



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117136451 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 28

(21) 申请号 202280026894.4

(22) 申请日 2022.03.31

(30) 优先权数据

63/169438 2021.04.01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/022731 2022.03.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/212633 EN 2022.10.06

(71) 申请人 雅宝公司

地址 美国北卡罗来纳州

(72) 发明人 C·D·小瓦尔纳多 J·贝克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

专利代理师 童春媛 林毅斌

(51) Int.Cl.

H01M 10/0567 (2006.01)

权利要求书6页 说明书12页

(54) 发明名称

用于电池电解质的阻燃剂

(57) 摘要

本发明提供了用于锂电池的非水性电解质溶液。所述非水性电解质溶液包含液体电解质介质；含锂的盐；和至少一种溴化阻燃剂。

1. 一种用于锂电池的非水性电解质溶液,所述溶液包含

i) 液体电解质介质;

ii) 含锂的盐;和

iii) 至少一种选自以下的溴化阻燃剂:

a) 溴化二唑,所述溴化二唑具有至少一个与所述二唑环的碳原子结合的溴原子和在所述二唑环的N-H氮原子上的取代基,并且当所述二唑是咪唑时,存在至少两个与所述二唑环结合的溴原子,或

b) 溴化三唑,所述溴化三唑具有一个或两个与所述三唑环的碳原子结合的溴原子和在所述三唑环的N-H氮原子上的取代基,所述取代基是烷基或醚基团,并且当所述三唑是1,2,4-三唑时,存在与所述三唑环的所述碳原子结合的两个溴原子或与所述三唑环的所述碳原子结合的一个溴原子和一个氢原子。

2. 如权利要求1所述的溶液,其中所述溴化阻燃剂是

溴化二唑,所述溴化二唑具有四至约十二个碳原子,和/或相对于所述溴化阻燃剂的总重量的约30重量%或更高的溴含量;或

溴化三唑,所述溴化三唑具有二至约十个碳原子,和/或相对于所述溴化阻燃剂的总重量的约35重量%至约75重量%的溴含量。

3. 如权利要求1所述的溶液,其中所述溴化阻燃剂是

溴化二唑,其中与所述二唑环的所述N-H氮原子结合的取代基选自烷基和醚基团;或

溴化三唑,其中与所述三唑环的所述N-H氮原子结合的取代基选自烷基和醚基团。

4. 如权利要求3所述的溶液,其中所述溴化阻燃剂是

溴化二唑,其中所述醚基团含有一至约四个氧原子,其中所述二唑环的所述N-H氮原子与所述醚氧原子之间的键联是饱和亚烷基,所述醚基团具有为具有一至约四个碳原子的烷基的末端部分,并且当所述醚基团中存在两个或更多个氧原子时,所述氧原子之间的键联是饱和亚烷基;或

溴化三唑,其中所述醚基团含有一至约四个氧原子,其中所述三唑环的所述N-H氮原子与所述醚氧原子之间的键联是饱和亚烷基,所述醚基团具有为具有一至约四个碳原子的烷基的末端部分,并且当所述醚基团中存在两个或更多个氧原子时,所述氧原子之间的键联是饱和亚烷基。

5. 如权利要求1-4中任一项所述的溶液,其中所述二唑环是吡唑环。

6. 如权利要求1-2中任一项所述的溶液,其中所述溴化三唑是4-溴-1-甲基-1,2,3-三唑、4-溴-1-(2-甲氧基乙基)-1,2,3-三唑、4,5-二溴-1-甲基-1,2,3-三唑或4,5-二溴-1-[(2-甲氧基乙氧基)乙基]-1,2,3-三唑、4,5-二溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}-1,2,3-三唑、3-溴-4-甲基-1,2,4-三唑、3-溴-4-(2-甲氧基乙基)-1,2,4-三唑、3,5-二溴-4-甲基-1,2,4-三唑、3,5-二溴-4-(2-甲氧基乙基)-1,2,4-三唑、3-溴-4-甲基-1,2,4-三唑、3,5-二溴-4-甲基-1,2,4-三唑或3,5-二溴-4-(2-甲氧基乙基)-1,2,4-三唑。

7. 如权利要求1-4或6中任一项所述的溶液,其中所述溴化三唑是溴化1,2,3-三唑。

8. 如权利要求1-2中任一项所述的溶液,其中所述溴化二唑是4-溴-1-甲基吡唑、4-溴-1-(2-甲氧基乙基)吡唑、4-溴-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]吡唑、3,4-二溴-1-甲基吡唑、

3,4-二溴-1-(2-甲氧基乙基)吡唑、3,4-二溴-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]吡唑、3,4,5-三溴-1-甲基吡唑、3,4,5-三溴-1-(2-甲氧基乙基)吡唑、3,4,5-三溴-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]吡唑、3,4,5-三溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}吡唑、4,5-二溴-1-(2-甲氧基乙基)-咪唑、4,5-二溴-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}咪唑、2,4,5-三溴-1-(2-甲氧基乙基)-咪唑或2,4,5-三溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}咪唑。

9. 如权利要求4所述的溶液,其中所述溴化三唑是4,5-二溴-1-[(2-甲氧基乙氧基)乙基]-1,2,3-三唑或4,5-二溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}-1,2,3-三唑。

10. 如权利要求3所述的溶液,其中所述溴化二唑具有与所述二唑环的所述N-H氮原子结合的烃基,所述烃基具有一至约四个碳原子。

11. 如权利要求10所述的溶液,其中所述溴化二唑是4-溴-1-甲基吡唑。

12. 如权利要求1-5、8、10或11中任一项所述的溶液,其中所述溴化阻燃剂是溴化吡唑,所述溴化吡唑具有一个与所述吡唑环的碳原子结合的溴原子,并且所述溴化吡唑的量为相对于所述溶液的总重量的约12重量%或更高的溴。

13. 如权利要求1-5、8或10中任一项所述的溶液,其中所述溴化阻燃剂是溴化吡唑,所述溴化吡唑具有三个溴原子,每个溴原子与所述吡唑环的碳原子结合,并且所述溴化吡唑的量为相对于所述溶液的总重量的约17重量%或更高的溴。

14. 如权利要求1-13中任一项所述的溶液,其中所述液体电解质介质是碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯或它们的混合物,并且/或者其中所述含锂的盐是六氟磷酸锂、二(氟)(草酸根合)硼酸锂或双(草酸根合)硼酸锂。

15. 如权利要求1-14中任一项所述的溶液,其进一步包含至少一种选自以下的电化学添加剂:

- a) 含有三至约六个碳原子的不饱和环状碳酸酯,
- b) 含有三至约五个碳原子和一至约四个氟原子的含氟饱和环状碳酸酯,
- c) 含有三至约九个碳原子的亚磷酸三(三烷基甲硅烷基)酯,
- d) 含有三至约十二个碳原子的磷酸三烷基酯,
- e) 含有三至约八个碳原子的环状磺内酯,
- f) 具有5元或6元环且含有二至约六个碳原子的饱和环状亚硫酸烷基酯,
- g) 具有5元或6元环且含有二至约六个碳原子的饱和环状硫酸烷基酯,
- h) 具有6元、7元或8元环且含有二至约六个碳原子的环状二氧杂二硫代多氧化物化合物,
- i) 另一种含锂的盐,和
- j) 前述的任何两者或更多者的混合物。

16. 如权利要求15所述的溶液,其中所述电化学添加剂选自:

- a) 含有三至约四个碳原子的不饱和环状碳酸酯,
- b) 含有三至约四个碳原子和一至约两个氟原子的含氟饱和环状碳酸酯,
- c) 含有三至约六个碳原子的亚磷酸三(三烷基甲硅烷基)酯,
- d) 含有三至约九个碳原子的磷酸三烷基酯,
- e) 含有三至约四个碳原子的环状磺内酯,

