



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116547836 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 04

(21) 申请号 202180081644.6

(22) 申请日 2021.10.19

(30) 优先权数据

63/109,575 2020.11.04 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.06.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2021/055569 2021.10.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/098503 EN 2022.05.12

(71) 申请人 诺沃尼克斯电池技术解决方案公司

地址 加拿大新斯科舍省

(72) 发明人 斯蒂芬·劳伦斯·格拉齐尔

黄亚东

约翰·克里斯托弗·伯恩斯

马克·阿尔伯特·麦克阿瑟

肯尼斯·乔治·布鲁姆

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

专利代理师 王达佐 洪欣

(51) Int.Cl.

H01M 4/583 (2006.01)

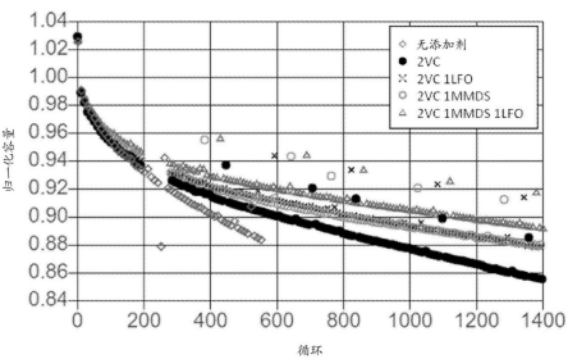
权利要求书1页 说明书11页 附图7页

(54) 发明名称

用于非水电池电解质的添加剂混合物

(57) 摘要

已经发现了用于非水电池电解质的添加剂混合物,其在高压可再充电锂离子电池中提供了改善的性能,特别是改善的寿命(循环寿命和稳定性)。电池电解质包含小于10重量%的添加剂混合物,所述添加剂混合物包含碳酸亚乙烯酯或氟代碳酸亚乙烯酯的添加剂溶剂、甲烷二磺酸亚甲酯或硫酸亚乙酯的含硫化合物以及二氟磷酸锂。



1. 非水电解质, 包括主锂盐、主非水溶剂和小于10重量%的添加剂混合物, 特征在于所述添加剂混合物包含:
选自碳酸亚乙烯酯和氟代碳酸亚乙酯的添加剂溶剂;
选自甲烷二磺酸亚甲酯和硫酸亚乙酯的含硫化合物; 以及
二氟磷酸锂。
2. 根据权利要求1所述的电解质, 其中所述主溶剂包括选自碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯、氟代碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸亚丙酯、碳酸二乙酯和乙酸甲酯中的至少一种溶剂。
3. 根据权利要求1所述的电解质, 其中所述主锂盐包括选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、双(草酸)硼酸锂和二氟(草酸)硼酸锂中的至少一种盐。
4. 根据权利要求2所述的电解质, 其中所述主溶剂包括碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二甲酯。
5. 根据权利要求3所述的电解质, 其中所述主锂盐是 LiPF_6 。
6. 根据权利要求1所述的电解质, 其中所述主非水溶剂不同于所述添加剂溶剂, 并且所述主锂盐不同于二氟磷酸锂。
7. 根据权利要求1所述的电解质, 其中所述电解质包含0.1重量%至5重量%的所述添加剂溶剂。
8. 根据权利要求1所述的电解质, 其中所述电解质包含0.1重量%至3重量%的所述含硫化合物。
9. 根据权利要求1所述的电解质, 其中所述电解质包含0.1重量%至5重量%的二氟磷酸锂。
10. 根据权利要求1所述的电解质, 其中所述电解质包含0重量%至2重量%的磺酸内酯化合物。
11. 根据权利要求10所述的电解质, 其中所述磺酸内酯化合物是1,3-丙烯磺酸内酯。
12. 高压可再充电锂离子电池, 包括阴极电极、阳极电极和权利要求1所述的非水电解质。
13. 根据权利要求12所述的锂离子电池, 其中所述阴极电极包含具有式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 的化合物, 其中 $0 \leq x, y \leq 2, 2 \leq z \leq 4$, 并且M包含以下元素中的一种或多种: Ni、Al、Mn、Co、Fe、P、Mg、Ti、Zr、Ga、Cr、Ru。
14. 根据权利要求13所述的锂离子电池, 其中所述阴极电极是化学计量为约 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的锂镍锰钴氧化物。
15. 根据权利要求12所述的锂离子电池, 其中所述电池的最大操作电压极限是4.2V或更大。
16. 根据权利要求12所述的锂离子电池, 其中所述阳极电极包含石墨。
17. 改善高压可再充电锂离子电池的循环寿命和稳定性的方法, 所述高压可再充电锂离子电池包括阴极电极、阳极电极和非水电解质, 所述电解质包括主锂盐、主非水溶剂; 所述方法包括将小于10重量%的添加剂混合物掺入所述电解质中, 其中所述添加剂混合物包含: 选自碳酸亚乙烯酯和氟代碳酸亚乙酯的添加剂溶剂;
选自甲烷二磺酸亚甲酯和硫酸亚乙酯的含硫化合物; 以及
二氟磷酸锂。

用于非水电解质的添加剂混合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于电池电解质,特别是用于高压可再充电锂离子电池的电解质的添加剂混合物。

背景技术

[0002] 诸如锂离子(Li-ion)电池的可再充电高能量密度电池的开发具有重要的技术意义。多年来,常规的锂离子电池已经在许多商业应用中被广泛使用。这种电池对于阴极和阳极电极中的每一个使用一种或多种锂嵌入化合物。在电池放电期间,锂从阳极材料中脱嵌,同时锂被嵌入到阴极材料中。在充电期间,过程相反。当锂从一个电极中去除并嵌入到另一个电极中时,两个电极之间的电压差决定了电池的总电压。可以在没有锂因寄生反应而显著损失或没有其它故障的情况下实现这一点的次数限制了此类电池的寿命。

[0003] 通常,在锂离子电池中,一种或多种锂过渡金属氧化物被用作阴极材料,而一种或多种碳质材料(例如,石墨)被用作阳极材料。还使用包含一种或多种锂盐和非水溶剂的混合物的合适的非水电解质。此类电解质在阳极的第一次锂化期间必须与锂有利地反应,以便在阳极上产生稳定的固体电解质界面(“SEI”)层,该层允许期望的后续离子传输,同时防止与电解质的其它反应。此外,合适的电解质理想地具有许多其它特性,包括锂的高离子电导率,阴极处的高热稳定性和电化学稳定性等。用于商业用途的合适的溶剂通常含有碳酸亚乙酯以产生期望的SEI层,并且还与其它合适的非水溶剂(包括其它碳酸酯溶剂)共混以提供其它所需的性质。各种锂盐或盐混合物可以用于商业产品。

[0004] 尽管目前的锂离子电池通常在广泛的应用中表现良好,但仍希望在诸如电池容量和寿命的方面进行改善。然而,虽然可以例如通过采用高压阴极材料和/或在较高压下操作电池来实现对前者的改善,但这种方法通常会对后者产生不利影响。这是因为较高的电压通常增加电解质分解的速率。在更好的电池产品的开发中通常会遇到这种折衷。

[0005] 在不影响其它方面的情况下,用于改善电池在某一方面的性能的常见方法是使用电解质添加剂。原则上可以使用某些添加剂或添加剂混合物来增强期望的电池特性或降低不期望的特性。多年来,在这方面已经进行了大量的研究,并且已经鉴定和测试了大量的化学物质及其组合作为可行的合适的电解质添加剂。

[0006] 例如,US20180102570公开了包含二碳酸酯添加剂的锂二次电池及其制备方法。在实施方案中,氟代碳酸亚乙酯(FEC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸乙烯亚乙酯(VEC)、膦化合物(例如,三苯基膦)、亚磷酸酯化合物、磷酸酯化合物、丙磺酸内酯(PS)或其组合可以进一步包含在电池的非水溶剂中。此外,实施例中使用的电解质包含MMDS和LiDFOB以及LiFSI盐。发现此类电解质降低了随着循环的阻抗增加,但不会产生更好的寿命。

[0007] 此外,W02019025980公开了用于锂离子电池的非水电解质,其包括锂盐、第一非水溶剂和添加剂混合物,所述添加剂混合物包括二氟磷酸锂的第一有效添加剂和氟代碳酸亚乙酯或碳酸亚乙烯酯的第二有效添加剂。锂离子电池包括负极、包含具有微米级晶粒的NMC的正电极、具有溶解在第一非水溶剂中的锂离子的非水电解质、以及具有氟代碳酸亚乙酯

