

(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
2023 年 11 月 9 日 (09.11.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/213329 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/097340

(22) 国际申请日: 2023 年 5 月 31 日 (31.05.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202210891029.8 2022年7月27日 (27.07.2022) CN

(71) 申请人:湖北亿纬动力有限公司(EVE POWER CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖北省荆门市荆门高新区·掇刀区荆南大道68号, Hubei 448000 (CN)。

(72) 发明人:邹志群(ZOU, Zhiquan); 中国湖北省荆门市荆门高新区·掇刀区荆南大道68号, Hubei 448000 (CN)。曾汉民(ZENG, Hanmin); 中国湖北省荆门市荆门高新区·掇刀区荆南大道68号, Hubei 448000 (CN)。李佐球(LI, Zuoqiu); 中国湖北省荆门市荆门高新区·掇刀区荆南大道68号, Hubei 448000 (CN)。何巍(HE, Wei); 中国湖北省荆门市荆门高新区·掇刀区荆南大道68号, Hubei 448000 (CN)。

(74) 代理人:北京品源专利代理有限公司(BEYOND ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市海淀区莲花池东路39号西金大厦6层, Beijing 100036 (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))。
- 在修改权利要求的期限届满之前进行, 在收到该修改后将重新公布(细则48.2(h))。
- 根据申请人的请求, 在条约第21条(2)(a)所规定的期限届满之前进行。

(54) **Title:** ELECTROLYTE FOR LITHIUM-RICH MANGANESE-BASED BATTERY SYSTEM, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND LITHIUM-RICH MANGANESE-BASED LITHIUM ION BATTERY CONTAINING SAME

(54) 发明名称: 富锂锰基电池体系电解液及其制备方法和含有其的富锂锰基锂离子电池

(57) **Abstract:** The application provides an electrolyte for a lithium-rich manganese-based battery system, a preparation method therefor, and a lithium-rich manganese-based lithium ion battery containing same. The electrolyte comprises an organic solvent, a lithium salt, and an additive. The additive comprises a silicon-based borate functional additive, 1,3-propane sultone, and lithium difluorophosphate. The lithium ion battery prepared in the present application solves the problem of high cycle capacity attenuation and voltage attenuation of the ternary lithium-rich manganese-based battery system by adjusting the formula of the electrolyte.

(57) 摘要: 本申请提供了一种富锂锰基电池体系电解液及其制备方法和含有其的富锂锰基锂离子电池。所述电解液包括有机溶剂、锂盐和添加剂, 所述添加剂包括硅基硼酸酯类功能添加剂、1, 3-丙磺酸内酯和二氟磷酸锂。本申请制备的锂离子电池通过调整电解液配方, 解决了三元富锂锰基电池体系循环容量衰减和电压衰减较快的问题。

WO 2023/213329 A1

富锂锰基电池体系电解液及其制备方法和含有其的富锂锰基锂离子电池

本申请要求在 2022 年 07 月 27 日提交中国专利局、申请号为 202210891029.8 的中国专利申请的优先权，以上申请的全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及锂离子电池领域，例如一种富锂锰基电池体系电解液，尤其例如一种富锂锰基电池体系电解液及其制备方法和含有其的富锂锰基锂离子电池。

背景技术

富锂层状氧化物 (LLOs) 是用于下一代锂离子电池 (LIBs) 极有前途的高能量密度正极材料。然而，高工作电压导致传统碳酸酯基电解液在 LLOs 表面严重分解，形成不均匀、不稳定和无保护性的正极-电解液界面 (CEI)，阻碍 Li^+ 扩散并降低电化学效率。同时，还伴随着晶格氧的释放、过渡金属 (尤其是锰) 的溶解以及不可逆的结构转变等副反应，严重削弱其电化学性能。富锂锰基正极材料在约 2.0-4.8V 区间内具有的超过 250mAh/g 的比容量是其最诱人的性能特点，但是其存在容量衰减、电压衰减较快等突出问题。由于富锂材料热稳定性较差，其高温下晶格氧的释放和过渡金属离子的溶出导致的副反应更为严重。通常，通过对富锂材料表面包覆或表面改性处理的方式，如 Li_3PO_4 、 V_2O_5 等，减少循环过程 O 损失和 TMs 溶出，减弱正极材料与电解液的界面反应，达到抑制富锂材料的容量衰减、电压平台衰减的效果。然而，对材料的包覆难以做到均匀一致，仍然存在一定缺陷，难以很好的阻隔电解液在正极的氧化分解。

CN 113299996A 公开了一种三元正极材料与负极硅氧-碳复合负极材料锂离子电池用非水电解液，溶剂由碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯组成，锂盐由六氟磷酸锂、双氟磺酰亚胺锂和二氟草酸硼酸锂组成，添加剂由碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、1,3-丙磺酸内酯、碳酸乙烯亚乙酯和二氟磷酸锂组成，改善电池正负极成膜的稳定性，有效抑制正负极氧化分解与高温产气，提高常高温循环寿命，高温存储性能。但是性能的提升并不能针对适用于富锂锰基体系的电池。

CN 110112465 A 公开了一种富锂锰基正极材料体系电池用电解液及锂离子电池。添加剂包括氟代碳酸乙烯酯、噻吩-2-甲氧基硼酸频哪醇酯和二(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯。从而降低电池的阻抗，提高电池的高电压高温循环性能。但是对于电池在常温循环性能的提升上没有提高常温性能的优势。

