

(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
2022 年 1 月 6 日 (06.01.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/000271 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/CN2020/099306

(22) 国际申请日: 2020 年 6 月 30 日 (30.06.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德新能源科技有限公司 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY 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: 张丽兰(ZHANG, Lilan); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。唐超(TANG, Chao); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。刘俊飞(LIU, Junfei); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。郑建明(ZHENG, Jianming); 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: 北京律盟知识产权代理有限公司 (LEE AND LI - LEAVEN IPR AGENCY LTD.); 中国北京市东城区建国门南大街7号北京万豪中心A座2202单元, Beijing 100005 (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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

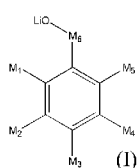
(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),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

(54) Title: ELECTROLYTE, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE AND ELECTRONIC DEVICE COMPRISING SAME

(54) 发明名称: 电解液和包含其的电化学装置和电子装置



(57) Abstract: An electrolyte, containing a compound of formula (I), wherein any one of M_1 to M_5 is an M_7 -OLi group; at least one of M_1 to M_5 is an M_8 -CN group; the remaining M_1 to M_5 which are not the M_7 -OLi group and M_8 -CN group are each independently selected from hydrogen, a substituted or unsubstituted C_{1-12} alkoxy, halogen, a substituted or unsubstituted C_{1-12} alkyl, a substituted or unsubstituted C_{2-12} alkenyl, a substituted or unsubstituted C_{2-12} alkynyl, nitro, a sulfonic acid group, an aldehyde group, a carboxyl group, a silicon group, or a substituted or unsubstituted C_{6-12} aryl, wherein when substituted, the substituent is halogen; and M_6 , M_7 and M_8 are each independently selected from a C_{0-5} hydrocarbylene, and a C_{1-5} hydrocarbylene substituted with halogen. Also provided are an electrochemical device and an electronic device. The electrolyte can provide good high-temperature storage performance for the electrochemical device.

(57) 摘要: 一种电解液, 其包含式 (I) 化合物, 其中, M_1 至 M_5 中任意一个为 M_7 -OLi基团; 且 M_1 至 M_5 中至少一个为 M_8 -CN基团; 其余不为 M_7 -OLi基团和 M_8 -CN基团的 M_1 至 M_5 各自独立地选自氢、经取代或未经取代的 C_{1-12} 烷氧基、卤素、经取代或未经取代的 C_{1-12} 烷基、经取代或未经取代的 C_{2-12} 烯基、经取代或未经取代的 C_{2-12} 炔基、硝基、磺酸基、醛基、羧基、硅基或经取代或未经取代的 C_{6-12} 芳基, 其中当取代时, 取代基为卤素; 其中 M_6 、 M_7 和 M_8 各自独立地选自 C_{0-5} 亚烃基、被卤素取代的 C_{1-5} 亚烃基。还提供一种电化学装置和电子装置。该电解液能够为电化学装置提供良好的高温存储性能。



WO 2022/000271 A1

电解液和包含其的电化学装置和电子装置

技术领域

本申请涉及储能技术领域，尤其涉及一种电解液以及包括其的电化学装置和电子装置。

背景技术

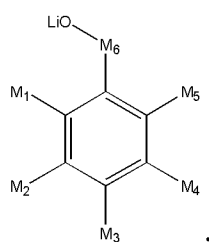
电化学装置，如锂离子电池，在多方面的优点使其被广泛应用于各种电子设备中。在锂电池化成过程中，电解液中的溶剂或添加剂在正负极表面反应产生大量气体，尤其当电池在极端条件下，例如，在满充高温存储过程中，随着存储时间的延长，会导致正负极与电解液的持续反应，使电池内积聚的气体越来越多，电池安全性大大降低。因此，需要开发一种新的电解液添加剂，其可在电极表面形成稳定的保护层，使得电池即使在极端存储条件下也能够有效的避免胀气风险。

发明内容

为了克服现有技术中锂离子电池在高温存储过程中易胀气的问题，本申请提供一种电解液，其能够在电化学装置的正负极提供稳定的保护层，从而使得本申请的电化学装置能够获得良好的电化学特性，例如，良好的高温存储性能。

本申请的目的可至少通过如下技术方案实现：

一种电解液，其包含式 I 化合物：

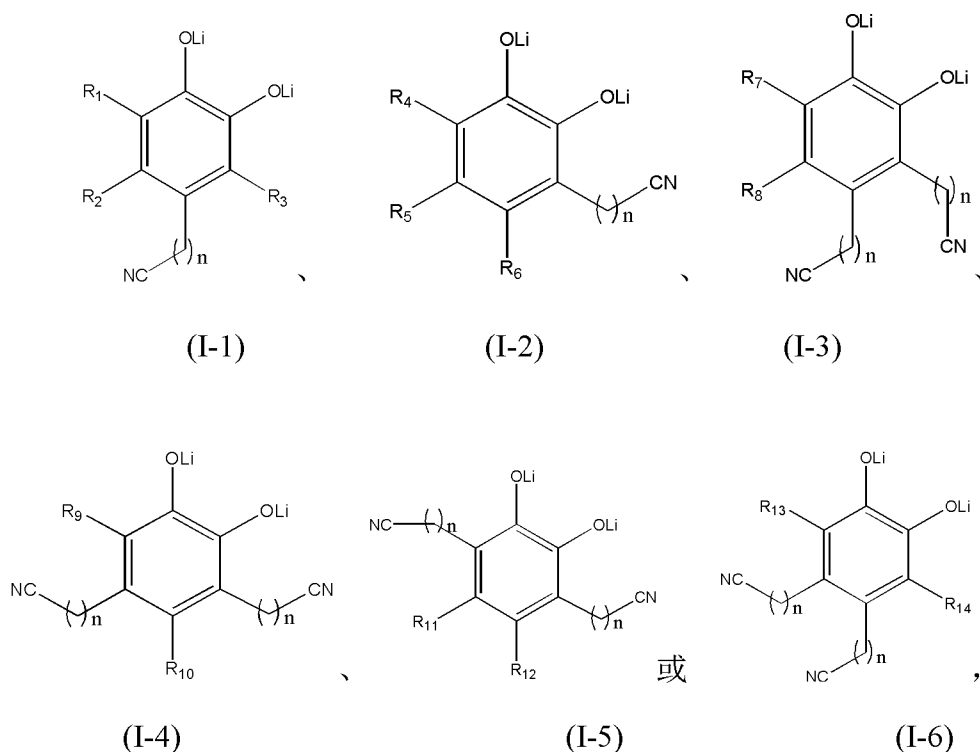


(I)

其中, M_1 至 M_5 中任意一个为 M_7 -OLi 基团; 且 M_1 至 M_5 中至少一个为 M_8 -CN 基团; 其余不为 M_7 -OLi 基团和 M_8 -CN 基团的 M_1 至 M_5 各自独立地选自氢、经取代或未经取代的 C_{1-12} 烷氧基、卤素、经取代或未经取代的 C_{1-12} 烷基、经取代或未经取代的 C_{2-12} 烯基、经取代或未经取代的 C_{2-12} 炔基、硝基、磺酸基、醛基、羧基、硅基或经取代或未经取代的 C_{6-12} 芳基, 其中当经取代时, 取代基为卤素;

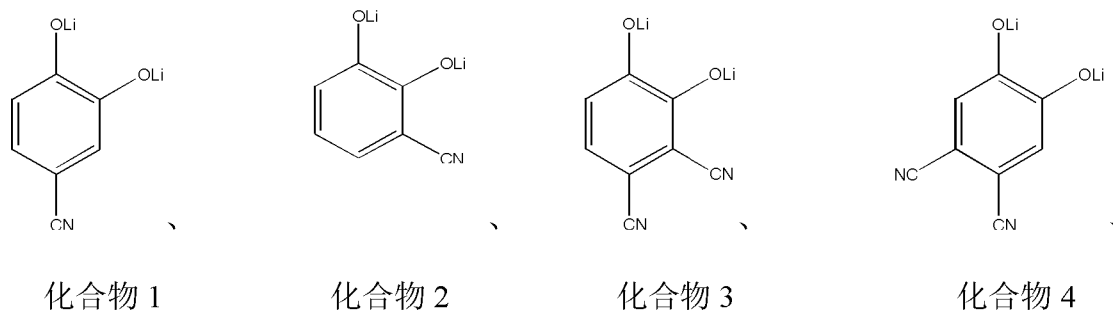
其中 M_6 、 M_7 和 M_8 各自独立地选自 C_{0-5} 亚烷基、被卤素取代的 C_{1-5} 亚烷基。

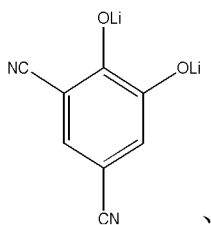
在一些实施例中, 本申请的式(I)化合物包括式 I-1 至式 I-6 化合物中的至少一种:



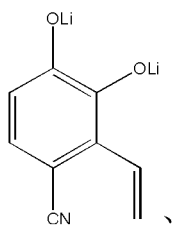
其中, R_1 - R_{14} 各自独立地选自氢、卤素、经取代或未经取代的 C_{1-12} 烷氧基、经取代或未经取代的 C_{1-12} 烷基、经取代或未经取代的 C_{2-12} 烯基、经取代或未经取代的 C_{2-12} 炔基、硝基、磺酸基、醛基、羧基、硅基或经取代或未经取代的 C_{6-12} 芳基, 其中当经取代时, 取代基为卤素; 且 n 为 0-5。

