

(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
2024年12月12日 (12.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/250136 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01) **H01M 10/052** (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/098274

(22) 国际申请日: 2023年6月5日 (05.06.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(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2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 任家墨 (**REN, Jiamo**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。陈培培 (**CHEN, Peipei**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。张立美 (**ZHANG, Limei**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。刘姣 (**LIU, Jiao**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 中国贸促会专利商标事务所有限公司 (**CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE**); 中国北京市西城区复兴门内大街158号远洋大厦F10层, Beijing 100031 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,

GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:** NON-AQUEOUS ELECTROLYTE, SECONDARY BATTERY, AND ELECTRICAL APPARATUS

(54) 发明名称: 一种非水电解液、二次电池及用电装置

5

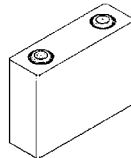


图 1

(57) **Abstract:** The present application relates to the technical field of batteries, and to a non-aqueous electrolyte, a secondary battery and an electrical apparatus. The non-aqueous electrolyte comprises a cyclic sulfate additive and a phosphate or isocyanate additive. The present application further relates to a secondary battery comprising the non-aqueous electrolyte, and an electrical apparatus comprising the secondary battery.

(57) 摘要: 本申请涉及电池技术领域, 涉及一种非水电解液、二次电池及用电装置。所述非水电解液包括环状硫酸酯类添加剂以及磷酸酯类或异氰酸酯类添加剂。本申请还涉及包含所述非水电解液的二次电池, 以及包括所述二次电池的用电装置。



WO 2024/250136 A1

一种非水电解液、二次电池及用电装置

技术领域

本申请涉及电池技术领域，特别是涉及一种非水电解液、二次电池及用电装置。

5

背景技术

随着环境问题日益严峻，世界对于“碳中和”的追求驱使着各行各业向着更加绿色健康的方向发展。锂离子二次电池作为一种更加清洁的储能装置，开始广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。在这样的背景下，我国从“十二五”期间就出台了多项政策大力扶持新能源相关的产业发展。随着行业迅速发展，我国新能源领域厚积薄发，多家企业跻身新能源电池行业的前列，但是同时市场竞争也日益激烈，消费者和投资者们对电池的循环性能和安全性能等也提出了更高的要求。

10

发明内容

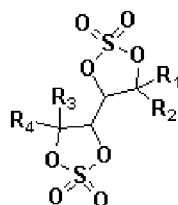
在汽车用途的锂二次电池领域，人们更多地关注电池的续航能力和循环寿命。为了实现更好的续航能力，在电芯层级上，研究者们尝试使用更高压实密度的正负极来提高电池的能量密度。但是这也会带来一些问题：更高的压实密度会大大减少极片的孔隙率，使电解液浸润极片的难度增大，从而容易引起极片的极化增大，阻抗增长。此外，正负极颗粒也可能会在高压挤压后破坏，引发过渡金属溶出和负极界面反应剧烈等问题，这些问题都会导致电池的循环寿命大打折扣。

20

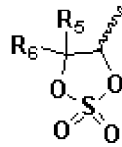
为了解决上述问题，本申请提供一种非水电解液，通过引入环状磺酸酯添加剂以及磷酸酯类或异氰酸酯类添加剂，改善较高的正负极压实密度引起的电池寿命缩减等问题，获得高能量密度和长寿命的锂离子二次电池。

25

本申请的第一方面提供了一种非水电解液，所述非水电解液包括第一添加剂和第二添加剂，所述第一添加剂为具有通式(I)所示结构的环状硫酸酯化合物，



通式 (I)



通式 (II)

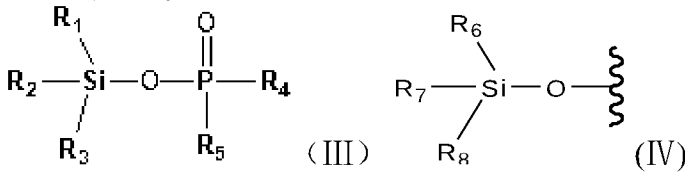
通式 (I) 中, R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 卤代烷氧基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种,

通式 (II) 中, R₅ 和 R₆ 各自独立地选自具有所述通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 卤代烷氧基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种;

10 R₁ 和 R₂ 不同时为氢原子且 R₃ 和 R₄ 不同时为氢原子;

所述第二添加剂选自磷酸酯类化合物、异氰酸酯基化合物或其组合;

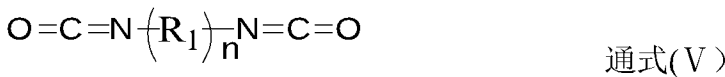
所述磷酸酯类化合物具有通式 (III) 所示结构:



15 通式 (III) 中, R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 各自独立地选自具有通式 (IV) 所示结构的基团、氢原子、C1~C6 烷基、卤素原子、C1~C6 卤代烷基、C1~C6 烷氧基、C1~C6 卤代烷氧基、C6~C10 芳基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基、羟基、磺酸基、三(C1~C6 烷基)硅基中的任意一种;

20 通式 (IV) 中, R₆、R₇、R₈ 各自独立地选自氢原子、C1-C6 烷基、卤素原子、C1~C6 卤代烷基、C1~C6 烷氧基、C1~C6 卤代烷氧基、C6~C10 芳基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基、磺酸基中的任意一种;

所述异氰酸酯基化合物具有通式 (V) 所示结构:



25 通式 (V) 中, R₁ 选自未取代或被一个或多个 R_a 取代的以下基团: C2~C10 亚烷基、C2~C10 杂亚烷基、C6~C18 亚芳基、C2~C18 杂亚芳基、C3~C18 亚脂环基、C3~C18 杂亚脂环基,

所述一个或多个 R_a 各自独立地选自卤素原子、-CN、-NCO、-OH、-COOH、-SOOH、C2-C10 酯基、C1~C10 烷基、C2~C10 烯基、C2~C10 炔基、C2~C10 烷氧基；
通式 (V) 中， n 为 1、2 或 3。

5 在一些实施方案中，所述环状硫酸酯化合物中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C3 烷基、C1-C3 卤代烷基、C1-C3 烷氧基、C1-C3 卤代烷氧基、C2-C3 烯基、C2-C3 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种，

10 所述环状硫酸酯化合物中， R^5 和 R^6 各自独立地选自氢原子、卤素原子、C1-C3 烷基、C1-C3 卤代烷基、C1-C3 烷氧基、C1-C3 卤代烷氧基、C2-C3 烯基、C2-C3 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种。

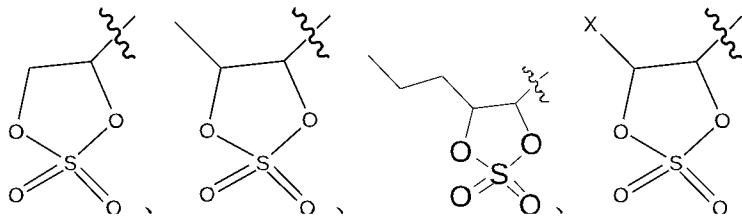
在一些实施方案中，所述环状硫酸酯化合物中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C3 的烷基和氰基中的任意一种。

15 在一些实施方案中，所述环状硫酸酯化合物中， R^5 和 R^6 各自独立地选自氢原子、C1-C3 的烷基中的任意一种。

在一些实施方案中，所述环状硫酸酯化合物中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、F 原子、Cl 原子、Br 原子、甲基、乙基、丙基、异丙基和氰基中的任意一种。

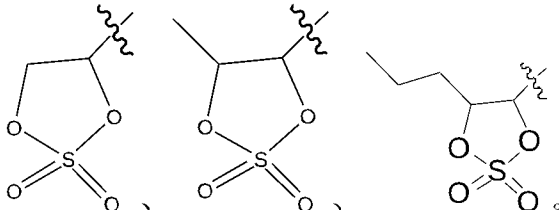
20 在一些实施方案中，所述环状硫酸酯化合物中， R^5 和 R^6 各自独立地选自氢原子、甲基、乙基、丙基和异丙基中的任意一种。

在一些实施方案中，所述通式 (II) 所示结构的基团选自以下基团中的任意一种：

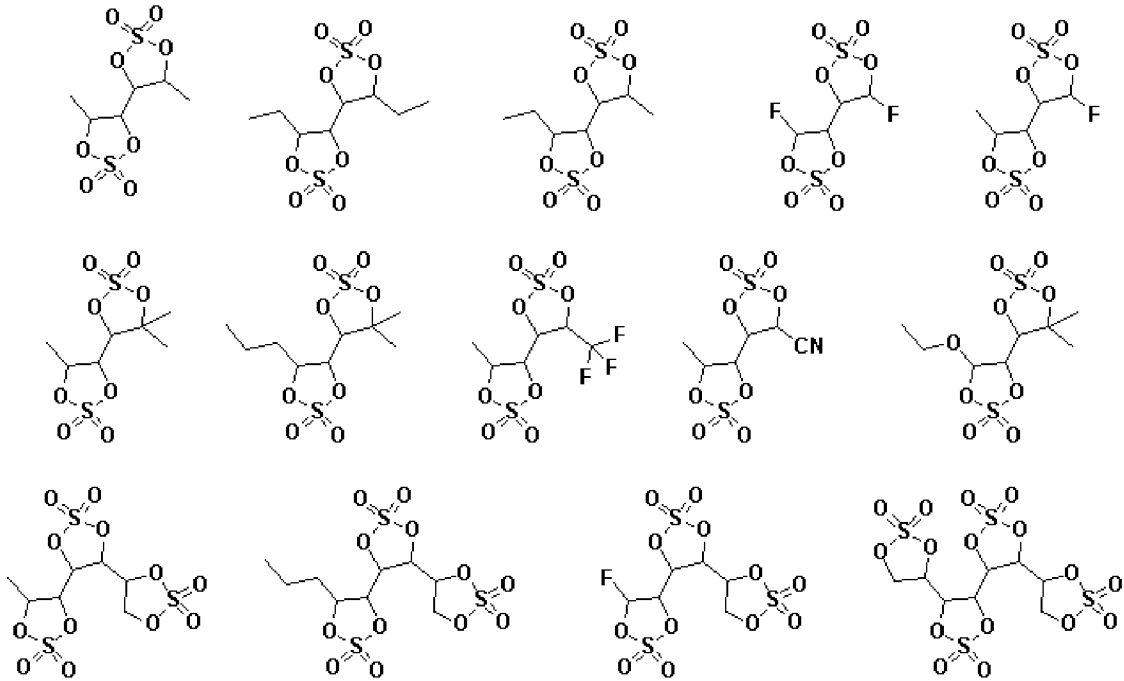


其中，X 为 F 原子、Cl 原子或 Br 原子。

在一些实施方案中，所述通式 (II) 所示结构的基团选自以下基团中的任意一种：



在一些实施方案中，所述环状硫酸酯化合物选自如下化合物中的任意一种或多种：



5 在一些实施方案中，所述环状硫酸酯化合物在所述非水电解液中的质量含量为W1，其中 $0.005\% \leq W1 \leq 10\%$ ，可选地 $0.05\% \leq W1 \leq 5\%$ 。

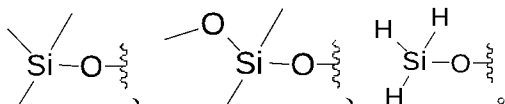
10 在一些实施方案中，所述磷酸酯类化合物中，R₁、R₂、R₃、R₄、R₅各自独立地选自具有通式(IV)所示结构的基团、氢原子、C₁~C₃烷基、卤素原子、C₁~C₃卤代烷基、C₁~C₃烷氧基、C₁~C₃卤代烷氧基、C₆~C₁₀芳基、C₂-C₃烯基、C₂-C₃酯基、氰基、羟基、磺酸基、三(C₁~C₃烷基)硅基中的任意一种；

通式(IV)中，R₆、R₇、R₈各自独立地选自氢原子、C₁-C₃烷基、卤素原子、C₁~C₃卤代烷基、C₁~C₃烷氧基、C₁~C₃卤代烷氧基、C₆~C₁₀芳基、C₂-C₃烯基、C₂-C₃酯基、氰基、磺酸基中的任意一种。

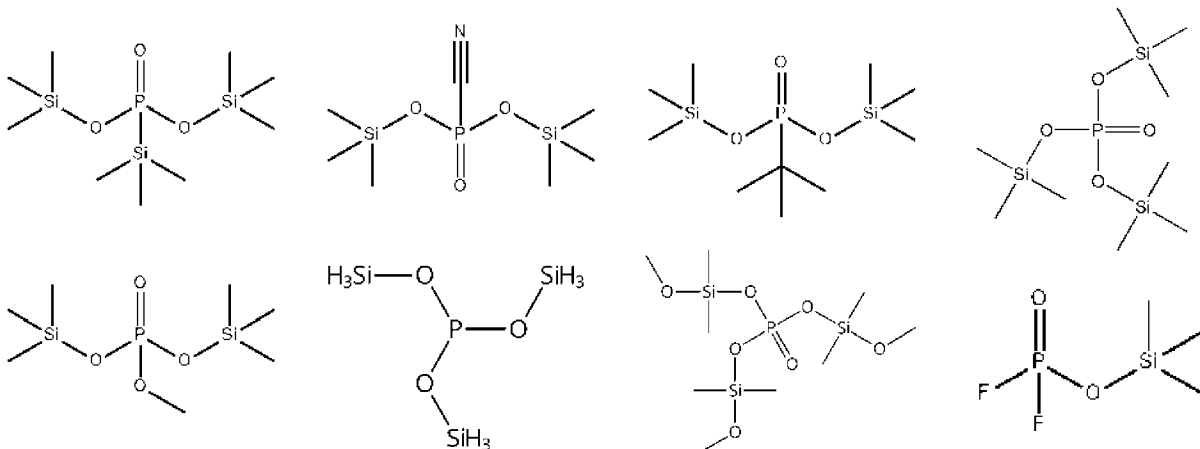
15 在一些实施方案中，所述磷酸酯类化合物中，R₁、R₂、R₃、R₄、R₅各自独立地选自具有通式(IV)所示结构的基团、氢原子、C₁~C₃烷基、卤素原子、C₁~C₃烷氧基、三(C₁~C₃烷基)硅基中的任意一种。

