



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103078140 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201310045962. 4

(22) 申请日 2013. 02. 03

(73) 专利权人 宁德新能源科技有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号

(72) 发明人 褚春波 付成华 赵丰刚 王阿忠 叶士特 韩昌隆

(74) 专利代理机构 北京五洲洋和知识产权代理事务所 (普通合伙) 11387

代理人 张向琨 刘春成

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

(56) 对比文件

CN 102856585 A, 2013. 01. 02, 说明书第 14-85 段.

CN 102332607 A, 2012. 01. 25, 说明书第 7-12 段.

审查员 焦延峰

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 1 页

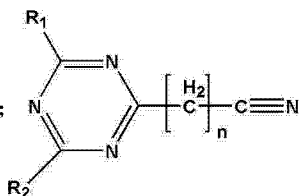
(54) 发明名称

锂离子二次电池及其电解液

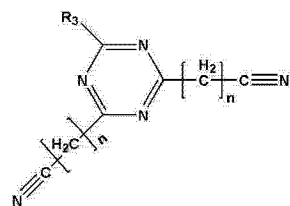
(57) 摘要

本发明提供了一种锂离子二次电池及其电解液。所述锂离子二次电池电解液包括锂盐、非水溶剂、以及至少含有 1, 3- 丙磺酸内酯 (PS)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 以及均三嗪结构化合物的添加剂, 均三嗪结构的化合物由下述通式 (1)、通式 (2) 或通式 (3) 表示:

式 (2) 或通式 (3) 表示:

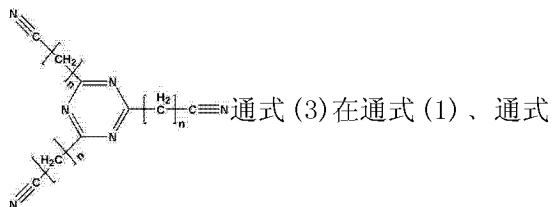


通式 (1)



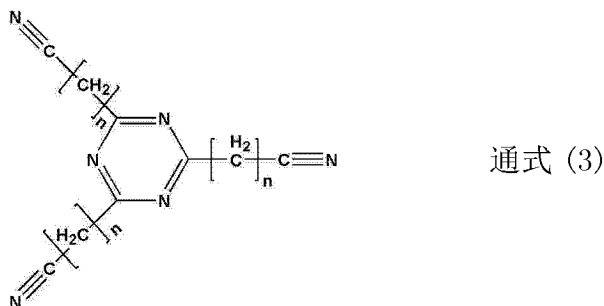
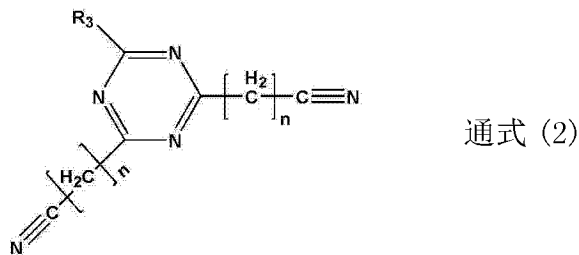
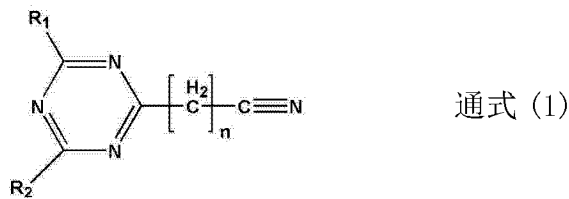
通式

(2) 通式 (3) 在通式 (1)、通式



(2)、通式 (3) 中, n 为 0 ~ 5 的整数, R₁、R₂、R₃ 为氢原子或是 C1 ~ C6 烷基, 烷基上的氢原子可以部分或全部被氟原子取代。所述锂离子二次电池包括: 正极片; 负极片; 间隔于相邻正负极片之间的隔膜; 以及所述的锂离子二次电池电解液。本发

1. 一种锂离子二次电池电解液,包括锂盐、非水溶剂,其特征在于,所述锂离子二次电池电解液还包括至少含有 1,3-丙磺酸内酯(PS)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)以及均三嗪结构化合物的添加剂,均三嗪结构的化合物由下述通式(1)、通式(2)或通式(3)表示;



在通式(1)、通式(2)、通式(3)中, n 为0~5的整数, R_1 、 R_2 、 R_3 为氢原子或是C1~C6烷基,烷基上的氢原子可以部分或全部被氟原子取代;

