

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018年12月20日 (20.12.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/227689 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/42 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/093311

(22) 国际申请日: 2017年7月18日 (18.07.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710454471.3 2017年6月15日 (15.06.2017) CN

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 伊天成 (YI, Tiancheng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。胡春华 (HU, Chunhua); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。郝莉 (HAO, Li); 中国福建省宁德市蕉城区漳

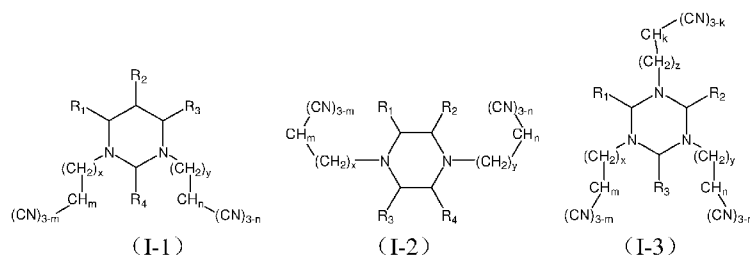
湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。湛英杰 (ZHAN, Yingjie); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。梁成都 (LIANG, Chengdu); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 (UNI-INTEL PATENT AND TRADEMARK LAW FIRM); 中国北京市海淀区高粱桥斜街59号中坤大厦603室, Beijing 100044 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION AND BATTERY

(54) 发明名称: 一种电解液及电池



(57) Abstract: The present application relates to the field of energy storage materials, specifically relates to an electrolyte solution and a battery using same. The electrolyte solution contains an additive selected from at least one of the polycyano six-membered nitrogen-containing heterocyclic compounds as shown in formulae I-1, I-2 or I-3. In the electrolyte solution of the present application, by means of adding a polycyano six-membered nitrogen-containing heterocyclic compound, this acting as an additive, the surface activity of a positive electrode material can be effectively passivated and the oxidation thereof on the electrolyte solution is suppressed. A battery using the electrolyte solution of the present application has a better high-temperature and high-pressure cycle performance and a better storage performance, and the battery gas production can also be decreased.

(57) 摘要: 本申请涉及储能材料领域, 具体讲, 涉及一种电解液及应用该电解液的电池, 电解液中含有添加剂, 添加剂选自如式I-1、式I-2或式I-3所示的多腈基六元氮杂环化合物中的至少一种。本申请的电解液中通过加入多腈基六元氮杂环化合物作为添加剂, 能有效钝化正极材料表面活性, 抑制其对电解液的氧化作用, 使用本申请电解液的电池具有较好的高温高压循环性能和存储性能, 同时可以降低电池产气。

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种电解液及电池

技术领域

本申请涉及储能材料领域，具体地讲，涉及一种电解液及应用该电解液的电池。

背景技术

锂离子电池由于具备能量密度大、输出功率高、循环寿命长和环境污染小等优点而被广泛应用于电动汽车以及消费类电子产品中。目前对锂离子电池的需求是：高电压、高功率、长循环寿命、长存储寿命且安全性能优异。

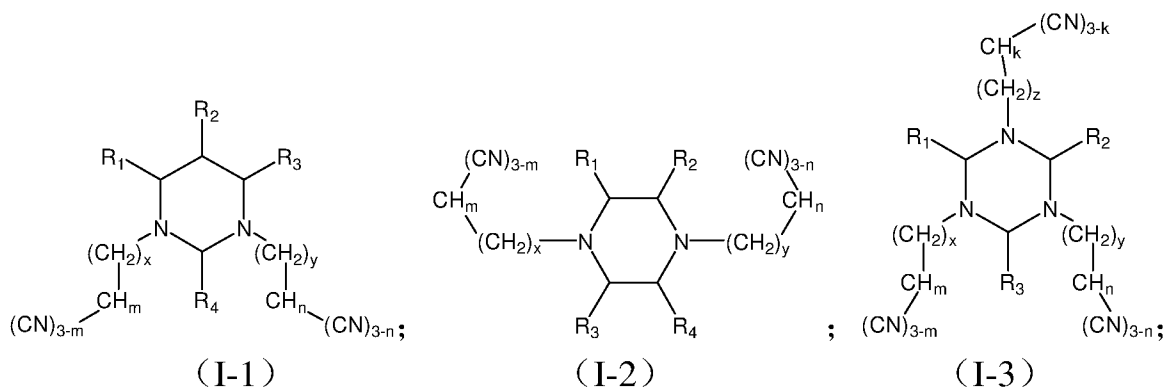
锂离子电池目前广泛使用的是以六氟磷酸锂为导电锂盐以及以环状碳酸酯和/或链状碳酸酯为溶剂的电解液体系。然而上述电解液体系尚存在诸多不足，例如在高电压和高温情况下，上述电解液体系的循环性能和存储性能有待提高。

鉴于此，特提出本申请。

发明内容

为了解决上述问题，本申请人进行锐意研究后发现：通过加入多腈基六元氮杂环化合物作为电解液添加剂，能有效钝化正极材料表面活性，抑制其对电解液的氧化作用，同时可以降低电池产气，从而可提高电池的高温高压循环性能和存储性能。从而完成本申请。

本申请的目的在于提供一种电解液，电解液中含有添加剂，添加剂选自如式 I-1、式 I-2 或式 I-3 所示的多腈基六元氮杂环化合物中的至少一种：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立的选自氢、卤素、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 胺基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 烯基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 炔基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{26}$ 芳基、取代或未取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 杂环基；

取代基选自卤素、腈基、 $C_1 \sim C_6$ 烷基、 $C_2 \sim C_6$ 烯基、 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基中的至少一种；

x 、 y 、 z 各自独立的选自 0~8 的整数；

m 、 n 、 k 各自独立的选自 0~2 的整数。

本申请的另一目的在于提供一种电池，包括正极极片、负极极片、置于正极极片和负极极片之间的隔离膜以及电解液，所述电解液为本申请的电解液。

本申请的技术方案至少具有以下有益的效果：

本申请的电解液中通过加入多腈基六元氮杂环化合物作为添加剂，能有效钝化正极材料表面活性，抑制其对电解液的氧化作用，同时可以降低电池产气。使用本申请的电解液的电池具有较好的高温高压循环性能和存储性能。

附图说明：

图 1 为 A2 化合物核磁共振碳谱；

图 2 为 A8 化合物核磁共振碳谱；

图 3 为 A13 化合物核磁共振碳谱。

具体实施方式

为了使本申请的发明目的、技术方案和有益技术效果更加清晰，以下结合实施例，对本申请进行进一步详细说明。应当理解的是，本说明书中描述的实施例仅仅是为了解释本申请，并非为了限定本申请，实施例的配方、比例等可因地制宜做出选择而对结果并无实质性影响。

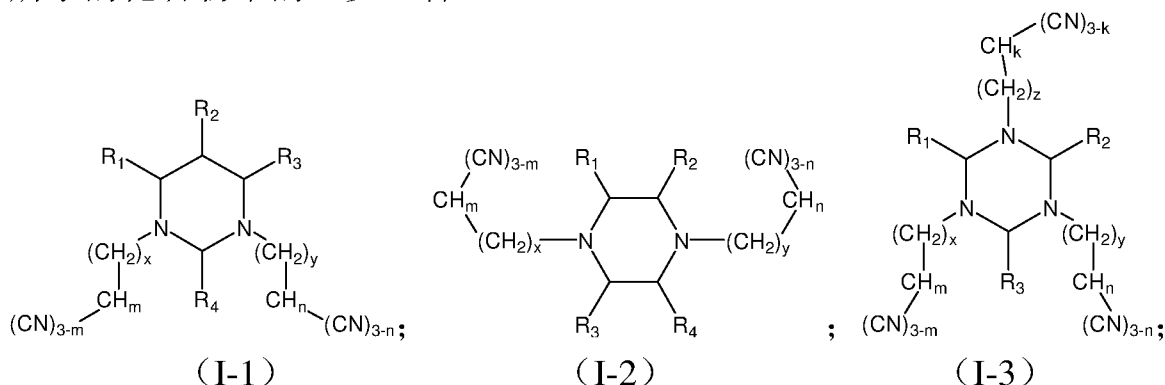
下面详细说明根据本申请的电解液及电池。

首先说明根据本申请第一方面的电解液。

为了实现上述发明目的，本申请实施例的第一方面提供了一种电解液，包括有机溶剂、电解质盐和添加剂。其中，添加剂包括多腈基六元氮杂环化合物。

(多腈基六元氮杂环化合物)

本申请实施例的多腈基六元氮杂环化合物选自如式 I-1、式 I-2 或式 I-3 所示的化合物中的至少一种：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立的选自氢、卤素、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 胺基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 烯基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_{12}$ 炔基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{26}$ 芳基、取代或未取代的 $C_4 \sim C_{12}$ 杂环基；

取代基选自卤素、腈基、 $C_1 \sim C_6$ 烷基、 $C_2 \sim C_6$ 烯基、 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基中的至少一种；

x 、 y 、 z 各自独立的选自 0~8 的整数；

m 、 n 、 k 各自独立的选自 0~2 的整数。

由于多腈基六元氮杂环化合物具有腈类基团，该类基团中的氮原子与

过渡金属具有较强的络合作用，因此当其应用于电解液后，吸附在正极材料表面后可生成一层疏松的多孔保护膜，隔绝正极材料表面与电解液接触的同时并不影响锂离子的正常传输、降低正极材料表面活性的同时可抑制表面发生的大量表面副反应，达到减少副产物、抑制产气的作用。

此外，本申请的多腈基六元氮杂环化合物虽然为腈类化合物，然而由于其具有特殊的六元氮杂环结构，因此可影响其中的腈基的成膜电位以及在正极材料表面的成膜效果等，进一步地可改善整个电池体系的电化学性能，诸如降低产气、提高高温高压循环寿命等。

(一) 在本申请实施例中，式 I-1 所示的化合物为多腈基嘧啶类化合物。

作为式 I-1 所示的化合物的一种改进， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 $C_1\sim C_6$ 直链或支链烷基、取代或未取代的 $C_5\sim C_9$ 环烷基、取代或未取代的 $C_1\sim C_6$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_1\sim 6$ 胺基、取代或未取代的 $C_{2\sim 6}$ 烯基、取代或未取代的 $C_2\sim C_6$ 炔基、取代或未取代的 $C_{6\sim 12}$ 芳基、取代或未取代的 $C_4\sim C_{12}$ 杂环基；取代基选自卤素。

作为式 I-1 所示的化合物的一种改进， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 $C_1\sim C_3$ 直链或支链烷基、取代或未取代的 $C_5\sim C_7$ 环烷基、取代或未取代的 $C_1\sim C_3$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_1\sim C_3$ 胺基、取代或未取代的 $C_2\sim C_3$ 烯基、取代或未取代的 $C_2\sim C_3$ 炔基、取代或未取代的 $C_6\sim C_8$ 芳基、取代或未取代的 $C_4\sim C_7$ 杂环基；取代基选自卤素。

