



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110391457 B

(45) 授权公告日 2021.11.02

(21) 申请号 201810367064.3

H01M 10/0567 (2010.01)

(22) 申请日 2018.04.23

H01M 10/0568 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 10/0525 (2010.01)

申请公布号 CN 110391457 A

H01M 10/42 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.10.29

(56) 对比文件

(73) 专利权人 宁德时代新能源科技股份有限公司

JP S6414871 A, 1989.01.19

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路2号

审查员 钟丽敏

(72) 发明人 朱建伟 付成华 王小梅

(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 王刚 龚敏

(51) Int. Cl.

H01M 10/0566 (2010.01)

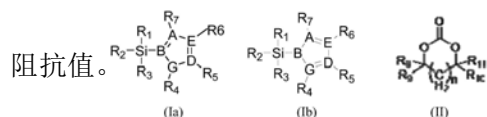
权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

电解液及锂离子电池

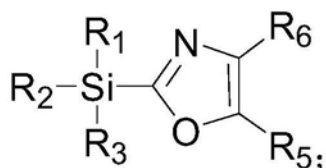
(57) 摘要

本申请涉及锂离子电池技术领域,具体讲,涉及一种电解液及含有该电解液的锂离子电池,电解液中含有添加剂,添加剂包括添加剂A及添加剂B。本申请的电解液中,添加剂A在正极表面成膜有效阻止正极界面的副反应,添加剂B较添加剂A优先在负极被还原成膜,避免添加剂A在负极成膜所带来的阻抗增加、动力学性能变差等,联合使用添加剂A及添加剂B,使得电池在高温时具有较低产气量、较高的容量保持率以及较低的

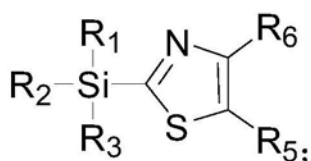


1. 一种锂离子电池,包括正极极片、负极极片、置于所述正极极片与所述负极极片之间的隔离膜,和电解液;所述电解液,包括电解质、溶剂和添加剂,其特征在于,添加剂包括添加剂A和添加剂B,

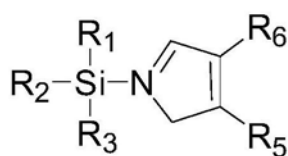
所述添加剂A选自如式IC、式ID、式IE所示化合物中的至少一种:



(IC)



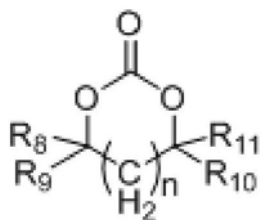
(ID)



(IE)

其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷氧基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 杂环基,取代基选自卤素、腈基、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_1 - C_6 烷氧基中的至少一种;

所述添加剂B为式II所示化合物中的至少一种:



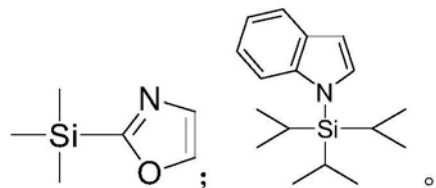
(II)

R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 中的至少一个为卤素, n 取值为0、1、2、3、4、5;取代基选自卤素、腈基、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_1 - C_6 烷氧基中的至少一种;

所述负极极片包括硅基负极材料。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,所述 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 中的至少一个为F原子。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,所述添加剂A选自如下化合物中的至少一种:



4. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,所述添加剂B选自以下化合物的一种或多种:

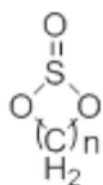


5. 根据权利要求1所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述添加剂A占电池电解液总质量的0.01%-10%。

6. 根据权利要求5所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述添加剂A占电池电解液总质量的0.1%-6%。

7. 根据权利要求1所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述添加剂B占电池电解液总质量的0.5%-30%。

8. 根据权利要求1所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述添加剂还包括添加剂C, 所述添加剂C为如式III所示的含硫氧双键环状酯类化合物的一种或多种, 其中, n 为2, 3, 4, 5, 6, 7:



(III)。

9. 根据权利要求1所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述电解质为选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_F)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{R}_F)$ 中的至少一种, 其中, R_F 为 $\text{C}_n\text{F}_{2n'+1}$, n' 为1~10。