或碳酸亚乙烯酯的第一有效添加剂和1,3,2-二氧杂硫杂环戊烷-2,2-二氧化物、另一种含硫添加剂或二氟磷酸锂的第二有效添加剂的添加剂混合物。

[0008] 此外,W02018198742公开了锂离子二次电池,其包括包含含有锂镍复合氧化物的正极活性材料的正极,在电解质中使用在分子中含有至少两个磺酰基基团的环状磺酸酯和在分子中仅含有一个磺酰基基团的化合物,并且通过PM3方法计算的其最高占据分子轨道的能级为-11.2eV或更低。此外,通过对此类电池充电,在正极活性材料的至少一部分表面上形成包含硫原子的膜。

[0009] 此外,US20170301952的公开内容涉及电解质和包含该电解质的锂离子电池。电解质在此包含锂盐、有机溶剂和添加剂,该添加剂包括添加剂A、添加剂B以及添加剂C和添加剂D中的至少一种;其中,添加剂A是环状磺酸内酯;添加剂B是环状硫酸酯;添加剂C是硅烷磷酸盐化合物和/或硅烷硼酸盐化合物;添加剂D是氟代磷酸盐。由于添加剂的协同作用,该电池在高温下产气低,容量保持率高,并且在低温下功率高。

[0010] 本领域通常已知,添加少量MA添加剂是增加充电倍率和低温性能的方法。例如在US6492064中公开了此类添加剂,其涉及具有良好低温性能的有机溶剂、电解质和锂离子电池。但MA在高压下反应性非常高,并且由于高反应性而降低了寿命性能。因此,它需要其它添加剂以使其起作用。此外,本领域通常已知的是,添加非常少量的硫添加剂有助于电池在高压下的性能。特别地,例如当如US20190036171中公开的MA存在时,硫添加剂如DTD已经显示出改善的性能。

[0011] 本领域还通常已知且接受的是,溶剂VC和FEC在锂二次电池应用中在功能上基本上是可互换的。例如在W02019025980中对此进行了说明,W02019025980公开了用于锂离子电池的非水电解质,其包括锂盐、第一非水溶剂和添加剂混合物,该添加剂混合物包括二氟磷酸锂的第一有效添加剂和氟代碳酸亚乙酯或碳酸亚乙烯酯的第二有效添加剂。锂离子电池包括:负电极,包含具有微米级晶粒的NMC的正电极,具有溶解在第一非水溶剂中的锂离子的非水电解质,以及具有氟代碳酸亚乙酯或碳酸亚乙烯酯的第一有效添加剂和1,3,2-二氧杂硫杂环戊烷-2,2-二氧化物、另一种含硫添加剂或二氟磷酸锂的第二有效添加剂的添加剂混合物。具体而言,W02019025980中的实例涉及使用VC或FEC,并且从这些中显而易见的是,它们在所获得的结果方面基本上是可互换的。

[0012] 尽管在改善可再充电电池方面进行了持续且大量的整体协作,但在所有领域仍需要进一步的改善。本发明解决了这些需要,并提供了如下所述的其它益处。

发明内容

[0013] 已经发现包含某些特定添加剂混合物的电解质导致非水电池,特别是可再充电锂离子电池的性能改善,更特别地是高压可再充电锂离子电池(例如,其最大工作电压极限为4.2V或更大的那些)的寿命改善。

[0014] 具体而言,本发明的非水电池电解质包含主锂盐、主非水溶剂和小于10重量%的添加剂混合物。所述添加剂混合物的特征在于其包含:选自碳酸亚乙烯酯和氟代碳酸亚乙酯的添加剂溶剂、选自甲烷二磺酸亚甲酯和硫酸亚乙酯的含硫化合物、以及二氟磷酸锂。

[0015] 所述电解质中的主溶剂可以包括选自碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯、氟代碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸亚丙酯、碳酸二乙酯和乙酸甲酯中的至少一种溶剂。所述电解质中的主锂

盐可以包括选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、双(草酸)硼酸锂和二氟(草酸)硼酸锂中的至少一种盐。

[0016] 在本发明的一个实施方案中,所述主溶剂包括碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二甲酯。此外,在本发明的一个实施方案中,所述主锂盐是 LiPF_6 。此外,在某些实施方案中,所述主非水溶剂不同于所述添加剂溶剂,并且所述主锂盐不同于二氟磷酸锂。

[0017] 最一般地,所述电解质包含小于10重量%的所述添加剂混合物。其中,所述电解质通常包含0.1重量%至5重量%的所述添加剂溶剂、0.1重量%至3重量%的所述含硫化合物和0.1重量%至5重量%的二氟磷酸锂。所述电解质可以还包含0重量%至2重量%的磺酸内酯化合物,例如1,3-丙烯磺酸内酯。

[0018] 该改善的非水电池电解质特别有利于用在高压可再充电的锂离子电池中,该锂离子电池还包括阴极电极和阳极电极以及本发明的非水电池电解质。在这点上,代表性的高压可再充电锂离子电池是其中阴极电极包含具有式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 的化合物的电池,其中 $0 \leq x, y \leq 2, 2 \leq z \leq 4$,并且M包含以下元素中的一种或多种: Ni、Al、Mn、Co、Fe、P、Mg、Ti、Zr、Ga、Cr、Ru,例如化学计量为约 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的锂镍锰钴氧化物。这种阴极电极也可以任选地包括表面涂层。此外,在这点上,代表性的高压可再充电锂离子电池是其中阳极电极包含石墨的电池。

[0019] 因此,本发明还包括改善高压可再充电锂离子电池的循环寿命和稳定性的方法。在这点上,相关的电池包括阴极电极、阳极电极和非水电解质,其中电解质包括主锂盐和主非水溶剂。然后方法包括将小于10重量%的上述添加剂混合物掺入所述电解质中。

[0020] 附图简述

[0021] 图1显示了在实施例中的实验1的LTC测试期间,代表性电池的归一化容量相对于循环数的关系。

[0022] 图2显示了在实施例中的实验1的LTC测试期间,代表性电池的 ΔV 相对于循环数的关系。

[0023] 图3a和图3b分别显示了在实施例中的实验1的LTC测试期间,在电解质中没有LF0的代表性电池和具有LF0的电池的归一化容量相对于循环数的关系。

[0024] 图4a和图3b分别显示了在实施例中的实验1的LTC测试期间,在其电解质中没有LF0的代表性电池和具有LF0的电池的 ΔV 相对于循环数的关系。

[0025] 图5显示了在实施例中的代表性电池的储存测试结果。

具体实施方式

[0026] 除非上下文另外要求,贯穿本说明书和权利要求书,词语“包括(comprise)”、“包括(comprising)”等应被解释为开放式的、包括性的含义。词语“一(a)”、“一(an)”等应被视为意指至少一个,而限于仅一个。

[0027] 此外,以下定义应适用于整个说明书:

[0028] 术语“锂离子电池”是指单独的锂离子电池或以串联和/或并联布置互连的这种电池的阵列。每个这样的电池包含阳极和阴极电极材料,其中锂离子可以可逆地嵌入和去除。

[0029] 术语“阳极”是指当碱金属离子电池放电时发生氧化的电极。在锂离子电池中,阳极是在放电期间脱锂并且在充电期间锂化的电极。

[0030] 术语“阴极”是指当碱金属离子电池放电时发生还原的电极。在锂离子电池中,阴

极是在放电期间锂化并且在充电期间脱锂的电极。

[0031] 在定量的上下文中,术语“约”应被解释为在至多加10%至至多减10%的范围内。

[0032] 在本发明中,已经确定了某些添加剂混合物,其有利于用于包含至少一种(主)锂盐和至少一种(主)非水溶剂的非水电池电解质的电解质。添加剂混合物在这种电解质中的用量小于10重量%,并且这些特别适用于可再充电锂电池,例如高压可再充电锂离子电池。可以获得寿命方面的优点,特别是在循环寿命和稳定性方面的优点。添加剂混合物的特征在于它们包含选自碳酸亚乙烯酯和氟代碳酸亚乙酯的添加剂溶剂、选自甲烷二磺酸亚甲酯和硫酸亚乙酯的含硫化合物、以及二氟磷酸锂。

[0033] 在代表性的实施方案中,电解质中的主溶剂是碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯、氟代碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸亚丙酯、碳酸二乙酯和乙酸甲酯中的一种。然而,通常电解质包括多于一种的这些和/或其它溶剂的混合物。在以下实施例中出现的示例性实施方案中,电解质包括碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二甲酯的混合物。电解质中的主锂盐是 LiPF_6 、 LiBF_4 、双(草酸)硼酸锂或二氟(草酸)硼酸锂中的一种。在以下实施例中出现的示例性实施方案中,电解质包括 LiPF_6 盐。同样,电解质可以包括一种以上的这种盐。

[0034] 用于本发明电解质的合适的添加剂混合物包括碳酸亚乙烯酯和/或氟代碳酸亚乙酯。为清楚起见,电解质中的主非水溶剂不同于添加剂溶剂,因此不是碳酸亚乙烯酯也不是氟代碳酸亚乙酯。此外,也为了清楚起见,主锂盐不同于二氟磷酸锂。

