



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105958118 A

(43)申请公布日 2016.09.21

(21)申请号 201610330038.4

(22)申请日 2016.05.18

(71)申请人 东莞市凯欣电池材料有限公司

地址 523000 广东省东莞市茶山镇生态产业园区兴业路旁

(72)发明人 万华平 占孝云 仰永军 张彬  
曾庆鹏 韩鸿波

(74)专利代理机构 东莞市冠诚知识产权代理有限公司 44272

代理人 张作林

(51)Int. Cl.

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书8页

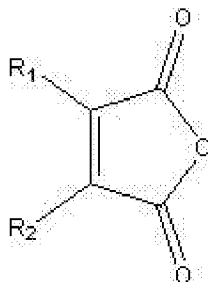
(54)发明名称

一种高电压锂离子电池用非水电解质溶液及一种锂电池

(57)摘要

本发明公开了一种高电压锂离子电池用非水电解质溶液,其包括非水溶剂和溶于该非水溶剂的锂盐以及添加剂,所述添加剂包括3-己烯二腈、含不饱和双键的环状酸酐以及氟碳表面活性剂;本发明通过同3-己烯二腈、氟碳表面活性剂、氟代碳酸乙烯酯(FEC)和含不饱和双键的环状酸酐等多种添加剂的优化组合,确保高电压电池获得优良的循环性能,同时有效改善高电压电池的高温存储性能,明显地抑制高电压高温存储下的电池产气。

1. 一种高电压锂离子电池用非水电解质溶液,其包括非水溶剂和溶于该非水溶剂的锂盐以及添加剂,其特征在于:所述添加剂包括3-己烯二腈、含不饱和双键的环状酸酐以及氟碳表面活性剂;所述不饱和双键的环状酸酐包含具有结构式I 所示的化合物中的至少一种:



结构式I

结构式I式中 $R_1, R_2$ 表示氢或 1~5个碳原子的烷基;

所述含氟表面活性剂包括结构是 $Rf_3O(CH_2CH_2O)_nR_1$ 的氟碳表面活性剂,其中 $Rf_3$  是碳原子数为2~18的含氟烷基, $R_1$ 是氢原子或者碳原子数为1~4的烷基, $n=1\sim 25$ 。

2. 根据权利要求1所述的高电压锂离子电池用非水电解质溶液,其特征在于,还包括氟代碳酸乙烯酯,所述氟代碳酸乙烯酯的含量按电解液的总重量计为1%~6%重量百分比。

3. 根据权利要求1 所述的高电压锂离子电池用非水电解质溶液,其特征在于,所述非水有机溶剂选自碳酸乙烯酯、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、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、 $\gamma$ - 丁内酯、 $\gamma$ - 戊内酯、 $\delta$ - 戊内酯、 $\epsilon$ - 己内酯中的一种或两种以上。

4. 根据权利要求1所述的高电压锂离子电池用非水电解质溶液,其特征在于,所述锂盐选自六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、双氟草酸硼酸锂、双草酸硼酸锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂和双氟磺酰亚胺锂盐中的一种或两种以上。

5. 根据权利要求1所述的高电压锂离子电池用非水电解质溶液,其特征在于,所述3-己烯二腈在电解液中的质量百分含量为0.1%~5%;所述含氟表面活性剂的质量百分含量为0.001%~2%。

6. 根据权利要求1所述的高电压锂离子电池用非水电解质溶液,其特征在于,所述具有式I所示化合物在电解液中的质量百分含量为0.1%~2%。

7. 根据权利要求1~6任意一项所述的高电压锂离子电池用非水电解质溶液,其特征在于,所述电解液还含有己二腈、丁二腈、1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1,3-丙烯磺酸内酯中的一种或几种添加剂,且上述各添加剂在电解液中的质量百分比各自为0.1~5%。

8. 一种锂电池,包括正极、负极和置于正极与负极之间的隔膜,其特征在于,还包括权利要求1至6任意一项所述的高电压锂离子电池的非水电解质溶液。

9. 根据权利要求8所述的高电压锂离子电池,其特征在于,正极的活性物质为: $Li Nix Coy Mnz L(1-x-y-z)O_2$ ,其中,L 为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si 或Fe, $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$ 。

