

(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
2022年10月13日 (13.10.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/213668 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/140298

(22) 国际申请日: 2021年12月22日 (22.12.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202110386330.9 2021年4月9日 (09.04.2021) CN

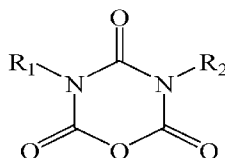
(71) 申请人: 珠海市赛纬电子材料股份有限公司 (ZHUHAI SMOOTHWAY ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省珠海市高栏港经济区南水镇南化二路2号, Guangdong 519000 (CN)。

(72) 发明人: 欧霜辉(OU, Shuanghui); 中国广东省珠海市高栏港经济区南水镇南化二路2号, Guangdong 519000 (CN)。 王霖霖(WANG, Pipi); 中国广东省珠海市高栏港经济区南水镇南化二路2号, Guangdong 519000 (CN)。 白晶(BAI, Jing); 中国广东省珠海市高栏港经济区南水镇南化二路2号, Guangdong 519000 (CN)。 毛冲(MAO, Chong); 中国广东省珠海市高栏港经济区南水镇南化二路2号, Guangdong 519000 (CN)。 黄秋洁(HUANG, Qiujie); 中国广东省珠海市高栏港经济区南水镇南化二路2号, Guangdong 519000 (CN)。 戴晓兵(DAI, Xiaobing); 中国广东省珠海市高栏港经济区南水镇南化二路2号, Guangdong 519000 (CN)。

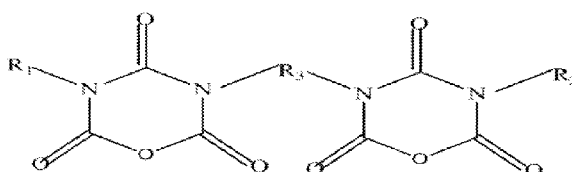
(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市

(54) Title: ELECTROLYTE ADDITIVE AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE AND LITHIUM ION BATTERY CONTAINING ADDITIVE

(54) 发明名称: 电解液添加剂和含有该添加剂的非水电解液及锂离子电池



1



2

(57) Abstract: An electrolyte additive and a non-aqueous electrolyte and lithium ion battery containing the additive. The electrolyte additive comprises a compound having a structural formula (1) or a structural formula (2), wherein R₁ and R₂ are each independently selected from alkyl groups of C₁ to C₁₂, haloalkyl groups of C₁ to C₁₂, alkyl groups of isocyanate-substituted C₁ to C₁₂, alkenyl groups of C₂ to C₁₂, haloalkenyl groups of C₂ to C₁₂, aryl groups of C₆ to C₂₆, or haloaryl groups of C₆ to C₂₆; and R₃ is an alkyl group from C₁ to C₁₂. The electrolyte additive of the present application has an attached barbituric acid group and anhydride group, and can form a nitrogen-containing carbonate interface film at an electrode/electrolyte interface. The interface film has good thermal stability, can inhibit the oxidative decomposition of an electrolyte, has a good lithium ion

[见续页]



WO 2022/213668 A1

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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则4.17(iii))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

conduction performance, and can significantly increase the conduction rate of lithium ions. Therefore, the high-temperature storage and circulation performance of the battery can be effectively improved on the basis of the anhydride group, the barbituric acid group, and the nitrogen-containing carbonate interface film.

(57) 摘要: 一种电解液添加剂和含有该添加剂的非水电解液及锂离子电池, 其中, 电解液添加剂, 包含具有结构式(1)或结构式(2)的化合物, 其中, R_1 、 R_2 各自独立地选自 C_1 至 C_{12} 的烷基、 C_1 至 C_{12} 的卤代烷基、异氰酸取代的 C_1 至 C_{12} 的烷基、 C_2 至 C_{12} 的烯基、 C_2 至 C_{12} 的卤代烯基、 C_6 至 C_{26} 的芳基或 C_6 至 C_{26} 的卤代芳基, R_3 为 C_1 至 C_{12} 的烷基。本申请的电解液添加剂具有相连的巴比妥酸基团和酸酐基团, 能在电极/电解液界面处形成含氮的碳酸盐界面膜, 此界面膜热稳定性好, 可抑制电解液的氧化分解, 且具有较高的传导锂离子的性能, 可显著提升锂离子的传导速率, 因而在酸酐基团、巴比妥酸基团和含氮的碳酸盐界面膜的基础上, 可有效提高电池的高温储存和循环性能。

