



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104617333 B

(45)授权公告日 2017. 10. 24

(21)申请号 201510004643.8

(22)申请日 2015.01.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104617333 A

(43)申请公布日 2015.05.13

(73)专利权人 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 林木崇 谌谷春 胡时光

(74)专利代理机构 深圳鼎合诚知识产权代理有限公司 44281

代理人 彭家恩 罗瑶

(51)Int.Cl.

H01M 10/0567(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 101652894 A, 2010.02.17, 说明书第43页-79页、第84页-125页、第175-179页, 表10.

CN 101826637 A, 2010.09.08, 权利要求1-11, 实施例1, 比较例4.

US 2010099018 A1, 2010.04.22, 全文.

CN 101646648 A, 2010.02.10, 全文.

审查员 张锐峰

权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

一种非水电解液及锂离子二次电池

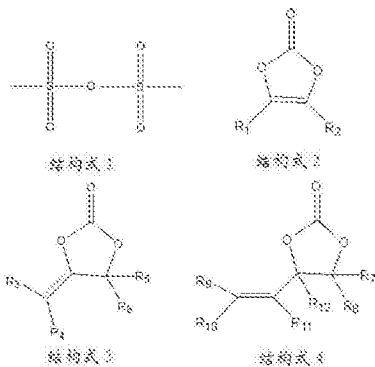
(57)摘要

本发明公开了一种非水电解液及锂离子二次电池,所述非水电解液包含非水有机溶剂、锂盐及以下的(A)和(B):(A)结构式1所示的甲基磺酸酐;(B)选自结构式2所示的碳酸亚乙烯酯化合物、结构式3所示的亚甲基碳酸乙烯酯化合物、结构式4所示的乙烯基碳酸乙烯酯化合物的至少一

极形成良好的SEI膜,另一方面能降低电池阻抗,从而使得锂离子二次电池具有良好的充放电循环特性和低温性能以及高温存储性能。

种化合物;

其中,

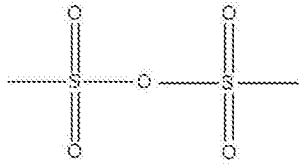


结构式2、3、4中, R1~R12各自独立地选自氢原子、卤素或碳原子数为1~5的烷基。本发明的非水电解液用于锂离子二次电池中,一方面能在电池负

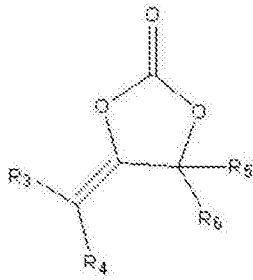
1. 一种锂离子二次电池非水电解液, 包含非水有机溶剂、锂盐, 其特征在于, 还包含以下的 (A) 和 (B):

(A) 结构式1所示的甲基磺酸酐;

(B) 结构式3所示的亚甲基碳酸乙烯酯化合物;



结构式 1



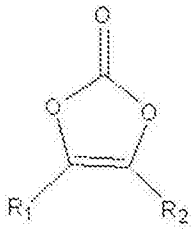
结构式 3

其中, 结构式3中, R<sub>3</sub>~R<sub>6</sub>各自独立地选自氢原子、卤素或碳原子数为1~5的烷基;

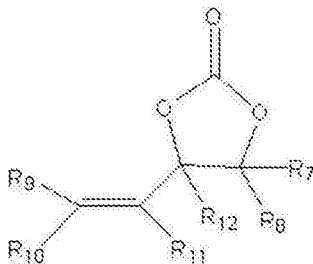
所述 (A) 占电解液总重量的0.1%~5%;

所述 (B) 占电解液总重量的0.2%~5%。

2. 根据权利要求1所述的非水电解液, 其特征在于, 所述 (B) 还包括: 选自结构式2所示的碳酸亚乙烯酯化合物和/或结构式4所示的乙烯基碳酸乙烯酯化合物;



结构式 2



结构式 4

其中, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>7</sub>~R<sub>12</sub>各自独立地选自氢原子、卤素或碳原子数为1~5的烷基。

3. 根据权利要求1或2所述的非水电解液, 其特征在于, 所述 (A) 占电解液的总重量与 (B) 占电解液的总重量之间的比值大于或等于0.2。

4. 根据权利要求1或2所述的非水电解液, 其特征在于, 所述 (B) 为碳酸亚乙烯酯、亚甲

基碳酸乙烯酯和乙烯基碳酸乙烯酯中的至少一种化合物。

5. 根据权利要求1或2所述的非水电解液,其特征在于,还包括1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯和1,3-丙烯磺内酯中的至少一种化合物。

6. 根据权利要求1或2所述的非水电解液,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、碳酸甲乙酯和碳酸甲丙酯中的一种或两种以上。

7. 根据权利要求1或2所述的非水电解液,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、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。

