

(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
2025 年 1 月 2 日 (02.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/001087 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0569 (2010.01) **H01M 10/0525** (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/073027

(22) 国际申请日: 2024 年 1 月 18 日 (18.01.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310799173.3 2023年6月30日 (30.06.2023) CN

(71) 申请人: 厦门海辰储能科技股份有限公司 (XIAMEN HITHIUM ENERGY STORAGE TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国福建省厦门市火炬高新区(同翔)产业基地布塘中路11号5#综合楼201-1, Fujian 361100 (CN)。

(72) 发明人: 邹伟 (ZOU, Wei); 中国福建省厦门市火炬高新区(同翔)产业基地布塘中路11号5#综合楼201-1, Fujian 361100 (CN)。徐坤 (XU, Kun); 中国福建省厦门市火炬高新区(同翔)产业基地布塘中路11号5#综合楼201-1, Fujian 361100 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室, Guangdong 510070 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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 AND ENERGY STORAGE DEVICE

(54) 发明名称: 电解液和储能装置

(57) Abstract: An electrolyte and an energy storage device. The electrolyte comprises, in terms of the mass of the electrolyte: a fluorinated solvent having a mass percentage content of a; a cyclic carbonate having a mass percentage content of b; and lithium hexafluorophosphate having a mass percentage content of c, wherein $1\% \leq a \leq 30\%$, $25\% \leq b \leq 45\%$, and $7\% \leq c \leq 10\%$. An energy storage device prepared from the electrolyte can be ensured to have relatively good overcharge safety performance while having relatively large single-cell capacity.

(57) 摘要: 一种电解液和储能装置, 以电解液的质量计, 电解液包括质量百分含量为a的氟代溶剂、质量百分含量为b的环状碳酸酯和质量百分含量为c的六氟磷酸锂, 其中, $1\% \leq a \leq 30\%$, $25\% \leq b \leq 45\%$, $7\% \leq c \leq 10\%$ 。利用该电解液制得的储能装置在具有较大单体电芯容量时, 能够保证具有较好的过充安全性能。



WO 2025/001087 A1

电解液和储能装置

本申请要求于 2023 年 06 月 30 日提交中国专利局、申请号为 2023107991733、申请名称为“电解液和储能装置”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及储能装置技术领域，尤其涉及一种电解液和储能装置。

背景技术

现有储能装置中，大容量的电芯相对小容量电芯，在成本上和能量密度上进一步取得优势。但是由于大容量电芯的散热差，大容量电芯在过充安全测试过程中，热量极易累积在电芯中。热量累积容易造成电芯内部发生连锁化学反应，从而造成电芯失效、着火等安全问题，进而影响储能装置的过充安全性能。

发明内容

本申请实施例的目的是提供一种电解液和储能装置，利用该电解液制得的储能装置在具有较大单体电芯容量时，能够保证具有较好的过充安全性能。

本申请实施例提供一种电解液，以电解液的质量计，电解液包括质量百分含量为 a 的氟代溶剂、质量百分含量为 b 的环状碳酸酯和质量百分含量为 c 的六氟磷酸锂，其中， $1\% \leq a \leq 30\%$ ， $25\% \leq b \leq 45\%$ ， $7\% \leq c \leq 10\%$ 。

本申请实施例提供一种电解液，通过在电解液中引入氟代溶剂，以提升电解液的耐氧化能力，减少过充过程中电解液发生氧化反应而产生的热量。同时，在引入氟代溶剂的同时，为了解决氟代溶剂容易在负极发生还原反应的问题，本申请实施例通过调整降低电解液中六氟磷酸锂的含量，在保证电解液中具有足够的锂离子导电的同时，能够降低电解液中六氟磷酸锂与电解液中的水分反应形成的路易斯酸的含量，从而使得负电极片表面形成的固体电解质界面膜（SEI 膜）及正电极片表面形成的正极表面钝化膜（CEI 膜）更少地发生腐蚀，同时减少了路易斯酸对氟代溶剂上 F 的夺取，减少了氟代溶剂的脱氟效应，使得氟代溶剂更好地在过充过程中发挥作用。此外，通过提高电解液中环状碳酸酯的含量，利用环状碳酸酯可以在负极开环聚合，形成致密的 SEI 膜的特性，解决了氟代溶剂引入电解液中竞争成膜不良的问题，同时高浓度的环状碳酸酯在稳定负极的同时，还能够阻止氟代溶剂在负极侧的消耗与氧化，稳定氟代溶剂在电解液中的含量，从而间接提高电解液的耐氧化性，进而在解决储能装置的过充安全性能的同时，利于提升储能装置的充放电循环性能。

本申请实施例还提供一种储能装置，包括正电极片和如上述的电解液。

具体实施方式

下面将对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，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，都属于本申请保护的范围。

本申请实施例提供一种储能装置，储能装置包括外壳、电芯和电解液。具体的，电芯安

装于外壳的内侧，电解液注入于外壳的内侧，且浸润电芯。示例性的，储能装置的整体容量不小于 280 Ah (Ampere-Hour, 安培小时)。示例性的，储能装置可为锂离子电池。

电芯包括正极极片、隔膜、负极极片、正极耳和负极耳。隔膜位于正极极片与负极极片之间，正极耳与正极极片电连接，负极耳与负极极片电连接。示例性的，可将正极极片、隔膜、负极极片依次叠放，卷绕形成裸电芯，然后焊接正极耳和负极耳制备得到电芯。

其中，正极极片包括正极集流体和覆于正极集流体的表面的正极活性层。正极极片中，正极活性层的涂布密度为 $t \text{ g}/1540.25\text{mm}^2$ ，其满足 $0.25 \leq t \leq 0.4$ 。其中， t 表示正极材料层的涂布重量。示例性的，正极集流体为铝箔。正极材料层包括正极活性材料和添加剂等材料。示例性的，正极活性材料为磷酸铁锂。其中，正极材料层中的添加剂包括粘接剂和导电剂等。示例性的，粘接剂为聚偏二氟乙烯 (Polyvinylidene Difluoride, PVDF)，导电剂为导电炭黑 SP (Super P)。

具体的，正极活性层的涂布重量 t 可以为 0.25、0.3、0.4 等数值，以及上述数值之间的任意数值。正极活性层的涂布重量 t 越小的话，得到的储能装置的能量密度会比较小，同时，会耗费更多的电芯材料，比如集流体、壳体等，使储能的成本变高。正极活性层的涂布重量 t 越大的话，储能的成本会随之下降，但是 t 的过大，超过范围值，会使得材料的浸润出现问题，进而导致析锂、产气能情况的出现，从而会影响储能装置的过充安全性能和充放电循环性能。

隔膜可采用现有的电池隔膜，示例性的，隔膜为聚乙烯膜。负极极片包括负极集流体和覆于负极集流体的表面的负极活性层。示例性的，负极集流体为铝箔。负极活性层包括负极活性材料和添加剂等材料。示例性的，负极活性材料为石墨。其中，负极活性层中的添加剂包括增稠剂、粘接剂、导电剂等材料。示例性的，粘接剂为丁苯橡胶 (Polymerized Styrene Butadiene Rubber, SBR)，导电剂为导电炭黑 SP (Super P)。

