

(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
2023 年 11 月 16 日 (16.11.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/216824 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 10/0567 (2010.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2023/089160

(22) 国际申请日:

2023 年 4 月 19 日 (19.04.2023)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

202210519583.3 2022年5月12日 (12.05.2022) CN

(71) 申请人:珠海冠宇电池股份有限公司(**ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号, Guangdong 519180 (CN)。

(72) 发明人:于智力(**YU, Zhili**); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号, Guangdong 519180 (CN)。王海(**WANG, Hai**); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号, Guangdong 519180 (CN)。李素丽(**LI, Suli**); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号, Guangdong 519180 (CN)。

(74) 代理人:北京布瑞知识产权代理有限公司(**BEIJING BRIGHT IP AGENCY CO., LTD.**); 中国北京市昌平区七北路 42 号院 3 号楼 12 层 3 单元 1202, Beijing 102200 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,

MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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 BATTERY

(54) 发明名称: 一种电解液及电池

(57) **Abstract:** The present disclosure provides an electrolyte and a battery comprising the electrolyte. The electrolyte comprises an organic solvent, an electrolyte salt and an additive, wherein the additive comprises an additive A, and the additive A is selected from at least one of a tetranitrile compound containing at least one ester group. The nitrile functional group in the additive A in the electrolyte can be complexed with the surface of a positive electrode, such that the dissolution of metal ions and further oxidative decomposition of the electrolyte are effectively inhibited, the oxidation resistance of the electrolyte is improved, the volume expansion of a positive electrode material is reduced, and the normal-temperature cycling performance and high-temperature cycling performance of the battery are improved.

(57) 摘要: 本公开提供了一种电解液及包括该电解液的电池, 所述电解液包括有机溶剂、电解质盐和添加剂, 其中, 所述添加剂包括添加剂 A, 所述添加剂 A 选自含有至少一个酯基的四腈类化合物中的至少一种。所述电解液中的添加剂 A 中的腈基官能团可以与正极表面进行络合, 有效的抑制金属离子的溶解以及电解液的进一步氧化分解, 提高电解液的耐氧化性, 降低正极材料的体积膨胀, 提升电池的常温循环性能和高温循环性能。

WO 2023/216824 A1

一种电解液及电池

技术领域

本公开涉及一种电解液及包括该电解液的电池，属于电池技术领域。

发明背景

5 锂离子电池是一种充电电池，它主要依靠锂离子在正极和负极之间移动来工作。在充放电过程中， Li^+ 在两个电极之间往返嵌入和脱嵌：充电时， Li^+ 从正极脱嵌，经过电解液嵌入负极，负极处于富锂状态；放电时则相反。由于锂离子电池具备比能量密度较大、循环寿命长等优点，因此被广泛应用于各类电子产品中，近年来还被大量用于电动车辆和各种电动工具、储能装置中。

10 随着人们生活水平的提高和对更美好生活的向往，对电池能量密度也提出了更高的要求。为了提升电池的能量密度，进一步提升锂离子电池正极材料的电压是一个常用的路径。但是，随着正极材料限制电压的不断提高，正极材料的克容量逐渐增加，电池的高温性能恶化严重，长循环寿命无法保证。尤其是高电压($>4.5\text{V}$)下，长期循环充放电过程中，正极材料的体积会膨胀并导致严重裂纹，电解液进入正极材料内部，破坏正极材料的结构，同时活性氧的释放进一步加速电解液的氧化分解，此外，负极表面的保护膜也会不断的破损，最终造成电池容量严重衰减的问题。

15 目前，一般会在正极材料表面使用氧化物涂层进行修饰，或者通过制备不同形态和结构的正极材料，但过程工艺复杂，成本高，保护效果差。

20 因此，开发一种常温循环性能稳定、高温循环性能稳定的电池非常重要。

发明内容

为了解决现有高电压下电池中正极材料体积膨胀以及活性氧持续释放氧化电解液的问题，本公开目的是提供一种电解液及包括该电解液的电池，所述电解液可以提高高电压（如 4.5V 以上）下电池的常温循环性能、高温循环性能以及电解液的耐氧化性，获得具有耐氧化的电解液和常高温循环性能更突出的电池，而且所述电解液的制备过程工艺简单，成本低，保护效果好。

本公开目的是通过如下技术方案实现的：

一种电解液，所述电解液包括有机溶剂、电解质盐和添加剂，其中，所述添加剂包括添加剂 A，所述添加剂 A 选自含有至少一个酯基的四腈类化合物中的至少一种。所述电解液中的添加剂 A 中的腈基官能团可以与正极表面进

行络合，有效的抑制金属离子的溶解以及电解液的进一步氧化分解，提高电解液的耐氧化性，降低正极材料的体积膨胀，提升电池的常温循环性能和高温循环性能。

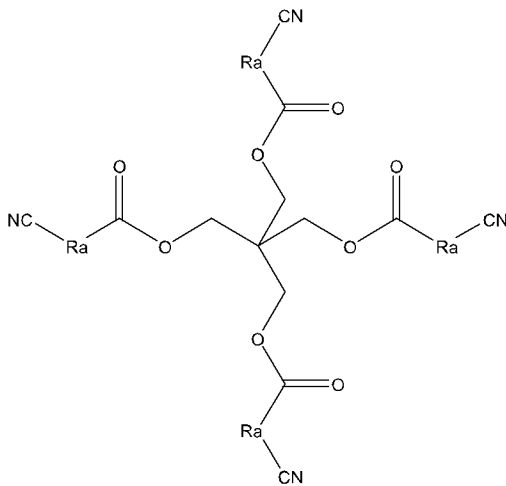
在一实例中，所述添加剂 A 选自含有至少两个酯基的四腈类化合物中的至少一种，优选选自含有四个酯基的四腈类化合物中的至少一种。

