



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 110461823 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 11

(21) 申请号 201880020602.X	(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247 专利代理师 唐秀玲 林柏楠
(22) 申请日 2018.03.27	
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 110461823 A	(51) Int.Cl. C07D 233/90 (2006.01) C07C 311/51 (2006.01) C07D 207/448 (2006.01) C07D 233/96 (2006.01) C07D 239/54 (2006.01) C07D 403/04 (2006.01) H01M 10/0567 (2006.01) H01M 4/13 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
(43) 申请公布日 2019.11.15	
(30) 优先权数据 62/477,161 2017.03.27 US	
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2019.09.24	
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/CA2018/050370 2018.03.27	
(87) PCT国际申请的公布数据 W02018/176134 EN 2018.10.04	(56) 对比文件 CA 2248246 C, 2010.02.09 US 6319428 B1, 2001.11.20 CA 2194127 A1, 1998.06.30 CA 2925554 A1, 2015.04.09
(73) 专利权人 魁北克电力公司 地址 加拿大魁北克 专利权人 株式会社村田制作所	审查员 付宇
(72) 发明人 C·马莱 S·罗尚 A·拉弗勒-朗伯 S·于萨卡 K·扎吉布	

权利要求书2页 说明书16页

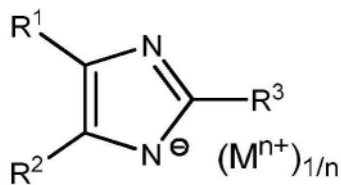
(54) 发明名称

用于电解质组合物中或用作电极添加剂的盐

(57) 摘要

本公开涉及用作电极添加剂或用作电解质组合物中的盐的化合物,及其制备方法。大多数化合物是带有磺酰基或羰基的咪唑类阴离子,或与各种杂环基或磺酰基共轭的其它含氮基团。还描述了一些电化学电池,其包含该化合物作为电极添加剂或作为电解质组合物中的盐。

1. 如式I中所定义的化合物:



式 I

其中,

$R^1$ 和 $R^2$ 独立地选自H、F、CN、 $\text{NO}_2$ 和任选取代的烷基,其中 $R^1$ 和 $R^2$ 中的至少一个是CN;

$R^3$ 选自 $\text{NHSO}_2\text{R}^4$ 、 $\text{NHSO}_2\text{OR}^4$ 、 $\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{R}^4$ 、 $\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{OR}^4$ 或任选取代的通过氮原子连接的非芳族 $\text{C}_{5-6}$ 杂环;

$R^4$ 选自氟、任选取代的 $\text{C}_{1-6}$ 烷基和任选取代的 $\text{C}_6$ 芳基;且

$(\text{M}^{n+})_{1/n}$ 是金属阳离子,其中M是金属且n是1或2;

或其互变异构体,

其中当烷基、杂环或芳基被取代时,其被选自下组的基团取代:氰基、卤素、硝基、三氟甲基、低级烷氧基、磺酰基、磺酸根、磺酰胺基团、膦酸基、次膦酸基或氧代。

2. 根据权利要求1所述的化合物,其中 $R^3$ 是 $\text{NHSO}_2\text{R}^4$ 。

3. 根据权利要求1所述的化合物,其中 $R^3$ 是 $\text{NHSO}_2\text{OR}^4$ 。

4. 根据权利要求2所述的化合物,其中 $R^4$ 是被氟和低级烷氧基中的至少一种取代的 $\text{C}_{1-6}$ 烷基。

5. 根据权利要求3所述的化合物,其中 $R^4$ 是被氟和低级烷氧基中的至少一种取代的 $\text{C}_{1-6}$ 烷基。

6. 根据权利要求2所述的化合物,其中 $R^4$ 是被至少一个氟原子取代的 $\text{C}_6$ 芳基。

7. 根据权利要求3所述的化合物,其中 $R^4$ 是被至少一个氟原子取代的 $\text{C}_6$ 芳基。

8. 根据权利要求1所述的化合物,其中 $R^3$ 是通过氮原子连接的非芳族 $\text{C}_{5-6}$ 杂环。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的化合物,其中 $R^1$ 和 $R^2$ 均为CN。

10. 根据权利要求1至8中任一项所述的化合物,其中M是碱金属或碱土金属。

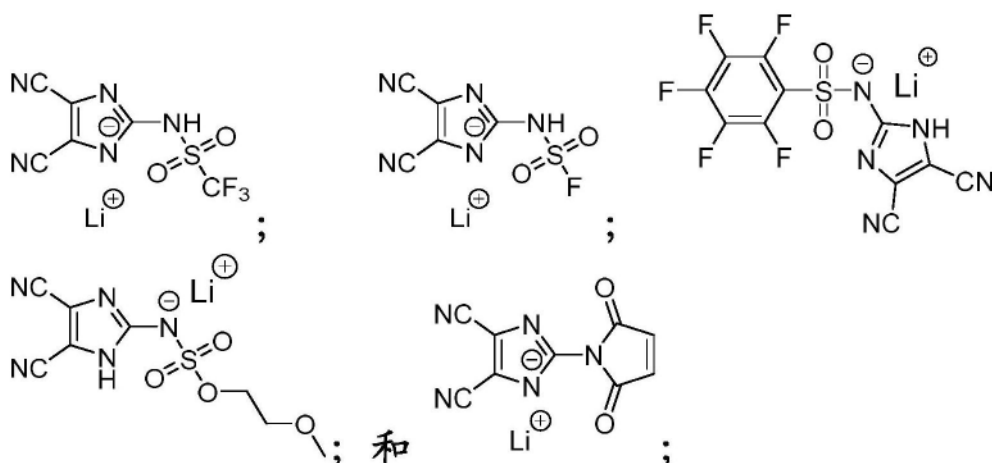
11. 根据权利要求1至8中任一项所述的化合物,其中M是Li、Na或K且n是1。

12. 根据权利要求9所述的化合物,其中M是Li、Na或K且n是1。

13. 根据权利要求1至8中任一项所述的化合物,其中M是Li且n是1。

14. 根据权利要求9所述的化合物,其中M是Li且n是1。

15. 根据权利要求1所述的化合物,其中所述化合物选自:



或其互变异构体。

16. 电极材料, 其包含权利要求1至15中任一项所定义的化合物作为添加剂和至少一种电化学活性材料。

17. 一种电解质组合物, 其包含权利要求1至15中任一项所定义的化合物。

18. 根据权利要求17所述的电解质组合物, 还包含相容性溶剂。

19. 根据权利要求18所述的电解质组合物, 其中相容性溶剂是有机溶剂。

20. 根据权利要求18所述的电解质组合物, 其中相容性溶剂是含水溶剂。

21. 根据权利要求17所述的电解质组合物, 还包含相容的溶剂化聚合物。

22. 一种电化学电池, 包含电解质、电极和反电极, 其中电极或反电极中的至少一个包含如权利要求16所定义的电极材料。

23. 一种电化学电池, 包含如权利要求17至21中任一项所述的电解质、电极和反电极。

24. 根据权利要求22所述的电化学电池, 其中所述电化学电池是电池组、电致变色装置或电容器。

25. 根据权利要求23所述的电化学电池, 其中所述电化学电池是电池组、电致变色装置或电容器。

26. 根据权利要求24所述的电化学电池, 其中所述电池组是锂电池组或锂离子电池组。

27. 根据权利要求25所述的电化学电池, 其中所述电池组是锂电池组或锂离子电池组。

28. 根据权利要求22至27中任一项所述的电化学电池在电动或混合动力车辆中或在普遍存在的IT装置中的用途。

## 用于电解质组合物中或用作电极添加剂的盐

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2017年3月27日提交的美国临时申请No. 62/477,161的优先权,其内容为了所有目的通过引用整体并入本文。

### 技术领域

[0003] 技术领域一般涉及用于电解质组合物中或用作电极材料中的添加剂的盐,以及制备方法。技术领域还涉及含有这种盐的电解质组合物和电极材料以及含有它们的电池组。

### 背景技术

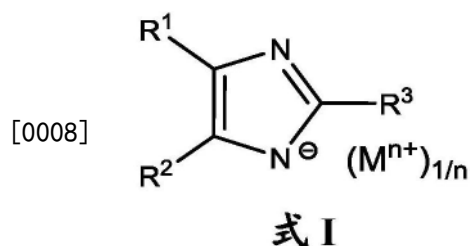
[0004] 液体、凝胶或固体的电池组电解质通常包含溶解在溶剂和/或溶剂化聚合物中的一种或多种锂盐。还可以进一步添加添加剂以改进电解质的性质,例如,它的稳定性。这些盐中的一些也可以包含在电极材料中以改进材料的离子导电性。在通常使用的盐中, $\text{LiPF}_6$  (六氟磷酸锂)具有令人感兴趣的性质,但在水存在下会降解形成氢氟酸(HF)。形成的HF可导致阴极材料的溶解。

