

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 7 月 6 日 (06.07.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/123673 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/CN2022/079923

(22) 国际申请日: 2022 年 3 月 9 日 (09.03.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111626579.9 2021 年 12 月 28 日 (28.12.2021) CN
202111628953.9 2021 年 12 月 28 日 (28.12.2021) CN

(71) 申请人: 张家港市国泰华荣化工新材料有限公司(ZHANGJIAGANG GUOTAI-HUARONG NEW CHEMICAL MATERIALS CO., LTD) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市张家港市扬子江国际化学工业园南海路35号, Jiangsu 215600 (CN)。

(72) 发明人: 余林颇(YU, Linpo); 中国江苏省苏州市张家港市扬子江国际化学工业园南海路35号, Jiangsu 215600 (CN)。 赵鑫涛(ZHAO, Xintao); 中国江苏省苏州市张家港市扬子江国际化学工业园南海路35号, Jiangsu 215600 (CN)。 徐凯辰(XU, Kaichen); 中国江苏省苏州市张家港市扬子江国际化学工业园南海路35号, Jiangsu 215600 (CN)。 王志涛(WANG, Zhitao); 中国江苏省苏州市张家港市扬子江国际化学工业园南海路35号, Jiangsu 215600 (CN)。 刘春彦(LIU, Chunyan); 中国江苏省苏州市张家港市扬子江国际化学工业园南海路35号, Jiangsu 215600 (CN)。 甘朝伦(GAN, Chaolun); 中国江

苏省苏州市张家港市扬子江国际化学工业园南海路35号, Jiangsu 215600 (CN)。

(74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司(SUZHOU CREATOR PATENT & TRADEMARK AGENCY, LTD.); 中国江苏省苏州市干将西路93号, Jiangsu 215002 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:
— 发明人资格(细则4.17(iv))

(54) **Title:** NON-AQUEOUS ELECTROLYTE AND LITHIUM-ION BATTERY COMPRISING NON-AQUEOUS ELECTROLYTE

(54) 发明名称: 一种非水电解液及含有该非水电解液的锂离子电池

(57) **Abstract:** The present invention relates to a non-aqueous electrolyte and a lithium-ion battery comprising the non-aqueous electrolyte. In order to solve the technical problem in the prior art of potential safety hazards caused by battery overcharging, the present invention provides a non-aqueous electrolyte, containing a lithium salt, an organic solvent, and an additive. The additive contains 2-phenyl-benzothiazole and a derivative thereof, and can form a passivation film on the surface of a positive electrode when a lithium-ion battery is overcharged, so as to prevent the voltage of the battery from further increasing during overcharging; the additive makes the temperature of the electrolyte rise slower during overcharging; and the addition of the additive not only does not affect the room temperature cycle performance of the lithium-ion battery, but can even improve the room temperature cycle performance of the lithium-ion battery, thereby effectively avoiding the potential safety hazards caused by battery overcharging.

(57) 摘要: 本发明涉及一种非水电解液及含有该非水电解液的锂离子电池。为了解决现有技术中电池过充所带来的安全隐患的技术问题, 本发明提供一种非水电解液, 其包括锂盐、有机溶剂和添加剂, 所述的添加剂包括2-苯基-苯并噻唑及其衍生物, 其在锂离子电池过充时能够在正极表面形成钝化膜, 防止电池电压在过充过程中进一步升高, 该添加剂使电解液在过充时温度升高较慢, 而且该添加剂的加入不仅不会影响锂离子电池的室温循环性能, 甚至可以提升锂离子电池的室温循环性能, 从而有效避免了电池过充所带来的安全隐患。



本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种非水电解液及含有该非水电解液的锂离子电池

技术领域

本发明属于锂电池技术领域，具体涉及一种非水电解液及含有该非水电解液的锂离子电池。

背景技术

锂离子电池在目前商业化应用的二次电池中，具有最高的能量密度，因而被广泛地应用于移动电子、绿色交通、大型能源存储等场景。从 1990 年第一次商业化应用至今，锂离子电池产业保持了快速增长。锂离子电池凭借其能量密度高的特点，自其商业化产品出现起，迅速占领了移动电子储能产品的市场。近十年来，伴随着世界各国对能源安全和可持续能源发展的重视，锂离子电池作为一种重要的电化学储能器件被推上了科研和产业化发展的快车道。

目前，商品化锂离子电池所采用的电解液由有机溶剂以及溶于其中的 LiPF_6 等锂盐所组成。其中，有机溶剂通常是以介电常数大的碳酸乙烯酯（EC）为基础的二元或三元混合溶剂，其中，链状碳酸酯（碳酸二甲酯（DMC）；碳酸二乙酯（DEC）；碳酸甲乙酯（EMC）、羧酸酯或醚类为共溶剂。这些常用溶剂具有与锂盐的溶解性好、所组成的电解液电导率高、且能够在正负极形成稳定的 SEI 膜等特点，因而被认为是电解液体系，特别是电动汽车电池电解液溶剂的最佳选择。不过这些溶剂的易燃特性，使得在电池的日常生活中，必须对电池的滥用加以限制。

