



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105489935 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201610017858. 8

(22) 申请日 2016. 01. 11

(71) 申请人 东莞新能源科技有限公司

地址 523808 广东省东莞市松山湖科技产业
园区

(72) 发明人 史松君 王耀辉 谢岚

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理
有限公司 11444

代理人 王刚 龚敏

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

权利要求书3页 说明书13页

(54) 发明名称

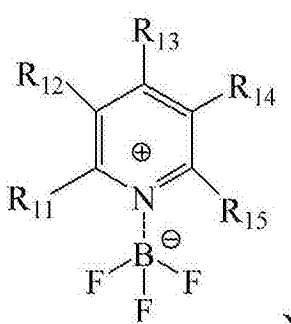
电解液以及包括该电解液的锂离子电池

(57) 摘要

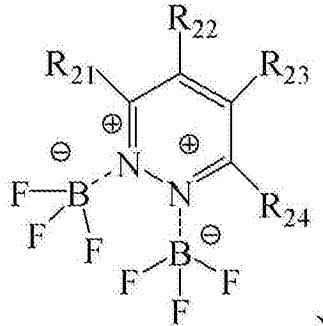
本申请涉及一种电解液以及包括该电解液的锂离子电池,其中电解液包括有机溶剂、锂盐和添加剂,所述添加剂包括含氮杂环-三氟化硼配位化合物,所述含氮杂环为选自含吡啶基的杂环、含哒嗪基的杂环、含嘧啶基的杂环、含吡嗪基的杂环、含吡咯基的杂环、含吡唑基的杂环和含咪唑基的杂环中的至少一种。本申请提供的电解液,由于包括所述含氮杂环-三氟化硼配位化合物,因此能够提高锂离子电池在高温下的循环性能以及高温下的存储性能。

1. 一种电解液,其特征在于,包括有机溶剂、锂盐和添加剂,所述添加剂包括含氮杂环-三氟化硼配位化合物,其中,所述含氮杂环为选自含吡啶基的杂环、含吡嗪基的杂环、含嘧啶基的杂环、含吡嗪基的杂环、含吡咯基的杂环、含吡唑基的杂环和含咪唑基的杂环中的至少一种。

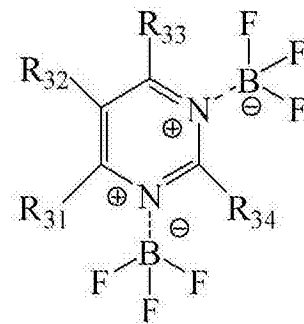
2. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述含氮杂环-三氟化硼配位化合物为选自下述式I、式II、式III、式IV、式V、式VI和式VII所示的化合物中的至少一种:



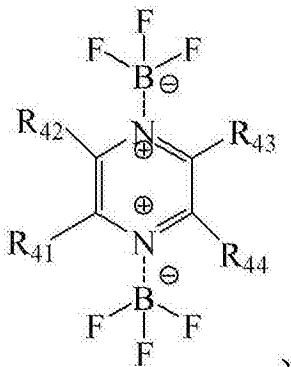
式 I



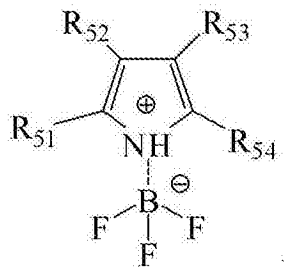
式 II



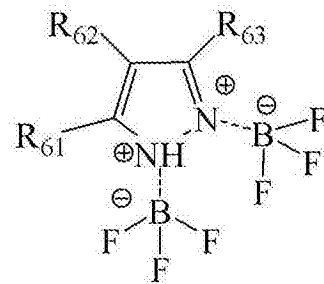
式 III



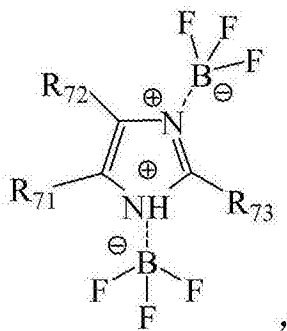
式 IV



式 V



式 VI



式 VII

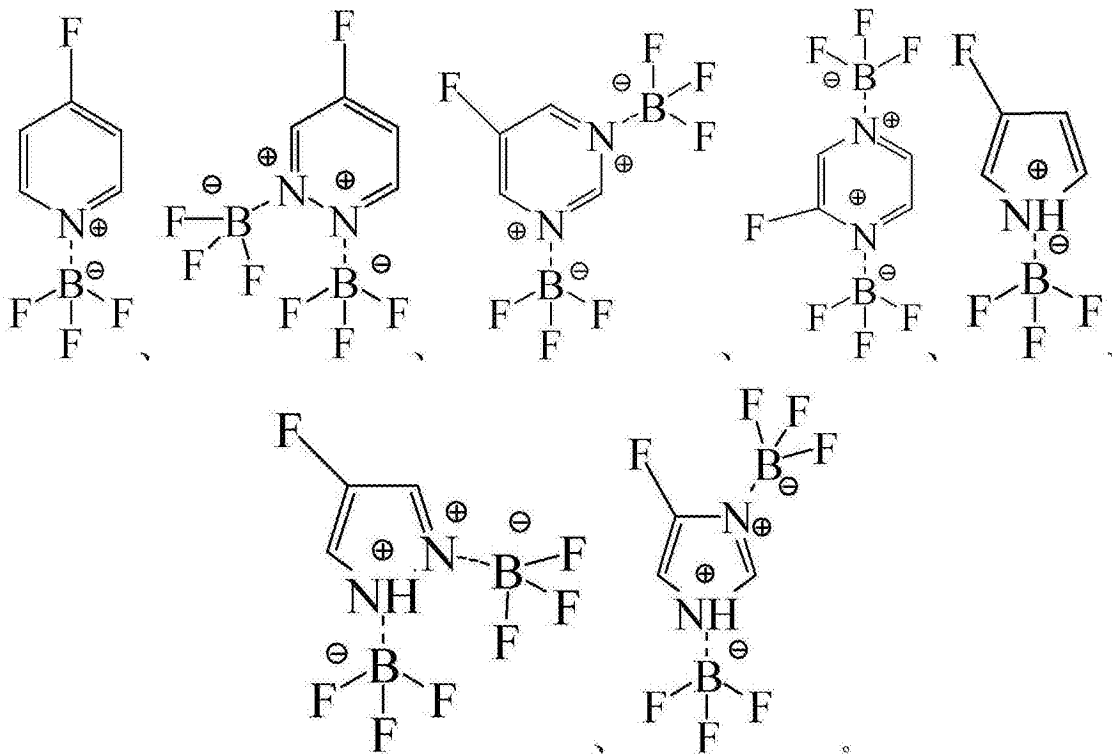
其中, R11、R12、R13、R14、R15、R21、R22、R23、R24、R31、R32、R33、R34、R41、R42、R43、R44、R51、R52、R53、R54、R61、R62、R63、R71、R72、R73各自独立地为选自氢原子、卤原子、氰基、磺酸基、磺酰基、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6~26的芳基、碳原子数为1~20的烷氧基、碳原子数为6~26的芳氧基、以及上述碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20

的烯基、碳原子数为6~26的芳基、碳原子数为1~20的烷氧基、碳原子数为6~26的芳氧基被卤原子、磺酸基或磺酰基取代所形成的基团中的一种,其中,卤原子为F、Cl、Br,优选F、Cl。

3. 根据权利要求2所述的电解液,其特征在于, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 中的至少一个为卤原子, R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 中的至少一个为卤原子, R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 中的至少一个为卤原子, R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 中的至少一个为卤原子, R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 、 R_{54} 中的至少一个为卤原子, R_{61} 、 R_{62} 、 R_{63} 中的至少一个为卤原子, R_{71} 、 R_{72} 、 R_{73} 中的至少一个为卤原子。

4. 根据权利要求2所述的电解液,其特征在于, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 、 R_{54} 、 R_{61} 、 R_{62} 、 R_{63} 、 R_{71} 、 R_{72} 、 R_{73} 各自独立地为选自F、碳原子数为1~4的链状烷基、碳原子数为5~7的环烷基、碳原子数为2~5的烯基、碳原子数为6~9的芳基、碳原子数为1~4的烷氧基、碳原子数为6~10的芳氧基、碳原子数为1~4的卤代链状烷基、碳原子数为5~7的卤代环烷基、碳原子数为2~5的卤代烯基、碳原子数为6~10的卤代芳基、碳原子数为1~4的卤代烷氧基、碳原子数为6~10的卤代芳氧基中的一种。

5. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述含氮杂环-三氟化硼配位化合物为选自下述化合物中的至少一种:



6. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述含氮杂环-三氟化硼配位化合物的含量为电解液的总重量的0.05%~10%。

7. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,所述有机溶剂为选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、1,4-丁内酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯以及丁酸乙酯中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的电解液,其特征在于,

所述锂盐为选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、四氟草酸磷酸锂、

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_F)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{R}_F)$ 、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂中的至少一种,其中, $\text{R}_F = -\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, n 为1~10的整数,所述锂盐在电解液中的浓度为 $0.5\text{mol L}^{-1} \sim 2\text{mol L}^{-1}$ 。

9.一种锂离子电池,其特征在于,包括含有正极活性材料的正极片、含有负极活性材料的负极片、隔离膜和权利要求1~9中任一项所述的电解液。

10.根据权利要求9所述的锂离子电池,其特征在于,

所述正极活性材料选自钴酸锂、镍钴锰酸锂三元材料、磷酸亚铁锂、磷酸铁锂以及锰酸锂中的至少一种,

所述负极活性材料为石墨和/或硅材料。

电解液以及包括该电解液的锂离子电池

技术领域

[0001] 本申请涉及电池领域,尤其涉及一种电解液以及包括该电解液的锂离子电池。

背景技术

[0002] 目前,在锂离子电池中所采用的正极活性材料主要有锰酸锂、钴酸锂、三元材料、磷酸亚铁锂等,在通常情况下,选用上述所提到的正极材料的锂离子电池的充电截止电压不超过4.2V,但是随着科技的进步以及市场的不断发展,提升锂离子电池的能量密度日益显得重要而迫切,一种提升锂离子电池的能量密度的有效方法是开发高电压锂离子电池。

[0003] 然而,在4.4V的高电压下,会导致常规的电解液在电池的正极表面氧化分解,电解液自身的氧化分解同时会促使正极活性材料的恶化反应,进一步影响锂离子电池的性能,例如存储性能以及循环性能。

发明内容

[0004] 为了解决上述问题,本申请人进行了锐意研究,结果发现:当电解液中同时包括含氮杂环-三氟化硼配位化合物,能够提供锂离子电池的在高温下的循环性能以及高温下的存储性能,从而完成本申请。

