

(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
2019年2月7日 (07.02.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/024412 A1

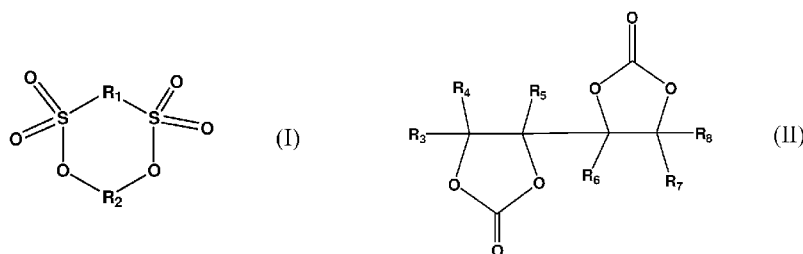
- (51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/119377
- (22) 国际申请日: 2017年12月28日 (28.12.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201710640474.6 2017年7月31日 (31.07.2017) CN
- (71) 申请人: 深圳新宙邦科技股份有限公司 (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市坪山区马峦街道沙坐同富裕工业区, Guangdong 518118 (CN)。
- (72) 发明人: 石桥 (SHI, Qiao); 中国广东省深圳市坪山区马峦街道沙坐同富裕工业区, Guangdong 518118

(CN)。胡时光 (HU, Shiguang); 中国广东省深圳市坪山区马峦街道沙坐同富裕工业区, Guangdong 518118 (CN)。邓朝晖 (DENG, Zhaohui); 中国广东省深圳市坪山区马峦街道沙坐同富裕工业区, Guangdong 518118 (CN)。张浩 (ZHANG, Hao); 中国广东省深圳市坪山区马峦街道沙坐同富裕工业区, Guangdong 518118 (CN)。刘春华 (LIU, Chunhua); 中国广东省深圳市坪山区马峦街道沙坐同富裕工业区, Guangdong 518118 (CN)。

- (74) 代理人: 深圳众鼎专利商标代理事务所 (普通合伙) (ZHONGDING INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY); 中国广东省深圳市龙岗区龙城街道中心城清林路546号城投商务中心4层/B, Guangdong 518172 (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,

(54) Title: LITHIUM ION BATTERY NON-AQUEOUS ELECTROLYTE AND LITHIUM ION BATTERY

(54) 发明名称: 锂离子电池非水电解液及锂离子电池



(57) Abstract: The present invention provides a lithium ion battery non-aqueous electrolyte to solve the problem of weak high-temperature circulation performance of the existing lithium ion battery electrolyte. The non-aqueous electrolyte comprises a compound A with the structural formula as shown in formula (I) and a compound B shown in formula (II); in formula (I), R₁ is selected from alkylene having 1-5 carbon atoms or fluoro-substituted alkylene having 1-5 carbon atoms; R₂ is selected from alkylene having 1-5 carbon atoms, and any one of fluoro-substituted alkylene or carbonyl having 1-5 carbon atoms; in formula (II), R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, and R₈ are separately and independently selected from hydrogen and fluorine atoms, or groups containing 1-5 carbon atoms. The compound A and the compound B of the non-aqueous electrolyte can form a passivation film by means of reduction, decomposition, and composition on the surface of a negative electrode material of the lithium ion battery, and the heat stability of the passivation film is improved, so that the high-temperature circulation and storage performances of the battery are improved.

(57) 摘要: 为解决现有锂离子电池电解液高温循环性能不足的问题, 本发明提供一种锂离子电池非水电解液。所述非水电解液包含结构式如式I所示的化合物A和式II所示的化合物B组分, 其中, 式I中, R₁选自碳原子数为1~5的亚烷基或碳原子数为1~5的氟取代的亚烷基; R₂选自碳原子数为1~5的亚烷基、碳原子数为1~5的氟取代的亚烷基或羰基中的任一种; 式II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。所述非水电解液的化合物A和化合物B能在锂离子电池在负极材料表面形成还原分解复合而成的钝化膜, 提高了钝化膜的热稳定性, 从而改善电池的高温循环及储存性能。

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))。

锂离子电池非水电解液及锂离子电池

技术领域

本发明属于锂离子电池电解液技术领域，尤其涉及一种锂离子电池非水电解液及锂离子电池。

背景技术

锂离子电池因其工作电压高、安全性高、长寿命、无记忆效应等特点，在便携式电子产品领域中取得了长足的发展。而且随着新能源汽车的发展，锂离子电池在新能源汽车用动力电源系统中表现出了巨大的应用前景。

在非水电解液锂离子电池中，非水电解液是影响电池高低温性能的关键因素。特别地，非水电解液中的添加剂对电池高低温性能的发挥尤其重要。因为在锂离子电池初始充电过程中，电池正极材料中的锂离子脱嵌出来，通过电解液嵌入碳负极中。由于其高反应性，电解液在碳负极表面反应产生 Li_2CO_3 、 Li_2O 、 LiOH 等化合物，从而在负极表面形成钝化膜，该钝化膜称为固体电解液界面膜（SEI）。在初始充电过程中形成的 SEI 膜，不仅阻止电解液进一步在碳负极表面分解，而且起到锂离子隧道作用，只允许锂离子通过。因此，SEI 膜决定了锂离子电池性能的好坏。

为了提高锂离子电池的各项性能，许多科研者通过往电解液中添加不同的负极成膜添加剂(如碳酸亚乙烯酯，氟代碳酸乙烯酯，碳酸乙烯亚乙酯)来改善 SEI 膜的质量，从而改善电池的各项性能。

申请号为 03132755.9 的中国专利公开了一种至少含两个磺酰基的环磺酸酯的二次电池的电解液，该环状的磺酸酯有助于在电池电极界面上形成钝化层，阻止了溶剂分子的分解，从而改善电池的循环性能，同时抑制电池产气。虽然含两个磺酰基的环磺酸酯(如甲烷二磺酸亚甲酯)非水电解液能够在一定程度上

提高锂离子电池的常温循环性能及降低电池高温储存产气量，但是电池高温循环性能明显不足，且其高温存储性能仍不足。

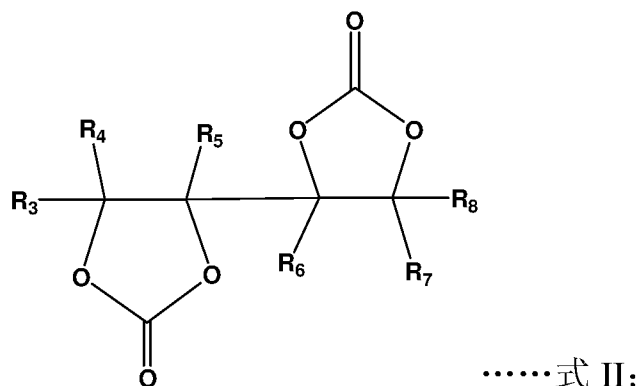
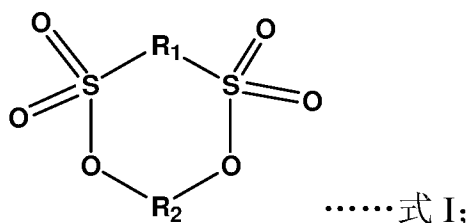
发明内容

