

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 2 月 8 日 (08.02.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/024095 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/056 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/093169

(22) 国际申请日: 2017 年 7 月 17 日 (17.07.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610633395.8 2016年8月4日 (04.08.2016) CN

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 王珂 (WANG, Ke); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。史松君 (SHI, Songjun); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。谢岚 (XIE, Lan); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。王耀辉 (WANG, Yaohui); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 (UNI-INTEL PATENT AND TRADEMARK LAW FIRM); 中国北京市海淀区高粱桥斜街59号中坤大厦603室, Beijing 100044 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

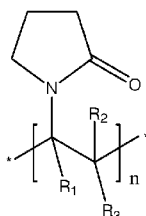
(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: LITHIUM-ION BATTERY ADDITIVE, BATTERY CONTAINING ADDITIVE, AND PREPARATION METHOD

(54) 发明名称: 锂离子电池添加剂, 含有该添加剂的电池及制备方法



(1)

(57) Abstract: A lithium-ion battery additive, a battery containing the additive and a preparation method, which relate to the field of lithium-ion batteries. The lithium-ion battery additive is a polyvinylpyrrolidone compound, and is selected from at least one of compounds represented by formula I. By adding the lithium-ion battery additive into an electrolyte, an electrode material can be effectively wetted, and the reversible capacity of a battery can be improved. A nitrogen element in the polyvinylpyrrolidone compound can effectively capture transition metal ions dissolved out of a positive pole and an acid produced in electrolyte decomposition and prevent an SEI membrane from being destroyed.

(57) 摘要: 一种锂离子电池添加剂、含有该添加剂的电池及制备方法, 涉及锂离子电池领域。所述添加剂为聚乙烯吡咯烷酮类化合物, 选自如式I所示化合物中的至少一种。将其加入电解液中可以有效地浸润电极材料, 提升电池的可逆容量。同时聚乙烯吡咯烷酮类化合物中的氮元素可以有效捕获正极溶出的过渡金属离子和电解液分解产生的酸, 防止其破坏SEI膜。

WO 2018/024095 A1

锂离子电池添加剂，含有该添加剂的电池及制备方法

技术领域

本申请涉及锂离子电池领域，具体讲，涉及一种锂离子电池添加剂，含有该添加剂的电池及制备方法。

背景技术

锂离子电池具有高的体积比能量、重量比能量和良好的环保性，被广泛使用于手机、笔记本电脑等便携式 3C 电子设备中。随着近年来对电子产品要求趋向于更小、更轻、更薄，除追求更低的价格之外，追求更高的能量密度成为改进电子产品的强有力的驱动力。此外，近年来各国加大对大功率锂离子电池的投资力度，如电动工具、电动自行车以及汽车的开发。如该领域开发成功，可以缓解日益紧张的石油资源，因此有着很高的国际经济战略意义。

电解液是锂离子电池的一个重要组成部分，其组成直接影响电池的循环容量和寿命。组成合适（涉及到盐，溶剂及添加剂的选择和用量）的电解液能够有效发挥和提升锂离子电池正负极材料的电化学性能，如循环寿命、容量保持、高温存储、安全性能、倍率放电特性、放电的平台时间以及正负极的容量发挥等。通常在锂离子电池首次充放电的过程中，电解液中的某些组分（溶剂或是添加剂）发生还原分解并且产物沉积在负极材料石墨的表面形成固体电解质界面膜（SEI），或是发生氧化分解并且产物沉积在正极材料的表面形成正极界面保护膜。良好而致密的界面保护膜能够缓解电解液的分解，从而减少电池的不可逆容量并改善其循环性能。电解液组分优化，选择合适的溶剂、锂盐以及添加剂是改善界面膜的有效途径。

开发改善负极成膜性能的添加剂，并研究其作用机理和成膜成分已经得到广泛研究。开发比较成功的有机添加剂主要有 1,2-亚乙烯碳酸酯（VC），卤化碳酸乙烯酯（简写为 X-EC，X=F、Cl .etc），亚硫酸乙烯酯和

1,3-丙磺酸内酯（PS）等。这些添加剂的作用主要是优先于电解液溶剂发生还原分解，从而抑制电解液的分解，并在石墨负极形成良好的 SEI，提高电极的可逆容量和稳定性。然而电化学成膜会消耗活性锂离子，导致首次库伦效率低。

