



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113140797 B

(45) 授权公告日 2022. 09. 20

(21) 申请号 202110449047.6

(22) 申请日 2021.04.25

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113140797 A

(43) 申请公布日 2021.07.20

(73) 专利权人 湖州师范学院  
地址 313000 浙江省湖州市二环东路759号

(72) 发明人 夏会玲 臧旭峰

(74) 专利代理机构 北京华仁联合知识产权代理有限公司 11588  
专利代理师 孙远

(56) 对比文件

JP 2003086247 A, 2003.03.20

JP 2015015097 A, 2015.01.22

审查员 叶斯秋

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

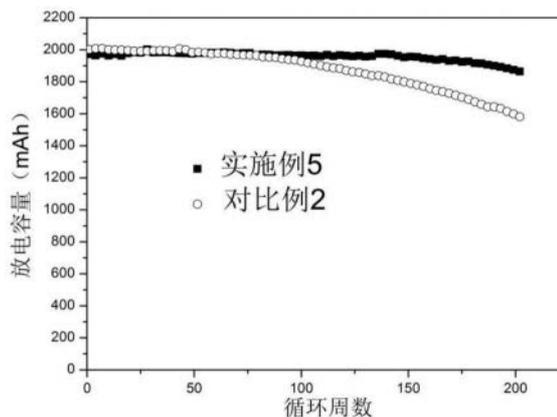
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

一种具有多腈类化合物的非水电解液及锂离子电池

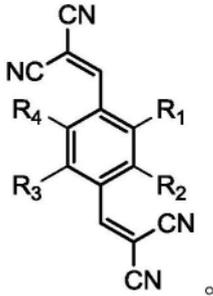
(57) 摘要

本发明公开了一种具有多腈类化合物的非水电解液及锂离子电池,将上述化合物应用于非水电解液的钴酸锂电池中后,即使电池处于高电压下,锂离子电池的正极/电解液界面也得到有效改善,从而稳定了电极表面膜,减少了副反应,提高了电池循环稳定性。



1. 一种具有多腈类化合物的非水电解液,其特征在於:用于正极材料选自钴酸锂的锂电池,该非水电解液包括有机溶剂、锂盐和添加剂,所述添加剂包括一种多腈类化合物;

所述多腈类化合物的结构式是:



2. 根据权利要求1所述的一种具有多腈类化合物的非水电解液,其特征在於:所述的多腈类化合物中的独立基团R1、R2、R3和R4分别独立选自氢原子、氟原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、三氟甲氧基和2,2,2-三氟乙氧基。

3. 根据权利要求1所述的一种具有多腈类化合物的非水电解液,其特征在於:所述多腈类化合物质量占所述非水电解液总质量的百分比为0.05~10%。

4. 根据权利要求1所述的一种具有多腈类化合物的非水电解液,其特征在於:所述的非水电解液还包含其它功能添加剂,所述其它功能添加剂的质量小于等于所述非水电解液总质量的18%,所述锂盐的质量小于等于所述非水电解液总质量的18%,所述的有机溶剂的质量小于等于所述非水电解液总质量的88%。

5. 根据权利要求4所述的一种具有多腈类化合物的非水电解液,其特征在於:所述其它功能添加剂选自成膜剂、防过充添加剂、阻燃添加剂、导电添加剂和耐高压添加剂中的至少一种。

6. 根据权利要求4所述的一种具有多腈类化合物的非水电解液,其特征在於:所述其它功能添加剂选自亚硫酸酯、亚砷、磺酸酯、卤代碳酸酯、卤代羧酸酯、卤代磷酸酯、硼酸酯和苯及其衍生物中的至少一种。

7. 根据权利要求4所述的一种具有多腈类化合物的非水电解液,其特征在於:所述其它功能添加剂选自碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸乙烯亚乙酯(VEC)、硫酸亚乙烯酯、硫酸乙烯酯(DTD)、亚硫酸乙烯酯(ES)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、1,3-丙烯磺酸内酯、1,3-丙烷磺酸内酯(1,3-PS)、1,4-丁烷磺酸内酯(1,4-BS)、己二腈(AN)、丁二腈(SN)、1,2-二(2-氰乙氧基)乙烷(DENE)、1,3,6-己烷三腈(HTCN)、戊二腈、庚二腈、癸二腈、丙烯-1,3-磺酸内酯、4-甲基硫酸乙烯酯、4-乙基硫酸乙烯酯、4-丙基硫酸乙烯酯、甲烷二磺酸亚甲酯、三(三甲基硅烷)硼酸酯(TMSB)、三(三甲基硅烷)亚磷酸酯(TMSPi)、三(三甲基硅烷)磷酸酯(TMSPa)、2-氟联苯、2,4-二氟联苯、对氟联苯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、三(2,2,2-三氟乙基)磷酸酯、磷酸三乙酯、磷酸三烯丙酯、磷酸三炔丙酯和五氟乙氧基磷腈中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的一种具有多腈类化合物的非水电解液,其特征在於:所述的锂盐选自LiPF<sub>6</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>(LiFSI)、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>5</sub>(iso-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)、LiPF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、LiPF<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、LiPF<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(LFP)、LiBF<sub>4</sub>、LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、LiBF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(LiODFB)、Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>、LiCl<sub>104</sub>和LiAsF<sub>6</sub>中的至少一种。