[0005] 本申请的目的在于提供一种电解液,包括有机溶剂、锂盐和添加剂,所述添加剂包括含氮杂环-三氟化硼配位化合物,其中,所述含氮杂环为选自含吡啶基的杂环、含哒嗪基的杂环、含嘧啶基的杂环、含吡嗪基的杂环、含吡咯基的杂环、含吡唑基的杂环和含咪唑基的杂环中的至少一种。

[0006] 本申请的另一目的在于提供一种锂离子电池,包括含有正极活性材料的正极片、含有负极活性材料的负极片、隔离膜和本申请所提供的电解液。

[0007] 本申请提供的电解液中,由于同时包括上述提到的含氮杂环-三氟化硼配位化合物,因此能够提高锂离子电池在高温下的循环性能以及高温下的存储性能。

具体实施方式

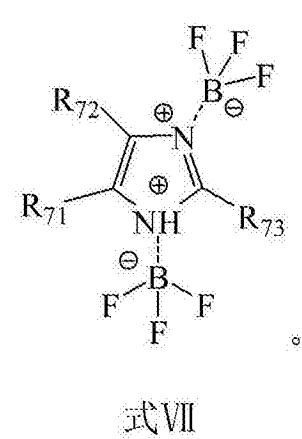
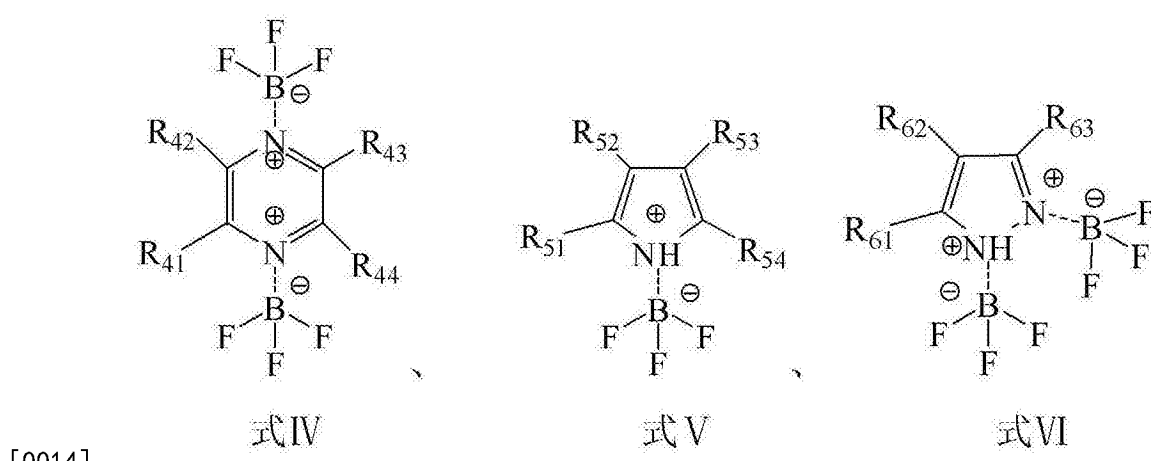
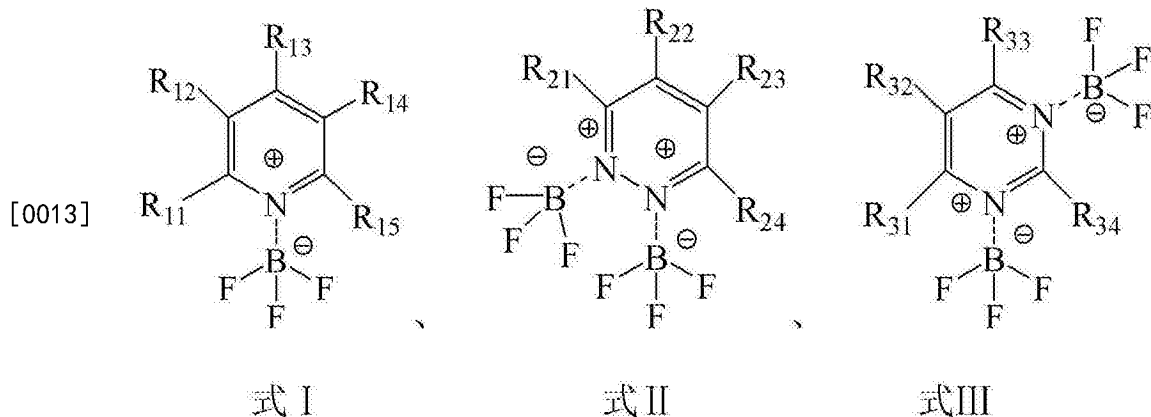
[0008] 下面通过对本申请进行详细说明,本申请的特点和优点将随着这些说明而变得更加清楚、明确。

[0009] 本申请的目的在于提供一种电解液,包括有机溶剂、锂盐和添加剂,所述添加剂包括含氮杂环-三氟化硼配位化合物,其中,所述含氮杂环为选自含吡啶基的杂环、含哒嗪基的杂环、含嘧啶基的杂环、含吡嗪基的杂环、含吡咯基的杂环、含吡唑基的杂环和含咪唑基的杂环中的至少一种。

[0010] 在上述电解液中,在所述“含吡啶基的杂环、含哒嗪基的杂环、含嘧啶基的杂环、含吡嗪基的杂环、含吡咯基的杂环、含吡唑基的杂环、含咪唑基的杂环”中,吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、吡咯基、吡唑基、咪唑基均可被其他基团所取代,例如可被卤原子、氢原子、烷基等所取代。

