



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115312892 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 08

(21) 申请号 202211234912.6

(22) 申请日 2022.10.10

(71) 申请人 宁德新能源科技有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路1号

(72) 发明人 张丽兰 林孟衍 唐超

(74) 专利代理机构 北京恒博知识产权代理有限公司 11528

专利代理师 张琦

(51) Int. Cl.

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

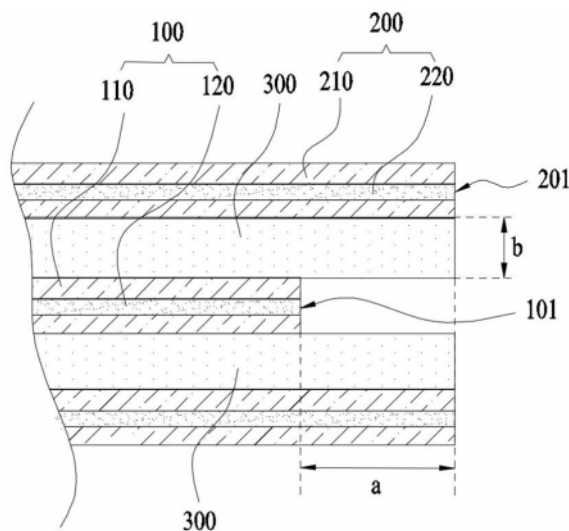
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

电化学装置及电子设备

(57) 摘要

本申请公开了一种电化学装置及电子设备。电化学装置包括正极片、负极片、电解液和隔离膜,隔离膜设于正极片和负极片之间;其中,沿正极片的宽度方向,隔离膜超出正极片的长度为a mm,隔离膜的厚度为b μm,且 $0.4 \leq b/a \leq 30$;正极片包括正极活性材料层,负极片包括负极活性材料层,正极活性材料层、负极活性材料层和电解液中的至少一种包括氟类添加剂,氟类添加剂选自具有式A_xDF₆所示分子式的物质中的至少一种,其中A选自锂、钠、钾、镁、钙中的一种,D选自锆、锡、硒、硅、锑、砷和铝中的一种,x的取值范围为 $1 \leq x \leq 3$ 。本申请的电化学装置具有良好的热安全性能。



1. 一种电化学装置,其特征在于,包括正极片、负极片、电解液和隔离膜,所述隔离膜设于所述正极片和所述负极片之间;

其中,沿所述正极片的宽度方向,所述隔离膜超出所述正极片的长度为a mm,所述隔离膜的厚度为b μ m,且 $0.4 \leq b/a \leq 30$;

所述正极片包括正极活性材料层,所述负极片包括负极活性材料层,所述正极活性材料层、所述负极活性材料层和所述电解液中的至少一种包括氟类添加剂,所述氟类添加剂选自具有式I所示分子式的物质中的至少一种;

A_xDF_6 式I,

其中,A选自锂、钠、钾、镁、钙中的一种,D选自锆、锡、硒、硅、锑、砷、铝中的一种,

x的取值范围为 $1 \leq x \leq 3$ 。

2. 根据权利要求1所述的电化学装置,其特征在于,所述氟类添加剂选自以下物质中的至少一种:

- (1) 六氟锆酸锂、六氟锆酸钾;
- (2) 六氟锡酸锂;
- (3) 六氟硒酸锂;
- (4) 六氟硅酸锂、六氟硅酸钠、六氟硅酸钙、六氟硅酸镁、六氟硅酸钾;
- (5) 六氟锑酸锂、六氟锑酸钠、六氟锑酸钾;
- (6) 六氟砷酸钾、六氟砷酸钠;
- (7) 六氟铝酸锂、六氟铝酸钠、六氟铝酸钾。

3. 根据权利要求1所述的电化学装置,其特征在于,所述电化学装置满足以下条件中的至少一种:

条件i:所述隔离膜超出所述正极片的长度a mm满足: $0.5 \leq a \leq 9$;

条件ii:所述隔离膜的厚度b μ m的范围为 $3 \leq b \leq 16$;

条件iii:a与b满足关系式: $0.8 \leq b/a \leq 10$ 。

4. 根据权利要求1所述的电化学装置,其特征在于,

所述正极活性材料层包括氟类添加剂,所述氟类添加剂在所述正极活性材料层中的质量百分含量为 X_1 ,且 $0.0001\% \leq X_1 \leq 3.0\%$;和/或,

所述负极活性材料层包括氟类添加剂,所述氟类添加剂在所述负极活性材料层中的质量百分含量为 X_2 ,且 $0.0001\% \leq X_2 \leq 3.0\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的电化学装置,其特征在于,所述电解液包括氟类添加剂,所述氟类添加剂在所述电解液中的质量百分含量为Y,且 $0.01\% \leq Y \leq 8.0\%$ 。

6. 根据权利要求5所述的电化学装置,其特征在于,所述电解液还包括第一添加剂,所述第一添加剂选自1,3-丙烷磺内酯和多腈化合物中的至少一种。

7. 根据权利要求6所述的电化学装置,其特征在于,所述多腈化合物包括二腈或三腈中的至少一种;

所述二腈包括丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈、1,5-二氰基戊烷、1,6-二氰基己烷、四甲基丁二腈,乙二醇双(丙腈)醚中的一种;

所述三腈包括1,3,5-戊三甲腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,6-己三甲腈、1,2,6-己三甲腈、1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷中的一种。

8. 根据权利要求6所述的电化学装置,其特征在于,所述第一添加剂在所述电解液中的质量百分含量为Z,且 $0.5\% \leq Z \leq 10\%$ 。

9. 根据权利要求8所述的电化学装置,其特征在于,Y、Z满足关系式: $0.002 \leq Y/Z \leq 4$ 。

10. 一种电子设备,其特征在于,包括如上述权利要求1-9中任一项所述的电化学装置。

电化学装置及电子设备

技术领域

[0001] 本申请涉及电化学领域,尤其涉及一种电化学装置及电子设备。

背景技术

[0002] 随着电子设备和电动汽车的发展,人们对其用于储能的关键元件——电化学装置,提出了更高了要求,例如,电化学装置能量密度的提升、安全性能的加强、快充能力的强化等。其中,电化学装置的安全性能包括热冲击性能的测试,热冲击性能通常需要在满电的情况下将电化学装置置于130℃的箱体中进行长时间存储,而电化学装置难以满足热冲击性能的原因之一是隔离膜受热收缩导致的电化学装置短路失效。