因此，如何开发一种可应用于富锂锰基电池体系，明显提升电池常高温性能的电解液，是本领域重要的研究方向。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

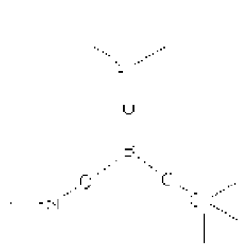
本申请提供一种富锂锰基电池体系电解液及其制备方法和含有其的富锂锰基锂离子电池。

本申请采用以下技术方案：

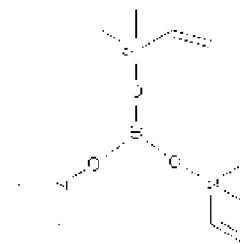
本申请的目的之一在于提供一种富锂锰基电池体系电解液，所述电解液包括有机溶剂、锂盐和添加剂，所述添加剂包括硅基硼酸酯类功能添加剂、1,3-丙磺酸内酯和二氟磷酸锂。

本申请实施例中电解液中硅基硼酸酯类功能添加剂,具有正极成膜和除 HF 作用,改善了富锂锰基电池体系的循环容量衰减和电压衰减。一方面,电解液添加剂 X 在正极形成均匀、致密的 CEI 结构,将 LLOs 与电解液隔离,避免界面副反应,减少活性氧的释放,阻止 TMs 从 TM 层向 Li 层迁移,以保持脱锂/嵌锂的效率;另一方面,使用上述可去除 HF 并捕获表面 TMs 和 O 功能的成膜添加剂,可以获得更好的 CEI 协同保护效果。本申请实施例硅基硼酸酯类功能添加剂配合使用 1,3-丙磺酸内酯和二氟磷酸锂,1,3-丙磺酸内酯在正、负极辅助成膜,且热稳定性较高,二氟磷酸锂参与正、负极成膜。

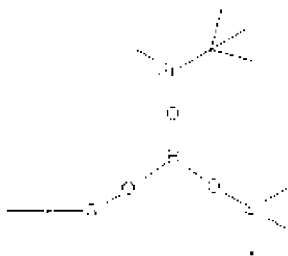
作为本申请实施例可选的技术方案,所述硅基硼酸酯类功能添加剂包括如式 1-16 中的任意一种或至少两种的组合,其中所述组合典型但非限制性实例有:式 1 和式 2 的组合、式 2 和式 3 的组合、式 3 和式 4 的组合、式 5 和式 6 的组合、式 7、式 8 和式 9 的组合、式 10、式 11、式 12 和式 13 的组合、式 14 和式 2 的组合、式 15 和式 3 的组合或式 16 和式 1 的组合等。



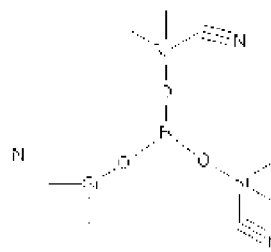
式 1 ,



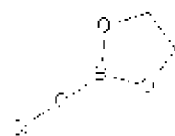
式 2 ,



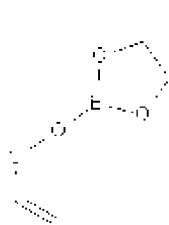
式 3,



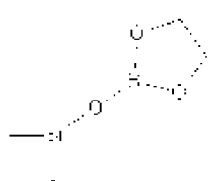
式 4,



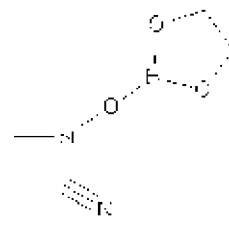
式 5,



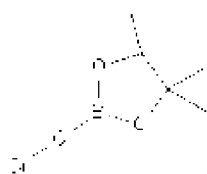
式 6,



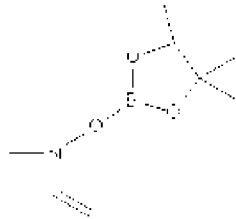
式 7,



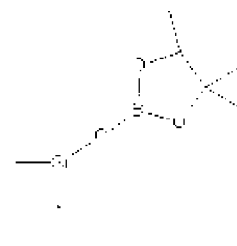
式 8,



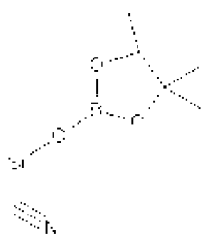
式 9,



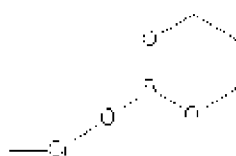
式 10,



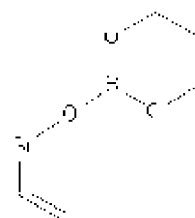
式 11,



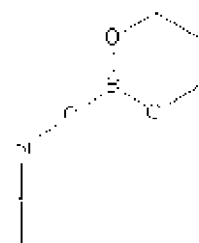
式 12,



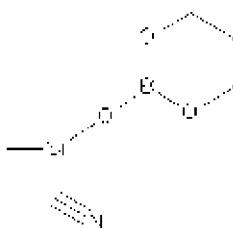
式 13,



式 14,



式 15,



式 16。

作为本申请实施例可选的技术方案,所述添加剂还包括碳酸亚乙烯酯。

本申请实施例中碳酸亚乙烯酯在负极成膜。

在一个实施例中,以所述电解液的质量为 100%,按照质量分数计,所述硅基硼酸酯类功能添加剂的质量分数为 0.1-1%,其中所述质量分数可以是 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%或 1%等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

