(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 6 月 21 日 (21.06.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/107746 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/093378

(22) 国际申请日: 2017 年 7 月 18 日 (18.07.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201611158646.8 2016年12月15日 (15.12.2016) 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: 郇凤 (HUAN, Feng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。 韩昌隆 (HAN, Changlong); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。 朱建伟 (ZHU, Jianwei); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。 周晓崇 (ZHOU, Xiaochong); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。 刘继琼 (LIU, Jiqiong); 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))。

WO 2018/107746 A1

(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 organic solvent; an electrolyte salt dissolved in the organic solvent; and an additive. The additive comprises an α- ketoester compound. The electrolyte comprises an α-ketoester compound which can improve the cycle performance and storage performance of the secondary battery and reduce the internal resistance of the secondary battery.

(57) 摘要: 一种电解液及二次电池。所述电解液包括: 有机溶剂; 电解质盐, 溶于有机溶剂中; 以及添加剂。所述添加剂包括α-酮酸酯化合物。所述电解液包括α-酮酸酯化合物, 其能够改善二次电池的循环性能和存储性能, 并降低二次电池的内阻。

电解液及二次电池

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

锂离子二次电池具有能量密度高、无记忆效应、工作电压高等优点，因此成为汽车行业应对能源危机和环境压力的首选方案。汽车行业对续航里程的要求不断提高，意味着对锂离子二次电池高能量密度的需求不断提高，因而传统锂离子二次电池面临巨大挑战。

为达到高的能量密度，需要提高锂离子二次电池的工作电压。然而，高的工作电压意味着正极活性材料需要具有更高的电极电位，正极活性材料的氧化性更强，与电解液之间的副反应更多而且反应更剧烈，导致循环后期锂离子二次电池鼓胀，锂离子二次电池循环后的容量保持率下降而存储后的体积膨胀率增加，甚至导致锂离子二次电池失效。

为解决这一问题，目前常用的方法是引入正极添加剂，在正极活性材料表面形成保护层，从而减少正极活性材料与电解液的直接接触，减少正极活性材料与电解液之间的副反应的发生。但正极添加剂的使用通常会带来一些负面的影响，例如导致锂离子二次电池的功率性能的下降等。

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，所述电解液能够改善二次电池的循环性能和存储性能，并降低二次电池的内阻。

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：有机溶剂；电解质盐，溶于有机溶剂中；以及添加剂。所述添加剂包括 α-酮酸酯化合物。

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，本发明的有益效果为：

本发明的电解液包括 α-酮酸酯化合物，其能够改善二次电池的循环性能和存储性能，并降低二次电池的内阻。

具体实施方式

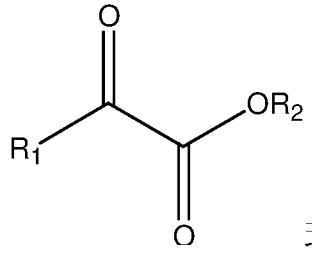
下面详细说明根据本发明的电解液及二次电池。

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：有机溶剂；电解质盐，溶于有机溶剂中；以及添加剂。所述添加剂包括 α-酮酸酯化合物。

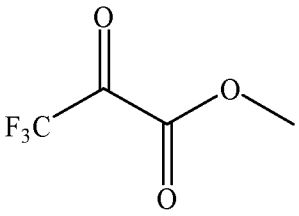
在根据本发明第一方面所述的电解液中，α-酮酸酯的两个羰基上氧原子能与正极表面的过渡金属离子配位，在正极表面形成稳定的保护膜，阻止了正极活性材料对电解液的氧化，有效减少正极活性材料与电解液之间的副反应，降低了二次电池的内阻，同时能够改善二次电池的循环性能和存储性能。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述 α-酮酸酯化合物可选自式 1 所示的化合物中的一种或几种。在式 1 中，R_1、R_2 各自独立地选自碳原子数为 1~10 的烷基、碳原子数为 2~10 的烯基、碳原子数为 2~10 的炔基、碳原子数为 6~10 的芳香基、碳原子数为 5~10 的杂芳基中的一种，其中，烷基、烯基、炔基、芳香基、杂芳基中的 H 可部分或全部被 F、Cl、Br、氰基、羧基、羰基、磺酸基、芳香基、杂芳基中的一种或几种取代。

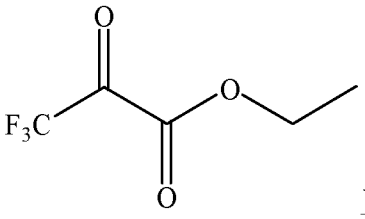


式 1

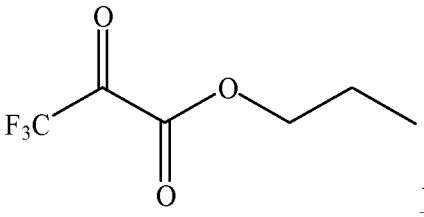
在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述 α-酮酸酯化合物可选自下述化合物中的一种或几种；



