



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114709479 B

(45) 授权公告日 2024. 06. 25

(21) 申请号 202210350788.3

(22) 申请日 2022.04.02

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114709479 A

(43) 申请公布日 2022.07.05

(73) 专利权人 远景动力技术(江苏)有限公司

地址 214400 江苏省无锡市江阴市申港街
道申泰路66号

专利权人 远景睿泰动力技术(上海)有限公
司

(72) 发明人 王子沅 王仁和 余乐

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

专利代理师 刘二艳

(51) Int.Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

JP 2017117686 A, 2017.06.29

JP H11162508 A, 1999.06.18

审查员 郑丽婷

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

一种非水电解液及其锂离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种非水电解液及其锂离子电池。本发明的非水电解液包括电解质、非水溶剂和添加剂,所述添加剂包括含烯基取代基的锂盐添加剂。本发明的非水电解液,可抑制电池产气,提高了锂离子电池的电导率,降低了电池阻抗,有效提升了电池的高低温存储性能。

1. 一种非水电解液, 其特征在于, 按重量百分比计, 包含如下组分:

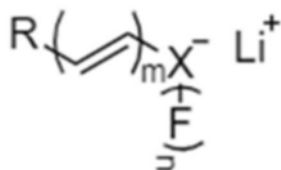
锂盐 5 至 25%

非水溶剂 60 至 85%

含烯基取代基的锂盐添加剂 1 至 5%

环状酯类添加剂 5 至 20%;

所述含烯基取代基的锂盐添加剂如式(I)所示:



式(I),

其中, 式(I)中, X为Si原子;

R为氢或甲基;

当X为Si原子时, $m+n=5$, m, n 为整数且 m 不为0;

所述环状酯类添加剂为环状碳酸酯类添加剂、环状磺酸内酯类添加剂和环状硫酸酯类添加剂的组合。

2. 根据权利要求1所述的非水电解液, 其特征在于, 所述含烯基取代基的锂盐添加剂为



3. 根据权利要求1所述的非水电解液, 其特征在于, 所述锂盐包括六氟磷酸锂, 所述六氟磷酸锂的浓度为0.5mol/L至2mol/L。

4. 根据权利要求1所述的非水电解液, 其特征在于, 所述非水溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯或碳酸二乙酯中至少一种。

5. 一种锂离子电池, 其特征在于, 包括如权利要求1-4任一项所述的非水电解液。

6. 根据权利要求5所述的锂离子电池, 其特征在于, 还包括正极集流体和涂覆在正极集流体上的正极活性物质、负极集流体和涂覆在负极集流体上的负极活性物质以及隔膜。

7. 根据权利要求6所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述正极活性物质包括锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物或锂镍钴铝氧化物中的至少一种。

8. 根据权利要求6所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述负极活性物质包括软碳、硬碳、人造石墨、天然石墨、硅、硅氧化合物、硅碳化合物或钛酸锂中的至少一种。

一种非水电解液及其锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,涉及一种非水电解液及其锂离子电池,尤其涉及一种抑制电池产气的非水电解液及其锂离子电池。

背景技术

[0002] 相比于传统的铅酸电池,锂离子电池作为可充电电池,具有能量密度高、循环寿命长、无记忆效应等优点,被广泛应用于电动汽车、智能电网和小型化电子设备等领域。目前,锂离子电池的使用安全问题依然是制约其应用发展的重要因素。

[0003] 现有技术方案通过采用高含量的镍元素的正极材料和提高充电截止电压来提高锂离子电池的能量密度。

[0004] 目前商品化的锂离子电池对容量要求越来越高,因此三元高镍正极材料的研究成为热点。但高镍三元层状氧化物正极材料除了具有高比容量、价格低廉和环境友好性等优点,其较差的循环稳定性、热稳定性和储存性能极大地限制了其应用,另外材料表面与空气和电解液容易发生副反应,消耗正极活性材料,被还原的过渡金属元素在高温下催化副反应,会产气膨胀,甚至发生爆炸等危险事故。此外,当充电电流较大时电池体系的温度升高,从而容易出现电池体系膨胀和产气等安全隐患。

