



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 119447472 B

(45) 授权公告日 2025. 03. 21

(21) 申请号 202510026087.8

H01M 10/058 (2010.01)

(22) 申请日 2025.01.08

H01M 10/0525 (2010.01)

G07F 7/18 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 119447472 A

(56) 对比文件

WO 2018028392 A1, 2018.02.15

JP 2004171981 A, 2004.06.17

(43) 申请公布日 2025.02.14

(73) 专利权人 安徽盟维新能源科技有限公司

审查员 李祥

地址 230000 安徽省合肥市经济技术开发区

区繁华大道8213号智能科技园5期4幢

(72) 发明人 周飞 刘倩 周莉莎 何俊

张跃钢

(74) 专利代理机构 合肥正则元起专利代理事务

所(普通合伙) 34160

专利代理师 郑尧

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

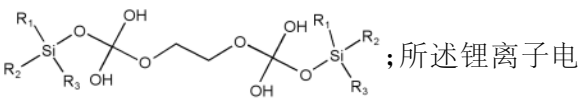
权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

一种倍率型电解液添加剂、电解液及锂离子电池

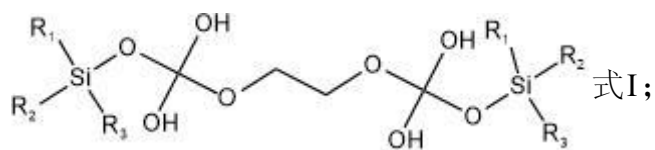
(57) 摘要

本发明公开了一种倍率型电解液添加剂、电解液及锂离子电池,属于锂离子技术领域,倍率型电解液添加剂为含有2个对称结构的硅烷基团二甲醚化合物,所述添加剂的通式为:



池,包括正极片、负极片、隔离膜和上述倍率型电解液。本发明将对称结构的甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物作为添加剂应用于制造锂离子电池电解液。采用含对称结构的甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物与辅助添加剂联用,在高能量密度电池体系中,具有更低的电芯阻抗,更优的电池充放电和循环性能,同时还能兼顾电芯的高温性能。将该电解液用于制造锂离子电池,得到的电池具有优良的充放电性能。

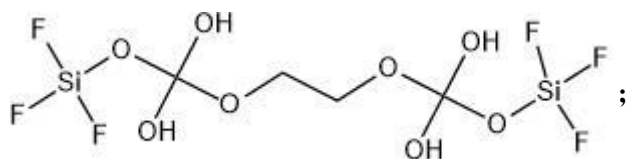
1. 一种倍率型电解液添加剂,其特征在于,所述倍率型电解液添加剂为含有2个对称结构的硅烷基团二甲醚化合物,所述倍率型电解液添加剂的通式如下:



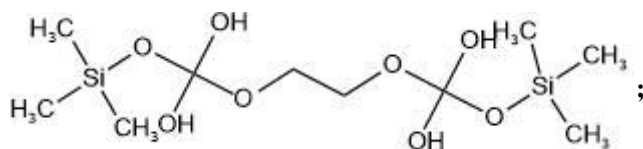
式I中 R_1 、 R_2 、 R_3 分别独立地包括氢、氟、烷基、烷氧基、乙烯基和酰胺基中的任意一种。

2. 根据权利要求1所述的一种倍率型电解液添加剂,其特征在于,所述倍率型电解液添加剂为化合物1、化合物2、化合物3和化合物4中的至少一种;

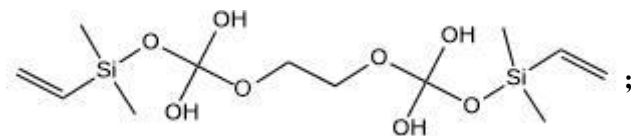
所述化合物1的结构如下所示:



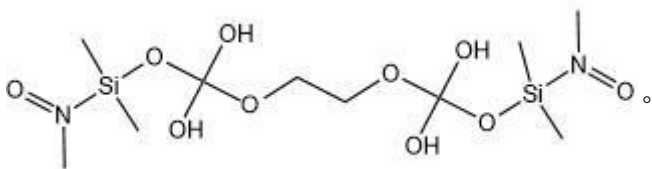
所述化合物2的结构如下所示:



所述化合物3的结构如下所示:



所述化合物4的结构如下所示:



3. 一种倍率型电解液,其特征在于,包括非水系有机溶剂、锂盐、辅助添加剂和权利要求1-2任意一项所述倍率型电解液添加剂;所述倍率型电解液添加剂在电解液中的质量分数为0.1%~5%;所述辅助添加剂包括环状硫酸酯类化合物、环状碳酸酯类化合物、磷酸酯类化合物、硼酸酯类化合物中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的一种倍率型电解液,其特征在于,所述电解液中锂盐的质量比例为14.8%;

所述电解液中辅助添加剂的质量比例为0.15%~7.5%;

余量为非水系有机溶剂。

5. 根据权利要求3所述的一种倍率型电解液,其特征在于,所述非水系有机溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、1,3-二氧戊环、1,4-二氧六环、乙酸丙酯、乙酸正丁酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、正丁酸甲酯、正丁酸乙酯、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚以及它们的氟化物中的至少一种。

6. 根据权利要求3所述的一种倍率型电解液,其特征在于,锂盐选自 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiP_2O_7 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiDFOB 、 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiCH_3SO_3 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、双氟二草酸磷酸锂以及亚氨基锂中的至少一种。

7. 根据权利要求3所述的一种倍率型电解液,其特征在于,所述环状硫酸酯类化合物选自硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、甲基硫酸乙烯酯中的至少一种;

所述环状碳酸酯类化合物选自碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、亚甲基碳酸乙烯酯、氟代碳酸丙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、三氟甲基碳酸乙烯酯、双氟代碳酸乙烯酯中的至少一种;

所述磷酸酯类化合物选自三(三甲基硅烷)亚磷酸酯中的至少一种;

所述硼酸酯类化合物选自三(三乙基硅烷)硼酸酯、三(三甲基硅烷)硼酸酯中的至少一种。

8. 一种锂离子电池,其特征在于,包括正极片、负极片、隔离膜和权利要求3-7任意一项所述的倍率型电解液;所述的正极片包括正极集流体、正极活性材料、导电剂和粘结剂;负极片包括负极集流体、负极活性材料、导电剂和粘结剂。

9. 根据权利要求8所述的一种锂离子电池,其特征在于,正极集流体的材质包括铝;

正极活性材料选自锂的过渡金属氧化物 LiMO_2 、 LiMn_2O_4 、过渡金属氧化物 LiMPO_4 和过渡金属氧化物 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中的一种;

过渡金属氧化物 LiMO_2 中,M选自Ni,Co,Mn中的至少一种;

过渡金属氧化物 LiMPO_4 中,M选自Fe,Mn,Co中的至少一种;

过渡金属氧化物 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中, $0 \leq x, y \leq 1$ 且 $x+y \leq 1$;M选自Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、Ba和稀土元素中的至少一种。

10. 根据权利要求9所述的一种锂离子电池,其特征在于,所述负极集流体的材质为铜、不锈钢、铝、镍、钛、碳布中的至少一种;

所述的负极活性材料选自石墨、中间相碳微球、Si、硅碳材料、钛酸锂、锂金属、锂合金、 SiO_x 中的至少一种;其中, $0 < x < 2$ 。

一种倍率型电解液添加剂、电解液及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子技术领域,具体涉及一种倍率型电解液添加剂、电解液及锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池与其他可充电电池相比具有能量密度大、工作电压高、循环寿命长和自放电低等优点。目前,小容量锂离子电池已成功应用于手机、数码相机和笔记本电脑等电子产品。同时,大容量高功率锂离子动力电池 also 具有很好的应用前景。特别是使用高容量正负极材料和提高电池界面动力传输特性可以有效地增加电池能量密度和大倍率充放电能力,这一技术目标的实现很大程度上取决于电解液,电解液对电池性能的影响作用主要体现在三个方面:电解液的离子导电性、锂离子从电解液中的去溶剂化、以及在负极表面生成的固体电解质膜的离子扩散。通过电解液添加剂对电极的界面化学组分和性质进行修饰是简单且高效的手段。通过电解液添加剂的设计优化不但可以提高电池的循环寿命,而且还可以改善电池大倍率充放电性能。更为重要的是,具有多功能添加剂的开发使用可以减少其他功能添加的搭配使用,在兼顾性能的同时进一步降低电解液和电池的成本。

