

(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
2018 年 7 月 5 日 (05.07.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/120791 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/093861

(22) 国际申请日: 2017 年 7 月 21 日 (21.07.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201611219492.9 2016 年 12 月 26 日 (26.12.2016) 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 352100 蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 王小梅 (WANG, Xiaomei); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。周晓崇 (ZHOU, Xiaochong); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。付成华 (FU, Chenghua); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京五洲洋和知识产权代理事务所 (普通合伙) (BEIJING WUZHOUYANGHE & PARTNERS); 中国北京市西城区阜成门外大街 2 号 A1908 张向琨, Beijing 100037 (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, 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, 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: ELECTROLYTE AND SECONDARY BATTERY

(54) 发明名称: 电解液及二次电池

(57) Abstract: An electrolyte and a secondary battery. The electrolyte comprises an electrolyte salt, an organic solvent, and an additive. The additive comprises silyl sulfate, dinitrile compound and/or trinitrile compound. When the electrolyte is applied in the secondary battery, the storage performance of the secondary battery at a high temperature and circulation performance at a high temperature may be simultaneously improved under the synergy of said substances.

(57) 摘要: 一种电解液及二次电池。所述电解液包括电解质盐、有机溶剂以及添加剂。所述添加剂包括硅烷基硫酸酯以及二腈化合物和/或三腈化合物。当所述电解液应用到二次电池中后, 在上述物质的协同作用下, 能够同时提高二次电池的高温存储性能和高温循环性能。



WO 2018/120791 A1

电解液及二次电池

5 技术领域

本发明涉及电池技术领域，尤其涉及一种电解液及二次电池。

背景技术

随着智能手机、笔记本电脑以及平板电脑等电子产品的应用越来越广泛，锂离子二次电池作为电子产品的工作电源，具有能量密度高、无记忆效应、工作电压高等特点，正逐步取代传统的 Ni-Cd、MH-Ni 电池。然而随着电子产品市场需求的扩大及动力、储能设备的发展，人们对锂离子二次电池的要求不断提高，开发具有高能量密度和满足快速充放电的锂离子二次电池成为当务之急。目前，有效的方法是提高电极活性材料的电压、压实密度以及选择合适的电解液。

目前，锂离子二次电池广泛应用的电解液包括以六氟磷酸锂为导电锂盐和以环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合物溶剂，然而上述电解液仍存在诸多的不足，特别是在高电压下，锂离子二次电池的性能较差，例如循环性能差、高温存储性能差、安全性能差以及倍率性能差。

发明内容

鉴于背景技术中存在的问题，本发明的目的在于提供一种电解液及二次电池，当所述电解液应用到二次电池中后，能够同时提高二次电池的高温存储性能和高温循环性能。

为了达到上述目的，在本发明的一方面，本发明提供了一种电解液，其包括电解质盐、有机溶剂以及添加剂。所述添加剂包括硅烷基硫酸酯以及二腈化合物和/或三腈化合物。

在本发明的另一方面，本发明提供了一种二次电池，其包括根据本发明一方面所述的电解液。

相对于现有技术，本发明的有益效果包括，但不限于：

本发明的电解液同时包括硅烷基硫酸酯以及二腈化合物和/或三腈化合物，当其应用到二次电池中后，在上述物质的协同作用下，能够同时提高二次电池的高温存储性能和高温循环性能。

