(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
2021 年 4 月 22 日 (22.04.2021)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2021/073464 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/120305

(22) 国际申请日: 2020 年 10 月 12 日 (12.10.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910996078.6 2019年10月18日 (18.10.2019) 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2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: **李永坤(LI, Yongkun)**; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 **吴凯(WU, Kai)**; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 **田少杰(TIAN, Shaojie)**; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (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, 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)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** ELECTROLYTE FOR LITHIUM-ION BATTERY, LITHIUM-ION BATTERY, BATTERY MODULE, BATTERY PACK, AND DEVICE

(54) **发明名称**: 用于锂离子电池的电解液、锂离子电池、电池模块、电池包及装置

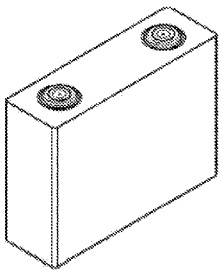


图 1

(57) **Abstract:** Provided are an electrolyte for a lithium-ion battery (5), the lithium-ion battery (5), a battery module (4), a battery pack (1), and a device. The electrolyte comprises a non-aqueous solvent, and a lithium salt and additives dissolved in the non-aqueous solvent. The additives include cyclosiloxane and fluoroether. The lithium-ion battery (5) comprising the electrolyte is further provided. The cyclosiloxane and fluoroether are combined in the electrolyte to perform a concerted reaction on the surface of a positive electrode, such that a silicon-containing oxygen group and a fluorine-containing oxygen group combine together to form an interfacial film containing silicon, oxygen, and fluorine, thus ensuring the compactness of the interfacial film, improving the oxidation resistance and thermal stability of the interfacial film, and significantly improving the high-temperature storage performance and cycling performance of the lithium-ion battery (5).

(57) **摘要**: 提供一种用于锂离子电池（5）的电解液、锂离子电池（5）、电池模块（4）、电池包（1）和装置。所提供的电解液，包括非水溶剂以及溶解在所述非水溶剂中的锂盐和添加剂，所述添加剂包含环硅氧烷和氟醚。还提供包括上述电解液的锂离子电池（5）。在所提供的电解液中，将环硅氧烷与氟醚联用，二者在正极表面协同反应，含硅氧基团和含氟氧基团结合，形成含有硅、氧、氟元素的界面膜；既保证了界面膜的致密性，又提高了界面膜的耐氧化性和热稳定性，使锂离子电池（5）的高温存储性能和循环性能均得到显著改善。

WO 2021/073464 A1

用于锂离子电池的电解液、锂离子电池、电池模块、电池包及装置

相关申请的交叉引用

本申请要求享有于 2019 年 10 月 18 日提交中国专利局、申请号为201910996078.6、申请名称为“用于锂离子电池的电解液、锂离子电池、电池模块、电池包及装置”的中国专利申请的优先权，该申请的全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

本申请涉及电池领域，尤其涉及一种用于锂离子电池的电解液、锂离子电池、电池模块、电池包和装置。

背景技术

目前，锂离子电池作为动力电源在汽车行业中开始大规模应用。作为燃油车的替代方案，人们对锂离子电池的续航能力提出了更高的要求。提高锂离子电池的能量密度不仅能改善其续航能力，还可降低单位电量的成本。为了提高锂离子电池的能量密度，开发具有高比容量的锂离子电池正极材料是有效办法之一。提高能量密度的方式有提高活性材料的克容量、结构件及辅料的减重等，而高镍正极材料由于其理论比容量比其他正极材料高，使得成为改善能量密度的最优方案之一。

然而，目前的锂离子电池在使用过程中仍面临在高温下的存储性能及循环性能不理想等的问题。

发明内容

鉴于背景技术中存在的问题，本申请的目的在于提供一种用于锂离子电池的电解液、锂离子电池、电池模块、电池包和装置，上述锂离子电池在高温下的存储性能和循环性能得到显著改善。

为了达到上述目的，本申请的第一方面提供了一种用于锂离子电池的电

解液，包含非水溶剂以及溶解在所述非水溶剂中的锂盐和添加剂，所述添加剂包含环硅氧烷和氟醚。

本申请的第二方面提供了一种锂离子电池，包括正极极片、负极极片、间隔于所述正极极片和负极极片之间的隔离膜、电解液，所述电解液为本申请的第一方面所提供的电解液。

本申请的第三方面提供了一种电池模块，包括本申请的第二方面所述的锂离子电池。

本申请的第四方面提供了一种电池包，包括本申请的第三方面所述的电池模块。

本申请的第五方面提供了一种装置，包括本申请的第二方面所述的锂离子电池，所述锂离子电池用作所述装置的电源。

相对于现有技术，本申请至少包括如下所述的有益效果：

本申请所提供的电解液中，包含了环硅氧烷添加剂和氟醚添加剂。其中，对于环硅氧烷，由于硅的稳定性优于碳，环硅氧烷在高温下可发生开环聚合，在锂离子电池的正极表面成膜，从而稳定正极界面；同时，环氧基团具有较强的吸电子特性，可以捕获钴、锰等金属离子，抑制由于这些离子的溶出对电池性能的恶化。对于氟醚，由于其氧化电位比非水溶剂低，会优先在锂离子电池的正极表面成膜，从而抑制非水溶剂的氧化分解；此外，由于氟原子的存在，氟醚在锂离子电池正极所形成的界面膜具有良好的热稳定性。但是，氟醚在正极形成的界面膜不够致密，无法在正极因嵌脱锂而发生体积变化时保形貌的稳定；而环硅氧烷在正极形成的界面膜由于含有烷基基团不耐氧化，在电池使用过程中也容易分解。对此，本申请所提供的电解液将环硅氧烷与氟醚联用，二者在正极表面协同反应，含硅（氧）基团和含氟（氧）基团结合，形成含有硅、氧、氟元素的界面膜；既保证了界面膜的致密性，又提高了界面膜的耐氧化性和热稳定性，使锂离子电池的高温存储性能和循环性能均得到显著改善。