在一些实施例中, 式 I 化合物包括以下化合物 1 至化合物 16 中的至少一种:

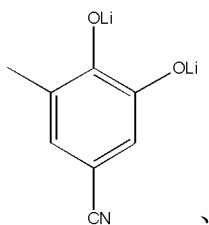




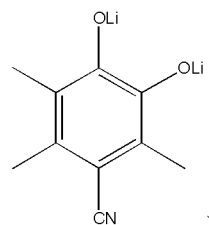
化合物 5



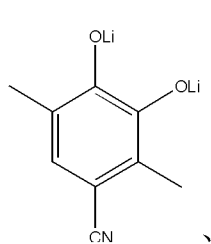
化合物 6



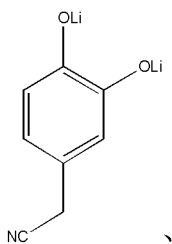
化合物 7



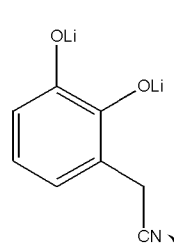
化合物 8



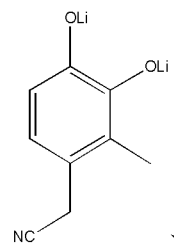
化合物 9



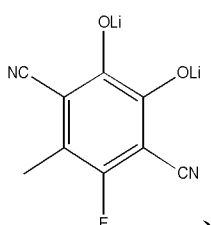
化合物 10



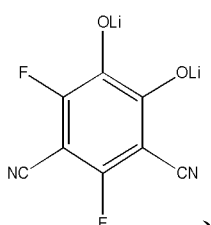
化合物 11



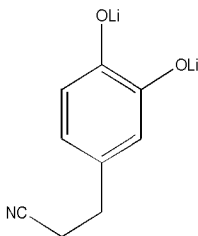
化合物 12



化合物 13

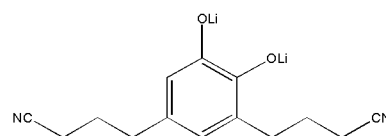


化合物 14



化合物 15

或



化合物 16。

在一些实施例中，基于电解液的总质量，本申请所述的式 I 化合物的含量为约 0.01% 至约 10%。

在一些实施例中，本申请的电解液还包含添加剂 A、添加剂 B 或添加剂 C 中的至少一种，其中，所述添加剂 A 包含腈类化合物、酸酐类化合物、醚类化合物、磷酸酯类化合物、亚磷酸酯类化合物或硼酸酯类化合物中的至少一种；所述添加剂 B 包含硫酸酯类化合物、亚硫酸酯类化合物、氟代碳酸酯或不饱和碳酸酯中的至少一种；所述添加剂 C 包含磺酸酯类化合物、砒类化合物或锂盐添加剂中的至少一种。

在一些实施例中，基于电解液的总质量，所述添加剂 A 的含量为约 0.01% 至约 10%；所述添加剂 B 的含量为约 0.01% 至约 10%；所述添加剂 C 的含量为约 0.01% 至约 5%。

在一些实施例中，腈类化合物包括以下化合物中的至少一种：丁二腈、己二腈、1,3,5-戊三甲腈、1,3,6-己三甲腈、1,2,6-己三甲腈、反丁烯二腈或乙二醇(双丙腈)醚；

酸酐类化合物包括以下化合物中的至少一种：柠檬酸酐、丁二酸酐、马来酸酐、三氟甲基马来酸酐、二甲基马来酸酐或丙烷磺酸酐；

醚类化合物包括以下化合物中的至少一种：1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚或全氟丁醚；

磷酸酯类化合物包括以下化合物中的至少一种：三苯基磷酸酯、三（三氟乙基）磷酸酯或磷酸三烯丙酯；

亚磷酸酯类化合物包括以下化合物中的至少一种：三苯基亚磷酸酯或三甲基硅基亚磷酸酯；

硼酸酯类化合物包括以下化合物中的至少一种：硼酸三（六氟异丙基）酯、三甲基硅基硼酸酯、硼酸三亚甲酯、硼酸三异丙酯、硼酸三丁酯、硼酸三乙酯或硼酸三丙酯；

硫酸酯类化合物包括以下化合物中的至少一种：硫酸乙烯酯、双硫酸乙烯酯、甲基硫酸乙烯酯、乙基硫酸乙烯酯或丙基硫酸乙烯酯；

亚硫酸酯类化合物包括以下化合物中的至少一种：亚硫酸乙烯酯、甲基亚硫酸乙烯酯、乙基亚硫酸乙烯酯、丙基亚硫酸乙烯酯或亚硫酸丙烯酯；

氟代碳酸酯包括以下化合物中的至少一种：氟代碳酸乙烯酯、甲基三氟乙基碳酸酯或三氟甲基碳酸乙烯酯；

不饱和碳酸酯包括以下化合物中的至少一种：碳酸乙烯亚乙酯或碳酸亚乙烯酯；

磺酸酯类化合物包括以下化合物中的至少一种：1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、2,4-丁烷磺内酯、丙烯基-1,3-磺酸内酯、甲烷二磺酸亚甲酯或链状双磺酸酯；

砜类化合物包括以下化合物中的至少一种：环丁砜、环戊砜或3-环丁烯砜；

锂盐类添加剂包括以下化合物中的至少一种：4,5-二氰基-2-(三氟甲基)咪唑锂、二氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟磺酰亚胺锂、草酸硼酸锂或双氟草酸硼酸锂。

本申请还提供一种电化学装置，其包含正极和根据本申请的电解液，正极包括正极活性材料。

在一些实施例中，正极活性材料包含选自 Al、Zr 或 Mg 中的至少一种元素。

在一些实施例中，基于正极活性材料总质量，Al 的含量 a 小于 1%，Zr 的含量 b 小于 1%，Mg 的含量 c 小于 0.5%。

在一些实施例中，正极材料包含 Al 和 Mg，并且其含量满足以下条件： $0.005 < a/c < 500$ 。

本申请还提供一种电子装置，其包含根据本申请的电化学装置。

具体实施方式

本申请的实施例将会被详细的描述在下文中。在此所描述的有关实施例为说明性质的且用于提供对本申请的基本理解。本申请的实施例不应该被解释为对本申请的限制。

如本文中所使用，术语“约”用以描述及说明小的变化。当与事件或情形结合使用时，所述术语可指代其中事件或情形精确发生的例子以及其中事件或情形极近似地发生的例子。举例来说，当结合数值使用时，术语可指代小于或等于所述数值的 $\pm 10\%$ 的变化范围，例如小于或等于 $\pm 5\%$ 、小于或等于 $\pm 4\%$ 、小于或等于 $\pm 3\%$ 、小于或等于 $\pm 2\%$ 、小于或等于 $\pm 1\%$ 、小于或等于 $\pm 0.5\%$ 、小于或等于 $\pm 0.1\%$ 、或小于或等于 $\pm 0.05\%$ 。举例来说，如果两个数值之间的差值小于或等于所述值的平均值的 $\pm 10\%$ （例如小于或等于 $\pm 5\%$ 、小于或等于 $\pm 4\%$ 、小于或等于 $\pm 3\%$ 、小于或等于 $\pm 2\%$ 、小于或等于 $\pm 1\%$ 、小于或等于 $\pm 0.5\%$ 、小于或等于 $\pm 0.1\%$ 、或小于或等于 $\pm 0.05\%$ ），那么可认为所述两个数值“约”相同。

另外，有时在本文中以范围格式呈现量、比率和其它数值。应理解，此类范围格式是用于便利及简洁起见，且应灵活地理解，不仅包含明确地指定为范围限制的数值，而且包含涵盖于所述范围内的所有个别数值或子范围，如同明确地指定每一数值及子范围一般。

在具体实施方式及权利要求书中，由术语“中的一者”、“中的一个”、“中的一种”或其他相似术语所连接的项目的列表可意味着所列项目中的任一者。例如，如果列出项目 A 及 B，那么短语“A 及 B 中的一者”意味着仅 A 或仅 B。在另一实例中，如果列出项目 A、B 及 C，那么短语“A、B 及 C 中的一者”意味着仅 A；仅 B；或仅 C。项目 A 可包含单个元件或多个元件。项目 B 可包含单个元件或多个元件。项目 C 可包含单个元件或多个元件。

在具体实施方式及权利要求书中，由术语“中的至少一者”、“中的至少一个”、“中的至少一种”或其他相似术语所连接的项目的列表可意味着所列项目的任何组合。例如，如果列出项目 A 及 B，那么短语“A 及 B 中的至少一者”意味着仅 A；仅 B；或 A 及 B。在另一实例中，如果列出项目 A、B 及 C，那么短语“A、B 及 C 中的至少一者”意味着仅 A；或仅 B；仅 C；A 及 B (排除 C)；A 及 C (排除 B)；B 及 C (排除 A)；或 A、B 及 C 的全部。项目 A 可包含单个元件或多个元件。项目 B 可包含单个元件或多个元件。项目 C 可包含单个元件或多个元件。

