(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 9 月 16 日 (16.09.2021)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2021/180021 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/079496

(22) 国际申请日: 2021 年 3 月 8 日 (08.03.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202010157537.4 2020年3月9日 (09.03.2020) CN

(71) 申请人: 珠海冠宇电池股份有限公司 (**ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519180 (CN)。

(72) 发明人: **廖波 (LIAO, Bo)**; 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519180 (CN)。 **李素丽 (LI, Suli)**; 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519180 (CN)。 **王海 (WANG, Hai)**; 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519180 (CN)。 **徐延铭 (XU, Yanming)**; 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519180 (CN)。 **李俊义 (LI, Junyi)**; 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道209号, Guangdong 519180 (CN)。

(74) 代理人: 北京同立钧成知识产权代理有限公司 (**LEADER PATENT & TRADEMARK FIRM**); 中国北京市海淀区西直门北大街32号枫蓝国际A座8F-6, Beijing 100082 (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:** ELECTROLYTIC SOLUTION, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) **发明名称**: 一种电解液及其制备方法和应用

(57) **Abstract:** The present invention provides an electrolytic solution, comprising an organic solvent, an electrolyte, and an additive. The additive comprises a first compound represented by formula 1, wherein R_1 is one selected from a single bond, substituted or unsubstituted alkoxy, C1-C6 alkylene, and C2-C6 alkenyl; R_2 and R_3 each are one independently selected from substituted or unsubstituted alkoxy, C1-C6 alkylene, and C2-C6 alkenyl; and R_4 is B or P. The electrolytic solution provided by the present invention contains the first compound, and an N-containing group in the first compound may be combined with a protonic acid in the electrolytic solution. Therefore, the influence of the protonic acid on the electrolytic solution is avoided, and the electrolytic solution has good stability; moreover, the influence of the protonic acid on an electrode material can be avoided, excellent electrodes/electrolytic solution interface films are formed on a positive electrode and a negative electrode, the intercalation/deintercalation of lithium ions on the surfaces of the electrodes is optimized, and the cycle performance of a lithium secondary battery is improved.

(57) **摘要**: 本发明提供一种电解液, 包括有机溶剂、电解质以及添加剂, 所述添加剂包括式1所示的第一化合物, 其中, R_1选自单键、取代或未取代的烷氧基、C1-C6的亚烷基、C2-C6的烯基中的一种, R_2、R_3独立的选自取代或未取代的烷氧基、C1-C6的亚烷基、C2-C6的烯基中的一种, R_4为B或P。由于本发明提供的电解液中含有第一化合物, 第一化合物中的含N的基团可与电解液中的质子酸相结合, 不仅避免了质子酸对电解液的影响, 使得电解液具有较好的稳定性; 还可以避免质子酸对电极材料的影响, 并在正负极形成优异的电极/电解液界面膜, 优化锂离子在电极表面的嵌入/脱出, 提高了锂二次电池的循环性能。

WO 2021/180021 A1

一种电解液及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种电解液及其制备方法和应用，涉及锂二次电池技术领域。

背景技术

自锂二次电池商业化以来，由于其具备能量密度高、循环性能好等突出的特点，已在手机、相机、笔记本电脑等消费类数码产品、汽车、人工智能等领域上得到了广泛的应用。

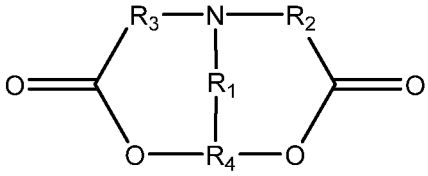
目前商业化的锂二次电池电解液主要是以环状有机化合物和线型有机化合物的混合物作为溶剂、以六氟磷酸锂($LiPF_6$) 作为电解质制备得到。但是，由于六氟磷酸锂热稳定性较差，易发生分解反应并生成 PF_5，而 PF_5 又极易与电解液中的微量杂质反应生成 HF，生成的 HF 不仅会腐蚀电极材料，还会加速电解液中六氟磷酸锂的分解，从而影响锂离子在电池正负极之间的穿梭，使锂二次电池的循环性能难以满足现有的需求。

因此，如何提高提高锂二次电池的循环性能受到了越来越多的关注。

发明内容

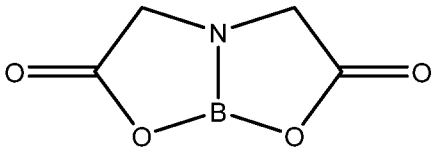
本发明提供一种电解液及其制备方法和应用，主要用于解决电解液导致的锂二次电池循环性能不佳的问题。

本发明第一方面提供了一种电解液，包括有机溶剂、电解质以及添加剂，所述添加剂包括式 1 所示的第一化合物，其中，R_1 选自单键、取代或未取代的烷氧基、C1-C6 的亚烷基、C2-C6 的烯基中的一种，R_2、R_3 独立的选自取代或未取代的烷氧基、C1-C6 的亚烷基、C2-C6 的烯基中的一种，R_4 为 B 或 P，

