



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104466244 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 25

(21) 申请号 201310416375. 1

(22) 申请日 2013. 09. 12

(71) 申请人 华为技术有限公司

地址 518129 广东省深圳市龙岗区坂田华为  
总部办公楼

(72) 发明人 许梦清 邢丽丹 李伟善 杨同勇  
安伟峰

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司  
44202

代理人 郝传鑫 熊永强

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

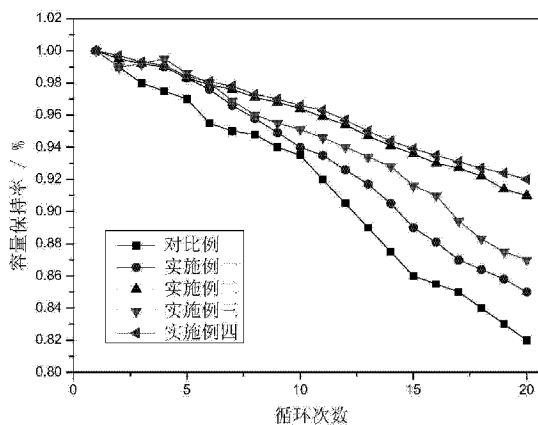
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

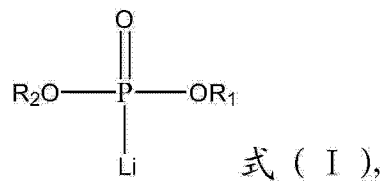
一种非水有机高电压电解液添加剂、非水有机高电压电解液和锂离子二次电池

(57) 摘要

一种非水有机高电压电解液添加剂、非水有机高电压电解液和锂离子二次电池。本发明实施例提供了一种非水有机高电压电解液添加剂,所述非水有机高电压电解液添加剂的化学结构式如式(I)所示,其中, $R_1$ 和 $R_2$ 独立选自H、金属离子、烷基、烯烷基、炔烷基、卤代烷基、卤代烯烷基、卤代炔烷基、芳香基、卤代芳香基中的一种,所述烷基和卤代烷基的碳原子数为1~20,所述烯烷基、炔烷基、卤代烯烷基和卤代炔烷基的碳原子数为2~20,所述芳香基和卤代芳香基的碳原子数为6~20。该非水有机高电压电解液添加剂在高电压锂离子二次电池的充电过程中被氧化分解,促进正极材料表面保护膜的形成,可提高高电压下锂离子二次电池的循环性能和放电容量。



1. 一种非水有机高电压电解液添加剂,其特征在于,所述非水有机高电压电解液添加剂的化学结构式如式(I)所示:



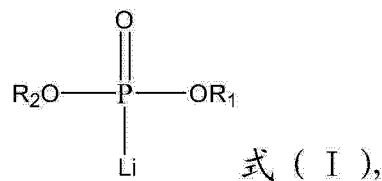
其中, $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 独立选自H、金属离子、烷基、烯烃基、炔烃基、卤代烷基、卤代烯烃基、卤代炔烃基、芳香基、卤代芳香基中的一种,所述烷基和卤代烷基的碳原子数为1~20,所述烯烃基、炔烃基、卤代烯烃基和卤代炔烃基的碳原子数为2~20,所述芳香基和卤代芳香基的碳原子数为6~20。

2. 如权利要求1所述的一种非水有机高电压电解液添加剂,其特征在于,所述金属离子选自 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 中的一种。

3. 如权利要求1所述的一种非水有机高电压电解液添加剂,其特征在于,所述烷基和卤代烷基的碳原子数为1~10,所述烯烃基、炔烃基、卤代烯烃基和卤代炔烃基的碳原子数为2~10,所述芳香基和卤代芳香基的碳原子数为6~10。

4. 如权利要求1所述的一种非水有机高电压电解液添加剂,其特征在于,所述 $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 独立选自乙基、氟代乙基、三氟甲基、氟代丙基、氟代异丙基、氟代叔丁基和苯甲基中的一种。

5. 一种非水有机高电压电解液,其特征在于,包括:锂盐、非水有机溶剂和非水有机高电压电解液添加剂,所述非水有机高电压电解液添加剂的化学结构式如式(I)所示:



其中, $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 独立选自H、金属离子、烷基、烯烃基、炔烃基、卤代烷基、卤代烯烃基、卤代炔烃基、芳香基、卤代芳香基中的一种,所述烷基和卤代烷基的碳原子数为1~20,所述烯烃基、炔烃基、卤代烯烃基和卤代炔烃基的碳原子数为2~20,所述芳香基和卤代芳香基的碳原子数为6~20。

6. 如权利要求5所述的一种非水有机高电压电解液,其特征在于,所述金属离子选自 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 中的一种。

7. 如权利要求5所述的一种非水有机高电压电解液,其特征在于,所述烷基和卤代烷基的碳原子数为1~10,所述烯烃基、炔烃基、卤代烯烃基和卤代炔烃基的碳原子数为2~10,所述芳香基和卤代芳香基的碳原子数为6~10。