在本公开中，所述四腈类化合物是指含有四个腈基（-CN）的化合物。

在一实例中，所述酯基的结构为 -COO-R，R 为烷基、亚烷基或次烷基。

在一优选实例中，所述酯基通过连接基团与氰基连接，即 NC-Ra-COO-R，Ra 的定义如下所述。

在一实例中，所述添加剂 A 选自具有式（1）所示结构式的化合物中的至少一种：



式（1）

式（1）中，Ra 相同或不同，彼此独立地选自取代或未取代的 C₁₋₉ 亚烷基、取代或未取代的 *-C₁₋₆ 亚烷基-O-**-取代或未取代的 *-C₁₋₆ 亚烷基-COO-**-取代或未取代的 *-C₁₋₆ 亚烷基-S-**-取代或未取代的 *-C₁₋₆ 亚烷基-S(=O)₂-**；所述取代的取代基为 C₁₋₉ 烷基、卤素，其中，*和**均为连接位点，*端任选地与 -CN 或 -CO- 相连，优选地，*端与 -CN 相连，**端与 -CO- 相连。从式（1）中可以看出，所述添加剂 A 具有对称的结构式，且包括酯基和腈基官能团，这使得所述添加剂 A 具有较好的动力学性能和耐氧化性能，从而提高电解液的耐氧化性，提高电池的常温循环性能和高温循环性能。

在一实例中，Ra 相同或不同，彼此独立地选自取代或未取代的 C₁₋₈ 亚烷基、取代或未取代的 *-C₁₋₃ 亚烷基-O-**-取代或未取代的 *-C₁₋₃ 亚烷基-COO-**-取代或未取代的 *-C₁₋₃ 亚烷基-S-**-取代或未取代的 *-C₁₋₃ 亚烷基-S(=O)₂-**；所述取代的取代基为 C₁₋₃ 烷基、卤素，其中，*和**均为连接位点，*端任选地与 -CN 或 -CO- 相连，优选地，*端与 -CN 相连，**端与 -CO- 相连。