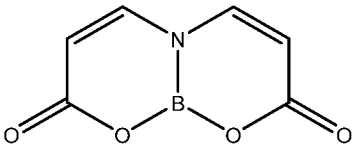


式 1。

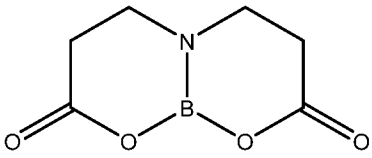
进一步地，所述第一化合物为式 1-1、式 1-2、式 1-3、式 1-4 所示化合物中的至少一种，



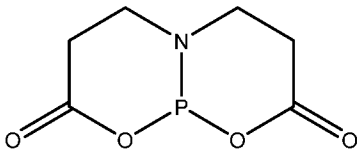
式 1-1



式 1-2



式 1-3



式 1-4。

进一步地，所述添加剂还包括第二化合物，所述第二化合物为腈类化合物、含硫化合物、磷酸酯化合物、硼酸酯化合物、锂盐类化合物、碳酸酯化合物中的一种或多种。

进一步地，所述腈类化合物为丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈、葵二腈、十八烷二腈、甘油三腈、乙二醇双(丙腈)醚、富马酸二腈、乙氧基五氟磷腈、1,3,6-己烷三腈中的一种或多种；

和/或，所述含硫化合物为 1,3-丙烷磺酸内酯、1,3-丙烯磺酸内酯、硫酸乙烯酯、硫酸亚乙烯酯中的一种或多种；

和/或，所述磷酸酯化合物为三（三甲基硅）磷酸酯、磷酸三烯丙基酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯中的一种或多种；

和/或，所述硼酸酯化合物为三（三甲基硅）硼酸酯、硼酸三甲酯中的一种或多种；

和/或，所述锂盐类化合物为二氟磷酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、二氟双草酸磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、双草酸硼酸锂中的一种或多种；

和/或，所述碳酸酯化合物为碳酸亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯中的一种或多种。

进一步地，所述第一化合物的质量为所述电解液质量的 0.1-10%。

进一步地，所述第一化合物的质量为所述电解液质量的 0.2-2%。

进一步地，所述第二化合物的质量为所述电解液质量的 0.1-20%。

进一步地，所述第二化合物的质量为所述电解液质量的 1-6%。

本发明第二方面提供了一种上述任一所述的电解液的制备方法，将添加

剂、电解质、有机溶剂混合得到所述电解液。

本发明第三方面提供了一种锂二次电池，包括上述任一所述的电解液。

本发明的实施，至少具有以下优势：

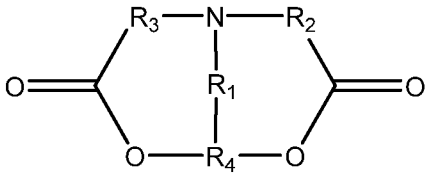
1、根据本发明提供的电解液，由于其电解液中含有第一化合物，第一化合物中的含 N 的基团可与电解液中的质子酸相结合，不仅避免了质子酸对电解液的影响，使得电解液具有较好的稳定性；还可以避免质子酸对电极材料的影响，并在正负极形成优异的电极/电解液界面膜，优化锂离子在电极表面的嵌入/脱出，提高了锂二次电池的循环性能。

2、本发明提供的电解液中所使用的第一化合物结构简单，并且均可通过市场购买得到，制备工艺简单便捷。

具体实施方式

为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明的实施例，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

本发明第一方面提供了一种电解液，包括有机溶剂、电解质以及添加剂，所述添加剂包括式 1 所示的第一化合物，其中，R_1 选自单键、取代或未取代的烷氧基、C1-C6 的亚烷基、C2-C6 的烯基中的一种，R_2、R_3 独立的选自取代或未取代的烷氧基、C1-C6 的亚烷基、C2-C6 的烯基中的一种，R_4 为 B 或 P，



式 1。

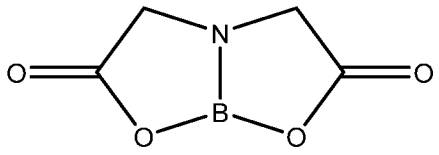
本发明提供了一种电解液，通过在现有的电解液基础上，加入添加剂，具体地，所述添加剂包括式 1 所示的第一化合物，R_1 选自单键、取代或未取

代的烷氧基、C1-C6 的亚烷基、C2-C6 的烯基中的一种，R_2、R_3 独立的选自取代或未取代的烷氧基、C1-C6 的亚烷基、C2-C6 的烯基中的一种，R_4 为 B 或 P，其中，当式 1 中的 R_1 为单键时，N 和 R_4 直接连接。上述取代的烷氧基、C1-C6 的亚烷基、C2-C6 的烯基中，取代基可以为苯基、氟、腈基、磷酸酯基。