8. 如权利要求5所述的一种非水有机高电压电解液,其特征在于,所述 $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 独立选自乙基、氟代乙基、三氟甲基、氟代丙基、氟代异丙基、氟代叔丁基和苯甲基中的一种。

9. 如权利要求5所述的一种非水有机高电压电解液,其特征在于,按质量分数计,所述非水有机高电压电解液添加剂占非水有机电解液的0.1~10%。

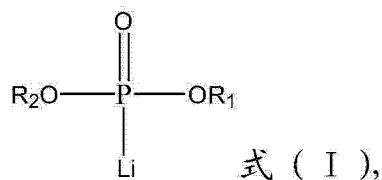
10. 一种锂离子二次电池,其特征在于,包括:

正极, 正极包括能嵌入或脱出锂离子的正极活性材料;

负极, 负极包括能嵌入或脱出锂离子的负极活性材料;

隔膜;

非水有机高电压电解液, 所述非水有机高电压电解液包括: 锂盐、非水有机溶剂和非水有机高电压电解液添加剂, 所述非水有机高电压电解液添加剂的化学结构式如式(I)所示:



其中,  $R_1$  和  $R_2$  独立选自 H、金属离子、烷基、烯烃基、炔烃基、卤代烷基、卤代烯烃基、卤代炔烃基、芳香基、卤代芳香基中的一种, 所述烷基和卤代烷基的碳原子数为 1 ~ 20, 所述烯烃基、炔烃基、卤代烯烃基和卤代炔烃基的碳原子数为 2 ~ 20, 所述芳香基和卤代芳香基的碳原子数为 6 ~ 20。

## 一种非水有机高电压电解液添加剂、非水有机高电压电解液和锂离子二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池领域,特别是涉及一种非水有机高电压电解液添加剂、非水有机高电压电解液和锂离子二次电池。

### 背景技术

[0002] 随着锂离子二次电池应用领域的扩展,包括近年来大型储能电站、基站供电等新的应用场景的引入,人们对具有高能量锂离子二次电池的需求变得更加迫切。

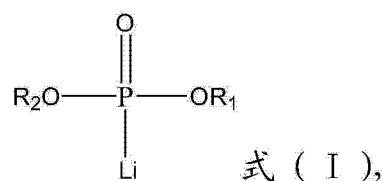
[0003] 为了实现锂离子二次电池的高能量,一般通过提高锂离子二次电池的工作电压或研发高能量正极材料来实现。已经报道的高电压正极材料有  $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、和  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  等,其充电电压平台接近或高于 5V,但与之匹配的非水有机电解液严重滞后于高电压正极材料的发展,限制了锂离子二次电池的应用。目前常用的锂离子二次电池的电解液主要为非水有机电解液,例如  $1\text{M LiPF}_6$  溶解在碳酸酯类溶剂中形成的非水有机电解液,但该非水有机电解液在高电压(4.5V 以上电压)电池体系中,充电过程中会与正极材料发生副反应进而被氧化分解,产生  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等氧化产物, $\text{CO}_2$  的产生对于电池的安全性能造成潜在的威胁; $\text{H}_2\text{O}$  的产生使得  $\text{LiPF}_6$ /碳酸酯电解质体系发生自催化反应,其中间产物 HF 的生产会导致  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  材料金属离子 Mn、Ni 的溶出,造成材料的结构发生畸变或者坍塌。最终导致锂离子二次电池循环性能下降、体积膨胀以及放电容量下降,因此无法应用于高电压锂离子二次电池体系。

### 发明内容

[0004] 为解决上述问题,本发明实施例第一方面旨在提供一种非水有机高电压电解液添加剂,该非水有机高电压电解液添加剂在高电压锂离子二次电池的充电过程中被氧化分解,从而在正极材料表面形成保护膜,减少正极对非水有机高电压电解液的氧化作用。本发明实施例第二方面旨在提供一种包含上述非水有机电解液添加剂的非水有机高电压电解液,该非水有机高电压电解液能够满足 4.5V 及以上高电压锂离子二次电池用。本发明实施例第三方面旨在提供一种包含上述非水有机高电压电解液的锂离子二次电池,锂离子二次电池在高电压下具有较好的循环性能和放电容量。

[0005] 第一方面,本发明实施例提供了一种非水有机高电压电解液添加剂,所述非水有机高电压电解液添加剂的化学结构式如式(I)所示:

[0006]



[0007] 其中, $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  独立选自 H、金属离子、烷基、烯烷基、炔烷基、卤代烷基、卤代烯烷基、

卤代炔烃基、芳香基、卤代芳香基中的一种,所述烷基和卤代烷基的碳原子数为 1 ~ 20,所述烯烃基、炔烃基、卤代烯烃基和卤代炔烃基的碳原子数为 2 ~ 20,所述芳香基和卤代芳香基的碳原子数为 6 ~ 20。