鉴于此，特提出本申请。

发明内容

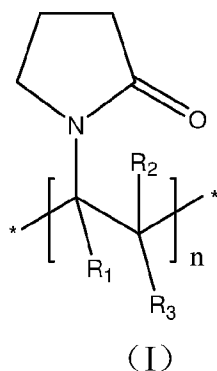
本申请的首要发明目的在于提出一种锂离子电池添加剂。

本申请的第二发明目的在于提出含有该添加剂的锂离子电池。

本申请的第三发明目的在于提出所述锂离子电池的制备方法。

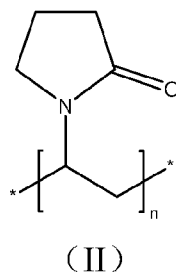
为了完成本申请的目的，采用的技术方案为：

本申请涉及一种锂离子电池添加剂，其选自如式 I 所示化合物中的至少一种：



其中，所述 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1\sim C_{12}$ 烷基、取代或未取代的 $C_6\sim C_{26}$ 芳基，取代或未取代的 $C_5\sim C_{22}$ 芳杂基，取代基为卤素， $n=90\sim 3200$ ；优选所述 R_1 、 R_2 和 R_3 为氢或 $C_1\sim C_8$ 烷基。

优选地，当 R_1 、 R_2 和 R_3 为氢时，所述添加剂为聚乙烯吡咯烷酮，其结构式如式 II 所示：



优选地，所述聚乙烯吡咯烷酮的相对分子质量为 10000-360000 g/mol。

本申请还涉及一种锂离子电池，其含有正极片、负极片、隔离膜以及电解液，所述电解液中含有锂盐、有机溶剂和本申请所述的添加剂。

优选地，所述添加剂和锂盐是分别溶于有机溶剂后，依次注入锂离子电池内的。

优选的，所述有机溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯、环丁砜、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯中的至少一种。

优选的，所述有机溶剂还含有羧酸酯、砜、亚硫酸酯、酮、胺、腈、醚、呋喃中的至少一种。所述羧酸酯选自丁酸甲酯、丙烯酸甲酯；所述砜选自环丁砜、二甲亚砜；所述亚硫酸酯选自二甲基亚硫酸酯、二乙基亚硫酸酯；所述酮选自 N-甲基吡咯烷酮；所述胺选自 N-甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺；所述腈选自乙腈、丙腈、丙烯腈；所述醚选自乙醚、甲硫醚；所述呋喃选自四氢呋喃。

优选的，所述锂盐选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiDFOB 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiFAP 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 中的至少一种，更优选选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 中的至少一种。

本申请还涉及所述锂离子电池的制备方法，包括将所述添加剂按以下方式加入：

步骤一、将本申请所述添加剂溶于第一有机溶剂得到溶液 A，将锂盐溶于第二有机溶剂得到溶液 B；

步骤二、将溶液 A 注入锂离子电池中；以及

步骤三、将溶液 B 注入锂离子电池中。

优选的，步骤二结束后，将锂离子电池静置 6~24h，然后进行步骤三。更优选步骤二结束后，将锂离子电池在常温下静置 6~24h，接着在 50~70°C 下静置 6~24h，然后进行步骤三。

优选地，所述第一有机溶剂和第二有机溶剂相同或不同，优选相同。

优选地，所述添加剂的含量为溶液 A 的总质量的 0.1%~5%，其余为

第一有机溶剂。

优选地，所述锂盐在溶液 B 中的浓度为 1.5M~3M。

优选地，所述溶液 A 与溶液 B 的质量比为 0.5~2: 1，更优选为 1: 1。

所述溶液 A 中的第一有机溶剂和溶液 B 构成了锂离子电池的电解液。该电解液含有锂盐、链状碳酸酯和环状碳酸酯。优选所述环状碳酸酯的含量为电解液的总质量的 10%~40%，所述链状碳酸酯的含量为电解液的总质量的 40%~70%，所述锂盐在电解液中的浓度为 0.3M~1.8M。

本申请的技术方案所能达到的有益效果为：

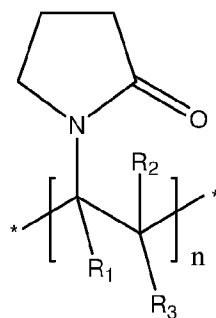
本申请提供了一种锂离子电池添加剂，其为聚乙烯吡咯烷酮类化合物，将其加入电解液中可以有效的浸润电极材料，提升电池的可逆容量。同时，聚乙烯吡咯烷酮类化合物含有的氮元素可以有效捕获正极溶出的过渡金属离子和电解液分解产生的酸，防止其破坏 SEI。

