



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113745658 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 08

(21) 申请号 202010469797.5

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2020.05.28

H01M 10/42 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113745658 A

(56) 对比文件

CN 109273766 A, 2019.01.25

CN 103460495 A, 2013.12.18

(43) 申请公布日 2021.12.03

CN 110265716 A, 2019.09.20

(73) 专利权人 深圳新宙邦科技股份有限公司

JP 2007059402 A, 2007.03.08

地址 518118 广东省深圳市坪山新区沙壆同富裕工业区

JP H10228928 A, 1998.08.25

JP H10189039 A, 1998.07.21

(72) 发明人 曹朝伟 胡时光 郭鹏凯 王驰

CN 109950620 A, 2019.06.28

向晓霞 钱韞娴 邓永红

CN 105140566 A, 2015.12.09

CN 105428715 A, 2016.03.23

(74) 专利代理机构 深圳众鼎专利商标代理事务

所(普通合伙) 44325

CN 1921210 A, 2007.02.28

CN 103875117 A, 2014.06.18

专利代理师 姚章国

CN 109065951 A, 2018.12.21

CN 108808066 A, 2018.11.13

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

审查员 钟丽敏

权利要求书3页 说明书15页

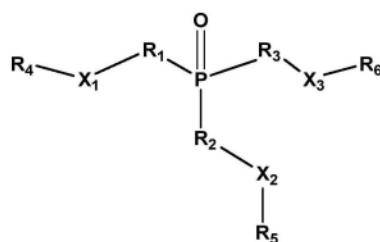
(54) 发明名称

能。

一种非水电解液及锂离子电池

(57) 摘要

为克服现有锂离子电池存在高温循环性能和高温存储性能不足的问题,本发明提供了一种非水电解液,包括有机溶剂、电解质和添加剂,所述添加剂包括结构式1所述的化合物:

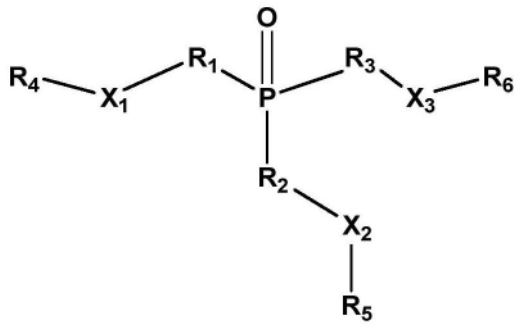


其中, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、

结构式 1

CN 113745658 B R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>各自独立地选自含1-5个碳原子的基团; X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>各自独立地选自氧、硫酸酯、亚硫酸酯、磺酸酯的基团。本发明还提供了包括上述非水电解液的锂离子电池。本发明提供的非水电解液能够有效改善电池的高温存储性能和高温循环性

1. 一种非水电解液,其特征在于,包括有机溶剂、电解质和添加剂,所述添加剂包括结构式1所示的化合物:

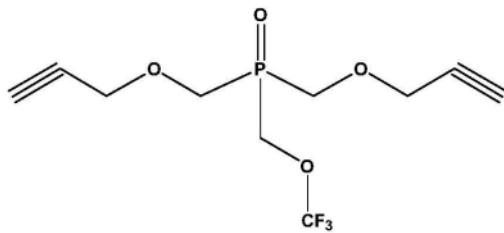


结构式 1

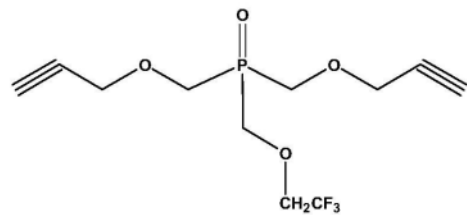
其中, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 各自独立地选自1-5个碳原子的烃基或卤代烃基; $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 各自独立地选自1-5个碳原子的烃基、卤代烃基或氰基; $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 各自独立地选自氧、硫酸酯、亚硫酸酯、磺酸酯的基团。

2. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于, $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 各自独立地选自1-5个碳原子的不饱和烃基或氟代烃基。

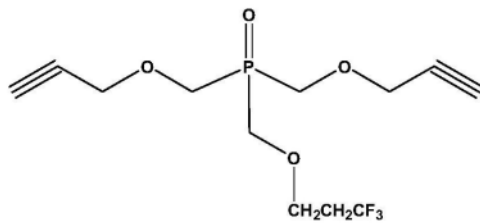
3. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,所述结构式1所示的化合物选自以下化合物:



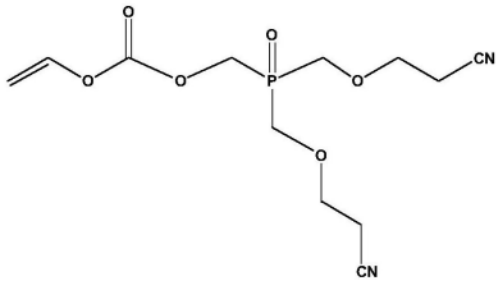
化合物 1



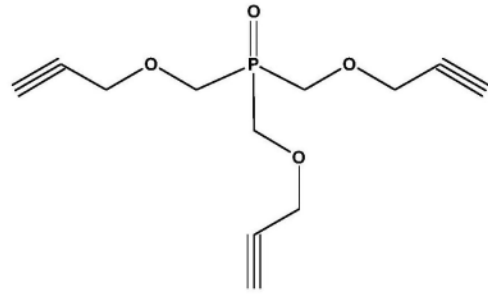
化合物 2



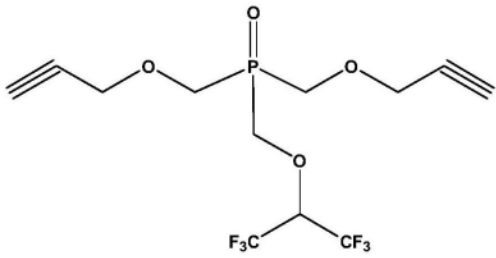
化合物 3



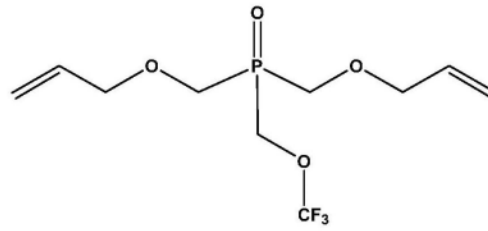
化合物 5



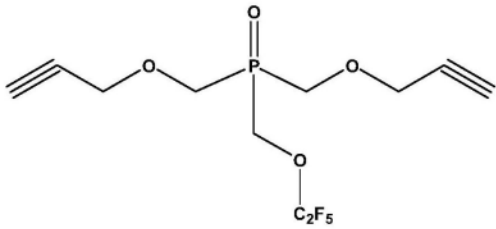
化合物 6



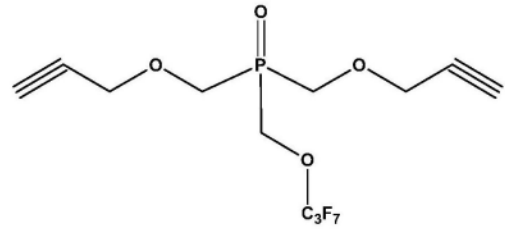
化合物 7



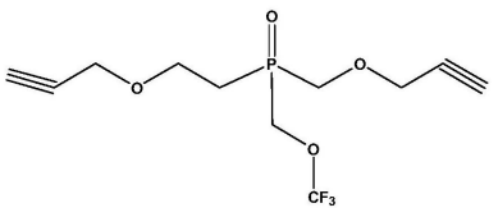
化合物 8



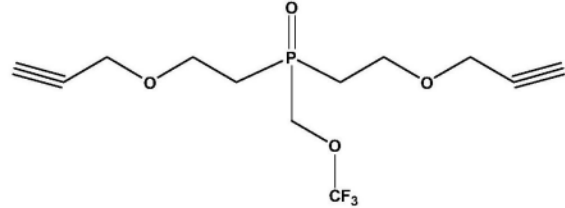
化合物 9



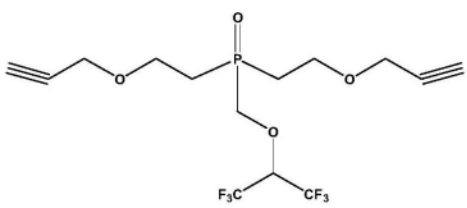
化合物 10



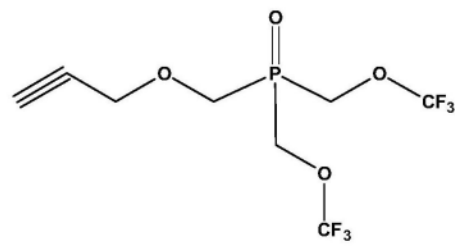
化合物 11



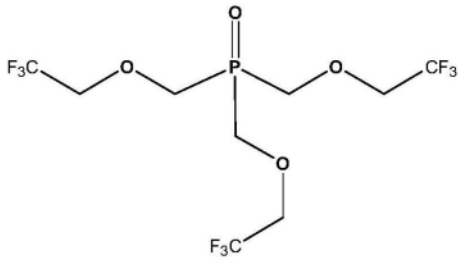
化合物 12



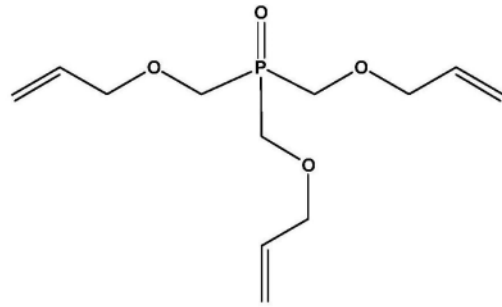
化合物 13



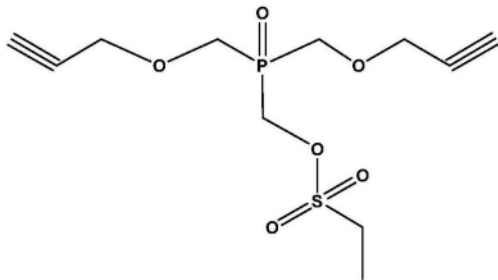
化合物 14



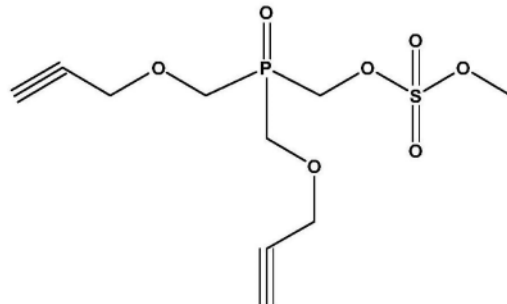
化合物 15



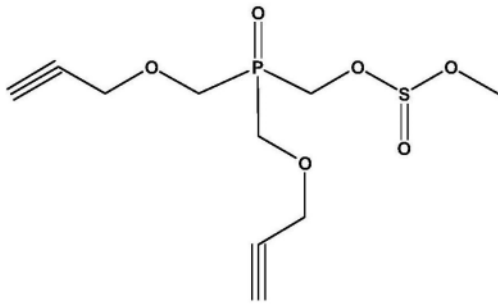
化合物 16



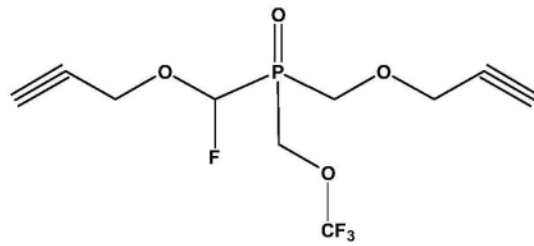
化合物 17



化合物 18



化合物 19



化合物 20

4. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,以所述非水电解液的总质量为100%计,所述结构式1所示的化合物的质量百分含量为0.1%~5.0%。

5. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,所述非水电解液还包括1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯和硫酸乙烯酯中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,所述有机溶剂包括碳酸乙烯酯、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多种。

7. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,所述电解质包括 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiBOB}$ 、 $\text{LiDFOB}$ 、 $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 中的一种或多种。

8. 一种锂离子电池,其特征在于,包括正极、负极以及如权利要求1~7任意一项所述的非水电解液。

## 一种非水电解液及锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种非水电解液及锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池因其优良的性能广泛应用于生活生产中,近年来,随着消费类电子产品和新能源汽车的发展,人们对锂离子电池的耐用度尤其是高低温等恶劣环境下的可使用度提出了更高的要求,目前已经采用了高电压或者高能量密度的正负极材料对锂离子电池的性能进行了改进,但是效果仍不能令人满意,尤其是高温条件下的循环性能和存储性能有待进一步提升。

[0003] 在锂离子电池中,非水电解液是影响电池循环性能的关键因素,特别地,非水电解液中的添加剂对电池高温性能的发挥尤其重要。在锂离子电池初始充电过程中,电池正极材料中的锂离子脱嵌出来,通过电解液嵌入碳负极中,在此过程中,正极和负极与电解液接触的表面会发生反应产生形成钝化膜。在初始充电过程中形成的钝化膜,不仅阻止电解液进一步分解,而且起到锂离子隧道作用,只允许锂离子通过。因此,钝化膜决定了锂离子电池性能的好坏。

[0004] 为了提高锂离子电池的各项性能,许多研究通过往电解液中添加不同功能的添加剂(如负极成膜添加剂、正极保护添加剂等)来改善电极与电解液界面兼容性,从而改善电池的各项性能。例如通过在电解液中添加碳酸亚乙烯酯、醋酸乙烯酯、亚硫酸乙烯酯、噻吩等成膜添加剂来提高电池的循环特性。成膜添加剂能够优先于溶剂分子在正极或负极表面发生分解反应,能在正极或负极表面形成钝化膜,阻止电解液在电极表面进一步分解,从而提高电池的循环性能。

