



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109428078 A

(43)申请公布日 2019.03.05

(21)申请号 201710744106.6

(22)申请日 2017.08.25

(71)申请人 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 张翠平 韩昌隆 张明 张浩

(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 4/525(2010.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 10/42(2006.01)

权利要求书3页 说明书11页

(54)发明名称

一种电池

(57)摘要

本申请涉及储能材料领域,具体讲,涉及一种电池。本申请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,正极极片中含有正极活性材料,电解液包括有机溶剂、电解质和添加剂;正极活性材料为三元正极材料,添加剂包括环磷腈化合物和氟代双草酸磷酸盐。本申请电池中的电解液可减少HF对正极界面的侵蚀,保护正极界面;同时抑制正负界面阻抗的增加,改善循环存储寿命,从而提高了电池的高电压循环性能和高温存储性能。

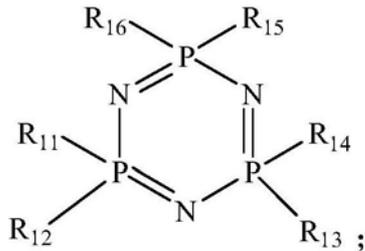
1. 一种电池,包括正极极片、负极极片、置于所述正极极片和所述负极极片之间的隔离膜以及电解液,所述正极极片中含有正极活性材料,所述电解液包括有机溶剂、电解质和添加剂;

其特征在于,

所述正极活性材料的结构式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$,M选自Mn、Al、Zr、Ti、V、Mg、Fe、Mo、B中的至少一种, $0.95 \leq a \leq 1.2$, $x > 0$, $y > 0$, $z > 0$,且 $x+y+z=1$;

所述添加剂包括环磷腈化合物和氟代双草酸磷酸盐;

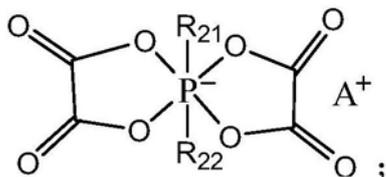
所述环磷腈化合物为选自式I所示的化合物中的至少一种;



(I)

其中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 各自独立地为选自卤素、卤素取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、卤素取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基;且 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{15} 中至少一个为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基。

2. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,所述氟代双草酸磷酸盐为选自式II所示的化合物中的至少一种;

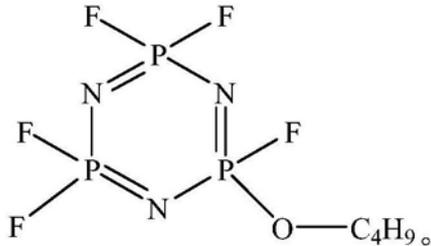
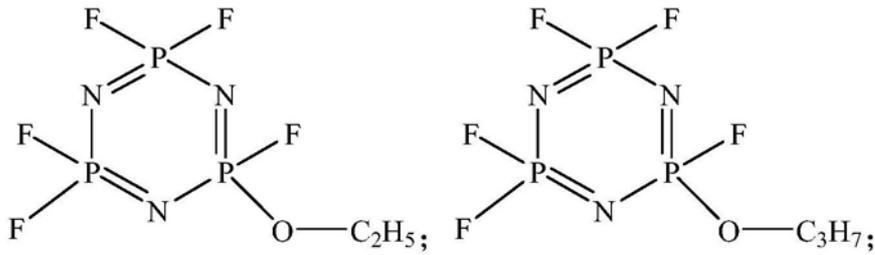


(II)

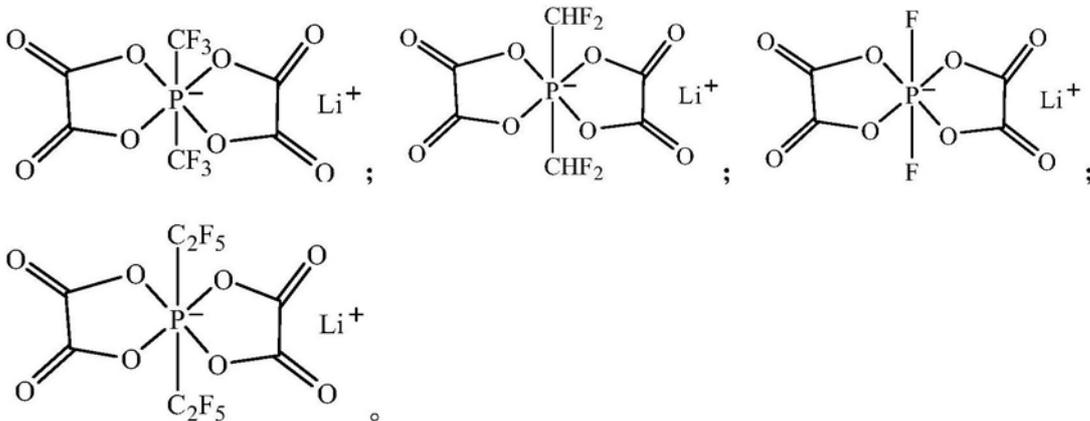
其中, R_{21} 、 R_{22} 各自独立地为选自卤素、卤素取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、卤素取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基;

