



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108110322 A

(43)申请公布日 2018.06.01

(21)申请号 201611055698.2

(22)申请日 2016.11.25

(71)申请人 深圳新宙邦科技股份有限公司

地址 518118 广东省深圳市坪山新区沙壆
同富裕工业区

(72)发明人 石桥 胡时光 林雄贵 负娇娇

(74)专利代理机构 深圳卓正专利代理事务所
(普通合伙) 44388

代理人 吴思莹

(51) Int. Cl.

H01M 10/0569(2010.01)

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书3页 说明书9页

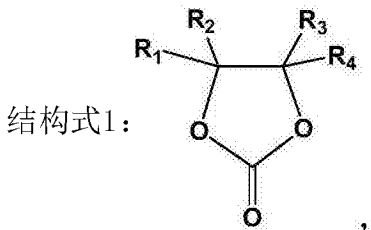
(54)发明名称

一种用于锂离子电池的非水电解液及锂离子
子电池

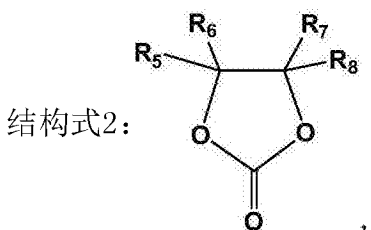
(57)摘要

本申请公开一种用于锂离子电池的非水电解液及锂离子电池。本申请的非水电解液包括组分A和组分B;所述组分A包括选自结构式1所示的氟代环状碳酸酯中至少一种,同时还包括结构式2所示的烷基取代环状碳酸酯中至少一种或/和结构式3所示的氟代羧酸酯中的至少一种;所述组分B包括结构式4所示的不饱和磷酸酯中的至少一种或/和结构式5所示的环状羧酸酐中的至少一种本申请提供的非水电解液通过组分A和组分B配合协同作用,既提高了负极钝化膜的热稳定性,同时又不会明显增加电池阻抗,产生了两者单独使用不具有的特殊效果。

1. 一种用于锂离子电池的非水电解液,包括组分A和组分B;其特征在于,所述组分A包括选自结构式1所示的氟代环状碳酸酯中至少一种,同时还包括结构式2所示的烷基取代环状碳酸酯中至少一种或/和结构式3所示的氟代羧酸酯中的至少一种;所述组分B包括结构式4所示的不饱和磷酸酯中的至少一种或/和结构式5所示的环状羧酸酐中的至少一种;



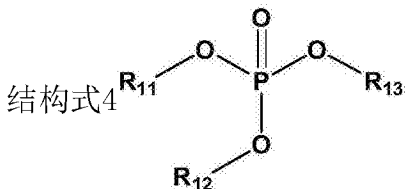
其中,R₁为氟元素或碳原子数为1-4的含氟烷基,R₂、R₃、R₄分别独立选自氢元素、氟元素、碳原子数为1-4的烷基或碳原子数为1-4的含氟烷基;



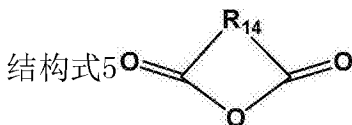
其中R₅为碳原子数为1-4的烷基,R₆、R₇、R₈分别独立选自氢元素或碳原子数为1-4的烷基;

结构式3:R₉COOR₁₀,

其中,R₉、R₁₀分别独立的选自碳原子数为1-4的烷基或碳原子数为1-4的氟代烷基,且R₉和R₁₀中至少一个为所述氟代烷基;所述氟代烷基中至少含有两个氟原子;



其中,R₁₁为碳原子数为1-4的不饱和烷基,R₁₂、R₁₃分别独立的选自碳原子数为1-4的饱和烷基、碳原子数为1-4的不饱和烷基或碳原子数为1-4的氟代烷基;

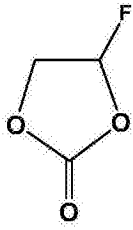


其中R₁₄选自碳原子数为2-4的亚烷基、亚烯基、或碳原子数为2-4的含氟亚烷基、含氟亚烯基。

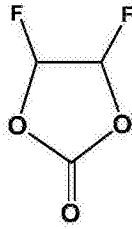
2. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,组分A含量占非水电解液总重量的10-90%,组分B含量占非水电解液总重量的0.1-3%。

3. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,所述结构式1所示化合物用量占非水电解液总重量的5%-80%,结构式2所示化合物用量占非水电解液总重量的5%-80%,结构式3所示化合物用量占非水电解液总重量的5%-80%,结构式4所示化合物用量占非水电解液总重量的0.1%-3%,结构式5所示化合物用量占非水电解液总重量的0.1%-3%。