本发明的目的在于提供一种锂离子电池非水电解液，旨在解决现有锂离子电池电解液高温循环特性不佳和储存性能差等问题。

本发明的另一目的在于提供一种含有上述锂离子电池非水电解液的锂离子电池。

为了达到上述目的，本发明采用了如下的技术方案：

一种锂离子电池非水电解液，包含结构式如式 I 所示的化合物 A 和式 II 所示的化合物 B 组分：



其中，所述式 I 中， R_1 选自碳原子数为 1~5 的亚烷基或碳原子数为 1~5 的氟取代的亚烷基； R_2 选自碳原子数为 1~5 的亚烷基、碳原子数为 1~5 的氟取代的亚烷基或羰基中的任一种；

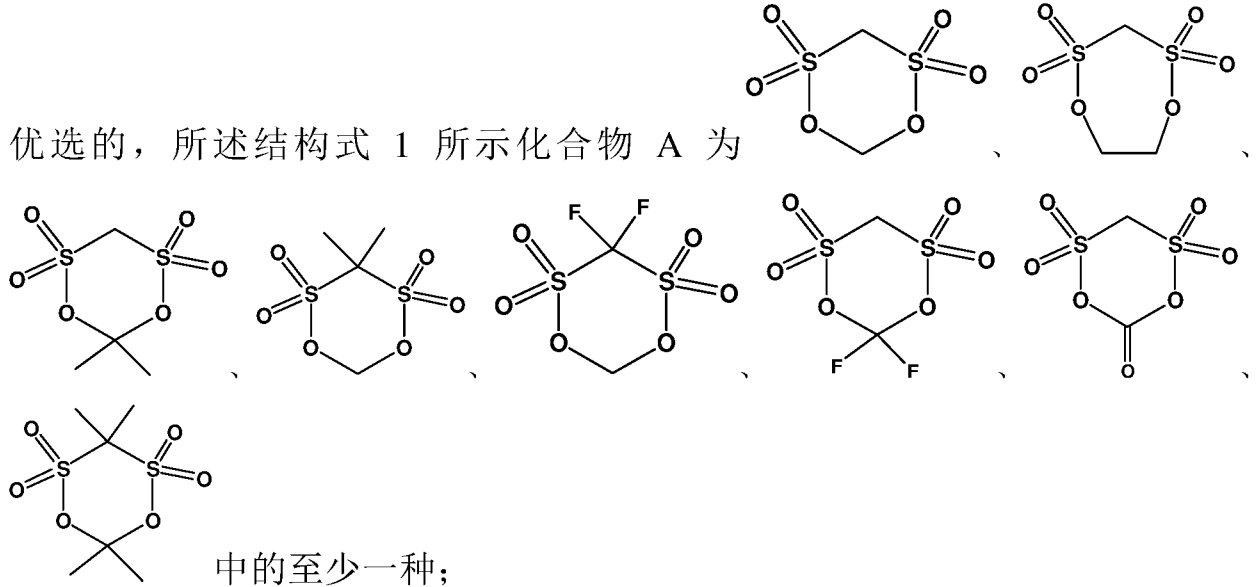
所述式 II 中， R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地选自氢、氟原子或含 1~5 个碳原子的基团。