- f) 具有5元环且含有二至约四个碳原子的饱和环状亚硫酸烷基酯,
- g) 具有5元环且含有二至约四个碳原子的饱和环状硫酸烷基酯,
- h) 具有6元或7元环且含有二至约四个碳原子的环状二氧杂二硫代多氧化物化合物,
- i) 另一种含锂的盐,和
- j) 前述的任何两者或更多者的混合物。

17. 如权利要求15或16所述的溶液,其中所述电化学添加剂选自:

a) 相对于所述非水性电解质溶液的总重量的约0.5重量%至约12重量%的量的不饱和环状碳酸酯,

b) 相对于所述非水性电解质溶液的总重量的约0.5重量%至约8重量%的量的含氟饱和环状碳酸酯,

c) 相对于所述非水性电解质溶液的总重量的约0.1重量%至约5重量%的量的亚磷酸三(三烷基甲硅烷基)酯,

d) 相对于所述非水性电解质溶液的总重量的约0.5重量%至约5重量%的量的磷酸三烷基酯,

e) 相对于所述非水性电解质溶液的总重量的约0.25重量%至约5重量%的量的环状磺内酯,

f) 相对于所述非水性电解质溶液的总重量的约0.5重量%至约5重量%的量的饱和环状亚硫酸烷基酯,

g) 相对于所述非水性电解质溶液的总重量的约0.25重量%至约5重量%的量的饱和环状硫酸烷基酯,

h) 相对于所述非水性电解质溶液的总重量的约0.5重量%至约5重量%的量的环状二氧杂二硫代多氧化物化合物,

i) 相对于所述非水性电解质溶液的总重量的约0.5重量%至约5重量%的量的另一种含锂的盐,和

j) 前述的任何两者或更多者的混合物。

18. 如权利要求15-17中任一项所述的溶液,其中每种电化学添加剂不与其它电化学添加剂一起使用。

19. 如权利要求1-17中任一项所述的溶液,其中所述溶液进一步包含腈化合物。

20. 如权利要求19所述的溶液,其中所述腈化合物是琥珀腈。

21. 如权利要求1-17中任一项所述的溶液,其中所述溶液进一步包含腈化合物和另一种含锂的盐。

22. 如权利要求21所述的溶液,其中所述腈化合物是琥珀腈并且所述含锂的盐是二(氟)(草酸根合)硼酸锂。

23. 一种非水性锂电池,其包括正电极、负电极和如权利要求1-20中任一项所述的非水性电解质溶液。

24. 一种用于锂电池的非水性电解质溶液,所述溶液包含

i) 液体电解质介质;

ii) 含锂的盐;和

iii) 至少一种选自由以下组成的组的溴化阻燃剂:4-溴-1-甲基吡唑(4-溴-1-甲基-1,

2-二唑)、4-溴-1-(2-甲氧基乙基)吡唑、4-溴-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]吡唑、3,4-二溴-1-甲基吡唑、3,4-二溴-1-(2-甲氧基乙基)吡唑、3,4-二溴-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]吡唑、3,4,5-三溴-1-甲基吡唑、3,4,5-三溴-1-(2-甲氧基乙基)吡唑、3,4,5-三溴-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]吡唑、3,4,5-三溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}吡唑、4,5-二溴-1-(2-甲氧基乙基)-咪唑、4,5-二溴-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}咪唑、2,4,5-三溴-1-(2-甲氧基乙基)-咪唑、2,4,5-三溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}咪唑、4-溴-1-甲基-1,2,3-三唑、4-溴-1-(2-甲氧基乙基)-1,2,3-三唑、4,5-二溴-1-甲基-1,2,3-三唑、4,5-二溴-1-[(2-甲氧基乙氧基)乙基]-1,2,3-三唑、4,5-二溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]}乙基}-1,2,3-三唑、3-溴-4-甲基-1,2,4-三唑、3-溴-4-(2-甲氧基乙基)-1,2,4-三唑、3,5-二溴-4-甲基-1,2,4-三唑和3,5-二溴-4-(2-甲氧基乙基)-1,2,4-三唑。

25. 如权利要求24所述的溶液,其中所述溴化阻燃剂是4-溴-1-甲基吡唑。

26. 如权利要求24-25中任一项所述的溶液,其中所述溴化阻燃剂是溴化吡唑,所述溴化吡唑具有一个与所述吡唑环的碳原子结合的溴原子,并且所述溴化吡唑的量为相对于所述溶液的总重量的约12重量%或更高的溴。

27. 如权利要求24所述的溶液,其中所述溴化阻燃剂是溴化吡唑,所述溴化吡唑具有三个溴原子,每个溴原子与所述吡唑环的碳原子结合,并且所述溴化吡唑的量为相对于所述溶液的总重量的约17重量%或更高的溴。

28. 如权利要求24-25中任一项所述的溶液,其中所述液体电解质介质是碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯或它们的混合物,并且/或者其中所述含锂的盐是六氟磷酸锂、二(氟)(草酸根合)硼酸锂或双(草酸根合)硼酸锂。

29. 如权利要求24-28中任一项所述的溶液,其中所述溶液进一步包含腈化合物或腈化合物和另一种含锂的盐。

30. 如权利要求29所述的溶液,其中所述腈化合物是琥珀腈或者其中所述腈化合物是琥珀腈并且所述含锂的盐是二(氟)(草酸根合)硼酸锂。

31. 一种非水性锂电池,其包括正电极、负电极和如权利要求24-30中任一项所述的非水性电解质溶液。

32. 一种用于制备用于锂电池的非水性电解质溶液的工艺,所述工艺包括将包含以下的组分组合:

i) 液体电解质介质;

ii) 含锂的盐;和

iii) 至少一种选自以下的溴化阻燃剂:

a) 溴化二唑,所述溴化二唑具有至少一个与所述二唑环的碳原子结合的溴原子和在所述二唑环的N-H氮原子上的取代基,并且当所述二唑是咪唑时,存在至少两个与所述二唑环结合的溴原子,或

b) 溴化三唑,所述溴化三唑具有一个或两个与所述三唑环的碳原子结合的溴原子和在所述三唑环的N-H氮原子上的取代基,所述取代基是烃基或醚基团,并且当所述三唑是1,2,4-三唑时,存在与所述三唑环的所述碳原子结合的两个溴原子或与所述三唑环的所述碳原子结合的一个溴原子和一个氢原子。

33. 如权利要求32所述的工艺,其中所述组分进一步包含至少一种选自以下的电化学添加剂:

- a) 含有三至约六个碳原子的不饱和环状碳酸酯,
- b) 含有三至约五个碳原子和一至约四个氟原子的含氟饱和环状碳酸酯,
- c) 含有三至约九个碳原子的亚磷酸三(三烷基甲硅烷基)酯,
- d) 含有三至约十二个碳原子的磷酸三烷基酯,
- e) 含有三至约八个碳原子的环状磺内酯,
- f) 具有5元或6元环且含有二至约六个碳原子的饱和环状亚硫酸烷基酯,
- g) 具有5元或6元环且含有二至约六个碳原子的饱和环状硫酸烷基酯,
- h) 具有6元、7元或8元环且含有二至约六个碳原子的环状二氧杂二硫代多氧化物化合物,
- i) 另一种含锂的盐,和
- j) 前述的任何两者或更多者的混合物。

34. 如权利要求32-33中任一项所述的工艺,其中所述组分进一步包含腈化合物或腈化合物和另一种含锂的盐。

35. 如权利要求34所述的工艺,其中所述腈化合物是琥珀腈或者其中所述腈化合物是琥珀腈并且所述含锂的盐是二(氟)(草酸根合)硼酸锂。

36. 一种用于制备用于锂电池的非水性电解质溶液的工艺,所述工艺包括将包含以下的组分组合:

- i) 液体电解质介质;
- ii) 含锂的盐;和
- iii) 至少一种选自由以下组成的组的溴化阻燃剂:4-溴-1-甲基吡唑(4-溴-1-甲基-1,2-二唑)、4-溴-1-(2-甲氧基乙基)吡唑、4-溴-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]吡唑、3,4-二溴-1-甲基吡唑、3,4-二溴-1-(2-甲氧基乙基)吡唑、3,4-二溴-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]吡唑、3,4,5-三溴-1-甲基吡唑、3,4,5-三溴-1-(2-甲氧基乙基)吡唑、3,4,5-三溴-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]吡唑、3,4,5-三溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}吡唑、4,5-二溴-1-(2-甲氧基乙基)-咪唑、4,5-二溴-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}咪唑、2,4,5-三溴-1-(2-甲氧基乙基)-咪唑、2,4,5-三溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}咪唑、4-溴-1-甲基-1,2,3-三唑、4-溴-1-(2-甲氧基乙基)-1,2,3-三唑、4,5-二溴-1-甲基-1,2,3-三唑、4,5-二溴-1-[(2-甲氧基乙氧基)乙基]-1,2,3-三唑、4,5-二溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}-1,2,3-三唑、3-溴-4-甲基-1,2,4-三唑、3-溴-4-(2-甲氧基乙基)-1,2,4-三唑、3,5-二溴-4-甲基-1,2,4-三唑和3,5-二溴-4-(2-甲氧基乙基)-1,2,4-三唑。

37. 如权利要求36所述的工艺,其中所述组分进一步包含:

至少一种选自以下的电化学添加剂:碳酸亚乙烯酯、碳酸4-氟-亚乙酯、亚磷酸三(三甲基甲硅烷基)酯、磷酸三烯丙酯、1,3-丙烷磺内酯、1,3-丙烯磺内酯、亚硫酸亚乙酯、1,3,2-二氧硫杂环戊烷2,2-二氧化物、1,5,2,4-二氧杂二噻烷2,2,4,4-四氧化物、二(氟)(草酸根合)硼酸锂、双(草酸根合)硼酸锂,以及这些中的任何两者或更多者的混合物;和/或腈化合物。

38. 如权利要求37所述的工艺,其中所述腈化合物是琥珀腈。

39. 如权利要求36-37中任一项所述的工艺,其中所述组分进一步包含腈化合物和另一种含锂的盐。

40. 如权利要求39所述的工艺,其中所述腈化合物是琥珀腈并且所述含锂的盐是二(氟)(草酸根合)硼酸锂。

41. 单独作为新的合成物质的以下分子中的每一种:

3,4,5-三溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}吡唑;

4,5-二溴-1-(2-甲氧基乙基)-咪唑;

2,4,5-三溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}咪唑;

4,5-二溴-1-[(2-甲氧基乙氧基)乙基]-1,2,3-三唑。

用于电池电解质的阻燃剂

技术领域

[0001] 本发明涉及用于电池用电解质溶液的溴化阻燃剂。

背景技术

[0002] 影响锂-离子电池的安全性因素之一是它们在含锂电解质溶液中使用可燃性溶剂。在电解质溶液中包含阻燃剂是减弱这些溶液的可燃性的一种方式。为了使阻燃剂成为电解质溶液的合适组分,需要其在电解质中有溶解性,以及在电池工作的范围内有电化学稳定性,并且对电池性能的负面影响最小。对电池性能的负面影响可包括降低的电导率、活性材料的化学不稳定性、消耗锂和/或在活性材料上形成电阻性界面,这些可能在初始循环期间对固体电解质界面(SEI)形成有不利影响,导致电解质的化学降解。

[0003] 需要开发一种阻燃剂,其能以合理的成本在对锂离子电池的电化学性能影响最小的情况下有效抑制锂离子电池的可燃性。

发明内容

[0004] 本发明提供了用于锂电池的非水性电解质溶液,其含有至少一种溴化阻燃剂。在一种或多种溴化阻燃剂的存在下,火焰在这些非水性电解质溶液中会熄灭,至少在实验室条件下如此。

[0005] 本发明的一个实施方案是用于锂电池的非水性电解质溶液,该溶液包含i)液体电解质介质;ii)含锂的盐;和iii)至少一种溴化阻燃剂。该溴化阻燃剂包含:a)溴化二唑,该溴化二唑具有至少一个与该二唑环的碳原子结合的溴原子和在该二唑环的N-H氮原子上的取代基,并且当该二唑是咪唑时,存在至少两个与该二唑环结合的溴原子;或b)溴化三唑,该溴化三唑具有一个或两个与该三唑环的碳原子结合的溴原子和在该三唑环的N-H氮原子上的取代基,该取代基是烷基或醚基团,并且当该三唑是1,2,4-三唑时,存在与该三唑环的碳原子结合的两个溴原子,或者与该三唑环的碳原子结合的一个溴原子和一个氢原子。

[0006] 本发明的另一实施方案是用于锂电池的非水性电解质溶液,该溶液包含i)液体电解质介质;ii)含锂的盐;和iii)至少一种溴化阻燃剂。该溴化阻燃剂选自由以下组成的组:4-溴-1-甲基吡唑(4-溴-1-甲基-1,2-二唑)、4-溴-1-(2-甲氧基乙基)吡唑、4-溴-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]吡唑、3,4-二溴-1-甲基吡唑、3,4-二溴-1-(2-甲氧基乙基)吡唑、3,4-二溴-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]吡唑、3,4,5-三溴-1-甲基吡唑、3,4,5-三溴-1-(2-甲氧基乙基)吡唑、3,4,5-三溴-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]吡唑、3,4,5-三溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}吡唑、4,5-二溴-1-(2-甲氧基乙基)-咪唑、4,5-二溴-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}咪唑、2,4,5-三溴-1-(2-甲氧基乙基)-咪唑、2,4,5-三溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}咪唑、4-溴-1-甲基-1,2,3-三唑、4-溴-1-(2-甲氧基乙基)-1,2,3-三唑、4,5-二溴-1-甲基-1,2,3-三唑、4,5-二溴-1-[(2-甲氧基乙氧基)乙基]-1,2,3-三唑、4,5-二溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]}乙基-1,2,3-三唑、3-溴-4-甲基-1,2,4-三唑、3-溴-4-(2-甲氧基乙基)-1,2,4-三唑、3,5-二溴-4-甲基-1,2,

4-三唑和3,5-二溴-4-(2-甲氧基乙基)-1,2,4-三唑。

[0007] 由随后的描述和所附权利要求书将更进一步显而易见本发明的这些及其它实施方案和特征。

具体实施方式

[0008] 如贯穿本文件所用,短语“溴化二唑”用于指含有二唑环的本发明的溴化阻燃剂,该二唑环具有一个或多个与其碳原子结合的溴原子,并且类似地,短语“溴化吡唑”是指含有1,2-二唑环的本发明的溴化阻燃剂,该1,2-二唑环具有一个或多个与其碳原子结合的溴原子。以类似的方式,如贯穿本文件所用的短语“溴化三唑”是指含有三唑环的本发明的溴化阻燃剂,该三唑环具有一个或多个与其碳原子结合的溴原子。

[0009] 贯穿本文件,短语“电解质溶液”与短语“非水性电解质溶液”可互换使用。

[0010] 液体电解质介质由一种或多种溶剂组成,该溶剂通常形成用于锂电池中使用的锂电解质溶液的液体电解质介质,该溶剂是极性非质子性的,对电化学循环稳定,并且优选具有低粘度。这些溶剂通常包括非环状碳酸酯、环状碳酸酯、醚、含硫化合物和硼酸的酯。

