

(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 7 月 5 日 (05.07.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/120787 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/093744

(22) 国际申请日: 2017 年 7 月 20 日 (20.07.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201611218760.5 2016 年 12 月 26 日 (26.12.2016) 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: 王小梅 (WANG, Xiaomei); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。付成华 (FU, Chenghua); 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 SECONDARY BATTERY

(54) 发明名称: 电解液及二次电池

(57) Abstract: An electrolyte and a secondary battery. The electrolyte comprises an electrolyte salt, an organic solvent, and an additive. The organic solvent comprises a carboxylate compound. The additive comprises cyclic sulfate and triphenyl phosphite. When the electrolyte is applied in the secondary battery, the rate performance, circulation performance, and storage performance of the secondary battery at a high temperature and a high voltage may be simultaneously improved under the synergy of the three.

(57) 摘要: 一种电解液及二次电池。所述电解液包括电解质盐、有机溶剂以及添加剂。所述有机溶剂包括羧酸酯化合物。所述添加剂包括环状硫酸酯以及亚磷酸三苯酯。当电解液应用到二次电池后, 在三者的协同作用下, 能够同时提高二次电池在高温高电压下的倍率性能、循环性能以及存储性能。



WO 2018/120787 A1

电解液及二次电池

5 技术领域

本发明涉及电池技术领域，尤其涉及一种电解液及二次电池。

背景技术

在飞速发展的信息时代中，对手机、笔记本、相机等电子产品的需求逐年增加。二次电池尤其是锂离子二次电池作为电子产品的工作电源，具有能量密度高、无记忆效应、工作电压高等特点，正逐步取代传统的 Ni-Cd、MH-Ni 电池。然而随着电子产品市场需求的扩大及动力、储能设备的发展，人们对锂离子二次电池的要求不断提高，开发具有高能量密度和满足快速充放电的锂离子二次电池成为当务之急。目前，有效的方法是提高电极材料的电压、压实密度和选择合适的电解液。

目前，锂离子二次电池广泛应用的电解液包括作为导电锂盐的六氟磷酸锂和作为有机溶剂的环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合物，然而上述电解液仍存在诸多的不足，特别是在高电压下，锂离子二次电池的性能较差，例如高温循环性能差、高温存储性能差以及倍率性能差。

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二次电池，当所述电解液应用到二次电池中后，能同时提高二次电池在高温高电压下的倍率性能、循环性能以及存储性能。

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，其包括电解质盐、有机溶剂以及添加剂。所述有机溶剂包括羧酸酯化合物。所述添加剂包括环状硫酸酯以及亚磷酸三苯酯。

在本发明的另一方面，本发明提供了一种二次电池，其包括根据本发明一方面所述的电解液。

相对于现有技术，本发明的有益效果包括，但不限于：

本发明的电解液同时包括羧酸酯化合物、环状硫酸酯以及亚磷酸三苯酯，当其应用到二次电池中后，在三者的协同作用下，能够同时提高二次电池在高温高电压下的倍率性能、循环性能以及存储性能。

5 具体实施方式

下面详细说明根据本发明的电解液及二次电池。

首先说明根据本发明第一方面的电解液。

根据本发明第一方面的电解液包括：电解质盐、有机溶剂以及添加剂。

10 所述有机溶剂包括羧酸酯化合物。所述添加剂包括环状硫酸酯以及亚磷酸三苯酯。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述羧酸酯化合物用于改善二次电池的倍率性能，但当羧酸酯化合物应用于高电压体系的二次电池时，容易被氧化分解，另外使用羧酸酯化合物的二次电池在高温环境下使用时，二次电池多次循环后的容量损失严重，且二次电池的高温存储性能劣化严重。环状硫酸酯具有较高的还原电位，能优先在负极表面成膜，抑制羧酸酯化合物的还原，从而改善二次电池的循环性能。亚磷酸三苯酯能与 HF 发生反应，起到降低 HF 的作用，从而改善二次电池的高温存储性能。当电解液中同时包括三种物质时，在三者的协同作用下，能够同时提高二次电池在高温高电压下的倍率性能、循环性能以及存储性能。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述羧酸酯化合物选自式 I 所示的化合物中的一种或几种。其中， R_1 、 R_2 各自独立地选自碳原子数为 1~10 的烷烃基、碳原子数为 1~10 的卤代烷烃基中的一种；卤代烷烃基中的卤原子选自 F、Cl、Br、I 中的一种或几种。



在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述碳原子数为 1~10 的烷烃基可为链状烷烃基，也可环状烷烃基。其中，链状烷烃基又包括直链烷烃基和支链烷烃基。另外，环状烷烃基上可以有取代基，也可以不含有取代基。

