



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109148950 B

(45)授权公告日 2020.10.02

(21)申请号 201710454471.3

(22)申请日 2017.06.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109148950 A

(43)申请公布日 2019.01.04

(73)专利权人 宁德时代新能源科技股份有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路1号

(72)发明人 伊天成 胡春华 郝莉 湛英杰
梁成都

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理
有限公司 11444

代理人 王刚 龚敏

(51)Int.Cl.

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 10/42(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

US 2015064578 A1,2015.03.05

CN 103078140 A,2013.05.01

JP H11111332 A,1999.04.23

审查员 曹鹏

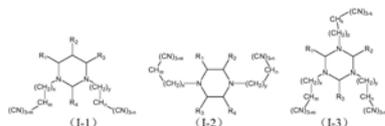
权利要求书3页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

一种电解液及电池

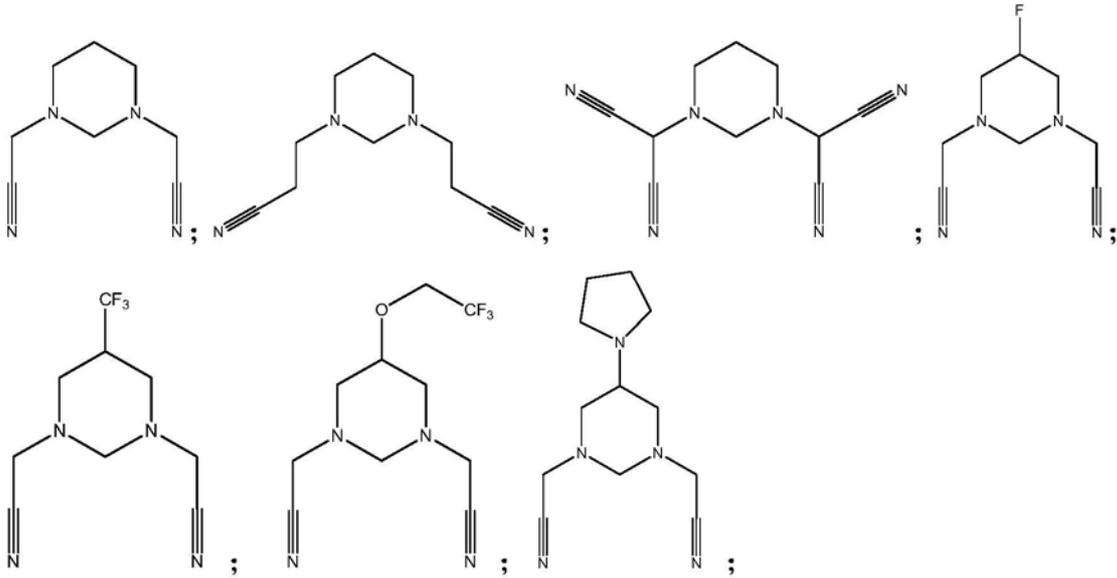
(57)摘要

本申请涉及储能材料领域,具体讲,涉及一种电解液及应用该电解液的电池,电解液中含有添加剂,添加剂选自如式I-1、式I-2或式I-3所示的多腈基六元氮杂环化合物中的至少一种。本申请的电解液中通过加入多腈基六元氮杂环化合物作为添加剂,能有效钝化正极材料表面活性,抑制其对电解液的氧化作用,使用本申请电解液的电池具有较好的高温高压循环性能和存储性能,同时可以降低电池产气。

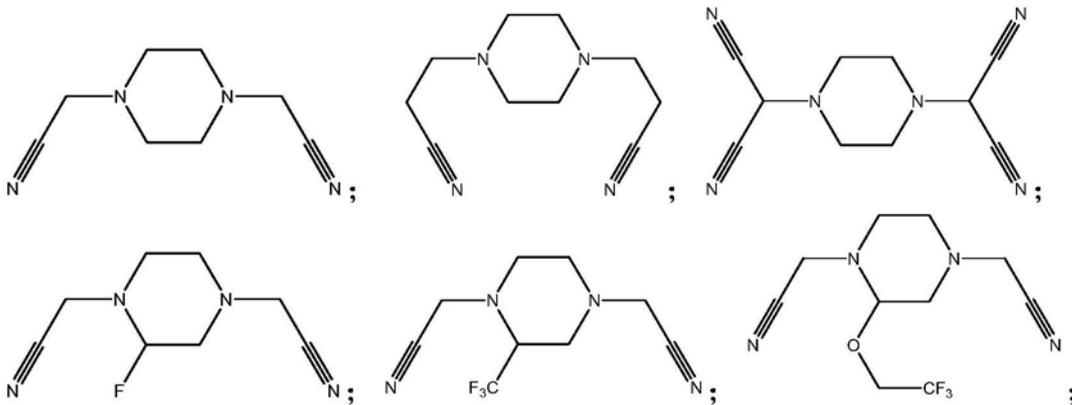


解液中的质量百分含量为0.1%~3.5%。

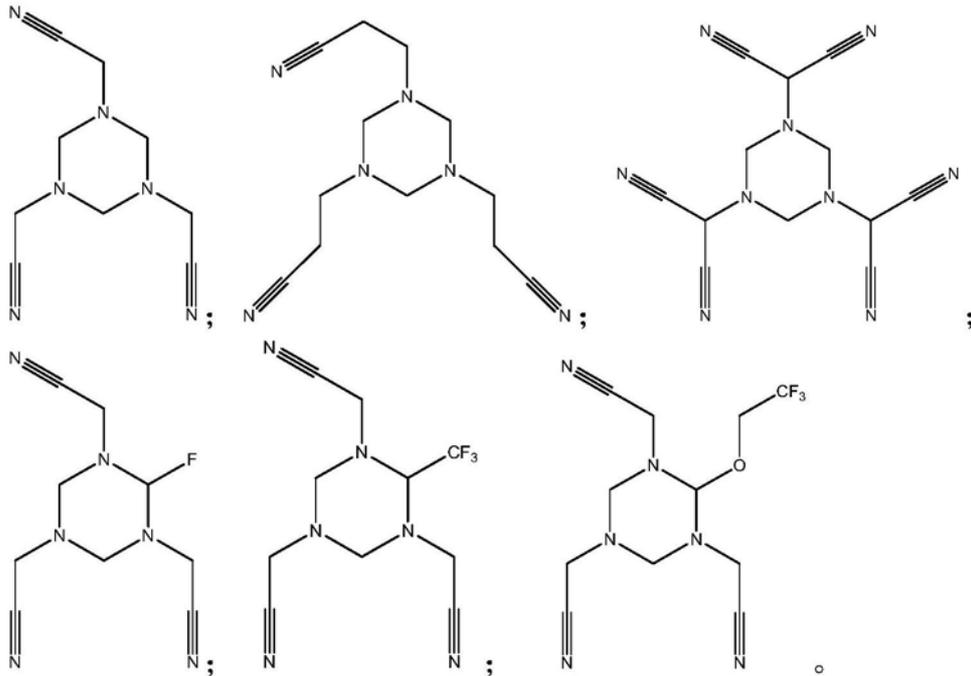
9. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述式I-1所示的多腈基六元氮杂环化合物选自如下化合物中的至少一种:



所述式I-2所示的多腈基六元氮杂环化合物选自如下化合物中的至少一种:



所述式I-3所示的多腈基六元氮杂环化合物选自如下化合物中的至少一种:



10. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述电解液还含有添加剂A,所述添加剂A选自含有不饱和键的环状碳酸酯化合物、卤素取代的环状碳酸酯化合物、硫酸酯化合物、亚硫酸酯化合物、磺酸内酯化合物、二磺酸化合物、腈化合物、芳香化合物、异氰酸酯化合物、磷腈化合物、环状酸酐化合物、亚磷酸酯化合物、磷酸酯化合物、硼酸酯化合物、羧酸酯化合物中的至少一种。

11. 根据权利要求10所述的电解液,其特征在于,所述添加剂A在所述电解液中的质量百分含量为0.01%~30%。

12. 一种电池,包括正极极片、负极极片、置于所述正极极片和所述负极极片之间的隔离膜以及电解液,其特征在于,所述电解液为权利要求1~11任一权利要求所述的电解液。

13. 根据权利要求12所述的电池,其特征在于,所述电池为锂离子电池、钠离子电池或镁离子电池。

14. 根据权利要求12所述的电池,其特征在于,当所述电池为锂离子电池时,所述电池的充电截止电压不小于4.2V。

一种电解液及电池

技术领域

[0001] 本申请涉及储能材料领域,具体地讲,涉及一种电解液及应用该电解液的电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于具备能量密度大、输出功率高、循环寿命长和环境污染小等优点而被广泛应用于电动汽车以及消费类电子产品中。目前对锂离子电池的需求是:高电压、高功率、长循环寿命、长存储寿命且安全性能优异。

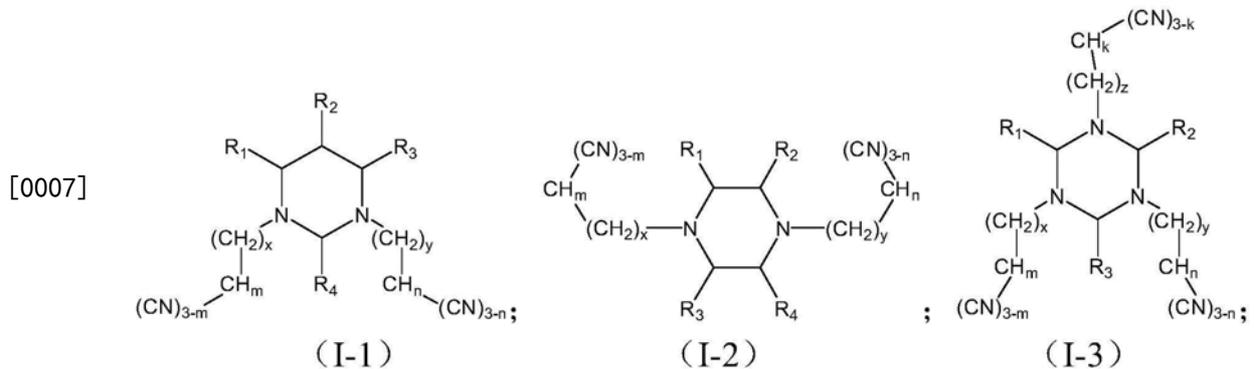
[0003] 锂离子电池目前广泛使用的是以六氟磷酸锂为导电锂盐以及以环状碳酸酯和/或链状碳酸酯为溶剂的电解液体系。然而上述电解液体系尚存在诸多不足,例如在高电压和高温情况下,上述电解液体系的循环性能和存储性能有待提高。

[0004] 鉴于此,特提出本申请。

发明内容

[0005] 为了解决上述问题,本申请人进行锐意研究后发现:通过加入多腈基六元氮杂环化合物作为电解液添加剂,能有效钝化正极材料表面活性,抑制其对电解液的氧化作用,同时可以降低电池产气,从而可提高电池的高温高压循环性能和存储性能。从而完成本申请。

[0006] 本申请的目的在于提供一种电解液,电解液中含有添加剂,添加剂选自如式I-1、式I-2或式I-3所示的多腈基六元氮杂环化合物中的至少一种:



[0008] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立的选自氢、卤素、取代或未取代的 $C_1\sim C_{12}$ 烷基、取代或未取代的 $C_1\sim C_{12}$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_1\sim C_{12}$ 胺基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{12}$ 烯基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{12}$ 炔基、取代或未取代的 $C_6\sim C_{26}$ 芳基、取代或未取代的 $C_4\sim C_{12}$ 杂环基;

[0009] 取代基选自卤素、腈基、 $C_1\sim C_6$ 烷基、 $C_2\sim C_6$ 烯基、 $C_1\sim C_6$ 烷氧基中的至少一种;

[0010] x 、 y 、 z 各自独立的选自0~8的整数;

[0011] m 、 n 、 k 各自独立的选自0~2的整数。

[0012] 本申请的另一目的在于提供一种电池,包括正极极片、负极极片、置于正极极片和负极极片之间的隔离膜以及电解液,所述电解液为本申请的电解液。

[0013] 本申请的技术方案至少具有以下有益的效果:

[0014] 本申请的电解液中通过加入多腈基六元氮杂环化合物作为添加剂,能有效钝化正

极材料表面活性,抑制其对电解液的氧化作用,同时可以降低电池产气。使用本申请的电解液的电池具有较好的高温高压循环性能和存储性能。

附图说明:

- [0015] 图1为A2化合物核磁共振碳谱;
 [0016] 图2为A8化合物核磁共振碳谱;
 [0017] 图3为A13化合物核磁共振碳谱。

具体实施方式

[0018] 为了使本申请的发明目的、技术方案和有益技术效果更加清晰,以下结合实施例,对本申请进行进一步详细说明。应当理解的是,本说明书中描述的实施例仅仅是为了解释本申请,并非为了限定本申请,实施例的配方、比例等可因地制宜做出选择而对结果并无实质性影响。

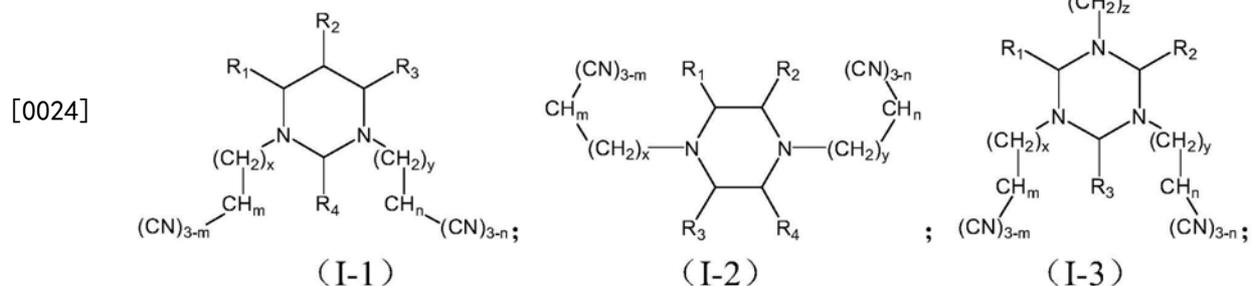
[0019] 下面详细说明根据本申请的电解液及电池。

[0020] 首先说明根据本申请第一方面的电解液。

[0021] 为了实现上述发明目的,本申请实施例的第一方面提供了一种电解液,包括有机溶剂、电解质盐和添加剂。其中,添加剂包括多腈基六元氮杂环化合物。

[0022] (多腈基六元氮杂环化合物)

[0023] 本申请实施例的多腈基六元氮杂环化合物选自如式I-1、式I-2或式I-3所示的化合物中的至少一种:



[0025] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立的选自氢、卤素、取代或未取代的 $C_1\sim C_{12}$ 烷基、取代或未取代的 $C_1\sim C_{12}$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_1\sim C_{12}$ 胺基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{12}$ 烯基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{12}$ 炔基、取代或未取代的 $C_6\sim C_{26}$ 芳基、取代或未取代的 $C_4\sim C_{12}$ 杂环基;

[0026] 取代基选自卤素、腈基、 $C_1\sim C_6$ 烷基、 $C_2\sim C_6$ 烯基、 $C_1\sim C_6$ 烷氧基中的至少一种;

[0027] x 、 y 、 z 各自独立的选自0~8的整数;

[0028] m 、 n 、 k 各自独立的选自0~2的整数。

[0029] 由于多腈基六元氮杂环化合物具有腈类基团,该类基团中的氮原子与过渡金属具有较强的络合作用,因此当其应用于电解液后,吸附在正极材料表面后可生成一层疏松的多孔保护膜,隔绝正极材料表面与电解液接触的同时并不影响锂离子的正常传输、降低正极材料表面活性的同时可抑制表面发生的大量表面副反应,达到减少副产物、抑制产气的作用。

[0030] 此外,本申请的多腈基六元氮杂环化合物虽然为腈类化合物,然而由于其具有特殊的六元氮杂环结构,因此可影响其中的腈基的成膜电位以及在正极材料表面的成膜效果等,进一步地可改善整个电池体系的电化学性能,诸如降低产气、提高高温高压循环寿命等。

[0031] (一)在本申请实施例中,式I-1所示的化合物为多腈基嘧啶类化合物。

[0032] 作为式I-1所示的化合物的一种改进, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 $C_1\sim C_6$ 直链或支链烷基、取代或未取代的 $C_5\sim C_9$ 环烷基、取代或未取代的 $C_1\sim C_6$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_1\sim 6$ 胺基、取代或未取代的 $C_2\sim 6$ 烯基、取代或未取代的 $C_2\sim C_6$ 炔基、取代或未取代的 $C_6\sim 12$ 芳基、取代或未取代的 $C_4\sim C_{12}$ 杂环基;取代基选自卤素。

[0033] 作为式I-1所示的化合物的一种改进, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 $C_1\sim C_3$ 直链或支链烷基、取代或未取代的 $C_5\sim C_7$ 环烷基、取代或未取代的 $C_1\sim C_3$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_1\sim C_3$ 胺基、取代或未取代的 $C_2\sim C_3$ 烯基、取代或未取代的 $C_2\sim C_3$ 炔基、取代或未取代的 $C_6\sim C_8$ 芳基、取代或未取代的 $C_4\sim C_7$ 杂环基;取代基选自卤素。

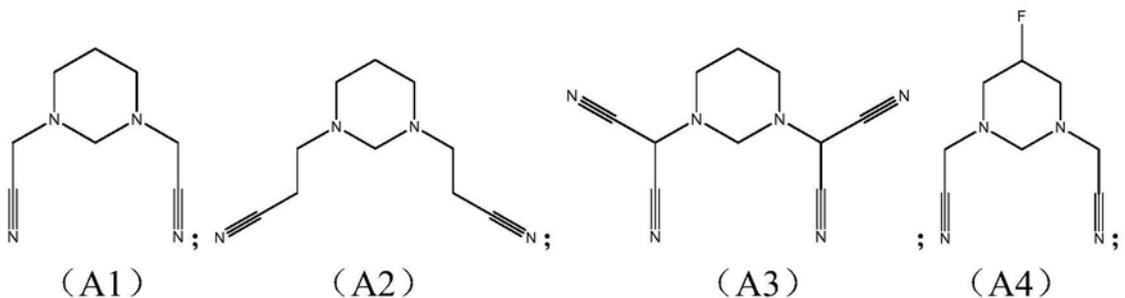
[0034] 其中,烷基、烯基和炔基可为链状取代基,也可为环状取代基,其中,链状取代基包括直链取代基和支链取代基。

[0035] 在式I-1所示的化合物中,x优选地选自0~6的整数,进一步优选0~4的整数;更优选地选自1或2;y优选地选自0~6的整数,进一步优选0~4的整数;更优选地选自1或2。

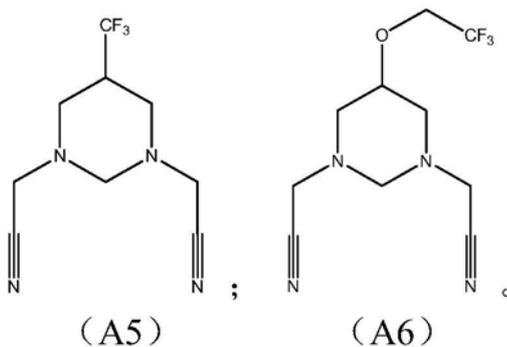
[0036] 作为式I-1所示的化合物的一种改进, R_1 和 R_3 为相同的基团;优选地, R_1 、 R_3 和 R_4 均为相同的基团。

[0037] 作为式I-1所示的化合物的一种改进, R_1 和 R_3 为氢;优选地, R_1 、 R_3 和 R_4 均为氢。作为式I-1所示的化合物的一种改进, $R_1\sim R_4$ 均为氢;或者 R_1 、 R_3 和 R_4 均为氢, R_2 选自卤素、取代或未取代的 $C_1\sim C_6$ 直链或支链烷基、取代或未取代的 $C_1\sim C_6$ 烷氧基;取代基选自卤素,优选氟。

[0038] 作为式I-1所示的化合物的一种改进,式I-1所示化合物具体选自以下化合物并不限于此:



[0039]



[0040] (二)在本申请实施例中,式I-2为多腈基哌嗪类化合物。

[0041] 作为式I-2所示的化合物的一种改进, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 $C_1\sim C_6$ 直链或支链烷基、取代或未取代的 $C_5\sim C_9$ 环烷基、取代或未取代的 $C_1\sim C_6$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_1\sim C_6$ 胺基、取代或未取代的 $C_2\sim C_6$ 烯基、取代或未取代的 $C_2\sim C_6$ 炔基、取代或未取代的 $C_6\sim C_{12}$ 芳基、取代或未取代的 $C_4\sim C_{13}$ 杂环基;取代基选自卤素。

[0042] 作为式I-2所示的化合物的一种改进, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 $C_1\sim C_3$ 直链或支链烷基、取代或未取代的 $C_5\sim C_7$ 环烷基、取代或未取代的 $C_1\sim C_3$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_1\sim C_3$ 胺基、取代或未取代的 $C_2\sim C_3$ 烯基、取代或未取代的 $C_2\sim C_3$ 炔基、取代或未取代的 $C_6\sim C_8$ 芳基、取代或未取代的 $C_4\sim C_7$ 杂环基;取代基选自卤素。

[0043] 其中, 烷基、烯基和炔基可为链状取代基, 也可为环状取代基, 其中, 链状取代基包括直链取代基和支链取代基。

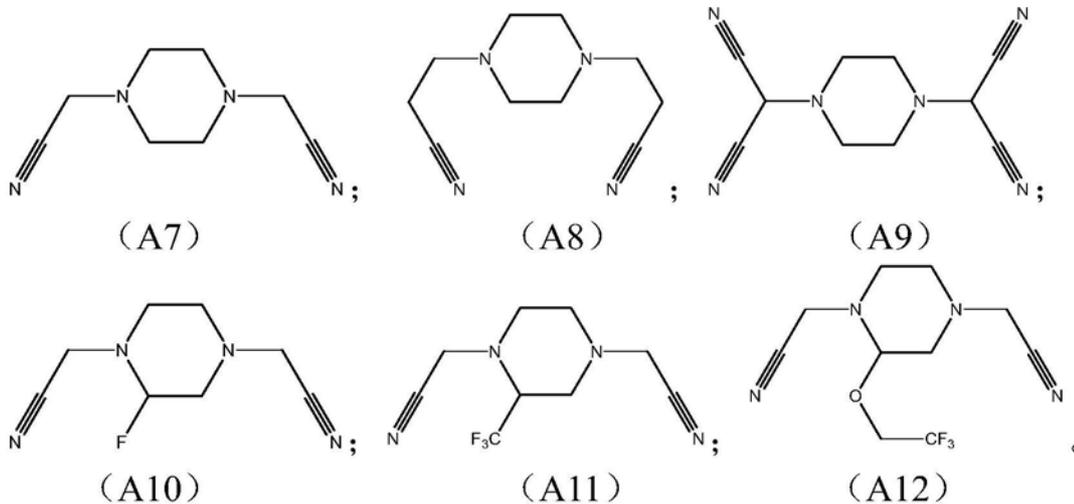
[0044] 在式I-2所示的化合物中, x 优选0~6的整数, 进一步优选0~4的整数; 更优选地选自1或2; y 优选地选自0~6的整数, 进一步优选0~4的整数; 更优选1或2。