[0008] 优选地,所述金属离子选自  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  中的一种。

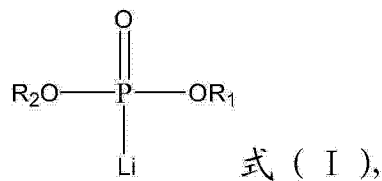
[0009] 优选地,所述烷基和卤代烷基的碳原子数为 1 ~ 10,所述烯烃基、炔烃基、卤代烯烃基和卤代炔烃基的碳原子数为 2 ~ 10,所述芳香基和卤代芳香基的碳原子数为 6 ~ 10。

[0010] 优选地,所述  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  独立选自乙基、氟代乙基、三氟甲基、氟代丙基、氟代异丙基、氟代叔丁基和苯甲基中的一种。

[0011] 本发明实施例第一方面提供的一种非水有机高电压电解液添加剂可用在锂离子二次电池的制备中,锂离子二次电池在的充电过程中,正极电位不断升高,高电压电解液添加剂将促进正极保护膜的形成,解决了现有技术中的非水有机电解液在高电压(4.5V 以上电压)电池体系中易与正极材料发生持续副反应导致锂离子二次电池循环性能下降、体积膨胀以及放电容量下降的问题,从而提高高电压下锂离子二次电池的循环性能和放电容量。

[0012] 第二方面,本发明实施例提供了一种非水有机高电压电解液,包括:锂盐、非水有机溶剂和非水有机高电压电解液添加剂,所述非水有机高电压电解液添加剂的化学结构式如式(I)所示:

[0013]



[0014] 其中, $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  独立选自 H、金属离子、烷基、烯烃基、炔烃基、卤代烷基、卤代烯烃基、卤代炔烃基、芳香基、卤代芳香基中的一种,所述烷基和卤代烷基的碳原子数为 1 ~ 20,所述烯烃基、炔烃基、卤代烯烃基和卤代炔烃基的碳原子数为 2 ~ 20,所述芳香基和卤代芳香基的碳原子数为 6 ~ 20。

[0015] 优选地,所述金属离子选自  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  中的一种。

[0016] 优选地,所述烷基和卤代烷基的碳原子数为 1 ~ 10,所述烯烃基、炔烃基、卤代烯烃基和卤代炔烃基的碳原子数为 2 ~ 10,所述芳香基和卤代芳香基的碳原子数为 6 ~ 10。

[0017] 优选地,所述  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  独立选自乙基、氟代乙基、三氟甲基、氟代丙基、氟代异丙基、氟代叔丁基和苯甲基中的一种。

[0018] 其中,锂盐选自  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiBOB}$  (双草酸硼酸锂) 和  $\text{LiDFOB}$  (二氟草酸硼酸锂) 中的一种或几种。

[0019] 非水有机溶剂选自碳酸酯及其卤代衍生物、醚、砜、腈、离子液体中的一种或几种。优选地,所述非水有机溶剂为碳酸乙烯酯(Ethylene Carbonate,简称 EC)、碳酸丙烯酯(Propylene Carbonate,简称 PC)、1,2-碳酸亚乙烯酯(VC)、二甲基碳酸酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、甲基乙基碳酸酯(EMC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、 $\gamma$ -丁内酯(GBL)、甲基乙基醚、四氢呋喃、环丁砜、乙腈和 1-甲基-3-乙基咪唑二(三氟甲基磺酰)亚胺中的一种或几种。

[0020] 优选地,按质量分数计,非水有机高电压电解液添加剂占非水有机高电压电解液

的 0.1 ~ 10%。

[0021] 本发明实施例第二方面提供的一种非水有机高电压电解液含有上述非水有机高电压电解液添加剂,因此能够满足 4.5V 及以上高电压锂离子二次电池用,具有优异的化学稳定性和电化学稳定性,可避免高电压下锂离子二次电池产气膨胀的现象,以及提高高电压下锂离子二次电池的循环性能和放电容量。

[0022] 第三方面,本发明实施例提供了一种锂离子二次电池,包括:

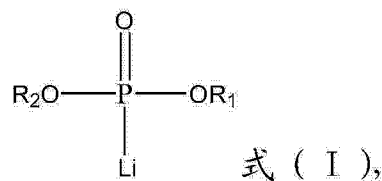
[0023] 正极,正极包括能嵌入或脱出锂离子的正极活性材料;

[0024] 负极,负极包括能嵌入或脱出锂离子的负极活性材料;

[0025] 隔膜;

[0026] 非水有机高电压电解液,包括:锂盐、非水有机溶剂和非水有机高电压电解液添加剂,所述非水有机高电压电解液添加剂的化学结构式如式(I)所示:

[0027]



