



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111430794 B

(45) 授权公告日 2021.06.29

(21) 申请号 202010140913.9

H01M 10/42 (2006.01)

(22) 申请日 2020.03.03

审查员 姜峰

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111430794 A

(43) 申请公布日 2020.07.17

(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

(72) 发明人 栗文强 郑建明 崔辉 郑湘岭

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理
有限公司 11444

代理人 冯伟

(51) Int.Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书5页 说明书20页

(54) 发明名称

一种电解液、电化学装置以及电子装置

(57) 摘要

本申请提供了一种电解液以及包含该电解液的电化学装置和电子装置。本申请的电解液包括二氟磷酸锂和含有二氟磷氧基的化合物。本申请提供的电解液能够在明显降低电化学装置的阻抗性能同时,提高高温存储容量保持性能。

1. 一种电化学装置,其包括:

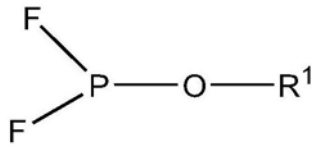
正极;

负极;

设置于正极和负极之间的隔离膜;以及电解液,所述电解液包括二氟磷酸锂和含有二氟磷氧基的化合物,

所述正极包括正极集流体和设置于所述正极集流体上的正极活性材料层,所述正极活性材料层包含正极活性材料,所述正极活性材料中包含镁元素,基于所述正极活性材料层的总重量,所述镁元素含量为 $m \times 10^3$ ppm, m 的取值范围为0.5-2,二氟磷酸锂在电解液中的质量百分含量记为 $a\%$,含有二氟磷氧基的化合物在电解液中的质量百分含量记为 $b\%$,其中 $(a+b)/m \leq 1$ 。

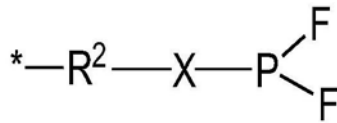
2. 根据权利要求1所述的电化学装置,其中,所述含有二氟磷氧基的化合物选自式I化合物;



式I

其中, R^1 选自取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 不饱和烃基,取代基选自烷酰基、腈基、卤素中的至少一种;

或者, R^1 选自以下结构表示的基团中的任一种:

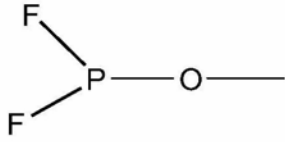


其中, R^2 选自单键、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 亚烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 不饱和烃基,取代基为卤素;

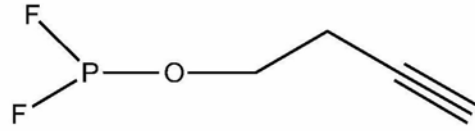
X选自单键或氧原子;

*表示连接位置。

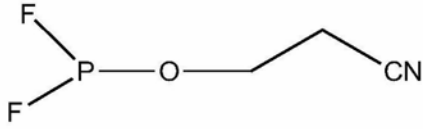
3. 根据权利要求1所述的电化学装置,其中,所述含有二氟磷氧基的化合物包含如下化合物中的至少一种:



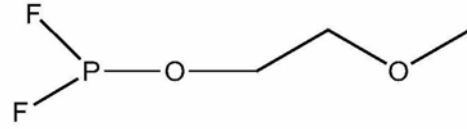
(式 I-1)



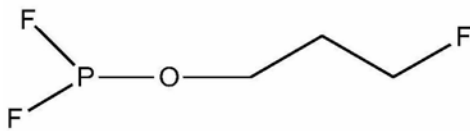
(式 I-2)



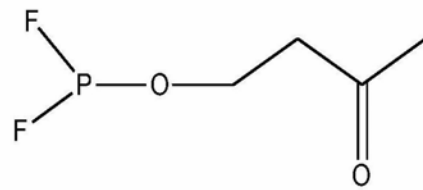
(式 I-3)



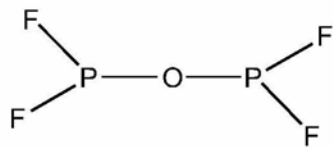
(式 I-4)



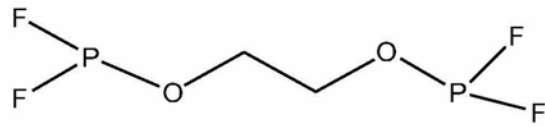
(式 I-5)



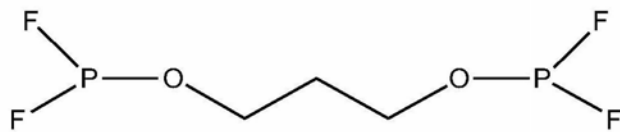
(式 I-6)



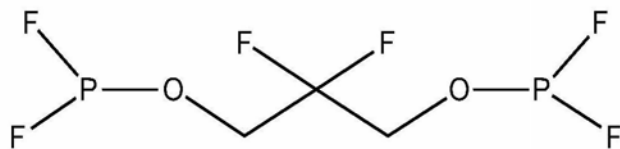
(式 I-7)



(式 I-8)



(式 I-9)



(式 I-10)。

4. 根据权利要求1所述的电化学装置,其中,以所述电解液的总质量计,所述含有二氟磷氧基的化合物在电解液中的质量百分含量为0.001%-5%,所述二氟磷酸锂在电解液中的质量含量百分比为0.001%-1%。

5. 根据权利要求1至4任一项所述的电化学装置,其中,所述电解液进一步包括多腈化合物、磺酸内酯化合物、氟醚化合物中的至少一种。

6. 根据权利要求5所述的电化学装置,其中所述多腈化合物包含如下化合物中的至少

一种：



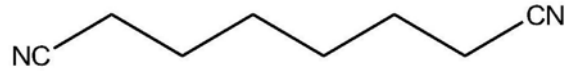
(式II-1)



(式II-2)



(式II-3)



(式II-4)



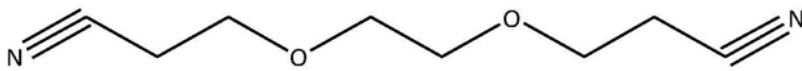
(式II-5)



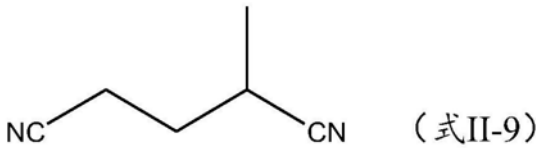
(式II-6)



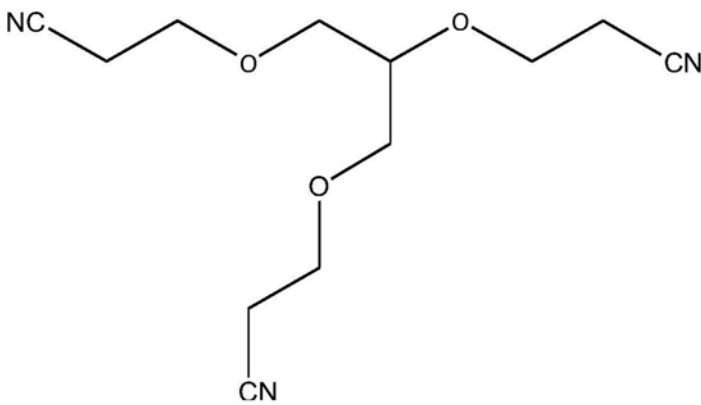
(式II-7)



(式II-8)



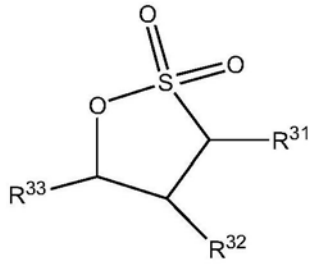
(式II-9)



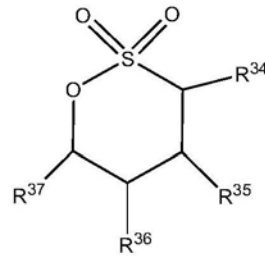
(式II-10)

以所述电解液的总质量计，所述多腈化合物在电解液中的质量百分含量为0.01% - 10%。

7. 根据权利要求5所述的电化学装置，其中，所述磺酸内酯化合物包含式III-A或式III-B所示的结构：



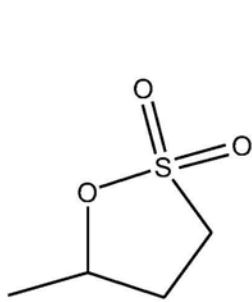
(式 III-A)



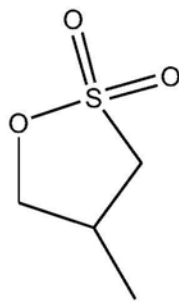
(式 III-B)

其中, R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 分别独立选自 H、F、Cl、Br、取代或未取代的 $C_1 \sim C_6$ 烷基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_6$ 的不饱和烃基, 取代基选自 F、Cl、Br; 以所述电解液的总质量计, 所述磺酸内酯化合物在所述电解液中的质量百分含量为 0.01% - 10%。

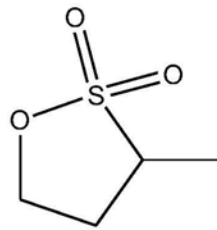
8. 根据权利要求 7 所述的电化学装置, 其中, 所述磺酸内酯化合物包含如下所示的结构:



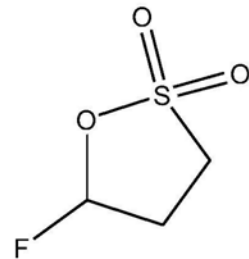
(式 III-1)