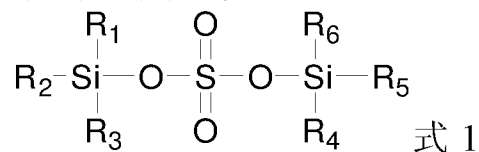
5 具体实施方式

下面详细说明根据本发明的电解液及二次电池。

首先说明根据本发明第一方面的电解液。

根据本发明第一方面的电解液包括电解质盐、有机溶剂以及添加剂。所述添加剂包括硅烷基硫酸酯以及二腈化合物和/或三腈化合物。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述硅烷基硫酸酯具有较高的还原电位，可以改善二次电池的高温循环性能。二腈化合物和三腈化合物易与正极络合，减小高温时界面副反应，抑制二次电池高温产气，但是由于腈基具有较强的吸电子特性，容易在负极得到电子发生还原反应，且其还原产物不稳定会沉积到负极上，影响二次电池的循环性能。当电解液中同时包含上述物质时，由于硅烷基硫酸酯优先在负极表面成膜，因此可以抑制二腈化合物和/或三腈化合物在负极的副反应，因此在上述物质的协同作用下，能够同时提高二次电池的高温存储性能和高温循环性能。在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述硅烷基硫酸酯可选自式 1 所示的化合物中的一种或几种。其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 各自独立地选自碳原子数为 1~5 的烷基、碳原子数为 2~5 的烯基、碳原子数为 2~5 的炔基、碳原子数为 1~5 的烷氧基中的一种，烷基、烯基、炔基、烷氧基中的 H 原子还可被 F、Cl、Br、I、氰基、羧基、磺酸基中的一种或几种取代。



在根据本发明第一方面所述的电解液中，具体地，所述硅烷基硫酸酯可选自双(三甲基硅基)硫酸酯、双(三乙基硅基)硫酸酯、双(三正丙基硅基)硫酸酯、双(三异丙基硅基)硫酸酯、双(三正丁基硅基)硫酸酯、双(三异丁基硅基)硫酸酯、双(三叔丁基硅基)硫酸酯、双(三甲氧基硅基)硫酸酯、双(三乙氧基

硅基)硫酸酯、双(三正丙氧基硅基)硫酸酯、双(三异丙氧基硅基)硫酸酯、双(三正丁氧基硅基)硫酸酯、双(三仲丁氧基硅基)硫酸酯、双(三叔丁氧基硅基)硫酸酯、双(三氟甲基硅基)硫酸酯、三甲基硅基三乙基硅基硫酸酯、双(三乙烯基硅基)硫酸酯、双(三乙炔基硅基)硫酸酯中的一种或几种。

- 5 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述二腈化合物可选自式 2 所示的化合物中的一种或几种。在式 2 中， R_7 选自碳原子数为 1~20 的亚烷基、碳原子数为 1~20 的卤代亚烷基、碳原子数为 1~20 的亚烷氧基、碳原子数为 1~20 的卤代亚烷氧基、碳原子数为 2~20 的亚烯基、碳原子数为 2~20 的卤代亚烯基中的一种。其中，卤原子可选自 F、Cl、Br、I 中的一种或几种。



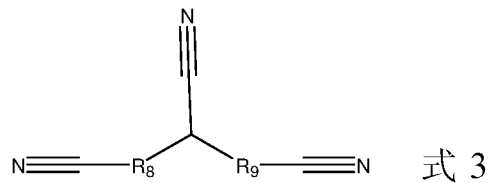
- 在根据本发明第一方面所述的电解液中，优选地， R_7 选自碳原子数为 1~10 的亚烷基、碳原子数为 1~10 的卤代亚烷基、碳原子数为 1~10 的亚烷氧基、碳原子数为 1~10 的卤代亚烷氧基、碳原子数为 2~10 的亚烯基、碳原子数为 2~10 的卤代亚烯基中的一种，其中，优选地，卤原子可选自 F、Cl、
15 Br 中的一种或几种。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，在式 2 中，亚烷氧基、卤代亚烷氧基中的氧原子数可以为 1 个、2 个或多个。

- 在根据本发明第一方面所述的电解液中，具体地，所述二腈化合物可选自丙二腈、丁二腈、2-甲基丁二腈、四甲基丁二腈、戊二腈、2-甲基戊二腈、
20 己二腈、富马二腈、2-亚甲基戊二腈、3,5-二氧杂-庚二腈、乙二醇二(2-氰基乙基)醚、二乙二醇二(2-氰基乙基)醚、三乙二醇二(2-氰基乙基)醚、四乙二醇二(2-氰基乙基)醚、1,2-二(2-氰基乙氧基)乙烷、1,3-二(2-氰基乙氧基)丙烷、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、1,5-二(2-氰基乙氧基)戊烷、乙二醇二(4-氰基丁基)醚、1,6-二氰基己烷、1,2-二溴-2,4-二氰基丁烷中的一种或几种。

