



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114709481 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 31

(21) 申请号 202210351804.0

H01M 10/058 (2010.01)

(22) 申请日 2022.04.02

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114709481 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2022.07.05

CN 113991178 A, 2022.01.28

KR 20170072643 A, 2017.06.27

(73) 专利权人 远景动力技术(江苏)有限公司

KR 20170112122 A, 2017.10.12

地址 214400 江苏省无锡市江阴市申港街
道申泰路66号

CN 103326068 A, 2013.09.25

CN 109546218 A, 2019.03.29

专利权人 远景睿泰动力技术(上海)有限公
司

CN 110911752 A, 2020.03.24

CN 111082138 A, 2020.04.28

(72) 发明人 王子沅 王仁和 余乐

CN 113130996 A, 2021.07.16

JP 2013020713 A, 2013.01.31

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

JP 2015099660 A, 2015.05.28

专利代理师 刘二艳

审查员 郑丽婷

(51) Int.Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

权利要求书1页 说明书11页

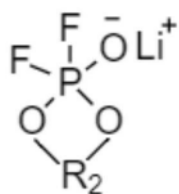
(54) 发明名称

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,所述添加剂包括含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂。本发明的非水电解液,降低了锂离子电池的内阻,改善了电池的快充循环性能和高温存储性能。

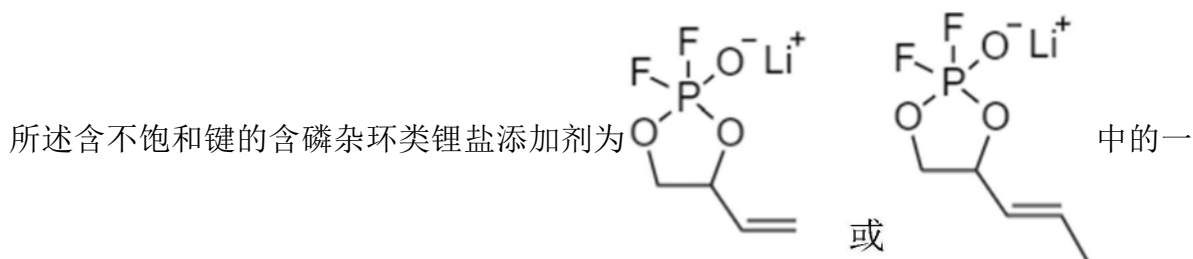
1. 一种非水电解液, 其特征在于, 包括电解质、非水溶剂和添加剂, 所述添加剂包括式(II)所示的含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂和环状酯类添加剂:



式(II),

其中, 所述R₂上含有不饱和取代基,

所述环状酯类添加剂为质量比为(1至3):1:1的硫酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯和1,3-丙烷磺内酯的混合物;



种。

2. 根据权利要求1所述的非水电解液, 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%
含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂	0.01 至 20%
环状酯类添加剂	0.05 至 20%。

3. 根据权利要求2所述的非水电解液, 其特征在于, 所述锂盐为LiPF₆、LiBF₄、LiFSI、LiTFSI、LiBOB、LiODFP、LiODFB、LiPO₂F₂、CF₃SO₃Li中的至少一种, 所述锂盐的浓度为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,尤其涉及一种降低电池内阻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] 锂离子电池中含有作为电解质的锂盐和非水溶剂,为了溶解锂盐,非水溶剂需要高介电常数,从而表现出良好的动力学性能。当前,锂离子电池的电解液多采用有机溶剂体系,广泛使用的有机溶剂包括碳酸酯类(碳酸乙烯酯)、醚类(二甲氧基乙烷,四氢呋喃)、内酯类(γ -丁内酯)、酰胺类(N,N-二甲基甲酰胺)和腈类(乙腈)等,这些电解液溶剂通常容易挥发且高度易燃,因此这类电解液存在高温稳定性的问题。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。

[0004] 另外,为了进一步提高锂离子电池的能量密度,研究人员多采用具有高比容量和高反应电位的三元正极材料。伴随着充放电循环的体积变化,正极活性物质会发生快速相变,当正极活性材料暴露在空气或湿度较大的环境中时,其表面的反应活性迅速增加,在存储或循环期间会产生过量的气体,因此,这些问题也限制了高比容量和高反应电位的三元正极材料的商业化应用。

[0005] 因此,为了解决在高温下使用高容量的三元正极材料的稳定性问题,可以通过在现有技术中加入碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯等作为电解液添加剂形成SEI膜来改善电池的寿命和稳定性。然而,当这些材料用于包含高容量三元正极材料的电池时,存在的问题是,电芯内阻增大较多,严重影响锂离子传导性能。