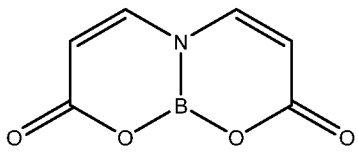
本发明的亚烷基是指通式为 C_nH_{2n} 的直链或支链的饱和烃基基团，例如可以是-CH_2-、-CH_2CH_2-、-CH（CH_3）-CH_2-等；烯基是指含有双键的烯烃基团，例如可以是-CH=CH-、-CH=CH-CH_2-、-CH=CH-CH=CH-等；烷氧基是结构为-OR-的含氧原子的基团，例如-O-CH_2-、-O-CH_2-CH_2-等。

在制备时，本领域技术人员可依据现有技术进行电解液的制备，例如将现有的电解质、有机溶剂与本发明提供的添加剂混合即可。根据本发明提供的电解液，由于电解液中含有第一化合物，第一化合物中的含 N 的基团可与电解液中的质子酸相结合，不仅避免了质子酸对电解液的影响，使得电解液具有较好的稳定性；还可以避免质子酸对电极材料的影响，并在正负极形成优异的电极/电解液界面膜，优化锂离子在电极表面的嵌入/脱出，提高了锂二次电池的循环性能。此外，本发明提供的电解液中所使用的第一化合物结构简单，并且均可通过市场购买得到，制备工艺简单便捷。

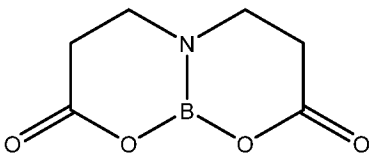
在一种实施方式中，所述第一化合物为式 1-1、式 1-2、式 1-3、式 1-4 所示化合物中至少一种，



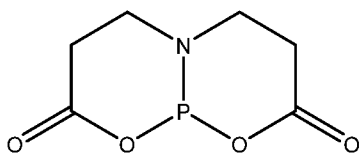
式 1-1



式 1-2



式 1-3



式 1-4。

具体地，式 1-1 所示的化合物中，R_1 为单键、R_2、R_3 均为亚甲基、R_4 为 B；式 1-2 所示的化合物中，R_1 为单键、R_2、R_3 均为亚乙烯基、R_4 为 B；式 1-3 所示的化合物中，R_1 为单键，R_2、R_3 均为亚乙基、R_4 选自 B；式 1-4 所示的化合物中，R_1 为单键，R_2、R_3 均为亚乙基、R_4 为 P。

进一步地，发明人发现，在上述第一化合物的基础上，当所述添加剂还

包括第二化合物时，可以进一步提高电极/电解液界面膜的稳定性，从而进一步提高锂二次电池的循环性能，即添加剂包括式 1 所示的第一化合物和第二化合物。具体地，所述第二化合物为腈类化合物、含硫化合物、磷酸酯化合物、硼酸酯化合物、锂盐类化合物、碳酸酯化合物中的一种或多种。

当本发明的第二化合物选自上述多种类型的化合物中的两种及以上时，本发明不限制各类化合物之间的比例。

进一步地，所述腈类化合物为丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈、葵二腈、十八烷二腈、甘油三腈、乙二醇双(丙腈)醚、富马酸二腈、乙氧基五氟磷腈、1,3,6-己烷三腈中的一种或多种；

和/或，所述含硫化合物为 1,3-丙烷磺酸内酯、1,3-丙烯磺酸内酯、硫酸乙烯酯、硫酸亚乙烯酯中的一种或多种；

和/或，所述磷酸酯化合物为三（三甲基硅）磷酸酯、磷酸三烯丙基酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯中的一种或多种；

和/或，所述硼酸酯化合物为三（三甲基硅）硼酸酯、硼酸三甲酯中的一种或多种；

和/或，所述锂盐类化合物为二氟磷酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、二氟双草酸磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、双草酸硼酸锂中的一种或多种；

和/或，所述碳酸酯化合物为碳酸亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯中的一种或多种。

当本发明的第二化合物选自上述某一类化合物中的两种及以上时，本发明不限制各化合物之间的比例。

在本发明具体实施过程中，通过合理控制电解液中第一化合物的加入量，有利于进一步提高锂二次电池的循环性能。具体地，所述第一化合物的质量为所述电解液质量的 0.1-10%。

发明人进一步研究发现，随着第一化合物的用量在一定范围内增加，锂二次电池的循环性能都先呈递增、后基本保持不变，最后出现轻微下降的趋势，因此出于经济以及性能优异最大化的考虑，将电解液中第一化合物的质量含量控制在 0.2-2%。

