



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111480257 B

(45) 授权公告日 2025.05.02

(21) 申请号 201880079934.5

(72) 发明人 M·A·门德斯阿吉德洛

(22) 申请日 2018.12.11

J·D·赫克尔

(65) 同一申请的已公布的文献号

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

申请公布号 CN 111480257 A

11247

(43) 申请公布日 2020.07.31

专利代理人 张双双 刘金辉

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

17206915.5 2017.12.13 EP

H01M 10/0567 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01G 11/64 (2006.01)

2020.06.11

H01M 10/0569 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/EP2018/084385 2018.12.11

CN 101184691 A, 2008.05.21

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 101292389 A, 2008.10.22

W02019/115541 EN 2019.06.20

审查员 程恒

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

权利要求书4页 说明书26页

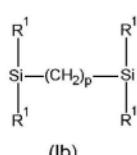
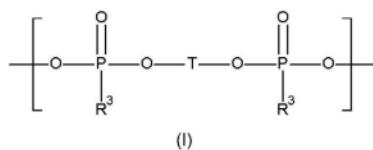
地址 德国莱茵河畔路德维希港

(54) 发明名称

包含低聚甲硅烷基膦酸酯的电解质组合物

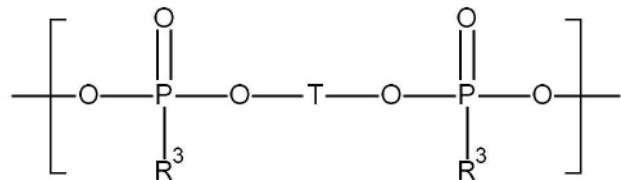
(57) 摘要

本发明涉及一种电解质组合物，其含有(i)至少一种非质子有机溶剂；(ii)至少一种导电盐；(iii)至少一种含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯，其中T选自(Ia)和(Ib)；和(iv)任选地一种或多种添加剂。



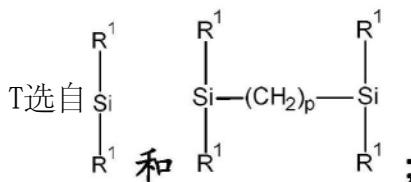
1. 一种电解质组合物，含有

- (i) 至少一种非质子有机溶剂；
- (ii) 至少一种导电盐；
- (iii) 至少一种含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯：



(I)

其中



p 为1、2、3、4、5或6以及 $(\text{CH}_2)_p$ 的一个或多个 CH_2 基团可被 O 替换且 $(\text{CH}_2)_p$ 的一个或多个 H 可被 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基替换；

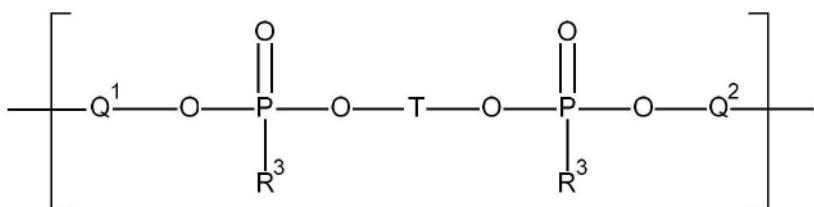
R^1 在每次出现时独立地选自 H 、 F 、 Cl 、 R^4 、 OR^4 、 $\text{OSi}(\text{R}^5)_3$ 、 $\text{OSi}(\text{OR}^4)_3$ 和 $\text{OP(O)(OR}^4\text{)}\text{R}^5$ ；

R^4 在每次出现时独立地选自 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_7$ （杂）环烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 链烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 炔基、 $\text{C}_5\text{-C}_7$ （杂）芳基和 $\text{C}_6\text{-C}_{13}$ （杂）芳烷基，其可被一个或多个选自 CN 和 F 的取代基取代并且其中一个或多个未直接与 Si 原子或 O 原子键合的烷基、链烯基和炔基的 CH_2 基团可被 O 替换；

R^3 和 R^5 在每次出现时独立地选自 H 、 F 、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_7$ （杂）环烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 链烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 炔基、 $\text{C}_5\text{-C}_7$ （杂）芳基和 $\text{C}_6\text{-C}_{13}$ （杂）芳烷基，其可被一个或多个选自 CN 和 F 的取代基取代并且其中一个或多个未直接与 P 原子键合的烷基、链烯基和炔基的 CH_2 基团可被 O 替换；和

- (iv) 任选地一种或多种添加剂。

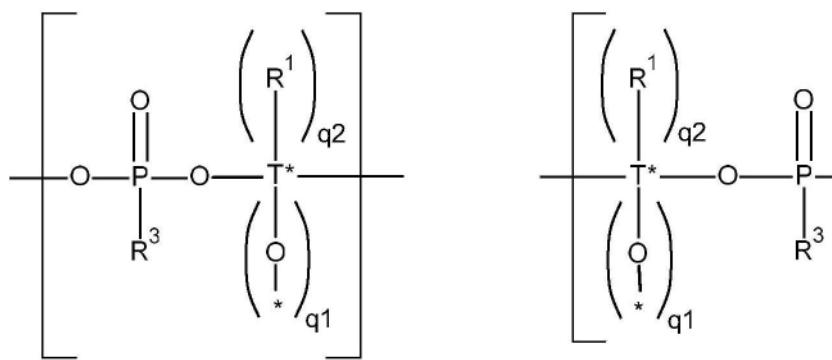
2. 根据权利要求1的电解质组合物，其中所述甲硅烷基膦酸酯含有式(II)结构：



(II)

其中

Q^1 为化学键或含有一个或多个式(II.1)单体单元的单体或低聚基团，且 Q^2 为化学键或含有一个或多个式(II.2)单体单元的单体或低聚基团：



(II.1)

(II2)

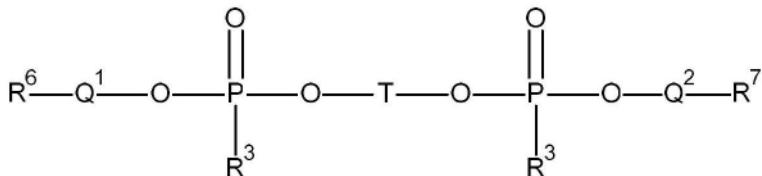
其中

T*在每次出现时独立地为Si或 $\text{Si}-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}$, 其中p为0-6的整数, $(\text{CH}_2)_p$ 的一个或多个 CH_2 基团可被0替换且 $(\text{CH}_2)_p$ 的一个或多个H可被 C_1-C_4 烷基替换, 和

在T*为Si的情况下, q^1 为0-2的整数, q^2 为0-2的整数, 并且 $q^1+q^2=2$; 在T*为 $\text{Si}-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}$ 的情况下, q^1 为0-4的整数, q^2 为0-4的整数, 并且 $q^1+q^2=4$; 和

$-*$ 为通过支化的甲硅烷基膦酸酯骨架的延续。

3. 根据权利要求2的电解质组合物, 其中所述甲硅烷基膦酸酯具有式(III):



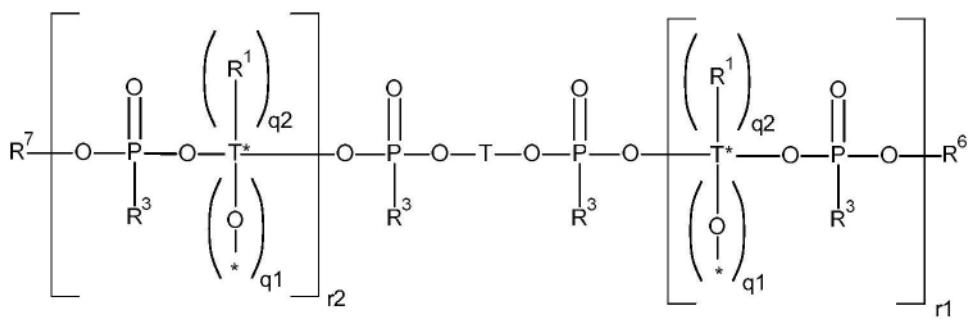
(III)

其中

R^6 和 R^7 独立地选自 R^8 、 $\text{Si}(\text{OR}^8)_3$ 和 $\text{Si}(\text{R}^9)_3$;

R^8 在每次出现时独立地选自 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_7 (杂) 环烷基、 C_2-C_{10} 链烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_5-C_7 (杂) 芳基和 C_6-C_{13} (杂) 芳烷基, 其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与O原子或Si原子键合的烷基、链烯基和炔基的 CH_2 基团可被0替换; 和 R^9 在每次出现时独立地选自H、F、Cl、 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_7 (杂) 环烷基、 C_2-C_{10} 链烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_5-C_7 (杂) 芳基和 C_6-C_{13} (杂) 芳烷基, 其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与O原子键合的烷基、链烯基和炔基的 CH_2 基团可被0替换。

4. 根据权利要求2或3中任一项所述的电解质组合物, 其中所述甲硅烷基膦酸酯具有式(IV):



(IV)

其中

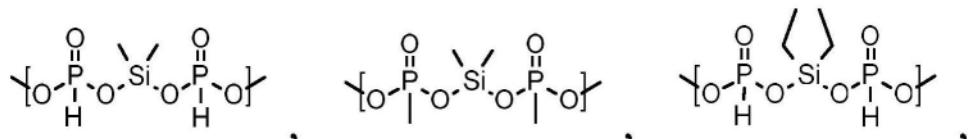
r^1 和 r^2 独立地为0-300的整数。

5. 根据权利要求3或4中任一项的电解质组合物, 其中 R^6 和 R^7 独立地选自 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ 烷基、 $\text{Si}(\text{OC}_1\text{-}\text{C}_{10}\text{烷基})_3$ 和 $\text{Si}(\text{R}^9)_3$, 其中 R^9 在每次出现时独立地选自H、F、Cl和 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ 烷基。

6. 根据权利要求1-5中任一项的电解质组合物, 其中 R^1 在每次出现时独立地选自H、F、Cl、 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ 烷基和 $\text{OC}_1\text{-}\text{C}_{10}\text{烷基}$, 其中烷基可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与Si原子或O原子键合的烷基的 CH_2 基团可被O替换。

7. 根据权利要求1-6中任一项的电解质组合物, 其中 R^3 在每次出现时独立地选自H和 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ 烷基, 其可被一个或多个F和/或CN取代并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基的 CH_2 基团可被O替换。

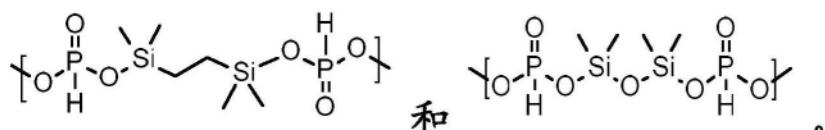
8. 根据权利要求1-7中任一项的电解质组合物, 其中式(I)结构选自:



(I.1)

(I.2)

(I.3)



(I.4)

(I.5)

9. 根据权利要求1-8中任一项的电解质组合物, 其中所述非质子有机溶剂(i)选自氟化和非氟化的环状和无环有机碳酸酯、氟化和非氟化的醚和聚醚、氟化和非氟化的环状醚、氟化和非氟化的环状和无环缩醛和缩酮、氟化和非氟化的原羧酸酯、氟化和非氟化的羧酸的环状和无环酯和二酯、氟化和非氟化的环状和无环砜、氟化和非氟化的环状和无环腈和二腈、氟化和非氟化的环状和无环磷酸酯及其混合物。

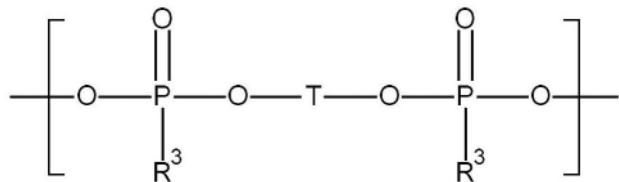
10. 根据权利要求1-9中任一项的电解质组合物, 其中所述至少一种非质子有机溶剂(i)包括至少一种选自氟化和非氟化醚和聚醚、氟化和非氟化环状和无环有机碳酸酯及其混合物的溶剂。

11. 根据权利要求1-10中任一项的电解质组合物, 其中所述至少一种导电盐(ii)选自

锂盐。

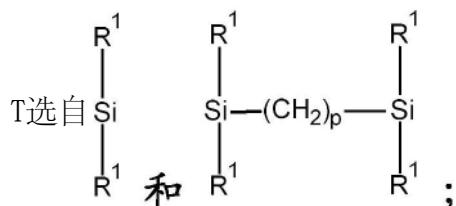
12. 根据权利要求1-11中任一项的电解质组合物，所述电解质组合物含有基于所述电解质组合物的总重量为0.01-10重量%的甲硅烷基膦酸酯。

13. 含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯在用于电化学电池的电解质组合物中的用途：



(I)

其中



p为0-6的整数以及(CH₂)_p的一个或多个CH₂基团可被O替换且(CH₂)_p的一个或多个H可被C₁-C₄烷基替换；

R¹在每次出现时独立地选自H、F、Cl、R⁴、OR⁴、OSi(R⁵)₃、OSi(OR⁴)₃和OP(O)(OR⁴)R⁵；

R⁴在每次出现时独立地选自C₁-C₁₀烷基、C₃-C₇(杂)环烷基、C₂-C₁₀链烯基、C₂-C₁₀炔基、C₅-C₇(杂)芳基和C₆-C₁₃(杂)芳烷基，其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与Si原子或O原子键合的烷基、链烯基和炔基的CH₂基团可被O替换；

R³和R⁵在每次出现时独立地选自H、F、C₁-C₁₀烷基、C₃-C₇(杂)环烷基、C₂-C₁₀链烯基、C₂-C₁₀炔基、C₅-C₇(杂)芳基和C₆-C₁₃(杂)芳烷基，其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基、链烯基和炔基的CH₂基团可被O替换。

