



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114824281 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 29

(21) 申请号 202210745804.9

(22) 申请日 2022.06.29

(71) 申请人 天鹏锂电技术(淮安)有限公司
地址 223001 江苏省淮安市清浦区清江浦
区工业园区朝阳路2号

(72) 发明人 马娟 卞亚娟 姜鹏程 许淑义
郑春龙

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务
所(特殊普通合伙) 11463
专利代理师 覃蛟

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

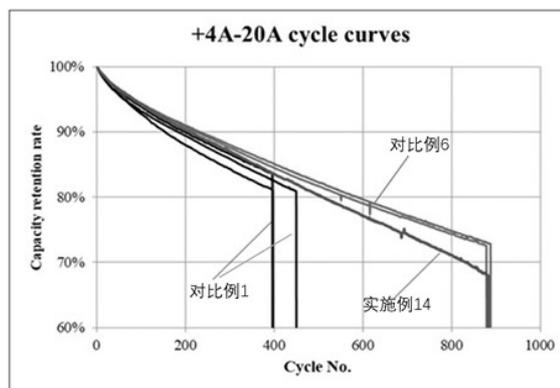
权利要求书4页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种锂离子电池及其制备方法

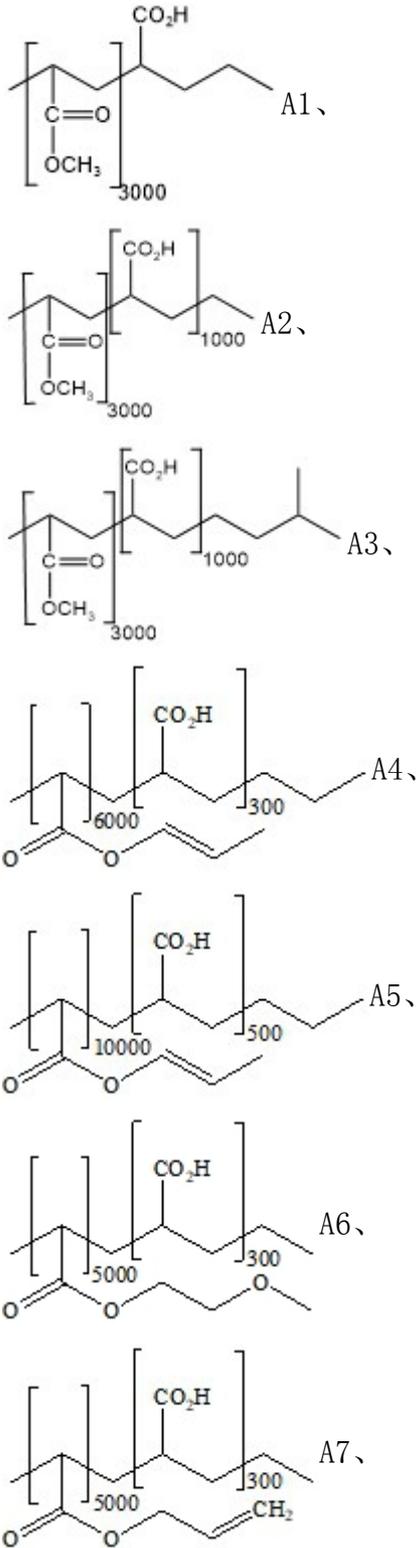
(57) 摘要

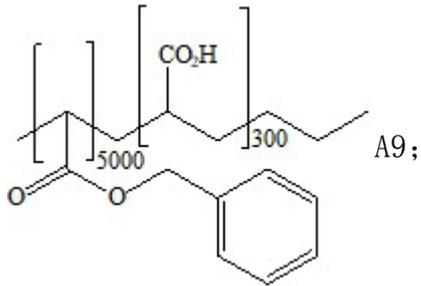
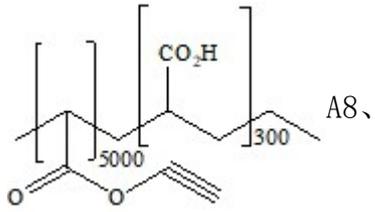
本发明提供了一种锂离子电池及其制备方法,涉及锂离子电池技术领域。具体而言,主要包括正极、负极、电解液和隔膜;其中,所述负极包括石墨、硅氧材料和粘结剂,所述粘结剂包括丙烯酸酯类化合物;所述电解液中包括氰基化合物。本发明通过添加烯酸酯类粘结剂解决含硅负极的短路安全问题,其对负极的膨胀有较强的束缚力,能较好地抑制循环过程中负极极片的厚度增长,进而降低膨胀极片引发的安全风险;同时通过在电解液中使用氰基类添加剂,解决了由丙烯酸酯类粘结剂引起的负面效果,使电池整体的循环和存储安全性能同时大幅提高。



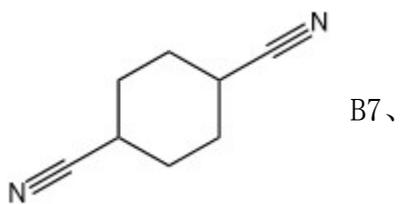
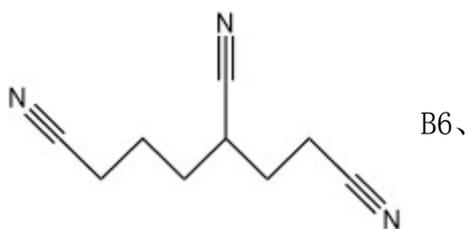
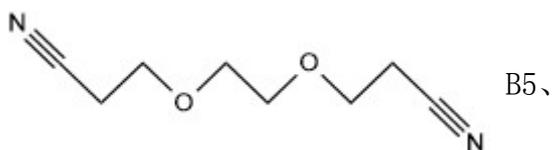
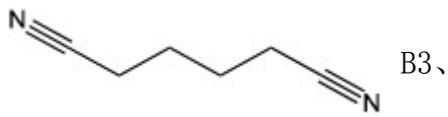
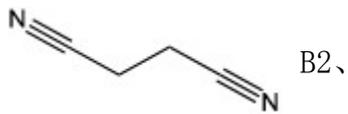
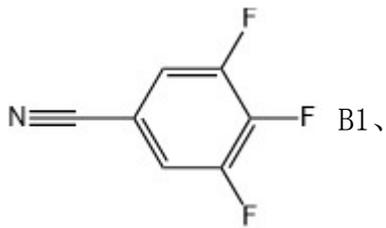
1. 一种锂离子电池,其特征在于,包括正极、负极、电解液和隔膜;其中,所述负极包括石墨、硅氧材料和粘结剂,所述粘结剂包括丙烯酸酯类化合物;所述电解液中包括氰基化合物;

