

(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
2024年12月12日 (12.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/250149 A1

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

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/098333

(22) 国际申请日: 2023年6月5日 (05.06.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(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2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 任家墨 (**REN, Jiamo**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。彭畅 (**PENG, Chang**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。陈培培 (**CHEN, Peipei**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。张立美 (**ZHANG, Limei**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。刘姣 (**LIU, Jiao**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 中国贸促会专利商标事务所有限公司 (**CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE**); 中国北京市西城区复兴门内大街158号远洋大厦10层, Beijing 100031 (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:** SECONDARY BATTERY AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 一种二次电池及用电装置

(57) **Abstract:** The present application relates to the technical field of batteries, and relates to a secondary battery and an electric device. The secondary battery comprises a non-aqueous electrolyte containing a cyclic sulfate compound. The present application further relates to an electric device comprising the secondary battery.

(57) 摘要: 本申请涉及电池技术领域, 涉及一种二次电池及用电装置。所述二次电池包括含环状硫酸酯化合物的非水电解液。本申请还涉及包括所述二次电池的用电装置。

WO 2024/250149 A1

一种二次电池及用电装置

5 技术领域

本申请涉及电池技术领域，特别是涉及一种二次电池及用电装置。

背景技术

10 锂离子二次电池因其工作电位高，寿命长，环境友好的特点成为最受欢迎的能量存储系统，现已被广泛应用于纯电动汽车，混合电动汽车，智能电网等领域。但目前的锂离子电池难以满足人们对续航能力的更高需求，要破除人们对电动汽车“里程焦虑”的问题，就迫切需要开发具有更高能量密度的锂离子电池。

在电池的首次充电过程中，负极表面形成固态电解质膜层(SEI)。SEI 是良好的锂离子导体和不良的电子导体，抑制了耗锂反应的继续进行，起到了保护电极的作用。
15 然而，SEI 的形成会消耗大量的锂源，将锂转化为非活性的含锂化合物如碳酸锂，氟化锂和烷基锂，从而造成可循环锂的损失，降低电池首圈库伦效率和电池容量。在使用石墨负极的电池体系中，首次充电会消耗约 10%的锂源，首次库伦效率约为 90%。当采用高比容的负极材料如合金类(硅、锡、铝)，氧化物(氧化硅，氧化锡，氧化钛)和无定型碳负极时，锂源的消耗进一步加剧。

20

发明内容

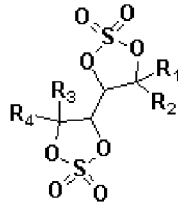
为提高锂离子电池的能量密度，一个解决方案是对正极进行预补锂。可以在正极极片中加入富锂金属氧化物作为补锂剂。由此可以对首次充电过程提供过量锂源，以弥补 SEI 膜形成对锂的消耗，提高锂离子电池的能量密度，提升电池首圈库伦效率和
25 循环性能。

添加正极补锂剂的二次电池在首圈充电过程中，随着补锂剂中的富锂氧化物的活化，氧阴离子被激活，参与脱锂过程中的反应 ($O^{2-}/O^{\cdot-}$)。正极补锂剂或富锂正极表面的氧从晶格位置释放出来，部分会被氧化为 O^2 和 O^{2-} ， O^2 和 O^{2-} 会加速电解液氧化分解

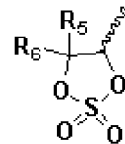
生成电解液副产物 RH^+ ， RH^+ 会在负极进一步还原消耗锂，并破坏负极的 SEI 膜，使得电解液与负极反应剧烈，进而恶化电芯的首效和循环性能。

本申请提供一种二次电池及用电装置，以解决正极补锂剂脱锂过程中释氧氧化电解液产生 RH^+ 造成的负极破坏，电芯循环性能差等问题。

5 本申请的第一方面提供了一种二次电池，包括正极极片和非水电解液，其中，所述非水电解液包括添加剂，所述添加剂包括具有通式 (I) 所示结构的环状硫酸酯化合物，



通式 (I)



10 通式 (II)

其中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 卤代烷氧基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种，

15 R^5 和 R^6 各自独立地选自具有所述通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 卤代烷氧基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种；

所述正极极片包括正极材料层，所述正极材料层包含补锂剂，所述补锂剂包括但不限于 $Li_2M^1O_2$ 、 $Li_2M^2O_3$ 、 $Li_3M^3O_4$ 、 $Li_5M^4O_4$ 、 $Li_6M^5O_4$ 中的一种或几种，其中， M^1
20 包括 Ni、Co、Fe、Mn、Zn、Mg、Ca、Cu 中的一种或几种， M^2 包括 Mn、Sn、Mo、Ru、Ir 中的一种或几种， M^3 包括 V、Nb、Cr、Mo 中的一种或几种， M^4 包括 Fe、Cr、V、Mo 中的一种或几种， M^5 包括 Co、V、Cr、Mo 中的一种或几种，并且 $Li_2M^1O_2$ 、 $Li_2M^2O_3$ 、 $Li_3M^3O_4$ 、 $Li_5M^4O_4$ 、 $Li_6M^5O_4$ 中，除 Li 外的每种金属元素的价态均低于其自身的最高氧化价态。

25 在一些实施方案中，所述添加剂中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自具有通式

(II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C3 烷基、C1-C3 卤代烷基、C1-C3 烷氧基、C1-C3 卤代烷氧基、C2-C3 烯基、C2-C3 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种，

R^5 和 R^6 各自独立地选自氢原子、卤素原子、C1-C3 烷基、C1-C3 卤代烷基、C1-C3 烷氧基、C1-C3 卤代烷氧基、C2-C3 烯基、C2-C3 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种。

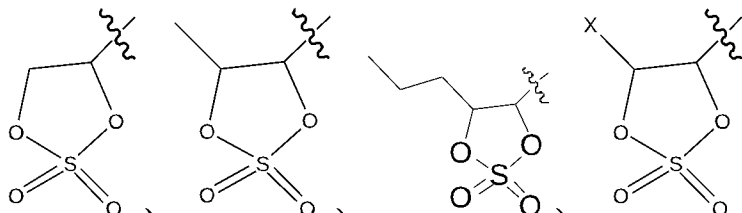
在一些实施方案中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C3 的烷基和氰基中的任意一种。

在一些实施方案中， R^5 和 R^6 各自独立地选自氢原子、C1-C3 的烷基中的任意一种。

10 在一些实施方案中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、F 原子、Cl 原子、Br 原子、甲基、乙基、丙基、异丙基和氰基中的任意一种。

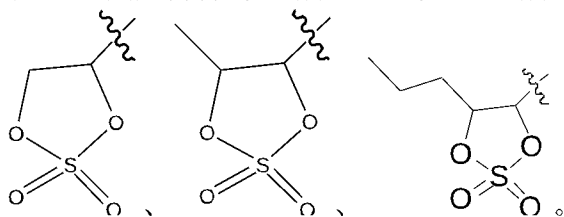
在一些实施方案中， R^5 和 R^6 各自独立地选自氢原子、甲基、乙基、丙基和异丙基中的任意一种。

15 在一些实施方案中，所述通式 (II) 所示结构的基团选自以下基团中的任意一种：



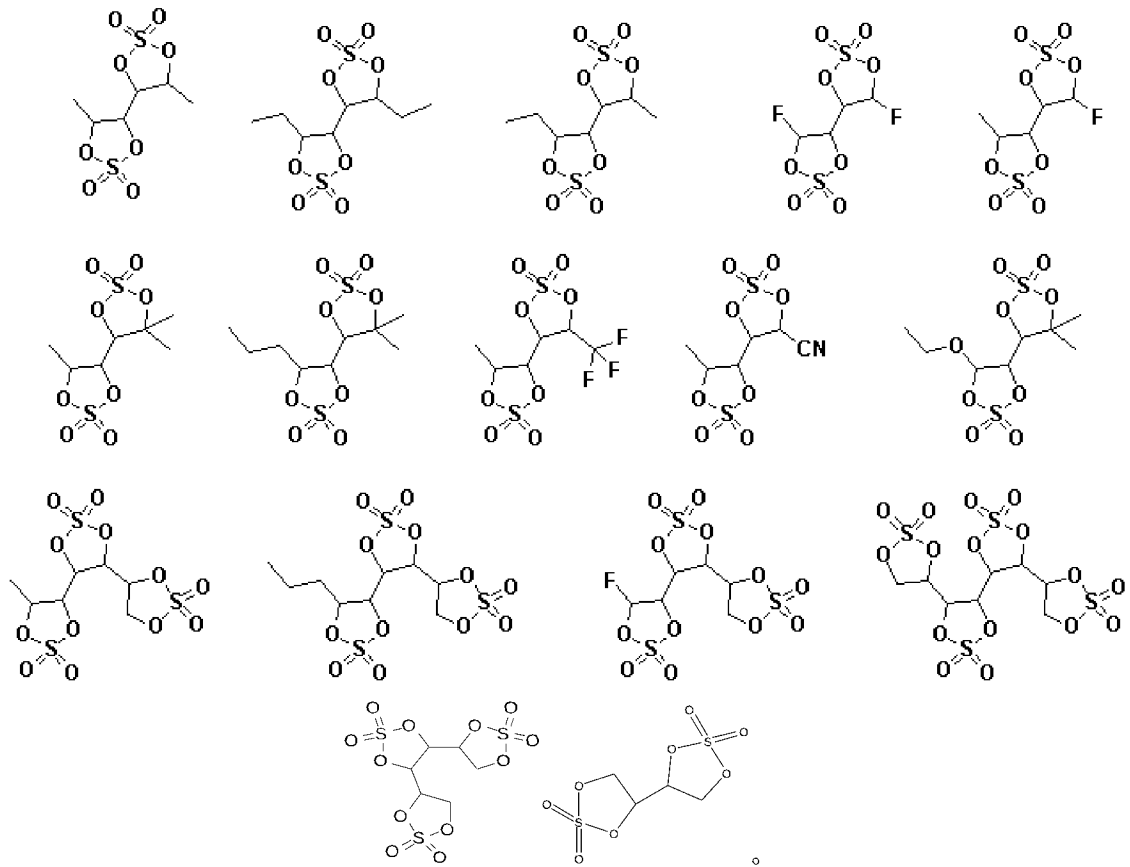
其中，X 为 F 原子、Cl 原子或 Br 原子。

在一些实施方案中，所述通式 (II) 所示结构的基团选自以下基团中的任意一种：



20

在一些实施方案中，所述环状硫酸酯化合物选自如下化合物中的任意一种或多种：



5 在一些实施方案中，所述非水电解液中所述环状硫酸酯化合物的质量含量为 W1，其中 $0.005\% \leq W1 \leq 10\%$ ，可选地 $0.05\% \leq W1 \leq 5\%$ 。