- 25 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述三腈化合物可选自式 3 所示的化合物中的一种或几种。在式 3 中， R_8 、 R_9 各自独立地选自碳原子数为 1~20 的亚烷基、碳原子数为 1~20 的亚烷氧基、碳原子数为 1~20 的卤代亚烷基、碳原子数为 1~20 的卤代亚烷氧基、碳原子数为 2~20 的亚烯基、碳原子数为 2~20 的卤代亚烯基中的一种。其中，卤原子可选自 F、Cl、Br、I 中的

一种或几种。



在根据本发明第一方面所述的电解液中，优选地， R_8 、 R_9 各自独立地选自碳原子数为1~10的亚烷基、碳原子数为1~10的亚烷氧基、碳原子数为1~10的卤代亚烷基、碳原子数为1~10的卤代亚烷氧基、碳原子数为2~10的亚烯基、碳原子数为2~10的卤代亚烯基中的一种，其中，优选地，卤原子可选自F、Cl、Br中的一种或几种。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，在式3中，亚烷氧基、卤代亚烷氧基中的氧原子数可以为1个、2个或多个。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，具体地，所述三腈化合物可选自1,3,6-己烷三腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,5-戊三甲腈中的一种或几种。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，在式3中， R_8 、 R_9 形成环状结构，即所述三腈化合物具有环状结构。具体地，所述三腈化合物可选自1,3,5-苯三腈、1,3,5-环己烷三甲腈中的一种或两种。

根据本发明第一方面所述的电解液中，所述硅烷基硫酸酯的含量可为所述电解液的总重量的0.5%~10%，优选地，所述硅烷基硫酸酯的含量可为所述电解液的总重量的1%~5%。

根据本发明第一方面所述的电解液中，所述二腈化合物和/或三腈化合物的总含量可为所述电解液的总重量的0.5%~10%，优选地，所述二腈化合物和/或三腈化合物的总含量可为所述电解液的总重量的1%~5%。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述电解质盐可选自锂盐、钠盐或锌盐，依据所述电解液应用的二次电池的不同而不同。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述电解质盐的含量为所述电解液的总重量的6.2%~25%，优选地，所述电解质盐的含量为所述电解液的总重量的6.25%~18.8%，进一步优选地，所述电解质盐的含量为所述电解液的总重量的10%~15%。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述有机溶剂的具体种类并没

有特别的限制，可根据实际需求进行选择。优选地，使用非水有机溶剂。所述非水有机溶剂可包括任意种类的碳酸酯、羧酸酯。碳酸酯可包括环状碳酸酯或者链状碳酸酯。所述非水有机溶剂还可包括碳酸酯的卤代化合物。具体地，所述有机溶剂可选自碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸亚丁酯、碳酸亚戊酯、氟代碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯（EMC）、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯（BL）、四氢呋喃（THF）中的一种或几种。

在根据本发明第一方面所述的电解液中，需要说明的是，说明书中出现的“烷基”、“烯基”、“炔基”、“烷氧基”、“亚烷基”、“卤代亚烷基”、“亚烷氧基”、“卤代亚烷氧基”、“亚烯基”、“卤代亚烯基”等既可为链状结构，也可为环状结构。

其次说明根据本发明第二方面的二次电池。

根据本发明第二方面的二次电池包括根据本发明第一方面所述的电解液。

在根据本发明第二方面所述的二次电池中，所述二次电池还包括：正极片、负极片以及隔离膜。所述正极片包括正极集流体和设置于所述正极集流体上的正极膜片，所述正极膜片包括正极活性材料、粘接剂和导电剂。所述负极片包括负极集流体和设置于所述负极集流体上的负极膜片，所述负极膜片包括负极活性材料、粘接剂，也可以包括导电剂。所述隔离膜间隔于正极片和负极片之间。

