



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108242565 B

(45)授权公告日 2020.08.25

(21)申请号 201611217728.5

H01M 10/42(2006.01)

(22)申请日 2016.12.26

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

JP 2010103052 A, 2010.05.06

申请公布号 CN 108242565 A

JP 2009054287 A, 2009.03.12

(43)申请公布日 2018.07.03

审查员 张锐峰

(73)专利权人 比亚迪股份有限公司

地址 518118 广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号

(72)发明人 夏勇亮

(51)Int.Cl.

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 4/133(2010.01)

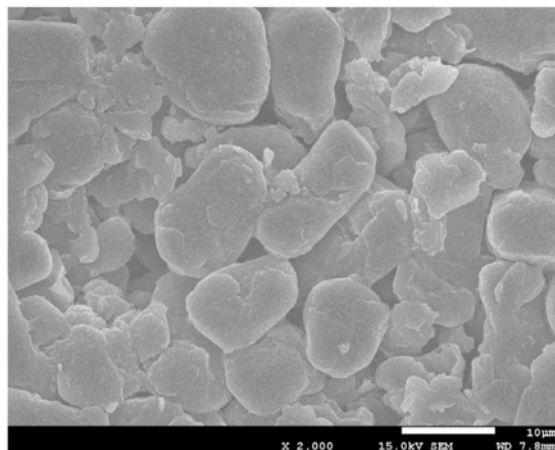
权利要求书3页 说明书11页 附图5页

(54)发明名称

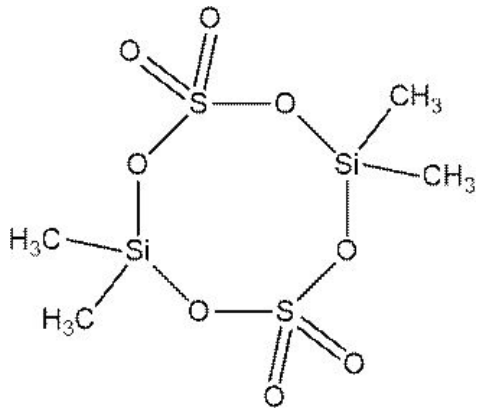
一种电解液、负极和一种锂离子电池

(57)摘要

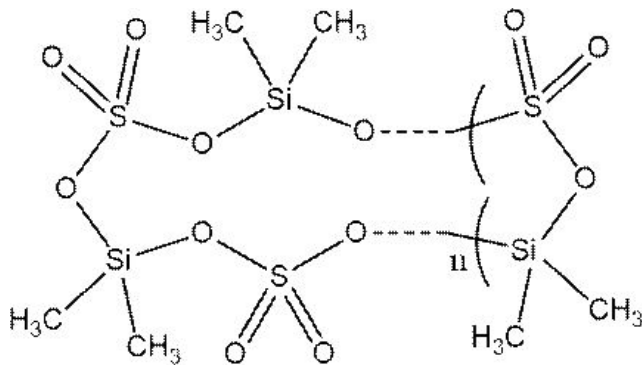
本发明提供电解液、负极和电池,所述电解液包括锂盐、电解液溶剂和添加剂,其中,添加的添加剂为本申请所述结构的硫酸酯类化合物,本申请提供的添加剂生成的膜具有优异的导锂性能,从而能降低电池的电化学极化,提高电池的低温性能,阻碍电解液不被消耗、保护负极不被损害,提高电池的寿命。



1. 一种锂离子电池电解液,包括锂盐、电解液溶剂和添加剂,其特征在于,所述添加剂为式(1)和/或式(2)所示结构的硫酸酯类化合物:



式(1);



式(2);

式(2)中,n为1或2,以电解液总质量为基准,所述添加剂的含量为0.5~5wt%。

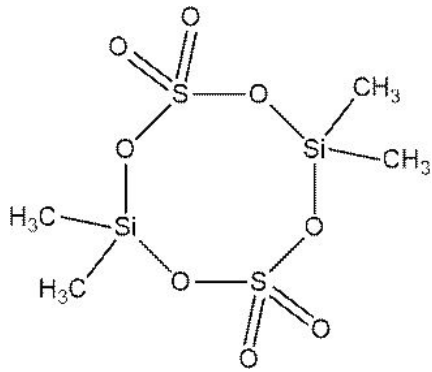
2. 根据权利要求1所述的锂离子电池电解液,其特征在于,所述添加剂选自环状双(二甲基硅氧烷)二硫酸酯、环状三(二甲基硅氧烷)三硫酸酯、环状四(二甲基硅氧烷)四硫酸酯中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池电解液,其特征在于,以电解液总质量为基准,所述添加剂的含量1~3wt%。

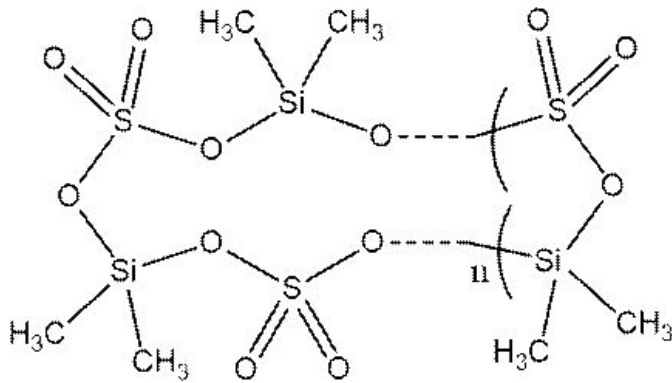
4. 根据权利要求1所述的锂离子电池电解液,其特征在于,所述锂盐选自LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiSiF₆、LiAlCl₄、LiBOB、LiODFB、LiCl、LiBr、LiI、LiCF₃SO₃、Li(CF₃SO₂)₃、Li(CF₃CO₂)₂N、Li(CF₃SO₂)₂N、Li(SO₂C₂F₅)₂N、Li(SO₃CF₃)₂N、LiB(C₂O₄)₂中的一种或几种;以电解液总质量为基准,所述锂盐的含量为8~20wt%。

5. 根据权利要求1所述的锂离子电池电解液,其特征在于,所述电解液溶剂包括碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯(BC)、亚硫酸乙烯酯(ES)、亚硫酸丙烯酯(PS)、亚硫酸二乙酯(DES)、γ-丁内酯(BL)、二甲基亚砷(DMSO)、乙酸乙酯、乙酸甲酯中的一种或几种;以电解液的总质量为基准,所述电解液溶剂的含量为75~91.5wt%。

6. 一种锂离子电池负极,包括负极集流体及位于负极集流体表面的负极材料层,其特征在于,还包括位于负极材料层表面的由添加剂发生电化学反应生成的膜;所述添加剂为式(1)和/或式(2)所示结构的硫酸酯类化合物:



式 (1) ;



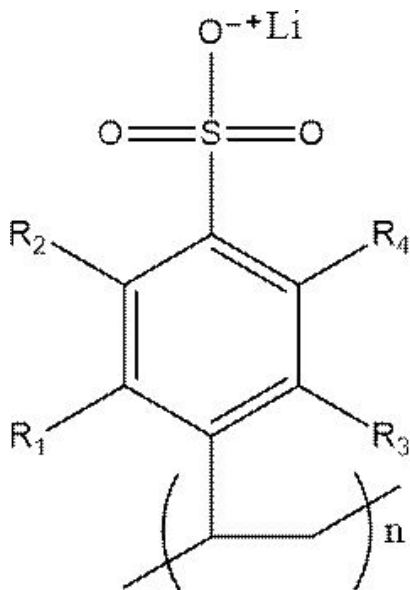
式 (2) ;