在一些实施方案中，所述补锂剂包括但不限于 $\text{Li}_2\text{M}^1\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{M}^4\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{M}^5\text{O}_4$ 中的一种或几种，其中， M^1 包括 Ni、Cu 中的一种或几种， M^4 包括 Fe、Cr、V、Mo 中的一种或几种， M^5 包括 Co、V、Cr、Mo 中的一种或几种。

在一些实施方案中， $\text{Li}_2\text{M}^1\text{O}_2$ 为 $\text{Li}_2\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ ，其中 $x+y=1$ 。

10 在一些实施方案中，所述补锂剂包括但不限于以下一种或几种： $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ 、 Li_2NiO_2 、 Li_5FeO_4 、 Li_6CoO_4 。

在一些实施方案中，所述补锂剂在正极材料层的质量占比为 W_2 ，其中 $0.1\% \leq W_2 \leq 10\%$ ；可选地 $1\% \leq W_2 \leq 8\%$ ，可选地 $1\% \leq W_2 \leq 5\%$ 。

15 在一些实施方案中，所述二次电池还包含负极极片，所述负极极片包括负极材料层，所述负极材料层包含负极活性材料；所述负极活性材料的平均粒径 D_{v50} 为 $3 \sim 25\mu\text{m}$ ；可选地 $5\mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 20\mu\text{m}$ ，可选地 $7\mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 15\mu\text{m}$ 。

在一些实施方案中，所述正极极片的活性比表面积为 B ，其中 $0 < B \leq 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，可选地 $2 \text{ m}^2/\text{g} \leq B \leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

本申请的第二方面提供了一种用电装置，包括二次电池，其中，所述二次电池包括上述第一方面的任意一种二次电池。

5 本申请提供的二次电池在电解液中添加环状硫酸酯化合物，可以解决正极补锂剂脱锂过程中释氧氧化电解液产生 RH^+ 造成的负极破坏，电芯循环性能差等问题。

附图说明

10 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对本申请实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据附图获得其他的附图。

图 1 是本申请一实施方式的二次电池的示意图。

图 2 是图 1 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图。

15 图 3 是本申请一实施方式的电池模块的示意图。

图 4 是本申请一实施方式的电池包的示意图。

图 5 是图 4 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图。

图 6 是本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示意图。

在附图中，附图并未按照实际的比例绘制。

20 附图标记说明：

1 电池包；2 上箱体；3 下箱体；4 电池模块；5 二次电池；51 壳体；52 电极组件；53 顶盖组件。

具体实施方式

25 下面结合附图和实施例对本申请的实施方式作进一步详细描述。以下实施例的详细描述和附图用于示例性地说明本申请的原理，但不能用来限制本申请的范围，即本申请不限于所描述的实施例。

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的非水电解液、二次电池和用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细的情况。例如，有省略对已众所

周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下
5 限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行
限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限
可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110
的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值
1 和 2，和如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、
10 1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的
任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经
全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述
某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、
10、11、12 等。

15 如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形
成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形
成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选
20 是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步
骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步
骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、
(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

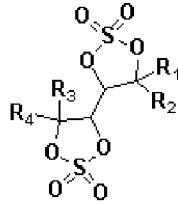
如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭
25 式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可
以仅包括或包含列出的组分。

如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或
B”表示“A，B，或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A 为
真（或存在）并且 B 为假（或不存在）；A 为假（或不存在）而 B 为真（或存在）；

或 A 和 B 都为真（或存在）。

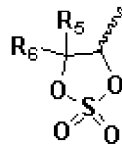
[二次电池]

本申请的第一方面提供了一种二次电池，所述二次电池包括非水电解液，所述非水电解液包括添加剂，所述添加剂包括具有通式（I）所示结构的环状硫酸酯化合物，



5

通式（I）



通式（II）

其中，R¹、R²、R³ 和 R⁴ 各自独立地选自具有通式（II）所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 卤代烷氧基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种，

10

R⁵ 和 R⁶ 各自独立地选自具有所述通式（II）所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 卤代烷氧基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种；

15

所述正极极片包括正极材料层，所述正极材料层包含补锂剂，所述补锂剂包括但不限于 Li₂M¹O₂、Li₂M²O₃、Li₃M³O₄、Li₅M⁴O₄、Li₆M⁵O₄ 中的一种或几种，其中，M¹ 包括 Ni、Co、Fe、Mn、Zn、Mg、Ca、Cu 中的一种或几种，M² 包括 Mn、Sn、Mo、Ru、Ir 中的一种或几种，M³ 包括 V、Nb、Cr、Mo 中的一种或几种，M⁴ 包括 Fe、Cr、V、Mo 中的一种或几种，M⁵ 包括 Co、V、Cr、Mo 中的一种或几种，并且 Li₂M¹O₂、Li₂M²O₃、Li₃M³O₄、Li₅M⁴O₄、Li₆M⁵O₄ 中，除 Li 外的每种金属元素的价态均低于其自身的最高氧化价态。

20

二次电池又称为充电电池或蓄电池，是指在电池放电后可通过充电的方式使活性材料激活而继续使用的电池。通常情况下，二次电池包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解液。在电池充放电过程中，活性离子（例如锂离子）在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，主要起到防止正负极

25

短路的作用，同时可以使活性离子通过。电解液在正极极片和负极极片之间，主要起到传导活性离子的作用。

如上文所述，由于补锂剂的存在，电池存在释氧行为，引发电解液氧化分解生成副产物 RH^+ ，该副产物一方面会在负极进一步还原消耗锂，另一方面也会在负极侧破坏 SEI 膜，使得负极与电解液反应加剧，引发界面黑斑和局部析锂等问题。为了解决上述问题，本发明在向正极添加补锂剂材料的情况下，使用包括环状硫酸酯化合物的电解液，利用环状硫酸酯化合物在正负极侧成膜的特性，一方面在正极侧形成具有 S-O 键的柔性 CEI 包裹在富锂金属氧化物表面，减少 RH^+ 的产生；另一方面在负极侧生成含有亚硫酸锂等具有坚固无机结构的 SEI，避免 RH^+ 对负极 SEI 的不断破坏，进而延长电池的循环寿命。

[非水电解液]

本申请的二次电池包括非水电解液，所述非水电解液包括添加剂，所述添加剂包括具有上述通式 (I) 所示结构的环状硫酸酯化合物。上述通式 (I) 中的环状硫酸酯环均为五元环，可以形成更加致密的 SEI 膜。

上述通式 (I) 中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以是烷基或含 F 或含 N 等取代基，通过引入烷基等取代基可以在负极生成有机链更长的弹性 SEI 膜，可以应对循环过程中负极产生的体积变化而避免 SEI 膜的破坏；引入含 F 和 N 等取代基，可以在负极参加成膜，生成富含 LiF 和 Li_3N 等更多无机组分的 SEI 膜，提高 SEI 膜的机械强度，进而提高负极 SEI 膜的稳定性，实现进一步改善电池循环性能的目的。

上述烷基可以为直链烷基、支链烷基或环烷基，包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、环丙烷基、环丁烷基等；上述卤代烷基中的烷基包括但不限于直链烷基、支链烷基或环烷基，比如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、环丙烷基、环丁烷基等；卤素原子可以为氟原子、氯原子或溴原子，卤素原子取代烷基上的任意一个或多个氢原子；上述烷氧基包括但不限于环丙烷基、氧杂环丁烷基等；卤代烷氧基中的卤素原子可以为氟原子、氯原子或溴原子，卤素原子取代烷氧基上的任意一个或多个氢原子；烯基包括但不限于 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{CH}_3$ ；酯基包括但不限于甲酸甲酯基、甲酸乙酯基、乙酸乙酯基、丙酸甲酯基、丙酸乙酯基、丙酸丙酯基等。

在一些实施方案中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的

基团、氢原子、卤素原子、C1-C3 烷基、C1-C3 卤代烷基、C1-C3 烷氧基、C1-C3 卤代烷氧基、C2-C3 烯基、C2-C3 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种，

R^5 和 R^6 各自独立地选自氢原子、卤素原子、C1-C3 烷基、C1-C3 卤代烷基、C1-C3 烷氧基、C1-C3 卤代烷氧基、C2-C3 烯基、C2-C3 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种。

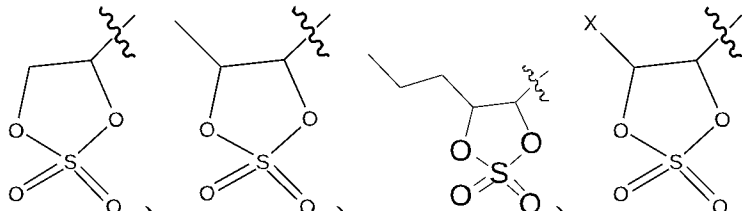
在一些实施方案中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C3 的烷基和氰基中的任意一种。

在一些实施方案中， R^5 和 R^6 各自独立地选自氢原子、C1-C3 的烷基中的任意一种。

10 在一些实施方案中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、F 原子、Cl 原子、Br 原子、甲基、乙基、丙基、异丙基和氰基中的任意一种。

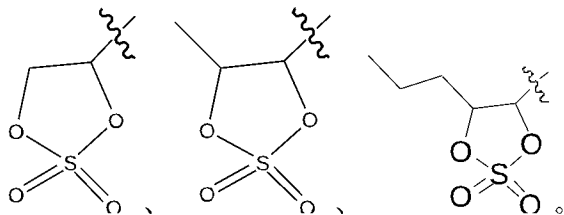
在一些实施方案中， R^5 和 R^6 各自独立地选自氢原子、甲基、乙基、丙基和异丙基中的任意一种。