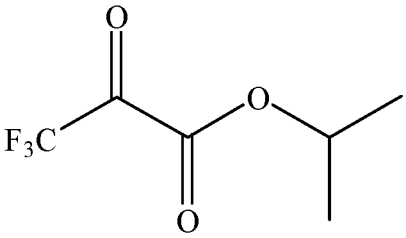
三氟丙酮酸甲酯、



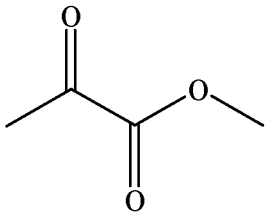
三氟丙酮酸乙酯、



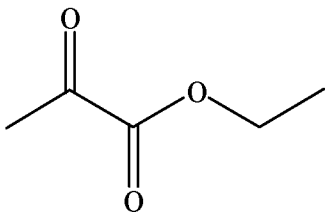
三氟丙酮酸正丙酯、



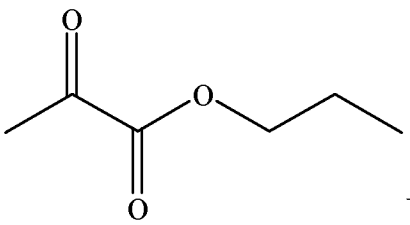
三氟丙酮酸异丙酯、



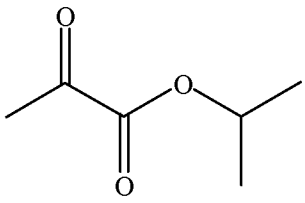
丙酮酸甲酯、



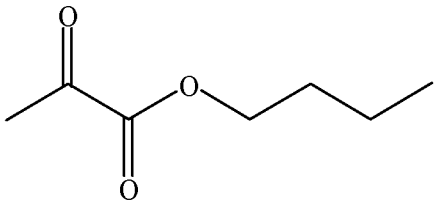
丙酮酸乙酯、



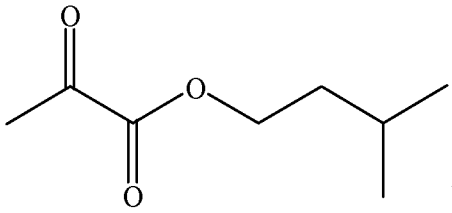
丙酮酸正丙酯、



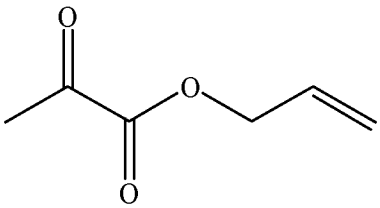
丙酮酸异丙酯、



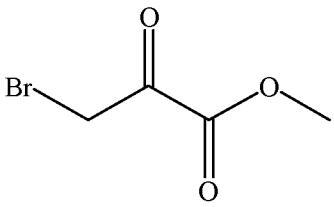
丙酮酸正丁酯、



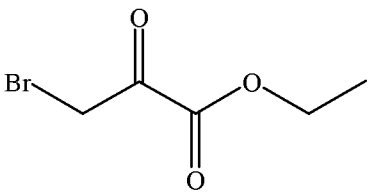
丙酮酸异戊酯、



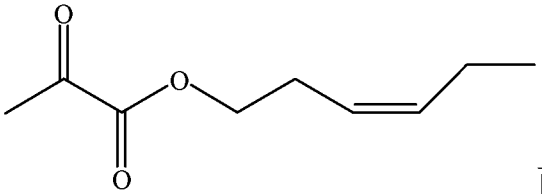
丙酮酸烯丙酯、



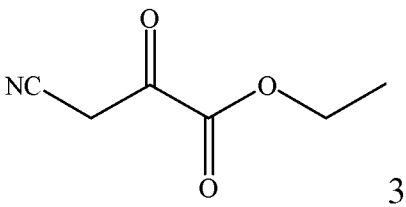
溴代丙酮酸甲酯、



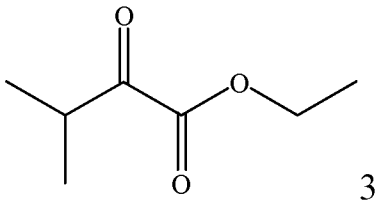
3-溴丙酮酸乙酯、



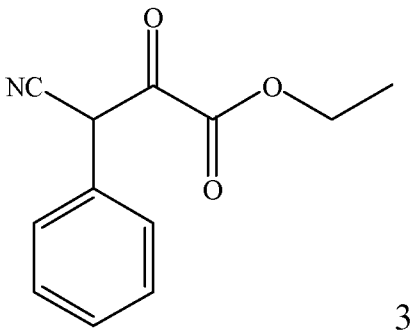
丙酮酸顺-3-己烯酯、



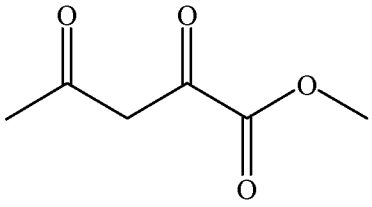
3-氰基-2-氧代丙酸乙酯、



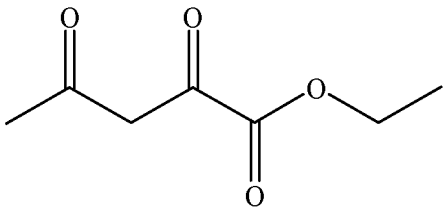
3-甲基-2-氧代丁酰乙酯、



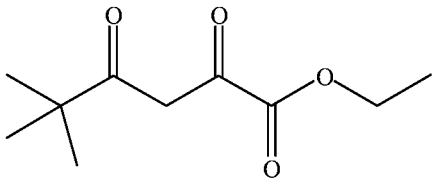
3-氰基-3-苯基丙酮酸乙酯、



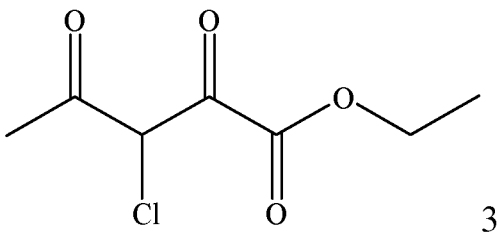
乙酰丙酮酸甲酯、



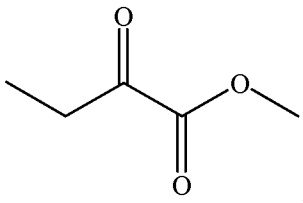
乙酰丙酮酸乙酯、



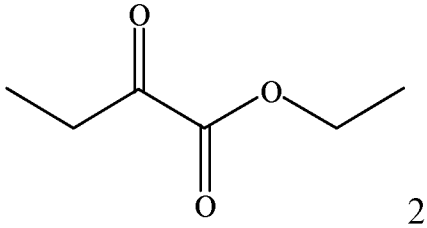
三甲基乙酰基丙酮酸乙酯、



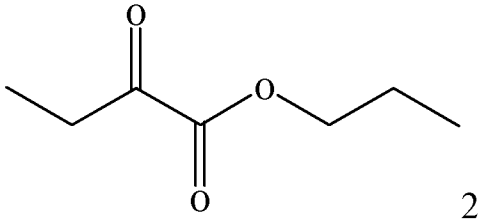
3-氯乙酰丙酮酸乙酯、



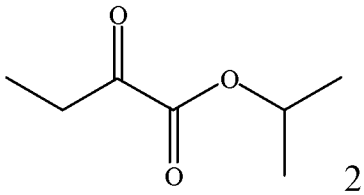
2-丁酮酸甲酯、



2-丁酮酸乙酯、



2-丁酮酸正丙酯、