A^+ 表示锂离子、钠离子或钾离子,优选为锂离子。

3. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,所述环磷腈化合物选自以下结构式所示化合物中的至少一种;



4. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,所述氟代双草酸磷酸盐选自以下结构式所示化合物中的至少一种;



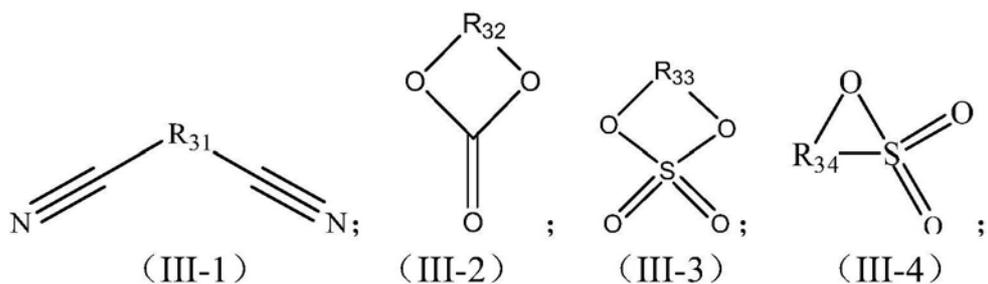
5. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,所述环磷腈化合物在所述电解液中的质量百分含量为0.001%~3%,优选为0.1%~2%。

6. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,所述氟代双草酸磷酸盐在所述电解液中的质量百分含量为0.01%~3%,优选为0.1%~2%。

7. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,所述电解质选自六氟磷酸锂、双(三氟甲基)磺酰亚胺锂、四氟硼酸锂、三氟甲基磺酸锂、六氟砷酸锂、双草酸硼酸锂、高氯酸锂中的至少一种,优选为六氟磷酸锂。

8. 根据权利要求1所述的电池,其特征在于,所述添加剂中还包括二腈化合物、含有不饱和键的环状碳酸酯化合物、环状硫酸酯化合物、磺酸内酯化合物、二氟磷酸锂中的至少一种;

优选的,所述二腈化合物选自如式III-1所示的化合物中的至少一种,所述含有不饱和键的环状碳酸酯化合物选自如式III-2所示化合物中的至少一种,所述环状硫酸酯化合物选自如式III-3所示化合物中的至少一种,所述磺酸内酯化合物选自如式III-4所示化合物中的至少一种;



其中, R_{31} 选自取代或未取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 亚烷基,

R_{32} 选自烯基取代的 $C_1 \sim C_6$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_6$ 亚烯基,

R_{33} 、 R_{34} 各自独立的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。

9. 根据权利要求8所述的电池, 其特征在于, 所述二腈化合物选自戊二腈、己二腈中的至少一种, 所述含有不饱和键的环状碳酸酯化合物选自碳酸乙烯亚乙酯, 所述环状硫酸酯化合物选自硫酸乙烯酯, 所述磺酸内酯化合物选自1,3-丙烯磺酸内酯。

10. 根据权利要求1所述的电池, 其特征在于, 所述电池的充电截止电压不小于4.2V。

一种电池

技术领域

[0001] 本申请涉及储能材料领域,具体讲,涉及一种电池。

背景技术

[0002] 在飞速发展的信息时代中,对手机、笔记本、相机等电子产品的需求逐年增加。电池尤其是锂离子二次电池作为电子产品的工作电源,具有能量密度高、无记忆效应、工作电压高等特点,正逐步取代传统的Ni-Cd、MH-Ni电池。

[0003] 三元正极材料具有能量密度高、放电电压高、低温性能好等优势,但普遍存在着以下两个问题:一是电池的循环性能较差,不能满足人们对长寿命电池的要求,二是电池在高温存储过程中胀气比较严重,有安全风险,另外高温存储过程中容量下降比较快。

发明内容

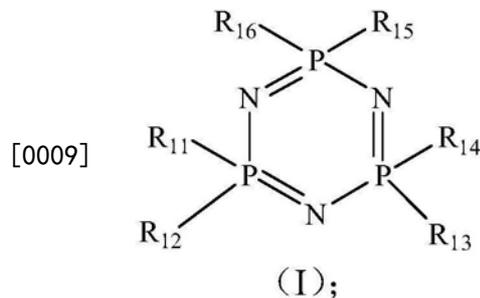
[0004] 为了解决上述问题,本申请人进行了锐意研究,结果发现:当电解液中同时添加环磷腈化合物和氟代双草酸磷酸盐,能够很好的改善采用三元正极材料的电池的高电压循环性能和高温存储性能,从而完成本申请。

[0005] 本申请提供了一种电池,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,所述正极极片中含有正极活性材料,所述电解液包括有机溶剂、电解质和添加剂;

[0006] 所述正极活性材料的结构式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$,M选自Mn、Al、Zr、Ti、V、Mg、Fe、Mo、B中的至少一种, $0.95 \leq a \leq 1.2$, $x > 0$, $y > 0$, $z > 0$,且 $x+y+z=1$;