15 在一些实施方案中，所述通式 (II) 所示结构的基团选自以下基团中的任意一种：



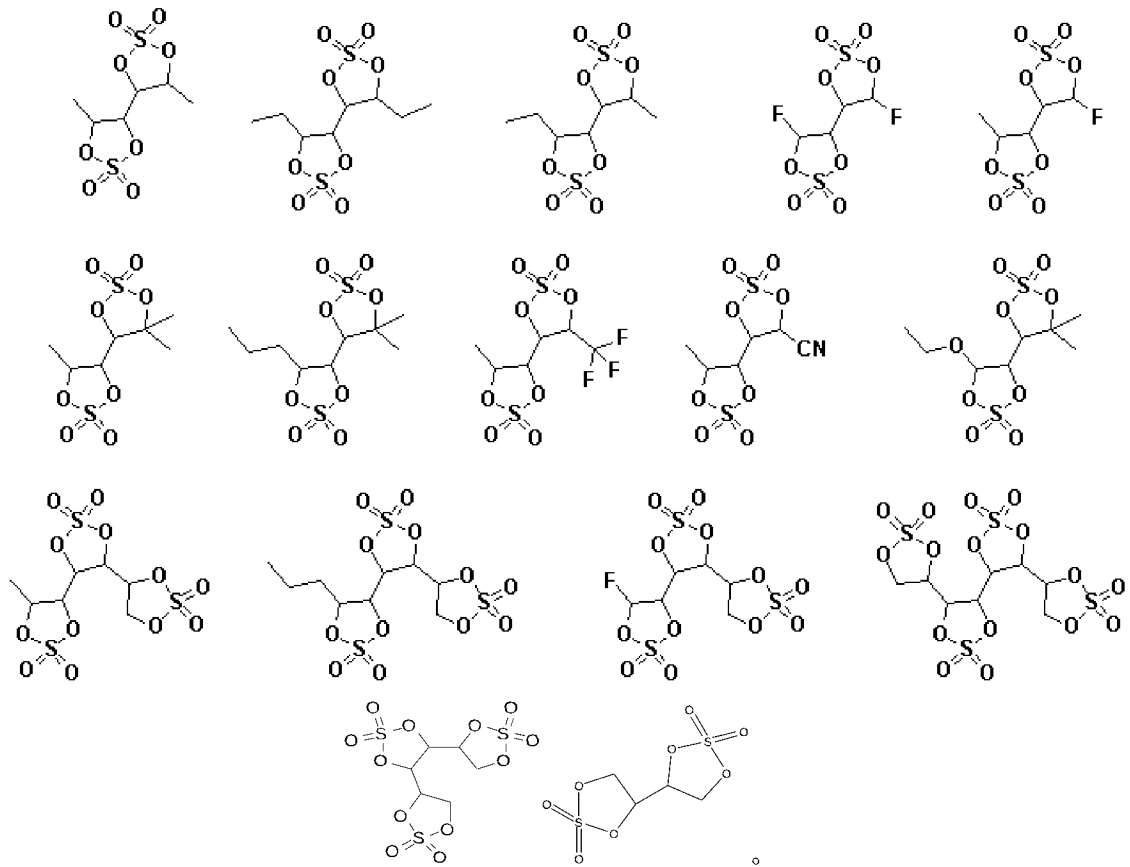
其中，X 为 F 原子、Cl 原子或 Br 原子。

在一些实施方案中，所述通式 (II) 所示结构的基团选自以下基团中的任意一种：



20

在一些实施方案中，所述环状硫酸酯化合物选自如下化合物中的任意一种或多种：



上述环状硫酸酯化合物的制备方法更为简单，工业中更易推广实施，且对二次电
5 池的循环性能改善效果更为稳定。

在一些实施方案中， R^1 和 R^2 不同时为氢原子且 R^3 和 R^4 不同时为氢原子。

在一些实施方案中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 满足以下条件：

R^1 和 R^2 同时为氢原子且 R^3 和 R^4 一者为氢原子另一者为具有通式 (II) 所示结构的
10 基团、卤素原子、C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 卤代烷氧
基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种，且所述通式 (II) 所示结
构的基团中 R^5 和 R^6 不同时为氢原子。

在一些实施方案中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 满足以下条件：

R^3 和 R^4 同时为氢原子且 R^1 和 R^2 一者为氢原子另一者为具有通式 (II) 所示结构的
15 基团、卤素原子、C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 卤代烷氧
基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种，且所述通式 (II) 所示结
构的基团中 R^5 和 R^6 不同时为氢原子。

在一些实施方案中， R^5 和 R^6 各自独立地选自除通式 (II) 所示结构基团以外的基

团。

本发明中，所述环状硫酸酯化合物在所述非水电解液中的含量可以是任意的。在一些实施方案中，所述非水电解液中所述环状硫酸酯化合物的质量含量为 W1，其中 $0.005\% \leq W1 \leq 10\%$ ，可选地 $0.05\% \leq W1 \leq 5\%$ 。上述含量范围内的环状硫酸酯化合物对循环性能的改善效果比较明显，电芯能具有较好的性能。

在一些实施方案中，W1 可以小于 0.001%，或者为 0.001%~0.005%、0.005%~0.01%、0.01%~0.05%、0.05%~1%、1%~2%、2%~3%、3%~5%、5%~8%、8%~10%、10%~15%，或大于 15%。

在一些实施方式中，本发明采用的非水电解液还包括电解质，只要是通常可以用于非水电解液的电解质都可以考虑应用至本申请的非水电解液中。本领域技术人员可以根据非水电解液应用的电池体系进行选择，比如选择适用于二次电池的常规电解质。在一些实施方式中，电解质包括碱金属盐类电解质；可选地所述电解质包括锂盐；可选地，锂盐包括从六氟磷酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双氟磺酰亚胺锂和双三氟甲磺酰亚胺锂组成的群组中选择的一种或多种。上述各锂盐可以单独使用也可以两种或两种以上混合使用。

非水电解液中电解质的含量可以参考常规非水电解液中的电解质含量，在一些实施方式中，在一些实施方式中，非水电解液中的电解质含量为 0.1mol/L-5mol/L，比如可以为 0.1mol/L、0.3mol/L、0.5mol/L、0.6mol/L、0.7mol/L、0.8mol/L、0.9mol/L、1mol/L、1.5mol/L、2mol/L、2.5mol/L、3mol/L、4mol/L 或 5mol/L。

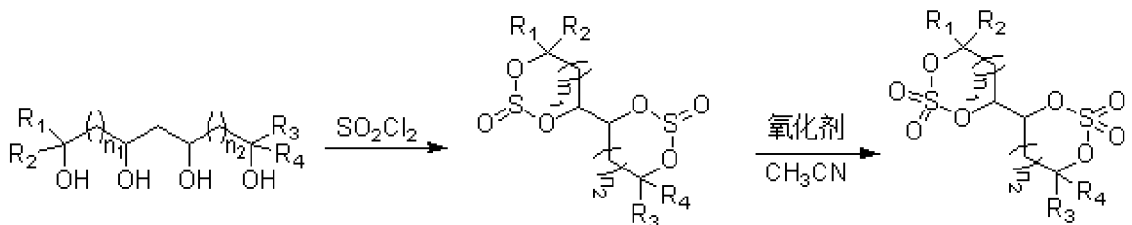
在一些实施方式中，上述非水电解液还包括非水溶剂，可选地，非水溶剂包括从环状碳酸酯、链状碳酸酯、腈类溶剂、酮类溶剂和砜类溶剂组成的组中选择的任意一种或多种；进一步可选地非水溶剂包括从碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜、二乙砜、四氢呋喃、乙二醇二甲醚、二氧戊环、丙酮、乙腈以及丁腈组成的群组中选择的一种或多种。上述非水溶剂可以单独使用也可以两种或两种以上混合使用，比如为了提高二次电池的负荷特性、低温特性时，可以采用环状碳酸酯和链状碳酸酯混合溶剂。在一些实施方案中，采用 EC+EMC（碳酸亚乙酯+碳酸甲乙酯）作为非水溶剂。

当本申请的非水电解液应用于固体电池时，可以采用二甲砜等固体溶剂。

除了上述添加剂外，添加剂还可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。在一些实施方式中，上述添加剂还包括但不限于从硫酸酯化合物、亚硫酸酯化合物、磺酸内酯化合物、二磺酸化合物、腈化合物、芳香化合物、异氰酸酯化合物、磷腈化合物、环状酸酐化合物、亚磷酸酯化合物、磷酸酯化合物、硼酸酯化合物、羧酸酯化合物组成的群组中选择的一种或多种。

[具有通式 (I) 所示结构的环状硫酸酯化合物的制备方法]

本申请的具有通式 (I) 的所示结构的环状硫酸酯化合物的制备方法参考以下合成路线：



其中，第一步骤的反应温度控制在 $30\sim 60^\circ\text{C}$ ；第二步骤的反应温度控制在 $10\sim 30^\circ\text{C}$ ，第二步骤采用催化剂比如三水合三氯化钨进行催化，氧化剂可以为次氯酸钠、臭氧等。

15 [正极极片]

为提高锂离子电池的能量密度，本发明向正极极片的正极材料层中加入富锂金属氧化物作为补锂剂。可用作补锂剂的富锂金属氧化物包括但不限于如上文所述的 $\text{Li}_2\text{M}^1\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{M}^3\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_5\text{M}^4\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{M}^5\text{O}_4$ 中的一种或几种。

20 在一些实施方案中，所述补锂剂包括但不限于 $\text{Li}_2\text{M}^1\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{M}^4\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{M}^5\text{O}_4$ 中的一种或几种，其中， M^1 包括 Ni、Cu 中的一种或几种， M^4 包括 Fe、Cr、V、Mo 中的一种或几种， M^5 包括 Co、V、Cr、Mo 中的一种或几种。

在一些实施方案中， $\text{Li}_2\text{M}^1\text{O}_2$ 为 $\text{Li}_2\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ ，其中 $x+y=1$ 。在一些实施方案中， x 为 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 或 1。在一些实施方案中， y 为 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 或 1。

在一些实施方案中，所述补锂剂包括但不限于以下一种或几种： $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ 、 Li_2CuO_2 、 Li_2NiO_2 、 Li_5FeO_4 、 Li_6CoO_4 。上述补锂剂搭配适量的环状硫酸酯化合物可以更好地起到改善锂离子电池容量发挥和循环性能的作用。

在一些实施方案中，所述补锂剂在正极材料层的质量占比为 W_2 ，其中

- 5 $0.1\% \leq W_2 \leq 10\%$ ，可选地 $1\% \leq W_2 \leq 8\%$ ，可选地 $1\% \leq W_2 \leq 5\%$ 。当补锂剂占比处于上述优选范围时，电芯可以在容量测试和循环中发挥出优良的性能。

在一些实施方案中， W_2 可以小于 0.05%，或者为 0.05%~0.1%、0.1%~0.2%、0.2%~1%、1%~2%、2%~3%、3%~5%、5%~6%、6%~8%、8%~9%、9%~10%、10%~15% 或大于 15%。