在本申请优选的技术方案中，先通过含有聚乙烯吡咯烷酮类化合物的溶液 A 完成对电极片和隔离膜的浸润，再加入溶液 B，在锂盐的作用下聚乙烯吡咯烷酮类化合物析出成膜，包覆在电极片和隔离膜表面，为固体电解质膜（SEI）提供骨架。聚合物特有的柔韧性可以提升 SEI 的稳定性，改善锂离子电池的高温循环性能。

具体实施方式

下面结合具体实施例，进一步阐述本申请。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而并不用于限制本申请的范围。

本申请涉及一种锂离子电池添加剂，其为聚乙烯吡咯烷酮类化合物，选自如式 I 所示化合物中的至少一种：



(I)

其中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1\sim C_{12}$ 烷基、取代或未取代的 $C_6\sim C_{26}$ 芳基, 取代或未取代的 $C_5\sim C_{22}$ 芳杂基, 取代基为卤素, $n=90\sim 3200$; 优选 R_1 、 R_2 和 R_3 为氢或 $C_1\sim C_8$ 烷基。

作为本申请锂离子电池添加剂的一种改进, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢和 $C_1\sim C_8$ 烷基。

作为本申请锂离子电池添加剂的一种改进, R_1 、 R_2 和 R_3 为相同的取代基。

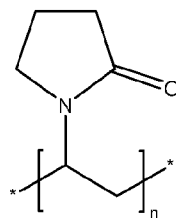
在本申请的上述结构式中:

对于取代或未取代的 $C_1\sim C_{12}$ 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 1, 2, 3, 4, 优选的上限值为 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12。优选地, 选择碳原子数为 1~8 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 1~3 的链状烷基。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、己基、2-甲基-戊基、3-甲基-戊基、1,1,2-三甲基-丙基、3,3-二甲基-丁基、庚基、2-庚基、3-庚基、2-甲基己基、3-甲基己基、异庚基、辛基、壬基、癸基。

对于碳原子数为 6~26 的芳基, 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。

碳原子数为 5~22 的芳杂基, 可选自: 呋喃基、噻吩基、吡咯基、噻唑基、咪唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、吡啶基、喹啉基等。

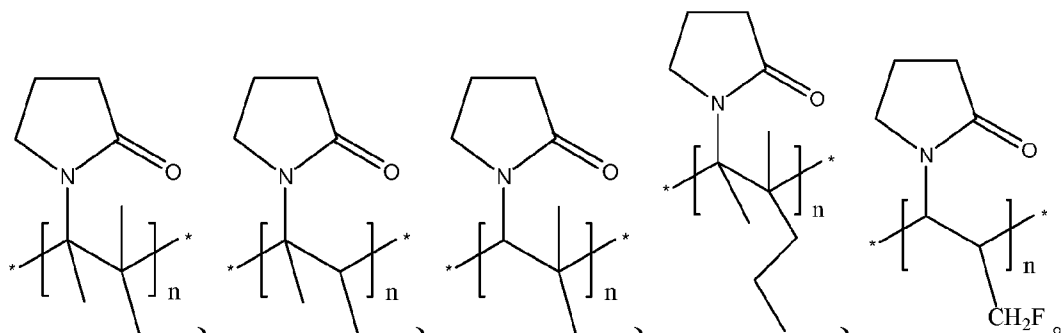
作为本申请锂离子电池添加剂的一种改进, 当 R_1 、 R_2 和 R_3 为氢时, 所述添加剂为聚乙烯吡咯烷酮, 其结构式如式 II 所示:



(II)

作为本申请锂离子电池添加剂的一种改进，聚乙烯吡咯烷酮的相对分子质量为 10000-360000 g/mol。

作为本申请锂离子电池添加剂的一种改进，本申请的添加剂还可选自以下化合物中的至少一种：



其中 $n=90\sim 3200$ ，优选 $n=100\sim 3000$ 。

本申请还涉及一种锂离子电池，其含有正极片、负极片、隔离膜以及电解液，所述电解液中含有锂盐、有机溶剂和本申请所述的添加剂。进一步地，正极片包括正极集流体以及涂覆于正极集流体上的正极活性材料；负极片包括负极集流体以及涂覆于负极集流体上的负极活性材料；隔离膜位于相邻的正负极片之间。本申请的锂离子电池的上限截止电压为 3.5V~4.4V。

