

(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
2019 年 1 月 10 日 (10.01.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/006776 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/093308
- (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:
201710540923.X 2017 年 7 月 5 日 (05.07.2017) 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: 苗露 (MIAO, Lu); 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)。 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)。 蒋

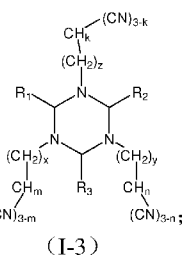
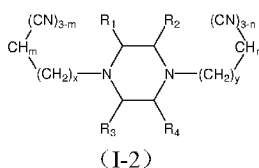
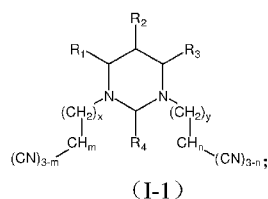
耀 (JIANG, Yao); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。 梁成都 (LIANG, Chengdu); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。

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

(54) Title: ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) 发明名称: 一种电解液及电化学装置



(57) Abstract: Disclosed are an electrolyte and an electrochemical device, relating to the field of energy storage materials. The electrolyte contains an additive A and an additive B, the additive A is selected from at least one of multi-cyano six-membered nitrogenous heterocyclic compounds, such as the compounds shown in formula I-1, I-2 or I-3, the additive B is selected from at least one of halogen-substituted cyclic carbonate compounds. The electrochemical device comprises the electrolyte. The electrolyte can effectively passivate the surface activity of a positive electrode and suppress the oxidation thereof to the electrolyte, effectively reduce the battery gas generation, at the same time also forms an anode SEI film which hinders the contact between the anode and the electrolyte, thereby significantly reducing the side reaction. The electrochemical device using the electrolyte has a good high temperature and high pressure cycle property and storage property.

(57) 摘要: 一种电解液及电化学装置, 涉及储能材料领域。电解液中含有添加剂 A 和添加剂 B, 添加剂 A 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, 添加剂 B 选自卤素取代的环状碳酸酯化合物中的至少一种。电化学装置中含有上述电解液。所述电解液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, 有效地降低电池产气, 同时还形成阳极 SEI 膜, 阻碍阳极与电解液的接触, 从而显著减少副反应。使用该电解液的电化学装置具有优良的高温高压循环性能和存储性能。

(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))。

一种电解液及电化学装置

技术领域

本申请涉及储能材料领域，具体地讲，涉及一种电解液及电化学装置。

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。

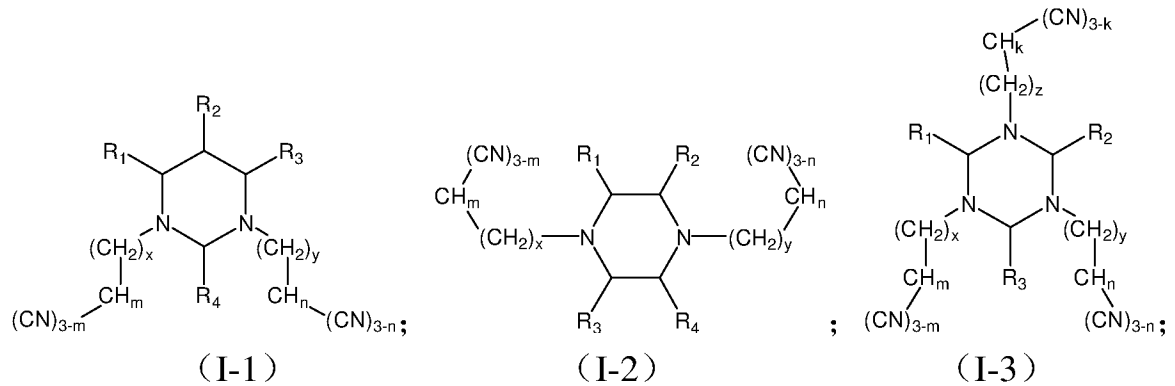
鉴于此，特提出本申请。

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：通过同时加入多腈基六元氮杂环化合物和卤素取代的环状碳酸酯化合物作为电解液的添加剂，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，有效降低电池产气，同时还形成阳极 SEI 膜，阻碍阳极与电解液的接触，从而有效减轻副反应的发生，从而提高了电化学装置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，所述电解液中含有添加剂 A 和添加剂 B，

所述添加剂 A 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；

所述添加剂 B 选自卤素取代的环状碳酸酯化合物中的至少一种。

本申请的另一目的在于提供一种电化学装置，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，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同时加入多腈基六元氮杂环化合物和卤素取代的环状碳酸酯化合物作为添加剂，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，有效降低电池产气。同时还可形成阳极SEI膜，阻碍阳极与电解液的接触，从而显著减少了副反应的发生。

使用本申请的电解液的电化学装置具有优良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。

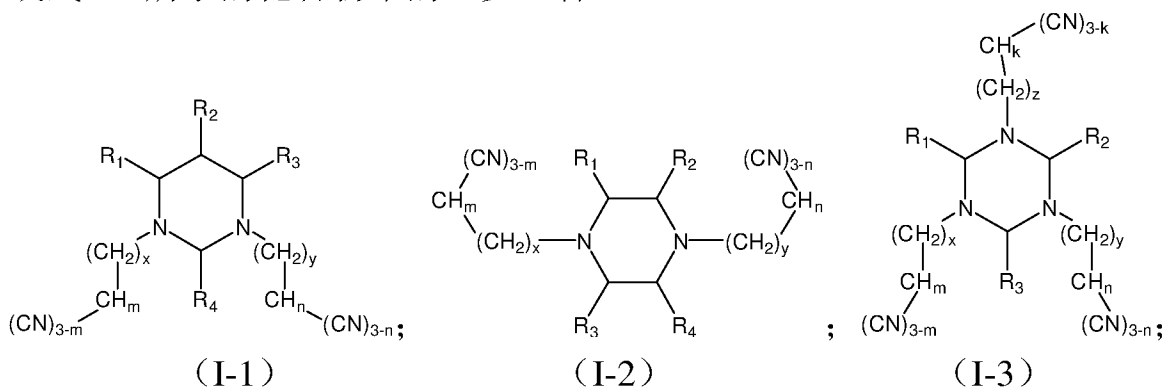
下面详细说明根据本申请实施例的电解液及电池。

首先说明根据本申请第一方面的电解液。本申请的电解液可以为液态电解液，也可以为固态电解液。在本申请中以液体电解液为实施例进一步解释本申请。

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，添加剂包括添加剂 A 和添加剂 B，添加剂 A 选自多腈基六元氮杂环化合物中的至少一种，添加剂 B 选自卤素取代的环状碳酸酯化合物中的至少一种。

〔添加剂 A〕

作为添加剂 A 的多腈基六元氮杂环化合物具体可选自如式 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；优选地，m、n、k 各自独立的选自 1 或 2；

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 $C_2\sim C_6$ 烯基、取代或未取代的 $C_2\sim C_6$ 炔基、取代或未取代的 $C_6\sim 12$ 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。