- 10 正极极片的活性比表面积可以表征正极极片在充放电过程中参与反应的活性位点的多少。在一些实施方案中，正极极片的活性比表面积为 B ，其中 $0 < B \leq 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选地 $2 \text{ m}^2/\text{g} \leq B \leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 。当正极极片活性比表面积在上述优选范围时，可以减小正极极片对电解液的氧化能力，减小首圈产气量，减少 RH^+ 在电解液中的生成，从而改善负极界面黑斑、负极局部析锂问题，同时，不会明显增大极片极化，进而可以在电池
- 15 具有较好的动力学情况下提高电池的能量密度和性能。

在一些实施方案中，正极极片的活性比表面积可以小于 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，或为 $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $2 \text{ m}^2/\text{g} \sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $4 \text{ m}^2/\text{g} \sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $8 \text{ m}^2/\text{g} \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $10 \text{ m}^2/\text{g} \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $15 \text{ m}^2/\text{g} \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $20 \text{ m}^2/\text{g} \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 或者大于 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

- 20 正极极片的活性比表面积 B 可通过如下测试方法获得，该测试方法包括以下步骤：

- 将待测的正极极片、负极极片以及电解液组装成扣式半电池，其中电解液中含有浓度为 c 的电化学氧化还原探针分子，探针分子的氧化还原电势为 $2\text{V} \sim 4\text{V}$ ，且探针分子溶于电解液；利用电化学工作站测试得不同扣式半电池不同扫速 V 下的一系列线性扫描伏安曲线，得到氧化峰电流 i_p (氧化) 和还原峰电流 i_p (还原)，然后以得到的一系列扣式半电池的峰电流 i_p 与扫速 V 的平方根作图，得到斜率 K ；根据 Randles Sevcik 方程 $i_p = 2.69 \times 10^5 \cdot n^{2/3} \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot A \cdot V^{1/2}$ ，其中 i_p 为峰电流， n 为电子转移数， D 为扩散系数， $D(\text{氧化}) = 1.41 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$ ， $D(\text{还原}) = 1.26 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$ ， V 为扫速， A 为正极极片的活性表面积， c 为探针分子的浓度。正极极片的活性表面积 A 除以正极极片的重量 m 即为正极极片的活性比表面积 B 。
- 25

上述测试方法中，负极为金属锂片，厚度为 0.4 mm。电解液为常见的电解液，将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)按照体积比 1:1:1 进行混合，接着将充分干燥的锂盐 LiPF_6 按照 1mol/L 的比例溶解于混合有机溶剂中。

上述测试方法中，探针分子优选为二茂铁，探针分子的氧化还原电势为 2V~4 V。探针分子的浓度为 0.05mol/L。

上述方法通过测试二茂铁溶液在活性物质表面不同扫速下的循环伏安曲线，得到氧化峰和还原峰的峰电流，通过拟合电流 i 和扫速 V 得到斜率，从而计算出极片的反应活性比表面积。本方法以铁离子为指针元素，铁离子在极片表面的氧化/还原位点作为极片活性位点，根据 Randles Sevcik 方程及循环伏安曲线，建立线性关系，求得活性反应面积。

上述测试方法中，扫速为 0.01mV/s~3.50mV/s，扫描电压范围为 2.9 V~3.5 V， $D(\text{氧化})=1.41 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$ ， $D(\text{还原})=1.26 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

正极极片通常包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极材料层。

作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极材料层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

在一些实施方式中，正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

在一些实施方式中，正极活性材料可采用本领域公知的用于电池的正极活性材料。作为示例，正极活性材料可包括以下材料中的至少一种：橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。其中，锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物（如 LiCoO_2 ）、锂镍氧化物（如 LiNiO_2 ）、锂锰氧化物（如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 ）、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物（如

LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂（也可以简称为 NCM₃₃₃）、LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂（也可以简称为 NCM₅₂₃）、LiNi_{0.5}Co_{0.25}Mn_{0.25}O₂（也可以简称为 NCM₂₁₁）、LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂（也可以简称为 NCM₆₂₂）、LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂（也可以简称为 NCM₈₁₁）、锂镍钴铝氧化物（如 LiNi_{0.85}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂）及其改性化合物等中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂（如 LiFePO₄（也可以简称为 LFP））、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂（如 LiMnPO₄）、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料中的至少一种。

10 在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、偏氟乙烯~四氟乙烯~丙烯三元共聚物、偏氟乙烯~六氟丙烯~四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯~六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

15 在一些实施方式中，可以通过以下方式制备正极极片：将上述用于制备正极极片的组分，例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮）中，形成正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到正极极片。

[负极极片]

20 本发明的二次电池还可以包含负极极片，所述负极极片包括负极材料层，所述负极材料层包含负极活性材料。

25 负极活性材料的颗粒大小可以用 Dv50 表示，Dv50 指的是累计体积百分数达到 50% 时所对应的粒径，即体积分布中位粒径。在一些实施方案中，负极活性材料的平均粒径 Dv50 为 3~25 μ m，可选地 5 μ m \leq Dv50 \leq 20 μ m，可选地 7 μ m \leq Dv50 \leq 15 μ m。负极活性材料 Dv50 在上述优选范围时，有利于在涂布制备极片时形成均匀的表面，同时减少电池负极侧的副反应，减少 SEI 的反复破坏，降低锂耗，降低电池容量的损失，保持循环寿命，使电池可以发挥更好的性能。

在一些实施方案中，Dv50 可以是小于 3 μm ，或者为 3 μm ~ 5 μm 、5 μm ~6 μm 、6 μm ~7 μm 、7 μm ~8 μm 、8 μm ~10 μm 、10 μm ~15 μm 、15 μm ~20 μm 、20 μm ~25 μm 、25 μm ~28 μm ，或大于 28 μm 。

Dv50 可以用本领域公知的仪器及方法进行测定。例如采用英国马尔文仪器有限公司5 的激光衍射粒度分布测量仪(Malvern Mastersizer 3000)进行测试，依据粒度分布激光衍射法 GB/T19077-2016，测量出粒径分布，得到 Dv50。

负极极片可以包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极材料层，所述负极材料层包括负极活性材料。

作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，负极膜层设置在10 负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

在一些实施方式中，负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、15 钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

在一些实施方式中，负极活性材料可采用本领域公知的用于电池的负极活性材料。作为示例，负极活性材料可包括以下材料中的至少一种：石墨（例如人造石墨、天然石墨）、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料和钛酸锂等。硅基材料可选自单质20 硅、硅氧化物、硅碳复合物、硅氮复合物以及硅合金中的至少一种。锡基材料可选自单质锡、锡氧化物以及锡合金中的至少一种。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池负极活性材料的传统材料。这些负极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，粘结剂可选自丁25 苯橡胶（SBR）、聚丙烯酸（PAA）、聚丙烯酸钠（PAAS）、聚丙烯酰胺（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）、聚甲基丙烯酸（PMAA）及羧甲基壳聚糖（CMCS）中的至少一种。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，导电剂可选自超导电碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一

种。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括其他助剂，例如增稠剂（如羧甲基纤维素钠（CMC-Na））等。

5 在一些实施方式中，可以通过以下方式制备负极极片：将上述用于制备负极极片的组分，例如负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂（例如去离子水）中，形成负极浆料；将负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到负极极片。

[隔离膜]

10 在一些实施方式中，二次电池中还包括隔离膜。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

15 在一些实施方式中，隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜，没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同，没有特别限制。

在一些实施方式中，正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

在一些实施方式中，二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

20 在一些实施方式中，二次电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。二次电池的外包装也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，作为塑料，可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

本申请对二次电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 1 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

25 在一些实施方式中，参照图 2，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。其中，壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件 52。电极组件 52 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。二次电池 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或

多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

在一些实施方式中，二次电池可以组装成电池模块，电池模块所含二次电池的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池模块的应用和容量进行选择。

5 图 3 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 3，在电池模块 4 中，多个二次电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个二次电池 5 进行固定。

可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个二次电池 5 容纳于该容纳空间。

10 在一些实施方式中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。

图 4 和图 5 是作为一个示例的电池包 1。参照图 4 和图 5，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 15 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

另外，本申请还提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请提供的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。所述二次电池、电池模块、或电池包可以用作所述用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以包 20 括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、机动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。

作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

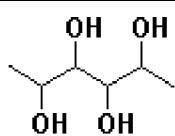
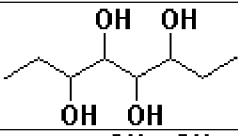
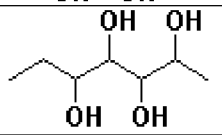
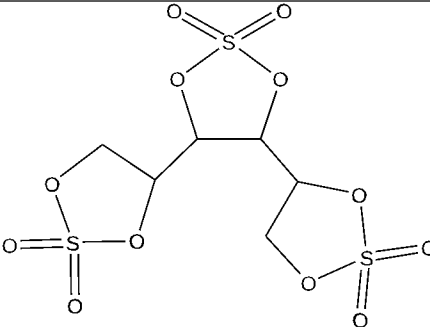
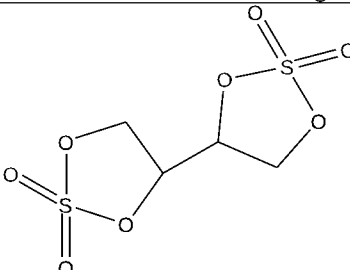
图 6 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或 25 插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

[实施例]

以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申

请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品，其余试剂或化合物信息记录在表 1 中。

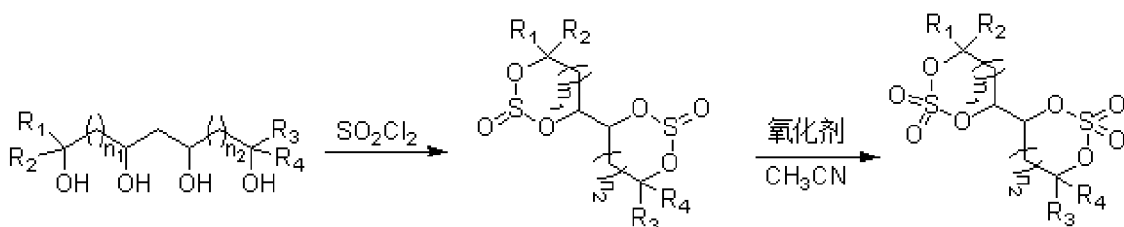
表 1

物质	结构式	CAS 号
1,6 二脱氧半乳糖醇		25289-20-7
3,4,5,6-辛四醇		2165939-88-6
2,3,4,5-庚四醇		2629309-49-3
化合物 8		2793408-99-6
化合物 9		1431298-10-0