当前，随着锂离子电池的应用越来越广泛，由于各种原因造成的电池滥用所导致的安全事故不时发生，使得公众对锂离子电池的应用产生了极大的安全焦虑。

锂离子电池防过充主要是防止电池因过充而导致电解液分解发热引发链式反应进而燃烧。目前常用的防过充添加剂主要有联苯、2-氟联苯和环己基苯等，其具有一定的防过充性能，但是会导致电池温度升高，并对电池的循环性能有一定影响。因此，市场亟待开发新的具有防过充性能且对电池的循环性能影响较小的电解液。

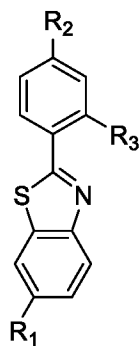
发明内容

本发明的目的在于提供一种具有防过充特性且能够提高锂离子电池的室温循环性能的非水电解液。

本发明的另一目的在于提供一种常温循环性能好，过充时温度升高不明显且一定程度上能够有效防过充的锂离子电池。

为实现上述目的，本发明采取的技术方案如下：

本发明一方面提供一种非水电解液，其包括锂盐、有机溶剂和添加剂，所述的添加剂包括具有通式（1）所示结构的 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物，



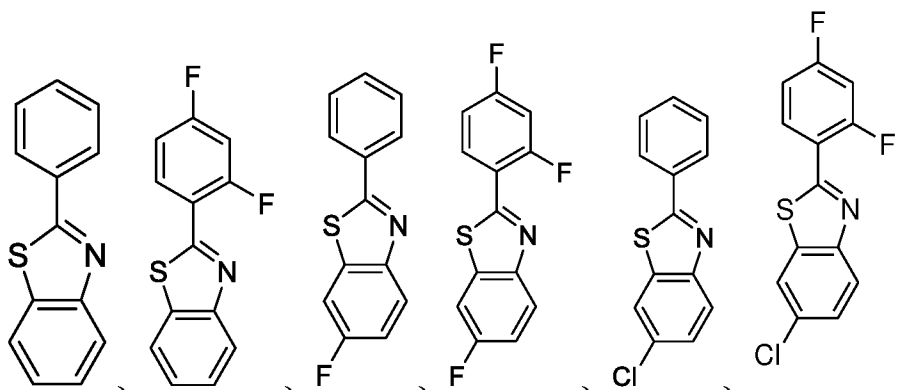
(1),

其中, R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为 H、卤素原子或烷基。

优选地, R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为 H、Cl、F、 $C_1\sim C_4$ 直链烷基或叔丁基。

优选地, R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为 H、Cl 或 F。

优选地, 所述的添加剂包括以下化合物中的一种或多种:



优选地, 所述的通式 (1) 所示结构的 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物占所述的非水电解液的总质量的 0.1~10wt%。

进一步优选地, 所述的通式 (1) 所示结构的 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物占所述的非水电解液的总质量的 0.1~5wt%。当添加剂的投料量在适宜的范围内时, 能够有效防过充, 并且对电池的室温循环性能影响较小。

根据一种实施方式, 所述添加剂还包括 3-苯基-1,4,2-二噻唑-5-酮 (PDO) 以及可选择性地包括其他添加剂, 所述的其他添加剂为碳酸亚乙烯酯 (VC)、1,3-丙烷磺内酯 (PS)、丙烯基-1,3-磺内酯 (PST)、硫酸乙烯酯 (DTD)、二氟磷酸锂 ($LiPO_2F_2$) 中的一种或多种。通过将 3-苯基-1,4,2-二噻唑-5-酮与具有通式 (1) 所示结构的 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物联用, 缓解了由通式 (1) 所示结构的 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物带来的高温下锂离子电池的循环性能下降的问题, 同时也不会影响锂离子电池的常温循环性能。

根据一些实施例, 优选所述的添加剂包括 3-苯基-1,4,2-二噻唑-5-酮、具有通式 (1) 所示结构的 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物以及其他添加剂。进一步地, 将 3-苯基-1,4,2-二噻唑-5-酮、其他添加剂的组合物与通式 (1) 所示结构的 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物联用, 在保证防过充性能的同时, 进一步提升了锂离子

电池的高温循环性能，有效防止锂电池由于过充导致的燃烧或爆炸现象，并扩大了锂离子电池的使用温度范围

进一步优选地，所述的其他添加剂为硫酸乙烯酯 DTD 和/或二氟磷酸锂 (LiPO_2F_2)。

进一步优选地，所述的 3-苯基-1,4,2-二噁唑-5-酮的投料质量为所述的非水电解液的总质量的 0.1~10wt%。

更为优选地，所述的 3-苯基-1,4,2-二噁唑-5-酮的投料质量为所述的非水电解液的总质量的 0.1~5wt%。

更进一步优选地，所述的 3-苯基-1,4,2-二噁唑-5-酮的投料质量为所述的非水电解液的总质量的 0.1~3wt%。适量的 3-苯基-1,4,2-二噁唑-5-酮可以缓解具有通式 (1) 所示结构的 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物导致的高温下循环容量快速下降的问题。