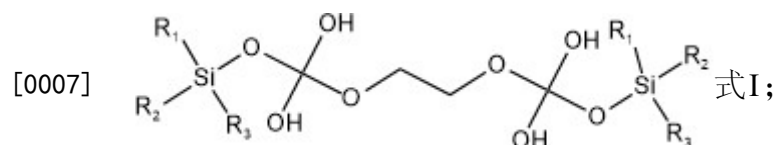
[0003] 因此,基于上述考虑,有必要开发一种具有多功能的添加剂及含该添加剂的电解液,该添加剂可以降低电池自身的界面阻抗,同时兼顾电池在快充放、循环寿命的性能。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种倍率型电解液添加剂、电解液及锂离子电池,以提高锂离子电池的快充放性能和循环寿命。

[0005] 本发明的目的可以通过以下技术方案实现:

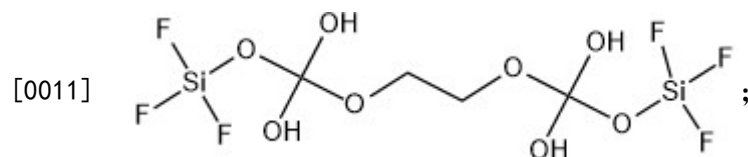
[0006] 第一方面,本申请提出一种倍率型电解液添加剂,所述倍率型电解液添加剂为含有2个对称结构的硅烷基二甲醚化合物,所述倍率型电解液添加剂的通式如下:



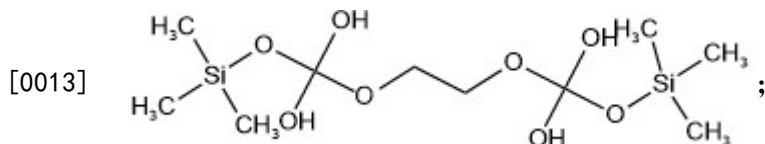
[0008] 式I中 R_1 、 R_2 、 R_3 分别独立地包括氢、氟、烷基、烷氧基、乙烯基和酰胺基中的任意一种。

[0009] 作为进一步优选,所述倍率型电解液添加剂为化合物1、化合物2、化合物3和化合物4中的至少一种;

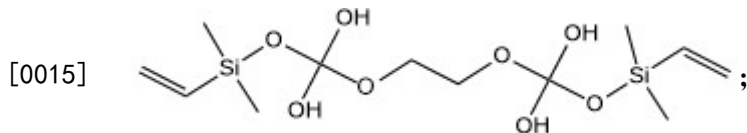
[0010] 所述化合物1的结构如下所示:



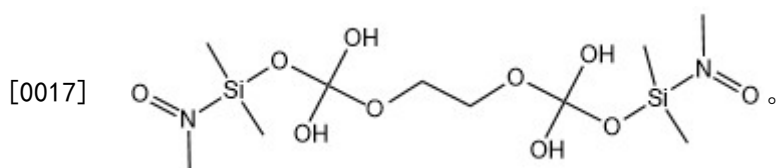
[0012] 所述化合物2的结构如下所示：



[0014] 所述化合物3的结构如下所示：



[0016] 所述化合物4的结构如下所示：



[0018] 第二方面,本申请提出一种倍率型电解液,包括上述倍率型电解液添加剂、非水系有机溶剂、锂盐和辅助添加剂;所述倍率型电解液添加剂在电解液中的质量分数为0.1%~5%。

[0019] 作为进一步优选,所述电解液中锂盐的质量比例为14.8%;

[0020] 所述电解液中辅助添加剂的质量比例为0.15%~7.5%;

[0021] 余量为非水系有机溶剂。

[0022] 作为进一步优选,所述非水系有机溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、1,3-二氧戊环、1,4-二氧六环、乙酸丙酯、乙酸正丁酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、正丁酸甲酯、正丁酸乙酯、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚以及它们的氟化物中的至少一种。

[0023] 作为进一步优选,锂盐选自 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiPO_2F_2 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiDFOB 、 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiCH_3SO_3 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、双氟二草酸磷酸锂以及亚氨基锂中的至少一种。

[0024] 作为进一步优选,所述辅助添加剂包括环状硫酸酯类化合物、环状碳酸酯类化合物、磷酸酯类化合物、硼酸酯类化合物中的至少一种;

