

(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
2017年8月3日 (03.08.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/128989 A1

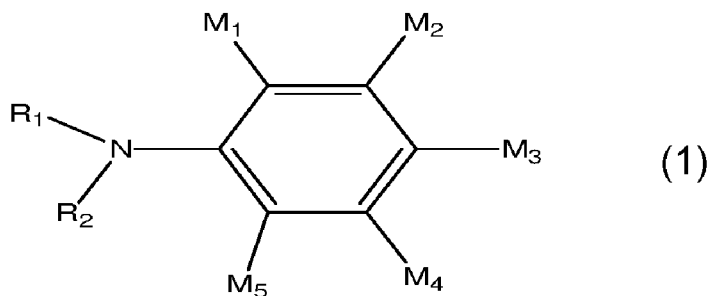
- (51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/071365
- (22) 国际申请日: 2017年1月17日 (17.01.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610067193.1 2016年1月29日 (29.01.2016) CN
- (71) 申请人: 比亚迪股份有限公司 (BYD COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。
- (72) 发明人: 乔飞燕 (QIAO, Feiyan); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。 王圣 (WANG, Sheng); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。
- (74) 代理人: 北京清亦华知识产权代理事务所(普通合伙) (TSINGYIHUA INTELLECTUAL PROPERTY LLC); 中国北京市海淀区清华园清华大学照澜院商业楼301室, Beijing 100084 (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, 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))。

(54) Title: ELECTROLYTIC SOLUTION, POSITIVE ELECTRODE, AND LITHIUM-ION BATTERY CONTAINING THE ELECTROLYTIC SOLUTION AND/OR THE POSITIVE ELECTRODE

(54) 发明名称: 电解液、正极和含有该电解液和/或正极的锂离子电池



(57) Abstract: Provided are an electrolytic solution, a positive electrode, and a lithium-ion battery containing the electrolytic solution and/or the positive electrode. The electrolytic solution comprises a lithium salt, an electrolyte solvent, and an additive, wherein the additive is an aniline compound or a derivative thereof, R₁ and R₂ are respectively and independently selected from at least one of -H, -(CH₂)_{n1}CH₃, and -(CH₂)_{n2}CH₃, where 0 ≤ n₁ ≤ 3, 0 ≤ n₂ ≤ 3; M₁-M₅ are respectively and independently selected from at least one of -H, -F, -Cl, -Br, -(CH₂)_{n3}CH₃, and R₃-S-R₄, where 0 ≤ n₃ ≤ 3, and at least one of M₁-M₅ is selected from a thioether group R₃-S-R₄, where R₃ is selected from -(CH₂)_{n4}-, 0 ≤ n₄ ≤ 1, and R₄ is selected from one or two of an aniline group or -(CH₂)_{n5}CF₃, where 0 ≤ n₅ ≤ 3. By adopting the aniline compound having the structure as expressed by Formula 1 or a derivative thereof as an additive specific to the invention, the positive electrode can be protected from being damaged, and the electrolyte solvent can be protected from being oxidized and decomposed by a high voltage, thereby increasing a service life of a battery under a high voltage.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2017/128989 A1

提供了电解液、正极和含有该电解液和/或正极的锂离子电池，其中电解液包括锂盐、电解液溶剂和添加剂，所述添加剂为式 1 所示结构的苯胺类化合物或其衍生物，其中， R_1 和 R_2 分别独立地选自 $-H$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ 、 $-(CH_2)_nCF_3$ 中的至少一种，其中 $0 \leq n_1 \leq 3$ ， $0 \leq n_2 \leq 3$ ； M_1 - M_5 分别独立地选自 $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ 、 R_3-S-R_4 中的至少一种，其中 $0 \leq n_3 \leq 3$ ，并且 M_1 - M_5 中的至少一个选自硫醚 R_3-S-R_4 基团，其中 R_3 选自 $-(CH_2)_n$ ，其中 $0 \leq n_4 \leq 1$ ， R_4 选自苯胺基团、 $-(CH_2)_nCF_3$ 中的一种或两种，其中 $0 \leq n_5 \leq 3$ 。通过采用式 1 所示结构的苯胺类化合物或其衍生物作为本发明特定的添加剂，可以保护正极不被损坏，同时也保护电解液溶剂在高电位下不被氧化分解，进而延长电池在高电压下的寿命。

电解液、正极和含有该电解液和/或正极的锂离子电池

优先权信息

本申请请求 2016 年 01 月 29 日向中国国家知识产权局提交的、专利申请号为
5 201610067193.1 的专利申请的优先权和权益，并且通过参照将其全文并入此处。