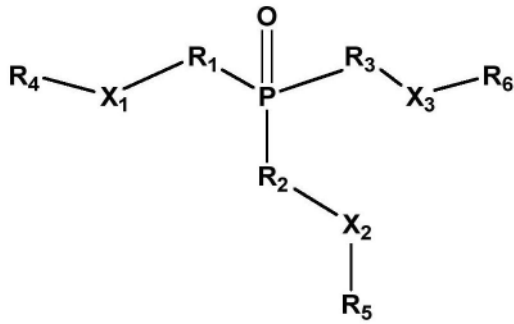
[0005] 然而现有的成膜添加剂虽然能够在一定程度上提高电池的常温循环性能,但是现有的成膜添加剂在提高电池高温下循环和储存性能上仍存在较大的提升空间,提高电池在高温下的循环性能和存储性能的成膜添加剂仍需进一步开发。

### 发明内容

[0006] 针对现有锂离子电池存在高温循环性能和高温存储性能不足的问题,本发明提供了一种非水电解液及锂离子电池。

[0007] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案如下:

[0008] 一方面,本发明提供了一种非水电解液,包括有机溶剂、电解质和添加剂,所述添加剂包括结构式1所述的化合物:



[0009]

结构式 1

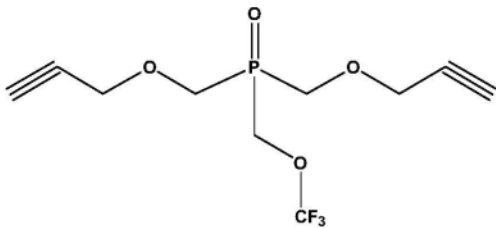
[0010] 其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 各自独立地选自含1-5个碳原子的基团;  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 各自独立地选自氧、硫酸酯、亚硫酸酯、磺酸酯的基团。

[0011] 可选的,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 各自独立地选自1-5个碳原子的烃基或卤代烃基。

[0012] 可选的,  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 各自独立地选自1-5个碳原子的烃基、卤代烃基、氰基或烷烃硅基。

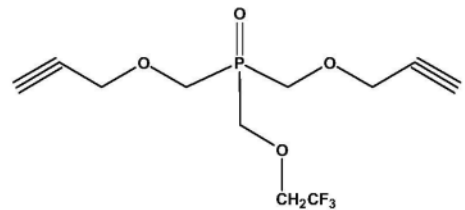
[0013] 可选的,  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 各自独立地选自1-5个碳原子的不饱和烃基或氟代烃基。

[0014] 可选的, 所述结构式1所述的化合物选自以下化合物:

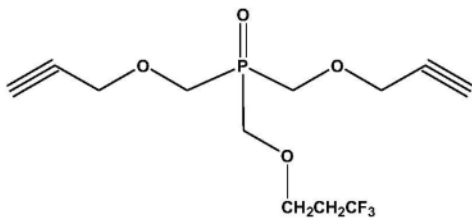


化合物 1

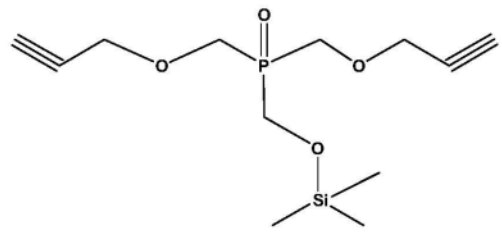
[0015]



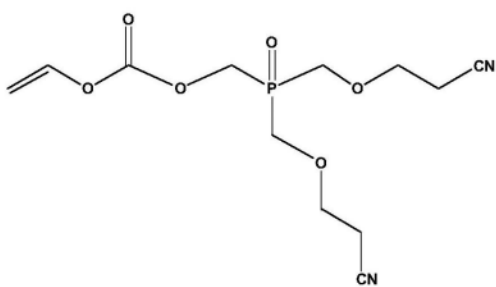
化合物 2



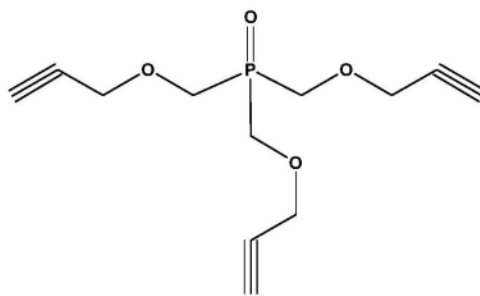
化合物 3



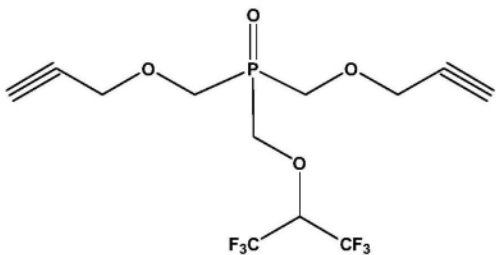
化合物 4



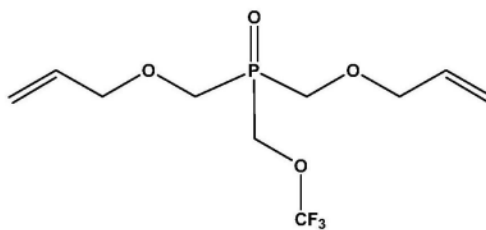
化合物 5



化合物 6

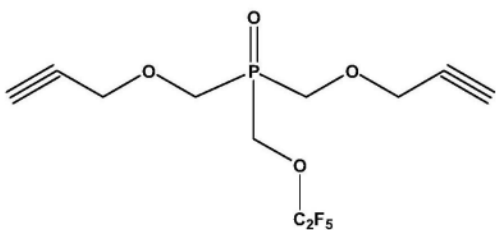


化合物 7

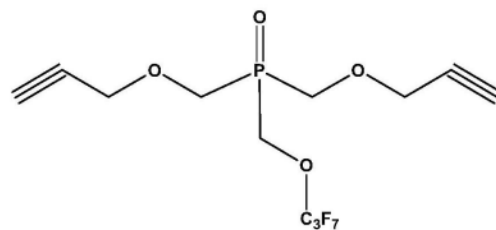


化合物 8

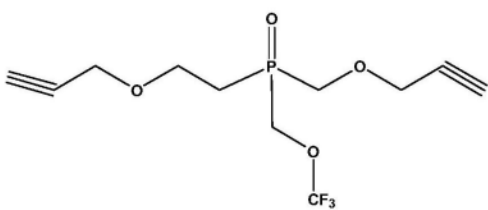
[0016]