[0005] 还开发了其他盐,包括LiFSI和LiTFSI以及LiTDI。这些盐也有其自身的缺点。例如,TFSI-阴离子是非常活泼的,并且即使在低电压下也经常导致铝集流体的腐蚀。LiFSI和LiTFSI都不推荐用于高电压应用,并且价格昂贵。LiTDI比其他两种更稳定,但是非常吸湿并且具有导电性和溶解性问题。

[0006] 因此,非常希望开发用于电解质组合物中或用作电极材料中的添加剂的新盐,例如,与目前使用的盐相比具有一个或多个以下优点:改进的离子导电性、降低的生产成本、改进的在电解质溶剂中的溶解性、和/或形成更具导电性的SEI。

### 发明内容

[0007] 根据一个方面,这里描述了用于电解质组合物中和/或用作电极材料中的添加剂的化合物,例如盐。在一个实施方案中,化合物如式I中所定义:



[0009] 其中,

[0010]  $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 独立地选自H,F,CN, $\text{NO}_2$ ,任选取代的烷基,优选CN;

[0011]  $\text{R}^3$ 选自 $\text{NHSO}_2\text{R}^4$ , $\text{NHSO}_2\text{OR}^4$ , $\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{R}^4$ , $\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{OR}^4$ 或任选取代的杂环;

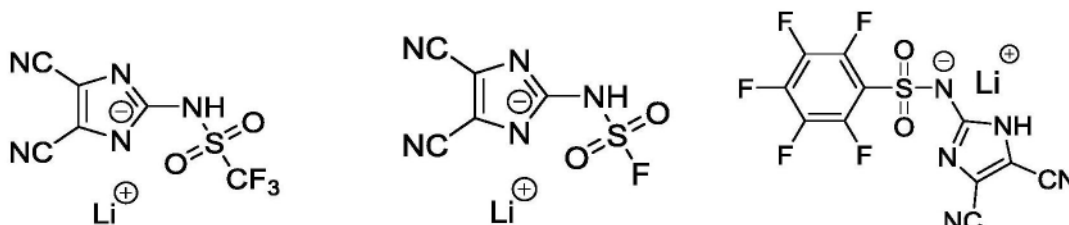
[0012]  $\text{R}^4$ 选自氟,任选取代的 $\text{C}_{1-6}$ 烷基和任选取代的 $\text{C}_6$ 芳基;

[0013]  $(\text{M}^{n+})_{1/n}$ 是金属阳离子,其中M是金属,n是1或2,例如M是碱金属、碱土金属,例如,M是Li、Na或K,或M是Li且n是1;

[0014] 或其互变异构体。

[0015] 在一个实施方案中,  $R^3$  是  $\text{NHSO}_2R^4$ 。在另一个实施方案中,  $R^3$  是  $\text{NHSO}_2\text{OR}^4$ 。例如,  $R^4$  是被氟和烷氧基中的至少一个取代的  $\text{C}_{1-6}$  烷基, 或  $R^4$  是被至少一个氟原子取代的  $\text{C}_6$  芳基。在另一个实施方案中,  $R^3$  是杂环。在另一个实施方案中,  $R^1$  和  $R^2$  中的至少一个是 CN, 或者  $R^1$  和  $R^2$  都是 CN。

[0016] 在进一步的实施方案中, 式 I 化合物是选自如下的化合物:

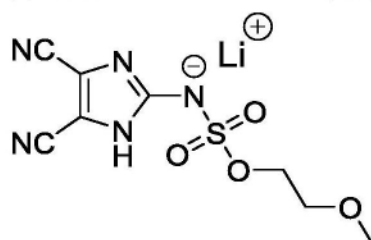


化合物 A1

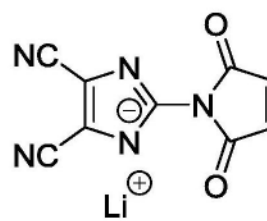
化合物 A2

化合物 A3

[0017]



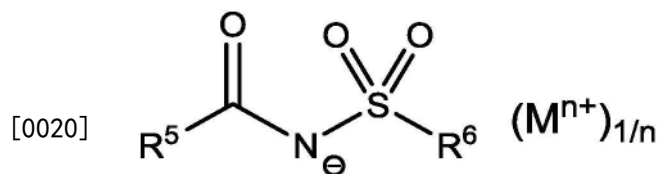
化合物 A4



化合物 A5

[0018] 或其互变异构体。

[0019] 根据另一个实施方案, 化合物如式 II 中所定义:



[0020]

式 II

[0021] 其中,

[0022]  $R^5$  选自任选取代的  $\text{C}_{1-6}$  烷基和任选取代的  $\text{C}_6$  芳基; 和

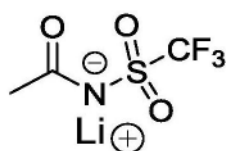
[0023]  $R^6$  选自任选取代的  $\text{C}_{1-6}$  烷基和任选取代的  $\text{C}_6$  芳基;

[0024]  $(M^{n+})_{1/n}$  是金属阳离子, 其中 M 是金属, n 是 1 或 2, 例如 M 是碱金属、碱土金属, 例如, M 是 Li、Na 或 K, 或 M 是 Li 且 n 是 1;

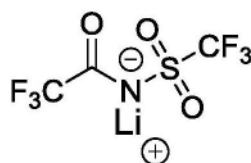
[0025] 或其互变异构体。

[0026] 在一个实施方案中,  $R^5$  是未取代的  $\text{C}_{1-6}$  烷基。在另一个实施方案中,  $R^5$  是氟化  $\text{C}_{1-6}$  烷基。在进一步的实施方案中,  $R^6$  是氟化  $\text{C}_{1-6}$  烷基。在又一个实施方案中,  $R^6$  是氟化  $\text{C}_6$  芳基。在又一个实施方案中,  $R^5$  和  $R^6$  中的至少一个是任选取代的  $\text{C}_6$  芳基 (例如被一个或多个氟原子取代的  $\text{C}_6$  芳基)。在其他实施方案中, 化合物具有式 II, 条件是当  $R^6$  是三氟甲基时, 则  $R^5$  不是甲基或三氟甲基。

[0027] 在进一步的实施方案中, 式 II 化合物是选自如下的化合物:

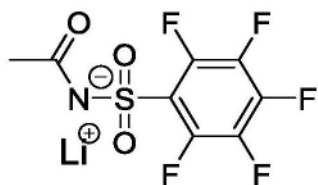


化合物 B1

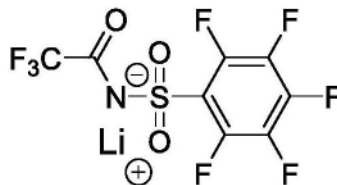


化合物 B2

[0028]



化合物 B3

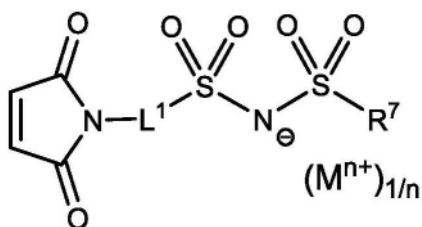


化合物 B4

[0029] 或其互变异构体。

[0030] 根据进一步的实施方案,化合物如式III中所定义:

[0031]



式 III

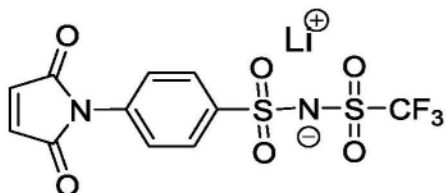
[0032] 其中,

[0033]  $R^7$  选自氟原子和任选取代的 $C_{1-6}$ 烷基;和[0034]  $L^1$  是共价键或选自任选取代的 $C_{1-6}$ 烷基和任选取代的 $C_6$ 芳基的连接基;[0035]  $(M^{n+})_{1/n}$  是金属阳离子,其中M是金属,n是1或2,例如M是碱金属、碱土金属,例如,M是Li、Na或K,或M是Li且n是1;