优选的，所述式 II 所示的化合物 B 中，含 1~5 个碳原子的基团选自烷基、

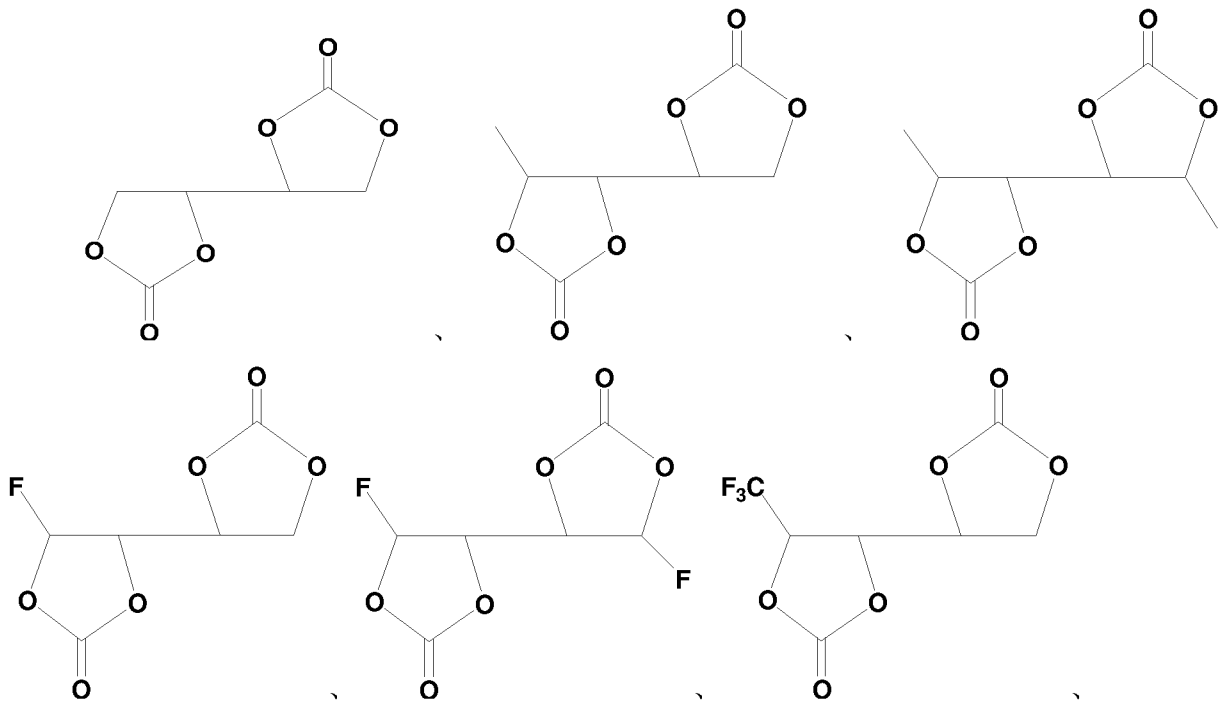
氟代烃基、含氧烃基、含硅烃基或含氰基取代的烃基。

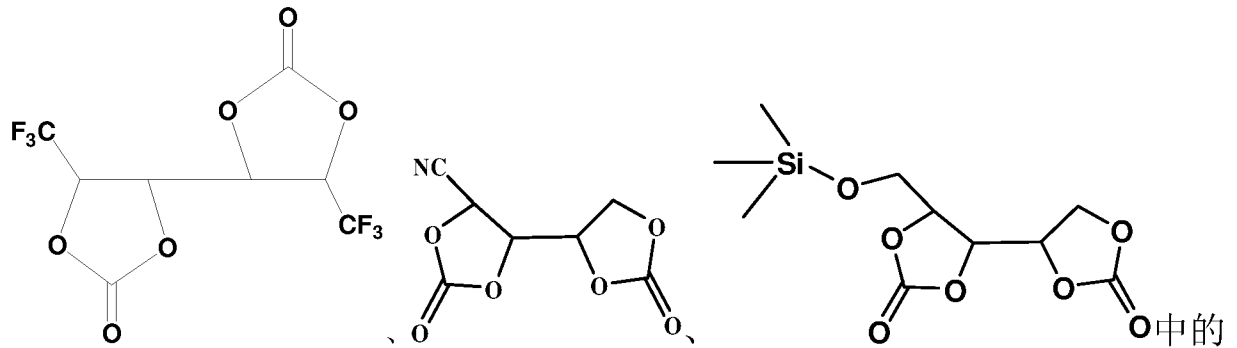
优选的，所述 R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈ 各自独立地选自氢原子、氟原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、三甲基硅氧基、氰基、或三氟甲基。

优选的，所述结构式 1 所示化合物 A 为



所述结构式 II 所示的化合物 B 为





至少一种。

优选的，以所述锂离子电池非水电解液的总质量为 100% 计，所述化合物 A 的质量百分含量为 0.1%~2.0%。

优选的，以所述锂离子电池非水电解液的总质量为 100% 计，所述化合物 B 的质量百分含量为 0.1%~5.0%。

优选的，所述非水电解液还包含不饱和环状碳酸酯、氟代环状碳酸酯、环状磺酸内酯中的至少一种。

优选地，所述不饱和环状碳酸酯包括碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、亚甲基碳酸乙烯酯中的至少一种；

所述氟代环状碳酸酯包括氟代碳酸乙烯酯、三氟甲基碳酸乙烯酯、双氟代碳酸乙烯酯中的至少一种；

所述环状磺酸内酯包括 1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、丙烯基-1,3-磺酸内酯中的至少一种。

以及，一种锂离子电池，用于隔离所述正极和所述负极的隔膜、以及电解液，所述电解液为上述的锂离子电池非水电解液。

优选地，所述正极包括正极活性材料，所述正极的活性材料选自 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{L}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_x\text{L}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{L}'_y\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{O}_4$ 、 Li_2MPO_4 中的至少一种；其中，L 为 Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si 或 Fe 中的至少一种； $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $0 < x+y+z \leq 1$ ， $0 < x' \leq 1$ ， $0.3 \leq x'' \leq 0.6$ ， $0.01 \leq y' \leq 0.2$ ；L' 为 Co、Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si、Fe 中的至少一种； $0.5 \leq z' \leq 1$ ，M 为 Fe、Mn、Co 中的至少一种。

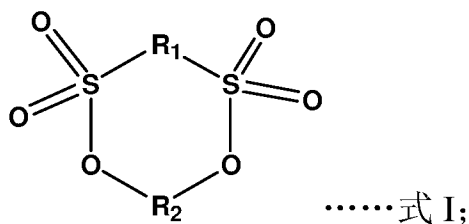
本发明提供的锂离子电池非水电解液，包括结构式如式 I 所示的化合物 A 和如式 II 所示的化合物 B 组分，在锂离子电池中，化合物 A 在电池首次充电过程中能够在负极表面优先于溶剂分子发生分解形成钝化膜，从而抑制电解液的进一步分解。但是本发明的发明人发现，该钝化膜的热稳定性较差，电池在高温循环过程中，钝化层容易被破坏，从而导致电池性能下降，高温循环性能较差。而化合物 B 也能在负极材料表面发生分解反应形成钝化膜，且该钝化膜的热稳定性高，两者同时使用时，在负极材料表面形成由化合物 A 和化合物 B 的还原分解复合而成的钝化膜，提高了钝化膜的热稳定性，从而改善电池的高温循环，并进一步提高了高温储存性能。

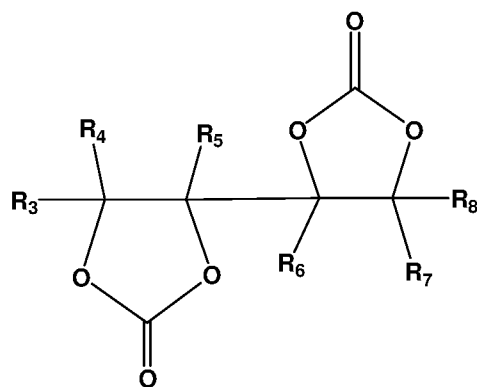
本发明提供的锂离子电池，含有采用了上述所述的非水电解液作为电解液，因此具有较好的高温循环性能及高温储存性能。

具体实施方式

为了使本发明要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合实施例，对本发明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发明，并不用于限定本发明。

本发明实施例提供了一种锂离子电池非水电解液，包含结构式如式 I 所示的化合物 A 和式 II 所示的化合物 B 组分：





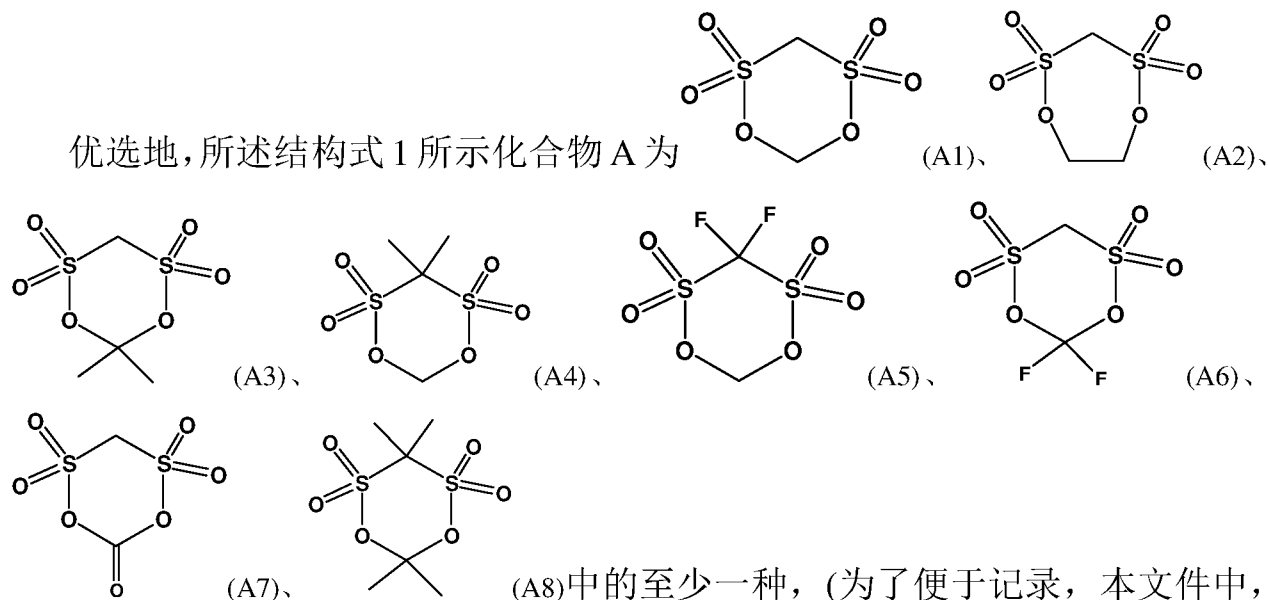
其中, 所述式 I 中, R_1 选自碳原子数为 1~5 的亚烷基或碳原子数为 1~5 的氟取代的亚烷基; R_2 选自碳原子数为 1~5 的亚烷基、碳原子数为 1~5 的氟取代的亚烷基或羰基中的任一种;

