



(21) 申请号 202211273118.2

(22) 申请日 2022.10.18

(71) 申请人 欣旺达电动汽车电池有限公司

地址 518107 广东省深圳市光明新区公明
街道塘家南十八号路欣旺达工业园A
栋1-2楼

(72) 发明人 蔡涛涛 傅佳乐 乔飞燕 褚春波
张耀

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理
有限公司 11250
专利代理师 周卫赛

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书3页 说明书12页

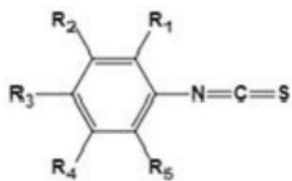
(54) 发明名称

一种电解液和锂离子电池

(57) 摘要

本发明涉及锂离子电池技术领域,具体涉及一种电解液和锂离子电池,该锂离子电池电解液具有式I所示结构的化合物,式I所示结构的化合物为异硫氰酸苯酯类化合物。本发明利用电解液中异硫氰酸苯酯类化合物,能够提高电极/电解液界面的结构稳定性,并且能改善电池高温存储产气性能。

1. 一种电解液,其特征在于,包括有机溶剂、锂盐和具有式I所示结构的化合物:

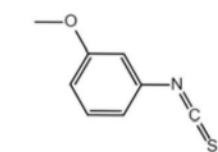


(I) ;

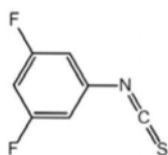
其中,R₁-R₅独立地选自氢原子、卤素、氰基、异硫氰酸酯基、取代或未取代的C₁-C₁₀的烷基、取代或未取代的C₁-C₁₀的烷氧基、取代或未取代的C₁-C₃的烷硫醚基、取代或未取代的C₆-C₁₀的芳基、取代或未取代的C₆-C₁₀的芳氧基或者取代或未取代的C₁-C₅的酯基,且R₁-R₅不同时为氢;

其中,当被取代时,取代基选自烷基、烷氧基、烷硫醚基、卤素、异硫氰酸酯基中的至少一种。

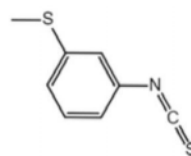
2. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述具有式I所示结构的化合物包含A1-A29中的至少一者:



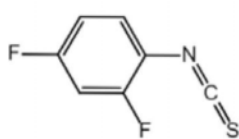
A1



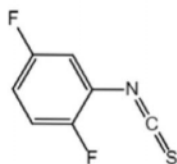
A2



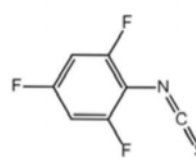
A3



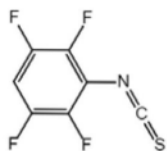
A4



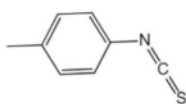
A5



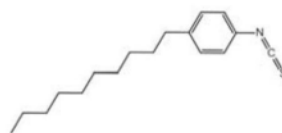
A6



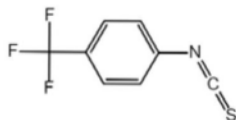
A7



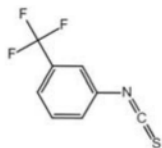
A8



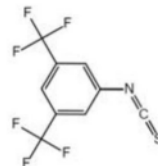
A9



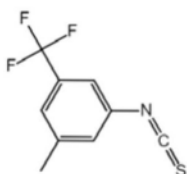
A10



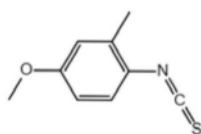
A11



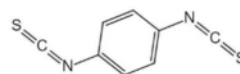
A12



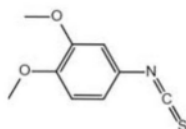
A13



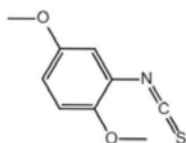
A14



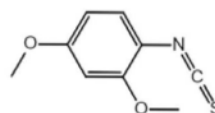
A15



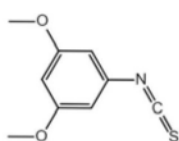
A16



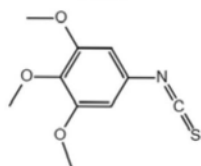
A17



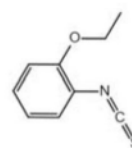
A18



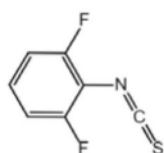
A19



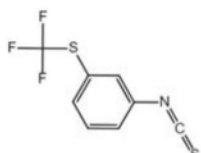
A20



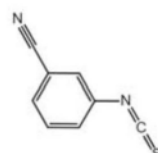
A21



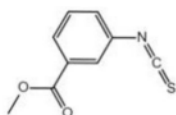
A22



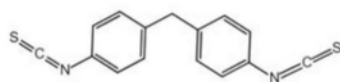
A23



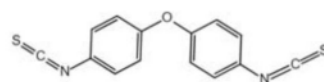
A24



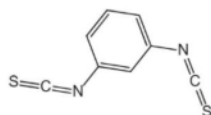
A25



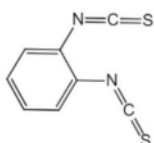
A26



A27



A28



A29

o

3. 根据权利要求1所述的电解液, 其特征在于, 所述具有式I所示结构的化合物的质量占所述电解液的总质量的0.1%-6.0%。

4. 根据权利要求1所述电解液,其特征在于,所述有机溶剂包括链状酯和环状酯,所述链状酯的质量占所述电解液总质量的30-80%,所述环状酯的质量占电解液总质量的15%-50%,且所述链状酯的质量与所述环状酯的质量比为(5-9):(2-4)。