作为本申请锂离子电池的一种改进，正极活性材料选自钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ ($0 < x, y, z < 1$; $x+y+z=1$) 中的一种或几种；负极活性材料选自天然石墨、人造石墨、软碳、硬碳、钛酸锂、硅中的一种或几种。

作为本申请锂离子电池的一种改进，锂盐选自六氟磷酸锂 LiPF_6 、四氟硼酸锂 LiBF_4 、双草酸硼酸锂 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (简称为 LiBOB)、二氟草酸硼酸锂 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (简称为 LiDFOB)、六氟砷酸锂 (LiAsF_6)、高氯酸锂 (LiClO_4)、三(全氟乙基)三氟磷酸锂 LiFAP 、三氟甲基磺酸锂 LiCF_3SO_3 、

二（三氟甲基磺酸）甲基锂 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、二（三氟甲基磺酸）亚氨锂 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、二（全氟乙基磺酸）亚氨锂 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{SO}_2(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 中的至少一种，锂盐优选 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 中的至少一种。

作为本申请锂离子电池的一种改进，所述添加剂和锂盐是分别溶于有机溶剂后，依次注入锂离子电池内的。

本申请还涉及所述锂离子电池的制备方法，包括将所述添加剂按以下方式加入：

步骤一、将本申请所述添加剂溶于第一有机溶剂得到溶液 A，将锂盐溶于第二有机溶剂得到溶液 B；

步骤二、将溶液 A 注入锂离子电池中；以及

步骤三、将溶液 B 注入锂离子电池中。

本申请经研究发现：直接将聚乙烯吡咯烷酮类化合物加入到含锂盐的有机溶剂中会导致聚乙烯吡咯烷酮类化合物的析出，因此需要待溶液 A 完成对电极片和隔离膜的浸润后，再加入含锂盐的溶液 B。在锂盐的作用下，聚乙烯吡咯烷酮类化合物析出成膜，包覆在电极片和隔离膜表面，为固体电解质膜（SEI）提供骨架，聚合物具有的柔韧性可以提升 SEI 的稳定性。同时，聚乙烯吡咯烷酮类化合物含有的氮元素可以有效捕获正极溶出的过渡金属离子和电解液分解产生的酸，防止其破坏 SEI，延长电池的循环寿命。

本申请经研究发现：步骤二结束后，将锂离子电池静置 6~24h，然后进行步骤三，能够使聚乙烯吡咯烷酮类化合物析出更为充分。作为更优选的方案，先将锂离子电池在常温下静置 6~24h，使电解液能够充分浸润电极材料（主要是物理浸润），接着在 50~70°C 下静置 6~24h，能够加速添加剂与电极材料的相互作用（以化学作用为主），有利于步骤三加入溶液 B 后聚乙烯吡咯烷酮类化合物在电极表面形成均一稳定的膜。

作为本申请锂离子电池制备方法的一种改进，第一有机溶剂和第二有机溶剂相同或不同，优选相同。

作为本申请锂离子电池制备方法的一种改进，第一有机溶剂和第二有

机溶剂中均含有环状碳酸酯和链状碳酸酯。其中环状碳酸酯优选选自碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）中的至少一种；链状碳酸酯优选选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯中的至少一种。

作为本申请锂离子电池制备方法的一种改进，第一有机溶剂和/或第二有机溶剂中还含有羧酸酯、砜、亚硫酸酯、酮、胺、腈、醚、呋喃中的至少一种。其中羧酸酯选自丁酸甲酯、丙烯酸甲酯；砜选自环丁砜、二甲亚砜；亚硫酸酯选自二甲基亚硫酸酯、二乙基亚硫酸酯；酮选自 N-甲基吡咯烷酮；胺选自 N-甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺；腈选自乙腈、丙腈、丙烯腈；醚选自乙醚、甲硫醚；呋喃选自四氢呋喃。