采用通式(1)的均三嗪结构的化合物包括2-氰基均三嗪、2-乙氰基均三嗪、2-丙氰基均三嗪、2-丁氰基均三嗪、2-戊氰基均三嗪、2-氰基-4-甲基均三嗪、2-氰基-4-氟代甲基均三嗪、2-氰基-4-三氟甲基均三嗪;

采用通式(2)的均三嗪结构的化合物包括2,4-二氰基均三嗪、2,4-二乙氰基均三嗪、2,4-二丙氰基均三嗪、2,4-二丁氰基均三嗪、2,4-二戊氰基均三嗪、2,4-二氰基-6-甲基均三嗪、2,4-二氰基-6-氟代甲基均三嗪、2,4-二氰基-6-三氟甲基均三嗪。

2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池电解液,其特征在于,

采用通式(3)的均三嗪结构的化合物包括2,4,6-三氰基均三嗪、2,4,6-三乙氰基均三嗪、2,4,6-三丙氰基均三嗪、2,4,6-三丁氰基均三嗪、2,4,6-三戊氰基均三嗪。

3. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池电解液,其特征在于,所述均三嗪结构的化合物在电解液中的重量百分含量为0.1%~7%。

4. 根据权利要求3所述的锂离子二次电池电解液,其特征在于,所述均三嗪结构的化合物在电解液中的重量百分含量为0.3%~3%。

5. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池电解液,其特征在于,1,3-丙磺酸内酯在电解液中的重量百分含量为0.3%~10%。

6. 根据权利要求5所述的锂离子二次电池电解液,其特征在于,1,3-丙磺酸内酯在电解液中的重量百分含量为1~5%。

7. 根据权利要求 1 所述的锂离子二次电池电解液,其特征在于,氟代碳酸乙烯酯在电解液中的重量百分含量为 0.5%~15%。

8. 根据权利要求 7 所述的锂离子二次电池电解液,其特征在于,氟代碳酸乙烯酯在电解液中的重量百分含量为 2~10%。

9. 一种锂离子二次电池,包括:

正极片;

负极片;

间隔于相邻正负极片之间的隔膜;以及

电解液,

其特征在于,所述电解液为权利要求 1-8 中任一项所述的锂离子二次电池电解液。

锂离子二次电池及其电解液

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二次电池,尤其涉及一种锂离子二次电池及其电解液。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池具有工作电压高、寿命长和充电速度快等优点,但是,随着技术的不断发展,人们要求锂离子二次电池具有更高的能量密度,提高锂离子二次电池的工作电压是有效途径之一。

[0003] 在锂离子二次电池中,经过充电后,作为正极活性材料的金属氧化物在高电位时显示非常强的氧化性,因此容易与电解液发生氧化反应,导致电解液被分解。但是随着锂离子二次电池的高电压化,电解液在正极的氧化分解加剧,由于电解液的氧化分解导致电池在高温条件下循环性能下降。

[0004] 因此,抑制电解液和正极材料之间的氧化反应是解决锂离子二次电池高温循环性能恶化的关键。在锂离子二次电池中,常采用非水有机溶剂碳酸亚乙酯(VC)和氟代碳酸乙烯酯(FEC)来改善循环性能。图1给出采用非水有机溶剂碳酸亚乙酯(VC)和氟代碳酸乙烯酯(FEC)作为非水有机溶剂在45℃下不同电压的循环性能。

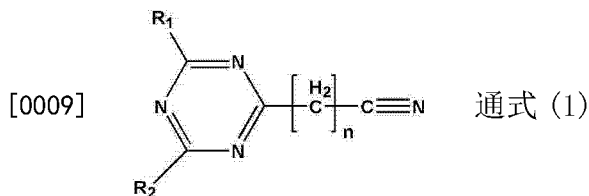
[0005] 由图1可以看出,当电压小于4.2V时,碳酸亚乙酯(VC)和氟代碳酸乙烯酯(FEC)的确能有效改善循环性能,但是当电压高于4.4V时,高温条件下循环性能明显降低。

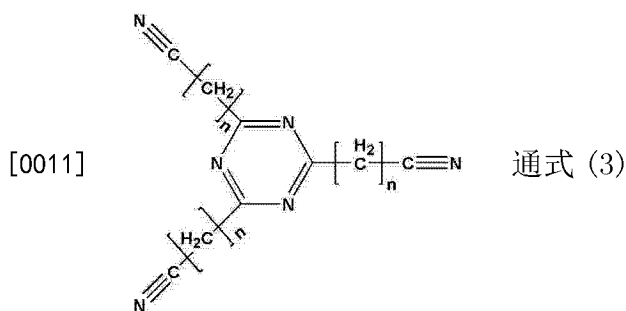
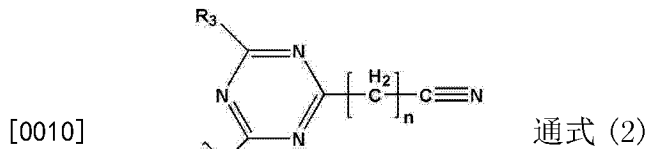
[0006] 因此需要提供一种在高温高压条件下的循环性能良好的锂离子二次电池及电解液。