[0006] 此外,为了提升锂离子电池的快充能力,需要对锂离子电池的动力学性能进行控制。从电解液的层面上,在快充过程中,电池内阻容易急剧上升,会出现由于动力学性能不佳而析锂的现象,造成电池存在安全隐患,因此,开发有效降低快充过程中内阻的锂离子电池电解液配方也是目前较为关注的问题之一。

发明内容

[0007] 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,降低了锂离子电池的内阻,改善了电池的快充循环性能和高温存储性能。

[0008] 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:

[0009] 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)或式(II)所示的含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂:



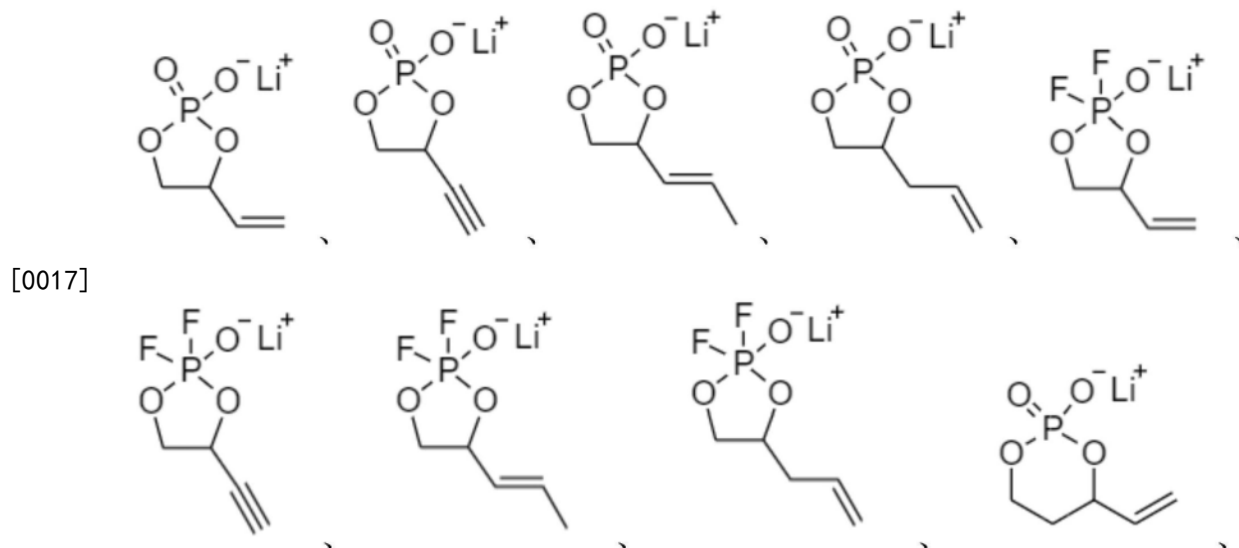
[0012] 其中,所述 R_1 和 R_2 上含有不饱和取代基,所述不饱和取代基为碳原子数为2~6的烯基、炔基或芳基。

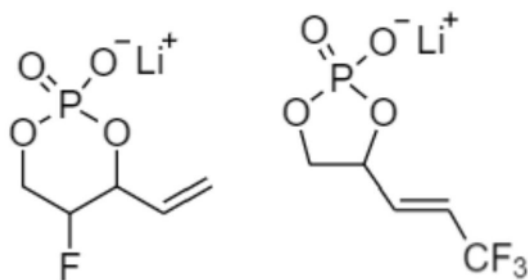
[0013] 本发明的非水电解液,采用含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂作为添加剂,一方面,可以与从正极溶出的过渡金属离子发生相互作用,以稳定过渡金属离子,从而降低电池内阻,并且还可以在正极表面分解,形成稳定而牢固的SEI膜;牢固的SEI膜抑制了电解液与正极活性材料和负极活性材料接触而造成的电解液的分解,协同解离性良好的锂盐性质,从而抑制了气体产生和电池内阻增加。另一方面,该锂盐阴离子离域性较好,有利于锂盐的解离,从而获得较好的动力学性能。同时,含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂与环状酯类添加剂协同作用,在6系Ni正极对石墨的体系中,使得电池快充循环性能良好。

[0014] 其中,P-O- R_1 或P-O- R_2 构成环内结构, R_1 和 R_2 上含有不饱和取代基,需要说明的是,不饱和取代基是环外的不饱和取代基,还可以含有卤素取代基,同时, R_1 和 R_2 的不饱和取代基上也可以含有卤素取代基,不饱和取代基上的卤素取代基的个数可以为0、1、2或3个。