[0025] 所述环状硫酸酯类化合物选自硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、甲基硫酸乙烯酯中的至少一种;

[0026] 所述环状碳酸酯类化合物选自碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、亚甲基碳酸乙烯酯、氟代碳酸丙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、三氟甲基碳酸乙烯酯、双氟代碳酸乙烯酯中的至少一种;

[0027] 所述磷酸酯类化合物选自三(三甲基硅烷)亚磷酸酯中的至少一种;

[0028] 所述硼酸酯类化合物选自三(三乙基硅烷)硼酸酯、三(三甲基硅烷)硼酸酯中的至少一种。

[0029] 第三方面,本申请提出一种锂离子电池,包括正极片、负极片、隔离膜和上述的倍率型电解液;所述的正极片包括正极集流体、正极活性材料、导电剂和粘结剂;负极片包括负极集流体、负极活性材料、导电剂和粘结剂。

[0030] 作为进一步优选,正极集流体的材质至少包括铝,正极活性材料选自锂的过渡金属氧化物,至少包括 LiMO_2 ($M=\text{Ni, Co, Mn}$)、 LiMn_2O_4 、 LiMPO_4 ($M=\text{Fe, Mn, Co}$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0\leq x, y\leq 1$ 且 $x+y\leq 1$; $M=\text{Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Ba}$ 或稀土元素中的一种或几种混合);

[0031] 作为进一步优选,所述负极集流体的材质为铜、不锈钢、铝、镍、钛、碳布中的至少一种;

[0032] 所述的负极活性材料选自石墨、中间相碳微球、 Si 、 SiO_x ($0< x< 2$)、硅碳材料、钛酸锂、锂金属、锂合金中的一种或几种混合。

[0033] 本发明的有益效果:

[0034] 本发明将对称结构的甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物作为倍率型电解液添加剂应用于制造锂离子电池电解液。采用含对称结构的甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物与辅助添加剂联用,在高能量密度电池体系中,具有更低的电芯阻抗,更优的电池充放电和循环性能,同时还能兼顾电芯的高温性能。倍率型电解液添加剂中对称结构的硅烷基团和二甲醚结构,具有较高的氧化电位,在正负极界面优先成膜,构筑坚固界面膜;其次,低粘度、高的扩散系数,有利于锂离子的快速传输;第三,烷氧基与硅烷醇基团结合,在负极表面形成网状的稳定致密的界面膜,抑制界面副反应发生,提高电解液稳定性。因此,在高能量密度电池体系中,能显著降低正负极界面阻抗,提升电池充放电性能,同时还具有长循环寿命和优良的高温储存性能。

具体实施方式

[0035] 下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0036] 本发明公开的电解液的制备方法没有特别要求,只要将电解液的各组分混合均匀即可,对各组分的加入顺序和混合方式没有特殊限定。例如,可以先将有机溶剂混合均匀,然后加入锂盐混合均匀,再加入上述倍率型电解液添加剂与辅助添加剂。

[0037] 以下实施例和对比例中添加比例均为占电解液的质量百分比。

[0038] 实施例1

[0039] 制备电解液:

[0040] 在氩气手套箱中将碳酸乙烯酯、丙酸丙酯和丙酸乙酯按照30:20:50的重量比混合,得到非水有机溶剂,向非水有机溶剂中加入 LiPF_6 、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)、甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物1)和辅助添加剂得到电解液;

[0041] 其中 LiPF_6 占电解液的质量百分比为11%,双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)占电解液的质量百分比为3%,二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)占电解液的质量百分比为0.8%,甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物1)占电解液的质量百分比为1.0%,辅助添加剂占电解液的质量百分比为2.5%;

[0042] 辅助添加剂包含有碳酸亚乙烯酯、硫酸乙烯酯和三(三甲基硅烷)亚磷酸酯,碳酸亚乙烯酯占电解液的质量百分比为0.8%、硫酸乙烯酯占电解液的质量百分比为1.5%、三(三

甲基硅烷)亚磷酸酯占电解液的质量百分比为0.2%。

[0043] 实施例2

[0044] 制备电解液:

[0045] 在氩气手套箱中将碳酸乙烯酯、丙酸丙酯和丙酸乙酯按照30:20:50的重量比混合,得到非水有机溶剂,向非水有机溶剂中加入 LiPF_6 、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)、二甲醚化合物(化合物2)和辅助添加剂得到电解液;