发明内容

[0007] 鉴于背景技术存在的问题,本发明的目的在于提供了一种锂离子二次电池及其电解液,其能抑制电解液和正极材料之间的氧化反应、改善高温高压条件下的循环性能。

[0008] 为了实现上述目的,在本发明的第一方面,本发明提供了一种锂离子二次电池电解液,其包括锂盐、非水溶剂、以及至少含有1,3-丙磺酸内酯(PS)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)以及均三嗪结构化合物的添加剂,均三嗪结构的化合物由下述通式(1)、通式(2)或通式(3)表示;





[0012] 在通式 (1)、通式 (2)、通式 (3) 中, n 为 0 ~ 5 的整数, R_1 、 R_2 、 R_3 为氢原子或是 $C_1 \sim C_6$ 烷基, 烷基上的氢原子可以部分或全部被氟原子取代。

[0013] 在本发明的第二方面, 本发明提供了一种锂离子二次电池, 其包括: 正极片; 负极片; 间隔于相邻正负极片之间的隔膜; 以及电解液, 其为根据本发明第一方面所述的锂离子二次电池电解液。

[0014] 本发明的有益效果如下:

[0015] 本发明提供的锂离子二次电池及其电解液, 其能抑制电解液和正极材料之间的氧化反应, 改善高温高压条件下的循环性能。

附图说明

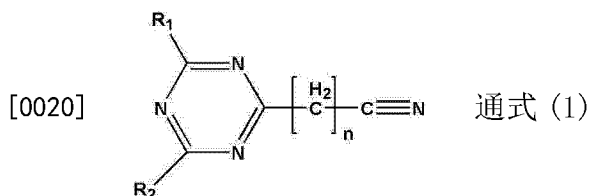
[0016] 图 1 是采用非水有机溶剂碳酸亚乙酯 (VC) 和氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 作为非水有机溶剂在 45℃ 下不同电压的循环性能的曲线图。

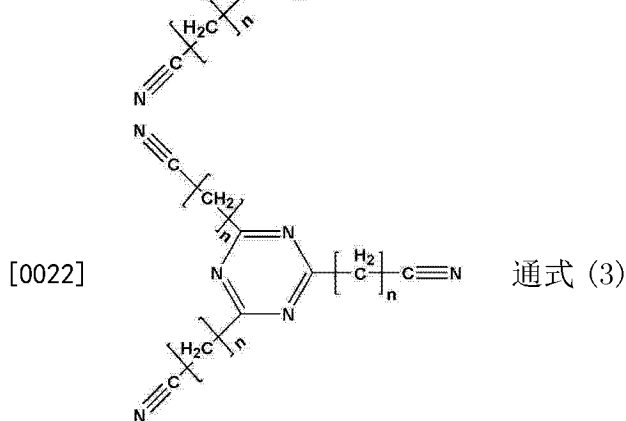
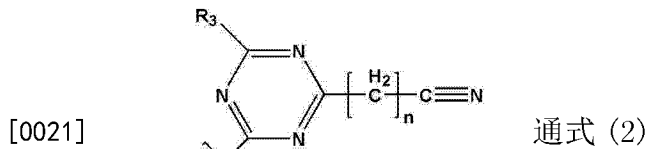
具体实施方式

[0017] 下面详细说明根据本发明锂离子二次电池及其电解液以及实施例。

[0018] 首先说明根据本发明第一方面的锂离子二次电池电解液。

[0019] 根据本发明第一方面的锂离子二次电池电解液包括锂盐、非水溶剂、以及至少含有 1,3-丙磺酸内酯 (PS)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 以及均三嗪结构化合物的添加剂, 均三嗪结构的化合物由下述通式 (1)、通式 (2) 或通式 (3) 表示;





[0023] 在通式 (1)、通式 (2)、通式 (3) 中, n 为 0 ~ 5 的整数, R_1 、 R_2 、 R_3 为氢原子或是 C1 ~ C6 烷基, 烷基上的氢原子可以部分或全部被氟原子取代。氟代碳酸乙烯酯是一种优良的 SEI 膜添加剂, 1, 3- 丙磺酸内酯能促进氟代碳酸乙烯酯形成 SEI 膜和提高锂离子二次电池的高温存储特性。但是在高温高压环境下, 阴极对电解液有很强的氧化性, 导致锂离子二次电池的高温循环特性较差。均三嗪结构化合物能在阴极表面与高价金属离子络合, 降低高价金属离子对电解液的反应, 从而提高锂离子二次电池高温循环特性。