8. 一种锂离子二次电池,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1-7任一项所述的非水电解液。

9. 根据权利要求8所述的锂离子二次电池,其特征在于,所述正极的活性物质的结构式选自:

$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{L}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ , 其中,  $0.2 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 0.8$ ,  $0 \leq z \leq 0.8$ , L为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe; 或  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ , 其中,  $0 < x \leq 1$ ; 或  $\text{LiCo}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ , 其中,  $0 < x \leq 1$ , M为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe。

## 一种非水电解液及锂离子二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池电解液技术领域,更具体地说,涉及一种可用于锂离子二次电池中的非水电解液及使用该非水电解液的锂离子二次电池。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池与其他电池相比,具有质量轻、体积小、工作电压高、能量密度高、输出功率大、充电效率高、无记忆效应和循环寿命长等优点,目前已经成为了3C电池和动力汽车电池的首选。在过去十年,3C电池的的稳定增长带动了锂电池行业的快速发展。3C领域的锂离子二次电池,要求具有比能量密度高、循环性能和高温性能好的特点;而在动力汽车领域,动力锂离子电池要求具有优异的高低温性能、长寿命循环性能、长期存储性能和安全性能的特点。

[0003] 钴酸锂材料因其高的比能量密度和良好的循环性能,一直是3C领域锂离子电池的首选正极材料,但钴酸锂作为正极材料的缺点是其安全性差,且价格高。三元镍钴锰材料和磷酸铁锂材料因其优良的循环性能和安全性成为目前动力锂离子电池的主流正极材料;三元材料动力锂离子电池具有能量密度高,常温循环和低温性能优良,安全性好的优点,缺点是高温性能不足;磷酸铁锂材料动力锂离子电池具有循环性能和高温性能优异,安全性优异的优点,缺点是低温性能不足,能量密度较低。无论对于哪种材料的锂离子电池,电解液是影响电池各项电化学性能的关键因素,特别地,电解液中的添加剂对电池的各项性能发挥尤其重要。

[0004] 目前3C领域普遍使用的是钴酸锂电池,而且越来越多的使用高电压钴酸锂电池。随着锂离子电池的能量密度要求不断提高,电池越来越要求高容量化,这就要求电池的正、负极面密度和压实密度不断提高,随之带来的就是电池的阻抗不断增大。

[0005] 而在动力锂离子电池领域,为了保证优异的循环性能,电解液中一般会选择碳酸亚乙烯酯(VC)、亚甲基碳酸乙烯酯或乙烯基碳酸乙烯酯等作为成膜添加剂。因为这三类添加剂在电池首次充电时,能在石墨负极形成优良的SEI膜,该SEI膜致密性好,热稳定性好,能明显抑制电解液在负极的还原分解,大大提高了循环过程中负极的稳定性,从而大大提高了电池的循环寿命,特别是高温下的循环寿命。但这类成膜添加剂在使用时,也有明显的缺点,就是其分解所形成的SEI膜阻抗较大,直接导致了电池直流内阻(DCIR)的增大和低温性能的明显劣化,且这两个性能会随着成膜添加剂含量的提高,劣化更明显。因此,在动力电池中,使用碳酸亚乙烯酯(VC)、亚甲基碳酸乙烯酯和乙烯基碳酸乙烯酯等添加剂来改善循环的同时,要解决这些添加剂所带来的高阻抗的问题。

[0006] 为了解决3C领域小电芯因高容量所带来的高阻抗问题和动力电池领域电解液因使用VC、亚甲基碳酸乙烯酯、乙烯基碳酸乙烯酯等所带来的高阻抗问题,需要在这两个领域的电池电解液体系中使用能降低阻抗的添加剂。电解液中使用降低阻抗添加剂,可以降低电池的阻抗,降低充放电过程中的DCIR,提高低温性能,高温性能和循环性能。

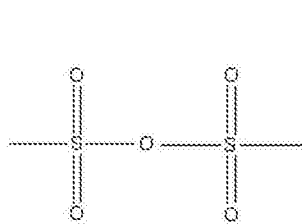
## 发明内容

[0007] 本发明提供一种可用于锂离子二次电池中的非水电解液,该非水电解液的常温和高温循环性能优良、阻抗较低、低温性能和高温性能良好;并在此基础上,提供一种使用该非水电解液的锂离子二次电池,其具有优良的综合性能。

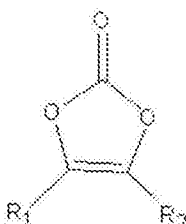
[0008] 根据本发明的第一方面,本发明提供一种锂离子二次电池非水电解液,包含非水有机溶剂、锂盐,还包含以下的(A)和(B):

[0009] (A) 结构式1所示的甲基磺酸酐;