[0007] 所述添加剂包括环磷腈化合物和氟代双草酸磷酸盐;

[0008] 所述环磷腈化合物为选自式I所示的化合物中的至少一种;



[0010] 其中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 各自独立地为选自卤素、卤素取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、卤素取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基;且 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{15} 中至少一个为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基。

[0011] 本申请的技术方案至少具有以下有益的效果:

[0012] 本申请的电池采用三元正极活性材料,同时通过在电解液中同时添加环磷腈化合物和氟代双草酸磷酸盐,减少HF对正极界面的侵蚀,保护了正极界面;同时抑制了正负界面阻抗的增加,有利于循环存储寿命的改善,从而提高了采用三元正极活性材料的电池的高电压循环性能和高温存储性能。

具体实施方式

[0013] 下面结合具体实施例,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并不用于限制本申请的范围。

[0014] 本申请实施例提供了一种电池,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,正极极片中含有正极活性材料,电解液包括有机溶剂、电解质和添加剂。下面对本申请实施例电池的成分逐一进行说明。

[0015] [正极片]

[0016] 正极极片中含有正极活性材料,本申请实施例采用的正极活性材料为三元正极材料。三元正极材料具有能量密度高、放电电压高、低温性能好等优势,适用于动力电池。进一步可选的,本申请实施例电池的充电截止电压为4.2V~4.9V。

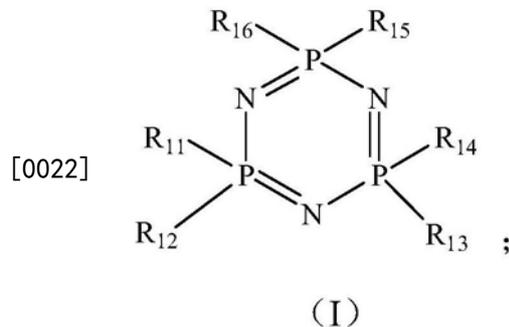
[0017] 本申请实施例三元正极材料的结构式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$,M选自Mn、Al、Zr、Ti、V、Mg、Fe、Mo、B中的至少一种, $0.95 \leq a \leq 1.2$, $x > 0$, $y > 0$, $z > 0$,且 $x+y+z=1$;

[0018] 进一步可选的,本申请实施例三元正极材料选自 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 中的至少一种。

[0019] 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。

[0020] [电解液]

[0021] 在本申请实施例电池的电解液中,添加剂包括环磷腈化合物和氟代双草酸磷酸盐;其中,环磷腈化合物为选自式I所示的化合物中的至少一种;



[0023] 其中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 各自独立地为选自卤素、卤素取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、卤素取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基;且 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{15} 中至少一个为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基。

[0024] 在锂离子电池的快速充电的过程中,锂离子从正极快速脱出,进入电解液,穿过隔膜,进入负极,进行嵌锂。在这种情况下,锂是高活性的,因此极易与负极碳发生反应,生成 Li_2CO_3 、 Li_2O 、 LiOH 等固体物质,这些固体物质覆盖在负极表面,形成一种“薄膜”,即固体电解质界面膜(Solid Electrolyte Interface,SEI膜),优良的SEI膜可以有效阻止溶剂分子在电极表面持续的还原反应,防止溶剂化锂离子嵌入石墨层间,从而保护了负极。因此电解液添加剂要有助于在电极表面成膜。

[0025] 随着高电压和三元正极活性材料的使用,必须采用合适的添加剂来改善电解液的动力学和高温存储问题。针对于此,本申请实施例在电解液中同时添加有环磷腈化合物和氟代双草酸磷酸盐。本申请实施例采用的环磷腈化合物结构中含有至少一个烷氧基,烷氧

基是给电子基团,会显著增大环磷腈双键上的电子云密度,增加环磷腈化合物的亲核能力,即更有利于电解液副反应产生的HF与N=P双键发生亲电加成反应,进而除去HF,以减少HF对正极界面的侵蚀,间接保护正极界面。

[0026] 在循环存储过程中DCR的增加,主要来自于电解液在正负极界面发生副反应,产生的副产物沉积在电极表面,副产物的阻抗一般都比较,因此表现出来电池的总DCR变大,本申请实施例的电解液中同时含有氟代双草酸磷酸盐,可在正负极界面参与成膜,并且成膜比较稳定,足以抑制后续循环存储过程中电解液的分解,因此抑制了循环存储过程中DCR的增加,改善了体系的动力学性能。

[0027] 综上,环磷腈化合物和氟代双草酸磷酸盐联合使用,减少HF对正极界面的侵蚀,保护了正极界面,从而可提高三元正极材料的电池在高电压条件下的存储性能;同时抑制了正极界面阻抗的增加,从而更有利于循环存储寿命的改善。