[0035] 虽然本发明添加剂混合物中的上述组分可能已经被建议单独或以较小的子组合用于现有技术中,但使用每一种都会导致某些不理想的缺陷或缺点。然而,我们已经发现,本发明组分的选择出乎意料地提供了性能优点,而没有现有技术添加剂混合物中的不可接受的折衷。

[0036] 特别地,其中电解质包含0.1重量%至5重量%的添加剂溶剂、0.1重量%至3重量%的含硫化合物和0.1重量%至5重量%的二氟磷酸锂的实施方案可以提供本发明的益处。此外,添加剂混合物可以任选地含有0重量%至2重量%的量的磺酸内酯化合物(例如,1,3-丙烯磺酸内酯),以获得额外的有益结果。

[0037] 目前存在许多可用于可再充电电池,通常且尤其是锂离子电池的组件的选择,并且这些对于本领域普通技术人员而言是公知的。此外,存在可用于这种电池(包括纽扣、圆柱形和方形实施方案)的许多构造和设计,以及本领域技术人员公知的制造方法。基于本公开内容和以下实施例,预期本领域技术人员也将能够容易地对用于本发明添加剂混合物中的组分的类型和量进行适当选择,以适合在这种非水可再充电电池中的给定应用。

[0038] 已经证明本发明的电解质在可再充电锂离子电池中提供优异的性能优点。通常,这种电池包括阴极电极、阳极电极和非水电池电解质,其中电极均是锂嵌入化合物,并且电解质包括如上一般描述的非水电解质。典型的阴极电极材料包括一种或多种具有式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 的化合物,其中 $0 \leq x, y \leq 2, 2 \leq z \leq 4$,并且M包含以下元素中的一种或多种: Ni、Al、Mn、Co、Fe、P、Mg、Ti、Zr、Ga、Cr、Ru。任选地,为了获得本领域技术人员已知的功能益处,这些阴极材料还可以具有施加到其上的表面涂层。典型的阳极电极材料包括碳质化合物,优选地是石墨,但也可以是焦炭和有序碳。

[0039] 特别地,本发明的电解质已经被具体地证明解决了当在此类电池中使用高压阴极(例如,包含含镍的锂过渡金属氧化物材料,例如化学计量为约 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的锂镍锰

钴氧化物材料的阴极)时遇到的问题。此类电池典型地特征在于最大工作电压极限为4.2V或更大。因此,本发明的添加剂混合物的使用代表了用于改善寿命,特别是用于改善这种高压可再充电锂离子电池的循环寿命和稳定性的方法。

[0040] 实验发现,本发明的添加剂混合物中的组分的选择出乎意料地提供了此类可能的改善,而对可再充电锂电池中的其它性能方面没有显著的或不可接受的不利影响。对于包含VC的添加剂混合物,在以下实施例中清楚地证明这一点。正如本领域技术人员公知的,FEC不仅在化学上类似于VC,而且在其它现有技术的实施方案中也显示出与VC功能相似。因此,可以预期FEC可以代替本发明中的VC。

[0041] 以下实施例说明了本发明的某些方面,但不应解释为以任何方式限制本发明。本领域技术人员应容易理解,除了高压可再充电锂离子电池之外的电池也可以由本发明的电解质的使用中获得某些益处。

[0042] 实施例

[0043] 制备和分析方法

[0044] 制备几个系列的实验锂离子电池,并使用各种电解质对其进行测试,以确定和比较用本发明的电解质和其它常规或现有技术的电解质获得的性能结果。在所有情况下,所使用的电池是在使用商业材料的中试生产设施中内部制造的单独的袋式电池。用单晶“NMC622”,即化学计量为约 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的锂镍锰钴氧化物(EASpring ME6SC)制造阴极电极,将所述锂镍锰钴氧化物以 $19.4 \pm 0.4 \text{ mg cm}^{-2}$ 的负载量涂覆在铝箔衬底上并压缩至 $3.3 \pm 0.1 \text{ g cm}^{-3}$ 的密度。用人造石墨(Kaijin AML400)制造阳极电极,将所述人造石墨以 $12.4 \pm 0.3 \text{ mg cm}^{-2}$ 的负载量涂覆在铜箔衬底上并压缩至 $1.55 \pm 0.03 \text{ g cm}^{-3}$ 的密度。这些电池的标称容量为 $\sim 300 \text{ mAh}$,平衡到4.4V,以阳极:阴极容量比为1.08进行操作。

[0045] 在氩气填充的手套箱(MBraun)中内部混合测试电解质。所有电池中的电解质含有在由碳酸亚乙酯(“EC”)、碳酸甲乙酯(“EMC”)和碳酸二甲酯(“DMC”) (质量比为25wt.%EC:5wt.%EMC:70wt.%DMC(在下文称为“25EC:5EMC:70DMC”))组成的溶剂混合物(Capchem)中的1.2M LiPF_6 (Soulbrain)。根据总电解质的重量百分比向其中添加添加剂混合物,并且添加剂混合物包括碳酸亚乙烯酯(“VC”,Capchem)、甲烷二磺酸亚甲酯(“MMDS”,TCI Chemicals)、硫酸亚乙酯,也称为1,3,2-二氧杂硫杂环戊烷-2,2-二氧化物(“DTD”,Capchem)和二氟磷酸锂(“LF0”,Capchem)。在本文,电池将根据描述特定电池中添加剂组分的重量百分比的缩略名来表示(例如,“2VC 1MMDS”是指使用1.2M LiPF_6 :25EC:5EMC:70DMC电解质的测试电池,该电解质包括2wt.%VC和1wt.%MMDS的添加剂混合物)。在一些情况下,某些测试电池含有溶剂混合物,该溶剂混合物包括乙酸甲酯(“MA”,Capchem),其质量比为20MA:80(25EC:5EMC:70DMC)。此类电池在其缩略名中包括“20MA”(例如,“2VC1 MMDS 20MA”)。此外,在一些情况下,某些测试电池含有小于1%的添加剂组分的量。在这些情况下,“05MMDS”表示0.5wt.%MMDS,“05DTD”表示0.5wt.%DTD等。

[0046] 在填充电解质前将电池在真空烘箱中在90℃下干燥过夜。然后在干燥室中($< -55^\circ\text{C}$ 露点)使用移液管将 $1.20 \pm 0.05 \text{ g}$ 电解质填充到电池中,然后在-90kPa下在真空下放置30秒以去除电极堆叠体中捕获的空气并润湿电极。然后将电池转移到真空密封器(MSK-115,MTI公司)中并在165℃下密封5秒。

[0047] 然后使用具有底部安装的钩的精密数字天平测量每个电池在水下悬浮时的质量。

还使用Hioki 3561HiTester (Hioki) 测量开路电压 (“OCV”) 和交流阻抗 (“ACR”, 在10mA (<300mOhm) 或1mA (<30hm) 下1kHz+/-0.2Hz)。

[0048] 然后, 通过使用安装到板上的肘节夹将每一个夹在金属板的表面与金属垫片之间, 将约20-30psi的机械压力施加到每一个电池上。

[0049] 然后在 $40.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 测试室中使电池经历调制方案, 同时连接到Novonix 2A5V高精度充电系统(Novonix)或Neware BTS 4000测试器(Neware)。调制方案依次由以下步骤组成: 24小时恒压 (“CV”) 保持在1.5V, C/20充电至4.3V, C/20放电至2.8V, C/20充电至4.3V, 48小时OCV并且C/20放电至3.8V。[根据常规使用, 其中C/20是指对应于在20小时内获得电池的全部标称容量的充电和放电倍率。]

[0050] 在调制后, 再次测量在水下悬浮的每个电池的质量, 它们的OCV和ACR。调制前后在水下悬浮的质量的差等于基于阿基米德原理的电池的体积变化, 并且在以下报道为在调制期间产生的气体体积。然后在干燥室中切开电池以释放在调制过程中产生的这种气体, 并再次使用上述相同的密封程序重新密封。然后将电池再次在水下称重, 用于在循环测试之后获得气体体积计算。然后如上所述将电池重新夹紧并进行如下详述的各种电化学测试。这些电化学测试包括长期循环 (“LTC”)、高精度库仑法 (“HPC”)、倍率测试循环 (“RTC”) 和储存测试 (“ST”)。

[0051] 长期循环:

[0052] 将用于LTC测试的电池置于 $40.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 的温度室中并连接到Neware BTS4000循环仪。电池经历包括以下步骤的方案:

[0053] 1. C/20充电至4.3V

[0054] 2. C/20放电至2.8V

[0055] 3. C/20充电至4.3V

[0056] 4. C/20放电至2.8V

[0057] 5. C/5充电至4.3V, 恒定电压 (CV) 保持在4.3V直到电流达到C/20

[0058] 6. C/2放电至2.8V

[0059] 7. 重复步骤5-7 (50次)