[0045] 作为式I-2所示的化合物的一种改进, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少有两个为相同的基团; 优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少有三个为相同的基团。

[0046] 作为式I-2所示的化合物的一种改进, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少有两个为氢; 优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少有三个为氢。

[0047] 作为式I-2所示的化合物的一种改进, $R_1\sim R_4$ 均为氢; 或者 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少有三个为氢, 另一个基团选自卤素、取代或未取代的 $C_1\sim C_6$ 直链或支链烷基、取代或未取代的 $C_1\sim C_6$ 烷氧基; 取代基选自卤素, 优选氟。

[0048] 作为式I-2所示的化合物的一种改进, 式I-2所示化合物具体选自以下化合物并不限于此:



[0050] (三) 在本申请实施例中, 式I-3为多腈基均三嗪类化合物。

[0051] 作为式I-3所示的化合物的一种改进, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 $C_1\sim C_6$ 直链或支链烷基、取代或未取代的 $C_5\sim C_9$ 环烷基、取代或未取代的 $C_1\sim C_6$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_1\sim C_6$ 胺基、取代或未取代的 $C_2\sim C_6$ 烯基、取代或未取代的 $C_2\sim C_6$ 炔基、取代或未取代的 $C_6\sim C_{12}$ 芳基、取代或未取代的 $C_4\sim C_{13}$ 杂环基;取代基选自卤素。

[0052] 作为式I-3所示的化合物的一种改进, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 $C_1\sim C_3$ 直链或支链烷基、取代或未取代的 $C_5\sim C_7$ 环烷基、取代或未取代的 $C_1\sim C_3$ 烷

氧基、取代或未取代的C₁~C₃胺基、取代或未取代的C₂~C₃烯基、取代或未取代的C₂~C₃炔基、取代或未取代的C₆~C₈芳基、取代或未取代的C₄~C₇杂环基；取代基选自卤素。

[0053] 其中，烷基、烯基和炔基可为链状取代基，也可为环状取代基，其中，链状取代基包括直链取代基和支链取代基。

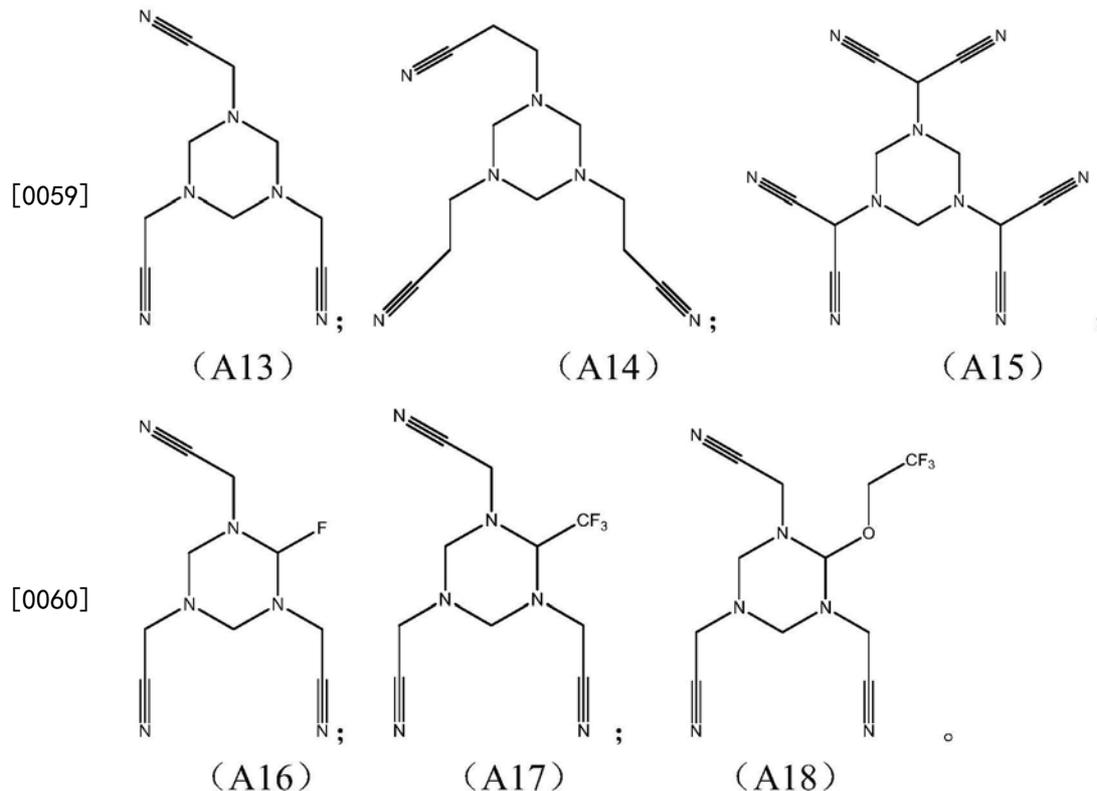
[0054] 在式I-3所示的化合物中，x优选地选自0~6的整数，进一步优选0~4的整数；更优选1或2；y优选地选自0~6的整数，进一步优选0~4的整数；更优选1或2。

[0055] 作为式I-3所示的化合物的一种改进，R₁、R₂和R₃中至少有两个为相同的基团。

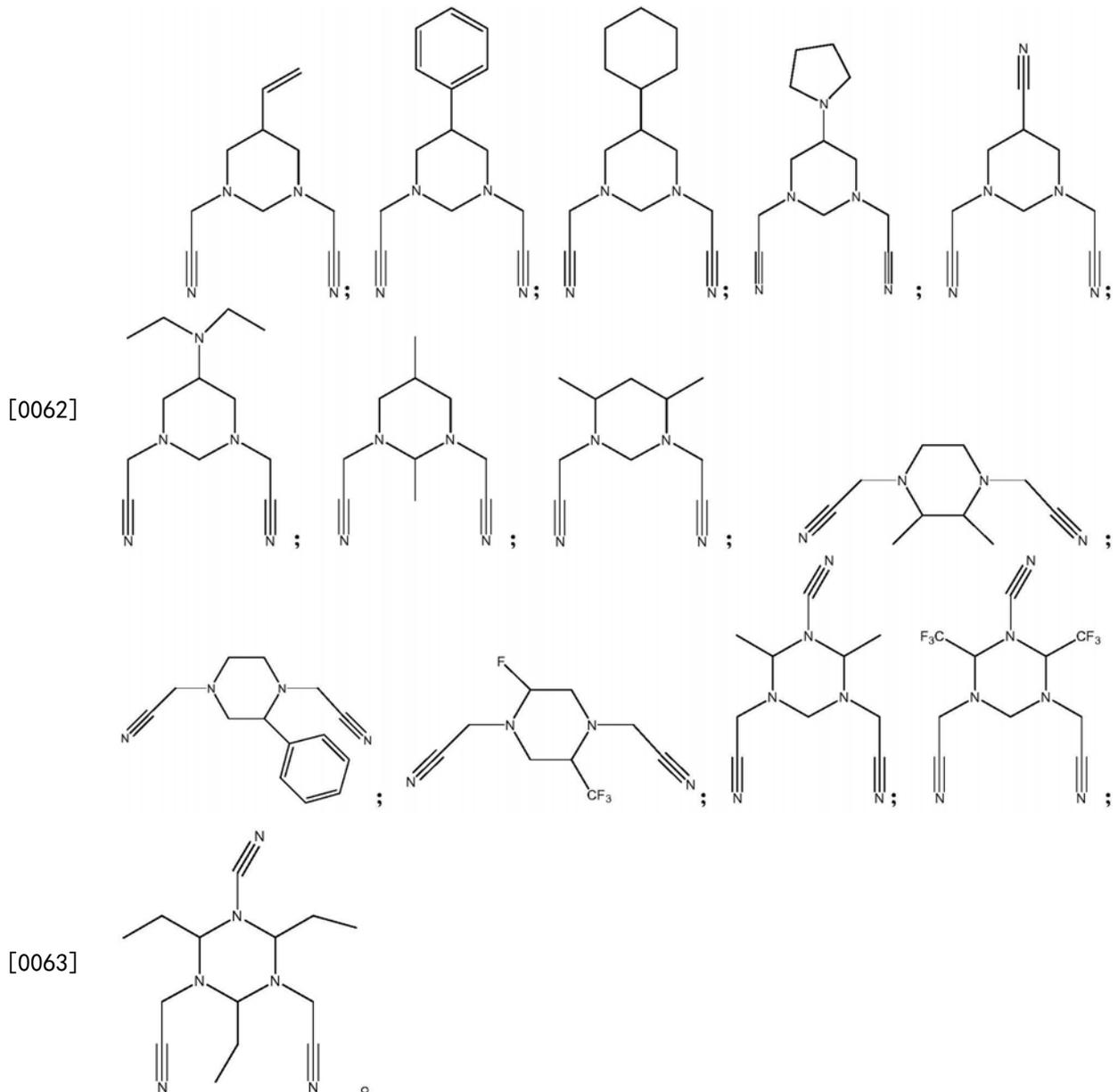
[0056] 作为式I-3所示的化合物的一种改进，R₁、R₂和R₃中至少有两个为氢。

[0057] 作为式I-3所示的化合物的一种改进，R₁、R₂和R₃均为氢；或者R₁、R₂和R₃中至少有两个为氢，另一个基团选自卤素、取代或未取代的C₁~C₆直链或支链烷基、取代或未取代的C₁~C₆烷氧基；取代基选自卤素，优选氟。

[0058] 作为式I-3所示的化合物的一种改进，式I-3所示化合物具体选自以下化合物并不限于此：



[0061] 作为本申请实施例电解液的一种改进，多腈基六元氮杂环化合物还可选自以下化合物并不限于此：



[0064] 作为本申请实施例电解液的一种改进,多腈基六元氮杂环化合物在所述电解液中的质量百分含量为0.001%~10%。如果多腈基六元氮杂环化合物含量过低,则其对电解液的改善效果不明显,如果多腈基六元氮杂环化合物含量过高,则其形成的络合物层厚度过大,进而使正负极阻抗大幅增高,恶化电池性能。