[0028] 其中, $R_1$  和  $R_2$  独立选自 H、金属离子、烷基、烯烃基、炔烃基、卤代烷基、卤代烯烃基、卤代炔烃基、芳香基、卤代芳香基中的一种,所述烷基和卤代烷基的碳原子数为 1 ~ 20,所述烯烃基、炔烃基、卤代烯烃基和卤代炔烃基的碳原子数为 2 ~ 20,所述芳香基和卤代芳香基的碳原子数为 6 ~ 20。

[0029] 所述非水有机高电压电解液如本发明实施例第二方面所述,此处不再赘述。

[0030] 本发明实施例第三方面提供的锂离子二次电池具有良好的循环性能和放电容量。

[0031] 本发明实施例第一方面提供的一种非水有机高电压电解液添加剂可用在锂离子二次电池的制备中,锂离子二次电池在的充电过程中,正极电位不断升高,高电压电解液添加剂将促进正极保护膜的形成,解决了现有技术中的非水有机电解液在高电压(4.5V 以上电压)电池体系中易与正极材料发生持续副反应导致锂离子二次电池循环性能下降、体积膨胀以及放电容量下降的问题,从而提高高电压下锂离子二次电池的循环性能和放电容量。本发明实施例第二方面提供的一种非水有机高电压电解液含有上述非水有机高电压电解液添加剂,因此能够满足 4.5V 及以上高电压锂离子二次电池用,具有优异的化学稳定性和电化学稳定性,可避免高电压下锂离子二次电池产气膨胀的现象,以及提高高电压下锂离子二次电池的循环性能和放电容量。本发明实施例第三方面提供的锂离子二次电池具有良好的循环性能和放电容量。

## 附图说明

[0032] 图 1 为实施例一~四和对比实施例中制得的锂离子二次电池在 3.5 ~ 4.9V 电位区间范围内室温条件下进行充放电循环结果图。

## 具体实施方式

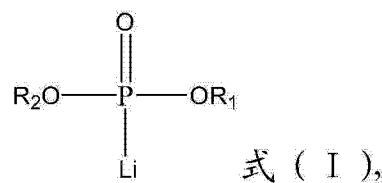
[0033] 以下所述是本发明实施例的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技

术人员来说,在不脱离本发明实施例原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明实施例的保护范围。

[0034] 本发明实施例第一方面旨在提供一种非水有机高电压电解液添加剂,该非水有机高电压电解液添加剂在高电压锂离子二次电池的充电过程中将被氧化分解,从而在正极材料表面形成保护膜,减少正极材料对非水有机高电压电解液的氧化作用,本发明实施例第二方面旨在提供一种包含上述非水有机电解液添加剂的非水有机电解液,该非水有机高电压电解液能够满足 4.5V 及以上高电压锂离子二次电池用。本发明实施例第三方面旨在提供一种包含上述非水有机高电压电解液的锂离子二次电池,该锂离子二次电池在高电压下具有较好的循环性能和放电容量。

[0035] 第一方面,本发明实施例提供了一种非水有机高电压电解液添加剂,所述非水有机高电压电解液添加剂的化学结构式如式(I)所示:

[0036]



[0037] 其中, $R_1$  和  $R_2$  独立选自 H、金属离子、烷基、烯烷基、炔烷基、卤代烷基、卤代烯烷基、卤代炔烷基、芳香基、卤代芳香基中的一种,所述烷基和卤代烷基的碳原子数为 1 ~ 20,所述烯烷基、炔烷基、卤代烯烷基和卤代炔烷基的碳原子数为 2 ~ 20,所述芳香基和卤代芳香基的碳原子数为 6 ~ 20。

[0038] 优选地,所述金属离子选自  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  中的一种。

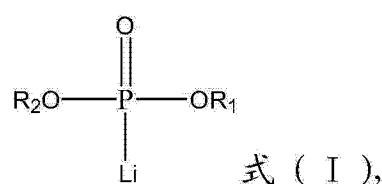
[0039] 优选地,所述烷基和卤代烷基的碳原子数为 1 ~ 10,所述烯烷基、炔烷基、卤代烯烷基和卤代炔烷基的碳原子数为 2 ~ 10,所述芳香基和卤代芳香基的碳原子数为 6 ~ 10。

[0040] 优选地,所述  $R_1$  和  $R_2$  独立选自乙基、氟代乙基、三氟甲基、氟代丙基、氟代异丙基、氟代叔丁基和苯甲基中的一种。

[0041] 本发明实施例第一方面提供的一种非水有机高电压电解液添加剂可用在锂离子二次电池的制备中,锂离子二次电池在充电过程中,高电压电解液添加剂会被氧化分解,促进正极材料表面保护膜的形,解决了现有技术中的非水有机高电压电解液在高电压(4.5V 以上电压)电池体系中易与正极材料发生持续副反应导致锂离子二次电池循环性能下降、体积膨胀以及放电容量下降的问题,从而提高高电压下锂离子二次电池的循环性能和放电容量。

