



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117691190 A

(43) 申请公布日 2024.03.12

(21) 申请号 202311578560.0

(22) 申请日 2023.11.24

(71) 申请人 万向一二三股份公司

地址 311215 浙江省杭州市萧山区萧山经
济技术开发区建设二路855号

(72) 发明人 张艺成 苏敏 付敏 时兰兰
胡国彬

(74) 专利代理机构 杭州杭诚专利事务所有限公
司 33109

专利代理师 何俊

(51) Int. Cl.

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种用于富锂锰基正极高压锂离子电池的
电解液以及锂离子电池

(57) 摘要

本发明涉及电解液的技术领域,公开了一种用于富锂锰基正极高压锂离子电池的电解液以及锂离子电池,所述电解液包括锂盐和溶剂;所述溶剂为氟代溶剂或者非氟代溶剂和氟代溶剂的混合;所述锂盐在溶剂中的浓度为0.8~1.5 mol/L。本发明通过使用具有更高氧化电压的氟代溶剂来替代传统溶剂中的非氟代环状和链状碳酸酯,提高了电解液高压稳定性,减缓了富锂锰基锂离子电池循环中阻抗的增长,并提高了500次循环后放电容量及容量保持率,高压循环性能得到提升。

1. 一种用于富锂锰基正极高压锂离子电池的电解液,其特征在于,所述电解液包括锂盐和溶剂;所述溶剂为氟代溶剂或者非氟代溶剂和氟代溶剂的混合;所述锂盐在溶剂中的浓度为0.8~1.5 mol/L。

2. 根据权利要求1所述用于富锂锰基正极高压锂离子电池的电解液,其特征在于,所述非氟代溶剂为氟代碳酸酯类溶剂和/或氟代醚类溶剂。

3. 根据权利要求2所述用于富锂锰基正极高压锂离子电池的电解液,其特征在于,所述氟代碳酸酯类溶剂为氟代碳酸乙烯酯、三氟甲基碳酸乙烯酯、双氟碳酸乙烯酯、甲基三氟乙基碳酸酯和碳酸双(2,2,2-三氟乙基)酯中的一种或多种。

4. 根据权利要求2所述用于富锂锰基正极高压锂离子电池的电解液,其特征在于,所述氟代醚类溶剂为2,2,2-三氟乙醚、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚和1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚中的一种或多种。

5. 根据权利要求1-4之一所述用于富锂锰基正极高压锂离子电池的电解液,其特征在于,所述电解液还包括含硼添加剂;所述含硼添加剂为含硼溶剂添加剂和/或含硼锂盐添加剂。

6. 根据权利要求5所述用于富锂锰基正极高压锂离子电池的电解液,其特征在于,所述含硼添加剂的加入量为锂盐和溶剂总质量的1~3%。

7. 根据权利要求5所述用于富锂锰基正极高压锂离子电池的电解液,其特征在于,所述含硼溶剂添加剂为三氢(吡啶)硼,硼酸三甲酯,三(2-氟乙基)硼酸酯,苯硼酸和2,4,6-三苯环硼氧烷中的一种或多种。

8. 根据权利要求5所述用于富锂锰基正极高压锂离子电池的电解液,其特征在于,所述含硼锂盐添加剂为四硼酸锂,二氟草酸硼酸锂,双草酸硼酸锂和四氟硼酸锂中的一种或多种。

9. 一种包含如权利要求1-8任一项所述电解液的锂离子电池。

10. 根据权利要求9所述锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池中,正极活性材料为富锂锰基正极材料。

一种用于富锂锰基正极高压锂离子电池的电解液以及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电解液的技术领域,尤其是涉及一种用于富锂锰基正极高压锂离子电池的电解液以及锂离子电池。