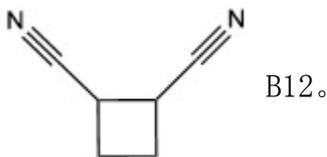
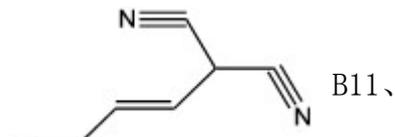
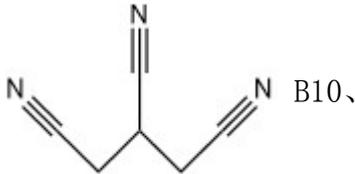
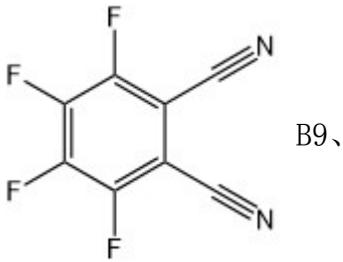
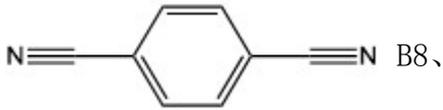
所述丙烯酸酯类化合物包括如下A1~A9结构式中的至少一种;





所述氰基化合物包括如下B1~B12结构式中的至少一种；





2. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包括以下特征a和b中的至少一种:

a. 在所述负极中,所述粘结剂、所述硅氧材料和所述石墨的质量比为0.01~5:1~99:0.01~98.9;

b. 所述氰基化合物在电解液中的质量含量为0.01%~5%。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,所述电解液包括锂盐、有机溶剂和所述氰基化合物;

其中,所述锂盐包括六氟磷酸锂。

4. 根据权利要求3所述的锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包括以下特征A或B中的至少一种:

A. 所述有机溶剂包括线状酯和/或环状酯;

所述线状酯包括碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸丙酯和乙酸甲酯中的至少一种;所述环状酯包括碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯中的至少一种;

其中,所述线状酯在电解液中的质量含量为40.00%~80.75%;所述环状酯在电解液中的质量含量为12.00%~47.50%;

B. 所述电解液还包括添加剂;所述添加剂包括碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸酯、1,3-丙烷磺内酯、1,3-丙烯磺内酯、2,4-丁磺内酯、甲烷二磺酸亚甲酯、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂、四氟硼酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂和二氟磷酸锂中

的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,所述正极包括三元材料;所述三元材料的结构式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,其中, $x+y+z=1$ 。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,所述隔膜包括孔径在500 nm以下的多孔聚合物薄膜;

所述多孔聚合物薄膜包括聚乙烯、聚丙烯、陶瓷涂覆隔膜、芳纶涂覆隔膜和聚乙烯-聚丙烯复合膜中的至少一种。

7. 如权利要求1~6任一项所述的锂离子电池的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

将正极、负极和隔膜进行组装,注入电解液,封装后得到所述锂离子电池;

其中,所述电解液的制备方法包括如下步骤:将构成电解液的组分充分混合,得到所述电解液;

所述负极的制备方法包括如下步骤:将石墨、硅氧材料和粘结剂充分混合并得到负极浆料,经涂覆和高温处理后得到所述负极;

所述正极的制备方法包括如下步骤:将正极材料和粘结剂充分混合并得到正极浆料,经涂覆和高温处理后得到所述正极。

一种锂离子电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,具体而言,涉及一种锂离子电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,锂离子二次电池在手机、电脑、储能、电动工具、电动汽车领域的应用越来越广泛。在使用过程中,拥有更高的能量密度和循环寿命一直是人们追求的目标之一。为了实现更高的能量密度,含硅负极材料逐渐被开发并应用到锂离子电池中,这是由于含硅负极的克容量较高,在相同的设计体积下,能实现更高的电池容量,大幅提高电池的能量密度。

[0003] 但硅材料由于其自身晶体结构特点,在充电过程中会带来约300%的体积膨胀,在循环过程中大幅度的体积膨胀收缩会使得硅颗粒破裂、粉化,产生的新表面持续形成固态电解质层,不断消耗锂离子,进而造成循环寿命的快速衰减问题。同时,持续的不可逆膨胀会引发极片厚度不断增加,由于电芯内部应力释放不均,还可能造成极片出现弯折和断裂,断裂的极片刺穿隔膜引发短路造成安全问题。因此,亟需一种新型锂离子电池,通过对电极或电解液组分进行优化,以解决电池由硅导致的系列固有问题。

[0004] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0005] 本发明的第一目的在于提供一种锂离子电池,用以解决现有技术中由于硅材料的晶体结构特点而产生体积膨胀和收缩,进而对电池循环寿命和安全性造成的技术问题;通过对负极粘接剂和电解液添加剂的种类进行限定,在保障含硅类电池安全性能的同时改善了电池的存储性能。