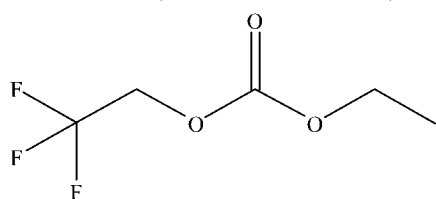
电解液包括溶剂和锂盐。溶剂包括氟代溶剂和环状碳酸酯，锂盐包括六氟磷酸锂 (Lithium Hexafluorophosphate, LiPF₆)。示例性的，以电解液的质量计，氟代溶剂的质量百分含量为 a ， $1\% \leq a \leq 30\%$ ，环状碳酸酯的质量百分含量为 b ， $25\% \leq b \leq 45\%$ ，六氟磷酸锂的质量百分含量为 c ， $7\% \leq c \leq 10\%$ 。在一些实施例中， $3\% \leq a \leq 15\%$ 。需要理解的是，电解液中还可以加入常规电解液溶剂，如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯等。可以理解的是，电解液中还可以加入添加剂，如硫酸乙烯酯 (1,3,2-dioxathiolane 2,2-dioxide, DTD)。

具体的，氟代溶剂的质量百分含量为 a 可以为 1%、3%、5%、10%、15%、30% 等数值，以及上述数值之间的任意数值。氟代溶剂的含量 a 过少对形成的储能装置的过充安全性能的改善会不够。氟代溶剂的含量 a 过多会影响电解液的粘度以及电导率，从而会对充放电循环性能产生恶化影响，通过控制氟代溶剂的含量 a 满足 $1\% \leq a \leq 30\%$ ，利于确保形成的储能装置同时具有较好的过充安全性能和充放电循环性能。

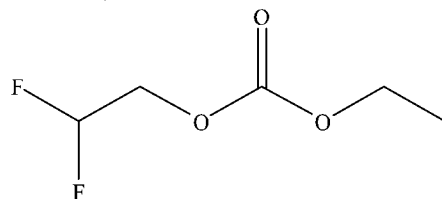
环状碳酸酯的质量百分含量为 b 可以为 25%、27%、35%、40%、45% 等数值，以及上述数值之间的任意数值。环状碳酸酯的主要作用是在正负极都会成膜，环状碳酸酯的含量 b 过少时无法保护正极和负极，对过充安全性能和充放电循环性能都会产生不利的影响。环状碳酸酯的含量 b 过多的情况下，可能会产生负极成膜过厚的情况，成膜过厚有可能导致负极界面出现问题，界面一旦出问题，过充安全性能和充放电循环性能都会恶化。通过控制环状碳酸酯的含量 b 满足 $25\% \leq b \leq 45\%$ ，利于确保形成的储能装置同时具有较好的过充安全性能和充放电循环性能。

六氟磷酸锂的质量百分含量为 c 可以为 7%、7.5%、8%、9%、10% 等数值，以及上述数值之间的任意数值。六氟磷酸锂含量 c 过少的情况下，主要影响的是电解液的电导率，离子传输会出问题，从而恶化形成的储能装置的充放电循环性能，六氟磷酸锂含量 c 过多的情况下，会增大电解液粘度，对电导率也不好，还会产生更多 PF_5 、 POF_3 等酸性物质，对 SEI、CEI 造成破坏，从而影响形成的储能装置的充放电循环性能。通过控制六氟磷酸锂含量 c 满足 $7\% \leq c \leq 10\%$ ，利于确保形成的储能装置同时具有较好的过充安全性能和充放电循环性能。

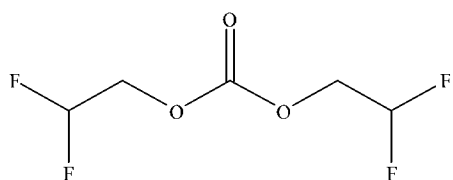
其中，氟代溶剂包括氟代碳酸酯、氟代羧酸酯和氟代醚中的至少一种。示例性的，氟代碳酸酯选自化学式 (I-1) 至化学式 (I-7) 中的至少一种：



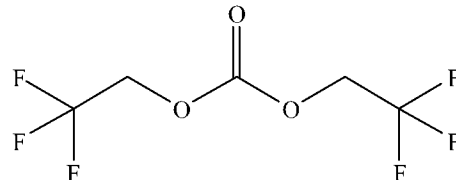
(I-1) 、



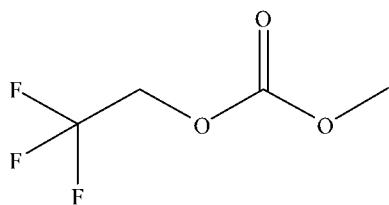
(I-2) 、



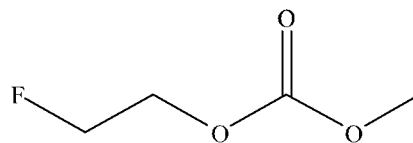
(I-3) 、



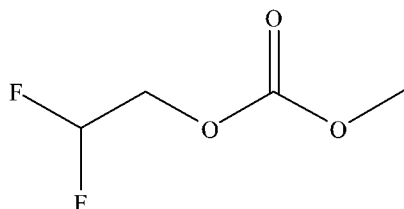
(I-4) 、



(I-5) 、

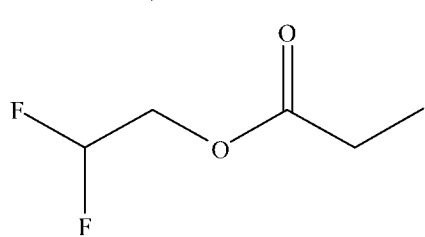


(I-6) 和

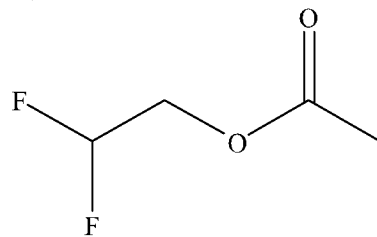


(I-7)。

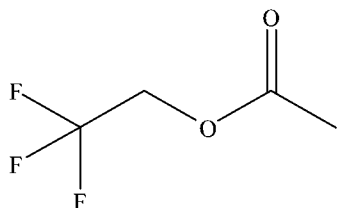
示例性的，氟代羧酸酯选自化学式 (I-8) 至化学式 (I-17) 中的至少一种：