在所述烷烃基中，碳原子数的优选的下限值可为 1、2、3，碳原子数的优选的上限值可为 4、5、6、7、8、10。优选地， R_1 、 R_2 各自独立地选自碳原子数为 1~6 的链状烷烃基或碳原子数为 3~8 的环状烷烃基。更进一步优选地， R_1 、 R_2 各自独立地选自碳原子数为 1~4 的链状烷烃基或碳原子数为 5~7 的环状烷烃基。

具体地，碳原子数为 1~10 的烷烃基可选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、环戊基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、正己基、异己基、2-己基、3-己基、环己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1,2-三甲基丙基、3,3-二甲基丁基、正庚基、2-庚基、3-庚基、2-甲基己基、3-甲基己基、4-甲基己基、异庚基、环庚基、正辛基、环辛基、壬基、癸基中的一种。

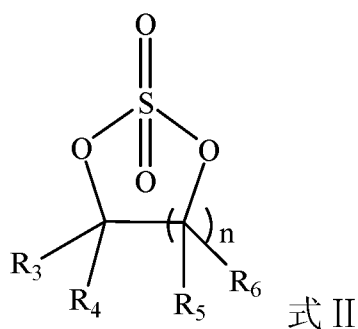
在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述碳原子数为 1~10 的卤代烷烃基中卤原子的取代个数及其取代位置并没有特别的限制，可根据实际需求进行选择。具体地，卤原子的个数可为 1 个、2 个、3 个或 4 个。当卤原子的个数为 2 个以上时，卤原子的种类可以相同，也可以完全不同，也可以部分相同。卤代烷烃基可为链状卤代烷烃基也可为环状卤代烷烃基。链状卤代烷烃基又包括直链卤代烷烃基和支链卤代烷烃基。环状卤代烷烃基上可以有取代基，也可以不含有取代基。在所述卤代烷烃基中，碳原子数的优选的下限值可为 1、2、3，碳原子数的优选的上限值可为 4、5、6、7、8、10。优选地， R_1 、 R_2 各自独立地选自碳原子数为 1~6 的链状卤代烷烃基或碳原子数为 3~8 的环状卤代烷烃基。更进一步优选地， R_1 、 R_2 各自独立地选自碳原子数为 1~4 的链状卤代烷烃基或碳原子数为 5~7 的环状卤代烷烃基。

具体地，碳原子数为 1~10 的卤代烷烃基选自氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、1-氯乙基、1,2-二氯乙基、2-氯正丙基、2,2-二氯-正丙基、1-氯异丙基、一氯环丙基、1-氯正丁基、2-氯异丁基、一氯环丁基、1-氯正戊基、2-氯正戊基、1-氯异戊基、2,2-二氯甲基丙基、一氯环戊基、3-氯-2,2-二甲基丙基、1-氯-1-乙基丙基、1-氯-1-甲基丁基、2-氯-2-甲基丁基、2-氯正己基、一氯环己基、2-氯甲基戊基、3-氯-3-甲基戊基、2-氯-1,1,2-三甲基丙基、4-氯-3,3-二甲基丁基、2-氯正庚基中的一种。在上述的基团中，卤代烷烃基中的 Cl 原子还

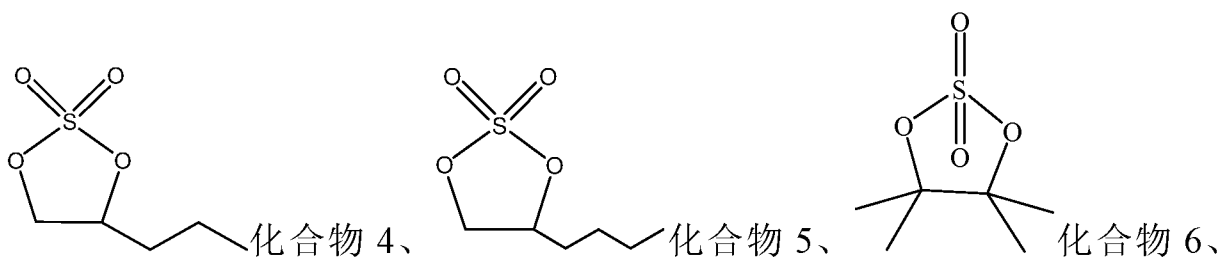
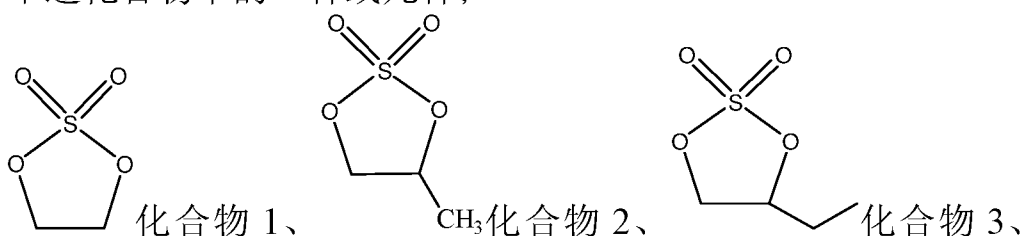
可被 F、Br、I 中的一种或几种部分取代或全部取代。