式 (2) 中, n 为 1 或 2。

7. 根据权利要求 6 所述的负极, 其特征在于, 所述负极材料层中含有负极活性材料, 所述负极活性材料包括核心体和包覆层, 所述核心体为石墨颗粒, 所述包覆层为聚合物膜, 所述聚合物膜为疏松层。

8. 根据权利要求 7 所述的锂离子电池负极, 其特征在于, 所述包覆层未完全包覆。

9. 根据权利要求 7 所述的锂离子电池负极, 其特征在于, 所述聚合物膜的材料为式 (3) 所示结构的聚(苯乙烯磺酸) 锂盐:



式 (3) ;

式(3)中,R1、R2、R3、R4各自选自H或活性基团中的一种,所述活性基团为氰基或卤素。

10.一种锂离子电池,包括壳体和容纳于壳体内的电芯、电解液,电芯包括正极、负极和介于正极与负极之间的隔膜,其特征在于,所述电解液为权利要求1-5任意一项所述的电解液。

11.一种锂离子电池,包括壳体和容纳于壳体内的电芯、电解液,电芯包括正极、负极和介于正极与负极之间的隔膜,其特征在于,所述负极为权利要求6-9任意一项提供的负极。

一种电解液、负极和一种锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,尤其涉及一种电解液、负极和一种锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池在充放电过程中会在负极表面形成一层固体电解质界面膜,简称SEI膜。优良的SEI膜具有均匀致密性,热稳定性好,且是电子的绝缘体,离子的优良导体。

[0003] 优良的SEI膜对电池的性能,尤其是电池高低温循环性能具有重要的影响作用。

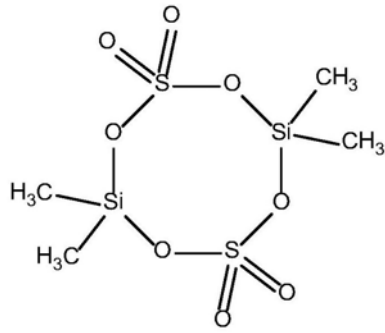
[0004] 目前的技术很难兼顾电池的高低温性能。主要原因是低温条件下,锂离子传输速率成为影响电池性能的主要因素。而影响锂离子传输速率的因素主要有:1、SEI膜的成分;2、电解液黏度。

[0005] 现有技术对此主要的解决方案是在电解液中添加成膜添加剂,以形成优良的SEI膜,其最常用的成膜添加剂是碳酸亚乙烯酯(简称VC)。添加成膜添加剂碳酸亚乙烯酯后,生成的SEI膜的主要成分是有有机聚合物,其SEI膜也称为有机聚合物膜,有机聚合物膜的优点是均匀致密,热稳定性好,但其缺点是导电性差,导致锂离子在SEI膜上的传输速率减小。

[0006] 在低温条件下,影响电池性能的主要因素是锂离子的数量及传输速率,而传输速率中锂离子在SEI膜上的传输速率影响尤其显著。锂离子在SEI膜上传输速率的减小将增大电池极化,从而导致电池在低温下的循环性能降低。

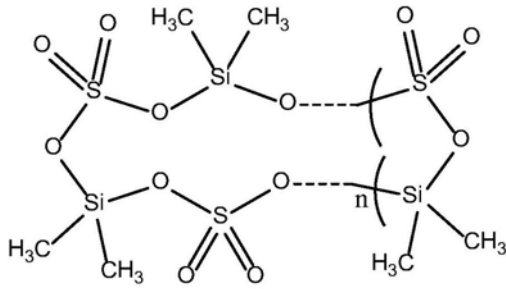
发明内容

[0007] 为解决现有技术中至少一个的技术问题,本发明提供了一种电解液,包括锂盐、电解液溶剂和添加剂,其中,所述添加剂为式(1)或式(2)所述结构的硫酸酯类化合物:



[0008]

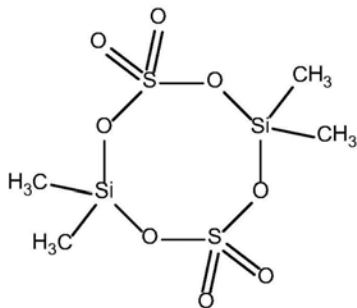
式(1);



式(2);

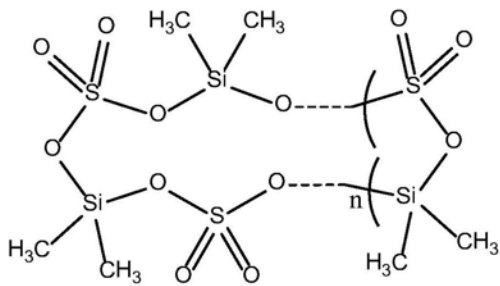
[0009] 式(2)中,n为大于等于1的正整数。

[0010] 本发明提供了一种负极,包括负极集流体、位于负极集流体表面的负极材料层,还包括位于负极材料层表面的由所述添加剂发生电化学反应生成的膜;所述添加剂为式(1)或式(2)所示结构的硫酸酯类化合物:



[0011]

式(1);



[0012]

式(2);

[0013] 式(2)中,n为大于等于1的正整数。

[0014] 本发明提供了一种锂离子电池,包括壳体和容纳于壳体内的电芯、电解液,电芯包括正极、负极和介于正极与负极之间的隔膜,所述电解液为本申请所述的电解液。

[0015] 本发明提供了一种锂离子电池,包括壳体和容纳于壳体内的电芯、电解液,电芯包括正极、负极和介于正极与负极之间的隔膜,所述负极为本发明所述的负极。

[0016] 本发明通过在电解液中添加本发明所述结构的添加剂,该结构的添加剂能够在负极材料层的表面发生电化学反应,生成具有优异导锂性能的膜,有效提高了锂离子在膜中的传输速率,可改善电池的低温性能;同时能够有效阻断电解液在负极表面发生副反应,可以保护负极不被损坏,保护电解液溶剂不被氧化分解,延长电池的寿命。

[0017] 发明人经过大量实验发现,采用本发明所述结构的添加剂,在常温下充放电过程中发生电化学反应,并在负极表面沉积形成一层致密的膜,该膜具有优异的导锂性能,从而能降低电池的电化学极化,提高电池的低温性能。此外该SEI膜均匀致密,具有耐氧化性,同时能够将负极表面的活性点遮盖,可有效阻碍电解液在后续的充放电过程中继续发生电化学反应,保护电解液不被过度消耗,亦可保护负极不被损坏,同时也保护电解液溶剂不被氧化分解,以此提高电池的寿命。本发明提供的具有优异导锂性能的膜解决了现有技术采用VC作为成膜添加剂生成的膜导锂性差,导致锂离子的传输速率减小,从而增大电池极化,最终导致电池低温条件下循环性能降低的技术问题。

[0018] 将本发明提供的电解液用于电池中,电池的充放电过程中,电解液中的添加剂在常温下,在负极材料表面发生电化学反应,形成具有优异导锂性能的膜,能够大大提高电池的低温性能,同时,本发明所述的添加剂对电池体系的其他功能不构成影响。