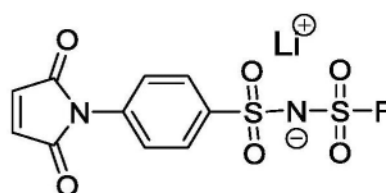
[0036] 或其互变异构体。

[0037] 在一个实施方案中, $R^7$  是氟原子。在另一个实施方案中, $R^7$  选自氟取代的 $C_{1-6}$ 烷基。在进一步的实施方案中, $L^1$  是共价键或 $L^1$  是选自任选取代的 $C_6$ 芳基的连接基。

[0038] 在进一步的实施方案中,式III化合物是选自如下的化合物:

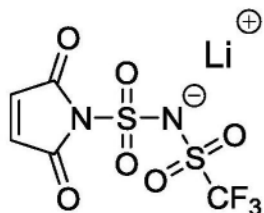


化合物 C1

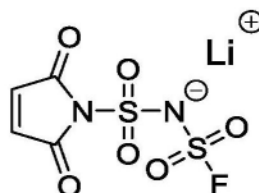


化合物 C2

[0039]



化合物 C3

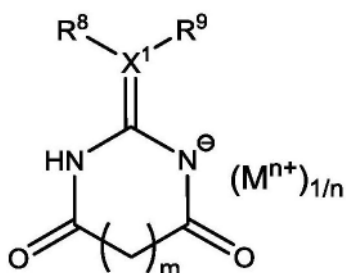


化合物 C4

[0040] 或其互变异构体。

[0041] 根据另一个实施方案,化合物如式IV中所定义:

[0042]



式 IV

[0043] 其中,

[0044]  $X^1$  是碳或氮原子;[0045] 当  $X^1$  是碳原子时,  $R^8$  和  $R^9$  各自独立地为 F、CN 或任选取代的  $C_{1-6}$  烷基; 或者[0046] 当  $X^1$  是氮原子时,  $R^8$  不存在且  $R^9$  是任选取代的  $SO_2$  烷基或任选取代的  $C_{1-6}$  烷基;[0047]  $(M^{n+})_{1/n}$  是金属阳离子, 其中 M 是金属, n 是 1 或 2, 例如 M 是碱金属、碱土金属, 例如, M 是 Li、Na 或 K, 或 M 是 Li 且 n 是 1;

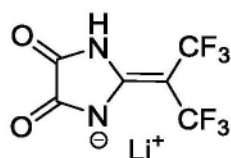
[0048] m 是选自 0 或 1 的整数;

[0049] 或其互变异构体。

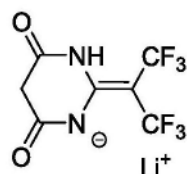
[0050] 在一个实施方案中,  $X^1$  是碳原子。在一个实施方案中,  $R^8$  和  $R^9$  是不同的。或者,  $R^8$  和  $R^9$  相同。在另一个实施方案中,  $R^8$  和  $R^9$  中的至少一个是 CN 或任选取代的  $C_{1-6}$  烷基。在一个实施方案中,  $R^8$  和  $R^9$  均为 CN 或任选取代的  $C_{1-6}$  烷基, 或  $R^8$  和  $R^9$  均为 CN, 或  $R^8$  和  $R^9$  均为氟取代的  $C_{1-6}$  烷基。在另一个实施方案中,  $X^1$  是氮原子。例如,  $X^1$  是氮原子,  $R^9$  是氟取代的  $SO_2$  烷基 (例如  $SO_2CF_3$ )。在另一个实施方案中, m 为 0。在另一个实施方案中, m 为 1。

[0051] 在进一步的实施方案中, 式 IV 化合物是选自如下的化合物:

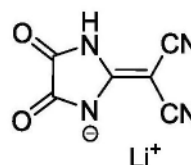
[0052]



化合物 D1

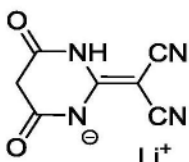


化合物 D2

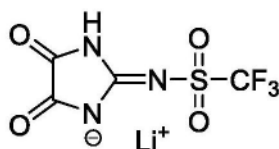


化合物 D3

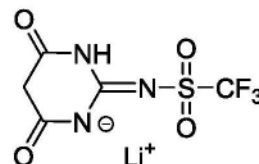
[0053]



化合物 D4



化合物 D5

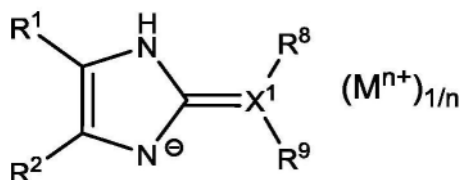


化合物 D6

[0054] 或其互变异构体。

[0055] 根据另一个实施方案,化合物如式V中所定义:

[0056]



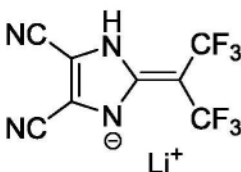
式 V

[0057] 其中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $X^1$ 、M和n如先前所定义,或 $R^8$ 和 $R^9$ 不存在且 $X^1$ 是氧原子;

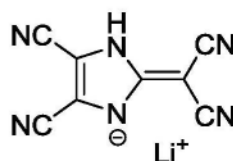
[0058] 或其互变异构体。

[0059] 在一个实施方案中, $R^1$ 和 $R^2$ 中的至少一个是CN。例如, $R^1$ 和 $R^2$ 都是CN。在另一个实施方案中, $X^1$ 是碳原子。例如, $X^1$ 是碳原子且 $R^8$ 和 $R^9$ 都是CN或任选取代的 $C_{1-6}$ 烷基,或 $X^1$ 是碳原子且 $R^8$ 和 $R^9$ 都是CN,或 $X^1$ 是碳原子且 $R^8$ 和 $R^9$ 都是氟取代的 $C_{1-6}$ 烷基。在另一个实施方案中, $X^1$ 是氮原子。例如, $X^1$ 是氮原子且 $R^9$ 是氟取代的 $SO_2$ 烷基(例如 $SO_2CF_3$ )。

[0060] 在进一步的实施方案中,式V化合物是选自如下的化合物:

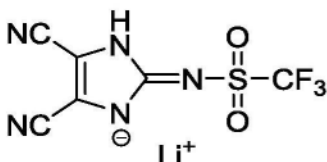


化合物 E1

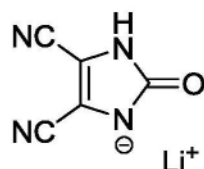


化合物 E2

[0061]



化合物 E3

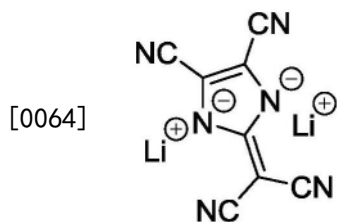


化合物 E4

[0062] 或其互变异构体。



[0063] 在一个实施方案中,描述了根据前述实施方案中任一个的化合物,其中M是Li且n是1。在另一个实施方案中,化合物如本文所定义并且是二盐(例如与两个碱金属阴离子形成盐的二价阴离子,在适用情况下)。例如,式I、IV和V的化合物,化合物可以在第二个氮原子上包含另外的阴离子。例如,化合物E1至E4可以形成二盐,例如,对于化合物E2:



[0065] 进一步涉及的是本文提及的任何盐的游离形式。

[0066] 根据另一方面,本技术涉及一种电极材料,其包含作为添加剂的本文定义的化合物和至少一种电化学活性材料。

[0067] 根据另一方面,本技术涉及包含如本文所述的化合物的电解质组合物。例如,电解质组合物还包含相容的溶剂。在另一个实例中,电解质组合物还包含相容的溶剂化聚合物。

[0068] 在另一方面,还涉及一种电化学电池,其包含电解质、电极和反电极,其中电极或反电极中的至少一个包含电极材料,所述电极材料包含作为添加剂的如本文所定义的化合物,和至少一种电化学活性材料。或者,涉及一种电化学电池,其包含包含如本文所定义的化合物的电解质组合物、电极和反电极。在一个实施方案中,电化学电池在电解质组合物中和至少一种电极材料中包含本文定义的化合物。在一个实施方案中,电化学电池包含在电池组、电致变色装置或电容器中。例如,电池组是锂电池组或锂离子电池组。在其他实例中,电池组是钠或钾电池组。

