



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109216759 B

(45)授权公告日 2020.06.19

(21)申请号 201811071593.5

H01M 10/0567(2010.01)

(22)申请日 2018.09.13

审查员 姜峰

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109216759 A

(43)申请公布日 2019.01.15

(73)专利权人 湛江市金灿灿科技有限公司

地址 524200 广东省湛江市奋勇高新区东
盟产业园文莱路01号

(72)发明人 刘强 杨攀 谢青松 杨文峰

黄贵祥 高学友

(74)专利代理机构 深圳市恒程创新知识产权代

理有限公司 44542

代理人 赵爱蓉

(51)Int.Cl.

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书3页 说明书12页

(54)发明名称

一种锂离子电池电解液以及锂离子电池

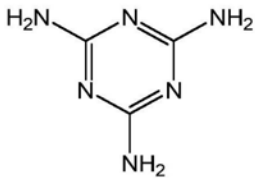
(57)摘要

本发明公开一种锂离子电池电解液以及锂离子电池,所述锂离子电池电解液包括非水有机溶剂、锂盐和添加剂,其中,所述添加剂包括二环己基碳二亚胺、氨基类化合物和异氰酸酯类化合物。本发明提供的技术方案中,所述锂离子电池电解液的添加剂包括二环己基碳二亚胺、氨基类化合物和异氰酸酯类化合物,其中,二环己基碳二亚胺辅助氨基类化合物和异氰酸酯类化合物参与成膜,通过在锂离子电池的正负极表面形成链状或网状的难溶于电解液、抗氧化性强且韧性好的高分子聚合物膜,从而降低电池的阻抗,提高锂离子电池的高温循环性能和倍率性能。

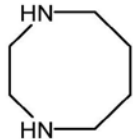
1. 一种锂离子电池电解液,其特征在于,包括非水有机溶剂、锂盐和添加剂,其中,所述添加剂包括二环己基碳二亚胺、氨基类化合物和异氰酸酯类化合物,以及氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯和1,3-丙烷磺酸内酯;

所述二环己基碳二亚胺的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的0.05~0.15%;所述氨基类化合物的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的0.2~1.0%;所述异氰酸酯类化合物的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的1.0~2.0%;

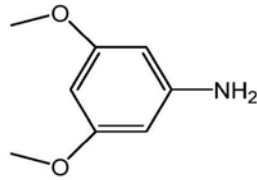
所述氨基类化合物为具有以下化合物B1至化合物B8的结构式所示结构的化合物中的至少一种:



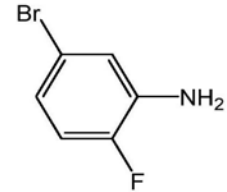
化合物B1



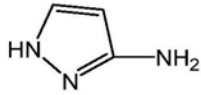
化合物B2



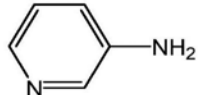
化合物B3



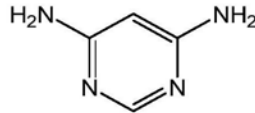
化合物B4



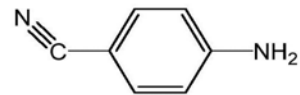
化合物B5



化合物B6



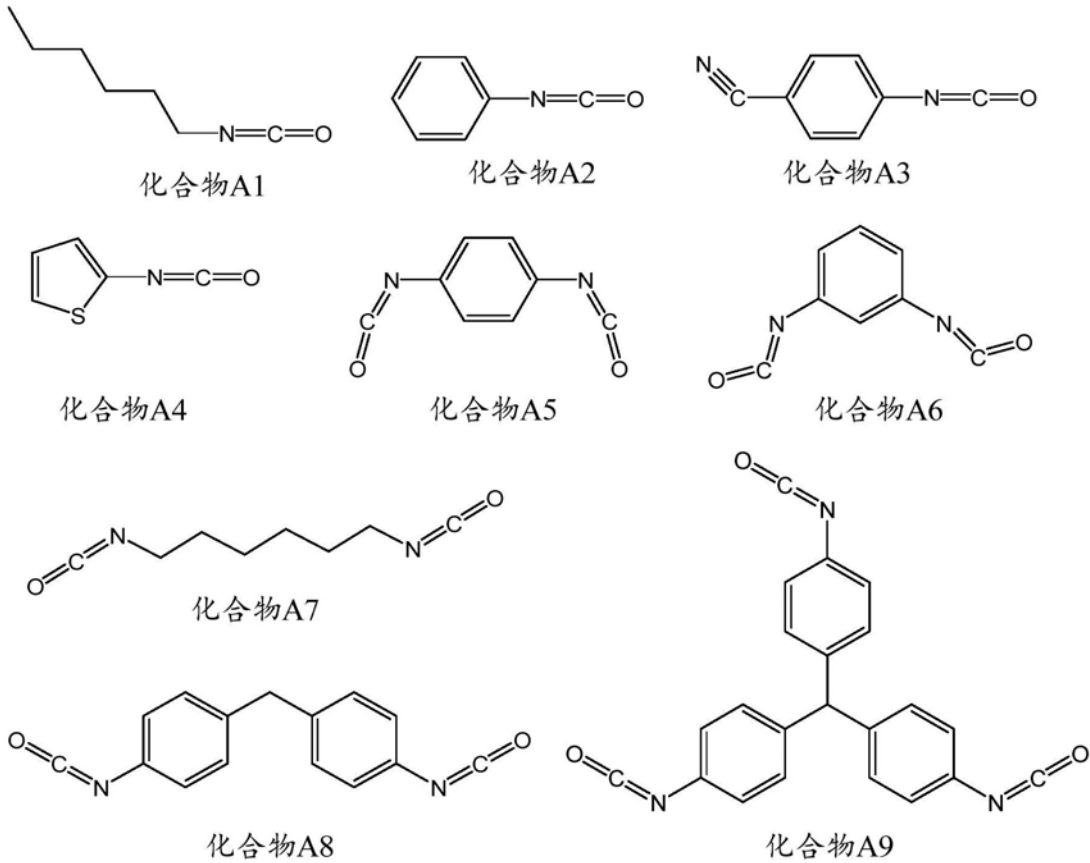
化合物B7



化合物B8

;

