



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119725755 A

(43) 申请公布日 2025. 03. 28

(21) 申请号 202510214559.2

(22) 申请日 2025.02.26

(71) 申请人 广州天赐高新材料股份有限公司  
地址 510765 广东省广州市黄埔区云埔工  
业区东诚片康达路8号

(72) 发明人 史利涛 沙一凡 黄娜 范伟贞

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11413  
专利代理师 刘继富 王春伟

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

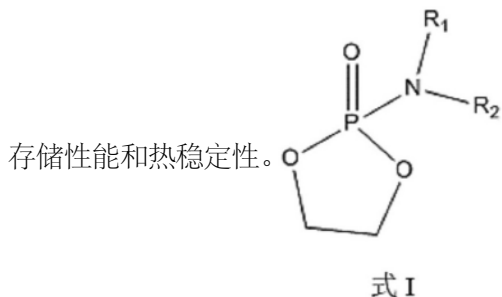
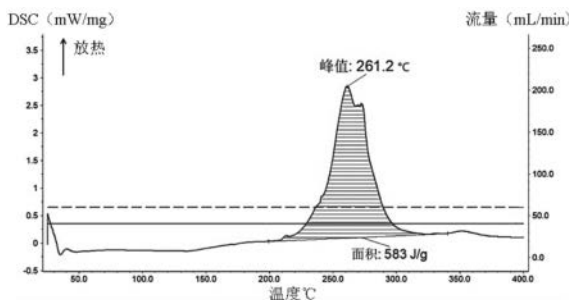
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种电解液及锂离子电池

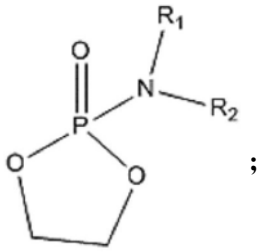
(57) 摘要

本申请提供了一种电解液及锂离子电池。本申请的电解液包括溶剂、添加剂和锂盐，锂盐包括双氟磺酰亚胺锂，添加剂包括第一添加剂和第二添加剂，第一添加剂选自式I所示的化合物，第二添加剂选自碳酸亚乙烯酯。第一添加剂和第二添加剂协同作用，有利于提高锂离子电池的高温



1. 一种电解液,其包括溶剂、添加剂和锂盐;所述添加剂包括第一添加剂和第二添加剂;

所述第一添加剂选自式I所示的化合物;



式 I

其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 各自独立的选自未取代或被氟取代的 $C_1$ - $C_5$ 烷基、未取代或被氟取代的 $C_2$ - $C_4$ 烯基;所述第一添加剂占所述电解液的质量百分比为A,  $0.1\% \leq A \leq 8\%$ ;

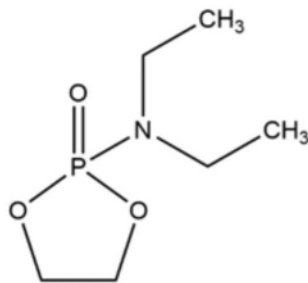
所述第二添加剂选自碳酸亚乙烯酯;所述第二添加剂占所述电解液的质量百分比为B,  $0.1\% \leq B \leq 5\%$ ;

所述锂盐包括双氟磺酰亚胺锂;所述双氟磺酰亚胺锂占所述电解液的质量百分比为 $C_1$ ,  $10\% \leq C_1 \leq 20\%$ 。

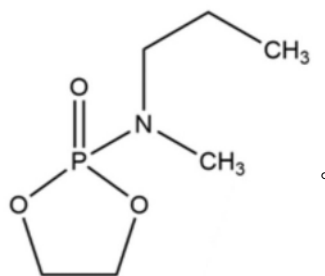
2. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,  $0.1\% \leq A \leq 3\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,  $1\% \leq B \leq 2.5\%$ 。

4. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述式I所示化合物选自以下化合物中的至少一种:



式I-1



式I-2

5. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述锂盐还包括辅盐;所述辅盐选自 $LiPF_6$ 、 $LiSO_3CF_3$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiPO_2F_2$ 、 $LiPF_2(C_2O_4)_2$ 和 $LiPF_4C_2O_4$ 中的至少一种;所述辅盐占所述电解液的质量百分比为 $C_2$ ,  $0.1\% \leq C_2 \leq 2\%$ 。

6. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸甲丙酯中的至少一种;所述溶剂占所述电解液的质量百分比为D,  $65\% \leq D \leq 89\%$ 。

7. 一种锂离子电池,其包括正极极片、负极极片、隔膜和权利要求1至6中任一项所述的电解液。

8. 根据权利要求7所述的锂离子电池,其特征在于,所述负极极片包括负极集流体和设置在所述负极集流体至少一个表面的负极材料层,所述负极材料层包括负极活性材料,所述负极活性材料包括石墨。

9. 根据权利要求7所述的锂离子电池,其特征在于,所述正极极片包括正极集流体和设置在所述正极集流体至少一个表面的正极材料层,所述正极材料层包括正极活性材料,所述正极活性材料选自磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、镍钴锰酸锂、钴酸锂和富锂锰基材料中的至少一种。

10. 根据权利要求9所述的锂离子电池,其特征在于,所述正极活性材料选自磷酸铁锂。

## 一种电解液及锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本申请涉及电化学技术领域,特别是涉及一种电解液及锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池(LIBs)在3C设备、电动汽车和储能等领域中得到了快速的发展。然而LIBs所带来的火灾、爆炸等安全问题也逐渐引起社会关注,特别是如280 Ah大容量、大尺寸等电池的发展趋势加剧了事故等的发生。这其中热失控(TR)是LIBs安全问题中的一个常见且关键的诱因,当LIBs内产热速率大于散热速率时就会触发TR,产生反应自发地提高LIBs的温度,在相对较高的温度下可能会触发严重的氧化还原放热反应,产生大量热量并失控导致危险。因此,去除或减少TR演化过程中的主要放热反应对于保证LIBs的安全性至关重要。

