8335882

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

January 17, 2023

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THIS OFFICE OF THE FILE WRAPPER AND CONTENTS OF:

APPLICATION NUMBER: *16/211,853*
FILING DATE: *December 06, 2018*
PATENT NUMBER: *10833363*
ISSUE DATE: *November 10, 2020*

Certified by

Performing the Functions and Duties of the
Under Secretary of Commerce
for Intellectual Property
and Director of the United States
Patent and Trademark Office

CUSTOMER NUMBER:	38327

ATTORNEY DOCKET NUMBER: LEEL-0091

THE COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS
WASHINGTON, D.C. 20231

Sir:

Transmitted herewith for filing is the Utility patent application of:

INVENTOR:
(1) Kefei WANG (2) Qiao ZENG (3) Liangzhen XIAO and (4) Fei WU
For:
ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

Enclosed are:

- ☒ Specification with claims and abstract
- ☒ Executed Declarations
- ☒ Preliminary Amendment
- ☒ Priority claim based on China Patent Application No. 201811108529.X, filed September 21, 2018.
- ☒ 3 sheets of ☒ formal ☐ informal drawings
- ☒ Assignment to NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED
- ☒ Power of Attorney
- ☒ Assignee Statement under 37 CFR §3.73(c)
- ☒ Information Disclosure Statement and Form SB/08a
- ☒ The filing fee is calculated as shown below:

FOR	NUMBER FILED		NUMBER EXTRA	RATE	CALCULATIONS
TOTAL CLAIMS	17	-20	0	x$100=	$0.00
INDEPENDENT CLAIMS	3	-3	0	x$460 =	0
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM(S) (if applicable)				+$820 =	0
APPLICATION SIZE (58 PAGES)	SETS OF 50 SHEETS IN EXCESS OF 100 SHEETS=			x$400 =	
			BASIC FILING FEE		$300.00
			SEARCH FEE		$660.00
			EXAMINATION FEE		$760.00
			TOTAL OF ABOVE		$1,720.00
REDUCTION FOR FILING BY SMALL ENTITY (Note 37 C.F.R. §§ 1.9, 1.27, 1.28).					0
				TOTAL	**$1,720.00**

☒ Payment of **$1,720.00** to cover the filing fee is being paid through credit card payment procedure.

☐ Applicant(s) qualifies for small entity status.

☒ The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees associated with this communication, including patent application filing fees and processing fees under 37 C.F.R.§ 1.16 and 1.17, or credit any overpayment to **Deposit Account Number 60-0155**

Respectfully submitted,

/juan.carlos.a.marquez/

Juan Carlos A. Marquez
Registration Number 34,072

MARQUEZ IP LAW OFFICE, PLLC
1629 K Street, NW, Suite 300
Washington, DC 20006
Phone: (202) 349-1690
Fax: (202) 754-9829
Customer No. 38327
December 6, 2018

PTO/AIA/14 (11-15)
Approved for use through 04/30/2017. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	LEEL-0091
	Application Number	
Title of Invention	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE	

The application data sheet is part of the provisional or nonprovisional application for which it is being submitted. The following form contains the bibliographic data arranged in a format specified by the United States Patent and Trademark Office as outlined in 37 CFR 1.76.
This document may be completed electronically and submitted to the Office in electronic format using the Electronic Filing System (EFS) or the document may be printed and included in a paper filed application.

Secrecy Order 37 CFR 5.2:

☐ Portions or all of the application associated with this Application Data Sheet may fall under a Secrecy Order pursuant to 37 CFR 5.2 (Paper filers only. Applications that fall under Secrecy Order may not be filed electronically.)

Inventor Information:

Inventor 1 Remove

Legal Name

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Kefei		WANG	

Residence Information (Select One) US Residency ● Non US Residency Active US Military Service

City	Ningde City, Fujian Province	Country of Residence [i]	CN

Mailing Address of Inventor:

Address 1	No. 1, Xingang Road, Zhangwan Town
Address 2	Jiaocheng District
City	Ningde City, Fujian Province
State/Province	
Postal Code	352100
Country [i]	CN

Inventor 2 Remove

Legal Name

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Qiao		ZENG	

Residence Information (Select One) US Residency ◉ Non US Residency Active US Military Service

City	Ningde City, Fujian Province	Country of Residence [i]	CN

Mailing Address of Inventor:

Address 1	No. 1, Xingang Road, Zhangwan Town
Address 2	Jiaocheng District
City	Ningde City, Fujian Province
State/Province	
Postal Code	352100
Country [i]	CN

Inventor 3 Remove

Legal Name

PTO/AIA/14 (11-15)
Approved for use through 04/30/2017. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	LEEL-0091
	Application Number	
Title of Invention	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE	

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Liangzhen		XIAO	

Residence Information (Select One) US Residency ◉ Non US Residency Active US Military Service

City	Ningde City, Fujian Province	Country of Residence [i]	CN

Mailing Address of Inventor:

Address 1	No. 1, Xingang Road, Zhangwan Town
Address 2	Jiaocheng District
City	Ningde City, Fujian Province
State/Province	
Postal Code	352100
Country [i]	CN

Inventor 4 Remove

Legal Name

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Fei		WU	

Residence Information (Select One) US Residency ◉ Non US Residency Active US Military Service

City	Ningde City, Fujian Province	Country of Residence [i]	CN

Mailing Address of Inventor:

Address 1	No. 1, Xingang Road, Zhangwan Town
Address 2	Jiaocheng District
City	Ningde City, Fujian Province
State/Province	
Postal Code	352100
Country [i]	CN

All Inventors Must Be Listed - Additional Inventor Information blocks may be generated within this form by selecting the **Add** button. Add

Correspondence Information:

Enter either Customer Number or complete the Correspondence Information section below.
For further information see 37 CFR 1.33(a).

☐ **An Address is being provided for the correspondence Information of this application.**

Customer Number	38327		
Email Address	mail@marqueziplaw.com	Add Email	Remove Email
Email Address	juancarlos@marqueziplaw.com	Add Email	Remove Email

PTO/AIA/14 (11-15)
Approved for use through 04/30/2017. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	LEEL-0091
	Application Number	
Title of Invention	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE	

Application Information:

Title of the Invention	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE		
Attorney Docket Number	LEEL-0091	**Small Entity Status Claimed**	☐
Application Type	Nonprovisional		
Subject Matter	Utility		
Total Number of Drawing Sheets (if any)	3	**Suggested Figure for Publication (if any)**	

Filing By Reference:

Only complete this section when filing an application by reference under 35 U.S.C. 111(c) and 37 CFR 1.57(a). Do not complete this section if application papers including a specification and any drawings are being filed. Any domestic benefit or foreign priority information must be provided in the appropriate section(s) below (i.e., "Domestic Benefit/National Stage Information" and "Foreign Priority Information").

For the purposes of a filing date under 37 CFR 1.53(b), the description and any drawings of the present application are replaced by this reference to the previously filed application, subject to conditions and requirements of 37 CFR 1.57(a).

Application number of the previously filed application	Filing date (YYYY-MM-DD)	Intellectual Property Authority or Country

Publication Information:

☐ Request Early Publication (Fee required at time of Request 37 CFR 1.219)

☐ **Request Not to Publish.** I hereby request that the attached application not be published under 35 U.S.C. 122(b) and certify that the invention disclosed in the attached application **has not and will not** be the subject of an application filed in another country, or under a multilateral international agreement, that requires publication at eighteen months after filing.

Representative Information:

Representative information should be provided for all practitioners having a power of attorney in the application. Providing this information in the Application Data Sheet does not constitute a power of attorney in the application (see 37 CFR 1.32).
Either enter Customer Number or complete the Representative Name section below. If both sections are completed the customer Number will be used for the Representative Information during processing.

Please Select One:	● Customer Number	US Patent Practitioner	○ Limited Recognition (37 CFR 11.9)
Customer Number	38327		

PTO/AIA/14 (11-15)
Approved for use through 04/30/2017. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	LEEL-0091
	Application Number	
Title of Invention	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE	

Domestic Benefit/National Stage Information:

This section allows for the applicant to either claim benefit under 35 U.S.C. 119(e), 120, 121, 365(c), or 386(c) or indicate National Stage entry from a PCT application. Providing benefit claim information in the Application Data Sheet constitutes the specific reference required by 35 U.S.C. 119(e) or 120, and 37 CFR 1.78.
When referring to the current application, please leave the "Application Number" field blank.

Prior Application Status			Remove
Application Number	Continuity Type	Prior Application Number	Filing or 371(c) Date (YYYY-MM-DD)

Additional Domestic Benefit/National Stage Data may be generated within this form by selecting the **Add** button. Add

Foreign Priority Information:

This section allows for the applicant to claim priority to a foreign application. Providing this information in the application data sheet constitutes the claim for priority as required by 35 U.S.C. 119(b) and 37 CFR 1.55. When priority is claimed to a foreign application that is eligible for retrieval under the priority document exchange program (PDX)[i] the information will be used by the Office to automatically attempt retrieval pursuant to 37 CFR 1.55(i)(1) and (2). Under the PDX program, applicant bears the ultimate responsibility for ensuring that a copy of the foreign application is received by the Office from the participating foreign intellectual property office, or a certified copy of the foreign priority application is filed, within the time period specified in 37 CFR 1.55(g)(1).

Remove

Application Number	Country[i]	Filing Date (YYYY-MM-DD)	Access Code[i] (if applicable)
201811108529.X	CN	2018-09-21	9ED1

Additional Foreign Priority Data may be generated within this form by selecting the **Add** button. Add

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications

☐ This application (1) claims priority to or the benefit of an application filed before March 16, 2013 and (2) also contains, or contained at any time, a claim to a claimed invention that has an effective filing date on or after March 16, 2013.
NOTE: By providing this statement under 37 CFR 1.55 or 1.78, this application, with a filing date on or after March 16, 2013, will be examined under the first inventor to file provisions of the AIA.

PTO/AIA/14 (11-15)
Approved for use through 04/30/2017. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	LEEL-0091
	Application Number	
Title of Invention	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE	

Authorization or Opt-Out of Authorization to Permit Access:

When this Application Data Sheet is properly signed and filed with the application, applicant has provided written authority to permit a participating foreign intellectual property (IP) office access to the instant application-as-filed (see paragraph A in subsection 1 below) and the European Patent Office (EPO) access to any search results from the instant application (see paragraph B in subsection 1 below).

Should applicant choose not to provide an authorization identified in subsection 1 below, applicant **must opt-out** of the authorization by checking the corresponding box A or B or both in subsection 2 below.

NOTE: This section of the Application Data Sheet is **ONLY** reviewed and processed with the **INITIAL** filing of an application. After the initial filing of an application, an Application Data Sheet cannot be used to provide or rescind authorization for access by a foreign IP office(s). Instead, Form PTO/SB/39 or PTO/SB/69 must be used as appropriate.

1. Authorization to Permit Access by a Foreign Intellectual Property Office(s)

A. Priority Document Exchange (PDX) - Unless box A in subsection 2 (opt-out of authorization) is checked, the undersigned hereby **grants the USPTO authority** to provide the European Patent Office (EPO), the Japan Patent Office (JPO), the Korean Intellectual Property Office (KIPO), the State Intellectual Property Office of the People's Republic of China (SIPO), the World Intellectual Property Organization (WIPO), and any other foreign intellectual property office participating with the USPTO in a bilateral or multilateral priority document exchange agreement in which a foreign application claiming priority to the instant patent application is filed, access to: (1) the instant patent application-as-filed and its related bibliographic data, (2) any foreign or domestic application to which priority or benefit is claimed by the instant application and its related bibliographic data, and (3) the date of filing of this Authorization. See 37 CFR 1.14(h)(1).

B. Search Results from U.S. Application to EPO - Unless box B in subsection 2 (opt-out of authorization) is checked, the undersigned hereby **grants the USPTO authority** to provide the EPO access to the bibliographic data and search results from the instant patent application when a European patent application claiming priority to the instant patent application is filed. See 37 CFR 1.14(h)(2).

The applicant is reminded that the EPO's Rule 141(1) EPC (European Patent Convention) requires applicants to submit a copy of search results from the instant application without delay in a European patent application that claims priority to the instant application.

2. Opt-Out of Authorizations to Permit Access by a Foreign Intellectual Property Office(s)

☐ A. Applicant **DOES NOT** authorize the USPTO to permit a participating foreign IP office access to the instant application-as-filed. If this box is checked, the USPTO will not be providing a participating foreign IP office with any documents and information identified in subsection 1A above.

☐ B. Applicant **DOES NOT** authorize the USPTO to transmit to the EPO any search results from the instant patent application. If this box is checked, the USPTO will not be providing the EPO with search results from the instant application.

NOTE: Once the application has published or is otherwise publicly available, the USPTO may provide access to the application in accordance with 37 CFR 1.14.

PTO/AIA/14 (11-15)
Approved for use through 04/30/2017. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	LEEL-0091
	Application Number	
Title of Invention	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE	

Applicant Information:

Providing assignment information in this section does not substitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of CFR to have an assignment recorded by the Office.

Applicant 1 — Remove

If the applicant is the inventor (or the remaining joint inventor or inventors under 37 CFR 1.45), this section should not be completed. The information to be provided in this section is the name and address of the legal representative who is the applicant under 37 CFR 1.43; or the name and address of the assignee, person to whom the inventor is under an obligation to assign the invention, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest in the matter who is the applicant under 37 CFR 1.46. If the applicant is an applicant under 37 CFR 1.46 (assignee, person to whom the inventor is obligated to assign, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest) together with one or more joint inventors, then the joint inventor or inventors who are also the applicant should be identified in this section.

Clear

● Assignee	Legal Representative under 35 U.S.C. 117	Joint Inventor
Person to whom the inventor is obligated to assign.	Person who shows sufficient proprietary interest	

If applicant is the legal representative, indicate the authority to file the patent application, the inventor is:

Name of the Deceased or Legally Incapacitated Inventor:

If the Applicant is an Organization check here. ☒

Organization Name	NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED		
Mailing Address Information For Applicant:			
Address 1	No. 1, Xingang Road, Zhangwan Town		
Address 2	Jiaocheng District		
City	Ningde City, Fujian Province	**State/Province**	
Country	CN	Postal Code	352100
Phone Number		Fax Number	
Email Address			

Additional Applicant Data may be generated within this form by selecting the Add button. Add

Assignee Information including Non-Applicant Assignee Information:

Providing assignment information in this section does not substitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of CFR to have an assignment recorded by the Office.

PTO/AIA/14 (11-15)
Approved for use through 04/30/2017. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	LEEL-0091
	Application Number	
Title of Invention	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE	

Assignee 1

Complete this section if assignee information, including non-applicant assignee information, is desired to be included on the patent application publication. An assignee-applicant identified in the "Applicant Information" section will appear on the patent application publication as an applicant. For an assignee-applicant, complete this section only if identification as an assignee is also desired on the patent application publication.

Remove

If the Assignee or Non-Applicant Assignee is an Organization check here. ☐

Prefix	**Given Name**	Middle Name	**Family Name**	Suffix

Mailing Address Information For Assignee including Non-Applicant Assignee:

Address 1			
Address 2			
City		**State/Province**	
Country i		Postal Code	
Phone Number		Fax Number	
Email Address			

Additional Assignee or Non-Applicant Assignee Data may be generated within this form by selecting the Add button. Add

Signature:

Remove

NOTE: This Application Data Sheet must be signed in accordance with 37 CFR 1.33(b). **However, if this Application Data Sheet is submitted with the INITIAL filing of the application and either box A or B is not checked in subsection 2 of the "Authorization or Opt-Out of Authorization to Permit Access" section, then this form must also be signed in accordance with 37 CFR 1.14(c).**

This Application Data Sheet **must** be signed by a patent practitioner if one or more of the applicants is a **juristic entity** (e.g., corporation or association). If the applicant is two or more joint inventors, this form must be signed by a patent practitioner, **all** joint inventors who are the applicant, or one or more joint inventor-applicants who have been given power of attorney (e.g., see USPTO Form PTO/AIA/81) on behalf of **all** joint inventor-applicants.

See 37 CFR 1.4(d) for the manner of making signatures and certifications.

Signature	/juan.carlos.a.marquez/			Date (YYYY-MM-DD)	2018-12-06
First Name	Juan Carlos	Last Name	Marquez	Registration Number	34072

Additional Signature may be generated within this form by selecting the Add button. Add

PTO/AIA/14 (11-15)
Approved for use through 04/30/2017. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76		Attorney Docket Number	LEEL-0091
		Application Number	
Title of Invention	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE		

This collection of information is required by 37 CFR 1.76. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 23 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application data sheet form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1 The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these records.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3 A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent CooperationTreaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present application claims the benefit of priority from China Patent Application No. 201811108529.X, filed on 21 September 2018, the disclosure of which is hereby incorporated by reference in its entirety.

1. Field of the Invention

The present disclosure relates to the technical field of energy storage technologies, in particular to an electrolyte and an electrochemical device containing the electrolyte.

2. Description of the Related Art

With the rapid development of electronic devices and electric vehicles, the requirement for high capacity electrochemical devices has grown. In order to increase capacity density of electrochemical devices, there is a need for effective methods to develop high-voltage electrochemical devices.

At present, electrochemical devices with a working voltage above 4.4V have become a hot research area in many research institutes and enterprises. However, at high voltages, the oxidation activity of the positive electrode material increases, and the stability decreases, which makes the electrolyte decompose on the surface of the positive electrode easily or cause deterioration of the battery material, resulting in a decrease in battery capacity. In order to solve the above problems, it is definitely necessary to provide an improved electrochemical device.

SUMMARY OF THE INVENTION

An embodiment of the present application provides an electrolyte and an electrochemical device containing the electrolyte, wherein the electrolyte comprises a compound comprising two cyano groups (herein also referred

CosMX Exhibit 1002, Page 12 of 888

to as "a dinitrile compound"), a compound comprising three cyano groups (herein also referred to as "a trinitrile compound"), and propyl propionate. The dinitrile compound can form a protective film on the cathode of the electrochemical device, so as to inhibit the decomposition of the solvent in the electrochemical device. However, since the protective film itself is decomposed on the surface of the cathode at a high potential, the effect of inhibiting decomposition of the solvent cannot be sustained for a long time. The present inventors unexpectedly found that by using a mixture of a dinitrile compound, a trinitrile compound and propyl propionate, a firm protective film which is not easily decomposed on the surface of the cathode at a high potential can be formed. The electrolyte according to the embodiment of the present application can effectively inhibit the increase in DC internal resistance of the electrochemical device.

In an embodiment, the present application provides an electrolyte. The electrolyte comprises a dinitrile compound, a trinitrile compound, and propyl propionate, wherein, based on the total weight of the electrolyte, the weight percentage (X) of the dinitrile compound and the weight percentage (Y) of the trinitrile compound based on the total weight of the electrolyte solution meet the conditions represented by Formula (1) and Formula (2):

$$\text{about } 2 \text{ wt\%} \leq (X+Y) \leq \text{about } 11 \text{ wt\%} \quad \ldots \quad (1); \text{ and}$$

$$\text{about } 0.1 \leq (X/Y) \leq \text{about } 8 \quad (2).$$

According to an embodiment of the present application, the weight percentage (Y) of the trinitrile compound and the weight percentage (Z) of the propyl propionate based on the total weight of the electrolyte meet the condition represented by Formula (3):

$$\text{about } 0.01 \leq (Y/Z) \leq \text{about } 0.3 \quad (3).$$

According to an embodiment of the present application, the weight percentage of the dinitrile compound is X, and X is about 0.01-10 wt%; the weight percentage of the trinitrile compound is Y, and Y is about 0.01-10 wt%; and the weight percentage of the propyl propionate is Z, and Z is about

CosMX Exhibit 1002, Page 13 of 888

5-50 wt%. The electrolyte according to the embodiments of the present application can effectively inhibit the increase in DC internal resistance of the electrochemical device, thereby achieving a better effect.

According to an embodiment of the present application, the electrolyte further comprises a fluoroether, wherein based on the total weight of the electrolyte, the content of fluoroether is about 0.01-10 wt%. The fluoroether can form a better protective film with the trinitrile compound, thereby improving the DC internal resistance and the storage performance of the electrochemical device.

According to an embodiment of the present application, the electrolyte further comprises a cyclic phosphonic anhydride, wherein, based on the total weight of the electrolyte, the content of the cyclic phosphonic anhydride is about 0.01-10 wt%. The addition of the cyclic phosphonic anhydride can further inhibit the increase in DC internal resistance during the cycle.

According to an embodiment of the present application, the electrolyte further comprises one selected from the group consisting of: a cyclic carbonate ester having a carbon-carbon double bond, a fluorinated chain carbonate ester, a fluorinated cyclic carbonate ester, a compound having a sulfur-oxygen double bond, and any combination thereof. These compounds can form a firm protective film which is not easily to be decomposed at the electrode interface with the dinitrile compound, the trinitrile compound and propyl propionate, thereby further inhibiting the side reactions in the electrochemical device and reducing the voltage drop during storage of the electrochemical device, so as to improve the long-term storage performance and reliability of the electrochemical device.

In another embodiment, the present application provides an electrochemical device and an electronic device using the electrochemical device. The electrochemical device comprises electrodes and an electrolyte which is any of the electrolyte described above.

According to an embodiment of the present application, the electrode

CosMX Exhibit 1002, Page 14 of 888

includes a current collector and a coating on the current collector. The coating includes a single-sided coating, a double-sided coating, or a combination thereof. The single-sided coating is a coating formed by applying a slurry on one surface of the current collector. The double-sided coating is a coating formed by applying a slurry on two surfaces of the current collector. The electrode with the single-sided coating has an electrode compaction density D1, and the electrode with the double-sided coating has an electrode compaction density D2, wherein D1 and D2 meet the following relationship: about $0.8 \leq D1/D2 \leq$ about 1.2.

According to an embodiment of the present application, the electrode s include a cathode and an anode In some embodiments, when the electrode is an cathode, about 3.5 $g/cm^3 \leq D2 \leq$ about 4.3 g/cm^3. In some other embodiments, when the electrode is an anode , about 1.2 $g/cm^3 \leq D2 \leq 1.8$ g/cm^3.

In the electrochemical device according to the embodiments of the present application, when the electrolyte of the electrochemical device comprises a compound comprising two cyano groups, a compound comprising three cyano groups, and propyl propionate, and the electrode compaction densities meet the above relationships, the electrode can have good electrical conductivity, the effects of the cathode and anode active materials are well exerted, which is important to controlling the expansion of electrochemical devices. Therefore, the electrochemical device according to the embodiments of the present application achieves high capacity density and has excellent cycle and storage performances.

In another embodiment, the present application provides an electronic device including the electrochemical device.

Additional aspects and advantages of the embodiments of the present application will be partially described, illustrated or explained by way of examples in the description as follows.

CosMX Exhibit 1002, Page 15 of 888

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The invention will be described according to the appended drawings in which:

The drawings needed for describing the embodiments of the present application or the prior art will be briefly described below to facilitate the description of the embodiments of the present application. Obviously, the drawings in the following description are only a portion of the embodiments of the present application. For those skilled in the art, the drawings of other embodiments can be obtained according to the structures illustrated in the drawings without creative efforts.

Fig. 1a shows the DC internal resistances of fresh batteries of Examples S1-1 and S1-2 of the present application and Comparative Example D1-1 at different charge states (10% SOC, 20% SOC, and 70% SOC).

Fig. 1b shows the DC internal resistances of batteries of Examples S1-1 and S1-2 of the present application and Comparative Example D1-1 at different charge states (10% SOC, 20% SOC, and 70% SOC) after 200 cycles of charge and discharge.

Fig. 1c shows the DC internal resistances of batteries of Examples S1-1 and S1-2 of the present application and Comparative Example D1-1 at different charge states (10% SOC, 20% SOC, and 70% SOC) after 400 cycles of charge and discharge.

Fig. 2 is a view schematically showing the structure of an electrode A with a single-sided coating of the present application.

Fig. 3 is a view schematically showing the structure of an electrode B with a double-sided coating of the present application.

Fig. 4 is a view schematically showing the structure of an electrode C with a single-sided coating and a double-sided coating of the present application.

CosMX Exhibit 1002, Page 16 of 888

PREFERRED EMBODIMENT OF THE PRESENT APPLICATION

Embodiments of the present application will be described in detail below. Throughout the specification of the present application, the same or similar components and components having the same or similar functions are denoted by similar reference numerals. The embodiments described herein with respect to the figures are explanatory, and illustrative, and are provided to facilitate the basic understanding of the application. The embodiments of the present application should not be interpreted as limitations to the present application. Unless otherwise expressly indicated, the following terms used herein have the meanings indicated below.

As used herein, the term "about" is used to describe and depict minor variations. When used in connection with an event or circumstance, the term may refer to an example in which the event or circumstance occurs precisely, and an example in which the event or circumstance occurs approximately. For example, when used in connection with a value, the term may refer to a range of variation less than or equal to ±10% of the stated value, such as less than or equal to ±5%, less than or equal to ±4%, less than or equal to ±3%, less than or equal to ±2%, less than or equal to ±1%, less than or equal to ±0.5%, less than or equal to ±0.1%, or less than or equal to ±0.05%. In addition, amounts, ratios, and other values are sometimes presented in a range format in this application. It is to be understood that such a range format is provided for convenience and simplicity, and should be understood flexibly to include not only the numerical values that are explicitly defined in the range, but also all the individual values or sub-ranges that are included in the range, as if each value and sub-range are explicitly specified.

As used herein, "hydrocarbyl" covers alkyl, alkenyl, and alkynyl groups. For example, the hydrocarbyl may be a straight-chain hydrocarbon structure having 1 to 20 carbon atoms. The hydrocarbon group also may be a branched or cyclic hydrocarbon structure having 3 to 20 carbon atoms.

CosMX Exhibit 1002, Page 17 of 888

When a hydrocarbon group having a specific number of carbon atoms is defined, it may cover all geometric isomers having the carbon number. The hydrocarbon group herein may also be a hydrocarbon group having 1 to 15 carbon atoms, a hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms, a hydrocarbon group having 1 to 5 carbon atoms, a hydrocarbon group having 5 to 20 carbon atoms, a hydrocarbon group having 5 to 15 carbon atoms or a hydrocarbon group having 5 to 10 carbon atoms. Additionally, the hydrocarbon group may be optionally substituted. For example, the hydrocarbon group may be substituted by halo including fluorine, chlorine, bromine, and iodine, an alkyl group, an aryl group or a heteroaryl group.

As used herein, the "alkyl group" may be a linear saturated hydrocarbon structure having 1 to 20 carbon atoms. The alkyl group also may be a branched or cyclic hydrocarbon structure having 3 to 20 carbon atoms. For example, the alkyl group may be an alkyl group having 1-20 carbon atoms, an alkyl group having 1-10 carbon atoms, an alkyl group having 1-5 carbon atoms, an alkyl group having 5-20 carbon atoms, an alkyl group having 5-15 carbon atoms, or alkyl group having 5-10 carbon atoms. When an alkyl group having a specific number of carbon atoms is defined, it may cover all geometric isomers having the carbon number. Therefore, for example, "butyl" means n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl and cyclobutyl; and "propyl" includes n-propyl, isopropyl and cyclopropyl. Examples of the alkyl group include, but are not limited to, methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, cyclopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, cyclobutyl, n-pentyl, isoamyl, neopentyl, cyclopentyl, methylcyclopentyl, ethylcyclopentyl, n-hexyl, isohexyl, cyclohexyl, n-heptyl, octyl, cyclopropyl, cyclobutyl, norbornanyl and so on. Additionally, the alkyl group may be optionally substituted.

As used herein, the term "alkylene group" means a linear or branched divalent saturated hydrocarbon group. For example, the alkylene group may be an alkylene group having 1-20 carbon atoms, an alkylene group having 1-15 carbon atoms, an alkylene group having 1-10 carbon atoms, an alkylene group having 1-5 carbon atoms, an alkylene group having 5-20

CosMX Exhibit 1002, Page 18 of 888

carbon atoms, an alkylene group having 5-15 carbon atoms, or alkylene group having 5-10 carbon atoms. Representative alkylene group includes (for example) methylene, ethane-1,2-diyl ("ethylene"), propane-1,2-diyl, propane-1,3-diyl, butane-1,4-diyl, pentane-1,5-diyl and the like. Additionally, the alkylene group may be optionally substituted.

As used herein, the term “alkenylene group” covers both linear and branched alkenylene groups. When an alkenylene group having a specific number of carbon atoms is defined, it may cover all geometric isomers having the carbon number. For example, the alkenylene group may be an alkenylene group having 2-20 carbon atoms, an alkenylene group having 2-15 carbon atoms, an alkenylene group having 2-10 carbon atoms, an alkenylene group having 2-5 carbon atoms, an alkenylene group having 5-20 carbon atoms, an alkenylene group having 5-15 carbon atoms, or alkenylene group having 5-10 carbon atoms. Representative alkenylene group includes (for example) ethenylene, propenylene, butenylene and the like. Additionally, the alkenylene group may be optionally substituted.

As used herein, the term "aryl" encompasses both monocyclic and polycyclic systems. A polycyclic ring may have two or more rings in which two carbons are shared by two adjacent rings (where the rings are "fused"), in which at least one of the rings is aromatic and other rings may be for example, a cycloalkyl group, a cycloalkenyl group, an aryl group, a heterocyclyl group and/or a heteroaryl group. For example, the aryl group may be a C_6-C_{50} aryl group, a C_6-C_{40} aryl group, a C_6-C_{30} aryl group, a C_6-C_{20} aryl group, or a C_6-C_{10} aryl group. Representative aryl group includes (for example) phenyl, methylphenyl, propylphenyl, isopropylphenyl, benzyl and naphthalen-1-yl, naphthalen-2-yl and the like. Additionally, the aryl group may be optionally substituted.

As used herein, the term "heteroaryl group" covers a monocyclic heteroaromatic group which may include one to three heteroatoms, for example, pyrrole, furan, thiophene, imidazole, oxazole, thiazole, triazole, pyrazole, pyridine, pyrazine, pyrimidine, and the like. The term heteroaryl

group also includes a polycyclic heteroaromatic system having two or more rings in which two atoms are shared by two adjacent rings (where the ring is "fused"), in which at least one of the rings is a heteroaryl group, and other rings may be a cycloalkyl group, a cycloalkenyl group, an aryl group, a heterocyclyl group and/or a heteroaryl group. The heteroatom in the heteroaryl group may be for example O, S, N, Se, and so on. For example, the heteroaryl group may be a C_2-C_{50} heteroaryl group, a C_2-C_{40} heteroaryl group, a C_2-C_{30} heteroaryl group, a C_2-C_{20} heteroaryl group, or a C_2-C_{10} heteroaryl group. Additionally, the aryl group may be optionally substituted.

When the above substituents are substituted, the substituent is selected from the group consisting of halogen, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, an aryl group, and a heteroaryl group.

As used herein, the content of each component is obtained based on the total weight of the electrolyte.

I. Electrolyte

An embodiment of the present application provides an electrolyte, which comprises an electrolyte and a solvent in which the electrolyte is dissolved. It is one of the main characteristics of the electrolyte of the present application that the electrolyte comprises a dinitrile compound, a trinitrile compound, and propyl propionate, wherein, based on the total weight of the electrolyte, the weight percentage of the is X and the weight percentage of the trinitrile compound is Y, and X and Y meet the conditions represented by Formula (1) and Formula (2):

about 2 wt% $\leq (X+Y) \leq$ about 11wt% …(1); and

about $0.1 \leq (X/Y) \leq$ about 8 …(2).

In some embodiments, X and Y meet about 2 wt% $\leq (X+Y) \leq$ about 8 wt% and about $0.1 \leq (X/Y) \leq$ about 6 simultaneously. In some embodiments, X and Y meet about 3 wt% $\leq (X+Y) \leq$ 6 wt% and about 0.2

CosMX Exhibit 1002, Page 20 of 888

≤ (X/Y) ≤ about 5 simultaneously. In some embodiments, X and Y meet about 4 wt% ≤ (X+Y) ≤ about 5 wt% and about 0.3 ≤ (X/Y) ≤ about 4 simultaneously. In some embodiments, X and Y meet about 2 wt% ≤ (X+Y) ≤ about 5 wt% and about 0.1 ≤ (X/Y) ≤ about 1 simultaneously.

In some embodiments, based on the total weight of the electrolyte, the weight percentage of the trinitrile compound is Y and the weight percentage of the propyl propionate is Z, and Y and Z meet the condition represented by Formula (3):

about 0.01 ≤ (Y/Z) ≤ about 0.3 …(3).

In some embodiments, Y and Z meet about 0.01 ≤ (Y/Z) ≤ about 0.2. In some embodiments, Y and Z meet about 0.02 ≤ (Y/Z) ≤ about 0.1.

In some embodiments, the weight percentage of the dinitrile compound is about 0.01-10 wt%. In some embodiments, the weight percentage of the dinitrile compound is not less than about 0.01 wt%, not less than about 0.1 wt%, not less than about 0.3 wt%, or not less than about 0.5 wt%. In some embodiments, the weight percentage of the dinitrile compound is not greater than about 10 wt%, not greater than about 8 wt%, or not greater than about 6 wt%.

In some embodiments, the weight percentage of the trinitrile compound is about 0.01-10 wt%. In some embodiments, the weight percentage of the trinitrile compound is not less than about 0.01 wt%, not less than about 0.1 wt%, not less than about 0.3 wt%, or not less than about 0.5 wt%. In some embodiments, the weight percentage of the trinitrile compound is not greater than about 10 wt%, not greater than about 8 wt%, not greater than about 5 wt%, not greater than about 4 wt%, or not greater than about 3 wt%.

In some embodiments, the weight percentage of the propyl propionate is about 5-50wt%. In some embodiments, the weight percentage (Z) of the propyl propionate is about 5-40 wt%, about 10-40 wt%, about 10-30 wt%, about 20-50 wt%, about 20-40 wt%, about 20-30 wt%, or about 25-30 wt%.

CosMX Exhibit 1002, Page 21 of 888

Compound comprising two cyano groups (Dinitrile compound)

In some embodiments, the dinitrile compound according to the present application includes a compound of Formula [4] or [5]:

$CN\text{-}R_1\text{-}CN$ [4],

$CN\text{-}R_2\text{-}(O\text{-}R_3)_n\text{-}O\text{-}R_4\text{-}CN$ [5],

or a combination thereof,

wherein in Formula [4] or [5], R_1, R_2, R_3 and R_4 are each independently an alkylene having 1-20 carbon atoms, for example, an alkylene group having 1-15 carbon atoms, an alkylene group having 1-10 carbon atoms, an alkylene group having 1-5 carbon atoms, an alkylene group having 5-10 carbon atoms, an alkylene group having 5-20 carbon atoms, an alkylene group having 5-15 carbon atoms, an alkenylene group having 2-20 carbon atoms, an alkenylene group having 2-15 carbon atoms, an alkenylene group having 2-10 carbon atoms, an alkenylene group having 2-5 carbon atoms, an alkenylene group having 5-20 carbon atoms, an alkenylene group having 5-15 carbon atoms, or an alkenylene group having 5-10 carbon atoms, and n is an integer from 0 to 5.

In some embodiments, the dinitrile compound according to the present application is a compound of Formula [4] or [5].

In some embodiments, the dinitrile compound of the present application includes, but is not limited to, butanedinitrile, glutaronitrile, adiponitrile, 1,5-dicyanopentane, 1,6-dicyanohexane, 1,7-dicyanoheptane, 1,8-dicyanooctane, 1,9-dicyanononane, 1,10-dicyanodecane, 1,12-dicyanododecane, tetramethylbutanedinitrile, 2-methylglutaronitrile, 2,4-dimethylglutaronitrile, 2,2,4,4-tetramethylglutaronitrile, 1,4-dicyanopentane, 2,6-dicyanoheptane, 2,7-dicyanooctane, 2,8-dicyanononane, 1,6-dicyanodecane, 1,2-dicyanobenzene, 1,3-dicyanobenzene, 1,4-dicyanobenzene, 3,5-dioxa-pimelonitrile, 1,4-bis(cyanoethoxy)butane, ethylene glycol bis(2-cyanoethyl)ether, diethylene

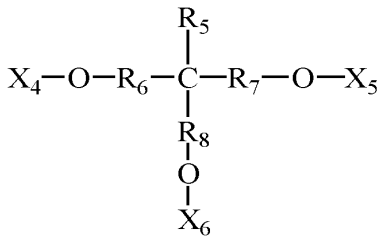
CosMX Exhibit 1002, Page 22 of 888

glycol bis(2-cyanoethyl)ether, triethylene glycol bis(2-cyanoethyl)ether, tetraethylene glycol bis(2-cyanoethyl)ether, 3,6,9,12,15,18-hexaoxaeicosanoic dinitrile, 1,3-bis(2-cyanoethoxy)propane, 1,4-bis(2-cyanoethoxy)butane, 1,5-bis(2-cyanoethoxy)pentane, ethylene glycol bis(4-cyanobutyl)ether, 1,4-dicyano-2-butene, 1,4-dicyano-2-methyl-2-butene, 1,4-dicyano-2-ethyl-2-butene, 1,4-dicyano-2,3-dimethyl-2-butene, 1,4-dicyano-2,3-diethyl-2-butene, 1,6-dicyano-3-hexene, 1,6-dicyano-2-methyl-3-hexene, or 1,6-dicyano-2-methyl-5-methyl-3-hexene. The dinitrile compounds may be used alone or in combination of two or more thereof.

Compound comprising three cyano groups (Trinitrile compound)

In some embodiments, the trinitrile compound according to the present application includes a compound of Formula [6] or [7]:

$$CN\text{-}(CH_2)_x\text{-}CH\{(CH_2)_y\text{-}CN\}\text{-}(CH_2)_z\text{-}CN \quad [6],$$



[7],

or a combination thereof,

wherein in Formula [6], x, y, and z represents an integer from 0 to 5 and x, y, and z are not 0 at the same time; and

in Formula [7], R_5 may be hydrogen or an alkyl group having 1-20 carbon atoms, for example, an alkyl group having 1-10 carbon atoms, an alkyl group having 1-5 carbon atoms, an alkyl group having 5-20 carbon atoms, an alkyl group having 5-15 carbon atoms, or an alkyl group having 5-10 carbon atoms; R_6, R_7, and R_8 each independently may be an alkylene group having 1-20 carbon atoms, for example, an alkylene group having 1-15 carbon atoms, an alkylene group having 1-10 carbon atoms, an alkylene

CosMX Exhibit 1002, Page 23 of 888

group having 1-5 carbon atoms, an alkylene group having 5-20 carbon atoms, an alkylene group having 5-15 carbon atoms, or an alkylene group having 5-10 carbon atoms; and X_4, X_5 and X_6 each independently may be -R_9-CN, wherein R_9 may be an alkylene group having 1-20 carbon atoms, for example, an alkylene group having 1-15 carbon atoms, an alkylene group having 1-10 carbon atoms, an alkylene group having 1-5 carbon atoms, an alkylene group having 5-20 carbon atoms, an alkylene group having 5-15 carbon atoms, or an alkylene group having 5-10 carbon atoms.

In some embodiments, the trinitrile compound according to the present application is a compound of Formula [6] or [7].

In some embodiments, the trinitrile compound of the present application includes, but is not limited to, 1,3,5-pentanetricarbonitrile , 1,2,3-propanetrinitrile, 1,3,6-hexanetricarbonitrile , 1,2,6-hexanetricarbonitrile , 1,2,3-tris(2-cyanoethoxy)propane, 1,2,4-tris(2-cyanoethoxy)butane, 1,1,1-tris(cyanoethoxymethylene)ethane , 1,1,1-tris(cyanoethoxymethylene)propane, 3-methyl-1,3,5-tris(cyanoethoxy)pentane, 1,2,7-tris(cyanoethoxy)heptane, 1,2,6-tris(cyanoethoxy)hexane, or 1,2,5-tris(cyanoethoxy)pentane. The trinitrile compounds may be used alone or in combination of two or more thereof.

Fluoroether compound

In some embodiments, the fluoroether compound of the present application includes at least one of the compounds of Formula [8], Formula [9], Formula [10], or Formula [11]:

Rf1–O – Rf2 [8];

Rf1–O – R [9];

Rf1–O –(R' –O)$_n$– Rf2 [10]; and

Rf1–O –(R' –O)$_n$– R [11],

where in Formulae [8], [9], [10], and [11], Rf1 and Rf2 are each

CosMX Exhibit 1002, Page 24 of 888

independently a linear or branched C_1 to C_{12} fluoroalkyl group at least one hydrogen atom of which is replaced with fluorine, R is a linear or branched C_1 to C_{12} alkyl group, and R' is a linear or branched C_1 to C_5 alkylene group, and n is an integer from 1 to 5.

In some embodiments, the fluoroether compound of the present application is a compound of Formula [8], Formula [9], Formula [10], or Formula [11].

In some embodiments, Rf1 or Rf2 is each independently a fluoroalkyl group selected from the group consisting of HCF_2-, CF_3-, HCF_2CF_2-, CH_3CF_2-, CF_3CH_2-, CF_3CF_2-, $(CF_3)_2CH$-, $HCF_2CF_2CH_2$-, $CF_3CH_2CH_2$-, $HCF_2CF_2CF_2CH_2$-, $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2$-, $CF_3CF_2CH_2$-, $CF_3CFHCF_2CH_2$-, $HCF_2CF(CF_3)CH_2$-, and $CF_3CF_2CH_2CH_2$-.

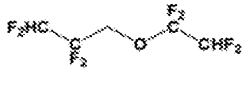
The fluoroether can form a better protective film with the trinitrile compound, thereby further improving the DC internal resistance and the storage performance of the battery.

In some embodiments, the fluoroether of the present application includes, but is not limited to:

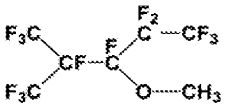
$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$(FEPE), $(CF_3)_2CFCF(CF_2CF_3)(OCH_3)$ (TMMP), $CF_3CHFCF_2CH(CH_3)OCF_2CHFCF_3$(TPTP), $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2CF_2CF_2H$, $HCF_2CF_2OCH_2CF_3$, $HCF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2H$, $HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2H$, $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$, $HCF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$, $HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$, $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2F$, $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CF_3$, $CH_3OCH_2CH(CH_3)OCH_2CH_2F$, $CH_3OCH_2CH(CH_3)OCH_2CF_3$, $FCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2F$, $FCH_2CH_2OCH_2CH(CH_3)OCH_2CH_2F$, $CF_3CH_2O(CH_2CH_2O)_2CH_2CF_3$ or $CF_3CH_2OCH_2CH(CH_3)OCH_2CF_3$. The fluoroether may be used alone or in combination of two or more thereof.

The structural formulas of FEPE, TMMP, and TPTP are shown below:

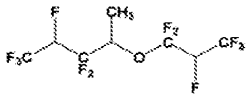
CosMX Exhibit 1002, Page 25 of 888



1,1-difluoro-2,2-difluoroethyl-2',2'-difluoro-3', 3'-difluoropropyl ether, (FEPE)



2-trifluoromethyl-3-methoxyperfluoropentane, (TMMP)

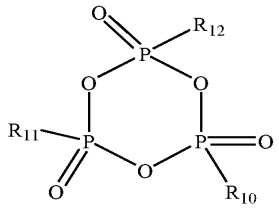


2-(trifluoro-2-fluoro-3-difluoropropoxy)-3-difluoro-4-fluoro-5-trifluoropentane. (TPTP)

In some embodiments, based on the total weight of the electrolyte, the content of the fluoroether is not less than about 0.01 wt%, not less than about 0.1 wt%, or not less than about 0.5 wt%. In some embodiments, the content of the fluoroether is not greater than about 5wt%, not greater than about 4 wt%, not greater than about 3wt%, or not greater than about 2 wt%.

Cyclic phosphonic anhydride compound

In some embodiments, the cyclic phosphonic anhydride according to the present application includes one or more of the compounds of Formula [12]:



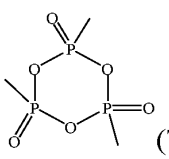
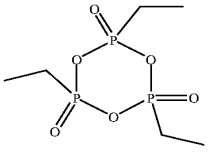
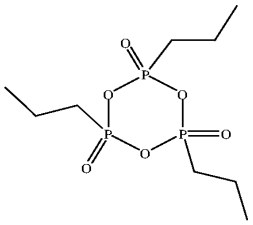
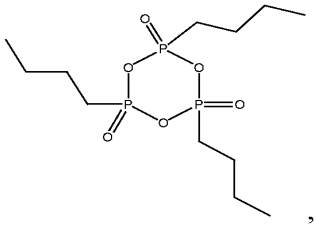
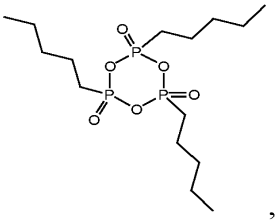
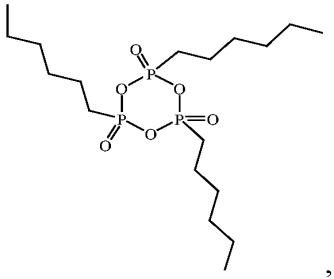
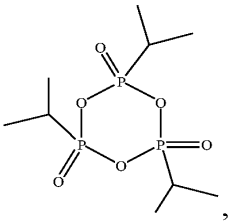
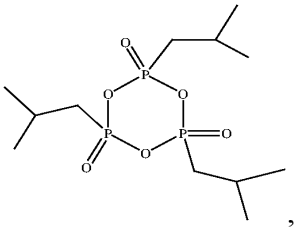
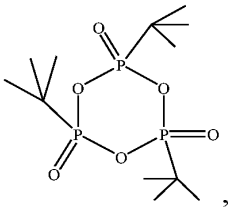
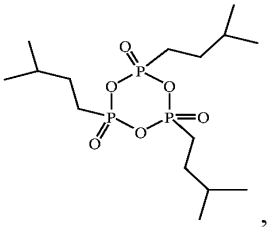
[12],

wherein in Formula [12], R_{10}, R_{11}, and R_{12} each independently may be hydrogen; each independently may be an alkyl group having 1-20 carbon atoms, for example, an alkyl group having 1-15 carbon atoms, an alkyl group having 1-10 carbon atoms, an alkyl group having 1-5 carbon atoms, an alkyl group having 5-20 carbon atoms, an alkyl group having 5-15 carbon atoms, and an alkyl group having 5-10 carbon atoms; and each independently may be an aryl group having 6-50 carbon atoms, for example, an aryl group having 6-30 carbon atoms, an aryl group having 6-26 carbon atoms, an aryl group having 6-20 carbon atoms, an aryl group having 10-50 carbon atoms,

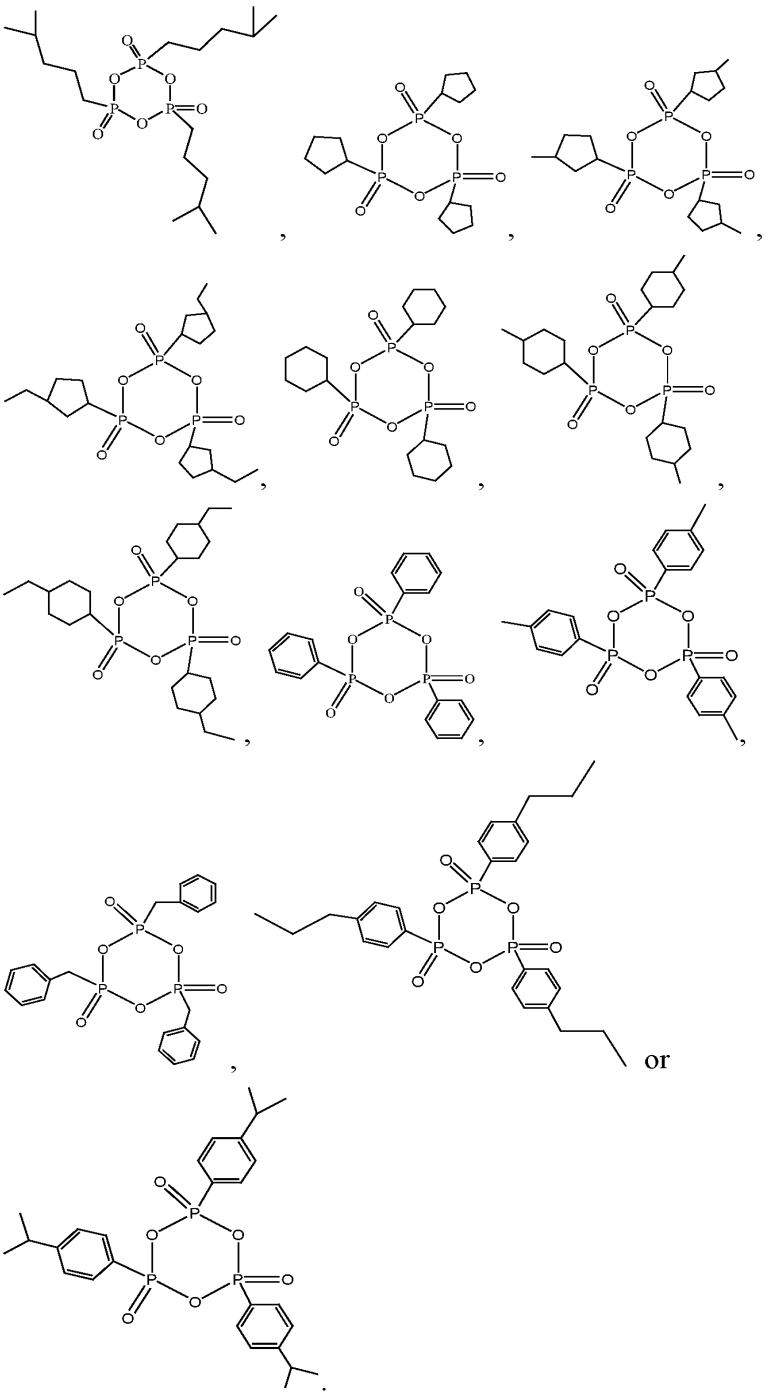
CosMX Exhibit 1002, Page 26 of 888

an aryl group having 10-30 carbon atoms, an aryl group having 10-26 carbon atoms, or an aryl group having 10-20 carbon atoms, wherein R_{10}, R_{11}, and R_{12} may be different from or the same as each other, or any two of them are the same.

In some embodiments, the cyclic phosphonic anhydride compound of the present application includes, but is not limited to, compounds of following formulae, which may be used alone, or in combination of two or more thereof:


(TM3P),

(TE3P),

(T3P),

,

,

,

,

,

,

,

CosMX Exhibit 1002, Page 27 of 888



In some embodiments, based on the total weight of the electrolyte, the

CosMX Exhibit 1002, Page 28 of 888

content of the cyclic phosphonic anhydride is not less than about 0.01 wt % or not less than about 0.1 wt%. In some embodiments, the content of the cyclic phosphonic anhydride is not less than about 0.3 wt% or not less than about 0.5 wt%. In some embodiments, the content of the cyclic phosphonic anhydride is not greater than about 4 wt% or not greater than about 3wt%.

Other additives

The electrolyte of the present application may further comprises one or more selected from the group consisting of: a cyclic carbonate ester having a carbon-carbon double bond, a fluoro chain carbonate ester, a fluorinated cyclic carbonate ester, or a compound having a sulfur-oxygen double bond.

In some embodiments, the cyclic carbonate ester having a carbon-carbon double bond useful in the present application includes, but is not limited to: vinylene carbonate, methyl vinylene carbonate, ethyl vinylene carbonate, 1,2-dimethyl vinylene carbonate, 1,2-diethyl vinylene carbonate, fluorovinylene carbonate, and trifluoromethylvinylene carbonate; vinyl ethylene carbonate, 1-methyl-2-vinylethylene carbonate, 1-ethyl-2-vinylethylene carbonate, 1-n-propyl-2-vinylethylene carbonate, 1-methyl-2-vinylethylene carbonate, 1,1-divinylethylene carbonate, and 1,2-divinylethylene carbonate; and 1,1-dimethyl-2-methylene ethylene carbonate, and 1,1-diethyl-2-methylene ethylene carbonate. The cyclic carbonate ester having a carbon-carbon double bond may be used alone or in combination of two or more thereof.

In some embodiments, based on the total weight of the electrolyte, the content of the cyclic carbonate ester having a carbon-carbon double bond is not less than about 0.01 wt%, not less than about 0.1 wt%, or not less than about 0.3 wt%. In some embodiments, the content of the cyclic carbonate ester having a carbon-carbon double bond is not less than about 0.5 wt%. In some embodiments, the content of the cyclic carbonate ester having a carbon-carbon double bond is not greater than about 5 wt%, not greater than about 3 wt%, or not greater than about 1 wt%.

CosMX Exhibit 1002, Page 29 of 888

In some embodiments, the fluorinated chain carbonate ester according to the present application includes, but is not limited to: fluoromethmetyl carbonate, difluoromethmethyl carbonate, trifluoromethmethyl carbonate, trifluoroethmethyl carbonate, or bis(trifluoroethyl) carbonate. The fluorinated chain carbonate ester may be used alone or in combination of two or more thereof.

In some embodiments, based on the total weight of the electrolyte, the content of the fluorinated chain carbonate ester is not less than about 0.01wt% or not less than about 0.1wt%. In some embodiments, the content of the fluorinated chain carbonate ester is not less than about 0.3 wt%. In some embodiments, the content of the fluorinated chain carbonate ester is not less than about 0.5 wt%. In some other embodiments, the content of the fluorinated chain carbonate ester is not greater than about 3 wt% or not greater than about 5 wt%. In some other embodiments, the content of the fluorinated chain carbonate ester is not greater than about 1 wt%. In some embodiments, the fluorinated cyclic carbonate ester according to the present application includes, but is not limited to, fluoroethylene carbonate, 4,4-difluoroethylene carbonate, 4,5-difluoroethylene carbonate, 4-fluoro-4-methylethylene carbonate, 4,5-difluoro-4-methylethylene carbonate, 4-fluoro-5-methylethylene carbonate, 4,4-difluoro-5-methylethylene carbonate, 4-(fluoromethyl)-ethylene carbonate, 4-(difluoromethyl)-ethylene carbonate, 4-(trifluoromethyl)-ethylene carbonate, 4-(fluoromethyl)-4-fluoroethylene carbonate, 4-(fluoromethyl)-5-fluoroethylene carbonate, 4-fluoro-4,5-dimethylethylene carbonate, 4,5-difluoro-4,5-dimethylethylene carbonate, and 4,4-difluoro-5,5-dimethylethylene carbonate. The fluorinated cyclic carbonate esters may be used alone or in combination of two or more thereof.

In some embodiments, the content of the fluorinated cyclic carbonate ester is not less than about 0.1 wt% based on the total weight of the electrolyte. In some embodiments, the content of the fluoro cyclic carbonate ester is not less than about 0.5 wt%. In some embodiments, the content of the fluorinated cyclic carbonate ester is not less than about 2 wt%. In some

CosMX Exhibit 1002, Page 30 of 888

embodiments, the content of the fluorinated cyclic carbonate ester is not less than about 4 wt%. In some embodiments, the content of the fluorinated cyclic carbonate ester is not greater than about 15 wt%. In some embodiments, the content of the fluorinated cyclic carbonate ester is not greater than about 10 wt%. In some embodiments, the content of the fluorinated cyclic carbonate ester is not greater than about 8 wt%.

In some embodiments, the compound having a sulfur-oxygen double bond according to the present application includes, but is not limited to: a cyclic sulfate ester, a chain sulfate ester, a chain sulfonate ester, a cyclic sulfonate ester, a chain sulfite ester, a cyclic sulfite ester, a chain sulfone, a cyclic sulfones, and so on. The compound having a sulfur-oxygen double bond may be used alone or in combination of two or more thereof.

In some embodiments, based on the total weight of the electrolyte, the content of the compound having a sulfur-oxygen double bond is not less than about 0.01 wt%,. In some embodiments, the content of the compound having a sulfur-oxygen double bond is not less than about 0.1 wt%. In some embodiments, the content of the compound having a sulfur-oxygen double bond is not less than about 0.3 wt%. In some embodiments, the content of the compound having a sulfur-oxygen double bond is not less than about 0.5 wt%. In some other embodiments, the content of the compound having a sulfur-oxygen double bond is not greater than about 5 wt%. In some embodiments, the content of the compound having a sulfur-oxygen double bond is not greater than about 4 wt%. In some embodiments, the content of the compound having a sulfur-oxygen double bond is not greater than about 3 wt%.

In some embodiments, the cyclic sulfate ester according to the present application includes, but is not limited to: 1,2-ethylene glycol sulfate, 1,2-propylene glycol sulfate, 1,3-propylene glycol sulfate, 1,2-butylene glycol sulfate, 1,3-butylene glycol sulfate, 1,4-butylene glycol sulfate, 1,2-pentylene glycol sulfate, 1,3-pentylene glycol sulfate, 1,4-pentylene glycol sulfate, and 1,5-pentylene glycol sulfate. The cyclic sulfate ester may be

CosMX Exhibit 1002, Page 31 of 888

used alone or in combination of two or more thereof.

In some embodiments, the chain sulfate ester according to the present application includes, but is not limited to: a dialkyl sulfate such as dimethyl sulfate, methyl ethyl sulfate, and diethyl sulfate. The chain sulfate ester may be used alone or in combination of two or more thereof.

In some embodiments, the chain sulfonate ester according to the present application includes, but is not limited to: methyl fluorosulfonate, ethyl fluorosulfonate, methyl methanesulfonate, ethyl methanesulfonate, butyl dimesylate, methyl 2-(methylsulfonyloxy)propionate, ethyl 2-(methylsulfonyloxy)propionate, methyl methylsulfonyloxyacetate, ethyl methylsulfonyloxyacetate, phenyl methylsulfonate, and pentafluorophenyl methylsulfonate. The chain sulfonate ester may be used alone or in combination of two or more thereof.

In some embodiments, the cyclic sulfonate ester according to the present application includes, but is not limited to: 1,3-propanesultone, 1-fluoro-1,3-propanesultone, 2-fluoro-1,3-propanesultone, 3-fluoro-1,3-propanesultone, 1-methyl-1,3-propanesultone, 2-methyl-1,3-propanesultone, 3-methyl-1, 3-propanesultone, 1-propene-1,3-sultone, 2-propene-1,3-sultone, 1-fluoro-1-propene-1,3-sultone, 2-fluoro-1-propene-1,3-sultone, 3-fluoro-1-propene-1,3-sultone, 1-fluoro-2-propene-1,3-sultone, 2-fluoro-2-propene-1,3-sultone, 3-fluoro-2-propene-1,3-sultone, 1-methyl-1-propene-1,3-sultone, 2-methyl-1-propene-1,3-sultone, 3-methyl-1-propene-1,3-sultone, 1-methyl-2-propene-1,3-sultone, 2-methyl-2-propene-1,3-sultone, 3-methyl-2-propene-1,3-sultone, 1,4-butane sultone, 1,5-pentane sultone, methylene methanedisulfonate, and ethylene methanedisulfonate. The cyclic sulfonate ester may be used alone or in combination of two or more thereof.

In some embodiments, the chain sulfite ester according to the present application includes, but is not limited to: dimethyl sulfite, methyl ethyl sulfite, and diethyl sulfite. The chain sulfite ester may be used alone or in combination of two or more thereof.

CosMX Exhibit 1002, Page 32 of 888

In some embodiments, the cyclic sulfite ester according to the present application includes, but is not limited to: 1,2-ethylene glycol sulfite, 1,2-propylene glycol sulfite, 1,3-propylene glycol sulfite, 1,2-butylene glycol sulfite, 1,3-butylene glycol sulfite, 1,4-butylene glycol sulfite, 1,2-pentylene glycol sulfite, 1,3-pentylene glycol sulfite, 1,4-pentylene glycol sulfite, and 1,5-pentylene glycol sulfite. The cyclic sulfite ester may be used alone or in combination of two or more thereof.

In some embodiments, the chain sulfone ester according to the present application includes, but is not limited to: a dialkyl sulfone compound such as dimethyl sulfone, and diethyl sulfone.

In some embodiments, the cyclic sulfone according to the present application includes, but is not limited to: sulfolane, methyl sulfolane, 4,5-dimethyl sulfolane, and sulfolene. The cyclic sulfone may be used alone or in combination of two or more thereof.

Electrolyte

The electrolyte used in the electrolyte according to the embodiments of the present application may be an electrolyte known in the prior art, including, but not limited to: an inorganic lithium salt, for example $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiSO_3F$, and $LiN(FSO_2)_2$; a fluorine-containing organic lithium salt, for example $LiCF_3SO_3$, $LiN(FSO_2)(CF_3SO_2)$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, cyclic lithium 1,3-hexafluoropropane disulfonimide, cyclic lithium 1,2-tetrafluoroethane disulfonimide, $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiPF_4(CF_3)_2$, $LiPF_4(C_2F_5)_2$, $LiPF_4(CF_3SO_2)_2$, $LiPF_4(C_2F_5SO_2)_2$, $LiBF_2(CF_3)_2$, $LiBF_2(C_2F_5)_2$, $LiBF_2(CF_3SO_2)_2$, and $LiBF_2(C_2F_5SO_2)_2$; and a lithium salt containing a dicarboxylic acid complex, for example, lithium bis(oxalato)borate, lithium difluoro(oxalato)borate, lithium tris(oxalato)phosphate, lithium difluorobis(oxalato)phosphate, and lithiumtetrafluoro(oxalato)phosphate. In addition, the electrolyte may be used alone or in combination of two or more thereof. For example, in some embodiments, the electrolyte includes a combination of $LiPF_6$ and $LiBF_4$. In

CosMX Exhibit 1002, Page 33 of 888

some embodiments, the electrolyte includes a combination of an inorganic lithium salt such as $LiPF_6$ or $LiBF_4$ and a fluorine-containing organic lithium salt such as $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, or $LiN(C_2F_5SO_2)_2$. In some embodiments, the concentration of the electrolyte is in the range of about 0.8-about 3 mol/L, for example, about 0.8-about 2.5 mol/L, about 0.8-about 2 mol/L, about 1-about 2 mol/L, for example, 1 mol/L, 1.15 mol/L, 1.2 mol/L, 1.5 mol/L, 2 mol/L or 2.5 mol/L.

Solvent

The solvent used in the electrolyte according to the embodiments of the present application may be any non-aqueous solvent known in the art as a solvent for an electrolyte.

In some embodiments, the non-aqueous solvent useful in the present application includes, but is not limited to: a cyclic carbonate ester, a chain carbonate ester, a cyclic carboxylate ester, a chain carboxylate ester, a cyclic ether, a chain ether, a phosphorus-containing organic solvent, a sulfur-containing organic solvent, an aromatic fluorine-containing solvent or any combination thereof.

In some embodiments, the cyclic carbonate ester according to the present application generally has 3-6 carbon atoms, and includes, but is not limited to: for example, ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, and other cyclic carbonates.

In some embodiments, the chain carbonate ester according to the present application includes, but is not limited to: a chain carbonate ester such as dimethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, diethyl carbonate, methyl n-propyl carbonate, ethyl n-propyl carbonate, and di-n-propyl carbonate; and a fluorinated chain carbonate ester, for example, bis(fluoromethyl) carbonate, bis(difluoromethyl) carbonate, bis(trifluoromethyl) carbonate, bis(2-fluoroethyl) carbonate, bis(2,2-difluoroethyl) carbonate, bis(2,2,2-trifluoroethyl) carbonate, 2-fluoroethylmethyl carbonate, 2,2-difluoroethylmethyl carbonate, and 2,2,2-trifluoroethylmethyl carbonate.

CosMX Exhibit 1002, Page 34 of 888

In some embodiments, the cyclic carboxylate ester according to present application includes, but is not limited to: γ-butyrolactone, γ-valerolactone, and the like, and a cyclic carboxylate ester some hydrogen atoms of which are substituted with fluorine.

In some embodiments, the chain carboxylate ester according to the present application includes, but is not limited to: methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, isopropyl acetate, butyl acetate, sec-butyl acetate, isobutyl acetate, tert-butyl acetate, methyl propionate, ethyl propionate, propyl propionate, isopropyl propionate, methyl butyrate, ethyl butyrate, propyl butyrate, methyl isobutyrate, ethyl isobutyrate, methyl valerate, ethyl valerate, methyl pivalate and ethyl pivalate or the like, and a chain carboxylate ester some hydrogen atoms of which are substituted with fluorine. The fluorinated chain carboxylate ester includes, but is not limited to: methyl trifluoroacetate, ethyl trifluoroacetate, propyl trifluoroacetate, butyl trifluoroacetate and 2,2,2-trifluoroethyl trifluoroacetate.

In some embodiments, the cyclic ether according to the present application includes, but is not limited to: tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, 1,3-dioxolane, 2-methyl-1,3-dioxolane, 4-methyl-1,3-dioxolane, 1,3-dioxane, 1,4-dioxane and dimethoxypropane. In some embodiments, the chain ether according to the present application includes, but is not limited to: dimethoxymethane, 1,1-dimethoxyethane, 1,2-dimethoxyethane, diethoxymethane, 1,1-diethoxyethane, 1,2-di ethoxyethane, ethoxymethoxymethane, 1,1-ethoxymethoxyethane and 1,2-ethoxymethoxyethane.

In some embodiments, the phosphorus-containing organic solvent according to the present application includes, but is not limited to: trimethyl phosphate, triethyl phosphate, dimethyl ethyl phosphate, methyl diethyl phosphate, ethylene methyl phosphate, ethylene ethyl phosphate, triphenyl phosphate, trimethyl phosphite, triethyl phosphite, triphenyl phosphite, tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphate and tris(2,2,3,3,3-pentafluoropropyl) phosphate.

CosMX Exhibit 1002, Page 35 of 888

In some embodiments, the sulfur-containing organic solvent according to the present application includes, but is not limited to: sulfolane, 2-methylsulfolane, 3-methylsulfolane, dimethyl sulfone, diethyl sulfone, ethyl methyl sulfone, methyl propyl sulfone, dimethyl sulfoxide, methyl methanesulfonate, ethyl methanesulfonate, methyl ethanesulfonate, ethyl ethanesulfonate, dimethyl sulfate, diethyl sulfate and dibutyl sulfate, as well as a sulfur-containing organic solvent some hydrogen atoms of which are substituted with fluorine.

In some embodiments, the aromatic fluorine-containing organic solvent according to the present application includes, but is not limited to: fluorobenzene, difluorobenzene, trifluorobenzene, tetrafluorobenzene, pentafluorobenzene, hexafluorobenzene, and trifluoromethylbenzene.

In some embodiments, the non-aqueous solvent of the present application may be used alone, or in combination of two or more thereof:

II. Electrochemical device

The electrochemical device of the present invention includes any device in which an electrochemical reaction takes place, and specific examples include all kinds of primary batteries, secondary batteries, fuel cells, solar cells, or capacitors. In particular, the electrochemical device is a lithium secondary battery including a lithium metal secondary battery, a lithium ion secondary battery, a lithium polymer secondary battery or a lithium ion polymer secondary battery. In some embodiments, the electrochemical device of the present application is an electrochemical device having a cathode having a cathode active material capable of absorbing and releasing metal ions; an anode having a anode active material capable of absorbing and releasing metal ions, and characterized by comprising any of the electrolytes of the present application.

Electrolyte

The electrolyte used in the electrochemical device of the present application is any of the aforementioned electrolytes according to the present

CosMX Exhibit 1002, Page 36 of 888

application. Moreover, the electrolyte used in the electrochemical device of the present application may include other electrolytes falling within the scope of present application.

Anode

The anode material used in the electrochemical device according to the embodiments of the present application can be prepared using materials, construction and manufacturing methods well known in the art. For example, the anode of the present application can be prepared using the technique described in US9812739B, the entire contents of which are incorporated herein by reference.

In some embodiments, the anode active material is any substance capable of electrochemically absorbing and releasing a metal ion such as lithium ion. In some embodiments, the anode active material includes a carbonaceous material, a silicon-carbon material, an alloy material or a lithium-containing metal composite oxide material. In some embodiments, the anode active material includes one or more of those described above.

In some embodiments, the anode can be formed by adding a binder and a solvent to, and if necessary, adding a thickener, a conductive material, a filler, or the like the anode active material, to prepare a slurry, coating the slurry to a current collector, drying, and then pressing.

In some embodiments, when the anode includes an alloy-based material, a thin film layer (anode active material layer) as an anode active material can be formed by vapor deposition, sputtering, or plating.

In some embodiments, when the anode includes lithium metal, an anode active material layer is formed from, for example, a conductive skeleton of twisted spherical shape and metal particles dispersed in the conductive skeleton, wherein the conductive skeleton of twisted spherical shape may have a porosity of about 5% to about 85%, and a protective layer may be further disposed on the anode active material layer of lithium metal.

CosMX Exhibit 1002, Page 37 of 888

Cathode

The cathode material used in the electrochemical device of the present application can be prepared using materials, construction and manufacturing methods well known in the art. In some embodiments, the cathode of the present application can be prepared using the technique described in US9812739B, the entire contents of which are incorporated herein by reference.

In some embodiments, the cathode active material includes, but is not limited to: a sulfide, a phosphate salt compound and a lithium-transition metal composite oxide. In some embodiments, the cathode active material includes a lithium-transition metal compound which has a structure capable of removing and intercalating lithium ions. In some embodiments, the composition of the lithium-transition metal compound can refer to the technical content described in US9812739B.

In some embodiments, the cathode is prepared by forming a cathode material from a cathode active material layer including a lithium-transition metal compound powder and a binder on a current collector.

In some embodiments, the cathode active material layer can generally be produced by: dry mixing a cathode material and a binder (and a conductive material and a thickener, if necessary) to form flakes, pressing the obtained flakes on a cathode current collector or dissolving or dispersing the material in a liquid medium to form a slurry, coating the slurry on a cathode current collector, and drying. In some embodiments, the material of the cathode active material layer includes any material known in the art. In some embodiments, the cathode active material layer includes materials described in US9812739B.

Electrode compaction density

The electrochemical device of the present application comprises a cathode and an anode, a separator and an electrolyte. The electrode includes a current collector and a coating on the current collector. The coating

CosMX Exhibit 1002, Page 38 of 888

includes a single-sided coating, a double-sided coating, or a combination thereof. The single-sided coating is a coating formed by applying a slurry on one surface of the current collector. The double-sided coating is a coating formed by applying a slurry on two opposite surfaces of the current collector.

In some embodiments, as shown in Fig. 2, an electrode A includes a current collector 1 and a coating 2 on the current collector 1. As shown in Fig. 2, the coating 2 is only present on one surface of the current collector, and such coating is a single-sided coating.

In some embodiments, as shown in Fig. 3, an electrode B includes a current collector 1 and a coating 2 on the current collector. As shown in Fig. 3, the coating 2 is present on two opposite surfaces of the current collector, and such coating is a double-sided coating.

In some embodiments, as shown by an electrode C in Fig. 4, one surface of a portion of a current collector 1 is coated with a slurry to form a coating 2 and the two opposite surfaces of the other portion of the current collector 1 are coated with a slurry to form a coating 2. Such coating includes both a single-sided coating and a double-sided coating.

In a wound electrochemical device, the cathode and the cathode are usually each formed by winding an elongated electrode, so that both a single-sided coating and a double-sided coating are present on the elongated electrode. In a laminated electrochemical device, the cathode and the anode are usually formed by laminating -shaped electrode s, and there is only a single-sided coating or a double-sided coating on the same electrode. In an electrochemical device in which the wound and laminated electrode s are assembled in combination, the cathode and anode generally comprise an elongated electrode having both a single-sided coating and a double-sided coating, and a -shaped electrode having only a single-sided coating or a double-sided coating.

The electrode has an electrode compaction density. The electrode compaction density is obtained by: measuring the thickness of an electrode

CosMX Exhibit 1002, Page 39 of 888

using a precise measurement tool, such as a ten-thousandths micrometer; then taking the electrode of a certain area and accurately measuring the area and weight; and calculating the electrode compaction density by a formula below:

Electrode compaction density = (Weight of electrode - Weight of current collector) / Area of electrode /(Thickness of electrode - Thickness of current collector)

A lower compaction density makes the porosity higher, making some of the particles in an insulating state, and unable to participate in charge and discharge, thereby resulting in a low specific discharge capacity, thus affecting the performance of the electrochemical device. A too high compaction density may cause difficulty in infiltrability of the electrolyte and decrease in solution retention, such that the cycle and rate performances cannot be guaranteed. Properly controlling the electrodecompaction density of the single-sided and double-sided coating is important to obtain electrochemical devices with high capacity density, and excellent cycle and storage performances.

In some embodiments, the electrode with a single-sided coating has an electrode compaction density D1, and an electrode with a double-sided coating has an electrode compaction density D2, and D1 and D2 meet the relationship: about $0.8 \leq D1/D2 \leq$ about 1.2, under this circumstance, the effects of the cathode and anode active materials are well exerted, so that the electrode can obtain good electrical conductivity, which is also important to control the expansion of electrochemical devices. Therefore, the obtained electrochemical device has high capacity density and excellent cycle and storage performances.

In some embodiments, D1 and D2 meet the relationship: about $0.9 \leq D1/D2 \leq$ about 1.1. Under this circumstance, the performance of the electrochemical device can be further improved.

In some embodiments, D1 and D2 meet the relationship: about $0.9 \leq$

CosMX Exhibit 1002, Page 40 of 888

D1/D2 ≤ about 1.1.

In some embodiments, D1 and D2 meet the relationship: about 0.95 ≤ D1/D2 ≤ about 1.05. Under this circumstance, the distributions of pores and pore sizes in the single-sided coating and the double-sided coating are more uniform, the distributions of the conductive agent and the binder are more uniform, the contact resistance and charge exchange resistance of the electrode are lowered, and the active area capable of participating in the reaction is increased, thereby significantly improving the electrochemical performance of the material and further improving the performances of the electrochemical device.

In some embodiments, the electrode may be a cathode or an anode. When the electrode is a cathode, about 3.5 g/cm^3 ≤ D2 ≤ about 4.3 g/cm^3. When D2 is within this range, the cathode can have good electrical conductivity, and the effect of the cathode active material can be well exerted. When the electrode is an anode, about 1.2 g/cm^3 ≤ D2 ≤ about 1.8 g/cm^3. When D2 is within this range, the anode can have a higher breaking strength, thereby preventing the electrode particles from falling off during the cycle.

Separator

In some embodiments, the electrochemical device of the present application is provided with a separator between the positive electrode and the negative electrode to prevent short circuit. The material and shape of the separator used in the electrochemical device of the present application are not particularly limited, and may be any of the techniques disclosed in the prior art. In some embodiments, the separator includes a polymer or an inorganic substance or the like formed from a material which is stable to the electrolyte of the present application.

