

(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12月9日 (09.12.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/243953 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/127182
- (22) 国际申请日: 2020年11月6日 (06.11.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202010485949.0 2020年6月1日 (01.06.2020) CN
- (71) 申请人: 蜂巢能源科技有限公司 (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号, Jiangsu 213200 (CN)。
- (72) 发明人: 支岩辉 (ZHI, Yanhui); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号, Jiangsu 213200 (CN)。
刘颖 (LIU, Ying); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号, Jiangsu 213200 (CN)。
- (74) 代理人: 北京康信知识产权代理有限公司 (KANGXIN PARTNERS, P.C.); 中国北京市海淀区知春路甲48号盈都大厦A座16层, Beijing 100098 (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:** ELECTROLYTE FUNCTIONAL ADDITIVE FOR LITHIUM ION BATTERY, LITHIUM ION BATTERY ELECTROLYTE AND LITHIUM ION BATTERY

(54) **发明名称:** 锂离子电池用电解液功能添加剂、锂离子电池电解液及锂离子电池

(57) **Abstract:** An electrolyte functional additive for a lithium ion battery, a lithium ion battery electrolyte and a lithium ion battery. The functional additive comprises in parts by weight: 0.1-0.5 parts of lithium tetrafluoroborate, 0.3-1.5 parts of lithium bisoxalato borate and 0.2-2 parts of vinylene carbonate. The functional additive ensures that a dense and stable SEI film is formed on the surface of a negative electrode, which improves the high-temperature storage performance and high-temperature cycle performance of a battery. The lithium tetrafluoroborate and the lithium bisoxalato borate form an intermediate product, i.e. lithium difluoroborate, and said substance can prevent the catalytic oxidation of the electrolyte on the surface of a positive electrode, and can also reduce the oxidative decomposition of the electrolyte so as to improve the cycle performance of the battery. The lithium ion battery electrolyte with the functional additive simultaneously contains the lithium tetrafluoroborate, lithium bisoxalato borate and lithium difluoroborate during use, and can still maintain high electrical performance in low or high-temperature environments by taking advantage of the respective advantages thereof.

(57) **摘要:** 一种锂离子电池用电解液功能添加剂、锂离子电池电解液及锂离子电池。以重量份计, 该功能添加剂包括0.1~0.5份四氟硼酸锂、0.3~1.5份双草酸硼酸锂和0.2~2份碳酸亚乙烯酯。该功能添加剂保证在负极表面形成一层致密、稳定的SEI膜, 提高电池的高温存储性能和高温循环性能。其中, 四氟硼酸锂和双草酸硼酸锂会形成中间产物二氟草酸硼酸锂, 该物质可以避免电解液在正极表面的催化氧化, 而且可以减少电解液的氧化分解, 提升电池的循环性能, 具有功能添加剂的锂离子电池电解液在使用时同时含有四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂和二氟草酸硼酸锂, 可以利用各自的优势, 在低温或高温环境下仍然可以保持较高的电性能。



WO 2021/243953 A1

锂离子电池用电解液功能添加剂、锂离子电池电解液及锂离子电池

技术领域

本发明涉及动力电池材料技术领域，具体而言，涉及一种锂离子电池用电解液功能添加剂、锂离子电池电解液及锂离子电池。

背景技术

动力电池的成本和安全是汽车电动化当下亟待解决的产业痛点，安全是电动汽车发展的底线，也是消费者关切的头等大事，而成本能否下降，直接影响着电动汽车能否真正与燃油汽车在市场上 PK。安全与成本的高压倒使得动力电池及产业链企业在现有材料体系的基础上不断探寻新的方向。作为战略性的资源，钴的价格波动将会直接影响到最终电芯的成本，因此国际主流动力电池企业都在将低钴及无钴化电池作为下一代动力电池的研发方向。