本申请中使用下列定义（除非另外明确地说明）：

为简单起见，“C_{n-m}”基团是指具有“n”至“m”个碳原子的基团，其中“n”和“m”是整数。例如，“C₁₋₁₂”烃基是具有 1 至 12 个碳原子的烃基，“C₀”亚烃基是指共价键。

术语“烃基”涵盖烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基。例如，烃基预期是具有 1 至 20 个碳原子的直链烃结构。“烃基”还预期是具有 3 至 20 个碳原子的支链或环状烃结构。当指定具有具体碳数的烃基时，预期涵盖具有该碳数的所有几何异构体。本文中烃基还可以为 1 至 15 个碳原子的烃基、1 至 10 个碳原子的烃基、1 至 5 个碳原子的烃基、5 至 20 个碳原子的烃基、5 至 15 个碳原子的烃基或 5 至 10 个碳原子的烃基。另外，烃基可以是任选地被取代的。例如，烃基可被包括氟、氯、溴和碘在内的卤素、烷基、芳基或杂芳基取代。

术语“亚烃基”是指将本申请化合物中的芳基与-OLi 或-CN 基团连接的直链或支链二价烃基，其中烃基的定义如上文所述。示例性的亚烃基包括但不限于：亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚正丁基、亚乙烯基、亚丙烯基、亚正丁烯基、亚丙炔基、亚正丁炔基等。亚烃基与芳基母核以及与-OLi 或-CN 基团的连接点可以是该亚烃基中的一个碳或任意两个碳。除说明书中另有具体说明外，亚烃基是任选取代的。

术语“烃氧基”指 L-O-基团，其中 L 为烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基。本文中烃氧基可为 1 至 20 个碳原子的烃氧基，还可以为 1 至 15 个碳原子的烃氧基、1 至 10 个碳原子的烃氧基、1 至 5 个碳原子的烃氧基、5 至 20 个碳原子的烃氧基、5 至 15 个碳原子的烃氧基或 5 至 10 个碳原子的烃氧基。

术语“烷基”预期是具有 1 至 20 个碳原子的直链饱和烃结构。“烷基”还预期是具有 3 至 20 个碳原子的支链或环状烃结构。例如，烷基可为 1 至 20 个碳原子的烷基、1 至 10 个碳原子的烷基、1 至 5 个碳原子的烷基、5 至 20 个碳原子的烷基、5 至 15 个碳原子的烷基或 5 至 10 个碳原子的烷基。当指定具有具体碳数的烷基时，预期涵盖具有该碳数的所有几何异构体；因此，例如，“丁基”意思是包括正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基和环丁基；“丙基”包括正丙基、异丙基和环丙基。烷基实例包括，但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、正戊基、异戊基、新戊基、环戊基、甲基环戊基、乙基环戊基、正己基、异己基、环己基、正庚基、辛基、环丙基、环丁基、降冰片基等。另外，烷基可以是任选地被取代的。

术语“环烷基”涵盖环状烷基。环烷基可为 3 至 20 个碳原子的环烷基、6 至 20 个

碳原子的环烷基、3 至 10 个碳原子的环烷基、3 至 6 个碳原子的环烷基。例如，环烷基可为环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。另外，环烷基可以是任选地被取代的。

术语“烯基”是指可为直链或具支链且具有至少一个且通常 1 个、2 个或 3 个碳碳双键的单价不饱和烃基团。除非另有定义，否则所述烯基通常含有 2 至 20 个碳原子，例如可以为 2 至 20 个碳原子的烯基、6 至 20 个碳原子的烯基、2 至 10 个碳原子的烯基或 2 至 6 个碳原子的烯基。代表性烯基包括（例如）乙烯基、正丙烯基、异丙烯基、正-丁-2-烯基、丁-3-烯基、正-己-3-烯基等。另外，烯基可以是任选地被取代的。

术语“炔基”是指可为直链或具支链且具有至少一个且通常具有 1 个、2 个或 3 个碳碳三键的单价不饱和烃基团。除非另有定义，否则所述炔基通常含有 2 至 20 个碳原子，例如可以为 2 至 20 个碳原子的炔基、6 至 20 个碳原子的炔基、2 至 10 个碳原子的炔基或 2 至 6 个碳原子的炔基。代表性炔基包括（例如）乙炔基、丙-2-炔基（正-丙炔基）、正-丁-2-炔基、正-己-3-炔基等。另外，炔基可以是任选地被取代的。

术语“芳基”涵盖单环系统和多环系统。多环可以具有其中两个碳为两个邻接环(所述环是“稠合的”)共用的两个或更多个环，其中所述环中的至少一者是芳香族的，例如其它环可以是环烷基、环烯基、芳基、杂环和/或杂芳基。例如，芳基可为 C₆₋₅₀ 芳基、C₆₋₄₀ 芳基、C₆₋₃₀ 芳基、C₆₋₂₀ 芳基或 C₆₋₁₀ 芳基。代表性芳基包括（例如）苯基、甲基苯基、丙基苯基、异丙基苯基、苯甲基和萘-1-基、萘-2-基等等。另外，芳基可以是任选地被取代的。

术语“杂环基”涵盖芳香族和非芳香族环状基团。杂芳香族环状基团还意指杂芳基。在一些实施例中，杂芳香族环基团和杂非芳香族环基团为包括至少一个杂原子的 C₁₋₅₀ 杂环基、C₁₋₄₀ 杂环基、C₁₋₃₀ 杂环基、C₁₋₂₀ 杂环基、C₁₋₁₀ 杂环基、C₁₋₆ 杂环基。例如吗啉基、哌啶基、吡咯烷基等，以及环醚，例如四氢呋喃、四氢吡喃等。另外，杂环基可以是任选地被取代的。

如本文所用，术语“杂芳基”涵盖可以包括一到三个杂原子的单环杂芳香族基团，例如吡咯、呋喃、噻吩、咪唑、噁唑、噻唑、三唑、吡唑、吡啶、吡嗪和嘧啶等。术语杂芳基还包括具有其中两个原子为两个邻接环(所述环是“稠合的”)共用的两个或更多个环的多环杂芳香族系统，其中所述环中的至少一者是杂芳基，其它环可以是环烷基、环烯基、芳基、杂环和/或杂芳基。例如杂芳基可为 C₆₋₅₀ 杂芳基、C₆₋₄₀ 杂芳基、C₆₋₃₀ 杂芳基、C₆₋₂₀ 杂芳基或 C₆₋₁₀ 杂芳基。另外，杂芳基可以是任选地被取代的。

如本文所用，术语“杂原子”涵盖 O、S、P、N、B 或其电子等排体。

如本文所用，术语“卤素”可为 F、Cl、Br 或 I。

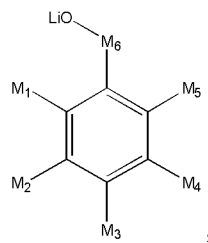
如本文所用，术语“氰基”涵盖含有机基团 CN 的有机物。

当上述取代基经取代时，取代基可选自由以下组成的群组：卤素、烷基、环烷基、烯基、芳基和杂芳基。

一、电解液

1、式 I 化合物

本申请提供一种电解液，其包含式 I 化合物：



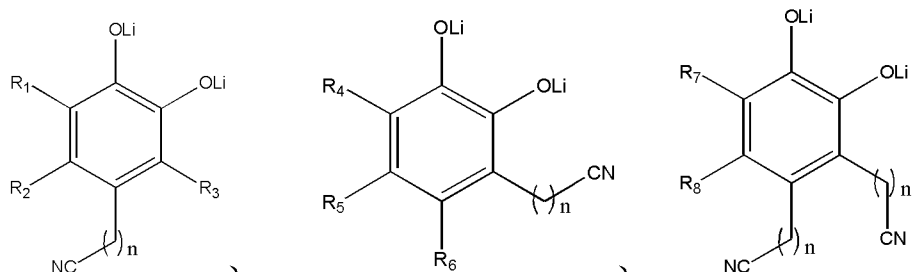
(I)

其中， M_1 至 M_5 中任意一个为 $M_7\text{-OLi}$ 基团；且 M_1 至 M_5 中至少一个为 $M_8\text{-CN}$ 基团；其余不为 $M_7\text{-OLi}$ 基团和 $M_8\text{-CN}$ 基团的 M_1 至 M_5 各自独立地选自氢、 C_{1-12} 烷氧基、卤素、经取代或未经取代的 C_{1-12} 烷基、经取代或未经取代的 C_{2-12} 烯基、经取代或未经取代的 C_{2-12} 炔基、硝基、磺酸基、醛基、羧基、硅基或经取代或未经取代的 C_{6-12} 芳基，其中当经取代时，取代基为卤素；其中 M_6 、 M_7 和 M_8 各自独立地选自 C_{0-5} 亚烷基、被卤素取代的 C_{1-5} 亚烷基。

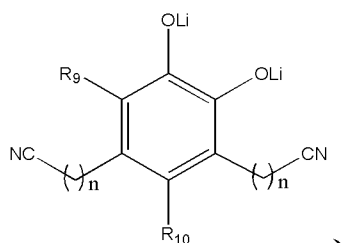
在一些实施例中，上述式 I 化合物的 M_1 至 M_5 中包括一个、两个或三个 $M_8\text{-CN}$ 基团。