9. 根据权利要求1所述的一种具有多腈类化合物的非水电解液,其特征在于:所述的有机溶剂选自环状碳酸酯、线状碳酸酯、羧酸酯、亚硫酸酯、磺酸酯、砜、醚、氟代醚、有机硅化合物、腈、芳香烃、离子液体和环状磷腈化合物中的至少一种。

10. 一种含有权利要求1所述的一种具有多腈类化合物的非水电解液的锂离子电池,其特征在于:包括正极、负极、隔膜及所述的非水电解液。

## 一种具有多腈类化合物的非水电解液及锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,特别涉及一种钴酸锂电池用的电解液添加剂多腈类化合物和基于该化合物的非水锂离子电池电解液。

### 背景技术

[0002] 锂离子二次电池(lithium-ion batteries, LIBs)利用了锂离子在正、负活性材料里的嵌入和脱出电化学反应,完成了电子和电流的定向移动,实现了种能量存储和转换。由于其能量密度和功率密度高、无记忆效应、环境污染小和使用寿命长等优势而备受关注。当前,LIBs作为一种动力电池能源,正部分取代化石能源在大巴车、家用汽车、生产用车等交通工具领域中的使用,从而缓解了传统化石能源的日益枯竭和使用过程中的严重缓解污染问题;作为小型便捷式的电池,已大部分取代镍氢电池在笔记本电脑、手机、可穿戴设备等消费类产品中的使用,从而减轻了设备重量和体积、延长了待机时间;另外,LIBs还在大型储能设备领域和军事领域中得到了应用。

[0003] LIBs的核心组成部分包括正极、负极、隔膜和电解液。按正极材料的种类不同可将已大面积商业化应用的LIBs分为磷酸铁锂电池、镍钴锰三元电池、镍钴铝三元电池、锰酸锂电池和钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ , LCO)电池等。其中,尽管成本较高,但由于LCO电池的可充电电压高、压实密度大、克容量高、能量密度高和倍率性能好等优势,仍备受消费类电池领域的青睐,目前仍占据了较多市场份额。为了延长设备的待机时间,满足消费者的使用习惯,进一步提高LCO电池的能量密度依然是重要的研究方向,其中在众多方法中,提升电池的充电截止电压是较为简单有效的。然而高电压下,电池内部尤其是正极LCO表面的副反应加剧。内部副反应包括钴金属(Co)溶出、电解液氧化分解、LCO表面的结构破坏和由于体积效应引起的材料破裂等。在这些副反应中,Co溶出的损害较大,不仅会引发LCO活性材料的结构坍塌和相变,还会因溶出的Co在估计表面的还原沉淀导致电池阻抗上升、负极嵌锂活性位点减少、甚至析锂。因此,抑制高电压LCO电池的Co溶出具有重要意义。

[0004] 通常,解决Co溶出的方法包括了对LCO活性材料进行掺杂和包覆、颗粒粒径分布的优化,以及在电池中使用电解液添加剂实现LCO材料表面的物理或化学成膜以钝化电极表面。其中,后者具有成本低、操作简单、对工艺要求低和易于大规模应用等优势而受到了广泛关注。商业化的LIBs有机电解液主要包括有机溶剂、锂盐和功能添加剂。有机溶剂主要有碳酸酯、羧酸酯、磷酸酯、醚类和砜类等,锂盐主要包括 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  (LiFSI)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_2\text{O}_2$  (LFP)、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  (LiODFB)和 $\text{LiAsF}_6$ 等,功能添加剂包括阻燃添加剂、防过充添加剂、成膜添加剂、稳定锂盐添加剂、水分抑制添加剂和润湿添加剂等。成膜添加剂按成膜机理又可分为物理成膜剂和化学成膜剂。物理成膜剂以腈类为主,利用腈类化合物结构中 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 氰基N的富电子性与LCO表面的缺电子Co进行牢固地络合,可实现抑制其被电解液或其他腐蚀性副产物的侵蚀和溶出。

[0005] 近几年,腈类成膜剂已成为商业高电压LCO电池不可或缺的添加剂,例如中国专利CN106025339B和CN105633469B涉及的己二腈(AN)、专利CN105098246B公开的丁二腈(SN)、

专利CN106058317B所涉及的1,2-二(2-氰乙氧基)乙烷(DENE)和1,3,6-己烷三腈(HTCN)等。它们对LCO电极卓越的Co溶出抑制能力成功助力LCO电池的充电截止电压乃至电池能量密度的提升。显然,它们的抑制效果与分子中-C≡N官能团的数目有关:在适当的添加量下,单分子-C≡N官能团数量越多可实现更多个Co金属离子的络合。这也是HTCN较少的使用量就可实现其他腈类较多添加量时的抑制效果。因此,本发明将致力于开发一种单分子拥有更多-C≡N官能团的腈类成膜剂,以及一种基于该类成膜剂的非水锂离子电池电解液,以提升Co溶出抑制能力,进一步提高电池高电压稳定性,具有现实的应用前景。