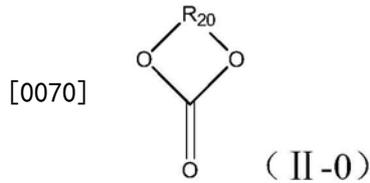
[0065] 本申请实施例多腈基六元氮杂环化合物在电解液中的质量百分含量范围的上限任选自10%、9%、8%、7%、6%、5%、4.5%、4%、3.5%、3%、2%、1%、0.8%,下限任选自0.001%、0.005%、0.01%、0.05%、0.1%、0.3%、0.5%、0.6%。更进一步优选地,多腈基六元氮杂环在电解液中的百分含量为0.1%~3.5%。

[0066] (添加剂A)

[0067] 本申请实施例的电解液中可进一步添加其他添加剂作为添加剂A,添加剂A可合适地列举出以下(a)~(o)的化合物。

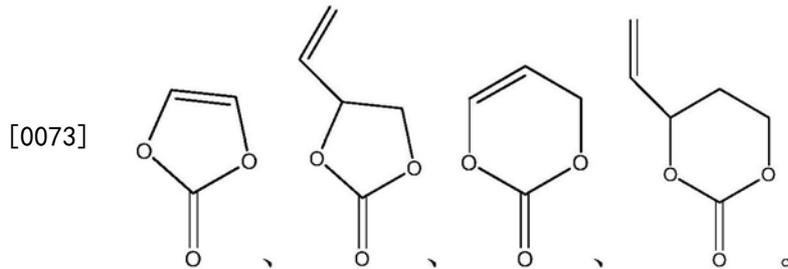
[0068] (a) 含有不饱和键的环状碳酸酯化合物

[0069] 含有不饱和环状碳酸酯化合物选自如式II-0所示化合物中的至少一种;



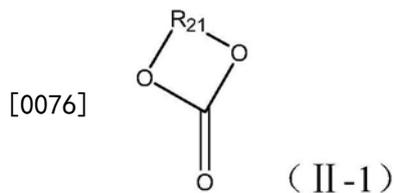
[0071] 其中, R₂₀选自烯基取代的C₁~C₆亚烷基、取代或未取代的C₂~C₆亚烯基。

[0072] 含有不饱和键的环状碳酸酯化合物选自以下化合物中至少一种, 具体结构式如下:



[0074] (b) 卤素取代的环状碳酸酯化合物

[0075] 卤素取代的环状碳酸酯化合物选自如式 II-1 所示化合物中的至少一种;

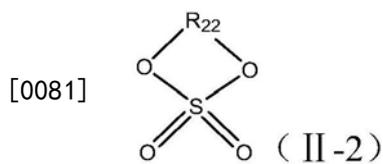


[0077] 其中, R₂₁选自卤素取代的C₁~C₆亚烷基、卤素取代的C₂~C₆亚烯基。

[0078] 卤素取代的环状碳酸酯化合物选自氟代碳酸乙烯酯(简称为FEC)、氟代碳酸丙烯酯(简称为FPC)、三氟代碳酸丙烯酯(简称为TFPC)。

[0079] (c) 硫酸酯化合物

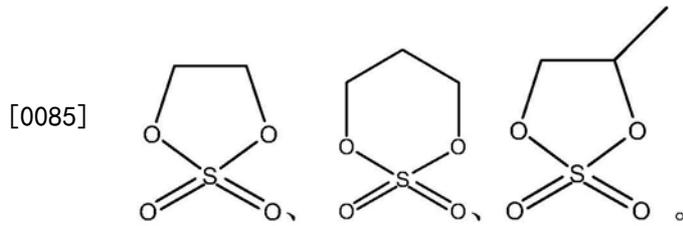
[0080] 硫酸酯化合物优选为环状硫酸酯化合物, 环状硫酸酯化合物选自如式 II-2 所示化合物中的至少一种;



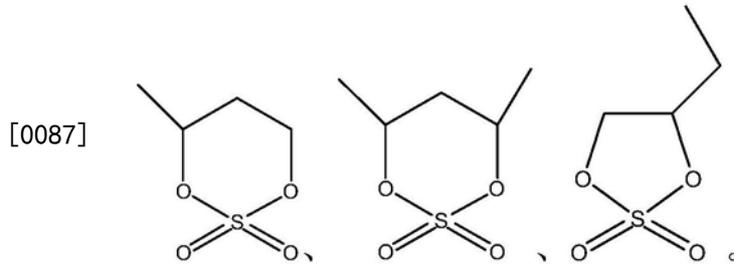
[0082] 其中, R₂₂选自取代或未取代的C₁~C₆亚烷基、取代或未取代的C₂~C₆亚烯基; 取代基选自卤素、C₁~C₃烷基、C₂~C₄烯基。

[0083] 进一步优选的, R₂₂选自取代或未取代的C₁~C₄亚烷基、取代或未取代的C₂~C₄亚烯基; 取代基选自卤素、C₁~C₃烷基、C₂~C₄烯基。

[0084] 环状硫酸酯化合物选自硫酸乙烯酯(简称为DTD)、硫酸丙烯酯(简称为TMS)、4-甲基硫酸亚乙酯(简称为PLS)中的至少一种, 具体结构式如下;

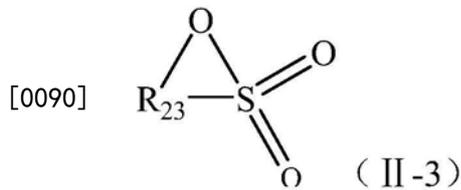


[0086] 作为本申请实施例电解液的一种改进,环状硫酸酯化合物还可以选自:



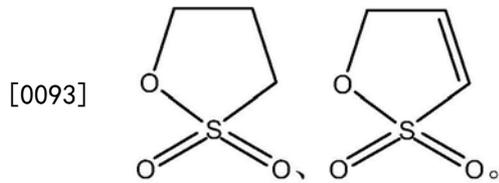
[0088] (d) 磺酸内酯化合物

[0089] 磺酸内酯化合物选自如式 II-3 所示化合物中的至少一种;

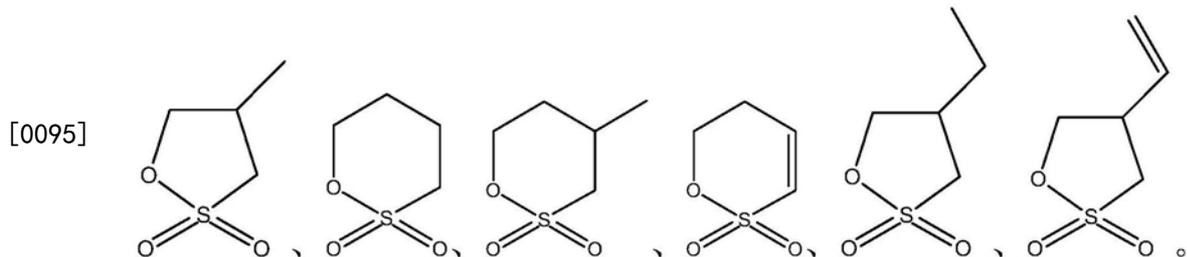


[0091] 其中, R_{23} 选自取代或未取代的 $C_1 \sim C_6$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_6$ 亚烯基; 取代基选自卤素、 $C_1 \sim C_3$ 烷基、 $C_2 \sim C_4$ 烯基。

[0092] 具体的,磺酸内酯化合物选自 1,3-丙烷磺酸内酯(简称为 PS)、1,3-丙烯磺酸内酯(简称为 PES) 中的至少一种,具体结构式如下:



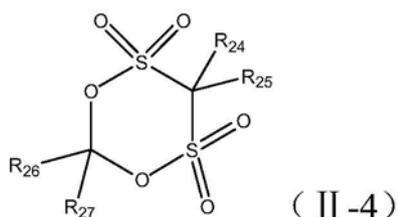
[0094] 磺酸内酯化合物还可以选自:



[0096] (e) 二磺酸化合物

[0097] 二磺酸化合物为含有两个磺酸基的化合物,进一步优选的,选自二磺酸亚甲酯化合物;具体可选自如式 II-4 所示化合物中的至少一种;

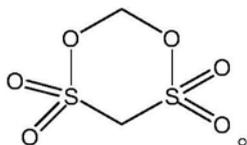
[0098]



[0099] 其中, R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 $C_1\sim C_{10}$ 烷基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{10}$ 烯基;取代基选自卤素、 $C_1\sim C_3$ 烷基、 $C_2\sim C_4$ 烯基。

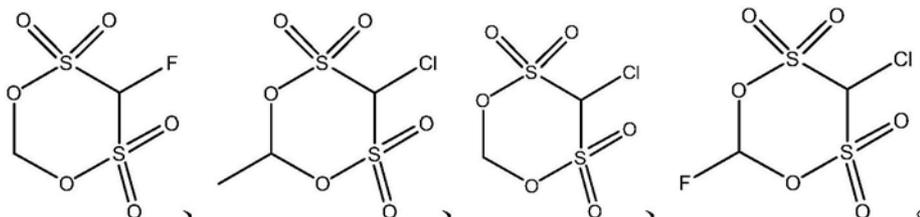
[0100] 二磺酸亚甲酯化合物选自甲烷二磺酸亚甲酯(简称为MMDS);

[0101]



[0102] 二磺酸亚甲酯化合物还可选自3-甲基-甲烷二磺酸亚甲酯以及如下结构式中的一种或者几种:

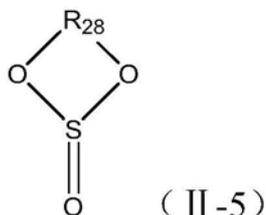
[0103]



[0104] (f) 亚硫酸酯化合物

[0105] 亚硫酸酯化合物优选环状亚硫酸酯化合物,具体可选自如式 II-5所示化合物中的至少一种;

[0106]



[0107] 其中, R_{28} 选自取代或未取代的 $C_1\sim C_6$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_2\sim C_6$ 亚烯基;取代基选自卤素、 $C_1\sim C_3$ 烷基、 $C_2\sim C_4$ 烯基。

[0108] 亚硫酸酯化合物可选自亚硫酸乙烯酯(简称为ES)、亚硫酸丙烯酯(简称为PS)、亚硫酸丁烯酯(简称为BS)。

[0109] (g) 腈化合物

[0110] 腈化合物可选自乙腈、丙腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈和癸二腈中的一种或二种以上的腈。

[0111] 其中,更优选选自丁二腈、戊二腈、己二腈和庚二腈中的一种或二种以上。

[0112] (h) 芳香化合物

[0113] 芳香化合物可选自环己基苯、氟代环己基苯化合物(1-氟-2-环己基苯、1-氟-3-环己基苯、1-氟-4-环己基苯)、叔丁基苯、叔戊基苯、1-氟-4-叔丁基苯等具有支链烷基的芳香族化合物、联苯、三联苯(邻位体、间位体、对位体)、二苯基醚、氟苯、二氟苯(邻位体、间位体、对位体)、茴香醚、2,4-二氟茴香醚、三联苯的部分氢化物(1,2-二环己基苯、2-苯基双环

己基、1,2-二苯基环己烷、邻环己基联苯)等芳香化合物。

[0114] 其中,更优选为选自联苯、三联苯(邻位体、间位体、对位体)、氟苯、环己基苯、叔丁基苯和叔戊基苯中的一种或二种以上,特别优选为选自联苯、邻三联苯、氟苯、环己基苯和叔戊基苯中的一种或二种以上。