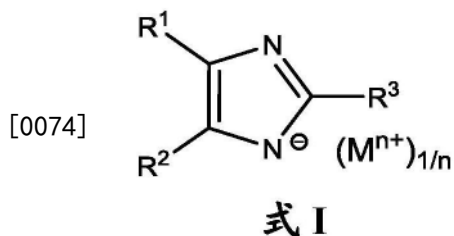
[0069] 根据另一方面,描述了在电动或混合动力车辆中或在普遍存在的IT装置中使用本文所定义的电化学电池。

[0070] 通过阅读下面的描述,将更好地理解本技术的其他特征和优点。

[0071] 发明详述

[0072] 这里描述了欲用作电极材料添加剂或用作电解质组合物的组分的化合物(例如盐)。所述化合物是如本文所定义的式I~V之一。还描述了示例性化合物,但不应将其解释为对更宽范围式的限制。

[0073] 因此,化合物可以如式I中所定义:



[0075] 其中,

[0076]  $R^1$ 和 $R^2$ 独立地选自H,F,CN, $NO_2$ ,任选取代的烷基,优选CN;

[0077]  $R^3$ 选自 $NHSO_2R^4$ , $NHSO_2OR^4$ , $SO_2NHSO_2R^4$ , $SO_2NHSO_2OR^4$ 或任选取代的杂环;

[0078]  $R^4$ 选自氟,任选取代的 $C_{1-6}$ 烷基和任选取代的 $C_6$ 芳基;

[0079]  $(M^{n+})_{1/n}$ 是金属阳离子,其中M是金属,n是1或2,例如M是碱金属、碱土金属,例如,M

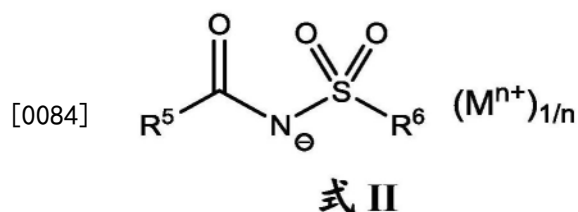
是Li、Na或K,或M是Li且n是1;

[0080] 或其互变异构体。

[0081] 例如,  $R^3$  是  $\text{NHSO}_2R^4$ , 或  $R^3$  是  $\text{NHSO}_2OR^4$ 。例如,  $R^3$  是  $\text{NHSO}_2R^4$  或  $\text{NHSO}_2OR^4$  且  $R^4$  是被氟和烷氧基中的至少一种取代的  $\text{C}_{1-6}$  烷基, 或  $R^4$  是被至少一个氟原子取代的  $\text{C}_6$  芳基。在另一个实例中,  $R^3$  是  $\text{C}_{5-6}$  杂环(例如通过氮原子连接的非芳族  $\text{C}_{5-6}$  杂环, 例如马来酰亚胺)。在另一个实施方案中,  $R^1$  和  $R^2$  中的至少一个是CN, 或者  $R^1$  和  $R^2$  都是CN。

[0082] 式I化合物的实例包括但不限于以上定义的化合物A1至A5, 或其互变异构体。

[0083] 化合物也可以如式II中所定义:



[0085] 其中,

[0086]  $R^5$  选自任选取代的  $\text{C}_{1-6}$  烷基和任选取代的  $\text{C}_6$  芳基; 和

[0087]  $R^6$  选自任选取代的  $\text{C}_{1-6}$  烷基和任选取代的  $\text{C}_6$  芳基;

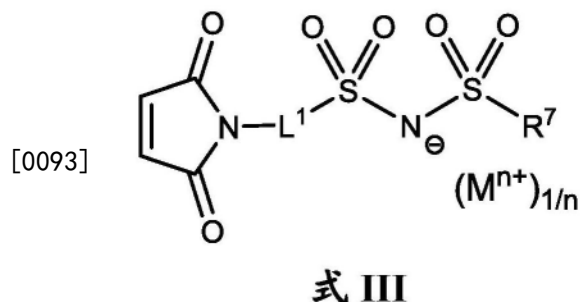
[0088]  $(M^{n+})_{1/n}$  是金属阳离子, 其中M是金属, n是1或2, 例如M是碱金属、碱土金属, 例如, M是Li、Na或K, 或M是Li且n是1;

[0089] 或其互变异构体。

[0090] 例如,  $R^5$  是未取代的  $\text{C}_{1-6}$  烷基(如甲基, 乙基, 丙基, 异丙基等), 或  $R^5$  是氟化  $\text{C}_{1-6}$  烷基(例如三氟甲基等)。在另一个实例中,  $R^6$  是氟化  $\text{C}_{1-6}$  烷基(例如三氟甲基等)或  $R^6$  是氟化  $\text{C}_6$  芳基(例如五氟苯基等)。其他实例包括式II化合物, 其中  $R^5$  和  $R^6$  中的至少一个是任选取代的  $\text{C}_6$  芳基。在其他实例中, 化合物具有式II, 条件是当  $R^6$  是三氟甲基时, 则  $R^5$  不是甲基或三氟甲基。

[0091] 式II化合物的实例包括但不限于如本文所定义的化合物B1至B4, 或其互变异构体。例如, 化合物是如本文所定义的化合物B3或B4, 或其互变异构体。

[0092] 化合物也可以如式III中所定义:



[0094] 其中,

[0095]  $R^7$  选自氟原子和任选取代的  $\text{C}_{1-6}$  烷基; 和

[0096]  $L^1$  是共价键或选自任选取代的  $\text{C}_{1-6}$  烷基和任选取代的  $\text{C}_6$  芳基的连接基;

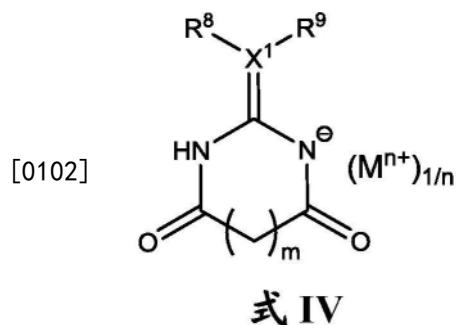
[0097]  $(M^{n+})_{1/n}$  是金属阳离子, 其中M是金属, n是1或2, 例如M是碱金属、碱土金属, 例如, M是Li、Na或K, 或M是Li且n是1;

[0098] 或其互变异构体。

[0099] 例如,  $R^7$  是氟原子或  $R^7$  选自氟取代的  $C_{1-6}$  烷基。根据一些实例,  $L^1$  是共价键。根据其他实例,  $L^1$  是选自任选取代的  $C_6$  芳基的连接基。

[0100] 式III化合物的实例包括但不限于如本文所定义的化合物C1至C4, 或其互变异构体。

[0101] 化合物可进一步如式IV中所定义:



[0103] 其中,

[0104]  $X^1$  是碳或氮原子;

[0105] 当  $X^1$  是碳原子时,  $R^8$  和  $R^9$  各自独立地为 F、CN 或任选取代的  $C_{1-6}$  烷基; 或者

[0106] 当  $X^1$  是氮原子时,  $R^8$  不存在且  $R^9$  是任选取代的  $SO_2$  烷基或任选取代的  $C_{1-6}$  烷基;

[0107]  $(M^{n+})_{1/n}$  是金属阳离子, 其中 M 是金属, n 是 1 或 2, 例如 M 是碱金属、碱土金属, 例如, M 是 Li、Na 或 K, 或 M 是 Li 且 n 是 1;

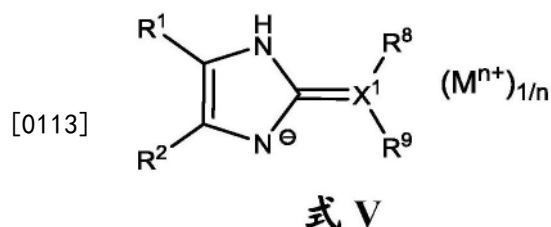
[0108] m 是选自 0 或 1 的整数;

[0109] 或其互变异构体。

[0110] 在一些实例中,  $X^1$  是碳原子。当  $X^1$  是碳原子时,  $R^8$  和  $R^9$  可以相同或不同。例如,  $X^1$  是碳原子,  $R^8$  和  $R^9$  中的至少一个是 CN 或任选取代的  $C_{1-6}$  烷基。例如,  $X^1$  是碳原子,  $R^8$  和  $R^9$  都是 CN 或任选取代的  $C_{1-6}$  烷基, 或  $R^8$  和  $R^9$  都是 CN, 或  $R^8$  和  $R^9$  都是氟取代的  $C_{1-6}$  烷基。根据其他实例,  $X^1$  是氮原子。例如,  $X^1$  是氮原子,  $R^8$  不存在,  $R^9$  是氟取代的  $SO_2$  烷基 (例如  $SO_2CF_3$ )。在一个实例中, m 是 0。在另一实例中, m 是 1。