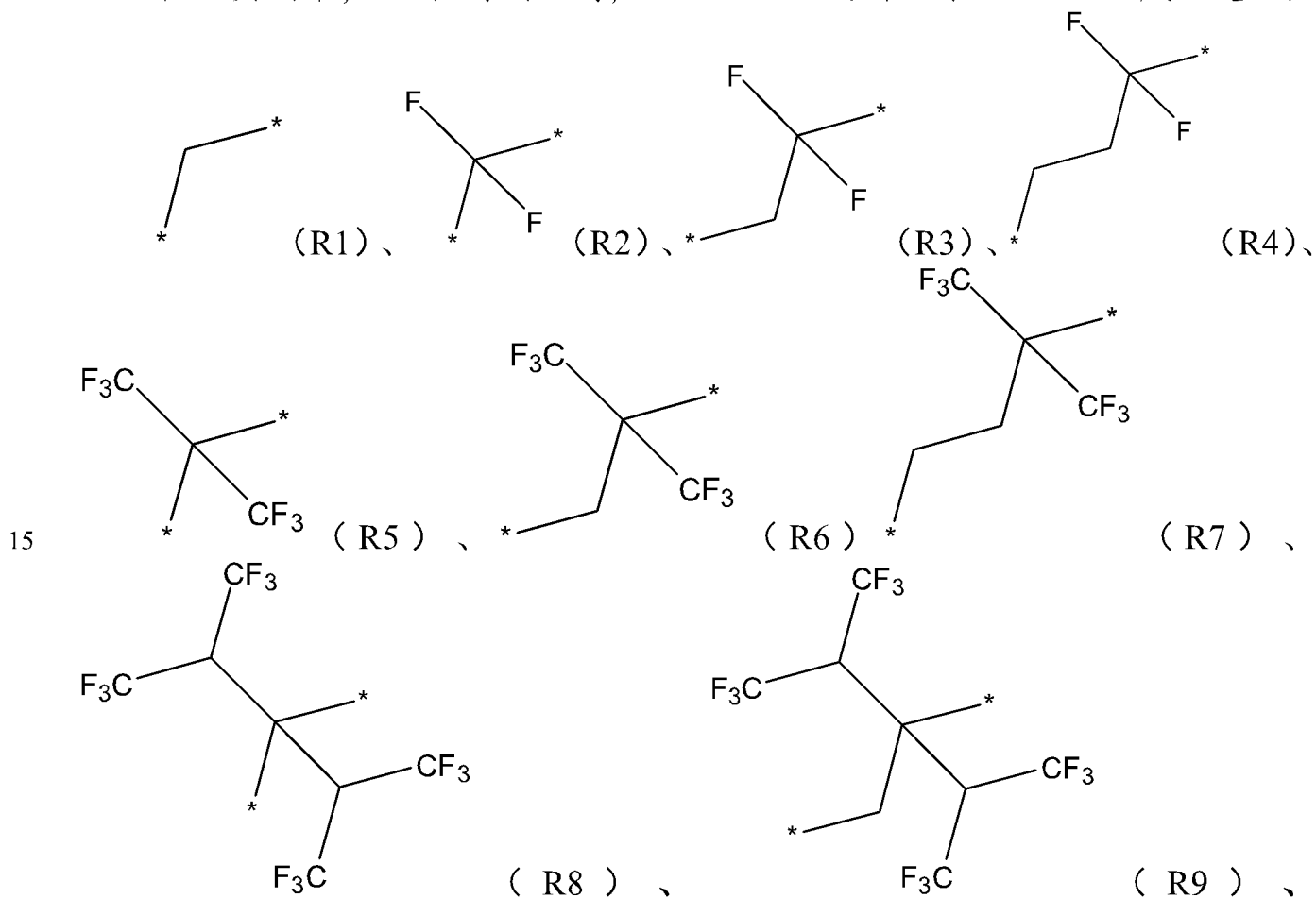
在一实例中，Ra 相同或不同，彼此独立地选自取代或未取代的 C₁₋₈ 亚烷

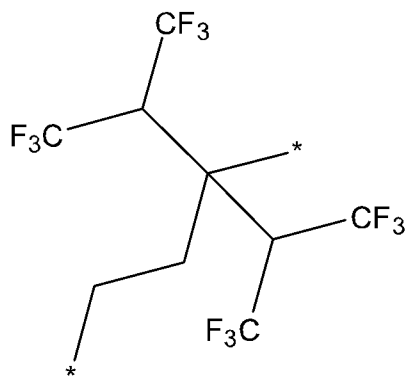
基、取代或未取代的 $^*\text{-CH}_2\text{-O-}^*$ 、取代或未取代的 $^*\text{-CH}_2\text{-COO-}^*$ 、取代或未取代的 $^*\text{-CH}_2\text{-S-}^*$ 、取代或未取代的 $^*\text{-CH}_2\text{-S(=O)}_2\text{-}^*$ ；所述取代的取代基为 C_{1-3} 烷基、卤素，其中， * 和 ** 均为连接位点， * 端任选地与 -CN 或 -CO- 相连，优选地， * 端与 -CN 相连， ** 端与 -CO- 相连。

5 在一实例中， Ra 相同或不同，彼此独立地选自取代或未取代的 C_{1-6} 亚烷基；所述取代的取代基为 C_{1-3} 烷基、 F 。当连接酯基和腈基的 Ra 基团上存在的氟原子时，可以进一步提升了该结构整体的耐氧化性，从而进一步提高电解液的耐氧化性。

10 在一实例中， Ra 相同或不同，彼此独立地选自取代或未取代的亚甲基、取代或未取代的亚乙基、取代或未取代的亚丙基、取代或未取代的亚丁基、取代或未取代的亚戊基、取代或未取代的亚己基；所述取代的取代基为 C_{1-3} 烷基、 F 。

在一实例中， Ra 相同或不同，彼此独立地选自如下 $\text{R1}\sim\text{R10}$ 所示的基团：





其中，*为连接位点，*端任选地与-CN 或-CO-相连。

在一实例中，所述添加剂 A 可以采用本领域已知的方法制备得到，也可以通过商业途径购买获得。

5 在一实例中，以所述电解液的总重量为基准，所述添加剂 A 的重量含量为 0.1wt%-5wt%，例如为 0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%、0.5 wt%、0.6 wt%、0.7 wt%、0.8 wt%、0.9 wt%、1 wt%、1.2 wt%、1.3 wt%、1.5 wt%、1.6 wt%、1.8 wt%、2 wt%、2.2 wt%、2.4 wt%、2.5 wt%、2.6 wt%、2.8 wt%、3 wt%、3.3 wt%、3.5 wt%、3.8 wt%、4 wt%、4.2 wt%、4.5 wt%、4.8 wt%或 5 wt%。

10 在一实例中，所述电解质盐选自电解质锂盐、电解质钠盐、电解质铝盐、电解质镁盐等中的至少一种。

在一实例中，所述电解质锂盐选自六氟磷酸锂 (LiPF_6)、二氟磷酸锂 (LiPO_2F_2)、二氟草酸硼酸锂 (LiDFOB)、双三氟甲基磺酰亚胺锂、二氟双草酸磷酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、六氟锑酸锂、六氟砷酸锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、二(五氟乙基磺酰)亚胺锂、三(三氟甲基磺酰)甲基锂或二(三氟甲基磺酰)亚胺锂中的一种或两种以上。

在一实例中，以所述电解液的总重量为基准，所述电解质盐的重量含量为 8wt%-20wt%，例如为 8wt%、9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、13wt%、14wt%、15wt%、16wt%、17wt%、18wt%、19wt%或 20wt%。

20 在一实例中，所述有机溶剂选自碳酸酯和/或羧酸酯，所述碳酸酯选自氟代或未取代的下述有机溶剂中的一种或几种：碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯；所述羧酸酯选自氟代或未取代的下述有机溶剂中的一种或几种：乙酸丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸正戊酯、乙酸异戊酯、丙酸丙酯 (PP)、丙酸乙酯 (EP)、丁酸甲酯、正丁酸乙酯。

25 在一实例中，以所述电解液的总重量为基准，所述有机溶剂的重量含量为 65wt%-80wt%，例如为 65wt%、66wt%、67wt%、68wt%、69wt%、70wt%、71wt%、72wt%、73wt%、74wt%、75wt%、76wt%、77wt%、78wt%、79wt%或 80wt%。

在一实例中,所述电解液还包括添加剂 B,所述添加剂 B 选自双氟磺酰亚胺锂。作为添加剂 B 的双氟磺酰亚胺锂相比 LiPF_6 中的阴离子基团更加稳定,在高电压体系下产生的 HF 以及水的量较少,通过添加剂 B 和添加剂 A 的协同配合,可以进一步提升了添加剂 A 的稳定性,而且双氟磺酰亚胺锂还会在正极表面同腈基官能团一同参与成膜,在正极表面进行保护,进一步提升在高电压体系下,电池的常温循环性能和高温循环性能。