[0006] 本发明的第二目的在于提供一种所述的锂离子电池的制备方法。

[0007] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

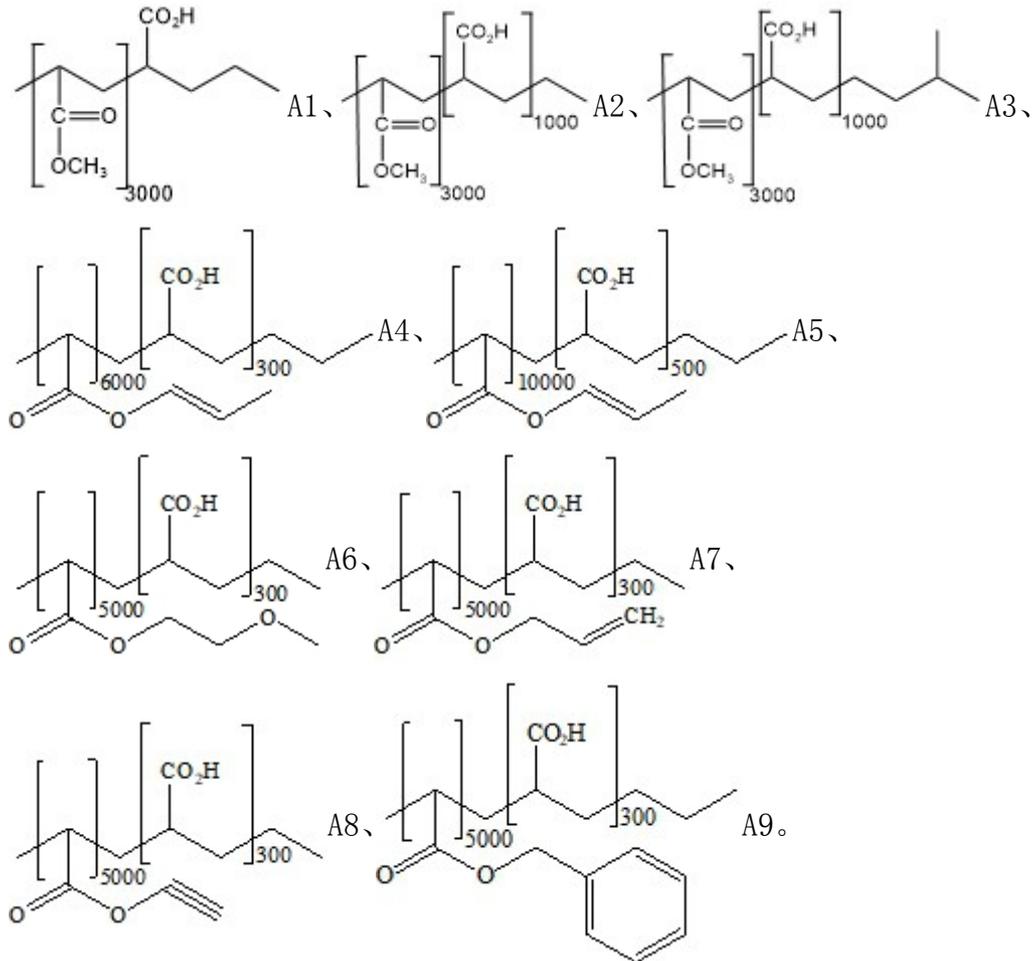
一种锂离子电池,包括正极、负极、电解液和隔膜;其中,所述负极包括石墨、硅氧材料和粘结剂,所述粘结剂包括丙烯酸酯类化合物;所述电解液中包括有氰基化合物。

[0008] 经研究发现,当锂离子电池中采用丙烯酸酯类粘结剂时能够有效降低循环短路情况,但丙烯酸酯类化合物同样会大幅恶化电池储存性能。具体而言,丙烯酸酯类化合物存在较多的支链,这会增加负极的活性比表面积,并引发更多的副反应,当副反应增多时产气量也会进一步增加,并使存储性能恶化。当粘接剂用量增大时,上述负面效应进一步增强,更大的比表面积在循环过程中会引起更多的副反应而消耗锂离子,使循环保持率降低,在高温存储过程中导致的产气副反应增高。

[0009] 但当在丙烯酸酯类粘结剂的基础上,进一步在电解液中添加氰基化合物时,氰基化合物更早地与负极进行氧化反应,还原产物沉积在负极表面并阻止丙烯酸酯类化合物与电解液的产气反应;另一方面,氰基化合物还会与正极表面过渡金属络合,稳定正极界面,减少正极释氧引发的产气反应。因此,利用丙烯酸酯类化合物与氰基化合物互补增效的原

理,在改善负极硅由于体积膨胀收缩而导致的循环寿命衰减等方面问题的同时,还能够避免由于电极片形变而可能导致的安全隐患。

[0010] 优选地,所述丙烯酸酯类化合物包括如下A1~A9结构式中的至少一种;



[0011] 丙烯酸酯类化合物的结构会影响其作用效果,具体而言,当结构式中的羧基和碳氧键更多时,对负极的束缚力更强,电池的循环寿命也更好;但同时地,上文所叙述的负面效应也更强,即在存储过程中会引发更多的产气副反应,高温存储性能恶化等。此外,当丙烯酸酯类化合物中不饱和键的还原性更强时,产气副反应相应增多。