本申请实施例中硅基硼酸酯类功能添加剂具有成膜和除 HF 双功能,添加量过少不能在正极形成 CEI 膜,且起不到较好的除 HF 效果,添加量过多会带来正

极成膜过厚，阻抗太大导致性能衰减加剧。

在一个实施例中，以所述电解液的质量为 100%，按照质量分数计，所述碳酸亚乙烯酯占所述电解液的质量分数为 0-1%，其中所述质量分数可以是 0、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%或 1%等，但不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

本申请实施例中碳酸亚乙烯酯在负极成膜，添加量过少不能形成致密的 SEI 膜，添加量过多会导致阻抗偏大且导致高温产气。

在一个实施例中，以所述电解液的质量为 100%，按照质量分数计，所述 1,3-丙磺酸内酯占所述电解液的质量分数为 0.5-3%，其中所述质量分数可以是 0.5%、0.8%、1.0%、1.2%、1.4%、1.6%、1.8%、2.0%、2.2%、2.4%、2.6%、2.8%或 3%等，但不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

本申请实施例中 1,3-丙磺酸内酯在正、负极辅助成膜，且热稳定性较高，添加量过少不能在负极形成致密的 SEI 膜，添加量过多会过度成膜阻抗较大，导致循环性能下降。

在一个实施例中，以所述电解液的质量为 100%，按照质量分数计，所述二氟磷酸锂占所述电解液的质量分数为 0.5-1%，其中所述质量分数可以是 0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%或 1.0%等，但不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

本申请实施例中二氟磷酸锂参与正、负极成膜，添加量过少不能形成致密的 SEI 膜，添加量过多不能完全溶解。

在一个实施例中，以所述电解液的质量为 100%，按照质量分数计，所述添

加剂占所述电解液的质量分数为 1.1-5%，其中所述质量分数可以是 1.1%、1.5%、2.0%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%或 5%等，但不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

作为本申请实施例可选的技术方案，所述有机溶剂包括环状碳酸酯、链状碳酸酯和链状羧酸酯。

在一个实施例中，所述环状碳酸酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯或氟代碳酸乙烯酯中的任意一种或至少两种的组合，其中所述组合典型但非限制性实例有：碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯的组合、碳酸丙烯酯和碳酸丁烯酯的组合或碳酸丁烯酯和氟代碳酸乙烯酯的组合等。

在一个实施例中，所述链状碳酸酯包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、二(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯或甲基三氟乙基碳酸酯中的任意一种或至少两种的组合，其中所述组合典型但非限制性实例有：碳酸二甲酯和碳酸二乙酯的组合、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯的组合、碳酸甲乙酯和二(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯的组合或二(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯和甲基三氟乙基碳酸酯的组合。

在一个实施例中，所述链状羧酸酯包括丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、二氟乙酸乙酯、三氟乙酸乙酯、2,2,2-三氟乙酸乙酯、三氟丙酸乙酯或 4,4,4-三氟丁酸乙酯中的任意一种或至少两种的组合，其中所述组合典型但非限制性实例有：丙酸乙酯和丙酸丙酯的组合、丙酸丁酯和丁酸甲酯的组合、丁酸乙酯和二氟乙酸乙酯的组合、二氟乙酸乙酯和三氟乙酸乙酯的组合、2,2,2-三氟乙酸乙酯和三氟丙酸乙酯的组合或三氟丙酸乙酯和 4,4,4-三氟丁酸乙酯的组合等。

作为本申请实施例可选的技术方案，所述环状碳酸酯、链状碳酸酯和链状

羧酸酯的质量比为 (20-40):(40-70):(10-30), 其中所述质量比可以是 20:70:10、30:60:10、40:50:10、30:50:20、30:40:30 或 40:40:20 等, 但不仅限于所列举的数值, 该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

在一个实施例中, 以电解液的质量分数为 100%, 按照质量分数计, 所述有机溶剂占所述电解液的质量分数为 80-88.8%, 其中所述质量分数可以是 80%、81%、82%、86%、84%、85%、86%、87%、88%或 88.8%等, 但不仅限于所列举的数值, 该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

作为本申请实施例可选的技术方案, 所述锂盐包括 LiPF_6 、 LiFSI 、 LiBOB 或 LiBF_4 中的任意一种或至少两种的组合, 其中所述组合典型但非限制性实例有: LiPF_6 和 LiFSI 的组合、 LiFSI 和 LiBOB 的组合或 LiBOB 和 LiBF_4 的组合。

在一个实施例中, 以电解液的质量分数为 100%, 按照质量分数计, 所述锂盐占所述电解液的质量分数为 10-15%, 其中所述质量分数可以是 10%、11%、12%、13%、14%或 15%等, 但不仅限于所列举的数值, 该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

本申请的目的之二在于提供一种如目的之一所述的电解液的制备方法, 所述制备方法包括:

在惰性气氛下, 向有机溶剂中加入添加剂后, 最后加入锂盐进行混合, 得到所述电解液。

作为本申请实施例可选的技术方案, 所述惰性气氛包括氩气气氛。

在一个实施例中, 所述混合的温度为 0-5°C, 其中所述温度可以是 0°C、1°C、2°C、3°C、4°C或 5°C等, 但不仅限于所列举的数值, 该数值范围内其他未列举

的数值同样适用。

本申请的目的之三在于提供一种富锂锰基锂离子电池，所述富锂锰基锂离子电池包括如目的之一所述的电解液。

所述锂离子电池还包括正极极片和负极极片。

作为本申请实施例可选的技术方案，所述负极极片的活性物质为石墨。

在一个实施例中，所述正极极片的活性物质为 $m\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-m)\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ，其中， $0.3 \leq x < 0.5$ ， $0.3 \leq y < 0.5$ ， $0 < z \leq 0.3$ 且 $x+y+z=1$ ， $0 < m < 1$ 。其中 x 的值可以是 0.3、0.4 或 0.5 等， y 的值可以是 0.3、0.4 或 0.5 等， z 的值可以是 0.1、0.2 或 0.3 等， m 的值可以是 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 或 1 等，但不仅限于所列举的数值，上述各数值范围内其他未列举的数值同样适用。

本申请实施例所述的数值范围不仅包括上述列举的点值，还包括没有列举出的上述数值范围之间的任意的点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本申请实施例不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

本申请的有益效果为：

本申请制备的锂离子电池通过调整电解液配方，解决了三元富锂锰基电池体系循环容量衰减和电压衰减较快的问题。本申请制备的电解液应用于锂离子电池中，具有高的常高温容量保持率，在 25℃ 循环 1000 次容量保持率可以达到 80% 以上，45℃ 循环 500 次容量保持率可以达到 82% 以上。

在阅读并理解了详细描述后，可以明白其他方面。

具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本申请的技术方案。

实施例 1

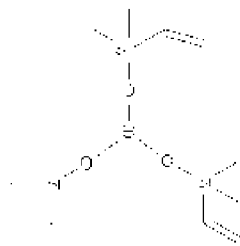
本实施例提供一种电解液及其制备方法：

电解液包括有机溶剂、锂盐和添加剂；

有机溶剂在电解液中的质量分数为 83.7%，由氟代碳酸乙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、2,2,2-三氟乙酸乙酯组成，以有机溶剂的总质量为 100% 计，氟代碳酸乙烯酯占有机溶剂的质量分数 10%，碳酸乙烯酯占有机溶剂的质量分数 10%，碳酸二乙酯占有机溶剂的质量分数 70%，2,2,2-三氟乙酸乙酯占有机溶剂的质量分数 10%。

锂盐为 LiPF_6 ，其在电解液中的质量分数为 12.5%。

添加剂包括硅基硼酸酯类功能添加剂、1,3-丙磺酸内酯、二氟磷酸锂和碳酸亚乙烯酯，以电解液的质量分数为 100% 计，碳酸亚乙烯酯在电解液中的质量分数 0.5%，二氟磷酸锂在电解液中的质量分数 1.0%，1,3-丙磺酸内酯在电解液中的质量分数 2.0%，硅基硼酸酯类功能添加剂为式 2 所示的化合物



式 2，在电解液中的质量分数 0.3%。

实施例 2

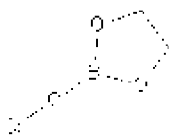
本实施例提供一种电解液及其制备方法：

电解液包括有机溶剂、锂盐和添加剂；

有机溶剂在电解液中的质量分数为 88.8%，由碳酸丙烯酯、碳酸甲乙酯和二氟乙酸乙酯组成，以有机溶剂的总质量为 100% 计，碳酸丙烯酯占有机溶剂的质量分数 20%，碳酸甲乙酯占有机溶剂的质量分数 70%，二氟乙酸乙酯占有机溶剂的质量分数 10%。

锂盐为 LiFSI，其在电解液中的质量分数为 10%。

添加剂包括硅基硼酸酯类功能添加剂、1,3-丙磺酸内酯、二氟磷酸锂和碳酸亚乙烯酯，以电解液的质量分数为 100% 计，碳酸亚乙烯酯在电解液中的质量分数 0.1%，二氟磷酸锂在电解液中的质量分数 0.5%，1,3-丙磺酸内酯在电解液中的质量分数 0.5%，硅基硼酸酯类功能添加剂为式 5 所示的化合物



式 5，在电解液中的质量分数 0.1%。

实施例 3

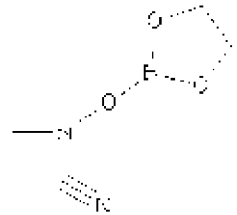
本实施例提供一种电解液及其制备方法：

电解液包括有机溶剂、锂盐和添加剂；

有机溶剂在电解液中的质量分数为 80%，由氟代碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯、4,4,4-三氟丁酸乙酯组成，以有机溶剂的总质量为 100% 计，氟代碳酸乙烯酯占有机溶剂的质量分数 15%，碳酸丁烯酯占有机溶剂的质量分数 15%，(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯占有机溶剂的质量分数 40%，4,4,4-三氟丁酸乙酯占有机溶剂的质量分数 30%。