发明内容

[0003] 本申请实施例提供一种电化学装置及电子设备,能够解决热收缩失效导致电化学装置短路的问题。

[0004] 第一方面,本申请提供了一种电化学装置,包括正极片、负极片、电解液和隔离膜,所述隔离膜设于所述正极片和所述负极片之间;

其中,沿所述正极片的宽度方向,所述隔离膜超出所述正极片的长度为a mm,所述隔离膜的厚度为b μ m,且 $0.4 \leq b/a \leq 30$;所述正极片包括正极活性材料层,所述负极片包括负极活性材料层,所述正极活性材料层、所述负极活性材料层和所述电解液中的至少一种包括氟类添加剂,所述氟类添加剂选自具有式I所示分子式的物质中的至少一种;



其中,A选自锂、钠、钾、镁、钙中的一种,D选自锆、锡、硒、硅、锑、砷、铝中的一种,x的取值范围为 $1 \leq x \leq 3$ 。

[0005] 在一些示例性的实施例中,所述氟类添加剂选自以下物质中的至少一种:

- (1)六氟锆酸锂、六氟锆酸钾;
- (2)六氟锡酸锂;
- (3)六氟硒酸锂;
- (4)六氟硅酸锂、六氟硅酸钠、六氟硅酸钙、六氟硅酸镁、六氟硅酸钾;
- (5)六氟锑酸锂、六氟锑酸钠、六氟锑酸钾;
- (6)六氟砷酸钾、六氟砷酸钠;
- (7)六氟铝酸锂、六氟铝酸钠、六氟铝酸钾。

[0006] 在一些示例性的实施例中,所述电化学装置满足以下条件中的至少一种:

条件i:所述隔离膜超出所述正极片的长度a的范围为 $0.5 \leq a \leq 9$;

条件ii:所述隔离膜的厚度b mm的范围为 $3 \leq b \leq 16$;

条件iii:a与b满足关系式: $0.8 \leq b/a \leq 10$ 。

[0007] 在一些示例性的实施例中,所述隔离膜为聚丙烯薄膜和聚乙烯薄膜中的一种。

[0008] 在一些示例性的实施例中,所述正极活性材料层包括氟类添加剂,所述氟类添加

剂在所述正极活性材料层中的质量百分含量为 X_1 ,且 $0.0001\% \leq X_1 \leq 3.0\%$;和/或,

所述负极活性材料层包括氟类添加剂,所述氟类添加剂在所述负极活性材料层中的质量百分含量为 X_2 ,且 $0.0001\% \leq X_2 \leq 3.0\%$ 。

[0009] 在一些示例性的实施例中,所述电解液包括氟类添加剂,所述氟类添加剂在所述电解液中的质量百分含量为 Y ,且 $0.01\% \leq Y \leq 8.0\%$ 。

[0010] 在一些示例性的实施例中,所述电解液还包括第一添加剂,所述第一添加剂选自1,3-丙烷磺内酯和多腈化合物中的至少一种。

[0011] 在一些示例性的实施例中,所述多腈化合物包括二腈或三腈中的至少一种;

所述二腈包括丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈、1,5-二氰基戊烷、1,6-二氰基己烷、四甲基丁二腈,乙二醇双(丙腈)醚中的一种;

所述三腈包括1,3,5-戊三甲腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,6-己三甲腈、1,2,6-己三甲腈、1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷中的一种。

[0012] 在一些示例性的实施例中,所述第一添加剂在所述电解液中的质量百分含量为 Z ,且 $0.5\% \leq Z \leq 10\%$ 。

[0013] 在一些示例性的实施例中, Y/Z 满足关系式: $0.002 \leq Y/Z \leq 4$ 。

[0014] 第二方面,本申请提供了一种电子设备,包括如上所述的电化学装置。

[0015] 基于本申请实施例的电化学装置及电子设备,通过设置正极活性材料层、负极活性材料层和电解液中的至少一种包括氟类添加剂,氟类添加剂可在正极片和负极片的表面分解,并参与形成含金属元素的保护层,该保护层可在一定程度上抑制金属元素的溶出和沉积,同时提升正极片和负极片表面保护层中无机物的含量,降低高温滥用下电化学装置内部温度的升高,减少隔离膜收缩。本申请还设置沿所述正极片的宽度方向,隔离膜超出正极片的长度,并对隔离膜超出正极片的长度与隔离膜的厚度两个参数进行限定,搭配氟类添加剂,使隔离膜处于高温热环境不易过渡收缩,防止正极片和负极片短接,共同提高电化学装置的热安全性能。

附图说明

[0016] 为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例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,下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例,对于本领域技术人员来讲,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。

[0017] 图1为相关技术中沿正极片的宽度方向上正极片相对负极片位置的结构示意图。

[0018] 图2为本申请一种实施例中沿正极片的宽度方向上隔离膜超出正极片的结构示意图。

具体实施方式

[0019] 为了使本申请的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本申请进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本申请,并不用于限定本申请。

[0020] 发明人发现,设于正极片和负极片之间的隔离膜在受热时易收缩,容易导致正极

片与负极片接触短路,造成电化学装置的失效。发明人还发现,如图1所示,负极片200' 具有用于连接负极耳的负极边缘部201', 正极片100' 具有用于连接正极耳的正极边缘部101', 相关技术中,负极片200' 的负极边缘部201' 伸出正极片100' 的正极边缘部101', 当设于正极片100' 和负极片200' 之间的隔离膜300' 收缩时,尤其容易导致正极片100' 的正极边缘部101' 及正极边缘部101' 附近的部分与负极片200' 短接。基于此,本申请实施例提供一种电化学装置及电子设备。