[0115] (i) 异氰酸酯化合物

[0116] 异氰酸酯化合物可选自甲基异氰酸酯、乙基异氰酸酯、丁基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、丙烯酸2-异氰酸根合乙酯、和甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯中的一种或二种以上的异氰酸酯化合物。

[0117] 其中,更优选为六亚甲基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、丙烯酸2-异氰酸根合乙酯、和甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯中的一种或二种以上。

[0118] (j) 磷腈化合物

[0119] 磷腈化合物可以优选地列举出甲氧基五氟环三磷腈、乙氧基五氟环三磷腈、苯氧基五氟环三磷腈或乙氧基七氟环四磷腈等环状磷腈化合物。

[0120] 其中,优选甲氧基五氟环三磷腈、乙氧基五氟环三磷腈、或苯氧基五氟环三磷腈等环状磷腈化合物,更优选甲氧基五氟环三磷腈或乙氧基五氟环三磷腈。

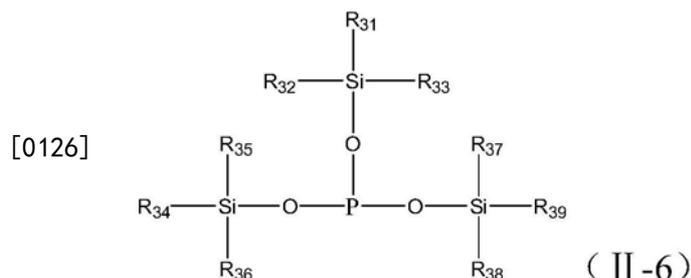
[0121] (k) 环状酸酐化合物

[0122] 环状酸酐化合物可以合适地列举出乙酸酐、丙酸酐等链状的羧酸酐、或琥珀酸酐、马来酸酐、2-烯丙基琥珀酸酐、戊二酸酐、衣康酸酐、3-磺基-丙酸酐等环状酸酐。

[0123] 其中,优选琥珀酸酐、马来酸酐、2-烯丙基琥珀酸酐,更优选琥珀酸酐、2-烯丙基琥珀酸酐。

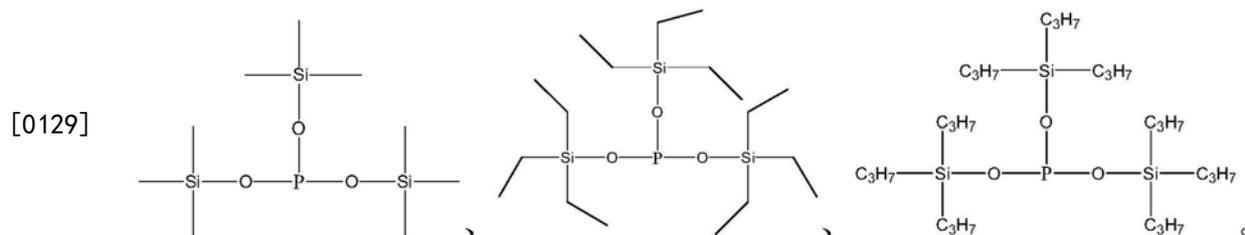
[0124] (l) 亚磷酸酯化合物

[0125] 亚磷酸酯化合物可选自硅烷亚磷酸酯化合物,具体可选自如式 II-6 所示化合物中的至少一种;



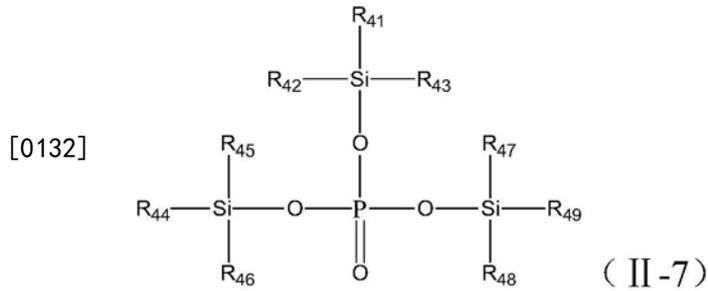
[0127] 其中, R₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₃₅、R₃₆、R₃₇、R₃₈、R₃₉各自独立的分别选自取代或未取代的C₁~C₆烷基;取代基选自卤素。

[0128] 硅烷亚磷酸酯化合物可选自以下化合物中的至少一种,



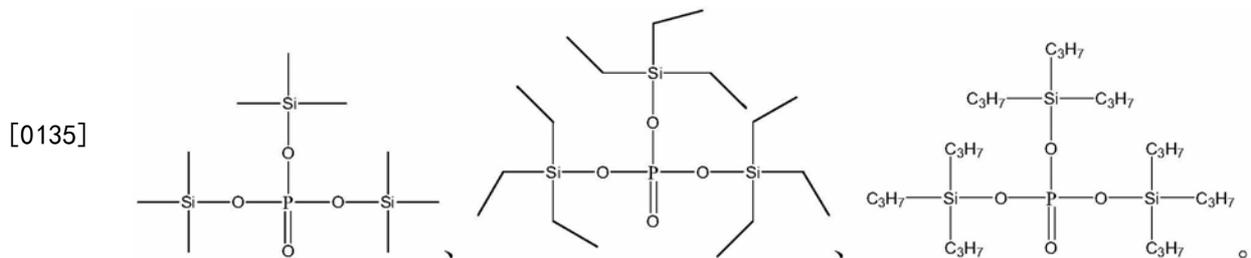
[0130] (m) 磷酸酯化合物

[0131] 磷酸酯化合物可选自硅烷磷酸酯化合物,具体可选自如式 II-7 所示化合物中的至少一种;



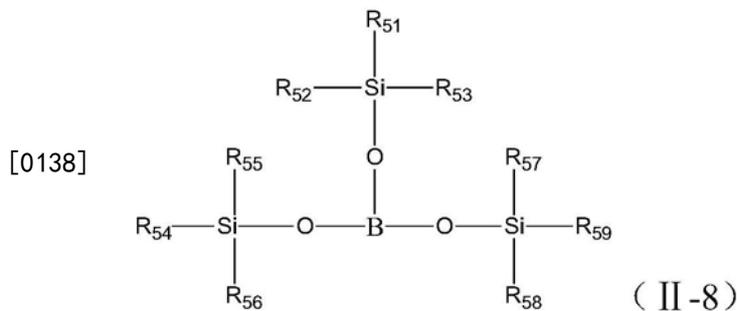
[0133] 其中, R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{45} 、 R_{46} 、 R_{47} 、 R_{48} 、 R_{49} 各自独立的分别选自取代或未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基;取代基选自卤素。

[0134] 硅烷磷酸酯化合物可选自以下化合物中的至少一种,



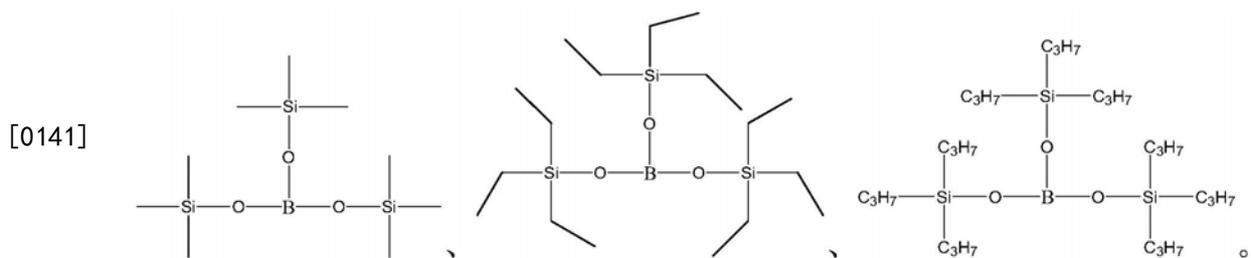
[0136] (n) 硼酸酯化合物

[0137] 硼酸酯化合物可选自硅烷硼酸酯化合物,具体可选自如式 II-8 所示化合物中的至少一种;



[0139] 其中, R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 、 R_{54} 、 R_{55} 、 R_{56} 、 R_{57} 、 R_{58} 、 R_{59} 各自独立的分别选自取代或未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基;取代基选自卤素。

[0140] 硅烷硼酸酯化合物可选自以下化合物中的至少一种,



[0142] (o) 羧酸酯

[0143] 羧酸酯可以选自链状羧酸酯、环状羧酸酯。该链状羧酸酯、环状羧酸酯中可以含有

不饱和键或卤素原子。

[0144] 优选地为乙酸乙酯(简称为EA)、丁酸甲酯(简称为MB)、丁酸乙酯(简称为EB)、三氟乙酸乙酯(简称为TFEA)、乙酸三氟乙酯(简称为ETFA)、五氟丙酸甲酯(简称为MPFP)中的至少一种。

[0145] 作为本申请实施例电解液的一种改进,添加剂A在电解液中的质量百分含量为0.01%~30%。

[0146] 在本申请实施例的式I-1、式I-2或式I-3所示的通式中:

[0147] 碳原子数为1~12的烷基,烷基可为链状烷基,也可为环烷基,位于环烷基的环上的氢可被烷基取代,所述烷基中碳原子数优选的下限值为1、2、3、4、5,优选的上限值为3、4、5、6、8、10、12。优选地,选择碳原子数为1~10的烷基,进一步优选地,选择碳原子数为1~6的链状烷基,碳原子数为3~8的环烷基,更进一步优选地,选择碳原子数为1~4的链状烷基,碳原子数为5~7的环烷基。作为烷基的实例,具体可以举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、己基、2-甲基-戊基、3-甲基-戊基、1,1,2-三甲基-丙基、3,3,-二甲基-丁基、庚基、2-庚基、3-庚基、2-甲基己基、3-甲基己基、异庚基、辛基、壬基、癸基。

[0148] 当前述所提到的碳原子数为1~12的烷基中含有氧原子时,可为烷氧基。优选地,选择碳原子数为1~10的烷氧基,进一步优选地,选择碳原子数为1~6的烷氧基,更进一步优选地,选择碳原子数为1~4的烷氧基。作为烷氧基的实例,具体可以举出:甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、环戊氧基、环己氧基。

[0149] 碳原子数为2~12的烯基可为环状烯基,也可为链状烯基。另外,烯基中双键的个数优选为1个。所述烯基中碳原子数优选的下限值为3、4、5,优选的上限值为3、4、5、6、8、10、12。优选地,选择碳原子数为2~10的烯基,进一步优选地,选择碳原子数为2~6的烯基,更进一步优选地,选择碳原子数为2~5的烯基。作为烯基的实例,具体可以举出:乙烯基、烯丙基、异丙烯基、戊烯基、环己烯基、环庚烯基、环辛烯基。

[0150] 碳原子数为1~12的胺基选自 $\text{—N} \begin{matrix} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{matrix}$ 或 $\text{—N} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{—R}' \end{matrix}$, 其中R'、R''为碳原子数

为1~12的烷基。

[0151] 碳原子数为2~12的炔基可为环状炔基,也可为链状炔基。另外,炔基中三键的个数优选为1个。所述炔基中碳原子数优选的下限值为3、4、5,优选的上限值为3、4、5、6、8、10、12。优选地,选择碳原子数为2~10的炔基,进一步优选地,选择碳原子数为2~6的炔基,更进一步优选地,选择碳原子数为2~5的炔基。作为炔基的实例,具体可以举出:乙炔基、炔丙基、异丙炔基、戊炔基、环己炔基、环庚炔基、环辛炔基。