其中，烷基、烯基和炔基可为链状取代基，也可为环状取代基，其中，链状取代基包括直链取代基和支链取代基。

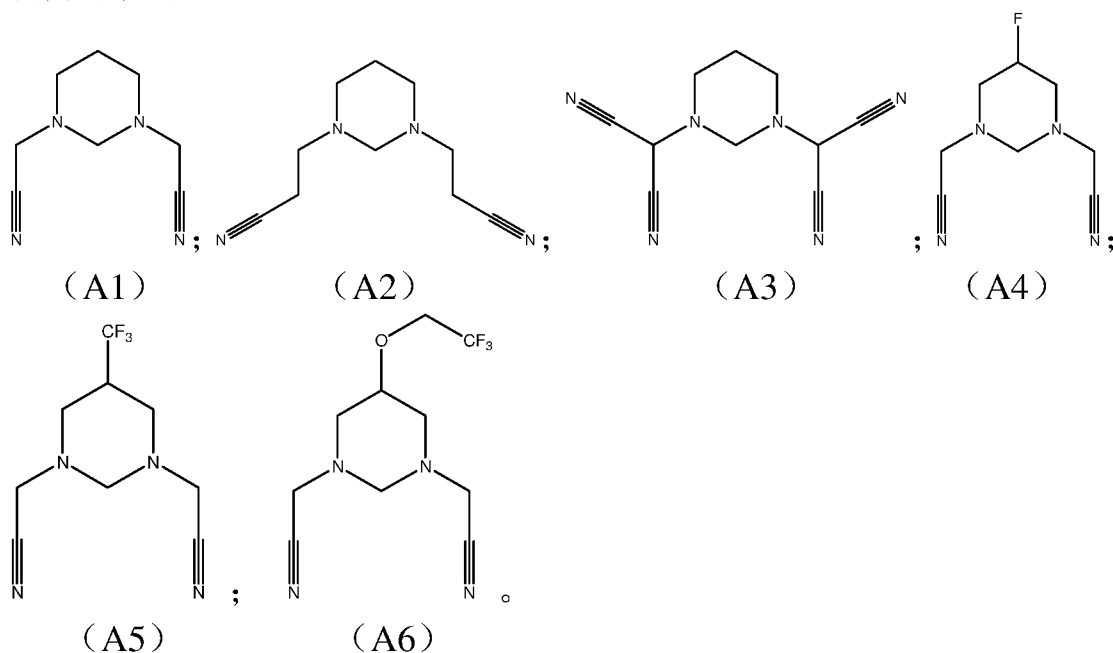
在式 I-1 所示的化合物中， x 优选地选自 $0\sim 6$ 的整数，进一步优选 $0\sim 4$ 的整数；更优选地选自 1 或 2； y 优选地选自 $0\sim 6$ 的整数，进一步优选 $0\sim 4$ 的整数；更优选地选自 1 或 2。

作为式 I-1 所示的化合物的一种改进， R_1 和 R_3 为相同的基团；优选地， R_1 、 R_3 和 R_4 均为相同的基团。

作为式 I-1 所示的化合物的一种改进， R_1 和 R_3 为氢；优选地， R_1 、

R_3 和 R_4 均为氢。作为式 I-1 所示的化合物的一种改进, $R_1 \sim R_4$ 均为氢; 或者 R_1 、 R_3 和 R_4 均为氢, R_2 选自卤素、取代或未取代的 $C_1 \sim C_6$ 直链或支链烷基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基; 取代基选自卤素, 优选氟。

作为式 I-1 所示的化合物的一种改进, 式 I-1 所示化合物具体选自以下化合物并不限于此:



(二) 在本申请实施例中, 式 I-2 为多腈基哌嗪类化合物。

作为式 I-2 所示的化合物的一种改进, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 $C_1 \sim C_6$ 直链或支链烷基、取代或未取代的 $C_5 \sim C_9$ 环烷基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_6$ 胺基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_6$ 烯基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_6$ 炔基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{12}$ 芳基、取代或未取代的 $C_4 \sim C_{13}$ 杂环基; 取代基选自卤素。

作为式 I-2 所示的化合物的一种改进, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 $C_1 \sim C_3$ 直链或支链烷基、取代或未取代的 $C_5 \sim C_7$ 环烷基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_3$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_3$ 胺基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_3$ 烯基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_3$ 炔基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_8$ 芳基、取代或未取代的 $C_4 \sim C_7$ 杂环基; 取代基选自卤素。

其中, 烷基、烯基和炔基可为链状取代基, 也可为环状取代基, 其中,

链状取代基包括直链取代基和支链取代基。

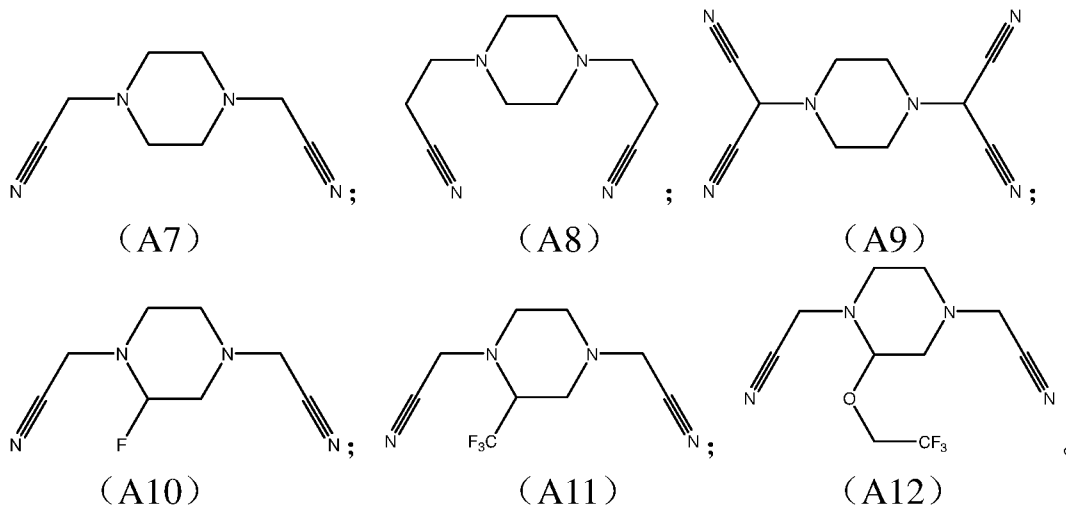
在式 I-2 所示的化合物中, x 优选 0~6 的整数, 进一步优选 0~4 的整数; 更优选地选自 1 或 2; y 优选地选自 0~6 的整数, 进一步优选 0~4 的整数; 更优选 1 或 2。

作为式 I-2 所示的化合物的一种改进, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少有两个为相同的基团; 优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少有三个为相同的基团。

作为式 I-2 所示的化合物的一种改进, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少有两个为氢; 优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少有三个为氢。

作为式 I-2 所示的化合物的一种改进, R_1 ~ R_4 均为氢; 或者 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少有三个为氢, 另一个基团选自卤素、取代或未取代的 C_1 ~ C_6 直链或支链烷基、取代或未取代的 C_1 ~ C_6 烷氧基; 取代基选自卤素, 优选氟。

作为式 I-2 所示的化合物的一种改进, 式 I-2 所示化合物具体选自以下化合物并不限于此:



(三) 在本申请实施例中, 式 I-3 为多腈基均三嗪类化合物。

作为式 I-3 所示的化合物的一种改进, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 C_1 ~ C_6 直链或支链烷基、取代或未取代的 C_5 ~ C_9 环烷基、取代或未取代的 C_1 ~ C_6 烷氧基、取代或未取代的 C_1 ~ C_6 胺基、取代或未取代的 C_2 ~ C_6 烯基、取代或未取代的 C_2 ~ C_6 炔基、取代或未取代的 C_6 ~ C_{12} 芳基、取代或未取代的 C_4 ~ C_{13} 杂环基; 取代基选自卤素。

作为式 I-3 所示的化合物的一种改进, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自氢、

卤素、取代或未取代的 $C_1 \sim C_3$ 直链或支链烷基、取代或未取代的 $C_5 \sim C_7$ 环烷基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_3$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_3$ 胺基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_3$ 烯基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_3$ 炔基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_8$ 芳基、取代或未取代的 $C_4 \sim C_7$ 杂环基；取代基选自卤素。

其中，烷基、烯基和炔基可为链状取代基，也可为环状取代基，其中，链状取代基包括直链取代基和支链取代基。

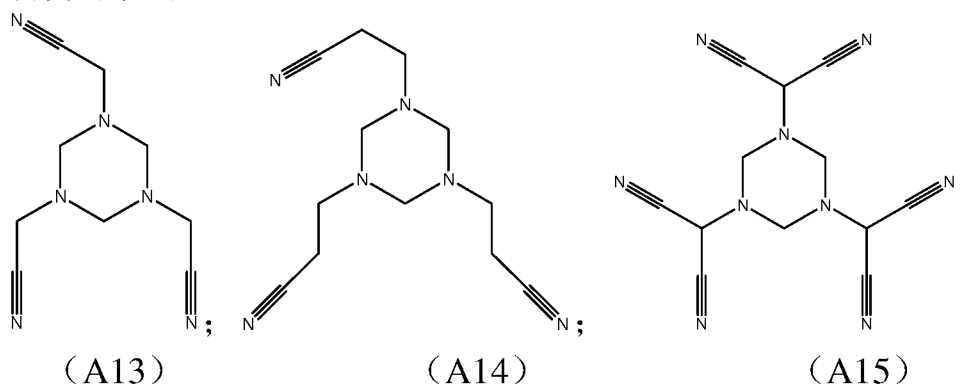
在式 I-3 所示的化合物中，x 优选地选自 0~6 的整数，进一步优选 0~4 的整数；更优选 1 或 2；y 优选地选自 0~6 的整数，进一步优选 0~4 的整数；更优选 1 或 2。

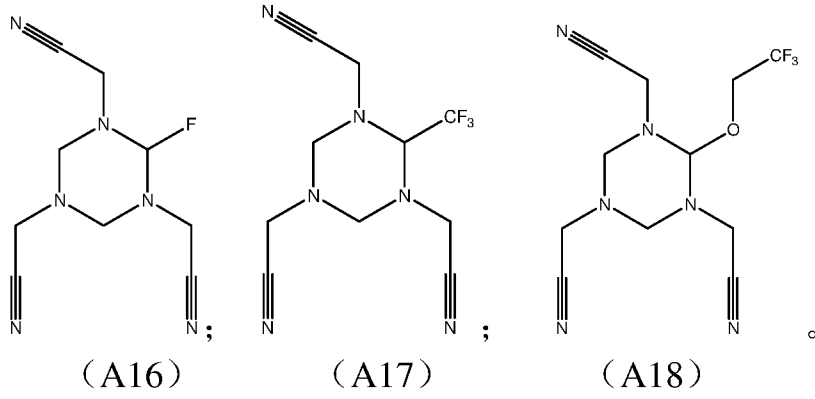
作为式 I-3 所示的化合物的一种改进， R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有两个为相同的基团。

作为式 I-3 所示的化合物的一种改进， R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有两个为氢。