此外，当所述第二化合物的质量为所述电解液质量的 0.1-20%时，第二化

合物与第一化合物的协同作用更加显著。

进一步地，同样出于经济以及性能优异最大化的考虑，控制所述第二化合物的质量为所述电解液质量的 1-6%。

在本发明提供的上述添加剂的基础上，电解液中的有机溶剂和电解质均可依据现有技术进行选择。

其中，有机溶剂可以包括目前锂二次电池电解液中常用的有机溶剂中的一种或多种，例如环状有机溶剂和线型有机溶剂。其中，环状有机溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、γ-丁内酯和 γ-戊内酯等中的一种或多种；线型有机溶剂选自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、1,1,2,3-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚等中的一种或多种。

当电解液中的有机溶剂包括上述化合物中的两种或两种以上时，本发明不特别限定各化合物之间的比例。

有机溶剂占电解液的质量比也可依据本领域常规技术进行选择，本发明对此不做限制，例如，有机溶剂的质量为电解液质量的 60-88%。

电解质可以包括目前锂二次电池电解液中常用的锂盐，例如二氟磷酸锂（$LiPF_2O_2$）、二氟双草酸磷酸锂（LiDFOP）、六氟磷酸锂（$LiPF_6$）、双氟磺酰亚胺锂（LiFSI）、二氟草酸硼酸锂（LiDFOB）、双（三氟甲基磺酰）亚胺锂（LiTFSI）和双草酸硼酸锂（LiBOB）中的一种或多种。

当电解液中的锂盐包括上述化合物中的两种或两种以上时，本发明不特别限定各化合物之间的比例。

锂盐占电解液的质量比同样依据本领域常规技术进行选择，本发明对此不做限制，例如，锂盐的质量为电解液质量的 8-25%。

综上所述，根据本发明提供的电解液，由于电解液中含有第一化合物，第一化合物中的含 N 的基团可与电解液中的质子酸相结合，不仅避免了质子酸对电解液的影响，使得电解液具有较好的稳定性；还可以避免质子酸对电极材料的影响，并在正负极形成优异的电极/电解液界面膜，优化锂离子在电极表面的嵌入/脱出，提高了锂二次电池的循环性能。

本发明第二方面提供了一种上述任一所述的电解液的制备方法，将添加剂、电解质、有机溶剂混合得到所述电解液。

本发明第二方面提供了一种电解液的制备方法，可采用常规电解液制备得到，即将本发明提供的添加剂、常规电解质和有机溶剂混合即可得到该电解液，其中，添加剂的选择和质量比如前所述，电解质和有机溶剂可依据现有技术选择制备。根据本发明提供的制备方法得到的电解液，由于电解液中含有第一化合物，第一化合物中的含 N 的基团可与电解液中的质子酸相结合，不仅避免了质子酸对电解液的影响，使得电解液具有较好的稳定性；还可以避免质子酸对电极材料的影响，并在正负极形成优异的电极/电解液界面膜，优化锂离子在电极表面的嵌入/脱出，提高了锂二次电池的循环性能。

本发明第三方面提供了一种锂二次电池，包括上述任一所述的电解液。

本发明第三方面提供了一种锂二次电池，在本发明提供的电解液基础上，本领域技术人员可采用常规技术手段制备得到锂二次电池。例如，将正极、隔膜和负极按顺序叠好，使隔膜处于正负极之间以起到隔离的作用，然后进行卷绕得到裸电芯，并将裸电芯置于外包装壳中，干燥后，注入本发明提供的电解液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，制备得到锂二次电池。

其中，正极包括正极集流体层和设置在正极集流体层表面的正极膜片，正极膜片由正极活性物质形成。具体地，可以将至少一种正极活性物质与导电剂和粘结剂散在适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中，充分搅拌混合形成均匀的正极浆料，并将正极浆料均匀涂覆在正极集流体层上，经过烘干、辊压和分切，得到正极。

正极活性物质可以选自现有的锂与钴、锰、镍及其组合的金属复合氧化物中的一种或两种以上。例如，复合氧化物包括钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、镍钴锰三元材料、镍钴铝三元材料、磷酸铁锂(LFP)、镍锰酸锂、富锂锰基材料等。

正极集流体层的材料可以为铝箔、镍箔中的一种或两种以上。

导电剂可以选自炭黑、乙炔黑、石墨烯、科琴黑、碳纤维中的一种或两种以上。

粘结剂可以选自聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯中的一种或两种以上。

负极包括负极集流体层和设置在负极集流体层表面的负极膜片，负极膜片由负极活性物质形成。具体地，可以将负极活性物质与导电剂、粘结剂分散在适量的去离子水中，充分搅拌混合形成均匀的负极浆料；将负极浆料均匀涂覆在负极集流体层上，经过烘干、辊压和分切，得到负极片。