2-丁酮酸异丙酯。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述 α-酮酸酯化合物的含量可为所述电解液的总重量的 0.01%~15%。当 α-酮酸酯化合物的重量百分含量大于 15%时，二次电池的内阻不会进一步降低，且对二次电池的循环性能和存储性能的改善效果不会进一步增加。优选地，所述 α-酮酸酯化合物的含量可为所述电解液的总重量的 0.1%~10%。进一步优选地，所述 α-酮酸酯化合物的含量可为所述电解液的总重量的 0.5%~8%。

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可根据实际需求进行选择。优选地，选用非水有机溶剂。所述有机溶剂可包括任意种类的碳酸酯或羧酸酯，例如环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯或链状羧酸酯。所述有机溶剂还可包括碳酸酯的卤代化合物。具体地，所述有机溶剂可包括碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸戊烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、四氢呋喃、1,4-丁内酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯中的一种或几种。

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可为所述

电解液的总重量的 6.25%~25%。优选地，所述电解质盐的含量可为所述电解液的总重量的 6.25%~18.8%。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述锂盐可选自 $LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiN(SO_2F)_2$（简写为 LiFSI）、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiB(C_2O_4)_2$（简写为 LiBOB）、$LiBF_2(C_2O_4)$（简写为 LiDFOB）、$LiN(SO_2R_F)_2$、$LiN(SO_2F)(SO_2R_F)$中的一种或几种。优选地，所述锂盐可选自 $LiPF_6$、$LiN(SO_2F)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiB(C_2O_4)_2$、$LiBF_2(C_2O_4)$中的一种或几种。进一步优选地，所述锂盐可选自 $LiPF_6$、$LiN(SO_2F)_2$、$LiBF_2(C_2O_4)$中的一种或几种。其中，RF 表示 C_nF_{2n+1}，n 为 1~10 内的整数，优选地，n 为 1~3 内的整数。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述添加剂还可包括碳酸亚乙烯酯（VC）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）中的一种或两种。

