

(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12月14日(14.12.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/236509 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0568 (2010.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/141936

(22) 国际申请日: 2022年12月26日(26.12.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202210637294.3 2022年6月7日(07.06.2022) CN

(71) 申请人: 湖北万润新能源科技股份有限公司 (HUBEI WANRUN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖北省

十堰市郧阳经济开发区天马大道557号, Hubei 442500 (CN)。

(72) 发明人: 刘世琦(LIU, Shiqi); 中国湖北省十堰市郧阳经济开发区天马大道557号, Hubei 442500 (CN)。刘建文(LIU, Jianwen); 中国湖北省十堰市郧阳经济开发区天马大道557号, Hubei 442500 (CN)。何思聪(HE, Sicong); 中国湖北省十堰市郧阳经济开发区天马大道557号, Hubei 442500 (CN)。王石泉(WANG, Shiquan); 中国湖北省十堰市郧阳经济开发区天马大道557号, Hubei 442500 (CN)。

(74) 代理人: 北京市中伦律师事务所(ZHONG LUN LAW FIRM); 中国北京市朝阳区金和东路20号院正大中心南塔24层, Beijing 100020 (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,

(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND LITHIUM-ION BATTERY

(54) 发明名称: 一种电解液及其制备方法、锂离子电池

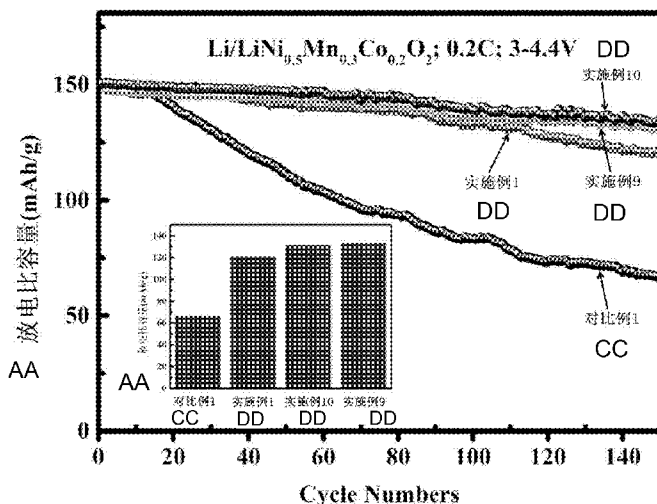


图1

AA Specific discharge capacity
CC Comparative example
DD Example

(57) Abstract: An electrolyte solution and a preparation method therefor, and a lithium-ion battery. The electrolyte solution comprises a lithium salt, an organic solvent and a film-forming additive, wherein the lithium salt comprises a first lithium salt and a second lithium salt; the first lithium salt comprises lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and/or lithium bis(fluorosulfonyl)imide; and the second lithium salt comprises at least one of lithium difluoro(oxalate)borate, lithium tetrafluoroborate, lithium perchlorate and lithium bis(oxalate)borate.



WO 2023/236509 A1

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, 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))。

(57) 摘要: 一种电解液及其制备方法、锂离子电池。电解液包括锂盐、有机溶剂和成膜添加剂; 锂盐包括第一锂盐和第二锂盐; 第一锂盐包括双三氟甲烷磺酰亚胺锂和/或双氟磺酰亚胺锂; 第二锂盐包括二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂和双草酸硼酸锂中的至少一种。

一种电解液及其制备方法、锂离子电池

本申请要求 2022 年 6 月 7 日提交的，申请号为 202210637294.3，发明
5 名称为“一种电解液及其制备方法、锂离子电池”的中国发明专利申请的
优先权，该申请的公开内容以引用的方式并入本文。

技术领域

本发明涉及锂电子电池技术领域，具体而言，涉及一种电解液及其制
备方法、锂离子电池。

10 背景技术

锂离子电池具有高电压、高能量密度、多次循环和绿色环保等优点。
目前，锂离子电池已被广泛用于手机、笔记本电脑、智能机器人等电子设
备，以及航空航天、船舶、军事设施等领域。此外，锂离子电池作为动力
15 电池在电动汽车中也得到了广泛的应用，随着动力电池商业化规模的不断
扩大，需要开发更高效、能量密度更高和安全性能更好的电池。

碳酸酯溶剂是常用的锂离子电池电解液溶剂，其具有电导率高、成本
低以及与电极相容性好等优点。然而，在高电压电池体系中，碳酸酯溶剂
极其容易分解。而溶剂被氧化分解的副产物会沉积在电极表面，极大增加
了电池阻抗，降低了电池性能。

20 此外，动力电池性能受温度影响很大，电动汽车有时会在极端天气下
使用。在超低温情况下，电解液电导率急剧降低，会导致电池容量快速衰
减，这阻碍了动力电池的大规模使用。

因此，提供一种同时具有高电压性能和低温性能的动力型锂离子电池
电解液具有重要意义。

有鉴于此，特提出本发明。

发明内容

本发明的第一目的在于提供一种电解液，通过采用特定种类的第一锂盐，可以形成优良的 SEI 膜（固体电解质界面膜，solid electrolyte interface），抑制电解液溶剂的过度分解，有利于锂离子的嵌入和脱出；通过引入第二锂盐与第一锂盐搭配使用，能够在钝化铝箔的同时参与 SEI 成膜。因此，该电解液在低温下的电导率高，且其制得的电池在高电压下的循环性能好。并且，本发明通过引入成膜添加剂，能够进一步提高锂离子电池在高电压下的循环性能和电解液在低温下的电导率。