在根据本申请所述的式 I 化合物中，“ C_{0-5} 亚烷基”包括但不限于：共价键、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、乙烯基、乙炔基、丙烯基、丙炔基。

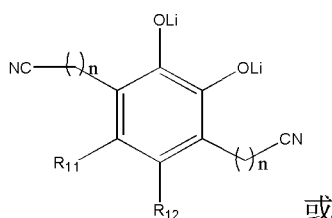
在一些实施例中，本申请的式 I 化合物包括式 I-1 至式 I-6 化合物中的至少一种：



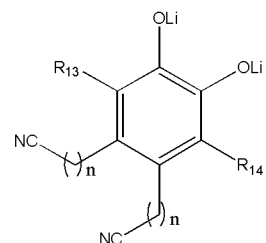
(I-1)



(I-2)



(I-3)



(I-4)

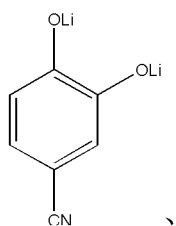
(I-5)

(I-6)

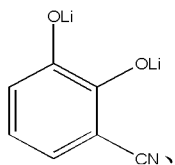
其中, R_1 至 R_{14} 各自独立地选自氢、卤素、经取代或未经取代的 C_{1-12} 烷氧基、经取代或未经取代的 C_{1-12} 烷基、经取代或未经取代的 C_{2-12} 烯基、经取代或未经取代的 C_{2-12} 炔基、硝基、磺酸基、醛基、羧基、硅基或经取代或未经取代的 C_{6-12} 芳基, 其中当经取代时, 取代基为卤素; 且 n 为 0-5。

在一些实施例中, 式 I-1 至式 I-6 化合物中的 R_1 至 R_{14} 各自独立地选自: 氢、经取代或未经取代的 C_{1-12} 烷基、经取代或未经取代的 C_{2-12} 烯基或经取代或未经取代的 C_{2-12} 炔基。

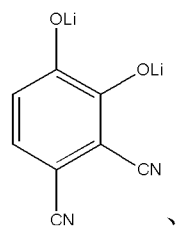
在一些实施例中, 式 I 化合物包括以下化合物 1 至化合物 16 中的至少一种:



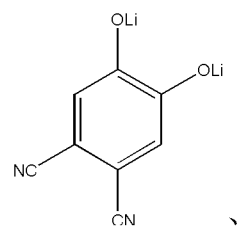
化合物 1



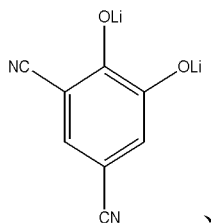
化合物 2



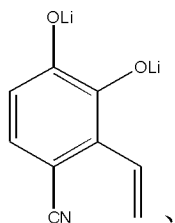
化合物 3



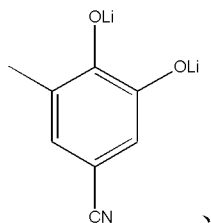
化合物 4



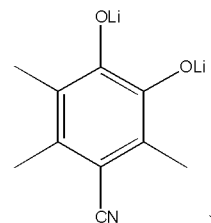
化合物 5



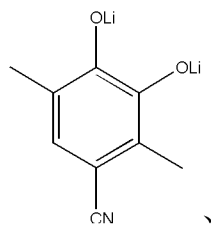
化合物 6



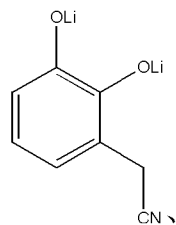
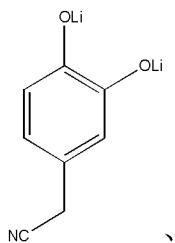
化合物 7



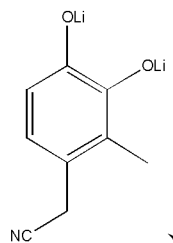
化合物 8



化合物 9

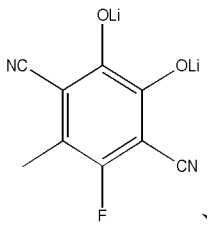


化合物 11

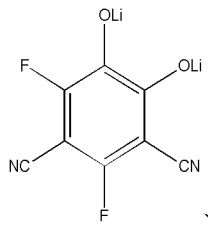


化合物 10

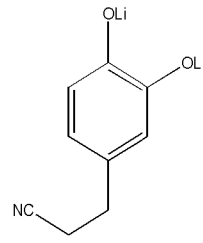
化合物 12



化合物 13

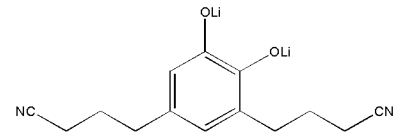


化合物 14



化合物 15

或



化合物 16。

在一些实施例中，基于电解液的总质量，本申请所述的式 I 化合物的含量为约 0.01% 至约 10%，例如，式 I 化合物的含量可以为 0.01%、0.05%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%、4.5%、5.0%、5.5%、6.0%、6.5%、7.0%、8.0%、9.0%、10%，或者为上述含量任意两者之间的范围，当添加量低于 0.01% 时，因浓度太低，导致添加剂无法有效在界面成膜，而当高于含量高于 10% 时，则会导致负极界面严重析锂，同时因在成膜过程消耗大量导电锂盐，使常温循环的放电容量偏低，影响电池的实际容量发挥。

2、其他添加剂

在一些实施例中，本申请的电解液还包含添加剂 A、添加剂 B 或添加剂 C 中的至少一种，其中，添加剂 A 包含腈类化合物、酸酐类化合物、醚类化合物、磷酸酯类化合物、亚磷酸酯类化合物或硼酸酯类化合物中的至少一种；添加剂 B 包含硫酸酯类化合物、亚硫酸酯类化合物、氟代碳酸酯或不饱和碳酸酯中的至少一种；添加剂 C 包含磺酸酯类化合物、砜类化合物或锂盐添加剂中的至少一种。

在一些实施例中，本申请的电解液可以包含上述式 I 化合物与以下添加剂中任意一种、两种或三者的组合：不饱和碳酸酯，例如，碳酸乙烯亚乙酯或碳酸亚乙烯酯；磺酸酯类化合物，例如，1,3-丙烷磺内酯；硫酸酯类化合物，例如，硫酸乙烯酯；氟代碳酸酯化合物，例如，氟代碳酸乙烯酯；锂盐类添加剂，例如，二氟磷酸锂；腈类化合物，例如，丁二腈和己二腈。

在一些实施例中，基于电解液的总质量，上述添加剂 A 和添加剂 B 的含量各自可以为约 0.01% 至约 10%；例如，添加剂 A 和添加剂 B 的含量各自可以为 0.01%、0.05%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%、4.5%、5.0%、5.5%、6.0%、6.5%、7.0%、8.0%、9.0%、10%，或者为上述含量任意两者之间的范围。

在一些实施例中，基于电解液的总质量，添加剂 C 的含量为约 0.01% 至约 5%；例如，添加剂 C 的含量可以为 0.01%、0.05%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%、

4.5%、5.0%，或者为上述含量任意两者之间的范围。

在一些实施例中，上述添加剂 A、添加剂 B 和添加剂 C 的总含量不超过 20%。

(1) 添加剂 A

在一些实施例中，腈类化合物包括以下化合物中的至少一种：丁二腈、己二腈、1,3,5-戊烷三甲腈、1,3,6-己烷三甲腈、1,2,6-己烷三甲腈、反丁烯二腈或乙二醇(双丙腈)醚。

在一些实施例中，酸酐类化合物包括以下化合物中的至少一种：柠檬酸酐、丁二酸酐、马来酸酐、三氟甲基马来酸酐、二甲基马来酸酐或丙烷磺酸酐。

在一些实施例中，醚类化合物包括以下化合物中的至少一种：1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚或全氟丁醚。

在一些实施例中，磷酸酯类化合物包括以下化合物中的至少一种：三苯基磷酸酯、三(三氟乙基)磷酸酯或磷酸三烯丙酯。

在一些实施例中，亚磷酸酯类化合物包括以下化合物中的至少一种：三苯基亚磷酸酯或三甲基硅基亚磷酸酯。

在一些实施例中，硼酸酯类化合物包括以下化合物中的至少一种：硼酸三(六氟异丙基)酯、三甲基硅基硼酸酯、硼酸三亚甲酯、硼酸三异丙酯、硼酸三丁酯、硼酸三乙酯或硼酸三丙酯。

添加剂 A 可在阴极形成有效钝化层，且该钝化层对 SEI (solid electrolyte interface) 阻抗的影响较小，对离子和电子都具有较好的导通性，与式 I 化合物组合使用，对正负极界面都具有较好的保护效果。