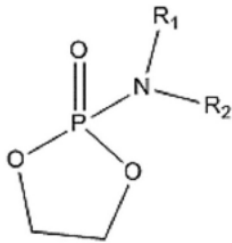
[0003] 电解液作为二次电池正负极之间离子的传导载体,其对二次电池性能非常关键。因此,亟待开发更全面的电解液来改善锂离子电池的高温存储性能和热稳定性。

### 发明内容

[0004] 本申请的目的在于提供一种电解液及锂离子电池,以提高锂离子电池的高温存储性能和热稳定性。具体技术方案如下:

[0005] 本申请的第一方面提供了一种电解液,其包括溶剂、添加剂和锂盐;所述添加剂包括第一添加剂和第二添加剂;

[0006] 所述第一添加剂选自式I所示的化合物;



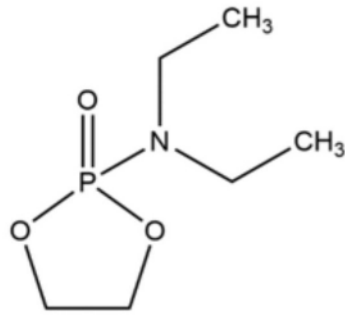
式 I

[0007] 其中, $R_1$ 、 $R_2$ 各自独立的选自未取代或被氟取代的 $C_1$ - $C_5$ 烷基、未取代或被氟取代的 $C_2$ - $C_4$ 烯基;所述第一添加剂占所述电解液的质量百分比为A, $0.1\% \leq A \leq 8\%$ ,优选为 $0.1\% \leq A \leq 3\%$ ;

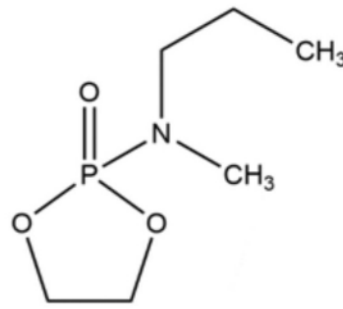
[0008] 所述第二添加剂选自碳酸亚乙烯酯(VC);所述第二添加剂占所述电解液的质量百分比为B, $0.1\% \leq B \leq 5\%$ ,优选为 $1\% \leq B \leq 2.5\%$ ;

[0009] 所述锂盐包括双氟磺酰亚胺锂;所述双氟磺酰亚胺锂占所述电解液的质量百分比为 $C_1$ , $10\% \leq C_1 \leq 20\%$ 。

[0010] 在本申请的一种实施方案中,所述式I所示化合物选自以下化合物中的至少一种:



式I-1



式I-2

[0011] 在本申请的一种实施方案中,所述锂盐还包括辅盐;所述辅盐选自 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 和 $\text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4$ 中的至少一种;所述辅盐占所述电解液的质量百分比为 $C_2$ , $0.1\% \leq C_2 \leq 2\%$ 。

[0012] 在本申请的一种实施方案中,所述溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸甲丙酯中的至少一种;所述溶剂占所述电解液的质量百分比为 $D$ , $65\% \leq D \leq 89\%$ 。

[0013] 本申请的第二方面提供了一种锂离子电池,其包括正极极片、负极极片、隔膜和本申请第一方面所述的电解液。

[0014] 在本申请的一种实施方案中,所述负极极片包括负极集流体和设置在所述负极集流体至少一个表面的负极材料层,所述负极材料层包括负极活性材料,所述负极活性材料包括石墨。

[0015] 在本申请的一种实施方案中,所述正极极片包括正极集流体和设置在所述正极集流体至少一个表面的正极材料层,所述正极材料层包括正极活性材料,所述正极活性材料选自磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、镍钴锰酸锂、钴酸锂和富锂锰基材料中的至少一种,优选地,所述正极活性材料选自磷酸铁锂。

[0016] 本申请的有益效果:

[0017] 本申请提供了一种电解液及锂离子电池。本申请的电解液包括溶剂、添加剂和锂盐,锂盐包括双氟磺酰亚胺锂(LiFSI),添加剂包括第一添加剂和第二添加剂,第一添加剂选自式I所示的化合物,式I所示化合物富含单对P和O原子以及路易斯碱性P-N键,具有清除自由基、路易斯酸和HF的能力。LiFSI在 $210^\circ\text{C}$ 左右会和锂化石墨( $\text{LiC}_6$ )反应使得LiFSI的N-S键断裂,释放大量的自由基,产生剧烈的放热反应,由于硫原子的外层有空轨道,这些空轨道可以用于接受外来电子云,从而使硫原子成为路易斯酸,引入式I所示化合物后,式I所示化合物中的路易斯碱性P-N键可以与路易斯酸相结合,减缓反应热的发生,在锂离子电池中,可以有效提升热稳定性,减少反应产生的热量并提升发生反应的温度,提高电池的安全性。式I所示化合物中环磷酸的还原还有助于在负极上形成功能性固态电解质界面(SEI)膜,因此使用这种结构的添加剂可以改善锂离子电池的安全性,第二添加剂的引入使形成的SEI膜更为稳定,使得SEI层富含碳酸盐和磷酸盐,具备良好的热稳定性,从而抑制LiFSI和负极的放热反应。总之,本申请的电解液添加剂包括第一添加剂和第二添加剂,两种添加剂联用,并将第一添加剂和第二添加剂分别占电解液的质量百分比限定在本申请范围内,两者通过协同作用,使得SEI层富含非单一的碳酸盐或者磷酸盐组分,可以有效改善锂离子电池的高温存储性能和热稳定性。