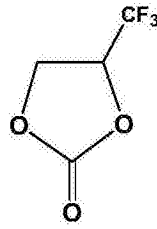
4. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,所述结构式1所示的氟代环状碳酸酯选自式1-1、式1-2、式1-3、式1-4所示物质中的一种或多种:



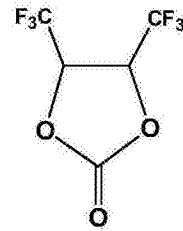
式 1-1、



式 1-2、

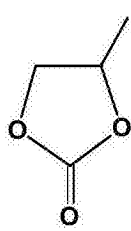


式 1-3、

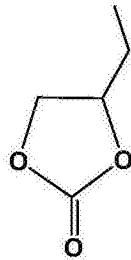


式 1-4。

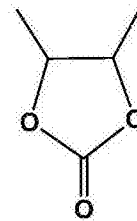
5. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,所述结构式2所示的烷基取代环状碳酸酯选自式2-1、式2-2、式2-3所示物质中的一种或多种:



式 2-1、



式 2-2、



式 2-3。

6. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,所述结构式3中,碳原子数为1-5的烃基选自甲基、乙基、丙基、丁基;所述氟代烃基选自氟代甲基、氟代乙基、氟代丙基、氟代丁基。

7. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,所述结构式3所示的氟代羧酸酯选自 $H_3CCO_0CH_2CF_2H$ 、 $H_3CH_2CCO_0CH_2CF_2H$ 、 $HF_2CH_2CCO_0CH_3$ 、 $HF_2CH_2CCO_0CH_2CH_3$ 、 $HF_2CH_2CH_2CCO_0CH_2CH_3$ 、 $H_3CCO_0CH_2CH_2CF_2H$ 、 $H_3CH_2CCO_0CH_2CH_2CF_2H$ 、 $CH_3COOCH_2CF_3$ 、 $HCOOCH_2CHF_2$ 、 $HCOOCH_2CF_3$ 、 $CH_3COOCH_2CF_2CF_2H$ 中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于:所述结构式4中,碳原子数为1-4的饱和烃基包括但不限于甲基、乙基、丙基;碳原子数为1-4的不饱和烃基包括但不限于乙烯基、烯丙基、3-丁烯基、异丁烯基、乙炔基、炔丙基、3-丁炔基、1-甲基-2丙炔基;所述卤代烃基包括但不限于二氟甲基、三氟甲基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、3,3-二氟丙基、3,3,3-三氟丙基、六氟异丙基。

9. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于:所述结构式4所示的不饱和磷酸酯选自化合物选自磷酸三炔丙酯、二炔丙基甲基磷酸酯、二炔丙基乙基磷酸酯、二炔丙基丙基磷酸酯、二炔丙基三氟甲基磷酸酯、二炔丙基2,2,2-三氟乙基磷酸酯、二炔丙基3,3,3-三氟丙基磷酸酯、二炔丙基六氟异丙基磷酸酯、磷酸三烯丙酯、二烯丙基甲基磷酸酯、二烯丙基乙基磷酸酯、二烯丙基丙基磷酸酯、二烯丙基三氟甲基磷酸酯、二烯丙基2,2,2-三氟乙基磷酸酯、二烯丙基3,3,3-三氟丙基磷酸酯或二烯丙基六氟异丙基磷酸酯中的至少一种。

10. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于:所述结构式5所示的环状羧酸酐选自化合物选自马来酸酐、2-甲基马来酸酐、丁二酸酐、戊二酸酐中的至少一种。

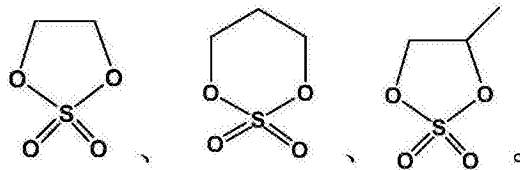
11. 根据权利要求1-10中任意一项所述的非水电解液,其特征在于,所述非水电解液还包括不饱和环状碳酸酯、环状磺酸内酯、环状硫酸酯中的至少一种;

所述不饱和环状碳酸酯化合物用量占非水电解液总重量的0.1%-5%,所述环状磺酸内酯化合物用量占非水电解液总重量的0.1%-5%,所述环状硫酸酯化合物用量占非水电解液总重量的0.1%-5%。

12. 根据权利要求11所述的非水电解液,其特征在于,所述不饱和环状碳酸酯选自碳酸亚乙烯酯、碳酸乙炔亚乙酯中的至少一种;