10 本发明的第二目的在于提供一种电解液的制备方法，该制备方法具有操作简单、条件温和、工艺流程短以及适合大批量生产等优点。

本发明的第三目的在于提供一种锂离子电池，该锂离子电池同时具有高电性能和低温性能。

为了实现本发明的上述目的，特采用以下技术方案：

15 本发明提供了一种电解液，包括锂盐、有机溶剂和成膜添加剂；

其中，所述锂盐包括第一锂盐和第二锂盐；

所述第一锂盐包括双三氟甲烷磺酰亚胺锂（LiTFSI）和/或双氟磺酰亚胺锂（LiFSI）。

20 所述第二锂盐包括二氟草酸硼酸锂（LiODFB）、四氟硼酸锂（LiBF₄）、高氯酸锂（LiClO₄）和双草酸硼酸锂（LiBOB，又称双乙二酸硼酸锂、二草酸硼酸锂）中的至少一种。

本发明提供的电解液，通过采用特定种类的锂盐，并引入成膜添加剂，能够提高锂离子电池在高电压下的循环性能和电解液在低温下的电导率。

25 具体地，本发明提供的第一锂盐的溶解度很高，能够配制成高浓度电解液。高浓度电解液相比于传统电解液，可以形成优良的 SEI 膜，主要源

自于锂盐的分解，可以抑制电解液溶剂的过度分解。并且，高浓度电解液形成的 SEI 膜主要是富锂化合物，具有较高的电导率，有利于锂离子的嵌入和脱出。

同时，本发明通过引入第二锂盐与第一锂盐搭配使用，能够有效的钝化铝箔，避免第一锂盐在高电压下腐蚀铝箔；并且，第二锂盐部分参与 SEI 成膜，可以进一步提升电池的性能。

此外，本发明通过在电解液中加入成膜添加剂，其在电极表面可以形成优良的界面保护膜，避免溶剂和电极材料表面发生副反应，从而提升电池的高电压循环性能。

在本发明一些具体的实施方式中，所述第二锂盐包括二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂和双草酸硼酸锂中的至少两种。

优选地，所述电解液中的所述第一锂盐的摩尔浓度为 0.8~4mol/L，包括但不限于 0.9mol/L、1mol/L、1.2mol/L、1.4mol/L、1.5mol/L、1.8mol/L、2mol/L、2.2mol/L、2.4mol/L、2.6mol/L、2.8mol/L、3mol/L、3.2mol/L、3.4mol/L、3.6mol/L、3.8mol/L 中的任意一者的点值或任意两者之间的范围值。

采用该范围内的摩尔浓度有利于进一步提高锂离子电池在高电压下的循环性能和电解液在低温下的电导率。

更优选地，所述电解液中的所述第一锂盐的摩尔浓度为 1~3mol/L。

优选地，所述电解液中的所述第二锂盐的摩尔浓度为 0.05~0.7mol/L，包括但不限于 0.07mol/L、0.09mol/L、0.1mol/L、0.2mol/L、0.3mol/L、0.4mol/L、0.5mol/L、0.6mol/L 中的任意一者的点值或任意两者之间的范围值。

采用该范围内的摩尔浓度有利于进一步提高锂离子电池在高电压下的循环性能和电解液在低温下的电导率。

更优选地,所述电解液中的所述第二锂盐的摩尔浓度为0.1~0.5mol/L。

优选地,所述成膜添加剂包括二氟磷酸锂(LiPO₂F₂)、碳酸亚乙烯酯(VC,又称1,3-二氧杂环戊烯-2-酮、乙烯碳酸酯)、硫酸乙烯酯(DTD)、硫酸二甲酯(DMS)、亚硫酸丁烯酯(BS)和氟代碳酸乙烯酯(FEC)中的至少一种。

成膜添加剂在电极表面可以形成优良的界面保护膜,避免溶剂和电极材料表面发生副反应。

采用上述种类的成膜添加剂有利于进一步提升锂离子电池的高电压循环性能。

在本发明一些具体的实施方式中,所述成膜添加剂包括二氟磷酸锂(LiPO₂F₂)、碳酸亚乙烯酯(VC,又称1,3-二氧杂环戊烯-2-酮、乙烯碳酸酯)、硫酸乙烯酯(DTD)、硫酸二甲酯(DMS)、亚硫酸丁烯酯(BS)和氟代碳酸乙烯酯(FEC)中的至少两种。

优选地,所述电解液中的所述成膜添加剂的质量分数为0.1%~6%;包括但不限于0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1%、1.5%、2%、3%、3.5%、4%、5%、5.5%中的任意一者的点值或任意两者之间的范围值。

采用上述用量范围的成膜添加剂有利于更进一步提升锂离子电池的高电压循环性能。

更优选地,所述电解液中的所述成膜添加剂的质量分数为0.5%~5%。

优选地,所述有机溶剂包括醚类溶剂和/或腈类溶剂。

醚类溶剂与锂负极和碳负极相容性很好,不易与负极发生副反应。

腈类溶剂具有很高的电导率,能够显著提高锂离子在电解液溶剂中的穿梭能力。同时,腈类溶剂有很高的抗氧化能力,腈类溶剂的氰基官能团可以与正极的金属离子形成稳定的络合,从而提高正极高压稳定性。