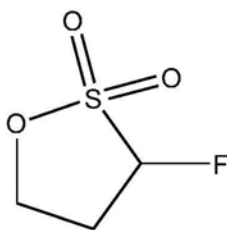
(式 III-2)



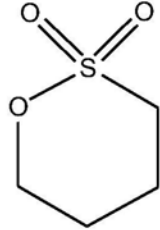
(式 III-3)



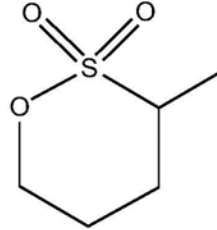
(式 III-4)



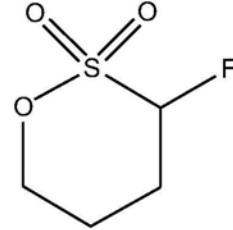
(式 III-5)



(式 III-6)



(式 III-7)



(式 III-8)。

9. 根据权利要求 5 所述的电化学装置, 其中, 所述氟醚化合物包含以下化合物中的至少一种: 地氟烷、七氟烷、氟乙醚、2,2,2-三氟乙醚、二(氟甲基)醚、2,2,3,3,3-五氟丙基二氟甲醚、2,2-二氟乙基三氟甲醚、1,1,2,3,3,3-六氟丙基-2,2,2-三氟乙醚、七氟丙基 1,2,2,2-四氟乙醚、三氟甲基三氟乙基醚、1,2,2,2-四氟乙基三氟甲醚、1,1,2,3,3,3-六氟丙基二氟甲醚、1,2,2-三氟乙基三氟甲醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲醚、二氟甲基-2,2,2-三氟乙基醚、1,1-二氟二甲基醚、三氟甲基甲基醚、1,1,2,2-四氟乙基醚、1,1,2,3,3,3-六氟丙基甲醚、1,1,3,3-四氟二甲醚、二(4-氟丁基)醚、乙基三氟甲醚、2,2,3,3,3-五氟丙基甲醚、甲基九氟丁醚、1,2,2,2-四氟乙基甲醚、五氟二甲醚、1,1,2,3,3,3-六氟丙基乙醚、二-(2,2-二氟乙基)醚、乙基全氟丁基醚、二-(1,2,2,2-四氟乙基)醚、1,1,2,2-四氟乙基甲醚、2-氟乙基(甲基)醚、全氟丁基甲醚、乙基九氟丁基醚、2-全氟丙氧基全氟丙基三氟乙基醚、1,1,1,3,3,3-六氟异丙基甲基醚、1H,1h,2H,3h-十氟二丙醚、全氟二乙二醇二甲醚、2,2-二氟乙基甲基醚、全氟乙基乙基醚、全氟正丙基乙基醚、全氟乙基乙基醚、烯丙基 2,2,3,3-四氟丙醚、2,2,2-三氟乙基乙基醚、全氟(3-丁烯基)乙基醚; 以所述电解液的

总质量计,所述氟醚化合物在所述电解液中的质量百分含量为0.1%-20%。

10.一种电子装置,包含权利要求1-9任一所述的电化学装置。

一种电解液、电化学装置以及电子装置

技术领域

[0001] 本申请涉及电化学技术领域,具体地涉及一种电解液以及使用该电解液的电化学装置和电子装置。

背景技术

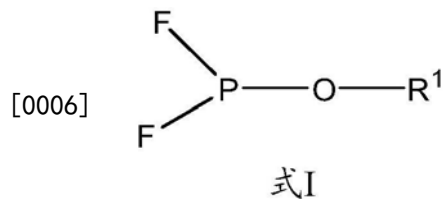
[0002] 随着手机、笔记本、相机等电子产品的普及和应用,以锂离子电池为代表的电化学装置也具有了广泛的用途。锂离子电池在恶劣环境下的使用安全,逐渐成为人们关注的焦点。例如,在极端低温条件下是否可以正常使用,在高温下使用是否存在安全的风险,使用过程中是否可以大倍率放电等。因此,亟待开发一种能够同时兼顾低温性能和高温性能的锂离子电池。

发明内容

[0003] 为了解决现在技术中存在的问题,本申请提供一种电解液。

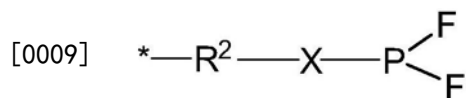
[0004] 本申请的一方面提供一种电解液,其包括二氟磷酸锂 (LiPO_2F_2) 和含有二氟磷氧基的化合物。

[0005] 在本申请的一些实施例中,所述含有二氟磷氧基的化合物选自式I所示的化合物:



[0007] 其中, R^1 选自取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 不饱和烃基,取代基选自烷基、腈基、卤素中的至少一种;

[0008] 或者, R^1 选自以下结构表示的基团中的任一种:

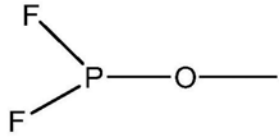


[0010] 其中, R^2 选自单键、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 亚烷基、取代或未取代的 C_2 - C_{10} 不饱和烷基,取代基选自取代基为卤素;

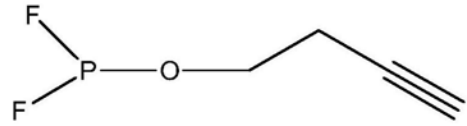
[0011] X选自单键或氧原子;

[0012] *表示连接位置。

[0013] 在本申请的一些实施例中,所述含有二氟磷氧基的化合物包含如下化合物中的至少一种:

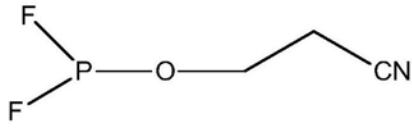


(式 I-1)

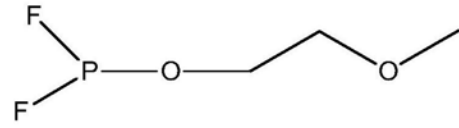


(式 I-2)

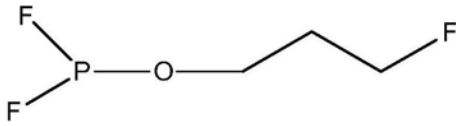
[0014]



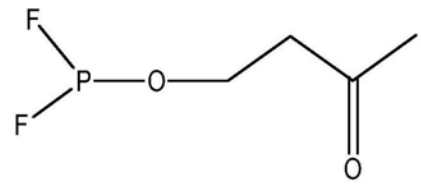
(式 I-3)



(式 I-4)

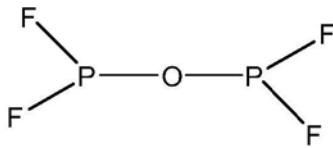


(式 I-5)

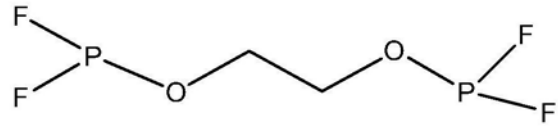


(式 I-6)。

[0015] 在本申请的一些实施例中,所述含有二氟磷氧基的化合物包含如下化合物中的至少一种:

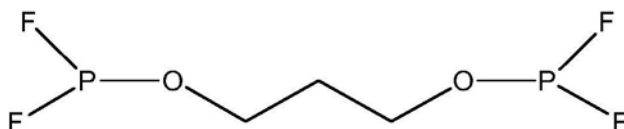


(式 I-7)



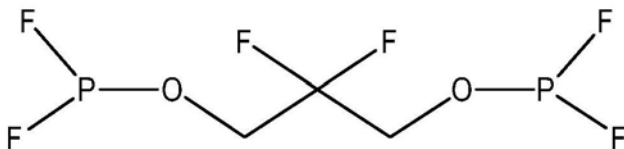
(式 I-8)

[0016]



(式 I-9)

[0017]



(式 I-10)。

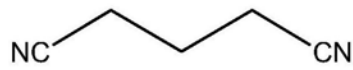
[0018] 在本申请的一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述含有二氟磷氧基的化合物在电解液中的质量百分含量为0.001%-5%。

[0019] 在本申请的一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述含有二氟磷氧基的化合物在电解液中的质量百分含量为0.1%-1%。

[0020] 在本申请的一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述二氟磷酸锂在电解液中的质量含量百分比为0.001%-1%。

[0021] 在本申请的一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述二氟磷酸锂在电解液中的质量含量百分比为0.001%-0.49%。

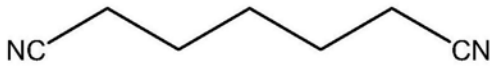
[0022] 在本申请的一些实施例中,所述电解液进一步包括多腈化合物,所述多腈化合物包括如下化合物中的至少一种:



(式II-1)



(式II-2)

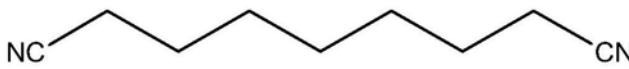


(式II-3)



(式II-4)

[0023]



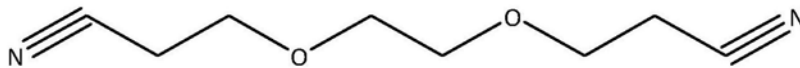
(式II-5)



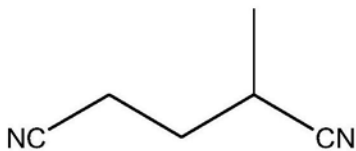
(式II-6)