[0018] 当然,实施本申请的任一产品或方法并不一定需要同时达到以上所述的所有优点。

### 附图说明

[0019] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,还可以根据这些附图获得其他的实施例。

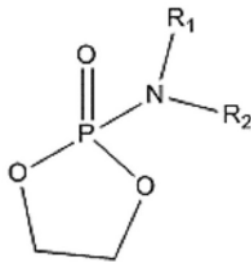
[0020] 图1为本申请实施例1-3的差示扫描量热法(DSC)放热测试曲线。

### 具体实施方式

[0021] 下面将结合本申请实施例和附图,对本申请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申请一部分实施例,而不是全部的实施例。本领域技术人员基于本申请所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0022] 本申请第一方面提供了一种电解液,其包括溶剂、添加剂和锂盐;所述添加剂包括第一添加剂和第二添加剂;

[0023] 所述第一添加剂选自式I所示的化合物;



式 I

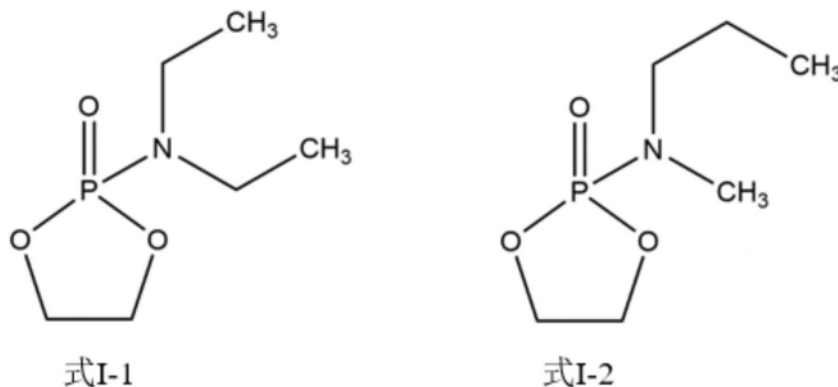
[0024] 其中, $R_1$ 、 $R_2$ 各自独立的选自未取代或被氟取代的 $C_1$ - $C_5$ 烷基、未取代或被氟取代的 $C_2$ - $C_4$ 烯基;所述第一添加剂占所述电解液的质量百分比为A, $0.1\% \leq A \leq 8\%$ ,优选为 $0.1\% \leq A \leq 3\%$ ;所述第二添加剂选自碳酸亚乙烯酯;所述第二添加剂占所述电解液的质量百分比为B, $0.1\% \leq B \leq 5\%$ ,优选为 $1\% \leq B \leq 2.5\%$ 。例如,所述第一添加剂占所述电解液的质量百分比A可以为0.1%、0.5%、1%、3%、5%、8%或为其中任意两个数值组成的范围;所述第二添加剂占所述电解液的质量百分比B可以为0.1%、0.5%、1%、2%、3%、4%、5%或为其中任意两个数值组成的范围。第一添加剂和第二添加剂分别占电解液的质量百分比在本申请范围内,可以提升锂离子电池的高温存储性能和热稳定性;

[0025] 所述锂盐包括双氟磺酰亚胺锂;所述双氟磺酰亚胺锂占所述电解液的质量百分比为 $C_1$ , $10\% \leq C_1 \leq 20\%$ 。例如,所述双氟磺酰亚胺锂占所述电解液的质量百分比 $C_1$ 可以为10%、12%、14%、16%、18%、20%或为其中任意两个数值组成的范围。

[0026] 在研究中发现,双氟磺酰亚胺锂虽然其自身热稳定性良好,但在电池中会与带电负极产生反应释放大量热量,引发热失控,成为触发电池热失控的物质-能量转换反应的“引发剂和加速器”,本申请的电解液包括双氟磺酰亚胺锂,并调控双氟磺酰亚胺锂占电解液的质量百分比在本申请范围内,通过引入式I所示的化合物,式I所示化合物富含单对P和

O原子以及路易斯碱性P-N键,具有清除自由基、路易斯酸和HF的能力,可以提高电池的安全性,同时式I所示化合物中环磷酸的还原有助于在负极上形成功能性SEI膜,第二添加剂的引入使形成的SEI膜更为稳定,从而抑制双氟磺酰亚胺锂和负极的放热反应。综上,本申请的电解液具有良好的热稳定性,可以有效缓解电池热失控的演化过程,抑制反应放热,能有效提升锂离子电池的高温存储性能和热稳定性。

[0027] 本申请的一种实施方案中,所述式I所示化合物选自以下化合物中的至少一种:



[0028] 其中,式I-1所示化合物的CAS号为7114-67-2,式I-2所示化合物的CAS号为2923203-78-3。

[0029] 本申请的一种实施方案中,所述锂盐还包括辅盐;所述辅盐选自 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 和 $\text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4$ 中的至少一种;所述辅盐占所述电解液的质量百分比为 $C_2$ , $0.1\% \leq C_2 \leq 2\%$ 。例如,所述辅盐占所述电解液的质量百分比 $C_2$ 可以为0.1%、0.5%、1%、1.5%、2%或为其中任意两个数值组成的范围。电解液包括上述辅盐并调控辅盐占电解液的质量百分比在本申请范围内,可使电解液具有更高的离子电导率和良好的电化学稳定性,可进一步提高锂离子电池的高温存储性能和热稳定性。