[0010] (B) 选自结构式2所示的碳酸亚乙烯酯化合物、结构式3所示的亚甲基碳酸乙烯酯化合物、结构式4所示的乙烯基碳酸乙烯酯化合物的至少一种化合物;

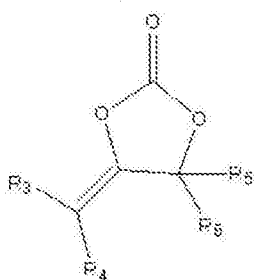


结构式 1

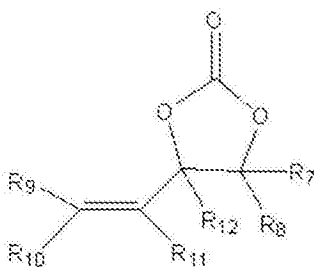


结构式 2

[0011]



结构式 3



结构式 4

[0012] 其中,结构式2、3、4中, $R_1 \sim R_{12}$ 各自独立地选自氢原子、卤素或碳原子数为1~5的烷基。

[0013] 作为本发明的优选方案,所述(A)占电解液总重量的0.1%~5%。

[0014] 作为本发明的优选方案,所述(B)占电解液总重量的0.2%~5%。

[0015] 作为本发明的优选方案,所述(A)占电解液的总重量与(B)占电解液的总重量之间的比值大于或等于0.2。

[0016] 作为本发明的优选方案,所述(B)为碳酸亚乙烯酯、亚甲基碳酸乙烯酯和乙烯基碳酸乙烯酯中的至少一种化合物。

[0017] 作为本发明的优选方案,还包括1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯和1,3-丙烯磺内酯中的至少一种化合物。

[0018] 作为本发明的优选方案,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、碳酸甲乙酯和碳酸甲丙酯中的一种或两种以上。

[0019] 作为本发明的优选方案,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、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] 根据本发明的第二方面,本发明提供一种锂离子二次电池,包括正极、负极和置于正极与负极之间的隔膜,还包括第一方面所述的非水电解液。

[0021] 作为本发明的优选方案,所述正极的活性物质的结构式选自:

[0022]  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{L}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ , 其中,  $0.2 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 0.8$ ,  $0 \leq z \leq 0.8$ , L为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe;或 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ , 其中,  $0 < x \leq 1$ ;或 $\text{LiCo}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ , 其中,  $0 < x \leq 1$ , M为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe。

[0023] 本发明的非水电解液中含有甲基磺酸酐,可以在负极形成SEI膜,并且所形成的SEI膜阻抗较低,保证锂离子电池获得优良的低温性能和高温性能;电解液中的VC、亚甲基碳酸乙烯酯或乙烯基碳酸乙烯酯等能够在负极形成优良的SEI膜,保证锂离子电池获得优良的常温和高温循环性能,因此本发明的非水电解液具有使锂离子电池获得优良的循环性能、较低的阻抗、优良的低温性能和高温性能的有益效果。

[0024] 需要特别指出的是,在申请号为CN200610088591.8的专利中,采用磺酸酐作为电解液添加剂在4.35V三元镍钴锰电池中的使用,所使用的磺酸酐为丁烷磺酸酐和丁烷戊烷磺酸酐,指出它们的作用是抑制电池的内部产气,提高电池的高温性能。此外,在专利号JP3760539中有特别提到磺酸酐类添加剂可以有效形成SEI膜,抑制电解液在负极的分解,改善电池的循环性能。这些专利中提及的磺酸酐一般都是用于提高高温性能和循环性能,并没有提及到磺酸酐降低阻抗的作用,更没有提及使用甲基磺酸酐来降低阻抗、改善电池性能的案例。本发明与专利CN200610088591.8和JP3760539所不同的是,在于创新性的选择甲基磺酸酐作为锂电池电解液添加剂,降低了电池阻抗,并且在磺酸酐的同类物质中,只有甲基磺酸酐具有降低电池阻抗的效果,因为甲基磺酸酐的有机基团最小。电解液中使用甲基磺酸酐作为添加剂,不仅可以降低电池阻抗,而且还改善电池的高低温度性能和循环性能,特别是高温循环性能。

## 具体实施方式

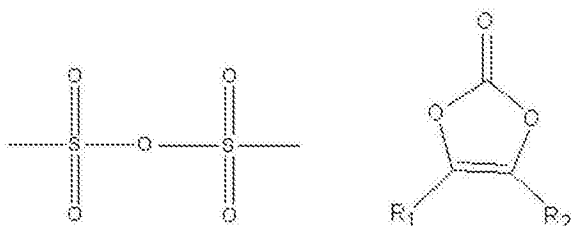
[0025] 为使本发明的目的、内容和效果更加清楚了,以下通过具体实施方式对本发明进行详细描述。