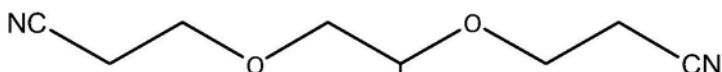
(式II-7)



(式II-8)



(式II-9)

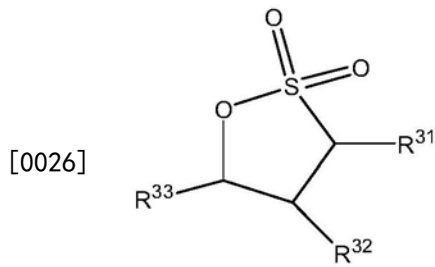


[0024]

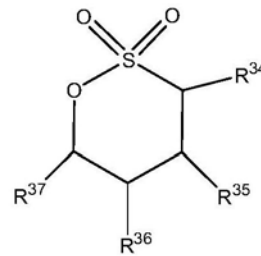
CN

(式II-10)。

[0025] 在本申请的一些实施例中,所述电解液进一步包括磺酸内酯化合物,所述磺酸内酯化合物包括式III-A或式III-B所示的结构:



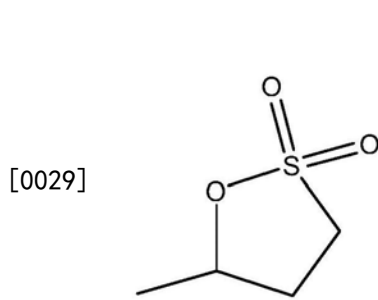
(式 III-A)



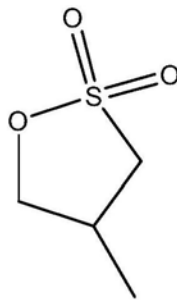
(式 III-B)

[0027] 其中, R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 分别独立选自 H、F、Cl、Br、取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基、取代或未取代的 C_2 - C_6 的不饱和烃基, 取代基选自 F、Cl、Br。

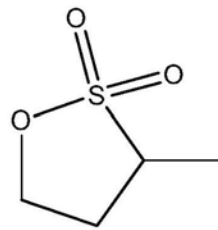
[0028] 在本申请的一些实施例中, 所述磺酸内酯类添加剂包含如下化合物中的至少一种:



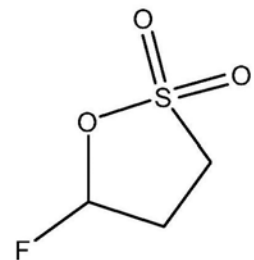
(式 III-1)



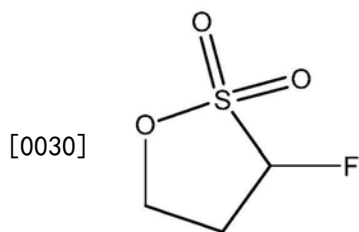
(式 III-2)



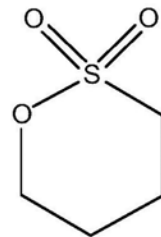
(式 III-3)



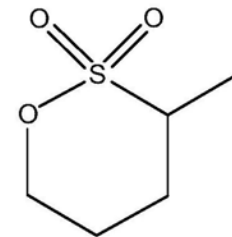
(式 III-4)



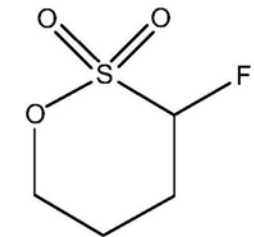
(式 III-5)



(式 III-6)



(式 III-7)



(式 III-8)。

[0031] 在本申请的一些实施例中, 以所述电解液的总质量计, 所述磺酸内酯化合物在所述电解液中的质量百分含量为 0.01% - 10%。

[0032] 在本申请的一些实施例中, 以所述电解液的总质量计, 所述磺酸内酯化合物在所述电解液中的质量百分含量为 0.5% - 5%。

[0033] 在本申请的一些实施例中, 所述电解液进一步包括氟醚化合物, 所述氟醚化合物包含以下化合物中的至少一种: 地氟烷、七氟烷、氟乙烯醚、2,2,2-三氟乙醚、二(氟甲基)醚、2,2,3,3,3-五氟丙基二氟甲醚、2,2-二氟乙基三氟甲醚、1,1,2,3,3,3-六氟丙基-2,2,2-三氟乙醚、七氟丙基1,2,2,2-四氟乙醚、三氟甲基三氟乙基醚、1,2,2,2-四氟乙基三氟甲醚、1,1,2,3,3,3-六氟丙基二氟甲醚、1,2,2-三氟乙基三氟甲醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲醚、二氟甲基-2,2,2-三氟乙基醚、1,1-二氟二甲基醚、三氟甲基甲基醚、1,1,2,2-四氟乙基醚、1,1,2,3,3,3-六氟丙基甲醚、1,1,3,3-四氟二甲醚、二(4-氟丁基)醚、乙基三氟甲醚、2,2,3,3,3-五氟丙基甲醚、甲基九氟丁醚、1,2,2,2-四氟乙基甲醚、五氟二甲醚、1,1,2,3,3,3-六氟丙基乙醚、二-(2,2-二氟乙基)醚、乙基全氟丁基醚、二-(1,2,2,2-四氟乙基)醚、1,1,2,2-四氟乙基甲醚、2-氟乙基(甲基)醚、全氟丁基甲醚、乙基九氟丁基醚、2-全氟丙

氧基全氟丙基三氟乙氧基醚、1,1,1,3,3,3-六氟异丙基甲基醚、1H,1h,2H,3h-十氟二丙醚、全氟二乙二醇二甲醚、2,2-二氟乙基甲基醚、全氟乙基乙氧基醚、全氟正丙基乙氧基醚、全氟乙基乙氧基醚、烯丙基2,2,3,3-四氟丙醚、2,2,2-三氟乙基乙氧基醚、全氟(3-丁烯基乙氧基醚)。

[0034] 在本申请的一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述氟醚化合物在所述电解液中的质量百分含量为0.1%-20%。

[0035] 在本申请的一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述氟醚化合物在所述电解液中的质量百分含量为0.5%-10%。

[0036] 本发明的另一方面提供了一种电化学装置,其包括正极、负极、间隔设置于正极和负极之间的隔离膜、以及本发明所述的电解液。

[0037] 在本申请的一些实施例中,所述正极包括正极集流体和设置于所述正极集流体上的正极活性材料层,所述正极活性材料层包含正极活性材料、粘结剂和导电剂。

[0038] 在本申请的一些实施例中,所述正极活性材料任选自钴酸锂 LiCoO_2 (LCO)、锂镍钴三元材料(NCM)、磷酸铁锂、锰酸锂中的至少一种,这些正极活性材料可以单独使用,也可以以任何组合使用2种以及2种以上。

[0039] 在本申请的一些实施例中,所述正极活性材料包含镁元素,基于正极活性材料层的总重量,所述镁元素含量为 $m \times 10^3$ ppm, m的取值范围为0.5-2。

[0040] 在本申请的一些实施例中,所述二氟磷酸锂在电解液中的质量百分含量记为a%,所述含有二氟磷氧基的化合物在电解液中的质量百分含量记为b%,其中 $(a+b)/m \leq 1$ 。

[0041] 在一些实施例中, $(a+b)/m$ 为1、0.8、0.6、0.4、0.2、0.1、0.005或这些数值中任意两者组成的范围。

[0042] 本申请提供的技术方案可以达到以下有益效果:

[0043] 与现有技术相比,本申请的电解液的添加剂包括二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)和含有二氟磷氧基的化合物,可以同时显著改善锂离子电池的阻抗和高温存储容量保持性能,使得包含本申请的电解液的电化学装置在低温和高温的使用场景下均具有出色的表现。

具体实施方式

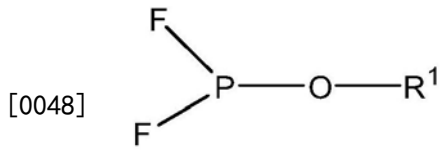
[0044] 为使本申请的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本申请实施例,对本申请的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本申请提供的技术方案及所给出的实施例,本领域技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0045] 本申请的一方面提供一种电解液,其包括锂盐、有机溶剂和添加剂;其中,所述添加剂包括二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)和含有二氟磷氧基的化合物。

[0046] 在本申请的电解液中,含有二氟磷氧基的化合物与 LiPO_2F_2 共同作用改善电化学装置在50%荷电状态的阻抗,提高电化学装置的高温存储性能。得到这样的效果的详细作用机理虽然尚不明确,但可考虑如下:二者的结合一方面可以促使有机保护膜中LiF的成分的增加,LiF稳定性较好,会降低其他添加剂与活性材料的进一步接触;另一方面可以起到进一步增强界面稳定性的效果,降低其他添加剂的成膜性,起到降低有机保护膜厚度的作用,实现阻抗的降低。有机保护层中富含的LiF在高温下稳定性较好,可以有效阻碍高温下活性

材料与电解液的副反应,实现高温存储容量保持性能的提升。

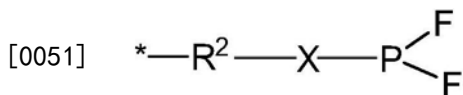
[0047] 在本申请的一些实施例中,所述含有二氟磷氧基的化合物选自式I所示的化合物:



式I

[0049] 其中, R¹选自取代或未取代的C₁-C₁₀烷基、取代或未取代的C₂-C₁₀不饱和烃基,取代基选自烷基、腈基、卤素中的至少一种;