本申请的电池模块、电池包和装置包括所述的锂离子电池，因而至少具有与所述锂离子电池相同的优势。

附图说明

图 1 是电池的一实施方式的立体图；

图 2 是电池的一实施方式的分解图；

图 3 是电池模块的一实施方式的立体图；

图 4 是电池包的一实施方式的立体图；

图 5 是图 4 的分解图；

图 6 是电池作为电源的装置的一实施方式的示意图。

其中，附图标记说明如下：

1 电池包

2 上箱体

3 下箱体

4 电池模块

5 电池

51 壳体

52 电极组件

53 顶盖组件

具体实施方式

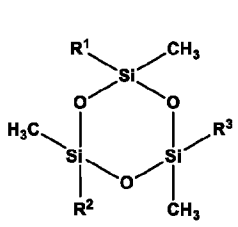
下面详细说明根据本申请的用于锂离子电池的电解液、锂离子电池、电池模块、电池包和装置。

电解液

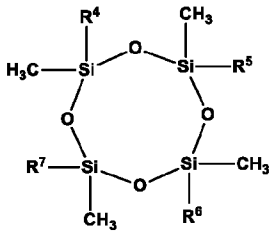
本申请第一方面的用于锂离子电池的电解液，包含非水溶剂以及溶解在所述非水溶剂中的锂盐和添加剂，所述添加剂包含环硅氧烷和氟醚。

本申请所提供的电解液中，将环硅氧烷与氟醚联用，二者在锂离子电池的正极表面发生协同反应，含硅（氧）基团和含氟（氧）基团结合，在正极表面形成含有硅、氧、氟元素的界面膜；该界面膜不但具有很好的致密性，还具有较佳的耐氧化性和热稳定性，使锂离子电池的高温存储性能和循环性能均得到显著改善。

可选地，所述环硅氧烷选自式（I）所示的环三硅氧烷和/或式（II）所示的环四硅氧烷：



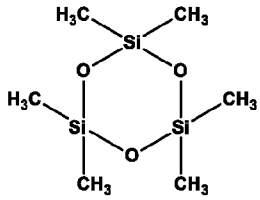
（I）、



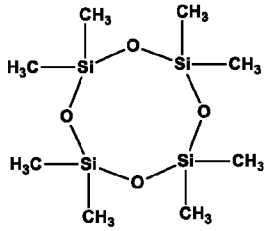
（II）

其中，R^1~R^7各自独立地选自 C1~C4 烷基或乙烯基。

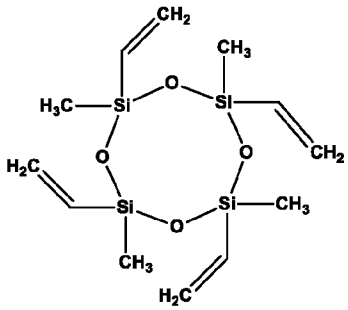
进一步可选地，所述环硅氧烷选自式（I-1）所示的六甲基环三硅氧烷、式（II-1）所示的八甲基环四硅氧烷、（II-2）所示的四甲基四乙烯基环四硅氧烷中的一种或几种：



（I-1）、

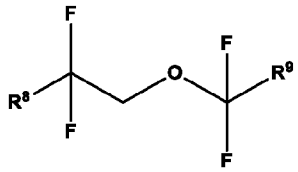


（II-1）、



（II-2）。

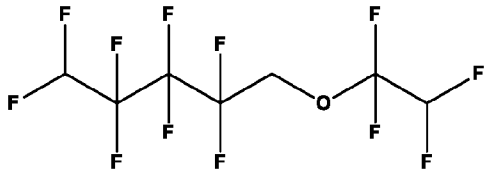
可选地，所述氟醚具有式（III）所示结构：



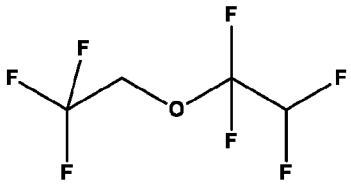
（III）

其中，R^8、R^9各自独立地选自氢原子、氟原子或含 1~6 个碳的氟代烷基。

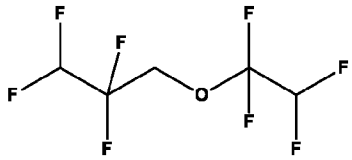
进一步可选地，所述氟醚选自式（III-1）所示的 1H,1H,5H-八氟戊基-1,1,2,2-四氟乙基醚、式（III-2）所示的 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚、式（III-3）所示的 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚中的一种或多种：



（III-1）、



（III-2）、



(III-3)。

可选地，所述环硅氧烷在所述电解液中的质量百分含量为0.1%~2%。

可选地，所述氟醚在所述电解液中的质量百分含量为0.2%~2%。

可选地，所述环硅氧烷在所述电解液中的质量百分含量为 0.1%~2%；且所述氟醚在所述电解液中的质量百分含量为0.2%~2%。

调节电解液中的环硅氧烷化合物和氟醚的含量，可以调控改善高温循环和高温存储性能。环硅氧烷化合物和氟醚的用量对锂离子电池的高温存储体积膨胀率、低温放电和高温循环有重要影响；当添加剂的含量超出本申请所提供的范围，锂离子电池的高温存储体积膨胀率、低温放电和高温循环已无明显改善。而且，如环硅氧烷化合物的含量过高，则溶解度降低，电池的性能反而改善不明显；如氟醚含量过高，界面膜阻抗增加，甚至会恶化电池的低温性能。

可选地，本申请所提供的电解液的添加剂中，还包含硫酸乙烯酯、甲烷二磺酸亚甲酯、三（三甲基硅烷）磷酸酯、三（三甲基硅烷）硼酸酯中的一种或几种。上述添加物可进一步改变锂离子电池的正极界面膜组份，降低界面阻抗，提高锂离子电池的低温性能；上述添加物在电解液中的质量百分含量可选为0.1%~2%。