[0005] 所以,现有技术中公开的解决方法均对电解液产生了不利的影响,例如导致发生副反应、产气和界面阻抗增大等问题。

[0006] 综上可知,改善电解液的稳定性是提高锂离子电池安全性的一种有效方法,例如在电解液中添加一些成膜添加剂、导电添加剂和多功能添加剂能够进一步提高电池的安全性。

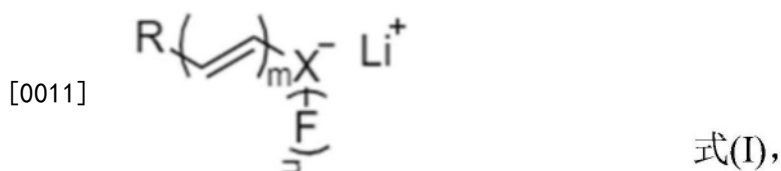
[0007] 电解液添加剂的用量仅占锂离子电池中电解液的一小部分(通常低于5wt%),但适量的添加剂能够在负极和/或正极表面形成固体电解质中间相(Solid Electrolyte Interface,简称SEI)膜。SEI膜能够在正负极材料表面形成一层保护膜,避免其与电解液持续发生副反应。其中,环状含碳和含硫化合物是目前应用较广泛的电解液添加剂,例如碳酸亚乙烯酯和氟代碳酸乙烯酯,它们能够更好地钝化石墨负极和/或正极。然而,使用这类电解液添加剂会使SEI膜存在不均匀、在循环过程中被破坏和不稳定的问题。

发明内容

[0008] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种非水电解液及其锂离子电池,本发明的非水电解液,可抑制电池产气,提高了锂离子电池的电导率,降低了电池阻抗,有效提升了电池的高低温存储性能。

[0009] 本发明的目的之一在于提供一种非水电解液,为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 一种非水电解液,包括电解质、非水溶剂和添加剂,所述添加剂包括式(I)所示的含烯基取代基的锂盐添加剂:



[0012] 其中,式(I)中,X为B、Si、N或P原子中的一种;

[0013] R为碳原子数为1~6的烷基;

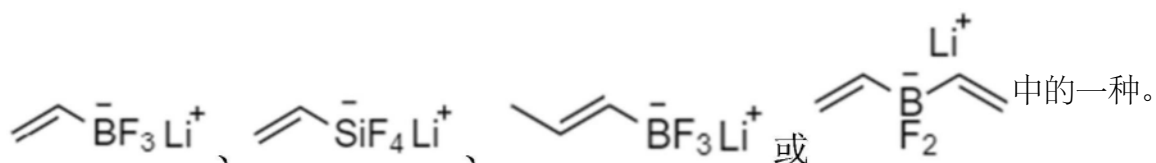
[0014] 当X为B原子时, $m+n=4$, m 、 n 为整数且 m 不为0;例如, $m=1$, $n=3$,说明该含B的阴离子中,氟原子取代基有三个,烯基取代基有一个。

[0015] 当X为Si原子时, $m+n=5$, m 、 n 为整数且 m 不为0;

[0016] 当X为N或P原子时, $m+n=6$, m 、 n 为整数且 m 不为0。

[0017] 本发明的非水电解液,采用含烯基取代基的锂盐添加剂作为添加剂,由于锂离子的易解离性质,会促进锂离子的传输,提高电池的电导率,降低电芯内阻;另外,该添加剂中含有烯基取代基,在高电压、高镍含量的正极材料的催化作用下,容易发生氧化聚合,形成由 sp^3 碳原子组成的聚合物结构,该聚合物结构为纯碳骨架构成,因此不易被电解液中的溶剂溶胀,会良好地保护正负极表面,形成稳定的SEI膜,进而优化电池的高低温存储性能。

[0018] 本发明中,作为优选方案,所述含烯基取代基的锂盐添加剂为



[0019] 一种非水电解液,按重量百分比计,包含如下组分:

锂盐	5 至 25%
非水溶剂	60 至 85%

[0020] 含烯基取代基的锂盐添加剂 0.01 至 5%

环状酯类添加剂 0.01 至 20%。

[0021] 具体的,一种非水电解液,按重量百分比计,包含如下组分:

[0022] 锂盐的重量百分比为5至25%,例如为5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%等。

[0023] 非水溶剂的重量百分比为60至85%,例如为60%、61%、62%、63%、64%、65%、66%、67%、68%、69%、70%、71%、72%、73%、74%、75%、76%、77%、78%、79%、80%、81%、82%、83%、84%或85%等。

[0024] 含烯基取代基的锂盐添加剂的重量百分比为0.01至5%,例如为0.01%、0.02%、0.03%、0.04%、0.05%、0.06%、0.07%、0.08%、0.09%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1%、2%、3%、4%或5%等。

[0025] 环状酯类添加剂的重量百分比为0.01至20%,例如为0.01%、0.02%、0.03%、0.04%、0.05%、0.06%、0.07%、0.08%、0.09%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、

13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%或20%等。

[0026] 本发明中,所述环状酯类添加剂包括环状碳酸酯类添加剂、环状磺酸内酯类添加剂或环状硫酸酯类添加剂中的至少一种,至少一种是指其中的任意一种或至少两种的组合,所述组合典型但非限制的类型为:所述组合为其中两种的组合,例如所述环状酯类添加剂为环状碳酸酯类添加剂、环状磺酸内酯类添加剂的组合,所述环状酯类添加剂为环状碳酸酯类添加剂、环状硫酸酯类添加剂的组合,所述环状酯类添加剂为环状磺酸内酯类添加剂、环状硫酸酯类添加剂的组合;所述组合为三种的组合,例如所述环状酯类添加剂为环状碳酸酯类添加剂、环状磺酸内酯类添加剂和环状硫酸酯类添加剂三者的组合。

[0027] 所述环状碳酸酯类添加剂包括碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯或碳酸乙烯亚乙酯中至少一种;至少一种是指其中的任意一种或至少两种的组合,所述组合典型但非限制的类型为:所述组合为其中两种的组合,例如环状碳酸酯类添加剂为碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯的组合,氟代碳酸乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯的组合,碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯的组合,也可以是碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯三种的组合。

[0028] 所述环状磺酸内酯类添加剂包括1,3-丙烷磺酸内酯和/或1,3-丙烯磺酸内酯中。

[0029] 所述环状硫酸酯类添加剂包括硫酸乙烯酯和/或硫酸丙烯酯。

[0030] 本发明中,所述锂盐包括六氟磷酸锂,所述六氟磷酸锂的浓度为0.5mol/L至2mol/L,例如六氟磷酸锂的浓度为0.5mol/L、0.6mol/L、0.7mol/L、0.8mol/L、0.9mol/L、1mol/L、1.1mol/L、1.2mol/L、1.3mol/L、1.4mol/L、1.5mol/L、1.6mol/L、1.7mol/L、1.8mol/L、1.9mol/L或2mol/L等。

[0031] 本发明中,所述非水溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯或碳酸二乙酯中至少一种。所述非水溶剂为可以是上述中的任意一种,也可以是两种、三种、四种或五种的组合,例如非水溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯的混合物,碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯的混合物,碳酸亚丙酯、碳酸二乙酯的混合物,碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯的混合物,碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二乙酯的混合物,碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯的混合物,碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二乙酯的混合物,碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯和碳酸二乙酯的混合物。

[0032] 本发明的非水电解液的制备方法,包括如下步骤:

[0033] 按配比将电解质与非水溶剂混合,加入含烯基取代基的锂盐添加剂和环状酯类添加剂,得到所述非水电解液。

[0034] 本发明的目的之二在于提供一种锂离子电池,包括目的之一所述的非水电解液。

[0035] 本发明中,锂离子电池还包括正极集流体和涂覆在正极集流体上的正极活性物质、负极集流体和涂覆在负极集流体上的负极活性物质以及隔膜。

[0036] 本发明中,所述正极活性物质包括锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物或锂镍钴铝氧化物中的至少一种。

