

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/36 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910043416.0

[43] 公开日 2009年11月11日

[11] 公开号 CN 101577348A

[22] 申请日 2009.5.15

[21] 申请号 200910043416.0

[71] 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市河西麓山南路1号

[72] 发明人 黄可龙 曾 彪 刘素琴 刘建生

[74] 专利代理机构 长沙市融智专利事务所

代理人 颜 勇

权利要求书2页 说明书11页 附图4页

### [54] 发明名称

锂离子电池多重过充防护功能性电解液

### [57] 摘要

本发明属于二次锂离子电池电解液，特别涉及锂离子电池过充或滥用条件下使用的功能性电解液。本发明的锂离子电池多重过充防护功能性电解液，其过充添加剂采用氧化还原对添加剂与电聚合添加剂或气体发生添加剂中一种及一种以上组合；通过不同添加剂的组合不仅可以解决商业化小型锂离子电池3C/10V条件下的过充安全问题，还可以大大提高动力锂离子电池的安全性能。将不同的添加剂按一定的次序和原则进行组合后，可以防止锂离子电池反复局部过充及轻度过充对电池性能的影响和破坏。将不同添加剂之间按不同比例进行优化后，可以降低添加剂对电池其他性能的负面影响。

1、锂离子电池多重过充防护功能性电解液，其特征在于，锂离子电池用电解液中添加有氧化还原对添加剂，以及电聚合添加剂、气体发生添加剂中的一种或两种混合，添加后在电解液中的质量含量为：

氧化还原对添加剂：0.01%~5%，

电聚合添加剂、气体发生添加剂中的一种或两种混合：2%~8%；

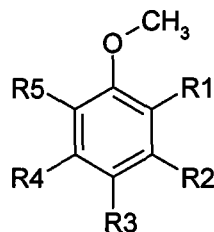
所述氧化还原对添加剂分别与电聚合添加剂或气体发生添加剂组合时，氧化还原对添加剂的氧化电势要低于或略低于电聚合添加剂的起始氧化电位或气体发生添加剂的起始反应电位，电位差定为0.01V~2V；

同时加入氧化还原添加剂、电聚合添加剂及气体发生添加剂三种成分时，氧化还原对添加剂的氧化电势要低于或略低于电聚合添加剂的起始聚合电位；电聚合添加剂的起始聚合电位要低于或略低于气体发生添加剂的起始反应电位，各电位差定为0.01V~2V。

2、根据权利要求1所述的锂离子电池多重过充防护功能性电解液，其特征在于，所述的氧化还原对添加剂的氧化还原电位、电聚合添加剂的起始电聚合电位和气体发生添加剂的起始反应电位应比锂离子电池正常工作上限截止电压略高，电压差定为0.01V~2V。

3、根据权利要求1所述的锂离子电池多重过充防护功能性电解液，其特征在于，所述的氧化还原对添加剂的氧化还原电位、电聚合添加剂的起始电聚合电位和气体发生添加剂的起始反应电位为3V~5V, vs. Li/Li<sup>+</sup>。

4、根据权利要求1-3任一项所述的锂离子电池多重过充防护功能性电解液，其特征在于，氧化还原对添加剂可以为2,5-二氟-1,4-二甲氧基苯、聚三苯胺等是具有氧化还原飞梭行为的苯甲醚类有机化合物及其衍生物中的一种或一种以上组合，所述苯甲醚类及其衍生物的结构式为



上式中R1、R2、R3、R4、R5为各自独立的氢原子、卤素、甲氧基、苯基、卤代苯基、烷基、卤代烷基、氨基、硝基；所述的烷基是-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>及其同分异构体，n为1~5。

5、根据权利要求4所述的锂离子电池多重过充防护功能性电解液，其特征在于，R1、R2、R3、R4、R5为相同官能团的数目个数定不超过4。

6、根据权利要求4所述的锂离子电池多重过充防护功能性电解液，其特征在于，其中卤素、卤原子是氟、氯或溴。

7、根据权利要求1-3任一项所述的锂离子电池多重过充防护功能性电解液，其特征在于，所述的电聚合添加剂为烷基芳香烃类有机化合物中的联苯、氟代联苯、甲苯、二甲苯、及其氟代、氯代苯基化合物一种或多种组合。

8、根据权利要求1-3任一项所述的锂离子电池多重过充防护功能性电解液，其特征在于，所述的气体发生添加剂为环己基苯、焦碳酸酯之间的一种或两种。

## 锂离子电池多重过充防护功能性电解液

### 技术领域

本发明属于二次锂离子电池电解液，特别涉及适用于锂离子电池过充或滥用条件下使用的功能性电解液。

### 背景技术

随着环境污染的加剧、能源匮乏及欧盟、美国、日本等国ROHS指令(电池镉含量 $<20\text{ppm}$ )的颁布实施，锂离子电池以其能量密度大、循环寿命长、工作电压高、放电平稳而且“绿色”环保等诸多优点在移动通信、信息技术、消费电子、航空航天等方面被广泛的使用。在电动工具、电动汽车、混合动力车等领域作为动力电池使用也越来越受到重视，但是电池安全问题严重制约了其在该领域的推广和应用。