技术领域

本发明属于锂离子电池领域，尤其涉及电解液、正极和含有该电解液和/或正极的锂离子
10 子电池。

10

背景技术

自 20 世纪 90 年代至今，锂离子二次电池从诞生达到了迅速的发展。一般来说，电解
液的锂离子电池包括壳体和容纳于壳体内的电芯、电解液，电芯包括正极、负极和介于正
极与负极之间的隔膜。在充电过程中，锂离子从正极通过电解液迁移至负极，而在放电过
15 程中其流向相反。近年来，高能量密度的二次锂离子电池成为人们关注的对象，因此，人
们也注意到一些可以作为二次锂电池整机使用的新型活性材料，如现有技术中介绍了新型
5V 高压正极材料，其工作电压的提高，直接整体提高了电池的使用功率，在应用方面具有
很大的现实意义。而现阶段，绝大多数的锂电池电解液体系只能在 4.5v 及以下的电压下稳
定使用，当工作电压达到 4.5v 以上时，电解液体系会发生氧化分解进而使电池无法正
20 常工作，对高压正极材料的应用形成了极大的障碍。同时，电池的循环性能降低。

20

本领域应用的电解液包括寻找新的电解液溶剂和应用正极成膜保护添加剂两大类。新
型电解液的研究众多，多以新型溶剂替换现有体系，但存在如电导率低，或有粘度大等缺
点。而目前现有技术存在电解液溶剂在高电位下与正极上的活性点发生氧化反应，溶剂进
一步被氧化分解导致电解液溶剂过度消耗的技术问题。

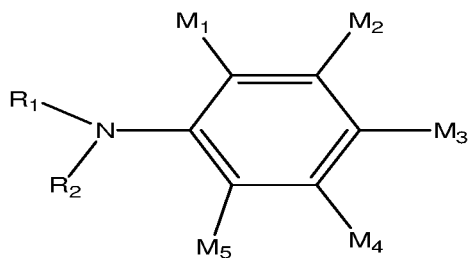
25

发明内容

本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。为此，本发明的一个目
的在于提出了电解液、正极和含有该电解液和/或正极的锂离子电池，由此可以有效解决现
有技术中电解液溶剂在高电位下易被氧化分解的技术问题。

30

根据本发明的一个方面，本发明提出了一种电解液，根据本发明的实施例，电解液包
括锂盐、电解液溶剂和添加剂，所述添加剂为式(1)所示结构的苯胺类化合物或其衍生物，
其结构如下：



式(1)；

其中，R1 和 R2 分别独立地选自 -H、 $-(CH_2)_{n1}CH_3$ 、 $-(CH_2)_{n2}CF_3$ 中的至少一种，其中 $0 \leq n1 \leq 3$ ， $0 \leq n2 \leq 3$ ；M₁-M₅ 分别独立地选自 -H、-F、-Cl、-Br、 $-(CH_2)_{n3}CH_3$ 、R₃-S-R₄ 中的至少一种，其中 $0 \leq n3 \leq 3$ ，并且 M₁-M₅ 中的至少一个选自硫醚 R₃-S-R₄ 基团，其中 R₃ 选自 $-(CH_2)_{n4}$ ，其中 $0 \leq n4 \leq 1$ ，R₄ 选自苯胺基团、 $-(CH_2)_{n5}CF_3$ 中的一种或两种， $0 \leq n5 \leq 3$ 。

根据本发明的另一方面，本发明提出了一种正极，包括正极集流体和位于正极集流体表面的正极材料层，所述正极材料层的表面具有聚合物膜，所述聚合物膜为由本发明上述实施例的电解液中的添加剂聚合而成。

10 根据本发明的再一方面，本发明还提出了一种锂离子电池，包括壳体和容纳于壳体内的电芯和电解液，其中，电芯包括正极、负极和介于正极与负极之间的隔膜，所述电解液为本发明实施例的提供的电解液；和/或所述正极为本发明实施例提供的正极。

15 本发明通过在电解液中添加具有式（1）结构的苯胺类化合物或其衍生物作为添加剂，能够有效阻断电解液在正极表面发生氧化还原反应，可以保护正极不被损坏，同时保护电解液溶剂在高电位下不被氧化分解，延长电池在高电压下的寿命。

20 发明人经过大量实验发现，采用本发明式（1）结构的苯胺化合物及其衍生物作为本发明特定的添加剂，在 3.5V-4.2V 电位下成膜的电解液添加剂，此类添加剂优先在正极表面形成一层保护膜，这层膜为聚合物膜，具有一定柔性，抗氧化性，以及稳定性，可有效阻碍电解液在正极发生氧化还原反应，保护电解液不被过度消耗，可保护正极不被损坏，同时也保护电解液溶剂在高电位下不被氧化分解，以此提高电池在高电压下的寿命。与现有技术的添加剂相比较，通过采用本发明特定的添加剂可实现将普通的电解液溶剂应用在 4.8V 高电压环境中，具有显著的效果，对本领域做出突出的贡献。

25 将本发明提供的电解液用于电池中，在电池的充放电过程中，电解液中的添加剂在 3.5V-4.2V 电位下，在正极比表面发生聚合反应，首次反应添加剂可全部消耗完全，因此不影响电池体系的功能。