[0024] 在根据本发明第一方面的锂离子二次电池电解液中, 优选地, 采用通式 (1) 的均三嗪结构的化合物包括 2- 氰基均三嗪、2- 乙氰基均三嗪、2- 丙氰基均三嗪、2- 丁氰基均三嗪、2- 戊氰基均三嗪、2- 氰基 -4- 甲基均三嗪、2- 氰基 -4- 氟代甲基均三嗪、2- 氰基 -4- 三氟甲基均三嗪、; 采用通式 (2) 的均三嗪结构的化合物包括 2, 4- 二氰基均三嗪、2, 4- 二乙氰基均三嗪、2, 4- 二丙氰基均三嗪、2, 4- 二丁氰基均三嗪、2, 4- 二戊氰基均三嗪; 2, 4- 二氰基 -6- 甲基均三嗪、2, 4- 二氰基 -6- 氟代甲基均三嗪、2, 4- 二氰基 -6- 三氟甲基均三嗪; 采用通式 (3) 的均三嗪结构的化合物包括 2, 4, 6- 三氰基均三嗪、2, 4, 6- 三乙氰基均三嗪、2, 4, 6- 三丙氰基均三嗪、2, 4, 6- 三丁氰基均三嗪、2, 4, 6- 三戊氰基均三嗪。

[0025] 在根据本发明第一方面的锂离子二次电池电解液中, 优选地, 所述均三嗪结构的化合物优选为 2, 4- 二氰基均三嗪、2, 4- 二乙氰基均三嗪、2, 4- 二丙氰基均三嗪、2, 4- 二丁氰基均三嗪、2, 4- 二戊氰基均三嗪、2, 4- 二氰基 -6- 甲基均三嗪、2, 4- 二氰基 -6- 氟代甲基均三嗪、2, 4- 二氰基 -6- 三氟甲基均三嗪、2, 4, 6- 三氰基均三嗪、2, 4, 6- 三乙氰基均三嗪、2, 4, 6- 三丙氰基均三嗪、2, 4, 6- 三丁氰基均三嗪、2, 4, 6- 三戊氰基均三嗪。更优选地, 所述均三嗪结构的化合物为 2, 4, 6- 三氰基均三嗪、2, 4, 6- 三乙氰基均三嗪、2, 4, 6- 三丙氰基均三嗪、2, 4, 6- 三丁氰基均三嗪、2, 4, 6- 三戊氰基均三嗪。均三嗪环上氰基数量越多, 均三嗪结构的耐氧化性越高, 稳定性也越好, 同时多氰基与均三嗪上得 N 原子能形成多齿配体或多个双齿配体, 更有效地阻止了阴极氧化电解液的反应。

[0026] 在根据本发明第一方面的锂离子二次电池电解液中, 如果电解液中含均三嗪结构化合物含量过多, 均三嗪化合物结构中的 N 原子与金属原子络合过于致密, 造成电池的阻抗变大, 影响电池的循环特性; 如果电解液中含均三嗪结构化合物含量过少, 均三嗪化合物结构中的 N 原子与金属原子络合不够致密, 不能有效地阻止电解液与正极极片的反应, 从

而不能有效地改善电池的高温循环性能。所以,优选地,所述均三嗪结构化合物的添加剂在电解液中的重量百分含量为 0.1% ~ 7%,更优选为 0.3% ~ 3%。

[0027] 在根据本发明第一方面的锂离子二次电池电解液中,优选地,1,3-丙磺酸内酯在电解液中的重量百分含量为 0.3% ~ 10%,更优选为 1 ~ 5%。

[0028] 在根据本发明第一方面的锂离子二次电池电解液中,优选地,氟代碳酸乙烯酯在电解液中的重量百分含量为 0.5% ~ 15%,更优选为 2 ~ 10%。

[0029] 在根据本发明所述的锂离子二次电池电解液中,优选地,所述锂盐选自 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (其中, x, y 为正整数)、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 或其组合。

[0030] 在根据本发明所述的锂离子二次电池电解液中,优选地,所述锂盐浓度为 0.5M ~ 2M。

[0031] 在根据本发明所述的锂离子二次电池电解液中,优选地,所述非水有机溶剂含环状碳酸酯和链状碳酸酯的组合,环状碳酸酯选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯、碳酸丁烯酯之一或其组合;链状碳酸酯选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸二丙酯、碳酸乙丙酯之一或其组合。