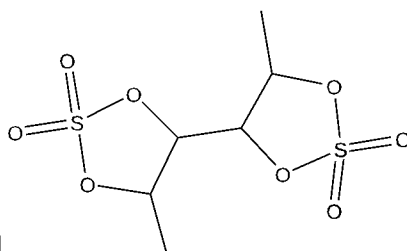
5

合成例

本申请的具有通式 (I) 的所示结构的环状硫酸酯化合物的制备方法参考以下合成路线：



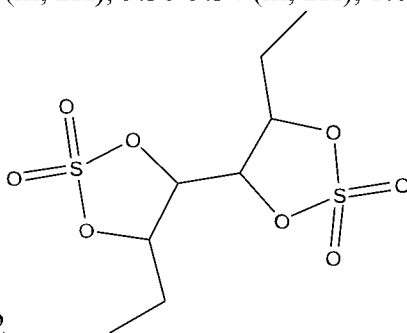
其中，第一步骤的反应温度控制在 30~60℃；第二步骤的反应温度控制在 10~30℃，第二步骤采用催化剂比如三水合三氯化钨进行催化，氧化剂可以为次氯酸钠、臭氧等。



5 合成例 1: 化合物 1 的合成

步骤 1: 将 300g(2mol)固体 1,6 二脱氧半乳糖醇加入到 5L 三口瓶中，开启搅拌，向三口瓶中滴加 523g(4.4mol)氯化亚砷，滴加过程中控制温度在 15℃左右，滴加完毕后于 45℃下保温反应 4h，反应液析出大量糊状固体，冷却后缓慢滴加入去离子水 1L，将反应体系快速搅拌打散，过滤得到的固体用去离子水多次打浆洗涤至 pH 中性，
10 滤饼 60℃减压烘干，得到中间产物 1。

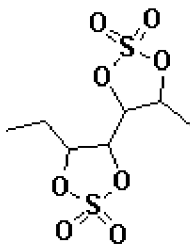
步骤 2: 向 3L 三口瓶中加入 184.2g(0.8mol)中间产物 1，加入乙腈 1000mL，加入 80mg 三水合三氯化钨催化剂，氮气置换体系后，将体系降温至 20℃，开启搅拌，1h 内滴入 2000g 20%次氯酸钠水溶液，控制反应温度 10-20℃；滴加完毕，10-20℃搅拌 10min，分液，使用亚硫酸钠水溶液将有机相淬灭至淀粉碘化钾试纸不变蓝；再次分
15 液，有机层浓缩，乙腈结晶，得到白色粉末固体，即为上述化合物 1。¹H-NMR, CD₃CN, δ ppm 5.42-5.39 (m, 2H), 5.36-5.34 (m, 2H), 1.67-1.65 (d, 6H)。



合成例 2: 化合物 2 的合成

步骤 1: 将 356.5g(2mol)固体 3,4,5,6-辛四醇加入到 5L 三口瓶中，开启搅拌，向三口瓶中滴加 523g(4.4mol)氯化亚砷，滴加过程中控制温度在 15℃左右，滴加完毕后于
20 45℃下保温反应 4h，反应液析出大量糊状固体，冷却后缓慢滴加入去离子水 1L，将反应体系快速搅拌打散，过滤得到的固体用去离子水多次打浆洗涤至 pH 中性，滤饼 60℃减压烘干，得到中间产物 2。

步骤 2: 向 3L 三口瓶中加入 216.2g(0.8mol)中间产物 2, 加入乙腈 1000mL 加入 80mg 三水合三氯化钨催化剂, 氮气置换体系后, 将体系降温至 20℃, 开启搅拌, 1h 内滴入 2000g 20%次氯酸钠水溶液, 控制反应温度 10-20℃; 滴加完毕, 10-20℃搅拌 10min, 分液, 使用亚硫酸钠水溶液将有机相淬灭至淀粉碘化钾试纸不变蓝; 再次分液, 有机层浓缩, 乙腈结晶, 得到化合物 2。



合成例 3: 化合物 3 的合成

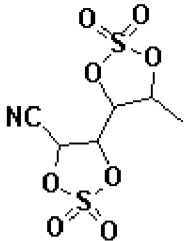
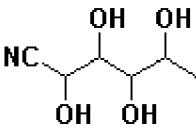
步骤 1: 将 328.4g(2mol)固体 2,3,4,5-庚四醇加入到 5L 三口瓶中, 开启搅拌, 向三口瓶中滴加 523g(4.4mol)氯化亚砷, 滴加过程中控制温度在 15℃左右, 滴加完毕后于 45℃下保温反应 4h, 反应液析出大量糊状固体, 冷却后缓慢滴加入去离子水 1L, 将反应体系快速搅拌打散, 过滤得到的固体用去离子水多次打浆洗涤至 pH 中性, 滤饼 60℃减压烘干, 得到中间产物 3。

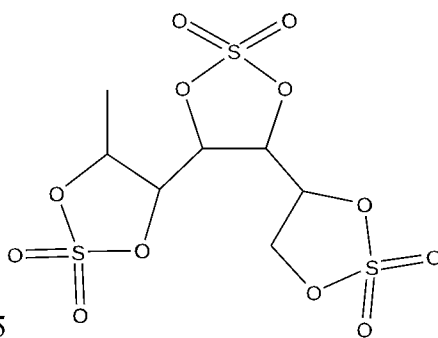
步骤 2: 向 3L 三口瓶中加入 205g(0.8mol)中间产物 3, 加入乙腈 1000mL, 搅拌至固体全溶, 加入 80mg 三水合三氯化钨催化剂, 氮气置换体系后, 将体系降温至 20℃, 开启搅拌, 1h 内滴入 2000g 20%次氯酸钠水溶液, 控制反应温度 10-20℃; 滴加完毕, 10-20℃搅拌 10min, 分液, 使用亚硫酸钠水溶液将有机相淬灭至淀粉碘化钾试纸不变蓝; 再次分液, 有机层浓缩, 乙腈结晶, 得到化合物 3 (163.1g, 产率 82.8%)。

另外, 下列化合物的合成方法参考合成例 1, 采用表 2 中对应底物替换 1,6 二脱氧半乳糖醇。

表 2

化合物	化学式	底物	化合物 LC-MS

4		 CAS 号: 7460-93-7	285.25
---	---	--	--------



合成例 4: 化合物 5 的合成

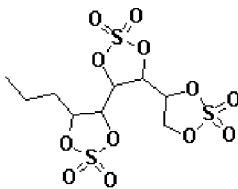
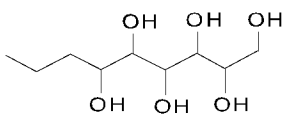
步骤 1: 将 392.4g(2mol)固体 1,2,3,4,5,6-庚六醇加入到 5L 三口瓶中, 开启搅拌, 向三口瓶中滴加 784.5g(6.6mol)氯化亚砷, 滴加过程中控制温度在 15°C 左右, 滴加完毕后于 45°C 下保温反应 4h, 反应液析出大量糊状固体, 冷却后缓慢滴加入去离子水 1L, 将反应体系快速搅拌打散, 过滤得到的固体用去离子水多次打浆洗涤至 pH 中性, 滤饼 60°C 减压烘干, 得到中间产物 4。

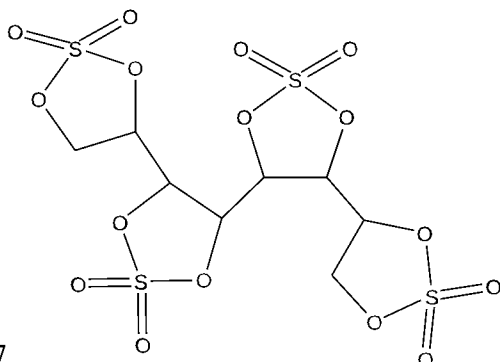
步骤 2: 向 4L 三口瓶中加入 140g(0.4mol)中间产物 4, 加入乙腈 1000mL, 加入 110mg 三水合三氯化钨催化剂, 氮气置换体系后, 将体系降温至 20°C, 开启搅拌, 1h 内滴入 1500g 20%次氯酸钠水溶液, 控制反应温度 10-20°C; 滴加完毕, 10-20°C 搅拌 10min, 分液, 使用亚硫酸钠水溶液将有机相淬灭至淀粉碘化钾试纸不变蓝; 再次分液, 有机层浓缩, 乙腈结晶, 得到化合物 5。

另外, 下列化合物的合成方法参考合成例 4, 采用表 3 中对应底物替换 1,2,3,4,5,6-庚六醇。

15

表 3

化合物	化学式	底物	化合物 LC-MS
6		 CAS 号: 2236586-56-2	410.38



合成例 5: 化合物 7

的合成

步骤 1: 将 484g(2mol)固体辛糖醇加入到 5L 三口瓶中, 开启搅拌, 向三口瓶中滴加 1046g(8.8mol)氯化亚砷, 滴加过程中控制温度在 15°C 左右, 滴加完毕后于 45°C 下保温反应 4h, 反应液析出大量糊状固体, 冷却后缓慢滴加入去离子水 1L, 将反应体系快速搅拌打散, 过滤得到的固体用去离子水多次打浆洗涤至 pH 中性, 滤饼 60°C 减压烘干, 得到中间产物 5。

步骤 2: 向 4L 三口瓶中加入 183.2g(0.4mol)中间产物 5, 加入乙腈 1000mL, 加入 150mg 三水合三氯化钨催化剂, 氮气置换体系后, 将体系降温至 20°C, 开启搅拌, 1h 内滴入 2000g 20%次氯酸钠水溶液, 控制反应温度 10-20°C; 滴加完毕, 10-20°C 搅拌 10min, 分液, 使用亚硫酸钠水溶液将有机相淬灭至淀粉碘化钾试纸不变蓝; 再次分液, 有机层浓缩, 乙腈结晶, 得到化合物 7。

实施例 1

15 电解液组成: 化合物 1 作为添加剂, 其在电解液中的质量含量为 2%; 采用 LiPF_6 作为电解质, 其在电解液中的含量为 10%, 采用体积比为 3:7 的 EC+EMC (碳酸亚乙酯+碳酸甲乙酯) 的混合物作为溶剂。

正极极片制备:

20 正极活性材料磷酸铁锂 (LiFePO_4)、补锂剂 ($\text{Li}_2\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$)、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按重量比为 95:2:2:1 溶于溶剂 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中, 充分搅拌混合均匀后得到正极浆料; 之后将正极浆料均匀涂覆于正极集流体上, 再经过烘干、冷压、分切, 得到正极极片。补锂剂在正极极片 (除集流体外) 中质量占比为 2%。正极极片的活性比表面积为 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