[0050] 或者, R¹选自以下结构表示的基团中的任一种:

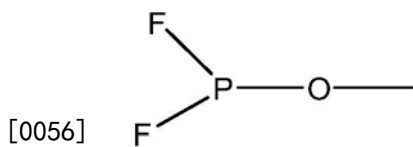


[0052] 其中, R²选自单键、取代或未取代的C₁-C₁₀亚烷基、取代或未取代的C₂-C₁₀不饱和烃基,取代基为卤素;

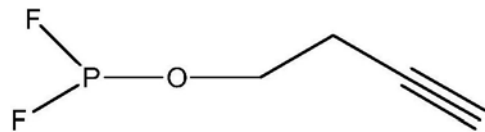
[0053] X选自单键或氧原子;

[0054] *表示连接位置。

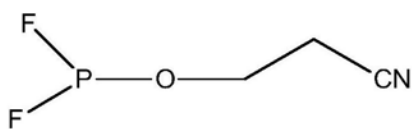
[0055] 在本申请的一些实施例中,所述含有二氟磷氧基的化合物包含如下化合物中的至少一种:



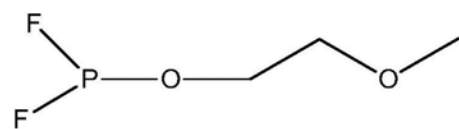
(式 I-1)



(式 I-2)

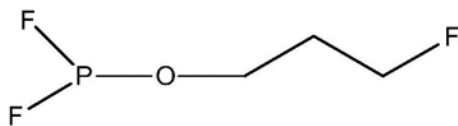


(式 I-3)

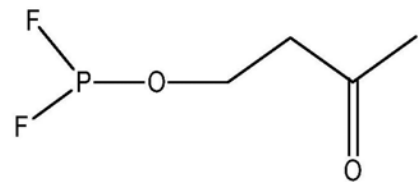


(式 I-4)

[0057]

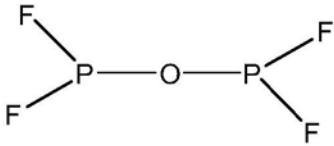


(式 I-5)

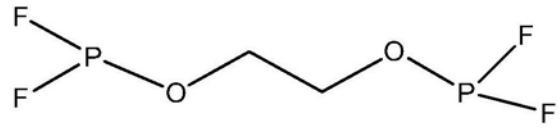


(式 I-6)。

[0058] 在本申请的一些实施例中,所述含有二氟磷氧基的化合物包含如下化合物中的至少一种:

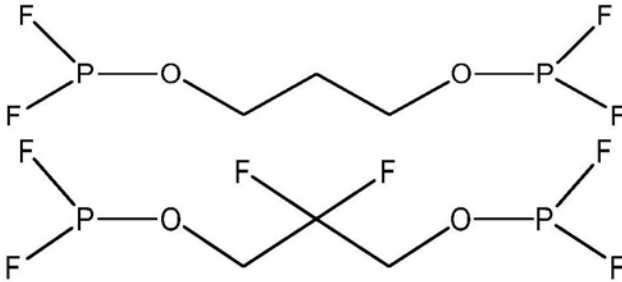


(式 I-7)

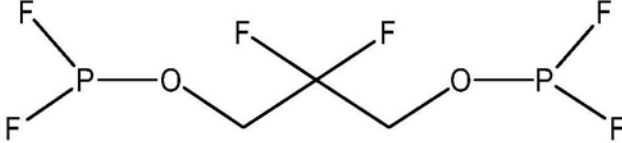


(式 I-8)

[0059]



(式 I-9)



(式 I-10)。

[0060] 在本申请的一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述含有二氟磷氧基的化合物在电解液中的质量百分含量为0.001%-5%。若含有二氟磷氧基的化合物在电解液中的含量过低,无法起到形成有效复合保护膜的作用,而含量过高时则无法及时消耗,为参与成膜的二氟磷氧基的化合物高温下会发生分解,从而影响电化学装置的高温存储性能。在本申请的一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述含有二氟磷氧基的化合物在电解液中的质量百分含量为0.1%-1%。在此范围内,所述在氟磷氧基的化合物所形成的保护膜性能更优异。本申请中,含有二氟磷氧基的化合物在电解液中的质量百分含量范围任选自4%、3%、2.5%、2%、1.5%、1%、0.8%、0.5%、0.3%或这些数值中任意两者组成的范围。

[0061] 在本申请的一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述二氟磷酸锂在电解液中的质量含量百分比为0.001%-1%。在本申请的一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述二氟磷酸锂在电解液中的质量含量百分比为0.001%-0.49%。二氟磷酸锂含量较少不利于形成保护膜,含量较多只能部分成膜,剩余的二氟磷酸锂会在存储过程中持续反应,反而会恶化高温存储性能。

[0062] 在本申请的一些实施例中,所述电解液进一步包括多腈化合物。

[0063] 在本申请的一些实施例中,所述多腈化合物包括如下化合物中的至少一种:



(式II-1)



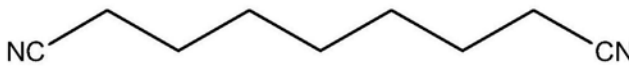
(式II-2)



(式II-3)



(式II-4)



(式II-5)

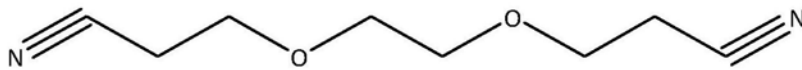


(式II-6)

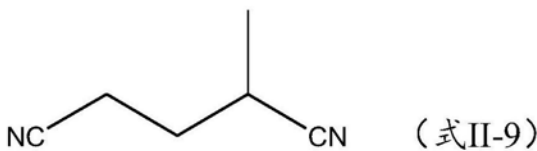
[0064]



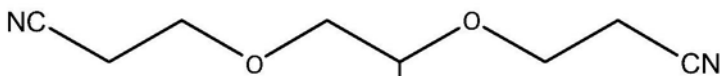
(式II-7)



(式II-8)



(式II-9)



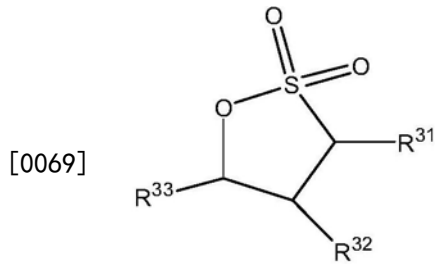
(式II-10)。

[0065]

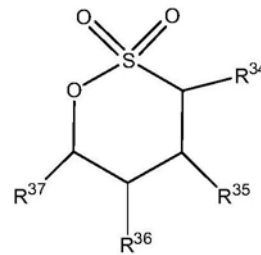
[0066] 在本申请的一些实施例中,以电解液的总质量计,所述多腈化合物在电解液中的质量百分含量为0.01%-10%。二氟磷酸锂、含有二氟磷氧基的化合物与多腈化合物共同作用,能进一步保护正极活性材料,减少电解液与正极活性材料的接触,进一步降低电化学装置的阻抗。多腈化合物的含量在此范围内,能够有效地保护正极表面结构且不会影响正极的锂离子传输,恶化阻抗性能。在本申请多腈化合物在电解液中的质量百分含量范围任选自10%、8%、7%、5%、4%、3%、2%、1%或这些数值中任意两者组成的范围。

[0067] 在本申请的一些实施例中,所述电解液进一步包含磺酸内酯化合物。

[0068] 在本申请的一些实施例中,所述磺酸内酯化合物具有包含式III-A或式III-B所示化合物中的至少一种:



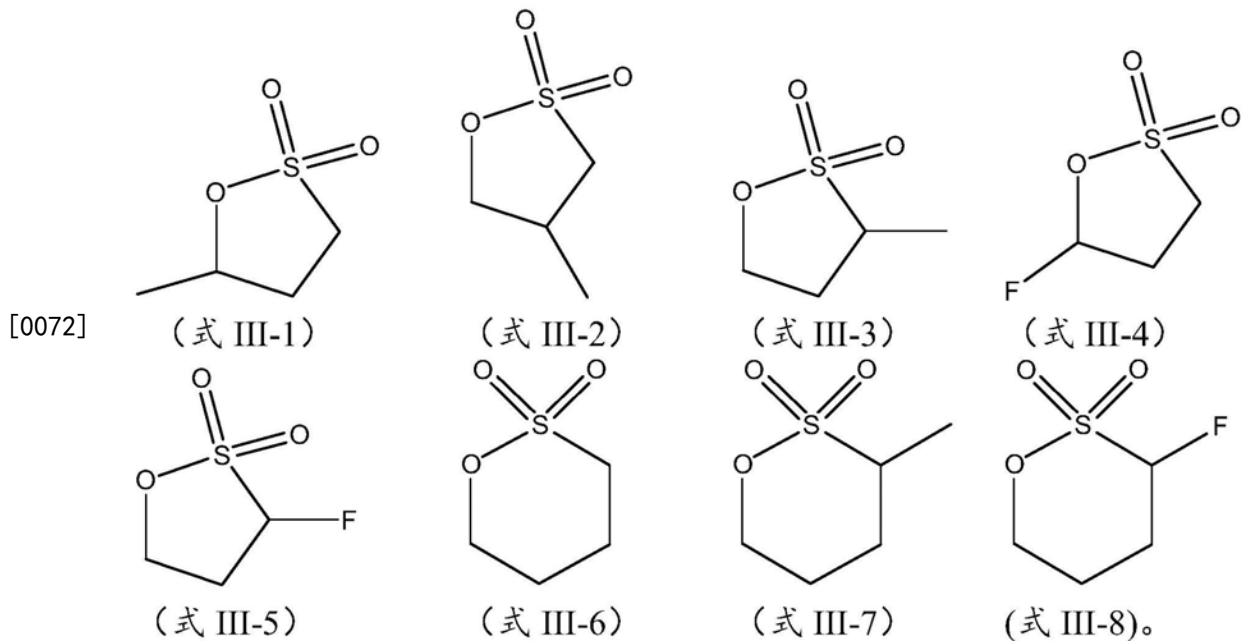
(式 III-A)



