c: 与实施例11b相比, 1,2,2,3-四氰基丙烷的含量占比为1%;

实施例13d: 与实施例11b相比, 1,2,2,3-四氰基丙烷的含量占比为0.5%。

实施例14组

参照实施例12组进行, 不同之处在于, 改变亚磷酸三腈类化合物的含量;

实施例14a: 与实施例12a相比, 式5所示的化合物的含量占比为0.5wt%;

实施例14b: 与实施例12a相比, 式5所示的化合物的含量占比为2.5wt%;

实施例14c: 与实施例12b相比, 式8所示的化合物的含量占比为0.5wt%;

实施例14d: 与实施例12b相比, 式8所示的化合物的含量占比为2.5wt%。

实施例15组

参照实施例6进行, 不同之处在于, 不同之处在于, 改变第三添加剂的种类

和含量；

实施例15a：第三添加剂为8wt%的氟代碳酸乙烯酯，2wt%的1,3-丙烷磺酸内酯，2.5wt%的己二腈；第三添加剂的总量占比变小；

实施例15b：第三添加剂为12wt%的氟代碳酸乙烯酯，2wt%的1,3-丙烷磺酸内酯，1wt%的丁二腈；

实施例15c：第三添加剂为14wt%的氟代碳酸乙烯酯，1wt%的己二腈。

表2 实施例和对比例的锂离子电池的循环性能测试结果

	45°C循环容量保持率 80%循环圈数	60°C存储电池厚度膨 胀率
对比例 1	336	22.3%
对比例 2	356	21.2%
对比例 3	398	16.8%
对比例 4	421	15.5%
对比例 5	477	12.8%
对比例 6	455	14.1%
对比例 7	136	36.3%
对比例 8	279	17.9%
实施例 1	535	8.8%
实施例 2	557	7.2%
实施例 3-1	514	8.9%
实施例 3-2	491	9.7%
实施例 3-3	537	8.1%
实施例 4	489	11.8%
实施例 5	499	8.9%
实施例 6	562	6.7%
实施例 7	549	6.8%
实施例 8	554	5.9%
实施例 9	227	21.1%
实施例 10	581	7.3%
实施例 11a	528	7.2%
实施例 11b	557	7.0%
实施例 11c	541	7.1%
实施例 12a	577	6.6%

实施例 12b	559	6.7%
实施例 12c	543	7.1%
实施例 13a	503	8.4%
实施例 13b	537	7.1%
实施例 13c	523	7.8%
实施例 13d	505	8.3%
实施例 14a	526	7.7%
实施例 14b	592	6.5%
实施例 14c	511	7.9%
实施例 14d	576	6.6%
实施例 15a	543	6.9%
实施例 15b	568	6.6%
实施例 15c	528	8.6%

从上述性能测试结果可以看出，对比例1-2、4-6中没有同时加入1,3,6-己烷三腈和亚磷酸三腈类化合物，获得的电池的高温循环性能和高温存储明显较实施例1明显变差。对比例3中同时加入1,3,6-己烷三腈和亚磷酸三腈类化合物，性能较对比例1有所提升，但是由于添加剂的加入量不足，难以形成足够的正极保护，性能也明显较差。

从实施例1-8对比可以看出，当电解液体系中加入1,3,6-己烷三腈和亚磷酸三腈类化合物后，获得的电池的高温循环性能和高温存储性能较对比例1-6得到显著提升，但随着两种添加剂含量的增加，对电池的高温循环性能和高温存储性能的改善幅度逐步降低。实施例9的正极片的面密度过大，导致电池的各项性能较实施例1-8显著恶化。但是实施例9与对比例7相比，电池的高温循环性能和高温存储性能同样得到了显著提升。