[0011] 在上述电解液中,在所述含氮杂环-三氟化硼配位化合物中,三氟化硼呈阴离子,含氮杂环呈阳离子,整个氮杂环-三氟化硼配位化合物呈电中性。

[0012] 优选地,所述含氮杂环-三氟化硼配位化合物为选自下述式I、式II、式III、式IV、式V、式VI和式VII所示的化合物中的至少一种:



[0015] 在上述式I、式II、式III、式IV、式V、式VI和式VII中,R11、R12、R13、R14、R15、R21、R22、R23、R24、R31、R32、R33、R34、R41、R42、R43、R44、R51、R52、R53、R54、R61、R62、R63、R71、R72、R73各自独立地为选自氢原子、卤原子、氰基、磺酸基、磺酰基、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6~26的芳基、碳原子数为1~20的烷氧基、碳原子数为6~26的芳氧基、以及上述碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6~26的芳基、碳原子数为1~20的烷氧基、碳原子数为6~26的芳氧基被卤原子、磺酸基或磺酰基取代所形

成的基团中的一种,其中,卤原子为F、Cl、Br,优选F、Cl。另外,上述提到的烷基、烯基、芳基均可被含吡啶基的基团或含噻吩基的基团取代。

[0016] 在上述式I、式II、式III、式IV、式V、式VI和式VII中,取代基如下所述。

[0017] 碳原子数为1~20的烷基,烷基可为链状烷基,也可为环烷基,位于环烷基的环上的氢可被烷基取代,所述烷基中碳原子数优选的下限值为2,3,4,5,优选的上限值为3,4,5,6,8,10,12,14,16,18。优选地,选择碳原子数为1~10的烷基,进一步优选地,选择碳原子数为1~6的链状烷基,碳原子数为3~8的环烷基,更进一步优选地,选择碳原子数为1~4的链状烷基,碳原子数为5~7的环烷基。作为烷基的实例,具体可以举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、环戊基、环己基。

[0018] 碳原子数为2~20的烯基,可为环状烯基,也可为链状烯基。另外,烯基中双键的个数优选为1个。所述烯基中碳原子数优选的下限值为3,4,5,优选的上限值为3,4,5,6,8,10,12,14,16,18。优选地,选择碳原子数为2~10的烯基,进一步优选地,选择碳原子数为2~6的烯基,更进一步优选地,选择碳原子数为2~5的烯基。作为烯基的实例,具体可以举出:乙烯基、烯丙基、异丙烯基、戊烯基、环己烯基、环庚烯基、环辛烯基。

[0019] 碳原子数为6~26的芳基,例如苯基、苯烷基、至少含有一个苯基的芳基如联苯基、稠环芳烃基如萘、蒽、菲均可,联苯基和稠环芳烃基还可被烷基或是烯基所取代。优选地,选择碳原子数为6~16的芳基,进一步优选地,选择碳原子数为6~14的芳基,更进一步优选地,选择碳原子数为6~9的芳基。作为芳基的实例,具体可以举出:苯基、苄基、联苯基、对甲苯基、邻甲苯基、间甲苯基。

[0020] 当前述所提到的碳原子数为1~20的烷基中含有氧原子时,可形成烷氧基。优选地,选择碳原子数为1~10的烷氧基,进一步优选地,选择碳原子数为1~6的烷氧基,更进一步优选地,选择碳原子数为1~4的烷氧基。作为烷氧基的实例,具体可以举出:甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、环戊氧基、环己氧基。

[0021] 当前述所提到的碳原子数为6~26的芳基中含有氧原子时,可形成芳氧基。优选地,选择碳原子数为6~16的芳氧基,进一步优选地,选择碳原子数为6~14的芳氧基,更进一步优选地,选择碳原子数为6~10的芳氧基。作为芳氧基的实例,具体可以举出:苯氧基、苄氧基、4-甲基苯氧基、3,5-二甲基苯氧基、4-甲基苄氧基、3-甲基苄氧基、2,6-二异丙基苄氧基、1-萘氧基。

[0022] 当前述提到的碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6~26的芳基、碳原子数为1~20的烷氧基、碳原子数为6~26的芳氧基被卤原子取代后,依次相应的形成碳原子数为1~20的卤代烷基、碳原子数为2~20的卤代烯基、碳原子数为6~26的卤代芳基、碳原子数为1~20的卤代烷氧基、碳原子数为6~26的卤代芳氧基,其中卤原子为F、Cl、Br,优选为F、Cl。在所形成的卤代基团中,卤原子对部分氢原子或者全部氢原子进行取代,卤原子的个数可为1个、2个、3个或4个。

[0023] 优选地,选择碳原子数为1~10的卤代烷基、碳原子数为2~10的卤代烯基、碳原子数为6~16的卤代芳基、碳原子数为1~10的卤代烷氧基、碳原子数为6~16的卤代芳氧基,进一步优选地,选择碳原子数为1~6的卤代链状烷基、碳原子数为3~8的卤代环烷基、碳原子数为2~6的卤代烯基、碳原子数为6~14的卤代芳基、碳原子数为1~6的卤代烷氧基、碳

原子数为6~14的卤代芳氧基,更进一步优选地,选择碳原子数为1~4的卤代链状烷基、碳原子数为5~7的卤代环烷基、碳原子数为2~5的卤代烯基、碳原子数为6~10的卤代芳基、碳原子数为1~4的卤代烷氧基、碳原子数为6~10的卤代芳氧基。