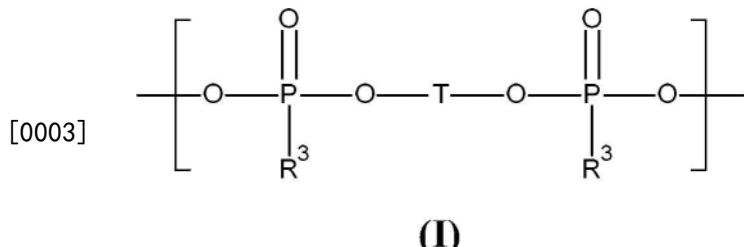
14. 一种电化学电池，包含根据权利要求1-12中任一项的电解质组合物。

15. 根据权利要求14的电化学电池，其中所述电化学电池为锂电池组、双层电容器或锂离子电容器。

包含低聚甲硅烷基膦酸酯的电解质组合物

[0001] 描述

[0002] 本发明涉及一种包含含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯(silyl ester phosphonate)的电解质组合物、含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯在用于电化学电池的电解质组合物中的用途以及包含所述电解质组合物的电化学电池：



[0004] 其中R³和T如下文所定义。

[0005] 储存电能是一个人们的兴趣仍在增长的课题。有效储存电能允许在有利的时候产生电能并在需要的时候使用电能。二次电化学电池由于其化学能到电能的可逆转换且反之亦然(可再充电性)而非常适合该目的。二次锂电池组对于能量储存而言特别令人感兴趣,因为与其他电池组体系相比它们由于锂离子的原子量小而提供高能量密度和比能并且可以得到高电池电压(通常为3-5V)。由于这一原因,这些体系被广泛用作许多便携式电子产品如手机、笔记本电脑、微型照相机等的电源。

[0006] 在二次锂电池组如锂离子电池组中,将有机碳酸酯、醚类、酯类和离子液体用作足以溶剂化导电盐的极性溶剂。大多数现有技术锂离子电池组通常不包含单一溶剂,而是包含不同有机非质子溶剂的溶剂混合物。

[0007] 除了溶剂和导电盐之外,电解质组合物通常含有其他添加剂以改进该电解质组合物和包含该电解质组合物的电化学电池的某些性能。常见添加剂例如为阻燃剂、过充电保护添加剂和在第一充电/放电循环过程中在电极表面上反应并由此在该电极上成膜的成膜添加剂。已知用于电解质组合物的不同含Si和/或P的添加剂。

[0008] US 8,734,668 B2描述了包含可以额外含有杂原子如B、Al、P、S、F、Cl、Br和I的含硅化合物的电解质组合物。

[0009] EP 2 573 854 A1公开了用于锂离子电池组中的电解质组合物,其包含含有甲硅烷基酯基的膦酸衍生物以抑制在高温环境中电池组电阻的增加和电池组性能的变差。

[0010] US 2013/0164604 A1涉及亚磷酸酯、膦酸酯和双膦酸酯在用于锂离子电池组的电解质组合物中作为添加剂的用途。

[0011] 为了提高锂电池组的性能,使用新型阴极活性材料。这些阴极活性材料具有更高的比能和/或更高的工作电压。该类阴极活性材料的实例为高能NCM(Ni、Co和Mn的锂代混合氧化物,所谓的HE-NCM)、具有含有额外过渡金属的层状结构的高电压锰尖晶石和锂镍钴铝氧化物(也称为NCA)。对于这些阴极活性材料中的一些而言在充电过程中必须使用高截止电压以得到所需的高比能。这些阴极活性材料对所用电解质组合物施加了新的要求,例如就对高电压的稳定性、O₂释放、导致金属溶解的过渡金属阳离子溶剂化、储存时的气体放出等而言。

[0012] 仍然需要改善电化学电池的性能,尤其是包含上述阴极材料的电化学电池的性能,例如就高容量保持、良好的长期性能、高安全性、降低的气体放出和降低的阻抗积累而言。

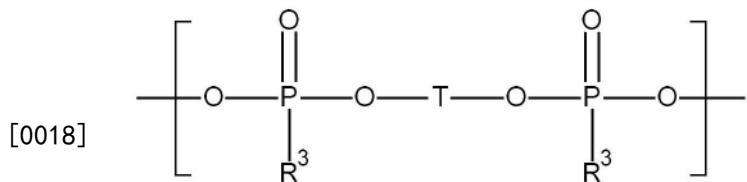
[0013] 本发明的目的是要提供用于电化学电池中以改善电化学电池的性能的添加剂,例如就高容量保持、良好的长期性能、高安全性、降低的气体放出和降低的阻抗积累而言。尤其应提供添加剂以改善包含具有高比能和/或高工作电压的阴极活性材料的电化学电池的性能。本发明的另一目的是要提供用于电化学电池的电解质组合物,得到的电化学电池具有高容量保持、良好的长期性能和高安全性。尤其应提供用于具有高比能和/或高工作电压的阴极活性材料的电解质组合物。本发明的目的是还要提供显示出高容量保持、良好的长期性能、高安全性、降低的气体放出和降低的阻抗积累的电化学电池。

[0014] 因此,提供了一种电解质组合物,其含有

[0015] (i) 至少一种非质子有机溶剂;

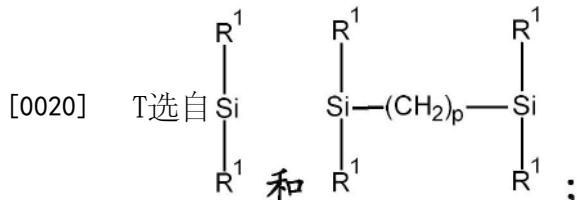
[0016] (ii) 至少一种导电盐;

[0017] (iii) 至少一种含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯:



(I)

[0019] 其中



[0021] p为0-6的整数以及(CH₂)_p的一个或多个CH₂基团可被O替换且(CH₂)_p的一个或多个H可被C₁-C₄烷基替换;

[0022] R¹在每次出现时独立地选自H、F、Cl、R⁴、OR⁴、OSi(R⁵)₃、OSi(OR⁴)₃和OP(O)(OR⁴)R⁵;

[0023] R⁴在每次出现时独立地选自C₁-C₁₀烷基、C₃-C₇(杂)环烷基、C₂-C₁₀链烯基、C₂-C₁₀炔基、C₅-C₇(杂)芳基和C₆-C₁₃(杂)芳烷基,其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与Si原子或O原子键合的烷基、链烯基和炔基的CH₂基团可被O替换;

[0024] R³和R⁵在每次出现时独立地选自H、F、C₁-C₁₀烷基、C₃-C₇(杂)环烷基、C₂-C₁₀链烯基、C₂-C₁₀炔基、C₅-C₇(杂)芳基和C₆-C₁₃(杂)芳烷基,其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基、链烯基和炔基的CH₂基团可被O替换;和

[0025] (iv)任选地一种或多种添加剂。

[0026] 额外地,提供了含有式(I)的单元的甲硅烷基膦酸酯在电化学电池中的用途,例如作为用于电化学电池的电解质组合物中的添加剂和包含所述电解质组合物的电化学电池。本发明电化学电池显示出良好的容量保持、良好的长期性能、降低的电池电阻和在升高的

温度下储存期间降低的气体产生。含有式(I)的单元的甲硅烷基膦酸酯在制备、储存和使用电化学电池期间的条件下为非挥发性的，这有助于电解质组合物的处理和储存。

[0027] 在下文详细描述本发明。

[0028] 从化学上看，电解质组合物为包含游离离子且因此导电的任何组合物。该电解质组合物用作转移参与在电化学电池中发生的电化学反应的离子的介质。在锂电池组的情况下，参与电化学反应的离子通常为锂离子。最常见的电解质组合物为离子溶液，但熔融电解质组合物和固体电解质组合物同样是可能的。因此，本发明的电解质组合物为导电介质，这主要是因为存在至少一种以溶解和/或熔融状态存在的物质，即导电率由离子物种的运动支持。在液体或凝胶电解质组合物中，导电盐通常在一种或多种非质子有机溶剂中溶剂化。

[0029] 该电解质组合物含有至少一种非质子有机溶剂(i)。该至少一种非质子有机溶剂可以选自任选氟代的非质子有机溶剂，即氟代和非氟代非质子有机溶剂。该电解质组合物可以含有氟代和非氟代非质子有机溶剂的混合物。

[0030] 该非质子有机溶剂优选选自任选氟代的环状和无环有机碳酸酯、任选氟代的无环醚和聚醚、任选氟代的环状醚、任选氟代的环状和无环缩醛和缩酮、任选氟代的原羧酸酯、任选氟代的羧酸的环状和无环酯和二酯、任选氟代的环状和无环砜、任选氟代的环状和无环腈和二腈以及任选氟代的环状和无环磷酸酯及其混合物。

[0031] 任选氟代的环状碳酸酯的实例为碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)和碳酸亚丁酯(BC)，其中一个或多个H可以被F和/或C₁-C₄烷基取代，例如碳酸4-甲基亚乙酯、碳酸一氟亚乙酯(FEC)以及顺式-和反式-碳酸二氟亚乙酯。优选的任选氟代的环状碳酸酯为碳酸亚乙酯、碳酸一氟亚乙酯和碳酸亚丙酯，尤其是碳酸亚乙酯。

[0032] 任选氟代的无环碳酸酯的实例为碳酸二C₁-C₁₀烷基酯，其中各烷基相互独立地选择且其中一个或多个H可以被F取代。优选任选氟代的碳酸二C₁-C₄烷基酯。实例例如为碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙基·甲基酯(EMC)、碳酸2,2,2-三氟乙基·甲基酯(TFEMC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸三氟甲基·甲基酯(TFMMC)和碳酸甲基·丙基酯。优选的无环碳酸酯为碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙基·甲基酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)。

[0033] 在本发明的一个实施方案中，该电解质组合物以1:10-10:1，优选3:1-1:1的重量比含有任选氟代的无环有机碳酸酯和环状有机碳酸酯的混合物。

[0034] 任选氟代的无环醚和聚醚的实例为任选氟代的二C₁-C₁₀烷基醚、任选氟代的二C₁-C₄烷基-C₂-C₆亚烷基醚、任选氟代的聚醚和式R'- (O-CF_rH_{2-r})_q-R''的氟代醚，其中R'为C₁-C₁₀烷基或C₃-C₁₀环烷基，其中烷基和/或环烷基的一个或多个H被F取代；R''为H、F、C₁-C₁₀烷基或C₃-C₁₀环烷基，其中烷基和/或环烷基的一个或多个H被F取代；r为1或2；并且q为1、2或3。

[0035] 根据本发明，任选氟代的二C₁-C₁₀烷基醚的各烷基相互独立地选择，其中烷基的一个或多个H可以被F取代。任选氟代的二C₁-C₁₀烷基醚的实例为二甲醚、乙基甲基醚、乙醚、甲基丙基醚、二异丙醚、二正丁醚、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(CF₂HCF₂CH₂OCF₂CF₂H)和1H,1H,5H-全氟戊基-1,1,2,2-四氟乙基醚(CF₂H(CF₂)₃CH₂OCF₂CF₂H)。

[0036] 任选氟代的二C₁-C₄烷基-C₂-C₆亚烷基醚的实例为1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二甘醇二甲醚(二甘醇二甲基醚)、三甘醇二甲醚(三甘醇二甲基醚)、四甘醇二甲醚(四甘醇二甲基醚)和二甘醇二乙基醚。

[0037] 合适的任选氟代的聚醚的实例为其中烷基或亚烷基的一个或多个H可以被F取代的聚亚烷基二醇, 优选聚-C₁-C₄亚烷基二醇, 尤其是聚乙二醇。聚乙二醇可以以共聚形式包含至多20mol%的一种或多种C₁-C₄亚烷基二醇。聚亚烷基二醇优选为二甲基-或二乙基封端的聚亚烷基二醇。合适聚亚烷基二醇, 尤其是合适聚乙二醇的分子量M_w可以为至少400g/mol。合适聚亚烷基二醇, 尤其是合适聚乙二醇的分子量M_w可以为至多5 000 000g/mol, 优选至多2 000 000g/mol。

[0038] 式R' - (O-CF_pH_{2-p})_q-R”的氟代醚的实例为1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚(CF₂HCF₂CH₂OCF₂CF₂H)和1H,1H,5H-全氟戊基-1,1,2,2-四氟乙基醚(CF₂H(CF₂)₃CH₂OCF₂CF₂H)。

[0039] 任选氟代的环状醚的实例为1,4-二恶烷、四氢呋喃及其衍生物如2-甲基四氢呋喃, 其中烷基的一个或多个H可以被F取代。

[0040] 任选氟代的无环缩醛的实例为1,1-二甲氧基甲烷和1,1-二乙氧基甲烷。环状缩醛的实例为1,3-二恶烷、1,3-二氧戊环及其衍生物如甲基二氧戊环, 其中一个或多个H可以被F取代。

[0041] 任选氟代的无环原羧酸酯的实例为三C₁-C₄烷氧基甲烷, 尤其是三甲氧基甲烷和三乙氧基甲烷。合适的环状原羧酸酯的实例为1,4-二甲基-3,5,8-三氧杂双环[2.2.2]辛烷和4-乙基-1-甲基-3,5,8-三氧杂双环[2.2.2]辛烷, 其中一个或多个H可以被F取代。

[0042] 任选氟代的羧酸的无环酯的实例为甲酸乙酯和甲酸甲酯、乙酸乙酯和乙酸甲酯、丙酸乙酯和丙酸甲酯以及丁酸乙酯和丁酸甲酯, 以及二羧酸的酯, 如1,3-丙二酸二甲酯, 其中一个或多个H可以被F取代。羧酸的环状酯(内酯)的实例为γ-丁内酯。

[0043] 任选氟代的环状和无环砜的实例为乙基甲基砜、二甲基砜和四氢噻吩-S,S-二氧化物(环丁砜)。

[0044] 任选氟代的环状和无环腈和二腈的实例为己二腈、乙腈、丙腈和丁腈, 其中一个或多个H可以被F取代。

[0045] 任选氟代的环状和无环磷酸酯的实例为其中烷基的一个或多个H可以被F取代的磷酸三烷基酯, 如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯和磷酸三(2,2,2-三氟乙基)酯。