可选地，所述非水溶剂选自碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、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、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、甲酸甲酯、乙酸乙酯、丁酸甲酯、丙烯酸甲酯、乙烯亚硫酸酯、丙烯亚硫酸酯、亚硫酸二甲酯、二乙基亚硫酸酯、1，3-丙磺酸内酯、硫酸乙烯酯、酸酐、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、环丁砜、二甲亚砜、甲硫醚、γ-丁内酯、四氢呋喃、含氟环状有机酯、含硫环状有机酯、含不饱和键环状有机酯中的一种或几种。

锂离子电池

本申请第二方面的锂离子电池，包括正极极片、负极极片、间隔于所述正极极片和负极极片之间的隔离膜、电解液，所述电解液为本申请第一方面

的电解液。

图 1 是锂离子电池 5 的一实施方式的立体图。图 2 是图 1 的分解图。参照图 1 至图 2，锂离子电池 5 包括壳体 51、电极组件 52、顶盖组件 53 以及电解液（未示出）。电极组件 52 收容于壳体 51 内。电极组件 52 的数量不受限制，可以为一个或多个。

注意的是图 1 所示的锂离子电池 5 为罐型电池，但不限于此，锂离子电池 5 可以是袋型电池，即壳体 51 由金属塑膜替代且取消顶盖组件 53。

在本申请的锂离子电池中，所述正极极片包含能脱出、接受锂离子的材料，所述负极极片则包含能接受、脱出锂离子的材料。本申请所提供的电解液适用于各种锂离子电池体系，可对各种锂离子电池的高温和低温性能实现提高。

可选地，在本申请的锂离子电池中，所述正极极片包括正极集流体以及设置在所述正极集流体至少一个表面上的正极活性物质层，所述正极活性物质层包含 $LiNi_{(1-x-y)}Co_xM_yO_2$，其中，M 选自 Mn 或 Al；$0\leqslant x\leqslant 0.5$、$0\leqslant y\leqslant 0.5$、$0\leqslant x+y\leqslant 0.5$。上述正极活性物质层中所包含的 $LiNi_{(1-x-y)}Co_xM_yO_2$ 高镍材料，由于其理论比容量比其他正极活性物质高，从而成为了高能量密度锂离子电池的正极可选活性材料之一。然而，高镍正极活性材料在使用中面临一些问题：高镍正极材料中镍含量很高，使其具有很强的氧化性，导致电解液容易在正极表面发生副反应；材料的碱性较高，会促进副反应发生；同时材料结构不稳定，镍、钴、锰离子容易溶出，这些问题均会导致锂离子电池寿命的快速衰减和产气等安全风险。而本申请的电解液中所含的环硅氧烷化合物可以捕获金属离子，同时环硅氧烷和氟醚联用形成的界面膜也可以很好地稳定正极界面，因此，本申请的电解液可以使得含高镍正极活性材料的锂离子电池发挥更好的高温性能。

本领域技术人员可选择合适的方法制备所述正极极片，例如，可以包括如下步骤：将正极活性材料、粘结剂、导电剂混合形成浆料后，涂布于正极集流体上。

在本申请的正极极片中，所述正极活性物质层还可包括导电剂以及粘结剂，其中导电剂以及粘结剂的种类和含量不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。所述粘结剂通常包括含氟聚烯烃类粘结剂，相对于所述含氟聚烯烃类粘结剂来说，水通常是良溶剂，即所述含氟聚烯烃类粘结剂通常在水中

具有良好的溶解性，例如，所述含氟聚烯烃类粘结剂可以是包括但不限于聚偏氟乙烯（PVDF）、偏氟乙烯共聚物或它们的改性（例如，羧酸、丙烯酸、丙烯腈等改性）衍生物等。在所述正极材料层中，粘结剂的质量百分比含量可以是由于粘结剂本身的导电性较差，因此粘结剂的用量不能过高。可选地，正极活性物质层中粘结剂的质量百分含量小于等于 2wt%，以获得较低的极片阻抗。所述正极极片的导电剂可以是本领域各种适用于锂离子电池的导电剂，例如，可以是包括但不限于乙炔黑、导电炭黑、碳纤维（VGCF）、碳纳米管（CNT）、科琴黑等中的一种或多种的组合。所述导电剂的重量可以占正极材料层总质量的 1wt%~10wt%。更可选地，正极极片中导电剂与正极活性物质的重量比大于等于 1.5:95.5。所述正极集流体的种类也不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。本申请中，所述正极集流体通常可以为层体，所述正极集流体通常是可以汇集电流的结构或零件，所述正极集流体可以是本领域各种适用于作为锂离子电池正极集流体的材料，例如，所述正极集流体可以是包括但不限于金属箔，更具体可以是包括但不限于镍箔、铝箔。

在本申请的锂离子电池中，所述负极极片通常包括负极集流体和位于负极集流体表面的负极活性材料层，所述负极活性材料层通常包括负极活性材料。所述负极活性材料可以是本领域各种适用于锂离子电池的负极活性材料的材料，例如，可以是包括但不限于石墨、软碳、硬碳、碳纤维、中间相碳微球、硅基材料、锡基材料、钛酸锂或其他能与锂形成合金的金属中的一种或多种的组合。其中，所述石墨可选自人造石墨、天然石墨以及改性石墨中的一种或多种的组合；所述硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅合金中的一种或多种的组合；所述锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物、锡合金中的一种或多种的组合。所述负极集流体通常是汇集电流的结构或零件，所述负极集流体可以是本领域各种适用于作为锂离子电池负极集流体的材料，例如，所述负极集流体可以是包括但不限于金属箔，更具体可以是包括但不限于铜箔。