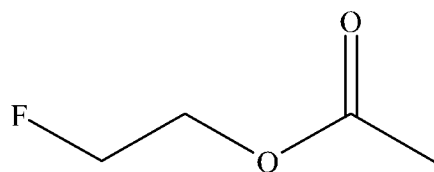
(I-8) 、



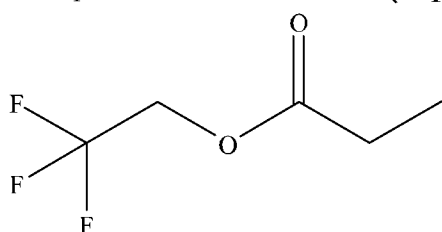
(I-9) 、



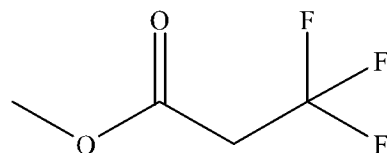
(I-10) 、



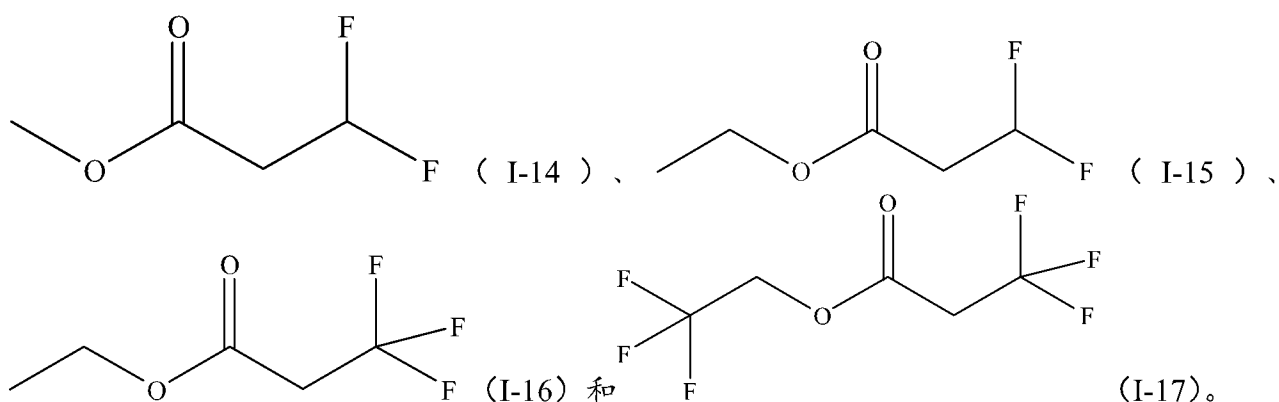
(I-11) 、



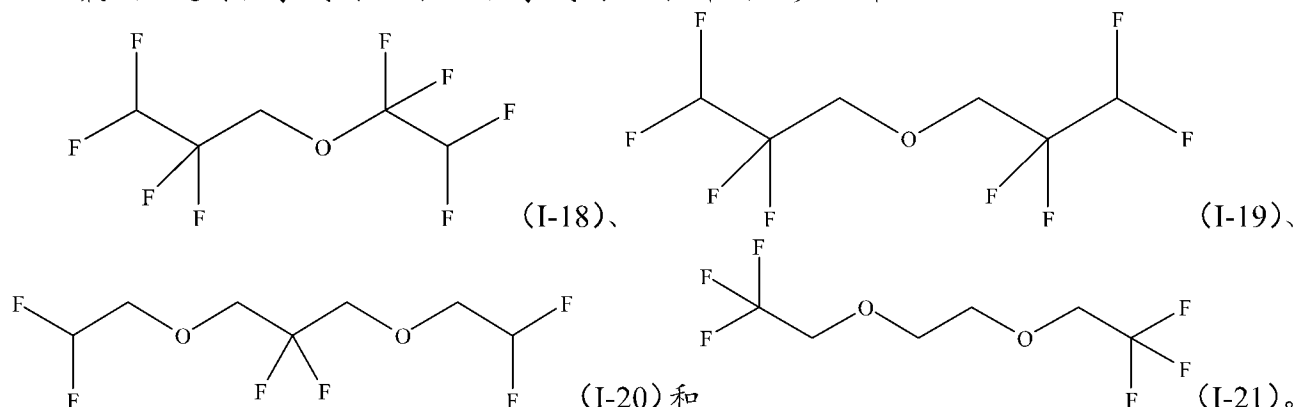
(I-12) 、



(I-13) 、



氟代醚选自化学式 (I-18) 至化学式 (I-21) 中的至少一种：



其中，环状碳酸酯选自碳酸乙烯酯 (Ethylene carbonate, EC)、碳酸丙烯酯 (Propylene Carbonate, PC)、氟代碳酸乙烯酯 (Fluoroethylene carbonate, FEC)、双氟代碳酸乙烯酯 (Di-Fluoro Ethylene Carbonate, DFEC)、碳酸亚乙烯酯 (Vinylene Carbonate, VC) 中的至少一种。

其中，锂盐还可以包括二氟磷酸锂 (Lithium Difluorophosphate, LiDFP)、双氟磺酰亚胺锂 (Lithium Bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI)、双三氟甲磺酰亚胺锂 (Bistrifluoromethanesulfonimide Lithium Salt, LiTFSI)、二氟草酸硼酸锂 (Lithium Oxalyldifluoro Borate, LiODFB)、二草酸硼酸锂 (Lithium Bis(Oxalate)Borate, LiBOB)、四氟硼酸锂 (Lithium Tetrafluoroborate, LiBF₄) 中的至少一种。

储能装置中，提高正极活性层的涂布重量 t 以及制作大容量的电芯，带来的好处是电芯整体的能量密度升高，电芯成本随之降低，但是也对电芯的安全性能带来了挑战。一方面，正极活性层的高涂布重量给电芯带来更大的电极欧姆阻抗，电芯阻抗的增加导致电芯在充电过程中将产生更多的焦耳热。另一方面，制作的单体电芯容量在 280Ah 以上，大容量电芯相对小容量电芯，在成本上和能量密度上进一步取得优势。但是由于大容量电芯的散热差，大容量电芯在充电过程中，热量极易累积在电芯中，热量累积容易造成电芯内部发生连锁化学反应，从而造成电芯失效、着火等安全问题。

储能装置的电芯在过充安全测试中，连续充电过程中电压会升至最大电压 1.5V，此时电芯在持续充电过程中，电压升高，电解液在正极发生氧化反应，反应产生的反应热累积在电芯中，当热量达到一定程度时，在高温的作用下，电解液与正积极片的反应进一步加剧，同时此时负积极片上形成的 SEI 膜 (Solid Electrolyte Interphase, 固体电解质界面膜) 因为高温的原因开始分解，SEI 膜的分解反应带来反应热，同时因为 SEI 膜在高温下的分解，导致满充态的负极直接和电解液接触，电解液在负极发生还原反应，进一步放热累积热量。在这种热量带来的高温影响下，电芯中的隔膜发生熔融、破裂，导致正负极接触，此时电芯极可能发生着火、爆炸，从而影响电芯的安全性能。