[0024] 作为卤代基团的实例,具体可以举出:三氟甲基(-CF₃)、2-氟乙基、3-氟正丙基、2-氟异丙基、4-氟正丁基、3-氟仲丁基、5-氟正戊基、4-氟异戊基、1-氟乙烯基、3-氟烯丙基、6-氟-4-己烯基、邻氟苯基、对氟苯基、间氟苯基、4-氟甲基苯基、2,6-二氟甲基苯基、2-氟-1-萘基、氟代甲氧基、1-氟乙氧基、2-氟-正丙氧基、1-氟-异丙氧基、3-氟-正丁氧基、4-氟-正戊氧基、2,2-二氟甲基丙氧基、5-氟-正己氧基、1,1,2-三氟甲基丙氧基、6-氟-正庚基氧基、7-氟-正辛基氧基、3-氟-环戊氧基、4-氟-2-甲基环戊氧基、3-氟-环己氧基、3-氟环庚氧基、4-氟-2-甲基环庚氧基、3-氟环辛氧基、4-氟苯氧基、3-氟苯氧基、2-氟苯氧基、3,5-二氟苯氧基、2,6-二氟苯氧基、2,3-二氟苯氧基、2,6-二氟-4-甲基苯氧基、3-(2-氟乙基)苯氧基、2-(1-氟乙基)苯氧基、3,5-二氟苄氧基、2-氟苄氧基、2-氟-1-萘氧基。在上述具体的实例中,F可被Cl和/或Br取代。

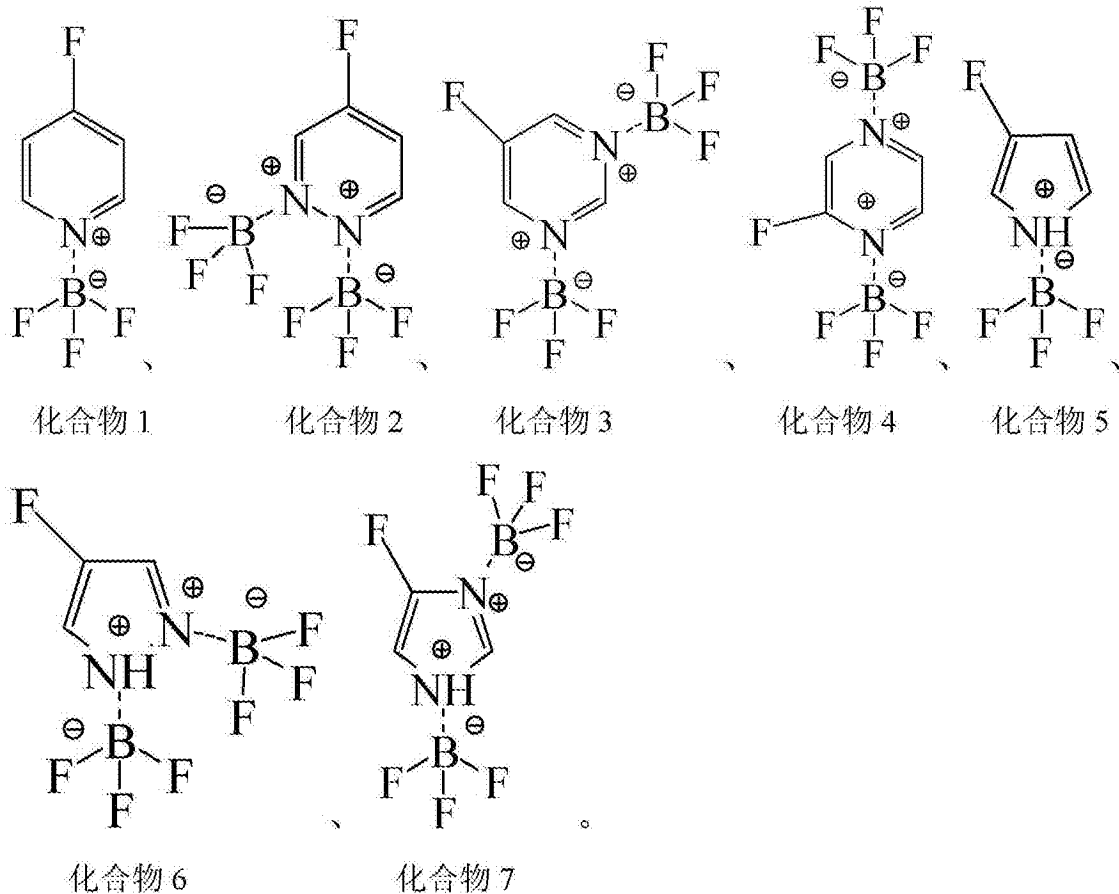
[0025] 碳原子数为1~20烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6~26的芳基均被磺酸基或磺酰基取代后,相应的形成磺酸基烷基、磺酸基烯基、磺酸基芳基、烷基磺酰基、烯基磺酰基、芳基磺酰基。磺酸基可对上述烷基、烯基、芳基中的部分氢原子或者全部氢原子进行取代,磺酸基的个数可为1个或2个,同样的,磺酰基可对上述烷基、烯基、芳基中的部分氢原子或者全部氢原子进行取代,磺酰基的个数可为1个或2个。