在外部保护电路失效或滥用的情况下，锂离子电池很可能被过充。过充时过多的锂离子从正极材料脱出后嵌入到炭负极结构里并在负极表面聚集形成锂枝晶。正极材料过度脱锂导致材料内部结构坍塌造成电极永久破坏，负极表面活波的锂枝晶可能刺穿隔膜导致电池内部短路；同时，电解液组分在电极表面氧化分解，产生大量的气体并释放出大量的热，致使电池内部压力和温度急剧上升失去控制，可能使电池发生漏液、起火甚至爆炸，从而产生巨大的安全隐患。商品化的小型锂离子电池一般通过外加专用的过充电保护电路，或者在单个电池上安装安全阀门等物理方法实现对电池的过充保护。这些方法不仅增加了电池的成本而且难以及时防止电池发生过充；对大型的动力锂离子电池来说，安全问题更加突出，解决动力锂离子电池的安全问题刻不容缓。通过电解液添加剂可实现电池内部过充保护，可简单有效地解决电池的过充问题，可最大限度的保障电池安全性的同时大大简化锂离子的制造工艺，降低生产成本。根据不同的防过充机理，常用的防过充添加剂主要有氧化还原对添加剂、电聚合添加剂和气体发生添加剂。氧化还原对添加剂氧化电势一般较低，分流限压能力与添加剂的浓度、扩散系数及参加反应的电子数有关，防过充能力有限；电聚合添加剂可以解决过充造成的安全问题，但是由于浓度过高严重影响电池性能的正常发挥。气体发生添加剂须配备安全阀使用。

锂离子电池的过充安全问题受到国内外的广泛关注，并已有通过添加剂来防止电池过充

的专利报道。申请号为CN200310112709.2的中国发明专利公开了“一种抗过充锂离子电池电解液”；申请号为CN200410093823.X的中国发明专利公开了“一种防锂电池过充的功能性电液”；申请号为CN200710143919.6的中国专利公开了“具有防过充与防气胀的锂离子电池电解液的组成物”；申请号为CN200810026160.8的中国发明专利公开了“抗过充锂离子电池电解液”。已公开的四个专利中对锂离子电池进行防过充保护，并没有采用具体的实施方法和实施原则来多重（次）防止电池过充，也没有解决电池反复局部过充和轻度过充对电池性能的影响和破坏问题。

本发明将苯甲醚类氧化还原对添加剂与电聚合添加剂或气体发生添加剂中的一种或多种进行组合，按发生作用的不同及次序对电池进行多重（次）过充保护，使电池在抗过充安全性能方面得到显著改善。3C/10V苛刻条件下进行过充时，电池不漏液、不起火、不爆炸，并减轻反复局部过充和轻度过充对电池性能的影响和破坏，降低添加剂带来的负面影响。

## 发明内容

本发明目的是提供一种锂离子电池多重过充防护功能性电解液。解决商业化小型锂离子电池的过充安全问题、大大提高动力锂离子电池的过充安全性能。

本发明的锂离子电池多重过充防护功能性电解液主要由锂离子电池电解液和添加剂构成。

本发明的锂离子电池多重过充防护功能性电解液基于锂离子电池用电解液中添加有氧化还原对添加剂，以及电聚合添加剂、气体发生添加剂中的一种或两种混合，添加后在电解液中的质量含量为：

氧化还原对添加剂：0.01%~5%，

电聚合添加剂、气体发生添加剂中的一种或两种混合：2%~8%；

所述氧化还原对添加剂分别与电聚合添加剂或气体发生添加剂组合时，氧化还原对添加剂的氧化电势要低于或略低于电聚合添加剂的起始氧化电位或气体发生添加剂的起始反应电位，电位差定为0.01V~2V；

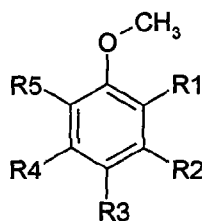
同时加入氧化还原添加剂、电聚合添加剂及气体发生添加剂三种成分时，氧化还原对添加剂的氧化电势要低于或略低于电聚合添加剂的起始聚合电位；电聚合添加剂的起始聚合电位要低于或略低于气体发生添加剂的起始反应电位，各电位差定为0.01V~2V。

所述的氧化还原对添加剂的氧化还原电位、电聚合添加剂的起始电聚合电位和气体发生添加剂的起始反应电位应比锂离子电池正常工作上限截止电压略高，电压差定为0.01V~2V。

所述的氧化还原对添加剂的氧化还原电位、电聚合添加剂的起始电聚合电位和气体发生添加剂的起始反应电位为3V~5V(vs. Li/Li<sup>+</sup>);

所述在加入气体发生添加剂且气体发生添加剂占所加入的添加剂质量含时20%及以上时电池必须配备安全阀。

本发明的氧化还原对添加剂包括 2,5-二氟-1,4-二甲氧基苯、聚三苯胺等。特别优选的是具有氧化还原飞梭行为的苯甲醚类有机化合物及其衍生物中的一种或一种以上组合，所述苯甲醚类及其衍生物的结构式为



上式中R1、R2、R3、R4、R5为各自独立的氢原子、卤素、甲氧基、苯基、卤代苯基、烷基、卤代烷基、氨基、硝基；所述的烷基是-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>及其同分异构体，n为1~5。

R1、R2、R3、R4、R5为相同官能团的数目个数定为不超过4。

其中卤素、卤原子是氟(F)、氯(Cl)或溴(Br)。

所述锂离子电池用电解液中有有机溶剂可以选自碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、丁内酯(GBL)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸丙烯酯(PC)、四氢呋喃(THF)中的两种或两种以上组合。

所述的锂离子电池用电解液电解质可以选自六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)、四氟硼酸锂(LiBF<sub>4</sub>)、三氟甲基磺酸锂(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、高氯酸锂(LiClO<sub>4</sub>)、二草酸硼酸酯锂(LiBOB)、二氟二草酸硼酸酯锂(LiODFB)中的一种或一种以上组合。