其次说明根据本发明第二方面的二次电池，其包括根据本发明第一方面所述的电解液。

根据本发明第二方面所述的二次电池可为锂离子二次电池或锂金属二次电池。

根据本发明第二方面所述的二次电池还可包括：正极片、负极片以及隔离膜等。所述正极片包括正极集流体和设置于该正极集流体上的正极活性浆料层，所述正极活性浆料层包括正极活性材料、导电剂以及粘结剂。所述负极片包括负极集流体和设置于该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、粘结剂以及可选的导电剂。

当所述二次电池可为锂离子二次电池或锂金属二次电池时，所述正极活性材料可选自钴酸锂（$LiCoO_2$）、$LiNi_xA_yB_{(1-x-y)}O_2$、$LiMPO_4$、$Li_{1-x'}(Q_{y'}L_{z'}C_{1-y'-z'})O_2$ 中的一种或几种。其中，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 $x+y<1$。$LiMPO_4$ 具有橄榄石型结构，M 选自 Co、Ni、Fe、Mn、V 中的一种。Q、L、C 各自独立地选自 Co、Ni、Fe、Mn 中的一种，$0<x'<1$、$0\leq y'<1$、$0\leq z'<1$ 且 $y'+z'<1$。

当所述二次电池可为锂离子二次电池或锂金属二次电池时，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＜2V 时可以嵌入锂的材料，具体地，所述负极活性材料可选

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、SnO_2、尖晶石结构的锂化 TiO_2-$Li_4Ti_5O_{12}$、Li-Al 合金中的一种或几种。

在本发明所述的锂离子二次电池中，所述隔离膜的种类并没有具体的限制，可选用任何常规隔离膜材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯以及上述聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯的多层复合膜，但并不限于上述所举出的材料。

需要说明的是，本发明提供的锂离子二次电池的制备方法在本领域中是公知的，可以按现有的锂离子二次电池制备方法制造本发明所提供的锂离子二次电池。

下面结合具体实施实例，进一步阐述本申请。应说明，这些实施实例仅用于说明本申请但不对本申请的保护范围进行任何限制。在本发明所述实施例、对比例中，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 1-13 以及对比例 1-4 中的锂离子二次电池均按照下述方法进行制备。

（1）正极片的制备

将正极活性材料镍钴锰酸锂（$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$）、粘结剂聚偏氟乙烯、导电剂导电碳黑按照重量比为 98:1:1 进行混合，加入到溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮（NMP）中，在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈现均一稳定状，获得正极浆料；将正极浆料均匀涂覆于厚度为 12μm 的集流体铝箔上；将铝箔在室温晾干后转移至 120℃烘箱干燥 1h，然后经过冷压、分切得到正极片。

（2）负极片制备

将负极活性材料硅-碳复合物、导电剂导电碳黑、粘结剂聚丙烯酸酯按照重量比为 98:1:1 进行混合，加入到溶剂去离子水中，在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈现均一稳定状，获得负极浆料；将负极浆料均匀涂覆在厚度为 8μm 的集流体铜箔上；将铜箔在室温晾干后转移至 120℃烘箱干燥 1h，然后经过冷压、分切得到负极片。

（3）电解液的制备

在干燥房中，将 EC、EMC 和 DEC 混合均匀形成有机溶剂，其中，EC、EMC 和 DEC 的重量比为 1:1:1。将充分干燥的锂盐 $LiPF_6$ 溶解于上述有机溶剂中，其中，$LiPF_6$ 的含量为电解液的总重量的 12.5%。然后在有机溶剂中加入添加剂，混合均匀，即获得电解液，其中，添加剂种类及其含量示出在表 1 中，在表 1 中，添加剂的含量为基于电解液的总重量计算得到的重量百分含量。

（4）锂离子二次电池的制备

将正极片、负极片以及隔离膜（16μm 厚的聚丙烯膜，型号为 A273，由 Celgard 公司提供）按顺序叠好，使隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用，然后进行卷绕得到电芯，将电芯放入包装壳后，注入电解液，再进行封口。经静置、热冷压、化成、排气、测试容量等工序，完成锂离子二次电池的制备。