在一实例中,以所述电解液的总重量为基准,所述添加剂 B 的重量含量为 1wt%-4wt%,例如为 1 wt%、1.2 wt%、1.3 wt%、1.5 wt%、1.6 wt%、1.8 wt%、2 wt%、2.2 wt%、2.4 wt%、2.5 wt%、2.6 wt%、2.8 wt%、3 wt%、3.3 wt%、3.5 wt%、3.8 wt%或 4 wt%。

在一实例中,所述添加剂 A 的重量与所述添加剂 B 的重量之比为(0.25-5):1,例如为 0.25:1、0.5:1、1:1、1.5:1、2:1、2.5:1、3:1、3.5:1、4:1、4.5:1 或 5:1。

在一实例中,所述电解液还包括添加剂 C,所述添加剂 C 选自 1,3-丙烷磺酸内酯、1,3-丙烯磺酸内酯、丁二腈、甘油三腈、二氟草酸硼酸锂、二氟磷酸锂、二氟二草酸磷酸锂中的至少一种。

在一实例中,以所述电解液的总重量为基准,所述添加剂 C 的重量含量为 2wt%-8wt%,例如为 2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%或 8wt%。

在一实例中,所述电解液用于锂离子电池。

本公开还提供一种电池,所述电池包括上述的电解液。

在一实例中,所述电池为锂离子电池。

在一实例中,所述电池的充放电范围为 3V-4.5V。

在一实例中,所述电池还包括正极片、负极片和隔离膜。

在一实例中,所述正极片包括正极集流体和涂覆在正极集流体一侧或两侧表面的正极活性物质层,所述正极活性物质层包括正极活性物质、导电剂和粘结剂。

在一实例中,所述负极片包括负极集流体和涂覆在负极集流体一侧或两侧表面的负极活性物质层,所述负极活性物质层包括负极活性物质、导电剂和粘结剂。

在一实例中,所述正极活性物质层中各组分的质量百分含量为: 80-99.8 wt%的正极活性物质、0.1-10 wt%的导电剂、0.1-10 wt%的粘结剂。

在一优选实例中,所述正极活性物质层中各组分的质量百分含量为: 90-99.6 wt%的正极活性物质、0.2-5 wt%的导电剂、0.2-5 wt%的粘结剂。

在一实例中,所述负极活性物质层中各组分的质量百分含量为: 80-99.8 wt%的负极活性物质、0.1-10 wt%的导电剂、0.1-10 wt%的粘结剂。

在一优选实例中，所述负极活性物质层中各组分的质量百分含量为：90-99.6 wt%的负极活性物质、0.2-5 wt%的导电剂、0.2-5 wt%的粘结剂。

在一实例中，所述导电剂选自导电炭黑、乙炔黑、科琴黑、导电石墨、导电碳纤维、碳纳米管、金属粉中的至少一种。

5 在一实例中，所述粘结剂选自羧甲基纤维素钠、丁苯胶乳、聚四氟乙烯、聚氧化乙烯中的至少一种。

在一实例中，所述负极活性物质包括碳基负极材料。

在一实例中，所述碳基负极材料包括人造石墨、天然石墨、中间相碳微球、硬碳、软碳中的至少一种。

10 在一实例中，所述负极活性物质还可以包括硅基负极材料。

在一实例中，所述硅基负极材料选自纳米硅（Si）、硅氧负极材料（ SiO_x ($0 < x < 2$)) 和硅碳负极材料中的至少一种。

在一实例中，所述正极活性物质选自过渡金属锂氧化物、磷酸铁锂、锰酸锂中的一种或几种；所述过渡金属锂氧化物的化学式为 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{M}_{(1-y-z)}\text{O}_2$ ，
15 其中， $-0.1 \leq x \leq 1$ ； $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ，且 $0 \leq y+z \leq 1$ ；其中，M 为 Mg、Zn、Ga、Ba、Al、Fe、Cr、Sn、V、Mn、Sc、Ti、Nb、Mo、Zr 中的一种或几种。

本公开的有益效果：

本公开提供了一种电解液及包括该电解液的电池。本公开的电解液耐氧化性高，包括本公开电解液的电池常温循环性能稳定，高温循环性能稳定。

20 具体实施方式

下文将结合具体实施例对本公开做更进一步的详细说明。应当理解，下列实施例仅为示例性地说明和解释本公开，而不应被解释为对本公开保护范围的限制。凡基于本公开上述内容所实现的技术均涵盖在本公开旨在保护的范围内。

25 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明，均为常规方法；下述实施例中所用的试剂、材料等，如无特殊说明，均可从商业途径得到。

可以理解的是，本公开的锂离子电池包括负极片、电解液、正极片、隔离膜和外包装。将正极片、隔离膜和负极片层叠设置得到电芯或将正极片、隔离膜和负极片层叠设置后，再进行卷绕设置得到电芯，将电芯置于外包装中，向外包装中注入电解液可以得到本公开的锂离子电池。

30 实施例 1~14 及对比例 1~5

实施例 1~14 及对比例 1~5 的锂离子电池通过以下步骤制备得到：

1) 正极片制备

将正极活性材料钴酸锂（ LiCoO_2 ）、聚偏氟乙烯（PVDF）、SP（super P）

和碳纳米管（CNT）按照 96:2:1.5:0.5 的质量比进行混合，加入 N-甲基吡咯烷酮（NMP），在真空搅拌机作用下搅拌，直至混合体系成均一流动性的正极活性浆料；将正极活性浆料均匀涂覆于铝箔的两个表面；将涂覆好的铝箔烘干，然后经过辊压、分切得到所需的正极片。