For example, the separator may include a substrate layer and a surface treatment layer. The substrate layer is a non-woven fabric, film, or composite film having a porous structure, and the material of the substrate layer is at

CosMX Exhibit 1002, Page 41 of 888

least one selected from polyethylene, polypropylene, polyethylene terephthalate, and polyimide. Particularly, a porous polypropylene film, a porous polyethylene film, a polypropylene nonwoven fabric, a polyethylene nonwoven fabric, or a porous polypropylene-polyethylene-polypropylene composite film may be used.

At least one surface of the substrate layer is provided with a surface treatment layer, which may be a polymer layer or an inorganic layer, or a layer formed by mixing a polymer and an inorganic substance.

The inorganic layer comprises inorganic particles and a binder. The inorganic particles are one or more selected from alumina, silica, magnesia, titanium oxide, hafnium dioxide, tin oxide, cerium dioxide, nickel oxide, zinc oxide, calcium oxide, zirconia, yttria, silicon carbide, boehmite, aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, calcium hydroxide and barium sulfate. The binder is one or more selected from polyvinylidene fluoride, a copolymer of vinylidene fluoride-hexafluoropropylene, a polyamide, polyacrylonitrile, a polyacrylate ester, polyacrylic acid, a polyacrylate salt, polyvinylpyrrolidone, polyvinyl ether, polymethyl methacrylate, polytetrafluoroethylene, and polyhexafluoropropylene. The polymer layer contains a polymer, and the material of the polymer includes at least one of a polyamide, polyacrylonitrile, a polyacrylate ester, polyacrylic acid, a polyacrylate salt, polyvinylpyrrolidone, polyvinyl ether, polyvinylidene fluoride or poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene).

III. Application

At a high voltage, the oxidizability of the cathode material is increased, and the stability is lowered, which makes the electrolyte easily decompose on the surface of the positive electrode or results in deterioration of the materials of the electrochemical device, so that the capacity of the electrochemical device is decreased. Prior to the present application, the primary solution is to add a film-forming additive to the electrolyte. However, doing so will cause an increase in the DC internal resistance of the battery, thereby resulting in a decrease in the cycle performance and a

CosMX Exhibit 1002, Page 42 of 888

decrease in the capacity retention rate.

The electrolyte according to the embodiments of the present application can be used to inhibit the increase in DC internal resistance of an electrochemical device, and thus applicable to an electronic device comprising the electrochemical device.

The use of the electrochemical device according to the present application is not particularly limited, and can be used in various known applications, such as notebook computers, pen-input computers, mobile computers, e-book players, portable phones, portable fax machines, portable copiers, portable printers, head-mounted stereo headphones, video recorders, LCD TVs, portable cleaners, portable CD players, Mini discs, transceivers, electronic notebooks, calculators, memory cards, portable recorders, radios, backup power sources, motors, vehicles, motorcycles, motorbicycle, bicycles, lighting apparatus, toys, game consoles, clocks, electric tools, flashing light, cameras, large batteries for household use, or lithium ion capacitors.

Examples

Hereinafter, the present application will be specifically described by way of examples and comparative examples; however, the present application is not limited thereto as long as they do not deviate from the spirit of the present application.

1. Preparation of lithium-ion battery

(1) Preparation of an anode

Graphite, conductive carbon black (Super-P), styrene-butadiene rubber, and sodium carboxymethyl cellulose (CMC) were mixed at a weight ratio of about 95: 2:2:1 in deionized water as a solvent, and stirred uniformly, to obtain an anode slurry. The slurry was coated on a copper foil having a thickness of about 12 μm, dried, cold pressed, and cut, and then a tab was welded, to obtain an anode.

CosMX Exhibit 1002, Page 43 of 888

(2) Preparation of a cathode

Lithium cobalt oxide ($LiCoO_2$), conductive carbon black (Super-P), and polyvinylidene fluoride (PVDF) were mixed at a weight ratio of about 95: 2:3 in N-methylpyrrolidone as a solvent, and stirred uniformly, to obtain a cathode slurry. The slurry was coated on an aluminum foil having a thickness of about 12 μm, dried, cold pressed, and cut, and then a tab was welded, to obtain a cathode.

(3) Preparation of an electrolyte:

Under a dry argon atmosphere, EC, PC, and DEC (at a weight ratio of about 1:1:1) were mixed, and then $LiPF_6$ was added and mixed uniformly, to form a basic electrolyte, in which the concentration of $LiPF_6$ is 1.15 mol/L. Different amounts of substances shown in Tables 1-1 to 9 were added to the basic electrolyte to obtain the electrolytes of different examples and comparative examples, wherein the contents of each substance in the electrolyte described below were obtained based on the total weight of the electrolyte.

(4) Preparation of a separator

A porous PE polymer film was used as a separator.

(5) Preparation of lithium-ion battery

The obtained cathode, anode and separator were wound in sequence and placed in the outer packaging foil, with a liquid injection port being left. The electrolyte was injected via the liquid injection port, encapsulated, formed and capacity graded to obtain a lithium ion battery. The fresh battery herein refers to a battery which is obtained through aforementioned preparation process and is ready for shipping.

2. Test methods of battery performance

(1) Test method for change in DC internal resistance at 20% SOC

CosMX Exhibit 1002, Page 44 of 888

At 25°C, the battery was charged to 4.45 V at a constant current of 1 C (nominal capacity) and then charged to a current of ≤ 0.05 C at a constant voltage of 4.45 V, allowed to stand for 5 min, and discharged to a cut-off voltage of 3 V at a constant current of 1 C. The actual discharge capacity was recorded. The battery was adjusted to 50% of the full charge capacity required with the actual capacity, continuously discharged for 10s at a current of 0.3C. The DC internal resistances (DCIRs) (average of the measurements from 15 batteries) after one cycle, 200 cycles and 400 cycles was obtained by dividing the current with the difference between the voltage before discharge and the voltage at the end of discharge, .

(2) Test method for storage performance at high temperature of 60°C

The battery was allowed to stand at 25°C for 30 minutes, charged to 4.45 V at a constant current of 0.5 C and then charged to 0.05 C at a constant voltage of 4.45 V, allowed to stand for 5 minutes, and then stored at 60°C for 21 days. The thickness expansion rate of the battery was measured and calculated by a formula below:

Thickness expansion rate =[(Thickness after storage-Thickness before storage)/Thickness before storage] x 100%

(3) Test method for battery capacity retention rate

At 45°C, the battery was charged to 4.45 V at a constant current of 1 C and then charged to a current of 0.05 C at a constant voltage, and discharged to 3.0 V at a constant current of 1 C, the above being the first cycle. Multiple cycles were performed on the battery under the above conditions. The capacity retention rate of the fresh battery and the battery after 200 cycles and 400 cycles was calculated respectively. The capacity retention rate after cycles is calculated by a formula below:

Capacity retention rate after the cycle = (Discharge capacity after corresponding cycles / Discharge capacity after the first cycle) x 100%

(4) Test method for voltage drop

CosMX Exhibit 1002, Page 45 of 888

At 25°C, the battery was charged to 4.45 V at a constant current of 1 C and then charged to a current of 0.05 C at a constant voltage, discharged to 3.2 V at a constant current of 1 C, and allowed to stand for 5 minutes. Then the voltage was tested, and after 24 h's storage at 85°C, the voltage was tested again. Voltage drop = Voltage before storage - Voltage after storage.

(5) Intermittent cycle test method

At 50°C, the lithium ion battery was charged to 4.45 V at a constant voltage of 0.5 C and then to a cut-off current of 0.05 C at a constant current, allowed to stand for 20 h, and then discharged to 3.0 V at a constant current of 0.5 C. Repeating charge/discharge as above, the capacity retention rate of the fresh battery, and the battery after 30, 50, and 100 cycles was calculated respectively. Capacity retention rate after cycles = (Discharge capacity after corresponding cycles / Discharge capacity of the first cycle) x 100%

3. Test results

The abbreviations for the chemical materials used in the examples of present application are shown in the following two tables:

Material	Abbreviation	Material Name	Abbreviation
Ethylene carbonate	EC	1,3-propanesultone	PS
Propylene carbonate	PC	Ethylene sulfate	DTD
Ethyl methyl carbonate	EMC	Butanedinitrile	SN
Dimethyl carbonate	DMC	Adiponitrile	ADN
		1,4-dicyano-2-butene	DCB
Diethyl carbonate	DEC	1,3,6-Hexanetricarbonitrile	HTCN-1
γ-butyrolactone	GBL	1,2,6- Hexanetricarbonitrile	HTCN-2
γ-valerolactone	VL	1,3,5-Pentanetricarbonitrile	PTCN
Ethyl propionate	EP	Ethylene glycol bis(2-cyanoethyl) ether	EDN
Propyl propionate	PP	1,1-difluoro-2,2-difluoroethyl-2',2'difluoro-3',3'-difluoropropyl ether	FEPE
		2-trifluoromethyl-3-methoxyperfluoropentane	TMMP

CosMX Exhibit 1002, Page 46 of 888

		2-(trifluoro-2-fluoro-3-difluoro)-3-difluoro-4-fluoro-5-trifluoropentane	TPTP
Vinylene carbonate	VC	1-Propylphosphonic cyclic anhydride	T3P
Fluoroethylene carbonate	FEC	1-Methylphosphonic cyclic anhydride	TM3P
		1-Ethylphosphonic cyclic anhydride	TE3P
		1,2,3-tris(2-cyanoethoxy)propane	TCEP

Dinitrile compound	A	A_1: SN; A_2: ADN; A_3: EDN; A_4: DCB
Trinitrile compound	B	B_1: HTCN-1; B_2: HTCN-2; B_3: PTCN; B_4: TCEP
Propyl propionate (PP)	C	
Fluoroether	D	D_1: FEPE; D_2: TMMP; D_3: TPTP
Cyclic phosphonic anhydride	E	E_1: T3P E_2: TM3P; E_3: TE3P
Other additives	F	F_1: VC; F_2: PS; F_3: DTD
Cyclic carboxylate ester	H	H_1: GBL; H_2: VL
Single- and double-side compaction density	G	

(1) Different amounts of a compound comprising two cyano groups, a compound comprising three cyano groups and/or propyl propionate as shown in Tables 1-1 and 1-2 were added to the basic electrolyte. The electrolyte was injected into a battery prepared according to the above method. The DC internal resistance at 20% SOC of the batteries was tested. The test results are shown in Tables 1-1 and 1-2.

Table 1-1

	A_1 (X wt%)	B_1 (Y wt%)	C (Z wt%)	X+Y	X/Y	DC internal resistance (mΩ) at 20% SOC		
						Fresh Battery	After 200 cycles	After 400 cycles
S1-1	4	1	30	5	4	50.8	84.3	91.2
S1-2	4	2	30	6	2	54.4	88.0	98.6
S1-3	4	3	30	7	1.3	55.7	88.9	99.4

CosMX Exhibit 1002, Page 47 of 888

S1-4	4	0.5	30	4.5	8	57.8	92.0	101.0
S1-5	3	0.5	30	3.5	6	57.1	91.2	93.5
S1-6	4	0.4	30	4.2	10	55.9	99.4	112.8
S1-7	3	2	30	5	1.5	52.3	84.4	91.5
S1-8	2	2	30	4	1	51.9	84.2	91.4
S1-9	1	2	30	3	0.5	52.3	86.5	92.4
S1-10	0.5	2	30	2.5	0.25	54.8	79.4	102.5
S1-11	0.2	2	30	2.2	0.1	59.2	91.8	105.3
S1-12	1	5	30	6	0.2	58.5	97.0	104.1
S1-13	7	3	30	10	2.3	60.4	92.9	107.3
D1-1	0	0	0	0	0	63.8	140.9	190.4
D1-2	0	1	0	1	0	62.3	138.5	188.2
D1-3	4	0	0	4	0	61.8	136.5	184.2
D1-4	0.1	1	0	1.1	0.1	63.8	120.9	126.4
D1-5	4	0.1	0	4.1	40	68.3	109.8	124.9
D1-6	7	5	0	12	1.4	69.2	112.3	133.0
D1-7	1	11	0	12	0.09	63.8	100.9	139.3
D1-8	11	1	0	12	10	72.0	116.3	135.4

Tables 1-2

	A (X wt%)	B (Y wt%)	C (Z wt%)	X+Y	X/Y	DC internal resistance (mΩ) at 20% SOC		
						Fresh Battery	After 200 cycles	After 400 cycles
S1-14	A_2(4)	B_2 (3)	30	7	1.3	55.5	88.1	98.7
S1-15	A_2(4)	B_2 (0.5)	30	4.5	8	57.2	91.6	100.6
S1-16	A_2(3)	B_2 (0.5)	30	3.5	6	55.9	89.4	98.8
S1-17	A_3(3)	B_3 (2)	30	5	1.5	51.1	82.6	90.7
S1-18	A_3 (2)	B_3 (2)	30	4	1	51.2	83.3	90.5
S1-19	A_3 (1)	B_3 (2)	30	3	0.5	51.3	85.1	91.1
S1-20	A_3 (0.5)	B_4 (2)	30	2.5	0.25	54.3	79.1	90.1
S1-21	A_2 (0.2)	B_2 (2)	30	2.2	0.1	58.5	91.2	104.8
S1-22	A_2 (1)	B_2 (5)	30	6	0.2	58.1	96.5	103.3
S1-23	A_2 (7)	B_2 (3)	30	10	2.3	60.2	92.3	106.5
S1-24	A_4(2)	B_3 (2)	30	4	1	57.9	86.1	93.4

As shown in Table 1-1, in Comparative Examples D1-1 to D1-8, butanedinitrile or 1,3,6-hexanetricarbonitrile was added alone, and no propyl propionate was added. The DC internal resistance of the battery was

CosMX Exhibit 1002, Page 48 of 888

significantly increased after cycles.

When butanedinitrile, 1,3,6-hexanetricarbonitrile and propyl propionate were used in Examples S1-1 to S1-13 simultaneously, the increase in DC internal resistance of the battery after cycles was obviously inhibited.

When the propyl propionate content is kept unchanged, and the relation between the butanedinitrile content X and the 1,3,6-hexanetricarbonitrile content Y is adjusted, it is found that when X and Y meet the conditions represented by both Formula (1) and Formula (2): {about 2 wt% $\leq$ (X+Y) $\leq$ about 11 wt% ...(1); and about 0.1 $\leq$ (X/Y) $\leq$ about 8 ...(2)}, the inhibition effect on the increase in DC internal resistance of the battery after cycles is remarkable. When X and Y meet about 2 wt% $\leq$ (X+Y) $\leq$ about 8 wt% and about 0.1 $\leq$ (X/Y) $\leq$ about 6, the combination of the additives can exhibit synergistic effect and can sufficiently suppress the increase in DC internal resistance.

Fig. 1a shows the DC internal resistances of fresh batteries of Examples S1-1 and S1-2 of the present application and Comparative Example D1-1 at different charge states (10% SOC, 20% SOC, and 70% SOC). Fig. 1b shows the DC internal resistances of batteries of Examples S1-1 and S1-2 of the present application and Comparative Example D1-1 at different charge states (10% SOC, 20% SOC, and 70% SOC) after 200 cycles of charge and discharge. Fig. 1c shows the DC internal resistances of batteries of Examples S1-1 and S1-2 of the present application and Comparative Example D1-1 at different charge states (10% SOC, 20% SOC, and 70% SOC) after 400 cycles of charge and discharge. It can be seen that the increase in DC internal resistance during cycles in Examples S1-1 and S1-2 is significantly improved compared with Comparative Example D1-1.

As shown in Table 1-2, when the dinitrile compound is adiponitrile or ethylene glycol bis(2-cyanoethyl)ether, and the trinitrile compound is 1,2,6-hexanetricarbonitrile, 1,3,6-Hexanetricarbonitrile, or 1,2,3-tris(2-cyanoethoxy)propane, the effect of inhibiting the increase in DC internal resistance can also be achieved. When the dinitrile compound is ethylene

CosMX Exhibit 1002, Page 49 of 888

glycol bis(2-cyanoethyl)ether, or the trinitrile compound is 1,2,3-tris(2-cyanoethoxy)propane, the effect of inhibiting the increase in DC internal resistance of the battery after cycles is more significant.

(2) Different amounts of a compound comprising two cyano groups, a compound comprising three cyano groups and/or propyl propionate as shown in Table 2 were added to the basic electrolyte. The electrolyte was injected into a battery prepared according to the above method. The DC internal resistance at 20% SOC of the battery was tested. The test results are shown in Table 2.

Table 2

	C (Z wt%)	A_1 (X wt%)	B_1 (Y wt%)	Y/Z	DC internal resistance (mΩ) at 20% SOC		
					Fresh battery	After 200 cycles	After 400 cycles
S1-1	30	4	1	0.03	50.8	84.3	91.2
S2-1	5	4	1	0.2	68.7	85.2	97.6
S2-2	10	4	1	0.1	60.3	83.1	95.7
S2-3	20	4	1	0.05	56.1	81.6	93.9
S2-4	40	4	1	0.025	47.5	78.2	87.2
S2-5	50	4	1	0.02	56.3	82.6	98.3
S2-6	10	4	3	0.3	64.3	89.5	97.7
S2-7	50	4	0.5	0.01	53.2	84.3	94.1
D2-1	4	4	1	0.25	72.1	108.5	118.9
D2-2	60	4	1	0.017	42.0	100.1	113.9
D2-3	10	4	5	0.5	62.3	85.4	111.3
D2-4	50	4	0.1	0.0025	53.2	89.3	109.4

As shown in Table 2, when the content of propyl propionate is within the range of 5 wt% to 50 wt%, the DC internal resistance of the fresh battery decreases continuously with the propyl propionate content increasing. In addition, when the content of the propyl propionate is less than 5 wt% or greater than 50wt%, the DC internal resistance of the battery is greatly increased after 200 cycles, and the performance is deteriorated. The combination of additives can form a cathode protection film so as to reduce the side reactions, thereby effectively controlling the polarization and side

CosMX Exhibit 1002, Page 50 of 888

reactions of the battery. The ratio of the content of the trinitrile compound to the content of propyl propionate has great effect on the change in DC internal resistance of the battery. When Y/Z is within the range of 0.01-0.3, a better inhibition effect on the increase in DC internal resistance is achieved.

(3) To the basic electrolyte, 30 wt% of propyl propionate, 4 wt% of butanedinitrile (A1), 1 wt% of 1,3,6-hexanetricarbonitrile (B1) and a fluoroether of different contents as shown in Table 3 were added. The obtained electrolyte was injected to a battery prepared according to the above method. The DC internal resistance at 20% SOC and the 21-day thickness expansion rate at 60°C were tested. The test results are shown in Table 3.

Table 3

	D (content, wt%)	DC internal resistance (mΩ) of fresh battery at 20% SOC	21-day thickness expansion rate at 60°C
S1-1	0	50.8	7.6%
S3-1	D_1(0.1)	50.2	6.2%
S3-2	D_1(0.5)	49.8	6.0%
S3-3	D_1(1)	48.6	5.7%
S3-4	D_1(1.5)	48.5	5.1%
S3-5	D_1(2)	48.4	4.8%
S3-6	D_1(2.5)	48.3	4.9%
S3-7	D_1(3)	48.1	5.6%
S3-8	D_1(5)	49.3	6.8%
S3-9	D_2(1)	49.2	6.1%
S3-10	D_3(1)	49.4	5.7%
D3-1	D_1(6)	51.3	8.5%

As can be seen from Table 3, with the addition of fluoroether (0.1-5 wt%), the DC internal resistance and the thickness expansion rate of the fresh battery are improved to a certain extent, and the storage performance is slightly decreased when the addition amount is large, but it is still within the desired range. When the fluoroether content is more than 5 wt%, the DC internal resistance and the thickness expansion rate after storage at 60°C of the fresh battery are deteriorated.

(4) To the basic electrolyte, 30 wt% of propyl propionate, 4 wt% of

CosMX Exhibit 1002, Page 51 of 888

butanedinitrile (A1), 1 wt% of 1,3,6-hexanetricarbonitrile (B1) and a cyclic phosphonic anhydride of different contents as shown in Table 4 were added. The obtained electrolyte was injected to a battery prepared according to the above method. The DC internal resistance at 20% SOC and the capacity retention ratio of the battery were tested. The test results are shown in Table 4.

Table 4

	E (content, wt%)	DC internal resistance (mΩ) at 20% SOC			Capacity retention rate		
		Fresh battery	After 200 cycles	After 400 cycles	Fresh battery	After 200 cycles	After 400 cycles
S1-1	0	50.8	84.3	91.2	100%	93.5%	86.3%
S4-1	$E_1(0.1)$	48.3	51.5	88.2	100%	95.7%	90.1%
S4-2	$E_1(0.5)$	45.4	48.2	82.3	100%	96.3%	91.4%
S4-3	$E_1(1)$	44.6	47.1	80.5	100%	96.1%	90.7%
S4-4	$E_1(2)$	45.6	47.3	81.6	100%	95.2%	89.6%
S4-5	$E_1(3)$	45.9	49.1	89.4	100%	94.7%	88.5%
S4-6	$E_2(1)$	45.2	48.3	88.3	100%	95.3%	91.0%
S4-7	$E_3(1)$	45.3	48.7	89.5	100%	95.1%	90.8%
D4-1	$E_1(4)$	46.1	58.6	105.3	100%	92.1%	85.3%

It can be seen from Table 4 that with the addition of cyclic phosphonic anhydride (0.1-3 wt%), the DC internal resistance of the fresh battery and the battery after cycles is improved to a certain extent, which may be attributed to the relatively stable structure of the composite protective film formed by the combined additives; and the cycle performance is improved first and then deteriorated with the addition of the cyclic phosphonic anhydride. When the content is more than 3 wt%, the cycle performance is affected, which may be caused by the decomposition of the cyclic phosphonic anhydride.

(5) To the basic electrolyte, 30 wt% of propyl propionate, 4 wt% of butanedinitrile (A1), 1 wt% of 1,3,6-hexanetrinitrile (B1) and a fluoroether and a cyclic phosphonic anhydride of different contents as shown in Table 5 were added. The obtained electrolyte was injected to a battery prepared

CosMX Exhibit 1002, Page 52 of 888

according to the above method. The DC internal resistance at 20% SOC, the 21-day thickness expansion rate at 60°C, and the capacity retention rate of the battery were tested. The test results are shown in Table 5.

Table 5

	D_1 (content: wt%)	E_1 (content: wt%)	DC internal resistance (mΩ) at 20% SOC			21-day thickness expansion rate at 60°C	Capacity retention rate		
			Fresh battery	After 200 cycles	After 400 cycles		Fresh battery	After 200 cycles	After 400 cycles
S1-1	0	0	50.8	84.3	91.2	7.6%	100%	93.5%	86.3%
S3-1	0.1	0	50.2	83.1	90.4	6.2%	100%	94.2%	87.9%
S4-2	0	0.5	45.4	48.2	82.3	6.7%	100%	96.3%	91.4%
S5-1	0.1	0.5	44.7	47.2	80.8	6.0%	100%	96.4%	91.6%
S5-2	1	0.5	43.8	46.3	80.5	5.3%	100%	96.8%	91.7%
S5-3	1	0.3	44.1	48.2	79.3	4.3%	100%	97.1%	92.3%
S5-4	1	0.1	46.3	50.5	86.2	4.5%	100%	97.6%	92.9%
S5-5	3	2	43.5	47.1	81.3	4.0%	100%	94.8%	89.4%

As can be seen from Table 5, with the addition of the fluoroether and the cyclic phosphonic anhydride, the DC internal resistance, the storage performance and the cycle performance of the fresh battery and the battery after cycles are further improved.

(6) To the basic electrolyte, 30 wt% of propyl propionate, 4 wt% of butanedinitrile (A1), 1 wt% of 1,3,6-hexanetricarbonitrile (B1) and other additives of different contents as shown in Table 6 were added. The obtained electrolyte was injected to a battery prepared according to the above method. The voltage drop after storage at 3.2V and 85°C for 24 h of the battery were tested. The test results are shown in Table 6.

Table 6

CosMX Exhibit 1002, Page 53 of 888

	VC (content: wt%)	VEC (content: wt%)	FEC (content : wt%)	PS (content : wt%)	DTD (content: wt%)	Voltage drop after storage at 3.2V and 85°C for 24 hrs
S6-1	0.5	-	-	-	-	0.35V
S6-2	0.5	-	-	3	-	0.32V
S6-3	0.5	-	-	3	0.5	0.23V
S6-4	1	-	-	3	-	0.3V
S6-5	1	-	3	3	-	0.20V
S6-6	-	0.5	-	3	0.5	0.25V
D6-1	-	-	-	-	-	0.4V

The addition of the film-forming additives VC, VEC, FEC, PS, DTD can further improve the stability of the solid electrolytic interface (SEI) film of the battery. Using a combination of various additives is more conducive to improve the stability of the battery, which is beneficial to the long-term storage of the battery and thus improves the battery reliability.

(7) To the basic electrolyte, 30 wt% of propyl propionate, 4 wt% of butanedinitrile (A1), 1 wt% of 1,3,6-hexanetricarbonitrile (B1) were added. The obtained electrolyte was injected to a battery prepared according to the above method. The electrode compaction density ratio (D1/D2) of the battery was changed according to Table 7, and the capacity retention rate of the battery was tested. The test results are shown in Table 7.

Table 7

	Compaction density ratio (D1/D2)	Capacity retention rate		
		Fresh battery	After 200 cycles	After 400 cycles
S7-1	0.8	100%	93.8%	89.3%
S7-2	0.9	100%	95.3%	90.1%
S7-3	0.95	100%	95.9%	90.8%
S7-4	1.0	100%	96.8%	91.4%
S7-5	1.05	100%	95.8%	90.7%
S7-6	1.1	100%	95.2%	90.2%
S7-7	1.2	100%	93.7%	88.8%
D7-1	1.3	100%	91.2%	83.6%
D7-1	0.7	100%	90.5%	82.7%

As can be seen from Table 7, the electrode compaction density ratio

CosMX Exhibit 1002, Page 54 of 888

(D1/D2) of the lithium ion battery has a significant effect on the cycle performance of the lithium ion battery. A too large or too small D1/D2 will damage the cycle performance of lithium-ion batteries. It can be seen that when D1/D2 is within the range of 0.8-1.2, a better cycle performance is obtained, possibly because the combined additives facilitate the reduction of the electrode interface resistance and the reduction of the cell polarization.

(8) To the basic electrolyte, 30 wt% of propyl propionate, 4 wt% of butanedinitrile (A1), 1 wt% of 1,3,6-hexanetricarbonitrile (B1) and a cyclic phosphonic anhydride of different contents as shown in Table 8 were added. The obtained electrolyte was injected to a battery prepared according to the above method. The electrode compaction density ratio (D1/D2) was changed according to Table 8, and the capacity retention rate of the obtained battery was tested. The test results are shown in Table 8.

Table 8

	D_1 (content:)	E_1 (content:)	G	Capacity retention rate		
				Fresh battery	After 200 cycles	After 400 cycles
S8-1	1	-	0.8	100%	94.9%	90.1%
S8-2	1	-	1.0	100%	97.3%	92.5%
S8-3	1	-	1.2	100%	94.8%	89.9%
S8-4	-	0.3	0.8	100%	94.3%	89.6%
S85	-	0.3	1.0	100%	97.9%	92.2%
S8-6	-	0.3	1.2	100%	95.0%	90.5%
S8-7	1	0.3	1.0	100%	98.1%	93.3%

With the addition of the fluoroether or the cyclic phosphonic anhydride, the cycle performance of the lithium ion battery is further improved when the electrode compaction density of the battery is within the range of 0.8-1.2.

(9) To the basic electrolyte, 30 wt% of propyl propionate, 4 wt% of butanedinitrile (A1), 1 wt% of 1,3,6-hexanetricarbonitrile (B1) and a cyclic carboxylate ester of different contents as shown in Table 9 were added.

CosMX Exhibit 1002, Page 55 of 888

The obtained electrolyte was injected to a battery prepared according to the above method. The capacity retention rate after intermittent cycle of the obtained battery was tested. The test results are shown in Table 9.

Table 9

	H (content: wt%)	Capacity retention rate after intermittent cycle			
		Fresh battery	After 30 cycles	After 50 cycles	After 100 cycles
S1-1	0	100%	73.80%	64.30%	54.50%
S9-1	$H_1(1)$	100%	82.50%	74.60%	64.20%
S9-2	$H_1(10)$	100%	87.20%	81.40%	77.20%
S9-3	$H_1(20)$	100%	86.20%	81.30%	78.00%
S9-4	$H_1(30)$	100%	88.30%	83.30%	79.80%
S9-5	$H_1(40)$	100%	87.50%	80.60%	75.20%
S9-6	$H_1(50)$	100%	86.30%	74.40%	63.20%
S9-7	$H_1(60)$	100%	85.20%	71.60%	57.60%
S9-8	$H_2(1)$	100%	81.80%	73.20%	61.80%
S9-9	$H_2(10)$	100%	86.50%	80.80%	76.10%
S9-10	$H_2(20)$	100%	85.30%	81.30%	77.10%
S9-11	$H_2(30)$	100%	88.10%	83.00%	79.30%
S9-12	$H_2(40)$	100%	87.10%	80.10%	74.80%
S9-13	$H_2(50)$	100%	85.20%	73.70%	61.90%
S9-14	$H_2(60)$	100%	82.20%	70.10%	55.90%

The capacity retention rate after intermittent cycle of the battery increases with the increase of the amount of the cyclic carboxylate ester, possibly because the cyclic carboxylate forms a passivated film on the surface of the cathode. However, when the cyclic carboxylate ester content is close to 40 wt%, the intermittent cycle performance deteriorates to a certain extent, which is mainly caused by a side reaction between $LiPF_6$ and the cyclic carboxylate ester. Therefore, the amount of the cyclic carboxylate ester is preferably moderate and should not be too large.

References throughout the specification to "some embodiments", "partial embodiments", "one embodiment", "another example", "example", "specific example" or "partial examples" mean that at least one embodiment or example of the application includes specific features, structures,

CosMX Exhibit 1002, Page 56 of 888

materialsor characteristics described in the embodiments or examples. Thus, the descriptions appear throughout the specification, such as "in some embodiments", "in an embodiment", "in one embodiment", "in another example", "in an example", "in a particular example" or "for example", are not necessarily the same embodiment or example in the application. Furthermore, the particular features, structures, materials or characteristics herein may be combined in any suitable manner in one or more embodiments or examples.

While the illustrative embodiments have been shown and described, it will be understood by those skilled in the art that the embodiments are not to be construed as limiting the present invention, and modifications, substitutions and changes can be made to the embodiments without departing from the spirit and scope of the present application.

The above-described embodiments of the present invention are intended to be illustrative only. Numerous alternative embodiments may be devised by persons skilled in the art without departing from the scope of the following claims

The above-described embodiments of the present invention are intended to be illustrative only. Numerous alternative embodiments may be devised by persons skilled in the art without departing from the scope of the following claims.

CosMX Exhibit 1002, Page 57 of 888

What is claimed is:

1. An electrolyte, comprising a dinitrile compound, a trinitrile compound, and propyl propionate, wherein, based on the total weight of the electrolyte, the weight percentage of the dinitrile compound is X and the weight percentage of the trinitrile compound is Y, where X and Y meet the conditions represented by Formula (1) and Formula (2):

about 2 wt% $\leq (X+Y) \leq$ about 11 wt% …(1); and

about $0.1 \leq (X/Y) \leq$ about 8 …(2).

2. The electrolyte according to Claim 1, wherein, based on the total weight of the electrolyte, the weight percentage of the trinitrile compound is Y and the weight percentage of the propyl propionate is Z, where Y and Z meet the condition represented by Formula (3):

about $0.01 \leq (Y/Z) \leq$ about 0.3 …(3).

3. The electrolyte according to Claim 1, wherein the dinitrile compound comprises a compound of Formula (4) or (5):

$CN\text{-}R_1\text{-}CN$ (4);

$CN\text{-}R_2\text{-}(O\text{-}R_3)_n\text{-}O\text{-}R_4\text{-}CN$ (5);

or a combination thereof,

where R_1, R_2, R_3 and R_4 are each independently an alkylene group having 1-5 carbon atoms or an alkenylene group having 2-5 carbon atoms,

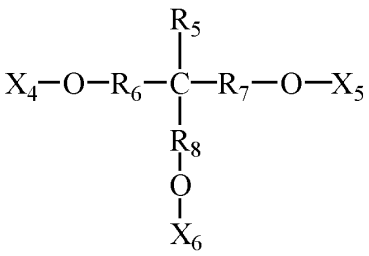
and n represents an integer from 0 to 5.

4. The electrolyte according to Claim 1, wherein the dinitrile compound is one selected from the group consisting of butanedinitrile, glutaronitrile, adiponitrile, 1,5-dicyanopentane, 1,6-dicyanohexane, 1,7-dicyanoheptane, 1,8-dicyanooctane, 1,9-dicyanononane, 1,10-dicyanodecane, 1,12-dicyanododecane, tetramethylbutanedinitrile, 2-methylglutaronitrile, 2,4-

dimethylglutaronitrile, 2,2,4,4-tetramethylglutaronitrile, 1,4-dicyanopentane, 2,6-dicyanoheptane, 2,7-dicyanooctane, 2,8-dicyanononane, 1,6-dicyanodecane, 1,2-dicyanobenzene, 1,3-dicyanobenzene, 1,4-dicyanobenzene, 3,5-dioxa-pimelonitrile, 1,4-bis(cyanoethoxy)butane, ethylene glycol bis(2-cyanoethyl)ether, diethylene glycol bis(2-cyanoethyl)ether, triethylene glycol bis(2-cyanoethyl)ether, tetraethylene glycol bis(2-cyanoethyl)ether, 3,6,9,12,15,18-hexaoxaeicosanoic dinitrile, 1,3-bis(2-cyanoethoxy)propane, 1,4-bis(2-cyanoethoxy)butane, 1,5-bis(2-cyanoethoxy)pentane, ethylene glycol bis(4-cyanobutyl)ether, 1,4-dicyano-2-butene, 1,4-dicyano-2-methyl-2-butene, 1,4-dicyano-2-ethyl-2-butene, 1,4-dicyano-2,3-dimethyl-2-butene, 1,4-dicyano-2,3-diethyl-2-butene, 1,6-dicyano-3-hexene, 1,6-dicyano-2-methyl-3-hexene, 1,6-dicyano-2-methyl-5-methyl-3-hexene, and any combination thereof.

5. The electrolyte according to Claim 1, wherein the trinitrile compound comprises a compound of Formula (6) or (7):

$$CN\text{-}(CH_2)_x\text{-}CH\{(CH_2)_y\text{-}CN\}\text{-}(CH_2)_z\text{-}CN \quad (6);$$



(7);

or a combination thereof,

where in Formula (6), x, y, and z represent an integer from 0 to 5, and x, y, and z are not 0 at the same time; and

in Formula (7), R_5 represents hydrogen or an alkyl group having 1-5 carbon atoms, R_6, R_7 and R_8 are each independently an alkylene group having 1-5 carbon atoms, and X_4, X_5 and X_6 are each independently $-R_9\text{-}CN$, in which R_9 represents an alkylene group having 1-5 carbon atoms.

6. The electrolyte according to Claim 1, wherein the trinitrile compound is one selected from the group consisting of: 1,3,5-pentanetricarbonitrile; 1,2,3-propanetrinitrile; 1,3,6-hexanetricarbonitrile; 1,2,6-hexanetricarbonitrile; 1,2,3-tris(2-cyanoethoxy)propane; 1,2,4-tris(2-cyanoethoxy)butane; 1,1,1-tris(cyanoethoxymethylene)ethane; 1,1,1-tris(cyanoethoxymethylene)propane; 3-methyl-1,3,5-tris(cyanoethoxy)pentane; 1,2,7-tris(cyanoethoxy)heptane; 1,2,6-tris(cyanoethoxy)hexane; 1,2,5-tris(cyanoethoxy)pentane; and any combination thereof.

7. The electrolyte according to Claim 1, wherein X is about 0.01-10 wt%, Y is about 0.01-10 wt%, and the weight percentage Z of the propyl propionate is about 5-50 wt%.

8. The electrolyte according to Claim 1, further comprising a fluoroether comprising at least one of the compounds of Formula (8), Formula (9), Formula (10) or Formula (11):

$Rf1–O – Rf2$ (8);

$Rf1–O – R$ (9)

$Rf1–O –(R' –O)_n– Rf2$ (10); and

$Rf1–O –(R' –O)_n– R$ (11);

wherein Formulae (8), (9), (10), and (11), Rf1 and Rf2 are each independently a linear or branched C_1 to C_{12} fluoroalkyl group having at least one hydrogen atom substituted with fluoro, R is a linear or branched C_1 to C_{12} alkyl group, and R' is a linear or branched C_1 to C_5 alkylene group, and n is an integer from 1 to 5.

9. The electrolyte according to Claim 8, wherein Rf1 or Rf2 is each independently a fluoroalkyl group selected from the group consisting of HCF_2-, CF_3-, HCF_2CF_2-, CH_3CF_2-, CF_3CH_2-, CF_3CF_2-, $(CF_3)_2CH$-, $HCF_2CF_2CH_2$-, $CF_3CH_2CH_2$-, $HCF_2CF_2CF_2CH_2$-, $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2$-, $CF_3CF_2CH_2$-, $CF_3CFHCF_2CH_2$-, $HCF_2CF(CF_3)CH_2$-, and $CF_3CF_2CH_2CH_2$-.

10. The electrolyte according to Claim 8, wherein the fluoroether is one selected from the group consisting of: $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$, $(CF_3)_2CFCF(CF_2CF_3)(OCH_3)$, $CF_3CHFCF_2CH(CH_3)OCF_2CHFCF_3$, $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2CF_2CF_2H$, $HCF_2CF_2OCH_2CF_3$, $HCF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2H$, $HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2H$, $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$, $HCF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$, $HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$, $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2F$, $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CF_3$, $CH_3OCH_2CH(CH_3)OCH_2CH_2F$, $CH_3OCH_2CH(CH_3)OCH_2CF_3$, $FCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2F$, $FCH_2CH_2OCH_2CH(CH_3)OCH_2CH_2F$, $CF_3CH_2O(CH_2CH_2O)_2CH_2CF_3$, $CF_3CH_2OCH_2CH(CH_3)OCH_2CF_3$, and any combination thereof.

11. The electrolyte according to Claim 1, further comprising a cyclic phosphonic anhydride, based on the total weight of the electrolyte, the content of cyclic phosphonic anhydride is about 0.01-10 wt%.

12. The electrolyte according to Claim 1, further comprising one selected from the group consisting of: a cyclic carbonate ester having a carbon-carbon double bond, a fluorinated chain carbonate ester, a fluorinated cyclic carbonate ester, a compound having a sulfur-oxygen double bond, and any combination thereof.

13. The electrolyte according to Claim 1, further comprising a cyclic carboxylate ester, including γ-butyrolactone or γ-valerolactone or a combination thereof.

14. An electrochemical device, wherein the electrochemical device comprises electrodes and an electrolyte according to Claim 1.

15. The electrochemical device according to Claim 14, wherein the electrode comprises a current collector and a coating on the current collector, the coating comprising a single-sided coating, a double-sided coating or a combination thereof, wherein:

the single-sided coating is a coating formed by applying a slurry on one surface of the current collector; and the double-sided coating is a coating formed by applying a slurry on two opposite surfaces of the current collector; and

the electrode with the single-sided coating has an electrode compaction density D1, and the electrode with the double-sided coating has an electrode compaction density D2, wherein D1 and D2 meet the relationship: about 0.8 ≤ D1/D2 ≤ about 1.2.

16. The electrochemical device according to Claim 15, wherein the electrode s comprise a cathode and a anode , wherein when the electrode is a cathode , 3.5 g/cm^3 ≤ D2 ≤ 4.3 g/cm^3; or when the electrode is an anode , 1.2 g/cm^3 ≤ D2 ≤ 1.8 g/cm^3.

17. An electronic device, comprising an electrochemical device according to Claim 14.

ABSTRACT

The present application relates to an electrolyte and an electrochemical device comprising the electrolyte. The electrolyte comprises a dinitrile compound, a trinitrile compound, and propyl propionate, wherein, based on the total weight of the electrolyte, the content X of the nitrile compound and the content Y of the trinitrile compound meet the conditions represented by Formula (1) and Formula (2): {about 2 wt% ≤ (X+Y) ≤ about 11wt% …(1), about 0.1 ≤ (X/Y) ≤ about 8 …(2)}. The electrolyte of the present application is capable of effectively inhibiting the increase in DC internal resistance of an electrochemical device so that the electrochemical device has excellent cycle and storage performance.

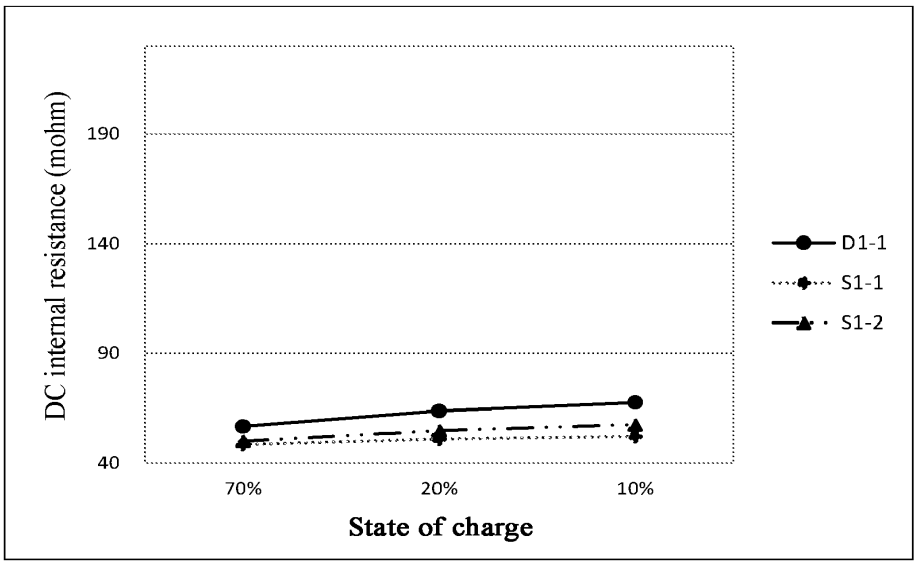

DC internal resistance (mohm)
190
140
90
40
70%
20%
10%
State of charge
D1-1
S1-1
S1-2

FIG. 1a

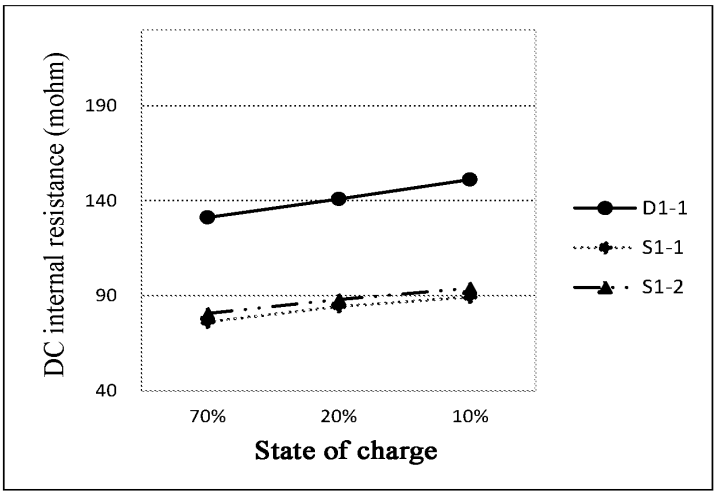

DC internal resistance (mohm)
190
140
90
40
70%
20%
10%
State of charge
D1-1
S1-1
S1-2

FIG. 1b

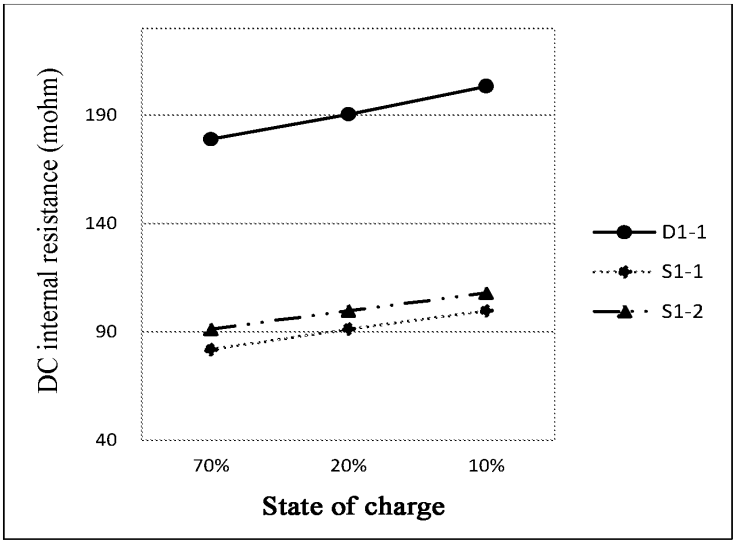

DC internal resistance (mohm)
190
140
90
40
70%
20%
10%
State of charge
D1-1
S1-1
S1-2

FIG. 1c

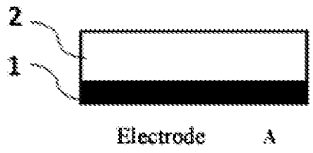


FIG. 2

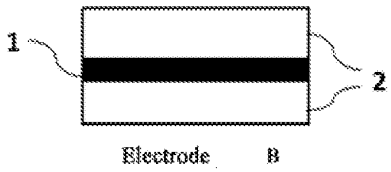


FIG. 3

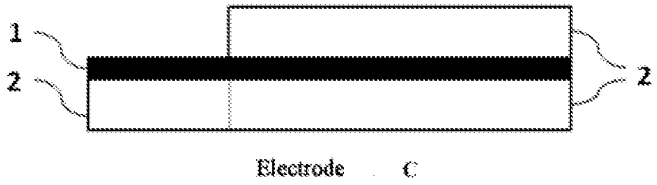


FIG. 4

PTO/AIA/01 (08-12)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

DECLARATION (37 CFR 1.63) FOR UTILITY OR DESIGN APPLICATION USING AN APPLICATION DATA SHEET (37 CFR 1.76)

Title of invention	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

As the below named inventor, I hereby declare that:

This declaration is directed to:

- [X] The attached application, or
- [ ] United States application or PCT international application number _____ filed on _____.

The above-identified application was made or authorized to be made by me.

I believe that I am the original inventor or an original joint inventor of a claimed invention in the application.

I hereby acknowledge that any willful false statement made in this declaration is punishable under 18 U.S.C. 1001 by fine or imprisonment of not more than five (5) years, or both.

WARNING:

Petitioner/applicant is cautioned to avoid submitting personal information in documents filed in a patent application that may contribute to identity theft. Personal information such as social security numbers, bank account numbers, or credit card numbers (other than a check or credit card authorization form PTO-2038 submitted for payment purposes) is never required by the USPTO to support a petition or an application. If this type of personal information is included in documents submitted to the USPTO, petitioners/applicants should consider redacting such personal information from the documents before submitting them to the USPTO. Petitioner/applicant is advised that the record of a patent application is available to the public after publication of the application (unless a non-publication request in compliance with 37 CFR 1.213(a) is made in the application) or issuance of a patent. Furthermore, the record from an abandoned application may also be available to the public if the application is referenced in a published application or an issued patent (see 37 CFR 1.14). Checks and credit card authorization forms PTO-2038 submitted for payment purposes are not retained in the application file and therefore are not publicly available.

LEGAL NAME OF INVENTOR

Inventor: Kefei WANG Date (Optional): _____

Signature: Kefei WANG

Note: An application data sheet (PTO/SB/14 or equivalent), including naming the entire inventive entity, must accompany this form or must have been previously filed. Use an additional PTO/AIA/01 form for each additional inventor.

This collection of information is required by 35 U.S.C. 115 and 37 CFR 1.63. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 1 minute to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

PTO/AIA/01 (06-12)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

DECLARATION (37 CFR 1.63) FOR UTILITY OR DESIGN APPLICATION USING AN APPLICATION DATA SHEET (37 CFR 1.76)

Title of Invention	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

As the below named inventor, I hereby declare that

This declaration is directed to:

- [x] The attached application, or
- [ ] United States application or PCT international application number _____ filed on _____.

The above-identified application was made or authorized to be made by me.

I believe that I am the original inventor or an original joint inventor of a claimed invention in the application.

I hereby acknowledge that any willful false statement made in this declaration is punishable under 18 U.S.C. 1001 by fine or imprisonment of not more than five (5) years, or both.

WARNING:

Petitioner/applicant is cautioned to avoid submitting personal information in documents filed in a patent application that may contribute to identity theft. Personal information such as social security numbers, bank account numbers, or credit card numbers (other than a check or credit card authorization form PTO-2038 submitted for payment purposes) is never required by the USPTO to support a petition or an application. If this type of personal information is included in documents submitted to the USPTO, petitioners/applicants should consider redacting such personal information from the documents before submitting them to the USPTO. Petitioner/applicant is advised that the record of a patent application is available to the public after publication of the application (unless a non-publication request in compliance with 37 CFR 1.213(a) is made in the application) or issuance of a patent. Furthermore, the record from an abandoned application may also be available to the public if the application is referenced in a published application or an issued patent (see 37 CFR 1.14). Checks and credit card authorization forms PTO-2038 submitted for payment purposes are not retained in the application file and therefore are not publicly available.

LEGAL NAME OF INVENTOR

Inventor: Qiao ZENG Date (Optional) _____

Signature: Qiao ZENG

Note: An application data sheet (PTO/SB/14 or equivalent), including naming the entire inventive entity, must accompany this form or must have been previously filed. Use an additional PTO/AIA/01 form for each additional inventor.

This collection of information is required by 35 U.S.C. 115 and 37 CFR 1.63. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 1 minute to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

PTO/AIA/01 (06-12)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

DECLARATION (37 CFR 1.63) FOR UTILITY OR DESIGN APPLICATION USING AN APPLICATION DATA SHEET (37 CFR 1.76)

Title of Invention	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

As the below named inventor, I hereby declare that:

This declaration is directed to:

- [X] The attached application, or
- [ ] United States application or PCT international application number _____ filed on _____.

The above-identified application was made or authorized to be made by me.

I believe that I am the original inventor or an original joint inventor of a claimed invention in this application.

I hereby acknowledge that any willful false statement made in this declaration is punishable under 18 U.S.C. 1001 by fine or imprisonment of not more than five (5) years, or both.

WARNING:

Petitioner/applicant is cautioned to avoid submitting personal information in documents filed in a patent application that may contribute to identity theft. Personal information such as social security numbers, bank account numbers, or credit card numbers (other than a check or credit card authorization form PTO-2038 submitted for payment purposes) is never required by the USPTO to support a petition or an application. If this type of personal information is included in documents submitted to the USPTO, petitioners/applicants should consider redacting such personal information from the documents before submitting them to the USPTO. Petitioner/applicant is advised that the record of a patent application is available to the public after publication of the application (unless a non-publication request in compliance with 37 CFR 1.213(a) is made in the application) or issuance of a patent. Furthermore, the record from an abandoned application may also be available to the public if the application is referenced in a published application or an issued patent (see 37 CFR 1.14). Checks and credit card authorization forms PTO-2038 submitted for payment purposes are not retained in the application file and therefore are not publicly available.

LEGAL NAME OF INVENTOR

Inventor: Liangzhen XIAO Date (Optional): _____

Signature: Liangzhen XIAO

Note: An application data sheet (PTO/SB/14 or equivalent), including naming the entire inventive entity, must accompany this form or must have been previously filed. Use an additional PTO/AIA/01 form for each additional inventor.

This collection of information is required by 35 U.S.C. 115 and 37 CFR 1.63. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 1 minute to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

PTO/AIA/01 (08-13)
Approved for use through 01/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

DECLARATION (37 CFR 1.63) FOR UTILITY OR DESIGN APPLICATION USING AN APPLICATION DATA SHEET (37 CFR 1.76)

Title of Invention	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

As the below named inventor, I hereby declare that:

This declaration is directed to:
- [X] The attached application, or
- [ ] United States application or PCT international application number _____ filed on _____.

The above-identified application was made or authorized to be made by me.

I believe that I am the original inventor or an original joint inventor of a claimed invention in the application.

I hereby acknowledge that any willful false statement made in this declaration is punishable under 18 U.S.C. 1001 by fine or imprisonment of not more than five (5) years, or both.

WARNING:

Petitioner/applicant is cautioned to avoid submitting personal information in documents filed in a patent application that may contribute to identity theft. Personal information such as social security numbers, bank account numbers, or credit card numbers (other than a check or credit card authorization form PTO-2038 submitted for payment purposes) is never required by the USPTO to support a petition or an application. If this type of personal information is included in documents submitted to the USPTO, petitioners/applicants should consider redacting such personal information from the documents before submitting them to the USPTO. Petitioner/applicant is advised that the record of a patent application is available to the public after publication of the application (unless a non-publication request in compliance with 37 CFR 1.213(a) is made in the application) or issuance of a patent. Furthermore, the record from an abandoned application may also be available to the public if the application is referenced in a published application or an issued patent (see 37 CFR 1.14). Checks and credit card authorization forms PTO-2038 submitted for payment purposes are not retained in the application file and therefore are not publicly available.

LEGAL NAME OF INVENTOR

Inventor: Fei Wu Date (Optional): _____

Signature: Fei Wu

Note: An application data sheet (PTO/SB/14 or equivalent), including naming the entire inventive entity, must accompany this form or must have been previously filed. Use an additional PTO/AIA/01 form for each additional inventor.

This collection of information is required by 35 U.S.C. 115 and 37 CFR 1.63. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 1 minute to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	
Filing Date:	
Title of Invention:	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE
First Named Inventor/Applicant Name:	Kefei WANG
Filer:	Juan Carlos A. Marquez/Lily Niu
Attorney Docket Number:	LEEL-0091

Filed as Large Entity

Filing Fees for Utility under 35 USC 111(a)

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
UTILITY APPLICATION FILING	1011	1	300	300
UTILITY SEARCH FEE	1111	1	660	660
UTILITY EXAMINATION FEE	1311	1	760	760
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Extension-of-Time:				
Miscellaneous:				
		Total in USD ($)		**1720**

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	34507108
Application Number:	16211853
International Application Number:	
Confirmation Number:	4935
Title of Invention:	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE
First Named Inventor/Applicant Name:	Kefei WANG
Customer Number:	38327
Filer:	Juan Carlos A. Marquez/Lily Niu
Filer Authorized By:	Juan Carlos A. Marquez
Attorney Docket Number:	LEEL-0091
Receipt Date:	06-DEC-2018
Filing Date:	
Time Stamp:	15:01:11
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	CARD
Payment was successfully received in RAM	$1720
RAM confirmation Number	120718INTEFSW15032200
Deposit Account	
Authorized User	
The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Transmittal of New Application	LEEL-91-Application_transmittal.pdf	223670 04473cbc92a61f01241a95d683834e5b9035d24f	no	1
Warnings:					
Information:					
2	Application Data Sheet	LEEL-91-ADS.pdf	1823241 8f755a15c722bcb8f989947c759f8b3e3e5d538b	no	9
Warnings:					
Information:					
3	Specification	LEEL-91-Specification.pdf	703338 20d7f62720e89f9e4ebfd96267b2437d7c30143f	no	46
Warnings:					
Information:					
4	Claims	LEEL-91-Claims.pdf	109432 8b5e77870e3ea8fe94e81220d71bc4aee4fc43eb	no	5
Warnings:					
Information:					
5	Abstract	LEEL-91-Abstract.pdf	75829 626da99c7c62b99cbb4113a2e4851a3ad7f478f9	no	1
Warnings:					
Information:					
6	Drawings-only black and white line drawings	LEEL-91-Drawings.pdf	91929 9d76d2dda7f41f390db763979c2bd9e520b7c8e0	no	3
Warnings:					
Information:					

7	Preliminary Amendment	LEEL-91-Preliminary_amendment.pdf	218968 f8e9728474c393cb649ef3754883791693f9d236	no	7
Warnings:					
Information:					
8	Oath or Declaration filed	LEEL-91-Declarations.pdf	2198948 9eb921561dd978bd925c83447384bb92e59f4058	no	4
Warnings:					
Information:					
9	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	34898 a2100893bcc277b32d93e9f4664db5c623989070	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	5480253		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

<u>New Applications Under 35 U.S.C. 111</u>
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.
<u>National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371</u>
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.
<u>New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office</u>
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

Customized PTO/AIA/82B (07-13)
Approved for use through 11/30/2014. OMB 0651-0051
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number

POWER OF ATTORNEY BY APPLICANT

I hereby revoke all previous powers of attorney given in the application identified in either the attached transmittal letter or the boxes below.

Application Number	Filing Date

(Note: The boxes above may be left blank if information is provided on form PTO/AIA/82A.)

☒ I hereby appoint the Patent Practitioner(s) associated with Customer Number **38327** as my/our attorney(s) or agent(s), and to transact all business in the United States Patent and Trademark Office connected therewith for the application referenced in the attached transmittal letter (form PTO/AIA/82A) or identified above:

OR

☐ I hereby appoint Practitioner(s) named in the attached list (form PTO/AIA/82C) as my/our attorney(s) or agent(s), and to transact all business in the United States Patent and Trademark Office connected therewith for the patent application referenced in the attached transmittal letter (form PTO/AIA/82A) or identified above. (Note: Complete form PTO/AIA/82C.)

Please recognize or change the correspondence address for the application identified in the attached transmittal letter or the boxes above to:

☒ The address associated with Customer Number **38327**:

OR

☐

Firm or Individual Name					
Address					
City		State		Zip	
Country					
Telephone			Email		

PLEASE FILL IN ALL BOXES AND SPACES BELOW THAT APPLY TO SIGNER.

I am the Applicant (if the Applicant is a juristic entity, list the Applicant name hereinbelow):

NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED

☐ Inventor or Joint Inventor (title not required below)
☐ Legal Representative of a Deceased or Legally Incapacitated Inventor (title not required below)
■ Assignee or Person to Whom the Inventor is Under an Obligation to Assign
(provide signer's title if applicant is a juristic entity)
☐ Person Who Otherwise Shows Sufficient Proprietary Interest (e.g., see 37 CFR 1.46(b)(2))

SIGNATURE of Applicant for Patent

Signature	Cheng Chi Lin	Date	2018,8,31
Name	Cheng Chi Lin	Telephone	
Title & Applicant Name	IP manager	/ NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED	

NOTE: Signature - This form must be signed by the applicant in accordance with 37 CFR 1.33. See 37 CFR 1.4 for signature requirements and certifications. If more than one applicant, use multiple forms.

☐ Total of _____ forms are submitted.

This collection of information is required by 35 U.S.C. 115 and 37 CFR 1.63. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 1 minute to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

PTO/AIA/96 (08-12)
Approved for use through 01/31/2013. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

STATEMENT UNDER 37 CFR 3.73(c)

Applicant/Patent Owner: NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED

Application No./Patent No.: 16/211,853 Filed/Issue Date: December 6, 2018

Titled: ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED, a company

(Name of Assignee) (Type of Assignee, e.g., corporation, partnership, university, government agency, etc.)

states that, for the patent application/patent identified above, it is (choose **one** of options 1, 2, 3 or 4 below):

1. ☑ The assignee of the entire right, title, and interest.

2. ☐ An assignee of less than the entire right, title, and interest (check applicable box):

   ☐ The extent (by percentage) of its ownership interest is _____%. Additional Statement(s) by the owners holding the balance of the interest must be submitted to account for 100% of the ownership interest.

   ☐ There are unspecified percentages of ownership. The other parties, including inventors, who together own the entire right, title and interest are:

   Additional Statement(s) by the owner(s) holding the balance of the interest must be submitted to account for the entire right, title, and interest.

3. ☐ The assignee of an undivided interest in the entirety (a complete assignment from one of the joint inventors was made). The other parties, including inventors, who together own the entire right, title, and interest are:

   Additional Statement(s) by the owner(s) holding the balance of the interest must be submitted to account for the entire right, title, and interest.

4. ☐ The recipient, via a court proceeding or the like (*e.g.*, bankruptcy, probate), of an undivided interest in the entirety (a complete transfer of ownership interest was made). The certified document(s) showing the transfer is attached.

The interest identified in option 1, 2 or 3 above (not option 4) is evidenced by either (choose **one** of options A or B below):

A. ☑ An assignment from the inventor(s) of the patent application/patent identified above. The assignment was recorded in the United States Patent and Trademark Office at Reel _____, Frame _____, or for which a copy thereof is attached.

B. ☐ A chain of title from the inventor(s), of the patent application/patent identified above, to the current assignee as follows:

1. From: _____ To: _____

   The document was recorded in the United States Patent and Trademark Office at

   Reel _____, Frame _____, or for which a copy thereof is attached.

2. From: _____ To: _____

   The document was recorded in the United States Patent and Trademark Office at

   Reel _____, Frame _____, or for which a copy thereof is attached.

This collection of information is required by 37 CFR 3.73(b). The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

PTO/AIA/96 (08-12)
Approved for use through 01/31/2013. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

STATEMENT UNDER 37 CFR 3.73(c)

3. From: _____ To: _____

The document was recorded in the United States Patent and Trademark Office at

Reel _____, Frame _____, or for which a copy thereof is attached.

4. From: _____ To: _____

The document was recorded in the United States Patent and Trademark Office at

Reel _____, Frame _____, or for which a copy thereof is attached.

5. From: _____ To: _____

The document was recorded in the United States Patent and Trademark Office at

Reel _____, Frame _____, or for which a copy thereof is attached.

6. From: _____ To: _____

The document was recorded in the United States Patent and Trademark Office at

Reel _____, Frame _____, or for which a copy thereof is attached.

☐ Additional documents in the chain of title are listed on a supplemental sheet(s).

☑ As required by 37 CFR 3.73(c)(1)(i), the documentary evidence of the chain of title from the original owner to the assignee was, or concurrently is being, submitted for recordation pursuant to 37 CFR 3.11.

[NOTE: A separate copy (i.e., a true copy of the original assignment document(s)) must be submitted to Assignment Division in accordance with 37 CFR Part 3, to record the assignment in the records of the USPTO. See MPEP 302.08]

The undersigned (whose title is supplied below) is authorized to act on behalf of the assignee.

/juan.carlos.a.marquez/	December 6, 2018
Signature	Date
Juan Carlos A. Marquez	34,072
Printed or Typed Name	Title or Registration Number

Privacy Act Statement

The **Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579)** requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether disclosure of these records is required by the Freedom of Information Act.
2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.
3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.
4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).
5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.
6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).
7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (*i.e.*, GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.
8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspection or an issued patent.
9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

ASSIGNMENT

WHEREAS, I, Kefei WANG of Fujian Province, China ("Assignor"), is the inventor of an invention entitled "ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE" that is the subject matter of: (check all that apply)

[X] a U.S. application for Letters Patent which claims the priority of the Chinese Patent Application No. 201811108529.X filed on 2018/09/21.

[ ] an application made under the Patent Cooperation Treaty which is identifiable at WIPO by Application No. PCT/_____ filed on _____

[ ] an application for Letters Patent which is identifiable in the Patent Office of the U.S. by Application No. _____ filed on _____;

WHEREAS, Ningde Amperex Technology Limited, a corporation organized and existing under the laws of China ("Assignee"), and having offices at, No.1 XinGang Road, ZhangWan Town, JiaoCheng District, Ningde City, Fujian Province, PRC 352100 is desirous of acquiring the entire right, title and interest in and to the invention, the applications, and any and all Letters Patent or similar foreign or domestic legal protection

[x] in the United States
[ ] in all other countries or jurisdictions;

"NOW THEREFORE, for good and valuable consideration, the receipt and adequacy of which is hereby acknowledged,

a) we agree to transfer, and
b) we do hereby transfer,

to Assignee, its successors and assigns, effective as of _____ *nunc pro tunc*, our entire right, title and interest in the above named countries and jurisdictions in and to the following including the right to sue for past infringement: the invention, the above-identified applications, all applications from which any of the above-identified applications claim priority, corresponding U.S. and non-U.S. applications, any continuation, division, renewal, or substitute for the applications, all Letters Patent, any reissue, re-examination, or similar legal protection issuing related to the Letters Patent, and all rights and benefits under any applicable treaty or convention, and I/we authorize the Director of the United States Patent and Trademark Office or foreign equivalent to issue the Letters Patent or similar legal protection to the Assignee."

We authorize the U.S. Attorneys handling this matter in the U.S. and the Assignee, its successors and assigns, to insert in this instrument the filing date(s) and application numbers when ascertained. We further authorize the Assignee, its successors and assigns, or anyone it may properly designate, to apply for Letters Patent or similar legal protection, in its own name if desired, in the above named countries and jurisdictions and appoint Assignee the common representative in the above-identified international application and any international application for the invention.

We represent to the Assignee, its successors and assigns, that we shall not execute any writing or do any act whatsoever conflicting with this Assignment. We, our executors or administrators, will at any time upon request, without additional consideration, but at the expense of the Assignee, its successors and assigns, execute and deliver to Assignee or its legal representatives such additional writings and do such additional acts as the Assignee, its successors and assigns, may deem desirable to perfect its enjoyment of this grant,

and render all assistance in making application for and obtaining, maintaining, and enforcing the Letters Patent or similar legal protection on the invention in any and all countries and jurisdictions, including without limitation providing testimony in any related interference, litigation or proceeding. To the extent that we, our executors or administrators are unable or unavailable to execute and deliver to Assignee or its legal representatives such additional writings and do such additional acts as Assignee, its successors and assigns may deem desirable to perfect its enjoyment of this grant, and render all assistance in making application for and obtaining, maintaining, and enforcing the Letters Patent or similar legal protection on the invention in any and all countries and jurisdictions, we, our executors or administrators hereby authorize Assignee, its successors and assigns to act on our behalf.

If any provision(s) of this Assignment are held unenforceable or in conflict with the law of any jurisdiction, the validity of the remaining provisions will not be affected by such holding and the part held unenforceable in or in conflict with the law of one jurisdiction will remain in effect for other jurisdictions until held unenforceable or in conflict with the law of that jurisdiction.

kefei WANG

Kefei WANG
(Inventor / Assignor)

2018/12/3
Date

ASSIGNMENT

WHEREAS, I, Qiao ZENG of Fujian Province, China ("Assignor"), is the inventor of an invention entitled "ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE" that is the subject matter of: (check all that apply)

[X] a U.S. application for Letters Patent which claims the priority of the Chinese Patent Application No. 201811108529.X filed on 2018/09/21,

[ ] an application made under the Patent Cooperation Treaty which is identifiable at WIPO by Application No. PCT/_____ filed on _____

[ ] an application for Letters Patent which is identifiable in the Patent Office of the U.S. by Application No. _____ filed on _____;

WHEREAS, Ningde Amperex Technology Limited, a corporation organized and existing under the laws of China ("Assignee"), and having offices at, No.1 XinGang Road, ZhangWan Town, JiaoCheng District, Ningde City, Fujian Province, PRC 352100 is desirous of acquiring the entire right, title and interest in and to the invention, the applications, and any and all Letters Patent or similar foreign or domestic legal protection

[x] in the United States
[ ] in all other countries or jurisdictions;

"NOW THEREFORE, for good and valuable consideration, the receipt and adequacy of which is hereby acknowledged,

a) we agree to transfer, and
b) we do hereby transfer,

to Assignee, its successors and assigns, effective as of _____ *nunc pro tunc*, our entire right, title and interest in the above named countries and jurisdictions in and to the following including the right to sue for past infringement: the invention, the above-identified applications, all applications from which any of the above-identified applications claim priority, corresponding U.S. and non-U.S. applications, any continuation, division, renewal, or substitute for the applications, all Letters Patent, any reissue, re-examination, or similar legal protection issuing related to the Letters Patent, and all rights and benefits under any applicable treaty or convention, and I/we authorize the Director of the United States Patent and Trademark Office or foreign equivalent to issue the Letters Patent or similar legal protection to the Assignee."

We authorize the U.S. Attorneys handling this matter in the U.S. and the Assignee, its successors and assigns, to insert in this instrument the filing date(s) and application numbers when ascertained. We further authorize the Assignee, its successors and assigns, or anyone it may properly designate, to apply for Letters Patent or similar legal protection, in its own name if desired, in the above named countries and jurisdictions and appoint Assignee the common representative in the above-identified international application and any international application for the invention.

We represent to the Assignee, its successors and assigns, that we shall not execute any writing or do any act whatsoever conflicting with this Assignment. We, our executors or administrators, will at any time upon request, without additional consideration, but at the expense of the Assignee, its successors and assigns, execute and deliver to Assignee or its legal representatives such additional writings and do such additional acts as the Assignee, its successors and assigns, may deem desirable to perfect its enjoyment of this grant.

and render all assistance in making application for and obtaining, maintaining, and enforcing the Letters Patent or similar legal protection on the invention in any and all countries and jurisdictions, including without limitation providing testimony in any related interference, litigation or proceeding. To the extent that we, our executors or administrators are unable or unavailable to execute and deliver to Assignee or its legal representatives such additional writings and do such additional acts as Assignee, its successors and assigns may deem desirable to perfect its enjoyment of this grant, and render all assistance in making application for and obtaining, maintaining, and enforcing the Letters Patent or similar legal protection on the invention in any and all countries and jurisdictions, we, our executors or administrators hereby authorize Assignee, its successors and assigns to act on our behalf.

If any provision(s) of this Assignment are held unenforceable or in conflict with the law of any jurisdiction, the validity of the remaining provisions will not be affected by such holding and the part held unenforceable in or in conflict with the law of one jurisdiction will remain in effect for other jurisdictions until held unenforceable or in conflict with the law of that jurisdiction.

Qiao ZENG

Qiao ZENG

(Inventor/ Assignor)

2018/12/3

Date

ASSIGNMENT

WHEREAS, I, Liangzhen XIAO of Fujian Province, China ("Assignor"), is the inventor of an invention entitled "ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE" that is the subject matter of: (check all that apply)

[X] a U.S. application for Letters Patent which claims the priority of the Chinese Patent Application No. 201811108529.X filed on 2018/09/21.

[ ] an application made under the Patent Cooperation Treaty which is identifiable at WIPO by Application No. PCT/_____ filed on _____.

[ ] an application for Letters Patent which is identifiable in the Patent Office of the U.S. by Application No _____ filed on _____;

WHEREAS, Ningde Amperex Technology Limited, a corporation organized and existing under the laws of China ("Assignee"), and having offices at, No.1 XinGang Road, ZhangWan Town, JiaoCheng District, Ningde City, Fujian Province, PRC 352100 is desirous of acquiring the entire right, title and interest in and to the invention, the applications, and any and all Letters Patent or similar foreign or domestic legal protection

[x] in the United States
[ ] in all other countries or jurisdictions;

"NOW THEREFORE, for good and valuable consideration, the receipt and adequacy of which is hereby acknowledged,

a) we agree to transfer, and
b) we do hereby transfer,

to Assignee, its successors and assigns, effective as of _____ *nunc pro tunc*, our entire right, title and interest in the above named countries and jurisdictions in and to the following including the right to sue for past infringement: the invention, the above-identified applications, all applications from which any of the above-identified applications claim priority, corresponding U.S. and non-U.S. applications, any continuation, division, renewal, or substitute for the applications, all Letters Patent, any reissue, re-examination, or similar legal protection issuing related to the Letters Patent, and all rights and benefits under any applicable treaty or convention, and I/we authorize the Director of the United States Patent and Trademark Office or foreign equivalent to issue the Letters Patent or similar legal protection to the Assignee."

We authorize the U.S. Attorneys handling this matter in the U.S. and the Assignee, its successors and assigns, to insert in this instrument the filing date(s) and application numbers when ascertained. We further authorize the Assignee, its successors and assigns, or anyone it may properly designate, to apply for Letters Patent or similar legal protection, in its own name if desired, in the above named countries and jurisdictions and appoint Assignee the common representative in the above-identified international application and any international application for the invention.

We represent to the Assignee, its successors and assigns, that we shall not execute any writing or do any act whatsoever conflicting with this Assignment. We, our executors or administrators, will at any time upon request, without additional consideration, but at the expense of the Assignee, its successors and assigns, execute and deliver to Assignee or its legal representatives such additional writings and do such additional acts as the Assignee, its successors and assigns, may deem desirable to perfect its enjoyment of this grant,

and render all assistance in making application for and obtaining, maintaining, and enforcing the Letters Patent or similar legal protection on the invention in any and all countries and jurisdictions, including without limitation providing testimony in any related interference, litigation or proceeding. To the extent that we, our executors or administrators are unable or unavailable to execute and deliver to Assignee or its legal representatives such additional writings and do such additional acts as Assignee, its successors and assigns may deem desirable to perfect its enjoyment of this grant, and render all assistance in making application for and obtaining, maintaining, and enforcing the Letters Patent or similar legal protection on the invention in any and all countries and jurisdictions, we, our executors or administrators hereby authorize Assignee, its successors and assigns to act on our behalf.

If any provision(s) of this Assignment are held unenforceable or in conflict with the law of any jurisdiction, the validity of the remaining provisions will not be affected by such holding and the part held unenforceable in or in conflict with the law of one jurisdiction will remain in effect for other jurisdictions until held unenforceable or in conflict with the law of that jurisdiction.

Liangzhen XIAO

Liangzhen XIAO
(Inventor / Assignor)

2018/12/3
Date

ASSIGNMENT

WHEREAS, I, Fei WU of Fujian Province, China ("Assignor"), is the inventor of an invention entitled "ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE" that is the subject matter of (check all that apply)

[X] a U.S. application for Letters Patent which claims the priority of the Chinese Patent Application No. 201811108529.X filed on 2018/09/21,

[ ] an application made under the Patent Cooperation Treaty which is identifiable at WIPO by Application No. PCT/_____ filed on _____

[ ] an application for Letters Patent which is identifiable in the Patent Office of the U.S. by Application No. _____ filed on _____;

WHEREAS, Ningde Amperex Technology Limited, a corporation organized and existing under the laws of China ("Assignee"), and having offices at, No.1 XinGang Road, ZhangWan Town, JiaoCheng District, Ningde City, Fujian Province, PRC 352100 is desirous of acquiring the entire right, title and interest in and to the invention, the applications, and any and all Letters Patent or similar foreign or domestic legal protection

[x] in the United States
[ ] in all other countries or jurisdictions;

"NOW THEREFORE, for good and valuable consideration, the receipt and adequacy of which is hereby acknowledged,

a) we agree to transfer, and
b) we do hereby transfer,

to Assignee, its successors and assigns, effective as of _____ *nunc pro tunc*, our entire right, title and interest in the above named countries and jurisdictions in and to the following including the right to sue for past infringement: the invention, the above-identified applications, all applications from which any of the above-identified applications claim priority, corresponding U.S. and non-U.S. applications, any continuation, division, renewal, or substitute for the applications, all Letters Patent, any reissue, re-examination, or similar legal protection issuing related to the Letters Patent, and all rights and benefits under any applicable treaty or convention, and I/we authorize the Director of the United States Patent and Trademark Office or foreign equivalent to issue the Letters Patent or similar legal protection to the Assignee."