为了解决大容量电芯的热量累积造成电芯内部发生连锁化学反应而引起电芯失效、着火等的安全问题，本申请实施例提供了一种电解液，包括质量分数 1%~30%的氟代溶剂、质量分数 25%~45%的环状碳酸酯和质量分数 7%~10%的六氟磷酸锂。通过在电解液中引入氟代溶剂，以提升电解液的耐氧化能力，减少过充过程中电解液发生氧化反应而产生的热量。同时，在引入氟代溶剂的同时，为了解决氟代溶剂容易在负极发生还原反应的问题，本申请实施例通过调整降低电解液中六氟磷酸锂的含量，在保证电解液中具有足够的锂离子导电的同时，能够降低电解液中六氟磷酸锂与电解液中的水分反应形成的路易斯酸的含量，从而使得负极极片表面形成的固体电解质界面膜（SEI 膜）及正极极片表面形成的正极表面钝化膜（CEI 膜）更少地发生腐蚀，同时减少了路易斯酸对氟代溶剂上 F 的夺取，减少了氟代溶剂的脱氟效应，使得氟代溶剂更好地在过充过程中发挥作用。此外，通过提高电解液中环状碳酸酯的含量，利用环状碳酸酯可以在负极开环聚合，形成致密的 SEI 膜的特性，解决了氟代溶剂引入电解液中竞争成膜不良的问题，同时高浓度的环状碳酸酯在稳定负极的同时，还能够阻止氟代溶剂在负极侧的消耗与氧化，稳定氟代溶剂在电解液中的含量，从而间接提高电解液的耐氧化性，进而在解决储能装置的过充安全性能的同时，利于提升储能装置的充放电循环性能。

此外，正极活性层的涂布重量 t 、氟代溶剂的质量百分含量 a 、环状碳酸酯的质量百分含量 b 和锂盐的质量百分含量 c ，满足如下关系式： $0.07 \leq (1-a-b)*c/t \leq 0.288$ 。其中，“*”表示乘号。具体的， $(1-a-b)*c/t$ 可以为 0.07、0.15、0.16、0.17、0.18、0.19、0.20、0.21、0.27、0.288 等数值，以及上述数值之间的任意数值。 $(1-a-b)*c/t$ 小于 0.07 时，由于几个因素的综合作用，可能会出现在孔隙中或者在负极层上出现析锂的现象，引起过充过程中负极析出的枝晶和电解液产生大量反应，产生大量反应热，导致过充测试效果不理想的情况，同时循环过程中，由于析锂的出现，一方面产生死锂，对容量造成不可逆损失，同时由于析出的锂和电解液的反应，造成副产物、产气等界面问题，从而导致储能装置的循环性能不理想的情况出现。当 $(1-a-b)*c/t > 0.288$ 时，可能存在电解液耐氧化性不足以及电解液对正负极的钝化保护不足的情况，此时电解液无法起到对过充性能的改善作用。通过控制满足 $0.07 \leq (1-a-b)*c/t \leq 0.288$ ，能够指导制备得到的储能装置在具有大容量的单体电芯的同时，保证电芯过充安全测试性能评级达标并具有良好的充放电循环性能，从而能够实现指导制备具有较好的过充安全性能以及良好的充放电循环性能的储能装置。

以下通过具体实施例进行实验证明。其中，实施例 1-23 和对比例 1-12 均提供一种储能装置，储能装置以锂离子电池进行示例，具体按照以下步骤制备：

正积极片的制备：将正极活性材料磷酸铁锂、导电炭黑 SP、粘接剂 PVDF 按照质量比 97:0.7:2.3 分散至溶剂 NMP（N-Methylpyrrolidone，N-甲基吡咯烷酮）中进行混合均匀得到正极浆料；将正极浆料涂布于正极集流体铝箔上，经过烘干、冷压、分条、裁片后，得到正积极片。其中，正极浆料涂布形成了正极活性层，正极活性层的涂布密度为 $t \text{ g}/1540.25\text{mm}^2$ ， t 表示正极活性层的涂布质量。

负积极片的制备：将取负极活性材料人造石墨、导电炭 SP、增稠剂 CMC 及粘结剂 SBR 按照质量比 96.5:0.5:1:2 分散于去离子水中进行混合均匀得到负极浆料，将负极浆料涂布于负极集流体铝箔上，经过烘干、冷压、分条、裁片后，得到负积极片。其中，负极浆料涂布形成了负极活性层。

电解液的制备：在水分含量 $\leq 1\text{ppm}$ 的氩气气氛手套箱中，将溶剂 A、碳酸二甲酯、碳酸

甲乙酯按照质量比 1: 1: 1 进行混合，之后将干燥的电解质六氟磷酸锂（LiPF₆）溶解到溶剂中，搅拌至完全溶解均匀，加入溶剂 A 混合均匀后获得电解液。其中，溶剂 A 包括氟代溶剂和环状碳酸酯。

隔膜的制备：以 16um 的聚乙烯薄膜为隔膜。

锂离子电池的制备：将制备得到的正极极片、隔膜、负极极片按照顺序叠好，使得隔膜处于正极极片与正负极极片的中间，以隔开正极极片与正负极极片，卷绕之后得到裸电芯，焊接正极耳和负极耳后得到电芯。将电芯装配到外壳中，注入制备得到的电解液后，对电芯进行封装、静置、化成、整形、容量测试等，最终制备得到锂离子电池。

其中，实施例 1-23 和对比例 1-12 提供的储能装置中，单体电芯的容量、正极活性层的涂布重量 t、溶剂 A 及锂盐 LiPF₆ 的含量如表 1 所示。取实施例 1-23 和对比例 1-12 的储能装置进行充放电循环性能测试及安全过充测试，结果如表 1 所示。

其中，充放电循环性能测试的过程为：将储能装置在充放电仪上进行充放电循环测试，测试温度为 25℃，循环倍率为 1C（即充电倍率与放电倍率均为 1C），充电电压为 2.5V 到 3.65V，计算循环后的容量保持率。25℃循环的容量保持率计算公式为：第 n 次循环后的容量保持率=（第 n 次循环后的放电容量/循环第一圈的放电容量）*100%。

安全过充测试的过程为：将储能装置在充放电仪上进行测试，在（25±2）℃下静置 5h；1C 放电至 2.5V，1 充电至至 3.65V 静置 10min。后转移至过充测试仪器上进行测试，以 1C 的恒电流充电，使装置的电压达到 5.475V 或充电时间达到 1h，观察 1h，记录是否有膨胀、漏液、冒烟、起火、爆炸现象。评级：电芯未出现漏液为一级达标；电芯出现漏液但是未出现冒烟为二级达标；电芯出现漏液、冒烟，但是未起火、未爆炸，为三级达标；电芯出现起火或爆炸，为四级，即不达标。