在本申请的锂离子电池中，所述负极极片也可为锂片。

在本申请的锂离子电池中，所述隔离膜可以是本领域各种适用于锂离子电池隔离膜的材料，例如，可以是包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、芳纶、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰亚胺，聚酰胺、聚酯和天然纤维中的一种或多种的组合。

电池模块

图 3 是电池模块 4 的一实施方式的立体图。

参照图 3，电池模块 4 包括多个电池 5。多个电池 5 沿纵向排列。电池模块 4 可以作为电源或储能装置。电池模块 4 中的锂离子电池 5 的数量可以根据电池模块 4 的应用和容量进行调节。

电池包

图 4 是电池包 1 的一实施方式的立体图。图 5 是图 4 的分解图。

参照图 4 和图 5，电池包 1 包括上箱体 2、下箱体 3 以及电池模块 4。

上箱体 2 和下箱体 3 组装在一起并形成收容电池模块 4 的空间。电池模块 4 置于组装在一起的上箱体 2 和下箱体 3 的空间内。电池模块 4 的输出极从上箱体 2 和下箱体 3 的其中之一或二者之间穿出，以向外部供电或从外部充电。电池包 1 采用的电池模块 4 的数量和排列可以依据实际需要来确定。电池包 1 可以作为电源或储能装置。

装置

在图 6 中，采用电池 5 的装置为电动汽车。当然不限于此，采用电池 5 的装置可以为除电动汽车外的任何电动车辆（例如电动大巴、电动有轨电车、电动自行车、电动摩托车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车）、电动船舶、电动工具、电子设备及储能系统。电动汽车可以为电动纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车。当然，依据实际使用形式，本申请第五方面提供的装置可包括本申请的第三方面所述的电池模块 4，当然，本申请第五方面提供的装置也可包括本申请的第四方面所述的电池包 1。

下面结合具体实施例，进一步阐述本申请。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而不用于限制本申请的范围。

实施例 1~19、对比例 1~11

实施例 1~19 以及对比例 1~11 中的电解液及锂离子电池均按照下述方法进行制备。

（1）制备正极极片：将正极活性物质、导电剂导电碳黑(Super P)、粘结

剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比 97:1.5:1.5 进行混合，并加入至溶剂 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中，使用真空搅拌机搅拌至体系成均一透明状，获得正极活性物质浆料，将正极活性物质浆料均匀涂覆于正极集流体铝箔上并烘干，然后经过冷压、切边、裁片、分条，得到正极极片。

（2）制备负极极片：将负极活性材料、导电剂导电碳黑(Super P)、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)、粘结剂丁苯橡胶乳液(SBR)按照质量比 96.4:1.5:0.5:1.6 进行混合，并加入至溶剂去离子水中，使用真空搅拌机搅拌至均匀体系，获得负极活性物质浆料，将负极活性物质浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔上并烘干，然后经过冷压、切边、裁片、分条，得到负极极片。

（3）制备隔离膜：以聚乙烯膜(PE)作为隔离膜。

（4）制备电解液：将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二乙酯（DEC）以 27/3/30/40 的质量比混合，并溶解 1.1 mol/L 的 $LiPF^6$ 锂盐，然后加入环硅氧烷和氟醚，还可以可选地加入其它添加剂，混合均匀，获得电解液。电解液中的组份的具体种类以及含量如表 1 所示。在表 1 中，环硅氧烷化合物的含量、氟醚的含量均为基于电解液的总重量计算得到的重量百分数。

（5）制备锂离子电池：将正极极片、隔离膜、负极极片依次层叠设置，使隔离膜处于正极极片与负极极片之间，然后卷绕成电芯并装入包装外壳中，注入上述制备的电解液并封口，之后经过静置、热冷压、化成等工序，获得锂离子电池。

实施例 1~19 以及对比例 1~11 中的锂离子二次电池参数如表 1 所示。

表 1 实施例和对比例的具体参数

	电池体系	添加剂 1-环硅氧烷化合物		添加剂 2-氟醚		添加剂 3-其它	
		种类	含量	种类	含量	种类	含量
对比例 1	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	/	/	/	/	/	/
对比例 2	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	I-1	0.05%	/	/	/	/
对比例 3	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	I-1	0.10%	/	/	/	/
对比例 4	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	I-1	1.00%	/	/	/	/
对比例 5	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	I-1	2.00%	/	/	/	/
对比例 6	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	I-1	2.50%	/	/	/	/
对比例 7	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	/	/	III-1	0.10%	/	/
对比例 8	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	/	/	III-1	0.20%	/	/
对比例 9	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	/	/	III-1	1.00%	/	/
对比例 10	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	/	/	III-1	2.00%	/	/
对比例 11	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	/	/	III-1	2.50%	/	/

实施例 1	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	I-1	0.10%	III-1	0.20%	/	/
实施例 2	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	I-1	1.00%	III-1	1.00%	/	/
实施例 3	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	I-1	1.00%	III-1	2.00%	/	/
实施例 4	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	I-1	1.00%	III-1	2.00%	硫酸乙烯酯	0.30%
实施例 5	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	I-1	2.00%	III-1	1.00%	/	/
实施例 6	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	I-1	2.00%	III-1	1.00%	甲烷二磺酸亚甲酯	0.50%
实施例 7	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	II-1	1.00%	III-1	2.00%	/	/
实施例 8	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	II-2	1.00%	III-1	2.00%	/	/
实施例 9	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	II-2	1.00%	III-1	2.00%	三（三甲基硅烷）硼酸酯	0.50%
实施例 10	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	II-1	1.00%	III-2	2.00%	/	/
实施例 11	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	II-1	1.00%	III-2	2.00%	三（三甲基硅烷）磷酸酯	0.50%
实施例 12	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	II-1	1.00%	III-3	2.00%	/	/
实施例 13	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	II-1	1.50%	III-3	1.50%	/	/
实施例 14	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	I-1	1.00%	III-2	0.50%	硫酸乙烯酯	0.30%
实施例 15	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/石墨	II-2	2.00%	III-3	1.00%	三（三甲基硅烷）硼酸酯	0.50%
实施例 16	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$/石墨	I-1	1.50%	III-1	0.50%	硫酸乙烯酯	0.50%
实施例 18	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$/石墨	II-1	1.00%	III-3	0.50%	三（三甲基硅烷）硼酸酯	0.30%
实施例 19	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/(石墨+SiO)	C1	2.00%	III-2	1.00%	三（三甲基硅烷）磷酸酯	0.30%