2) 负极片制备

将负极活性材料人造石墨、氧化亚硅、羧甲基纤维素钠（CMC-Na）、丁苯橡胶、导电炭黑（SP）和单壁碳纳米管（SWCNTs）按照质量比 79.5:15:2.5:1.5:1:0.5 进行混合，加入去离子水，在真空搅拌机作用下获得负极活性浆料；将负极活性浆料均匀涂覆在铜箔的两个表面；将涂覆好的铜箔在室

3) 电解液的制备

在充满氩气的手套箱中（ $H_2O < 0.1ppm$, $O_2 < 0.1ppm$ ），将 EC/PC/DEC/PP 按表 1 所示的质量比混合均匀，然后往其中快速加入 1mol/L 的充分干燥的六氟磷酸锂（ $LiPF_6$ ），溶解后加入氟代碳酸乙烯酯（FEC）、添加剂 A、添加剂 B（双氟磺酰亚胺锂）和添加剂 C（1,3-丙烷磺酸内酯），具体电解液配方如表 1 所述。

4) 锂离子电池的制备

将步骤 1) 的正极片、步骤 2) 的负极片和隔离膜按照正极片、隔离膜和负极片的顺序层叠设置后，再进行卷绕得到电芯；将电芯置于外包装铝箔中，将步骤 3) 的电解液注入外包装中，经过真空封装、静置、化成、整形、分选等工序，获得锂离子电池。

表 1 实施例和对比例的锂离子电池中电解液的组成

	EC:PC:DEC:PP	$LiPF_6$	FEC	添加剂A中Ra及 添加剂A含量	添加剂 B	添加剂 C
实施例1	8wt%:16wt%:27wt%:22wt%	10wt%	8wt%	R1/3wt%	2wt%	4wt%
实施例2	8wt%:16wt%:27wt%:22wt%	10wt%	8wt%	R2/3wt%	2wt%	4wt%
实施例3	8wt%:16wt%:27wt%:22wt%	10wt%	8wt%	R3/3wt%	2wt%	4wt%
实施例4	8wt%:16wt%:27wt%:22wt%	10wt%	8wt%	R4/3wt%	2wt%	4wt%
实施例5	8wt%:16wt%:27wt%:22wt%	10wt%	8wt%	R5/3wt%	2wt%	4wt%
实施例6	8wt%:16wt%:27wt%:22wt%	10wt%	8wt%	R6/3wt%	2wt%	4wt%
实施例7	8wt%:16wt%:27wt%:22wt%	10wt%	8wt%	R7/3wt%	2wt%	4wt%
实施例8	8wt%:16wt%:27wt%:22wt%	10wt%	8wt%	R8/3wt%	2wt%	4wt%
实施例9	8wt%:16wt%:27wt%:22wt%	10wt%	8wt%	R9/3wt%	2wt%	4wt%
实施例10	8wt%:16wt%:27wt%:22wt%	10wt%	8wt%	R10/3wt%	2wt%	4wt%
实施例11	8wt%:16wt%:29wt%:22wt%	10wt%	8wt%	R5/3wt%	/	4wt%
实施例12	8wt%:16wt%:29.5wt%:22wt%	10wt%	8wt%	R5/0.5wt%	2wt%	4wt%
实施例13	8wt%:16wt%:29wt%:22wt%	10wt%	8wt%	R5/1wt%	2wt%	4wt%
实施例14	8wt%:16wt%:25wt%:22wt%	10wt%	8wt%	R5/5wt%	2wt%	4wt%
对比例1	8wt%:16wt%:30wt%:22wt%	10wt%	8wt%	/	2wt%	4wt%
对比例2	8wt%:16wt%:32wt%:22wt%	10wt%	8wt%	/	/	4wt%

对比例3	8wt%:16wt%:27wt%:22wt%	10wt%	8wt%	ADN/3wt%	2wt%	4wt%
对比例4	8wt%:16wt%:27wt%:22wt%	10wt%	8wt%	DENE/3wt%	2wt%	4wt%
对比例5	8wt%:16wt%:27wt%:22wt%	10wt%	8wt%	HTCN/3wt%	2wt%	4wt%

实施例中添加剂 A 均为具有式 (1) 所示结构式的化合物，其结构式中的 Ra 均相同，分别选自表 1 所示的结构。例如，实施例 1 中的添加剂 A 的结构式中的 Ra 均为 R1 所示的基团。

其中，HTCN 为 1,3,6-己烷三腈，DENE 为 1,2-双(氰乙氧基)乙烷，ADN 为已二腈。

对实施例和对比例获得的锂离子电池分别进行 25℃循环性能测试和 45℃循环性能测试，测试结果见表 2。

1) 25℃循环性能测试

将表 1 的电池在 25℃下按照 1C 的倍率在充放电截止电压范围内进行充放电循环 300 周、500、800 周，测试第 1 周的放电容量计为 x1 mAh，第 N 圈的放电容量计为 y1 mAh；第 N 周的容量除以第 1 周的容量，得到第 N 周的循环容量保持率 $R1=y1/x1$ 。

2) 45℃循环性能测试

将表 1 的电池在 45℃下按照 1C 的倍率在充放电截止电压范围内进行充放电循环 300 周、500 周、800 周，测试第 1 周的放电容量计为 x2 mAh，第 N 圈的放电容量计为 y2 mAh；第 N 周的容量除以第 1 周的容量，得到第 N 周的循环容量保持率 $R2=y2/x2$ 。