5. 根据权利要求4所述电解液,其特征在于所述链状酯包括碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸二苯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯中的一种或多种;所述环状酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、氟代碳酸乙烯酯、 γ -丁内酯中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述电解液,其特征在于,所述锂盐包括六氟磷酸锂和第二锂盐;所述第二锂盐包括四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、二氟二草酸磷酸锂、双(氟磺酰)亚胺锂和双(三氟甲基磺酰)亚胺锂中的一种或多种。

7. 根据权利要求6所述的电解液,其特征在于, LiPF_6 的质量占电解液总质量的12-15%,所述第二锂盐的质量占电解液总质量的0-10%;所述 LiPF_6 占所述 LiPF_6 与所述第二锂盐的总质量的80%-100%,所述第二锂盐占所述 LiPF_6 与所述第二锂盐的总质量的0-15%。

8. 一种锂离子电池,其特征在于,包括正极活性材料、负极活性材料和权利要求1-7中任一所述的电解液。

9. 根据权利要求8所述锂离子电池,其特征在于,所述正极活性材料化学式包括 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,其中 $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq x \leq 0.8$, $0.1 \leq y \leq 0.2$, $0.1 \leq z \leq 0.2$,且 $x+y+z=1$ 。

10. 根据权利要求8所述锂离子电池,其特征在于,所述负极活性材料包括硅、硅碳、硅氧、硅金属化合物中的一种或多种。

一种电解液和锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域，具体涉及一种电解液和锂离子电池。

背景技术

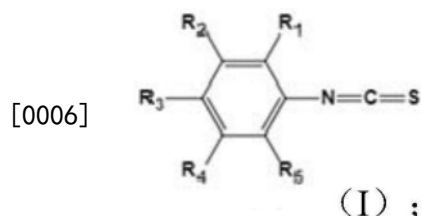
[0002] 为了解决电动汽车消费者的里程焦虑和充电焦虑，锂离子电池的后续发展需要以高能量密度、高功率、高安全以及长使用寿命为研究导向。三元层状金属氧化物正极材料以及硅碳负极材料因其高理论比容量而受到广泛关注，然而在实际使用过程中仍面临诸多挑战。例如锂离子电池存在电极/电解液界面的结构稳定性差、易发生副反应而导致电池高温存储产气严重的缺陷等。

[0003] 如何提高电极/电解液界面的结构稳定性以及抑制副反应发生以实现安全可靠的电池，是本领域研究人员亟需解决的问题。

发明内容

[0004] 因此，本发明要解决的技术问题在于克服现有技术中的锂离子电池存在电极/电解液界面的结构稳定性差、易发生副反应而导致电池高温存储产气严重的缺陷，从而提供一种电解液和锂离子电池。

[0005] 为此，本发明提供了一种电解液，包括性有机溶剂、锂盐和具有式I所示结构的化合物：



[0007] 其中， R_1 - R_5 独立地选自氢原子、卤素、氰基、异硫氰酸酯基、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 的烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 的烷氧基、取代或未取代的 C_1 - C_3 的烷硫醚基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 的芳氧基或者取代或未取代的 C_1 - C_5 的酯基，且 R_1 - R_5 不同时为氢；

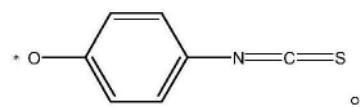
[0008] 其中，当被取代时，取代基选自烷基、烷氧基、烷硫醚基、卤素、异硫氰酸酯基中的至少一种。

[0009] 术语“1-3个氢原子被选自卤素、异硫氰酸酯基中的至少一种所取代”是指1-3个氢原子可以仅被卤素取代，或者仅被异硫氰酸酯基取代，或者同时被卤素和异硫氰酸酯基取代。

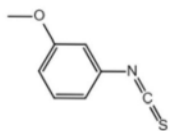
[0010] 进一步地， R_1 - R_5 独立地选自氢原子、氟原子、氰基、异硫氰酸酯基、未取代的或被1-3个氟原子所取代的或被苯基异硫氰酸酯所取代的 C_1 - C_{10} 的烷基、未取代的 C_1 - C_{10} 的烷氧基、未取代的或者被1-3个氟原子所取代的 C_1 - C_3 的烷硫醚基、被1-2个异硫氰酸酯基取代的苯氧基或者未取代的 C_1 - C_5 的酯基，且 R_1 - R_5 不同时为氢。

[0011] 进一步地， R_1 - R_5 独立地选自氢原子、氟原子、氰基、异硫氰酸酯基、甲基、乙基、正癸

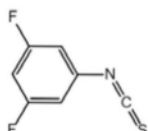
基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{SCH}_3$ 、 $-\text{SCF}_3$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $\text{*}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 或者



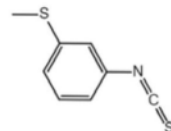
[0012] 优选地, 具有式I所示结构的化合物选自具有如下所示结构的化合物中的至少一种:



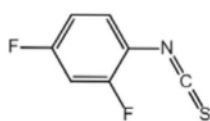
A1



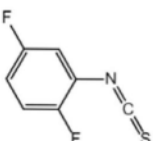
A2



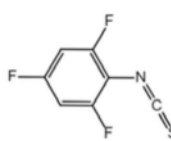
A3



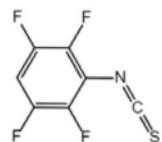
A4



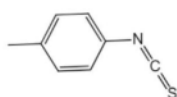
A5



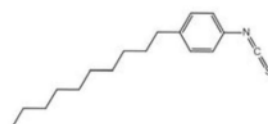
A6



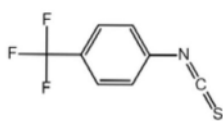
A7



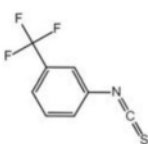
A8



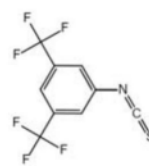
A9



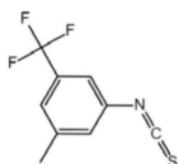
A10



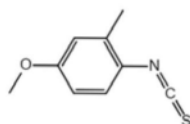
A11



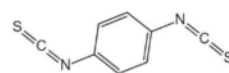
A12



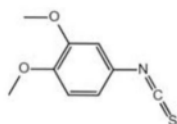
A13



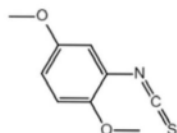
A14



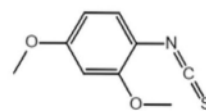
A15



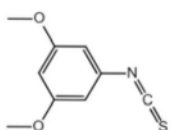
A16



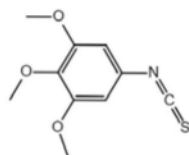
A17



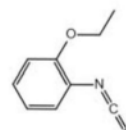
A18



A19

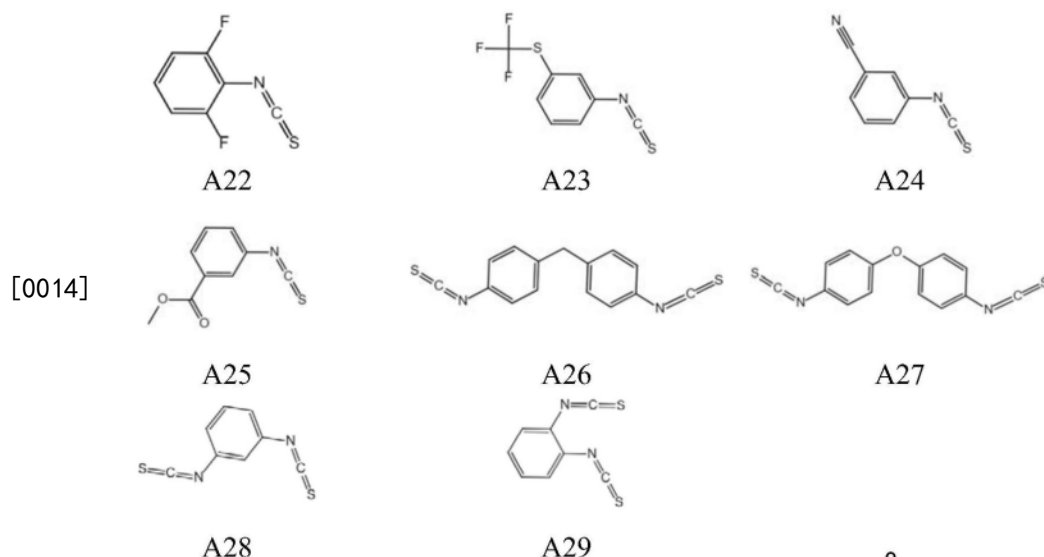


A20



A21

[0013]



[0015] 进一步地,具有式I所示结构的化合物的质量占电解液总质量的0.1%-6.0%,优选为0.2-1.0%。

[0016] 进一步地,有机溶剂包括链状酯和环状酯,链状酯的质量占电解液总质量的30-80%;环状酯的质量占电解液总质量的15%-50%,且链状酯的质量与环状酯的质量比为(5-9):(2-4)。

[0017] 进一步地,链状酯包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸二苯酯(DPhC)、乙酸乙酯(EA)、乙酸丙酯(PA)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、丙酸丙酯(PP)、丁酸甲酯(MB)、丁酸乙酯(EB)中的一种或多种;环状酯包括碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯(BC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、 γ -丁内酯(γ -GBL)中的一种或多种。

[0018] 进一步地,锂盐包括六氟磷酸锂(LiPF_6)和第二锂盐;第二锂盐包括四氟硼酸锂(LiBF_4)、双草酸硼酸锂(LiBOB)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、二氟二草酸磷酸锂(LiDFOP)、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)和双(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI)中的一种或多种。

[0019] 进一步地, LiPF_6 的质量占电解液总质量的12-15%,第二锂盐的质量占电解液总质量的0-10%; LiPF_6 占 LiPF_6 与第二锂盐的总质量的80%-100%,第二锂盐占 LiPF_6 与第二锂盐的总质量的0-15%。