电解液添加剂和含有该添加剂的非水电解液及锂离子电池

技术领域

本申请涉及二次电池领域，具体涉及一种电解液添加剂和含有该添加剂的非水电解液及锂离子电池。

背景技术

目前，商业用锂离子电池的正极材料主要有锰酸锂、钴酸锂、三元材料、磷酸亚铁锂几种，其充电截止电压一般不超过 4.2V，随着科技的进步及市场的不断发展，提升锂离子电池的能量密度日益显得重要而迫切。除了现有材料和电池的制作工艺改进之外，高电压（4.35V-5V）正极材料是比较热门的研究方向之一，它是通过提升正极活性材料的充电深度来实现电池的高能量密度。

目前发现的高电压材料主要有：1) 4.35-4.5V LCO，通过掺杂改性元素 Mg、Al、Ti、Zr 或采用包覆手段来提高 LCO 的工作电压，但钴的资源有限，且价格相对较高，因而主要用于 3C 领域的小型移动终端中；2) 5V 镍锰尖晶石(LNMS)，这种材料通过掺杂改性之后，即使使用常规电解液，也有不错的循环性能和倍率性能，但安全性较差，且容量（130mAh/g）低，压实（ 3.1g/cm^3 ）低，相对其他高电压材料无明显优势；3) 4.7V 富锂高锰层状固溶体(OLO)，OLO 容量（300mAh/g）、电压高，通过改性之后，首效能达到 90%，但振实密度低（ 2.0g/cm^3 ）、没有电压平台、循环性能较差、严重的电压滞后、安全性能差，导致其应用受到限制；4) 4.35-4.6V 三元材料，对称型（442，333）高电压三元材料容量高，循环性能良好，通过改性后，其上限电压可以提升到 4.6V，且三元材料资源丰富，在价格上较高电压 LCO 有明显优势。

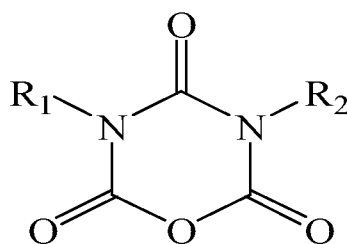
但是，随着上限电压的提升后，三元材料面临高温存储差、循环产气严重的问题。一方面可能是新开发的包覆或掺杂技术不太完善，另一方面即是电解液的匹配问题，常规的电解液在 4.4V 高电压下是会在电池正极表面氧化分解的，

特别在高温条件下, 会加速电解液的氧化分解, 同时促使正极材料的恶化反应。因此, 必须开发一种能耐 4.4V 高电压的电解液, 进而实现锂离子电池电性能的优良发挥。

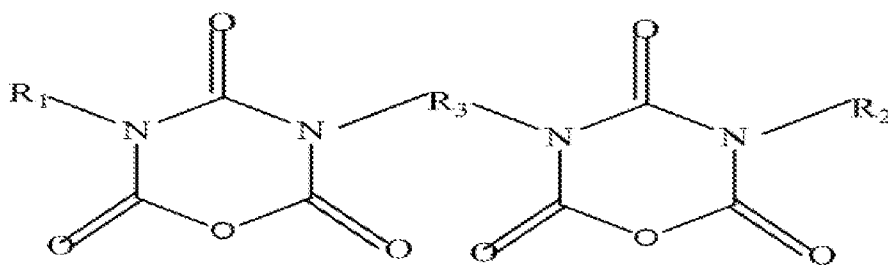
申请内容

本申请的目的在于提供一种电解液添加剂和含有该添加剂的非水电解液及锂离子电池, 此电解液可提高电池的高温存储和循环性能, 尤其适用于高电压体系下的锂离子电池。

为实现上述目的, 本申请第一方面提供了一种电解液添加剂, 包含具有结构式 1 或结构式 2 的化合物,



结构式 1



结构式 2

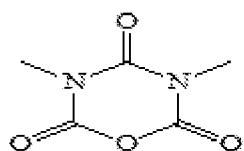
其中, R_1 、 R_2 各自独立地选自 C_1 至 C_{12} 的烷基、 C_1 至 C_{12} 的卤代烷基、异氰酸取代的 C_1 至 C_{12} 的烷基、 C_2 至 C_{12} 的烯基、 C_2 至 C_{12} 的卤代烯基、 C_6 至 C_{26} 的芳基或 C_6 至 C_{26} 的卤代芳基, R_3 为 C_1 至 C_{12} 的烷基。