负极活性物质可选自现有含碳的材料中的一种或两种以上，例如人造石墨、硬炭、软炭等。

负极集流体层的材料可以为铜箔、泡沫镍、泡沫铜中的一种或两种以上。

导电剂可以选自天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、石墨烯中的一种或两种以上。

粘结剂可以选自羧甲基纤维素、丁苯橡胶、聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、聚氟乙烯、含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺酰亚胺、聚乙烯醇、聚丙烯酸钠、中的一种或两种以上。

隔膜可选自现有的隔膜材料中的一种，例如聚丙烯隔膜（PP）、聚乙烯隔膜（PE）、聚偏二氟乙烯隔膜等。

本发明并不严格限定上述正极、负极以及隔膜的材料选择，可以是目前锂二次电池中常用的材料，并不限于上述材料。

综上，根据本发明提供的锂二次电池，由于电解液中含有第一化合物，第一化合物中的含 N 的基团可与电解液中的质子酸相结合，不仅避免了质子酸对电解液的影响，使得电解液具有较好的稳定性；还可以避免质子酸对电极材料的影响，并在正负极形成优异的电极/电解液界面膜，优化锂离子在电极表面的嵌入/脱出，因此该锂二次电池具备良好的循环性能。

以下，通过具体实施例对本发明的电解液和锂二次电池进行详细的介绍。本发明各实施例中所使用的第一化合物均购自阿拉丁，第二化合物均购自梯希爱（上海）化成工业发展有限公司。

实施例 1

本实施例提供的电解液包括 84%有机溶剂、12%$LiPF_6$、1%式 1-1 所示的第一化合物以及 3%甘油三腈，并将上述成分混合后得到电解液，其中有机溶

剂由体积比为 3:5:2 的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯混合得到。

在本实施例提供的电解液基础上，采用常规工艺将正极、隔膜和负极按顺序叠好，然后进行卷绕得到裸电芯，并将裸电芯置于外包装壳中，干燥后，注入本实施例提供的电解液，再经过真空封装、静置、化成、整形等工序，制备得到锂二次电池 C1。

其中正极的制备方法为：

将钴酸锂、乙炔黑导电剂以及 PVDF 粘结剂分散在适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中，充分搅拌混合形成均匀的正极浆料；将正极浆料均匀涂覆在正极集流体层上，经过烘干、辊压和分切，得到正极。

负极的制备方法为：

将石墨、乙炔黑导电剂以及 SBR 和 CMC 粘结剂分散在适量的去离子水中，充分搅拌混合形成均匀的负极浆料；将负极浆料均匀涂覆在负极集流体层上，经过烘干、辊压和分切，得到负极。

隔膜采用聚丙烯隔膜（PP）。

实施例 2

本实施例提供的电解液包括 86.5%有机溶剂、12%$LiPF_6$ 以及 1.5%式 1-1 所示的第一化合物，并将上述成分混合后得到电解液，其中有机溶剂由体积比为 3:5:2 的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯混合得到。

将本实施例提供的电解液结合实施例 1 提供的锂二次电池的制备方法制备得到锂二次电池 C2。

实施例 3

本实施例提供的电解液包括 87.9%有机溶剂、12%$LiPF_6$ 以及 0.1%式 1-1 所示的第一化合物，并将上述成分混合后得到电解液，其中有机溶剂由体积比为 3:5:2 的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯混合得到。

将本实施例提供的电解液结合实施例 1 提供的锂二次电池的制备方法制备得到锂二次电池 C3。

实施例 4

本实施例提供的电解液包括 80%有机溶剂、12%$LiPF_6$ 以及 8%式 1-1 所示的第一化合物，并将上述成分混合后得到电解液，其中有机溶剂由体积比为 3:5:2 的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯混合得到。

将本实施例提供的电解液结合实施例 1 提供的锂二次电池的制备方法制备得到锂二次电池 C4。

实施例 5

本实施例提供的电解液包括 84%有机溶剂、12%$LiPF_6$、1%式 1-2 所示的第一化合物以及 3%甘油三腈，并将上述成分混合后得到电解液，其中有机溶剂由体积比为 3:5:2 的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯混合得到。

将本实施例提供的电解液结合实施例 1 提供的锂二次电池的制备方法制备得到锂二次电池 C5。

实施例 6

本实施例提供的电解液包括 84%有机溶剂、12%$LiPF_6$、3%式 1-3 所示的第一化合物以及 1%二氟双草酸磷酸锂，并将上述成分混合后得到电解液，其中有机溶剂由体积比为 3:5:2 的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯混合得到。

将本实施例提供的电解液结合实施例 1 提供的锂二次电池的制备方法制备得到锂二次电池 C6。

实施例 7

本实施例提供的电解液包括 84%有机溶剂、12%$LiPF_6$、0.5%式 1-3 所示的第一化合物、0.5%式 1-4 所示的第一化合物以及 3%三（三甲基硅）磷酸酯，并将上述成分混合后得到电解液，其中有机溶剂由体积比为 3:5:2 的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯混合得到。