所述环状磺酸内酯选自1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1,3-丙烯磺内酯和甲烷二磺酸亚甲酯中的至少一种;

所述环状硫酸酯选自下述结构所示物质中的一种或多种:



13. 根据权利要求1-12任一项所述的非水电解液,其特征在于:所述非水电解液还包括选自碳酸乙炔酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸甲丙酯中的至少一种。

14. 一种锂离子电池,包括正极、负极、置于正极和负极之间的隔膜,以及电解液,其特征在于:所述电解液为权利要求1-13任一项所述的非水电解液。

15. 根据权利要求14所述的锂离子电池,其特征在于:所述正极的活性物质为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{L}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_x\text{L}_{(1-x)}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_x\text{L}'_y\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{O}_4$ 中的至少一种,其中,L为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 < x+y+z \leq 1$, $0 < x' \leq 1$, $0.3 \leq x'' \leq 0.6$, $0.01 \leq y' \leq 0.2$, L' 为Co、Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe。

一种用于锂离子电池的非水电解液及锂离子电池

技术领域

[0001] 本申请涉及锂离子电池电解液领域,特别是涉及一种用于锂离子电池的非水电解液及锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池因其具有质量轻、体积小、工作电压高、能量密度高、输出功率大、无记忆效应和循环寿命长等优点,不仅在手机、笔记本电脑等数码产品领域得到了广泛的应用,而且也被认为是电动车、大型储能装置的最佳选择之一。目前智能手机、平板电脑等电子数码产品对电池的能量密度要求越来越高,使得商用锂离子电池难以满足要求。提高锂离子电池的充电电压是提高电池能量密度的最有效途径之一。

[0003] 目前锂离子电池电解液采用碳酸酯作为溶剂,当锂离子电池的充电电压大于4.2V,碳酸酯溶剂会在正极材料表面被氧化分解,产生气体和其它分解产物。一方面,产生的气体会导致电池鼓胀,给电池带来安全隐患,另一方面,其分解产物会明显增加电池的阻抗,从而降低电池的各个性能。因此,对于高电压锂离子电池,有必要开发比碳酸酯氧化电位更高的溶剂。据文献报道(Electrochemistry Communications 44(2014)34-37),氟代碳酸酯能够明显改善高电压锂离子电池的高温循环性能。但本申请人发现,氟代碳酸酯虽然可以改善高温循环性能,但电池高温储存产气严重,具有安全隐患。中国专利申请CN104704657A中公开了一种含氟取代的羧酸酯的电解液,能够改善高电压锂离子电池的高温循环性能。但本申请人发现,氟代羧酸酯与碳负极材料的兼容性能不好,在电池充电过程中,会在负极表面被还原分解产生大量的气体,这个电池带来极大的安全隐患,同时明显恶化电池的性能。中国专利201410534841.0公开了一种含叁键的磷酸酯化合物新型成膜添加剂,其不仅可以改善高温循环性能,还能明显改善储存性能。但本领域的科技工作者在研究中发现,含叁键的磷酸酯添加剂在电极界面所形成的钝化膜导电性较差,导致界面阻抗较大,明显劣化了低温性能,抑制了非水锂离子电池在低温条件下的应用。专利文献报道环状羧酸酐能够改善高温储存性能。但本发明者发现,环状羧酸酐在以碳酸酯为溶剂的电解液基础上,明显增加电池阻抗,降低电池低温放电性能及倍率性能。

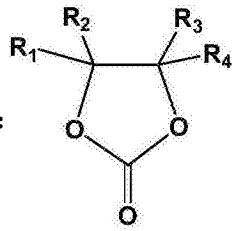
发明内容

[0004] 本申请的目的是提供一种用于锂离子电池非水电解液及其应用。

[0005] 为了实现上述目的,本申请采用了以下技术方案:

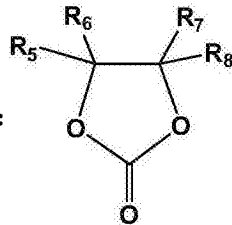
[0006] 本申请的一方面公开了一种用于锂离子电池的非水电解液,包括组分A和组分B;所述组分A包括选自结构式1所示的氟代环状碳酸酯中至少一种,同时还包括结构式2所示的烷基取代环状碳酸酯中至少一种或/和结构式3所示的氟代羧酸酯中的至少一种;所述组分B包括结构式4所示的不饱和磷酸酯中的至少一种或/和结构式5所示的环状羧酸酐中的至少一种;

[0007] 结构式1:



[0008] 其中, R₁为氟元素或碳原子数为1-4的含氟烷基, R₂、R₃、R₄分别独立选自氢元素、氟元素、碳原子数为1-4的烷基或碳原子数为1-4的含氟烷基;

[0009] 结构式2:

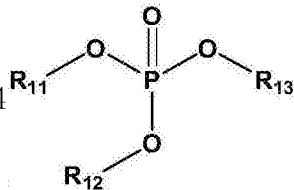


[0010] 其中R₅为碳原子数为1-4的烷基, R₆、R₇、R₈分别独立选自氢元素或碳原子数为1-4的烷基;

[0011] 结构式3: R₉COOR₁₀,

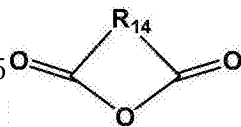
[0012] 其中, R₉、R₁₀分别独立的选自碳原子数为1-4的烷基或碳原子数为1-4的氟代烷基, 且R₉和R₁₀中至少一个为所述氟代烷基; 所述氟代烷基中至少含有两个氟原子;

[0013] 结构式4



[0014] 其中, R₁₁为碳原子数为1-4的不饱和烷基, R₁₂、R₁₃分别独立的选自碳原子数为1-4的饱和烷基、碳原子数为1-4的不饱和烷基或碳原子数为1-4的卤代烷基;

[0015] 结构式5



[0016] 其中R₁₄选自碳原子数为2-4的亚烷基、亚烯基、或碳原子数为2-4的含氟亚烷基、含氟亚烯基。

[0017] 需要说明的是, 本申请的非水电解液, 其关键在于, 组分A和组分B配合使用, 两者协同作用。组分A中的氟代碳酸酯和氟代羧酸酯由于耐氧化性比碳酸酯高, 能够提高电解液的氧化分解电位。此外, 氟代碳酸酯和氟代羧酸酯能够在负极表面形成钝化膜, 抑制了电解液的分解反应。但是氟代碳酸酯溶剂在电池高温储存过程中, 钝化膜的热稳定性不够理想, 产生大量的气体, 降低了电池的高温储存性能。氟代羧酸酯溶剂在电池首次充电过程中, 在负极表面分解产生大量的气体, 导致电极片之间的接触变差, 从而降低电池的性能。组分B的不饱和磷酸酯或环状羧酸酐虽然能够在正负极表面形成钝化膜, 但明显增加电池内阻, 显著降低电池的低温性能。本申请将组分A和组分B同时使用时, 由于组分A在正负极表面发生成膜反应时, 组分B也会参与正负极成膜反应, 使得正负极钝化层成分既包含组分A的分解产物也包含组分B的分解产物, 改善了正负极界面情况。既提高了负极钝化膜的热稳定性, 保证了电池高温性能, 同时又不会明显增加电池阻抗, 兼顾了电池的低温性能。本申请

将组分A和组分B一起使用,两者协同作用,产生了两者单独使用不具有的特殊效果。

[0018] 上述电解液中,组分A含量占非水电解液总重量的10-90%,组分B含量占非水电解液总重量的0.1-3%。

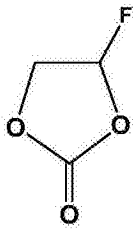
[0019] 本发明中,结构式1所示的化合物为必含成分,其与结构式2或/和结构式3所示物质共同作为溶剂使用。即,根据本发明,组分A可为结构式1所示的化合物和结构式2所示化合物,或者结构式1所示的化合物和结构式3所示化合物,也可以采用结构式1所示的化合物、结构式2所示化合物和结构式3所示化合物共同作为组分A使用。

[0020] 优选的,结构式1所示化合物用量占非水电解液总重量的5%-80%。

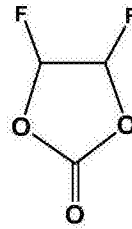
[0021] 组分A中,当含有结构式2所示化合物时,优选的,结构式2所示化合物用量占非水电解液总重量的5%-80%,更优选为5-30%。当含有结构式3所示化合物时,优选的,结构式3所示化合物用量占非水电解液总重量的5%-80%,更优选为20-70%。

[0022] 本发明中,组分B为结构式4或/和结构式5所示化合物。组分B中,当含有结构式4所示化合物时,优选的,结构式4所示化合物用量占非水电解液总重量的0.1%-3%。当含有结构式5所示化合物时,优选的,结构式5所示化合物用量占非水电解液总重量的0.1%-3%。