[0111] 式IV化合物的实例包括但不限于如本文所定义的化合物D1至D6, 或其互变异构体。

[0112] 化合物还可以如式V中所定义:



[0114] 其中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $X^1$ 、M 和 n 如前所定义, 或  $R^8$  和  $R^9$  不存在,  $X^1$  是氧原子;

[0115] 或其互变异构体。

[0116] 例如,  $R^1$  和  $R^2$  中的至少一个是 CN, 或者  $R^1$  和  $R^2$  都是 CN。在一些实例中,  $X^1$  是碳原子。例如,  $X^1$  是碳原子,  $R^8$  和  $R^9$  都是 CN 或任选取代的  $C_{1-6}$  烷基, 或  $X^1$  是碳原子,  $R^8$  和  $R^9$  都是 CN, 或  $X^1$  是碳原子,  $R^8$  和  $R^9$  都是氟取代的  $C_{1-6}$  烷基。在其他实例中,  $X^1$  是氮原子。例如,  $X^1$  是氮原子,  $R^9$  是氟



基,咕吨基等。术语杂环包括未取代的杂环基团和取代的杂环基团。

[0123] 当与任何前述基团结合时,术语“取代的”是指在一个或多个位置被取代基取代的基团,取代基例如为氰基,卤素,硝基,三氟甲基,低级烷基,环烷基,杂环烷基,芳基,杂芳基,低级烷氧基,芳氧基,苄氧基,苄基,磺酰基,磺酸根,磺酰胺,膦酸基(phosphonato),次膦酸基(phosphinato),氧代等。如果允许的话,任何上述取代基可以进一步被取代,例如,如果该基团含有烷基、烷氧基、芳基或其他基团。

[0124] 还描述了一种电极材料,其包含作为添加剂的本文定义的化合物和至少一种电化学活性材料。电化学活性材料可以是用于负极的材料。或者,电化学活性材料可以是用于正极的材料。电化学活性材料的实例包括但不限于钛酸盐和锂钛酸盐(例如 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 或其组合),锂和金属磷酸盐(例如 $\text{LiM}'\text{PO}_4$ ,其中 $\text{M}'$ 是Fe、Ni、Mn、Co或其组合),钒氧化物(例如 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 等),以及其他锂和金属氧化物,例如 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiM}''\text{O}_2$ ( $\text{M}'$ 是Mn、Co、Ni或其组合), $\text{Li}(\text{NiM}''')\text{O}_2$ ( $\text{M}'''$ 是Mn、Co、Al、Fe、Cr、Ti、Zr等,或其组合),或其组合。例如,活性材料选自磷酸锂铁(LFP)、磷酸锂锰铁(LMFP)、钛酸锂(LTO)、石墨和锂镍锰钴氧化物(NMC)。颗粒可以是新形成的或商业来源的、微米颗粒或纳米颗粒形式的并且还可以包含碳涂层。

[0125] 电极材料还可任选地包含附加组分如导电材料、无机颗粒、玻璃或陶瓷颗粒等。导电材料的实例包括炭黑、Ketjen™黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、碳纤维、纳米纤维(例如VGCF)或纳米管,或其组合。电极材料还可以进一步包含粘合剂。粘合剂的实例包括水溶性粘合剂,例如SBR(丁苯橡胶)、NBR(丁二烯丙烯腈橡胶)、HNBR(氢化NBR)、CHR(表氯醇橡胶)、ACM(丙烯酸酯橡胶)等,和纤维素基粘合剂(例如羧烷基纤维素、羟烷基纤维素和组合),或这些中的两种或更多种的任何组合。例如,羧烷基纤维素可以是羧甲基纤维素(CMC)或羧乙基纤维素。羟丙基纤维素是羟烷基纤维素的一个例子。粘合剂的其他实例包括含氟聚合物粘合剂,例如PVDF和PTFE,以及离子导电聚合物粘合剂,例如由至少一个锂离子溶剂化链段和至少一个可交联链段组成的嵌段共聚物。

[0126] 根据另一方面,本技术涉及包含如本文所述的化合物的电解质组合物。电解质可以是液体、凝胶或固体聚合物电解质,并且在锂或锂离子电化学电池的情况下,对锂离子是传导性的。例如,电解质组合物还包含相容的溶剂。在另一个实例中,电解质组合物还包含相容的溶剂化聚合物。

[0127] 例如,通过将一种或多种本发明化合物溶解在适当的电解质溶剂或溶剂化聚合物中以制备聚合物电解质来制备电解质。对于在锂和锂离子电池组中的用途,作为锂盐的该化合物可以以合适的浓度溶解,例如0.05-3mol/L。对于其他类型的电池组,应溶解本发明化合物的其它盐,例如对于钠电池组为钠盐,对于镁电池组为镁盐等。

[0128] 电解质溶剂的非限制性实例包括有机溶剂,例如醚,碳酸酯,环状碳酸酯,脂族羧酸酯,芳族羧酸酯,磷酸酯,亚硫酸酯,腈,酰胺,醇,亚砜,环丁砜,硝基甲烷,1,3-二甲基-2-咪唑烷酮,1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶酮,3-甲基-2-咪唑烷酮,或其混合物。在特定实例中,溶剂也可以是含水溶剂,即水或包含水的混合物。

[0129] 溶剂的实例包括碳酸二甲酯,碳酸二乙酯,乙基甲基碳酸酯,碳酸亚丙酯,碳酸亚乙酯, $\gamma$ -丁内酯,甘醇二甲醚,二甘醇二甲醚,三甘醇二甲醚,四甘醇二甲醚,环丁砜,四乙基磺酰胺,乙腈,丙酮腈,丙腈,甲氧基丙腈,二甲基氨基丙腈,丁腈,异丁腈,戊腈,新戊腈,

异戊腈,戊二腈,甲氧基戊二腈,2-甲基戊二腈,3-甲基戊二腈,己二腈,丙二腈及其组合。电解质组合物中还可包含各种添加剂以改进其性能。

[0130] 用于电解质(例如凝胶或固体)的聚合物的非限制性实例包括聚(环氧乙烷)及其共聚物和嵌段共聚物,聚(环氧丙烷)及其共聚物和嵌段共聚物,聚(二甲基硅氧烷)及其共聚物和嵌段共聚物,聚(碳酸亚烷基酯)及其共聚物和嵌段共聚物,聚(亚烷基砜)及其共聚物和嵌段共聚物,聚(亚烷基磺酰胺)及其共聚物和嵌段共聚物,聚氨酯及其共聚物和嵌段共聚物,聚(乙烯醇)及其共聚物和嵌段共聚物及其组合。另外,还可包括支化或交联的溶剂化聚合物。聚合物电解质组合物中还可包含各种添加剂以改进其性能。

[0131] 本文所述的电化学电池包含电解质、电极和反电极,其中电极或反电极中的至少一个包含电极材料,所述电极材料包含作为添加剂的本文定义的化合物和至少一种如上定义的电化学活性材料。或者,涉及一种电化学电池,其包含包含如本文所定义的化合物的电解质组合物、电极和反电极。在一个实施方案中,电化学电池在电解质组合物和至少一种电极材料中包含本文定义的化合物。在一个实施方案中,电化学电池包含在电池组、电致变色装置或电容器中。例如,电池组是锂电池组或锂离子电池组。在其他实例中,电池组是钠电池组或钾电池组。

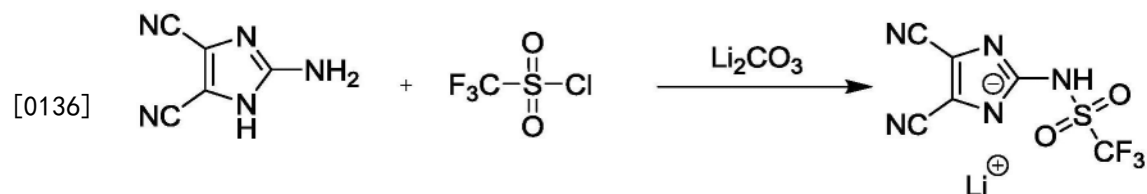
[0132] 根据另一方面,描述了如本文所定义的电化学电池在电动或混合动力车辆中或在普遍存在的IT装置中的用途。