背景技术

[0002] 随着全球能源需求的日益增长,人们对储能系统的需求也随之增长,作为一种储能设备,锂离子电池具有能量密度高,循环性能好,日历寿命长等优点,因而受到广泛关注,在大型储能系统、电动汽车、移动电子设备、电动工具、家庭储能等场景中均有广泛应用。随着电动车行业的持续扩张,人们对电池的能量密度日益增长。为了提高电池的能量密度,一方面可以提高电池的容量,另一方面则是提高电池的工作电压。富锂锰基氧化物正极材料则兼具高工作电压和高容量的优点,使其成为一种优秀的高能量密度正极材料。然而,它也存在一些有待解决的问题,比如,较高的工作电压会导致电解液的分解、氧气释放并引起材料结构变化、过渡金属溶出和放电电压下降等系列问题,最终导致电池循环寿命差、能量密度下降和安全性能差等问题。通过在电解液中加入适当的添加剂可以在电池化成过程中在正极表面形成稳定的CEI膜,阻隔电解液与正极材料的接触以减少副反应的发生;而使用氧化电压更高的溶剂则可以提高电解液在高电压下的稳定性从而减少电解液的分解。上述两种方法均可改善富锂锰基正极的性能。

[0003] 专利CN115763977A公开了一种适用于富锂锰基正极体系电池的高压电解液,该电解液包含氟代有机溶剂、锂盐和功能添加剂。使用了含烷氧基多氟环三磷腈添加剂的电解液,在正极表面形成CEI保护膜,提高了电解液的耐高压、抗氧化、耐高温性能,改善了电池高压循环性能。但其针对的是高镍三元材料,而对于富锂锰基正极来说,由首次充电带来的材料相变引起的结构变化、氧气释放、过度金属析出等问题较之三元材料更为严峻,稳定的CEI膜形成难度更大。

[0004] 专利CN110112465A公开了一种富锂锰基正极材料体系电池用电解液及锂离子电池,所述电解液包括溶剂、电解质锂盐和添加剂,所述添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、噻吩-2-甲氧基硼酸频哪醇酯和二(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯。其改善了电解液与正负极的界面相容性,提高了电池的高温高压循环性能。虽然专利中使用的是富锂锰正极材料,但从给出的电池循环性能来看,实施例容量保持率并未得到较大改善。

发明内容

[0005] 针对常规电解液溶剂如环状和链状碳酸酯在高压下电化学稳定性差,易分解以及CEI成膜稳定性差等缺点,本发明提供了一种用于富锂锰基正极高压锂离子电池的电解液以及锂离子电池,采用氟代溶剂包括氟代环状/链状碳酸酯和氟代醚类来部分或全部取代传统电解液中的非氟代溶剂,并加入了含硼添加剂来提高电解液的高压稳定性并改善正负极成膜特性,从而提高富锂锰基正极锂电池的循环性能。

[0006] 本发明的目的通过以下技术方案予以实现：

第一方面，本发明提供了一种用于富锂锰基正极高压锂离子电池的电解液，所述电解液包括锂盐和溶剂；所述溶剂为氟代溶剂或者非氟代溶剂和氟代溶剂的混合；所述锂盐在溶剂中的浓度为0.8~1.5mol/L。

[0007] 传统电解液一般采用环状碳酸酯（如：碳酸乙烯酯（EC）和碳酸丙烯酯（PC））和链状碳酸酯（如：碳酸二甲酯（DMC）、碳酸甲乙酯（EMC）和碳酸二乙酯（DEC））作为主要溶剂。而这些溶剂的氧化电位一般较低，即使有较为稳定的CEI膜在正极表面形成，在高电压下仍较易发生氧化分解，从而降低电池的循环寿命。氟代溶剂（例如环状或链状氟代碳酸酯）一般具有较高的氧化电位，因此使用氟代溶剂部分或全部取代传统溶剂中的非氟代溶剂可以提高电解液的高压稳定性。另外，氟代溶剂易在正负极表面形成富含氟的（如氟化锂等）的保护性CEI膜和SEI膜，且氟代溶剂还具有不易燃特性。氟代溶剂兼具优良的成膜特性和高压稳定性以及安全性使其成为富锂锰高压正极电解液的一个解决方案。

[0008] 本发明研究了用氟代溶剂包来部分或全部取代传统电解液中的非氟代溶剂以提高电解液的高压稳定性，正极成膜稳定性，减少电解液在循环过程中的分解，减缓电池阻抗的增加，从而提高循环后容量保持率。