[0023] 优选的,结构式1所示化合物为氟代环状碳酸酯,优选情况下,结构式1所示化合物选自下列结构式一种或多种,

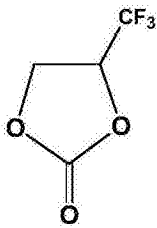


(式 1-1, 缩写为 FEC)

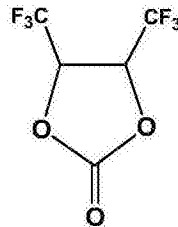


(式 1-2, 缩写为 DFEC)

[0024]



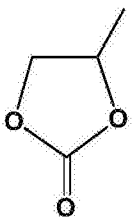
(式 1-3)



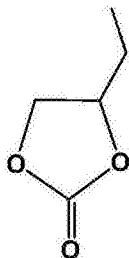
(式 1-4)

[0025] 优选的,结构式2所示化合物为烷基取代环状碳酸酯,优选情况下,结构2所示化合物选自下列结构式一种或多种,

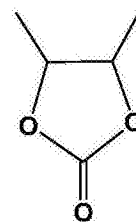
[0026]



(式 2-1, 缩写为 PC)



(式 2-2)



(式 2-3)

[0027] 优选的,所述结构式3中,碳原子数为1-5的烃基选自甲基、乙基、丙基、丁基;所述氟代烃基选自氟代甲基、氟代乙基、氟代丙基、氟代丁基。

[0028] 优选的,结构式3所示的氟代羧酸酯化合物选自 $\text{H}_3\text{CCOOCH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (3-1, 缩写为DFEA)、 $\text{H}_3\text{CH}_2\text{CCOOCH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (3-2, 缩写为DFEP)、 $\text{HF}_2\text{CH}_2\text{CCOOCH}_3$ (3-3, 缩写为MDFP)、 $\text{HF}_2\text{CH}_2\text{CCOOCH}_2\text{CH}_3$ (3-4, 缩写为EDFP)、 $\text{HF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCOOCH}_2\text{CH}_3$ (3-5, 缩写为EDFB)、 $\text{H}_3\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (3-6, 缩写为DFPA)、 $\text{H}_3\text{CH}_2\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (3-7, 缩写为DFPP)、 $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_3$ (3-8, 缩写为TFEA)、 $\text{HCOOCH}_2\text{CHF}_2$ (3-9, 缩写为DFEF)、 $\text{HCOOCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (3-10, 缩写为TFPA)中的一种或多种。

[0029] 优选的,结构式4中碳原子数为1-4的饱和烃基包括但不限于甲基、乙基、丙基;碳原子数为1-4的不饱和烃基包括但不限于乙烯基、烯丙基、3-丁烯基、异丁烯基、乙炔基、炔丙基、3-丁炔基、1-甲基-2丙炔基;所述卤代烃基包括但不限于二氟甲基、三氟甲基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、3,3-二氟丙基、3,3,3-三氟丙基、六氟异丙基。

[0030] 优选的,结构式4所示的不饱和磷酸酯化合物选自磷酸三炔丙酯(4-1)、二炔丙基甲基磷酸酯(4-2)、二炔丙基乙基磷酸酯(4-3)、二炔丙基丙基磷酸酯(4-4)、二炔丙基三氟甲基磷酸酯(4-5)、二炔丙基2,2,2-三氟乙基磷酸酯(4-6)、二炔丙基3,3,3-三氟丙基磷酸酯(4-7)、二炔丙基六氟异丙基磷酸酯(4-8)、磷酸三烯丙酯(4-9)、二烯丙基甲基磷酸酯(4-10)、二烯丙基乙基磷酸酯(4-11)、二烯丙基丙基磷酸酯(4-12)、二烯丙基三氟甲基磷酸酯(4-13)、二烯丙基2,2,2-三氟乙基磷酸酯(4-14)、二烯丙基3,3,3-三氟丙基磷酸酯(4-15)、二烯丙基六氟异丙基磷酸酯(4-16)中的一种或多种。

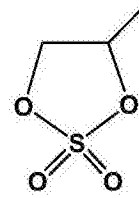
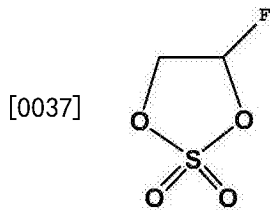
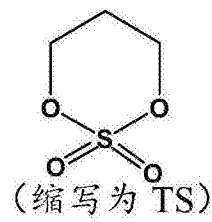
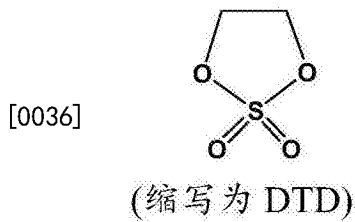
[0031] 优选的,结构式5所示的环状羧酸酐选自丁二酸酐(5-1, 缩写为SA)、马来酸酐(5-2, 缩写为MA)、2-甲基马来酸酐(5-3, 缩写为CA)中一种或多种。