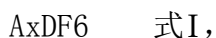
[0021] 关于隔离膜在受热时易收缩并导致正极片和负极片接触短路,造成电化学装置的失效,尤其是极耳下方位置,极易因热收缩导致正极片和负极片短接。本申请使用的氟类添加剂可在正极片和负极片界面分解,并形成含金属元素的保护层,该保护层可在一定程度上抑制金属元素的溶出和沉积,同时提升正极片和负极片界面膜中无机物的含量,降低高温滥用下电化学装置内部温度的升高,从而减少隔离膜收缩。而隔膜的收缩不仅受温度的影响,隔膜自身的厚度对收缩的程度也有一定影响,本专利将极耳下方的隔离膜超出正极片的长度和隔离膜厚度进行关系限定,同时搭配氟类添加剂,共同保障电化学装置的热安全性能。

[0022] 如图2所示,本申请实施例提供的电化学装置包括正极片100、负极片200、正极耳、负极耳和隔离膜300,正极片100具有沿正极片的宽度方向正极边缘部101,负极片200具有沿负极片的宽度方向负极边缘部201。隔离膜300设于正极片100和负极片200之间,将三者依次层叠设置,或者将三者依次层叠后绕卷设置,并将正极边缘部101与正极耳连接,负极边缘部201与负极耳连接,即可形成电极组件。电化学装置还包括电解液和外包装,将电极组件设置外包装的内部空间,并将正极耳和负极耳引出至外包装的外部空间,以便于正极耳和负极耳两者与外部电路电性连接,将电解液注入外包装的内部空间,封闭外包装后,即制得电池化学装置。

[0023] 其中,如图2所示,隔离膜300和负极边缘部201均超出沿正极片的宽度方向正极边缘部101。当然,除正极边缘部101以外,隔离膜300还可伸出正极片100的其他边缘部分,例如,当正极片100展开呈矩形时,矩形的正极片100具有四个边缘部分,其中一个边缘部分形成正极边缘部101,此时隔离膜300还可伸出正极片100的其他三个沿正极片的宽度或长度方向边缘部分中的至少一个,以降低隔离膜300热收缩时正极片100与负极片200短接的情况发生。

[0024] 如图2所示,隔离膜300超出沿正极片的宽度方向正极边缘部101的长度为a mm,隔离膜300的厚度为b μm ,且a和b满足条件式: $0.4 \leq b/a \leq 30$,在该条件式的范围内,能够有效降低隔离膜300热收缩导致的正极片100和负极片200接触短接的情况发生。较佳地,a与b满足关系式: $0.8 \leq b/a \leq 10$ 。

[0025] 正极片100包括正集流体120和设于正集流体120表面的正极活性材料层110,负极片200包括负集流体220和设于负集流体220表面的负极活性材料层210,其中,正极活性材料层110、负极活性材料层210和电解液中的至少一种包括氟类添加剂,氟类添加剂选自具有式I所示分子式的物质中的至少一种;



其中A选自锂、钠、钾、镁、钙中的一种,D选自锆、锡、硒、硅、锑、砷和铝中的一种,x的取值范围为 $1 \leq x \leq 3$,例如,x为1、2或3等。

[0026] 本申请通过设置正极活性材料层110、负极活性材料层210和电解液中的至少一种包括氟类添加剂,氟类添加剂可在正极片100和负极片200的表面分解,并参与形成含金属元素的保护层,该保护层可在一定程度上抑制Co元素的溶出和沉积,同时提升正极片100和负极片200表面保护层中无机物的含量,降低高温滥用下电化学装置内部温度的升高,减少隔离膜300收缩。而隔离膜的收缩不仅受温度的影响,隔膜自身的厚度对收缩的程度也有一定影响,并且,本申请还设置隔离膜300超出正极片100的正极边缘部101,并对隔离膜300超出正极边缘部101的长度与隔离膜300的厚度两个参数进行限定,搭配氟类添加剂,使隔离膜300处于高温热环境不易过渡收缩,防止正极片100和负极片200接触短路,共同提高电化学装置的热安全性能。

[0027] 在一些示例性的实施例中,氟类添加剂选自以下物质中的至少一种:(1)六氟锆酸锂、六氟锆酸钾;(2)六氟锡酸锂;(3)六氟硒酸锂;(4)六氟硅酸锂、六氟硅酸钠、六氟硅酸钙、六氟硅酸镁、六氟硅酸钾;(5)六氟铈酸锂、六氟铈酸钠、六氟铈酸钾;(6)六氟砷酸钾、六氟砷酸钠;(7)六氟铝酸锂、六氟铝酸钠、六氟铝酸钾。

[0028] 在一些示例性的实施例中,隔离膜300超出沿正极片的宽度方向正极边缘部101的长度 a mm的范围为 $0.5 \leq a \leq 9$,例如, a mm可以为0.5 mm、1 mm、2 mm、3 mm、4 mm、5 mm、6 mm、7 mm、8 mm、或9 mm等,当然,在其他一些实施例中,隔离膜300超出正极边缘部101的长度 a 还可以为其他长度。当隔离膜300超出正极边缘部101的长度 a 小于0.5 mm,则隔离膜300超出正极边缘部101的长度过小,或容易导致隔离膜300热收缩至正极边缘部101所对应的区域,进而导致正极边缘部101容易与负极片200接触。当隔离膜300超出正极边缘部101的长度 a 大于9 mm,隔离膜300的热冲击形成并未得到进一步的提升,同时还会使得隔离膜300伸出沿正极片的宽度方向正极边缘部101的长度过大,占用空间,导致电化学装置体积过大,能量密度低。

[0029] 在一些示例性的实施例中,隔离膜300的厚度 b μm 的范围为 $3 \leq b \leq 16$,例如,隔离膜300的厚度 b μm 可以为3 μm 、5 μm 、6 μm 、8 μm 、10 μm 、11.5 μm 、12 μm 、14 μm 、或16 μm 等。当然,在其他一些实施例中,隔离膜300的厚度 b 还可以为其他厚度。当隔离膜300的厚度 b 小于3 μm ,则隔离膜300对抗热收缩的性能较差,难以满足对正极片100和负极片200的阻隔要求。当隔离膜300的厚度 b 大于16 μm ,则隔离膜300过厚,占用空间,导致电化学装置体积过大,能量密度低。

