

(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
2021年6月10日 (10.06.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/109687 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/117528
- (22) 国际申请日: 2020年9月24日 (24.09.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201911215997.1 2019年12月2日 (02.12.2019) CN
- (71) 申请人: 广州天赐高新材料股份有限公司 (GUANGZHOU TINCI MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省广州市黄埔区云埔工业区东诚片康达路8号, Guangdong 510760 (CN)。
- (72) 发明人: 范超君 (FAN, Chaojun); 中国广东省广州市黄埔区云埔工业区东诚片康达路8号, Guangdong 510760 (CN)。 范伟贞 (FAN, Weizhen); 中国广东省广州市黄埔区云埔工业区东诚片康达路8号, Guangdong 510760 (CN)。 信勇 (XIN, Yong); 中国广东省广州市黄埔区云埔工业区东诚片康达路8号, Guangdong 510760 (CN)。 赵经纬 (ZHAO, Jingwei); 中国广东省广州市黄埔区云埔工业区东诚片康达路8号, Guangdong 510760 (CN)。
- (74) 代理人: 广州华进联合专利商标代理有限公司 (ADVANCE CHINA IP LAW OFFICE); 中国广东省广州市天河区珠江东路6号4501房 (部位: 自编01-03和08-12单元) (仅限办公用途), Guangdong 510623 (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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:** HIGH-TEMPERATURE LITHIUM SECONDARY BATTERY ELECTROLYTE AND BATTERY CELL

(54) 发明名称: 一种高温型锂二次电池电解液及电池

(57) **Abstract:** The invention relates to the technical field of secondary batteries, specifically to a high-temperature lithium secondary battery electrolyte and a battery cell. The high-temperature lithium secondary battery contains an additive composition consisting of a diisocyanate compound and a bicyclic sulfate compound. When the compounds are used together, by means of a synergistic effect, a flexible, thin and uniform SEI film is formed on the surface of a negative electrode of the lithium secondary battery, while the surface of a positive electrode is passivated, thus inhibiting the amount of gas produced by the lithium secondary battery during high-temperature storage periods, improving high-temperature cycling performance and high-temperature storage properties, and increasing cycle life.

(57) 摘要: 属于锂二次电池技术领域, 具体涉及一种高温型锂二次电池电解液及电池。高温型锂二次电池包含由二异氰酸酯类化合物和双环状硫酸酯类化合物组成的添加剂组合物, 该组合物一起使用时通过协同作用, 在锂二次电池负极表面形成具有柔性的薄而均匀的SEI膜, 同时钝化正极表面, 抑制锂二次电池高温存储期间的气体生成量, 改善高温循环性能和高温存储性能, 提高循环寿命。

WO 2021/109687 A1

一种高温型锂二次电池电解液及电池

技术领域

本发明属于锂二次电池技术领域，具体涉及一种高温型锂二次电池电解液及电池。

5

背景技术

随着便携式电子设备的普及化，电子设备所需的二次电池趋于向小型化和轻量化发展，所以作为这些设备的电源的能量密度要求越来越高。而锂二次电池因其具有能量密度高、充电效率高、循环寿命长等优点，被广泛应用与动力、储能、航天、数码等领域。

10 锂二次电池包括：由过渡金属氧化物构成的正极；由碳材料、硅碳材料或锂合金构成的负极；由锂盐和溶剂构成的电解液。

由于所述溶剂易挥发、易燃，在过度充放电或极端条件下使用时，会导致电池内部因发热引起短路或起火，降低锂二次电池的高温稳定性。

15 申请人杉杉新材料(衢州)有限公司于 2019 年提出了一项专利申请 CN201910199170 .X, 其公开了一种高温高压安全性锂离子电池电解液以及锂离子电池。本发明的锂离子电池电解液包括锂盐、非水有机溶剂、添加剂，所述添加剂包括异氰酸酯类添加剂、成膜添加剂和氟代阻燃添加剂。所述锂离子电池电解液通过添加第一类异氰酸酯类添加剂和第二类成膜添加剂，能够在电极材料表面形成稳定的 SEI 膜，既有利于离子传导又能够抑制电解液的分解；
20 添加第三类氟代阻燃剂，F 原子既可以在电极界面成膜，又可以减小分子间作用力，降低其粘度，改善电解液的电导率。各组分协同作用，使得电池在高电压下具有良好的高温存储性能、常温循环性能以及高温循环性能，且无安全隐患。

通过其说明书第 6 段、第 11 段公开了采用二异氰酸酯类添加剂、单环硫酸酯化合物来进行电池的高温高压应用环境下的性能改善。

25 通过其表 1 记载可知，DTD 和甲苯二异氰酸酯联用（实施例 7）效果在常温电性能、高温（60℃存储）电性能优于仅适用单异氰酸酯的情况。

申请人东莞市杉杉电池材料有限公司、杉杉新材料(衢州)有限公司于 2019 年提出一项发明专利申请 CN201910104215.0, 其公开了一种锂离子电池电解液及含有该电解液的锂离子电池。本发明所述锂离子电池电解液包含锂盐、有机溶剂和添加剂，其中，添加剂中包含含硫化合物 M 和 N 作为添加剂。所述添加剂 M 在正负极界面均能参与钝化膜的形成，提升高温

性能并抑制电池产气，添加剂 N 对提升电池循环性能和调节阻抗有较好的效果，通过化合物 M 和 N 的联合使用可以优化电池体系的循环性能和储存性能，并且使电池体系具有较低的阻抗，达到电池高低温性能兼顾的综合效果。

其说明书第 6-7 段记载可以得知，环状磺酸酯化合物、异氰酸酯化合物在改善常温、高温、低温电学性能上有所贡献。

而作为该技术节点的最初贡献者，申请人三菱化学株式会社于 2012 年提出了一项发明专利申请 CN201280007151.9，其在说明书第 25 段、27 段记载，其可以采用具有(A)选自具有碳-碳不饱和键的碳酸酯、通式(1)表示的化合物、亚砷类、亚硫酸酯类、砷类、磺酸酯类、磺内酯类及硫酸酯类中的至少一种化合物、(B)具有氟原子的环状碳酸酯、及(C)分子内至少具有 2 个异氰酸酯基的化合物。

其主要用途在于：改善电池的常温的存储和循环性能。

通过上述现有技术可以得知，对于二异氰酸酯类化合物、环状硫酸酯/化合物在常温、高温、低温的存储、循环等性能方面具有一定的贡献。

申请人深圳新宙邦科技股份有限公司于 2017 年提出一项发明专利申请 CN201711391825.0 公开了一种锂离子电池非水电解液，包括双环状硫酸酯化合物和结构式 1 所示的化合物 A；在结构式 1 中，R3、R4、R5、R6、R7、R8 各自独立地选自氢、氟原子或含 1~5 个碳原子的基团。

通过其表 1 记载可以得知：双环状硫酸酯化合物在电学性能（高温存储和循环性能）方面不及双环状硫酸酯化合物和双丙烯基碳酸内酯化合物的组合。

综上所述，双环状硫酸酯化合物、单异氰酸酯化合物、二异氰酸酯化合物、单环状硫酸酯化合物的任一种单独使用均没法达到最优的表现性能。

同时，也没有任何证据直接指出二异氰酸酯化合物和双丙烯基碳酸内酯化合物具有类似的性质，具有任何可替换性。

本申请所要解决的技术问题是：如何在现有技术的基础上进一步开发，以显著提高现有电解液的电化学性能。

发明内容

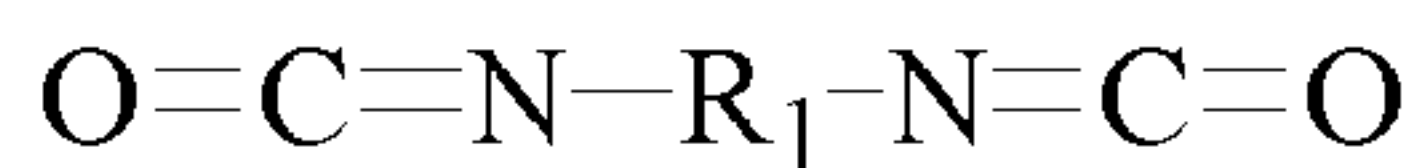
本发明的目的是提供一种高温型锂二次电池电解液，包含由二异氰酸酯类化合物和双环

状硫酸酯类化合物组成的添加剂组合物，该组合物一起使用时通过协同作用，在锂二次电池负极表面形成具有柔性的薄而均匀的 SEI 膜，同时钝化正极表面，抑制锂二次电池高温存储期间的气体生成量，改善高温循环性能和高温存储性能，提高循环寿命。

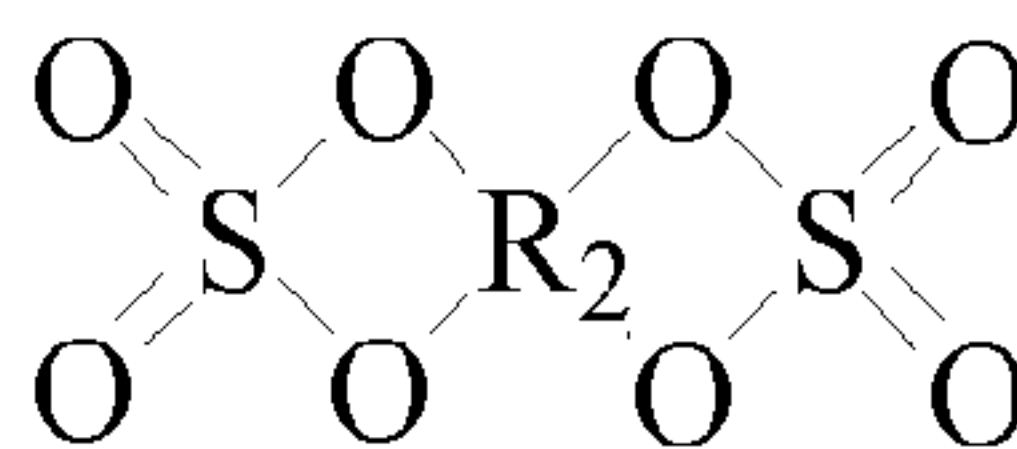
本发明的另一目的是提供一种包含上述高温型锂二次电池电解液的电池。

5 本发明的技术方案为：

一种高温型锂二次电池电解液，所述电解液由非水溶剂、锂盐和添加剂组成，所述添加剂由通式一所示的二异氰酸酯类化合物和通式二所示的双环状硫酸酯类化合物组成；



通式一



10

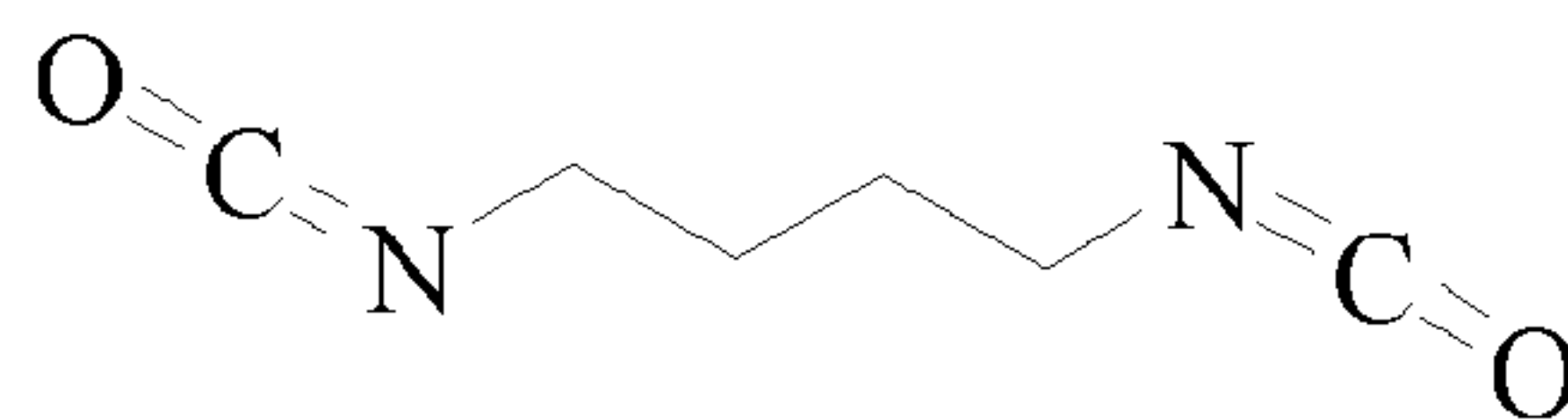
通式二

其中，所述 R₁ 为包含 4~12 个碳原子的连接基团，R₂ 为包含 2~6 个碳原子的连接基团。

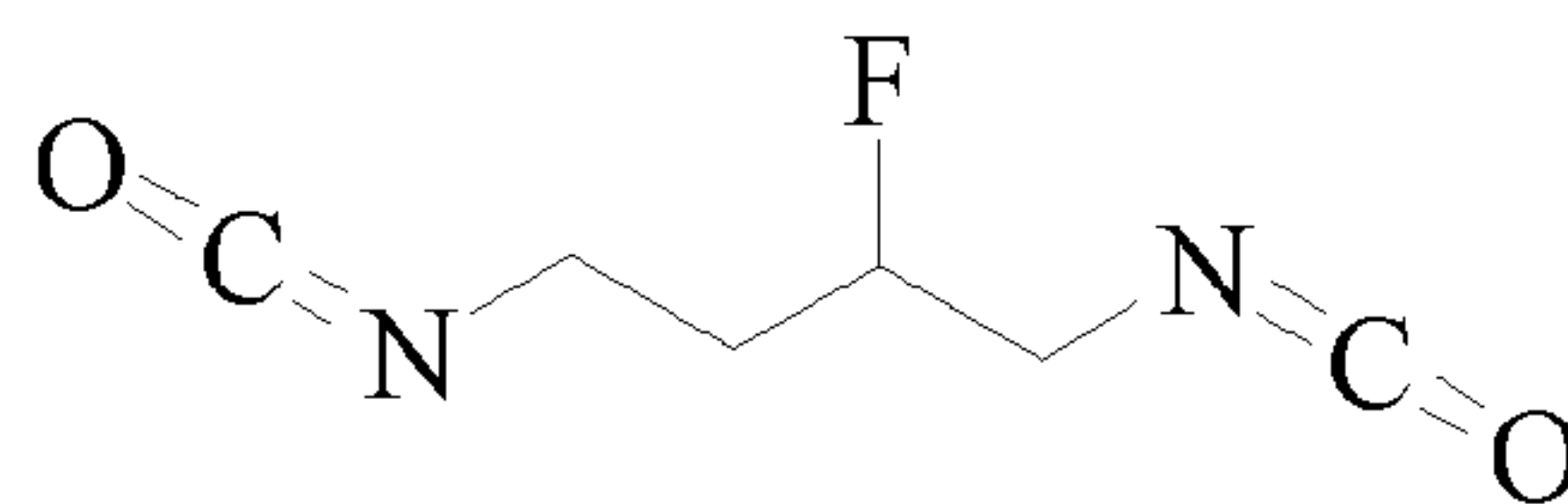
在上述的一种高温型锂二次电池电解液中，所述 R₁ 选自烷基、环烷基、苯基、杂环基，或上述连接基团的卤素取代基；R₂ 选自烷基、环烷基、苯基，或上述连接基团的卤素取代基。