相对于现有技术, 本申请的电解液添加剂具有相连的巴比妥酸基团和酸酐基团, 其相对于巴比妥酸和酸酐的组合, 能在电极/电解液界面处形成含氮的碳酸盐界面膜, 此界面膜热稳定性好, 可抑制电解液的氧化分解, 且具有较高的

传导锂离子的性能，可显著提升锂离子的传导速率，因而在酸酐基团、巴比妥酸基团和含氮的碳酸盐界面膜的基础上，可有效提高电池的高温储存和循环性能。

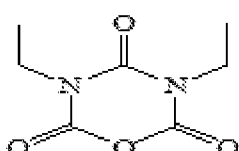
进一步的， R_1 、 R_2 各自独立地选自 C_1 至 C_6 的烷基、 C_1 至 C_6 的卤代烷基、异氰酸取代的 C_2 至 C_7 的烷基、苯基或卤代苯基。

更进一步的，具有结构式 1 或结构式 2 的化合物选自化合物 A 至化合物 H 中的至少一种，



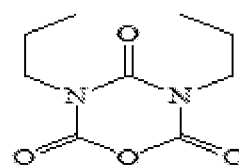
化合物 A

CAS:36209-52-6



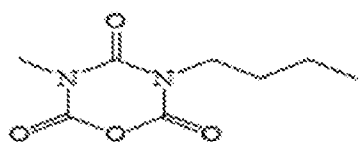
化合物 B

CAS:19659-78-0



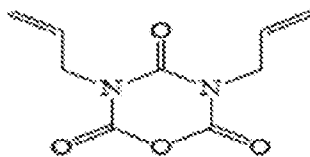
化合物 C

CAS:36020-17-4



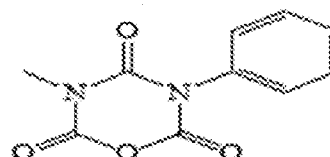
化合物 D

CAS:89666-05-7



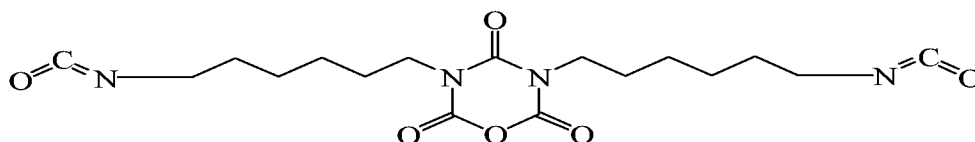
化合物 E

CAS:36020-15-2



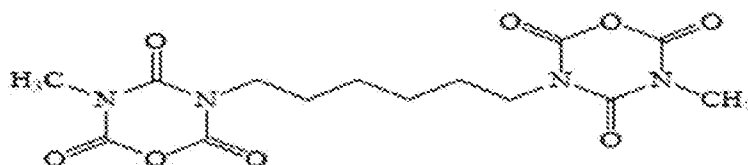
化合物 F

CAS:89665-89-4



化合物 G

CAS:50639-37-7



化合物 H

CAS:89665-97-4

本申请的第二方面提供了一种非水电解液，包括锂盐、非水有机溶剂和前述的电解液添加剂，所述具有结构式 1 或结构式 2 的化合物于非水电解液中的重量百分比为 0.1~5%。

进一步的，所述锂盐选自六氟磷酸锂 (LiPF_6)、高氯酸锂 (LiClO_4)、二氟磷酸锂 (LiPO_2F_2)、双草酸硼酸锂 (C_4BLiO_8)、二氟草酸硼酸锂 ($\text{C}_2\text{BF}_2\text{LiO}_4$)、二氟二草酸磷酸锂 (LiDFBP)、四氟硼酸锂 (LiBF_4)、四氟草酸磷酸锂 (LiOTFP)、双三氟甲基磺酰亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI)、和三氟甲基磺酸锂 (LiCF_3SO_3) 中的至少一种，且浓度为 0.5~1.5M。

进一步的，所述非水有机溶剂选自链状碳酸酯、环状碳酸酯和羧酸酯中的至少一种。更进一步的，非水有机溶剂可为碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸丙烯酯 (PC)、乙酸丁酯 (n-Ba)、 γ -丁内酯 (γ -Bt)、丙酸丙酯 (n-Pp)、丙酸乙酯 (EP) 和丁酸乙酯 (Eb) 中的至少一种。