更优选地，所述有机溶剂包括所述醚类溶剂和所述腈类溶剂的混合，且所述醚类溶剂和所述腈类溶剂的质量比为 1~3: 1。

在本发明一些具体的实施方式中，所述醚类溶剂和所述腈类溶剂的质量比可以为 1: 1，或者 2: 1，或者 3: 1。

5 采用上述质量比的醚类溶剂和腈类溶剂，有利于进一步提高电解液的电导率。

优选地，所述醚类溶剂包括乙二醇二甲醚、四氢呋喃和二氧戊环（又称 1,3-二氧五环）中的至少一种。

10 其中，乙二醇二甲醚溶剂与锂负极和碳负极相容性很好，不易与负极发生副反应。

优选地，所述腈类溶剂包括乙腈、丁腈、丁二腈、戊二腈和己二腈中的至少一种，更优选为至少两种。

本发明还提供了如上所述的电解液的制备方法，包括以下步骤：

将锂盐、有机溶剂和成膜添加剂混合均匀。

15 该制备方法具有操作简单、方便、条件温和、工艺流程短以及适合大批量生产等优点。

在本发明一些具体的实施方式中，所述混合在充满氩气的手套箱中进行。

20 在本发明一些具体的实施方式中，所述有机溶剂经过脱水纯化处理。以使制得的电解液中不含有水。

优选地，所述制备方法包括以下步骤：

将醚类溶剂和腈类溶剂混合均匀后，向其中依次加入第一锂盐、第二锂盐和成膜添加剂，混匀后得到所述电解液。

在本发明一些具体的实施方式中，所述的电解液的制备方法具体包括

以下步骤：在充满氩气的手套箱中，将经过脱水纯化处理后的醚类溶剂与腈类溶剂按比例（配比）混合均匀，得到混合溶剂；然后，向其中加入第一锂盐，待第一锂盐溶解完全后，再加入第二锂盐；待第一锂盐和第二锂盐均溶解完全后，再向其中加入成膜添加剂，待混合均匀后，得到所述电
5 解液。

本发明还提供了一种锂离子电池，包括如上所述的电解液，或者，如上所述的电解液的制备方法所制得的电解液。

该锂离子电池在高电压下的循环性能好，能量密度更高；并且该锂离子电池中的电解液在低温下的电导率好，容量保持率高。

10 与现有技术相比，本发明的有益效果为：

（1）本发明提供的电解液，通过引入溶解度很高的第一锂盐，能够配制成高浓度电解液，高浓度电解液可以形成优良的 SEI 膜，可以抑制电解液溶剂的过度分解。并且，高浓度电解液形成的 SEI 膜主要是富锂化合物，有较高的电导率，有利于锂离子的嵌入和脱出。

15 （2）本发明提供的电解液，通过引入特定种类的第二锂盐与第一锂盐搭配使用，能够有效的钝化铝箔，避免第一锂盐在高电压下腐蚀铝箔；并且，第二锂盐参与 SEI 成膜，可以进一步提升电池的性能。

（3）本发明提供的电解液，通过引入特定种类的加入成膜添加剂，其在电极表面可以形成优良的界面保护膜，避免溶剂和电极材料表面发生副
20 反应，从而提升电池的高电压循环性能。

（4）本发明提供的电解液中的特定种类的醚类溶剂与锂负极和碳负极相容性很好，不易与负极发生副反应。

（5）本发明提供的电解液中的特定种类的腈类溶剂具有很高的电导率，能够显著提高锂离子在电解液溶剂中的穿梭能力。并且，腈类溶剂有很高的耐氧化能力，腈类溶剂的氰基官能团可以与正极的金属离子形成稳定的络合，从而提高了锂离子电池的高压稳定性。
25

(6) 本发明提供的锂离子电池具有能量密度高和容量保持率高的优点。

附图说明

为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案，下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本发明的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图1为本发明提供的电池循环性能的对比图。

10 具体实施方式

下面将结合附图和具体实施方式对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，但是本领域技术人员将会理解，下列所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例，仅用于说明本发明，而不应视为限制本发明的范围。基于本发明中的实施例，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，都属于本发明保护的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

实施例1

本实施例提供的电解液由锂盐、有机溶剂和成膜添加剂组成。

其中，锂盐由第一锂盐和第二锂盐组成，第一锂盐为双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)，第二锂盐为二氟草酸硼酸锂(LiODFB)。有机溶剂由质量比为3:1的醚类溶剂和腈类溶剂组成，醚类溶剂为乙二醇二甲醚，腈类溶剂为乙腈。成膜添加剂为二氟磷酸锂(LiPO₂F₂)。

该电解液中的第一锂盐的摩尔浓度为1mol/L。该电解液中的第二锂盐的摩尔浓度为0.1mol/L。该电解液中的成膜添加剂的质量分数为0.5%。

本实施例提供的电解液的制备方法包括以下步骤：在充满氩气的手套箱中，将经过脱水纯化处理后的醚类溶剂与腈类溶剂按上述配比混合均匀，得到混合溶剂；然后，向其中加入第一锂盐，待第一锂盐溶解完全后，再加入第二锂盐；待第一锂盐和第二锂盐均溶解完全后，再向其中加入成膜添加剂，混合均匀后，得到电解液。