在一些实施方案中，通式 (IV) 中， R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地选自氢原子、C1~C3 烷基、C1~C3 烷氧基中的任意一种。

在一些实施方案中，通式 (IV) 所示结构的基团选自以下基团中的任意一种：



5 在一些实施方案中，所述磷酸酯类化合物选自如下化合物中的任意一种或多种：



。

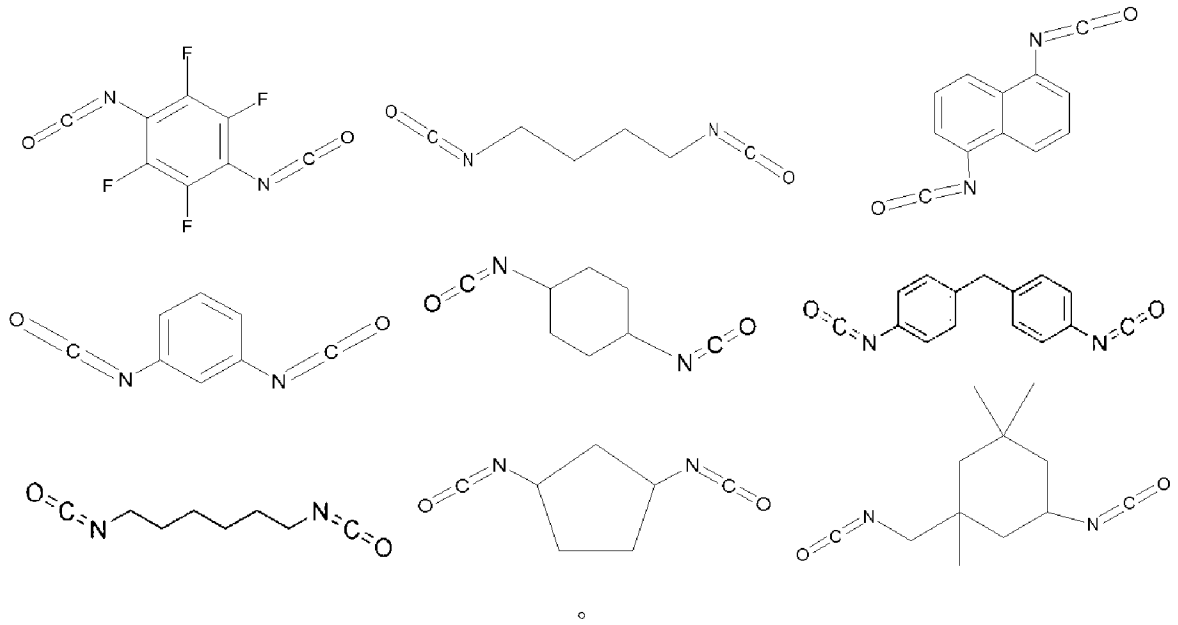
10 在一些实施方案中，所述异氰酸酯基化合物中， R_1 选自未取代或被一个或多个 R_a 取代的以下基团：C2~C6 亚烷基、C2~C6 杂亚烷基、C6~C10 亚芳基、C2~C10 杂亚芳基、C4~C6 亚脂环基、C4~C6 杂亚脂环基。

在一些实施方案中，所述一个或多个 R_a 各自独立地选自卤素原子、-CN、-NCO、-OH、-COOH、-SOOH、C2-C6 酯基、C1~C6 烷基、C2~C6 烯基、C2~C6 炔基、C2~C6 烷氧基。

15 在一些实施方案中，所述一个或多个 R_a 各自独立地选自卤素原子、-CN、-NCO、-OH、-COOH、-SOOH、C2-C3 酯基、C1~C3 烷基、C2~C3 烯基、C2~C3 炔基、C2~C3 烷氧基。

在一些实施方案中，所述异氰酸酯基化合物中， R_1 选自未取代或被一个或多个 R_a 取代的以下基团：C2~C6 亚烷基、C6~C10 亚芳基、C4~C6 亚脂环基；所述一个或多个 R_a 各自独立地选自卤素原子、C1~C3 烷基；

20 在一些实施方案中，所述异氰酸酯基化合物选自如下化合物中的任意一种或多种：



在一些实施方案中，所述第二添加剂在所述非水电解液中的质量占比为 W_2 ，其中 $0.01\% \leq W_2 \leq 10\%$ ，可选地 $0.1\% \leq W_2 \leq 8\%$ ，可选地 $0.3\% \leq W_2 \leq 5\%$ 。

- 5 本申请的第二方面提供了一种二次电池，包含本申请第一方面所述的任意非水电解液，还包含正极极片和负极极片，所述负极极片包括含有负极活性材料的负极材料层。

在一些实施方案中，所述负极材料层的孔隙率为 $30\% \sim 45\%$ ，可选地为 $37\% \sim 42\%$ 。

- 10 在一些实施方案中，所述负极活性材料的平均粒径 D_{v50} 为 $3 \sim 25 \mu\text{m}$ ，可选地 $5 \mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 20 \mu\text{m}$ ，可选地 $7 \mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 15 \mu\text{m}$ 。

在一些实施方案中，所述负极极片的单位面积涂布重量为 CW ， $2 \text{ mg/cm}^2 \leq CW \leq 13 \text{ mg/cm}^2$ ，可选地， $5 \text{ mg/cm}^2 \leq CW \leq 10 \text{ mg/cm}^2$ 。

- 15 本申请的第三方面提供了一种用电装置，包括二次电池，其中，所述二次电池包括本申请第二方面所述的任意二次电池。

本申请提供的非水电解液可以延长二次电池在高温下的循环存储寿命。

附图说明

- 20 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对本申请实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据附图

获得其他的附图。

图 1 是本申请一实施方式的二次电池的示意图。

图 2 是图 1 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图。

图 3 是本申请一实施方式的电池模块的示意图。

5 图 4 是本申请一实施方式的电池包的示意图。

图 5 是图 4 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图。

图 6 是本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示意图。

在附图中，附图并未按照实际的比例绘制。

附图标记说明：

10 1 电池包；2 上箱体；3 下箱体；4 电池模块；5 二次电池；51 壳体；52 电极组件；53 顶盖组件。

具体实施方式

下面结合附图和实施例对本申请的实施方式作进一步详细描述。以下实施例的详
15 细描述和附图用于示例性地说明本申请的原理，但不能用来限制本申请的范围，即本
申请不限于所描述的实施例。

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的非水电解液、二次电池和用
电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细的情况。例如，有省略对已众所
周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明
20 不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本
领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下
限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行
限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限
25 可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110
的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值
1 和 2，和如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、
1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的
任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经

全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

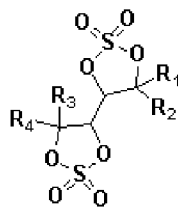
如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

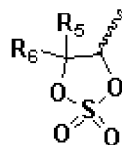
如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或 B”表示“A，B，或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A 为真（或存在）并且 B 为假（或不存在）；A 为假（或不存在）而 B 为真（或存在）；或 A 和 B 都为真（或存在）。

20 [非水电解液]

本申请的第一方面提供了一种非水电解液，所述非水电解液包括第一添加剂和第二添加剂，所述第一添加剂为具有通式 (I) 所示结构的环状硫酸酯化合物，



通式 (I)



25

通式 (II)

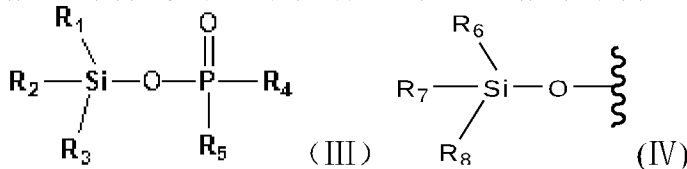
通式 (I) 中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 卤代烷氧基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种,

5 通式 (II) 中, R_5 和 R_6 各自独立地选自具有所述通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 卤代烷氧基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种;

R_1 和 R_2 不同时为氢原子且 R_3 和 R_4 不同时为氢原子;

所述第二添加剂选自磷酸酯类化合物、异氰酸酯基化合物或其组合;

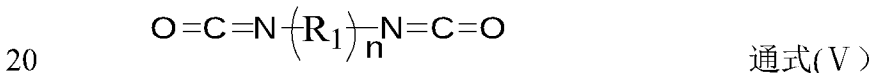
10 所述磷酸酯类化合物具有通式 (III) 所示结构:



15 通式 (III) 中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 各自独立地选自具有通式 (IV) 所示结构的基团、氢原子、C1~C6 烷基、卤素原子、C1~C6 卤代烷基、C1~C6 烷氧基、C1~C6 卤代烷氧基、C6~C10 芳基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基、羟基、磺酸基、三(C1~C6 烷基)硅基中的任意一种;

通式 (IV) 中, R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地选自氢原子、C1-C6 烷基、卤素原子、C1~C6 卤代烷基、C1~C6 烷氧基、C1~C6 卤代烷氧基、C6~C10 芳基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基、磺酸基中的任意一种;

所述异氰酸酯基化合物具有通式 (V) 所示结构:



20 通式 (V) 中, R_1 选自未取代或被一个或多个 R_a 取代的以下基团: C2~C10 亚烷基、C2~C10 杂亚烷基、C6~C18 亚芳基、C2~C18 杂亚芳基、C3~C18 亚脂环基、C3~C18 杂亚脂环基,

25 所述一个或多个 R_a 各自独立地选自卤素原子、-CN、-NCO、-OH、-COOH、-SOOH、C2-C10 酯基、C1~C10 烷基、C2~C10 烯基、C2~C10 炔基、C2~C10 烷氧基;

通式 (V) 中, n 为 1、2 或 3。

在一些实施方案中, 所述环状硫酸酯化合物中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自

具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C3 烷基、C1-C3 卤代烷基、C1-C3 烷氧基、C1-C3 卤代烷氧基、C2-C3 烯基、C2-C3 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种，

5 所述环状硫酸酯化合物中， R^5 和 R^6 各自独立地选自氢原子、卤素原子、C1-C3 烷基、C1-C3 卤代烷基、C1-C3 烷氧基、C1-C3 卤代烷氧基、C2-C3 烯基、C2-C3 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种。

本申请提供的非水电解液包含多种添加剂。其中，环状硫酸酯添加剂可以在首次充电过程中参与负极界面成膜，该膜主要由无机成分和有机成分混合组成。环状硫酸酯添加剂形成的 SEI 的结构更致密，传导 Li^+ 的能力更强，因此具有降低负极界面阻抗的特点。此外，该 SEI 膜对负极的保护能力更强，可以提升电池的在高温下的循环存储能力。但是在高温下， $LiPF_6$ 容易分解产生 HF，造成 SEI 的持续破坏，在电解液中引入磷酸酯类或异氰酸类添加剂可以降低电解液中的酸含量，延长电池在高温下的循环存储寿命。

上本申请采用的环状硫酸酯环均为五元环，可以形成更加致密的 SEI 膜。

15 上述通式 (I) 中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以是烷基或含 F 或含 N 等取代基，通过引入烷基等取代基可以在负极生成有机链更长的弹性 SEI 膜，可以应对循环过程中负极产生的体积变化而避免 SEI 膜的破坏；引入含 F 和 N 等取代基，可以在负极参加成膜，生成富含 LiF 和 Li_3N 等更多无机组分的 SEI 膜，提高 SEI 膜的机械强度，进而提高负极 SEI 膜的稳定性，实现进一步改善电池循环性能的目的。

20 上述烷基可以为直链烷基、支链烷基或环烷基，包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、环丙烷基、环丁烷基等；上述卤代烷基中的烷基包括但不限于直链烷基、支链烷基或环烷基，比如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、环丙烷基、环丁烷基等；卤素原子可以为氟原子、氯原子或溴原子，卤素原子取代烷基上的任意一个或多个氢原子；上述烷氧基包括但不限于环丙烷基、氧杂环丁烷基等；卤代烷氧基中的卤素原子可以为氟原子、氯原子或溴原子，卤素原子取代烷氧基上的任意一个或多个氢原子；烯基包括但不限于 $-CH=CH_2$ 、 $-CH=CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH=CH_2CH_3$ ；酯基包括但不限于甲酸甲酯基、甲酸乙酯基、乙酸乙酯基、丙酸甲酯基、丙酸乙酯基、丙酸丙酯基等。

25 在一些实施方案中，所述环状硫酸酯化合物中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自

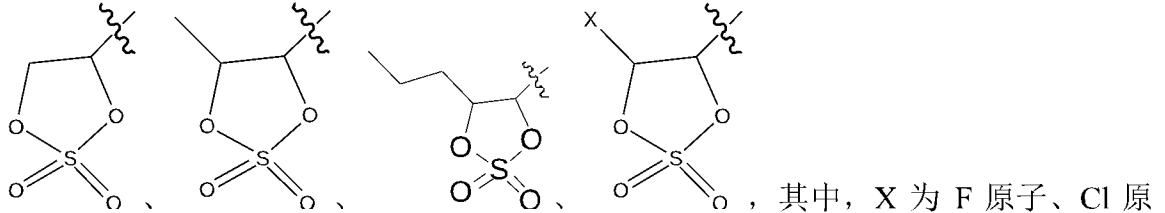
具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C3 的烷基和氰基中的任意一种。

在一些实施方案中, 所述环状硫酸酯化合物中, R^5 和 R^6 各自独立地选自氢原子、C1-C3 的烷基中的任意一种。

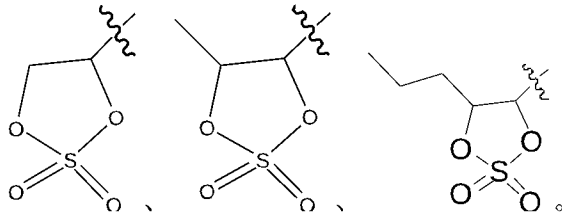
- 5 在一些实施方案中, 所述环状硫酸酯化合物中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、F 原子、Cl 原子、Br 原子、甲基、乙基、丙基、异丙基和氰基中的任意一种。