进一步的，还包括占非水电解液中的重量百分比为 0.1~5% 的助剂，所述助剂选自碳酸亚乙烯酯 (VC)、乙烯基碳酸乙烯酯 (VEC)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC)、亚硫酸乙烯酯 (ES)、1,3 丙磺酸内酯 (PS) 和硫酸乙烯酯 (DTD) 中的至少一种。

本申请第三方面还提供了一种锂离子电池，包括正极材料、负极材料和电解液，所述电解液为前述的非水电解液，且所述正极材料包括镍钴锰氧化物。进一步的，所述镍钴锰氧化物的化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{M}_z\text{O}_2$ ，其中， $0.6 \leq x < 0.9$ ， $x+y < 1$ ， $0 \leq z < 0.08$ ，M 为 Al、Mg、Zr 和 Ti 中的至少一种。

具体实施方式

为更好地说明本申请的目的、技术方案和有益效果，下面将结合具体实施例对本申请作进一步说明。需说明的是，下述实施所述方法是对本申请做的进

一步解释说明，不应当作为对本申请的限制。

实施例 1

在充满氮气的手套箱($O_2 < 2\text{ppm}$, $H_2O < 3\text{ppm}$)中，将重量比为 1:1:1 的碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 的混和物 87g 作为有机溶剂，加入 0.5g 化合物 A 得混合溶液，再向混合溶液中缓慢加入 1M $LiPF_6$ 12.5g，混合均匀后即制成电解液。

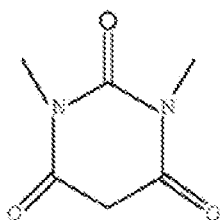
实施例 2~15 和对比例 1~9 的电解液配方如表 1 所示，配制电解液的步骤同实施例 1。

表 1 各实施例的电解液组分

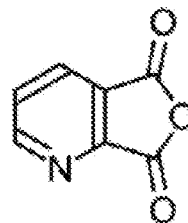
组别	非水有机溶剂/质量 (g)	锂盐/质量 (g)	添加剂/质量 (g)	
			具有结构式 1 或结构式 2 的化合物/质量 (g)	助剂/质量 (g)
实施例 1	EC/DEC/EMC(1:1:1)/87	六氟磷酸锂 /12.5	化合物 A/0.5	
实施例 2	EC/DEC/EMC(1:1:1)/87	六氟磷酸锂 /12.5	化合物 B/0.5	
实施例 3	EC/DEC/EMC(1:1:1)/87	六氟磷酸锂 /12.5	化合物 C/0.5	
实施例 4	EC/DEC/EMC(1:1:1)/87	六氟磷酸锂 /12.5	化合物 D/0.5	
实施例 5	EC/DEC/EMC(1:1:1)/87	六氟磷酸锂 /12.5	化合物 E/0.5	
实施例 6	EC/DEC/EMC(1:1:1)/87	六氟磷酸锂 /12.5	化合物 F/0.5	
实施例 7	EC/DEC/EMC(1:1:1)/87	六氟磷酸锂	化合物 G/0.5	

		/12.5		
实施例 8	EC/DEC/EMC(1:1:1)/87	六氟磷酸锂 /12.5	化合物 H/0.5	
实施例 9	DMC/DEC/EMC(3:5:2)/86	四氟硼酸锂/12	化合物 A/2	
实施例 10	DMC/DEC/EMC(3:5:2)/86.5	六氟磷酸锂 /12.5	化合物 A/1	
实施例 11	EC/PC(3:2)/87	氟代磺酰亚胺 锂/12.5	化合物 D/0.5	
实施例 12	DMC/DEC/EMC(3:5:2)/86.5	六氟磷酸锂 /12.5	化合物 A /0.5	VC/0.5
实施例 13	DMC/DEC/EMC(3:5:2)/86.5	六氟磷酸锂 /12.5	化合物 A /0.5	FEC/0.5
实施例 14	DMC/DEC/EMC(3:5:2)/86.5	六氟磷酸锂 /12.5	化合物 A /0.5	PS/0.5
实施例 15	DMC/DEC/EMC(3:5:2)/86.5	六氟磷酸锂 /12.5	化合物 A /0.5	VC/0.25+FEC/0.25
对比例 1	DMC/DEC/EMC(3:5:2)/87.5	六氟磷酸锂 /12.5		
对比例 2	DMC/DEC/EMC(3:5:2)/86.5	六氟磷酸锂 /12.5		VC/1
对比例 3	DMC/DEC/EMC(3:5:2)/86.5	六氟磷酸锂 /12.5		FEC/1
对比例 4	DMC/DEC/EMC(3:5:2)/86.5	六氟磷酸锂 /12.5		VC/0.5+FEC/0.5
对比例 5	DMC/DEC/EMC(3:5:2)/86.5	六氟磷酸锂 12.5	化合物 I/1	
对比例 6	DMC/DEC/EMC(3:5:2)/86.5	六氟磷酸锂	化合物 I/0.5	VC/0.25+EC/0.25