附图说明

[0019] 图1为本发明实施例1中负极材料放大倍率为2000的SEM图。

[0020] 图2为本发明实施例1中负极材料放大倍率为5000的SEM图。

[0021] 图3为本发明实施例3中负极材料放大倍率为2000的SEM图。

[0022] 图4为本发明实施例3中负极材料放大倍率为5000的SEM图。

[0023] 图5为本发明实施例3中负极材料层表面生成SEI膜后放大倍率为2000的SEM图。

[0024] 图6为本发明实施例3中负极材料层表面生成SEI膜后放大倍率为5000的SEM图。

[0025] 图7为本发明对比例1中的负极材料的放大倍率为2000的SEM图。

[0026] 图8为本发明对比例1中的负极材料的放大倍率为5000的SEM图。

[0027] 图9为本发明实施例、对比例的低温电化学阻抗测试。

具体实施方式

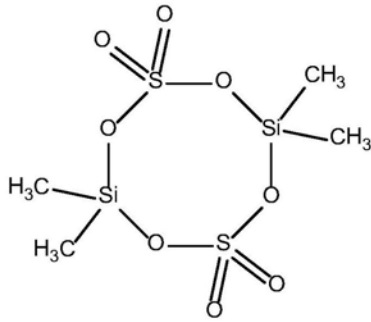
[0028] 为了使本发明所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下对本发明进行进一步详细说明。

[0029] 本发明提供了一种电解液,包括锂盐、电解液溶剂和添加剂,所述添加剂为式(1)和/或式(2)所述结构的硫酸酯类化合物。

[0030] 本发明提供的电解液中,通过采用本申请所述结构的硫酸酯类化合物作为本发明所述电解液的添加剂,该添加剂在常温充放电过程中发生电化学反应,在负极表面形成一层致密的且具有优异导锂性能的膜,有效提高了锂离子在膜中的传输速率,显著改善电池的低温性能;同时具有耐氧化性,能够将负极表面的活性点遮盖,可有效阻断电解液在后续的充放电过程中继续发生电化学反应,可以保护负极不被损坏,保护电解液溶剂不被消

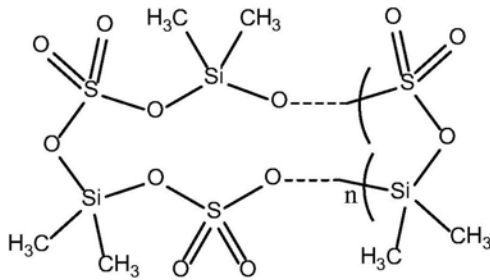
耗,延长电池的寿命。与普通添加剂相比较,本发明添加剂具有显著的优越性。

[0031] 本发明中,所采用的添加剂为式(1)和/或式(2)所述结构的硫酸酯类化合物:



[0032]

式(1);

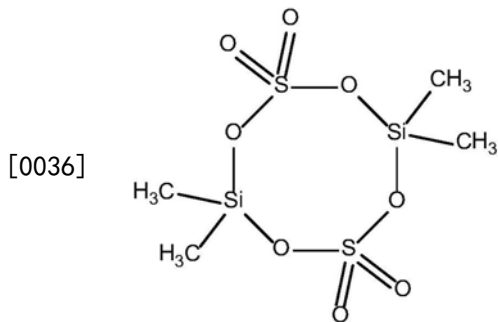


式(2);

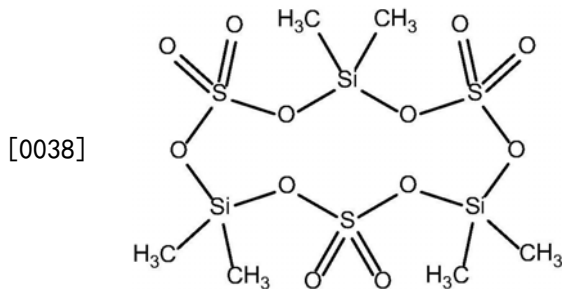
[0033] 式(2)中,n为大于等于1的正整数。

[0034] 优选,所述添加剂选自环状双(二甲基硅氧烷)二硫酸酯、环状三(二甲基硅氧烷)三硫酸酯、环状四(二甲基硅氧烷)四硫酸酯中的一种或几种。具体结构如下:

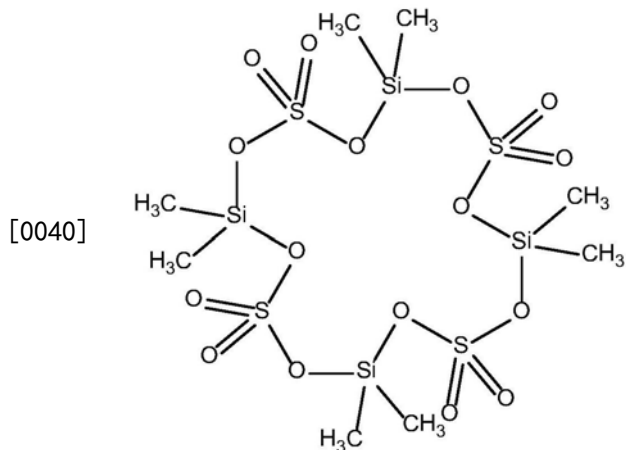
[0035] 环状双(二甲基硅氧烷)二硫酸酯



[0037] 环状三(二甲基硅氧烷)三硫酸酯,即式(2)中n=1:



[0039] 环状四(二甲基硅氧烷)四硫酸酯,即式(2)中n=2:



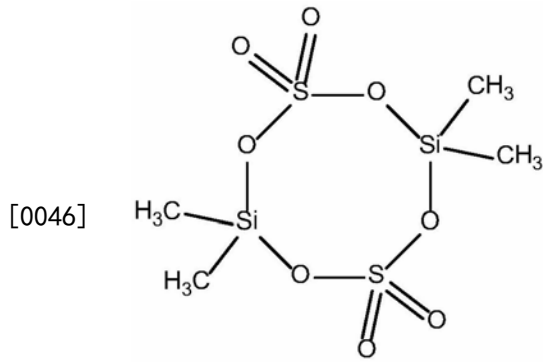
[0041] 优选,以电解液总质量为基准,所述添加剂的含量为0.5~5wt%,进一步优选含量为1~3wt%,最优选为2wt%。添加剂既能够在负极表面形成一层薄且有足够覆盖度的膜层,同时也不会有多余的添加剂对体系造成影响。

[0042] 优选情况下,本发明提供的电解液中,以电解液总质量为基准,锂盐的含量为8~20wt%,进一步优选含量为15~20wt%,锂盐的浓度为0.3~2mol/L。所述锂盐为本领域技术人员常用的各种锂盐,例如可以选自LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiSiF₆、LiAlCl₄、LiBOB、LiODFB、LiCl、LiBr、LiI、LiCF₃SO₃、Li(CF₃SO₂)₃、Li(CF₃CO₂)₂N、Li(CF₃SO₂)₂N、Li(SO₂C₂F₅)₂N、Li(SO₃CF₃)₂N、LiB(C₂O₄)₂中的一种或多种混合使用。进一步优选的方案,本发明采用LiPF₆作为主要锂盐。