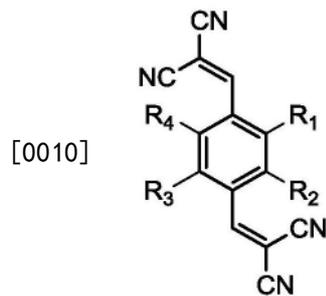
### 发明内容

[0006] 为了解决高电压LCO电池正极表面副反应增加,钴金属离子溶出加剧的问题,本发明提供一种可在LCO正极表面形成有效致密钝化膜的多腈类成膜剂,以及基于该化合物的非水锂离子电池电解液。

[0007] 为了实现上述发明目的,本发明的技术方案如下:

[0008] 一种用于LCO电池能有效抑制钴溶出,提高电池高电压稳定性的锂离子电池电解液,电解液包括有机溶剂、锂盐和添加剂,所述添加剂包括一种多腈类化合物;

[0009] 所述多腈类化合物的结构式是:



[0011] 式中, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 为独立基团,分别选自氢原子、氟原子、碳原子数为1-4的烷基、碳原子数为1-4的烷氧基、碳原子数为1-4的氟代烷基和碳原子数为1-4的氟代烷氧基;该单分子化合物拥有4个-C≡N官能团,可与更多个钴金属离子络合以抑制钴溶出。

[0012] 其中,作为一种优选, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 分别独立选自氢原子、氟原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、三氟甲氧基和2,2,2-三氟乙氧基。

[0013] 本发明的另一个目的是提供一种非水电解液,所述非水电解液包含以上所述的多腈类化合物,所述非水电解液还包含其它功能添加剂、锂盐和有机溶剂。

[0014] 所述多腈类化合物质量占非水电解液总质量的百分比为0.05~10%;作为优选,所述多腈类化合物质量占非水电解液总质量的百分比为0.3~3%,有利于保证其作用效果的同时,避免添加量高引起的成本增加、电解液黏度增加等不利结果。

[0015] 所述其它功能添加剂的质量不超过非水电解液总质量的18%,所述锂盐的质量不超过非水电解液总质量的18%,所述的有机溶剂的质量不超过非水电解液总质量的88%。

[0016] 作为优选,其它功能添加剂的质量占非水电解液总质量的3~12%,有利于保证其作用效果的同时,避免添加量高引起的成本增加、电解液黏度增加等不利结果;作为优选,所述锂盐的质量占非水电解液总质量的10~15%,该含量的氟锂盐有利于保证向电解液中提供足够的锂离子、保证电解液足够的锂离子电导率的前提下避免锂盐含量增加导致成本

上升、电解液黏度增加、热稳定性下降等负面影响；作为优选，所述的有机溶剂的质量占非水电解液总质量的65~85%，该含量的有机溶剂可保证充分溶解锂盐和添加剂的同时维持电解液合理的黏度与电导率等物理性质参数的平衡。

[0017] 作为本发明的一个实施方式，所述其它功能添加剂选自成膜剂、防过充添加剂、阻燃添加剂、导电添加剂和耐高压添加剂中的至少一种。

[0018] 作为本发明的一个实施方式，所述其它功能添加剂选自亚硫酸酯、亚砷、磺酸酯、卤代碳酸酯、卤代羧酸酯、卤代磷酸酯、硼酸酯和苯及其衍生物中的至少一种。

[0019] 作为本发明的一个实施方式，所述其它功能添加剂选自碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸乙烯亚乙酯(VEC)、硫酸亚乙烯酯、硫酸乙烯酯(DTD)、亚硫酸乙烯酯(ES)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、1,3-丙烯磺酸内酯、1,3-丙烷磺酸内酯(1,3-PS)、1,4-丁烷磺酸内酯(1,4-BS)、己二腈(AN)、丁二腈(SN)、1,2-二(2-氰乙氧基)乙烷(DENE)、1,3,6-己烷三腈(HTCN)、戊二腈、庚二腈、癸二腈、丙烯-1,3-磺酸内酯、4-甲基硫酸乙烯酯、4-乙基硫酸乙烯酯、4-丙基硫酸乙烯酯、甲烷二磺酸亚甲酯、三(三甲基硅烷)硼酸酯(TMSB)、三(三甲基硅烷)亚磷酸酯(TMSPi)、三(三甲基硅烷)磷酸酯(TMSPa)、2-氟联苯、2,4-二氟联苯、对氟联苯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、三(2,2,2-三氟乙基)磷酸酯、磷酸三乙酯、磷酸三烯丙酯、磷酸三炔丙酯和五氟乙氧基磷腈中的至少一种。

[0020] 作为本发明的一个实施方式，所述的锂盐选自 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  (LiFSI)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiPF}_2\text{O}_2$  (LFP)、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  (LiODFB)、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 和 $\text{LiAsF}_6$ 中的至少一种。

[0021] 作为本发明的一个实施方式，所述的有机溶剂选自环状碳酸酯、线状碳酸酯、羧酸酯、亚硫酸酯、磺酸酯、砷、醚、氟代醚、有机硅化合物、腈、芳香烃、离子液体和环状磷腈化合物中的至少一种。