[0042] 第二方面,本发明实施例提供了一种非水有机高电压电解液,包括:锂盐、非水有机溶剂和非水有机高电压电解液添加剂,所述非水有机高电压电解液添加剂的化学结构式如式(I)所示:

[0043]



[0044] 其中,  $R_1$  和  $R_2$  独立选自 H、金属离子、烷基、烯烃基、炔烃基、卤代烷基、卤代烯烃基、卤代炔烃基、芳香基、卤代芳香基中的一种, 所述烷基和卤代烷基的碳原子数为 1 ~ 20, 所述烯烃基、炔烃基、卤代烯烃基和卤代炔烃基的碳原子数为 2 ~ 20, 所述芳香基和卤代芳香基的碳原子数为 6 ~ 20。

[0045] 其中, 锂盐选自  $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_2C_2O_4$ 、 $LiPF_4C_2O_4$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiBOB$  (双草酸硼酸锂) 和  $LiDFOB$  (二氟草酸硼酸锂) 中的一种或几种。优选地, 锂盐在非水有机电解液中的终浓度为 0.1 ~ 1.5 mol/L。

[0046] 非水有机溶剂选自碳酸酯及其卤代衍生物、醚、砜、腈、离子液体中的一种或几种。优选地, 所述非水有机溶剂为碳酸乙烯酯(Ethylene Carbonate, 简称 EC)、碳酸丙烯酯(Propylene Carbonate, 简称 PC)、1, 2- 碳酸亚乙烯酯(VC)、二甲基碳酸酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、甲基乙基碳酸酯(EMC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、 $\gamma$ -丁内酯(GBL)、甲基乙基醚、四氢呋喃、环丁砜、乙腈或 1- 甲基 -3- 乙基咪唑二(三氟甲基磺酰)亚胺中的一种或几种。

[0047] 优选地, 按质量分数计, 非水有机高电压电解液添加剂占非水有机高电压电解液的 0.1 ~ 10%。

[0048] 更优选地, 按质量分数计, 非水有机高电压电解液添加剂占非水有机高电压电解液的 0.2 ~ 8%。

[0049] 为了满足非水有机高电压电解液在特定情形下的应用需求, 优选地, 非水有机高电压电解液还包括功能助剂, 所述功能助剂为高温添加剂、阻燃添加剂或过充添加剂。

[0050] 更优选地, 所述高温添加剂选自 1, 3 丙磺酸内酯、碳酸乙烯酯(FEC) 和四氟硼酸锂( $LiBF_4$ ) 中的一种或几种, 所述阻燃添加剂选自磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三苯酯、磷酸三丁酯和磷腈类化合物中的一种或几种, 所述过充添加剂选自联苯和环己基苯中的一种或几种。

[0051] 更优选地, 按质量分数计, 功能助剂占非水有机高电压电解液的 0.1 ~ 10%。

[0052] 本发明实施例第二方面提供的一种非水有机高电压电解液含有上述非水有机高电压电解液添加剂, 因此能够满足 4.5V 及以上高电压锂离子二次电池用, 具有优异的化学稳定性和电化学稳定性, 可避免高电压下锂离子二次电池产气膨胀的现象, 以及提高高电压下锂离子二次电池的循环性能和放电容量。

[0053] 第三方面, 本发明实施例提供了一种锂离子二次电池, 包括:

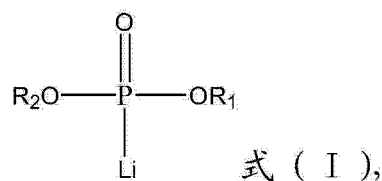
[0054] 正极, 正极包括能嵌入或脱出锂离子的正极活性材料;

[0055] 负极, 负极包括能嵌入或脱出锂离子的负极活性材料;

[0056] 隔膜;

[0057] 非水有机高电压电解液, 包括: 锂盐、非水有机溶剂和非水有机高电压电解液添加剂, 所述非水有机高电压电解液添加剂的化学结构式如式(I)所示:

[0058]



[0059] 其中,  $R_1$  和  $R_2$  独立选自 H、金属离子、烷基、烯烃基、炔烃基、卤代烷基、卤代烯烃基、



卤代炔烃基、芳香基、卤代芳香基中的一种,所述烷基和卤代烷基的碳原子数为 1 ~ 20,所述烯烃基、炔烃基、卤代烯烃基和卤代炔烃基的碳原子数为 2 ~ 20,所述芳香基和卤代芳香基的碳原子数为 6 ~ 20。

[0060] 所述非水有机高电压电解液如本发明实施例第二方面所述,此处不再赘述。

[0061] 优选地,所述正极活性材料在充放电脱嵌锂离子时具有在 4.5V 及 4.5V 以上脱嵌锂平台。更优选地,所述正极活性材料选自  $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  中的一种或几种。