[0026] 本发明的关键在于,发明人将甲基磺酸酐加入含有碳酸亚乙烯酯等添加剂的非水电解液中后,惊奇地发现甲基磺酸酐能够显著地降低由碳酸亚乙烯酯等添加剂带来的电池阻抗较高的问题。也就是说,发明人通过将甲基磺酸酐与碳酸亚乙烯酯等添加剂组合使用,制得了一种能降低电池阻抗的非水电解液,在保证电池优良的循环性能的同时,获得优良的低温性能和高温性能。

[0027] 本发明的一个实施方案中的非水电解液,包含非水有机溶剂、锂盐及如下化合物(A)和(B):

[0028] (A) 结构式1所示的甲基磺酸酐;

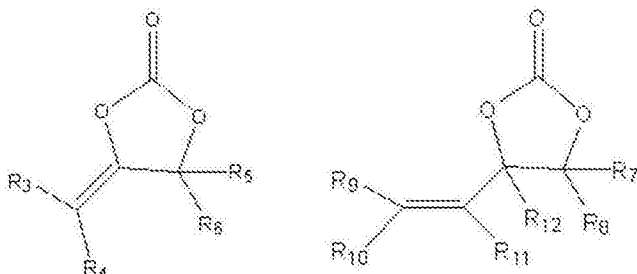
[0029] (B) 选自结构式2所示的碳酸亚乙烯酯化合物、结构式3所示的亚甲基碳酸乙烯酯化合物和结构式4所示的乙烯基碳酸乙烯酯化合物中的至少一种化合物;



结构式 1

结构式 2

[0030]



结构式 3

结构式 4

[0031] 其中,结构式2、3、4中, $R_1 \sim R_{12}$ 各自独立地选自氢原子、卤素或碳原子数为1~5的烷基。

[0032] 优选地,上述化合物(B)为碳酸亚乙烯酯、亚甲基碳酸乙烯酯和乙烯基碳酸乙烯酯中的至少一种化合物。

[0033] 上述化合物(B)是常用在非水电解液中以形成SEI膜的添加剂,它们的加入能够提高电池循环性能,尤其是高温循环性能,但是其分解所形成的SEI膜阻抗较大,直接导致了电池的整体阻抗增大,从而导致低温性能和倍率充放电性能的明显劣化。而本发明中,添加甲基磺酸酐能够降低阻抗,改善低温性能和高温性能。

[0034] 本发明的一个优选的实施方案中,结构式1所示的甲基磺酸酐占电解液总重量的0.1%~5%,当甲基磺酸酐含量小于0.1%时,成膜效果较差,不能有效降低电池阻抗;而当含量大于5%时,在负极所形成的SEI膜较厚,反而会增大电池阻抗,劣化电池性能。

[0035] 本发明的一个优选的实施方案中,化合物(B)占电解液总重量的0.2%~5%。当化合物(B)的含量小于0.2%时,在负极形成的SEI膜较薄,不够致密,在循环过程中自我修复能力较差,对循环起不到应有的改善作用;当含量大于5%时,电池的阻抗会明显增大,导致电池的低温性能严重恶化。

[0036] 本发明的一个优选的实施方案中,化合物(A)占电解液的总重量与化合物(B)占电解液的总重量之间的比值大于或等于0.2。当比值小于0.2,说明甲基磺酸酐的含量较低,对降低阻抗起不到应有的改善效果,对改善低温性能和高温性能也就起不到应有的改善效果。但是一般而言比值不宜过高,如果过高可能说明化合物(B)的含量不足,导致在负极形成的SEI膜较薄,不够致密,在循环过程中自我修复能力较差,对循环起不到应有的改善作用。

[0037] 本发明的一个优选的实施方案中,非水电解液中还包含1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯和1,3-丙烯磺内酯中的一种或两种以上。这些化合物一般具有在正、负极成膜的作用,可以有效的抑制电池高温存储后的气胀,改善高温性能。

[0038] 本发明中的非水有机溶剂,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、碳酸甲乙酯和碳酸甲丙酯中的一种或两种以上。

[0039] 本发明中的锂盐电解质,选自六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、双氟草酸硼酸锂、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。

[0040] 本发明中,锂离子二次电池正极的活性物质选自:

[0041]  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{L}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ ,其中, $0.2 \leq x \leq 0.8$ , $0 \leq y \leq 0.8$ , $0 \leq z \leq 0.8$ ,L为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe,例如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 等,优选为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ;或 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ ,其中, $0 < x \leq 1$ ,优选为 $\text{LiFePO}_4$ ;或 $\text{LiCo}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ,其中, $0 < x \leq 1$ ,M为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe,优选为 $\text{LiCoO}_2$ 。