[0060] 8. C/5充电至4.3V, CV保持在4.3V直到电流达到C/20

[0061] 9. 返回步骤2 (直到实验结束)

[0062] 高精度库仑法 (High Precision Coulometry):

[0063] 将用于HPC测试的电池置于 $40.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 的温度室中并连接到Novonix 5V2A高精度充电器。电池经历包括以下步骤的方案:

[0064] 1. C/10放电至2.8V

[0065] 2. C/10充电至4.3V

[0066] 3. C/10放电至2.8V

[0067] 4. 重复步骤2 (24次)

[0068] 倍率测试循环:

[0069] 将用于RTC测试的电池放置在 $21.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 的架上并连接到Neware BTS4000循环仪。电池经历包括以下步骤的方案:

[0070] 1. C/20充电至4.3V

- [0071] 2.C/20放电至2.8V
- [0072] 3.C/20充电至4.3V
- [0073] 4.C/20放电至2.8V
- [0074] 5.C/2充电至4.3V,CV保持在4.3V直到电流达到C/20
- [0075] 6.C/2放电
- [0076] 7.重复步骤5-6(10次)
- [0077] 8.重复步骤1-4
- [0078] 9.1C充电至4.3V,CV保持在4.3V直到电流达到C/20
- [0079] 10.1C放电
- [0080] 11.重复步骤9-10(10次)
- [0081] 12.重复步骤1-4
- [0082] 13.2C充电至4.3V,CV保持在4.3V直到电流达到C/20
- [0083] 14.2C放电
- [0084] 15.重复步骤13-14(10次)
- [0085] 16.重复步骤1-4
- [0086] 17.3C充电至4.3V,CV保持在4.3V直到电流达到C/20
- [0087] 18.3C放电
- [0088] 19.重复步骤17-18(10次)
- [0089] 20.重复步骤1-4
- [0090] 储存测试(Storage Testing):
- [0091] 将用于ST测试的电池置于 $40.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的温度室中并连接到Novonix 5V2A高精度充电器。电池经历包括以下步骤的方案:
- [0092] 1.C/20充电至4.3V
- [0093] 2.C/20放电至2.8V
- [0094] 3.C/20充电至4.3V
- [0095] 4.CV在4.3V下持续12小时
- [0096] 5.立即将电池转移到 $60.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 温度室中
- [0097] 6.使其在OCV下静置500小时
- [0098] 实验1:
- [0099] 增量添加剂混合物的性能
- [0100] 用各种电解质制备和测试电池,所述电解质包括不含添加剂的电解质(即,25EC:5EMC:70DMC)、2VC、2VC 1LFO、2VC 1MMDS和2VC 1MMDS 1LFO电解质。另外,用2VC 1LFO 20MA、2VC 1MMDS 20MA和2VC 1MMDS 1LFO 20MA电解质制备电池并进行测试。电池经历所定义的调制方案,随后进行HPC、LTC和RTC测试。
- [0101] 表1示出了调制期间的第一循环库仑效率“FCCE”(即第一放电容量除以第一充电容量)。较高的FCCE通常意指已经形成了更坚固的固体电解质界面“SEI”层,导致在阳极、阴极或两者处的第一循环期间较少的副反应。图1中的结果表明,向电解质中添加每种添加剂对FCCE均产生累积的有益影响。较高的FCCE也意指电池在其使用寿命循环开始时将以更多可达容量完成调制。使用2VC 1MMDS 1LFO产生最高FCCE的添加剂混合物,包括当将MA添加

到电解质中时,表明三元添加剂混合物比2VC 1MMDS和2VC 1LFO的二元组合更好地保护阳极和阴极免受寄生反应。

[0102] 表1中的结果表明,与2VC相比,MMDS和LFO的添加对调制期间产生的气体没有显著影响,并且在2VC 1MMDS 1LFO混合物中添加MMDS抑制了2VC 1LFO中产生的过量气体。

[0103] 表1还示出了调制期间48小时OCV步骤期间(步骤5)的电压降。在NMC阴极处的反应由于在高压(4.3V)下的电解质氧化反应而导致电池电压下降。由于阳极和阴极上更坚固的SEI层,较小的OCV下降表示较低的电解质氧化程度。当阳极处的反应的反应产物迁移通过电解质引起串扰反应时,可能发生一些电解质氧化。OCV电压降的降低也可以表明已经形成了更坚固的阳极SEI。当使用VC时,与没有添加剂的电池相比,电压降显著降低。表1结果表明MMDS在与VC配对时可以进一步降低电压降。然而,将LFO添加到VC或具有MMDS的VC中产生最低的电压降值。当与MA配对时,2VC 1MMDS 1LFO 20MA优于2VC 1MMDS 20MA和2VC 1LFO 20MA,这表明与其它混合物相比,独特的三元组合更强有力地缓和了阴极处的寄生反应。

[0104] 表1. 实验1中用于调制、HPC和RTC测试的电池性能结果

[0105]

电解质	调制			HPC 指标(循环 5 至 28)			RTC C/20 容量	
	FCCE	气体 (mL)	电压降 (V)	CE	滑度 (Ah)	衰减 (Ah)	10×2C 后	10×3C 后
无添加剂	0.8733	2.720	0.0546	0.09983	0.00523	0.00746	97.9%	96.3%
2VC	0.8788	0.494	0.0462	0.99907	0.00281	0.00801	98.1%	95.4%
2VC 1LFO	0.8861	0.582	0.0421	0.99924	0.00238	0.00777	95.6%	85.8%
2VC 1MMDS	0.8911	0.507	0.0443	0.99922	0.00252	0.00753	98.4%	96.7%
2VC 1MMDS 1LFO	0.8967	0.509	0.0422	0.99933	0.00134	0.00784	96.2%	91.4%
2VC 1MMDS 20MA	0.8892	0.645	0.0474	0.99919	0.00268	0.00747	99.3%	97.9%
2VC 1LFO 20MA	0.8828	0.607	0.0472	0.99900	0.00314	0.00792	98.6%	92.6%
2VC 1MMDS 1LFO 20MA	0.8963	0.569	0.0455	0.99919	0.00337	0.00710	98.6%	94.3%

[0106] 注:所示结果是取用相同批次的组分制备的2-3个电池的平均值。由于在循环4功率中断,滑度(slippage)和衰减结果从循环5至28累积。

[0107] 图1和图2示出了在添加剂混合物中没有MA的代表性电池的LTC测试结果(即,没有添加剂、2VC、2VC 1LFO、2VC 1MMDS和2VC 1MMDS 1LFO),并说明了当添加剂增量添加到电解质中时在LTC中看到的改善。图1绘出了归一化电池容量,并且图2绘出了 ΔV 相对于循环数的关系。如图1所示,随着每种添加剂组分(VC、MMDS、LFO)被添加到电池中,性能随后改善。具有2VC 1MMDS 1LFO电解质的电池具有最佳的容量保持率,在约1000个循环中损失10%的容量,与在800个循环中损失相同容量的具有2VC 1MMDS和2VC 1LFO的电池,在600个循环中

损失相同容量的具有2VC的电池,以及在400个循环中损失相同容量的没有添加剂的电池相比。在最后500个循环的衰减速率下,2VC 1MMDS 1LFO电池将在约4200个循环时达到80%的容量。图2示出了 ΔV (平均充电电压-平均放电电压)并表示电池中的阻抗增加速率,其中斜率表示阻抗增加速率。没有添加添加剂的电池具有最大的阻抗增加速率,而2VC 1MMDS 1LFO和2VC 1LFO电池具有最慢的阻抗增加速率。结果表明,由于在电极上形成的SEI的保护性质,具有2VC 1MMDS 1LFO的电池将具有比具有其它电解质的电池长得多的寿命。

[0108] 表1还概述了28个充电放电循环后的HPC测试结果。库仑效率“CE”表示放电容量除以先前的充电容量。CE越高,电池化学越稳定。2VC 1MMDS 1LFO电池具有最高的CE,并且当MA被添加到电池中时,具有比2VC 1LFO电池更高的CE。累积电荷终点容量滑度(在表1中称为“滑度”,并且表示由于寄生反应和其它损失而在重复循环之后累积容量变化的程度)可以指示电池对电解质氧化反应的稳定性。HPC滑度与调制OCV结果和LTC结果一致,表明当使用2VC 1MMDS 1LFO时发生电解质氧化反应的量低得多。容量“衰减”表示自HPC测试开始(实验1中的循环5)以来损失的容量的量。在HPC测试中,容量衰减的差异不如滑度值显著。2VC 1MMDS 1LFO电池显示出比2VC 1LFO和2VC 1MMDS电池更大的容量衰减,尽管其具有更高的CE和滑度结果。这可能是由于每个循环的滑度速率更稳定,这可以改变观察到的容量衰减的速率,而不影响CE。