[0032] 优选的,所述非水电解液还包括不饱和环状碳酸酯、环状磺酸内酯、环状硫酸酯中的至少一种。

[0033] 优选的,所述不饱和环状碳酸酯化合物用量占非水电解液总重量的0.1%-5%,环状磺酸内酯化合物用量占非水电解液总重量的0.1%-5%,环状硫酸酯化合物用量占非水电解液总重量的0.1%-5%。

[0034] 优选的,所述不饱和环状碳酸酯选自碳酸亚乙烯酯、碳酸亚乙烯乙酯中至少一种。

[0035] 优选的,所述环状硫酸酯选自下列物质中的至少一种:



[0038] 优选的,所述环状磺酸内酯选自1,3-丙烷磺内酯(缩写为PS)、1,4-丁烷磺内酯(缩写为BS)、1,3-丙烯磺内酯(缩写为PST)、甲烷二磺酸亚甲酯(缩写为MMDS)中的至少一种。

[0039] 优选的,非水电解液还包括选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯中的至少一种。其含量可在较大范围内变动,优选情况下,其含量占非水电解液总重量的1%-40%。可以理解的,当含有上述物质中的多种时,上述含量范围为上述多种物质的总含量所占比例。

[0040] 本申请的另一面公开了一种锂离子电池,包括正极、负极、置于正极和负极之间的隔膜,以及电解液,其中,电解液为本申请的锂离子电池非水电解液。

[0041] 优选的,正极的活性物质为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{L}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_x\text{L}_{(1-x)}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_x\text{L}'_y\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{O}_4$ 中的至少一种,其中,L为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 < x+y+z \leq 1$, $0 < x' \leq 1$, $0.3 \leq x'' \leq 0.6$, $0.01 \leq y' \leq 0.2$,L'为Co、Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe。

具体实施方式

[0042] 下面通过具体实施例对本申请作进一步详细说明。以下实施例仅对本申请进行进一步说明,不应理解为对本申请的限制。

[0043] 实施例

[0044] 本例按照表1所示的组分和配比制备电解液,其中,设计了多个本申请的用于锂离子电池的非水电解液,以及多个对比例,详见表1。

[0045] 本例的电解液的制备方法为:按照表1所示的体积比配制非水有机溶剂,然后向其中加入最终浓度为1.0mol/L的六氟磷酸锂,再按表1加入添加剂。表1中的百分比为重量百分比,即添加剂占电解液总重量的百分比,电解液中锂盐含量为12.5%,其余为溶剂级添加剂。

[0046] 表1电解液中各组分及用量

[0047]

	溶剂总含量、组成及重量比	添加剂及含量
实施例1	总含量: 87%	磷酸三叔丙酯: 0.5%

	FEC/PC/EC=2/1/1	
实施例2	总含量: 86.5% FEC/PC/DEC=2/1/1	磷酸三炔丙酯: 1%
实施例3	总含量: 86.5% FEC/PC/EMC=2/1/1	六氟异丙基二炔丙基磷酸酯: 1%
实施例4	总含量: 86.5% FEC/PC/DEC/EC=2/1/1/1	二炔丙基甲基磷酸酯: 1%
实施例5	总含量: 86.5% FEC/DFEA=2/1	MA: 1%
实施例6	总含量: 86.5% FEC/DFEA/EC=2/1/1	CA: 1%
实施例7	总含量: 86.5% FEC/DFEA/DEC=2/1/1	磷酸三炔丙酯: 0.5%, CA: 0.5%
实施例12	总含量: 86.5% FEC/PC/DEC=2/1/1	磷酸三炔丙酯: 0.5% VC: 0.5%
实施例13	总含量: 86.5% FEC/PC/DEC=2/1/1	磷酸三炔丙酯: 0.5% PS: 0.5%
实施例14	总含量: 85.5% FEC/PC/DEC=2/1/1	磷酸三炔丙酯: 1% DTD: 1%
实施例15	总含量: 84.5% FEC/PC/DEC=2/1/1	磷酸三炔丙酯: 1% DTD: 2%
实施例17	总含量: 85.5% FEC/PC/DEC=2/1/1	CA: 1% DTD: 1%
实施例18	总含量: 85% FEC/PC/DEC=2/1/1	磷酸三炔丙酯: 1% CA: 0.5 DTD: 1%
[0048] 实施例19	总含量: 86.5% FEC/DFEA=2/1	磷酸三炔丙酯: 0.5% CA: 0.5%
实施例20	总含量: 85.5% FEC/DFEA=2/1	磷酸三炔丙酯: 1% DTD: 1%
实施例21	总含量: 85.5% FEC/DFEA=2/1	CA: 1% DTD: 1%
实施例22	总含量: 85% FEC/DFEA=2/1	磷酸三炔丙酯: 1% CA: 0.5 DTD: 1%
实施例23	总含量: 86.5% FEC/PC/DFEA=2/1/1	磷酸三炔丙酯: 0.5% CA: 0.5%
实施例26	总含量: 84.5% FEC/PC/DFEA=2/1/1	磷酸三炔丙酯: 1% DTD: 2%
实施例28	总含量: 85.5% FEC/PC/DFEA=2/1/1	CA: 1% DTD: 1%
比较例1	总含量: 87.5% FEC/PC/DEC=2/1/1	
比较例2	总含量: 87.5% FEC/DFEA=2/1	
比较例3	总含量: 87.5% FEC/PC/DFEA=2/1/1	
比较例4	总含量: 87.5% EC/DEC=2/1	
比较例5	总含量: 86.5% EC/DEC=2/1	磷酸三炔丙酯: 1%
比较例6	总含量: 86.5% EC/DEC=2/1	CA: 1%