作为本申请锂离子电池制备方法的一种改进，加入的添加剂含量为溶液 A 的总质量的 0.1%~5%，其余为第一有机溶剂。本申请经研究发现：当含量大于 5% 时，聚乙烯吡咯烷酮类化合物在有机溶剂中的比例过大，导致电解液体系粘度变大，同时在正负极表面形成的界面膜过厚，影响了锂离子电池的循环性能。然而存储性能仍进一步改善，这是因为高含量的聚乙烯吡咯烷酮类化合物一方面可以在正负极表面形成良好的界面膜，降低了正极表面的反应活性，同时，聚乙烯吡咯烷酮类化合物含有路易斯碱，可以中和存储过程中产生的酸性气体，如 PF_5 、 HF 、 CO_2 等。当聚乙烯吡咯烷酮类化合物在电解液中的质量百分含量 < 0.05% 时，无法在电极片和隔膜表面形成充足的保护膜，对锂离子电池的性能的改善不明显。

作为本申请锂离子电池制备方法的一种改进，第二有机溶剂的含量为溶液 B 的总质量的 60%~85%，其余为锂盐。除此以外，溶液 B 中也可含有除本申请所述添加剂以外的其它添加剂，如碳酸亚乙烯酯，氟代碳酸乙烯酯，硫酸亚乙烯酯，1, 3-丙烷磺酸内酯等。

作为本申请锂离子电池制备方法的一种改进，溶液 A 与溶液 B 的质量比为 0.5~2: 1，以保证在制备的锂离子电池中的锂盐浓度与添加剂浓度在一定范围内进行调整，优选两者的质量比为 1: 1。

作为本申请锂离子电池制备方法的一种改进，锂盐在溶液 B 中的浓度为 1.5M~3M。

在本申请中，作为添加剂加入的聚乙烯吡咯烷酮类化合物几乎全部在电极片和隔离膜表面成膜，溶液 A 中的第一有机溶剂和溶液 B 构成了锂离子电池的电解液。该电解液含有锂盐、链状碳酸酯和环状碳酸酯，还可以含有其它有机溶剂和其它添加剂。优选环状碳酸酯的含量为电解液的总质量的 10%~40%，链状碳酸酯的含量为电解液的总质量的 40%~70%，锂盐在电解液中的浓度为 0.3M~1.8M。

实施例 1~6

(1) 锂离子电池的正极片的制备

将正极活性材料镍钴锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)、导电剂 Super-P、粘接剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比 97.2:1.3:1.5 溶于溶剂 N-甲基吡咯烷酮中混合均匀制成正极浆料，之后将正极浆料均匀涂布在集流体铝箔的正反两面上，涂布量为 $0.0102\text{g}/\text{cm}^2$ ，随后在 85°C 下烘干后进行冷压、切边、裁片、分条，之后在 85°C 真空条件下干燥 4h，焊接极耳，制成锂离子电池的正极片。

(2) 锂离子电池的负极片的制备

将负极活性材料人造石墨、导电剂 Super-P、增稠剂羧甲基纤维素 (CMC)、粘接剂丁苯橡胶 (SBR) 按质量比 95.4: 1.2: 1.2: 2.2 溶于溶剂去离子水中混合均匀制成负极浆料，之后将负极浆料均匀涂布在集流体铜箔的正反两面上，涂布量为 $0.0071\text{g}/\text{cm}^2$ ，随后在 85°C 下烘干后进行冷压、切边、裁片、分条，之后在 110°C 真空条件下干燥 4h，焊接极耳，制成锂离子电池的负极片。

(3) 锂离子电池的电解液的制备

锂离子电池的电解液以 1mol/L 的 LiPF_6 为锂盐，以碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合物为非水有机溶剂，其中电解液溶剂部分 EC:EMC 的质量比为 30:70。此外，锂离子电池的电解液中还含有添加剂，添加剂的名称和在电解液中的含量如表 1 所示。实施例中使用的聚乙烯吡咯烷酮的 K 值为 30，购自国药集团化学试剂有限公司 (中国)。

(4) 锂离子电池的制备

将根据前述工艺制备的锂离子电池的正极片、负极片以及隔离膜（PE膜，含有陶瓷涂层）经过卷绕工艺制作成厚度为 5.7mm、宽度为 16mm、长度为 33mm 的电芯，其中该电芯留有长气袋，以便观察其产气。注液步骤分为以下三步：

步骤一、将式 II 所示的添加剂溶于第一有机溶剂得到溶液 A，将锂盐 LiPF_6 溶于第二有机溶剂得到溶液 B。其中第一有机溶剂和第二有机溶剂均为 EC 和 EMC 的混合溶剂，两者质量比为 30:70。溶液 A 中添加剂的重量含量为 0.1%~5%，具体名称和含量如表 1 所示。溶液 B 中 LiPF_6 的含量为 2 mol/L。