（注：表 1 中“/”表示不添加上述对应的物质，添加剂 1、2、3 的含量均是指该种添加剂在电解液中的质量百分含量。）

对实施例 1~19 及对比例 1~11 的锂离子电池分别进行下述测试：

（1）高温存储体积膨胀测试

在 25℃下，首先将锂离子电池静置 30min，之后以 1C 恒流充电至电压为 4.3V，然后以 4.3V 恒压充电至电流为 0.05C，此时测试锂离子电池的体积并记为 V0。将锂离子电池放入 80℃的恒温箱中，存储 3 天后取出，测试锂离子电池的体积并记为 V1。（在本测试中，采用排水法测试锂离子电池的体积。）

锂离子电池在 80℃下存储 3 天后的体积膨胀率(%)＝(V1-V0)/V0×100%。

（2）低温放电容量测试

25℃下，将锂离子电池先以 1C 放电至 2.8V；再在以 1C 恒流充电至 4.3V，然后恒压充电至电流为 0.05C，记充电容量为 CC；然后将炉温调节至-20℃，用 1C 恒流放电至 2.8V，记放电容量为 CDT。放电容量与充电容量比即为放电容量保持率。

锂离子电池某温度下的放电容量保持率 (%) = CDT /CC×100%。

（3）高温循环测试

25℃下，将电池先以 1C 放电至 2.8V 后进行循环测试。烘箱升温至 60℃，

以 1C 恒流充电至 4.3V，然后恒压充电至电流为 0.05C，然后用 1C 恒流放电至 2.8V，如此充电/放电，计算电池 60℃下循环 500 次的容量保持率。

电池 60℃下循环 500 次后的容量保持率（%）=第 500 次循环的放电容量/首次循环的放电容量×100%。

下表 2 示出了实施例 1~19 和对比例 1~11 的性能检测结果：

表 2　实施例和对比例的性能检测结果

	80℃存储 3 天后体积膨胀率	-20℃低温放电容量保持率	60℃循环 500 圈容量保持率
对比例 1	57.00%	62.90%	67.60%
对比例 2	56.50%	63.10%	68.00%
对比例 3	55.20%	64.10%	68.90%
对比例 4	35.80%	68.40%	74.60%
对比例 5	32.80%	70.50%	78.50%
对比例 6	32.40%	71.00%	78.80%
对比例 7	56.40%	62.80%	67.90%
对比例 8	56.30%	62.70%	68.80%
对比例 9	50.30%	60.50%	70.40%
对比例 10	46.30%	57.60%	71.80%
对比例 11	44.10%	55.90%	72.00%
实施例 1	53.40%	63.80%	69.40%
实施例 2	28.70%	65.70%	77.80%
实施例 3	25.50%	61.70%	79.40%
实施例 4	25.20%	63.70%	80.50%
实施例 5	21.40%	69.20%	81.30%
实施例 6	20.90%	73.20%	82.50%
实施例 7	24.70%	62.30%	80.10%
实施例 8	22.30%	55.20%	83.10%
实施例 9	21.80%	62.90%	84.00%
实施例 10	25.00%	63.40%	79.60%
实施例 11	24.60%	67.90%	80.20%
实施例 12	24.30%	67.20%	79.70%
实施例 13	22.80%	68.40%	80.20%
实施例 14	31.30%	78.50%	77.50%
实施例 15	17.90%	61.50%	88.60%
实施例 16	14.70%	82.30%	90.20%
实施例 18	13.20%	84.10%	92.50%
实施例 19	35.70%	67.80%	78.50%

从对比例 1~11 的测试结果可以看出，环硅氧烷化合物和氟醚的用量对锂离子电池的高温存储体积膨胀率、低温放电和高温循环有重要影响；超出特定的用量范围，锂离子电池的高温存储体积膨胀率、低温放电和高温循环已

无明显改善。如环硅氧烷化合物的含量过高，则溶解度降低，电池的性能反而改善不明显；如氟醚含量过高，界面膜阻抗增加，会恶化电池的低温性能。

从实施例 2 和对比例 4、9 的测试结果可知，在电解液中联用环硅氧烷化合物和氟醚，相比于单独向电解液中添加环硅氧烷或氟醚，所得到的锂离子电池的高温循环和存储性能均有大幅提升。这是由于，如电解液中仅添加氟醚，氟醚在正极形成的界面膜不够致密，无法在正极因嵌脱锂而发生体积变化时保形貌的稳定；同样地，如果在电解液中仅添加环硅氧烷，环硅氧烷在正极形成的界面膜由于含有烷基基团不耐氧化，在电池使用过程中也容易分解。而当在电解液中将环硅氧烷与氟醚联合添加，二者在电池正极表面协同反应，含硅（氧）基团和含氟（氧）基团结合，形成含有硅、氧、氟元素的界面膜；既保证了界面膜的致密性，又提高了界面膜的耐氧化性和热稳定性，因而可使锂离子电池的高温存储性能和循环性能均得到显著改善。

从实施例 3~15 的测试结果可以看出，调节电解液中的环硅氧烷化合物和氟醚的含量，可以调控改善高温循环和高温存储性能，同时加入三（三甲基硅烷）硼酸酯等低阻抗添加剂可以使锂离子电池获得较好的低温性能。