实施例 2

本实施例提供的电解液由锂盐、有机溶剂和成膜添加剂组成。

其中，锂盐由第一锂盐和第二锂盐组成，第一锂盐为双三氟甲烷磺酰亚胺锂（LiTFSI），第二锂盐为二氟草酸硼酸锂（LiODFB）。有机溶剂由质量比为 3: 1 的醚类溶剂和腈类溶剂组成，醚类溶剂为乙二醇二甲醚，腈类溶剂为丁腈。成膜添加剂为二氟磷酸锂（ LiPO_2F_2 ）。

该电解液中的第一锂盐的摩尔浓度为 1mol/L。该电解液中的第二锂盐的摩尔浓度为 0.1mol/L。该电解液中的成膜添加剂的质量分数为 0.5%。

本实施例提供的电解液的制备方法与实施例 1 相同。

实施例 3

本实施例提供的电解液由锂盐、有机溶剂和成膜添加剂组成。

其中，锂盐由第一锂盐和第二锂盐组成，第一锂盐为双三氟甲烷磺酰亚胺锂（LiTFSI），第二锂盐为二氟草酸硼酸锂（LiODFB）。有机溶剂由质量比为 3: 1 的醚类溶剂和腈类溶剂组成，醚类溶剂为乙二醇二甲醚，腈类溶剂为己二腈。成膜添加剂为二氟磷酸锂（ LiPO_2F_2 ）。

该电解液中的第一锂盐的摩尔浓度为 1mol/L。该电解液中的第二锂盐的摩尔浓度为 0.1mol/L。该电解液中的成膜添加剂的质量分数为 0.5%。

本实施例提供的电解液的制备方法与实施例 1 相同。

实施例 4

本实施例提供的电解液由锂盐、有机溶剂和成膜添加剂组成。

其中，锂盐由第一锂盐和第二锂盐组成，第一锂盐为双三氟甲烷磺酰亚胺锂（LiTFSI），第二锂盐为二氟草酸硼酸锂（LiODFB）。有机溶剂由质量比为 1: 1 的醚类溶剂和腈类溶剂组成，醚类溶剂为乙二醇二甲醚，腈类溶剂为丁腈。成膜添加剂为二氟磷酸锂（LiPO₂F₂）。

5 该电解液中的第一锂盐的摩尔浓度为 1mol/L。该电解液中的第二锂盐的摩尔浓度为 0.1mol/L。该电解液中的成膜添加剂的质量分数为 0.5%。

本实施例提供的电解液的制备方法与实施例 1 相同。

实施例 5

本实施例提供的电解液由锂盐、有机溶剂和成膜添加剂组成。

10 其中，锂盐由第一锂盐和第二锂盐组成，第一锂盐为双三氟甲烷磺酰亚胺锂（LiTFSI），第二锂盐为四氟硼酸锂（LiBF₄）。有机溶剂由质量比为 3: 1 的醚类溶剂和腈类溶剂组成，醚类溶剂为乙二醇二甲醚，腈类溶剂为丁腈。成膜添加剂为二氟磷酸锂（LiPO₂F₂）。

15 该电解液中的第一锂盐的摩尔浓度为 1mol/L。该电解液中的第二锂盐的摩尔浓度为 0.1mol/L。该电解液中的成膜添加剂的质量分数为 0.5%。

本实施例提供的电解液的制备方法与实施例 1 相同。

实施例 6

20 本实施例提供的电解液的组成与实施例 5 基本相同，区别仅在于，将四氟硼酸锂替换为双草酸硼酸锂（LiBOB）（但保持其用量不变，即电解液中的第二锂盐的摩尔浓度仍为 0.1mol/L）。

本实施例提供的电解液的制备方法与实施例 1 相同。

实施例 7

本实施例提供的电解液由锂盐、有机溶剂和成膜添加剂组成。

其中，锂盐由第一锂盐和第二锂盐组成，第一锂盐为双三氟甲烷磺酰

亚胺锂 (LiTFSI)，第二锂盐为二氟草酸硼酸锂 (LiODFB)。有机溶剂由质量比为 3:1 的醚类溶剂和腈类溶剂组成，醚类溶剂为乙二醇二甲醚，腈类溶剂为丁腈。成膜添加剂为碳酸亚乙烯酯 (VC)。

该电解液中的第一锂盐的摩尔浓度为 1mol/L。该电解液中的第二锂盐的摩尔浓度为 0.1mol/L。该电解液中的成膜添加剂的质量分数为 5%。

本实施例提供的电解液的制备方法与实施例 1 相同。

实施例 8

本实施例提供的电解液的组成与实施例 7 基本相同，区别仅在于，将碳酸亚乙烯酯替换为氟代碳酸乙烯酯 (FEC) (但保持其用量不变，即电解液中的成膜添加剂的质量分数仍为 5%)。

本实施例提供的电解液的制备方法与实施例 1 相同。

实施例 9

本实施例提供的电解液由锂盐、有机溶剂和成膜添加剂组成。

其中，锂盐由第一锂盐和第二锂盐组成，第一锂盐为双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI)，第二锂盐为二氟草酸硼酸锂 (LiODFB)。有机溶剂由质量比为 3:1 的醚类溶剂和腈类溶剂组成，醚类溶剂为乙二醇二甲醚，腈类溶剂为丁腈。成膜添加剂为氟代碳酸乙烯酯 (FEC)。