进一步优选地，所述的其他添加剂的投料质量为所述的非水电解液的总质量的 0.1~10wt%。

更为优选地，所述的其他添加剂的投料质量为所述的非水电解液的总质量的 0.1~5wt%。

当适量 3-苯基-1,4,2-二噁唑-5-酮和适量其他添加剂联用时，能够完全克服具有通式 (1) 所示结构的 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物导致的高温下循环容量快速下降的问题，甚至可以提高锂电池高温循环性能。

优选地，所述的有机溶剂包括环状酯和/或链状酯，所述的环状酯为 γ -丁内酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、氟代碳酸乙烯酯中的一种或几种；所述的链状酯为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、氟代丙酸甲酯、氟代丙酸乙酯、氟代乙酸乙酯中的一种或几种。

进一步优选地，所述的有机溶剂为环状酯和链状酯的混合，其中，所述的环状酯与所述的链状酯以质量比为 1: (1~2.5) 进行混合。

更进一步优选地，所述的环状酯与所述的链状酯以质量比为 1: (1.5~2) 进行混合。

优选地，所述的锂盐为六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、无水高氯酸锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、二氟二草酸磷酸锂、二氟磷酸锂 (LiPO_2F_2)、三氟甲基磺酸锂、二氟二草酸磷酸锂、二草酸硼酸锂、单草酸双氟硼酸锂、双氟磺酰亚胺锂中的一种或者几种。

优选地，所述的锂盐的浓度为 0.6~1.5 mol/L。

进一步优选地，所述的锂盐的浓度为 0.8~1.3mol/L。

本发明另一方面提供一种锂离子电池，其包括正极、负极和电解液，所述的电解液为所述的非水电解液。

优选地，所述的正极为钴酸锂材料或镍钴锰酸锂材料。

优选地，所述的负极为石墨材料。

由于上述技术方案运用，本发明与现有技术相比具有下列优点：

本发明中的具有通式（1）所示结构的 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物在锂离子电池过充时能够在正极表面形成钝化膜，防止电池电压在过充过程中进一步升高，该添加剂还使电解液在过充时温度升高较慢，而且该添加剂的加入不仅不会影响锂离子电池的室温循环性能，甚至可以提升锂离子电池的室温循环性能，从而有效避免了电池过充所带来的安全隐患。

附图说明

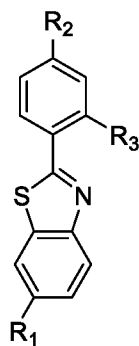
图 1 为实施例 1 的非水电解液在三电极体系下的循环伏安图，扫描速度：5 mV/s。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步描述。但本发明并不限于以下实施例。实施例中采用的实施条件可以根据具体使用的不同要求做进一步调整，未注明的实施条件为本行业中的常规条件。本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

本发明主要从防止电池过充的角度出发，对锂电池电解液的添加剂进行了大量研究和试验验证，最终提供一种非水电解液和与之相关的锂离子电池。

根据本发明，所述的非水电解液包括锂盐、溶剂和添加剂，所述的添加剂包括具有通式（1）所示结构的 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物，



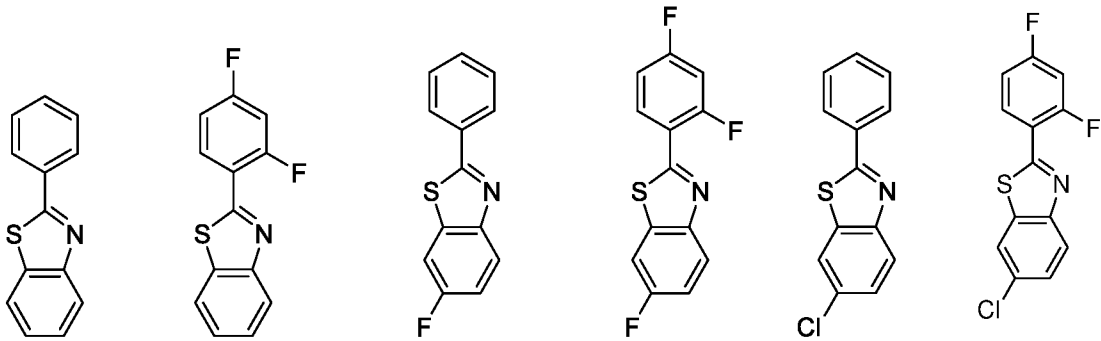
(1),

其中， R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为 H、卤素原子或烷基。

优选地， R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为 H、Cl、F、 C_1 ~ C_4 直链烷基或叔丁基。

优选地， R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为 H、Cl 或 F。

根据本发明，优选地选用化合物 1-6，分子结构如下：



化合物 1、 化合物 2、 化合物 3、 化合物 4、 化合物 5、 化合物 6。

根据本发明，所述的 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物的用量为 0.1~10wt%，例如 0.1wt%、0.5wt%、1wt%、1.5wt%、2wt%、2.5wt%、3wt%、3.5wt%、4wt%、4.5wt%、5wt%、5.5wt%、6wt%、6.5wt%、7wt%、8.5wt%、9wt%、9.5wt%、10wt%。适量的 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物能有效防过充，并且对锂离子电池的室温循环性能影响较小。