[0032] 其次说明根据本发明第二方面的锂离子二次电池。

[0033] 根据本发明第二方面的锂离子二次电池,包括:正极片;负极片;间隔于相邻正负极片之间的隔膜;以及电解液,其为根据本发明第一方面所述的锂离子二次电池电解液。

[0034] 最后说明根据本发明所述的锂离子二次电池及其电解液的实施例。

[0035] 实施例 1

[0036] 制备锂离子二次电池正极极片:将钴酸锂、导电剂 SuperP、粘接剂 PVDF 按质量比 96:2.0:2.0 与 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 混匀制成锂离子二次电池正极浆料,涂布在集流体铝箔上,其涂布量为 $0.0194\text{g}/\text{cm}^2$;在 85°C 下烘干后进行冷压;然后进行切边、裁片、分条后,在 85°C 的真空条件下烘干 4h,焊接极耳,制成锂离子二次电池正极极片;

[0037] 制备锂离子二次电池负极极片:将石墨与导电剂 SuperP、增稠剂 CMC、粘接剂 SBR 按质量比 96.5:1.0:1.0:1.5 与纯净水混匀制成浆料,涂布在集流体铜箔上并在 85°C 下烘干,涂布量为 $0.0089\text{g}/\text{cm}^2$;然后进行切边、裁片、分条后,在 110°C 真空条件下烘干 4h,焊接极耳,制成锂离子二次电池负极极片;

[0038] 制备锂离子二次电池电解液:电解液以浓度为 1M 六氟磷酸锂 (LiPF_6) 为锂盐,以碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 的混合物为溶剂,按照质量比为 EC:PC:DEC=30:30:40 混合;此外,电解液中还含有质量百分含量为 3% 的 1,3-丙磺酸内酯 (PS)、质量百分含量为 5% 的氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 以及质量百分含量为 1% 的 2,4,6-三氰基均三嗪的添加剂;

[0039] 制备锂离子二次电池:将根据前述工艺制备的锂离子二次电池正极极片、负极极片和隔膜经过卷绕工艺制成厚度为 4.2mm,宽度为 34mm,长度为 82mm 的锂离子二次电池,在 75°C 下真空烘烤 10h,注入电解液、静置 24h 后,用 0.1C (160mA) 的恒定电流充电至 4.3V,然后以 4.3V 恒压充电至电流下降到 0.05C (80mA);然后以 0.1C (160mA) 放电至 3.0V,重复 2 次充放电,最后再以 0.1C (160mA) 将电池充电至 3.85V,完成电池制作。

[0040] 实施例 2

- [0041] 制备锂离子二次电池正极极片:同实施例 1;
- [0042] 制备锂离子二次电池负极极片:同实施例 1;
- [0043] 制备锂离子二次电池电解液:用 2- 氰基均三嗪代替实施例 1 中的 2, 4, 6- 三氰基均三嗪,其余同实施例 1;
- [0044] 制备锂离子二次电池:同实施例 1。
- [0045] 实施例 3
- [0046] 制备锂离子二次电池正极极片:同实施例 1;
- [0047] 制备锂离子二次电池负极极片:同实施例 1;
- [0048] 制备锂离子二次电池电解液:用 2- 丁氰基均三嗪代替实施例 1 中的 2, 4, 6- 三氰基均三嗪,其余同实施例 1;
- [0049] 制备锂离子二次电池:同实施例 1。
- [0050] 实施例 4
- [0051] 制备锂离子二次电池正极极片:同实施例 1;
- [0052] 制备锂离子二次电池负极极片:同实施例 1;
- [0053] 制备锂离子二次电池电解液:用 2- 氰基 -4- 三氟甲基均三嗪代替实施例 1 中的 2, 4, 6- 三氰基均三嗪,其余同实施例 1;
- [0054] 制备锂离子二次电池:同实施例 1。
- [0055] 实施例 5
- [0056] 制备锂离子二次电池正极极片:同实施例 1;
- [0057] 制备锂离子二次电池负极极片:同实施例 1;
- [0058] 制备锂离子二次电池电解液:用 2, 4- 二氰基均三嗪代替实施例 1 中的 2, 4, 6- 三氰基均三嗪,其余同实施例 1;
- [0059] 制备锂离子二次电池:同实施例 1。
- [0060] 实施例 6
- [0061] 制备锂离子二次电池正极极片:同实施例 1;
- [0062] 制备锂离子二次电池负极极片:同实施例 1;
- [0063] 制备锂离子二次电池电解液:用 2, 4- 二氰基 -6- 三氟甲基均三嗪代替实施例 1 中的 2, 4, 6- 三氰基均三嗪,其余同实施例 1;
- [0064] 制备锂离子二次电池:同实施例 1。
- [0065] 实施例 7
- [0066] 制备锂离子二次电池正极极片:同实施例 1;
- [0067] 制备锂离子二次电池负极极片:同实施例 1;
- [0068] 制备锂离子二次电池电解液:用 2, 4, 6- 三丁氰基均三嗪代替实施例 1 中的 2, 4, 6- 三氰基均三嗪,其余同实施例 1;
- [0069] 制备锂离子二次电池:同实施例 1。
- [0070] 实施例 8
- [0071] 制备锂离子二次电池正极极片:同实施例 1;
- [0072] 制备锂离子二次电池负极极片:同实施例 1;
- [0073] 制备锂离子二次电池电解液:用质量百分含量为 0.1% 的 2, 4, 6- 三氰基均三嗪代