[0037] 本发明中,所述负极活性物质包括软碳、硬碳、人造石墨、天然石墨、硅、硅氧化合物、硅碳化合物或钛酸锂中的至少一种。

[0038] 本发明的锂离子电池的制备方法,包括如下步骤:

[0039] 以正极集流体和涂覆在正极集流体上的正极活性物质为原料制备正极;

[0040] 以负极集流体和涂覆在负极集流体上的负极活性物质为原料制备负极;

[0041] 在基膜上涂覆纳米涂层制备隔膜；

[0042] 将正极、隔膜、负极按顺序叠好，使隔膜处于正极和负极中间起到隔离的作用，并叠片得到裸电芯；

[0043] 将裸电芯装入铝塑膜，然后烘烤除水后，注入制备得到的非水电解液并封口，之后经过静置、热冷压、化成、夹具、分容工序，得到锂离子电池。

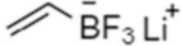
[0044] 与现有技术相比，本发明的有益效果为：

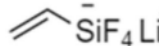
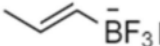
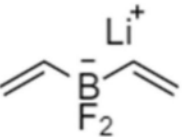
[0045] 本发明的非水电解液，可抑制电池产气，提高了锂离子电池的导电率，降低了电池阻抗，有效提升了电池的高低温存储性能。具体的，制得的锂离子电池的60℃高温存储容量保持率为90.6至98.7%，60℃高温存储厚度膨胀率为3.6至9.6%，导电率为7.4至9.6mS/cm，初始DCR为98.8至120.6mΩ，60℃存储60dDCR增长率为3.4至10.3%，-20℃DCR为125.4至160.9mΩ。

具体实施方式

[0046] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0047] 本发明的非水电解液，包括电解质、非水溶剂和添加剂，添加剂包括含烯基取代基的锂盐添加剂和环状酯类添加剂。

[0048] 本发明的下述实施例中，含烯基取代基的锂盐添加剂采用如下四种，

(记为化合物1)， (记为化合物2)， (记为化合物3)，

(记为化合物4)。

[0049] 实施例1

[0050] 本实施例提供了一种锂离子电池非水电解液，以非水电解液的总质量为100%计，所述锂离子非水电解液包括质量百分含量分别为1%的化合物1，2.5%的碳酸亚乙烯酯，2.5%的1,3-丙烷磺酸内酯和5%的硫酸乙烯酯的添加剂，13%的六氟磷酸锂，余量为非水溶剂，非水溶剂由碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯按质量比为3:5:2组成。

[0051] 所述非水电解液制备方法如下：

[0052] 非水电解液在手套箱中配制，在手套箱中氮气含量为99.999%，手套箱中的实际氧含量为0.1ppm，水分含量为0.1ppm。以非水电解液的总质量为100%计，将质量比为3:5:2的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯电池级有机溶剂混合均匀后，将充分干燥后的六氟磷酸锂加入上述非水溶剂，并加入质量百分含量分别为1%的化合物1、2.5%的碳酸亚乙烯酯、2.5%的1,3-丙烷磺酸内酯、5%的硫酸乙烯酯和13%的六氟磷酸锂，配制成锂离子电池非水电解液。

[0053] 锂离子电池的制备方法如下：

[0054] 将正极活性物质 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯按质量比95:3:2在N-甲基吡咯烷酮溶剂体系中充分搅拌混合均匀后，涂覆于铝箔上烘干、冷压，得到正极极片，其压实密度为 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ ；

[0055] 将负极活性物质石墨、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶、增稠剂碳甲基纤维素钠按

照质量比96:2:1:1在去离子水溶剂体系中充分搅拌混合均匀后,涂覆于铜箔上烘干、冷压,得到负极极片,其压实密度为 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$;