[0046] 其中 LiPF_6 占电解液的质量百分比为11%,双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)占电解液的质量百分比为3%,二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)占电解液的质量百分比为0.8%,甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物2)占电解液的质量百分比为1.0%,辅助添加剂占电解液的质量百分比为2.5%;

[0047] 辅助添加剂包含有碳酸亚乙烯酯、硫酸乙烯酯和三(三甲基硅烷)亚磷酸酯,碳酸亚乙烯酯占电解液的质量百分比为0.8%、硫酸乙烯酯占电解液的质量百分比为1.5%、三(三甲基硅烷)亚磷酸酯占电解液的质量百分比为0.2%。

[0048] 实施例3

[0049] 制备电解液:

[0050] 在氩气手套箱中将碳酸乙烯酯、丙酸丙酯和丙酸乙酯按照30:20:50的重量比混合,得到非水有机溶剂,向非水有机溶剂中加入 LiPF_6 、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)、甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物3)和辅助添加剂得到电解液;

[0051] 其中 LiPF_6 占电解液的质量百分比为11%,双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)占电解液的质量百分比为3%,二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)占电解液的质量百分比为0.8%,甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物3)占电解液的质量百分比为1.0%,辅助添加剂占电解液的质量百分比为2.5%;

[0052] 辅助添加剂包含有碳酸亚乙烯酯、硫酸乙烯酯和三(三甲基硅烷)亚磷酸酯;碳酸亚乙烯酯占电解液的质量百分比为0.8%、硫酸乙烯酯占电解液的质量百分比为1.5%、三(三甲基硅烷)亚磷酸酯占电解液的质量百分比为0.2%。

[0053] 实施例4

[0054] 制备电解液:

[0055] 在氩气手套箱中将碳酸乙烯酯、丙酸丙酯和丙酸乙酯按照30:20:50的重量比混合,得到非水有机溶剂,向非水有机溶剂中加入 LiPF_6 、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)、二甲醚化合物(化合物4)和辅助添加剂得到电解液;

[0056] 其中 LiPF_6 占电解液的质量百分比为11%,双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)占电解液的质量百分比为3%,二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)占电解液的质量百分比为0.8%,甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物4)占电解液的质量百分比为1.0%,辅助添加剂占电解液的质量百分比为2.5%;

[0057] 辅助添加剂包含有碳酸亚乙烯酯、硫酸乙烯酯和三(三甲基硅烷)亚磷酸酯,碳酸亚乙烯酯占电解液的质量百分比为0.8%、硫酸乙烯酯占电解液的质量百分比为1.5%、三(三甲基硅烷)亚磷酸酯占电解液的质量百分比为0.2%。

[0058] 实施例5

[0059] 制备电解液:

[0060] 在氩气手套箱中将碳酸乙烯酯、丙酸丙酯和丙酸乙酯按照30:20:50的重量比混合,得到非水有机溶剂,向非水有机溶剂中加入 LiPF_6 、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)、甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物1)、甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物2)和辅助添加剂得到电解液;

[0061] 其中 LiPF_6 占电解液的质量百分比为11%,双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)占电解液的质量百分比为3%,二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)占电解液的质量百分比为0.8%,甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物1)占电解液的质量百分比为0.2%、甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物2)占电解液的质量百分比0.8%,辅助添加剂占电解液的质量百分比4.2%;

[0062] 辅助添加剂包含有氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、硫酸乙烯酯和三(三乙基硅烷)硼酸酯,氟代碳酸乙烯酯占电解液的质量百分比为2%、碳酸亚乙烯酯占电解液的质量百分比为1%、硫酸乙烯酯占电解液的质量百分比为1%、三(三乙基硅烷)硼酸酯占电解液的质量百分比为0.2%。

[0063] 实施例6

[0064] 制备电解液:

[0065] 在氩气手套箱中将碳酸乙烯酯、丙酸丙酯和丙酸乙酯按照30:20:50的重量比混合,得到非水有机溶剂,向非水有机溶剂中加入 LiPF_6 、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)、甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物3)、甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物4)和辅助添加剂得到电解液;