(式 III-B)

[0070] 其中, R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 分别独立选自H、F、Cl、Br、取代或未取代的C1~C6烷基、取代或未取代的C2~C6的不饱和烃基, 取代基选自F、Cl、Br。

[0071] 在本申请的一些实施例中, 所述磺酸内酯化合物包含如下所示的结构:



[0073] 在本申请的一些实施例中, 以所述电解液的总质量计, 所述磺酸内酯化合物在所述电解液中的质量百分含量为0.01%-10%。在本申请的一些实施例中, 以所述电解液的总质量计, 所述磺酸内酯化合物在所述电解液中的质量百分含量为0.5%-5%。二氟磷酸锂、含有二氟磷氧基的化合物与磺酸内酯化合物共同作用能够在正、负极进一步成膜, 从而提升正、负极界面保护膜的耐高温性能。当磺酸内酯化合物含量在此范围内成膜效果更优。在本申请的一些实施例中, 磺酸内酯化合物在电解液中的质量百分含量范围的选自10%、8%、7%、5%、4%、3%、2%、1%、0.8%或这些数值中任意两者组成的范围。

[0074] 在本申请的一些实施例中, 所述电解液进一步包括氟醚化合物。二氟磷酸锂、含有二氟磷氧基的化合物与氟醚化合物共同作用可以改善电解液对电压的耐受性能。在本申请的一些实施例中, 所述氟醚化合物包括以下化合物中的至少一种: 地氟烷、七氟烷、氟乙烯醚、2,2,2-三氟乙醚、二(氟甲基)醚、2,2,3,3,3-五氟丙基二氟甲醚、2,2-二氟乙基三氟甲醚、1,1,2,3,3,3-六氟丙基-2,2,2-三氟乙醚、七氟丙基1,2,2,2-四氟乙醚、三氟甲基三氟乙基醚、1,2,2,2-四氟乙基三氟甲醚、1,1,2,3,3,3-六氟丙基二氟甲醚、1,2,2-三氟乙基三氟甲醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲醚、二氟甲基-2,2,2-三氟乙基醚、1,1-二氟二甲基醚、三氟甲基甲基醚、1,1,2,2-四氟乙基乙醚、1,1,2,3,3,3-六氟丙基甲醚、1,1,3,3-四氟二甲

醚、二(4-氟丁基)醚、乙基三氟甲醚、2,2,3,3,3-五氟丙基甲醚、甲基九氟丁醚、1,2,2,2-四氟乙基甲醚、五氟二甲基醚、1,1,2,3,3,3-六氟丙基乙醚、二-(2,2-二氟乙基)醚、乙基全氟丁基醚、二-(1,2,2,2-四氟乙基)醚、1,1,2,2-四氟乙基甲醚、2-氟乙基(甲基)醚、全氟丁基甲醚、乙基九氟丁基醚、2-全氟丙氧基全氟丙基三氟乙烯基醚、1,1,1,3,3,3-六氟异丙基甲基醚、1H,1h,2H,3h-十氟二丙醚、全氟二乙二醇二甲醚、2,2-二氟乙基甲基醚、全氟乙基乙烯基醚、全氟正丙基乙烯基醚、全氟乙基乙烯基醚、烯丙基2,2,3,3-四氟丙醚、2,2,2-三氟乙基乙基醚、全氟(3-丁烯基乙烯基醚)。

[0075] 在本申请的一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述氟醚化合物在所述电解液中的质量百分含量为0.1%-20%。在本申请的一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述氟醚化合物在所述电解液中的质量百分含量为0.5%~10%。因氟醚化合物含有较多的氟原子,随着氟原子含量的增加其会对锂离子在电解液中传输起到阻碍的作用,从而增加电解液的极化。极化的增加进一步引起充电过程中界面析锂,从而对电化学装置性能造成影响。在本申请中的一些实施例中,氟醚化合物在电解液中的质量百分含量范围选自20%、15%、10%、5%、4%、3%、2%、1%或这些数值中任意两者组成的范围。

[0076] 在本申请中,锂盐可以选自本领域常用的锂盐。具体地,锂盐可以选自选自 LiPF_6 、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(简称为LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂(简称为LiFSI)、二草酸硼酸锂(简称为LiBOB)、二氟草酸硼酸锂(简称为LiDFOB)、四氟草酸磷酸锂(简称为 $\text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4$)、二氟二草酸磷酸锂(简称为 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)、六氟铯酸锂(简称为 LiCsF_6)中的至少一种。当锂盐中含有 LiPF_6 以及其他锂盐时, LiPF_6 在锂盐中的质量占比要大于50%。

[0077] 在本申请中,以所述电解液的总质量计,所述锂盐在所述电解液中的含量为0.5mol/L-2mol/L。

[0078] 在本申请中,有机溶剂是性有机溶剂。在本申请的一些实施例中,有机溶剂包括环状碳酸酯、链状碳酸酯、链状羧酸酯或环状羧酸酯中的至少一种。其中,碳酸酯的示例可以是碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)等。羧酸酯的示例可以包括甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸1,1-二甲基乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、正丁酸甲酯、丙酸丙酯、 γ -丁内酯、癸内酯、戊内酯、甲瓦龙酸内酯、己内酯等。

[0079] 本身申请的电解液进一步包括醚类溶剂、含磷有机溶剂、芳香族含氟溶剂、酮类溶剂、醇类溶剂或非质子溶剂。可使用单种有机溶剂,或者可使用溶剂的混合物。当使用有机溶剂的混合物时,可根据期望的电化学装置性能来控制混合比。

[0080] 在一些实施例中,醚类溶剂为环状醚类化合物,其中,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,以所述电解液的总质量计,所述环状醚在所述电解液中的质量百分含量为0.1%以上。在一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述环状醚在所述电解液中的质量百分含量为0.5%以上。在一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述环状醚在所述电解液中的质量百分含量为2%以上。在一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述环状醚在所述电解液中的质量百分含量为环状醚含量为5%以下。

[0081] 在一些实施例中,醚类溶剂为链状醚类化合物,其中,链状醚类化合物包括但不限于: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。在一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述链状醚化合物在所述电解液中的质量百分含量为0.1%以上。在一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述链状醚化合物在所述电解液中的质量百分含量为0.5%以上。在一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述链状醚化合物在所述电解液中的质量百分含量为2%以上。在一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述链状醚化合物在所述电解液中的质量百分含量为3%以上。在一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述链状醚化合物在所述电解液中的质量百分含量为30%以下。

[0082] 在一些实施例中,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。在一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述含磷有机溶剂在所述电解液中的质量百分含量为0.1%以上。在一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述含磷有机溶剂在所述电解液中的质量百分含量为0.5%以上。在一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述含磷有机溶剂在所述电解液中的质量百分含量为2%以上。在一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述含磷有机溶剂在所述电解液中的质量百分含量为3%以上。在一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述含磷有机溶剂在所述电解液中的质量百分含量为8%以下。

[0083] 在一些实施例中,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。在一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述芳香族含氟溶剂在所述电解液中的质量百分含量为0.1% (重量) 以上。在一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述芳香族含氟溶剂在所述电解液中的质量百分含量为0.5%以上。在一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述芳香族含氟溶剂在所述电解液中的质量百分含量为2%以上。在一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述芳香族含氟溶剂在所述电解液中的质量百分含量为4%以上。在一些实施例中,以所述电解液的总质量计,所述芳香族含氟溶剂在所述电解液中的质量百分含量为8%以下。

[0084] 酮类溶剂的示例包括环己酮等。

[0085] 醇类溶剂的示例包括乙醇、异丙醇等。非质子溶剂的示例包括单腈例如R-CN(其中,R为C₂-C₂₀直链烃基、支链烃基或环烃基,其可包括双键、芳香环或醚键)、酰胺(例如,二甲基甲酰胺)、二氧戊环(例如,1,3-二氧戊环)、环丁砜等。

[0086] 本发明的另一方面提供了一种电化学装置,其包括正极、负极设置于正极和负极之间的隔离膜、以及本发明所述的电解液。

[0087] 在本申请的电化学装置中,正极包括正极集流体和设置于所述正极集流体上的正极活性材料层,所述正极活性材料层包括正极活性材料、粘结剂和导电剂。正极活性材料包括可逆地嵌入和脱嵌锂离子的化合物。正极活性材料可以包括复合氧化物,该复合氧化物含有锂以及从钴、锰和镍中选择的至少一种元素。正极活性材料的具体种类均不受到具体的限制,可根据需求进行选择。正极活性材料任选自钴酸锂LiCoO₂(LCO)、锂镍锰钴三元材