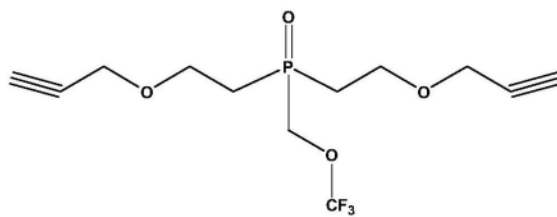
化合物 9



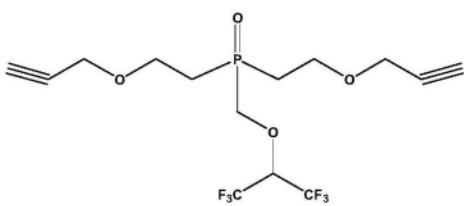
化合物 10



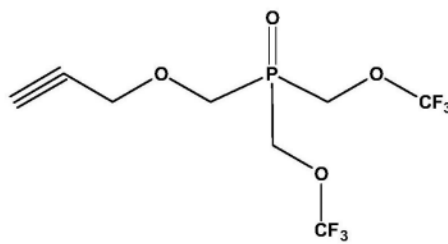
化合物 11



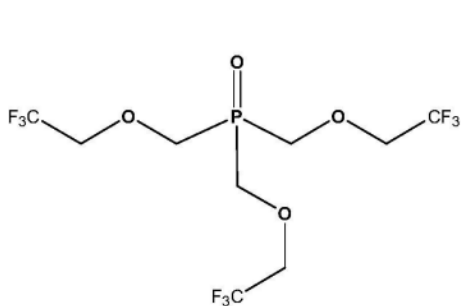
化合物 12



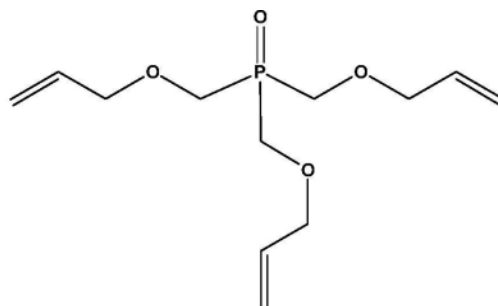
化合物 13



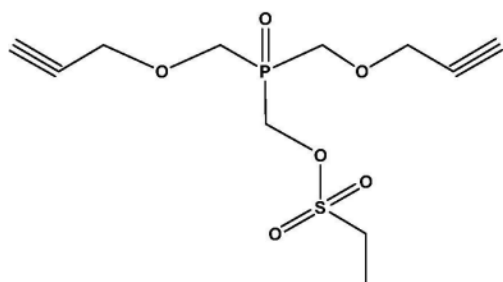
化合物 14



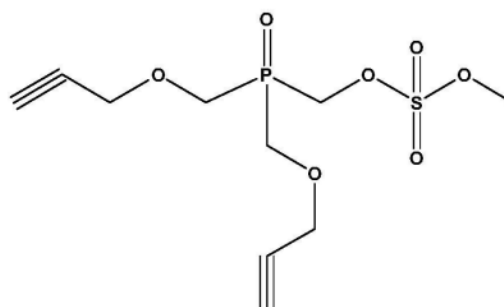
化合物 15



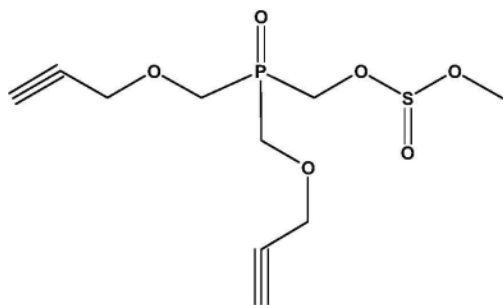
化合物 16



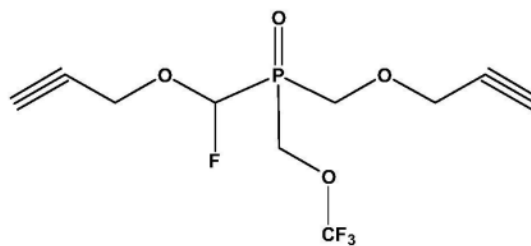
化合物 17



化合物 18



化合物 19



化合物 20

[0018] 可选的,以所述非水电解液的总质量为100%计,所述结构式1所示的化合物的质量百分含量为0.1%~5.0%。

[0019] 可选的,所述非水电解液还包括1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯和硫酸乙烯酯中的一种或多种。

[0020] 可选的,所述有机溶剂包括碳酸乙烯酯、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多种。

[0021] 可选的,所述电解质包括 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiBOB}$ 、 $\text{LiDFOB}$ 、 $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 中的一种或多种。

[0022] 另一方面,本发明提供了一种锂离子电池,包括正极、负极以及如上所述的非水电解液。

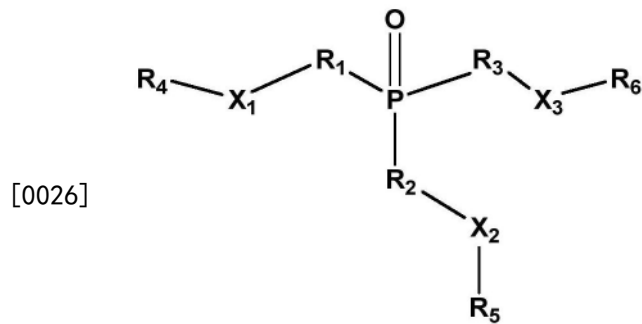
[0023] 根据本发明提供的非水电解液,加入了结构式1所示的化合物作为添加剂,结构式1所示的化合物能够在正极、负极上发生分解,形成钝化膜,该钝化膜能够抑制正极或负极的活性物质与非水电解液的直接接触,抑制其进一步分解,实现对正极材料和负极材料的保护,尤其是,结构式1所示化合物参与形成的钝化膜可以明显降低高温条件下电池的胀气问题,从而改善电池的高温存储性能和高温循环性能。



### 具体实施方式

[0024] 为了使本发明所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0025] 本发明一实施例提供了一种非水电解液,包括有机溶剂、电解质和添加剂,所述添加剂包括结构式1所述的化合物:



结构式 1

[0027] 其中, $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 各自独立地选自含1-5个碳原子的基团; $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ 、 $\text{X}_3$ 各自独立地选自氧、硫酸酯、亚硫酸酯、磺酸酯的基团。

[0028] 结构式1所示的化合物能够在正极、负极上发生分解,形成钝化膜,该钝化膜能够抑制正极或负极的活性物质与非水电解液的直接接触,抑制其进一步分解,实现对正极材料和负极材料的保护,尤其是,结构式1所示化合物参与形成的钝化膜可以明显降低高温条件下电池的胀气问题,从而改善电池的高温存储性能和高温循环性能。

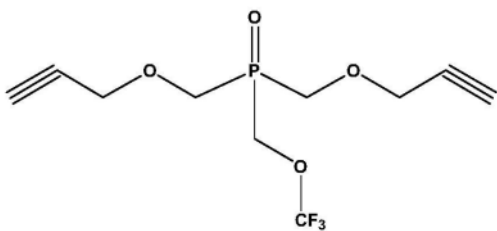
[0029] 在一些实施例中, $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 各自独立地选自1-5个碳原子的烷基或卤代烷基。

[0030] 在更优选的实施例中, $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 各自独立地选自1-5个碳原子的氟代烷基。

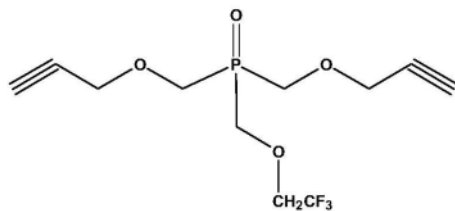
[0031] 在一些实施例中, $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 各自独立地选自1-5个碳原子的烷基、卤代烷基、氰基或烷烃硅基。

[0032] 在更优选的实施例中, $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 各自独立地选自1-5个碳原子的不饱和烷基或氟代烷基。