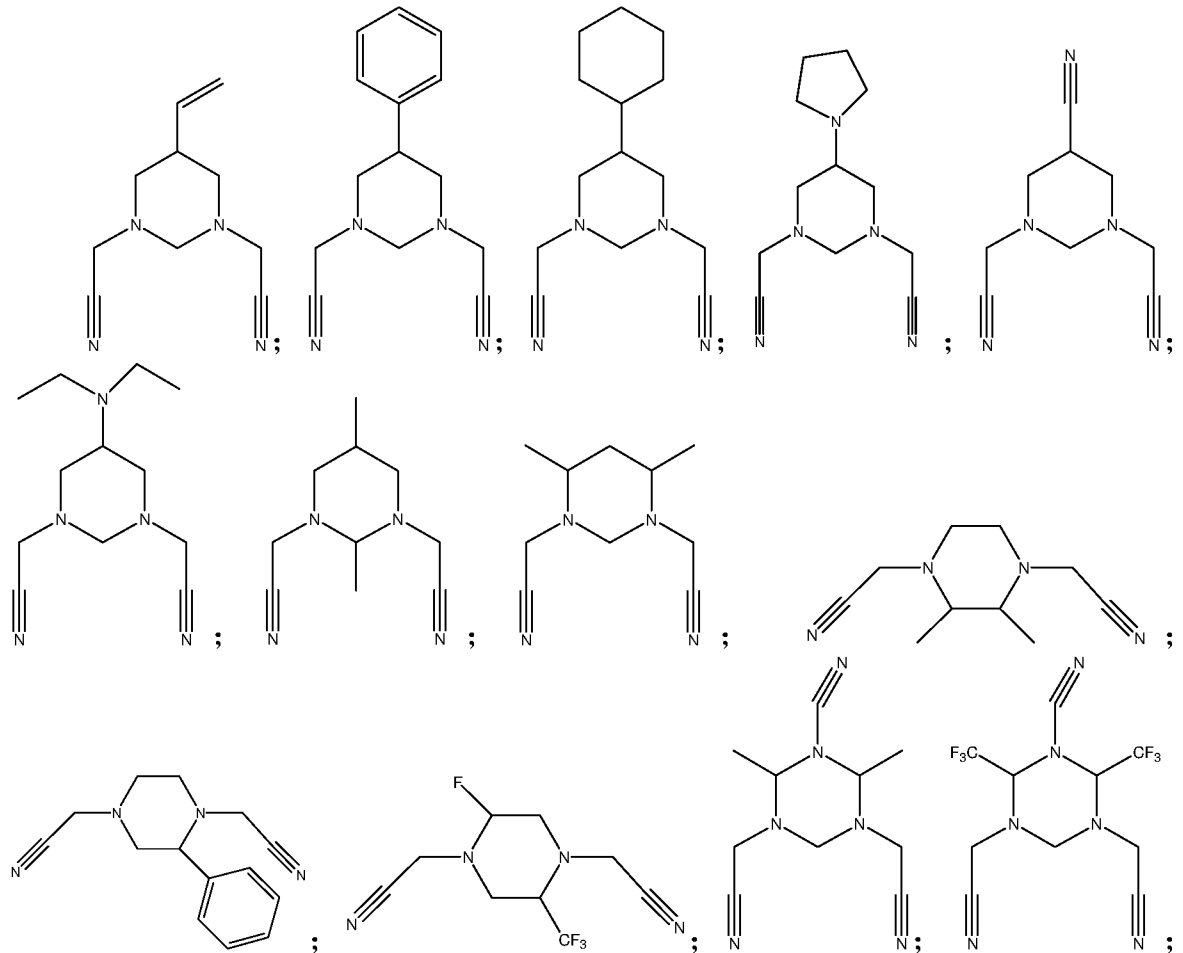
作为式 I-3 所示的化合物的一种改进， R_1 、 R_2 和 R_3 均为氢；或者 R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有两个为氢，另一个基团选自卤素、取代或未取代的 $C_1 \sim C_6$ 直链或支链烷基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基；取代基选自卤素，优选氟。

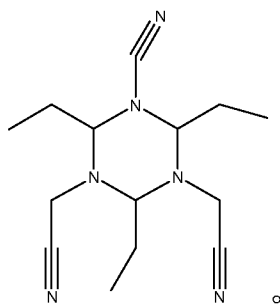
作为式 I-3 所示的化合物的一种改进，式 I-3 所示化合物具体选自以下化合物并不限于此：





作为本申请实施例电解液的一种改进，多腈基六元氮杂环化合物还可选自以下化合物并不限于此：





作为本申请实施例电解液的一种改进，多腈基六元氮杂环化合物在所述电解液中的质量百分含量为 0.001%~10%。如果多腈基六元氮杂环化合物含量过低，则其对电解液的改善效果不明显，如果多腈基六元氮杂环化合物含量过高，则其形成的络合物层厚度过大，进而使正负极阻抗大幅增高，恶化电池性能。

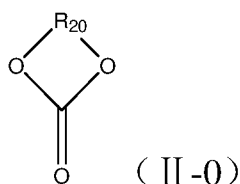
本申请实施例多腈基六元氮杂环化合物在电解液中的质量百分含量范围的上限任选自 10%、9%、8%、7%、6%、5%、4.5%、4%、3.5%、3%、2%、1%、0.8%，下限任选自 0.001%、0.005%、0.01%、0.05%、0.1%、0.3%、0.5%、0.6%。更进一步优选地，多腈基六元氮杂环在电解液中的百分含量为 0.1%~3.5%。

〔添加剂 A〕

本申请实施例的电解液中可进一步添加其他添加剂作为添加剂 A，添加剂 A 可合适地列举出以下 (a)~(o) 的化合物。

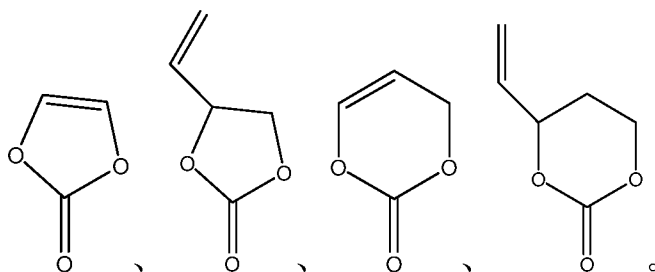
(a) 含有不饱和键的环状碳酸酯化合物

含有不饱和环状碳酸酯化合物选自如式 II-0 所示化合物中的至少一种；



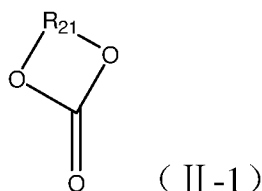
其中， R_{20} 选自烯基取代的 $C_1 \sim C_6$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_6$ 亚烯基。

含有不饱和键的环状碳酸酯化合物选自以下化合物中至少一种，具体结构式如下：



(b) 卤素取代的环状碳酸酯化合物

卤素取代的环状碳酸酯化合物选自如式 II-1 所示化合物中的至少一种；

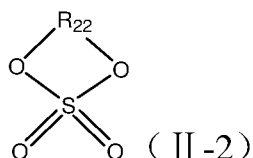


其中， R_{21} 选自卤素取代的 $C_1 \sim C_6$ 亚烷基、卤素取代的 $C_2 \sim C_6$ 亚烯基。

卤素取代的环状碳酸酯化合物选自氟代碳酸乙烯酯（简称为 FEC）、氟代碳酸丙烯酯（简称为 FPC）、三氟代碳酸丙烯酯（简称为 TFPC）。

(c) 硫酸酯化合物

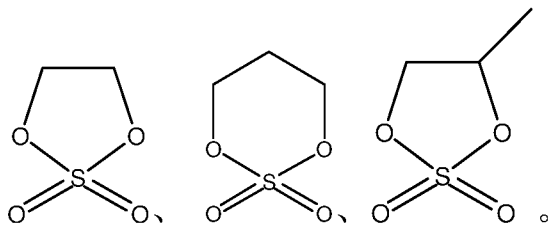
硫酸酯化合物优选为环状硫酸酯化合物，环状硫酸酯化合物选自如式 II-2 所示化合物中的至少一种；



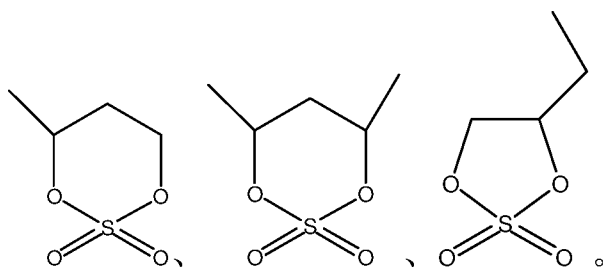
其中， R_{22} 选自取代或未取代的 $C_1 \sim C_6$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_6$ 亚烯基；取代基选自卤素、 $C_1 \sim C_3$ 烷基、 $C_2 \sim C_4$ 烯基。

进一步优选的， R_{22} 选自取代或未取代的 $C_1 \sim C_4$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_4$ 亚烯基；取代基选自卤素、 $C_1 \sim C_3$ 烷基、 $C_2 \sim C_4$ 烯基。

环状硫酸酯化合物选自硫酸乙烯酯（简称为 DTD）、硫酸丙烯酯（简称为 TMS）、4-甲基硫酸亚乙酯（简称为 PLS）中的至少一种，具体结构式如下；

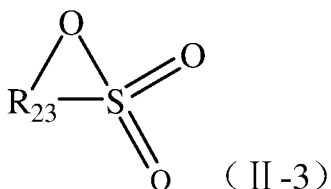


作为本申请实施例电解液的一种改进，环状硫酸酯化合物还可以选自：



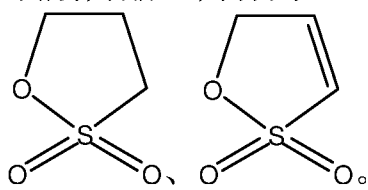
(d) 磺酸内酯化合物

磺酸内酯化合物选自如式 II-3 所示化合物中的至少一种；

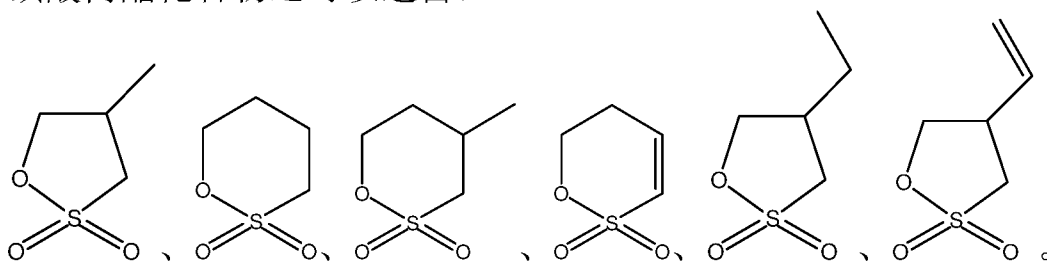


其中， R_{23} 选自取代或未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 亚烷基、取代或未取代的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 亚烯基；取代基选自卤素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ 烷基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 烯基。

具体的，磺酸内酯化合物选自 1,3-丙烷磺酸内酯（简称为 PS）、1,3-丙烯磺酸内酯（简称为 PES）中的至少一种，具体结构式如下；



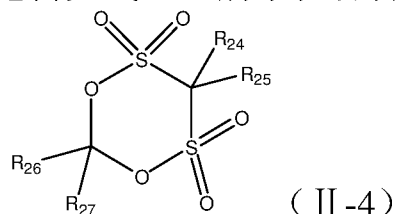
磺酸内酯化合物还可以选自：



(e) 二磺酸化合物

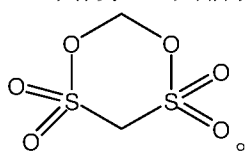
二磺酸化合物为含有两个磺酸基的化合物，进一步优选的，选自二磺

酸亚甲酯化合物；具体可选自如式 II-4 所示化合物中的至少一种；

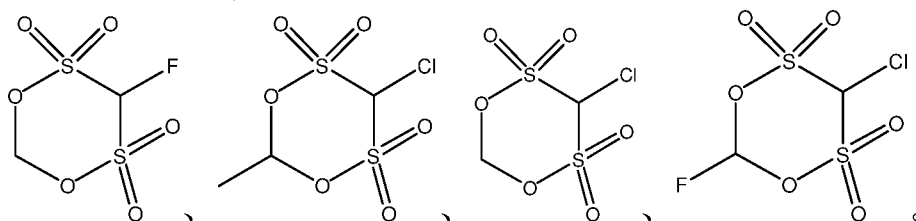


其中， R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{10}$ 烷基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_{10}$ 烯基；取代基选自卤素、 $C_1 \sim C_3$ 烷基、 $C_2 \sim C_4$ 烯基。

二磺酸亚甲酯化合物选自甲烷二磺酸亚甲酯（简称为MMDS）；

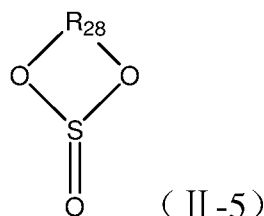


二磺酸亚甲酯化合物还可选自 3-甲基-甲烷二磺酸亚甲酯以及如下结构式中的一种或者几种：



(f) 亚硫酸酯化合物

亚硫酸酯化合物优选环状亚硫酸酯化合物，具体可选自如式 II-5 所示化合物中的至少一种；



其中， R_{28} 选自取代或未取代的 $C_1 \sim C_6$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_6$ 亚烯基；取代基选自卤素、 $C_1 \sim C_3$ 烷基、 $C_2 \sim C_4$ 烯基。