		12.5		
对比例 7	DMC/DEC/EMC(3:5:2)/86.5	六氟磷酸锂 /12.5	化合物 J/1	
对比例 8	DMC/DEC/EMC(3:5:2)/86.5	六氟磷酸锂 /12.5	化合物 I/0.5+ 化合物 J/0.5	
对比例 9	DMC/DEC/EMC(3:5:2)/86.5	六氟磷酸锂 /12.5	化合物 J/0.5	VC/0.25+FEC/0.25



化合物 I



化合物 J

以最高充电电压为 4.4V 的 NCM811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) 为正极材料, 天然石墨为负极材料, 以实施例 1~15 和对比例 1~9 的电解液参照下述锂电池制备方法制成锂离子电池, 并分别进行首次库伦效率测试、常温循环性能、高温循环性能、高温存储测试, 其测试条件如下, 测试结果如表 2 所示。

锂电池制备方法:

1. 正极片的制备

将镍钴锰酸锂三元材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、导电剂 SuperP、粘接剂 PVDF 和碳纳米管 (CNT) 按质量比 96:2:1:1 混合均匀制成一定粘度的锂离子电池正极浆料, 涂布在集流体用铝箔上, 其涂布量为 $324\text{g}/\text{m}^2$, 在 85°C 下烘干后进行冷压; 然后进行切边、裁片、分条, 分条后在真空条件下 85°C 烘干 4h, 焊接极耳, 制成满足要求的锂离子电池正极片。

2. 负极片的制备

将天然石墨与导电剂 SuperP、增稠剂 CMC、粘接剂 SBR (丁苯橡胶乳液) 按质量比 95:1.5:1.5:2 的比例制成浆料, 涂布在集流体铜箔上并在 85°C 下烘干, 涂布量为 $168\text{g}/\text{m}^2$; 进行切边、裁片、分条, 分条后在真空条件下 110°C 烘干 4h,

焊接极耳，制成满足要求的锂离子电池负极片。

3. 锂离子电池的制备

将根据上述工艺制备的正极片、负极片和隔膜经叠片工艺制作成厚度为 4.7mm，宽度为 55mm，长度为 60mm 的锂离子电池，在 75°C 下真空烘烤 10h，注入实施例 16 和对比例 1~5 的非水电解液。静置 24h 后，用 0.1C (180mA) 的恒流充电至 4.45V，然后以 4.45V 恒压充电至电流下降到 0.05C (90mA)；然后以 0.2C (180mA) 放电至 3.0V，重复 2 次充放电，最后再以 0.2C (180mA) 将电池充电至 3.8V，完成电池制作。

高温存储性能测试：在常温(25°C)条件下，对锂离子电池进行一次 0.5C/0.5C 充电和放电(放电容量记为 C₀)，上限电压为 4.4V，然后在 0.5C 恒流恒压条件下将电池充电至 4.4V。将锂离子电池置于 60°C 高温箱中保存 30 天，取出后，在常温条件下进行 0.5C 放电(放电容量记为 C₁)；然后在常温条件下进行 0.5C/0.5C 充电和放电(放电容量记为 C₂)，利用下面公式计算锂离子电池的容量保持率和容量恢复率：

$$\text{容量保持率} = C_1 / C_0 * 100\%$$

$$\text{容量恢复率} = C_2 / C_0 * 100\%。$$

常温循环测试：在常温(25°C)条件下，对锂离子电池进行一次 1.0C/1.0C 充电和放电(电池放电容量为 C₀)，上限电压为 4.4V，然后在常温条件下进行 1.0C/1.0C 充电和放电 500 周(电池放电容量为 C₁)，