从对比例8和实施例1可以看出，当保液系数过低，电池各项性能显著恶化。从实施例2和实施例10则可以看出，当保液系数有所提升时，电池循环会有轻微提升。

从实施例2-3，以及实施例6和实施例12a-12b的对比可以看出，调整亚磷酸三腈类化合物的结构式对电池的性能略有影响，但是整体上都会获得具有高电

压下较好的高温存储性能和高温循环性能的电池；其中，实施例12a的循环性能比实施例6的好，因为实施例12a中式5的亚磷酸三腈类化合物含氟，能够提升亚磷酸三腈类化合物的耐氧化性提升，在正极更加稳定长效。同时，从实施例2-5对比可以看出，当实施例4和5的电池中，电解液中的第一添加剂的加入量占比不满足 $2A/3 \geq X \geq A/5$ 时，电池的高温循环性能和高温存储性能比实施例2和3略差一些。

以上，对本公开的实施方式进行了说明。但是，本公开不限于上述实施方式。凡在本公开的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本公开的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种电池，所述电池包括正极片、负极片、隔膜和电解液，所述电解液包括锂盐、有机溶剂和第一添加剂和第二添加剂，所述第一添加剂包括亚磷酸三腈类化合物，所述第二添加剂包括烷基多腈类化合物；

所述电池满足如下关系式：

$$A \geq B/10;$$

其中，A为所述第一添加剂和第二添加剂的总质量占电解液总质量的百分含量；B为所述正极的面密度，单位 mg/cm^2 。

2. 根据权利要求1所述的电池，其特征在于，所述电池还满足如下关系式：

$$A \geq 3/C;$$

其中，A为所述第一添加剂和第二添加剂的总质量占电解液总质量的百分含量；C为所述电池的保液系数，为电池保液质量（g）与电池容量（Ah）的比值。

3. 根据权利要求1或2所述的电池，其特征在于，所述第一添加剂和第二添加剂的总质量占电解液总质量的百分含量A为0.5%~5%。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的电池，其特征在于，所述正极的面密度B为 $5\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 30\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

5. 根据权利要求2-4任一项所述的电池，其特征在于，所述保液系数C为1 g/Ah-2 g/Ah。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的电池，其特征在于，所述电池满足如下关系式：

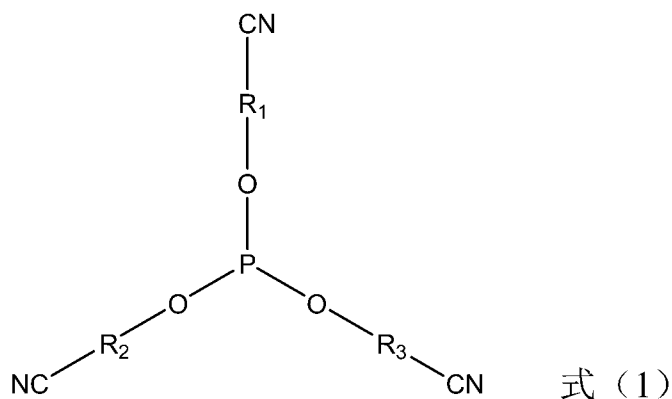
$$2A/3 \geq X \geq A/5$$

其中，X为所述亚磷酸三腈类化合物的质量占电解液总质量的百分含量。

7. 根据权利要求6所述的电池，其特征在于，所述亚磷酸三腈类化合物的质量占电解液总质量的百分含量X为0.1%~3.3%。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的电池，其特征在于，所述亚磷酸三腈类化