将本实施例提供的电解液结合实施例 1 提供的锂二次电池的制备方法制备得到锂二次电池 C7。

对比例 1

本对比例提供的电解液包括88%有机溶剂、12%$LiPF_6$，并将其混合后得到电解液，其中有机溶剂由体积比为3:5:2的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯混合得到。

将本对比例提供的电解液结合实施例1相同的锂二次电池制备方法，制备得到锂二次电池D1。

对比例2

本对比例提供的电解液包括85%有机溶剂、12%$LiPF_6$以及3%甘油三腈，并将上述成分混合后得到电解液，其中有机溶剂由体积比为3:5:2的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯混合得到。

将本对比例提供的电解液结合实施例1相同的锂二次电池制备方法，制备得到锂二次电池D2。

对比例3

本对比例提供的电解液包括77%有机溶剂、12%$LiPF_6$、8%碳酸亚乙烯酯以及3%甘油三腈，并将上述成分混合后得到电解液，其中有机溶剂由体积比为3:5:2的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯混合得到。

将本对比例提供的电解液结合实施例1相同的锂二次电池制备方法，制备得到锂二次电池D3。

本发明对实施例1-7、对比例1-3提供的电解液以及锂二次电池进行性能测试，具体阐述如下：

1、电解液存储测试

将电解液放置在铝瓶中密封，铝瓶用铝塑膜真空封装，随后置于55度恒温箱中储存6天后取样测试其酸度，测试结果见表1。

2、锂二次电池高温循环测试

把锂二次电池搁置在45℃条件下，在2.8-4.4V的充放电压区间下使用1C电流进行充放电循环，记录初始容量为Q，循环400周后的容量为Q2，由如下公式计算其高温循环的容量保持率，测试结果见表1。

容量保持率（%）=Q2/Q×100。

表 1 实施例 1-7、对比例 1-3 提供的电解液以及锂二次电池的性能测试结果

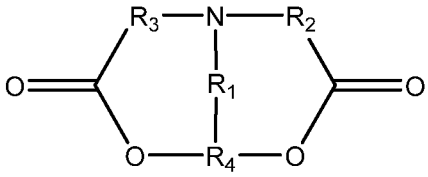
样品	酸度	容量保持率
实施例 1	21.67	96.5%
实施例 2	23.57	94.7%
实施例 3	24.52	93.1%
实施例 4	24.14	93.5%
实施例 5	27.34	95.27
实施例 6	28.42	91.23
实施例 7	20.48	90.06
对比例 1	89.47	65.7%
对比例 2	70.93	69.2%
对比例 3	59.07	69.4%

由表 1 可知：实施例 1-7 提供的电解液的酸度明显低于对比例 1-3 中的酸度，并且使用该电解液制备得到的锂二次电池 C1-C7 的容量保持率也得到了显著的提升，因此，本发明提供的电解液具有良好的稳定性，并且使用该电解液可显著地提高锂二次电池的循环性能。

最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

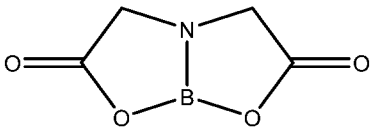
权 利 要 求 书

1、一种电解液，包括有机溶剂和电解质，其特征在于，所述电解液还包括添加剂，所述添加剂包括式 1 所示的第一化合物，其中，R_1 选自单键、取代或未取代的烷氧基、C1-C6 的亚烷基、C2-C6 的烯基中的一种，R_2、R_3 独立的选自取代或未取代的烷氧基、C1-C6 的亚烷基、C2-C6 的烯基中的一种，R_4 为 B 或 P，

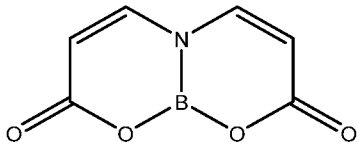


式 1。

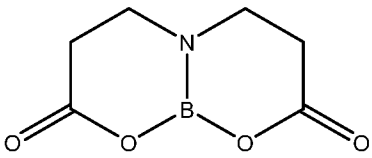
2、根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述第一化合物为式 1-1、式 1-2、式 1-3、式 1-4 所示化合物中的至少一种，



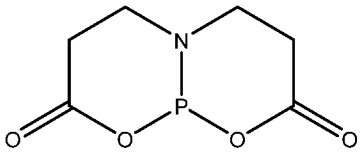
式 1-1



式 1-2



式 1-3



式 1-4。

3、根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述添加剂还包括第二化合物，所述第二化合物为腈类化合物、含硫化合物、磷酸酯化合物、硼酸酯化合物、锂盐类化合物、碳酸酯化合物中的一种或多种。

4、根据权利要求 3 所述的电解液，其特征在于，所述腈类化合物为丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈、葵二腈、十八烷二腈、甘油三腈、乙二醇双(丙腈)醚、富马酸二腈、乙氧基五氟磷腈、1,3,6-己烷三腈中的一种或多种；