[0030] 本申请的一种实施方案中,所述溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸甲丙酯中的至少一种;所述溶剂占所述电解液的质量百分比为D, $65\% \leq D \leq 89\%$ 。例如,所述溶剂占所述电解液的质量百分比D可以为65%、70%、75%、80%、85%、89%或为其中任意两个数值组成的范围。电解液包括上述溶剂,并调控溶剂占电解液的质量百分比在本申请范围内,可使电解液具有合适的粘度、较高的离子电导率和良好的电化学稳定性,可进一步提高锂离子电池的高温存储性能和热稳定性。

[0031] 本申请对电解液的制备方法没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可。例如,可以将电解液中各种溶剂混合后加入锂盐和添加剂等物质后混合均匀即可。

[0032] 本申请的第二方面提供了一种锂离子电池,其包括正极极片、负极极片、隔膜和本申请第一方面所述的电解液。

[0033] 在本申请的一种实施方案中,所述负极极片包括负极集流体和设置在所述负极集流体至少一个表面的负极材料层,所述负极材料层包括负极活性材料,所述负极活性材料包括石墨。

[0034] 本申请对石墨的类型不做特别限定,能够实现本申请的目的即可。例如,可以选自天然石墨或人工石墨。考虑到成本问题,目前商业化锂离子电池仍以石墨负极为主,为了实现更好的循环性能,锂离子电池中会引入更多的LiFSI来改善电池性能。锂离子电池充电之

后,负极石墨嵌锂成为 $\text{LiC}_6$ ,当由于LiFSI在高温(330°C左右)条件下会发生分解产生剧烈放热,并且存在电量时,LiFSI和 $\text{LiC}_6$ 提前在210°C左右反应,锂离子电池中会产生巨大的热量,从而发生严重热失控,使用本申请提供的电解液,式I所示化合物富含单对P和O原子以及路易斯碱性P-N键,具有清除自由基、路易斯酸和HF的能力,在锂离子电池中,可以有效提升热稳定性,减少LiFSI和 $\text{LiC}_6$ 反应产生的热量并提升发生反应的温度,提高电池的安全性;式I所示化合物中环磷酸的还原有助于在负极上形成功能性SEI膜,第二添加剂的引入使形成的SEI膜更为稳定,从而抑制负极的放热反应,有效降低LiFSI和 $\text{LiC}_6$ 的反应热量,一定程度上减少了发生热失控时的危险性,从而提高锂离子电池的高温存储性能和热稳定性。

[0035] 上述“设置在所述负极集流体至少一个表面的负极材料层”是指,负极材料层可以设置于负极集流体沿自身厚度方向上的一个表面上,也可以设置于负极集流体沿自身厚度方向上的两个表面上。需要说明,这里的“表面”可以是负极集流体表面的全部区域,也可以是负极集流体表面的部分区域,本申请没有特别限制,只要能实现本申请目的即可。

[0036] 本申请对负极集流体没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如,作为金属箔片,可以采用铜箔、铜合金箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍或泡沫铜。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料(铜、铜合金、镍、镍合金等)形成在高分子材料基材(如聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)等的基材)上而形成。

[0037] 本申请对负极材料层和负极集流体的厚度没有特别限制,只要能够实现本申请目的的即可,例如,单面负极材料层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 至 $70\mu\text{m}$ ,负极集流体的厚度为 $3\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。

[0038] 在本申请的一种实施方案中,负极材料层还可以包括导电剂和粘结剂,本申请对导电剂和粘结剂的种类没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,导电剂可以包括但不限于超导炭黑(Super P)、乙炔黑、科琴黑、碳纳米管、石墨烯和碳纤维中的至少一种。上述碳纳米管可以包括但不限于单壁碳纳米管和/或多壁碳纳米管。上述碳纤维可以包括但不限于气相生长碳纤维(VGCF)和/或纳米碳纤维。粘结剂可以包括但不限于丁苯橡胶(SBR)、聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酸钠(PAAS)、聚丙烯酸锂(PAALi)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯醇(PVA)、海藻酸钠(SA)、聚甲基丙烯酸(PMAA)和羧甲基壳聚糖(CMCS)中的至少一种。本申请对负极材料层中负极活性材料、导电剂、粘结剂的质量比没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际需要选择,只要能够实现本申请目的即可。

[0039] 在本申请的一种实施方案中,负极材料层还可以包括增稠剂,增稠剂可以包括但不限于羧甲基纤维素钠和羧甲基纤维素锂中的至少一种。本申请对负极材料层中负极活性材料、导电剂、粘结剂和增稠剂的质量比没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际需要选择,只要能够实现本申请目的即可。

[0040] 任选地,负极极片还可以包含导电层,导电层位于负极集流体和负极材料层之间。本申请对导电层的组成没有特别限制,可以是本领域常用的导电层。例如,导电层包括导电剂和粘结剂。本申请对导电层中的导电剂和粘结剂没有特别限制,例如可以是上述导电剂和上述粘结剂中的至少一种。

[0041] 在本申请的一些实施方案中,负极材料层的面密度为 $5\text{mg}/\text{cm}^2\sim 12\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0042] 本申请对负极极片的制备方法没有特别限制,只要能实现本申请的目的即可,例如可以将石墨、导电剂、增稠剂和粘结剂以一定比例混合,加入去离子水搅拌均匀,获得固含量为45wt%至70wt%的负极浆料。将负极浆料均匀涂覆于负极集流体的一个表面上,烘干后得到单面涂覆负极材料层的负极极片。然后在负极集流体的另一个表面上重复以上涂布步骤,烘干后得到双面涂布负极材料层的负极极片,经过冷压、辊压、切边、裁片、分条,分条后在真空条件下干燥,焊接极耳,得到负极极片。