合物具有式（1）所示结构式：

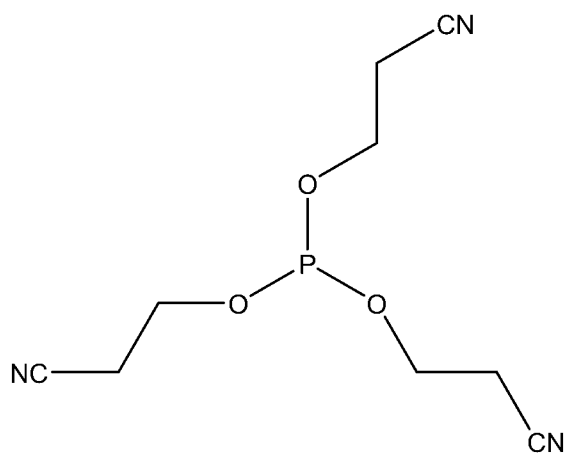


式（1）中， R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同，彼此独立地包括无取代或任选被一个、两个或更多个 R_a 取代的 C_{1-10} 亚烷基、 C_{6-12} 亚芳基、 $-C_{1-10}$ 亚烷基- $C(=O)-O-C_{1-10}$ 亚烷基-；每一个 R_a 相同或不同，彼此独立地包括卤素、 C_{1-10} 烷基。

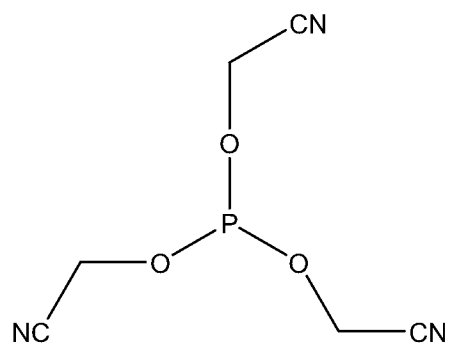
9. 根据权利要求8所述的电池，其特征在于，式（1）中， R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同，彼此独立地包括无取代或任选被一个、两个或更多个 R_a 取代的 C_{1-6} 亚烷基、 C_{6-8} 亚芳基、 $-C_{1-6}$ 亚烷基- $C(=O)-O-C_{1-6}$ 亚烷基-；每一个 R_a 相同或不同，彼此独立地包括卤素、 C_{1-6} 烷基。

10. 根据权利要求8或9所述的电池，其特征在于，式（1）中， R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同，彼此独立地包括无取代或任选被一个、两个或更多个 R_a 取代的 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、 $-CH_2-C(=O)-O-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-C(=O)-O-CH_2CH_2-$ ；每一个 R_a 相同或不同，彼此独立地包括F、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)CH_3$ 。

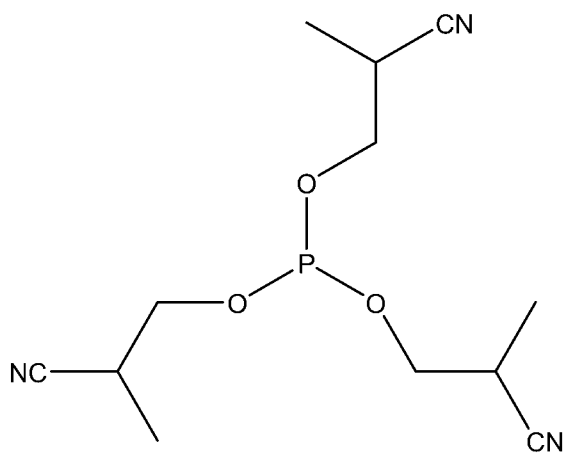
11. 根据权利要求1-10任一项所述的电池，其特征在于，所述亚磷酸三腈类化合物包括式（2）~式（9）所示的化合物中的至少一种：



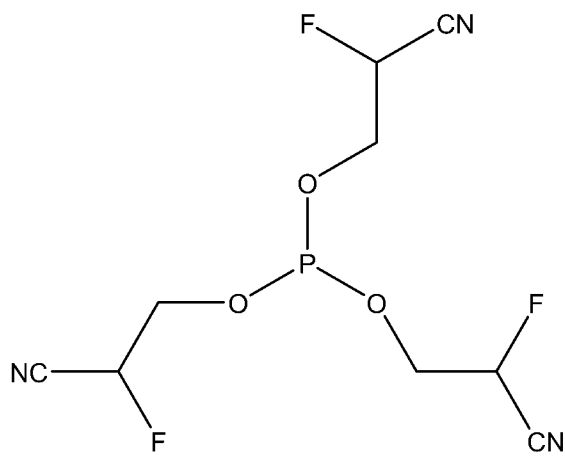
式 (2)