15 在上述的一种高温型锂二次电池电解液中，所述二异氰酸酯类化合物为以下结构化合物中的至少一种：

[式 1a]

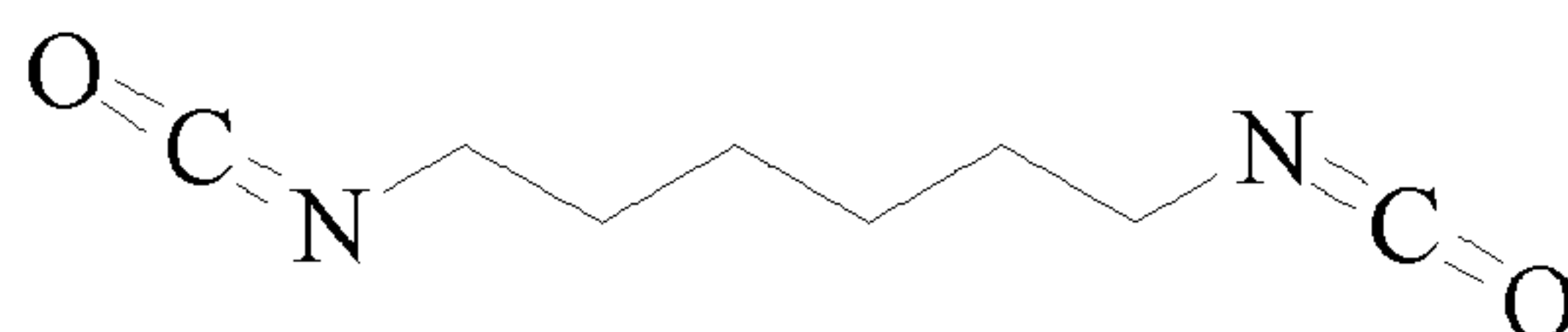


[式 1b]

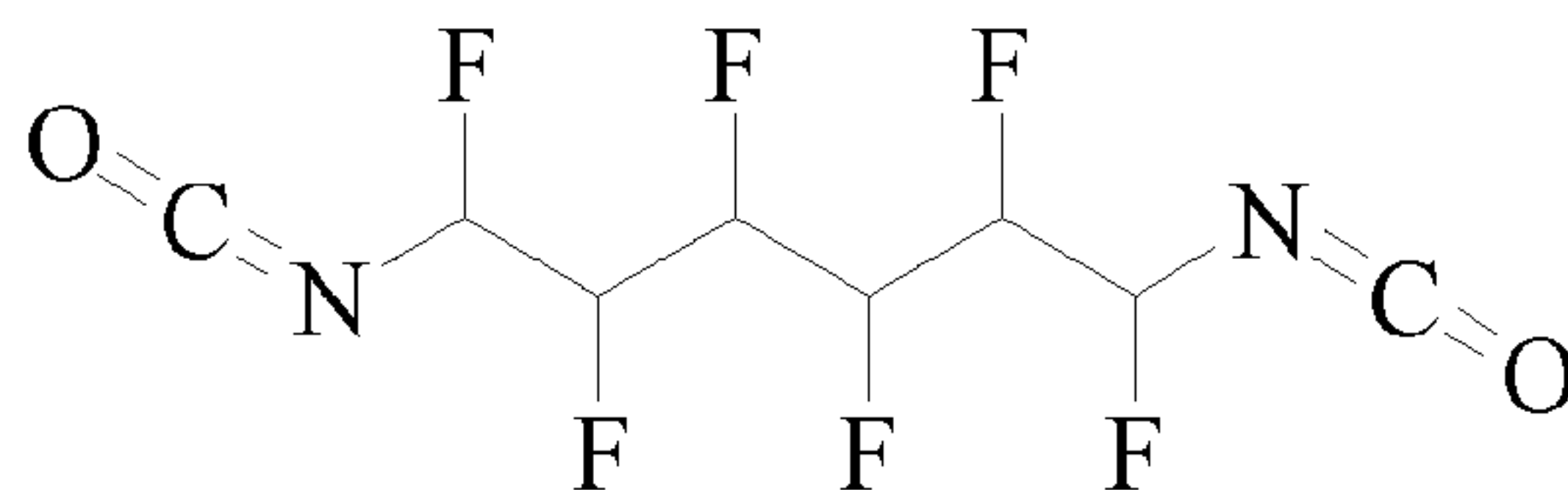


20

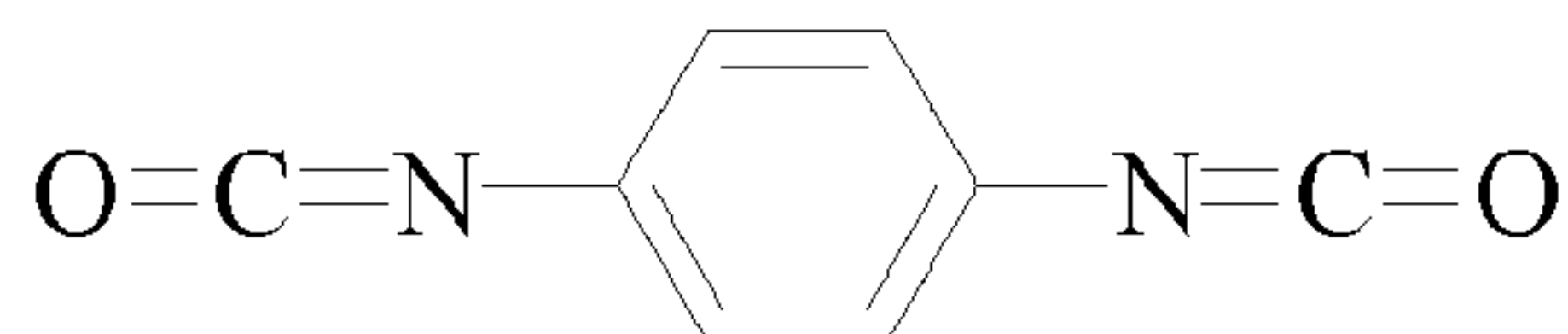
[式 1c]



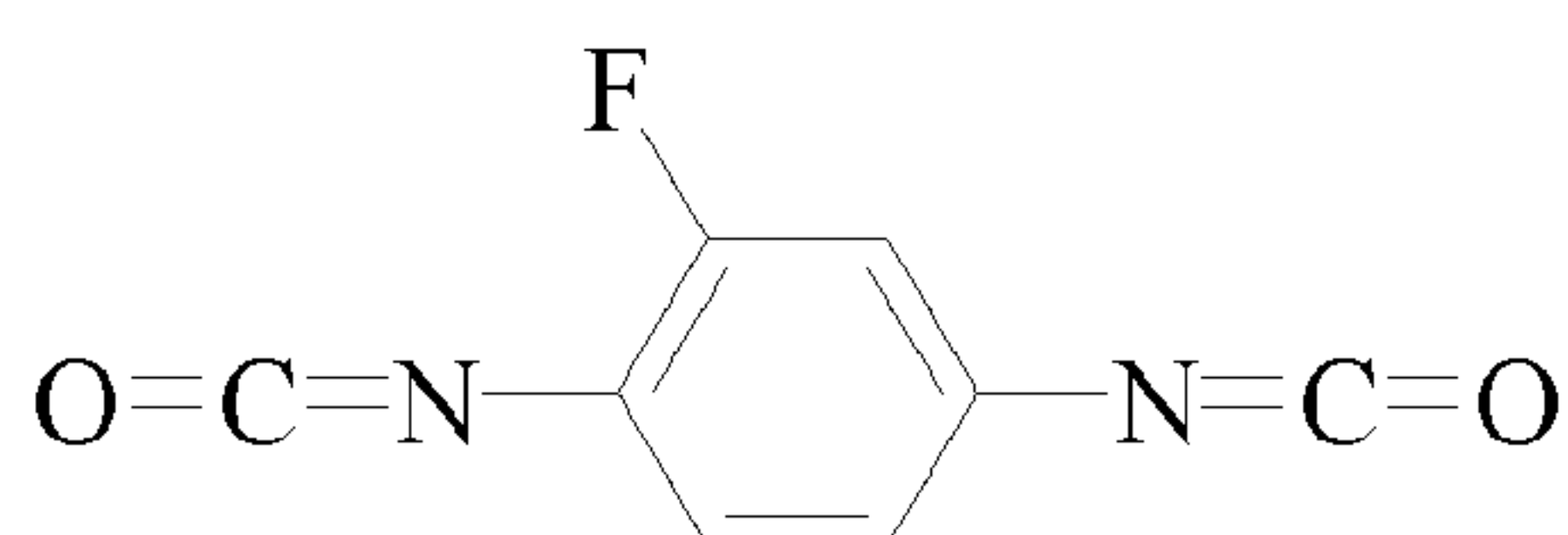
[式 1d]



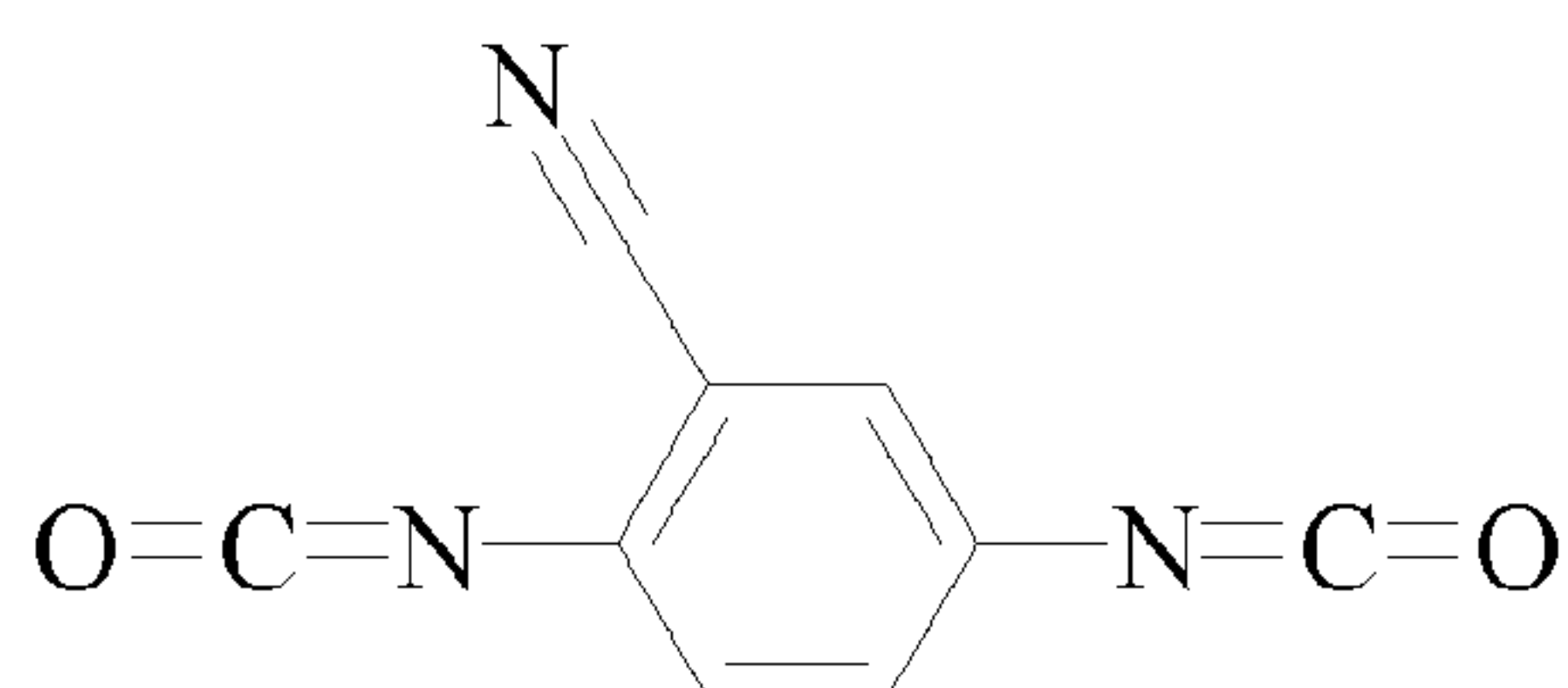
[式 1e]



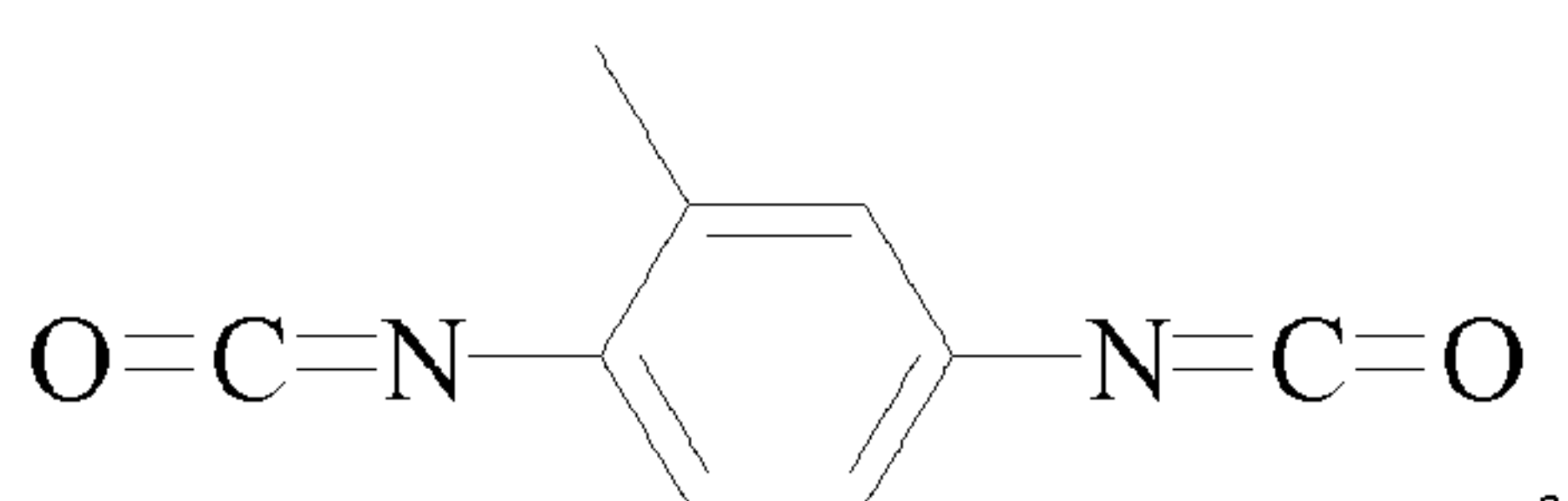
5 [式 1f]