表 1　实施例 1-13 以及对比例 1-4 的电解液参数

	碳酸亚乙烯酯	氟代碳酸乙烯酯	三氟丙酮酸乙酯	三氟丙酮酸甲酯	丙酮酸乙酯	2-丁酮酸甲酯	乙酰乙酸乙酯
实施例 1	-	-	0.1%	-	-	-	-
实施例 2	-	-	0.5%	-	-	-	-
实施例 3	-	-	2%	-	-	-	-
实施例 4	-	-	3%	-	-	-	-
实施例 5	-	-	5%	-	-	-	-
实施例 6	-	-	8%	-	-	-	-
实施例 7	-	-	10%	-	-	-	-
实施例 8	-	-	15%	-	-	-	-
实施例 9	-	-	-	5%	-	-	-
实施例 10	-	-	-	-	5%	-	-
实施例 11	-	-	-	-	-	5%	-
实施例 12	0.2%	-	5%	-	-	-	-
实施例 13	-	0.2%	5%	-	-	-	-

对比例 1	-	-	-	-	-	-	-
对比例 2	0.2%	-	-	-	-	-	-
对比例 3	-	0.2%	-	-	-	-	-
对比例 4	-	-	-	-	-	-	5%

接下来说明锂离子二次电池的性能测试过程以及测试结果。

（1）锂离子二次电池-20℃直流放电电阻测试：

在 25℃下，将锂离子二次电池静置 30min，之后以 1C 恒流充电至 4.2V，再在 4.2V 下恒压充电至电流≤0.05C，并静置 5min，然后以 1C 电流恒流放电至 2.8V，记录实际放电容量 C_0，然后以 $1C_0$ 电流对锂离子二次电池充电 30min，调节锂离子二次电池的荷电状态为 50%SOC；将调节好荷电状态的锂离子二次电池转移至-20℃低温环境下静置 2h 以上，使锂离子二次电池的内外部温度一致，最后以 0.3C 的电流对锂离子二次电池恒流放电 10s，记录放电前后电压差，计算得出锂离子二次电池低温下的直流放电电阻（DCR）。

（2）锂离子二次电池的高温存储性能测试

在 25℃下，将锂离子二次电池静置 30min，之后以 1C 恒流充电至 4.2V，再在 4.2V 下恒压充电至电流≤0.05C，静置 5min，然后在 60℃下储存 30 天后，测定锂离子二次电池的可逆容量保持率。

（3）锂离子二次电池的循环性能测试

分别在 25℃和 45℃下，将锂离子二次电池以 1C 恒流充电至 4.2V，然后以 4.2V 恒压充电至电流为 0.05C，再用 1C 恒流放电至 2.8V，此为首次循环，按照上述条件将锂离子二次电池进行多次循环，直至循环后的放电容量≤首次循环放电容量的 80%，记录锂离子二次电池的循环圈数。

表 2　实施例 1-13 以及对比例 1-4 的性能测试结果

	-20℃ DCR（mohm）	25℃循环圈数	45℃循环圈数	60℃存储 30 天后的可逆容量保持率
实施例 1	483	448	395	86%

实施例 2	463	453	418	88%
实施例 3	427	483	435	89%
实施例 4	396	502	446	89%
实施例 5	382	506	446	90%
实施例 6	380	508	446	90%
实施例 7	379	510	447	90%
实施例 8	380	509	445	89%
实施例 9	493	436	381	84%
实施例 10	498	428	366	83%
实施例 11	476	440	382	85%
实施例 12	362	544	480	91%
实施例 13	365	541	477	91%
对比例 1	576	330	230	81%
对比例 2	493	438	320	82%
对比例 3	485	457	338	82%
对比例 4	573	336	233	80%

从表 2 的测试结果可以看出：相比对比例 1-3，在实施例 1-8 制备的锂离子二次电池中，在电解液中加入重量百分含量为 0.1%到 15%的三氟丙酮酸乙酯后，锂离子二次电池在-20℃下的 DCR 得到了明显的降低，同时，在 25℃和 45℃下锂离子二次电池的放电容量衰减至首次循环的放电容量的 80%时的循环圈数均明显提高，且锂离子二次电池在 60℃下存储 30 天后的可逆容量保持率也得到了明显提升。其原因可能是由于 α-酮酸酯的两个羰基上的氧原子与正极表面的过渡金属离子（Ni、Co、Mn）配位，在正极形成稳定的保护膜，阻止了正极活性材料对电解液的氧化。从实施例 7 和实施例 8 的比较中可以看出，进一步增加三氟丙酮酸乙酯的含量到 15%，并不能使锂离子二次电池-20℃下的 DCR 进一步降低，且锂离子二次电池的循环性能和存储性能也不会进一步改善，可能是由于正极表面过渡金属离子的配位已

达到饱和。且当三氟丙酮酸乙酯的含量超过 15%时，有可能会影响电解液的粘度等性质，使得锂离子二次电池的其它性能变差。因此三氟丙酮酸乙酯的含量宜控制在 15%以下。

在实施例 9-11 中，加入重量百分含量为 5%的三氟丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、2-丁酮酸甲酯，也能够明显降低锂离子二次电池在-20℃下的 DCR，提升锂离子二次电池的循环性能和存储性能。