[0042] 下面通过具体实施例和对比例对本发明进行更具体详细地说明,这些实施例和对比例不是对本发明保护范围的限制。

[0043] 实施例1

[0044] 本实施例锂离子电池的制备方法,包括正极制备步骤、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。

[0045] 所述正极制备步骤为:按96.8:2.0:1.2的质量比混合正极活性材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、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 $\mu\text{m}$ 之间。

[0046] 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,极板的厚度在120-150 $\mu\text{m}$ 之间。

[0047] 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甲酯按体积比为EC:EMC:DMC=3:3:4进行混合,混合后加入浓度为1.1mol/L的六氟磷酸锂,加入基于电解液总重量的0.2wt%的碳酸亚乙烯酯和0.1wt%的甲基磺酸酐。

[0048] 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 $\mu\text{m}$ 。

[0049] 电池组装步骤为:在正极板和负极板之间放置厚度为20 $\mu\text{m}$ 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方形铝制金属壳中,将正负极的引出线分别焊接在盖板的相应位置上,并用激光焊接机将盖板和金属壳焊接为一体,得到待注液的电芯;将上述制备的电解液通过注液孔注入电芯中,电解液的量要保证充满电芯中的空隙。

[0050] 然后按以下步骤进行首次充电的常规化成:0.05C恒流充电3min,0.2C恒流充电5min,0.5C恒流充电25min,搁置1hr,整形,补注液,封口,然后进一步以0.2C的电流恒流充电至4.2V,常温搁置24hr后,0.2C恒流恒压充电至4.2V,然后以0.2C的电流恒流放电至3.0V。

[0051] 1) 高温循环性能测试:对于三元和钴酸锂电池,在45 $^{\circ}\text{C}$ 下,将化成后的电池用1C恒流恒压充至4.2V,然后用1C恒流放电至3.0V。对于磷酸铁锂电池,在60 $^{\circ}\text{C}$ 下,将化成后的电池用1C恒流恒压充至3.6V,然后用1C恒流放电至2.0V。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:

[0052] 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%;



[0053] 2) 常温循环性能测试:在25℃下,将化成后的电池用1C恒流恒压充至4.2V(对于磷酸铁锂电池,充至3.6V),然后用1C恒流放电至3.0V(对于磷酸铁锂电池,放至2.0V)。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:

[0054] 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) × 100%;

[0055] 3) 高温储存性能:将化成后的电池在常温下用1C恒流恒压充满,测量电池初始放电容量,然后在60℃储存30天后,以1C放电至3.0V(对于磷酸铁锂电池,放至2.0V),测量电池的保持容量和恢复容量。计算公式如下:

[0056] 电池容量保持率(%) = 保持容量/初始容量 × 100%;

[0057] 电池容量恢复率(%) = 恢复容量/初始容量 × 100%。

[0058] 4) 低温放电性能测试:在25℃下,将化成后的电池用1C恒流恒压充至4.2V(对于磷酸铁锂电池,充至3.6V),然后用1C恒流放电至3.0V(对于磷酸铁锂电池,放至2.0V),记录放电容量。然后1C恒流恒压充满,置于-20℃的环境中搁置12h后,1C恒流放电至3.0V(对于磷酸铁锂电池,放至2.0V),记录放电容量。

[0059] -20℃的低温放电效率值 = 1C放电容量(-20℃) / 1C放电容量(25℃)。

[0060] 5) 常低温DCIR性能测试:在25℃下,将化成后的电池1C充电到半电状态,分别用0.1C,0.2C,0.5C,1C和2C充放十秒,分别记录充放电截止电压;将半电状态的电池置于-10℃下,分别用0.1C,0.2C和0.5C充放十秒,分别记录充放电截止电压。然后,以不同倍率的充放电电流为横坐标(单位:A),以充放电电流所对应的截止电压为纵坐标,做线性关系图(单位:mV)。

[0061] 充电DCIR值 = 不同充电电流与相应截止电压的线性图的斜率值。

[0062] 放电DCIR值 = 不同放电电流与相应截止电压的线性图的斜率值。

[0063] 实施例2-18

[0064] 实施例2-18中,除了添加剂组成、含量(基于电解液总重量)与正极材料按表1所示外,其它均与实施例1相同。表1为电解液添加剂和不同三元正极材料的各组成含量表。

[0065] 表1

[0066]