[0062] 本发明实施例第三方面提供的一种锂离子二次电池的形式不限,可以为方形、圆柱或软包电池,无论是卷绕式还是叠片式,该锂离子二次电池具有高能量密度、良好的循环性能和放电容量。

[0063] 该锂离子二次电池的制备方法为:将正极、负极和隔膜制成电池极芯,注入所述非水有机高电压电解液,得到锂离子二次电池。所述锂离子二次电池的制备方法简易可行。

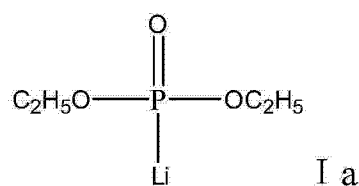
[0064] 本发明实施例的优点将会在下面的说明书中部分阐明,一部分根据说明书是显而易见的,或者可以通过本发明实施例的实施而获知。

[0065] 实施例一

[0066] 一种非水有机高电压电解液添加剂的制备方法,包括以下步骤:

[0067] 在充满高纯氩气的手套箱中,取亚磷酸二乙酯(DEP),加入盛有无水四氢呋喃(THF)的烧瓶中(装满烧瓶五分之二),用橡胶塞封后转出手套箱。将烧瓶转入冰浴中,在氮气气氛保护下,用长针头吸取化学计量比的正丁基锂/正己烷溶液,并缓慢加入盛有 DEP 和 THF 的混合溶液中,所述亚磷酸二乙酯的摩尔量与所述正丁基锂/正己烷溶液中的正丁基锂的摩尔量的比例为 1:1。整个反应过程强搅拌、充氮气保护,反应约 12 小时后停止。反应结束后,用真空线抽出反应溶剂 THF 和正己烷反应溶剂,得到 I a 所示的非水有机高电压电解液添加剂二乙基亚磷酸锂。将得到的二乙基亚磷酸锂固体产物在 110°C 下干燥 12 小时以上,并存放于高纯氩气手套箱中待用。

[0068]



[0069] 一种非水有机高电压电解液的制备方法,包括以下步骤:

[0070] 将锂盐  $\text{LiPF}_6$  溶于非水有机溶剂中制成 1mol/L 的锂盐溶液,搅拌,搅拌温度为 28°C,非水有机溶剂为碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)按体积比为 3:7 的比例混合而成的混合溶剂;向锂盐溶液中加入如式 I a 所示的非水有机高电压电解液添加剂二乙基亚磷酸锂,搅拌,制得非水有机电解液 A,按质量分数计,非水有机电解液添加剂 I a 占非水有机电解液的 0.3%。

[0071] 下面以方形卷绕式锂离子二次软包电池(型号为 423450-800mAh)的制作为例,对本发明实施例锂离子二次电池的制备方法进行说明。

[0072] 正极片的制备

[0073] 本发明实施例选用的正极活性材料是  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ,将分散好的正极活性材料、导

电剂炭黑粉末材料和粘结剂 PVDF 按照质量比 96:2:2 进行混合,然后加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液制备成油系浆料,最后将浆料涂覆在铝集流体两面,制成锂离子二次电池正极片。

[0074] 负极片的制备

[0075] 将负极活性材料人造石墨粉末、粘结剂羧甲基纤维素(CMC)、粘结剂苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)乳液按照质量比 97:1.5:1.5 进行混合,然后加入去离子水制备成水系负极浆料,最后将浆料涂覆在铜集流体两面,制成锂离子二次电池负极片,负极片容量设计为正极片容量的 1.2 倍。

[0076] 非水有机高电压电解液采用本发明实施例前文制得的非水有机高电压电解液 A。

[0077] 锂离子二次电池的制作

[0078] 将聚丙烯和聚乙烯组成的复合隔膜放入上述制备的正极极片和负极极片之间,如三明治结构,然后一起卷制成 423450 方型电池极芯,最后完成方形卷绕软包电池,最后注入非水有机高电压电解液 A,得到锂离子二次电池 A。

[0079] 对于锂离子二次电池,无论是方形还是圆柱或软包电池,也无论是卷绕式还是叠片式,采用上述锂离子二次电池制备方法都能取得相同的效果。

[0080] 实施例二

[0081] 一种非水有机高电压电解液添加剂的制备方法同实施例一。

[0082] 一种非水有机高电压电解液的制备方法,包括以下步骤:

[0083] 将锂盐  $\text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4$  溶于非水有机溶剂中制成 1.2mol/L 的锂盐溶液,搅拌,搅拌温度为 20℃,非水有机溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、 $\gamma$ -丁内酯(GBL)、二甲基碳酸酯(DMC)和碳酸二乙酯(DEC)按体积比为 2:1:3:5 的比例混合而成的混合溶剂;

[0084] 向锂盐溶液中加入如式 I a 所示的非水有机高电压电解液添加剂二乙基亚磷酸锂,搅拌,制得非水有机电解液 B,按质量分数计,非水有机电解液添加剂 I a、占非水有机电解液的 1%。