所述异氰酸酯类化合物为具有以下化合物A1至化合物A9的结构式所示结构的化合物中的至少一种:



2. 如权利要求1所述的锂离子电池电解液,其特征在于,所述非水有机溶剂的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的68~85%;

所述锂盐的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的8~15%;

所述氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯和1,3-丙烷磺酸内酯的添加剂对应为所述锂离子电池电解液总质量的5~12%、0.1~1.0%和0.1~1.0%。

3. 如权利要求2所述的锂离子电池电解液,其特征在于,所述非水有机溶剂的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的68~75%;

所述锂盐的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的10~15%。

4. 如权利要求1所述的锂离子电池电解液,其特征在于,所述非水有机溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、 γ -丁内酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、乙酸丙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、碳酸二乙酯以及碳酸甲乙酯中的两种或三种的混合物;和/或,

所述锂盐包括双草酸硼酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂、四氟硼酸锂、双氟代磺酰亚胺锂、二氟草酸硼酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸磷酸锂以及四氟草酸磷酸锂中的至少一种与六氟磷酸锂的混合物。

5. 一种锂离子电池,其特征在于,包括正极、负极、置于所述正极和所述负极之间的隔膜、以及填充于所述正极和负极内部的电解液,所述电解液为如权利要求1至4任意一项所述的锂离子电池电解液。

6. 如权利要求5所述的锂离子电池,其特征在于,所述正极的活性材料为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$,其中,M为Co、Ni、Mn、Mg、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、Sr、V和Ti中的任意一种,且 $0 \leq y \leq 1, 0 \leq x < 1, 0 \leq z \leq 1, x+y+z \leq 1$;和/或,

所述负极的活性材料为硅碳复合材料。

一种锂离子电池电解液以及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,特别涉及一种锂离子电池电解液以及锂离子电池。

背景技术

[0002] 随着社会的发展,科技的进步,人们对锂离子电池单位体积容量的要求越来越高,改性钴酸锂、高镍三元、富锂锰等一系列新型高比容量正极材料应运而生,比容量高也伴随着电池工作电压高,其电池工作电压 $\geq 4.35\text{V}$,甚至高达 4.8V 。而对于常规的饰膜添加剂VC(碳酸亚乙烯酯)和PS(1,3-丙烷磺酸内酯)在 $\geq 4.35\text{V}$ 高电压条件下成膜不稳定,锂离子电池中的SEI膜(solid electrolyte interface,SEI膜,即为液态锂离子电池首次充放电过程中,电极材料与电解液在固液相界面上反应形成的一层覆盖于电极材料表面的钝化层,能有效阻止溶剂分子的通过,但是锂离子可以经过该钝化层自由地嵌入和脱出)会由于气体的产生而发生龟裂脱落,暴露出阳极材料活性位点,电解液成分包括锂盐、溶剂和添加剂会在阳极材料活性位点反应,导致电池容量降低、阻抗增加,循环性能进一步恶化,同时电池的高温工作环境也会加剧此恶化。

[0003] 要提高电池整体单位体积能量密度,锂离子电池负极也需要有高的单位克容量,硅碳复合负极材料是目前研究的热点。硅负极材料理论比容量为 3572mAh/g ,具有比容量高、工作电压低和储量丰富等优点,但是硅在锂脱嵌过程中存在晶相的转变并伴随着剧烈的体积变化(大于 300%),导致颗粒发生粉碎而使得循环稳定性较差,常与碳复合使用。硅碳复合材料稳定性比纯硅好,但是随着硅含量的增加,单位克容量的增加,其在循环过程中的体积效应逐渐明显,反复的收缩膨胀使电极表面膜破裂以及再生,不断消耗锂盐、溶剂,从而降低了锂离子电池的高温循环性能和倍率性能。

发明内容

[0004] 本发明的主要目的是提出一种锂离子电池电解液以及锂离子电池,旨在提高锂离子电池的高温循环性能和倍率性能。

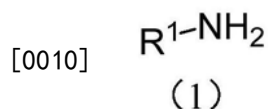
[0005] 为实现上述目的,本发明提出一种锂离子电池电解液,包括非水有机溶剂、锂盐和添加剂,其中,所述添加剂包括二环己基碳二亚胺、氨基类化合物和异氰酸酯类化合物。

[0006] 优选地,所述二环己基碳二亚胺的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的 $0.05\sim 0.15\%$;

[0007] 所述氨基类化合物的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的 $0.2\sim 1.0\%$;

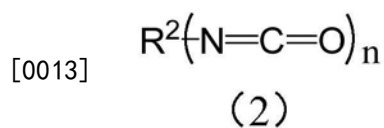
[0008] 所述异氰酸酯类化合物的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的 $1.0\sim 2.0\%$ 。