所述的锂离子电池正极材料为LiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiFePO<sub>4</sub>或它们之间的两种及两种以上的复合材料；负极材料包括天然石墨、人造石墨或中间相碳微球及钛酸锂。

所述的电聚合添加剂优选烷基芳香烃类有机化合物中的联苯(BP)、氟代联苯、甲苯、二甲苯、及其氟代、氯代苯基化合物一种或多种组合。

所述的气体发生添加剂优选为环己基苯、焦碳酸酯之间的一种或多种组合。

所述氧化还原对添加剂、电聚合添加剂和气体发生添加剂之间可以独立依次对锂离子电池发挥过充保护作用，也可以在前组分发生作用的同时或稍后本身或产物与后一组分发生协同作用。

本发明的原理和方法思路如下：

氧化还原对添加剂一般采用氧化还原飞梭分流限压的原理来对电池进行过充保护，其作用模式为：添加剂分子首先在正极表面发生氧化，氧化后的中间产物经扩散到达负极表面并在负极表面被还原成中性分子，后中性分子又扩散到正极表面被氧化，如此往复循环在电池内部形成了一个电流回路消耗过剩电流直至过充结束，电池电压被限定在添加剂的氧化电势附近。所消耗的过剩电流并没有消失，而是以热的形式缓慢散发到周围环境中。其最大氧化电流跟添加剂的浓度、参与反应的电子数、扩散系数、电极截面积及电极间距有关，分流限压能力有限，不能彻底解决过充造成的安全问题。

电聚合添加剂通过在电极表面发生电聚合反应生成一层聚合膜覆盖在电极表面将电极隔离，阻止锂离子在电极表面的嵌入和脱出并通过与电极接触促使电池自放电至安全状态。电聚合的同时释放出大量气体和热量，从而迅速增大电池的内压与温度，当达到一定温度时，聚合物隔膜的微孔关闭，增大电池阻抗与电池的极化电势，阻止锂离子在正、负极间迁移，从而截断电池的内部电流回路。电聚合添加剂可以解决过充造成的安全问题，但为了确保锂离子电池过充时能及时得到保护防止安全事故，一般提高添加剂在电解液中的浓度，这往往加大电池的不可逆容量损失，降低充放电效率、大大缩短使用寿命并且自放电现象非常严重，长时间贮存后电池性能急剧恶化甚至造成电池不能正常工作。

气体发生添加剂在电极表面反应产生大量气体，增大电池内部压力，当压力增加到一定值时安全阀打开并切断电池回路，保障电池安全。但是当安全阀失灵或变形后，安全阀不能及时打开，致使电池存在安全隐患。

本发明的方法可以将以上的添加剂进行有效地组合，所选用的添加剂只需要满足氧化还原对添加剂起始氧化电位略高于锂离子正常工作截至电位，电聚合添加剂起始聚合电位略高于氧化还原对添加剂起始氧化电位，气体发生添加剂起始反应电位略高于电聚合添加剂起始聚合电位。

通过选择符合条件氧化还原对添加剂，不仅可以解决锂离子电池局部过充问题，还可以使电池在轻微的过充条件下也能得到过充保护，避免电池反复局部过充和轻度过充对电池性能的影响和破坏，而且氧化还原对添加剂性能稳定、可逆性好，对电池性能影响较小。在有氧化还原对添加剂存在的情况下，其中选用的电聚合添加剂可以以适当的、较低的浓度解决过充造成的安全问题，降低由于电聚合添加剂浓度过高给电池各项性能带来的负面影响，而且本发明的混合添加剂可以在更宽的电压范围内让电池得到过充保护；对动力锂离子电池来说，在前两种防过充保护作用存在的前提下与气体发生添加剂及配合安全阀一起使用，可以大大提高动力锂离子电池的过充安全性能。

本发明的主要优点和效果有：

- 1、商业化小型锂离子电池3C/10V过充时不漏液、不起火、不爆炸；
- 2、大大提高动力锂离子电池的过充安全性能；
- 3、减轻电池反复的局部过充和轻度过充对电池性能的影响和破坏；
- 4、在更宽的电压范围内让电池得到过充保护，降低添加剂给电池带来的负面影响。

#### 附图说明

图1为仅含联苯的电解液的过充行为

图2为含3-氯苯甲醚和联苯的锂离子电池多重过充防护功能性电解液的过充行为

图3为仅含联苯的电解液过充后的电极表面形貌

图4为含3-氯苯甲醚和联苯的锂离子电池多重过充防护功能性电解液过充后电极表面形貌

图5为电池3C/10V过充测试t-V曲线

图6为仅含联苯的电解液的电池0.1C/5V过充测试的t-V曲线

图7为含3-氯苯甲醚和联苯的锂离子电池过充多重防护功能性电解液的电池0.1C/5V过充测试的t-V曲线

#### 具体实施方式

为进一步了解本发明的特征、技术手段以及所到达的具体目的、功能，下面结合具体实施例和附图对本发明作进一步详细描述，但本发明的实施方式不限于此。

#### 实施例1

在充满氩气或氮气的手套箱中( $H_2O \leq 1ppm$ ,  $O_2 \leq 1ppm$ ):