料(NCM)、磷酸铁锂、锰酸锂中的至少一种。这些正极活性材料可以单独使用,也可以以任何组合使用2种以及2种以上。

[0088] 在一些实施例中,正极活性材料包含镁(Mg)元素,基于正极活性材料层的总重量,所述镁(Mg)元素含量为 $m \times 10^3$ ppm,m的取值范围为0.5-2,二氟磷酸锂在电解液中的质量百分含量记为a%,二氟磷氧基物质在电解液中的质量百分含量记为b%,其中 $(a+b)/m \leq 1$ 。

[0089] 在一些实施例中,m为0.5、0.7、0.9、1.1、1.3、1.5、1.7、1.9、2或这些数值中任意两者组成的范围。

[0090] 在一些实施例中, $(a+b)/m$ 为1、0.8、0.6、0.4、0.2、0.1、0.005或这些数值中任意两者组成的范围。

[0091] 正极活性材料可以在表面上具有涂层,或者可以与具有涂层的另一化合物混合。该涂层可以包括从涂覆元素的氧化物、涂覆元素的氢氧化物、涂覆元素的羟基氧化物、涂覆元素的碳酸氧盐(oxycarbonate)和涂覆元素的羟基碳酸盐(hydroxycarbonate)中选择的至少一种涂覆元素化合物。用于涂层的化合物可以是非晶的或结晶的。在涂层中含有的涂覆元素可以包括Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr或它们的混合物。可以通过任何方法来施加涂层,只要该方法不对正极活性材料的性能产生不利影响即可。例如,该方法可以包括对本领域普通技术人员来说众所周知的任何涂覆方法,例如喷涂、浸渍等。

[0092] 粘合剂提高正极活性材料颗粒彼此间的结合,并且还提高正极活性材料与集流体的结合。粘合剂的非限制性示例包括聚乙烯醇、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏1,1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂、尼龙等。

[0093] 包括导电材料,从而赋予电极导电性。该导电材料可以包括任何导电材料,只要它不引起化学变化。导电材料的非限制性示例包括基于碳的材料(例如,天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等)、基于金属的材料(例如,金属粉、金属纤维等,包括例如铜、镍、铝、银等)、导电聚合物(例如,聚亚苯基衍生物)和它们的混合物。

[0094] 集流体可以是铝(Al),但不限于此。

[0095] 负极

[0096] 负极包括集流体和设置在集流体上的负极活性材料层,所述活性材料层包括负极活性材料,负极活性材料的具体种类均不受到具体的限制,可根据需求进行选择。具体地,所述负极活性材料选自天然石墨、人造石墨、中间相微碳球(简称为MCMB)、硬碳、软碳、硅、硅-碳复合物、Li-Sn合金、Li-Sn-O合金、Sn、SnO、SnO₂、尖晶石结构的锂化TiO₂-Li₄Ti₅O₁₂、Li-Al合金中的一种或几种。碳材料的非限制性示例包括结晶碳、非晶碳或它们的混合物。结晶碳可以是无定形的或片形的、小片形的、球形的或纤维状的天然石墨或人造石墨。非晶碳可以是中间相沥青碳化物、煅烧焦等。

[0097] 负极活性材料层可以包括粘合剂,并且可选地还包括导电材料。粘合剂提高负极活性材料颗粒彼此间的结合和负极活性材料与集流体的结合。粘合剂的非限制性示例包括:聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏1,1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂、尼龙等。

[0098] 包括导电材料,从而赋予电极导电性。该导电材料可以包括任何导电材料,只要它不引起化学变化。导电材料的非限制性示例包括基于碳的材料(例如,天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等)、基于金属的材料(例如,金属粉、金属纤维等,例如铜、镍、铝、银等)、导电聚合物(例如,聚亚苯基衍生物)和它们的混合物。

[0099] 集流体可以选自于铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜、覆有导电金属的聚合物基底和它们的组合。

[0100] 隔离膜

[0101] 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离膜以防止短路。本申请的电化学装置中使用的隔离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,隔离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。

[0102] 例如隔离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。

[0103] 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。

[0104] 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、二氧化铪、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙和硫酸钡中的一种或几种的组合。粘结剂选自聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯和聚六氟丙烯中的一种或几种的组合。

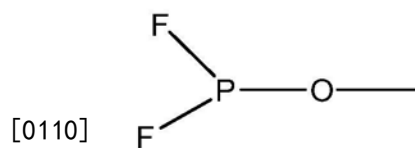
[0105] 聚合物层中包含聚合物,聚合物的材料选自聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚偏氟乙烯、聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)中的至少一种

[0106] 以下通过具体实施例对本申请的技术方案进行示例性描述:

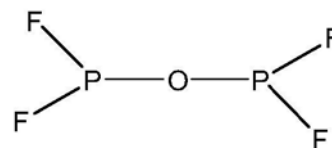
[0107] 1) 电解液的制备:在含水量<10ppm的氩气气氛手套箱中,将碳酸乙烯酯(简称为EC)、碳酸二乙酯(简称为DEC)、碳酸丙烯酯(简称为PC)、按照2:6:2的质量比混合均匀,再将充分干燥的锂盐 LiPF_6 溶解于上述溶剂, LiPF_6 的含量为 1mol/L ,此电解液称为基础电解液。

[0108] 按照表1所示,在基础电解液中加入含有式I的化合物和 LiPO_2F_2 或搭配SEI成膜添加剂。

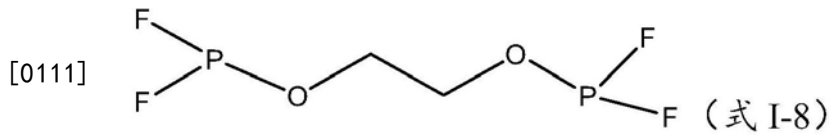
[0109] 作为含有式I的化合物的实例如下:



(式 I-1)



(式 I-7)



[0112] 多腈化合物的实施例如下:



(式 II-2)

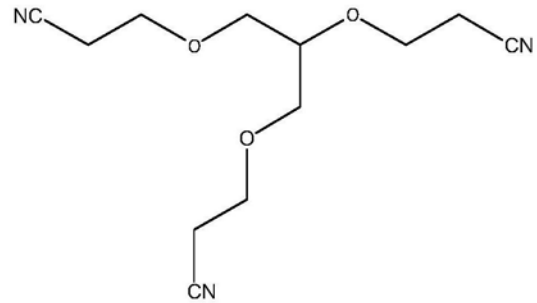


(式 II-3)

[0113]

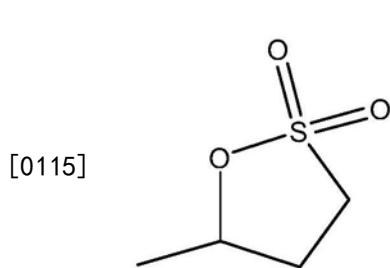


(式 II-7)

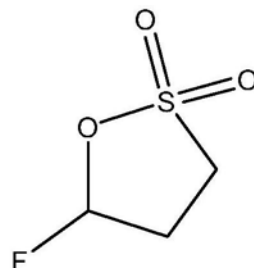


(式 II-10)

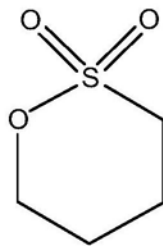
[0114] 磺酸内酯化合物的实施例如下:



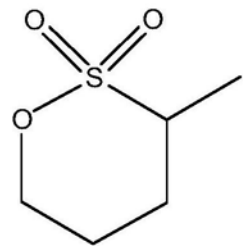
(式 III-1)



(式 III-4)



(式 III-6)



(式 III-7)

[0116] 氟醚化合物的实施例如下:

[0117] 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚、2,2-二氟乙基三氟甲醚。

[0118] 锂离子电池的制备:

[0119] 2) 正极活性材料的制备:

[0120] 以Mg元素为1000ppm为例,将商业购买的 CoCl_2 和 MgCl_2 分别配置成水溶液,按照活性物质按照摩尔比为1:m ($0 \leq m \leq 0.004027$) 的比例混合,并加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{HCO}_3$ 溶液调节混合物的pH数值为10.5左右,得到沉淀物质。将得到的沉淀物质在 400°C 进行煅烧5h,得到含有Mg元素的 CO_3O_4 。将得到的 CO_3O_4 和 Li_2CO_3 在按照摩尔比2:3.15的比例混合均匀之后,在 1000°C 的温度下煅烧8h得到 LiCoO_2 。将得到的 LiCoO_2 按照摩尔比为1:($0.004027-m$)的配比加入MgO混匀,将混匀的物质在 800°C 烧结8h,得到含有Mg元素的成品正极活性物质钴酸锂(分子式为 LiCoO_2)。其中正极活性物质钴酸锂中含有的Mg元素,如无特殊说明,以下实施例和对比例中,基于所述正极活性材料层的总重量,Mg元素含量为1000ppm。

[0121] 3) 正极的制备:将正极活性物质钴酸锂(分子式为 LiCoO_2)、导电剂乙炔黑、粘结剂

聚偏二氟乙烯(简称为PVDF)按重量比96:2:2在适量的N-甲基吡咯烷酮(简称为NMP)溶剂中充分搅拌混合,使其形成均匀的正极浆料;将此浆料涂覆于正极集流体Al箔上,烘干、冷压,得到正极活性材料层,再经过裁片、焊接极耳,得到正极。

[0122] 4) 负极的制备:将负极活性物质石墨、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶(简称为SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠(简称为CMC)按照重量比95:2:2:1在适量的去离子水溶剂中充分搅拌混合,使其形成均匀的负极浆料;将此浆料涂覆于负极集流体Cu箔上,烘干、冷压,得到负极活性材料层,再经过裁片、焊接极耳,得到负极。