[0066] 其中 LiPF_6 占电解液的质量百分比为11%,双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)占电解液的质量百分比为3%,二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)占电解液的质量百分比为0.8%,甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物3)占电解液的质量百分比为0.2%、甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物4)占电解液的质量百分比为0.8%、辅助添加剂占电解液的质量百分比为4.2%;

[0067] 辅助添加剂包含有氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、硫酸乙烯酯和三(三乙基硅烷)硼酸酯;氟代碳酸乙烯酯占电解液的质量百分比为2%、碳酸亚乙烯酯占电解液的质量百分比为1%、硫酸乙烯酯占电解液的质量百分比为1%、三(三乙基硅烷)硼酸酯占电解液的质量百分比为0.2%。

[0068] 实施例7

[0069] 制备电解液:

[0070] 在氩气手套箱中将碳酸乙烯酯、丙酸丙酯和丙酸乙酯按照30:20:50的重量比混合,得到非水有机溶剂,向非水有机溶剂中加入 LiPF_6 、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)、甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物1)、甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物3)和辅助添加剂得到电解液;

[0071] 其中 LiPF_6 占电解液的质量百分比为11%,双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)占电解液的质量百分比为3%,二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)占电解液的质量百分比为0.8%,甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物1)占电解液的质量百分比为0.5%、甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物3)占电解液的质量百分比为0.5%,辅助添加剂占电解液的质量百分比为4.2%;

[0072] 辅助添加剂包含有氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、硫酸乙烯酯和三(三乙基硅烷)硼酸酯;氟代碳酸乙烯酯占电解液的质量百分比为2%、碳酸亚乙烯酯占电解液的质量百分比为1%、硫酸乙烯酯占电解液的质量百分比为1%、三(三乙基硅烷)硼酸酯占电解液的质

量百分比为0.2%。

[0073] 实施例8

[0074] 制备电解液：

[0075] 在氩气手套箱中将碳酸乙烯酯、丙酸丙酯和丙酸乙酯按照30:20:50的重量比混合,得到非水有机溶剂,向非水有机溶剂中加入 LiPF_6 、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)、甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物2)、甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物4)和辅助添加剂得到电解液；

[0076] 其中 LiPF_6 占电解液的质量百分比为11%,双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)占电解液的质量百分比为3%,二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)占电解液的质量百分比为0.8%,甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物2)占电解液的质量百分比为0.5%、甲氧基硅烷基团的二甲醚化合物(化合物4)占电解液的质量百分比为0.5%,辅助添加剂占电解液的质量百分比为4.2%；

[0077] 辅助添加剂包含有氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、硫酸乙烯酯和三(三乙基硅烷)硼酸酯；氟代碳酸乙烯酯占电解液的质量百分比为2%、碳酸亚乙烯酯占电解液的质量百分比为1%、硫酸乙烯酯占电解液的质量百分比为1%、三(三乙基硅烷)硼酸酯占电解液的质量百分比为0.2%。

[0078] 对比例1

[0079] 制备电解液：

[0080] 在氩气手套箱中将碳酸乙烯酯、丙酸丙酯和丙酸乙酯按照30:20:50的重量比混合,得到非水有机溶剂,向非水有机溶剂中加入 LiPF_6 、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)、碳酸亚乙烯酯、硫酸乙烯酯和三(三甲基硅烷)亚磷酸酯,得到本对比例的电解液；

[0081] 其中 LiPF_6 占电解液的质量百分比为11%,双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)占电解液的质量百分比为3%,二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)占电解液的质量百分比为0.8%,碳酸亚乙烯酯占电解液的质量百分比为0.8%、硫酸乙烯酯占电解液的质量百分比为1.5%、三(三甲基硅烷)亚磷酸酯占电解液的质量百分比为1%。

[0082] 对比例2

[0083] 制备电解液：

[0084] 在氩气手套箱中将碳酸乙烯酯、丙酸丙酯和丙酸乙酯按照30:20:50的重量比混合,得到非水有机溶剂,向非水有机溶剂中加入 LiPF_6 、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)、碳酸亚乙烯酯、硫酸乙烯酯和三(三乙基硅烷)硼酸酯,得到本对比例的电解液；