随正极材料钴含量的降低，材料的离子和电子电导性变差，电池整体直流内阻有所增加；同时，钴元素的去除使得正极材料层状结构的稳定性变差，金属离子尤其是锰离子析出增加，并向负极沉积，破坏负极 SEI 膜，影响电池的循环寿命。同时，材料表面的金属离子也极易对电解液起到一定的催化作用，使其在正极表面发生氧化分解，消耗电解液，影响电池的循环寿命。目前市场上还没有专门针对无钴层状材料的电解液来满足无钴电池的各项性能需求。

发明内容

本发明的主要目的在于提供一种锂离子电池用电解液功能添加剂、锂离子电池电解液及锂离子电池，以解决现有技术中电解液在应用至无钴或低钴含量的锂离子电池时导致电池循环寿命降低的问题。

为了实现上述目的，根据本发明的一个方面，提供了一种锂离子电池用电解液功能添加剂，以重量份计，功能添加剂包括 0.1~0.5 份四氟硼酸锂、0.3~1.5 份双草酸硼酸锂和 0.2~2 份碳酸亚乙烯酯。

进一步地，上述四氟硼酸锂和双草酸硼酸锂的重量比例满足 1:2~1:4 的范围。

进一步地，以重量份计，上述功能添加剂还包括 0.2~1 份三氟硼酸吡啶。

根据本发明的另一方面，提供了一种锂离子电池电解液，包括有机溶剂、电解质锂盐和功能添加剂，该功能添加剂为上述任一种的功能添加剂。

进一步地，上述锂离子电池电解液中功能添加剂的质量含量为 2.5~5%。

进一步地，以锂离子计，上述锂离子电池电解液中电解质锂盐的浓度为 0.8~2.0mol/L，优选电解质锂盐包括六氟磷酸锂和双氟磺酰亚胺锂，进一步优选六氟磷酸锂和双氟磺酰亚胺锂的摩尔比为 6~10:1。

进一步地，上述有机溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的至少一种，优选有机溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯中的任意三种或三种以上组成的混合物，进一步优选有机溶剂中碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯的质量比为 2~3:0.3~0.8:1.5~3:4~7。

根据本发明的另一方面，提供了一种锂离子电池，锂离子电池包括正极片、隔膜、负极片和电解液，该电解液为上述任一种的电解液。

进一步地，上述正极片包括正极活性物质，正极活性物质包括镍锰二元层状材料 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ，其中， $0.5 < x \leq 0.8$ ， $0.1 < y \leq 0.5$ 且 $x+y=1$ 。

进一步地，上述隔膜为陶瓷隔膜。

应用本发明的技术方案，本发明的锂离子电池用电解液功能添加剂包括碳酸亚乙烯酯、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂，多种添加剂的配合使用，保证在负极表面形成一层致密、稳定的 SEI 膜，提高电池的高温存储性能和高温循环性能。其中，四氟硼酸锂和双草酸硼酸锂会发生一定程度的反应，所形成的中间产物二氟草酸硼酸锂，一方面可在正极表面氧化成膜，有效阻止电解液与正极材料的直接接触，避免电解液在正极表面的催化氧化；另一方面正极材料 M-O 表面 O 空穴中心与 ODFB^- 反应，生成路易斯酸 $\text{F}_2\text{BOC} \cdot \text{O}$ 自由基随后与 M-O 表面的 O 配位，同时相互之间通过两个自由电子结合成键，并稳定地存在于 M-O 表面，从而抑制该活性位的活性，减少电解液的氧化分解，提升电池的循环性能；而且还能够减少金属离子的溶出，避免金属离子对负极 SEI 膜的破坏，进而改善电池的循环性能。具有本申请的功能添加剂的锂离子电池电解液在使用时同时含有四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂和二氟草酸硼酸锂，可以利用各自的优势，在低温或高温环境下仍然可以保持较高的电性能。

具体实施方式

需要说明的是，在不冲突的情况下，本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将结合实施例来详细说明本发明。

在本申请一种典型的实施方式中，提供了一种锂离子电池用电解液功能添加剂，以重量份计，该功能添加剂包括 0.1~0.5 份四氟硼酸锂、0.3~1.5 份双草酸硼酸锂和 0.2~2 份碳酸亚乙烯酯。