锂盐为 LiPF_6 ，其在电解液中的质量分数为 15%。

添加剂包括硅基硼酸酯类功能添加剂、1,3-丙磺酸内酯、二氟磷酸锂和碳酸亚乙烯酯，以电解液的质量分数为 100% 计，碳酸亚乙烯酯在电解液中的质量分数 1%，二氟磷酸锂在电解液中的质量分数 1%，1,3-丙磺酸内酯在电解液中的



质量分数 2%，硅基硼酸酯类功能添加剂为式 8 所示的化合物式 8，在电解液中的质量分数 1%。

实施例 4

本实施例除不添加碳酸亚乙烯酯，并将 1,3-丙磺酸内酯在电解液中的质量分数由 2.0% 替换为 2.5% 外，其他条件均与实施例 1 相同。

实施例 5

本实施例除将硅基硼酸酯类功能添加剂的在电解液中的质量分数替换为 1.2%，并将 1,3-丙磺酸内酯在电解液中的质量分数 2.0% 替换为 1.1% 外，其他条件均与实施例 1 相同。

实施例 6

本实施例除将二氟磷酸锂在电解液的质量分数为 1.0% 替换为 1.2% 外，并将 1,3-丙磺酸内酯在电解液中的质量分数 2.0% 替换为 1.8% 外，其他条件均与实施例 1 相同。

实施例 7

本实施例除将二氟磷酸锂在电解液的质量分数为 1.0% 替换为 0.3% 外, 并将 1,3-丙磺酸内酯在电解液中的质量分数 2.0% 替换为 2.7% 外, 其他条件均与实施例 1 相同。

实施例 8

本实施例除将 1,3-丙磺酸内酯在电解液中的质量分数 2.0% 替换为 3.0% 外, 并将有机溶剂在电解液中的质量分数替换为 82.7% 外, 其他条件均与实施例 1 相同。

实施例 9

本实施例除将 1,3-丙磺酸内酯在电解液中的质量分数 2.0% 替换为 3.5% 外, 并将有机溶剂在电解液中的质量分数替换为 82.2% 外, 其他条件均与实施例 1 相同。

实施例 10

本实施例除将 1,3-丙磺酸内酯在电解液中的质量分数 2.0% 替换为 0.2% 外, 并将有机溶剂在电解液中的质量分数替换为 85.5% 外, 其他条件均与实施例 1 相同。

实施例 11

本实施例除将占有机溶剂质量分数 10% 的 2,2,2-三氟乙酸乙酯替换为 10% 碳酸乙烯酯以外, 其余与实施例 1 相同。

实施例 12

本实施例除将氟代碳酸乙烯酯占有机溶剂的质量分数 10%、碳酸乙烯酯占有机溶剂的质量分数 10%、碳酸二乙酯占有机溶剂的质量分数 70%、2,2,2-三氟

乙酸乙酯占有机溶剂的质量分数 10%，替换为氟代碳酸乙烯酯占有机溶剂的质量分数为 100%外，其他条件均与实施例 1 相同。

对比例 1

本对比例除不添加硅基硼酸酯类功能添加剂外，并将 1,3-丙磺酸内酯在电解液中的质量分数 2.0%替换为 2.3%外，其他条件均与实施例 1 相同。

对比例 2

本对比例除不添加剂硅基硼酸酯类功能添加剂，将占有机溶剂质量分数 10% 的 2,2,2-三氟乙酸乙酯替换为 10%碳酸乙烯酯外，并将 1,3-丙磺酸内酯在电解液中的质量分数 2.0%替换为 2.3%外，其他条件均与实施例 1 相同。

将实施例 1-12 和对比例 1-2 中的电解液应用于锂离子电池，用锂离子电池进行性能测试，测试结果如表 1 所示。

其中，测试用的锂离子电池的具体制备方法包括：

将负极材料石墨、导电剂乙炔黑和粘结剂 CMC、SBR 按质量百分比 94:1:2:3 制备成浆料涂覆于铜箔集流体上，真空烘干、制得负极极片；将正极材料 $0.25\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.75\text{LiMn}_{0.375}\text{Ni}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ 、导电剂乙炔黑和粘结剂 PVDF 按质量比 94:3:3 制备成浆料涂覆于铝箔集流体上，真空烘干、制得正极极片。将正极极片、负极极片、Celgard2400 隔膜以及实施例或对比例制备的电解液装配成软包电池，采用新威充放电测试柜进行电化学测试。

测试实施例 1-12 和对比例 1-2 对应的锂离子电池的常高温循序性能，测试方法如下

(1) 常温循环性能测试：

在 25℃下，将锂离子电池以 0.5C(标称容量)恒流充电到电压为 4.6V，然后以 4.6V 恒压充电至电流≤0.05C，搁置 10min 后，以 1C 恒流放电至截至电压 2.8V，以上为一次充放电循环。将锂离子电池按照上述条件进行 25℃下 1000 次充放电循环。

锂离子电池 N 次循环后的容量保持率(%)=(第 N 次循环的放电容量/首次放电容量)×100%，N 为锂离子电池的循环次数。

锂离子电池 N 次循环后的平均电压(V)=第 N 次循环的放电能量/第 N 次循环的放电容量，N 为锂离子电池的循环次数。：

(2) 高温循环性能测试：

在 45℃下，将锂离子电池以 1.0C(标称容量)恒流充电到电压为 4.6V，然后以 4.6V 恒压充电至电流≤0.05C，搁置 10min 后，以 1C 恒流放电至截至电压 2.8V，以上为一次充放电循环。将锂离子电池按照上述条件进行 45℃下 500 次充放电循环。