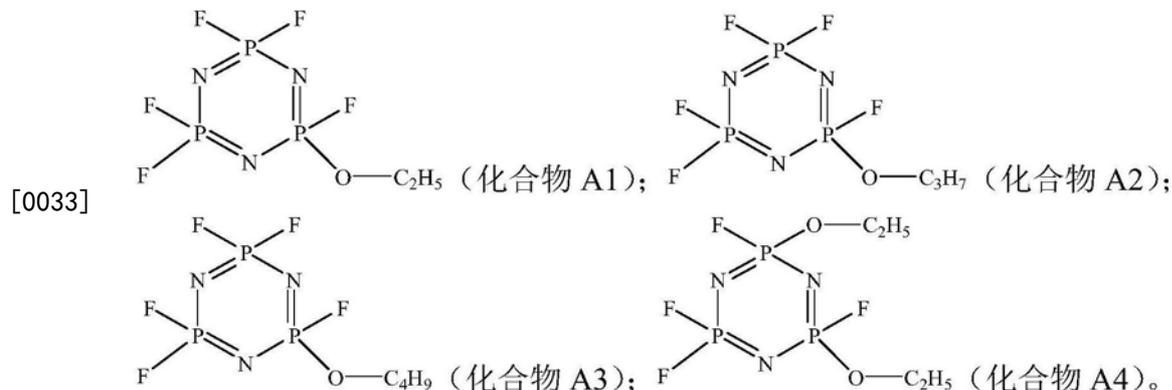
[0028] 进一步可选的,在式I中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 各自独立地为选自卤素、卤素取代的 $C_1\sim C_6$ 烷基、卤素取代的 $C_1\sim C_6$ 烷氧基;且 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{15} 中至少一个为 $C_1\sim C_6$ 烷氧基。

[0029] 进一步可选的,在式I中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 各自独立地为选自卤素、卤素取代的 $C_1\sim C_3$ 烷基、卤素取代的 $C_1\sim C_3$ 烷氧基;且 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{15} 中至少一个为 $C_1\sim C_6$ 烷氧基。

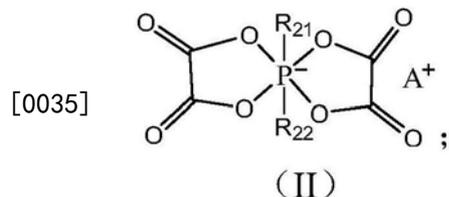
[0030] 在式I所示的化合物中,卤素取代的烷基或烷氧基包括部分取代,即烷基或烷氧基上的氢原子部分被卤素取代;卤素取代的烷基或烷氧基也包括全部取代,即烷基或烷氧基上的氢原子全部被卤素取代;

[0031] 卤素可选自氟、氯、溴,并优选为氟。

[0032] 进一步可选的,环磷腈化合物选自以下结构式所示化合物中的至少一种,并不限于此:



[0034] 进一步可选的,氟代双草酸磷酸盐为选自式II所示的化合物中的至少一种;



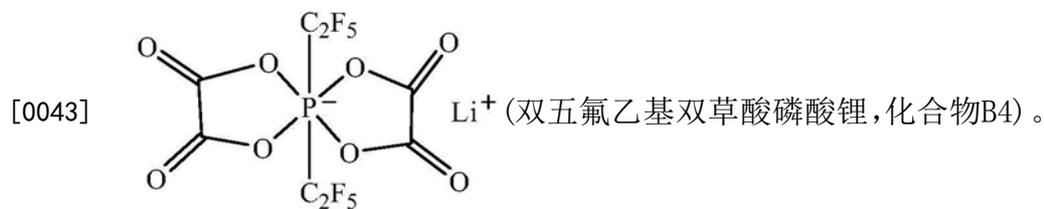
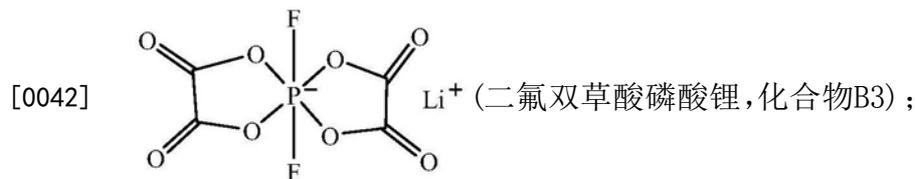
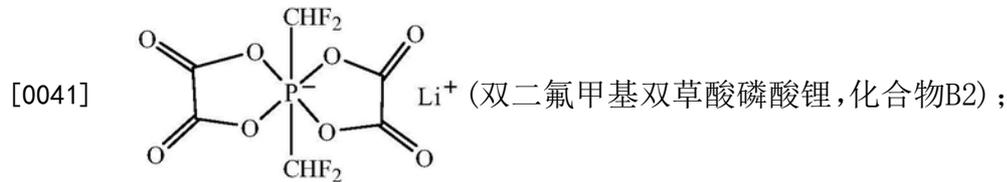
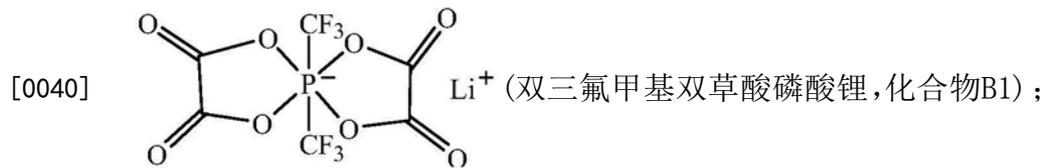
[0036] 其中, R_{21} 、 R_{22} 各自独立地为选自卤素、卤素取代的 $C_1\sim C_{12}$ 烷基、卤素取代的 $C_1\sim C_{12}$ 烷氧基;