We authorize the U.S. Attorneys handling this matter in the U.S. and the Assignee, its successors and assigns, to insert in this instrument the filing date(s) and application numbers when ascertained. We further authorize the Assignee, its successors and assigns, or anyone it may properly designate, to apply for Letters Patent or similar legal protection, in its own name if desired, in the above named countries and jurisdictions and appoint Assignee the common representative in the above-identified international application and any international application for the invention.

We represent to the Assignee, its successors and assigns, that we shall not execute any writing or do any act whatsoever conflicting with this Assignment. We, our executors or administrators, will at any time upon request, without additional consideration, but at the expense of the Assignee, its successors and assigns, execute and deliver to Assignee or its legal representatives such additional writings and do such additional acts as the Assignee, its successors and assigns, may deem desirable to perfect its enjoyment of this grant,

and render all assistance in making application for and obtaining, maintaining, and enforcing the Letters Patent or similar legal protection on the invention in any and all countries and jurisdictions, including without limitation providing testimony in any related interference, litigation or proceeding. To the extent that we, our executors or administrators are unable or unavailable to execute and deliver to Assignee or its legal representatives such additional writings and do such additional acts as Assignee, its successors and assigns may deem desirable to perfect its enjoyment of this grant, and render all assistance in making application for and obtaining, maintaining, and enforcing the Letters Patent or similar legal protection on the invention in any and all countries and jurisdictions, we, our executors or administrators hereby authorize Assignee, its successors and assigns to act on our behalf.

If any provision(s) of this Assignment are held unenforceable or in conflict with the law of any jurisdiction, the validity of the remaining provisions will not be affected by such holding and the part held unenforceable in or in conflict with the law of one jurisdiction will remain in effect for other jurisdictions until held unenforceable or in conflict with the law of that jurisdiction.

Fei Wu

Fei Wu
(Inventor / Assignor)

2018/12/3
Date

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	34507385
Application Number:	16211853
International Application Number:	
Confirmation Number:	4935
Title of Invention:	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE
First Named Inventor/Applicant Name:	Kefei WANG
Correspondence Address:	Juan Carlos A. Marquez Marquez Intellectual Property Law Office PLLC 1629 K Street, NW Suite 300 Washington DC 20006 US 202-349-1690 USPTO@dockettrak.com
Filer:	Juan Carlos A. Marquez/Lily Niu
Filer Authorized By:	Juan Carlos A. Marquez
Attorney Docket Number:	LEEL-0091
Receipt Date:	06-DEC-2018
Filing Date:	
Time Stamp:	15:09:31
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Transmittal Letter	LEEL-91-POA_transmittal.pdf	156956 9f5fbe0d14797f609f9d9846fd1b75008654eef6	no	1
Warnings:					
Information:					
2	Power of Attorney	LEEL-91-POA.pdf	48819 4468ebce9dec1efd721202c2694be5f1d5566fa6	no	1
Warnings:					
Information:					
3	Assignee showing of ownership per 37 CFR 3.73	LEEL-91-Assignee_statement.pdf	118016 90cb5e82c4238441db98f53cdd9a9a902d011e5d	no	3
Warnings:					
Information:					
4	Assignee showing of ownership per 37 CFR 3.73	LEEL-91-Assignments.pdf	4702231 3d1bccfb07c77bff216cb384a7a401ece08bf498	no	12
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	5026022		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

Doc Code: PA..
Document Description: Power of Attorney

PTO/AIA/82A (07-13)
Approved for use through 11/30/2014. OMB 0651-0051
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

TRANSMITTAL FOR POWER OF ATTORNEY TO ONE OR MORE REGISTERED PRACTITIONERS

NOTE: This form is to be submitted with the Power of Attorney by Applicant form (PTO/AIA/82B) to identify the application to which the Power of Attorney is directed, in accordance with 37 CFR 1.5, unless the application number and filing date are identified in the Power of Attorney by Applicant form. If neither form PTO/AIA/82A nor form PTO/AIA82B identifies the application to which the Power of Attorney is directed, the Power of Attorney will not be recognized in the application.

Application Number	16/211,853
Filing Date	December 6, 2018
First Named Inventor	Kefei WANG
Title	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE
Art Unit	
Examiner Name	
Attorney Docket Number	LEEL-0091

SIGNATURE of Applicant or Patent Practitioner

Signature	/juan.carlos.a.marquez/	Date (Optional)	December 6, 2018
Name	Juan Carlos A. Marquez	Registration Number	34,072
Title (if Applicant is a juristic entity)	Attorney of Record		
Applicant Name (if Applicant is a juristic entity)			

NOTE: This form must be signed in accordance with 37 CFR 1.33. See 37 CFR 1.4(d) for signature requirements and certifications. If more than one applicant, use multiple forms.

☑ *Total of 1 forms are submitted.

This collection of information is required by 37 CFR 1.131, 1.32, and 1.33. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 3 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re U.S. Patent Application of	)	
	)	
WANG et al.	)	**Confirmation No. 4935**
	)	
Application Number: 16/211,853	)	
	)	
Filed: December 6, 2018	)	
	)	
For: ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE	)	
	)	
Attorney Docket No. LEEL-0091	)	

Commissioner of Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT

Sir:

Pursuant to 37 C.F.R. §§ 1.56 and 1.97, this Information Disclosure Statement is being submitted in connection with the above-identified patent application. A listing of documents to be published on the face of any patent granted from this application is submitted herewith on the accompanying Form PTO-1449. Any other documents or information submitted for consideration by the Examiner are listed in this paper. A copy of each non-US or foreign patent or non-patent publication or any portion thereof listed or herein identified is submitted herewith.

CERTIFICATION

1. This Information Disclosure Statement is being submitted:

[X] (a) Concurrently with the filing of the new U.S. application of the above-identified U.S. patent application, whereby it is believed that no fee is due; OR

[ ] (b) Before three months from the filing date; or after three months of the filing date in the above-identified U.S. patent application but before the mailing date of the first Office Action on the merits of the above-identified application, whereby it is believed that no fee is due; OR

[ ] (c) After three months from the filing date of the above-identified U.S. patent application and after the mailing date of the first Office Action on the merits of the above-identified application, but prior to the issuance of any Final Action or Notice of Allowance sent in

such application, whereby Applicant(s) hereby submit the requisite certification hereinbelow, or authorization for the payment of the requisite fee is attached; OR

[ ] **(d)** After the issuance of a Final Action or Notice of Allowance, but before the payment of the Issue Fee, whereby Applicant(s) hereby submit the requisite certification hereinbelow, and the attached authorization for the payment of the requisite fee.

2. In accordance with the requirements of 37 C.F.R. §1.97, and Parts 1(c) or 1(d) above, Applicant(s) hereby certify that:

[ ] Each item of information contained in this Information Disclosure Statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of this Information Disclosure Statement; OR

[ ] No item of information contained in this Information Disclosure Statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in §1.56(c) more than three months prior to the filing of this Information Disclosure Statement.

Please charge any additional fees or credit any overpayments in connection with the submission of this Information Disclosure Statement to Deposit Account No 60-0155.

The Examiner is requested to acknowledge receipt and consideration of the information provided in this paper in accordance with prescribed procedures.

Respectfully submitted,

/juan.carlos.a.marquez/

Juan Carlos A. Marquez
Registration Number 34,072

MARQUEZ IP LAW OFFICE, PLLC
1629 K Street, NW
Suite 300
Washington, DC 20006
Voice: (202) 792-7303
Fax: (202) 754-9829
Customer No. 38327

December 6, 2018

CosMX Exhibit 1002, Page 96 of 888

PTO/SB/08a (03-15)
Approved for use through 07/31/2016. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**		
	Application Number	16211853
	Filing Date	2018-12-06
	First Named Inventor	Kefei WANG
	Art Unit	
	Examiner Name	
	Attorney Docket Number	LEEL-0091

U.S.PATENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Patent Number	Kind Code[1]	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1	9812739		2017-11-07	NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED	

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Publication Number	Kind Code[1]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

FOREIGN PATENT DOCUMENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Foreign Document Number[3]	Country Code[2]	Kind Code[4]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[5]
	1	105074993	CN	A	2015-11-18	SK Innovation Co., Ltd.	English Abstract	☓
	2	101640290	CN	A	2010-02-03	Sanyo Electric Co.	English Abstract	☒
	3	103928708	CN	A	2014-07-16	Samsung SDI Co., Ltd.	English Abstract	☒

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	16211853
	Filing Date	2018-12-06
	First Named Inventor	Kefei WANG
	Art Unit	
	Examiner Name	
	Attorney Docket Number	LEEL-0091

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button	Add		
NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS	Remove		
Examiner Initials*	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T[5]
	1		
If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button	Add		

EXAMINER SIGNATURE			
Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	16211853
	Filing Date	2018-12-06
	First Named Inventor	Kefei WANG
	Art Unit	
	Examiner Name	
	Attorney Docket Number	LEEL-0091

CERTIFICATION STATEMENT

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

OR

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

☒ See attached certification statement.

The fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

A certification statement is not submitted herewith.

SIGNATURE

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

Signature	/juan.carlos.a.marquez/	Date (YYYY-MM-DD)	2018-12-06
Name/Print	Juan Carlos A. Marquez	Registration Number	34072

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these record s.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	34510420
Application Number:	16211853
International Application Number:	
Confirmation Number:	4935
Title of Invention:	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE
First Named Inventor/Applicant Name:	Kefei WANG
Customer Number:	38327
Filer:	Juan Carlos A. Marquez/Lily Niu
Filer Authorized By:	Juan Carlos A. Marquez
Attorney Docket Number:	LEEL-0091
Receipt Date:	06-DEC-2018
Filing Date:	
Time Stamp:	16:55:53
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Transmittal Letter	LEEL-91-IDS_Transmittal.pdf	156950 57199a6b6ae30391ad161ca32337e2c29b6a01ff	no	1
Warnings:					

Information:					
2	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)	LEEL-91-IDS_statement.pdf	141489 1646c4c4c91f5bd6794260070d383e7568fefc54	no	2
Warnings:					
Information:					
This is not an USPTO supplied IDS fillable form					
3	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)	LEEL-91-IDS_SB08.pdf	1035282 37c221e013a2b862eb32b28303f9670e17e5fd6a	no	4
Warnings:					
Information:					
4	Foreign Reference	LEEL-91-CN105074993A.pdf	1136446 753cd58de842a36892b5bffe6d10c8eba4c314ef	no	17
Warnings:					
Information:					
5	Foreign Reference	LEEL-91-CN105074993A_English_abstract.pdf	79733 32bd15bbc2ace1cc067fb1b458e75027c480876e	no	1
Warnings:					
Information:					
6	Foreign Reference	LEEL-91-CN101640290A.pdf	1068240 c33ae275f367218bd14efdfd925b75ca195a388b	no	20
Warnings:					
Information:					
7	Foreign Reference	LEEL-91-CN101640290A_English_abstract.pdf	81284 e22761ca967fe3ea84b0cebf20484c19b986bb72	no	1
Warnings:					
Information:					
8	Foreign Reference	LEEL-91-CN103928708A.pdf	1528083 78f83d3271d44cb2ea336454736be3dc9c2cdd3c	no	20
Warnings:					
Information:					

9	Foreign Reference	LEEL-91-CN103928708A_English_abstract.pdf	79758 3cf9c778835bff7925da7531be0e8a780cda3143	no	1
Warnings:					
Information:					
			Total Files Size (in bytes):	5307265	

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re U.S. Patent Application of	)	
	)	
WANG et al.	)	**Confirmation No. 4935**
	)	
Application Number: 16/211,853	)	
	)	
Filed: December 6, 2018	)	
	)	
For: ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE	)	
	)	
Attorney Docket No. LEEL-0091	)	

Commissioner of Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

LETTER

Sir:

The below-identified communications are submitted in the above-captioned application or proceeding:

(x) Information Disclosure Statement
with Form SB08 and reference(s)
( ) Payment of $_____ via EFS payment procedure

☐ The Commissioner is hereby authorized to charge payment of any fees associated with this communication, including fees under 37 C.F.R. § 1.16 and 1.17 or credit any overpayment to **Deposit Account Number 60-0155**.

Respectfully submitted,

/juan.carlos.a.marquez/

Juan Carlos A. Marquez
Registration Number 34,072

MARQUEZ IP LAW OFFICE, PLLC
1629 K Street, NW
Suite 300
Washington, DC 20006
Voice: (202) 792-7303
Fax: (202) 754-9829
Customer No. 38327

December 6, 2018

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105074993 A
(43)申请公布日 2015.11.18

(21)申请号 201380072368.2
(22)申请日 2013.12.09
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.08.05
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2013/011347 2013.12.09
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/088052 KO 2015.06.18
(71)申请人 SK新技术株式会社
地址 韩国首尔
(72)发明人 金镇诚 吴承娟 林钟浩 咸珍守
(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002
代理人 王朋飞 刘成春
(51)Int.Cl.
H01M 10/056(2006.01)
H01M 10/0569(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)

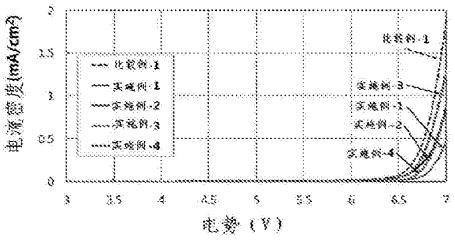
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

用于锂二次电池的电解液及包含其的锂二次电池

(57)摘要

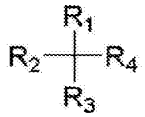
本发明涉及一种用于高电压锂二次电池的电解液及包含其的高电压锂二次电池，更详细地，涉及一种电解液在高电压下高温放置时，由于不会被氧化/分解，因此能够抑制气体的产生，从而防止电池的膨胀，在降低电池厚度增加率的同时，还具有优异的高温存储特性，并且在低温下的放电特性也优异的用于高电压锂二次电池的电解液及包含其的高电压锂二次电池。



CN 105074993 A

1. 一种用于锂二次电池的电解液，其特征在于，所述锂二次电池的电解液包含锂盐；非水性有机溶剂；以及下述化学式 1 所示的多腈化合物：

[化学式 1]

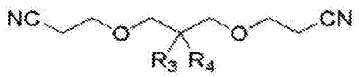


所述化学式 1 中，R_1 至 R_3 分别独立地为氰基、$-(CH_2)_a-CN$、$-(CH_2)_b-O-(CH_2)_c-CN$ 或 C1-C5 烷氧基羰基；R_4 为氢、氰基、$-(CH_2)_a-CN$ 或 $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_c-CN$；a 及 c 分别独立地为 2 至 10 的整数，b 为 1 至 10 的整数；并且，R_1 至 R_4 中至少两个以上为 $-(CH_2)_m-CN$ 或 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_n-CN$。

2. 根据权利要求 1 所述的用于锂二次电池的电解液，其特征在于，所述多腈化合物用下述化学式 2 或 3 表示：

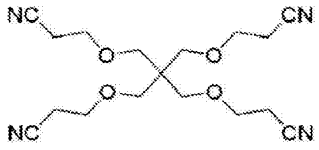
[化学式 2]

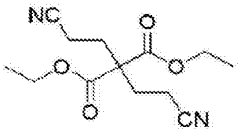
[化学式 3]

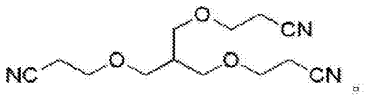


所述化学式 2 及 3 中，R_3 为氰基、$-(CH_2)_a-CN$、$-(CH_2)_b-O-(CH_2)_c-CN$ 或 C1-C5 烷氧基羰基；R_4 为氢、氰基、$-(CH_2)_a-CN$ 或 $-(CH_2)_b-O-(CH_2)_c-CN$；a 及 c 分别独立地为 2 至 10 的整数，b 为 1 至 10 的整数。

3. 根据权利要求 2 所述的用于锂二次电池的电解液，其特征在于，所述多腈化合物选自具有下述结构的多腈化合物：







4. 根据权利要求 1 所述的用于锂二次电池的电解液，其特征在于，以所述电解液总重量计，包含 1 至 20 重量%的所述多腈化合物。

5. 根据权利要求 1 所述的用于锂二次电池的电解液，其特征在于，所述电解液进一步包含选自草酸硼酸酯类化合物、被氟取代的碳酸酯类化合物、亚乙烯基碳酸酯类化合物及含有亚砜基的化合物中的一种或两种以上的添加剂。

CosMX Exhibit 1002, Page 106 of 888

6. 根据权利要求 5 所述的用于锂二次电池的电解液，其特征在于，所述电解液进一步包含选自二氟草酸硼酸锂 (LiFOB)、双草酸硼酸锂 ($LiB(C_2O_4)_2$, LiBOB)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC)、碳酸亚乙烯酯 (VC)、碳酸乙烯亚乙酯 (VEC)、二乙烯砜 (divinyl sulfone)、亚硫酸乙烯酯 (ethylene sulfite)、亚硫酸丙烯酯 (propylene sulfite)、己二烯磺酸酯 (diallyl sulfonate)、乙烷磺内酯、丙烷磺内酯 (propane sultone, PS)，丁烷磺内酯 (butane sultone)、乙烯磺内酯、丁烯磺内酯及丙烯磺内酯 (propene sultone, PRS) 的添加剂。

7. 根据权利要求 5 所述的用于锂二次电池的电解液，其特征在于，以电解液总重量计，包含 0.1 至 5.0 重量%的所述添加剂。

8. 根据权利要求 1 所述的用于锂二次电池的电解液，其特征在于，所述非水性有机溶剂为选自环状碳酸酯类溶剂、线型碳酸酯类溶剂及它们的混合溶剂。

9. 根据权利要求 8 所述的用于锂二次电池的电解液，其特征在于，所述环状碳酸酯选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯及它们的混合物，所述线型碳酸酯选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、异丙基碳酸甲酯、碳酸乙丙酯及它们的混合物。

10. 根据权利要求 8 所述的用于锂二次电池的电解液，其特征在于，所述非水性有机溶剂中线型碳酸酯溶剂：环状碳酸酯溶剂的混合体积比为 1:1 至 9:1。

11. 根据权利要求 1 所述的用于锂二次电池的电解液，其特征在于，所述锂盐为选自 $LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(SO_3C_2F_5)_2$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiC_6H_5SO_3$、LiSCN、$LiAlO_2$、$LiAlCl_4$、$LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (其中，x 及 y 为自然数)、LiCl、LiI 及 $LiB(C_2O_4)_2$中的一种或两种以上。

12. 根据权利要求 1 所述的用于锂二次电池的电解液，其特征在于，所述锂盐以 0.1 至 2.0M 的浓度存在。

13. 一种锂二次电池，所述锂二次电池包含选自权利要求 1 至权利要求 12 中任一项所述的用于锂二次电池的电解液。

CosMX Exhibit 1002, Page 107 of 888

用于锂二次电池的电解液及包含其的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于高电压锂二次电池的电解液及包含其的高电压锂二次电池，更详细地，涉及一种电解液在高电压下高温放置时，由于不会被氧化/分解，因此能够抑制气体的产生，从而防止电池的膨胀，在降低电池厚度增加率的同时，还具有优异的高温存储特性，并且在低温下的放电特性也优异的用于高电压锂二次电池的电解液及包含其的高电压锂二次电池。

背景技术

[0002] 近来，随着移动电子设备的广泛普及，并伴随着这些移动电子设备的迅速小型化、轻量化及薄型化，使得对于作为其电源的电池，也强烈要求开发出一种即小型又轻量，而且能够长时间充放电且高倍率特性(high rate capability)优异的二次电池。

[0003] 目前使用的二次电池中，1990年代初开发的锂二次电池与使用水溶液电解液的Ni-MH、Ni-Cd及硫酸-铅电池等传统电池相比，因具有运行电压高，能量密度明显大的优点而倍受青睐。然而，这些锂二次电池由于使用非水性电解液而存在火灾及爆炸等的安全问题，并且这些问题随着电池的容量密度的增加变得更加严重。

[0004] 非水性电解液二次电池最大的问题在于，在连续充电时电池的安全性会降低。而对此产生影响的原因之一为正极结构崩塌而导致的发热。其作用原理如下。即，非水性电解液电池的正极活性物质由锂及/或可以吸收及释放锂离子的含锂金属氧化物等组成，随着在过充电时锂的大量脱离，这类正极活性物质变为热不稳定的结构。在这种过充电状态下，因外部的物理冲击，例如，高温暴露等而使得电池温度达到临界温度的情况下，将会从不稳定的正极活性物质结构中释放出氧气，而释放出来的氧气会与电解液溶剂等发生发热分解反应。尤其是从正极释放出的氧气会进一步加快电解液的燃烧，因这样的连锁性发热反应而会导致热失控引起的电池起火或破裂现象。

[0005] 为了控制如上所述的因电池内部的温度上升而引起的起火及爆炸，正在利用在电解液中添加作为氧化还原穿梭(redox shuttle)添加剂的芳香族化合物的方法。例如，日本专利JP2002-260725公开了一种使用如联苯(biphenyl)等芳香族化合物而能够防止过充电电流及由此引起的热失控现象的非水类锂离子电池。此外，美国专利5,879,834中也记载了一种通过添加少量的联苯、3-氯噻吩(3chlorothiophene)等芳香族化合物来使得在非正常的过电压状态下以电化学方式聚合而增加内电阻，从而用于提高电池安全性的方法。

[0006] 然而，在使用如联苯等添加物的情况下，存在以下问题。在常规的运行电压下，局部产生相对较高的电压时，在充放电过程中逐渐被分解或电池在高温下长时间放电时，联苯等的量会逐渐减少，在充放电300次之后不能保障安全性，并且在存储特性上也会存在问题。

[0007] 另外，为了电池的小型大容量化，作为提高电充电量的方案，正在对高电压电池(4.4V系统)持续进行研究及开发。在同样的电池系统中，提高充电电压后充电量通常会增

CosMX Exhibit 1002, Page 108 of 888

加。然而，会发生电解液分解、锂吸收空间的不足、电极电位的上升所带来的危险等安全性问题。因此，为了制备以高电压来运行的电池，会对整体条件进行系统性管理，以使得正极活性物质和负极活性物质的标准还原电位差易于大大维持，并使电解液在该电压下不会分解。

[0008] 考虑到高电压电池的这些问题，可以很容易地知道，在使用普通锂离子电池中使用的联苯(BP)或环己基苯(CHB)等现有的防过充电剂的情况下，即使在正常的充放电过程中也会大量形成这些防充电剂的分解，在温度稍高的环境下也会使电池的特性急剧下降，从而会发生电池寿命变短的问题。并且，还存在以下问题。在将常用的非水性碳酸酯类溶剂作为电解液使用时，如果以大于常规充电电位4.2V的电压进行充电，由于氧化力的增加，随着充放电循环的进行会使电解液发生分解反应，从而使寿命特性急剧恶化。

[0009] 因此，一直需要开发出一种用于提高安全性及高温存储时的容量，并且不会降低高电压电池(4.4V系统)寿命特性的方法。

发明内容

[0010] 本发明要解决的技术问题

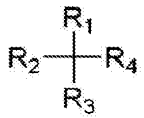
[0011] 本发明是为了解决现有的问题而提出的，本发明提供一种良好地维持高倍率充放电特性、寿命特性等基本性能，并且能够显著改善在高电压状态下电解液被氧化/分解而发生的电池膨胀(swelling)现象，从而具有优异的高温存储特性的同时，在低温下的放电特性也优异的用于高电压锂二次电池的电解液及包含其的高电压锂二次电池。

[0012] 解决技术问题的技术手段

[0013] 为了实现上述目的，本发明提供一种用于高电压锂二次电池的电解液，本发明的用于高电压锂二次电池的电解液包含锂盐；非水性有机溶剂；以及下述化学式1所示的多腈化合物：

[0014] [化学式1]

[0015]



[0016] 所述化学式1中，R_1至R_3分别独立地为氰基、$-(CH_2)_a-CN$、$-(CH_2)_b-O-(CH_2)_c-CN$或C1-C5烷氧基羰基；R_4为氢、氰基、$-(CH_2)_a-CN$或$-(CH_2)_b-O-(CH_2)_c-CN$；a及c分别独立地为2至10的整数，b为1至10的整数；并且，R_1至R_4中至少两个以上为$-(CH_2)_m-CN$或$-(CH_2)_m-O-(CH_2)_n-CN$。

[0017] 根据本发明的一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液，所述多腈化合物可以用下述化学式2或3表示：

[0018] [化学式2]

[0019]

CosMX Exhibit 1002, Page 109 of 888

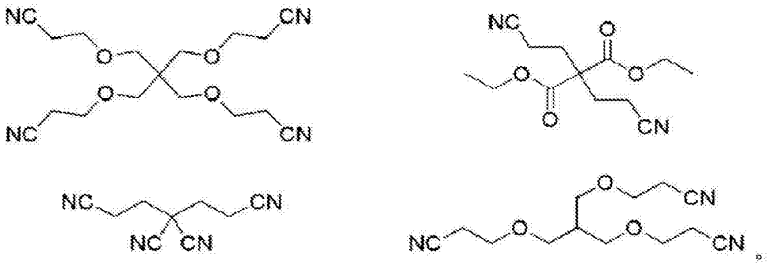
[0020] [化学式3]

[0021]

[0022] 所述化学式2及3中，R_3为氰基、$-(CH_2)_a-CN$、$-(CH_2)_b-O-(CH_2)_c-CN$或C1-C5烷氧基羰基；R_4为氢、氰基、$-(CH_2)_a-CN$或$-(CH_2)_b-O-(CH_2)_c-CN$；a及c分别独立地为2至10的整数，b为1至10的整数。

[0023] 在本发明一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液中，所述多腈化合物可以选自具有下述结构的多腈化合物：

[0024]



[0025] 根据本发明一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液中，以所述电解液总重量计，可以包含1至20重量%的所述多腈化合物。

[0026] 根据本发明一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液中，所述电解液可以进一步包含选自草酸硼酸酯类化合物(oxalatoborate)、被氟取代的碳酸酯类化合物、亚乙烯基碳酸酯类化合物及含有亚砜基(sulfinyl)的化合物中的一种或两种以上的添加剂。

[0027] 根据本发明一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液中，所述电解液可以进一步包含选自二氟草酸硼酸锂(LiFOB)、双草酸硼酸锂($LiB(C_2O_4)_2$，LiBOB)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸乙烯亚乙酯(VEC)、二乙烯砜(divinyl sulfone)、亚硫酸乙烯酯(ethylene sulfite)、亚硫酸丙烯酯(propylene sulfite)、已二烯磺酸酯(diallyl sulfonate)、乙烷磺内酯、丙烷磺内酯(propane sultone，PS)、丁烷磺内酯(butane sultone)、乙烯磺内酯、丁烯磺内酯及丙烯磺内酯(propene sultone，PRS)的添加剂。

[0028] 根据本发明一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液中，以电解液总重量计，可以包含0.1%至5重量%的所述添加剂。

[0029] 根据本发明一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液中，所述非水性有机溶剂可以选自环状碳酸酯类溶剂、线型碳酸酯类溶剂及它们的混合溶剂，所述环状碳酸酯可以选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯及它们的混合物，所述线型碳酸酯可以选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、异丙基碳酸甲酯、碳酸乙丙酯及它们的混合物。

[0030] 根据本发明一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液中，所述非水性有机溶剂中线型碳酸酯溶剂：环状碳酸酯溶剂的混合体积比可以为9:1至5:5。

CosMX Exhibit 1002, Page 110 of 888

[0031] 根据本发明一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液中，所述锂盐可以选自$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(SO_3C_2F_5)_2$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiC_6H_5SO_3$、LiSCN、$LiAlO_2$、$LiAlCl_4$、$LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$（其中，x 及 y 为自然数）、LiCl、LiI 及 $LiB(C_2O_4)_2$中的一种或两种以上。

[0032] 根据本发明一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液中，所述锂盐可以以 0.1 至 2.0M 的浓度存在。

[0033] 此外，本发明提供一种高电压锂二次电池，所述高电压锂二次电池包含所述用于高电压锂二次电池的电解液。

[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明的用于高电压锂二次电池的电解液通过包含具有下述结构的多腈化合物，从而能够显著改善在高电压状态下电解液被氧化 / 分解而导致的电池膨胀现象，因此不仅显示出优异的高温存储特性，而且在低温下也显示出优异的放电特性。所述多腈化合物为，在被中心碳原子取代的 4 个取代基中，至少 3 个为氢以外的取代基的同时，至少 2 个以上为腈基，即氰烷基或氰烷氧基烷基的结构的多腈化合物。

[0036] 并且，根据本发明的包含用于高电压锂二次电池的电解液的高电压锂二次电池能够良好地维持高效率充放电特性、寿命特性等基本性能，并且能够显著改善在高电压状态下电解液被氧化 / 分解而发生的电池膨胀现象，因此不仅显示出优异的高温存储特性，而且在低温下也显示出优异的放电特性。

附图说明

[0037] 图 1 为实施例 1 至 4 和比较例 1 的氧化分解电压测定结果。

具体实施方式

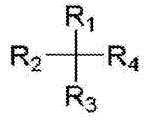
[0038] 以下，对本发明进行更具体的说明。如果未对所使用的技术术语及科学术语进行其它定义的情况下，则表明它们具有本领域技术人员通常理解的意思，在以下的说明中将省略掉会对本发明的主旨造成不必要的混淆的公知功能及结构。

[0039] 本发明涉及一种用于高电压锂二次电池的电解液，所述电解液用于提供在高电压状态下能够确保电池的稳定性的同时，高温存储特性和寿命特性优异的电池。

[0040] 本发明提供一种用于高电压锂二次电池的电解液，所述种用于高电压锂二次电池的电解液包含锂盐；非水性有机溶剂；以及下述化学式 1 所示的多腈化合物：

[0041] [化学式 1]

[0042]



[0043] 所述化学式 1 中，R_1至R_3分别独立地为氰基、$-(CH_2)_a-CN$、$-(CH_2)_b-O-(CH_2)_c-CN$或 C1-C5 烷氧基羰基；R_4为氢、氰基、$-(CH_2)_a-CN$或$-(CH_2)_b-O-(CH_2)_c-CN$；a 及 c 分别独立地为 2 至 10 的整数，b 为 1 至 10 的整数；R_1至R_4中至少两个以上为$-(CH_2)_m-CN$或$-(CH_2)_m-O-(CH_2)$

CosMX Exhibit 1002, Page 111 of 888

$_n$-CN。

[0044] 根据两个腈基之间导入的结构物的形态，作为电解质添加剂的效果会不同，在导入有两个腈基之间未导入氢以外的其它取代基的线型脂肪族烃基的化合物的情况下，由于分子内原子的移动自由，因此，电容率相对会变小，从而显示出电解液在高电压下容易被氧化分解的性质。因此，将导入有两个腈基之间未导入氢以外的其它取代基的线型脂肪族烃基的化合物添加到电解液中时，电解液在高电压下容易被氧化分解而成为电池内副反应的原因。然而，根据本发明的用于高电压锂二次电池的电解液包含具有下述结构的多腈化合物，从而能够抑制电池内的副反应，由此能够显著改善在高电压状态下电解液被氧化/分解而导致的电池膨胀现象，从而不仅能够显示出优异的高温存储特性，而且在低温下也能够显示出优异的放电特性。所述多腈化合物为，在被中心碳原子取代的4个取代基中，至少3个为氢以外的取代基的同时，至少2个以上为腈基，即氰烷基或氰烷氧烷基的多腈化合物。

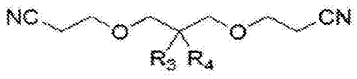
[0045] 根据本发明的一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液中，所述多腈化合物用下述化学式2或3表示：

[0046] [化学式2]

[0047]

[0048] [化学式3]

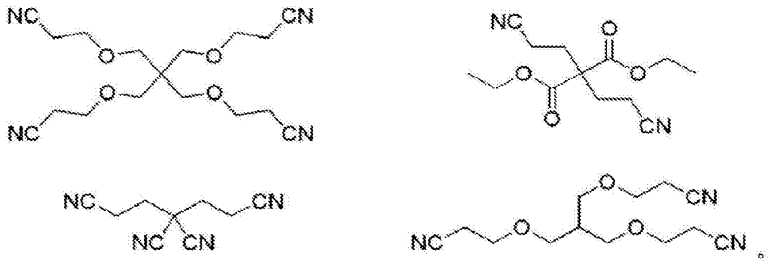
[0049]



[0050] 所述化学式2及3中，R_3为氰基、$-(CH_2)_a-CN$、$-(CH_2)_b-O-(CH_2)_c-CN$或C1-C5烷氧基羰基；R_4为氢、氰基、$-(CH_2)_a-CN$、或$-(CH_2)_b-O-(CH_2)_c-CN$；a及c分别独立地为2至10的整数，b为1至10的整数。

[0051] 根据本发明一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液中，所述多腈化合物最优选为选自具有下述结构的多腈化合物：

[0052]



[0053] 根据本发明一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液中，所以所述用于二次电池的电解液总重量计，可以包含1至20重量%的所述化学式1所示的多腈化合物，更优选

CosMX Exhibit 1002, Page 112 of 888

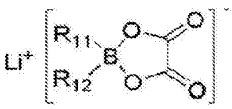
包含 1 至 15 重量%的所述化学式 1 所示的多腈化合物。如果包含的所述化学式 1 所示的多腈化合物的含量小于 1 重量%，则不能够显示出添加效果，即，在高温存储中抑制电池膨胀或对容量维持率的改善效果甚微，并且对于锂二次电池的放电容量或输出等的提高效果甚微，如果包含的含量大于 20 重量%，则会发生寿命急剧恶化等问题，反而会降低锂二次电池的特性。

[0054] 根据本发明一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液中，所述电解液可以进一步包含用于提高电池寿命的选自草酸硼酸酯类化合物、被氟取代的碳酸酯类化合物、亚乙烯基碳酸酯类化合物及含有亚砜基的化合物中的一种或两种以上的作为寿命提高添加剂的添加剂。

[0055] 所述草酸硼酸酯类化合物可以为下述化学式 4 所示的化合物或双草酸硼酸锂（$LiB(C_2O_4)_2$，LiBOB）：

[0056] [化学式 4]

[0057]



[0058] （所述化学式 4 中，R_{11}及 R_{12}分别独立地为卤素元素或被卤化的 C1 至 C10 的烷基）。

[0059] 所述草酸硼酸酯类添加剂的具体例可列举如 $LiB(C_2O_4)F_2$（二氟草酸硼酸锂，LiFOB）或 $LiB(C_2O_4)_2$（双草酸硼酸锂，LiBOB）等。

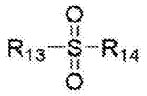
[0060] 所述被氟取代的碳酸酯类化合物可以为氟代碳酸乙烯酯（FEC）、二氟代碳酸乙烯酯（DFEC）、氟代碳酸二甲酯（FDMC）、氟代碳酸甲乙酯（FEMC）或它们的组合。

[0061] 所述亚乙烯基碳酸酯类化合物可以为碳酸亚乙烯酯（VC）、碳酸乙烯亚乙酯（VEC）或它们的混合物。

[0062] 所述含有亚砜基（S = O）的化合物可以为砜、亚硫酸酯、磺酸酯及磺内酯（环状磺酸酯），它们可以单独或混合使用。具体地，所述砜可以由下述化学式 5 表示，可以为二乙烯砜。所述亚硫酸酯可以由下述化学式 6 表示，可以为亚硫酸乙烯酯或亚硫酸丙烯酯。磺酸酯可以由下述化学式 7 表示，可以为己二烯磺酸酯（。另外，磺内酯非限制性例可列举乙烷磺内酯、丙烷磺内酯、丁烷磺内酯、乙烯磺内酯、丁烯磺内酯、丙烯磺内酯等：

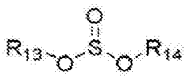
[0063] [化学式 5]

[0064]



[0065] [化学式 6]

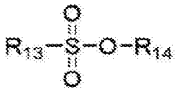
[0066]



CosMX Exhibit 1002, Page 113 of 888

[0067] [化学式 7]

[0068]



[0069] (所述化学式 5、6 及 7 中，R_{13}及 R_{14}分别独立地为氢、卤素原子、C1-C10 的烷基、C2-C10 的烯基、被卤素取代的 C1-C10 的烷基或被卤素取代的 C2-C10 的烯基。)

[0070] 根据本发明一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液中，更优选地，所述电解液可进一步包含选自二氟草酸硼酸锂 (LiFOB)、双草酸硼酸锂 ($LiB(C_2O_4)_2$，LiBOB)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC)、碳酸亚乙烯酯 (VC)、碳酸乙烯亚乙酯 (VEC)、二乙烯砜、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、已二烯磺酸酯、乙烷磺内酯、丙烷磺内酯、丁烷磺内酯、乙烯磺内酯、丁烯磺内酯及丙烯磺内酯的添加剂。

[0071] 根据本发明一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液中，所述添加剂的含量不受特别限制，但为了在二次电池电解液内提高电池的寿命，以电解液总重量计，可以包含 0.1 至 5 重量%的所述添加剂，更优选包含 0.1 至 3 重量%的所述添加剂。

[0072] 根据本发明一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液中，所述非水性有机溶剂可以单独包含碳酸酯、酯、醚或酮，或者可以包含它们的混合溶剂，优选为选自环状碳酸酯类溶剂、线型碳酸酯类溶剂及它们的混合溶剂，最优选为将环状碳酸酯类溶剂和线型碳酸酯类溶剂混合使用。所述环状碳酸酯溶剂的极性大，可以充分解离锂离子，但是，因粘度大而存在离子电导率低的缺点。因此，在所述环状碳酸酯溶剂中混合使用极性虽小但粘度较低的线型碳酸酯溶剂，从而可以使锂二次电池的特性得到最佳化。

[0073] 所述环状碳酸酯类溶剂可以选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯及它们的混合物，所述线型碳酸酯类溶剂可以选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、异丙基碳酸甲酯、碳酸乙丙酯及它们的混合物。

[0074] 根据本发明一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液中，所述非水性有机溶剂为环状碳酸酯类溶剂和线型碳酸酯类溶剂的混合溶剂，线型碳酸酯溶剂：环状碳酸酯溶剂的混合体积比可以为 1:1 至 9:1，优选为以 1.5:1 至 4:1 的体积比混合使用。

[0075] 根据本发明一实施例的用于高电压锂二次电池的电解液中，所述锂盐虽然不被限定，但可以为选自 $LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(SO_3C_2F_5)_2$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiC_6H_5SO_3$、LiSCN、$LiAlO_2$、$LiAlCl_4$、$LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (其中，x 及 y 为自然数)、LiCl、LiI 及 $LiB(C_2O_4)_2$中的一种或两种以上。

[0076] 所述锂盐的浓度优选在 0.1 至 2.0M 的范围内使用，更优选在 0.7 至 1.6M 的范围内使用。如果锂盐的浓度小于 0.1M，则存在因电解液的电导率降低而导致电解液性能下降的问题，如果大于 2.0M，则存在因电解液的粘度增加而导致锂离子的移动性减少的问题。所述锂盐在电池内起到锂离子的供应源的作用，能够使基本锂二次电池启动。

[0077] 本发明的用于高电压锂二次电池的电解液，通常在 -20℃～ 60℃的温度范围下稳定，在 4.4V 区域的电压下也维持电化学稳定特性，因此能够适用于锂离子电池及锂聚合物电池等所有锂二次电池。

CosMX Exhibit 1002, Page 114 of 888

[0078] 另外，本发明提供一种高电压锂二次电池，所述高电压锂二次电池包含所述用于高电压锂二次电池的电解液。

[0079] 所述二次电池的非限制性例可列举如锂金属二次电池、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等。

[0080] 由根据本发明的用于高电压锂二次电池的电解液来制备的锂二次电池的特征在于，显示出70％以上的低温放电效率及75％以上的高温存储效率的同时，在高温中长时间放置时，具有4至14％的非常低的电池厚度增加率。

[0081] 本发明的高电压锂二次电池包含正极及负极。

[0082] 正极包括能够吸收及脱离锂离子的正极活性物质，这种正极活性物质优选为钴、锰和镍中的至少一种与锂的复合金属氧化物。金属之间可以形成多种共用率(employment ratio)。除了包含这些金属外，还可以进一步包含选自Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、Sn、V、Ge、Ga、B、As、Zr、Mn、Cr、Fe、Sr、V及稀土类元素中的元素。作为所述正极活性物质具体例，可以使用下述化学式中任一所示的化合物：

[0083] $Li_aA_{1-b}B_bD_2$(所述式中，$0.90 \leq a \leq 1.8$及$0 \leq b \leq 0.5$)；$Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c$(所述式中，$0.90 \leq a \leq 1.8$，$0 \leq b \leq 0.5$，$0 \leq c \leq 0.05$)；$LiE_{2-b}B_bO_{4-c}D_c$(所述式中，$0 \leq b \leq 0.5$，$0 \leq c \leq 0.05$)；$Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_\alpha$(所述式中，$0.90 \leq a \leq 1.8$，$0 \leq b \leq 0.5$，$0 \leq c \leq 0.05$，$0 < \alpha \leq 2$)；$Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$(所述式中，$0.90 \leq a \leq 1.8$，$0 \leq b \leq 0.5$，$0 \leq c \leq 0.05$，$0 < \alpha < 2$)；$Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_2$(所述式中，$0.90 \leq a \leq 1.8$，$0 \leq b \leq 0.5$，$0 \leq c \leq 0.05$，$0 < \alpha < 2$)；$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_\alpha$(所述式中，$0.90 \leq a \leq 1.8$，$0 \leq b \leq 0.5$，$0 \leq c \leq 0.05$，$0 < \alpha \leq 2$)；$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$(所述式中，$0.90 \leq a \leq 1.8$，$0 \leq b \leq 0.5$，$0 \leq c \leq 0.05$，$0 < \alpha < 2$)；$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_2$(所述式中，$0.90 \leq a \leq 1.8$，$0 \leq b \leq 0.5$，$0 \leq c \leq 0.05$，$0 < \alpha < 2$)；$Li_aNi_bE_cG_dO_2$(所述式中，$0.90 \leq a \leq 1.8$，$0 \leq b \leq 0.9$，$0 \leq c \leq 0.5$，$0.001 \leq d \leq 0.1$)；$Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$(所述式中，$0.90 \leq a \leq 1.8$，$0 \leq b \leq 0.9$，$0 \leq c \leq 0.5$，$0 \leq d \leq 0.5$，$0.001 \leq e \leq 0.1$)；$Li_aNiG_bO_2$(所述式中，$0.90 \leq a \leq 1.8$，$0.001 \leq b \leq 0.1$)；$Li_aCoG_bO_2$(所述式中，$0.90 \leq a \leq 1.8$，$0.001 \leq b \leq 0.1$)；$Li_aMnG_bO_2$(所述式中，$0.90 \leq a \leq 1.8$，$0.001 \leq b \leq 0.1$)；$Li_aMn_2G_bO_4$(所述式中，$0.90 \leq a \leq 1.8$，$0.001 \leq b \leq 0.1$)；$QO_2$；$QS_2$；$LiQS_2$；$V_2O_5$；$LiV_2O_5$；$LiIO_2$；$LiNiVO_4$；$Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$)；$Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$)；及$LiFePO_4$。

[0084] 所述化学式中，A可以为Ni、Co、Mn或它们的组合；B可以为Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、稀土类元素或它们的组合；D可以为O、F、S、P或它们的组合；E可以为Co、Mn或它们的组合；F可以为F、S、P或它们的组合；G可以为Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V或它们的组合；Q可以为Ti、Mo、Mn或它们的组合；I可以为Cr、V、Fe、Sc、Y或它们的组合；J可以为V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu或它们的组合。

[0085] 负极包括能够吸收及脱离锂离子的负极活性物质，作为这些负极活性物质，可以使用结晶碳、非晶碳、碳复合体、碳纤维等的碳材料，锂金属、锂和其它元素的合金等。例如，非结晶碳有硬碳、焦炭、在1500℃以下煅烧的中间相碳微球(mesocarbon microbead：MCMB)、中间相沥青基碳纤维(mesophase pitchbased carbon fiber：MPCF)等。结晶碳有石墨类材料，具体有天然石墨、石墨化焦炭、石墨化中间相碳微球、石墨化中间相沥青基碳纤维等。所述碳材料物质的d002晶面间距(interplanar distance)优选为3.35~3.38Å，

CosMX Exhibit 1002, Page 115 of 888

并且根据X射线衍射(X-ray diffraction)的Lc(雏晶大小(crystallite size))至少为20nm以上的物质为优选。与锂形成合金的其它元素可以使用铝、锌、铋、镉、锑、硅、铅、锡、镓或铟。

[0086] 正极或负极可以通过将电极活性物质、粘合剂及导电材料(需要时可以将增稠剂分散于溶剂中)分散在溶剂中而制备电极浆料组合物,并将该浆料组合物涂布于电极集流体上而制得。作为正极集流体通常可以使用铝或铝合金等。作为负极集流体通常可以使用铜或铜合金等。所述正极集流体及负极集流体的形态可以列举箔或网丝形态。

[0087] 粘合剂是对活性物质的糊化、活性物质的相互粘合、与集流体的粘合、对活性物质膨胀及收缩起到缓冲效果的物质,作为粘合剂可列举如聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚六氟丙烯-聚偏二氟乙烯的共聚物(PVdF/HFP)、聚(醋酸乙烯酯)、聚乙烯醇、聚氧化乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、烷基化聚氧化乙烯、聚乙烯醚、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(丙烯酸乙酯)、聚四氟乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈、聚乙烯基吡啶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶等。粘合剂的含量以电极活性物质计为0.1至30重量%,优选为1至10重量%。如果所述粘合剂的含量过少,则电极活性物质和集流体的粘合力不充分,如果粘合剂的含量过多,则粘合力虽然会变好,但是电极活性物质的含量会相应的减少,因此不利于电池容量的高容量化。

[0088] 导电材料是为了赋予电极导电性而使用的,因此对于组成的电池来说,只要是不引起化学变化的电子导电性材料均可以使用,可以使用选自石墨类导电剂、碳黑类导电剂、金属或金属化合物类导电剂中的至少一种。所述石墨类导电剂的例子包括人造石墨、天然石墨等。碳黑类导电剂的例子包括乙炔黑、科琴黑(ketjen black)、乙炔炭黑(denka black)、热炭黑(thermal black)、槽法炭黑(channel black)等。金属类或金属化合物类导电剂的例子包括锡、氧化锡、磷酸锡($SnPO_4$)、氧化钛、钛酸钾、$LaSrCoO_3$、$LaSrMnO_3$等的钙钛矿(perovskite)物质,但并不限定于上述列举的导电剂。

[0089] 导电剂的含量以电极活性物质计优选为0.1至10重量%。导电剂的含量少于0.1重量%时,电化学特性会降低,大于10重量%时,单位重量的能量密度会减少。

[0090] 对于增稠剂,只要是能够起到调节活性物质浆料粘度作用的,则不受特别限定,例如可以使用羧甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素等。

[0091] 作为分散电极活性物质、粘合剂、导电材料等的溶剂,使用非水溶剂或水类溶剂。非水溶剂可以列举如N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N,N-二甲基氨基丙胺、环氧乙烷、四氢呋喃等。

[0092] 本发明的锂二次电池可以包含用于防止正极及负极之间的短路,并提供锂离子的移动通道的分离器,这些分离器可以使用聚丙烯、聚乙烯、聚乙烯/聚丙烯、聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯等的聚烯烃类高分子膜或它们的多层膜、微细多孔性膜、织布及非织布。并且,也可以使用多孔性的聚烯烃薄膜上涂布有稳定性优异的树脂的薄膜。

[0093] 本发明的高电压锂二次电池除了可以形成为角形以外,还可以形成为圆筒形、袋型等其它形态。

[0094] 以下记载了本发明的实施例及比较例。然而,下述实施例仅是本发明的一优选实施例,本发明不限定于下述实施例。为了使锂离子浓度为1摩尔(1M),视为锂盐全部解离,将相应量的$LiPF_6$等锂盐加入到基本溶剂中使得其浓度为1摩尔(1M),从而能够形成基底电解液。

CosMX Exhibit 1002, Page 116 of 888

[0095] [制备例 1]

[0096] 3-[3-(2-氰基乙氧基)-2,2-双-(2-氰基乙氧基甲基)丙氧基]丙腈(3-[3-(2-cyanoethoxy)-2,2-bis-(2-cyanoethoxymethyl)propoxy]propionitrile, 以下,亦称‘PHE22’)的合成

[0097] 在二甲苯(75mL)中添加季戊四醇(21g)和40%氢氧化钾水溶液(17mL)。在常温下,将丙烯腈(133g)缓慢添加到该溶液中,共添加1个小时,之后在常温下搅拌3小时。添加甲苯后,用5%氯化钠水溶液和盐酸水溶液清洗有机层3次。添加硫酸镁进行干燥后,进行过滤,并通过减压蒸馏来去除溶剂,从而获得无色的液体3-[3-(2-氰基乙氧基)-2,2-双-(2-氰基乙氧基甲基)丙氧基]丙腈(52g)。

[0098] ^{1}H NMR($CDCl_3$,500MHz) δ 3.67(t,8H),3.49(S,8H),2.61(t,8H)

[0099] [制备例2]二乙基-2,2-双(2-氰基乙基)丙二酸酯(diethyl2,2-bis(2-cyanoethyl)malonate,以下,亦称‘PHE24’)的合成

[0100] 在二氧六环(60mL)中添加丙二酸二乙酯(50g)和氚核(triton)B(40%甲醇溶液,6.5g)后,缓慢添加丙烯腈(33g)。在60℃下搅拌12小时后,将温度降至常温。用0.1N盐酸水溶液进行中和后,将反应物添加到冰水中。对沉淀的产物进行过滤后,在乙醇中通过重结晶来获得白色固体产物二乙基-2,2-双(2-氰基乙基)丙二酸酯(74g)。

[0101] 熔点:62.2-63.5℃

[0102] ^{1}H NMR($CDCl_3$,500MHz) δ 4.10(t,4H),2.47(t,4H),2.26(t,4H),1.20(t,6H)

[0103] [制备例3]4,4-二氰基-庚烷二腈(4,4-dicyano-heptanedinitrile,以下,亦称‘PHE25’)的合成

[0104] 在水(200mL)中溶解有丙二腈(30g)和氢氧化钾(2.6g)的水溶液中,将丙烯腈(56g)缓慢添加1小时后,在常温下搅拌2小时。用1N盐酸水溶液结束反应后,用乙酸乙酯提取,然后用水清洗3次。通过减压蒸馏来去除有机溶剂层的乙酸乙酯溶剂。将去除溶剂后产生的固体在真空干燥箱中进行干燥,从而获得4,4-二氰基-庚烷二腈(43g)。

[0105] ^{1}H NMR($CDCl_3$,500MHz) δ 2.60(t,4H),2.30(t,4H)

[0106] [制备例4]1,2,3-三(β-氰基乙氧基)-丙烷(1,2,3-tris-(β-cyanoethoxy)-propane,以下,亦称‘PHE31’)的合成

[0107] 在二甲苯(75mL)中添加甘油(14g)和40%氢氧化钾水溶液(17mL)。在常温下,将丙烯腈(133g)缓慢添加到该溶液中,共添加1个小时,并在常温下搅拌3小时。添加甲苯后,用5%氯化钠水溶液和盐酸水溶液清洗3次。添加硫酸镁进行干燥后,进行过滤,并通过减压蒸馏来去除溶剂,从而获得无色的液体。获得通过减压蒸馏来精制的1,2,3-三(β-氰基乙氧基)-丙烷(35g)。

[0108] ^{1}H NMR($CDCl_3$,500MHz) δ 3.87(m,1H),3.72(m,6H),3.62(m,6H),2.64(m,6H)

[0109] [实施例1-7及比较例1-2]

[0110] 在将碳酸乙烯酯(EC):碳酸甲乙酯(EMC)以3:7的体积比混合的混合溶液中溶解$LiPF_6$,以获得$LiPF_6$的浓度为1.0M的溶液,并将该溶液作为基本电解液(1M $LiPF_6$,EC/EMC=3:7),并进一步投入下述表1中记载的成分来进行制备。

[0111] 使用所述非水性电解液的电池的制备方法如下。

[0112] 作为正极活性物质,将$LiNiCoMnO_2$和$LiMn_2O_4$以1:1的重量比混合,将其与作为

CosMX Exhibit 1002, Page 117 of 888

粘合剂的聚偏二氟乙烯（PVdF）及作为导电剂的碳以92:4:4的重量比混合后分散于N-甲基-2-吡咯烷酮中，从而制备正极浆料。将该浆料涂布于厚度为20μm的铝箔上后进行干燥、轧制而制备正极。将作为负极活性物质的人造石墨、作为粘合剂的苯乙烯-丁二烯橡胶及作为增稠剂的羧甲基纤维素以96:2:2的重量比混合后分散于水中，从而制备负极活性物质浆料。将该浆料涂布于厚度为15μm的铜箔上后进行干燥、轧制而制备负极。

[0113] 在所述制备的电极之间堆叠（Stacking）厚度为25μm的聚乙烯（PE）材质的薄膜分离器，并利用厚度8mmx长270mmx宽185mm大小的袋来构成电池（Cell），并注入所述非水性电解液，从而制备EV用25Ah级锂二次电池。

[0114] 对如此制备的EV用25Ah级电池的性能进行以下评价。评价项目如下。

[0115] *评价项目*

[0116] 1.在60℃下经过30天后的容量恢复率（高温存储效率）：在常温下以4.4V，12.5A恒流恒压（CC-CV）充电3小时后，在60℃下放置30天后，用25A的电流，用恒流（CC）放电至2.7V后，测定相对于初始容量的可用容量（%）。

[0117] 2.在60℃下经过30天后的厚度增加率：在常温下以4.4V，12.5A恒流恒压（CC-CV）来充电3小时后，将电池的厚度设为A，将利用密闭的恒温装置在60℃及暴露于大气中的常温下放置30天的电池厚度设为B时，厚度的增加率用下式1进行了计算。

[0118] [式1]

[0119] (B-A)/A*100(%)

[0120] 3.常温寿命：在常温下以4.4V，25A恒流恒压（CC-CV）充电3小时后，用2.7V，25A电流，反复放电300次直到2.7V为止。此时，第一次的放电容量设为C，并将第300次放电容量除以第一次放电容量，从而计算出寿命中容量维持率。

[0121] 4.-20℃ 1C放电（低温放电效率）：在常温下以12.5A，4.4V，恒流恒压（CC-CV）充电3小时后，在-20℃下放置4小时后，用25A的电流，以恒流（CC）放电至2.7V后，测定相对于初始容量的可用容量（%）

[0122] 表1

[0123]

CosMX Exhibit 1002, Page 118 of 888

	电解液成分(总100 wt%)	在60℃下经过30天后		寿命中容量维持率	放电容量(-20℃)
		容量恢复率	厚度增加率		
实施例1	基本电解液+PHE22 10 wt%	86%	5%	87%	79%
实施例2	基本电解液+PHE24 10 wt%	84%	9%	84%	76%
实施例3	基本电解液+PHE25 10 wt%	75%	10%	76%	71%
实施例4	基本电解液+PHE31 10 wt%	83%	9%	86%	80%
实施例5	基本电解液+PHE22 10 wt%+LiBOB 1 wt%	89%	2%	89%	84%
实施例6	基本电解液+PHE22 10 wt%+VC 1 wt%	90%	1%	92%	83%
实施例7	基本电解液+PHE22 10 wt%+VC 1 wt%+PS 1 wt%	93%	1%	91%	79%
比较例1	基本电解液	37%	30%	20%	55%
比较例2	基本电解液+CN-$(CH_2)_4$-CN 10 wt%	65%	16%	68%	12%
基本电解液: 1M $LiPF_6$, EC/EMC=3:7/PHE22: 制备例1的化合物/PHE24: 制备例2的化合物/PHE25: 制备例3的化合物/PHE31: 制备例4的化合物/LiBOB:锂双(草酸)硼酸酯(Lithiumbis(Oxalato)Borate)/VC :碳酸亚乙烯酯(Vinylene carbonate)/PS :1,3-丙磺酸内酯(1,3-propane sultone)					

[0124]

[0125] 如上述所示,可以知道包含根据本发明的用于高电压锂二次电池的电解液的高电压锂二次电池示出71%以上的低温放电效率及75%以上的高温存储效率。另外,确认了在高温下长时间放置时电池的厚度增加率为1至10%,非常低,还确认了寿命中容量维持率为76%以上,非常优异(实施例1至7)。相反,比较例1至2显示出55%以下的低温放电效率及65%以下的高温存储效率的同时,在高温下长时间放置时电池的厚度增加率高达16至30%,非常高,并且比较例1的寿命中容量维持率为20%,比较例2为68%。

[0126] 为了测定实施例1至4和比较例1的氧化分解电压,使用Pt电极作为工作电极(Working Electrode),使用Li-金属作为反电极(Counter Electrode)及参比电极(Reference electrode)而测定线性电位扫描(Linear Sweep Voltametry,LSV)的结果,确认了与比较例1的基本电解液相比,实施例1的电解液(基本电解液+PHE2210wt%)、实施例2的电解液(基本电解液+PHE2410wt%)、实施例3的电解液(基本电解液+PHE2510wt%),以及实施例4的电解液(基本电解液+PHE3110wt%)中分别添加有10wt%的PHE22、PHE24、PHE25、PHE31及PHE21,因此,电解液氧化电势(Oxidation Potential)变高,从而在高电压下分解较少图1]。

[0127] 尤其,比较实施例1至4和比较例2时,可以知道根据添加到基本电解液中的腈

CosMX Exhibit 1002, Page 119 of 888

化合物的结构，在高温存储效率（实施例 1 :86%、实施例 2 :84%、实施例 3 :75%、实施例 4 :83%、比较例 2 :65%）、在高温下长时间放置时电池的厚度增加率（实施例 1 :5%、实施例 2 :9%、实施例 3 :10%、实施例 4 :9%、比较例 2 :16%），以及低温放电效率（实施例 1 :79%、实施例 2 :76%、实施例 3 :71%、实施例 4 :80%、比较例 2 :12%）方面存在显著的差距。这种差距是由添加到基本电解液中的腈化合物的结构特性所引起的。本发明的多腈化合物为被中心碳原子取代的 4 个取代基中，至少 3 个为氢以外的取代基的同时，至少 2 个以上为腈基，即为氰烷基或氰烷氧烷基的结构，与比较例 2 的在两个腈基之间存在的碳原子上均导入有氢原子的己二腈（$CN-CH_2CH_2CH_2CH_2-CN$）相比，具有不同的结构。

[0128] 即，比较例 2 的己二腈化合物具有两个腈基之间存在的碳原子不被氢以外的其它取代基取代的结构，从而使得分子内原子的移动自由电容率相对小，因此不能有效地遮挡正极表面。因此，将比较例 2 的导入有两个腈基之间未导入氢以外的其它取代基的线型脂肪族烃基的化合物添加到电解液时，因电解液在高电压下容易被氧化分解而成为电池内副反应的原因，从而会使高温存储效率及低温放电效率降低，并且，在高温下长时间放置时，电池的厚度增加率会增加。另外，可以确认比较例 2 的腈化合物、己二腈的低温放电特性与没有添加腈化合物的比较例 1 相比，变得更差。

[0129] 然而，根据本发明的用于高电压锂二次电池的电解液通过包含具有下述结构的多腈化合物，从而抑制了电池内副反应，由此能够显著改善在高电压状态下电解液被氧化 / 分解而导致的电池膨胀现象，从而不仅显示出优异的高温存储特性，而且在低温下也显示出优异的放电特性。所述多腈化合物为，在被中心碳原子取代的 4 个取代基中，至少 3 个为氢以外的取代基的同时，至少 2 个以上为腈基，即氰烷基或氰烷氧基烷基的结构的多腈化合物。

[0130] 上述内容详细记载了本发明的实施例。本发明所属领域的技术人员在不脱离本发明权利要求中所定义的本发明的主旨及范围的情况下，可以对本发明实施各种变形。因此，之后对本发明实施例所作的变更均不会脱离本发明的技术。

[0131] 工业实用性

[0132] 根据本发明的用于高电压锂二次电池的电解液通过包含具有下述结构的多腈化合物，从而能够显著改善在高电压状态下电解液被氧化 / 分解而导致的电池膨胀现象，从而不仅显示出优异的高温存储特性，而且在低温下也显示出优异的放电特性。述多腈化合物为，在被中心碳原子取代的 4 个取代基中，至少 3 个为氢以外的取代基的同时，至少 2 个以上为腈基，即氰烷基或氰烷氧基烷基的结构的多腈化合物。

[0133] 另外，根据本发明的包含用于高电压锂二次电池的电解液的高电压锂二次电池能够良好地维持高效率充放电特性、寿命特性等基本性能，并且能够显著改善在高电压状态下电解液被氧化 / 分解而发生的电池膨胀现象，从而不仅显示出优异的高温存储特性，而且在低温下也显示出优异的放电特性。

CosMX Exhibit 1002, Page 120 of 888

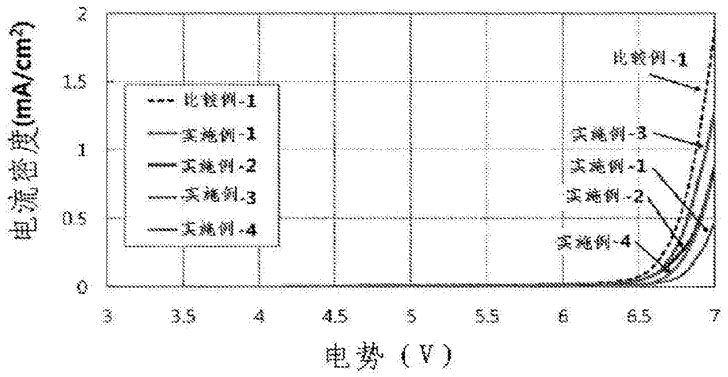


图 1

CosMX Exhibit 1002, Page 121 of 888

Abstract of CN105074993 (A)

The present invention relates to an electrolyte for a high-voltage lithium secondary battery and a high-voltage lithium secondary battery containing same, and more specifically to an electrolyte for a high-voltage lithium secondary battery and a high-voltage lithium secondary battery containing same in which the electrolyte does not oxidize or decompose under high pressure when left at a high temperature, thus suppressing gas generation to prevent battery expansion, which in turn reduces the rate of increase of the thickness of the battery and imparts a superb high-temperature storage property, and additionally the present invention has an excellent low-temperature discharge property.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 10/40 (2006.01)
H01M 2/14 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910160275.0

[43] 公开日 2010 年 2 月 3 日

[11] 公开号 CN 101640290A

[22] 申请日 2009.7.31
[21] 申请号 200910160275.0
[30] 优先权
[32] 2008. 8. 1 [33] JP [31] 2008 - 200244
[71] 申请人 三洋电机株式会社
地址 日本国大阪府
[72] 发明人 高桥健太郎
[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 李贵亮

权利要求书 1 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

非水电解质二次电池

[57] 摘要

本发明提供一种非水电解质二次电池，其可以在防止高温循环使用后的隔膜的断路功能及过充电特性的降低的同时，改良高温循环使用特性等电池特性。 作为非水电解质二次电池用的非水电解质，使用含有羧酸酯和腈化合物的非水溶剂，并且作为隔膜，使用将气孔率规定为 28 ~ 54%、将透气度规定为 86 ~ 450 秒/分升的隔膜。

1．一种非水电解质二次电池，其具备：正极、负极、将所述正负极隔开的隔膜、含有非水溶剂和电解质盐的非水电解质，其特征在于，

所述非水电解质含有羧酸酯和腈化合物，

所述隔膜的气孔率为 28～54%，并且所述隔膜的透气度为 86～450 秒/分升。

2．根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其特征在于，所述隔膜为聚烯烃制。

3．根据权利要求 1 或 2 所述的非水电解质二次电池，其特征在于，所述羧酸酯为叔羧酸酯。

4．根据权利要求 1～3 中任一项所述的非水电解质二次电池，其特征在于，在所述非水溶剂中含有 5～80 质量%的所述羧酸酯。

5．根据权利要求 1～3 中任一项所述的非水电解质二次电池，其特征在于，在所述非水溶剂中含有 10～70 质量%的所述羧酸酯。

6．根据权利要求 1～3 中任一项所述的非水电解质二次电池，其特征在于，在所述非水溶剂中含有 35～70 质量%的所述羧酸酯。

7．根据权利要求 1～6 中任一项所述的非水电解质二次电池，其特征在于，所述腈化合物为式 1 所示的二腈化合物，

CN-R-CN （式 1）

其中，R 表示碳数为 2～8 的烷烃。

8．根据权利要求 1～7 中任一项所述的非水电解质二次电池，其特征在于，相对于所述非水溶剂的总质量，所述腈化合物的添加量为 0.3～5 质量%。

9．根据权利要求 1～7 中任一项所述的非水电解质二次电池，其特征在于，相对于所述非水溶剂的总质量，所述腈化合物的添加量为 1～3 质量%。

10．根据权利要求 1～9 中任一项所述的非水电解质二次电池，其特征在于，所述隔膜的平均孔径在利用气液法的测定中为 0.04～0.17μm 的范围内。

CosMX Exhibit 1002, Page 124 of 888

非水电解质二次电池

技术领域

本发明涉及一种非水电解质二次电池，更具体来说，涉及非水电解质二次电池的高温循环使用特性或过充电特性等电池特性的改良。

背景技术

现今，携带电话、笔记本个人电脑等移动信息终端的高性能化及小型轻质化正在迅速地发展。以高能量密度且高容量的锂离子二次电池为代表的非水电解质二次电池被作为这些终端的移动电源使用。

作为这些二次电池的非水电解质中所用的非水溶剂，使用碳酸亚乙酯（EC）或碳酸亚丙酯（PC）等碳酸酯类，然而这些溶剂在过充电状态下的稳定性低。由此，使用了这些溶剂的电池的过充电特性差。

为此，可以考虑通过在非水溶剂中含有充放电耐受性高于碳酸酯系溶剂的羧酸酯，来提高针对过充电的安全性。

但是，羧酸酯会使负极覆盖膜脆弱化，降低电池的高温循环使用特性。例如如果在高于 60℃的温度环境下反复进行充放电，则电池容量就会大幅度降低。

这里，在专利文献 1 中，公开有使用含有环状碳酸酯及/或环状酯、链炔衍生物、叔羧酸酯的电解质的锂二次电池，该文献中记载，由于羧酸酯沸点低于链状碳酸酯类，因此容易因羧酸酯的蒸气产生而引起电池膨胀等（专利文献 1 的 0004 段）。

另一方面，已知有向二次电池用的非水电解质中添加腈化合物来改良电池特性的做法。

专利文献 2 及 3 中记载，通过向非水电解质中添加脂肪族腈化合物，会产生对电池的着火的防止或电解液的粘度上升及低温性能的降低等效果。但是，这些文献对于羧酸酯与腈化合物的组合没有记载。

专利文献 1　日本特开 2003-59529

CosMX Exhibit 1002, Page 125 of 888

专利文献 2 日本特表 2007-510270

专利文献 3 日本特表 2007-519186

本发明人发现，作为防止上述的由羧酸酯引起的高温循环使用特性的降低的途径，在非水电解质中含有腈化合物是有效的。也就是说发现，通过将羧酸酯及腈化合物适当地配合，可以获得在高温状态下反复进行充放电的循环使用试验后也不会引起容量降低的电池。

但是，如果向含有羧酸酯的非水电解质中添加腈化合物，会产生在高温循环使用试验后隔膜的断路响应速度及过充电特性降低的问题。

专利文献 4 中，公开有向非水电解液中添加了羧酸酯（新戊酸正丁酯）及己二腈的非水电解质二次电池（专利文献 4 的 0050 段、0051 段）。

但是，该文献中，不是出于解决由羧酸酯添加造成的高温循环使用特性的降低的目的而添加腈化合物的。此外，对于高温循环使用后的隔膜的断路响应速度及过充电特性完全没有记载。

发明内容

本发明鉴于上述问题，目的在于，提供一种非水电解质二次电池，其能够在防止高温循环使用后的隔膜的断路功能及过充电特性的降低的同时，改良高温循环使用特性等电池特性。

专利文献 4 日本专利申请公开 2004-179146

用于解决上述问题的本发明是具备：正极、负极、将上述正负极隔开的隔膜、含有非水溶剂和电解质盐的非水电解质的非水电解质二次电池，其特征在于，上述非水电解质含有羧酸酯和腈化合物，上述隔膜的气孔率为 28～54%，并且上述隔膜的透气度为 86～450 秒/分升。

根据该构成，可以获得高温循环使用特性、过充电时的极限电流值、以及高温循环使用后的隔膜的断路响应速度等电池特性得到了改善的非水电解质二次电池。对其理由进行说明。

隔膜需要具备将正负极可靠地绝缘并且顺畅地透过锂离子的细孔，然而为了确保安全性，需要在电池异常地达到高温时停止电化学反应。

为此，对隔膜赋予如下的功能（断路功能），即，在电池温度异常地上升时，自身利用该热量熔融，将细孔闭塞，遮蔽锂离子的进一步的透过。

CosMX Exhibit 1002, Page 126 of 888

如果如上所述地向含有羧酸酯的非水电解质中添加腈化合物，则该断路功能就受到阻碍，其响应速度降低。虽然其详细的原因尚不清楚，然而可以暂且如下所示地考虑。如果向含有羧酸酯的非水电解质中添加腈化合物，则在充电时腈化合物与正极反应而形成被膜，其中一部分的被膜片伴随着充放电而从正极表面移动，堆积于隔膜的细孔内或其附近。该被膜片的堆积物会妨碍隔膜的由热熔融造成的细孔的封闭。

可以认为，上述构成中，使用气孔率为 28～54%、透气度为 86～450 秒/分升的隔膜，如果是该隔膜，就可以缓解由来源于腈化合物的被膜堆积物造成的对断路功能的不良作用。所以，就可以得到高温循环使用特性及过充电时的极限电流值等电池特性得以改良的非水电解质二次电池。

但是，上述隔膜的所谓气孔率是指每单位体积隔膜中的气孔体积所占的比例。另外，隔膜的所谓透气度是掌握隔膜的细孔的状态的数值，是指在一定压力下将 1 分升的空气全部透过隔膜所需的秒数（秒/分升）。

而且可以认为，如果隔膜的气孔率过高，及/或透气度过低，则被膜片就会在短时间内渗透到隔膜内部而堆积，妨碍细孔封闭（断路封闭）。相反，如果隔膜的气孔率过低，及/或透气度过高，则被膜片就会堆积于正极侧的隔膜表面附近，仍然会妨碍断路封闭。如果气孔率和透气度合适，则向隔膜细孔中的堆积就会变少。

由此，将隔膜的气孔率及透气度设为气孔率 28～54%及透气度 86～450 秒/分升的范围。进一步来说，气孔率优选设为 30～50%，更优选设为 30～40%，透气度优选设为 150～400 秒/分升，更优选设为 350～400 秒/分升。

另外，隔膜采用在高温下熔融的材质的构件。作为此种材质的构件，例如优选聚烯烃隔膜。

作为可以用于本发明中的羧酸酯，例如可以举出：新戊酸甲酯、新戊酸乙酯、新戊酸丙酯、新戊酸异丙酯、新戊酸丁酯、新戊酸异丁酯、新戊酸己酯、新戊酸辛酯、新戊酸酸十二烷基酯、三甲基乙酸仲丁酯、三甲基乙酸叔丁酯、2，2-二甲基丁酸甲酯、2，2-二甲基丁酸乙酯等叔羧酸酯；异丁酸甲酯、异丁酸乙酯、异丁酸丙酯、异丁酸叔丁酯等仲羧酸酯；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸

CosMX Exhibit 1002, Page 127 of 888

乙酯、丙酸异丙酯、丙酸叔丁酯等伯羧酸酯；丙酸三氟代甲酯、丙酸三氟代乙酯等氟化羧酸酯； γ-丁内酯及γ-戊内酯等环状羧酸酯。也可以将上述的溶剂中的两种以上混合使用。

其中优选叔羧酸酯，特别优选三甲基乙酸甲酯（新戊酸甲酯）及三甲基乙酸乙酯（新戊酸乙酯）。

本发明中，优选的羧酸酯的混合量是相对于非水溶剂的总质量为 5～80 质量%。本发明的效果可以因羧酸酯的混合量处于该范围中而得到进一步发挥。特别优选在非水溶剂中含有 10～70 质量%的羧酸酯。进一步来说，更优选在非水溶剂中含有 35～70 质量%的羧酸酯。

作为可以用于本发明中的腈化合物，可以举出：乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、己腈、辛腈、十一腈、环己甲腈、苄腈、琥珀腈、戊二腈、2-甲基戊二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈、壬二腈、癸二腈、十一烷二腈、十二烷二腈、1，2，3-三腈基丙烷、1，2，3-三（2-氰基乙氧基）丙烷、1，3，5-三腈基环己烷、1，3，5-三腈基戊烷、叔丁基丙二腈、丙二腈、3，3'-氧代丙腈、3，3'-硫代二丙腈、1，2-二氰基苯、1，3-二氰基苯及 1，4-二氰基苯等。这些腈化合物也可以混合两种以上使用。

本发明中，非水电解质中所含的腈化合物优选为以式 1 表示的二腈化合物。

CN-R-CN （式 1）

这里，R 表示碳数为 2～8 的烷烃。

上述的二腈化合物当中，优选己二腈、庚二腈、辛二腈、戊二腈，特别优选己二腈。

本发明中，上述腈化合物的添加量优选相对于上述非水溶剂的总质量为 0.3～5 质量%，更优选为 1～3 质量%。本发明的效果可以因腈化合物的混合量处于该范围中而得到进一步发挥。