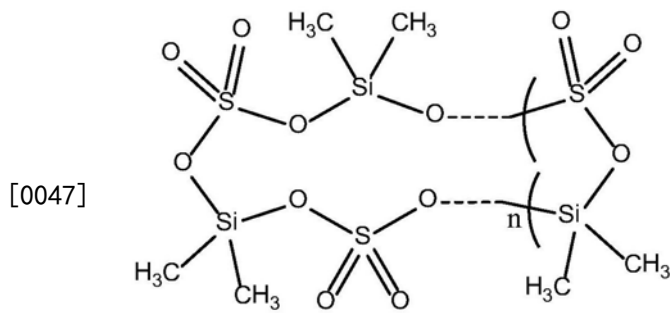
[0043] 本发明采用本领域技术人员常用的各种电解液溶剂即可,例如可以选自碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、丙酸甲酯(MP)、乙酸乙酯(EP)、1,3-丙烷磺酸内酯(1,3-PS)、硫酸乙烯酯(DTD)、硫酸丙烯酯、亚硫酸乙烯酯(ES)、亚硫酸丙烯酯(PS)、己二腈(ADN)、丁二腈(SN)、亚硫酸二乙酯(DES)、γ-丁内酯(BL)、二甲基亚砜(DMSO)中的一种或几种。优选,碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)中的一种或几种,以电解液总质量为基准,所述电解液溶剂的含量为75~91.5wt%。发明人在研究中发现碳酸酯系电解液溶剂在现有技术中,存在低温条件下电池内阻大,导致电池寿命降低的缺点。而在碳酸酯系电解液溶剂添加本申请所述添加剂协助应用时,可使电解液溶剂在负极表面生成一层致密的且具有优异导锂性能的膜,与现有技术相比较存在显著效果,同时电解液体系更稳定,应用广泛,锂盐解离度高,添加剂溶解度更好,添加剂反应过程不会受到电解液溶剂的影响等优点。

[0044] 优选,EC:DMC:DEC:EMC的质量比例为4:1:1:5。这样的设定具有使锂盐充分解离的作用,起到增加锂离子数的效果,有利于提高电池的倍率充放电性能。

[0045] 本发明提供一种负极,包括负极集流体、位于负极集流体表面的负极材料层,其中,还包括位于负极材料层表面的由所述添加剂发生电化学反应生成的膜;所述添加剂为式(1)和/或式(2)所示结构的硫酸酯类化合物:



式(1);

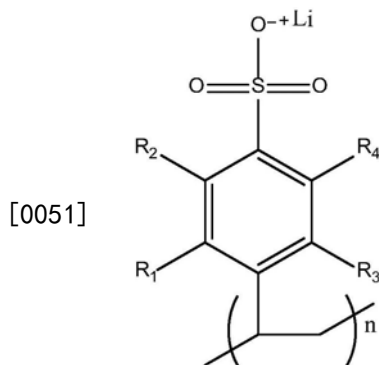


式(2);

[0048] 式(2)中,n为大于等于1的正整数。

[0049] 优选,负极材料层中含有负极活性材料,该负极活性材料包括核心体和包覆层,核心体为石墨颗粒,包覆层为聚合物膜;优选聚合物膜为疏松层,进一步优选,包覆层为未完全包覆。本发明的电解液中的添加剂能更好的应用于此种负极活性材料,在首次充放电过程中,所述电解液与负极接触,电解液中的添加剂在疏松的聚合物膜及聚合物膜未包覆的石墨颗粒上沉积,得到一层致密且导电性能优异的膜。该膜可改善本申请所述负极活性材料无法兼顾电池低温性能的缺点。

[0050] 优选,聚合物膜的材料为式(3)所示结构的聚(苯乙烯磺酸)锂盐:



式(3);

[0052] 式(3)中,R1、R2、R3、R4各自选自H或活性基团中的一种,所述活性基团为氰基或卤素。

[0053] 优选的,所述负极材料层表面具有膜,所述膜的组成为本发明所述添加剂生成的膜。负极材料中的聚合物膜具有一定的伸缩性,在电池充放电循环过程中不会发生断裂,同

时聚合物膜具有良好的热稳定性,有助于提高电池的高温性能,但兼顾不了低温性能。对此本申请发明人采用本申请所述添加剂,即在聚合物膜中掺杂有由本发明所述添加剂生成致密的且具有优异导锂性能的膜,有利于改善电池低温下膜的导锂性,提高电池的低温性能。

[0054] 本发明还提供了一种锂离子电池,包括壳体和容纳于壳体内的电芯、电解液,电芯包括正极、负极和介于正极与负极之间的隔膜,其中,所述电解液为如上所述的电解液。

[0055] 本发明还提供了一种锂离子电池,包括壳体和容纳于壳体内的电芯、电解液,电芯包括正极、负极和介于正极与负极之间的隔膜,其中,所述的负极为本发明提供的负极。其中正极包括正极集流体及正极材料,正极材料包括正极活性物质、导电剂、正极粘结剂,所述导电剂、正极粘结剂可以为本领域常规使用的导电剂、正极粘结剂;负极包括负极集流体以及负极材料,负极材料包括负极活性物质、负极粘结剂,所述负极材料还可以选择性的包括导电剂,该导电剂为常规导电剂,可以与正极材料层中的导电剂相同或不同,所述负极粘结剂可以为本领域常规使用的负极粘结剂。

[0056] 由于负极片、正极片、隔膜的制备工艺为本领域所公知的技术,且电池的组装也为本领域所公知的技术,在此就不再赘述。

[0057] 一种锂离子电池,电解液中添加剂最后可被完全消耗并在负极表面形成一层致密的且具有优异导锂性能的膜,也有可能是在电解液中存在部分残留。

[0058] 本发明中电池的制备,可以是本领域常规的正极、负极以及本申请提供的电解液进行封装制备得到电池,电解液中添加的本申请所述的添加剂,在常温条件下首次和/或二次充放电过程中能够发生电化学反应,并在负极表面沉积形成一层致密的,且具有优异的导锂性能的膜。

[0059] 同时本发明中也可以是在制备得到负极材料层表面具有一层致密的且具有优异导锂性能的膜的负极后,将该负极用于制备得到电池;此时负极的制备方法不作特殊限定,只要能够使得本申请所述的添加剂发生电化学反应并在负极表面沉积致密的,且具有优异的导锂性能的膜即可,反应条件为常温。

[0060] 电池的其他构造及具体制备方法为本领域技术人员公知,在此不作赘述。

[0061] 以下结合具体实施例对本发明的电解液及含有该电解液的锂离子电池作进一步说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。实施例及对比例中所采用原料均通过商购得到。

[0062] 实施例1

[0063] 步骤一、负极材料的制备:

[0064] 1、称取200ml N-甲基吡咯烷酮(NMP)于500ml烧杯中,搅拌;

[0065] 2、向上述烧杯中加入100g聚(苯乙烯磺酸),搅30min;

[0066] 3、称取50g碳酸锂缓慢加入上述烧杯中,搅拌1h;

[0067] 4、加入50g石墨,继续搅拌2h;

[0068] 5、滴加足量盐酸,直至烧杯中不再冒气泡;

[0069] 6、停止搅拌,抽滤,并用去离子水洗涤,然后干燥,制得表面包覆聚(苯乙烯磺酸)锂盐的石墨,其中R1-R4为F元素;