[式 1g]



[式 1h]



10

二异氰酸酯化合物是一种含有两个异氰酸酯基团的化合物，可作为锂二次电池电解液中的添加剂，其中所述二异氰酸酯化合物可促进电解液在电池的正极和负极形成薄而均匀的膜，具体地，所述二异氰酸酯化合物主要促进电解液在负极上形成具有柔性的固态电解液界面膜（SEI膜），能有效地减少锂离子的嵌入和脱出对于负极结构的破坏，同时减少负极和其他材料之间的反应，从而改善电池的寿命。同时，异氰酸酯基团可与电解液中微量的水反应，无副产物生成，对于稳定双环状硫酸酯、LiPF₆ 等对水敏感的物质具有优异的效果，即可以提高非水电解液的稳定性，减少高温存储产气，提高高温存储性能。

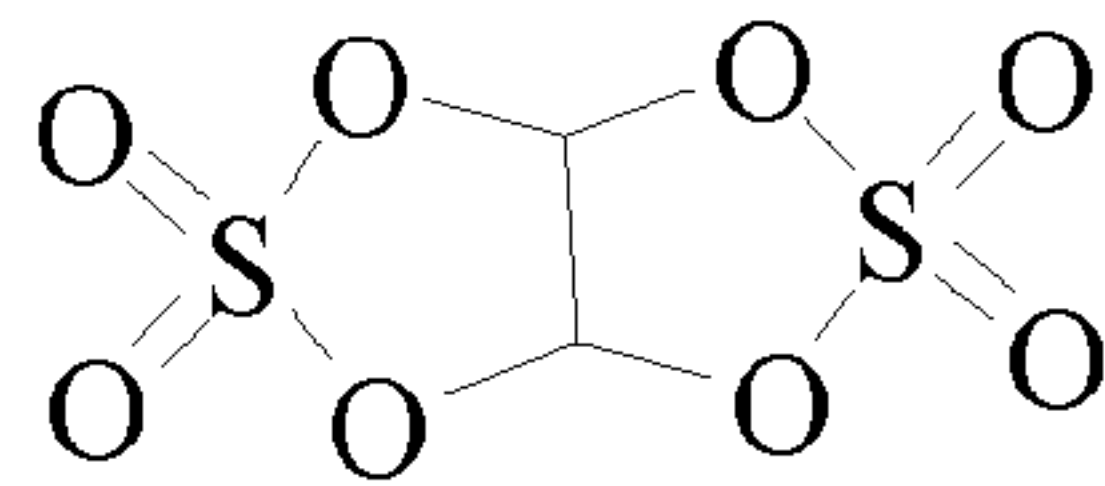
二异氰酸酯化合物可以以 100 重量份电解液的总重量的 0.03 至 3 重量份，优选 0.03 至 1 重量份。在以上范围内使用二异氰酸酯化合物的情况下，可如上所述在负极形成稳定的 SEI 膜，并产生相应的效果。因为添加量太少时，形成的 SEI 膜过薄，不能起到保护负极的效果；

但添加剂含量过高时，形成的 SEI 膜太厚，会使电池整体阻抗增加，影响电池容量。

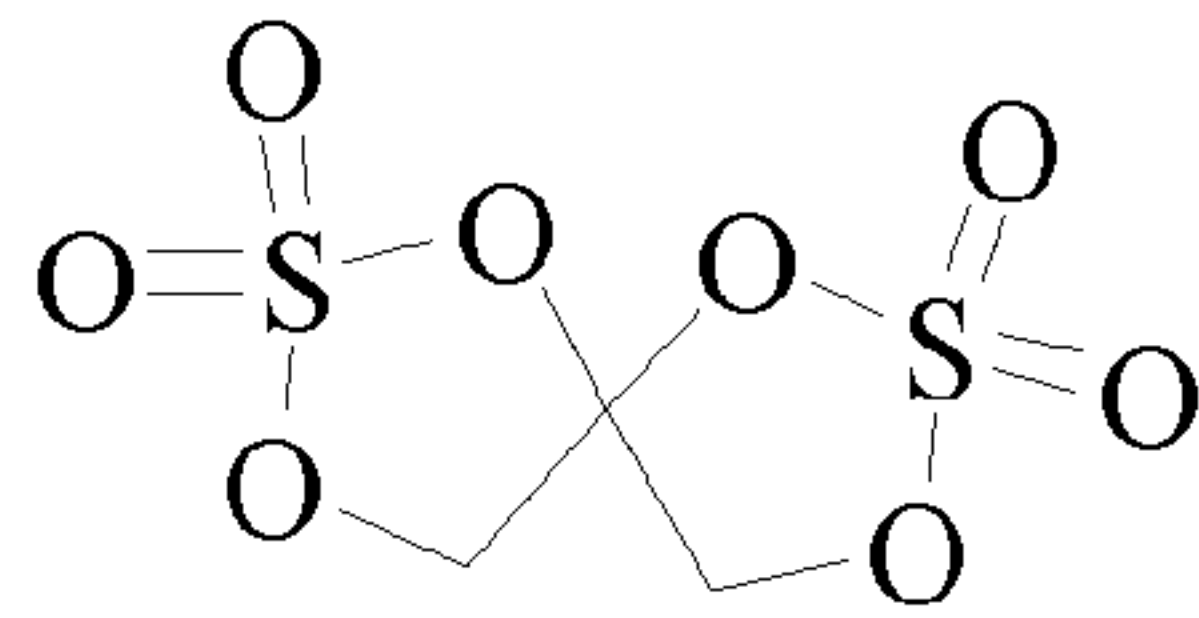
在上述的一种高温型锂二次电池电解液中，所述双环状硫酸酯化合物选自化学式 2a 至化学式 2h 中的至少一种。

[式 2a]

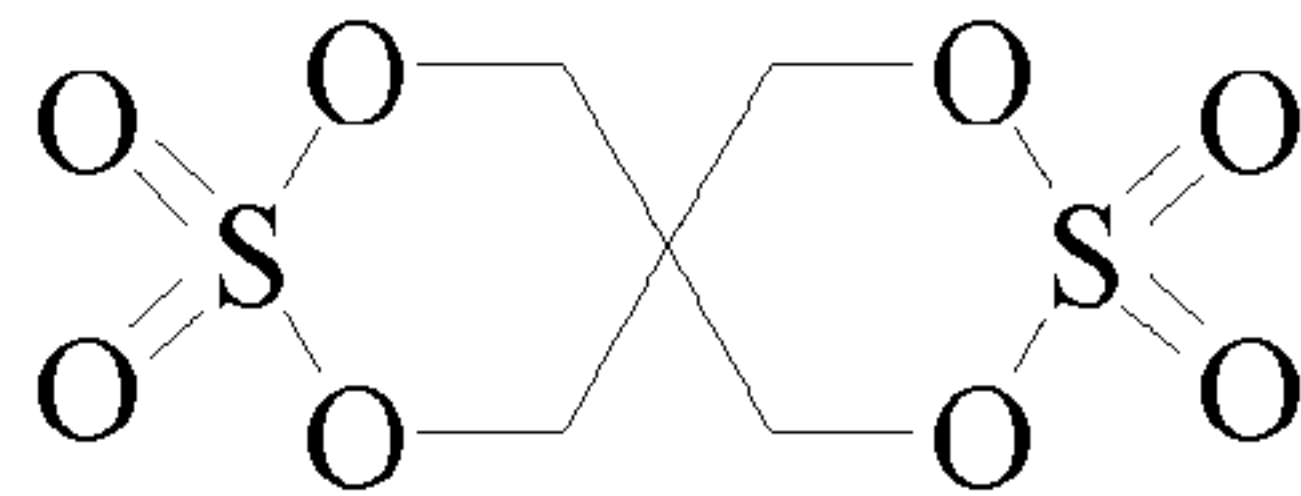
5



[式 2b]

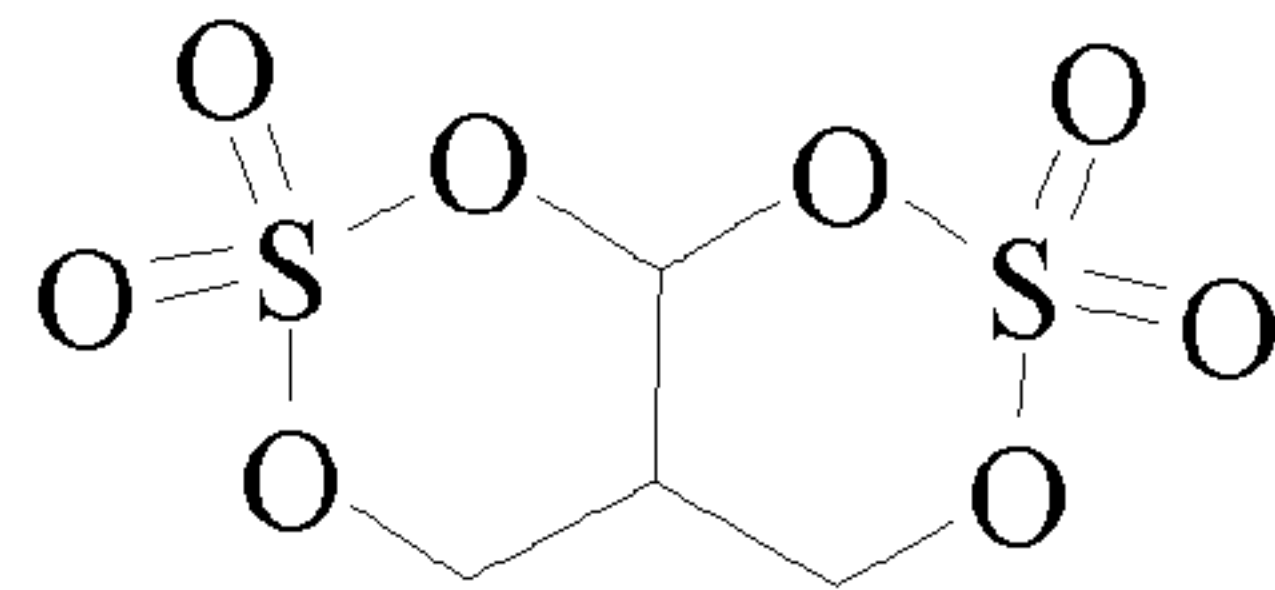


[式 2c]

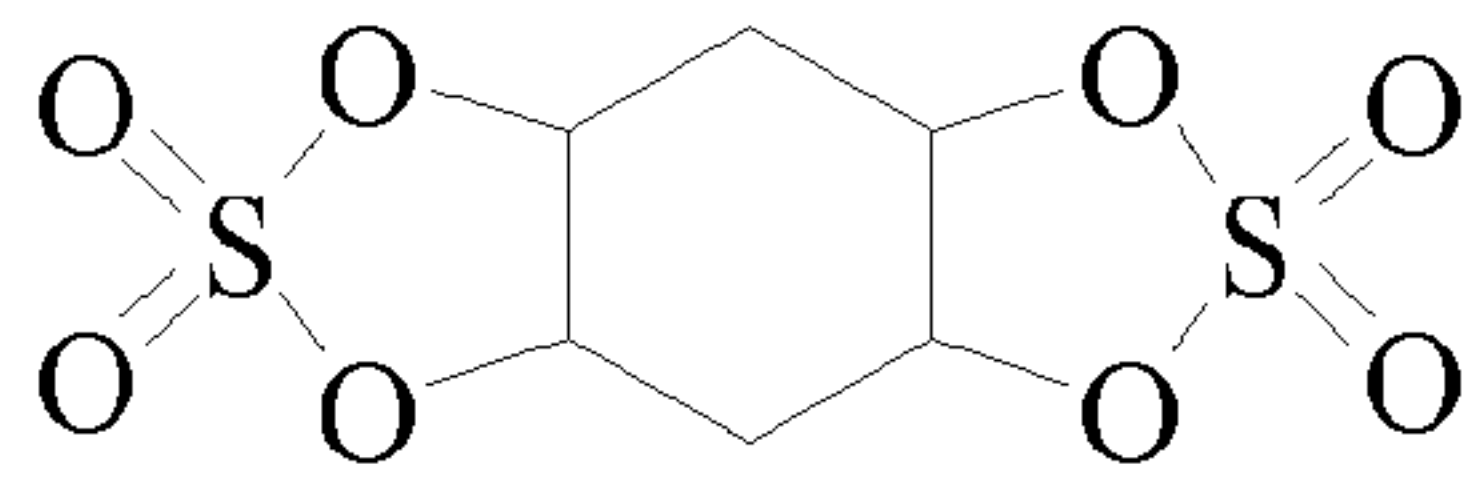


10

[式 2d]

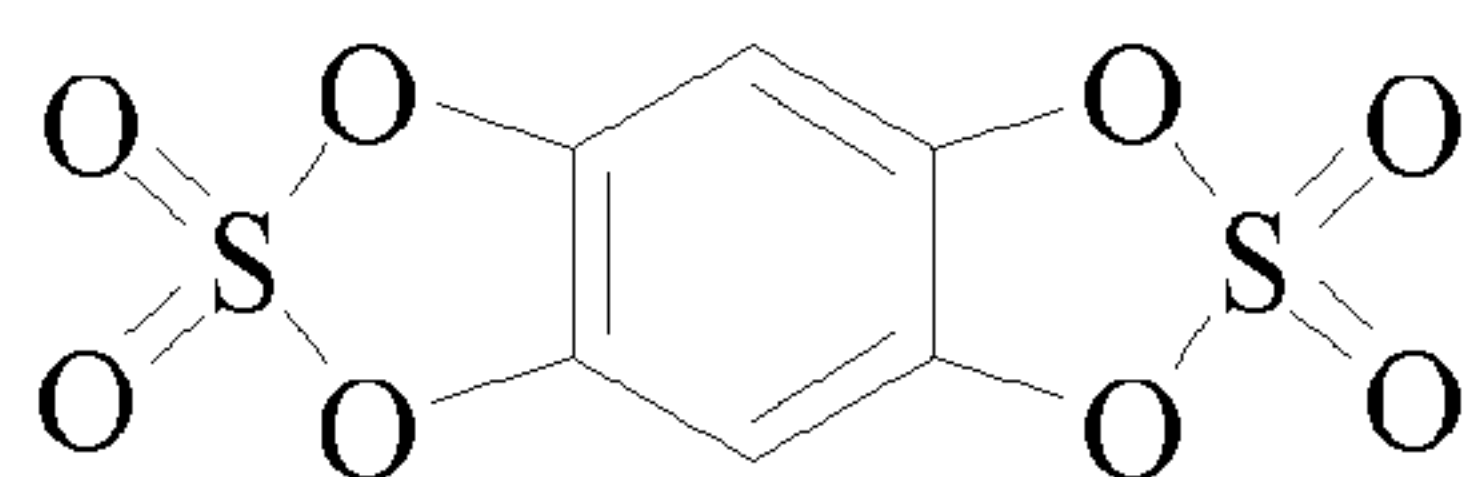


[式 2e]