## 实施例

[0133] 以下非限制性实施例是说明性实施方案,不应解释为进一步限制本申请的范围。

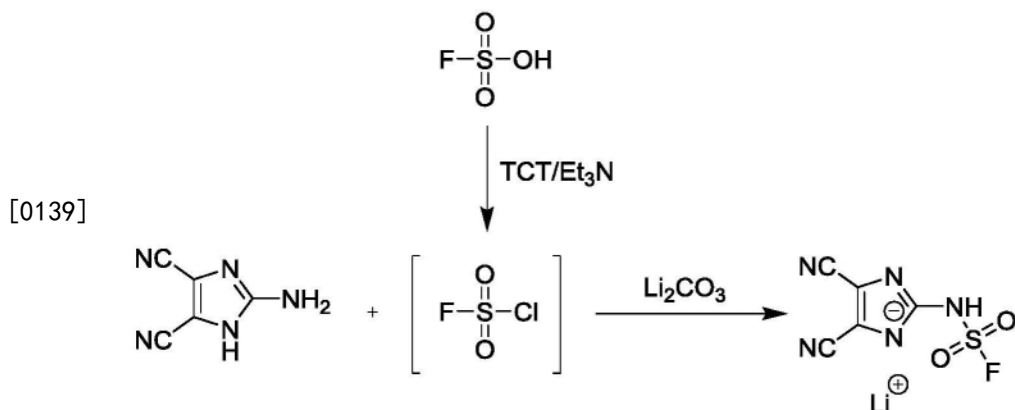
[0134] 实施例1:式I化合物的制备

[0135] a) 化合物A1



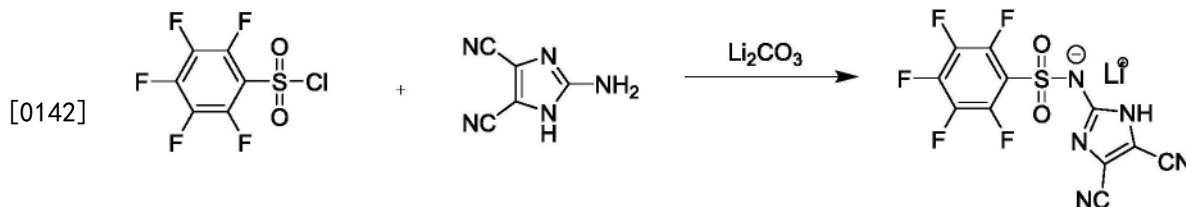
[0137] 将2-氨基-1H-咪唑-4,5-二腈(1.1当量),三氟磺酰氯(1当量),碳酸锂(2当量)和N,N'-二甲基氨基吡啶(DMAP)(0.25当量)引入Schlenk烧瓶中。通过真空-N<sub>2</sub>循环使固体脱气。加入无水丙酮(1M),剧烈搅拌悬浮液并在回流下加热过夜。将反应混合物冷却至室温。加入蒸馏水,使用二氯甲烷萃取溶液。将合并的有机层用水和酸性水洗涤,使用MgSO<sub>4</sub>干燥并过滤。将溶液在**Celite**<sup>®</sup>上过滤以除去无机残余物。减压浓缩有机溶液直至干燥。使用己烷/乙酸乙酯(1/1)作为洗脱液,通过硅胶色谱法纯化固体残余物。蒸发后分离出结晶黄色固体。然后将该黄色固体溶于水中,加入一水合氢氧化锂,直至用pH试纸检测到略微过量的碱。通过减压蒸馏将溶液浓缩至干燥。将固体悬浮在碳酸二乙酯(DEC)中并在室温下搅拌过夜。使溶液通过**Celite**<sup>®</sup>并将澄清溶液减压浓缩并在真空烘箱中干燥24小时。

[0138] b) 化合物A2



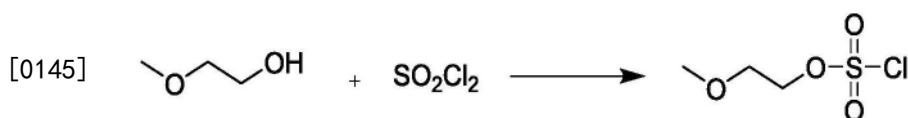
[0140] 将2,4,6-三氯-[1,3,5]-三嗪(1当量)加入到室温下的磺酸(1当量)的无水丙酮溶液中,然后滴加三甲胺(1当量)。剧烈搅拌溶液并在90℃下加热过夜。将反应混合物冷却至室温,并在氮气下,加入2-氨基-1H-咪唑-4,5-二腈(1.2当量),DMAP(0.25当量)和碳酸锂(2当量)。剧烈搅拌混合物并在90℃下加热2天。将反应混合物冷却至室温。加入蒸馏水,用二氯甲烷萃取溶液。将合并的有机层用水和酸性水洗涤,用MgSO<sub>4</sub>干燥并过滤。将溶液在**Celite**<sup>®</sup>上过滤以除去无机残余物。减压浓缩有机溶液直至干燥。使用己烷/乙酸乙酯(1/1)作为洗脱液,通过硅胶色谱法纯化固体残余物。分离出结晶黄色固体。然后将黄色固体溶于水,加入一水合氢氧化锂,直至用pH试纸检测到略微过量的碱。通过减压蒸馏将溶液浓缩至干燥。将固体悬浮在碳酸二乙酯(DEC)中并在室温下搅拌过夜。使溶液通过**Celite**<sup>®</sup>并将澄清溶液减压浓缩并在真空烘箱中干燥24小时。

[0141] c) 化合物A3



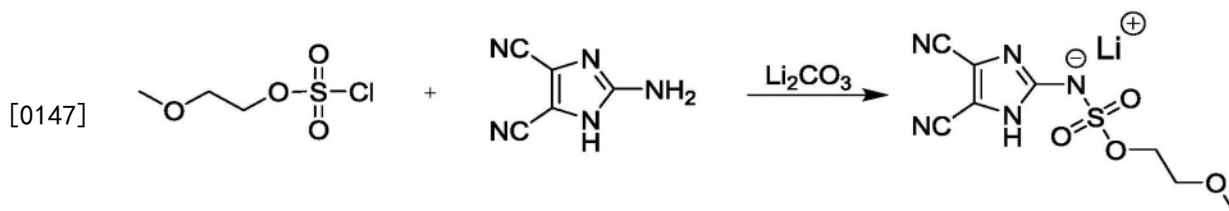
[0143] 将2-氨基-1H-咪唑-4,5-二腈(1.1当量),五氟磺酰氯(1当量),碳酸锂(2当量)和N,N'-二甲基氨基吡啶(DMAP)(0.25当量)引入Schlenk烧瓶中。通过真空-N<sub>2</sub>循环使固体脱气。加入无水丙酮(1M),剧烈搅拌悬浮液并在回流下加热。将反应混合物冷却至室温。加入蒸馏水,用二氯甲烷萃取溶液。将合并的有机层用水和酸性水洗涤,用MgSO<sub>4</sub>干燥并过滤。将溶液在**Celite**<sup>®</sup>上过滤以除去无机残余物。减压浓缩有机溶液直至干燥。使用己烷/乙酸乙酯(1/1)作为洗脱液,通过硅胶色谱法纯化固体残余物。分离出结晶黄色固体。然后将黄色固体溶于水,加入一水合氢氧化锂,直至用pH试纸检测到略微过量的碱。通过减压蒸馏将溶液浓缩至干燥。将固体悬浮在碳酸二乙酯(DEC)中并在室温下搅拌过夜。使溶液通过**Celite**<sup>®</sup>并将澄清溶液减压浓缩并在真空烘箱中干燥24小时。

[0144] d) 化合物A4



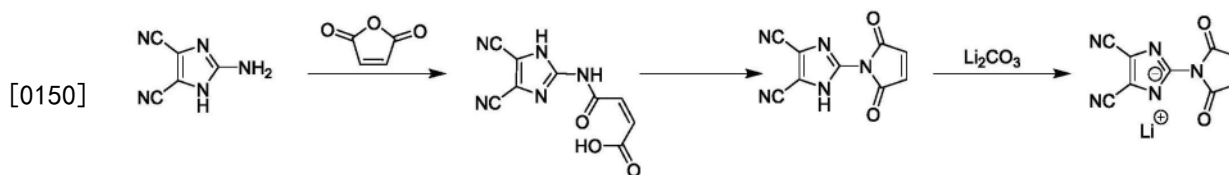


[0146] 步骤1:在-75℃下,将2-甲氧基乙-1-醇的THF溶液滴加到硫酰氯(1.2当量)的THF溶液中。将反应混合物温热至室温。将溶液减压浓缩至干燥。得到的无色油无需纯化即可使用。