替实施例 1 中的质量百分含量为 1% 的 2, 4, 6- 三氰基均三嗪, 其余同实施例 1 ;

[0074] 制备锂离子二次电池 : 同实施例 1。

[0075] 实施例 9

[0076] 制备锂离子二次电池正极极片 : 同实施例 1 ;

[0077] 制备锂离子二次电池负极极片 : 同实施例 1 ;

[0078] 制备锂离子二次电池电解液 : 用质量百分含量为 7% 的 2, 4, 6- 三氰基均三嗪代替实施例 1 中的质量百分含量为 1% 的 2, 4, 6- 三氰基均三嗪, 其余同实施例 1 ;

[0079] 制备锂离子二次电池 : 同实施例 1。

[0080] 实施例 10

[0081] 制备锂离子二次电池正极极片 : 同实施例 1 ;

[0082] 制备锂离子二次电池负极极片 : 同实施例 1 ;

[0083] 制备锂离子二次电池电解液 : 用质量百分含量为 0.3% 的 2, 4, 6- 三氰基均三嗪代替实施例 1 中的质量百分含量为 1% 的 2, 4, 6- 三氰基均三嗪, 其余同实施例 1 ;

[0084] 制备锂离子二次电池 : 同实施例 1。

[0085] 实施例 11

[0086] 制备锂离子二次电池正极极片 : 同实施例 1 ;

[0087] 制备锂离子二次电池负极极片 : 同实施例 1 ;

[0088] 制备锂离子二次电池电解液 : 用质量百分含量为 3% 的 2, 4, 6- 三氰基均三嗪代替实施例 1 中的质量百分含量为 1% 的 2, 4, 6- 三氰基均三嗪, 其余同实施例 1 ;

[0089] 制备锂离子二次电池 : 同实施例 1。

[0090] 实施例 12

[0091] 制备锂离子二次电池正极极片 : 同实施例 1 ;

[0092] 制备锂离子二次电池负极极片 : 同实施例 1 ;

[0093] 制备锂离子二次电池电解液 : 用质量百分含量为 0.3% 的 1, 3- 丙磺酸内酯代替实施例 1 中的质量百分含量为 3% 的 1, 3- 丙磺酸内酯, 其余同实施例 1 ;

[0094] 制备锂离子二次电池 : 同实施例 1。

[0095] 实施例 13

[0096] 制备锂离子二次电池正极极片 : 同实施例 1 ;

[0097] 制备锂离子二次电池负极极片 : 同实施例 1 ;

[0098] 制备锂离子二次电池电解液 : 用质量百分含量为 10% 的 1, 3- 丙磺酸内酯代替实施例 1 中的质量百分含量为 3% 的 1, 3- 丙磺酸内酯, 其余同实施例 1 ;

[0099] 制备锂离子二次电池 : 同实施例 1。

[0100] 实施例 14

[0101] 制备锂离子二次电池正极极片 : 同实施例 1 ;

[0102] 制备锂离子二次电池负极极片 : 同实施例 1 ;

[0103] 制备锂离子二次电池电解液 : 用质量百分含量为 0.5% 的氟代碳酸乙烯酯代替实施例 1 中的质量百分含量为 5% 的氟代碳酸乙烯酯, 其余同实施例 1 ;