[0085] 正极片的制备

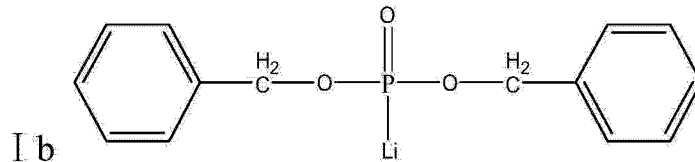
[0086] 将正极活性材料  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、导电剂炭黑粉末材料和粘结剂 PVDF 按照质量比 96:2:2 进行混合,然后加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液制备成油系浆料,最后将浆料涂覆在铝集流体两面,制成锂离子二次电池正极片。

[0087] 其它按同实施例一的锂离子二次电池的制作方法,制得锂离子二次电池 B。

[0088] 实施例三

[0089] 在充满高纯氩气的手套箱中,取亚磷酸二苄酯,加入盛有无水四氢呋喃(THF)的烧瓶中(五分之二烧瓶),用橡胶塞封后转出手套箱。将烧瓶转入冰浴中,在氩气气氛保护下,用长针头吸取化学计量比的正丁基锂 / 正己烷溶液,并缓慢加入盛有亚磷酸二苄酯和 THF 的混合溶液中,所述亚磷酸二苄酯的摩尔量与所述正丁基锂 / 正己烷溶液中的正丁基锂的摩尔量的比例为 1:1。整个反应过程强搅拌、充氩气保护,反应约 12 小时后停止。反应结束后,用真空线抽出反应溶剂 THF 和正己烷反应溶剂,得到 I b 所示的非水有机高电压电解液添加剂二苄基亚磷酸锂。将得到的二苄基亚磷酸锂固体产物在 110℃ 下干燥 12 小时以上,并存放于高纯氩气手套箱中待用。

[0090]



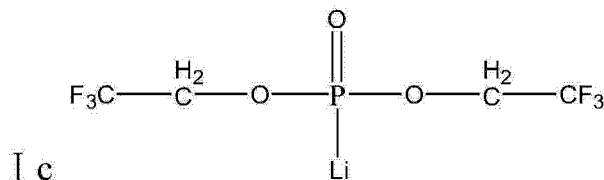
[0091] 将锂盐 LiDFOB 溶于非水有机溶剂中得到 1mol/L 的锂盐溶液, 搅拌, 搅拌温度为 20℃, 非水有机溶剂为碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 按体积比为 2:1:5 的比例混合而成的混合溶剂; 向锂盐溶液中加入如式 I b 所示的非水有机高电压电解液添加剂二苄基亚磷酸锂, 搅拌, 制得非水有机电解液 C, 按质量分数计, 非水有机电解液添加剂 I b 占非水有机电解液的 5%。

[0092] 锂离子二次电池制备方法同实施例一, 电池记为 C。

[0093] 实施例四

[0094] 在充满高纯氩气的手套箱中, 取双(2, 2, 2-三氟乙基)亚磷酸酯, 加入盛有无水四氢呋喃 (THF) 的烧瓶中 (五分之二烧瓶), 用橡胶塞封后转出手套箱。将烧瓶转入冰浴中, 在氮气气氛保护下, 用长针头吸取化学计量比的正丁基锂 / 正己烷溶液, 并缓慢加入盛有 (2, 2, 2-三氟乙基)亚磷酸酯和 THF 的混合溶液中, 所述双(2, 2, 2-三氟乙基)亚磷酸酯的摩尔量与所述正丁基锂 / 正己烷溶液中的正丁基锂的摩尔量的比例为 1:1。整个反应过程强搅拌、充氮气保护, 反应约 12 小时后停止。反应结束后, 用真空线抽出反应溶剂 THF 和正己烷反应溶剂, 得到 I c 所示的非水有机高电压电解液添加剂双(2, 2, 2-三氟乙基)亚磷酸锂。将得到的双(2, 2, 2-三氟乙基)亚磷酸锂固体产物在 110℃ 下干燥 12 小时以上, 并存放于高纯氩气手套箱中待用。

[0095]



[0096] 将锂盐 0.5mol/L LiDFOB 和 0.6mol/L LiPF<sub>6</sub> 溶于非水有机溶剂中得到 1.1mol/L 的锂盐溶液, 搅拌, 搅拌温度为 28℃, 非水有机溶剂为碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 按体积比为 2:3:5 的比例混合而成的混合溶剂; 向锂盐溶液中加入如式 I c 所示的非水有机高电压电解液添加剂双(2, 2, 2-三氟乙基)亚磷酸锂, 搅拌, 制得非水有机电解液 D, 按质量分数计, 非水有机电解液添加剂 I b 占非水有机电解液的 0.5%。