[0148] 步骤2:将2-氨基-1H-咪唑-4,5-二腈(1.1当量),2-甲氧基乙-1-磺酰氯(1当量),碳酸锂(2当量)和N,N'-二甲基氨基吡啶(DMAP)(0.25当量)引入Schlenk烧瓶中。通过真空-N<sub>2</sub>循环使固体脱气。加入无水丙酮(1M)并剧烈搅拌悬浮液并在回流下加热过夜。将反应混合物冷却至室温。加入蒸馏水,用二氯甲烷萃取所得溶液。合并有机层,用水和酸性水洗涤,在MgSO<sub>4</sub>上干燥并过滤。将得到的有机溶液减压浓缩至干燥。通过硅胶色谱法纯化得到的棕色油。分离出黄色油。通过溶解在水中并加入氢氧化锂将所得化合物转化为其锂盐。通过减压蒸馏将溶液浓缩至干燥。将固体悬浮在碳酸二乙酯(DEC)中并在室温下搅拌过夜。使溶液通过**Celite**<sup>®</sup>并将澄清溶液减压浓缩并在真空烘箱中干燥24小时。

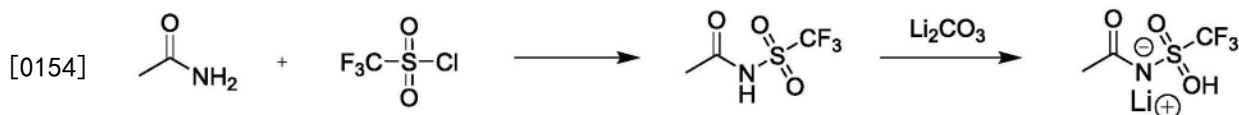
[0149] e) 化合物A5



[0151] 将2-氨基-1H-咪唑-4,5-二腈和马来酸酐溶解在1,4-二噁烷中。通过微波活化将溶液在150℃加热10小时。将混合物在冷乙醚中沉淀并过滤。蒸发淡黄色滤液,分离出浅黄色高吸水性固体。然后将固体溶于水中,加入一水合氢氧化锂,直至用pH试纸检测到略微过量的碱。通过减压蒸馏将溶液浓缩至干燥。将固体悬浮在碳酸二乙酯(DEC)中并在室温下搅拌过夜。使溶液通过**Celite**<sup>®</sup>并将澄清溶液减压浓缩并在真空烘箱中干燥24小时。

[0152] 实施例2:式II化合物的制备

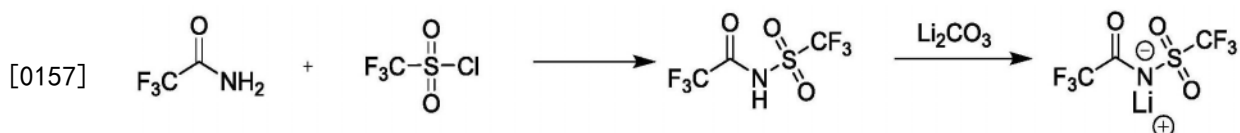
[0153] a) 化合物B1



[0155] 将乙酰胺(1.1当量),三氟磺酰氯(1当量),碳酸锂(2当量)和N,N'-二甲基氨基吡啶(DMAP)(0.25当量)引入Schlenk烧瓶中。通过真空-N<sub>2</sub>循环使固体脱气。加入无水丙酮(1M)并剧烈搅拌悬浮液并在回流下加热过夜。将反应混合物冷却至室温。加入蒸馏水,用二氯甲烷萃取溶液。将合并的有机相用水洗涤,用MgSO<sub>4</sub>干燥并过滤。将有机溶液在减压下浓缩至干燥。然后将原油溶解在水中,加入一水合氢氧化锂,直到用pH试纸检测到略微过量的碱。通过减压蒸馏将溶液浓缩至干燥。将固体悬浮在碳酸二乙酯(DEC)中并在室温下搅拌过夜。使溶液通过**Celite**<sup>®</sup>并将澄清溶液减压浓缩并在真空烘箱中干燥24小时。

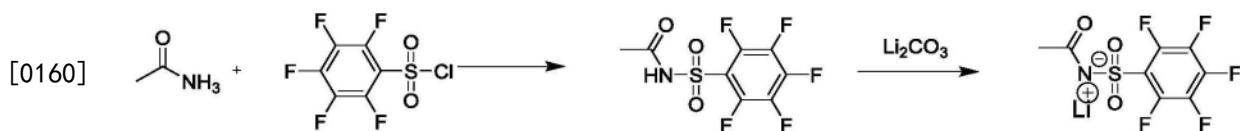


[0156] b) 化合物B2



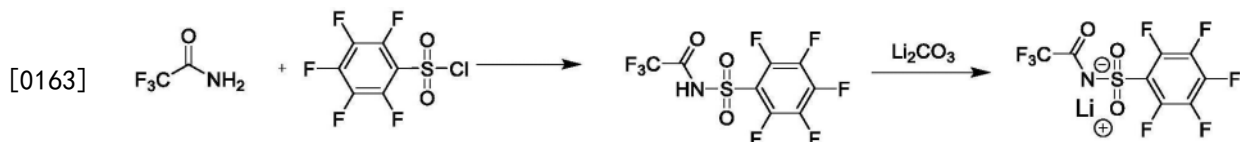
[0158] 将三氟乙酰胺(1.1当量),三氟磺酰氯(1当量),碳酸锂(2当量)和N,N-二甲基氨基吡啶(DMAP)(0.25当量)引入Schlenk烧瓶中。通过真空-N<sub>2</sub>循环使固体脱气。加入无水丙酮(1M)并剧烈搅拌悬浮液并在回流下加热过夜。将反应混合物冷却至室温。加入蒸馏水,用二氯甲烷萃取溶液。合并有机层,用水洗涤,在MgSO<sub>4</sub>上干燥并过滤。将有机溶液在减压下浓缩至干燥。然后将原油溶解在水中,加入一水合氢氧化锂,直到用pH试纸检测到略微过量的碱。通过减压蒸馏将溶液浓缩至干燥。将固体悬浮在碳酸二乙酯(DEC)中并在室温下搅拌过夜。使溶液通过**Celite**<sup>®</sup>,并在减压下浓缩澄清溶液,并在真空烘箱中干燥24小时。

[0159] c) 化合物B3



[0161] 将乙酰胺(1.1当量),五氟苯磺酰氯(1当量),碳酸锂(2当量)和N,N-二甲基氨基吡啶(DMAP)(0.25当量)引入Schlenk烧瓶中。通过真空-N<sub>2</sub>循环使固体脱气。加入无水丙酮(1M)并剧烈搅拌悬浮液并在回流下加热过夜。将反应混合物冷却至室温,加入蒸馏水,用二氯甲烷萃取溶液。合并有机层,用水洗涤,在MgSO<sub>4</sub>上干燥并过滤。然后将粗固体溶于水中,加入一水合氢氧化锂,直至用pH试纸检测到略微过量的碱。通过减压蒸馏将溶液浓缩至干燥。将固体悬浮在碳酸二乙酯(DEC)中并在室温下搅拌过夜。使溶液通过**Celite**<sup>®</sup>并将澄清溶液减压浓缩并在真空烘箱中干燥24小时。