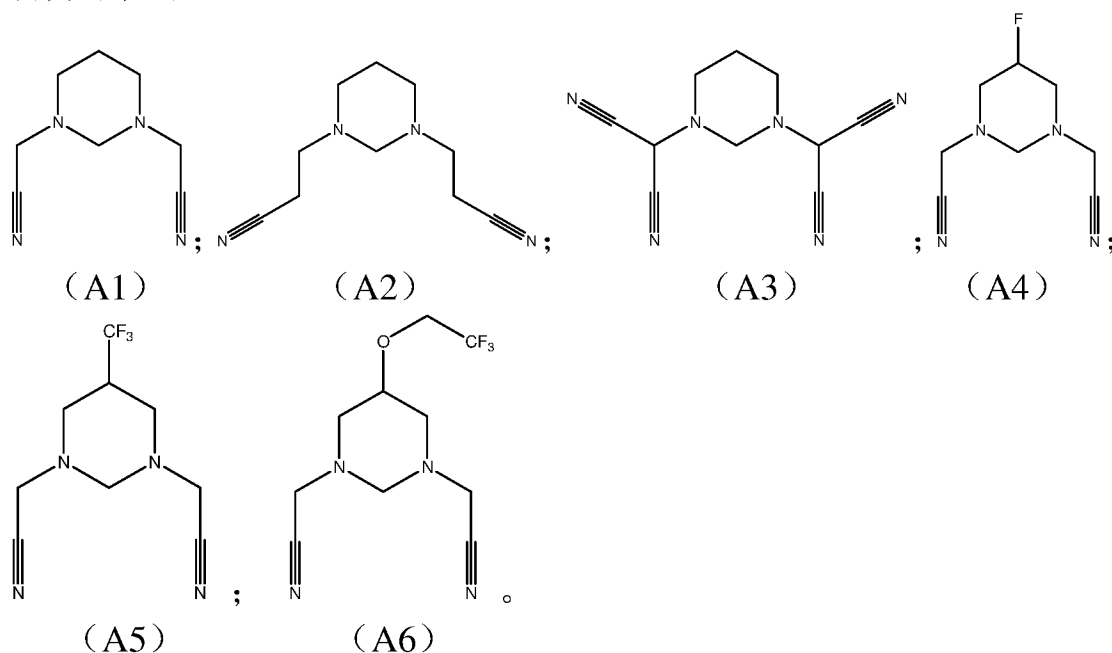
在式 I-1 所示的化合物中, x 优选地选自 0~6 的整数, 进一步优选 0~4 的整数; 更优选地选自 1 或 2; y 优选地选自 0~6 的整数, 进一步优选 0~4 的整数; 更优选地选自 1 或 2。

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; 可选地, 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; 可选地, 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 ~ 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 ~ 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-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 ~ 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-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。

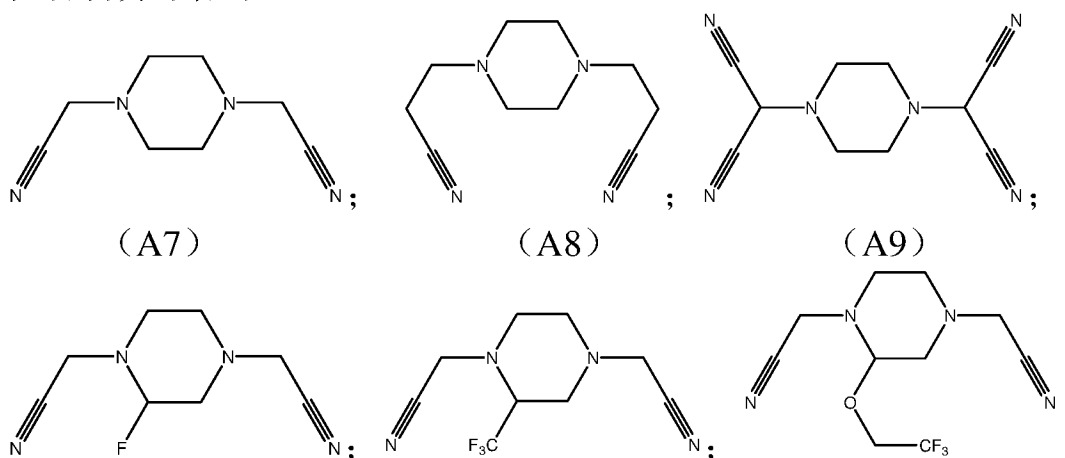
在式 I-2 所示的化合物中, x 优选 0~6 的整数, 进一步优选 0~4 的整数; 更优选地选自 1 或 2; y 优选地选自 0~6 的整数, 进一步优选 0~4 的整数; 更优选 1 或 2。

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; 可选地, 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; 可选地, 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, $R_1\sim R_4$ 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 $C_1\sim C_6$ 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-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:



(A10)

(A11)

(A12)

(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 $C_1 \sim C_6$ 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-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。

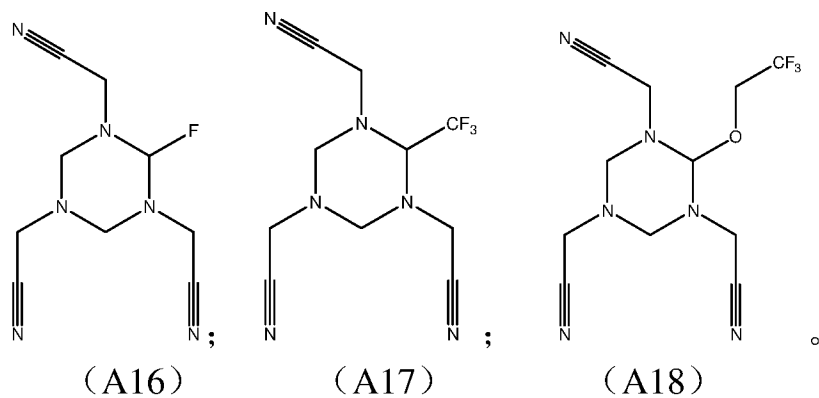
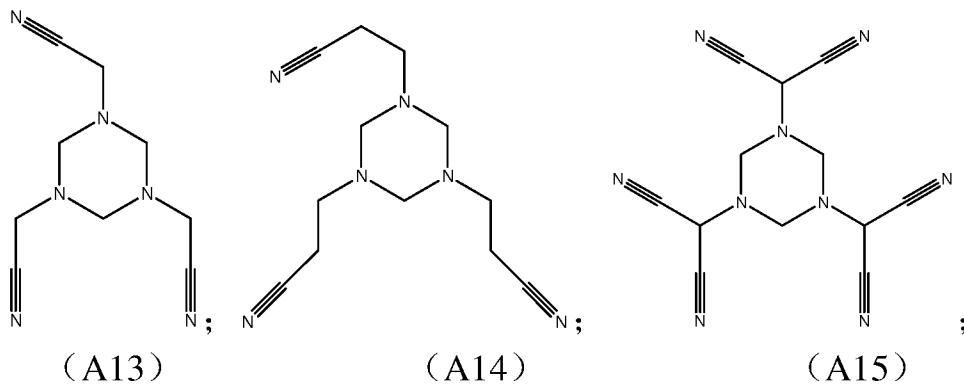
在式 I-3 所示的化合物中, x 优选地选自 0~6 的整数, 进一步优选 0~4 的整数; 更优选 1 或 2; y 优选地选自 0~6 的整数, 进一步优选 0~4 的整数; 更优选 1 或 2。

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。

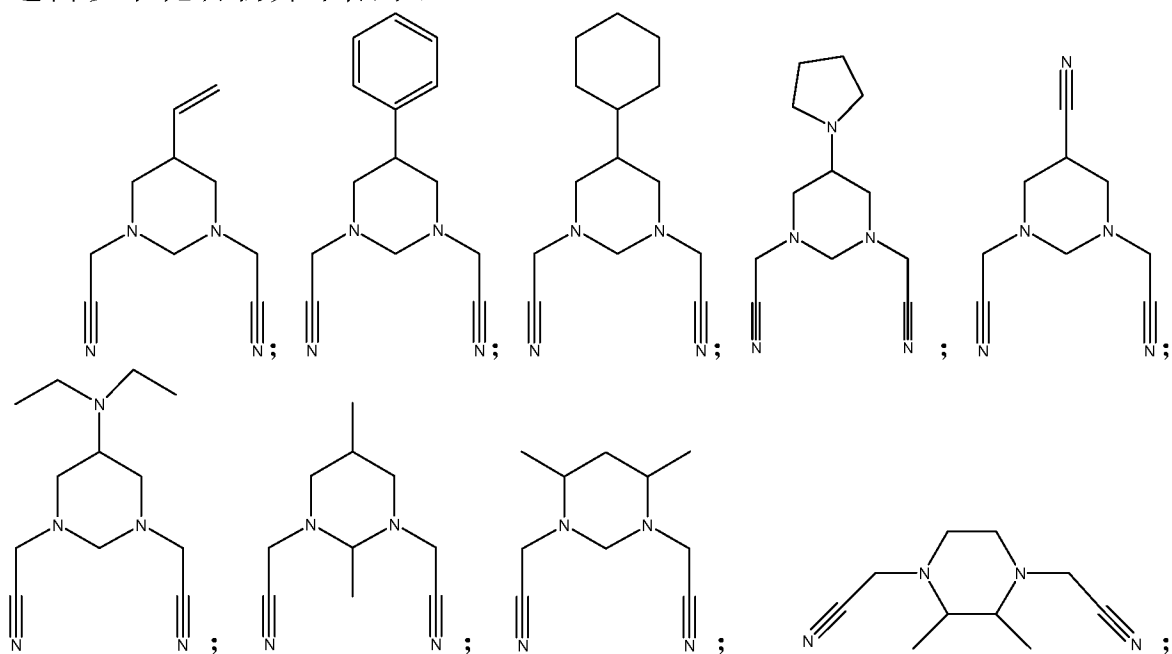
作为式 I-3 所示的化合物的一种改进, R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有两个为氢。