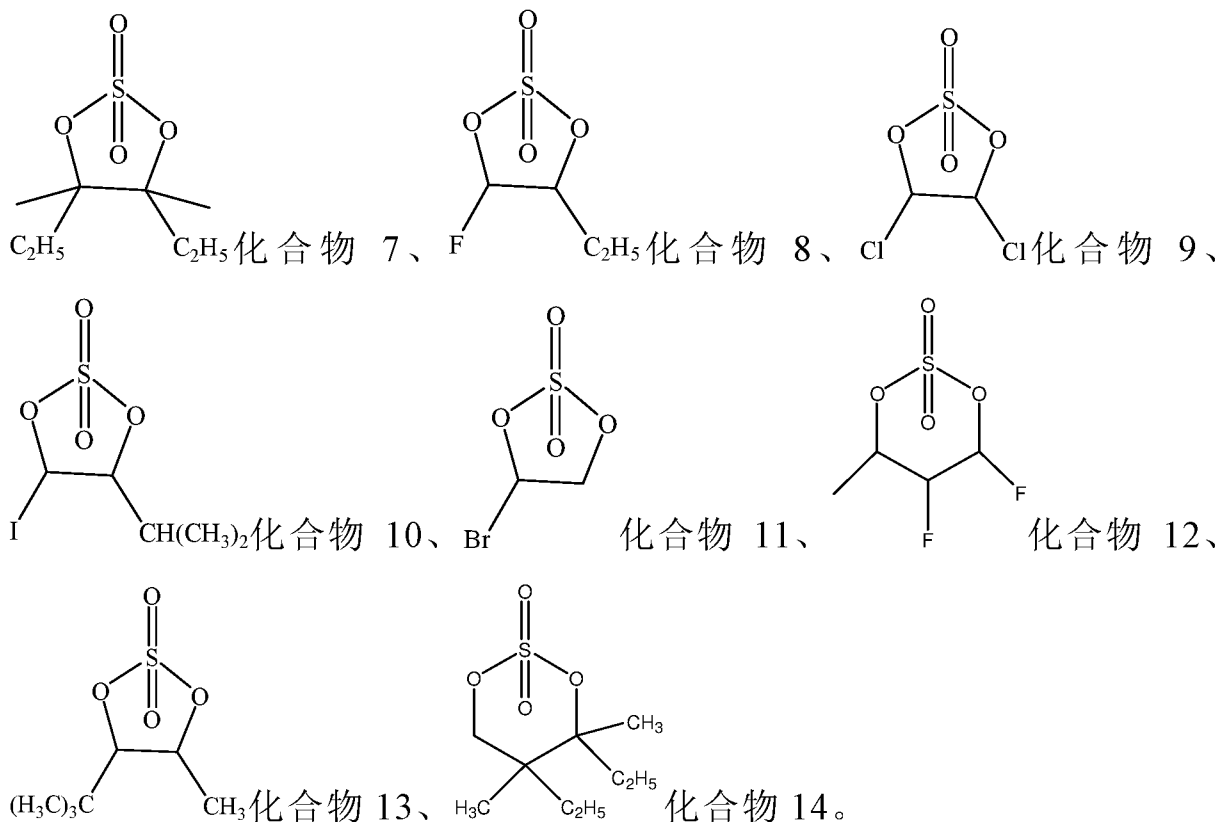
在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述羧酸酯化合物可选自甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、戊酸乙酯、异戊酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、丙酸异丁酯、丁酸丁酯、异丁酸丁酯、丁酸戊酯、丁酸异戊酯、
5 丙酸戊酯、丙酸异戊酯、异丙酸乙酯、丁酸乙酯、异丁酸乙酯、戊酸丙酯、异戊酸丙酯、异戊酸乙酯以及前述具体的羧酸酯化合物被 F、Cl、Br、I 中的一种或几种部分取代或全部取代的化合物中的一种或几种。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述环状硫酸酯选自式 II 所示的化合物中的一种或几种。其中，n 为 1~3 内的整数；R₃、R₄、R₅、R₆ 各自独立地选自 H、F、Cl、Br、I、碳原子数为 1~10 的烷基、碳原子数为 1~10
10 的烷氧基中的一种，其中，烷基、烷氧基上的 H 还可被 F、Cl、Br、I 中的一种或几种取代。

