

(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 6 月 21 日 (21.06.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/107745 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01) **H01M 10/0525** (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/093377

(22) 国际申请日: 2017 年 7 月 18 日 (18.07.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201611154302.X 2016 年 12 月 14 日 (14.12.2016) 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: 周晓崇 (ZHOU, Xiaochong); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。 韩昌隆 (HAN, Changlong); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。 朱建伟 (ZHU, Jianwei); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。 刘继琼 (LIU, Jiqiong); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。 郇凤 (HUAN, Feng); 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: 北京五洲洋和知识产权代理事务所 (普通合伙) (BEIJING WUZHOUYANGHE & PARTNERS); 中国北京市北京市西城区阜成门外大街 2 号 A1908 张向琨, Beijing 100037 (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: ELECTROLYTE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 发明名称: 电解液及锂二次电池

(57) Abstract: Provided are an electrolyte and a lithium secondary battery. The electrolyte comprises an organic solvent, a lithium salt dissolved in the organic solvent, and an additive. The lithium salt comprises a lithium salt of a nitrogen-containing aromatic heterocycle derivative. The additive comprises a fluorocyclic carbonate and a fluorophosphate salt and/or a cyclic phosphazene compound. The electrolyte of the present invention has a higher storage stability, can significantly improve cycling performance of a lithium secondary battery at normal and high temperatures, and can improve storage performance of the lithium secondary battery at a high temperature. Moreover, the lithium secondary battery has a lower internal resistance.

(57) 摘要: 本发明提供一种电解液及锂二次电池。所述电解液包括: 有机溶剂; 锂盐, 溶解于有机溶剂中; 以及添加剂。所述锂盐包括含氮芳杂环衍生物锂盐。所述添加剂包括: 氟代环状碳酸酯; 以及氟代磷酸盐和/或环磷腈化合物。本发明的电解液具有较高的存储稳定性, 并能显著改善锂二次电池的常温和高温循环性能以及高温存储性能, 且锂二次电池具有较低的内阻。



WO 2018/107745 A1

说明书

电解液及锂二次电池

5 技术领域

本发明涉及电池技术领域，特别地涉及一种电解液及锂二次电池。

背景技术

随着化石能源的日益枯竭及环境污染的压力越来越大，汽车行业迫切需要一种新型能源为其提供驱动，锂离子二次电池由于具有能量密度高、无记忆效应、工作电压高等特点脱颖而出，使其当前成为新能源汽车的首选方案。

随着汽车行业对续航里程的要求不断提高，对动力锂离子二次电池的能量密度要求越来越高，随着高电压正极材料、高镍正极材料、高容量石墨负极材料和硅碳负极材料的引入，要求锂离子二次电池同时具有以下性能：高的功率性能、长的循环寿命以及长的存储寿命。其中，电解液与正负极之间的相互作用对这些性能具有很大影响，尤其当使用硅碳材料时，为改善循环性能，通常在电解液中大量使用氟代碳酸乙烯酯（FEC），而 FEC 的使用会恶化锂离子二次电池的高温存储后的体积膨胀率，不能满足电动汽车对锂离子二次电池性能可靠性的要求。因此有必要提供一种具有良好综合性能的电解液锂离子二次电池。

发明内容

鉴于背景技术中存在的问题，本发明的目的在于提供一种电解液及锂二次电池，所述电解液具有较高的存储稳定性，并能显著改善锂二次电池的常温和高温循环性能以及高温存储性能，且锂二次电池具有较低的内阻。

为了达到上述目的，在本发明的一方面，本发明提供了一种电解液，其包括：有机溶剂；锂盐，溶解于有机溶剂中；以及添加剂。所述锂盐包括含氮芳杂环衍生物锂盐。所述添加剂包括：氟代环状碳酸酯；以及氟代磷酸盐和/或环磷腈化合物。

在本发明的另一方面，本发明提供了一种锂二次电池，其包括根据本发

明一方面所述的电解液。

相对于现有技术，本发明的有益效果为：

本发明的电解液具有较高的存储稳定性，并能显著改善锂二次电池的常温和高温循环性能以及高温存储性能，且锂二次电池具有较低的内阻。

5

具体实施方式

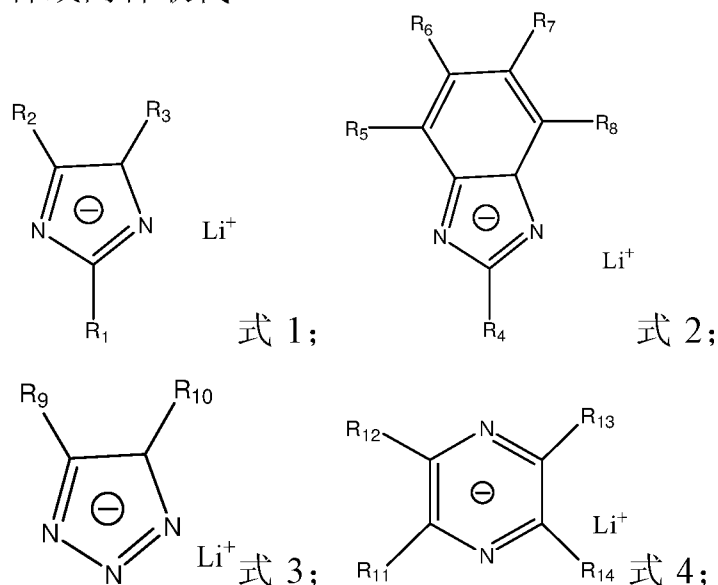
下面详细说明根据本发明的电解液及锂二次电池。

首先说明根据本发明第一方面的电解液。

10 根据本发明第一方面的电解液包括：有机溶剂；锂盐，溶解于有机溶剂中；以及添加剂。所述锂盐包括含氮芳杂环衍生物锂盐。所述添加剂包括：氟代环状碳酸酯；以及氟代磷酸盐和/或环磷腈化合物。

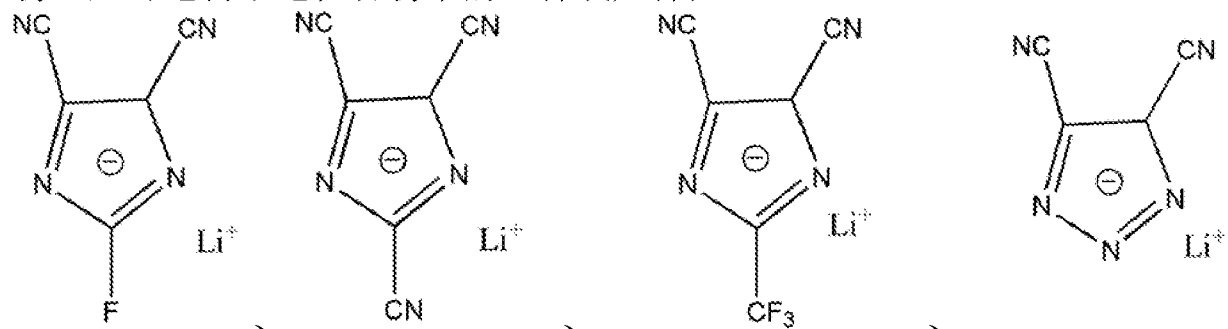
在根据本发明第一方面所述的电解液中，氟代环状碳酸酯应用于电解液中可以有效改善锂二次电池的循环性能，但是会使得锂二次电池的高温存储产气恶化。含氮芳杂环衍生物锂盐具有高的热稳定性，同时其氧化电位低可在正极表面氧化形成钝化膜，抑制电解液在正极表面的分解，因此能够有效提高电解液的存储稳定性，抑制锂二次电池的高温存储产气，但含氮芳杂环衍生物锂盐的引入会使得锂二次电池的低温下的内阻大幅增加。氟代磷酸盐可改善正极活性材料的稳定性，降低对电解液的氧化活性，从而有效改善锂
15 二次电池的循环性能并抑制其高温存储产气；同时，氟代磷酸盐还能降低正极电化学反应的阻抗，改善正极的动力学性能，降低锂二次电池低温下的内阻。环磷腈化合物分解产生多磷酸盐成分可以嵌入在负极表面形成的 SEI 膜中，从而有效降低负极表面的阻抗；此外，环磷腈化合物还可以吸收电解液中的氢氟酸，减轻氢氟酸对正负极钝化膜的腐蚀，抑制锂二次电池的高温存
20 储产气。当电解液中同时含有上述物质时，氟代环状碳酸酯带来的高温存储产气性能的恶化可通过引入具有高热稳定性的含氮芳杂环衍生物锂盐以及氟代磷酸盐和/或环磷腈化合物来改善，各物质在成膜过程中相互作用并诱导形成稳定的界面膜，从而明显改善锂离子二次电池的循环性能并抑制高温存储产气，同时氟代磷酸盐和/或环磷腈化合物还可以降低含氮芳杂环衍生物锂
25 盐带来的高内阻。
30