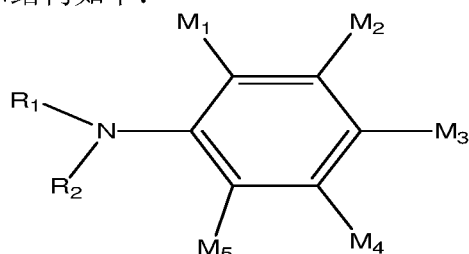
具体实施方式

为了使本发明所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下对本发明进行进一步详细说明。

根据本发明的一个方面，本发明提出了一种电解液，该电解液包括锂盐、电解液溶剂和添加剂，所述添加剂为式(1)所示结构的苯胺类化合物或其衍生物。

本发明提供的电解液中，通过采用式(1)所示结构的苯胺类化合物或其衍生物作为本发明实施例电解液的添加剂。发明人发现，该添加剂在 3.5V-4.2V 电位下，可以发生聚合反应并且在正极表面生成一层聚合物膜，进而可以有效地阻断电解液在正极表面发生的氧化还原反应，保护正极不被损坏，同时也保护电解液溶剂在高电位下不被氧化分解。因此该添加剂与普通添加剂相比较，具有显著的优越性。

本发明中，所采用的添加剂为式 1 所示结构的苯胺类化合物或其衍生物，具体地，式 1 所示结构如下：



式 1

10

15

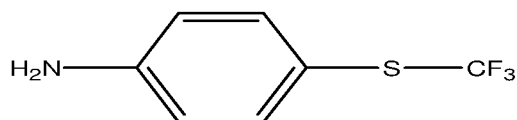
其中，R1、R2 相同或不同，R1 和 R2 分别独立地选自 -H、 $-(CH_2)_{n1}CH_3$ 、 $-(CH_2)_{n2}CF_3$ 中的至少一种，其中 $0 \leq n1 \leq 3$ ， $0 \leq n2 \leq 3$ ；M₁-M₅ 分别独立地选自 -H、-F、-Cl、-Br、 $-(CH_2)_{n3}CH_3$ 、R₃-S-R₄ 中的至少一种，其中 $0 \leq n3 \leq 3$ ，并且 M₁-M₅ 中的至少一个选自硫醚 R₃-S-R₄ 基团，其中 R₃ 选自 $-(CH_2)_{n4}-$ ，其中 $0 \leq n4 \leq 1$ ，R₄ 选自苯胺基团、 $-(CH_2)_{n5}CF_3$ 中的一种或两种，其中 $0 \leq n5 \leq 3$ 。本发明特定的添加剂可实现将普通的电解液应用在 4.8V 高电压环境中。

根据本发明的实施例，发明人意外的发现，式中 M₁-M₅ 含有至少一个硫醚基团 R₃-S-R₄ 时，该物质在一定电位下具有氧化聚合形成聚合物膜的能力。

20

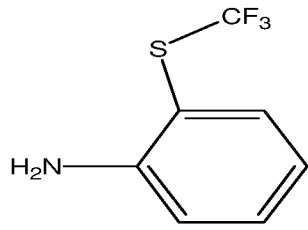
根据本发明的实施例，优选地，所述添加剂可以选自 4-三氟甲基硫代苯胺、2-三氟甲基硫代苯胺、3-三氟甲基硫代苯胺、3-氯-2-三氟甲基硫代苯胺、3-氯-4-三氟甲基硫代苯胺、3-氟-4-三氟甲基硫代苯胺、3-氟-2-三氟甲基硫代苯胺、4, 4'-二硫代二苯胺、2-氯-4,4'-二硫代二苯胺、3-氯-4,4'-二硫代二苯胺、2-氟-4,4'-二硫代二苯胺、3-氟-4,4'-二硫代二苯胺中的一种或几种。具体结构如下：

4-三氟甲基硫代苯胺：

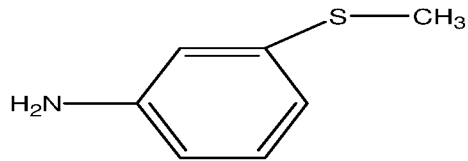


25

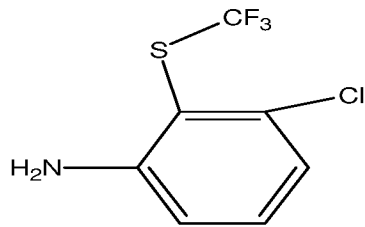
2-三氟甲基硫代苯胺：



3-三氟甲基硫代苯胺:

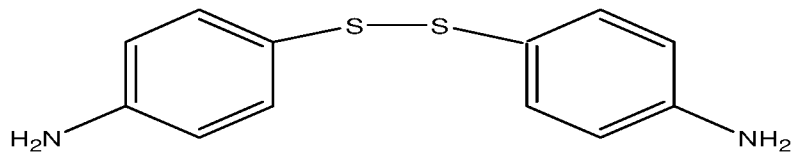


3-氯-2-三氟甲基硫代苯胺:

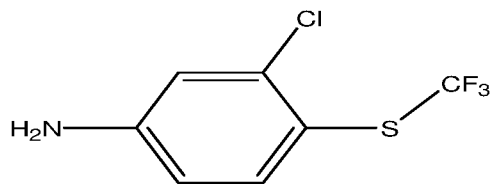


5

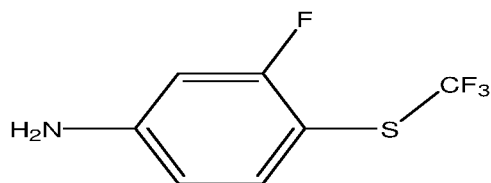
4,4'-二硫代二苯胺:



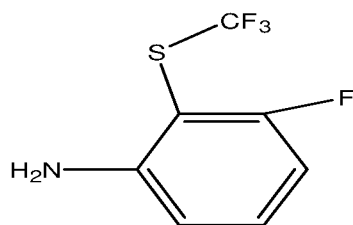
3-氯-4-三氟甲基硫代苯胺:



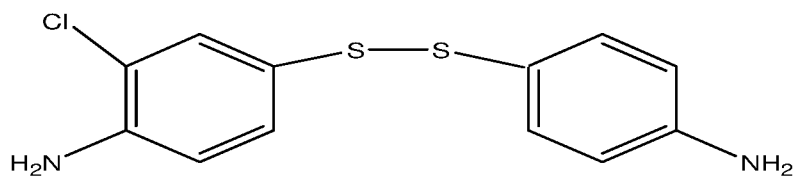
10 3-氟-4-三氟甲基硫代苯胺:



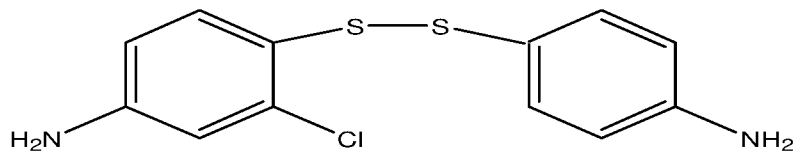
3-氟-2-三氟甲基硫代苯胺:



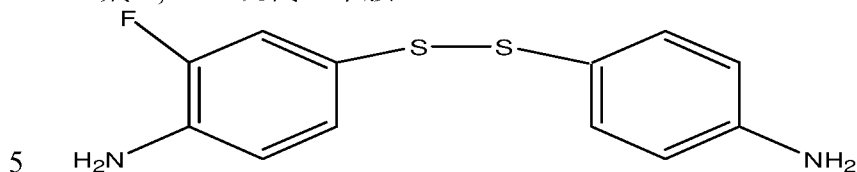
2-氯-4,4'-二硫代二苯胺:



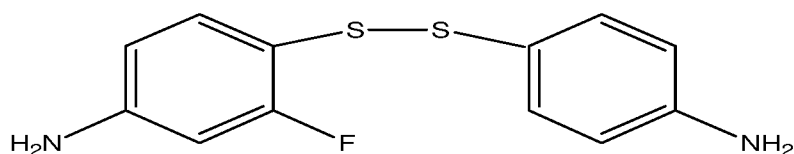
3-氯-4,4'-二硫代二苯胺:



2-氟-4,4'-二硫代二苯胺:



3-氟-4,4'-二硫代二苯胺:



根据本发明的实施例，优选地，以电解液总质量为基准，所述添加剂的含量为 0.1~10wt%，进一步优选为 0.1~3wt%。含量优选为 0.1~3wt%，添加剂既能够在正极表面形成足够厚度与足够覆盖度的膜层，同时也不会有多余的添加剂对体系造成影响。

根据本发明的实施例，优选地，电解液中锂盐的浓度可以为 0.3~2mol/L。锂盐可以选自 LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiSiF₆、LiAlCl₄、LiBOB、LiODFB、LiCl、LiBr、LiI、LiCF₃SO₃、Li(CF₃SO₂)₃、Li(CF₃CO₂)₂N、Li(CF₃SO₂)₂N、Li(SO₂C₂F₅)₂N、Li(SO₃CF₃)₂N、LiB(C₂O₄)₂中的一种或多种混合使用。进一步优选的方案，本发明采用 LiPF₆作为主要锂盐。

根据本发明的实施例，电解液溶剂可以选自碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、甲酸甲酯 (MF)、乙酸甲酯 (MA)、丙酸甲酯 (MP)、乙酸乙酯 (EP)、1,3-丙烷磺酸内酯 (1,3-PS)、硫酸乙烯酯 (DTD)、硫酸丙烯酯、亚硫酸乙烯酯 (ES)、亚硫酸丙烯酯 (PS)、己二腈 (ADN)、丁二腈 (SN)、亚硫酸二乙酯 (DES)、 γ -丁内酯 (BL)、二甲基亚砷(DMSO)中的一种或几种。