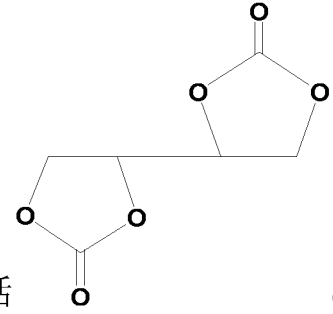
所述式 II 中, R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地选自氢、氟素原子或含 1~5 个碳原子的基团。

优选地, 上述式 II 中, 所述 1~5 个碳原子的基团具体选自烷基、氟代烷基、含氧烷基、含硅烷基或含氰基取代的烷基。

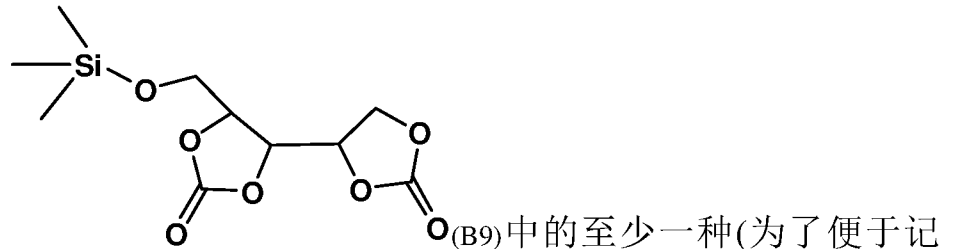
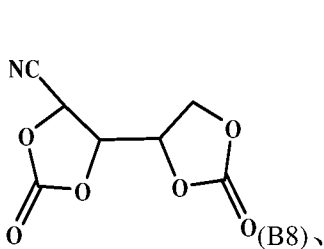
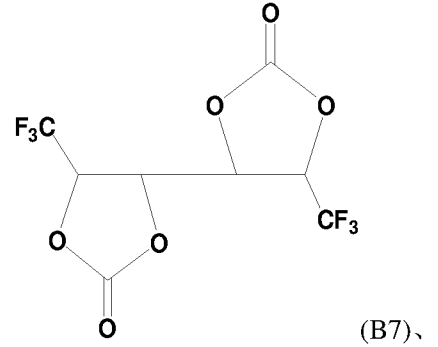
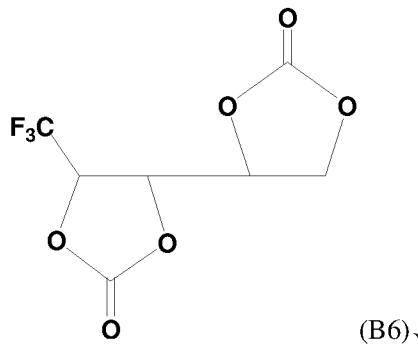
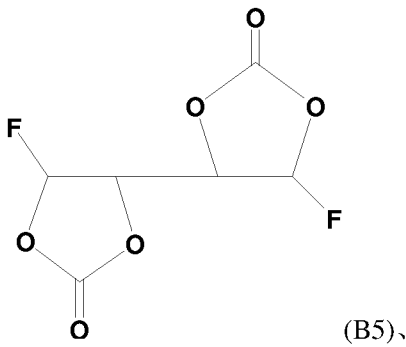
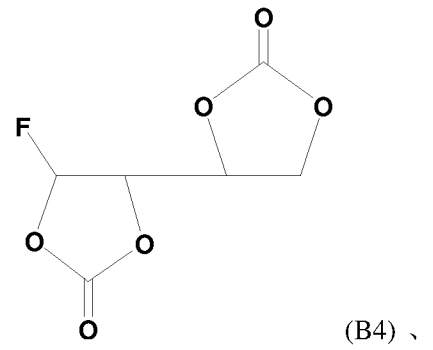
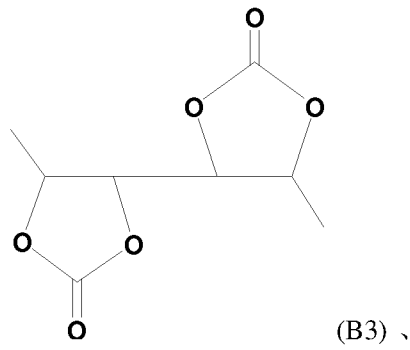
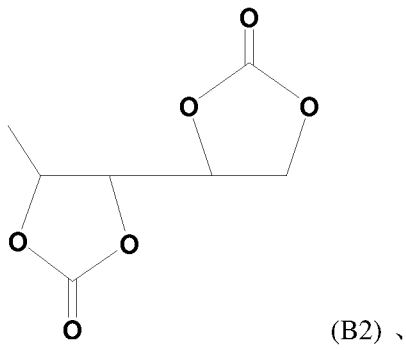
进一步优选地, 所述 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地选自氢原子、氟原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、三甲基硅氧基、氰基、或三氟甲基。