[0020] 本发明还提供了上述任一所述的电解液的制备方法,包括如下步骤:

[0021] 将锂盐加入有机溶剂中混合,在混合液中混入具有式I所示结构的化合物,制得电解液,进一步地,在温度升高不超过2 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下混合锂盐和有机溶剂。

[0022] 由于添加锂盐时会放热引起电解液温度升高,造成锂盐一定程度上的受热分解,因此将锂盐与溶剂进行混合时,需要控制在较低温度进行。

[0023] 本发明的另一方面,提供了一种使用上述电解液的锂离子电池。

[0024] 进一步地,该锂离子电池还包括正极活性材料、负极活性材料和上述电解液。

[0025] 进一步地,正极活性材料化学式包括 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,其中 $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq x \leq 0.8$, $0.1 \leq y \leq 0.2$, $0.1 \leq z \leq 0.2$,且 $x+y+z=1$ 。

[0026] 进一步地,负极活性材料包括硅、硅碳、硅氧、硅金属化合物中的一种或多种。

[0027] 本发明技术方案,具有如下优点:

[0028] 1. 本发明提供的电解液, 包括有机溶剂、锂盐和具有式I所示结构的化合物, 式I所示结构的化合物为异硫氰酸苯酯类化合物, 相比于 R_1-R_5 同时为氢的情况, 异硫氰酸苯酯类化合物中氢原子被卤素、氰基、异硫氰酸酯基、取代或未取代的 C_1-C_{10} 的烷基、取代或未取代的 C_1-C_{10} 的烷氧基、取代或未取代的 C_1-C_3 的烷硫醚基、取代或未取代的 C_6-C_{10} 的芳氧基或者取代或未取代的 C_1-C_5 的酯基取代, 均能够提高钝化层的稳定性。

[0029] 使得含式I所示结构的化合物的电解液在正、负极形成的钝化膜薄而均匀, 且分解产物(Li_2SO_3 , Li_2S 和 $ROSO_2Li$)稳定, 可有效抑制电解液溶剂的持续分解, 同时所形成的电极/电解液界面阻抗低, 有利于 Li^+ 传导; 其二, 式I所示结构的化合物可与电解液中的痕量水反应, 避免产生HF而腐蚀正、负极界面, 从而抑制正极过渡金属离子溶出和不可逆相变以及硅碳负极的颗粒破碎, 以实现电池的稳定循环; 其三, 在稳定界面和吸水效果的协同下, 有效抑制了电解液溶剂在界面的副反应, 从而改善电池的产气风险, 降低高温体积膨胀率。

[0030] 其中, R_1-R_5 选自卤素(优选为氟原子)时, 或者选自含卤素(优选为氟原子)的烷基、烷氧基、烷硫醚基、芳氧基、酯基时可以进一步提高所形成的钝化层中的界面能; 而且烷氧基、酯基和氰基可以形成长链有机聚合物, 增加钝化层的机械性能; 硫醚基团可以提高钝化层中的含硫化合物含量, 更好地提高钝化层稳定性。

[0031] 2. 本发明提供的电解液, 所述式I所示结构的化合物的质量占电解液总质量的0.1%-6.0%(优选为0.2-1.0%), 若所述电解液中式I所示结构的化合物含量不足, 可能无法形成坚固的界面钝化层以及有效吸收电解液中的痕量水, 影响其作用效果。若过多的电解液可能致使钝化层过厚, 从而导致 Li^+ 扩散阻力过大而增大极化, 通过控制式I所示结构的化合物的质量占电解液总质量的0.1%-6.0%(优选为0.2-1.0%), 能够在保证界面钝化层稳定性的基础上降低 Li^+ 扩散阻力, 从而更好的提高电池的循环性能, 降低高温存储产气。

[0032] 3. 本发明提供的电解液, 所述锂盐包括 $LiPF_6$ 和下列其他锂盐中的一种或多种: $LiBF_4$ 、 $LiBOB$ 、 $LiDFOB$ 、 $LiDFOP$ 、 $LiFSI$ 和 $LiTFSI$ 。 $LiPF_6$ 在常用有机溶剂中具有适中的离子迁移数、适中的解离常数、较好的抗氧化性能和良好的铝箔钝化能力, 又能与各种正负极材料匹配, 是锂离子电池中最主要的锂盐。

[0033] 通过控制 $LiPF_6$ 的质量占电解液总质量的12-15%, 能够提高电解液的导电率并获得适宜的粘度。所述其他锂盐作为辅助锂盐, 能够进一步提高电解液的稳定性和锂离子迁移数的作用。

[0034] 4. 本发明提供的电解液的制备方法, 方法简单可靠, 通过控制在温度升高不超过2℃的条件下混合锂盐和有机溶剂, 能够改善因锂盐放热而引起电解液温度升高造成锂盐受热分解的情况。

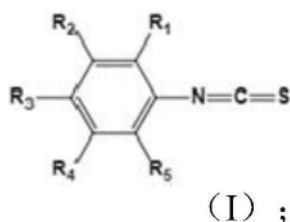
具体实施方式

[0035] 提供下述实施例是为了更好地进一步理解本发明, 并不局限于所述最佳实施方式, 不对本发明的内容和保护范围构成限制, 任何人在本发明的启示下或是将本发明与其他现有技术的特征进行组合而得出的任何与本发明相同或相近似的产物, 均落在本发明的保护范围之内。