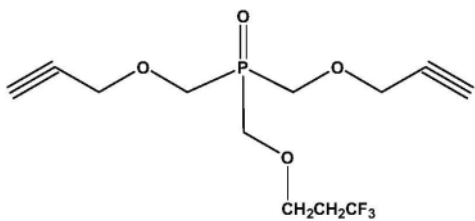
[0033] 在一些实施例中,所述结构式1所述的化合物选自以下化合物:



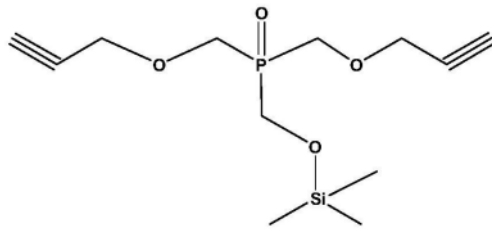
化合物 1



化合物 2

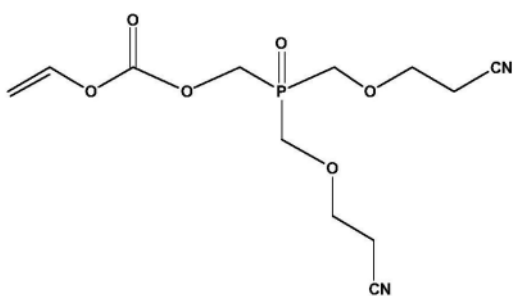


化合物 3

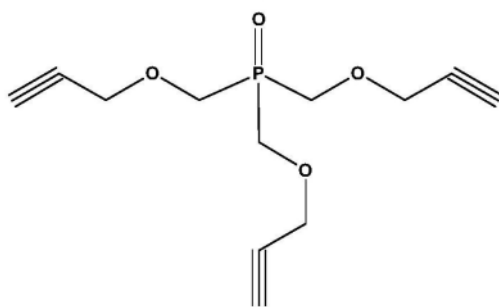


化合物 4

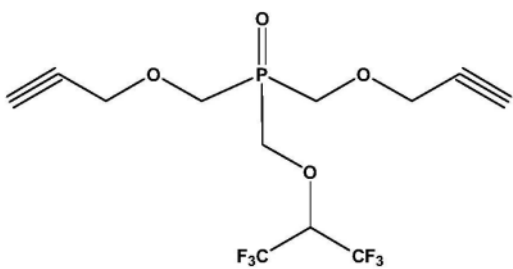
[0034]



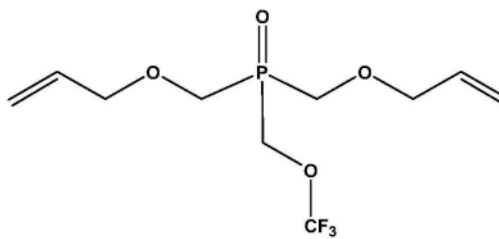
化合物 5



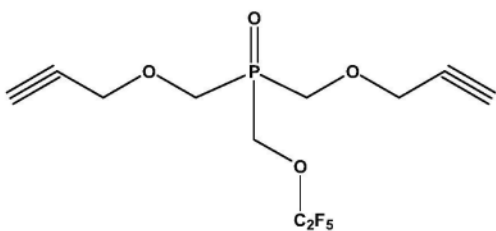
化合物 6



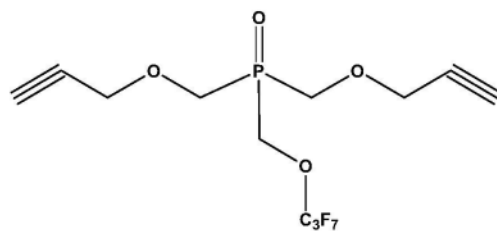
化合物 7



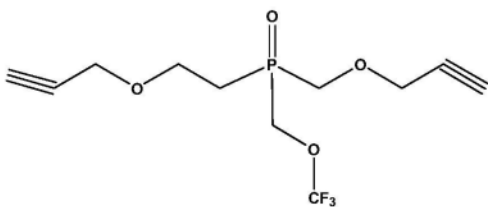
化合物 8



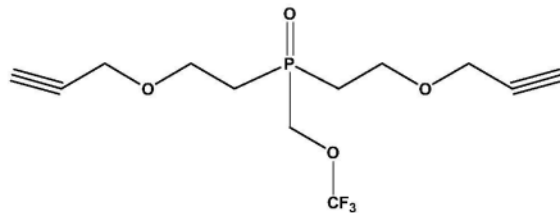
化合物 9



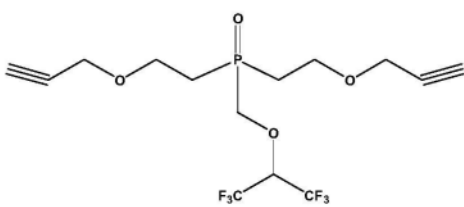
化合物 10



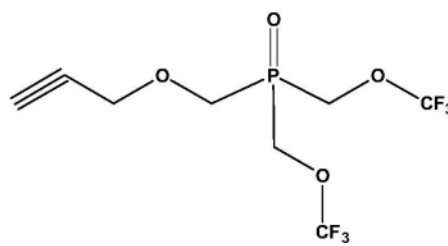
化合物 11



化合物 12

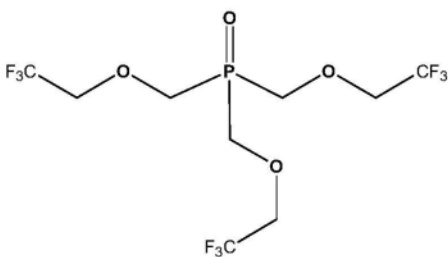


化合物 13

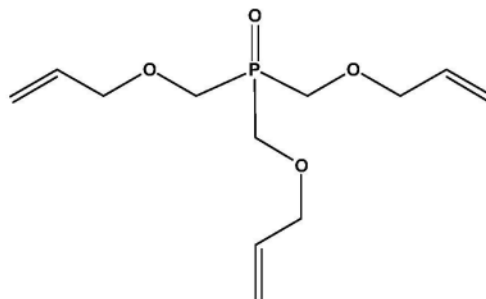


化合物 14

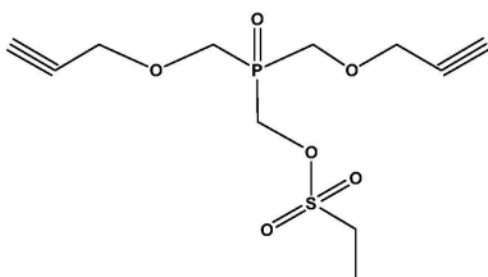
[0035]