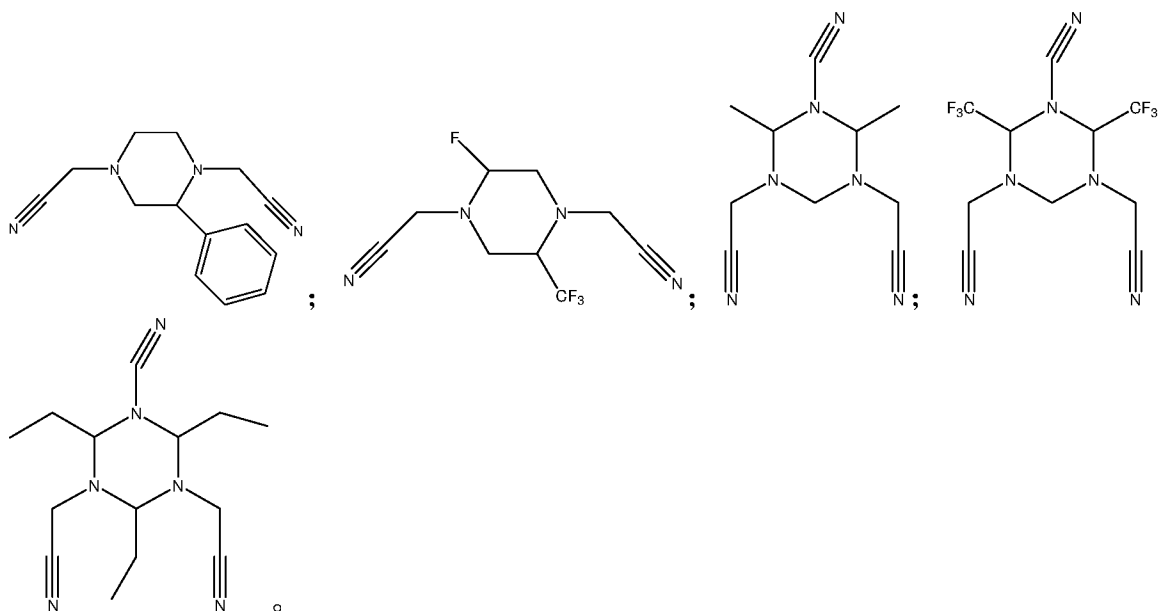
作为式 I-3 所示的化合物的一种改进, R_1 、 R_2 和 R_3 均为氢; 或者 R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有两个为氢, 另一个基团选自卤素、取代或未取代的 $C_1 \sim C_6$ 直链或支链烷基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_6$ 烷氧基; 取代基选自卤素, 优选为氟。

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：





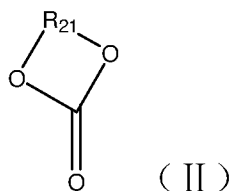
作为本申请实施例电解液的一种改进,添加剂 A 在所述电解液中的质量百分含量为 0.001%~10%。如果添加剂 A 的含量过低,则其对电解液的改善效果不明显,如果添加剂 A 的含量过高,则其形成的络合物层厚度过大,进而使正负极阻抗大幅增高,恶化电池性能。

本申请实施例中添加剂 A 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%、0.8%、0.9%、1.0%、1.2%。

进一步优选地,添加剂 A 在电解液中的质量百分含量为 0.01%~6%, 更优选为 0.1%~3.5%。

(添加剂 B)

作为添加剂 B 的卤素取代的环状碳酸酯化合物可选自如式 II 所示化合物中的至少一种;

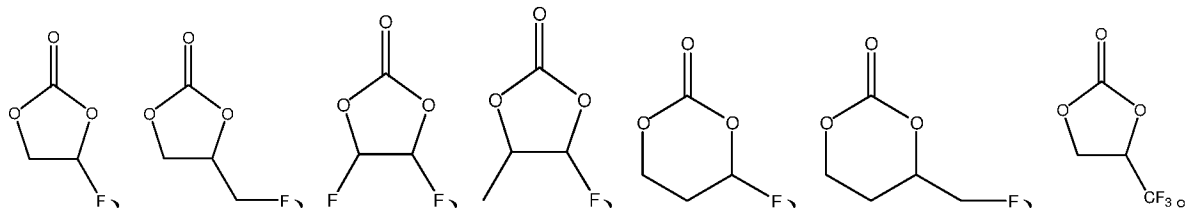


其中, R₂₁ 选自卤素取代的 C₁~C₆ 亚烷基、卤素取代的 C₂~C₆ 亚烯基。

进一步可选的, R_{21} 选自卤素取代的 $C_1 \sim C_4$ 亚烷基、卤素取代的 $C_2 \sim C_4$ 亚烯基。

进一步添加卤素取代的环状碳酸酯化合物, 可进一步提高锂离子电池在高温、高电压循环性能以及高温存储性能, 进一步降低产气。卤素取代的环状碳酸酯化合物的还原电位比较高, 可在负极表面优先形成稳定 SEI 膜, 抑制溶剂化锂离子对石墨负极的共嵌入分解反应, 从而抑制高活性的嵌锂石墨与电解液的副反应。

卤素取代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:



作为本申请实施例电解液的一种改进, 添加剂 B 在电解液中的质量百分含量为 0.1%~10%。如果添加剂 B 含量过低, 则其对电解液的改善效果不明显, 如果添加剂 B 的含量过高, 则形成的 SEI 膜的厚度过大, 影响电芯的循环容量保持率, 恶化电池性能。

本申请实施例中添加剂 B 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%、1.8%, 下限任选自 0.1%、0.25%、0.3%、0.5%、0.6%、0.8%、0.9%、1.0%、1.2%、1.5%。

进一步优选地, 添加剂 B 在电解液中的质量百分含量为 0.5%~6%, 更优选为 1%~4%。

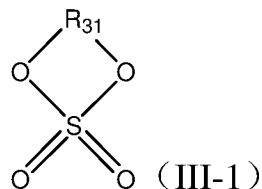
(添加剂 C)

本申请实施例的电解液中还可添加其他添加剂作为添加剂 C, 具体的, 添加剂 C 可选自硫酸酯化合物、亚硫酸酯化合物中的至少一种。

添加剂 C 具有更高的还原电位, 在电解液中会优先在石墨表面还原, 形成一层致密的含硫 SEI 膜, 阻止溶剂化锂离子对石墨结构的破坏, 而且添加剂 C 的氧化电位也较高, 具有较好的氧化稳定性, 不会在正极表面发

生副反应。

进一步的，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III-1所示化合物中的至少一种；

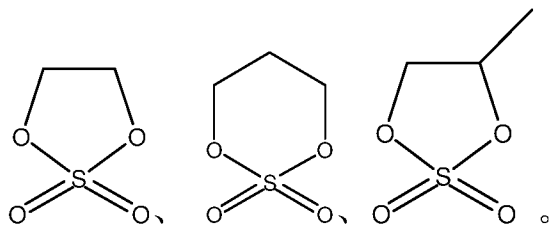


其中， R_{31} 选自取代或未取代的 $C_1 \sim C_6$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_6$ 亚烯基；