$$\text{容量保持率} = (C_1 / C_0) * 100\%。$$

高温循环测试：在过高温(45°C)条件下，对锂离子电池进行一次 1.0C/1.0C 充电和放电(电池放电容量为 C₀)，上限电压为 4.4V。然后在常温条件下进行 1.0C/1.0C 充电和放电 500 周(电池放电容量为 C₁)，

$$\text{容量保持率} = (C_1 / C_0) * 100\%。$$

表 2 循环和高温存储性能测试结果

组别	60°C 30 天存储	常温循环	高温循环 500
----	-------------	------	----------

			500周	周
	容量剩余率	容量恢复率	容量保持率	容量剩余率
实施例 1	70.75%	73.68%	70.22%	65.88%
实施例 2	72.35%	74.66%	75.97%	66.92%
实施例 3	71.95%	75.37%	76.23%	68.52%
实施例 4	74.52%	75.98%	78.28%	69.37%
实施例 5	75.26%	77.23%	70.23%	67.98%
实施例 6	74.23%	76.21%	76.35%	61.03%
实施例 7	71.23%	74.23%	78.21%	62.58%
实施例 8	71.85%	75.48%	74.22%	60.58%
实施例 9	73.58%	76.28%	73.12%	63.25%
实施例 10	71.25%	73.25%	76.13%	64.98%
实施例 11	73.54%	76.29%	74.37%	67.73%
实施例 12	82.12%	84.35%	80.32%	74.37%
实施例 13	77.23%	80.23%	85.69%	75.82%
实施例 14	76.72%	78.92%	85.67%	72.38%
实施例 15	85.30%	89.62%	88.37%	80.82%
对比例 1	47.26%	50.37%	51.35%	30.32%
对比例 2	51.92%	54.83%	56.38%	40.69%
对比例 3	63.23%	68.02%	57.72%	52.13%
对比例 4	68.38%	70.39%	55.12%	50.87%
对比例 5	62.37%	65.92%	63.57%	42.23%
对比例 6	67.39%	69.67%	65.78%	53.62%
对比例 7	66.13%	68.55%	55.78%	63.62%
对比例 8	67.34%	69.75%	67.36%	61.28%
对比例 9	68.55%	70.67%	65.27%	63.85%

从表 2 的结果可知，相对于对比例 1~9，实施例 1~15 的高温 and 常温循环性能、高温存储性能皆能处于较佳的水平。这是由于本申请的电解液添加剂具有相连的巴比妥酸基团和酸酐基团，能在电极/电解液界面处形成含氮的碳酸盐界面膜，此界面膜热稳定性好，可抑制电解液的氧化分解，且具有较高的传导锂离子的性能，可显著提升锂离子的传导速率，因而在酸酐基团、巴比妥酸基团和含氮的碳酸盐界面膜的基础上，可有效提高电池的高温储存和循环性能。

而且，对比实施例 10 和实施例 12-15 可知，于具有结构式 1 或结构式 2 的

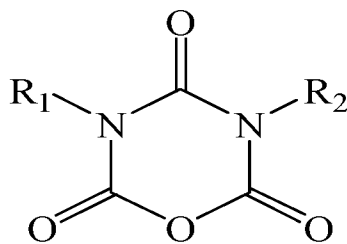
化合物添加剂的基础上再增加一些助剂，其循环性能和高温性能更佳。且和 VC、FEC 搭配使用时，性能更佳，可能是由于该化合物在电极/电解液界面处形成的有机界面膜与 VC 和 FEC 形成的有机界面膜产生了协同作用，具有较高的热稳定性，同时对锂离子具有较优的选择透过性。

对比实施例 10 和对比例 5、7~8 可知，申请的电解液添加剂具有相连的巴比妥酸基团和酸酐基团，其相对于巴比妥酸和酸酐的组合，能在电极/电解液界面处形成含氮的碳酸盐界面膜，此界面膜热稳定性好，可抑制电解液的氧化分解，且具有较高的传导锂离子的性能，可显著提升锂离子的传导速率，故循环性能和存储性能较佳。