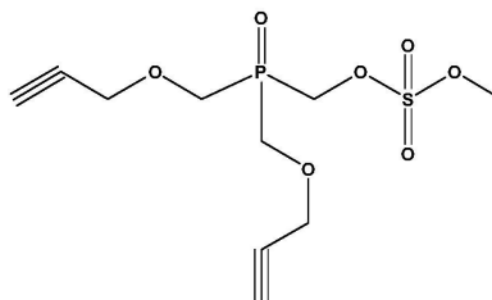
化合物 15



化合物 16

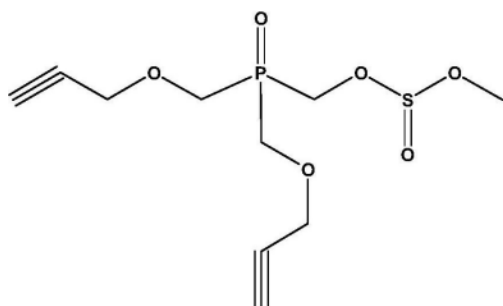


化合物 17

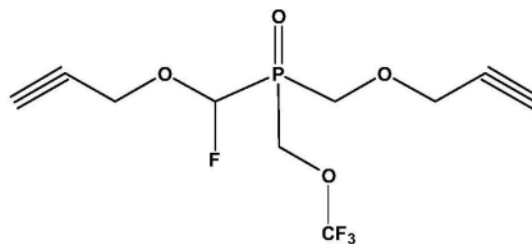


化合物 18

[0036]



化合物 19



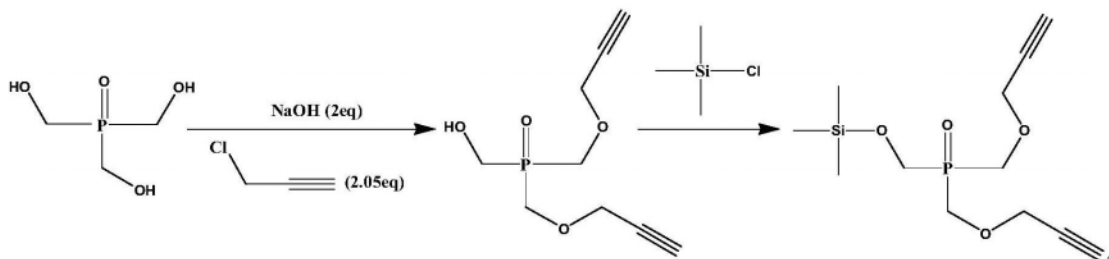
化合物 20

[0037] 需要说明的是, 以上为本发明所要求保护的部分化合物, 但不限于此, 不应理解为本发明的限制。

[0038] 化合物1~化合物20可通过三羟甲基氧化膦通过单次或多次的取代反应制备得到, 以下通过化合物4、化合物6和化合物19为例, 对本发明结构式1所示的化合物的制备方法进行说明:

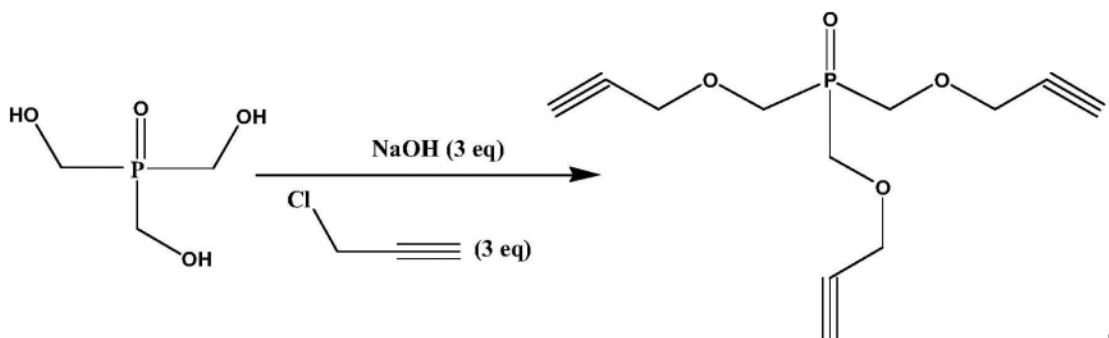
[0039] 以化合物4为例, 在60℃条件下, 首先将三羟甲基氧化膦 (THPO) 和氢氧化钠进行反应, 其中用甲苯和水的混合物作为溶剂, 添加适量的相转移催化剂TEAB, 然后滴加氯丙炔, 三者的摩尔比为1:2:2.05, 氯丙炔略微过量, 反应完成即可得到中间产物, 然后将一氯甲基硅烷加入到中间产物中反应即可得到化合物4, 反应过程如下:

[0040]

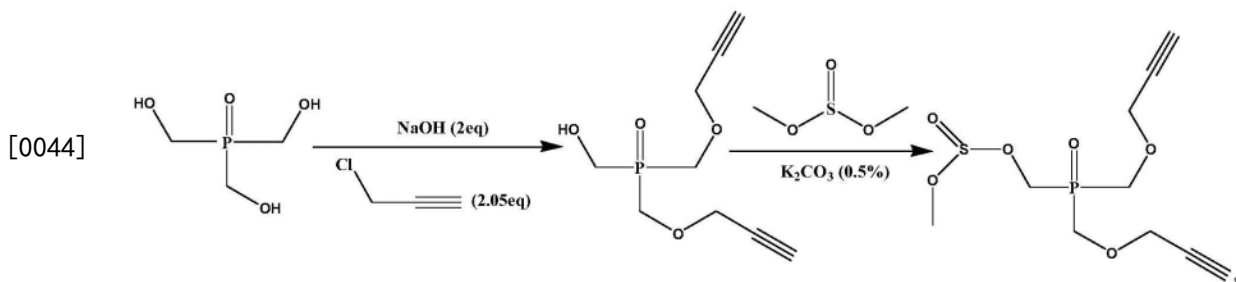


[0041] 以化合物6为例, 在60℃条件下, 首先将三羟甲基氧化膦 (THPO) 和氢氧化钠进行反应, 添加适量的相转移催化剂TEAB, 其中用甲苯和水的混合物作为溶剂, 然后滴加氯丙炔, 三者的摩尔比为1:3:3, 反应完成即可得到化合物6, 反应过程如下:

[0042]



[0043] 以化合物19为例, 在60℃条件下, 首先将三羟甲基氧化膦 (THPO) 和氢氧化钠进行反应, 其中用甲苯和水的混合物作为溶剂, 添加适量的相转移催化剂TEAB, 然后滴加氯丙炔, 三者的摩尔比为1:2:2.05, 首先反应得到中间产物, 然后将亚硫酸酯和0.5wt% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶于DMF中, 再加入中间产物中反应即可得到化合物19, 反应过程如下:



[0045] 在一些实施例中,以所述非水电解液的总质量为100%计,所述结构式1所示的化合物的质量百分含量为0.1%~5.0%。

[0046] 在一些优选的实施例中,以所述非水电解液的总质量为100%计,所述结构式1所示的化合物的质量百分含量为0.3%~2.0%。

[0047] 在更优选的实施例中,以所述非水电解液的总质量为100%计,所述结构式1所示的化合物的质量百分含量为0.5%~1.0%。

[0048] 在一些实施例中,所述非水电解液还包括1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯和硫酸乙烯酯中的一种或多种。

[0049] 其中,以所述非水电解液的总质量为100%计,所述氟代碳酸乙烯酯的质量百分含量为0.1%~30%。

[0050] 以所述非水电解液的总质量为100%计,所述1,3-丙烷磺内酯的质量百分含量为0.1%~10%。

[0051] 以所述非水电解液的总质量为100%计,所述1,4-丁烷磺内酯的质量百分含量为0.1%~10%。

[0052] 以所述非水电解液的总质量为100%计,所述碳酸亚乙烯酯的质量百分含量为0.1%~10%。

[0053] 以所述非水电解液的总质量为100%计,所述硫酸乙烯酯的质量百分含量为0.1%~10%。

[0054] 在一些实施例中,所述有机溶剂包括碳酸乙烯酯、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多种。