优选地, 所述结构式 1 所示化合物 A 为

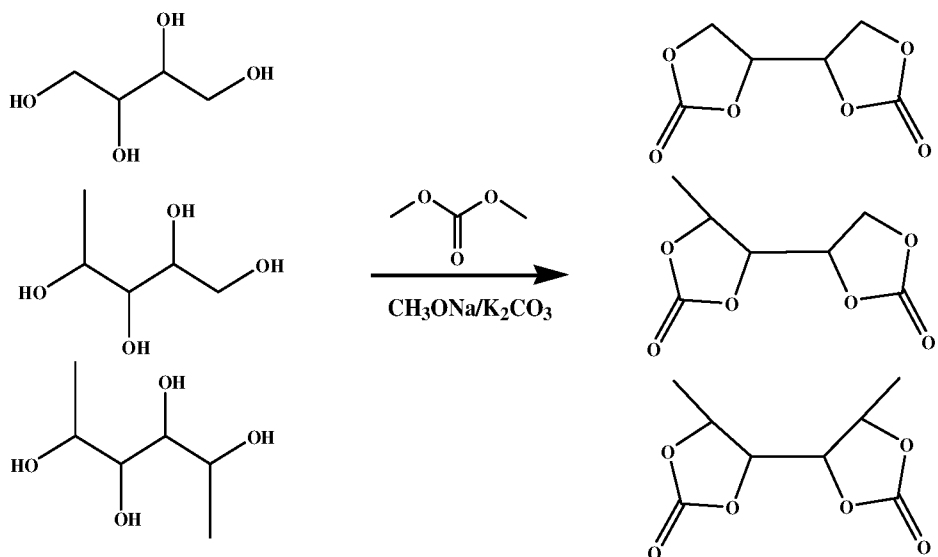




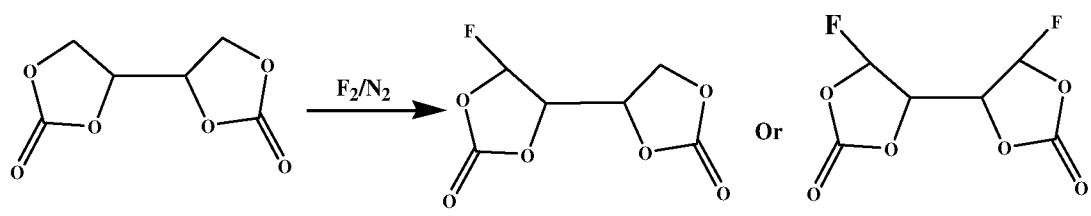
优选地，所述结构式 II 所示的化合物 B 包括 (B1)、



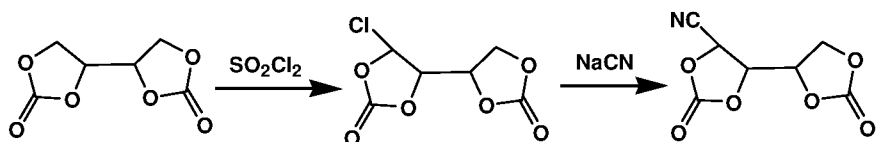
上述式 II 所代表的化合物 B 可采用多元醇(如赤藓醇、木糖醇等)与碳酸酯(如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯等)在碱性催化剂作用下发生酯交换反应，再经重结晶或柱层析纯化制备，其具体合成路线示例如下：



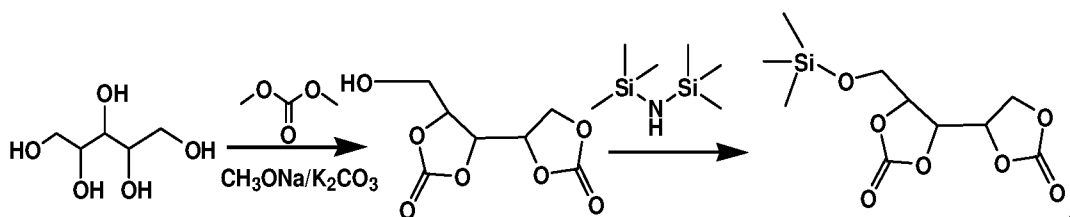
化合物 B 中含氟化合物的制备采用对应的碳酸酯与 F_2/N_2 的混合气氟化后，再经重结晶或柱层析纯化而得。其合成路线示例如下：



化合物 B 中含氰基化合物的制备采用对应的碳酸酯与磺酰氯发生氯代反应后，再与 NaCN 或 KCN 反应，经重结晶或柱层析纯化而得。其合成路线示例如下：



化合物 B 中含三甲基硅氧基化合物的制备采用对应的羟基碳酸酯与氮硅烷发生取代反应后，经重结晶或柱层析纯化而得。其合成路线示例如下：



优选地，以所述锂离子电池非水电解液的总质量为 100% 计，所述化合物 A 的质量百分含量为 0.1%~2.0%。

优选地，以所述锂离子电池非水电解液的总质量为 100% 计，所述化合物 B 的质量百分含量为 0.1%~5.0%。例如，所述化合物 B 的质量百分含量可以为 0.1%、0.2%、0.4%、0.5%、0.6%、0.8%、1%、1.2%、1.5%、1.8%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%。

本发明技术方案中的非水电解液，除了包括上述两种物质组分外，还包括非水电解液还包含不饱和环状碳酸酯、氟代环状碳酸酯、环状磺酸内酯中的至少一种。

优选地，所述不饱和环状碳酸酯选自碳酸亚乙烯酯（VC）、碳酸乙烯亚乙酯（VEC）、亚甲基碳酸乙烯酯中的至少一种。所述氟代环状碳酸酯选自氟代碳酸乙烯酯（FEC）、三氟甲基碳酸乙烯酯、双氟代碳酸乙烯酯中的至少一种。所述环状磺酸内酯选自 1,3-丙烷磺内酯（1,3-PS）、1,4-丁烷磺内酯（1,4-BS）、丙烯基-1,3-磺酸内酯中的至少一种。

如现有的，锂离子电池非水电解液中均含有溶剂以及锂盐，本发明方案中对于溶剂种类和含量没有特殊限制，例如该锂离子电池非水电解液的溶剂包含环状碳酸酯和链状碳酸酯。

优选地，所述环状碳酸酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯和碳酸丁烯酯中的至少一种。所述链状碳酸酯包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯中的至少一种。

本发明中对锂盐没有特殊限制，可采用现有的各种，例如所述锂盐可选自 LiPF_6 、 LiFSI 、 LiBF_4 中的一种或多种。所述锂盐的含量可在较大范围内变动，优选情况下，所述锂离子电池非水电解液中，锂盐的含量为 0.1-15%。

以本发明的非水电解液作为锂离子电池的电解液时，通过结构式 I 所示的化合物 A 在电池首次充电过程中能够在负极表面优先于溶剂分子发生分解形成钝化膜，从而抑制电解液的进一步分解。但是该钝化膜的热稳定性较差，电池在高温循环或高温循环过程中，钝化层容易被破坏。结构式 II 所示化合物 B 也能在负极材料表面发生分解反应形成钝化膜，且钝化膜的热稳定性高。当结构

式 I 所示的化合物 A 和结构式 II 所示的化合物 B 同时使用时,能够在负极材料表面形成化合物 A 和化合物 B 的还原分解复合而成的钝化膜,提高了钝化膜的热稳定性,从而改善电池的高温循环,同时其高温储存性能也得到了进一步提高。

在本发明上述锂离子非水电解液的前提下,本发明实施例还提供了一种锂离子电池。

在一实施例中,所述锂离子电池,包括正极、负极、用于隔离所述正极和所述负极的隔膜、以及电解液,所述电解液为上述的锂离子电池非水电解液。

具体的,所述正极包括正极活性材料,所述正极的活性材料为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{L}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_x\text{L}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{L}'_y\text{Mn}_{(2-x'-y')}\text{O}_4$ 、 Li_zMPO_4 中的至少一种;其中,L为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe中的至少一种; $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 < x+y+z \leq 1$, $0 < x' \leq 1$, $0.3 \leq x'' \leq 0.6$, $0.01 \leq y' \leq 0.2$; L'为Co、Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si、Fe中的至少一种; $0.5 \leq z' \leq 1$, M为Fe、Mn、Co中的至少一种。