在根据本发明第二方面所述的二次电池中，所述隔离膜可以是现有二次电池中使用的任何隔离膜材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯以及它们的多层复合膜，但不仅限于这些。

在根据本发明第二方面所述的二次电池中，所述二次电池可为锂离子二次电池、钠离子二次电池或锌离子二次电池。

当二次电池为锂离子二次电池时，所述电解质盐可选自锂盐，所述锂盐可选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBOB 、 LiDFOB 、 LiPO_2F_2 、 LiTFOP 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{RF})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{RF})$ 中的一种或几种，其中， $\text{RF}=\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ，表示饱和全氟烷基， n 为 1~10 内的整数。优选地，所述锂盐为

LiPF₆。

当二次电池为锂离子二次电池时，所述正极活性材料可选自钴酸锂（LiCoO₂）、镍酸锂（LiNiO₂）、尖晶石型的 LiMn₂O₄、橄榄石型的 LiMPO₄、三元正极材料 LiNi_xA_yB_(1-x-y)O₂ 以及 Li_{1-x}(A'_yB'_zC_{1-y'-z'})O₂ 中的一种或几种。

- 5 其中，在橄榄石型的 LiMPO₄ 中，M 选自 Co、Ni、Fe、Mn、V 中的一种或几种；在三元正极材料 LiNi_xA_yB_(1-x-y)O₂ 中，A、B 各自独立地选自 Co、Al、Mn 中的一种，且 A 和 B 不相同，0<x<1，0<y<1 且 x+y<1；在三元正极材料 Li_{1-x}(A'_yB'_zC_{1-y'-z'})O₂ 中，A'、B'、C 各自独立地选自 Co、Ni、Fe、Mn 中的一种，0<x'<1，0≤y'<1，0≤z'<1 且 y'+z'<1，且 A'、B'、C 不相同。

- 10 当二次电池为锂离子二次电池时，所述负极活性材料可以选自金属锂。所述负极活性材料也可以选自在<2V（vs.Li/Li⁺）时可以嵌入锂的材料，具体地，所述负极活性材料可选自天然石墨、人造石墨、中间相微碳球（简称为 MCMB）、硬碳、软碳、硅、硅-碳复合物、Li-Sn 合金、Li-Sn-O 合金、Sn、SnO、SnO₂、尖晶石结构的锂化 TiO₂-Li₄Ti₅O₁₂、Li-Al 合金中的一种或
- 15 几种。

当二次电池为钠离子二次电池或锌离子二次电池时，仅需改变对应的正极活性材料、负极活性材料、电解质盐即可。

- 下面结合实施例，进一步阐述本申请。应理解，这些实施例仅用于说明
- 20 本申请而不适用于限制本申请的范围。在实施例中仅示出二次电池为锂离子二次电池的情况，但本发明不限于此。

在以下实施例中，所用到的材料、试剂以及仪器如没有特殊说明，均可从商业途径购买获得。

为了便于说明，在下述实施例中用到的添加剂简写如下：

- 25 A1：双(三氟甲基硅基)硫酸酯
A2：三甲基硅基三乙基硅基硫酸酯
B1：1,2-二(2-氟乙氧基)乙烷
B2：1,3,6-己烷三腈

- 30 实施例 1-11 以及对比例 1-4 中的锂离子二次电池均按照下述方法进行制

备。

(1) 正极片制备

将正极活性材料钴酸锂 (LiCoO_2)、粘接剂聚偏氟乙烯、导电剂乙炔黑按照重量比 98:1:1 进行混合, 加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 在真空搅拌机作用下搅拌至体系成均一透明状, 获得正极浆料; 将正极浆料均匀涂覆于厚度为 $12\mu\text{m}$ 的正极集流体铝箔上; 将铝箔在室温晾干后转移至 120°C 烘箱干燥 1h, 然后经过冷压、分切得到正极片。