但是，随着研究的深入，发明人发现，添加 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物的电解液在高温条件下的循环容量衰减极大。

发明人认为可能是因为高温条件下 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物与电池正极缓慢反应，逐渐形成不导电的高分子薄膜，影响循环性能。为了解决该问题，在添加 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物的基础上，发明人引入 3-苯基-1,4,2-二噻唑-5-酮，可优先在电池的正、负极形成保护膜，并且在电池的工作电压范围内抑制 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物与电池电极材料的相互作用。进一步地，同时引入其他常规的辅助性添加剂（即其他添加剂），进一步保证防过充电解液的综合性能。

根据本发明，所述的 3-苯基-1,4,2-二噻唑-5-酮的用量为 0.1~10wt%，例如 0.1wt%、0.5wt%、1wt%、1.5wt%、2wt%、2.5wt%、3wt%、3.5wt%、4wt%、4.5wt%、5wt%、5.5wt%、6wt%、6.5wt%、7wt%、8.5wt%、9wt%、9.5wt%、10wt%，优选为 0.1~5wt%，进一步优选为 0.1~3wt%。适量的 3-苯基-1,4,2-二噻唑-5-酮可以有效缓解 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物导致的高温性能下降的问题，使电解液在高温下仍然具有较高循环容量。

根据本发明，所述的其他添加剂的用量为 0.1~10wt%，例如 0.1wt%、0.5wt%、1wt%、1.5wt%、2wt%、2.5wt%、3wt%、3.5wt%、4wt%、4.5wt%、5wt%、5.5wt%、6wt%、6.5wt%、7wt%、8.5wt%、9wt%、9.5wt%、10wt%，优选为 0.1~5wt%。适量的其他添加剂可以辅助 3-苯基-1,4,2-二噻唑-5-酮和 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物，使锂离子电池的综合性能提升。

根据本发明，所述的有机溶剂为环状酯和/或链状酯，所述的环状酯为 γ -丁内酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、氟代碳酸乙烯酯中的一种或几种；所述的链状酯为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸

丙酯、氟代丙酸甲酯、氟代丙酸乙酯、氟代乙酸乙酯中的一种或几种。

优选地，所述的有机溶剂为环状酯和链状酯的混合，其中，所述环状酯与所述链状酯以质量比为 1:(1~2.5)，例如 1:1、1:1.2、1:1.4、1:1.6、1:1.8、1:2、1:2.2、1:2.4、1:2.5。

根据本发明，所述的锂盐为六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、无水高氯酸锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、二氟二草酸磷酸锂、二氟磷酸锂、三氟甲基磺酸锂、二氟二草酸磷酸锂、二草酸硼酸锂、单草酸双氟硼酸锂、双氟磺酰亚胺锂中的一种或者几种。

根据本发明，所述的锂盐的浓度为 0.6~1.5mol/L，例如 0.6mol/L、0.8mol/L、1mol/L、1.2mol/L、1.4mol/L、1.5mol/L。

通过选取特殊配方的有机溶剂，与所述的 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物及锂盐配合，可使锂离子电池的性能提升。

根据本发明，所述的锂离子电池，包括正极、负极和电解液，其中，所述的电解液为上述的非水电解液，所述的正极为钴酸锂正极材料或镍钴锰酸锂材料，所述负极为石墨材料。

本发明提供的非水电解液在锂离子电池中具有防过充特性，过充到 130%SOC 时的电池温度提高不显著，并且提高电池的室温循环性能的优点。进一步地，通过在电解液中复配其他特定添加剂，可以进一步提高电池的高温循环性能。

下面通过实施例和对比例进一步阐述本发明的技术方案和技术效果。

以下实施例和对比例中，若无特征说明，所使用的原料均通过市售获得。

实施例 1

在充氮气的手套箱中 ($H_2O < 10 \text{ ppm}$, $O_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 $LiPF_6$ 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L $LiPF_6$ 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的化合物 1，配制得到目标电解液。

实施例 2

在充氮气的手套箱中 ($H_2O < 10 \text{ ppm}$, $O_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 $LiPF_6$ 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L $LiPF_6$ 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的化合物 2，配制得到目标电解液。

实施例 3

在充氮气的手套箱中 ($H_2O < 10 \text{ ppm}$, $O_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 $LiPF_6$ 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L $LiPF_6$ 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的化合物 3，配制得到目标电解液。