[0046] 更优选非质子有机溶剂选自任选氟代的醚和聚醚、任选氟代的环状和无环有机碳酸酯、任选氟代的羧酸的环状和无环酯和二酯及其混合物。甚至更优选非质子有机溶剂选自任选氟代的醚和聚醚以及任选氟代的环状和无环有机碳酸酯及其混合物。

[0047] 根据一个实施方案, 该电解质组合物含有至少一种选自氟代醚和聚醚的溶剂, 例如化合物如上所定义的式R' - (O-CF_pH_{2-p})_q-R”的氟代醚, 如CF₂HCF₂CH₂OCF₂CF₂H或CF₂H(CF₂)₃CH₂OCF₂CF₂H。

[0048] 根据另一实施方案, 该电解质组合物含有至少一种选自氟代环状碳酸酯的溶剂, 如碳酸1-氟乙基酯。

[0049] 根据另一实施方案, 该电解质组合物含有至少一种选自氟代环状碳酸酯的溶剂, 如碳酸1-氟乙基酯, 以及至少一种选自氟代醚和聚醚的溶剂, 例如化合物如上所定义的式R' - (O-CF_rH_{2-r})_s-R”的氟代醚, 如CF₂HCF₂CH₂OCF₂CF₂H或CF₂H(CF₂)₃CH₂OCF₂CF₂H。

[0050] 根据另一实施方案, 该电解质组合物含有至少一种氟代环状碳酸酯, 例如碳酸1-

氟乙基酯,以及至少一种非氟代无环有机碳酸酯,例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸乙基·甲基酯。

[0051] 该电解质组合物含有至少一种导电盐(ii)。该电解质组合物用作转移参与在电化学电池中发生的电化学反应的离子的介质。存在于该电解质组合物中的导电盐(ii)通常在非质子有机溶剂(i)中溶剂化。优选地,至少一种导电盐(ii)选自锂盐。含锂离子导电盐的实例为:

[0052] • $\text{Li}[\text{F}_{6-x}\text{P}(\text{C}_y\text{F}_{2y+1})_x]$,其中x为0-6的整数且y为1-20的整数; $\text{Li}[\text{B}(\text{R}^{\text{I}})_4]$ 、 $\text{Li}[\text{B}(\text{R}^{\text{I}})_2(\text{OR}^{\text{II}}\text{O})]$ 和 $\text{Li}[\text{B}(\text{OR}^{\text{II}}\text{O})_2]$,其中 R^{I} 各自相互独立地选自F、Cl、Br、I、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 链烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 炔基、 $0\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $0\text{C}_2\text{-C}_4$ 链烯基和 $0\text{C}_2\text{-C}_4$ 炔基,其中烷基、链烯基和炔基可以被一个或多个 OR^{III} 取代,其中 R^{III} 选自 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 链烯基和 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 炔基,并且 $(\text{OR}^{\text{II}}\text{O})$ 为衍生于1,2-或1,3-二醇、1,2-或1,3-二羧酸或1,2-或1,3-羟基羧酸的二价基团,其中该二价基团经由这两个氧原子与中央B原子形成5或6员环;

[0053] • LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2)$ 、四氟(草酸)磷酸锂、草酸锂;以及

[0054] • 通式 $\text{Li}[Z(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_m]$ 的盐,其中m和n如下所定义:

[0055] 当Z选自氧和硫时,m=1,

[0056] 当Z选自氮和磷时,m=2,

[0057] 当Z选自碳和硅时,m=3,以及

[0058] n为1-20的整数。

[0059] 衍生出二价基团($\text{OR}^{\text{II}}\text{O}$)的合适1,2-和1,3-二醇可以为脂族或芳族的并且例如可以选自任选被一个或多个F和/或至少一个非氟代、部分氟代或完全氟代的直链或支化 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的1,2-二羟基苯、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、反式-1,2-环己烷二醇和2,3-萘二酚。该类1,2-或1,3-二醇的实例为1,1,2,2-四(三氟甲基)-1,2-乙二醇。

[0060] “完全氟代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基”是指烷基的所有H原子被F取代。

[0061] 衍生出二价基团($\text{OR}^{\text{II}}\text{O}$)的合适1,2-或1,3-二羧酸可以为脂族或芳族的,例如草酸、丙二酸(1,3-丙二酸)、邻苯二甲酸或间苯二甲酸,优选草酸。1,2-或1,3-二羧酸任选被一个或多个F和/或至少一个非氟代、部分氟代或完全氟代的直链或支化 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代。

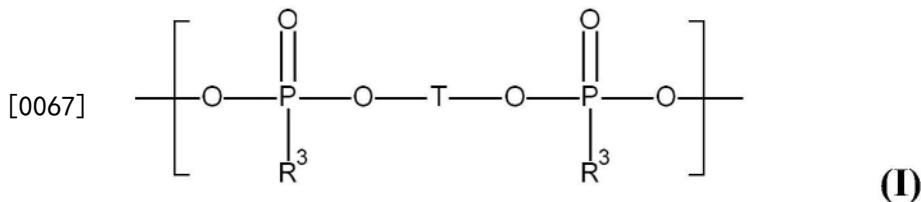
[0062] 衍生出二价基团($\text{OR}^{\text{II}}\text{O}$)的合适1,2-或1,3-羟基羧酸可以为脂族或芳族的,例如任选被一个或多个F和/或至少一个非氟代、部分氟代或完全氟代的直链或支化 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的水杨酸、四氢水杨酸、苹果酸和2-羟基乙酸。该类1,2-或1,3-羟基羧酸的实例为2,2-二(三氟甲基)-2-羟基乙酸。

[0063] $\text{Li}[\text{B}(\text{R}^{\text{I}})_4]$ 、 $\text{Li}[\text{B}(\text{R}^{\text{I}})_2(\text{OR}^{\text{II}}\text{O})]$ 和 $\text{Li}[\text{B}(\text{OR}^{\text{II}}\text{O})_2]$ 的实例为 LiBF_4 、二氟草酸硼酸锂和二草酸硼酸锂。

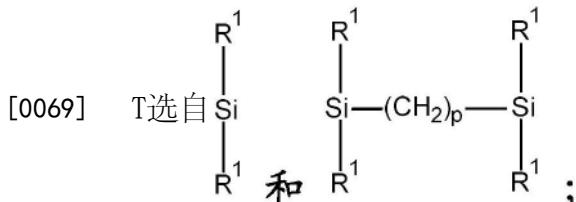
[0064] 优选该至少一种含锂离子导电盐选自 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiBF_4 、二(草酸)硼酸锂、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 和 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$,更优选该导电盐选自 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 和 LiBF_4 ,最优选的导电盐为 LiPF_6 。

[0065] 导电盐(ii)基于整个电解质组合物通常以至少0.1mol/l的最小浓度存在,优选含离子导电盐的浓度为0.5-2mol/l。

[0066] 该电解质组合物含有至少一种含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯：



[0068] 其中



[0070] p为0-6的整数以及(CH₂)_p的一个或多个CH₂基团可被O替换且(CH₂)_p的一个或多个H可被C₁-C₄烷基替换；

[0071] R¹在每次出现时独立地选自H、F、Cl、R⁴、OR⁴、OSi(R⁵)₃、OSi(OR⁴)₃和OP(O)(OR⁴)R⁵；

[0072] R⁴在每次出现时独立地选自C₁-C₁₀烷基、C₃-C₇(杂)环烷基、C₂-C₁₀链烯基、C₂-C₁₀炔基、C₅-C₇(杂)芳基和C₆-C₁₃(杂)芳烷基，其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与Si原子或O原子键合的烷基、链烯基和炔基的CH₂基团可被O替换；

[0073] R³和R⁵在每次出现时独立地选自H、F、C₁-C₁₀烷基、C₃-C₇(杂)环烷基、C₂-C₁₀链烯基、C₂-C₁₀炔基、C₅-C₇(杂)芳基和C₆-C₁₃(杂)芳烷基，其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基、链烯基和炔基的CH₂基团可被O替换。

[0074] 包含式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯也称为电解质组合物的组分(iii)。

[0075] 本文所用术语“C₁-C₁₀烷基”是指具有一个自由价键的具有1-10个碳原子的直链或支化饱和烃基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、2,2-二甲基丙基、正己基、2-乙基己基、正庚基、异庚基、正辛基、异辛基、正壬基、正癸基等。优选C₁-C₆烷基，更优选C₁-C₄烷基，甚至更优选甲基、乙基、正丙基和异丙基，最优选甲基和乙基。

[0076] 本文所用术语“C₃-C₇(杂)环烷基”是指具有一个自由价键的饱和3-7元烃环，其中该饱和环的一个或多个碳原子可彼此独立地被选自N、S、O和P的杂原子替换。C₃-C₇环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基和环己基，优选环己基。C₃-C₇杂环烷基的实例为环氧乙烷基、四氢呋喃基、吡咯烷基、哌啶基和吗啉基。

[0077] 本文所用术语“C₂-C₁₀链烯基”涉及具有一个自由价键的具有2-10个碳原子的不饱和直链或支化烃基。不饱和是指链烯基含有至少一个C-C双键。C₂-C₁₀链烯基例如包括乙烯基、丙烯基、1-正丁烯基、2-正丁烯基、异丁烯基、1-戊烯基、1-己烯基、1-庚烯基、1-辛烯基、1-壬烯基、1-癸烯基等。优选C₂-C₆链烯基，甚至更优选C₂-C₄链烯基，更优选乙烯基和丙烯基，最优选1-丙烯-3-基，也称烯丙基。

[0078] 本文所用术语“C₂-C₁₀炔基”涉及具有一个自由价键的具有2-10个碳原子的不饱和直链或支化烃基，其中该烃基含有至少一个C-C叁键。C₂-C₆炔基例如包括乙炔基、丙炔基、1-正丁炔基、2-正丁炔基、异丁炔基、1-戊炔基、1-己炔基、1-庚炔基、1-辛炔基、1-壬炔基、1-

癸炔基等。优选 C_2-C_6 炔基，甚至更优选 C_2-C_4 炔基，更优选乙炔基和1-丙炔-3-基(炔丙基)。

[0079] 本文所用术语“ C_5-C_7 (杂)芳基”表示具有一个自由价键的5-7员芳族烃环或稠合环，其中芳族环的一个或多个碳原子可以相互独立地被选自N、S、O和P的杂原子替代。 C_5-C_7 (杂)芳基的实例为吡咯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、吡喃基、噻喃基和苯基。优选苯基。

[0080] 本文所用术语“ C_6-C_{13} (杂)芳烷基”表示被一个或多个 C_1-C_6 烷基取代的芳族5-7员烃环，其中该芳族环的一个或多个碳原子可以相互独立地被选自N、S、O和P的杂原子替代。 C_6-C_{13} (杂)芳烷基总共含有6-13个碳和杂原子且具有一个自由价键。该自由价键可以位于芳族环中或者位于 C_1-C_6 烷基中，即 C_6-C_{13} (杂)芳烷基可以经由该基团的(杂)芳族部分或者经由该基团的烷基部分键合。 C_6-C_{13} (杂)芳烷基的实例为甲基苯基、2-甲基吡啶基、1,2-二甲基苯基、1,3-二甲基苯基、1,4-二甲基苯基、乙基苯基、2-丙基苯基、苄基、2- CH_2 -吡啶基等。

[0081] R^1 在每次出现时独立选自H、F、Cl、 R^4 、 OR^4 、 $OSi(R^5)_3$ 、 $OSi(OR^4)_3$ 和 $OP(O)(OR^4)R^5$ ，

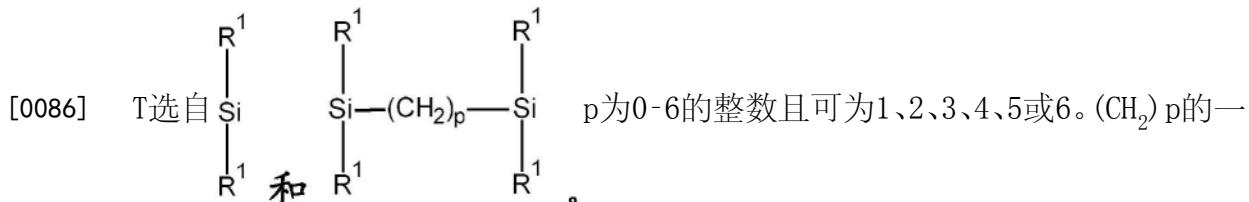
[0082] R^4 在每次出现时独立地选自 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_7 (杂)环烷基、 C_2-C_{10} 链烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_5-C_7 (杂)芳基和 C_6-C_{13} (杂)芳烷基，其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与Si原子或O原子键合的烷基、链烯基和炔基的 CH_2 基团可被O替换。优选地， R^4 在每次出现时独立地选自 C_1-C_{10} 烷基，其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与Si原子或O原子键合的烷基、链烯基和炔基的 CH_2 基团可被O替换，更优选 R^4 在每次出现时独立地选自 C_1-C_4 烷基，其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代。例如， R^4 可选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、苯基、环己基、 CF_3 、 CF_2CF_3 或 CH_2CN 。

[0083] R^5 在每次出现时独立地选自H、F、 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_7 (杂)环烷基、 C_2-C_{10} 链烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_5-C_7 (杂)芳基和 C_6-C_{13} (杂)芳烷基，其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基、链烯基和炔基的 CH_2 基团可被O替换，优选 R^5 在每次出现时独立地选自H、F和 C_1-C_{10} 烷基，其可被一个或多个CN和F取代并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基、链烯基和炔基的 CH_2 基团可被O替换，更优选 R^5 在每次出现时独立地选自H和 C_1-C_{10} 烷基，其可以被一个或多个F和/或CN取代，甚至更优选 R^5 在每次出现时独立地选自H和 C_1-C_4 烷基，其可被一个或多个F和/或CN取代。例如， R^5 可选自H、F、甲基、乙基、正丙基、异丙基、苯基、环己基、 CF_3 、 CF_2CF_3 或 CH_2CN 。

