



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114497737 B

(45) 授权公告日 2023.08.25

(21) 申请号 202210039432.8

H01M 10/42 (2006.01)

(22) 申请日 2022.01.13

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 108352572 A, 2018.07.31

申请公布号 CN 114497737 A

CN 109904521 A, 2019.06.18

CN 1507669 A, 2004.06.23

(43) 申请公布日 2022.05.13

JP 2004259697 A, 2004.09.16

(73) 专利权人 珠海冠宇电池股份有限公司

JP 2009140832 A, 2009.06.25

地址 519180 广东省珠海市斗门区井岸镇

JP 2016001567 A, 2016.01.07

珠峰大道209号

US 2018358655 A1, 2018.12.13

(72) 发明人 王海 李素丽 李俊义 徐延铭

US 2020087262 A1, 2020.03.19

US 2021384554 A1, 2021.12.09

(74) 专利代理机构 北京知元同创知识产权代理

事务所(普通合伙) 11535

专利代理师 刘元霞 谢怡婷

Fu-Sheng He. Iminyl radical initiated sulfonylation of alkenes with rongalite under photoredox conditions. Organic Chemistry Frontiers. 2021, 第8卷(第14期), 3746-3751.

审查员 谢丽欣

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

权利要求书3页 说明书9页

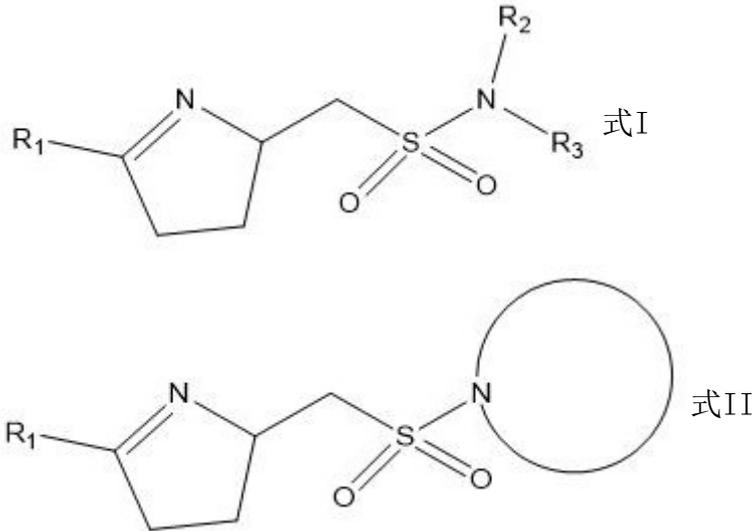
(54) 发明名称

一种非水电解液及含有该非水电解液的锂离子电池

(57) 摘要

本发明公开一种非水电解液及含有该非水电解液的锂离子电池,所述非水电解液包括磺酰胺类添加剂。进一步的,所述非水电解液中还包括酯类添加剂。本发明提供的电解液中,磺酰胺类添加剂可以在正极表面氧化成高温稳定性好的CEI膜,以抑制高镍正极材料对电解液的催化氧化分解。另外,磺酰胺类添加剂和酯类添加剂相互配合,不仅抑制了电解液酸度升高,酯类添加剂会在负极表面还原成机械性良好的SEI膜,二者相互协同作用,显著改善了电池的常温循环、高温循环和高温存储性能。

1. 一种非水电解液,其特征在于,所述非水电解液包括磺酰胺类添加剂,所述磺酰胺类添加剂选自式I所示化合物或式II所示化合物中的至少一种:



式I和式II中, $R_1$ 选自取代或未取代的芳基,若为取代芳基,取代基选自烷基、卤代烷基或卤素;

式I中, $R_2$ 和 $R_3$ 相同或不同,彼此独立地选自烷基;

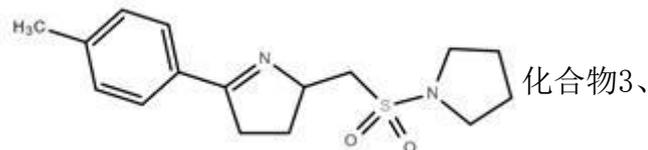
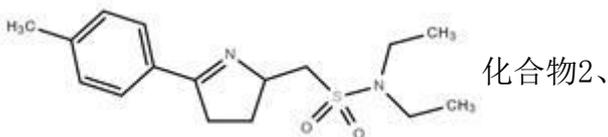
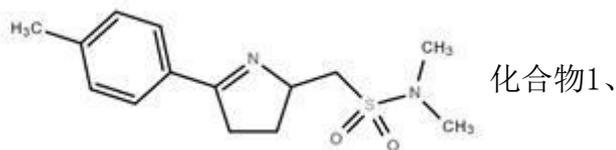
式II中,含N环基团为至少含一个N原子的饱和环基。