[0011] 在本发明的实践中可形成液体电解质介质的溶剂包括碳酸亚乙酯(1,3-二氧戊环-2-酮)、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、二氧戊环、二甲氧基乙烷(甘醇二甲醚)、四氢呋喃、亚硫酸亚乙酯、1,3-丙二醇硼酸酯、双(2,2,2-三氟乙基)醚以及前述的任何两者或更多者的混合物。

[0012] 优选的溶剂包括碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯以及它们的混合物。更优选的是碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯的混合物,特别是碳酸亚乙酯:碳酸甲乙酯的体积比为约20:80至约40:60,更优选为约25:75至约35:65的碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯的混合物。

[0013] 在本发明的实践中合适的含锂的盐包括高氯酸锂、硝酸锂、硫氰酸锂、铝酸锂、四氯铝酸锂、四氟铝酸锂、四苯基硼酸锂、四氟硼酸锂、双(草酸根合)硼酸锂(LiBOB)、二(氟)(草酸根合)硼酸锂、六氟磷酸锂、六氟砷酸锂、六氟锑酸锂、锂钛氧化物(lithium titanium oxide)、锂锰氧化物(lithium manganese oxide)、锂钴氧化物(LiCoO₂)、锂镍氧化物(LiNiO₂)、其中烷基具有1至6个碳原子的碳酸烷基酯锂(lithium alkyl carbonate)、甲基磺酸锂、三氟甲基磺酸锂、五氟乙基磺酸锂、五氟苯基磺酸锂、氟磺酸锂、双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂、双(五氟乙基磺酰基)亚胺锂、(乙基磺酰基)(三氟甲基磺酰基)亚胺锂以及前述的任何两者或更多者的混合物。优选的含锂的盐包括六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、二(氟)(草酸根合)硼酸锂和双(草酸根合)硼酸锂。

[0014] 电解质溶液中含锂的盐的典型浓度在约0.1M至约2.5M、优选约0.5M至约2M、更优选约0.75M至约1.75M且还更优选约0.95M至约1.5M的范围内。当多于一种含锂的盐形成含锂电解质时,该浓度是指电解质溶液中存在的所有含锂的盐的总浓度。

[0015] 电解质溶液除了含有锂盐之外还可以含有其它盐,除非一种或多种此类其它盐实质上降低电池用于所需应用的性能或电解质溶液的阻燃性。除了锂盐之外的合适电解质包括其它碱金属盐,例如钠盐、钾盐、铷盐和铯盐,以及碱土金属盐,例如镁盐、钙盐、锶盐和钡盐。在一些方面,非水性电解质溶液中的盐是仅一种锂盐或多种锂盐。

[0016] 电解质溶液中可存在的合适的碱金属盐包括钠盐,如氯化钠、溴化钠、碘化钠、高氯酸钠、硝酸钠、硫氰酸钠、铝酸钠、四氯铝酸钠、四氟铝酸钠、四苯基硼酸钠、四氟硼酸钠和

六氟磷酸钠;以及钾盐,如氯化钾、溴化钾、碘化钾、高氯酸钾、硝酸钾、硫氰酸钾、铝酸钾、四氯铝酸钾、四氟铝酸钾、四苯基硼酸钾、四氟硼酸钾和六氟磷酸钾。

[0017] 电解质溶液中可存在的合适的碱土金属盐包括镁盐,如氯化镁、溴化镁、碘化镁、高氯酸镁、硝酸镁、硫氰酸镁、铝酸镁、四氯铝酸镁、四氟铝酸镁、四苯基硼酸镁、四氟硼酸镁和六氟磷酸镁;以及钙盐,如氯化钙、溴化钙、碘化钙、高氯酸钙、硝酸钙、硫氰酸钙、铝酸钙、四氯铝酸钙、四氟铝酸钙、四苯基硼酸钙、四氟硼酸钙和六氟磷酸钙。

[0018] 在本发明的实践中,液体溴化阻燃剂与非水性电解质溶液的液体介质可混溶,其中“可混溶”意指溴化阻燃剂不会形成与电解质溶液分开的相。更具体地,如果在用磁力搅拌器搅拌过夜以溶解固体化合物后,溴化阻燃剂在含有1.2M六氟磷酸锂的30重量%的碳酸亚乙酯和70重量%的碳酸甲乙酯的混合物中形成单相,并且在停止搅拌后没有形成分开的相,并且溴化阻燃剂没有从非水性电解质溶液中沉淀出来或者没有在非水性电解质溶液中形成悬浮液或浆液,则该溴化阻燃剂是可混溶的。建议并优选的是,溴化阻燃剂不引起非水性电解质溶液的任何其它组分沉淀或形成悬浮液或浆液。

[0019] 在本发明的实践中,固体溴化阻燃剂可溶于非水性电解质溶液的液体介质,其中“可溶”意指溴化阻燃剂不从电解质溶液中沉淀出来。更具体地,如果在用磁力搅拌器搅拌过夜以溶解固体化合物后,溴化阻燃剂在含有1.2M六氟磷酸锂的30重量%的碳酸亚乙酯和70重量%的碳酸甲乙酯的混合物中形成单相,并且在停止搅拌后没有形成分开的相或沉淀,并且溴化阻燃剂没有从非水性电解质溶液中沉淀出来或者没有在非水性电解质溶液中形成悬浮液或浆液,则该溴化阻燃剂是可溶的。建议并优选的是,溴化阻燃剂不引起非水性电解质溶液的任何其它组分沉淀或形成悬浮液或浆液。

[0020] 在本发明的实践中,溴化阻燃剂一般具有基于溴化阻燃剂的重量的约30重量%或更高、优选基于溴化阻燃剂的重量的约35重量%或更高的溴含量。本发明的实践中的溴化阻燃剂在分子中的溴含量在约30重量%至约80重量%、更优选约35重量%至约75重量%的范围内。

[0021] 本发明中的溴化阻燃剂的沸点为约75℃或更高,优选约95℃或更高。一般而言,本发明的实践中使用的溴化阻燃剂的沸点接近或高于非水性电解质溶液的溶剂或溶剂混合物的沸点。除非另有说明,否则贯穿本文件描述的沸点均在标准温度和压力(标准条件)下。

[0022] 在本发明的实践中使用的溴化阻燃剂一般是极性非质子性的,并且对电化学循环稳定。液体溴化阻燃剂优选还具有低粘度。

[0023] 在本发明的实践中,非水性电解质溶液中的阻燃量意指存在足够的阻燃剂,以使得溶液通过下述改良的水平UL-94测试。对于不同的溴化阻燃剂分子,阻燃量往往是不同的。对于具有一个与吡唑环结合的溴原子的吡唑,电解质溶液中的就溴含量而言的阻燃剂量通常为相对于非水性电解质溶液的总重量的约12重量%或更高,优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约13重量%或更高。对于具有三个与吡唑环结合的溴原子的吡唑,电解质溶液中的就溴含量而言的阻燃剂量通常为相对于非水性电解质溶液的总重量的约17重量%或更高,优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约18重量%或更高。

[0024] 本发明的溴化阻燃剂共有一些总体特征。在这些溴化阻燃剂中,溴原子与二唑或三唑环的碳原子结合,并且溴含量为相对于阻燃剂分子的总重量的约30重量%或更高,优选为相对于阻燃剂分子的总重量的约35重量%或更高;并且存在至少一个与溴化阻燃剂分