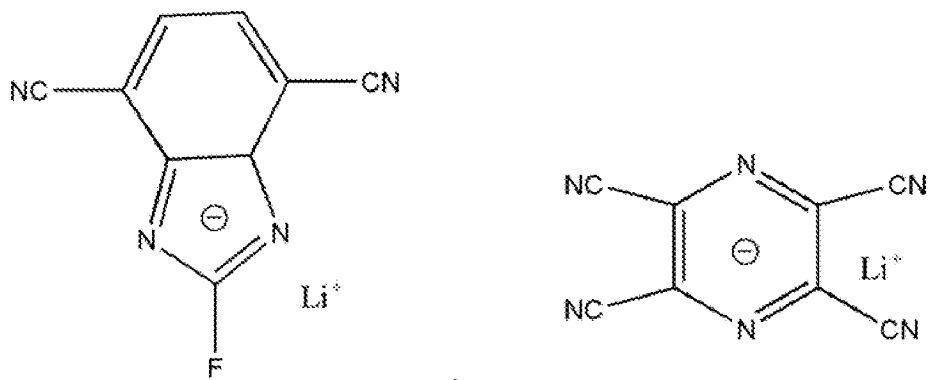
在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述含氮芳杂环衍生物锂盐可
 选自下述式 1、式 2、式 3 以及式 4 所示的化合物中的一种或几种。其中，
 $R_1 \sim R_{14}$ 各自独立地选自 H、F、氰基、碳原子数为 1~10 的烷基、碳原子数为
 2~10 的烯基、碳原子数为 6~12 的芳基中的一种，烷基、烯基、芳基还可被
 5 F、氰基中的一种或两种取代。



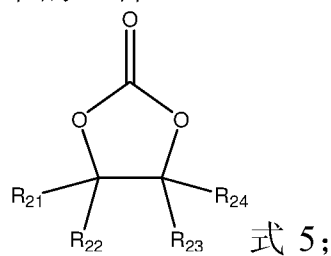
在根据本发明第一方面所述的电解液中，优选地， R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、
 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 各自独立地选自 H、氰基、被氰基取代的
 10 碳原子数为 1~10 的烷基、被氰基取代的碳原子数为 2~10 的烯基、被氰基取
 代的碳原子数为 6~12 的芳基中的一种； R_1 、 R_4 各自独立地选自 F、氰基、
 被 F 取代的碳原子数为 1~10 的烷基、被 F 取代的碳原子数为 2~10 的烯基、
 被 F 取代的碳原子数为 6~12 的芳基中的一种。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，具体地，所述含氮芳杂环衍生
 15 物锂盐可选自下述化合物中的一种或几种；



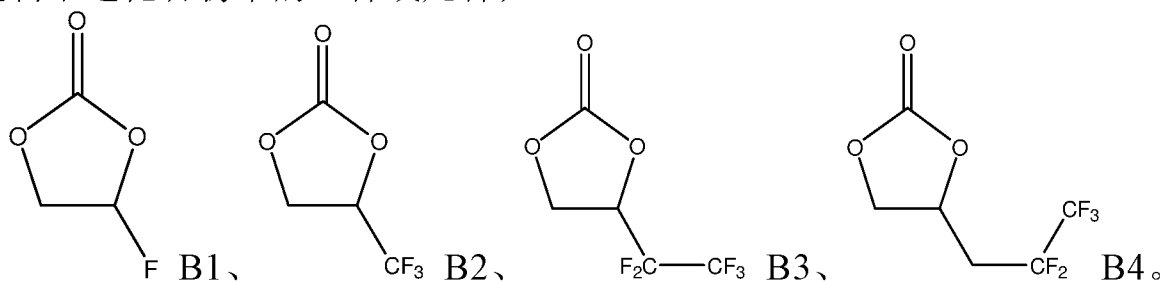


在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述氟代环状碳酸酯可选自下述式 5 所示的化合物中的一种或几种。其中， R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 各自独立地选自 H、F、碳原子数为 1~20 的氟代烷基、碳原子数为 2~20 的氟代烯基、碳原子数为 6~20 的氟代芳基中的一种。



在根据本发明第一方面所述的电解液中，优选地，在式 5 中， R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 各自独立地选自 H、F、碳原子数为 1~10 的氟代烷基、碳原子数为 2~10 的氟代烯基、碳原子数为 6~10 的氟代芳基中的一种。

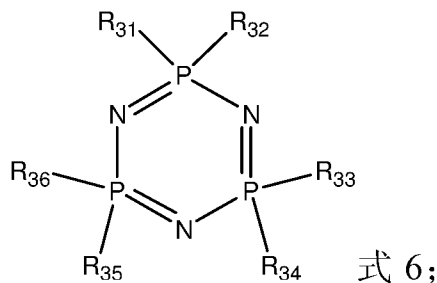
在根据本发明第一方面所述的电解液中，具体地，所述氟代环状碳酸酯可选自下述化合物中的一种或几种；



在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述氟代磷酸盐选自 LiPO_2F_2 (标记为 C1)、 LiPOF_4 (标记为 C2) 中的一种或两种。