该电解液中的第一锂盐的摩尔浓度为 2mol/L。该电解液中的第二锂盐的摩尔浓度为 0.5mol/L。该电解液中的成膜添加剂的质量分数为 5%。

本实施例提供的电解液的制备方法与实施例 1 相同。

实施例 10

本实施例提供的电解液的组成与实施例 9 基本相同，区别仅在于，将电解液中的第一锂盐的摩尔浓度替换为 3mol/L。

本实施例提供的电解液的制备方法与实施例 1 相同。

实施例 11

本实施例提供的电解液由锂盐、有机溶剂和成膜添加剂组成。

其中，锂盐由第一锂盐和第二锂盐组成，第一锂盐为双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI)，第二锂盐为二氟草酸硼酸锂 (LiODFB)。有机溶剂由质量比为 3: 1 的醚类溶剂和腈类溶剂组成，醚类溶剂为乙二醇二甲醚，腈类溶剂为丁腈。成膜添加剂为氟代碳酸乙烯酯 (FEC)。

该电解液中的第一锂盐的摩尔浓度为 2.5mol/L。该电解液中的第二锂盐的摩尔浓度为 0.3mol/L。该电解液中的成膜添加剂的质量分数为 3%。

本实施例提供的电解液的制备方法 with 实施例 1 相同。

10 实施例 12

本实施例提供的电解液由锂盐、有机溶剂和成膜添加剂组成。

其中，锂盐由第一锂盐和第二锂盐组成，第一锂盐为双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI)，第二锂盐为二氟草酸硼酸锂 (LiODFB)。有机溶剂由质量比为 3: 1 的醚类溶剂和腈类溶剂组成，醚类溶剂为乙二醇二甲醚，腈类溶剂为丁二腈。成膜添加剂为氟代碳酸乙烯酯 (FEC)。

该电解液中的第一锂盐的摩尔浓度为 1.5mol/L。该电解液中的第二锂盐的摩尔浓度为 0.2mol/L。该电解液中的成膜添加剂的质量分数为 4%。

本实施例提供的电解液的制备方法 with 实施例 1 相同。

对比例 1

20 本对比例提供的电解液由锂盐和有机溶剂组成。

其中，锂盐为六氟磷酸锂 (LiPF₆)。有机溶剂由质量比为 1: 1: 1 的碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯组成。该电解液中的锂盐 (六氟磷酸锂) 的摩尔浓度为 1mol/L。

本对比例提供的电解液的制备方法包括以下步骤：在充满氩气的手套

箱中，将经过脱水纯化处理后的碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯按上述配比混合均匀，得到混合溶剂；然后，向其中加入六氟磷酸锂，混合均匀后，得到电解液。

对比例 2

5 本对比例提供的电解液由锂盐、有机溶剂和成膜添加剂组成。

其中，锂盐为第一锂盐，第一锂盐为双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI)。有机溶剂由质量比为 3:1 的醚类溶剂和腈类溶剂组成，醚类溶剂为乙二醇二甲醚，腈类溶剂为丁腈。成膜添加剂为氟代碳酸乙烯酯 (FEC)。

10 该电解液中的第一锂盐的摩尔浓度为 2.5mol/L。该电解液中的成膜添加剂的质量分数为 5%。

本对比例提供的电解液的制备方法与实施例 9 基本相同，区别仅在于，不加入第二锂盐。

对比例 3

本对比例提供的电解液由锂盐、有机溶剂和成膜添加剂组成。

15 其中，锂盐为第二锂盐，第二锂盐为二氟草酸硼酸锂 (LiODFB)。有机溶剂由质量比为 3:1 的醚类溶剂和腈类溶剂组成，醚类溶剂为乙二醇二甲醚，腈类溶剂为丁腈。成膜添加剂为氟代碳酸乙烯酯 (FEC)。

该电解液中的第二锂盐的摩尔浓度为 2.5mol/L。该电解液中的成膜添加剂的质量分数为 5%。

20 本对比例提供的电解液的制备方法与实施例 9 基本相同，区别仅在于，不加入第一锂盐。

对比例 4

25 本对比例提供的电解液的组成与实施例 9 基本相同，区别仅在于，将电解液中的第一锂盐的摩尔浓度替换为 0.5mol/L，并将电解液中的第二锂盐的摩尔浓度为 2mol/L。

本对比例提供的电解液的制备方法与实施例 9 相同。

对比例 5

本对比例提供的电解液的组成与实施例 9 基本相同，区别仅在于，将氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 替换为亚硫酸亚乙酯 (ES) (但保持其用量不变，
5 即电解液中的成膜添加剂的质量分数仍为 5%)。

本对比例提供的电解液的制备方法与实施例 9 相同。

对比例 6

本对比例提供的电解液的组成与实施例 9 基本相同，区别仅在于，将
10 电解液中的成膜添加剂的质量分数替换为 8%。

本对比例提供的电解液的制备方法与实施例 9 相同。

对比例 7

本对比例提供的电解液的组成与实施例 9 基本相同，区别仅在于，将
醚类溶剂和腈类溶剂的质量比替换为 1: 3。

本对比例提供的电解液的制备方法与实施例 9 相同。

15

实验例 1

分别采用以上各实施例和各对比例制得的电解液制得锂离子电池，并
对各组制得的锂离子电池分别进行电化学性能测试 (在 -20℃, 0.2C 倍率下
3~4.4V 条件下测试电池的电化学性能, 循环 150 圈), 测试结果如下表 1
20 所示。