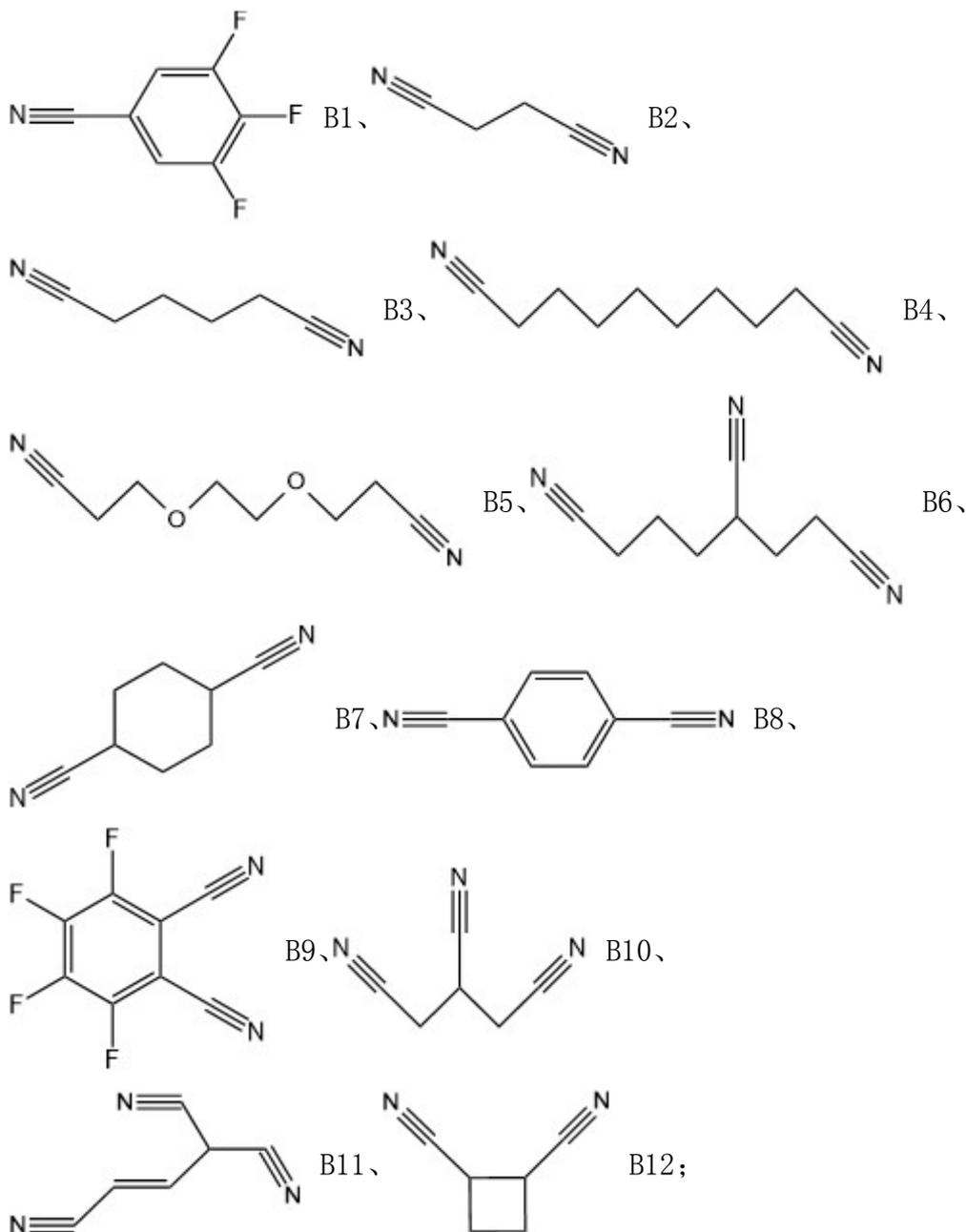
[0012] 优选地,所述负极还包括增稠剂;所述增稠剂包括羟甲基纤维素、羟甲基纤维素盐(羟甲基纤维素锂、羟甲基纤维素钠等)、羟乙基纤维素及其盐、羟丙甲纤维素及其盐、丁苯乳胶等;

丙烯酸酯类有机物含有较多的羧基和碳氧键,当负极中存在增稠组分时,丙烯酸酯类有机物与增稠剂存在较强的结合力,对负极极片的膨胀存在更强的束缚力,进一步减缓了因极片膨胀而导致的循环短路现象。

[0013] 优选地,在所述负极中,所述粘结剂、所述硅氧材料和所述石墨的质量比为(0.01~5):(1~99):(0.01~98.9);

更优选地,在所述负极中,所述粘结剂、所述硅氧材料和所述石墨的质量比为(0.1~3):(1~80):(0.01~98.9)。

[0014] 所述氰基化合物包括如下B1~B12结构式中的至少一种;



具有不同结构的氰基化合物对电池的存储或循环等功能存在不同的影响,这和化合物中氰基的数量和分子链的大小或长短有关。具体而言:当氰基数量较多时,例如氰基化合物B6,其在负极还原产物形成的界面膜更致密,在存储过程中也更稳定,对存储产气有较好的抑制;同时,氰基化合物与正极表面的过渡金属离子络合的数量更多、效率更高时,对存储产气的抑制性更强。当分子链较长时,例如氰基化合物B5,由于分子链柔性较好,链两端的氰基分子能同时络合过渡金属;而当分子链较短时,例如氰基化合物B2,可能只有链一端的氰基发挥作用,抑制副反应的能力较弱。

[0015] 但需要注意的是,由于氰基化合物的界面成膜将导致电池的阻抗增加,这会使充放电过程中的极化增大,并引起容量损失,尤其当氰基化合物的含量增加时,这种因为阻抗增加导致的极化容量损失将进一步恶化,即循环容量损失加大,循环寿命衰减;因此,必须将电解液中氰基化合物的添加量控制在如下范围内;

优选地,所述氰基化合物在电解液中的质量含量为0.01%~5%;

更优选地,当所述氰基化合物采用以下几种特定的化合物时,可以采用如下更优的质量含量:

当所述氰基化合物选用乙腈或丁二腈中的一种时,所述氰基化合物在电解液中的质量含量为0.05%~5%;

当所述氰基化合物选用己二腈、1,2-双(氰乙氧基)乙烷或1,4-二氰基-2-丁烯中的一种时,所述氰基化合物在电解液中的质量含量为0.05%~3%;

当所述氰基化合物选用环己烷-1,4-二甲腈或己烷三腈中的一种时,所述氰基化合物在电解液中的质量含量为0.05%~2%。

[0016] 优选地,所述电解液包括锂盐、有机溶剂和所述氰基化合物;

更优选地,所述锂盐包括六氟磷酸锂。

[0017] 优选地,所述有机溶剂包括线状酯和/或环状酯;

更优选地,所述线状酯包括碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸丙酯和乙酸甲酯中的至少一种;

更优选地,所述线状酯在电解液中的质量含量为40.00%~80.75%;

优选地,所述环状酯包括碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯中的至少一种;