[0049] 本例的锂离子电池,正极活性物质采用 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$,负极采用石墨和导电炭黑,隔膜采用聚丙烯、聚乙烯和聚丙烯三层隔离膜。具体如下:

[0050] 正极制备方法为：按96.8:2.0:1.2的质量比混合正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、导电碳黑和粘结剂聚偏二氟乙烯，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上，经过烘干、压延和真空干燥，并用超声波焊机焊上铝制引出线后得到正极板，极板的厚度在120-150 μm 之间。

[0051] 负极制备方法为：按96:1:1.2:1.8的质量比混合石墨、导电碳黑、粘结剂丁苯橡胶和羧甲基纤维素，分散在去离子水中，得到负极浆料，将负极浆料涂布在铜箔的两面上，经过烘干、压延和真空干燥，并用超声波焊机焊上镍制引出线后得到负极板，极板的厚度在120-150 μm 之间。

[0052] 隔膜制备方法为：采用聚丙烯、聚乙烯和聚丙烯三层隔离膜，厚度为20 μm 。

[0053] 电池组装方法为：在正极板和负极板之间放置厚度为20 μm 的三层隔离膜，然后将正极板、负极板和隔膜组成的三明治结构进行卷绕，再将卷绕体压扁后放入铝箔包装袋，在85 $^{\circ}\text{C}$ 下真空烘烤24h，得到待注液的电芯；将上述制备的电解液注入电芯中，经真空封装，静置24h。

[0054] 电池化成：0.05C恒流充电180min，0.1C恒流充电至3.95V，二次真空封口，45 $^{\circ}\text{C}$ 搁置48h，然后进一步以0.2C的电流恒流充电至4.4V，以0.2C的电流恒流放电至3.0V。

[0055] 本例分别测试了各个电解液锂离子电池，45 $^{\circ}\text{C}$ 1C循环400周容量保持率以及60 $^{\circ}\text{C}$ 下存储30天后的容量保持率、容量恢复率和厚度膨胀率。其中60 $^{\circ}\text{C}$ 下存储30天后是指，对比例的电解液，其锂离子电池在60 $^{\circ}\text{C}$ 下存储30天后进行测试，试验例在60 $^{\circ}\text{C}$ 下存储30天后进行测试。具体测试方法如下：

[0056] (1) 45 $^{\circ}\text{C}$ 1C循环400周容量保持率，实际上体现的是电池的高温循环性能，具体测试方法包括：在45 $^{\circ}\text{C}$ 下，将化成后的电池用1C恒流恒压充至4.4V，截至电流为0.01C，然后用1C恒流放电至3.0V，如此循环400周。容量保持率计算公式如下：

[0057] 容量保持率(%) = (第400周循环放电容量/第1周循环放电容量) \times 100%。

[0058] (2) 60 $^{\circ}\text{C}$ 下存储30天后的容量保持率、容量恢复率和厚度膨胀率的测试方法包括：将化成后的电池在常温下用1C恒流恒压充至4.4V，截至电流为0.01C，再1C恒流放电至3.0V，测量电池初始放电容量，再用1C恒流恒压充电至4.4V，截至电流为0.01C，测量电池的初始厚度，然后在60 $^{\circ}\text{C}$ 储存30天后，测量电池的厚度，再以1C恒流放电至3.0V，测量电池的保持容量，再用1C恒流恒压充截至电流为0.01C，然后以1C的电流恒流放电至3.0V，测量其恢复容量。计算公式如下：