[0022] 作为本发明的一个实施方式，所述的有机溶剂选自碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯(PMC)、乙酸甲酯(MA)、乙酸乙酯(EA)、乙酸丙酯(PA)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、丙酸丙酯(PP)、丁酸甲酯(MB)、 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、氟苯、甲苯、二甲苯、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(TFETFP)中的至少一种。

[0023] 本发明还提供一种锂离子电池，包括正极、负极、隔膜及本发明所述的非水电解液，所述的正极材料选自钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ , LCO)。

[0024] 作为本发明的一个实施方式，负极材料选自石墨、中间相碳微球、无定型碳、锂钛氧化合物、锂钒氧化合物、硅基材料、硅碳复合材料、锡基材料及过渡金属氧化物中的至少一种；所述石墨包括人造石墨及天然石墨；所述非定型碳包括硬碳及软碳。

[0025] 作为本发明的一个实施方式，隔膜选自聚烯烃熔融拉伸隔膜、隔膜基材选自PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、聚偏氟乙烯、芳纶及聚酰胺中的至少一种。聚烯烃类熔融拉伸隔膜选自聚丙烯单层隔膜或聚乙烯单层隔膜、聚丙烯/聚乙烯和聚丙烯三层复合隔膜中的至少一种。

[0026] 对于本发明所述的锂离子电池的结构选自纽扣电池、软包、铝壳、钢壳、塑料壳和圆筒18650型中的任意一种。

[0027] 相对于现有技术,本发明具有如下优点及有益效果:

[0028] 本发明的多腈化合物的有益效果在于:易于制备和提纯,热稳定性高便于存储,与电解液其他成分和电池内部其他组分的兼容性强,粘度适中;更重要的是单分子中拥有4个-C≡N官能团可与更多的LCO材料表面Co金属离子发生络合提升Co溶出抑制能力,且异于常见的脂肪类链状腈类化合物,该分子刚性的分子结构可实现较大范围的覆盖有力阻止具有腐蚀性的成分靠近LCO活性层表面。

[0029] 本发明基于以上多腈化合物的非水锂离子电池电解液的有益效果在于:腈类成膜剂添加量少,成本低,操作简单,易于大规模推广使用,而且对充电截止电压 $\geq 4.4V$ 的钴酸锂电池抑制钴溶出的能力较强,从而稳定了电极表面膜,减少了电池内部高电压副反应,对提高电池电压储存和循环稳定性的效果较为明显,对电池寿命和安全改善突出。

### 附图说明

[0030] 图1:实施例5和对比例2室温下放电容量循环曲线;

[0031] 图2:实施例5和对比例2室温下放电容量保持率循环曲线;

[0032] 图3:实施例9和对比例6室温下放电容量循环曲线;

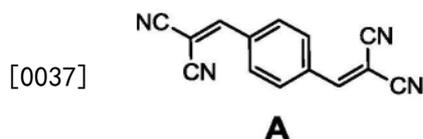
[0033] 图4:实施例3和对比例1室温下放电容量保持率循环曲线;

[0034] 对比例对苯二腈对苯二乙烯苯烯丙二腈。

### 具体实施方式

[0035] 以下的具体实施例对本发明进行了详细的描述,然而本发明并不限制于以下实施例。

[0036] 实施例1:



[0038] 非水电解液的制备:在充满惰性氩气保护且水分 $\leq 5ppm$ 的手套箱中,配制EC:PC:EMC:LiPF<sub>6</sub>:A=15wt%:10wt%:62.95wt%:12wt%:0.05wt%的非水电解液。先将对应质量的有机溶剂EC和EMC混合均匀,密封后放入手套箱中自带的冰箱中待其冷却至约8℃后,少量多次地分批加入LiPF<sub>6</sub>(可边加边轻微摇晃帮助溶解),充分溶解后加入添加剂A,均匀混合得到所需非水锂离子电池电解液。下文实施例和对比例的电解液制备方法与此相同。

[0039] 2Ah卷绕铝塑膜软包锂离子电池制作:正极材料采用钴酸锂(LiCoO<sub>2</sub>,LCO),负极使用人造石墨,隔膜使用聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层复合隔膜。下文实施例和对比例的电池制作与此相同。

[0040] 常温(25±2℃)下循环300周测试:将上述软包装电池在3.0-4.4V电压范围内充放电循环200周。充电模式为恒流充电-恒压充电模式,即先在倍率为0.7C下恒电流充电至4.45V,接着保持4.45V恒电压充电至电流降低为0.1C。放电模式为恒流放电,即在倍率为0.7C下恒电流放电至3.0V。下文实施例和对比例的电池循环测试方法与此相同。

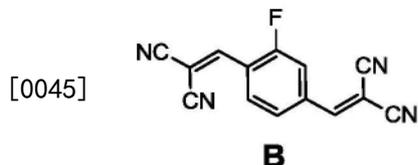
[0041] 满电高温(70±2℃)存储48h测试:存储前先测试充满电后的放电容量C1(充放电模式同上文常温循环测试的恒流充电-恒压充电模式)。将充满电的电池置于70±2℃的恒