[0070] 7、将上述制得的表面包覆聚(苯乙烯磺酸)锂盐的石墨与导电炭黑、丁苯橡胶、羧甲基纤维素按重量比为95:1:1.7:2.3分散在去离子水中得到负极浆料;

[0071] 8、将搅拌均匀后的负极浆料涂敷在厚度为10 μ m的铜箔两面上,并在110 $^{\circ}$ C \pm 5 $^{\circ}$ C下烘烤,然后经过压延、真空干燥,形成厚度为100 μ m \pm 5 μ m的材料层,得到负极材料。

[0072] 步骤二、电解液的制备:

[0073] 在氩气手套箱中将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)按照EC:DMC:DEC:EMC的质量比例为4:1:1:5的质量比混合,同时加入0.5%重量份的环状双(二甲基硅氧烷)二硫酸酯,即得到非水有机溶剂,再往其中加入8%重量份的LiPF₆即得到非水有机电解液,记为C1。

[0074] 步骤三、锂离子电池的制备:

[0075] 分别将上述负极材料和相应集流体、隔膜纸及正极材料和相应集流体通过卷绕、焊接制作成电芯,然后将电芯放入方形铝壳内,用隔圈及盖板密封,随后放入真空干燥箱,在95 $^{\circ}$ C左右烘烤12h,最后注入电解液C1,并用钢珠封口,即得电池S1。

[0076] 实施例2

[0077] 采用与实施例1相同的步骤制备负极材料,不同之处在于:步骤一中采用的聚(苯乙烯磺酸)锂盐,其中R1至R4为H元素;

[0078] 采用与实施例1相同的步骤制备电解液和电池,不同之处在于:步骤二中采用1%重量份的环状三(二甲基硅氧烷)三硫酸酯;10%重量份的LiPF₆得到非水有机电解液,记为C2以及电池S2。

[0079] 实施例3

[0080] 采用与实施例1相同的步骤制备负极材料,不同之处在于:步骤一中采用的聚(苯乙烯磺酸)锂盐,其中R1-R4为氰基;

[0081] 采用与实施例1相同的步骤制备电解液和电池,不同之处在于:步骤二中采用2%重量份的环状双(二甲基硅氧烷)二硫酸酯;12%重量份的LiPF₆得到非水有机电解液,记为C3以及电池S3。

[0082] 实施例4

[0083] 采用与实施例1相同的步骤制备负极材料,不同之处在于:步骤一中采用的聚(苯乙烯磺酸)锂盐,其中R1-R4为Cl元素;

[0084] 采用与实施例1相同的步骤制备电解液和电池,不同之处在于:步骤二中采用3%重量份的环状四(二甲基硅氧烷)四硫酸酯;15%重量份的LiPF₆得到非水有机电解液,记为C4以及电池S4。

[0085] 实施例5

[0086] 采用与实施例1相同的步骤制备负极材料,不同之处在于:步骤一中采用的聚(苯乙烯磺酸)锂盐,其中R1为H元素,R2为F元素,R3为Cl元素,R4为Br元素;

[0087] 采用与实施例1相同的步骤制备电解液和电池,不同之处在于:步骤二中采用4%重量份的环状双(二甲基硅氧烷)二硫酸酯;18%重量份的LiPF₆得到非水有机电解液,记为C5以及电池S5。

[0088] 实施例6

[0089] 采用与实施例1相同的步骤制备负极材料,不同之处在于:步骤一中采用的聚(苯乙烯磺酸)锂盐,其中R1-R4为I元素;

[0090] 采用与实施例1相同的步骤制备电解液和电池,不同之处在于:步骤二中采用5%

重量份的环状三(二甲基硅氧烷)三硫酸酯;20%重量份的LiPF₆得到非水有机电解液,

[0091] 实施例7

[0092] 步骤一、负极材料采用未经任何处理的石墨;其余采用与实施例1相同的步骤制备非水有机电解液,记为C7以及电池S7。

[0093] 对比例1

[0094] 步骤一、负极材料采用未经任何处理的石墨;

[0095] 采用与实施例1相同的步骤制备电解液和电池,不同之处在于步骤二中不含有环状双(二甲基硅氧烷)二硫酸酯。

[0096] 性能测试

[0097] 一、测试仪器

[0098] 电化学工作站(上海辰华CHI660D)、电池充放电测试柜(广州蓝奇BK6808)、高低温试验箱(无锡苏南GDJS-100)。

[0099] 二、测试项目及方法

[0100] (1)首次充放电效率测试

[0101] 方法:常温下将制作的方形电池0.1C恒流充电至3.6V,记录充电容量,然后搁置10min,再以0.1C恒流放电至2.0V,记录放电容量。

[0102] 首次充放电效率=(放电容量/充电容量)*100%

[0103] (2)电池低温循环测试

[0104] 方法:在低温-20℃,0.2C充电至3.6V,截止电流为0.02C,然后0.2C放电至2.0V,循环300次,得到容量保持率。

[0105] 容量保持率=(循环300次后放电容量/第一次放电容量)*100%

[0106] (3)电池高温循环测试

[0107] 方法:在高温60℃,1C充电至3.6V,截止电流为0.02C,然后1C放电至2.0V,循环500次,得到容量保持率。

[0108] 容量保持率=(循环500次后放电容量/第一次放电容量)*100%

[0109] (4)高温60℃储存性能测试

[0110] 方法:电池高温60℃储存7天性能测试:常温25℃条件下,以1C充电至3.6V,截止电流0.02C,然后以1C放电至2.0V,记录电池的初始容量;然后在同样条件下充电至3.6V,放入恒温箱,在60℃条件下储存7天;储存后以1C放电至2.0V,记录剩余容量;最后在常温条件下进行充放电,记录电池的恢复容量。

[0111] 容量剩余率=(剩余容量/初始容量)×100%

[0112] 容量恢复率=(恢复容量/初始容量)×100%

[0113] (5)低温电化学阻抗测试

[0114] 方法:用上述实施例1-实施例7、对比例1所述方法制备的负极材料、电解液和隔膜纸组装成2016型扣式电池,其中所述负极材料做正极,纯锂片做负极。将组装的扣式电池在低温-20℃条件下用电化学工作站进行电化学交流阻抗测试。

[0115] 三、测试结果

[0116] 1、首次充放电效率测试、低温循环性能测试以及高温循环性能测试结果如下表1所示。

[0117] 表1

	首次充放电效率/%	低温循环容量保持率/%	高温循环容量保持率/%
[0118] S1	94.9	86.8%	94.4%
S2	94.3	85.2%	93.8%
S3	94.0	84.1%	93.3%
S4	93.7	82.9%	91.7%
[0119] S5	93.3	82.5	89.4%
S6	93.1	81.7%	87.6%
S7	92.6	80.2%	84.7%
对比例 1	92.1	74.9%	76.7%

[0120] 根据表1的数据,在首次充放电效率中S1最高,同时S1至S7均高于对比例1,说明本申请所述添加剂能够提高电池的充放电效率。

[0121] 在低温循环容量保持率中,同时S1至S7显著高于对比例1,说明本申请所述添加剂有利于提高电池的低温性能。

[0122] 在高温循环容量保持率中,S1至S7均高于对比例1,说明负极表面包覆聚苯乙烯磺酸锂盐能够提高电池的高温循环性能。

[0123] 综上所述,S1至S7在首次充放电效率、低温循环容量保持率及高温循环容量保持率均要高于对比例1,说明负极表面包覆聚苯乙烯磺酸锂盐,同时电解液中添加添加剂环状双(二甲基硅氧烷)二硫酸酯能够改善电池的高低温度性能。