[0036] 本发明涉及锂离子电池技术领域, 具体涉及一种电解液和锂离子电池。电解液包

括有机溶剂、锂盐和具有式I所示结构的化合物。本申请研究发现,使用本申请具有式I所示结构的化合物的电解液能够在正、负极形成的钝化膜薄而均匀,且分解产物(Li_2SO_3 , Li_2S 和 ROSO_2Li)稳定,可有效抑制电解液溶剂的持续分解,同时所形成的电极/电解液界面阻抗低,有利于 Li^+ 传导;其二,式I所示结构的化合物可与电解液中的痕量水反应,避免产生HF而腐蚀正、负极界面,从而抑制正极过渡金属离子溶出和不可逆相变以及硅碳负极的颗粒破碎,以实现电池的稳定循环;其三,在稳定界面和吸水效果的协同下,有效抑制了电解液溶剂在界面的副反应,从而改善电池的产气风险,降低高温体积膨胀率。

[0037] 在本发明一些实施例中,本发明锂离子电解液中具有式I所示结构的化合物



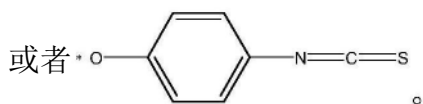
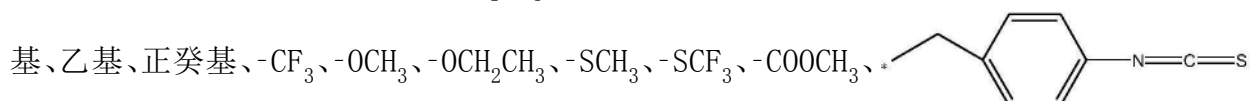
[0038] 其中,其中, R_1 - R_5 独立地选自氢原子、卤素、氰基、异硫氰酸酯基、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 的烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 的烷氧基、取代或未取代的 C_1 - C_3 的烷硫醚基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 的芳氧基或者取代或未取代的 C_1 - C_5 的酯基,且 R_1 - R_5 不同时为氢;

[0039] 其中,当被取代时,取代基选自烷基、烷氧基、烷硫醚基、卤素、异硫氰酸酯基中的至少一种所取代。

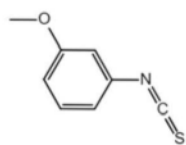
[0040] 术语“1-3个氢原子被选自卤素、异硫氰酸酯基中的至少一种所取代”是指1-3个氢原子可以仅被卤素取代,或者仅被异硫氰酸酯基取代,或者同时被卤素和异硫氰酸酯基取代。

[0041] 在本发明一些实施例中, R_1 - R_5 独立地选自氢原子、氟原子、氰基、异硫氰酸酯基、未取代的或被1-3个氟原子所取代的或被苯基异硫氰酸酯所取代的 C_1 - C_{10} 的烷基、未取代的 C_1 - C_{10} 的烷氧基、未取代的或者被1-3个氟原子所取代的 C_1 - C_3 的烷硫醚基、被1-2个异硫氰酸酯基取代的苯氧基或者未取代的 C_1 - C_5 的酯基,且 R_1 - R_5 不同时为氢。

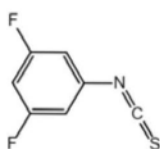
[0042] 在本发明一些实施例中, R_1 - R_5 独立地选自氢原子、氟原子、氰基、异硫氰酸酯基、甲



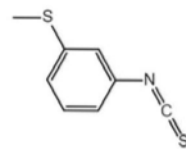
[0043] 在本发明的一些实施例中,优选地,具有式I所示结构的化合物选自具有如下所示结构的化合物中的至少一种:



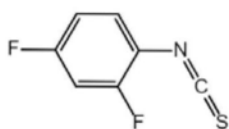
A1



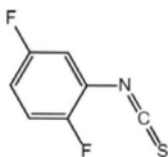
A2



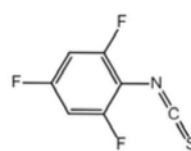
A3



A4

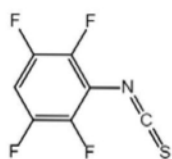


A5

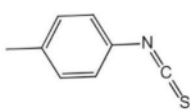


A6

[0044]



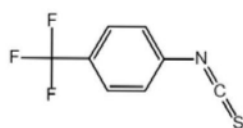
A7



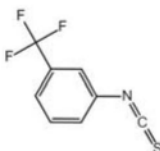
A8



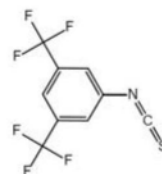
A9



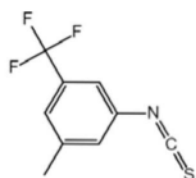
A10



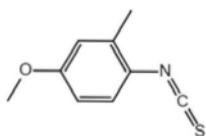
A11



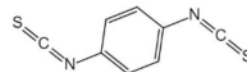
A12



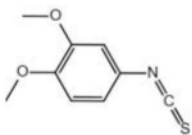
A13



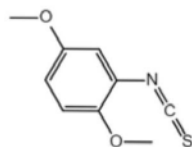
A14



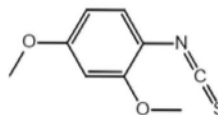
A15



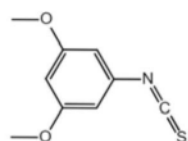
A16



A17

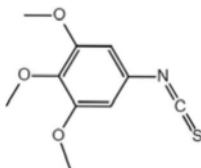


A18

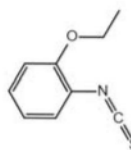


[0045]