[0009] 当仅使用氟代环状碳酸酯来取代非氟代环状碳酸酯时，电解液的高压稳定性提高，循环中电解液分解减少，电池阻抗增长率减小，电池容量保持率提高。进一步优化的，将非氟代溶剂全部都用氟代溶剂取代（全氟代），电解液的高压稳定性进一步提高，循环性能进一步得到改善。

[0010] 作为优选，所述氟代溶剂为氟代碳酸酯类溶剂和/或氟代醚类溶剂。

[0011] 作为优选，所述氟代碳酸酯类溶剂为氟代碳酸乙烯酯、三氟甲基碳酸乙烯酯、双氟碳酸乙烯酯、甲基三氟乙基碳酸酯和碳酸双（2,2,2-三氟乙基）酯中的一种或多种。

[0012] 作为优选，所述氟代醚类溶剂为2,2,2-三氟乙醚、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚和1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚中的一种或多种。

[0013] 氟代醚类也具有较高的氧化电位，可以加入到高压电解液配方中提高电解液的高压稳定性。在上述全氟代溶剂电解液中加入具有高氧化电压的氟代醚类溶剂（F-EPE）时，协同氟代碳酸酯溶剂进一步提高了电解液的高压稳定性，循环性能得到进一步提升。当我们加入20%的F-EPE时500次循环后容量达到最大值，此时增大F-EPE的量则会增加电池阻抗，但容量保持率不再提高，因而循环后容量下降。

[0014] 作为优选，所述锂盐为六氟磷酸锂、双三氟磺酰亚胺锂、双草酸硼酸锂、四氟硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、二氟磷酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、过氯酸锂和六氟砷酸锂中的一种或几种。

[0015] 作为优选，所述电解液还包括含硼添加剂；所述含硼添加剂为含硼溶剂添加剂和/或含硼锂盐添加剂。

[0016] 含硼添加剂可以在正极表面形成富硼的牢固稳定且阻抗低的CEI膜，能够有效保护正极材料，抑制电解液在高电压下的氧化性分解。

[0017] 所述含硼添加剂的加入量为锂盐和溶剂总质量的1~3%。

[0018] 作为优选，所述含硼溶剂添加剂为三氢（吡啶）硼、硼酸三甲酯、三（2-氟乙基）硼酸酯、苯硼酸和2,4,6-三苯环硼氧烷中的一种或多种。

[0019] 作为优选,所述含硼锂盐添加剂为四硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、双草酸硼酸锂和四氟硼酸锂中的一种或多种。

[0020] 作为优选,所述电解液包括锂盐、氟代溶剂和含硼添加剂;按质量分数计,所述氟代溶剂为70~80%氟代碳酸酯类溶剂和20~30%氟代醚类溶剂;所述含硼添加剂的加入量为锂盐和溶剂总质量的1~3%,其为含硼溶剂添加剂和含硼锂盐添加剂的混合。

[0021] 进一步优化的,当全氟代溶剂与含硼添加剂连用时,两者之间具有协同作用,电池阻抗进一步降低,高压循环性能进一步提升。

[0022] 第二方面,本发明还提供了一种包含上述电解液的锂离子电池。

[0023] 作为优选,所述锂离子电池中,正极活性材料为富锂锰基正极材料。

[0024] 作为优选,所述锂离子电池中,负极活性材料为人造石墨、天然石墨、软碳、硬碳、硅、硅炭和硅氧中的一种或多种。

[0025] 作为优选,所述隔膜为PP隔膜、PE隔膜、PE/PP双层复合膜、PI静电纺丝隔膜、PP/PE/PP三层复合隔膜、陶瓷隔膜和PVDF涂胶隔膜等中的一种或多种。

[0026] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:本发明通过使用具有更高氧化电压的氟代溶剂(包括氟代环状和链状碳酸酯类以及氟代醚类)来替代传统溶剂中的非氟代环状和链状碳酸酯提高了电解液高压稳定性,减缓了富锂锰基锂离子电池循环中阻抗的增长,并提高了500次循环后放电容量及容量保持率,高压循环性能得到提升。

具体实施方式

[0027] 以下用具体实施例来说明本发明的技术方案,但本发明的保护范围不限于此:

一种用于富锂锰基正极高压锂离子电池的电解液,包括锂盐、溶剂和含硼添加剂,溶剂为氟代溶剂或者非氟代溶剂和氟代溶剂的混合,含硼添加剂为含硼溶剂添加剂和/或含硼锂盐添加剂。

[0028] 其中,锂盐在溶剂中的浓度为0.8~1.5mol/L,含硼添加剂的加入量为锂盐和溶剂总质量的1~3%。

[0029] 锂盐为六氟磷酸锂、双三氟磺酰亚胺锂、双草酸硼酸锂、四氟硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、二氟磷酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、过氯酸锂和六氟砷酸锂中的一种或几种。

[0030] 氟代溶剂为氟代碳酸酯类溶剂和/或氟代醚类溶剂。氟代碳酸酯类溶剂为氟代碳酸乙烯酯(FEC)、三氟甲基碳酸乙烯酯(TFPC)、双氟碳酸乙烯酯(DFEC)、甲基三氟乙基碳酸酯(FEMC)和碳酸双(2,2,2-三氟乙基)酯(FDEC)中的一种或多种。氟代醚类溶剂为2,2,2-三氟乙醚(BTFE)、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(F-EPE)和1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚(TFTFE)中的一种或多种。

[0031] 非氟代溶剂为碳酸乙烯酯(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)中的一种或多种。

[0032] 含硼溶剂添加剂为三氢(吡啶)硼(PBF)、硼酸三甲酯(TMB)、三(2-氰乙基)硼酸酯(TCEB)、苯硼酸(PBA)、2,4,6-三苯环硼氧烷(TPBX)中的一种或多种。

[0033] 含硼锂盐添加剂为四硼酸锂(LTB)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、双草酸硼酸锂(LiBOB)、四氟硼酸锂(LiBF₄)中的一种或多种。

[0034] 一种锂离子电池,包括正极、负极、隔膜和电解液。

[0035] 正极:正极活性材料为富锂锰基正极材料。正极活性材料、导电剂、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比93:2.5:2:2.5,分散到适量N-甲基吡咯烷酮中,然后按照匀浆工步,将其充分搅拌均匀。将分散均匀的正极浆料均匀涂布在铝箔上,经过烘烤、辊压、分切、冲片得到了正极片。

[0036] 负极:负极活性材料为造石墨、天然石墨、软碳、硬碳、硅、硅炭和硅氧中的一种或多种。将一种或多种负极活性材料、导电剂、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素钠(CMC),按质量比为96:1:2:1,投入行星搅拌罐,按照制浆制程,制作分散均匀的负极浆料。然后将负极浆料均匀涂布在铜箔上,经过烘烤、辊压、分切、冲片,得到负极片。

[0037] 隔膜:PP隔膜、PE隔膜、PE/PP双层复合膜、PI静电纺丝隔膜、PP/PE/PP三层复合隔膜、陶瓷隔膜和PVDF涂胶隔膜等中的一种或多种。

[0038] 正负极冲片后,将正极放于110-140℃的烘箱,负极放于90-100℃时的烘箱中烘烤20-30h。当极片的水分满足要求后,将正极片、负极片及隔膜放于叠片机中,叠成裸电芯,将裸电芯封装到冲压成型了的铝塑膜袋中。封装好的干电芯经过80-95℃烘干8-15h后,将本发明的电解液注入到干电芯中,电芯经过搁置、化成、高温搁置、抽气封口、分容后得到锂离子电池。

[0039] 实施例1

1. 电解液

锂盐:六氟磷酸锂,在溶剂中的浓度为1.0mol/L。

[0040] 溶剂:质量比为3:7的FEC(氟代碳酸酯类溶剂)和EMC(非氟代溶剂)。

[0041] 控制手套箱中水分的含量低于10ppm、控制溶剂的水分含量低于10ppm。用移液管按一定比例在手套箱中准确移取不同溶剂,转移到铝瓶中,充分搅拌均匀后放入0℃的恒温箱中保存1h。然后按照浓度为1.0mol/L的量将六氟磷酸锂加入到混合溶剂中,边加边搅拌。

[0042] 2. 锂离子电池(包括正极、负极、隔膜和电解液)