[0123] 5) 隔离膜:以PE多孔聚合物薄膜作为隔离膜。

[0124] 6) 锂离子电池的制备:将正极、隔离膜、负极按顺序叠好,使隔离膜处于正极和负极之间起到隔离的作用,然后卷绕、置于外包装箱中,将上述制备好的电解液注入到干燥后的电池中,经过真空封装、静置、化成、整形等工序,即完成锂离子电池的制备。

[0125] 测试一、50%SOC阻抗测试

[0126] 25℃温度下,将电池以0.5C的电流放电至3.0V,休息5分钟,之后以0.5C的电流充电至4.45V,4.45V下恒压至0.025C。静止5分钟,使用0.1C的电流放电至3.4V,标记此时放出的容量记为 C_1 。使用0.5 C_1 的容量充电至4.45V,在4.45V电压下恒压至0.025 C_1 ,休息5分钟,使用0.1 C_1 的电流放电5h,此时的电池电压记为 V_1 ,之后采用1C的电流放电1秒,放电末期的电压记为 V_2 。50%SOC阻抗计算公式为: $(V_1 - V_2) / (1C - 0.1C_1)$ 。

[0127] 测试二、存储容量保持率

[0128] 将电池在25℃下以0.5C电流放电至3.0V,静置5min。再以0.5C电流充电至4.45V,4.45V下恒压充电至0.025C,静止5min,之后使用0.5C的电流,将电池放电至3.0V记录此时放出的容量为 C_1 。使用0.5C充电至4.45V,4.45V下恒压充电至0.025C。将电池放置到70℃烘箱当中,在70℃存储条件下存储24h,测试24h之后将电池取出,在25℃温度下,以0.5C的电流放电至3.0V,记录放出的容量为 C_2 。70℃温度下24h的存储容量保持率计算公式为: $(C_2 / C_1) \times 100\%$ 。

[0129] 测试三、热箱测试

[0130] 将电池在25℃下以0.5C电流放电至3.0V,静置5min。再以0.5C电流充电至4.45V,4.45V下恒压充电至电流为0.05C。之后将电池放置到高温箱中,高温箱以 $5 \pm 2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至130℃,在此130℃温度下恒温放置60分钟。电池不起火、不爆炸记为通过。本实验测试10只锂离子电池,记录通过测试的数目。

[0131] 测试四、45℃循环测试

[0132] 将电池在45℃下以0.5C的电流放电至3.0V,静置5min。再以0.5C充电至4.45V,4.45V下恒压充电至0.05C,充电完毕使用0.5C的电流放电至3.0V,此为循环一圈。按此充放电流程在45℃温度条件下,循环800圈。第一圈放出的容量记为 C_1 ,第500圈放出的容量记为 C_{500} ,容量保持计算的公式为: $(C_1 / C_{500}) \times 100\%$ 。

[0133] 测试五、Mg元素含量测试

[0134] 将电池以0.5C电流放电至2.8V,休息5分钟,以0.05C电流放电至2.8V,休息5分钟,采用0.01C电流放电至2.8V,休息5分钟,使用0.01C电流重复放电三次。戴干净的手套将电池拆解,小心的将正极和负极分开,不互相接触。在手套箱中,用高纯的DMC(碳酸二甲酯,纯度 $\geq 99.99\%$)浸泡正极10分钟,然后取出,晾干30分钟。(DMC用量: $>15\text{mL}/1540\text{mm}^2$ 圆片面

积)。在干燥环境中,使用陶瓷刮刀,刮粉>0.4g,用称量纸包好。使用电子天平称重,精确到0.0001g,记为样品重量为d ($d \leq 0.4$) g。缓慢加入10mL浓硝酸与浓盐酸的质量比为1:1的王水,将内壁上的样品冲入罐底,并轻轻晃动消解罐。将消解罐外面的水珠用无尘纸擦拭干净,组装消解装置,置于微波消解仪中消解。卸下消解罐,用超纯水冲洗盖子2-3次,冲洗液倒入消解罐中。摇动样品溶液,缓慢倾入漏斗流入容量瓶,并冲洗消解罐3次,定容100ml,摇匀。采用等离子发射光谱仪(ICP)使用标准曲线法对样品进行测试,测试样品的浓度记为 ρ_2 g/ml。Mg元素含量计算结果为: $(\rho_2 \times 100) / d$ 。

[0135] 按照上述制备方法制备实施例1.1-1.33以及对比例1.1-1.3的电解液及锂离子电池;电解液中添加剂及各自的添加量如表1所示。

[0136] 表1实施例1.1-1.33以及对比例1.1-1.3

实施例	式 I 化合物 (%)			LiPO ₂ F ₂ (%)	50%SOC DCR(mΩ)	70°C-24h 容量保持率 (%)
	I-1	I-7	I-8			
实施例 1.1	0.1	-	-	0.2	60.0	87.90%
实施例 1.2	0.3	-	-	0.2	57.0	88.60%
实施例 1.3	0.5	-	-	0.2	56.8	88.70%
实施例 1.4	1	-	-	0.2	57.1	88.70%
实施例 1.5	2	-	-	0.2	57.0	88.70%
实施例 1.6	3	-	-	0.2	57.2	88.80%
实施例 1.7	5	-	-	0.2	57.3	88.80%
实施例 1.8	-	0.1	-	0.2	59.9	88.00%
实施例 1.9	-	0.3	-	0.2	56.9	88.70%
实施例 1.10	-	0.5	-	0.2	56.7	88.80%
实施例 1.11	-	1	-	0.2	57.0	88.80%
实施例 1.12	-	2	-	0.2	56.9	88.80%
实施例 1.13	-	3	-	0.2	57.1	88.90%
实施例 1.14	-	5	-	0.2	57.2	88.90%
实施例 1.15	-	-	0.001	0.2	61.1	87.00%
实施例 1.16	-	-	0.05	0.2	60.1	87.80%
实施例 1.17	-	-	0.1	0.2	59.9	88.10%
实施例 1.18	-	-	0.3	0.2	56.9	88.80%
实施例 1.19	-	-	0.5	0.2	56.7	88.90%
实施例 1.20	-	-	1	0.2	57.0	89.00%
实施例 1.21	-	-	2	0.2	56.9	89.00%
实施例 1.22	-	-	3	0.2	57.1	89.00%
实施例 1.23	-	-	5	0.2	57.2	89.10%
实施例 1.24	-	-	0.3	0.001	60.0	87.00%
实施例 1.25	-	-	0.3	0.01	59.0	87.60%
实施例 1.26	-	-	0.3	0.05	58.5	87.90%
实施例 1.27	-	-	0.3	0.1	58.0	88.00%
实施例 1.28	-	-	0.3	0.15	57.2	88.60%
实施例 1.29	-	-	0.3	0.3	56.0	91.00%
实施例 1.30	-	-	0.3	0.5	56.2	90.10%
实施例 1.31	-	-	0.3	0.7	56.3	90.10%
实施例 1.32	-	-	0.3	0.8	56.3	90.20%
实施例 1.33	-	-	0.3	1	56.2	90.20%
对比例 1.1	-	-	-	-	75.0	78.10%
对比例 1.2	-	-	0.3	-	70.0	82.70%

[0137]

[0138]	对比例 1.3	-	-	-	0.3	69.2	83.40%
--------	---------	---	---	---	-----	------	--------

[0139] 通过实施例1.1-1.22可以看出,化合物I-1、I-7、I-8对阻抗和存储容量保持率均具有明显的提升作用。通过实施例1.22-1.33可以看出,随着 LiPO_2F_2 含量的增加,阻抗(DCR)明显降低,存储容量保持率显著提高。通过实施例1.1-1.33与对比例1.1-1.3的对比分析,式I所示化合物和 LiPO_2F_2 含量的同时添加可以降低电池的阻抗,并且存储容量保持率改善明显。

[0140] 多腈化合物具有增强正极界面稳定性的效果,含有二氟磷氧基的化合物和 LiPO_2F_2 形成的LiF组分降低活性材料与电解液接触,但对过渡金属的溶出效果较为微弱。多腈化合物则通过吸附作用稳定正极的过渡金属,对降低高价态过渡金属的溶出效果显著。二者搭配使用,会进一步降低高温高压下的副反应,对于电池的存储容量保持率起到进一步增强的效果,可以通过表2的实施例进行说明。

[0141] 表2实施例1.29,实施例2.1-2.24

实施例	I-8(%)	LiPO_2F_2 (%)	多腈化合物(%)				70°C-24h 容量保持率 (%)
			II-2	II-3	II-7	II-10	
实施例 1.29	0.3	0.3	-	-	-	-	91.00%
实施例 2.1	0.3	0.3	0.5	-	-	-	91.50%
实施例 2.2	0.3	0.3	1	-	-	-	92.00%
实施例 2.3	0.3	0.3	3	-	-	-	93.00%
实施例 2.4	0.3	0.3	5	-	-	-	93.30%
实施例 2.5	0.3	0.3	7	-	-	-	93.40%
实施例 2.6	0.3	0.3	10	-	-	-	93.50%
实施例 2.7	0.3	0.3	-	0.01	-	-	91.20%
[0142] 实施例 2.8	0.3	0.3	-	0.5	-	-	91.70%
实施例 2.9	0.3	0.3	-	1	-	-	92.50%
实施例 2.10	0.3	0.3	-	3	-	-	93.40%
实施例 2.11	0.3	0.3	-	5	-	-	93.70%
实施例 2.12	0.3	0.3	-	7	-	-	93.80%
实施例 2.13	0.3	0.3	-	10	-	-	93.90%
实施例 2.14	0.3	0.3	-	-	0.5	-	92.00%
实施例 2.15	0.3	0.3	-	-	1	-	93.00%
实施例 2.16	0.3	0.3	-	-	2	-	93.50%
实施例 2.17	0.3	0.3	-	-	-	0.5	92.30%
实施例 2.18	0.3	0.3	-	-	-	1	93.10%
实施例 2.19	0.3	0.3	-	-	-	2	93.80%
实施例 2.20	0.3	0.3	-	-	-	3	94.00%
实施例 2.21	0.2	0.3	3	-	-	-	92.90%
[0143] 实施例 2.22	0.1	0.2	-	3	-	-	89.80%
实施例 2.23	0.2	0.4	-	-	1	-	91.80%
实施例 2.24	0.3	0.2	-	-	-	3	92.80%