##### (1) 配制锂离子电池电解液

称取有机溶剂碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)各29.16g按质量比1:1:1配制成混合溶剂；称取电解质六氟磷酸锂( $LiPF_6$ )12.5g，分批多次缓慢加入到混合溶剂中，摇匀待锂盐完全溶解并冷却至常温后即配制成锂离子电池电解液，也即空白对比电解液。其中，溶剂占87.5%，电解质占12.5%；

##### (2) 配制锂离子电池多重过充防护功能性电解液

称取锂离子电池电解液97.5g，氧化还原对添加剂3-氯苯甲醚(3CA,氧化电位4.5V(vs.  $Li/Li^+$ ))0.5g，电聚合添加剂联苯(BP, 起始聚合电位4.54V，峰电位4.7V(vs.  $Li/Li^+$ ))2g，一起添加到锂离子电池电解液中，摇匀分散均匀后配制成锂离子多重过充防护功能性电解液。其中，锂离子电池电解液按质量比占97.5%，氧化还原对添加剂和电聚合添加剂一起占2.5%。作为对比，配制仅含单一的电聚合添加剂联苯(BP)的电解液，联苯含量为质量



比2%。

### (3) 添加剂在电解液中的电化学行为及对锂离子电池的防过充能力测试

图1为含单一的电聚合添加剂联苯的电解液的铂微电极循环伏安曲线，扫速 $v=0.1\text{mv/s}$ ，图上只有一个峰，峰电位在4.7V为联苯电聚合的氧化峰；图2为多重防锂离子电池过充功能电解液的铂微电极循环伏安行为，扫速 $v=0.1\text{mv/s}$ ，图上显示有两个氧化峰，第一个峰尖锐，峰电位在4.54V处，第二个峰较宽泛，峰电位在4.7V；从两幅图对比可以知道，图2第一个峰为氧化还原对添加剂3-氯苯甲醚的氧化峰，第二个峰为电聚合添加剂联苯的聚合峰，即表明两种不同防过充机理的添加剂都按各自的方式起到了过充保护作用。但通过对仅含联苯的电解液和既含联苯又含3-氯苯甲醚的功能电解液过充后铂微电极表面的覆盖物进行表面形貌分析后发现，如图3、图4所示联苯单独电聚合的产物表面形貌与有3-氯苯甲醚存在的情况下的电聚合产物表面形貌截然不同，所以3-氯苯甲醚氧化后的中间产物可能参与到联苯的电聚合过程中，即发生了协同作用。图5为磷酸铁锂电池3C/10V过充测试结果，a为没加添加剂的电池过充后胀破爆炸、起火；b为使用多重防锂离子电池过充功能电解液的电池过充后不漏液、不起火、不爆炸。通过对比发现过充时，图5b在4.7V处有个平台对应着联苯的电聚合行为。3-氯苯甲醚由于加入量小防过充效果没有明显显示出来，当用0.1C小倍率在三元材料上过充至5V时，3-氯苯甲醚的防过充效果就显现出来了，如图7所示出现了两小段电压平台分别对应着3-苯甲醚的氧化还原飞梭和联苯的电聚合行为，而仅含联苯的电解液由于极化导致电压急剧上升，没有类似前述现象发生(如图6所示)。

## 实施例2

在充满氩气或氮气的手套箱中( $\text{H}_2\text{O}\leq 1\text{ppm}$ ,  $\text{O}_2\leq 1\text{ppm}$ ):

### (1) 配制锂离子电池电解液

称取有机溶剂碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)各29.16g按质量比1:1:1配制成混合溶剂；称取电解质六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )12.5g，分批多次缓慢加入到混合溶剂中，摇匀待锂盐完全溶解并冷却至常温后即配制成锂离子电池电解液。其中，溶剂占87.5%，电解质占12.5%；

### (2) 配制锂离子电池多重过充防护功能性电解液

称取锂离子电池电解液96g，氧化还原对添加剂2,5-二氟-1,4-二甲氧基苯( $\text{F}_2\text{DMB}$ ，起始氧化电位4.27V，峰电位4.37V(vs.  $\text{Li/Li}^+$ ))1g，电聚合添加剂联苯(BP，起始聚合电位4.54V，峰电位4.7V(vs.  $\text{Li/Li}^+$ ))3g，一起添加到锂离子电池电解液中，摇匀分散均匀后配

制成多重防锂离子过充的功能电解液。其中，锂离子电池电解液按质量比占96%，氧化还原对添加剂和电聚合添加剂一起占4%。作为对比，配制仅含单一的氧化还原对添加剂2,5-二氟-1,4-二甲氧基苯的电解液，2,5-二氟-1,4-二甲氧基苯含量为质量比1%。

(3) 添加剂在电解液中的电化学反应测试。

测试方法等与实施例1类似。不同的是2,5-二氟-1,4-二甲氧基苯没有参与联苯的电聚合过程，两种添加剂是各自独立的对电池进行防过充保护的，没有发生协同作用。此外，由于氧化还原对添加剂2,5-二氟-1,4-二甲氧基苯的起始氧化电位与一般的锂离子正常工作的截止电压4.2V略高0.07V，所以当电池发生轻度过充和局部过充的时候也能受到过充保护，降低了电池反复局部过充和轻度过充带来的负面影响和破坏。

### 实施例3

在充满氩气或氮气的手套箱中( $H_2O \leq 1\text{ppm}$ ,  $O_2 \leq 1\text{ppm}$ ):

(1) 配制锂离子电池电解液

称取有机溶剂碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸丙烯酯 (PC) 按质量比3:3:3:1配制成混合溶剂共87.5g; 称取电解质六氟磷酸锂( $LiPF_6$ )12.5g, 分批多次缓慢加入到混合溶剂中, 摇匀待锂盐完全溶解并冷却至常温后即配制成锂离子电池电解液;