[0152] 碳原子数为6~26的芳基,例如苯基、苯烷基、至少含有一个苯基的芳基如联苯基、稠环芳烃基如萘、蒽、菲均可,联苯基和稠环芳烃基还可被烷基或是烯基所取代。优选地,选择碳原子数为6~16的芳基,进一步优选地,选择碳原子数为6~14的芳基,更进一步优选地,选择碳原子数为6~9的芳基。作为芳基的实例,具体可以举出:苯基、苄基、联苯基、对甲苯基、邻甲苯基、间甲苯基。

[0153] 碳原子数为4~12的杂环基,杂原子可选自氧、氮、硫、磷、硼等,杂环可为脂杂环或芳杂环;可为五元和六元杂环及苯并杂环化合物。优选地,选择碳原子数为4~10的杂环基,进一步优选地,选择碳原子数为4~7的杂环基。具体可选自:呋喃基、噻吩基、吡咯基、噻唑基、咪唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、吡啶基、喹啉基等。

[0154] 卤素选自氟、氯、溴,并优选氟。

[0155] 在本申请实施例的式 II-0~式 II-8所示的通式中:

[0156] 碳原子数为1~6的亚烷基为直链或支链亚烷基,所述亚烷基中碳原子数优选的下限值为2、3,优选的上限值为4、5、6。优选地,选择碳原子数为1~4的亚烷基。作为烷基的实例,具体可以举出:亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚丁基、亚异丁基、亚仲丁基、亚戊基、亚己基。

[0157] 碳原子数为2~6的亚烯基为直链或支链亚烯基,烯基中双键的个数优选为1个。所述亚烯基中碳原子数优选的下限值为3、4,优选的上限值为3、4、5、6。优选地,选择碳原子数为2~5的亚烯基。作为亚烯基的实例,具体可以举出:亚乙烯基、亚烯丙基、亚异丙烯基、亚烯丁基、亚烯戊基。

[0158] 卤素选自氟、氯、溴,并优选氟。

[0159] (有机溶剂)

[0160] 作为本申请实施例的电解液中使用的有机溶剂,可以优选地列举出选自环状碳酸酯、链状酯、内酯、醚和酰胺中的一种或二种以上。从进一步提高高温高压循环性能和存储性能的角度出发,优选含有环状碳酸酯和链状碳酸酯。

[0161] 此外,“链状酯”这一用语是作为包括链状碳酸酯和链状羧酸酯在内的概念来使用的。

[0162] 作为上述环状碳酸酯,可以列举出选自碳酸乙烯酯(简称为EC)、碳酸丙烯酯(简称为PC)、碳酸1,2-亚丁酯、碳酸2,3-亚丁酯、碳酸亚乙烯酯(简称为VC)、碳酸乙基亚乙酯(简称为VEC)、4-乙炔基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮(简称为EEC)等具有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯;和4-氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮(简称为FEC)、反式或顺式-4,5-二氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮(以下将两者统称为“DFEC”)等具有氟原子的环状碳酸酯中的一种或二种以上,更优选选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、4-氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、碳酸亚乙烯酯和4-乙炔基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮(简称为EEC)中的一种或二种以上。

[0163] 作为链状酯,可以合适地列举出选自碳酸甲乙酯(简称为MEC)、碳酸甲丙酯(简称为MPC)、碳酸甲基异丙酯(简称为MIPC)、碳酸甲丁酯和碳酸乙丙酯中的一种或二种以上的非对称链状碳酸酯;选自碳酸二甲酯(简称为DMC)、碳酸二乙酯(简称为DEC)、碳酸二丙酯和碳酸二丁酯中的一种或二种以上的对称链状碳酸酯;选自新戊酸甲酯、新戊酸乙酯、新戊酸丙酯等新戊酸酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙酸甲酯和乙酸乙酯中的一种或二种以上的链状羧酸酯。

[0164] 作为其它的有机溶剂,可以合适地列举出选自四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,4-二噁烷等环状醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷等链状醚、二甲基甲酰胺等酰胺、环丁砜等砜、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 α -当归内酯等内酯等中的一种或二种以上。

[0165] (电解质盐)

[0166] 作为本申请中使用的电解质盐,可以合适地列举出下述的锂盐。

[0167] (Li盐-1类)

[0168] 可以合适地列举出选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{异-C}_3\text{F}_7)_3$ 和 $\text{LiPF}_5(\text{异-C}_3\text{F}_7)$ 中的一种或二种以上的“路易斯酸与LiF的络盐”,其中优选 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 ,更优选 LiPF_6 、 LiBF_4 。

[0169] (Li盐-2类)

[0170] 可以合适地列举出选自 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ (环状)、 $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ (环状)和 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 中的一种或二种以上的“亚胺或甲基化锂盐”,其中优选 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$,更优选 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 。

[0171] (Li盐-3类)

[0172] 可以合适地列举出选自 LiSO_3F 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{CH}_3\text{SO}_4\text{Li}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{Li}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{Li}$ 、三氟((甲磺酰)氧基)硼酸锂(LiTFMSB)、和五氟((甲磺酰)氧基)磷酸锂(LiPFMSP)中的一种或二种以上的“含有 $\text{S}(=\text{O})_2\text{O}$ 结构的锂盐”,其中更优选 LiSO_3F 、 $\text{CH}_3\text{SO}_4\text{Li}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{Li}$ 或 LiTFMSB 。

[0173] (Li盐-4类)

[0174] 可以合适地列举出选自 LiPO_2F_2 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 和 LiClO_4 中的一种或二种以上的“含有 $\text{P}=\text{O}$ 或 $\text{Cl}=\text{O}$ 结构的锂盐”,其中优选 LiPO_2F_2 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 。(Li盐-5类)

[0175] 可以合适地列举出选自双[草酸根- O , O']硼酸锂(LiBOB)、二氟[草酸根- O , O']硼酸锂、二氟双[草酸根- O , O']磷酸锂(LiPFO)和四氟[草酸根- O , O']磷酸锂中的一种或二种以上的“以草酸盐配位体为阴离子的锂盐”,其中更优选 LiBOB 、 LiPFO 。可以混合它们中的一种或二种以上来使用。

[0176] 其中,优选为选自 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 LiBF_4 、 LiSO_3F 、三氟((甲磺酰)氧基)硼酸锂(LiTFMSB)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、双[草酸根- O , O']硼酸锂(LiBOB)、二氟双[草酸根- O , O']磷酸锂(LiPFO)和四氟[草酸根- O , O']磷酸锂中的一种或二种以上,更优选为选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3F 、三氟((甲磺酰)氧基)硼酸锂(LiTFMSB)、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、双[草酸根- O , O']硼酸锂(LiBOB)、和二氟双[草酸根- O , O']磷酸锂(LiPFO)中的一种或二种以上,进一步优选为 LiPF_6 。

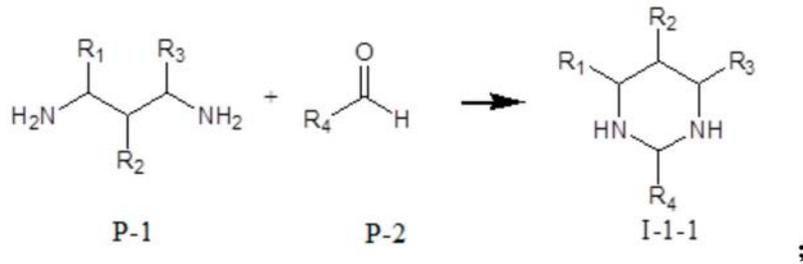
[0177] (电解液的制造)

[0178] 本申请实施例的电解液例如可以通过下述方法获得:混合上述有机溶剂,向其中添加电解质盐和本申请的多腈基六元氮杂环化合物,并还可添加上述添加剂A中的至少一种。

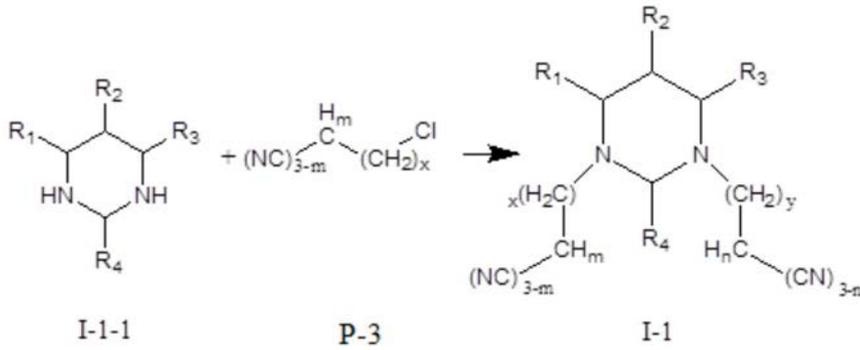
[0179] (多腈基六元氮杂环化合物的合成)

[0180] (一)通式I-1化合物的制备:

[0181] 其反应方程式为:



[0182]



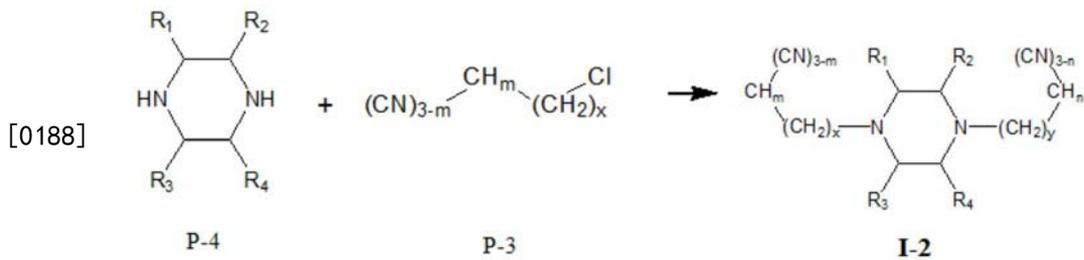
[0183] 具体制备工艺为:

[0184] 1、在20~60min内向原料P-1中滴加浓度为30~40%的P-2水溶液并快速搅拌,滴加完毕快速搅拌15~30h,70~90℃油浴回流搅拌3~5h,得到无色发烟粘稠状液体中间产物I-1-1;

[0185] 2、继续加入K₂CO₃、KI、无水乙腈;快速搅拌成固液混合相,40~60℃下快速加入原料P-3,继续搅拌10~20h后冷却至室温,分离提纯得到式I-1所示化合物。

[0186] (二) 通式I-2化合物的制备:

[0187] 其反应方程式为:

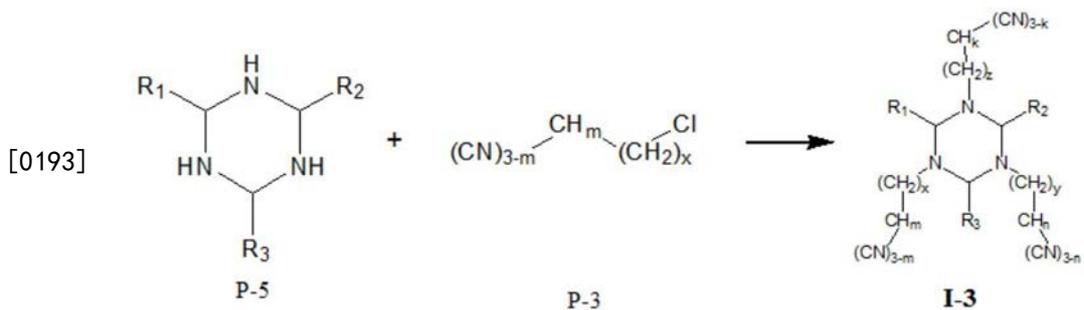


[0189] 具体制备工艺为:

[0190] 将无水碳酸钠、原料P-4与原料P-3在无水乙醇中混合,反应搅拌2~5h。热乙醇反复多次冲洗得到粗产物,重结晶得到式I-2所示化合物。

[0191] (三) 通式I-3化合物的制备:

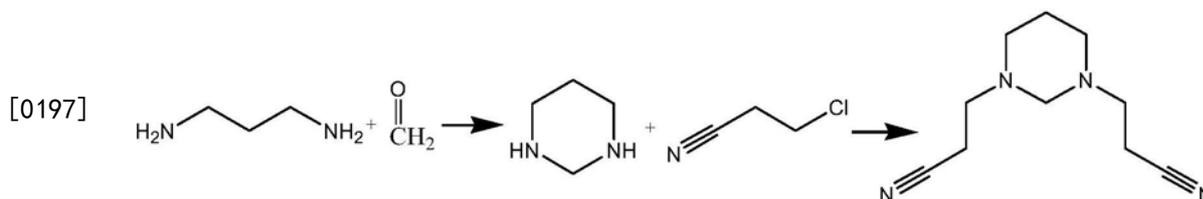
[0192] 其反应方程式为:



[0194] 具体制备工艺为：

[0195] 将无水碳酸钠、原料P-5与原料P-3在无水乙醇中混合，反应搅拌2~5h。热乙醇反复多次冲洗得到粗产物，重结晶得到式I-3所示化合物。

[0196] 合成例1：

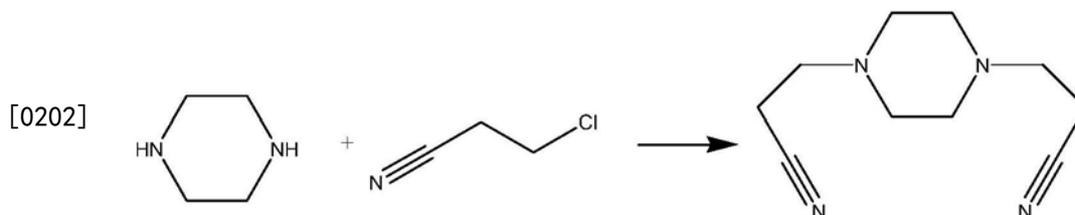


[0198] 1、在0.5h内向1,3-丙二胺中滴加37%甲醛水溶液并快速搅拌，滴加完毕快速搅拌20h, 80℃油浴回流搅拌4h, 得到无色发烟粘稠状液体中间产物六氢嘧啶；

[0199] 2、继续加入K₂CO₃、KI、无水乙腈；快速搅拌成固液混合相, 60℃下0.5h内加入β-氯丙腈, 继续搅拌17h后冷却至室温, 分离提纯得到式A2化合物。

[0200] 核磁共振碳谱如图1所示。

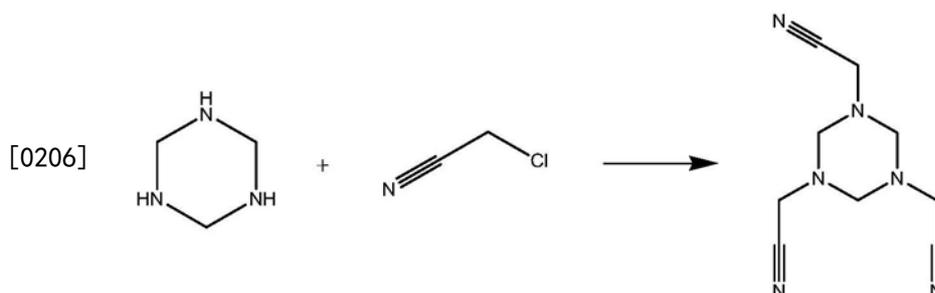
[0201] 合成例2：



[0203] 将无水碳酸钠、哌嗪与β-氯丙腈在无水乙醇中混合，反应搅拌4h。热乙醇反复多次冲洗得到粗产物，重结晶得到式A8化合物。

[0204] 核磁共振碳谱如图2所示。

[0205] 合成例3：



[0207] 将无水碳酸钠、1,3,5-均三嗪与氯乙腈在无水乙醇中混合，反应搅拌4h。热乙醇反复多次冲洗得到粗产物，重结晶得到式A13化合物。

[0208] 核磁共振碳谱如图3所示。

[0209] 下面说明根据本申请实施例第二方面的电池。

[0210] 根据本申请实施例的电池，包括正极极片、负极极片、置于正极极片和负极极片之间的隔离膜以及电解液。需要说明的是，本申请实施例的电池可为锂离子电池、钠离子电池或镁离子电池。

[0211] 当电池为锂离子电池时，正极包含能脱出、嵌入锂离子的正极活性材料，负极包含能嵌入、脱出锂离子的负极活性材料。

[0212] 具体的,当电池为锂离子电池时,正极活性材料可选自锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、这些锂过渡金属氧化物添加其他过渡金属或非过渡金属得到的化合物,上述物质的一种或几种的混合物。具体可以采用层状含锂氧化物、尖晶石型含锂氧化物、橄榄石型含锂磷酸盐化合物等。但并不限于这些材料,可以使用可被用作锂离子电池正极活性物质的传统公知的材料。这些正极活性物质可以仅单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0213] 具体的,当电池为锂离子电池时,负极活性材料可为软碳、硬碳、人造石墨、天然石墨、硅、硅化合物、硅碳复合物、钛酸锂,能与锂形成合金的金属等。具体可以采用碳基负极、硅基负极、锡基负极等。但并不限于这些材料,可以使用可被用作锂离子电池负极活性物质的传统公知的材料。这些负极活性物质可以仅单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0214] 当电池为钠离子电池时,正极包含能脱出、嵌入钠离子的正极活性材料,负极包含能嵌入、脱出钠离子的负极活性材料。例如,正极活性材料可以选自钠铁复合氧化物(NaFeO_2)、钠钴复合氧化物(NaCoO_2)、钠铬复合氧化物(NaCrO_2)、钠锰复合氧化物(NaMnO_2)、钠镍复合氧化物(NaNiO_2)、钠镍钛复合氧化物($\text{NaNi}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_2$)、钠镍锰复合氧化物($\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$)、钠铁锰复合氧化物($\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$)、钠镍钴锰复合氧化物($\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)、钠铁磷酸化合物(NaFePO_4)、钠锰磷酸化合物(NaMnPO_4)、钠钴磷酸化合物(NaCoPO_4)等。但并不限于这些材料,可以使用可被用作钠离子电池正极活性物质的传统公知的材料。这些正极活性物质可以仅单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0215] 负极活性材料可以选自硬碳、天然石墨、人造石墨、软碳、炭黑、乙炔黑、碳纳米管、石墨烯、碳纳米纤维等碳材料。此外,作为其他负极活性物质,还可以列举出例如Si、Ge、Pb、In、Zn、H、Ca、Sr、Ba、Ru、Rh等与钠发生合金化的元素的单质、含这些元素的氧化物以及碳化物等。但并不限于这些材料,可以使用可被用作钠离子电池负极活性物质的传统公知的材料。这些负极活性物质可以仅单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0216] 当电池为镁离子电池时,正极包含能脱出、嵌入镁离子的正极活性材料,负极包含能嵌入、脱出镁离子的负极活性材料。例如,正极活性材料可以选自 V_2O_5 、 MoO_3 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 等,负极活性材料可以选自金属镁、镁合金、石墨等。但并不限于这些材料,可以使用可被用作镁离子电池正负极活性物质的传统公知的材料。这些正负极活性物质可以仅单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0217] 在上述电池中,隔膜的具体种类并不受到具体的限制,可以是现有电池中使用的任何隔膜材料,例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯以及它们的多层复合膜,但不仅限于这些。

[0218] 电解液为上述第一方面所述的电解液。

[0219] 在上述中,正极片还包括粘结剂和导电剂,将包含有正极活性材料、粘结剂和导电剂的正极浆料涂覆在正极集流体上,待正极浆料干燥后获得正极片。同样的,将包含有负极活性材料、粘结剂和导电剂的负极浆料涂覆在负极集流体上,待负极浆料干燥后获得负极片。

[0220] 进一步地,本申请实施例的电池充电截止电压不小于4.2V,即在4.2V~4.9V范围内工作,进一步优选的,在4.3V~4.8V范围内工作。在高电压状态下,正极材料表面过渡金属的价态越高,与添加剂中腈类基团的库仑相互作用便越强,也即添加剂能够越大幅度地

发挥相应的保护作用。

[0221] 实施例

[0222] 在本申请实施例的下述具体实施例中,仅示出锂离子电池的实施例,但本申请实施例不限于此。下面结合锂离子电池的实施例,进一步阐述本申请。应理解,这些实施例仅用于说明本申请而不适用于限制本申请的范围。在下述实施例、对比例中,所使用到的试剂、材料以及仪器如没有特殊的说明,均可商购获得。

[0223] 电解液的制备:采用碳酸乙烯酯(简称为EC)、碳酸甲乙酯(简称为EMC)和碳酸二乙酯(简称为DEC)的混合液为溶剂,其中,EC、EMC和DEC的重量比为1:1:1。锂盐为LiPF₆,LiPF₆的总含量为电解液的总重量的12.5%。如表1所示的电解液组成加入添加剂,其中添加剂的比例为占电解液的总重量的比例。

[0224] 正极极片的制备:将正极活性材料LiCoO₂、粘结剂PVDF、导电剂乙炔黑按照质量比98:1:1混合,加入N-甲基吡咯烷酮,在真空搅拌机作用下搅拌至稳定均一,获得正极浆料;将正极浆料均匀涂覆于铝箔上;将铝箔在室温晾干后转移至120℃的鼓风烘箱中干燥1h,然后经过冷压、分切得到正极片。

[0225] 负极极片的制备:将负极活性材料石墨、导电剂乙炔黑、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)溶液、粘结剂丁苯橡胶乳液按照质量比97:1:1:1混合,加入去离子水,在真空搅拌机作用下搅拌至稳定均一,获得负极浆料;将负极浆料均匀涂覆于铜箔上;将铜箔在室温晾干后转移至120℃的鼓风烘箱中干燥1h,然后经过冷压、分切得到负极片。

[0226] 电池的制备:将正极极片、负极极片以及PP/PE/PP隔离膜进行卷绕得到电芯,将电芯放入包装壳后,注入电解液,再依次封口,经静置、热冷压、化成、排气、测试容量等工序,获得锂离子电池。

[0227] 在表1中,多胺基六元氮杂环化合物的含量为基于电解液的总重量计算得到的重量百分数。

[0228] 表1:电池1~18电解液中的组分及添加比例

编号	溶剂	多胺基六元氮杂环化合物	
		种类	浓度
电池 1	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	0.001%
电池 2	EC: EMC: DEC=1:1:1	A2	0.1%
电池 3	EC: EMC: DEC=1:1:1	A3	0.5%
[0229] 电池 4	EC: EMC: DEC=1:1:1	A5	1.0%
电池 5	EC: EMC: DEC=1:1:1	A7	1.5%
电池 6	EC: EMC: DEC=1:1:1	A8	2.0%
电池 7	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%
电池 8	EC: EMC: DEC=1:1:1	A9	2.5%
电池 9	EC: EMC: DEC=1:1:1	A10	3.0%