在一些实施方案中, 所述环状硫酸酯化合物中, R^5 和 R^6 各自独立地选自氢原子、甲基、乙基、丙基和异丙基中的任意一种。

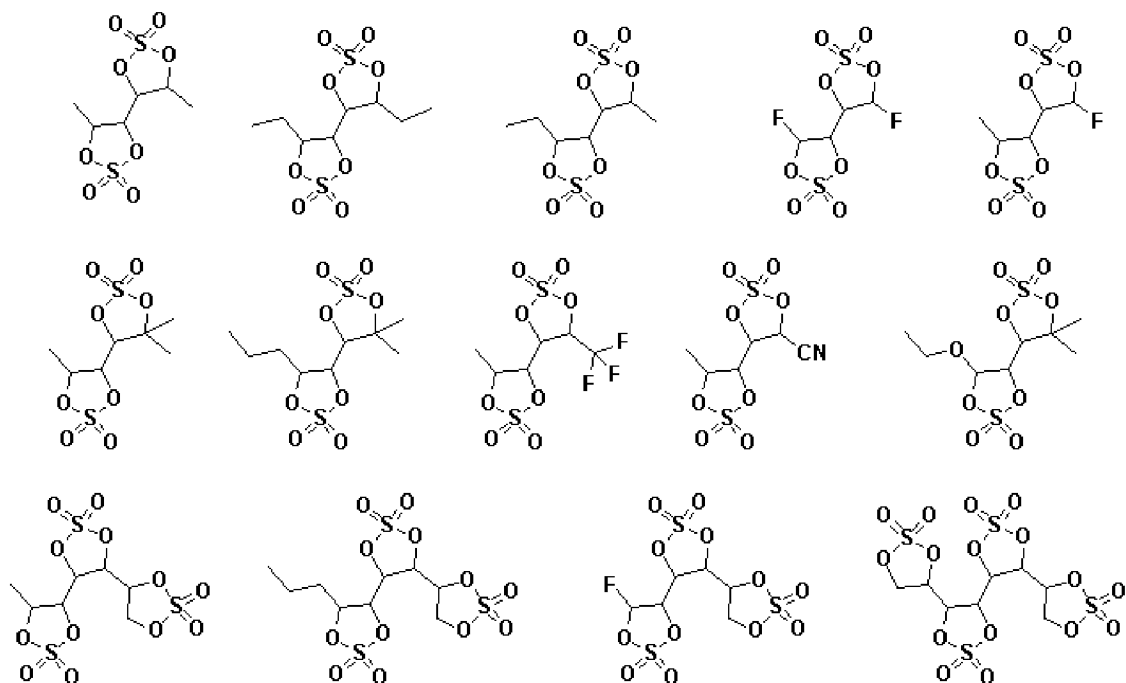
- 10 在一些实施方案中, 所述通式 (II) 所示结构的基团选自以下基团中的任意一种:



在一些实施方案中, 所述通式 (II) 所示结构的基团选自以下基团中的任意一种:



- 15 在一些实施方案中, 所述环状硫酸酯化合物选自如下化合物中的任意一种或多种:



上述环状硫酸酯化合物的制备方法更为简单，工业中更易推广实施，且对二次电池的循环存储性能改善效果更为稳定。

5 在一些实施方案中，所述环状硫酸酯化合物中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 满足以下条件：

R^1 和 R^2 同时为氢原子且 R^3 和 R^4 一者为氢原子另一者为具有通式 (II) 所示结构的基团、卤素原子、C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 卤代烷氧基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种，且所述通式 (II) 所示结构的基团中 R^5 和 R^6 不同时为氢原子。

10 在一些实施方案中，所述环状硫酸酯化合物中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 满足以下条件：

R^3 和 R^4 同时为氢原子且 R^1 和 R^2 一者为氢原子另一者为具有通式 (II) 所示结构的基团、卤素原子、C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 卤代烷氧基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种，且所述通式 (II) 所示结构的基团中 R^5 和 R^6 不同时为氢原子。

15

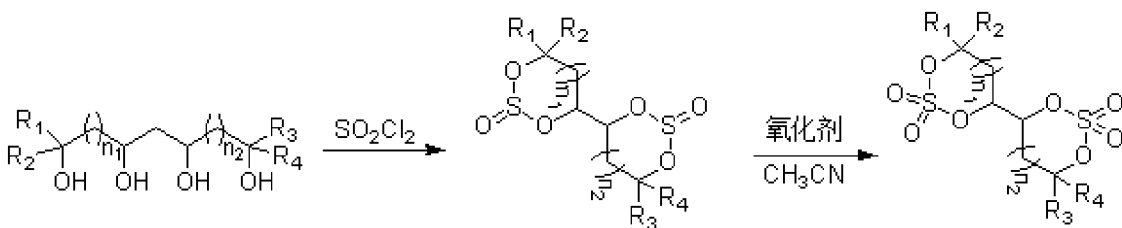
在一些实施方案中，所述环状硫酸酯化合物中， R^5 和 R^6 各自独立地选自除通式 (II) 所示结构基团以外的基团。

在一些实施方案中，所述环状硫酸酯化合物在所述非水电解液中的质量含量为 $W1$ ，其中 $0.005\% \leq W1 \leq 10\%$ ，可选地 $0.05\% \leq W1 \leq 5\%$ 。当环状磺酸酯添加剂在电解液

中的质量占比处于上述优选范围时，电芯会具有较好的循环存储性能。

在一些实施方案中，W1 可以小于 0.001%，或者为 0.001%~0.005%、0.005%~0.01%、0.01%~0.05%、0.05%~0.1%、0.1%~0.2%、0.2%~0.3%、0.3%~0.5%、0.5%~1%、1%~2%、2%~3%、3%~4%、4%~5%、5%~8%、8%~10%、10%~15%，或
5 大于 15%。

本申请的具有通式 (I) 的所示结构的环状硫酸酯化合物的制备方法参考以下合成路线：



其中，第一步骤的反应温度控制在 30~60℃；第二步骤的反应温度控制在
10 10~30℃，第二步骤采用催化剂比如三水合三氯化钨进行催化，氧化剂可以为次氯酸钠、臭氧等。

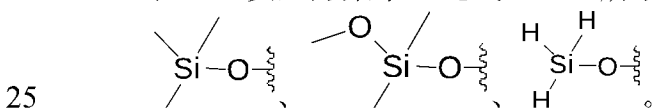
在一些实施方案中，所述磷酸酯类化合物中，R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 各自独立地选自具有通式 (IV) 所示结构的基团、氢原子、C₁~C₃ 烷基、卤素原子、C₁~C₃ 卤代烷基、C₁~C₃ 烷氧基、C₁~C₃ 卤代烷氧基、C₆~C₁₀ 芳基、C₂-C₃ 烯基、C₂-C₃ 酯基、氰
15 基、羟基、磺酸基、三(C₁~C₃ 烷基)硅基中的任意一种；

通式 (IV) 中，R₆、R₇、R₈ 各自独立地选自氢原子、C₁-C₃ 烷基、卤素原子、C₁~C₃ 卤代烷基、C₁~C₃ 烷氧基、C₁~C₃ 卤代烷氧基、C₆~C₁₀ 芳基、C₂-C₃ 烯基、C₂-C₃ 酯基、氰基、磺酸基中的任意一种。

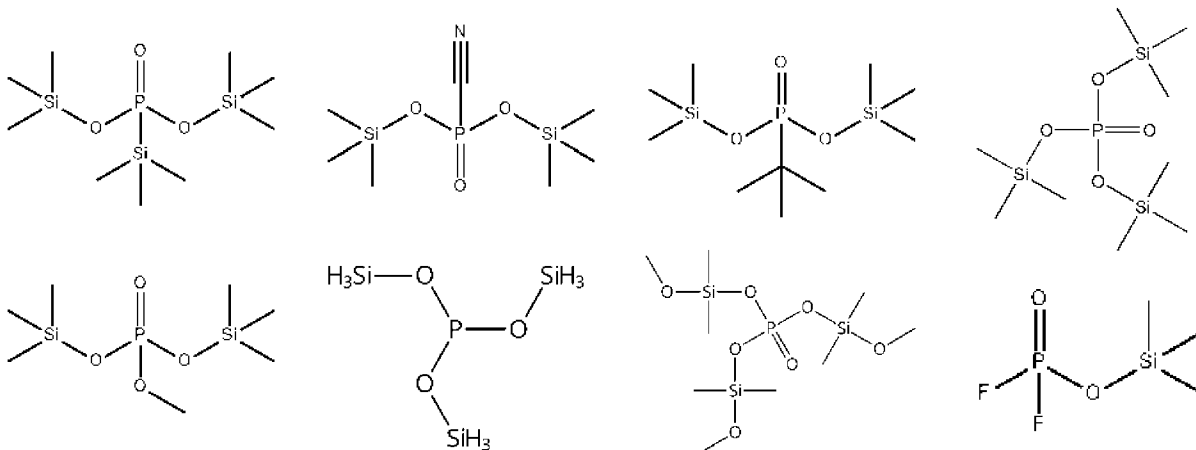
在一些实施方案中，所述磷酸酯类化合物中，R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 各自独立地选自具有通式 (IV) 所示结构的基团、氢原子、C₁~C₃ 烷基、卤素原子、C₁~C₃ 烷氧基、三(C₁~C₃ 烷基)硅基中的任意一种。
20

在一些实施方案中，通式 (IV) 中，R₆、R₇、R₈ 各自独立地选自氢原子、C₁~C₃ 烷基、C₁~C₃ 烷氧基中的任意一种。

在一些实施方案中，通式 (IV) 所示结构的基团选自以下基团中的任意一种：



在一些实施方案中，所述磷酸酯类化合物选自如下化合物中的任意一种或多种：



。

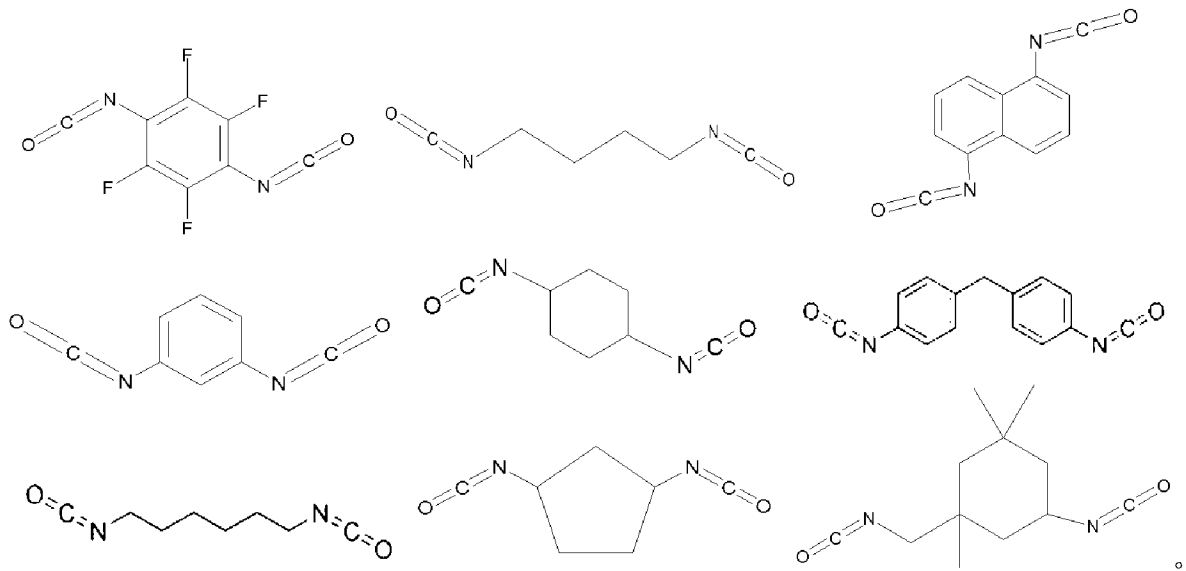
5 在一些实施方案中，所述异氰酸酯基化合物中， R_1 选自未取代或被一个或多个 R_a 取代的以下基团：C2~C6 亚烷基、C2~C6 杂亚烷基、C6~C10 亚芳基、C2~C10 杂亚芳基、C4~C6 亚脂环基、C4~C6 杂亚脂环基。

在一些实施方案中，所述一个或多个 R_a 各自独立地选自卤素原子、-CN、-NCO、-OH、-COOH、-SOOH、C2-C6 酯基、C1~C6 烷基、C2~C6 烯基、C2~C6 炔基、C2~C6 烷氧基。

10 在一些实施方案中，所述一个或多个 R_a 各自独立地选自卤素原子、-CN、-NCO、-OH、-COOH、-SOOH、C2-C3 酯基、C1~C3 烷基、C2~C3 烯基、C2~C3 炔基、C2~C3 烷氧基。

15 在一些实施方案中，所述异氰酸酯基化合物中， R_1 选自未取代或被一个或多个 R_a 取代的以下基团：C2~C6 亚烷基、C6~C10 亚芳基、C4~C6 亚脂环基；所述一个或多个 R_a 各自独立地选自卤素原子、C1~C3 烷基；

在一些实施方案中，所述异氰酸酯基化合物选自如下化合物中的任意一种或多种：



上述磷酸酯或异氰酸酯化合物的制备方法更为简单，工业中更易推广实施，且对二次电池的循环存储性能改善效果更为稳定。

在一些实施方案中，所述第二添加剂在所述非水电解液中的质量占比为 W_2 ，其中
 5 $0.01\% \leq W_2 \leq 10\%$ ，可选地 $0.1\% \leq W_2 \leq 8\%$ ，可选地 $0.3\% \leq W_2 \leq 5\%$ 。当第二添加剂在电解液中的质量占比处于上述优选范围时，电芯会具有较好的循环存储性能。