亚硫酸酯化合物可选自亚硫酸乙烯酯（简称为 ES）、亚硫酸丙烯酯（简称为 PS）、亚硫酸丁烯酯（简称为 BS）。

(g) 腈化合物

腈化合物可选自乙腈、丙腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、辛

二腈和癸二腈中的一种或二种以上的腈。

其中，更优选选自丁二腈、戊二腈、己二腈和庚二腈中的一种或二种以上。

(h) 芳香化合物

芳香化合物可选自环己基苯、氟代环己基苯化合物(1-氟-2-环己基苯、1-氟-3-环己基苯、1-氟-4-环己基苯)、叔丁基苯、叔戊基苯、1-氟-4-叔丁基苯等具有支链烷基的芳香族化合物、联苯、三联苯(邻位体、间位体、对位体)、二苯基醚、氟苯、二氟苯(邻位体、间位体、对位体)、茴香醚、2,4-二氟茴香醚、三联苯的部分氢化物(1,2-二环己基苯、2-苯基双环己基、1,2-二苯基环己烷、邻环己基联苯)等芳香化合物。

其中，更优选为选自联苯、三联苯(邻位体、间位体、对位体)、氟苯、环己基苯、叔丁基苯和叔戊基苯中的一种或二种以上，特别优选为选自联苯、邻三联苯、氟苯、环己基苯和叔戊基苯中的一种或二种以上。

(i) 异氰酸酯化合物

异氰酸酯化合物可选自甲基异氰酸酯、乙基异氰酸酯、丁基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、丙烯酸2-异氰酸根合乙酯、和甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯中的一种或二种以上的异氰酸酯化合物。

其中，更优选为六亚甲基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、丙烯酸2-异氰酸根合乙酯、和甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯中的一种或二种以上。

(j) 磷腈化合物

磷腈化合物可以优选地列举出甲氧基五氟环三磷腈、乙氧基五氟环三磷腈、苯氧基五氟环三磷腈或乙氧基七氟环四磷腈等环状磷腈化合物。

其中，优选甲氧基五氟环三磷腈、乙氧基五氟环三磷腈、或苯氧基五氟环三磷腈等环状磷腈化合物，更优选甲氧基五氟环三磷腈或乙氧基五氟环三磷腈。

(k) 环状酸酐化合物

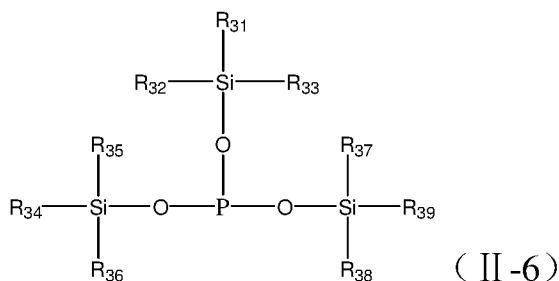
环状酸酐化合物可以合适地列举出乙酸酐、丙酸酐等链状的羧酸酐、

或琥珀酸酐、马来酸酐、2-烯丙基琥珀酸酐、戊二酸酐、衣康酸酐、3-磺基-丙酸酐等环状酸酐。

其中，优选琥珀酸酐、马来酸酐、2-烯丙基琥珀酸酐，更优选琥珀酸酐、2-烯丙基琥珀酸酐。

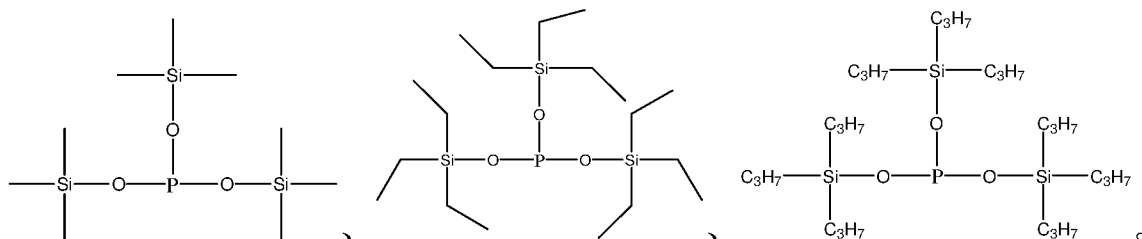
(1) 亚磷酸酯化合物

亚磷酸酯化合物可选自硅烷亚磷酸酯化合物，具体可选自如式 II-6 所示化合物中的至少一种；



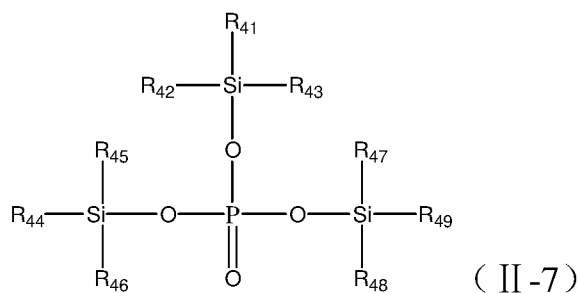
其中，R₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₃₅、R₃₆、R₃₇、R₃₈、R₃₉各自独立的分别选自取代或未取代的C₁~C₆烷基；取代基选自卤素。

硅烷亚磷酸酯化合物可选自以下化合物中的至少一种，



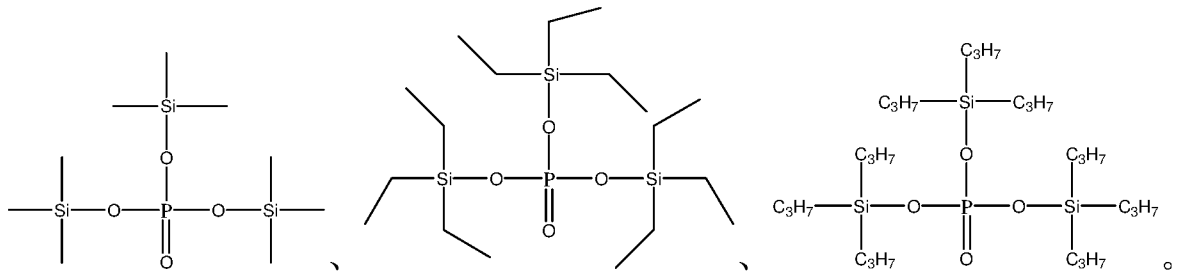
(m) 磷酸酯化合物

磷酸酯化合物可选自硅烷磷酸酯化合物，具体可选自如式 II-7 所示化合物中的至少一种；



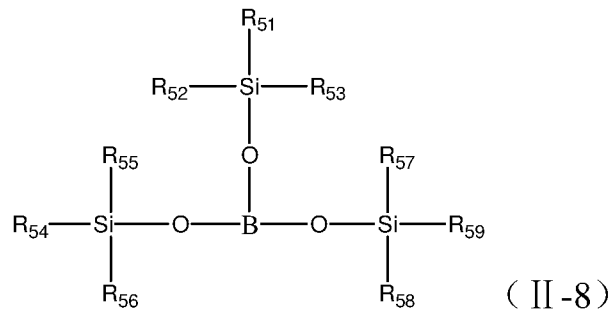
其中，R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄、R₄₅、R₄₆、R₄₇、R₄₈、R₄₉各自独立的分别选自取代或未取代的C₁~C₆烷基；取代基选自卤素。

硅烷磷酸酯化合物可选自以下化合物中的至少一种，



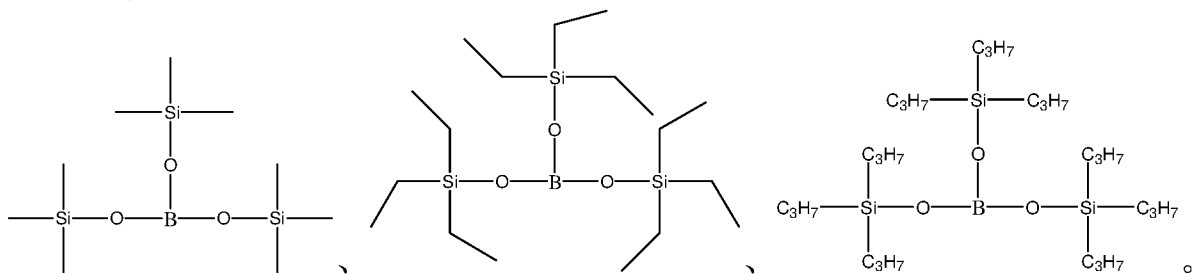
(n) 硼酸酯化合物

硼酸酯化合物可选自硅烷硼酸酯化合物，具体可选自如式 II-8 所示化合物中的至少一种；



其中，R₅₁、R₅₂、R₅₃、R₅₄、R₅₅、R₅₆、R₅₇、R₅₈、R₅₉各自独立的分别选自取代或未取代的C₁~C₆烷基；取代基选自卤素。

硅烷硼酸酯化合物可选自以下化合物中的至少一种，



(o) 羧酸酯

羧酸酯可以选自链状羧酸酯、环状羧酸酯。该链状羧酸酯、环状羧酸酯中可以含有不饱和键或卤素原子。

优选地为乙酸乙酯（简称为 EA）、丁酸甲酯（简称为 MB）、丁酸乙酯（简称为 EB）、三氟乙酸乙酯（简称为 TFEA）、乙酸三氟乙酯（简称为 ETFA）、五氟丙酸甲酯（简称为 MPFP）中的至少一种。

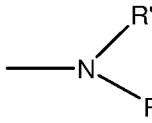
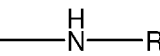
作为本申请实施例电解液的一种改进,添加剂 A 在电解液中的质量百分含量为 0.01%~30%。

在本申请实施例的式 I-1、式 I-2 或式 I-3 所示的通式中:

碳原子数为 1~12 的烷基,烷基可为链状烷基,也可为环烷基,位于环烷基的环上的氢可被烷基取代,所述烷基中碳原子数优选的下限值为 1、2、3、4、5,优选的上限值为 3、4、5、6、8、10、12。优选地,选择碳原子数为 1~10 的烷基,进一步优选地,选择碳原子数为 1~6 的链状烷基,碳原子数为 3~8 的环烷基,更进一步优选地,选择碳原子数为 1~4 的链状烷基,碳原子数为 5~7 的环烷基。作为烷基的实例,具体可以举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、己基、2-甲基-戊基、3-甲基-戊基、1,1,2-三甲基-丙基、3,3,-二甲基-丁基、庚基、2-庚基、3-庚基、2-甲基己基、3-甲基己基、异庚基、辛基、壬基、癸基。

当前述所提到的碳原子数为 1~12 的烷基中含有氧原子时,可为烷氧基。优选地,选择碳原子数为 1~10 的烷氧基,进一步优选地,选择碳原子数为 1~6 的烷氧基,更进一步优选地,选择碳原子数为 1~4 的烷氧基。作为烷氧基的实例,具体可以举出:甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、环戊氧基、环己氧基。

碳原子数为 2~12 的烯基可为环状烯基,也可为链状烯基。另外,烯基中双键的个数优选为 1 个。所述烯基中碳原子数优选的下限值为 3、4、5,优选的上限值为 3、4、5、6、8、10、12。优选地,选择碳原子数为 2~10 的烯基,进一步优选地,选择碳原子数为 2~6 的烯基,更进一步优选地,选择碳原子数为 2~5 的烯基。作为烯基的实例,具体可以举出:乙烯基、烯丙基、异丙烯基、戊烯基、环己烯基、环庚烯基、环辛烯基。