[0015] P-O- R_1 或P-O- R_2 构成环内结构,环内结构可以降低电阻,改善动力学性能, R_1 和 R_2 上含有的不饱和取代基为环外结构,即不饱和的环外结构利于电极表面形成稳定而牢固的SEI膜,从而改善电池的快充循环性能。

[0016] 本发明中,作为优选方案,所述含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂为





中的一种。

[0018] 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%

[0019]

含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂 0.01 至 20%

环状酯类添加剂 0.05 至 20%。

[0020] 具体的,一种非水电解液,按重量百分比计,包含如下组分:

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 含不饱和键的含磷杂环类锂盐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。

[0024] 环状酯类添加剂的重量百分比为0.05至20%,例如为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。

[0025] 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。

[0026] 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、碳酸亚乙酯三种的组合。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 所述环状酯类添加剂为质量比为(1至3):1:1的硫酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯和1,3-丙烷磺酸内酯的混合物,优选为三者比例为2:1:1。

[0030] 本发明中,所述锂盐为 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiBOB 、 LiODFP 、 LiODFB 、 LiPO_2F_2 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 中的一种,所述锂盐的浓度为0.5mol/L至2mol/L,例如锂盐的浓度为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,加入含不饱和键的含磷杂环类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:

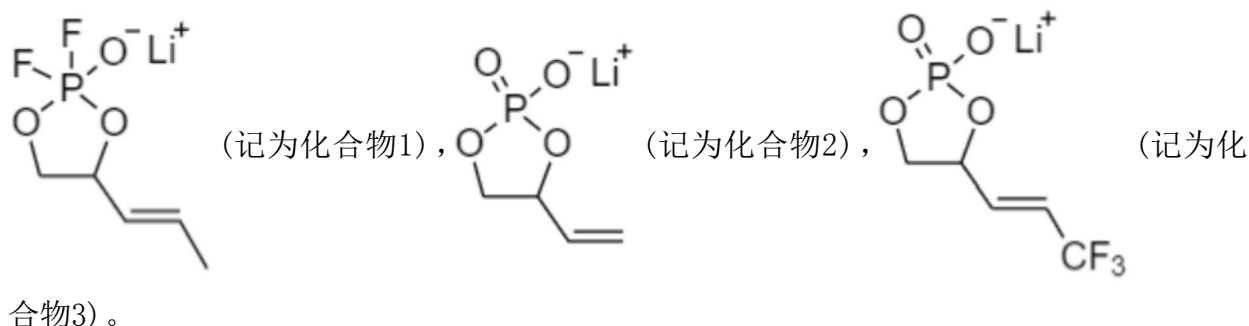
[0045] 本发明的非水电解液,降低了锂离子电池的内阻,改善了电池的快充循环性能和高温存储性能。具体的,制得的锂离子电池的60℃高温存储30天后的放电直流内阻DCIR为80.5至129.7mΩ,60℃高温存储30天后的体积膨胀率为3.7至19.9%,45℃快充循环400圈的容量保持率为85.6至95.7%。

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,添加剂包括含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂和环状酯类添加剂。

[0048] 本发明的下述实施例中,含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂采用如下三种,



[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 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、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、增稠剂羧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、0.025%的1,3-丙烷磺酸内酯的添加剂和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0.05%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%的硫酸乙烯酯的添加剂和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0.05%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。

[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,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15%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,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15%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10%的化合物1、10%的硫酸乙烯酯和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] 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10%的化合物1、10%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。

[0089] 锂离子电池的制备方法如下:

[0090] 本实施例锂离子电池的制备方法与实施例1相同。

[0091] 实施例8

[0092] 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10%的化合物1、5%的碳酸亚乙烯酯、5%的硫酸乙烯酯和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。

[0093] 所述锂离子电池非水电解液制备方法如下:

[0094] 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10%的化合物1、5%的碳酸亚乙烯酯、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。

[0095] 锂离子电池的制备方法如下:

[0096] 本实施例锂离子电池的制备方法与实施例1相同。

[0097] 对比例1

[0098] 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30%,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30%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。

[0099] 对比例2

[0100] 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,不添加含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂即化合物1,并将减少的含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂即化合物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-丙烷磺酸内酯和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。

[0101] 对比例3

[0102] 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-丙烷磺酸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不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂即化合物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。

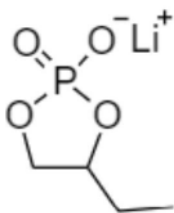
[0103] 对比例4

[0104] 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-丙烷磺酸内酯和12.5%的硫酸乙烯酯,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。