温箱搁置48h,取出后冷却至常温,再测试其存储后的放电容量C2和放完电后重新充满电并再次放电得到容量C3.计算存储前后电池容量保持率 =  $(C2-C1)/C1$ 和容量恢复率 =  $(C3-C1)/C1$ .下文实施例和对比例的电池高温存储测试方法与此相同。

[0042] 实施例2:

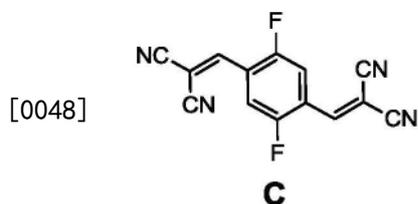
[0043] 非水电解液配方:EC:PC:EMC:LiPF<sub>6</sub>:A=15wt%:10wt%:60wt%:10wt%:5wt%。

[0044] 实施例3:



[0046] 非水电解液配方:EC:PC:EP:PP:LiPF<sub>6</sub>:B=15wt%:10wt%:10wt%:47wt%:15wt%:3wt%。

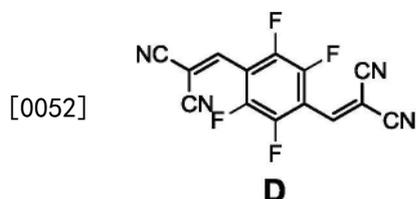
[0047] 实施例4



[0049] 非水电解液配方:

[0050] EC:PC:EP:PP:LiPF<sub>6</sub>:FEC:VC:C=15wt%:10wt%:8wt%:42wt%:12wt%:7wt%:1wt%:5wt%。

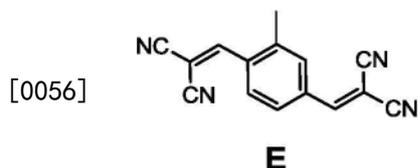
[0051] 实施例5



[0053] 非水电解液配方:

[0054] EC:PC:EP:PP:LiPF<sub>6</sub>:LiFSI:LFP:FEC:VC:1,3-PS:D=13wt%:10wt%:10wt%:45wt%:10wt%:2wt%:1wt%:3wt%:1wt%:3wt%:2wt%。

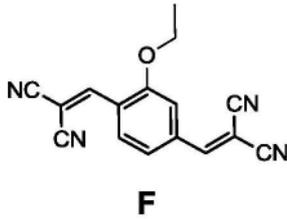
[0055] 实施例6



[0057] 非水电解液配方:EC:PC:EP:PP:LiPF<sub>6</sub>:LiFSI:FEC:VC:1,3-PS:DTD:E=15wt%:10wt%:8wt%:32wt%:11wt%:2wt%:7wt%:1wt%:3wt%:1wt%:10wt%。

[0058] 实施例7

[0059]

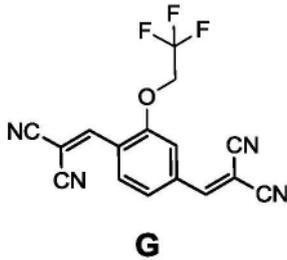


[0060] 非水电解液配方:

[0061] EC:PC:EP:PP:DEC:LiPF<sub>6</sub>:LiODFB:FEC:VEC:HTCN:F=10wt%:8wt%:8wt%:30wt%:22wt%:12wt%:0.5wt%:7wt%:0.5wt%:1wt%:1wt%。

[0062] 实施例8

[0063]

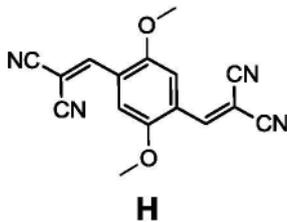


[0064] 非水电解液配方:

[0065] EC:PC:PP:DEC:LiPF<sub>6</sub>:LiODFB:FEC:VEC:1,3-PS:SN:G=12wt%:12wt%:30wt%:22wt%:11.7wt%:0.5wt%:5wt%:0.5wt%:3wt%:3wt%:0.3wt%。

[0066] 实施例9

[0067]



[0068] 非水电解液配方:

[0069] EC:PC:PP:DEC:LiPF<sub>6</sub>:LiFSI:LiODFB:FEC:VEC:1,3-PS:SN:H=12wt%:12wt%:25wt%:26wt%:8.95wt%:4wt%:0.5wt%:5wt%:0.5wt%:3wt%:3wt%:0.05wt%。

[0070] 对比例1:

[0071] 非水电解液配方:EC:PC:EMC:LiPF<sub>6</sub>=15wt%:10wt%:63wt%:12wt%。

[0072] 对比例2:

[0073] 非水电解液配方:EC:PC:EP:PP:LiPF<sub>6</sub>:SN=15wt%:10wt%:10wt%:47wt%:15wt%:3wt%。

[0074] 对比例3:

[0075] 非水电解液配方:

[0076] EC:PC:EP:PP:LiPF<sub>6</sub>:LiFSI:FEC:VC:1,3-PS:DTD:E=15wt%:10wt%:8wt%:30wt%:11wt%:2wt%:7wt%:1wt%:3wt%:1wt%:12wt%。

[0077] 对比例4:

[0078] 非水电解液配方:

[0079] EC:PC:EP:PP:LiPF<sub>6</sub>:LiFSI:LFP:FEC:D=13wt%:10wt%:10wt%:51wt%:

10wt%:2wt%:1wt%:1wt%:2wt%。

[0080] 对比例5:

[0081] 非水电解液配方:EC:PC:EMC:LiPF<sub>6</sub>:A=15wt%:10wt%:65wt%:5wt%:5wt%。

[0082] 对比例6:

[0083] 非水电解液配方:

[0084] EC:PC:EP:PP:LiPF<sub>6</sub>:LiFSI:FEC:VC:1,3-PS:DTD:E=15wt%:10wt%:8wt%:25wt%:18wt%:2wt%:7wt%:1wt%:3wt%:1wt%:10wt%。

[0085] 该配方的电解液未制备成功,发现大量锂盐不能溶解。

[0086] 通过将实施例和对比例的电解液(配方如表1所示)应用于钴酸锂-石墨体系的2Ah软包电池中,并测试3.0-4.45V电压范围内室温循环200周的稳定性,循环测试中电池容量保持率如下表2所示。

[0087]

样品	有机溶剂种类和含量	锂盐种类和含量	其他功能添加剂种类和含量	多睛
实施例 1	EC+PC+EMC=15wt%+10wt%+62.95wt%	LiPF <sub>6</sub> , 12wt%	无	A, 0.05wt%
实施例 2	EC+PC+EMC=15wt%+10wt%+60wt%	LiPF <sub>6</sub> , 10wt%	无	A, 5wt%
实施例 3	EC+PC+EP+PP=15wt%+10wt%+10wt%+47wt%	LiPF <sub>6</sub> , 15wt%	无	B, 3wt%
实施例 4	EC+PC+EP+PP=15wt%+10wt%+8wt%+42wt%	LiPF <sub>6</sub> , 12wt%	FEC+VC=7wt%+1wt%	C, 5wt%
实施例 5	EC+PC+EP+PP=13wt%+10wt%+10wt%+45wt%	LiPF <sub>6</sub> +LiFSI+LFP=10wt%+2wt%+1wt%	FEC+VC+1,3-PS=3wt%+1wt%+3wt%	D, 2wt%
实	EC+PC+EP+PP=15wt%+10wt%	LiPF <sub>6</sub> +LiFSI=11wt%+2w	FEC+VC+1,3-PS+DTD=7w	E,

[0088]

施 例 6	+8wt%+32wt%	t%	t%+1wt%+3wt%+1wt%	10wt %
实 施 例 7	EC+PC+EP+PP+DEC=10wt%+ 8wt%+8wt%+30wt%+22wt%	LiPF6+LiODFB=12wt%+ 0.5wt%	FEC+VEC+HTCN=7wt%+ 0.5wt%+1wt%	F, 1wt%
实 施 例 8	EC+PC+PP+DEC=12wt%+12wt %+30wt%+22wt%	LiPF6+LiODFB=11.7wt% +0.5wt%	FEC+VEC+1,3-PS+SN=5wt %+0.5wt%+3wt%+3wt%	G, 0.3wt %
实 施 例 9	EC+PC+PP+DEC=12wt%+12wt %+25wt%+26wt%	LiPF6+LiFSI+LiODFB=8 .95wt%+4wt%+0.5wt%	FEC+VEC+1,3-PS+SN=5wt %+0.5wt%+3wt%+3wt%	H, 0.05wt %
对 比 例 1	EC+PC+EMC=15wt%+10wt%+ 63wt%	LiPF6, 12wt%		
对 比 例 2	EC+PC+EP+PP=15wt%+10wt% +10wt%+47wt%	LiPF6, 15wt%		SN, 3wt%
对 比 例 3	EC+PC+EP+PP=15wt%+10wt% +8wt%+30wt%	LiPF6+LiFSI=11wt%+2w t%	FEC+VC+1,3-PS+DTD=7w t%+1wt%+3wt%+1wt%	E, 12wt %
对 比 例 4	EC+PC+EP+PP=13wt%+10wt% +10wt%+51wt%	LiPF6+LiFSI+LFP= 10wt%+2wt%+1wt%	FEC, 1wt%	D, 2wt%
对 比 例 5	EC+PC+EMC=15wt%+10wt%+ 65wt%	LiPF6, 5wt%		A, 5wt%
对 比 例 6	EC+PC+EP+PP=15wt%+10wt% +8wt%+25wt%	LiPF6+LiFSI=18wt%+12 wt%	FEC+VC+1,3-PS+DTD=7w t%+1wt%+3wt%+1wt%	E, 10wt %

[0089] 表1实施例和对比例的电液配方

[0090]

样品号	室温循环 200 周容 量保持率
实施例 1	73.2%
实施例 2	85.3%
实施例 3	86.3%
实施例 4	90.1%
实施例 5	96.7%
实施例 6	88.8%
实施例 7	98.4%

[0091]	实施例 8	96.6%
	实施例 9	95.0%
	对比例 1	52.4%
	对比例 2	85.3%
	对比例 3	66.6%
	对比例 4	92.5%
	对比例 5	70.7%