正极极片的活性比表面积的测定:

正极极片的活性比表面积可以准确表征正极极片在充放电过程中参与反应的活性位点的多少。

正极极片的活性比表面积 B 可通过如下测试方法获得，该测试方法包括以下步骤：

- 5 将待测的正极极片、负极极片以及电解液组装成扣式半电池，其中电解液中含有浓度为 c 的电化学氧化还原探针分子，探针分子的氧化还原电势为 $2V\sim 4V$ ，且探针分子溶于电解液；利用电化学工作站测试得不同扣式半电池不同扫速 V 下的一系列线性扫描伏安曲线，得到氧化峰电流 i_p (氧化)和还原峰电流 i_p (还原)，然后以得到的一系列扣式半电池的峰电流 i_p 与扫速 V 的平方根作图，得到斜率 K ；根据 Randles Sevcik
- 10 方程 $i_p = 2.69 \times 10^5 \cdot n^{2/3} \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot A \cdot V^{1/2}$ ，其中 i_p 为峰电流， n 为电子转移数， D 为扩散系数， $D(\text{氧化}) = 1.41 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$ ， $D(\text{还原}) = 1.26 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$ ， V 为扫速， A 为正极极片的活性表面积， c 为探针分子的浓度。正极极片的活性表面积 A 除以正极极片的重量 m 即为正极极片的活性比表面积 B 。

- 15 上述测试方法中，负极为金属锂片，厚度为 0.4 mm 。电解液为常见的电解液，将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)按照体积比 $1:1:1$ 进行混合，接着将充分干燥的锂盐 LiPF_6 按照 1 mol/L 的比例溶解于混合有机溶剂中。

上述测试方法中，探针分子为二茂铁，探针分子的氧化还原电势为 $2V\sim 4 \text{ V}$ 。探针分子的浓度为 0.05 mol/L 。

- 20 上述方法通过测试二茂铁溶液在活性物质表面不同扫速下的循环伏安曲线，得到氧化峰和还原峰的峰电流，通过拟合电流 i 和扫速 V 得到斜率，从而计算出极片的反应活性比表面积。本方法以铁离子为指针元素，铁离子在极片表面的氧化/还原位点作为极片活性位点，根据 Randles Sevcik 方程及循环伏安曲线，建立线性关系，求得活性反应面积。

- 25 上述测试方法中，扫速为 $0.01 \text{ mV/s}\sim 3.50 \text{ mV/s}$ ，扫描电压范围为 $2.9 \text{ V}\sim 3.5 \text{ V}$ ， $D(\text{氧化}) = 1.41 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$ ， $D(\text{还原}) = 1.26 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

负极极片制备：

将负极活性材料石墨（平均粒径 D_{v50} 为 $10 \mu\text{m}$ ）、导电剂碳黑、粘结剂丁苯橡胶（SBR）、增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC-Na）按照重量比为 $90:4:4:2$ 溶于溶剂去离子水中，混合均匀后制备成负极浆料；将负极浆料一次或多次均匀涂覆在负极集流体铜

箔上，经过烘干、冷压、分切得到负极极片。负极活性材料的 Dv50 指负极活性材料累计体积百分数达到 50%时所对应的粒径，即体积分布中位粒径，单位为 μm 。Dv50 可以用本领域公知的仪器及方法进行测定。例如采用英国马尔文仪器有限公司的激光衍射粒度分布测量仪(Malvern Mastersizer 3000)进行测试，依据粒度分布激光衍射法

5 GB/T19077-2016，测量出粒径分布，得到 Dv50。

隔膜：

以常规聚丙烯膜作为隔离膜。

锂离子电池组装：

10 将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到电极组件；将电极组件置于电池壳体中，干燥后注入电解液，再经过化成、静置等工艺制得锂离子电池。

实施例 2-1

采用化合物 2 替换化合物 1，其余同实施例 1。

实施例 2-2

15 采用化合物 3 替换化合物 1，其余同实施例 1。

实施例 2-3

采用化合物 4 替换化合物 1，其余同实施例 1。

实施例 2-4

采用化合物 5 替换化合物 1，其余同实施例 1。

20 实施例 2-5

采用化合物 6 替换化合物 1，其余同实施例 1。

实施例 2-6

采用化合物 7 替换化合物 1，其余同实施例 1。

实施例 2-7

25 采用化合物 8 替换化合物 1，其余同实施例 1。

实施例 2-8

采用化合物 9 替换化合物 1，其余同实施例 1。

实施例 3-1

将化合物 1 的质量含量调整为 0.001%，其余同实施例 1。

实施例 3-2

将化合物 1 的质量含量调整为 0.01%，其余同实施例 1。

实施例 3-3

5 将化合物 1 的质量含量调整为 3%，其余同实施例 1。

实施例 3-4

将化合物 1 的质量含量调整为 8%，其余同实施例 1。

实施例 3-5

将化合物 1 的质量含量调整为 15%，其余同实施例 1。

10

实施例 4-1

采用补锂剂 Li_2NiO_2 替换补锂剂 $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ ，其余同实施例 1。

实施例 4-2

采用补锂剂 Li_2CuO_2 替换补锂剂 $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ ，其余同实施例 1。

15 实施例 4-3

采用质量含量为 1.5% 的补锂剂 Li_5FeO_4 替换质量含量为 2% 的补锂剂 $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ ，正极活性材料质量含量调整为 95.5%，其余同实施例 1。

实施例 4-4

采用质量含量为 1% 的补锂剂 Li_6CoO_4 替换质量含量为 2% 的补锂剂 $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_2$ ，正极活性材料质量含量调整为 96%，其余同实施例 1。

20

实施例 5-1

补锂剂在正极极片（除集流体外）中质量占比调整为 0.05%，其余同实施例 1。

实施例 5-2

25 补锂剂在正极极片（除集流体外）中质量占比调整为 0.2%，其余同实施例 1。

实施例 5-3

补锂剂在正极极片（除集流体外）中质量占比调整为 3%，其余同实施例 1。

实施例 5-4

补锂剂在正极极片（除集流体外）中质量占比调整为 6%，其余同实施例 1。

实施例 5-5

补锂剂在正极极片（除集流体外）中质量占比调整为 9%，其余同实施例 1。

实施例 5-6

补锂剂在正极极片（除集流体外）中质量占比调整为 15%，其余同实施例 1。

5

实施例 6-1

负极活性材料的平均粒径 $Dv50$ 调整为 $3\ \mu\text{m}$ ，其余同实施例 1。

实施例 6-2

负极活性材料的平均粒径 $Dv50$ 调整为 $6\ \mu\text{m}$ ，其余同实施例 1。

10

实施例 6-3

负极活性材料的平均粒径 $Dv50$ 调整为 $8\ \mu\text{m}$ ，其余同实施例 1。

实施例 6-4

负极活性材料的平均粒径 $Dv50$ 调整为 $15\ \mu\text{m}$ ，其余同实施例 1。

实施例 6-5

15

负极活性材料的平均粒径 $Dv50$ 调整为 $20\ \mu\text{m}$ ，其余同实施例 1。

实施例 6-6

负极活性材料的平均粒径 $Dv50$ 调整为 $25\ \mu\text{m}$ ，其余同实施例 1。

实施例 6-7

负极活性材料的平均粒径 $Dv50$ 调整为 $28\ \mu\text{m}$ ，其余同实施例 1。

20

实施例 6-8

负极活性材料的平均粒径 $Dv50$ 调整为 2.5 ，其余同实施例 1。

实施例 7-1

正极极片的活性比表面积调整为 $1\ \text{m}^2/\text{g}$ ，其余同实施例 1。

25

实施例 7-2

正极极片的活性比表面积调整为 $4\ \text{m}^2/\text{g}$ ，其余同实施例 1。

实施例 7-3

正极极片的活性比表面积调整为 $15\ \text{m}^2/\text{g}$ ，其余同实施例 1。

实施例 7-4

正极极片的活性比表面积调整为30 m²/g，其余同实施例1。

对比例1-1

不添加化合物 1，其余同实施例 1。

5

性能测试：

1) 锂离子电池容量测试

在 25℃下，将锂离子电池以 0.33C 恒流充电至 4.2V，然后以 4.2V 恒压充电至电流 ≤0.05C，然后将锂离子电池以 0.33C 恒流放电至 2.5V，记录其实际容量为 C₀ (mAh)。锂离子电池的克容量为 C₀/W₃ (mAh/g)，其中 W₃ 为正极活性物质的质量 (g)。

10

2) 60℃循环性能测试

在 60℃下，将锂离子电池以 1C 恒流充电至电压为 3.65V，之后以 3.65V 恒压充电至电流≤0.05C，然后将电池以 1C 恒流放电至电压为 2.5V，此为一个充放电过程，此

15

时的放电容量记为电池首次循环的放电容量。如此反复进行充电和放电循环，计算电池循环到容量保持率为 80%时对应的循环圈数。

电池 60℃循环 N 次后的容量保持率 (%)=(电池第 N 次循环的放电容量/电池首次循环的放电容量)×100%。

结果记录在表 4。

20

表 4

	锂离子电池克容量发挥 (mAh/g)	锂离子电池 60℃循环容量保持率至 80%的循环数
实施例 1	148.6	1323
实施例 2-1	147.3	1232
实施例 2-2	146.8	1201
实施例 2-3	145.0	1127
实施例 2-4	144.4	1089
实施例 2-5	143.9	1215
实施例 2-6	147.5	1256
实施例 2-7	148.2	1306
实施例 2-8	146.2	1232

实施例 3-1	141.5	1030
实施例 3-2	142.0	1044
实施例 3-3	147.7	1287
实施例 3-4	145.2	1153
实施例 3-5	142.4	1035
实施例 4-1	148.0	1285
实施例 4-2	147.5	1256
实施例 4-3	154.3	1193
实施例 4-4	153.8	1205
实施例 5-1	138.6	988
实施例 5-2	140.5	1003
实施例 5-3	147.9	1274
实施例 5-4	146.3	1204
实施例 5-5	144.2	1130
实施例 5-6	140.4	1110
实施例 6-1	143.5	1076
实施例 6-2	144.7	1177
实施例 6-3	145.2	1259
实施例 6-4	145.9	1265
实施例 6-5	144.1	1239
实施例 6-6	142.7	1134
实施例 6-7	140.0	1017
实施例 6-8	141.4	1005
实施例 7-1	142.5	1099
实施例 7-2	144.9	1124
实施例 7-3	145.3	1226
实施例 7-4	143.1	1119
对比例 1-1	141.2	1025