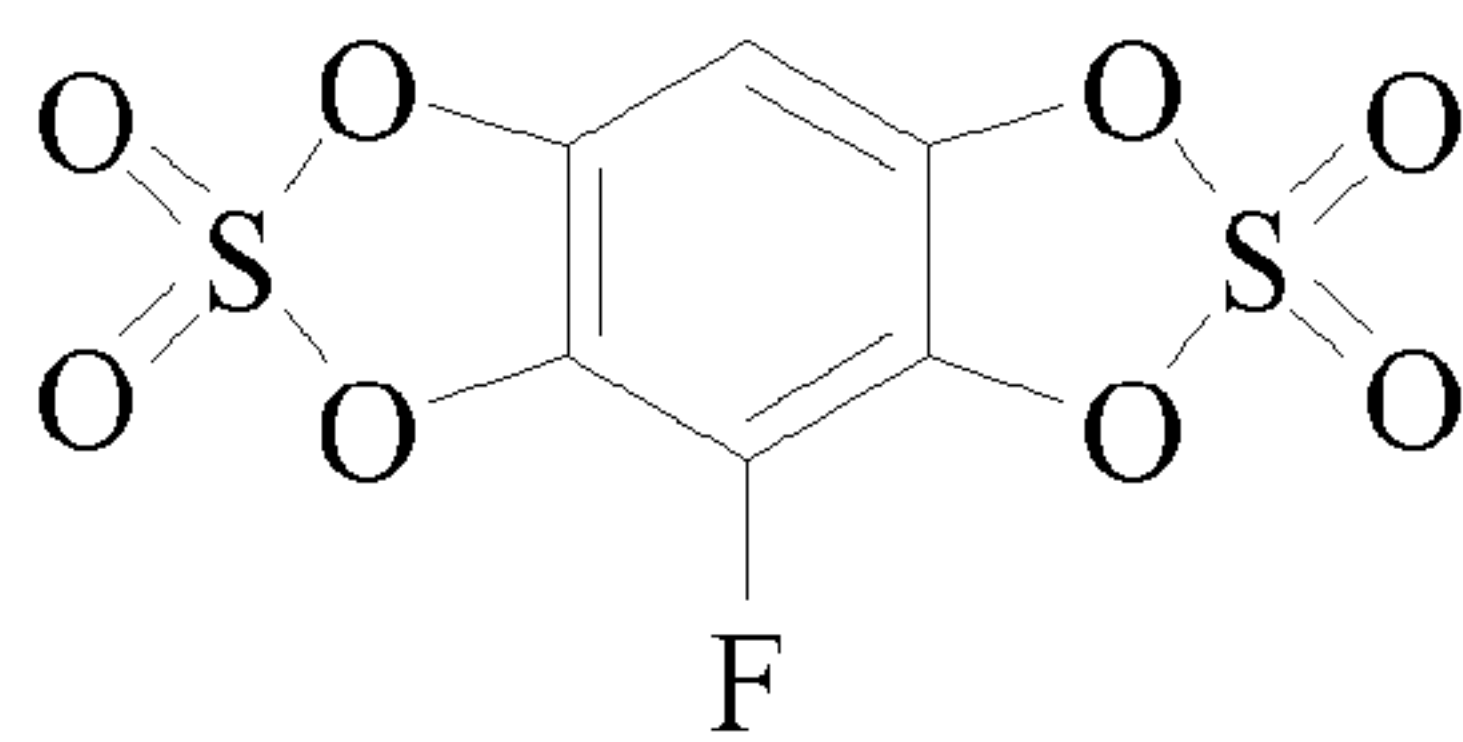


[式 2f]

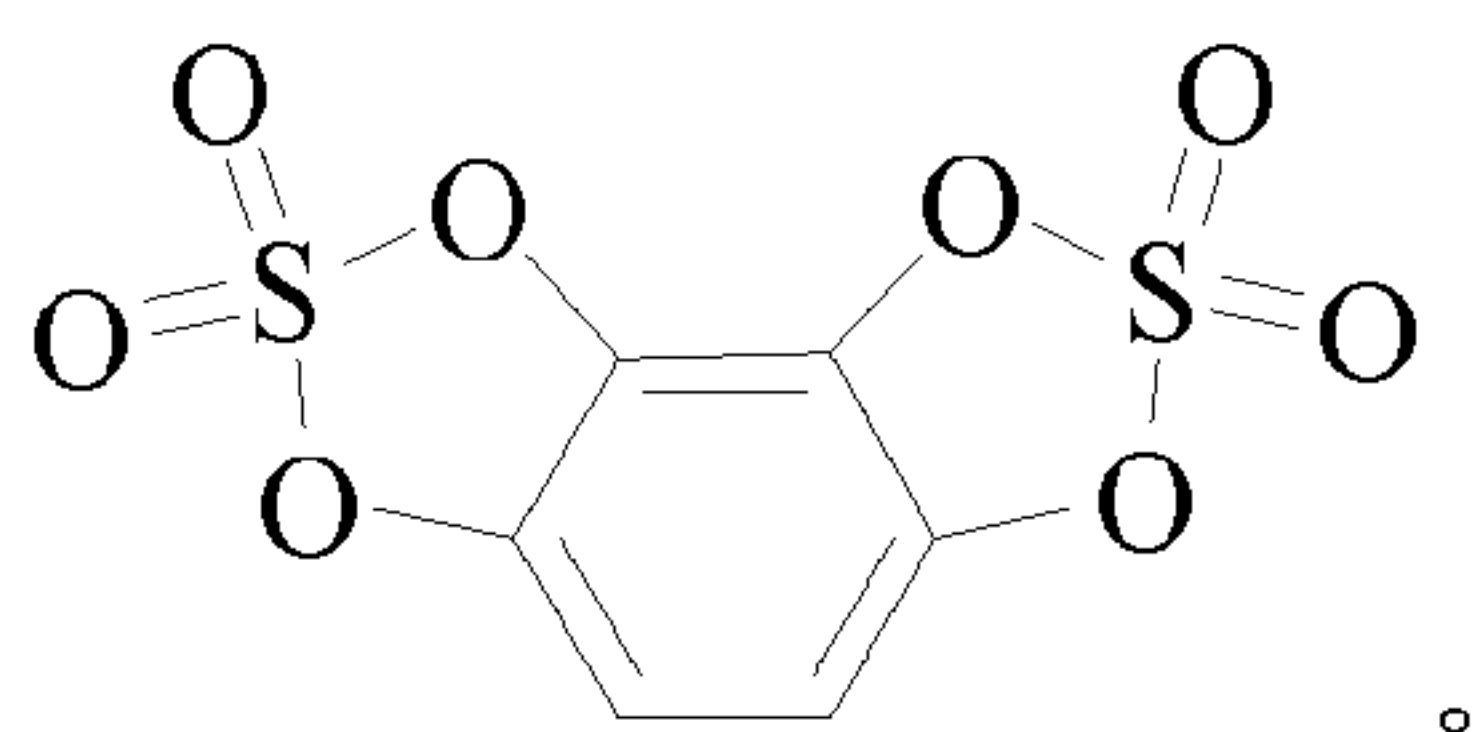
15



[式 2g]



[式 2h]



在电解液中包含双环状硫酸酯化合物的情况下，双环状硫酸酯化合物可以以基于 100 重量份电解液的总重量的 0.1 至 5 重量份，优选 0.1 至 3 重量份。当添加含量过低时，对电池性能的改善效果不明显；但当添加量过大时，双环状硫酸酯化合物因结构导致的化学不稳定性严重，会导致与电解液中其他组分发生过多的副反应，添加的二异氰酸酯化合物不足以稳定其结构，从而导致产气严重，电池高温性能变差。

在上述的一种高温型锂二次电池电解液中，所述非水溶剂由环状化合物和线性化合物组成；所述非水溶剂占电解液总重的 10~90%。

所述环状化合物为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯、环丁砜和氟代碳酸乙烯酯中的至少一种；

所述线型化合物为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、乙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚和 2,2-二氟乙基乙酸酯中的至少一种。

在上述的一种高温型锂二次电池电解液中，所述锂盐为 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 和 $\text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4$ 中的至少一种；所述锂盐占电解液总重的 8~20%。

同时，本发明还公开了一种高温型锂二次电池，所述锂二次电池由正极，负极，设置在所述正、负极之间的隔膜和如上任一所述的种高温型锂二次电池电解液组成。

锂二次电池的正极材料包括但不限于 $\text{Li}_{1+a}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Mn}_q\text{Co}_{2-p-q})\text{O}_4$ 及 $\text{LiM}_h(\text{PO}_4)_m$ 中的一种或几种；其中 $0 \leq a \leq 0.3$ ， $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 < x+y \leq 1$ ； $0 \leq p \leq 2$ ， $0 \leq q \leq 2$ ， $0 < p+q \leq 2$ ； $0 < h < 5$ ， $0 < m < 5$ ；M 为 Fe、Ni、Co、Mn、Al 或 V。

本发明的有益效果如下：

本发明的电解液添加剂组合物可抑制锂二次电池高温存储期间的气体生成量、改善高温循环寿命。

- 5 由于二异氰酸酯和双环状硫酸酯的协同作用，锂二次电池负极表面能形成具有柔性的薄而均匀的 SEI 膜，同时钝化正极表面，从而使得上述锂二次电池具有良好的高温性能。该锂二次电池具有良好的高温存储性能和循环寿命，在高温条件下存储或使用，均具有良好的容量保持率。

10 具体实施方式

下面结合具体实施方式，对本发明的技术方案作进一步的详细说明，但不构成对本发明的任何限制。

实施例 1

- 15 本实施例中，制备包含碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯按质量比为 1:2 混合而成的溶剂和 1M LiPF₆ 的电解液（100 g）。在所述电解液中添加上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物（0.03 g）和上述化学式 2a 的双环状硫酸酯化合物（1.0 g），正极材料为 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂；负极材料为人造石墨；隔膜为聚乙烯膜。按照常规方法组装成软包锂二次电池。

实施例 2

- 20 除了在实施例 1 的非水电解液中添加将上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物（0.5 g）和上述化学式 2a 的双环状硫酸酯化合物（0.1 g）来代替上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物（0.03 g）和上述化学式 2a 的双环状硫酸酯化合物（1.0 g）之外，方法与实施例 1 相同的方法制备锂二次电池。

25 实施例 3

除了在实施例 1 的非水电解液中添加将上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物（3.0 g）和上述化学式 2a 的双环状硫酸酯化合物（1.0 g）来代替上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物（0.03 g）和上述化学式 2a 的双环状硫酸酯化合物（1.0 g）之外，方法与实施例 1 相同的方法制备锂

二次电池。

实施例 4

除了实施例 1 的非水电解液中添加将上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物 (0.5 g) 和上述化学式 2a 的双环状硫酸酯化合物 (5.0 g) 来代替上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物 (0.03 g) 和上述化学式 2a 的双环状硫酸酯化合物 (1.0 g) 之外, 以与实施例 1 相同的方法制备锂二次电池。

实施例 5

除了实施例 1 的非水电解液中添加将上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物 (0.5 g) 和上述化学式 2a 的双环状硫酸酯化合物 (1.0 g) 来代替上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物 (0.03 g) 和上述化学式 2a 的双环状硫酸酯化合物 (1.0 g) 之外, 以与实施例 1 相同的方法制备锂二次电池。

实施例 6

除了实施例 1 的非水电解液中添加将上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物 (0.5 g) 和上述化学式 2c 的双环状硫酸酯化合物 (1.0 g) 来代替上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物 (0.03 g) 和上述化学式 2a 的双环状硫酸酯化合物 (1.0 g) 之外, 以与实施例 1 相同的方法制备锂二次电池。

实施例 7

除了实施例 1 的非水电解液中添加将上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物 (0.5 g) 和上述化学式 2d 的双环状硫酸酯化合物 (1.0 g) 来代替上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物 (0.03 g) 和上述化学式 2a 的双环状硫酸酯化合物 (1.0 g) 之外, 以与实施例 1 相同的方法制备锂二次电池。

实施例 8

除了实施例 1 的非水电解液中添加将上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物 (0.5 g) 和上述化学式 2f 的双环状硫酸酯化合物 (1.0 g) 来代替上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物 (0.03 g) 和上述化学式 2a 的双环状硫酸酯化合物 (1.0 g) 之外, 以与实施例 1 相同的方法制备锂二次电池。

实施例 9

除了实施例 1 的非水电解液中添加将上述化学式 1e 的二异氰酸酯化合物 (0.2 g) 和上述化学式 2a 的双环状硫酸酯化合物 (1.0 g) 来代替上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物 (0.03 g) 和上述化学式 2a 的双环状硫酸酯化合物 (1.0 g) 之外, 以与实施例 1 相同的方法制备锂二次电池。

实施例 10

除了实施例 1 的非水电解液中添加将上述化学式 1e 的二异氰酸酯化合物 (0.2 g) 和上述化学式 2c 的双环状硫酸酯化合物 (1.0 g) 来代替上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物 (0.03 g) 和上述化学式 2a 的双环状硫酸酯化合物 (1.0 g) 之外, 以与实施例 1 相同的方法制备锂二次电池。

对比例 1

本对比例中, 制备包含碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯按质量比为 1:2 混合而成的溶剂和 1M LiPF₆ 的电解液 (100 g)。在所述电解液中添加上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物 (0.5 g) 而制备了非水电解液。正极材料为 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂; 负极材料为人造石墨; 隔膜为聚乙烯膜。按照常规方法组装成软包锂二次电池。

对比例 2

除了在对比例 1 的非水电解液中添加将上述化学式 2a 的双环状硫酸酯化合物 (1.0 g) 来代替上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物 (0.5 g) 之外, 以与对比例 1 相同的方法制备锂二次