(2) 添加剂 B

在一些实施例中，硫酸酯类化合物包括以下化合物中的至少一种：硫酸乙烯酯、双硫酸乙烯酯、甲基硫酸乙烯酯、乙基硫酸乙烯酯或丙基硫酸乙烯酯。

在一些实施例中，亚硫酸酯类化合物包括以下化合物中的至少一种：亚硫酸乙烯酯、甲基亚硫酸乙烯酯、乙基亚硫酸乙烯酯、丙基亚硫酸乙烯酯或亚硫酸丙烯酯。

在一些实施例中，氟代碳酸酯包括以下化合物中的至少一种：氟代碳酸乙烯酯、甲基三氟乙基碳酸酯或三氟甲基碳酸乙烯酯。

在一些实施例中，不饱和碳酸酯包括以下化合物中的至少一种：碳酸乙烯亚乙酯或碳酸亚乙烯酯。

添加剂 B 可在负极界面形成有效界面保护，与式 I 化合物共同作用，可保证电池在

初始状态具有较稳定的 CEI (cathode electrolyte interface) 保护层, 同时在长期的高温存储和循环过程中持续对表层 CEI 进行修复, 从而有效改善电池的长期存储和循环性能。

(3) 添加剂 C

在一些实施例中, 磺酸酯类化合物包括以下化合物中的至少一种: 1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、2,4-丁烷磺内酯、丙烯基-1,3-磺酸内酯、甲烷二磺酸亚甲酯或链状双磺酸酯。

在一些实施例中, 砜类化合物包括以下化合物中的至少一种: 环丁砜、环戊砜或 3-环丁烯砜。

在一些实施例中, 锂盐类添加剂包括以下化合物中的至少一种: 4,5-二氰基-2-(三氟甲基)咪唑锂、二氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟磺酰亚胺锂、草酸硼酸锂或双氟草酸硼酸锂。

添加剂 C 与式 I 化合物共同作用, 可在正负极界面都形成有效钝化层, 且添加剂氧化还原活性较低, 可持续在界面缓慢反应, 在长期的高温存储和循环过程中持续对表层 CEI 和 SEI 进行修复, 从而有效改善电池的长期存储和循环性能。3、其他

在一些实施例中, 本申请的电解液还包含有机溶剂, 其选自环状碳酸酯、链状碳酸酯、羧酸酯或砜类溶剂中的至少一种。

在一些实施例中, 环状碳酸酯选自碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯中的至少一种; 链状碳酸酯选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯或碳酸乙丙酯中的至少一种; 羧酸酯选自乙酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、乙酸丙酯、二氟乙酸乙酯或乙酸二氟乙酯中的至少一种; 砜类溶剂选自环丁砜、正丁砜、环戊砜、环己砜、2,4-二甲基环丁砜、3-甲基-3-环丁烯砜、正丁基亚砜、二正辛砜四甲基亚砜中的至少一种。

二、电化学装置

本申请还提供一种电化学装置, 其包含根据本申请的电解液。

本申请的电化学装置包括发生电化学反应的任何装置, 它的具体实例包括所有种类的一次电池、二次电池、燃料电池、太阳能电池或电容。特别地, 所述电化学装置是锂二次电池, 包括锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池。在一些实施例中, 所述电化学装置是锂离子电池。

正极

根据本申请的电化学装置还可包括正极，其包括集流体和设置在集流体上的正极活性材料层。正极活性材料包含选自 Al、Zr 或 Mg 中的至少一种元素。例如，正极活性材料可以包括 Al 和 Zr、Al 和 Mg、Zr 和 Mg、或者 Al、Zr 和 Mg 的组合。

在一些实施例中，基于正极活性材料总质量，Al 的含量 a 小于 1%，例如，Al 的含量 a 可以小于 0.9%、小于 0.8%、小于 0.7%、小于 0.6%、小于 0.5%、或者为上述数值任意两者之间或上述任意数值与零之间的范围。

在一些实施例中，基于正极活性材料总质量，Zr 的含量 b 小于 1%，例如，Zr 的含量 b 可以小于 0.9%、小于 0.8%、小于 0.7%、小于 0.6%、小于 0.5%、或者为上述数值任意两者之间或上述任意数值与零之间的范围。

在一些实施例中，基于正极活性材料总质量，Mg 的含量 c 小于 0.5%，例如，Mg 的含量 c 可以小于 0.5%、小于 0.4%、小于 0.3%、小于 0.2%、小于 0.1%、或者为上述数值任意两者之间或上述任意数值与零之间的范围。

在一些实施例中，正极材料包含 Al 和 Mg，并且其含量满足以下条件： $0.005 < a/c < 500$ 。例如，a/c 的比值可以为 0.004、0.01、0.1、1、10、20、50、80、100、120、140、180、200、230、250、270、300、350、400、420、450、499 等。Al 和 Mg 含量在此范围内，能更加有效的提高电池整体性能。

在一些实施例中，正极活性材料包括可逆地嵌入和脱嵌锂离子的化合物。在一些实施例中，正极活性材料可以包括复合氧化物，所述复合氧化物含有锂以及从钴、锰和镍中选择的至少一种元素。在又一些实施例中，正极活性材料选自钴酸锂 (LiCoO_2)、锂镍锰钴三元材料、锰酸锂 (LiMn_2O_4)、镍锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 或磷酸铁锂 (LiFePO_4) 中的至少一种。

在一些实施例中，正极活性材料层可以在表面上具有涂层，或者可以与具有涂层的另一化合物混合。

在一些实施例中，所述涂层可以包括从涂覆元素的氧化物、涂覆元素的氢氧化物、涂覆元素的羟基氧化物、涂覆元素的碳酸氧盐 (oxycarbonate) 或涂覆元素的羟基碳酸盐 (hydroxycarbonate) 中选择的至少一种涂覆元素化合物。

用于涂层的化合物可以是非晶的或结晶的。

在一些实施例中，在涂层中含有的涂覆元素可以包括 Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr、F 或它们的混合物中的至少一种。

可以通过任何方法来施加涂层，只要所述方法不对正极活性材料的性能产生不利影响即可。例如，所述方法可以包括对本领域普通技术人员来说众所周知的任何涂覆方法，例如喷涂、浸渍等。

在一些实施例中，正极活性材料层还包含粘合剂，并且可选地还包括导电材料。

粘合剂可提高正极活性材料颗粒彼此间的结合，并且还可提高正极活性材料与集流体的结合。在一些实施例中，粘合剂的非限制性示例包括聚乙烯醇、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏 1,1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂、尼龙等。

正极活性材料层还可包括导电材料，从而赋予电极导电性。所述导电材料可以包括任何导电材料，只要它不引起不想要的化学变化。在一些实施例中，导电材料的非限制性示例包括基于碳的材料(例如，天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等)、基于金属的材料(例如，金属粉、金属纤维等，包括例如铜、镍、铝、银等)、导电聚合物(例如，聚亚苯基衍生物)和它们的混合物。

在一些实施例中，用于根据本申请的二次电池的正极的集流体可以是铝(Al)，但不限于此。

负极

根据本申请的电化学装置还可包括负极，其包括集流体和设置在集流体上的负极活性材料层。负极活性材料的具体种类均不受到具体的限制，可根据需求进行选择。

具体地，在一些实施例中，所述负极活性材料选自天然石墨、人造石墨、中间相微碳球(简称为 MCMB)、硬碳、软碳、硅、硅-碳复合物、Li-Sn 合金、Li-Sn-O 合金、Sn、SnO、SnO₂、尖晶石结构的锂化 TiO₂-Li₄Ti₅O₁₂ 或 Li-Al 合金中的至少一种。

在一些实施例中，碳材料的非限制性示例包括结晶碳、非晶碳和它们的混合物。结晶碳可以是无定形的或片形的、小片形的、球形的或纤维状的天然石墨或人造石墨。非晶碳可以是软碳、硬碳、中间相沥青碳化合物、煅烧焦等。

在一些实施例中，负极活性材料层可以包含粘合剂，并且可选地还包括导电材料。

粘合剂可提高负极活性材料颗粒彼此间的结合和负极活性材料与集流体的结合。在一些实施例中，粘合剂的非限制性示例包括聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰基

纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏 1,1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂、尼龙等。

负极活性材料层可包括导电材料，从而赋予电极导电性。所述导电材料可以包括任何导电材料，只要它不引起不想要的化学变化。在一些实施例中，导电材料的非限制性示例包括基于碳的材料(例如，天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等)、基于金属的材料(例如，金属粉、金属纤维等，例如铜、镍、铝、银等)、导电聚合物(例如，聚亚苯基衍生物)和它们的混合物。

在一些实施例中，用于本申请所述的负极的集流体可以选自铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜、覆有导电金属的聚合物基底和它们的组合。

隔离膜

在一些实施例中，本申请的电化学装置在正极与负极之间设有隔离膜以防止短路。本申请的电化学装置中使用的隔离膜的材料和形状没有特别限制。在一些实施例中，隔离膜包括由对本申请的电解液稳定的材料形成的聚合物或无机物等。

例如，隔离膜可包括基材层和表面处理层。

在一些实施例中，基材层为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜，基材层的材料选自聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚酰亚胺中的至少一种。具体的，在一些实施例中，可选用聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺布、聚乙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜。

在一些实施例中，基材层的至少一个表面上设置有表面处理层，表面处理层可以是聚合物层或无机物层，也可以是混合聚合物与无机物所形成的层。

在一些实施例中，无机物层包括无机颗粒和粘结剂。在一些实施例中，无机颗粒选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铅、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙或硫酸钡中的至少一种。在一些实施例中，粘结剂选自聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯或聚六氟丙烯中的至少一种。

聚合物层中包含聚合物。在一些实施例中，聚合物的材料选自聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚偏氟乙烯或聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)中的至少一种。