10. 根据权利要求9所述的高电压锂离子电池,其特征在于,正极的活性物质为 $LiCoxL_{1-x}O_2$ ,其中,L 为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si 或Fe, $0 < x \leq 1$ 。

## 一种高电压锂离子电池用非水电解质溶液及一种锂电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,具体涉及一种高电压锂离子电池用非水电解质溶液及一种锂电池。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池是新一代最具竞争力的电池,被称为“绿色环保能源”,是解决当代环境污染问题和能源问题的首选技术。近年来,在高性能电池领域中锂离子电池已取得了巨大成功,但消费者仍然期望综合性能更高的电池面世,而这取决于对新的电极材料和电解质体系的研究和开发。

[0003] 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。提升电池的能量密度可以通过以下两种方式:

[0004] 1. 选择高容量和高压实正负极材料;

[0005] 2. 提高电池的工作电压。

[0006] 然而在高电压电池中,在正极材料充电电压提高的同时,电解液的氧化分解现象会加剧,从而导致电池性能的劣化。另外,高电压电池在使用过程中普遍存在正极金属离子溶出的现象,特别是电池在经过长时间的高温存储后,正极金属离子的溶出进一步加剧,导致电池的保持容量偏低。造成这些问题的因素主要有:(1)电解液的氧化分解。在高电压下,正极活性材料的氧化活性较高,使得其与电解液之间的反应性增加,加上在高温下,高电压正极和电解液之间的反应进一步加剧,导致电解液的氧化分解产物不断在正极表面沉积,劣化了正极表面特性,导致电池的内阻和厚度不断增长。(2)正极活性物质的金属离子溶出与还原。一方面,在高温下,电解液中的LiPF<sub>6</sub>极容易分解,产生HF和PF<sub>5</sub>。其中HF会腐蚀正极,导致金属离子的溶出,从而破坏正极材料结构,导致容量流失;另一方面,在高电压下,电解液容易在正极被氧化,导致正极活性物质的金属离子容易被还原而溶出到电解液中,从而破坏正极材料结构,导致容量损失。同时,溶出到电解液的金属离子,容易穿过SEI到达负极获得电子而被还原成金属单质,从而破坏了SEI的结构,导致负极阻抗不断增大,电池自放电加剧,不可逆容量增大,性能恶化。

[0007] 氟代碳酸乙二酯(FEC)由于其具有较高的分解电压和抗氧化性,同时具有较好的成膜特性,目前普遍用于高电压锂离子电池电解液中以保证高电压电池的循环性能。但FEC作为高电压电池的电解液的添加剂,也存在较多问题。其高温特性较差,在高温下容易分解产生游离酸(HF),容易导致电池在高温循环后厚度膨胀和内阻增长较大;同时由于其在高温下分解产生游离酸,会进一步加剧高电压正极的金属离子溶出,会进一步劣化高电压锂离子电池长时间高温存储性能。

[0008] 为了解决含有氟代碳酸乙烯酯添加剂的锂离子电池在高温存储过程中的胀气问题,申请号为CN201110157665的中国专利采用在电解液中通过添加有机二腈类物质(NC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CN,其中n=2~4)的方法。这种方法虽然可以在一定程度上改善锂离子电池的高温存储性能,但该方法却受到一定的限制。例如当要求循环性能与高温存储性能同时进一步

提高时,这两种结果会出现矛盾。

[0009] 美国专利US 2008/0311481A1(Samsung SDI Co.,Ltd)公开含有两个腈基的醚/芳基化合物,改善电池在高电压和高温条件下的气胀,改善高温存储性能,其电池性能有待进一步改进。