[0092] 表2实施例和对比例的电池常温循环200周容量保持率

[0093] 所有方案中,对比例1的电池性能是最差的,这是因为未使用有效的功能添加剂。而实施例1中仅添加了0.05wt%符合本专利所述结构的化合物A即可大幅度提高电池的循环稳定性。另一方面,所有方案中实施例7的循环稳定性最高,与其不仅合理优化了本方案涉及的多腈化合物F的浓度有关,还与其使用和搭配了多种锂盐和功能添加剂有关。例如,提高了FEC含量降低了EC含量可提高了电解液的耐高电压能力,使用少量的VEC可在不明显增加电池内阻的同时提高电池耐循环能力,LiODFB的加入可降低电池阻抗,少量柔性较高的脂肪类多腈化合物HTCN的引入可弥补刚性较强的F化合物无法覆盖的位点。

[0094] 实施例8和9中,虽然仅添加了少量本方案涉及的多腈类化合物G或H,但由于搭配使用了SN,因此循环稳定性依然较高,否则就如对比例1循环200周容量跌至60%以下。

[0095] 实施例3和对比例2两种电解液配方在其他组成一致时,比较了同样含量的芳香族四腈化合物B和脂肪族双腈SN对电池性能的影响,可以看到使用本方案涉及的B化合物更能提高钴酸锂电池循环中的容量保持率,证明了其对高电压正极保护效果更明显的优势。

[0096] 比较对比例3和实施例6可以发现,实施例6使用了10wt%本方案涉及的多腈化合物E,而对比例3进一步增加E的含量至12wt%时电池循环中容量保持率非但不增加反而下降。这可能与多腈含量过高引起了电解液粘度增加、导锂离子能力下降、电池阻抗上升和锂离子迁移能力降低等有关,因此,经过优化本方案涉及的多腈化合物含量不宜过高。

[0097] 对比例4保持了与实施例5一致的多腈化合物种类和含量(D,2wt%)但降低了FEC含量并去除了实施例5中的VC和1,3-PS,导致循环稳定性较实施例5低,说明仅使用多腈化合物并不能完全满足高电压钴酸锂电池的循环稳定性,而需要匹配其它功能添加剂。

[0098] 通过对比例5和实施例2直接比较可以发现尽管对比例5也含5wt%的A化合物,但较低的锂盐浓度( $\text{LiPF}_6$ ,5wt%)或较高的溶剂含量(共90wt%)导致电池内部导锂离子能力下降,循环稳定性也随之下落。另一方面,对比例6中由于锂盐浓度太高( $\text{LiPF}_6$ ,30wt%)或溶剂含量(共58wt%)不足时会导致锂盐无法溶解,电池不能正常制备。因此,在使用本方案设计的多腈化合物时需要兼顾优化多腈和锂盐、溶剂的浓度,过低或过高的浓度都不适宜。通过实验发现锂盐的质量占非水电解液总质量的10~15%比较适宜,有机溶剂的质量占非水电解液总质量的65~85%比较适宜。

[0099] 通过以上数据可以明显看出,使用本发明所述的多腈类化合物添加进非水电解液可以有效抑制电池内部副反应,改善高电压钴酸锂电池循环稳定性。但也需要注意,过多的使用该添加剂也会对电池的其他电性能造成劣化,过少的使用则不能起到理想的效果;另一方面,根据电池性能的需要应适度匹配电解液中容量、锂盐和其它功能添加剂的种类和

含量。

[0100] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外,在不相互矛盾的情况下,本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0101] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