根据本发明的实施例，优选碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 中的一种或几种。

发明人在研究中发现，在高电压环境下，碳酸酯系电解液溶剂在正极发生氧化还原反应，因此导致电解液溶剂在高电位下被氧化分解、正极被损坏、降低电池在高电压下的寿命。而通过在碳酸酯系电解液溶剂中添加本发明实施例式 1 所示结构的添加剂后，可使电解液溶剂应用在 4.8V 高电压环境中，与现有技术相比较存在显著效果，同时电解液体系更

稳定，应用广泛，锂盐解离度高，添加剂溶解度更好，添加剂氧化聚合过程不会受到电解液溶剂的影响等优点。

根据本发明的实施例，优选地，电解液中还包括二甲基亚砷、 γ -丁内酯、己二腈和亚硫酸乙烯酯中的一种或几种，所述碳酸酯系溶剂与二甲基亚砷的体积比为 23:2；碳酸酯系溶剂与 γ -丁内酯的体积比为 19:1；碳酸酯系溶剂与己二腈的体积比为 9:1；碳酸酯系溶剂与亚硫酸乙烯酯的体积比为 93:7。

根据本发明的第二方面，本发明提出了一种正极，所述正极包括正极集流体、位于正极集流体表面的正极材料层，所述正极材料层表面具有聚合物膜，所述聚合物膜的组成为前面实施例电解液中的添加剂生成的聚合物。

10 根据本发明的实施例，优选地，聚合物为聚 4-三氟甲基硫代苯胺、聚 2-三氟甲基硫代苯胺、聚 3-三氟甲基硫代苯胺、聚 3-氯-2-三氟甲基硫代苯胺、聚 3-氯-4-三氟甲基硫代苯胺、聚 3-氟-4-三氟甲基硫代苯胺、聚 3-氟-2-三氟甲基硫代苯胺、聚 4, 4'-二硫代二苯胺、聚 2-氯-4,4'-二硫代二苯胺、聚 3-氯-4,4'-二硫代二苯胺、聚 2-氟-4,4'-二硫代二苯胺、聚 3-氟-4,4'-二硫代二苯胺中的一种或几种。

15 所述聚合物膜为上述实施例电解液中的添加剂在 3.5V-4.2V 电位下，在正极表面形成的一层保护膜。

本发明提供的锂离子电池电解液的制备方法，为本领域技术人员的常用方法，即将各组分（包括锂盐、电解液溶剂和添加剂）混合均匀即可，对混合的方式和顺序本发明均没有特殊限定。

20 本发明的电解液添加剂还可以含有其他物质，例如其他种类的功能添加剂，本发明没有限制。

25 根据本发明的第三方面，本发明还提出了一种锂离子电池，根据本发明的实施例，锂离子电池包括壳体和容纳于壳体内的电芯和电解液，其中，电芯包括正极、负极和介于正极与负极之间的隔膜，其中，所述电解液为本发明实施例的电解液；和/或所述的正极为本发明实施例的正极。其中正极包括正极集流体及正极材料，正极材料包括正极活性物质、导电剂、正极粘结剂，所述导电剂、正极粘结剂可以为本领域常规使用的导电剂、正极粘结剂；负极包括负极集流体以及负极材料，负极材料包括负极活性物质、负极粘结剂，所述负极材料还可以选择性的包括导电剂，该导电剂为常规导电剂，可以与正极材料层中的导电剂相同或不同，所述负极粘结剂可以为本领域常规使用的负极粘结剂。

30 由于负极片、正极片、隔膜的制备工艺为本领域所公知的技术，且电池的组装也为本领域所公知的技术，在此就不再赘述。

根据本发明提出的锂离子电池，优选，所述正极活性物质为尖晶石结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

或者层状结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料，进一步优选为尖晶石结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ，其具有更高的充放电电位平台，与本申请所述结构的添加剂协助应用，可以体现电解液更宽的电化学窗口，更能够突出本发明电解液添加剂对电解液高电压性能的提升。

5 根据本发明的实施例，优选地，所述负极活性物质为锂或者石墨负极，但不局限于此，进一步优选为金属锂。

以下结合具体实施例对本发明的电解液及含有该电解液的锂离子电池作进一步说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。实施例及对比例中所采用原料均通过商购得到。

实施例 1

10 (1) 电解液的制备：

在氩气手套箱中将 12 重量%的六氟磷酸锂(LiPF_6)溶解于 100 重量%的电解液溶剂中，其中电解液溶剂包括体积比为 30:70 的碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC)，然后加入 0.1 重量%的 4-三氟甲基硫代苯胺 (本申请式(1)所示结构的苯胺，其中 R_1 、 R_2 均为-H， M_1 ， M_2 ， M_3 ， M_4 均为-H， M_3 为-S- CF_3)，得到本实施例的锂离子电池电解液，记为 C1；