[0084] 优选地， R^1 在每次出现时独立地选自H、F、Cl、 C_1-C_{10} 烷基和 OC_1-C_{10} 烷基，其中烷基可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与Si原子或O原子键合的烷基的 CH_2 基团可被O替换，甚至更优选 R^1 独立地选自可被一个或多个选自CN和F的取代基取代的 C_1-C_{10} 烷基。特别优选 R^1 独立地选自可被一个或多个选自CN和F的取代基取代的 C_1-C_4 烷基。 R^1 例如在每次出现时独立地选自H、F、Cl、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、正丙基、正丙氧基、异丙基、异丙氧基、苯基、苯氧基、 CF_3 、 OCF_3 、 CF_2CF_3 、 OCF_2CF_3 和 CH_2CN ，优选选自甲基、乙基、异丙基和正丙基。

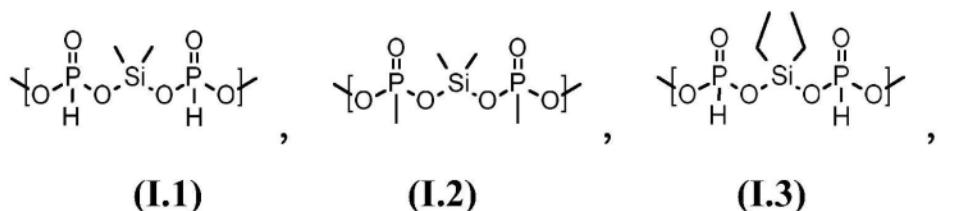
[0085] R^3 在每次出现时独立地选自H、F、 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_7 (杂)环烷基、 C_2-C_{10} 链烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_5-C_7 (杂)芳基和 C_6-C_{13} (杂)芳烷基，其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基、链烯基和炔基的 CH_2 基团可被O替换，优选 R^3 在每次出现时独立地选自H、F、 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_7 (杂)环烷基和 C_5-C_7 (杂)芳基，其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基、链烯基和

炔基的 CH_2 基团可被O替换,更优选 R^3 在每次出现时独立地选自H、F和 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基,其可被一个或多个F和/或CN取代并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基的 CH_2 基团可被O替换,甚至更优选 R^3 在每次出现时独立地选自H和 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基,其可被一个或多个F和/或CN取代并且其中一个或多个未直接与P原子键合的烷基的 CH_2 基团可被O替换。最优先 R^3 在每次出现时独立地选自H和 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基,其可被一个或多个F和/或CN取代。例如, R^3 可选自H、F、甲基、乙基、正丙基、异丙基、环己基、苯基、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 和 CH_2CN 。特别优先 R^3 为H。

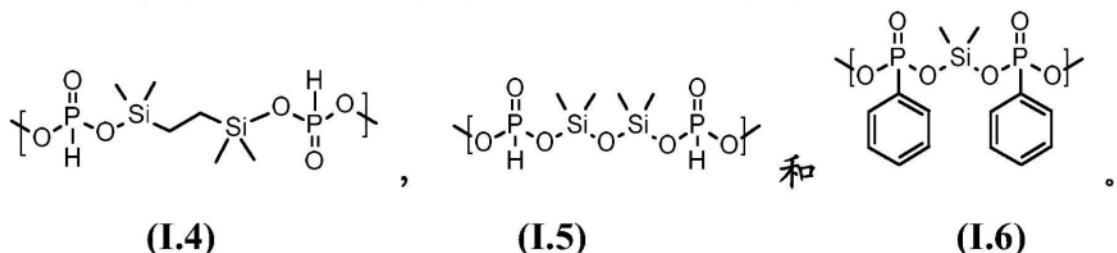


个或多个 CH_2 基团可被O替换,例如得到 $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ 或 $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_2$ 。在超过一个的 CH_2 基团被O替换的情况下,被O替换的 CH_2 基团不相邻。 $(\text{CH}_2)_p$ 的一个或多个H可被 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基替换。其中一个或多个H被 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基替换的 $(\text{CH}_2)_p$ 的实例为 $\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCH}_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)\text{HC}(\text{CH}_3)\text{H}$ 和 $\text{C}(\text{CH}_3)\text{HC}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}$ 。

[0087] 式(I)结构的实例为以下结构(1.1)至(1.5)：

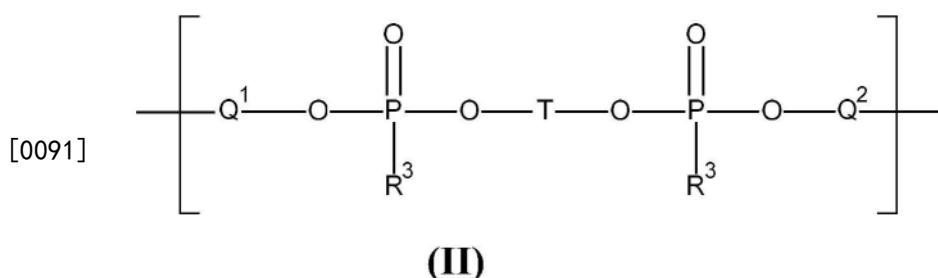


[0088]



[0089] 优先地,含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯被选自 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^3\text{-OC}_1\text{-C}_6$ 烷基的膦酸酯基团,更优先被选自 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^3\text{-OC}_1\text{-C}_4$ 的膦酸酯基团,特别优先被选自 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^3\text{-OCH}_3$ 和 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^3\text{-OCH}_2\text{CH}_3$ 的膦酸酯基封端。

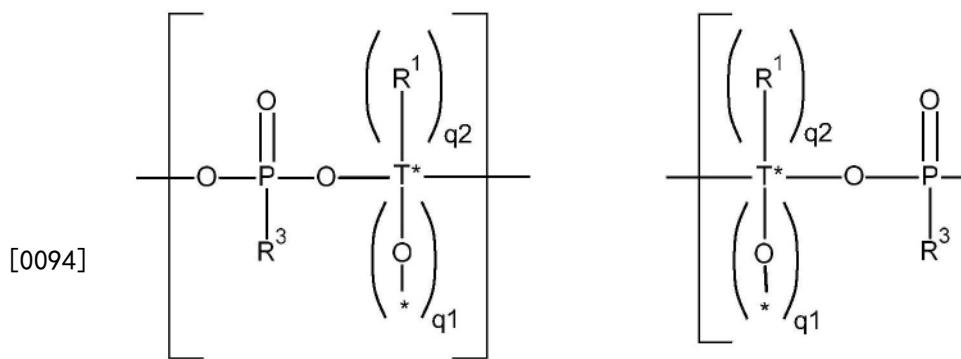
[0090] 根据一个实施方案,甲硅烷基膦酸酯含有式(II)结构:



[0092] 其中

[0093] Q^1 为化学键或含有一个或多个式(II.1)单体单元的单体或低聚基团,且 Q^2 为化学

键或含有一个或多个式(II.2)单体单元的单体或低聚基团:



[0095] 其中

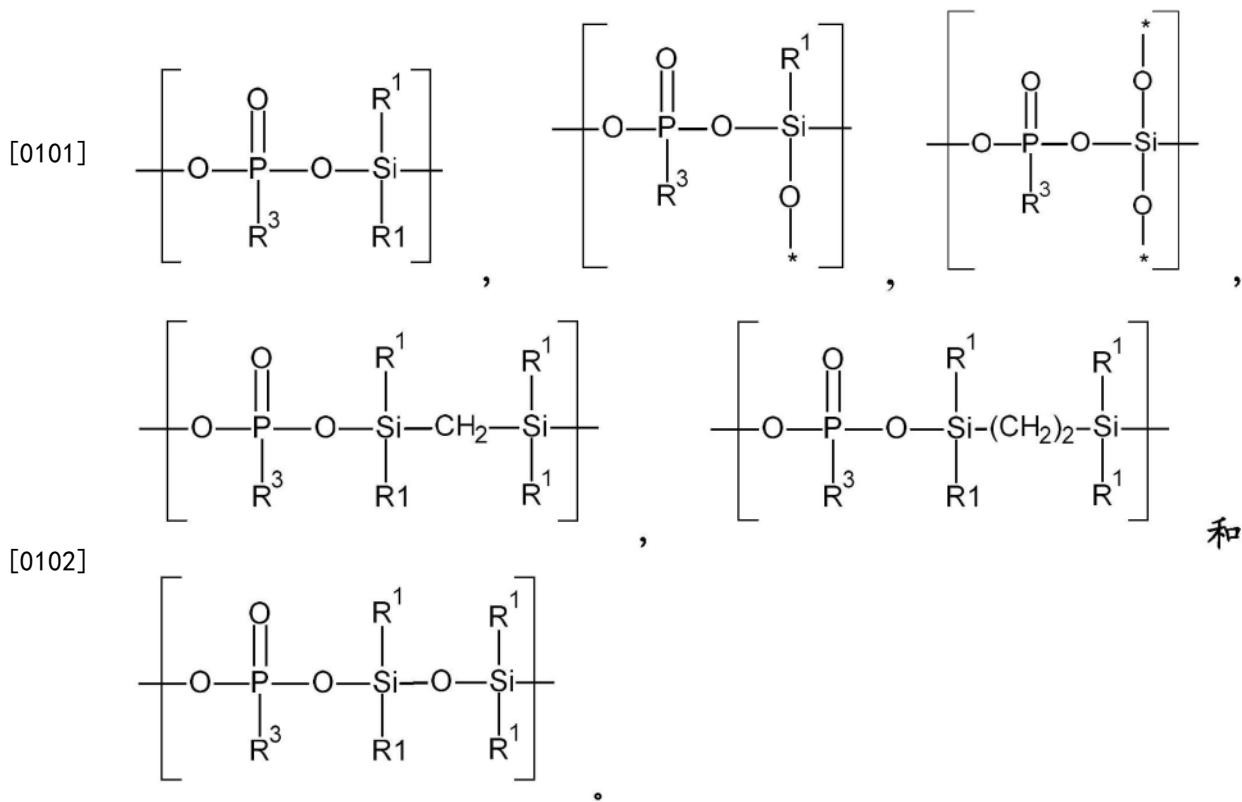
[0096] T*在每次出现时独立地为Si或Si-(CH₂)_p-Si,其中p为0-6的整数,即p选自0、1、2、3、4、5和6,(CH₂)_p的一个或多个CH₂基团可被O替换且(CH₂)_p的一个或多个H可被C₁-C₄烷基替换,和在T*为Si的情况下,q¹为0-2的整数,q²为0-2的整数,并且q¹+q²=2,即q¹和q²选自0、1和2,其中q¹+q²=2;

[0097] 在T*为Si-(CH₂)_p-Si的情况下,q¹为0-4的整数,q²为0-4的整数,并且q¹+q²=4,即q¹和q²选自0、1、2、3和4,其中q¹+q²=4;

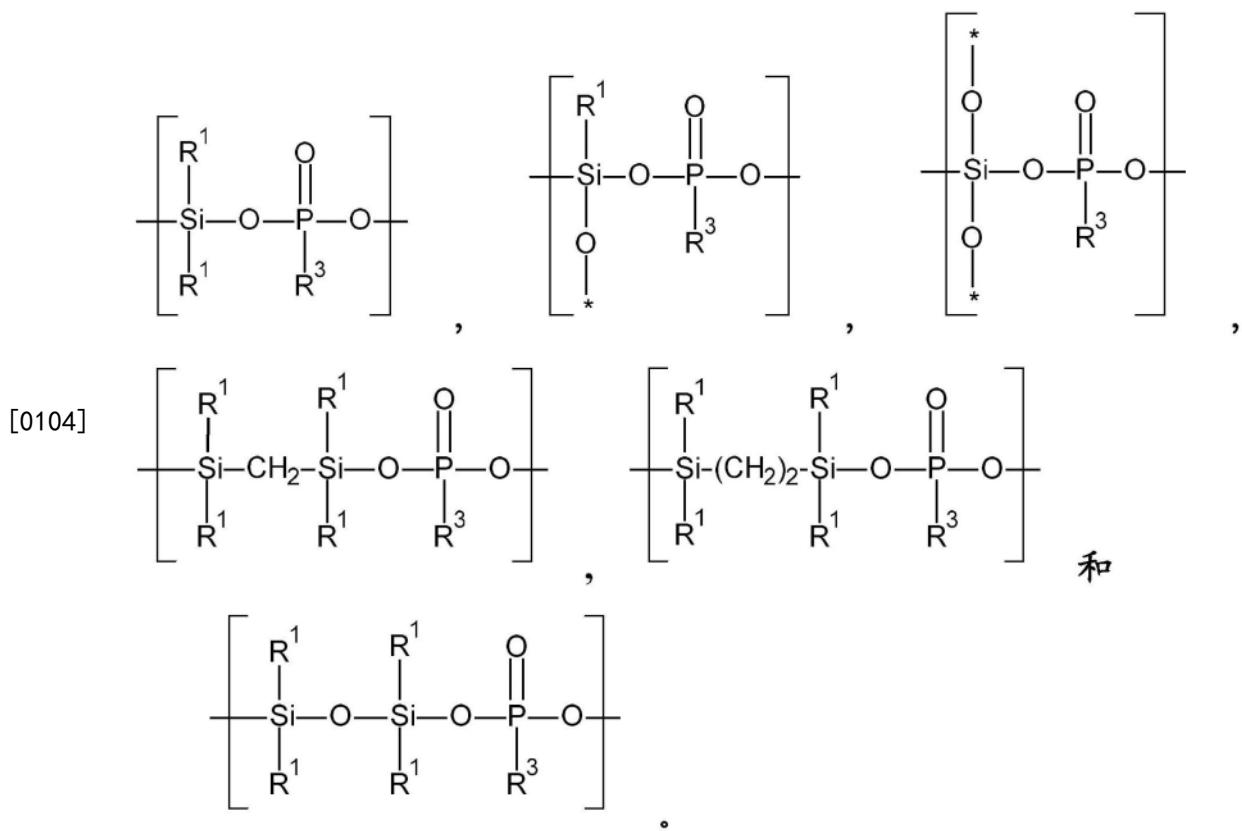
[0098] -*为通过支化的甲硅烷基膦酸酯骨架的延续;和

[0099] R¹和R³如上文所述和如优选所述定义。

[0100] Q¹的实例为:



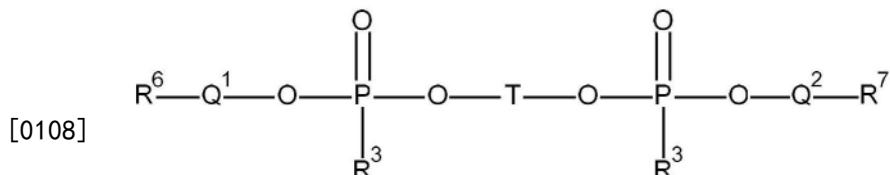
[0103] Q^2 的实例为：



[0105] Q^1 和 Q^2 的单体单元可以以任何方式排列,例如随机或嵌段或以交替顺序排列。

[0106] 优选地, Q^1 和/或 Q^2 分别包含至少一个式(II.1)或式(II.2)的单体单元,其没有支化或交联单元,即其中 T^* 在每次出现时独立地为Si或 $Si-(CH_2)_p-Si$ 且 p 为0-6的整数,并且 $(CH_2)_p$ 的一个或多个 CH_2 基团可被O替换且 $(CH_2)_p$ 的一个或多个H可被 C_1-C_4 烷基替换,并且其中在 T^* 为Si的情况下, q^1 为零并且 q^2 为2,并且在 T^* 为 $Si-(CH_2)_p-Si$ 的情况下, q^1 为零且 q^2 为4。

[0107] 根据另一实施方案,甲硅烷基膦酸酯具有式(III)



(III)

[0109] 其中

[0110] Q^1 、 Q^2 、T和 R^3 如上所述定义。

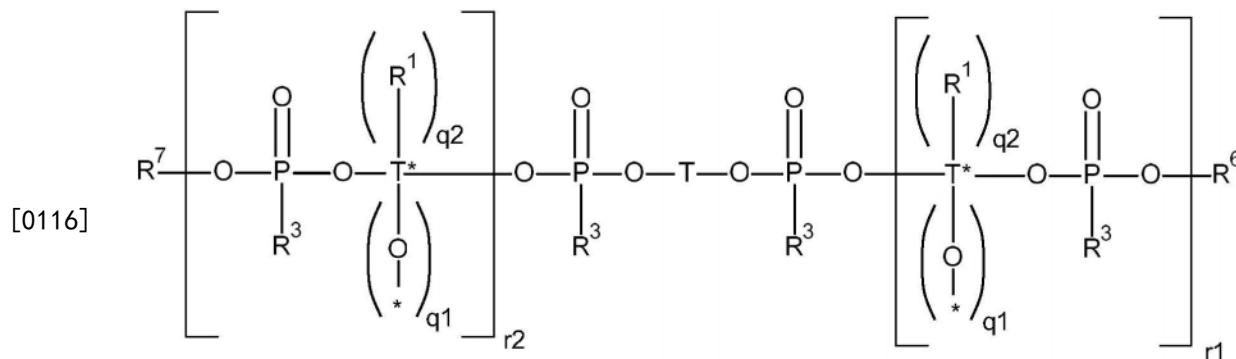
[0111] R^6 和 R^7 独立地选自 R^8 、 $Si(OR^8)_3$ 和 $Si(R^9)_3$;

[0112] R^8 在每次出现时独立地选自 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_7 (杂)环烷基、 C_2-C_{10} 链烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_5-C_7 (杂)芳基和 C_6-C_{13} (杂)芳烷基,其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与O原子或Si原子键合的烷基、链烯基和炔基的 CH_2 基团可被O替换;和

[0113] R^9 在每次出现时独立地选自H、F、Cl、 C_1-C_{10} 烷基、 C_3-C_7 (杂)环烷基、 C_2-C_{10} 链烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_5-C_7 (杂)芳基和 C_6-C_{13} (杂)芳烷基,其可被一个或多个选自CN和F的取代基取代并且其中一个或多个未直接与O原子键合的烷基、链烯基和炔基的 CH_2 基团可被O替换。

[0114] 优选R⁶和R⁷独立地选自C₁-C₁₀烷基、Si(OC₁-C₁₀烷基)₃和Si(R⁹)₃,其中R⁹在每次出现时独立地选自H、F、Cl和C₁-C₁₀烷基,更优选R⁹选自H、F、Cl和C₁-C₄烷基。R⁶和R⁷可以例如选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、Si(CH₃)₃、Si(OCH₃)₃、Si(CH₃)₂Cl和Si(CH₃)₂Cl₂。甚至更优选R⁶和R⁷独立地选自C₁-C₄烷基,即甲硅烷基膦酸酯被烷氧基如甲氧基、乙氧基、正丙氧基和正丁氧基封端,特别优选甲氧基和乙氧基封端的甲硅烷基膦酸酯。

[0115] 甲硅烷基膦酸酯尤其可具有式(IV)



[0117] 其中

[0118] R¹、R³、R⁶、R⁷、T、T*、q¹和q²如上文和优选所定义,和

[0119] r¹和r²独立地为0-300的整数。

[0120] 根据本发明的一个实施方案,含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯作为具有不同分子量的不同甲硅烷基膦酸酯的混合物,特别是不含重复单体单元的含有式(I)结构的单体甲硅烷基膦酸酯和至少一种含有式(I)结构和一个或多个重复单体单元的低聚或聚合甲硅烷基膦酸酯的混合物,例如其中r¹和r²均为零的式(IV)化合物和至少一种其中r¹+r²>1的式(IV)的低聚或聚合甲硅烷基膦酸酯的混合物。

[0121] 含有式(I)结构的相似甲硅烷基膦酸酯的制备对本领域技术人员是已知的,参见例如K.Kellner,L.Rodewald,Monatshefte für Chemie,第121卷(1990),第1031-1038页。可以类似地制备根据本发明使用的低聚甲硅烷基膦酸酯。取决于原料,可获得直链化合物或具有支化点或交联官能团的化合物。例如(CH₃)₂SiCl₂与亚磷酸二甲酯的反应将得到直链甲硅烷基膦酸酯。在部分(CH₃)₂SiCl₂被(CH₃)₂SiCl₃或SiCl₄取代的情况下,将单体单元引入甲硅烷基膦酸酯,其起支化或交联点的作用。此外,(CH₃)₂SiCl₂可被亚烷基间隔的二氯二硅烷取代,例如Cl(CH₃)₂Si(CH₂)₂Si(CH₃)₂Cl。取决于起始化合物、摩尔比和反应条件,得到不同甲硅烷基膦酸酯和通常单体甲硅烷基膦酸酯与一种或多种分子量不同的低聚和聚合甲硅烷基膦酸酯的混合物。

[0122] 本发明的另一方面是含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯在用于电化学电池,例如在锂离子电容器、双层电容器和锂电池组,尤其是如下所述的二次锂电池组中的电解质组合物中的用途。含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯尤其适合作为能够与阴极在阴极-电解质界面处相互作用的阴极活性材料,从而降低阴极活性材料与该电解质组合物的不希望反应,例如通过在阴极上形成薄膜或者通过抑制对电池操作有害的电解质分解产物(例如HF)的形成而抑制电解质组合物的各组分与阴极活性材料的直接接触。电解质组合物与阴极的直接接触通常导致分解反应。

[0123] 含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯也可以用作在用于电化学电池,例如在锂离子电容器、双层电容器和锂电池组,尤其是如下所述的二次锂电池组中的电解质组合物中降低气体产生的添加剂。在电化学电池中气体的不希望产生是安全问题,因为内部压力的增加可能导致电池泄露和电解质组合物损失,这增加了着火的可能性和不健康化合物排放。

[0124] 含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯通常通过将所需量的式(I)化合物加入电解质组合物中而以下文给定的电解质组合物浓度用于电解质组合物。取决于分子量和支化/交联单元的存在,甲硅烷基膦酸酯可以在非水溶剂(ii)中溶解或溶胀。

[0125] 电解质组合物可含有一种含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯,它可以包含超过一种,例如两种、三种或更多种含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯。

[0126] 该电解质组合物通常基于电解质组合物的总重量总共含有至少0.01重量%,优选至少0.02重量%,更优选至少0.1重量%的至少一种含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯。含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯在该电解质组合物中的总浓度的最大值基于电解质组合物的总重量通常为10重量%,优选5重量%,更优选含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯的总浓度的上限基于电解质组合物的总重量为3重量%。该电解质组合物通常基于电解质组合物的总重量总共含有0.01-10重量%,优选0.02-10重量%,更优选0.1-5重量%,最优选0.1-3重量%的至少一种含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯。

[0127] 此外,该电解质组合物可以含有至少一种不同于含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯的其他添加剂。该至少一种不同于含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯的其他添加剂可以选自聚合物、成膜添加剂、阻燃剂、过充电添加剂、润湿剂、HF和/或H₂O清除剂、LiPF₆盐用稳定剂、离子性溶剂化增强剂、腐蚀抑制剂和胶凝剂。

[0128] 该至少一种其他添加剂的最小浓度通常为0.005重量%,优选最小浓度为0.01重量%,更优选最小浓度为0.1重量%,基于该电解质组合物的总重量。该至少其他添加剂的最大浓度通常为25重量%。

[0129] 一类其他添加剂为聚合物。聚合物可以选自聚偏二氟乙烯、聚乙烯-六氟丙烯共聚物(polyvinylidene-hexafluoropropylene copolymer)、聚乙烯-六氟丙烯-一氯三氟乙烯共聚物(polyvinylidene-hexafluoropropylene-chlorotrifluoroethylene copolymer)、Nafion、聚氧乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚乙二醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚苯胺、聚吡咯和/或聚噻吩。聚合物可以加入本发明制剂中以将液体制剂转化成准固体或固体电解质并因此改善溶剂保持力,尤其是在陈化过程中。此时它们用作胶凝剂。

[0130] 阻燃剂的实例为有机磷化合物,如环磷腈类、磷酰胺类、烷基和/或芳基三取代磷酸酯、烷基和/或芳基二-或三取代亚磷酸酯、烷基和/或芳基二取代膦酸酯、烷基和/或芳基三取代膦及其氟代衍生物。

[0131] HF和/或H₂O清除剂的实例为任选卤代的环状和无环甲硅烷基胺类。

[0132] 过充电保护添加剂的实例为环己基苯、邻三联苯、对三联苯和联苯等,优选环己基苯和联苯。

[0133] 另一类添加剂为成膜添加剂,也称为形成SEI的添加剂。根据本发明的形成SEI的添加剂为一种在电极上分解而在电极上形成防止电解质和/或电极降解的钝化层的化合物。以此方式显著延长电池组的寿命。优选该形成SEI的添加剂在阳极上形成钝化层。阳极

在本发明上下文中应理解为电池组的负电极。优选阳极如锂插层石墨阳极对于锂具有1V或更小的还原电势。为了确定化合物是否适合作为阳极成膜添加剂,可以制备包括石墨电极和金属对电极以及含有少量,通常为该电解质组合物的0.1-10重量%,优选0.2-5重量%的所述化合物的电解质的电化学电池。在阳极和金属锂之间施加电压时,在0.5-2V之间记录该电化学电池的微分电容。若在第一循环过程中观察到显著的微分电容,例如在1V下为-150mAh/V,但在所述电压范围内在任何接下来的循环过程中没有或者基本没有观察到,则可以认为该化合物为形成SEI的添加剂。

[0134] 根据本发明,该电解质组合物优选含有至少一种形成SEI的添加剂。形成SEI的添加剂对本领域熟练技术人员而言是已知的。更优选该电解质组合物含有至少一种选自如下的形成SEI的添加剂:碳酸亚乙烯基酯及其衍生物如碳酸亚乙烯基酯和碳酸甲基亚乙烯基酯;氟代碳酸亚乙酯及其衍生物如碳酸一氟亚乙酯、顺式-和反式-碳酸二氟酯;有机磺内酯类如丙烯磺内酯、丙烷磺内酯及其衍生物;亚硫酸亚乙酯(ethylene sulfite)及其衍生物;包含草酸根的化合物如草酸锂,包括草酸二甲酯、二草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂和二草酸硼酸铵在内的草酸硼酸盐以及包括四氟草酸磷酸锂在内的草酸磷酸盐;以及在WO 2013/026854 A1中详细描述的含硫添加剂,尤其是在第12页第22行至第15页第10行所示含硫添加剂。

[0135] 加入的化合物可以在该电解质组合物和包含该电解质组合物的电化学电池中具有不止一种效果。例如,草酸硼酸锂可以作为提高SEI形成的添加剂加入,但也可以用作导电盐。

[0136] 在本发明的一个实施方案中,该电解质组合物的水含量基于相应本发明制剂的重量优选低于100ppm,更优选低于50ppm,最优选低于30ppm。水含量可以根据Karl Fischer,例如如DIN 51777或ISO760:1978中所详述通过滴定测定。电解质组合物的最小水含量可以选择为3ppm,优选5ppm。

[0137] 在本发明的一个实施方案中,该电解质组合物的HF含量基于相应本发明制剂的重量优选小于100ppm,更优选小于50ppm,最优选小于30ppm。HF含量可以通过滴定测定。

[0138] 该电解质组合物优选在工作条件下为液体;更优选它在1巴和25°C下为液体,甚至更优选该电解质组合物在1巴和-15°C下为液体,该电解质组合物尤其在1巴和-30°C下为液体,甚至更优选该电解质组合物在1巴和-50°C下为液体。该类液体电解质组合物特别适合户外应用,例如用于汽车电池组中。

[0139] 该电解质组合物(A)可以通过电解质生产领域熟练技术人员已知的方法制备,通常通过将锂导电盐(i)溶于相应溶剂或溶剂混合物(ii)中并加入该至少一种含有式(I)结构的甲硅烷基膦酸酯和任选地如上所述的其他添加剂(iv)。

[0140] 包含电解质组合物(A)的电化学电池可以为锂电池组、双层电容器或锂离子电容器。该类电化学装置的一般构造对电池组而言对本领域熟练技术人员而言是已知和熟悉的。