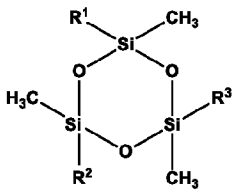
从实施例 16~19 可以看出，在其它正负极材料的锂离子电池体系中，在电解液中联用环硅氧烷化合物和氟醚，或进一步再加入低阻抗添加剂，也同样可以使锂离子电池获得较好的高温和低温性能。

根据上述说明书的揭示和教导，本领域技术人员还可以对上述实施方式进行变更和修改。因此，本申请并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式，对本申请的一些修改和变更也应当落入本申请的权利要求的保护范围内。此外，尽管本说明书中使用了一些特定的术语，但这些术语只是为了方便说明，并不对本申请构成任何限制。

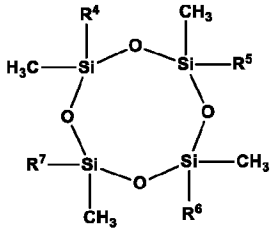
权 利 要 求 书

1、一种用于锂离子电池的电解液，其中，包含非水溶剂以及溶解在所述非水溶剂中的锂盐和添加剂，所述添加剂包含环硅氧烷和氟醚。

2、根据权利要求 1 所述的电解液，其中，所述环硅氧烷选自式（I）所示的环三硅氧烷和/或式（II）所示的环四硅氧烷：



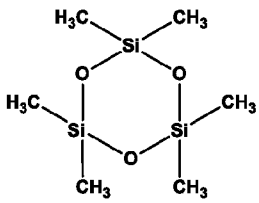
（I）、



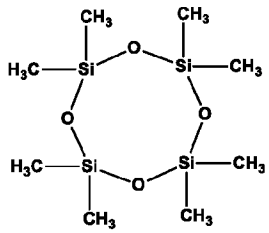
（II）

其中，R^1~R^7 各自独立地选自含 1~4 个碳的烷基或乙烯基。

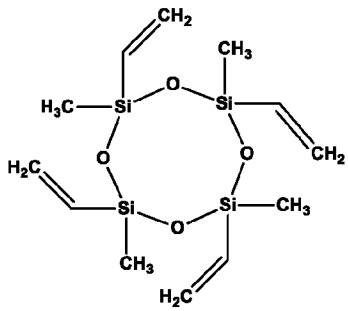
3、根据权利要求 2 所述的电解液，其中，所述环硅氧烷选自式（I-1）、（II-1）、（II-2）所示结构中的一种或几种：



（I-1）、

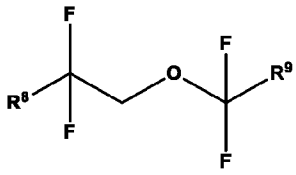


（II-1）、



（II-2）。

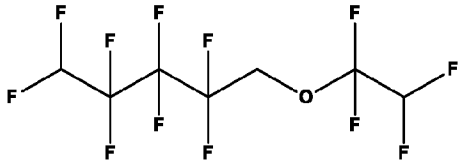
4、根据权利要求 1-3 任一项所述的电解液，其中，所述氟醚具有式（III）所示结构：



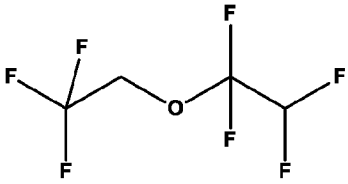
（III）

其中，R^8、R^9 各自独立地选自氢原子、氟原子或含 1~6 个碳的氟代烷基。

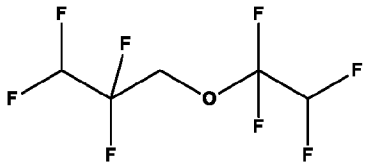
5、根据权利要求 4 所述的电解液，其中，所述氟醚选自式（III-1）~（III-3）中的一种或多种：



（III-1）、



（III-2）、



（III-3）。

6、根据权利要求 1-5 任一项所述的电解液，其中，所述环硅氧烷在所述电解液中的质量百分含量为 0.1%~2%；和/或所述氟醚在所述电解液中的质量百分含量为 0.2%~2%。

7、根据权利要求 1-6 任一项所述的电解液，其中，所述添加剂还包含硫酸乙烯酯、甲烷二磺酸亚甲酯、三（三甲基硅烷）磷酸酯、三（三甲基硅烷）硼酸酯中的一种或几种。

8、根据权利要求 1-7 任一项所述的电解液，其中，所述非水溶剂选自碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、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、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、甲酸甲酯、乙酸乙酯、丁酸甲酯、丙烯酸甲酯、乙烯亚硫酸酯、丙烯亚硫酸酯、亚硫酸二甲酯、二乙基亚硫酸酯、1，3-丙磺酸内酯、硫酸乙烯酯、酸酐、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、环丁砜、二甲亚砜、甲硫醚、γ-丁内酯、四氢呋喃、含氟环状有机酯、含硫环状有机酯、含不饱和键环状有机酯中的一种或几种。

9、一种锂离子电池，包括正极极片、负极极片、间隔于所述正极极片和负极极片之间的隔离膜、电解液，其中，所述电解液为权利要求 1 至 8 中任一项所述的电解液。

10、根据权利要求 9 所述的锂离子电池，其中，所述正极极片包括正极集流体以及设置在所述正极集流体至少一个表面上的正极活性物质层，所述正极活性物质层包含 $LiNi_{(1-x-y)}Co_xM_yO_2$，其中，M 选自 Mn 或 Al；$0\leqslant x\leqslant 0.5$、$0\leqslant y\leqslant 0.5$、$0\leqslant x+y\leqslant 0.5$。

11、一种电池模块，其中，包括根据权利要求 9~10 任一项所述的锂离子电池。

12、一种电池包，其中，包括根据权利要求 11 所述的电池模块。

13、一种装置，其中，包括根据权利要求 9~10 任一项所述的锂离子电池，所述锂离子电池用作所述装置的电源。

14、根据权利要求 13 所述的装置，其中，所述装置包括电动车辆、混合动力电动车辆、插电式混合动力电动车辆、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车、电动船舶、储能系统。