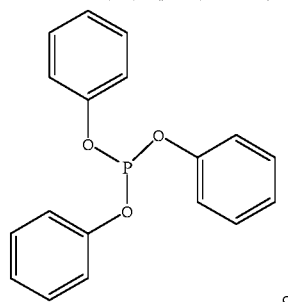


在根据本发明第一方面所述的电解液中，具体地，所述环状硫酸酯选自
15 下述化合物中的一种或几种；





在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述亚磷酸三苯酯结构如下：



5

在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述羧酸酯化合物的体积为所述有机溶剂的总体积的 5%~50%。优选地，所述羧酸酯化合物的体积为所述有机溶剂的总体积的 10%~40%。进一步优选地，所述羧酸酯化合物的体积为所述有机溶剂的总体积的 20%~35%。

10 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述环状硫酸酯的含量为所述电解液的总重量的 0.5%~10%。优选地，所述环状硫酸酯的含量为所述电解液的总重量的 1%~5%。

15 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述亚磷酸三苯酯的含量为所述电解液的总重量的 0.03%~1%。优选地，所述亚磷酸三苯酯的含量为所述电解液的总重量的 0.1%~0.3%。

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并没有特别的限制，可根据实际需求进行选择。优选地，使用非水有机溶剂。所述有机溶剂还可包括任意种类的碳酸酯及碳酸酯的卤代化合物。所述碳酸酯包括环状碳酸酯和链状碳酸酯。具体地，所述有机溶剂还可包括碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸亚丁酯、碳酸亚戊酯、氟代碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃中的一种或几种。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述电解质盐可选自锂盐、钠盐或锌盐，依据所述电解液应用的二次电池的不同而不同。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述电解质盐的含量为所述电解液的总重量的 6.2%~25%。优选地，所述电解质盐的含量为所述电解液的总重量的 6.25%~18.8%。进一步优选地，所述电解质盐的含量为所述电解液的总重量的 10%~15%。

本申请中电解液采用常规方法制备即可，即将电解液中的各个物料混合均匀即可。

其次说明根据本发明第二方面的二次电池。

根据本发明第二方面的二次电池包括根据本发明第一方面所述的电解液。

在根据本发明第二方面所述的二次电池中，所述二次电池还包括正极片、负极片、隔离膜。

在根据本发明第二方面所述的二次电池中，所述正极片包括正极集流体和位于所述正极集流体上的正极活性浆料层，其中，所述正极活性浆料层包括正极活性材料。其中，所述正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。

在根据本发明第二方面所述的二次电池中，所述负极片包括负极集流体和位于所述负极集流体上的负极活性浆料层。所述负极活性浆料层包括负极活性材料。其中，所述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。

在根据本发明第二方面所述的二次电池中，隔离膜的具体种类并不受到

具体的限制，可以是现有二次电池中使用的任何隔离膜材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯以及它们的多层复合膜，但不仅限于这些。

在根据本发明第二方面所述的二次电池中，所述二次电池可为锂离子二次电池、钠离子二次电池或锌离子二次电池。

- 5 当二次电池为锂离子二次电池时，优选地，所述正极活性材料选自钴酸锂（ LiCoO_2 ）、镍酸锂（ LiNiO_2 ）、橄榄石型的磷酸铁锂（ LiFePO_4 ）、橄榄石型的 LiMPO_4 、尖晶石型的 LiMn_2O_4 、三元正极材料 $\text{LiNi}_x\text{A}_y\text{B}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 以及 $\text{Li}_{1-x'}(\text{A}'_y\text{B}'_z\text{C}_{1-y'-z'})\text{O}_2$ 中的一种或几种。其中，M 选自 Co、Ni、Fe、Mn、V 中的一种或几种；A、B 各自独立地选自 Co、Al、Mn 中的一种，且 A 和 B 不相同； $0 < x < 1$ ， $0 < y < 1$ 且 $x+y < 1$ ； $0 \leq x' < 1$ ， $0 \leq y' < 1$ ， $0 \leq z' < 1$ 且 $y'+z' < 1$ ；A'、B'、C 各自独立地选自 Co、Ni、Fe、Mn 中的一种，且 A'、B'、C 不相同。所述负极活性材料可以选自金属锂，所述负极活性材料也可以选自相对于 Li/Li^+ 平衡电位的电极电位 $< 2\text{V}$ 时可以嵌入锂的材料。具体地，所述负极活性材料选自天然石墨、人造石墨、中间相微碳球（简称为 MCMB）、硬碳、软碳、硅、硅-碳复合物、Li-Sn 合金、Li-Sn-O 合金、Sn、SnO、SnO₂、尖晶石结构的锂化 TiO_2 - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、Li-Al 合金中的一种或几种。所述电解质盐可为锂盐，所述锂盐可选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ （简写为 LiFSi）、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ （简写为 LiTFSi）、 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）、 LiPO_2F_2 中的一种或几种。