在一些实施方案中， W_2 可以小于 0.001% ，或者为 $0.001\% \sim 0.005\%$ 、
 0.005%~0.01%、0.01%~0.05%、0.05%~0.1%、0.1%~0.2%、0.2%~0.3%、0.3%~0.5%、
 0.5%~1%、1%~2%、2%~3%、3%~4%、4%~5%、5%~6%、6%~8%、8%~9%、
 10 $9\% \sim 10\%$ 、 $10\% \sim 12\%$ ，或大于 12% 。

在一些实施方式中，本发明采用的非水电解液还包括电解质，只要是通常可以用于非水电解液的电解质都可以考虑应用至本申请的非水电解液中。本领域技术人员可以根据非水电解液应用的电池体系进行选择，比如选择适用于二次电池的常规电解质。在一些实施方式中，电解质包括碱金属盐类电解质；所述电解质包括锂盐；可选
 15 地，锂盐包括从六氟磷酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双氟磺酰亚胺锂和双三氟甲磺酰亚胺锂组成的群组中选择的一种或多种。上述各锂盐可以单独使用也可以两种或两种以上混合使用。

非水电解液中电解质的含量可以参考常规非水电解液中的电解质含量，在一些实施方式中，非水电解液中的电解质含量为 $0.1\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$ ，比如可以为 0.1mol/L 、
 20 0.3mol/L 、 0.5mol/L 、 0.6mol/L 、 0.7mol/L 、 0.8mol/L 、 0.9mol/L 、 1mol/L 、 1.5mol/L 、 2mol/L 、 2.5mol/L 、 3mol/L 、 4mol/L 或 5mol/L 。在一些实施方式中，上述非水电解液

还包括非水溶剂，可选地，非水溶剂包括从环状碳酸酯、链状碳酸酯、腈类溶剂、酮类溶剂和砜类溶剂组成的组中选择的任意一种或多种；进一步可选地非水溶剂包括从碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜、二乙砜、四氢呋喃、乙二醇二甲醚、二氧戊环、丙酮、乙腈以及丁腈组成的群组中选择的一种或多种。上述非水溶剂可以单独使用也可以两种或两种以上混合使用，比如为了提高二次电池的负荷特性、低温特性时，可以采用环状碳酸酯和链状碳酸酯混合溶剂。在一些实施方案中，采用 EC+EMC（碳酸亚乙酯+碳酸甲乙酯）作为非水溶剂。

当本申请的非水电解液应用于固体电池时，可以采用二甲砜等固体溶剂。

除了上述添加剂外，添加剂还可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。在一些实施方式中，上述添加剂还包括但不限于从硫酸酯化合物、亚硫酸酯化合物、磺酸内酯化合物、二磺酸化合物、腈化合物、芳香化合物、异氰酸酯化合物、磷腈化合物、环状酸酐化合物、亚磷酸酯化合物、磷酸酯化合物、硼酸酯化合物、羧酸酯化合物组成的群组中选择的一种或多种。

[二次电池]

本申请的第二方面提供了一种二次电池。二次电池又称为充电电池或蓄电池，是指在电池放电后可通过充电的方式使活性材料激活而继续使用的电池。通常情况下，二次电池包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解液。在电池充放电过程中，活性离子（例如锂离子）在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，主要起到防止正负极短路的作用，同时可以使活性离子通过。电解液在正极极片和负极极片之间，主要起到传导活性离子的作用。

[负极极片]

本申请提供的二次电池可以包含负极极片，负极极片包括负极材料层，所述负极材料层包括负极活性材料。

负极材料层的孔隙率表征极片内部颗粒间孔隙的多少。在一些实施方案中，所述负极材料层的孔隙率为 30%~45%，可选地为 37%~42%。当负极材料层的孔隙率在上

述范围时，极片内部颗粒间孔隙数量合适，颗粒结构不易受到挤压破坏，电解液浸润较好，电芯长期循环性能较好，同时，电芯能量密度不受影响。

5 在一些实施方案中，所述负极材料层的孔隙率为小于 25%，或者为 25%~30%、30%~35%、35%~37%、37%~39%、39%~40%、40%~42%、42%~44%、44%~45%、45%~48%，或大于 48%。

负极极片的孔隙率 P_n 可通过气体填充法得到，例如可将 He 气填充到负极极片的孔隙中，测得负极极片的真实体积 V_2 ，再通过负极极片的涂布重量以及负极极片的压实密度计算得到负极极片的表观体积 V_1 ，则负极极片的孔隙率 $P_n = (V_1 - V_2) / V_1 \times 100\%$

10 负极活性材料的颗粒大小可以用 $Dv50$ 表示， $Dv50$ 指的是累计体积百分数达到 50% 时所对应的粒径，即体积分布中位粒径。在一些实施方案中，本发明采用的负极活性材料的平均粒径 $Dv50$ 为 3~25 μm ，可选地 $5\mu\text{m} \leq Dv50 \leq 20\mu\text{m}$ ，可选地 $7\mu\text{m} \leq Dv50 \leq 15\mu\text{m}$ 。负极活性材料 $Dv50$ 在上述优选范围时，有利于使涂布制备极片时形成均匀的表面，同时有利于减少电极与电解液的副反应，降低初始电池容量的损失，使电池发挥更好的性能。

15 在一些实施方案中， $Dv50$ 可以是小于 0.5 μm ，或者为 0.5 μm ~ 1 μm 、1 μm ~ 1.5 μm 、1.5 μm ~ 2 μm 、2 μm ~ 3 μm 、3 μm ~ 5 μm 、5 μm ~ 7 μm 、7 μm ~ 10 μm 、10 μm ~ 15 μm 、15 μm ~ 18 μm 、18 μm ~ 20 μm 、20 μm ~ 22 μm 、22 μm ~ 25 μm 、25 μm ~ 30 μm ，或大于 30 μm 。

20 $Dv50$ 可以用本领域公知的仪器及方法进行测定。例如采用英国马尔文仪器有限公司的激光衍射粒度分布测量仪 (Malvern Mastersizer 3000) 进行测试，依据粒度分布激光衍射法 GB/T19077-2016，测量出粒径分布，得到 $Dv50$ 。

25 负极极片可通过在负极集流体表面涂布负极浆料制得。电极极片的单位面积涂布重量表示单位面积的集流体表面涂布浆料的干重。在一些实施方案中，负极极片的单位面积涂布重量为 CW ， $2\text{ mg/cm}^2 \leq CW \leq 13\text{ mg/cm}^2$ ，可选地， $5\text{ mg/cm}^2 \leq CW \leq 10\text{ mg/cm}^2$ 。负极膜片的单位面积涂布重量在上述范围时，可以在电池具有较好的动力学情况下不影响电池的能量密度。

在一些实施方案中， CW 可以小于 1.5 mg/cm^2 ，或者为 1.5 mg/cm^2 ~ 2 mg/cm^2 、2 mg/cm^2 ~ 3 mg/cm^2 、3 mg/cm^2 ~ 5 mg/cm^2 、5 mg/cm^2 ~ 6 mg/cm^2 、6 mg/cm^2 ~ 8 mg/cm^2 、8

mg/cm²~10 mg/cm²、10mg/cm²~12 mg/cm²、12mg/cm²~13 mg/cm²、
13mg/cm²~15mg/cm²、或者大于 15 mg/cm²。

电极极片的单位面积涂布重量可通过以下方法测得：

取集流体箔材若干片，其中每一片的面积均为 S，分别称其重量，取其平均值，
5 记为 M1；取若干片涂敷相同重量浆料的极片，涂覆均匀后，在 120℃下干燥 1 小时，
经检测基本不含溶剂后，分别对干燥后的单面涂覆浆料的集流体箔材称取重量，取其
平均值，记为 M2；则位于集流体上的单面的活性物质层的涂布重量 $CW=(M2-$
10 $M1)/S$ 。

负极极片可以包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极材料
10 层。作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，负极材料层设置
在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

在一些实施方式中，负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属
箔片，可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至
15 至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、
钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲
酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯
（PE）等的基材）上而形成。

在一些实施方式中，负极活性材料可采用本领域公知的用于电池的负极活性材
料。作为示例，负极活性材料可包括以下材料中的至少一种：石墨（例如人造石墨、
20 天然石墨）、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料和钛酸锂等。硅基材料可选自单质
硅、硅氧化物、硅碳复合物、硅氮复合物以及硅合金中的至少一种。锡基材料可选
自单质锡、锡氧化物以及锡合金中的至少一种。但本申请并不限于这些材料，还
可以使用其他可被用作电池负极活性材料的传统材料。这些负极活性材料可以仅单独
使用一种，也可以将两种以上组合使用。

25 在一些实施方式中，负极材料层还可选地包括粘结剂。作为示例，粘结剂可选自
丁苯橡胶（SBR）、聚丙烯酸（PAA）、聚丙烯酸钠（PAAS）、聚丙烯酰胺
（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）、聚甲基丙烯酸（PMAA）及羧甲基
壳聚糖（CMCS）中的至少一种。

在一些实施方式中，负极材料层还可选地包括导电剂。作为示例，导电剂可选自

超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

在一些实施方式中，负极材料层还可选地包括其他助剂，例如增稠剂（如羧甲基纤维素钠（CMC-Na））等。

- 5 在一些实施方式中，可以通过以下方式制备负极极片：将上述用于制备负极极片的组分，例如负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂（例如去离子水）中，形成负极浆料；将负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到负极极片。

[正极极片]

- 10 本申请提供的二次电池可以包含正极极片，正极极片通常包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极材料层。作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极材料层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

- 15 在一些实施方式中，正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

- 20 在一些实施方式中，正极材料层可以包括正极活性材料。可采用本领域公知的用于电池的正极活性材料。作为示例，正极活性材料可包括以下材料中的至少一种：橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。其中，锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物（如 LiCoO_2 ）、锂镍氧化物（如 LiNiO_2 ）、锂锰氧化物（如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 ）、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物（如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM₃₃₃）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM₅₂₃）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM₂₁₁）、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM₆₂₂）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （也可以简称为

NCM₈₁₁)、锂镍钴铝氧化物(如 LiNi_{0.85}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂)及其改性化合物等中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂(如 LiFePO₄(也可以简称为 LFP))、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂(如 LiMnPO₄)、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料中的至少一种。

5 在一些实施方式中,正极材料层还可选地包括粘结剂。作为示例,粘结剂可以包括聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、偏氟乙烯~四氟乙烯~丙烯三元共聚物、偏氟乙烯~六氟丙烯~四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯~六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

10 在一些实施方式中,正极材料层还可选地包括导电剂。作为示例,导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

15 在一些实施方式中,可以通过以下方式制备正极极片:将上述用于制备正极极片的组分,例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂(例如 N-甲基吡咯烷酮)中,形成正极浆料;将正极浆料涂覆在正极集流体上,经烘干、冷压等工序后,即可得到正极极片。

[隔离膜]

在一些实施方式中,二次电池中还包括隔离膜。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制,可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

20 在一些实施方式中,隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜,也可以是多层复合薄膜,没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时,各层的材料可以相同或不同,没有特别限制。

25 在一些实施方式中,正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

在一些实施方式中,二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

在一些实施方式中,二次电池的外包装可以是硬壳,例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。二次电池的外包装也可以是软包,例如袋式软包。软包的材质可以是塑料,作为

塑料，可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

本申请对二次电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 1 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

5 在一些实施方式中，参照图 2，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。其中，壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件 52。电极组件 52 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。二次电池 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

10 在一些实施方式中，二次电池可以组装成电池模块，电池模块所含二次电池的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池模块的应用和容量进行选择。

15 图 3 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 3，在电池模块 4 中，多个二次电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个二次电池 5 进行固定。

可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个二次电池 5 容纳于该容纳空间。

20 在一些实施方式中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。

图 4 和图 5 是作为一个示例的电池包 1。参照图 4 和图 5，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

25 另外，本申请还提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请提供的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。所述二次电池、电池模块、或电池包可以用作所述用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、电动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车

等)、电气列车、船舶及卫星、储能系统等,但不限于此。

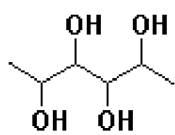
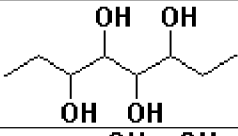
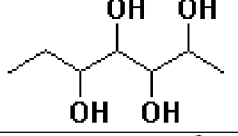
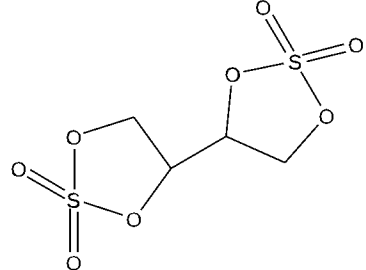
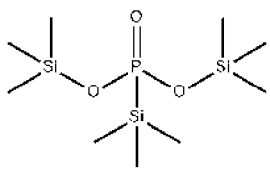
作为所述用电装置,可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

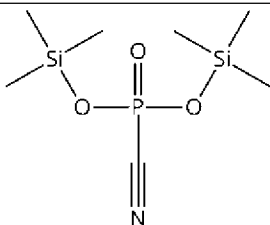
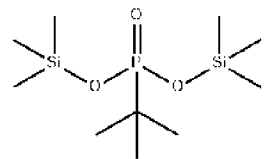
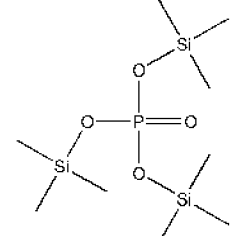
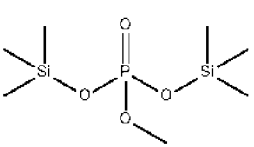
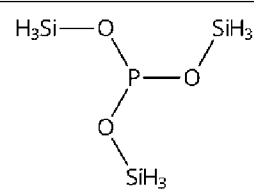
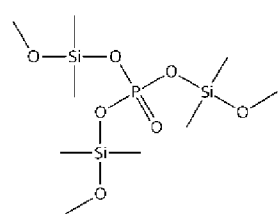
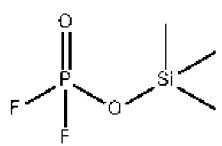
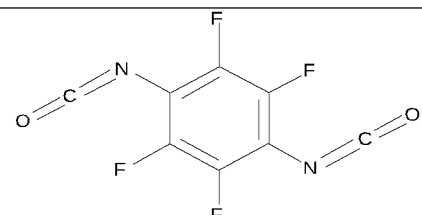
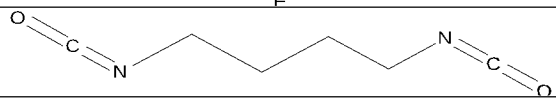
图 6 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求,可以采用电池包或电池模块。