电池。

对比例 3

与对比例 1 相比，对比例 3 的不同之处在于，电解液中不含二异氰酸酯化合物。

5

对比例 4

与对比例 1 相比，对比例 4 的不同之处在于，在对比例 5 的非水电解液中添加上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物（1.5 g）来代替上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物（0.5 g）。

10

对比例 5

与对比例 1 相比，对比例 5 的不同之处在于，在对比例 1 的非水电解液中添加上述化学式 2a 的双环状硫酸酯化合物（1.5 g）来代替上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物（0.5 g）。

对比例 6

15

与对比例 1 相比，对比例 6 的不同之处在于，在对比例 1 的非水电解液中添加上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物（0.5 g）和硫酸乙烯酯（DTD）化合物（1.0 g）来代替上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物（0.5 g）。

对比例 7

20

与对比例 1 相比，对比例 7 的不同之处在于，在对比例 1 的非水电解液中添加碳酸亚乙烯酯（VC）化合物（1.0 g）来代替上述化学式 1c 的二异氰酸酯化合物（0.5 g）。

2、锂二次电池高温性能测试

对实施例 1~10 和对比例 1~7 中的锂二次电池进行高温性能测试，测试方法为：

25

高温循环性能：将锂二次电池置于 45℃ 的恒温箱中，以 1C 的电流恒流恒压充电至 4.2 V，

然后以 1C 的电流恒流放电至 3.0 V，循环 500 周，测定锂离子电池的容量保持率。

高温存储性能：将化成后的锂离子电池在常温下用 1C 电流恒流恒压充电至 4.2 V，测量电池初始容量；然后在 60℃ 环境中储存 30 天后，以 1C 放电至 3.0 V，测试锂二次电池的容量保持率；再以 1C 电流恒流恒压充电至 4.2 V，测量锂二次电池的容量恢复率。

5 测试结果如表 1 所示：

表 1

编号	添加剂编号	高温循环 500 周后的容量保持率/%	高温存储 30 天后的容量保持率/%	高温存储 30 天后的容量恢复率/%
实施例 1	0.03%1c+1%2a	80.1	81.2	83.5
实施例 2	0.5%1c+0.1%2a	79.2	80.9	83.8
实施例 3	3%1c+1%2a	80.5	81.4	82.3
实施例 4	0.5%1c+5%2a	81.0	81.5	83.0
实施例 5	0.5%1c+1%2a	84.4	83.9	88.7
实施例 6	0.5%1c+1%2c	85.7	87.5	89.3
实施例 7	0.5%1c+1%2d	84.2	84.5	86.9
实施例 8	0.5%1c+1%2f	85.4	84.1	87.6
实施例 9	0.2%1e+1%2a	84.2	83.9	85.7
实施例 10	0.2%1e+1%2c	85.5	87.4	90.2
对比例 1	0.5%1c	78.5	79.8	83.3
对比例 2	1%2a	78.7	79.4	82.1
实施例 3	无	74.2	75.1	77.4
对比例 4	1.5%1c	78.2	80.2	83.6
对比例 5	1.5%2a	78.3	79.8	80.4
对比例 6	0.5%1c+1%DTD	79.6	78.3	83.7
对比例 7	1%VC	72.9	73.2	75.7

由表 1 可知，实施例 1-10 中的锂离子电池的高温循环性能、高温存储性能、低温放电性能优于对比例 1-8，说明实施例 1-10 中的电解液添加剂能够有效改善锂二次电池的高温性能。

具体来说：

10 1、通过实施例 5-8 和对比例 1 和 2 可以得知：单独使用二异氰酸酯化合物、双环状硫酸酯化合物均无法达到满意的电化学效果。

2、通过实施例 5-8 和对比例 6 可以得知：二异氰酸酯化合物和单环状硫酸酯复合物的组合无法达到满意的电化学效果。

15 3、通过实施例 5-10 和对比例 4-5 可以得知：即使调高二异氰酸酯化合物、双环状硫酸酯化合物的量并单独使用，都无法达到满意的电化学效果。

并且，本发明的实施例 6 可证实，二异氰酸酯并不是和所有的具有高温改善的添加剂配合都能够达到良好的效果。

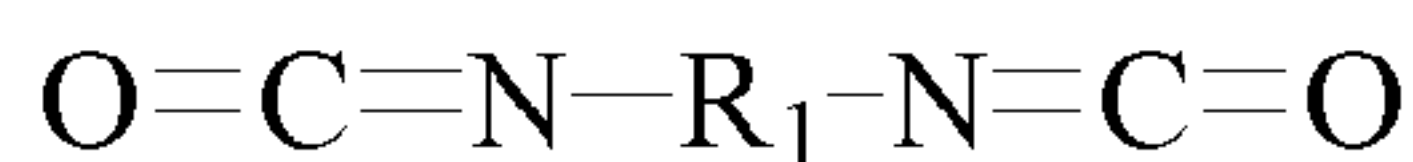
专利申请 201711391825.0 的对比例 3-6 可以证明：双环状硫酸酯化合物并不是和所有的具有高温改善的添加剂配合都能够达到良好的效果。

5 所以，二异氰酸酯化合物、双环状硫酸酯化合物的组合是经过大量的反复的试验后才能得到其两者具有良好的协同效果。

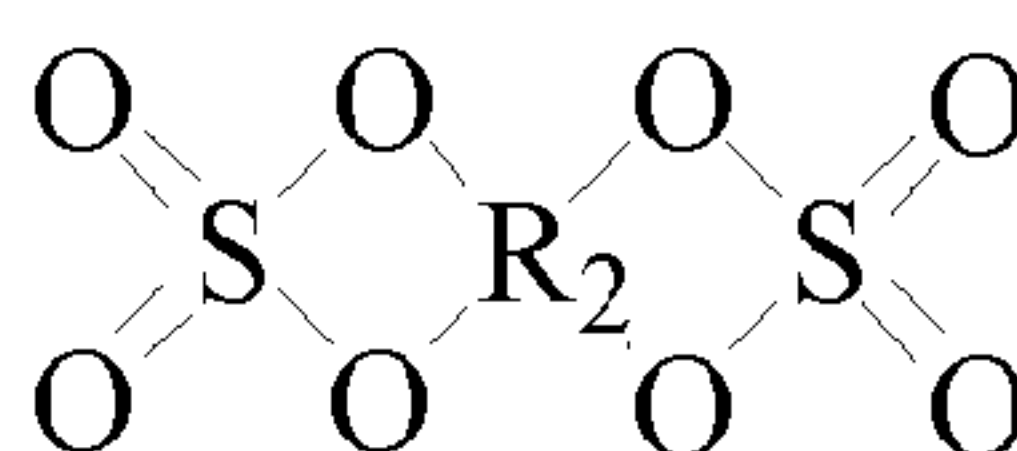
上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其它的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

- 1、一种高温型锂二次电池电解液，其特征在于，所述电解液由非水溶剂、锂盐和添加剂组成，所述添加剂由通式一所示的二异氰酸酯类化合物和通式二所示的双环状硫酸酯类化合物组成；



通式一



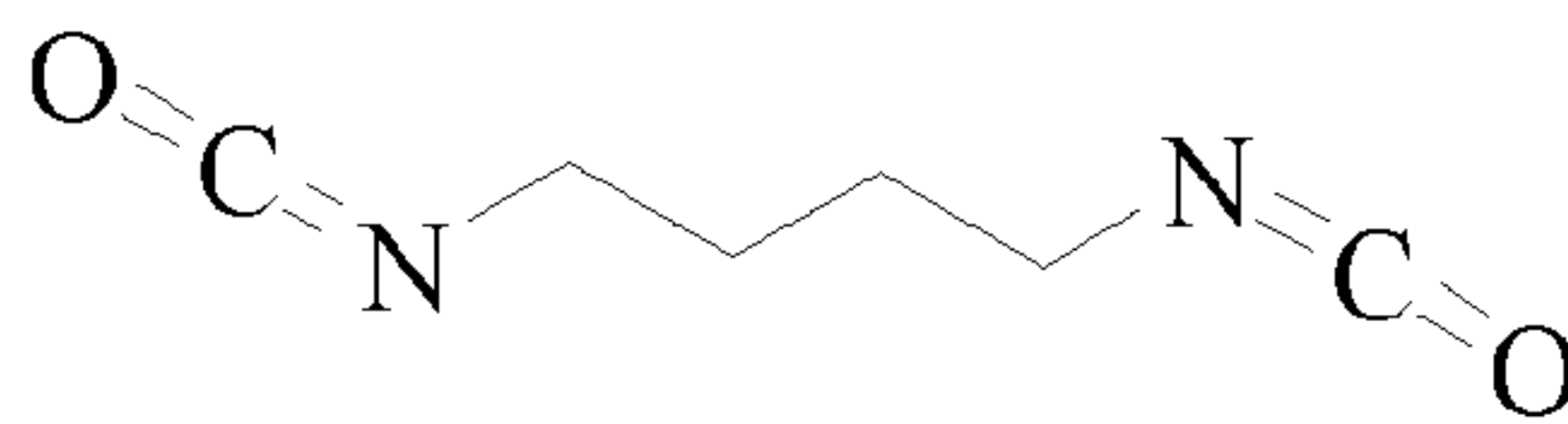
通式二

- 10 其中，所述 R_1 为包含 4~12 个碳原子的连接基团， R_2 为包含 2~6 个碳原子的连接基团。

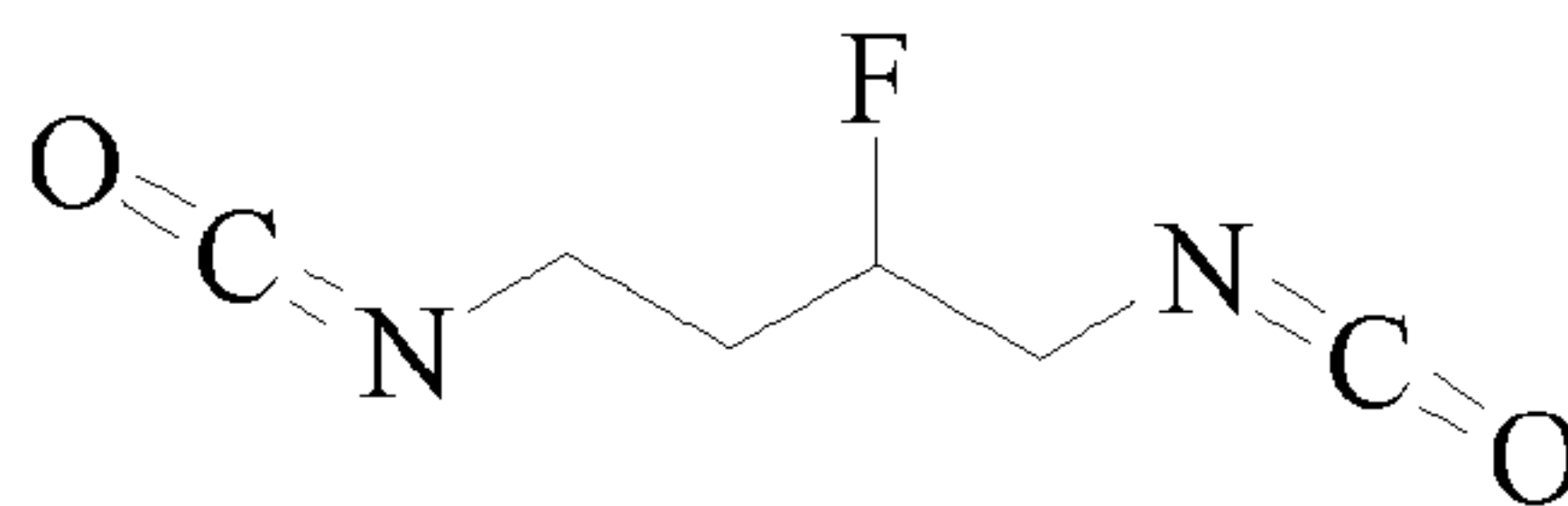
2、根据权利要求 1 所述的一种高温型锂二次电池电解液，其特征在于，所述 R_1 选自烷基、环烷基、苯基、杂环基，或上述连接基团的卤素取代基； R_2 选自烷基、环烷基、苯基，或上述连接基团的卤素取代基。

- 15 3、根据权利要求 1 所述的一种高温型锂二次电池电解液，其特征在于，所述二异氰酸酯类化合物为以下结构化合物中的至少一种：

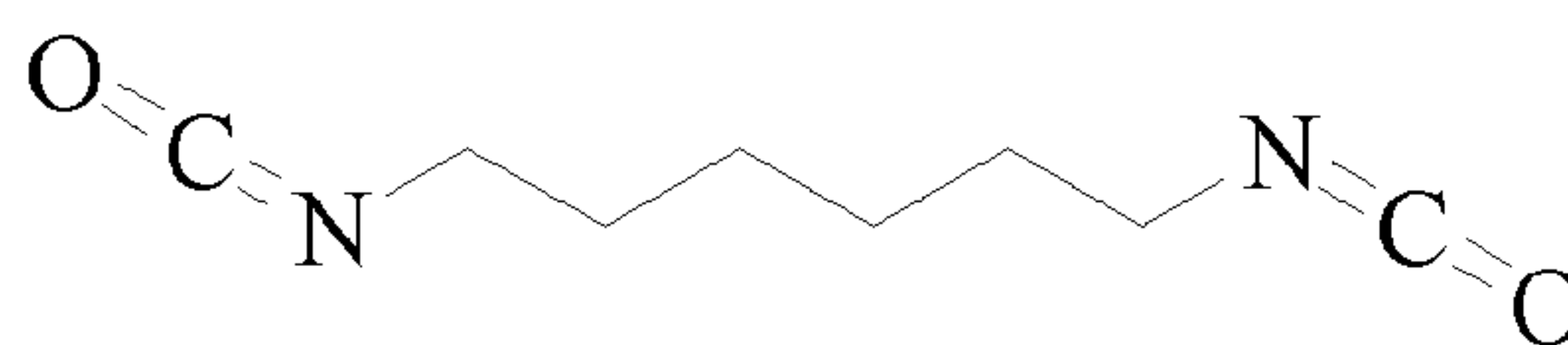
[式 1a]