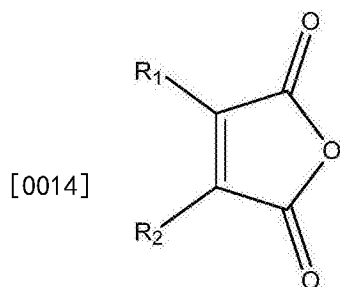
[0010] 有鉴于此,确有必要提供一种改善高电压下稳定性好、同时兼顾循环和高温性能的电解液方法。

### 发明内容

[0011] 本发明针对以上背景技术,提供一种高电压锂离子电池的电解液及一种锂离子电池,高电压锂电池的充电截止电压大于4.2V而不高于4.5V。

[0012] 为了实现上述目的,本发明通过以下技术方案来实现:

[0013] 一种高电压锂离子电池用非水电解质溶液,其包括非水溶剂和溶于该非水溶剂的锂盐以及添加剂,所述添加剂包括3-己烯二腈、含不饱和双键的环状酸酐以及氟碳表面活性剂;所述不饱和双键的环状酸酐包含具有结构式I所示的化合物中的至少一种:



结构式 I

[0015] 结构式I式中 $R_1, R_2$ 表示氢或1~5个碳原子的烷基。

[0016] 所述含氟表面活性剂包括结构是 $Rf_3O(CH_2CH_2O)_nR_1$ 的氟碳表面活性剂,其中 $Rf_3$ 是碳原子数为2~18的含氟烷基, $R_1$ 是氢原子或者碳原子数为1~4的烷基, $n=1\sim 25$ 。

[0017] 还包括氟代碳酸乙烯酯,所述氟代碳酸乙烯酯的含量按电解液的总重量计为1%~6%重量百分比。

[0018] 所述非水有机溶剂选自碳酸乙烯酯、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、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、 $\delta$ -戊内酯、 $\epsilon$ -己内酯中的一种或两种以上。

[0019] 所述锂盐选自六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、双氟草酸硼酸锂、双草酸硼酸锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂和双氟磺酰亚胺锂盐中的一种或两种以上。

[0020] 所述3-己烯二腈在电解液中的质量百分含量为0.1%~5%;所述含氟表面活性剂的质量百分含量为0.001%~2%。

[0021] 所述具有式I所示化合物在电解液中的质量百分含量为0.1%~2%。

[0022] ,所述电解液还含有己二腈、丁二腈、1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1,3-丙烯磺内酯中的一种或几种添加剂,且上述各添加剂在电解液中的质量百分比各自为0.1~5%。

[0023] 一种锂电池,包括正极、负极和置于正极与负极之间的隔膜,还包括本发明所述的高电压锂离子电池的非水电解质溶液。

[0024] 所述正极的活性物质为: $\text{Li Ni}_x \text{Co}_y \text{Mn}_z \text{L}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ ,其中,L为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe, $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$ 。

[0025] 正极的活性物质为 $\text{LiCo}_x\text{Li}_{1-x}\text{O}_2$ ,其中,L为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe, $0 < x \leq 1$ 。

[0026] 本发明的高电压锂离子电池的电解液的有益效果为:

[0027] (1)添加剂中0.1%~5%的3-己烯二腈,可以和金属离子发生络合作用,降低电解液分解,抑制金属离子溶出,保护正极,提高电池高温性能。

[0028] (2)添加剂中0.1%~2%的式I所示结构化合物,具有在正负极成膜的作用,在正极表面形成稳定膜,能够降低正极氧化电解液,抑制高温胀气,改善了高电压下的高温存储性能;同时可以吸收电解液中的 $\text{H}_2\text{O}$ 、HF,改善HF对电解液的催化分解;此外,还能在负极表面形成致密的SEI膜,抑制了PC的剥离,改善了高电压下的循环性能。

[0029] (3)非离子型氟碳表面活性剂对溶剂的润湿性能高度有效,故能提高非水电解液与电极之间的润湿性和在该界面的离子扩散性,优化电池性能。

[0030] (4)添加剂中1%~6%的氟代碳酸乙烯酯(FEC),其具有较高的分解电压和抗氧化性,同时在负极可以形成优良的SEI,保证高电压电池具有优良的循环性能。