[0056] 以厚度 $9\mu\text{m}$ 的聚乙烯作为基膜,并在基膜上涂覆厚度为 $3\mu\text{m}$ 纳米氧化铝涂层,得到隔膜;

[0057] 将正极极片、隔膜、负极极片按顺序叠好,使隔膜处于正极极片和负极极片中间起到隔离的作用,并叠片得到裸电芯;

[0058] 将裸电芯装入铝塑膜,然后在 80°C 下烘烤除水后,注入相应的非水电解液并封口,之后经过静置、热冷压、化成、夹具、分容等工序,获得成品软包装锂离子二次电池。

[0059] 实施例2

[0060] 本实施例提供了一种锂离子电池非水电解液,以非水电解液的总质量为100%计,所述锂离子非水电解液包括质量百分含量分别为0.02%的化合物2、0.025%的碳酸亚乙烯酯和0.025%的1,3-丙烷磺酸内酯的添加剂,13%的六氟磷酸锂,余量为非水溶剂,非水溶剂由碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯按质量比为3:5:2组成。

[0061] 所述锂离子电池非水电解液制备方法如下:

[0062] 非水电解液在手套箱中配制,在手套箱中氮气含量为99.999%,手套箱中的实际氧含量为0.1ppm,水分含量为0.1ppm。以非水电解液的总质量为100%计,将质量比为3:5:2的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯电池级有机溶剂混合均匀后,将充分干燥后的六氟磷酸锂加入上述非水溶剂,并加入质量百分含量分别为0.02%的化合物2、0.025%的碳酸亚乙烯酯、0.025%的1,3-丙烷磺酸内酯和13%的六氟磷酸锂,配制成锂离子电池非水电解液。

[0063] 本实施例锂离子电池的制备方法与实施例1相同。

[0064] 实施例3

[0065] 本实施例提供了一种锂离子电池非水电解液,以非水电解液的总质量为100%计,所述锂离子非水电解液包括质量百分含量分别为5%的化合物3、5%的碳酸亚乙烯酯、10%的1,3-丙烷磺酸内酯和5%的硫酸乙烯酯的添加剂,18%的六氟磷酸锂,余量为非水溶剂,非水溶剂由碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯按质量比为3:5:2组成。

[0066] 所述锂离子电池非水电解液制备方法如下:

[0067] 非水电解液在手套箱中配制,在手套箱中氮气含量为99.999%,手套箱中的实际氧含量为0.1ppm,水分含量为0.1ppm。以非水电解液的总质量为100%计,将质量比为3:5:2的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯电池级有机溶剂混合均匀后,将充分干燥后的六氟磷酸锂加入上述非水溶剂,并加入质量百分含量分别为5%的化合物3、5%的碳酸亚乙烯酯、10%的1,3-丙烷磺酸内酯、5%的硫酸乙烯酯和18%的六氟磷酸锂,配制成锂离子电池非水电解液。

[0068] 本实施例锂离子电池的制备方法与实施例1相同。

[0069] 实施例4

[0070] 本实施例提供了一种锂离子电池非水电解液,以非水电解液的总质量为100%计,所述锂离子非水电解液包括质量百分含量分别为2.5%的化合物4、2.5%的碳酸亚乙烯酯、2.5%的1,3-丙烷磺酸内酯和5%的硫酸乙烯酯的添加剂,13%的六氟磷酸锂,余量为非水溶剂,非水溶剂由碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯按质量比为3:5:2组成。

[0071] 所述锂离子电池非水电解液制备方法如下：

[0072] 非水电解液在手套箱中配制,在手套箱中氮气含量为99.999%,手套箱中的实际氧含量为0.1ppm,水分含量为0.1ppm。以非水电解液的总质量为100%计,将质量比为3:5:2的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯电池级有机溶剂混合均匀后,将充分干燥后的六氟磷酸锂加入上述非水溶剂,并加入质量百分含量分别为2.5%的化合物4、2.5%的碳酸亚乙烯酯、2.5%的1,3-丙烷磺酸内酯、5%的硫酸乙烯酯和13%的六氟磷酸锂,配制成锂离子电池非水电解液。