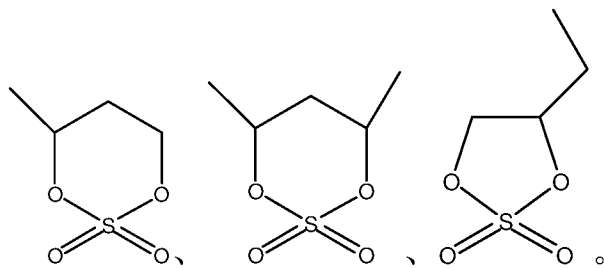
取代基选自卤素、 $C_1 \sim C_3$ 烷基、 $C_2 \sim C_4$ 烯基中的至少一种。

进一步可选的， R_{31} 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、 $C_2 \sim C_4$ 烯基中的至少一种。

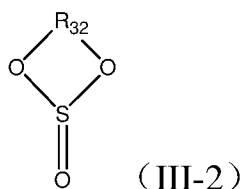
环状硫酸酯化合物选自硫酸乙烯酯（简称为 DTD）、硫酸丙烯酯（简称为 TMS）、4-甲基硫酸亚乙酯（简称为 PLS）中的至少一种，具体结构式如下；



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：



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



其中, R_{32} 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、 $C_2 \sim C_4$ 烯基中的至少一种。

进一步可选的, R_{32} 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、 $C_2 \sim C_4$ 烯基中的至少一种。

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)。

作为本申请实施例电解液的一种改进, 添加剂 C 在电解液中的质量百分含量为 0.1%~10%。如果添加剂 C 含量过低, 则其对电解液的改善效果不明显, 如果添加剂 C 的含量过高, 则在阴极表面形成的膜过厚, 影响电芯的循环容量保持率, 恶化电池性能。

本申请实施例中添加剂 C 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%、1.8%, 下限任选自 0.1%、0.25%、0.3%、0.5%、0.6%、0.8%、0.9%、1.0%、1.2%、1.5%。

进一步优选地, 添加剂 C 在电解液中的质量百分含量为 0.5%~6%, 优选为 1%~3%。

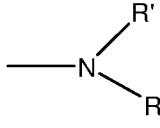
在本申请实施例的式 I-1、式 I-2 或式 I-3 所示的通式中:

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 —R', 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、吡啶基、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、式 III、式 III-2 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）等环状碳酸酯。

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 、 LiBF_4 、 LiSO_3F 、三氟((甲磺酰)氧基) 硼酸锂(LiTFMSB)、 LiPO_2F_2 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、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 LiPF_6 。

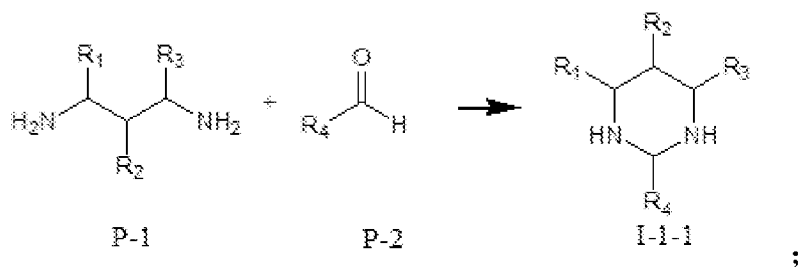
〔电解液的制造〕

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、添加剂A和添加剂B，并还可添加上述添加C中的至少一种。

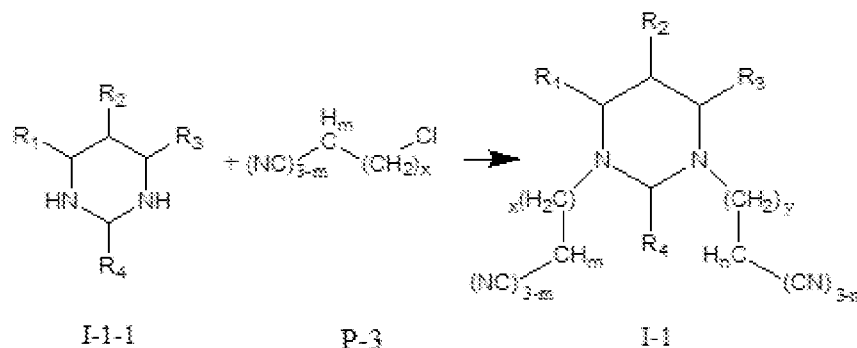
〔多腈基六元氮杂环化合物的合成〕

〔一〕通式 I-1 化合物的制备：

其反应方程式为：



；



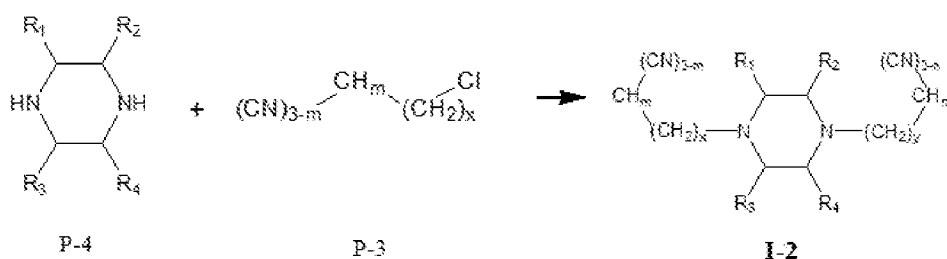
具体制备工艺为：

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 K_2CO_3 、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：

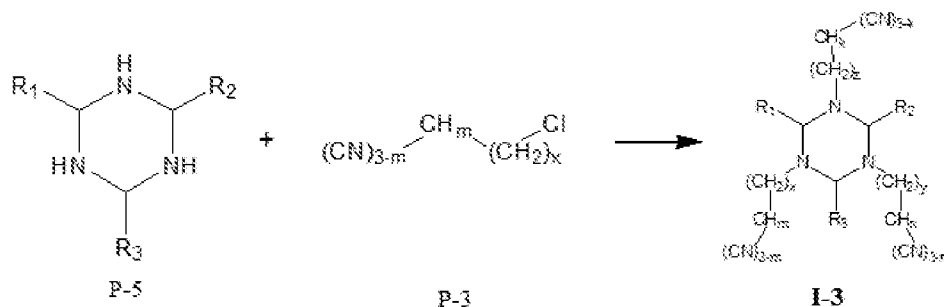


具体制备工艺为：

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：

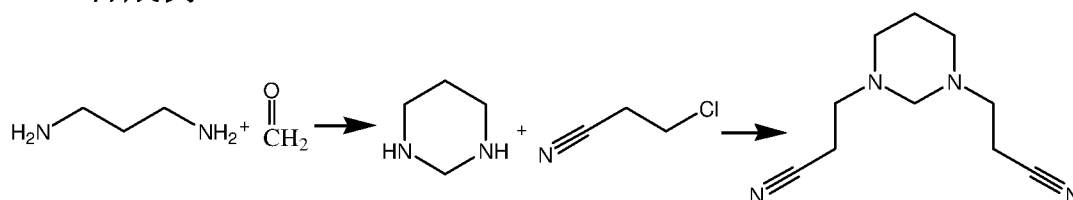
其反应方程式为：



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：

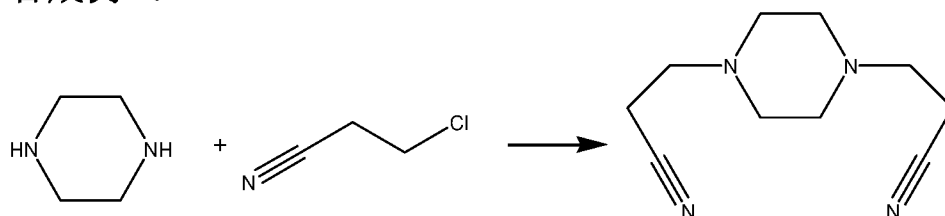


1、在 0.5h 内向 1, 3-丙二胺中滴加 37% 甲醛水溶液并快速搅拌，滴加完毕快速搅拌 20h，80℃ 油浴回流搅拌 4h，得到无色发烟粘稠状液体中间产物六氢嘧啶；