[0043] 在本申请的一种实施方案中,所述正极极片包括正极集流体和设置在正极集流体至少一个表面上的正极材料层,所述正极材料层包括正极活性材料,所述正极活性材料选自磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、镍钴锰酸锂(例如NCM811、NCM622、NCM523)、钴酸锂和富锂锰基材料中的至少一种;优选地,所述正极活性材料选自磷酸铁锂。

[0044] 上述“设置在正极集流体至少一个表面上的正极材料层”是指,正极材料层可以设置于正极集流体沿自身厚度方向上的一个表面上,也可以设置于正极集流体沿自身厚度方向上的两个表面上。需要说明,这里的“表面”可以是正极集流体表面的全部区域,也可以是正极集流体表面的部分区域,本申请没有特别限制,只要能实现本申请目的即可。

[0045] 本申请对正极集流体没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,正极集流体可以为金属箔片或复合集流体。例如,作为金属箔片,可采用铝箔、铝合金箔、镍箔或镍合金。复合集流体可以包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料(铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在高分子材料基材(如聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯乙烯、聚乙烯等的基材)上而形成。

[0046] 本申请对正极材料层和正极集流体的厚度没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,单面正极材料层的厚度为50 $\mu\text{m}$ 至250 $\mu\text{m}$ ,正极集流体的厚度为7 $\mu\text{m}$ 至20 $\mu\text{m}$ 。

[0047] 在本申请的一种实施方案中,正极材料层还可以包括导电剂和粘结剂,本申请对导电剂和粘结剂的种类没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,导电剂可以包括但不限于超导炭黑(Super P)、乙炔黑、科琴黑、碳纳米管、石墨烯和碳纤维中的至少一种。上述碳纳米管可以包括但不限于单壁碳纳米管和/或多壁碳纳米管。上述碳纤维可以包括但不限于气相生长碳纤维(VGCF)和/或纳米碳纤维。粘结剂可以包括但不限于聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物和含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。本申请对正极材料层中正极活性材料、导电剂、粘结剂的质量比没有特别限制,本领域技术人员可以根据实际需要选择,只要能够实现本申请目的即可。

[0048] 任选地,正极极片还可以包含导电层,导电层位于正极集流体和正极材料层之间。导电层的组成没有特别限制,可以是本领域常用的导电层。导电层包括导电剂和粘结剂。本申请对导电层中的导电剂和粘结剂没有特别限制,例如,可以是上述导电剂和上述粘结剂中的至少一种。

[0049] 本申请对正极极片的制备方法没有特别限制,只要能实现本申请的目的即可,例如将正极活性材料、导电剂、粘结剂以一定比例混合,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌均匀,获得固含量为50wt%至85wt%的正极浆料。将正极浆料均匀涂覆于正极集流体的一个表面上,烘干后得到单面涂覆正极材料层的正极极片。然后在正极集流体的另一个表面上重复

以上涂布步骤,烘干后得到双面涂布正极材料层的正极极片,经过冷压、辊压、切边、裁片、分条,分条后在真空条件下干燥,焊接极耳,得到正极极片。

[0050] 本申请对隔膜没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可。例如,隔膜的材料可以选自但不限于聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、玻璃纤维、聚酯(例如,聚对苯二甲酸二乙酯(PET)膜)、纤维素、聚酰亚胺(PI)和聚酰胺(PA)中的至少一种。隔膜的类型可以包括织造膜、无纺布、微孔膜、复合膜、碾压膜和纺丝膜中的至少一种。

[0051] 在本申请中,隔膜的厚度没有特别限制,只要能实现本申请的目的即可,例如隔膜的厚度可以为 $4\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。

[0052] 本申请中,锂离子电池还包括壳体,用于容纳正极极片、隔膜、负极极片和电解液,以及锂离子电池领域中已知的其它部件,本申请对上述其它部件不做限定。本申请对壳体没有特别限制,可以为本领域公知的壳体,只要能够实现本申请目的即可。例如,壳体可以为硬壳壳体或柔性壳体。硬壳壳体的材料可以为金属,本申请对金属的种类不做限定,可以采用本领域已知的金属硬壳壳体,只要能实现本申请的目的即可。柔性壳体可以为金属塑膜,例如铝塑膜、钢塑膜等。

[0053] 本申请的锂离子电池的制备过程为本领域技术人员所熟知的,本申请没有特别的限制,例如,锂离子电池的制备过程可以包括但不限于以下步骤:将正极极片、隔膜和负极极片按顺序堆叠,并根据需要将其卷绕、折叠等操作得到卷绕结构的电极组件,将电极组件放入壳体内,将电解液注入壳体并真空封装、静置、化成、整形等工序得到锂离子电池。

[0054] 实施例

[0055] 以下,举出实施例及对比例来对本申请的实施方式进行更具体地说明。各种的试验及评价按照下述的方法进行。另外,若无特别说明,“份”、“%”为质量基准。

[0056] 测试方法和设备:

[0057] 高温存储性能测试

[0058] 将锂离子电池置于 $25^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中,静置24小时,然后将锂离子电池以1C恒流充电至电压为 $3.65\text{V}$ ,再以 $3.65\text{V}$ 恒压充电至电流为 $0.05\text{C}$ ,之后再以1C恒流放电至电压为 $2.00\text{V}$ ,记录初始放电容量为 $Q_1$ ,测试锂离子电池初始厚度 $D_1$ ,然后将锂离子电池以1C恒流充电至电压为 $3.65\text{V}$ ,再以 $3.65\text{V}$ 恒压充电至电流为 $0.05\text{C}$ ,之后将锂离子电池置于 $45^{\circ}\text{C}$ 防爆烘箱中,存储30天后在烘箱中测试电池热测厚度 $D_2$ ,之后将锂离子电池取出冷却至室温,在 $25^{\circ}\text{C}$ 条件下,将锂离子电池以1C恒流放电至电压为 $2.00\text{V}$ ,记录此时放电容量为 $Q_2$ ,再将锂离子电池以1C恒流充电至电压为 $3.65\text{V}$ ,再以 $3.65\text{V}$ 恒压充电至电流为 $0.05\text{C}$ ,记录此时充电容量为 $Q_3$ 。