本发明的锂离子电池用电解液功能添加剂包括碳酸亚乙烯酯、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂，多种添加剂的配合使用，保证在负极表面形成一层致密、稳定的 SEI 膜，提高电池的高温存储性能和高温循环性能。其中，四氟硼酸锂和双草酸硼酸锂会发生一定程度的反应，所

形成的中间产物二氟草酸硼酸锂，一方面可在正极表面氧化成膜，有效阻止电解液与正极材料的直接接触，避免电解液在正极表面的催化氧化；另一方面正极材料 M-O 表面 O 空穴中心与 ODFB⁻ 反应，生成路易斯酸 F₂BOC·O 自由基随后与 M-O 表面的 O 配位，同时相互之间通过两个自由电子结合成键，并稳定地存在于 M-O 表面，从而抑制该活性位的活性，减少电解液的氧化分解，提升电池的循环性能；而且还能够减少金属离子的溶出，避免金属离子对负极 SEI 膜的破坏，进而改善电池的循环性能。具有本申请的功能添加剂的锂离子电池电解液在使用时同时含有四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂和二氟草酸硼酸锂，可以利用各自的优势，在低温或高温环境下仍然可以保持较高的电性能。

为了进一步使得四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂和二氟草酸硼酸锂实现更好地协同作用，优选上述四氟硼酸锂和双草酸硼酸锂的重量比例满足 1:2~1:4 的范围。

在本申请一种实施例中，以重量份计，上述功能添加剂还包括 0.2~1 份三氟硼酸吡啶。三氟硼酸吡啶中的三氟硼酸基团，一方面可以络合电解液中的酸性物质，减少其对负极 SEI 膜和破坏和正极金属离子的溶解，另一方面可溶解正负极界面膜中的氟化锂，降低正负极界面阻抗，进而降低电池直流内阻；同时，吡啶基团可以络合正极溶出的锰离子，减少其对负极的破坏，进而进一步提升电池的循环性能。

在本申请又一种典型的实施方式中，提供了一种锂离子电池电解液，包括有机溶剂、电解质锂盐和功能添加剂，该功能添加剂为上述功能添加剂。

将本申请的功能添加剂应用至锂离子电池电解液中时，电解液交流阻抗明显降低，有利于提升倍率性能和低温性能，应用至锂离子电池时，在负极表面生成的 SEI 膜致密且稳定，同时在正极表面形成一层保护膜，能明显提升电池的高温性能和循环性能。

在本申请一种优选的实施例中，上述锂离子电池电解液中功能添加剂的质量含量为 2.5~5。使得功能添加剂的作用得到充分发挥。

用于本申请的锂离子电池电解液的电解质锂盐可以采用现有技术中常用的电解质锂盐，为了保证锂离子电池的整体优异性能，优选以锂离子计，锂离子电池电解液中电解质锂盐的浓度为 0.5~2.0mol/L。经过试验，优选上述电解质锂盐包括六氟磷酸锂和双氟磺酰亚胺锂，进一步优选六氟磷酸锂和双氟磺酰亚胺锂的摩尔比为 6~10:1。双氟磺酰亚胺锂的加入能够明显提升电解液的电导率，改善电池的倍率性能和低温性能，同时其高温稳定性也能明显提升电解液的高温性能；双氟磺酰亚胺锂还可以在正极表面沉积，对正极起到一定的保护作用。

锂离子电池电解液中的有机溶剂用于将其中的电解质锂盐和功能添加剂充分溶解分散，使得各自的功能得到充分发挥，用于本申请的有机溶剂可以采用本领域常用的溶剂，比如有机溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的至少一种，优选有机溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯中的任意三种或三种以上组成的混合物，进一步优选有机溶剂中碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯的质量

比为 2~3:0.3~0.8:1.5~3:4~7。上述有机溶剂的组合在保证电解液满足一定的电导率的基础上，更好地兼顾电池的高低温性能。

在本申请又一种典型的实施方式中，提供了一种锂离子电池，锂离子电池包括正极片、隔膜、负极片和电解液，该电解液为上述任一种的电解液。

具有本申请的锂离子电池电解液的锂离子电池，其中的电解液交流阻抗明显降低，有利于提升倍率性能和低温性能，在负极表面生成的 SEI 膜致密且稳定，同时在正极表面形成一层保护膜，能明显提升电池的高温性能和循环性能。