2、继续加入 K₂CO₃、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。

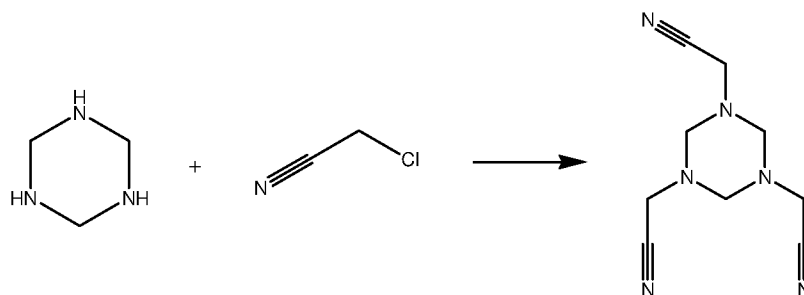
核磁共振碳谱如图 1 所示。

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化学装置，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，本申请实施例的电化学装置可为锂离子二次电池、锂一次电池或锂离子电容器。

当电化学装置为锂离子二次电池时，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，当电化学装置为锂离子二次电池时，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。负极活性材料可为软碳、硬碳、人造石墨、天然石墨、硅、硅氧化物、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。

具体的，当电化学装置为锂一次电池时，锂一次电池的负极材料为金

属锂或锂合金；锂一次电池的正极活性物质常用的有：固态卤化物如氟化铜 (CuF_2)、氯化铜 (CuCl_2)、氯化银 (AgCl)、聚氟化碳 ($(\text{CF})_4$)，固态硫化物如硫化铜(CuS)、硫化铁(FeS)、二硫化铁(FeS_2)，固态氧化物如二氧化锰 (MnO_2)、氧化铜(CuO)、三氧化钼(MoO_3)、五氧化二钒(V_2O_5)，固态含氧酸盐如铬酸银 (Ag_2CrO_4)、铋酸铅 ($\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$)。

当电化学装置为锂离子电容器时，锂离子电容器的负极材料为石墨、多并苯类材料，正极材料为活性炭。

在上述电化学装置中，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。

在上述电化学装置中，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，当电化学装置为锂离子二次电池时，本申请实施例的电化学装置充电截止电压不小于 4.2V，即在 4.2V~4.9V 范围内工作，进一步可选的，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，即添加剂能够越大程度地发挥相应的保护作用。

实施例

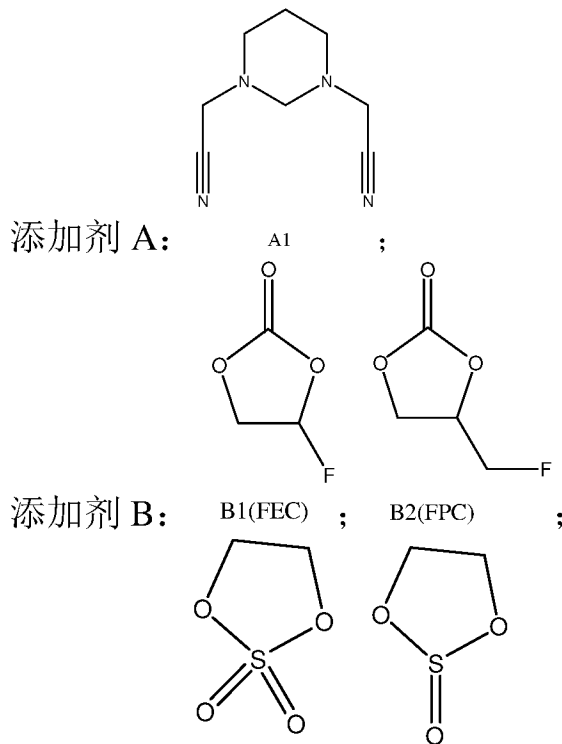
在本申请实施例的下述具体实施例中，仅示出锂离子二次电池的实施例，但本申请实施例不限于此。

下面结合锂离子二次电池（以下简称锂离子电池）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。

其中, 所用到的添加剂如下所示:



添加剂 C: C1(DTD) ; C2(ES) 。

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，添加剂 A、添加剂 B、添加剂 C 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 1~24 及对比例电解液中的组分及添加比例

编号	溶剂	添加剂 A		添加剂 B		添加剂 C	
		种类	浓度	种类	浓度	种类	浓度
电池 1	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	0.001%	B1	4.0%	/	/
电池 2	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	0.01%	B1	4.0%	/	/
电池 3	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	0.1%	B1	4.0%	/	/
电池 4	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	1.0%	B1	4.0%	/	/
电池 5	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	4.0%	/	/
电池 6	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	3.5%	B1	4.0%	/	/
电池 7	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	6.0%	B1	4.0%	/	/
电池 8	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	8.0%	B1	4.0%	/	/
电池 9	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	10.0%	B1	4.0%	/	/
电池 10	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	0.1%	/	/
电池 11	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	0.5%	/	/
电池 12	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	1.0%	/	/
电池 13	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	2.5%	/	/
电池 14	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%	B2	4.0%	/	/
电池 15	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	6.0%	/	/
电池 16	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	10%	/	/
电池 17	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	4.0%	C1	0.1%
电池 18	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	4.0%	C1	1.0%
电池 19	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	4.0%	C1	3.0%
电池 20	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	4.0%	C1	6.0%
电池 21	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	4.0%	C1	10.0%
电池 22	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%	B1	4.0%	C2	3.0%

电池 23	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%	B2	4.0%	C1	3.0%
电池 24	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%	B2	4.0%	C2	3.0%
对比 1	EC: EMC: DEC=1:1:1	/	/	/	/	/	/
对比 2	EC: EMC: DEC=1:1:1	A1	2.0%	/	/	/	/

其中，“/”表示未添加该添加剂。

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。将电池1至电池24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℃/4.35V/200 圈容量保持率	45℃/4.35V/200 圈容量保持率	85℃24 小时膨胀率
电池 1	87%	83%	16%
电池 2	88%	84%	14%
电池 3	90%	86%	11%
电池 4	95%	92%	9%
电池 5	98%	96%	5%
电池 6	97%	95%	3%
电池 7	93%	90%	2%
电池 8	91%	88%	2%
电池 9	87%	83%	1%
电池 10	95%	92%	8%
电池 11	96%	93%	6%
电池 12	97%	94%	5%
电池 13	98%	96%	4%
电池 14	98%	97%	3%
电池 15	95%	93%	2%
电池 16	92%	89%	1%
电池 17	98%	97%	3%
电池 18	98%	98%	2%
电池 19	99%	98%	2%
电池 20	91%	89%	1%
电池 21	85%	83%	2%
电池 22	99%	98%	2%
电池 23	99%	98%	2%
电池 24	99%	98%	2%

对比 1	83%	75%	67%
对比 2	94%	91%	7%

从电池1-24和对比1的对比中可以看出：在锂离子电池的电解液中加入本申请的组合添加剂后可显著提高锂离子电池的高电压、高温循环性能和高温存储性能。

从电池1-9可以看出，随着添加剂A的增加（0.001%增至10%），在充电截止电压4.35V的情况下，电芯在25℃和45℃时的循环容量保持率达到最佳后又出现了下降的趋势，85℃存储24小时电芯膨胀率一直减小。

这是由于，添加剂A中的多腈基六元氮杂环分子同时具备两个或多个腈类基团，这些腈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，表面副反应的减少使产气量减少，高温下电池厚度膨胀效应明显减轻。

添加剂A中的腈基除了可以络合正极材料表面过渡金属之外，还可以络合 Li^+ 。因此，当添加剂A的添加量过大时，一方面过量的添加剂A（除了吸附在LCO表面之外的）会消耗 Li^+ ，导致电芯中循环的 Li^+ 减少；另一方面还导致了电解液整体黏度提升、离子电导率下降，从而使电芯的循环容量保持率下降。而当添加剂A的添加量过小时，则效果不明显。

从电池1-16与对比2的对比中可以看出：相对于单独添加添加剂A的电池来讲，同时添加添加剂A和添加剂B可有效降低电芯85℃存储时的膨胀率，并可有效提升25℃和45℃时的循环性能。

这是由于添加剂B的还原电位比较高，可在负极表面优先形成稳定SEI膜，抑制溶剂化锂离子对石墨负极的共嵌入分解反应，抑制高活性的嵌锂石墨与电解液的副反应。当添加剂B加入量过小时，效果不明显。当添加剂B加入量过大时，在负极成膜过程中，形成了较厚的SEI膜，虽然