和/或，所述含硫化合物为 1,3-丙烷磺酸内酯、1,3-丙烯磺酸内酯、硫酸乙烯酯、硫酸亚乙烯酯中的一种或多种；

和/或，所述磷酸酯化合物为三（三甲基硅）磷酸酯、磷酸三烯丙基酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯中的一种或多种；

和/或，所述硼酸酯化合物为三（三甲基硅）硼酸酯、硼酸三甲酯中的一

种或多种；

和/或，所述锂盐类化合物为二氟磷酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、二氟双草酸磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、双草酸硼酸锂中的一种或多种；

和/或，所述碳酸酯化合物为碳酸亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯中的一种或多种。

5、根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述第一化合物的质量为所述电解液质量的 0.1-10%。

6、根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述第一化合物的质量为所述电解液质量的 0.2-2%。

7、根据权利要求 3 所述的电解液，其特征在于，所述第二化合物的质量为所述电解液质量的 0.1-20%。

8、根据权利要求 3 所述的电解液，其特征在于，所述第二化合物的质量为所述电解液质量的 1-6%。

9、一种根据权利要求 1-8 任一项所述的电解液的制备方法，其特征在于，将添加剂、电解质、有机溶剂混合得到所述电解液。

10、一种锂二次电池，其特征在于，包括权利要求 1-8 任一项所述的电解液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2021/079496

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)

CNABS; CNTXT; VEN; EPTXT; USTXT; WOTXT; CNKI; STN: 电池, 电解液, 硼, 磷, 酯, 环, battery, electrolyte, boron, phosphor, ester, cyclic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 111244549 A (ZHUHAI GUANYU BATTERY CO., LTD.) 05 June 2020 (2020-06-05) description paragraphs 5-117	1-10
X	CN 105074995 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 18 November 2015 (2015-11-18) description, paragraphs 9-33, 94-122	1-2, 9-10
Y	CN 105074995 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 18 November 2015 (2015-11-18) description, paragraphs 9-33, 94-122	3-8
X	CN 107851846 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. et al.) 27 March 2018 (2018-03-27) description, paragraphs 39-133	1-2, 9-10
Y	CN 107851846 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. et al.) 27 March 2018 (2018-03-27) description paragraphs 39-133	3-8
X	CN 102629696 A (TAIWAN HOPAX CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 08 August 2012 (2012-08-08) description, paragraphs 60-90	1-2, 9-10
Y	CN 102629696 A (TAIWAN HOPAX CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 08 August 2012 (2012-08-08) description paragraphs 60-90	3-8

☑ 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
25 May 2021	**09 June 2021**
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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 110828893 A (ZHANGJIAGANG GUOTAI-HUARONG NEW CHEMICAL MATERIALS CO., LTD.) 21 February 2020 (2020-02-21) description paragraphs 3-38	3-8
Y	CN 106785034 A (SHENZHEN OPTIMUM BATTERY CO. LTD.) 31 May 2017 (2017-05-31) description paragraphs 3-38	3-8
A	US 2014065476 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 06 March 2014 (2014-03-06) entire document	1-10
A	CN 105359324 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 24 February 2016 (2016-02-24) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2021/079496

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 111244549 A	05 June 2020	None	
CN 105074995 A	18 November 2015	JP WO2015025882 A1	02 March 2017
		JP 6360831 B2	18 July 2018
		US 2016013516 A1	14 January 2016
		EP 3038200 B1	16 January 2019
		CN 105074995 B	02 January 2018
		US 9728810 B2	08 August 2017
		CN 105789688 A	20 July 2016
		WO 2015025882 A1	26 February 2015
		CN 105789688 B	19 May 2020
		EP 3038200 A1	29 June 2016
CN 107851846 A	27 March 2018	KR 20180041113 A	23 April 2018
		EP 3346539 A1	11 July 2018
		TW 201719959 A	01 June 2017
		WO 2017038816 A1	09 March 2017
		JP WO2017038816 A1	14 June 2018
		US 2018198160 A1	12 July 2018
CN 102629696 A	08 August 2012	JP 2012160446 A	23 August 2012
		KR 20150005492 A	14 January 2015
		US 10141601 B2	27 November 2018
		KR 101546251 B1	20 August 2015
		CN 102629696 B	10 December 2014
		JP 2014067733 A	17 April 2014
		US 2016218389 A1	28 July 2016
		EP 2482374 B1	19 November 2014
		TW 201234695 A	16 August 2012
		TW I497792 B	21 August 2015
		JP 5801911 B2	28 October 2015
		JP 5639093 B2	10 December 2014
		KR 20150020231 A	25 February 2015
		EP 2482374 A1	01 August 2012
		KR 20120089197 A	09 August 2012
		US 2012196158 A1	02 August 2012
		US 9343776 B2	17 May 2016
CN 110828893 A	21 February 2020	None	
CN 106785034 A	31 May 2017	None	
US 2014065476 A1	06 March 2014	KR 20140032069 A	14 March 2014
CN 105359324 A	24 February 2016	KR 102100244 B1	13 April 2020
		US 2017033403 A1	02 February 2017
		WO 2015093885 A1	25 June 2015
		CN 105359324 B	29 September 2017
		KR 20150072046 A	29 June 2015
		US 10243235 B2	26 March 2019