其中, 电池的制备方法包括: 将分切好的正极极片放置在扣式电池正
极壳正中, 再垫上隔膜 (Celgard 公司的 2320 隔膜), 然后注入适量的电
解液 (以上各实施例和各对比例制得的电解液), 使隔膜完全浸润。再将
锂片 (作为负极) 放置在隔膜上方, 在锂片上方放置垫片和弹片, 最后盖

上负极壳，使用电池封装机将正负极壳压实，静置 24h 后，最终得到待测试的锂离子电池。

其中，所述正极极片的制备方法包括：将质量比为 8:1:1 的正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏二氟乙烯混合均匀后，
5 向其中加入分散剂 N-甲基吡咯烷酮搅拌，得到均匀的正极浆料。将该正极浆料涂覆于铝箔集流体上，载量为 $2\text{mg}/\text{cm}^2$ ，然后烘干切片，得到正极极片。

表 1 各组锂离子电池的电化学性能测试结果

组别	-20℃循环150圈后的容量保持率
实施例1	80.21%
实施例2	81.85%
实施例3	81.06%
实施例4	80.73%
实施例5	81.25%
实施例6	81.12%
实施例7	81.92%
实施例8	81.90%
实施例9	87.24%
实施例10	88.81%
实施例 11	76.68%
实施例 12	78.15%
对比例1	44.33%
对比例 2	56.76%
对比例 3	53.02%
对比例 4	60.28%
对比例 5	48.17%
对比例 6	65.38%

对比例 7	58.43%
-------	--------

同时，实施例 1、实施例 9、实施例 10 和对比例 1 的电池循环性能对比图如图 1 所示。

结合表 1 和图 1 的数据可以看出，乙二醇二甲醚和腈类溶剂混合可以提高电解液的抗氧化能力和电导率。第一锂盐 (LiTFSI) 有很高的电导率
5 和溶解度，成膜添加剂 (LiPO₂F₂、VC、FEC) 可以在电极表面形成良好的界面膜。特定种类的溶剂、锂盐和添加剂搭配使用可以显著提高锂离子电池在低温下的放电容量保持率。

可见，本发明所提供的具有高压低温性能的用于锂离子电池的电解液，其中的乙二醇二甲醚有很好的溶解性能和负极相容性，腈类溶剂有很高的电导率且与高压正极相容性好，这两种溶剂按照一定的比例混合
10 后，提高了电池的高压循环性能和在低温下放电容量保持率。

并且，本发明通过采用 LiTFSI 作为电解液的主要锂盐 (第一锂盐)，具有高溶解性和高电导率的特点，高浓度的 LiTFSI 可以在溶剂中分解形成优良的 SEI 膜。同时，第二锂盐除起到钝化铝集流体的作用，还部分
15 参与 SEI 成膜。成膜添加剂 (LiPO₂F₂、VC、FEC) 可以在电极表面形成良好的 SEI 膜，抑制电解液和电极的副反应。

尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明，然而应意识到，以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；本领域的普通技术人员应当理解：在不背离本发明的精神和范围的情况下，可以对前述各实
20 施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围；因此，这意味着在所附权利要求中包括属于本发明范围内的所有这些替换和修改。

权 利 要 求 书

1、一种电解液，其特征在于，包括锂盐、有机溶剂和成膜添加剂；

其中，所述锂盐包括第一锂盐和第二锂盐；

5 所述第一锂盐包括双三氟甲烷磺酰亚胺锂和/或双氟磺酰亚胺锂；

所述第二锂盐包括二氟草酸硼酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂和双草酸硼酸锂中的至少一种。

2、根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述电解液中的所述第一锂盐的摩尔浓度为 0.8~4mol/L；

10 优选地，所述电解液中的所述第一锂盐的摩尔浓度为 1~3mol/L。

3、根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述电解液中的所述第二锂盐的摩尔浓度为 0.05~0.7mol/L；

优选地，所述电解液中的所述第二锂盐的摩尔浓度为 0.1~0.5mol/L。

4、根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述成膜添加剂包
15 括二氟磷酸锂、碳酸亚乙烯酯、硫酸乙烯酯、硫酸二甲酯、亚硫酸丁烯酯和氟代碳酸乙烯酯中的至少一种。

5、根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述电解液中的所述成膜添加剂的质量分数为 0.1%~6%；