[0030] 在一些示例性的实施例中,隔离膜300为聚丙烯薄膜和聚乙烯薄膜中的一种,且上述隔离膜300具有良好的耐热性能,在氟类添加剂的配合下具有良好的热收缩稳定性,进而对正极片100和负极片200具有良好的阻隔效果。

[0031] 在一些示例性的实施例中,正极活性材料层110包括氟类添加剂,氟类添加剂在正极活性材料层110中的质量百分含量为 X_1 ,且 $0.0001\% \leq X_1 \leq 3.0\%$,例如, X_1 可以为0.0001%、0.01%、0.5%、1.0%、1.2%、1.5%、2.0%或3.0%等。当 X_1 大于3.0%时,电化学装置的热安全性能没有进一步的改善,当 X_1 小于0.0001%时,电化学装置的热安全性未能得到提升。

[0032] 在一些示例性的实施例中,负极活性材料层210包括氟类添加剂,氟类添加剂在负极活性材料层210中的质量百分含量为 X_2 ,且 $0.0001\% \leq X_2 \leq 3.0\%$ 例如, X_2 可以为0.0001%、0.02%、0.4%、1.0%、1.2%、1.8%、2.0%或3.0%等。当 X_2 大于3.0%时,电化学装置的热安全性能没有进一步的改善,当 X_2 小于0.0001%时,电化学装置的热安全性未能得到提升。

[0033] 在一些示例性的实施例中,电解液包括氟类添加剂,氟类添加剂在电解液中的质量百分含量为Y,且 $0.01\% \leq Y \leq 8.0\%$,例如,Y可以为0.01%、0.5%、1.0%、2.0%、4.0%、6.0%、或8.0%等。当Y大于8.0%时,电化学装置的热安全性能没有进一步的改善,当Y小于0.01%时,电化学装置的热安全性能未能得到提升。

[0034] 其中,可设置正极活性材料层110和电解液、负极活性材料层210和电解液、正极活性材料层110和负极活性材料层210中包括氟类添加剂,或者,设置正极活性材料层110、负极活性材料层210和电解液中均包括氟类添加剂。此时,正极活性材料层110、负极活性材料层210和电解液中氟类添加剂的含量各自独立地满足上述条件式,即满足条件式 $0.0001\% \leq X_1 \leq 3.0\%$ 、 $0.0001\% \leq X_2 \leq 3.0\%$ 和 $0.01\% \leq Y \leq 8.0\%$ 。

[0035] 在一些示例性的实施例中,电解液还包括第一添加剂,第一添加剂选自1,3-丙烷磺内酯和多腈化合物中的至少一种。

[0036] 在一些示例性的实施例中,多腈化合物包括二腈或三腈中的至少一种。

[0037] 二腈包括丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈、1,5-二氰基戊烷、1,6-二氰基己烷、四甲基丁二腈,乙二醇双(丙腈)醚中的一种。

[0038] 三腈包括1,3,5-戊三甲腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,6-己三甲腈、1,2,6-己三甲腈、1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷中的一种。

[0039] 在一些示例性的实施例中,第一添加剂在电解液中的质量百分含量为Z,且 $0.5\% \leq Z \leq 10\%$,例如,Z可以为0.5%、1.0%、1.5%、3.2%、4.0%、5.5%、7.0%、8.0%或10%等。当电解液中包括第一添加剂时,能够进一步改善电化学装置的热安全性能。第一添加剂为有效的正极片100保护添加剂,与氟类添加剂共同作用时,二者的协同作用可抑制正极片100和负极片200两者表面材料的副反应。

[0040] 在一些示例性的实施例中,Y、Z满足关系式: $0.002 \leq Y/Z \leq 4$,在电解液同时包括第一添加剂和氟类添加剂时,控制Y和Z两个参数满足上述条件式,防止第一添加剂和氟类添加剂两者过渡竞争,使两者在正极片100和负极片200表面充分,反应发挥良好的保护效果。

[0041] 电解液还包括锂盐和非水溶剂,将上述氟类添加剂和第一添加剂中的至少一种以及锂盐添加至非水溶剂中即获得电解液。本申请实施例对锂盐没有特别限制,锂盐可以使用本领域公知的任何锂盐,只要能实现本申请的目的即可,例如,锂盐可以包括LiTFSI、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiB(C₆H₅)₄、LiCH₃SO₃、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiC(SO₂CF₃)₃或LiPO₂F₂等中的至少一种。本申请实施例对锂盐非水溶剂也没有特别限制,只要能实现本申请的目的即可,例如,非水溶剂可以包括碳酸酯化合物、羧酸酯化合物、醚化合物、腈化合物或其它有机溶剂等中的至少一种,碳酸酯化合物可以包括碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸乙烯基亚乙酯(VEC)、碳酸氟代亚乙酯(FEC)、碳酸1,2-二氟亚乙酯、碳酸1,1-二氟亚乙酯、碳酸1,1,2-三氟亚乙酯、碳酸1,1,2,2-四氟亚乙酯、碳酸1-氟-2-甲基亚乙酯、碳酸1-氟-1-甲基亚乙酯、碳酸1,2-二氟-1-甲基亚乙酯、碳酸1,1,2-三氟-2-甲基亚乙酯或碳酸三氟甲基亚乙酯等中的至少一种。

[0042] 正极活性材料层110还包括正极活性材料,本申请实施例对正极活性材料没有特别限制,只要能实现本申请的目的即可,例如,正极活性材料包括NCM811、NCM622、NCM523、NCM111、NCA、磷酸铁锂、钴酸锂、锰酸锂、磷酸锰铁锂或钛酸锂中的至少一种。