[0109] 表1还示出了RTC测试的总结结果。在室温下在C/2、1C、2C和3C CCCV-充电和CC-放电循环下,在每组10个循环之后,进行两个C/20CC循环。表1示出了在RTC测试(步骤4)中归一化至第二C/20循环的2C倍率测试(步骤16)和3C倍率测试(步骤20)之后的第二C/20循环的放电容量。任何差异对应于由于活性电极材料损失或由于材料、SEI和电解质的速率限制而导致的电池中的锂金属析出而产生的容量损失。表1显示,当添加到2VC中时,添加1LFO导致更差的倍率性能,而添加1MMDS改善倍率性能。当组合时,2VC 1MMDS 1LFO电池实现比2VC 1LFO电池更多的倍率容量,尤其是在3C循环之后,在RTC方案的时程内保持91.4%的容量。当将MA添加到电解质中时,2VC 1MMDS 1LFO 20MA电池显示出与具有2VC 1MMDS 20MA和2VC 1MMDS 1LFO 20MA的电池的性能类似的折衷,在RTC方案的时程内保持94.3%的容量。

[0110] 图3a示出了具有不含LFO的电解质的电池的LTC容量保持率(标称容量相对于循环数的关系),并且图3b示出了具有含LFO的电解质的电池的容量保持率,以突出MA对长期循环的影响。图4a和图4b分别绘出了相同电池群组的 ΔV 。图3a和图4a示出了具有20MA添加剂混合物的2VC 1MMDS有效地减轻了在长期高压循环期间通常与MA的添加相关的阻抗增加。图3b和图4b示出了具有2VC 1LFO 20MA的电池具有更快的容量损失和增加的 ΔV (阻抗增加),表明MMDS在保护阴极免受电解质氧化方面比LFO更有效。然而,具有2VC 1MMDS 1LFO 20MA的电池具有最佳的总容量保持率和低阻抗增长,这表明相对于2VC 1MMDS 20MA,尤其是2VC 1LFO 20MA添加剂混合物的显著改善,还表明在VC-MMDS-LFO的添加剂混合物中的有利的协同作用。

[0111] 实验2:

[0112] 含硫添加剂的性能比较

[0113] 在实验2中,对具有类似电解质但在添加剂混合物中具有不同含硫化合物的电池进行类似于实验1中所进行的测试。在此,制备和测试包含2VC、2VC IPS、2VC IPS 1LFO、2VC 0.5MMDS、2VC 0.5MMDS 1LFO、2VC 1DTD、2VC 1DTD 1LFO、2VC 1PES和2VC 1PES 1LFO的电

池。这些测试的结果总结在表2中。

[0114] 表2示出了具有PS、MMDS、DTD和PES的所有添加剂混合物在添加LF0的电池中显示出增加的FCCE和降低的电压降。在除了2VC 1PES 1LF0电池(其在调制期间具有非常低的气体产生)之外的所有情况下,调制期间的气体随着LF0的添加而增加。2VC 1DTD 1LF0电池在调制中具有大量气体。在以下实验3中,证明了PES与MMDS和DTD的组合降低调制中的气体产生的效果。

[0115] 表2还表明,在具有低的滑度和衰减的情况下,在HPC测试中,2VC 0.5MMDS 1LF0和2VC 1DTD 1LF0电池具有最高的CE。

[0116] 在RTC测试中,观察到具有不含LF0的所有添加剂混合物的电池表现良好直到3C循环,并且在3C循环之后能够在C/20下递送至少94.2% (2VC IPS) 高达97.3% (2VC 1DTD) 的原始电池容量。然而,当添加LF0时,在2C (分别为88.1%和74.2%) 和3C (分别为75.5%和65%) 循环之后,2VC IPS 1LF0和2VC 1PES 1LF0电池损失显著的容量。在2C和3C循环之后,2VC 0.5MMDS 1LF0电池分别能够递送96.6%和91.1%,而2VC 1DTD 1LF0电池递送96.4%和91.3%。倍率性能的显著改善表明了VC、MMDS/DTD和LF0之间的其它有利的、令人惊讶的协同作用。

[0117] 图5示出了具有2VC、2VC IPS 1LF0、2VC 1MMDS 1LF0、2VC 1DTD 1LF0和2VC 1PES 1LF0电解质的电池的ST测试结果。在500小时OCV、60℃测试期间的电压降指示电池对阴极处的电解质氧化的稳定性。添加剂混合物中的含硫添加剂组分的益处是显而易见的,因为单独的VC产生快速的电压降,表明非常高的反应速率。含硫添加剂在阴极表面处产生坚固的SEI,进而免于电解质氧化。图5还表明,在高温储存测试期间,2VC 1MMDS 1LF0电池具有最低的电压降,随后是2VC 1PES 1LF0和2VC 1DTD 1LF0电池。

[0118] 表2:用于实验2中的调制、HPC和RTC测试的电池性能结果

[0119]

电解质	调制			HPC(循环 1 至 24)			RTC 测试 C/20 容量	
	FCCE	气体 (mL)	电压降 (V)	CE	滑度 (Ah)	衰减 (Ah)	10×2C 后	10×3C 后
2VC	0.8766	0.586	0.0469	0.99876	0.00365	0.00902	98.1%	95.4%
2VC IPS	0.8914	0.304	0.0449	0.99888	0.00381	0.00797	97.2%	94.2%
2VC IPS 1LF0	0.8965	0.332	0.0418	0.99902	0.00258	0.00825	88.1%	75.5%
2VC 0.5MMDS	0.8863	0.498	0.0458	0.99886	0.00365	0.00823	98.3%	96.8%
2VC 0.5MMDS 1LF0	0.8938	0.551	0.0421	0.99909	0.00270	0.00796	96.6%	91.1%
2VC 1DTD	0.8858	1.214	0.0487	0.99890	0.00314	0.00861	98.5%	97.3%
2VC 1DTD 1LF0	0.8915	1.429	0.0431	0.99906	0.00275	0.00811	96.4%	91.3%
2VC 1PES	0.8902	0.362	0.0459	0.99902	0.00244	0.00773	97.0%	94.6%
2VC 1PES 1LF0	0.8944	0.250	0.0434	0.99890	0.00356	0.00777	74.2%	65.0%

[0120] 注:显示的结果是取用相同批次的组分制备的2-3个电池的平均值。滑度和衰减结

果在循环1至24内累积。

[0121] 实验3:

[0122] 缓解调制期间的气体

[0123] 在实验3中,将PES与含DTD和MMDS的添加剂混合物组合以减少调制期间电池中产生的气体量。在此,制备并测试了包含1VC、1VC 1PES 1LFO、1VC 1MMDS 1LFO、1VC 0.5MMDS 0.5PES 1LFO、1VC 1DTD 1LFO和1VC 0.5DTD 0.5PES 1LFO的电池。这些测试的结果总结在表3中。

[0124] 表3中的结果显示,当在添加剂混合物中1MMDS被0.5MMDS和0.5PES代替时,发生48%的气体减少。当使用0.5PES 0.5DTD代替1DTD时,发生了显著的72%的气体减少。

[0125] 在VC-MMDS/DTD-LFO三元添加剂混合物中用PES代替MMDS或DTD导致调制期间显著的气体减少,以及较低的电压降和FCCE,表明类似的或更好的HPC和LTC性能。然而,基于实验2中获得的结果,预期较低的倍率容量。然而,这些测试不在实验3中进行。

[0126] 表3:实验3中调制的电池性能结果

电解质	调制		
	FCCE	气体(mL)	电压降(V)
1VC	0.8834	0.818	0.0425
1VC 1PES 1LFO	0.9017	0.233	0.0385
1VC 1MMDS 1LFO	0.9034	0.572	0.0372
1VC 0.5PES 0.5MMDS 1LFO	0.9050	0.296	0.0369
1VC 1DTD 1LFO	0.8920	1.724	0.0413
1VC 0.5PES 0.5DTD 1LFO	0.9037	0.486	0.0359

[0128] 注:所示结果是取用相同批次的组分制备的2-3个电池的平均值。

[0129] 在本说明书中提及的所有上述美国专利、美国专利申请、外国专利、外国专利申请和非专利公开通过援引整体并入本文。

[0130] 尽管已经示出和描述了本发明的特定要素、实施方案和应用,但当然应理解,本发明不限于此,因为本领域技术人员可以在不背离本公开内容的主旨和范围的情况下进行修改,特别是借鉴于前述教导。例如,虽然实施例集中于包含VC的添加剂混合物,但预期使用氟代碳酸亚乙酯替代可以获得类似的优点。此类修改应被视为在所附权利要求的预见和范围内。