本发明中，隔膜的平均孔径优选在利用气液法的测定中为 0.04～0.17μm 的范围内。

根据本发明，可以实现如下的非水电解质二次电池，即，在合适地维持高温循环使用后的隔膜的断路功能及过充电特性的同时，高温循环使用特性等电池特性优异。

CosMX Exhibit 1002, Page 128 of 888

具体实施方式

基于实施例，对用于实施本发明的最佳的方式进行说明。而且，本发明并不限定于下述的实施例。可以在不改变其主旨的范围中适当地变更而实施。

<第一实施例组>

第一实施例组（实施例 1～19 及比较例 1～5）中，使用相同的隔膜，研究了非水溶剂的组成、添加剂的种类及量与电池特性的关系。

（实施例 1）

1.电池的制作

<正极的制作>

将作为正极活性物质的 95 质量%的钴酸锂（$LiCoO_2$）、2.5 质量%的炭黑（导电剂）、2.5 质量%的聚偏氟乙烯（粘合剂）混合，再混合 N-甲基吡咯烷酮（NMP），配制了料浆。将该料浆涂布于作为集电体的铝箔（厚：12μm）之上（涂布量：380g/m^2）。其后，干燥而除去 NMP，进行加压成形（填充密度为 3.70g/cc），制作了正极板。

<负极的制作>

将作为负极活性物质的 95 质量%的人造石墨（d=0.335nm）、3 质量%的炭黑（导电剂）、1 质量%的 CMC（粘合剂）、1 质量%的 SBR（粘合剂）混合，向其中加入水而制成料浆。将该料浆涂布于作为集电体的铜箔（厚：8μm）（涂布量：165g/m^2）。其后，干燥而除去水分，进行加压成形（填充密度为 1.60g/cc），制作了负极板。

<非水电解质的制作>

作为电解液配制了属于碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、三甲基乙酸甲酯（MTMA）的混合物的非水电解质溶剂（质量%比 EC：PC：MTMA=30：20：50）。此外，向该电解液中添加了 1 质量%的己二腈（ADPN）。

向该溶剂中溶解成为电解质盐的 $LiPF_6$，使之达到 1mol/L，制成了非水电解质。

<电池的制作>

CosMX Exhibit 1002, Page 129 of 888

将上述说明中制作的正极极板和负极极板以规定的尺寸切划，在各极板上利用焊接安装了集电接头。在该正负极板之间，夹设聚乙烯制多孔膜的隔膜 A（厚：12μm，气孔率：35%，透气度：390 秒/分升），卷绕而制成电极体。将该电极体收纳在外包装罐中后，注入上述说明中制作的非水电解质，完成了锂离子二次电池（设计容量：750mAh，电极面积：450cm^2）。

2.试验・测定

<高温循环使用特性试验>

如下所示地进行了电池的循环使用特性试验。在 60℃下，将所制作的电池以 750mA 的恒电流充电至电池电压达到 4.20V。继而，保持 4.20V 不变地充电至电流值达到 37mA。然后，以 750mA 的恒电流，放电至电压达到 2.75V。将该充放电的过程设为 1 个循环，反复进行充放电，直至 300 个循环。测定第 1 个循环及第 300 个循环的放电容量，基于以下的算式，作为表示循环使用特性的值求出。

循环使用特性值（%）

=（第 300 个循环的放电容量/第 1 个循环的放电容量）×100

<过充电特性>

在常温下从放电状态起以各种电流速率进行充电，将不产生破裂・着火・冒烟的最大电流值作为极限电流，设为表示过充电特性的数值。测定是对刚刚完成后的电池（新品）及循环使用试验结束后的电池进行的。

<断路特性>

试验条件：将放电状态的电池以 2.5℃/分钟的速度升温到 160℃，测定了其间的电池的阻抗。

断路响应速度（O・cm^2/sec）

=每 1 秒的阻抗上升速度的最大值（O/sec）×电极面积（cm^2）

<气孔率>

气孔率是利用如下所示的方法确定的。

从微多孔膜中切取 20cm^2 的样品，求出其体积（cm^3）和质量（g），根据所得的值，使用下式算出。

气孔率（%）=

（体积（cm^3）-质量（g）/密度（g/cm^3）×100

CosMX Exhibit 1002, Page 130 of 888

这里，密度（g/cm^3）在微多孔膜由单一的材料构成的情况下使用其材料的密度。本申请中，在使用了聚乙烯制微多孔膜的各实施例及各比较例中，使用了高密度聚乙烯的密度 $0.950g/cm^3$。另外，在微多孔膜由复合树脂材料构成的情况下，将微多孔膜熔融，根据熔融后的质量及体积求出密度。

<透气度测定>

透气度测定了 Galley 式透气度（依照 JIS P8117）。

试验条件

压力：0.01224atm

膜面积：$6.395cm^2$

透过空气量：100cc（1 分升）

<平均孔径测定>

平均孔径是如下所示地测定的。已知毛细管内部的流体在流体的平均自由行程小于毛细管的孔径时遵循泊肃叶（Poiseuille）的流动，在大于时则遵循克努森（Knudsen）的流动。这里，如果假定依照 JIS P-8117 的透气度测定中的空气的流动遵从克努森的流动，常温下的透水度测定中的水的流动遵从泊肃叶的流动，则平均孔径（d）可以根据空气的透过速度常数 Rgas、水的透过速度常数 Rliq、水的粘度 η（Pa·sec）、标准压力 Ps（101325Pa）、气体的分子速度 v（m/sec），使用下式（1）求出。

$$d=2v(Rliq/Rgas)(16\eta/3)(1/Ps)\cdots(1)$$

这里，Rgas 是根据透气度 Pgas（sec）使用下式（2）求出的。

$$Rgas(m^3/(m^2\cdot sec\cdot Pa))=0.0001/Pgas/0.0006395/(0.01224\times 101325)\cdots(2)$$

另外，Rliq 是根据透水度 Pliq（$cm^3/(cm^2\cdot sec\cdot atm)$）使用下式（3）求出的。

$$Pliq(m^3/(m^2\cdot sec\cdot Pa))=Pliq/1000000/0.0001/101325\cdots(3)$$

此外，v 是根据气体常数 R（8.314）、绝对温度 T（K）、圆周率 p、气体的平均分子量 M（kg/mol）使用下式（4）求出的。

$$v^2=8RT/pM\cdots(4)$$

（实施例 2）

CosMX Exhibit 1002, Page 131 of 888

除了将添加到非水电解质中的己二腈的量设为 3 质量%以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（实施例 3）

除了将添加到非水电解质中的己二腈的量设为 5 质量%以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（实施例 4）

除了将添加到非水电解质中的己二腈的量设为 0.3 质量%以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（实施例 5）

除了取代己二腈而添加了 1 质量%的琥珀腈以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（实施例 6）

除了取代己二腈而添加了 1 质量%的癸二腈以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（实施例 7）

除了取代己二腈而添加了 1 质量%的十一烷二腈以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（实施例 8）

除了取代己二腈而添加了 1 质量%的丁腈以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（实施例 9）

除了将非水电解质溶剂的组成设为 EC：PC：MTMA=20：10：70（质量%比）以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（实施例 10）

除了将非水电解质溶剂的组成设为 EC：PC：MTMA=30：30：40（质量%比）以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（实施例 11）

除了将非水电解质溶剂的组成设为 EC：PC：MTMA=50：20：30（质量%比）以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（实施例 12）

CosMX Exhibit 1002, Page 132 of 888

除了将非水电解质溶剂的组成设为 EC：PC：MTMA=50：40：10（质量％比）以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（实施例 13）

除了将非水电解质溶剂的组成设为 EC：PC：MTMA=50：45：5（质量％比）以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（实施例 14）

除了将非水电解质溶剂的组成设为 EC：MTMA=20：80（质量％比）以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（实施例 15）

除了将非水电解质溶剂的组成设为 EC：碳酸亚丁酯（BC）：MTMA=30：20：50（质量％比）以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（实施例 16）

除了将非水电解质溶剂的组成设为 EC：PC：三甲基乙酸乙酯（ETMA）=30：20：50（质量％比）以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（实施例 17）

除了将非水电解质溶剂的组成设为 EC：PC：2，2-二甲基丁酸甲酯（DMMB）=30：20：50（质量％比）以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（实施例 18）

除了将非水电解质溶剂的组成设为 EC：PC：异丁酸甲酯（MIB）=30：20：50（质量％比）以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（实施例 19）

除了将非水电解质溶剂的组成设为 EC：PC：异丁酸乙酯（EIB）=30：20：50（质量％比）以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（比较例 1）

除了在非水电解质中完全不添加己二腈以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（比较例 2）

除了在非水电解质溶剂中未使用 MTMA，且将其组成设为 EC：PC=55：45 以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

CosMX Exhibit 1002, Page 133 of 888

（比较例 3）

除了在非水电解质溶剂中未使用 MTMA，且将其组成设为 EC：PC：碳酸二乙酯（DEC）=30：20：50 以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（比较例 4）

除了在非水电解质溶剂中未使用 MTMA，完全不添加己二腈，且将其组成设为 EC：PC=55：45 以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（比较例 5）

除了在非水电解质溶剂中未使用 MTMA，完全不添加己二腈，且将其组成设为 EC：PC：DEC=30：20：50 以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

将以上的实施例 1～19 及比较例 1～5 的电池特性的结果集中在表 1 中。

（补充数据 1）

除了在非水电解质中使用 EC：PC：MTMA=35：25：40 以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

（补充数据 2）

除了在非水电解质中使用 EC：PC：MTMA=35：30：35 以外，与实施例 1 相同地制作了电池。

CosMX Exhibit 1002, Page 134 of 888

[表 1]

	电解质溶剂	溶剂组成（质量%）	腈（质量%）	新品过充电极限电流（It）	300个循环使用试验后（60℃）		
					循环使用特性（%）	断路响应速度（Ω·cm^2/sec）	过充电极限电流（It）
实施例1	EC/PC/MTMA	30/20/50	ADPN 1%	3.1	84	2910	3.3
实施例2	EC/PC/MTMA	30/20/50	ADPN 3%	3.1	79	>3000	3.1
实施例3	EC/PC/MTMA	30/20/50	ADPN 5%	3.0	64	2890	3.2
实施例4	EC/PC/MTMA	30/20/50	ADPN 0.3%	2.9	76	2850	2.9
实施例5	EC/PC/MTMA	30/20/50	SCN 1%	3.2	77	>3000	3.1
实施例6	EC/PC/MTMA	30/20/50	SBN 1%	3.3	81	>3000	3.0
实施例7	EC/PC/MTMA	30/20/50	UDDN 1%	3.2	76	>3000	3.0
实施例8	EC/PC/MTMA	30/20/50	BN 1%	3.0	59	2670	2.8
实施例9	EC/PC/MTMA	20/10/70	ADPN 1%	2.9	73	>3000	3.0
实施例10	EC/PC/MTMA	30/30/40	ADPN 1%	2.8	81	>3000	2.9
实施例11	EC/PC/MTMA	50/20/30	ADPN 1%	2.7	66	>3000	3.1
实施例12	EC/PC/MTMA	50/40/10	ADPN 1%	2.5	65	>3000	3.0
实施例13	EC/PC/MTMA	50/45/5	ADPN 1%	2.1	67	2690	2.3
实施例14	EC/MTMA	20/80	ADPN 1%	2.8	65	2980	2.5
实施例15	EC/BC/MTMA	30/20/50	ADPN 1%	2.8	80	>3000	2.9
实施例16	EC/PC/ETMA	30/20/50	ADPN 1%	3.1	85	>3000	3.0
实施例17	EC/PC/DMMB	30/20/50	ADPN 1%	3.2	83	>3000	3.0
实施例18	EC/PC/MIB	30/20/50	ADPN 1%	2.8	68	>3000	2.8
实施例19	EC/PC/EIB	30/20/50	ADPN 1%	2.9	66	2540	2.5
比较例1	EC/PC/MTMA	30/20/50	--	3.0	49	>3000	2.7
比较例2	EC/PC	55/45	ADPN 1%	1.3	40	>3000	1.3
比较例3	EC/PC/DEC	30/20/50	ADPN 1%	0.7	85	>3000	0.8
比较例4	EC/PC	55/45	--	1.2	43	>3000	1.3
比较例5	EC/PC/DEC	30/20/50	--	0.8	84	>3000	0.7
补充数据1	EC/PC/MTMA	35/25/40	ADPN 1%	2.8	79	>3000	2.8
补充数据2	EC/PC/MTMA	35/30/35	ADPN 1%	2.9	78	>3000	2.8

*表中记载之外的条件与实施例1相同

CosMX Exhibit 1002, Page 135 of 888

EC：碳酸亚乙酯

PC：碳酸亚丙酯

BC：碳酸亚丁酯

DEC：碳酸二乙酯

MTMA：三甲基乙酸甲酯（新戊酸甲酯）

ETMA：三甲基乙酸乙酯（新戊酸乙酯）

DMMB：2，2-二甲基丁酸甲酯

MIB：异丁酸甲酯

EIB：异丁酸乙酯

ADPN：己二腈

SCN：琥珀腈

SBN：癸二腈

UDDN：十一烷二腈

BN：丁腈

所用的隔膜 A：气孔率 35％；透气度 390 秒/分升

（实施例 1 与比较例 1～2 的比较）

在不含有 MTMA 的情况下，充电特性大幅度降低。另外，在不含有 ADPN 的情况下，高温循环使用特性大幅度降低。在含有 MTMA 及 ADPN 的情况下，过充电特性和高温循环使用特性两方面得到改善。

（关于比较例 2～比较例 5）

即使向不含有羧酸酯的非水溶剂中添加 ADPN，也无法看到高温循环使用特性的大的提高。

（实施例 1～4 的比较）

将 ADPN 的添加量从 0.3 质量％变化到 5 质量％。各电池特性大致上良好，然而如果添加 5 质量％，则高温循环使用特性略微降低。如果添加 0.3 质量％，则在各特性中也可以看到略微的降低。所以，1～3 质量％的添加（实施例 1 及 2）是特别优选的添加量。

（实施例 1 与实施例 5～8 的比较）

取代己二腈而使用了琥珀腈、癸二腈、十一烷二腈或丁腈，然而大致上仍然可以维持优异的特性。但是，如果是并非二腈的丁腈，则略微显示

CosMX Exhibit 1002, Page 136 of 888

出特性的降低。

（实施例 1 与实施例 9～14 的比较）

对非水电解质溶剂中的 MTMA 的比例进行了研究。如果将 MTMA 的比例提高到 80 质量%，则可以看到高温循环使用后的过充电特性及高温循环使用特性的略微的降低。

另外，如果将 MTMA 的比例降低到 5 质量%，则可以看到过充电特性的略微的降低。如果 MTMA 的比例为 40 质量%，则显示出非常优异的高温循环使用特。如果 MTMA 的比例达到 30 质量%，则可以在高温循环使用特性中看到略微的降低。所以可以认为，如果 MTMA 的比例为 35 质量%左右以上，就可以获得更为优异的高温循环使用特性。根据以上的结果可以认为，更为优选的羧酸酯的混合量是相对于非水溶剂的总质量为 10～70 质量%。进一步来说，更优选在非水溶剂中含有 35～70 质量%的羧酸酯。

（实施例 1 与实施例 16～19 的比较）

取代 MTMA 而将 ETMA、DMMB、MIB 或 EIB 用于非水溶剂的一部分中，相对于比较例而言分别可以看到特性的提高，表面可以充分地置换。但是，如果是并非叔羧酸酯的 MIB 及 EIB，则略微显示出特性的降低。

根据以上的结果可知，通过向非水溶剂中添加腈化合物，就可以获得防止由羧酸酯引起的高温循环使用特性的降低的效果。这可以认为是由于如下的理由。

可以认为，在使用了羧酸酯的情况下，由于形成于负极表面的被膜很脆弱，因此在正极表面生成的氧化产物向负极表面移动，在负极表面容易引起还原反应。由于利用该还原反应生成的还原分解产物堆积于负极上，产生阻抗分布，导致不均匀的反应，因此高温循环使用特性降低。

可以认为，由于通过添加腈化合物而在正极表面形成被膜，正极表面的氧化产物的生成受到抑制，因此负极表面的还原分解产物的生成受到抑制。所以，就不会有导致不均匀的反应的情况，可以抑制高温循环使用特性的降低。

继而，取代实施例组的隔膜 A（气孔率 35%；透气度 390 秒/分升）而使用隔膜 B（气孔率 35%；透气度 465 秒/分升），评价了与表 1 相同的

CosMX Exhibit 1002, Page 137 of 888

电池特性。将其结果集中于表 2 中。

[表 2]

	电解质溶剂	溶剂组成（质量%）	腈（质量%）	新品过充电极限电流（It）	300 个循环使用试验后（60℃）		
					循环使用特性（%）	断路响应速度（Ω·cm²/sec）	过充电极限电流（It）
比较例 6	EC/PC/MTMA	30/20/50	--	3.1	46	>3000	2.9
比较例 7	EC/PC/MTMA	30/20/50	BN 1%	3.0	63	580	0.9
比较例 8	EC/PC/MTMA	30/20/50	SCN 1%	3.0	75	632	1.0
比较例 9	EC/PC/MTMA	30/20/50	ADPN 0.3%	3.1	78	515	1.2
比较例 10	EC/PC/MTMA	30/20/50	ADPN 1%	3.3	79	910	1.1
比较例 11	EC/PC/MTMA	30/20/50	ADPN 3%	3.1	74	320	0.9
比较例 12	EC/PC/MTMA	30/20/50	SBN 1%	3.2	79	490	1.1
比较例 13	EC/PC/MTMA	20/10/70	ADPN 1%	3.0	78	580	1.2
比较例 14	EC/PC/MTMA	30/30/40	ADPN 1%	3.2	79	590	1.1
比较例 15	EC/PC	55/45	ADPN 1%	1.2	44	>3000	1.3
比较例 16	EC/PC/DEC	30/20/50	ADPN 1%	0.7	82	>3000	0.8
比较例 17	EC/PC	55/45	--	1.2	49	>3000	1.2
比较例 18	EC/PC/DEC	30/20/50	--	0.7	83	>3000	0.7

表 2 中，根据比较例 6 与其他的比较例的对比，可以显示出以下的结果。在含有羧酸酯的非水溶剂中，如果是不含有腈化合物的比较例 6，则可以看到 300 个循环使用后的容量降低，然而在隔膜的断路响应速度及过充电极限电流方面没有问题。相反，如果是含有腈化合物的比较例 7～14，则 300 个循环使用后的容量降低得到改善，然而隔膜的断路响应速度及过充电极限电流劣化。

所以，在使用了表 2 中的隔膜 B 的电池中，无法获得高温循环使用特性及过充电特性都良好的电池。

另外，根据比较例 6、比较例 15～18 可以表明，高温循环使用后的隔膜的断路响应速度的降低仅在非水电解质中含有羧酸酯及腈化合物的情况下发生。

<第二实施例组>

CosMX Exhibit 1002, Page 138 of 888

根据上述的比较例 6～18 可以表明，隔膜的条件与电池特性的关系具有重要的意义。所以，第二实施例组（实施例 20～25 及比较例 19～25）中，将非水溶剂的组成、添加物的种类及量设为与实施例 1 相同，改变隔膜的条件（气孔率及透气度）而研究了与电池特性的关系。

除了将隔膜的气孔率及透气度设为表 3 所示的值以外，与实施例 1 相同地制作了各电池。将涉及各电池的特性的数据集中在表 3 中。

[表 3]

	隔膜		新品	300 个循环试验后（60℃）		
	气孔率（%）	透气度（秒/分升）	过充电极限电流（It）	循环使用特性（%）	断路响应速度（Ω·cm^2/sec）	过充电极限电流（It）
比较例 19	26	79	3.2	82	234	1.0
比较例 20	26	310	3.3	82	762	0.9
实施例 20	28	360	3.0	79	＞3000	3.3
比较例 21	36	60	3.1	86	682	1.2
实施例 21	35	160	3.2	84	＞3000	3.2
实施例 1	35	390	3.1	84	2910	3.3
实施例 22	36	450	3.0	80	＞3000	2.9
比较例 22	35	465	3.3	79	910	1.1
比较例 23	54	80	3.1	84	723	1.0
实施例 23	54	86	3.3	82	1974	3.4
实施例 24	54	270	3.3	79	2030	3.0
实施例 25	54	380	2.9	83	1972	3.1
比较例 24	58	290	3.3	79	341	1.2
比较例 25	58	460	3.2	85	482	1.1

表 3 中举出的电池的新品的断路响应速度都是>3000（O·cm^2/sec）。另外，从表 3 中可以清楚地看到，新品中没有在过充电极限电流方面出现问题的电池。但是，比较例的电池中，在高温循环使用试验后可以看到电池特性的降低。

（实施例 22 与比较例 22 的比较）

虽然气孔率基本上是相同条件下，然而透气度达到 465 秒/分升的比较例 22 中，在断路响应速度方面可以看到急剧的降低。由此可知，透气度不希望是超过 450 秒/分升的值。

（实施例 23 与比较例 23 的比较）

气孔率都是相同的 54%，将透气度从实施例 23 的 86 秒/分升略微降低为比较例 23 中的 80 秒/分升。但是，在比较例 23 的断路响应速度方面可以看到明显的降低。由此可以认为，在 80 秒/分升与 86 秒/分升之间存

CosMX Exhibit 1002, Page 139 of 888

在特性变化的界限。

（实施例 20 与比较例 20 的比较）

将气孔率从 28％（实施例 20）降低为 26％（比较例 20）。透气度也从 360 秒/分升（实施例 20）降低为 310 秒/分升（比较例 20）。结果比较例 20 在断路响应速度方面可以看到明显的降低。可以认为，即使将透气度降低为比较例 20 的 310 秒/分升左右，也不会对电池特性造成影响。由此可以认为，该断路响应速度变慢是由于气孔率过低。所以，将实施例 20 的气孔率 28％判断为下限。

（实施例 25 与比较例 24 的比较）

将气孔率从 54％（实施例 25）提高 58％（比较例 24）。虽然透气度也略微不同，然而在这里可以认为，比较例 24 的断路响应速度的急剧的降低是由于在比较例 24 中超出了气孔率的上限，将实施例 25 的气孔率 54％判断为上限。

根据以上的隔膜的条件与电池特性的比较，在本发明的隔膜中将气孔率 28～54％、透气度 86～450 秒/分升规定为优选的范围。

对于在非水电解质中含有羧酸酯及腈化合物时的高温循环使用后的断路响应速度及过充电特性降低的原因，可以如下所示地考虑。可以认为，在非水电解质中含有羧酸酯及腈化合物的情况下，形成于正极表面的正极被膜中的一部分的被膜片在高温循环使用中对于隔膜的细孔内或其附近，从而使高温循环使用后的断路响应速度及过充电特性降低。所以，由于通过使用具有特定的范围的物性的隔膜，就可以缓解由堆积物造成的不良作用，因此可以抑制高温循环使用后的断路响应速度及过充电特性的降低。

<第三实施例组>

第三实施例组（实施例 26～33）中，研究了隔膜的细孔的孔径与电池特性的关系。各实施例除了使用了具有以下的表 4 中所示的气孔率、透气度及孔径的隔膜以外，与实施例 1 相同地制作了电池。此外将涉及电池特性的数据集中于表 4 中。

CosMX Exhibit 1002, Page 140 of 888

[表 4]

	隔膜			新品		300 个循环使用试验后（60℃）	
	气孔率（%）	透气度（秒/分升）	孔径（μm）	循环使用特性（%）	过充电极限电流（It）	循环使用特性（%）	过充电极限电流（It）
实施例 26	36	390	0.02	>3000	3.2	78.5	2.1
实施例 27	35	380	0.04	>3000	3.2	83.1	3.0
实施例 28	35	390	0.05	>3000	3.1	83.9	3.3
实施例 29	35	395	0.09	>3000	3.2	84.3	3.2
实施例 30	36	376	0.11	>3000	3.2	82.1	3.2
实施例 31	36	360	0.17	>3000	3.3	79.9	3.1
实施例 32	35	370	0.22	>3000	3.1	80.3	2.0

平均孔径处于 0.04～0.17μm 的范围中的样品的过充电极限电流处于 3.0～3.3It 的范围中，而如果平均孔径脱离该范围，则会变为 2.1It 以下的值。

所以，优选的本发明的隔膜的平均孔径可以认为是 0.04～0.17μm。就高温循环使用特性而言，大致上良好。

（追加事项）

本发明的非水电解质的溶剂中，优选除了羧酸酯以外，还与碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯及碳酸亚丁酯等环状碳酸酯类；四氢呋喃及 1，4-二噁烷等环状醚；N，N-二甲替甲酰胺及 N-甲基噁唑烷酮等酰胺化合物、环丁砜等硫化合物、四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑啉鎓及四氟硼酸 1-丁基吡啶鎓等常温熔融盐等组合。也可以使用碳酸二甲酯（DMC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）等链状碳酸酯。

作为向非水电解质溶剂中的添加剂，为了抑制正极的高电位下的溶剂的分解，可以优选使用具有卤原子的环状碳酸酯衍生物。作为环状碳酸酯衍生物的例子，可以举出 4-氟-1，3-二氧戊环-2-酮、4，5-二氟-1，3-二氧戊环-2-酮、4-氯-1，3-二氧戊环-2-酮、4-三氟甲基-1，3-二氧戊环-2-酮等。尤其优选使用 4-氟-1，3-二氧戊环-2-酮。它们也可以混合两种以上使用。

此外，还可以向非水电解质溶剂中添加碳酸亚乙烯酯（VC）、碳酸乙烯亚乙酯（VEC）、琥珀酸酐、马来酸酐、乙醇酸酐、1，3-丙磺酸内酯、、1，3-丙磺酸内酯、亚硫酸乙二醇酯（ES）、二乙烯基砜、乙酸乙烯酯（VA）、新戊酸乙烯酯、叔戊苯（t-AB）、叔丁苯（t-BB）、1，3-二噁烷（1，3-DOX）、

CosMX Exhibit 1002, Page 141 of 888

1，3-二氧杂戊环（1，3-DOXL）、邻苯二酚碳酸酯、环己基苯（CHB）、联苯等。它们也可以混合使用两种以上。

作为可以用于本发明中的正极活性物质，优选 $LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiMnO_2$、$LiNi_{1-x}Mn_xO_2$（0<x<1）、$LiNi_{1-x}Co_xO_2$（0<x<1）、$LiNi_xMn_yCo_zO_2$（0<x，y，z<1、x+y+z=1）等锂复合氧化物、$LiFePO_4$ 等具有橄榄石结构的磷酸氧化物。

作为可以用于本发明中的负极活性物质，优选石墨、难石墨化性炭及异石墨化性炭等炭原料、$LiTiO_2$ 及 TiO_2 等钛氧化物、硅及锡等半金属元素或 Sn-Co 合金。

工业上的利用可能性

根据本发明，可以获得如下的非水电解质二次电池，即，在不降低高温循环使用后的隔膜的断路响应速度及过充电特性地确保安全性的同时，高温循环使用特性优异。由此，其工业上的利用可能性很大。

CosMX Exhibit 1002, Page 142 of 888

Abstract of CN101640290 (A)

Provided is a non-aqueous electrolyte secondary battery which has excellent high-temperature cycle characteristics, while maintaining the shutdown response speed of the separator and the overcharge characteristics after many repeated cycles at high temperatures. The battery uses a non-aqueous electrolyte containing a carboxylic acid ester and a nitrile compound, and a separator having a porosity of 28 to 54% and an air permeability of 86 to 450 secs/dl.

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103928708 A
(43)申请公布日 2014.07.16

(21)申请号 201410019518.X

(22)申请日 2014.01.16

(30)优先权数据
13177720.3 2013.07.24 EP
61/753,400 2013.01.16 US
13/830,446 2013.03.14 US

(71)申请人 三星SDI株式会社
地址 韩国京畿道

(72)发明人 金明勋 韩万锡 金胜完 元正渊 柳荷娜

(74)专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018
代理人 康泉 王珍仙

(51)Int.Cl.
H01M 10/0569(2010.01)

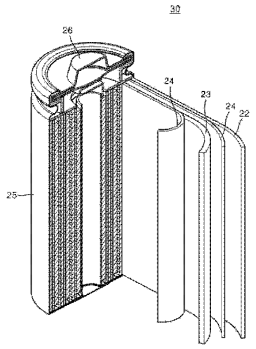
权利要求书3页 说明书13页 附图3页

(54)发明名称

电解液和包括该电解液的锂二次电池

(57)摘要

本发明公开一种电解液和包括该电解液的锂二次电池。所述锂二次电池包含：包含具有层状结构的富锂化的锂金属氧化物的正极、包含硅基负极活性物质的负极，以及在所述正极和所述负极之间的电解液，所述电解液包含电解溶液，所述电解溶液基于所述电解溶液的总体积包含3vol%或更多量的氟化醚溶剂。



CN 103928708 A

1. 一种电解液，包含：

电解溶液，基于所述电解溶液的总体积所述电解溶液包含 3vol% 或更多量的氟化醚溶剂。

2. 如权利要求 1 所述的电解液，其中，所述氟化醚溶剂包括由以下通式 6 ～ 8 表示的至少一种化合物：

<通式 6>

Rf1-O-Rf2

<通式 7>

Rf1-O-R

<通式 8>

$Rf1-O-(R'-O)_n-Rf2$

其中，Rf1 和 Rf2 各自独立地为至少一个氢原子被氟基取代的直链或支链的 C1 至 C12 氟代烷基，R 为直链或支链的 C1 至 C12 烷基，R' 为直链或支链的 C1 至 C5 亚烷基，并且 n 为 1 至 5 的整数。

3. 如权利要求 2 所述的电解液，其中，Rf1 或 Rf2 各自独立地为选自由 HCF_2-、CF_3-、HCF_2CF_2-、CH_3CF_2-、CF_3CH_2-、CF_3CF_2-、$(CF_3)_2CH-$、$HCF_2CF_2CH_2-$、$CF_3CH_2CH_2-$、$HCF_2CF_2CF_2CH_2-$、$HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$、$CF_3CF_2CH_2-$、$CF_3CFHCF_2CH_2-$、$HCF_2CF(CF_3)CH_2-$ 和 $CF_3CF_2CH_2CH_2-$ 组成的组中的氟代烷基。

4. 如权利要求 2 所述的电解液，其中，R 为选自由 $-CH_3$、$-C_2H_5$、$-C_3H_7$ 和 $-CH(CH_3)CH_3$ 组成的组中的烷基。

5. 如权利要求 2 所述的电解液，其中，R' 为选自由 $-CH_2-$、$-CH_2CH_2-$ 和 $-CH_2CH_2CH_2-$ 组成的组中的亚烷基。

6. 如权利要求 1 所述的电解液，其中，所述氟化醚溶剂选自由 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CH_3$、$CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$CF_3CF_2CH_2OCF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CF_3$、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$、$CF_3CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$、$HCF_2CF_2CH_2OCH_2CFHCF_3$、$CF_3CF_2CH_2OCH_2CFHCF_3$、$HCF_2CF_2CH_2OCH_3$ 和它们的组合组成的组中。

7. 如权利要求 1 所述的电解液，其中，基于所述电解溶液的总体积，所述电解溶液包含 3vol% 至 70vol% 量的所述氟化醚溶剂。

8. 如权利要求 1 所述的电解液，其中，基于所述电解溶液的总体积，所述电解溶液包含 10vol% 或更多量的所述氟化醚溶剂。

9. 如权利要求 1 所述的电解液，其中，所述电解液进一步包括选自由三（三甲基甲硅烷基）磷酸酯、二氟草酸硼酸锂、碳酸乙烯酯、丙烷磺内酯、琥珀腈、$LiBF_4$、硅烷化合物、硅氮烷化合物和它们的组合组成的组中的添加剂。

10. 如权利要求 9 所述的电解液，其中，所述硅烷化合物和所述硅氮烷化合物中的每一个具有能够形成硅氧键的官能团。

11. 如权利要求 10 所述的电解液，其中，所述官能团选自由丙烯醛基、氨基、环氧基、甲氧基和乙烯基组成的组中。

12. 如权利要求 9 所述的电解液，其中，基于所述电解溶液的总重量，所述电解溶液包含含量在 0.01wt% 至 10wt% 范围内的添加剂。

CosMX Exhibit 1002, Page 145 of 888

13. 如权利要求 1 所述的电解液，其中，所述电解溶液进一步包含碳酸酯类化合物、酯类化合物、醚类化合物、酮类化合物、醇类化合物、疏质子溶剂或它们的组合。

14. 如权利要求 13 所述的电解液，其中，所述碳酸酯类化合物包括链状碳酸酯化合物和氟代碳酸酯化合物。

15. 如权利要求 14 所述的电解液，其中，基于所述电解溶液的总体积，所述氟代碳酸酯化合物的含量为 1vol% 至 30vol%。

16. 一种锂二次电池，包括：

正极，所述正极包含具有层状结构的富锂化的锂金属氧化物；

负极，所述负极包含硅基负极活性物质；和

在所述正极和所述负极之间的如权利要求 1 至 15 中任一所述的电解液。

17. 如权利要求 16 所述的锂二次电池，其中，所述富锂化的锂金属氧化物包含由以下通式 1 表示的化合物，

〈通式 1〉

$xLi_2MO_3-(1-x)LiM'O_2$，

其中，$0<x<1$，M 为具有 +4 的平均氧化数的选自第 4 周期金属和第 5 周期金属中的至少一种金属，并且 M' 为具有 +3 的平均氧化数的选自第 4 周期金属和第 5 周期金属中的至少一种金属。

18. 如权利要求 16 所述的锂二次电池，其中，所述富锂化的锂金属氧化物包含由以下通式 2 ～ 5 表示的至少一种化合物：

〈通式 2〉

$xLi_2MnO_3-(1-x)LiNi_aCo_bMn_cO_2$，

其中，$0<x<1$，$0<a<1$，$0<b<1$，$0<c<1$，并且 $a+b+c=1$；

〈通式 3〉

$xLi_2MO_3-yLiM'O_2-zLi_{1+d}M''_{2-d}O_4$，

其中，$x+y+z=1$，$0<x<1$，$0<y<1$，$0<z<1$，并且 $0 \leqslant d \leqslant 0.33$，M 为具有 +4 的平均氧化数的选自第 4 周期金属和第 5 周期金属中的至少一种金属，M' 为具有 +3 的平均氧化数的选自第 4 周期金属和第 5 周期金属中的至少一种金属，并且 M'' 为具有 +3 或 +4 的组合的平均氧化数的选自第 4 周期金属和第 5 周期金属中的至少一种金属；

〈通式 4〉

$Li[Li_xMe_y]O_{2+d}$，

其中，$x+y=1$，$0<x<1$，$0 \leqslant d \leqslant 0.1$，并且 Me 为选自由 Mn、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zr、Re、Al、B、Ge、Ru、Sn、Ti、Nb、Mo 和 Pt 组成的组中的至少一种金属；和

〈通式 5〉

$Li[Li_xNi_aCo_bMn_c]O_{2+d}$，

其中，$x+a+b+c=1$，$0<x<1$，$0<a<1$，$0<b<1$，$0<c<1$ 和 $0 \leqslant d \leqslant 0.1$。

19. 如权利要求 16 所述的锂二次电池，其中，所述硅基负极活性物质包含选自由 Si、SiO_x、Si-Z 合金和它们的组合组成的组中的材料，其中，$0<x<2$，Z 为碱金属、碱土金属、第 13 族元素、第 14 族元素、第 15 族元素、第 16 族元素、过渡金属、稀土元素或它们的组合，并且不为 Si。

CosMX Exhibit 1002, Page 146 of 888

20. 如权利要求 16 所述的锂二次电池，其中，所述硅基负极活性物质具有其至少一个区域的尺寸小于 500nm 的纳米结构。

21. 如权利要求 20 所述的锂二次电池，其中，所述纳米结构具有选自由纳米颗粒、纳米粉末、纳米线、纳米棒、纳米纤维、纳米晶体、纳米点、纳米带和它们的组合组成的组中的结构。

CosMX Exhibit 1002, Page 147 of 888

电解液和包括该电解液的锂二次电池

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2013年1月16日递交于美国专利商标局的美国临时申请第61/753,400号的优先权和权益，其全部内容通过引用合并于此。

技术领域

[0003] 本发明的一个或多个实施方式涉及电解液和包括该电解液的锂二次电池。

背景技术

[0004] 锂二次电池用在用于移动通信的便携式电子器件中，例如个人数字助理(PDA)和移动电话，以及笔记本电脑、电动自行车和电动汽车。锂二次电池可具有典型电池两倍的放电电压，因此锂二次电池具有高能量密度。

[0005] 当锂离子嵌入到正极和负极或从其脱嵌时，由于发生氧化和还原反应，锂二次电池产生电能。正极和负极可各自包含能嵌入和脱嵌锂离子的活性物质，并且有机电解质或聚合物电解质可填充在正极和负极之间。

[0006] 例如，由锂和过渡金属组成并具有使锂离子嵌入的结构的氧化物可用作锂二次电池的正极活性物质。这样的氧化物的实例包含氧化锂钴($LiCoO_2$)、氧化镍锂($LiNiO_2$)和锂镍钴锰氧化物($Li[NiCoMn]O_2$或$Li[Ni_{1-x-y}Co_xMn_y]O_2$)。

[0007] 碳质材料，例如人造和/或天然石墨或硬碳，以及非碳质材料，例如能够嵌入和脱嵌锂的Si，可用作负极活性物质。

[0008] 对具有高容量的电池的需要引起了各种电极系统的发展。作为获得高容量的方式，例如，具有层状结构的富锂化的(overlithiated，过量锂化的)锂金属氧化物可用作正极，并且硅基负极活性物质可用作负极。由于在高电压下运转，这样的电极系统需要具有优异的高电压特性的优异的电解溶液。

[0009] 大多数用在常规锂二次电池中的非水电解溶液的溶剂具有耐受电压低的性质。当包含具有耐受电压低的性质的溶剂的电解溶液用在锂二次电池中时，在充电和放电的重复循环过程中，溶剂分解产生气体，因而电池内部压力增加和/或分解的产物可引起聚合反应或者可附着到电池的表面。

[0010] 因此，需要开发适用于高电压的高容量电极系统的电解溶液。

发明内容

[0011] 本发明实施方式的一个或多个方面涉及适用于高电压的高容量电极系统的电解液，电解液包含电解溶液，所述电解溶液基于所述电解溶液的总体积包含3vol%或更多的氟化醚溶剂。

[0012] 本发明实施方式的一个或多个方面涉及由于具有优异的高电压特性的电解溶液的存在而具有改善的高容量和循环特性的锂二次电池。

[0013] 根据本发明的一个或多个实施方式，锂二次电池包含：包含具有层状结构的富锂

CosMX Exhibit 1002, Page 148 of 888

化的锂金属氧化物的正极；包含硅基负极活性物质的负极；和在所述正极和所述负极之间的电解液，所述电解液包含电解溶液，所述电解溶液基于所述电解溶液的总体积包含 3vol% 或更多的氟化醚溶剂。

[0014] 所述氟化醚溶剂可包含由通式 6 ～ 8 表示的至少一种化合物：<通式 6>Rf1-O-Rf2；<通式 7>Rf1-O-R；和 <通式 8>Rf1-O-(R'-O)$_n$-Rf2；其中，Rf1 和 Rf2 各自独立地为具有至少一个氢原子被氟基取代的直链或支链的 C1 至 C12 氟代烷基，R 为直链或支链的 C1 至 C12 烷基，R' 为直链或支链的 C1 至 C5 亚烷基，并且 n 为 1 至 5 的整数。

[0015] 例如，Rf1 或 Rf2 可各自独立地为氟代烷基，例如，HCF_2-、CF_3-、HCF_2CF_2-、CH_3CF_2-、CF_3CH_2-、CF_3CF_2-、$(CF_3)_2CH-$、$HCF_2CF_2CH_2-$、$CF_3CH_2CH_2-$、$HCF_2CF_2CF_2CH_2-$、$HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$、$CF_3CF_2CH_2-$、$CF_3CFHCF_2CH_2-$、$HCF_2CF(CF_3)CH_2-$ 或 $CF_3CF_2CH_2CH_2-$。

[0016] 在一些实施方式中，R 为烷基，例如 $-CH_3$、$-C_2H_5$、$-C_3H_7$ 或 $-CH(CH_3)CH_3$。

[0017] 例如，所述氟化醚溶剂可为 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CH_3$、$CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$CF_3CF_2CH_2OCF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CF_3$、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$、$CF_3CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$、$HCF_2CF_2CH_2OCH_2CFHCF_3$、$CF_3CF_2CH_2OCH_2CFHCF_3$、$HCF_2CF_2CH_2OCH_3$ 或它们的组合。

[0018] 基于所述电解溶液的总体积，所述电解溶液可包含约 3vol% 至约 70vol% 的所述氟化醚溶剂。

[0019] 在一些实施方式中，基于所述电解溶液的总体积，所述电解溶液包含约 10vol% 或更多的所述氟化醚溶剂。

[0020] 所述电解液可进一步包括添加剂，例如三（三甲基甲硅烷基）磷酸酯 (TMSPa)、二氟草酸硼酸锂 (LiFOB)、碳酸乙烯酯 (VC)、丙烷磺内酯 (PS)、琥珀腈 (SN)、LiBF4、硅烷化合物、硅氮烷化合物或它们的组合。

[0021] 在一些实施方式中，所述硅烷化合物和所述硅氮烷化合物中的每一个具有能够形成硅氧键的官能团。例如，所述官能团可为丙烯醛基、氨基、环氧基、甲氧基或乙烯基。

[0022] 基于所述电解溶液的总重量，所述电解溶液可包含约 0.01wt% 至约 10wt% 的所述添加剂。

[0023] 在一些实施方式中，所述电解溶液进一步包括碳酸酯类化合物、酯类化合物、醚类化合物、酮类化合物、醇类化合物、疏质子溶剂或它们的组合。

[0024] 在一些实施方式中，所述碳酸酯类化合物与所述氟化醚溶剂的体积比在 97 ： 3 至 30 ： 70 的范围内。例如，所述碳酸酯类化合物与所述氟化醚溶剂的体积比在 90 ： 10 至 30 ： 70 的范围内。在一些实施方式中，所述碳酸酯类化合物与所述氟化醚溶剂的体积比在 90 ： 10 至 70 ： 30 的范围内。

[0025] 所述碳酸酯类化合物可包括链状碳酸酯化合物和氟代碳酸酯化合物。

[0026] 基于所述电解溶液的总体积，所述氟代碳酸酯化合物可以约 1vol% 至约 30vol% 的含量存在。

[0027] 所述富锂化的锂金属氧化物可包括由通式 1 表示的化合物：<通式 1>$xLi_2MO_3-(1-x)LiM'O_2$，其中，$0<x<1$，M 为具有 +4 的平均氧化数的第 4 周期金属和第 5 周期金属中的至少一种，并且 M' 为具有 +3 的平均氧化数的第 4 周期金属和第 5 周期金属中的至少一种。

CosMX Exhibit 1002, Page 149 of 888

[0028] 在一些实施方式中，所述富锂化的锂金属氧化物包含由通式 2 ～ 5 表示的至少一种化合物：<通式 2>$xLi_2MnO_3-(1-x)LiNi_aCo_bMn_cO_2$，其中，$0<x<1$，$0<a<1$，$0<b<1$，$0<c<1$，并且 $a+b+c=1$；<通式 3>$xLi_2MO_3-yLiM'O_2-zLi_{1+d}M''_{2-d}O_4$，其中，$x+y+z=1$，$0<x<1$，$0<y<1$，$0<z<1$，并且 $0 \leqslant d \leqslant 0.33$，M 为具有 +4 的平均氧化数的第 4 周期金属和第 5 周期金属中的至少一种，M' 为具有 +3 的平均氧化数的第 4 周期金属和第 5 周期金属中的至少一种，并且 M'' 为具有 +3 或 +4 的组合的平均氧化数的第 4 周期金属和第 5 周期金属中的至少一种；<通式 4>$Li[Li_xMe_y]O_{2+d}$，其中，$x+y=1$，$0<x<1$，$0 \leqslant d \leqslant 0.1$，并且 Me 为 Mn、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zr、Re、Al、B、Ge、Ru、Sn、Ti、Nb、Mo、Pt 或它们的组合中的至少一种；和 <通式 5>$Li[Li_xNi_aCo_bMn_c]O_{2+d}$，其中，$x+a+b+c=1$，$0<x<1$，$0<a<1$，$0<b<1$，$0<c<1$，并且 $0 \leqslant d \leqslant 0.1$。

[0029] 所述硅基负极活性物质可包括例如 Si、SiO_x(0<x<2)、Si-Z 合金或它们的组合的材料，其中，Z 为碱金属、碱土金属、第 13 族元素、第 14 族元素、第 15 族元素、第 16 族元素、过渡金属、稀土元素或它们的组合，并且不为 Si。

[0030] 所述硅基负极活性物质可具有其至少一个区域的尺寸小于约 500nm 的纳米结构。

[0031] 所述纳米结构可为纳米颗粒、纳米粉末、纳米线、纳米棒、纳米纤维、纳米晶体、纳米点、纳米带或它们的组合中的一种。

[0032] 根据本发明的实施方式的各方面，锂二次电池包含在高电压下提供氧化稳定性的氟化醚溶剂作为电解液，以提高所述锂二次电池的容量保持率、充电和放电特性以及循环寿命。

附图说明

[0033] 附图及说明书说明本发明的示例性实施方式，并且附图与说明书一起用于说明本发明的原理。

[0034] 图 1 为根据本发明的实施方式的锂二次电池的示意图。

[0035] 图 2 为显示测得的根据实施例 1 ～ 5 和对比例 1 制造的锂二次电池的容量保持率的图。

[0036] 图 3 为显示测得的根据实施例 3、实施例 7 和对比例 1 制造的锂二次电池的容量保持率的图。

具体实施方式

[0037] 在下文中，更详细地说明本发明的实施方式。在以下详细的说明中，通过图解，只展示和说明了本发明的某些示例性实施方式。本领域技术人员将认识到本发明可以许多不同的形式体现，并不应解释为限于文中提出的实施方式。同样，在本申请的上下文中，当第一元件被称为在第二元件“上面”时，它可直接在第二元件的上面，或者通过在它们之间放入一个或多个插入元件，第一元件间接地在第二元件的上面。在整个说明书中，相同的附图标记表示相同的元件。

[0038] 根据本发明的实施方式的锂二次电池包含：包含具有层状结构的富锂化的锂金属氧化物的正极(例如阴极)；包含硅基负极活性物质的负极(例如阳极)；和在所述正极和所述负极之间的电解液，所述电解液包含电解溶液(例如非水电解溶液)，所述电解溶液基于所述电解溶液的总体积包含 3vol% 或更多的氟化醚溶剂(例如氟化物类的醚溶剂)。

CosMX Exhibit 1002, Page 150 of 888

[0039] 根据本发明的实施方式，所述富锂化的锂金属氧化物可包括由以下通式 1 表示的化合物。

[0040] < 通式 1>

[0041] $xLi_2MO_3-(1-x)LiM'O_2$，

[0042] 其中，$0<x<1$，M 为具有 +4 的平均氧化数的第 4 周期金属和第 5 周期金属中的至少一种，并且 M' 为具有 +3 的平均氧化数的第 4 周期金属和第 5 周期金属中的至少一种。

[0043] 在这里，x 基于 1 摩尔设定。

[0044] 所述富锂化的锂金属氧化物可在 $LiM'O_2$ 的金属层中包含过量的锂，并且所述过量的锂可以在高电压下具有高容量和稳定性的 Li_2MO_3 的形式包含在 $LiM'O_2$ 的层状结构内部。因此，可使用该富锂化的锂金属氧化物获得复合正极活性物质的高容量和结构稳定性。

[0045] 所述锂金属氧化物可为具有层状结构的复合物(例如复合材料)，或者它可为固溶体。在一些情况下，锂金属氧化物可以复合物和固溶体的组合存在。

[0046] 关于通式 1，M 可为例如 Mn、Ti、Zr、Sn、Mo 或它们的组合中的至少一种金属，M' 可为例如 Ni、Co、Mn、Fe、Al、Mg、Zn、Cu、Cr、V、Nb 或它们的组合中的至少一种金属。

[0047] 例如，所述锂金属氧化物可包含由以下通式 2 表示的化合物。

[0048] [通式 2]

[0049] $xLi_2MnO_3-(1-x)LiNi_aCo_bMn_cO_2$

[0050] 其中，$0<x<1$，$0<a<1$，$0<b<1$，$0<c<1$，并且 a+b+c=1。

[0051] 例如，所述锂金属氧化物可包含由以下通式 3 表示的化合物。

[0052] < 通式 3>

[0053] $xLi_2MO_3-yLiM'O_2-zLi_{1+d}M''_{2-d}O_4$，

[0054] 其中，$x+y+z=1$，$0<x<1$，$0<y<1$，$0<z<1$，并且 $0 \leqslant d \leqslant 0.33$，M 为具有 +4 的平均氧化数的第 4 周期金属和第 5 周期金属中的至少一种金属，M' 为具有 +3 的平均氧化数的第 4 周期金属和第 5 周期金属中的至少一种金属。M'' 为具有 +3 和 +4 的组合的平均氧化数的第 4 周期金属和第 5 周期金属中的至少一种金属。

[0055] 关于通式 3，M 可为例如 Mn、Ti、Zr、Sn、Mo 或它们的组合中的至少一种金属，M' 可为例如 Ni、Co、Mn、Fe、Al、Mg、Zn、Cu、Cr、V、Nb 或它们的组合中的至少一种金属，并且 M'' 可为例如 Ni、Co、Mn、Fe、Al、Mg、Zn、Cu、Cr、V、Nb 或它们的组合中的至少一种金属。

[0056] 除了上面说明的化合物以外，正极可替代地包含例如由以下通式 4 或通式 5 表示的化合物作为富锂化的锂金属氧化物：

[0057] [通式 4]

[0058] $Li[Li_xMe_y]O_{2+d}$

[0059] 其中，$x+y=1$，$0<x<1$，并且 $0 \leqslant d \leqslant 0.1$，并且 Me 为 Mn、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zr、Re、Al、B、Ge、Ru、Sn、Ti、Nb、Mo、Pt 或它们的组合中的至少一种金属。

[0060] [通式 5]

[0061] $Li[Li_xNi_aCo_bMn_c]O_{2+d}$

[0062] 其中，$x+a+b+c=1$，$0<x<1$，$0<a<1$，$0<b<1$，$0<c<1$ 且 $0 \leqslant d \leqslant 0.1$。

[0063] 富锂化的锂金属氧化物可具有其至少一个区域的尺寸小于约 500nm 的纳米颗粒形状，例如小于约 200nm、小于约 100nm、小于约 50nm 或小于约 20nm。由于有助于增加正极

CosMX Exhibit 1002, Page 151 of 888

板的装配密度，纳米颗粒形状适于提供高倍速放电特性。此外，由于比表面面积的减小，与电解溶液的反应性减小，因而可提高（或改善）循环特性。

[0064] 富锂化的锂金属氧化物可形成初级颗粒。当初级颗粒聚集或彼此结合时，或者当初级颗粒与其它活性物质结合时，可形成二级颗粒。

[0065] 负极可包含硅基负极活性物质。

[0066] 如这里所使用的，术语“硅基”是指基于硅基负极活性材料的重量包含至少约50wt%的硅（Si），例如包含至少约60wt%、70wt%、80wt%或90wt%的Si，或100wt%的Si的材料。

[0067] 硅基负极活性物质可为提供高容量并在本领域中使用的各种合适材料中的任一种。硅基负极活性物质的实例包含，例如选自由Si、SiO_x（0<x<2）、Si-Z合金（其中，Z为碱金属、碱土金属、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素、过渡金属、稀土元素或它们的组合，并且不为Si）和它们的组合组成的组中的材料。元素Z可选自Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po和它们的组合。此外，硅基负极活性物质，例如Si、SiO_x或Si-Z合金，可基本上为结晶的（包含单晶的和多晶的）、非晶的或它们的组合。

[0068] 所述硅基负极活性物质可具有其至少一个区域的尺寸小于约500nm的纳米结构，例如小于约200nm、小于约100nm、小于约50nm或小于约20nm。所述纳米结构的实例包含纳米颗粒、纳米粉末、纳米线、纳米棒、纳米纤维、纳米晶体、纳米点、纳米带和它们的组合。

[0069] 这样的硅基负极活性物质可单独使用，或以它们两种或更多不同种类的组合使用。

[0070] 电解液可在正极和负极之间。

[0071] 在一个实施方式中，电解液为包含锂盐的非水类电解液，其包含，例如非水电解溶液和锂盐。为了保证在高容量电极系统中的耐受电压性质和抗氧化稳定性，基于非水电解溶液的总体积，非水电解溶液可包含3～60vol%的氟化醚溶剂。

[0072] 包含具有环基或烷基的典型的碳酸酯类溶剂的电解溶液由于在高电压易于被氧化分解而不稳定。然而，根据本发明的实施方式，包含在高电压具有高抗氧化性质稳定性的氟化醚溶剂的电解液可适用于在高电压运行的高容量电极系统。因此，由于在高电压的抗氧化性质稳定性，该电解液可有助于锂二次电池容量保持率的增加，并可提高充电和放电特性，从而延长锂二次电池的循环寿命。

[0073] 氟化醚溶剂可包含例如由以下通式6～8表示的化合物中至少一种：

[0074] [通式6]

[0075] Rf1-O-Rf2

[0076] 其中，Rf1和Rf2各自独立地为至少一个氢原子被氟基取代的直链或支链的C1至C12氟代烷基，

[0077] [通式7]

[0078] Rf1-O-R

[0079] 其中，Rf1为至少一个氢原子被氟基取代的直链或支链的C1至C12氟代烷基，并且R为直链或支链的C1至C12烷基。

CosMX Exhibit 1002, Page 152 of 888

[0080] [通式 8]

[0081] $Rf1-O-(R'-O)_n-Rf2$

[0082] 其中，Rf1 和 Rf2 各自独立地为至少一个氢原子被氟基取代的直链或支链的 C1 至 C12 氟代烷基，并且 R' 为直链或支链的 C1 至 C5 亚烷基，并且 n 为 1 至 5 的整数。

[0083] 例如，Rf1 或 Rf2 可为氟代烷基，比如 HCF_2-、CF_3-、HCF_2CF_2-、CH_3CF_2-、CF_3CH_2-、CF_3CF_2-、$(CF_3)_2CH-$、$HCF_2CF_2CH_2-$、$CF_3CH_2CH_2-$、$HCF_2CF_2CF_2CH_2-$、$HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$、$CF_3CF_2CH_2-$、$CF_3CFHCF_2CH_2-$、$HCF_2CF(CF_3)CH_2-$ 或 $CF_3CF_2CH_2CH_2-$。

[0084] 例如，R 可为烷基，比如 $-CH_3$、$-C_2H_5$、$-C_3H_7$ 或 $-CH(CH_3)CH_3$。

[0085] 例如，R' 可为亚烷基，比如 $-CH_2-$、$-CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2CH_2CH_2-$。

[0086] 氟化醚溶剂的实例包含 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CH_3$、$CF_3CF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$CF_3CF_2CH_2OCF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CF_3$、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$、$CF_3CF_2CH_2OCF_2CFHCF_3$、$HCF_2CF_2CH_2OCH_2CFHCF_3$、$CF_3CF_2CH_2OCH_2CFHCF_3$ 和 $HCF_2CF_2CH_2OCH_3$。在这些氟化醚溶剂中，考虑到它们与其它溶剂的相容性和优异的倍率特性，可使用 $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CH_3$、$CF_3CF_2CH_2OCF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CF_3$ 和 / 或 $HCF_2CF_2CH_2OCH_3$。

[0087] 氟化醚溶剂可单独使用，或以这些材料的两种或更多不同种类的组合使用。

[0088] 基于非水电解溶液的总体积，非水电解溶液可包含 3vol% 或更多的氟化醚溶剂。例如，基于非水电解溶液的总体积，氟化醚溶剂可为 10vol% 或更高、或 20vol% 或更高、或 30vol% 或更高。例如，基于非水电解溶液的总体积，氟化醚溶剂的量可在约 3vol% 至约 70vol%、约 10vol 至约 70vol%、约 10vol% 至约 60vol% 或约 10vol% 至约 30vol% 的范围内。当氟化醚溶剂的量小于 3vol% 时，会降低耐受电压性能，并且因此电解溶液在高电压可被氧化，因而包含所述电解溶液的锂二次电池的放电容量保持率可大幅下降。

[0089] 此外，电解液可进一步包含添加剂以在电极的表面形成稳定的固体电解质界面 (SEI) 膜从而防止电极和电解溶液的反应。

[0090] 添加剂可为，例如，三（三甲基甲硅烷基）磷酸酯 (TMSPa)、二氟草酸硼酸锂 (LiFOB)、碳酸乙烯酯 (VC)、丙烷磺内酯 (PS)、琥珀腈 (SN)、$LiBF_4$、硅烷化合物、硅氮烷化合物例如六甲基二硅氮烷等。硅烷化合物和硅氮烷化合物中的每一个可具有能够形成硅氧键的官能团。这样的官能团的实例包含丙烯醛基、氨基、环氧基、甲氧基和乙烯基等。添加剂可单独使用，或以两种或更多种不同添加剂的组合使用。

[0091] 基于电解溶液的总重，添加剂的含量可在约 0.01wt% 至约 10wt% 的范围内，以形成稳定的 SEI 膜。例如，基于电解溶液的总重，添加剂的含量可在约 0.05wt% 至约 10wt%、约 0.1wt% 至约 5wt%、或约 0.5wt% 至约 4wt% 的范围内，以形成稳定的 SEI 膜。只要包含的添加剂不引起由包含该电解液导致的锂电池的容量保持率的增加的量的减小，添加剂的量可在上述范围之外。

[0092] 用在电解液中的非水电解溶液可用作参与电池的电化学反应中的离子移动的介质。

[0093] 非水电解溶液可包含碳酸酯类化合物、酯类化合物、醚类化合物、酮类化合物、醇类化合物、疏质子溶剂或它们的组合。

[0094] 碳酸酯类化合物可为链状碳酸酯化合物、环状碳酸酯化合物、氟代碳酸酯化合物或它们的组合。

CosMX Exhibit 1002, Page 153 of 888

[0095] 链状碳酸酯化合物可为，例如碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二丙酯 (DPC)、碳酸甲丙酯 (MPC)、碳酸乙丙酯 (EPC)、碳酸甲乙酯 (MEC) 或它们的组合，并且环状碳酸酯化合物可为，例如碳酸乙二酯 (EC)、碳酸丙二酯 (PC)、碳酸丁二酯 (BC)、乙烯基碳酸乙二酯 (VEC) 或它们的组合。

[0096] 氟代碳酸酯化合物可为，例如，氟代碳酸乙二酯 (FEC)、碳酸 1,2- 二氟代乙二酯、碳酸 1,1- 二氟代乙二酯、碳酸 1,1,2- 三氟代乙二酯、碳酸 1,1,2,2- 四氟代乙二酯、碳酸 1- 氟代 -2- 甲基乙二酯、碳酸 1- 氟代 -1- 甲基乙二酯、碳酸 1,2- 二氟代 -1- 甲基乙二酯、碳酸 1,1,2- 三氟代 -2- 甲基乙二酯、碳酸三氟代甲基乙二酯或它们的组合。

[0097] 碳酸酯类化合物还可为链状碳酸酯化合物、环状碳酸酯化合物和 / 或氟代碳酸酯化合物的组合。氟代碳酸酯化合物可增加锂盐的溶解度以提高离子电导性，并且它可有助于在包含硅基负极活性物质的负极上膜的形成。氟代碳酸酯化合物可以非水电解溶液总体积的 1 ～ 30vol% 的含量存在。在上述的范围内，在保持电解液的粘度在适当的 (例如合适的) 水平的同时，可获得所期望的 (例如合适的) 效果。

[0098] 酯类化合物可为乙酸甲酯、醋酸酯、乙酸正丙酯、二甲基乙酸酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、γ- 丁内酯、癸内酯、戊内酯、甲羟戊酸内酯或己内酯。醚类化合物可为二丁醚、四乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、乙二醇二甲醚、2- 甲基四氢呋喃或四氢呋喃，并且酮类化合物可为环己酮。此外，醇类化合物可为乙醇或异丙醇。

[0099] 疏质子溶剂可为二甲基亚砜、1,2- 二氧戊环、环丁砜、甲基环丁砜、1,3- 二甲基 -2- 咪唑啉酮、N- 甲基 -2- 吡咯烷酮、甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、硝基甲烷、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三辛酯或磷酸三酯。

[0100] 非水电解溶液可单独使用，或以它们的两种或更多不同种类的组合使用，在后面的情况下，混合比例 (即混合比) 可根据所期望的 (例如合适的) 电池的性能而变化。

[0101] 包含在电解液中的锂盐可用作为电池中锂离子的供应者，使锂二次电池能够运行。锂盐可为可用在锂二次电池中的各种合适的材料中的任一种。例如，易于溶解于非水类电解液中的材料可用作锂盐，这样的材料的实例包含 LiCl、LiBr、LiI、$LiClO_4$、$LiB_{10}Cl_{10}$、$LiPF_6$、CF_3SO_3Li、CH_3SO_3Li、$C_4F_3SO_3Li$、$(CF_3SO_2)_2NLi$、$LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2+y}SO_2)$ (其中，x 和 y 为自然数)，CF_3CO_2Li、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、$LiAlF_4$、氯代硼酸锂、低级脂肪族碳酸锂、4- 锂苯基硼酸盐 (4-phenyl lithium borate)、酰亚胺基锂和它们的组合。

[0102] 可以例如约 0.1M 至约 2.0M 的浓度范围使用锂盐，以获得实用的 (例如合适的) 锂电池的性能。当锂盐的浓度在上述范围内时，电解液可具有适当的 (例如合适的) 水平的电导率和粘度，因而可获得优异的电解液性能，同样，锂离子可通过电解液有效地移动。

[0103] 可使用典型的方法制造具有这样结构的锂二次电池，这里不更详细地说明该方法。

[0104] 图 1 为根据本发明的实施方式的锂二次电池 30 的示意图。

[0105] 参照图 1，锂二次电池 30 包含正极 23、负极 22 及设置在正极 23 和负极 22 之间的隔板 24。缠绕或折叠正极 23、负极 22 和隔板 24 以放置到电池壳体 25 内。接着，电解液注入电池壳体 25 中，并用密封部件 26 密封所得的结构，从而完成锂电池 30 的制造。电池壳体 25 可为圆柱体形、矩形或薄膜形状。锂二次电池可为锂离子二次电池。

[0106] 正极 23 可包含正极集电器及在正极集电器上面的正极活性物质层。

CosMX Exhibit 1002, Page 154 of 888

[0107] 正极集电器可具有在约 3μm 至约 500μm 范围内的厚度。只要不引起锂二次电池中任何不期望的化学变化并具有导电性，正极集电器可没有具体的限制。用于正极集电器的材料的实例包含铜、不锈钢、铝、镍、钛、煅烧的碳以及用碳、镍、钛、银和铝－镉合金表面处理的铜或不锈钢。此外，正极集电器在它的表面上可具有细小的不平坦的结构，以增加对于正极活性物质层的结合力，并且正极集电器可具有各种形状，例如膜、片、箔、网、多孔、泡沫或无纺布的形状。

[0108] 正极活性物质层可包含正极活性物质、粘合剂和可选择的导电剂。

[0109] 正极活性物质可包含具有上述层状结构的富锂化的锂金属氧化物。

[0110] 除了富锂化锂的锂金属氧化物，正极活性物质层可进一步包含其它典型的正极活性物质。

[0111] 正极活性物质可包含通常用在本领域中的各种合适的能可逆地嵌入和脱嵌锂离子的化合物中的任一种，如含锂金属氧化物。例如，可使用锂以及至少一种选自钴、锰、镍和它们的组合中的金属的复合氧化物。能可逆地嵌入和脱嵌锂离子的化合物的详细的实例包含由：$Li_aA_{1-b}R_bD_2$（其中，$0.90 \leqslant a \leqslant 1$，并且 $0 \leqslant b \leqslant 0.5$）；$Li_aE_{1-b}R_bO_{2-c}D_c$（其中，$0.90 \leqslant a \leqslant 1$，$0 \leqslant b \leqslant 0.5$，$0 \leqslant c \leqslant 0.05$）；$LiE_{2-b}R_bO_{4-c}D_c$（其中，$0 \leqslant b \leqslant 0.5$，并且 $0 \leqslant c \leqslant 0.05$）；$Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cD_\alpha$（其中，$0.90 \leqslant a \leqslant 1$，$0 \leqslant b \leqslant 0.5$，$0 \leqslant c \leqslant 0.05$，并且 $0<\alpha \leqslant 2$）；$Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-\alpha}L_\alpha$（其中，$0.90 \leqslant a \leqslant 1$，$0 \leqslant b \leqslant 0.5$，$0 \leqslant c \leqslant 0.05$，并且 $0<\alpha<2$）；$Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-\alpha}L_2$（其中，$0.90 \leqslant a \leqslant 1$，$0 \leqslant b \leqslant 0.5$，$0 \leqslant c \leqslant 0.05$，并且 $0<\alpha<2$）；$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cD_\alpha$（其中，$0.90 \leqslant a \leqslant 1$，$0 \leqslant b \leqslant 0.5$，$0 \leqslant c \leqslant 0.05$，并且 $0<\alpha \leqslant 2$）；$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_{2-\alpha}L_\alpha$（其中，$0.90 \leqslant a \leqslant 1$，$0 \leqslant b \leqslant 0.5$，$0 \leqslant c \leqslant 0.05$，并且 $0<\alpha<2$）；$Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_{2-\alpha}L_2$（其中，$0.90 \leqslant a \leqslant 1$，$0 \leqslant b \leqslant 0.5$，$0 \leqslant c \leqslant 0.05$，并且 $0<\alpha<2$）；$Li_aNi_bE_cG_dO_2$（其中，$0.90 \leqslant a \leqslant 1$，$0 \leqslant b \leqslant 0.9$，$0 \leqslant c \leqslant 0.5$，并且 $0.001 \leqslant d \leqslant 0.1$）；$Li_aNi_bCo_cMn_dG_eO_2$（其中，$0.90 \leqslant a \leqslant 1$，$0 \leqslant b \leqslant 0.9$，$0 \leqslant c \leqslant 0.5$，并且 $0 \leqslant d \leqslant 0.5$，$0.001 \leqslant e \leqslant 0.1$）；$Li_aNiG_bO_2$（其中，$0.90 \leqslant a \leqslant 1$，$0.001 \leqslant b \leqslant 0.1$）；$Li_aCoG_bO_2$（其中，$0.90 \leqslant a \leqslant 1$，$0.001 \leqslant b \leqslant 0.1$）；$Li_aMnG_bO_2$（其中，$0.90 \leqslant a \leqslant 1$，和 $0.001 \leqslant b \leqslant 0.1$）；$Li_aMn_2G_bO_4$（其中，$0.90 \leqslant a \leqslant 1$，和 $0.001 \leqslant b \leqslant 0.1$）；$QO_2$；$QS_2$；$LiQS_2$；$V_2O_5$；$LiV_2O_5$；$LiIO_2$；$LiNiVO_4$；$Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$（$0 \leqslant f \leqslant 2$）；$Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$（$0 \leqslant f \leqslant 2$）；和 $LiFePO_4$ 表示的化合物。

[0112] 在上述化学式中，A 为 Ni、Co、Mn 或它们的组合；R 为 Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、稀土金属或它们的组合；D 为 O、F、S、P 或它们的组合；E 为 Co、Mn 或它们的组合；L 为 F、S、P 或它们的组合；G 为 Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V 或它们的组合；Q 为 Ti、Mo、Mn 或它们的组合；I 为 Cr、V、Fe、Sc、Y 或它们的组合；并且 J 为 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu 或它们的组合。

[0113] 例如，$LiCoO_2$、$LiMn_xO_{2x}$（x=1,2）、$LiNi_{1-x}Mn_xO_{2x}$（$0<x<1$）、$LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$（$0 \leqslant x \leqslant 0.5$，$0 \leqslant y \leqslant 0.5$）或 $FePO_4$ 可用在正极活性物质中。

[0114] 当用在正极活性物质中时，上述化合物可在它们的表面上具有涂层，或者这些化合物可与具有涂层的化合物混合。涂层可包含涂层元素的氧化物、涂层元素的氢氧化物、涂层元素的羟基氧化物（氢氧化合物）、涂层元素的碳酸氧化物（碳酸氧盐）或涂层元素的羟基碳酸盐（碱式碳酸盐）。形成涂层的化合物可为非结晶的或结晶的。

CosMX Exhibit 1002, Page 155 of 888

[0115] 作为涂层中所包含的涂层元素，可使用 Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr 或它们的混合物。可通过使用所述化合物和元素进行并且不影响正极活性物质的性质的各种合适的涂布方法(例如，喷涂、浸渍等)中的任一种形成涂层。这些涂布方法对本领域技术人员来说显而易见，因此此处不更详细地说明。

[0116] 粘合剂可为能够使正极活性物质颗粒彼此附着并能使正极活性物质附着到正极集电器的各种合适的材料中的任一种。它们的实例包含聚乙烯醇、羧甲基化纤维素、羟丙基化纤维素、二乙酰纤维素、聚氯乙烯、羧基化聚氯乙烯、聚氟乙烯、含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨基甲酸酯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯 - 丁二烯橡胶、丙烯酸化的苯乙烯 - 丁二烯橡胶(acrylated styrene-butadiene rubber，丙烯酸酯化的苯乙烯 - 丁二烯橡胶)、环氧树脂和尼龙。

[0117] 使用导电剂以为电极提供导电性，并可为不引起电池中任何不期望的化学变化的各种合适的导电材料中的任一种。它的实例包含天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑(ketjen black)、碳纤维以及铜、镍、铝或银的金属粉末或纤维。

[0118] 负极 22 可包含负极集电器和在负极集电器上形成的负极活性物质层。

[0119] 负极集电器可具有在约 3μm 至约 500μm 范围内的厚度。只要不引起锂二次电池中任何不期望的化学变化并具有导电性，负极集电器可没有具体的限制。用于形成负极集电器的材料的实例包含铜、不锈钢、铝、镍、钛、煅烧的碳以及用碳、镍、钛、银和铝 - 镉合金表面处理的铜或不锈钢。此外，负极集电器可具有细小的不平坦的结构，以增加对于负极活性物质层的结合力，并且负极集电器可具有各种形状，例如膜、片、箔、网、多孔、泡沫或无纺布的形状。

[0120] 负极活性物质层可包含负极活性物质、粘合剂和可选择的导电剂。

[0121] 负极活性物质可包含上述硅基负极活性物质。

[0122] 除了硅基负极活性物质，负极活性物质层可另外地包含其它典型的负极活性物质。

[0123] 负极活性物质可为通常用在本领域中的各种合适的含锂金属氧化物中的任一种。例如，可使用锂金属、锂金属的合金、过渡金属氧化物、可掺杂和去掺杂锂的材料、或能够可逆地嵌入和脱嵌锂离子的材料，两种或更多种不同的种类的这些材料可以混合或组合的形式使用。

[0124] 作为锂金属的合金，可使用锂以及 Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al 或 Sn 的金属的合金。

[0125] 过渡金属氧化物的非限制性实例包含氧化钨、氧化钼、氧化钛、钛酸锂、氧化钒和锂钒氧化物。

[0126] 可掺杂和去掺杂锂的材料可为，例如 Sn、SnO_2 或 Sn-Y 合金(其中，Y 为碱金属、碱土金属、第 13 族元素、第 14 族元素、第 15 族元素、第 16 族元素、过渡金属、稀土元素或它们的组合，并且不为 Sn)。元素 Y 可为 Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po 或它们的组合。

[0127] 能够可逆地嵌入和脱嵌锂离子的材料可为通常在锂电池中用作碳负极活性物质的各种合适的碳质材料中的任一种。例如，可使用结晶碳、无定形碳或它们的混合物。结晶

CosMX Exhibit 1002, Page 156 of 888

碳可为天然石墨、人造石墨、膨胀石墨、石墨烯、富勒烯烟灰、碳纳米管或碳纤维，但不限于此。无定形碳可为软碳(低温煅烧碳)、硬碳、中间相沥青碳化物或煅烧软木，但不限于此。碳类负极活性物质可为球形的、板状的、纤维状的、管形或粉末。

[0128] 粘合剂可为能够使负极活性物质颗粒彼此附着并能使负极活性物质附着到集电器的各种合适的材料中的任一种。它们的实例包含聚乙烯醇、羧甲基化纤维素、羟丙基化纤维素、聚氯乙烯、羧基化聚氯乙烯、聚氟乙烯、含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨基甲酸酯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯－丁二烯橡胶、丙烯酸化的苯乙烯－丁二烯橡胶(acrylated styrene-butadiene rubber，丙烯酸酯化的苯乙烯－丁二烯橡胶)、环氧树脂和尼龙。

[0129] 使用导电剂以为电极提供导电性，并且导电剂可为不引起电池中任何不期望的化学变化的各种合适的导电材料中的任一种。它的实例包含碳质材料，例如天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维；铜、镍、铝或银的金属粉末或纤维；以及导电聚合物，例如聚亚苯基衍生物，或它们的混合物。

[0130] 在一个实施方式中，通过在溶剂中混合活性物质、导电剂和粘合剂以制备活性物质组合物并在集电器上涂布所述组合物而制造正极 23 和负极 22 中的每一个。

[0131] 这种制造方法在本领域中是已知的，因此这里省略它的更详细的说明。溶剂可为 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP)、丙酮、水等，但不限于此。

[0132] 正极 23 和负极 22 可被隔板 24 分开，隔板 24 可为通常用在锂二次电池中的各种合适的材料中的任一种。例如，对电解液的离子迁移具有低阻力并具有优异的保有电解溶液能力的材料适用于用作形成隔板的材料。例如，隔板 24 可为单层膜或多层膜，并且用于形成隔板的材料可选自玻璃纤维、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯 (PTFE) 和它们的组合，它们中的每一个可为无纺布或织物的形态。隔板可具有在约 0.01μm 至约 10μm 范围内的孔径大小，和在约 3μm 至约 100μm 范围内的厚度。

[0133] 电解液可为含锂盐的非水类电解液，相对于非水类电解溶液的总体积，非水类电解溶液包含相对量的氟化醚溶剂(例如氟化物类的醚溶剂)。

[0134] 除了移动电话和便携式计算机以外，锂二次电池可适合于需要高容量、高性能和高温驱动的应用，例如电动车。此外，为了用在混合动力车中，锂二次电池可与通常的内燃机、燃烧电池或超级电容器相结合。此外，锂二次电池可用在其它各种需要高输出、高电压和高温驱动的应用中。这样的应用为电动汽车、机床等。