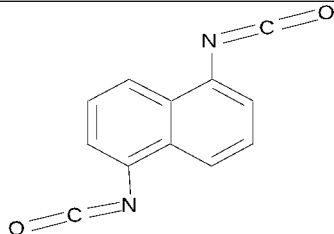
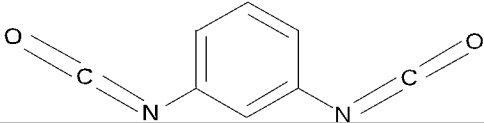
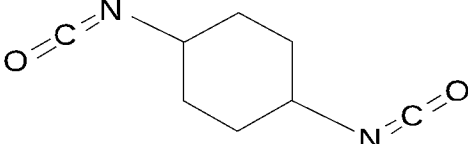
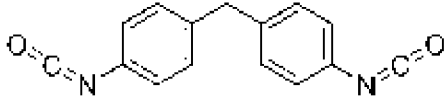
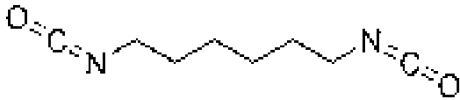
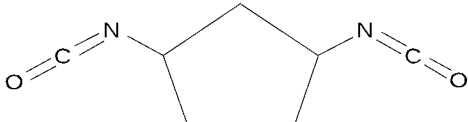
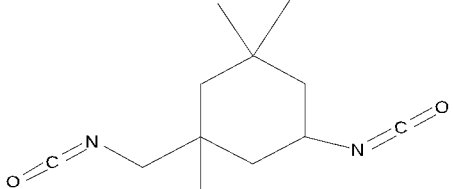
[实施例]

以下,说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的,仅用于解释本申请,而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品,其余试剂或化合物信息记录在表 1 中。

表 1

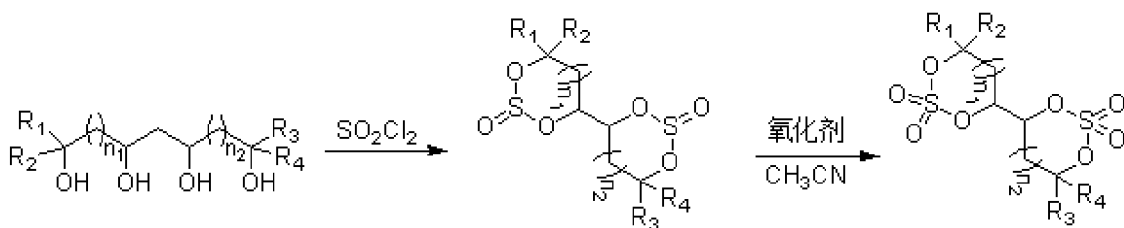
物质	结构式	CAS 号
1,6 二脱氧半乳糖醇		25289-20-7
3,4,5,6-辛四醇		2165939-88-6
2,3,4,5-庚四醇		2629309-49-3
化合物 8		1431298-10-0
化合物 9		213275-37-7

化合物 10		74813-43-7
化合物 11		97730-12-6
化合物 12		234-028-1
化合物 13		18291-81-1
化合物 14		80134-90-3
化合物 15		2401881-68-1
化合物 16		4414-25-9
化合物 17		822-06-0
化合物 18		4538-37-8

化合物 19		221-641-4
化合物 20		123-61-5
化合物 21		2556-36-7
化合物 22		101-68-8
化合物 23		822-06-0
化合物 24		7373-22-0
化合物 25		223-861-6

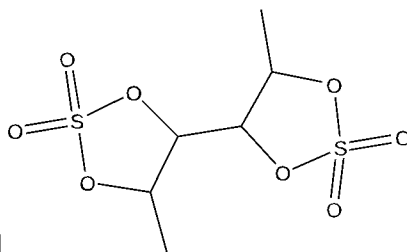
合成例

本申请的具有通式 (I) 的所示结构的环状硫酸酯化合物的制备方法参考以下合成路线：



5

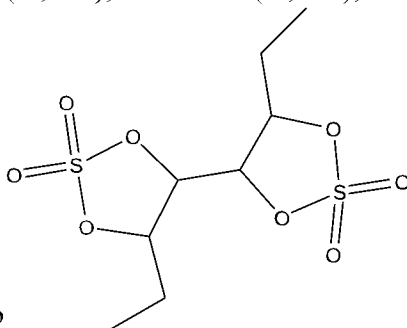
其中，第一步骤的反应温度控制在 30~60℃；第二步骤的反应温度控制在 10~30℃，第二步骤采用催化剂比如三水合三氯化钨进行催化，氧化剂可以为次氯酸钠、臭氧等。



合成例 1: 化合物 1 的合成

步骤 1: 将 300g(2mol)固体 1,6 二脱氧半乳糖醇加入到 5L 三口瓶中, 开启搅拌, 向三口瓶中滴加 523g(4.4mol)氯化亚砷, 滴加过程中控制温度在 15℃左右, 滴加完毕后于 45℃下保温反应 4h, 反应液析出大量糊状固体, 冷却后缓慢滴加入去离子水 1L, 将反应体系快速搅拌打散, 过滤得到的固体用去离子水多次打浆洗涤至 pH 中性, 滤饼 60℃减压烘干, 得到中间产物 1。

步骤 2: 向 3L 三口瓶中加入 184.2g(0.8mol)中间产物 1, 加入乙腈 1000mL, 加入 80mg 三水合三氯化钨催化剂, 氮气置换体系后, 将体系降温至 20℃, 开启搅拌, 1h 内滴入 2000g 20%次氯酸钠水溶液, 控制反应温度 10-20℃; 滴加完毕, 10-20℃搅拌 10min, 分液, 使用亚硫酸钠水溶液将有机相淬灭至淀粉碘化钾试纸不变蓝; 再次分液, 有机层浓缩, 乙腈结晶, 得到白色粉末固体, 即为上述化合物 1。1H-NMR, CD₃CN, δ ppm 5.42-5.39 (m, 2H), 5.36-5.34 (m, 2H), 1.67-1.65 (d, 6H)。

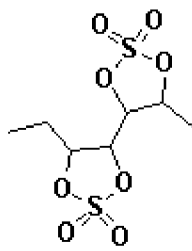


合成例 2: 化合物 2 的合成

步骤 1: 将 356.5g(2mol)固体 3,4,5,6-辛四醇加入到 5L 三口瓶中, 开启搅拌, 向三口瓶中滴加 523g(4.4mol)氯化亚砷, 滴加过程中控制温度在 15℃左右, 滴加完毕后于 45℃下保温反应 4h, 反应液析出大量糊状固体, 冷却后缓慢滴加入去离子水 1L, 将反应体系快速搅拌打散, 过滤得到的固体用去离子水多次打浆洗涤至 pH 中性, 滤饼 60℃减压烘干, 得到中间产物 2。

步骤 2: 向 3L 三口瓶中加入 216.2g(0.8mol)中间产物 2, 加入乙腈 1000mL 加入 80mg 三水合三氯化钨催化剂, 氮气置换体系后, 将体系降温至 20℃, 开启搅拌, 1h 内滴入 2000g 20%次氯酸钠水溶液, 控制反应温度 10-20℃; 滴加完毕, 10-20℃搅拌 10min, 分液, 使用亚硫酸钠水溶液将有机相淬灭至淀粉碘化钾试纸不变蓝; 再次分

液，有机层浓缩，乙腈结晶，得到化合物 2。



合成例 3: 化合物 3 的合成

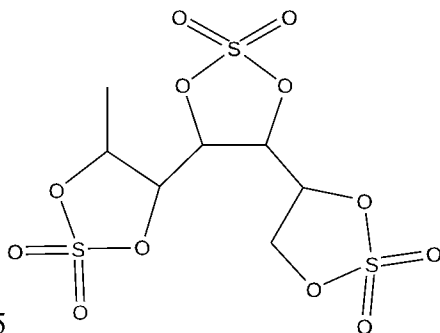
步骤 1: 将 328.4g(2mol)固体 2,3,4,5-庚四醇加入到 5L 三口瓶中，开启搅拌，向三口瓶中滴加 523g(4.4mol)氯化亚砷，滴加过程中控制温度在 15℃左右，滴加完毕后于 45℃下保温反应 4h，反应液析出大量糊状固体，冷却后缓慢滴加入去离子水 1L，将反应体系快速搅拌打散，过滤得到的固体用去离子水多次打浆洗涤至 pH 中性，滤饼 60℃减压烘干，得到中间产物 3。

步骤 2: 向 3L 三口瓶中加入 205g(0.8mol)中间产物 3，加入乙腈 1000mL，搅拌至固体全溶，加入 80mg 三水合三氯化钨催化剂，氮气置换体系后，将体系降温至 20℃，开启搅拌，1h 内滴入 2000g 20%次氯酸钠水溶液，控制反应温度 10-20℃；滴加完毕，10-20℃搅拌 10min，分液，使用亚硫酸钠水溶液将有机相淬灭至淀粉碘化钾试纸不变蓝；再次分液，有机层浓缩，乙腈结晶，得到化合物 3 (163.1g，产率 82.8%)。

另外，下列化合物的合成方法参考合成例 1，采用表 2 中对应底物替换 1,6 二脱氧半乳糖醇。

表 2

化合物	化学式	底物	化合物 LC-MS
4		 CAS 号: 7460-93-7	285.25



合成例 4: 化合物 5 的合成

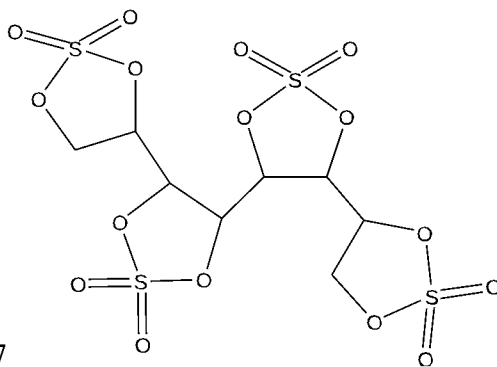
步骤 1: 将 392.4g(2mol)固体 1,2,3,4,5,6-庚六醇加入到 5L 三口瓶中, 开启搅拌, 向三口瓶中滴加 784.5g(6.6mol)氯化亚砷, 滴加过程中控制温度在 15℃左右, 滴加完毕后于 45℃下保温反应 4h, 反应液析出大量糊状固体, 冷却后缓慢滴加入去离子水 1L, 将反应体系快速搅拌打散, 过滤得到的固体用去离子水多次打浆洗涤至 pH 中性, 滤饼 60℃减压烘干, 得到中间产物 4。

步骤 2: 向 4L 三口瓶中加入 140g(0.4mol)中间产物 4, 加入乙腈 1000mL, 加入 110mg 三水合三氯化钨催化剂, 氮气置换体系后, 将体系降温至 20℃, 开启搅拌, 1h 内滴入 1500g 20%次氯酸钠水溶液, 控制反应温度 10-20℃; 滴加完毕, 10-20℃搅拌 10min, 分液, 使用亚硫酸钠水溶液将有机相淬灭至淀粉碘化钾试纸不变蓝; 再次分液, 有机层浓缩, 乙腈结晶, 得到化合物 5。

另外, 下列化合物的合成方法参考合成例 4, 采用表 3 中对应底物替换 1,2,3,4,5,6-庚六醇。

表 3

化合物	化学式	底物	化合物 LC-MS
6		 CAS 号: 2236586-56-2	410.38



合成例 5: 化合物 7

的合成

步骤 1: 将 484g(2mol)固体辛糖醇加入到 5L 三口瓶中, 开启搅拌, 向三口瓶中滴加 1046g(8.8mol)氯化亚砷, 滴加过程中控制温度在 15°C 左右, 滴加完毕后于 45°C 下保温反应 4h, 反应液析出大量糊状固体, 冷却后缓慢滴加入去离子水 1L, 将反应体系快速搅拌打散, 过滤得到的固体用去离子水多次打浆洗涤至 pH 中性, 滤饼 60°C 减压烘干, 得到中间产物 5。

步骤 2: 向 4L 三口瓶中加入 183.2g(0.4mol)中间产物 5, 加入乙腈 1000mL, 加入 150mg 三水合三氯化钨催化剂, 氮气置换体系后, 将体系降温至 20°C, 开启搅拌, 1h 内滴入 2000g 20%次氯酸钠水溶液, 控制反应温度 10-20°C; 滴加完毕, 10-20°C 搅拌 10min, 分液, 使用亚硫酸钠水溶液将有机相淬灭至淀粉碘化钾试纸不变蓝; 再次分液, 有机层浓缩, 乙腈结晶, 得到化合物 7。

实施例 1

电解液组成: 化合物 1 作为第一添加剂, 其在电解液中的质量含量为 2%; 化合物 12 作为第二添加剂, 其在电解液中的质量含量为 2%; 采用 LiPF_6 作为电解质, 其在电解液中的含量为 10%, 采用体积比为 3:7 的 EC+EMC (碳酸亚乙酯+碳酸甲乙酯) 的混合物作为溶剂。

正极极片制备:

正极活性材料磷酸铁锂 (LiFePO_4)、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按重量比为 90:5:5 溶于溶剂 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中, 充分搅拌混合均匀后得到正极浆料; 之后将正极浆料均匀涂覆于正极集流体上, 再经过烘干、冷压、分切, 得到正极极片。