15 (2) 锂离子电池的制备：

将正极活性物质 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)、乙炔黑、聚偏氟乙烯按质量比 90: 5: 5 混合均匀后压制于铝箔上，得到正极片；将金属锂片作为负极片；以 PE/PP 复合隔膜为离子交换膜，采用本实施例的电解液 C1，采用本领域常规方法做成扣式电池 S1。

实施例 2

20 采用与实施例 1 相同的步骤制备电解液和扣式电池，不同之处在于：步骤(1)中用 0.5 重量%的 2-三氟甲基硫代苯胺代替 4-三氟甲基硫代苯胺，电解液体系中增加 8 重量%的二甲基亚砜，制备得到锂离子电池电解液 C2 以及扣式电池 S2。

实施例 3

25 采用与实施例 1 相同的步骤制备电解液和扣式电池，不同之处在于：步骤(1)中用 1 重量%的 3-三氟甲基硫代苯胺代替 4-三氟甲基硫代苯胺，制备得到锂离子电池电解液 C3 以及扣式电池 S3。

实施例 4

30 采用与实施例 1 相同的步骤制备电解液和扣式电池，不同之处在于：步骤(1)中用 3 重量%的 3-氯-2-三氟甲基硫代苯胺代替 4-三氟甲基硫代苯胺，制备得到锂离子电池电解液 C4 以及扣式电池 S4。

实施例 5

采用与实施例 1 相同的步骤制备电解液和扣式电池，不同之处在于：步骤(1)中还加入

了 7 重量%的 3-氯-2-三氟甲基硫代苯胺代替 4-三氟甲基硫代苯胺，电解液体系中增加 5 重量%的 γ -丁内酯，制备得到锂离子电池电解液 C5 以及扣式电池 S5。

实施例 6

采用与实施例 1 相同的步骤制备电解液和扣式电池，不同之处在于：步骤(1)中加入 10 重量%的 4,4'-二硫代二苯胺代替 4-三氟甲基硫代苯胺，电解液体系中增加 10 重量%的己二腈，制备得到锂离子电池电解液 C6 以及扣式电池 S6。

实施例 7

采用与实施例 1 相同的步骤制备电解液和扣式电池，不同之处在于：步骤(1)中加入的 4-三氟甲基硫代苯胺为 12 重量%(非本申请的含量范围，偏多)，电解液体系中增加 7 重量%的亚硫酸乙烯酯 (ES)，制备得到锂离子电池电解液 C7 以及扣式电池 S7。

对比例 1

采用与实施例 1 相同的步骤制备电解液和扣式电池，不同之处在于：步骤(1)中不采用苯胺类添加剂，制备得到锂离子电池电解液 DC1 以及扣式电池 DS1。

对比例 2

采用与实施例 1 相同的步骤制备电解液和扣式电池，不同之处在于：步骤(1)中加入 2.5 重量%的氟代三苯胺添加剂，电解液体系中增加 5 重量%的 γ -丁内酯，制备得到锂离子电池电解液 DC2 以及扣式电池 DS2。

性能测试

电解液氧化分解电位测试

应用三电极测试方法，铂片作为工作电极，锂片做参比电极和对电极进行测试，表征添加剂电聚合电位以及电解液氧化分解电位。测试结果如表 1 所示。

表 1

电解液	添加剂聚合电位	电解液氧化分解电位
C1	4.1	5.8
C2	4.1	5.6
C3	4.2	5.7
C4	4.1	5.6
C5	4.2	5.3
C6	4.1	5.2
C7	4.1	5.4
DC1	\	4.9
DC2	\	5.0

(2) 电池充放电性能测试

将各实验扣式电池 S1-S5、DS1-DS3 在常温下以 0.1mA 的电流恒流放电至 0.005V，然后以 0.1mA 恒流充电至 1.5V，记录电池的放电容量和充电容量，计算充放电效率(%)=充电容量/放电容量×100%。测试结果如表 2 所示。

5

表 2

电池	放电容量 /mAh.g-1	充电容量 /mAh.g-1	放电效率 /%
S1	133	148	89.8
S2	125	145	86.2
S3	130	147	88.4
S4	128	143	89.5
S5	126	147	80.7
S6	124	148	78.7
S7	118	147	75.2
DS1	98	120	20
DS2	58	100	58

(3) 电池循环测试

将上述电池在常温下以 200mA 恒流恒压充至 4.85V，充电截止电流为 20mA，然后以 200mA 恒流放电至 3.0V，记录首次充电容量和放电容量，并计算放电效率(%)；如此反复充放电循环 20、40、80、100 次后，记录第 20、40、80、100 次循环的放电容量，计算循环后容量保持率(%)=循环 100 次的放电容量/首次放电容量×100%；截止电压为 4.8V)。测试结果如表 3 所示。