[0055] 在更优的实施例中,所述有机溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯的组合物。

[0056] 在一些实施例中,所述电解质包括 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiBOB}$ 、 $\text{LiDFOB}$ 、 $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 中的一种或多种。

[0057] 本发明的另一实施例提供了一种锂离子电池,包括正极、负极以及如上所述的非水电解液。

[0058] 在一些实施例中,所述正极包括正极活性材料,所述正极活性材料选自 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{L}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ ,其中,L为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si、Cu、V或Fe, $0 \leq x \leq 1$ , $0 \leq y \leq 1$ , $0 \leq z \leq 1$ , $0 \leq x+y+z \leq 1$ 。

[0059] 在更优选的实施例中,所述正极活性材料选自 $\text{LiCo}_x\text{L}_{(1-x)}\text{O}_2$ ,其中,L为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si、Cu、V或Fe, $0 < x \leq 1$ 。

[0060] 在一些实施例中,所述正极还包括有用于引出电流的正极集流体,所述正极活性材料覆盖于所述正极集流体上。

[0061] 所述负极包括负极活性材料,所述负极活性材料可由碳材料、金属合金、含锂氧化物及含硅材料制得。

[0062] 所述负极还包括有用于引出电流的负极集流体,所述负极活性材料覆盖于所述负极集流体上。

[0063] 在一些实施例中,所述正极和所述负极之间还设置有隔膜,所述隔膜为锂离子电池领域的常规隔膜,因此不再赘述。

[0064] 以下通过实施例对本发明进行进一步的说明。

[0065] 实施例1

[0066] 本实施例用于说明本发明公开的非水电解液及锂离子电池的制备方法,包括以下操作步骤:

[0067] 1) 非水电解液的制备

[0068] 将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)按质量比为EC:DEC:EMC=1:1:1进行混合,然后加入六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )至摩尔浓度为 $1\text{mol/L}$ ,再加入按非水电解液的总质量计1%的化合物1(注:此处化合物1即为上述化合物1~20中的化合物1,以下实施例类同)。

[0069] 2) 正极的制备

[0070] 按93:4:3的质量比混合正极活性材料锂镍钴锰氧化物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ,导电碳黑Super-P和粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF),然后将它们分散在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)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,正极的厚度在 $120\text{-}150\mu\text{m}$ 。

[0071] 3) 负极的制备

[0072] 按94:1:2.5:2.5的质量比混合负极活性材料人造石墨,导电碳黑Super-P,粘结剂丁苯橡胶(SBR)和羧甲基纤维素(CMC),然后将它们分散在去离子水中,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,负极的厚度在 $120\text{-}150\mu\text{m}$ 。

[0073] 4) 电芯的制备

[0074] 在正极和负极之间放置厚度为 $20\mu\text{m}$ 的三层隔离膜,然后将正极、负极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铝箔包装袋,在 $75^\circ\text{C}$ 下真空烘烤48h,得到待注液的电芯。

[0075] 5) 电芯的注液和化成

[0076] 在露点控制在 $-40^\circ\text{C}$ 以下的手套箱中,将上述制备的电解液注入电芯中,经真空封装,静止24h。

[0077] 然后按以下步骤进行首次充电的常规化成:0.05C恒流充电180min,0.2C恒流充电至3.95V,二次真空封口,然后进一步以0.2C的电流恒流充电至4.2V,常温搁置24hr后,以0.2C的电流恒流放电至3.0V。

[0078] 实施例2~41

[0079] 实施例2~41用于说明本发明公开的锂离子电池非水电解液、锂离子电池及其制备方法,包括实施例1中大部分的操作步骤,其不同之处在于:

[0080] 所述非水电解液的制备步骤中:

[0081] 以所述非水电解液的总质量为100%计,所述非水电解液加入表1中实施例2~实施例41所示质量百分含量的组分。

[0082] 所述正极的制备步骤中:

[0083] 采用表1中实施例2~实施例41所示的正极活性材料。

[0084] 对比例1~5

[0085] 对比例1~5用于对比说明本发明公开的锂离子电池非水电解液、锂离子电池及其制备方法,包括实施例1中大部分的操作步骤,其不同之处在于:

[0086] 所述非水电解液制备步骤中:

[0087] 以所述非水电解液的总重量为100%计,所述非水电解液加入表1中对比例1~对比例5所示质量百分含量的组分。

[0088] 所述正极的制备步骤中:

[0089] 采用表1中对比例1~对比例5所示的正极活性材料。

[0090] 性能测试

[0091] 为了验证本发明的锂离子电池非水电解液对电池性能的影响,下面对上述实施例1~41及对比例1~5制备的锂离子电池进行相关的性能测试。测试的性能包括高温循环性能测试和高温储存性能测试,各项的具体测试方法如下:

[0092] 一、高温循环性能测试

[0093] 将实施例1~41及对比例1~5制备的锂离子电池置于恒温45℃的烘箱中,以1C的电流恒流充电至4.2V(LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>/人造石墨电池)、4.2V(LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>/人造石墨电池)、4.5V(LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>/人造石墨电池)、4.2V(LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>/人造石墨电池)或4.4V(LiCoO<sub>2</sub>/人造石墨电池),再恒压充电至电流下降至0.02C,然后以1C的电流恒流放电至3.0V,如此循环,记录第1次的放电容量和最后一次的放电容量。

[0094] 按下式计算高温循环的容量保持率:

[0095] 容量保持率=最后一次的放电容量/第1次的放电容量×100%。

[0096] 二、高温储存性能测试

[0097] 将化成后的锂离子电池在常温下用1C恒流恒压充至4.2V(LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>/人造石墨电池)、4.2V(LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>/人造石墨电池)、4.5V(LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>/人造石墨电池)、4.2V(LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>/人造石墨电池)或4.4V(LiCoO<sub>2</sub>/人造石墨电池),测量电池初始放电容量及初始电池厚度,然后在60℃环境中储存30天后,以1C放电至3V,测量电池的保持容量和恢复容量及储存后电池厚度。计算公式如下:

[0098] 电池容量保持率(%) = 保持容量/初始容量×100%;

[0099] 电池容量恢复率(%) = 恢复容量/初始容量×100%;

[0100] 厚度膨胀率(%) = (储存后电池厚度-初始电池厚度)/初始电池厚度×100%。

[0101] 得到的测试结果填入表1。

[0102] 表1

[0103]