负极极片制备:

将负极活性材料石墨 (平均粒径 D_{v50} 为 10 μm)、导电剂碳黑、粘结剂丁苯橡胶

(SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC-Na)按照重量比为 90:4:4:2 溶于溶剂去离子水中,混合均匀后制备成负极浆料;将负极浆料一次或多次均匀涂覆在负极集流体铜箔上,经过烘干、冷压、分切得到负极极片。负极极片的单位面积涂布重量(CW)为 8 mg/cm²。

5 负极活性材料的 D_{v50} 指负极活性材料累计体积百分数达到 50%时所对应的粒径,即体积分布中位粒径,单位为 μm。D_{v50} 可以用本领域公知的仪器及方法进行测定。例如采用英国马尔文仪器有限公司激光衍射粒度分布测量仪(Malvern Mastersizer 3000)进行测试,依据粒度分布激光衍射法 GB/T19077-2016,测量出粒径分布,得到 D_{v50}。

10 负极极片中负极材料层的孔隙率为 39%。

负极极片的孔隙率 P_n 可通过气体填充法得到,例如可将 He 气填充到负极极片的孔隙中,测得负极极片的真实体积 V₂,再通过负极极片的涂布重量以及负极极片的压实密度计算得到负极极片的表观体积 V₁,则负极极片的孔隙率 P_n=(V₁-V₂)/V₁×100%

隔膜:

15 以常规聚丙烯膜作为隔离膜。

锂离子电池组装:

将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好,使隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用,然后卷绕得到电极组件;将电极组件置于电池壳体中,干燥后注入电解液,再经过化成、静置等工艺制得锂离子电池。

20 实施例 2-1

采用化合物 2 替换化合物 1 作为第一添加剂,其余同实施例 1。

实施例 2-2

采用化合物 3 替换化合物 1 作为第一添加剂,其余同实施例 1。

实施例 2-3

25 采用化合物 4 替换化合物 1 作为第一添加剂,其余同实施例 1。

实施例 2-4

采用化合物 5 替换化合物 1 作为第一添加剂,其余同实施例 1。

实施例 2-5

采用化合物 6 替换化合物 1 作为第一添加剂,其余同实施例 1。

实施例 2-6

采用化合物 7 替换化合物 1 作为第一添加剂，其余同实施例 1。

实施例 3-1

- 5 将第一添加剂化合物 1 的质量含量调整为 0.001%，其余同实施例 1。

实施例 3-2

将第一添加剂化合物 1 的质量含量调整为 0.01%，其余同实施例 1。

实施例 3-3

将第一添加剂化合物 1 的质量含量调整为 4%，其余同实施例 1。

- 10 实施例 3-4

将第一添加剂化合物 1 的质量含量调整为 8%，其余同实施例 1。

实施例 3-5

将第一添加剂化合物 1 的质量含量调整为 15%，其余同实施例 1。

- 15 实施例 4-1

采用化合物 9 替换化合物 12 作为第二添加剂，其余同实施例 1。

实施例 4-2

采用化合物 10 替换化合物 12 作为第二添加剂，其余同实施例 1。

实施例 4-3

- 20 采用化合物 11 替换化合物 12 作为第二添加剂，其余同实施例 1。

实施例 4-4

采用化合物 13 替换化合物 12 作为第二添加剂，其余同实施例 1。

实施例 4-5

采用化合物 14 替换化合物 12 作为第二添加剂，其余同实施例 1。

- 25 实施例 4-6

采用化合物 15 替换化合物 12 作为第二添加剂，其余同实施例 1。

实施例 4-7

采用化合物 16 替换化合物 12 作为第二添加剂，其余同实施例 1。

实施例 4-8

采用化合物 17 替换化合物 12 作为第二添加剂，其余同实施例 1。

实施例 4-9

采用化合物 18 替换化合物 12 作为第二添加剂，其余同实施例 1。

实施例 4-10

5 采用化合物 19 替换化合物 12 作为第二添加剂，其余同实施例 1。

实施例 4-11

采用化合物 20 替换化合物 12 作为第二添加剂，其余同实施例 1。

实施例 4-12

采用化合物 21 替换化合物 12 作为第二添加剂，其余同实施例 1。

10 实施例 4-13

采用化合物 22 替换化合物 12 作为第二添加剂，其余同实施例 1。

实施例 4-14

采用化合物 23 替换化合物 12 作为第二添加剂，其余同实施例 1。

实施例 4-15

15 采用化合物 24 替换化合物 12 作为第二添加剂，其余同实施例 1。

实施例 4-16

采用化合物 25 替换化合物 12 作为第二添加剂，其余同实施例 1。

实施例 5-1

20 将第二添加剂化合物 12 的质量含量调整为 0.005%，其余同实施例 1。

实施例 5-2

将第二添加剂化合物 12 的质量含量调整为 0.05%，其余同实施例 1。

实施例 5-3

将第二添加剂化合物 12 的质量含量调整为 0.2%，其余同实施例 1。

25 实施例 5-4

将第二添加剂化合物 12 的质量含量调整为 4%，其余同实施例 1。

实施例 5-5

将第二添加剂化合物 12 的质量含量调整为 6%，其余同实施例 1。

实施例 5-6

将第二添加剂化合物12的质量含量调整为9%，其余同实施例1。

实施例 5-7

将第二添加剂化合物12的质量含量调整为12%，其余同实施例1。

5 实施例 6-1

将负极极片中负极材料层的孔隙率调整为 25%，其余同实施例 1。

实施例 6-2

将负极极片中负极材料层的孔隙率调整为35%，其余同实施例1。

实施例 6-3

10 将负极极片中负极材料层的孔隙率调整为40%，其余同实施例1。

实施例 6-4

将负极极片中负极材料层的孔隙率调整为44%，其余同实施例1。

实施例 6-5

将负极极片中负极材料层的孔隙率调整为48%，其余同实施例1。

15

实施例 7-1

负极活性材料的平均粒径 Dv_{50} 调整为 3 μm ，其余同实施例 1。

实施例 7-2

负极活性材料的平均粒径 Dv_{50} 调整为 6 μm ，其余同实施例 1。

20 实施例 7-3

负极活性材料的平均粒径 Dv_{50} 调整为 8 μm ，其余同实施例 1。

实施例 7-4

负极活性材料的平均粒径 Dv_{50} 调整为 15 μm ，其余同实施例 1。

实施例 7-5

25 负极活性材料的平均粒径 Dv_{50} 调整为 20 μm ，其余同实施例 1。

实施例 7-6

负极活性材料的平均粒径 Dv_{50} 调整为 25 μm ，其余同实施例 1。

实施例 7-7

负极活性材料的平均粒径 Dv_{50} 调整为 28 μm ，其余同实施例 1。

实施例 8-1

负极极片的单位面积涂布重量(CW)调整为 1.5 mg/cm²，其余同实施例 1。

实施例 8-2

5 负极极片的单位面积涂布重量(CW)调整为3 mg/cm²，其余同实施例1。

实施例 8-3

负极极片的单位面积涂布重量(CW)调整为6 /cm²，其余同实施例1。

实施例 8-4

负极极片的单位面积涂布重量(CW)调整为12 mg/cm²，其余同实施例1。

10 实施例 8-5

负极极片的单位面积涂布重量(CW)调整为15 mg/cm²，其余同实施例1。

对比例 1-1

去掉作为第一添加剂的化合物 1，其余同实施例 1。

15 对比例 1-2

去掉作为第二添加剂的化合物12，其余同实施例1。

对比例 1-3

采用化合物8替换化合物1作为第一添加剂，其余同实施例1。

20 性能测试：

1)、60℃循环性能测试

在 60℃下，将上述各实施例和对比例的电池以 1C 恒流充电至电压为 3.65V，之后以 3.65V 恒压充电至电流≤0.05C，然后将电池以 1C 恒流放电至电压为 2.5V，此为一个充放电过程，此时的放电容量记为电池首次循环的放电容量。如此反复进行充电和放
25 电循环，计算电池循环 500 次后的容量保持率。

电池 60℃循环 500 次后的容量保持率 (%) = (电池第 500 次循环的放电容量/电池首次循环的放电容量) ×100%。

2)、60℃存储容量保持率测试

在 25℃下，将上述各实施例和对比例的电池以 0.33C 恒流充电至电压为 3.65V，

之后以 3.65V 恒压充电至电流 $\leq 0.05C$ ；将电池以 0.33C 恒流放电至电压为 2.5V，记录电池实际放电容量为 C_0 。

在 25°C 下，将电池继续以 0.33 C_0 恒流充电至电压为 3.65V，之后以 3.65V 恒压充电至电流 $\leq 0.05C_0$ ，此时电池为满充状态。将满充状态的电池置于 60°C 的恒温箱中存储 5 60 天，将电池取出进行容量测试。

电池 60°C 存储 60 天后的容量保持率=(电池存储 60 天后的放电容量/电池实际放电容量 C_0) $\times 100\%$ 。

结果记录在表 4。

表 4

	60°C 循环 500 次的容量保持率	60°C 存储 60 天容量保持率
实施例 1	88.6%	90.6%
实施例 2-1	84.6%	88.3%
实施例 2-2	85.0%	87.2%
实施例 2-3	83.2%	85.1%
实施例 2-4	81.6%	87.3%
实施例 2-5	80.2%	85.6%
实施例 2-6	80.9%	86.3%
实施例 3-1	62.5%	78.3%
实施例 3-2	65.8%	79.7%
实施例 3-3	85.2%	88.0%
实施例 3-4	81.7%	85.3%
实施例 3-5	66.1%	70.4%
实施例 4-1	78.5%	86.5%
实施例 4-2	81.2%	87.1%
实施例 4-3	76.8%	86.4%
实施例 4-4	84.6%	87.0%
实施例 4-5	86.3%	88.1%
实施例 4-6	79.8%	86.4%
实施例 4-7	82.6%	87.3%
实施例 4-8	82.0%	87.6%
实施例 4-9	87.5%	89.6%
实施例 4-10	84.7%	88.5%
实施例 4-11	85.0%	88.7%
实施例 4-12	83.3%	86.8%
实施例 4-13	86.3%	87.9%
实施例 4-14	87.3%	88.5%
实施例 4-15	81.9%	87.2%

实施例 4-16	84.3%	87.6%
实施例 5-1	73.5%	86.2%
实施例 5-2	76.5%	86.5%
实施例 5-3	80.1%	87.3%
实施例 5-4	83.9%	90.1%
实施例 5-5	85.7%	89.7%
实施例 5-6	81.3%	88.2%
实施例 5-7	75.4%	86.3%
实施例 6-1	67.2%	77.2%
实施例 6-2	76.5%	82.5%
实施例 6-3	88.4%	90.5%
实施例 6-4	83.6%	89.8%
实施例 6-5	81.4%	89.0%
实施例 7-1	65.4%	78.0%
实施例 7-2	70.9%	79.5%
实施例 7-3	73.2%	87.1%
实施例 7-4	77.3%	88.4%
实施例 7-5	81.2%	86.8%
实施例 7-6	85.7%	84.2%
实施例 7-7	80.7%	80.3%
实施例 8-1	91.9%	87.3%
实施例 8-2	91.2%	87.6%
实施例 8-3	91.0%	88.1%
实施例 8-4	87.1%	77.8%
实施例 8-5	83.8%	70.2%
对比例 1-1	60.2%	75.2%
对比例 1-2	72.6%	86.2%
对比例 1-3	77.5%	79.4%

由实施例 1 和 2-1~2-6 与对比例 1-1 和对比例 1-3 的结果可以看出，通过引入环状硫酸酯类添加剂，可以有效改善电芯高温下的循环和存储性能，也表明与常规磷酸内酯添加剂相比，该添加剂在负极生成的 SEI 在高温下具有更低的界面阻抗和更高的稳定性。

- 5 由实施例 1 和 4-1~4-16 与对比例 1-2 相比，引入第二添加剂可以显著改善电芯在高温下的循环存储性能，因为在高温下， LiPF_6 容易分解产生 HF，造成 SEI 的持续破坏，通过引入烷磷酸酯类或异氰酸类添加剂降低电解液中的酸含量，延长电池在高温下的循环存储寿命。

- 10 由实施例 3-1~3-5 的结果可以看出，过少的第一添加剂的改善作用并不明显，过多的第一添加剂可能会在负极生成较厚的 SEI，导致电芯的极化增大，在一定程度上会恶

化高温下的循环和存储性能。当本申请的环状磺酸酯添加剂在电解液中的质量占比处于上述优选范围时，电芯会具有较好的循环存储性能。

由实施例 5-1~5-7 的结果可以看出，过少的第二添加剂的改善作用并不明显，过多的第二添加剂会恶化高温下的循环和存储性能。当本申请的第二添加剂在电解液中的质量占比处于上述优选范围时，电芯会具有较好的循环存储性能。

由实施例 6-1~6-5 的结果可以看出，当极片上负极材料层的孔隙率过小时，负极活性物质的颗粒结构受到挤压破坏，电解液浸润困难，极化增加，电芯长期循环性能恶化。当本申请的负极活性物质涂层的孔隙率占比处于上述优选范围时，电芯可以在高温下发挥出优良的性能。

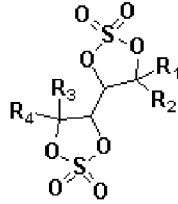
由实施例 7-1~7-9 的结果可以看出，当负极活性材料的 $Dv50$ 太小，造成比表面积过大，可能会使电池与电解液具有更多的接触，副反应更剧烈，副产物在电池表面积累，增大负极阻抗，从而电池在高温循环下容量的损失。当负极活性材料的 $Dv50$ 在上述优选范围时，电池可以发挥更好的性能。