所述负极的活性材料选自人造石墨、天然石墨。当然,不限于所列举的这两种。

所述隔膜为锂离子电池领域的常规隔膜,因此本发明不需要再做详细的限定。

本发明实施例提供的锂离子电池,由于含有上述非水电解液,因此具有较好的高温循环性能、高温存储性能。

为了更好的说明本发明的技术方案,下面结合具体实施例进行说明。

需要说明的是,本发明的实施例为了控制单一变量,均采用 4.2V $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /人造石墨电池作为实验电池,当然,应当说明的是,本发明的非水电解液并不仅仅适用于 4.2V $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /人造石墨电池。

实施例 1

一种 4.2V $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /人造石墨电池，包括正极、负极、设置在所述正极和所述负极之间的隔膜、电解液以及电池壳，其中，所述电解液为非水电解液，并且包括化合物 A 和化合物 B，以所述非水电解液的总质量为 100% 计，含有表 1 实施例 1 所示质量百分含量的化合物 A 和化合物 B。

实施例 2~14

为了节省篇幅，实施例 2~14 均列于表 1 中。

对比例 1~5

对比例 1~5 除了如表 1 中的添加成分不同之外，其余与实施例 1 均相同。

将上述实施例 1~14 及对比例 1~5 中制备的锂离子电池进行相应的性能测试，具体测试包括高温循环性能测试及高温储存性能测试。

测试的方法如下：

一、高温循环性能测试

将实施例 1~14 及对比例 1~5 制备的锂离子电池置于恒温 45℃ 的烘箱中，以 1C 的电流恒流充电至 4.2V，恒压充电至电流下降至 0.02C，然后以 1C 的电流恒流放电至 3.0V，如此循环，记录第 1 次的放电容量和最后一次的放电容量。

按下式计算高温循环的容量保持率：容量保持率 = 最后一次的放电容量 / 第 1 次的放电容量 × 100%

二、高温储存性能测试

将化成后的锂离子电池在常温下用 1C 恒流恒压充至 4.2V，测量电池初始放电容量及初始电池厚度，然后在 60℃ 环境中储存 30 天后，以 1C 放电至 3V，测量电池的保持容量和恢复容量及储存后电池厚度。计算公式如下：

电池容量保持率(%) = 保持容量 / 初始容量 × 100%；

电池容量恢复率(%) = 恢复容量 / 初始容量 × 100%；

厚度膨胀率(%) = (储存后电池厚度 - 初始电池厚度) / 初始电池厚度 × 100%。

表 1 实施例 1~14 及对比例 1~5 的各项数据

实施例	结构式 I 所	结构式 II 所	其它添	45℃, 1C 循	60℃ 存储 30 天
-----	---------	----------	-----	-----------	-------------

	示化合物 及含量	示化合物及 含量	加剂及 含量	环 500 次 /%	保持率 /%	恢复 率/%	膨胀 率/%
实施例 1	A1:1%	B1:1%	/	82.1	83.3	88.4	11.5
实施例 2	A3:1%	B2:1%	/	82.5	84.1	89.0	10.4
实施例 3	A5:1%	B5:1%	/	83.4	84.8	90.3	10.1
实施例 4	A7:1%	B8:1%	/	83.8	85.2	91.4	9.2
实施例 5	A1:1%	B2:1%	/	82.5	84.4	88.9	10.5
实施例 6	A1:0.5%	B1:0.5%	/	80.2	81.4	86.5	13.5
实施例 7	A1:1%	B1:2%	/	85.8	86.4	92.4	7.1
实施例 8	A1:1%	B1:3%	/	86.9	87.8	93.4	5.4
实施例 9	A1:2%	B1:1%	/	82.3	83.7	89.1	11.1
实施例 10	A1:2%	B1:2%	/	86.1	86.5	92.6	7.0
实施例 11	A1:1%	B1:1%	VC:1%	85.4	85.8	90.5	13.5
实施例 12	A1:1%	B1:1%	FEC:1%	84.2	84.4	88.7	15.6
实施例 13	A1:1%	B1:1%	PS:1%	82.4	86.5	92.1	10.4
实施例 14	A1:1%	B1:1%	LiFSI:1%	83.7	85.3	90.5	11.3
对比例 1	A1:1%	/	/	65.4	75.4	80.8	15.4
对比例 2	A1:1%	/	VC:1%	81.3	82.4	87.4	17.8
对比例 3	A1:1%	/	FEC:1%	80.5	81.5	85.9	20.8
对比例 4	A1:1%	/	PS:1%	78.9	83.4	89.2	13.4
对比例 5	A1:1%	/	LiFSI:1%	79.6	82.4	87.6	14.2

由表 1 的数据可知，比实施例 1~10 和对比例 1，单独添加结构式 I 所示的化合物 A 时，电池的高温循环及高温储存性能较差，有待进一步提高。当结构式 I 所示的化合物与结构式 II 所示的化合物同时使用时，由于在负极形成了热稳定性更好的钝化膜，能够明显提高电池的高温循环及高温储存性能。同时可以看出，随结构式 II 所示的化合物 B 含量的提高，能够进一步改善电池的高温循环及储存性能。

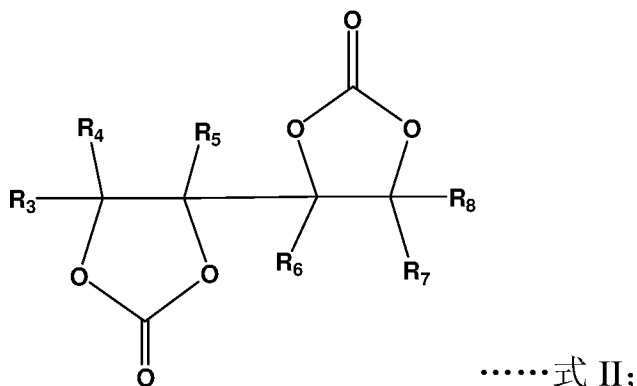
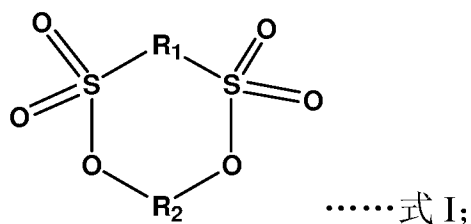
通过对比实施例 11~14 与对比例 2~5，在化合物 A 与 VC、FEC、PS、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)基础上进一步添加化合物 B，电池的高温循环及高温储存性能进一步提高。

以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明

的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1.一种锂离子电池非水电解液，其特征在于：包含结构式如式 I 所示的化合物 A 和式 II 所示的化合物 B 组分：



其中，所述式 I 中， R_1 选自碳原子数为 1~5 的亚烷基或碳原子数为 1~5 的氟取代的亚烷基； R_2 选自碳原子数为 1~5 的亚烷基、碳原子数为 1~5 的氟取代的亚烷基或羰基中的任一种；