[0037] A^+ 表示锂离子、钠离子或钾离子,优选为锂离子。

[0038] 进一步可选的, R_{21} 、 R_{22} 各自独立地为选自卤素、卤素取代的 $C_1\sim C_6$ 烷基、卤素取代

的C₁~C₆烷氧基。

[0039] 进一步可选的,氟代双草酸磷酸盐选自以下结构式所示化合物中的至少一种;



[0044] 进一步可选的,环磷腈化合物在所述电解液中的质量百分含量为0.001%~3%。如果环磷腈化合物含量过低,难以抑制氟化氢,其对电解液的改善效果不明显,如果环磷腈化合物过高,会恶化电池的循环性能。

[0045] 本申请实施例环磷腈化合物在电解液中的质量百分含量范围的上限任选自3%、2.5%、2%、1.8%、1.6%、1.5%、1.3%、1.2%、1%、0.8%、0.6%,下限任选自0.001%、0.005%、0.01%、0.05%、0.1%、0.3%、0.5%。更进一步优选地,环磷腈化合物在电解液中的百分含量为0.1%~2%。

[0046] 进一步可选的,氟代双草酸磷酸盐在所述电解液中的质量百分含量为0.001%~3%。如果氟代双草酸磷酸盐含量过低,其对正极的改善效果不明显,如果氟代双草酸磷酸盐过高,电池的性能没有得到线性提升。

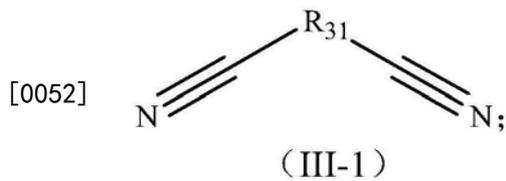
[0047] 本申请实施例氟代双草酸磷酸盐在电解液中的质量百分含量范围的上限任选自3%、2.5%、2%、1.8%、1.6%、1.5%、1.3%、1.2%、1%、0.8%、0.6%,下限任选自0.001%、0.005%、0.01%、0.05%、0.1%、0.3%、0.5%。更进一步优选地,氟代双草酸磷酸盐在电解液中的百分含量为0.1%~2%。

[0048] 在本申请实施例的电解液中,电解质不选自氟代双草酸磷酸盐。

[0049] 当电池为锂离子电池时,电解质选自六氟磷酸锂、双(三氟甲基)磺酰亚胺锂、四氟硼酸锂、三氟甲基磺酸锂、六氟砷酸锂、双草酸硼酸锂、高氯酸锂中的至少一种,更优选为六氟磷酸锂。

[0050] 在本申请实施例的电解液中,还可以含有其他添加剂,包括但不限于:

[0051] 1、二腈化合物:选自如式III-1所示化合物中的至少一种;

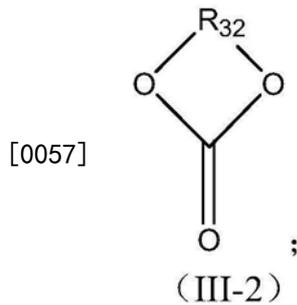


[0053] 其中, R₃₁选自取代或未取代的C₁~C₁₂亚烷基;取代基选自卤素、C₁~C₃烷基、C₂~C₄烯基。

[0054] 具体的,二腈化合物可选自戊二腈、己二腈中的至少一种,并不限于此。

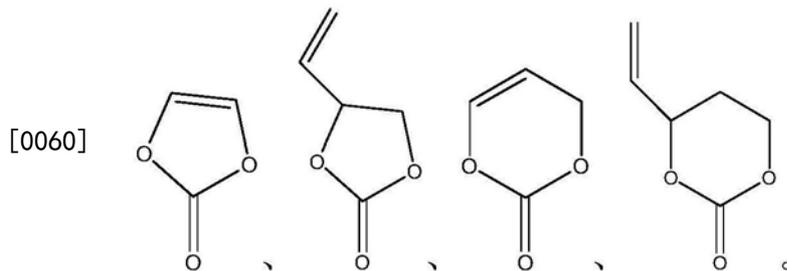
[0055] 二腈化合物由于具有带负电荷的氰基(CN⁻),可以通过络合作用来稳定阴极材料的金属离子,抑制金属离子的溶出,从而改善电池的电性能。

[0056] 2、含有不饱和键的环状碳酸酯化合物:选自如式III-2所示化合物中的至少一种;



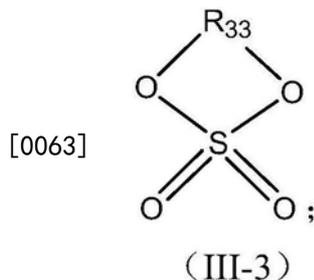
[0058] R₃₂选自烯基取代的C₁~C₆亚烷基、取代或未取代的C₂~C₆亚烯基。