[0104] 制备锂离子二次电池 : 同实施例 1。

[0105] 实施例 15

- [0106] 制备锂离子二次电池正极极片:同实施例 1;
- [0107] 制备锂离子二次电池负极极片:同实施例 1;
- [0108] 制备锂离子二次电池电解液:用质量百分含量为 15% 的氟代碳酸乙烯酯代替实施例 1 中的质量百分含量为 5% 的氟代碳酸乙烯酯,其余同实施例 1;
- [0109] 制备锂离子二次电池:同实施例 1。
- [0110] 比较例 1
- [0111] 制备锂离子二次电池正极极片:同实施例 1;
- [0112] 制备锂离子二次电池负极极片:同实施例 1;
- [0113] 制备锂离子二次电池电解液:添加剂为质量百分含量为 5% 的氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 和质量百分含量为 3% 的 1,3-丙磺酸内酯 (PS),其余同实施例 1;
- [0114] 制备锂离子二次电池:同实施例 1。
- [0115] 比较例 2
- [0116] 制备锂离子二次电池正极极片:同实施例 1;
- [0117] 制备锂离子二次电池负极极片:同实施例 1;
- [0118] 制备锂离子二次电池电解液:添加剂为质量百分含量为 3% 的 1,3-丙磺酸内酯 (PS) 和质量百分含量为 1% 的 2,4,6-三氰基均三嗪,其余同实施例 1;
- [0119] 制备锂离子二次电池:同实施例 1。
- [0120] 比较例 3
- [0121] 制备锂离子二次电池正极极片:同实施例 1;
- [0122] 制备锂离子二次电池负极极片:同实施例 1;
- [0123] 制备锂离子二次电池电解液:添加剂为质量百分含量为 5% 的氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 和质量百分含量为 1% 的 2,4,6-三氰基均三嗪,其余同实施例 1;
- [0124] 制备锂离子二次电池:同实施例 1。
- [0125] 比较例 4
- [0126] 制备锂离子二次电池正极极片:同实施例 1;
- [0127] 制备锂离子二次电池负极极片:同实施例 1;
- [0128] 制备锂离子二次电池电解液:添加剂为质量百分含量为 1% 的 2,4,6-三氰基均三嗪,其余同实施例 1;
- [0129] 制备锂离子二次电池:同实施例 1。
- [0130] 最后给出本发明锂离子二次电池的实施例 1-15 以及比较例 1-4 的检测结果。
- [0131] 容量保持率的测试:在 45℃ 条件下,先以 0.7C(1120mA) 的恒定电流对锂离子二次电池充电至 4.4V,进一步在 4.4V 恒定电压充电至电流小于 0.05C(80mA),然后以 0.5C(800mA) 的恒定电流对锂离子二次电池放电至 3.0V。这次的放电容量为第一次循环放电容量。锂离子二次电池按上述方式进行循环充放电测试,取第 800 次循环的放电容量。容量保持率按下式计算,所得的结果列入表 1,容量保持率 (%)=[第 800 次循环的放电容量 / 第一次循环的放电容量]*100%
- [0132] 表 1 采用不同添加剂的容量保持率

	其它添加剂		均三嗪类添加剂	含量	容量保持率
	PS	FEC			
[0133] 实施例 1	3.0%	5.0%	2,4,6-三氰基均三嗪	1.0%	72%
实施例 2	3.0%	5.0%	2-氰基均三嗪	1.0%	67%
实施例 3	3.0%	5.0%	2-丁氰基均三嗪	1.0%	64%
实施例 4	3.0%	5.0%	2-氰基-4-三氟甲基均三嗪	1.0%	65%
实施例 5	3.0%	5.0%	2,4-二氰基均三嗪	1.0%	67%
实施例 6	3.0%	5.0%	2,4-二氰基-6-三氟甲基均三嗪	1.0%	65%
实施例 7	3.0%	5.0%	2,4,6-三丁氰基均三嗪	1.0%	69%
实施例 8	3.0%	5.0%	2,4,6-三氰基均三嗪	0.1%	51%
实施例 9	3.0%	5.0%	2,4,6-三氰基均三嗪	7.0%	55%
实施例 10	3.0%	5.0%	2,4,6-三氰基均三嗪	0.3%	59%
实施例 11	3.0%	5.0%	2,4,6-三氰基均三嗪	3.0%	66%
实施例 12	0.3%	5.0%	2,4,6-三氰基均三嗪	1.0%	65%
实施例 13	10.0%	5.0%	2,4,6-三氰基均三嗪	1.0%	70%
实施例 14	3.0%	0.5%	2,4,6-三氰基均三嗪	1.0%	60%
实施例 15	3.0%	15.0%	2,4,6-三氰基均三嗪	1.0%	68%
比较例 1	3.0%	5.0%	无	0%	36%
比较例 2	3.0%	无	2,4,6-三氰基均三嗪	1.0%	56%
比较例 3	无	5.0%	2,4,6-三氰基均三嗪	1.0%	50%
[0134] 比较例 4	无	无	2,4,6-三氰基均三嗪	1.0%	42%