三. 电子装置

本申请还提供一种电子装置，其包括根据本申请的电化学装置。

根据本申请的电化学装置适用于各种领域的电子设备。本申请的电化学装置的用途没有特别限定，其可用于现有技术中已知的任何用途。在一个实施例中，本申请的电化学装置可用于，但不限于以下电子装置：笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携 CD 机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

本申请实现了以下意料不到的技术效果：本申请提供的式 I 化合物在化成过程中，容易在正负极表面形成非常稳定的 CEI 和 SEI 保护膜。该保护膜与基体充分融合，在负极上，该保护膜可提供与锂离子的络合点，因此可以进行快速的离子传输，同时能够有效抑制电解质因不可逆还原而在负极上的大量沉积。在正极上，该保护膜可减少正极与电解液的反应，同时抑制金属离子溶出，最终改善电化学装置（例如，锂离子电池）的高温存储性能。此外，本申请的电化学装置通过控制正极材料中掺杂元素 Al、Zr、Mg 含量，并在此基础上加入式 I 化合物，可使本申请的电解液在正负极上的成膜效果更好，使得所形成的保护膜具有更优异的高温稳定性，从而进一步提高本申请的电化学装置（例如，锂离子电池）的高温存储性能。

四、实施例

下面结合实施例，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适用于限制本申请的范围。

实施例

1、制备方法

(1) 电解液的制备

在干燥房中，将碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯和碳酸二乙酯按 1:1:1 的质量比混合均匀，

得到非水有机溶剂。向非水有机溶剂中加入 1mol/L 六氟磷酸锂 (LiPF_6)，得到基础电解液。在该基础电解液中，根据下文表格中提供的用量和种类分别添加其他添加剂以得到各个实施例和对比例的电解液。

(2) 正极制备

将正极活性材料、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和导电剂 Super-P 按质量比 96:2:2 溶于 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中混合均匀制成正极浆料。将正极浆料均匀地涂布在厚度为 12 μm 的正极集流体铝箔上，120℃烘烤 1h 得到正极活性材料层，之后经过压实、分切、焊接极耳得到正极。

(3) 负极制备

将负极活性材料石墨粉末、氧化硅粉末、羧甲基纤维素钠增稠剂 (CMC) 和粘结剂丁苯橡胶按质量比 81:15:2:2 溶于水中，充分混合搅拌得到负极浆料，将负极浆料均匀地涂布在厚度为 12 μm 的负极集流体铜箔上，在 120℃烘烤 1h，之后经过压实得到负极活性材料层，之后分切、焊接极耳得到负极。

(4) 电池的制备

以 12 μm 的聚丙烯薄膜作为隔离膜。将正极、隔离膜、负极按顺序叠好，使隔离膜处于正负极中间起到隔离的作用，然后卷绕成方形的裸电芯。将裸电芯装入铝箔包装袋，在 80℃烘烤除水后，注入相应电解液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，即完成锂离子电池的制备。

2、测试方法

使用以下方法测试实施例和对比例中所制备锂离子电池的性能。

(1) 高温存储测试

存储前，以恒定电流 0.5C 充电至 3.65V，然后用厚度测试仪测试电池厚度，得到 D1，继续 0.5C 充电至 4.2V，恒压充电至电流为 0.05C，然后将锂离子电池置于 60℃高温箱中存储 30 天，待电池冷却后再次测量其厚度，得到 D2：

$$\text{电池厚度增长率} = (D2 - D1) \div D1 \times 100\%$$

(2) 45℃循环测试：

将电池放置在 45℃烘箱中，以恒定电流 0.5C 充电至 4.2V，恒压充电至电流为 0.05C，

0.5C 放电至 2.8V，循环 400 周：

电池容量保持率=第 400 圈放电容量÷首圈放电容量×100%

3、测试结果

实施例 1 至 23 和对比例 1

实施例 1 至 23 和对比例 1 中使用的正极材料为三元镍钴锰（ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ，NCM811），其中，Al 的掺杂量为 0.15%，Zr 的掺杂量 0.007%，Mg 的掺杂量为 0.1%。具体测试结果如以下表 1 所示。

表 1. 实施例 1 至 23 和对比例 1 的测试结果

	式 I 化合物		高温存储 30 天后 的厚度增长率	循环容量保持率 45℃
	化合物	含量(wt%)		
实施例 1	化合物 1	0.01	43%	71.3%
实施例 2	化合物 1	0.5	24%	71.2%
实施例 3	化合物 1	1.0	23%	71.8%
实施例 4	化合物 1	2	18%	71.8%
实施例 5	化合物 1	3	20%	71.9%
实施例 6	化合物 1	5	27%	71.4%
实施例 7	化合物 1	10	38%	71.0%
实施例 8	化合物 3	0.5	26%	71.0%
实施例 9	化合物 3	0.9	23%	71.7%
实施例 10	化合物 3	2	21%	71.7%
实施例 11	化合物 5	0.5	27%	71.7%
实施例 12	化合物 5	1.0	23%	71.5%
实施例 13	化合物 5	2	20%	71.7%
实施例 14	化合物 2	0.5	25%	71.7%
实施例 15	化合物 8	0.5	25%	71.7%
实施例 16	化合物 10	0.5	20%	71.7%
实施例 17	化合物 1+ 化合物 2	0.5+0.5	21%	71.0%
实施例 18	化合物 1+ 化合物 3	1+1	17%	72.1%
实施例 19	化合物 1+ 化合物 4	0.3+0.3	22%	71.3%

实施例 20	化合物 1+ 化合物 9	0.5+0.5	21%	71.3%
实施例 21	化合物 2+ 化合物 5	0.5+0.5	22%	72.0%
实施例 22	化合物 8+ 化合物 10	0.5+0.5	23%	71.0%
实施例 23	化合物 10+ 化合物 12	0.5+0.5	23%	71.9%
对比例 1	/	/	45%	61.0%

上表中的实施例 1 至 23 添加不同含量及不同类型的式 I 化合物, 对比例 1 未添加式 I 化合物。由上表中的数据可以看出, 当电解液中不添加根据本申请的式 I 化合物时, 电池高温存储的厚度增长率为 45%, 而添加了式 I 化合物后, 电池的厚度增长得到明显改善, 原因归结于本申请的式 I 化合物在化成的过程中, 能够在正负极表面均产生稳定的保护膜, 从而减少电池在高温存储过程中正负极与电解液的进一步反应, 最终达到减少存储胀气和改善高温存储性能的目的。

实施例 1 至 7 分别在电解液中添加不同含量的化合物 1。由实施例 1 至 7 的测试结果可以看出, 当式 I 化合物的用量在 0.01 重量%至 10 重量%的范围内时, 可保证完全溶解, 从而提供良好的成膜效果并且明显地改善电化学装置的高温存储性能。当式 I 化合物的用量超出本申请的范围时, 则改善效果不明显。一方面, 当式 I 化合物的用量过高时, 其不能完全溶解, 未起到成膜保护作用; 另一方面, 式 I 化合物含量过高易降低或阻止电解液中其它改善存储的添加剂反应成膜, 削弱正负极保护, 导致高温存储性能的改善不明显。

由实施例 17 至 23 的测试结果可以看出, 不同式 I 化合物的组合使用也同样能够改善电化学装置的高温存储性能。

实施例 24 至 52

实施例 24 至 52 举例示出本申请的式 I 化合物与其他添加剂组合使用的实例, 其中, 使用的正极材料为三元镍钴锰 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, NCM811), 其中, Al 的掺杂量为 0.15%, Zr 的掺杂量 0.007%, Mg 的掺杂量为 0.1%。具体测试结果如以下表 2 所示。

表 2. 实施例 24 至 52 的测试结果

	式 I 化合物		其它添加剂		高温存储 30 天后的厚度增长率	45℃ 循环容量保持率
	化合物	含量 (wt%)	名称	含量 (wt%)		
实施例 24	化合物 1	0.01	VC	0.5	36%	72%
实施例 25	化合物 1	0.5	VC	0.5	20%	73%
实施例 26	化合物 1	1.0	VC	0.5	21%	73%
实施例 27	化合物 1	2	VC	0.5	17%	72%
实施例 28	化合物 1	1	FEC	2	17%	74%
实施例 29	化合物 1	1	HTCN	1	19%	75%
实施例 30	化合物 3	0.5	VC+PS	0.5+0.5	18%	76%
实施例 31	化合物 3	1.0	PS+DTD	0.5+1	18%	78%
实施例 32	化合物 3	2	FEC+DTD	0.5+1	18%	80%
实施例 33	化合物 5	0.5	PS+ADN	0.5+1	19%	81%
实施例 34	化合物 5	1.0	PS+DTD	0.5+1	22%	76%
实施例 35	化合物 5	2	PS+DTD	0.5+1	17%	75%
实施例 36	化合物 1+2	0.5+0.5	PS+Li ₂ PO ₂ F ₂	0.5+0.5	17%	76%
实施例 37	化合物 1+3	1+1	FEC+Li ₂ PO ₂ F ₂	3+0.5	22%	81%
实施例 38	化合物 1+4	0.3+0.3	PS+DTD+VC	0.5+0.5+0.5	19%	87%
实施例 39	化合物 1+9	0.5+0.5	PS+DTD+VC	0.5+0.5+0.5	22%	87%
实施例 40	化合物 2+5	0.5+0.5	PS+DTD+VC	0.5+0.5+0.5	17%	84%
实施例 41	化合物 8+10	0.5+0.5	PS+DTD+VC	0.5+0.5+0.5	15%	85%
实施例 42	化合物 10+12	0.5+0.5	PS+DTD+VC	0.5+0.5+0.5	15%	84%
实施例 43	化合物 1	2	FEC+SN	5+3	17%	87%
实施例 44	化合物 1	2	FEC+SN+HTCN	5+3+2	15%	85%
实施例 45	化合物 1	2	FEC+SN+HTCN+PS	5+3+2+1	17%	83%
实施例 46	化合物 1	2	FEC+SN+HTCN+PS	10+3+2+1	14%	89%
实施例 47	化合物 1	2	FEC+SN+HTCN+PS	11+4+2+2	23%	87%
实施例 48	化合物 1	2	FEC+HTCN+PS	5+3+1	16%	88%
实施例 49	化合物 1	2	SN	2	17%	79%