表 2 实施例和对比例的锂离子电池的性能测试结果

测试项目	25℃循环容量保持率/%			45℃循环容量保持率/%		
	300 周	500 周	800 周	300 周	500 周	800 周
实施例 1	90.69	73.04	67.12	74.52	63.68	53.27
实施例 2	94.38	80.36	71.09	80.15	70.99	60.82
实施例 3	93.44	79.11	70.77	79.50	70.29	60.14
实施例 4	93.34	77.46	70.05	79.23	68.70	59.83
实施例 5	94.90	81.53	71.19	80.20	71.33	62.06
实施例 6	93.82	80.02	71.05	78.92	70.88	60.56
实施例 7	93.25	77.01	69.23	76.69	66.81	59.35
实施例 8	92.77	75.38	68.41	82.67	65.29	58.42
实施例 9	91.22	74.28	68.41	80.18	65.28	57.40
实施例 10	90.77	73.96	67.80	79.38	64.73	53.89
实施例 11	93.19	80.44	70.10	79.89	69.83	60.01
实施例 12	84.12	63.28	43.89	71.78	54.89	37.44
实施例 13	85.38	67.88	49.29	74.87	61.79	47.87

实施例 14	94.17	81.48	72.17	77.82	64.89	57.28
对比例 1	76.56	59.87	41.27	69.58	53.18	31.19
对比例 2	67.18	43.18	29.87	48.71	36.89	21.73
对比例 3	88.35	69.48	61.31	71.11	65.66	45.14
对比例 4	90.56	69.94	64.77	75.43	63.19	49.32
对比例 5	88.61	72.50	62.27	79.21	68.11	52.26

从表 2 对比例 1~2 和实施例 1~14 的测试结果可以看出，添加剂 A 对电池的常温循环和高温循环性能有着明显的改善提升。通过对比例 3~5 和实施例 1~14，可以发现，添加剂 A 相比于 AND、DENE、HTCN 常规腈类添加剂对电池的长循环性能改善更加明显。此外，从对比例 1 和对比例 2 可以看出双氟磺酰亚胺锂盐对循环的作用较明显。

综上，添加本公开的添加剂 A 后的电解液可以在正极表面络合，阻止电解液进入正极材料破坏结构，同时酯基的存在提升了离子在电解液中的传输效率，含有的氟原子或三氟甲基可以进一步提升酯基的耐氧化性，同时双氟磺酰亚胺锂盐和添加剂 A 具有协同作用，共同作用保护正极。

以上，对本公开的实施方式进行了说明。但是，本公开不限于上述实施方式。凡在本公开的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本公开的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种电解液，其特征在于，所述电解液包括有机溶剂、电解质盐和添加剂，其中，所述添加剂包括添加剂 A，所述添加剂 A 选自含有至少一个酯基的四腈类化合物中的至少一种。

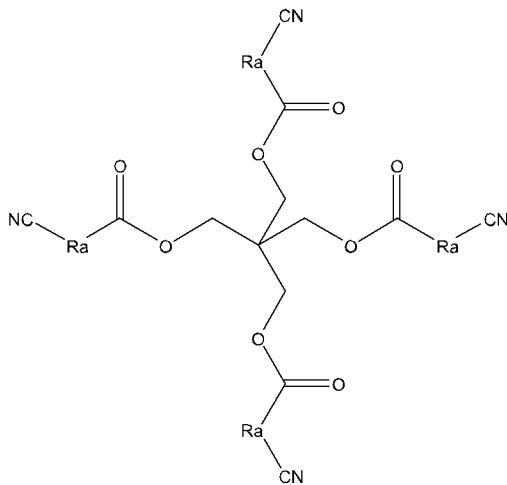
2. 根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述添加剂 A 选自含有至少两个酯基的四腈类化合物中的至少一种；

优选地，所述添加剂 A 选自含有四个酯基的四腈类化合物中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的电解液，其特征在于，所述酯基的结构为 $-\text{COO}-\text{R}$ ，R 为烷基、亚烷基或次烷基；

优选地，所述酯基通过连接基团 Ra 与氰基连接，即 $\text{NC}-\text{Ra}-\text{COO}-\text{R}$ 。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的电解液，其特征在于，所述添加剂 A 选自具有式 (1) 所示结构式的化合物中的至少一种：



式 (1)

式 (1) 中，Ra 相同或不同，彼此独立地选自取代或未取代的 C_{1-9} 亚烷基、取代或未取代的 $^*\text{-C}_{1-6}$ 亚烷基- $\text{O}-^{**}$ 、取代或未取代的 $^*\text{-C}_{1-6}$ 亚烷基- $\text{COO}-^{**}$ 、取代或未取代的 $^*\text{-C}_{1-6}$ 亚烷基- $\text{S}-^{**}$ 、取代或未取代的 $^*\text{-C}_{1-6}$ 亚烷基- $\text{S}(=\text{O})_2-^{**}$ ；所述取代的取代基为 C_{1-9} 烷基、卤素，其中，*和**均为连接位点，*端任选地与-CN或-CO-相连，优选地，*端与-CN相连，**端与-CO-相连；

优选地，Ra 相同或不同，彼此独立地选自取代或未取代的 C_{1-8} 亚烷基、取代或未取代的 $^*\text{-C}_{1-3}$ 亚烷基- $\text{O}-^{**}$ 、取代或未取代的 $^*\text{-C}_{1-3}$ 亚烷基- $\text{COO}-^{**}$ 、取代或未取代的 $^*\text{-C}_{1-3}$ 亚烷基- $\text{S}-^{**}$ 、取代或未取代的 $^*\text{-C}_{1-3}$ 亚烷基- $\text{S}(=\text{O})_2-^{**}$ ；所述取代的取代基为 C_{1-3} 烷基、卤素，其中，*和**均为连接位点，*端任选地与-CN或-CO-相连，优选地，*端与-CN相连，**端与-CO-相连；