电解液及锂离子电池

技术领域

[0001] 本申请涉及储能材料领域,具体地讲,涉及一种电解液及应用该电解液的电池。

背景技术

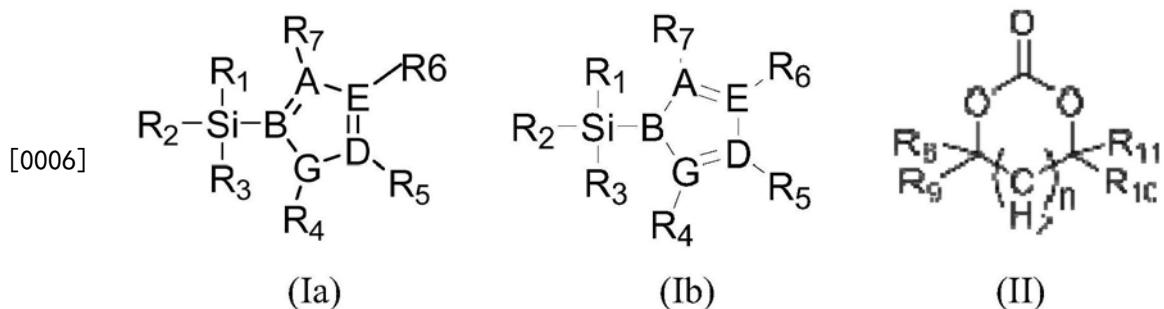
[0002] 锂离子电池由于具备能量密度大、输出功率高、循环寿命长和环境污染小等优点而被广泛应用于电动汽车以及消费类电子产品中。目前对锂离子电池的需求是:高电压、高功率、长循环寿命、长存储寿命且安全性能优异。

[0003] 锂离子电池中,硅基负极材料具有高容量优势(如 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$,理论容量4200mAh/g),是公认的下一代具有商业化前景的负极材料。该负极材料是目前商业化石墨负极材料理论容量的11倍,锂嵌入硅的电位(低于0.5V)低于一般溶剂分子的共嵌入电压,高于析锂电位。硅材料作为负极的缺陷之一是,该材料导电性差,在循环过程中负极材料不断地嵌脱锂,会产生急剧的体积膨胀效应,材料至循环后期体积膨胀率达400%,造成电极材料与集流体分离,从而严重影响锂离子电池的电性能。因此,迫切需要寻找一种合适的,容易在硅负极表面形成致密的、增韧型的SEI膜的添加剂,从而有效的抑制硅材料在循环过程中嵌脱所带来的体积膨胀,阻止硅材料体积膨胀暴露出新鲜表面,减缓负极材料与电解液的剧烈副反应。

发明内容

[0004] 鉴于此,本发明第一方面提供一种电解液,其目的在于能够在正、负极材料表面形成致密、增韧型的SEI膜,阻止副反应的发生。

[0005] 一种电解液,包括电解质、溶剂和添加剂,其特征在于,添加剂包括加剂A和添加剂B,所述添加剂A为式Ia和/或式Ib所示化合物中的至少一种,所述添加剂B为式II所示化合物中的至少一种:



[0007] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷氧基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 杂环基, R_4 与 R_5 可以相互连接形成五元环或六元环, R_6 与 R_7 可以相互连接形成五元环或六元环,A、B、D、E、G中的至少一个选自氮原子(N)、氧原子(O)、硫原子(S),其它为碳原子(C); R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基,且 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 中的至少一个为卤素,n取值为0、1、2、3、4、5;取代基选自卤素、腈基、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_1 - C_6 烷氧基中的至少一种。

[0008] 本发明第二方面提供一种锂离子电池,包括正极、负极和上述第一方面的电解液。

[0009] 本发明至少具有以下有益效果:

[0010] 添加剂A在正极表面成膜,在锂离子电池充放电过程中有效隔绝高氧化态的正极材料与电解液的接触,避免了电解液产生剧烈的氧化分解等界面副反应,同时阻止电解液中的HF腐蚀正极高镍材料;添加剂B较添加剂A优先在负极表面被还原成膜,避免添加剂A在负极成膜带来阻抗增加、循环动力学性能变差等,同时形成的SEI膜富有高韧性,含有的无机成分使得膜热稳定性高;综合通过添加剂A与添加剂B优势互补,制备的电芯循环动力学性能好、高温产气低、阻抗小等优势明显。

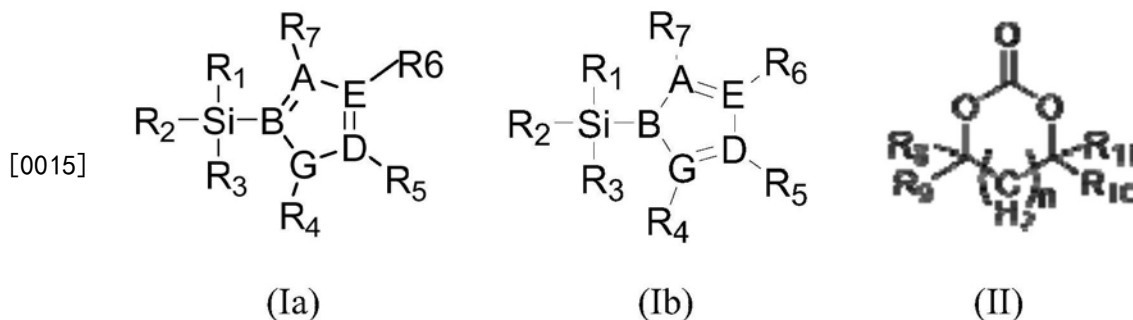
具体实施方式

[0011] 为了使本申请的发明目的、技术方案和有益技术效果更加清晰,以下结合实施例,对本申请进行进一步详细说明。应当理解的是,本说明书中描述的实施例仅仅是为了解释本申请,并非为了限定本申请,实施例的配方、比例等可因地制宜做出选择而对结果并无实质性影响。