由实施例8-1~8-5的结果可以看出，负极极片的单位面积涂布重量越小，电池的动力学性能越好。但是为了满足能量密度需求，涂布重量越小需要更大的涂布面积，增加电池的制造成本。过大的涂布重量会阻碍电解液的传输速度，从而影响电池的循环存储性能。因此，负极极片的单位面积涂布重量在上述优选范围时，在电池具有较好的动力学情况下不影响电池的能量密度和性能。

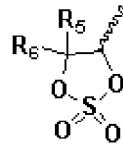
虽然已经参考优选实施例对本申请进行了描述，但在不脱离本申请的范围的情况下，可以对其进行各种改进并且可以用等效物替换其中的部件。尤其是，只要不存在结构冲突，各个实施例中所提到的各项技术特征均可以任意方式组合起来。本申请并不局限于文中公开的特定实施例，而是包括落入权利要求的范围内的所有技术方案。

权利要求

1. 一种非水电解液，所述非水电解液包括第一添加剂和第二添加剂，所述第一添加剂为具有通式 (I) 所示结构的环状硫酸酯化合物，



通式 (I)



通式 (II)

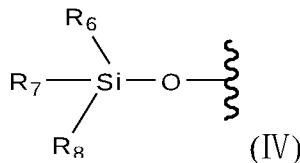
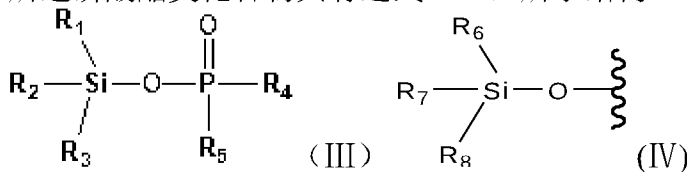
通式 (I) 中，R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 卤代烷氧基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种，

通式 (II) 中，R₅ 和 R₆ 各自独立地选自具有所述通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 卤代烷氧基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种；

R₁ 和 R₂ 不同时为氢原子且 R₃ 和 R₄ 不同时为氢原子；

所述第二添加剂选自磷酸酯类化合物、异氰酸酯基化合物或其组合；

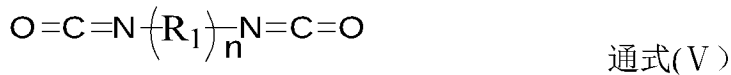
所述磷酸酯类化合物具有通式 (III) 所示结构：



通式 (III) 中，R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 各自独立地选自具有通式 (IV) 所示结构的基团、氢原子、C1~C6 烷基、卤素原子、C1~C6 卤代烷基、C1~C6 烷氧基、C1~C6 卤代烷氧基、C6~C10 芳基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基、羟基、磺酸基、三(C1~C6 烷基)硅基中的任意一种；

通式 (IV) 中，R₆、R₇、R₈ 各自独立地选自氢原子、C1-C6 烷基、卤素原子、C1~C6 卤代烷基、C1~C6 烷氧基、C1~C6 卤代烷氧基、C6~C10 芳基、C2-C6 烯基、C2-C6 酯基、氰基、磺酸基中的任意一种；

所述异氰酸酯基化合物具有通式 (V) 所示结构:



通式 (V) 中, R_1 选自未取代或被一个或多个 R_a 取代的以下基团: C2~C10 亚烷基、C2~C10 杂亚烷基、C6~C18 亚芳基、C2~C18 杂亚芳基、C3~C18 亚脂环基、C3~C18 杂亚脂环基,

所述一个或多个 R_a 各自独立地选自卤素原子、-CN、-NCO、-OH、-COOH、-SOOH、C2-C10 酯基、C1~C10 烷基、C2~C10 烯基、C2~C10 炔基、C2~C10 烷氧基;

通式 (V) 中, n 为 1、2 或 3。

2. 根据权利要求 1 所述非水电解液, 所述环状硫酸酯化合物中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C3 烷基、C1-C3 卤代烷基、C1-C3 烷氧基、C1-C3 卤代烷氧基、C2-C3 烯基、C2-C3 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种,

所述环状硫酸酯化合物中, R^5 和 R^6 各自独立地选自氢原子、卤素原子、C1-C3 烷基、C1-C3 卤代烷基、C1-C3 烷氧基、C1-C3 卤代烷氧基、C2-C3 烯基、C2-C3 酯基、氰基和磺酸基中的任意一种;

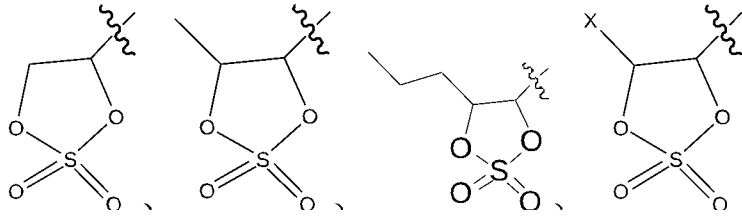
可选地, 所述环状硫酸酯化合物中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、卤素原子、C1-C3 的烷基和氰基中的任意一种;

可选地, 所述环状硫酸酯化合物中, R^5 和 R^6 各自独立地选自氢原子、C1-C3 的烷基中的任意一种;

可选地, 所述环状硫酸酯化合物中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地选自具有通式 (II) 所示结构的基团、氢原子、F 原子、Cl 原子、Br 原子、甲基、乙基、丙基、异丙基和氰基中的任意一种;

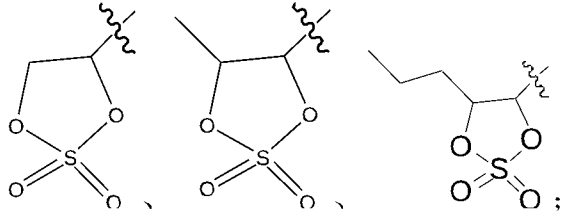
可选地, 所述环状硫酸酯化合物中, R^5 和 R^6 各自独立地选自氢原子、甲基、乙基、丙基和异丙基中的任意一种;

可选地, 所述通式 (II) 所示结构的基团选自以下基团中的任意一种:

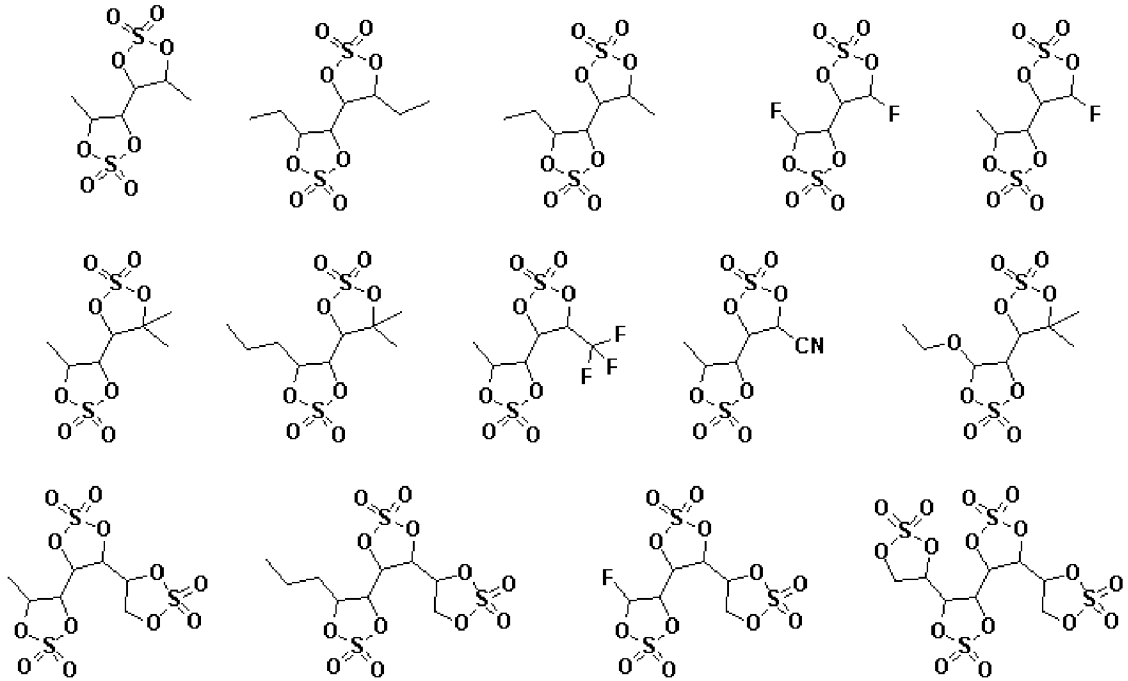


，其中，X 为 F 原子、Cl 原子或 Br 原子；

可选地，所述通式（II）所示结构的基团选自以下基团中的任意一种：



可选地，所述环状硫酸酯化合物选自如下化合物中的任意一种或多种：



5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的非水电解液，所述环状硫酸酯化合物的质量含量为 W1，其中 $0.005\% \leq W1 \leq 10\%$ ，可选地 $0.05\% \leq W1 \leq 5\%$ 。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的非水电解液，所述磷酸酯类化合物中，R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 各自独立地选自具有通式（IV）所示结构的基团、氢原子、C1~C3 烷基、卤素原子、C1~C3 卤代烷基、C1~C3 烷氧基、C1~C3 卤代烷氧基、

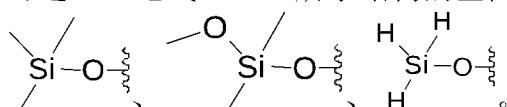
C6~C10 芳基、C2-C3 烯基、C2-C3 酯基、氰基、羟基、磺酸基、三(C1~C3 烷基)硅基中的任意一种；

通式 (IV) 中, R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地选自氢原子、C1-C3 烷基、卤素原子、C1~C3 卤代烷基、C1~C3 烷氧基、C1~C3 卤代烷氧基、C6~C10 芳基、C2-C3 烯基、C2-C3 酯基、氰基、磺酸基中的任意一种；

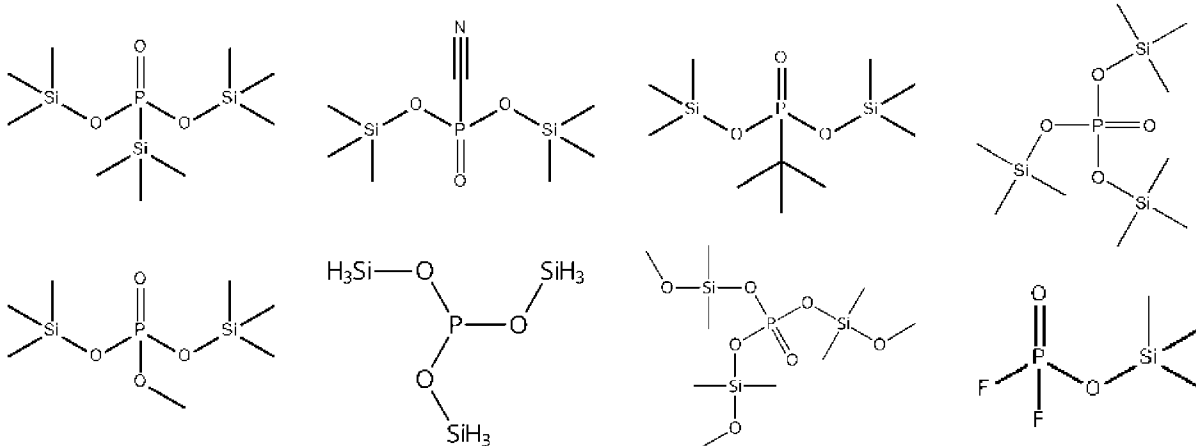
可选地, 所述磷酸酯类化合物中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 各自独立地选自具有通式 (IV) 所示结构的基团、氢原子、C1~C3 烷基、卤素原子、C1~C3 烷氧基、三(C1~C3 烷基)硅基中的任意一种；

可选地, 通式 (IV) 中, R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地选自氢原子、C1~C3 烷基、C1~C3 烷氧基中的任意一种；

可选地, 通式 (IV) 所示结构的基团选自以下基团中的任意一种:



可选地, 所述磷酸酯类化合物选自如下化合物中的任意一种或多种:



7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的非水电解液, 所述异氰酸酯基化合物中, R_1 选自未取代或被一个或多个 R_a 取代的以下基团: C2~C6 亚烷基、C2~C6 杂亚烷基、C6~C10 亚芳基、C2~C10 杂亚芳基、C4~C6 亚脂环基、C4~C6 杂亚脂环基,

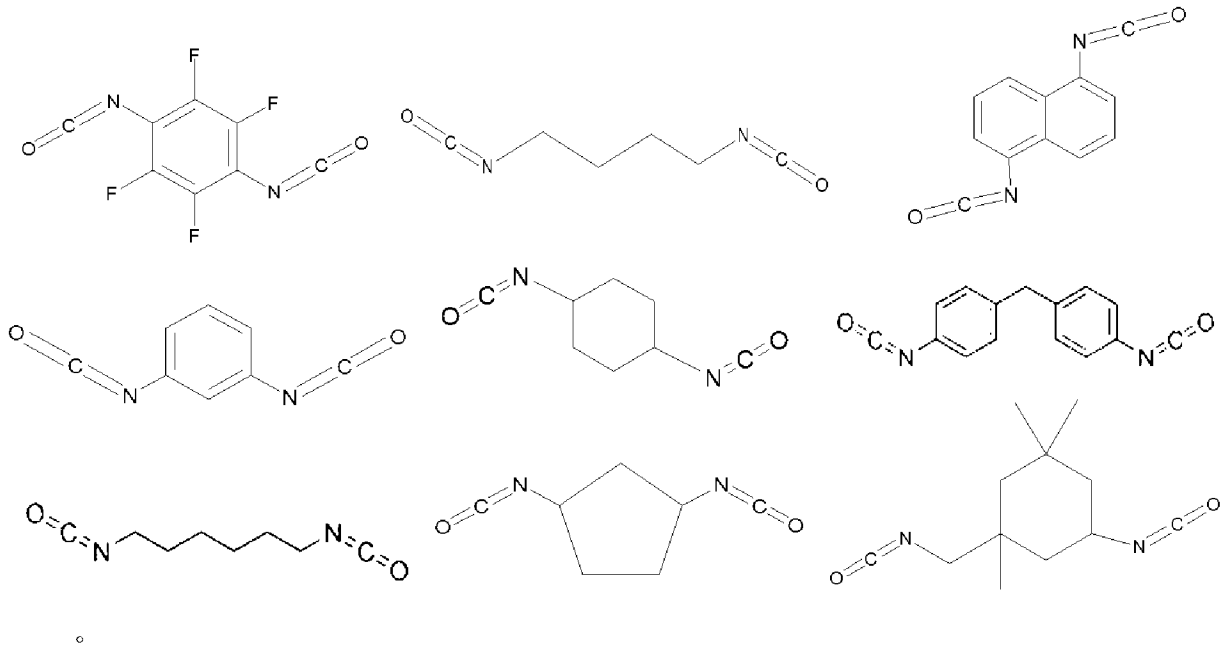
可选地, 所述一个或多个 R_a 各自独立地选自卤素原子、-CN、-NCO、-OH、-COOH、-SOOH、C2-C6 酯基、C1~C6 烷基、C2~C6 烯基、C2~C6 炔基、C2~C6 烷氧基;