[0124] 2、高温60℃储存性能测试结果如下表2所示。

[0125] 表2

	储存前数据	高温储存后数据		容量剩余率/%	容量恢复率/%
	初始容量/mAh	剩余容量/mAh	恢复容量/mAh		
[0126] S1	521.9	455.1	494.8	87.2	94.8
S2	518.6	437.7	469.9	84.4	90.6
S3	517	433.8	457.5	83.9	88.5
S4	515.3	418.9	446.2	81.3	86.6
S5	513.1	414.6	440.8	80.8	85.9
S6	512	410.1	436.2	80.1	85.2
S7	503.8	380.9	423.3	78.6	83.1
对比例 1	506.5	358.1	406.7	74.5	81.9

[0127] 由表2数据可以看出,对负极表面包覆聚苯乙烯磺酸锂盐,同时电解液中添加本申请所述添加剂的电池(S1至S7)高温储存性能均优于负极表面未做任何处理或电解液中未添加本申请所述添加剂的电池(对比例1)。

[0128] 3、低温电化学阻抗测试如图9所示。

[0129] 由图9可知,电化学交流阻抗中的电荷转移阻抗大幅度小于实施例1-实施例7、对比例1的电荷转移阻抗,说明本申请所述添加剂具有降低电池电化学阻抗,降低电池极化的作用。