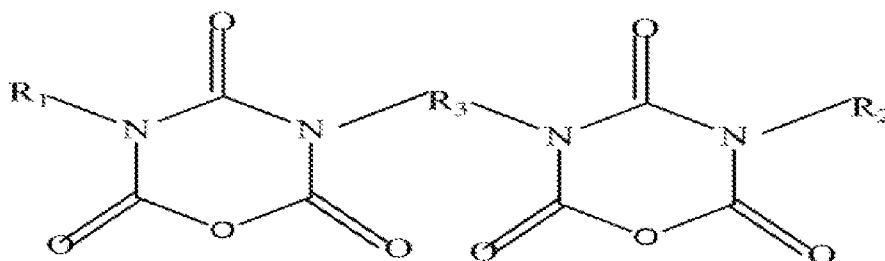
最后应当说明的是，以上实施例仅用以说明本申请的技术方案而非对本申请保护范围的限制，尽管参照较佳实施例对本申请作了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本申请的技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本申请技术方案的实质和范围。

权利要求书

1. 一种电解液添加剂，其特征在于，包含具有结构式 1 或结构式 2 的化合物，



结构式 1

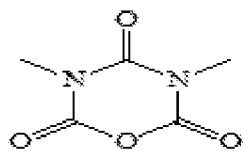


结构式 2

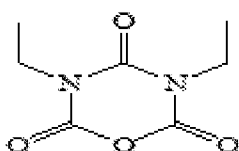
其中， R_1 、 R_2 各自独立地选自 C_1 至 C_{12} 的烷基、 C_1 至 C_{12} 的卤代烷基、异氰酸取代的 C_1 至 C_{12} 的烷基、 C_2 至 C_{12} 的烯基、 C_2 至 C_{12} 的卤代烯基、 C_6 至 C_{26} 的芳基或 C_6 至 C_{26} 的卤代芳基， R_3 为 C_1 至 C_{12} 的烷基。

2. 如权利要求 1 所述的电解液添加剂，其特征在于， R_1 、 R_2 各自独立地选自 C_1 至 C_6 的烷基、 C_1 至 C_6 的卤代烷基、异氰酸取代的 C_2 至 C_7 的烷基、苯基或卤代苯基。

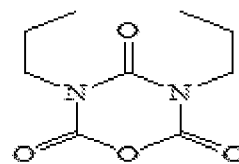
3. 如权利要求 1 所述的电解液添加剂，其特征在于，所述具有结构式 1 或结构式 2 的化合物选自化合物 A 至化合物 H 中的至少一种，



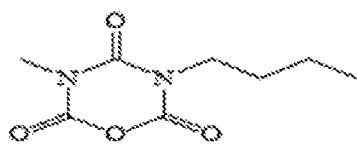
化合物 A



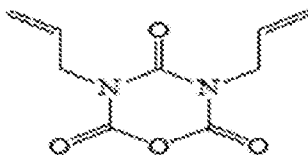
化合物 B



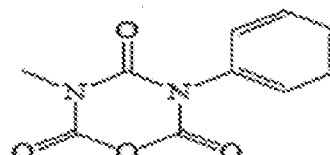
化合物 C



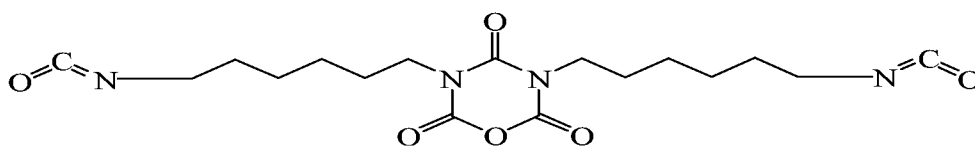
化合物 D



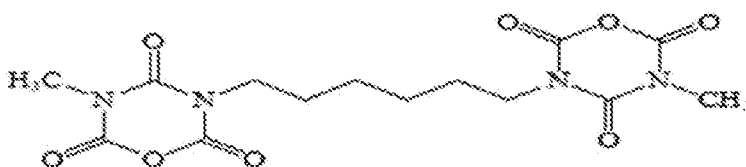
化合物 E



化合物 F



化合物 G



化合物 H

4. 一种非水电解液，包括锂盐、非水有机溶剂和如权利要求 1~3 任一所述的电解液添加剂。

5. 如权利要求 4 所述的非水电解液，其特征在于，所述具有结构式 1 或结构式 2 的化合物于非水电解液中的重量百分比为 0.1~5%。

6. 如权利要求 4 所述的非水电解液，其特征在于，所述锂盐选自六氟磷酸锂、高氯酸锂、二氟磷酸锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、二氟二草酸磷酸锂、四氟硼酸锂、四氟草酸磷酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺

锂、三氟甲基磺酸锂中的至少一种。

7. 如权利要求 4 所述的非水电解液，其特征在于，所述非水有机溶剂选自链状碳酸酯、环状碳酸酯和羧酸酯中的至少一种。

8. 如权利要求 4 所述的非水电解液，其特征在于，还包括助剂，所述助剂选自碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、亚硫酸乙烯酯、1,3 丙磺酸内酯和硫酸乙烯酯中的至少一种。

9. 一种锂离子电池，包括正极材料、负极材料和电解液，其特征在于，所述电解液为权利要求 4~8 任一所述的非水电解液，且所述正极材料包括镍钴锰氧化物。

10. 如权利要求 9 所述的锂离子电池，其特征在于，所述镍钴锰氧化物的化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{M}_z\text{O}_2$ ，其中， $0.6 \leq x < 0.9$ ， $x+y < 1$ ， $0 \leq z < 0.08$ ，M 为 Al、Mg、Zr 和 Ti 中的至少一种。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/140298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)j		
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, CNKI, CNTXT, DWPI, SIPOABS, STN: 曝二嗪, 恶二嗪, 三酮, oxadiazin+, trione		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 113113668 A (ZHUHAI SMOOTHWAY ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 13 July 2021 (2021-07-13) description, paragraphs [0006]-[0018]	1-10
X	JP 2002008719 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 11 January 2002 (2002-01-11) description, paragraphs [0007]-[0068]	1, 2, 4-10
A	JP 2017174543 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 28 September 2017 (2017-09-28) entire document	1-10
A	US 4544743 A (CARBOCHIMIQUE SA) 01 October 1985 (1985-10-01) entire document	1-10
<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: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
24 February 2022		10 March 2022
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2021/140298

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113113668	A	13 July 2021	None			
JP	2002008719	A	11 January 2002	JP	4565707	B2	20 October 2010
JP	2017174543	A	28 September 2017	JP	6638502	B2	29 January 2020
US	4544743	A	01 October 1985	JP	S5920272	A	01 February 1984
				EP	0098005	A2	11 January 1984

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/140298

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 10/0567(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, CNKI, CNTXT, DWPI, SIPOABS, STN: 噁二嗪, 恶二嗪, 三酮, oxadiazin+, trione</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>PX</td> <td>CN 113113668 A (珠海市赛纬电子材料股份有限公司) 2021年7月13日 (2021 - 07 - 13) 说明书第[0006]-[0018]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2002008719 A (MITSUI CHEM INC) 2002年1月11日 (2002 - 01 - 11) 说明书第[0007]-[0068]段</td> <td>1, 2, 4-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017174543 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 2017年9月28日 (2017 - 09 - 28) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4544743 A (CARBOCHIMIQUE SA) 1985年10月1日 (1985 - 10 - 01) 全文</td> <td>1-10</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	PX	CN 113113668 A (珠海市赛纬电子材料股份有限公司) 2021年7月13日 (2021 - 07 - 13) 说明书第[0006]-[0018]段	1-10	X	JP 2002008719 A (MITSUI CHEM INC) 2002年1月11日 (2002 - 01 - 11) 说明书第[0007]-[0068]段	1, 2, 4-10	A	JP 2017174543 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 2017年9月28日 (2017 - 09 - 28) 全文	1-10	A	US 4544743 A (CARBOCHIMIQUE SA) 1985年10月1日 (1985 - 10 - 01) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
PX	CN 113113668 A (珠海市赛纬电子材料股份有限公司) 2021年7月13日 (2021 - 07 - 13) 说明书第[0006]-[0018]段	1-10															
X	JP 2002008719 A (MITSUI CHEM INC) 2002年1月11日 (2002 - 01 - 11) 说明书第[0007]-[0068]段	1, 2, 4-10															
A	JP 2017174543 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 2017年9月28日 (2017 - 09 - 28) 全文	1-10															
A	US 4544743 A (CARBOCHIMIQUE SA) 1985年10月1日 (1985 - 10 - 01) 全文	1-10															
<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>2022年2月24日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年3月10日</p>															
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN)</p> <p>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>罗文辉</p> <p>电话号码 (86-10)62089920</p>															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2021/140298

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	113113668	A	2021年7月13日	无			
JP	2002008719	A	2002年1月11日	JP	4565707	B2	2010年10月20日
JP	2017174543	A	2017年9月28日	JP	6638502	B2	2020年1月29日
US	4544743	A	1985年10月1日	JP	S5920272	A	1984年2月1日
				EP	0098005	A2	1984年1月11日