[0012] 下面详细说明根据本申请的电解液及锂离子电池。

[0013] 首先说明根据本申请第一方面的电解液。

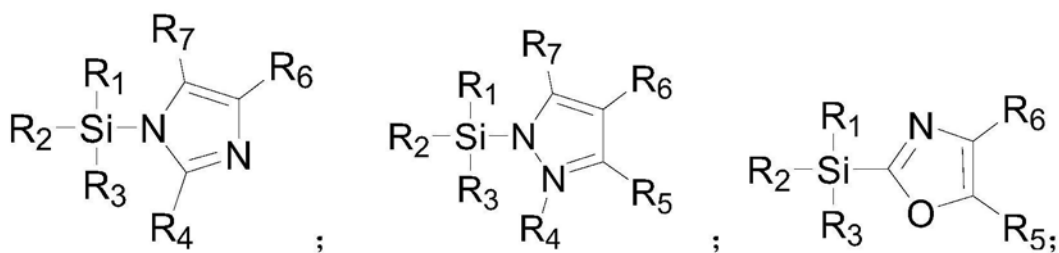
[0014] 为了实现上述发明目的,本申请实施例的第一方面提供了一种电解液,包括电解质、溶剂和添加剂,其特征在于,添加剂A和添加剂B,上述添加剂A为式Ia和/或式Ib所示化合物中的至少一种,所述添加剂B为式II所示化合物中的至少一种:



[0016] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷氧基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 杂环基, R_4 与 R_5 可以相互连接形成五元环或六元环, R_6 与 R_7 可以相互连接形成五元环或六元环,A、B、D、E、G中的至少一个选自氮原子(N)、氧原子(O)、硫原子(S),其它为碳原子(C); R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基,且 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 中的至少一个为卤素,n取值为0、1、2、3、4、5;取代基选自卤素、腈基、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_1 - C_6 烷氧基中的至少一种。

[0017] 添加剂A在正极表面成膜,在锂离子电池充放电过程中有效隔绝高氧化态的正极材料与电解液的接触,避免了电解液产生剧烈的氧化分解等界面副反应,同时阻止电解液中的HF腐蚀正极高镍材料;添加剂B较添加剂A优先在负极表面被还原成膜,避免添加剂A在负极成膜带来阻抗增加、循环动力学性能变差等,同时形成的SEI膜富有高韧性,含有的无机成分使得膜热稳定性高;综合通过添加剂A与添加剂B优势互补,制备的电芯循环动力学性能好、高温产气低、阻抗小等优势明显。

[0018] 作为添加剂A的一种改进,所述添加剂A选自式IA、式IB、式IC、式ID、式IE所示化合物中的至少一种:

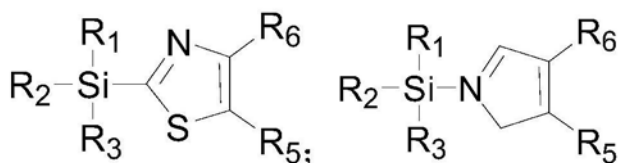


[0019]

(IA)

(IB)

(IC)

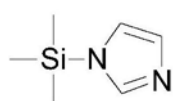


(ID)

(IE)

[0020] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷氧基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基、取代或未取代的 C_3 - C_{20} 杂环基,取代基选自卤素、腈基、 C_1 - C_6 烷基、 C_2 - C_6 烯基、 C_1 - C_6 烷氧基中的至少一种。

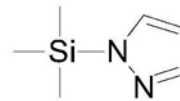
[0021] 作为添加剂A的一种改进,所述添加剂A具体选自如下化合物中的至少一种:



[0022]

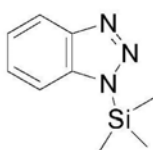
N-(三甲基甲硅烷基)咪唑

(Mol. 1)



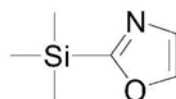
三甲基硅基吡啶

(Mol. 2)



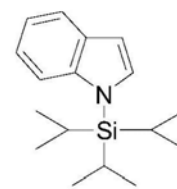
1-(三甲基硅基)苯并三氮唑

(Mol. 3)



2-三甲基硅烷基苯噁唑

(Mol. 4)

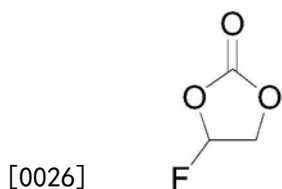


1-(三异丙基硅基)吲哚

(Mol. 5)。

[0024] 作为添加剂B的一种改进,所述 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 中的至少一个为F原子。

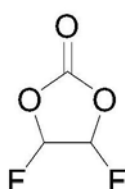
[0025] 作为添加剂B的一种改进,所述添加剂B选自以下化合物的一种或多种:



氟代碳酸乙烯酯

FEC

;



1, 2—二氟代碳酸乙烯酯

DFEC

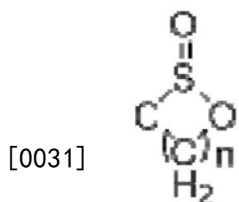
。

[0027] 作为本申请实施例电解液的一种改进,所述添加剂A占电池电解液总质量的0.01%-10%,其下限值为0.01%、0.05%、0.1%、1%、2%、3%、4%、5%、6%,其上限值为10%、9%、8%、7%、6%、5%,优选为0.1%-6%;添加剂A的含量过高,形成的SEI膜过厚,带来较大的阻抗,可能影响锂离子电池的动力学性能;反之,含量太低,不能在材料表面形成有效的SEI膜,不能有效的抑制硅负极在循环过程中的体积膨胀,从而抑制硅负极由于体积膨胀产生新鲜表面,产生副反应多等现象。

[0028] 作为本申请实施例电解液的一种改进,所述添加剂B占电池电解液总质量的0.5%-30%,其下限值为0.5%、1%、3%、5%、10%、12%、15%、18%,其上限值为30%、28%、25%、22%、20%、16%;添加B含量过高会加剧高温条件下产气,恶化锂电池电性能;反之,含量过低,不能很好的在硅负极表面形成SEI膜、改善硅负极电池的循环性能。

[0029] 添加剂B含量与负极中硅材料的使用量有关,硅材料含量高,相应的添加剂B的使用量一般随之增加,当电解液中的添加剂B含量过低时,会导致负极活性界面,特别是硅基负极材料的活性点较难得到有效保护进而发生大量的副反应,如产生大量还原性气体破坏界面稳定导致电芯循环性能恶化加剧;反之,当电解液中的添加剂B含量过高时,尤其在高温条件下,锂电池充放电过程中,强氧化态的高镍材料与电解液接触发生氧化分解反应,产生的副产物HF等会对导致正极材料结构破坏,也会恶化锂电池循环性能。

[0030] 作为本申请实施例电解液的一种改进,所述添加剂还包括添加剂C,所述添加剂C为式III所示的含硫氧双键环状酯类化合物。所述添加剂C占电解液总质量的0.1%-5%,其下限为0.1%、0.3%、0.5%、1%,其上限为5%、4%、3%、2%等;含量太高会恶化锂电池的循环性能,含量太少没有显著的改善日历寿命作用。将添加剂C与添加剂A、添加剂B共同使用,能够保证锂电池在循环过程中有较高的容量保持率,其作用在于进一步改善锂离子电池的存储性能,并且一定程度上提高了锂离子电池的循环性能。



(III)

[0032] 作为本申请实施例电解液的一种改进,所述有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸戊烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯中的一种或多种,也可以是上述化合物的卤代衍生物中的一种或多种。

[0033] 在本申请实施例的添加剂A和添加剂B化合物的通式中:

[0034] C_1-C_{10} 烷基,烷基可为链状烷基,也可为环烷基,位于环烷基的环上的氢可被烷基取代,所述烷基中碳原子数优选的下限值为1、2、3、4、5,优选的上限值为3、4、5、6、8、10。优选地,选择碳原子数为1-6的链状烷基,碳原子数为3-8的环烷基,更进一步优选地,选择碳原子数为1-4的链状烷基,碳原子数为5-7的环烷基。作为烷基的实例,具体可以举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、己基、2-甲基-戊基、3-甲基-戊基、1,1,2-三甲基-丙基、3,3,-二甲基-丁基、庚基、2-庚基、3-庚基、2-甲基己基、3-甲基己基、异庚基、辛基、壬基、癸基。

[0035] C_1-C_{10} 烷氧基,优选地,选择碳原子数为1-6的烷氧基,更进一步优选地,选择碳原子数为1-4的烷氧基。作为烷氧基的实例,具体可以举出:甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、环戊氧基、环己氧基。

[0036] C_6-C_{20} 芳基,例如苯基、苯烷基、至少含有一个苯基的芳基如联苯基、稠环芳烃基,如萘、蒽、菲均可,联苯基和稠环芳烃基还可被烷基或是烯基所取代。优选地,选择碳原子数为6-16的芳基,进一步优选地,选择碳原子数为6-14的芳基,更进一步优选地,选择碳原子数为6-9的芳基。作为芳基的实例,具体可以举出:苯基、苄基、联苯基、对甲苯基、邻甲苯基、间甲苯基。

[0037] 取代或未取代的杂环基,杂原子可选自氧、氮、硫、磷、硼等,杂环可为脂杂环或芳杂环;可为五元和六元杂环及苯并杂环化合物。优选地,选择碳原子数为4-10的杂环基,进一步优选地,选择碳原子数为4-7的杂环基。具体可选自:呋喃基、噻吩基、吡咯基、噻唑基、咪唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、吲哚基、喹啉基等。