[0043] 正极活性材料层110还包括正极导电剂和/或正极粘接剂,本申请实施例对正极导电剂没有特别限制,只要能实现本申请的目的即可,例如,正极导电剂可以包括导电炭黑、乙炔黑、科琴黑、片层石墨、石墨烯、碳纳米管或碳纤维中的至少一种。本申请实施例对正极粘接剂没有特别限制,只要能实现本申请的目的即可,例如,正极粘接剂包括聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚酰胺、羧甲基纤维素钠、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯或聚甲基丙烯酸甲酯中的至少一种。

[0044] 本申请的正极集流体120没有特别限制,正极集流体120可以为本领域公知的任何正极集流体120,如铝箔、铝合金箔或复合集流体等。

[0045] 负极活性材料层210还包括负极活性材料,本申请的负极活性材料没有特别限制,负极活性材料可以为现有技术的任何负极活性材料,负极活性材料包括石墨、硬碳、软碳、硅、硅碳或硅氧化物等中的至少一种。

[0046] 负极活性材料层210还可以包括负极导电剂和/或负极粘结剂。本申请实施例对负极导电剂没有特别限制,只要能实现本申请的目的即可,例如,负极导电剂可以包括炭黑、乙炔黑、科琴黑、片层石墨、石墨烯、碳纳米管、碳纤维或碳纳米线中的至少一种。本申请实施例对负极粘结剂没有特别限制,只要能实现本申请的目的即可,例如,负极粘结剂可以包括羧甲基纤维素(CMC)、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚丙烯酸酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚苯胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚硅氧烷、丁苯橡胶、环氧树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂或聚茆中的至少一种。

[0047] 本申请的负极集流体220没有特别限制,负极集流体220可以为本领域公知的任何负极集流体220,如铜箔、铝箔、铝合金箔或复合集流体等。

[0048] 本申请实施例对外包装没有特别限制,只要能实现本申请的目的即可,例如,外包装可以包括铝塑膜外包装。

[0049] 本申请实施例还提供了一种电子设备,包括如上的电化学装置。

[0050] 本申请实施例的电子设备没有特别限定,其可以是用于现有技术中已知的任何电子设备。在一些实施例中,电子设备包括但不限于:笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携CD机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

[0051] 以下将以电化学装置为锂离子电池为例,结合具体实施例对本申请作进一步详细的说明。

[0052] 一、锂离子电池性能测试方法

热冲击测试:将待测锂离子电池在25℃条件下,以恒定电流0.5C充电至4.45V,CV(constant-voltage,恒压充电)至电流为0.025C,将待测锂离子电池竖直放置于箱体中按照 $5\pm 2^{\circ}\text{C}$ 升温速度升温至特定温度并保持100分钟。判定通过的标准为恒温100分钟的过程中待测锂离子电池不起火,不爆炸,每组测试3颗电池,3颗电池全部通过,视为该组锂离子电池满足特定温度的热冲击测试。

[0053] 二、锂离子电池的制备方法

1、正极片100的制备

将正极活性材料钴酸锂(分子式为 LiCoO_2)、正极粘接剂聚偏二氟乙烯(PVDF)、正极导电剂导电炭黑(Super-P)按质量比96:2:2溶于N-甲基吡咯烷酮(NMP)中混合均匀制成正极浆料。将正极浆料均匀地涂布在厚度为 $12\mu\text{m}$ 的正极集流体120铝箔上, 120°C 烘烤1h, 之后经过压实、分切得到正极片100。

[0054] 上述正极浆料不添加氟类添加剂, 在正极浆料中加入氟类添加剂并搅拌均匀, 按照上述步骤正常涂布, 即可得到添加氟类添加剂的正极片100。

[0055] 2、负极片200的制备

将负极活性材料石墨、羧甲基纤维素钠(CMC)、丁苯橡胶按质量比85:2:13溶于水中, 充分混合搅拌得到负极浆料, 将负极浆料均匀地涂布在厚度为 $12\mu\text{m}$ 的负极集流体220铜箔上, 在 120°C 烘烤1h得到负极片200, 之后经过压实、分切得到负极片200。

[0056] 上述负极浆料不添加氟类添加剂, 在负极浆料中加入氟类添加剂并搅拌均匀, 按照上述步骤正常涂布, 即可得到添加氟类添加剂的负极片200。

[0057] 3、电解液的制备

将碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯以3:7的质量比混合, 同时加入1M的 LiPF_6 , 获得电解液基料。

[0058] 在上述电解液基料中加入氟类添加剂和第一添加剂中的至少一种, 获得电解液。

[0059] 4、锂离子电池的制备

以聚丙烯薄膜作为隔离膜300。将正极片100、隔离膜300以及负极片200按顺序依次层叠, 使隔离膜300处于正极片100和负极片200之间, 将正极片100和负极片200隔离, 然后卷绕, 正极耳连接正极片100, 负极耳连接负极片200, 即获得电极组件。将电极组件装入外包装的内部空间, 外包装为铝箔包装袋, 并将正极耳和负极耳自外包装的内部空间引出至外包装的外部空间, 在 80°C 烘烤除水后, 向外包装的内部空间注入电解液, 经过真空封装、静置、化成、整形等工序, 即制得锂离子电池。

[0060] 按照上述方法制备实施例和对比例的锂离子电池, 并进行测试。

[0061] 表1中, 实施例1-1至实施例1-10中包含氟类添加剂, 氟类添加剂包括六氟铈酸锂, 且氟类添加剂添加在电解液中, 氟类添加剂在电解液中的质量含量为0.5%。

[0062] 表1

项目	氟类添加剂	含量 (%)	a (mm)	b (μm)	b/a	热冲击温度 ($^\circ\text{C}$)
对比例1-1	/	/	4	4	1	88
对比例1-2	六氟铈酸锂	0.5	8	3	0.38	90
对比例1-3	六氟铈酸锂	0.5	0.5	16	32	92
实施例1-1	六氟铈酸锂	0.5	8	3.2	0.4	101
实施例1-2	六氟铈酸锂	0.5	4	4	1	117
实施例1-3	六氟铈酸锂	0.5	4	8	2	118
实施例1-4	六氟锡酸锂	0.5	4	6	1.5	120
实施例1-5	六氟铝酸锂	0.5	4	6	1.5	118
实施例1-6	六氟锆酸钾	0.5	4	6	1.5	118