锂离子电池 N 次循环后的容量保持率(%)=(第 N 次循环的放电容量/首次放电容量)×100%，N 为锂离子电池的循环次数。

锂离子电池 N 次循环后的平均电压(V)=第 N 次循环的放电能量/第 N 次循环的放电容量，N 为锂离子电池的循环次数。

表 1

	25℃循环 1000 次容量保持率	25℃循环 1000 次平均电压	45℃循环 500 次容量保持率	45℃循环 500 次平均电压
实施例 1	80.5%	3.5595V	82.1%	3.5334V

实施例 2	80.2%	3.5558V	80.3%	3.5285V
实施例 3	81.0%	3.5583V	81.8%	3.5307V
实施例 4	78.3%	3.5459V	80.6%	3.5389V
实施例 5	77.8%	3.5482V	79.2%	3.5298V
实施例 6	79.9%	3.5568V	81.4%	3.5318V
实施例 7	78.9%	3.5487V	79.4%	3.5279V
实施例 8	77.5%	3.5476V	79.3%	3.5266V
实施例 9	76.1%	3.5418V	78.2%	3.5283V
实施例 10	80.4%	3.5574V	77.8%	3.5299V
实施例 11	75.7%	3.5394V	79.4%	3.5320V
实施例 12	77.8%	3.5402V	77.6%	3.5284V
对比例 1	67.0%	3.5293V	70.4%	3.5074V
对比例 2	62.3%	3.5012V	66.8%	3.4897V

通过上述表格可以得到，实施例 4 没有添加碳酸亚乙烯酯，与实施例 1 相比电池的电化学性能下降，

实施例 1 和实施例 5 相比，硅基硼酸酯类功能添加剂添加过多，电池的电化学性能下降。实施例 1 和实施例 6-7 对比可知，二氟磷酸锂添加过多或过少，电池的电化学性能均会下降。实施例 1 和实施例 8-9 对比可知，在本体系电解液中，1,3-丙磺酸内酯添加过多，会对电池的常温循环性能产生负面影响。实施例 1 和实施例 10 对比可知，1,3-丙磺酸内酯添加过少，电池的高温性能变差。

实施例 1 和实施例 11-12 对比可知, 电解液中有机溶剂为环状碳酸酯、链状碳酸酯和链状羧酸酯的组合时, 电池的电化学性能最佳。

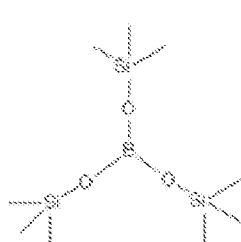
本申请中对比例 1 和实施例 1 对比可知, 在电解液中添加硅基硼酸酯类功能添加剂, 其常温和高温循环均有显著提高, 归因于功能添加剂的正极成膜和除酸作用, 稳定了正极界面, 抑制了 Mn 溶出, 减缓了电压平台衰减。

实施例 1 和对比例 2 对比可知, 对比例 2 不添加硅基硼酸酯类功能添加剂, 并且有机溶剂中不添加链状羧酸酯, 电池的电化学性能下降。链状羧酸酯具有良好的氧化稳定性, 功能添加剂有稳定链状羧酸酯体系的作用, 抑制了实施例 1 中氟代羧酸酯在高温下产生 HF 的过程, 因此, 本申请中环状碳酸酯、链状碳酸酯和链状羧酸酯有机溶剂和添加剂的协同配合使用, 电池的电化学性能才能达到最佳。

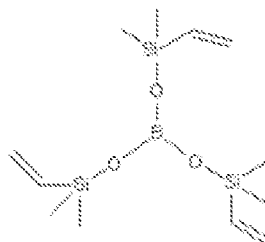
权 利 要 求 书

1、一种富锂锰基电池体系电解液，所述电解液包括有机溶剂、锂盐和添加剂，所述添加剂包括硅基硼酸酯类功能添加剂、1,3-丙磺酸内酯和二氟磷酸锂。

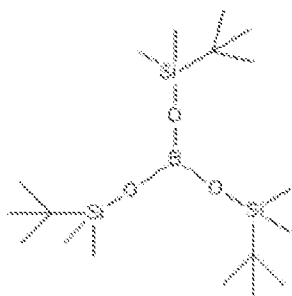
2、根据权利要求1所述的电解液，其中，所述硅基硼酸酯类功能添加剂包括如式1-16中的任意一种或至少两种的组合；