实施例 4

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的化合物 4，配制得到目标电解液。

实施例 5

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的化合物 5，配制得到目标电解液。

实施例 6

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的化合物 6，配制得到目标电解液。

实施例 7

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 3wt% 的化合物 1，配制得到目标电解液。

实施例 8

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 3wt% 的化合物 2，配制得到目标电解液。

实施例 9

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 3wt% 的化合物 3，配制得到目标电解液。

实施例 10

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 3wt% 的化合物 4，配制得到目标电解液。

实施例 11

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 3wt% 的化合物 5，配制得到目标电解液。

实施例 12

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 3wt% 的化合物 6，配制得到目标电解液。

实施例 13

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 5wt% 的化合物 1，配制得到目标电解液。

实施例 14

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 5wt% 的化合物 2，配制得到目标电解液。

实施例 15

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 5wt% 的化合物 3，配制得到目标电解液。

实施例 16

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 5wt% 的化合物 4，配制得到目标电解液。

实施例 17

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 5wt% 的化合物 5，配制得到目标电解液。

实施例 18

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 5wt% 的化合物 6，配制得到目标电解液。

对比例 1

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的目标电解液。

对比例 2

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的 2-氟联苯，配制得到目标电解液。

对比例 3

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 3wt% 的 2-氟联苯，配制得到目标电解液。

对比例 4

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 5wt% 的 2-氟联苯，配制得到目标电解液。

性能比较：

(1) 添加剂氧化聚合电势测试：

使用三电极测试体系，其中 3 mm 直径铂盘电极作为工作电极，两片金属锂片分别作为参比电极和对电极，表征各个电解液中电极的钝化起始电势和电解液的氧化分解电势。图 1 显示了实施例 1 在测试条件下的循环伏安图，图中标注了添加剂的起始氧化聚合电势和电解液的氧化分解电势。实施例 1-6 的测试结果如表 1 所示。实验结果显示实施列 1-6 所采用的化合物 1-6 均在 4.5V (vs. Li/Li^+) 以上发生氧化聚合反应。三电极测试后，工作电极表面均会覆盖一层深色聚合物。该聚合物在锂离子电池过充时能起到抑制电池电压进一步升高的作用。

表 1

电解液	起始氧化聚合电势 (V vs. Li/Li^+)	电解液的氧化分解电势 (V vs. Li/Li^+)
-----	---------------------------------------	---

实施例 1	4.5	5.5
实施例 2	4.7	5.5
实施例 3	4.6	5.5
实施例 4	4.8	5.5
实施例 5	4.5	5.5
实施例 6	4.7	5.5
对比例 1	无	5.5
对比例 2	4.5	5.5

(2) 室温 4.2 V 钴酸锂/石墨电池 1 C 倍率循环测试, 充放电截止电压分别是 2.75 V 和 4.2 V。200 周、400 周及 600 周 1 C 倍率循环后的电池容量保持率如表 2 所示。从对比例 1-4 的实验结果可以看出, 传统防过充添加剂 2-氟联苯的加入, 会严重影响电池的循环性能。对比例 2-4 在 200 周、400 周和 600 周的电池容量保持率明显低于对比例 1, 即不添加任何过充保护剂的电池。而在实施例中, 除了实施例 11、12、17 和 18 以外, 其它实施例在 200 周、400 周和 600 周的电池容量保持率相比于对比例 1 均没有劣化, 甚至优于对比例 1。

表 2

电解液	200 周容量保持率 (%)	400 周容量保持率 (%)	600 周容量保持率 (%)
实施例 1	95	92	81
实施例 2	96	93	85
实施例 3	96	92	84
实施例 4	96	93	86
实施例 5	90	87	75
实施例 6	93	90	77
实施例 7	94	91	80
实施例 8	96	94	87
实施例 9	96	92	85
实施例 10	96	94	88
实施例 11	89	85	73
实施例 12	90	85	74
实施例 13	94	91	80

实施例 14	95	93	86
实施例 15	96	92	83
实施例 16	96	91	85
实施例 17	89	84	70
实施例 18	90	85	72
对比例 1	95	91	80
对比例 2	90	87	78
对比例 3	89	85	75
对比例 4	87	78	60

(3) 室温 4.2 V 钴酸锂/石墨电池在满电状态后进行 1 C 倍率过充至 10V, 记录过充过程中的平台电压和电池达到 130%SOC 条件下的电池表面温度 (热电偶测量)。结果如表 3 所示。结果显示, 除了对比例 1 以外, 其它实施例和对比例均能在电池过充时保持 5V 以下的过充平台电压, 显示出明显的防过充性能。并且, 在电池过充到 130%SOC 时, 实施例 1-18 均比对比例 2-4 的电池温度要低, 说明化合物 1-6 相比于 2-氟联苯, 表现出更优的防过充性能, 它们的氧化聚合过程所放出的热量明显低于 2-氟联苯。

表 3

电解液	过充平台电压 (V)	温度@130%SOC (°C)
实施例 1	4.62	29
实施例 2	4.79	27
实施例 3	4.71	28
实施例 4	4.88	28
实施例 5	4.78	31
实施例 6	4.73	30
实施例 7	4.62	29
实施例 8	4.79	29
实施例 9	4.71	28
实施例 10	4.88	28
实施例 11	4.78	32
实施例 12	4.73	31
实施例 13	4.61	28

实施例 14	4.78	29
实施例 15	4.7	28
实施例 16	4.86	29
实施例 17	4.77	32
实施例 18	4.72	31
对比例 1	5.45	30
对比例 2	4.87	35
对比例 3	4.87	36
对比例 4	4.86	36

综合考虑电池的循环容量保持率和防过充性能，化合物 4>化合物 2>化合物 3>化合物 1>其它，其质量分数为 3%最优，1%次之。

实施例 19

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的化合物 1 和 1wt% PDO，配制得到目标电解液。