[0135] 参照实施例和对比例进一步更详细地说明本发明的实施方式。但是，在这里出现的实施例仅用于说明的目的。

[0136] 实施例 1

[0137] 具有 $0.45LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$-$0.55Li_2MnO_3$ 的组成的复合正极活性物质粉末是正极活性物质，其和碳导电剂(Super-P，Timcal 有限公司) 以 90 ： 5 的重量比均匀地混合，然后，向其中加入聚偏氟乙烯 (PVDF) 粘合剂溶液，以制备具有 90 ： 5 ： 5 的活性物质：碳导电剂：粘合剂的重量比的活性物质浆体。在铝箔上涂布活性物质浆体至 15μm 的厚度，然后干燥和压制，从而完成正极的制造。

[0138] 负极活性物质 Si-Ti-Ni 类 Si- 合金(Si ： Ti ： Ni 的原子比为 68 ： 16 ： 16，并且它的平均粒径为 5μm)、粘合剂(包含 23wt% 的 PAI 和 75wt% 的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮)和

CosMX Exhibit 1002, Page 157 of 888

导电剂科琴黑以 84 ： 4 ： 8 的重量比混合，然后将 N- 甲基吡咯烷酮加到混合物中以控制它的粘度，以使固含量为 60wt%，从而制备负极活性物质浆体。在铜箔集电器上涂布负极活性物质浆体至 10μm 的厚度，然后干燥和压制，从而完成负极的制造。

[0139] 作为隔板，使用以 40 ： 60 的重量比的 PVDF 和 $Mg(OH)_2$ 的无机材料和有机材料涂布的 20μm 厚的聚乙烯膜。使用上述正极、负极和隔板，并注入电解液以制造锂电池。在这方面，电解液制备如下：以 25 ： 72 ： 3 的体积比混合氟代碳酸乙二酯、碳酸二甲酯和氟代醚溶剂（例如氟化醚溶剂）2,2,3,3- 四氟代丙基 -1,1,2,2- 四氟代乙基醚以制备混合溶剂（即电解溶液），然后加入 $LiPF_6$ 到混合溶剂中直到它的浓度为 1.3M，然后基于电解溶液的总重量，以 2wt% 的量向其中加入三（三甲基甲硅烷基）磷酸酯。

[0140] 实施例 2

[0141] 除了电解液中氟代碳酸乙二酯、碳酸二甲酯和氟代醚（例如氟化醚溶剂）的混合比例为 25 ： 65 ： 10 以外，以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池。

[0142] 实施例 3

[0143] 除了电解液中氟代碳酸乙二酯、碳酸二甲酯和氟代醚（例如氟化醚溶剂）的混合比例为 25 ： 45 ： 30 以外，以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池。

[0144] 实施例 4

[0145] 除了电解液中氟代碳酸乙二酯、碳酸二甲酯和氟代醚（例如氟化醚溶剂）的混合比例为 25 ： 15 ： 60 以外，以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池。

[0146] 实施例 5

[0147] 除了电解液中氟代碳酸乙二酯、碳酸二甲酯和氟代醚（例如氟化醚溶剂）的混合比例为 25 ： 5 ： 70 以外，以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池。

[0148] 实施例 6

[0149] 除了电解液中氟代碳酸乙二酯、碳酸二甲酯和氟代醚（例如氟化醚溶剂）的混合比例为 25 ： 55 ： 20，并且未使用三（三甲基甲硅烷基）磷酸酯以外，以与实施例 3 相同的方式制造锂二次电池。

[0150] 实施例 7

[0151] 除了电解液中氟代碳酸乙二酯、碳酸二甲酯和氟代醚（例如氟化醚溶剂）的混合比例为 25 ： 45 ： 30，并且未使用三（三甲基甲硅烷基）磷酸酯以外，以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池。

[0152] 实施例 8

[0153] 除了基于电解溶液的总重量，进一步加入 2.0wt% 的二氟草酸硼酸锂 (LiFOB) 到电解液中以外，以与实施例 3 相同的方式制造锂二次电池。

[0154] 实施例 9

[0155] 除了基于电解溶液的总重量，进一步加入 2.0wt% 的碳酸乙烯酯 (VC) 到电解液中以外，以与实施例 3 相同的方式制造锂二次电池。

[0156] 实施例 10

[0157] 除了基于电解溶液的总重量，进一步加入 2.0wt% 的丙烷磺内酯 (PS) 到电解液中以外，以与实施例 3 相同的方式制造锂二次电池。

[0158] 实施例 11

CosMX Exhibit 1002, Page 158 of 888

[0159] 除了基于电解溶液的总重量，进一步加入 2.0wt% 的琥珀腈 (SN) 到电解液中以外，以与实施例 3 相同的方式制造锂二次电池。

[0160] 实施例 12

[0161] 除了基于电解溶液的总重量，进一步加入 0.5wt% 的 $LiBF_4$ 到电解液中以外，以与实施例 3 相同的方式制造锂二次电池。

[0162] 实施例 13

[0163] 除了基于电解溶液的总重量，进一步加入 2.0wt% 的六甲基二硅氮烷到电解液中以外，以与实施例 3 相同的方式制造锂二次电池。

[0164] 实施例 14

[0165] 除了基于电解溶液的总重量，进一步加入 0.5wt% 的 $LiBF_4$、2wt% 的丙烷磺内酯 (PS) 和 1wt% 的琥珀腈 (SN) 到电解液中以外，以与实施例 3 相同的方式制造锂二次电池。

[0166] 对比例 1

[0167] 除了未使用氟代醚(例如氟化醚溶剂)，并且氟代碳酸乙二酯和碳酸二甲酯以 25 ： 75 的体积比混合以制备混合溶剂，并且未加入三（三甲基甲硅烷基）磷酸酯以外，以与实施例 1 相同的方式制造锂二次电池。

[0168] 评价例 :电池特性的评价

[0169] 评价根据实施例 1 ～ 14 和对比例 1 制造的电池的寿命特性。

[0170] 在 25℃的室温进行充电和放电测试，并在 0.1C 充电 /0.1C 放电评价初始化成效率，通过重复 1C 充电 /1C 放电的循环 200 次评价寿命特性。寿命特性以下等式 1 定义的容量保持率计算。

[0171] < 等式 1>

[0172] 容量保持率 [%]=[在每个循环的放电容量 / 在第一个循环的放电容量]×100%

[0173] 为了确定与氟化醚溶剂的量相应的寿命特性，测量根据实施例 1 ～ 5 和对比例 1 的制造的锂二次电池的容量保持率，并且其结果显示于图 2 中。

[0174] 如图 2 中说明，当在非水电解溶液中包含的氟化醚溶剂的量为 3vol% 或更多时，电池的容量保持率提高。当完全不包含氟化醚溶剂时，耐受电压性质降低，因而在高电压，电解溶液被氧化，并且电池的容量保持率迅速降低。此外，当氟化醚溶剂的量为 10vol% 或更高时，可显著改善寿命特性，并且在 30vol% 时，可进一步改善寿命特性。

[0175] 此外，为了确定与添加剂相应的寿命特性，测量根据实施例 3、实施例 7 和对比例 1 制造的锂二次电池的容量保持率，并且其结果显示于图 3 中。

[0176] 如图 3 中说明，与未使用氟化醚溶剂和三（三甲基甲硅烷基）磷酸酯的对比例 1 相比，使用氟化醚溶剂的实施例 7 的容量保持率显著改善。这显示了氟化醚溶剂的使用有助于在高电压的抗氧化性质稳定性。

[0177] 此外，三（三甲基甲硅烷基）磷酸酯与氟化醚溶剂一起进一步加入的实施例 3 的容量保持率进一步改善。这可能是因为三（三甲基甲硅烷基）磷酸酯添加剂可在正极上形成稳定的 SEI 膜，以防止金属离子从正极的泄露，从而提高容量保持率。

[0178] 应理解的是这里描述的示例性实施方式仅从说明的意义上考虑，而非限制的目的。例如，本发明不限于公开的实施方式，相反地，而是旨在涵盖在所附权利要求及其等价形式的精神和范围内的各种修改和等价的排列。在每个实施方式内的特征或方面的说明通

CosMX Exhibit 1002, Page 159 of 888

常应被认为是对其它实施方式中的其它相似的特性或方面是有效的。

CosMX Exhibit 1002, Page 160 of 888

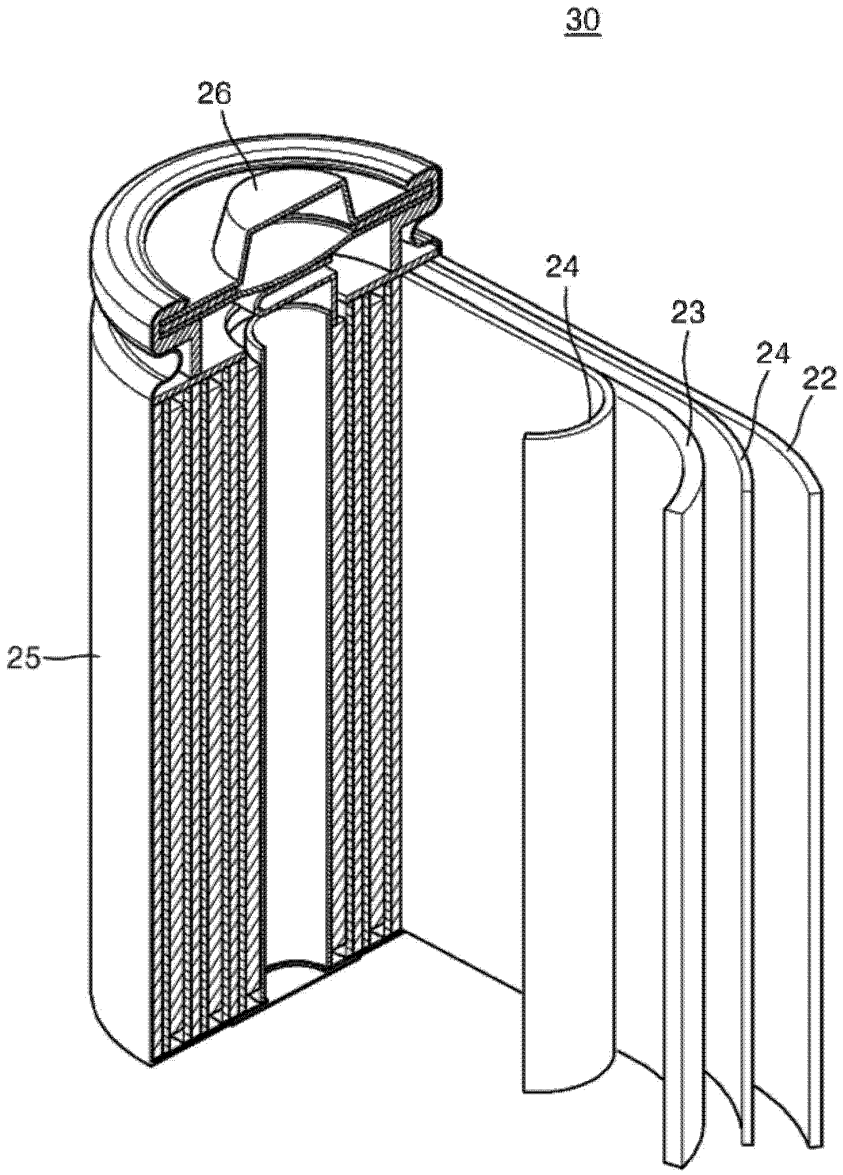


图 1

CosMX Exhibit 1002, Page 161 of 888

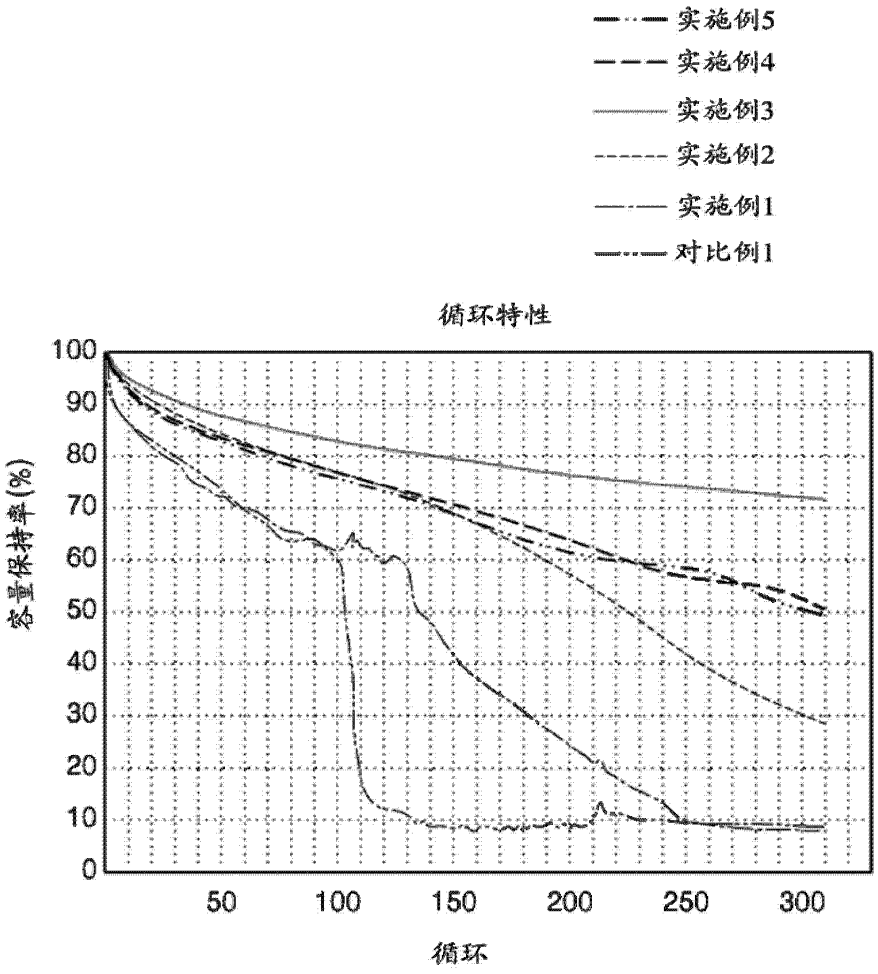


图 2

CosMX Exhibit 1002, Page 162 of 888

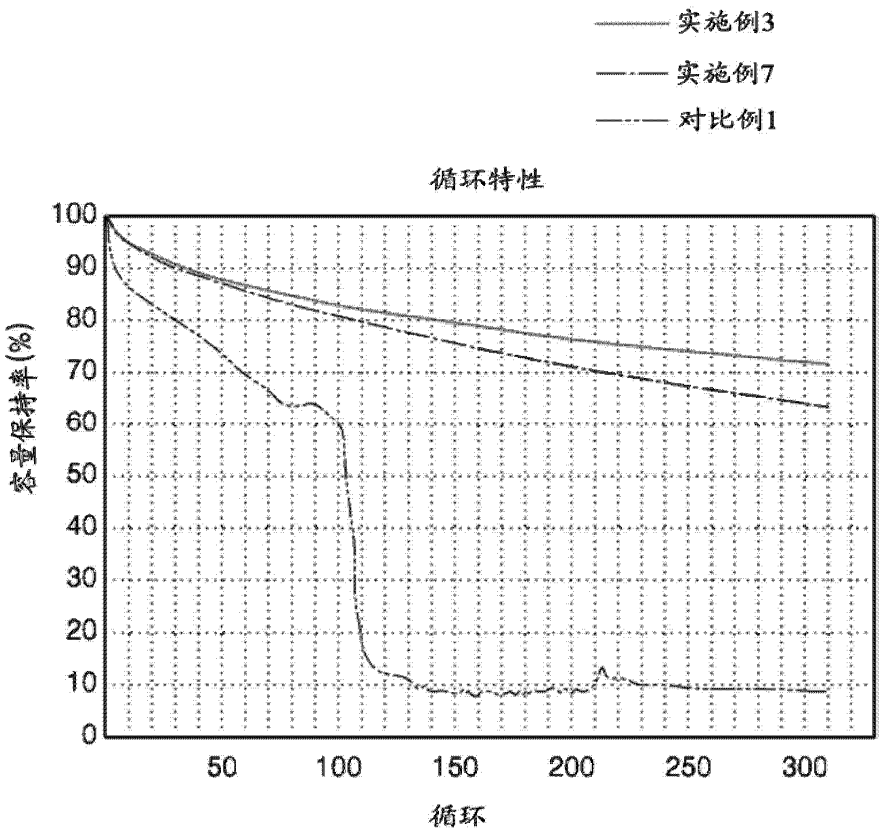


图 3

CosMX Exhibit 1002, Page 163 of 888

Abstract of CN103928708 (A)

The invention discloses an electrolyte and a lithium secondary battery comprising the same. The lithium secondary battery includes the components of: a positive electrode including an overlithiated lithium transition metal oxide with a layered structure; a negative electrode including a silicon-based negative active material; and an electrolyte that is interposed between the positive electrode and the negative electrode and includes a fluoride-based ether solvent in an amount of 3 vol% or more based on a total volume of a non-aqueous

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re U.S. Patent Application of	)
	)
WANG et al.	)
	)
Application Number: Filed Concurrently Herewith	)
	)
Filed: December 6, 2018	)
	)
For: ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE	)
	)
Attorney Docket No. LEEL-0091	)

Commissioner of Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

PRELIMINARY AMENDMENT

Sir:

Prior to an examination on the merits, please amend the above-identified application as follows:

IN THE CLAIMS:

Please amend the claims as follows:

1. (Original) An electrolyte, comprising a dinitrile compound, a trinitrile compound, and propyl propionate, wherein, based on the total weight of the electrolyte, the weight percentage of the dinitrile compound is X and the weight percentage of the trinitrile compound is Y, where X and Y meet the conditions represented by Formula (1) and Formula (2):

about 2 wt% $\leq (X+Y) \leq$ about 11 wt% …(1); and

about $0.1 \leq (X/Y) \leq$ about 8 …(2).

2. (Original) The electrolyte according to Claim 1, wherein, based on the total weight of the electrolyte, the weight percentage of the trinitrile compound is Y and the weight percentage of the propyl propionate is Z, where Y and Z meet the condition represented by Formula (3):

about $0.01 \leq (Y/Z) \leq$ about 0.3 …(3).

3. (Original) The electrolyte according to Claim 1, wherein the dinitrile compound comprises a compound of Formula (4) or (5):

$CN\text{-}R_1\text{-}CN$ (4);

$CN\text{-}R_2\text{-}(O\text{-}R_3)_n\text{-}O\text{-}R_4\text{-}CN$ (5);

or a combination thereof,

where R_1, R_2, R_3 and R_4 are each independently an alkylene group having 1-5 carbon atoms or an alkenylene group having 2-5 carbon atoms,

and n represents an integer from 0 to 5.

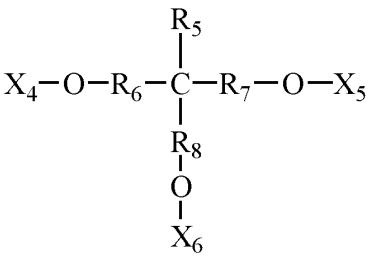
4. (Original) The electrolyte according to Claim 1, wherein the dinitrile compound is one selected from the group consisting of butanedinitrile, glutaronitrile, adiponitrile, 1,5-dicyanopentane, 1,6-dicyanohexane, 1,7-dicyanoheptane, 1,8-dicyanooctane, 1,9-dicyanononane, 1,10-dicyanodecane, 1,12-dicyanododecane, tetramethylbutanedinitrile,

CosMX Exhibit 1002, Page 166 of 888

2-methylglutaronitrile, 2,4-dimethylglutaronitrile, 2,2,4,4-tetramethylglutaronitrile, 1,4-dicyanopentane, 2,6-dicyanoheptane, 2,7-dicyanooctane, 2,8-dicyanononane, 1,6-dicyanodecane, 1,2-dicyanobenzene, 1,3-dicyanobenzene, 1,4-dicyanobenzene, 3,5-dioxa-pimelonitrile, 1,4-bis(cyanoethoxy)butane, ethylene glycol bis(2-cyanoethyl)ether, diethylene glycol bis(2-cyanoethyl)ether, triethylene glycol bis(2-cyanoethyl)ether, tetraethylene glycol bis(2-cyanoethyl)ether, 3,6,9,12,15,18-hexaoxaeicosanoic dinitrile, 1,3-bis(2-cyanoethoxy)propane, 1,4-bis(2-cyanoethoxy)butane, 1,5-bis(2-cyanoethoxy)pentane, ethylene glycol bis(4-cyanobutyl)ether, 1,4-dicyano-2-butene, 1,4-dicyano-2-methyl-2-butene, 1,4-dicyano-2-ethyl-2-butene, 1,4-dicyano-2,3-dimethyl-2-butene, 1,4-dicyano-2,3-diethyl-2-butene, 1,6-dicyano-3-hexene, 1,6-dicyano-2-methyl-3-hexene, 1,6-dicyano-2-methyl-5-methyl-3-hexene, and any combination thereof.

5. (Original) The electrolyte according to Claim 1, wherein the trinitrile compound comprises a compound of Formula (6) or (7):

$$CN\text{-}(CH_2)_x\text{-}CH\{(CH_2)_y\text{-}CN\}\text{-}(CH_2)_z\text{-}CN \quad (6);$$



(7);

or a combination thereof,

where in Formula (6), x, y, and z represent an integer from 0 to 5, and x, y, and z are not 0 at the same time; and

in Formula (7), R_5 represents hydrogen or an alkyl group having 1-5 carbon atoms, R_6, R_7 and R_8 are each independently an alkylene group having 1-5 carbon atoms, and X_4, X_5 and X_6 are each independently $-R_9-CN$, in which R_9 represents an alkylene group having 1-5 carbon atoms.

6. (Original) The electrolyte according to Claim 1, wherein the trinitrile compound is one selected from the group consisting of: 1,3,5-pentanetricarbonitrile; 1,2,3-propanetrinitrile;

CosMX Exhibit 1002, Page 167 of 888

1,3,6-hexanetricarbonitrile; 1,2,6-hexanetricarbonitrile; 1,2,3-tris(2-cyanoethoxy)propane; 1,2,4-tris(2-cyanoethoxy)butane; 1,1,1-tris(cyanoethoxymethylene)ethane; 1,1,1-tris(cyanoethoxymethylene)propane; 3-methyl-1,3,5-tris(cyanoethoxy)pentane; 1,2,7-tris(cyanoethoxy)heptane; 1,2,6-tris(cyanoethoxy)hexane; 1,2,5-tris(cyanoethoxy)pentane; and any combination thereof.

7. (Original) The electrolyte according to Claim 1, wherein X is about 0.01-10 wt%, Y is about 0.01-10 wt%, and the weight percentage Z of the propyl propionate is about 5-50 wt%.

8. (Original) The electrolyte according to Claim 1, further comprising a fluoroether comprising at least one of the compounds of Formula (8), Formula (9), Formula (10) or Formula (11):

Rf1–O – Rf2 (8);

Rf1–O – R (9)

Rf1–O –(R' –O)$_n$– Rf2 (10); and

Rf1–O –(R' –O)$_n$– R (11);

wherein Formulae (8), (9), (10), and (11), Rf1 and Rf2 are each independently a linear or branched C_1 to C_{12} fluoroalkyl group having at least one hydrogen atom substituted with fluoro, R is a linear or branched C_1 to C_{12} alkyl group, and R' is a linear or branched C_1 to C_5 alkylene group, and n is an integer from 1 to 5.

9. (Original) The electrolyte according to Claim 8, wherein Rf1 or Rf2 is each independently a fluoroalkyl group selected from the group consisting of HCF_2-, CF_3-, HCF_2CF_2-, CH_3CF_2-, CF_3CH_2-, CF_3CF_2-, $(CF_3)_2CH$-, $HCF_2CF_2CH_2$-, $CF_3CH_2CH_2$-, $HCF_2CF_2CF_2CH_2$-, $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2$-, $CF_3CF_2CH_2$-, $CF_3CFHCF_2CH_2$-, $HCF_2CF(CF_3)CH_2$-, and $CF_3CF_2CH_2CH_2$-.

10. (Original) The electrolyte according to Claim 8, wherein the fluoroether is one selected from the group consisting of: $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$, $(CF_3)_2CFCF(CF_2CF_3)(OCH_3)$,

CosMX Exhibit 1002, Page 168 of 888

$CF_3CHFCF_2CH(CH_3)OCF_2CHFCF_3$, $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2CF_2CF_2H$, $HCF_2CF_2OCH_2CF_3$, $HCF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2H$, $HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2H$, $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$, $HCF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$, $HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$, $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2F$, $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CF_3$, $CH_3OCH_2CH(CH_3)OCH_2CH_2F$, $CH_3OCH_2CH(CH_3)OCH_2CF_3$, $FCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2F$, $FCH_2CH_2OCH_2CH(CH_3)OCH_2CH_2F$, $CF_3CH_2O(CH_2CH_2O)_2CH_2CF_3$, $CF_3CH_2OCH_2CH(CH_3)OCH_2CF_3$, and any combination thereof.

11. (Original) The electrolyte according to Claim 1, further comprising a cyclic phosphonic anhydride, based on the total weight of the electrolyte, the content of cyclic phosphonic anhydride is about 0.01-10 wt%.

12. (Original) The electrolyte according to Claim 1, further comprising one selected from the group consisting of: a cyclic carbonate ester having a carbon-carbon double bond, a fluorinated chain carbonate ester, a fluorinated cyclic carbonate ester, a compound having a sulfur-oxygen double bond, and any combination thereof.

13. (Original) The electrolyte according to Claim 1, further comprising a cyclic carboxylate ester, including γ-butyrolactone or γ-valerolactone or a combination thereof.

14. (Currently Amended) An electrochemical device, wherein the electrochemical device comprises electrodes and an electrolyte ~~according to Claim 1~~ comprising a dinitrile compound, a trinitrile compound, and propyl propionate, wherein, based on the total weight of the electrolyte, the weight percentage of the dinitrile compound is X and the weight percentage of the trinitrile compound is Y, where X and Y meet the conditions represented by Formula (1) and Formula (2):

about 2 wt% ≤ (X+Y) ≤ about 11 wt% …(1); and

about 0.1 ≤ (X/Y) ≤ about 8 …(2).

CosMX Exhibit 1002, Page 169 of 888

15. (Original) The electrochemical device according to Claim 14, wherein the electrode comprises a current collector and a coating on the current collector, the coating comprising a single-sided coating, a double-sided coating or a combination thereof, wherein:

the single-sided coating is a coating formed by applying a slurry on one surface of the current collector; and the double-sided coating is a coating formed by applying a slurry on two opposite surfaces of the current collector; and

the electrode with the single-sided coating has an electrode compaction density D1, and the electrode with the double-sided coating has an electrode compaction density D2, wherein D1 and D2 meet the relationship: about $0.8 \leq D1/D2 \leq$ about 1.2.

16. (Original) The electrochemical device according to Claim 15, wherein the electrode s comprise a cathode and a anode , wherein when the electrode is a cathode , 3.5 $g/cm^3 \leq D2 \leq 4.3$ g/cm^3; or when the electrode is an anode , 1.2 $g/cm^3 \leq D2 \leq 1.8$ g/cm^3.

17. (Currently Amended) An electronic device, comprising an electrochemical device ~~according to Claim 14~~ that includes electrodes and an electrolyte comprising a dinitrile compound, a trinitrile compound, and propyl propionate, wherein, based on the total weight of the electrolyte, the weight percentage of the dinitrile compound is X and the weight percentage of the trinitrile compound is Y, where X and Y meet the conditions represented by Formula (1) and Formula (2):

about 2 wt% $\leq (X+Y) \leq$ about 11 wt% …(1); and

about $0.1 \leq (X/Y) \leq$ about 8 …(2).

REMARKS

As outlined hereinabove, Applicant is amending the claims in order to more particularly point out and distinctly claim the subject invention. The Examiner is respectfully requested to consider this Preliminary Amendment prior to the examination of the application. No new matter is being added as a result of this Preliminary Amendment.

In view of the above amendments and Applicant's comments stated herein, Applicant respectfully requests an early and favorable action on the merits.

Respectfully submitted,

/juan.carlos.a.marquez/

Juan Carlos A. Marquez
Registration Number 34,072

MARQUEZ IP LAW OFFICE, PLLC
1629 K Street, NW
Suite 300
Washington, DC 20006
Voice: (202) 792-7303
Fax: (202) 754-9829
Customer No. 38327

December 6, 2018

CosMX Exhibit 1002, Page 171 of 888

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD

Substitute for Form PTO-875

Application or Docket Number: 16/211,853

APPLICATION AS FILED - PART I

FOR	(Column 1) NUMBER FILED	(Column 2) NUMBER EXTRA	SMALL ENTITY RATE($)	SMALL ENTITY FEE($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE($)	OTHER THAN SMALL ENTITY FEE($)
BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A	N/A			N/A	300
SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m))	N/A	N/A	N/A			N/A	660
EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A	N/A			N/A	760
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	17 minus 20=	*			OR	x 100 =	0.00
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	3 minus 3 =	*				x 460 =	0.00
APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is $310 ($155 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s).						0.00
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))							0.00
* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.			TOTAL			TOTAL	1720

APPLICATION AS AMENDED - PART II

		(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	SMALL ENTITY RATE($)	SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE($)	OTHER THAN SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)
AMENDMENT A	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	x =		OR	x =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	x =		OR	x =	
	Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
	FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							OR		
						TOTAL ADD'L FEE		OR	TOTAL ADD'L FEE	

		(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	SMALL ENTITY RATE($)	SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE($)	OTHER THAN SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)
AMENDMENT B	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	x =		OR	x =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	x =		OR	x =	
	Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
	FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							OR		
						TOTAL ADD'L FEE		OR	TOTAL ADD'L FEE	

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.
** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20".
*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3".
The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest found in the appropriate box in column 1.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING or 371(c) DATE	GRP ART UNIT	FIL FEE REC'D	ATTY.DOCKET.NO	TOT CLAIMS	IND CLAIMS
16/211,853	12/06/2018	1726	1720	LEEL-0091	17	3

CONFIRMATION NO. 4935

38327
Juan Carlos A. Marquez
Marquez Intellectual Property Law Office PLLC
1629 K Street, NW
Suite 300
Washington, DC 20006

FILING RECEIPT

OC000000104796175

Date Mailed: 01/03/2019

Receipt is acknowledged of this non-provisional patent application. The application will be taken up for examination in due course. Applicant will be notified as to the results of the examination. Any correspondence concerning the application must include the following identification information: the U.S. APPLICATION NUMBER, FILING DATE, NAME OF APPLICANT, and TITLE OF INVENTION. Fees transmitted by check or draft are subject to collection. Please verify the accuracy of the data presented on this receipt. **If an error is noted on this Filing Receipt, please submit a written request for a Filing Receipt Correction. Please provide a copy of this Filing Receipt with the changes noted thereon. If you received a "Notice to File Missing Parts" for this application, please submit any corrections to this Filing Receipt with your reply to the Notice. When the USPTO processes the reply to the Notice, the USPTO will generate another Filing Receipt incorporating the requested corrections**

Inventor(s)

Kefei WANG, Ningde City, CHINA;
Qiao ZENG, Ningde City, CHINA;
Liangzhen XIAO, Ningde City, CHINA;
Fei WU, Ningde City, CHINA;

Applicant(s)

NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED, Ningde City, CHINA;

Assignment For Published Patent Application

NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED

Power of Attorney: The patent practitioners associated with Customer Number 38327

Domestic Applications for which benefit is claimed - None.
A proper domestic benefit claim must be provided in an Application Data Sheet in order to constitute a claim for domestic benefit. See 37 CFR 1.76 and 1.78.

Foreign Applications (You may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at the USPTO. Please see http://www.uspto.gov for more information.)
CHINA 201811108529.X 09/21/2018 Access Code Provided

Permission to Access Application via Priority Document Exchange: Yes

Permission to Access Search Results: Yes

Applicant may provide or rescind an authorization for access using Form PTO/SB/39 or Form PTO/SB/69 as appropriate.

Request to Retrieve - This application either claims priority to one or more applications filed in an intellectual property Office that participates in the Priority Document Exchange (PDX) program or contains a proper **Request to Retrieve Electronic Priority Application(s)** (PTO/SB/38 or its equivalent). Consequently, the USPTO will attempt to electronically retrieve these priority documents.

If Required, Foreign Filing License Granted: 12/31/2018
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is **US 16/211,853**
Projected Publication Date: 03/26/2020
Non-Publication Request: No
Early Publication Request: No
Title

ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

Preliminary Class

429

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications: No

PROTECTING YOUR INVENTION OUTSIDE THE UNITED STATES

Since the rights granted by a U.S. patent extend only throughout the territory of the United States and have no effect in a foreign country, an inventor who wishes patent protection in another country must apply for a patent in a specific country or in regional patent offices. Applicants may wish to consider the filing of an international application under the Patent Cooperation Treaty (PCT). An international (PCT) application generally has the same effect as a regular national patent application in each PCT-member country. The PCT process **simplifies** the filing of patent applications on the same invention in member countries, but **does not result** in a grant of "an international patent" and does not eliminate the need of applicants to file additional documents and fees in countries where patent protection is desired.

Almost every country has its own patent law, and a person desiring a patent in a particular country must make an application for patent in that country in accordance with its particular laws. Since the laws of many countries differ in various respects from the patent law of the United States, applicants are advised to seek guidance from specific foreign countries to ensure that patent rights are not lost prematurely.

Applicants also are advised that in the case of inventions made in the United States, the Director of the USPTO must issue a license before applicants can apply for a patent in a foreign country. The filing of a U.S. patent application serves as a request for a foreign filing license. The application's filing receipt contains further information and guidance as to the status of applicant's license for foreign filing.

Applicants may wish to consult the USPTO booklet, "General Information Concerning Patents" (specifically, the section entitled "Treaties and Foreign Patents") for more information on timeframes and deadlines for filing foreign patent applications. The guide is available either by contacting the USPTO Contact Center at 800-786-9199, or it can be viewed on the USPTO website at http://www.uspto.gov/web/offices/pac/doc/general/index.html.

For information on preventing theft of your intellectual property (patents, trademarks and copyrights), you may wish to consult the U.S. Government website, http://www.stopfakes.gov. Part of a Department of Commerce initiative, this website includes self-help "toolkits" giving innovators guidance on how to protect intellectual property in specific

countries such as China, Korea and Mexico. For questions regarding patent enforcement issues, applicants may call the U.S. Government hotline at 1-866-999-HALT (1-866-999-4258).

LICENSE FOR FOREIGN FILING UNDER

Title 35, United States Code, Section 184

Title 37, Code of Federal Regulations, 5.11 & 5.15

GRANTED

The applicant has been granted a license under 35 U.S.C. 184, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" followed by a date appears on this form. Such licenses are issued in all applications where the conditions for issuance of a license have been met, regardless of whether or not a license may be required as set forth in 37 CFR 5.15. The scope and limitations of this license are set forth in 37 CFR 5.15(a) unless an earlier license has been issued under 37 CFR 5.15(b). The license is subject to revocation upon written notification. The date indicated is the effective date of the license, unless an earlier license of similar scope has been granted under 37 CFR 5.13 or 5.14.

This license is to be retained by the licensee and may be used at any time on or after the effective date thereof unless it is revoked. This license is automatically transferred to any related applications(s) filed under 37 CFR 1.53(d). This license is not retroactive.

The grant of a license does not in any way lessen the responsibility of a licensee for the security of the subject matter as imposed by any Government contract or the provisions of existing laws relating to espionage and the national security or the export of technical data. Licensees should apprise themselves of current regulations especially with respect to certain countries, of other agencies, particularly the Office of Defense Trade Controls, Department of State (with respect to Arms, Munitions and Implements of War (22 CFR 121-128)); the Bureau of Industry and Security, Department of Commerce (15 CFR parts 730-774); the Office of Foreign AssetsControl, Department of Treasury (31 CFR Parts 500+) and the Department of Energy.

NOT GRANTED

No license under 35 U.S.C. 184 has been granted at this time, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" DOES NOT appear on this form. Applicant may still petition for a license under 37 CFR 5.12, if a license is desired before the expiration of 6 months from the filing date of the application. If 6 months has lapsed from the filing date of this application and the licensee has not received any indication of a secrecy order under 35 U.S.C. 181, the licensee may foreign file the application pursuant to 37 CFR 5.15(b).

SelectUSA

The United States represents the largest, most dynamic marketplace in the world and is an unparalleled location for business investment, innovation, and commercialization of new technologies. The U.S. offers tremendous resources and advantages for those who invest and manufacture goods here. Through SelectUSA, our nation works to promote and facilitate business investment. SelectUSA provides information assistance to the international investor community; serves as an ombudsman for existing and potential investors; advocates on behalf of U.S. cities, states, and regions competing for global investment; and counsels U.S. economic development organizations on investment attraction best practices. To learn more about why the United States is the best country in the world to develop

technology, manufacture products, deliver services, and grow your business, visit http://www.SelectUSA.gov or call +1-202-482-6800.

To: USPTO@dockettrak.com,mail@marqueziplaw.com,lniu@marqueziplaw.com
From: PAIR_eOfficeAction@uspto.gov
Cc: PAIR_eOfficeAction@uspto.gov
Subject: Private PAIR Correspondence Notification for Customer Number 38327

Jan 03, 2019 04:24:14 AM

Dear PAIR Customer:

Juan Carlos A. Marquez
Marquez Intellectual Property Law Office PLLC
1629 K Street, NW
Suite 300
Washington, DC 20006
UNITED STATES

The following USPTO patent application(s) associated with your Customer Number, 38327 , have new outgoing correspondence. This correspondence is now available for viewing in Private PAIR.

The official date of notification of the outgoing correspondence will be indicated on the form PTOL-90 accompanying the correspondence.

Disclaimer:
The list of documents shown below is provided as a courtesy and is not part of the official file wrapper. The content of the images shown in PAIR is the official record.

Application	Document	Mailroom Date	Attorney Docket No.
16211853	APP.FILE.REC	01/03/2019	LEEL-0091

To view your correspondence online or update your email addresses, please visit us anytime at https://sportal.uspto.gov/secure/myportal/privatepair.

If you have any questions, please email the Electronic Business Center (EBC) at EBC@uspto.gov with 'e-Office Action' on the subject line or call 1-866-217-9197 during the following hours:

Monday - Friday 6:00 a.m. to 12:00 a.m.

Thank you for prompt attention to this notice,

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

PATENT APPLICATION INFORMATION RETRIEVAL SYSTEM

Digital Access Service
(DAS)

WIPO
WORLD
INTELLECTUAL PROPERTY
ORGANIZATION

CERTIFICATE OF AVAILABILITY OF A CERTIFIED PATENT DOCUMENT IN A DIGITAL LIBRARY

The International Bureau certifies that a copy of the patent application indicated below has been available to the WIPO Digital Access Service since the date of availability indicated, and that the patent application has been available to the indicated Office(s) as of the date specified following the relevant Office code:

Document details: Country/Office: CN
Filing date: 21 Sep 2018 (21.09.2018)
Application number: 201811108529X

Date of availability of document: 29 Sep 2018 (29.09.2018)

The following Offices can retrieve this document by using the access code:
JP, US, SE, NZ, KR, EA, IN, BR, GB, AU, EP, ES, NL, IB, EE, CN, MA, FI, DK, CL

Date of issue of this certificate: 24 Jan 2019 (24.01.2019)

34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland
www.wipo.int

中华人民共和国国家知识产权局
STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
OF THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA

证　　明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请文件副本。

申　　请　　号：201811108529.X

申　请　类　型：发明专利

发明 创造 名称：一种电解液及电化学装置

申　　请　　日：2018 年 09 月 21 日

申　　请　　人：宁德新能源科技有限公司

发明人或设计人：王可飞、曾巧、肖良针、吴飞

局长

申长雨

2018 年 09 月 29 日

201811108529X

权 利 要 求 书

1. 一种电解液，所述电解液包括二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯，其中基于所述电解液总重量，所述二腈化合物的重量百分比是 X 和所述三腈化合物的重量百分比是 Y，X 和 Y 同时满足式(1)和式(2)所表示的条件：

   $2wt\% \leq (X+Y) \leq 11wt\%$ ...(1)；和

   $0.1 \leq (X/Y) \leq 8$ ...(2)。

2. 根据权利要求 1 所述的电解液，其中基于所述电解液总重量，所述三腈化合物的重量百分比是 Y 和所述丙酸丙酯的重量百分比是 Z，Y 和 Z 满足式(3)所表示的条件：

   $0.01 \leq (Y/Z) \leq 0.3$ ...(3)。

3. 根据权利要求 1 所述的电解液，其中所述二腈化合物包括式[4]或[5]的化合物：

   $CN\text{-}R_1\text{-}CN$ [4]，

   $CN\text{-}R_2\text{-}(O\text{-}R_3)_n\text{-}O\text{-}R_4\text{-}CN$ [5]，

   或其组合，

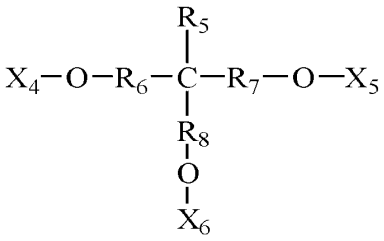
   其中，R_1、R_2、R_3 和 R_4 各自独立地为 1~5 个碳原子的亚烷基或 2~5 个碳原子的亚烯基，且 n 表示 0~5 的整数。

4. 根据权利要求 1 所述的电解液，其中所述二腈化合物选自由以下组成的群组中的一个：丁二腈、戊二腈、己二腈、1,5-二氰基戊烷、1,6-二氰基己烷、1,7-二氰基庚烷、1,8-二氰基辛烷、1,9-二氰基壬烷、1,10-二氰基癸烷、1,12-二氰基十二烷、四甲基丁二腈、2-甲基戊二腈、2,4-二甲基戊二腈、2,2,4,4-四甲基戊二腈、1,4-二氰基戊烷、1,4-二氰基戊烷、2,6-二氰基庚烷、2,7-二氰基辛烷、2,8-二氰基壬烷、1,6-二氰基癸烷、1,2-二氰基苯、1,3-二氰基苯、1,4-二氰基苯、3,5-二氧杂-庚二腈、1,4-二(氰基乙氧基)丁烷、乙二醇二(2-氰基乙基)醚、二乙二醇二(2-氰基乙基)醚、三乙二醇二(2-氰基乙基)醚、四乙二醇二(2-氰基乙基)醚、3,6,9,12,15,18-六氧杂二十烷酸二腈、1,3-二(2-氰基乙氧基)丙烷、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、1,5-二(2-氰基乙氧基)戊烷、乙二醇二(4-氰基丁基)醚、1,4-二氰基-2-丁烯、1,4-二氰基-2-甲基-2-丁烯、1,4-二氰基-2-乙基-2-丁烯、1,4-二氰基-2,3-二甲基-2-丁烯、1,4-二氰基-2,3-二乙基-2-丁烯、1,6-二氰基-3-己烯、1,6-二氰基-2-甲基-3-己烯、1,6-二氰基-2-甲基-5-甲基-3-己烯和其任意组合。

5. 根据权利要求 1 所述的电解液，其中所述三腈化合物包括式[6]或[7]的化合物：

   $CN\text{-}(CH_2)_x\text{-}CH\{(CH_2)_y\text{-}CN\}\text{-}(CH_2)_z\text{-}CN$ [6]，

CosMX Exhibit 1002, Page 180 of 888



[7]，

或其组合，

其中在式[6]中，x、y、z 表示 0~5 的整数，且 x、y、z 不同时为 0；

在式[7]中，R_5 表示氢原子或 1~5 个碳原子的烷基，R_6、R_7 和 R_8 各自独立地为 1~5 个碳原子的亚烷基，X_4、X_5 和 X_6 各自独立地为-R_9-CN，且 R_9 表示 1~5 个碳原子的亚烷基。

6. 根据权利要求 1 所述的电解液，其中所述三腈化合物选自由以下组成的群组中的一个：1,3,5-戊三甲腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,6-己烷三腈、1,2,6-己烷三腈、1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷、1,2,4-三(2-氰基乙氧基)丁烷、1,1,1-三(氰基乙氧基亚甲基)乙烷、1,1,1-三(氰基乙氧基亚甲基)丙烷、3-甲基-1,3,5-三(氰基乙氧基)戊烷、1,2,7-三(氰基乙氧基)庚烷、 1,2,6-三(氰基乙氧基)己烷、1,2,5-三(氰基乙氧基)戊烷和其任意组合。

7. 根据权利要求 1 所述的电解液，其中 X 为 0.01~10wt%， Y 为 0.01~10wt%，且所述丙酸丙酯的重量百分比 Z 为 5~50wt%。

8. 根据权利要求 1 所述的电解液，其中所述电解液进一步包括氟代醚，所述氟代醚包括式[8]、式[9]、式[10]或式[11]的化合物中的至少一种：

Rf1–O – Rf2 [8]，

Rf1–O – R [9]，

Rf1–O –(R' –O)$_n$– Rf2 [10]，

Rf1–O –(R' –O)$_n$– R [11]，

其中在式[8]、[9]、[10]、[11]中，Rf1 和 Rf2 各自独立地为至少一个氢原子被氟基取代的直链或支链的 C_1 至 C_{12} 氟代烷基，R 为直链或支链的 C_1 至 C_{12} 烷基，R'为直链或支链的 C_1 至 C_5 亚烷基，并且 n 为 1 至 5 的整数。

9. 根据权利要求 8 所述的电解液，其中 Rf1 或 Rf2 各自独立地为选自由 HCF_2-、 CF_3-、HCF_2CF_2-、CH_3CF_2-、CF_3CH_2-、CF_3CF_2-、$(CF_3)_2CH$-、$HCF_2CF_2CH_2$-、$CF_3CH_2CH_2$-、$HCF_2CF_2CF_2CH_2$- 、 $HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2$- 、 $CF_3CF_2CH_2$- 、 $CF_3CFHCF_2CH_2$- 、$HCF_2CF(CF_3)CH_2$-和 $CF_3CF_2CH_2CH_2$-组成的组中的氟代烷基。

10. 根据权利要求 8 所述的电解液，其中所述氟代醚选自由以下组成的群组中的一个：

$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$(CF_3)_2CFCF(CF_2CF_3)(OCH_3)$、$CF_3CHFCF_2CH(CH_3)OCF_2CHFCF_3$、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2CF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CF_3$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$、$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2F$、$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CF_3$、$CH_3OCH_2CH(CH_3)OCH_2CH_2F$、$CH_3OCH_2CH(CH_3)OCH_2CF_3$、$FCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2F$、$FCH_2CH_2OCH_2CH(CH_3)OCH_2CH_2F$、$CF_3CH_2O(CH_2CH_2O)_2CH_2CF_3$、$CF_3CH_2OCH_2CH(CH_3)OCH_2CF_3$和其任意组合。

11. 根据权利要求 1 所述的电解液，其中所述电解液进一步包括环状磷酸酐，基于所述电解液总重量，所述环状磷酸酐含量为 0.01~10wt%。

12. 根据权利要求 1 所述的电解液，其中所述电解液进一步包括选自由以下组成的群组中的一个：具有碳-碳双键的环状碳酸酯、氟代链状碳酸酯、氟代环状碳酸酯、含硫氧双键化合物和其任意组合。

13. 根据权利要求 1 所述的电解液，其中所述电解液进一步包括环状羧酸酯，所述环状羧酸酯包括 γ-丁内酯或 γ-戊内酯或其组合。

14. 一种电化学装置，其中所述电化学装置包括极片和如权利要求 1-13 中任一项所述的电解液。

15. 根据权利要求 14 所述的电化学装置，其中所述极片包括集流体和位于所述集流体上的涂层，所述涂层包括单面涂层、双面涂层或其组合；
所述单面涂层是在所述集流体的一个表面涂布浆料形成的涂层，所述双面涂层是在所述集流体相对两个表面涂布浆料形成的涂层；
其中包括所述单面涂层的极片具有极片压实密度 D1，包括所述双面涂层的极片具有极片压实密度 D2，且 D1 和 D2 满足关系式：$0.8 \leq D1/D2 \leq 1.2$。

16. 根据权利要求 15 所述的电化学装置，其中所述极片包括正极极片和负极极片；其中当所述极片为正极极片时，$3.5g/cm^3 \leqslant D2 \leqslant 4.3g/cm^3$；或当所述极片为负极极片时，$1.2g/cm^3 \leqslant D2 \leqslant 1.8g/cm^3$。

17. 一种电子装置，所述电子装置包括根据权利要求 14-16 中任一项所述的电化学装置。

CosMX Exhibit 1002, Page 182 of 888

201811108529X

说　　明　　书

一种电解液及电化学装置

技术领域

本申请涉及储能技术领域，尤其涉及一种电解液和包含该电解液的电化学装置。

背景技术

随着电子设备、电动汽车的急速发展，对电化学装置的高容量化的要求变高，为了提高电化学装置的容量密度，开发高电压电化学装置是有效方法之一。

目前，工作电压在 4.4V 以上的电化学装置已成为众多科研单位和企业研究的热点。然而在高电压下，正极材料的氧化活性升高、稳定性下降，导致电解液容易在正极表面分解或引起电池材料的劣化，造成电池容量降低。为了解决上述问题，确有必要提供一种改进的电化学装置。

发明内容

本申请实施例提供一种电解液和包括该电解液的电化学装置，所述电解液包括二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯。二腈化合物能在电化学装置的正极上形成保护膜，从而抑制电化学装置中的溶剂的分解。但在高电位的正极表面，该保护膜自身也分解，因此无法使抑制溶剂分解的效果持续。而本申请发明人意外地发现，通过将二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯混合使用时，能够在高电位的正极表面形成不易受到分解的牢固的保护膜。本申请实施例的电解液能够有效抑制电化学装置的直流内阻增加。

在一个实施例中，本申请提供了一种电解液，所述电解液包括二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯，其中基于所述电解液总重量，所述二腈化合物的重量百分比是 X 和所述三腈化合物的重量百分比是 Y，X 和 Y 同时满足式(1)和式(2)所表示的条件：

约 2wt%≤(X+Y)≤约 11wt% …　(1)；和

约 0.1≤(X/Y)≤约 8　(2)。

根据本申请的实施例，基于所述电解液总重量，所述三腈化合物的重量百分比是 Y 和所述丙酸丙酯的重量百分比是 Z，Y 和 Z 满足式(3)所表示的条件：

约 0.01≤(Y/Z)≤约 0.3　(3)。

根据本申请的实施例，　所述二腈化合物的重量百分比是 X，X 为约 0.01~10wt%，所述三

CosMX Exhibit 1002, Page 183 of 888

腈化合物的重量百分比是 Y，Y 为约 0.01~10wt%，且所述丙酸丙酯的重量百分比是 Z，Z 为约 5~50wt%。本申请的实施例的电解液可有效抑制电化学装置的直流内阻增加，从而获得更好的效果。

根据本申请的实施例，所述电解液进一步包括氟代醚，基于所述电解液总重量，所述氟代醚含量为约 0.01~10wt%。氟代醚能够与三腈化合物形成更良好的保护膜，从而改善电化学装置的直流内阻和存储性能。

根据本申请的实施例，所述电解液进一步包括环状磷酸酐，基于所述电解液总重量，所述环状磷酸酐含量为约 0.01~10wt%。加入环状磷酸酐，可以进一步抑制循环过程中直流内阻的增加。

根据本申请的实施例，所述电解液进一步包括选自由以下组成的群组中的一个：具有碳-碳双键的环状碳酸酯、氟代链状碳酸酯、氟代环状碳酸酯、含硫氧双键的化合物和其任意组合。这些化合物能够和二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯在电极界面形成不易分解的牢固的保护膜，从而进一步抑制电化学装置副反应，降低电化学装置存储中的电压降，提高电化学装置长期存储性能及可靠性。

在另一个实施例中，本申请提供了一种电化学装置以及使用所述电化学装置的电子装置，所述电化学装置包括极片和电解液，所述电解液为如上所述的任意电解液。

根据本申请的实施例，所述极片包括集流体和位于集流体上的涂层，所述涂层包括单面涂层、双面涂层或其组合；所述单面涂层是在集流体的一个表面涂布浆料形成的涂层，所述双面涂层是在集流体相对两个表面涂布浆料形成的涂层；其中包括所述单面涂层的极片具有极片压实密度 D1，包括所述双面涂层的极片具有极片压实密度 D2，且 D1 和 D2 满足下述关系式：约 0.8≤D1/D2≤约 1.2。

根据本申请的实施例，所述极片包括正极极片和负极极片。在一些实施例中，当所述极片为正极极片时，约 3.5g/cm^3≤D2≤约 4.3g/cm^3。在另一些实施例中，当所述极片为负极极片时：约 1.2g/cm^3≤D2≤1.8g/cm^3。

根据本申请实施例的电化学装置，当该电化学装置的电解液包括二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯，且极片的压实密度满足上述关系式时，可使极片获得良好的导电性能，正负极活性物质得到更好的发挥，而且对控制电化学装置膨胀方面有着重要作用。因此，根据本申请实施例的电化学装置可获得高容量密度，并具有优异的循环性能和存储性能。

在另一个实施例中，本申请提供了一种电子装置，所述电子装置包括如上所述的电化学装置。

本申请实施例的额外层面及优点将部分地在后续说明中描述、显示、或是经由本申请实施例的实施而阐释。

附图说明

在下文中将简要地说明为了描述本申请实施例或现有技术所必要的附图以便于描述本申请的实施例。显而易见地，下文描述中的附图仅只是本申请中的部分实施例。对本领域技术人员而言，在不需要创造性劳动的前提下，依然可以根据这些附图中所例示的结构来获得其他实施例的附图。

图 1a 示出了本申请实施例 S1-1 和 S1-2 与对比例 D1-1 的新鲜电池在不同充电状态下（10%SOC、20%SOC、70%SOC）的直流内阻。

图 1b 示出了本申请实施例 S1-1 和 S1-2 与对比例 D1-1 的电池在 200 次充放电后在不同充电状态下（10%SOC、20%SOC、70%SOC）的直流内阻。

图 1c 示出了本申请实施例 S1-1 和 S1-2 与对比例 D1-1 的电池在 400 次充放电后在不同充电状态下（10%SOC、20%SOC、70%SOC）的直流内阻。

图 2 示出本申请具有单面涂层的极片 A 的结构示意图。

图 3 示出本申请具有双面涂层的极片 B 的结构示意图。

图 4 示出本申请同时具有单面涂层和双面涂层的极片 C 的结构示意图。

具体实施方式

本申请的实施例将会被详细的描示在下文中。在本申请说明书全文中，将相同或相似的组件以及具有相同或相似的功能的组件通过类似附图标记来表示。在此所描述的有关附图的实施例为说明性质的、图解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。除非另外明确指明，本文使用的下述术语具有下文指出的含义。

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±10%的变化范围，例如小于或等于±5%、小于或等于±4%、小于或等于±3%、小于或等于±2%、小于或等于±1%、小于或等于±0.5%、小于或等于±0.1%、或小于或等于±0.05%。另外，有时在本文中以范围格式呈现量、

CosMX Exhibit 1002, Page 185 of 888

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。

如本文所用，“烃基”涵盖烷基、烯基、炔基。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 1~15 个碳原子的烃基、1~10 个碳原子的烃基、1~5 个碳原子的烃基、5~20 个碳原子的烃基、5~15 个碳原子的烃基或 5~10 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。

如本文所用，“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 1~20 个碳原子的烷基、1~10 个碳原子的烷基、1~5 个碳原子的烷基、5~20 个碳原子的烷基、5~15 个碳原子的烷基或 5~10 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。

如本文所用，术语“亚烷基”意指直链或具支链的二价饱和烃基。例如，亚烷基可为 1~20 个碳原子的亚烷基、1~15 个碳原子的亚烷基、1~10 个碳原子的亚烷基、1~5 个碳原子的亚烷基、5~20 个碳原子的亚烷基、5~15 个碳原子的亚烷基或 5~10 个碳原子的亚烷基。代表性亚烷基包括（例如）亚甲基、乙烷-1,2-二基（“亚乙基”）、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基等等。另外，亚烷基可以是任选地被取代的。

如本文所用，术语“亚烯基”涵盖直链和支链亚烯基。当指定具有具体碳数的亚烯基时，预期涵盖具有该碳数的所有几何异构体。例如，亚烯基可为 2~20 个碳原子的亚烯基、2~15 个碳原子的亚烯基、2~10 个碳原子的亚烯基、2~5 个碳原子的亚烯基，5~20 个碳原子的亚烯基、5~15 个碳原子的亚烯基、或 5~10 个碳原子的亚烯基。代表性亚烷基包括（例如）亚乙烯基、亚丙烯基、亚丁烯基等。另外，亚烯基可以是任选地被取代的。

如本文所用，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 C_6~C_{50} 芳基、C_6~C_{40} 芳基、C_6~C_{30} 芳基、C_6~C_{20} 芳基或 C_6~C_{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。

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。杂芳基中的杂原子例如可以为 O、S、N、Se 等。例如杂芳基可为 C_6~C_{50} 杂芳基、C_6~C_{40} 杂芳基、C_6~C_{30} 杂芳基、C_6~C_{20} 杂芳基或 C_6~C_{10} 杂芳基。另外，芳基可以是任选地被取代的。

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。

如本文中所使用，各组分的含量均为基于电解液的总重量得到的。

一、电解液

本申请实施例提供了一种电解液，其包括电解质和溶解该电解质的溶剂。本申请的电解液的一个主要特征在于其包括二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯，其中基于所述电解液总重量，二腈化合物的重量百分比是 X 和三腈化合物的重量百分比是 Y，X 和 Y 同时满足式(1)和式(2)所表示的条件：

约 2wt%≤(X+Y)≤约 11wt% …(1)；和

约 0.1≤(X/Y)≤约 8 …(2)。

在一些实施例中，X 和 Y 同时满足约 2wt%≤(X+Y)≤约 8wt%，且约 0.1≤(X/Y)≤约 6。在一些实施例中，X 和 Y 同时满足约 3wt%≤(X+Y)≤6wt%，且约 0.2≤(X/Y)≤约 5。在一些实施例中，X 和 Y 同时满足约 4wt%≤(X+Y)≤约 5wt%，且约 0.3≤(X/Y)≤约 4。在一些实施例中，X 和 Y 同时满足约 2wt%≤(X+Y)≤约 5wt%，且约 0.1≤(X/Y)≤约 1。

在一些实施例中，三腈化合物的重量百分比是 Y 和丙酸丙酯的重量百分比是 Z，Y 和 Z 满足式(3)所表示的条件：

约 0.01≤(Y/Z)≤约 0.3 …(3)。

在一些实施例中，Y 和 Z 同时满足约 0.01≤(Y/Z)≤约 0.2。在一些实施例中，Y 和 Z 同时满足约 0.02≤(Y/Z)≤约 0.1。

在一些实施例中，二腈化合物的重量百分比为约 0.01~10wt%。在一些实施例中，二腈化合物的重量百分比为不小于约 0.01wt%、不小于约 0.1wt%、不小于约 0.3wt%或不小于约 0.5wt%。在一些实施例中，二腈化合物的重量百分比为不大于约 10wt%、不大于约 8wt%、或不大于约 6 wt%。

在一些实施例中，三腈化合物的重量百分比为约 0.01~10 wt%。在一些实施例中，三腈化合物的重量百分比为不小于 0.01 约 wt%、不小于约 0.1 wt%不小于约 0.3 wt%或不小于约 0.5 wt%。在一些实施例中，三腈化合物的重量百分比为不大于约 10 wt%、不大于约 8wt%、不大于约 5 wt%、不大于约 4 wt%、或不大于约 3 wt%。

在一些实施例中，丙酸丙酯的重量百分比为约 5~50wt%。在一些实施例中，丙酸丙酯的重量百分比 Z 为约 5~40 wt%、约 10~40 wt%、约 10~30 wt%、约 20~50wt%、约 20~40wt%、约 20~30 wt%或约 25~30 wt%。

二腈化合物

在一些实施例中，本申请的二腈化合物包括式[4]或[5]化合物：

$CN\text{-}R_1\text{-}CN$ [4]，

$CN\text{-}R_2\text{-}(O\text{-}R_3)_n\text{-}O\text{-}R_4\text{-}CN$ [5]，

或其组合，

其中在式[4]或[5]中，R_1、R_2、R_3 和 R_4 各自独立地可为 1~20 个碳原子的亚烷基，例如为 1~15 个碳原子的亚烷基、1~10 个碳原子的亚烷基、1~5 个碳原子的亚烷基、5~10 个碳原子的亚烷基、5~20 个碳原子的亚烷基、5~15 个碳原子的亚烷基、2~20 个碳原子的亚烯基、2~15 个碳原子的亚烯基、2~10 个碳原子的亚烯基、2~5 个碳原子的亚烯基，5~20 个碳原子的亚烯基、5~15 个碳原子的亚烯基或 5~10 个碳原子的亚烯基，且 n 表示 0~5 的整数。

在一些实施例中，本申请的二腈化合物是上述式[4]或[5]化合物。

在一些实施例中，本申请中的二腈化合物包括、但不限于：丁二腈、戊二腈、己二腈、1,5-二氰基戊烷、1,6-二氰基已烷、1,7-二氰基庚烷、1,8-二氰基辛烷、1,9-二氰基壬烷、1,10-二氰基癸烷、1,12-二氰基十二烷、四甲基丁二腈、2-甲基戊二腈、2,4-二甲基戊二腈、2,2,4,4-四甲基戊二腈、1,4-二氰基戊烷、1,4-二氰基戊烷、2,6-二氰基庚烷、2,7-二氰基辛烷、2,8-二氰基壬烷、1,6-二氰基癸烷、1,2-二氰基苯、1,3-二氰基苯、1,4-二氰基苯、3,5-二氧杂-庚二腈、1,4-

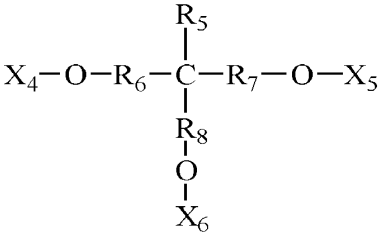
CosMX Exhibit 1002, Page 188 of 888

二(氰基乙氧基)丁烷、乙二醇二(2-氰基乙基)醚、二乙二醇二(2-氰基乙基)醚、三乙二醇二(2-氰基乙基)醚、四乙二醇二(2-氰基乙基)醚、3,6,9,12,15,18-六氧杂二十烷酸二腈、1,3-二(2-氰基乙氧基)丙烷、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、1,5-二(2-氰基乙氧基)戊烷、乙二醇二(4-氰基丁基)醚、1,4-二氰基-2-丁烯、1,4-二氰基-2-甲基-2-丁烯、1,4-二氰基-2-乙基-2-丁烯、1,4-二氰基-2,3-二甲基-2-丁烯、1,4-二氰基-2,3-二乙基-2-丁烯、1,6-二氰基-3-己烯、1,6-二氰基-2-甲基-3-己烯或 1,6-二氰基-2-甲基-5-甲基-3-己烯。上述二腈化合物可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

三腈化合物

在一些实施例中，本申请的三腈化合物包括式[6]或[7]化合物：

$CN-(CH_2)_x-CH\{(CH_2)_y-CN\}-(CH_2)_z-CN$ [6]，



[7]，

或其组合，

其中在式[6]中，x，y，z 表示 0~5 的整数，且 x，y，z 不同时为 0；

在式[7]中，R_5 可为氢原子或可为 1~20 个碳原子的烷基，例如为 1~10 个碳原子的烷基、1~5 个碳原子的烷基、5~20 个碳原子的烷基、5~15 个碳原子的烷基或 5~10 个碳原子的烷基；R_6、R_7 和 R_8 各自独立地可为 1~20 个碳原子的亚烷基，例如为 1~15 个碳原子的亚烷基、1~10 个碳原子的亚烷基、1~5 个碳原子的亚烷基、5~20 个碳原子的亚烷基、5~15 个碳原子的亚烷基或 5~10 个碳原子的亚烷基，X_4、X_5 和 X_6 各自独立地为-R_9-CN，R_9 可为 1~20 个碳原子的亚烷基，例如为 1~15 个碳原子的亚烷基、1~10 个碳原子的亚烷基、1~5 个碳原子的亚烷基、5~20 个碳原子的亚烷基、5~15 个碳原子的亚烷基或 5~10 个碳原子的亚烷基。

在一些实施例中，本申请的三腈化合物是上述式[6]或[7]化合物。

在一些实施例中，本申请的三腈化合物包括、但不限于：1,3,5-戊三甲腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,6-己烷三腈、1,2,6-己烷三腈、1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷、1,2,4-三(2-氰基乙氧基)丁烷、1,1,1-三(氰基乙氧基亚甲基)乙烷、1,1,1-三(氰基乙氧基亚甲基)丙烷、3-甲基-1,3,5-三(氰基乙氧基)戊烷、1,2,7-三(氰基乙氧基)庚烷、1,2,6-三(氰基乙氧基)己烷或 1,2,5-三(氰基乙氧基)戊烷。

上述三腈化合物可以单独使用，也可以两种或两种以上同时。

氟代醚化合物

在一些实施例中，本申请的氟代醚化合物包括式[8]、式[9]、式[10]或式[11]化合物中的至少一种：

$Rf1–O–Rf2$ [8]，

$Rf1–O–R$ [9]，

$Rf1–O–(R'–O)_n–Rf2$ [10]，

$Rf1–O–(R'–O)_n–R$ [11]，

其中在式[8]、[9]、[10]、[11]中，Rf1 和 Rf2 各自独立地为至少一个氢原子被氟基取代的直链或支链的 C_1 至 C_{12} 氟代烷基，R 为直链或支链的 C_1 至 C_{12} 烷基，R'为直链或支链的 C_1 至 C_5 亚烷基，并且 n 为 1 至 5 的整数。

在一些实施例中，本申请的氟代醚化合物是上述式[8]、式[9]、式[10]或式[11]的化合物。

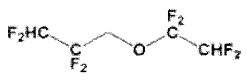
在一些实施例中，其中 Rf1 或 Rf2 各自独立地为选自由 HCF_2-、CF_3-、HCF_2CF_2-、CH_3CF_2-、CF_3CH_2-、CF_3CF_2-、$(CF_3)_2CH-$、$HCF_2CF_2CH_2-$、$CF_3CH_2CH_2-$、$HCF_2CF_2CF_2CH_2-$、$HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2-$、$CF_3CF_2CH_2-$、$CF_3CFHCF_2CH_2-$、$HCF_2CF(CF_3)CH_2-$和 $CF_3CF_2CH_2CH_2-$ 组成的组中的氟代烷基。

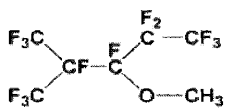
氟代醚与三腈化合物能够形成更好的保护膜，进一步改善电池直流内阻和存储性能。

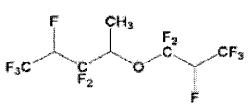
在一些实施例中，本申请的氟代醚包括、但不限于：

$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$（FEPE）、$(CF_3)_2CFCF(CF_2CF_3)(OCH_3)$（TMMP）、$CF_3CHFCF_2CH(CH_3)OCF_2CHFCF_3$（TPTP）、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2CF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CF_3$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$、$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2F$、$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CF_3$、$CH_3OCH_2CH(CH_3)OCH_2CH_2F$、$CH_3OCH_2CH(CH_3)OCH_2CF_3$、$FCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2F$、$FCH_2CH_2OCH_2CH(CH_3)OCH_2CH_2F$、$CF_3CH_2O(CH_2CH_2O)_2CH_2CF_3$ 或 $CF_3CH_2OCH_2CH(CH_3)OCH_2CF_3$。上述氟代醚可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

FEPE 、TMMP 、TPTP 结构式如下：







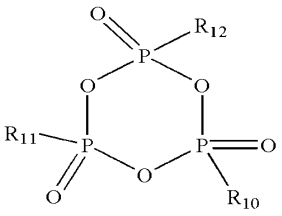
CosMX Exhibit 1002, Page 190 of 888

1,1-二氟-2,2-二氟乙基-2',2'-二氟-3',3'-二氟丙基醚（FEPE）	2-三氟甲基-3-甲氧基全氟戊烷（TMMP）	2-(三氟-2-氟-3-二氟丙氧基)-3-二氟-4-氟-5-三氟戊烷（TPTP）

在一些实施例中，基于所述电解液的总重量，氟代醚的含量为不小于约 0.01wt%、不小于约 0.1wt%或不小于约 0.5wt%。在一些实施例中，氟代醚的含量为不大于约 5wt%、不大于约 4wt%、不大于约 3wt%或不大于约 2%。

环状磷酸酐化合物

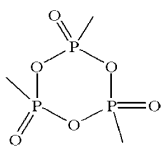
在一些实施例中，本申请的环状磷酸酐包括式[12]化合物中的一种或多种：



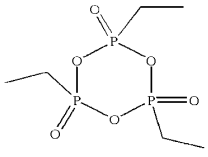
[12]，

其中在式[12]中，R_{10}、R_{11}、R_{12} 各自独立地可为氢原子；各自独立地可为碳原子数为 1~20 的烷基，例如为碳原子数为 1~15 的烷基、碳原子数为 1~10 的烷基、碳原子数为 1~5 的烷基、碳原子数为 5~20 的烷基、碳原子数为 5~15 的烷基、碳原子数为 5~10 的烷基；各自独立地可为碳原子数为 6~50 的芳基，例如为碳原子数为 6~30 的芳基、碳原子数为 6~26 的芳基、碳原子数为 6~20 的芳基、碳原子数为 10~50 的芳基、碳原子数为 10~30 的芳基、碳原子数为 10~26 的芳基或碳原子数为 10~20 的芳基，其中 R_{10}、R_{11}、R_{12} 可以互不相同，也可以彼此相同，又或者是其中任意两者相同。

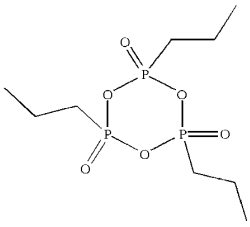
在一些实施例中，本申请的环状磷酸酐类化合物包括、但不限于如下式所示化合物，它们可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用：



（TM3P）、

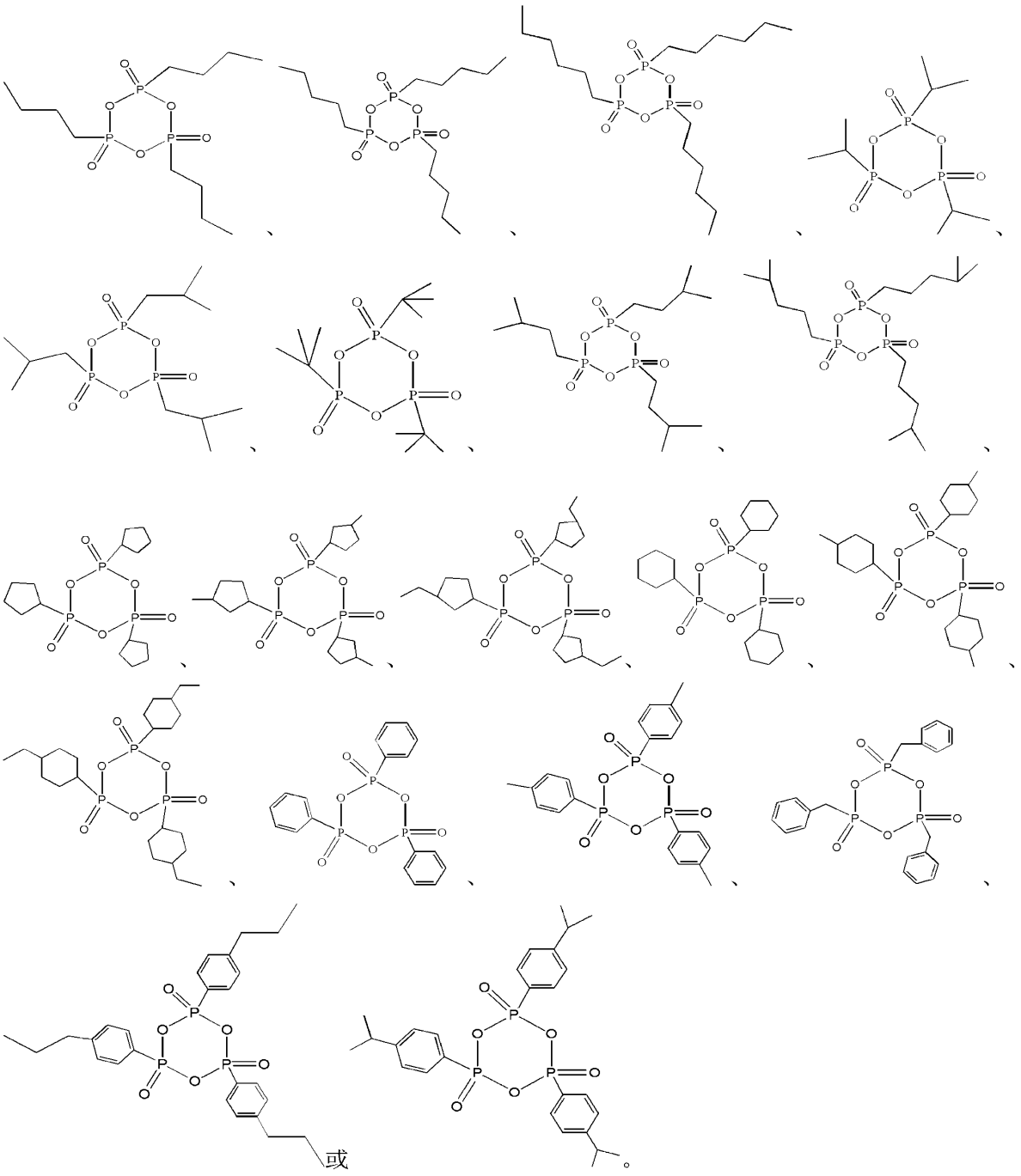


（TE3P）、



（T3P）、

CosMX Exhibit 1002, Page 191 of 888



或

在一些实施例中，基于所述电解液的总重量，环状磷酸酐的含量为不小于 0.01 约%或不小于 0.1 约%。在一些实施例中，环状磷酸酐的含量为不小于约 0.3%或不小于约 0.5%。在一