(2) 负极片制备

将负极活性材料人造石墨、增稠剂羧甲基纤维素钠 (CMC)、粘接剂丁苯橡胶按照重量比 98:1:1 进行混合, 加入去离子水, 在真空搅拌机作用下获得负极浆料; 将负极浆料均匀涂覆在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的负极集流体铜箔上; 将铜箔在室温晾干后转移至 120°C 烘箱干燥 1h, 然后经过冷压、分切得到负极片。

(3) 电解液制备

在含水量 $<10\text{ppm}$ 的氩气气氛手套箱中, 将 EC、PC、DEC 按照体积比为 EC:PC:DEC=1:1:1 进行混合, 接着将充分干燥的锂盐 LiPF_6 溶解于混合有机溶剂中, 之后加入硅烷基硫酸酯、二腈化合物、三腈化合物, 混合均匀后获得电解液。其中, LiPF_6 的含量为电解液的总重量的 12.5%。电解液中所用到的硅烷基硫酸酯、二腈化合物、三腈化合物的具体种类以及含量如表 1 所示。在表 1 中, 硅烷基硫酸酯、二腈化合物、三腈化合物的含量为基于电解液的总重量计算得到的重量百分数。

(4) 隔离膜的制备

选用 $16\mu\text{m}$ 厚的聚丙烯隔离膜 (型号为 C210, 由 Celgard 公司提供)。

(5) 锂离子二次电池的制备

将正极片、隔离膜、负极片按顺序叠好, 使隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用, 然后卷绕得到裸电芯; 将裸电芯置于外包装箔中, 将上述制备好的电解液注入到干燥后的裸电芯中, 经过真空封装、静置、化成、整形等工序, 获得锂离子二次电池。

表 1 实施例 1-11 以及对比例 1-4 的添加剂及含量

	添加剂 1	添加剂 2
--	-------	-------

	种类	含量	种类	含量
实施例 1	A1	1%	B1	1%
实施例 2	A1	0.5%	B1	1%
实施例 3	A1	5%	B1	1%
实施例 4	A1	7%	B1	1%
实施例 5	A1	10%	B1	1%
实施例 6	A1	1%	B1	0.5%
实施例 7	A1	1%	B1	5%
实施例 8	A1	1%	B1	7%
实施例 9	A1	1%	B1	10%
实施例 10	A2	1%	B2	1%
实施例 11	A1	1%	B1/B2	0.5%/0.5%
对比例 1	-	-	-	-
对比例 2	A1	1%	-	-
对比例 3	-	-	B1	1%
对比例 4	-	-	B1	5%

注：“-”表示未加入。

接下来说明锂离子二次电池的测试过程。

(1) 锂离子二次电池的高温循环性能测试

5 在 45℃下，将锂离子二次电池以 1C 恒流充电至电压为 4.45V，进一步以 4.45V 恒压充电至电流为 0.05C，然后以 1C 恒流放电至电压为 3.0V，此时为一个充放电循环过程，此次的放电容量为首次循环的放电容量。将锂离子二次电池按照上述方法进行 300 次循环充电/放电测试，检测得到第 300 次循环的放电容量。

10 锂离子二次电池 45℃循环 300 次后的容量保持率 (%) = (锂离子二次电池循环 300 次的放电容量/锂离子二次电池首次循环的放电容量) × 100%。
上述测试过程每组测试 15 支锂离子二次电池，取平均值。

(2) 锂离子二次电池的高温存储性能测试

在 25℃下, 将锂离子二次电池以 0.5C 恒流充电至电压为 4.45V, 然后以 4.45V 恒压充电至电流为 0.05C, 此时测试锂离子二次电池的厚度并记为 h_0 ; 之后将锂离子二次电池放入 60℃的恒温箱, 存储 30 天后取出, 测试此时锂离子二次电池的厚度并记为 h_1 。

- 5 锂离子二次电池 60℃存储 30 天后的厚度膨胀率 $=[(h_1-h_0)/h_0] \times 100\%$ 。上述测试过程每组测试 15 支锂离子二次电池, 取平均值。