表 1 实施例 1-23 和对比例 1-12 的储能装置的组成及性能

编号	单体电芯容量 (Ah)	正极涂布密度 t g/15 40.2 5m m ²	氟代溶剂		LiPF ₆ 含量 c	环状碳酸酯		(1-a-b) *c/t	过充安全性能评级	25℃ 循环 1000 次的容量保持率
			种类	含量 a		种类	含量 b			
对比例 1	50	0.3	\	\	10.00%	EC	20.00 %	\	二级	82.30 %
对比例 2	100	0.3	\	\	10.00%	EC	20.00 %	\	二级	82.70 %
对比例 3	200	0.3	\	\	10.00%	EC	20.00 %	\	三级	80.50 %
对比例 4	280	0.3	\	\	10.00%	EC	20.00 %	\	四级	77.30 %
对比例 5	280	0.25	\	\	10.00%	EC	20.00 %	\	三级	80.70 %

对比 例 6	280	0.35	\	\	10.00%	EC	20.00 %	\	四级	75.30 %
对比 例 7	280	0.4	\	\	10.00%	EC	20.00 %	\	四级	68.20 %
对比 例 8	280	0.3	(I -1)	0.5%	15%	EC	20%	0.4	四级	73.4%
对比 例 9	280	0.2	\	\	10.00%	EC	20.00 %	\	三级	81.5%
对比 例 10	280	0.3	(I -18)	50%	10.00%	EC	25%	0.08	二级	63.2%
对比 例 11	280	0.3	(I -18)	5%	4%	EC	25%	0.09	二级	64.4%
对比 例 12	280	0.3	(I -18)	5%	9%	EC+ VC	60%	0.11	三级	85.3%
实施 例 1	280	0.3	(I -1)	10%	10.00%	EC	25%	0.27	二级	76.4%
实施 例 2	280	0.3	(I -5)	10%	10.00%	EC	25%	0.27	二级	79.5%
实施 例 3	280	0.3	(I -9)	10%	10.00%	EC	25%	0.27	二级	81.8%
实施 例 4	280	0.3	(I -18)	10%	10.00%	EC	25%	0.27	二级	79.1%
实施 例 5	280	0.3	(I -5) + (I -9)	5%+5 %	10.00%	EC	25%	0.27	二级	81.2%
实施 例 6	280	0.3	(I -5) + (I -18)	5%+5 %	10.00%	EC	25%	0.27	二级	79.3%
实施 例 7	280	0.3	(I -18)	1%	10.00%	EC	25%	0.31	三级	82.6%
实施 例 8	280	0.3	(I -18)	10%	10.00%	EC	25%	0.27	二级	78.8%
实施 例 9	280	0.3	(I -18)	30%	10.00%	EC	25%	0.15	二级	70.2%
实施 例 10	280	0.3	(I -18)	5%	10%	EC	25%	0.23	二级	81.7%
实施 例 11	280	0.3	(I -18)	5%	9%	EC	25%	0.21	一级	79.7%
实施 例 12	280	0.3	(I -18)	5%	8%	EC	25%	0.19	一级	77.5%

实施例 13	280	0.3	(I -18)	5%	7.5%	EC	25%	0.18	一级	75.7%
实施例 14	280	0.3	(I -18)	5%	7%	EC	25%	0.16	一级	73.4%
实施例 15	280	0.3	(I -18)	5%	9%	EC+ VC	27%	0.20	一级	83.6%
实施例 16	280	0.3	(I -18)	5%	9%	EC+ VC	35%	0.18	一级	86.7%
实施例 17	280	0.3	(I -18)	5%	9%	EC+ VC	40%	0.17	一级	88.9%
实施例 18	280	0.3	(I -18)	5%	9%	EC+ VC	45%	0.15	二级	90.2%
实施例 19	280	0.3	(I -18)	5%	9%	EC+ VC+ FEC	45%	0.15	二级	88.6%
实施例 20	280	0.3	(I -18)	5%	9%	EC+ FEC	45%	0.15	一级	86.5%
实施例 21	280	0.4	(I -18)	15%	7%	EC+ VC	45%	0.070	二级	78.8%
实施例 22	280	0.5	(I -18)	15%	7%	EC+ VC	45%	0.056	三级	66.8%
实施例 23	280	0.25	(I -18)	3%	10%	EC+ VC	25%	0.288	二级	85.8%

从表 1 可以看出, 通过比较对比例 1 至对比例 4, 对比例 1 至对比例 4 的储能装置中电解液均未添加氟代溶剂, 随着单体电芯的容量的提升, 储能装置在安全过充测试中的评级逐渐升高, 储能装置的过充安全性能评级逐渐不达标, 在单体电芯的容量为 280Ah 时, 储能装置的过充安全性能评级低至四级, 过充安全性能不达标。同时, 随着单体电芯的容量的提升, 储能装置在 25℃ 循环 1000 次后的容量保持率逐渐降低。而实施例 1 至实施例 23 中, 储能装置的电解液中均同时添加了氟代溶剂和环状碳酸酯, 单体电芯的容量可达 280Ah 以上, 同时, 储能装置的过充安全性能评级均达标。实验结果表明, 储能装置中电解液未添加氟代溶剂时, 随着单体电芯的容量的提升, 会导致过充安全性能和充放电循环性能均变差。

通过比较对比例 4 至对比例 7, 对比例 4 至对比例 7 的储能装置中电解液未添加氟代溶剂, 在单体电芯的容量为大容量 280Ah 时, 随着正极活性层的涂布量 t 的增加, 储能装置的过充安全性能依然较差, 过充安全性能基本上都不达标。同时, 25℃ 循环 1000 次后的容量保持率逐渐降低。实验结果表明, 储能装置中未添加氟代溶剂时, 储能装置在具有较大的单体电芯容量时, 过充安全性能基本不达标, 同时正极活成层的涂布量 t 的增加会导致储能装置的充放电循环性能变差。

通过比较对比例 4 和实施例 1 至实施例 20, 在储能装置的单体电芯的容量相同以及正极活性层的涂布量 t 相同的情况下, 本申请实施例 1 至 20 的电解液中通过添加氟代溶剂和环状碳酸酯, 能够改善储能装置的过充安全性能, 或者改善 25℃ 循环 1000 次后的容量保持率。

实验结果表明, 电解液中同时添加氟代溶剂和环状碳酸酯利于提升储能装置的过充安全性能, 或者利于提升储能装置的充放电循环性能, 从而利于提升储能装置的综合性能。

具体的, 通过比较实施例 1 至实施例 6, 实施例 1 至实施例 6 的储能装置的单体电芯的容量相同以及正极活性层的涂布量 t 相同, 储能装置的电解液中添加了不同的氟代溶剂, 均能改善储能装置的过充安全性能。其中, 实施例 2 至实施例 6 中添加的氟代溶剂较实施例 1 中添加的氟代溶剂的效果更好。