实施例	甲基磺酸酐	VC	亚甲基碳酸乙烯酯	乙烯基碳酸乙烯酯	其他添加剂	其他三元正极材料
实施例1	0.1%	0.2%	-	-	-	-
实施例2	0.5%	0.5%	-	-	-	-
实施例3	5%	0.5%	-	-	-	-
实施例4	1%	1%	-	-	-	-
实施例5	5%	1%	-	-	-	-
实施例6	1%	3%	-	-	-	-
实施例7	5%	3%	-	-	-	-
实施例8	1%	5%	-	-	-	-
实施例9	5%	5%	-	-	-	-
实施例10	0.5%	-	1%	-	-	-
实施例11	5%	-	1%	-	-	-
实施例12	0.5%	-	-	1%	-	-
实施例13	5%	-	-	1%	-	-
实施例14	3%	3%	-	-	1,3-丙烷磺内酯: 1%	-
实施例15	1	1	-	-	-	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$
实施例16	5	5	-	-	-	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$
实施例17	1	1	-	-	-	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$
实施例18	5	5	-	-	-	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$

[0067] 对比例1-6

[0068] 对比例1-6中,除了添加剂组成与含量(基于电解液总重量)按表2所示添加外,其它均与实施例1相同。表2为电解液添加剂的各组分含量表。

[0069] 表2

[0070]

对比例	VC	亚甲基碳酸 乙烯酯	乙烯基碳酸 乙烯酯	其它添加剂
对比例1	1%	-	-	-
对比例2	3%	-	-	-
对比例3	-	1%	-	-
对比例4	-	-	1%	-
对比例5	1%	-	-	1,3-丙烷磺内酯: 1%
对比例6	1%	-	-	1,3-丙二磺酸酐: 1%

[0071] 实施例1-18和对比例1-6的性能对比

[0072] 表3为实施例1-18与对比例1-6的性能对比表。

[0073] 表3

[0074]

实施例/对 比例	常 温 DCIR (25°C)	低温 DCIR (-10°C)	高温循 环数据 (45°C, 500周)	常温循 环数据 (25°C, 500周)	低温 1C放 电效 率 (-20°C ,%)	高温存储数据 (60°C, 30天)	
			容量保 持率 (%)	容量保 持率 (%)		容量保 持率 (%)	容量恢 复率 (%)
对比例1	69.2	534.2	69.1	72.1	65.3	74.9	81.9
对比例2	71.7	557.9	70.9	75.0	52.8	76.3	84.2
对比例3	69.7	533.2	67.9	74.4	65.6	75.4	82.2
对比例4	70.1	537.9	68.8	74.0	64.8	74.4	82.9
对比例5	73.2	539.9	69.5	74.2	62.4	77.7	85
对比例6	71.8	536.3	70.3	75.3	62.7	75.7	83.2
实施例1	63.7	517.1	72.1	75.5	70.1	76.5	85.1
实施例2	62.4	511.4	73.1	78.9	75.3	80.4	86.4
实施例3	58.4	468.9	76.9	82.0	80.7	82.5	87.2

[0075]

实施例4	64.1	515.8	75.5	80.1	71.3	80.4	89.1
实施例5	60.0	478.7	79.5	83.9	79.9	83.8	89.9
实施例6	66.0	530.0	82.6	86.0	66.9	83.6	89.5
实施例7	61.9	499.1	84.5	86.9	74.2	84.7	91.1
实施例8	69.1	533.0	79.1	81.8	65.8	80.9	86.2
实施例9	63.3	528.4	83.6	82.1	69.8	81.7	87.5
实施例10	65.1	508.6	74.6	79.3	74.1	81.9	87.7
实施例11	60.5	465.1	78.9	80.9	79.8	83.2	91.8
实施例12	65.0	513.2	76.7	80.9	74.2	82.3	87.2
实施例13	58.2	459.6	81.5	82.2	79.9	84.8	90.4
实施例14	58.0	459.0	84.7	87.1	74.0	85.4	92.1
实施例15	62.6	512.0	73.8	79.3	73.7	78.6	88.2
实施例16	61.7	524.1	81.9	81.3	70.2	80.1	86.7
实施例17	60.0	504.0	71.9	78.0	75.2	77.7	85.2
实施例18	58.1	508.2	76.7	82.5	72.9	78.2	86.5

[0076] 通过实施例1-18与对比例1-6进行对比,可以发现添加甲基磺酸酐后,不仅可以提高高温性能,而且明显降低阻抗,特别是低温下的阻抗。同时,也可以发现,甲基磺酸酐与碳酸亚乙烯酯(VC)、亚甲基碳酸乙烯酯和乙烯基碳酸乙烯酯分别组合使用后,电池的循环性能,特别是高温循环性能表现更为优异,低温性能也得到了明显提高,特别地对于高温储存性能,改善效果与碳酸亚乙烯酯(VC)和1,3-丙烷磺内酯(PS)的组合相当。

[0077] 实施例19-32

[0078] 实施例19-32中,除了在电池制备方法中将正极活性材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 换成磷酸铁锂正极材料 $\text{LiFePO}_4$ ,电解液的各添加剂组成与含量(基于电解液总重量)按表4所示添加之外,其它均与实施例1相同。表4为实施例19-32的电解液添加剂的各组分重量含量表。