[0135] 由锂离子二次电池的容量保持率来评价高温循环性能。表 1 为本发明的实施例 1-15 的锂离子二次电池和比较例 1-4 锂离子二次电池的容量保持率,反映了在 45℃、0.7C 充电 /0.5C 放电、3.0-4.4V 条件下的循环性能。从实施例 1-15 和比较例 1 可以看出:在锂离子二次电池电解液中添加含有均三嗪结构化合物的添加剂的锂离子二次电池有效地提高锂离子二次电池的高温循环性能。从实施例 1、8-11 和比较例 1 可以看出:在锂离子二次电池电解液中添加 0.1% 的含有均三嗪结构添加剂还不能够很好地提高锂离子二次电池的高温循环性能;当锂离子二次电池电解液中含有均三嗪结构添加剂的质量百分含量增加到

1%时,可以有效地提高锂离子二次电池的高温循环性能;当锂离子二次电池电解液中含有均三嗪结构添加剂的质量百分含量增加到7%时锂离子二次电池的高温循环性能变差。从比较例1-4可以看出,在根据本发明所述的锂离子二次电池电解液的添加剂中,未采用均三嗪结构化合物的锂离子二次电池的高温循环性能最差(比较例1),单独采用均三嗪结构化合物的锂离子二次电池的高温循环性能也差(比较例4),采用1,3-丙磺酸内酯(PS)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)中的一种与均三嗪结构化合物的锂离子二次电池的高温循环性能也不好(尽管均三嗪结构化合物处于1%的含量,比较例2-3)。

[0136] 均三嗪结构化合物的添加剂能有效改善锂离子二次电池的高温循环性能,其机理尚不明确,可能是(1)均三嗪环上的氰基与均三嗪环上的N原子有效地形成双齿配体或多齿配体,N原子与高价金属原子(Ni、Co、Mn等)的络合有效地降低高价金属原子氧化电解液的能力;(2)氰基的吸电子能力有效地降低了均三嗪环上的电子云密度,提高了均三嗪环结构的抗氧化能力,使得其在阴极的稳定性增加,有效地阻止阴极氧化电解液,因此降低了正极与电解液的反应,从而能有效改善电池在高温高压下的循环性能。

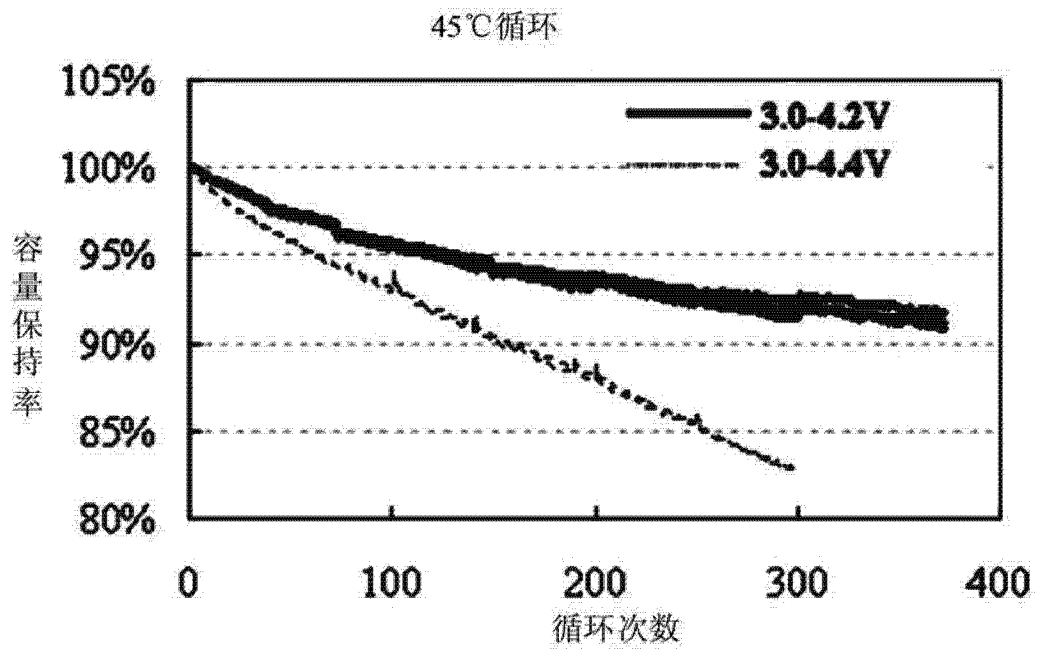


图 1