[0009] 优选地,所述氨基类化合物为具有结构式(1)所示结构的化合物:



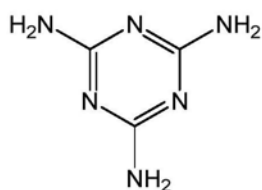
[0011] 其中, R^1 包括烷基、苯基及其取代物和均三嗪基中的至少一种; 和/或,

[0012] 所述异氰酸酯类化合物为具有结构式 (2) 所示结构的化合物:

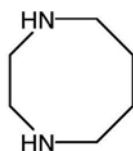


[0014] 其中, R^2 为烷基、苯基及其取代物中的一种或两种, n 为 1、2 或 3。

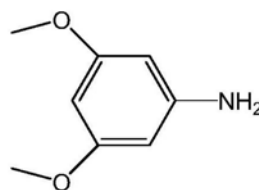
[0015] 优选地, 所述氨基类化合物为具有以下化合物 B1 至化合物 B8 的结构式所示结构的化合物中的至少一种:



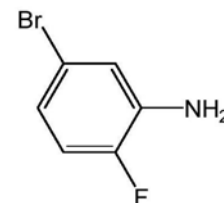
化合物 B1



化合物 B2

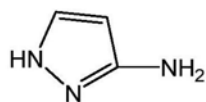


化合物 B3

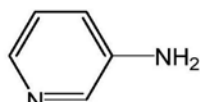


化合物 B4

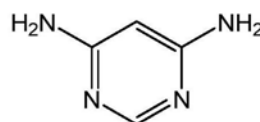
[0016]



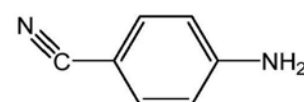
化合物 B5



化合物 B6

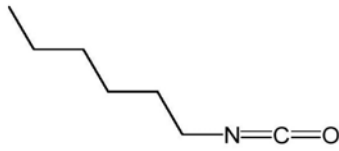


化合物 B7

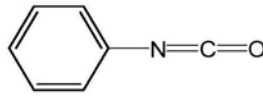


化合物 B8

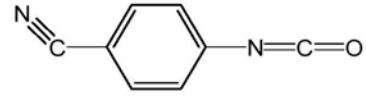
[0017] 优选地, 所述异氰酸酯类化合物为具有以下化合物 A1 至化合物 A9 的结构式所示结构的化合物中的至少一种:



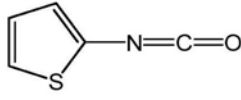
化合物A1



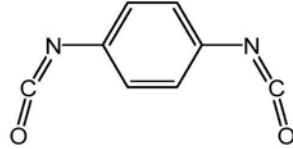
化合物A2



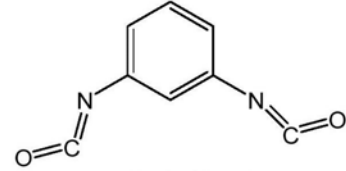
化合物A3



化合物A4

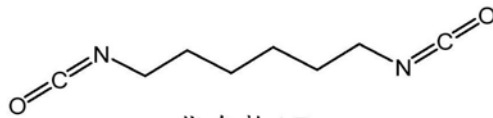


化合物A5

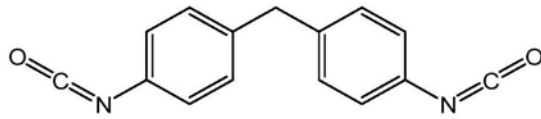


化合物A6

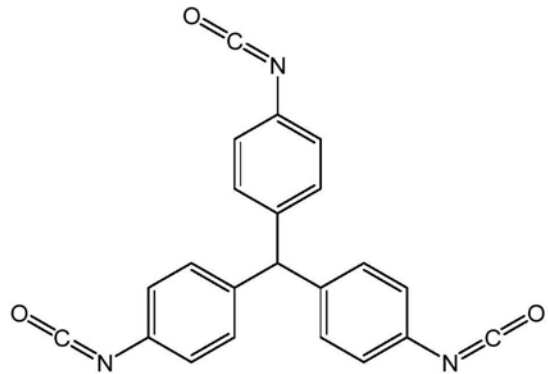
[0018]



化合物A7



化合物A8



化合物A9

[0019] 优选地,所述非水有机溶剂的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的68~85%;

[0020] 所述锂盐的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的8~15%;

[0021] 所述添加剂还包括氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯和1,3-丙烷磺酸内酯,所述氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯和1,3-丙烷磺酸内酯的添加剂对应为所述锂离子电池电解液总质量的5~12%、0.1~1.0%和0.1~1.0%。

[0022] 优选地,所述非水有机溶剂的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的68~75%;

[0023] 所述锂盐的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的10~15%。

[0024] 优选地,所述非水有机溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、 γ -丁内酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、乙酸丙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、碳酸二乙酯以及碳酸甲乙酯中的两种或三种的混合物;和/或,

[0025] 所述锂盐包括双草酸硼酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂、四氟硼酸锂、双氟代磺酰亚胺锂、二氟草酸硼酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸磷酸锂以及四氟草酸磷酸锂中的至少一种与六氟磷酸锂的混合物。

[0026] 为实现上述目的,本发明还提出一种锂离子电池,包括正极、负极、置于所述正极和所述负极之间的隔膜、以及填充于所述正极和负极内部的电解液,所述电解液为如上所述的锂离子电池电解液。