[0031] (5)本发明的高电压锂离子电池电解液具有使得高电压锂离子电池获得优良的循环性能和高温性能的有益效果。

[0032] (6)高电压电池的电解液中通过含有3-己烯二腈、含不饱和双键的环状酸酐(结构式I)、表面活性剂和氟代碳酸乙烯酯(FEC)等多种添加剂的优化组合,确保高电压电池获得优良的循环性能,同时有效改善高电压电池的高温存储性能,明显地抑制高电压高温存储下的电池产气。

[0033] 本发明的技术原理是:

[0034] 当3-己烯二腈在非水电解液中的质量百分含量低于0.1%时,其与正极活性材料中过渡金属元素形成的络合结构不够致密,无法有效抑制非水电解液与正极活性材料之间的氧化还原反应,从而无法改善锂离子电池的高温存储性能和循环性能;当3-己烯二腈在非水电解液中的质量百分含量高于5%时,其与正极活性材料中的过渡金属元素形成的络合层过厚,引起阴极阻抗显著增加,会导致锂离子电池的循环性能变差。

[0035] 当式I所示结构化合物在非水电解液中的质量百分含量低于0.1%时,在正负极没有起到很好的成膜作用;当含量过高时,阻抗增大明显,劣化电池性能。

[0036] 当非离子型碳表面活性剂低于0.001%,达不到对电解液润湿性能的改善效果;当含量大于2%,电解液色度偏高,同时劣化电池性能。

[0037] 当氟代碳酸乙烯酯(FEC)的含量小于1%时,其在负极的成膜效果较差,对循环起不到应有的改善作用,当含量大于6%时,其在高温下容易分解产气,导致电池气胀严重,劣化高温存储性能。

[0038] 己二腈、丁二腈是可以和金属离子发生络合作用的二腈化合物,降低电解液分解,抑制金属离子溶出,保护正极,可以进一步提高高电压锂离子电池的高温性能。

## 具体实施方式

[0039] 下面通过示例性的实施例对本发明进行进一步的阐述;但本发明的范围不应局限于实施例的范围,任何不偏离本发明主旨的变化或改变能够为本领域的技术人员所理解,都在本发明的保护范围以内。

#### [0040] 实施例1

[0041] 高电压锂离子电池的制备,根据电池的容量设计(1640mAh),正负极材料容量确定涂布面密度。正极活性物质购自湖南杉杉高电压钴酸锂材料;负极活性物质购自江西紫宸科技。其正极制备步骤、负极制备步骤、电解液制备步骤、隔膜制备步骤和电池组装步骤说明如下;

[0042] 所述正极制备步骤为:按96.8:2.0:1.2的质量比混合高电压正极活性材料钴酸锂,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100-150 $\mu\text{m}$ 之间;

[0043] 所述负极制备步骤为: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100-150 $\mu\text{m}$ 之间;

[0044] 所述电解液制备步骤为:将碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯按体积比为EC:EMC:DEC=1:1:1进行混合,混合后加入浓度为1.15mol/L的六氟磷酸锂,加入基于电解液总重量2wt%3-己烯二腈( $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2$ )、0.5wt%的马来酸酐、0.5%氟碳表面活性剂A1.1、4wt%的氟代碳酸乙烯酯(FEC)。

[0045] 所述隔膜制备步骤为:采用聚丙烯、聚乙烯和聚丙烯三层隔离膜,厚度为20 $\mu\text{m}$ ;

[0046] 锂离子电池的制备:将制得的正极片、隔膜、负极片按顺序叠好,使隔膜处于正负极片中间,卷绕得到裸电芯;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池中,封装、静置、化成、整形、容量测试,完成锂离子电池的制备(454261PL-1640)。

[0047] 1)常温循环性能测试:在25 $^{\circ}\text{C}$ 下,将化成后的钴酸锂电池用1C恒流恒压充至4.45V,然后用1C恒流放电至3.0V。充/放电500次循环后计算第500次循环容量的保持率,计算公式如下:

[0048] 第500次循环容量保持率(%)=(第500次循环放电容量/第一次循环放电容量) $\times$ 100%;

[0049] 2)高温储存性能:将化成后的电池在常温下用0.5C恒流恒压充至4.45V,测量电池初始厚度,初始放电容量,然后在85 $^{\circ}\text{C}$ 储存4h,热测电池最终厚度,计算电池厚度膨胀率;之后以0.5C放电至3.0V测量电池的保持容量和恢复容量。计算公式如下:

[0050] 电池厚度膨胀率(%)=(最终厚度-初始厚度)/初始厚度 $\times$ 100%;

[0051] 电池容量保持率(%)=保持容量/初始容量 $\times$ 100%;

[0052] 电池容量恢复率(%)=恢复容量/初始容量 $\times$ 100%。

#### [0053] 2、实施例2~12

[0054] 实施例2~12和对比例1~6,除了电解液中溶剂组成、添加剂组成与含量(基于电解液总重量)按表1所示添加外,其它均与实施例1相同。表1为电解液添加剂的各组分含量表和电池性能测试结果。表中PP为丙酸丙酯,GBL为丁内酯,EP为丙酸乙酯,1,3-PS为1,3-丙

烷磺内酯,AN为己二腈,SN为丁二腈,DTD为硫酸乙烯酯。MA为马来酸酐,2-MA为2-甲基马来酸酐,

[0055] DMA为2,3-二甲基马来酸酐。

[0056] 各实施例中的氟碳表面活性剂:

[0057] A<sub>1</sub>为CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>H;

[0058] A<sub>2</sub>为CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>16</sub>CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;

[0059] A<sub>3</sub>为CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>25</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;

[0060] 表1,为实施例1-12以及对比例1-6制备的锂电池测试数据统计

[0061]

实施例	溶剂组成	C6H6N 2 (%)	添加剂及含量				常 温 循 环 500 周 保 持 率 (%)	高温储存厚度膨胀率 85°C 4h 储存 (0.5C/CCCV~4.45V)		
			式 I 化 合 物 (%)	氟 碳 表 面 活 性 剂 (%)	FE C (%)	其 他 添 加 剂 (%)		厚 度 膨 胀 率 (%)	容 量 保 持 率 (%)	容 量 恢 复 率 (%)
实 施 例 1	EC:EMC:DEC=1: 1:1	2.5	MA: 0.5	A <sub>1</sub> : 0.5	3.5	—	58. 2	19.1	67.6	76.4
实 施 例 2	EC:EMC:DEC=1: 1:1	2.5	MA: 2	A <sub>1</sub> : 0.5	3.5	—	55. 1	20.9	64.9	73.9
实 施 例 3	EC:EMC:DEC=1: 1:1	2.5	2-MA : 1	A <sub>1</sub> : 0.5	3.5	—	60. 7	18.6	65.8	75.5
实 施 例 4	EC:EMC:DEC=1: 1:1	2.5	DMA : 0.5	A <sub>2</sub> : 0.08	3.5	—	63. 6	17.8	66.8	77.1

[0062]

实 施 例 5	EC:EMC:DEC=1: 1:1	4	2-MA : 1	A1: 0.5	3.5	—	68: 1	12.9	70.6	81.1
实 施 例 6	EC:EMC:DEC=1: 1:1	2	DMA : 0.5	A3: 0.1	3.5	1.3-PS : 3 AN: 1.5 DTD: 0.5	80: 1	9.8	78.8	88.1
实 施 例 7	EC:PC:DEC:PP= 25:15:40:20	2	DMA : 0.5	A3: 0.1	3.5	1.3-PS : 3 AN: 1.5 DTD: 0.5	81: 1	6.6	80.9	90.7
实 施 例 8	EC:PC:DEC:PP= 25:15:40:20	4	2-MA : 1	A2: 0.8	3.5	1.3-PS : 3 DTD: 0.5	78: 6	7.9	78.9	88.7
实 施 例 9	EC:PC:DEC:PP= 25:15:40:20	2	2-MA : 1	A1: 0.8	3.5	1.3-PS : 3 DTD: 0.5 SN: 2	80: 6	5.8	80.1	90.2
实 施 例 1 0	EC:PC:DEC:PP= 25:15:40:20	2	2-MA : 1	A1: 0.01	3.5	1.3-PS : 3 AN: 1.5 DTD: 0.5	81: 5	4.6	81.2	90.6
实 施 例 1 1	EC:PC:DEC:PP= 25:15:40:20	3	DMA : 0.5	A2: 0.05	5	1.3-PS : 3 SN: 1.5	79: 3	8.7	78.7	88.9
实 施 例 1 2	EC:PC:DEC:PP:GB L=25:15:30:15:15	3	DMA : 0.5	A2: 0.05	5	1.3-PS : 3 SN: 1.5	79: 1	4.8	80.8	90.6