表 2 实施例 1-11 以及对比例 1-4 的测试结果

	45℃循环 300 次后的容量保持率	60℃存储 30 天后的厚度膨胀率
实施例 1	61.2%	15.3%
实施例 2	56.1%	15.9%
实施例 3	72.5%	14.8%
实施例 4	86.1%	15.1%
实施例 5	85.9%	15.8%
实施例 6	60.5%	20.1%
实施例 7	58.3%	7.5%
实施例 8	55.9%	5.8%
实施例 9	48.8%	3.2%
实施例 10	58.0%	7.4%
实施例 11	58.3%	9.8%
对比例 1	30.4%	45.5%
对比例 2	60.3%	45.1%
对比例 3	31.8%	15.6%
对比例 4	27.1%	8.0%

- 10 从表 2 的相关数据分析可以得知, 对比例 1 中没有加入硅烷基硫酸酯以及二腈化合物和/或三腈化合物, 锂离子二次电池的高温循环性能以及高温存储性能均较差; 当电解液中仅加入硅烷基硫酸酯(对比例 2)时, 锂离子二次电池的高温循环性能到了显著改善, 但高温存储性能无明显变化; 当电解液中加入二腈化合物(对比例 3)时, 锂离子二次电池的高温存储性能得到

了改善,但高温循环性能仍较差,且当二腈化合物的含量增加时(对比例 4),高温循环性出现明显恶化。

当电解液中同时加入硅烷基硫酸酯以及二腈化合物和/或三腈化合物(实施例 1-11)时,锂离子二次电池的高温循环性能及高温存储性能均得到改善。

权 利 要 求 书

1.一种电解液，包括：

电解质盐；

5 有机溶剂；以及

添加剂；

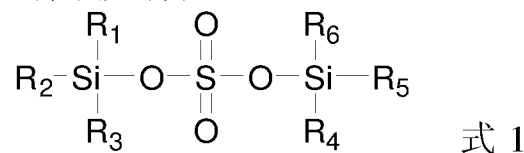
其特征在于，

所述添加剂包括：

硅烷基硫酸酯；以及

10 二腈化合物和/或三腈化合物。

2.根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述硅烷基硫酸酯选自式 1 所示的化合物中的一种或几种；



15 其中，

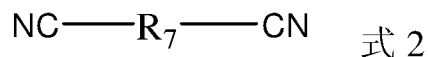
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 各自独立地选自碳原子数为 1~5 的烷基、碳原子数为 2~5 的烯基、碳原子数为 2~5 的炔基、碳原子数为 1~5 的烷氧基中的一种，烷基、烯基、炔基、烷氧基中的 H 原子还可被 F、Cl、Br、I、氰基、羧基、磺酸基中的一种或几种取代。

20

3.根据权利要求 2 所述的电解液，其特征在于，所述硅烷基硫酸酯选自双(三甲基硅基)硫酸酯、双(三乙基硅基)硫酸酯、双(三正丙基硅基)硫酸酯、双(三异丙基硅基)硫酸酯、双(三正丁基硅基)硫酸酯、双(三异丁基硅基)硫酸酯、双(三叔丁基硅基)硫酸酯、双(三甲氧基硅基)硫酸酯、双(三乙氧基硅基)硫酸酯、双(三正丙氧基硅基)硫酸酯、双(三异丙氧基硅基)硫酸酯、双(三正丁氧基硅基)硫酸酯、双(三仲丁氧基硅基)硫酸酯、双(三叔丁氧基硅基)硫酸酯、双(三氟甲基硅基)硫酸酯、三甲基硅基三乙基硅基硫酸酯、双(三乙基硅基)硫酸酯、双(三乙炔基硅基)硫酸酯中的一种或几种。