(2) 配制锂离子电池多重过充防护功能性电解液

称取锂离子电池电解液97.5g, 氧化还原对添加剂3-氯苯甲醚(3CA, 氧化电位4.5V(vs.  $Li/Li^+$ ))0.5g, 气体发生添加剂焦碳酸酯2g, 一起添加到锂离子电池电解液中, 摇匀分散均匀后配制成锂离子多重过充防护功能性电解液。

(3) 添加剂在电解液中的电化学反应及对锂离子电池的防过充能力测试同实施例1。

### 实施例4

在充满氩气或氮气的手套箱中( $H_2O \leq 1\text{ppm}$ ,  $O_2 \leq 1\text{ppm}$ ):

(1) 配制锂离子电池电解液

称取有机溶剂碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸丙烯酯 (PC) 按质量比3:3:3:1配制成混合溶剂共87.5g; 按质量比9:1称取电解质六氟磷酸锂 ( $LiPF_6$ )、四氟硼酸锂( $LiBF_4$ )共12.5g, 分批多次缓慢加入到混合溶剂中, 摇匀待锂盐完全溶解并冷却至常温后即配制成锂离子电池电解液;

(2) 配制锂离子电池多重过充防护功能性电解液

称取锂离子电池电解液97.5g，氧化还原对添加剂2,5-二叔丁基-1,4-二甲氧基苯0.5g，电聚合添加剂联苯2g，一起添加到锂离子电池电解液中，摇匀分散均匀后配制成锂离子多重过充防护功能性电解液。

(3)添加剂在电解液中的电化学反应及对锂离子电池的防过充能力测试  
同实施例1。

#### 实施例5

在充满氩气或氮气的手套箱中( $H_2O \leq 1\text{ppm}$ ,  $O_2 \leq 1\text{ppm}$ ):

##### (1) 配制锂离子电池电解液

称取有机溶剂碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二甲酯 (DMC)、丁内酯 (GBL) 按质量比3:3:3:1配制成混合溶剂共87.5g；按质量比9:1称取电解质六氟磷酸锂 ( $LiPF_6$ )、二氟二草酸硼酸酯锂( $LiODFB$ )共12.5g，分批多次缓慢加入到混合溶剂中，摇匀待锂盐完全溶解并冷却至常温后即配制成锂离子电池电解液；

##### (2) 配制锂离子电池多重过充防护功能性电解液

称取锂离子电池电解液97.5g，氧化还原对添加剂对苯基苯甲醚0.5g，电聚合添加剂联苯2g，一起添加到锂离子电池电解液中，摇匀分散均匀后配制成锂离子多重过充防护功能性电解液。

(3)添加剂在电解液中的电化学反应及对锂离子电池的防过充能力测试  
同实施例1。

#### 实施例6

在充满氩气或氮气的手套箱中( $H_2O \leq 1\text{ppm}$ ,  $O_2 \leq 1\text{ppm}$ ):

##### (1) 配制锂离子电池电解液

称取有机溶剂碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二甲酯 (DMC)、丁内酯 (GBL) 按质量比3:3:3:1配制成混合溶剂共87.5g；按质量比8:1:1称取电解质六氟磷酸锂 ( $LiPF_6$ )、四氟硼酸锂( $LiBF_4$ )、双草酸硼酸酯锂( $LiBOB$ )共12.5g，分批多次缓慢加入到混合溶剂中，摇匀待锂盐完全溶解并冷却至常温后即配制成锂离子电池电解液；

##### (2) 配制锂离子电池多重过充防护功能性电解液

称取锂离子电池电解液97.5g，氧化还原对添加剂4-氯-3-(三氟甲基)苯甲醚0.5g，电聚合添加剂联苯2g，一起添加到锂离子电池电解液中，摇匀分散均匀后配制成锂离子多重过充防护功能性电解液。

(3)添加剂在电解液中的电化学反应及对锂离子电池的防过充能力测试

同实施例1。

### 实施例7

在充满氩气或氮气的手套箱中( $H_2O \leq 1\text{ppm}$ ,  $O_2 \leq 1\text{ppm}$ ):

#### (1) 配制锂离子电池电解液

称取有机溶剂碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二甲酯 (DMC)、丁内酯 (GBL) 按质量比3:3:3:1配制成混合溶剂共87.5g; 按质量比8:1:1称取电解质六氟磷酸锂 ( $LiPF_6$ )、四氟硼酸锂 ( $LiBF_4$ )、二氟二草酸硼酸酯锂 ( $LiODFB$ )共12.5g, 分批多次缓慢加入到混合溶剂中, 摇匀待锂盐完全溶解并冷却至常温后即配制成锂离子电池电解液;

#### (2) 配制锂离子电池多重过充防护功能性电解液

称取锂离子电池电解液91.5g, 氧化还原对添加剂2-氨基-4-叔丁基苯甲醚0.5g, 电聚合添加剂联苯8g, 一起添加到锂离子电池电解液中, 摇匀分散均匀后配制成锂离子多重过充防护功能性电解液。

#### (3) 添加剂在电解液中的电化学行为及对锂离子电池的防过充能力测试

同实施例1。

### 实施例8

在充满氩气或氮气的手套箱中( $H_2O \leq 1\text{ppm}$ ,  $O_2 \leq 1\text{ppm}$ ):