实施例	正极材料	结构式 I 所示化合物及质量含量	其他化合物及含量	45°C 1C 循环 500 次容量保持率	60°C 存储 30 天		
					容量保持率	容量恢复率	厚度膨胀率
实施例 1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	化合物 1: 0.3%	/	70.8%	72.2%	76.46%	16.3%
实施例 2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	化合物 2: 0.5%	/	73.4%	76.4%	83.9%	14.2%
实施例 3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	化合物 4: 1%	/	77.2%	80.5%	87.9%	10.1%
实施例 4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	化合物 6: 1%	/	81.5%	84.6%	89.2%	7.9%
实施例 5	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	化合物 8: 1%	/	78.1%	81.1%	85.4%	11.4%
实施例 6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	化合物 1: 1%	VC: 1%	87.6%	88.3%	91.0%	12.0%
实施例 7	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	化合物 1: 1%	FEC: 1%	85.4%	82.3%	86.9%	13.9%
实施例 8	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	化合物 1: 1%	PS: 1%	81.3%	88.5%	93.9%	8.5%
实施例 9	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	化合物 1: 1%	DTD: 1%	86.2%	87.6%	90.6%	10.2%
实施例 10	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	化合物 1: 0.3%	/	71.4%	71.5%	78.4%	16.3%
实施例 11	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	化合物 2: 0.5%	/	74.9%	78.1%	83.3%	14.2%
实施例 12	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	化合物 6: 1%	/	81.4%	81.6%	91.2%	7.4%



[0104]

实施例13	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	化合物 7: 1%	/	76.4%	82.1%	88.8%	10.9%
实施例14	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	化合物 9: 1%		77.4%	83.3%	89.9%	11.1%
实施例15	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	化合物 13: 1%		78.2%	81.1%	86.7%	10.1%
实施例16	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	化合物 1: 1%	VC: 1%	87.7%	84.3%	92.5%	11.3%
实施例17	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	化合物 1: 1%	FEC: 1%	85.5%	84.2%	87.3%	13.2%
实施例18	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	化合物 1: 1%	PS: 1%	79.2%	89.4%	94.3%	6.5%
实施例19	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	化合物 1: 1%	DTD: 1%	84.2%	84.4%	92.6%	8.8%
实施例20	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	化合物 1: 1%	/	74.4%	76.8%	79.3%	18.2%
实施例21	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	化合物 4: 1%	/	77.5%	79.4%	84.7%	11.4%
实施例22	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	化合物 5: 1%	/	78.3%	76.4%	83.8%	10.2%
实施例23	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	化合物 6: 1%	/	75.2%	75.1%	80.2%	17.1%
实施例24	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	化合物 7: 1%	/	75.4%	76.8%	83.6%	14.9%
实施例25	LiNi <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	化合物 1: 0.5%	/	76.5%	78.8%	86.1%	12.9%
实施例26	LiNi <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	化合物 1: 1%	/	80.2%	82.5%	90.4%	8.5%
实施例27	LiNi <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	化合物 1: 2%	/	76.4%	79.2%	84.3%	12.4%
实施例28	LiNi <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	化合物 6: 0.5%	/	77.3%	81.6%	87.9%	11.54%
实施例29	LiNi <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	化合物 6: 1%	/	78.2%	82.7%	86.2%	11.3%
实施例30	LiNi <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	化合物 6: 2%	/	74.9%	85.5%	92.3%	5.9%

[0105]	实施例31	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	化合物 7: 0.5%	/	87.7%	86.3%	92.4%	11.9%
	实施例32	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	化合物 7: 1%	/	85.1%	84.2%	89.7%	13.6%
	实施例33	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	化合物 7: 2%	/	81.3%	91.5%	93.9%	8.5%
	实施例34	$\text{LiCoO}_2$	化合物 1: 0.5%	/	73.4%	77.8%	82.1%	14.2%
	实施例35	$\text{LiCoO}_2$	化合物 2: 1%	/	76.2%	80.1%	86.7%	10.4%
	实施例36	$\text{LiCoO}_2$	化合物 4: 1%	/	73.9%	76.2%	83.9%	13.1%
	实施例37	$\text{LiCoO}_2$	化合物 6: 1%	/	75.4%	79.5%	85.4%	14.4%
	实施例38	$\text{LiCoO}_2$	化合物 8: 1%	/	76.1%	80.4%	84.3%	13.1%
	实施例39	$\text{LiCoO}_2$	化合物 13: 1%	/	70.9%	82.1%	89.3%	8.1%
	实施例40	$\text{LiCoO}_2$	化合物 15: 1%	/	86.6%	84.3%	88.4%	12.1%
	实施例41	$\text{LiCoO}_2$	化合物 20: 1%	/	83.0%	79.2%	83.4%	13.5%
	对比例1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	/	/	67.4%	63.3%	69.9%	27.3%
	对比例2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	/	/	66.6%	59.9%	64.7%	25.7%
	对比例3	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	/	/	62.2%	62.3%	66.6%	38.4%
	对比例4	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	/	/	66.4%	62.31%	65.3%	25.6%
对比例5	$\text{LiCoO}_2$	/	/	65.4%	62.1%	66.9%	27.8%	

[0106] 从表1的测试结果可以看出,对比实施例1~40和对比例1~5的测试数据可知,在不同的电池体系中,在电解液中加入结构式1所示的化合物,能够有显著提高电池的高温循环性能和高温储存性能。

[0107] 其中,在正极材料为NCM523 ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ) 的电池体系中,将实施例1-9与对比例1比较可知,可以看到,添加结构式1所示的化合物能明显改善电池的高温性能,当单独使用化合物6时,电池拥有高的高温循环容量保持率、高温存储容量保持率和恢复率以及最小的气胀。同时,将化合物1和VC(碳酸亚乙烯酯)、FEC(氟代碳酸乙烯酯)、PS(1,3-丙磺内酯)、DTD(硫酸乙烯酯)同时使用时能够进一步提高电池的高温循环和存储性能,与1%的VC(碳酸亚乙烯酯)同时使用时,电池拥有最佳的高温循环性能,与1%PS同时使用时电池拥有最佳的高温储存性能。

[0108] 在正极材料为NCM811 ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ )的电池体系中,对比实施例10-19和对比例2可知,添加结构式1所示的化合物也可以明显改善电池的高温存储和循环性能,其中实施例12和实施例15拥有较好的高温循环性能,说明在结构式1中引进炔基和卤素原子有助于高温循环性能的改善。结合实施例14可知,在结构式1所示的化合物中同时引进炔基和卤素原子时,对高温存储性能提升明显。同样的,在该电池体系中,将化合物1和1%VC同时使用时,电池拥有最好的高温循环和存储性能。

[0109] 当正极材料为NCA ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ )时,对比实施例20-24和对比例3可知,添加化合物5时,该电池拥有最好的高温循环性能,而添加化合物4时则拥有最好的高温存储性能,推测在结构式1中引进硅氧基有利于高温存储性能的提升。

[0110] 在正极材料为LCO ( $\text{LiCoO}_2$ )的电池体系中,对比实施例34-41和对比例5可知,添加结构式1所示的化合物也可以改善高温循环和存储性能,当添加化合物15时,电池的高温循环性能最好,拥有最高的容量保持率,最高的高温存储容量保持率。同时发现添加化合物20时,该电池体系的高温性能表现优秀。

[0111] 在正极材料为NCM622 ( $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ )的电池体系中,对比实施例25-33和对比例4可知,结构式1所示的化合物均能够提升电池的高温存储性能和高温循环性能,且随着电解液中结构式1所示的化合物的含量的提升,其对电池的高温存储性能和高温循环性能的提升逐渐提高,尤其是当结构式1所示的化合物的质量含量为1%时,该提升作用更为明显,但过多的添加量则会弱化对电池的提升效果。

[0112] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。