实施例1-7	六氟铈酸锂	0.5	2	10	5	121
实施例1-8	六氟铈酸锂	0.5	1	10	10	118
实施例1-9	六氟铈酸锂	0.5	1	15	15	109
实施例1-10	六氟铈酸锂	0.5	0.5	15	30	105

表1中,根据对比例1-1和实施例1-2可以看出,通过加入氟类添加剂,可显著提升锂离子电池的热冲击温度。同时,通过调整a和b的大小,得到b/a一系列比值,其中,当 $b/a > 30$ 或 $b/a < 0.4$ 时,隔离膜300过薄,且隔离膜300尺寸较小使隔离膜300在高温条件容易过度收缩,隔离膜300热冲击性能较差,进而导致正极片100和负极片200接触短路,使锂离子电池失效。当a和b两个参数在 $0.4 \leq b/a \leq 30$ 的范围内时,隔离膜300具有较好的热冲击性能,使锂离子电池具有较好的高温耐受性能。优选地,a和b两个参数满足条件式 $0.8 \leq b/a \leq 10$ 。

[0063] 表2中,实施例2-1至实施例2-14中包含氟类添加剂,氟类添加剂包括六氟铈酸锂,且氟类添加剂添加在电解液中,氟类添加剂在电解液中的质量含量为0.5%。

[0064] 表2

项目	a (mm)	b (μm)	b/a	热冲击温度($^{\circ}\text{C}$)
实施例2-1	0.5	8	16	110
实施例2-2	1	8	8	115
实施例2-3	1.5	8	5.3	116
实施例2-4	3	8	2.7	118
实施例1-3	4	8	2	118
实施例2-5	7	8	1.1	117
实施例2-6	9	8	0.9	116
实施例2-7	10	8	0.8	116
实施例2-8	2	3	1.5	113
实施例2-9	2	5	2.5	114
实施例2-10	2	8	4	114
实施例2-11	2	10	5	118
实施例2-12	2	14	7	121
实施例2-13	2	16	8	122
实施例2-14	2	17	8.5	118

表2中,当a满足条件式 $0.5 \leq a \leq 9$ 、b满足条件式 $3 \leq b \leq 16$ 时,隔离膜300热冲击性能较好。当极耳下方的隔离膜300超出正极片100的沿正极片的宽度方向正极边缘部101的长度太短时,或者隔离膜300太薄时,正极片100和负极片200短路的风险增加;而隔离膜300超出正极片100的沿正极片的宽度方向正极边缘部101的长度太长或隔离膜300太厚时,热冲击性能没有进一步的提升,同时会影响电池的体积能量密度。

[0065] 表3中,实施例3-1至实施例3-35中、对比例3-1至对比例3-5中,a为4,b为4,正极片100的正极活性材料层110、负极片200的负极活性材料层210和电解液中的至少一种包括氟类添加剂,氟类添加剂的添加位置和添加量具体见表3

表3

项目	氟类添加剂	添加位置	氟类添加剂含量(%)	热冲击温度($^{\circ}\text{C}$)
----	-------	------	------------	-----------------------------

对比例1-1	/	/	/	88
实施例3-1	六氟锗酸锂	正极片	0.1	113
实施例3-2	六氟锡酸锂	正极片	0.1	115
实施例3-3	六氟硒酸锂	正极片	0.1	114
实施例3-4	六氟硅酸锂	正极片	0.1	116
实施例3-5	六氟硅酸镁	正极片	0.1	116
实施例3-6	六氟铈酸锂	正极片	0.1	115
实施例3-7	六氟铈酸钾	正极片	0.1	116
实施例3-8	六氟砷酸钾	正极片	0.1	112
实施例3-9	六氟铝酸锂	正极片	0.1	116
实施例3-10	六氟铝酸钠	正极片	0.1	114
实施例3-11	六氟锡酸锂+六氟铈酸锂	正极片	0.1+0.1	118
实施例3-12	六氟铈酸钾+六氟铝酸钠	正极片	0.1+0.1	118
实施例3-13	六氟硒酸锂+六氟铝酸锂+六氟铈酸锂	正极片	0.05+0.1+0.1	120
对比例3-1	六氟硅酸锂	正极片	0.00005	90
实施例3-14	六氟硅酸锂	正极片	0.0001	110
实施例3-15	六氟硅酸锂	正极片	0.01	118
实施例3-16	六氟硅酸锂	正极片	0.5	118
实施例3-17	六氟硅酸锂	正极片	1	119
实施例3-18	六氟硅酸锂	正极片	2	124
实施例3-19	六氟硅酸锂	正极片	3	125
对比例3-2	六氟硅酸锂	正极片	3.5	125
对比例3-3	六氟铈酸锂	负极片	0.00005	87
实施例3-20	六氟铈酸锂	负极片	0.0001	108
实施例3-21	六氟铈酸锂	负极片	0.01	109
实施例3-22	六氟铈酸锂	负极片	0.5	109
实施例3-23	六氟铈酸锂	负极片	1	112
实施例3-24	六氟铈酸锂	负极片	2	118
实施例3-25	六氟铈酸锂	负极片	3	120
对比例3-4	六氟铈酸锂	负极片	3.5	120
实施例3-26	六氟铝酸钠	电解液	0.005	89
实施例3-27	六氟铝酸钠	电解液	0.01	108
实施例3-28	六氟铝酸钠	电解液	1	112
实施例3-29	六氟铝酸钠	电解液	3	116
实施例3-30	六氟铝酸钠	电解液	5	120
实施例3-31	六氟铝酸钠	电解液	8	121
对比例3-5对比例3-4	六氟铝酸钠	电解液	9	121
实施例3-32	六氟铈酸钾/六氟砷酸钾	正极/负极	0.1/0.1	118
实施例3-33	六氟铈酸钾/六氟砷酸钾	正极/电解液	0.1/0.1	115
实施例3-34	六氟铈酸钾/六氟砷酸钾	负极/电解液	0.1/0.1	119
实施例3-35	六氟铈酸钾/六氟砷酸钾	正极/负极/电解液	0.1/0.1/0.1	116