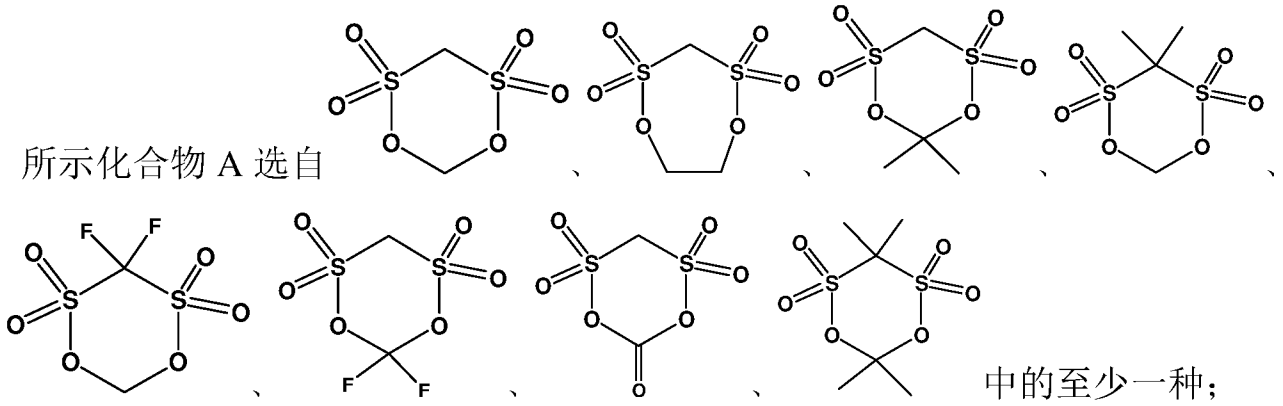
所述式 II 中， R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地选自氢、氟原子或含 1~5 个碳原子的基团。

2.如权利要求 1 所述的锂离子电池非水电解液，其特征在于：所述式 II 所示的化合物 B 中，含 1~5 个碳原子的基团选自烷基、氟代烷基、含氧烷基、含硅烷基或含氰基取代的烷基。

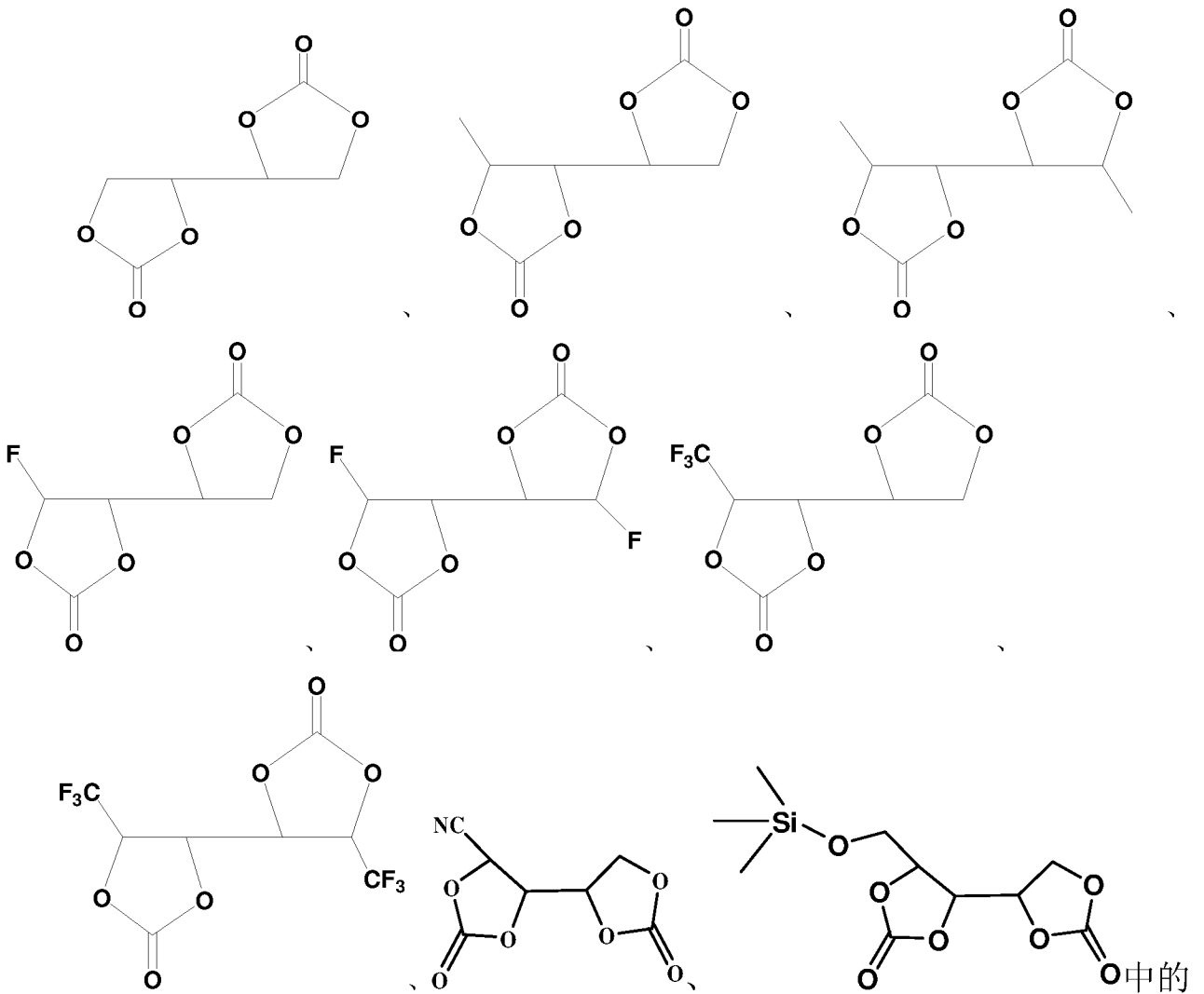
3.如权利要求 1~2 任一项所述的锂离子电池非水电解液，其特征在于：所述 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地选自氢原子、氟原子、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、三甲基硅氧基、氰基、或三氟甲基。

4.如权利要求 1 所述的锂离子电池非水电解液，其特征在于：所述结构式 1

所示化合物 A 选自



所述结构式 II 所示的化合物 B 选自



5.如权利要求 1 所述的锂离子电池非水电解液，其特征在于：以所述锂离子电池非水电解液的总质量为 100%计，所述化合物 A 的质量百分含量为 0.1%~2.0%。

6.如权利要求 1 所述的锂离子电池非水电解液，其特征在于：以所述锂离子电池非水电解液的总质量为 100%计，所述化合物 B 的质量百分含量为 0.1%~5.0%。

7.如权利要求 1 所述的锂离子电池非水电解液，其特征在于：所述非水电解液还包含不饱和环状碳酸酯、氟代环状碳酸酯、环状磺酸内酯中的至少一种。

8.如权利要求 1 所述的锂离子电池非水电解液，其特征在于：所述不饱和环状碳酸酯包括碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、亚甲基碳酸乙烯酯中的至少一种；