优选地，所述电解液中的所述成膜添加剂的质量分数为 0.5%~5%。

20 6、根据权利要求 1~5 任一项所述的电解液，其特征在于，所述有机溶剂包括醚类溶剂和/或腈类溶剂；

优选地，所述有机溶剂包括所述醚类溶剂和所述腈类溶剂的混合，且所述醚类溶剂和所述腈类溶剂的质量比为 1~3: 1。

7、根据权利要求 6 所述的电解液，其特征在于，所述醚类溶剂包括

乙二醇二甲醚、四氢呋喃和二氧戊环中的至少一种；

优选地，所述腈类溶剂包括乙腈、丁腈、丁二腈、戊二腈和己二腈中的至少一种。

8、如权利要求 1~7 任一项所述的电解液的制备方法，其特征在于，
5 包括以下步骤：

将锂盐、有机溶剂和成膜添加剂混合均匀。

9、根据权利要求 8 所述的电解液的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括以下步骤：

10 将醚类溶剂和腈类溶剂混合均匀后，向其中依次加入第一锂盐、第二锂盐和成膜添加剂，混匀后得到所述电解液。

10、一种锂离子电池，包括如权利要求 1~7 任一项所述的电解液，或者，如权利要求 8 或 9 所述的电解液的制备方法所制得的电解液。

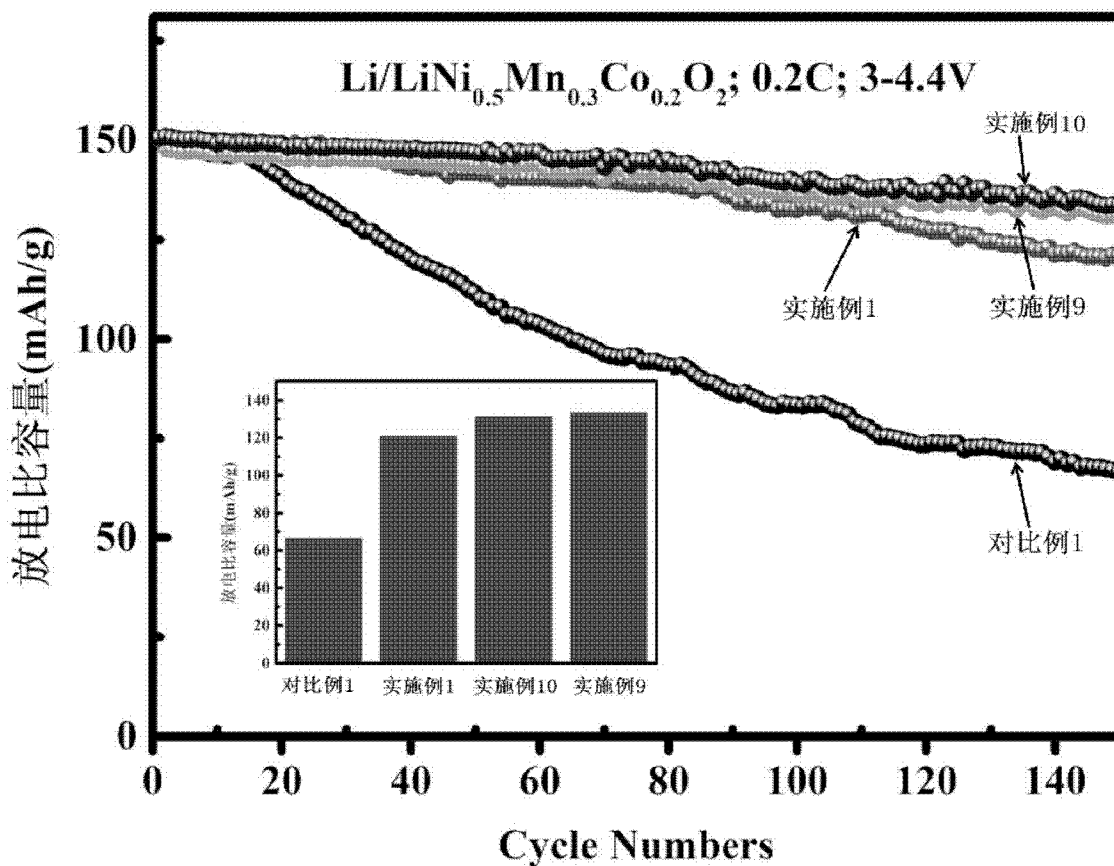


图 1

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M10/0568(2010.01)i;H01M10/0525(2010.01)i;H01M10/0567(2010.01)i;H01M10/0569(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)		
CNABS; CNTXT; CNKI; WPABS; DWPI; USTXT; WOTXT; EPTXT; ISI: 电解液, 电解质, 锂盐, 双三氟甲烷磺酰亚胺锂, 双氟磺酰亚胺锂, 二氟草酸硼酸锂, 四氟硼酸锂, 高氯酸锂, 双草酸硼酸锂, 成膜, 添加剂, 氟代碳酸乙烯酯, 腈, 醚, LiODFB, LiFSI, LiTFSI, LiFOB, LiDFOB, LiBF4, LiClO4, LiBOB, FEC, electrolyte, additive, nitrile, ether		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 114784381 A (HUBEI WANRUN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 22 July 2022 (2022-07-22) claims 1-10, description, paragraphs [0007]-[0151], and figure 1	1-10
X	CN 110931875 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 27 March 2020 (2020-03-27) description, paragraphs [0004]-[0072], and figures 1-7	1-10
X	CN 110336078 A (SHENZHEN TIANJIN NEW ENERGY RESEARCH INSTITUTE) 15 October 2019 (2019-10-15) description, paragraphs [0004]-[0042]	1-10
X	CN 113363586 A (CHINA AUTOMOTIVE BATTERY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 07 September 2021 (2021-09-07) description, paragraphs [0006]-[0070]	1-10
X	CN 102280664 A (INSTITUTE OF PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 14 December 2011 (2011-12-14) description, paragraphs [0006]-[0166], and figures 1-27	1-10
<input checked="" 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 "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		Date of mailing of the international search report
10 February 2023		08 March 2023
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019135730 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 15 August 2019 (2019-08-15) description, paragraphs [0008]-[0305]	1-10
X	CN 109148956 A (CHENGDU NEW KELI CHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 January 2019 (2019-01-04) description, paragraphs [0009]-[0051]	1-10
A	CN 110854434 A (HUAIBEI LIDONGXIN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 February 2020 (2020-02-28) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/141936