5 通过向磷酸铁锂中引入正极补锂剂可以有效弥补正极和负极形成 SEI 膜对锂的消耗，提高锂离子电池的克容量发挥。但是正极补锂剂在脱锂过程中会产生氧自由基，氧自由基进一步生成氧气， O_2^- 和 O_2 还会氧化电解液产生副产物 RH^+ ，该副产物一方面会在负极进一步还原消耗锂，另一方面也会在在负极测破坏 SEI 膜，使得负极与电解液发反应加剧，引发界面黑斑和局部析锂等问题，从而恶化电芯的首效和循环性能。由实施例 1 和 2-1~2-8 与对比例 1-1 的结果可以看出，环状硫酸酯化合物可以通过在正负极侧成膜，减少因副产物在负极还原或破坏 SEI 膜导致的锂消耗增加的问题，进而改善电芯容量发挥异常、循环性能差等一系列问题。

由实施例 3-1~3-5 的结果可以看出，过少的环状硫酸酯化合物的改善作用并不明显，过多的环状硫酸酯化合物可能会使正负极生成的膜较厚，导致电芯的极化增大，在一定程度上会影响容量发挥，恶化高温下的循环性能。当本申请使用的环状磺酸酯添加剂在电解液中的质量占比处于上述优选范围时，电芯能具有较好的性能。

5 由实施例 4-1~4-4 的结果可以看出，通过在磷酸铁锂中引入适量其他正极补锂剂，如 Li_2CuO_2 、 Li_2NiO_2 、 Li_5FeO_4 、 Li_6CoO_4 等，同时搭配适量的环状硫酸酯化合物也能起到改善锂离子电池容量发挥和循环性能的作用。

由实施例 5-1~5-6 的结果可以看出，当正极补锂剂过少时，对电芯容量和循环性能提升有限。当正极补锂剂过多时，正极释放氧严重，产生大量电解液副产物破坏电池的稳定性，从而导致性能变差。当本申请的正极补锂剂占比处于上述优选范围时，电芯可以在容量测试和循环中发挥出优良的性能。

由实施例 6-1~6-8 的结果可以看出，当负极活性材料的 D_{v50} 太小，造成比表面积过大时，可能会使电极与电解液产生更多的接触，副反应更剧烈，副产物在电极表面积累，增大负极阻抗，从而增加电池在高温循环下容量的损失。因此，负极活性材料 D_{v50} 在上述优选范围时，电池可以发挥更好的性能。

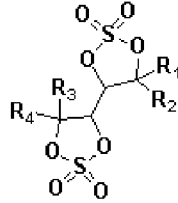
由实施例 7-1~7-4 的结果可以看出，减小正极极片活性比表面积可能会使得极片极化增大，不利于容量的发挥，但是过大的正极活性比表面积又会提高正极氧化电解液的能力，从而使电芯循环恶化和并影响容量发挥。因此，当正极极片活性比表面积在上述优选范围时，可以在电池具有较好的动力学情况下提高电池的能量密度和性能。

20 虽然已经参考优选实施例对本申请进行了描述，但在不脱离本申请的范围的情况下，可以对其进行各种改进并且可以用等效物替换其中的部件。尤其是，只要不存在结构冲突，各个实施例中所提到的各项技术特征均可以任意方式组合起来。本申请并不局限于文中公开的特定实施例，而是包括落入权利要求的范围内的所有技术方案。

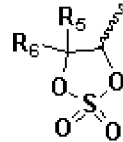
25

权利要求书

1. 一种二次电池，包括正极极片和非水电解液，其中，所述非水电解液包括添加剂，所述添加剂包括具有通式 (I) 所示结构的环状硫酸酯化合物，



通式 (I)



通式 (II)

其中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 卤代烷氧基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种，

R^5 和 R^6 各自独立地选自具有所述通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 卤代烷氧基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种；

所述正极极片包括正极材料层，所述正极材料层包含补锂剂，所述补锂剂包括但不限于 $Li_2M^1O_2$ 、 $Li_2M^2O_3$ 、 $Li_3M^3O_4$ 、 $Li_5M^4O_4$ 、 $Li_6M^5O_4$ 中的一种或几种，其中， M^1 包括 Ni、Co、Fe、Mn、Zn、Mg、Ca、Cu 中的一种或几种， M^2 包括 Mn、Sn、Mo、Ru、Ir 中的一种或几种， M^3 包括 V、Nb、Cr、Mo 中的一种或几种， M^4 包括 Fe、Cr、V、Mo 中的一种或几种， M^5 包括 Co、V、Cr、Mo 中的一种或几种，并且 $Li_2M^1O_2$ 、 $Li_2M^2O_3$ 、 $Li_3M^3O_4$ 、 $Li_5M^4O_4$ 、 $Li_6M^5O_4$ 中，除 Li 外的每种金属元素的价态均低于其自身的最高氧化价态。

2. 根据权利要求 1 所述的二次电池，所述添加剂中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C3 烷基、C1-C3 卤代烷基、C1-C3 烷氧基、C1-C3 卤代烷氧基、C2-C3 烯基、C2-C3 酯基、氰基和磺酸基中的

任意一种，

R^5 和 R^6 各自独立地选自氢原子、卤素原子、C1-C3 烷基、C1-C3 卤代烷基、C1-C3 烷氧基、C1-C3 卤代烷氧基、C2-C3 烯基、C2-C3 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种；

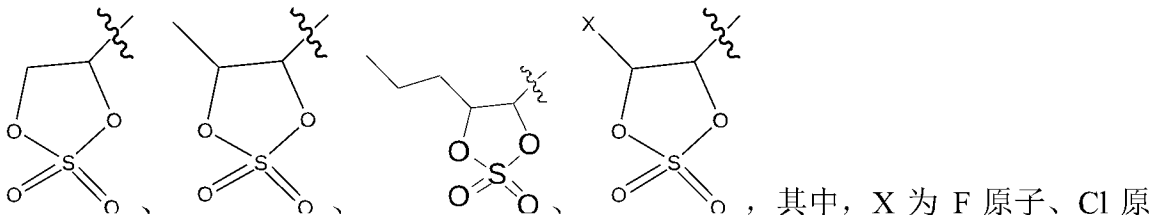
可选地， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C3 的烷基和氰基中的任意一种；

可选地， R^5 和 R^6 各自独立地选自氢原子、C1-C3 的烷基中的任意一种；

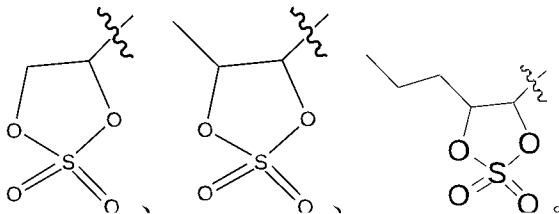
可选地， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、F 原子、Cl 原子、Br 原子、甲基、乙基、丙基、异丙基和氰基中的任意一种；

可选地， R^5 和 R^6 各自独立地选自氢原子、甲基、乙基、丙基和异丙基中的任意一种；

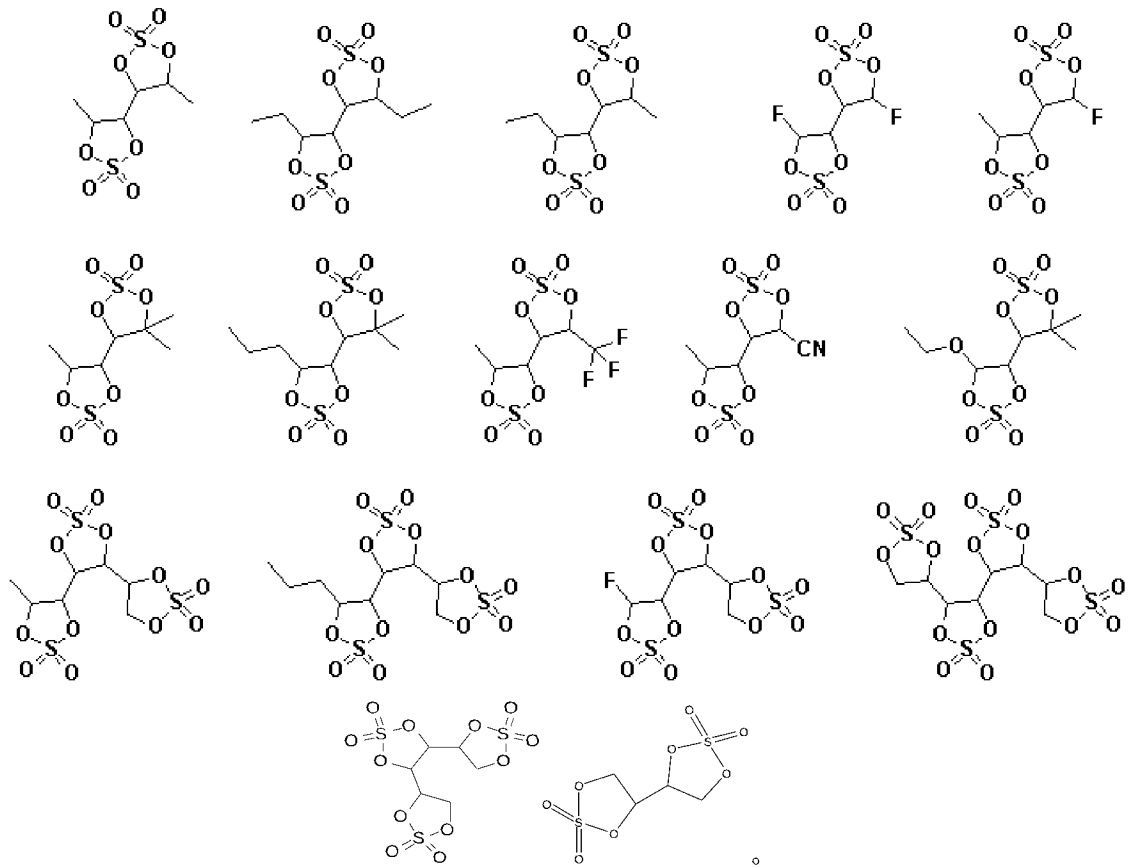
可选地，所述通式 (II) 所示结构的基团选自以下基团中的任意一种：



可选地，所述通式 (II) 所示结构的基团选自以下基团中的任意一种：



3. 根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池，所述添加剂中，所述环状硫酸酯化合物选自如下化合物中的任意一种或多种：