子的二唑环或三唑环结合的溴原子。

[0025] 在一些实施方案中,溴化阻燃剂包含二唑环,其可以是吡唑环(1,2-二唑环)或咪唑(1,3-二唑环)。在溴化二唑中,每个溴原子与环碳原子结合。当溴化二唑是吡唑时,溴化二唑环具有一至约三个溴原子;当溴化二唑是咪唑时,溴化二唑环具有至少两个溴原子。溴化二唑通常在分子中具有四至约十二个碳原子,优选四至约十个碳原子。优选地,溴含量为相对于溴化阻燃剂的总重量的约30重量%或更高,优选为相对于溴化阻燃剂的总重量的约35重量%或更高。在这些溴化二唑中,溴含量常常为相对于溴化阻燃剂的总重量的约30重量%至约79重量%,优选为相对于溴化阻燃剂的总重量的约35重量%至约79重量%。

[0026] 在本发明的溴化阻燃剂中,二唑或三唑环的一个氮原子在其上具有取代基。带有取代基的氮原子是具有与原子或基团键合的能力,或者换言之,具有不参与与环键合的化合价的氮原子,该氮原子在未取代的二唑和三唑中常常被称为二唑或三唑环的N-H氮原子。如贯穿本文件所用,短语“N-H氮原子”是指具有与其结合的取代基的二唑环或三唑环的氮原子;要理解的是,氢原子已被取代基置换。

[0027] 在溴化二唑中,与二唑环的N-H氮原子结合的取代基通常是烷基或醚基团,并且溴化二唑在分子中具有约四至约十二个碳原子,优选四至约十个碳原子。

[0028] 在其中溴化二唑具有与二唑环的N-H氮原子结合的烷基的实施方案中,烷基具有一至约四个碳原子,优选一至约三个碳原子。该烷基优选为饱和烷基,并且是甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、仲丁基或异丁基,优选甲基或乙基,更优选甲基。

[0029] 在其中溴化二唑具有与二唑环的N-H氮原子结合的醚基团的实施方案中,该醚基团可以是单醚或聚醚。该醚基团含有一至约四个氧原子,优选一至约三个氧原子,并且该醚基团的烃部分优选为饱和的。优选地,二唑氮原子与醚氧原子之间的键联是饱和亚烷基,更优选为亚甲基或亚乙基。当该醚基团中存在两个或更多个氧原子时,氧原子之间的键联优选为饱和亚烷基,更优选为亚乙基。在一些实施方案中,N-H二唑氮原子与醚氧原子之间的键联和/或氧原子之间的键联优选为饱和氟代亚烷基,其中醚基团的亚烷基部分中存在一个或多个氟原子。该醚基团的末端部分优选为具有一至约四个碳原子的烷基,更优选为饱和烷基,如甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、仲丁基或异烷基,更优选为甲基或乙基。

[0030] 优选地,该溴化二唑是4-溴-1-甲基吡唑;4-溴-1-(2-甲氧基乙基)吡唑;4-溴-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]吡唑,也称为4-溴-1-(3,6-二氧杂庚基)吡唑;3,4-二溴-1-甲基吡唑;3,4-二溴-1-(2-甲氧基乙基)吡唑;3,4-二溴-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]吡唑,也称为3,4-二溴-1-(3,6-二氧杂庚基)吡唑;3,4-二溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}吡唑,也称为3,4-二溴-1-(3,6,9-三氧杂癸基)-吡唑;3,4,5-三溴-1-甲基吡唑;3,4,5-三溴-1-(2-甲氧基乙基)吡唑;3,4,5-三溴-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]吡唑,也称为3,4,5-三溴-1-(3,6-二氧杂庚基)-吡唑;3,4,5-三溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}吡唑,也称为3,4,5-三溴-1-(3,6,9-三氧杂癸基)-吡唑;4,5-二溴-1-(2-甲氧基乙基)-咪唑,4,5-二溴-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}咪唑,也称为4,5-二溴-1-(3,6,9-三氧杂癸基)咪唑;2,4,5-三溴-1-(2-甲氧基乙基)-咪唑;或2,4,5-三溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}咪唑,也称为2,4,5-三溴-1-(3,6,9-三氧杂癸基)咪唑。更优选的溴化二唑包括4-溴-1-甲基吡唑。

[0031] 在另一实施方案中,溴化阻燃剂是溴化三唑,该三唑可以是1,2,3-三唑或1,2,4-

三唑；溴化1,2,3-三唑是优选的。该溴化三唑环具有一个或两个溴原子，每个溴原子与环碳原子结合；优选地，存在两个与三唑环结合的溴原子。该溴化三唑在三唑环的N-H氮原子上具有取代基，该取代基是烃基或醚基团。当三唑是1,2,4-三唑时，存在与三唑环的碳原子结合的两个溴原子，或与三唑环的碳原子结合的一个溴原子和一个氢原子。溴化三唑在分子中通常具有三至约十个碳原子，优选三至约八个碳原子。在这些溴化三唑中，溴含量通常为相对于溴化阻燃剂的总重量的约35重量%至约70重量%，优选为相对于溴化阻燃剂的总重量的约40重量%至约67重量%。

[0032] 三唑取代基烃基具有一至约四个碳原子，优选一至约三个碳原子。该烃基优选为饱和烃基，并且是甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、仲丁基或异丁基，优选甲基或乙基，更优选甲基。

[0033] 三唑取代基醚基团可以是单醚或聚醚。该醚基团含有一至约四个氧原子，优选二至约三个氧原子，并且醚基团的烃部分优选是饱和的。优选地，N-H三唑氮原子与醚氧原子之间的键联是饱和亚烷基，更优选为亚乙基。当该醚基团中存在两个或更多个氧原子时，氧原子之间的键联优选为饱和亚烷基，更优选为亚乙基。在一些实施方案中，N-H三唑氮原子与醚氧原子之间的键联和/或氧原子之间的键联优选为饱和氟代亚烷基，其中醚基团的亚烷基部分中存在一个或多个氟原子。该醚基团的末端部分优选为具有一至约四个碳原子的烃基，更优选为饱和烃基，如甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、仲丁基或异烃基，更优选为甲基或乙基。

[0034] 当溴化三唑是1,2,3-三唑时，溴化三唑优选为4-溴-1-甲基-1,2,3-三唑、4-溴-1-(2-甲氧基乙基)-1,2,3-三唑、4,5-二溴-1-甲基-1,2,3-三唑、4,5-二溴-1-[(2-甲氧基乙氧基)乙基]-1,2,3-三唑或4,5-二溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}-1,2,3-三唑，也称为4,5-二溴-1-(3,6,9-三氧杂癸基)-1,2,3-三唑。当溴化三唑是1,2,4-三唑时，溴化三唑优选为3-溴-4-甲基-1,2,4-三唑、3-溴-4-(2-甲氧基乙基)-1,2,4-三唑、3,5-二溴-4-甲基-1,2,4-三唑或3,5-二溴-4-(2-甲氧基乙基)-1,2,4-三唑。

[0035] 在本发明的一些优选的实施方案中，液体电解质介质是碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯或它们的混合物。更优选地，含锂的盐为六氟磷酸锂、二(氟)(草酸根合)硼酸锂或双(草酸根合)硼酸锂。

[0036] 在本发明的一些实施方案中，至少一种电化学添加剂包含在非水性电解质溶液中。

[0037] 在本发明的实践中，电化学添加剂可溶于非水性电解质溶液的液体介质或与非水性电解质溶液的液体介质可混溶。液体形式的电化学添加剂与非水性电解质溶液的液体介质可混溶，其中“可混溶”意指电化学添加剂不会形成与电解质溶液分开的相。更具体地，在用磁力搅拌器搅拌过夜以溶解固体化合物后，如果电化学添加剂在含有1.2M六氟磷酸锂的30重量%的碳酸亚乙酯和70重量%的碳酸甲乙酯的混合物中形成单相，并且在停止搅拌后没有形成分开的相，并且电化学添加剂没有从非水性电解质溶液中沉淀出来或者没有在非水性电解质溶液中形成悬浮液或浆液，则该电化学添加剂是可混溶的。