[0141] 优选本发明电化学电池为锂电池组。本文所用术语“锂电池组”是指这样的电化学电池,其中阳极有时在该电池的充/放电过程中包含金属锂或锂离子。阳极可以包含金属锂或金属锂合金、包藏和释放锂离子的材料或者其他含锂化合物。该锂电池组优选为二次锂电池组,即可再充电锂电池组。

[0142] 在特别优选的实施方案中,该电化学电池为锂离子电池组,即二次锂离子电化学电池,其包括包含可以可逆地包藏和释放锂离子的阴极活性材料的阴极(A)和包含可以可逆地包藏和释放锂离子的阳极活性材料的阳极(B)。

[0143] 阳极(A)包含可以可逆地包藏和释放锂离子或能够与锂形成合金的阳极活性材料。尤其可以将可以可逆地包藏和释放锂离子的含碳材料用作阳极活性材料。合适的含碳材料为结晶碳如石墨材料,更具体为天然石墨、石墨化焦炭、石墨化MCMB和石墨化MPCF;无定形碳如焦炭、在1500°C以下烧制的中间相碳微珠(mesocarbon microsphere)(MCMB)和中间相沥青基碳纤维(MPCF);硬碳;以及碳素(carbonic)阳极活性材料(热分解的碳、焦炭、石墨)如碳复合材料、燃烧的有机聚合物和碳纤维。优选的含碳材料为石墨。

[0144] 阳极活性材料的其他实例为金属锂和金属锂合金,即含有能够与锂形成合金的元素的材料。含有能够与锂形成合金的元素的材料的非限制性实例包括金属、半金属或其合金。应理解的是本文所用术语“合金”涉及两种或更多种金属的合金以及一种或多种金属与一种或多种半金属一起的合金二者。若合金整体具有金属性能,则该合金可以含有非金属元素。在合金的结构(texture)中,固溶体、共晶(共晶混合物)、金属间化合物或其中两种或更多种共存。该类金属或半金属元素的实例包括但不限于钛(Ti)、锡(Sn)、铅(Pb)、铝、铟(In)、锌(Zn)、锑(Sb)、铋(Bi)、镓(Ga)、锗(Ge)、砷(As)、银(Ag)、铪(Hf)、锆(Zr)、钇(Y)和硅(Si)。优选长形元素周期表中第4或14族金属和半金属元素,尤其优选钛、硅和锡,尤其是硅。锡合金的实例包括具有一种或多种选自硅、镁(Mg)、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛(Ti)、锗、铋、锑和铬(Cr)的元素作为锡以外的第二构成元素的那些。硅合金的实例包括具有一种或多种选自锡、镁、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锗、铋、锑和铬的元素作为硅以外的第二构成元素的那些。

[0145] 其他可能的阳极活性材料为含硅材料。含硅材料包括硅本身,例如无定形和结晶硅,含硅化合物,例如 $0 < x < 1.5$ 的 SiO_x 和Si合金,以及含有硅和/或含硅化合物的组合物,例如硅/石墨复合材料和碳涂敷的含硅材料。硅本身可以以不同形式使用,例如以纳米线、纳米管、纳米颗粒、薄膜、纳米多孔硅或硅纳米管的形式。该硅可以沉积在集电器。集电器可以选自涂敷金属线、涂敷金属网格、涂敷金属网、涂敷金属片、涂敷金属箔或涂敷金属板。优选集电器为涂敷金属箔,尤其是涂敷铜箔。硅薄膜可以通过本领域熟练技术人员已知的任何技术,例如通过溅射技术沉积于金属箔上。制备硅薄膜电极的一种方法描述于R.Elazari等;Electrochim.Comm.2012,14,21-24中。

[0146] 其他可能的阳极活性材料为Ti的锂离子插层氧化物。

[0147] 优选阳极活性材料包含可以可逆地包藏和释放锂离子的含碳材料,特别优选可以可逆地包藏和释放锂离子的含碳材料选自结晶碳、硬碳和无定形碳,特别优选石墨。还优选阳极活性材料包含含硅材料。进一步优选阳极活性材料包含Ti的锂离子插层氧化物。

[0148] 本发明的电化学电池包括包含至少一种阴极活性材料的阴极(B)。该至少一种阴极活性材料包含能够包藏和释放锂离子的材料且选自含有Mn和至少一种第二过渡金属的混合锂过渡金属氧化物、含有Ni、Al和至少一种第二过渡金属的锂插层混合氧化物、 LiNiPO_4 、 LiNiP_0_4 和 LiCoPO_4 。

[0149] 含有Mn和至少一种第二过渡金属的混合锂过渡金属氧化物的实例为式(II)的具有层状结构的锂过渡金属氧化物:

[0150] $\text{Li}_{1+\epsilon} (\text{Ni}_a \text{Co}_b \text{Mn}_c \text{M}_d)_{1-\epsilon} \text{O}_2$ (II)

[0151] 其中

[0152] a为0.05-0.9, 优选0.1-0.8,

[0153] b为0-0.35,

[0154] c为0.1-0.9, 优选0.2-0.8,

[0155] d为0-0.2,

[0156] e为0-0.3, 优选>0-0.3, 更优选0.05-0.3,

[0157] a+b+c+d=1, 以及

[0158] M为一种或多种选自Na、K、Al、Mg、Ca、Cr、V、Mo、Ti、Fe、W、Nb、Zr和Zn的金属。

[0159] 式(II)的含钴化合物也称为NCM。

[0160] 其中e大于0的式(II)的具有层状结构的锂过渡金属氧化物也称为过锂代的。

[0161] 优选式(II)的具有层状结构的锂过渡金属氧化物为形成固溶体的化合物, 其中 $\text{LiM}'\text{O}_2$ 相—其中 M' 为 Ni 以及任选地, 一种或多种选自 Co 和 Mn 的过渡金属—以及 Li_2MnO_3 相混合且其中可以存在一种或多种如上所定义的金属 M。该一种或多种金属 M 也称为“掺杂剂”或“掺杂金属”, 因为它们通常以少量存在, 例如基于该过渡金属氧化物中存在的锂以外的金属的总量为最大 10 mol% M 或最大 5 mol% M 或最大 1 mol%。在存在一种或多种金属 M 的情况下, 它们通常基于该过渡金属氧化物中存在的锂以外的金属的总量以至少 0.01 mol% 或至少 0.1 mol% 的量存在。这些化合物也由式(IIa)表示:

[0162] $z \text{LiM}'\text{O}_2 \bullet (1-z)\text{Li}_2\text{MnO}_3$ (IIa)

[0163] 其中 M' 为 Ni 以及至少一种选自 Mn 和 Co 的金属;

[0164] z为0.1-0.8,

[0165] 并且其中可以存在一种或多种选自 Na、K、Al、Mg、Ca、Cr、V、Mo、Ti、Fe、W、Nb、Zr 和 Zn 的金属。

[0166] 电化学上讲, 在 $\text{LiM}'\text{O}_2$ 相中的 Ni 以及若存在的话, Co 原子在针对 Li^+/Li 低于 4.5V 的电压下参与可逆氧化和还原反应, 分别导致 Li 离子脱插和插层, 而 Li_2MnO_3 相仅在针对 Li^+/Li 等于或高于 4.5V 的电压下参与氧化和还原反应, 假定 Li_2MnO_3 相中的 Mn 处于其 +4 氧化态。因此, 电子不是从该相中的 Mn 原子而是从氧离子的 2p 轨道移除, 导致至少在第一充电循环中氧以 O_2 气体的形式从晶格中移除。

[0167] 这些化合物由于其与常规 NCM 相比更高的能量密度也称为 HE-NCM。HE-NCM 和 NCM 均具有针对 Li/Li^+ 为约 3.0-3.8V 的操作电压, 但对于 HE-NCM 的活化和循环二者均必须使用高截止电压, 以实际完成完全充电并从其更高能量密度获益。通常在充电过程中阴极针对 Li/Li^+ 的上限截止电压对于活化该 HE-NCM 为至少 4.5V, 优选至少 4.6V, 更优选至少 4.7V, 甚至更优选至少 4.8V。术语该电化学电池的“在充电过程中针对 Li/Li^+ 的上限截止电压”是指该电化学电池的阴极针对 Li/Li^+ 参比阳极的电压, 其构成对该电化学电池充电时的电压上限。HE-NCM 的实例为 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \bullet 0.67\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ 、 $0.42\text{Li}_2\text{MnO}_3 \bullet 0.58\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ 、 $0.50\text{Li}_2\text{MnO}_3 \bullet 0.50\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ 、 $0.40\text{Li}_2\text{MnO}_3 \bullet 0.60\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 和 $0.42\text{Li}_2\text{MnO}_3 \bullet 0.58\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ 。

[0168] 其中 d 为 0 的式(II)的具有层状结构的含锰过渡金属氧化物的实例为 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.71}\text{O}_2$ 、

$\text{LiNi}_{0.22}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。优选其中d为0的通式(II)的过渡金属氧化物不以显著量含有其他阳离子或阴离子。

[0169] 其中d大于0的式(II)的具有层状结构的含锰过渡金属氧化物的实例为 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ 、 $0.42\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.58\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ 、 $0.50\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.50\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ 、 $0.40\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.60\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 和 $0.42\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.58\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$,其中可以存在一种或多种选自Na、K、Al、Mg、Ca、Cr、V、Mo、Ti、Fe、W、Nb、Zr和Zn的金属M。该一种或多种掺杂金属优选基于该过渡金属氧化中存在的锂以外的金属的总量以至多1mol%存在。

[0170] 其他优选的式(II)化合物为富Ni化合物,其中Ni的含量基于存在的过渡金属的总量为至少50mol%。这包括式(IIb)化合物:

[0171] $\text{Li}_{1+\epsilon}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)_{1-\epsilon}\text{O}_2$ (IIb)

[0172] 其中

[0173] a为0.5-0.9,优选0.5-0.8,

[0174] b为0-0.35,

[0175] c为0.1-0.5,优选0.2-0.5,

[0176] d为0-0.2,

[0177] e为0-0.3,

[0178] 其中 $a+b+c+d=1$,以及

[0179] M为一种或多种选自Na、K、Al、Mg、Ca、Cr、V、Mo、Ti、Fe、W、Nb、Zr和Zn的金属。

[0180] 式(I)的富Ni化合物的实例为 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ (NCM811)、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ (NCM 622)和 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ (NCM 523)。

[0181] 含有Mn和至少一种第二过渡金属的混合锂过渡金属氧化物的其他实例为式(III)的含锰尖晶石:

[0182] $\text{Li}_{1+t}\text{M}_{2-t}\text{O}_{4-s}$ (III)

[0183] 其中

[0184] s为0-0.4,

[0185] t为0-0.4,以及

[0186] M为Mn和至少一种选自Co和Ni的其他金属,优选M为Mn和Ni以及任选地为Co,即一部分M为Mn且另一部分为Ni以及任选地另外部分M选自Co。

[0187] 阴极活性材料还可以选自含有Ni、Al和至少一种第二过渡金属的锂插层混合氧化物,例如Ni、Co和Al的锂插层混合氧化物。Ni、Co和Al的混合氧化物的实例为式(IV)化合物:

[0188] $\text{Li}[\text{Ni}_h\text{Co}_i\text{Al}_j]\text{O}_2$ (IV)

[0189] 其中

[0190] h为0.7-0.9,优选0.8-0.87,更优选0.8-0.85;

[0191] i为0.15-0.20;以及

[0192] j为0.02-10,优选0.02-1,更优选0.02-0.1,最优选0.02-0.03。

[0193] 阴极活性材料还可以选自 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 和 LiCoPO_4 。这些磷酸盐通常显示橄榄石结构且通常必须使用至少4.5V的上限截止电压来充电。

[0194] 阴极(B)可以含有其他组分如粘合剂和导电材料如导电碳。例如,阴极(B)可以包

含呈导电多晶型的碳，例如选自石墨、碳黑、碳纳米管、石墨烯或上述物质中至少两种的混合物。用于阴极(B)中的粘合剂的实例为有机聚合物如聚乙烯、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚异戊二烯以及至少两种选自乙烯、丙烯、苯乙烯、(甲基)丙烯腈和1,3-丁二烯的共聚单体的共聚物，尤其是苯乙烯-丁二烯共聚物，以及卤代(共)聚合物如聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物、四氟乙烯和偏二氟乙烯的共聚物以及聚丙烯腈。

[0195] 阳极(A)和阴极(B)可以通过将电极活性材料、粘合剂、任选地导电材料和需要的话增稠剂分散于溶剂中以制备电极浆料组合物并将该浆料组合物涂敷于集电器上而制备。该集电器可以为金属线、金属网格、金属网、金属片、金属箔或金属板。优选该集电器为金属箔，例如铜箔或铝箔。

[0196] 本发明的电化学电池可以含有本身常规的其他成分，例如隔片、外壳、电缆连接件等。外壳可以具有任何形状，例如立方体或圆柱体形状、棱镜形状或者所用外壳为加工成袋的金属-塑料复合薄膜。合适的隔片例如为玻璃纤维隔片和聚合物基隔片，如聚烯烃或Nafion隔片。

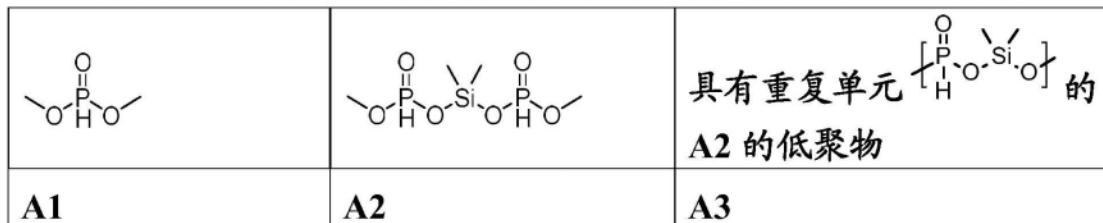
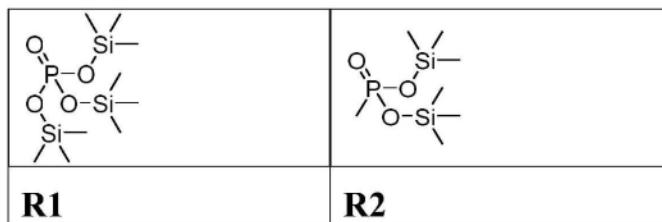
[0197] 几个本发明的电化学电池可以相互组合，例如串联连接或并联连接。优选串联连接。本发明进一步提供了上述本发明电化学电池在装置，尤其是移动装置中的用途。移动装置的实例为交通工具，例如汽车，自行车，飞机，或水上交通工具如船或艇。移动装置的其他实例为便携式的那些，例如计算机，尤其是笔记本电脑，电话机或电动工具，例如建筑领域的电动工具，尤其是钻头、电池组供电的螺丝刀或电池组供电的订书器。但是，本发明电化学电池还可以用于固定储能站。