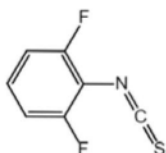
A19



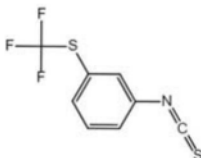
A20



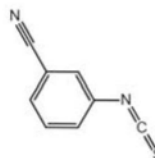
A21



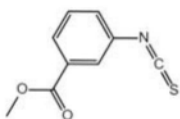
A22



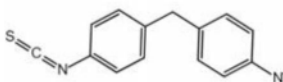
A23



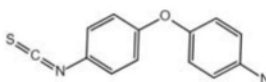
A24



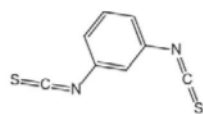
A25



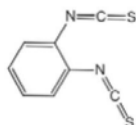
A26



A27



A28



A29

[0046] 在发明一些实施例中,具有式I所示结构的化合物的质量占电解液总质量的0.1%-6.0%,优选为0.2%-1.0%。具有式I所示结构的化合物含量不足,可能无法形成坚固的界面钝化层以及有效吸收电解液中的痕量水,影响其作用效果。而式I所示结构的化合物的含量过多,可能致使钝化层过厚,从而导致 Li^+ 扩散阻力过大而增大极化。

[0047] 在本发明一些实施例中,有机溶剂包括链状酯和环状酯。

[0048] 可选的,链状酯包括包括DMC、EMC、DEC、MPC、DPhC、EA、乙PA、MP、EP、PP、MB、EB中的一种或多种。

[0049] 选择有机溶剂时,需要考虑所选有机溶剂是否满足高介电常数、低粘度、低熔点、

高沸点、低成本等要求。而链状酯具有较低的粘度,良好的电化学稳定性,能够提高电解液的低温性能。虽然链状酯用作锂离子电解液的有机溶剂具有如上优点,但是单一有机溶剂的性能已经无法满足市场所需,因此还需要与其他有机溶剂混合使用。环状酯介电常数高、离子电导率高,能够在负极表面形成稳定的SEI膜,但其粘度较大。因此,将链状酯与环状酯混合使用做锂离子电池电解液的有机溶剂,能够使得链状酯和环状酯充分发挥协同作用,共同提高电解液的性能。

[0050] 可选的,有机溶剂中环状酯包括碳酸EC、PC、BC、FEC、 γ -GBL中的一种或多种。

[0051] 具体地,在本发明一些实施例中,链状酯选自EC,环状酯选自DEC或DMC或者DEC和DMC的组合。

[0052] 在本的一些实施例中,链状酯的质量占电解液总质量的30-80%,环状酯的质量占电解液总质量的15%-50%,且链状酯的质量与环状酯的质量比为(5-9):(2-4)。

[0053] 优选地,链状酯的质量与环状酯的质量比可以为(5-7):(2-3)、(7-9):(3-4)等。合理控制链状酯和环状酯的质量比,可以使有机溶剂具有较优的介电常数和粘度、较低熔点和较高沸点等优势。

[0054] 在本发明的一些实施例中,锂盐包括 LiPF_6 和第二锂盐;第二锂盐包括 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiDFOB 、 LiDFOP 、 LiFSI 和 LiTFSI 中的一种或多种。

[0055] LiPF_6 在有机溶剂中具有合适的溶解度和较高的离子电导率;能在Al箔集流体表面形成一层稳定的钝化膜;能协同碳酸酯溶剂在石墨电极表面生成一层稳定的SEI膜。但是 LiPF_6 的热稳定性差,容易发生分解反应。因此,与第二锂盐进行复合使用,可以提高锂盐的性能。

[0056] 在本发明的一些实施例中,第二锂盐优选地为 LiFSI 、 LiBF_4 或 LiBOB ,更优选地为 LiFSI 。因为 LiFSI 具有电导率高、水敏感度低和热稳定性好等优点。

[0057] 在本发明的一些实施例中, LiPF_6 的质量占电解液总质量的12-15%,优选地,可以为12%-13%、13%-14%、14%-15%等。

[0058] 在本发明的一些实施例中,第二锂盐占电解液重质量的0-10%,优选地,可以为0-3%,更优选地为0.5%-1%。

[0059] 在本申请一些实施例中, LiPF_6 占 LiPF_6 与第二锂盐的总质量的80%-100%,第二锂盐占 LiPF_6 与第二锂盐的总质量的0-15%。通过调控锂盐与第二锂盐的配比,发挥锂离子电池电解液的较优性能。

[0060] 本发明还提供了上述任一所述的电解液的制备方法,包括如下步骤:

[0061] 将锂盐加入有机溶剂中混合,在混合液中混入具有式I所示结构的化合物,制得电解液,进一步地,在温度升高不超过2℃的条件下混合锂盐和有机溶剂。

[0062] 由于添加锂盐时会放热引起电解液温度升高,造成锂盐一定程度上的受热分解,因此将锂盐与溶剂进行混合时,需要控制在较低温度进行。

[0063] 本发明的另一方面,提供了一种使用上述电解液的锂离子电池。

[0064] 在本发明地一些实施例中,该锂离子电池还包括正极活性材料、负极活性材料和上述电解液。

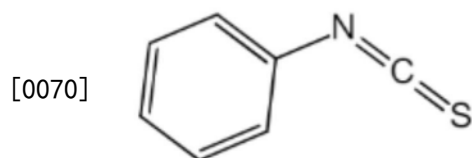
[0065] 在本申请一些实施例中,正极活性材料化学式包括 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,其中 $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0.6 \leq x \leq 0.8$, $0.1 \leq y \leq 0.2$, $0.1 \leq z \leq 0.2$,且 $x+y+z=1$ 。

[0066] 在本发明一些实施例中,负极活性材料包括硅、硅碳、硅氧、硅金属化合物中的一种或多种。

[0067] 下面将结合具体实施例对本发明提供的电解液及锂离子电池进行详细说明。

[0068] 实施例中未注明具体实验步骤或条件者,按照本领域内的文献所描述的常规实验步骤的操作或条件即可进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规试剂产品。

[0069] 其中,B为异硫氰酸苯酯,结构式如下:



[0071] 实施例1-16和对比例1-4分别提供一种电解液及包含电解液的锂离子电池,电解液的组成以及电池的性能见表1所示。

[0072] 其中,上述电解液的制备方法如下:在室温下,于充满氩气的手套箱中($H_2O < 1\text{ppm}$, $O_2 < 1\text{ppm}$),按照质量比,称取有机溶剂混合均匀,然后加入锂盐,持续搅拌并使用干冰降温,确保添加锂盐的过程中电解液温度升高不超过 2°C ,之后加入式I所示结构的化合物或B,搅拌均匀得到电解液。

[0073] 锂离子电池包括正极极片、负极极片、各组制得的电解液。其制备方法为:将正极极片、隔膜、负极极片按顺序叠好,使隔膜处于正负极片中间,经卷绕,热压整形,极耳焊接得到裸电芯,将裸电芯置于外包装铝塑膜中,置于 85°C 的烘箱中烘烤24h,将上述制备的电解液注入到干燥后的电池中,静置、化成、分容,完成锂离子软包电池的制备。

[0074] 其中正极极片采用如下方法制备:将正极活性材料 $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ (NMC811)、导电剂乙炔黑(Super P)和粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比NMC811:Super P:PVDF=94:3:3混合均匀,并于1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)均匀分散制成均匀的黑色浆料,将混制的浆料涂布在铝箔的两面后,经烘烤、辊压,裁片后得到正极极片。

[0075] 负极极片采用如下方法制备:将负极活性材料组分氧化亚硅(SiO)、人造石墨、导电剂乙炔黑(Super P)和粘结剂(SBR)按质量比氧化亚硅:人造石墨:Super P:SBR=11:83:3:3混合均匀,并于去离子水中均匀分散制成均匀的黑色浆料,将混制的浆料涂布在铜箔的两面后,经烘烤、辊压,裁片后得到负极极片。

[0076] 电池性能测试

[0077] 1. 常温直流内阻(DCR)测试:在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 下,将实施例和对比例所得的软包电池1C充电至4.4V,再以1C容量放电30min,调至50%SOC后,5C恒流脉冲放电10s再充电10s,计算电池的DCR值,记为初始DCR。 $DCR = (\text{脉冲放电前电压} - \text{脉冲放电后电压}) / \text{放电电流} \times 100\%$ 。对电池进行 60°C 高温储存30天后,待电池完全冷却到 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 时,再次测试DCR,记为储存后DCR。 $DCR\text{变化率} = (\text{存储后DCR} - \text{初始DCR}) / \text{初始DCR} \times 100\%$,所得记录结果见表1。

[0078] 2. 常温循环性能测试:在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 下,将实施例和对比例的软包电池以1C/1C的充放电倍率在2.8-4.4V范围内进行充放电循环测试,并记录电池的首周放电比容量及1000圈循环后的放电比容量。 $1000\text{圈的容量保持率} = 1000\text{圈的放电比容量} / \text{首周放电比容量} \times 100\%$,记录数据见表1。

[0079] 3.高温储存性能:将实施例和对比例的软包电池置于60±2℃下,以1C/1C的充放电倍率在2.8-4.4V范围内进行充放电测试,并记录电池的首周放电比容量,之后在60±2℃条件下储存30天,再次进行充放电测试并记录放电比容量。60℃储存容量保持率=7天后的放电比容量/首周放电比容量×100%,记录数据见表1。

[0080] 4.高温产气测试:将实施例和对比例的软包电池,在25±2℃下以1C倍率恒流充电至4.4V,再4.4V恒压充电至电流低于0.05C,使其处于4.4V满充状态。测试存储前的满充电池体积并记为V₀;然后将满充状态的电池置于70±2℃烘箱中,两天后将电池取出,立即测试其存储后的体积并记为V₁。70℃存储体积膨胀率=(V₁-V₀)/V₀×100%,所得结果如表1所示。

[0081] 表1电池性能结果表

[0082]