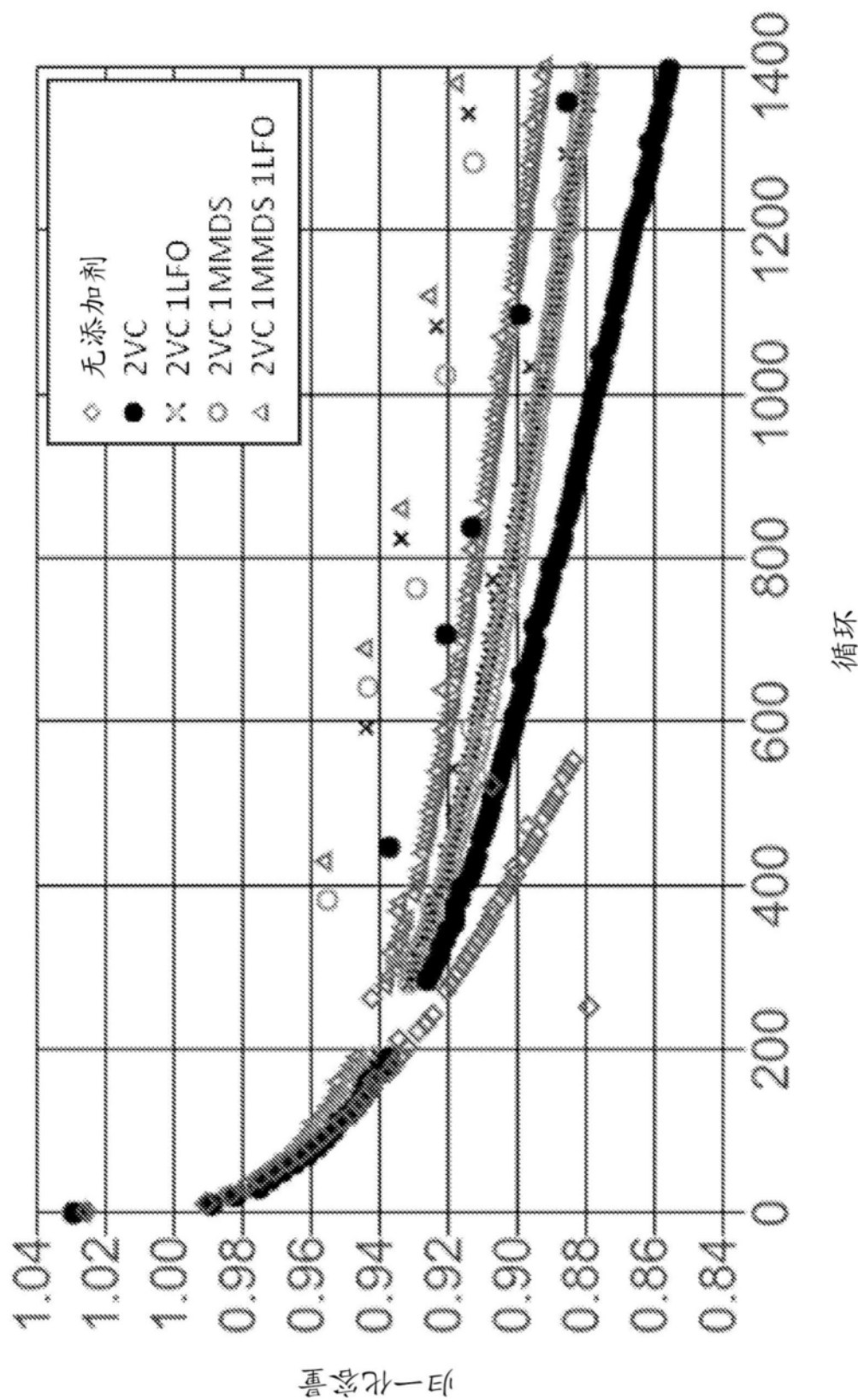


图1

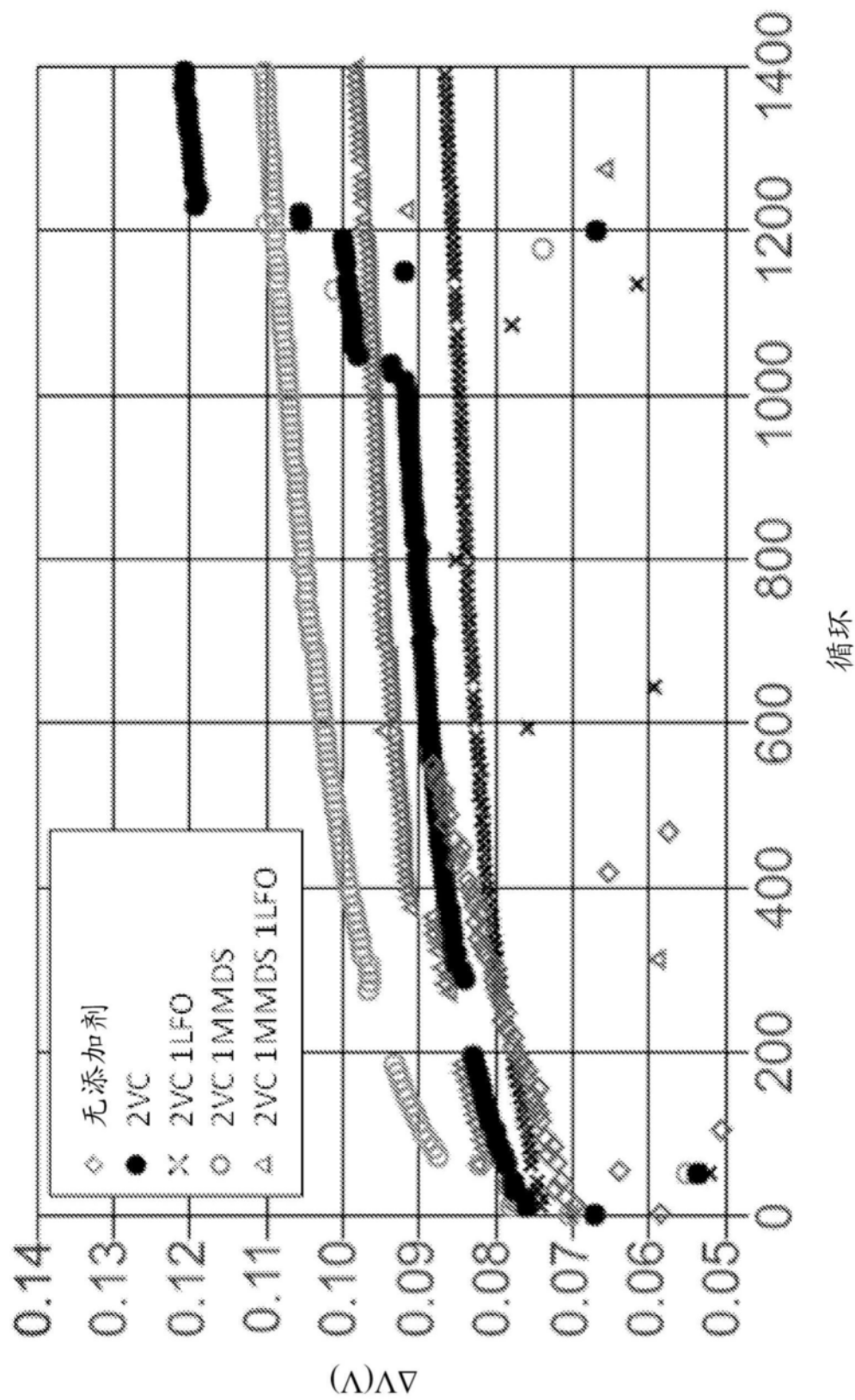


图2