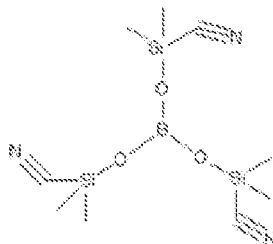
式 1 ,



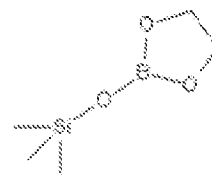
式 2 ,



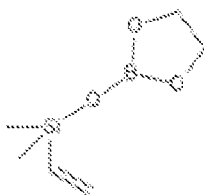
式 3,



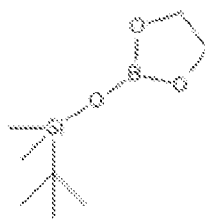
式 4,



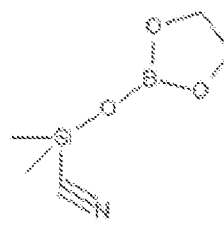
式 5,



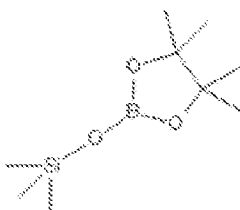
式 6,



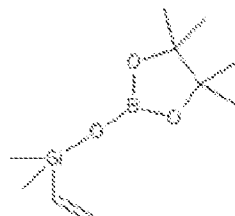
式 7,



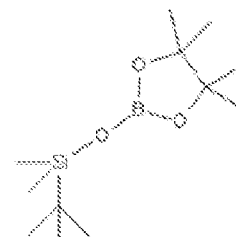
式 8,



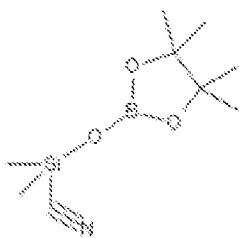
式 9,



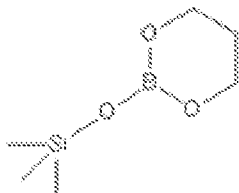
式 10,



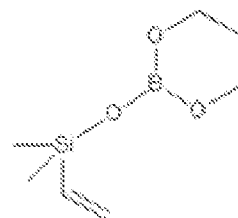
式 11,



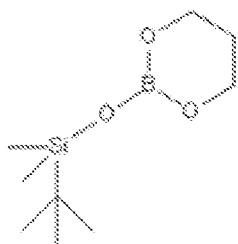
式 12,



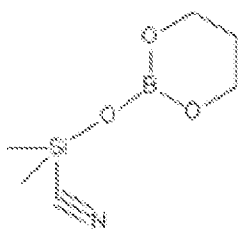
式 13,



式 14,



式 15,



式 16。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的电解液，其中，所述添加剂还包括碳酸亚乙烯酯；

可选地，以所述电解液的质量为 100%，按照质量分数计，所述硅基硼酸酯类功能添加剂的质量分数为 0.1-1%；

可选地，以所述电解液的质量为 100%，按照质量分数计，所述碳酸亚乙烯酯占所述电解液的质量分数为 0-1%；

可选地，以所述电解液的质量为 100%，按照质量分数计，所述 1,3-丙磺酸内酯占所述电解液的质量分数为 0.5-3%；

可选地，以所述电解液的质量为 100%，按照质量分数计，所述二氟磷酸锂占所述电解液的质量分数为 0.5-1%；

可选地，以所述电解液的质量为 100%，按照质量分数计，所述添加剂占所述电解液的质量分数为 1.1-5%。

4、根据权利要求 1-3 任一项所述的电解液，其中，所述有机溶剂包括环状碳酸酯、链状碳酸酯和链状羧酸酯；

可选地，所述环状碳酸酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯或氟代碳酸乙烯酯中的任意一种或至少两种的组合；

可选地，所述链状碳酸酯包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、二(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯或甲基三氟乙基碳酸酯中的任意一种或至少两种的组合；

可选地，所述链状羧酸酯包括丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、二氟乙酸乙酯、三氟乙酸乙酯、2,2,2-三氟乙酸乙酯、三氟丙酸乙酯或4,4,4-三氟丁酸乙酯中的任意一种或至少两种的组合。

5、根据权利要求4所述的电解液，其中，所述环状碳酸酯、链状碳酸酯和链状羧酸酯的质量比为(20-40):(40-70):(10-30)；

可选地，以电解液的质量分数为100%，按照质量分数计，所述有机溶剂占所述电解液的质量分数为80-88.8%。

6、根据权利要求1-5任一项所述的电解液，其中，所述锂盐包括LiPF₆、LiFSI、LiBOB或LiBF₄中的任意一种或至少两种的组合；

可选地，以电解液的质量分数为100%，按照质量分数计，所述锂盐占所述电解液的质量分数为10-15%。

7、一种如权利要求1-6任一项所述的电解液的制备方法，所述制备方法包括：

在惰性气氛下，向有机溶剂中加入添加剂后，最后加入锂盐进行混合，得到所述电解液。

8、根据权利要求7所述的制备方法，其中，所述惰性气氛包括氩气气氛；

可选地，所述混合的温度为 $0-5^{\circ}\text{C}$ 。

9、一种富锂锰基锂离子电池，所述富锂锰基锂离子电池包括如权利要求1-6 任一项所述的电解液；

所述锂离子电池还包括正极极片和负极极片。

10、根据权利要求9 所述的锂离子电池，其中，所述负极极片的活性物质为石墨；

可选地，所述正极极片的活性物质为 $m\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-m)\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ，其中， $0.3 \leq x < 0.5$ ， $0.3 \leq y < 0.5$ ， $0 < z \leq 0.3$ 且 $x+y+z=1$ ， $0 < m < 1$ 。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/097340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(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)

IPC: 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)