产气大幅减少，但成膜过程也消耗了大量的锂离子，造成严重的可逆容量损失，恶化电池性能。

当添加剂 A 的添加量为 2%，添加剂 B 的加入量为 4% 时，添加剂 A 和添加剂 B 协同作用，进一步提高了电池的高低温循环及存储性能，产气也进一步改善。

从电池 17-24 可以看出，在电解液中继续添加添加剂 C 可进一步提高电池的高电压、高温循环性能和高温存储性能。随着添加剂 C 的添加量的增加（0.1% 增至 10%），电芯 25℃ 和 45℃ 的循环容量保持率达到最佳后又出现了下降的趋势，高温存储性能持续获得提升。

添加剂 A 主要依靠其腈基与正极材料中的钴原子络合，因此在没有钴原子裸露的表面，添加剂 A 将无法对其起到保护作用。添加剂 C 具有更低的为占据轨道能量，更容易得到电子，添加剂 C 比电解液中的其它物质具有更高的还原电位，在电解液中会优先在石墨表面还原，形成一层致密的含硫 SEI 膜，阻止溶剂化锂离子对石墨结构的破坏，而且添加剂 C 的氧化电位也较高，具有较好的氧化稳定性，不会在正极表面发生副反应。因此添加剂 A、添加剂 B 与添加剂 C 协同作用可进一步增强电芯的循环和存储性能。

当添加剂 C 的添加量过少时，效果不明显。当添加剂 C 添加量进一步增加时，在阴极表面形成的膜随之增厚，尽管高温存储性能可获得进一步提升，但随着膜厚的增加，阴极的阻抗也会显著增长，可能会影响锂离子的扩散迁移。并且，过多的添加剂 C 在负极表面容易发生副反应，对电池的性能不利，恶化性能。因此，当添加剂 C 的含量过大时，使电芯的高电压、高温循环性能产生下降的趋势。因此，添加剂 C 的添加量优选为 1%~3%。

综上，添加剂 A、添加剂 B 和添加剂 C 添加剂量分别为 2%、4%、3% 时，达到最佳的协同作用。

其他实施例

采用上述实施例的方法继续制备锂离子电池，其电解液的组成如表 3 所示。

在表 3 中, 添加剂 A、添加剂 B 的含量为基于电解液的总重量计算得到的重量百分数。

表 3: 电池 25~41 电解液中的组分及添加比例

编号	溶剂	添加剂 A		添加剂 B	
		种类	浓度	种类	浓度
电池 25	EC: EMC: DEC=1:1:1	A2	2.0%	B1	4.0%
电池 26	EC: EMC: DEC=1:1:1	A3	2.0%	B2	4.0%
电池 27	EC: EMC: DEC=1:1:1	A4	2.0%	B1	4.0%
电池 28	EC: EMC: DEC=1:1:1	A5	2.0%	B2	4.0%
电池 29	EC: EMC: DEC=1:1:1	A6	2.0%	B1	4.0%
电池 30	EC: EMC: DEC=1:1:1	A7	2.0%	B2	4.0%
电池 31	EC: EMC: DEC=1:1:1	A8	2.0%	B1	4.0%
电池 32	EC: EMC: DEC=1:1:1	A9	2.2%	B2	4.0%
电池 33	EC: EMC: DEC=1:1:1	A10	2.2%	B1	4.0%
电池 34	EC: EMC: DEC=1:1:1	A11	2.0%	B2	4.0%
电池 35	EC: EMC: DEC=1:1:1	A12	2.0%	B1	4.0%
电池 36	EC: EMC: DEC=1:1:1	A13	2.0%	B2	4.0%
电池 37	EC: EMC: DEC=1:1:1	A14	2.0%	B1	4.0%
电池 38	EC: EMC: DEC=1:1:1	A15	2.0%	B1	4.5%
电池 39	EC: EMC: DEC=1:1:1	A16	2.0%	B1	4.0%
电池 40	EC: EMC: DEC=1:1:1	A17	2.0%	B1	4.0%
电池 41	EC: EMC: DEC=1:1:1	A18	2.0%	B1	4.0%

采用表 3 所示的电解液的电池 25~41 的高压、高温条件下的循环性能与高温存储性能与电池 5、14 相似, 限于篇幅不再赘述。

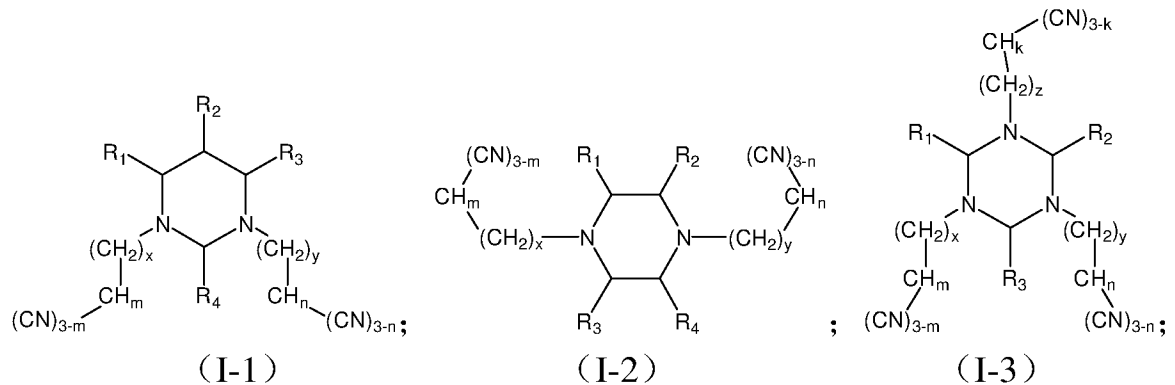
根据上述说明书的揭示和教导, 本申请所属领域的技术人员还可以对上述实施方式适当的变更和修改。因此, 本申请并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式, 对本申请的一些修改和变更也应当落入本申请

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 A 和添加剂 B，

所述添加剂 A 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；优选地，m、n、k 各自独立的选自 1 或 2；

所述添加剂 B 选自卤素取代的环状碳酸酯化合物中的至少一种。

2、根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，

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，

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。

4、根据权利要求 4 所述的电解液，其特征在于，

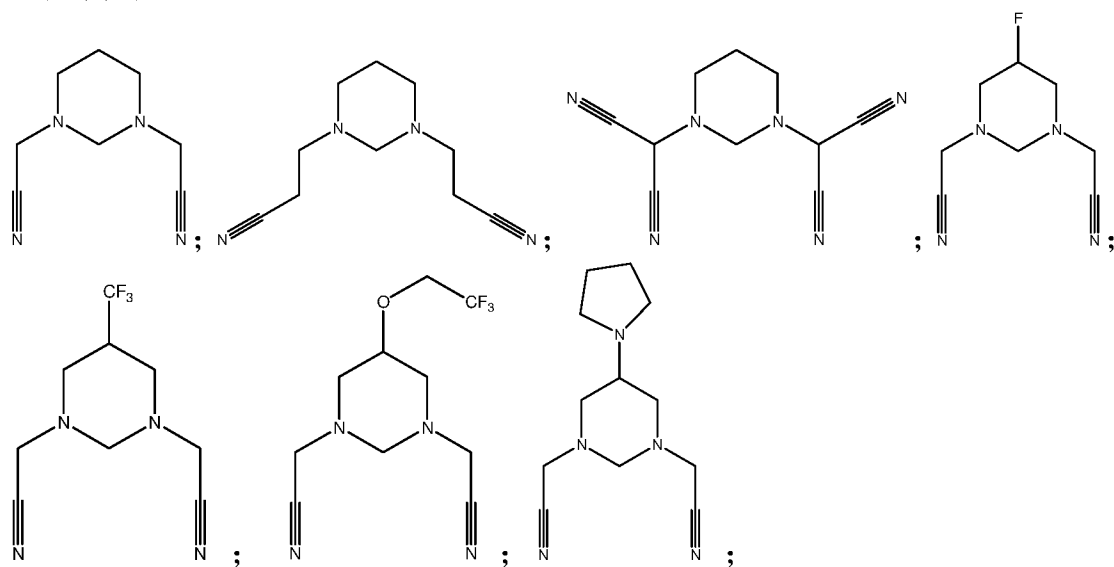
在式 I-1 中， R_1 和 R_3 为氢；优选地， R_1 、 R_3 和 R_4 均为氢；