[0038] 通常用于固体形式的电化学添加剂的术语“可溶”表示电化学添加剂一旦溶解就没有从非水性电解质溶液中沉淀出来或者没有在非水性电解质溶液中形成悬浮液或浆液。更具体地，如果在用磁力搅拌器搅拌过夜以溶解固体化合物后，电化学添加剂溶解在含有

1.2M六氟磷酸锂的30重量%的碳酸亚乙酯和70重量%的碳酸甲乙酯的混合物中,那么如果在停止搅拌后没有形成沉淀、悬浮液或浆液,则该电化学添加剂是可溶的。建议并优选的是,电化学添加剂不引起非水性电解质溶液的任何其它组分沉淀或形成悬浮液或浆液。

[0039] 溴化阻燃剂、电化学添加剂以及它们的混合物一般对电化学循环是稳定的,并且优选具有低粘度以及/或者不显著增加非水性电解质溶液的粘度。

[0040] 在各种实施方案中,电化学添加剂选自a)含有三至约四个碳原子的不饱和环状碳酸酯,b)含有三至约四个碳原子和一至约两个氟原子的含氟饱和环状碳酸酯,c)含有三至约六个碳原子的亚磷酸三(三烷基甲硅烷基)酯,d)含有三至约九个碳原子的磷酸三烷基酯,e)含有三至约四个碳原子的环状磺内酯,f)具有5元环且含有二至约四个碳原子的饱和环状亚硫酸烷基酯,g)具有5元环且含有二至约四个碳原子的饱和环状硫酸烷基酯,h)具有6元或7元环且含有二至约四个碳原子的环状二氧杂二硫代多氧化物化合物,i)另一种含锂的盐,和j)前述的任何两者或更多者的混合物。

[0041] 在一些实施方案中,电化学添加剂是含有三至约六个碳原子、优选三至约四个碳原子的不饱和环状碳酸酯。合适的饱和环状碳酸酯包括碳酸亚乙烯酯(1,3-二氧杂环戊烯-2-酮)、4-甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮和4,5-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯-2-酮;碳酸亚乙烯酯是优选的不饱和环状碳酸酯。不饱和环状碳酸酯的量优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约0.5重量%至约12重量%,更优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约0.5重量%至约3重量%或约8重量%至约11重量%。

[0042] 当电化学添加剂是含有三至约五个碳原子、优选三至约四个碳原子和一至约四个氟原子、优选一至约两个氟原子的含氟饱和环状碳酸酯时,合适的含氟饱和环状碳酸酯包括4-氟-碳酸亚乙酯和4,5-二氟-碳酸亚乙酯。优选含氟饱和环状碳酸酯是4-氟-碳酸亚乙酯。含氟饱和环状碳酸酯的量优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约0.5重量%至约8重量%,更优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约1.5重量%至约5重量%。

[0043] 亚磷酸三(三烷基甲硅烷基)酯电化学添加剂含有三至约九个碳原子,优选约三至约六个碳原子;该三烷基甲硅烷基可以是相同的或不同的。合适的亚磷酸三(三烷基甲硅烷基)酯包括亚磷酸三(三甲基甲硅烷基)酯、亚磷酸双(三甲基甲硅烷基)(三乙基甲硅烷基)酯、亚磷酸三(三乙基甲硅烷基)酯、亚磷酸双(三甲基甲硅烷基)(三乙基甲硅烷基)酯、亚磷酸双(三甲基甲硅烷基)(三正丙基甲硅烷基)酯和亚磷酸三(三正丙基甲硅烷基)酯;亚磷酸三(三甲基甲硅烷基)酯是优选的亚磷酸三(三烷基甲硅烷基)酯。亚磷酸三(三烷基甲硅烷基)酯的量优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约0.1重量%至约5重量%,更优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约0.15重量%至约4重量%,甚至更优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约0.2重量%至约3重量%。

[0044] 在一些实施方案中,电化学添加剂是含有三至约十二个碳原子、优选三至约九个碳原子的磷酸三烷基酯。烷基可以是饱和的或不饱和的,并且磷酸三烷基酯中的烷基可以是相同的或不同的。合适的磷酸三烷基酯包括磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸二甲酯乙酯、磷酸三正丙酯、磷酸三烯丙酯和磷酸三乙烯酯;磷酸三烯丙酯是优选的磷酸三烷基酯。磷酸三烷基酯的量通常为相对于非水性电解质溶液的总重量的约0.5重量%至约5重量%,优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约1重量%至约5重量%,更优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约2重量%至约4重量%。

[0045] 当电化学添加剂是含有三至约八个碳原子、优选三至约四个碳原子的环状磺内酯时,合适的环状磺内酯包括1-丙烷-1,3-磺内酯(1,3-丙烷磺内酯)、1-丙烯-1,2-磺内酯(1,3-丙烯磺内酯)、1,3-丁烷磺内酯(5-甲基-1,2-氧硫杂环戊烷2,2-二氧化物)、2,4-丁烷磺内酯(3-甲基-1,2-氧硫杂环戊烷2,2-二氧化物)、1,4-丁烷磺内酯(1,2-氧硫杂环己烷2,2-二氧化物)、2-羟基- α -甲苯磺酸磺内酯(3H-1,2-苯并氧硫杂环戊烷2,2-二氧化物)和1,8-萘磺内酯;优选的环状磺内酯包括1-丙烷-1,3-磺内酯和1-丙烯-1,3-磺内酯。环状磺内酯的量优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约0.25重量%至约5重量%,更优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约0.5重量%至约4重量%。

[0046] 饱和环状亚硫酸烷基酯电化学添加剂含有二至约六个碳原子,优选二至约四个碳原子,并具有5元或6元环,优选5元环。环上可存在一个或多个取代基,如甲基或乙基,优选一个或多个甲基,更优选环上不存在取代基。合适的饱和环状亚硫酸烷基酯包括1,3,2-二氧硫杂环戊烷2-氧化物(亚硫酸1,2-亚乙酯)、亚硫酸1,2-丙二醇酯(亚硫酸1,2-亚丙酯)、4,5-二甲基-1,3,2-二氧硫杂环戊烷2-氧化物、1,3,2-二氧硫杂环己烷2-氧化物、4-甲基-1,3-二氧硫杂环己烷2-氧化物(亚硫酸1,3-亚丁酯);优选的环状亚硫酸烷基酯包括1,3,2-二氧硫杂环戊烷,2-氧化物(亚硫酸1,2-亚乙酯)。环状亚硫酸烷基酯的量优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约0.5重量%至约5重量%,更优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约1重量%至约4重量%。

[0047] 在一些实施方案中,电化学添加剂是含有二至约六个碳原子、优选二至约四个碳原子且具有5元或6元环、优选5元环的饱和环状硫酸烷基酯。环上可存在一个或多个取代基,如甲基或乙基,优选一个或多个甲基,更优选环上不存在取代基。合适的饱和环状硫酸烷基酯包括1,3,2-二氧硫杂环戊烷2,2-二氧化物(硫酸1,2-亚乙酯)、1,3,2-二氧硫杂环己烷2,2-二氧化物(硫酸1,3-亚丙酯)、4-甲基-1,3,2-二氧硫杂环己烷2,2-二氧化物(硫酸1,3-亚丁酯)和5,5-二甲基-1,3,2-二氧硫杂环己烷2,2-二氧化物。饱和环状硫酸烷基酯的量优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约0.25重量%至约5重量%,更优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约1重量%至约4重量%。