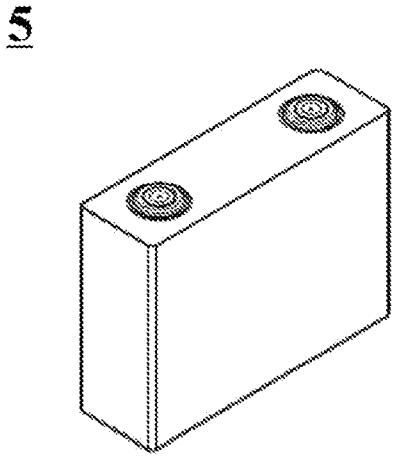


图 1

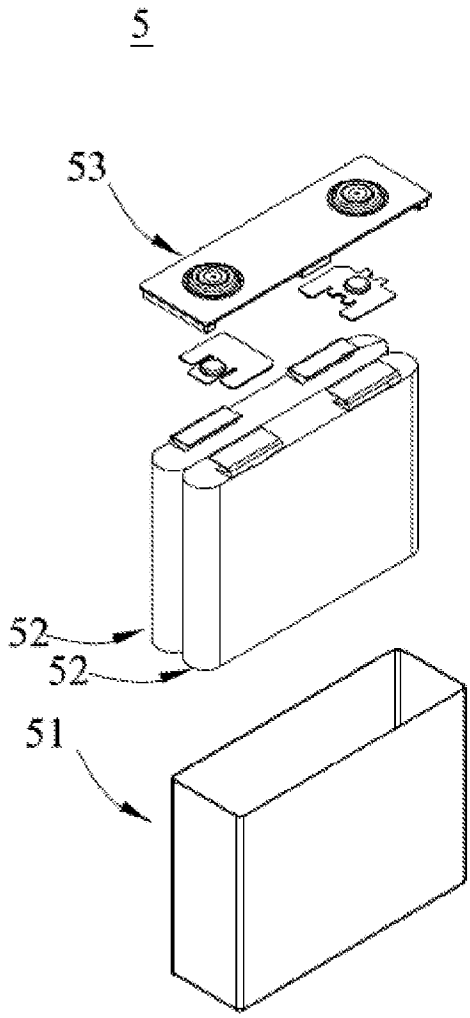


图 2

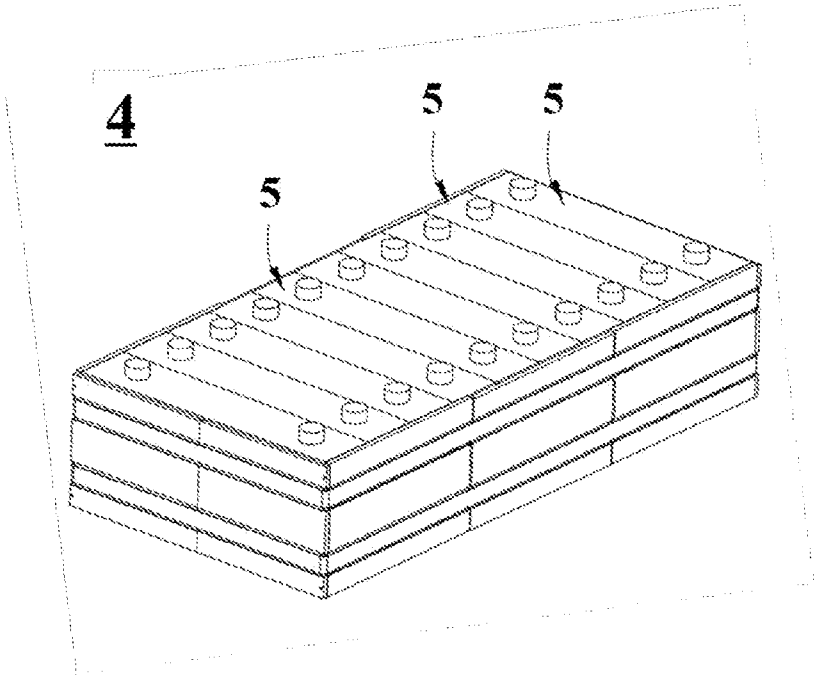


图 3

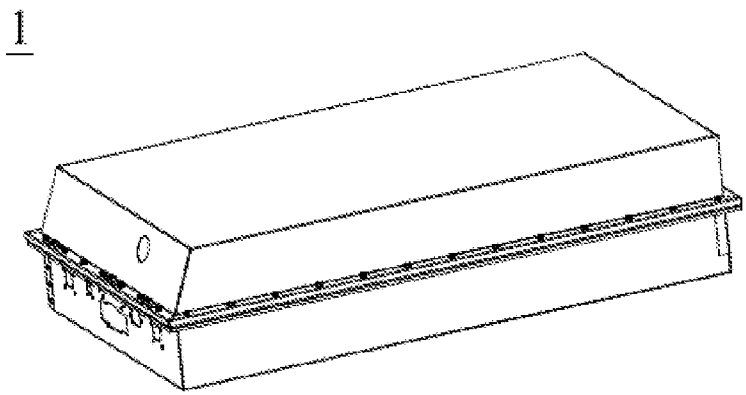


图 4

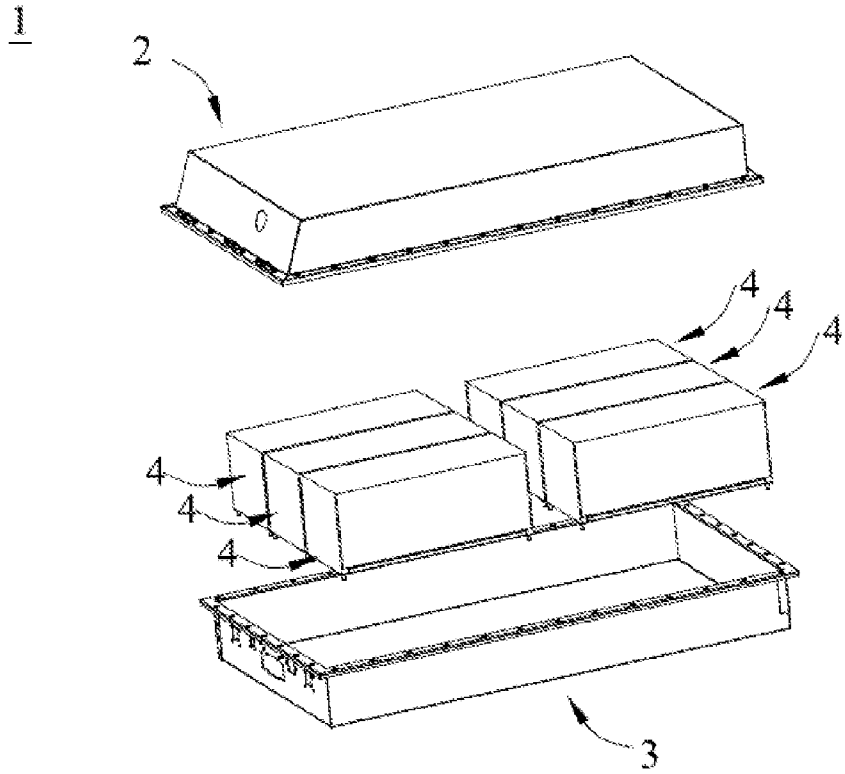


图 5

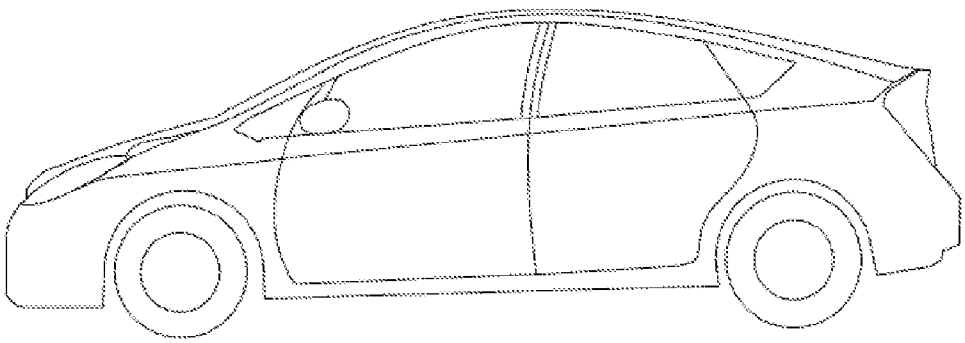


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2020/120305

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, 环, 硅, 氧, 烷, 氟, 醚, electrolyte, additive, +cycl+, +oxa+, silocane, silinane, +fluoro+, +oxy+, +ane, ether

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110767939 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 07 February 2020 (2020-02-07) claims 1-14	1-14
X	CN 110323487 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 11 October 2019 (2019-10-11) description paragraphs 30-33, 69-99, 131-132	1-14
X	CN 109155438 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 04 January 2019 (2019-01-04) description paragraphs 30, 48-58, 93-114, 132, 146-153, 194-236	1-14
A	CN 107293792 A (UNIVERSITY OF NOTTINGHAM NINGBO CHINA) 24 October 2017 (2017-10-24) entire document	1-14
A	KR 20080043992 A (LG CHEMICAL LTD.) 20 May 2008 (2008-05-20) entire document	1-14

☐ 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
10 December 2020	**31 December 2020**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2020/120305

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110767939	A	07 February 2020	None			
CN	110323487	A	11 October 2019	None			
CN	109155438	A	04 January 2019	JP	2018014319	A	25 January 2018
				WO	2018008650	A1	11 January 2018
				KR	20190025707	A	11 March 2019
				US	2019312307	A1	10 October 2019
				EP	3467929	A4	19 February 2020