[0059] 存储厚度膨胀率( $\%$ ) $= (D_2 - D_1) / D_1 \times 100\%$ ;

[0060] 存储容量保持率( $\%$ ) $= Q_2 / Q_1 \times 100\%$ ;

[0061] 存储容量恢复率( $\%$ ) $= Q_3 / Q_1 \times 100\%$ ;

[0062] 以存储厚度膨胀率、存储容量保持率及存储容量恢复率评价锂离子电池的高温存储性能,存储厚度膨胀率的值越小、存储容量保持率和存储容量恢复率的值越大,说明锂离子电池高温存储性能越好。

[0063] 放热量测试

[0064] 将锂离子电池置于 $25^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中,静置24小时,以 $0.1\text{C}$ 恒流充电6小时至50%电量

荷电状态(SOC)进行化成,然后以0.2C恒流充电至100% SOC,之后再以1C恒流放电至电压为2.00V,然后将锂离子电池以1C恒流充电至电压为3.65V,再以3.65V恒压充电至电流为0.05C,之后再以1C恒流放电至电压为2.00V,然后将锂离子电池以1C恒流充电至电压为3.65V,再以3.65V恒压充电至电流为0.05C,之后再以1C恒流放电至电压为2.00V,然后将锂离子电池以1C恒流充电至电压为3.65V,再以3.65V恒压充电至电流为0.05C,使锂离子电池达到满充状态,测试锂离子电池分容后的容量,然后拆解分容后的满电电池,取出负极极片。称取5mg负极极片,加入3 $\mu$ L电解液用高压坩埚(耐驰高压坩埚(27 $\mu$ L))进行制样,之后进行差示扫描量热法(DSC)测试,测试仪器型号为耐驰DSC 214。其中,升温范围是25 $^{\circ}$ C~400 $^{\circ}$ C,升温速率为10 $^{\circ}$ C/min。之后对主要放热峰温度进行记录,即主要放热反应发生点,并对峰面积进行计算得到放热量。主要放热峰温度的值越大,说明出现热失控的温度点越高,相对应出现热失控的点越滞后。

[0065] 实施例1-1

[0066] <电解液的制备>

[0067] 在氩气气氛手套箱(含水量<10ppm,氧分<1ppm)中,将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)按质量比为32:4:46.9混合均匀,得到基础溶剂,再加入双氟磺酰亚胺锂(LIFSI),随后向基础溶剂中加入第一添加剂(式I-1所示的化合物)和第二添加剂(VC),溶解并混合均匀,得到电解液;其中,基于电解液的质量,LIFSI的质量百分含量 $C_1$ 为15%,第一添加剂的质量百分含量A为0.1%,第二添加剂的质量百分含量B为2%,余量为基础溶剂。

[0068] <正极极片的制备>

[0069] 将正极活性材料磷酸铁锂(LFP)、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)、导电剂超导炭黑(Super P)按照质量比为96:2:2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均匀,得到固含量为55wt%的正极浆料;将正极浆料均匀涂覆于厚度为17 $\mu$ m的正极集流体铝箔的一个表面上,85 $^{\circ}$ C烘干后,得到涂层厚度为79 $\mu$ m的单面涂覆正极材料层的正极极片;在正极集流体铝箔的另一个表面上重复以上步骤,即得到双面涂覆正极材料层的正极极片;在85 $^{\circ}$ C下烘干后,经过冷压、辊压、切边、裁片、分条,分条后在真空条件下85 $^{\circ}$ C干燥4小时,焊接极耳,得到规格为540mm $\times$ 55mm的正极极片;其中,正极材料层的面密度为17.5mg/cm<sup>2</sup>。

[0070] <负极极片的制备>

[0071] 将负极活性材料人造石墨(贝特瑞)、导电剂超导炭黑(Super P)、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)和粘结剂丁苯橡胶(SBR)按照质量比95:1.5:1.5:2进行混合,加入去离子水,在真空搅拌机作用下搅拌均匀,得到固含量为49wt%的负极浆料;将负极浆料均匀涂覆于厚度为9 $\mu$ m的负极集流体铜箔的一个表面上,85 $^{\circ}$ C烘干后,得到涂层厚度为49.5 $\mu$ m的单面涂覆负极材料层的负极极片;在负极集流体铜箔的另一个表面上重复以上步骤,即得到双面涂覆负极材料层的负极极片;在85 $^{\circ}$ C下烘干后,经过冷压、辊压、切边、裁片、分条,分条后在真空条件下85 $^{\circ}$ C干燥4小时,焊接极耳,得到规格为660mm $\times$ 59mm的负极极片;其中,负极材料层的面密度为8mg/cm<sup>2</sup>。

[0072] <隔膜的制备>

[0073] 采用厚度为16 $\mu$ m的聚丙烯多孔膜作为隔膜。

[0074] <锂离子电池的制备>

[0075] 将上述制备的正极极片、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,卷绕得到电极组件。将电极组件装入铝塑膜包装袋中,并在85°C下脱去水分,注入上述制备得到的电解液,注液系数为4.5g/Ah,经过真空封装、静置、化成、整形等工序得到锂离子电池。其中,静置时间为24小时,化成电流为0.05C,化成上限电压为3.65V,化成温度为45°C。