实施例 20

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的化合物 2 和 1wt% PDO，配制得到目标电解液。

实施例 21

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的化合物 4 和 1wt% PDO，配制得到目标电解液。

实施例 22

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的化合物 1 和 2wt% PDO，配制得到目标电解液。

实施例 23

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，

配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的化合物 2 和 2wt% PDO，配制得到目标电解液。

实施例 24

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的化合物 4 和 2wt% PDO，配制得到目标电解液。

实施例 25

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的化合物 1，2wt% PDO 和 1wt% VC，配制得到目标电解液。

实施例 26

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的化合物 1，2wt% PDO 和 1wt% PS，配制得到目标电解液。

实施例 27

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的化合物 1，2wt% PDO 和 1wt% DTD，配制得到目标电解液。

实施例 28

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的化合物 1，2wt% PDO 和 1wt% LiPO_2F_2 ，配制得到目标电解液。

实施例 29

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的化合物 2，2wt% PDO 和 1wt% VC，配制得到目标电解液。

实施例 30

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$)，将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀，配制成混合溶剂。然后，称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后，向该电解液中添加 1wt% 的化合物 2，2wt% PDO 和 1wt% PS，配制得到目标电解液。

实施例 31

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$), 将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀, 配制成混合溶剂。然后, 称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后, 向该电解液中添加 1wt% 的化合物 2, 2wt%PDO 和 1wt%DTD, 配制得到目标电解液。

实施例 32

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$), 将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀, 配制成混合溶剂。然后, 称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后, 向该电解液中添加 1wt% 的化合物 2, 2wt%PDO 和 1wt% LiPO_2F_2 , 配制得到目标电解液。

实施例 33

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$), 将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀, 配制成混合溶剂。然后, 称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后, 向该电解液中添加 1wt% 的化合物 4, 2wt%PDO 和 1wt%VC, 配制得到目标电解液。

实施例 34

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$), 将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀, 配制成混合溶剂。然后, 称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后, 向该电解液中添加 1wt% 的化合物 4, 2wt%PDO 和 1wt%PS, 配制得到目标电解液。

实施例 35

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$), 将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀, 配制成混合溶剂。然后, 称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后, 向该电解液中添加 1wt% 的化合物 4, 2wt%PDO 和 1wt%DTD, 配制得到目标电解液。

实施例 36

在充氮气的手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$), 将 DMC、EC 和 EMC 按质量比 1:1:1 混合均匀, 配制成混合溶剂。然后, 称取 1 当量的 LiPF_6 溶解在前述混合溶剂中配制成含有 1 mol/L LiPF_6 的电解液。最后, 向该电解液中添加 1wt% 的化合物 4, 2wt%PDO 和 1wt% LiPO_2F_2 , 配制得到目标电解液。

性能比较:

(1) 室温 4.2 V 钴酸锂/石墨电池在满电状态后进行 1 C 倍率过充至 10V, 记录过充过程中的平台电压和电池达到 130%SOC 条件下的电池表面温度 (热电偶测量)。结果如表 4 所示。

表 4

电解液	过充平台电压 (V)	温度@130%SOC (°C)
实施例 19	4.62	29

实施例 20	4.79	27
实施例 21	4.88	28
实施例 22	4.62	30
实施例 23	4.79	28
实施例 24	4.88	28
实施例 25	4.62	29
实施例 26	4.62	29
实施例 27	4.62	28
实施例 28	4.62	29
实施例 29	4.79	30
实施例 30	4.79	29
实施例 31	4.79	30
实施例 32	4.79	29
实施例 33	4.88	28
实施例 34	4.88	29
实施例 35	4.88	31
实施例 36	4.88	30
对比例 1	5.45	30
实施例 1	4.62	29
实施例 2	4.79	27
实施例 4	4.88	28

结果显示, 只有对比例 1 由于不含有 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物, 其过充平台大于 5V, 没有防过充效果。其它含有 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物的实施例和对比例, 均表现出 5V 以下的过充平台电压, 显示出明显的防过充性能。并且, 在电池过充到 130%SOC 时, 所有实施例均未表现出明显的温度升高。

(2) 在 45℃条件下, 4.2 V 镍钴锰酸锂 (NMC532) /石墨电池 1 C 倍率循环测试。充、放电截止电压分别是 4.2 V 和 3.0 V。200 周、400 周及 600 周 1 C 倍率循环后的电池容量保持率如表 5 所示。

表 5

电解液	200 周容量保持率 (%)	400 周容量保持率 (%)	600 周容量保持率 (%)
实施例 19	86	76	55
实施例 20	90	85	60

实施例 21	90	84	60
实施例 22	87	79	60
实施例 23	90	86	70
实施例 24	90	84	71
实施例 25	95	89	82
实施例 26	96	90	84
实施例 27	95	90	85
实施例 28	95	89	82
实施例 29	95	90	83
实施例 30	96	90	84
实施例 31	95	90	85
实施例 32	95	90	86
实施例 33	95	90	85
实施例 34	96	90	84
实施例 35	96	90	86
实施例 36	96	90	87
对比例 1	95	88	75
实施例 1	85	70	40
实施例 2	90	85	55
实施例 4	89	83	50