20

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不适用于限制本申请的范围。在实施例中仅示出二次电池为锂离子二次电池的情况，但本发明不限于此。

- 25 在下述实施例中，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 1-11 以及对比例 1-7 中的锂离子二次电池均按照下述方法进行制备。

（1）正极片制备

- 30 将正极活性材料钴酸锂（ LiCoO_2 ）、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 N-甲基吡咯烷酮（NMP），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 μm 的正极集流体铝箔上；将铝箔在室温晾干后转移至 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱干燥 1h，然后经过冷压、分切得到正极片。

5 (2) 负极片制备

将负极活性材料人造石墨、增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC）、粘结剂丁苯橡胶按照重量比 98:1:1 进行混合，加入去离子水，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 μm 的负极集流体铜箔上；将铜箔在室温晾干后转移至 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱干燥 1h，然后经过冷压、分切得到负极片。

10 (3) 电解液制备

在含水量<10ppm 的氩气气氛手套箱中，将 EC、PC、DEC 按照体积比为 EC:PC:DEC=1:1:1 进行混合，接着将充分干燥的锂盐 LiPF_6 溶解于混合有机溶剂中，之后加入羧酸酯化合物、环状硫酸酯以及亚磷酸三苯酯，混合均匀后获得电解液。其中， LiPF_6 的含量为电解液的总重量的 12.5%。电解液中
15 所用到的羧酸酯化合物、环状硫酸酯以及亚磷酸三苯酯的具体种类以及含量如表 1 所示。在表 1 中，羧酸酯化合物的含量为基于有机溶剂的总体积计算得到的体积百分数，环状硫酸酯以及亚磷酸三苯酯的含量为基于电解液的总重量计算得到的重量百分数。

(4) 隔离膜的制备

20 选用 16 μm 厚的聚丙烯隔离膜（型号为 A273，由 Celgard 公司提供）。

(5) 锂离子二次电池的制备

将正极片、隔离膜、负极片按顺序叠好，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箱中，将上述制备好的电解液注入到干燥后的裸电芯中，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，获得锂离子二次电池。
25

接下来说明锂离子二次电池的测试过程。

(1) 锂离子二次电池的倍率性能测试

在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下，将锂离子二次电池以 1C(标称容量)恒流充电到电压为 4.4V，
30 然后以 4.4V 恒压充电至电流小于等于 0.05C，搁置 5min 后，以 0.2C 恒流放

电至截至电压 3V，此时的放电容量记为 D0。

然后将锂离子二次电池以 1C 恒流充电到电压为 4.4V，再以 4.4V 恒压充电至电流小于等于 0.05C，搁置 5min 后，以 2C 恒流放电至截至电压 3V，此时的放电容量记为 D1。

5 锂离子二次电池 2C/0.2C 倍率性能= $D1/D0 \times 100\%$ 。

(2) 锂离子二次电池的高温循环性能测试

在 45℃下，将锂离子二次电池先以 1C 恒流充电至电压为 4.4V，进一步以 4.4V 恒压充电至电流为 0.05C，然后以 1C 恒流放电至电压为 3.0V，此为一个充放电循环过程，此次的放电容量为首次循环的放电容量。将锂离子二次
10 次电池按照上述方法进行 300 次循环充电/放电测试，检测得到第 300 次循环的放电容量。

锂离子二次电池循环 300 次后的容量保持率 (%) = (锂离子二次电池循环 300 次的放电容量/锂离子二次电池首次循环的放电容量) $\times 100\%$ 。

(3) 锂离子二次电池的高温存储性能测试

15 在 85℃下，将锂离子二次电池以 0.5C 恒流充电至电压为 4.4V，然后以 4.4V 恒压充电至电流为 0.05C，此时测试锂离子二次电池的厚度并记为 h_0 ；之后将锂离子二次电池放入 85℃的恒温箱，储存 24h 后取出，测试此时锂离子二次电池的厚度并记为 h_1 。

锂离子二次电池存储 24h 后的厚度膨胀率 (%) = $[(h_1 - h_0)/h_0] \times 100\%$ 。

20

表 1 给出实施例 1-11 和对比例 1-7 的参数及性能测试结果。

从表 1 的相关数据分析可知，对比例 1 中没有加入羧酸酯化合物、环状磷酸酯以及亚磷酸三苯酯，锂离子二次电池的倍率性能、高温循环性能及高温
25 存储性能均较差；当电解液中仅含有羧酸酯化合物（对比例 2）时，锂离子二次电池的倍率性能得到了改善，但是高温循环性能以及高温存储性能恶化；当电解液中仅含有环状硫酸酯（对比例 3）时，锂离子二次电池的高温循环性能得到了改善，而倍率性能及高温存储性能则无明显变化；当电解液中仅含有亚磷酸三苯酯（对比例 4）时，锂离子二次电池的高温存储性能得
30 到了改善，但是倍率性能恶化；当电解液中同时加入羧酸酯化合物和环状硫