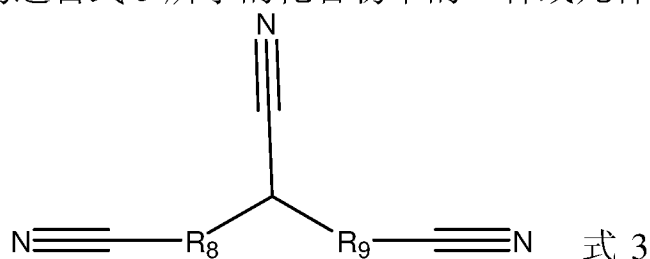
25

4.根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，
所述二腈化合物选自式 2 所示的化合物中的一种或几种；



5 在式 2 中， R_7 选自碳原子数为 1~20 的亚烷基、碳原子数为 1~20 的卤代亚烷基、碳原子数为 1~20 的亚烷氧基、碳原子数为 1~20 的卤代亚烷氧基、碳原子数为 2~20 的亚烯基、碳原子数为 2~20 的卤代亚烯基中的一种，卤原子选自 F、Cl、Br、I 中的一种或几种；

所述三腈化合物选自式 3 所示的化合物中的一种或几种：



在式 3 中， R_8 、 R_9 各自独立地选自碳原子数为 1~20 的亚烷基、碳原子数为 1~20 的亚烷氧基、碳原子数为 1~20 的卤代亚烷基、碳原子数为 1~20 的卤代亚烷氧基、碳原子数为 2~20 的亚烯基、碳原子数为 2~20 的卤代亚烯基中的一种，卤原子选自 F、Cl、Br、I 中的一种或几种。

5.根据权利要求 4 所述的电解液，其特征在于，

在式 2 中， R_7 选自碳原子数为 1~10 的亚烷基、碳原子数为 1~10 的卤代亚烷基、碳原子数为 1~10 的亚烷氧基、碳原子数为 1~10 的卤代亚烷氧基、碳原子数为 2~10 的亚烯基、碳原子数为 2~10 的卤代亚烯基中的一种，其中，
20 卤原子选自 F、Cl、Br 中的一种或几种；

在式 3 中， R_8 、 R_9 各自独立地选自碳原子数为 1~10 的亚烷基、碳原子数为 1~10 的亚烷氧基、碳原子数为 1~10 的卤代亚烷基、碳原子数为 1~10 的卤代亚烷氧基、碳原子数为 2~10 的亚烯基、碳原子数为 2~10 的卤代亚烯基中的一种，其中，卤原子选自 F、Cl、Br 中的一种或几种。

6.根据权利要求 5 所述的电解液，其特征在于，

所述二腈化合物选自丙二腈、丁二腈、2-甲基丁二腈、四甲基丁二腈、戊二腈、2-甲基戊二腈、己二腈、富马二腈、2-亚甲基戊二腈、3,5-二氧杂-庚二腈、乙二醇二(2-氰基乙基)醚、二乙二醇二(2-氰基乙基)醚、三乙二醇二(2-氰基乙基)醚、四乙二醇二(2-氰基乙基)醚、1,2-二(2-氰乙氧基)乙烷、1,3-
5 二(2-氰基乙氧基)丙烷、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、1,5-二(2-氰基乙氧基)戊烷、乙二醇二(4-氰基丁基)醚、1,6-二氰基己烷、1,2-二溴-2,4-二氰基丁烷中的一种或几种；

所述三腈化合物选自 1,3,6-己烷三腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,5-戊三甲腈中的一种或几种。

10

7.根据权利要求 4 所述的电解液，其特征在于，在式 3 中， R_8 、 R_9 形成环状结构。

8.根据权利要求 7 所述的电解液，其特征在于，所述三腈化合物选自
15 1,3,5-苯三腈、1,3,5-环己烷三甲腈中的一种或两种。

9.根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，

所述硅烷基硫酸酯的含量为所述电解液的总重量的 0.5%~10%，优选地，所述硅烷基硫酸酯的含量为所述电解液的总重量的 1%~5%；

20 所述二腈化合物和/或三腈化合物的总含量为所述电解液的总重量的 0.5%~10%，优选地，所述二腈化合物和/或三腈化合物的总含量为所述电解液的总重量的 1%~5%。