通过比较实施例 7 至实施例 9, 实施例 7 至实施例 9 的储能装置的电解液中均加入了氟代溶剂, 并且随着氟代溶剂的含量 a 逐渐增多, 储能装置的过充安全性能出现明显的改善。实验结果表明, 在电解液添加环状碳酸酯的基础上, 氟代溶剂的加入以及提升氟代溶剂在电解液中的含量能够提升储能装置的过充安全性能。这可能是由于氟代溶剂具有抗氧化的能力, 可以极大提高电解液的耐氧化能力, 在过充的高电压过程中, 减少了电解液在正极上发生的氧化反应, 即极大减少了电解液在过充过程中与正极发生氧化的反应量, 降低氧化反应带来的反应产热, 使得电芯在一开始就累积更少的热量, 此时热量累积的减少可以降低负极侧固体电解质界面膜 (SEI 膜) 发生分解的可能性, 从而促使储能装置在过充中保持更为健康的状态, 进而改善储能装置在过充安全测试中的性能表现。示例性的, 电解液中氟代溶剂的质量分数 a 为 1%~30%, 优选地, 电解液中氟代溶剂的质量分数 a 为 3%~15%。

通过比较实施例 10 至实施例 14, 实施例 10 至实施例 14 的储能装置的电解液中均添加了氟代溶剂和环状碳酸酯, 同时随着电解液中锂盐 LiPF_6 (六氟磷酸锂) 的含量逐渐降低, 实施例 10 至实施例 14 的储能装置的过充安全性能等级逐渐提升至一级。实验结果表明, 降低锂盐 LiPF_6 在电解液中的含量, 能够进一步改善储能装置的过充安全性能。这可能是由于电解液的锂盐中 LiPF_6 在电解液存在水分的情况下, 容易分解生成 PF_5 (五氟化磷) 等路易斯酸, 该路易斯酸不但可能攻击负极侧的固体电解质界面膜 (SEI 膜) 及正极表面钝化膜 (CEI 膜), 导致电解液和正负极片或负电极片直接接触发生反应, 并且可能存在会夺取氟代溶剂中氟离子的可能性。因此, 当电解液中含有更少量的 LiPF_6 时, 电解液中产生更少的 PF_5 等路易斯酸, 即减少了酸对正极 CEI 膜及负极 SEI 膜的攻击, 使得负电极片表面形成的 SEI 膜和正电极片表面形成的 CEI 膜更少地发生腐蚀, 同时减少了路易斯酸对氟代溶剂上 F 的夺取, 使得氟代溶剂免受破坏, 使得氟代溶剂在储能装置过充的过程中发挥出作用, 从而利于进一步改善储能装置的过充安全性能。

继续观察实施例 7 至实施例 9, 在一定含量范围内加入氟代溶剂虽然改善了实施例 7 至实施例 10 中储能装置的过充安全性能, 但随着氟代溶剂含量的增加, 储能装置在 25°C 循环 1000 次后的容量保持率却逐渐降低, 这可能是由于氟代溶剂在负极侧与环状碳酸酯发生竞争成膜的缘故。继续观察实施例 10 至实施例 14, 降低锂盐 LiPF_6 在电解液中的含量虽然能够改善实施例 10 至实施例 14 的过充安全性能, 但储能装置在 25°C 循环 1000 次后的容量保持率却逐渐降低。可见, 通过在一定含量范围内加入氟代溶剂, 以及降低锂盐 LiPF_6 的含量可能改善储能装置的过充安全性能, 但该策略存在恶性循环的可能。

而通过比较实施例 15 至实施例 18, 实施例 15 至实施例 18 的储能装置的电解液中均含有氟代溶剂和环状碳酸酯, 随着储能装置的电解液中环状碳酸酯溶剂的含量的增加, 储能装置在保持较好的过充安全性能的同时, 25°C 循环 1000 次后的容量保持率逐渐升高。实验结果表明, 通过提高环状碳酸酯溶剂在电解液中的含量, 能够在解决储能装置的过充安全性能问题的同时, 保证储能装置的充放电循环性能。这是因为氟代溶剂在负极侧还没形成致密 SEI

膜之前，氟代溶剂容易在负极侧发生还原，还原产物形成的 SEI 膜不够致密，可能导致储能装置的电性能下降，通过在电解液中加入高浓度的环状碳酸酯，环状碳酸酯可以在负极开环聚合，形成致密的 SEI 膜，解决了氟代溶剂引入电解液中竞争成膜不良的问题。同时，高浓度的环状碳酸酯在稳定负极的同时，还能够阻止氟代溶剂在负极侧的消耗与氧化，稳定氟代溶剂在电解液中的含量，从而间接提高电解液的耐氧化性，进而在解决储能装置的过充安全性能的同时，利于提升储能装置的充放电循环性能。

通过比较对比例 8 至对比例 12 和实施例 1 至实施例 23，对比例 8 的储能装置的电解液中虽然添加了氟代溶剂、环状碳酸酯和锂盐 LiPF_6 ，但氟代溶剂的含量 a 低于 1%、环状碳酸酯的含量 b 低于 25%，锂盐 LiPF_6 的含量 c 超出了 10%，得到的储能装置的过充安全性能不达标，同时充放电循环性能较差。对比例 9 的储能装置的电解液中未加入氟代溶剂，环状碳酸酯的含量 b 低于 25%，得到的储能装置的过充安全性能较差。对比例 10 的储能装置的电解液中氟代溶剂的含量 a 超出了 30%，得到的储能装置充放电循环性能非常差。对比例 11 的储能装置的电解液中锂盐 LiPF_6 的含量 c 低于 7%，得到的储能装置充放电循环性能非常差。对比例 12 的储能装置的电解液中环状碳酸酯的含量 b 超出了 45%，得到的储能装置过充安全性能较差。而实施例 1 至实施例 23 的储能装置的电解液中，通过添加氟代溶剂、环状碳酸酯和锂盐 LiPF_6 ，并且控制电解液中氟代溶剂的含量 a 满足 $1\% \leq a \leq 30\%$ ，环状碳酸酯的含量 b 满足 $25\% \leq b \leq 45\%$ ，锂盐 LiPF_6 的含量 c 满足 $7\% \leq c \leq 10\%$ ，能够保证储能装置的过充安全性能，或者保证 25°C 循环 1000 次后的容量保持率，从而保证了储能装置的充放电循环性能。

此外，通过比较实施例 7、实施例 22 与其他实施例（实施例 1 至 6、实施例 8 至 21、实施例 23），实施例 7 中储能装置的电芯容量为 280Ah，为大容量， $(1-a-b)*c/t=0.31 > 0.288$ ，储能装置具有较好的充放电循环性能，但过充安全性能等级为四级，过充安全性能不达标。实施例 22 中储能装置的电芯容量为 280Ah，为大容量， $(1-a-b)*c/t=0.056 < 0.288$ ，过充安全性能等级为三级，过充安全性能刚好达标。而其他实施例的储能装置中，满足关系式： $0.07 \leq (1-a-b)*c/t \leq 0.288$ ，制得的储能装置在具有较大单体电芯容量的同时，过充安全性能等级达到二级或一级，过充安全性能非常好。实验结果显示，本申请实施例通过控制正极活性层的涂布重量 t 、氟代溶剂的质量百分含量 a 、环状碳酸酯的质量百分含量 b 和锂盐 LiPF_6 的质量百分含量 c ，满足如下关系式： $0.07 \leq (1-a-b)*c/t \leq 0.288$ 时，制得的储能装置在具有较大单体电芯容量的同时，过充安全测试性能评级达标，具有较好的过充安全性能。