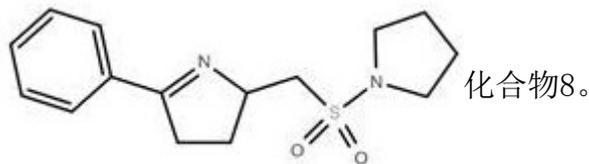
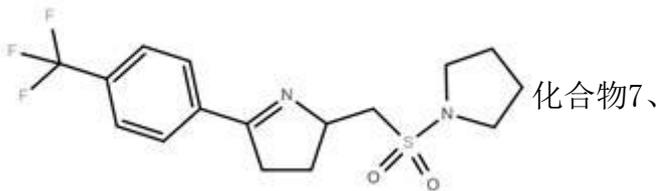
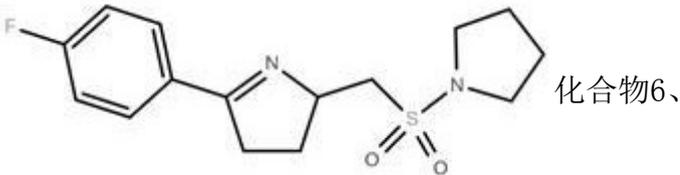
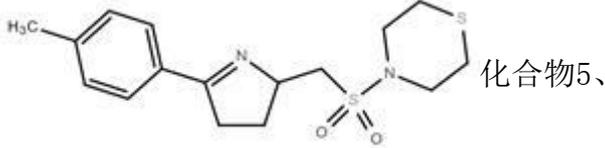
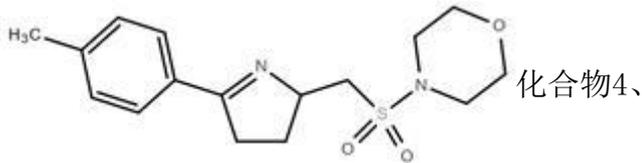
2. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,式II中,含N环基团为至少含有一个N原子的无取代或任选被一个或多个 $R_a$ 取代的饱和环基;

$R_a$ 为卤素、-CN、-NO<sub>2</sub>、-NH<sub>2</sub>、-CO-NH<sub>2</sub>、无取代或任选被一个或多个 $R_b$ 取代的如下基团:C<sub>1-6</sub>烷基、C<sub>1-6</sub>烷氧基、C<sub>2-6</sub>烯基、C<sub>2-6</sub>炔基;

$R_b$ 为卤素、C<sub>1-6</sub>烷基、C<sub>2-6</sub>烯基、C<sub>2-6</sub>炔基、C<sub>3-6</sub>环烷基。

3. 根据权利要求1所述的非水电解液,其特征在于,所述磺酰胺类添加剂选自如下化合物1至化合物8中的至少一种:





4. 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酯类添加剂中的至少一种。

5. 根据权利要求4所述的非水电解液,其特征在于,所述酯类添加剂包括氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、乙烯基碳酸乙烯酯(VEC)、硫酸乙烯酯(DTD)、1,3-丙烷磺酸内酯(1,3-PS)或1,4-丁磺酸内酯(1,4-BS)中的至少一种。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的非水电解液,其特征在于,所述非水电解液还包括非水溶剂;

所述非水溶剂包括环状碳酸酯和链状碳酸酯中的至少一种;

所述环状碳酸酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯或 $\gamma$ -丁内酯中的至少一种;

所述链状碳酸酯包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯或碳酸乙丙酯中的至少一种。

7. 根据权利要求6所述的非水电解液,其特征在于,所述非水电解液还包括锂盐;

所述锂盐包括 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBOB}$ 、 $\text{LiDFOB}$ 或 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 中的至少一种。

8. 根据权利要求7所述的非水电解液,其特征在于,所述锂盐在环状碳酸酯和链状碳酸酯形成的混合溶剂中的摩尔浓度为1.0-1.5mol/L;

和/或,所述磺酰胺类添加剂的质量为所述非水电解液的总质量的0.1-1.0%;

和/或,酯类添加剂质量为所述非水电解液的总质量的1.0-5.0%。

9. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包含权利要求1-8任一项所述的非水

电解液。

10. 根据权利要求9所述的锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池还包括正极片、负极片以及隔膜。

## 一种非水电解液及含有该非水电解液的锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明属于电池技术领域,具体涉及一种非水电解液及其制备方法和含有该非水电解液的锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 以高镍材料作为锂离子电池正极,以硅碳复合材料作为负极能够显著提升电池的比能量。然而,在以高镍材料为正极、硅碳复合材料为负极的锂离子电池体系内,由于高镍材料中Ni含量的增加,且在充电过程中,随充电电压的升高,高镍材料正极表面Ni<sup>3+</sup>和Ni<sup>4+</sup>含量增加,由于Ni<sup>4+</sup>具有很强的氧化性,不仅会与电解液发生反应,破坏电解液的功能,而且还会致使正极材料在低温下分解析O<sub>2</sub>,产生大量热量,进而在高温条件下会使电解液分解产生大量气体,从而给电池带来安全性隐患。并且高镍三元正极材料表面碱性较强,同时在充放电过程中,尤其是在高温条件下正极材料中的金属离子(如Co、Mn、Ni)容易发生溶出进入到电解液中,而溶出的金属离子具有较强的催化活性,能够与电解液发生副反应,从而导致电池的高温存储性能和循环性能下降。硅碳复合负极材料虽然具有较高的比容量,但是由于硅在脱嵌锂过程中会产生巨大的体积效应,负极表面SEI膜不断破坏并重新生成,同时硅颗粒因为巨大的应力发生破裂或者粉化,会致使硅负极上的活性物质脱落,从而使活性物质与集流体之间的电接触变差,进而导致电池内阻增加,电池性能变差。然而,六氟磷酸锂热稳定性较差,容易发生以下分解反应:LiPF<sub>6</sub>→LiF+PF<sub>5</sub>,生成的PF<sub>5</sub>化学性质活泼,能与电解液中微量存在的质子杂质发生反应,从而引起电解液酸度和色度的快速上升,进而恶化电解液品质、降低电池循环性能和高温性能。