根据表3可以看出,通过在正极片100、负极片200及电解液中添加不同类型的氟类添加剂,明显改善锂离子电池的热冲击性能。调整正极片100和负极片200中氟类添加剂的含量,得到不同的性能改善,当正极片100和负极片200中氟类添加剂的含量>3%时,对热安全性能没有进一步的改善;而当正极片100和负极片200中氟类添加剂的含量太低时,热安全性能不能得到提升。同理,在电解液中添加氟类添加剂,得到同样的规律。在实施例3-32至3-35中,同时在正极片100和电解液、负极片200和电解液、正极片100和负极片200中添加氟类添加剂,以及在正极片100、负极片200和电解液中添加氟类添加剂,也可实现改善目

的,因此氟类添加剂不局限于添加在电池中的某个部位。

[0066] 表4中,实施例4-1至实施例4-10中,a为4,b为4,电解液包括氟类添加剂,氟类添加剂包括六氟铝酸钠,且氟类添加剂在电解液的质量含量为0.01%。电解液还包括第一添加剂。

[0067] 表4

项目	氟类添加剂	第一添加剂	Z (%)	热冲击温度(°C)
实施例3-31	六氟铝酸钠	/	/	108
对比例4-1	六氟铝酸钠	辛二腈	0.3	108
实施例4-1	六氟铝酸钠	辛二腈	0.5	110
实施例4-2	六氟铝酸钠	辛二腈	1	115
实施例4-3	六氟铝酸钠	辛二腈	5	118
实施例4-4	六氟铝酸钠	辛二腈	8	120
实施例4-5	六氟铝酸钠	辛二腈	10	121
对比例4-2	六氟铝酸钠	辛二腈	11	121
实施例4-7	六氟铝酸钠	1,3,5-戊三甲腈	5	117
实施例4-8	六氟铝酸钠	1,3丙烷磺内酯	2	117
实施例4-9	六氟铝酸钠	丁二腈+己二腈	1+1	116

根据表4可以看出,相对于实施例3-31,实施例4-1至实施例4-8中,当在电解液中添加第一添加剂时,可进一步改善热安全性能。第一添加剂为有效的正极保护添加剂,与氟类添加剂共同作用时,二者的协同作用可抑制正极片100和负极片200的表层的副反应。通过调整第一添加剂的用量,第一添加剂的最佳加入量在0.5%-10%之间;对比例4-1中,当添加量太少,无法在正极片100和负极片200的表层形成稳定保护,对循环无改善;对比例4-2中,当第一添加剂的添加量超过10%时,不仅无法继续改善锂离子电池的热安全性能,还会带来其它方面的恶化,如阻抗增加,循环性能恶化。

[0068] 表5中,实施例5-1至实施例5-8中,a为4,b为4,电解液包括氟类添加剂,氟类添加剂包括六氟铝酸钠,且氟类添加剂在电解液的质量含量为0.01%。电解液还包括第一添加剂,第一添加剂为辛二腈,辛二腈在电解液的质量含量为5%。

[0069] 表5

项目	氟类添加剂	添加位置	Y (%)	第一添加剂	Z	Y/Z	热冲击温度(°C)
对比例5-1	六氟铝酸钠	电解液	0.01	辛二腈	6	0.0016	110
实施例4-4	六氟铝酸钠	电解液	0.01	辛二腈	5	0.002	118
实施例5-1	六氟铝酸钠	电解液	0.1	辛二腈	5	0.02	119
实施例5-2	六氟铝酸钠	电解液	1	辛二腈	5	0.2	120
实施例5-3	六氟铝酸钠	电解液	3	辛二腈	5	0.6	125
实施例5-4	六氟铝酸钠	电解液	5	辛二腈	2	2.5	117
实施例5-5	六氟铝酸钠	电解液	6	辛二腈	1.5	4	115
对比例5-2	六氟铝酸钠	电解液	6	辛二腈	1.4	4.2	109

电解液同时包括氟类添加剂和第一添加剂时,氟类添加剂和第一添加剂的比值需控制在一定范围。其中,当氟类添加剂和第一添加剂都添加在电解液中时,二者在正极片

100和负极片200的表层将存在明显的竞争反应,根据实施例5-至实施例5-5可以看出,当氟类添加剂和第一添加剂的添加量在满足条件式 $0.002 \leq Y/Z \leq 4$ 时,可保证氟类添加剂和第一添加剂都能在正极片100和负极片200的表层充分反应,发挥较好的保护效果,且锂离子电池的热冲击性能较好。

[0070] 本实施例的附图中相同或相似的标号对应相同或相似的部件;在本申请的描述中,需要理解的是,若有术语“上”、“下”、“左”、“右”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本申请和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此附图中描述位置关系的用语仅用于示例性说明,不能理解为对本专利的限制,对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语的具体含义。

[0071] 以上所述仅为本申请的较佳实施例而已,并不用以限制本申请,凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