[0198] 本发明由下列实施例进一步说明，然而这些实施例不限制本发明。

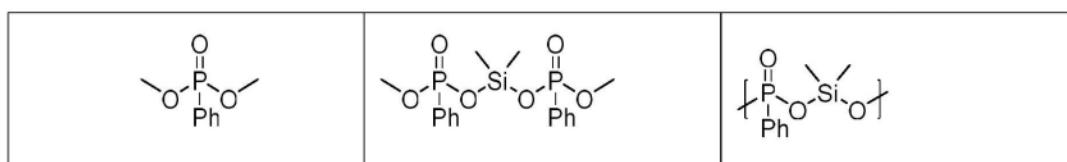
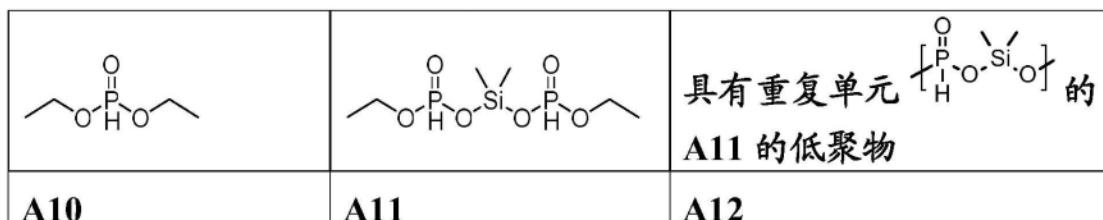
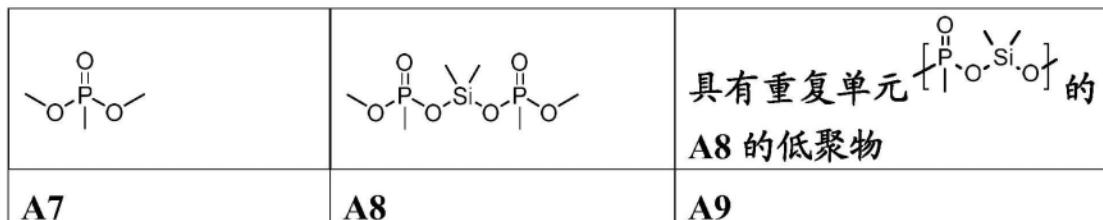
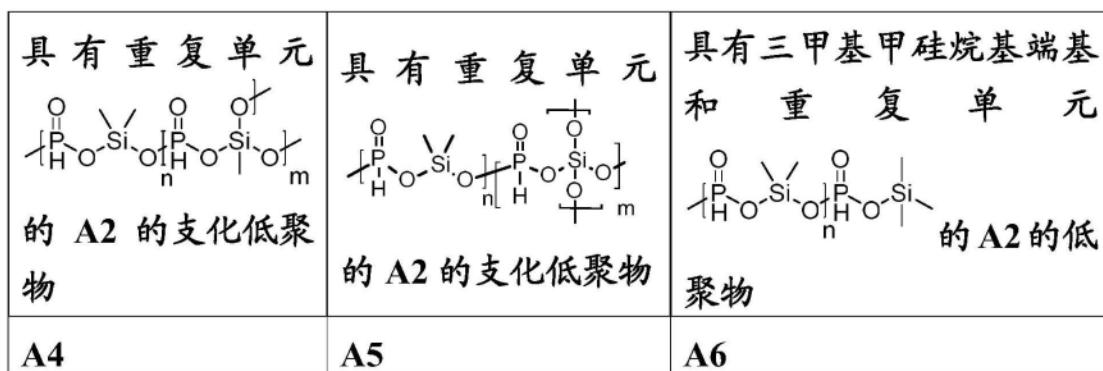
[0199] 试验部分：

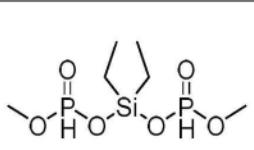
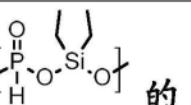
[0200] I.添加剂：

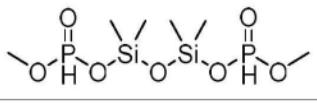
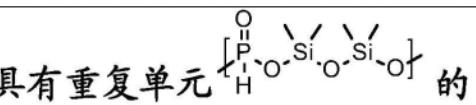
[0201] I.1 所用电解质添加剂概述：



[0202]



A13	A14	A15
[0203]  A16	具有重复单元  的 A16 的低聚物	A17

	具有重复单元  的 A18 的低聚物
A18	A19

[0204] Ph: 苯基

[0205] 方括号中的单位表示重复单体单元。低聚物通常以 -OP(0)H-OCH₃ 或 -OP(0)H-OCH₂CH₃ 封端，不同的是该类低聚物含有 Si(CH₃)₃ 端基。

[0206] I.2 添加剂的制备

[0207] 对比添加剂 R1 可商购。对比添加剂 R2 根据 R. Rabinowitz, J. Org. Chem., 第 28 卷 (1963), 第 2975-2978 页制备。含有分子实体 A1 至 A19 的添加剂混合物 M1 至 M12 根据 K. Kellner, L. Rodewald, Monatshefte für Chemie, 第 121 卷 (1990), 第 1031-1038 页合成。

[0208] 所有化合物直接在制备后使用 ¹H NMR 光谱和 ³¹P NMR 光谱分析。制备样品并在惰性气氛下使用 CDCl₃ (7.26 ppm) 作为参照测量；当分析电解质时，使用螺帽式 NMR 管，该管配备有装有 C₆D₆ (7.16 ppm) 作为参照的内管。光谱记录在配备有 CryoProbe Prodigy 探头的 Bruker Avance III 或以 ¹H: 500.36 MHz, ³¹P: 202.56 MHz 频率操作的 Varian NMR 系统 400 上。为了清晰起见，将 ³¹P NMR 数据以与质子 {1H} 解耦合收集。相应地将用于 ³¹P NMR 测量的弛豫时间 D1 提高至 60 秒以测定每种 P 物质的量。使用 MNova 软件来分析光谱。

[0209] 为了测量粘度，使用了 Anton Paar Physica MCR 51。测量在 20°C 下以 1-1000 S⁻¹ 的剪切应力曲线进行并计算平均值以获得给定值。

[0210] 表 1 中显示出所制备的所有添加剂混合物的概述。

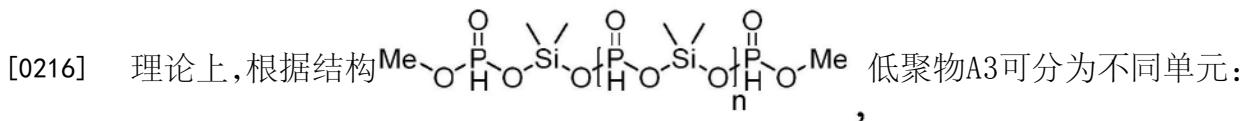
[0211] 实验 1- 混合物 M1：

[0212] 按照上述方法，在室温 (RT) 下将 Me₂SiCl₂ (1.0 eq, 800 mmol, 104.8 g) 加入亚磷酸二甲酯 (1.0 eq, 800 mmol, 88.0 g) 中并在 90°C 下搅拌 1 h 直到停止形成挥发性甲基氯。具有形成无色残留物的烧瓶配备有蒸馏桥并加热 (1 h, 100°C, 0.2 毫巴) 以得到作为无色油状物的甲硅烷基-H-膦酸酯 M1 (105 g, 产率为 95%；氯化物含量 (chloride content) 为 55 ppm)。

[0213] M1 以 A1、二聚体 A2 和具有重复单元 [PHO(OSiMe₂O)] 和 CH₃OP(0)H- 端基的低聚物 A3 的混合物得到。A1:A2:A3 的比例通过积分 ³¹P NMR 光谱中的范围为 -14--17.5 ppm (对于 A3)、-2.5 ppm (对于 A2) 和 10.4 ppm (对于 A1) 中的所有信号来评估。对于上述条件，测得比例 A1:A2:A3 为 1:27:72。

[0214] 粘度:170mPas

[0215] $M_n(M1) = 957\text{g/mol}$ 通过 ^{31}P NMR以如下方式测定:

[0216] 理论上,根据结构 低聚物A3可分为不同单元:
n

两个含P的末端基团[$2x \text{CH}_3\text{OP}(0)\text{H}^-$,总计 158.03g/mol] ,n个含Si和P的重复单元[n x $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2\text{P}(0)\text{H}^-$ 单元,每单元 138.14g/mol]和一个额外 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2^-$ 单元(90.15g/mol)。

[0217] 为了计算数均分子量,将 ^{31}P -NMR光谱中的末端基团的信号(以弛豫时间 $D1 = 60\text{s}$ 定量测量)设置为2。结果,重复单元的信号得到重复单元数n。数均分子量通过将各末端基团的分子量,nx重复单元的分子量和额外的 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2^-$ 单元的分子量相加而计算出。

[0218] 反应产率基于原料的量、烷基氯的释放量和所获得低聚物混合物的重量之差计算。

[0219] 实验2-混合物M2:

[0220] 按照实验1中所述的条件,使 Me_2SiCl_2 (0.9eq, 765mmol, 98.7g)、 MeSiCl_3 (0.1eq, 85mmol, 12.7g)和亚磷酸二甲酯(1.0eq, 850mmol, 93.5g)转化而得到M2(95.0g, 产率为87%)。A1:A2:A4的比例通过积分 ^{31}P NMR光谱中的范围为-14--17.5ppm(对于A4)、-2.5ppm(对于A2)和10.4ppm(对于A1)中的所有信号来评估。对于上述条件,测得比例A1:A2:A4为2:35:63。

[0221] 粘度:180mPas

[0222] 实验3-混合物M3:

[0223] 按照实验1中所述的条件,使 Me_2SiCl_2 (0.9eq, 72mmol, 9.47g)、 SiCl_4 (0.1eq, 8mmol, 1.4g)和亚磷酸二甲酯(1.0eq, 80mmol, 8.8g)转化而得到M3。A1:A2:A5的比例通过积分 ^{31}P NMR光谱中的范围为-14--17.5ppm(对于A5)、-2.5ppm(对于A2)和10.4ppm(对于A1)中的所有信号来评估。对于上述条件,测得比例A1:A2:A5为1:20:79。

[0224] 实验4-混合物M4:

[0225] 按照实验1中所述的条件,使 Me_2SiCl_2 (0.9eq, 99mmol, 12.9g)、 Me_3SiCl (0.1eq, 11mmol, 1.21g)和亚磷酸二甲酯(0.73eq, 80mmol, 8.80g)转化而得到M4(8.80g, 产率为80%)。A1:A2:A6的比例通过积分 ^{31}P NMR光谱中的范围为-14--17.5ppm(对于A6)、-2.5ppm(对于A2)和10.4ppm(对于A1)中的所有信号来评估。对于上述条件,测得比例A1:A2:A6为1:34:65。

[0226] 实验5-混合物M5:

[0227] 按照实验1中所述的条件,使用具有冷却介质的立式强力冷凝器在-10°C下使 Me_2SiCl_2 (1.0eq, 850mmol, 109.7g)和亚磷酸二甲酯(1.0eq, 850mmol, 93.5g)长时间(4h)反应而在蒸馏所有挥发物后得到M5(116.0g, 产率为98%)。A1:A2:A3的比例通过积分 ^{31}P NMR光谱中的范围为-14--17.5ppm(对于A3)、-2.5ppm(对于A2)和10.4ppm(对于A1)中的所有信号来评估。对于上述条件,测得比例A1:A2:A3为1:11:88。

[0228] $M_n = 2021\text{g/mol}$ 如对实验1所述通过 ^{31}P NMR测定。

[0229] 粘度:750mPas

[0230] 实验6-混合物M6:

[0231] 按照实验5中所述的条件,使 Me_2SiCl_2 (1.0eq, 83mmol, 107.5g)和亚磷酸二甲酯(0.90eq, 75mmol, 82.5g)转化而得到M6(103.0g,产率为99%)。A1:A2:A3的比例通过积分 ^{31}P NMR光谱中的范围为-14--17.5ppm(对于A3)、-2.5ppm(对于A2)和10.4ppm(对于A1)中的所有信号来评估。对于上述条件,测得比例A1:A2:A3为0:3:97。

[0232] 实验7-混合物M7:

[0233] 按照实验1中所述的条件,使 Me_2SiCl_2 (1.0eq, 70mmol, 9.12g)和二甲基甲基膦酸酯(1.0eq, 70mmol, 8.95g)转化而得到M7(9.80g,产率为92%)。A7:A8:A9的比例通过积分 ^{31}P NMR光谱中的范围为8-12ppm(对于A9)、21-23ppm(对于A8)和33ppm(对于A7)中的所有信号来评估。对于上述条件,测得比例A7:A8:A9=1:30:69。

[0234] 实验8-混合物M8:

[0235] 按照实验1中所述的条件,使 Me_2SiCl_2 (1.0eq, 50mmol, 6.45g)和亚磷酸二乙酯(1.0eq, 50mmol, 7.12g)转化而得到M8(3.80g,产率为53%)。A10:A11:A12的比例通过积分 ^{31}P NMR光谱中的范围为-14--17.5ppm(对于A12)、-4.2ppm(对于A11)和7.2ppm(对于A10)中的所有信号来评估。对于上述条件,测得比例A10:A11:A12=1:81:18。