[0085] 其中 LiPF_6 占电解液的质量百分比为11%,双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)占电解液的质量百分比为3%,二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)占电解液的质量百分比为0.8%,碳酸亚乙烯酯占电解液的质量百分比为0.8%、硫酸乙烯酯占电解液的质量百分比为1.5%、三(三乙基硅烷)硼酸酯占电解液的质量百分比为1%。

[0086] 对比例3

[0087] 制备电解液：

[0088] 在氩气手套箱中将碳酸乙烯酯、丙酸丙酯和丙酸乙酯按照30:20:50的重量比混合,得到非水有机溶剂,向非水有机溶剂中加入 LiPF_6 、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、二氟磷酸

锂 (LiPO_2F_2)、氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、硫酸乙烯酯、三(三乙基硅烷)硼酸酯,得到本对比例的电解液;

[0089] 其中 LiPF_6 占电解液的质量百分比为11%,双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI) 占电解液的质量百分比为3%,二氟磷酸锂 (LiPO_2F_2) 占电解液的质量百分比为0.8%,氟代碳酸乙烯酯占电解液的质量百分比为2%、碳酸亚乙烯酯占电解液的质量百分比为1%、硫酸乙烯酯占电解液的质量百分比为1%、三(三乙基硅烷)硼酸酯占电解液的质量百分比为1%。

[0090] 对比例4

[0091] 制备电解液:

[0092] 在氩气手套箱中将碳酸乙烯酯、丙酸丙酯和丙酸乙酯按照30:20:50的重量比混合,得到非水有机溶剂,向非水有机溶剂中加入 LiPF_6 、双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI)、二氟磷酸锂 (LiPO_2F_2)、氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、硫酸乙烯酯、三(三甲基硅烷)亚磷酸酯,得到本对比例的电解液;

[0093] 其中 LiPF_6 占电解液的质量百分比为11%,双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI) 占电解液的质量百分比为3%,二氟磷酸锂 (LiPO_2F_2) 占电解液的质量百分比为0.8%,氟代碳酸乙烯酯占电解液的质量百分比为2%、碳酸亚乙烯酯占电解液的质量百分比为1%、硫酸乙烯酯占电解液的质量百分比为1%、三(三甲基硅烷)亚磷酸酯1%。

[0094] 实施例1-实施例8和对比例1-对比例4对应的电解液参数表参阅表1所示:

[0095] 表1

[0096]

序号	辅助添加剂					倍率型电解液添加剂			
	碳酸亚 乙烯酯 /%	硫酸 乙烯 酯/%	氟代碳 酸乙烯 酯/%	三(三甲基 硅烷)亚磷酸酯 /%	三(三乙基 硅烷)硼酸 酯/%	化合 物 1/%	化合 物 2/%	化合 物 3/%	化合 物 4/%
实施 例 1	0.8	1.5	/	0.2	/	1	/	/	/
实施 例 2	0.8	1.5	/	0.2	/	/	1	/	/
实施 例 3	0.8	1.5	/	0.2	/	/	/	1	/
实施 例 4	0.8	1.5	/	0.2	/	/	/	/	1
实施 例 5	1	1	2	/	0.2	0.2	0.8	/	/
实施 例 6	1	1	2	/	0.2	/	/	0.2	0.8
实施 例 7	1	1	2	/	0.2	0.5	/	0.5	/
实施 例 8	1	1	2	/	0.2	/	0.5	/	0.5
对比 例 1	0.8	1.5	/	1	/	/	/	/	/
对比 例 2	0.8	1.5	/	/	1	/	/	/	/
对比 例 3	1	1	2	1	/	/	/	/	/
对比 例 4	1	1	2	/	1	/	/	/	/

[0097] 正极片的制作:将三元正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$,导电剂CNT(碳纳米管),粘结剂PVDF(聚偏二氟乙烯)按质量比为97:1.5:1.5在N-甲基吡咯烷酮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铝箔上,烘干,冷压,得到正极片。

[0098] 负极片的制作:将负极活性材料硅氧-碳复合材料、导电剂乙炔黑,粘结剂丁苯橡胶,增稠剂羧甲基纤维素钠按质量比为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铜箔上,烘干,冷压,得到负极片。

[0099] 锂离子电池的制作:以PE多孔性聚合物薄膜作为隔膜。将正极极片、隔膜以及负极极片按顺序叠好,使隔膜处于正负极中间,起到隔离作用,然后将叠好的极片与隔膜卷绕得到卷芯。将卷芯放在冲壳成型好的铝塑膜袋中,分别将上述制备得到的电解液注入烘烤干燥后的电芯中,经过真空封装、静置、化成等工序,完成锂离子电池的制备。