碳原子数为 1~12 的胺基选自  或 , 其中 R'、R'' 为碳原子数为 1~12 的烷基。

碳原子数为 2~12 的炔基可为环状炔基，也可为链状炔基。另外，炔基中三键的个数优选为 1 个。所述炔基中碳原子数优选的下限值为 3、4、5，优选的上限值为 3、4、5、6、8、10、12。优选地，选择碳原子数为 2~10 的炔基，进一步优选地，选择碳原子数为 2~6 的炔基，更进一步优选地，选择碳原子数为 2~5 的炔基。作为炔基的实例，具体可以举出：乙炔基、炔丙基、异丙炔基、戊炔基、环己炔基、环庚炔基、环辛炔基。

碳原子数为 6~26 的芳基，例如苯基、苯烷基、至少含有一个苯基的芳基如联苯基、稠环芳烃基如萘、蒽、菲均可，联苯基和稠环芳烃基还可被烷基或是烯基所取代。优选地，选择碳原子数为 6~16 的芳基，进一步优选地，选择碳原子数为 6~14 的芳基，更进一步优选地，选择碳原子数为 6~9 的芳基。作为芳基的实例，具体可以举出：苯基、苄基、联苯基、对甲苯基、邻甲苯基、间甲苯基。

碳原子数为 4~12 的杂环基，杂原子可选自氧、氮、硫、磷、硼等，杂环可为脂杂环或芳杂环；可为五元和六元杂环及苯并杂环化合物。优选地，选择碳原子数为 4~10 的杂环基，进一步优选地，选择碳原子数为 4~7 的杂环基。具体可选自：呋喃基、噻吩基、吡咯基、噻唑基、咪唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、吲哚基、喹啉基等。

卤素选自氟、氯、溴，并优选氟。

在本申请实施例的式 II-0~式 II-8 所示的通式中：

碳原子数为 1~6 的亚烷基为直链或支链亚烷基，所述亚烷基中碳原子数优选的下限值为 2、3，优选的上限值为 4、5、6。优选地，选择碳原子数为 1~4 的亚烷基。作为烷基的实例，具体可以举出：亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚丁基、亚异丁基、亚仲丁基、亚戊基、亚己基。

碳原子数为 2~6 的亚烯基为直链或支链亚烯基，烯基中双键的个数优选为 1 个。所述亚烯基中碳原子数优选的下限值为 3、4，优选的上限值为 3、4、5、6。优选地，选择碳原子数为 2~5 的亚烯基。作为亚烯基的实例，具体可以举出：亚乙烯基、亚烯丙基、亚异丙烯基、亚烯丁基、亚烯戊基。

卤素选自氟、氯、溴，并优选氟。

〔有机溶剂〕

作为本申请实施例的电解液中使用的有机溶剂，可以优选地列举出选自环状碳酸酯、链状酯、内酯、醚和酰胺中的一种或二种以上。从进一步提高高温高压循环性能和存储性能的角度出发，优选含有环状碳酸酯和链状碳酸酯。

此外，“链状酯”这一用语是作为包括链状碳酸酯和链状羧酸酯在内的概念来使用的。

作为上述环状碳酸酯，可以列举出选自碳酸乙烯酯（简称为 EC）、碳酸丙烯酯（简称为 PC）、碳酸 1, 2-亚丁酯、碳酸 2, 3-亚丁酯、碳酸亚乙烯酯（简称为 VC）、碳酸乙烯基亚乙酯（简称为 VEC）、4-乙炔基-1, 3-二氧杂环戊烷-2-酮（简称为 EEC）等具有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯；和 4-氟-1, 3-二氧杂环戊烷-2-酮（简称为 FEC）、反式或顺式-4, 5-二氟-1, 3-二氧杂环戊烷-2-酮（以下将两者统称为“DFEC”）等具有氟原子的环状碳酸酯中的一种或二种以上，更优选选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、4-氟-1, 3-二氧杂环戊烷-2-酮、碳酸亚乙烯酯和 4-乙炔基-1, 3-二氧杂环戊烷-2-酮（简称为 EEC）中的一种或二种以上。

作为链状酯，可以合适地列举出选自碳酸甲乙酯（简称为 MEC）、碳酸甲丙酯（简称为 MPC）、碳酸甲基异丙酯（简称为 MIPC）、碳酸甲丁酯和碳酸乙丙酯中的一种或二种以上的非对称链状碳酸酯；选自碳酸二甲酯（简称为 DMC）、碳酸二乙酯（简称为 DEC）、碳酸二丙酯和碳酸二丁酯中的一种或二种以上的对称链状碳酸酯；选自新戊酸甲酯、新戊酸乙酯、新戊酸丙酯等新戊酸酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙酸甲酯和乙酸乙酯中的一种或二种以上的链状羧酸酯。

作为其它的有机溶剂，可以合适地列举出选自四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1, 4-二噁烷等环状醚、1, 2-二甲氧基乙烷、1, 2-二乙氧基乙烷、1, 2-二丁氧基乙烷等链状醚、二甲基甲酰胺等酰胺、环丁砜等砜、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 α -当归内酯等内酯等中的一种或二种以上。

〔电解质盐〕

作为本申请中使用的电解质盐，可以合适地列举出下述的锂盐。

〔Li盐—1类〕

可以合适地列举出选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{异-C}_3\text{F}_7)_3$ 和 $\text{LiPF}_5(\text{异-C}_3\text{F}_7)$ 中的一种或二种以上的“路易斯酸与LiF的络盐”，其中优选 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 ，更优选 LiPF_6 、 LiBF_4 。

〔Li盐—2类〕

可以合适地列举出选自 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $(\text{CF}_2)_2(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ (环状)、 $(\text{CF}_2)_3(\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ (环状)和 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 中的一种或二种以上的“亚胺或甲基化锂盐”，其中优选 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ，更优选 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 。

〔Li盐—3类〕

可以合适地列举出选自 LiSO_3F 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{CH}_3\text{SO}_4\text{Li}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{Li}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{Li}$ 、三氟((甲磺酰)氧基)硼酸锂(LiTFMSB)、和五氟((甲磺酰)氧基)磷酸锂(LiPFMSP)中的一种或二种以上的“含有 $\text{S}(=\text{O})_2\text{O}$ 结构的锂盐”，其中更优选 LiSO_3F 、 $\text{CH}_3\text{SO}_4\text{Li}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{Li}$ 或LiTFMSB。

〔Li盐—4类〕

可以合适地列举出选自 LiPO_2F_2 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 和 LiClO_4 中的一种或二种以上的“含有 $\text{P}=\text{O}$ 或 $\text{Cl}=\text{O}$ 结构的锂盐”，其中优选 LiPO_2F_2 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 。

〔Li盐—5类〕

可以合适地列举出选自双[草酸根-O,O']硼酸锂(LiBOB)、二氟[草酸根-O,O']硼酸锂、二氟双[草酸根-O,O']磷酸锂(LiPFO)和四氟[草酸根-O,O']磷酸锂中的一种或二种以上的“以草酸盐配位体为阴离子的锂盐”，其中更优选LiBOB、LiPFO。可以混合它们中的一种或二种以上来使用。

其中，优选为选自 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$ 、 LiBF_4 、 LiSO_3F 、三氟((甲磺酰)氧基)硼酸锂(LiTFMSB)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、双[草酸根-O,O']硼酸锂(LiBOB)、二氟双[草酸根-O,O']磷酸锂(LiPFO)和四氟[草酸根-O,O']磷酸锂中的一种或二种以上，更优选为选自 LiPF_6 、

LiBF₄、LiSO₃F、三氟((甲磺酰)氧基)硼酸锂 (LiTFMSB)、LiPO₂F₂、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂F)₂、双[草酸根-O,O'] 硼酸锂 (LiBOB)、和二氟双[草酸根-O,O'] 磷酸锂 (LiPFO) 中的一种或二种以上, 进一步优选为 LiPF₆。

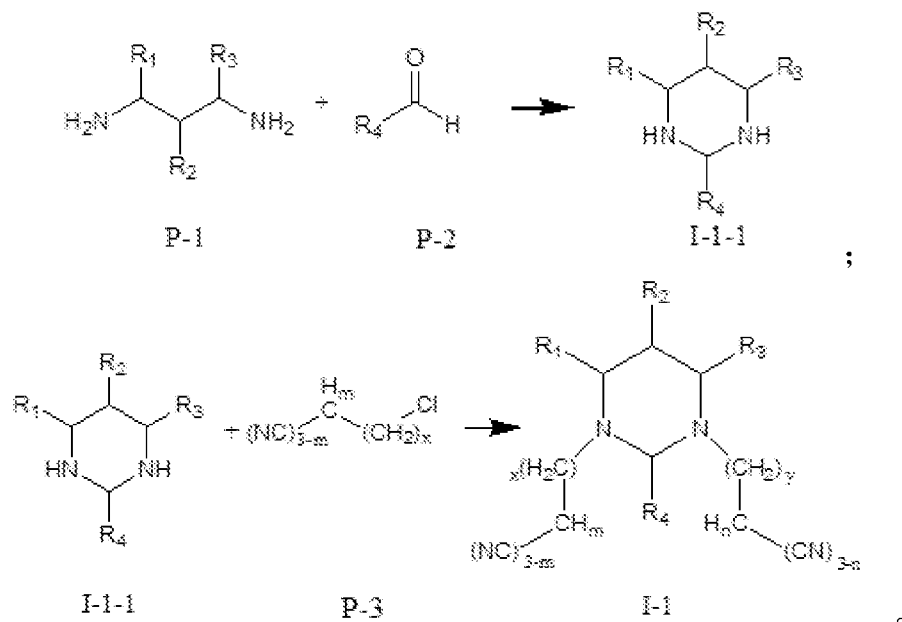
(电解液的制造)

本申请实施例的电解液例如可以通过下述方法获得: 混合上述有机溶剂, 向其中添加电解质盐和本申请的多腈基六元氮杂环化合物, 并还可添加上述添加剂A中的至少一种。

(多腈基六元氮杂环化合物的合成)

(一) 通式 I-1 化合物的制备:

其反应方程式为:



具体制备工艺为:

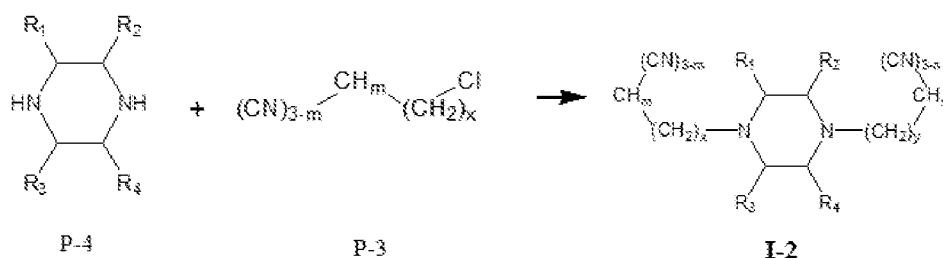
1、在 20~60min 内向原料 P-1 中滴加浓度为 30~40%的 P-2 水溶液并快速搅拌, 滴加完毕快速搅拌 15~30h, 70~90℃油浴回流搅拌 3~5h, 得到无色发烟粘稠状液体中间产物 I-1-1;

2、继续加入 K₂CO₃、KI、无水乙腈; 快速搅拌成固液混合相, 40~60℃下快速加入原料 P-3, 继续搅拌 10~20h 后冷却至室温, 分离提纯得到式 I-1

所示化合物。

(二) 通式 I-2 化合物的制备:

其反应方程式为:

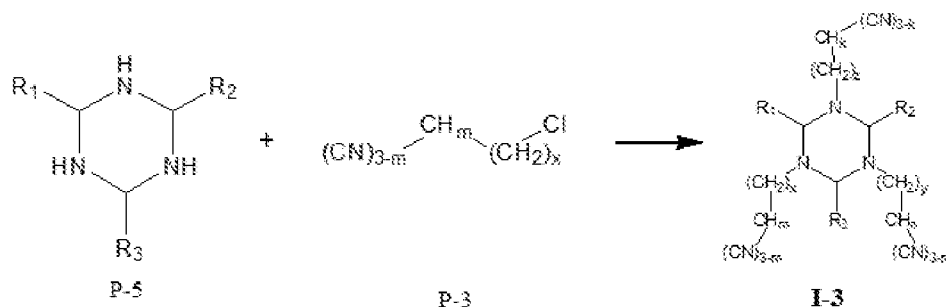


具体制备工艺为:

将无水碳酸钠、原料 P-4 与原料 P-3 在无水乙醇中混合, 反应搅拌 2~5h。热乙醇反复多次冲洗得到粗产物, 重结晶得到式 I-2 所示化合物。

(三) 通式 I-3 化合物的制备:

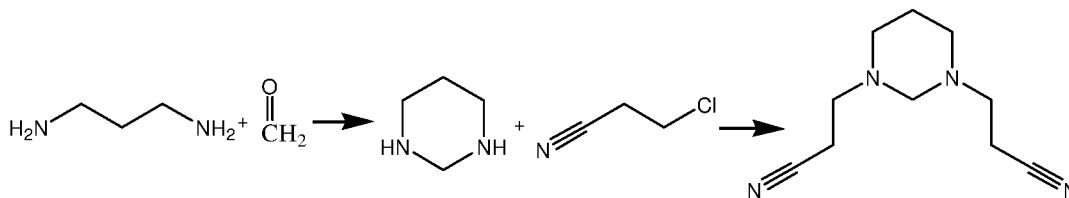
其反应方程式为:



具体制备工艺为:

将无水碳酸钠、原料 P-5 与原料 P-3 在无水乙醇中混合, 反应搅拌 2~5h。热乙醇反复多次冲洗得到粗产物, 重结晶得到式 I-3 所示化合物。

合成例 1:



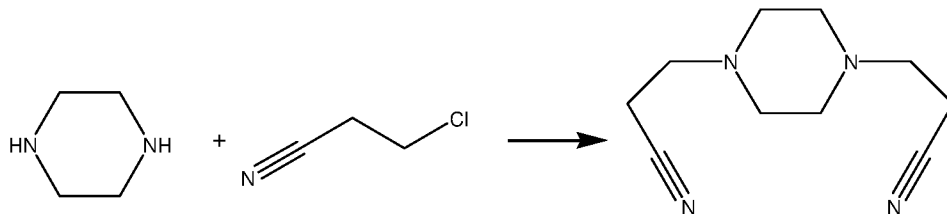
1、在 0.5h 内向 1, 3-丙二胺中滴加 37% 甲醛水溶液并快速搅拌, 滴

加完毕快速搅拌 20h，80℃油浴回流搅拌 4h，得到无色发烟粘稠状液体中间产物六氢嘧啶；

2、继续加入 K_2CO_3 、KI、无水乙腈；快速搅拌成固液混合相，60℃下 0.5h 内加入 β -氯丙腈，继续搅拌 17h 后冷却至室温，分离提纯得到式 A2 化合物。

核磁共振碳谱如图 1 所示。

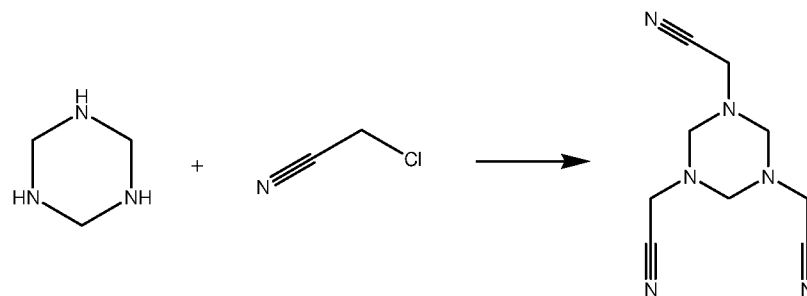
合成例 2:



将无水碳酸钠、哌嗪与 β -氯丙腈在无水乙醇中混合，反应搅拌 4h。热乙醇反复多次冲洗得到粗产物，重结晶得到式 A8 化合物。

核磁共振碳谱如图 2 所示。

合成例 3:



将无水碳酸钠、1,3,5-均三嗪与氯乙腈在无水乙醇中混合，反应搅拌 4h。热乙醇反复多次冲洗得到粗产物，重结晶得到式 A13 化合物。

核磁共振碳谱如图 3 所示。

下面说明根据本申请实施例第二方面的电池。

根据本申请实施例的电池，包括正极极片、负极极片、置于正极极片和负极极片之间的隔离膜以及电解液。需要说明的是，本申请实施例的电池可为锂离子电池、钠离子电池或镁离子电池。

当电池为锂离子电池时，正极包含能脱出、嵌入锂离子的正极活性材料，负极包含能嵌入、脱出锂离子的负极活性材料。

具体的，当电池为锂离子电池时，正极活性材料可选自锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、这些锂过渡金属氧化物添加其他过渡金属或非过渡金属得到的化合物，上述物质的一种或几种的混合物。具体可以采用层状含锂氧化物、尖晶石型含锂氧化物、橄榄石型含锂磷酸盐化合物等。但并不限于这些材料，可以使用可被用作锂离子电池正极活性物质的传统公知的材料。这些正极活性物质可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

具体的，当电池为锂离子电池时，负极活性材料可为软碳、硬碳、人造石墨、天然石墨、硅、硅氧化合物、硅碳复合物、钛酸锂，能与锂形成合金的金属等。具体可以采用碳基负极、硅基负极、锡基负极等。但并不限于这些材料，可以使用可被用作锂离子电池负极活性物质的传统公知的材料。这些负极活性物质可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

当电池为钠离子电池时，正极包含能脱出、嵌入钠离子的正极活性材料，负极包含能嵌入、脱出钠离子的负极活性材料。例如，正极活性材料可以选自钠铁复合氧化物 (NaFeO_2)、钠钴复合氧化物 (NaCoO_2)、钠铬复合氧化物 (NaCrO_2)、钠锰复合氧化物 (NaMnO_2)、钠镍复合氧化物 (NaNiO_2)、钠镍钛复合氧化物 ($\text{NaNi}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_2$)、钠镍锰复合氧化物 ($\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$)、钠铁锰复合氧化物 ($\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$)、钠镍钴锰复合氧化物 ($\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)、钠铁磷酸化合物 (NaFePO_4)、钠锰磷酸化合物 (NaMnPO_4)、钠钴磷酸化合物 (NaCoPO_4) 等。但并不限于这些材料，可以使用可被用作钠离子电池正极活性物质的传统公知的材料。这些正极活性物质可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

负极活性材料可以选自硬碳、天然石墨、人造石墨、软碳、炭黑、乙炔黑、碳纳米管、石墨烯、碳纳米纤维等碳材料。此外，作为其他负极活性物质，还可以列举出例如 Si、Ge、Pb、In、Zn、H、Ca、Sr、Ba、Ru、Rh 等与钠发生合金化的元素的单质、含这些元素的氧化物以及碳化物等。

但并不限于这些材料，可以使用可被用作钠离子电池负极活性物质的传统公知的材料。这些负极活性物质可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

当电池为镁离子电池时，正极包含能脱出、嵌入镁离子的正极活性材料，负极包含能嵌入、脱出镁离子的负极活性材料。例如，正极活性材料可以选自 V_2O_5 、 MoO_3 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 等，负极活性材料可以选自金属镁、镁合金、石墨等。但并不限于这些材料，可以使用可被用作镁离子电池正负极活性物质的传统公知的材料。这些正负极活性物质可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

在上述电池中，隔膜的具体种类并不受到具体的限制，可以是现有电池中使用的任何隔膜材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯以及它们的多层复合膜，但不仅限于这些。

电解液为上述第一方面所述的电解液。

在上述中，正极片还包括粘结剂和导电剂，将包含有正极活性材料、粘结剂和导电剂的正极浆料涂覆在正极集流体上，待正极浆料干燥后获得正极片。同样的，将包含有负极活性材料、粘结剂和导电剂的负极浆料涂覆在负极集流体上，待负极浆料干燥后获得负极片。

进一步地，本申请实施例的电池充电截止电压不小于 4.2V，即在 4.2V~4.9V 范围内工作，进一步优选的，在 4.3V~4.8V 范围内工作。在高电压状态下，正极材料表面过渡金属的价态越高，与添加剂中腈类基团的库仑相互作用便越强，也即添加剂能够最大程度地发挥相应的保护作用。

实施例

在本申请实施例的下述具体实施例中，仅示出锂离子电池的实施例，但本申请实施例不限于此。下面结合锂离子电池的实施例，进一步阐述本申请。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而不用于限制本申请的范围。在下述实施例、对比例中，所使用到的试剂、材料以及仪器如没有特殊的说明，均可商购获得。

电解液的制备: 采用碳酸乙烯酯 (简称为 EC)、碳酸甲乙酯 (简称为 EMC) 和碳酸二乙酯 (简称为 DEC) 的混合液为溶剂, 其中, EC、EMC 和 DEC 的重量比为 1:1:1。锂盐为 LiPF_6 , LiPF_6 的总含量为电解液的总重量的 12.5%。如表 1 所示的电解液组成加入添加剂, 其中添加剂的比例为占电解液的总重量的比例。

正极极片的制备: 将正极活性材料 LiCoO_2 、粘结剂 PVDF、导电剂乙炔黑按照质量比 98:1:1 混合, 加入 N-甲基吡咯烷酮, 在真空搅拌机作用下搅拌至稳定均一, 获得正极浆料; 将正极浆料均匀涂覆于铝箔上; 将铝箔在室温晾干后转移至 120°C 的鼓风烘箱中干燥 1h, 然后经过冷压、分切得到正极片。

负极极片的制备: 将负极活性材料石墨、导电剂乙炔黑、增稠剂羧甲基纤维素钠 (CMC) 溶液、粘结剂丁苯橡胶乳液按照质量比 97:1:1:1 混合, 加入去离子水, 在真空搅拌机作用下搅拌至稳定均一, 获得负极浆料; 将负极浆料均匀涂覆于铜箔上; 将铜箔在室温晾干后转移至 120°C 的鼓风烘箱中干燥 1h, 然后经过冷压、分切得到负极片。

电池的制备: 将正极极片、负极极片以及 PP/PE/PP 隔离膜进行卷绕得到电芯, 将电芯放入包装壳后, 注入电解液, 再依次封口, 经静置、热冷压、化成、排气、测试容量等工序, 获得锂离子电池。

在表 1 中, 多腈基六元氮杂环化合物的含量为基于电解液的总重量计算得到的重量百分数。

表 1: 电池 1~18 电解液中的组分及添加比例

编号	溶剂	多腈基六元氮杂环化合物	
		种类	浓度
电池 1	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	0.001%
电池 2	EC: EMC: DEC=1:1:1	A2	0.1%
电池 3	EC: EMC: DEC=1:1:1	A3	0.5%
电池 4	EC: EMC: DEC=1:1:1	A5	1.0%
电池 5	EC: EMC: DEC=1:1:1	A7	1.5%
电池 6	EC: EMC: DEC=1:1:1	A8	2.0%
电池 7	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%
电池 8	EC: EMC: DEC=1:1:1	A9	2.5%
电池 9	EC: EMC: DEC=1:1:1	A10	3.0%

电池 10	EC: EMC: DEC=1:1:1	A13	3.5%
电池 11	EC: EMC: DEC=1:1:1	A14	4.5%
电池 12	EC: EMC: DEC=1:1:1	A15	6%
电池 13	EC: EMC: DEC=1:1:1	A18	8%
电池 14	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	9%
电池 15	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	10.0%
电池 16	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	11.0%
电池 17	EC: EMC: DEC=1:1:1	—	—
电池 18	EC: EMC: DEC=1:1:1	己二腈	2.0%