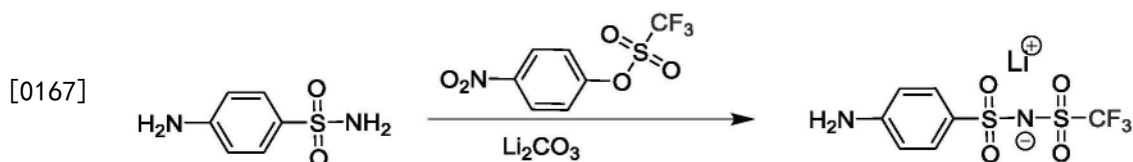
[0162] d) 化合物B4



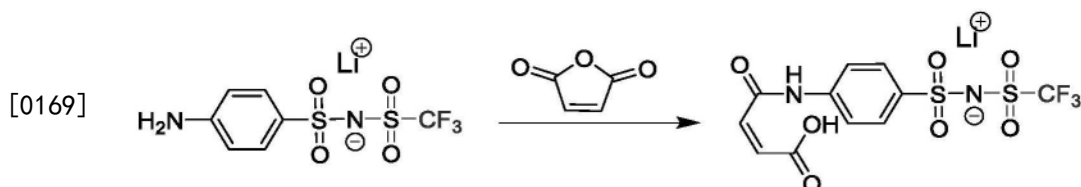
[0164] 将三氟乙酰胺(1.1当量),五氟苯磺酰氯(1当量),碳酸锂(2当量)和N,N-二甲基氨基吡啶(DMAP)(0.25当量)引入Schlenk烧瓶中。通过真空-N<sub>2</sub>循环使固体脱气。加入无水丙酮(1M)并剧烈搅拌悬浮液并在回流下加热过夜。将反应混合物冷却至室温,加入蒸馏水,用二氯甲烷萃取溶液。合并有机层,用水洗涤,在MgSO<sub>4</sub>上干燥并过滤。然后将粗固体溶于水中,加入一水合氢氧化锂,直至用pH试纸检测到略微过量的碱。通过减压蒸馏将溶液浓缩至干燥。将固体悬浮在碳酸二乙酯(DEC)中并在室温下搅拌过夜。将溶液通过**Celite**<sup>®</sup>并将澄清溶液在减压下浓缩并在真空烘箱中干燥24小时。

[0165] 实施例3:式III化合物的制备

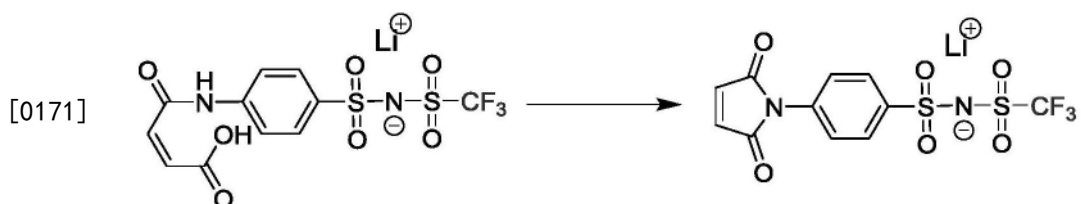
[0166] 化合物C1



[0168] 步骤1:将磺胺,碳酸锂(1当量)和4-硝基苯基三氟甲磺酸盐混合并用研钵和研杵研磨。将熔融混合物在氮气下在180℃下搅拌1小时。在剧烈搅拌下将去离子水加入到热混合物中。过滤除去不溶的悬浮固体。减压除去水。用冷THF、乙酸乙酯洗涤固体,过滤白色固体。减压蒸发黄色滤液,将黄色固体在40℃下真空干燥过夜。



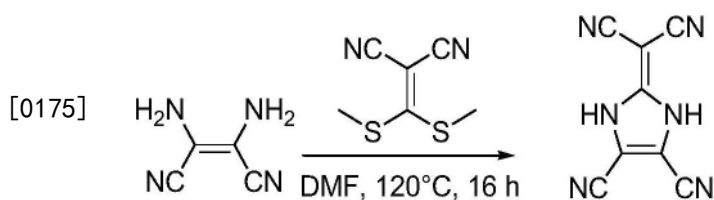
[0170] 步骤2:将步骤1的固体的THF溶液加入到马来酸酐的1,4-二噁烷溶液中,并将得到的混合物在室温下搅拌12小时。通过过滤分离出相应的羧酸,为白色固体,并在60℃下真空干燥4小时。



[0172] 步骤3:将步骤2的羧酸的乙酸酐溶液和乙酸钠在70℃下加热3小时。然后,将溶液倒入过量的二乙醚中以完成沉淀。过滤分离所得沉淀物,并在60℃下真空干燥过夜。

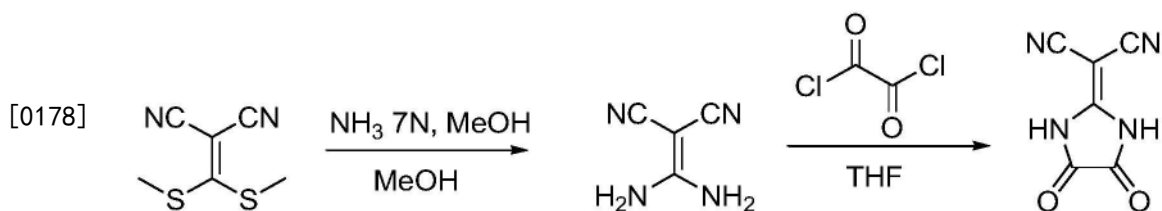
[0173] 实施例4:式IV和V化合物的制备

[0174] a) 化合物E2(游离形式)



[0176] 将二氨基顺丁烯二腈(1.0g, 4.625mmol)和无水二甲基甲酰胺(10mL)的溶液加入惰性反应器中。加入化合物2-[双(甲硫基)亚甲基]丙二腈(DM3)(0.787g, 4.625mmol),将混合物在120℃下搅拌16小时。在真空下除去溶剂和挥发性化合物。使用乙酸乙酯和己烷的混合物作为洗脱液,通过硅胶色谱法纯化所得产物。

[0177] b) 化合物D3(游离形式)

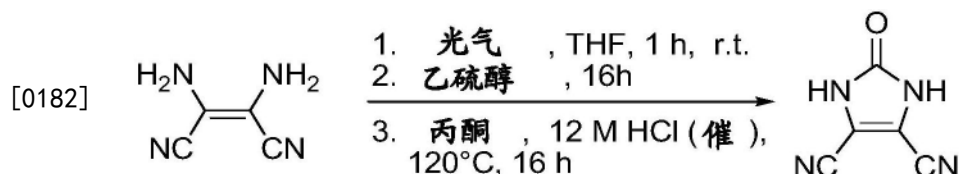


[0179] 将化合物DM3(0.500g, 2.94mmol)的甲醇(50mL)溶液插入惰性反应器(压力弹

(pressure bomb)) 中。加入氨 (0.500g, 29.4mmol), 将反应混合物在 70℃ 下搅拌 16 小时。在真空下除去溶剂和挥发性化合物。得到的化合物 (DM3-NH<sub>2</sub>) 无需进一步纯化即可使用。

[0180] 将化合物 DM3-NH<sub>2</sub> (0.500g, 4.63mmol) 的 THF (50mL) 溶液引入惰性反应器中。加入草酰氯 (0.587g, 4.63mmol), 将反应混合物在室温下搅拌 16 小时。在真空下除去溶剂和挥发性化合物。通过在醇中重结晶而纯化产物。

[0181] c) 化合物 E4 (游离形式)



[0183] 将二氨基顺丁烯二腈 (8.0g, 74.0mmol) 的无水四氢呋喃 (250mL) 溶液引入惰性反应器中并将溶液脱气。加入光气 (7.32g, 74.0mmol) 并将混合物搅拌 1 小时。然后加入乙硫醇 (14.9g, 148.0mmol) 并将混合物再搅拌 16 小时。在真空下除去溶剂和挥发性化合物。加入丙酮 (100mL) 和 5 滴 12M HCl, 将混合物在 120℃ 加热 16 小时, 直至观察到从橙色到灰白色的完全变色。该产品为灰白色粉末。

[0184] 实施例 5: 所选盐的电导率

[0185] 使用生物电导率计 (型号 MCS-10) 使用铂电池 (HTCC 型: 在玻璃支架上的平行板铂化铂) 进行电导率测量。在使用前将盐在 70℃ 的真空烘箱中干燥一夜, 并使用 PC/EMC/DMC (4/3/3) 或蒸馏水作为溶剂。LiCl (在水中) 或 LiPF<sub>6</sub> (在 PC/EMC/DMC 中) 的溶液用作参比。

[0186] 表 1. 电导率结果

[0187]

化合物	浓度 (mol/L)	电导率 (mS/cm)	参比	浓度 (mol/L)	电导率 (mS/cm)
A1	0.1M	0.64	LiPF <sub>6</sub>	0.1M	2.96
A2	0.3M	0.63	LiPF <sub>6</sub>	0.3M	6.78
A5	0.1M	0.04	LiPF <sub>6</sub>	0.1M	2.96
A5	0.1M	21.66	LiCl	0.1M	9.75
E2*	0.1M	9.71	LiCl	0.1M	9.75

[0188] \*以其二锂盐形式。

[0189] 在不脱离本发明的范围的情况下, 可以对上述任何实施方案进行许多修改。本申请中提及的任何参考文献、专利或科学文献文件为了所有目的通过引用整体并入本文。