[0130] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

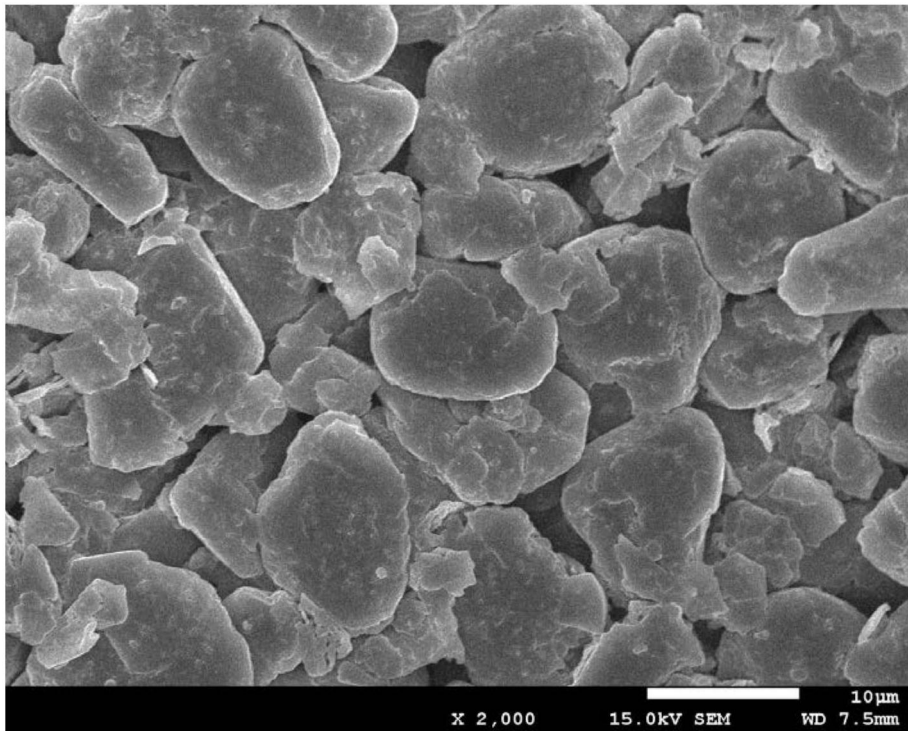


图1

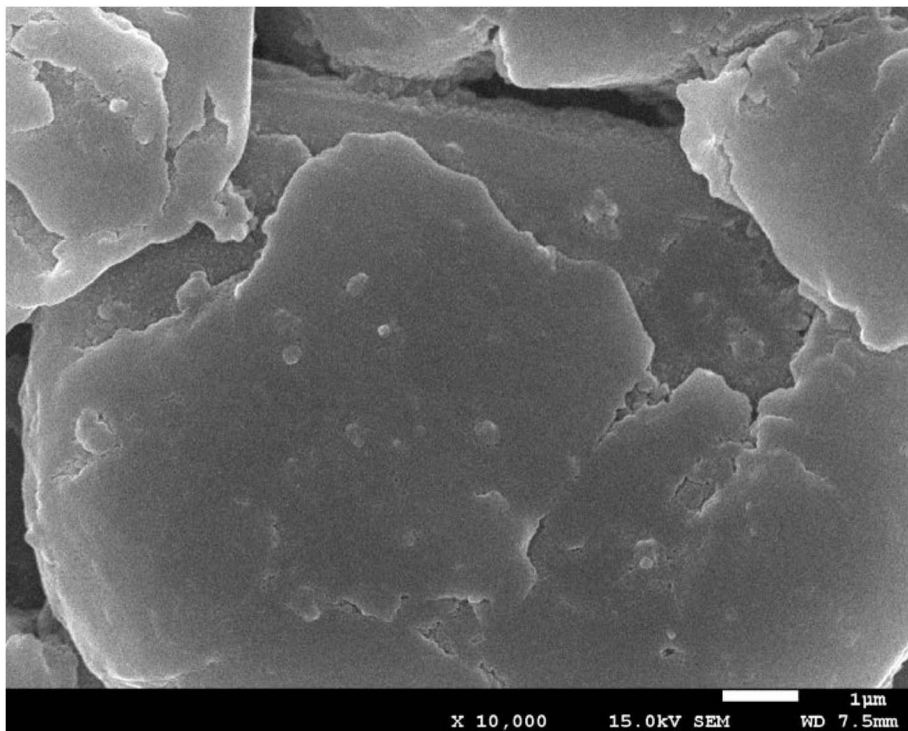


图2

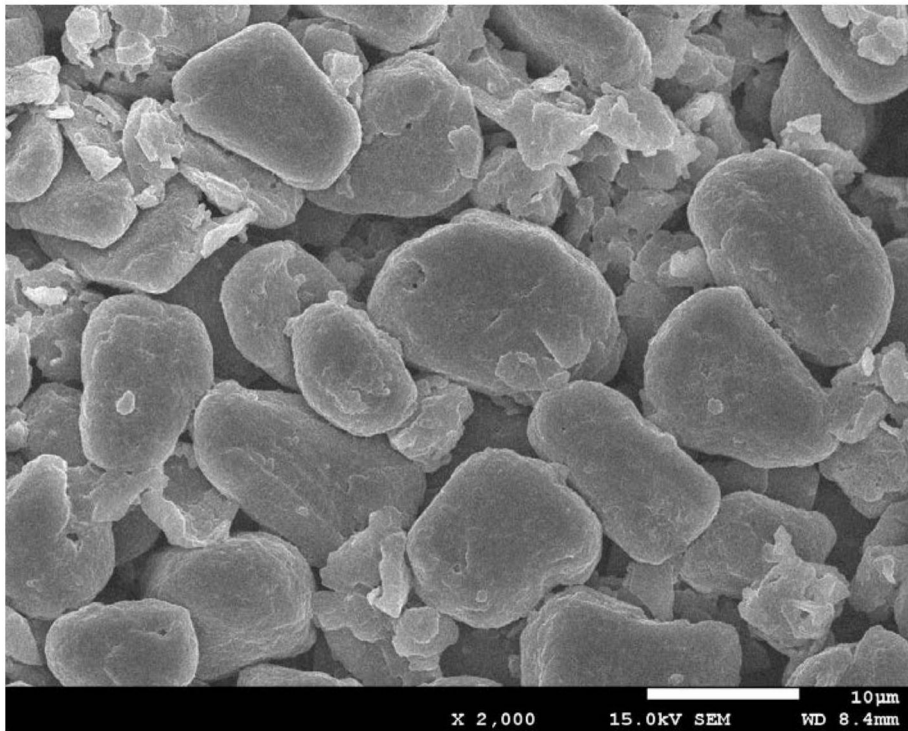


图3

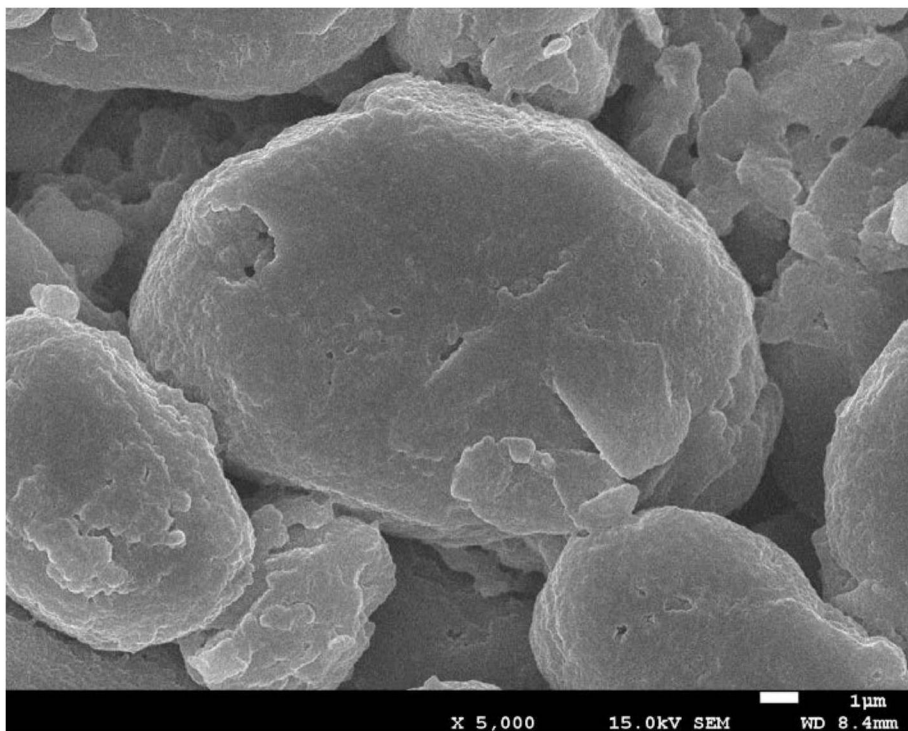