正极:正极活性材料为富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 。正极活性材料、导电剂、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比93:2.5:2:2.5,分散到固体总质量20%的N-甲基吡咯烷酮中,然后按照匀浆工步,将其充分搅拌均匀。将分散均匀的正极浆料均匀涂布在铝箔上,经过烘烤、辊压、分切、冲片得到了正极片。

[0043] 负极:负极活性材料为天然石墨。将天然石墨、导电剂、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素钠(CMC),按质量比为96:1:2:1,投入行星搅拌罐,按照制浆制程,制作分散均匀的负极浆料。然后将负极浆料均匀涂布在铜箔上,经过烘烤、辊压、分切、冲片,得到负极片。

[0044] 隔膜:PP隔膜。

[0045] 正负极冲片后,将正极放于130℃的烘箱,负极放于100℃时的烘箱中烘烤25h。当极片的水分满足要求后,将正极片、负极片及隔膜放于叠片机中,叠成裸电芯,将裸电芯封装到冲压成型了的铝塑膜袋中。封装好的干电芯经过90℃烘干11h后,将本发明的电解液注入到干电芯中,电芯经过搁置、化成、高温搁置、抽气封口、分容后得到锂离子电池。

[0046] 实施例2

与实施例1的区别在于:电解液中溶剂使用质量比为3:7的TFPC(氟代碳酸酯类溶剂)和EMC(非氟代溶剂)。

[0047] 实施例3

与实施例1的区别在于:电解液中溶剂使用质量比为3:7的TFPC(氟代碳酸酯类溶剂)和FEMC(氟代碳酸酯类溶剂)。

[0048] 实施例4

与实施例1的区别在于:电解液中溶剂使用质量比为3:7的TFPC(氟代碳酸酯类溶剂)和FDEC(氟代碳酸酯类溶剂)。

[0049] 实施例5

与实施例1的区别在于:电解液中溶剂使用质量比为2.7:6.3:1的TFPC(氟代碳酸酯类溶剂)、FDEC(氟代碳酸酯类溶剂)和F-EPE(氟代醚类溶剂)。

[0050] 实施例6

与实施例1的区别在于:电解液中溶剂使用质量比为2.4:5.6:2的TFPC(氟代碳酸酯类溶剂)、FDEC(氟代碳酸酯类溶剂)和F-EPE(氟代醚类溶剂)。

[0051] 实施例7

与实施例1的区别在于:电解液中溶剂使用质量比为2.1:4.9:3的TFPC(氟代碳酸酯类溶剂)、FDEC(氟代碳酸酯类溶剂)和F-EPE(氟代醚类溶剂)。

[0052] 实施例8

与实施例1的区别在于:电解液中溶剂使用质量比为2.4:5.6:2的TFPC(氟代碳酸酯类溶剂)、FDEC(氟代碳酸酯类溶剂)和BTFE(氟代醚类溶剂)。

[0053] 实施例9

与实施例1的区别在于:电解液中溶剂使用质量比为3:7的EC(非氟代溶剂)和EMC(非氟代溶剂),并加入了2wt%的PBF(含硼溶剂添加剂)。

[0054] 实施例10

与实施例1的区别在于:电解液中溶剂使用质量比为3:7的EC(非氟代溶剂)和EMC(非氟代溶剂),并加入了2wt%的LTB(含硼锂盐添加剂)。

[0055] 实施例11

与实施例1的区别在于:电解液中溶剂使用质量比为3:7的EC(非氟代溶剂)和EMC(非氟代溶剂),并加入了1wt%的PBF(含硼溶剂添加剂)和1wt%的LTB(含硼锂盐添加剂)。

[0056] 实施例12

与实施例1的区别在于:电解液中溶剂使用质量比为2.4:5.6:2的TFPC(氟代碳酸酯类溶剂)、FDEC(氟代碳酸酯类溶剂)和F-EPE(氟代醚类溶剂),并加入了2wt%的PBF(含硼溶剂添加剂)。

[0057] 实施例13

与实施例1的区别在于:电解液中溶剂使用质量比为2.4:5.6:2的TFPC(氟代碳酸酯类溶剂)、FDEC(氟代碳酸酯类溶剂)和F-EPE(氟代醚类溶剂),并加入了2wt%的LTB(含硼锂盐添加剂)。