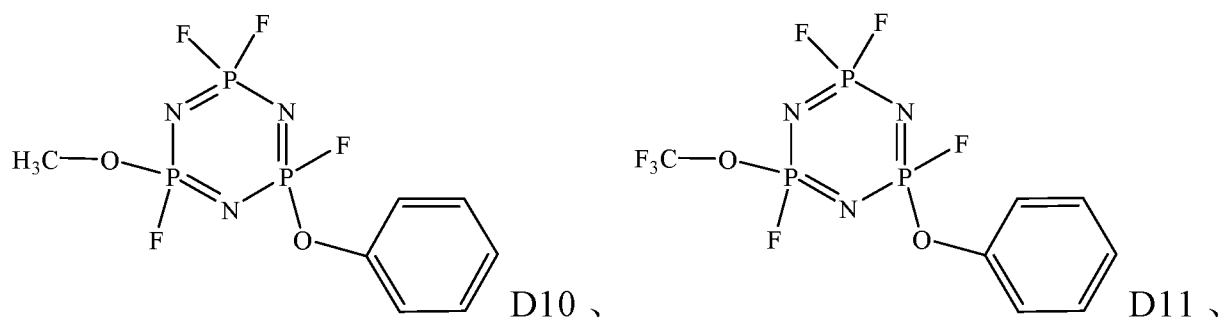
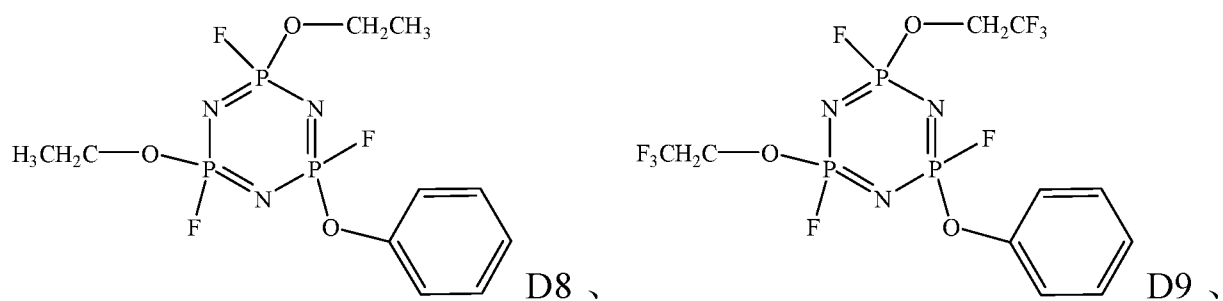
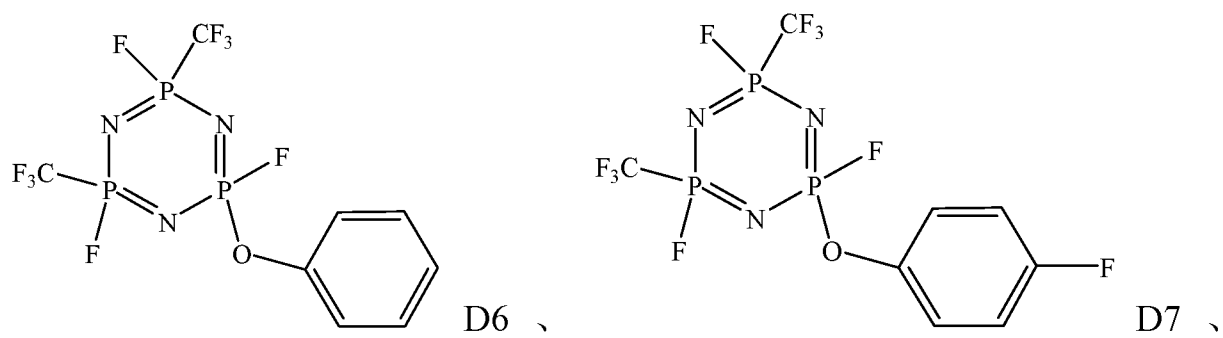
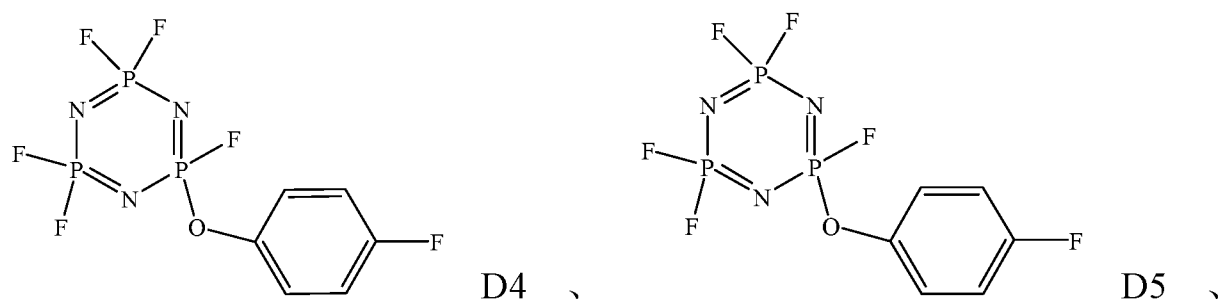
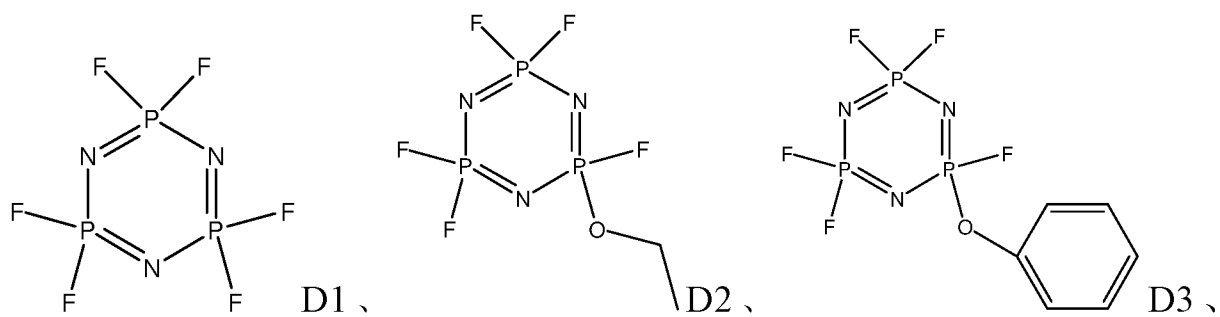
在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述环磷腈化合物可选自下述式 6 所示的化合物中的一种或几种。其中， R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 各

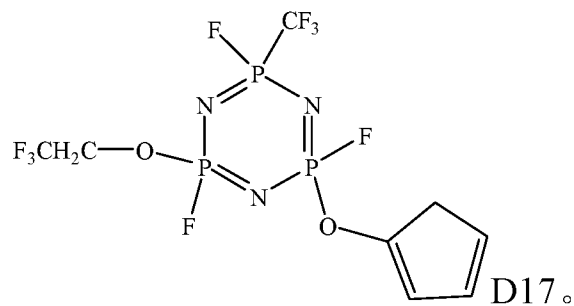
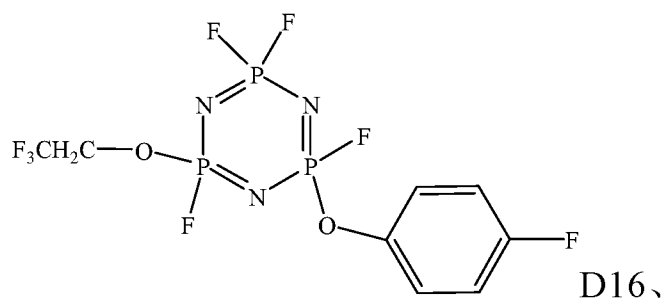
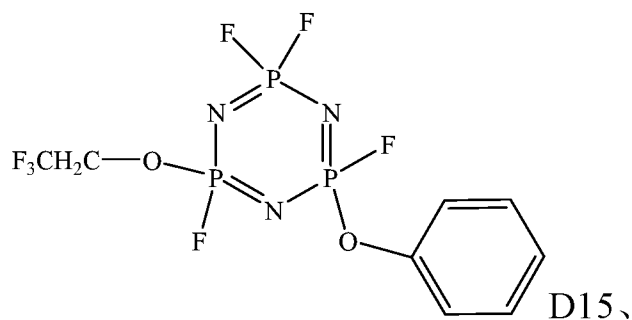
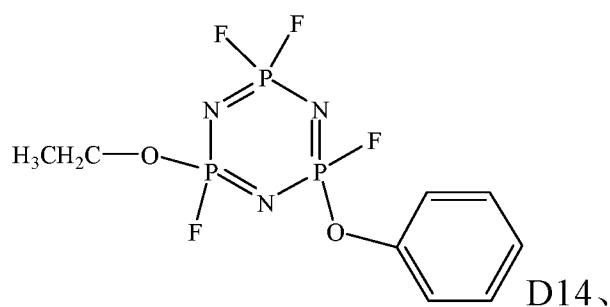
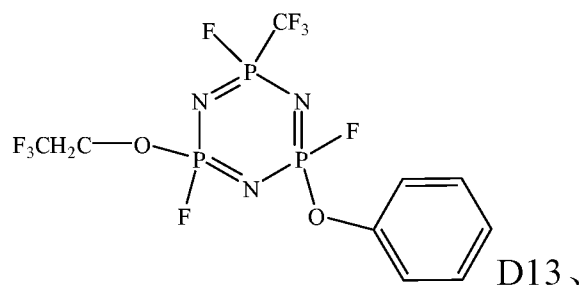
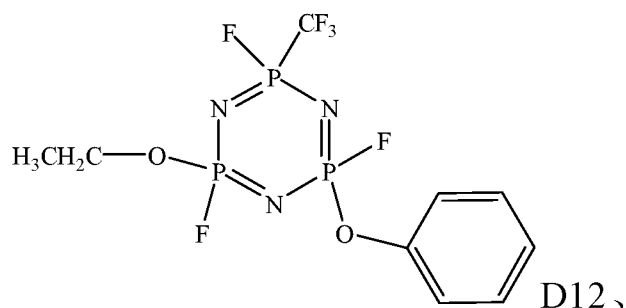
自独立地选自 H、F、Cl、Br、碳原子数为 1~20 的烷基、碳原子数为 2~20 的烯基、碳原子数为 6~20 的芳基、碳原子数为 1~20 的卤代烷基、碳原子数为 2~20 的卤代烯基、碳原子数为 6~20 的卤代芳基、碳原子数为 1~20 的烷氧基、碳原子数为 2~20 的烯氧基、碳原子数为 6~20 的芳氧基、碳原子数为 1~20 的卤代烷氧基、碳原子数为 2~20 的卤代烯氧基、碳原子数为 6~20 的卤代芳氧基中的一种；且在 R₃₁、R₃₃、R₃₅ 中至少有一个选自碳原子数为 1~20 的烷氧基、碳原子数为 2~20 的烯氧基、碳原子数为 6~20 的芳氧基、碳原子数为 1~20 的卤代烷氧基、碳原子数为 2~20 的卤代烯氧基、碳原子数为 6~20 的卤代芳氧基中的一种，在 R₃₂、R₃₄、R₃₆ 中至少有两个各自独立地选自 F、Cl、Br 中的一种。