实施例 50	化合物 1	2	SN+HTCN	2+1	16%	85%
实施例 51	化合物 1	2	SN+HTCN+D TD	2+1+1	15%	90%
实施例 52	化合物 1	2	FEC+丁二酸 酐+SN+PS	2+1+1+1	15%	89%

实施例 24 至 52 表明本申请的式 I 化合物与其他类型的添加剂可以组合使用以进一步改善电化学装置的高温存储和循环性能。

例如，从上表中的测试结果可以看出，在式 I 化合物的基础上，额外添加以下化合物中的一种、两种或三种都可以实现更进一步的改善效果：VC（碳酸亚乙烯酯）、PS（1,3-丙烷磺内酯）、DTD（硫酸乙烯酯）、FEC（氟代碳酸乙烯酯）、 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ （二氟磷酸锂）、ADN（己二腈）、SN（丁二腈）、HTCN（1,3,6-己三甲腈）或酸酐，这些组合可以实现更优异的高温存储性能和/或循环性能。

实施例 53 至 69

实施例 53 至 69 中使用的正极材料为三元镍钴锰（ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ，NCM523），其中各元素的掺杂量如以下表 3 中所示。

表 3. 实施例 53 至 69 的测试结果

	式 I 化合物		Al 掺杂量(%)	Zr 掺杂量(%)	Mg 掺杂量(%)	45℃ 高温循环 400 周容量保持率	高温存储 30 天后的厚度增长率
	化合物	含量 (wt%)					
实施例 53	化合物 1	0.5	0.08	0.02	0.02	78%	24%
实施例 54	化合物 1	0.5	0.1	0.02	0.02	74%	23%
实施例 55	化合物 1	0.5	0.1	0.04	0.05	76%	25%
实施例 56	化合物 1	0.5	0.1	0.05	0.15	80%	25%
实施例 57	化合物 2	0.5	0.1	0.05	0.15	81%	25%
实施例 58	化合物 7	1	0.1	0.05	0.15	78%	20%
实施例 59	化合物 10	1	0.1	0.05	0.15	80%	17%
实施例 60	化合物 12	2	0.1	0.05	0.15	79%	18%
实施例 61	化合物 13	2	0.2	0.08	0.15	79%	15%
实施例 62	化合物 14	3	0.2	0.1	0.1	80%	16%

实施例 63	化合物 15	2	0.2	0.05	0.1	79%	20%
实施例 64	化合物 16	5	0.25	0.15	0.15	78%	20%
实施例 65	化合物 1	0.5	1	0.6	0.15	65%	25%
实施例 66	化合物 1	0.5	1.1	0.15	0.15	57%	23%
实施例 67	化合物 1	0.5	1	0.15	0.6	61%	24%
实施例 68	化合物 1	0.5	0.0025	0.15	0.15	61%	24%
实施例 69	化合物 1	0.5	1	0.15	0.002	61%	22%

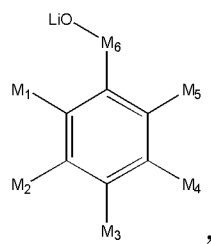
由上表中实施例 53 至 69 的测试结果可以看出，当正极材料中 Al 的掺杂量 $a < 1\%$ ，Zr 的掺杂量 $b < 1\%$ ，Mg 的掺杂量 $c < 0.5\%$ 时，电池具有较好的高温存储性能和循环性能。

整个说明书中对“一些实施例”、“部分实施例”、“一个实施例”、“另一举例”、“举例”、“具体举例”或“部分举例”的引用，其所代表的意思是在本申请中的至少一个实施例或举例包含了该实施例或举例中所描述的特定特征、结构、材料或特性。因此，在整个说明书中的各处所出现的描述，例如：“在一些实施例中”、“在实施例中”、“在一个实施例中”、“在另一个举例中”，“在一个举例中”、“在特定举例中”或“举例”，其不必然是引用本申请中的相同的实施例或示例。此外，本文中的特定特征、结构、材料或特性可以以任何合适的方式在一个或多个实施例或举例中结合。

尽管已经演示和描述了说明性实施例，本领域技术人员应该理解上述实施例不能被解释为对本申请的限制，并且可以在不脱离本申请的精神、原理及范围的情况下对实施例进行改变，替代和修改。

权 利 要 求 书

1、一种电解液，其包含式 I 化合物：

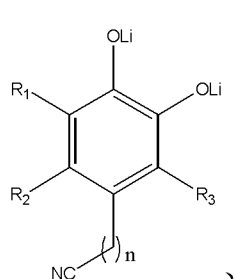


(I)

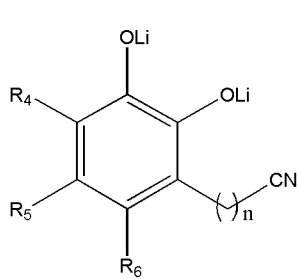
其中， M_1 至 M_5 中任意一个为 M_7 -OLi 基团；且 M_1 至 M_5 中至少一个为 M_8 -CN 基团；其余不为 M_7 -OLi 基团和 M_8 -CN 基团的 M_1 至 M_5 各自独立地选自氢、经取代或未经取代的 C_{1-12} 烷氧基、卤素、经取代或未经取代的 C_{1-12} 烷基、经取代或未经取代的 C_{2-12} 烯基、经取代或未经取代的 C_{2-12} 炔基、硝基、磺酸基、醛基、羧基、硅基或经取代或未经取代的 C_{6-12} 芳基，其中当经取代时，取代基为卤素；

其中 M_6 、 M_7 和 M_8 各自独立地选自 C_{0-5} 亚烷基、被卤素取代的 C_{1-5} 亚烷基。

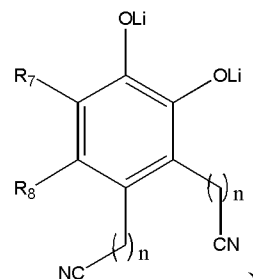
2、根据权利要求 1 所述的电解液，其中所述式(I)化合物包括式 I-1 至式 I-6 化合物中的至少一种：



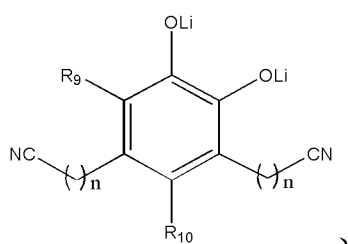
(I-1)



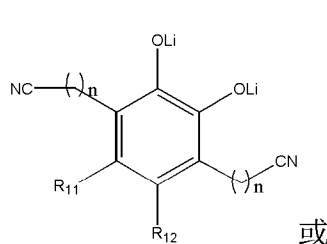
(I-2)



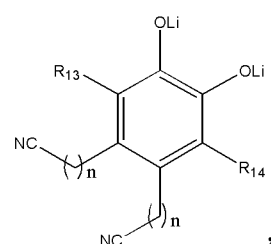
(I-3)



(I-4)



(I-5)

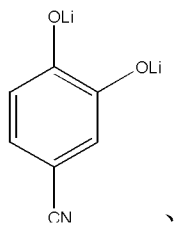


(I-6)

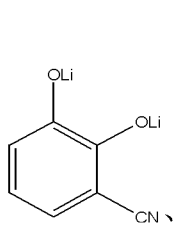
其中， R_1 至 R_{14} 各自独立地选自氢、卤素、经取代或未经取代的 C_{1-12} 烷氧基、经取代或未经取代的 C_{1-12} 烷基、经取代或未经取代的 C_{2-12} 烯基、经取代或未经取代的 C_{2-12} 炔基、硝

基、磺酸基、醛基、羧基、硅基或经取代或未经取代的 C_{6-12} 芳基，其中当经取代时，取代基为卤素；且 n 为 0-5 的整数。

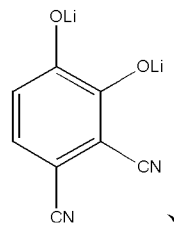
3、根据权利要求 1 所述的电解液，其中所述式 I 化合物包括以下化合物中的至少一种：