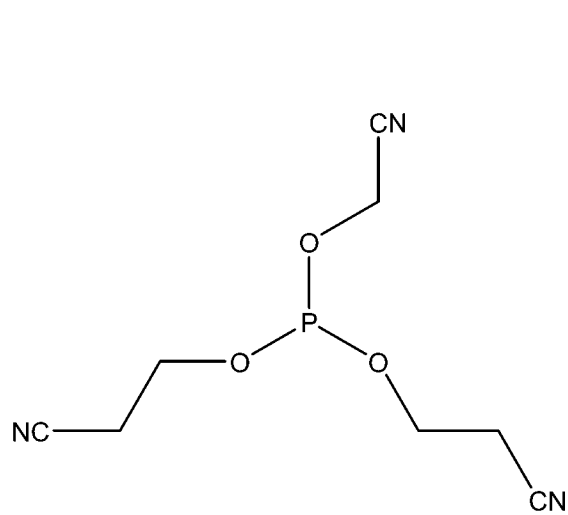
式 (3)



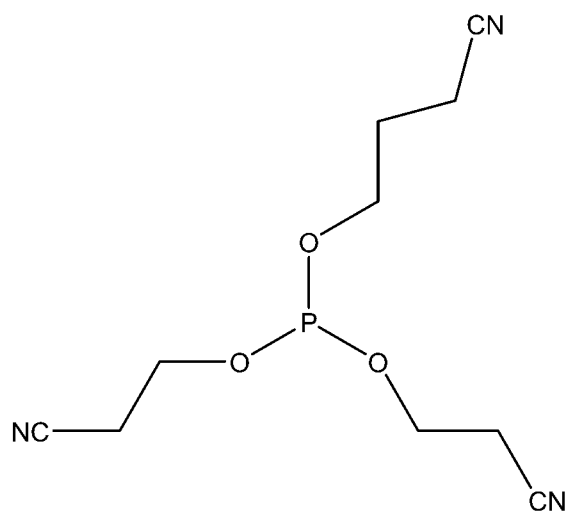
式 (4)



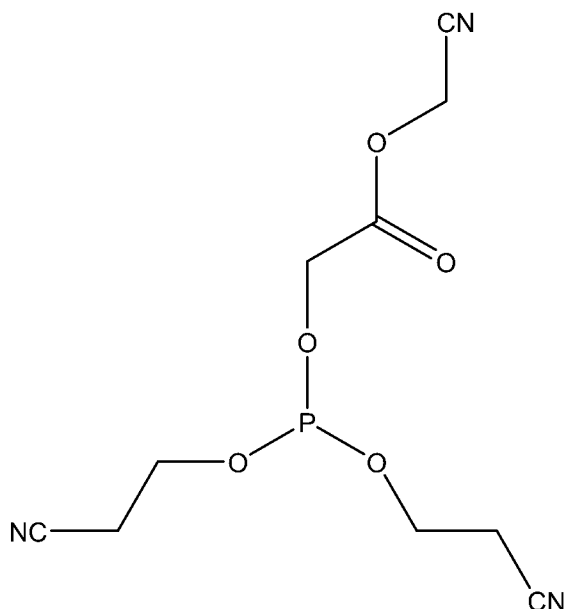
式 (5)



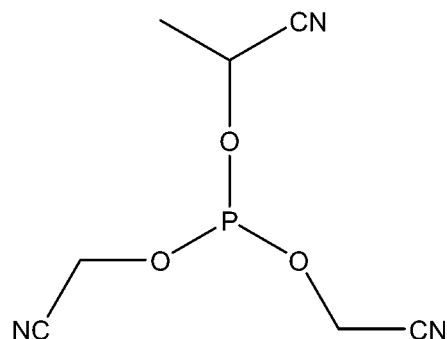
式 (6)