[0058] 实施例14

与实施例1的区别在于:电解液中溶剂使用质量比为2.4:5.6:2的TFPC(氟代碳酸酯类溶剂)、FDEC(氟代碳酸酯类溶剂)和F-EPE(氟代醚类溶剂),并加入了1wt%的PBF(含硼溶剂添加剂)和1wt%的LTB(含硼锂盐添加剂)。

[0059] 对比例1

与实施例1的区别在于:电解液中溶剂使用质量比为3:7的EC(非氟代溶剂)和EMC(非氟代溶剂)。

[0060] 对比例2

与实施例1的区别在于:电解液中溶剂使用质量比为1:9的EC(非氟代溶剂)和EMC(非氟代溶剂)。

[0061] 实施例与对比例的电解液及锂离子电池采用以下方法进行测试及对比性能差异:

(1) 锂离子电池常温循环测试

将实施例及对比例按照以下步骤对电池进行常温循环测试,详细步骤为:取定容后的锂离子电池,搁置1h以上。接着以1C恒流恒压充电,截止电压为4.5V,截止电流为0.05C。再以1C恒流放电到2.5V。按以上步骤对电池进行充放电循环,记录首次循环放电容量循环500次后的放电容量和容量保持率。具体测试数据见表1。

[0062] (2) 锂离子电池常温DCIR测试

将实施例及对比例按照以下步骤对电池进行DCIR测试,详细步骤为:在上述常温循环中,从第二次循环开始,每隔50次循环测量电池50% SOC时的DCIR。先通过上一次循环1C恒流恒压充电及1C恒流放电,对电池进行定容,确定放电容量。然后在放电至50% SOC时,静置一小时,以2.5C脉冲电流对电芯进行10秒放电测试。根据电压的变化,计算出电池的DCIR。记录第2次和第452次循环中的50% SOC DCIR及其增长率。具体测试数据见表2。

[0063] 表1

组别	首次放电容量 /mAh.g ⁻¹	第500次放电容量 /mAh.g ⁻¹	第500次放电容量 保持率	500次后放电容量 损失率
实施例1	251	170	68%	32%
实施例2	252	173	69%	31%
实施例3	251	175	70%	30%
实施例4	252	181	72%	28%
实施例5	249	182	73%	27%
实施例6	247	185	75%	25%
实施例7	242	179	74%	26%
实施例8	246	183	74%	26%
实施例9	253	160	63%	37%
实施例10	254	161	63%	37%
实施例11	254	168	66%	34%
实施例12	248	194	78%	22%
实施例13	247	194	79%	21%
实施例14	248	201	81%	19%
对比例1	254	152	60%	40%
对比例2	250	163	65%	35%

表2

组别	第 2 次循环 DCIR / Ω	第 452 次循环 DCIR / Ω	DCIR 增长率
实施例 1	1.12	1.86	66%
实施例 2	1.11	1.82	64%
实施例 3	1.23	1.99	62%
实施例 4	1.20	1.93	61%
实施例 5	1.26	1.99	58%
实施例 6	1.28	2.01	57%
实施例 7	1.35	2.12	57%
实施例 8	1.30	2.05	58%
实施例 9	1.00	1.82	82%
实施例 10	1.03	1.85	80%
实施例 11	1.01	1.76	74%
实施例 12	1.27	1.82	43%
实施例 13	1.28	1.83	43%
实施例 14	1.26	1.77	40%
对比例 1	1.04	2.11	103%
对比例 2	1.07	1.92	79%

如表1所示,对比例1的第500次放电容量及容量保持率均为所有对比例和实施例中最低;而所有实施例均比对比例的第500次放电容量及容量保持率高,可见,使用氟代溶剂取代传统电解液中的非氟代溶剂提高了电池的循环性能。具体来看,对比例2较对比例1降低了20%的EC含量,而EC具有较差的高压稳定性,因而减少EC含量可以减少电解液在高压下的分解,从而提高循环性能。