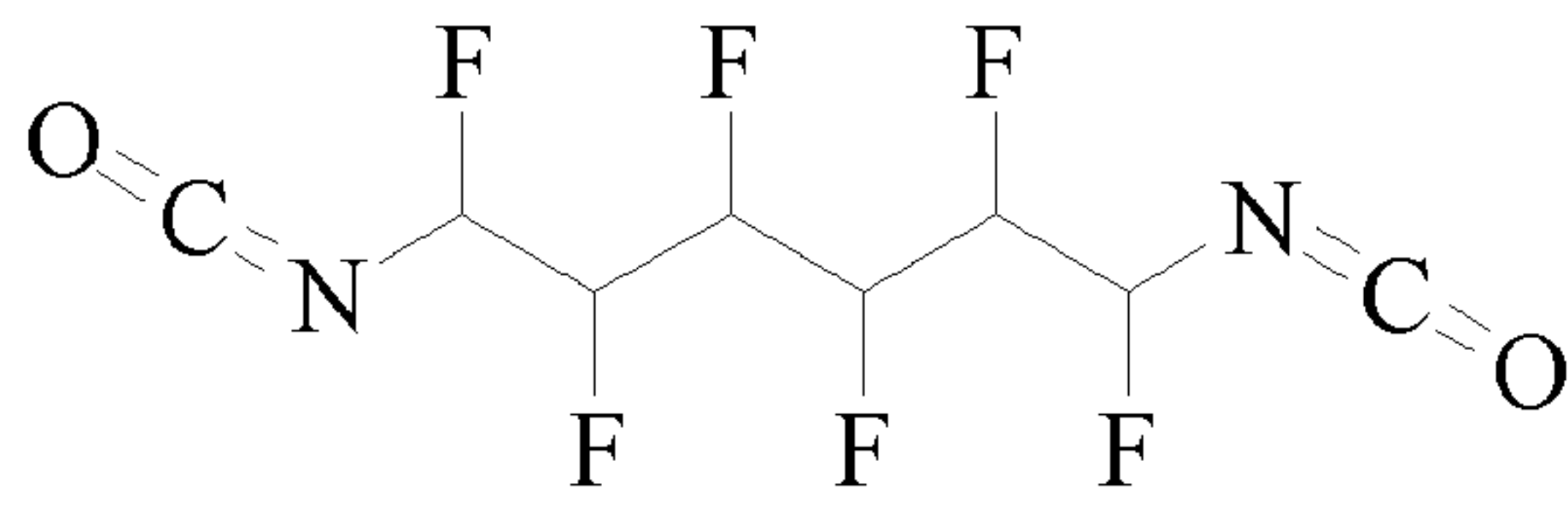
[式 1b]



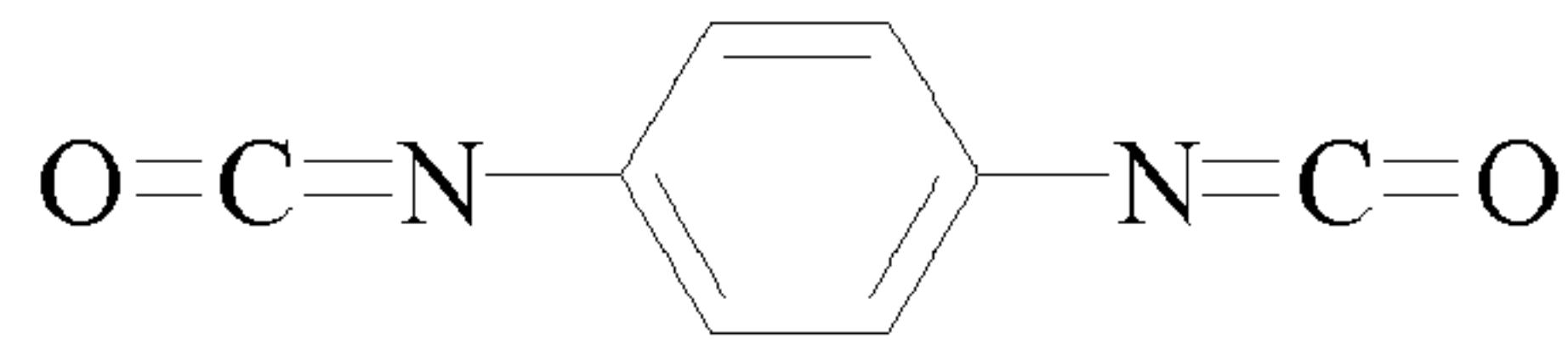
- 20 [式 1c]



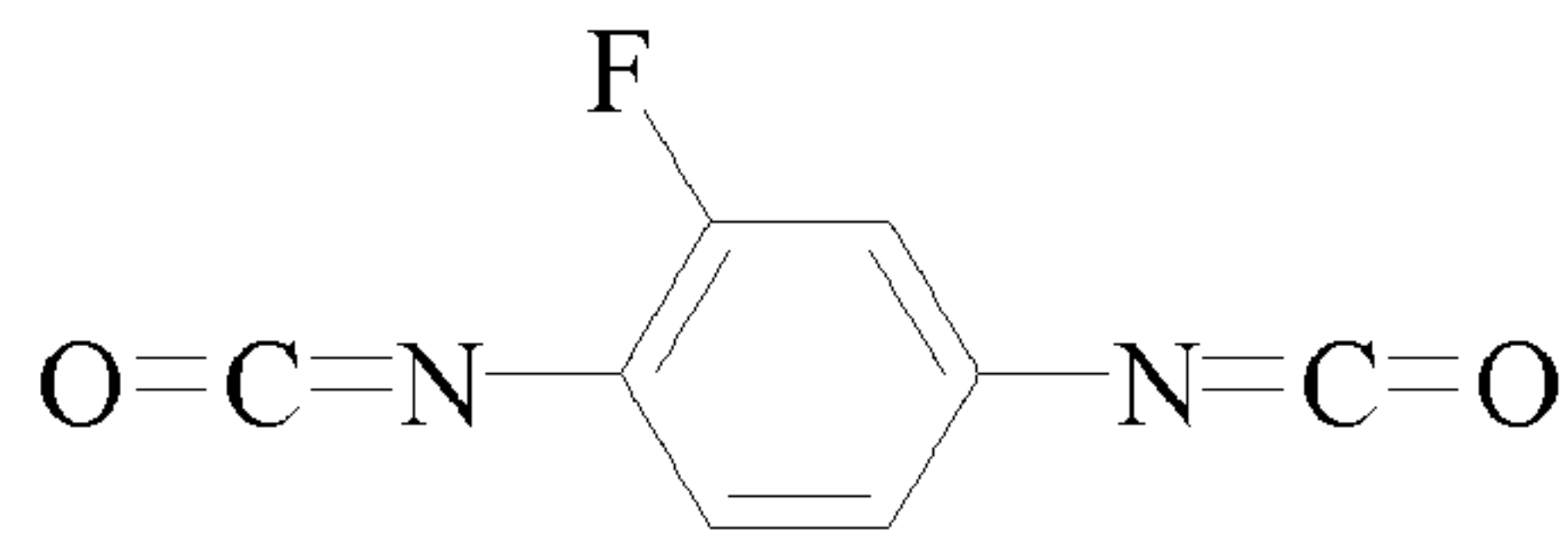
[式 1d]



[式 1e]

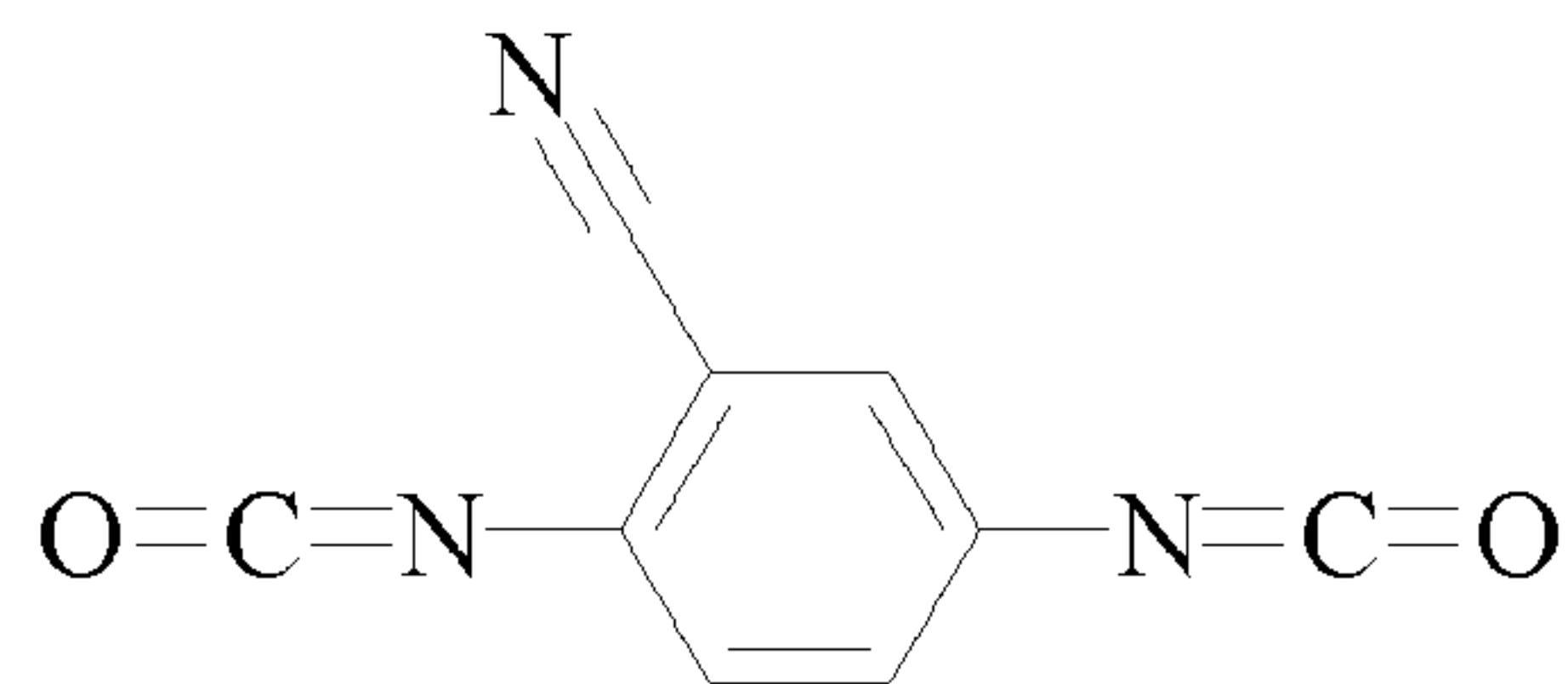


[式 1f]

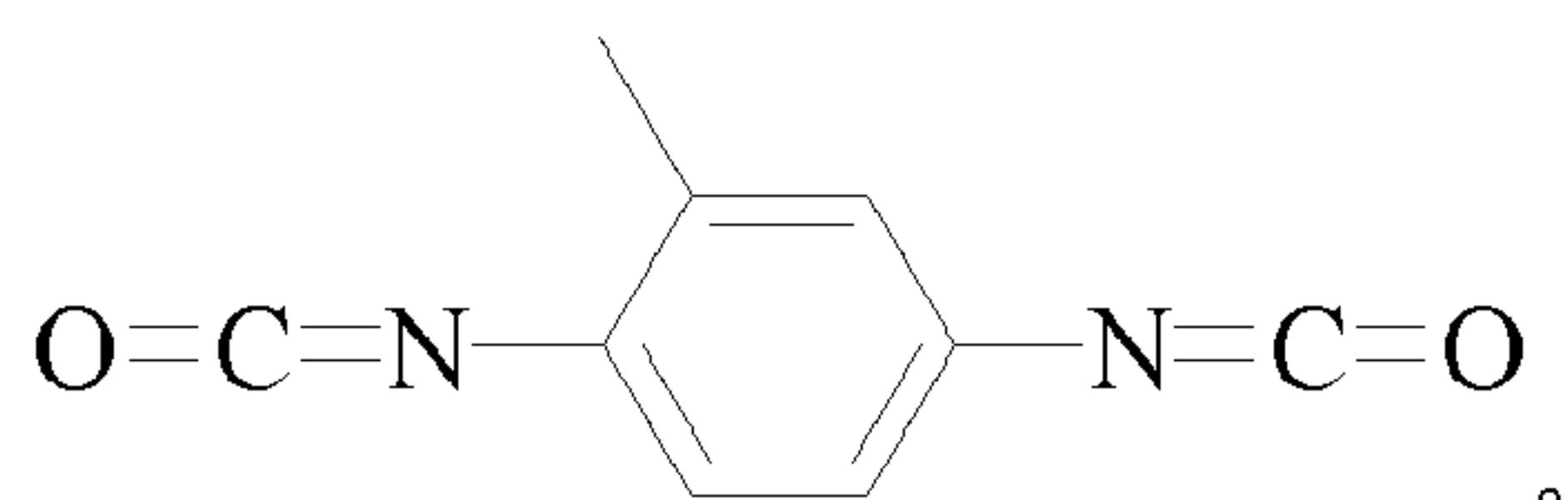


5

[式 1g]

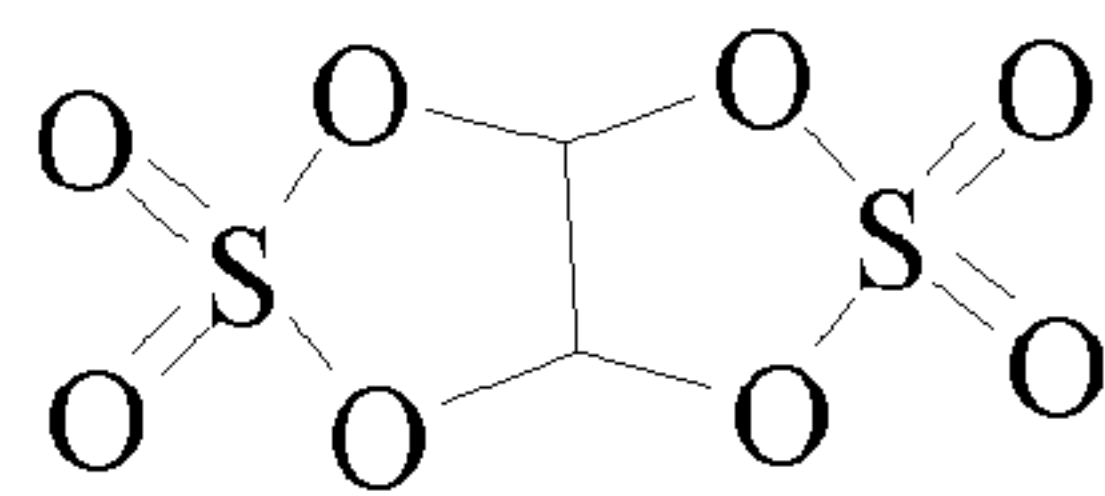


[式 1h]