本申请的锂离子电池电解液适用于目前常规的锂离子电池，当其应用于无钴锂离子电池或低钴锂离子电池时，仍然可以使电池保持高的循环性能。在一种实施例中，上述正极片包括正极活性物质，正极活性物质包括镍锰二元层状材料 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ，其中， $0.5 < x \leq 0.8$ ， $0.1 < y \leq 0.5$ 且 $x+y=1$ 。上述镍锰二元层状材料，不含钴元素，进一步降低了原材料成本，且具备一定的战略意义，与该电解液配合使用，能很好地弥补材料本身存在的缺点，最大限度地满足电池的各项性能需求。

在一种实施例中，上述隔膜为陶瓷隔膜。该陶瓷隔膜包括聚烯烃隔膜基体和聚烯烃隔膜上涂覆的陶瓷涂层。该陶瓷涂层可以为氧化铝涂层。聚烯烃隔膜基体为 PE 材质，陶瓷涂层的厚度为 2~3 μm 。

以下将结合实施例和对比例进一步说明本申请的有益效果。

实施例 1

本实施例的锂离子电池用电解液功能添加剂，由以下重量份数的组分组成：四氟硼酸锂 0.3 份、双草酸硼酸锂 1.0 份、三氟硼酸吡啶 0.5 份、碳酸亚乙烯酯 1 份。

本实施例的锂离子电池电解液，由有机溶剂、电解质锂盐和功能添加剂组成；有机溶剂由碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯组成，且碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯的质量比为 2.5:0.5:2:5；电解质锂盐由六氟磷酸锂和双(氟磺酰)亚胺锂组成，且六氟磷酸锂和双氟磺酰亚胺锂的摩尔比为 6:1，电解质锂盐在电解液中的总摩尔浓度为 1.2mol/L；功能添加剂在电解液中的用量 4%。

实施例 2

与实施例 1 不同之处在于，本实施例的锂离子电池用电解液功能添加剂，由以下重量份数的组分组成：四氟硼酸锂 0.25 份、双草酸硼酸锂 1.0 份、三氟硼酸吡啶 0.5 份、碳酸亚乙烯酯 1 份。

实施例 3

与实施例 1 不同之处在于，本实施例的锂离子电池用电解液功能添加剂，由以下重量份数的组分组成：四氟硼酸锂 0.5 份、双草酸硼酸锂 1.0 份、三氟硼酸吡啶 0.5 份、碳酸亚乙烯酯 1 份。

实施例 4

与实施例 1 不同之处在于，本实施例的锂离子电池用电解液功能添加剂，由以下重量份数的组分组成：四氟硼酸锂 0.1 份、双草酸硼酸锂 1.0 份、三氟硼酸吡啶 0.5 份、碳酸亚乙烯酯 1 份。

实施例 5

与实施例 1 不同之处在于，本实施例的锂离子电池用电解液功能添加剂，由以下重量份数的组分组成：四氟硼酸锂 0.3 份、双草酸硼酸锂 1.5 份、三氟硼酸吡啶 0.5 份、碳酸亚乙烯酯 1 份。

实施例 6

与实施例 1 不同之处在于，本实施例的锂离子电池用电解液功能添加剂，由以下重量份数的组分组成：四氟硼酸锂 0.3 份、双草酸硼酸锂 0.3 份、三氟硼酸吡啶 0.5 份、碳酸亚乙烯酯 1 份。

实施例 7

与实施例 1 不同之处在于，本实施例的锂离子电池用电解液功能添加剂，由以下重量份数的组分组成：四氟硼酸锂 0.3 份、双草酸硼酸锂 1.0 份、三氟硼酸吡啶 0.5 份、碳酸亚乙烯酯 0.2 份。