[0059] 电池容量保持率(%) = 保持容量/初始容量 \times 100%

[0060] 电池容量恢复率(%) = 恢复容量/初始容量 \times 100%

[0061] 电池厚度膨胀率(%) = (30天后的厚度-初始厚度)/初始厚度 \times 100%。

[0062] (3) 低温放电性能测试

[0063] 在25 $^{\circ}\text{C}$ 下，将化成后的电池用1C恒流恒压充至4.4V，然后恒压充电至电流下降至0.01C，然后用1C恒流放电至3.0V，记录常温放电容量。然后1C恒流充至4.4V，再恒压充电至电流下降至0.01C，将电池置于-20 $^{\circ}\text{C}$ 的环境中搁置12h后，再0.2C恒流放电至3.0V，记录-20 $^{\circ}\text{C}$ 放电容量。

[0064] -20 $^{\circ}\text{C}$ 的低温放电效率 = 0.2C放电容量(-20 $^{\circ}\text{C}$) / 1C放电容量(25 $^{\circ}\text{C}$) \times 100%。

[0065] 各项测试结果如表2所示。

[0066] 表2测试结果

	45°C循环 400 周	60°C 高温储存 30 天			-20°C, 0.2C 放 电效率
		容量保持率	容量恢复 率	厚度膨胀 率	
实施例1	80.1%	83.4%	88.5%	17.8%	72.6%
实施例2	84.1%	85.6%	90.1%	15.5%	65.5%
实施例3	80.5%	84.6%	89.1%	16.5%	76.5%
实施例4	79.5%	81.4%	86.7%	19.1%	76.8%
实施例5	76.6%	78.6%	84.2%	20.2%	70.1%
实施例6	78.6%	80.2%	86.1%	18.2%	69.4%
实施例7	82.2%	84.6%	88.1%	16.1%	70.3%
实施例12	81.4%	82.4%	87.3%	21.8%	70.4%
实施例13	80.5%	84.6%	89.3%	16.2%	71.2%
实施例14	85.5%	85.2%	91.1%	14.4%	74.1%
实施例15	85.7%	88.6%	94.8%	13.2%	74.9%
实施例17	82.1%	83.4%	88.7%	17.4%	76.2%
实施例18	87.6%	88.7%	94.3%	10.4%	73.6%
实施例19	83.4%	84.6%	89.5%	18.2%	70.1%
实施例20	86.4%	86.5%	91.8%	15.6%	75.1%

[0067]

[0068]

实施例21	83.5%	84.6%	89.4%	18.5%	75.3%
实施例22	88.4%	87.8%	94.1%	12.5%	74.1%
实施例23	86.5%	90.7%	95.4%	13.2%	70.3%
实施例26	88.7%	89.2%	94.6%	13.1%	75.2%
实施例28	83.4%	84.2%	89.6%	13.6%	76.3%
比较例1	40%	44.5%	50.1%	53.4%	76%
比较例2	34.3%	35.2%	40.5%	70.4%	78%
比较例3	50.5%	53.5%	60.3%	63.4%	75%
比较例4	30.1%	60.1%	68.4%	40.1%	70%
比较例5	62.1%	73.4%	78.6%	25.3%	30%
比较例6	52.6%	65.8%	71.5%	32.4%	35%

[0069] 从表2的测试结果可以看出,与碳酸酯溶剂相比,氟代溶剂虽然可以改善电池的高温循环性能及低温放电性能,但高温储存产气量大,存在安全隐患。不饱和磷酸酯或/和环状羧酸酐添加剂虽然能够同时改善高温循环及高温储存性能,但改善幅度有限,有待进一步提高,且低温放电性能较差。通过将氟代溶剂与不饱和磷酸酯或/和环状羧酸酐组合,可以明显改善电池的高温储存及高温循环性能,同时兼顾低温放电性能。由于氟代溶剂与不饱和磷酸酯或/环状羧酸酐之间存在一定的协同作用,产生了单组分不具有的效果。进一步添加不饱和环状碳酸酯或环状磺内酯或环状硫酸酯,可以进一步提高电池的高温储存及高温循环性能。

[0070] 以上内容是结合具体的实施方式对本申请所作的进一步详细说明,不能认定本申请的具体实施只局限于这些说明。对于本申请所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本申请的保护范围。