CosMX Exhibit 1002, Page 192 of 888

些实施例中，环状磷酸酐的含量为不大于约 4%或不大于约 3%。

其它添加剂

本申请的电解液还可以进一步包括选自由以下组成的群组中的一种或多种：具有碳-碳双键的环状碳酸酯、氟代链状碳酸酯、氟代环状碳酸酯或含硫氧双键化合物。

在一些实施例中，本申请中的具有碳-碳双键的环状碳酸酯包括、但不限于：碳酸亚乙烯酯、碳酸甲基亚乙烯酯、碳酸乙基亚乙烯酯、碳酸 1,2-二甲基亚乙烯酯、碳酸 1,2-二乙基亚乙烯酯、碳酸氟亚乙烯酯、碳酸三氟甲基亚乙烯酯；碳酸乙烯基亚乙酯、碳酸 1-甲基-2-乙烯基亚乙酯、碳酸 1-乙基-2-乙烯基亚乙酯、碳酸 1-正丙基-2-乙烯基亚乙酯、碳酸 1-甲基-2-乙烯基亚乙酯、碳酸 1,1-二乙烯基亚乙酯、碳酸 1,2-二乙烯基亚乙酯；碳酸 1,1-二甲基-2-亚甲基亚乙酯、碳酸 1,1-二乙基-2-亚甲基亚乙酯。上述具有碳-碳双键的环状碳酸酯可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

在一些实施例中，基于所述电解液的总重量，具有碳-碳双键的环状碳酸酯的含量为不小于约 0.01%、不小于约 0.1%或不小于约 0.3%。在一些实施例中，具有碳-碳双键的环状碳酸酯的含量为不小于约 0.5%。在一些实施例中，具有碳-碳双键的环状碳酸酯的含量为不大于约 5%、不大于约 3%或不大于约 1%。

在一些实施例中，本申请的氟代链状碳酸酯包括、但不限于：碳酸氟甲基甲酯、碳酸二氟甲基甲酯、碳酸三氟甲基甲酯、碳酸三氟乙基甲基酯或碳酸双(三氟乙基)酯。上述氟代链状碳酸酯可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

在一些实施例中，基于所述电解液的总重量、氟代链状碳酸酯的含量为不小于约 0.01%或不小于约 0.1%。在一些实施例中，氟代链状碳酸酯的含量为不小于约 0.3%。在一些实施例中，氟代链状碳酸酯的含量为不小于约 0.5%。在另一些实施例中，氟代链状碳酸酯的含量为不大于约 3%或不大于约 5%。在另一些实施例中，氟代链状碳酸酯的含量为不大于约 1%。在一些实施例中，本申请的氟代环状碳酸酯包括、但不限于：氟代碳酸亚乙酯、4,4-二氟碳酸亚乙酯、4,5-二氟碳酸亚乙酯、4-氟-4-甲基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4-甲基碳酸亚乙酯、4-氟-5-甲基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-5-甲基碳酸亚乙酯、4-(氟甲基)-碳酸亚乙酯、4-(二氟甲基)-碳酸亚乙酯、4-(三氟甲基)-碳酸亚乙酯、4-(氟甲基)-4-氟碳酸亚乙酯、4-(氟甲基)-5-氟碳酸亚乙酯、4-氟-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-5,5-二甲基碳酸亚乙酯。上述氟代环状碳酸酯可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

在一些实施例中，基于所述电解液总重量，氟代环状碳酸酯的含量为不小于约 0.1wt%。在一些实施例中，氟代环状碳酸酯的含量为不小于约 0.5 wt%。在一些实施例中，氟代环状碳酸酯的含量为不小于约 2 wt%。在一些实施例中，氟代环状碳酸酯的含量为不小于约 4 wt%。在一些实施例中，氟代环状碳酸酯的含量为不大于约 15wt%。在一些实施例中，氟代环状碳酸酯的含量为不大于约 10wt%。在一些实施例中，氟代环状碳酸酯的含量为不大于约 8wt%。

在一些实施例中，本申请的含硫氧双键的化合物包括、但不限于：环状硫酸酯、链状硫酸酯、链状磺酸酯、环状磺酸酯、链状亚硫酸酯、环状亚硫酸酯、链状砜、环状砜等。上述含硫氧双键的化合物可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

在一些实施例中，基于电解液的总重量，含硫氧双键的化合物的含量为不小于约 0.01wt%。在一些实施例中，含硫氧双键的化合物的含量为不小于约 0.1wt%。在一些实施例中，含硫氧双键的化合物的含量为不小于约 0.3wt%。在一些实施例中，含硫氧双键的化合物的含量为不小于约 0.5 wt%。在另一些实施例中，含硫氧双键的化合物的含量为不大于约 5wt%。在一些实施例中，含硫氧双键的化合物的含量为不大于约 4wt%。在一些实施例中，含硫氧双键的化合物的含量为不大于约 3wt%。

在一些实施例中，本申请的环状硫酸酯包括、但不限于：1,2-乙二醇硫酸酯、1,2-丙二醇硫酸酯、1,3-丙二醇硫酸酯、1,2-丁二醇硫酸酯、1,3-丁二醇硫酸酯、1,4-丁二醇硫酸酯、1,2-戊二醇硫酸酯、1,3-戊二醇硫酸酯、1,4-戊二醇硫酸酯、1,5-戊二醇硫酸酯。上述环状硫酸酯可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

在一些实施例中，本申请的链状硫酸酯包括、但不限于：硫酸二甲酯、硫酸甲乙酯和硫酸二乙酯等硫酸二烷基酯化合物。上述链状硫酸酯可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

在一些实施例中，本申请的链状磺酸酯包括、但不限于：氟磺酸甲酯、氟磺酸乙酯、甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、二甲磺酸丁酯、2-(甲磺酰氧基)丙酸甲酯、2-(甲磺酰氧基)丙酸乙酯、甲磺酰氧基乙酸甲酯、甲磺酰氧基乙酸乙酯、甲磺酸苯酯、甲磺酸五氟苯酯。上述链状磺酸酯可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

在一些实施例中，本申请的环状磺酸酯包括、但不限于：1,3-丙磺酸内酯、1-氟-1,3-丙磺酸内酯、2-氟-1,3-丙磺酸内酯、3-氟-1,3-丙磺酸内酯、1-甲基-1,3-丙磺酸内酯、2-甲基-1,3-丙磺酸内酯、3-甲基-1, 3-丙磺酸内酯、1-丙烯-1,3-磺酸内酯、2-丙烯-1,3-磺酸内酯、1-氟-1-丙烯-1,3-

磺酸内酯、2-氟-1-丙烯-1,3-磺酸内酯、3-氟-1-丙烯-1,3-磺酸内酯、1-氟-2-丙烯-1,3-磺酸内酯、2-氟-2-丙烯-1,3-磺酸内酯、3-氟-2-丙烯-1,3-磺酸内酯、1-甲基-1-丙烯-1,3-磺酸内酯、2-甲基-1-丙烯-1,3-磺酸内酯、3-甲基-1-丙烯-1,3-磺酸内酯、1-甲基-2-丙烯-1,3-磺酸内酯、2-甲基-2-丙烯-1,3-磺酸内酯、3-甲基-2-丙烯-1,3-磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、1,5-戊磺酸内酯、甲烷二磺酸亚甲酯、甲烷二磺酸亚乙酯。上述环状磺酸酯可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

在一些实施例中，本申请链状亚硫酸酯包括、但不限于：亚硫酸二甲酯、亚硫酸甲乙酯、亚硫酸二乙酯。上述链状亚硫酸酯可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

在一些实施例中，本申请环状亚硫酸酯包括、但不限于：1,2-乙二醇亚硫酸酯、1,2-丙二醇亚硫酸酯、1,3-丙二醇亚硫酸酯、1,2-丁二醇亚硫酸酯、1,3-丁二醇亚硫酸酯、1,4-丁二醇亚硫酸酯、1,2-戊二醇亚硫酸酯、1,3-戊二醇亚硫酸酯、1,4-戊二醇亚硫酸酯和 1,5-戊二醇亚硫酸酯。上述环状亚硫酸酯可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

在一些实施例中，本申请的链状砜包括、但不限于：二甲基砜、二乙基砜等二烷基砜化合物。

在一些实施例中，本申请的环状砜包括、但不限于：环丁砜、甲基环丁砜、4,5-二甲基环丁砜、环丁烯砜。上述环状砜可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

电解质

本申请实施例的电解液使用的电解质可以为现有技术中已知的电解质，电解质包括、但不限于：无机锂盐，例如 $LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiSO_3F$、$LiN(FSO_2)_2$ 等；含氟有机锂盐，例如 $LiCF_3SO_3$、$LiN(FSO_2)(CF_3SO_2)$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、环状 1,3-六氟丙烷二磺酰亚胺锂、环状 1,2-四氟乙烷二磺酰亚胺锂、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiPF_4(CF_3)_2$、$LiPF_4(C_2F_5)_2$、$LiPF_4(CF_3SO_2)_2$、$LiPF_4(C_2F_5SO_2)_2$、$LiBF_2(CF_3)_2$、$LiBF_2(C_2F_5)_2$、$LiBF_2(CF_3SO_2)_2$、$LiBF_2(C_2F_5SO_2)_2$；含二羧酸配合物锂盐，例如双(草酸根合)硼酸锂、二氟草酸根合硼酸锂、三(草酸根合)磷酸锂、二氟双(草酸根合)磷酸锂、四氟(草酸根合)磷酸锂等。另外，上述电解质可以单独使用一种，也可以同时使用两种或两种以上。例如，在一些实施例中，电解质包括 $LiPF_6$ 和 $LiBF_4$ 的组合。在一些实施例中，电解质包括 $LiPF_6$ 或 $LiBF_4$ 等无机锂盐与 $LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 等含氟有机锂盐的组合。在一些实施例中，电解质的浓度在约 0.8-约 3 mol/L 的范围内，例如约 0.8-约 2.5 mol/L 的范围内、约 0.8-约 2 mol/L 的范围内、约 1-约 2 mol/L 的范围内、又例如为 1mol/L、1.15mol/L、1.2mol/L、1.5mol/L、2mol/L

CosMX Exhibit 1002, Page 195 of 888

或 2.5mol/L。

溶剂

本申请实施例的电解液使用的溶剂可为现有技术中已知的任何可作为电解液的溶剂的非水溶剂。

在一些实施例中，本申请的非水溶剂包括、但不限于：环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯、链状羧酸酯、环状醚、链状醚、含磷有机溶剂、含硫有机溶剂、芳香族含氟溶剂或其任意组合。

在一些实施例中，本申请的环状碳酸酯的碳原子数通常为 3~6，例如包括、但不限于：碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯等环状碳酸酯。

在一些实施例中，本申请的链状碳酸酯包括、但不限于：碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基正丙基酯、碳酸乙基正丙基酯和碳酸二正丙酯等链状碳酸酯；作为被氟取代的链状碳酸酯，例如双(氟甲基)碳酸酯、双(二氟甲基)碳酸酯、双(三氟甲基)碳酸酯、双(2-氟乙基)碳酸酯、双(2,2-二氟乙基)碳酸酯、双(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯、2-氟乙基甲基碳酸酯、2,2-二氟乙基甲基碳酸酯和 2,2,2-三氟乙基甲基碳酸酯。

在一些实施例中，本申请的环状羧酸酯包括、但不限于：γ-丁内酯和 γ-戊内酯等，以及将这些化合物的一部分氢用氟取代的环状羧酸酯。

在一些实施例中，本申请的链状羧酸酯包括、但不限于：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸异丁酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、异丁酸甲酯、异丁酸乙酯、戊酸甲酯、戊酸乙酯、特戊酸甲酯和特戊酸乙酯等，以及将这些化合物的一部分氢用氟取代的链状羧酸酯。氟取代的链状羧酸酯包括、但不限于：三氟乙酸甲酯、三氟乙酸乙酯、三氟乙酸丙酯、三氟乙酸丁酯和三氟乙酸 2,2,2-三氟乙酯。

在一些实施例中，本申请的环状醚包括、但不限于：四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、2-甲基-1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环和二甲氧基丙烷。在一些实施例中，本申请的链状醚包括、但不限于：二甲氧基甲烷、1,1-二甲氧基乙烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基甲烷、1,1-乙氧基甲氧基乙烷和 1,2-乙氧基甲氧基乙烷。

在一些实施例中，本申请的含磷有机溶剂包括、但不限于：磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷

酸二甲基乙酯、磷酸甲基二乙酯、磷酸亚乙基甲酯、磷酸亚乙基乙酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯、磷酸三(2,2,2-三氟乙基)酯和磷酸三(2,2,3,3,3-五氟丙基)酯。

在一些实施例中，本申请的含硫有机溶剂包括、但不限于：环丁砜、2-甲基环丁砜、3-甲基环丁砜、二甲基砜、二乙基砜、乙基甲基砜、甲基丙基砜、二甲基亚砜、甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、乙磺酸甲酯、乙磺酸乙酯、硫酸二甲酯、硫酸二乙酯和硫酸二丁酯等，以及将上述含硫有机溶剂化合物的一部分氢用氟取代的含硫有机溶剂。

在一些实施例中，本申请的芳香族含氟溶剂包括、但不限于：氟苯、二氟苯、三氟苯、四氟苯、五氟苯、六氟苯和三氟甲基苯。

在一些实施例中，本申请的非水溶剂可以单独使用一种，也可以两种或者两种以上同时使用。

二、电化学装置

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，该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，本申请的电化学装置是具备具有能够吸留、放出金属离子的正极活性物质的正极以及具有能够吸留、放出金属离子的负极活性物质的负极的电化学装置，其特征在于，包含本申请的上述任何电解液。

电解液

本申请的电化学装置中使用的电解液为本申请的上述任何电解液。此外，本申请的电化学装置中使用的电解液还可包含不脱离本申请的主旨的范围内的其它电解液。

负极

本申请实施例的电化学装置中使用的负极材料可以使用本领域公知的材料、构造和制造方法制备。例如可以采用 US9812739B 中记载的技术制备本申请的负极，其以全文引用的方式并入本申请中。

在一些实施例中，负极活性物质为任何能够电化学性地吸留、放出锂离子等金属离子的物质。在一些实施例中，负极活性物质包括碳质材料、硅碳材料、合金材料或含锂金属复合氧化物材料等。在一些实施例中，负极活性物质包括如上所述的一种或多种。

在一些实施例中，负极可通过在负极活性物质中加入粘合剂和溶剂，并根据需要加入增稠

CosMX Exhibit 1002, Page 197 of 888

剂、导电材料、填充材料等而制成浆料，将该浆料涂布于集流体上，干燥后进行压制而形成。

在一些实施例中，当负极包括合金系材料时，可使用蒸镀法、溅射法或镀敷法等方法形成为负极活性物质的薄膜层(负极活性物质层)。

在一些实施例中，当负极包括锂金属时，例如用具有球形绞状的导电骨架和分散在导电骨架中的金属颗粒形成负极活性物质层，球形绞状的导电骨架可具有约 5%-约 85%的孔隙率，锂金属负极活性物质层上还可设置保护层。

正极

本申请的电化学装置中使用的正极的材料可以使用本领域公知的材料、构造和制造方法制备。在一些实施例中，可以采用 US9812739B 中记载的技术制备本申请的正极，其以全文引用的方式并入本申请中。

在一些实施例中，正极活性物质包括、但不限于：硫化物、磷酸盐化合物和锂过渡金属复合氧化物。在一些实施例中，正极活性物质包括锂过渡金属系化合物，其具有能够脱离、插入锂离子的结构。在一些实施例中，锂过渡金属系化合物的组成可以参考 US9812739B 中记载的技术内容。

在一些实施例中，正极通过在集流体上使用包括锂过渡金属系化合物粉体和粘结剂的正极活性物质层形成正极材料而制成。

在一些实施例中，正极活性物质层通常可以通过如下操作来制作：将正极材料和粘结剂（根据需要而使用的导电材料和增稠剂等）进行干式混合而制成片状，将得到的片压接于正极集流体，或者使这些材料溶解或分散于液体介质中而制成浆料状，涂布在正极集流体上并进行干燥。在一些实施例中，正极活性物质层的材料包括任何本领域公知的材料。在一些实施例中，正极活性物质层包括 US9812739B 中记载的材料。

极片压实密度

本申请的电化学装置包含正负极极片、隔膜和电解液。极片包括集流体和位于该集流体上的涂层，涂层包括单面涂层、双面涂层或其组合，其中单面涂层是在集流体的一个表面涂布浆料形成的涂层，而双面涂层是在集流体相对两个表面涂布浆料形成的涂层。

在一些实施例中，如图 2 所示，极片 A 包括集流体 1 和位于集流体 1 上的涂层 2。如图 2 所示，涂层 2 仅存在于集流体的一个表面上，此时的涂层为单面涂层。

在一些实施例中，如图 3 所示，极片 B 包括集流体 1 和位于该集流体上的涂层 2。如图 3

CosMX Exhibit 1002, Page 198 of 888

所示，涂层 2 存在于集流体的相对的两个表面上，此时的涂层为双面涂层。

在一些实施例中，如图 4 极片 C 所示，部分集流体 1 的一个表面被涂布浆料以形成涂层 2 且另一部分集流体 1 的相对的两个表面被涂布浆料以形成涂层 2，此时的涂层同时包括单面涂层和双面涂层。

在卷绕式电化学装置中，正极极片和负极极片通常各由一条长条形极片卷绕而成，因此，在长条形极片上会同时存在单面涂层和双面涂层。在叠片式电化学装置中，正极极片和负极极片通常由片状极片叠加而成，在同一片极片上仅有单面涂层或双面涂层。在卷绕和叠片混合装配的电化学装置中，正极极片和负极极片通常包括一条同时存在单面涂层和双面涂层的长条形极片，和仅有单面涂层或双面涂层的片状极片。

电极极片具有极片压实密度。极片压实密度通过如下方式获得：首先使用精确的量具，如万分尺，测试极片厚度；然后取一定面积的极片，精确测量面积和重量；并通过下式计算极片压实密度：

极片压实密度=（极片重量-集流体重量）/极片面积/（极片厚度-集流体厚度）。

较低的压实密度使得孔隙率较高，造成部分颗粒形成绝缘状态，无法参与充放电，从而造成放电比容量低，影响电化学装置的性能。过高的压实密度可能会造成电解液浸润困难，保液量下降，循环和倍率性能无法得到保证。合理控制单面涂层和双面涂层的极片压实密度，对于获得具有高容量密度、优异循环和存储性能的电化学装置非常重要。

在一些实施例中，单面涂层的极片具有极片压实密度 D1，双面涂层的极片具有极片压实密度 D2，且 D1 和 D2 满足关系式：约 0.8≤D1/D2≤约 1.2 时，正负极活性物质得到更好的发挥，可使极片获得良好的导电性能，而且对控制电化学装置膨胀方面有着重要作用。因此，得到的电化学装置具有高容量密度和优异的循环和存储性能。

在一些实施例中，D1 和 D2 满足关系式：约 0.9≤D1/D2≤约 1.1。此时，电化学装置的性能可进一步提高。

在一些实施例中，D1 和 D2 满足关系式：约 0.95≤D1/D2≤约 1.05。此时，单面涂层和双面涂层的孔径和孔隙的分布更加均匀，导电剂和粘结剂分布更加均匀，降低电极的接触电阻和电荷交换阻抗，增大能够参与反应的活性面积，从而显著提高材料的电化学性能，进一步提高电化学装置性能。

在一些实施例中，极片可以是正极极片或负极极片。当极片为正极极片时，约

CosMX Exhibit 1002, Page 199 of 888

3.5g/cm^3≤D2≤约 4.3g/cm^3。当 D2 在这个范围内时，可使正极极片获得良好的导电性能，正极活性物质能够得到更好的发挥。当极片为负极极片时，约 1.2g/cm^3≤D2≤约 1.8g/cm^3。当 D2 在这个范围内时，可使负极极片有更高的断裂强度，从而避免在循环过程中电极颗粒脱落。

隔膜

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膜以防止短路。本申请的电化学装置中使用的隔膜的材料和形状没有特别限制，其可为任何现有技术中公开的技术。在一些实施例中，隔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。

例如隔膜可包括基材层和表面处理层。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和聚酰亚胺中的至少一种。具体的，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。

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。

无机物层包括无机颗粒和粘结剂，无机颗粒选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铪、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、氢氧化钙和硫酸钡中的一种或几种的组合。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、聚四氟乙烯和聚六氟丙烯中的一种或几种的组合。聚合物层中包含聚合物，聚合物的材料包括聚酰胺、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、应用

在高电压下，正极材料的氧化活性升高、稳定性下降，导致电解液容易在正极表面分解或引起电化学装置材料的劣化，造成电化学装置容量降低。在本申请之前，主要的解决方法是向电解液中加入成膜添加剂，但这样做会造成电池的直流内阻增加，导致循环性能衰减、容量保持率降低。

根据本申请实施例的电解液，能够用于制造抑制电化学装置的直流内阻增加，适合使用在包含电化学装置的电子设备中。

本申请的电化学装置的用途没有特别限定，可以用于公知的各种用途。例如笔记本电脑、

CosMX Exhibit 1002, Page 200 of 888

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、家庭用大型蓄电池或锂离子电容器等。

实施例

以下，举出实施例和比较例对本申请进一步具体地进行说明，但只要不脱离其主旨，则本申请并不限定于这些实施例。

1、锂离子电池的制备

（1）负极极片的制备：

将石墨、导电碳(Super-P) 、丁苯橡胶和羧甲基纤维素钠(CMC) 按照约 95: 2:2:1 的质量比例混合在溶剂去离子水中，搅拌均匀，得到负极浆料。将浆料涂布在具有约 12μm 厚度的铜箔上，干燥，冷压，再经过裁片、焊接极耳，得到负极极片。

（2）正极极片的制备：

将钴酸锂($LiCoO_2$)、导电碳(Super-P) 和聚偏氟乙烯(PVDF) 按照约 95: 2:3 的质量比例混合在溶剂 N-甲基吡咯烷酮中，搅拌均匀，得到正极浆料。将浆料涂布在具有约 12μm 厚度的铝箔上，干燥，冷压，再经过裁片、焊接极耳，得到正极极片。

（3）电解液的制备：

在干燥氩气环境下，将 EC、PC 和 DEC（重量比约 1：1：1）混合，加入 $LiPF_6$ 混合均匀，形成基础电解液，其中 $LiPF_6$ 的浓度为 1.15mol/L。在基础电解液中加入如下表 1-1 至表 9 中所示的不同含量的物质得到不同实施例和对比例的电解液，其中如下描述的电解液中各物质的含量均是基于电解液的总重量计算得到。

（4）隔离膜的制备

以 PE 多孔聚合物薄膜作为隔离膜。

（5）锂离子电池的制备

将得到的正极极片、负极极片和隔膜按次序卷绕，置于外包装箔中，留下注液口。从注液口灌注电解液，封装，再经过化成、容量等工序制得锂离子电池。本文中的新鲜电池是指完成前述制作工艺，等待出货的电池。

CosMX Exhibit 1002, Page 201 of 888

2、电池性能测试方法

（1）20%SOC 直流内阻变化的测试方法

在25℃，将电池以1C（标称容量）恒流充电到4.45V，转恒压4.45V充电至电流≤0.05C，搁置5 min，以1C恒流放电至截至电压3V，记录实际放电容量，并以实际容量将电池调节至所需满充容量的50%，以0.3C的电流持续放电10s，以放电前电压及放电终止时电压之差，除以电流，得到首次循环、循环200次和400次后的直流内阻(DCIR)（测15支电池，取其平均值）。

（2）60℃高温存储性能的测试方法

在25℃，将电池静置30分钟，之后以0.5C倍率恒流充电至4.45V，再在4.45V下恒压充电至0.05C，并静置5分钟，然后在60℃下储存21天后，测得电池的厚度膨胀率，通过下式计算得到：

厚度膨胀率=[（存储后厚度-存储前厚度）/存储前厚度]×100%。

（3）电池容量保持率的测试方法

在45℃，将电池以1 C恒流充电至4.45 V，然后恒压充电至电流为0.05 C，再用1 C恒流放电至3.0 V，此时为首次循环，按照上述条件电池进行多次循环，分别计算得出新鲜电池、循环200次和400次后的容量保持率，其中，循环后的容量保持率按照下式进行计算。

循环后的容量保持率=（对应循环的放电容量/首次循环的放电容量）×100%。

（4）电压降的测试方法

在25℃，将电池以1C恒流充电至4.45 V，然后恒压充电至电流为0.05 C，再用1 C恒流放电至3.2 V，并静置5分钟，然后测试电压，在85℃下存储24小时后，复测电压。电压降=存储前电压-存储后电压。

（5）间歇循环的测试方法

在50℃，将锂离子电池在0.5C恒压充电至4.45V，再转恒流充电截至电流为0.05C，静置20小时，然后0.5C恒电流放电至3.0V，如此充电/放电，分别计算新鲜电池、循环30次、50次、100次后的容量保持率。循环后的容量保持率=（对应循环的放电容量/首次循环的放电容量）×100%。

3、测试结果

CosMX Exhibit 1002, Page 202 of 888

下面两个表中示出了本申请实施例所用化学物质的英文缩写：

材料名称	缩写	材料名称	缩写
碳酸乙烯酯	EC	1,3-丙磺酸内酯	PS
碳酸丙烯酯	PC	硫酸乙烯酯	DTD
碳酸甲乙酯	EMC	丁二腈	SN
碳酸二甲酯	DMC	己二腈	ADN
		1,4-二氰基-2-丁烯	DCB
碳酸二乙酯	DEC	1,3,6-己烷三腈	HTCN-1
γ-丁内酯	GBL	1,2,6-己烷三腈	HTCN-2
γ-戊内酯	VL	1,3,5-戊三腈	PTCN
丙酸乙酯	EP	乙二醇二(2-氰基乙基) 醚	EDN
丙酸丙酯	PP	1,1-二氟-2,2-二氟乙基-2',2'二氟-3',3'-二氟丙基醚	FEPE
		2-三氟甲基-3-甲氧基全氟戊烷	TMMP
		2-（三氟-2-氟-3-二氟代）-3-二氟-4-氟-5-三氟戊烷	TPTP
碳酸亚乙烯酯	VC	1-丙基磷酸环酐	T3P
氟代碳酸亚乙酯	FEC	1-甲基磷酸环酐	TM3P
		1-乙基磷酸环酐	TE3P
		1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷	TCEP

二腈化合物	A	A_1:SN; A_2:ADN; A_3:EDN; A_4: DCB
三腈化合物	B	B_1:HTCN-1; B_2:HTCN-2; B_3:PTCN; B_4:TCEP
丙酸丙酯(PP)	C	
氟代醚	D	D_1: FEPE; D_2: TMMP ; D_3: TPTP
环状磷酸酐	E	E_1: T3P E_2: TM3P; E_3: TE3P
其他添加剂	F	F_1: VC; F_2: PS; F_3: DTD
环状羧酸酯	H	H_1： GBL；H_2： VL
单双面压实密度	G	

（1）在基础电解液中加入如表 1-1 和 1-2 中所示的不同含量的二腈化合物、三腈化合物和/或丙酸丙酯，将电解液注入按照上述方法制成的电池中并测试其 20%SOC 直流内阻。测试结果见表 1-1 和 1-2。

CosMX Exhibit 1002, Page 203 of 888

表 1-1

	A_1 (Xwt%)	B_1 (Ywt%)	C (Zwt%)	X+Y	X/Y	20%SOC 直流内阻（mΩ）		
						新鲜电池	200 次循环后	400 次循环后
S1-1	4	1	30	5	4	50.8	84.3	91.2
S1-2	4	2	30	6	2	54.4	88.0	98.6
S1-3	4	3	30	7	1.3	55.7	88.9	99.4
S1-4	4	0.5	30	4.5	8	57.8	92.0	101.0
S1-5	3	0.5	30	3.5	6	57.1	91.2	93.5
S1-6	4	0.4	30	4.2	10	55.9	99.4	112.8
S1-7	3	2	30	5	1.5	52.3	84.4	91.5
S1-8	2	2	30	4	1	51.9	84.2	91.4
S1-9	1	2	30	3	0.5	52.3	86.5	92.4
S1-10	0.5	2	30	2.5	0.25	54.8	79.4	102.5
S1-11	0.2	2	30	2.2	0.1	59.2	91.8	105.3
S1-12	1	5	30	6	0.2	58.5	97.0	104.1
S1-13	7	3	30	10	2.3	60.4	92.9	107.3
D1-1	0	0	0	0	0	63.8	140.9	190.4
D1-2	0	1	0	1	0	62.3	138.5	188.2
D1-3	4	0	0	4	0	61.8	136.5	184.2
D1-4	0.1	1	0	1.1	0.1	63.8	120.9	126.4
D1-5	4	0.1	0	4.1	40	68.3	109.8	124.9
D1-6	7	5	0	12	1.4	69.2	112.3	133.0
D1-7	1	11	0	12	0.09	63.8	100.9	139.3
D1-8	11	1	0	12	10	72.0	116.3	135.4

表 1-2

	A(Xwt%)	B(Ywt%)	C(Zwt%)	X+Y	X/Y	20%SOC 直流内阻（mΩ）		
						新鲜电池	200 次循环后	400 次循环后
S1-14	A_2(4)	B_2(3)	30	7	1.3	55.5	88.1	98.7
S1-15	A_2(4)	B_2(0.5)	30	4.5	8	57.2	91.6	100.6
S1-16	A_2(3)	B_2(0.5)	30	3.5	6	55.9	89.4	98.8
S1-17	A_3(3)	B_3(2)	30	5	1.5	51.1	82.6	90.7
S1-18	A_3 (2)	B_3(2)	30	4	1	51.2	83.3	90.5
S1-19	A_3 (1)	B_3(2)	30	3	0.5	51.3	85.1	91.1
S1-20	A_3 (0.5)	B_4(2)	30	2.5	0.25	54.3	79.1	90.1
S1-21	A_2 (0.2)	B_2(2)	30	2.2	0.1	58.5	91.2	104.8
S1-22	A_2 (1)	B_2(5)	30	6	0.2	58.1	96.5	103.3
S1-23	A_2 (7)	B_2(3)	30	10	2.3	60.2	92.3	106.5
S1-24	A_4(2)	B_3(2)	30	4	1	57.9	86.1	93.4

如表 1-1 所示，对比例 D1-1 至 D1-8 中单独添加丁二腈或 1,3,6-己烷三腈，不添加丙酸丙酯，循环后电池的直流内阻增加很明显。

CosMX Exhibit 1002, Page 204 of 888

当实施例 S1-1 至 S1-13 中同时使用丁二腈、1,3,6-己烷三腈和丙酸丙酯时，能够明显抑制电池循环后直流内阻的增加。

在丙酸丙酯含量不变，调整丁二腈含量 X 和 1,3,6-己烷三腈含量 Y 的关系时，发现当 X 和 Y 同时满足式(1)和式(2)所表示的条件：{约 2wt%≤(X+Y)≤约 11 wt% …(1)；和约 0.1≤(X/Y)≤约 8 …(2)}时，对电池循环后直流内阻增加的抑制效果明显。当 X 和 Y 满足约 2 wt%≤(X+Y)≤约 8 wt%且约 0.1≤(X/Y)≤约 6 时，组合添加剂能够表现出协同作用，能够充分地抑制直流内阻的增加。

图 1a 示出了本申请实施例 S1-1 和 S1-2 与对比例 D1-1 的新鲜电池在不同充电状态下（10%SOC、20%SOC、70%SOC）的直流内阻。图 1b 示出了本申请实施例 S1-1 和 S1-2 与对比例 D1-1 的电池在 200 次充放电后在不同充电状态下（10%SOC、20%SOC、70%SOC）的直流内阻。图 1c 示出了本申请实施例 S1-1 和 S1-2 与对比例 D1-1 的电池在 400 次充放电后在不同充电状态下（10%SOC、20%SOC、70%SOC）的直流内阻。可以看出，相较于对比例 D1-1，实施例 S1-1 和 S1-2 在循环过程直流内阻增加得到明显改善。

如表 1-2 所示，当二腈化合物是己二腈或乙二醇二(2-氰基乙基)醚，三腈化合物是 1,2,6-己烷三腈、1,2,6-己烷三腈或 1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷时，同样可以达到抑制直流内阻增加的效果。当二腈化合物是乙二醇二(2-氰基乙基)醚，或三腈化合物是 1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷时，抑制电池循环后直流内阻增加的效果更为明显。

（2）在基础电解液中加入如表 2 中所示的不同含量的二腈化合物、三腈化合物和/或丙酸丙酯，将电解液注入按照上述方法制成的电池中并测试其 20%SOC 直流内阻。测试结果见表 2。

表 2

	C(Zwt%)	A_1(Xwt%)	B_1(Ywt%)	Y/Z	20%SOC 直流内阻（mΩ）		
					新鲜电池	200 次循环后	400 次循环后
S1-1	30	4	1	0.03	50.8	84.3	91.2
S2-1	5	4	1	0.2	68.7	85.2	97.6
S2-2	10	4	1	0.1	60.3	83.1	95.7
S2-3	20	4	1	0.05	56.1	81.6	93.9
S2-4	40	4	1	0.025	47.5	78.2	87.2
S2-5	50	4	1	0.02	56.3	82.6	98.3
S2-6	10	4	3	0.3	64.3	89.5	97.7
S2-7	50	4	0.5	0.01	53.2	84.3	94.1
D2-1	4	4	1	0.25	72.1	108.5	118.9

CosMX Exhibit 1002, Page 205 of 888

D2-2	60	4	1	0.017	42.0	100.1	113.9
D2-3	10	4	5	0.5	62.3	85.4	111.3
D2-4	50	4	0.1	0.0025	53.2	89.3	109.4

如表 2 所示，当丙酸丙酯的含量在 5%-50%范围内时，随着丙酸丙酯含量的增加，新鲜电池直流内阻不断减小。另外，当丙酸丙酯的含量小于 5%或超出 50%时，200 次循环后电池直流内阻出现大幅增加，性能恶化。组合添加剂可以形成正极保护膜从而减少副反应，从而有效控制了电池的极化和副反应。三腈化合物含量与丙酸丙酯的含量的比值对电池直流内阻变化有较大的影响，当 Y/Z 在 0.01-0.3 的范围内时，对直流内阻增加起到更好的抑制作用。

（3）在基础电解液中加入丙酸丙酯 30wt%，丁二腈（A1）4wt%和 1,3,6-己烷三腈(B1)1wt%以及如表 3 所示的不同含量的氟代醚，将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中并测试其 20%SOC 直流内阻和 60℃ 21 天厚度膨胀率。测试结果见表 3。

表 3

	D(含量 wt%)	新鲜电池 20%SOC 直流内阻（mΩ）	60℃ 21 天 厚度膨胀率
S1-1	0	50.8	7.6%
S3-1	D_1(0.1)	50.2	6.2%
S3-2	D_1(0.5)	49.8	6.0%
S3-3	D_1(1)	48.6	5.7%
S3-4	D_1(1.5)	48.5	5.1%
S3-5	D_1(2)	48.4	4.8%
S3-6	D_1(2.5)	48.3	4.9%
S3-7	D_1(3)	48.1	5.6%
S3-8	D_1(5)	49.3	6.8%
S3-9	D_2(1)	49.2	6.1%
S3-10	D_3(1)	49.4	5.7%
D3-1	D_1(6)	51.3	8.5%

从表 3 中可以看出，随着氟代醚的加入（0.1~5%），新鲜电池直流内阻和厚度膨胀率有一定改善，加入量多时存储性能略有下降，但仍在期望的范围内。当氟代醚含量大于 5%时，新鲜电池直流内阻和 60℃存储厚度膨胀率有所恶化。

（4）在基础电解液中加入丙酸丙酯 30wt%，丁二腈（A1）4wt%和 1,3,6-己烷三腈(B1)1wt%以及如表 4 所示的不同含量的环状磷酸酐，将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中并测试其 20%SOC 直流内阻和容量保持率。测试结果见表 4。

表 4

CosMX Exhibit 1002, Page 206 of 888

	E(含量 wt%)	20%SOC 直流内阻（mΩ）			容量保持率		
		新鲜电池	200 次循环后	400 次循环后	新鲜电池	200 次循环后	400 次循环后
S1-1	0	50.8	84.3	91.2	100%	93.5%	86.3%
S4-1	E_1(0.1)	48.3	51.5	88.2	100%	95.7%	90.1%
S4-2	E_1(0.5)	45.4	48.2	82.3	100%	96.3%	91.4%
S4-3	E_1(1)	44.6	47.1	80.5	100%	96.1%	90.7%
S4-4	E_1(2)	45.6	47.3	81.6	100%	95.2%	89.6%
S4-5	E_1(3)	45.9	49.1	89.4	100%	94.7%	88.5%
S4-6	E_2(1)	45.2	48.3	88.3	100%	95.3%	91.0%
S4-7	E_3(1)	45.3	48.7	89.5	100%	95.1%	90.8%
D4-1	E_1(4)	46.1	58.6	105.3	100%	92.1%	85.3%

由表 4 可以看出，随着环状磷酸酐的加入（0.1~3%），新鲜电池及循环后直流内阻有一定改善，可能归因于组合添加剂所形成的复合保护膜结构比较稳定；循环性能随着环状磷酸酐的加入先变好后变差，当含量大于 3%时，循环性能受到影响，可能是环状磷酸酐分解造成。

（5）在基础电解液中加入丙酸丙酯 30wt%，丁二腈（A1）4wt%和 1,3,6-己烷三腈(B1)1wt%以及如表 5 所示的不同含量的氟代醚和环状磷酸酐，将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中并测试其 20%SOC 直流内阻、60℃ 21 天厚度膨胀率和容量保持率。测试结果见表 5。

表 5

	D_1(含量 wt%)	E_1(含量 wt%)	20%SOC 直流内阻（mΩ）			60℃ 21 天厚度膨胀率	容量保持率		
			新鲜电池	200 次循环后	400 次循环后		新鲜电池	200 次循环后	400 次循环后
S1-1	0	0	50.8	84.3	91.2	7.6%	100%	93.5%	86.3%
S3-1	0.1	0	50.2	83.1	90.4	6.2%	100%	94.2%	87.9%
S4-2	0	0.5	45.4	48.2	82.3	6.7%	100%	96.3%	91.4%
S5-1	0.1	0.5	44.7	47.2	80.8	6.0%	100%	96.4%	91.6%
S5-2	1	0.5	43.8	46.3	80.5	5.3%	100%	96.8%	91.7%
S5-3	1	0.3	44.1	48.2	79.3	4.3%	100%	97.1%	92.3%
S5-4	1	0.1	46.3	50.5	86.2	4.5%	100%	97.6%	92.9%
S5-5	3	2	43.5	47.1	81.3	4.0%	100%	94.8%	89.4%

CosMX Exhibit 1002, Page 207 of 888

由表 5 可以看出，随着氟代醚和环状磷酸酐组合加入，新鲜电池及循环后的直流内阻、存储性能和循环性能都进一步改善。

（6）在基础电解液中加入丙酸丙酯 30wt%，丁二腈（A1）4wt%和 1,3,6-己烷三腈(B1)1wt%以及如表 6 所示的不同含量的其它添加剂，将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中并测试其 3.2V 85℃ 24h 存储电压降。测试结果见表 6。

表 6

	VC(含量 wt%)	VEC(含量 wt%)	FEC(含量 wt%)	PS(含量 wt%)	DTD(含量 wt%)	3.2V 85℃ 24h 存储电压降
S6-1	0.5	-	-	-	-	0.35V
S6-2	0.5	-	-	3	-	0.32V
S6-3	0.5	-	-	3	0.5	0.23V
S6-4	1	-	-	3	-	0.3V
S6-5	1	-	3	3	-	0.20V
S6-6	-	0.5	-	3	0.5	0.25V
D6-1	-	-	-	-	-	0.4V

VC、VEC、FEC、PS、DTD 等成膜添加剂的加入可以进一步提高电池的固体电解质界面膜(SEI)稳定性。多种添加剂的组合使用更有利于电池稳定性提升，有利于电池的长期存储，提升电池可靠性。

（7）在基础电解液中加入丙酸丙酯 30wt%，丁二腈（A1）4wt%和 1,3,6-己烷三腈(B1)1wt%，将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中。按照表 7 改变电池的极片压实密度比值（D1/D2），并测试其容量保持率，测试结果见表 7。

表 7

	压实密度比（D1/D2）	容量保持率		
		新鲜电池	200 次循环后	400 次循环后
S7-1	0.8	100%	93.8%	89.3%
S7-2	0.9	100%	95.3%	90.1%
S7-3	0.95	100%	95.9%	90.8%
S7-4	1.0	100%	96.8%	91.4%
S7-5	1.05	100%	95.8%	90.7%
S7-6	1.1	100%	95.2%	90.2%

S7-7	1.2	100%	93.7%	88.8%
D7-1	1.3	100%	91.2%	83.6%
D7-1	0.7	100%	90.5%	82.7%

从表 7 中可以看出，锂离子电池的极片压实密度比（D1/D2）对锂离子电池的循环性能有显著影响。D1/D2 过大或过小均会损伤锂离子电池的循环性能。可以看出当 D1/D2 在 0.8~1.2 范围内时，获得较好的循环性能，可能归因于组合添加剂利于降低电极界面电阻和减小电池极化。

（8）在基础电解液中加入丙酸丙酯 30wt%，丁二腈（A1）4wt%和 1,3,6-己烷三腈(B1)1wt%以及如表 8 所示的不同含量的氟代醚和环状磷酸酐，将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中。并按照表 8 改变极片的压实密度比值（D1/D2），测试所得到的电池的容量保持率。测试结果请见表 8。

表 8

	D_1(含量)	E_1(含量)	G	容量保持率		
				新鲜电池	200 次循环后	400 次循环后
S8-1	1	-	0.8	100%	94.9%	90.1%
S8-2	1	-	1.0	100%	97.3%	92.5%
S8-3	1	-	1.2	100%	94.8%	89.9%
S8-4	-	0.3	0.8	100%	94.3%	89.6%
S85	-	0.3	1.0	100%	97.9%	92.2%
S8-6	-	0.3	1.2	100%	95.0%	90.5%
S8-7	1	0.3	1.0	100%	98.1%	93.3%

随着氟代醚或环状磷酸酐的加入，锂离子电池的极片压实密度比 D1/D2 在 0.8~1.2 范围内时，电池的循环性能得到了进一步提升。

（9）在基础电解液中加入丙酸丙酯 30wt%，丁二腈（A1）4wt%和 1,3,6-己烷三腈(B1)1wt%以及如表 9 所示的不同含量的环状羧酸酯，将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中。测试所得到的电池的间歇循环容量保持率。测试结果请见表 9。

CosMX Exhibit 1002, Page 209 of 888

表 9

	H(含量 wt%)	间歇循环容量保持率			
		新鲜电池	30 次循环后	50 次循环后	100 次循环后
S1-1	0	100%	73.80%	64.30%	54.50%
S9-1	H_1(1)	100%	82.50%	74.60%	64.20%
S9-2	H_1(10)	100%	87.20%	81.40%	77.20%
S9-3	H_1(20)	100%	86.20%	81.30%	78.00%
S9-4	H_1(30)	100%	88.30%	83.30%	79.80%
S9-5	H_1(40)	100%	87.50%	80.60%	75.20%
S9-6	H_1(50)	100%	86.30%	74.40%	63.20%
S9-7	H_1(60)	100%	85.20%	71.60%	57.60%
S9-8	H_2(1)	100%	81.80%	73.20%	61.80%
S9-9	H_2(10)	100%	86.50%	80.80%	76.10%
S9-10	H_2(20)	100%	85.30%	81.30%	77.10%
S9-11	H_2(30)	100%	88.10%	83.00%	79.30%
S9-12	H_2(40)	100%	87.10%	80.10%	74.80%
S9-13	H_2(50)	100%	85.20%	73.70%	61.90%
S9-14	H_2(60)	100%	82.20%	70.10%	55.90%

电池间歇循环后的容量保持率随着环状羧酸酯用量的增加而提高，可能是因为环状羧酸酯在正极表面形成钝化膜，但当环状羧酸酯接近 40%时，间歇循环性能有所变差，这主要是由于 $LiPF_6$ 同环状羧酸酯之间的副反应引起，因此环状羧酸酯的用量适度较好，不宜过大。

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

CosMX Exhibit 1002, Page 210 of 888

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。

CosMX Exhibit 1002, Page 211 of 888

201811108529X

说　　明　　书　　附　　图

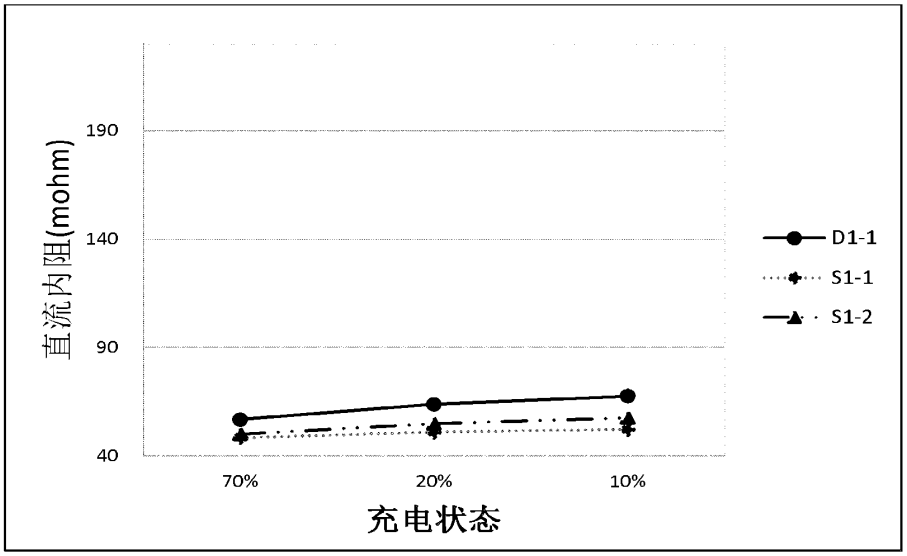


图 1a

CosMX Exhibit 1002, Page 212 of 888

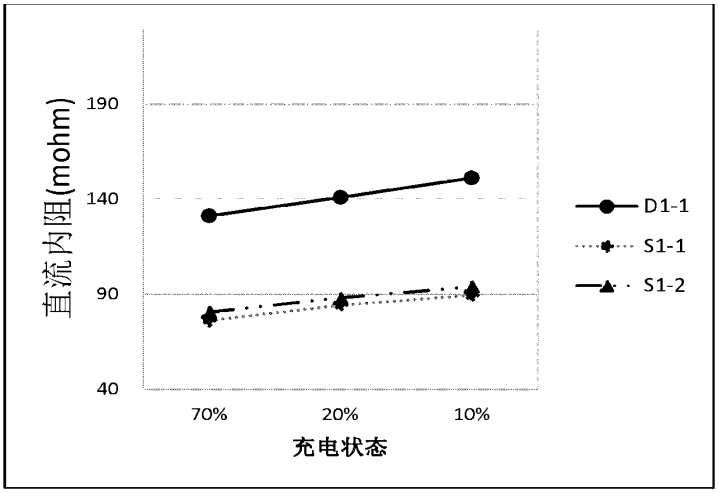

直流内阻(mohm)
190
140
90
40
70%
20%
10%
充电状态
D1-1
S1-1
S1-2

图 1b

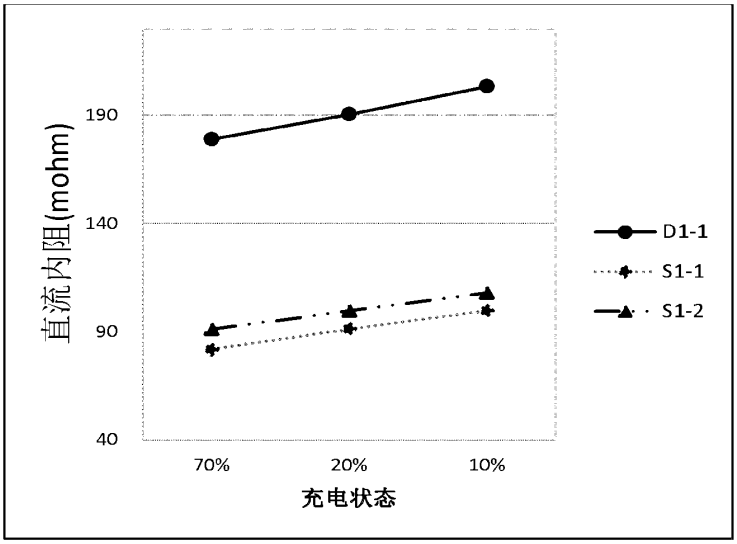

直流内阻(mohm)
190
140
90
40
70%
20%
10%
充电状态
D1-1
S1-1
S1-2

图 1c

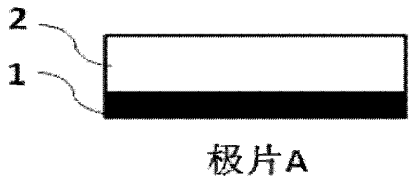


图 2

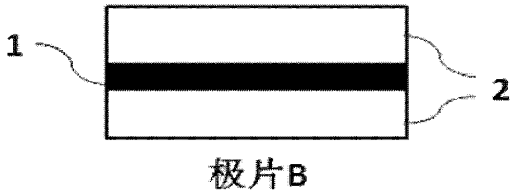


图 3

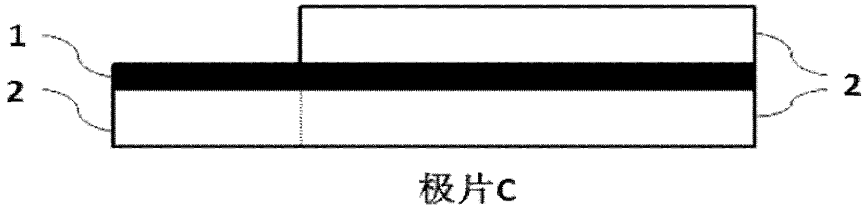


图 4

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re U.S. Patent Application of	)	**Confirmation No. 4935**
	)	
WANG et al.	)	**Art Unit 1725**
	)	
Application Number: 16/211,853	)	**Examiner Basia Anna RIDLEY**
	)	
Filed: December 6, 2018	)	
	)	
For: ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE	)	
	)	
Attorney Docket No. LEEL-0091	)	

Commissioner of Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT

Sir:

Pursuant to 37 C.F.R. §§ 1.56 and 1.97, this Information Disclosure Statement is being submitted in connection with the above-identified patent application. A listing of documents to be published on the face of any patent granted from this application is submitted herewith on the accompanying Form PTO-1449. Any other documents or information submitted for consideration by the Examiner are listed in this paper. A copy of each non-US or foreign patent or non-patent publication or any portion thereof listed or herein identified is submitted herewith.

CERTIFICATION

1. This Information Disclosure Statement is being submitted:

[ ] (a) Concurrently with the filing of the new U.S. application of the above-identified U.S. patent application, whereby it is believed that no fee is due; OR

[X] (b) Before three months from the filing date; or after three months of the filing date in the above-identified U.S. patent application but before the mailing date of the first Office Action on the merits of the above-identified application, whereby it is believed that no fee is due; OR

[ ] (c) After three months from the filing date of the above-identified U.S. patent application and after the mailing date of the first Office Action on the merits of the above-identified application, but prior to the issuance of any Final Action or Notice of Allowance sent in

such application, whereby Applicant(s) hereby submit the requisite certification hereinbelow, or authorization for the payment of the requisite fee is attached; OR

[ ] **(d)** After the issuance of a Final Action or Notice of Allowance, but before the payment of the Issue Fee, whereby Applicant(s) hereby submit the requisite certification hereinbelow, and the attached authorization for the payment of the requisite fee.

2. In accordance with the requirements of 37 C.F.R. §1.97, and Parts 1(c) or 1(d) above, Applicant(s) hereby certify that:

[ ] Each item of information contained in this Information Disclosure Statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of this Information Disclosure Statement; OR

[ ] No item of information contained in this Information Disclosure Statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in §1.56(c) more than three months prior to the filing of this Information Disclosure Statement.

Please charge any additional fees or credit any overpayments in connection with the submission of this Information Disclosure Statement to Deposit Account No 60-0155.

The Examiner is requested to acknowledge receipt and consideration of the information provided in this paper in accordance with prescribed procedures.

Respectfully submitted,

/juan.carlos.a.marquez/

Juan Carlos A. Marquez
Registration Number 34,072

MARQUEZ IP LAW OFFICE, PLLC
1629 K Street, NW
Suite 300
Washington, DC 20006
Voice: (202) 792-7303
Fax: (202) 754-9829
Customer No. 38327

March 4, 2020

PTO/SB/08a (03-15)
Approved for use through 07/31/2016. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**		
	Application Number	16211853
	Filing Date	2018-12-06
	First Named Inventor	Kefei WANG
	Art Unit	1725
	Examiner Name	Basia Anna RIDLEY
	Attorney Docket Number	LEEL-0091

U.S.PATENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Patent Number	Kind Code[1]	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Publication Number	Kind Code[1]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1	20190245245	A1	2019-08-08	Zhang et a.	
	2	20180233778	A1	2018-08-16	Park et al.	
	3	20180108947	A9	2018-04-19	Zhuang	
	4	20160301103	A1	2016-10-13	Kim et al.	
	5	20140322596	A1	2014-10-30	Shatunov et al.	

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	16211853
	Filing Date	2018-12-06
	First Named Inventor	Kefei WANG
	Art Unit	1725
	Examiner Name	Basia Anna RIDLEY
	Attorney Docket Number	LEEL-0091

	6	20170125845	A1	2017-05-04	Yu et al.	

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

FOREIGN PATENT DOCUMENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Foreign Document Number[3]	Country Code[2] i	Kind Code[4]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[5]
	1	109301326	CN	A	2019-02-01	Ningde Amperex Technology Ltd.	English abstract	☓
	2	101195931	KR	B1	2012-12-30	LG Chemical Ltd.	English abstract	☒
	3	103633371	CN	A	2014-03-12	Shenzhen Capchem Technology Co., Ltd.	English abstract	☒
	4	104332653	CN	A	2015-02-04	Amperex Technology Ltd.	English abstract	☒
	5	102522590	CN	A	2012-06-27	Huawei Tech Co., Ltd.	English abstract	☒
	6	105609874	CN	A	2016-05-25	Dongguan Amperex Technology Ltd.	English abstract	☒
	7	103682416	CN	B	2014-03-26	Samsung SDI Co., Ltd.	English abstract	☒
	8	107408734	CN	A	2017-11-28	Mitsubishi Chem Corp.	English abstract	☒

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	16211853
	Filing Date	2018-12-06
	First Named Inventor	Kefei WANG
	Art Unit	1725
	Examiner Name	Basia Anna RIDLEY
	Attorney Docket Number	LEEL-0091

	9	105355968	CN	A	2016-02-24	Ningde Amperex Technology Ltd.	English abstract	☒
	10	104766995	CN	A	2015-07-08	Ningde Amperex Technology Ltd.	English abstract	☒
	11	105895957	CN	A	2016-08-24	Contemporary Amperex Technology Co., Ltd.	English abstract	☒
	12	106784589	CN	A	2017-05-31	Ningde Contemporary Amperex Tech Co., Ltd.	English abstract	☒
	13	103348516	CN	A	2013-10-09	Sanyo Electric Co.	English abstract	☒
	14	102244294	CN	A	2011-11-16	Mitsubishi Chem Corp.	English abstract	☒
	15	106654128	CN	A	2017-05-10	Ningde Amperex Technology Ltd.	English abstract	☒
	16	20170051286	KR	A	2017-05-11	LG Chemical Ltd.	English abstract	☒

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button Add

NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS Remove

Examiner Initials*	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T5
	1		

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button Add

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	16211853
	Filing Date	2018-12-06
	First Named Inventor	Kefei WANG
	Art Unit	1725
	Examiner Name	Basia Anna RIDLEY
	Attorney Docket Number	LEEL-0091

EXAMINER SIGNATURE			
Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	16211853
	Filing Date	2018-12-06
	First Named Inventor	Kefei WANG
	Art Unit	1725
	Examiner Name	Basia Anna RIDLEY
	Attorney Docket Number	LEEL-0091

CERTIFICATION STATEMENT

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

OR

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

☒ See attached certification statement.

The fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

A certification statement is not submitted herewith.

SIGNATURE

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

Signature	/juan.carlos.a.marquez/	Date (YYYY-MM-DD)	2020-03-04
Name/Print	Juan Carlos A. Marquez	Registration Number	34072

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these record s.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109301326 A
(43)申请公布日 2019.02.01

(21)申请号 201811108529.X

(22)申请日 2018.09.21

(71)申请人 宁德新能源科技有限公司
地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号

(72)发明人 王可飞 曾巧 肖良针 吴飞

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限责任公司 11287
代理人 蕭輔寬

(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)
H01M 10/058(2010.01)
H01M 10/42(2006.01)
H01G 11/64(2013.01)

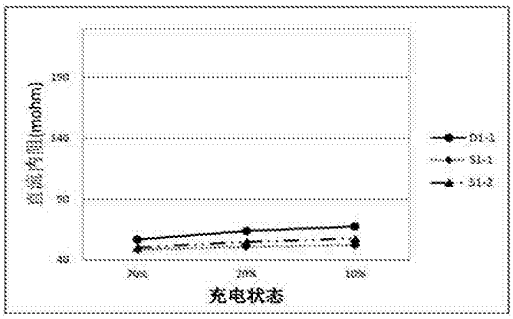
权利要求书3页 说明书22页 附图3页

(54)发明名称

一种电解液及电化学装置

(57)摘要

本申请涉及一种电解液和包含该电解液的电化学装置，所述电解液包括二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯，其中基于电解液总重量，二腈化合物的含量X和三腈化合物的含量Y，同时满足式(1)和式(2)所表示的条件：{2wt%≤(X+Y)≤11wt%…(1)、0.1≤(X/Y)≤8…(2)}；本申请的电解液能够有效抑制电化学装置的直流内阻增加，使得电化学装置具有优异的循环和存储性能。



CN 109301326 A

1.一种电解液，所述电解液包括二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯，其中基于所述电解液总重量，所述二腈化合物的重量百分比是X和所述三腈化合物的重量百分比是Y，X和Y同时满足式(1)和式(2)所表示的条件：

$2wt\% \leq (X+Y) \leq 11wt\% \cdots (1)$；和

$0.1 \leq (X/Y) \leq 8 \cdots (2)$。

2.根据权利要求1所述的电解液，其中基于所述电解液总重量，所述三腈化合物的重量百分比是Y和所述丙酸丙酯的重量百分比是Z，Y和Z满足式(3)所表示的条件：

$0.01 \leq (Y/Z) \leq 0.3 \cdots (3)$。

3.根据权利要求1所述的电解液，其中所述二腈化合物包括式[4]或[5]的化合物：

$CN-R_1-CN$　　[4]，

$CN-R_2-(O-R_3)_n-O-R_4-CN$　　[5]，

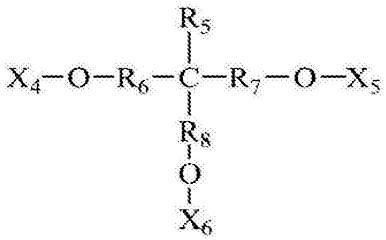
或其组合，

其中，R_1、R_2、R_3和R_4各自独立地为1～5个碳原子的亚烷基或2～5个碳原子的亚烯基，且n表示0～5的整数。

4.根据权利要求1所述的电解液，其中所述二腈化合物选自由以下组成的群组中的一个：丁二腈、戊二腈、己二腈、1,5-二氰基戊烷、1,6-二氰基己烷、1,7-二氰基庚烷、1,8-二氰基辛烷、1,9-二氰基壬烷、1,10-二氰基癸烷、1,12-二氰基十二烷、四甲基丁二腈、2-甲基戊二腈、2,4-二甲基戊二腈、2,2,4,4-四甲基戊二腈、1,4-二氰基戊烷、1,4-二氰基戊烷、2,6-二氰基庚烷、2,7-二氰基辛烷、2,8-二氰基壬烷、1,6-二氰基癸烷、1,2-二氰基苯、1,3-二氰基苯、1,4-二氰基苯、3,5-二氧杂-庚二腈、1,4-二(氰基乙氧基)丁烷、乙二醇二(2-氰基乙基)醚、二乙二醇二(2-氰基乙基)醚、三乙二醇二(2-氰基乙基)醚、四乙二醇二(2-氰基乙基)醚、3,6,9,12,15,18-六氧杂二十烷酸二腈、1,3-二(2-氰基乙氧基)丙烷、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、1,5-二(2-氰基乙氧基)戊烷、乙二醇二(4-氰基丁基)醚、1,4-二氰基-2-丁烯、1,4-二氰基-2-甲基-2-丁烯、1,4-二氰基-2-乙基-2-丁烯、1,4-二氰基-2,3-二甲基-2-丁烯、1,4-二氰基-2,3-二乙基-2-丁烯、1,6-二氰基-3-己烯、1,6-二氰基-2-甲基-3-己烯、1,6-二氰基-2-甲基-5-甲基-3-己烯和其任意组合。

5.根据权利要求1所述的电解液，其中所述三腈化合物包括式[6]或[7]的化合物：

$CN-(CH_2)_x-CH\{(CH_2)_y-CN\}-(CH_2)_z-CN$　　[6]，



[7]，

或其组合，

其中在式[6]中，x、y、z表示0～5的整数，且x、y、z不同时为0；

在式[7]中，R_5表示氢原子或1～5个碳原子的烷基，R_6、R_7和R_8各自独立地为1～5个碳原子的亚烷基，X_4、X_5和X_6各自独立地为$-R_9-CN$，且R_9表示1～5个碳原子的亚烷基。

CosMX Exhibit 1002, Page 224 of 888

6.根据权利要求1所述的电解液，其中所述三腈化合物选自由以下组成的群组中的一个：1,3,5-戊三甲腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,6-己烷三腈、1,2,6-己烷三腈、1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷、1,2,4-三(2-氰基乙氧基)丁烷、1,1,1-三(氰基乙氧基亚甲基)乙烷、1,1,1-三(氰基乙氧基亚甲基)丙烷、3-甲基-1,3,5-三(氰基乙氧基)戊烷、1,2,7-三(氰基乙氧基)庚烷、1,2,6-三(氰基乙氧基)己烷、1,2,5-三(氰基乙氧基)戊烷和其任意组合。

7.根据权利要求1所述的电解液，其中X为0.01～10wt％，Y为0.01～10wt％，且所述丙酸丙酯的重量百分比Z为5～50wt％。

8.根据权利要求1所述的电解液，其中所述电解液进一步包括氟代醚，所述氟代醚包括式[8]、式[9]、式[10]或式[11]的化合物中的至少一种：

Rf1-O-Rf2 [8]，

Rf1-O-R [9]，

Rf1-O-(R'-O)$_n$-Rf2 [10]，

Rf1-O-(R'-O)$_n$-R [11]，

其中在式[8]、[9]、[10]、[11]中，Rf1和Rf2各自独立地为至少一个氢原子被氟基取代的直链或支链的C_1至C_{12}氟代烷基，R为直链或支链的C_1至C_{12}烷基，R'为直链或支链的C_1至C_5亚烷基，并且n为1至5的整数。

9.根据权利要求8所述的电解液，其中Rf1或Rf2各自独立地为选自由HCF_2-、CF_3-、HCF_2CF_2-、CH_3CF_2-、CF_3CH_2-、CF_3CF_2-、$(CF_3)_2CH$-、$HCF_2CF_2CH_2$-、$CF_3CH_2CH_2$-、$HCF_2CF_2CF_2CH_2$-、$HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2$-、$CF_3CF_2CH_2$-、$CF_3CFHCF_2CH_2$-、$HCF_2CF(CF_3)CH_2$-和$CF_3CF_2CH_2CH_2$-组成的组中的氟代烷基。

10.根据权利要求8所述的电解液，其中所述氟代醚选自由以下组成的群组中的一个：

$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$(CF_3)_2CFCF(CF_2CF_3)(OCH_3)$、$CF_3CHFCF_2CH(CH_3)OCF_2CHFCF_3$、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2CF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CF_3$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$、$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2F$、$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CF_3$、$CH_3OCH_2CH(CH_3)OCH_2CH_2F$、$CH_3OCH_2CH(CH_3)OCH_2CF_3$、$FCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2F$、$FCH_2CH_2OCH_2CH(CH_3)OCH_2CH_2F$、$CF_3CH_2O(CH_2CH_2O)_2CH_2CF_3$、$CF_3CH_2OCH_2CH(CH_3)OCH_2CF_3$和其任意组合。

11.根据权利要求1所述的电解液，其中所述电解液进一步包括环状磷酸酐，基于所述电解液总重量，所述环状磷酸酐含量为0.01～10wt％。

12.根据权利要求1所述的电解液，其中所述电解液进一步包括选自由以下组成的群组中的一个：具有碳-碳双键的环状碳酸酯、氟代链状碳酸酯、氟代环状碳酸酯、含硫氧双键化合物和其任意组合。

13.根据权利要求1所述的电解液，其中所述电解液进一步包括环状羧酸酯，所述环状羧酸酯包括γ-丁内酯或γ-戊内酯或其组合。

14.一种电化学装置，其中所述电化学装置包括极片和如权利要求1-13中任一项所述的电解液。

15.根据权利要求14所述的电化学装置，其中所述极片包括集流体和位于所述集流体上的涂层，所述涂层包括单面涂层、双面涂层或其组合；

所述单面涂层是在所述集流体的一个表面涂布浆料形成的涂层，所述双面涂层是在所

CosMX Exhibit 1002, Page 225 of 888

述集流体相对两个表面涂布浆料形成的涂层；

其中包括所述单面涂层的极片具有极片压实密度D1，包括所述双面涂层的极片具有极片压实密度D2，且D1和D2满足关系式：0.8≤D1/D2≤1.2。

16.根据权利要求15所述的电化学装置，其中所述极片包括正极极片和负极极片；其中当所述极片为正极极片时，3.5g/cm^3≤D2≤4.3g/cm^3；或当所述极片为负极极片时，1.2g/cm^3≤D2≤1.8g/cm^3。

17.一种电子装置，所述电子装置包括根据权利要求14-16中任一项所述的电化学装置。

CosMX Exhibit 1002, Page 226 of 888

一种电解液及电化学装置

技术领域

[0001] 本申请涉及储能技术领域，尤其涉及一种电解液和包含该电解液的电化学装置。

背景技术

[0002] 随着电子设备、电动汽车的急速发展，对电化学装置的高容量化的要求变高，为了提高电化学装置的容量密度，开发高电压电化学装置是有效方法之一。

[0003] 目前，工作电压在4.4V以上的电化学装置已成为众多科研单位和企业研究的热点。然而在高电压下，正极材料的氧化活性升高、稳定性下降，导致电解液容易在正极表面分解或引起电池材料的劣化，造成电池容量降低。为了解决上述问题，确有必要提供一种改进的电化学装置。

发明内容

[0004] 本申请实施例提供一种电解液和包括该电解液的电化学装置，所述电解液包括二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯。二腈化合物能在电化学装置的正极上形成保护膜，从而抑制电化学装置中的溶剂的分解。但在高电位的正极表面，该保护膜自身也分解，因此无法使抑制溶剂分解的效果持续。而本申请发明人意外地发现，通过将二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯混合使用时，能够在高电位的正极表面形成不易受到分解的牢固的保护膜。本申请实施例的电解液能够有效抑制电化学装置的直流内阻增加。

[0005] 在一个实施例中，本申请提供了一种电解液，所述电解液包括二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯，其中基于所述电解液总重量，所述二腈化合物的重量百分比是X和所述三腈化合物的重量百分比是Y，X和Y同时满足式(1)和式(2)所表示的条件：

[0006] 约2wt%≤(X+Y)≤约11wt%…(1)；和

[0007] 约0.1≤(X/Y)≤约8(2)。

[0008] 根据本申请的实施例，基于所述电解液总重量，所述三腈化合物的重量百分比是Y和所述丙酸丙酯的重量百分比是Z，Y和Z满足式(3)所表示的条件：

[0009] 约0.01≤(Y/Z)≤约0.3(3)。

[0010] 根据本申请的实施例，所述二腈化合物的重量百分比是X，X为约0.01～10wt%，所述三腈化合物的重量百分比是Y，Y为约0.01～10wt%，且所述丙酸丙酯的重量百分比是Z，Z为约5～50wt%。本申请的实施例的电解液可有效抑制电化学装置的直流内阻增加，从而获得更好的效果。

[0011] 根据本申请的实施例，所述电解液进一步包括氟代醚，基于所述电解液总重量，所述氟代醚含量为约0.01～10wt%。氟代醚能够与三腈化合物形成更良好的保护膜，从而改善电化学装置的直流内阻和存储性能。

[0012] 根据本申请的实施例，所述电解液进一步包括环状磷酸酐，基于所述电解液总重量，所述环状磷酸酐含量为约0.01～10wt%。加入环状磷酸酐，可以进一步抑制循环过程中直流内阻的增加。

CosMX Exhibit 1002, Page 227 of 888

[0013] 根据本申请的实施例，所述电解液进一步包括选自由以下组成的群组中的一个：具有碳-碳双键的环状碳酸酯、氟代链状碳酸酯、氟代环状碳酸酯、含硫氧双键的化合物和其任意组合。这些化合物能够和二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯在电极界面形成不易分解的牢固的保护膜，从而进一步抑制电化学装置副反应，降低电化学装置存储中的电压降，提高电化学装置长期存储性能及可靠性。

[0014] 在另一个实施例中，本申请提供了一种电化学装置以及使用所述电化学装置的电子装置，所述电化学装置包括极片和电解液，所述电解液为如上所述的任意电解液。

[0015] 根据本申请的实施例，所述极片包括集流体和位于集流体上的涂层，所述涂层包括单面涂层、双面涂层或其组合；所述单面涂层是在集流体的一个表面涂布浆料形成的涂层，所述双面涂层是在集流体相对两个表面涂布浆料形成的涂层；其中包括所述单面涂层的极片具有极片压实密度D1，包括所述双面涂层的极片具有极片压实密度D2，且D1和D2满足下述关系式：约0.8≤D1/D2≤约1.2。

[0016] 根据本申请的实施例，所述极片包括正极极片和负极极片。在一些实施例中，当所述极片为正极极片时，约3.5g/cm^3≤D2≤约4.3g/cm^3。在另一些实施例中，当所述极片为负极极片时：约1.2g/cm^3≤D2≤1.8g/cm^3。

[0017] 根据本申请实施例的电化学装置，当该电化学装置的电解液包括二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯，且极片的压实密度满足上述关系式时，可使极片获得良好的导电性能，正负极活性物质得到更好的发挥，而且对控制电化学装置膨胀方面有着重要作用。因此，根据本申请实施例的电化学装置可获得高容量密度，并具有优异的循环性能和存储性能。

[0018] 在另一个实施例中，本申请提供了一种电子装置，所述电子装置包括如上所述的电化学装置。

[0019] 本申请实施例的额外层面及优点将部分地在后续说明中描述、显示、或是经由本申请实施例的实施而阐释。

附图说明

[0020] 在下文中将简要地说明为了描述本申请实施例或现有技术所必要的附图以便于描述本申请的实施例。显而易见地，下文描述中的附图仅只是本申请中的部分实施例。对本领域技术人员而言，在不需要创造性劳动的前提下，依然可以根据这些附图中所例示的结构来获得其他实施例的附图。

[0021] 图1a示出了本申请实施例S1-1和S1-2与对比例D1-1的新鲜电池在不同充电状态下(10％SOC、20％SOC、70％SOC)的直流内阻。

[0022] 图1b示出了本申请实施例S1-1和S1-2与对比例D1-1的电池在200次充放电后在不同充电状态下(10％SOC、20％SOC、70％SOC)的直流内阻。

[0023] 图1c示出了本申请实施例S1-1和S1-2与对比例D1-1的电池在400次充放电后在不同充电状态下(10％SOC、20％SOC、70％SOC)的直流内阻。

[0024] 图2示出本申请具有单面涂层的极片A的结构示意图。

[0025] 图3示出本申请具有双面涂层的极片B的结构示意图。

[0026] 图4示出本申请同时具有单面涂层和双面涂层的极片C的结构示意图。

CosMX Exhibit 1002, Page 228 of 888

具体实施方式

[0027] 本申请的实施例将会被详细的描示在下文中。在本申请说明书全文中，将相同或相似的组件以及具有相同或相似的功能的组件通过类似附图标记来表示。在此所描述的有关附图的实施例为说明性质的、图解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。除非另外明确指明，本文使用的下述术语具有下文指出的含义。

[0028] 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±10％的变化范围，例如小于或等于±5％、小于或等于±4％、小于或等于±3％、小于或等于±2％、小于或等于±1％、小于或等于±0.5％、小于或等于±0.1％、或小于或等于±0.05％。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。

[0029] 如本文所用，“烃基”涵盖烷基、烯基、炔基。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1～15个碳原子的烃基、1～10个碳原子的烃基、1～5个碳原子的烃基、5～20个碳原子的烃基、5～15个碳原子的烃基或5～10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。

[0030] 如本文所用，“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1～20个碳原子的烷基、1～10个碳原子的烷基、1～5个碳原子的烷基、5～20个碳原子的烷基、5～15个碳原子的烷基或5～10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。

[0031] 如本文所用，术语“亚烷基”意指直链或具支链的二价饱和烃基。例如，亚烷基可为1～20个碳原子的亚烷基、1～15个碳原子的亚烷基、1～10个碳原子的亚烷基、1～5个碳原子的亚烷基、5～20个碳原子的亚烷基、5～15个碳原子的亚烷基或5～10个碳原子的亚烷基。代表性亚烷基包括(例如)亚甲基、乙烷-1,2-二基(“亚乙基”)、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基等等。另外，亚烷基可以是任选地被取代的。

[0032] 如本文所用，术语“亚烯基”涵盖直链和支链亚烯基。当指定具有具体碳数的亚烯基时，预期涵盖具有该碳数的所有几何异构体。例如，亚烯基可为2～20个碳原子的亚烯基、2～15个碳原子的亚烯基、2～10个碳原子的亚烯基、2～5个碳原子的亚烯基，5～20个碳原子的亚烯基、5～15个碳原子的亚烯基、或5～10个碳原子的亚烯基。代表性亚烷基包括(例如)亚乙烯基、亚丙烯基、亚丁烯基等。另外，亚烯基可以是任选地被取代的。

CosMX Exhibit 1002, Page 229 of 888

[0033] 如本文所用，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C_6～C_{50}芳基、C_6～C_{40}芳基、C_6～C_{30}芳基、C_6～C_{20}芳基或C_6～C_{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。

[0034] 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。杂芳基中的杂原子例如可以为O、S、N、Se等。例如杂芳基可为C_6～C_{50}杂芳基、C_6～C_{40}杂芳基、C_6～C_{30}杂芳基、C_6～C_{20}杂芳基或C_6～C_{10}杂芳基。另外，芳基可以是任选地被取代的。