[0059] 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:



[0061] 含有不饱和键的环状碳酸酯化合物含有的双键可以在阳极发生还原反应生成聚合物保护膜即参与SEI膜的生成。

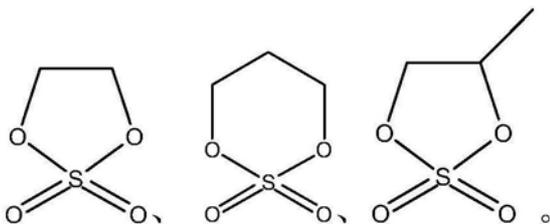
[0062] 3、环状硫酸酯化合物:选自如式III-3所示化合物中的至少一种,



[0064] R₃₃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。

[0065] 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;

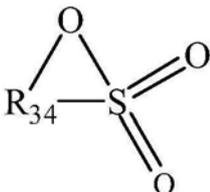
[0066]



[0067] 环状硫酸酯化合物是较好的正负极界面成膜添加剂,可降低成膜阻抗。

[0068] 4、磺酸内酯化合物:选自如式III-4所示化合物中的至少一种;

[0069]

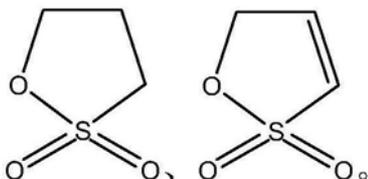


(III-4)

[0070] 其中, R_{34} 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。

[0071] 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;

[0072]



[0073] 磺酸内酯化合物可参与正负极成膜,从而显著抑制高温存储产气。

[0074] 5、二氟磷酸锂:

[0075] 二氟磷酸锂参与正极界面成膜,并且成膜比较稳定,从而改善电池的高温存储性能。

[0076] 上述添加剂的用量为可以在0.01%~3%之间。

[0077] 在本申请实施例的电解液中,有机溶剂为非水有机溶剂,有机溶剂可选为碳原子数为1~8、且含有至少一个酯基的化合物,还可选自醚类化合物。

[0078] 具体可选的,有机溶剂为选自 $C_1\sim C_8$ 链状碳酸酯、 $C_1\sim C_8$ 环状碳酸酯、 $C_1\sim C_8$ 链状羧酸酯、环 $C_1\sim C_8$ 环状羧酸酯、 $C_2\sim C_8$ 醚中的至少一种。

[0079] 作为 $C_1\sim C_8$ 链状碳酸酯的实例,可列举:碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯和碳酸乙丙酯中的至少一种;

[0080] 作为 $C_1\sim C_8$ 环状碳酸酯的实例,可列举:碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯和氟代碳酸乙烯酯中的至少一种;

[0081] 作为 $C_1\sim C_8$ 链状羧酸酯的实例,可列举:丙酸甲酯、丁酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯和丁酸乙酯中的至少一种;

[0082] 作为 $C_1\sim C_8$ 环状羧酸酯的实例,可列举:1,4-丁内酯。

[0083] 作为 $C_2\sim C_8$ 醚的实例,可列举四氢呋喃。

[0084] 在本申请实施例中,有机溶剂可采用 $C_1\sim C_8$ 链状碳酸酯和 $C_1\sim C_8$ 环状碳酸酯合用的有机溶剂。

[0085] 进一步可选碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 合用的有机溶剂。

[0086] 在本申请实施例中,电解液的制备方法选用常规方法即可,例如可将有机溶剂、锂盐和添加剂混合均匀即可。

[0087] [负极片]

[0088] 负极片中含有负极活性材料、粘结剂和导电剂,其中,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。

[0089] 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。

[0090] [隔膜]

[0091] 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。

[0092] 下面结合实施例对本发明的技术方案作进一步的说明,但并不局限于此,凡是对本发明技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,均应涵盖在本发明的保护范围内。

[0093] 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,均可商购获得或合成获得。具体所用到的试剂如下:

[0094] 添加剂:

[0095] 环磷腈化合物:前述提到的化合物A1~A4;氟代双草酸磷酸盐:前述提到的化合物B1~B4;其他添加剂:戊二腈、硫酸亚乙酯 (DTD)、碳酸亚乙烯酯 (VC)、1,3-丙烷磺酸内酯 (PS)、二氟磷酸锂;

[0096] 锂盐:六氟磷酸锂 (LiPF₆)。

[0097] 有机溶剂:碳酸乙烯酯 (EC),碳酸二乙酯 (DEC)。

[0098] 正极活性材料:镍钴锰酸锂三元材料。

[0099] 隔离膜:以16 μ m的聚乙烯多孔聚合物薄膜 (PE) 作为隔离膜。

[0100] (1) 电解液的制备

[0101] 在充满氩气的手套箱中(水含量 <10 ppm,氧气含量 <1 ppm),将添加剂按照一定的质量比加入到非水有机溶剂中,并加入适量其他添加剂,混合均匀后,向非水有机溶剂 (EC:DEC=3:7) 中缓慢加入适量的锂盐 (LiPF₆),待锂盐完全溶解后,得到锂盐浓度为1mol/L的电解液,即为所述电解液。