在实施例 12-13 中，将三氟丙酮酸甲酯与容易在负极成膜的碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯联用，从而在锂离子二次电池的正负极表面都会形成保护膜，二者相互配合能进一步减少电极表面的副反应，使得锂离子二次电池在-20℃下的 DCR 进一步降低，同时锂离子二次电池的循环性能和存储性能得到进一步提高。

对比例 4 在电解液中加入乙酰乙酸乙酯（即 β-丁酮酸乙酯），在该结构中，两个羰基中间间隔有一个亚甲基，其本身的结构不稳定，且由于两个羰基相隔较远，不能与正极表面的过渡金属离子形成稳定的配位作用，因此锂离子二次电池在-20℃下的 DCR 不能得到降低，且锂离子二次电池的循环性能和存储性能也不能得到提高。

根据上述说明书的揭示，本发明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，本发明并不局限于上述具体实施方式，对本发明的一些修改和变更也应当纳入本发明权利要求的保护范围内。

权 利 要 求 书

1.一种电解液，包括：

有机溶剂；

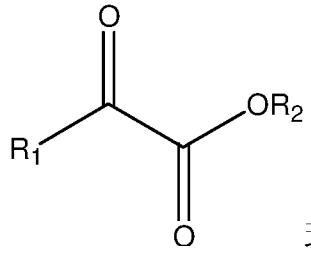
电解质盐，溶于有机溶剂中；以及

添加剂；

其特征在于，

所述添加剂包括 α-酮酸酯化合物。

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

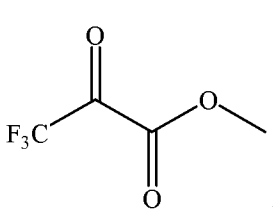
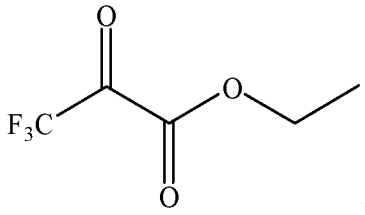
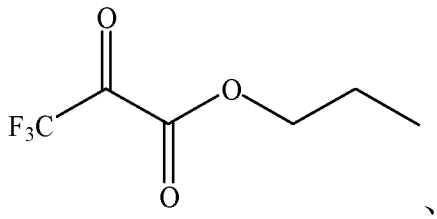