[0064] 从表2中亦可看到,对比例1第452次循环的阻抗增长最大,或因EC含量较多,高压下电解液分解较多所致。而对比例2中,随着EC含量的降低,循环后阻抗增长也较对比例1降低,与表1中循环性能的提高结果一致。实施例1较对比例1,则用氟代环状碳酸酯FEC取代了EC,第500次放电容量及容量保持率均有较大幅度的提高,且较对比例2也有所提高;表2中,实施例1的循环后阻抗增长较对比例1有较大幅度的降低,且较对比例2也有所降低。而实施例2则使用了另一种氟代环状碳酸酯TFPC取代EC,效果比实施例1略好。由实施例1和2可见,由于氟代碳酸酯具有较高的氧化电压,使用氟代环状碳酸酯取代传统电解液中的非氟代环状碳酸酯溶剂能较大程度地提升富锂锰基锂电池的循环性能,并降低循环过程中电池阻抗的增长。

[0065] 实施例3和4使用了氟代环状碳酸酯TFPC取代了EC,并用氟代链状碳酸酯FEMC或FDEC取代了EMC。实施例3和4相较于实施例1和2,循环后放电容量及容量保持率得到进一步提升,而循环中电池阻抗增长进一步降低,可见,用氟代碳酸酯同时取代传统电解液中的非氟代环状和链状碳酸酯进一步提高了电解液的高压稳定性,使得电池循环性能得到进一步提升。

[0066] 实施例5-7则是在实施例4的基础上保持TFPC和FDEC的比例不变(3:7),加入了总溶剂质量分数10%,20%和30%的氟代醚类溶剂F-EPE,来进一步提高电解液的高压稳定性。综合表1表2,实施例4-7,随着F-EPE的含量增加,首次放电容量降低,电池初始阻抗增加,可能是F-EPE的加入降低了电解液的电导率,从而增加了阻抗,降低了容量。对比实施例

5-7和实施例4,加入F-EPE可以进一步提高容量保持率并降低阻抗增长率;而当加入20%的F-EPE时,第500次放电容量达到最高,进一步增加F-EPE时则会增加电池阻抗导致循环容量降低。

[0067] 实施例8是在实施例6的基础上,使用了另一种氟代醚溶剂BTFE替代F-EPE,初始容量、容量保持、初始阻抗和阻抗增长各方面性能都与实施例6基本相当。可见,使用不同氟代醚溶剂均能对电极高压循环性能有所提升。

[0068] 实施例9-11是在对比例1的基础上,分别加入了2%质量分数的含硼溶剂添加剂PBF或含硼锂盐添加剂LTB或两者以1%质量分数同时加入,来在正极表面形成保护性CEI膜以抑制高电压下电解液在正极表面的分解。综合表1表2,实施例9-11,当仅添加PBF或LTB时,循环后电池阻抗增长率均较无添加剂时降低,容量保持率提高;而当两种添加剂同时加入时,阻抗增长率进一步下降,容量保持率进一步增加。可见,含硼溶剂添加剂和含硼锂盐添加剂单独或同时都可以提高电池高压循环性能,同时使用时改善效果更好。

[0069] 实施例12-14是在实施例6的基础上,分别加入了2%质量分数的含硼溶剂添加剂PBF或含硼锂盐添加剂LTB或两者以1%质量分数同时加入,同时发挥含硼添加剂的CEI成膜特性和氟代溶剂的高压稳定性,从而大幅提升电池的高压循环性能。综合表1和表2,对比实施例12-14和6,当仅添加PBF或LTB时,循环后电池阻抗增长率均较无添加剂时降低,容量保持率提高;而当两种添加剂同时加入时,阻抗增长率进一步减小,容量保持率进一步增加,表明两种添加剂同时加入时能够具有协同效果。对比实施例14和对比例1,实施例14中,电池阻抗增长率从103%大幅下降到40%,容量保持率则由60%大幅提升到81%。并且,分别对比实施例14和实施例11,加入相同的含硼添加剂后,相较于非氟代溶剂(实施例11),在氟代溶剂中添加相同的含硼添加剂(实施例14)能更好地抑制容量损失。可见,当联合使用含硼添加剂和氟代溶剂时,可以协同发挥其优良CEI成膜特性和高压稳定性,抑制电解液氧化分解,从而大幅改善电池的高压循环性能。

[0070] 以上仅为本发明的优选实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。