[0048] 当电化学添加剂是环状二氧杂二硫代多氧化物化合物时,该环状二氧杂二硫代多氧化物化合物含有二至约六个碳原子,优选二至约四个碳原子,且具有6元、7元或8元环。优选地,环状二氧杂二硫代多氧化物化合物含有二至约四个碳原子,且具有6元或7元环。环上可存在一个或多个取代基,如甲基或乙基,优选一个或多个甲基,更优选环上不存在取代基。合适的环状二氧杂二硫代多氧化物化合物包括1,5,2,4-二氧杂二噻烷2,2,4,4-四氧化物、1,5,2,4-二氧杂二硫杂环庚烷2,2,4,4-四氧化物(环代松(cyclodisone))、3-甲基-1,5,2,4-二氧杂二硫杂环庚烷2,2,4,4-四氧化物和1,5,2,4-二氧杂二硫杂环辛烷2,2,4,4-四氧化物;1,5,2,4-二氧杂二噻烷2,2,4,4-四氧化物是优选的。环状二氧杂二硫代多氧化物化合物的量优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约0.5重量%至约5重量%,更优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约1重量%至约4重量%。

[0049] 短语“另一种含锂的盐”和“其它含锂的盐”表示在电解质溶液的制备中使用了至少两种锂盐。当电化学添加剂是另一种含锂的盐时,其量优选为相对于非水性电解质溶液的总重量的约0.5重量%至约5重量%。合适的含锂的盐包括上面列出的所有含锂的盐;二(氟)(草酸根合)硼酸锂和双(草酸根合)硼酸锂是优选的。

[0050] 可以使用前述电化学添加剂中的任何两种或更多种电化学添加剂的混合物,包括相同类型的不同电化学添加剂和/或不同类型的电化学添加剂。当使用电化学添加剂的混合物时,电化学添加剂的组合量为相对于非水性电解质溶液的总重量的约0.25重量%至约5重量%。不饱和环状碳酸酯和饱和环状亚硫酸烷基酯的混合物或环状磺内酯、亚磷酸三(三烷基甲硅烷基)酯和环状二氧杂二硫代多氧化物化合物的混合物是优选的。

[0051] 在一些实施方案中,当使用电化学添加剂时,其优选不与其它电化学添加剂一起使用。

[0052] 用于锂电池的电解质溶液中常常包含的另外的成分也可存在于本发明的电解质溶液中。此类另外的成分包括腈,如琥珀腈和全氟烷基腈以及硅氮烷化合物,如六甲基二硅氮烷。优选的另外的成分是腈化合物;琥珀腈是优选的腈化合物。通常,任选成分的量在相对于非水性电解质溶液的总重量的约1重量%至约5重量%、优选相对于非水性电解质溶液的总重量的约1重量%至约4重量%的范围内。

[0053] 在一些优选的实施方案中,腈化合物和另一种含锂的盐是电解质溶液的组分。腈化合物和含锂的盐如上所述。优选地,腈化合物是琥珀腈,并且另一种含锂的盐优选为二(氟)(草酸根合)硼酸锂。

[0054] 本发明的另一实施方案提供了用于制备用于锂电池的非水性电解质溶液的工艺。该工艺包括将包含以下的组分组合:i)液体电解质介质;ii)含锂的盐;和iii)至少一种溴化阻燃剂,其是如上所述的溴化二唑或溴化三唑。任选地,该组分进一步包含iv)至少一种如上所述的电化学添加剂。溴化阻燃剂以阻燃量存在于电解质溶液中。所述成分可按任何顺序组合,但优选将所有的组分添加到液体电解质介质中。还优选将任选的成分添加到液体电解质介质中。液体电解质介质、含锂的盐、一种或多种溴化阻燃剂、一种或多种电化学添加剂的特征和优选物以及每种组分的量如上所述。

[0055] 本发明的又一实施方案提供制备用于锂电池的非水性电解质溶液的工艺。该工艺包括将包含以下的组分组合:i)液体电解质介质;ii)含锂的盐;和iii)至少一种溴化阻燃剂,其是如上所述的溴化二唑或溴化三唑。任选地,该组分进一步包含iv)至少一种如上所述的电化学添加剂。该溴化阻燃剂选自由以下组成的组:4-溴-1-甲基吡唑(4-溴-1-甲基-1,2-二唑)、4-溴-1-(2-甲氧基乙基)吡唑、4-溴-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]吡唑、3,4-二溴-1-甲基吡唑、3,4-二溴-1-(2-甲氧基乙基)吡唑、3,4-二溴-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]吡唑、3,4,5-三溴-1-甲基吡唑、3,4,5-三溴-1-(2-甲氧基乙基)吡唑、3,4,5-三溴-1-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]吡唑、3,4,5-三溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}吡唑、4,5-二溴-1-(2-甲氧基乙基)-咪唑、4,5-二溴-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}咪唑、2,4,5-三溴-1-(2-甲氧基乙基)-咪唑、2,4,5-三溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}咪唑、4-溴-1-甲基-1,2,3-三唑、4-溴-1-(2-甲氧基乙基)-1,2,3-三唑、4,5-二溴-1-甲基-1,2,3-三唑、4,5-二溴-1-[(2-甲氧基乙氧基)乙基]-1,2,3-三唑、4,5-二溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}-1,2,3-三唑、3-溴-4-甲基-1,2,4-三唑、3-溴-4-(2-甲氧基乙基)-1,2,4-三唑、3,5-二溴-4-甲基-1,2,4-三唑和3,5-二溴-4-(2-甲氧基乙基)-1,2,4-三唑。液体电解质介质、含锂的盐、一种或多种电化学添加剂的优选物以及每种组分的量如上所述。

[0056] 含有一种或多种溴化阻燃剂的本发明的非水性电解质溶液通常用在包括正电极、

负电极和非水性电解质溶液的非水性锂电池中。可通过在负电极与正电极之间注入非水性电解质溶液而获得非水性锂电池,所述负电极与正电极之间任选地具有隔板。

[0057] 分子3,4,5-三溴-1-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基]吡唑、4,5-二溴-1-(2-甲氧基乙基)-咪唑、2,4,5-三溴-1-[2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基]咪唑和4,5-二溴-1-[(2-甲氧基乙氧基)乙基]-1,2,3-三唑是新的合成物质(compositions of matter)。

[0058] 以下实施例是为了说明的目的而提供的,并不旨在对本发明的范围施加限制。

[0059] 在实施例1中,执行改良的水平UL-94测试。这种改良的水平UL-94测试非常类似于已知公布的水平UL-94测试。在这方面参见例如Otsuki,M.等人,“Flame-Retardant Additives for Lithium-Ion Batteries.”Lithium-Ion Batteries.,M.Yoshio等人编辑,New York,Springer,2009,275-289。改良的UL-94测试如下:

[0060] 从圆形玻璃纤维吸液芯上切割吸液芯,并使切割边缘光滑,然后从吸液芯表面上除去灰尘和颗粒。在测试之前将吸液芯在120℃下干燥20小时。吸液芯长度为 5 ± 0.1 英寸(12.7 ± 0.25 cm)。

[0061] 在干燥箱中在4盎司(120mL)玻璃广口瓶中通过如下方式制备待测试的每一样本:将所需量的阻燃剂和电化学添加剂(当存在时)与所需量的电解质溶液组合,例如将20重量%的溴化阻燃剂和80重量%的电解质溶液组合以形成含有阻燃剂的电解质溶液。在与阻燃剂组合之前,电解质溶液含有1.2M的在碳酸亚乙酯/碳酸甲乙酯(重量比3:7)中的 LiPF_6 。将每一吸液芯在电解质溶液中浸泡30分钟。