式 (7)



式 (8)



式 (9)。

12. 根据权利要求1-11任一项所述的电池, 其特征在于, 所述烷基多腈类化合物具有式(10)所示化学式:



式(10)中, R包括烷基, n为大于等于3的整数。

13. 根据权利要求12所述的电池, 其特征在于, 式(10)中, R包括C₃₋₈烷基; 和/或, n为3或4。

14. 根据权利要求1-13任一项所述的电池, 其特征在于, 所述烷基多腈类化合物包括1,3,6-己烷三腈、1,2,3-丙三甲腈, 1,2,2,3-四氰基丙烷中的至少一种。

15. 根据权利要求1-14任一项所述的电池, 其特征在于, 所述电解液还包括第三添加剂, 所述第三添加剂包括己二腈(ADN)、丁二腈、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、1,3-丙烷磺酸内酯(PS)、1,3-丙烯磺酸内酯中的至少一种;

优选地, 所述第三添加剂的重量为所述电解液总重量的0wt%~15wt%。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/141066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/0525(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) CPC/IPC: H01M Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNTXT, WPABS, ENTXTC, DWPI, VEN, CNKI: 电池, 正极片, 负极片, 隔膜, 电解液, 锂盐, 亚磷酸三腈, 烷基多腈, battery, positive electrode sheet, negative electrode sheet, separator, lithium salt, organic solvent, phosphite trinitrile, alkyl polynitrile		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 114899476 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 12 August 2022 (2022-08-12) description, embodiment 2	1-15
PX	CN 116960459 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 27 October 2023 (2023-10-27) description, paragraphs 8-60	1-15
A	CN 110808414 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 18 February 2020 (2020-02-18) description, paragraphs 4-31	1-15
A	CN 115602925 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 13 January 2023 (2023-01-13) description, embodiments 1-7	1-15
A	KR 20140102578 A (KIM, G. Y.) 22 August 2014 (2014-08-22) claim 1	1-15
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 March 2024		Date of mailing of the international search report 12 March 2024
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/141066

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	114899476	A	12 August 2022	None	
CN	116960459	A	27 October 2023	None	
CN	110808414	A	18 February 2020	None	
CN	115602925	A	13 January 2023	None	
KR	20140102578	A	22 August 2014	None	

A. 主题的分类

H01M 10/0525(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

CPC/IPC: H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTEXT, WPABS, ENTXTC, DWPI, VEN, CNKI:电池, 正极片, 负极片, 隔膜, 电解液, 锂盐, 亚磷酸三胍, 烷基多腈, battery, positive electrode sheet, negative electrode sheet, separator, lithium salt, organic solvent, phosphite trinitrile, alkyl polynitrile

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 114899476 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2022年8月12日 (2022 - 08 - 12) 说明书实施例2	1-15
PX	CN 116960459 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2023年10月27日 (2023 - 10 - 27) 说明书第8-60段	1-15
A	CN 110808414 A (珠海冠宇电池有限公司) 2020年2月18日 (2020 - 02 - 18) 说明书第4-31段	1-15
A	CN 115602925 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2023年1月13日 (2023 - 01 - 13) 说明书实施例1-7	1-15
A	KR 20140102578 A (KIM GOANG YUN) 2014年8月22日 (2014 - 08 - 22) 权利要求1	1-15

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

★ 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年3月7日

国际检索报告邮寄日期

2024年3月12日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

刘央央

电话号码 (+86) 010-53962207

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/141066

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	114899476	A	2022年8月12日	无	
CN	116960459	A	2023年10月27日	无	
CN	110808414	A	2020年2月18日	无	
CN	115602925	A	2023年1月13日	无	
KR	20140102578	A	2014年8月22日	无	