酸酯（对比例 5）时，可以改善倍率性能的同时改善高温循环性能，但是高温存储性能严重恶化。当电解液中同时加入羧酸酯化合物和亚磷酸三苯酯（对比例 6）时，可以兼顾倍率性能和高温存储性能，但是高温循环性能变差；当电解液中同时加入环状硫酸酯和亚磷酸三苯酯（对比例 7）时，可以改善高温循环性能和高温存储性能，但是倍率性能出现恶化。

当电解液中同时含有羧酸酯化合物、环状磷酸酯以及亚磷酸三苯酯时，锂离子二次电池具有较好的倍率性能、同时兼具较好的高温循环性能及高温存储性能。

10 根据上述说明书的揭示，本申请所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行适当的变更和修改。因此，本申请并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式，对本申请的一些修改和变更也应当落入本申请的权利要求的保护范围内。

表1 实施例1-11和对比例1-7的参数及性能测试结果										
	羧酸酯类化合物		环状硫酸纸		亚磷酸三苯酯		2C/0.2C倍率性能测试(%)	45℃循环300次后的容量保持率(%)	85℃存储24h后的厚度膨胀率(%)	
	种类	含量	种类	含量	种类	含量				
实施例1	丙酸乙酯	10%	硫酸乙烯酯	1%	亚磷酸三苯酯	0.10%	66.30%	62.20%	16.30%	
实施例2	丙酸乙酯	20%	硫酸乙烯酯	1%	亚磷酸三苯酯	0.10%	69.90%	60.10%	19.10%	
实施例3	丙酸乙酯	35%	硫酸乙烯酯	1%	亚磷酸三苯酯	0.10%	76.30%	52.10%	26.30%	
实施例4	丙酸乙酯	40%	硫酸乙烯酯	1%	亚磷酸三苯酯	0.10%	78.10%	46.80%	35.00%	
实施例5	丙酸乙酯	20%	硫酸乙烯酯	0.50%	亚磷酸三苯酯	0.10%	68.90%	56.30%	19.50%	
实施例6	丙酸乙酯	20%	硫酸乙烯酯	5%	亚磷酸三苯酯	0.10%	69.20%	72.30%	18.10%	
实施例7	丙酸乙酯	20%	硫酸乙烯酯	7%	亚磷酸三苯酯	0.10%	64.70%	75.80%	17.80%	
实施例8	丙酸乙酯	20%	硫酸乙烯酯	1%	亚磷酸三苯酯	0.03%	71.90%	60.10%	27.10%	
实施例9	丙酸乙酯	20%	硫酸乙烯酯	1%	亚磷酸三苯酯	0.30%	66.10%	58.90%	9.00%	
实施例10	丙酸乙酯	20%	硫酸乙烯酯	1%	亚磷酸三苯酯	0.50%	60.00%	57.80%	8.50%	
实施例11	丙酸丙酯	20%	硫酸丙烯酯	1%	亚磷酸三苯酯	0.10%	66.10%	63.70%	17.00%	
对比例1	-	-	-	-	-	-	48.20%	35.40%	35.40%	
对比例2	丙酸乙酯	20%	-	-	-	-	72.60%	21.30%	56.90%	
对比例3	-	-	硫酸乙烯酯	1%	-	-	48.30%	63.00%	33.10%	
对比例4	-	-	-	-	亚磷酸三苯酯	0.10%	45.70%	35.10%	15.00%	
对比例5	丙酸乙酯	20%	硫酸乙烯酯	1%	-	-	72.80%	60.80%	50.80%	
对比例6	丙酸乙酯	20%	-	-	亚磷酸三苯酯	0.10%	69.80%	22.70%	18.90%	
对比例7	-	-	硫酸乙烯酯	1%	亚磷酸三苯酯	0.10%	45.90%	62.80%	14.10%	

权 利 要 求 书

1.一种电解液，包括：

电解质盐；

5 有机溶剂；以及

添加剂；

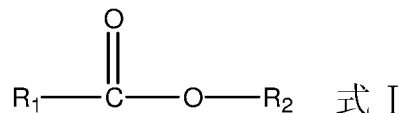
其特征在于，

所述有机溶剂包括羧酸酯化合物；

所述添加剂包括环状硫酸酯以及亚磷酸三苯酯。

10

2.根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述羧酸酯化合物选自式 I 所示的化合物中的一种或几种；