实施例 8

与实施例 1 不同之处在于，本实施例的锂离子电池用电解液功能添加剂，由以下重量份数的组分组成：四氟硼酸锂 0.3 份、双草酸硼酸锂 1.0 份、三氟硼酸吡啶 0.5 份、碳酸亚乙烯酯 2 份。

实施例 9

与实施例 1 不同之处在于，本实施例的锂离子电池用电解液功能添加剂，由以下重量份数的组分组成：四氟硼酸锂 0.3 份、双草酸硼酸锂 1.0 份、三氟硼酸吡啶 0.2 份、碳酸亚乙烯酯 1 份。

实施例 10

与实施例 1 不同之处在于，本实施例的锂离子电池用电解液功能添加剂，由以下重量份数的组分组成：四氟硼酸锂 0.3 份、双草酸硼酸锂 1.0 份、三氟硼酸吡啶 1 份、碳酸亚乙烯酯 1 份。

实施例 11

与实施例 1 不同之处在于，本实施例的锂离子电池用电解液功能添加剂，由以下重量份数的组分组成：四氟硼酸锂 0.3 份、双草酸硼酸锂 1.0 份、碳酸亚乙烯酯 1 份。

实施例 12

与实施例 1 不同之处在于，电解质锂盐在电解液中的总摩尔浓度为 0.8mol/L。

实施例 13

与实施例 1 不同之处在于，电解质锂盐在电解液中的总摩尔浓度为 2.0mol/L。

实施例 14

与实施例 1 不同之处在于，电解质锂盐在电解液中的总摩尔浓度为 2.5mol/L。

实施例 15

与实施例 1 不同之处在于，电解质锂盐由六氟磷酸锂和双氟磺酰亚胺锂组成，且六氟磷酸锂和双氟磺酰亚胺锂的摩尔比为 10:1。

实施例 16

与实施例 1 不同之处在于，电解质锂盐由六氟磷酸锂和双氟磺酰亚胺锂组成，且六氟磷酸锂和双氟磺酰亚胺锂的摩尔比为 4:1。

实施例 17

与实施例 1 不同之处在于，碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯的质量比为 2:0.8:1.5:7。

实施例 18

与实施例 1 不同之处在于，碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯的质量比为 3:0.3:3:4。

实施例 19

与实施例 1 不同之处在于，有机溶剂由碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯和碳酸甲乙酯组成，且碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯和碳酸甲乙酯的质量比为 2.5:0.5:7。

实施例 20

与实施例 1 不同之处在于，有机溶剂由碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯组成，且碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯的质量比为 3:2:5。

实施例 21

与实施例 1 不同之处在于，功能添加剂在电解液中的质量含量为 2%。

实施例 22

与实施例 1 不同之处在于，功能添加剂在电解液中的质量含量为 5%。

实施例 23

与实施例 1 不同之处在于，功能添加剂在电解液中的质量含量为 1.5%。

对比例 1

对比例的锂离子电池电解液，由有机溶剂、电解质锂盐和功能添加剂组成；有机溶剂由碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯组成，碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯的质量比为 2.5:0.5:2:5；电解质锂盐为六氟磷酸锂，电解质锂盐在电解液中的总摩尔浓度为 1.1mol/L；功能添加剂由以下重量份数的组分组成：碳酸亚乙烯酯 1 份、二氟磷酸锂 1 份；碳酸亚乙烯酯在锂离子电池电解液中的质量百分比为 1%。

对比例 2

与实施例 1 不同之处在于，本实施例的锂离子电池用电解液功能添加剂，由以下重量份数的组分组成：二氟草酸硼酸锂 1 份、三氟硼酸吡啶 0.5 份、碳酸亚乙烯酯 1 份。

对比例 3

与实施例 1 不同之处在于，本实施例的锂离子电池用电解液功能添加剂，由以下重量份数的组分组成：四氟硼酸锂 0.3 份、双草酸硼酸锂 2.0 份、碳酸亚乙烯酯 1 份。

对比例 4

与实施例 1 不同之处在于，本实施例的锂离子电池用电解液功能添加剂，由以下重量份数的组分组成：四氟硼酸锂 0.3 份、双草酸硼酸锂 1.0 份、碳酸亚乙烯酯 2.5 份。