[0100] 性能测试

[0101] 将上述实施例1-8和对比例1-4制备得到的锂离子电池进行以下的性能测试。

[0102] 25℃ DCIR性能测试:

[0103] 在25℃下,将上述电池先用0.5C恒流恒压充至4.2V,接着4.2V恒压充电,截止电流0.005C,然后用0.5C恒流放电至2.65V,预循环2圈。然后,0.5C恒流恒压充电至50%充电

容量,在25℃下搁置3小时,分别以0.1C、0.2C、0.5C充放10秒,期间搁置40秒,计算25℃DCIR内阻。

[0104] 测试结果如下表2所示:

[0105] 表2

[0106]

电芯编号	25℃ DCIR@0.1C	25℃ DCIR@0.2C	25℃ DCIR@0.5C
实施例 1	41.2	53.3	75.7
实施例 2	40.2	63.2	70.9
实施例 3	39.5	49.3	68.1
实施例 4	43.9	55.3	77.6
实施例 5	50.2	62.3	81.2
实施例 6	34.5	43.3	63.1
实施例 7	37.5	44.3	62.9
实施例 8	48.6	61.7	75.1
对比例 1	50.6	68.1	71.6
对比例 2	55.1	70.2	77.6
对比例 3	58.3	75.1	85.2
对比例 4	62.1	70.4	84.3

[0107] 从表2中对比例1、对比例2、实施例1~4的结果表明25℃DCIR性能测试有非常明显的改善。主要是由于倍率型电解液添加剂的成膜对正负极界面的保护作用,界面膜几乎不发生溶解,界面相对稳定,同时促进锂离子传输作用的结合。实施例1中选自倍率型电解液添加剂中的化合物1,具有对称的分子结构,同时端基的氟元素具有很强的电负性,具有较好的抗氧化性,有助于在负极表面还原成膜。实施例2中选取倍率型电解液添加剂中的化合物2,烷氧基硅烷与硅烷醇基团发生反应形成Si—O—Si网络,进而稳定带电界面,提高电化学性能。实施例3中选自倍率型电解液添加剂中的化合物3,端基不饱和键的引入,碳碳双键以SP²和SP杂化与其他原子成键,具有共轭效应,能够诱导PF₅等腐蚀性酸与含有孤对电子化合物参与成键,所以化合物3中含有的不饱和的烷氧基硅烷基团具有很强的捕获PF₅等腐

蚀性酸的能力,从而抑制 LiPF_6 的水解,进一步稳定电解液,提高电池的循环性能。实施例4中选自倍率型电解液添加剂中的化合物4,不饱和官能团和酰胺基团的存在使得化合物4可以在Si负极表面发生还原并生成有效的SEI膜。SEI膜中形成的含氮化合物,具有较高的离子电导率,以降低电池的极化现象,从而提高电池的循环性能。

[0108] 从表2中对比例3、对比例4、实施例6~8可以看出,可以看出,调整辅助添加剂组合后,添加组合添加剂的化合物,对比锂离子电池的各项性能均有一定程度的改善。实施例7中,通过辅助添加剂与倍率型电解液添加剂中化合物1和化合物3的协同作用,降低电池的界面阻抗,提升电池循环性能。说明添加剂的组合可以在正负极表面成膜抑制界面副反应,还可以与释氧结合,抑制释氧对电解液的氧化产气,能有效地稳定电解液。

[0109] 从表2中实施例1~实施例8,组合使用不同的辅助添加剂、倍率型电解液添加剂中的化合物1~4,不同种类和含量组合,对锂离子电池的各项性能改善均有不同的效果,研发人员可以根据自己产品的性能需求合理搭配使用。

[0110] 根据实施例来说明本发明的锂离子电池电解液及锂离子电池,但本发明并不局限于上述实施例,即不意味着本发明必须依赖上述实施例才能实施。通过阅读上述描述,在所提供的示例之外的许多实施方式和许多应用对本领域技术人员来说都将是显而易见的。

[0111] 需要说明的是,在本文中,诸如第一和第二等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来,而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。

[0112] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型。