[0076] 实施例1-2至实施例1-10

[0077] 除了在<电解液的制备>中按照表1调整第一添加剂和第二添加剂的质量百分含量、基础溶剂的质量百分含量随之改变(当第一添加剂和第二添加剂的质量百分含量增加/减少时,同时减少/增加对应的EMC的含量),电解液中其他组分百分含量不变以外,其余与实施例1-1相同。其中,实施例1-3的差示扫描量热法(DSC)放热测试曲线如图1所示。

[0078] 实施例1-11

[0079] 除了在<电解液的制备>中按照表1调整第一添加剂的种类以外,其余与实施例1-3相同。

[0080] 实施例2-1至实施例2-3

[0081] 除了在<电解液的制备>中按照表2加入辅盐并调整其质量百分含量、基础溶剂的质量百分含量随之改变(当辅盐的质量百分含量增加时,同时减少对应的EMC的含量),电解液中其他组分百分含量不变以外,其余与实施例1-3相同。

[0082] 实施例2-4至实施例2-9

[0083] 除了在<电解液的制备>中按照表2调整辅盐的种类以外,其余与实施例2-2相同。

[0084] 对比例1-1

[0085] 除了在<电解液的制备>中不加入第一添加剂和第二添加剂、基础溶剂的质量百分含量随之改变(当不含第一添加剂和第二添加剂时,增加对应的EMC的含量),电解液中其他组分百分含量不变以外,其余与实施例1-1相同。

[0086] 对比例1-2

[0087] 除了在<电解液的制备>中不加入第二添加剂、基础溶剂的质量百分含量随之改变(当第二添加剂的质量百分含量减少时,同时增加对应的EMC的含量),电解液中其他组分百分含量不变以外,其余与实施例1-3相同。

[0088] 对比例1-3

[0089] 除了在<电解液的制备>中不加入第一添加剂、基础溶剂的质量百分含量随之改变(当第一添加剂的质量百分含量减少时,同时增加对应的EMC的含量),电解液中其他组分百分含量不变以外,其余与实施例1-3相同。

[0090] 对比例1-4

[0091] 除了在<电解液的制备>中不加入第二添加剂、按照表1调整第一添加剂的质量百分含量、基础溶剂的质量百分含量随之改变(当第一添加剂和第二添加剂的质量百分含量增加/减少时,同时减少/增加对应的EMC的含量),电解液中其他组分百分含量不变以外,其余与实施例1-1相同。

[0092] 对比例1-5

[0093] 除了在<电解液的制备>中不加入第一添加剂、按照表1调整第二添加剂的质量百

分含量、基础溶剂的质量百分含量随之改变(当第一添加剂和第二添加剂的质量百分含量增加/减少时,同时减少/增加对应的EMC的含量),电解液中其他组分百分含量不变以外,其余与实施例1-1相同。

[0094] 对比例1-6至对比例1-9

[0095] 除了在<电解液的制备>中按照表1调整第一添加剂和第二添加剂的质量百分含量、基础溶剂的质量百分含量随之改变(当第一添加剂和第二添加剂的质量百分含量增加/减少时,同时减少/增加对应的EMC的含量),电解液中其他组分百分含量不变以外,其余与实施例1-1相同。

[0096] 各实施例和对比例的制备参数及性能参数如表1至表2所示。

[0097] 表1

	第一添加剂	A	B	存储厚度膨胀率/%	存储容量保持率/%	存储容量恢复率/%	分容后容量/mAh	主要放热峰温度/°C	放热量/J/g
实施例 1-1	I-1	0.1%	2%	3.35	93.42	95.23	1556	244.1	1356.5
实施例 1-2	I-1	0.5%	2%	3.12	94.38	96.22	1562	253.4	1044.2
实施例 1-3	I-1	2%	2%	2.78	95.23	97.22	1576	261.2	583.0
实施例 1-4	I-1	3%	2%	2.86	95.15	97.02	1557	264.2	579.3
实施例 1-5	I-1	5%	2%	3.77	92.57	94.75	1505	265.1	572.6
实施例 1-6	I-1	8%	2%	4.45	90.33	91.65	1466	281.4	512.3
实施例 1-7	I-1	2%	0.1%	5.4	92.61	94.53	1527	254.2	912.3
实施例 1-8	I-1	2%	1%	3.53	93.52	95.67	1552	259.2	832.1
实施例 1-9	I-1	2%	2.5%	2.68	94.12	95.45	1546	263.2	577.2
实施例 1-10	I-1	2%	5%	3.74	91.35	93.23	1465	268.2	568.7
实施例 1-11	I-2	2%	2%	2.84	95.11	96.98	1565	259.2	601.2
对比例 1-1	/	/	/	28	76	81	1370	210.2	2288
对比例 1-2	I-1	2%	/	9.9	89.64	89.25	1480	246.3	994.6
对比例 1-3	/	/	2%	3.65	89.39	88.22	1473	227.4	1852
对比例 1-4	I-1	4%	/	7.3	88.22	91.35	1428	261.2	727.2
对比例 1-5	/	/	4%	2.87	88.67	88.21	1422	265.2	1432
对比例 1-6	I-1	2%	0.05%	8.9	90.78	90.53	1487	251.9	942.5
对比例 1-7	I-1	2%	6%	4.28	87.47	87.23	1389	271.2	562.3
对比例 1-8	I-1	0.05%	2%	3.57	92.72	94.42	1519	232.1	1652
对比例 1-9	I-1	9%	2%	4.85	82.33	83.65	1411	287.3	501.6