[0027] 优选地,所述正极的活性材料为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$,其中,M为Co、Ni、Mn、Mg、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、Sr、V和Ti中的任意一种,且 $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x < 1$,

$0 \leq z \leq 1, x+y+z \leq 1$; 和/或,

[0028] 所述负极的活性材料为硅碳复合材料。

[0029] 本发明提供的技术方案中,所述锂离子电池电解液的添加剂包括二环己基碳二亚胺、氨基类化合物和异氰酸酯类化合物,其中,二环己基碳二亚胺辅助氨基类化合物和异氰酸酯类化合物参与成膜,通过在锂离子电池的正负极表面形成链状或网状的难溶于电解液、抗氧化性强且韧性好的高分子聚合物膜,从而降低电池的阻抗,提高锂离子电池的高温循环性能和倍率性能。

具体实施方式

[0030] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

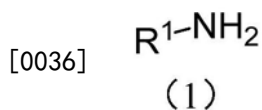
[0031] 为解决现有锂离子电池的高温循环性能和倍率性能不佳的问题,本发明提出一种锂离子电池电解液,包括非水有机溶剂、锂盐和添加剂,其中,所述添加剂包括二环己基碳二亚胺(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide,DCC)、氨基类化合物和异氰酸酯类化合物。

[0032] 本发明提供的锂离子电池电解液应用于锂离子电池时,例如应用于以所述锂离子电池为以硅碳复合材料作为负极活性材料的锂离子电池时,其中所述添加剂中的各组分所起的作用为:DCC主要用于除去电解液中微量水分与酸,抑制异氰酸酯类化合物的分解;氨基类化合物和异氰酸酯类化合物在锂离子电池化成和老化时发生反应生成链状或网状的难溶于电解液、抗氧化性强且韧性好的高分子聚合物膜,覆盖在活性材料表面,在正极上可阻挡电解液中溶剂与活性材料接触,在负极可包裹加固SEI膜(solid electrolyte interface,SEI膜,即为液态锂离子电池首次充放电过程中,电极材料与电解液在固液相界面上反应形成的一层覆盖于电极材料表面的钝化层,能有效阻止溶剂分子的通过,但是锂离子可以经过该钝化层自由地嵌入和脱出),抑制硅碳复合负极材料在反复收缩膨胀中SEI膜的脱落;同时,高分子聚合物膜的覆盖降低了活性物质与电解液之间界面膜的厚度,从而降低电池的阻抗,提高高电压锂离子电池的高温性能、倍率性能和循环性能。

[0033] 本发明提供的技术方案中,所述锂离子电池电解液的添加剂包括DCC、氨基类化合物和异氰酸酯类化合物,其中,DCC辅助氨基类化合物和异氰酸酯类化合物参与成膜,通过在锂离子电池的正负极表面形成链状或网状的难溶于电解液、抗氧化性强且韧性好的高分子聚合物膜,从而降低电池的阻抗,提高锂离子电池的高温循环性能和倍率性能。

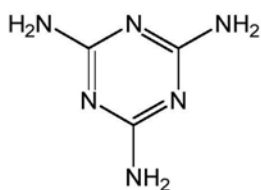
[0034] 在本发明提供的锂离子电池电解液的一实施例中,所述二环己基碳二亚胺的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的0.05~0.15%;所述氨基类化合物的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的0.2~1.0%;所述异氰酸酯类化合物的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的1.0~2.0%。

[0035] 在本实施例中,所述氨基类化合物为具有结构式(1)所示结构的化合物:

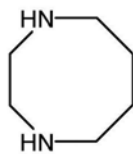


[0037] 其中, R^1 包括烷基、苯基及其取代物和均三嗪基中的至少一种, 均可以作为本发明实施例中的所述氨基类化合物。

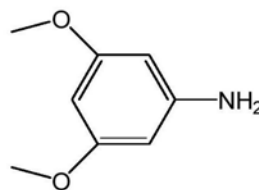
[0038] 进一步地, 如上所述的具有如结构式 (1) 所示结构的化合物 (也即所述氨基类化合物) 可选自以下化合物 B1 至化合物 B8 的结构式所示结构的化合物中的至少一种:



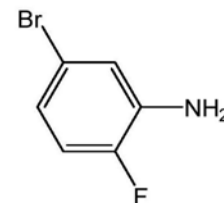
化合物B1



化合物B2

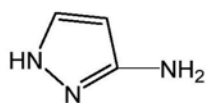


化合物B3

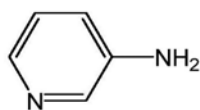


化合物B4

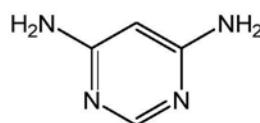
[0039]



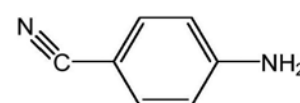
化合物B5



化合物B6



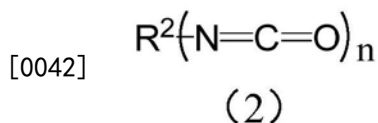
化合物B7



化合物B8

[0040] 既可以是上述化合物 B1 至化合物 B8 中任意一种, 也可以是上述化合物 B1 至化合物 B8 中的任意两种或两种以上的混合物。

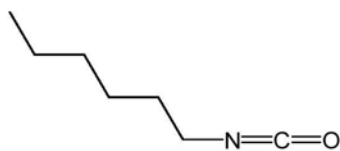
[0041] 在本实施例中, 所述异氰酸酯类化合物可以选自单异氰酸酯类化合物、二异氰酸酯类化合物或多异氰酸酯类化合物, 更优选为具有结构式 (2) 所示结构的化合物:



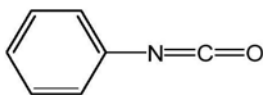
[0042]

[0043] 其中, R^2 为烷基、苯基及其取代物中的一种或两种, n 为 1、2 或 3, 均可以作为本发明实施例中的所述异氰酸酯类化合物。

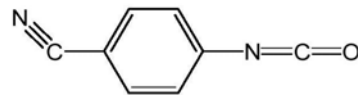
[0044] 进一步地, 如上所述的具有结构式 (2) 所示结构的化合物 (也即所述异氰酸酯类化合物) 可选自以下化合物 A1 至化合物 A9 的结构式所示结构的化合物中的至少一种:



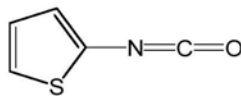
化合物A1



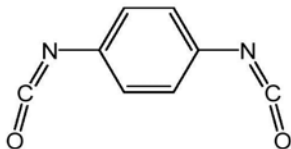
化合物A2



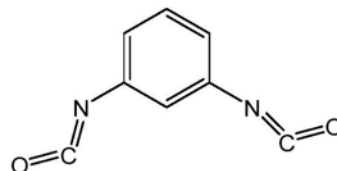
化合物A3



化合物A4

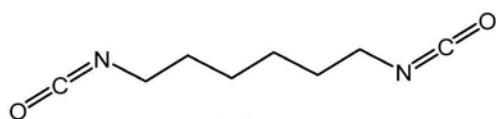


化合物A5

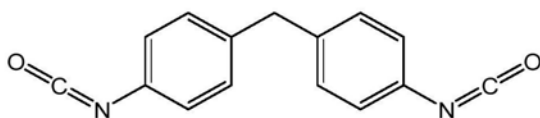


化合物A6

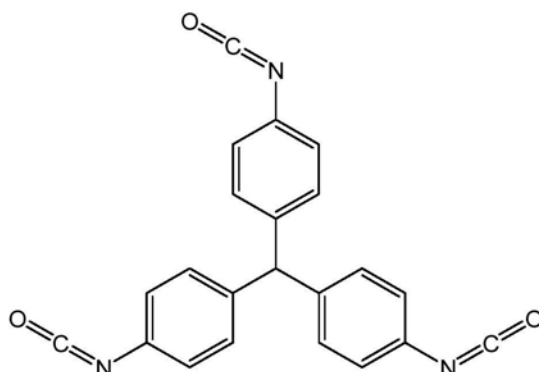
[0045]



化合物A7



化合物A8



化合物A9

[0046] 既可以是上述化合物A1至化合物A9中任意一种,也可以是上述化合物A1至化合物A9中的任意两种或两种以上的混合物。

[0047] 可选地,在本实施例中,所述非水有机溶剂的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的68~85%,所述锂盐的添加量为所述锂离子电池电解液总质量的8~15%。在本发明的另一优选实施例中,所述非水有机溶剂的添加量优选为所述锂离子电池电解液总质量的68~75%;所述锂盐的添加量优选为所述锂离子电池电解液总质量的10~15%。

[0048] 需要说明的是,在本实施例中,所述添加剂除DCC、氨基类化合物以及异氰酸酯类混合物之外,还包括传统饰膜添加剂,所述传统饰膜添加剂优选为碳酸亚乙烯酯(Vinylene Carbonate, VC)、1,3-丙烷磺酸内酯(1,3-Propanesultone, PS)以及氟代碳酸乙烯酯(Fluoroethylene carbonate, FEC)。其中,所述FEC相比于溶剂具有较低的LUMO(未占有电子的能级最低的轨道称为最低未占轨道,用LUMO表示)值,能优先溶于溶剂在负极发生还原反应,形成稳定且具有韧性的SEI膜。所述VC和PS作为添加剂具有良好的成膜性能和低温导电性能,可抑制FEC的分解,提高锂离子电池首次充放电的容量损失,从而有利于提高锂离子电池的可逆容量,进而改善了锂离子电池的长期循环性能。进一步地,所述FEC、所述VC和所述PS的添加量对应为所述电解液总质量的5~12%、0.1~1.0%和0.1~1.0%。

[0049] 对于锂离子电池而言,电池的工作电压远高于水的分解电压,故其电解液常采用非水有机溶剂,如乙醚、乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯以及二乙基碳酸酯等,同时以锂盐为溶质,如高氯酸锂、六氟磷酸锂以及四氟硼酸锂等,将锂盐与非水有机溶剂混合,作为制备电解液的基本原液,再加以成膜剂等添加剂配制形成锂离子电池的电解液。在本发明实施例中,所述非水有机溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、 γ -丁内酯、碳酸

甲丙酯、碳酸乙丙酯、乙酸丙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、碳酸二乙酯以及碳酸甲乙酯中的两种或三种的混合物；和/或，所述锂盐包括双草酸硼酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂、四氟硼酸锂、双氟代磺酰亚胺锂、二氟草酸硼酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸磷酸锂以及四氟草酸磷酸锂中的至少一种与六氟磷酸锂的混合物。