[0097] 锂离子二次电池制备方法同实施例一, 电池记为 D。

[0098] 实施例五

[0099] 一种非水有机高电压电解液添加剂的制备方法同实施例一。

[0100] 一种非水有机高电压电解液的制备方法, 包括以下步骤:

[0101] 将锂盐 0.3mol/L LiPF<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 0.3mol/L LiPF<sub>6</sub> 溶于非水有机溶剂中制成 0.6mol/L 的锂盐溶液, 搅拌, 搅拌温度为 28℃, 非水有机溶剂为碳酸乙烯酯 (EC)、二甲基碳酸酯 (DMC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 按体积比为 2:4:4 的比例混合而成的混合溶剂;

[0102] 向锂盐溶液中加入如式 I a 所示的非水有机高电压电解液添加剂二乙基亚磷酸锂, 搅拌, 制得非水有机电解液 E, 按质量分数计, 非水有机电解液添加剂 I a、占非水有机

电解液的 10%。

[0103] 正极片的制备

[0104] 将正极活性材料  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、导电剂炭黑粉末材料和粘结剂 PVDF 按照质量比 96:2:2 进行混合, 然后加入 N- 甲基吡咯烷酮(NMP) 溶液制备成油系浆料, 最后将浆料涂覆在铝集流体两面, 制成锂离子二次电池正极片。

[0105] 其它按同实施例一的锂离子二次电池的制作方法, 制得锂离子二次电池 E。

[0106] 对比实施例

[0107] 将锂盐  $\text{LiPF}_6$  溶于非水有机溶剂中, 得到 1mol/L 的锂盐溶液, 搅拌, 制得非水有机电解液, 非水有机溶剂为碳酸乙烯酯(EC) 和碳酸二甲酯(DMC) 按体积比为 3:7 混合制备的混合溶剂。将配制好的非水有机电解液注入到已经制作好的方形卷绕式锂离子二次软包电池(型号为 423450, 800mAh) 中, 记为对比实施例。

[0108] 以上实施例一~四和对比实施例中制得的锂离子二次电池为实验电池, 在 3.5 ~ 4.9V 电位区间范围内室温条件下进行 0.1C 充放电循环, 测试结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 未加入非水有机高电压电解液添加剂的对比实施例锂离子二次电池随循环的进行, 容量保持率严重衰减, 20 次充放电循环后, 容量保持率仅有 82%, 说明非水有机高电压电解液在充电过程中, 在正极侧被氧化分解, 从而导致锂离子二次电池体系破坏, 电化学性能持续恶化。实施例一~四的测试结果说明, 非水有机高电压电解液添加剂的加入, 显著提升了锂离子二次电池的高电压应用性能。说明非水有机高电压电解液添加剂的加入促进正极表面保护膜的形成, 阻止了非水有机高电压电解液与正极材料的直接接触, 抑制了非水有机高电压电解液被氧化分解的副反应, 所以实验电池具有较高的容量保持率。

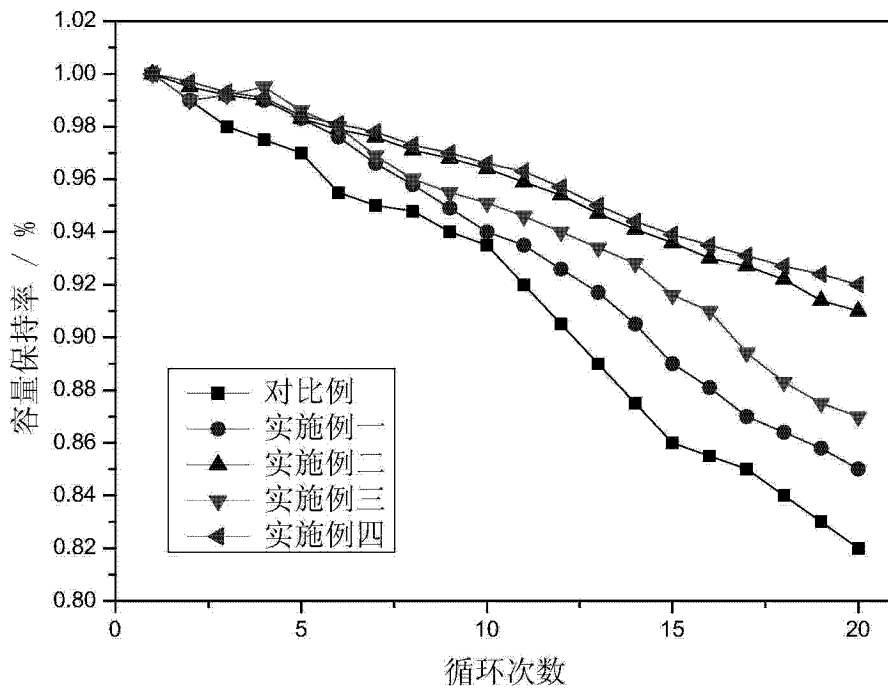


图 1