CNTXT, ENTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI: 电池, 电芯, 电解液, 添加, 硼酸酯, 硅烷, 磺酸, 内酯, 二氟磷酸锂, batter+, cell?, electrolyte?, additive?, borate, silane, sultone, lithium, difluorophosphate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115117450 A (EVE ENERGY CO., LTD.) 27 September 2022 (2022-09-27) claims 1-10	1-10
X	CN 111653829 A (CHINA AVIATION LITHIUM BATTERY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD. et al.) 11 September 2020 (2020-09-11) description, paragraphs 4-26	1-8
X	CN 111769326 A (HEFEI GUOXUAN HIGH-TECH POWER ENERGY CO., LTD.) 13 October 2020 (2020-10-13) description, paragraphs 5-26	1-8
X	CN 105845983 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 August 2016 (2016-08-10) description, paragraphs 5-38	1-8
X	CN 114566712 A (EVE ENERGY CO., LTD.) 31 May 2022 (2022-05-31) description, paragraphs 6-48	1-8
Y	CN 111653829 A (CHINA AVIATION LITHIUM BATTERY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD. et al.) 11 September 2020 (2020-09-11) description, paragraphs 4-26	2, 9-10



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

11 August 2023

Date of mailing of the international search report

13 September 2023

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/CN2023/097340**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 111769326 A (HEFEI GUOXUAN HIGH-TECH POWER ENERGY CO., LTD.) 13 October 2020 (2020-10-13) description, paragraphs 5-26	2, 9-10
Y	CN 105845983 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 August 2016 (2016-08-10) description, paragraphs 5-38	2, 9-10
Y	CN 114566712 A (EVE ENERGY CO., LTD.) 31 May 2022 (2022-05-31) description, paragraphs 6-48	2, 9-10
Y	CN 105406121 A (DONGGUAN SHANSHAN BATTERY MATERIALS CO., LTD.) 16 March 2016 (2016-03-16) description, paragraphs 6-27	2
Y	CN 111342138 A (THE BATTERY RESEARCH INSTITUTE OF HENAN CO., LTD. et al.) 26 June 2020 (2020-06-26) description, paragraphs 4-11 and 75	9-10
A	KR 20190092879 A (PANAX ETEC CO., LTD.) 08 August 2019 (2019-08-08) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/097340

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115117450	A	27 September 2022	None			
CN	111653829	A	11 September 2020	None			
CN	111769326	A	13 October 2020	None			
CN	105845983	A	10 August 2016	US	2017301952	A1	19 October 2017
				US	11101498	B2	24 August 2021
CN	114566712	A	31 May 2022	None			
CN	105406121	A	16 March 2016	None			
CN	111342138	A	26 June 2020	None			
KR	20190092879	A	08 August 2019	KR	102023677	B1	23 September 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/097340

A. 主题的分类

H01M10/0567 (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)

IPC: 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))

CNXTX, ENTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI: 电池, 电芯, 电解液, 添加, 硼酸酯, 硅烷, 磺酸, 内酯, 二氟磷酸锂, batter+, cell?, electrolyte?, additive?, borate, silane, sultone, lithium, difluorophosphate

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 115117450 A (湖北亿纬动力有限公司) 2022年9月27日 (2022 - 09 - 27) 权利要求1-10	1-10
X	CN 111653829 A (中航锂电技术研究院有限公司 等) 2020年9月11日 (2020 - 09 - 11) 说明书第4-26段	1-8
X	CN 111769326 A (合肥国轩高科动力能源有限公司) 2020年10月13日 (2020 - 10 - 13) 说明书第5-26段	1-8
X	CN 105845983 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2016年8月10日 (2016 - 08 - 10) 说明书第5-38段	1-8
X	CN 114566712 A (湖北亿纬动力有限公司) 2022年5月31日 (2022 - 05 - 31) 说明书第6-48段	1-8
Y	CN 111653829 A (中航锂电技术研究院有限公司 等) 2020年9月11日 (2020 - 09 - 11) 说明书第4-26段	2、9-10
Y	CN 111769326 A (合肥国轩高科动力能源有限公司) 2020年10月13日 (2020 - 10 - 13) 说明书第5-26段	2、9-10

☒ 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

2023年8月11日

国际检索报告邮寄日期

2023年9月13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

郭翠霞

电话号码 (+86) 010-53961288

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 105845983 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2016年8月10日 (2016 - 08 - 10) 说明书第5-38段	2、9-10
Y	CN 114566712 A (湖北亿纬动力有限公司) 2022年5月31日 (2022 - 05 - 31) 说明书第6-48段	2、9-10
Y	CN 105406121 A (东莞市杉杉电池材料有限公司) 2016年3月16日 (2016 - 03 - 16) 说明书第6-27段	2
Y	CN 111342138 A (河南电池研究院有限公司 等) 2020年6月26日 (2020 - 06 - 26) 说明书第4-11、75段	9-10
A	KR 20190092879 A (PANAX ETEC CO., LTD.) 2019年8月8日 (2019 - 08 - 08) 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/CN2023/097340

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	115117450	A	2022年9月27日	无			
CN	111653829	A	2020年9月11日	无			
CN	111769326	A	2020年10月13日	无			
CN	105845983	A	2016年8月10日	US	2017301952	A1	2017年10月19日
				US	11101498	B2	2021年8月24日
CN	114566712	A	2022年5月31日	无			
CN	105406121	A	2016年3月16日	无			
CN	111342138	A	2020年6月26日	无			
KR	20190092879	A	2019年8月8日	KR	102023677	B1	2019年9月23日