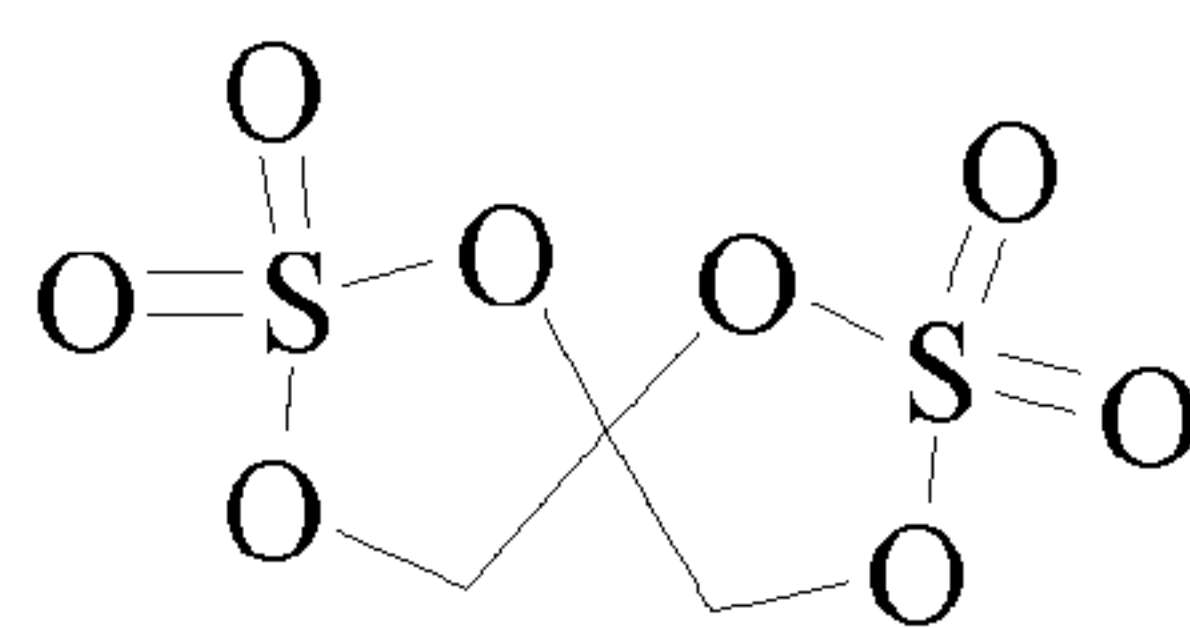


10 4、根据权利要求 1 所述的一种高温型锂二次电池电解液，其特征在于，所述双环状硫酸酯化合物选自化学式 2a 至化学式 2h 中的至少一种。

[式 2a]

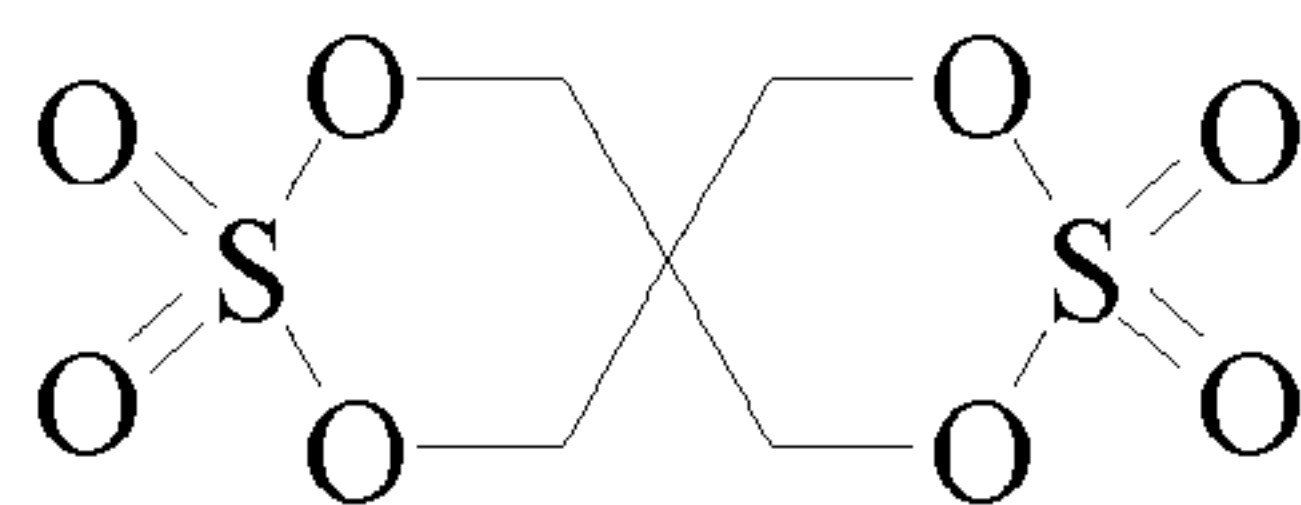


[式 2b]

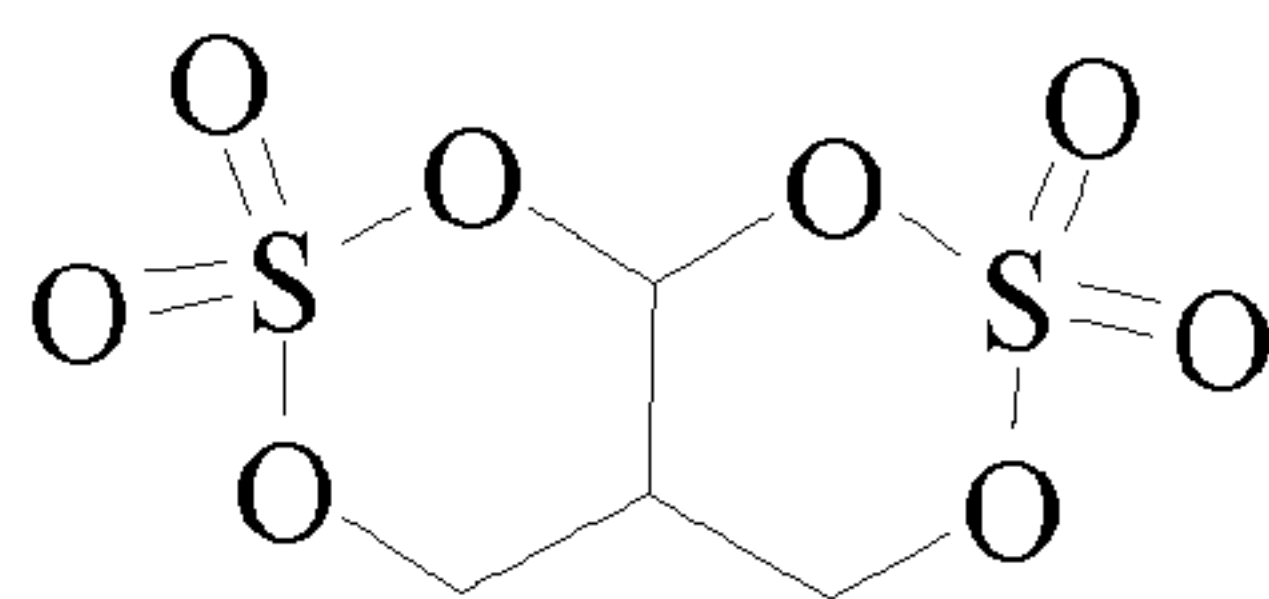


15

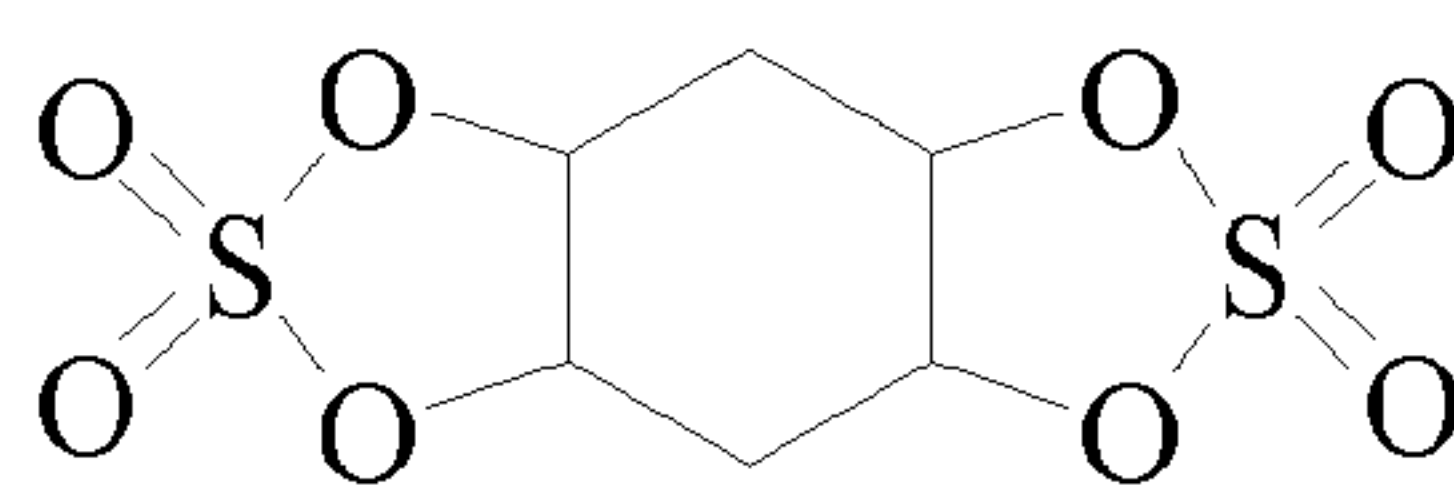
[式 2c]



[式 2d]

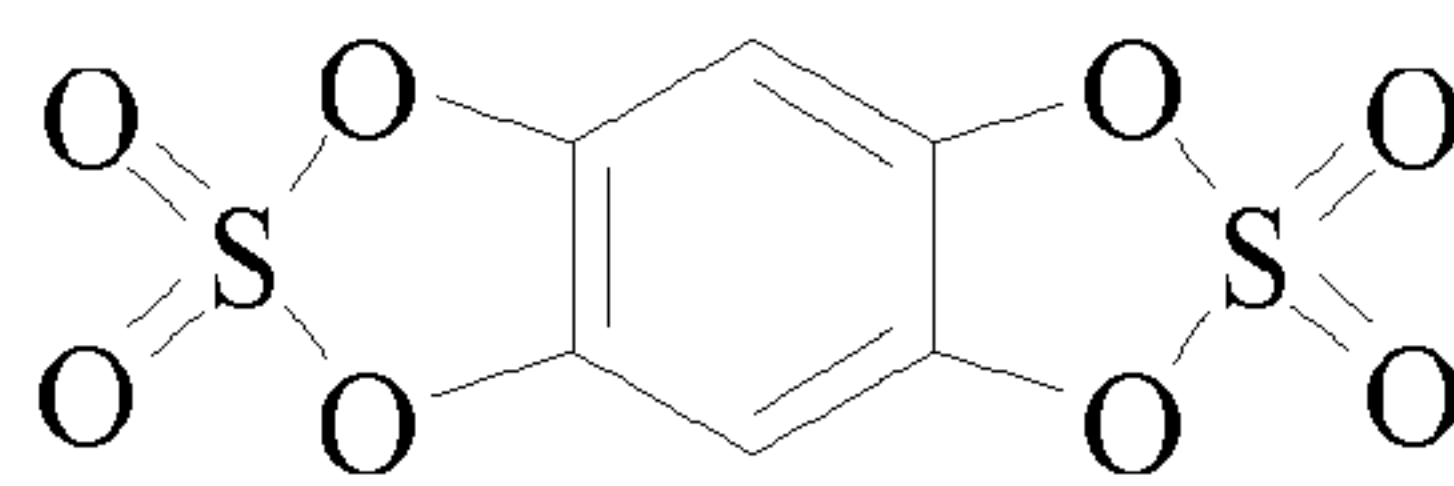


[式 2e]

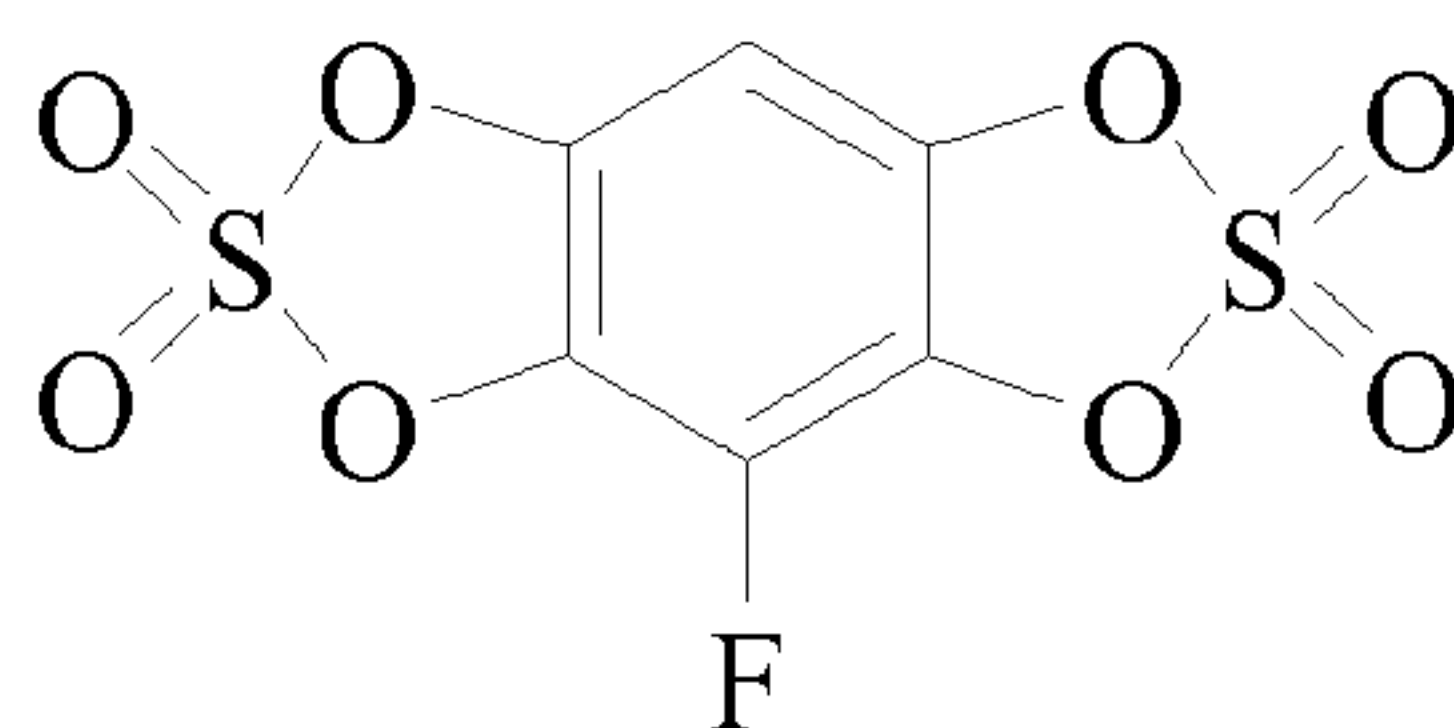


5

[式 2f]