[0026] 作为含有磺酰基实例,具体可以举出:甲基磺酰基、乙基磺酰基、正丙基磺酰基、异丙基磺酰基、正丁基磺酰基、异丁基磺酰基、叔丁基磺酰基、正戊基磺酰基、异戊基磺酰基、新戊基磺酰基、2,3-二甲基丙基磺酰基、1-乙基丙基磺酰基、正己基磺酰基、环戊基磺酰基、环己基磺酰基、环庚基磺酰基、环辛基磺酰基、正庚基磺酰基、正辛基磺酰基、环庚基磺酰基、环辛基磺酰基、丙烯基磺酰基、丁烯基磺酰基、戊烯基磺酰基、己烯基磺酰基、庚烯基磺酰基、辛烯基磺酰基、苯基磺酰基、4-甲基苯磺酰基。此外含有磺酸基的实例,具体可举出:磺酸基甲基、2-磺酸基乙基、3-磺酸基正丙基、4-磺酸基正丁基、磺酸基叔丁基、2-磺酸基正戊基、3-磺酸基异戊基、6-磺酸基正己基、2-磺酸基环戊基、4-磺酸基环己基、磺酸基丙烯基、磺酸基丁烯基、磺酸基戊烯基、磺酸基己烯基、磺酸基庚烯基、磺酸基辛烯基、磺酸基苯基、4-磺酸甲基苯基。

[0027] 另外,在上述式I~式VII所示的化合物中,R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅中的至少一个为卤原子,优选为F或Cl,R₂₁、R₂₂、R₂₃、R₂₄中的至少一个为卤原子,优选为F或Cl,R₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄中的至少一个为卤原子,优选为F或Cl,R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄中的至少一个为卤原子,优选为F或Cl,R₅₁、R₅₂、R₅₃、R₅₄中的至少一个为卤原子,优选为F或Cl,R₆₁、R₆₂、R₆₃中的至少一个为卤原子,优选为F或Cl,R₇₁、R₇₂、R₇₃中的至少一个为卤原子,优选为F或Cl。

[0028] 作为含氮杂环-三氟化硼配位化合物的实例,具体如下所示:

[0029]



[0030] 在本申请中,所提到的含氮杂环-三氟化硼配位化合物可根据现有的常规的合成方法进行合成,例如可参考文献:CN200780033378.X。

[0031] 经研究发现,当电解液中包括上述提到的含氮杂环-三氟化硼配位化合物时,抑制电解液在电极表面的分解,有效减少电解液中产生的酸性物质对固体电解液质膜的腐蚀,能够提高锂离子电池在高温下的循环性能以及高温下的存储性能,例如锂离子电池在 45°C 下且在4.4V高压下具有优异的循环性能,在 85°C 下具有优异存储性能。

[0032] 在上述电解液中,所述含氮杂环-三氟化硼配位化合物的含量为电解液的总重量的0.05%~10%,所述含氮杂环-三氟化硼配位化合物的含量优选为电解液的总重量的0.1%~4%。

[0033] 若电解液中含氮杂环-三氟化硼配位化合物的含量过大,则会在正、负极片表面形成较厚的、且致密的钝化膜,降低锂离子的传导性能,从而恶化锂离子电池在高温下的循环性能。

[0034] 在上述电解液中,所述有机溶剂可为非水有机溶剂,所述有机溶剂为选自碳酸酯化合物和羧酸酯化合物中的至少一种,其中,碳酸酯化合物可为链状碳酸酯,也可为环状碳酸酯。

[0035] 作为有机溶剂的实例,可列举:碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、1,4-丁内酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯。

[0036] 在上述电解液中,所述锂盐可为有机锂盐,也可为无机锂盐,具体而言,所述锂盐中可含有氟元素、硼元素、磷元素中的至少一种。优选地,所述锂盐选自六氟磷酸锂

(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、高氯酸锂(LiClO₄)、六氟砷酸锂(LiAsF₆)、四氟草酸磷酸锂(LiTFOP)、LiN(SO₂R_F)₂、LiN(SO₂F)(SO₂R_F)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂LiN(CF₃SO₂)₂(简称为LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂Li(N(SO₂F))₂(简称为LiFSI)、双草酸硼酸锂LiB(C₂O₄)₂(简称为LiBOB)、二氟草酸硼酸锂LiBF₂(C₂O₄)(简称为LiDFOB)中的至少一种,其中,取代基R_F=-C_nF_{2n+1}的饱和全氟烷基,n为1~10的整数,优选为1~4的整数,且2n+1大于零的整数。特别优选为LiPF₆和/或LiN(SO₂R_F)₂。所述锂盐在电解液中的浓度为0.5M~2M(M=mol L⁻¹)。

[0037] 在本申请中,电解液的制备方法选用常规方法即可,例如可将有机溶剂、锂盐和添加剂混合均匀即可。

[0038] 本申请的另一目的在于提供了锂离子电池,所述锂离子电池包括电解液、含有正极活性材料的正极片、含有负极活性材料的负极片和隔离膜。

[0039] 在上述锂离子电池中,所述正极片还包括粘结剂和导电剂,将包含有正极活性材料、粘结剂和导电剂的正极浆料涂覆在正极集流体上,待正极浆料干燥后获得正极片。同样的,将包含有负极活性材料、粘结剂和导电剂的负极浆料涂覆在负极集流体上,待负极浆料干燥后获得负极片。

[0040] 优选地,所述正极活性材料选自钴酸锂LiCoO₂、镍钴锰酸锂三元材料、磷酸亚铁锂、磷酸铁锂(LiFePO₄)、锰酸锂(LiMnO₂)中的至少一种,例如钴酸锂与锂镍锰钴三元材料的混合物可作为正极活性材料。作为镍钴锰酸锂三元材料的实例,具体可以举出:LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、镍钴锰酸锂LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂、LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂。