组别	锂盐	有机溶剂组成与质量比	式I所示结构的化合物/B	电池内阻		25℃下	60℃存储容量保持率(%)	70℃存储体积膨胀率(%)
				初始DCR(mΩ)	30天储存后DCR变化率(%)	循环1000周容量保持率(%)		

[0083]

实施例 1	12.8 wt%LiPF ₆ ⁺ 1.0 wt%LiFSI	EC:EMC:DEC=3:5:2	0.2 wt%A1	27.9	32.5	72.3	95.1	22.6
实施例 2	12.8 wt%LiPF ₆	EC:EMC:DEC=3:5:2	0.2 wt%A1	27.5	31.2	70.3	93.1	23.8
实施例 3	12.8 wt%LiPF ₆ ⁺ 1.0 wt%LiFSI	EC:EMC:DEC=3:5:2	0.5 wt%A1	25.1	24.7	82.3	96.4	19.4
实施例 4	12.8 wt%LiPF ₆ ⁺ 1.0 wt%LiFSI	EC:EMC:DEC=3:5:2	1.0 wt%A1	26.3	26.5	77.6	95.6	20.8
实施例 5	12.8 wt%LiPF ₆ ⁺ 1.0 wt%LiFSI	EC:EMC:DEC=2:5:2	0.5 wt%A1	26.0	26.4	78.2	96.1	20.4
实施例 6	12.8 wt%LiPF ₆ ⁺ 2.0 wt%LiFSI	EC:EMC:DEC=3:5:2	0.5 wt%A1	25.9	25.7	81.7	96.2	20.0
实施例 7	12.8 wt%LiPF ₆ ⁺ 1.0 wt%LiFSI	EC:EMC:DEC=3:5:2	3.0 wt%A1	29.3	39.6	71.3	89.7	30.4
对比例 1	12.8 wt%LiPF ₆	EC:EMC:DEC=3:5:2	/	30.1	46.1	66.8	86.2	36.5
实施例 8	12.8 wt%LiPF ₆ ⁺ 1.0 wt%LiFSI	EC: DEC=3:7	0.2 wt%A2	23.9	29.2	81.3	93.2	29.8
实施例 9	12.8 wt%LiPF ₆ ⁺ 1.0 wt%LiFSI	EC: DEC=3:7	0.5 wt%A2	20.3	26.4	84.3	95.0	25.3
实施例 10	12.8 wt%LiPF ₆ ⁺ 1.0 wt%LiFSI	EC: DEC=3:7	1.0 wt%A2	21.1	28.5	81.1	94.9	27.8
实施例 11	12.8 wt%LiPF ₆ ⁺ 2.0 wt%LiFSI	EC: DEC=3:7	0.5 wt%A2	20.9	27.8	82.0	94.9	26.7
实施例 12	12.8 wt%LiPF ₆ ⁺ 1.0 wt%LiFSI	EC: DEC=3:7	3.0 wt%A2	24.3	40.1	77.5	87.3	40.6
对比例 2	12.8 wt%LiPF ₆ ⁺	EC: DEC=3:7	/	26.3	50.6	67.3	83.2	53.1

[0084]

	1.0 wt%LiFSI							
实施例 13	12.8 wt%LiPF ₆ + 1.0 wt%LiFSI	EC:EMC=3:7	0.2% wt%A3	28.6	35.6	77.3	91.3	30.8
实施例 14	12.8 wt%LiPF ₆ + 1.0 wt%LiFSI	EC:EMC=3:7	0.5 wt%A3	25.3	29.8	81.3	94.4	27.3
实施例 15	12.8 wt%LiPF ₆ + 1.0 wt%LiFSI	EC:EMC=3:7	1.0 wt%A3	26.1	30.9	79.1	92.4	28.8
实施例 16	12.8 wt%LiPF ₆ + 1.0 wt%LiFSI	EC:EMC=3:7	3 wt%A3	30.4	43.7	66.8	88.4	44.2
对比例 3	12.8 wt%LiPF ₆ + 1.0 wt%LiFSI	EC:EMC=3:7	/	33.6	57.6	65.3	83.2	57.5
对比例 4	12.8 wt%LiPF ₆ + 1.0 wt%LiFSI	EC:EMC=3:7	0.5 wt%B	31.5	40.6	76.8	87.5	28.6

[0085] 其中,表格中有机溶剂的比例属于质量比。

[0086] 由上表可以看出,相比于对比例1来说,加入A1之后的实施例1-7可有效降低70℃存储体积膨胀率,相比于对比例2来说,加入A2之后的实施例8-12可有效降低70℃存储体积膨胀率,相比于对比例3来说,加入A3之后的实施例13-16可有效降低70℃存储体积膨胀率。说明A1-A3的加入能够改善电池高温存储产气性能。

[0087] 实施例1-7与对比例1相比较,实施例8-12与对比例2相比较,实施例13-16与对比例3相比较,显示通过将具有式I所示结构的化合物的质量占电解液总质量的百分数限定到优选范围能够进一步降低电池的DCR,并显著改善高温存储过程对DCR的影响,同时改善电池常温循环性能和高温存储产气性能。对比不同含量A1、A2或者A3的电解液体系,其中以0.5wt%加入量的A1、A2或者A3电解液的性能更优。

[0088] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。