[0079] 表4

[0080]

实施例	甲基磺酸酐	VC	亚甲基碳酸乙烯酯	乙烯基碳酸乙烯酯	其他添加剂
实施例19	0.1%	0.2%	-	-	-
实施例20	0.5%	0.5%	-	-	-

[0081]

实施例21	5%	0.5%	-	-	-
实施例22	1%	1%	-	-	-
实施例23	5%	1%	-	-	-
实施例24	1%	3%	-	-	-
实施例25	5%	3%	-	-	-
实施例26	1%	5%	-	-	-
实施例27	5%	5%	-	-	-
实施例28	0.5%	-	1%	-	-
实施例29	5%	-	1%	-	-
实施例30	0.5%	-	-	1%	-
实施例31	5%	-	-	1%	-
实施例32	3%	3%	-	-	1,3-丙烷磺内酯: 1%

[0082] 对比例7-12

[0083] 对比例7-12中,除了在电池制备方法中将正极活性材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 换成磷酸铁锂正极材料 $\text{LiFePO}_4$ ,添加剂组成与含量(基于电解液总重量)按表5所示添加外,其它均与实施例1相同。表5为电解液添加剂的各组分含量表。

[0084] 表5

[0085]

对比例	VC	亚甲基碳酸 乙烯酯	乙烯基碳酸 乙烯酯	其他添加剂
对比例7	1%	-	-	-
对比例8	3%	-	-	-
对比例9	-	1%	-	-
对比例10	-	-	1%	-
对比例11	1%	-	-	1,3-丙烷磺内酯: 1%
对比例12	1%	-	-	1,3-丙二磺酸酐: 1%

[0086] 实施例19-32与对比例7-12的性能

[0087] 表6为实施例19-32与对比例7-12的性能对比表。

[0088] 表6

[0089]

实施例/对比例	常 温 DCIR (25°C)	低温 DCIR (-10°C)	高温循	常温循	低 温 1C 放 电 效 率 (-20°C ,%)	高温存储数据 (60°C, 30天)	
			环数据 (60°C, 500周) 容量保 持率 (%)	环数据 (25°C, 500周) 容量保 持率 (%)		容量保 持率 (%)	容量恢 复率 (%)
对比例7	72.8	560.9	74	77.2	61	77	85.8
对比例8	75.3	584.6	75.8	80.1	48.5	78.4	88.1
对比例9	73.3	559.9	72.8	79.5	61.3	77.5	86.1
对比例10	73.9	564.6	73.7	79.1	60.5	76.5	86.8
对比例11	77	566.6	74.4	79.3	58.1	79.8	88.9
对比例12	75.6	563	75.2	80.4	58.4	77.8	87.1
实施例19	67.3	543.8	77	80.6	65.8	78.6	89
实施例20	66	538.1	78	84	71	82.5	90.3
实施例21	62	495.6	81.8	87.1	76.4	84.6	91.1
实施例22	68	542.5	80.4	85.2	67	82.5	93
实施例23	63.9	505.4	84.4	89	75.6	85.9	93.8
实施例24	69.9	556.7	87.5	91.1	62.6	85.7	93.4
实施例25	65.5	525.8	89.4	92	69.9	86.8	95
实施例26	72.7	559.7	84	86.9	61.5	83	90.1
实施例27	66.9	555.1	88.5	87.2	65.5	83.8	91.4
实施例28	68.7	535.3	79.5	84.4	69.8	84	91.6
实施例29	64.1	491.8	83.8	86	75.5	85.3	95.7
实施例30	68.6	539.9	81.6	86	69.9	84.4	91.1
实施例31	61.8	486.3	86.4	87.3	74.2	86.9	94.3
实施例32	61.6	485.7	89.6	92.2	71.0	87.5	96

[0090] 通过实施例19-32与对比例7-12进行对比,可以发现添加甲基磺酸酐后,不仅可以提高高温性能,而且明显降低阻抗,特别是低温下的阻抗。同时,也可以发现,甲基磺酸酐与碳酸亚乙烯酯(VC)、亚甲基碳酸乙烯酯和乙烯基碳酸乙烯酯分别组合使用后,低温性能得

到了明显改善,电池的高温性能和循环性能也表现更为优异,特别地对于高温循环,改善效果比碳酸亚乙烯酯(VC)和1,3-丙二磺酸酐的组合更优异。

[0091] 实施例33-46

[0092] 实施例33-46中,除了在电池制备方法中将正极活性材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 换成正极材料 $\text{LiCoO}_2$ ,电解液的各添加剂组成与含量(基于电解液总重量)按表7所示添加之外,其它均与实施例1相同。表7为实施例33-46的电解液添加剂的各组分重量含量表。