10

表 3

电池编号	20 次容量 保持率	40 次容量 保持率	80 次容量 保持率	100 次容量 保持率
S1	98	96	92	85
S2	97	94	90	82
S3	97	95	88	80
S4	98	92	85	80
S5	97	93	87	83
S6	92	86	73	65
S7	93	85	75	68

DS1	70	60	45	30
DS2	72	59	44	35

由表 1-3 结果可以看出，本发明添加剂聚合电位最低为 4.1V，最高为 4.3V；采用本发明特定添加剂制备得到的电解液氧化分解电位最高为 5.8V，最低为 5.3V；采用上述电解液制备的锂离子电池充放电性能测试和循环测试表现良好，电池可在 4.8V 的高电压下的正常应用。

5

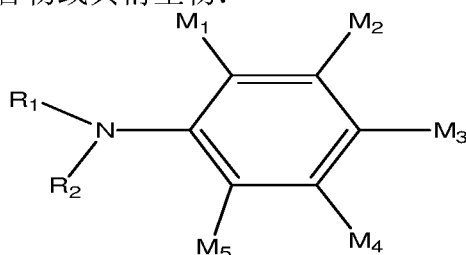
在本说明书的描述中，参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外，在不相互矛盾的情况下，本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例，可以理解的是，上述实施例是示例性的，不能理解为对本发明的限制，本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

15

权利要求书

1、一种电解液，所述电解液包括锂盐、电解液溶剂和添加剂，其特征在于，所述添加剂为式 1 所示结构的苯胺类化合物或其衍生物：



式 1；

5

其中， R_1 和 R_2 分别独立地选自 $-H$ 、 $-(CH_2)_{n1}CH_3$ 、 $-(CH_2)_{n2}CF_3$ 中的至少一种，其中 $0 \leq n1 \leq 3$ ， $0 \leq n2 \leq 3$ ； M_1 - M_5 分别独立地选自 $-H$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-(CH_2)_{n3}CH_3$ 、 R_3-S-R_4 中的至少一种，其中 $0 \leq n3 \leq 3$ ，并且 M_1 - M_5 中的至少一个选自硫醚 R_3-S-R_4 基团，其中 R_3 选自 $-(CH_2)_{n4}-$ ，其中 $0 \leq n4 \leq 1$ ， R_4 选自苯胺基团、 $-(CH_2)_{n5}CF_3$ 中的一种或两种，其中 $0 \leq n5 \leq 3$ 。

10

2、根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述添加剂选自 4-三氟甲基硫代苯胺、2-三氟甲基硫代苯胺、3-三氟甲基硫代苯胺、3-氯-2-三氟甲基硫代苯胺、3-氯-4-三氟甲基硫代苯胺、3-氟-4-三氟甲基硫代苯胺、3-氟-2-三氟甲基硫代苯胺、4, 4'-二硫代二苯胺、2-氯-4,4'-二硫代二苯胺、3-氯-4,4'-二硫代二苯胺、2-氟-4,4'-二硫代二苯胺、3-氟-4,4'-二硫代二苯胺中的至少一种。

15

3、根据权利要求 1 或 2 所述的电解液，其特征在于，基于所述电解液的总质量，所述添加剂的含量为 0.1~10wt%。

4、根据权利要求 3 所述的电解液，其特征在于，基于所述电解液的总质量，所述添加剂的含量为 0.1~3wt%。

20

5、根据权利要求 1-4 任一项所述的电解液，其特征在于，所述锂盐为选自 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSiF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiBOB$ 、 $LiODFB$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_3$ 、 $Li(CF_3CO_2)_2N$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $Li(SO_2C_2F_5)_2N$ 、 $Li(SO_3CF_3)_2N$ 和 $LiB(C_2O_4)_2$ 中的至少一种。

6、根据权利要求 1-5 任一项所述的电解液，其特征在于，所述电解液溶剂为碳酸酯系溶剂，所述碳酸酯系溶剂包括选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯中的至少一种。

25

7、根据权利要求 1-6 任一项所述的电解液，其特征在于，所述电解液还包括选自二甲

基亚砷、 γ -丁内酯、己二腈、亚硫酸乙烯酯中的至少一种，所述碳酸酯系溶剂与所述二甲基亚砷的体积比为 23:2；碳酸酯系溶剂与所述 γ -丁内酯的体积比为 19:1；碳酸酯系溶剂与所述己二腈的体积比为 9:1；碳酸酯系溶剂与所述亚硫酸乙烯酯的体积比为 93:7。

8、一种正极，其特征在于，所述正极包括正极集流体和位于正极集流体表面的正极材料层，所述正极材料层的表面具有聚合物膜，所述聚合物膜的组成为权利要求 2 所述添加剂生成的聚合物。