更优选地,所述环状酯在电解液中的质量含量为12.00%~47.50%。

[0018] 优选地,所述电解液还包括有添加剂;所述添加剂包括碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸酯、1,3-丙烷磺内酯、1,3-丙烯磺内酯、2,4-丁磺内酯、甲烷二磺酸亚甲酯、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂、四氟硼酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂和二氟磷酸锂中的至少一种。

[0019] 优选地,所述正极包括三元材料;所述三元材料的结构式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$,其中, $x+y+z=1$ 。

[0020] 优选地,所述隔膜包括孔径在500 nm以下的多孔聚合物薄膜;当隔膜孔径在限定值以上时,过大的孔径可能会导致电池自放电;

更优选地,所述多孔聚合物薄膜包括聚乙烯、聚丙烯、陶瓷涂覆隔膜、芳纶涂覆隔膜和聚乙烯-聚丙烯复合膜中的至少一种。

[0021] 所述的锂离子电池的制备方法,包括如下步骤:

将正极、负极和隔膜进行组装,注入电解液,封装后得到所述锂离子电池。

[0022] 优选地,所述电解液的制备方法包括如下步骤:

将构成电解液的所有组分充分混合,得到所述电解液。

[0023] 优选地,所述负极的制备方法包括如下步骤:

将石墨、硅氧材料和粘结剂充分混合并得到负极浆料,经涂覆和高温处理后得到所述负极;

更优选地,所述负极浆料中还添加有导电剂;所述导电剂包括乙炔黑、炭黑、碳纤维、碳纳米管和石墨烯中的至少一种;

进一步优选地,所述负极的制备方法具体包括如下步骤:

将所述石墨、所述硅氧材料、所述粘接剂、所述导电剂和增稠剂充分混合并得到负极浆料,经涂布、烘烤、碾压和分切得到所述负极。

[0024] 优选地,所述正极的制备方法包括如下步骤:

将正极材料和粘结剂充分混合并得到正极浆料,经涂覆和高温处理后得到所述正极;

更优选地,所述正极浆料中也还添加有导电剂;所述导电剂包括乙炔黑、炭黑、碳纤维、碳纳米管和石墨烯中的至少一种;

所述正极的制备方法具体包括如下步骤:

将所述正极材料、所述导电剂和所述粘结剂充分混合并得到正极浆料,经涂布、烘烤、碾压和分切得到所述正极。

[0025] 上述的锂离子电池的制备方法、电解液的制备方法、正极的制备方法和负极的制备方法还可以包括其他常规的预处理或后处理操作,在本发明中将不再赘述。

[0026] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

(1)本发明提供的锂离子电池通过添加丙烯酸酯类粘结剂,能够对负极材料中的硅氧材料的膨胀有较强的束缚力,并较好地抑制循环过程中负极极片的厚度增长,进而降低膨胀极片引发的短路风险;同时,通过添加氰基化合物较好地解决由丙烯酸酯类粘结剂引起的存储产气增加问题,将特定结构的负极粘结剂与电解液相结合,显著提高含硅类电池循环安全保障的同时,也能够改善锂离子电池的存储性能。

[0027] (2)本发明提供的锂离子电池的制备方法简单易行,复现性好,易于批量化生产而得到大量高安全性锂离子电池,具有良好的市场应用前景。

附图说明

[0028] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0029] 图1为本发明实施例与对比例的循环性能对比图;

图2为本发明实施例与对比例的库伦效率对比图。

具体实施方式

[0030] 下面将结合附图和具体实施方式对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,但是本领域技术人员将会理解,下列所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例,仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0031] 本发明通过如下具体方式进行实施:

一种锂离子电池,包括正极、负极、电解液和隔膜;其中,所述负极包括石墨、硅氧材料和粘结剂,所述粘结剂包括丙烯酸酯类化合物;所述电解液中包括有氰基化合物。

[0032] 作为一种优选的实施方式,在所述负极中,所述粘结剂、所述硅氧材料和所述石墨的质量比为(0.01~5):(1~99):(0.01~98.9);作为一种更优选的实施方式,在所述负极中,

所述粘结剂、所述硅氧材料和所述石墨的质量比为(0.1~3):(1~80):(0.01~98.9)；

作为一种更优选的实施方式,在所述负极中,按质量百分比计,所述粘结剂的质量含量为0.01%~5%,包括但不限于0.01%、0.05%、0.1%、0.25%、0.5%、0.75%、1%、1.25%、1.5%、1.75%、2%、2.25%、2.5%、2.75%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%；

作为一种更优选的实施方式,在所述负极中,按质量百分比计,所述硅氧材料的质量含量为1%~99%,包括但不限于1%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、99%；

作为一种更优选的实施方式,在所述负极中,按质量百分比计,所述石墨的质量含量为0.01%~98.9%,包括但不限于0.01%、0.05%、0.1%、0.25%、0.5%、0.75%、1%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、98.9%。

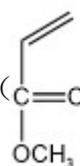
[0033] 作为一种优选的实施方式,所述氰基化合物在电解液中的质量含量包括但不限于0.01%、0.02%、0.03%、0.04%、0.05%、0.06%、0.07%、0.08%、0.09%、0.1%、0.15%、0.2%、0.25%、0.3%、0.35%、0.4%、0.45%、0.5%、0.55%、0.6%、0.65%、0.7%、0.75%、0.8%、0.85%、0.9%、1%、1.1%、1.2%、1.3%、1.4%、1.5%、1.6%、1.7%、1.8%、1.9%、2%、2.1%、2.2%、2.3%、2.4%、2.5%、2.6%、2.7%、2.8%、2.9%、3%、3.1%、3.2%、3.3%、3.4%、3.5%、3.6%、3.7%、3.8%、3.9%、4%、4.1%、4.2%、4.3%、4.4%、4.5%、4.6%、4.7%、4.8%、4.9%、5%。

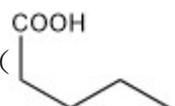
[0034] 作为一种优选的实施方式,所述有机溶剂包括线状酯和/或环状酯;其中,所述线状酯在电解液中的质量含量包括但不限于40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、80.75%;所述环状酯在电解液中的质量含量为12%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、47.75%。