[0050] 本发明还进一步提出一种锂离子电池，包括正极、负极、置于所述正极和所述负极之间的隔膜、以及填充于所述正极和负极内部的电解液，所述电解液为如上所述的锂离子电池电解液，其中，如上所述的锂离子电池电解液应用在以高镍材料为正极、硅碳复合材料为负极的锂离子电池中，对锂离子电池的高温循环性能以及倍率性能的提高更为显著。

[0051] 在本发明提供的锂离子电池的一实施例中，所述锂离子电池的正极的活性材料为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ ，其中，M为Co、Ni、Mn、Mg、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、Sr、V和Ti中的任意一种，且 $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq x < 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $x+y+z \leq 1$ ；和/或，所述负极的活性材料为硅碳复合材料，具有高容量、低成本和来源丰富等优点；所述隔膜一般为具有多孔结构的且能耐非水有机溶剂的聚烯烃多孔薄膜，例如聚乙烯（通过湿法工艺制得）、聚丙烯（通过干法工艺制得）等聚烯烃微孔膜。以下将以所述锂离子电池的正极活性材料为镍钴铝酸锂（NCA， $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）、所述锂离子电池的隔膜为湿法制备的聚烯烃多孔膜为例进行锂离子电池的制备与性能测试。

[0052] 以下结合具体实施例对本发明的技术方案作进一步详细说明，应当理解，以下实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0053] 实施例1

[0054] (1) 正极制备：将高电压正极活性材料NCA（镍钴铝三元材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ，购自BTR）、CNTs（碳纳米管）和PVDF（聚偏氟乙烯）按照质量比97.8:1.0:1.2混合均匀，然后分散在N-甲基-2-吡咯烷酮中，得到正极浆料；将正极浆料均匀涂布在铝箔的两面，经过碾压、分切后得到正极片，最后经过烘烤和真空干燥后待用。

[0055] (2) 负极制备：将硅碳BTR-S450负极材料（购自BTR）、乙炔黑、CMC（羧甲基纤维素）、SBR（丁苯橡胶）和粘结剂按照质量比95.8:0.5:1.4:1.8:0.5混合均匀，然后分散在去离子水中，得到负极浆料；将负极浆料均分涂布在铜箔的两面，经过碾压、分切后得到负极片，最后经过烘烤和真空干燥后待用。

[0056] (3) 电解液配制：在充满氮气的手套箱（ $\text{O}_2 < 2\text{ppm}$ ， $\text{H}_2\text{O} < 3\text{ppm}$ ）中，将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯按照质量比2:4:1混合均匀，制得非水有机溶剂；然后取占电解液总质量75%的非水有机溶剂，向其中加入基于电解液总质量0.5%的VC、10%的FEC、0.5%的PS、1.0%的异氰酸酯类化合物A1、0.5%的氨基类化合物B1和0.05%的DCC，得到混合溶液；再向混合溶液中缓慢加入占电解液总质量12.45%的六氟磷酸锂与二氟草酸硼酸锂的混合物，配制成六氟磷酸锂的浓度为1.2mol/L的锂盐溶液，混合均匀后即制成电解液。

[0057] (4) 锂离子电池制备：将正极片、隔膜（聚烯烃多孔膜，购自旭成科技有限公司）、负极片按顺序叠好，绕卷得到裸电芯，经铝塑膜封装、再烘烤、注液、静置、化成、夹具整形、二封、容量测试，完成锂离子软包电池的制备。

[0058] 实施例2

[0059] 锂离子电池的制备方法与实施例1相同，不同之处在于步骤(3)中的非水有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯按照质量比2:4:1均匀混合后的混合溶液，添加量

为电解液总质量的75%；锂盐为六氟磷酸锂与二氟草酸硼酸锂的混合物，添加量为电解液总质量的12.45%；添加剂的组成成分以及添加量占电解液总质量的百分比(wt%)如下表1所示。

[0060] 表1各实施例和对比例中添加剂的组分及添加量

[0061]

| | FEC (wt%) | VC (wt%) | PS (wt%) | 异氰酸酯类 化合物 | | 氨基类化合物 | | DCC (wt%) |
|------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------|--------|-------|--------------|
| | | | | 化合物 | (wt%) | 化合物 | (wt%) | |
| 实施 例 1 | 10 | 0.5 | 0.5 | A1 | 1.0 | B1 | 0.5 | 0.05 |
| 实施 例 2 | 10 | 0.5 | 0.5 | A2 | 1.5 | B1 | 0.5 | 0.05 |
| 实施 例 3 | 12 | 0.5 | 0.6 | A3 | 2.0 | B2 | 0.7 | 0.13 |
| 实施 例 4 | 8 | 1.0 | 0.4 | A4 | 1.2 | B3 | 0.6 | 0.10 |
| 实施 例 5 | 12 | 0.8 | 1.0 | A5 | 1.7 | B4 | 1.0 | 0.15 |
| 实施 例 6 | 6 | 0.6 | 0.1 | A6 | 1.8 | B5 | 0.2 | 0.08 |
| 实施 例 7 | 10 | 0.4 | 0.3 | A7 | 1.6 | B6 | 1.0 | 0.12 |
| 实施 例 8 | 9 | 0.3 | 0.8 | A8 | 1.1 | B7 | 0.8 | 0.06 |
| 实施 例 9 | 5 | 0.1 | 0.7 | A9 | 1.0 | B8 | 0.9 | 0.14 |
| 实施 例 10 | 11 | 0.7 | 1.0 | A1 | 2.0 | B2 | 0.3 | 0.07 |
| 对比 例 1 | 10 | 0 | 0 | A1 | 0 | B1 | 0 | 0 |