从对比例 1, 以及实施例 1, 2 和 4 的实验结果可以看出, 含有 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物的 NMC532 电池高温循环后电池容量保持率劣化十分严重。400 周时, 实施例 1 已经低于初始容量的 80%, 实施例 2 和 4 已经接近初始容量的 80%, 而未加入任何添加剂的对比例 1 的容量保持率接近 90%。

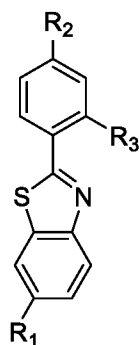
加入 PDO 后 (实施例 19-24), 对添加 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物的电池的高温循环性能稍有改善, 但是高温循环性能仍然劣于对比例 1。其中, 含有 2%PDO 的实施例优于 1%PDO 的实施例。

引入第三种添加剂后 (实施例 25-36), 部分实施例的高温循环性能明显改善, 主要是含有 DTD 和 LiPO_2F_2 的实施例。

综上, 通过添加 PDO 与 DTD 或者 LiPO_2F_2 的组合能够有效改善因为加入 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物而造成的高温循环容量衰减, 并且其防过充的性能不受影响。

权利要求书

1、一种非水电解液，其包括锂盐、有机溶剂和添加剂，其特征在于，所述的添加剂包括具有通式（1）所示结构的 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物，



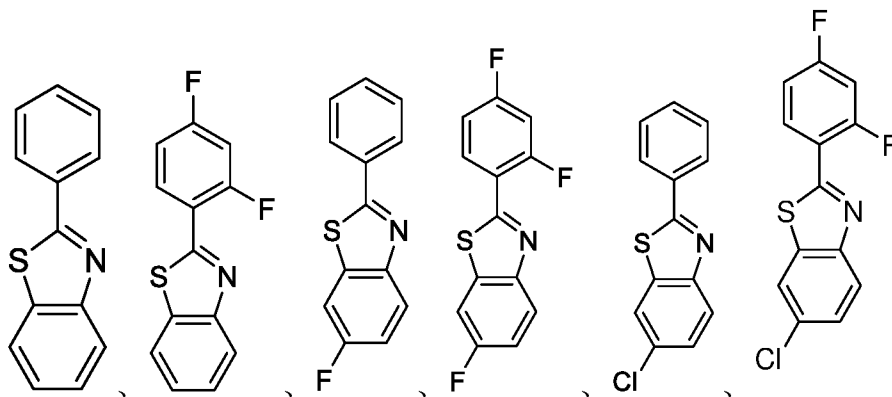
（1），

其中， R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为 H、卤素原子或烷基。

2、根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于， R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为 H、Cl、F、 C_1 ~ C_4 直链烷基或叔丁基。

3、根据权利要求 2 所述的非水电解液，其特征在于， R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为 H、Cl 或 F。

4、根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于，所述的添加剂包括以下化合物中的一种或多种：



5、根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于，所述的通式（1）所示结构的 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物占所述的非水电解液的总质量的 0.1~10wt%。

6、根据权利要求 5 所述的非水电解液，其特征在于，所述的通式（1）所示结构的 2-苯基-苯并噻唑及其衍生物占所述的非水电解液的总质量的 0.1~5wt%。

7、根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于，所述添加剂还包括 3-苯基-1,4,2-二噻唑-5-酮以及可选择性地包括其他添加剂，所述的其他添加剂为碳酸亚乙烯酯、1,3-丙烷磺内酯、丙烯基-1,3-磺内酯、硫酸乙烯酯、二氟磷酸锂中的一种或多种。

8、根据权利要求 7 所述的非水电解液，其特征在于，所述的其他添加剂为硫酸乙烯酯和/或二氟磷酸锂。

9、根据权利要求 7 所述的非水电解液，其特征在于，所述的 3-苯基-1,4,2-二噁唑-5-酮和所述的其他添加剂的投料质量分别独立地为所述的非水电解液的总质量的 0.1~10wt%。

10、根据权利要求 7 所述的非水电解液，其特征在于，所述的 3-苯基-1,4,2-二噁唑-5-酮和所述的其他添加剂的投料质量分别独立地为所述的非水电解液的总质量的 0.1~5wt%。

11、根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于，所述的有机溶剂包括环状酯和/或链状酯，所述的环状酯为 γ -丁内酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、氟代碳酸乙烯酯中的一种或几种；所述的链状酯为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、氟代丙酸甲酯、氟代丙酸乙酯、氟代乙酸乙酯中的一种或几种。

12、根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于，所述的锂盐为六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、无水高氯酸锂、二(三氟甲基磺酸酐)亚胺锂、二氟二草酸磷酸锂、二氟磷酸锂、三氟甲基磺酸锂、二氟二草酸磷酸锂、二草酸硼酸锂、单草酸双氟硼酸锂、双氟磺酐亚胺锂中的一种或者几种。

13、根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于，所述的锂盐的浓度为 0.6~1.5 mol/L。