[0230]	电池 10	EC: EMC: DEC=1:1:1	A13	3.5%
	电池 11	EC: EMC: DEC=1:1:1	A14	4.5%
	电池 12	EC: EMC: DEC=1:1:1	A15	6%
	电池 13	EC: EMC: DEC=1:1:1	A18	8%
	电池 14	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	9%
	电池 15	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	10.0%
	电池 16	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	11.0%
	电池 17	EC: EMC: DEC=1:1:1	—	—
	电池 18	EC: EMC: DEC=1:1:1	己二腈	2.0%

[0231] 将电池1至电池18进行如下的测试:

[0232] (1) 锂离子电池在高电压情况下的循环性能测试

[0233] 在25℃下,将锂离子次电池先以1C恒流充电至电压为4.35V,进一步以4.35V恒压充电至电流为0.05C,然后以1C恒流放电至电压为3.0V,此为一个充放电循环过程,此次的放电容量为首次循环的放电容量。将锂离子电池按照上述方法进行200次循环充电/放电测试,检测得到第200次循环的放电容量。

[0234] 锂离子电池循环200次后的容量保持率(%) = (锂离子电池循环200次的放电容量/锂离子电池首次循环的放电容量) × 100%。

[0235] (2) 锂离子电池在高温、高电压情况下的循环性能测试

[0236] 在45℃下,将锂离子电池先以1C恒流充电至电压为4.35V,进一步以4.35V恒压充电至电流为0.05C,然后以1C恒流放电至电压为3.0V,此为一个充放电循环过程,此次的放电容量为首次循环的放电容量。将锂离子电池按照上述方法进行200次循环充电/放电测试,检测得到第200次循环的放电容量。

[0237] 锂离子电池循环200次后的容量保持率(%) = (锂离子电池循环200次的放电容量/锂离子电池首次循环的放电容量) × 100%。

[0238] (3) 锂离子电池在高温情况下的存储性能测试

[0239] 在85℃下,将锂离子电池以0.5C恒流充电至电压为4.35V,然后以4.35V恒压充电至电流为0.05C,此时测试锂离子电池的厚度并记为h0;之后将锂离子电池放入85℃的恒温箱,储存24h后取出,测试此时锂离子电池的厚度并记为h1。

[0240] 锂离子电池存储24h后的厚度膨胀率(%) = $[(h1-h0)/h0] \times 100\%$ 。

[0241] 表2:循环容量保持率、厚度膨胀率实验结果

编号	25°C/4.35V/200 圈容量保持率	45°C/4.35V/200 圈容量保持率	85°C 24 小时膨胀率
电池 1	88%	86%	39%
电池 2	91%	88%	30%
电池 3	94%	91%	16%
电池 4	96%	93%	10%
电池 5	97%	95%	7%
电池 6	97%	94%	4%
电池 7	99%	97%	3%
电池 8	99%	96%	5%
[0242] 电池 9	97%	96%	3%
电池 10	98%	97%	3%
电池 11	96%	95%	4%
电池 12	93%	92%	1%
电池 13	90%	88%	3%
电池 14	92%	90%	2%
电池 15	90%	86%	2%
电池 16	87%	83%	2%
电池 17	83%	75%	67%
电池 18	95%	91%	12%

[0243] 上表采用锂离子电池循环容量保持率评价其高电压、高温循环性能,采用锂离子电池的厚度膨胀率评价其高温存储性能。

[0244] 从电池1-16和电池17的对比中可以看出:在锂离子电池的电解液中加入多脒基六元氮杂环化合物可有效提高锂离子电池的高电压、高温循环性能。多脒基六元氮杂环化合物加入锂离子电池的电解液中,能够明显改善锂离子电池的高温、高电压循环性能以及高温存储性能,其机理主要为:每个多脒基六元氮杂环分子同时具备两个或多个脒类基团,这些脒类基团中氮原子含有的孤对电子可与正极材料表面过渡金属的3d空轨道强有力地络合,在降低正极表面活性的同时(尤其是在高SOC下)隔绝了电解液与正极表面的直接接触,使得表面副反应大为减少,副反应中消耗的锂离子也就相应减少,也就是可逆锂离子的消耗速度大大减慢,最终显现出来的实际效果即是循环容量保持率大幅提升。另外,部分表面副反应可产生气体,表面副反应的减少意味着产气量的减少,显现出来的实际效果即高温下电池厚度膨胀效应明显减轻。

[0245] 从电池1~16和电池17可以看出:在锂离子电池电解液中加入0.001%的多脒基六元氮杂环化合物后,高温存储性能较电池17有一定提高;当锂离子电池电解液中多脒基六元氮杂环化合物的质量百分含量增加到2%时,可有效地提高锂离子电池的高温、高电压循环性能以及存储性能;当锂离子电池电解液中多脒基六元氮杂环类化合物的质量百分含量为10%时,可形成较厚的络合物层,从而大大抑制了正极材料表面副反应的发生,使厚度膨胀率进一步降低,对高温存储性能的改善非常明显;当锂离子电池电解液中多脒基六元氮

杂环类化合物的含量进一步增加到质量百分含量为11%时,由于加入量较多,一方面在正极材料表面形成的络合物层过于厚和致密,影响锂离子的扩散迁移,另一方面还导致了电解液整体黏度提升、离子电导率下降,使锂离子电池的高温、高电压循环性能具有下降的趋势。

[0246] 与电池18中采用的线性的己二腈比较,由于环状结构的调节,多腈基六元氮杂环类分子中,腈类基团与腈类基团间的距离更加贴近于层状正极材料表面过渡金属与过渡金属间的距离,使得其分子中的所有腈类基团能够最大限度地发挥络合作用,使得钝化表面的效率大大增加,因此对表面过渡金属的覆盖作用远强于己二腈,故对循环和存储性能的改善效果更加出众。

[0247] 根据上述说明书的揭示和教导,本申请所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行适当的变更和修改。因此,本申请并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式,对本申请的一些修改和变更也应当落入本申请的权利要求的保护范围内。此外,尽管本说明书中使用了一些特定的术语,但这些术语只是为了方便说明,并不对本申请构成任何限制。

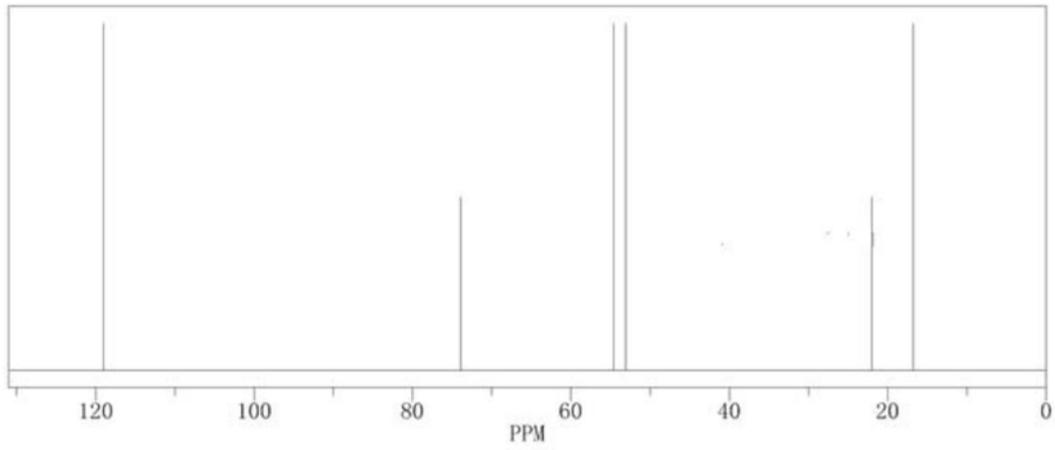


图1

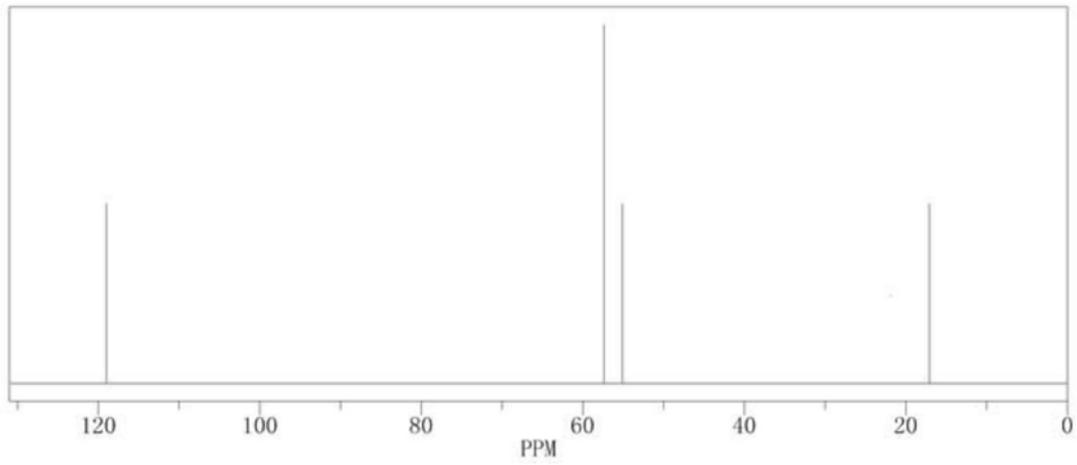


图2

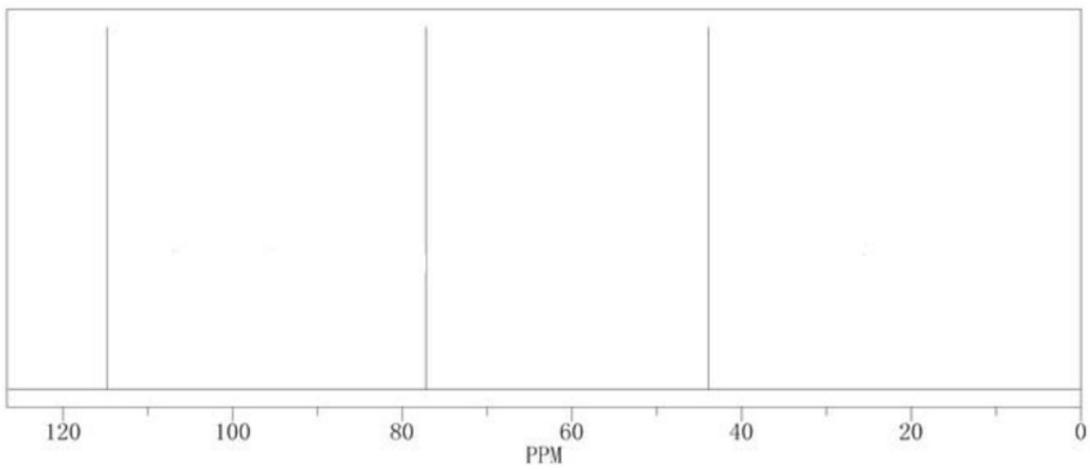


图3