其中，

15 R_1 、 R_2 各自独立地选自碳原子数为 1~10 的烷烃基、碳原子数为 1~10 的卤代烷烃基中的一种；

卤代烷烃基中的卤原子选自 F、Cl、Br、I 中的一种或几种。

3.根据权利要求 2 所述的电解液，其特征在于，

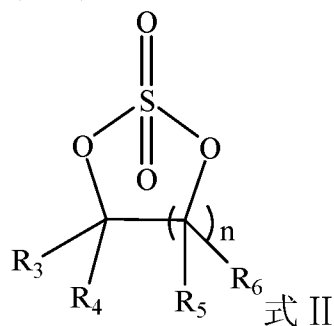
20 所述碳原子数为 1~10 的烷烃基选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、环戊基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、正己基、异己基、2-己基、3-己基、环己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1,2-三甲基丙基、3,3-二甲基丁基、正庚基、2-庚基、3-庚基、2-甲基己基、
25 3-甲基己基、4-甲基己基、异庚基、环庚基、正辛基、环辛基、壬基、癸基中的一种；

所述碳原子数为 1~10 的卤代烷烃基选自氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、1-氯乙基、1,2-二氯乙基、2-氯正丙基、2,2-二氯-正丙基、1-氯异丙基、一氯

环丙基、1-氯正丁基、2-氯异丁基、一氯环丁基、1-氯正戊基、2-氯正戊基、1-氯异戊基、2,2-二氯甲基丙基、一氯环戊基、3-氯-2,2-二甲基丙基、1-氯-1-乙基丙基、1-氯-1-甲基丁基、2-氯-2-甲基丁基、2-氯正己基、一氯环己基、2-氯甲基戊基、3-氯-3-甲基戊基、2-氯-1,1,2-三甲基丙基、4-氯-3,3-二甲基丁基、2-氯正庚基中的一种，其中卤代烷烃基中的 Cl 原子还可被 F、Br、I 中的一种或几种部分取代或全部取代。

4.根据权利要求 3 所述的电解液，其特征在于，所述羧酸酯化合物选自甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、戊酸乙酯、异戊酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、丙酸异丁酯、丁酸丁酯、异丁酸丁酯、丁酸戊酯、丁酸异戊酯、丙酸戊酯、丙酸异戊酯、异丙酸乙酯、丁酸乙酯、异丁酸乙酯、戊酸丙酯、异戊酸丙酯、异戊酸乙酯以及前述羧酸酯化合物被 F、Cl、Br、I 中的一种或几种部分取代或全部取代的化合物中的一种或几种。

5.根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述环状硫酸酯选自式 II 所示的化合物中的一种或几种；

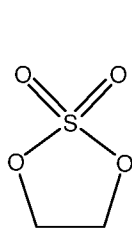


其中，

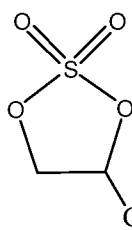
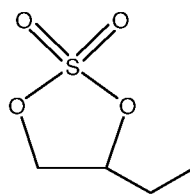
n 为 1~3 内的整数；

R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 各自独立地选自 H、F、Cl、Br、I、碳原子数为 1~10 的烷基、碳原子数为 1~10 的烷氧基中的一种，其中，烷基、烷氧基上的 H 还可被 F、Cl、Br、I 中的一种或几种取代。

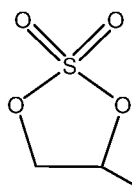
6.根据权利要求 5 所述的电解液，其特征在于，所述环状硫酸酯选自下述化合物中的一种或几种；



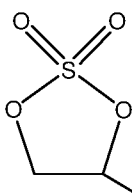
化合物 1、

CH₃化合物 2、

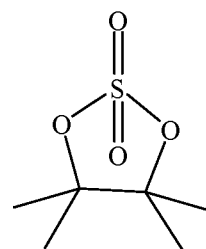
化合物 3、



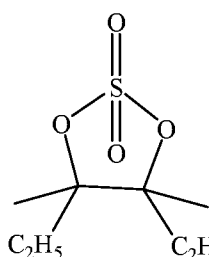
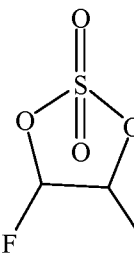
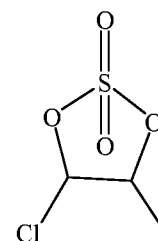
化合物 4、



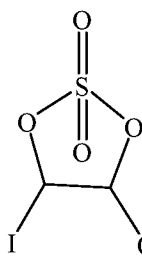
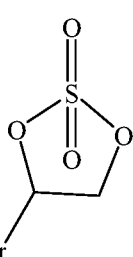
化合物 5、