#### (1) 配制锂离子电池电解液

同实施例7。

#### (2) 配制锂离子电池多重过充防护功能性电解液

称取锂离子电池电解液97.5g, 氧化还原对添加剂4-硝基-1,2-二甲氧基苯0.5g, 电聚合添加剂联苯2g, 一起添加到锂离子电池电解液中, 摇匀分散均匀后配制成锂离子多重过充防护功能性电解液。

#### (3) 添加剂在电解液中的电化学行为及对锂离子电池的防过充能力测试

同实施例1。

### 实施例9

在充满氩气或氮气的手套箱中( $H_2O \leq 1\text{ppm}$ ,  $O_2 \leq 1\text{ppm}$ ):

#### (1) 配制锂离子电池电解液

同实施例1。

#### (2) 配制锂离子电池多重过充防护功能性电解液

称取锂离子电池电解液95.5g, 氧化还原对添加剂3-氯苯甲醚(3CA, 氧化电位4.5V(vs.

Li/Li<sup>+</sup>)0.5g, 电聚合添加剂氟代联苯2g, 气体发生添加剂焦碳酸酯2g, 一起添加到锂离子电池电解液中, 摇匀分散均匀后配制成锂离子多重过充防护功能性电解液。

(3)添加剂在电解液中的电化学反应及对锂离子电池的防过充能力测试

同实施例1。

#### 实施例10

在充满氩气或氮气的手套箱中(H<sub>2</sub>O≤1ppm, O<sub>2</sub>≤1ppm):

(1) 配制锂离子电池电解液

同实施例1。

(2) 配制锂离子电池多重过充防护功能性电解液

称取锂离子电池电解液92.99g, 氧化还原对添加剂2,5-二氟-1,4-二甲氧基苯(F<sub>2</sub>DMB, 起始氧化电位4.27V(vs. Li/Li<sup>+</sup>))0.01g, 电聚合添加剂二甲苯(起始聚合电位4.66V(vs. Li/Li<sup>+</sup>))5g, 气体发生添加剂环己基苯(起始反应电位4.70V(vs. Li/Li<sup>+</sup>))2g, 三者电位差依次为0.39V和0.04V, 然后一起添加到锂离子电池电解液中, 摇匀分散均匀后配制成锂离子多重过充防护功能性电解液。

(3)添加剂在电解液中的电化学反应及对锂离子电池的防过充能力测试

同实施例1。

#### 实施例11

在充满氩气或氮气的手套箱中(H<sub>2</sub>O≤1ppm, O<sub>2</sub>≤1ppm):

(1) 配制锂离子电池电解液

同实施例1。

(2) 配制锂离子电池多重过充防护功能性电解液

称取锂离子电池电解液93g, 氧化还原对添加剂三咪唑钠(氧化电位4.29V(vs. Li/Li<sup>+</sup>))5g, 电聚合添加剂联苯(起始聚合电位4.54V vs. Li/Li<sup>+</sup>)2g, 两者电位差0.25V, 然后一起添加到锂离子电池电解液中, 摇匀分散均匀后配制成锂离子多重过充防护功能性电解液。

(3)添加剂在电解液中的电化学反应及对锂离子电池的防过充能力测试

同实施例1。

#### 实施例12

在充满氩气或氮气的手套箱中(H<sub>2</sub>O≤1ppm, O<sub>2</sub>≤1ppm):

(1) 配制锂离子电池电解液

同实施例1。

## (2) 配制锂离子电池多重过充防护功能性电解液

称取锂离子电池电解液93g，氧化还原对添加剂聚三苯胺3g，电聚合添加剂联苯4g，然后一起添加到锂离子电池电解液中，摇匀分散均匀后配制成锂离子多重过充防护功能性电解液。

## (3) 添加剂在电解液中的电化学行为及对锂离子电池的防过充能力测试

同实施例1。

上述具体实施方式为本发明的优选实施例，并不能对本发明的权利要求进行限定，任何利用本发明所揭示技术内容下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效实施例，并且未脱离本发明的技术特征内容，均仍属于本发明技术特征的范围，都包含在本发明的保护范围之内。