[0144] 通过实施例1.29和实施例2.1-2.24对比可以发现,通过在电解液中增加多腈化合物进一步改进该电解液方案,对与存储容量保持率有进一步的提升。

[0145] 含有二氟磷氧基的化合物、 LiPO_2F_2 和磺酸内酯化合物共同作用,磺酸内酯化合物在电池当中通过开环作用会形成含有有机硫酸类的有机保护膜,该保护膜耐高温性能较为突出,其在高温状态会进一步转化增加有机保护膜中的LiS、磺酸锂组分,从而起到在增强存储容量保持率的同时,也会起到改善电池热箱性能的效果,如下通过表3的实施例进行阐述。

[0146] 表3实施例1.29以及实施例3.1-3.22

实施例	I-8(%)	LiPO_2F_2 (%)	磺酸内酯化合物(%)				70°C-24h 容量保持率 (%)	热箱测试通过数目 (只)
			III-1	III-4	III-6	III-7		
实施例 1.29	0.3	0.3	-	-	-	-	91.00%	8
实施例 3.1	0.3	0.3	0.5	-	-	-	92.00%	10
实施例 3.2	0.3	0.3	1	-	-	-	92.50%	10
实施例 3.3	0.3	0.3	3	-	-	-	92.70%	10
实施例 3.4	0.3	0.3	5	-	-	-	92.80%	10
实施例 3.5	0.3	0.3	7	-	-	-	92.90%	10
实施例 3.6	0.3	0.3	10	-	-	-	93.00%	10
[0147] 实施例 3.7	0.3	0.3	-	0.5	-	-	92.10%	10
实施例 3.8	0.3	0.3	-	1	-	-	92.70%	10
实施例 3.9	0.3	0.3	-	3	-	-	92.90%	10
实施例 3.10	0.3	0.3	-	5	-	-	93.00%	10
实施例 3.11	0.3	0.3	-	7	-	-	93.10%	10
实施例 3.12	0.3	0.3	-	10	-	-	93.20%	10
实施例 3.13	0.3	0.3	-	-	0.5	-	92.50%	10
实施例 3.14	0.3	0.3	-	-	1	-	93.00%	10
实施例 3.15	0.3	0.3	-	-	3	-	93.20%	10
实施例 3.16	0.3	0.3	-	-	-	0.5	92.40%	10
实施例 3.17	0.3	0.3	-	-	-	1	93.00%	10
实施例 3.18	0.3	0.3	-	-	-	3	93.10%	10
实施例 3.19	0.2	0.3	3	-	-	-	92.50%	10
[0148] 实施例 3.20	0.1	0.2	-	3	-	-	89.20%	10
实施例 3.21	0.2	0.4	-	-	1	-	92.80%	10
实施例 3.22	0.3	0.2	-	-	-	1	90.10%	10

[0149] 通过实施例1.29与实施例3.1-3.22,对比可以发现增加磺酸内酯化合物,热箱通过率明显提升,容量保持率在加入磺酸内酯化合物之后,也有了进一步的增强。

[0150] 含有二氟磷氧基的化合物、 LiPO_2F_2 和氟醚化合物共同作用能够提高电解液的抗氧化性。在长期的高温高压循环测试过程中,会降低电解液的氧化分解,降低因电解液分解产生的HF等有副产物,降低副产物对活性材料和有机保护膜有破坏。搭配I、 LiPO_2F_2 形成的高LiF保护膜,会起到双重保护作用,可以提升电池的高温循环性能,具体通过表4的实施例进行说明。

[0151] 表4实施例1.29以及实施例4.1-4.14

[0152]

实施例	I-8(%)	LiPO ₂ F ₂ (%)	氟醚(%)		70°C-24h 容量保持率 (%)	45°C-500cls
			1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚	2,2-二氟乙基三氟甲醚		
实施例 1.29	0.3	0.3	-	-	91.00%	85.40%
实施例 4.1	0.3	0.3	1	-	91.40%	86.80%
实施例 4.2	0.3	0.3	5	-	91.50%	88.80%
实施例 4.3	0.3	0.3	10	-	91.60%	88.90%
实施例 4.4	0.3	0.3	15	-	91.70%	88.90%
实施例 4.5	0.3	0.3	20	-	91.80%	89.00%
实施例 4.6	0.3	0.3	-	1	91.20%	86.90%
实施例 4.7	0.3	0.3	-	5	91.30%	88.90%
实施例 4.8	0.3	0.3	-	10	91.50%	89.00%
实施例 4.9	0.3	0.3	-	15	91.60%	89.10%
实施例 4.10	0.3	0.3	-	20	91.70%	89.20%
实施例 4.11	0.2	0.3	5	-	91.00%	88.60%
实施例 4.12	0.1	0.2	5	-	90.00%	88.20%
实施例 4.13	0.2	0.4	-	5	91.30%	88.80%
实施例 4.14	0.3	0.2	-	5	91.20%	88.50%

[0153] 通过实施例1.29和实施例4.1-4.14,加入氟醚化合物,电池的45°C循环容量保持率提升明显。

[0154] 镁(Mg)元素在正极材料中会占据正极材料的晶格,对正极材料的稳定性起到较好的作用。尤其是在正极脱离态时,钴酸锂的晶格会发生变化,稳定性下降,晶格无法像满放态稳定。镁对正极材料结构的稳定性,加上二氟磷酸锂和二氟氧磷物质形成的有机保护膜,降低电解液与正极材料的接触,富含LiF的保护膜增强正极材料表面的耐酸性能。具体通过表5的实施例进行说明。

[0155] 表5实施例1.29以及实施例5.1-5.13

[0156]

实施例	I-8(%)	LiPO ₂ F ₂ (%)	Mg (1000ppm)	70°C-24h容量保持率(%)
实施例 1.29	0.3	0.3	1	91.00%
实施例 5.1	0.3	0.3	0.7	90.00%
实施例 5.2	0.3	0.3	0.8	90.20%
实施例 5.3	0.3	0.3	0.9	90.60%
实施例 5.4	0.3	0.3	1.2	91.70%
实施例 5.5	0.3	0.3	1.3	92.50%
实施例 5.6	0.3	0.3	1.5	92.30%
实施例 5.7	0.3	0.3	1.7	92.40%
实施例 5.8	0.3	0.3	1.9	92.60%
实施例 5.9	0.2	0.3	1.2	91.60%
实施例 5.10	0.1	0.3	0.9	90.20%
实施例 5.11	0.5	0.3	1.2	92.40%
实施例 5.12	0.1	0.2	1.2	90.00%
实施例 5.13	0.2	0.4	1.2	91.30%

[0157] 通过实施例1.29和实施例5.1-5.13,Mg元素通过稳定正极材料内部结构,对存储容量保持率有一定的提升。

[0158] 对本申请的方案进一步改善,加入多腈化合物、磺酸内酯化合物、氟醚化合物的组合搭配,会在增强存储容量保持的同时,起到改善循环、热箱的效果。具体通过表6-1的实施例1.27和实施例6.1-6.6配置展示。

[0159] 表6-1实施例1.29以及实施例6.1-6.6

实施例	I-8 (%)	LiPO ₂ F ₂ (%)	II-3 (%)	II-10 (%)	III-1 (%)	1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚 (%)	Mg (1000ppm)
实施例 1.29	0.3	0.3	-	-	-	-	1
实施例 6.1	0.3	0.3	3	-	3	-	1
实施例 6.2	0.3	0.3	-	2	3	5	1
实施例 6.3	0.2	0.4	-	2	3	-	1.2
实施例 6.4	0.1	0.3	-	2	3	5	1.2
实施例 6.5	0.1	0.2	3	1	3	-	1
实施例 6.6	0.2	0.3	3	1	3	5	1.2

[0162] 测试结果在表6-2示出。

[0163] 表6-2实施例1.29以及实施例6.1-6.6测试结果

实施例	50%SOC DCR(mΩ)	70°C-24h 容量保持率 (%)	热箱测试 通过数目(只)	45°C-500cls
实施例 1.29	56.0	91.00%	8	85.40%
实施例 6.1	56.3	94.00%	10	86.10%
实施例 6.2	56.8	94.50%	10	89.60%
实施例 6.3	56.8	94.60%	10	89.30%
实施例 6.4	57.2	95.20%	10	89.20%
实施例 6.5	57.8	95.00%	10	89.0%
实施例 6.6	58.0	95.50%	10	90.0%

[0165] 通过表6-1和表6-2可以看出,多腈化合物、磺酸内酯化合物、氟醚化合物以及正极材料中Mg元素含量,对存储容量保持率、循环均有提升和改善。