[0073] 本实施例锂离子电池的制备方法与实施例1相同。

[0074] 实施例5

[0075] 本实施例提供了一种锂离子电池非水电解液,以非水电解液的总质量为100%计,所述锂离子非水电解液包括质量百分含量分别为0.05%的化合物1、5%的硫酸乙烯酯、2.5%的碳酸亚乙烯酯和2.5%的1,3-丙烷磺内酯的添加剂,13%的六氟磷酸锂,余量为非水溶剂,非水溶剂由碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯按质量比为3:5:2组成。

[0076] 所述锂离子电池非水电解液制备方法如下：

[0077] 非水电解液在手套箱中配制,在手套箱中氮气含量为99.999%,手套箱中的实际氧含量为0.1ppm,水分含量为0.1ppm。以非水电解液的总质量为100%计,将质量比为3:5:2的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯电池级有机溶剂混合均匀后,将充分干燥后的六氟磷酸锂加入上述非水溶剂,并加入质量百分含量分别为0.05%的化合物1、5%的硫酸乙烯酯、2.5%的碳酸亚乙烯酯、2.5%的1,3-丙烷磺内酯和13%的六氟磷酸锂,配制成锂离子电池非水电解液。

[0078] 锂离子电池的制备方法如下：

[0079] 本实施例锂离子电池的制备方法与实施例1相同。

[0080] 实施例6

[0081] 本实施例提供了一种锂离子电池非水电解液,以非水电解液的总质量为100%计,所述锂离子非水电解液包括质量百分含量分别为0.5%的化合物1、5%的硫酸乙烯酯、2.5%的碳酸亚乙烯酯和2.5%的1,3-丙烷磺内酯的添加剂,13%的六氟磷酸锂,余量为非水溶剂,非水溶剂由碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯按质量比为3:5:2组成。

[0082] 所述锂离子电池非水电解液制备方法如下：

[0083] 非水电解液在手套箱中配制,在手套箱中氮气含量为99.999%,手套箱中的实际氧含量为0.1ppm,水分含量为0.1ppm。以非水电解液的总质量为100%计,将质量比为3:5:2的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯碳酸二乙酯电池级有机溶剂混合均匀后,将充分干燥后的六氟磷酸锂加入上述非水溶剂,并加入质量百分含量分别为0.5%的化合物1、5%的硫酸乙烯酯、2.5%的碳酸亚乙烯酯、2.5%的1,3-丙烷磺内酯的添加剂和13%的六氟磷酸锂,配制成锂离子电池非水电解液。

[0084] 本实施例锂离子电池的制备方法与实施例1相同。

[0085] 实施例7

[0086] 本实施例提供了一种锂离子电池非水电解液,以非水电解液的总质量为100%计,所述锂离子非水电解液包括质量百分含量分别为3%的化合物1、5%的硫酸乙烯酯、2.5%的碳酸亚乙烯酯和2.5%的1,3-丙烷磺内酯的添加剂,13%的六氟磷酸锂,余量为非水溶

剂,非水溶剂由碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯按质量比为3:5:2组成。

[0087] 所述锂离子电池非水电解液制备方法如下:

[0088] 非水电解液在手套箱中配制,在手套箱中氮气含量为99.999%,手套箱中的实际氧含量为0.1ppm,水分含量为0.1ppm。以非水电解液的总质量为100%计,将质量比为3:5:2的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯碳酸二乙酯电池级有机溶剂混合均匀后,将充分干燥后的六氟磷酸锂加入上述非水溶剂,并加入质量百分含量分别为3%的化合物1、5%的硫酸乙烯酯、2.5%的碳酸亚乙烯酯、2.5%的1,3-丙烷磺内酯的添加剂和13%的六氟磷酸锂,配制成锂离子电池非水电解液。