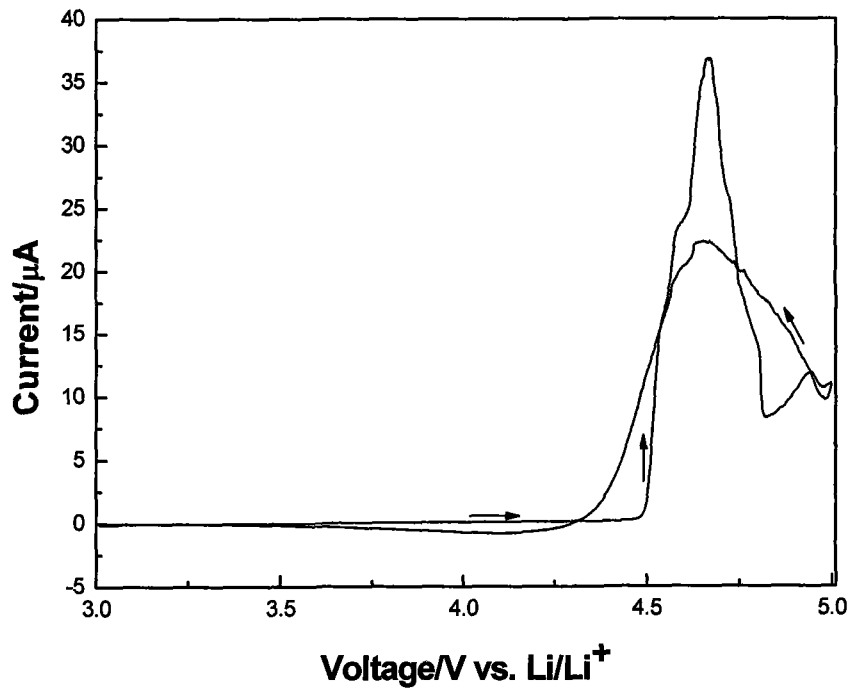


图 1

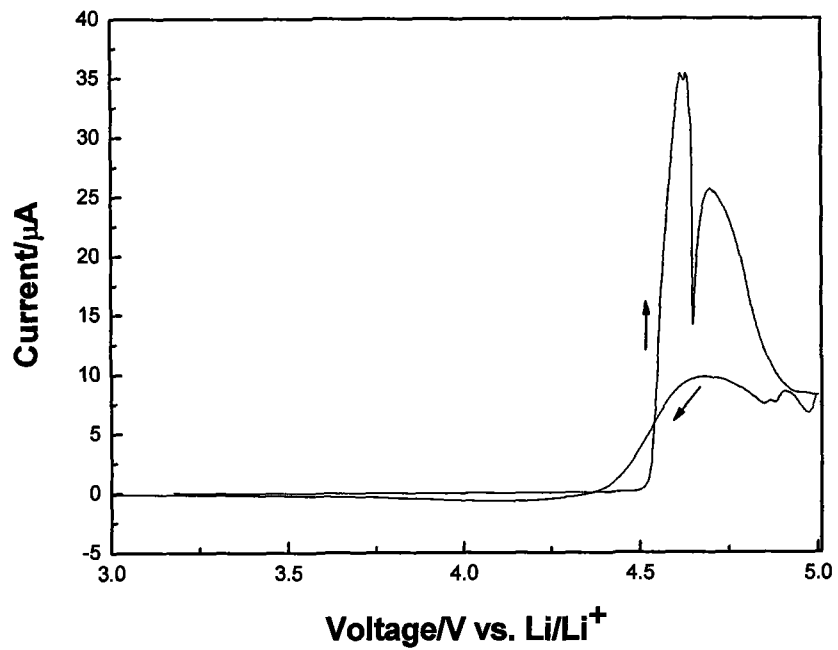


图 2

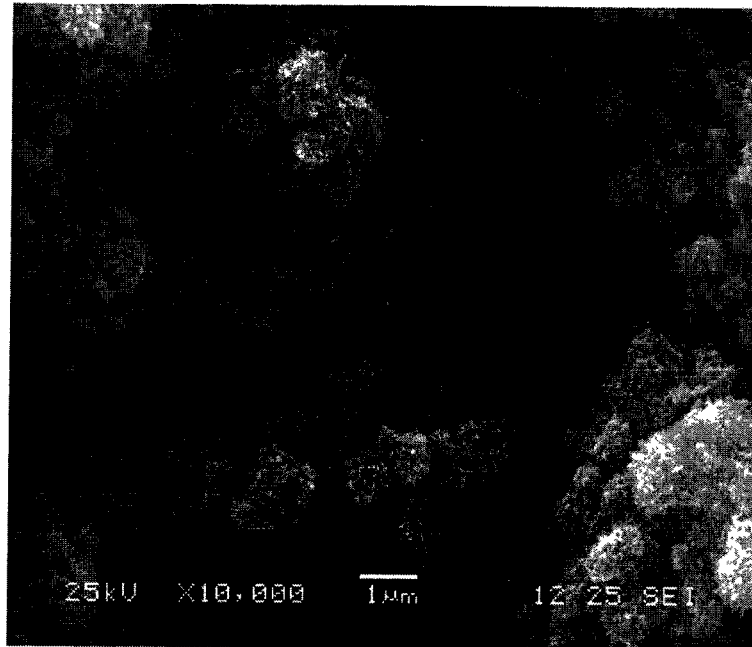


图 3

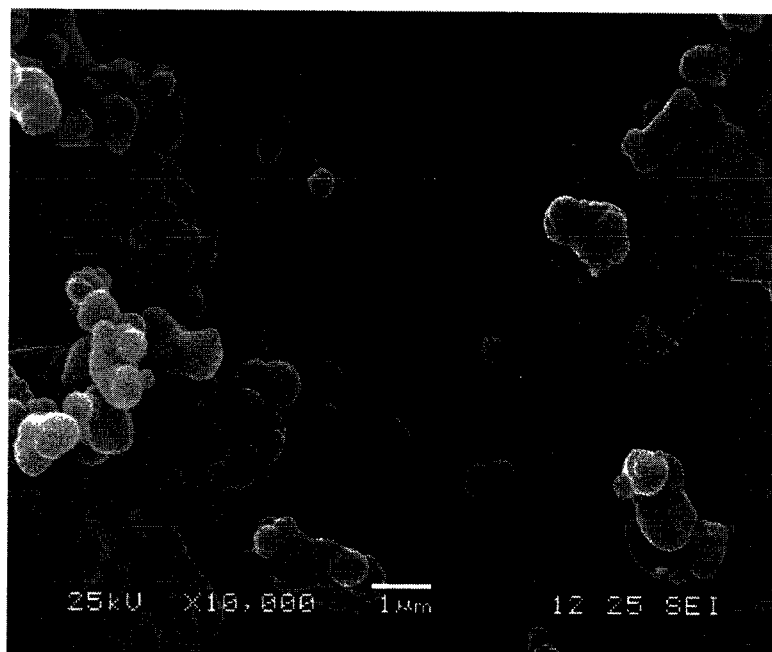