[0098] 表1中“/”表示无相关参数。

[0099] 表2

	辅盐	C <sub>2</sub>	存储厚度膨胀率/%	存储容量保持率/%	存储容量恢复率/%	分容后容量	主要放热峰温度	放热量
实施例 1-3	/	/	2.78	95.23	97.22	1576	261.2	583.0
实施例 2-1	LiPF <sub>6</sub>	0.1%	2.75	95.45	97.52	1586	263.3	580.2
实施例 2-2	LiPF <sub>6</sub>	1%	2.43	97.87	98.23	1598	264.5	569.6
实施例 2-3	LiPF <sub>6</sub>	2%	2.51	96.87	98.11	1587	267.3	565.2
实施例 2-4	LiSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1%	2.38	97.54	97.74	1582	264.5	578.5
实施例 2-5	LiBF <sub>4</sub>	1%	2.48	97.41	97.55	1585	273.1	572.2
实施例 2-6	LiN(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1%	2.53	97.62	98.02	1586	262.4	572.9
实施例 2-7	LiPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1%	2.48	97.15	98.19	1582	264.1	562.3
实施例 2-8	LiPF <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1%	2.67	97.18	97.66	1589	263.9	576.3
实施例 2-9	LiPF <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1%	2.48	97.07	97.83	1580	267.8	573.8

[0100] 表2中“/”表示无相关参数。

[0101] 从实施例1-1至实施例1-11,对比例1-1至对比例1-9可以看出,不添加第一添加剂和第二添加剂,或仅添加第一添加剂或第二添加剂,或第一添加剂和第二添加剂的含量不在本申请范围内的电解液应用于锂离子电池,锂离子电池均无法同时满足较为优异的存储厚度膨胀率、存储容量保持率、存储容量恢复率、分容后容量、主要放热峰温度以及放热量,

使得锂离子电池的整体效果不佳。将同时添加第一添加剂和第二添加剂的电解液应用于锂离子电池,并将第一添加剂和第二添加剂的含量限定在本申请范围内,锂离子电池具有较低的存储厚度膨胀率和放热量,同时存储容量保持率、存储容量恢复率、分容后容量和主要放热峰温度也相对较高,锂离子电池整体效果最佳。从图1可以看出,实施例1-3的主要放热峰温度为261.2°C。以上结果说明了第一添加剂和第二添加剂组合使用,并将第一添加剂和第二添加剂的含量限定在本申请范围内,第一添加剂和第二添加剂协同作用,可以提高锂离子电池的高温存储性能和热稳定性。

[0102] 从实施例2-1至实施例2-9可以看出,将添加辅盐的电解液应用于锂离子电池,并将辅盐的含量限定在本申请范围内,锂离子电池具有更低的存储厚度膨胀率和放热量,同时存储容量保持率、存储容量恢复率、分容后容量和主要放热峰温度也相对更高,锂离子电池整体效果最佳。以上结果说明了电解液中添加辅盐并将辅盐的含量限定在本申请范围内,可使电解液具有更高的离子电导率和良好的电化学稳定性,可进一步提高锂离子电池的高温存储性能和热稳定性。

[0103] 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、方法或物品不仅包括那些要素,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、方法或物品所固有的要素。

[0104] 以上所述仅为本申请的较佳实施例,并不用以限制本申请,凡在本申请的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请保护的范围之内。

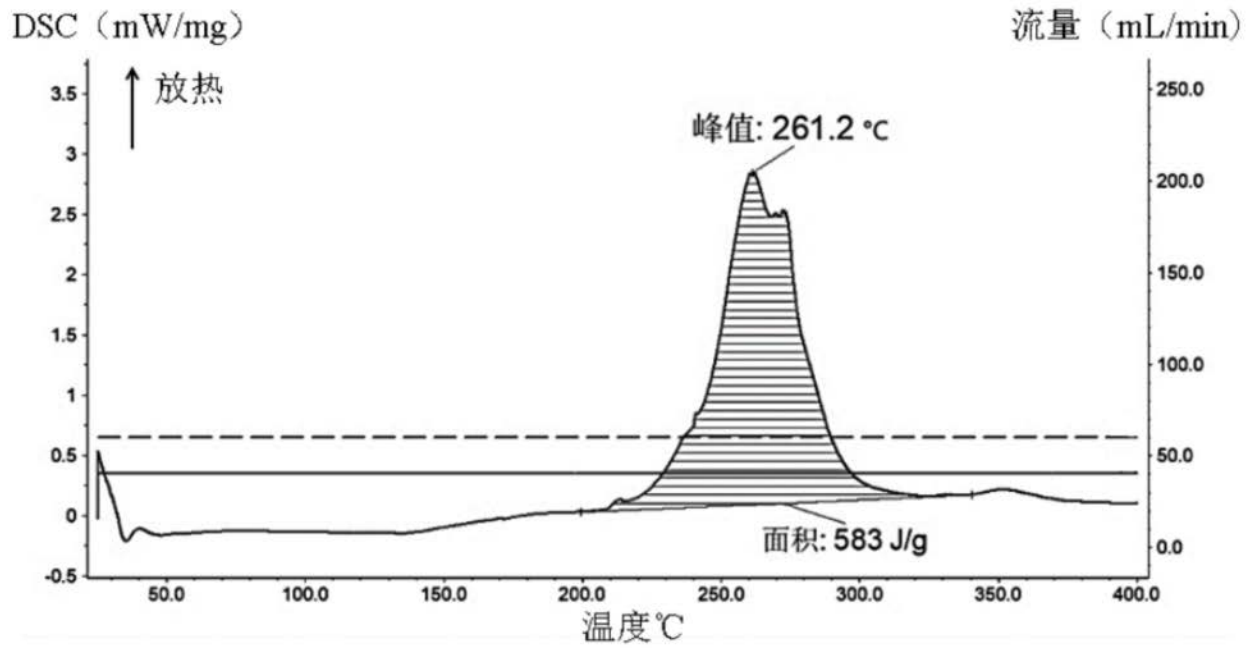


图1