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；

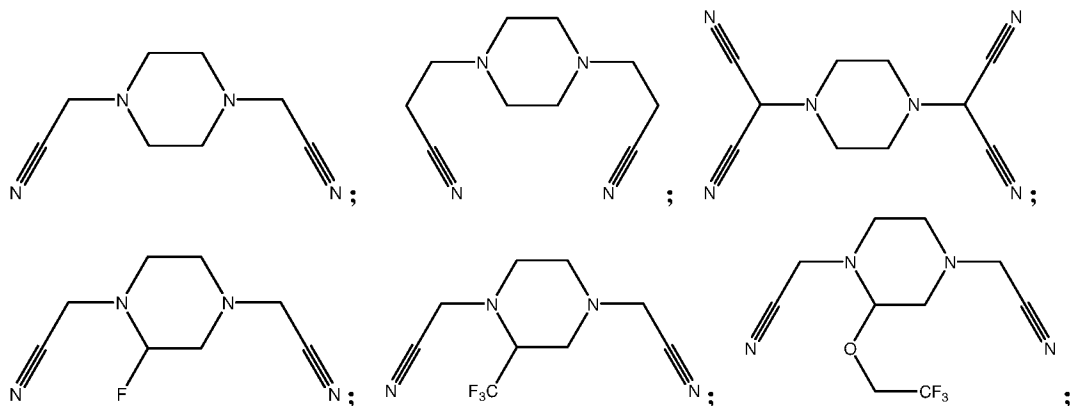
在式 I-3 中， R_1 、 R_2 和 R_3 中至少有两个为氢。

5、根据权利要求 1 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 0.001%~10%，优选为 0.01%~6%，更优选为 0.1%~3.5%。

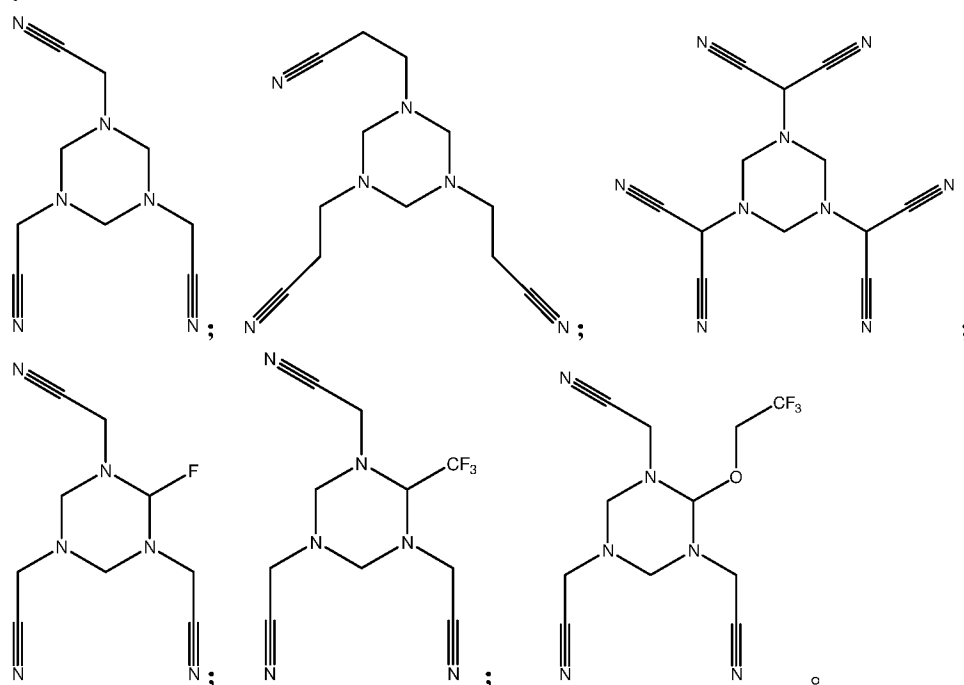
6、根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述式 I-1 所示的多腈基六元氮杂环化合物选自如下化合物中的至少一种：



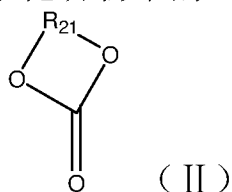
所述式 I-2 所示的多腈基六元氮杂环化合物选自如下化合物中的至少一种：



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：



7、根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述卤素取代的环状碳酸酯化合物选自如式 II 所示化合物中的至少一种；



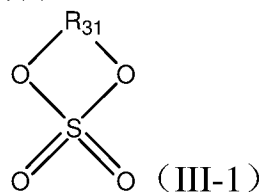
其中， R_{21} 选自卤素取代的 $C_1 \sim C_6$ 亚烷基、卤素取代的 $C_2 \sim C_6$ 亚烯基。

8、根据权利要求 7 所述的电解液，其特征在于，所述添加剂 B 在所述电解液中的质量百分含量为 0.1%~10%，优选为 0.5%~6%，更优选为 1%~3%。

9、根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述电解液还包括添加剂 C，所述添加剂 C 选自硫酸酯化合物、亚硫酸酯化合物中的至少一种。

10、根据权利要求 9 所述的电解液，其特征在于，

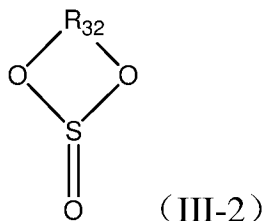
所述硫酸酯化合物为环状硫酸酯化合物，所述环状硫酸酯化合物选自如式 III 所示化合物中的至少一种；



其中， R_{31} 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、 $C_2 \sim C_4$ 烯基中的至少一种；

所述亚硫酸酯化合物为环状亚硫酸酯化合物，所述环状亚硫酸酯化合物选自如式 III-2 所示化合物中的至少一种；



其中， R_{32} 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、 $C_2 \sim C_4$ 烯基中的至少一种。

11、根据权利要求 9 所述的电解液，其特征在于，所述添加剂 C 在所述电解液中的质量百分含量为 0.1%~10%，优选为 0.5%~6%，更优选为 1%~3%。

12、一种电化学装置，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 1~11 任一权利要求所述的电解液。