[0003] 因此,对于高镍配硅碳体系的软包电池体系,有必要开发一种新型电解液添加剂来抑制电解液酸度的上升并抑制电池的产气效应,且同时能在正负极表面形成有效的SEI膜,以提升高镍配硅碳软包体系电池的循环性能和高温性能。

### 发明内容

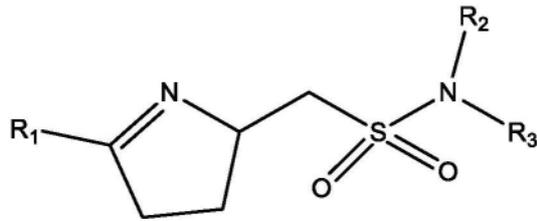
[0004] 为了改善现有技术存在的不足,本发明的目的在于提供一种非水电解液及其制备方法和含有该非水电解液的锂离子电池。本发明提供的电解液利用磺酰胺类添加剂既能除酸,又能在正极表面具有较好的成膜性,同时能够与酯类添加剂相互配合形成稳定的界面膜,以达到改善电解液的常温循环、高温循环和高温存储性能目的。

[0005] 为了实现上述目的,本发明通过如下技术方案实现:

[0006] 本发明提供一种非水电解液,所述非水电解液包括磺酰胺类添加剂。

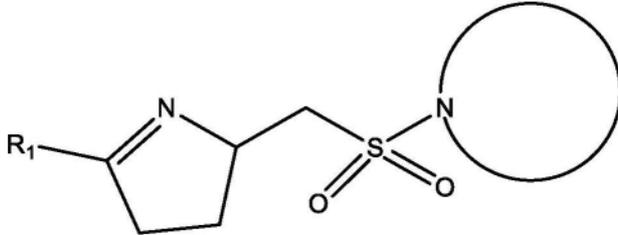
[0007] 本发明提供的非水电解液适用于高镍配硅碳软包锂离子电池。

[0008] 根据本发明,所述磺酰胺类添加剂选自式I所示化合物或式II所示化合物中的至少一种:



式I

[0009]



式II

[0010] 式I和式II中,  $R_1$  选自取代或未取代的芳基, 若为取代芳基, 所述取代基选自烷基、卤代烷基或卤素;

[0011] 式I中,  $R_2$  和  $R_3$  相同或不同, 彼此独立地选自烷基;

[0012] 式II中, 含N环基团为至少含一个N原子的饱和环基。

[0013] 示例性地,  $R_1$  选自取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基, 若为取代的基团, 所述取代基选自烷基(如  $C_{1-6}$  烷基, 例如为  $C_{1-4}$  烷基, 还例如为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基)、卤代烷基(如卤代  $C_{1-6}$  烷基, 还例如为卤代  $C_{1-4}$  烷基, 具体为卤代甲基、卤代乙基、卤代正丙基、卤代异丙基、卤代正丁基、卤代异丁基或卤代叔丁基, 还具体如三氟甲基)或卤素(如F、Cl、Br或I, 具体为F)。

[0014] 示例性地,  $R_2$  和  $R_3$  相同或不同, 彼此独立地选自  $C_{1-6}$  烷基, 例如为  $C_{1-4}$  烷基; 具体的为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基。

[0015] 示例性地, 式II中, 含N环基团为至少含有一个N原子的无取代或任选被一个或多个  $R_a$  取代的饱和环基;

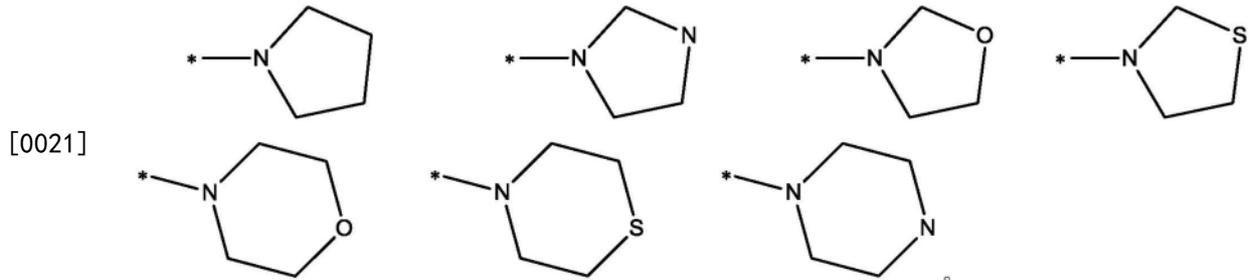
[0016]  $R_a$  为卤素、-CN、-NO<sub>2</sub>、-NH<sub>2</sub>、-CO-NH<sub>2</sub>、无取代或任选被一个或多个  $R_b$  取代的如下基团:  $C_{1-6}$  烷基、 $C_{1-6}$  烷氧基、 $C_{2-6}$  烯基、 $C_{2-6}$  炔基;