[0236] 实验10-混合物M10:

[0237] 按照实验1中所述的条件,将 Me_2SiCl_2 (1.0eq, 70mmol, 9.17g)和膦酸二甲基苯基酯(1.0eq, 70mmol, 13.30g)转化而得到M10neu(13.6g,产率为88%)。A13neu:A14neu:A15neu的比例通过积分 ^{31}P NMR光谱中的范围为-0.2--2.5ppm(对于A15new)、10.4ppm(对于A14new)和21.5ppm(对于A13new)中的所有信号来评估。对于上述条件,测得比例A13neu:A14neu:A15 neu=1:55:44。

[0238] 粘度:1519mPas

[0239] $M_n=753\text{g/mol}$ 如对实验1所述通过 ^{31}P NMR测定,不同的是根据结构计算末端基团[2x $\text{CH}_3\text{OP(O)H}$,总计310.24g/mol],n个含Si和P的重复单元[n x $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2\text{P(O)H}$ -单元,每单元214.25g/mol]和一个额外 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2$ -单元(90.15g/mol)。

[0240] 实验11-混合物M11:

[0241] 按照实验1中所述的条件,使 Et_2SiCl_2 (1.0eq, 70mmol, 7.86g)和亚磷酸二甲酯(1.0eq, 70mmol, 11.34g)转化而得到M11(15.3g,产率为98%)。A17:A16:A12的比例通过积分 ^{31}P NMR光谱中的范围为-14--17.5ppm(对于A17)、-4.2ppm(对于A16)和10.4ppm(对于A1)中的所有信号来评估。对于上述条件,测得比例A1:A16:A17=2:90:8。

[0242] 实验12-混合物M12:

[0243] 按照实验1中所述的条件,使 $\text{ClMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Cl}$ (1.0eq, 80mmol, 6.45g)和亚磷酸二甲酯(1.0eq, 80mmol, 9.00g)转化而得到M12(15.40g,产率为87%)。A1:A18:A19的比例通过积分 ^{31}P NMR光谱中的范围为-15--17.5ppm(对于A12)、-2.7ppm(对于A11)和10.4ppm(对于A1)中的所有信号来评估。对于上述条件,测得比例A1:A18:A19=1:9:80。

[0244] 实验9至12-混合物M9至M12:

[0245] 以表1中列出的离析物、离析物比例和反应条件如实验1中所述制备和评估混合物M9至M12。表1中还显示了所得混合物的组成。

[0246] 表1.所制备的甲硅烷基膦酸酯混合物

[0247]

Exp.	原料比	额外组分[eq.]	条件	化合物
1	1:1 HPO(OMe) ₂ : Me ₂ SiCl ₂	-	90°C, 60min	M1:A1:A2:A3=1:27:72
2	1:0.9(")	0.1 (MeSiCl ₃)	90°C, 60min	M2:A1:A2:A4=2:35:63
3	1:0.9(")	0.1(SiCl ₄)	90°C, 60min	M3:A1:A2:A5=1:20:79
4	0.73:0.9(")	0.1(Me ₃ SiCl)	90°C, 60min	M4:A1:A2:A6=1:34:65
5	1:1(")	-	240min, 处于-10°C的冷凝器	M5:A1:A2:A3=1:11:88
6	0.9:1(")	-	240min, 处于-10°C的冷凝器	M6:A1:A2:A3=0:3:97
7	1:1MePO(OMe) ₂ : Me ₂ SiCl ₂	-	90°C, 60min	M7:A7:A8:A9=1:30:69
8	1:1HPO(OEt) ₂ : Me ₂ SiCl ₂	-	90°C, 60min	M8:A10:A11:A12=1:81:18
10	1:1 PhPO(OMe) ₂ : Me ₂ SiCl ₂	-	90°C, 60min	M10:A13:A14:A15=1:55:44
11	1:1 HPO(OMe) ₂ : Et ₂ SiCl ₂	-	90°C, 60min	M11:A1:A16:A17=2:90:8
12	1:1 HPO(OMe) ₂ : ClSiMe ₂ OSiMe ₂ Cl	-	90°C, 60min	M12:A1:A18:A19=1:19:80

[0248] Me:CH₃[0249] Et:CH₂CH₃

[0250] II. 电解质组合物

[0251] 通过将1.0M LiPF₆溶于碳酸乙酯(EC, BASF)、碳酸二乙酯(DEC, BASF)、碳酸一氟亚乙酯(FEC, BASF)、1H,1H,5H-全氟戊基-1,1,2,2-四氟乙基醚(CF₂H(CF₂)₃CH₂OCF₂CF₂H, FPEE, FoosungCo., Ltd)的不同混合物中制备电解质组合物。如表2所示将对比添加剂R1和R2和本发明添加剂混合物M1、M2和M7加入这些组合物中。R2、M1、M2和M7未经进一步纯化而使用。“体积%”涉及电解质组合物中溶剂的体积。“重量%”涉及电解质组合物的总重量。所有溶剂无水(水含量<3ppm)。所有电解质组合物在氧气和水含量小于1.0ppm的Ar填充手套箱中制备并储存。表2总结了所用电解质组合物。

[0252] 表2. 电解质组合物

电解质 组合物	溶剂 [体积%]				添加剂 [重量%]						
	EC	FEC	DEC	FPEE	FEC	VC	R1	R2	M1	M2	M7
[0253]	EL1(对比)	-	12	64	24	-	-	-	-	-	-
	EL2(对比)	-	12	64	24	-	-	2	-	-	-
	EL3(对比)	-	12	64	24	-	-	-	2	-	-
	EL4(本发明)	-	12	64	24	-	-	-	-	2	-
	EL5(本发明)	-	12	64	24	-	-	-	-	2	-
	EL6(对比)	30	-	70	-	1.5	1	-	-	-	-
	EL7(对比)	30	-	70	-	1.5	1	2	-	-	-
	EL8(对比)	30	-	70	-	1.5	1	-	2	-	-
	EL9(本发明)	30	-	70	-	1.5	1	-	-	2	-
	EL10(对比)	30	-	70	-	1.5	1	-	-	-	2

[0254] III. 电化学电池

[0255] III.1) HE-NCM/石墨2032硬币全电池

[0256] 用于电化学循环试验的正电极通过将含有悬浮于N-乙基-2-吡咯烷酮(NEP)中的92.5重量%阴极活性材料、2重量%石墨、2重量%Super C65碳黑和3.5重量%聚偏二氟乙烯(PVDF)粘合剂的浆料涂敷于铝箔上制备。阴极活性材料为HE-NCM $0.42\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.56\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2})_0_2$, HE-NCM, BASF)。将来自Elexcel Corporation Ltd.的市售石墨涂敷带用作负电极。使用正、负复合电极,聚丙烯隔片(Celgard)和相应的电解质制造2032块硬币电池。将所有电池在氧气和水含量小于1.0ppm的氩气填充手套箱中组装并在Maccor 4000电池组测试系统中进行其电化学测试。

[0257] III.2) NCM622/石墨和NCM811/石墨软包电池

[0258] 在软包电池中用于电化学循环试验的正电极通过使用辊涂机在铝箔(厚度=17 μm)上涂敷含有悬浮于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的阴极活性材料、碳黑和聚偏二氟乙烯(PVdF)粘合剂的浆料制备。将电极带在热空气室中干燥并在真空和130°C下进一步干燥8小时, 使用辊压机压制电极。所用阴极活性材料为Li $(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_0_2$ (NCM811) 或 Li $(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_0_2$ (NCM622)。对于负电极, 通过将石墨和碳黑与CMC(羧甲基纤维素)和SBR(苯乙烯/丁二烯橡胶)混合制备含水浆料。通过使用辊涂机将所得浆料涂敷于铜箔(厚度=9 μm)并在热空气室(80-120°C)中干燥。发现所得电极的负载量为10mg/cm²。通过辊压机将电极压制至72 μm 的大致厚度。在Ar填充手套箱中组装包括NCM正电极和石墨负电极以及叠置在阴极和阳极之间的隔片的软包电池(250mAh)。然后如表2所述在氧气和水含量小于1.0ppm的氩气填充手套箱中对所有电池填充电解质并在Maccor 4000电池组测试系统中进行其电化学测试。

[0259] IV. 电化学电池的评价

[0260] IV.1) 在25°C下在HE-NCM/石墨2032硬币全电池中评价循环和电池电阻

[0261] 在25°C下将电池以0.067C的恒电流充电至4.7V的电压并以0.067C的恒电流放电至2.0V的放电电压(第一活化循环)。

[0262] 随后立即将电池在25°C下以0.1C的恒电流充电至4.6V的电压。将电池在4.6V下进一步充电,直到电流达到0.05C的值,然后以0.1C的恒电流放电至2.0V的放电电压(第二循环)。将与第二循环相同的程序重复1次(循环3)。然后将电池以0.1C的恒电流充电至4.6V的电压,然后以0.1C的恒电流放电至2.0V的放电电压(循环4)。将该循环的充电容量用作后续循环(循环5)的参照值,其中电池以0.1C的恒电流充电,直到循环5的充电容量的40%(40%SOC)。在电池达到40%SOC之后,通过在10秒钟内施加0.2C电流中断来进行DC内电阻(DCIR)测量。

[0263] 在循环6-7中将电池在25°C下以0.2C的恒电流充电至4.6V的电压。将电池在4.6V下进一步充电,直到电流达到0.05C的值,然后以0.5C的恒电流放电至2.0V的放电电压。然后将电池以0.7C的恒电流充电至4.6V的电压,在4.6V下充电直到电流达到0.05C的值,然后在维持该充电条件恒定的同时将电池以1C(2次,循环8-9)、2C(2次,循环10-11)和3C(2次,循环12-13)的恒电流放电至2.0V的放电电压。在循环13中记录的放电容量表示为在循环3中获得的放电容量的百分比(参见表3中的放电容量比3C/0.1C(%))。

[0264] 在改变放电速率之后,通过将电池以0.7C的恒电流充电至4.6V的电压,在4.6V下充电直到电流达到0.05C的值并以1C的恒电流放电至2.0V的放电电压(循环14)进行长时间循环。将对循环14测量的放电容量记录作为1C下的最初放电容量。将该充电和放电程序重复至少200次或者直到测量的充电容量低于循环14的充电容量的70%。在长时间循环试验过程中,每100个循环以40%SOC进行DC内电阻(DCIR)测量。后者通过重复对循环2-5所述的循环顺序每100个1C循环进行。来自各实施例的结果示于表3中。

[0265] 表3. 在25°C下由HE-NCM/石墨电池循环试验得到的结果

	电解质	放电容量比 3C/0.1C(%)	在 100 个 1C 循环之 后的 容量 保持性(%)	在 200 个 1C 循环之后的 容量保持性 (%)	在 200 个 1C 循环之后的 电池 电 阻 (Ohm cm ²)
[0266]	对比例 1	EL1	53%	82.2%	73.3%
	对比例 2	EL2	52%	89.5%	83.3%
	对比例 3	EL3	56%	92.7%	89.3%
	本发明 实施例 1	EL4	57%	99.4%	96.3%
	本发明 实施例 2	EL5	61%	97.8%	94.4%

[0267] 含有低聚甲硅烷基膦酸酯的电池的放电容量和电池电阻与单体添加剂的值相当或明显更好,其中低聚添加剂具有挥发性较小的优点。这有助于在电解质组合物的制备和处理以及将电解质组合物填充至电池中的过程中添加剂浓度恒定。通常在用液体电解质填

充电池之前对电池施加真空,以确保液体电解质组合物对电池的良好填充和所有部件的良好润湿。

[0268] IV.2评价包含NCM 622和811阴极和石墨阳极的软包电池的循环

[0269] IV.2.1)形成

[0270] 将制得的包含NCM 622或NCM 811阴极和石墨阳极的软包全电池以0.1C的恒电流充电至3.7V的电压或者最多2小时。然后将电池在45°C下储存17小时,然后脱气并经由在环境温度下在水中的Archimedes测量进行初始体积测量。

[0271] IV.2.2)在60°C下包含NCM622//石墨和NCM811//石墨的软包全电池的高温储存

[0272] 在完成形成程序之后,在环境温度下将电池充电至4.2V并随后在60°C下储存14天。在储存过程中产生的气体量 (mL) 通过在环境温度下在水中的Archimedes测量而测定并将结果总结于表6中。在储存试验之后测量最后充电 (CCCV充电, 0.2C, 4.2V, 0.015C截止) 和放电 (CC放电, 0.2C, 3.0V截止) 容量。在循环之后的容量保持表达为最后和初始放电容量之比。在循环之后的电池电阻通过将电池充电至50% SOC并通过施加电流中断进行DC内电阻 (DCIR) 测量而测定。来自各实施例的结果示于表4和5中。与对比电池相比,本发明电化学电池显示出明显更低的气体产生。

[0273] 表4.在60°C下由NCM-622/石墨电池储存试验得到的结果

	电解质	在60°C下储存3天之后的电池体积变化[mL]	在60°C下储存6天之后的电池体积变化[mL]	在60°C下储存14天之后的电池体积变化[mL]
[0274] 对比例 4	EL6	1.86	2.06	1.86
对比例 5	EL7	1.46	2.06	1.29
对比例 6	EL8	0.91	1.03	0.79
本发明实施例 3	EL9	0.12	0.13	0.14
[0275] 对比例 7	EL10	-	0.24	0.15

[0276] 表5.在60°C下由NCM-811/石墨电池储存试验得到的结果

[0277]

	电解质	在 60°C 下储存 1 天之后的电池体积变化[mL]	在 60°C 下储存 6 天之后的电池体积变化[mL]	在 60°C 下储存 14 天之后的电池体积变化[mL]
对比例 8	EL6	0.29	0.63	0.90
对比例 9	EL7	0.38	0.52	0.65
对比例 10	EL8	0.26	0.36	0.43
对比例 11	EL10	0.13	0.15	0.16
本发明实施例 4	EL9	0.06	0.03	0.07