14、一种锂离子电池，其包括正极、负极和电解液，其特征在于，所述的电解液为权利要求 1 至 13 中任一项所述的非水电解液。

15、根据权利要求 14 所述的锂离子电池，其特征在于，所述的正极为钴酸锂材料或镍钴锰酸锂材料，所述的负极为石墨材料。

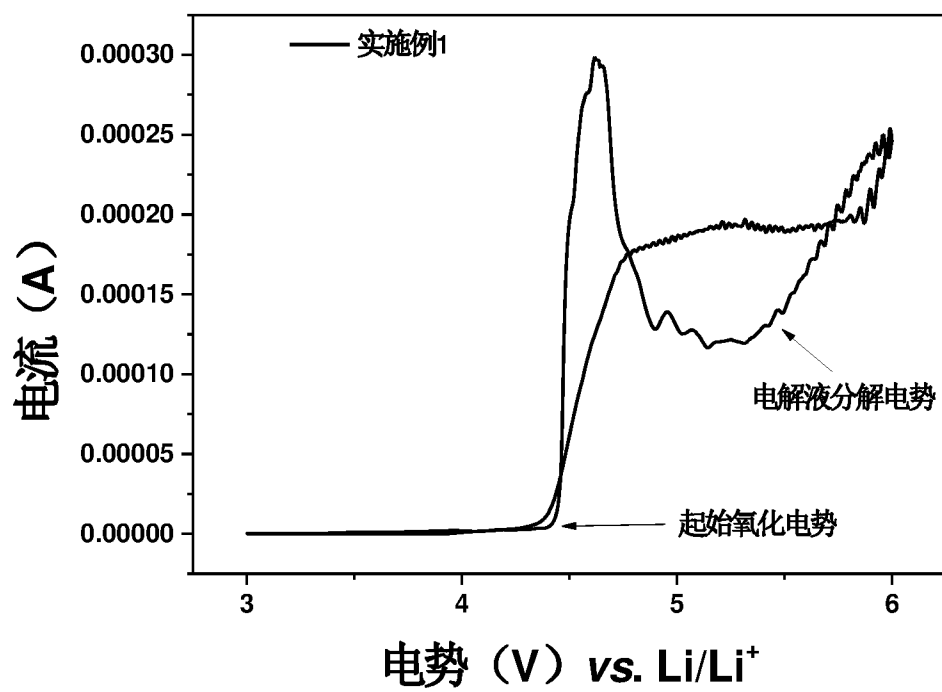


图1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/079923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0525(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)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 电解液, 添加剂, 苯基, 苯并噻唑, 苯并噻唑, 二噻唑, 二恶唑, 酮, electrolyte, additive, benzothiazole, dioxazolidin

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108736065 A (HUIZHOU BYD BATTERY CO., LTD.) 02 November 2018 (2018-11-02) description, paragraphs [0011]-[0029]	1-6, 11-15
Y	CN 108736065 A (HUIZHOU BYD BATTERY CO., LTD.) 02 November 2018 (2018-11-02) description, paragraphs [0011]-[0029]	7-10
Y	CN 110400968 A (BYD CO., LTD.) 01 November 2019 (2019-11-01) description, paragraphs [0004]-[0038]	7-10
A	CN 105280962 A (GAO WENMEI) 27 January 2016 (2016-01-27) entire document	1-15
A	JP 2015060734 A (GS YUASA CORP.) 30 March 2015 (2015-03-30) entire document	1-15



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

11 August 2022

Date of mailing of the international search report

25 August 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/079923

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108736065	A	02 November 2018	CN	108736065	B	23 June 2020
CN	110400968	A	01 November 2019	None			
CN	105280962	A	27 January 2016	CN	105280962	B	08 December 2017
JP	2015060734	A	30 March 2015	JP	6056721	B2	11 January 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/079923

A. 主题的分类

H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0525(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)

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, CNKI, WPI, EPDOC: 电解液, 添加剂, 苯基, 苯并噻唑, 苯并噻唑, 二噻唑, 二恶唑, 酮, electrolyte, additive, benzothiazole, dioxazolidin

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 108736065 A (惠州比亚迪电池有限公司) 2018年11月2日 (2018 - 11 - 02) 说明书第[0011]–[0029]段	1–6, 11–15
Y	CN 108736065 A (惠州比亚迪电池有限公司) 2018年11月2日 (2018 - 11 - 02) 说明书第[0011]–[0029]段	7–10
Y	CN 110400968 A (比亚迪股份有限公司) 2019年11月1日 (2019 - 11 - 01) 说明书第[0004]–[0038]段	7–10
A	CN 105280962 A (高文梅) 2016年1月27日 (2016 - 01 - 27) 全文	1–15
A	JP 2015060734 A (GS YUASA CORP.) 2015年3月30日 (2015 - 03 - 30) 全文	1–15

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“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

2022年8月11日

国际检索报告邮寄日期

2022年8月25日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

赵慧

电话号码 (86-10)53961203

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/079923

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	108736065	A	2018年11月2日	CN 108736065 B	2020年6月23日
CN	110400968	A	2019年11月1日	无	
CN	105280962	A	2016年1月27日	CN 105280962 B	2017年12月8日
JP	2015060734	A	2015年3月30日	JP 6056721 B2	2017年1月11日