以上所揭露的仅为本申请较佳实施例而已，当然不能以此来限定本申请之权利范围，本领域普通技术人员可以理解实现上述实施例的全部或部分流程，并依本申请权利要求所作的等同变化，仍属于本申请所涵盖的范围。

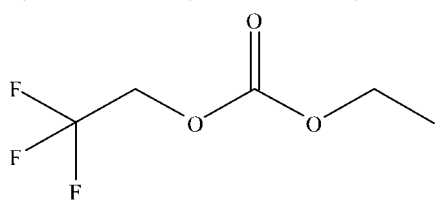
权 利 要 求 书

1.一种电解液，其特征在于，以所述电解液的质量计，所述电解液包括质量百分含量为 a 的氟代溶剂、质量百分含量为 b 的环状碳酸酯和质量百分含量为 c 的六氟磷酸锂，其中， $1\% \leq a \leq 30\%$ ， $25\% \leq b \leq 45\%$ ， $7\% \leq c \leq 10\%$ 。

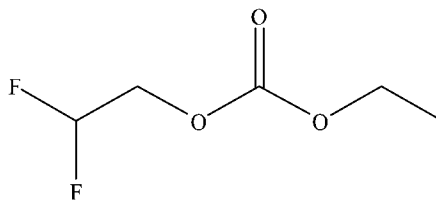
2.根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述环状碳酸酯选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、双氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯中的至少一种。

3.根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述氟代溶剂包括氟代碳酸酯、氟代羧酸酯和氟代醚中的至少一种。

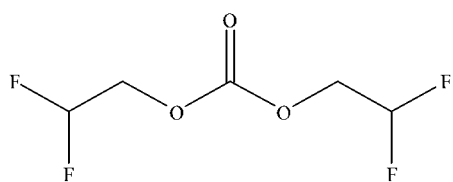
4.根据权利要求 3 所述的电解液，其特征在于，所述氟代碳酸酯选自化学式 (I-1) 至化学式 (I-7) 中的至少一种：