9、根据权利要求 8 所述的正极，其特征在于，所述聚合物为选自聚 4-三氟甲基硫代苯胺、聚 2-三氟甲基硫代苯胺、聚 3-三氟甲基硫代苯胺、聚 3-氯-2-三氟甲基硫代苯胺、聚 3-氯-4-三氟甲基硫代苯胺、聚 3-氟-4-三氟甲基硫代苯胺、聚 3-氟-2-三氟甲基硫代苯胺、聚 4,4'-二硫代二苯胺、聚 2-氯-4,4'-二硫代二苯胺、聚 3-氯-4,4'-二硫代二苯胺、聚 2-氟-4,4'-二硫代二苯胺、聚 3-氟-4,4'-二硫代二苯胺中的至少一种。

10、根据权利要求 8 或 9 所述的正极，其特征在于，所述聚合物膜为所述添加剂在 3.5V-4.2V 电位下，在正极表面形成的保护膜。

11、一种锂离子电池，所述锂离子电池包括壳体和容纳于壳体内的电芯和电解液，其中，电芯包括正极、负极和介于正极与负极之间的隔膜，其特征在于，所述电解液为权利要求 1-7 任一项所述的电解液；和/或所述正极为权利要求 8-10 所述的正极。

12、根据权利要求 11 所述的锂离子电池，其特征在于，所述正极包括正极集流体及正极材料层，所述正极材料层包括正极活性物质、导电剂和正极粘结剂，所述正极活性物质为尖晶石结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 或层状结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 。

13、根据权利要求 12 所述的锂离子电池，其特征在于，所述正极活性物质为尖晶石结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/071365

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 10/0567 (2010.01) i; H01M 4/131 (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)		
CNABS; DWPI; CNTXT; CNKI: sulfoether, amino, benzene, electrolyte, aniline, phenylamine, anilin, phenylid, aminobenzene, polysulfide, sulfide, sulfureted, sulfur, sulphur, thioaniline, "S"		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101114717 A (BRIDGESTONE CORP.), 30 January 2008 (30.01.2008), the whole document	1-13
A	CN 103035945 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 10 April 2013 (10.04.2013), the whole document	1-13
A	CN 103794815 A (SHANGHAI JIAOTONG UNIVERSITY), 14 May 2014 (14.05.2014), the whole document	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"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	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"&" document member of the same patent family	
"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		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
20 February 2017 (20.02.2017)	21 March 2017 (21.03.2017)	
Name and mailing address of the ISA/CN: 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 ZHANG, Jian Telephone No.: (86-10) 62411618	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/071365

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101114717 A	30 January 2008	JP 2008053211 A	06 March 2008
		US 2008020285 A1	24 January 2008
		US 8257870 B2	04 September 2012
		CN 101114717 B	02 June 2010
CN 103035945 A	10 April 2013	CN 103035945 B	22 April 2015
CN 103794815 A	14 May 2014	None	

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 10/0567 (2010.01)i; H01M 4/131 (2010.01)i; H01M 10/0525 (2010.01)i</p> <p>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</p>														
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNABS; DWPI; CNTXT; CNKI: 电解液, 电解质, 苯胺, 硫代苯胺, 硫醚, 氨基, 苯, 硫, electrolyte, aniline, phenylamine, anilin, phenylid, aminobenzene, polysulfide, sulfide, sulfureted, sulfur, sulphur, thioaniline, "S"</p>														
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 101114717 A (株式会社普利司通) 2008年 1月 30日 (2008 - 01 - 30) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103035945 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2013年 4月 10日 (2013 - 04 - 10) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103794815 A (上海交通大学) 2014年 5月 14日 (2014 - 05 - 14) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 101114717 A (株式会社普利司通) 2008年 1月 30日 (2008 - 01 - 30) 全文	1-13	A	CN 103035945 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2013年 4月 10日 (2013 - 04 - 10) 全文	1-13	A	CN 103794815 A (上海交通大学) 2014年 5月 14日 (2014 - 05 - 14) 全文	1-13
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
A	CN 101114717 A (株式会社普利司通) 2008年 1月 30日 (2008 - 01 - 30) 全文	1-13												
A	CN 103035945 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2013年 4月 10日 (2013 - 04 - 10) 全文	1-13												
A	CN 103794815 A (上海交通大学) 2014年 5月 14日 (2014 - 05 - 14) 全文	1-13												
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>														
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>														
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2017年 2月 20日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2017年 3月 21日</p>												
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>张健</p> <p>电话号码 (86-10)62411618</p>												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/071365

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	101114717	A	2008年 1月 30日	JP	2008053211	A	2008年 3月 6日
				US	2008020285	A1	2008年 1月 24日
				US	8257870	B2	2012年 9月 4日
				CN	101114717	B	2010年 6月 2日
CN	103035945	A	2013年 4月 10日	CN	103035945	B	2015年 4月 22日
CN	103794815	A	2014年 5月 14日	无			