[0062] 将每一样本从电解质溶液中取出,并保持在电解质溶液上方,直到不发生滴落,然后置于4盎司(120mL)玻璃广口瓶中;关上盖子以防止电解质溶液蒸发。

[0063] 点燃并调节燃烧器以产生 20 ± 1 mm高的蓝色火焰。

[0064] 将样本从其4盎司(120mL)玻璃广口瓶中取出,并将样本以水平位置以吸液芯的一端被固定的方式放置在金属支撑夹具上。

[0065] 如果排气扇正在运行,则将其关闭以进行测试。

[0066] 火焰与水平吸液芯成 45 ± 2 度的角度。当燃烧器具有燃烧器管时实现这一点的一种方式使燃烧器管的中心轴线以与水平面偏离 45 ± 2 度的角度朝样本的端部倾斜。

[0067] 对样本的自由端施加火焰 30 ± 1 秒而不改变其位置; 30 ± 1 秒后或样本上的燃烧前沿一达到1英寸(2.54cm)标记就移走燃烧器。

[0068] 如果在移走测试火焰后样本继续燃烧,则记录火焰熄灭或燃烧前沿(火焰)从1英寸(2.54cm)标记行进到4英寸(10.16cm)标记的时间(以秒为单位)。

[0069] 如果当移走燃烧器时火焰熄灭,则认为样本“不可燃”。如果火焰在达到1英寸(2.54cm)标记前熄灭,则认为样本是“阻燃的”。如果火焰在达到4英寸(10.16cm)标记前灭掉,则认为样本是“自熄的”。

[0070] 下面报告的每个改良的水平UL-94测试结果是三次运行的平均值。

[0071] 实施例1

[0072] 对如上所述的那样制备的含有不同含氧溴化阻燃剂的各种非水性电解质溶液进行上述改良的UL-94测试。结果汇总在下表1中;如上所指出的,报告的数字是三次运行的平均值。

[0073] 表1

[0074]	阻燃剂	溶液中的阻燃剂重量%	溶液中的溴重量%	结果	熄灭时间
	4-溴-1-甲基吡唑	25	12.4	阻燃	31 s
	4-溴-1-甲基吡唑	30	14.9	阻燃	29 s
	4-溴-1-甲基吡唑	35	17.4	阻燃	31 s
	3,4,5-三溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}吡唑	25	13.3	失败 ¹	N/A ²
	3,4,5-三溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}吡唑	33	17.5	阻燃	12 s

[0075] ¹比较运行。[0076] ²没有熄灭。

[0077] 实施例2

[0078] 也对一些阻燃剂在硬币型电池单元中进行了测试。使用含有所需量的阻燃剂的非水性电解质溶液组装硬币型电池单元。然后使硬币型电池单元经受以下电化学循环：以C/5进行CCCV充电至4.2V (其中在CV部分中电流截止为C/50)，以及以C/5进行CC放电至3.0V。

[0079] 一个样品是不含阻燃剂的非水性电解质溶液，并且含有1.2M的在碳酸亚乙酯/碳酸甲乙酯(重量比3:7)中的LiPF₆。其余的样品含有所需量的在电解质溶液中的阻燃剂。结果汇总于下表2中；库仑效率的误差范围是约±0.5%至约±1.0%。

[0080] 表2

化学名称	溶液中的阻燃剂	溶液中的溴	库仑效率		放电比容量, mAh/g	
			第 1 次循环	第 10 次循环	第 1 次循环	第 10 次循环
电解质溶液 ¹	0	0	82.8 %	99.9 %	149.8	152.5
[0081] 4-溴-1-甲基吡唑 ²	8 重量%	4.0 重量%	80.9 %	99.7 %	146.4	150.6
4-溴-1-甲基吡唑 ²	25 重量%	12.4 重量%	80.4 %	99.5 %	149.6	156.5
4-溴-1-甲基吡唑 ² + LiDFOB ³ (2 重量%) + 琥珀腈 (1 重量%)	25 重量%	12.4 重量%	80.8 %	99.8 %	147.6	150.6

[0082] ¹比较运行。

[0083] ²数据来自单个表现最佳的电池单元。

[0084] ³LiDFOB是二(氟)(草酸根合)硼酸锂。

[0085] 实施例3

[0086] 3,4,5-三溴-1-{2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙基}吡唑的合成

[0087] 如文献(J. Med. Chem. 2016, 59, 6070)中所述的那样合成3,4,5-三溴吡唑。

[0088] 在1-L圆底烧瓶中制备在丙酮(600ml)中含有3,4,5-三溴吡唑(18.7g, 0.06mol)、碳酸钾(42g, 0.3mol)和甲基封端的1,4,7,10-四氧杂十一烷基-甲磺酸酯(15.1g, 0.062mol)的浆液。将浆液用磁力搅拌棒搅拌,并在65℃回流下加热24小时。然后从反应混合物中汽提丙酮,并将得到的残余物在CH₂Cl₂与水之间分配。将CH₂Cl₂相浓缩,从而形成棕色液体,将其通过硅胶色谱法使用CH₂Cl₂作为洗脱液进一步纯化,从而得到呈淡黄色液体的产物(23g, 85%收率)。

[0089] ¹H-NMR (CDCl₃): δ4.33 (t, 2H); 3.83 (t, 2H); 3.58-3.56 (m, 6H); 3.50 (t, 2H); 3.35 (s, 3H)。

[0090] ¹³C-NMR (CDCl₃): δ128.29; 117.24; 99.52; 72.02; 70.87; 70.70; 69.12; 59.14; 51.77。

[0091] 说明书或其权利要求书中任何地方中的用化学名称或化学式提及的组分(无论是以单数形式还是以复数形式提及)都被确认为它们在与另一种用化学名称或化学类型提及的物质(例如另一种组分、溶剂等)接触之前就存在。在所得混合物或溶液中发生什么样的化学变化、转化和/或反应(如果有的话)并不重要,因为此类变化、转化和/或反应是在根据本公开所要求的条件下将指定组分汇聚在一起的自然结果。因此该组分被确认为与执行所

需操作相关或在形成所需组合物时要汇聚在一起的成分。还有,即使所附的权利要求可能以现在时态(“包含”、“是”等)提及物质、组分和/或成分,但该提及是对在临与根据本公开的一种或多种其它物质、组分和/或成分首次接触、共混或混合之前时就存在的物质、组分或成分的提及。物质、组分或成分在接触、共混或混合操作(如果根据本公开并利用化学师的普通技能进行)期间可能已经通过化学反应或转化而失去其原始特性的事实没有实际意义。

[0092] 本发明可包括本文叙述的材料和/或程序,由本文叙述的材料和/或程序组成,或基本上由本文叙述的材料和/或程序组成。

[0093] 如本文中所用,修饰本发明组合物中的成分或本发明的方法中使用的成分的量的术语“约”是指例如因为以下而可能发生的数值量的变化:在现实世界中用于制备浓缩物或使用溶液的典型测量和液体处理程序;在这些程序中因疏忽而造成的误差;在用于制备组合物或实施方法的成分的制造、来源或纯度方面的差异;等等。术语约还涵盖由特定的初始混合物所产生的组合物的不同平衡条件所致而不同的量。无论是否由术语“约”修饰,权利要求均包括数量的等效值。

[0094] 除了可能明确另有所指的情况外,如果本文中使用的冠词“一个(种)”并不旨在且不应被解释为将说明书或权利要求书限制为该冠词所指的单个要素。相反,除非文中另有明确指示,否则冠词“一个/种(a或an)” (如果在本文中使用以及如本文所用)旨在涵盖一个或多个此类元素。

[0095] 本发明在其实践中容易发生相当大的变化。因此前述说明书并不旨在且不应被解释为将本发明限制为上文给出的特定示例。