				JP	6260735	B1	17 January 2018
				EP	3467929	A1	10 April 2019
				KR	2156865	B1	16 September 2020
CN	107293792	A	24 October 2017	None			
KR	20080043992	A	20 May 2008	KR	101179397	B1	04 September 2012

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2020/120305

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，环，硅，氧，烷，氟，醚，electrolyte，additive，+cycl+，+oxa+，silocane，silinane，+fluoro+，+oxy+，+ane，ether

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
PX	CN 110767939 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年 2月 7日 (2020-02-07) 权利要求1-14	1-14
X	CN 110323487 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2019年 10月 11日 (2019-10-11) 说明书第30-33、69-99、131-132段	1-14
X	CN 109155438 A (中央硝子株式会社) 2019年 1月 4日 (2019-01-04) 说明书第30、48-58、93-114、132、146-153、194-236段	1-14
A	CN 107293792 A (宁波诺丁汉大学) 2017年 10月 24日 (2017-10-24) 全文	1-14
A	KR 20080043992 A (LG CHEM. LTD.) 2008年 5月 20日 (2008-05-20) 全文	1-14

☐ 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
2020年 12月 10日	2020年 12月 31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	受权官员 姜峰 电话号码 86-(10)-53961285

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2020/120305

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	110767939	A	2020年 2月 7日	无			
CN	110323487	A	2019年 10月 11日	无			
CN	109155438	A	2019年 1月 4日	JP	2018014319	A	2018年 1月 25日
				WO	2018008650	A1	2018年 1月 11日
				KR	20190025707	A	2019年 3月 11日
				US	2019312307	A1	2019年 10月 10日
				EP	3467929	A4	2020年 2月 19日
				JP	6260735	B1	2018年 1月 17日
				EP	3467929	A1	2019年 4月 10日
				KR	2156865	B1	2020年 9月 16日
CN	107293792	A	2017年 10月 24日	无			
KR	20080043992	A	2008年 5月 20日	KR	101179397	B1	2012年 9月 4日