步骤二、将溶液 A 注入锂离子电池中，然后在常温下静置 12h，接着在 50~70℃ 下静置 12h；

步骤三、将溶液 B 注入锂离子电池中，完成封装。

将封装后的锂离子电池静置 24h，之后用 0.05C（11mA）的恒定电流充电至 3.4V，取下电池然后先进行一次真空预封装以便除气；再以 0.05C（11mA）的恒定电流充电至 4.5V，而后再将电池取下进行第二次除气；然后以 0.5C（110mA）的恒定电流放电至 3V，重复 2 次充放电，最后以 0.5C（110mA）的恒定电流充电至 3.85V，完成锂离子电池的制备。

对比例 1~3

在对比例 1 中，依照实施例 1 的方法制备锂离子电池，区别仅在于电解液中不使用任何添加剂；在对比例 2~3 中，添加剂的名称和在电解液中的含量如表 1 所示，其余步骤同实施例 1。

测试实施例和对比例制备锂离子电池的高温循环性能和高温存储性能，检测方法如下：

（1）锂离子电池的高温循环性能测试

在 45℃ 下，先以 1C 的恒定电流对锂离子电池充电至 4.2V，进一步以 4.2V 恒定电压充电至电流为 0.05C，然后以 1C 的恒定电流对锂离子电池放电至 2.8V，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。将锂离子电池按上述方式进行循环充放电测试，取第 1000 次循环的放电容量。

锂离子电池 1000 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%。

(2) 锂离子电池的高温存储性能测试

在 25℃ 下, 先以 1C 的恒定电流对锂离子电池充电至 4.2V, 进一步以 4.2V 恒定电压充电至电流为 0.05C, 然后将锂离子电池置于 85℃ 下存储 10 天, 观察电压降。

锂离子电池高温存储后的体积变化率(%) = (锂离子电池高温存储后的体积/锂离子电池高温存储前的体积) × 100%。

检测到的数据如表 1 所示。

表 1

实施例	添加剂	质量百分比/%	高温循环后的容量保持率 /%	高温存储电压降 /%
实施例 1	聚乙烯吡咯烷酮	0.1	88	4.015
实施例 2	聚乙烯吡咯烷酮	0.5	88	4.018
实施例 3	聚乙烯吡咯烷酮	1	89	4.023
实施例 4	聚乙烯吡咯烷酮	2	90	4.024
实施例 5	聚乙烯吡咯烷酮	3	91	4.024
实施例 6	聚乙烯吡咯烷酮	5	89	4.026
对比例 1	/	/	87	4.011
对比例 2	聚乙烯吡咯烷酮	0.005	87	4.011
对比例 3	聚乙烯吡咯烷酮	10	38	4.026

其中, “/” 表示未添加该物质。

锂离子电池的性能测试结果分析:

从实施例 1-6 与对比例 1-3 的对比中可以看出, 实施例 1-6 为电解液中添加聚乙烯吡咯烷酮的锂离子电池, 与不添加任何添加剂的对比例 1 的锂离子电池相比, 具有较好的高温循环性能以及高温存储性能。

对比例 3 说明: 当聚乙烯吡咯烷酮在电解液中的含量大于 5% 时, 其循环性能出现恶化, 原因可能是聚乙烯吡咯烷酮在正负极表面形成的界面膜过厚, 影响了锂离子电池的循环性能, 然而存储性能仍进一步改善, 这是因为高含量聚乙烯吡咯烷酮配合物一方面可以在正负极表面形成良好

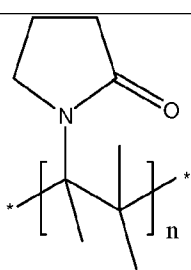
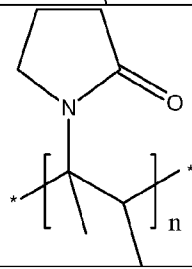
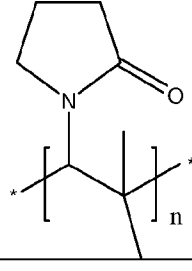
的界面膜，降低了正极表面的反应活性，同时聚乙烯吡咯烷酮含有大量的路易斯碱，可以中和存储过程中产生的酸性气体，如 PF_5 、 HF 、 CO_2 等。
对比例 2 说明：当聚乙烯吡咯烷酮在锂离子电池的电解液中的质量百分含量 $< 0.1\%$ 时，对锂离子电池的性能的改善不明显。