[0093] 表7

[0094]

实施例	甲基磺酸酐	VC	亚甲基碳酸乙烯酯	乙烯基碳酸乙烯酯	其他添加剂
实施例33	0.1%	0.2%	-	-	-
实施例34	0.5%	0.5%	-	-	-
实施例35	5%	0.5%	-	-	-
实施例36	1%	1%	-	-	-
实施例37	5%	1%	-	-	-
实施例38	1%	3%	-	-	-
实施例39	5%	3%	-	-	-
实施例40	1%	5%	-	-	-
实施例41	5%	5%	-	-	-
实施例42	0.5%	-	1%	-	-
实施例43	5%	-	1%	-	-
实施例44	0.5%	-	-	1%	-
实施例45	5%	-	-	1%	-
实施例46	3%	3%	-	-	1,3-丙烷磺内酯: 1%

[0095] 对比例13-18

[0096] 对比例13-18中,除了在电池制备方法中将正极活性材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 换成正极材料 $\text{LiCoO}_2$ ,添加剂组成与含量(基于电解液总重量)按表8所示添加外,其它均与实施例1相同。表8为电解液添加剂的各组分含量表。

[0097] 表8

[0098]

对比例	VC	亚甲基碳酸 乙烯酯	乙烯基碳酸 乙烯酯	其他添加剂
对比例13	1%	-	-	-
对比例14	3%	-	-	-
对比例15	-	1%	-	-
对比例16	-	-	1%	-
对比例17	1%	-	-	1,3-丙烷磺内 酯:1%
对比例18	1%	-	-	1,3-丙二磺酸 酐:1%

[0099] 实施例33-46和对比例13-18的性能对比

[0100] 表9为实施例33-46与对比例13-18的性能对比表。

[0101] 表9

[0102]

实施例/对 比例	常温 DCIR (25°C)	低温 DCIR (-10°C)	高温循 环数据 (45°C, 500周)	常温循 环数据 (25°C, 500周)	低温 1C放 电效 率 (-20°C ,%)	高温存储数据 (60°C, 30天)	
			容量保 持率 (%)	容量保 持率 (%)		容量保 持率 (%)	容量恢 复率 (%)
对比例13	65.1	526.5	67.6	70.2	70.1	76.4	83.4
对比例14	67.6	550.2	69.4	73.1	57.6	77.8	85.7
对比例15	65.6	525.5	66.4	72.5	70.4	76.9	83.7
对比例16	66	530.2	67.3	72.1	69.6	75.9	84.4
对比例17	69.1	532.2	68.0	72.3	67.2	79.2	86.5
对比例18	67.7	528.6	68.8	73.4	67.5	77.2	84.7
实施例33	59.6	509.4	70.6	73.6	74.9	78.0	86.6
实施例34	58.3	503.7	71.6	77.0	80.1	81.9	87.9
实施例35	54.3	461.2	75.4	80.1	85.5	84.0	88.7
实施例36	60	508.1	74.0	78.2	76.1	81.9	90.6



[0103]

实施例37	55.9	471	78.0	82.0	84.7	85.3	91.4
实施例38	61.9	522.3	81.1	84.1	71.7	85.1	91.0
实施例39	57.8	491.4	83.0	85.0	79.0	86.2	92.6
实施例40	65	525.3	77.6	79.9	70.6	82.4	87.7
实施例41	59.2	520.7	82.1	80.2	74.6	83.2	89.0
实施例42	61	500.9	73.1	77.4	78.9	83.4	89.2
实施例43	56.4	457.4	77.4	79.0	84.6	84.7	93.3
实施例44	60.9	505.5	75.2	79.0	79.0	83.8	88.7
实施例45	54.1	451.9	80.0	80.3	84.7	86.3	91.9
实施例46	53.9	451.3	83.2	85.2	85.1	86.9	93.6

[0104] 通过实施例33-46与对比例13-18进行对比,可以发现添加甲基磺酸酐后,不仅可以提高高温性能,而且明显降低阻抗,特别是低温下的阻抗。同时,也可以发现,甲基磺酸酐与碳酸亚乙烯酯(VC)、亚甲基碳酸乙烯酯和乙烯基碳酸乙烯酯分别组合使用后,电池的高温性能和循环性能均得到了提高。

[0105] 综上所述,本发明提供的锂离子电池的电解液添加剂中,通过添加碳酸亚乙烯酯类化合物、亚甲基碳酸乙烯酯类化合物或乙烯基碳酸乙烯酯类化合物,进一步添加甲基磺酸酐,在保证电池获得优良的循环性能的同时,可以有效改善电池的低温性能和高温储存性能。此外,还可以进一步添加1,3-丙烷磺酸内酯等添加剂,使得各项性能更加优化。

[0106] 以上内容是结合具体的实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换。