将电池 1 至电池 18 进行如下的测试：

(1) 锂离子电池在高电压情况下的循环性能测试

在 25℃ 下，将锂离子次电池先以 1C 恒流充电至电压为 4.35V，进一步以 4.35V 恒压充电至电流为 0.05C，然后以 1C 恒流放电至电压为 3.0V，此为一个充放电循环过程，此次的放电容量为首次循环的放电容量。将锂离子电池按照上述方法进行 200 次循环充电/放电测试，检测得到第 200 次循环的放电容量。

锂离子电池循环 200 次后的容量保持率 (%) = (锂离子电池循环 200 次的放电容量/锂离子电池首次循环的放电容量) × 100%。

(2) 锂离子电池在高温、高电压情况下的循环性能测试

在 45℃ 下，将锂离子电池先以 1C 恒流充电至电压为 4.35V，进一步以 4.35V 恒压充电至电流为 0.05C，然后以 1C 恒流放电至电压为 3.0V，此为一个充放电循环过程，此次的放电容量为首次循环的放电容量。将锂离子电池按照上述方法进行 200 次循环充电/放电测试，检测得到第 200 次循环的放电容量。

锂离子电池循环 200 次后的容量保持率 (%) = (锂离子电池循环 200 次的放电容量/锂离子电池首次循环的放电容量) × 100%。

(3) 锂离子电池在高温情况下的存储性能测试

在 85℃ 下，将锂离子电池以 0.5C 恒流充电至电压为 4.35V，然后以 4.35V 恒压充电至电流为 0.05C，此时测试锂离子电池的厚度并记为 h0；之后将锂离子电池放入 85℃ 的恒温箱，储存 24h 后取出，测试此时锂离子

电池的厚度并记为 h_1 。

锂离子电池存储 24h 后的厚度膨胀率 (%) = $[(h_1-h_0)/h_0] \times 100\%$ 。

表 2：循环容量保持率、厚度膨胀率实验结果

编号	25°C/4.35V/200 圈容量保持率	45°C/4.35V/200 圈容量保持率	85°C 24 小时膨胀率
电池 1	88%	86%	39%
电池 2	91%	88%	30%
电池 3	94%	91%	16%
电池 4	96%	93%	10%
电池 5	97%	95%	7%
电池 6	97%	94%	4%
电池 7	99%	97%	3%
电池 8	99%	96%	5%
电池 9	97%	96%	3%
电池 10	98%	97%	3%
电池 11	96%	95%	4%
电池 12	93%	92%	1%
电池 13	90%	88%	3%
电池 14	92%	90%	2%
电池 15	90%	86%	2%
电池 16	87%	83%	2%
电池 17	83%	75%	67%
电池 18	95%	91%	12%

上表采用锂离子电池循环容量保持率评价其高电压、高温循环性能，采用锂离子电池的厚度膨胀率评价其高温存储性能。

从电池1-16和电池17的对比中可以看出：在锂离子电池的电解液中加入多胺基六元氮杂环化合物可有效提高锂离子电池的高电压、高温循环性能。多胺基六元氮杂环化合物加入锂离子电池的电解液中，能够明显改善锂离子电池的高温、高电压循环性能以及高温存储性能，其机理主要为：每个多胺基六元氮杂环分子同时具备两个或多个胺类基团，这些胺类基团中氮原子含有的孤对电子可与正极材料表面过渡金属的3d空轨道强有力

地络合，在降低正极表面活性的同时（尤其是在高SOC下）隔绝了电解液与正极表面的直接接触，使得表面副反应大为减少，副反应中消耗的锂离子也就相应减少，也就是可逆锂离子的消耗速度大大减慢，最终显现出来的实际效果即是循环容量保持率大幅提升。另外，部分表面副反应可产生气体，表面副反应的减少意味着产气量的减少，显现出来的实际效果即高温下电池厚度膨胀效应明显减轻。

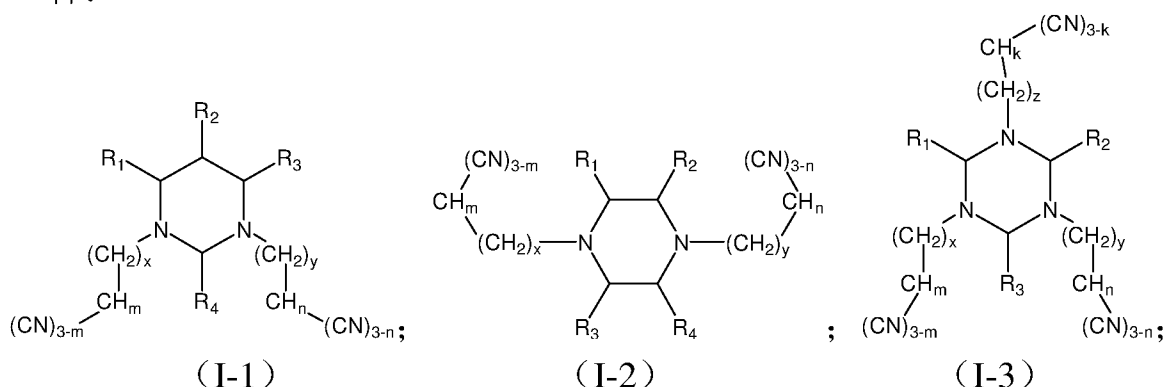
从电池1~16和电池17可以看出：在锂离子电池电解液中加入0.001%的多腈基六元氮杂环化合物后，高温存储性能较电池17有一定提高；当锂离子电池电解液中多腈基六元氮杂环化合物的质量百分含量增加到2%时，可有效地提高锂离子电池的高温、高电压循环性能以及存储性能；当锂离子电池电解液中多腈基六元氮杂环类化合物的质量百分含量为10%时，可形成较厚的络合物层，从而大大抑制了正极材料表面副反应的发生，使厚度膨胀率进一步降低，对高温存储性能的改善非常明显；当锂离子电池电解液中多腈基六元氮杂环类化合物的含量进一步增加到质量百分含量为11%时，由于加入量较多，一方面在正极材料表面形成的络合物层过于厚和致密，影响锂离子的扩散迁移，另一方面还导致了电解液整体黏度提升、离子电导率下降，使锂离子电池的高温、高电压循环性能具有下降的趋势。

与电池18中采用的线性的己二腈比较，由于环状结构的调节，多腈基六元氮杂环类分子中，腈类基团与腈类基团间的距离更加贴近于层状正极材料表面过渡金属与过渡金属间的距离，使得其分子中的所有腈类基团能够最大限度地发挥络合作用，使得钝化表面的效率大大增加，因此对表面过渡金属的覆盖作用远强于己二腈，故对循环和存储性能的改善效果更加出众。

根据上述说明书的揭示和教导，本申请所属领域的技术人员还可以对上述实施方式适当的变更和修改。因此，本申请并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式，对本申请的一些修改和变更也应当落入本申请的权利要求的保护范围内。此外，尽管本说明书中使用了一些特定的术语，但这些术语只是为了方便说明，并不对本申请构成任何限制。

权利要求书

1、一种电解液，其特征在于，所述电解液中含有添加剂，所述添加剂选自如式 I-1、式 I-2 或式 I-3 所示的多腈基六元氮杂环化合物中的至少一种：



其中，R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 各自独立的选自氢、卤素、取代或未取代的 C₁~C₁₂ 烷基、取代或未取代的 C₁~C₁₂ 烷氧基、取代或未取代的 C₁~C₁₂ 胺基、取代或未取代的 C₂~C₁₂ 烯基、取代或未取代的 C₂~C₁₂ 炔基、取代或未取代的 C₆~C₂₆ 芳基、取代或未取代的 C₄~C₁₂ 杂环基；

取代基选自卤素、腈基、C₁~C₆ 烷基、C₂~C₆ 烯基、C₁~C₆ 烷氧基中的至少一种；

x、y、z 各自独立的选自 0~8 的整数；

m、n、k 各自独立的选自 0~2 的整数。

2、根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，

R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 各自独立地选自氢、卤素、取代或未取代的 C₁~C₃ 直链或支链烷基、取代或未取代的 C₅~C₇ 环烷基、取代或未取代的 C₁~C₃ 烷氧基、取代或未取代的 C₁~C₃ 胺基、取代或未取代的 C₂~C₃ 烯基、取代或未取代的 C₂~C₃ 炔基、取代或未取代的 C₆~C₈ 芳基、取代或未取代的 C₄~C₇ 杂环基；

其中，取代基选自卤素。

3、根据权利要求 1 或 2 中任一项所述的电解液，其特征在于，m、n、k 各自独立的选自 1 或 2。

4、根据权利要求 1 或 2 中任一项所述的电解液，其特征在于，

在式 I-1 中, R_1 和 R_3 为相同的基团; 优选地, R_1 、 R_3 和 R_4 为相同的基团;

在式 I-2 中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少有两个为相同的基团; 优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少有三个为相同的基团;

在式 I-3 中, R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有两个为相同的基团。

5、根据权利要求 4 所述的电解液, 其特征在于,

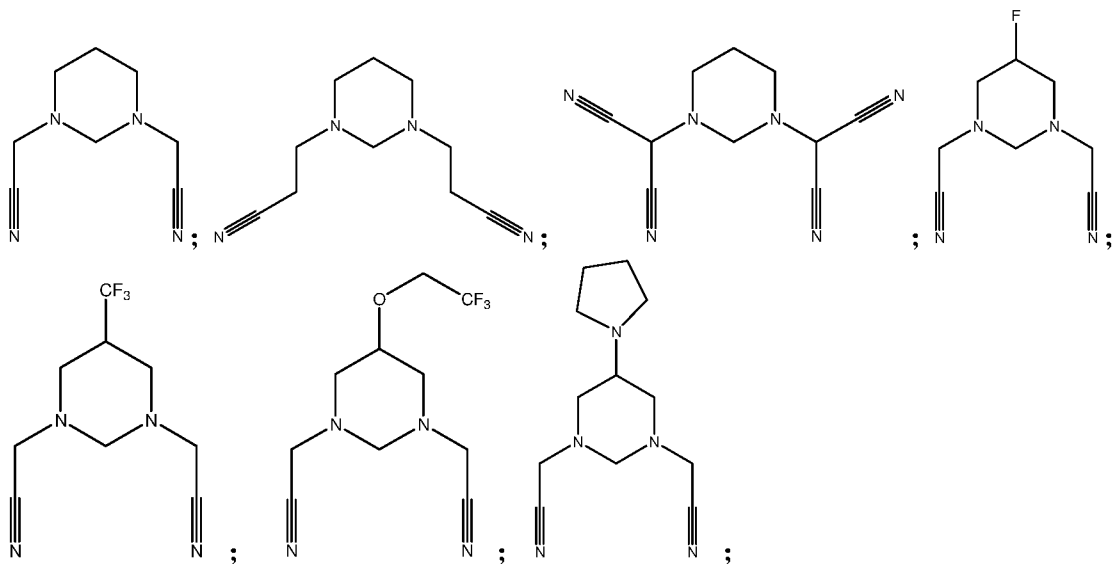
在式 I-1 中, R_1 和 R_3 为氢; 优选地, R_1 、 R_3 和 R_4 均为氢;

在式 I-2 中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少有两个为氢; 优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中至少有三个为氢;

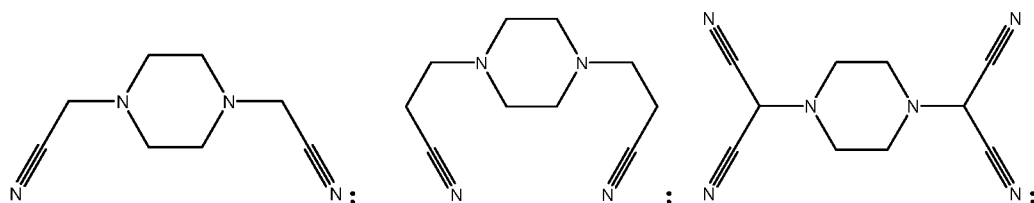
在式 I-3 中, R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有两个为氢。