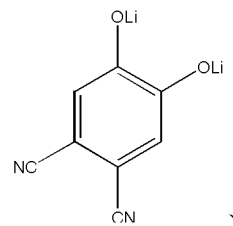
化合物 1



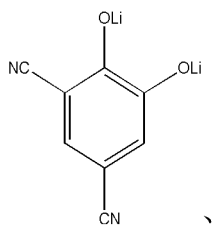
化合物 2



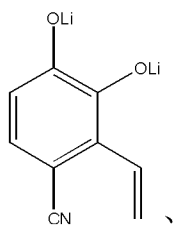
化合物 3



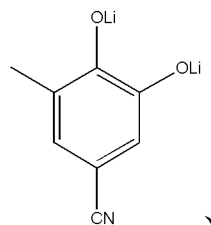
化合物 4



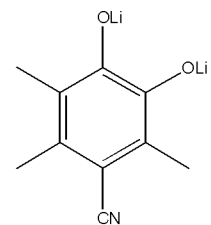
化合物 5



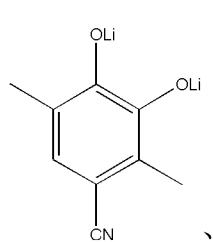
化合物 6



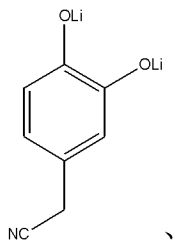
化合物 7



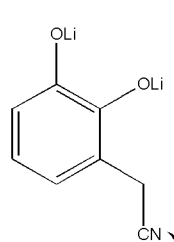
化合物 8



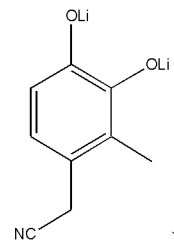
化合物 9



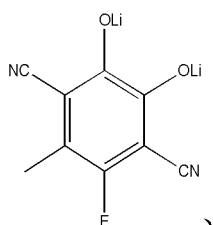
化合物 10



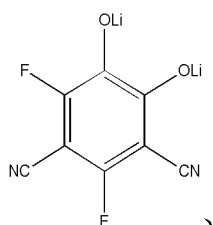
化合物 11



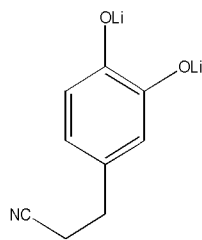
化合物 12



化合物 13

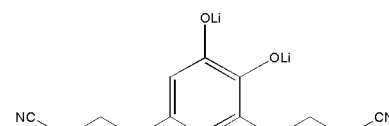


化合物 14



化合物 15

或



化合物 16。

4、根据权利要求 1 所述的电解液，其中基于所述电解液的总质量，所述式 I 化合物的含量为 0.01% 至 10%。

5、根据权利要求 1-4 中任一权利要求所述的电解液，其还包含添加剂 A、添加剂 B 或添加剂 C 中的至少一种，其中，所述添加剂 A 包含腈类化合物、酸酐类化合物、醚类化合物、磷酸酯类化合物、亚磷酸酯类化合物或硼酸酯类化合物中的至少一种；所述添

添加剂 B 包含硫酸酯类化合物、亚硫酸酯类化合物、氟代碳酸酯或不饱和碳酸酯中的至少一种；所述添加剂 C 包含磺酸酯类化合物、砜类化合物或锂盐添加剂中的至少一种；且

基于所述电解液的总质量，所述添加剂 A 的含量为 0.01% 至 10%；所述添加剂 B 的含量为 0.01% 至 10%；所述添加剂 C 的含量为 0.01% 至 5%。

6、根据权利要求 5 所述的电解液，其中：

所述腈类化合物包括以下化合物中的至少一种：丁二腈、己二腈、1,3,5-戊烷三甲腈、1,3,6-己烷三甲腈、1,2,6-己烷三甲腈、反丁烯二腈或乙二醇(双丙腈)醚；

所述酸酐类化合物包括以下化合物中的至少一种：柠檬酸酐、丁二酸酐、马来酸酐、三氟甲基马来酸酐、二甲基马来酸酐或丙烷磺酸酐；

所述醚类化合物包括以下化合物中的至少一种：1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚或全氟丁醚；

所述磷酸酯类化合物包括以下化合物中的至少一种：三苯基磷酸酯、三(三氟乙基)磷酸酯或磷酸三烯丙酯；

所述亚磷酸酯类化合物包括以下化合物中的至少一种：三苯基亚磷酸酯或三甲基硅基亚磷酸酯；

所述硼酸酯类化合物包括以下化合物中的至少一种：硼酸三(六氟异丙基)酯、三甲基硅基硼酸酯、硼酸三亚甲酯、硼酸三异丙酯、硼酸三丁酯、硼酸三乙酯或硼酸三丙酯；

所述硫酸酯类化合物包括以下化合物中的至少一种：硫酸乙烯酯、双硫酸乙烯酯、甲基硫酸乙烯酯、乙基硫酸乙烯酯或丙基硫酸乙烯酯；

所述亚硫酸酯类化合物包括以下化合物中的至少一种：亚硫酸乙烯酯、甲基亚硫酸乙烯酯、乙基亚硫酸乙烯酯、丙基亚硫酸乙烯酯或亚硫酸丙烯酯；

所述氟代碳酸酯包括以下化合物中的至少一种：氟代碳酸乙烯酯、甲基三氟乙基碳酸酯或三氟甲基碳酸乙烯酯；

所述不饱和碳酸酯包括以下化合物中的至少一种：碳酸乙烯亚乙酯或碳酸亚乙烯酯；

所述磺酸酯类化合物包括以下化合物中的至少一种：1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、2,4-丁烷磺内酯、丙烯基-1,3-磺酸内酯、甲烷二磺酸亚甲酯或链状双磺酸酯；

所述砜类化合物包括以下化合物中的至少一种：环丁砜、环戊砜或 3-环丁烯砜；

所述锂盐类添加剂包括以下化合物中的至少一种：4,5-二氰基-2-(三氟甲基)咪唑锂、二氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟磺酰亚胺锂、草酸硼酸锂或双氟草酸硼酸锂。

7、一种电化学装置，其包含正极和权利要求 1-6 中任一权利要求所述的电解液，所述正极包括正极活性材料。

8、根据权利要求 7 所述的电化学装置，其中所述正极活性材料包含选自 Al、Zr 或 Mg 中的至少一种元素。

9、根据权利要求 8 所述的电化学装置，其中基于所述正极活性材料总质量，所述 Al 的含量 a 小于 1%，所述 Zr 的含量 b 小于 1%，所述 Mg 的含量 c 小于 0.5%。

10、根据权利要求 9 所述的电化学装置，其中，所述正极材料包含 Al 和 Mg，并且其含量满足以下条件： $0.005 < a/c < 500$ 。

11、一种电子装置，其包含权利要求 7-10 中任一权利要求所述的电化学装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/099306

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)

CNABS; CNTXT; VEN; JPTXT; USTXT; EPTXT; WOTXT; CNKI: 电解质, 电解液, 添加剂, 羟基锂, 氧锂基, 酚基锂, 氰基, 腈, 芳香族, 苯环, electrolyte, additive, cyano, nitrile, -CN group, -OLi, aromatic, benzene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102005619 A (HEFEI LI XIN ENERGY MATERIALS CO., LTD.) 06 April 2011 (2011-04-06) description, paragraphs [0004]-[0017]	1-11
Y	CN 102751532 A (HITACHI, LTD.) 24 October 2012 (2012-10-24) description, paragraphs [0002]-[0048]	1-11
A	CN 105140562 A (DONGUAN KAXIN BATTERY MATERIAL CO., LTD.) 09 December 2015 (2015-12-09) entire document	1-11
A	US 6045952 A (US ENERGY) 04 April 2000 (2000-04-04) entire document	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 February 2021

Date of mailing of the international search report

17 March 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/099306

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102005619	A	06 April 2011	None			
CN	102751532	A	24 October 2012	US	2012270092	A1	25 October 2012
				JP	2012227068	A	15 November 2012
CN	105140562	A	09 December 2015	CN	105140562	B	24 April 2018
US	6045952	A	04 April 2000	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/099306

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))

CNABS;CNTXT;VEN;JPTXT;USTXT;EPTXT;WOTXT;CNKI: 电解质, 电解液, 添加剂, 羟基锂, 氧锂基, 酚基锂, 氰基, 腈, 芳香族, 苯环, electrolyte, additive, cyano, nitrile, -CN group, -OLi, aromatic, benzene

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
Y	CN 102005619 A (合肥锂鑫能源材料有限公司) 2011年 4月 6日 (2011 - 04 - 06) 说明书第[0004]-[0017]段	1-11
Y	CN 102751532 A (株式会社日立制作所) 2012年 10月 24日 (2012 - 10 - 24) 说明书第[0002]-[0048]段	1-11
A	CN 105140562 A (东莞市凯欣电池材料有限公司) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 全文	1-11
A	US 6045952 A (US ENERGY) 2000年 4月 4日 (2000 - 04 - 04) 全文	1-11

☐ 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

2021年 2月 3日

国际检索报告邮寄日期

2021年 3月 17日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(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

授权官员

司莉敏

电话号码 (86-512)88995695

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/099306

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	102005619	A	2011年 4月 6日	无			
CN	102751532	A	2012年 10月 24日	US	2012270092	A1	2012年 10月 25日
				JP	2012227068	A	2012年 11月 15日
CN	105140562	A	2015年 12月 9日	CN	105140562	B	2018年 4月 24日
US	6045952	A	2000年 4月 4日	无			