[0035] 在以下全部实施例与对比例中所涉及的丙烯酸酯类粘接剂A1~A9、氰基化合物B1~B12,均与本发明在发明内容部分所记载的结构式一一对应。

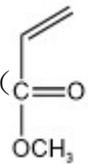
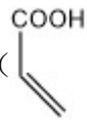
[0036] 需要注意的是,以下全部实施例与对比例中所涉及的丙烯酸酯类粘接剂A1~A9可以由任意厂商提供,只要满足结构式与本发明说明书中所记载的内容相符即可。也可以自行合成得到,以下将给出一种可行的合成路线。

[0037] 需要注意的是,以下给出合成路线并不意味着丙烯酸酯类粘接剂A1~A9仅可以由以下路线合成得到;本领域技术人员能够采用任意可行的合成路线制得丙烯酸酯类粘接剂A1~A9,只要满足最终产物的结构式与本发明说明书所记载的内容相符即可。

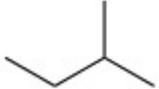
[0038] (1) A1的合成路线:在室温下依次将10g单体()、50g DMF、0.15g含有端基的

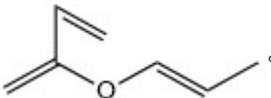
引发剂()加入至烧瓶中,搅拌均匀,通入N₂以排出反应体系中的空气(氧气),2h

后加热反应体系至60℃,持续反应6h;而后将混合液倒入乙醚中,沉淀出聚合产物,重复三次洗涤操作,而后干燥并得到A1。

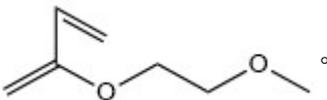
[0039] (2) A2的合成路线:在室温下依次将单体()、第二单体()、DMF、含有端

基的引发剂(液态乙烷, C_2H_6)加入至200mL烧瓶中,搅拌均匀,通入 N_2 以排出反应体系中的空气(氧气),2h后加热反应体系至 $60^\circ C$,持续反应6h;而后将混合液倒入乙醚中,沉淀出聚合产物,重复三次洗涤操作,而后干燥并得到A2。

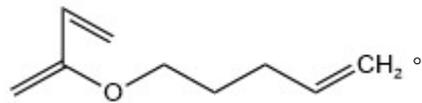
[0040] (3) A3的合成路线:与A2基本相同,区别仅在于:引发剂为。

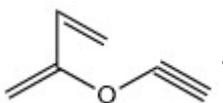
[0041] (4) A4的合成路线:与A2基本相同,区别仅在于:单体为。

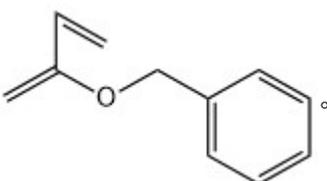
[0042] (5) A5的合成路线:与A4基本相同,区别仅在于:调整单体与第二单体的添加量。

[0043] (6) A6的合成路线:与A2基本相同,区别仅在于:单体为。

[0044] (7) A7的合成路线:与A2基本相同,区别仅在于:单体为



[0045] (8) A8的合成路线:与A2基本相同,区别仅在于:单体为。

[0046] (9) A9的合成路线:与A2基本相同,区别仅在于:单体为。

[0047] 需要注意的是,对于上述提供的丙烯酸酯类粘接剂A2~A9的合成路线中,对于单体和第二单体的添加量,只要保证其中物质的量(n)满足结构式中重复单元的数目(聚合度)即可;以A2为例,保证单体与第二单体的物质的量之比为3:1即可,具体的添加质量在此不作限定;而对于引发剂和溶剂的添加量,以A1的合成路线中所提供的单体、引发剂和溶剂的物质的量之比进行计算可得。

[0048] 实施例1

(1) 电解液的制备:按照质量百分含量,将16%碳酸乙烯酯、8%碳酸甲乙酯、53.5%碳酸二甲酯、1%碳酸亚乙烯酯、4%氟代碳酸乙烯酯、17%六氟磷酸锂和0.5%氰基化合物B2混合搅拌,得到电解液。

[0049] (2) 负极极片的制备:将1.8%的CMC(羧甲基纤维素)与水混合搅拌得到胶液,依次将90.7%的石墨,5%的硅氧材料(SiO_2),0.5%的导电剂炭黑和2%的丙烯酸酯类粘结剂A1加入胶液中混合搅拌得到负极浆料,经过涂布、烘烤、碾压、分切,得到负极极片;

(3) 正极极片的制备:将1.5%的PVDF(聚偏氟乙烯)与水混合搅拌得到胶液,依次将

96%的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, 2.5%的导电剂炭黑加入胶液中混合搅拌得到正极浆料, 经过涂布、烘烤、碾压、分切, 得到正电极片;

(4) 锂离子电池的制备: 将上述电解液、负极片、隔膜及正极片组装成18650型圆柱锂离子电池; 其中, 电池注液量为4.8g, 隔离膜选用聚乙烯陶瓷涂覆复合隔膜。

[0050] 实施例2~9

与实施例1基本相同, 区别仅在于:

在实施例2~9中添加剂分别选用丙烯酸酯类粘接剂A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8、A9。

[0051] 实施例10~20

与实施例6基本相同, 区别仅在于:

在实施例10~20中添加剂分别选用0.5%的氰基化合物B1、B3、B4、B5、B6、B7、B8、B9、B10、B11、B12。

[0052] 实施例21、22

与实施例6基本相同, 区别仅在于:

在实施例21中, 按照质量百分含量计, 所述氰基化合物B2的用量为2%, 所述碳酸二甲酯的用量为52%;

在实施例22中, 按照质量百分含量计, 所述氰基化合物B2的用量为5%, 所述碳酸二甲酯的用量为49%。

[0053] 实施例23、24

与实施例13基本相同, 区别仅在于:

在实施例23中, 按照质量百分含量计, 所述氰基化合物B5的用量为1%, 所述碳酸二甲酯的用量为53%;

在实施例24中, 按照质量百分含量计, 所述氰基化合物B5的用量为3%, 所述碳酸二甲酯的用量为51%。

[0054] 实施例25、26

与实施例14基本相同, 区别仅在于:

在实施例25中, 按照质量百分含量计, 所述氰基化合物B6的用量为1%, 所述碳酸二甲酯的用量为53%;

在实施例26中, 按照质量百分含量计, 所述氰基化合物B6的用量为2%, 所述碳酸二甲酯的用量为52%。

[0055] 对比例1

与实施例1基本相同, 区别仅在于:

不添加氰基化合物B2和丙烯酸酯类粘结剂A1; 相对应地, 在电解液中所述碳酸二甲酯的质量含量为54%; 在负极中采用常规粘接剂:SBR(丁苯橡胶), 质量含量为2%。

[0056] 对比例2

与对比例1基本相同, 区别仅在于:

不添加SBR; 相对应地, 在负极中采用所述丙烯酸酯类粘接剂A1, 质量含量为1%; 所述石墨的质量含量适应性调整至91.7%。

[0057] 对比例3、4

与对比例2基本相同, 区别仅在于:

在对比例3中,按照质量百分含量计,所述丙烯酸酯类粘接剂A1的用量为2%,所述石墨的用量为90.7%;

在对比例4中,按照质量百分含量计,所述丙烯酸酯类粘接剂A1的用量为4%,所述石墨的用量为88.7%。

[0058] 对比例5

与对比例2基本相同,区别仅在于:将所述丙烯酸酯类粘接剂A1替换为所述丙烯酸酯类粘接剂A6。

[0059] 对比例6

与对比例3基本相同,区别仅在于:将所述丙烯酸酯类粘接剂A1替换为所述丙烯酸酯类粘接剂A6。

[0060] 对比例7

与对比例4基本相同,区别仅在于:将所述丙烯酸酯类粘接剂A1替换为所述丙烯酸酯类粘接剂A6。

[0061] 对比例8

与对比例2基本相同,区别仅在于:将所述丙烯酸酯类粘接剂A1替换为所述丙烯酸酯类粘接剂A8。

[0062] 对比例9

与对比例3基本相同,区别仅在于:将所述丙烯酸酯类粘接剂A1替换为所述丙烯酸酯类粘接剂A8。

[0063] 对比例10

与对比例4基本相同,区别仅在于:将所述丙烯酸酯类粘接剂A1替换为所述丙烯酸酯类粘接剂A8。

[0064] 对于本发明所记载的各实施例和对比例中的原料的来源如下所示,以下分别给出了厂商及牌号;其他所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品;

CMC:亚什兰(Ashland),BVH8;

石墨:上海杉杉,QCG-X;

炭黑:益瑞石(IMERYS),Super P-Li;

硅氧材料:上海杉杉,AS3;

PVDF:苏威(SOLVAY),5130;

隔膜:上海恩捷,SV16;(注:厚度为16 μm ,孔径范围分布在60nm~100nm);

SBR:巴斯夫(BASF),21-11。

[0065] 将实施例1~26、对比例1~10制得的锂离子电池分别进行循环测试和存储测试;其中,

所述循环测试的方法为:在25 $^{\circ}\text{C}$ 常温环境中,对各实施例及对比例的锂离子电池分别以4C充电至4.2V,静止5分钟,20A放电至3V,静止30分钟,如此循环充放电,至容量保持率至70%。

[0066] 需要注意的是:如果循环在70%前短路,则记录循环短路时的圈数;如果循环保持率至70%时没有短路,记录循环圈数。

[0067] 所述存储测试的方法为：在60℃环境中，每隔一定天数取出电池至表面温度恢复至常温，使用交流阻抗测试仪器测试交流阻抗，若阻抗无穷大，判断电池内电流阻断装置断开；若交流阻抗可测，判断电池可正常导通。

[0068] 需要注意的是：当存储天数高于100天，则锂离子电池存储性能判定为优秀，在本方法中不会具体记载超过100的具体天数。

[0069] 以下依次为实施例1~26、对比例1~10的循环测试结果(单位为圈)：689后短路、753、723、845、897、876、862、835、821、789、864、859、876、835、831、819、803、847、822、851、847、802、824、782、805、766、400后短路、489后短路、645后短路、512、636后短路、996、793、523后短路、745、672。

[0070] 以下依次为实施例1~26、对比例1~10的存储测试结果(单位为天)：100+、70、70、50、30、60、50、50、40、50、70、80、70、100+、70、70、60、90、90、70、70、70、80、90、100+、100+、100+、100+、90、50、90、50、20、80、50、10。

[0071] 图1给出了对比例1、对比例6、以及实施例14所提供的锂离子电池的循环性能对比图。图1的横坐标为循环圈数，图1的纵坐标为容量保持率。每组测试两个电池，分别绘制曲线，因此在图1中对比例1、对比例6、以及实施例14各存在两条曲线。

[0072] 可以看出，对比例6加入丙烯酸脂类粘结剂后，循环性能大幅提升，不再出现短路问题，这主要与这类粘结剂对负极极片的膨胀约束力抑制其循环短路相关。实施例14加入氰基化合物后，循环容量保持率略有下降，主要与其部分阻抗增加引起的极化容量损失相关，但依然能维持较好的循环性能。

[0073] 同时，图2给出了上述三组锂离子电池在进行所述循环测试时的库伦效率变化对比图；其中，图2的横坐标为循环圈数，图2的纵坐标为库伦效率。研究发现，对比例1的库伦效率在400圈以后大幅降低，这是因为电池内部发生了短路引起了过充，使充电容量大幅增加，进而库伦效率迅速降低。再例如图2中实施例14的库伦效率未发生大幅变化，图1中循环容量衰减也是逐渐降低，说明电池内部未发生短路。

[0074] 此外，本发明还提供了上述三组锂离子电池在进行所述存储测试时，在存储过程中交流阻抗的变化情况，结果如下所示。

[0075] 分别记录对比例1、对比例6和实施例14的三个实验电池(以下分别称第一电池、第二电池和第三电池)在第1、3、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100天的交流阻抗值(阻抗单位： $m\Omega$)。