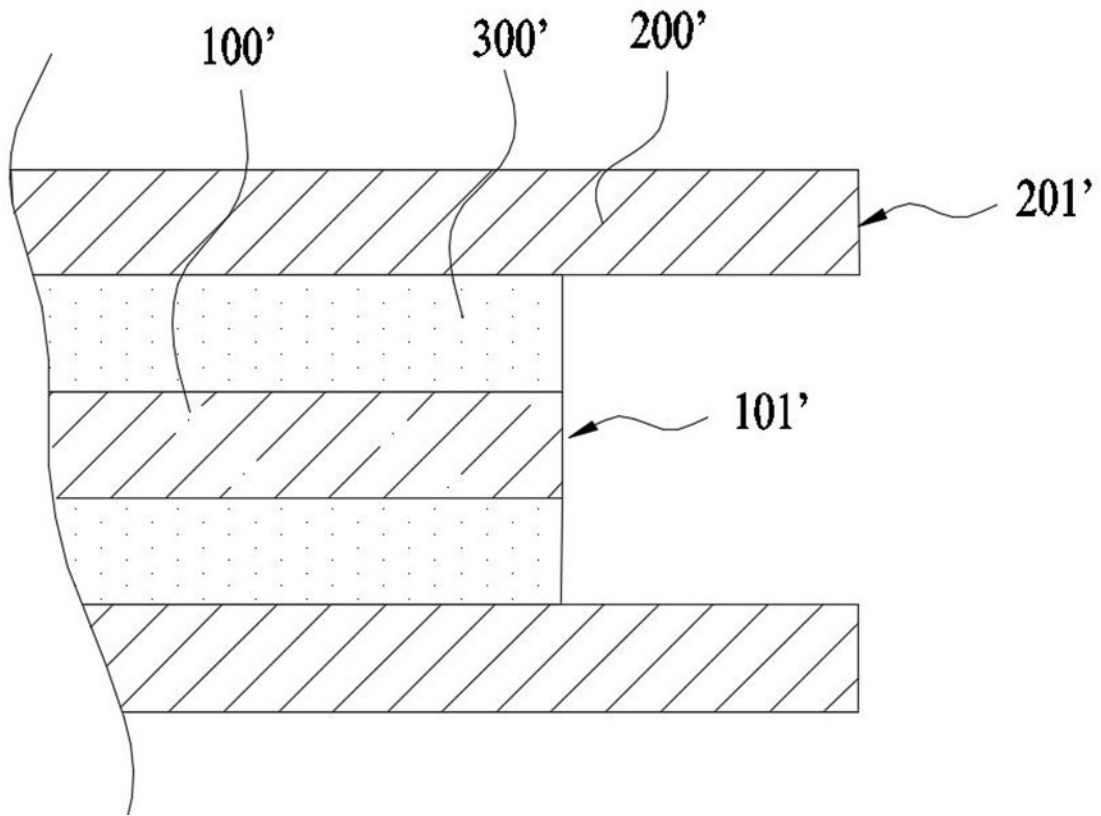


图1

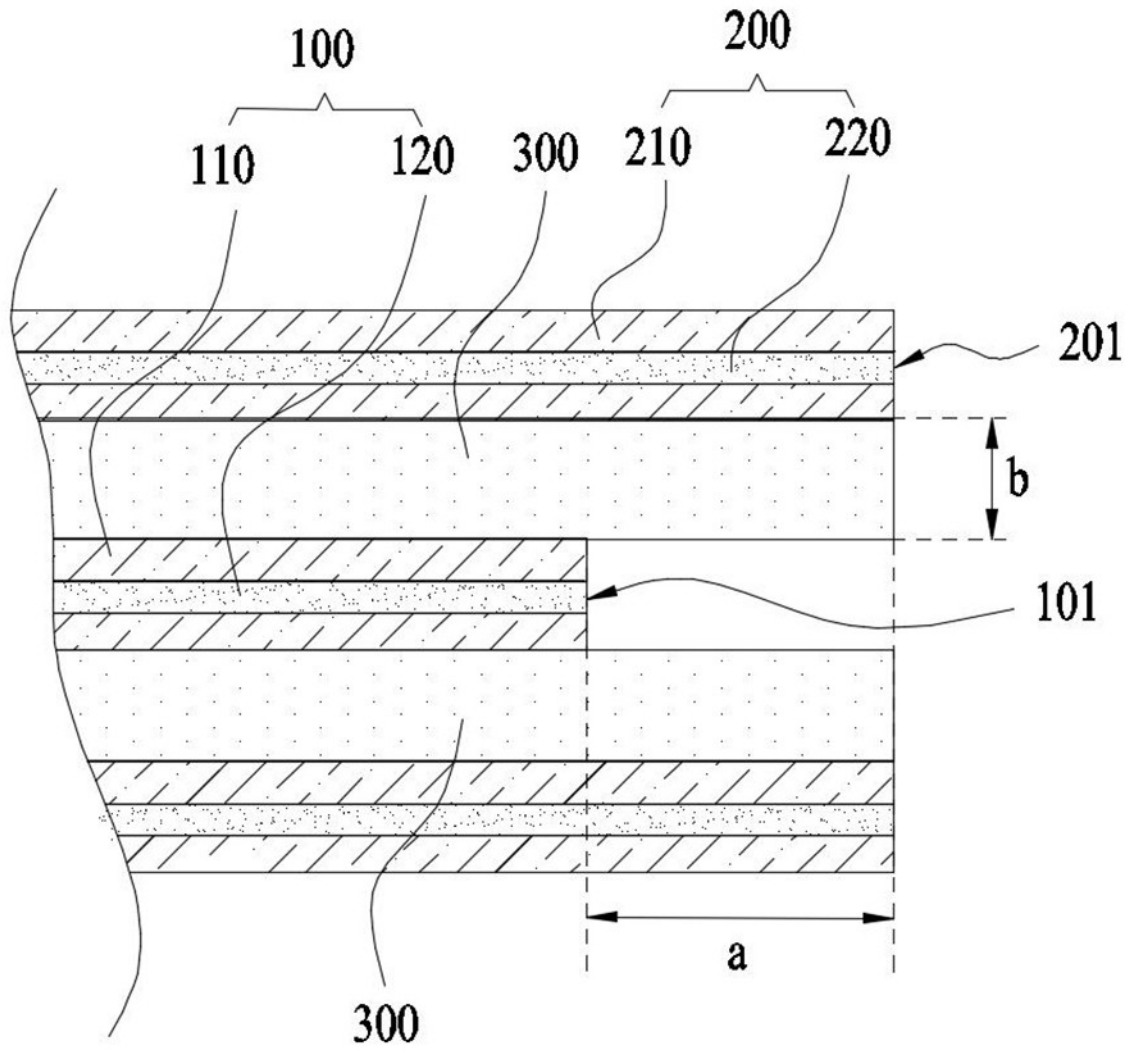


图2