图 4



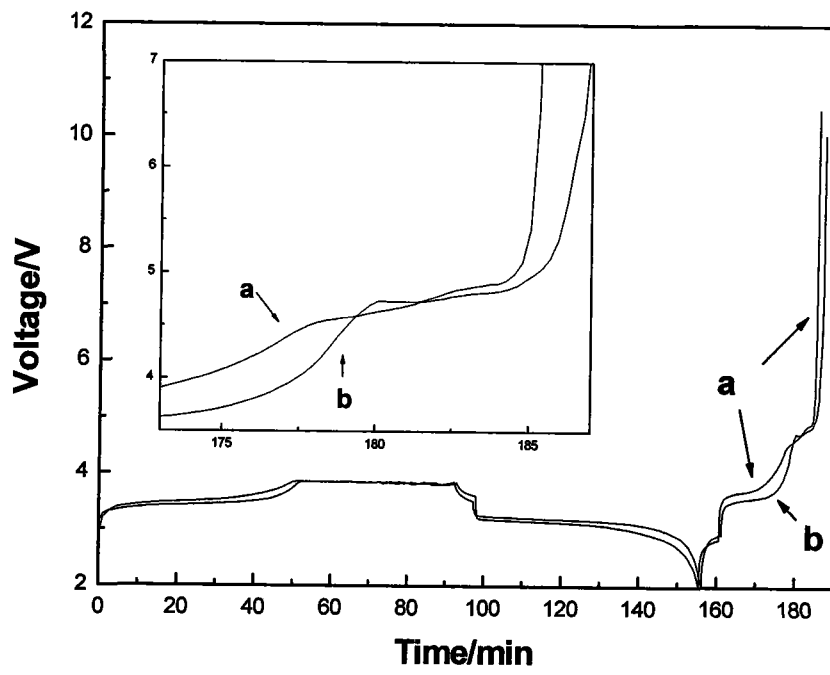


图 5

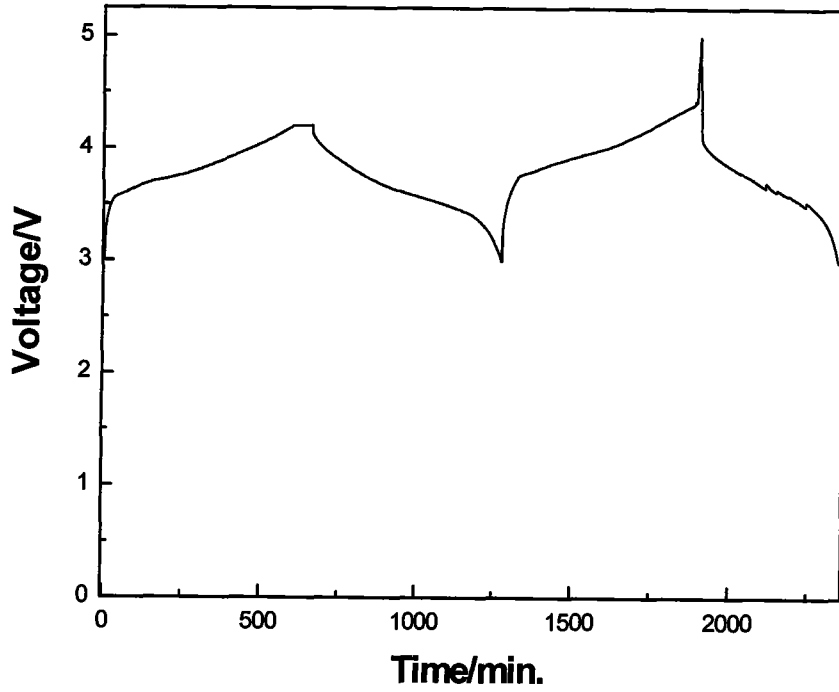


图 6

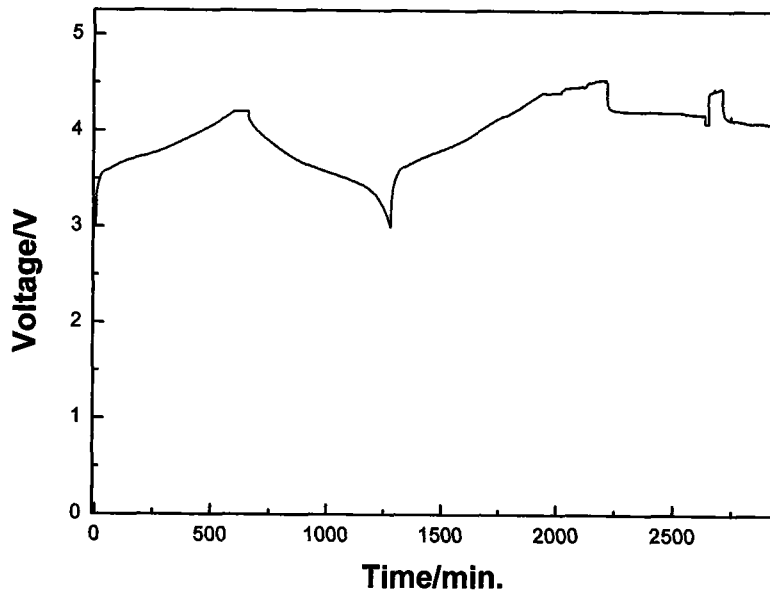


图 7