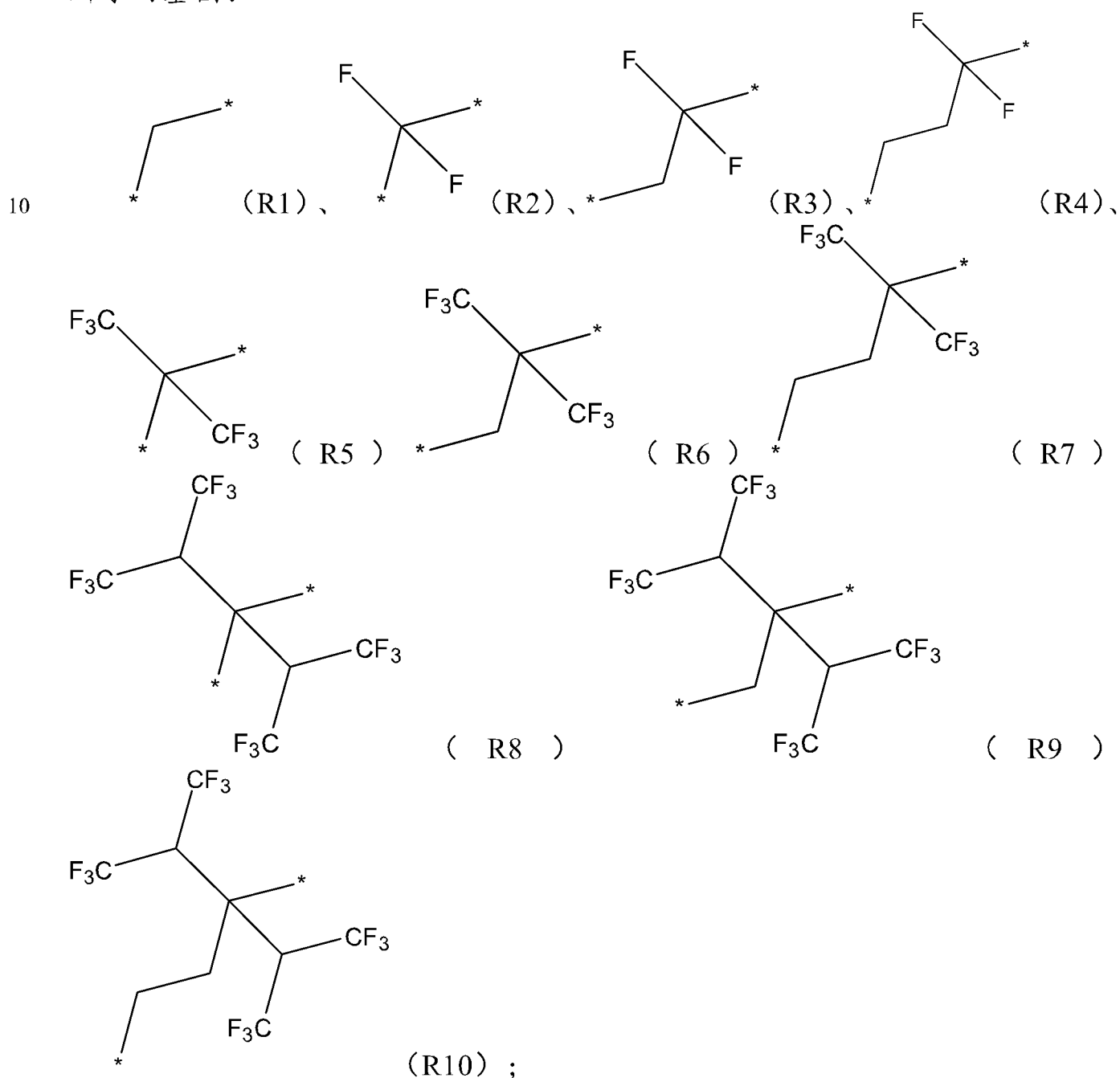
优选地，Ra 相同或不同，彼此独立地选自取代或未取代的 C_{1-8} 亚烷基、取代或未取代的 $^*\text{-CH}_2\text{-O}-^{**}$ 、取代或未取代的 $^*\text{-CH}_2\text{-COO}-^{**}$ 、取代或未取代的 $^*\text{-CH}_2\text{-S}-^{**}$ 、取代或未取代的 $^*\text{-CH}_2\text{-S}(=\text{O})_2-^{**}$ ；所述取代的取代基为 C_{1-3} 烷基、

卤素，其中，*和**均为连接位点，*端任选地与-CN或-CO-相连，优选地，*端与-CN相连，**端与-CO-相连；

优选地，Ra相同或不同，彼此独立地选自取代或未取代的C₁₋₆亚烷基；所述取代的取代基为C₁₋₃烷基、F；

5 优选地，Ra相同或不同，彼此独立地选自取代或未取代的亚甲基、取代或未取代的亚乙基、取代或未取代的亚丙基、取代或未取代的亚丁基、取代或未取代的亚戊基、取代或未取代的亚己基；所述取代的取代基为C₁₋₃烷基、F。

5. 根据权利要求3或4所述的电解液，其特征在于，Ra选自如下R1~R10所示的基团：



其中，*为连接位点，*端任选地与-CN或-CO-相连。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的电解液，其特征在于，以所述电解液的