| | | | | | | | | | |
|--------|-----------|----|-----|-----|----|-----|----|-----|------|
| [0062] | 对比 例 2 | 10 | 0 | 0 | A1 | 1.0 | B1 | 0.5 | 0.05 |
| | 对比 例 3 | 10 | 0.5 | 0.5 | A1 | 0 | B1 | 0 | 0 |
| | 对比 例 4 | 10 | 0.5 | 0.5 | A1 | 1.5 | B1 | 0.6 | 0.05 |
| | 对比 例 5 | 10 | 0.5 | 0.5 | A1 | 2.0 | B1 | 0.7 | 0.05 |
| | 对比 例 6 | 10 | 0.5 | 0.5 | A1 | 1.0 | B1 | 0.5 | 0 |

[0063] 实施例3

[0064] 锂离子电池的制备方法与实施例1相同,不同之处在于步骤(3)中的非水有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯和碳酸丁烯酯按照质量比2:4:1均匀混合后的混合溶液,添加量为电解液总质量的76.07%;锂盐为六氟磷酸锂与二氟草酸硼酸锂的混合物,添加量为电解液总质量的8%;添加剂的组成成分以及添加量占电解液总质量的百分比如表1所示。

[0065] 实施例4

[0066] 锂离子电池的制备方法与实施例1相同,不同之处在于步骤(3)中的非水有机溶剂为 γ -丁内酯、碳酸甲丙酯和碳酸乙丙酯按照质量比2:4:1均匀混合后的混合溶液,添加量为电解液总质量的80%;锂盐为六氟磷酸锂与二氟磷酸锂的混合物,添加量为电解液总质量的8.7%;添加剂的组成成分以及添加量占电解液总质量的百分比如表1所示。

[0067] 实施例5

[0068] 锂离子电池的制备方法与实施例1相同,不同之处在于步骤(3)中的非水有机溶剂为碳酸乙烯酯和丙酸乙酯按照质量比1:1均匀混合后的混合溶液,添加量为电解液总质量的68.4%;锂盐为六氟磷酸锂与四氟硼酸锂的混合物,添加量为电解液总质量的14.95%;添加剂的组成成分以及添加量占电解液总质量的百分比如表1所示。

[0069] 实施例6

[0070] 锂离子电池的制备方法与实施例1相同,不同之处在于步骤(3)中的非水有机溶剂为丙酸丙酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯按照质量比1:1:1均匀混合后的混合溶液,添加量为电解液总质量的78%;锂盐为六氟磷酸锂与双草酸硼酸锂的混合物,添加量为电解液总质量的13.22%;添加剂的组成成分以及添加量占电解液总质量的百分比如表1所示。

[0071] 实施例7

[0072] 锂离子电池的制备方法与实施例1相同,不同之处在于步骤(3)中的非水有机溶剂为乙酸丙酯、丙酸丙酯与碳酸二甲酯按照质量比3:2:1均匀混合后的混合溶液,添加量为电解液总质量的72%;锂盐为六氟磷酸锂与二氟草酸磷酸锂以及四氟草酸磷酸锂的混合物,添加量为电解液总质量的14.58%;添加剂的组成成分以及添加量占电解液总质量的百分比如表1所示。

[0073] 实施例8

[0074] 锂离子电池的制备方法与实施例1相同,不同之处在于步骤(3)中的非水有机溶剂为碳酸甲乙酯和碳酸乙烯酯按照质量比2:1均匀混合后的混合溶液,添加量为电解液总质量的77.94%;锂盐为六氟磷酸锂与双三氟甲基磺酰亚胺锂的混合物,添加量为电解液总质量的10%;添加剂的组成成分以及添加量占电解液总质量的百分比如表1所示。

[0075] 实施例9

[0076] 锂离子电池的制备方法与实施例1相同,不同之处在于步骤(3)中的非水有机溶剂为碳酸乙丙酯、丙酸丙酯和碳酸二乙酯按照质量比2:2:1均匀混合后的混合溶液,添加量为电解液总质量的80%;锂盐为六氟磷酸锂与双氟代磺酰亚胺锂的混合物,添加量为电解液总质量的12.16%;添加剂的组成成分以及添加量占电解液总质量的百分比如表1所示。

[0077] 实施例10

[0078] 锂离子电池的制备方法与实施例1相同,不同之处在于步骤(3)中的非水有机溶剂为碳酸二甲酯和碳酸丁烯酯按照质量比3:1均匀混合后的混合溶液,添加量为电解液总质量的70%;锂盐为双氟代磺酰亚胺锂与四氟硼酸锂以及二氟磷酸锂的混合物,添加量为电解液总质量的14.93%;添加剂的组成成分以及添加量占电解液总质量的百分比如表1所示。

[0079] 对比例1至对比例6

[0080] 锂离子电池的制备方法与实施例1相同,不同之处在于步骤(3)中的添加剂的组成成分以及添加量占电解液总质量的百分比如表1所示。

[0081] 分别测试实施例1至10和对比例1至6制备的锂离子电池的相关性能,包括常温循环性能、高温储存性能以及倍率性能,具体测试方法如下:

[0082] (1) 常温循环性能测试:在25℃下,将化成后的电池用1C恒流恒压充电至4.4V(截止电流为0.01C),然后用1C恒流放电至3.0V,计算充/放电300周循环容量的保持率,其计算公式如下:

[0083] 循环300周容量保持率(%) = 第300周循环放电容量/第1次循环放电容量 × 100%

[0084] (2) 高温存储性能测试:将化成后的电池在25℃下用0.5C的恒流恒压充电至4.4V(截止电流为0.01C),之后置于高温60℃保存7天后,以0.5C放电至3.0V,搁置5min,再以1C恒流恒压充电至4.4V(截止电流为0.01C)测量电池的容量保持率和容量恢复率,其计算公式如下:

[0085] 电池容量保持率(%) = 保持容量/最初容量 × 100%

[0086] 电池容量恢复率(%) = 恢复容量/初始容量 × 100%

[0087] (3) 倍率性能测试:在25℃环境下以0.2C恒流恒压充电至4.4V(截止电流为0.01C),搁置5min,1C放电至3.0V;搁置5min,以0.5C恒流恒压充电至4.4V(截止电流为0.01C),搁置5min,0.5C放电至3.0V;搁置5min,以1C恒流恒压充电至4.4V(截止电流为0.01C),搁置5min,0.5C放电至3.0V;测量电池的充电倍率性能。

[0088] 上述实施例1至10和对比例1至6制备的锂离子电池的性能测试结果如表2所示。

[0089] 表2各实施例和对比例制备的锂离子电池的性能测试数据

| 实施例 | 循环 300 周 保持率 (%) | 容量保持率 (%, 60℃, 7 天) | 容量恢复率 (%, 60℃, 7 天) | 倍率性能 0.5C/0.5C | 倍率性能 1C/0.5C |
|--------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------|-----------------|
| 实施例 1 | 90.5 | 91.7 | 95.6 | 98.5% | 95.0% |
| 实施例 2 | 91.3 | 90.8 | 96.1 | 97.7% | 95.6% |
| 实施例 3 | 90.0 | 90.8 | 95.1 | 97.0% | 95.0% |
| 实施例 4 | 90.2 | 90.9 | 94.8 | 97.5% | 94.6% |
| 实施例 5 | 91.5 | 91.5 | 95.9 | 98.0% | 95.3% |
| 实施例 6 | 89.9 | 90.4 | 95.2 | 97.9% | 94.8% |
| [0090] 实施例 7 | 90.8 | 91.0 | 95.7 | 98.8% | 95.5% |
| 实施例 8 | 90.0 | 90.2 | 95.0 | 97.5% | 95.1% |
| 实施例 9 | 90.4 | 90.2 | 94.9 | 97.4% | 94.9% |
| 实施例 10 | 91.1 | 91.4 | 96.2 | 98.2% | 95.1% |
| 对比例 1 | 77.7 | 60.8 | 87.2 | 86.7% | 79.6% |
| 对比例 2 | 78.2 | 75.0 | 89.5 | 91.6% | 84.9% |
| 对比例 3 | 85.2 | 82.2 | 92.0 | 92.7% | 86.4% |
| 对比例 4 | 88.3 | 92.2 | 95.7 | 94.9% | 92.8% |
| 对比例 5 | 86.2 | 93.4 | 94.5 | 93.6% | 91.1% |
| 对比例 6 | 88.0 | 90.9 | 95.9 | 98.1% | 95.7% |

[0091] 从表1和表2的对比分析可知,相比于对比例而言,本发明实施例制备的锂离子电池的高温性能、倍率性能以及循环性能均更加优良,其更进一步的分析如下:在实施例1、对比例1-3中,不含任何添加剂的对比例1制备的锂离子电池的高温性能、倍率性能和循环性能普遍偏低,对比例1和2说明氨基化合物和异氰酸酯类化合物在电极表面形成了膜,一定程度上抑制了电池性能的恶化;实施例1、对比例2和对比例3说明氨基类化合物和异氰酸酯类化合物的联用能够有效提高传统饰膜添加剂VC、FEC和PS的成膜稳定性,提高了电池的高温高电压循环性能,从实验现象来看,两者的联用还可抑制锂离子电池胀气,这说明了VC、FEC、PS添加剂所修饰的膜在高温高电压下具有一定的导电性(导电子),而氨基类化合物和异氰酸酯类化合物的加入改变了膜的组分,大大降低了导电性。

[0092] 在实施例1、对比例4和对比例5中,随着氨基类化合物和异氰酸酯基类化合物添加量的增加,电池的循环性能和倍率性能都有所下降,说明两者添加量的上升会提高电池内阻,降低了离子导电性。

[0093] 在实施例1和对比例6中,添加了少量的DCC可以稍微提高电池的循环性能,这是因为在电池的制作过程中,电池的各组分不可避免的掺杂着少量的水分及酸,这些少量的酸和水能与异氰酸酯基类化合物反应,虽然也参与成膜,但无法形成线状或网状的聚合物膜,会降低对电极表面的包裹度,而DCC的加入可优先与水、酸反应,辅助成膜,进而提高电池的

循环性能。

[0094] 综上所述,本发明中提供的锂离子电池电解液,其添加剂包括DCC、氨基类化合物和异氰酸酯基类化合物,通过三种添加剂组分的协同作用,能有效提高传统饰膜添加剂VC、FEC和PS的成膜稳定性,使采用所述锂离子电池电解液制备而成的锂离子电池具有优良的高电压高温循环性能和倍率性能。

[0095] 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,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包括在本发明的专利保护范围内。