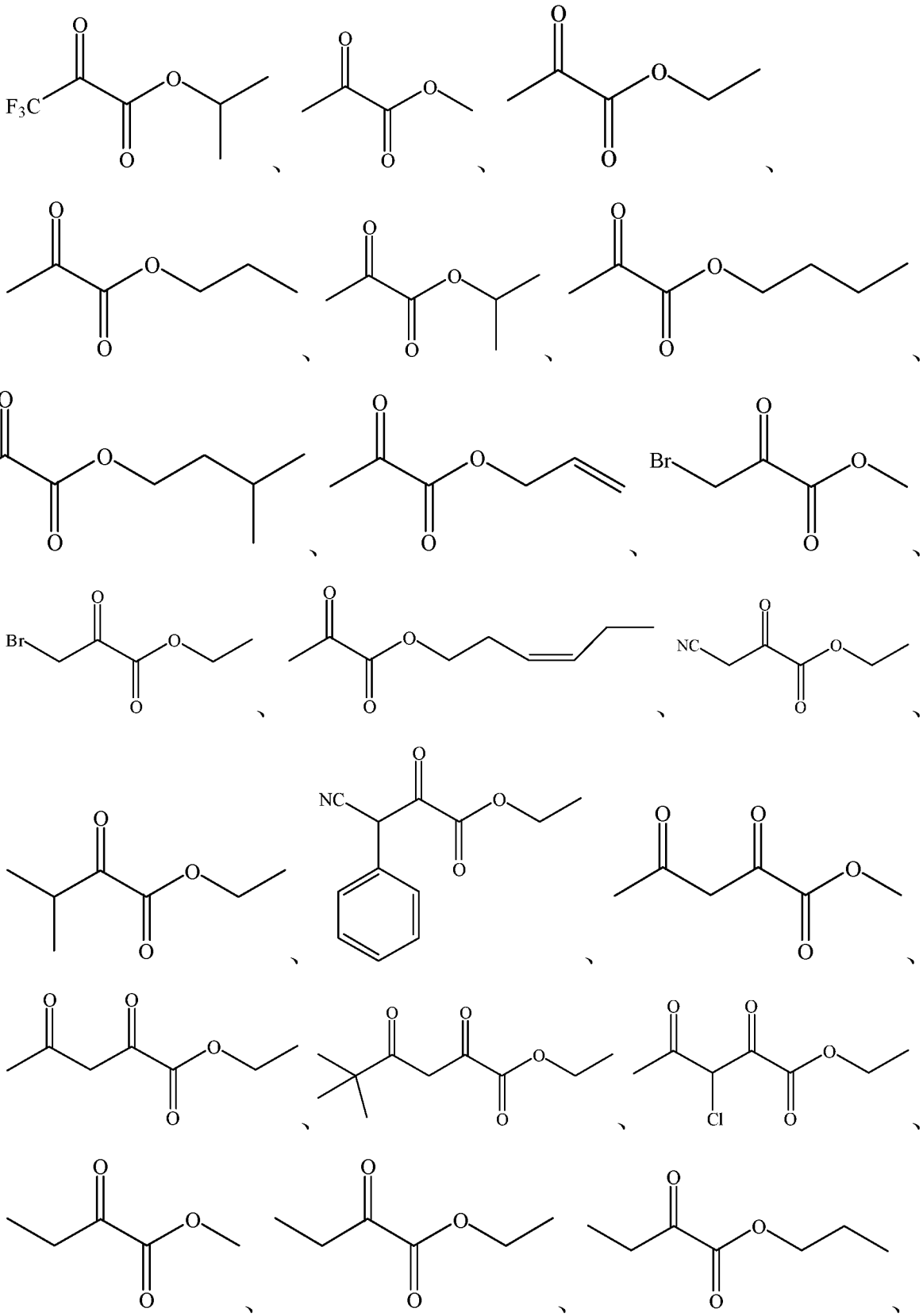
式 1

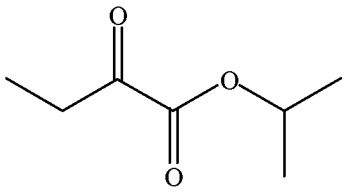
在式 1 中，

R_1、R_2 各自独立地选自碳原子数为 1~10 的烷基、碳原子数为 2~10 的烯基、碳原子数为 2~10 的炔基、碳原子数为 6~10 的芳香基、碳原子数为 5~10 的杂芳基中的一种，其中，烷基、烯基、炔基、芳香基、杂芳基中的 H 可部分或全部被 F、Cl、Br、氰基、羧基、羰基、磺酸基、芳香基、杂芳基中的一种或几种取代。

3.根据权利要求 2 所述的电解液，其特征在于，所述 α-酮酸酯化合物选自下述化合物中的一种或几种；


、

、

、





。

4.根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述 α-酮酸酯化合物的含量为所述电解液的总重量的 0.01%~15%，优选为 0.1%~10%，进一步优选为 0.5%~8%。

5.根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述电解质盐的含量为所述电解液的总重量的 6.25%~25%，优选为 6.25%~18.8%。

6.根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述有机溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸戊烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、四氢呋喃、1,4-丁内酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯中的一种或几种。

7.根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述电解质盐选自锂盐。

8.根据权利要求 7 所述的电解液，其特征在于，所述锂盐选自 $LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiN(SO_2F)_2$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiB(C_2O_4)_2$、$LiBF_2(C_2O_4)$、$LiN(SO_2R_F)_2$、$LiN(SO_2F)(SO_2R_F)$中的一种或几种，其中，RF 表示 C_nF_{2n+1}，n 为 1~10 内的整数。

9.根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述添加剂还包括碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯中的一种或两种。

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/CN2017/093378

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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 电解液, 添加剂, 酮酸???酯, electrolyte, addition, additive, keto+, acid, ester

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101091283 A (UBE INDUSTRIES, LTD.), 19 December 2007 (19.12.2007), description, page 3, paragraph 3 to page 14, paragraph 8	1-10
X	CN 103098289 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.), 08 May 2013 (08.05.2013), description, paragraphs 14-16, 34-35, 48-51 and 93-101	1-10
A	CN 1273439 A (TOSHIBA CORPORATION), 15 November 2000 (15.11.2000), entire document	1-10
A	CN 106169611 A (FUDAN UNIVERSITY), 30 November 2016 (30.11.2016), entire document	1-10
A	WO 2012039457 A1 (ZEON CORPORATION et al.), 29 March 2012 (29.03.2012), entire document	1-10

☐ 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

"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
27 September 2017	17 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
JIAO, Yanfeng
Telephone No. (86-10) 62412624