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	114784381	A	22 July 2022	None			
CN	110931875	A	27 March 2020	CN	110931875	B	07 February 2023
CN	110336078	A	15 October 2019	CN	110336078	B	09 February 2021
CN	113363586	A	07 September 2021	None			
CN	102280664	A	14 December 2011	CN	102280664	B	22 July 2015
JP	2019135730	A	15 August 2019	JP	6890630	B2	18 June 2021
CN	109148956	A	04 January 2019	None			
CN	110854434	A	28 February 2020	None			

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M10/0568(2010.01)i;H01M10/0525(2010.01)i;H01M10/0567(2010.01)i;H01M10/0569(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>IPC: 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;CNTXT;CNKI;WPABS;DWPI;USTXT;WOTXT;EPTXT;ISI: 电解液, 电解质, 锂盐, 双三氟甲烷磺酰亚胺锂, 双氟磺酰亚胺锂, 二氟草酸硼酸锂, 四氟硼酸锂, 高氯酸锂, 双草酸硼酸锂, 成膜, 添加剂, 氟代碳酸乙烯酯, 腈, 醚, LiODFB, LiFSI, LiTFSI, LiFOB, LiDFOB, LiBF4, LiClO4, LiBOB, FEC, electrolyte, additive, nitrile, ether</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 114784381 A (湖北万润新能源科技股份有限公司) 2022年7月22日 (2022 - 07 - 22) 权利要求第1-10项, 说明书第[0007]-[0151]段及附图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 110931875 A (哈尔滨工业大学) 2020年3月27日 (2020 - 03 - 27) 说明书第[0004]-[0072]段及附图1-7</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 110336078 A (深圳市天劲新能源研究院) 2019年10月15日 (2019 - 10 - 15) 说明书第[0004]-[0042]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 113363586 A (国联汽车动力电池研究院有限责任公司) 2021年9月7日 (2021 - 09 - 07) 说明书第[0006]-[0070]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 102280664 A (中国科学院物理研究所) 2011年12月14日 (2011 - 12 - 14) 说明书第[0006]-[0166]段及附图1-27</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019135730 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 2019年8月15日 (2019 - 08 - 15) 说明书第[0008]-[0305]段</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 114784381 A (湖北万润新能源科技股份有限公司) 2022年7月22日 (2022 - 07 - 22) 权利要求第1-10项, 说明书第[0007]-[0151]段及附图1	1-10	X	CN 110931875 A (哈尔滨工业大学) 2020年3月27日 (2020 - 03 - 27) 说明书第[0004]-[0072]段及附图1-7	1-10	X	CN 110336078 A (深圳市天劲新能源研究院) 2019年10月15日 (2019 - 10 - 15) 说明书第[0004]-[0042]段	1-10	X	CN 113363586 A (国联汽车动力电池研究院有限责任公司) 2021年9月7日 (2021 - 09 - 07) 说明书第[0006]-[0070]段	1-10	X	CN 102280664 A (中国科学院物理研究所) 2011年12月14日 (2011 - 12 - 14) 说明书第[0006]-[0166]段及附图1-27	1-10	X	JP 2019135730 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 2019年8月15日 (2019 - 08 - 15) 说明书第[0008]-[0305]段	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 114784381 A (湖北万润新能源科技股份有限公司) 2022年7月22日 (2022 - 07 - 22) 权利要求第1-10项, 说明书第[0007]-[0151]段及附图1	1-10																					
X	CN 110931875 A (哈尔滨工业大学) 2020年3月27日 (2020 - 03 - 27) 说明书第[0004]-[0072]段及附图1-7	1-10																					
X	CN 110336078 A (深圳市天劲新能源研究院) 2019年10月15日 (2019 - 10 - 15) 说明书第[0004]-[0042]段	1-10																					
X	CN 113363586 A (国联汽车动力电池研究院有限责任公司) 2021年9月7日 (2021 - 09 - 07) 说明书第[0006]-[0070]段	1-10																					
X	CN 102280664 A (中国科学院物理研究所) 2011年12月14日 (2011 - 12 - 14) 说明书第[0006]-[0166]段及附图1-27	1-10																					
X	JP 2019135730 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 2019年8月15日 (2019 - 08 - 15) 说明书第[0008]-[0305]段	1-10																					
<p><input checked="" 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>“D” 申请人在国际申请中引证的文件</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>2023年2月10日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2023年3月8日</p>																					
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>马海燕</p> <p>电话号码 (+86) 0512-88995713</p>																					

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 109148956 A (成都新柯力化工科技有限公司) 2019年1月4日 (2019 - 01 - 04) 说明书第[0009]-[0051]段	1-10
A	CN 110854434 A (淮北市锂动芯新能源科技有限公司) 2020年2月28日 (2020 - 02 - 28) 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/CN2022/141936

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	114784381	A	2022年7月22日	无			
CN	110931875	A	2020年3月27日	CN	110931875	B	2023年2月7日
CN	110336078	A	2019年10月15日	CN	110336078	B	2021年2月9日
CN	113363586	A	2021年9月7日	无			
CN	102280664	A	2011年12月14日	CN	102280664	B	2015年7月22日
JP	2019135730	A	2019年8月15日	JP	6890630	B2	2021年6月18日
CN	109148956	A	2019年1月4日	无			
CN	110854434	A	2020年2月28日	无			