测试

分别以实施例以及对比例的锂离子电池电解液制备锂离子电池，对所得锂离子电池的循环性能进行测试。锂离子电池在制备时，以人造石墨为负极活性物质制作负极片，以 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 为正极活性物质制作正极片，采用陶瓷隔膜，并分别采用实施例及对比例的锂离子电池电解液，采用常规锂离子电池的组装方法制作 5Ah 的锂离子电池；所采用的陶瓷隔膜包括 PE 隔膜基体和涂覆在隔膜基体上的氧化铝涂层，氧化铝涂层的厚度为 2~3 μm 。

对上述制得的锂离子电池的循环性能进行测试，将各电池分别循环 500 次，计算循环前后的电池容量保持率。测试条件如下，

常温性能测试：1.0C 倍率放电，1.0C 倍率充电，电压范围 2.8~4.3V，温度 25 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ ；

高温性能测试：1.0C 倍率放电，1.0C 倍率充电，电压范围 2.8~4.3V，温度 45±5℃；

低温性能测试：25±5℃下充满电，-20℃条件下，1.0C 放电，电压范围 2.8~4.3V。测试结果如表 1 所示。

表 1

	循环次数	常温循环容量保持率	高温循环容量保持率	低温放电容量保持率
实施例 1	500	99.4%	95.0%	55.0%
实施例 2	500	99.3%	95.4%	51.0%
实施例 3	500	98.9%	94.3%	58.0%
实施例 4	500	98.1%	93.7%	48.0%
实施例 5	500	98.3%	94.1%	47.0%
实施例 6	500	98.1%	93.5%	48.0%
实施例 7	500	98.3%	93.4%	57.0%
实施例 8	500	99.1%	94.5%	51.0%
实施例 9	500	98.2%	93.5%	52.0%
实施例 10	500	99.0%	95.2%	50.0%
实施例 11	500	97.5%	92.8%	53.0%
实施例 12	500	98.9%	94.8%	47.0%
实施例 13	500	99.2%	95.4%	57.0%
实施例 14	500	98.5%	94.1%	45.0%
实施例 15	500	99.2%	95.3%	53.0%
实施例 16	500	99.4%	95.3%	58.0%
实施例 17	500	99.5%	94.9%	58.0%
实施例 18	500	99.4%	95.0%	50.0%
实施例 19	500	99.4%	94.0%	56.0%
实施例 20	500	98.0%	95.1%	48.0%
实施例 21	500	97.9%	93.8%	60.0%
实施例 22	500	99.4%	95.0%	46.0%
实施例 23	500	95.0%	91.3%	56.0%
对比例 1	500	95.3%	90%	54%
对比例 2	500	96.1%	91%	52%
对比例 3	500	96%	92.5%	43%
对比例 4	500	96.3%	93%	45%

从以上的描述中，可以看出，本发明上述的实施例实现了如下技术效果：

本发明的锂离子电池用电解液功能添加剂包括碳酸亚乙烯酯、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂，多种添加剂的配合使用，保证在负极表面形成一层致密、稳定的 SEI 膜，提高电池的高温存储性能和高温循环性能。其中，四氟硼酸锂和双草酸硼酸锂会发生一定程度的反应，所

形成的中间产物二氟草酸硼酸锂，一方面可在正极表面氧化成膜，有效阻止电解液与正极材料的直接接触，避免电解液在正极表面的催化氧化；另一方面正极材料 M-O 表面 O 空穴中心与 ODFB^- 反应，生成路易斯酸 $\text{F}_2\text{BOC} \cdot \text{O}$ 自由基随后与 M-O 表面的 O 配位，同时相互之间通过两个自由电子结合成键，并稳定地存在于 M-O 表面，从而抑制该活性位的活性，减少电解液的氧化分解，提升电池的循环性能；而且还能够减少金属离子的溶出，避免金属离子对负极 SEI 膜的破坏，进而改善电池的循环性能。具有本申请的功能添加剂的锂离子电池电解液在使用时同时含有四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂和二氟草酸硼酸锂，可以利用各自的优势，在低温或高温环境下仍然可以保持较高的电性能。