在根据本发明第一方面所述的电解液中，优选地，在式 6 中，R₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₃₅、R₃₆ 各自独立地选自 H、F、Cl、Br、碳原子数为 1~10 的烷基、碳原子数为 2~10 的烯基、碳原子数为 6~10 的芳基、碳原子数为 1~10 的卤代烷基、碳原子数为 2~10 的卤代烯基、碳原子数为 6~10 的卤代芳基、碳原子数为 1~10 的烷氧基、碳原子数为 2~10 的烯氧基、碳原子数为 6~10 的芳氧基、碳原子数为 1~10 的卤代烷氧基、碳原子数为 2~10 的卤代烯氧基、碳原子数为 6~10 的卤代芳氧基中的一种；且在 R₃₂、R₃₄、R₃₆ 中至少有一个选自碳原子数为 1~10 的烷氧基、碳原子数为 2~10 的烯氧基、碳原子数为 6~10 的芳氧基、碳原子数为 1~10 的卤代烷氧基、碳原子数为 2~10 的卤代烯氧基、碳原子数为 6~10 的卤代芳氧基中的一种，在 R₃₁、R₃₃、R₃₅ 中至少有两个各自独立地选自 F、Cl、Br 中的一种。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述环磷腈化合物可选自下述化合物中的一种或几种；





在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述含氮芳杂环衍生物锂盐的
5 浓度可为 0.01M~0.8M。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述锂盐可仅包括含氮芳杂环
衍生物锂盐。或者除了含氮芳杂环衍生物锂盐外，所述锂盐还可包括 LiPF_6 、
 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ （简写为 LiFSI ）、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ （简写为
 LiBOB ）、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ （简写为 LiDFOB ）、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{RF})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{RF})$
10 中的一种或几种。优选地，所述锂盐还可包括 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、
 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 中的一种或几种。进一步优选地，
所述锂盐还可包括 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 中的一种或几种。其中，
RF 表示为 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ，n 为 1~10 内的整数，优选地，RF 可为 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 或
 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。其中，所述混合锂盐的总浓度可为 0.6M~1.8M。

15 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述氟代环状碳酸酯的含量可
为所述电解液的总重量的 0.01%~30%。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，当所述添加剂包括氟代环状碳酸酯或者包括氟代磷酸盐和环磷腈化合物的混合物时，所述氟代磷酸盐的含量可为所述电解液的总重量的 0.01%~2.5%。

5 在根据本发明第一方面所述的电解液中，当所述添加剂包括环磷腈化合物或者包括环磷腈化合物和氟代磷酸盐的混合物时，所述环磷腈化合物的含量可为所述电解液的总重量的 0.01%~10%。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述添加剂还可包括含硫氧双键的环状酯、含碳-碳不饱和键的环状碳酸酯中的一种或几种。具体地，所述添加剂还可包括 1,3-丙烷磺酸内酯（PS）、硫酸乙烯酯（DTD）、碳酸亚乙
10 烯酯（VC）中的一种或几种。其中，1,3-丙烷磺酸内酯、硫酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯的含量可分别为所述电解液的总重量的 0.01%~5%。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述有机溶剂的具体种类可根据实际需求进行选择，特别的，选用非水有机溶剂，其中非水有机溶剂可以为任意种类，根据实际需求进行选择。例如，可选用碳原子数为 1~8、且含有至少一个酯基的化合物作为有机溶剂。进一步地，所述有机溶剂可包括任
15 意种类的碳酸酯或羧酸酯，例如环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯或链状羧酸酯。所述有机溶剂还可包括碳酸酯的卤代化合物。具体地，所述有机溶剂可选自碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸戊烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯（EMC）、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、
20 碳酸乙丙酯、1,4-丁内酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯以及丁酸乙酯中的一种或几种。当然并不仅仅局限于上述所提到的具体的化合物，也可以是上述具体的化合物的卤代物。

其次说明根据本发明第二方面的锂二次电池，其包括根据本发明第一方面
25 面所述的电解液。

根据本发明第二方面所述的锂二次电池可为锂离子二次电池或锂金属二次电池。

根据本发明第二方面所述的锂二次电池还可包括：含有正极活性材料的正极片、含有负极活性材料负极片以及隔离膜等。

30 在所述锂二次电池中，所述正极活性材料、负极活性材料的具体种类均

不受到具体的限制，可根据需求进行选择。特别的，所述正极活性材料可选自钴酸锂和镍钴锰酸锂三元材料中的一种或几种；所述负极活性材料可选自石墨、硅、硅氧化物、硅碳材料中的一种或几种，其中，硅可选自硅纳米颗粒、硅纳米线、硅纳米管、硅薄膜、3D 多孔结构硅以及中空多孔硅的一种或几种，但并不局限于上述所举出的硅。所述负极片还可使用锂金属或锂金属合金。

在所述锂二次电池中，所述隔离膜的具体种类并不受到具体的限制，可选用任何常规隔离膜材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯以及上述聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯的多层复合膜，但并不限于上述所举出的材料。

需要说明的是，本发明提供的锂二次电池的制备方法在本领域中是公知的，可以按现有的锂二次电池制备方法制造本发明所提供的锂二次电池。

下面结合实施例，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，本发明选择了软包装锂离子二次电池进行相关的测试。

在实施例和对比例中所使用到的试剂、材料以及仪器如没有特殊的说明，均可商购获得。

实施例 1-24 以及对比例 1-6 中的锂离子二次电池均按照下述方法进行制备。

(1) 正极片的制备

将正极活性材料镍钴锰酸锂（NCM333）、粘结剂聚偏氟乙烯、导电剂乙炔黑按照重量比 98:1:1 进行混合，加入到溶剂 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中，在真空搅拌机作用下搅拌至体系成均一透明状，获得正极浆料；将正极浆料均匀涂覆于厚度为 12 μ m 的集流体铝箔上；将铝箔在室温晾干后转移至 120 $^{\circ}$ C 烘箱干燥 1h，然后经过冷压、分切，得到正极片。

(2) 负极片的制备

将负极活性材料硅碳材料、导电剂导电碳黑、增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC）、粘结剂丁苯橡胶按照重量比 97:1:1:1 进行混合，加入到溶剂去离子水中，在真空搅拌机作用下获得负极浆料；将负极浆料均匀涂覆在厚度为