[0105] 对比例5

[0106] 本对比例与实施例1的区别之处在于,含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂的取

代基替换为饱和取代基,具体结构为



其用量及其他各组分与实施例1的均

相同。

[0107] 本对比例锂离子电池的制备方法与实施例1相同。

[0108] 测试条件

[0109] 将实施例1-8与对比例1-5制备得到的锂离子电池分别进行放电直流内阻、快充循环和存储性能测试,实验结果如表1所示。

[0110] 其中,测试方法如下:

[0111] (1) 60℃高温存储30天后的放电直流内阻(DCIR):

[0112] 将锂离子电池在60℃高温下放置30天,然后将电池的SOC设置为60%,使充放电倍率(C-rate)依次增加至0.2C、0.5C、1.0C、1.5C、2.0C、2.5C和3.0C,并由以相应的充放电倍率(C-rate)进行充电和放电10秒时的电压的截止点构成线性方程,将其斜率定义为DCIR。

[0113] (2) 45℃高温循环的容量保持率:

[0114] 在45℃下,将锂离子电池以7C(标称容量)恒流充电至4.2V,然后以4.2V恒压充电至电流小于0.05C,搁置10min后,以1C恒流放电至2.8V,测试此时锂离子电池的放电容量,为首次循环的放电容量;

[0115] 按照上述条件电池进行多次循环,分别计算得出电池循环400次的容量保持率。

[0116] 按照以下公式计算相对于循环后的容量保持率:

[0117] 容量保持率(%) = (对应循环400圈的放电容量/首次循环的放电容量) × 100%。

[0118] (3) 60℃高温存储30天的体积膨胀率:

[0119] 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,测试锂离子电池的体积并记为 V_0 。

[0120] 再将满充状态的电池置于60℃烘箱中存储30天,测试存储后的体积并记为 V_1 。

[0121] 按照以下公式计算相对于存储前的锂离子电池的体积膨胀率:

[0122] 体积膨胀率(%) = $(V_1 - V_0) / V_0 \times 100\%$ 。

[0123] 表1

	60℃高温存储容量 30 天 DCIR (mΩ)	45 ℃快充循环 400 圈的容量保持率 (%)	60℃高温存储 30 天体积膨胀率 (%)	
[0124]	实施例 1	80.5	95.7	3.7
	实施例 2	82.9	92.9	6.2
	实施例 3	81.4	94.6	5.1
	实施例 4	96.3	90.3	10.8
	实施例 5	104.5	88.7	15.7
	实施例 6	116.9	86.5	18.3
	实施例 7	129.7	87.1	16.3
	实施例 8	120.6	85.6	19.9
	对比例 1	130.8	82.5	26.5
	对比例 2	118.5	86.7	16.9
	对比例 3	125.9	88.5	15.2
	对比例 4	156.1	75.3	32.8
	对比例 5	162.2	80.2	24.9

[0125] 由表1的数据可以看出,本发明采用含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂的非水电解液降低了电池阻抗,改善了电池的快充循环性能和高温存储性能。

[0126] 对比实施例1至实施例3和对比例1至2的结果显示,加入含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂可以有效提升锂离子电池的动力学性能,并且保证其快充循环性能以及高温存储性能。

[0127] 对比实施例1、实施例4至实施例6可以看出,随着含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂的比例增加,高温存储DCIR先降低再上升,高温快充循环过程的容量保持率先升高后降低,高温存储的产气体积先下降再上升,这一结果表明,含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂的用量有一个最佳用量,可以有效地平衡锂离子电池的动力学性能、快充性能和高温存储性能。

[0128] 对比实施例1、实施例8可以看出,环状酯类添加剂为三种混合物时效果最佳。

[0129] 对比实施例1、对比例1~2,可以看出,不加入含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂,电池的动力学性能较差,快充循环无法得到满足,高温存储产气效果也不好;当加入过量的含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂,同样带来了动力学性能差、高温存储产气效果不好、快充循环性能差的不良效果。

[0130] 对比实施例1和对比例3,说明不加入环状酯类添加剂,会由于正负极界面无法形成稳定的SEI和CEI膜,而导致高温存储性能不好。

[0131] 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,形成的SEI和CEI膜较厚,DCR较高,从而高温存储和快充循环性能都会较差。

[0132] 对比实施例1和对比例5可以看出,含不饱和键的含磷杂环类锂盐添加剂上的不饱和和取代基,可以提高电池的快充循环性能。

[0133] 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。

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136] 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。