[0017]  $R_b$  为卤素、 $C_{1-6}$  烷基、 $C_{2-6}$  烯基、 $C_{2-6}$  炔基、 $C_{3-6}$  环烷基。

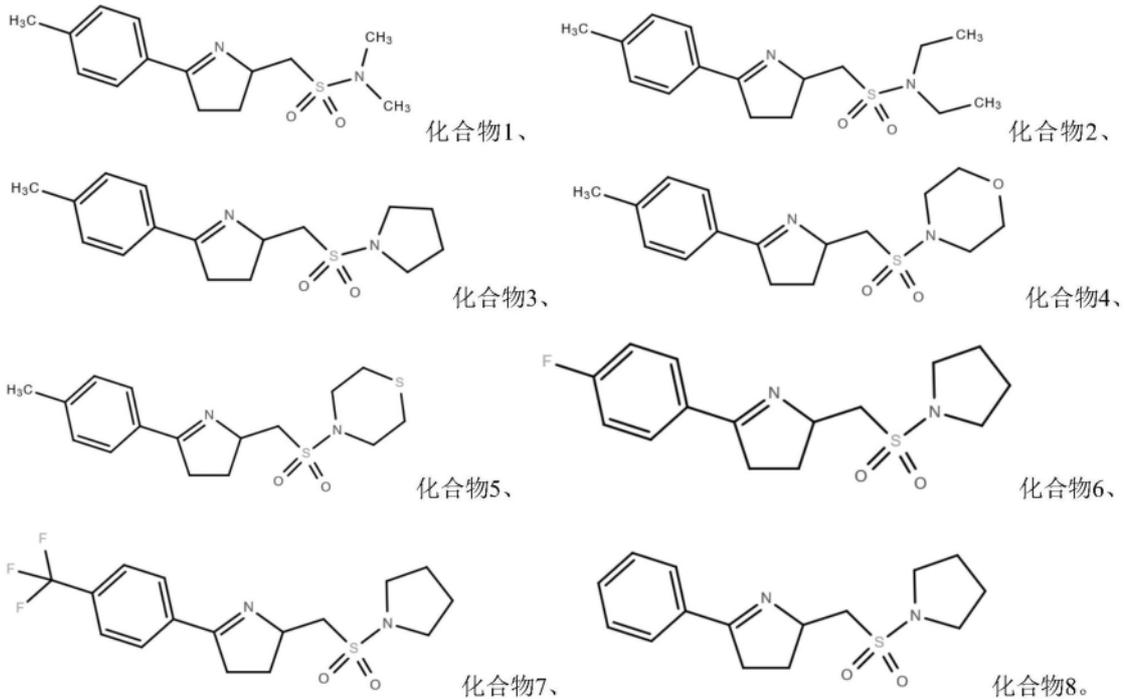
[0018] 示例性地, 式II中, 所述饱和环基为4-10元饱和环基(例如为5-8元饱和环基, 具体为5元饱和环基、6元饱和环基、7元饱和环基或8元饱和环基)。

[0019] 示例性地, 式II中, 含N环基团中的杂原子的数量可以是一个、两个或三个以上。当含有两个以上杂原子时, 一个为N原子, 另外的可以是N原子、O原子或S原子中的至少一个。

[0020] 例如, 式II中, 所述含N环基团选自如下所示的含N环基团中的一种:



[0022] 根据本发明,所述磺酰胺类添加剂选自如下化合物1至化合物8中的至少一种:



[0024] 本发明的磺酰胺类添加剂的杂环结构中,N原子上的孤电子对及邻位连接的芳香环(如苯环)使得其具有较高的电子云密度,将其少量添加到电解液中会呈现较强的路易斯碱性,能与电解液中的其他组分(例如 $\text{PF}_5$ )形成配合物(例如六配体的配合物),从而降低电解液的酸性和反应活性,以抑制电解液游离酸的升高;同时,磺酰胺类添加剂在电解液中易于在正极表面反应成膜。

[0025] 根据本发明,所述非水电解液还包括酯类添加剂中的至少一种。

[0026] 本发明提供的电解液中,酯类添加剂易在硅碳负极表面形成稳定的SEI膜,以提高电池的循环性能。另外,本发明的酯类添加剂能与磺酰胺类添加剂起到较好的配合作用,从而协同提升电池的性能。

[0027] 优选地,所述酯类添加剂包括氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、乙烯基碳酸乙烯酯(VEC)、硫酸乙烯酯(DTD)、1,3-丙烷磺酸内酯(1,3-PS)和1,4-丁磺酸内酯(1,4-BS)中的至少一种。

[0028] 根据本发明,所述非水电解液还包括非水溶剂。优选地,所述非水溶剂包括环状碳酸酯和链状碳酸酯中的至少一种,优选为环状碳酸酯和链状碳酸酯两种。

[0029] 根据本发明,所述环状碳酸酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯或 $\gamma$ -丁内酯中的至少一种。

[0030] 根据本发明,所述链状碳酸酯包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯或碳酸乙丙酯中的至少一种。

[0031] 根据本发明,当所述非水溶剂包括环状碳酸酯和链状碳酸酯两种时,所述环状碳酸酯和链状碳酸酯的质量比为1:(2-3),例如1:2、1:2.2、1:2.4、1:2.6、1:2.8、1:3或上述点值任意两两组合之间的任一点值。

[0032] 根据本发明,所述非水电解液还包括锂盐。

[0033] 优选地,所述锂盐包括 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBOB}$ 、 $\text{LiDFOB}$ 和 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 中的至少一种。