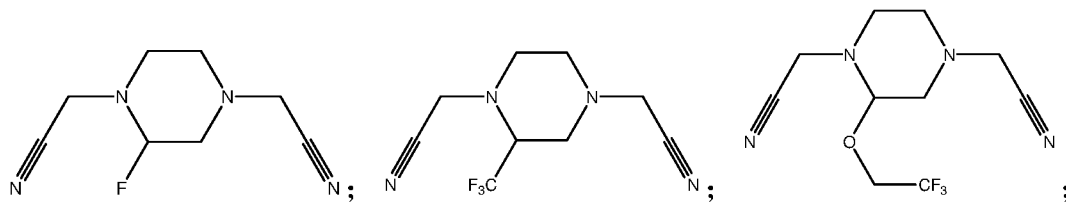
6、根据权利要求 1 所述的电解液, 其特征在于, 所述多腈基六元氮杂环化合物在所述电解液中的质量百分含量为 0.001%~10%, 优选为 0.1%~3.5%。

7、根据权利要求 1 所述的电解液, 其特征在于, 所述式 I-1 所示的多腈基六元氮杂环化合物选自如下化合物中的至少一种:

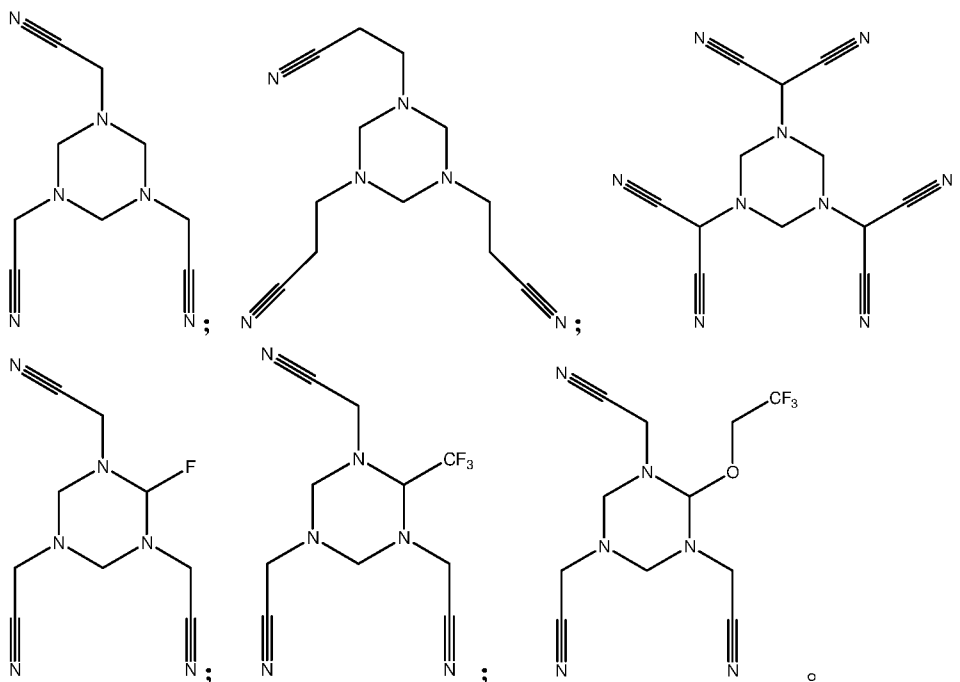


所述式 I-2 所示的多腈基六元氮杂环化合物选自如下化合物中的至少一种:





所述式 I-3 所示的多腈基六元氮杂环化合物选自如下化合物中的至少一种：



8、根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述电解液还含有添加剂 A，所述添加剂 A 选自含有不饱和键的环状碳酸酯化合物、卤素取代的环状碳酸酯化合物、硫酸酯化合物、亚硫酸酯化合物、磺酸内酯化合物、二磺酸化合物、腈化合物、芳香化合物、异氰酸酯化合物、磷腈化合物、环状酸酐化合物、亚磷酸酯化合物、磷酸酯化合物、硼酸酯化合物、羧酸酯化合物中的至少一种。

9、根据权利要求 8 所述的电解液，其特征在于，所述添加剂 A 在所述电解液中的质量百分含量为 0.01%~30%。

10、一种电池，包括正极极片、负极极片、置于所述正极极片和所述负极极片之间的隔离膜以及电解液，其特征在于，所述电解液为权利要求 1~9 任一权利要求所述的电解液。

11、根据权利要求 10 所述的电池，其特征在于，所述电池为锂离子电池、钠离子电池或镁离子电池。

12、根据权利要求 10 所述的电池，其特征在于，当所述电池为锂离子电池时，所述电池的充电截止电压不小于 4.2V。

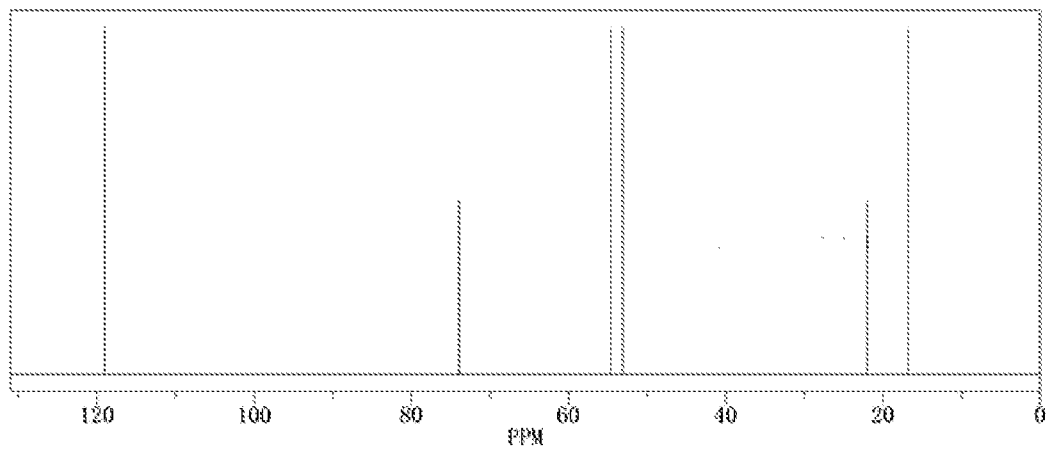


图 1

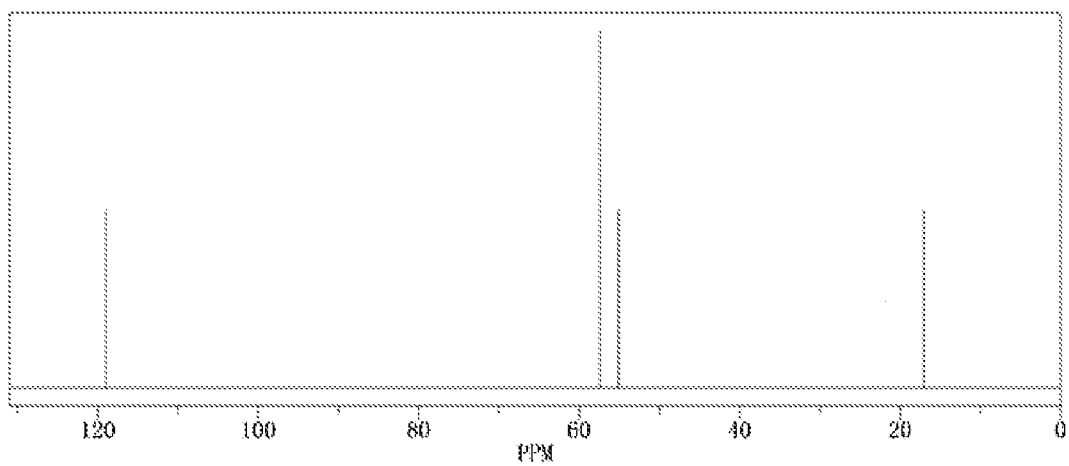


图 2

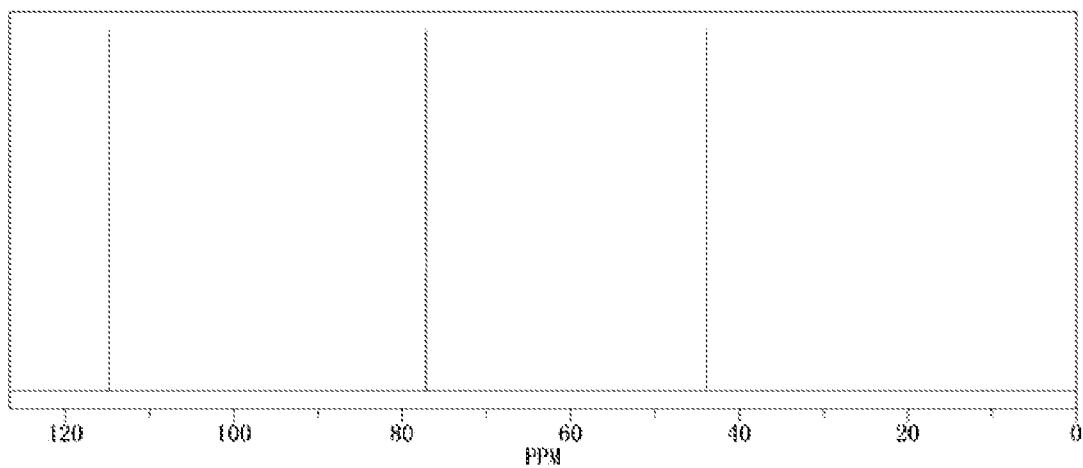


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/093311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567 (2010.01) i; H01M 10/42 (2006.01) i; H01M 10/0525 (2010.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT; CNABS; DWPI: 电解液, 多腈, 二腈, 氰基, 杂环, electrolyte, polynitrile, cyanide, heterocycle

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105489935 A (DONGGUAN AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED), 13 April 2016 (13.04.2016), description, paragraphs [0009]-[0042]	1-12
A	CN 105322223 A (SK INNOVATION CO., LTD.), 10 February 2016 (10.02.2016), description, paragraphs [0010]-[0036]	1-12
A	CN 104852087 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED), 19 August 2015 (19.08.2015), description, paragraphs [0005]-[0040]	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">27 February 2018</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">15 March 2018</p>
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>State Intellectual Property Office of the P. R. China</p> <p>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao</p> <p>Haidian District, Beijing 100088, China</p> <p>Facsimile No. (86-10) 62019451</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">WANG, Zhiyu</p> <p>Telephone No. (86-10) 62411540</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/093311

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105489935 A	13 April 2016	None	
CN 105322223 A	10 February 2016	KR 20150138813 A	10 December 2015
		US 2015349381 A1	03 December 2015
CN 104852087 A	19 August 2015	CN 104852087 B	01 March 2017

A. 主题的分类 H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/42(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNTXT;CNABS;DWPI: 电解液, 多腈, 二腈, 氰基, 杂环, electrolyte, polynitrile, cyanide, heterocycle		
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
A	CN 105489935 A (东莞新能源科技有限公司) 2016年 4月 13日 (2016 - 04 - 13) 说明书第[0009]-[0042]段	1-12
A	CN 105322223 A (SK新技术株式会社) 2016年 2月 10日 (2016 - 02 - 10) 说明书第[0010]-[0036]段	1-12
A	CN 104852087 A (宁德时代新能源科技有限公司) 2015年 8月 19日 (2015 - 08 - 19) 说明书第[0005]-[0040]段	1-12
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期	
2018年 2月 27日	2018年 3月 15日	
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员	
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	王志宇 电话号码 (86-10)62411540	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/093311

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	105489935	A	2016年 4月 13日	无			
CN	105322223	A	2016年 2月 10日	KR	20150138813	A	2015年 12月 10日
				US	2015349381	A1	2015年 12月 3日
CN	104852087	A	2015年 8月 19日	CN	104852087	B	2017年 3月 1日