以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种锂离子电池用电解液功能添加剂，其特征在于，以重量份计，所述功能添加剂包括 0.1~0.5 份四氟硼酸锂、0.3~1.5 份双草酸硼酸锂和 0.2~2 份碳酸亚乙烯酯。
2. 根据权利要求 1 所述的功能添加剂，其特征在于，所述四氟硼酸锂和所述双草酸硼酸锂的重量比例满足 1:2~1:4 的范围。
3. 根据权利要求 1 所述的功能添加剂，其特征在于，以所述重量份计，所述功能添加剂还包括 0.2~1 份三氟硼酸吡啶。
4. 一种锂离子电池电解液，包括有机溶剂、电解质锂盐和功能添加剂，其特征在于，所述功能添加剂为权利要求 1 至 3 中任一项所述的功能添加剂。
5. 根据权利要求 4 所述的锂离子电池电解液，其特征在于，所述锂离子电池电解液中所述功能添加剂的质量含量为 2.5~5%。
6. 根据权利要求 4 所述的锂离子电池电解液，其特征在于，以锂离子计，所述锂离子电池电解液中所述电解质锂盐的浓度为 0.8~2.0mol/L，优选所述电解质锂盐包括六氟磷酸锂和双氟磺酰亚胺锂，进一步优选所述六氟磷酸锂和双氟磺酰亚胺锂的摩尔比为 6~10:1。
7. 根据权利要求 4 所述的锂离子电池电解液，其特征在于，所述有机溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的至少一种，优选所述有机溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯中的任意三种或三种以上组成的混合物，进一步优选所述有机溶剂中所述碳酸乙烯酯、所述碳酸丙烯酯、所述碳酸二乙酯和所述碳酸甲乙酯的质量比为 2~3:0.3~0.8:1.5~3:4~7。
8. 一种锂离子电池，所述锂离子电池包括正极片、隔膜、负极片和电解液，其特征在于，所述电解液为权利要求 4 至 7 中任一项所述的电解液。
9. 根据权利要求 8 所述的锂离子电池，其特征在于，所述正极片包括正极活性物质，所述正极活性物质包括镍锰二元层状材料 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ，其中， $0.5 < x \leq 0.8$ ， $0.1 < y \leq 0.5$ 且 $x+y=1$ 。
10. 根据权利要求 8 所述的锂离子电池，其特征在于，所述隔膜为陶瓷隔膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/127182

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)		
CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 电解液, 添加剂, 电池, 锂, 四氟硼酸锂, 双草酸硼酸锂, 碳酸亚乙烯酯, 三氟硼酸, 吡啶, 双氟磷酸亚胺锂, 六氟磷酸锂, 隔膜, 陶瓷, electrolyte, additive, battery, lithium, tetrafluoroborate, oxalato, borate, vinylene, carbonate, trifluoroboric, acid, pyridine, fluorosulfonyl, imide, hexafluorophosphate, separator, ceramic		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 111509298 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 August 2020 (2020-08-07) claims 1-10	1-10
X	CN 103000945 A (HUIZHOU TCL HYPERPOWER BATTERIES INC. et al.) 27 March 2013 (2013-03-27) description, paragraphs 0003-0041	1, 2, 4, 5, 7-10
Y	CN 103000945 A (HUIZHOU TCL HYPERPOWER BATTERIES INC. et al.) 27 March 2013 (2013-03-27) description, paragraphs 0003-0041	3, 6
Y	CN 111129589 A (DONGGUAN SHANSHAN BATTERY MATERIALS CO., LTD.) 08 May 2020 (2020-05-08) description, paragraphs 0006-0033	3, 6
A	CN 110233289 A (LI, Xiuyan) 13 September 2019 (2019-09-13) 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.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
07 February 2021		25 February 2021
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088 China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/127182

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106025354 A (SHANDONG HIRONG POWER SUPPLY MATERIAL CO., LTD.) 12 October 2016 (2016-10-12) entire document	1-10
.....		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/127182