总重量为基准，所述添加剂 A 的重量含量为 0.1wt%-5wt%。

7. 根据权利要求 1-6 任一项所述的电解液，其特征在于，所述电解液还包括添加剂 B，所述添加剂 B 选自双氟磺酰亚胺锂；

和/或，以所述电解液的总重量为基准，所述添加剂 B 的重量含量为 1wt%-4wt%。

8. 根据权利要求 7 任一项所述的电解液，其特征在于，所述添加剂 A 的重量与所述添加剂 B 的重量之比为(0.25-5):1。

9. 根据权利要求 1-8 任一项所述的电解液，其特征在于，所述电解液还包括添加剂 C，所述添加剂 C 选自 1,3-丙烷磺酸内酯、1,3-丙烯磺酸内酯、丁二腈、甘油三腈、二氟草酸硼酸锂、二氟磷酸锂、二氟二草酸磷酸锂中的至少一种；

和/或，以所述电解液的总重量为基准，所述添加剂 C 的重量含量为 2wt%-8wt%。

10. 根据权利要求 1-9 任一项所述的电解液，其特征在于，所述电解质盐选自电解质锂盐、电解质钠盐、电解质铝盐、电解质镁盐等中的至少一种；

优选地，电解质锂盐选自六氟磷酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂、二氟双草酸磷酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、六氟锑酸锂、六氟砷酸锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、二(五氟乙基磺酰)亚胺锂、三(三氟甲基磺酰)甲基锂或二(三氟甲基磺酰)亚胺锂中的一种或两种以上。

11. 根据权利要求 1-10 任一项所述的电解液，其特征在于，以所述电解液的总重量为基准，所述电解质盐的重量含量为 8wt%-20wt%。

12. 根据权利要求 1-11 任一项所述的电解液，其特征在于，所述有机溶剂选自碳酸酯和/或羧酸酯；

优选地，所述碳酸酯选自氟代或未取代的下述有机溶剂中的一种或几种：碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯；

优选地，所述羧酸酯选自氟代或未取代的下述有机溶剂中的一种或几种：乙酸丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸正戊酯、乙酸异戊酯、丙酸丙酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、正丁酸乙酯。

13. 根据权利要求 1-12 任一项所述的电解液，其特征在于，以所述电解液的总重量为基准，所述有机溶剂的重量含量为 65wt%-80wt%。

14. 一种电池，其特征在于，所述电池包括权利要求 1-13 任一项所述的电解液。

15. 根据权利要求 14 所述的电池，其特征在于，所述电池为锂离子电池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/089160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(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)

IPC: 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; CNTXT; ENTXT; ENTXTC; DWPI; CNKI: 锂, 电池, 电解液, 添加剂, 四腈, 酯, 脂, 丁二腈, 磺酸内酯, lithium, battery, electrolyte, additive, tetranitril+, ester, succinonitrile, sultone

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104852087 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 19 August 2015 (2015-08-19) description, paragraphs 5-40	1-8, 10-15
Y	CN 104852087 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 19 August 2015 (2015-08-19) description, paragraphs 5-40	9
X	CN 104766995 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 08 July 2015 (2015-07-08) description, paragraphs 5-39	1-8, 10-15
Y	CN 104766995 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 08 July 2015 (2015-07-08) description, paragraphs 5-39	9
Y	CN 114464884 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 10 May 2022 (2022-05-10) description, paragraphs 4-40	9
Y	CN 114267880 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 01 April 2022 (2022-04-01) description, paragraphs 37-38	9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

15 June 2023

Date of mailing of the international search report

23 June 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)**
**China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/089160**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109309226 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 05 February 2019 (2019-02-05) entire document	1-15
A	CN 113161601 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 23 July 2021 (2021-07-23) entire document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/089160

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104852087	A	19 August 2015	None			
CN	104766995	A	08 July 2015	US	2016294007	A1	06 October 2016
				US	9812739	B2	07 November 2017
CN	114464884	A	10 May 2022	None			
CN	114267880	A	01 April 2022	None			
CN	109309226	A	05 February 2019	None			
CN	113161601	A	23 July 2021	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/089160

A. 主题的分类

H01M10/0567(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)

IPC: 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; CNTXT; ENTXT; ENTXTC; DWPI; CNKI: 锂, 电池, 电解液, 添加剂, 四腈, 酯, 脂, 丁二腈, 磺酸内酯, lithium, battery, electrolyte, additive, tetranitril+, ester, succinonitrile, sultone

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 104852087 A (宁德时代新能源科技有限公司) 2015年8月19日 (2015 - 08 - 19) 说明书第5-40段	1-8、10-15
Y	CN 104852087 A (宁德时代新能源科技有限公司) 2015年8月19日 (2015 - 08 - 19) 说明书第5-40段	9
X	CN 104766995 A (宁德新能源科技有限公司) 2015年7月8日 (2015 - 07 - 08) 说明书第5-39段	1-8、10-15
Y	CN 104766995 A (宁德新能源科技有限公司) 2015年7月8日 (2015 - 07 - 08) 说明书第5-39段	9
Y	CN 114464884 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2022年5月10日 (2022 - 05 - 10) 说明书第4-40段	9
Y	CN 114267880 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2022年4月1日 (2022 - 04 - 01) 说明书第37-38段	9
A	CN 109309226 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2019年2月5日 (2019 - 02 - 05) 全文	1-15

☒ 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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

2023年6月15日

国际检索报告邮寄日期

2023年6月23日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

付花荣

电话号码 (+86) 010-53961279

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 113161601 A (宁德新能源科技有限公司) 2021年7月23日 (2021 - 07 - 23) 全文	1-15

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/089160

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	104852087	A	2015年8月19日	无			
CN	104766995	A	2015年7月8日	US	2016294007	A1	2016年10月6日
				US	9812739	B2	2017年11月7日
CN	114464884	A	2022年5月10日	无			
CN	114267880	A	2022年4月1日	无			
CN	109309226	A	2019年2月5日	无			
CN	113161601	A	2021年7月23日	无			