[0034] 优选地,所述锂盐在环状碳酸酯和链状碳酸酯形成的混合溶剂中的摩尔浓度为1.0-1.5mol/L,例如1.0mol/L、1.1mol/L、1.2mol/L、1.3mol/L、1.4mol/L或1.5mol/L或上述点值任意两两组合之间的任一点值。

[0035] 优选地,所述磺酰胺类添加剂的质量为所述非水电解液的总质量的0.1-1.0%,例如0.1%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%或上述点值任意两两组合之间的任一点值。

[0036] 本发明中,若磺酰胺类添加剂的用量过多,会导致成膜阻抗太大,电池首效、容量偏低,循环性能下降;但是若磺酰胺类添加剂的用量过少,则会导致无法在正极形成较好的保护膜,即无法在三元正极表面形成有效的CEI膜,从而使脱离态高镍正极材料表面 $\text{Ni}^{4+}$ 催化电解液分解劣化,进而使电池的循环及高温存储产气性能变差。

[0037] 优选地,所述酯类添加剂的质量为所述非水电解液的总质量的1.0-5.0%,例如1.0%、2.0%、3.0%、4.0%、5.0%或上述点值任意两两组合之间的任一点值。

[0038] 本发明中,若酯类添加剂的用量过多,则会导致电池阻抗太大;如果酯类添加剂的用量过少,又会导致无法在硅负极表面形成均一稳定的SEI膜。

[0039] 本发明还提供上述非水电解液的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0040] 将磺酰胺类添加剂、酯类添加剂、环状碳酸酯、链状碳酸酯和锂盐混合,得到所述非水电解液。

[0041] 根据本发明,所述磺酰胺类添加剂、酯类添加剂、环状碳酸酯、链状碳酸酯和锂盐具有如上文所述的定义和用量配比。本发明提供的制备方法操作简单,流程短,适于进行产业化大规模生产。

[0042] 根据本发明,所述混合包括搅拌混合或超声混合。

[0043] 优选地,所述混合的温度为10-50°C,例如10°C、20°C、30°C、40°C或50°C等。

[0044] 本发明还提供上述非水电解液在锂离子电池中的应用。

[0045] 本发明还提供一种锂离子电池,所述锂离子电池包含上述非水电解液。

[0046] 根据本发明,所述锂离子电池可以为高镍配硅碳软包锂离子电池。

[0047] 根据本发明,所述锂离子电池还包括正极片、负极片以及隔膜。

[0048] 优选地,所述隔膜为微孔隔膜。

[0049] 根据本发明,所述正极片采用的正极活性物质为高镍材料。

[0050] 根据本发明,所述负极片中采用的负极活性物质为硅碳复合材料。

[0051] 根据本发明,所述正极片、负极片中还任选地含有导电剂和/或粘接剂。

[0052] 优选地,所述正极活性材料/负极活性材料与导电剂、粘接剂的质量比为(60~99.8):(0.1~20):(0.1~20),示例性为60:20:20、70:20:10、80:10:10、90:5:5、92:3:5、

94:2:4、95:3:2、99:0.5:0.5、99:0.1:0.9、99:0.9:0.1、99.8:0.1:0.1。

[0053] 例如,所述粘接剂可以为聚偏氟乙烯(PVDF)、羧甲基纤维素钠(CMC)、和丁苯橡胶(SBR)中的一种、两种或更多种;优选为聚偏氟乙烯。

[0054] 例如,所述导电剂可以为乙炔黑、导电碳黑(Super-P)和导电石墨(KS-6)中的至少一种。

[0055] 本发明还提供上述锂离子电池的制备方法,包括将正极片、隔膜、负极片按顺序叠放好,保证隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用,然后通过卷绕得到未注液的裸电芯;将裸电芯置于外包装箔中,将上述电解液注入到干燥后的裸电芯中,经过真空封装、静置、化成、整形、分选等工序,获得所需的锂离子电池。

[0056] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0057] (1)本发明提供的非水电解液中,磺酰胺类添加剂可以在正极表面形成致密的CEI膜,以抑制高镍正极材料对电解液的催化氧化分解;同时,其杂环结构中N原子上的孤电子对及邻位连接的苯环使得其具有较高的电子云密度,将其少量添加到电解液中会呈现较强的路易斯碱性,因而能与电解液中的其他组分(例如PF<sub>5</sub>)形成配合物(例如六配体的配合物),从而降低电解液的酸性和反应活性,以抑制电解液中游离酸的升高,并避免了HF的产生及其对界面膜的破坏引起的电池性能劣化。

[0058] (2)本发明的非水电解液中还进一步包括酯类添加剂,酯类添加剂会在硅负极表面形成SEI膜,从而阻隔了电解液与其进一步接触,减少了副反应的发生。另外,本发明通过磺酰胺类添加剂和酯类添加剂的相互配合协同作用,显著改善了电池的常温循环、高温循环及高温储存性能。

[0059] (3)本发明提供的非水电解液中,通过各组分的作用,协同提升了电池的性能,具体而言:环状碳酸酯能够溶解锂盐和添加剂,以使电解液具有较高的电导率;链状碳酸酯能够溶解锂盐和添加剂,并调控以使电解液的粘度在合理范围;锂盐在正负极间进行传导,提供电池体系需要的Li<sup>+</sup>;磺酰胺类添加剂和酯类添加剂在非水电解液可在正极或负极成膜,以保护正极或负极。