4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的二次电池，所述非水电解液中所述环状硫酸酯化合物的质量含量为 W1，其中 $0.005\% \leq W1 \leq 10\%$ ，可选地 $0.05\% \leq W1 \leq 5\%$ 。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的二次电池，所述补锂剂包括但不限于 $Li_2M^1O_2$ 、 $Li_5M^4O_4$ 、 $Li_6M^5O_4$ 中的一种或几种，其中， M^1 包括 Ni、Cu 中的一种或几种， M^4 包括 Fe、Cr、V、Mo 中的一种或几种， M^5 包括 Co、V、Cr、Mo 中的一种或几种，

可选地， $Li_2M^1O_2$ 为 $Li_2Cu_xNi_yO_2$ ，其中 $x+y=1$ ；

可选地，所述补锂剂包括但不限于以下一种或几种： $Li_2Cu_{0.6}Ni_{0.4}O_2$ 、 Li_2CuO_2 、 Li_2NiO_2 、 Li_5FeO_4 、 Li_6CoO_4 。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的二次电池，其中，所述补锂剂在正极材料层的质量占比为 W_2 ，其中 $0.1\% \leq W_2 \leq 10\%$ ；可选地 $1\% \leq W_2 \leq 8\%$ ，可选地 $1\% \leq W_2 \leq 5\%$ 。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的二次电池，所述二次电池还包含负极极片，所述负极极片包括负极材料层，所述负极材料层包含负极活性材料；所述负极活性材料的平均粒径 D_{v50} 为 3~25 μm ；可选地 $5\mu\text{m}\leq D_{v50}\leq 20\mu\text{m}$ ，可选地 $7\mu\text{m}\leq D_{v50}\leq 15\mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的二次电池，所述正极极片的活性比表面积为 B ，其中 $0<B\leq 20\text{ m}^2/\text{g}$ ，可选地 $2\text{ m}^2/\text{g}\leq B\leq 10\text{ m}^2/\text{g}$ 。

9. 一种用电装置，包括二次电池，其中，所述二次电池包括权利要求 1-8 任一项所述的二次电池。

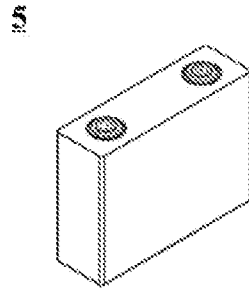


图 1

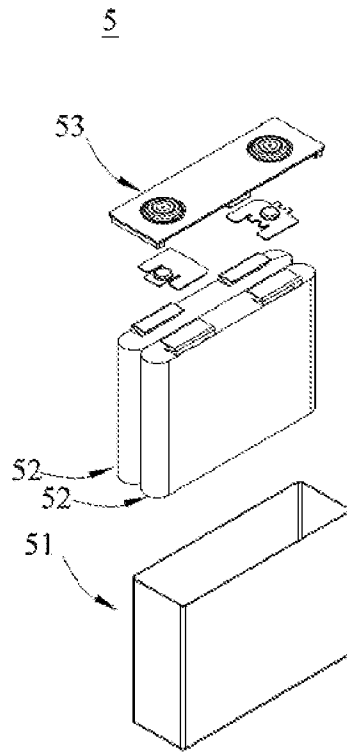


图 2

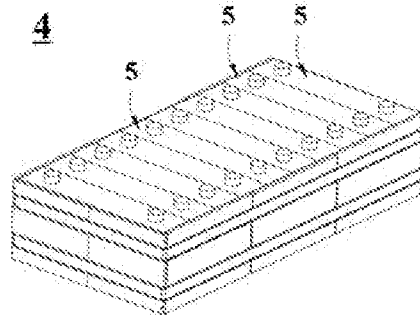


图 3

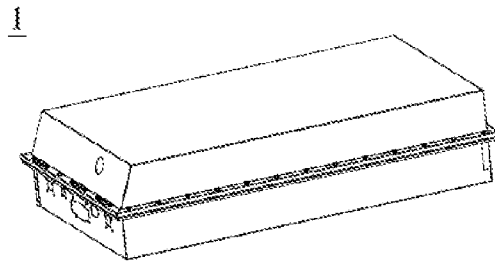


图 4

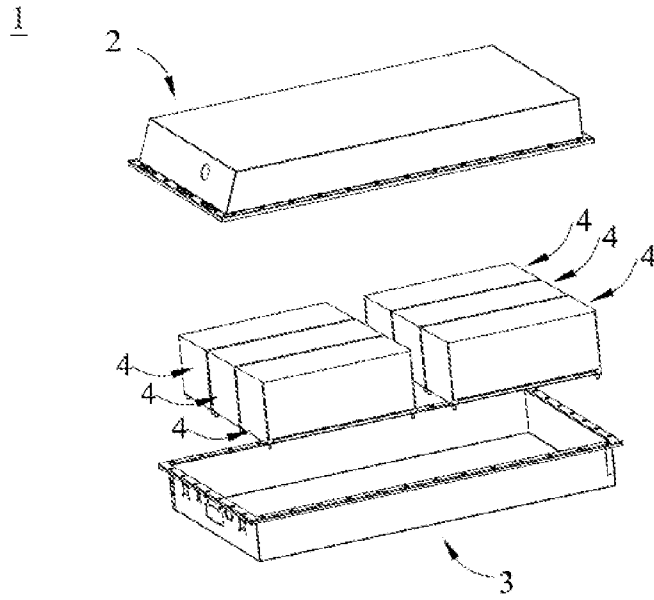


图 5

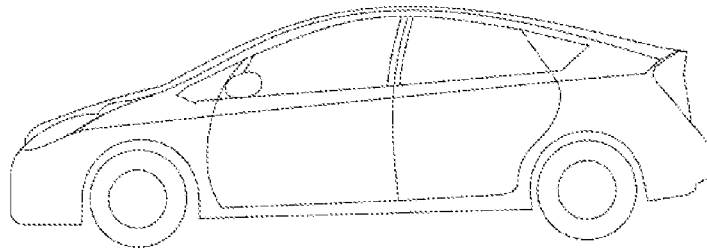


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/098333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M10/0567(2010.01)i; H01M10/0525(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)		
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; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; CNKI: 电池, 电解液, 添加剂, 环状硫酸酯, 补锂, battery, electrolyte, additive, cyclic sulfate, lithium supplement		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2023070268 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 May 2023 (2023-05-04) description, page 1, line 19 to page 19, line 25	1-9
Y	WO 2023070268 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 May 2023 (2023-05-04) description, page 1, line 19 to page 19, line 25	1-9
Y	CN 103098290 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 08 May 2013 (2013-05-08) description, paragraphs 10-64	1-9
Y	CN 115498258 A (SHENZHEN DEFANGCHUANGYU NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 20 December 2022 (2022-12-20) description, paragraphs 5-66	1-9
A	CN 110854382 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 February 2020 (2020-02-28) entire document	1-9
A	JP 2014089800 A (GS YUASA CORP.) 15 May 2014 (2014-05-15) entire document	1-9
<input 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 "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		Date of mailing of the international search report
07 February 2024		09 February 2024
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/098333

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2023070268	A1	04 May 2023	US	2023125949	A1	27 April 2023
				EP	4195348	A1	14 June 2023
				CN	116982189	A	31 October 2023

CN	103098290	A	08 May 2013	KR	20130043221	A	29 April 2013
				KR	101449353	B1	08 October 2014
				WO	2012053644	A1	26 April 2012
				JPWO	2012053644	A1	24 February 2014
				JP	5524347	B2	18 June 2014
				US	2013171514	A1	04 July 2013
				US	9227950	B2	05 January 2016
				EP	2631981	A1	28 August 2013
				EP	2631981	B1	17 August 2016
				IN	201302012	P1	31 October 2014
				IN	329323	B	17 January 2020
				CN	103098290	B	13 May 2015

CN	115498258	A	20 December 2022	None			

CN	110854382	A	28 February 2020	US	2022223859	A1	14 July 2022
				WO	2021088166	A1	14 May 2021
				CN	110854382	B	13 April 2021

JP	2014089800	A	15 May 2014	JP	6036168	B2	30 November 2016

A. 主题的分类 H01M10/0567(2010.01)i; H01M10/0525(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) 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;VEN;USTXT;EPTXT;WOTXT;CNKI: 电池, 电解液, 添加剂, 环状硫酸酯, 补锂, battery, electrolyte, additive, cyclic sulfate, lithium supplement		
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	WO 2023070268 A1 (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2023年5月4日 (2023 - 05 - 04) 说明书第1页第19行-第19页第25行	1-9
Y	WO 2023070268 A1 (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2023年5月4日 (2023 - 05 - 04) 说明书第1页第19行-第19页第25行	1-9
Y	CN 103098290 A (三井化学株式会社) 2013年5月8日 (2013 - 05 - 08) 说明书第10-64段	1-9
Y	CN 115498258 A (深圳市德方创域新能源科技有限公司) 2022年12月20日 (2022 - 12 - 20) 说明书第5-66段	1-9
A	CN 110854382 A (宁德新能源科技有限公司) 2020年2月28日 (2020 - 02 - 28) 全文	1-9
A	JP 2014089800 A (GS YUASA CORP) 2014年5月15日 (2014 - 05 - 15) 全文	1-9
<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。		
* 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 2024年2月7日	国际检索报告邮寄日期 2024年2月9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 张锐峰 电话号码 (+86) 020-28958616	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/098333

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)
WO	2023070268	A1	2023年5月4日	US	2023125949	A1	2023年4月27日
				EP	4195348	A1	2023年6月14日
				CN	116982189	A	2023年10月31日

CN	103098290	A	2013年5月8日	KR	20130043221	A	2013年4月29日
				KR	101449353	B1	2014年10月8日
				WO	2012053644	A1	2012年4月26日
				JPWO	2012053644	A1	2014年2月24日
				JP	5524347	B2	2014年6月18日
				US	2013171514	A1	2013年7月4日
				US	9227950	B2	2016年1月5日
				EP	2631981	A1	2013年8月28日
				EP	2631981	B1	2016年8月17日
				IN	201302012	P1	2014年10月31日
				IN	329323	B	2020年1月17日
				CN	103098290	B	2015年5月13日

CN	115498258	A	2022年12月20日	无			

CN	110854382	A	2020年2月28日	US	202223859	A1	2022年7月14日
				WO	2021088166	A1	2021年5月14日
				CN	110854382	B	2021年4月13日

JP	2014089800	A	2014年5月15日	JP	6036168	B2	2016年11月30日