8 μ m 的集流体铜箔上；将铜箔在室温晾干后转移至 120℃烘箱干燥 1h，然后经过冷压、分切，得到负极片。

(3) 电解液的制备

在干燥房中，将已经精馏脱水纯化处理的 EC 和 EMC 混合均匀形成有机溶剂，将充分干燥的锂盐溶解于上述有机溶剂中，然后在有机溶剂中加入添加剂，混合均匀，即获得电解液。其中，锂盐的总浓度为 1mol/L，EC、EMC 的重量比为 3:7。在电解液中，各添加剂的含量为基于电解液的总重量计算得到的重量百分含量。

(4) 锂离子二次电池的制备

将分切好的正极片和负极片、以及隔离膜（16 μ m 厚的聚丙烯膜，型号为 A273，由 Celgard 公司提供）按顺序叠好，使隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到裸电芯；将裸电芯置于外包装箔中，将上述制备好的电解液注入到干燥后的电芯中，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，获得锂离子二次电池。

表 1 对比例 1-6 和实施例 1-24 的电解液参数

	锂盐				添加剂 1		添加剂 2		添加剂 3		PS	VC	DTD
	种类	含量 /M	种类	含量 /M	种类	含量	种类	含量	种类	含量	含量	含量	含量
对比例 1	LiPF ₆	1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
对比例 2	LiPF ₆	1	/	/	B1	15%	/	/	/	/	/	/	/
对比例 3	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B1	15%	/	/	/	/	/	/	/
对比例 4	LiPF ₆	1	/	/	/	/	/	/	/	/	1%	1%	0.5%
对比例 5	LiPF ₆	1	/	/	B1	15%	/	/	/	/	1%	1%	0.5%
对比例 6	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B1	15%	/	/	/	/	1%	1%	0.5%
实施例 1	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B1	15%	C1	1%	/	/	/	/	/
实施例 2	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B1	15%	/	/	D2	2%	/	/	/
实施例 3	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B1	15%	C1	1%	D2	2%	/	/	/
实施例 4	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B1	15%	C1	1%	/	/	1%	1%	0.5%
实施例 5	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B1	15%	/	/	D2	2%	1%	1%	0.5%

实施例 6	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B1	15%	C1	1%	D2	2%	1%	1%	0.5%
实施例 7	LiPF ₆	1	A3	0.01	B1	15%	C1	1%	D2	2%	1%	1%	0.5%
实施例 8	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B1	1%	C1	1%	D2	2%	1%	1%	0.5%
实施例 9	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B1	30%	C1	1%	D2	2%	1%	1%	0.5%
实施例 10	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B1	15%	C1	0.01%	D2	2%	1%	1%	0.5%
实施例 11	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B1	15%	C1	2.5%	D2	2%	1%	1%	0.5%
实施例 12	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B1	15%	C1	1%	D2	0.5%	1%	1%	0.5%
实施例 13	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B1	15%	C1	1%	D2	10%	1%	1%	0.5%
实施例 14	LiPF ₆	0.2	A1	0.8	B1	15%	C1	1%	D2	2%	1%	1%	0.5%
实施例 15	LiPF ₆	0.2	A2	0.8	B1	15%	C1	1%	D2	2%	1%	1%	0.5%
实施例 16	LiPF ₆	0.2	A4	0.8	B1	15%	C1	1%	D2	2%	1%	1%	0.5%
实施例 17	LiPF ₆	0.2	A5	0.8	B1	15%	C1	1%	D2	2%	1%	1%	0.5%
实施例 18	LiPF ₆	0.2	A6	0.8	B1	15%	C1	1%	D2	2%	1%	1%	0.5%
实施例 19	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B2	15%	C1	1%	D2	2%	1%	1%	0.5%
实施例 20	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B3	15%	C1	1%	D2	2%	1%	1%	0.5%
实施例 21	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B4	15%	C1	1%	D2	2%	1%	1%	0.5%
实施例 22	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B1	15%	C2	1%	D2	2%	1%	1%	0.5%
实施例 23	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B1	15%	C1	1%	D1	2%	1%	1%	0.5%
实施例 24	LiPF ₆	0.2	A3	0.8	B1	15%	C1	1%	D3	2%	1%	1%	0.5%

接下来说明锂离子二次电池的性能测试。

(1) 锂离子二次电池-20℃直流放电电阻测试

在 25℃下，将锂离子二次电池静置 30min，之后以 1C 恒流充电至 4.2V，
 5 再在 4.2V 下恒压充电至电流 $\leq 0.05C$ ，并静置 5min，然后以 1C 恒流放电至 2.8V，记录实际放电容量 C_0 ，然后以 $1C_0$ 电流对锂离子二次电池充电 30min，调节锂离子二次电池的荷电状态为 50%SOC。将调节好荷电状态的锂离子二次电池转移至-20℃环境下静置 2h 以上，使锂离子二次电池内外部温度一

致，最后以 0.3C 恒流放电 10s，记录放电前后电压差，得到锂离子二次电池的直流放电电阻（DCR）。

（2）锂离子二次电池高温存储性能测试

- 在 25℃下，将锂离子二次电池静置 30min，之后以 1C 恒流充电至 4.2V，
5 再在 4.2V 下恒压充电至电流 $\leq 0.05C$ ，并静置 5min，然后在 60℃下储存 30 天后，测定锂离子二次电池的可逆容量保持率。

（3）锂离子二次电池的循环性能测试

- 分别在 25℃和 45℃下，将锂离子二次电池以 1C 恒流充电至 4.2V，然后以 4.2V 恒压充电至电流为 0.05C，再用 1C 恒流放电至 2.8V，此时为首次循环，
10 按照上述条件将锂离子二次电池进行多次循环，直至循环后的放电容量 $\leq$ 首次循环的放电容量的 80%，记录锂离子二次电池的循环圈数。

（4）锂离子二次电池高温存储产气性能测试

- 在 25℃下，将锂离子二次电池以 1C 恒流充电至 4.2V，再以 4.2V 恒压充电至电流为 0.05C，使其处于 4.2V 满充状态，然后将锂离子二次电池放在
15 70℃的高温炉中保持 10 天，记录存储 10 天后锂离子二次电池的体积膨胀率，
锂离子二次电池的体积膨胀率=（存储后体积/存储前体积-1） $\times 100\%$ 。

表 2 对比例 1-6 和实施例 1-24 的性能测试结果

	-20℃ DCR (mohm)	25℃循环圈 数	45℃循环圈 数	60℃存储 30 天后的 可逆容量保持率	70℃存储 10 天后 的体积膨胀率
对比例 1	384	170	280	82%	18%
对比例 2	418	520	330	83%	46%
对比例 3	442	620	380	83%	25%
对比例 4	400	250	300	84%	15%
对比例 5	425	600	350	85%	43%
对比例 6	452	723	400	85%	22%
实施例 1	356	810	623	85%	20%
实施例 2	406	790	637	88%	16%
实施例 3	405	860	665	91%	11%
实施例 4	365	870	635	86%	18%

实施例 5	418	850	650	89%	14%
实施例 6	410	920	674	93%	9%
实施例 7	398	896	565	89%	38%
实施例 8	405	423	368	94%	6%
实施例 9	433	932	435	88%	18%
实施例 10	440	915	668	92%	12%
实施例 11	405	926	680	92%	8%
实施例 12	415	915	655	88%	13%
实施例 13	402	898	623	93%	9%
实施例 14	423	912	658	90%	10%
实施例 15	418	908	658	91%	11%
实施例 16	421	893	642	89%	11%
实施例 17	414	897	651	89%	12%
实施例 18	434	895	625	87%	11%
实施例 19	434	850	622	90%	8%
实施例 20	423	867	659	90%	6%
实施例 21	419	864	653	89%	7%
实施例 22	398	899	665	93%	12%
实施例 23	418	889	680	91%	11%
实施例 24	423	892	677	90%	14%