## 具体实施方式

[0060] 术语定义与说明

[0061] 除非另有说明,本申请说明书和权利要求书中记载的基团和术语定义,包括其作为实例的定义、示例性的定义、优选地定义、表格中记载的定义、实施例具体化合物的定义等,可以彼此之间任意组合和结合。这样的组合和结合后的基团定义及化合物结构,应当属于本申请说明书记载的范围内。

[0062] 除非另有说明,本说明书和权利要求书记载的数值范围相当于至少记载了其中每一个具体的整数数值。例如,数值范围“1-6”相当于记载了数值范围“1-6”中的每一个整数数值即1、2、3、4、5、6。应当理解,本文在描述取代基时使用的一个、多个中,“多个”是指≥2的整数,例如2、3、4、5、6、7、8、9或10。

[0063] 术语“卤素”表示氟、氯、溴和碘。

[0064] 术语“C<sub>1-6</sub>烷基”表示具有1、2、3、4、5或6个碳原子的直链或支链饱和烃基。所述烷基是例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、2-甲

基丁基、1-甲基丁基、1-乙基丙基、1,2-二甲基丙基、新戊基、1,1-二甲基丙基、4-甲基戊基、3-甲基戊基、2-甲基戊基、1-甲基戊基、2-乙基丁基、1-乙基丁基、3,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1,1-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基或1,2-二甲基丁基等或它们的异构体。

[0065] 术语“C<sub>2-6</sub>烯基”应理解为优选表示直连或支链的烃基,其包含一个或多个双键并且具有2、3、4、5、6个碳原子,例如,具有2或3个碳原子(即,C2-3烯基)。应理解,在所述烯基包含多于一个双键的情况下,所述双键可相互分离或者共轭。所述烯基是例如乙烯基、烯丙基、(E)-2-甲基乙烯基、(Z)-2-甲基乙烯基、(E)-丁-2-烯基、(Z)-丁-2-烯基、(E)-丁-1-烯基、(Z)-丁-1-烯基、戊-4-烯基、(E)-戊-3-烯基、(Z)-戊-3-烯基、(E)-戊-2-烯基、(Z)-戊-2-烯基、(E)-戊-1-烯基、(Z)-戊-1-烯基、己-5-烯基、(E)-己-4-烯基、(Z)-己-4-烯基、(E)-己-3-烯基、(Z)-己-3-烯基、(E)-己-2-烯基、(Z)-己-2-烯基、(E)-己-1-烯基、(Z)-己-1-烯基、异丙烯基、2-甲基丙-2-烯基、1-甲基丙-2-烯基、2-甲基丙-1-烯基、(E)-1-甲基丙-1-烯基、(Z)-1-甲基丙-1-烯基、3-甲基丁-3-烯基、2-甲基丁-3-烯基、1-甲基丁-3-烯基、3-甲基丁-2-烯基、(E)-2-甲基丁-2-烯基、(Z)-2-甲基丁-2-烯基、(E)-1-甲基丁-2-烯基、(Z)-1-甲基丁-2-烯基、(E)-3-甲基丁-1-烯基、(Z)-3-甲基丁-1-烯基、(E)-2-甲基丁-1-烯基、(Z)-2-甲基丁-1-烯基、(E)-1-甲基丁-1-烯基、(Z)-1-甲基丁-1-烯基、1,1-二甲基丙-2-烯基、1-乙基丙-1-烯基、1-丙基乙烯基、1-异丙基乙烯基。

[0066] 术语“C<sub>2-6</sub>炔基”应理解为优选表示直连或支链的烃基,其包含一个或多个三键并且具有2、3、4、5、6个碳原子,例如具有2或3个碳原子(“C2-3炔基”)。所述炔基是例如乙炔基、丙-1-炔基、丙-2-炔基、丁-1-炔基、丁-2-炔基、丁-3-炔基、戊-1-炔基、戊-2-炔基、戊-3-炔基、戊-4-炔基、己-1-炔基、己-2-炔基、己-3-炔基、己-4-炔基、己-5-炔基、1-甲基丙-2-炔基、2-甲基丁-3-炔基、1-甲基丁-3-炔基、1-甲基丁-2-炔基、3-甲基丁-1-炔基、1-乙基丙-2-炔基、3-甲基戊-4-炔基、2-甲基戊-4-炔基、1-甲基戊-4-炔基、2-甲基戊-3-炔基、1-甲基戊-3-炔基、4-甲基戊-2-炔基、1-甲基戊-2-炔基、4-甲基戊-1-炔基、3-甲基戊-1-炔基、2-乙基丁-3-炔基、1-乙基丁-3-炔基、1-乙基丁-2-炔基、1-丙基丙-2-炔基、1-异丙基丙-2-炔基、2,2-二甲基丁-3-炔基、1,1-二甲基丁-3-炔基、1,1-二甲基丁-2-炔基或3,3-二甲基丁-1-炔基。特别地,所述炔基是乙炔基、丙-1-炔基或丙-2-炔基。

[0067] 术语“C<sub>3-6</sub>环烷基”应理解为表示饱和的单环烷烃,其具有3、4、5、6个碳原子。例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基。