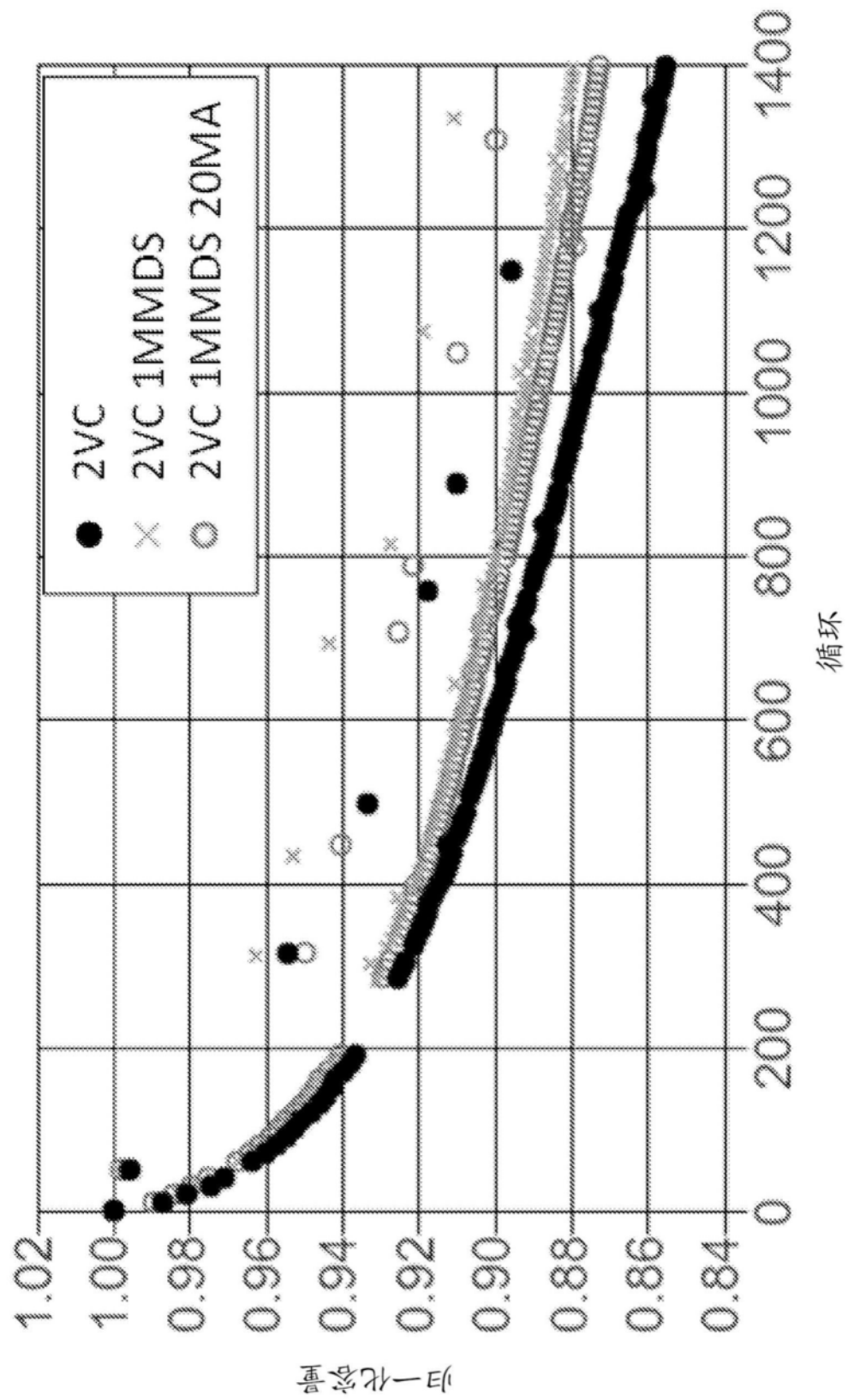


图3a

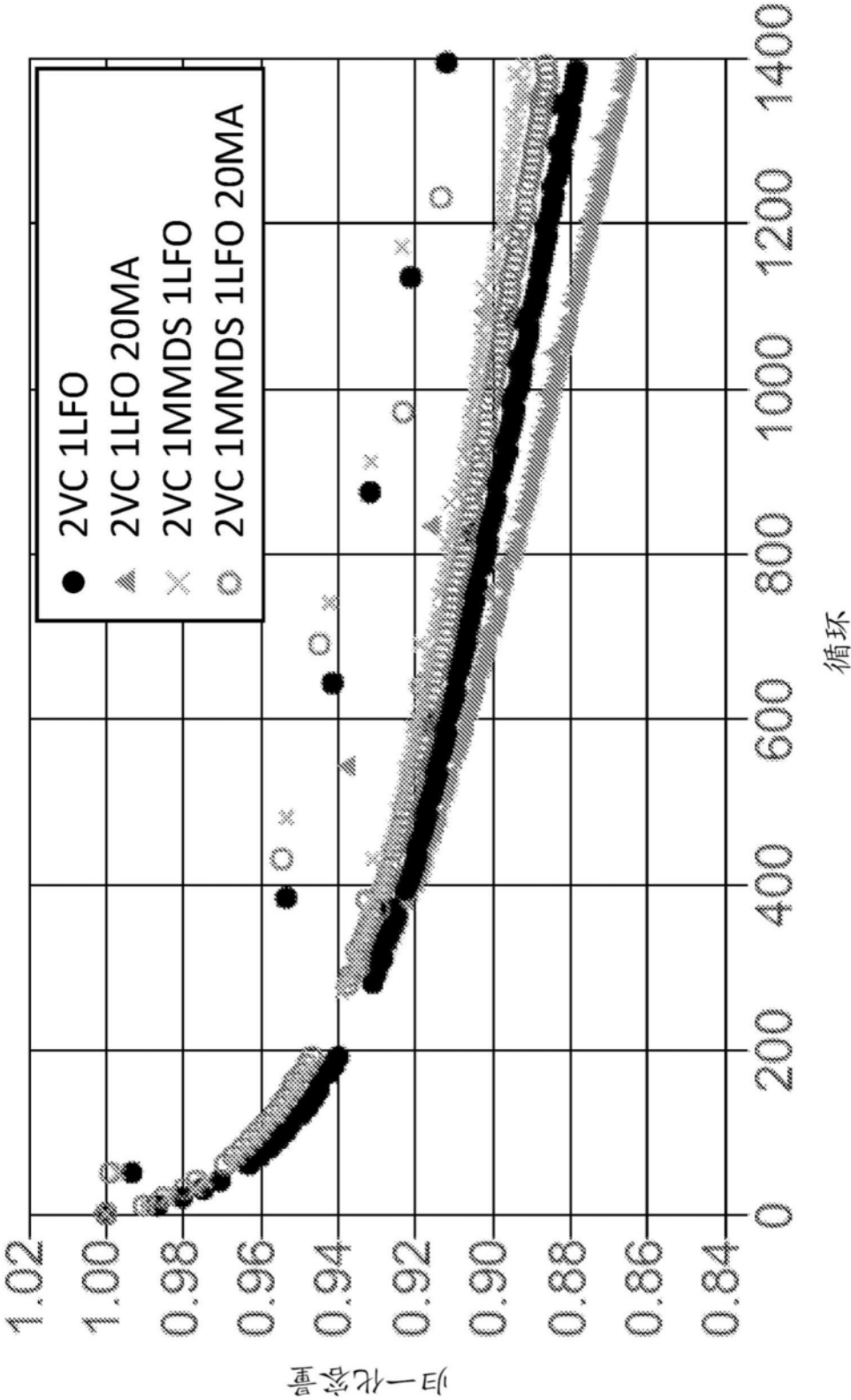


图3b

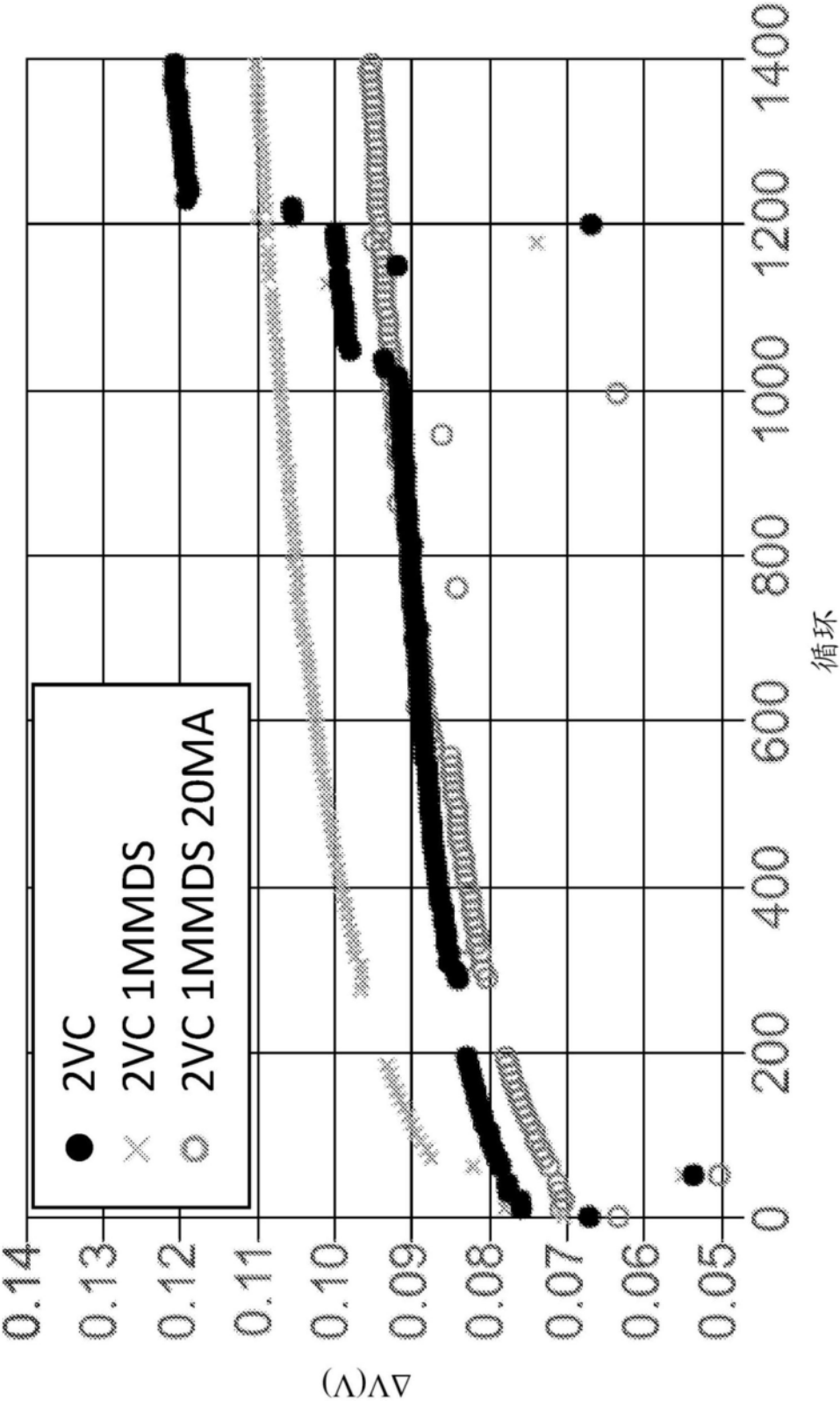