25 10.一种二次电池，其特征在于，包括根据权利要求 1-9 中任一项所述的电解液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/093861

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, 硅, 硫酸, 酯, 腈, 氰, electrolyte+, +ester+, +silyl+, sulphur+, sulphate, sulfur+, sulfate, +nitrile+, +cyan+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104600362 A (SHENZHEN 3SUN ELECTRONICS CO., LTD.), 06 May 2015 (06.05.2015), description, paragraphs 8-16	1-6, 9-10
Y	CN 104600362 A (SHENZHEN 3SUN ELECTRONICS CO., LTD.), 06 May 2015 (06.05.2015), description, paragraphs 8-16	1, 4-9
Y	CN 104505535 A (ZHUHAI SMOOTHWAY ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.), 08 April 2015 (08.04.2015), description, paragraphs 17 and 22	1, 4-9
A	CN 106159321 A (BYD COMPANY LIMITED), 23 November 2016 (23.11.2016), entire document	1-10
A	CN 105958120 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED), 21 September 2016 (21.09.2016), entire document	1-10
A	CN 105826604 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.), 03 August 2016 (03.08.2016), entire document	1-10
A	US 6013394 A (WILSON GREATBATCH LTD.), 11 January 2000 (11.01.2000), entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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 04 September 2017	Date of mailing of the international search report 18 October 2017
Name and mailing address of the ISA 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 JIANG, Feng Telephone No. (86-10) 010-62413977

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/093861

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104600362 A	06 May 2015	None	
CN 104505535 A	08 April 2015	CN 104505535 B	29 March 2017
CN 106159321 A	23 November 2016	None	
CN 105958120 A	21 September 2016	None	
CN 105826604 A	03 August 2016	US 2016218392 A1	28 July 2016
		KR 20160091077 A	02 August 2016
US 6013394 A	11 January 2000	US 6180283 B1	30 January 2001
		US 6265106 B1	24 July 2001
		US 6350546 B1	26 February 2002

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/093861

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, 硅, 硫酸, 酯, 腈, 氰, electrolyte+, +ester+, +silyl+, sulphur+, sulphate, sulfur+, sulfate, +nitrile+, +cyan+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 104600362 A (深圳市三讯电子有限公司) 2015年 5月 6日 (2015 - 05 - 06) 说明书第8-16段	1-6、9-10
Y	CN 104600362 A (深圳市三讯电子有限公司) 2015年 5月 6日 (2015 - 05 - 06) 说明书第8-16段	1、4-9
Y	CN 104505535 A (珠海市赛纬电子材料有限公司) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 说明书第17、22段	1、4-9
A	CN 106159321 A (比亚迪股份有限公司) 2016年 11月 23日 (2016 - 11 - 23) 全文	1-10
A	CN 105958120 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2016年 9月 21日 (2016 - 09 - 21) 全文	1-10
A	CN 105826604 A (三星SDI株式会社) 2016年 8月 3日 (2016 - 08 - 03) 全文	1-10
A	US 6013394 A (WILSON GREATBATCH LTD.) 2000年 1月 11日 (2000 - 01 - 11) 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

“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

2017年 9月 4日

国际检索报告邮寄日期

2017年 10月 18日

ISA/CN的名称和邮寄地址

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

传真号 (86-10)62019451

受权官员

姜峰

电话号码 (86-10)010-62413977

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/093861

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	104600362	A	2015年 5月 6日	无			
CN	104505535	A	2015年 4月 8日	CN	104505535	B	2017年 3月 29日
CN	106159321	A	2016年 11月 23日	无			
CN	105958120	A	2016年 9月 21日	无			
CN	105826604	A	2016年 8月 3日	US	2016218392	A1	2016年 7月 28日
				KR	20160091077	A	2016年 8月 2日
US	6013394	A	2000年 1月 11日	US	6180283	B1	2001年 1月 30日
				US	6265106	B1	2001年 7月 24日
				US	6350546	B1	2002年 2月 26日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)