可选地，所述一个或多个 R_a 各自独立地选自卤素原子、-CN、-NCO、-OH、-COOH、-SOOH、C2-C3 酯基、C1~C3 烷基、C2~C3 烯基、C2~C3 炔基、C2~C3 烷氧基；

可选地，所述异氰酸酯基化合物中， R_1 选自未取代或被一个或多个 R_a 取代的以下基团：C2~C6 亚烷基、C6~C10 亚芳基、C4~C6 亚脂环基，

所述一个或多个 R_a 各自独立地选自卤素原子、C1~C3 烷基；

可选地，所述异氰酸酯基化合物选自如下化合物中的任意一种或多种：



8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的非水电解液，所述第二添加剂在所述非水电解液中的质量占比为 W_2 ，其中 $0.01\% \leq W_2 \leq 10\%$ ，可选地 $0.1\% \leq W_2 \leq 8\%$ ，可选地 $0.3\% \leq W_2 \leq 5\%$ 。

9. 一种二次电池，包含根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的非水电解液，还包含正极极片和负极极片，所述负极极片包括含有负极活性材料的负极材料层。

10. 权利要求 9 的二次电池，所述负极材料层的孔隙率为 30%~45%，可选地为 37%~42%。

11. 权利要求 9 或 10 的二次电池，所述负极活性材料的平均粒径 $Dv50$ 为 3~25 μm ，可选地 $5\mu\text{m}\leq Dv50\leq 20\mu\text{m}$ ，可选地 $7\mu\text{m}\leq Dv50\leq 15\mu\text{m}$ 。

12. 权利要求 9-11 任一项的二次电池，所述负极极片的单位面积涂布重量为 CW ， $2\text{ mg/cm}^2\leq CW\leq 13\text{ mg/cm}^2$ ，可选地， $5\text{ mg/cm}^2\leq CW\leq 10\text{ mg/cm}^2$ 。

13. 一种用电装置，包括二次电池，其中，所述二次电池包括权利要求 9-12 任一项所述的二次电池。

5

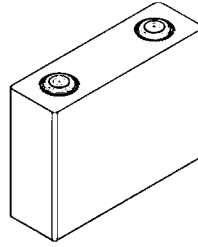


图 1

5

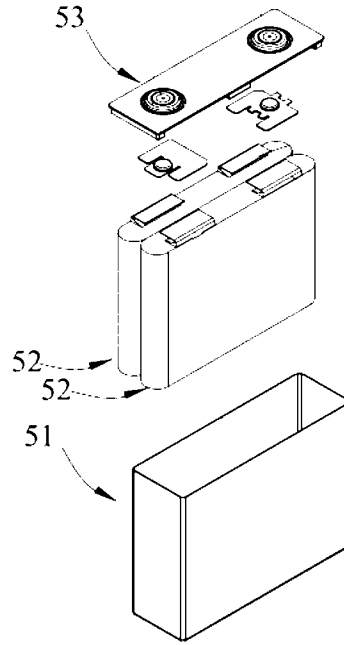


图 2

4

5

5

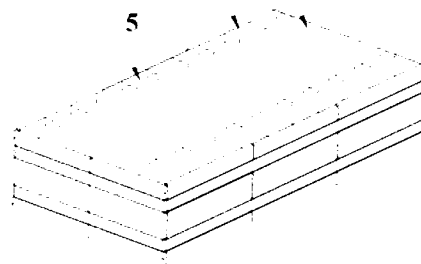


图 3

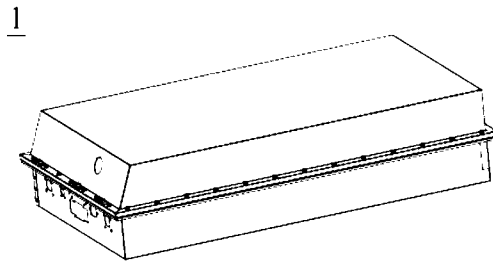


图 4

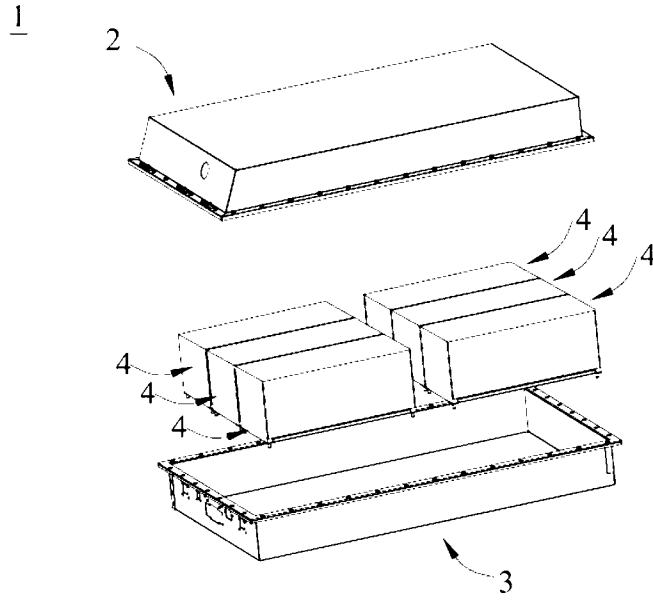


图 5

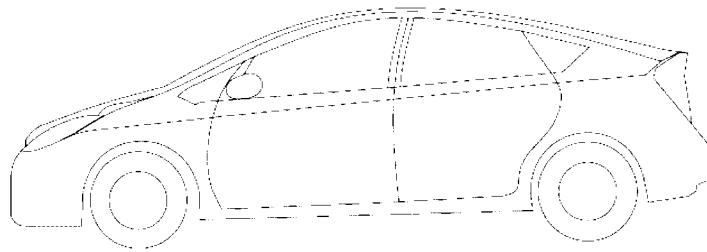


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/098274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(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) IPC: 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; ENTXT; ENTXTC; DWPI; CNKI: 锂, 非水, 二次电池, 电解液, 负极, 环形, 环状, 硫酸酯, 添加剂, 磷酸酯, 硅烷, 异氰酸酯, lithium, nonaqueous, secondary, battery, electrolyte, negative, cyclic, sulfate, additive, Phosphates, silanes, Isocyanate		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016213015 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 15 December 2016 (2016-12-15) description, paragraphs 7-123	1-4, 6-11
X	CN 107851847 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 27 March 2018 (2018-03-27) description, paragraphs 26-316	1-4, 6-11
X	JP 2017199548 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 02 November 2017 (2017-11-02) description, paragraphs 5-74	1-4, 6-11
X	CN 110931869 A (GUANGZHOU TINCI MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 27 March 2020 (2020-03-27) description, paragraphs 18-115	1, 5-11
A	CN 109728340 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 May 2019 (2019-05-07) entire document	1-11
A	CN 112448034 A (DONGGUAN SHANSHAN BATTERY MATERIALS CO., LTD.) 05 March 2021 (2021-03-05) entire document	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 11 December 2023		Date of mailing of the international search report 26 December 2023
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/098274

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 112563573 A (NINGDE GUOTAI HUARONG NEW MATERIAL CO., LTD.) 26 March 2021 (2021-03-26) entire document	1-11
A	JP 2017208246 A (GS YUASA CORP.) 24 November 2017 (2017-11-24) entire document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/098274

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2016213015	A	15 December 2016	JP	6607695	B2	20 November 2019
CN	107851847	A	27 March 2018	WO	2017026181	A1	16 February 2017
				US	2020212485	A1	02 July 2020
				US	11114693	B2	07 September 2021
				HUE	052877	T2	28 May 2021
				PL	3333962	T3	19 April 2021
				EP	3333962	A1	13 June 2018
				EP	3333962	A4	07 October 2020
				JP	2017037808	A	16 February 2017
				JP	6098684	B2	22 March 2017
				KR	20180038038	A	13 April 2018
				KR	102016047	B1	29 August 2019
JP	2017199548	A	02 November 2017	None			
CN	110931869	A	27 March 2020	WO	2021109687	A1	10 June 2021
				US	2023027087	A1	26 January 2023
				EP	4071877	A1	12 October 2022
CN	109728340	A	07 May 2019	None			
CN	112448034	A	05 March 2021	None			
CN	112563573	A	26 March 2021	None			
JP	2017208246	A	24 November 2017	JP	6631404	B2	15 January 2020

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i</p> <p>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</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>IPC: H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNABS; CNTXT; ENTXT; ENTXTC; DWPI; CNKI: 锂, 非水, 二次电池, 电解液, 负极, 环形, 环状, 硫酸酯, 添加剂, 磷酸酯, 硅烷, 异氰酸酯, lithium, nonaqueous, secondary, battery, electrolyte, negative, cyclic, sulfate, additive, Phosphates, silanes, Isocyanate</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2016213015 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 2016年12月15日 (2016 - 12 - 15) 说明书第7-123段</td> <td>1-4、6-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 107851847 A (中央硝子株式会社) 2018年3月27日 (2018 - 03 - 27) 说明书第26-316段</td> <td>1-4、6-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2017199548 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2017年11月2日 (2017 - 11 - 02) 说明书第5-74段</td> <td>1-4、6-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 110931869 A (广州天赐高新材料股份有限公司) 2020年3月27日 (2020 - 03 - 27) 说明书第18-115段</td> <td>1、5-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109728340 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2019年5月7日 (2019 - 05 - 07) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112448034 A (东莞市杉杉电池材料有限公司) 2021年3月5日 (2021 - 03 - 05) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112563573 A (宁德国泰华荣新材料有限公司) 2021年3月26日 (2021 - 03 - 26) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	JP 2016213015 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 2016年12月15日 (2016 - 12 - 15) 说明书第7-123段	1-4、6-11	X	CN 107851847 A (中央硝子株式会社) 2018年3月27日 (2018 - 03 - 27) 说明书第26-316段	1-4、6-11	X	JP 2017199548 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2017年11月2日 (2017 - 11 - 02) 说明书第5-74段	1-4、6-11	X	CN 110931869 A (广州天赐高新材料股份有限公司) 2020年3月27日 (2020 - 03 - 27) 说明书第18-115段	1、5-11	A	CN 109728340 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2019年5月7日 (2019 - 05 - 07) 全文	1-11	A	CN 112448034 A (东莞市杉杉电池材料有限公司) 2021年3月5日 (2021 - 03 - 05) 全文	1-11	A	CN 112563573 A (宁德国泰华荣新材料有限公司) 2021年3月26日 (2021 - 03 - 26) 全文	1-11
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	JP 2016213015 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 2016年12月15日 (2016 - 12 - 15) 说明书第7-123段	1-4、6-11																								
X	CN 107851847 A (中央硝子株式会社) 2018年3月27日 (2018 - 03 - 27) 说明书第26-316段	1-4、6-11																								
X	JP 2017199548 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2017年11月2日 (2017 - 11 - 02) 说明书第5-74段	1-4、6-11																								
X	CN 110931869 A (广州天赐高新材料股份有限公司) 2020年3月27日 (2020 - 03 - 27) 说明书第18-115段	1、5-11																								
A	CN 109728340 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2019年5月7日 (2019 - 05 - 07) 全文	1-11																								
A	CN 112448034 A (东莞市杉杉电池材料有限公司) 2021年3月5日 (2021 - 03 - 05) 全文	1-11																								
A	CN 112563573 A (宁德国泰华荣新材料有限公司) 2021年3月26日 (2021 - 03 - 26) 全文	1-11																								
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2023年12月11日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2023年12月26日</p>																									
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p>	<p>授权官员</p> <p>付花荣</p> <p>电话号码 (+86) 010-53961279</p>																									

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	JP 2017208246 A (GS YUASA CORP.) 2017年11月24日 (2017 - 11 - 24) 全文	1-11

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/098274

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)
JP	2016213015	A	2016年12月15日	JP	6607695	B2	2019年11月20日
CN	107851847	A	2018年3月27日	WO	2017026181	A1	2017年2月16日
				US	2020212485	A1	2020年7月2日
				US	11114693	B2	2021年9月7日
				HUE	052877	T2	2021年5月28日
				PL	3333962	T3	2021年4月19日
				EP	3333962	A1	2018年6月13日
				EP	3333962	A4	2020年10月7日
				JP	2017037808	A	2017年2月16日
				JP	6098684	B2	2017年3月22日
				KR	20180038038	A	2018年4月13日
				KR	102016047	B1	2019年8月29日
JP	2017199548	A	2017年11月2日	无			
CN	110931869	A	2020年3月27日	WO	2021109687	A1	2021年6月10日
				US	2023027087	A1	2023年1月26日
				EP	4071877	A1	2022年10月12日
CN	109728340	A	2019年5月7日	无			
CN	112448034	A	2021年3月5日	无			
CN	112563573	A	2021年3月26日	无			
JP	2017208246	A	2017年11月24日	JP	6631404	B2	2020年1月15日