从表 2 中可以看出,本发明的实施例 1-24 具有较高的循环圈数,且高温存储后的可逆容量保持率也较高,高温存储后的体积膨胀率以及低温下的内阻均较低。

- 5 在对比例 1-6 中,在电解液中引入添加剂 B1 可以明显改善锂离子二次电池的循环性能,但高温存储产气明显恶化。锂盐 A3 的引入明显改善了锂离子二次电池的高温存储产气,这是由于锂盐 A3 的热稳定性高,同时其氧化电位低可在正极表面氧化形成钝化膜,抑制电解液在正极表面的分解,因此可有效抑制锂离子二次电池的高温存储产气,但锂盐 A3 的引入使得锂离子二次电池的 DCR 大幅增加。
- 10

实施例 1 中引入添加剂 C1, 其可改善正极活性材料的稳定性, 降低对电解液的氧化活性, 从而有效提高锂离子二次电池的循环圈数并抑制锂离子二次电池的高温存储产气; 同时, 添加剂 C1 还能降低正极电化学反应的阻抗, 改善正极的动力学性能, 因此锂离子二次电池的 DCR 得到了明显的降低。

5 实施例 2 中引入添加剂 D2, 其可以吸收电解液中的氢氟酸, 减轻氢氟酸对正负极钝化膜的腐蚀, 有效抑制锂离子二次电池的高温存储产气, 同时添加剂 D2 分解产生多磷酸盐成分可以嵌入在负极表面形成的 SEI 膜中, 从而有效降低负极表面的阻抗, 使得锂离子二次电池的循环圈数、高温存储后的可逆容量保持率也得以改善。

10 实施例 3 中同时引入添加剂 C1 和 D2, 锂离子二次电池的循环圈数、高温存储后的可逆容量保持率大幅提高, 高温存储后的体积膨胀率也得到明显抑制, 且 DCR 仍处于较低的水平。这是由于添加剂 B1 可明显改善锂离子二次电池的循环性能, 是作为主成膜剂使用, 且其带来的高温存储产气性能的恶化可通过引入具有高热稳定性的锂盐 A3 以及添加剂 C1 和/或 D2 来改善,
15 各物质在成膜过程中相互作用并诱导形成稳定的界面膜, 从而明显改善锂离子二次电池的循环性能并抑制高温存储产气。同时添加剂 C1 和/或 D2 还可以降低锂盐 A3 带来的高 DCR。

当在电解液中进一步引入 PS、DTD、VC 后, 锂离子二次电池的综合性能得到进一步提升。

权 利 要 求 书

1.一种电解液，包括：

有机溶剂；

5 锂盐，溶解于有机溶剂中；以及

添加剂；

其特征在于，

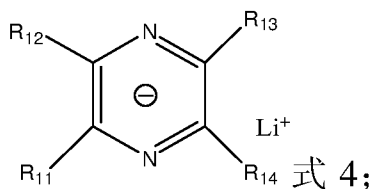
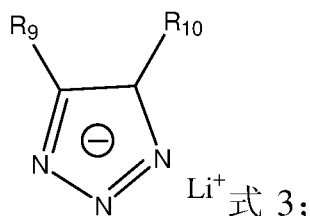
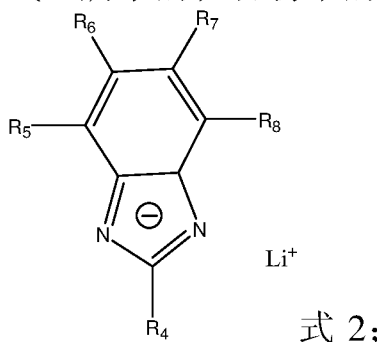
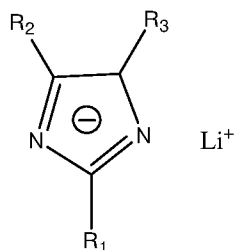
所述锂盐包括含氮芳杂环衍生物锂盐；

所述添加剂包括：

10 氟代环状碳酸酯；以及

氟代磷酸盐和/或环磷腈化合物。

2.根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述含氮芳杂环衍生物锂盐选自下述式 1、式 2、式 3 以及式 4 所示的化合物中的一种或几种；

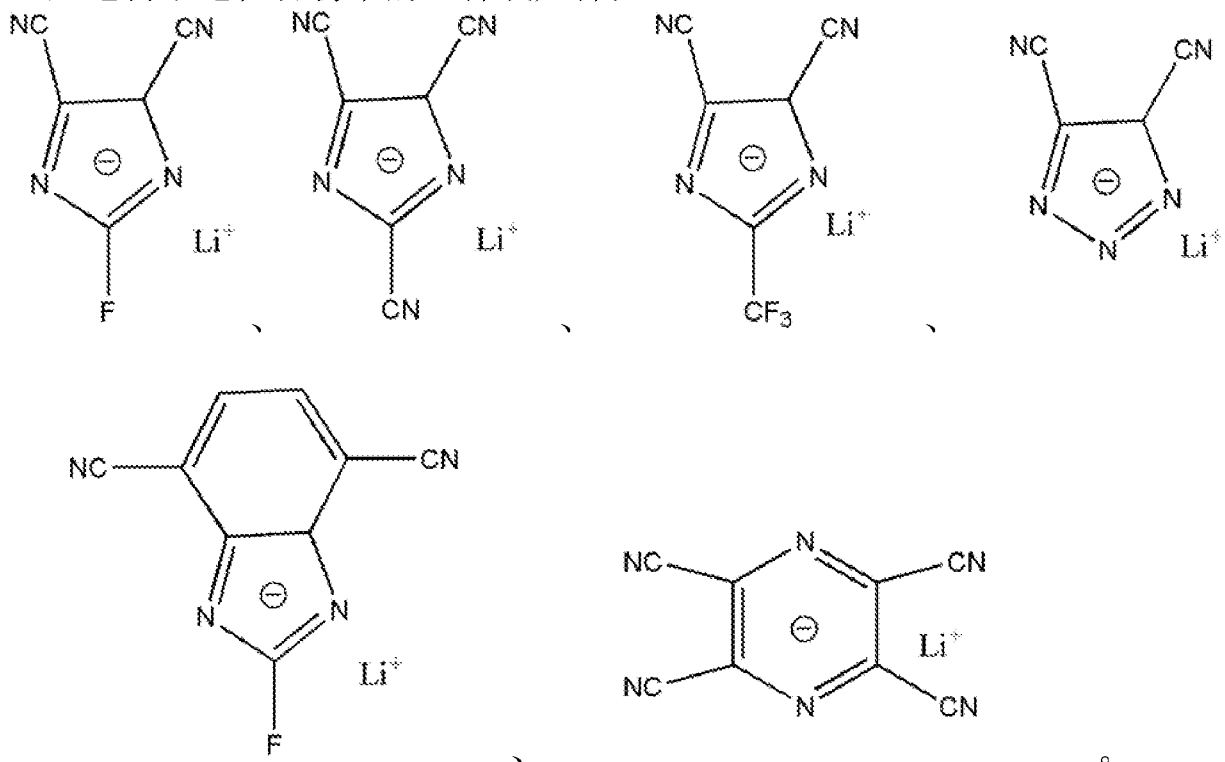


其中，

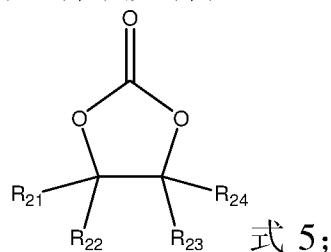
$R_1 \sim R_{14}$ 各自独立地选自 H、F、氰基、碳原子数为 1~10 的烷基、碳原子数为 2~10 的烯基、碳原子数为 6~12 的芳基中的一种，烷基、烯基、芳基还可被 F、氰基中的一种或两种取代。