[0068] 术语“芳基”应理解为优选表示具有6~20个碳原子的一价芳香性或部分芳香性的单环、双环或三环烃环,优选“C<sub>6-14</sub>芳基”。术语“C<sub>6-14</sub>芳基”应理解为优选表示具有6、7、8、9、10、11、12、13或14个碳原子的一价芳香性或部分芳香性的单环、双环或三环烃环(“C<sub>6-14</sub>芳基”),特别是具有6个碳原子的环(“C<sub>6</sub>芳基”),例如苯基;或联苯基,或者是具有9个碳原子的环(“C<sub>9</sub>芳基”),例如茚满基或茚基,或者是具有10个碳原子的环(“C<sub>10</sub>芳基”),例如四氢化萘基、二氢萘基或萘基,或者是具有13个碳原子的环(“C<sub>13</sub>芳基”),例如芴基,或者是具有14个碳原子的环(“C<sub>14</sub>芳基”),例如蒽基。

[0069] 术语“杂环基”应理解为表示饱和的或部分不饱和的单环或双环、且包含1-5个独立选自N、O和S的杂原子的总成环原子数为3-20(如原子数为3、4、5、6、7、8、9、10等)的非芳族环状基团,优选“3-10元杂环基”。术语“3-10元杂环基”意指饱和或部分不饱和的单环、双

环烃环,且包含1-5个,优选1-3个独立选自N、O和S的杂原子,例如1、2、3个独立选自N、O和S的杂原子。所述杂环基可以通过所述碳原子中的任一个或氮原子(如果存在的话)与分子的其余部分连接。特别地,所述杂环基可以包括但不限于:4元环,如氮杂环丁烷基、氧杂环丁烷基;5元环,如四氢呋喃基、二氧杂环戊烯基、吡咯烷基、咪唑烷基、吡啶烷基、吡咯啉基;或6元环,如四氢吡喃基、哌啶基、吗啉基、二噻烷基、硫代吗啉基、四氢吡啶基、2H-吡喃基、哌嗪基或三噻烷基;或7元环,如二氮杂环庚烷基。任选地,所述杂环基可以是苯并稠合的。含氮原子的环可以是部分不饱和的,即它可以包含一个或多个双键,例如但不限于2,5-二氢-1H-吡咯基、4H-[1,3,4]噻二嗪基、4,5-二氢恶唑基或4H-[1,4]噻嗪基,或者,它可以是苯并稠合的,例如但不限于二氢异喹啉基。所述杂环基可以为螺环。

[0070] 术语“氧代”是指取代基中的碳原子、氮原子或硫原子被氧化后形成的氧基取代(=O)。

[0071] 下文将结合具体实施例对本发明做更进一步的详细说明。应当理解,下列实施例仅为示例性地说明和解释本发明,而不应被解释为对本发明保护范围的限制。凡是对本发明技术方案进行修正或等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神范围,均应涵盖在本发明的保护范围之内。

[0072] 实施例1

[0073] (1) 正极片制备

[0074] 将正极活性材料三元层状镍钴锰酸锂( $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ )、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)、导电剂乙炔黑按照重量比95:2:3进行混合,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP),在真空搅拌机作用下搅拌,直至混合体系成为均一、流动性好的正极浆料;将正极浆料均匀涂覆于厚度为 $10\mu\text{m}$ 的铝箔上;将上述涂覆好的铝箔在5段不同温度梯度的烘箱烘烤后,再将其在 $120^\circ\text{C}$ 的烘箱干燥8h,然后经过辊压、分切得到所需的正极片。

[0075] (2) 负极片制备

[0076] 将负极硅碳复合材料、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、粘结剂丁苯橡胶、导电剂乙炔黑按照重量比95.2:1.5:1.3:2进行混合,加入去离子水,在真空搅拌机作用下获得负极浆料;将负极浆料均匀涂覆在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的铜箔上;将铜箔在室温晾干后转移至 $80^\circ\text{C}$ 烘箱干燥10h,然后经过冷压、分切得到负极片。

[0077] (3) 电解液制备

[0078] 在充满氩气的手套箱内(水分 $<10\text{ppm}$ ,氧含量 $<1\text{ppm}$ ),将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)按照质量比为30%:20%:50%混合均匀,依次加入基于电解液总质量0.5%化合物1、2.0%碳酸亚乙烯酯(VC),然后加入15%(约 $1.2\text{mol/L}$ )经充分干燥的六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ ),搅拌均匀,经过水分和游离酸检测合格后,得到实施例1电解液。

[0079] 实施例2-15和对比例1-2电解液的添加剂及添加剂含量如表1所示。

[0080] (4) 隔膜的制备

[0081] 选用 $8\mu\text{m}$ 厚的聚乙烯隔离膜(旭化成公司提供)。

[0082] (5) 锂离子电池的制备

[0083] 将上述准备的正极片、隔离膜、负极片按顺序叠放好,保证隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用,然后通过卷绕得到未注液的裸电芯;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裸电芯中,经过真空封装、静置、化成、整形、分选等工

序,获得所需的锂离子电池。

[0084] 测试方法:

[0085] (1)锂离子电池的循环性能测试:

[0086] 在25°C/45°C下,将锂离子电池以1C(标称容量)恒流充电到电压为4.2V,然后以4.2V恒压充电至电流 $\leq 0.05C$ ,搁置10min后,以1C恒流放电至截至电压2.8V,以上为一次充放电循环。将锂离子电池按照上述条件进行45°C下800次充放电循环。

[0087] 锂离子电池N次循环后的容量保持率(%) = (第N次循环的放电容量/首次放电容量)  $\times 100\%$ , N为锂离子电池的循环次数。

[0088] (2)锂离子电池的高温存储性能测试:

[0089] 在25°C下,将锂离子电池以1C恒流充电到电压为4.2V,然后以4.2V恒压充电至电流为0.05C,搁置10min,以1C恒流放电,记录初始放电容量为C0,搁置10min,以1C恒流充电到电压为4.2V,然后以4.2V恒压充电至电流为0.05C,测试锂离子电池的体积为V0;之后将锂离子电池放入60°C的恒温箱,储存30天取出测试,锂离子电池的体积记为Vn,1C恒流放电剩余容量记为Cn;再以1C恒流充电到电压为4.2V,然后以4.2V恒压充电至电流为0.05C,搁置10min,然后以1C恒流放电,记录恢复放电容量为Cm。

[0090] 锂离子电池60°C存储30天后的残余容量保持率(%) =  $(C_n - C_0) / C_0 \times 100\%$

[0091] 锂离子电池60°C存储30天后的恢复容量保持率(%) =  $(C_m - C_0) / C_0 \times 100\%$

[0092] 锂离子电池60°C存储30天后的厚度膨胀率(%) =  $(V_n - V_0) / V_0 \times 100\%$ 。

[0093] 表1实施例1-15和对比例1-2的电池测试结果对比

[0094]

例别	添加剂组成及含量	25°C 循环 800 圈容量保持率	45°C 循环 800 圈容量保持率	60°C 存储 30D		
				残余容量保持率	恢复容量保持率	厚度膨胀率
实施例 1	0.5%化合物 1+2.0%VC	85.3%	80.4%	88.3%	92.5%	7.6%
实施例 2	0.5%化合物 1+2.0%FEC	86.6%	81.6%	89.1%	92.6%	7.2%
实施例 3	0.5%化合物 1+2.0%VEC	84.6%	80.2%	87.6%	91.1%	8.0%
实施例 4	0.5%化合物 1+2.0%DTD	84.1%	80.3%	87.9%	90.9%	8.2%
实施例 5	0.5%化合物 2+2.0%FEC	85.6%	80.4%	88.0%	91.6%	8.1%
实施例 6	0.5%化合物 3+2.0%FEC	87.6%	81.9%	90.0%	93.6%	5.2%
实施例 7	0.5%化合物 4+2.0%FEC	85.2%	80.4%	89.0%	91.8%	7.3%
实施例 8	0.5%化合物	84.2%	80.5%	88.1%	91.0%	8.3%

	5+2.0%FEC					
实施例 9	0.5%化合物 6+2.0%FEC	85.6%	80.8%	89.1%	91.7%	7.3%
实施例 10	0.5%化合物 7+2.0%FEC	84.9%	80.2%	89.0%	91.3%	8.2%
实施例 11	0.5%化合物 8+2.0%FEC	85.2%	81.1%	89.0%	91.0%	8.1%
[0095] 实施例 12	0.05% 化合物 3+2.0%FEC	78.2%	72.1%	83.1%	85.2%	11.7%
实施例 13	2.0%化合物 3+2.0%FEC	77.8%	71.8%	82.6%	84.8%	12.2%
实施例 14	0.5%化合物 3+0.5%FEC	80.7%	77.5%	85.1%	87.1%	13.2%
实施例 15	0.5%化合物 3+8.0%FEC	77.8%	71.8%	82.6%	84.8%	13.5%
实施例 16	2.5%化合物 3	73.4%	74.6%	76.9%	80.3%	13.7%
对比例 1	2.5%FEC	68.4%	71.5%	74.3%	76.5%	14.5%

[0096] 综合上述实施例和对比例数据结果可知：本发明实施例1-15通过磺酰胺类添加剂和酯类添加剂的相互配合协同作用，可以在正负极表面均匀致密成膜以抑制高镍正极材料对电解液的氧化，并避免了电解液与负极材料表面的进一步接触，减少了副反应的发生，从而改善了电池的常温循环、高温循环和高温储存性能。

[0097] 从实施例6与实施例12~13数据结果可知：当正极成膜磺酰胺类添加剂的用量低于0.1wt%时，会导致无法在正极表面形成完整的界面膜，进而劣化电池的循环和高温存储性能；而当正极成膜磺酰胺类添加剂的用量高于1.0wt%时，会导致阻抗偏大，进而劣化电池的常温和高温循环性能。

[0098] 从实施例6与实施例14~15数据结果可知，当负极成膜添加剂的用量低于1.0wt%时，会导致高温存储产气增加；而当负极成膜添加剂的用量高于5.0wt%时，会使阻抗偏大，从而使电池极化反应增大，进而导致电池的循环和存储性能显著降低。

[0099] 实施例16结果显示：当采用磺酰胺类添加剂时，磺酰胺类添加剂可以在正极表面氧化成高温稳定性好的CEI膜，以抑制高镍正极材料对电解液的催化氧化分解，有助于改善电池的常温循环、高温循环和高温储存性能。另外，通过实施例16与实施例6及12-15的比较可见，通过磺酰胺类添加剂和酯类添加剂相互配合，不仅抑制了电解液酸度升高，酯类添加剂会在负极表面还原成机械性良好的SEI膜，二者相互协同作用，进一步改善电池的常温循环、高温循环和高温储存性能。

[0100] 对比例1结果显示：当电解液中不添加磺酰胺类添加剂时，会使电池的循环性能降低。

[0101] 以上，对本发明的实施方式进行了说明。但是，本发明不限于上述实施方式。凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。