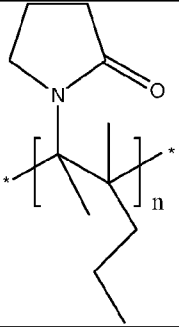
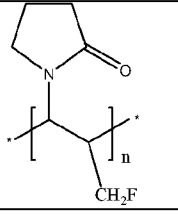
由此可见，本申请提供的锂离子电池添加剂可以在正负极表面形成良好的界面膜，降低正极表面的反应活性，抑制电解液在正极表面的氧化分解；同时利用该化合物中所含有的路易斯碱的特性捕获在电解液中产生的酸性组分和过渡金属离子，以改善电池在高电压下的高温存储性能以及循环性能。

实施例 7~11

按照实施例 1 的方法制备电解液和含有该电解液的锂离子电池，区别在于：电解液中的添加剂的化合物结构式和添加比例如表 2 所示，添加剂的比例是以其在电解液中的含量计算。

表 2

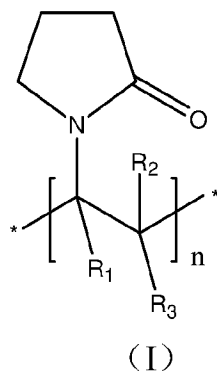
编号	添加剂	质量百分比
实施例 7		0.5%
实施例 8		1%
实施例 9		5%

实施例 10		1%
实施例 11		1%

按照实施例 1 中的方法对制备得到的电池的性能进行检测，检测得到电池 7~11 的性能与以上实施例相似，限于篇幅不再赘述。

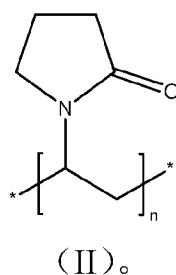
以上是本发明的较佳实施例的具体说明，但本发明并不限于所述实施例，某些变形或替换化合物均包含在本申请权利要求所限定的范围内。此外，本发明使用了某些特定的术语，但这些术语只是为了方便说明，并不对本发明构成任何限制。

1、一种锂离子电池添加剂，其特征在于，其选自如式 I 所示化合物中的至少一种：



其中，所述 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1\sim C_{12}$ 烷基、取代或未取代的 $C_6\sim C_{26}$ 芳基，取代或未取代的 $C_5\sim C_{22}$ 芳杂基，取代基为卤素， $n=90\sim 3200$ ；优选所述 R_1 、 R_2 和 R_3 为氢或 $C_1\sim C_8$ 烷基。

2、根据权利要求 1 所述的添加剂，其特征在于，所述添加剂的结构式如式 II 所示：



3、一种锂离子电池，其含有正极片、负极片、隔离膜以及电解液，其特征在于，所述电解液中含有锂盐、有机溶剂和权利要求 1 或 2 所述的添加剂。

4、根据权利要求 3 所述的锂离子电池，其特征在于，所述添加剂和锂盐是分别溶于有机溶剂后，依次注入锂离子电池内的。

5、根据权利要求 4 所述的锂离子电池，其特征在于，所述有机溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯、环丁砜、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、乙酸甲酯、

乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯中的至少一种。

6、根据权利要求 4 所述的锂离子电池，其特征在于，所述锂盐选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiDFOB 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiFAP 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 中的至少一种，更优选选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 中的至少一种。

7、一种根据权利要求 3 所述锂离子电池的制备方法，其特征在于，包括将所述添加剂按以下方式加入：

步骤一、将所述添加剂溶于第一有机溶剂得到溶液 A，将锂盐溶于第二有机溶剂得到溶液 B；

步骤二、将溶液 A 注入锂离子电池中；以及

步骤三、将溶液 B 注入锂离子电池中。

8、根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，步骤二结束后，将锂离子电池静置 6~24h，然后进行步骤三；优选步骤二结束后，将锂离子电池在常温下静置 6~24h，接着在 50~70°C 下静置 6~24h，然后进行步骤三。

9、根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述第一有机溶剂和第二有机溶剂相同或不同，优选相同。

10、根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述添加剂的含量为溶液 A 的总质量的 0.1%~5%；所述锂盐在溶液 B 中的浓度为 1.5M~3M；