[0038] 卤素选自氟、氯、溴,并优选氟。

[0039] 电解质盐

[0040] 作为本申请实施例中使用的电解质盐,可以合适地列举出下述的锂盐。

[0041] (Li盐-1类)

[0042] 可以合适地列举出选自 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiPF_4(CF_3)_2$ 、 $LiPF_3(C_2F_5)_3$ 、 $LiPF_3(CF_3)_3$ 、 $LiPF_3$ (异- C_3F_7)₃和 $LiPF_5$ (异- C_3F_7)中的一种或二种以上的“路易斯酸与LiF的络盐”,其中优选 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$,更优选 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 。

[0043] (Li盐-2类)

[0044] 可以合适地列举出选自 $LiN(SO_2F)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $(CF_2)_2(SO_2)_2NLi$ (环状)、 $(CF_2)_3(SO_2)_2NLi$ (环状)和 $LiC(SO_2CF_3)_3$ 中的一种或二种以上的“亚胺或甲基化锂盐”,其中优选 $LiN(SO_2F)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 或 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$,更优选 $LiN(SO_2F)_2$ 或 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 。

[0045] (Li盐-3类)

[0046] 可以合适地列举出选自 $LiSO_3F$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 CH_3SO_4Li 、 $C_2H_5SO_4Li$ 、 $C_3H_7SO_4Li$ 、三氟((甲磺酰)氧基)硼酸锂($LiTFMSB$)、和五氟((甲磺酰)氧基)磷酸锂($LiPFMSB$)中的一种或二种以上的“含有 $S(=O)_2O$ 结构的锂盐”,其中更优选 $LiSO_3F$ 、 CH_3SO_4Li 、 $C_2H_5SO_4Li$ 或 $LiTFMSB$ 。

[0047] (Li盐-4类)

[0048] 可以合适地列举出选自 $LiPO_2F_2$ 、 Li_2PO_3F 和 $LiClO_4$ 中的一种或二种以上的“含有 $P=O$ 或 $Cl=O$ 结构的锂盐”,其中优选 $LiPO_2F_2$ 、 Li_2PO_3F 。(Li盐-5类)

[0049] 可以合适地列举出选自双[草酸根-0,0']硼酸锂($LiB0B$)、二氟[草酸根-0,0']硼

酸锂、二氟双[草酸根-0,0']磷酸锂(LiPFO)和四氟[草酸根-0,0']磷酸锂中的一种或二种以上的“以草酸盐配位体为阴离子的锂盐”,其中更优选LiBOB、LiPFO。可以混合它们中的一种或二种以上来使用。

[0050] 其中,优选为选自 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 LiBF_4 、 LiSO_3F 、三氟((甲磺酰)氧基)硼酸锂(LiTFMSB)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、双[草酸根-0,0']硼酸锂(LiBOB)、二氟双[草酸根-0,0']磷酸锂(LiPFO)和四氟[草酸根-0,0']磷酸锂中的一种或二种以上,更优选为选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3F 、三氟((甲磺酰)氧基)硼酸锂(LiTFMSB)、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、双[草酸根-0,0']硼酸锂(LiBOB)、和二氟双[草酸根-0,0']磷酸锂(LiPFO)中的一种或二种以上,进一步优选为 LiPF_6 。

[0051] 下面说明根据本申请实施例第二方面的锂离子电池。

[0052] 根据本申请实施例的锂离子电池,包括正极极片、负极极片、置于正极极片与负极极片之间的隔离膜,和电解液。

[0053] 正极包含能脱出、嵌入锂离子的正极活性材料,负极包含能嵌入、脱出锂离子的负极活性材料。

[0054] 具体的,正极活性材料可选自锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、这些锂过渡金属氧化物添加其他过渡金属或非过渡金属得到的化合物,上述物质的一种或几种的混合物。具体可以采用层状含锂氧化物、尖晶石型含锂氧化物、橄榄石型含锂磷酸盐化合物等。但并不限于这些材料,可以使用可被用作锂离子电池正极活性物质的传统公知的材料。这些正极活性物质可以仅单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0055] 具体的,负极活性材料为硅基负极材料,上述硅基材料选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅合金中的一种或几种。

[0056] 在上述电池中,隔离膜的具体种类并不受到具体的限制,可以是现有电池中使用的任何隔膜材料,例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯以及它们的多层复合膜,但不仅限于这些。

[0057] 电解液为上述第一方面所述的电解液。

[0058] 实施例

[0059] 在本申请实施例的下述具体实施例中,仅示出锂离子电池的实施例,但本申请实施例不限于此。下面结合锂离子电池的实施例,进一步阐述本申请。应理解,这些实施例仅用于说明本申请而并不用于限制本申请的范围。在下述实施例、对比例中,所使用到的试剂、材料以及仪器如没有特殊的说明,均可商购获得。

[0060] 实施例1

[0061] 锂离子电池(简称电池)S1均按照下述方法进行制备得到:

[0062] (1) 正极极片的制备

[0063] 将镍钴锰酸锂($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)、粘结剂(聚偏氟乙烯)、导电剂(导电碳黑)按照重量比为98:1:1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至体系成均一透明状,获得正极浆料;将正极浆料均匀涂覆于厚度为12 μm 的铝箔上;将铝箔在室温晾干后转移至120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱干燥1h,然后经过冷压、分切得到正极极片。

[0064] (2) 负极极片的制备

[0065] 将硅-碳复合物、导电剂(导电碳黑)、粘结剂聚丙烯酸酯按照重量比为98:1:1进行混合,加入到去离子水后,在真空搅拌机的搅拌作用下获得负极浆料;将负极浆料均匀涂覆在铜箔上;将铜箔在室温晾干后转移至120℃烘箱干燥1h,然后经过冷压、分切得到负极极片。

[0066] (3) 电解液的制备

[0067] 在干燥房中,将已经精馏脱水纯化处理的EC和DEC混合均匀形成有机溶剂,将充分干燥的锂盐溶解于上述有机溶剂中,然后在有机溶剂中加入锂盐 LiPF_6 和添加剂,混合均匀,获得电解液。其中,锂盐的浓度为1mol/L,含量为电解液总质量的12.5%,EC、EMC、DEC的重量比为EC:EMC:DEC=1:1:1。其中添加剂的具体种类和含量如表1所示。

[0068] (4) 锂离子电池的制备

[0069] 将常规分切的正极极片和负极极片、隔离膜按顺序叠好,使隔离膜处于正、负极极片之间起到隔离的作用,然后卷绕得到裸电芯;将裸电芯置于外包装箱中,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,获得锂离子电池(简称S1)。

[0070] 实施例2-19(实施例电池编号为S1-S19)以及对比例1-8(对比例电池编号为D1-D8),制备方法同实施例1,不同之处在于其电解液配方,详细添加剂种类及含量参见表1。

[0071] 表1对比例1-8和实施例1-19中电解液添加剂的种类和用量

[0072]

电池 编号	添加剂种类及用量(%)							
	添加剂 A					添加剂 B		添加剂 C
	Mol. 1	Mol. 2	Mol.3	Mol.4	Mol.5	FEC	DFEC	DTD
D1	-	-	-	-	-	-	-	-
D2	-	-	-	-	-	15	-	-
D3	-	-	-	-	-	-	15	-
D4	-	-	-	-	-	15	-	1

[0073]

D5	0.5	-	-	-	-	-	-	-
D6	0.25	0.25	-	-	-	-	-	-
D7	-	0.5	-	-	-	-	-	-
D8	-	-	0.5	-	-	-	-	-
D9	0.005	-	-	-	-	15	-	-
D10	15	-	-	-	-	15	-	-
D11	5	-	-	-	-	0.2	-	-
D12	5	-	-	-	-	40	-	-
S1	0.3	-	-	-	-	15	-	-
S2	0.5	-	-	-	-	15	-	-
S3	1	-	-	-	-	15	-	-
S4	0.25	0.25	-	-	-	15	-	-
S5	2	-	-	-	-	15	-	-
S6	5	-	-	-	-	15	-	-
S7	0.5	-	-	-	-	15	-	1
S8	0.5	-	-	-	-	30	-	-
S9	0.5	-	-	-	-	0.5	-	-
S10	-	0.5	-	-	-	15	-	-
S11	-	-	0.5	-	-	15	-	-
S12	-	0.5	-	-	-	-	0.5	-
S13	-	0.5	-	-	-	-	15	-
S14	-	0.5	-	-	-	-	30	-
S15	-	-	0.5	-	-	-	15	-
S16	-	-	0.5	-	-	-	0.5	-
S17	-	-	0.5	-	-	-	30	-
S28	-	-	-	0.5	-	15	-	-
S19	-	-	-	-	0.5	15	-	-
S20	0.01	-	-	-	-	5	-	-

[0074]

S21	-	0.01	-	-	-	5	-	-
S22	-	-	0.01	-	-	-	5	-
S23	-	-	-	0.01	-	-	5	-
S24	-	-	-	-	0.01	-	5	-
S25	10	-	-	-	-	2	5	-
S26	-	10	-	-	-	5	5	-
S27	-	-	10	-	-	10	10	-
S28	-	-	-	10	-	10	15	-
S29	-	-	-	-	10	15	15	-
S30	2	2	1	1	2	-	12	-
S31	1	1	1	-	-	3	-	-
S32	-	-	2	2	2	3	3	-

[0075] 注:表1中“-”表示不添加任何物质;DTD:硫酸乙烯酯;

[0076] Mol.1:N-(三甲基甲硅烷基)咪唑(N-(Trimethylsilyl)imidazole);

[0077] Mol.2:三甲基硅基吡唑(N-(Trimethylsilyl)Pyrazole);