[0102] (2) 正极片的制备:

[0103] 将正极活性材料、导电剂Super P、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 在N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中制成正极浆料。正极浆料中固体含量为50wt%,固体成分中正极活性材料、Super P、PVDF的质量比为6:2:2:2。将正极浆料涂布在集流体铝箔上并在85 $^{\circ}$ C下烘干后进行冷压,然后进行切边、裁片、分条后,在85 $^{\circ}$ C的真空条件下烘干4h,制成正极片。

[0104] (3) 负极片的制备:

[0105] 将作为负极活性材料的石墨与导电剂Super P、增稠剂CMC、粘接剂丁苯橡胶(SBR)在去离子水中混合均匀,制成负极浆料。负极浆料中固体含量为53wt%,固体成分中石墨、Super P、CMC及粘接剂丁苯橡胶(SBR)的质量比为6:2:2:2。将负极浆料涂布在集流体铜箔上并在85℃下烘干,然后进行冷压,切边、裁片、分条后,在120℃真空条件下烘干12h,制成负极片。

[0106] (4) 锂离子电池的制备:

[0107] 将制得的正极片、隔离膜、负极片按顺序叠好,使隔离膜处于正负极片中间起到隔离正负极的作用,卷绕得到裸电芯,焊接极耳,将裸电芯置于外包装中,将上述制备的电解液注入到干燥后的电芯中,封装、静置、化成、整形、容量测试等,完成锂离子电池的制备(软包锂离子电池的厚度4.0mm、宽度60mm、长度140mm)。

[0108] 实施例1-20以及对比例1-5中,所用到的溶剂和添加剂比例如表1所示,其中,在表1中添加剂比例是基于电解液的总质量计算所得到的质量百分数;正极片中正极活性材料如表1所示。

[0109] 表1

[0110]

| 序号 | 正极材料 | 氟代双草酸磷酸盐 | | 环磷腈化合物 | | 其它添加剂 | |
|--------|---|----------|--------|--------|--------|-------|--------|
| | | 种类 | 含量 (%) | 种类 | 含量 (%) | 种类 | 含量 (%) |
| 实施例 1 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B1 | 0.001 | A3 | 0.5 | / | / |
| 实施例 2 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B1 | 0.003 | A1 | 0.5 | / | / |
| 实施例 3 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B1 | 0.5 | A1 | 0.5 | / | / |
| 实施例 4 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B1 | 1 | A1 | 0.5 | / | / |
| 实施例 5 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B1 | 2 | A1 | 0.5 | / | / |
| 实施例 6 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B1 | 3 | A1 | 0.5 | / | / |
| 实施例 7 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B2 | 0.5 | A2 | 0.001 | / | / |
| 实施例 8 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B2 | 0.5 | A2 | 0.03 | / | / |
| 实施例 9 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B3 | 0.5 | A2 | 0.1 | / | / |
| 实施例 10 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B2 | 0.5 | A2 | 1 | / | / |
| 实施例 11 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B2 | 0.5 | A2 | 2 | / | / |

[0111]

| | | | | | | | |
|--------|---|----|-----|----|-----|-----------|-----|
| 实施例 12 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B2 | 0.5 | A2 | 3 | / | / |
| 实施例 13 | $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ | B4 | 0.5 | A2 | 0.5 | / | / |
| 实施例 14 | $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ | B1 | 0.5 | A3 | 0.5 | / | / |
| 实施例 15 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B1 | 0.5 | A4 | 0.5 | / | / |
| 实施例 16 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B1 | 0.5 | A1 | 0.5 | 戊二腈 | 0.5 |
| 实施例 17 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B1 | 0.5 | A1 | 0.5 | DTD | 1 |
| 实施例 18 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B1 | 0.5 | A1 | 0.5 | VC | 0.5 |
| 实施例 19 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B1 | 0.5 | A1 | 0.5 | PS | 2 |
| 实施例 20 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B1 | 0.5 | A1 | 0.5 | 二氟磷 酸锂 | 1 |
| 对比例 1 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | / | / | / | / | / | / |
| 对比例 2 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B3 | 0.5 | / | / | / | / |
| 对比例 3 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | / | / | A1 | 0.5 | / | / |
| 对比例 4 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B3 | 4 | A2 | 0.5 | / | / |
| 对比例 5 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | B1 | 0.5 | A1 | 4 | / | / |

[0112] 注：“/”表示不添加任何物质。

[0113] 接下来说明锂离子电池的测试过程。

[0114] (1) 锂离子电池的循环性能测试

[0115] 室温条件下,将锂离子电池以4C恒流充电至4.2V,然后以4.2V恒压充电至电流为0.05C,然后用1C恒流放电至2.8V,此为一个充放电循环。以首次放电的容量为100%,计算锂离子电池循环300次后的容量保持率。锂离子电池循环300次后的容量保持率(%)=第300次循环的放电容量/首次放电的容量×100%。