优选地，所述溶液 A 与溶液 B 的质量比为 0.5~2: 1，更优选为 1: 1。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/093169**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01M 10/056 (2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: polyvinylpyrrolidone, lithium, battery, cell, additive, PVP, electrolyte

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106058315 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED), 26 October 2016 (26.10.2016), claims 1-10	1-10
X	CN 101826635 A (GUANGZHOU TINCI MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.), 08 September 2010 (08.09.2010), description, paragraphs [0071]-[0080] and [0239]-[0251]	1-3
X	CN 101207193 A (BYD COMPANY LIMITED), 25 June 2008 (25.06.2008), description, page 4, paragraphs 3-5	1-2
A	CN 102891334 A (BYD COMPANY LIMITED), 23 January 2013 (23.01.2013), the whole document	1-10
A	CN 1684298 A (HUANG, Suiyang et al.), 19 October 2005 (19.10.2005), the whole document	1-10
A	US 2014017557 A1 (NTHDEGREE TECHNOLOGIES WORLDWIDE INC.), 16 January 2014 (16.01.2014), the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 October 2017 (11.10.2017)Date of mailing of the international search report
23 October 2017 (23.10.2017)Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimengqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer

HU, MingjunTelephone No.: (86-10) **62414105**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2017/093169

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106058315 A	26 October 2016	None	
CN 101826635 A	08 September 2010	WO 2011124038 A1	13 October 2011
		US 2012060360 A1	15 March 2012
		JP 2013504170 A	04 February 2013
CN 101207193 A	25 June 2008	CN 101207193 B	17 November 2010
CN 102891334 A	23 January 2013	CN 102891334 B	26 August 2015
CN 1684298 A	19 October 2005	CN 100444454 C	17 December 2008
US 2014017557 A1	16 January 2014	US 2015357126 A1	10 December 2015
		WO 2014014758 A3	24 April 2014
		WO 2014014758 A2	23 January 2014
		US 2014017558 A1	16 January 2014
		US 2015357677 A1	10 December 2015
		US 2014017571 A1	16 January 2014
		US 2015357125 A1	10 December 2015
		TW 201427144 A	01 July 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/093169

A. 主题的分类

H01M 10/056(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 锂, 电池, 添加剂, 聚乙烯吡咯烷酮, 聚乙烯基吡咯烷酮, 电解液, lithium, battery, cell, additive, PVP, electrolyte

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 106058315 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 权利要求1-10	1-10
X	CN 101826635 A (广州天赐高新材料股份有限公司) 2010年 9月 8日 (2010 - 09 - 08) 说明书第[0071]-[0080]、[0239]-[0251]段	1-3
X	CN 101207193 A (比亚迪股份有限公司) 2008年 6月 25日 (2008 - 06 - 25) 说明书第4页第3-5段	1-2
A	CN 102891334 A (比亚迪股份有限公司) 2013年 1月 23日 (2013 - 01 - 23) 全文	1-10
A	CN 1684298 A (黄穗阳 等) 2005年 10月 19日 (2005 - 10 - 19) 全文	1-10
A	US 2014017557 A1 (NTHDEGREE TECHNOLOGIES WORLDWIDE INC.) 2014年 1月 16日 (2014 - 01 - 16) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 10月 11日

国际检索报告邮寄日期

2017年 10月 23日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

胡明军

电话号码 (86-10)62414105

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/093169

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106058315	A	2016年 10月 26日	无			
CN	101826635	A	2010年 9月 8日	WO	2011124038	A1	2011年 10月 13日
				US	2012060360	A1	2012年 3月 15日
				JP	2013504170	A	2013年 2月 4日
CN	101207193	A	2008年 6月 25日	CN	101207193	B	2010年 11月 17日
CN	102891334	A	2013年 1月 23日	CN	102891334	B	2015年 8月 26日
CN	1684298	A	2005年 10月 19日	CN	100444454	C	2008年 12月 17日
US	2014017557	A1	2014年 1月 16日	US	2015357126	A1	2015年 12月 10日
				WO	2014014758	A3	2014年 4月 24日
				WO	2014014758	A2	2014年 1月 23日
				US	2014017558	A1	2014年 1月 16日
				US	2015357677	A1	2015年 12月 10日
				US	2014017571	A1	2014年 1月 16日
				US	2015357125	A1	2015年 12月 10日
				TW	201427144	A	2014年 7月 1日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)