[0078] Mol.3:1-(三甲基硅基)苯并三氮唑(1-TMS-1H-benzotriazole);

[0079] Mol.4:2-三甲基硅烷基苯噁唑(2-(Trimethylsilyl)oxazole);

[0080] Mol.5:1-(三异丙基硅基)吲哚(1-(triisopropylsilyl)indole)。

[0081] 性能测试

[0082] 锂离子电池高温存储性能测试

[0083] 将对比例1~8和实施例1~19得到的电池分别进行下述测试:在25℃下,将电池静置30分钟,之后以1C倍率恒流充电至4.2V,再在4.2V下恒压充电至0.05C,并静置5分钟,然后在70℃下带夹具储存10天后,测定得出电池的体积膨胀率,相关测试数据结果参见表2,其中,电池的厚度膨胀率通过下式计算得到:

[0084] $\text{体积膨胀率} = [(\text{存储后体积} - \text{存储前体积}) / \text{存储前体积}] \times 100\%$ 。

[0085] 锂离子电池25℃循环测试

[0086] 将对比例1~8和实施例1~19得到的电池均分别进行下述测试:在25℃下,将电池,以1C恒流充电至4.2V,然后恒压充电至电流为0.05C,再用1C恒流放电至2.5V,此时为首次循环,按照上述条件电池进行多次循环,分别计算得出电池循环200次、400次、600次后的容量保持率,其中,循环后的容量保持率按照下式进行计算,相关测试数据参见表2。

[0087] $\text{循环后的容量保持率} = (\text{对应循环的放电容量} / \text{首次循环的放电容量}) \times 100\%$ 。

[0088] 需要说明的是,在表2中,循环后的容量保持率的电池S1~S19和电池D1~D8对应的数据,表示相应电池的容量保持率状态。

[0089] 表2对比例1~8和实施例1~19所得电池在25℃下的循环容量保持率

[0090]

电池编号	25℃循环容量保持率		
	200 次	400 次	600 次
D1	77.60%	65.10%	38.50%
D2	95.41%	91.40%	80.89%
D3	95.05%	90.90%	80.10%
D4	94.80%	90.10%	79.80%
D5	80.60%	69.30%	50.20%
D6	81.40%	71.10%	49.90%
D7	80.80%	70.60%	48.30%
D8	79.40%	69.70%	51.90%
D9	94.50%	90.80%	81.10%
D10	81.30%	73.40%	57.20%
D11	80.60%	69.30%	50.20%
D12	89.20%	88.80%	77.60%
S1	92.80%	87.60%	76.60%
S2	95.90%	91.10%	80.90%
S3	94.80%	90.40%	79.90%
S4	93.90%	90.90%	80.10%
S5	93.80%	89.50%	79.90%
S6	93.90%	89.10%	78.90%
S7	94.50%	90.80%	79.10%

[0091]

S8	94.80%	91.30%	80.30%
S9	95.00%	91.10%	79.60%
S10	94.70%	90.90%	80.40%
S11	93.90%	90.70%	80.10%
S12	94.10%	90.30%	80.00%
S13	93.80%	91.10%	80.70%
S14	94.10%	90.90%	79.90%
S15	93.90%	91.60%	80.00%
S16	93.50%	90.60%	80.10%
S17	94.00%	90.90%	80.50%
S18	93.80%	90.20%	79.90%
S19	94.00%	90.40%	80.20%
S20	94.20%	89.90%	80.10%
S21	95.20%	90.40%	80.80%
S22	94.90%	90.10%	79.90%
S23	93.80%	89.80%	80.30%
S24	94.20%	89.40%	80.80%
S25	85.20%	80.80%	61.80%
S26	86.20%	79.80%	62.40%
S27	85.70%	81.80%	63.50%
S28	86.10%	80.80%	64.20%
S29	85.90%	79.90%	62.90%
S30	84.20%	77.80%	68.60%
S31	83.20%	78.80%	65.60%
S32	93.90%	89.80%	79.90%

[0092] 锂离子电池在70℃的存储测试

[0093] 将电池S1~S19以及电池D1~D8分别进行下述测试:

[0094] 将锂离子电池在室温下以1C恒流充电至4.2V,然后恒压4.2V充电至电流为0.05C,测试电池的体积 V_0 ;之后将锂离子电池放入80℃的恒温箱,储存10天,且第n天取出测试电池的体积并记为 V_n ,通过下式分别计算得出锂离子电池在第10天的体积膨胀率,结果请参见表3。

[0095] 锂离子电池高温存储n天后的体积膨胀率($\%$) = $(V_n - V_0) / V_0 \times 100\%$,其中n为锂离子电池高温存储的天数。

[0096] 表3对比例1~8和实施例1~19得到的电池80℃存储体积膨胀率

[0097]