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 111509298 A	07 August 2020	None	
CN 103000945 A	27 March 2013	None	
CN 111129589 A	08 May 2020	None	
CN 110233289 A	13 September 2019	None	
CN 106025354 A	12 October 2016	None	

<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>CNPAT, CNKI, WPI, EPDOC: 电解液, 添加剂, 电池, 锂, 四氟硼酸锂, 双草酸硼酸锂, 碳酸亚乙烯酯, 三氟硼酸, 吡啶, 双氟磺酰亚胺锂, 六氟磷酸锂, 隔膜, 陶瓷, electrolyte, additive, battery, lithium, tetrafluoroborate, oxalate, borate, vinylene, carbonate, trifluoroboric, acid, pyridine, fluorosulfonyl, imide, hexafluorophosphate, separator, ceramic</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 111509298 A (蜂巢能源科技有限公司) 2020年 8月 7日 (2020 - 08 - 07) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 103000945 A (惠州TCL金能电池有限公司 等) 2013年 3月 27日 (2013 - 03 - 27) 说明书第0003-0041段</td> <td>1-2, 4-5, 7-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103000945 A (惠州TCL金能电池有限公司 等) 2013年 3月 27日 (2013 - 03 - 27) 说明书第0003-0041段</td> <td>3, 6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111129589 A (东莞市杉杉电池材料有限公司) 2020年 5月 8日 (2020 - 05 - 08) 说明书第0006-0033段</td> <td>3, 6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 110233289 A (李秀艳) 2019年 9月 13日 (2019 - 09 - 13) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106025354 A (山东海容电源材料有限公司) 2016年 10月 12日 (2016 - 10 - 12) 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 111509298 A (蜂巢能源科技有限公司) 2020年 8月 7日 (2020 - 08 - 07) 权利要求1-10	1-10	X	CN 103000945 A (惠州TCL金能电池有限公司 等) 2013年 3月 27日 (2013 - 03 - 27) 说明书第0003-0041段	1-2, 4-5, 7-10	Y	CN 103000945 A (惠州TCL金能电池有限公司 等) 2013年 3月 27日 (2013 - 03 - 27) 说明书第0003-0041段	3, 6	Y	CN 111129589 A (东莞市杉杉电池材料有限公司) 2020年 5月 8日 (2020 - 05 - 08) 说明书第0006-0033段	3, 6	A	CN 110233289 A (李秀艳) 2019年 9月 13日 (2019 - 09 - 13) 全文	1-10	A	CN 106025354 A (山东海容电源材料有限公司) 2016年 10月 12日 (2016 - 10 - 12) 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 111509298 A (蜂巢能源科技有限公司) 2020年 8月 7日 (2020 - 08 - 07) 权利要求1-10	1-10																					
X	CN 103000945 A (惠州TCL金能电池有限公司 等) 2013年 3月 27日 (2013 - 03 - 27) 说明书第0003-0041段	1-2, 4-5, 7-10																					
Y	CN 103000945 A (惠州TCL金能电池有限公司 等) 2013年 3月 27日 (2013 - 03 - 27) 说明书第0003-0041段	3, 6																					
Y	CN 111129589 A (东莞市杉杉电池材料有限公司) 2020年 5月 8日 (2020 - 05 - 08) 说明书第0006-0033段	3, 6																					
A	CN 110233289 A (李秀艳) 2019年 9月 13日 (2019 - 09 - 13) 全文	1-10																					
A	CN 106025354 A (山东海容电源材料有限公司) 2016年 10月 12日 (2016 - 10 - 12) 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, 但为了理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>2021年 2月 7日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2021年 2月 25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>赵中琴</p> <p>电话号码 86-(10)-53961473</p>																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/127182

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 111509298 A	2020年 8月 7日	无	
CN 103000945 A	2013年 3月 27日	无	
CN 111129589 A	2020年 5月 8日	无	
CN 110233289 A	2019年 9月 13日	无	
CN 106025354 A	2016年 10月 12日	无	