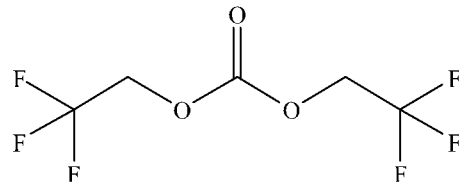
(I-1) 、



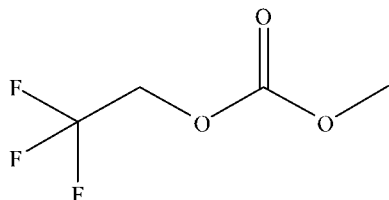
(I-2) 、



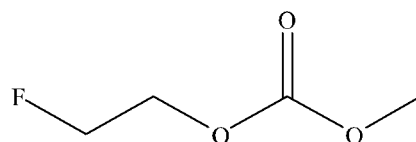
(I-3) 、



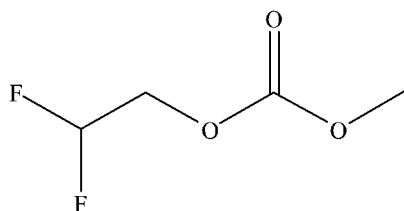
(I-4) 、



(I-5) 、

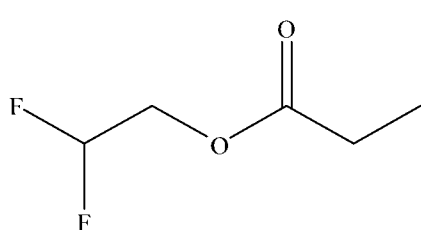


(I-6) 、

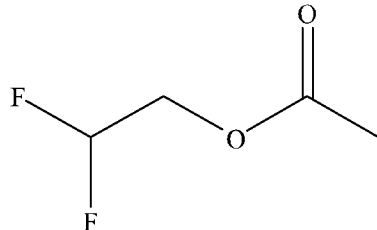


(I-7)；

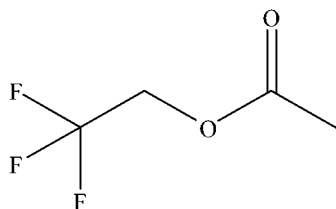
所述氟代羧酸酯选自化学式 (I-8) 至化学式 (I-17) 中的至少一种：



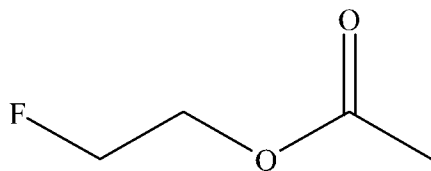
(I-8) 、



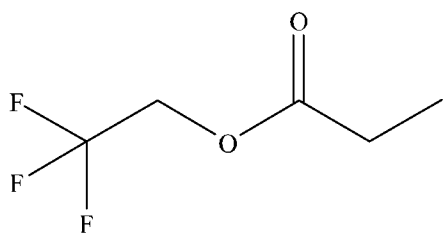
(I-9) 、



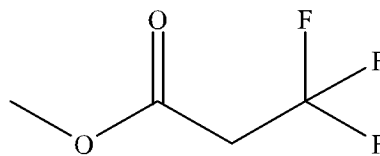
(I-10) 、



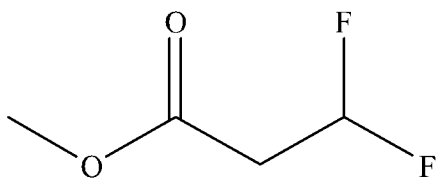
(I-11) 、



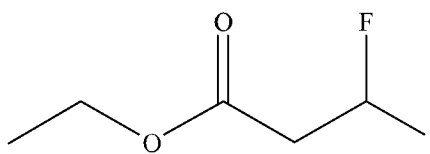
(I-12) 、



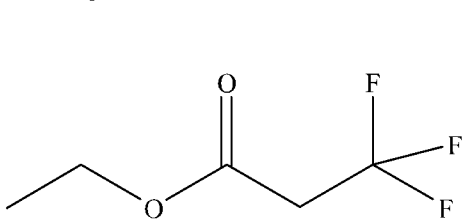
(I-13) 、



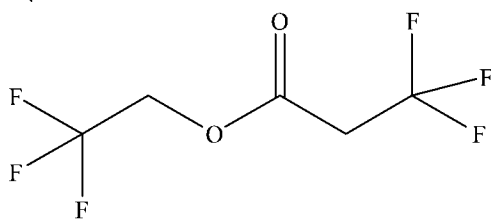
(I-14) 、



(I-15) 、

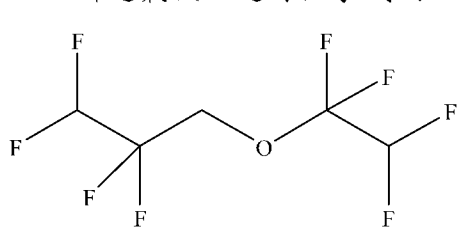


(I-16) 、

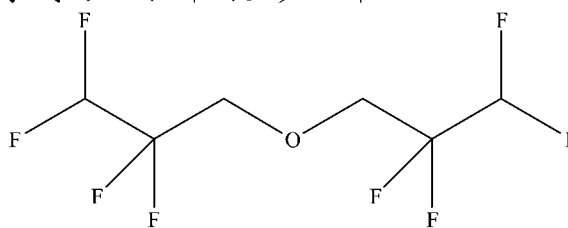


(I-17) ；

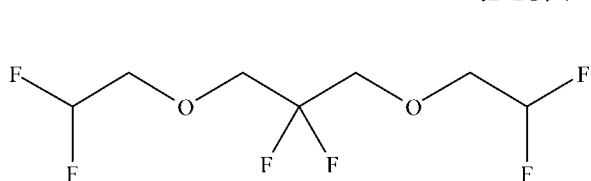
所述氟代醚选自化学式 (I-18) 至化学式 (I-21) 中的至少一种：



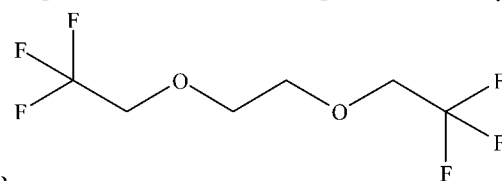
(I-18) 、



(I-19) 、



(I-20) 、



(I-21) 。

5. 根据权利要求 1 至 4 任一项所述的电解液，其特征在于，所述电解液包括锂盐，所述锂盐包括所述六氟磷酸锂，所述锂盐还包括二氟磷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂、四氟硼酸锂中的至少一种。

6. 一种储能装置，其特征在于，包括正积极片和如权利要求 1 至 5 任一项所述的电解液。

7. 根据权利要求 6 所述的储能装置，其特征在于，所述正积极片包括集流体和覆于所述正极集流体表面的正极活性层，所述正积极片中，所述正极活性层的涂布密度为 t g/1540.25mm²，且满足如下关系式： $0.07 \leq (1-a-b) \cdot c/t \leq 0.288$ 。

8. 根据权利要求 7 所述的储能装置，其特征在于， $0.25 \leq t \leq 0.4$ 。

9. 根据权利要求 7 所述的储能装置，其特征在于，所述正极活性层中的材料包括磷酸铁锂。

10. 根据权利要求 6 至 9 任一项所述的储能装置，其特征在于，所述储能装置的容量不小于 280Ah。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/073027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0569(2010.01)i; H01M10/0568(2010.01)i; H01M10/0525(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)

IPC/CPC: H01M10/-

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)

CNXTX, 中国期刊网全文数据库, China Journal Network Full-text Database (CJFD), WPABS, DWPI, ENTXT, ENTXTC: 电解液, 氟代溶剂, 环状碳酸酯, 六氟磷酸锂, 锂盐, 氟代碳酸酯, 氟代羧酸酯, 氟代醚, 碳酸乙烯酯, 碳酸丙烯酯, 氟代碳酸乙烯酯, electrolyte, fluorosolvent, cyclic carbonate, lithium hexafluorophosphate, ethylene carbonate, propylene carbonate, fluoroethylene carbonate, fluorocarbonate, fluorocarboxylate, fluoroether

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116646605 A (XIAMEN HAICHEN ENERGY STORAGE TECHNOLOGY CO., LTD.) 25 August 2023 (2023-08-25) claims 1-10	1-10
X	CN 114520371 A (XIANG RIVER KUNLUN NEW ENERGY MATERIAL CO., LTD.) 20 May 2022 (2022-05-20) description, paragraphs 0008-0072	1-10
X	JP 2018125219 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 09 August 2018 (2018-08-09) description, paragraphs 0008-0029	1-10
X	WO 2023098268 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 08 June 2023 (2023-06-08) description, page 1 line 20-page 11 line 2	1-10
A	CN 116154300 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 23 May 2023 (2023-05-23) entire description	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

26 March 2024

Date of mailing of the international search report

01 April 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/073027

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 115189020 A (GANSU JINCHE ENERGY STORAGE BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.) 14 October 2022 (2022-10-14) entire description	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2024/073027

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	116646605	A	25 August 2023	None	
CN	114520371	A	20 May 2022	None	
JP	2018125219	A	09 August 2018	None	
WO	2023098268	A1	08 June 2023	None	
CN	116154300	A	23 May 2023	None	
CN	115189020	A	14 October 2022	None	

A. 主题的分类

H01M10/0569(2010.01)i; H01M10/0568(2010.01)i; H01M10/0525(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)

IPC/CPC: H01M10/-

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))

CNTEXT, 中国期刊网全文数据库, WPABS, DWPI, ENTXT, ENTXTC: 电解液, 氟代溶剂, 环状碳酸酯, 六氟磷酸锂, 锂盐, 氟代碳酸酯, 氟代羧酸酯, 氟代醚, 碳酸乙烯酯, 碳酸丙烯酯, 氟代碳酸乙酯, electrolyte, fluoro-solvent, cyclic carbonate, lithium hexafluorophosphate, ethylene carbonate, propylene carbonate, fluoroethylene carbonate, fluo-rocarbonate, fluorocarboxylate, fluoroether

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 116646605 A (厦门海辰储能科技股份有限公司) 2023年8月25日 (2023 - 08 - 25) 权利要求1-10	1-10
X	CN 114520371 A (香河昆仑新能源材料股份有限公司) 2022年5月20日 (2022 - 05 - 20) 说明书第0008-0072段	1-10
X	JP 2018125219 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2018年8月9日 (2018 - 08 - 09) 说明书第0008-0029段	1-10
X	WO 2023098268 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 2023年6月8日 (2023 - 06 - 08) 说明书第1页第20行至第11页第2行	1-10
A	CN 116154300 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2023年5月23日 (2023 - 05 - 23) 说明书全文	1-10
A	CN 115189020 A (甘肃金车储能电池技术有限公司) 2022年10月14日 (2022 - 10 - 14) 说明书全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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

2024年3月26日

国际检索报告邮寄日期

2024年4月1日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

周文

电话号码 (+86) 010-53962200

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际申请号
PCT/CN2024/073027

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	116646605	A	2023年8月25日	无	
CN	114520371	A	2022年5月20日	无	
JP	2018125219	A	2018年8月9日	无	
WO	2023098268	A1	2023年6月8日	无	
CN	116154300	A	2023年5月23日	无	
CN	115189020	A	2022年10月14日	无	