图4a

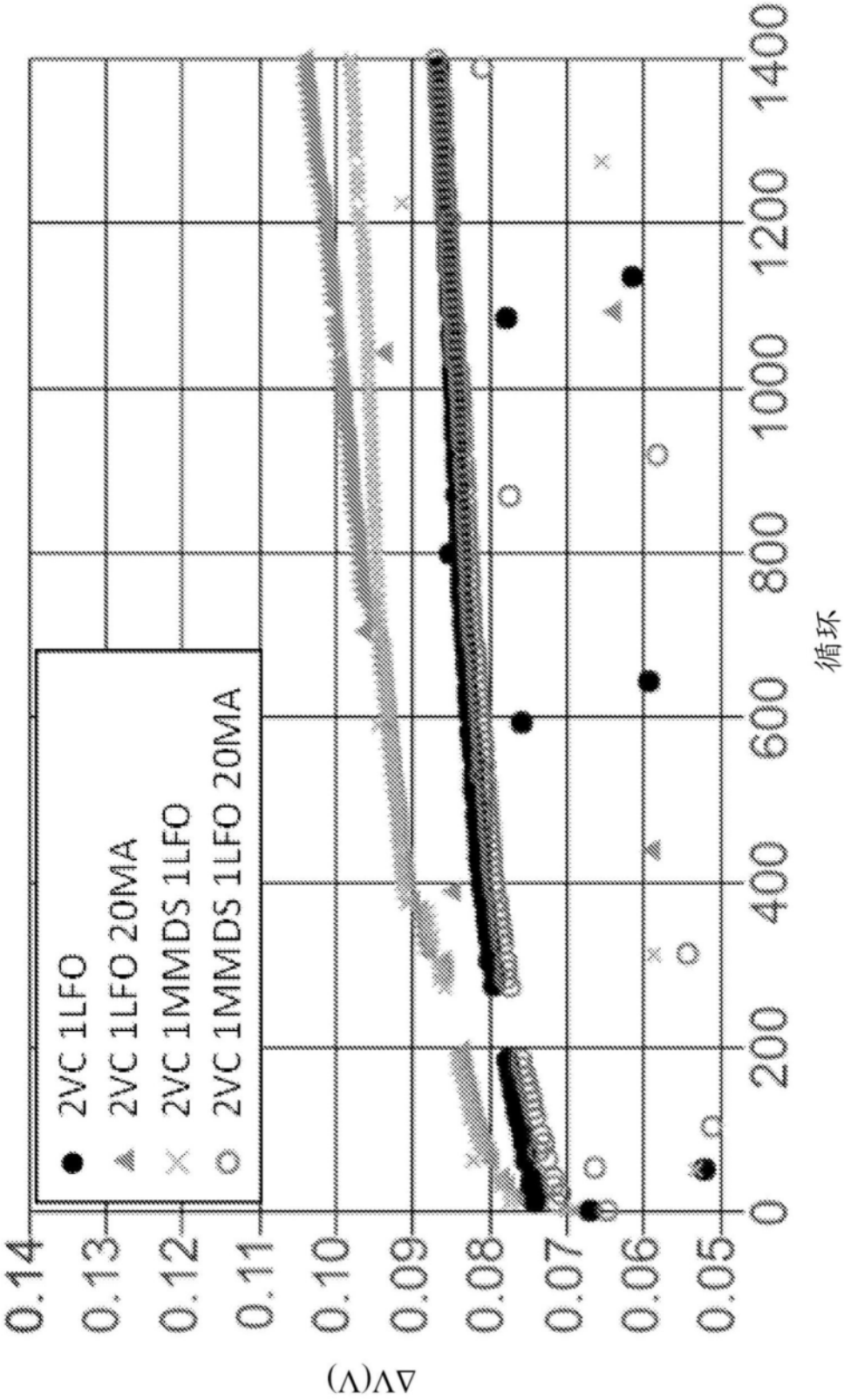


图4b

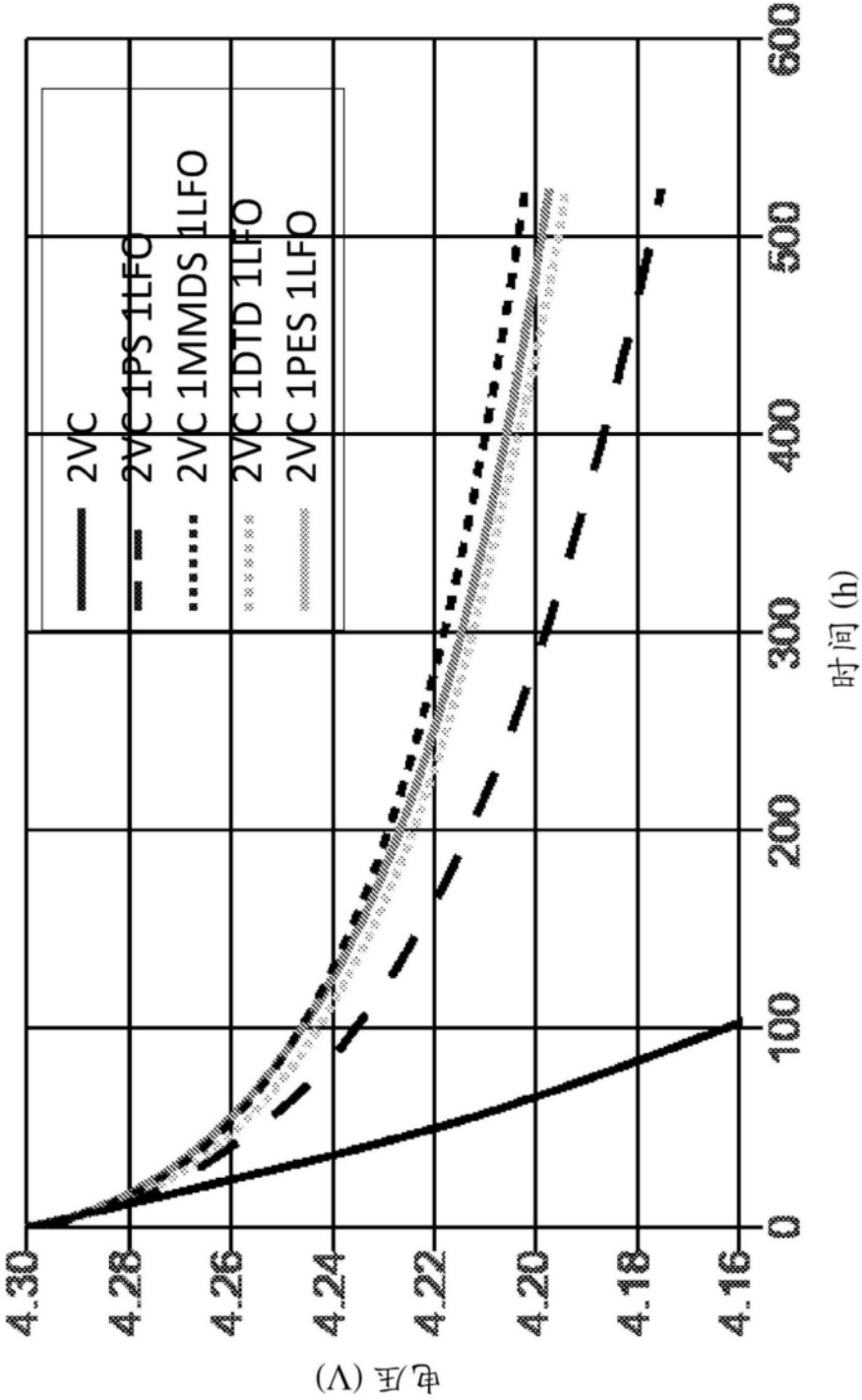


图5