[0076] 需要注意的是，每组测试三个实验电池完全相同，以电流断开装置最早记为本组存储时间/天数。考虑到资源和时间成本，在100天后均停止测试。

[0077] 对比例1的第一电池：13.7、14.11、13.96、14.31、15.16、15.33、15.65、15.71、15.88、15.85、16.04、16.44、16.44；

对比例1的第二电池：13.74、13.99、14.19、14.34、15.18、15.13、15.58、15.79、15.92、15.89、16.14、16.51、16.51；

对比例1的第三电池：13.97、14.15、14.24、14.4、15.04、15.11、15.42、15.55、15.73、15.69、15.88、16.22、16.22。

[0078] 对比例6的第一电池：13.69、13.82、14.05、14.21、15.03、15.19、16.12、而后无穷大不可测；

对比例6的第二电池:13.43、13.76、13.81、14.03、14.92、15.12、15.69、15.77、15.87、15.9、而后无穷大不可测;

对比例6的第三电池:13.46、13.8、13.89、14.01、14.71、14.89、15.31、15.58、而后无穷大不可测。

[0079] 实施例14的第一电池:13.28、13.3、13.49、13.76、14.08、14.32、14.51、14.63、14.78、14.82、15.13、15.19、15.12;

实施例14的第二电池:13.38、13.31、14.68、13.83、14.04、14.43、14.53、14.65、14.85、14.97、15.07、15.41、15.18;

实施例14的第三电池:13.35、13.43、13.53、13.87、14.12、14.47、14.55、14.68、14.72、14.94、15.05、15.27、15.19。

[0080] 由此数据结果可知:实施例14在60℃高温存储下,经过100天,其电池能够正常导通,而对比例6在第50天左右便出现电池不能导通现象,说明仅添加丙烯酸酯类粘结剂而不含氰基化合物添加剂的锂离子电池,在高温存储过程中较易发生产气副反应,大量的气体会使电池的压力安全装置打开,容易限制电池的使用。

[0081] 尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明,然而应意识到,以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;本领域的普通技术人员应当理解:在不背离本发明的精神和范围的情况下,可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围;因此,这意味着在所附权利要求中包括属于本发明范围内的所有这些替换和修改。

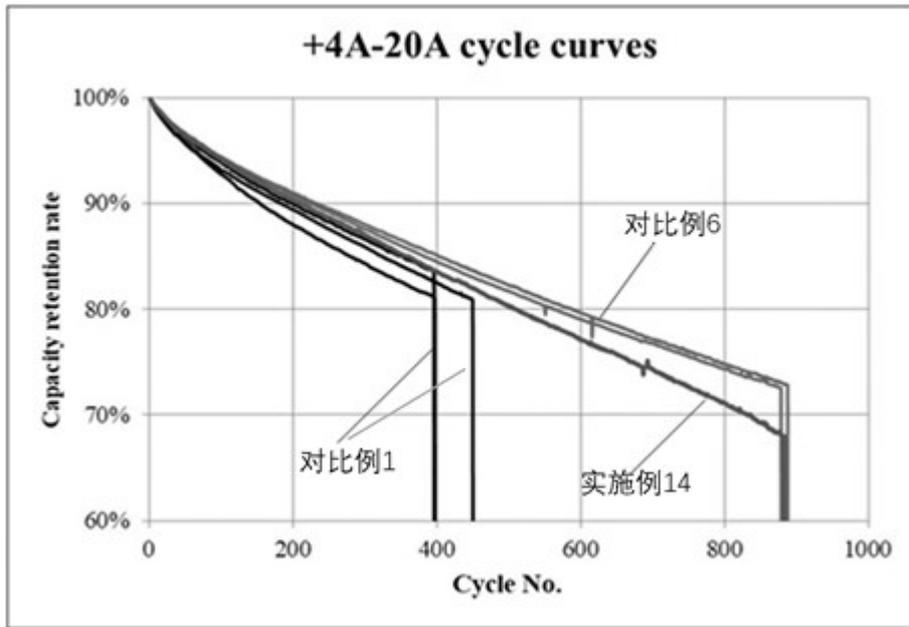


图1

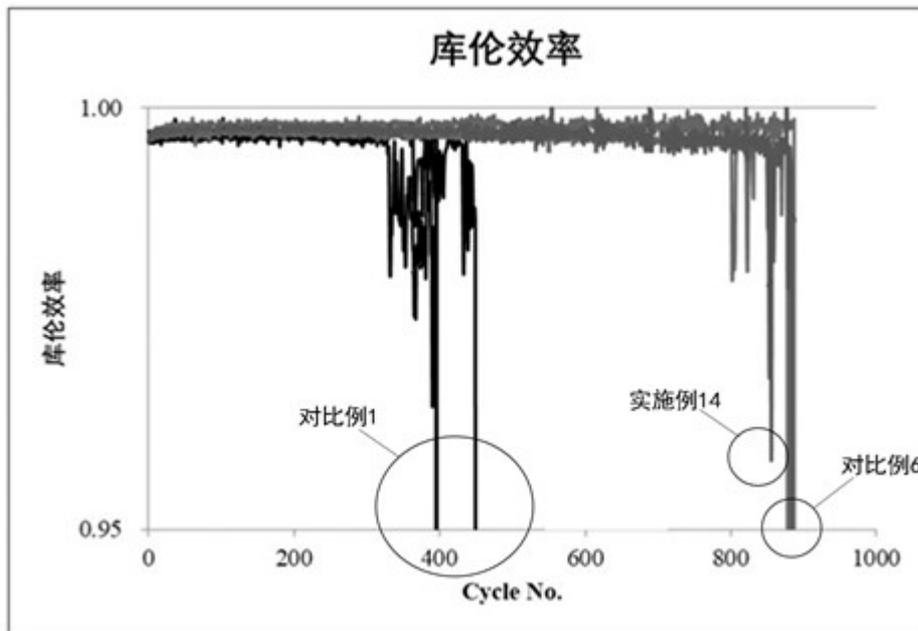


图2