[0041] 优选地,所述负极活性材料为石墨和/或硅材料。

[0042] 在上述锂离子电池中,锂电池隔膜的具体种类并不受到具体的限制,可以是现有锂离子电池中使用的任何隔膜材料,例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯以及它们的多层复合膜,但不仅限于这些。

[0043] 实施例

[0044] 以下通过具体实例进一步描述本申请。不过这些实例仅仅是范例性的,并不对本申请的保护范围构成任何限制。

[0045] 在下述实施例、对比例以及试验例中,所使用到的试剂、材料以及仪器如没有特殊的说明,均为常规试剂、常规材料以及常规仪器,均可商购获得,其中所涉及的试剂也可通过常规合成方法合成获得。

[0046] 在下述实施例、对比例以及试验例中,所用到的试剂如下:

[0047] 添加剂:

[0048] 含氮杂环-三氟化硼配位化合物:前述提到的化合物1~化合物7。

[0049] 锂盐:六氟磷酸锂(LiPF₆)。

[0050] 有机溶剂:碳酸乙烯酯(EC),碳酸甲乙酯(EMC)。

[0051] 正极活性材料:锂镍锰钴三元材料(LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂)。

[0052] 隔离膜:以PE多孔聚合物薄膜作为隔离膜。

[0053] 实施例1~30锂离子电池(下述均简称电池)1~30的制备

[0054] 电池1~30均按照下述方法进行制备:

[0055] (1)负极片制备

[0056] 将负极活性物质石墨、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶、增稠剂羧甲基纤维素钠按

照重量比为石墨:乙炔黑:丁苯橡胶:羧甲基纤维素钠=95:2:2:1进行混合,加入去离子水后,充分搅拌混合,形成均匀的负极浆料;将此浆料涂覆于负极集流体铜箔上,然后烘干、冷压,得到负极片。

[0057] (2)正极片制备

[0058] 将正极活性材料锂镍锰钴三元材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯按重量比为锂镍锰钴三元材料:乙炔黑:聚偏二氟乙烯=96:2:2进行混合,加入溶剂N-甲基吡咯烷酮,充分搅拌混合后,形成均匀的正极浆料;将此浆料涂覆于正极集流体铝箔上,然后烘干、冷压,得到正极片。

[0059] (3)电解液制备

[0060] 电解液1~30均按照下述方法进行制备:

[0061] 在含水量<10ppm的氩气气氛手套箱中,将EC、EMC按照重量比为EC:EMC=3:7进行混合后,得到混合溶剂,再将充分干燥的锂盐 LiPF_6 溶解于上述混合溶剂中,然后向其中加入含氮杂环-三氟化硼配位化合物,搅拌均匀后,获得电解液,其中 LiPF_6 的浓度为1mol/L。

[0062] (4)电池的制备

[0063] 电池1~30均按照下述方法制备得到:

[0064] 将正极片、隔离膜、负极片按顺序叠好,使隔离膜处于正负极片之间起到隔离的作用,然后卷绕得到裸电芯;将裸电芯置于外包装箱中,将上述制备好的电解液注入到干燥后的电池中,然后经过真空封装、静置、化成、整形等工序,获得电池。

[0065] 在上述制备电池的过程中,各个电池中所选用的电解液、各个电解液中所用到的含氮杂环-三氟化硼配位化合物的种类及其含量,如下述表1中所示。

[0066] 在下述表1中,含氮杂环-三氟化硼配位化合物的含量为基于电解液的总重量计算得到的重量百分数。

[0067] 表1

[0068]

电池编号	电解液编号	含氮杂环-三氟化硼配位化合物	
		种类	含量/%
电池 1	电解液 1	化合物 1	0.05
电池 2	电解液 2	化合物 1	0.1
电池 3	电解液 3	化合物 1	1
电池 4	电解液 4	化合物 1	2
电池 5	电解液 5	化合物 1	4
电池 6	电解液 6	化合物 1	6
电池 7	电解液 7	化合物 1	8
电池 8	电解液 8	化合物 1	10
电池 9	电解液 9	化合物 2	0.05
电池 10	电解液 10	化合物 2	0.1
电池 11	电解液 11	化合物 2	1

[0069]

电池 12	电解液 12	化合物 2	2
电池 13	电解液 13	化合物 2	4
电池 14	电解液 14	化合物 2	6
电池 15	电解液 15	化合物 2	10
电池 16	电解液 16	化合物 5	0.05
电池 17	电解液 17	化合物 5	0.1
电池 18	电解液 18	化合物 5	1
电池 19	电解液 19	化合物 5	2
电池 20	电解液 20	化合物 5	4
电池 21	电解液 21	化合物 5	6
电池 22	电解液 22	化合物 5	8
电池 23	电解液 23	化合物 5	10
电池 24	电解液 24	化合物 6	0.05
电池 25	电解液 25	化合物 6	0.1
电池 26	电解液 26	化合物 6	1
电池 27	电解液 27	化合物 3	2
电池 28	电解液 28	化合物 4	4
电池 29	电解液 29	化合物 7	6
电池 30	电解液 30	化合物 7	10

[0070] 对比例1~9锂离子电池(下述均简称电池)1[#]~9[#]的制备

[0071] 对比例1~9

[0072] 电池1[#]~9[#]均按照下述方法进行制备:

[0073] 重复实施例1中电池1的制备,其中在电解液的制备中,改变含氮杂环-三氟化硼配位化合物的种类和/或含量,其余条件均不变。

[0074] 在上述制备电池的过程中,各个电池中所选用的电解液、各个电解液中所用到的含氮杂环-三氟化硼配位化合物的种类及其含量,如下述表2中所示。

[0075] 在下述表2中,含氮杂环-三氟化硼配位化合物的含量为基于电解液的总重量计算得到的重量百分数。

[0076] 表2

电池编号	电解液编号	含氮杂环-三氟化硼配位化合物	
		种类	含量/%
电池 1 [#]	电解液 1 [#]	-	0
电池 2 [#]	电解液 2 [#]	化合物 1	0.01
电池 3 [#]	电解液 3 [#]	化合物 1	11
电池 4 [#]	电解液 4	化合物 2	0.01
电池 5 [#]	电解液 5 [#]	化合物 2	11
电池 6 [#]	电解液 6 [#]	化合物 5	0.01
电池 7 [#]	电解液 7 [#]	化合物 5	11
电池 8 [#]	电解液 8 [#]	化合物 6	0.01
电池 9 [#]	电解液 9 [#]	化合物 6	11

[0077] 注：在表2中，“-”表示未添加任何种类的物质。

[0078] 测试例

[0079] (1) 电池的高温存储性能测试

[0080] 以电池存储前后的体积变化率表征电池的高温存储性能。

[0081] 在实施例以及对比例中制备得到的电池均进行下述测试：

[0082] 在25℃下，先以0.5C的恒定电流对电池充电至4.4V，进一步以4.4V恒定电压充电至电流为0.025C，然后用排水法将电池在去离子水中测得电池的初始体积，将电池的初始体积作为电池存储前的体积，然后将电池置于85℃下存储6h，待存储结束后，测试电池在高温存储后的体积，然后通过下式计算得出电池的体积变化率。另外，测试结果如下表4中所示。

[0083] 电池的体积变化率(%)=[电池高温存储后的体积/电池存储前的体积]×100%

[0084] (2) 电池的高温循环性能测试

[0085] 在实施例以及对比例中制备得到的电池均进行下述测试：

[0086] 在45℃下，先以1C的恒定电流对锂离子二次电池充电至4.4V，进一步以4.4V恒定电压充电至电流为0.025C，然后以1C的恒定电流将电池放电至3.0V，此为一个充放电循环过程，此次的放电容量为第1次循环的放电容量。电池按上述方式进行多次循环充放电测试，检测得到第100次循环的放电容量，并通过下式计算得出电池的循环后的容量保持率。另外，测试结果如下表3中所示。

[0087] 电池100次循环后的容量保持率(%)=[第100次循环的放电容量/第1次循环的放电容量]×100%

[0088] 表3

[0090]

电池编号	高温存储性能测试	循环性能测试
	体积变化率/%	45℃下容量保持率/%
电池 1	55	62
电池 2	39	67
电池 3	35	73
电池 4	31	76
电池 5	30	80
电池 6	24	69
电池 7	17	57
电池 8	15	50
电池 9	54	59
电池 10	37	66
电池 11	32	73
电池 12	26	78
电池 13	18	86
电池 14	16	70
电池 15	15	57
电池 16	62	57
电池 17	40	66
电池 18	33	72

电池 19	32	75
电池 20	27	78
电池 21	23	69
电池 22	16	54
电池 23	16	53
电池 24	65	57
电池 25	37	63
电池 26	32	74
电池 27	26	76
电池 28	20	81
[0091] 电池 29	16	72
电池 30	14	53
电池 1 [#]	99	33
电池 2 [#]	75	38
电池 3 [#]	13	32
电池 4 [#]	65	37
电池 5 [#]	11	20
电池 6 [#]	74	37
电池 7 [#]	12	24
电池 8 [#]	73	37
电池 9 [#]	11	25

[0092] 从上述表3中的相关数据,进行如下分析:

[0093] (1)高温存储性能的测试结果分析

[0094] 通过将电池1~8所得的体积变化率和电池1[#]~3[#]所得的体积变化率对比,可以得出:由于本申请提供的电解液中含有含氮杂环-三氟化硼配位化合物,使得电池具有较好的高温循环性能以及高温存储性能;此外,由电池3[#]与电池1~8所得的测试结果对比可知,当含氮杂环-三氟化硼配位化合物的含量大于10%时,电池的循环性能出现恶化,以及由电池2[#]与电池1~8所得的测试结果对比可知,当含氮杂环-三氟化硼配位化合物的含量小于0.05%时,对电池的高温存储性能的提高并不明显。

[0095] 同理,通过将电池9~30所得测试结果与电池1[#]所得的测试结果的对比,可以得知:当电解液中含有含氮杂环-三氟化硼配位化合物时,电池具有较好的高温循环性能以及高温存储性能。

[0096] 由此可见,本申请所提供的电解液,由于可以在正、负极表面形成良好的固体电解质界面膜,降低正、负极表面的反应活性,抑制电解液在正、负极表面进行氧化还原反应;同时本申请提供的电解液产生的酸性气体大大减少,提高了电池在高电压下的高温存储性能以及高温循环性能。

[0097] 根据上述说明书的揭示,本申请所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行适当的变更和修改。因此,本申请并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式,对本申请的一些修改和变更也应当落入本申请的权利要求的保护范围内。