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/093378

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101091283 A	19 December 2007	JP 5018089 B2	05 September 2012
		JP WO 2006070546 A1	12 June 2008
		US 2008102377 A1	01 May 2008
		US 7695863 B2	13 April 2010
		KR 20070089958 A	04 September 2007
		KR 101269779 B1	30 May 2013
		WO 2006070546 A1	06 July 2006
		CN 100566005 C	02 December 2009
CN 103098289 A	08 May 2013	BR 112013004957 A2	16 August 2016
		TW I493769 B	21 July 2015
		US 9160033 B2	13 October 2015
		RU 2013114770 A	10 October 2014
		RU 2538592 C2	10 January 2015
		US 2013157124 A1	20 June 2013
		MX 2013002216 A	09 May 2013
		EP 2613394 B1	28 January 2015
		JP 5593982 B2	24 September 2014
		KR 20130069752 A	26 June 2013
		CN 103098289 B	09 March 2016
		KR 101432456 B1	20 August 2014
		EP 2613394 A4	16 July 2014
		JP 2012054200 A	15 March 2012
		WO 2012029418 A1	08 March 2012
		TW 201225373 A	16 June 2012
		EP 2613394 A1	10 July 2013
CN 1273439 A	15 November 2000	US 6589690 B1	08 July 2003
		EP 1043782 A2	11 October 2000
		TW 451511 B	21 August 2001
		EP 1043782 A3	14 November 2001
		CN 1133228 C	31 December 2003
		JP 2000348776 A	15 December 2000
		JP 2004047479 A	12 February 2004
		KR 20000076975 A	26 December 2000
CN 106169611 A	30 November 2016	None	
WO 2012039457 A1	29 March 2012	CN 103237857 A	07 August 2013
		JP WO 2012039457 A1	03 February 2014
		US 2013183519 A1	18 July 2013
		EP 2620483 A4	27 August 2014
		CN 103237857 B	13 August 2014
		EP 2620483 B1	10 February 2016
		JP 5949551 B2	06 July 2016
		EP 2620483 A1	31 July 2013

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2017/093378

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））

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI:电解液，添加剂，酮酸？？？酯，electrolyte, addition, additive, keto+, acid, ester

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 101091283 A (宇部兴产株式会社) 2007年 12月 19日 (2007-12-19) 说明书第3页第3段到第14页第8段	1-10
X	CN 103098289 A (日产自动车株式会社) 2013年 5月 8日 (2013-05-08) 说明书第14-16，34-35，48-51，93-101段	1-10
A	CN 1273439 A (株式会社东芝) 2000年 11月 15日 (2000-11-15) 全文	1-10
A	CN 106169611 A (复旦大学) 2016年 11月 30日 (2016-11-30) 全文	1-10
A	WO 2012039457 A1 (ZEON CORPORATION等) 2012年 3月 29日 (2012-03-29) 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	国际检索报告邮寄日期
2017年 9月 27日	2017年 10月 17日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	焦延峰
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62412624

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/093378

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	101091283	A	2007年 12月 19日	JP	5018089	B2	2012年 9月 5日
				JP	WO2006070546	A1	2008年 6月 12日
				US	2008102377	A1	2008年 5月 1日
				US	7695863	B2	2010年 4月 13日
				KR	20070089958	A	2007年 9月 4日
				KR	101269779	B1	2013年 5月 30日
				WO	2006070546	A1	2006年 7月 6日
				CN	100566005	C	2009年 12月 2日
CN	103098289	A	2013年 5月 8日	BR	112013004957	A2	2016年 8月 16日
				TW	I493769	B	2015年 7月 21日
				US	9160033	B2	2015年 10月 13日
				RU	2013114770	A	2014年 10月 10日
				RU	2538592	C2	2015年 1月 10日
				US	2013157124	A1	2013年 6月 20日
				MX	2013002216	A	2013年 5月 9日
				EP	2613394	B1	2015年 1月 28日
				JP	5593982	B2	2014年 9月 24日
				KR	20130069752	A	2013年 6月 26日
				CN	103098289	B	2016年 3月 9日
				KR	101432456	B1	2014年 8月 20日
				EP	2613394	A4	2014年 7月 16日
				JP	2012054200	A	2012年 3月 15日
				WO	2012029418	A1	2012年 3月 8日
				TW	201225373	A	2012年 6月 16日
				EP	2613394	A1	2013年 7月 10日
CN	1273439	A	2000年 11月 15日	US	6589690	B1	2003年 7月 8日
				EP	1043782	A2	2000年 10月 11日
				TW	451511	B	2001年 8月 21日
				EP	1043782	A3	2001年 11月 14日
				CN	1133228	C	2003年 12月 31日
				JP	2000348776	A	2000年 12月 15日
				JP	2004047479	A	2004年 2月 12日
				KR	20000076975	A	2000年 12月 26日
CN	106169611	A	2016年 11月 30日		无		
WO	2012039457	A1	2012年 3月 29日	CN	103237857	A	2013年 8月 7日
				JP	WO2012039457	A1	2014年 2月 3日
				US	2013183519	A1	2013年 7月 18日
				EP	2620483	A4	2014年 8月 27日
				CN	103237857	B	2014年 8月 13日
				EP	2620483	B1	2016年 2月 10日
				JP	5949551	B2	2016年 7月 6日
				EP	2620483	A1	2013年 7月 31日