[0063]

对 比 例 1	EC:EMC:DEC= 1:1:1	—	—	—	3.5	1,3-PS :3 AN: 1.5 DTD: 0.5	46. 6	46.6	48.1	57.9
对 比 例 2	EC:EMC:DEC= 1:1:1	2.5	—	—	3.5	1,3-PS :3 AN: 1.5 DTD: 0.5	66. 8	18.9	71.6	81.1
对 比 例 3	EC:EMC:DEC= 1:1:1	—	DMA: :0.5	—	3.5	1,3-PS :3 AN: 1.5 DTD: 0.5	47. 1	26.5	66.8	76.1
对 比 例 4	EC:PC:DEC:PP= 25:15:40:20	—	2-MA : 1	A2: 0.8	3.5	1,3-PS :3 DTD: 0.5	38. 1	28.9	61.5	71.6
对 比 例 5	EC:PC:DEC:PP= 25:15:40:20	4	—	A2: 0.8	3.5	1,3-PS :3 DTD: 0.5	75. 6	15.8	73.9	84.1
对 比 例 6	EC:PC:DEC:PP= 25:15:40:20	4	2-MA : 1	—	3.5	1,3-PS :3 DTD: 0.5	68. 5	8.1	75.7	85.8

[0064] 实施例6同对比例1~3比较:不含3-己烯二腈,2,3-二甲基马来酸酐(DMA)和氟碳表面活性剂的对比例1,85℃储存性能最差,气胀最明显,常温循环500周保持率低。

[0065] 对比例2中不含2,3-二甲基马来酸酐(DMA)和氟碳表面活性剂,在对比例1的基础上增加了3-己烯二腈,其常温循环和高温储存性能有较明显提升。说明3-己烯二腈的存在可以保护正极,抑制金属离子溶解,提升循环和高温性能。对比例3中不含3-己烯二腈和氟碳表面活性剂,气胀明显,循环差。

[0066] 实施例8同对比例4、对比例5和对比例6比较:对比例4中不含3-己烯二腈,同时不含有常规的双腈添加剂,正极不能得到更好的保护,致使循环和高温性能劣化。对比例5中不含2-MA(2-甲基马来酸酐),循环性能与实施例8相当,高温储存性能劣化,说明2-甲基马来酸酐的存在可以改善高温储存性能,但是对常温循环性能无明显改善。对比例6中不含氟碳表面活性剂,高温储存性能与实施例8相当,常温循环相比实施例8降低了近10%,说明氟碳表面活性剂的存在可以提升电池的循环性能。

[0067] 进一步地通过各实施例与对比例1-6进行对比,发现含有3-己烯二腈(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)、式I化合物、氟碳表面活性剂和氟代碳酸乙烯酯等添加剂组合能有效改善高电压钴酸锂电池的

循环性能和高温储存性能。

[0068] 进一步还可以添加1,3-丙烷磺酸内酯,二腈化合物等多种添加剂的优化组合,确保高电压电池获得优良的循环性能,同时有效改善高电压电池的高温存储性能,明显地抑制了高电压高温存储后电池的气胀,达到了应用的需求。

[0069] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书内容所作的等同变换,或直接或间接运用在相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。