[0089] 本实施例锂离子电池的制备方法与实施例1相同。

[0090] 对比例1

[0091] 本对比例与实施例1的区别在于,以非水电解液的总质量为100%计,化合物1的质量百分含量为20%,具体的,以非水电解液的总质量为100%计,所述锂离子非水电解液包括质量百分含量分别为20%的化合物1和13%的六氟磷酸锂,非水溶剂由碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯按质量比为3:5:2组成,其他原料、配比及各组分的质量百分含量均与实施例1相同。

[0092] 对比例2

[0093] 本对比例与实施例1的区别在于,以非水电解液的总质量为100%计,不添加含烯基取代基的锂盐添加剂化合物1,并将减少的含烯基取代基的锂盐添加剂化合物1的量按配比增加至环状酯类添加剂中,具体为2.75%的碳酸亚乙烯酯,2.75%的1,3-丙烷磺内酯和5.5%的硫酸乙烯酯,以使非水电解液总量为100%,其他原料、配比及各组分的质量百分含量均与实施例1相同。

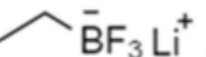
[0094] 对比例3

[0095] 本对比例与实施例1的区别在于,以非水电解液的总质量为100%计,不添加碳酸亚乙烯酯、1,3-丙烷磺内酯和硫酸乙烯酯三种环状酯类添加剂,并将减少的环状酯类添加剂的用量增加至含烯基取代基的锂盐添加剂化合物1中,即化合物1的用量为11%,其他原料、配比及各组分的质量百分含量均与实施例1相同。

[0096] 对比例4

[0097] 本对比例与实施例1的区别在于,以非水电解液的总质量为100%计,环状酯类添加剂的总用量为25%,具体为6.25%的碳酸亚乙烯酯、6.25%的1,3-丙烷磺内酯和12.5%的硫酸乙烯酯,并适应性调整非水溶剂用量使非水电解液总量为100%,其他原料、配比及各组分的质量百分含量均与实施例1相同。

[0098] 对比例5

[0099] 本对比例与实施例1的区别之处在于,将化合物1替换为不含烯基取代基的锂盐添加剂化合物 ,其他原料、配比及各组分的质量百分含量均与实施例1相同。

[0100] 测试条件

[0101] 将实施例1-7与对比例1-5制备得到的锂离子电池分别进行导电率、高低温存储性能测试,实验结果如表1所示。

[0102] 其中,容量保持率和厚度膨胀率的测试方法如下:

[0103] (1) 容量保持率的测试

[0104] 在25℃下,将锂离子电池以1C恒流充电至4.2V,然后以4.2V恒压充电至电流小于0.05C,之后以0.5C恒流放电至3.0V,测试此时锂离子电池的放电容量并记为 D_0 ;

[0105] 再以1C恒流充电至4.2V,之后以4.2V恒压充电至电流小于0.05C,然后将锂离子电池置于60℃下存储30天,待存储结束后,以1C恒流放电至3.0V;

[0106] 再以1C恒流充电至4.2V,然后以4.2V恒压充电至电流小于0.05C,之后以0.5C恒流放电至3.0V,测试此时锂离子电池的放电容量并记为 D_1 。

[0107] 按照以下公式计算相对于存储前的锂离子电池的容量保持率:

[0108] 容量保持率(%) = $(D_1/D_0) \times 100\%$ 。

[0109] (2) 厚度膨胀率的测试

[0110] 在25℃下,将锂离子电池以1C恒流充电至4.2V,然后恒压充电至电流为0.05C,测试锂离子电池存储前的厚度并记为 h_0 ;

[0111] 再将满充状态的电池置于60℃烘箱中存储30天,测试存储后的厚度并记为 h_1 ,按照以下公式计算相对于存储前的锂离子电池的厚度膨胀率:

[0112] 厚度膨胀率(%) = $(h_1 - h_0)/h_0 \times 100\%$ 。

[0113] (3) 二次电池直流电阻 (DCR) 测试

[0114] 在指定温度下,将电池以1C电流放电至50%SOC(荷电状态,反映电池的剩余容量)时,将电流调高至4C,并保持30s,检测更新的稳定电压与原平台电压的差,其数值与该稳定电压下对应的电流值的比值即为电池的直流电阻。