[0035] 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。

[0036] 如本文中所使用，各组分的含量均为基于电解液的总重量得到的。

[0037] 一、电解液

[0038] 本申请实施例提供了一种电解液，其包括电解质和溶解该电解质的溶剂。本申请的电解液的一个主要特征在于其包括二腈化合物、三腈化合物和丙酸丙酯，其中基于所述电解液总重量，二腈化合物的重量百分比是X和三腈化合物的重量百分比是Y，X和Y同时满足式(1)和式(2)所表示的条件：

[0039] 约2wt%≤(X+Y)≤约11wt%…(1)；和

[0040] 约0.1≤(X/Y)≤约8…(2)。

[0041] 在一些实施例中，X和Y同时满足约2wt%≤(X+Y)≤约8wt%，且约0.1≤(X/Y)≤约6。在一些实施例中，X和Y同时满足约3wt%≤(X+Y)≤6wt%，且约0.2≤(X/Y)≤约5。在一些实施例中，X和Y同时满足约4wt%≤(X+Y)≤约5wt%，且约0.3≤(X/Y)≤约4。在一些实施例中，X和Y同时满足约2wt%≤(X+Y)≤约5wt%，且约0.1≤(X/Y)≤约1。

[0042] 在一些实施例中，三腈化合物的重量百分比是Y和丙酸丙酯的重量百分比是Z，Y和Z满足式(3)所表示的条件：

[0043] 约0.01≤(Y/Z)≤约0.3…(3)。

[0044] 在一些实施例中，Y和Z同时满足约0.01≤(Y/Z)≤约0.2。在一些实施例中，Y和Z同时满足约0.02≤(Y/Z)≤约0.1。

[0045] 在一些实施例中，二腈化合物的重量百分比为约0.01～10wt%。在一些实施例中，二腈化合物的重量百分比为不小于约0.01wt%、不小于约0.1wt%、不小于约0.3wt%或不小于约0.5wt%。在一些实施例中，二腈化合物的重量百分比为不大于约10wt%、不大于约8wt%、或不大于约6wt%。

[0046] 在一些实施例中，三腈化合物的重量百分比为约0.01～10wt%。在一些实施例中，三腈化合物的重量百分比为不小于0.01约wt%、不小于约0.1wt%不小于约0.3wt%或不小于约0.5wt%。在一些实施例中，三腈化合物的重量百分比为不大于约10wt%、不大于约

CosMX Exhibit 1002, Page 230 of 888

8wt％、不大于约5wt％、不大于约4wt％、或不大于约3wt％。

[0047] 在一些实施例中，丙酸丙酯的重量百分比为约5～50wt％。在一些实施例中，丙酸丙酯的重量百分比Z为约5～40wt％、约10～40wt％、约10～30wt％、约20～50wt％、约20～40wt％、约20～30wt％或约25～30wt％。

[0048] 二腈化合物

[0049] 在一些实施例中，本申请的二腈化合物包括式[4]或[5]化合物：

[0050] $CN-R_1-CN$ [4]，

[0051] $CN-R_2-(O-R_3)_n-O-R_4-CN$ [5]，

[0052] 或其组合，

[0053] 其中在式[4]或[5]中，R_1、R_2、R_3和R_4各自独立地可为1～20个碳原子的亚烷基，例如为1～15个碳原子的亚烷基、1～10个碳原子的亚烷基、1～5个碳原子的亚烷基、5～10个碳原子的亚烷基、5～20个碳原子的亚烷基、5～15个碳原子的亚烷基、2～20个碳原子的亚烯基、2～15个碳原子的亚烯基、2～10个碳原子的亚烯基、2～5个碳原子的亚烯基，5～20个碳原子的亚烯基、5～15个碳原子的亚烯基或5～10个碳原子的亚烯基，且n表示0～5的整数。

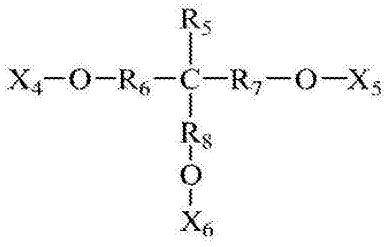
[0054] 在一些实施例中，本申请的二腈化合物是上述式[4]或[5]化合物。

[0055] 在一些实施例中，本申请中的二腈化合物包括、但不限于：丁二腈、戊二腈、己二腈、1,5-二氰基戊烷、1,6-二氰基己烷、1,7-二氰基庚烷、1,8-二氰基辛烷、1,9-二氰基壬烷、1,10-二氰基癸烷、1,12-二氰基十二烷、四甲基丁二腈、2-甲基戊二腈、2,4-二甲基戊二腈、2,2,4,4-四甲基戊二腈、1,4-二氰基戊烷、1,4-二氰基戊烷、2,6-二氰基庚烷、2,7-二氰基辛烷、2,8-二氰基壬烷、1,6-二氰基癸烷、1,2-二氰基苯、1,3-二氰基苯、1,4-二氰基苯、3,5-二氧杂-庚二腈、1,4-二(氰基乙氧基)丁烷、乙二醇二(2-氰基乙基)醚、二乙二醇二(2-氰基乙基)醚、三乙二醇二(2-氰基乙基)醚、四乙二醇二(2-氰基乙基)醚、3,6,9,12,15,18-六氧杂二十烷酸二腈、1,3-二(2-氰基乙氧基)丙烷、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、1,5-二(2-氰基乙氧基)戊烷、乙二醇二(4-氰基丁基)醚、1,4-二氰基-2-丁烯、1,4-二氰基-2-甲基-2-丁烯、1,4-二氰基-2-乙基-2-丁烯、1,4-二氰基-2,3-二甲基-2-丁烯、1,4-二氰基-2,3-二乙基-2-丁烯、1,6-二氰基-3-己烯、1,6-二氰基-2-甲基-3-己烯或1,6-二氰基-2-甲基-5-甲基-3-己烯。上述二腈化合物可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

[0056] 三腈化合物

[0057] 在一些实施例中，本申请的三腈化合物包括式[6]或[7]化合物：

[0058] $CN-(CH_2)_x-CH\{(CH_2)_y-CN\}-(CH_2)_z-CN$ [6]，

[0059]  [7]，

[0060] 或其组合，

[0061] 其中在式[6]中，x，y，z表示0～5的整数，且x，y，z不同时为0；

CosMX Exhibit 1002, Page 231 of 888

[0062] 在式[7]中，R_5可为氢原子或可为1～20个碳原子的烷基，例如为1～10个碳原子的烷基、1～5个碳原子的烷基、5～20个碳原子的烷基、5～15个碳原子的烷基或5～10个碳原子的烷基；R_6、R_7和R_8各自独立地可为1～20个碳原子的亚烷基，例如为1～15个碳原子的亚烷基、1～10个碳原子的亚烷基、1～5个碳原子的亚烷基、5～20个碳原子的亚烷基、5～15个碳原子的亚烷基或5～10个碳原子的亚烷基，X_4、X_5和X_6各自独立地为-R_9-CN，R_9可为1～20个碳原子的亚烷基，例如为1～15个碳原子的亚烷基、1～10个碳原子的亚烷基、1～5个碳原子的亚烷基、5～20个碳原子的亚烷基、5～15个碳原子的亚烷基或5～10个碳原子的亚烷基。

[0063] 在一些实施例中，本申请的三腈化合物是上述式[6]或[7]化合物。

[0064] 在一些实施例中，本申请的三腈化合物包括、但不限于：1,3,5-戊三甲腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,6-己烷三腈、1,2,6-己烷三腈、1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷、1,2,4-三(2-氰基乙氧基)丁烷、1,1,1-三(氰基乙氧基亚甲基)乙烷、1,1,1-三(氰基乙氧基亚甲基)丙烷、3-甲基-1,3,5-三(氰基乙氧基)戊烷、1,2,7-三(氰基乙氧基)庚烷、1,2,6-三(氰基乙氧基)己烷或1,2,5-三(氰基乙氧基)戊烷。上述三腈化合物可以单独使用，也可以两种或两种以上同时。

[0065] 氟代醚化合物

[0066] 在一些实施例中，本申请的氟代醚化合物包括式[8]、式[9]、式[10]或式[11]化合物中的至少一种：

[0067] Rf1-O-Rf2 [8]，

[0068] Rf1-O-R [9]，

[0069] Rf1-O-(R'-O)$_n$-Rf2 [10]，

[0070] Rf1-O-(R'-O)$_n$-R [11]，

[0071] 其中在式[8]、[9]、[10]、[11]中，Rf1和Rf2各自独立地为至少一个氢原子被氟基取代的

[0072] 直链或支链的C_1至C_{12}氟代烷基，R为直链或支链的C_1至C_{12}烷基，R'为直链或支链的

[0073] C_1至C_5亚烷基，并且n为1至5的整数。

[0074] 在一些实施例中，本申请的氟代醚化合物是上述式[8]、式[9]、式[10]或式[11]的化合物。

[0075] 在一些实施例中，其中Rf1或Rf2各自独立地为选自由HCF_2-、CF_3-、HCF_2CF_2-、CH_3CF_2-、CF_3CH_2-、CF_3CF_2-、$(CF_3)_2CH$-、$HCF_2CF_2CH_2$-、$CF_3CH_2CH_2$-、$HCF_2CF_2CF_2CH_2$-、$HCF_2CF_2CF_2CF_2CH_2$-、$CF_3CF_2CH_2$-、$CF_3CFHCF_2CH_2$-、$HCF_2CF(CF_3)CH_2$-和$CF_3CF_2CH_2CH_2$-组成的组中的氟代烷基。

[0076] 氟代醚与三腈化合物能够形成更好的保护膜，进一步改善电池直流内阻和存储性能。

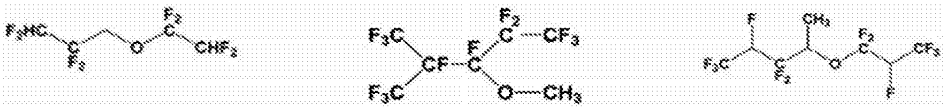
[0077] 在一些实施例中，本申请的氟代醚包括、但不限于：

[0078] $HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$(FEPE)、$(CF_3)_2CFCF(CF_2CF_3)(OCH_3)$(TMMP)、$CF_3CHFCF_2CH(CH_3)OCF_2CHFCF_3$(TPTP)、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2CF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CF_3$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$、$HCF_2CF_2OCH_2CH_2CH_2OCF_2CF_2CF_2H$、$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2F$、$CH_3OCH_2CH_2OCH_2CF_3$、$CH_3OCH_2CH(CH_3)OCH_2CH_2F$、$CH_3OCH_2CH(CH_3)OCH_2CF_3$、$FCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2F$、$FCH_2CH_2OCH_2CH(CH_3)OCH_2CH_2F$、

CosMX Exhibit 1002, Page 232 of 888

$CF_3CH_2O(CH_2CH_2O)_2CH_2CF_3$或$CF_3CH_2OCH_2CH(CH_3)OCH_2CF_3$。上述氟代醚可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

[0079] FEPE、TMMP、TPTP结构式如下：

[0080] 

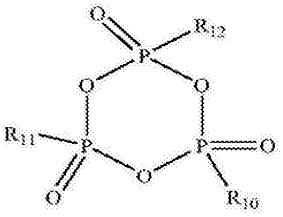
[0081]

1,1-二氟-2,2-二氟乙基-2',2'-二氟-3',3'-二氟丙基醚（FEPE）	2-三氟甲基-3-甲氧基全氟戊烷（TMMP）	2-(三氟-2-氟-3-二氟丙氧基)-3-二氟-4-氟-5-三氟戊烷（TPTP）

[0082] 在一些实施例中，基于所述电解液的总重量，氟代醚的含量为不小于约0.01wt％、不小于约0.1wt％或不小于约0.5wt％。在一些实施例中，氟代醚的含量为不大于约5wt％、不大于约4wt％、不大于约3wt％或不大于约2％。

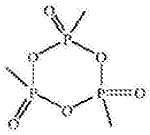
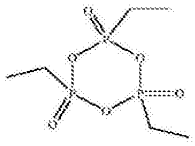
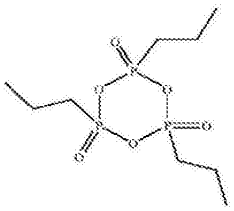
[0083] 环状磷酸酐化合物

[0084] 在一些实施例中，本申请的环状磷酸酐包括式[12]化合物中的一种或多种：

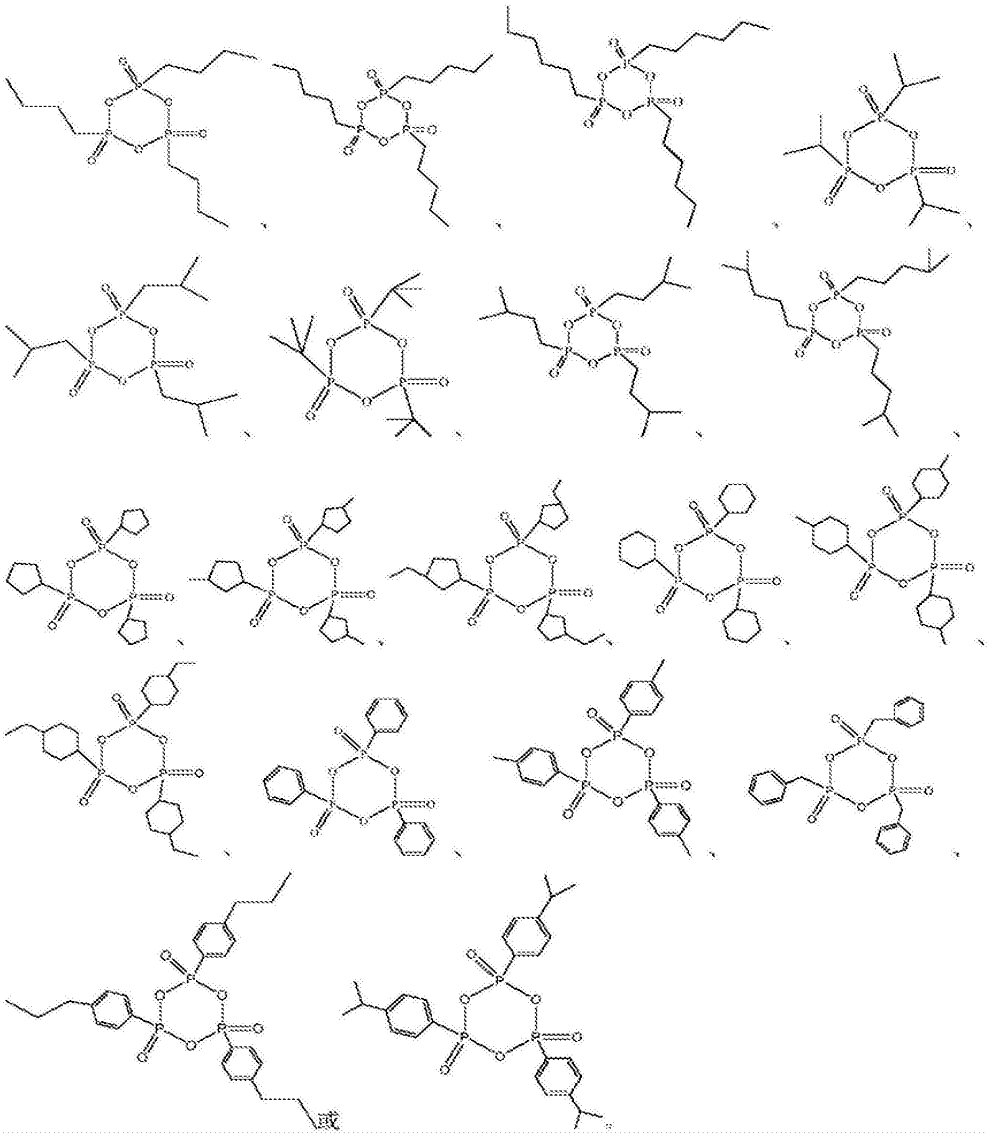
[0085]  [12]，

[0086] 其中在式[12]中，R_{10}、R_{11}、R_{12}各自独立地可为氢原子；各自独立地可为碳原子数为1～20的烷基，例如为碳原子数为1～15的烷基、碳原子数为1～10的烷基、碳原子数为1～5的烷基、碳原子数为5～20的烷基、碳原子数为5～15的烷基、碳原子数为5～10的烷基；各自独立地可为碳原子数为6～50的芳基，例如为碳原子数为6～30的芳基、碳原子数为6～26的芳基、碳原子数为6～20的芳基、碳原子数为10～50的芳基、碳原子数为10～30的芳基、碳原子数为10～26的芳基或碳原子数为10～20的芳基，其中R_{10}、R_{11}、R_{12}可以互不相同，也可以彼此相同，又或者是其中任意两者相同。

[0087] 在一些实施例中，本申请的环状磷酸酐类化合物包括、但不限于如下式所示化合物，它们可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用：

[0088]  （TM3P）、  （TE3P）、  （T3P）、

CosMX Exhibit 1002, Page 233 of 888

[0089] 

[0090] 在一些实施例中，基于所述电解液的总重量，环状磷酸酐的含量为不小于0.01约％或不小于0.1约％。在一些实施例中，环状磷酸酐的含量为不小于约0.3％或不小于约0.5％。在一些实施例中，环状磷酸酐的含量为不大于约4％或不大于约3％。

[0091] 其它添加剂

[0092] 本申请的电解液还可以进一步包括选自由以下组成的群组中的一种或多种：具有碳-碳双键的环状碳酸酯、氟代链状碳酸酯、氟代环状碳酸酯或含硫氧双键化合物。

[0093] 在一些实施例中，本申请中的具有碳-碳双键的环状碳酸酯包括、但不限于：碳酸亚乙烯酯、碳酸甲基亚乙烯酯、碳酸乙基亚乙烯酯、碳酸1,2-二甲基亚乙烯酯、碳酸1,2-二乙基亚乙烯酯、碳酸氟亚乙烯酯、碳酸三氟甲基亚乙烯酯；碳酸乙烯基亚乙酯、碳酸1-甲基-2-乙烯基亚乙酯、碳酸1-乙基-2-乙烯基亚乙酯、碳酸1-正丙基-2-乙烯基亚乙酯、碳酸1-甲

CosMX Exhibit 1002, Page 234 of 888

基-2-乙烯基亚乙酯、碳酸1,1-二乙烯基亚乙酯、碳酸1,2-二乙烯基亚乙酯;碳酸1,1-二甲基-2-亚甲基亚乙酯、碳酸1,1-二乙基-2-亚甲基亚乙酯。上述具有碳-碳双键的环状碳酸酯可以单独使用,也可以两种或两种以上同时使用。

[0094] 在一些实施例中,基于所述电解液的总重量,具有碳-碳双键的环状碳酸酯的含量为不小于约0.01%、不小于约0.1%或不小于约0.3%。在一些实施例中,具有碳-碳双键的环状碳酸酯的含量为不小于约0.5%。在一些实施例中,具有碳-碳双键的环状碳酸酯的含量为不大于约5%、不大于约3%或不大于约1%。

[0095] 在一些实施例中,本申请的氟代链状碳酸酯包括、但不限于:碳酸氟甲基甲酯、碳酸二氟甲基甲酯、碳酸三氟甲基甲酯、碳酸三氟乙基甲基酯或碳酸双(三氟乙基)酯。上述氟代链状碳酸酯可以单独使用,也可以两种或两种以上同时使用。

[0096] 在一些实施例中,基于所述电解液的总重量、氟代链状碳酸酯的含量为不小于约0.01%或不小于约0.1%。在一些实施例中,氟代链状碳酸酯的含量为不小于约0.3%。在一些实施例中,氟代链状碳酸酯的含量为不小于约0.5%。在另一些实施例中,氟代链状碳酸酯的含量为不大于约3%或不大于约5%。在另一些实施例中,氟代链状碳酸酯的含量为不大于约1%。在一些实施例中,本申请的氟代环状碳酸酯包括、但不限于:氟代碳酸亚乙酯、4,4-二氟碳酸亚乙酯、4,5-二氟碳酸亚乙酯、4-氟-4-甲基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4-甲基碳酸亚乙酯、4-氟-5-甲基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-5-甲基碳酸亚乙酯、4-(氟甲基)-碳酸亚乙酯、4-(二氟甲基)-碳酸亚乙酯、4-(三氟甲基)-碳酸亚乙酯、4-(氟甲基)-4-氟碳酸亚乙酯、4-(氟甲基)-5-氟碳酸亚乙酯、4-氟-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、4,5-二氟-4,5-二甲基碳酸亚乙酯、4,4-二氟-5,5-二甲基碳酸亚乙酯。上述氟代环状碳酸酯可以单独使用,也可以两种或两种以上同时使用。

[0097] 在一些实施例中,基于所述电解液总重量,氟代环状碳酸酯的含量为不小于约0.1wt%。在一些实施例中,氟代环状碳酸酯的含量为不小于约0.5wt%。在一些实施例中,氟代环状碳酸酯的含量为不小于约2wt%。在一些实施例中,氟代环状碳酸酯的含量为不小于约4wt%。在一些实施例中,氟代环状碳酸酯的含量为不大于约15wt%。在一些实施例中,氟代环状碳酸酯的含量为不大于约10wt%。在一些实施例中,氟代环状碳酸酯的含量为不大于约8wt%。

[0098] 在一些实施例中,本申请的含硫氧双键的化合物包括、但不限于:环状硫酸酯、链状硫酸酯、链状磺酸酯、环状磺酸酯、链状亚硫酸酯、环状亚硫酸酯、链状砜、环状砜等。上述含硫氧双键的化合物可以单独使用,也可以两种或两种以上同时使用。

[0099] 在一些实施例中,基于电解液的总重量,含硫氧双键的化合物的含量为不小于约0.01wt%。在一些实施例中,含硫氧双键的化合物的含量为不小于约0.1wt%。在一些实施例中,含硫氧双键的化合物的含量为不小于约0.3wt%。在一些实施例中,含硫氧双键的化合物的含量为不小于约0.5wt%。在另一些实施例中,含硫氧双键的化合物的含量为不大于约5wt%。在一些实施例中,含硫氧双键的化合物的含量为不大于约4wt%。在一些实施例中,含硫氧双键的化合物的含量为不大于约3wt%。

[0100] 在一些实施例中,本申请的环状硫酸酯包括、但不限于:1,2-乙二醇硫酸酯、1,2-丙二醇硫酸酯、1,3-丙二醇硫酸酯、1,2-丁二醇硫酸酯、1,3-丁二醇硫酸酯、1,4-丁二醇硫酸酯、1,2-戊二醇硫酸酯、1,3-戊二醇硫酸酯、1,4-戊二醇硫酸酯、1,5-戊二醇硫酸酯。上述

CosMX Exhibit 1002, Page 235 of 888

环状硫酸酯可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

[0101] 在一些实施例中，本申请的链状硫酸酯包括、但不限于：硫酸二甲酯、硫酸甲乙酯和硫酸二乙酯等硫酸二烷基酯化合物。上述链状硫酸酯可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

[0102] 在一些实施例中，本申请的链状磺酸酯包括、但不限于：氟磺酸甲酯、氟磺酸乙酯、甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、二甲磺酸丁酯、2-(甲磺酰氧基)丙酸甲酯、2-(甲磺酰氧基)丙酸乙酯、甲磺酰氧基乙酸甲酯、甲磺酰氧基乙酸乙酯、甲磺酸苯酯、甲磺酸五氟苯酯。上述链状磺酸酯可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

[0103] 在一些实施例中，本申请的环状磺酸酯包括、但不限于：1,3-丙磺酸内酯、1-氟-1,3-丙磺酸内酯、2-氟-1,3-丙磺酸内酯、3-氟-1,3-丙磺酸内酯、1-甲基-1,3-丙磺酸内酯、2-甲基-1,3-丙磺酸内酯、3-甲基-1,3-丙磺酸内酯、1-丙烯-1,3-磺酸内酯、2-丙烯-1,3-磺酸内酯、1-氟-1-丙烯-1,3-磺酸内酯、2-氟-1-丙烯-1,3-磺酸内酯、3-氟-1-丙烯-1,3-磺酸内酯、1-氟-2-丙烯-1,3-磺酸内酯、2-氟-2-丙烯-1,3-磺酸内酯、3-氟-2-丙烯-1,3-磺酸内酯、1-甲基-1-丙烯-1,3-磺酸内酯、2-甲基-1-丙烯-1,3-磺酸内酯、3-甲基-1-丙烯-1,3-磺酸内酯、1-甲基-2-丙烯-1,3-磺酸内酯、2-甲基-2-丙烯-1,3-磺酸内酯、3-甲基-2-丙烯-1,3-磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、1,5-戊磺酸内酯、甲烷二磺酸亚甲酯、甲烷二磺酸亚乙酯。上述环状磺酸酯可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

[0104] 在一些实施例中，本申请链状亚硫酸酯包括、但不限于：亚硫酸二甲酯、亚硫酸甲乙酯、亚硫酸二乙酯。上述链状亚硫酸酯可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

[0105] 在一些实施例中，本申请环状亚硫酸酯包括、但不限于：1,2-乙二醇亚硫酸酯、1,2-丙二醇亚硫酸酯、1,3-丙二醇亚硫酸酯、1,2-丁二醇亚硫酸酯、1,3-丁二醇亚硫酸酯、1,4-丁二醇亚硫酸酯、1,2-戊二醇亚硫酸酯、1,3-戊二醇亚硫酸酯、1,4-戊二醇亚硫酸酯和1,5-戊二醇亚硫酸酯。上述环状亚硫酸酯可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

[0106] 在一些实施例中，本申请的链状砜包括、但不限于：二甲基砜、二乙基砜等二烷基砜化合物。

[0107] 在一些实施例中，本申请的环状砜包括、但不限于：环丁砜、甲基环丁砜、4,5-二甲基环丁砜、环丁烯砜。上述环状砜可以单独使用，也可以两种或两种以上同时使用。

[0108] 电解质

[0109] 本申请实施例的电解液使用的电解质可以为现有技术中已知的电解质，电解质包括、但不限于：无机锂盐，例如$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiSO_3F$、$LiN(FSO_2)_2$等；含氟有机锂盐，例如$LiCF_3SO_3$、$LiN(FSO_2)(CF_3SO_2)$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、环状1,3-六氟丙烷二磺酰亚胺锂、环状1,2-四氟乙烷二磺酰亚胺锂、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiPF_4(CF_3)_2$、$LiPF_4(C_2F_5)_2$、$LiPF_4(CF_3SO_2)_2$、$LiPF_4(C_2F_5SO_2)_2$、$LiBF_2(CF_3)_2$、$LiBF_2(C_2F_5)_2$、$LiBF_2(CF_3SO_2)_2$、$LiBF_2(C_2F_5SO_2)_2$；含二羧酸配合物锂盐，例如双(草酸根合)硼酸锂、二氟草酸根合硼酸锂、三(草酸根合)磷酸锂、二氟双(草酸根合)磷酸锂、四氟(草酸根合)磷酸锂等。另外，上述电解质可以单独使用一种，也可以同时使用两种或两种以上。例如，在一些实施例中，电解质包括$LiPF_6$和$LiBF_4$的组合。在一些实施例中，电解质包括$LiPF_6$或$LiBF_4$等无机锂盐与$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$等含氟有机锂盐的组合。在一些实施例中，电解质的浓度在约0.8-约3mol/L的范围内，例如约0.8-约2.5mol/L的范围内、约0.8-约

CosMX Exhibit 1002, Page 236 of 888

2mol/L的范围内、约1-约2mol/L的范围内、又例如为1mol/L、1.15mol/L、1.2mol/L、1.5mol/L、2mol/L或2.5mol/L。

[0110] 溶剂

[0111] 本申请实施例的电解液使用的溶剂可为现有技术中已知的任何可作为电解液的溶剂的非水溶剂。

[0112] 在一些实施例中，本申请的非水溶剂包括、但不限于：环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯、链状羧酸酯、环状醚、链状醚、含磷有机溶剂、含硫有机溶剂、芳香族含氟溶剂或其任意组合。

[0113] 在一些实施例中，本申请的环状碳酸酯的碳原子数通常为3～6，例如包括、但不限于：碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯等环状碳酸酯。

[0114] 在一些实施例中，本申请的链状碳酸酯包括、但不限于：碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基正丙基酯、碳酸乙基正丙基酯和碳酸二正丙酯等链状碳酸酯；作为被氟取代的链状碳酸酯，例如双(氟甲基)碳酸酯、双(二氟甲基)碳酸酯、双(三氟甲基)碳酸酯、双(2-氟乙基)碳酸酯、双(2,2-二氟乙基)碳酸酯、双(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯、2-氟乙基甲基碳酸酯、2,2-二氟乙基甲基碳酸酯和2,2,2-三氟乙基甲基碳酸酯。

[0115] 在一些实施例中，本申请的环状羧酸酯包括、但不限于：γ-丁内酯和γ-戊内酯等，以及将这些化合物的一部分氢用氟取代的环状羧酸酯。

[0116] 在一些实施例中，本申请的链状羧酸酯包括、但不限于：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸异丁酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、异丁酸甲酯、异丁酸乙酯、戊酸甲酯、戊酸乙酯、特戊酸甲酯和特戊酸乙酯等，以及将这些化合物的一部分氢用氟取代的链状羧酸酯。氟取代的链状羧酸酯包括、但不限于：三氟乙酸甲酯、三氟乙酸乙酯、三氟乙酸丙酯、三氟乙酸丁酯和三氟乙酸2,2,2-三氟乙酯。

[0117] 在一些实施例中，本申请的环状醚包括、但不限于：四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、2-甲基-1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环和二甲氧基丙烷。在一些实施例中，本申请的链状醚包括、但不限于：二甲氧基甲烷、1,1-二甲氧基乙烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基甲烷、1,1-乙氧基甲氧基乙烷和1,2-乙氧基甲氧基乙烷。

[0118] 在一些实施例中，本申请的含磷有机溶剂包括、但不限于：磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸二甲基乙酯、磷酸甲基二乙酯、磷酸亚乙基甲酯、磷酸亚乙基乙酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯、磷酸三(2,2,2-三氟乙基)酯和磷酸三(2,2,3,3,3-五氟丙基)酯。

[0119] 在一些实施例中，本申请的含硫有机溶剂包括、但不限于：环丁砜、2-甲基环丁砜、3-甲基环丁砜、二甲基砜、二乙基砜、乙基甲基砜、甲基丙基砜、二甲基亚砜、甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、乙磺酸甲酯、乙磺酸乙酯、硫酸二甲酯、硫酸二乙酯和硫酸二丁酯等，以及将上述含硫有机溶剂化合物的一部分氢用氟取代的含硫有机溶剂。

[0120] 在一些实施例中，本申请的芳香族含氟溶剂包括、但不限于：氟苯、二氟苯、三氟苯、四氟苯、五氟苯、六氟苯和三氟甲基苯。

[0121] 在一些实施例中，本申请的非水溶剂可以单独使用一种，也可以两种或者两种以

CosMX Exhibit 1002, Page 237 of 888

上同时使用。

[0122] 二、电化学装置

[0123] 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，该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，本申请的电化学装置是具备具有能够吸留、放出金属离子的正极活性物质的正极以及具有能够吸留、放出金属离子的负极活性物质的负极的电化学装置，其特征在于，包含本申请的上述任何电解液。

[0124] 电解液

[0125] 本申请的电化学装置中使用的电解液为本申请的上述任何电解液。此外，本申请的电化学装置中使用的电解液还可包含不脱离本申请的主旨的范围内的其它电解液。

[0126] 负极

[0127] 本申请实施例的电化学装置中使用的负极材料可以使用本领域公知的材料、构造和制造方法制备。例如可以采用US9812739B中记载的技术制备本申请的负极，其以全文引用的方式并入本申请中。

[0128] 在一些实施例中，负极活性物质为任何能够电化学性地吸留、放出锂离子等金属离子的物质。在一些实施例中，负极活性物质包括碳质材料、硅碳材料、合金材料或含锂金属复合氧化物材料等。在一些实施例中，负极活性物质包括如上所述的一种或多种。

[0129] 在一些实施例中，负极可通过在负极活性物质中加入粘合剂和溶剂，并根据需要加入增稠剂、导电材料、填充材料等而制成浆料，将该浆料涂布于集流体上，干燥后进行压制而形成。

[0130] 在一些实施例中，当负极包括合金系材料时，可使用蒸镀法、溅射法或镀敷法等方法形成为负极活性物质的薄膜层(负极活性物质层)。

[0131] 在一些实施例中，当负极包括锂金属时，例如用具有球形绞状的导电骨架和分散在导电骨架中的金属颗粒形成负极活性物质层，球形绞状的导电骨架可具有约5%-约85%的孔隙率，锂金属负极活性物质层上还可设置保护层。

[0132] 正极

[0133] 本申请的电化学装置中使用的正极的材料可以使用本领域公知的材料、构造和制造方法制备。在一些实施例中，可以采用US9812739B中记载的技术制备本申请的正极，其以全文引用的方式并入本申请中。

[0134] 在一些实施例中，正极活性物质包括、但不限于：硫化物、磷酸盐化合物和锂过渡金属复合氧化物。在一些实施例中，正极活性物质包括锂过渡金属系化合物，其具有能够脱离、插入锂离子的结构。在一些实施例中，锂过渡金属系化合物的组成可以参考US9812739B中记载的技术内容。

[0135] 在一些实施例中，正极通过在集流体上使用包括锂过渡金属系化合物粉体和粘结剂的正极活性物质层形成正极材料而制成。

[0136] 在一些实施例中，正极活性物质层通常可以通过如下操作来制作：将正极材料和粘结剂(根据需要而使用的导电材料和增稠剂等)进行干式混合而制成片状，将得到的片压接于正极集流体，或者使这些材料溶解或分散于液体介质中而制成浆料状，涂布在正极集

CosMX Exhibit 1002, Page 238 of 888

流体上并进行干燥。在一些实施例中，正极活性物质层的材料包括任何本领域公知的材料。在一些实施例中，正极活性物质层包括US9812739B中记载的材料。

[0137] 极片压实密度

[0138] 本申请的电化学装置包含正负极极片、隔膜和电解液。极片包括集流体和位于该集流体上的涂层，涂层包括单面涂层、双面涂层或其组合，其中单面涂层是在集流体的一个表面涂布浆料形成的涂层，而双面涂层是在集流体相对两个表面涂布浆料形成的涂层。

[0139] 在一些实施例中，如图2所示，极片A包括集流体1和位于集流体1上的涂层2。如图2所示，涂层2仅存在于集流体的一个表面上，此时的涂层为单面涂层。

[0140] 在一些实施例中，如图3所示，极片B包括集流体1和位于该集流体上的涂层2。如图3所示，涂层2存在于集流体的相对的两个表面上，此时的涂层为双面涂层。

[0141] 在一些实施例中，如图4极片C所示，部分集流体1的一个表面被涂布浆料以形成涂层2且另一部分集流体1的相对的两个表面被涂布浆料以形成涂层2，此时的涂层同时包括单面涂层和双面涂层。

[0142] 在卷绕式电化学装置中，正极极片和负极极片通常各由一条长条形极片卷绕而成，因此，在长条形极片上会同时存在单面涂层和双面涂层。在叠片式电化学装置中，正极极片和负极极片通常由片状极片叠加而成，在同一片极片上仅有单面涂层或双面涂层。在卷绕和叠片混合装配的电化学装置中，正极极片和负极极片通常包括一条同时存在单面涂层和双面涂层的长条形极片，和仅有单面涂层或双面涂层的片状极片。

[0143] 电极极片具有极片压实密度。极片压实密度通过如下方式获得：首先使用精确的量具，如万分尺，测试极片厚度；然后取一定面积的极片，精确测量面积和重量；并通过下式计算极片压实密度：

[0144] 极片压实密度＝(极片重量-集流体重量)/极片面积/(极片厚度-集流体厚度)。

[0145] 较低的压实密度使得孔隙率较高，造成部分颗粒形成绝缘状态，无法参与充放电，从而造成放电比容量低，影响电化学装置的性能。过高的压实密度可能会造成电解液浸润困难，保液量下降，循环和倍率性能无法得到保证。合理控制单面涂层和双面涂层的极片压实密度，对于获得具有高容量密度、优异循环和存储性能的电化学装置非常重要。

[0146] 在一些实施例中，单面涂层的极片具有极片压实密度D1，双面涂层的极片具有极片压实密度D2，且D1和D2满足关系式：约0.8≤D1/D2≤约1.2时，正负极活性物质得到更好的发挥，可使极片获得良好的导电性能，而且对控制电化学装置膨胀方面有着重要作用。因此，得到的电化学装置具有高容量密度和优异的循环和存储性能。

[0147] 在一些实施例中，D1和D2满足关系式：约0.9≤D1/D2≤约1.1。此时，电化学装置的性能可进一步提高。

[0148] 在一些实施例中，D1和D2满足关系式：约0.95≤D1/D2≤约1.05。此时，单面涂层和双面涂层的孔径和孔隙的分布更加均匀，导电剂和粘结剂分布更加均匀，降低电极的接触电阻和电荷交换阻抗，增大能够参与反应的活性面积，从而显著提高材料的电化学性能，进一步提高电化学装置性能。

[0149] 在一些实施例中，极片可以是正极极片或负极极片。当极片为正极极片时，约3.5g/cm^3≤D2≤约4.3g/cm^3。当D2在这个范围内时，可使正极极片获得良好的导电性能，正极活性物质能够得到更好的发挥。当极片为负极极片时，约1.2g/cm^3≤D2≤约1.8g/cm^3。当

CosMX Exhibit 1002, Page 239 of 888

D2在这个范围内时，可使负极极片有更高的断裂强度，从而避免在循环过程中电极颗粒脱落。

[0150] 隔膜

[0151] 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膜以防止短路。本申请的电化学装置中使用的隔膜的材料和形状没有特别限制，其可为任何现有技术中公开的技术。在一些实施例中，隔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。

[0152] 例如隔膜可包括基材层和表面处理层。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和聚酰亚胺中的至少一种。具体的，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。

[0153] 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。

[0154] 无机物层包括无机颗粒和粘结剂，无机颗粒选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铪、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、氢氧化钙和硫酸钡中的一种或几种的组合。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、聚四氟乙烯和聚六氟丙烯中的一种或几种的组合。聚合物层中包含聚合物，聚合物的材料包括聚酰胺、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。

[0155] 三、应用

[0156] 在高电压下，正极材料的氧化活性升高、稳定性下降，导致电解液容易在正极表面分解或引起电化学装置材料的劣化，造成电化学装置容量降低。在本申请之前，主要的解决方法是向电解液中加入成膜添加剂，但这样做会造成电池的直流内阻增加，导致循环性能衰减、容量保持率降低。

[0157] 根据本申请实施例的电解液，能够用于制造抑制电化学装置的直流内阻增加，适合使用在包含电化学装置的电子设备中。

[0158] 本申请的电化学装置的用途没有特别限定，可以用于公知的各种用途。例如笔记本电脑、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、家庭用大型蓄电池或锂离子电容器等。

[0159] 实施例

[0160] 以下，举出实施例和比较例对本申请进一步具体地进行说明，但只要不脱离其主旨，则本申请并不限定于这些实施例。

[0161] 1、锂离子电池的制备

[0162] (1)负极极片的制备：

CosMX Exhibit 1002, Page 240 of 888

[0163] 将石墨、导电碳(Super-P)、丁苯橡胶和羧甲基纤维素钠(CMC)按照约95:2:2:1的质量比例混合在溶剂去离子水中，搅拌均匀，得到负极浆料。将浆料涂布在具有约12μm厚度的铜箔上，干燥，冷压，再经过裁片、焊接极耳，得到负极极片。

[0164] (2)正极极片的制备：

[0165] 将钴酸锂($LiCoO_2$)、导电碳(Super-P)和聚偏氟乙烯(PVDF)按照约95:2:3的质量比例混合在溶剂N-甲基吡咯烷酮中，搅拌均匀，得到正极浆料。将浆料涂布在具有约12μm厚度的铝箔上，干燥，冷压，再经过裁片、焊接极耳，得到正极极片。

[0166] (3)电解液的制备：

[0167] 在干燥氩气环境下，将EC、PC和DEC(重量比约1:1:1)混合，加入$LiPF_6$混合均匀，形成基础电解液，其中$LiPF_6$的浓度为1.15mol/L。在基础电解液中加入如下表1-1至表9中所示的不同含量的物质得到不同实施例和对比例的电解液，其中如下描述的电解液中各物质的含量均是基于电解液的总重量计算得到。

[0168] (4)隔离膜的制备

[0169] 以PE多孔聚合物薄膜作为隔离膜。

[0170] (5)锂离子电池的制备

[0171] 将得到的正极极片、负极极片和隔膜按次序卷绕，置于外包装箔中，留下注液口。从注液口灌注电解液，封装，再经过化成、容量等工序制得锂离子电池。本文中的新鲜电池是指完成前述制作工艺，等待出货的电池。

[0172] 2、电池性能测试方法

[0173] (1)20%SOC直流内阻变化的测试方法

[0174] 在25℃，将电池以1C(标称容量)恒流充电到4.45V，转恒压4.45V充电至电流≤0.05C，搁置5min，以1C恒流放电至截至电压3V，记录实际放电容量，并以实际容量将电池调节至所需满充容量的50%，以0.3C的电流持续放电10s，以放电前电压及放电终止时电压之差，除以电流，得到首次循环、循环200次和400次后的直流内阻(DCIR)(测15支电池，取其平均值)。

[0175] (2)60℃高温存储性能的测试方法

[0176] 在25℃，将电池静置30分钟，之后以0.5C倍率恒流充电至4.45V，再在4.45V下恒压充电至0.05C，并静置5分钟，然后在60℃下储存21天后，测得电池的厚度膨胀率，通过下式计算得到：

[0177] 厚度膨胀率＝[(存储后厚度-存储前厚度)/存储前厚度]×100%。

[0178] (3)电池容量保持率的测试方法

[0179] 在45℃，将电池以1C恒流充电至4.45V，然后恒压充电至电流为0.05C，再用1C恒流放电至3.0V，此时为首次循环，按照上述条件电池进行多次循环，分别计算得出新鲜电池、循环200次和400次后的容量保持率，其中，循环后的容量保持率按照下式进行计算。

[0180] 循环后的容量保持率＝(对应循环的放电容量/首次循环的放电容量)×100%。

[0181] (4)电压降的测试方法

[0182] 在25℃，将电池以1C恒流充电至4.45V，然后恒压充电至电流为0.05C，再用1C恒流放电至3.2V，并静置5分钟，然后测试电压，在85℃下存储24小时后，复测电压。电压降＝存储前电压-存储后电压。

CosMX Exhibit 1002, Page 241 of 888

[0183] (5)间歇循环的测试方法

[0184] 在50℃,将锂离子电池在0.5C恒压充电至4.45V,再转恒流充电截至电流为0.05C,静置20小时,然后0.5C恒电流放电至3.0V,如此充电/放电,分别计算新鲜电池、循环30次、50次、100次后的容量保持率。循环后的容量保持率=(对应循环的放电容量/首次循环的放电容量)×100%。

[0185] 3、测试结果

[0186] 下面两个表中示出了本申请实施例所用化学物质的英文缩写:

[0187]

材料名称	缩写	材料名称	缩写
碳酸乙烯酯	EC	1,3-丙磺酸内酯	PS
碳酸丙烯酯	PC	硫酸乙烯酯	DTD
碳酸甲乙酯	EMC	丁二腈	SN
碳酸二甲酯	DMC	己二腈	ADN
		1,4-二氰基-2-丁烯	DCB
碳酸二乙酯	DEC	1,3,6-己烷三腈	HTCN-1
γ-丁内酯	GBL	1,2,6-己烷三腈	HTCN-2
γ-戊内酯	VL	1,3,5-戊三腈	PTCN
丙酸乙酯	EP	乙二醇二(2-氰基乙基)醚	EDN
丙酸丙酯	PP	1,1-二氟-2,2-二氟乙基-2',2'二氟-3',3'-二氟丙基醚	FEPE
		2-三氟甲基-3-甲氧基全氟戊烷	TMMP
		2-(三氟-2-氟-3-二氟代)-3-二氟-4-氟-5-三氟戊烷	TPTP
碳酸亚乙烯酯	VC	1-丙基磷酸环酐	T3P
氟代碳酸亚乙酯	FEC	1-甲基磷酸环酐	TM3P
		1-乙基磷酸环酐	TE3P
		1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷	TCEP

二腈化合物	A	A_1:SN; A_2:ADN; A_3:EDN; A_4: DCB
三腈化合物	B	B_1:HTCN-1; B_2:HTCN-2; B_3:PTCN; B_4:TCEP
丙酸丙酯(PP)	C	
氟代醚	D	D_1: FEPE; D_2: TMMP; D_3: TPTP
环状磷酸酐	E	E_1: T3P E_2: TM3P; E_3: TE3P
其他添加剂	F	F_1: VC; F_2: PS; F_3: DTD
环状羧酸酯	H	H_1: GBL; H_2: VL
单双面压实密度	G	

[0188] (1)在基础电解液中加入如表1-1和1-2中所示的不同含量的二腈化合物、三腈化合物和/或丙酸丙酯,将电解液注入按照上述方法制成的电池中并测试其20%SOC直流内阻。测试结果见表1-1和1-2。

CosMX Exhibit 1002, Page 242 of 888

[0189] 表1-1

[0190]

	A_t (Xwt%)	B_t (Ywt%)	C (Zwt%)	X+Y	X/Y	20%SOC 直流内阻（mΩ）		
						新鲜电池	200 次循环后	400 次循环后
S1-1	4	1	30	5	4	50.8	84.3	91.2
S1-2	4	2	30	6	2	54.4	88.0	98.6
S1-3	4	3	30	7	1.3	55.7	88.9	99.4
S1-4	4	0.5	30	4.5	8	57.8	92.0	101.0
S1-5	3	0.5	30	3.5	6	57.1	91.2	93.5
S1-6	4	0.4	30	4.2	10	55.9	99.4	112.8
S1-7	3	2	30	5	1.5	52.3	84.4	91.5
S1-8	2	2	30	4	1	51.9	84.2	91.4
S1-9	1	2	30	3	0.5	52.3	86.5	92.4
S1-10	0.5	2	30	2.5	0.25	54.8	79.4	102.5
S1-11	0.2	2	30	2.2	0.1	59.2	91.8	105.3
S1-12	1	5	30	6	0.2	58.5	97.0	104.1
S1-13	7	3	30	10	2.3	60.4	92.9	107.3
D1-1	0	0	0	0	0	63.8	140.9	190.4
D1-2	0	1	0	1	0	62.3	138.5	188.2
D1-3	4	0	0	4	0	61.8	136.5	184.2
D1-4	0.1	1	0	1.1	0.1	63.8	120.9	126.4
D1-5	4	0.1	0	4.1	40	68.3	109.8	124.9
D1-6	7	5	0	12	1.4	69.2	112.3	133.0
D1-7	1	11	0	12	0.09	63.8	100.9	139.3
D1-8	11	1	0	12	10	72.0	116.3	135.4

[0191] 表1-2

[0192]

	A(Xwt%)	B(Ywt%)	C(Zwt%)	X+Y	X/Y	20%SOC 直流内阻（mΩ）		
						新鲜电池	200 次循环后	400 次循环后
S1-14	A_5(4)	B_3(3)	30	7	1.3	55.5	88.1	98.7
S1-15	A_5(4)	B_3(0.5)	30	4.5	8	57.2	91.6	100.6
S1-16	A_5(3)	B_3(0.5)	30	3.5	6	55.9	89.4	98.8
S1-17	A_3(3)	B_3(2)	30	5	1.5	51.1	82.6	90.7
S1-18	A_3 (2)	B_3(2)	30	4	1	51.2	83.3	90.5
S1-19	A_3 (1)	B_3(2)	30	3	0.5	51.3	85.1	91.1
S1-20	A_3 (0.5)	B_3(2)	30	2.5	0.25	54.3	79.1	90.1
S1-21	A_2 (0.2)	B_2(2)	30	2.2	0.1	58.5	91.2	104.8
S1-22	A_2 (1)	B_2(5)	30	6	0.2	58.1	96.5	103.3
S1-23	A_2 (7)	B_2(3)	30	10	2.3	60.2	92.3	106.5
S1-24	A_4(2)	B_3(2)	30	4	1	57.9	86.1	93.4

[0193] 如表1-1所示，对比例D1-1至D1-8中单独添加丁二腈或1,3,6-己烷三腈，不添加丙酸丙酯，循环后电池的直流内阻增加很明显。

[0194] 当实施例S1-1至S1-13中同时使用丁二腈、1,3,6-己烷三腈和丙酸丙酯时，能够明显抑制电池循环后直流内阻的增加。

[0195] 在丙酸丙酯含量不变，调整丁二腈含量X和1,3,6-己烷三腈含量Y的关系时，发现当X和Y同时满足式(1)和式(2)所表示的条件：{约2wt％≤(X+Y)≤约11wt％…(1)；和约0.1

CosMX Exhibit 1002, Page 243 of 888

≤(X/Y)≤约8…(2)}时，对电池循环后直流内阻增加的抑制效果明显。当X和Y满足约2wt%≤(X+Y)≤约8wt%且约0.1≤(X/Y)≤约6时，组合添加剂能够表现出协同作用，能够充分地抑制直流内阻的增加。

[0196] 图1a示出了本申请实施例S1-1和S1-2与对比例D1-1的新鲜电池在不同充电状态下(10%SOC、20%SOC、70%SOC)的直流内阻。图1b示出了本申请实施例S1-1和S1-2与对比例D1-1的电池在200次充放电后在不同充电状态下(10%SOC、20%SOC、70%SOC)的直流内阻。图1c示出了本申请实施例S1-1和S1-2与对比例D1-1的电池在400次充放电后在不同充电状态下(10%SOC、20%SOC、70%SOC)的直流内阻。可以看出，相较于对比例D1-1，实施例S1-1和S1-2在循环过程直流内阻增加得到明显改善。

[0197] 如表1-2所示，当二腈化合物是己二腈或乙二醇二(2-氰基乙基)醚，三腈化合物是1,2,6-己烷三腈、1,2,6-己烷三腈或1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷时，同样可以达到抑制直流内阻增加的效果。当二腈化合物是乙二醇二(2-氰基乙基)醚，或三腈化合物是1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷时，抑制电池循环后直流内阻增加的效果更为明显。

[0198] (2)在基础电解液中加入如表2中所示的不同含量的二腈化合物、三腈化合物和/或丙酸丙酯，将电解液注入按照上述方法制成的电池中并测试其20%SOC直流内阻。测试结果见表2。

[0199] 表2

[0200]

	C(Zwt%)	A_1(Xwt%)	B_1(Ywt%)	Y/Z	20%SOC 直流内阻（mΩ）		
					新鲜电池	200次循环后	400次循环后
S1-1	30	4	1	0.03	50.8	84.3	91.2
S2-1	5	4	1	0.2	68.7	85.2	97.6
S2-2	10	4	1	0.1	60.3	83.1	95.7
S2-3	20	4	1	0.05	56.1	81.6	93.9
S2-4	40	4	1	0.025	47.5	78.2	87.2
S2-5	50	4	1	0.02	56.3	82.6	98.3
S2-6	10	4	3	0.3	64.3	89.5	97.7
S2-7	50	4	0.5	0.01	53.2	84.3	94.1
D2-1	4	4	1	0.25	72.1	108.5	118.9

[0201]

D2-2	60	4	1	0.017	42.0	100.1	113.9
D2-3	10	4	5	0.5	62.3	85.4	111.3
D2-4	50	4	0.1	0.0025	53.2	89.3	109.4

[0202] 如表2所示，当丙酸丙酯的含量在5%-50%范围内时，随着丙酸丙酯含量的增加，新鲜电池直流内阻不断减小。另外，当丙酸丙酯的含量小于5%或超出50%时，200次循环后电池直流内阻出现大幅增加，性能恶化。组合添加剂可以形成正极保护膜从而减少副反应，从而有效控制了电池的极化和副反应。三腈化合物含量与丙酸丙酯的含量的比值对电池直流内阻变化有较大的影响，当Y/Z在0.01-0.3的范围内时，对直流内阻增加起到更好的抑制作用。

[0203] (3)在基础电解液中加入丙酸丙酯30wt%，丁二腈(A1)4wt%和1,3,6-己烷三腈

CosMX Exhibit 1002, Page 244 of 888

(B1)1wt%以及如表3所示的不同含量的氟代醚,将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中并测试其20%SOC直流内阻和60℃21天厚度膨胀率。测试结果见表3。

[0204] 表3

[0205]

	D(含量wt%)	新鲜电池20%SOC直流内阻(mΩ)	60℃ 21天厚度膨胀率
S1-1	0	50.8	7.6%
S3-1	D_1(0.1)	50.2	6.2%
S3-2	D_1(0.5)	49.8	6.0%
S3-3	D_1(1)	48.6	5.7%
S3-4	D_1(1.5)	48.5	5.1%
S3-5	D_1(2)	48.4	4.8%
S3-6	D_1(2.5)	48.3	4.9%
S3-7	D_1(3)	48.1	5.6%
S3-8	D_1(5)	49.3	6.8%
S3-9	D_2(1)	49.2	6.1%
S3-10	D_3(1)	49.4	5.7%
D3-1	D_1(6)	51.3	8.5%

[0206] 从表3中可以看出,随着氟代醚的加入(0.1～5%),新鲜电池直流内阻和厚度膨胀率有一定改善,加入量多时存储性能略有下降,但仍在期望的范围内。当氟代醚含量大于5%时,新鲜电池直流内阻和60℃存储厚度膨胀率有所恶化。

[0207] (4)在基础电解液中加入丙酸丙酯30wt%,丁二腈(A1)4wt%和1,3,6-己烷三腈(B1)1wt%以及如表4所示的不同含量的环状磷酸酐,将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中并测试其20%SOC直流内阻和容量保持率。测试结果见表4。

[0208] 表4

[0209]

	E(含量wt%)	20%SOC直流内阻(mΩ)			容量保持率		
		新鲜电池	200次循环后	400次循环后	新鲜电池	200次循环后	400次循环后
S1-1	0	50.8	84.3	91.2	100%	93.5%	86.3%
S4-1	E_1(0.1)	48.3	51.5	88.2	100%	95.7%	90.1%
S4-2	E_1(0.5)	45.4	48.2	82.3	100%	96.3%	91.4%
S4-3	E_1(1)	44.6	47.1	80.5	100%	96.1%	90.7%
S4-4	E_1(2)	45.6	47.3	81.6	100%	95.2%	89.6%
S4-5	E_1(3)	45.9	49.1	89.4	100%	94.7%	88.5%
S4-6	E_2(1)	45.2	48.3	88.3	100%	95.3%	91.0%
S4-7	E_3(1)	45.3	48.7	89.5	100%	95.1%	90.8%
D4-1	E_1(4)	46.1	58.6	105.3	100%	92.1%	85.3%

[0210] 由表4可以看出,随着环状磷酸酐的加入(0.1～3%),新鲜电池及循环后直流内阻有一定改善,可能归因于组合添加剂所形成的复合保护膜结构比较稳定;循环性能随着环

CosMX Exhibit 1002, Page 245 of 888

状磷酸酐的加入先变好后变差，当含量大于3％时，循环性能受到影响，可能是环状磷酸酐分解造成。

[0211] (5)在基础电解液中加入丙酸丙酯30wt％，丁二腈(A1)4wt％和1,3,6-己烷三腈(B1)1wt％以及如表5所示的不同含量的氟代醚和环状磷酸酐，将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中并测试其20％SOC直流内阻、60℃21天厚度膨胀率和容量保持率。测试结果见表5。

[0212] 表5

[0213]

	D_1(含量wt%)	E_1(含量wt%)	20%SOC 直流内阻(mΩ)			60℃ 21天厚度膨胀率	容量保持率		
			新鲜电池	200次循环后	400次循环后		新鲜电池	200次循环后	400次循环后
S1-1	0	0	50.8	84.3	91.2	7.6%	100%	93.5%	86.3%
S3-1	0.1	0	50.2	83.1	90.4	6.2%	100%	94.2%	87.9%
S4-2	0	0.5	45.4	48.2	82.3	6.7%	100%	96.3%	91.4%
S5-1	0.1	0.5	44.7	47.2	80.8	6.0%	100%	96.4%	91.6%
S5-2	1	0.5	43.8	46.3	80.5	5.3%	100%	96.8%	91.7%
S5-3	1	0.3	44.1	48.2	79.3	4.3%	100%	97.1%	92.3%
S5-4	1	0.1	46.3	50.5	86.2	4.5%	100%	97.6%	92.9%
S5-5	3	2	43.5	47.1	81.3	4.0%	100%	94.8%	89.4%

[0214] 由表5可以看出，随着氟代醚和环状磷酸酐组合加入，新鲜电池及循环后的直流内阻、存储性能和循环性能都进一步改善。

[0215] (6)在基础电解液中加入丙酸丙酯30wt％，丁二腈(A1)4wt％和1,3,6-己烷三腈(B1)1wt％以及如表6所示的不同含量的其它添加剂，将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中并测试其3.2V 85℃24h存储电压降。测试结果见表6。

[0216] 表6

[0217]

	VC(含量wt%)	VEC(含量wt%)	FEC(含量wt%)	PS(含量wt%)	DTD(含量wt%)	3.2V 85℃ 24h存储电压降
S6-1	0.5	-	-	-	-	0.35V
S6-2	0.5	-	-	3	-	0.32V
S6-3	0.5	-	-	3	0.5	0.23V
S6-4	1	-	-	3	-	0.3V
S6-5	1	-	3	3	-	0.20V
S6-6	-	0.5	-	3	0.5	0.25V
D6-1	-	-	-	-	-	0.4V

[0218] VC、VEC、FEC、PS、DTD等成膜添加剂的加入可以进一步提高电池的固体电解质界面膜(SEI)稳定性。多种添加剂的组合使用更有利于电池稳定性提升，有利于电池的长期存储，提升电池可靠性。

[0219] (7)在基础电解液中加入丙酸丙酯30wt％，丁二腈(A1)4wt％和1,3,6-己烷三腈

CosMX Exhibit 1002, Page 246 of 888

(B1)1wt%,将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中。按照表7改变电池的极片压实密度比值(D1/D2),并测试其容量保持率,测试结果见表7。

[0220] 表7

[0221]

	压实密度比(D1/D2)	容量保持率		
		新鲜电池	200次循环后	400次循环后
S7-1	0.8	100%	93.8%	89.3%
S7-2	0.9	100%	95.3%	90.1%
S7-3	0.95	100%	95.9%	90.8%
S7-4	1.0	100%	96.8%	91.4%
S7-5	1.05	100%	95.8%	90.7%
S7-6	1.1	100%	95.2%	90.2%

[0222]

S7-7	1.2	100%	93.7%	88.8%
D7-1	1.3	100%	91.2%	83.6%
D7-1	0.7	100%	90.5%	82.7%

[0223] 从表7中可以看出,锂离子电池的极片压实密度比(D1/D2)对锂离子电池的循环性能有显著影响。D1/D2过大或过小均会损伤锂离子电池的循环性能。可以看出当D1/D2在0.8～1.2范围内时,获得较好的循环性能,可能归因于组合添加剂利于降低电极界面电阻和减小电池极化。

[0224] (8)在基础电解液中加入丙酸丙酯30wt%,丁二腈(A1)4wt%和1,3,6-己烷三腈(B1)1wt%以及如表8所示的不同含量的氟代醚和环状磷酸酐,将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中。并按照表8改变极片的压实密度比值(D1/D2),测试所得到的电池的容量保持率。测试结果请见表8。

[0225] 表8

[0226]

	D_1(含量)	E_1(含量)	G	容量保持率		
				新鲜电池	200次循环后	400次循环后
S8-1	1	-	0.8	100%	94.9%	90.1%
S8-2	1	-	1.0	100%	97.3%	92.5%
S8-3	1	-	1.2	100%	94.8%	89.9%
S8-4	-	0.3	0.8	100%	94.3%	89.6%
S85	-	0.3	1.0	100%	97.9%	92.2%
S8-6	-	0.3	1.2	100%	95.0%	90.5%
S8-7	1	0.3	1.0	100%	98.1%	93.3%

[0227] 随着氟代醚或环状磷酸酐的加入,锂离子电池的极片压实密度比D1/D2在0.8～

CosMX Exhibit 1002, Page 247 of 888

1.2范围内时，电池的循环性能得到了进一步提升。

[0228] (9)在基础电解液中加入丙酸丙酯30wt％，丁二腈(A1)4wt％和1,3,6-己烷三腈(B1)1wt％以及如表9所示的不同含量的环状羧酸酯，将得到的电解液注入按照上述方法制成的电池中。测试所得到的电池的间歇循环容量保持率。测试结果请见表9。

[0229] 表9

[0230]

	H(含量wt%)	间歇循环容量保持率			
		新鲜电池	30次循环后	50次循环后	100次循环后
S1-1	0	100%	73.80%	64.30%	54.50%
S9-1	H_1(1)	100%	82.50%	74.60%	64.20%
S9-2	H_1(10)	100%	87.20%	81.40%	77.20%
S9-3	H_1(20)	100%	86.20%	81.30%	78.00%
S9-4	H_1(30)	100%	88.30%	83.30%	79.80%
S9-5	H_1(40)	100%	87.50%	80.60%	75.20%
S9-6	H_1(50)	100%	86.30%	74.40%	63.20%
S9-7	H_1(60)	100%	85.20%	71.60%	57.60%
S9-8	H_2(1)	100%	81.80%	73.20%	61.80%
S9-9	H_2(10)	100%	86.50%	80.80%	76.10%
S9-10	H_2(20)	100%	85.30%	81.30%	77.10%
S9-11	H_2(30)	100%	88.10%	83.00%	79.30%
S9-12	H_2(40)	100%	87.10%	80.10%	74.80%
S9-13	H_2(50)	100%	85.20%	73.70%	61.90%
S9-14	H_2(60)	100%	82.20%	70.10%	55.90%

[0231] 电池间歇循环后的容量保持率随着环状羧酸酯用量的增加而提高，可能是因为环状羧酸酯在正极表面形成钝化膜，但当环状羧酸酯接近40％时，间歇循环性能有所变差，这主要是由于$LiPF_6$同环状羧酸酯之间的副反应引起，因此环状羧酸酯的用量适度较好，不宜过大。

[0232] 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。

[0233] 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。

CosMX Exhibit 1002, Page 248 of 888

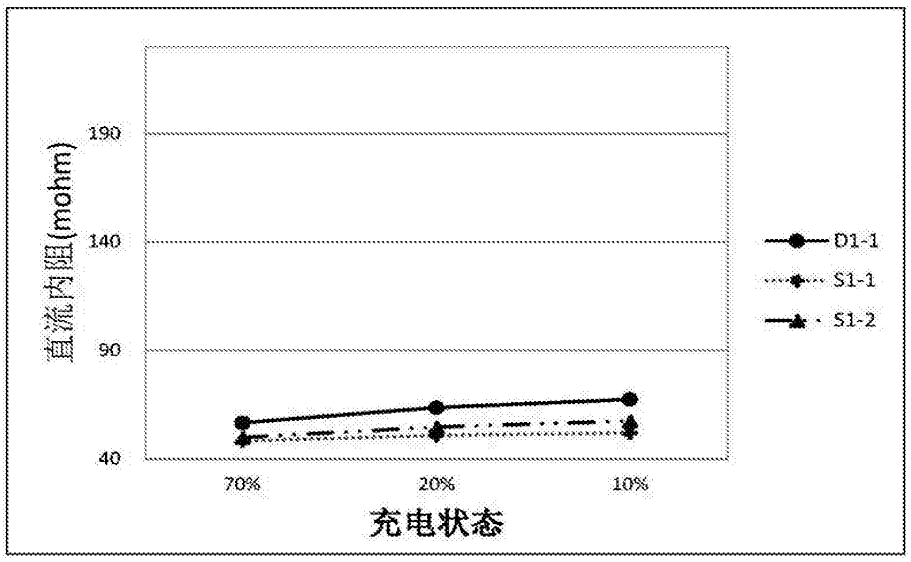


图1a

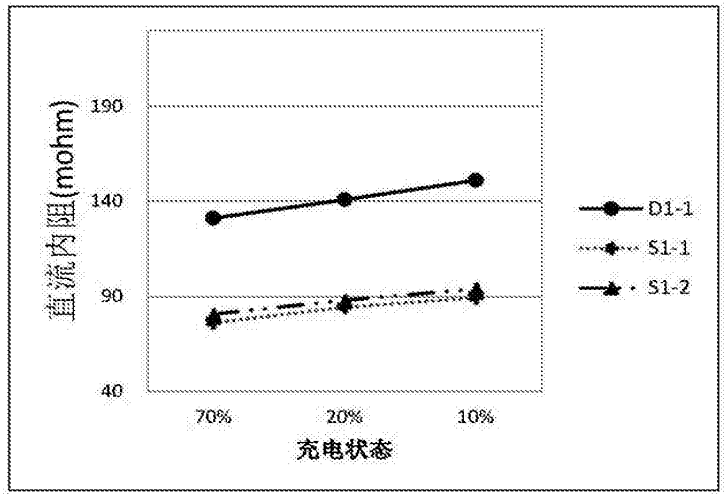


图1b

CosMX Exhibit 1002, Page 249 of 888

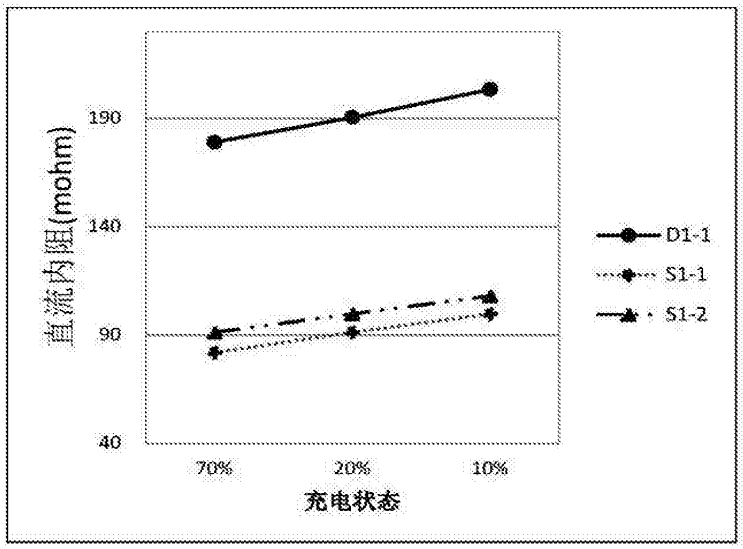


图1c

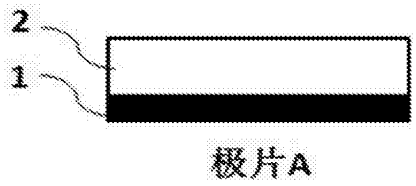


图2

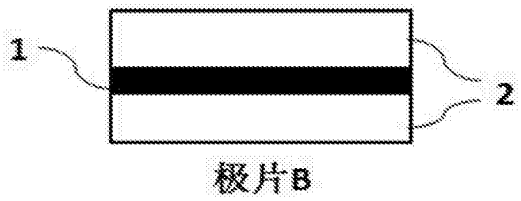


图3

CosMX Exhibit 1002, Page 250 of 888

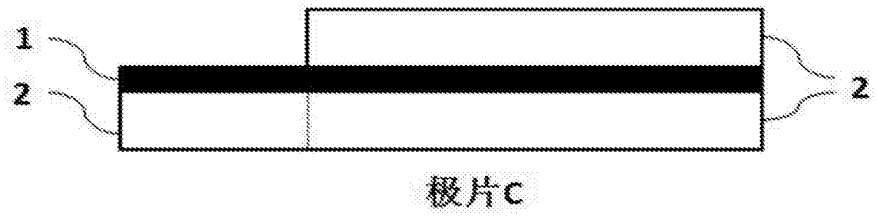


图4

CosMX Exhibit 1002, Page 251 of 888

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년10월30일
(11) 등록번호 10-1195931
(24) 등록일자 2012년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0074681
(22) 출원일자 2011년07월27일
심사청구일자 2012년09월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110005066 A

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
최권영
대전광역시 유성구 대덕대로603번길 20, LG화학 사원 아파트 5동 402호 (도룡동)
오재승
서울특별시 송파구 올림픽로 135, 250동 703호 (잠실동, 리센츠)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인필앤온지

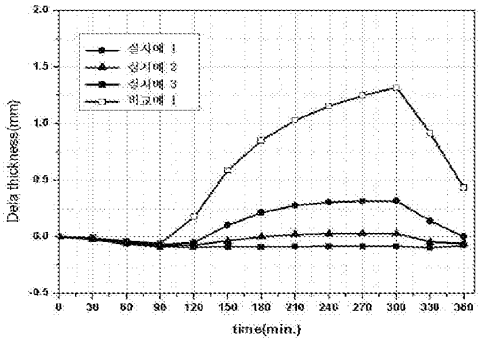
전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 서상혁

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지에 관한 것이다. 본 발명에 따라 이온화 가능한 리튬염 및 유기 용매를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액은, (a) 상기 비수 전해액 전체 100 중량부에 대하여 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 1 중량부 내지 10 중량부; 및 (b) 상기 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 100 중량부에 대하여 특정한 구조의 에테르 결합을 갖는 멀티니트릴 화합물을 10 중량부 내지 300 중량부 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 비수 전해액을 구비한 리튬 이차전지는 전지의 부풀음(swelling)현상을 효과적으로 억제함과 동시에 충방전 사이클 수명도 개선할 수 있다.

대 표 도 - 도1



CosMX Exhibit 1002, Page 252 of 888

(72) 발명자

홍연숙

대전광역시 유성구 대덕대로577번길 51, 한전핵연료사원아파트 2동 202호 (도룡동)

이병배

대전광역시 유성구 대덕대로653번길 26, 2층 (도룡동)

CosMX Exhibit 1002, Page 253 of 888

특허청구의 범위

청구항 1

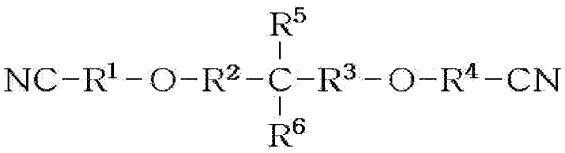
이온화 가능한 리튬염 및 유기 용매를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액에 있어서,

상기 비수 전해액은,

(a) 상기 비수 전해액 전체 100 중량부에 대하여 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 1 중량부 내지 10 중량부; 및

(b) 상기 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 100 중량부에 대하여 하기 화학식 1로 표시되는 에테르 결합을 갖는 멀티니트릴 화합물을 10 중량부 내지 300 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1, R^2, R^3, R^4는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 5인 알킬렌 또는 알케닐렌이며,

R^5, R^6 중 적어도 하나는 산소 또는 황이 포함된 탄소수 1 내지 10인 헤테로알킬기가 결합된 니트릴이고, 나머지는 할로겐 또는 탄소수 1 내지 10인 알킬, 알케닐, 알킬아민 또는 아릴이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

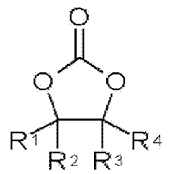
상기 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물은 비닐렌 카보네이트계 화합물, 비닐기를 함유하는 아크릴레이트계 화합물, 비닐기를 함유하는 설포네이트계 화합물 및 비닐기를 함유하는 에틸렌 카보네이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 비닐기를 함유하는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R_1, R_2, R_3, R_4 중 적어도 하나는 비닐기를 포함하고, 나머지는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 할로겐으로 치환

CosMX Exhibit 1002, Page 254 of 888

되거나 비치환된 C_1~C_6의 알킬기, C_6~C_{12}의 아릴기, C_2~C_6의 알케닐기, 또는 설포네이트기이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

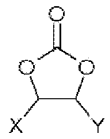
상기 에테르 결합을 갖는 멀티니트릴 화합물은 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판, 1,1,1-트리스(시아노에톡시메틸)에탄, 1,3-비스(2-시아노에톡시)-2,2-비스(2-시아노에톡시메틸)프로판 및 3,3-[[2-[(2-시아노에톡시)메틸]-2-에틸-1,3프로판디일]비스(옥시)]비스[프로판니트릴]으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 비수전해액은 하기 화학식 3으로 표시되는 할로겐으로 치환된 환형 카보네이트를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액:

[화학식 3]



상기 화학식1에서,

X, Y는 각각 독립적으로 수소, 염소, 또는 불소이고, X와 Y는 동시에 수소는 아니다.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 할로겐으로 치환된 환형 카보네이트는 상기 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물과의 혼합 함량이 상기 비수 전해액 100 중량부 대비 1 내지 10 중량부인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬염의 음이온은 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 유기 용매는 에테르, 에스테르, 선형 카보네이트 및 환형 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 환형 카보네이트는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 이들의 할로겐화물로 이루어진 군

CosMX Exhibit 1002, Page 255 of 888

에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 선형 카보네이트는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 에테르는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 에스테르는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, γ-카프로락톤, σ-발레로락톤 및 ε-카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 13

음극, 양극 및 비수 전해액을 구비하는 리튬 이차전지에 있어서,

상기 비수 전해액은 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 리튬 이차전지용 비수 전해액인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 음극은 수계 바인더를 구비하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 멀티니트릴계 첨가제를 함유하여 사이클 수명이 개선되고 부풀음 현상의 억제 효과가 우수한 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용 분야가 확대되면서, 이러한 전자 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고에너지 밀도화에 대한 요구가 높아지고 있다. 리튬 이차전지는 이러한 요구를 가장 잘 충족시킬 수 있는 전지로서, 현재 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소재 등의 음극, 리튬 함유 산화물 등으로 된 양극 및 혼합 유기용매에 리튬염이 적당량 용해된 비수 전해액으로 구성되어 있다.

[0004] 최근 리튬 이차전지의 사용이 확대되면서 고온 이나 저온 환경 등 보다 가혹한 환경에서도 우수한 성능을 유지

CosMX Exhibit 1002, Page 256 of 888

CosMX Exhibit 1002, Page 257 of 888

할 수 있고 고전압으로도 안전하게 충전이 가능한 리튬 이차전지에 대한 수요가 점차 늘어나고 있다.

[0005] 그런데, 리튬 이차전지의 양극 활물질로서 사용되는 리튬 전이금속 산화물 또는 복합 산화물은 리튬 이온의 흡장 및 방출에 의해 구조적 안전성과 용량이 정해지는데, 이들의 용량은 충전 전위가 상승할수록 증가하나 이에 따라 활물질을 이루는 전이금속 등의 방출도 가속화되어 구조적 불안정이 야기될 수 있다.