图4

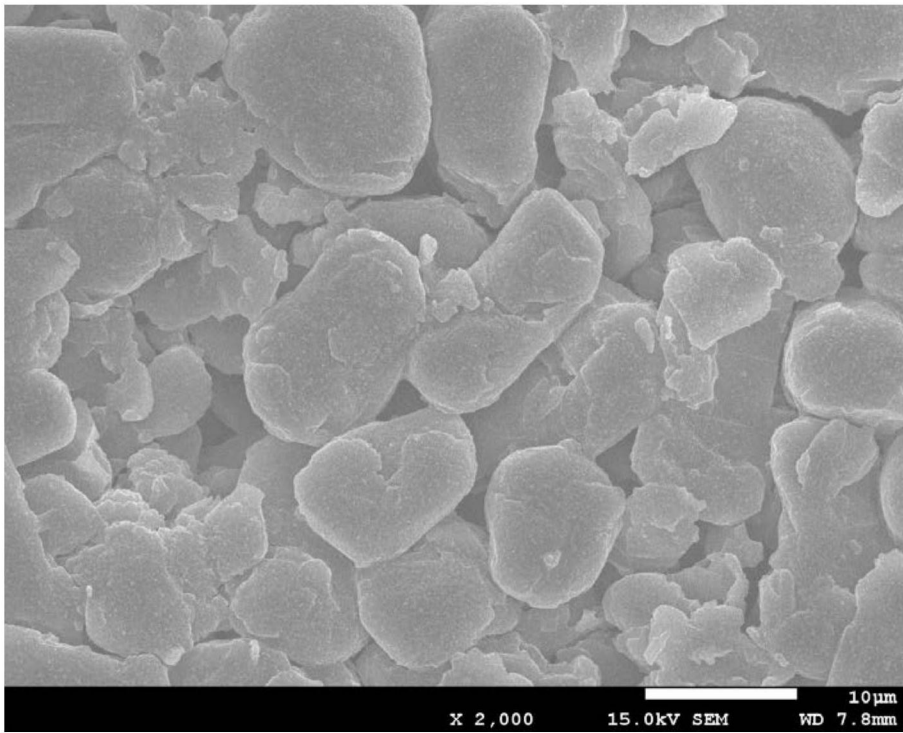


图5

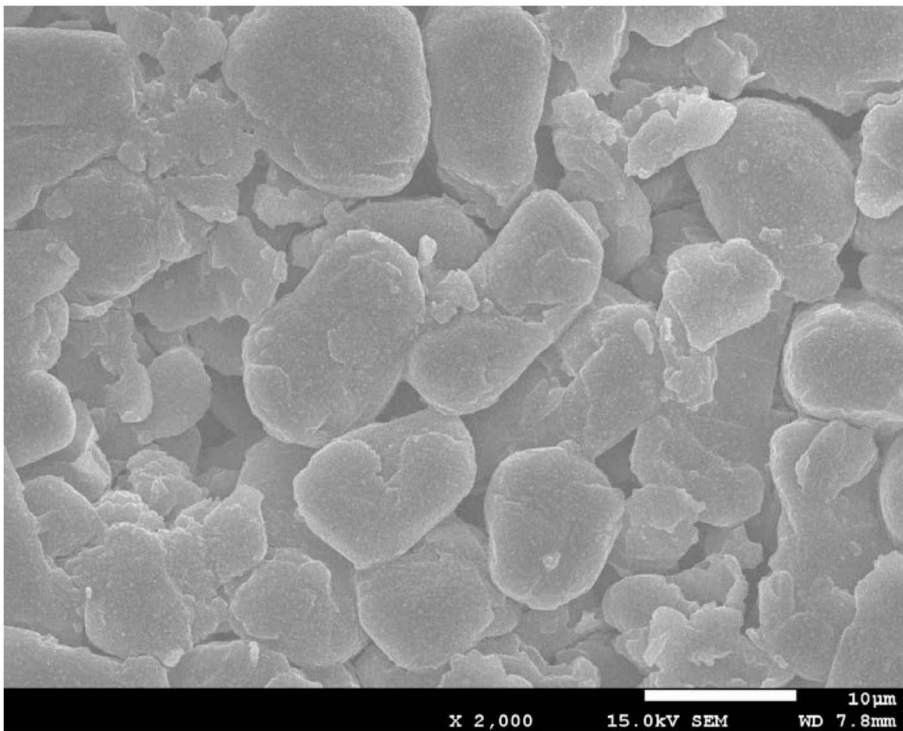


图6

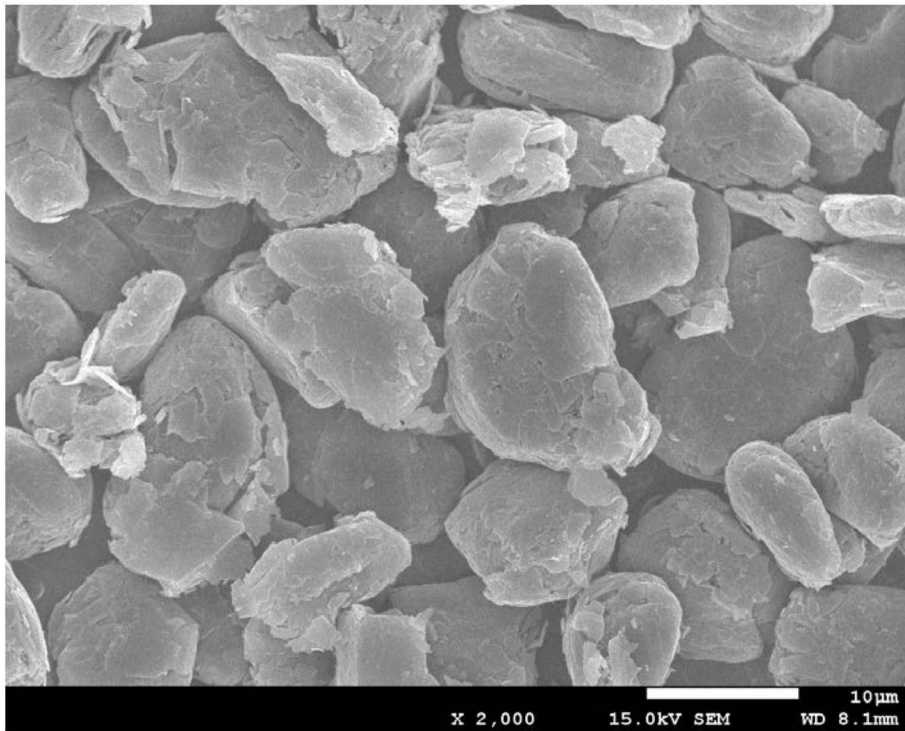


图7

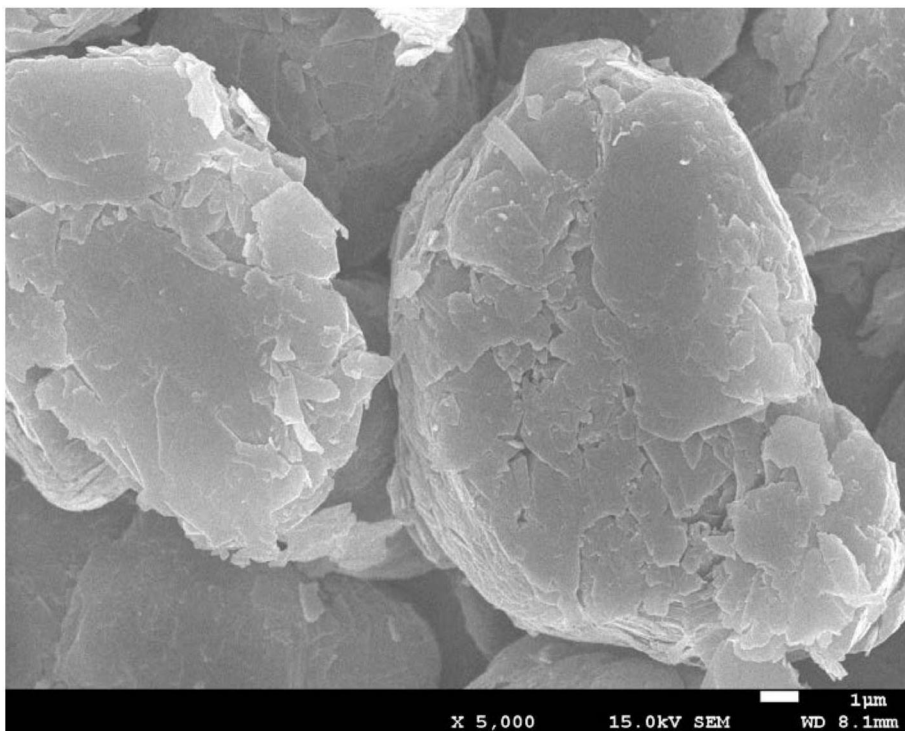


图8

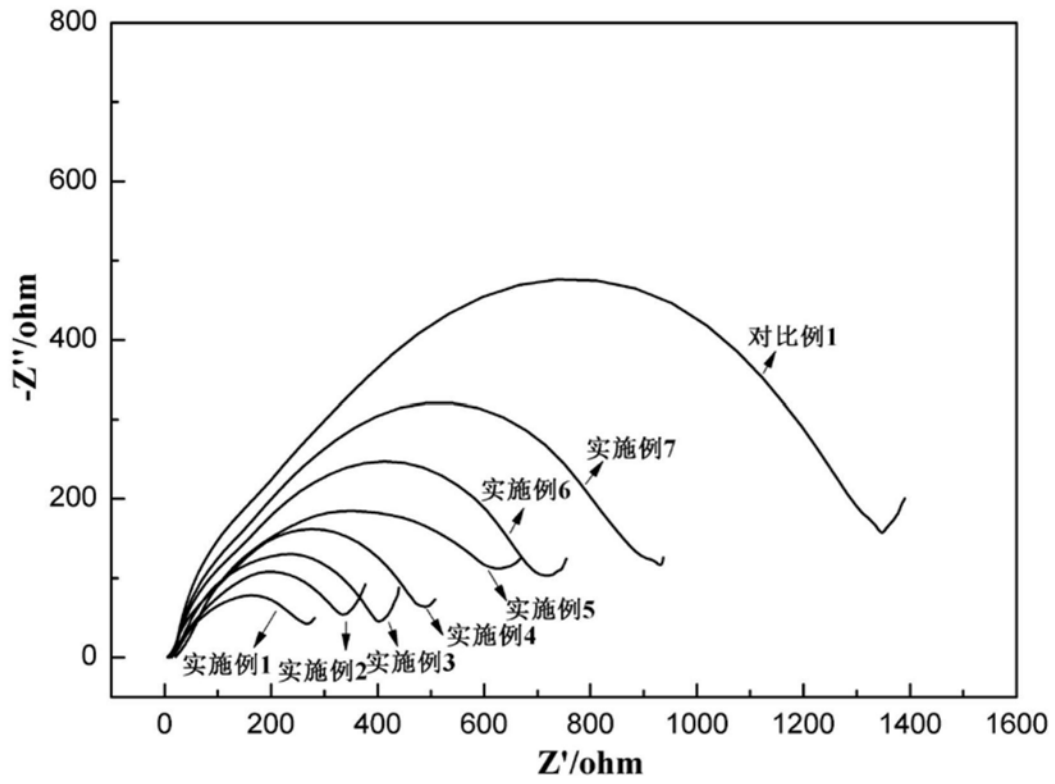


图9