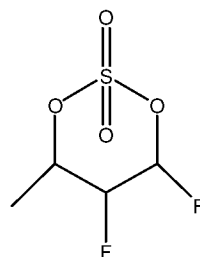
化合物 6、

C₂H₅ C₂H₅化合物 7、F C₂H₅化合物 8、

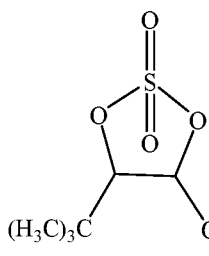
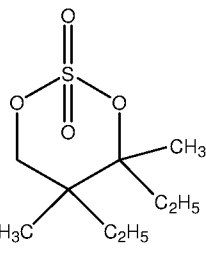
Cl Cl化合物 9、

I CH(CH₃)₂化合物 10、

Br 化合物 11、



F F 化合物 12、

5 (H₃C)₃C CH₃化合物 13、H₃C C₂H₅化合物 14。

7.根据权利要求 1 所述的电解液,其特征在于,所述羧酸酯化合物的体积为所述有机溶剂的总体积的 5%~50%,优选为 10%~40%,进一步优选为 20%~35%。

10

8.根据权利要求 1 所述的电解液,其特征在于,
所述环状硫酸酯的含量为所述电解液的总重量的 0.5%~10%,优选为

1%~5%;

所述亚磷酸三苯酯的含量为所述电解液的总重量的 0.03%~1%，优选为 0.1%~0.3%。

- 5 9.根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述有机溶剂还包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚戊酯、氟代碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃中的一种或几种。
- 10 10.一种二次电池，其特征在于，包括根据权利要求 1-9 中任一项所述的电解液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/093744

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; WPI; EPODOC; CNKI: 电池, 电解液, 电解质, 亚磷酸三苯酯, TPP, 硫酸 3W 酯, 羧酸, 乙酸乙酯, batter+, cell+, electrolyte, triphenyl phosphate, ethylene sulfate, MA, MP, EA, PA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103682442 A (ZHANGJIAGANG GUOTAI-HUARONG NEW CHEMICAL MATERIALS CO., LTD.), 26 March 2014 (26.03.2014), description, paragraphs 0013-0014 and 0038	1-10
X	CN 105895954 A (DONGUAN KAIXIN BATTERY MATERIAL CO., LTD.), 24 August 2016 (24.08.2016), description, paragraphs 0007-0021 and 0029, and table 1	1-10
A	CN 102593517 A (SHANDONG HONGZHENG BATTERY MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.), 18 July 2012 (18.07.2012), entire document	1-10
A	US 2002/0168576 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.), 14 November 2002 (14.11.2002), entire document	1-10

☐ 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 10 October 2017	Date of mailing of the international search report 23 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 CAO, Peng Telephone No. (86-10) 01062413976

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/093744

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103682442 A	26 March 2014	None	
CN 105895954 A	24 August 2016	None	
CN 102593517 A	18 July 2012	None	
US 2002/0168576 A1	14 November 2002	JP 2000-138071 A	16 May 2000
		US 6699998 B2	02 March 2004
		US 6413678 B1	02 July 2002
		JP 3438636 B2	18 August 2003

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/093744

A. 主题的分类

H01M 10/0567 (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)

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))

CNPAT; WPI; EPDOC; CNKI: 电池, 电解液, 电解质, 亚磷酸三苯酯, TPP, 硫酸3W酯, 羧酸, 乙酸乙酯, batter+, cell+, electrolyte, triphenyl phosphate, ethylene sulfate, MA, MP, EA, PA

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 103682442 A (张家港市国泰华荣化工新材料有限公司) 2014年 3月 26日 (2014 - 03 - 26) 说明书第0013-0014段, 第0038段	1-10
X	CN 105895954 A (东莞市凯欣电池材料有限公司) 2016年 8月 24日 (2016 - 08 - 24) 说明书第0007-0021段, 第0029段, 表1	1-10
A	CN 102593517 A (山东鸿正电池材料科技有限公司) 2012年 7月 18日 (2012 - 07 - 18) 全文	1-10
A	US 2002/0168576 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 2002年 11月 14日 (2002 - 11 - 14) 全文	1-10

☐ 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 10月 10日

国际检索报告邮寄日期

2017年 10月 23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

受权官员

曹鹏

传真号 (86-10) 62019451

电话号码 (86-10) 01062413976

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/093744

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	103682442	A	2014年 3月 26日	无	
CN	105895954	A	2016年 8月 24日	无	
CN	102593517	A	2012年 7月 18日	无	
US	2002/0168576	A1	2002年 11月 14日	JP 特开2000-138071	A 2000年 5月 16日
				US 6699998	B2 2004年 3月 2日
				US 6413678	B1 2002年 7月 2日
				JP 特许第3438636	B2 2003年 8月 18日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)