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2021/079496

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））

CNABS;CNTXT;VEN;EPTXT;USTXT;WOTXT;CNKI;STN:电池，电解液，硼，磷，酯，环，battery, electrolyte, boron, phosphor, ester, cyclic

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 111244549 A (珠海冠宇电池有限公司) 2020年 6月 5日 (2020-06-05) 说明书第5-117段	1-10
X	CN 105074995 A (积水化学工业株式会社) 2015年 11月 18日 (2015-11-18) 说明书第9-33，94-122段	1-2，9-10
Y	CN 105074995 A (积水化学工业株式会社) 2015年 11月 18日 (2015-11-18) 说明书第9-33，94-122段	3-8
X	CN 107851846 A (积水化学工业株式会社 等) 2018年 3月 27日 (2018-03-27) 说明书第39-133段	1-2，9-10
Y	CN 107851846 A (积水化学工业株式会社 等) 2018年 3月 27日 (2018-03-27) 说明书第39-133段	3-8
X	CN 102629696 A (聚和国际股份有限公司) 2012年 8月 8日 (2012-08-08) 说明书第60-90段	1-2，9-10
Y	CN 102629696 A (聚和国际股份有限公司) 2012年 8月 8日 (2012-08-08) 说明书第60-90段	3-8

☑ 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
2021年 5月 25日	2021年 6月 9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 马文静 电话号码 86-(20)-28958924

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
Y	CN 110828893 A (张家港市国泰华荣化工新材料有限公司) 2020年 2月 21日 (2020-02-21) 说明书第3-38段	3-8
Y	CN 106785034 A (深圳市沃特玛电池有限公司) 2017年 5月 31日 (2017-05-31) 说明书第3-38段	3-8
A	US 2014065476 A1 (SAMSUNG SDI CO LTD) 2014年 3月 6日 (2014-03-06) 全文	1-10
A	CN 105359324 A (SK新技术株式会社) 2016年 2月 24日 (2016-02-24) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2021/079496

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	111244549	A	2020年 6月 5日	无			
CN	105074995	A	2015年 11月 18日	JP	WO2015025882	A1	2017年 3月 2日
				JP	6360831	B2	2018年 7月 18日
				US	2016013516	A1	2016年 1月 14日
				EP	3038200	B1	2019年 1月 16日
				CN	105074995	B	2018年 1月 2日
				US	9728810	B2	2017年 8月 8日
				CN	105789688	A	2016年 7月 20日
				WO	2015025882	A1	2015年 2月 26日
				CN	105789688	B	2020年 5月 19日
				EP	3038200	A1	2016年 6月 29日
CN	107851846	A	2018年 3月 27日	KR	20180041113	A	2018年 4月 23日
				EP	3346539	A1	2018年 7月 11日
				TW	201719959	A	2017年 6月 1日
				WO	2017038816	A1	2017年 3月 9日
				JP	WO2017038816	A1	2018年 6月 14日
				US	2018198160	A1	2018年 7月 12日
CN	102629696	A	2012年 8月 8日	JP	2012160446	A	2012年 8月 23日
				KR	20150005492	A	2015年 1月 14日
				US	10141601	B2	2018年 11月 27日
				KR	101546251	B1	2015年 8月 20日
				CN	102629696	B	2014年 12月 10日
				JP	2014067733	A	2014年 4月 17日
				US	2016218389	A1	2016年 7月 28日
				EP	2482374	B1	2014年 11月 19日
				TW	201234695	A	2012年 8月 16日
				TW	I497792	B	2015年 8月 21日
				JP	5801911	B2	2015年 10月 28日
				JP	5639093	B2	2014年 12月 10日
				KR	20150020231	A	2015年 2月 25日
				EP	2482374	A1	2012年 8月 1日
				KR	20120089197	A	2012年 8月 9日
				US	2012196158	A1	2012年 8月 2日
				US	9343776	B2	2016年 5月 17日
CN	110828893	A	2020年 2月 21日	无			
CN	106785034	A	2017年 5月 31日	无			
US	2014065476	A1	2014年 3月 6日	KR	20140032069	A	2014年 3月 14日
CN	105359324	A	2016年 2月 24日	KR	102100244	B1	2020年 4月 13日
				US	2017033403	A1	2017年 2月 2日
				WO	2015093885	A1	2015年 6月 25日
				CN	105359324	B	2017年 9月 29日
				KR	20150072046	A	2015年 6月 29日
				US	10243235	B2	2019年 3月 26日