13、根据权利要求 12 所述的电化学装置，其特征在于，所述电化学装置为锂离子二次电池、锂一次电池或锂离子电容器。

14、根据权利要求 12 所述的电化学装置，其特征在于，当所述电化学装置为锂离子二次电池时，所述电化学装置的充电截止电压不小于 4.2V。

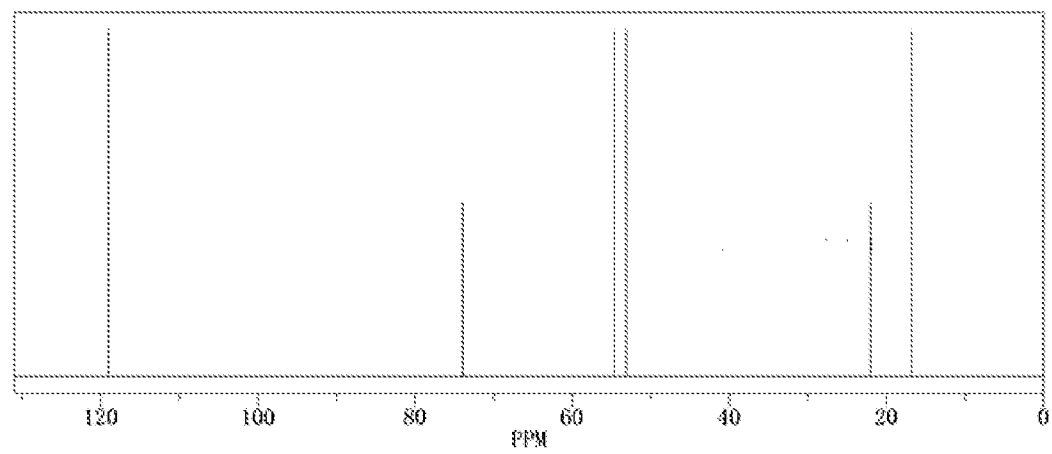


图 1

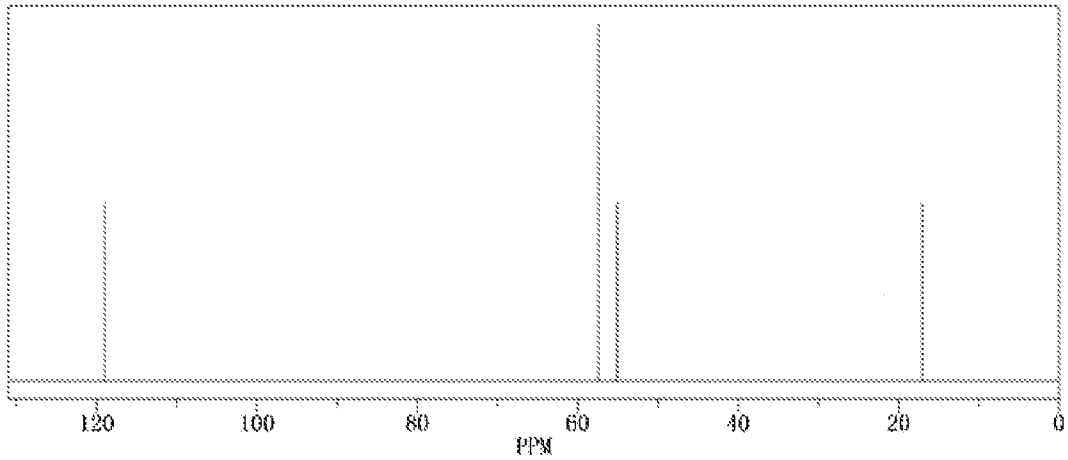


图 2

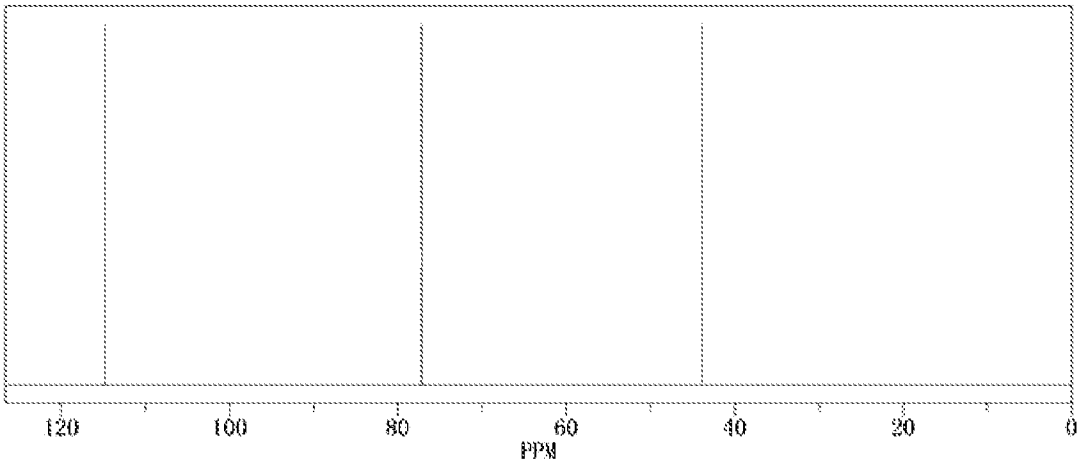


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/093308

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567 (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)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, GOOGLE: 电解液, 碳酸酯, 氮杂环己烷, 二氮杂环, 嘧啶, 吡嗪, 均三嗪, 哌嗪, 脒, “(4-氰基甲基-哌嗪-1-基)-乙脒”, 亚甲基氨基乙脒三聚体, C8H12N4, C9H12N6, electrolyte, carbonate, diazacyclohexane, cyclohexane, nitrogenous, pyrazine, pyrimidine, diaza, heterocyclic, cyanide, triazacyclohexane, triazine, triaza, nitrile, acetonitrile

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105958110 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.), 21 September 2016 (21.09.2016), claims 1-7	1-14
A	CN 101540419 A (GUANGZHOU TINCI MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.), 23 September 2009 (23.09.2009), entire document	1-14
A	CN 102569886 B (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE), 05 August 2015 (05.08.2015), entire document	1-14
A	CN 103594727 A (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.), 19 February 2014 (19.02.2014), entire document	1-14
A	JP 2001035550 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.), 09 February 2001 (09.02.2001), entire document	1-14
A	WO 2014046283 A1 (FUJIFILM CORP.), 27 March 2014 (27.03.2014), entire document	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search 01 February 2018	Date of mailing of the international search report 26 February 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer JIAN, Ji Telephone No. (86-10) 53961479

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/093308

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105958110 A	21 September 2016	None	
CN 101540419 A	23 September 2009	None	
CN 102569886 B	05 August 2015	CN 102569886 A	11 July 2012
		US 2012171579 A1	05 July 2012
		US 2012171576 A1	05 July 2012
		US 9136559 B2	15 September 2015
		TW 201248969 A	01 December 2012
		TW 1458155 B	21 October 2014
		JP 5559117 B2	23 July 2014
		JP 2012142260 A	26 July 2012
CN 103594727 A	19 February 2014	CN 103594727 B	02 March 2016
JP 2001035550 A	09 February 2001	JP 4229252 B2	25 February 2009
WO 2014046283 A1	27 March 2014	JP WO 2014046283 A1	18 August 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/093308

A. 主题的分类 H01M 10/0567 (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)) CNPAT, CNKI, WPI, EPDOC, GOOGLE: 电解液, 碳酸酯, 氮杂环己烷, 二氮杂环, 嘧啶, 吡嗪, 均三嗪, 哌嗪, 脒, "(4-氟甲基-哌嗪-1-基)-乙脒", 亚甲基氨基乙脒三聚体, C8H12N4, C9H12N6, electrolyte, carbonate, diaza-cyclohexane, cyclohexane, nitrogenous, pyrazine, pyrimidine, diaza, heterocyclic, cyanide, triaza-cyclohexane, triazine, triaza, nitrile, acetonitrile		
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 105958110 A (宁德新能源科技有限公司) 2016年 9月 21日 (2016 - 09 - 21) 权利要求1-7	1-14
A	CN 101540419 A (广州天赐高新材料股份有限公司) 2009年 9月 23日 (2009 - 09 - 23) 全文	1-14
A	CN 102569886 B (财权法人工业技术研究院) 2015年 8月 5日 (2015 - 08 - 05) 全文	1-14
A	CN 103594727 A (深圳新宙邦科技股份有限公司) 2014年 2月 19日 (2014 - 02 - 19) 全文	1-14
A	JP 2001035550 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 2001年 2月 9日 (2001 - 02 - 09) 全文	1-14
A	WO 2014046283 A1 (FUJIFILM CORP.) 2014年 3月 27日 (2014 - 03 - 27) 全文	1-14
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 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 2018年 2月 1日		国际检索报告邮寄日期 2018年 2月 26日
ISA/CN的名称和邮寄地址 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		受权官员 见姬 电话号码 (86-10) 53961479

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/093308

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	105958110	A	2016年 9月 21日	无	
CN	101540419	A	2009年 9月 23日	无	
CN	102569886	B	2015年 8月 5日	CN	102569886 A 2012年 7月 11日
				US	2012171579 A1 2012年 7月 5日
				US	2012171576 A1 2012年 7月 5日
				US	9136559 B2 2015年 9月 15日
				TW	201248969 A 2012年 12月 1日
				TW	I458155 B 2014年 10月 21日
				JP	5559117 B2 2014年 7月 23日
				JP	2012142260 A 2012年 7月 26日
CN	103594727	A	2014年 2月 19日	CN	103594727 B 2016年 3月 2日
JP	2001035550	A	2001年 2月 9日	JP	4229252 B2 2009年 2月 25日
WO	2014046283	A1	2014年 3月 27日	JP	W02014046283 A1 2016年 8月 18日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)