[0115] 将循环结束后的DCR与循环开始时的DCR进行比较得到DCR的增长率。

[0116] (4) 低温直流电阻 (DCR) 测试

[0117] 在-20℃下,将电池以0.33C电流放电至50%SOC时,将电流调高至1C,并保持30s,检测更新的稳定电压与原平台电压的差值,其与对应的电流比值即为电流的直流电阻。

[0118] (5) 导电率测试

[0119] 按照不同实施例和对比例的电解液配制条件,将其在手套箱中配成电解液,用电导率测试仪对电解液的电导率进行测试。

[0120] 表1

	60℃高温存储容量保持率(%)	60℃高温存储厚度膨胀率(%)	初始 DCR (mOhm)	60℃存储 60dDCR 增长率(%)	导电率 (mS cm ⁻¹)	-20℃ DCR (mOhm)
实施例 1	98.7	3.6	105.0	3.4	8.7	125.8
实施例 2	90.6	9.6	109.3	4.9	7.5	130.9
[0121] 实施例 3	92.9	7.4	107.1	4.2	7.9	125.4
实施例 4	93.1	8.6	120.6	3.6	8.3	160.9
实施例 5	91.9	9.5	98.8	7.8	9.6	128.5
实施例 6	94.9	6.2	101.6	5.4	8.5	127.9
实施例 7	96.3	4.7	112.4	10.3	7.4	130.1
对比例 1	70.2	45.1	150.9	20.6	6.8	180.7

[0122]	对比例 2	65.3	55.0	103.7	26.8	6.5	128.8
	对比例 3	62.8	53.8	108.6	28.9	5.7	131.8
	对比例 4	55.9	60.1	114.5	30.2	5.4	140.6
	对比例 5	50.6	65.8	105.5	30.4	6.1	130.2

[0123] 由表1的数据可以看出,本发明采用含烯基取代基的锂盐添加剂的非水电解液降低了电池阻抗,可以有效提升电池的导电率、高低温存储性能。通过对上述实施例制备出的锂离子电池进行高温存储性能的测试,与对比例1-2相比,实施例1-7提供的锂离子电池的容量保持率高达90.6%以上,尤其实施例1提供的锂离子电池的60℃高温存储容量保持率高达98.7%,同时,60℃高温存储厚度膨胀率3.6%,60℃存储60dDCR增长率3.4%,进一步说明采用本发明电解液所制备的锂离子电池具有高容量保持率和高温稳定性的优点。

[0124] 实施例1至实施例4说明了加入不同的含烯基取代基的锂盐添加剂,在高低温存储方面均表现出相似的积极效果,并且锂盐的加入提高了电池的动力学性能。

[0125] 对比实施例1、实施例5至实施例7和对比例1,可以发现随着含烯基取代基的锂盐添加剂含量的增加,电池性能会先变好再下降,说明加入的含烯基取代基的锂盐添加剂太多时,会形成厚度较大的SEI膜,反而抑制电池性能的提升。

[0126] 对比实施例1和对比例2,说明加入含烯基取代基的锂盐添加剂确实对电池高温存储性能起到了积极的促进作用。

[0127] 对比实施例1和对比例3,说明不加入环状酯类添加剂,只使用含烯基取代基的锂盐添加剂,会使由于负极SEI膜不稳定,而导致电池高温存储性能受到影响。

[0128] 对比实施例1和对比例4,说明环状酯类添加剂的用量太多,SEI膜的厚度较大,而阻碍了锂离子的传输,电池高温存储性能也会有负面作用。

[0129] 对比实施例1和对比例5,说明加入不含烯基取代基的锂盐添加剂化合物无法使电池正负极表面生成有效的SEI膜和CEI膜,因此对电池高温存储性能会产生负面影响。

[0130] 本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程,但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程,即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

[0131] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0132] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0133] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。