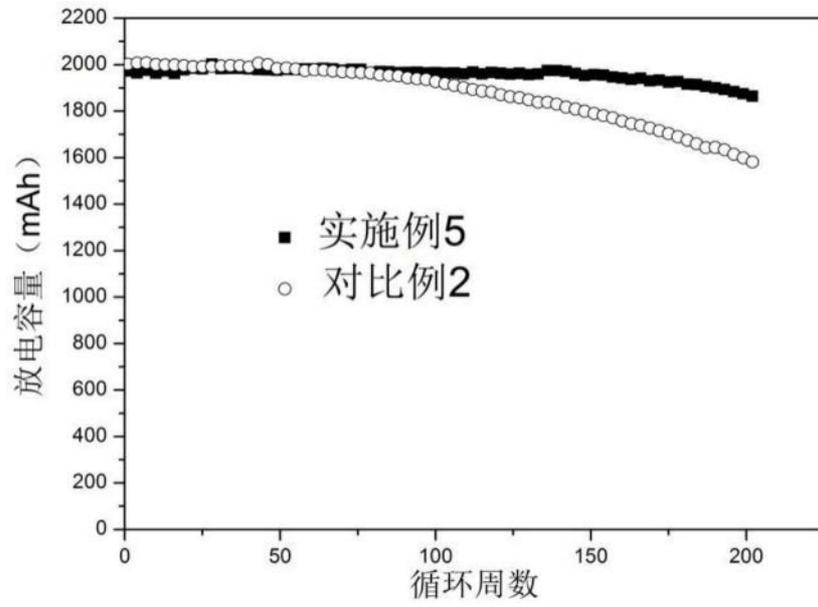


图1

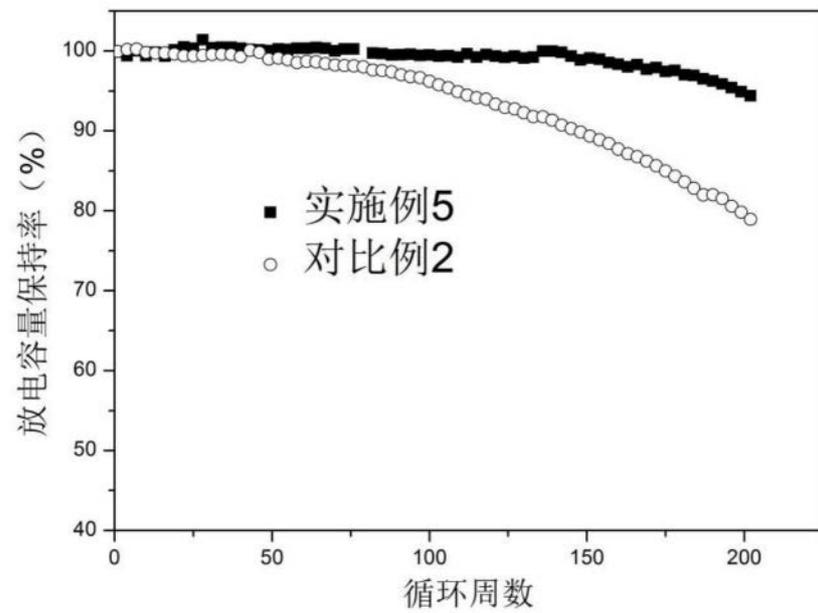


图2

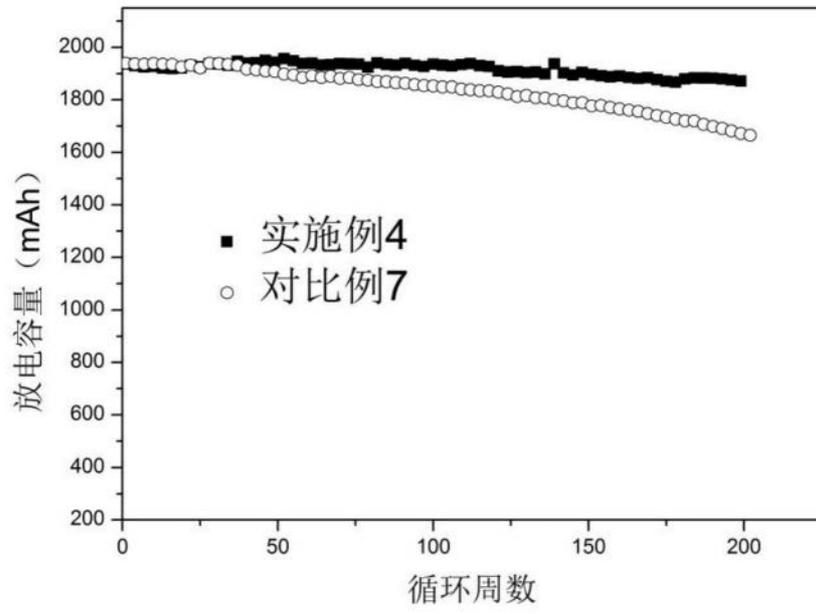


图3

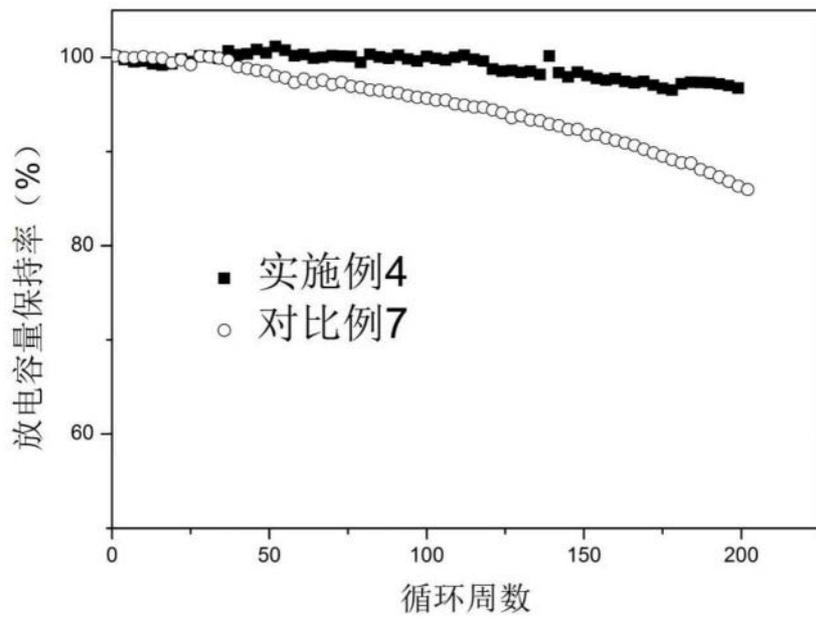


图4