3.根据权利要求 2 所述的电解液，其特征在于，所述含氮芳杂环衍生物

锂盐选自下述化合物中的一种或几种；



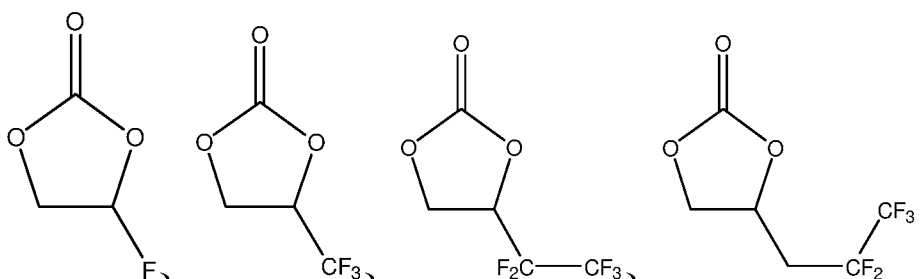
- 5 4.根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述氟代环状碳酸酯选自下述式 5 所示的化合物中的一种或几种；



其中，

- 10 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 各自独立地选自 H、F、碳原子数为 1~20 的氟代烷基、碳原子数为 2~20 的氟代烯基、碳原子数为 6~20 的氟代芳基中的一种。

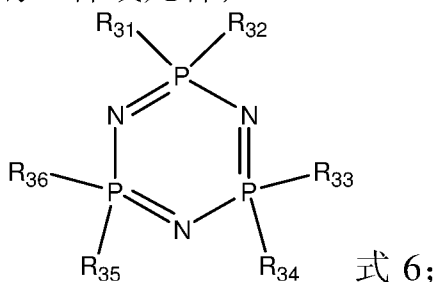
5.根据权利要求 4 所述的电解液，其特征在于，所述氟代环状碳酸酯选自下述化合物中的一种或几种；



6.根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述氟代磷酸盐选自 LiPO_2F_2 、 LiPOF_4 中的一种或两种。

5

7.根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述环磷腈化合物选自下述式 6 所示的化合物中的一种或几种；



其中，

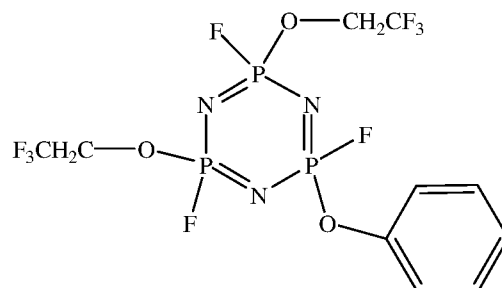
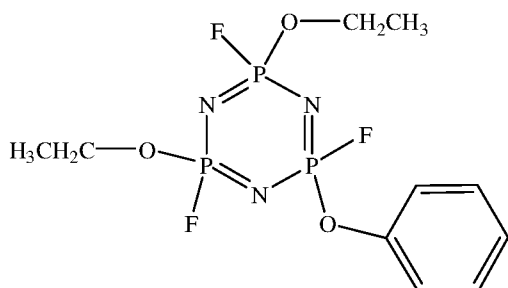
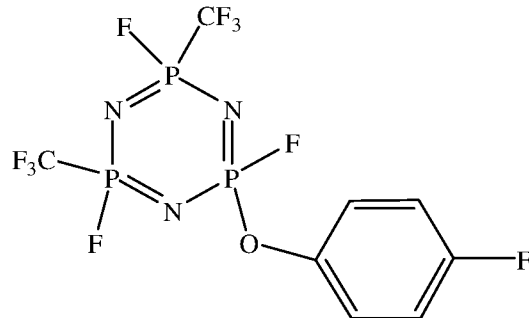
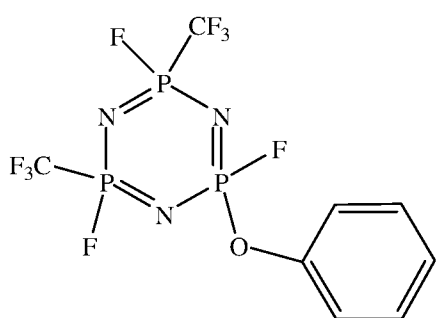
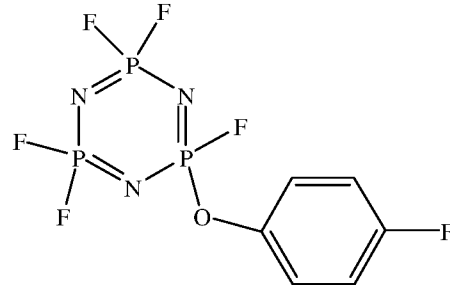
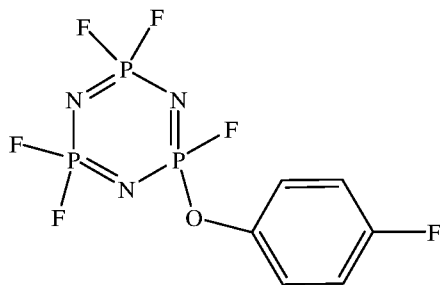
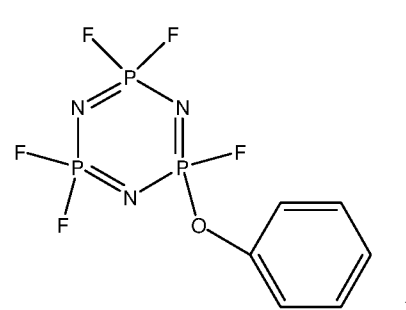
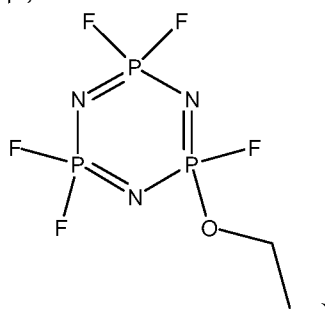
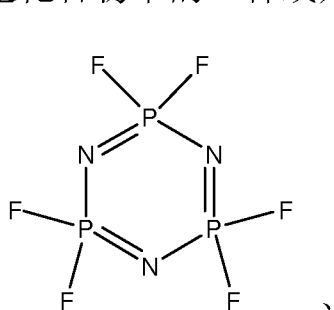
10 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 各自独立地选自 H、F、Cl、Br、碳原子数为 1~20 的烷基、碳原子数为 2~20 的烯基、碳原子数为 6~20 的芳基、碳原子数为 1~20 的卤代烷基、碳原子数为 2~20 的卤代烯基、碳原子数为 6~20 的卤代芳基、碳原子数为 1~20 的烷氧基、碳原子数为 2~20 的烯氧基、碳原子数为 6~20 的芳氧基、碳原子数为 1~20 的卤代烷氧基、碳原子数为 2~20 的卤代烯氧基、碳原子数为 6~20 的卤代芳氧基中的一种；

15 且在 R_{32} 、 R_{34} 、 R_{36} 中至少有一个选自碳原子数为 1~20 的烷氧基、碳原子数为 2~20 的烯氧基、碳原子数为 6~20 的芳氧基、碳原子数为 1~20 的卤代烷氧基、碳原子数为 2~20 的卤代烯氧基、碳原子数为 6~20 的卤代芳氧基中的一种，在 R_{31} 、 R_{33} 、 R_{35} 中至少有两个各自独立地选自 F、Cl、Br 中的一种。

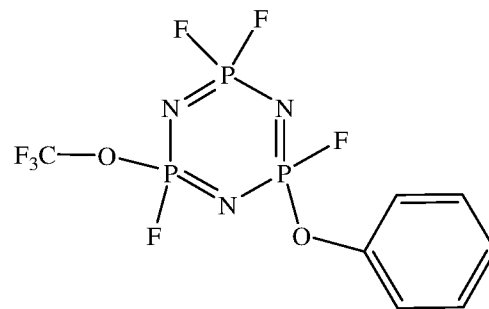
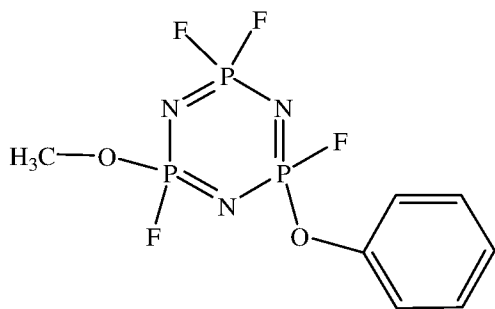
20