所述氟代环状碳酸酯包括氟代碳酸乙烯酯、三氟甲基碳酸乙烯酯、双氟代碳酸乙烯酯中的至少一种；

所述环状磺酸内酯包括 1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、丙烯基-1,3-磺酸内酯中的至少一种。

9.一种锂离子电池，包括正极、负极、用于隔离所述正极和所述负极的隔膜、以及电解液，其特征在于：所述电解液为如权利要求 1~8 任一项所述的锂离子电池非水电解液。

10.如权利要求 9 所述的锂离子电池，其特征在于：所述正极包括正极活性材料，所述正极的活性材料选自 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{L}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_x\text{L}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{L}'_y\text{Mn}_{(2-x'-y')}\text{O}_4$ 、 Li_zMPO_4 中的至少一种；其中，L 为 Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si 或 Fe 中的至少一种； $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $0 < x+y+z \leq 1$ ， $0 < x' \leq 1$ ， $0.3 \leq x'' \leq 0.6$ ， $0.01 \leq y' \leq 0.2$ ；L' 为 Co、Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si、Fe 中的至少一种； $0.5 \leq z' \leq 1$ ，M 为 Fe、Mn、Co 中的至少一种。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/119377

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)

CNXTX, CNABS, VEN, USTXT, EPTXT, WOTXT, CNKI: 电解液, 碳酸乙烯酯, 甲烷二磺酸亚甲酯, 固体电解质界面膜, 赤藓醇, electrolyte, ethylene carbonate, EC, methane disulfonate ester, MMDS, solid electrolyte interface, SEI, erythritol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 106328996 A (AUTOMOTIVE ENERGY SUPPLY CORPORATION) 11 January 2017 (11.01.2017), description, paragraphs [0013]-[0021] and [0026]	1-10
Y	JP 2015092476 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 14 May 2015 (14.05.2015), description, paragraphs [0016]-[0018] and [0024]-[0029]	1-10
A	CN 104766995 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 July 2015 (08.07.2015), entire document	1-10
A	CN 106848404 A (CHINA AVIATION LITHIUM BATTERY (LUOYANG) CO., LTD.) 13 June 2017 (13.06.2017), entire document	1-10
A	WO 2013108891 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 25 July 2013 (25.07.2013), entire document	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. 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
16 March 2018

Date of mailing of the international search report
20 April 2018

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, Min
Telephone No. (86-20) 28950420

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/119377

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106328996 A	11 January 2017	JP 2017016879 A	19 January 2017
		EP 3113273 A1	04 January 2017
		KR 20170003393 A	09 January 2017
		US 2017005369 A1	05 January 2017
JP 2015092476 A	14 May 2015	None	
CN 104766995 A	08 July 2015	CN 104766995 B	15 March 2017
		US 2016294007 A1	06 October 2016
		US 9812739 B2	07 November 2017
CN 106848404 A	13 June 2017	None	
WO 2013108891 A1	25 July 2013	JP 2013168363 A	29 August 2013
		CN 104067433 A	24 September 2014
		KR 20140116873 A	06 October 2014
		CN 104067433 B	14 September 2016
		JP 6171354 B2	02 August 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/119377

<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>CNXT, CNABS, VEN, USTXT, EPTXT, WOTXT, CNKI: 电解液, 碳酸乙烯酯, 甲烷二磺酸亚甲酯, 固体电解质界面膜, 赤藓醇, electrolyte, ethylene carbonate, EC, methane disulfonate ester, MMDS, solid electrolyte interface, SEI, erythritol</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>Y</td> <td>CN 106328996 A (汽车能源供应公司) 2017年 1月 11日 (2017 - 01 - 11) 说明书第[0013]-[0021]、[0026]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2015092476 A (ASAHI KASEI CORP) 2015年 5月 14日 (2015 - 05 - 14) 说明书第[0016]-[0018]、[0024]-[0029]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104766995 A (宁德新能源科技有限公司) 2015年 7月 8日 (2015 - 07 - 08) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106848404 A (中航锂电洛阳有限公司) 2017年 6月 13日 (2017 - 06 - 13) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013108891 A1 (MITSUBISHI CHEM CORP) 2013年 7月 25日 (2013 - 07 - 25) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 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</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 106328996 A (汽车能源供应公司) 2017年 1月 11日 (2017 - 01 - 11) 说明书第[0013]-[0021]、[0026]段	1-10	Y	JP 2015092476 A (ASAHI KASEI CORP) 2015年 5月 14日 (2015 - 05 - 14) 说明书第[0016]-[0018]、[0024]-[0029]段	1-10	A	CN 104766995 A (宁德新能源科技有限公司) 2015年 7月 8日 (2015 - 07 - 08) 全文	1-10	A	CN 106848404 A (中航锂电洛阳有限公司) 2017年 6月 13日 (2017 - 06 - 13) 全文	1-10	A	WO 2013108891 A1 (MITSUBISHI CHEM CORP) 2013年 7月 25日 (2013 - 07 - 25) 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																		
Y	CN 106328996 A (汽车能源供应公司) 2017年 1月 11日 (2017 - 01 - 11) 说明书第[0013]-[0021]、[0026]段	1-10																		
Y	JP 2015092476 A (ASAHI KASEI CORP) 2015年 5月 14日 (2015 - 05 - 14) 说明书第[0016]-[0018]、[0024]-[0029]段	1-10																		
A	CN 104766995 A (宁德新能源科技有限公司) 2015年 7月 8日 (2015 - 07 - 08) 全文	1-10																		
A	CN 106848404 A (中航锂电洛阳有限公司) 2017年 6月 13日 (2017 - 06 - 13) 全文	1-10																		
A	WO 2013108891 A1 (MITSUBISHI CHEM CORP) 2013年 7月 25日 (2013 - 07 - 25) 全文	1-10																		
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																			
2018年 3月 16日	2018年 4月 20日																			
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																			
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	张闵																			
传真号 (86-10) 62019451	电话号码 (86-20) 28950420																			

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/119377

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	106328996	A	2017年 1月 11日	JP	2017016879	A	2017年 1月 19日
				EP	3113273	A1	2017年 1月 4日
				KR	20170003393	A	2017年 1月 9日
				US	2017005369	A1	2017年 1月 5日
JP	2015092476	A	2015年 5月 14日	无			
CN	104766995	A	2015年 7月 8日	CN	104766995	B	2017年 3月 15日
				US	2016294007	A1	2016年 10月 6日
				US	9812739	B2	2017年 11月 7日
CN	106848404	A	2017年 6月 13日	无			
WO	2013108891	A1	2013年 7月 25日	JP	2013168363	A	2013年 8月 29日
				CN	104067433	A	2014年 9月 24日
				KR	20140116873	A	2014年 10月 6日
				CN	104067433	B	2016年 9月 14日
				JP	6171354	B2	2017年 8月 2日