[0116] (2) 锂离子电池高温产气性能测试

[0117] 室温条件下,将锂离子电池以1C恒流充电到4.2V,随后以4.2V的电压恒压充电至电流为0.05C,电池满充后,采用排水法测试电池体积,并记录,将电池放在80℃下存储,24小时后,取出电池,在室温条件下,静置60min,冷却至室温后的1小时内用排水法测试体积,并记录,以后按上述步骤存储测试,直至存储30天。以存储前测试的电池体积作为基准,计算电池随存储时间变化的体积膨胀率。

[0118] 锂离子电池在80℃下,存储不同天数后的体积膨胀率(%)=(第N天存储后测得的电池体积/存储前测得的电池体积)-1。

[0119] (3) 锂离子电池60℃存储寿命测试

[0120] 在60℃条件下,将锂离子电池以1C充电到4.2V,然后以4.2V恒压充电到电流为0.05C,以后每隔30天,测一下电池的容量,以第一次测得的容量为基准,容量保持(%)=第N次测试得到的容量/第一次测得的容量×100%。

[0121] 表2锂离子电池高温存储产气和容量保持率

[0122]

| 电池编号 | 80℃存储产气 (10天) | 60℃存储容量保持率 (60天) | 25℃下电池容量保持率 (循环300周) |
|-------|------------------|---------------------|-------------------------|
| 实施例1 | 23.3% | 84.0% | 90.0% |
| 实施例2 | 24.5% | 84.1% | 90.5% |
| 实施例3 | 19.1% | 91.9% | 92.2% |
| 实施例4 | 16.4% | 92.3% | 93.5% |
| 实施例5 | 16.0% | 92.8% | 93.9% |
| 实施例6 | 13.2% | 93.1% | 94.3% |
| 实施例7 | 21.3% | 90.4% | 90.1% |
| 实施例8 | 20.8% | 89.5% | 90.0% |
| 实施例9 | 20.1% | 90.1% | 91.0% |
| 实施例10 | 19.5% | 92.1% | 92.9% |
| 实施例11 | 19.0% | 93.3% | 93.1% |
| 实施例12 | 18.5% | 93.7% | 94.8% |
| 实施例13 | 15.3% | 93.2% | 93.3% |
| 实施例14 | 16.7% | 92.5% | 93.1% |
| 实施例15 | 18.6% | 92.4% | 93.0% |
| 实施例16 | 18.1% | 93.1% | 92.8% |
| 实施例17 | 17.8% | 93.5% | 93.4% |
| 实施例18 | 18.7% | 93.1% | 94.1% |

[0123]

| | | | |
|--------|-------|-------|-------|
| 实施例 19 | 16.5% | 95.3% | 96.3% |
| 实施例 20 | 18.0% | 93.7% | 95.2% |
| 对比例 1 | 32.0% | 83.5% | 86.1% |
| 对比例 2 | 25.4% | 86.1% | 87.8% |
| 对比例 3 | 27.2% | 84.9% | 90.2% |
| 对比例 4 | 26.1% | 79.1% | 85.1% |
| 对比例 5 | 25.0% | 75.5% | 78.1% |

[0124] 由表1的测试结果可以得知,与对比例1-5测试得到的存储产气、循环后的容量保持率、存储后的容量保持率相比,实施例1-20的各项性能均得到大幅度改善,说明具有烷氧基的环磷腈化合物和氟代双草酸磷酸锂联合使用,可以在正负极界面形成相对稳定的界面膜进而能有效改善电池的动力学性能。

[0125] 根据实施例1-6可知,当氟代双草酸磷酸盐含量逐渐提高时,其各项性能具体有逐渐提高。对比例4中氟代双草酸磷酸锂含量较多,高温下易氧化发生副反应,恶化高温存储性能。同时由于实施例1中氟代双草酸磷酸锂含量太少,无法在正负极形成完整的界面膜,对电池性能的改善作用有限。

[0126] 根据实施例7-12可知,当具有烷氧基的环磷腈化合物含量逐渐提高时,其各项性能均逐渐提高。对比例5中环磷腈化合物含量较多,导致电解液黏度比较大,恶化电解液的动力学性能。实施例7中烷氧基五氟环磷腈含量较少,不足以除去电解液中产生的氢氟酸,对电池性能的改善作用有限。

[0127] 对比例2单独加入氟代双草酸磷酸锂,虽然其可以在正极界面成膜,但是无法抑制电解液中的产生的氟化氢,即不能氟化氢抑制破坏电极界面而恶化电池性能。

[0128] 对比例3单独加入具有烷氧基的环磷腈化合物,虽然可以捕获HF,抑制电解液对电极界面的侵蚀,但是由于在正极没有形成良好的界面膜,无法有效的抑制副反应的发生,因此室温循环性能较差。

[0129] 本申请虽然以较佳实施例公开如上,但并不是用来限定权利要求,任何本领域技术人员在不脱离本申请构思的前提下,都可以做出若干可能的变动和修改,因此本申请的保护范围应当以本申请权利要求所界定的范围为准。