电池编号	70°C存储体积膨胀率			
	2 天	5 天	8 天	10 天
D1	19.90%	34.80%	42.60%	56.90%
D2	17.10%	29.10%	34.20%	42.30%
D3	18.70%	30.20%	33.70%	42.10%
D4	16.90%	26.60%	28.50%	36.80%
D5	8.90%	12.80%	17.80%	20.80%
D6	8.70%	11.50%	17.10%	19.10%
D7	7.90%	12.10%	17.70%	19.70%
D8	8.80%	12.50%	17.10%	20.40%
D9	16.60%	27.10%	33.20%	40.30%
D10	8.10%	10.50%	14.10%	18.40%
D11	8.00%	12.50%	16.10%	17.40%
D12	9.80%	13.50%	18.10%	22.40%
S1	8.30%	12.90%	14.70%	18.10%
S2	7.60%	12.80%	13.80%	18.20%
S3	6.80%	11.40%	12.90%	17.20%
S4	7.40%	12.00%	13.20%	18.80%
S5	7.20%	11.90%	13.60%	17.70%
S6	6.50%	10.50%	12.80%	17.20%
S7	6.70%	9.40%	13.30%	19.00%
S8	7.10%	10.90%	13.70%	20.10%
S9	7.20%	11.10%	13.90%	20.10%

[0098]

S10	7.10%	11.50%	13.80%	20.20%
S11	6.90%	11.30%	14.20%	19.70%
S12	7.20%	11.30%	14.30%	20.30%
S13	7.30%	11.20%	14.80%	19.90%
S14	6.90%	10.60%	15.00%	20.70%
S15	7.20%	10.90%	14.80%	20.10%
S16	7.40%	11.20%	14.70%	20.00%
S17	7.80%	12.30%	15.40%	21.30%
S18	7.60%	12.10%	14.30%	19.80%
S19	7.80%	12.70%	13.80%	19.90%
S20	16.80%	28.10%	32.80%	40.30%
S21	17.60%	27.60%	33.10%	41.30%
S22	16.90%	26.70%	32.20%	40.30%
S23	18.10%	27.80%	34.00%	42.30%
S24	17.10%	27.10%	32.90%	42.90%
S25	8.10%	10.50%	14.60%	18.40%
S26	7.10%	9.00%	11.70%	16.80%
S27	8.10%	10.50%	12.80%	17.10%
S28	8.10%	10.50%	12.10%	16.20%
S29	8.10%	10.50%	13.70%	16.40%
S30	8.60%	10.80%	13.90%	16.90%
S31	7.80%	12.00%	14.10%	18.90%
S32	8.20%	12.80%	13.30%	16.10%

[0099] 从表2可以得知,与仅添加添加剂B的电池D2~D4相比,同时加入添加剂A和添加剂B的电池S2~S32在25℃循环下电池的容量保持率基本一致;但是与仅添加添加剂A的电池D5~D8相比,其25℃循环的容量保持率明显较高。这表明,在足够量的添加剂B作为硅负极成膜添加剂,合理量的添加剂A的引入,对锂电池的25℃的循环性能影响不会很大。

[0100] 表3为D1~D8和S1~S19样品在70℃下存储10天测试后的体积膨胀率。从表3可以看出,同时加入添加添加剂A和添加剂B的S1~S32电池在高温存储后,均具有较低的体积膨胀率。由S2~S4、S7~S19可以看出,添加剂A(包括混合使用)与添加剂B联用,可以很好的解决成膜添加剂(例如,添加剂B)带来的严重产气问题。此外,随着添加剂B含量的增加,实施

例S3、S5、S6电芯高温的产气得到有效抑制;当添加剂A含量达到1%时,如实施例S3,电芯70℃产气抑制作用明显,然而,25℃循环呈现加速fading趋势;尤其的,当加入高含量的添加剂A,能够在负极形成很厚的SEI膜,极大的改善70℃产气,由于形成的膜较厚,会增加电芯的DCR,加速恶化锂电池的25℃循环性能。

[0101] 通常,成膜添加剂(例如,添加剂B)的使用量与电芯设计体系的负极材料成分相关,对于高能量密度设计的电芯,硅及硅类材料的含量越高需要的成膜添加剂量(添加剂B)越多。在本体系中,由S9、S12以及S16可以发现,在电解液体系中加入较少量添加剂B添加剂,都能形成稳定的SEI膜,并且产气由于添加剂A的引进得到有效抑制,锂电池的25℃循环性能都表现一样。

[0102] 此外,添加剂C(硫酸乙烯酯)与添加剂A、添加剂B等化合物联合使用能够进一步保证循环过程中的容量保持率。综合以上,可以发现本发明添加剂A作为产气抑制剂,添加剂B作为成膜剂,联合应用于电解液中,制得的锂离子电池在保证25℃下的循环性能与原有水平一致的基础上,还可显著改善锂离子电池在70℃高温下的存储产气问题。

[0103] 本发明虽然以较佳实施例公开如上,但并不是用来限定权利要求,任何本领域技术人员在不脱离本发明构思的前提下,都可以做出若干可能的变动和修改,因此本发明的保护范围应当以本发明权利要求所界定的范围为准。