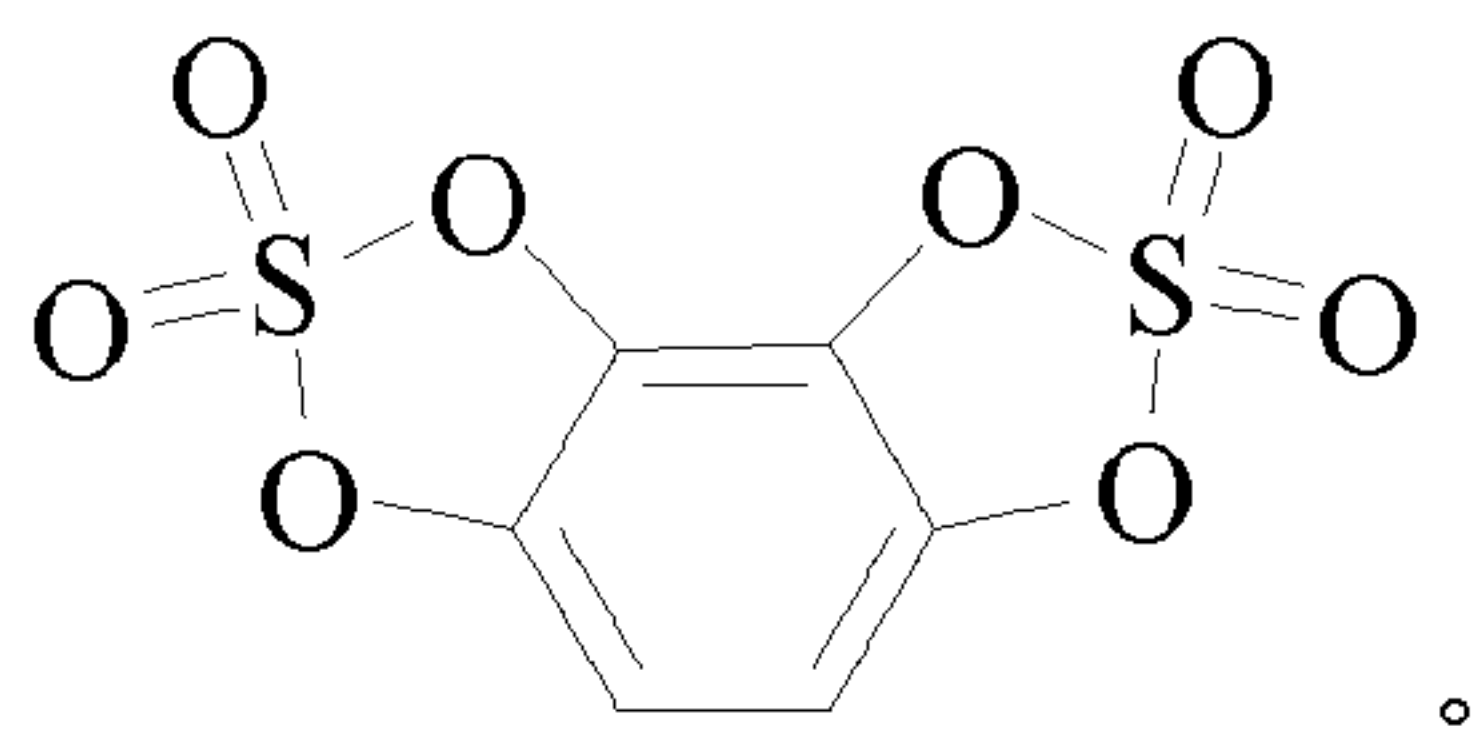


[式 2g]



10

[式 2h]



5、根据权利要求 1 所述的一种高温型锂二次电池电解液，其特征在于，所述二异氰酸酯类化合物的重量是所述电解液总重量的 0.03%~3%。

6、根据权利要求 5 所述的一种高温型锂二次电池电解液，其特征在于，所述二异氰酸酯类化合物的重量是所述电解液总重量的 0.03%~1%。

7、根据权利要求 1 所述的一种高温型锂二次电池电解液，其特征在于，所述双环状硫酸酯类化合物的重量是所述电解液总重量的 0.1%~5%。

8、根据权利要求6所述的一种高温型锂二次电池电解液，其特征在于，所述双环状硫酸酯类化合物的重量是所述电解液总重量的0.1%~3%。

9、根据权利要求1所述的一种高温型锂二次电池电解液，其特征在于，所述非水溶剂由环状化合物和线性化合物组成；所述非水溶剂占电解液总重的10%~90%。

5 所述环状化合物为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯、环丁砜和氟代碳酸乙烯酯中的至少一种；

所述线型化合物为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、乙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚和2,2-二氟乙基乙酸酯中的至少一种；所述锂盐为LiPF₆、LiAsF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiB(C₂O₄)₂、LiBF₂C₂O₄、
10 LiN(SO₂F)₂、LiN(SO₂CF₃)₂、LiPO₂F₂、LiPF₂(C₂O₄)₂和LiPF₄C₂O₄中的至少一种；所述锂盐占电解液总重的8~20%。

10、一种高温型锂二次电池，其特征在于，所述锂二次电池由正极，负极，设置在所述正、负极之间的隔膜和权利要求1至9任一所述的种高温型锂二次电池电解液组成。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/117528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/0567(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) WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 锂, 电解液, 添加剂, 异氰酸, 环, 硫酸, 酯, lithium, electrolyte, additive, +isocyan+, cyclic, sulfate		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110931869 A (GUANGZHOU TINCI MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 27 March 2020 (2020-03-27) claims 1-10	1-10
Y	CN 103339784 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 02 October 2013 (2013-10-02) description paragraphs 24-32, 44, 53, 71-75, 87, 131-209, 503	1-10
Y	CN 106252710 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 21 December 2016 (2016-12-21) description paragraphs 15-38, 60	1-10
Y	CN 109755636 A (SHANSHAN ADVANCED MATERIALS (QUZHOU) CO., LTD.) 14 May 2019 (2019-05-14) description paragraphs 5-11, 66	1-10
Y	CN 107851847 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 27 March 2018 (2018-03-27) description paragraphs 90, 122-125	1-10
A	CN 101373848 A (TOSHIBA K.K.) 25 February 2009 (2009-02-25) entire document	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 11 November 2020		Date of mailing of the international search report 21 December 2020
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088 China		Authorized officer
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/117528

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2011091768 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 21 April 2011 (2011-04-21) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/117528

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110931869	A	27 March 2020	None			
CN	103339784	A	02 October 2013	KR	101690843	B1	28 December 2016
				KR	20140040284	A	02 April 2014
				EP	2672561	A4	07 June 2017
				CN	103811815	A	21 May 2014
				US	9653753	B2	16 May 2017
				EP	2672561	B1	17 April 2019
				WO	2012105404	A1	09 August 2012
				CN	109148953	A	04 January 2019
				KR	20140036148	A	25 March 2014
				EP	2672561	A1	11 December 2013
				US	2013316229	A1	28 November 2013
				JP	2013051202	A	14 March 2013
				JP	2012178339	A	13 September 2012
				JP	5962028	B2	03 August 2016
				JP	6098062	B2	22 March 2017
CN	106252710	A	21 December 2016	US	2016359196	A1	08 December 2016
				KR	20160144123	A	16 December 2016
				US	2019067741	A1	28 February 2019
				US	10141608	B2	27 November 2018
CN	109755636	A	14 May 2019	None			
CN	107851847	A	27 March 2018	JP	6098684	B2	22 March 2017
				JP	2017037808	A	16 February 2017
				US	2020212485	A1	02 July 2020
				EP	3333962	A4	13 June 2018
				KR	20180038038	A	13 April 2018
				WO	2017026181	A1	16 February 2017
				EP	3333962	A1	13 June 2018
				KR	102016047	B1	29 August 2019
				EP	3333962	B1	07 October 2020
CN	101373848	A	25 February 2009	JP	2009054319	A	12 March 2009
				US	8728670	B2	20 May 2014
				JP	2013080714	A	02 May 2013
				US	2009061303	A1	05 March 2009
				JP	5319899	B2	16 October 2013
				CN	104953174	A	30 September 2015
US	2011091768	A1	21 April 2011	US	2014127590	A1	08 May 2014
				EP	2190054	A4	25 March 2015
				KR	20100057612	A	31 May 2010
				JP	5446183	B2	19 March 2014
				EP	2190054	B1	26 October 2016
				WO	2009035054	A1	19 March 2009
				JP	2009087934	A	23 April 2009
				KR	101577466	B1	14 December 2015
				EP	2190054	A1	26 May 2010

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/117528

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 10/0567(2010.01) i</p> <p>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</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 锂, 电解液, 添加剂, 异氰酸, 环, 硫酸, 酯, lithium, electrolyte, additive, +isocyan+, cyclic, sulfate</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 110931869 A (广州天赐高新材料股份有限公司) 2020年 3月 27日 (2020 - 03 - 27) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103339784 A (三菱化学株式会社) 2013年 10月 2日 (2013 - 10 - 02) 说明书第24-32、44、53、71-75、87、131-209、503段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106252710 A (SK新技术株式会社) 2016年 12月 21日 (2016 - 12 - 21) 说明书第15-38、60段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 109755636 A (杉杉新材料衢州有限公司) 2019年 5月 14日 (2019 - 05 - 14) 说明书第5-11、66段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107851847 A (中央硝子株式会社) 2018年 3月 27日 (2018 - 03 - 27) 说明书第90、122-125段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101373848 A (株式会社东芝) 2009年 2月 25日 (2009 - 02 - 25) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2011091768 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 2011年 4月 21日 (2011 - 04 - 21) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 110931869 A (广州天赐高新材料股份有限公司) 2020年 3月 27日 (2020 - 03 - 27) 权利要求1-10	1-10	Y	CN 103339784 A (三菱化学株式会社) 2013年 10月 2日 (2013 - 10 - 02) 说明书第24-32、44、53、71-75、87、131-209、503段	1-10	Y	CN 106252710 A (SK新技术株式会社) 2016年 12月 21日 (2016 - 12 - 21) 说明书第15-38、60段	1-10	Y	CN 109755636 A (杉杉新材料衢州有限公司) 2019年 5月 14日 (2019 - 05 - 14) 说明书第5-11、66段	1-10	Y	CN 107851847 A (中央硝子株式会社) 2018年 3月 27日 (2018 - 03 - 27) 说明书第90、122-125段	1-10	A	CN 101373848 A (株式会社东芝) 2009年 2月 25日 (2009 - 02 - 25) 全文	1-10	A	US 2011091768 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 2011年 4月 21日 (2011 - 04 - 21) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 110931869 A (广州天赐高新材料股份有限公司) 2020年 3月 27日 (2020 - 03 - 27) 权利要求1-10	1-10																								
Y	CN 103339784 A (三菱化学株式会社) 2013年 10月 2日 (2013 - 10 - 02) 说明书第24-32、44、53、71-75、87、131-209、503段	1-10																								
Y	CN 106252710 A (SK新技术株式会社) 2016年 12月 21日 (2016 - 12 - 21) 说明书第15-38、60段	1-10																								
Y	CN 109755636 A (杉杉新材料衢州有限公司) 2019年 5月 14日 (2019 - 05 - 14) 说明书第5-11、66段	1-10																								
Y	CN 107851847 A (中央硝子株式会社) 2018年 3月 27日 (2018 - 03 - 27) 说明书第90、122-125段	1-10																								
A	CN 101373848 A (株式会社东芝) 2009年 2月 25日 (2009 - 02 - 25) 全文	1-10																								
A	US 2011091768 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 2011年 4月 21日 (2011 - 04 - 21) 全文	1-10																								
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2020年 11月 11日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2020年 12月 21日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>姜峰</p> <p>电话号码 86-(10)-53961285</p>																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/117528

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	110931869	A	2020年 3月 27日	无			
CN	103339784	A	2013年 10月 2日	KR	101690843	B1	2016年 12月 28日
				KR	20140040284	A	2014年 4月 2日
				EP	2672561	A4	2017年 6月 7日
				CN	103811815	A	2014年 5月 21日
				US	9653753	B2	2017年 5月 16日
				EP	2672561	B1	2019年 4月 17日
				WO	2012105404	A1	2012年 8月 9日
				CN	109148953	A	2019年 1月 4日
				KR	20140036148	A	2014年 3月 25日
				EP	2672561	A1	2013年 12月 11日
				US	2013316229	A1	2013年 11月 28日
				JP	2013051202	A	2013年 3月 14日
				JP	2012178339	A	2012年 9月 13日
				JP	5962028	B2	2016年 8月 3日
				JP	6098062	B2	2017年 3月 22日
CN	106252710	A	2016年 12月 21日	US	2016359196	A1	2016年 12月 8日
				KR	20160144123	A	2016年 12月 16日
				US	2019067741	A1	2019年 2月 28日
				US	10141608	B2	2018年 11月 27日
CN	109755636	A	2019年 5月 14日	无			
CN	107851847	A	2018年 3月 27日	JP	6098684	B2	2017年 3月 22日
				JP	2017037808	A	2017年 2月 16日
				US	2020212485	A1	2020年 7月 2日
				EP	3333962	A4	2018年 6月 13日
				KR	20180038038	A	2018年 4月 13日
				WO	2017026181	A1	2017年 2月 16日
				EP	3333962	A1	2018年 6月 13日
				KR	102016047	B1	2019年 8月 29日
				EP	3333962	B1	2020年 10月 7日
CN	101373848	A	2009年 2月 25日	JP	2009054319	A	2009年 3月 12日
				US	8728670	B2	2014年 5月 20日
				JP	2013080714	A	2013年 5月 2日
				US	2009061303	A1	2009年 3月 5日
				JP	5319899	B2	2013年 10月 16日
				CN	104953174	A	2015年 9月 30日
US	2011091768	A1	2011年 4月 21日	US	2014127590	A1	2014年 5月 8日
				EP	2190054	A4	2015年 3月 25日
				KR	20100057612	A	2010年 5月 31日
				JP	5446183	B2	2014年 3月 19日
				EP	2190054	B1	2016年 10月 26日
				WO	2009035054	A1	2009年 3月 19日
				JP	2009087934	A	2009年 4月 23日
				KR	101577466	B1	2015年 12月 14日
				EP	2190054	A1	2010年 5月 26日