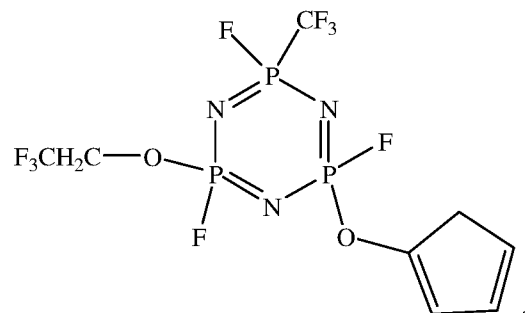
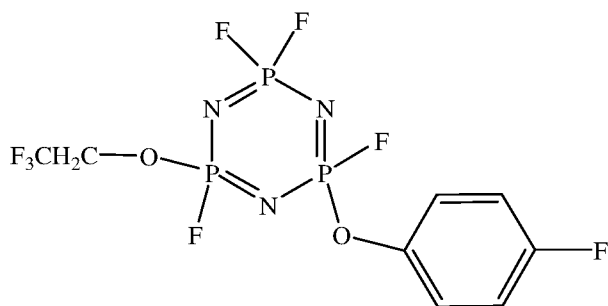
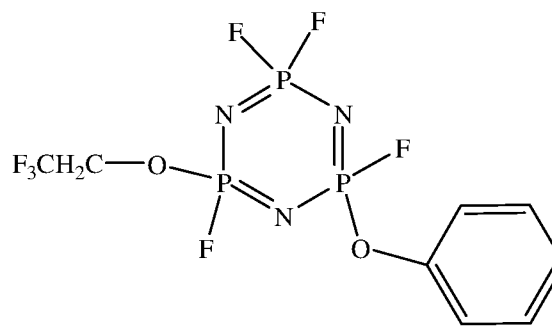
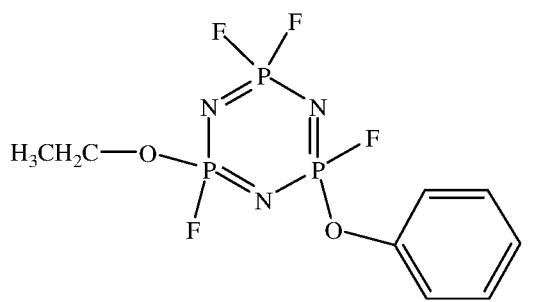
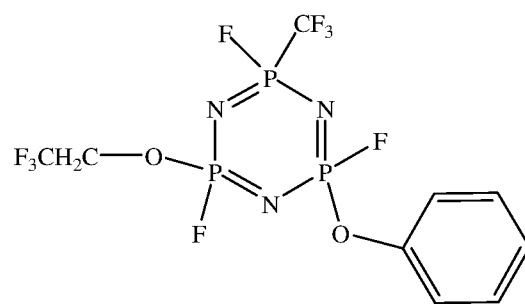
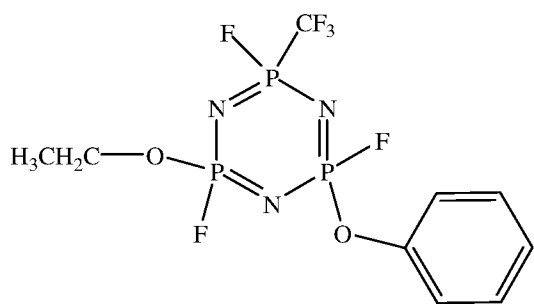
8.根据权利要求 7 所述的电解液，其特征在于，所述环磷腈化合物选自

下述化合物中的一种或几种；



5





- 5 9.根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，
 所述含氮芳杂环衍生物锂盐的浓度为 0.01M~0.8M；
 所述氟代环状碳酸酯的含量为所述电解液的总重量的 0.01%~30%；
 所述氟代磷酸盐的含量为所述电解液的总重量的 0.01%~2.5%；
 所述环磷腈化合物的含量为所述电解液的总重量的 0.01%~10%。

10

- 10.根据权利要求 1-9 中任一项所述的电解液，其特征在于，所述添加剂还包括 1,3-丙烷磺酸内酯、硫酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯中的一种或几种。

- 11.一种锂二次电池，其特征在于，包括根据权利要求 1-10 中任一项所述的电解液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/093377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567 (2010.01) i; H01M 10/0568 (2010.01) i; H01M 10/0525 (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)

CNABS; DWPI; CNTXT; CNKI: 电解液, 电解质溶液, 锂, 氮, 芳, 环, 氟, 碳酸酯, 磷腈, 磷酸, 盐, electrolyte, li, lithium, cyclic, ring, nitrogen, heterocyclic, salt

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 105355968 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.), 24 February 2016 (24.02.2016), abstract, and claims 1-10	1-11
Y	CN 102239596 A (PANASONIC CORPORATION), 09 November 2011 (09.11.2011), claims 1-8, and description, paragraphs 0033-0072	1-11
A	CN 102403535 A (XIANGHE KUNLUN CHEMICALS CO., LTD.), 04 April 2012 (04.04.2012), entire document	1-11

☐ 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 18 September 2017	Date of mailing of the international search report 11 October 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer ZHANG, Jian Telephone No. (86-10) 62411618

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/093377

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105355968 A	24 February 2016	None	
CN 102239596 A	09 November 2011	US 2011236765 A1	29 September 2011
		JP WO 2011027530 A1	31 January 2013
		KR 20110094106 A	19 August 2011
		WO 2011027530 A1	10 March 2011
CN 102403535 A	04 April 2012	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/093377

A. 主题的分类 H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i; H01M 10/0525(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)) CNABS; DWPI; CNTXT; CNKI: 电解液, 电解质溶液, 锂, 氮, 芳, 环, 氟, 碳酸酯, 磷腈, 磷酸, 盐, electrolyte, li, lithium, cyclic, ring, nitrogen, heterocyclic, salt														
C. 相关文件 <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>Y</td> <td>CN 105355968 A (宁德新能源科技有限公司) 2016年 2月 24日 (2016 - 02 - 24) 摘要, 权利要求1-10</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102239596 A (松下电器产业株式会社) 2011年 11月 9日 (2011 - 11 - 09) 权利要求1-8, 说明书第0033-0072段</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102403535 A (香河昆仑化学制品有限公司) 2012年 4月 4日 (2012 - 04 - 04) 全文</td> <td>1-11</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	Y	CN 105355968 A (宁德新能源科技有限公司) 2016年 2月 24日 (2016 - 02 - 24) 摘要, 权利要求1-10	1-11	Y	CN 102239596 A (松下电器产业株式会社) 2011年 11月 9日 (2011 - 11 - 09) 权利要求1-8, 说明书第0033-0072段	1-11	A	CN 102403535 A (香河昆仑化学制品有限公司) 2012年 4月 4日 (2012 - 04 - 04) 全文	1-11
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
Y	CN 105355968 A (宁德新能源科技有限公司) 2016年 2月 24日 (2016 - 02 - 24) 摘要, 权利要求1-10	1-11												
Y	CN 102239596 A (松下电器产业株式会社) 2011年 11月 9日 (2011 - 11 - 09) 权利要求1-8, 说明书第0033-0072段	1-11												
A	CN 102403535 A (香河昆仑化学制品有限公司) 2012年 4月 4日 (2012 - 04 - 04) 全文	1-11												
☐ 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 9月 18日		国际检索报告邮寄日期 2017年 10月 11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		授权官员 张健 电话号码 (86-10)62411618												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/093377

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	105355968	A	2016年 2月 24日	无			
CN	102239596	A	2011年 11月 9日	US	2011236765	A1	2011年 9月 29日
				JP	W02011027530	A1	2013年 1月 31日
				KR	20110094106	A	2011年 8月 19日
				WO	2011027530	A1	2011年 3月 10日
CN	102403535	A	2012年 4月 4日	无			