[0006] 또한, 현재 비수 전해액에 널리 사용되는 유기 용매로는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메톡시에탄, 감마부티로락톤, N,N-디메틸포름아미드, 테트라하이드로푸란 또는 아세트니트릴 등이 있다. 그러나 이러한 유기 용매는 일반적으로 고온에서 장시간 보관할 경우 전해액의 산화로 인한 기체 발생 및 이로 인한 부풀음(swelling) 현상 등으로 전지의 열화가 나타나게 된다. 이 때 발생하는 분해 가스는 파우치형 또는 캔형 전지 조립체를 변형시켜 내부 단락을 유발시키며 심할 경우 전지가 발화 또는 폭발될 수 있다. 그런데 이러한 전해액의 산화는 고전압 조건에서 용출된 전이금속에 의해 더욱 가속화될 수 있다.

[0007] 이러한 문제점을 해결하기 위해, 비수 전해액에 전지의 부풀음을 방지하기 위한 다양한 첨가제가 제시되었으나, 아직까지 상기 문제점을 효과적으로 해결하지는 못하고 있다. 예를 들어 석시노 니트릴을 전해액에 첨가할 경우에 전지의 부풀음 현상은 다소 억제할 수 있으나, 충방전 사이클 수명이 저하되는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

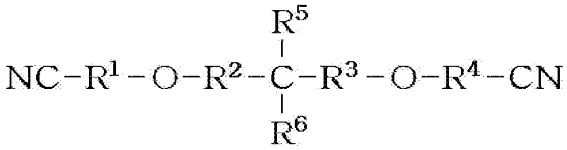
[0008] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 전지의 부풀음 현상을 억제하고 동시에 충방전 사이클 수명도 개선할 수 있는 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에 따라 이온화 가능한 리튬염 및 유기 용매를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액은, 첨가제로서 (a) 상기 비수 전해액 전체 100 중량부에 대하여 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 1 중량부 내지 10 중량부; 및 (b) 상기 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 100 중량부에 대하여 하기 화학식 1로 표시되는 에테르 결합을 갖는 멀티니트릴 화합물을 10 중량부 내지 300 중량부 포함하는 것을 특징으로 한다:

화학식 1

[0010]



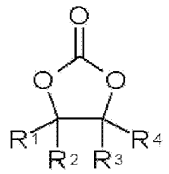
[0011] 상기 화학식 1에서,

[0012] R^1, R^2, R^3, R^4는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 5인 알킬렌 또는 알케닐렌이며,

[0013] R^5, R^6 중 적어도 하나는 산소 또는 황이 포함된 탄소수 1 내지 10인 헤테로알킬기가 결합된 니트릴이고, 나머지는 할로겐 또는 탄소수 1 내지 10인 알킬, 알케닐, 알킬아민 또는 아릴이다.

[0014] 본 발명에 있어서, "비닐렌기"는 -CH=CH-로 정의되며, "비닐기"는 CH_2=CH-로 정의된다. 본 발명에 따른 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물로는 비닐렌 카보네이트계 화합물, 비닐기를 함유하는 아크릴레이트계 화합물, 비닐기를 함유하는 설포네이트계 화합물, 비닐기를 함유하는 에틸렌 카보네이트계 화합물 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 비닐렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 비닐렌 카보네이트를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 비닐기를 함유하는 화합물은 하기 화학식2로 표시될 수 있다:

화학식 2

[0015] 

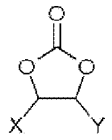
[0016] 상기 화학식2에서,

[0017] R_1 내지 R_4 중 적어도 하나는 비닐기를 포함하고, 나머지는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 할로겐으로 치환되거나 비치환된 C_1~C_6의 알킬기, C_6~C_{12}의 아릴기, C_2~C_6의 알케닐기, 또는 설포네이트기이다.

[0018] 본 발명의 비수 전해액에 있어서, 상기 에테르결합을 갖는 멀티니트릴 화합물은 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판, 1,1,1-트리스(시아노에톡시메틸)에탄, 1,3-비스(2-시아노에톡시)-2,2-비스(2-시아노에톡시메틸)프로판, 및 3,3-[[2-[(2-시아노에톡시)메틸]-2-에틸-1,3프로판디일]비스(옥시)]비스[프로판니트릴] 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0019] 선택적으로, 본 발명의 비수 전해액은 하기 화학식 3으로 표시되는 할로겐으로 치환된 환형 카보네이트를 더 포함할 수 있다.

화학식 3

[0020] 

[0021] 상기 화학식1에서,

[0022] X, Y는 각각 독립적으로 수소, 염소, 또는 불소이고, X와 Y는 동시에 수소는 아니다.

[0023] 본 발명에 따른 할로겐으로 치환된 환형 카보네이트는 상기 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물과의 혼합 함량이 상기 비수 전해액 100 중량부 대비 1 내지 10 중량부로 사용될 수 있다.

[0024] 본 발명의 비수 전해액에 있어서, 상기 리튬염의 음이온은 음이온은 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^-, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 중 어느 하나일 수 있다.

[0025] 본 발명의 비수 전해액에 있어서, 상기 유기용매는 에테르, 에스테르, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0026] 본 발명의 비수 전해액은 그 자체로 액체 전해질 또는 고분자에 함침된 겔 폴리머 전해질의 형태로 리튬 이차전지의 전해질로 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 비수 전해액은, 전지의 부풀음 현상을 억제하고 동시에 충방전 사이클 수명도 개선할 수 있는 리튬

CosMX Exhibit 1002, Page 258 of 888

이차전지를 제공할 수 있다. 특히 고온 고전압 조건에서 부풀음 현상의 억제 및 충방전 사이클 수명 개선 효과가 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0028] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 안된다.

도 1은 본 발명의 실시예1 및 비교예1의 전지에 대해 고온 고전압 조건에서 부풀음 현상을 측정하여 그 결과로서 시간에 따른 전지의 두께 변화를 도시한 그래프이다.

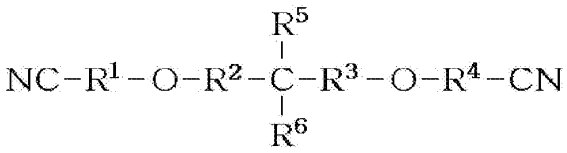
도 2는 실시예 1 및 비교예 1의 전지의 고온 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 초기 용량 대비 유지 용량 분율을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명을 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0030] 본 발명에 따라 이온화 가능한 리튬염 및 유기 용매를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액은, (a) 상기 비수 전해액 전체 100 중량부에 대하여 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 1 중량부 내지 10 중량부; 및 (b) 상기 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 100 중량부에 대하여 하기 화학식 1로 표시되는 에테르 결합을 갖는 멀티니트릴 화합물을 10 중량부 내지 300 중량부 포함 한다.

[0031] [화학식 1]



[0032]

[0033] 상기 화학식 1에서,

[0034] R^1, R^2, R^3, R^4는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 5인 알킬렌 또는 알케닐렌이며,

[0035] R^5, R^6 중 적어도 하나는 산소 또는 황이 포함된 탄소수 1 내지 10인 헤테로알킬기가 결합된 니트릴이고, 나머지는 할로겐 또는 탄소수 1 내지 10인 알킬, 알케닐, 알킬아민 또는 아릴이다.

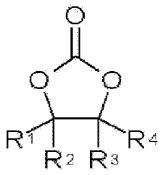
[0036] 본 발명에 있어서, "비닐렌기"는 -CH=CH-로 정의되며, "비닐기"는 CH_2=CH-로 정의된다. 상기 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물로는 비닐렌 카보네이트계 화합물, 비닐기를 함유하는 아크릴레이트계 화합물, 비닐기를 함유하는 설포네이트계 화합물, 비닐기를 함유하는 에틸렌 카보네이트계 화합물 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0037] 보다 구체적인 예로는, 상기 비닐렌 카보네이트계 화합물은 비닐렌 카보네이트일 수 있으며, 상기 비닐기를 함유하는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

CosMX Exhibit 1002, Page 259 of 888

CosMX Exhibit 1002, Page 260 of 888

[0038] [화학식 2]



[0039]

[0040] 상기 화학식 2에서,

[0041] R_1, R_2, R_3, R_4 중 적어도 하나는 비닐기를 포함하고, 나머지는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 할로겐으로 치환되거나 비치환된 C_1~C_6의 알킬기, C_6~C_{12}의 아릴기, C_2~C_6의 알케닐기, 또는 설포네이트기이다.

[0042] 본 발명의 비수 전해액에 있어서, 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물은 비수 전해액 전체 100 중량부 대비 1 중량부 내지 10 중량부, 바람직하게는 1 중량부 내지 7 중량부, 보다 바람직하게는 1 중량부 내지 5 중량부로 포함될 수 있다. 함량이 1 중량부 미만이면 고온 환경에서 부풀음 개선 효과가 미미하며, 10 중량부를 초과하면 전극 계면 저항의 증가로 인해 고율 충방전 특성이 저하된다.

[0043] 본 발명에서 사용되는 상기 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물은 전지의 비수 전해액에 사용할 경우 초기 충전 시 음극 표면에 SEI 막이라 불리는 부동태막을 형성하여 비수 용매로 사용되는 카보네이트의 환원 분해를 억제하며, 충방전 효율을 향상시켜 양호한 사이클 특성을 나타낸다.

[0044] 그러나 카보네이트 전해액에 본 발명에 따른 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물을 사용할 경우 열적으로 매우 취약하여 고온에서 쉽게 분해되는 단점이 있어, 이 때 발생하는 분해 가스는 파우치형 또는 캔형 전지 조립체를 변형시켜 내부 단락을 유발시키며 심할 경우 전지가 발화 또는 폭발될 수 있다.

[0045] 이와 같이 전술한 고온 저장 시 가스 발생은 음극에서 막을 형성하는 첨가제의 함량이 증가할수록 함께 증가되는 경향이 있다. 특히 비닐렌 카보네이트(VC)의 경우 사용 초기에 음극에 SEI 막을 형성한 후, 전해액 상에 잔류하는 VC는 고온 저장 시 양극 상에서 산화되어 급격한 가스 발생의 원인으로 작용한다. 특히 양극 활물질로 리튬 전이금속 산화물이 사용되는 경우에는 전이금속이 산화제 역할을 함으로써 전해액의 분해를 촉진하게 되며, 고온에서는 이러한 산화 분해 반응이 더욱 가속화하게 된다.

[0046] 그러나, 본 발명에 따른 상기 에테르 결합을 갖는 멀티니트릴 화합물은 3개 이상의 니트릴기를 갖기 때문에 리튬-전이금속 산화물로 구성된 양극 표면에 착물을 용이하게 형성할 수 있고, 그에 따라 전해액과 양극의 산화 반응을 억제하여 발열을 억제하고, 이어 전지의 급격한 온도 상승으로 인한 내부 단락을 방지할 수 있다. 또한, 고온 저장 시, 전술한 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 및 전해액의 분해를 억제하여 전지 부풀음 현상을 억제하는 효과를 지닌다.

[0047] 또한, 충방전 과정에서 비수 전해액 내에는 다양한 화합물들이 존재하게 되는데, 그 중에서 HF, PF_5 등은 비수 전해액을 산성 분위기로 만들게 된다. 그런데, 전술한 비수 전해액의 양극 표면에서의 산화 반응은 산성 분위기 하에서 가속화된다.

[0048] 그러나, 본 발명에 따른 상기 에테르 결합을 갖는 멀티니트릴 화합물 내의 산소(-O-)가 비수 전해액 내의 HF, PF_5 등과 결합함으로써 산성 분위기 조성을 억제하여 역시 비수 전해액의 산화 분해 반응을 억제할 수 있다.

[0049] 나아가, 본 발명에 따른 상기 에테르 결합을 갖는 멀티니트릴 화합물은 전지의 성능 측면에서도 종래 첨가제들보다 개선된 효과를 나타낼 수 있는데, 구체적으로 용량 유지율이 우수하여 충방전 사이클 수명 개선 등 전기화학적 특성이 우수한 전지를 제공할 수 있다.

[0050] 상기 화학식 1로 표시되는 에테르 결합을 갖는 멀티니트릴 화합물의 구체적인 예시로는 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판, 1,1,1-트리스(시아노에톡시메틸)에탄, 1,3-비스(2-시아노에톡시)-2,2-비스(2-시아노에톡시메틸)프로판 및 3,3-[[2-[(2-시아노에톡시)메틸]-2-에틸-1,3프로판디일]비스(옥시)]비스[프로판니트릴]으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

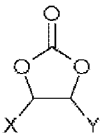
[0051] 본 발명에 따른 상기 에테르 결합을 갖는 멀티니트릴 화합물은 상기 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물

100 중량부에 대하여 10 중량 부 내지 300 중량부로 포 포함되는 것이 바람직하다. 함량이 10 중량부 미만이면 부풀음 방지 효과가 미미하고, 300 중량부를 초과하면 비수 전해액의 이온 전도도가 저하되어 고율 충방전 특성이 저하되는 문제점이 있다. 이러한 측면에서, 본 발명에 따른 에테르 결합을 갖는 멀티니트릴 화합물은 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 100 중량부에 대하여, 보다 바람직하게는 30 중량부 내지 300 중량부, 가장 바람직하게는 50 중량부 내지 250 중량부로 비수 전해액에 포함될 수 있다.

[0052] 선택적으로, 본 발명의 비수 전해액에 있어서, 할로겐으로 치환된 환형 카보네이트가 더 포함될 수 있다. 할로겐으로 치환된 환형 카보네이트는 상기 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물과 함께 사용되어 음극 표면에 형성되는 SEI 막의 물성을 개선하여 전지 부풀음 방지 효과를 더욱 강화할 수 있다.

[0053] 본 발명에 따른 할로겐으로 치환된 환형 카보네이트는 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다:

[0054] [화학식 3]

[0055] 

[0056] 상기 화학식1에서,

[0057] X, Y는 각각 독립적으로 수소, 염소, 또는 불소이고, X와 Y는 동시에 수소는 아니다.

[0058] 상기 할로겐으로 치환된 환형 카보네이트는 상기 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물과의 혼합 함량이 상기 비수 전해액 100 중량부 대비 1 내지 10 중량부인 것이 바람직하다. 또한, 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물과 할로겐으로 치환된 환형 카보네이트의 혼합비는 전지가 사용되는 구체적인 용도에 따라 적절하게 채택될 수 있으며, 예를 들면 할로겐으로 치환된 환형 카보네이트:비닐렌기 또는 비닐기를 함유한 화합물 = 1:0.5~5의 중량비를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 할로겐으로 치환된 환형 카보네이트에 대해 비닐렌기 또는 비닐기를 함유한 화합물의 중량비가 0.5 미만이면 고온 충방전 성능이 약화되고, 5 초과이면 음극의 계면 저항이 크게 증가되어 전지의 초기 성능이 저하된다. 이는 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물이 상대적으로 조밀한 SEI막을 형성하기 때문으로 판단되나, 이에 제한되어 해석되어서는 안된다.

[0059] 또한, 필요에 따라 본 발명은, 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한도 내에서 전술한 비닐렌기 또는 비닐기를 함유하는 화합물 및 할로겐으로 치환된 환형 카보네이트 이외에 음극 표면 상에 부동태막을 형성할 수 있는 화합물을 더 포함할 수 있다. 이러한 화합물의 비제한적인 예로는 프로판 술톤, 에틸렌 설파이트, 프로펜 술톤 등의 황 함유 화합물, N-아세틸 락탐 등의 락탐계 화합물 등이 있다.

[0060] 본 발명의 비수 전해액에 전해질로서 포함되는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0061] 전술한 본 발명의 비수 전해액에 포함되는 유기 용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르, 에스테르, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0062] 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 또는 이들의 혼합물인 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다. 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 이들의 할로겐화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다. 또한 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸

CosMX Exhibit 1002, Page 261 of 888

카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 환형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

[0064] 또한, 상기 유기 용매 중 에테르로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0065] 그리고 상기 유기 용매 중 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, γ-카프로락톤, σ-발레로락톤 및 ε-카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0066] 전술한 본 발명의 리튬 이차전지용 비수 전해액은 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터로 이루어진 전극 조립체를 전지 용기에 수납한 후, 전지 용기 내에 주입되어 리튬 이차전지로 제조된다. 전극 조립체를 이루는 양극, 음극 및 세퍼레이터는 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.

[0067] 구체적인 예로서, 양극 활물질로는 리튬함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면 $Li_xCoO_2(0.5<x<1.3)$, $Li_xNiO_2(0.5<x<1.3)$, $Li_xMnO_2(0.5<x<1.3)$, $Li_xMn_2O_4(0.5<x<1.3)$, $Li_x(Ni_aCo_bMn_c)O_2(0.5<x<1.3,\ 0<a<1,\ 0<b<1,\ 0<c<1,\ a+b+c=1)$, $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2(0.5<x<1.3,\ 0<y<1)$, $Li_xCo_{1-y}Mn_yO_2(0.5<x<1.3,\ 0\leq y<1)$, $Li_xNi_{1-y}Mn_yO_2(0.5<x<1.3,\ 0\leq y<1)$, $Li_x(Ni_aCo_bMn_c)O_4(0.5<x<1.3,\ 0<a<2,\ 0<b<2,\ 0<c<2,\ a+b+c=2)$, $Li_xMn_{2-z}Ni_zO_4(0.5<x<1.3,\ 0<z<2)$, $Li_xMn_{2-z}Co_zO_4(0.5<x<1.3,\ 0<z<2)$, $Li_xCoPO_4(0.5<x<1.3)$ 및 $Li_xFePO_4(0.5<x<1.3)$로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 상기 리튬함유 전이금속 산화물은 알루미늄(Al) 등의 금속이나 금속산화물로 코팅될 수도 있다. 또한, 상기 리튬함유 전이금속 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로겐화물(halide) 등도 사용될 수 있다.

[0068] 음극 활물질로는 통상적으로 리튬이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있으며, 리튬에 대한 전위가 2V 미만인 TiO_2, SnO_2와 같은 금속 산화물도 가능하다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.

[0069] 양극 및/또는 음극은 바인더를 포함할 수 있으며, 바인더로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등의 유기계 바인더, 또는 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 등의 수계 바인더를 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 같은 증점제와 함께 사용할 수 있다. 바람직하게는 접착력이 우수하여 상대적으로 소량만 사용해도 우수한 접착력을 발휘하는 수계 바인더를 사용할 수 있다.

[0070] 또한, 세퍼레이터로는 종래에 세퍼레이터로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

CosMX Exhibit 1002, Page 262 of 888

[0071] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0072] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0073] **실시예 1**

[0074] **<비수 전해액의 제조>**

[0075] Ar 분위기 하에서 에틸렌 카보네이트: 프로필렌 카보네이트: 디에틸 카보네이트 = 3: 2: 5(중량비)의 조성을 가지는 1M $LiPF_6$ 용액의 비수 전해액을 제조하였으며, 상기 비수 전해액 100 중량부에 대하여, 비닐렌 카보네이트(VC) 1 중량부, 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC) 3 중량부, 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판(3-CEP) 1 중량부를 상기 비수 전해액에 더 첨가하였다.

[0076] **<전지의 제조>**

[0077] 양극 활물질로 $LiCoO_2$, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 및 도전재로 카본을 93:4:4의 중량비로 혼합한 후, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 15㎛ 두께의 알루미늄 호일에 코팅한 후 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.

[0078] 또한, 음극 활물질로 천연 흑연, 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무 및 증점제로 카르복시메틸 셀룰로오스를 96:2:2의 중량비로 혼합한 후, 물에 분산시켜 음극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 10㎛ 두께의 구리 호일에 코팅한 후 건조 및 압연하여 음극을 제조하였다.

[0079] 이후, 상기 제조된 양극과 음극을 다공성 분리막과 함께 통상적인 방법으로 파우치형 전지를 제작한 후, 상기 전해액을 주액하여 전지 제조를 완성하였다.

[0080] **실시예 2**

[0081] 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판을 2중량부로 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 전지를 제조하였다.

[0082] **실시예 3**

[0083] 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판을 3중량부로 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 전지를 제조하였다.

[0084] **실시예 4**

[0085] 비닐렌 카보네이트를 2중량부, 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판을 2중량부로 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 전지를 제조하였다.

[0086] **실시예 5**

[0087] 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판을 4중량부로 첨가한 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 전해액 및 전지를 제조하였다.

[0088] **실시예 6**

[0089] 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판을 5중량부로 첨가한 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 전해액 및 전지를 제조하였다.

[0090] **실시예 7**

[0091] 비닐렌 카보네이트를 3중량부, 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판을 3중량부로 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 전지를 제조하였다.

[0092] **실시예 8**

[0093] 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판을 6중량부로 첨가한 것을 제외하고, 실시예 7과 동일한 방법으로 전해액

CosMX Exhibit 1002, Page 263 of 888

및 전지를 제조하였다.

[0094] **실시예 9**

[0095] 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판을 9중량부로 첨가한 것을 제외하고, 실시예 7과 동일한 방법으로 전해액 및 전지를 제조하였다.

[0096] **비교예 1**

[0097] 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판을 첨가하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 전지를 제조하였다.

[0098] **비교예 2**

[0099] 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판을 첨가하지 않은 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 전해액 및 전지를 제조하였다.

[0100] **비교예 3**

[0101] 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판을 첨가하지 않은 것을 제외하고, 실시예 7과 동일한 방법으로 전해액 및 전지를 제조하였다.

[0102] **비교예 4**

[0103] 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판 5중량부 대신에 석시노 니트릴(succinonitrile, SN) 5중량부를 첨가한 것을 제외하고, 실시예 6과 동일한 방법으로 전해액 및 전지를 제조하였다.

[0104] **1. 고온 조건에서 부풀음(swelling) 측정**

[0105] 실시예 1~9, 및 비교예 1~4에서 제조된 각 전지의 고온 조건에서 부풀음 평가를 다음과 같이 수행하였다.

[0106] 각 전지를 4.20V로 충전한 후, 이를 상온에서 1℃/min의 승온 속도로 90℃까지 가열하였으며, 90℃에서 4 시간 동안 보관 후 1 시간 동안 상온으로 감온시키는 조건으로 시험을 수행하였다.

[0107] 상기 시험에서 부풀음(swelling) 결과를 초기 두께 대비 최대 두께 변화(ΔT)로 나타내었으며, 그 결과를 하기 표 1 및 도 1에 나타내었다.

[0108] 표 1

	첨가제(중량부)				두께 변화(ΔT/㎛)
	VC	3-CEP	FEC	SN	
실시예 1	1	1	3	0	317
실시예 2	1	2	3	0	28
실시예 3	1	3	3	0	0[1)]
실시예 4	2	2	3	0	415
실시예 5	2	4	3	0	51
실시예 6	2	5	3	0	0
실시예 7	3	3	3	0	409
실시예 8	3	6	3	0	262
실시예 9	3	9	3	0	0
비교예 1	1	0	3	0	1320
비교예 2	2	0	3	0	1648
비교예 3	3	0	3	0	1947
비교예 4	2	0	3	5	448

[0109] [1)]: 평판 두께 측정기의 무게로 인해 부풀음(swelling)되지 않고 그 값이 오히려 마이너스 값을 갖는 전지의 두께 변화는 0으로 표시하였다.

CosMX Exhibit 1002, Page 264 of 888

[0110] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예들의 전지가 비교예들의 전지보다 부풀음 방지 효과가 우수한 것을 알 수 있다.

[0111] 특히, 실시예 6과 비교예 4를 대비해보면, 본원발명에 따른 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판이 유사한 니트릴 화합물인 석시노 니트릴보다 고온 저장 조건에서 부풀음 억제 효과가 우수함을 알 수 있다.

[0112] **2. 고온 조건에서 충방전 사이클 수명 측정**

[0113] 실시예 6 및 비교예 4에서 제조된 전지를 45℃에서 3.0V~4.2V의 전압 영역 기준으로 충방전 사이클 시험을 수행하였고, 그 결과를 초기 용량에 대한 용량 유지율로 표 2와 도 2에 나타내었다.

표 2

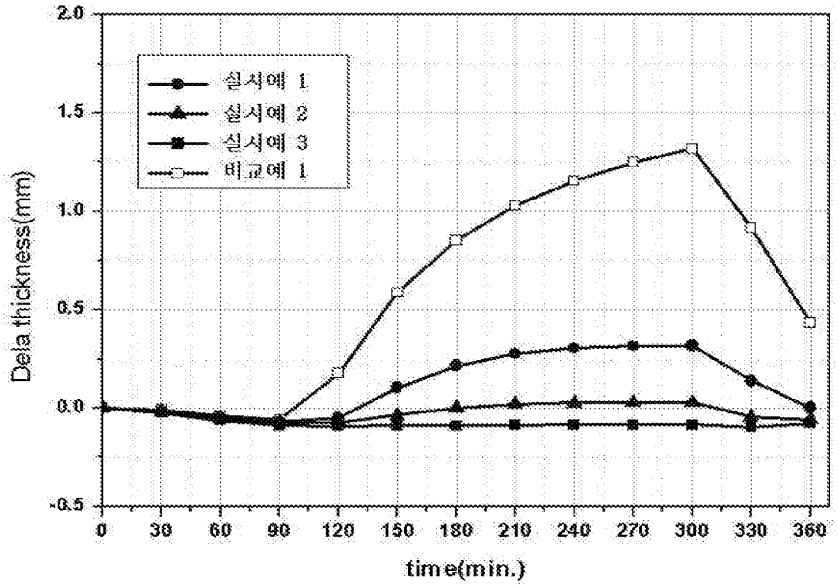
[0114]

	용량유지율(%)	사이클 횟수
실시예 6	90.1	400
비교예 4	87.5	400

[0115] 상기 표 2에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 1,2,3-트리스(2-시아노에톡시)프로판이 석시노 니트릴보다 고온에서 충방전 사이클 수명이 개선되는 효과가 있음을 확인할 수 있다.

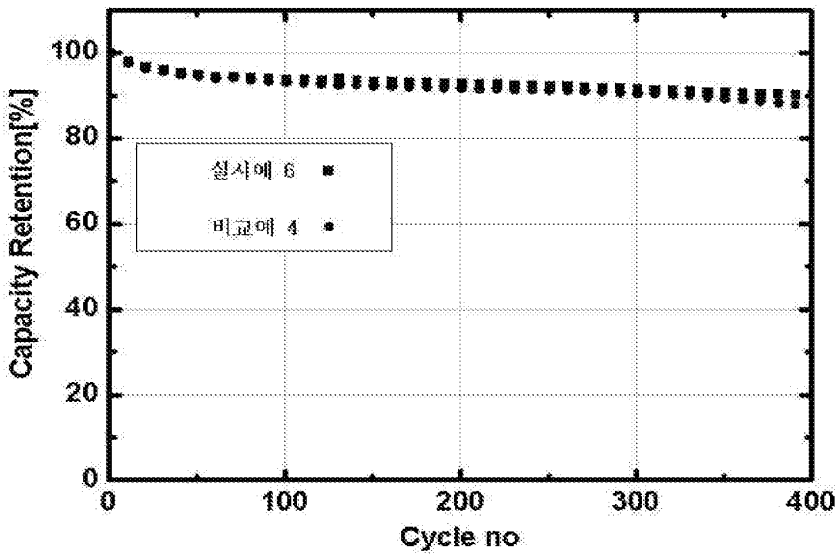
도면

도면1



CosMX Exhibit 1002, Page 265 of 888

도면2



CosMX Exhibit 1002, Page 266 of 888

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103633371 A
(43)申请公布日 2014.03.12

(21)申请号 201310684786.9

(22)申请日 2013.12.13

(71)申请人 深圳新宙邦科技股份有限公司
地址 518000 广东省深圳市龙岗区坪山沙坐同富裕工业区

(72)发明人 石桥 周笛雄

(74)专利代理机构 深圳市博锐专利事务所 44275
代理人 张明

(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种用于锂离子电池的非水电解液和锂离子电池

(57)摘要

本发明公开了一种用于锂离子电池的非水电解液，包括：锂盐；有机溶剂；以及浸润添加剂，所述浸润添加剂为非离子型表面活性剂，该非离子型表面活性剂为结构式(1)所示的氟醚化合物，R_1-O-R_2(结构式(1))，中R_1为碳原子数为3-6的含氟烷基，R_2为碳原子数为2-6的含氟烷基，结构式(1)所示的氟醚化合物在电解液中的含量按电解液总重量计为0.01%-2%。本发明的有益效果为：本发明非水电解液含有氟醚的浸润添加剂，该浸润添加剂是一种含疏水基团的非离子型表面活性剂，该表面活性剂可以改变电解液的表面性能，提高电解液与极片、隔膜间的附着力，提高电解液在极片上的渗透性能。

CN 103633371 A

1. 一种用于锂离子电池的非水电解液，其特征在于，包括：

锂盐；

有机溶剂；

以及浸润添加剂，所述浸润添加剂为非离子型表面活性剂，该非离子型表面活性剂为结构式（1）所示的氟醚化合物，

R_1-O-R_2

结构式（1）

其中 R_1 为碳原子数为 3-6 的含氟烷基，R_2 为碳原子数为 2-6 的含氟烷基，结构式（1）所示的氟醚化合物在电解液中的含量按电解液总重量计为 0.01%-2%。

2. 根据权利要求 1 所述的用于锂离子电池的非水电解液，其特征在于，所述氟醚化合物为结构式（2）所示，

结构式（2）

结构式（2）所示的氟醚化合物在电解液中的含量按电解液总重量计为 0.1%-2%。

3. 根据权利要求 1 所述的用于锂离子电池的非水电解液，其特征在于，进一步还包括碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯或 1,3- 丙烷磺内酯中的一种或多种组合的添加剂。

4. 根据权利要求 1 所述的用于锂离子电池的非水电解液，其特征在于，所述有机溶剂包括环状碳酸酯和链状碳酸酯；

所述环状碳酸酯为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯或碳酸丁烯酯中的一种或多种组合；

所述链状碳酸酯为碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯或碳酸甲丙酯中的一种或多种组合。

5. 根据权利要求 4 所述的用于锂离子电池的非水电解液，其特征在于，所述有机溶剂包括碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯，所述碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯的重量比为 4:6。

6. 根据权利要求 1 所述的用于锂离子电池的非水电解液，其特征在于，所述锂盐为六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、双氟草酸硼酸锂或六氟砷酸锂中的一种或多种组合。

7. 一种锂离子电池，其特征在于，包括：

活性物质为锂过渡金属氧化物的阴极；

活性物质为石墨的阳极；

置于阴极与阳极之间的隔板；

以及非水电解液，所述非水电解液为权利要求 1 至 6 任意一项所述的非水电解液。

CosMX Exhibit 1002, Page 268 of 888

一种用于锂离子电池的非水电解液和锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域，尤其涉及一种具有良好浸润性的非水电解液和锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池因为其优秀的电化学性能，安全环保等特性，是目前最受欢迎，最广泛使用的二次电池。但随着电动车的起步发展，便携式设备的广泛使用，人们对锂离子电池的需求越来越大，对电池提出的要求也越来也高，有限体积有限质量的锂离子电池，人们希望使用时间和循环寿命变得更长，所以这就要求提高锂离子电池的体积能量密度和功率密度，目前主要是通过提高电池的工作电压和增加活性物质的量来提高能量密度。

[0003] 锂离子电池主要由正极材料、负极材料、电解液、隔膜、集流体、电池壳等部件组成。正极材料一般采用含锂的金属氧化物，负极材料通常采用碳材料，电解液通常是溶解了锂盐的非水有机溶剂，电解液在电池的正负极之间起着传输离子的作用，隔膜主要是由聚乙烯、聚丙烯等高分子聚合物构成，起着隔绝正负极的作用。然而，当电解液在某些条件下(低温条件下)，电解液的物理化学性质会发生变化，例如黏度变大、电解液凝固等，使得电解液与正、负极以及隔膜之间的浸润性和界面相容性变差，不能完全浸润，阻碍了锂离子在正负极间的穿梭，电池的界面电阻增大，进而影响了电池的倍率性能、放电容量和工作电压。另外，随着压实密度的提高，电解液对极片的浸润性能进一步变差，这就使得电池注液变得非常困难，注液量变得更少。因此，对于电池来讲，选择浸润性好的电解液，是获得高能量密度和长循环寿命的关键，电解液在常温和低温下的浸润性成为衡量电解液好坏的一个重要指标。

[0004] 目前，液态锂离子电池电解液主要采用环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合溶剂，此类质子惰性溶剂粘度偏高，表面张力偏大，注液时，倾倒性不太好，特别是高压实密度的电池，注液变得非常困难。另一方面，PE、PP 隔膜材料与电解液的附着力小，导致电解液对隔膜的浸润性较差。由于电池容量的增加，极片上的活性物质变多，组件与壳体之间的空间变小，使得灌注电解液变得十分困难。所以碳酸酯类的质子惰性溶剂对高比表面的正、负极活性材料的润湿性不太好，渗透变慢，这样会导致电极材料与电解液的接触电阻偏大，很难满足锂离子电池大倍率充放电的要求，进而会影响正负极材料的利用率，不利于电池容量的发挥，循环寿命的延长。

[0005] 中国专利号 CN101030661B，CN101584075A，CN101874326A，CN10211360A 中分别都提到选用氟醚类的溶剂，含量为 20%-80%，能够提高非水电解液的阻燃和安全性能，由于氟醚含有吸电子取代基，该基团的电子密度较高，能够诱捕从正极活性材料上析出的部分金属阳离子，从而抑制了金属离子在负极上的沉积，从而改善电池的综合性能。

发明内容

[0006] 本发明的发明目的是为了解决上述技术问题，提供一种改善电池浸润性、倾倒性，

CosMX Exhibit 1002, Page 269 of 888

且具有优异寿命性能和高温稳定性的锂离子电池用非水电解液和锂离子电池。

[0007] 为了实现上述发明目的，本发明采用的技术方案为：

[0008] 一种用于锂离子电池的非水电解液，包括：

[0009] 锂盐；

[0010] 有机溶剂；

[0011] 以及浸润添加剂，所述浸润添加剂为非离子型表面活性剂，该非离子型表面活性剂为结构式（1）所示的氟醚化合物，

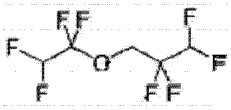
[0012] R_1-O-R_2

[0013] 结构式（1）

[0014] 其中 R_1 为碳原子数为 3-6 的含氟烷基，R_2 为碳原子数为 2-6 的含氟烷基，结构式（1）所示的氟醚化合物在电解液中的含量按电解液总重量计为 0.01%-2%。

[0015] 其中，所述氟醚化合物为结构式（2）所示，

[0016]



结构式（2）

[0017] 结构式（2）所示的氟醚化合物在电解液中的含量按电解液总重量计为 0.1%-2%。

[0018] 为了进一步改善电池的循环性能，本发明进一步优化，还包括碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯或 1,3- 丙烷磺内酯中的一种或多种组合的添加剂。

[0019] 其中，所述有机溶剂包括环状碳酸酯和链状碳酸酯；

[0020] 所述环状碳酸酯为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯或碳酸丁烯酯中的一种或多种组合；

[0021] 所述链状碳酸酯为碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯或碳酸甲丙酯中的一种或多种组合。

[0022] 其中，优选所述有机溶剂包括碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯，所述碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯的重量比为 4:6。

[0023] 其中，所述锂盐为六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、双氟草酸硼酸锂或六氟砷酸锂中的一种或多种组合。

[0024] 为了实现上述发明目的，本发明采用的又一个技术方案为：

[0025] 一种锂离子电池，包括：

[0026] 活性物质为锂过渡金属氧化物的阴极；

[0027] 活性物质为石墨的阳极；

[0028] 置于阴极与阳极之间的隔板；

[0029] 以及非水电解液，所述非水电解液为上述的非水电解液。

[0030] 本发明的有益效果为：本发明非水电解液含有氟醚的浸润添加剂，该浸润添加剂是一种含疏水基团的非离子型表面活性剂，该表面活性剂可以改变电解液的表面性能，提高电解液与极片、隔膜间的附着力，提高电解液在极片上的渗透性能。按照本发明的方案的电解液在改善浸润性方面的同时，也可以改善电池的高温储存性能及循环性能。

CosMX Exhibit 1002, Page 270 of 888

具体实施方式

[0031] 为详细说明本发明的技术内容、构造特征、所实现目的及效果，以下结合实施方式详予说明。

[0032] 本发明非水电解液，包括：锂盐；有机溶剂以及浸润添加剂，所述浸润添加剂为非离子型表面活性剂，该非离子型表面活性剂为结构式（1）所示的氟醚化合物，

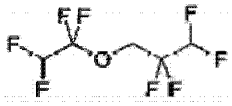
[0033] R_1-O-R_2

[0034] 结构式（1）

[0035] 其中 R_1 为碳原子数为 3-6 的含氟烷基，R_2 为碳原子数为 2-6 的含氟烷基，R_1，R_2 可以相同，也可以不相同，结构式（1）所示的氟醚化合物在电解液中的含量按电解液总重量计为 0.01%-2%，当氟醚化合物在电解液中的含量不低于 0.01% 时，能明显的提高电解液在极片上的渗透性能。

[0036] 在本实施例中所述氟醚化合物优选为结构式（2）所示，

[0037]



结构式（2）

[0038] 即 1,1,2,2- 四氟乙基 -2,2,3,3- 四氟丙基醚，结构式（2）所示的氟醚化合物在电解液中的含量按电解液总重量计优选为 0.1%-2%。氟醚化合物在电解液的含量不低于 0.1% 时能够进一步提高电解液在极片上的渗透性能，同时也提高电池的高温储存性能及循环性能。

[0039] 本发明锂离子电池，包括：活性物质为锂过渡金属氧化物的阴极；活性物质为石墨的阳极；置于阴极与阳极之间的隔板；以及非水电解液，所述非水电解液为上述的非水电解液。具体制备如下：

[0040] 实施例 1

[0041] 1）电解液的制备

[0042] 将碳酸乙烯酯（EC）和碳酸甲乙酯（EMC）按质量比为 EC:EMC=4:6 进行混合，然后加入六氟磷酸锂（$LiPF_6$）至摩尔浓度为 1.0mol/L，再加入按电解液的总质量计 0.01% 的润湿性添加剂：1,1,2,2- 四氟乙基 -2,2,3,3- 四氟丙基醚。

[0043] 2）正极板的制备

[0044] 按 93:4:3 的质量比混合正极活性材料钴酸锂 $LiCoO_2$，导电碳黑 Super-P 和粘结剂聚偏二氟乙烯（PVDF），然后将它们分散在 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮（NMP）中，得到正极浆料。将浆料均匀涂布在铝箔的两面上，经过烘干、压延和真空干燥，并用超声波焊机焊上铝制引出线后得到正极板，极板的厚度在 120-150μm。

[0045] 3）负极板的制备

[0046] 按 94:1:2.5:2.5 的质量比混合负极活性材料改性天然石墨，导电碳黑 Super-P，粘结剂丁苯橡胶（SBR）和羧甲基纤维素（CMC），然后将它们分散在去离子水中，得到负极浆

CosMX Exhibit 1002, Page 271 of 888

料。将浆料涂布在铜箔的两面上，经过烘干、压延和真空干燥，并用超声波焊机焊上镍制引出线后得到负极板，极板的厚度在 120-150μm。

[0047] 4）渗透时间的测试

[0048] 在除湿房中，恒定温度下，取部分制得的正、负极极片裁剪成相同大小尺寸的小极片，分别在正、负极极片上精确滴加 2ul 的电解液，计录电解液在极片上完全被吸收所用的时间，测试得到的渗透时间数据见表 1。

[0049] 5) 电芯的制备

[0050] 在正极板和负极板之间放置厚度为 20μm 的聚乙烯微孔膜作为隔膜，然后将正极板、负极板和隔膜组成的三明治结构进行卷绕，再将卷绕体压扁后放入方形铝制金属壳中，将正负极的引出线分别焊接在盖板的相应位置上，并用激光焊接机将盖板和金属壳焊接为一体，得到待注液的电芯。

[0051] 6) 电芯的注液和化成

[0052] 在露点控制在 -40℃以下的手套箱中，将上述制备的电解液通过注液孔注入电芯中，电解液的量要保证充满电芯中的空隙。然后按以下步骤进行化成：0.05C 恒流充电 3min，0.2C 恒流充电 5min，0.5C 恒流充电 25min，搁置 1hr 后整形封口，然后进一步以 0.2C 的电流恒流充电至 4.2V，常温搁置 24hr 后，以 0.2C 的电流恒流放电至 3.0V。

[0053] 7) 常温循环性能测试

[0054] 以 1C 的电流恒流充电至 4.2V 然后恒压充电至电流下降至 0.1C，然后以 1C 的电流恒流放电至 3.0V，如此循环 300 周，记录第 1 周的放电容量和第 300 周的放电容量，按下式计算容量保持率：

[0055] 容量保持率 = 第 300 周的放电容量 / 第 1 周的放电容量 *100%

[0056] 8) 高温储存性能测试

[0057] 在室温下以 1C 的电流恒流充电至 4.2V 然后恒压充电至电流下降至 0.1C，测量电池的厚度，然后将电池置于恒温 85℃的烘箱中储存 4h，取出后让电池冷却到室温，测量电池的厚度，测试得到的常温循环及高温储存的数据见表 2。

[0058] 按下式计算电池的厚度膨胀率：

[0059] 厚度膨胀率 =(储存后的电池厚度 - 储存前的电池厚度)/ 储存前的电池厚度 *100%

[0060] 实施例 2

[0061] 重复实施例 1，区别在于添加 0.1% 的 1,1,2,2- 四氟乙基 -2,2,3,3- 四氟丙基醚，测试得到的渗透时间数据见表 1，测试得到的常温循环及高温储存的数据见表 2。

[0062] 实施例 3

[0063] 重复实施例 1，区别在于添加 0.2% 的 1,1,2,2- 四氟乙基 -2,2,3,3- 四氟丙基醚，测试得到的渗透时间数据见表 1，测试得到的常温循环及高温储存的数据见表 2。

[0064] 实施例 4

[0065] 重复实施例 1，区别在于添加 0.5% 的 1,1,2,2- 四氟乙基 -2,2,3,3- 四氟丙基醚，测试得到的渗透时间数据见表 1，测试得到的常温循环及高温储存的数据见表 2。

[0066] 实施例 5

[0067] 重复实施例 1，区别在于添加 1% 的 1,1,2,2- 四氟乙基 -2,2,3,3- 四氟丙基醚，测试得到的渗透时间数据见表 1，测试得到的常温循环及高温储存的数据见表 2。

CosMX Exhibit 1002, Page 272 of 888

[0068] 实施例 6

[0069] 重复实施例 1，区别在于添加 2% 的 1,1,2,2- 四氟乙基 -2,2,3,3- 四氟丙基醚，测试得到的渗透时间数据见表 1，测试得到的常温循环及高温储存的数据见表 2。

[0070] 实施例 7

[0071] 重复实施例 1，区别在于添加 0.2% 的 1,1,2,2- 四氟乙基 -2,2,3,3- 四氟丙基醚，添加 1% 的 VC。

[0072] 比较例 1

[0073] 重复实施例 1，区别在于不添加任何添加剂。

[0074] 对比例 2

[0075] 重复实施例 1，区别在于添加 1% 的 VC。

[0076] 表 1

[0077]

	添加剂及含量	正极 $LiCoO_2$ 渗透时间（s）	负极碳材料渗透时间（s）
实施例 1	化合物 2（0.01%）	208	395
实施例 2	化合物 2（0.1%）	150	310
实施例 3	化合物 2（0.2%）	100	250
实施例 4	化合物 2（0.5%）	95	243
实施例 5	化合物 2（1%）	92	240
实施例 6	化合物 2（2%）	93	239

[0078]

实施例 7	1%VC+0.2%化合物 2	102	248
比较例 1	—	210	400
比较例 2	1%VC	205	396

[0079] 由表 1 的数据可以看出，与比较例 1，比较例 2 相比，添加了浸润添加剂化合物 2 的实施例，其正极、负极的渗透时间分别得到不同程度的缩短。因此本发明改变了电解液的表面性能，提高电解液与极片、隔膜间的附着力，提高电解液在极片上的渗透性能。

[0080] 表 2

[0081]

CosMX Exhibit 1002, Page 273 of 888

	正极材料	添加剂及含量	常温循环容量保持率（300 周）	45℃循环容量保持率（300 周）	高温储存厚度膨胀率 85℃4hr
实施例 1	$LiCoO_2$	化合物 2（0.01%）	75.4%	60.3%	10.1%
实施例 2	$LiCoO_2$	化合物 2（0.1%）	81.2%	70.5%	8.5%
实施例 3	$LiCoO_2$	化合物 2（0.2%）	85.1%	75.6%	8.0%
实施例 4	$LiCoO_2$	化合物 2（0.5%）	83.4%	74.5%	8.3%
实施例 5	$LiCoO_2$	化合物 2（1%）	82.5%	73.2%	8.3%
实施例 6	$LiCoO_2$	化合物 2（2%）	80.2%	71.4%	9.0%
实施例 7	$LiCoO_2$	1%VC+0.2%化合物 2	88.5%	82.6%	5.3%
比较例 1	$LiCoO_2$	—	75.2%	60.1%	10.2%
比较例 2	$LiCoO_2$	1%VC	86.3%	80.4%	5.3%

[0082] 由表 2 的数据可以看出，与不含浸润添加剂的电解液相比，添加了浸润添加剂氟醚化合物的电解液所制得的电池的常温循环性能和高温储存性能均有明显提高。

[0083] 以上所述仅为本发明的实施例，并非因此限制本发明的专利范围，凡是利用本发明说明书所作的等效结构或等效流程变换，或直接或间接运用在其他相关的技术领域，均同理包括在本发明的专利保护范围内。

CosMX Exhibit 1002, Page 274 of 888

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104332653 A
(43)申请公布日 2015.02.04

(21)申请号 201410440678.1

(22)申请日 2014.09.01

(71)申请人 东莞新能源科技有限公司
地址 523080 广东省东莞市松山湖科技产业园区

(72)发明人 李素丽 付成华 王可飞 唐超 林永寿

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
代理人 王刚 龚敏

(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

一种非水电解液及使用该电解液的锂离子电池

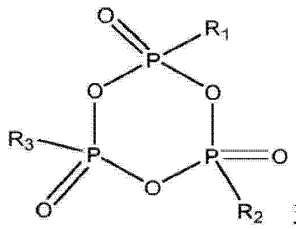
(57)摘要

本申请涉及一种非水电解液及使用该非水电解液的锂离子电池，所述非水电解液包括非水有机溶剂、锂盐和添加剂，其特征在于：所述的添加剂含有膦酸环酐类化合物和四氟硼酸锂，所述膦酸环酐类化合物在电解液中的质量分数为0.05%～3%，所述四氟硼酸锂在电解液中的质量分数为0.01%～2%。与现有技术相比，使用该电解液的锂离子电池具有优异的低温循环特性和高倍率放电特性。

CN 104332653 A

1. 一种非水电解液，含有非水有机溶剂、锂盐和添加剂，其特征在于：所述的添加剂含有四氟硼酸锂和至少一种膦酸环酐类化合物。

2. 根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于，所述膦酸环酐类化合物具有式 (I) 所示的化学结构式：



式 (I)

式 (I) 中 R_1，R_2，R_3 独立地任选自碳原子数为 1 ～ 20 的烷基、碳原子数为 6 ～ 26 且含有至少一个苯环的基团。

3. 根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于：式 (I) 中 R_1，R_2，R_3 为相同的基团。

4. 根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于：所述膦酸环酐类化合物选自三苯基膦酸环酐、三丙基膦酸环酐、三乙基膦酸环酐、三甲基膦酸环酐中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于：所述膦酸环酐类化合物在电解液中的质量分数为 0.05% ～ 3%。

6. 根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于：所述膦酸环酐类化合物在电解液中的质量分数为 0.1% ～ 2%。

7. 根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于：所述四氟硼酸锂在电解液中的质量分数为 0.01% ～ 2%。

8. 根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于：所述四氟硼酸锂在电解液中的质量分数为 0.05% ～ 0.5%。

9. 根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于：所述非水有机溶剂是碳原子数为 1 ～ 8 且含有至少一个酯基的化合物；所述锂盐中含有氟元素、硼元素、磷元素中的至少一种。

10. 一种锂离子电池，其特征在于：其电解液选自权利要求 1-9 中任一项所述非水电解液中的至少一种。

CosMX Exhibit 1002, Page 276 of 888

一种非水电解液及使用该电解液的锂离子电池

技术领域

[0001] 本申请属于电池领域，尤其涉及一种非水电解液及使用该电解液的锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有比能量高、比功率大、循环寿命长、自放电小等显著优点，现已广泛应用于移动通讯、数码相机、摄像机等电子产品中，并成为储能与动力电池发展的热点。随着锂离子电池的广泛应用，对其环境适应性提出了较高的要求，锂离子电池已被用于各种各样的环境下。如在环境恶劣的严寒地区，要求锂离子电池在极端低温下也能正常工作。然而，锂离子电池在低温环境下的充放电性能较常温环境下明显下降。

[0003] 电解液作为锂离子电池的重要组成部分，对电池的低温性能有着重大的影响。从电解液的角度改善锂离了电池的低温性能主要有两个途径。其一，优化溶剂组成，使电解液低温下的粘度降低，电导率提高，如通过添加大量低粘度溶剂，可以提高锂离子电池的低温性能。但是，电池的高温性能通常会变差，不能最终解决锂离子电池在应用中的问题。其二，通过优化电解液添加剂，降低阳极 SEI 膜的阻抗，也可改善锂离子电池在低温下的动力学性能。

[0004] 有鉴于此，确有必要开发出一种在不影响高温性能的条件下，提高锂离子电池低温动力学性能的电解液和锂离子电池。

发明内容

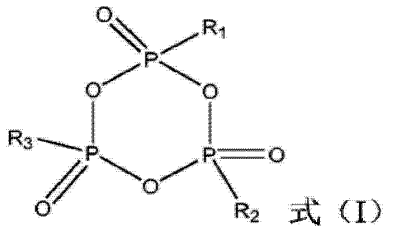
[0005] 根据本申请的一个方面，提供了一种非水电解液，该非水电解液能够在保证电池高温性能的同时，显著改善锂离子电池低温循环性能和倍率性能。

[0006] 所述非水电解液的特征在于，包括非水有机溶剂、锂盐和添加剂，其特征在于：所述的添加剂含有四氟硼酸锂和至少一种膦酸环酐类化合物。

[0007] 本申请中，所述膦酸环酐类化合物为一种或多种有机膦酸经分子间脱水缩合形成的具有环状结构的化合物，所述环状结构由 P 原子和 O 原子交替构成，且 P 原子上连有磷氧双键。

[0008] 所述膦酸环酐类化合物具有式（I）所示的化学结构式：

[0009]



式（I）

[0010] 式（I）中 R_1，R_2，R_3 独立地任选自碳原子数为 1 ～ 20 的烷基、碳原子数为 6 ～ 26 且含有至少一个苯环的基团。

CosMX Exhibit 1002, Page 277 of 888

[0011] 所述碳原子数为6～26且含有至少一个苯环的基团，指总的碳原子数为6～26且化学结构式中包含苯环结构的基团，包括含有一个苯环的基团、含有多个苯环的基团或含有六元碳环的芳香稠环的基团。优选地，所述含有至少一个苯环的基团的碳原子数为6～20。更优选地，所述含有至少一个苯环的基团的碳原子数为6～18。进一步优选地，所述含有至少一个苯环的基团的碳原子数为6～12。

[0012] 含有一个苯环的基团为含有一个苯环的化合物失去任意一个氢原子形成的基团，如苯失去任意氢原子形成的苯基、烷基苯化合物失去烷基上任意氢原子形成的苯烷基、烷基苯化合物失去苯环上任意氢原子形成的烷苯基。如甲基苯，失去甲基上一个氢原子形成的苄基，或者失去苯环上甲基对位氢原子形成的对甲苯基。

[0013] 含有多个苯环的基团为苯环与苯环之间不共用碳原子，且失去任意一个氢原子所形成的基团。

[0014] 含有六元碳环的芳香稠环的基团为含有六元碳环的稠环芳烃失去任意一个氢原子所形成的基团。如1-甲基萘，失去甲基上一个氢原子形成的1-萘甲基，或者失去萘环上第2位置的氢形成的1-甲基-2-萘基。

[0015] 所述烷基的碳原子数的上限值还可为16、12、8、6、4、3。例如，在碳原子数的上限值为16的情况下，所述烷基的碳原子数范围是指1～16。

[0016] 所述烷基可为链烷基或环烷基。所述链烷基包含直链烷基和带有支链的烷基；所述环烷基为含有脂环结构的饱和烷基，脂环上可以含有或不含有取代基。

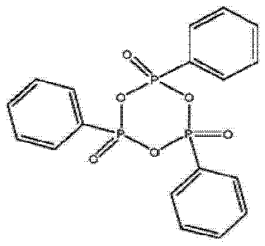
[0017] 优选地，所述式(I)中R_1，R_2，R_3独立地任选自碳原子数为1～20的烷基、苯基；进一步优选地，所述式(I)中R_1，R_2，R_3独立地任选自碳原子数为1～3的烷基、苯基。

[0018] 优选地，所述式(I)中R_1，R_2，R_3为相同的基团。

[0019] 优选地，所述膦酸环酐类化合物选自三苯基膦酸环酐、三丙基膦酸环酐、三乙基膦酸环酐、三甲基膦酸环酐中的至少一种。

[0020] 所述三苯基膦酸环酐的结构式如式(II)所示：

[0021]

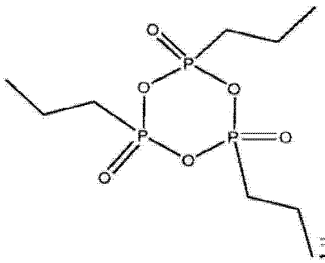


式(II)。

[0022] 所述三丙基膦酸环酐的结构式如式(III)所示：

[0023]

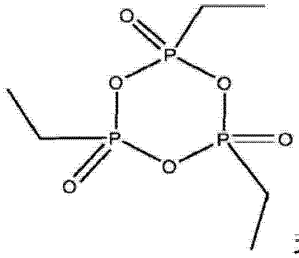
CosMX Exhibit 1002, Page 278 of 888



式（III）。

[0024] 所述二乙基膦酸环酐的结构式如式（IV）所示：

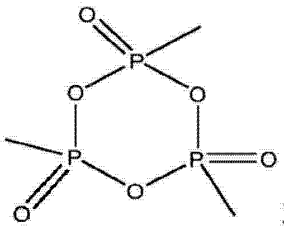
[0025]



式（IV）。

[0026] 所述三甲基膦酸环酐的结构式如式（V）所示：

[0027]



式（V）。

[0028] 本申请通过将膦酸环酐类化合物和 $LiBF_4$ 作为电解液添加剂，显著改善了锂离子电池的低温循环特性和倍率放电特性。其原因是通过在电解液中同时加入 $LiBF_4$ 和膦酸环酐类化合物，在锂离子电池的阳极表面形成稳定且离子电导率高的固体电解质界面膜（solid electrolyte interface，简称SEI膜），使得锂离子的移动变得顺畅，从而达到优异的低温充放电性能和倍率性能。

[0029] 电解液中单独加入 $LiBF_4$ 添加剂时，能够改善电池的高温存储以及低温放电性能，其原因是 $LiBF_4$ 中硼元素的缺电子性使其容易与阴极表面的氧原子发生作用，形成的B-O键能够稳定阴极表面，降低对电解液的氧化活性，从而有效抑制电池在高温下的膨胀。同时，$LiBF_4$ 与阴极的作用有利于降低阴极电化学反应阻抗，改善阴极动力学性能，从而达到提高电池的低温放电性能的效果。然而，另一方面，$LiBF_4$ 会在阳极发生还原分解，分解产物覆盖上阳极表面，造成阳极嵌锂阻抗增大，不利于阳极的动力学性能。尤其在低温环境下充电时，较高的嵌锂阻抗容易引起阳极表面金属锂析出，从而恶化锂离子电池的低温充电性能。

[0030] 在含有 $LiBF_4$ 的电解液中引入膦酸环酐类化合物时，可在阳极表面形成离子电导率高的SEI膜，该SEI膜的形成机理解释如下，但并不限于此。膦酸环酐类化合物具有高反

CosMX Exhibit 1002, Page 279 of 888

应活性，在电池首次充电过程中，能够在$LiBF_4$发生还原分解之前，首先发生电化学还原和开环聚合反应，在阳极形成稳定的SEI膜，有效地抑制$LiBF_4$的还原分解，从而减小$LiBF_4$对阳极嵌锂过程动力学的不利影响。膦酸环酐类化合物形成的SEI膜含有P-O杂原子，有利于增加SEI膜的离子电导率，改善锂离子嵌入/脱出动力学，从而改善电池的低温循环和倍率性能。

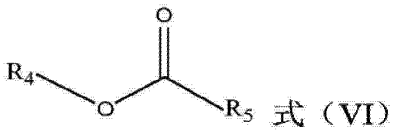
[0031] 优选地，所述膦酸环酐类化合物在电解液中的质量分数为0.05%～3%。当膦酸环酐类化合物在电解液中的质量分数低于0.05%时，不能在阳极表面形成完整的SEI膜，从而不能有效抑制$LiBF_4$的还原分解作用；而当膦酸环酐类化合物在电解液中的质量分数大于3%时，会在阳极表面形成较厚的SEI膜，导致锂离子迁移阻力增大，不利于电池的低温及倍率性能。进一步优选地，所述膦酸环酐类化合物在电解液中的质量分数范围的上限任选自2.8%、2.5%、2.0%、1.5%、1.0%，下限任选自0.08%、0.1%、0.3%、0.5%、0.6%。更进一步优选地，所述膦酸环酐类化合物在电解液中的质量分数为0.1%～2%。

[0032] 优选地，所述四氟硼酸锂$LiBF_4$在电解液中的质量分数为0.01%～2%。$LiBF_4$在电解液中的质量分数低于0.01%时，不能有效地抑制电池在高温存储过程中的厚度膨胀，也不能体现其对低温放电特性的改善；而当$LiBF_4$的质量分数高于2%时，$LiBF_4$对阳极的作用太强，会严重恶化阳极的动力学性能，对低温循环性能造成非常不利的影响。进一步优选地，所述四氟硼酸锂$LiBF_4$在电解液中的质量分数范围上限任选自1.5%、1.0%、0.8%、0.5%、0.3%，下限任选自0.03%、0.05%、0.10%、0.15%、0.20%。更进一步优选地，所述四氟硼酸锂$LiBF_4$在电解液中的质量分数为0.05%～0.5%。

[0033] 优选地，所述非水有机溶剂是碳原子数为1～8且含有至少一个酯基的化合物。

[0034] 优选地，所述非水有机溶剂具有式(VI)所示的化学结构式：

[0035]

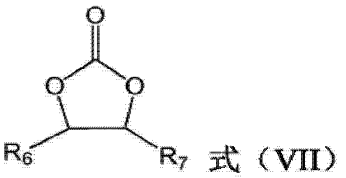


式(VI)

[0036] 其中R_4任选自碳原子数为1～4的烷基中的一种；R_5任选自碳原子数为1～4的烷基、碳原子为1～4的烷氧基中的一种。

[0037] 优选地，所述非水有机溶剂具有式(VII)所示的化学结构式：

[0038]



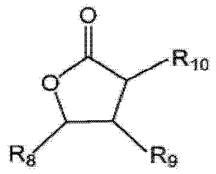
式(VII)

[0039] 其中R_6，R_7独立地任选自卤素原子、碳原子数为1～20的烷基；所述卤素原子任选自F、Cl、Br、I中的一种。

[0040] 优选地，所述非水有机溶剂具有式(VIII)所示的化学结构式：

[0041]

CosMX Exhibit 1002, Page 280 of 888



式（VIII）

[0042] 其中 R_8，R_9，R_{10} 独立地任选自氢、碳原子数为 1 ～ 4 的烷基。

[0043] 优选地，所述非水有机溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、1,4- 丁内酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯中的至少一种。

[0044] 所述锂盐任选自有机锂盐或无机锂盐中的至少一种。

[0045] 在一个具体实施方式中，所述锂盐不包含四氟硼酸锂。

[0046] 优选地，所述锂盐中含有氟元素、硼元素、磷元素中的至少一种。

[0047] 优选地，所述锂盐选自六氟磷酸锂 $LiPF_6$、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 $LiN(CF_3SO_2)_2$（简写为 LiTFSI）、双（氟磺酰）亚胺锂 $Li(N(SO_2F)_2)$（简写为 LiFSI）、双草酸硼酸锂 $LiB(C_2O_4)_2$（简写为 LiBOB）、二氟草酸硼酸锂 $LiBF_2(C_2O_4)$（简写为 LiDFOB）中的至少一种。

[0048] 优选地，所述非水电解液中锂盐的浓度为 0.5M ～ 1.5M。进一步优选地，所述非水电解液中锂盐的浓度为 0.8M ～ 1.2M。

[0049] 根据本申请的另一个方面，还提供了一种锂离子电池，其特征在于：其电解液选自所述非水电解液中的至少一种。

[0050] 所述锂离子电池包括正极集流体及涂布在正极集流体上的正极膜片、阳极集流体及涂布在阳极集流体上的阳极膜片、隔离膜，电解液和包装箔。

[0051] 所述正极膜片包括正极活性材料、粘结剂和导电剂。

[0052] 所述阳极膜片包括阳极活性材料、粘结剂和导电剂。

[0053] 所述正极活性材料任选自钴酸锂 $LiCoO_2$、锂镍锰钴三元材料、磷酸亚铁锂、锰酸锂中的至少一种。作为本申请的一种实施方式，所述正极活性材料为钴酸锂与锂镍锰钴三元材料的混合物。

[0054] 所述阳极活性材料为石墨和 / 或硅。

[0055] 相对于现有技术，本发明具有以下有益效果：

[0056] 本申请通过使用膦酸环酐类化合物和 $LiBF_4$ 作为功能性混合添加剂，能够在保证锂离子电池高温存储性能的前提下，显著改善低温循环特性和倍率放电特性。

具体实施方式

[0057] 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用于限制本申请的范围。

[0058] 实施例中，膦酸环酐类化合物简称膦酸环酐。

[0059] 对比例 1

[0060] 电解液的制备：在含水量 <10ppm 的氩气气氛手套箱中，将碳酸乙烯酯（简写为 EC）、碳酸丙烯酯（简写为 PC）、氟代碳酸乙烯酯（简写为 FEC）、碳酸二乙酯（简写为 DEC）按照 30:10:5:55 的质量比混合均匀后，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐 $LiPF_6$ 溶解于

CosMX Exhibit 1002, Page 281 of 888

上述非水溶剂，配成 $LiPF_6$ 浓度为 1mol/L 的基础电解液。

[0061] 锂离子电池的制备：

[0062] 将正极活性物质钴酸锂（分子式为 $LiCoO_2$）、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯（简写为 PVDF）按重量比 96：2：2 在适量的 N- 甲基吡咯烷酮（简写为 NMP）溶剂中充分搅拌混合，使其形成均匀的正极浆料。将此浆料涂覆于正极集流体 Al 箔上，烘干、冷压，得到正极极片。

[0063] 将阳极活性物质石墨、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶（简写为 SBR）、增稠剂羧甲基纤维素钠（简写为 CMC）按照重量比 95：2：2：1 在适量的去离子水溶剂中充分搅拌混合，使其形成均匀的阳极浆料。将此浆料涂覆于阳极集流体 Cu 箔上，烘干、冷压，得到阳极极片。

[0064] 以 PE 多孔聚合物薄膜作为隔离膜。

[0065] 将正极极片、隔离膜、阳极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正阳极中间起到隔离的作用，然后卷绕得到裸电芯。将裸电芯置于外包装袋中，将上述制备好的电解液注入到干燥后的电池中，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。

[0066] 对比例 2

[0067] 电解液的制备：在含水量 <10ppm 的氩气气氛手套箱中，将 EC、PC、FEC、DEC 按照 30:10:5:55 的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐 $LiPF_6$ 溶解于上述非水溶剂，配成 $LiPF_6$ 浓度为 1mol/L 的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入 $LiBF_4$，其在电解液中的质量分数为 0.3%。

[0068] 锂离子电池的制备同对比例 1，这里不再赘述。

[0069] 对比例 3

[0070] 电解液的制备：在含水量 <10ppm 的氩气气氛手套箱中，将 EC、PC、FEC、DEC 按照 30:10:5:55 的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐 $LiPF_6$ 溶解于上述非水溶剂，配成 $LiPF_6$ 浓度为 1mol/L 的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入三苯基膦酸环酐，其在电解液中的质量分数为 0.5%。

[0071] 锂离子电池的制备同对比例 1，这里不再赘述。

[0072] 对比例 4

[0073] 电解液的制备：在含水量 <10ppm 的氩气气氛手套箱中，将 EC、PC、FEC、DEC 按照 30:10:5:55 的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐 $LiPF_6$ 溶解于上述非水溶剂，配成 $LiPF_6$ 浓度为 1mol/L 的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入 $LiBF_4$ 和三苯基膦酸环酐，二者在电解液中的质量分数分别为 3% 和 0.5%。

[0074] 锂离子电池的制备同对比例 1，这里不再赘述。

[0075] 对比例 5

[0076] 电解液的制备：在含水量 <10ppm 的氩气气氛手套箱中，将 EC、PC、FEC、DEC 按照 30:10:5:55 的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐 $LiPF_6$ 溶解于上述非水溶剂，配成 $LiPF_6$ 浓度为 1mol/L 的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入 $LiBF_4$ 和三苯基膦酸环酐，二者在电解液中的质量分数分别为 0.3% 和 5%。

[0077] 锂离子电池的制备同对比例 1，这里不再赘述。

[0078] 对比例 6

CosMX Exhibit 1002, Page 282 of 888

[0079] 电解液的制备：在含水量<10ppm的氩气气氛手套箱中，将EC、PC、FEC、DEC按照30:10:5:55的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐$LiPF_6$溶解于上述非水溶剂，配成$LiPF_6$浓度为1mol/L的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入$LiBF_4$和三苯基膦酸环酐，二者在电解液中的质量分数分别为3%和5%。

[0080] 锂离子电池的制备同对比例1，这里不再赘述。

[0081] 实施例1

[0082] 电解液的制备：在含水量<10ppm的氩气气氛手套箱中，将EC、PC、FEC、DEC按照30:10:5:55的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐$LiPF_6$溶解于上述非水溶剂，配成$LiPF_6$浓度为1mol/L的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入$LiBF_4$和三苯基膦酸环酐，二者在电解液中的质量分数分别为0.2%和1%。

[0083] 锂离子电池的制备同对比例1，这里不再赘述。

[0084] 实施例2

[0085] 电解液的制备：在含水量<10ppm的氩气气氛手套箱中，将EC、PC、FEC、DEC按照30:10:5:55的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐$LiPF_6$溶解于上述非水溶剂，配成$LiPF_6$浓度为1mol/L的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入$LiBF_4$和三丙基膦酸环酐，二者在电解液中的质量分数分别为0.2%和1%。

[0086] 锂离子电池的制备同对比例1，这里不再赘述。

[0087] 实施例3

[0088] 电解液的制备：在含水量<10ppm的氩气气氛手套箱中，将EC、PC、FEC、DEC按照30:10:5:55的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐$LiPF_6$溶解于上述非水溶剂，配成$LiPF_6$浓度为1mol/L的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入$LiBF_4$和三乙基膦酸环酐，二者在电解液中的质量分数分别为0.2%和1%。

[0089] 锂离子电池的制备同对比例1，这里不再赘述。

[0090] 实施例4

[0091] 电解液的制备：在含水量<10ppm的氩气气氛手套箱中，将EC、PC、FEC、DEC按照30:10:5:55的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐$LiPF_6$溶解于上述非水溶剂，配成$LiPF_6$浓度为1mol/L的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入$LiBF_4$和三甲基膦酸环酐，二者在电解液中的质量分数分别为0.2%和1%。

[0092] 锂离子电池的制备同对比例1，这里不再赘述。

[0093] 实施例5

[0094] 电解液的制备：在含水量<10ppm的氩气气氛手套箱中，将EC、PC、FEC、DEC按照30:10:5:55的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐$LiPF_6$溶解于上述非水溶剂，配成$LiPF_6$浓度为1mol/L的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入$LiBF_4$和三丙基膦酸环酐，二者在电解液中的质量分数分别为0.2%和0.05%。

[0095] 锂离子电池的制备同对比例1，这里不再赘述。

[0096] 实施例6

[0097] 电解液的制备：在含水量<10ppm的氩气气氛手套箱中，将EC、PC、FEC、DEC按照30:10:5:55的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐$LiPF_6$溶解于上述非水溶剂，配成$LiPF_6$浓度为1mol/L的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入$LiBF_4$和三丙

CosMX Exhibit 1002, Page 283 of 888

基膦酸环酐，二者在电解液中的质量分数分别为 0.2％和 0.1％。

[0098] 锂离子电池的制备同对比例 1，这里不再赘述。

[0099] 实施例 7

[0100] 电解液的制备：在含水量 <10ppm 的氩气气氛手套箱中，将 EC、PC、FEC、DEC 按照 30:10:5:55 的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐 $LiPF_6$ 溶解于上述非水溶剂，配成 $LiPF_6$ 浓度为 1mol/L 的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入 $LiBF_4$ 和三丙基膦酸环酐，二者在电解液中的质量分数分别为 0.2％和 0.5％。

[0101] 锂离子电池的制备同对比例 1，这里不再赘述。

[0102] 实施例 8

[0103] 电解液的制备：在含水量 <10ppm 的氩气气氛手套箱中，将 EC、PC、FEC、DEC 按照 30:10:5:55 的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐 $LiPF_6$ 溶解于上述非水溶剂，配成 $LiPF_6$ 浓度为 1mol/L 的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入 $LiBF_4$ 和三丙基膦酸环酐，二者在电解液中的质量分数分别为 0.2％和 2％。

[0104] 锂离子电池的制备同对比例 1，这里不再赘述。

[0105] 实施例 9

[0106] 电解液的制备：在含水量 <10ppm 的氩气气氛手套箱中，将 EC、PC、FEC、DEC 按照 30:10:5:55 的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐 $LiPF_6$ 溶解于上述非水溶剂，配成 $LiPF_6$ 浓度为 1mol/L 的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入 $LiBF_4$ 和一丙基膦酸环酐，二者在电解液中的质量分数分别为 0.2％和 3％。

[0107] 锂离子电池的制备同对比例 1，这里不再赘述。

[0108] 实施例 10

[0109] 电解液的制备：在含水量 <10ppm 的氩气气氛手套箱中，将 EC、PC、FEC、DEC 按照 30:10:5:55 的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐 $LiPF_6$ 溶解于上述非水溶剂，配成 $LiPF_6$ 浓度为 1mol/L 的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入 $LiBF_4$ 和三丙基膦酸环酐，二者在电解液中的质量分数分别为 0.01％和 0.6％。

[0110] 锂离子电池的制备同对比例 1，这里不再赘述。

[0111] 实施例 11

[0112] 电解液的制备：在含水量 <10ppm 的氩气气氛手套箱中，将 EC、PC、FEC、DEC 按照 30:10:5:55 的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐 $LiPF_6$ 溶解于上述非水溶剂，配成 $LiPF_6$ 浓度为 1mol/L 的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入 $LiBF_4$ 和三丙基膦酸环酐，二者在电解液中的质量分数分别为 0.05％和 0.6％。

[0113] 锂离子电池的制备同对比例 1，这里不再赘述。

[0114] 实施例 12

[0115] 电解液的制备：在含水量 <10ppm 的氩气气氛手套箱中，将 EC、PC、FEC、DEC 按照 30:10:5:55 的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐 $LiPF_6$ 溶解于上述非水溶剂，配成 $LiPF_6$ 浓度为 1mol/L 的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入 $LiBF_4$ 和三丙基膦酸环酐，二者在电解液中的质量分数分别为 0.1％和 0.6％。

[0116] 锂离子电池的制备同对比例 1，这里不再赘述。

[0117] 实施例 13

CosMX Exhibit 1002, Page 284 of 888

[0118] 电解液的制备：在含水量<10ppm的氩气气氛手套箱中，将EC、PC、FEC、DEC按照30:10:5:55的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐$LiPF_6$溶解于上述非水溶剂，配成$LiPF_6$浓度为1mol/L的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入$LiBF_4$和三丙基膦酸环酐，二者在电解液中的质量分数分别为0.5%和0.6%。

[0119] 锂离子电池的制备同对比例1，这里不再赘述。

[0120] 实施例14

[0121] 电解液的制备：在含水量<10ppm的氩气气氛手套箱中，将EC、PC、FEC、DEC按照30:10:5:55的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐$LiPF_6$溶解于上述非水溶剂，配成$LiPF_6$浓度为1mol/L的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入$LiBF_4$和三丙基膦酸环酐，二者在电解液中的质量分数分别为1%和0.6%。

[0122] 锂离子电池的制备同对比例1，这里不再赘述。

[0123] 实施例15

[0124] 电解液的制备：在含水量<10ppm的氩气气氛手套箱中，将EC、PC、FEC、DEC按照30:10:5:55的质量比混合均匀，得到非水溶剂，再将充分干燥的锂盐$LiPF_6$溶解于上述非水溶剂，配成$LiPF_6$浓度为1mol/L的基础电解液。然后，在基础电解液中再加入$LiBF_4$和三丙基膦酸环酐，二者在电解液中的质量分数分别为2%和0.6%。

[0125] 锂离子电池的制备同对比例1，这里不再赘述。

[0126] 对比例1～6和实施例1～15中的电解液添加剂及各自的添加量详见表1。

[0127] 表1. 对比例和实施例中的电解液添加剂及添加量

[0128]

CosMX Exhibit 1002, Page 285 of 888

组别	添加剂及添加量				
	$LiBF_4$	三苯基膦酸环酐	三丙基膦酸环酐	三乙基膦酸环酐	三甲基膦酸环酐
对比例 1	无	无	无	无	无
对比例 2	0.3%	无	无	无	无
对比例 3	无	0.5%	无	无	无
对比例 4	3%	0.5%	无	无	无
对比例 5	0.3%	5%	无	无	无
对比例 6	3%	5%	无	无	无
实施例 1	0.2%	1%	无	无	无
实施例 2	0.2%	无	1%	无	无
实施例 3	0.2%	无	无	1%	无
实施例 4	0.2%	无	无	无	1%
实施例 5	0.2%	无	0.05%	无	无
实施例 6	0.2%	无	0.1%	无	无
实施例 7	0.2%	无	0.5%	无	无
实施例 8	0.2%	无	2%	无	无
实施例 9	0.2%	无	3%	无	无
实施例 10	0.01%	无	0.6%	无	无
实施例 11	0.05%	无	0.6%	无	无
实施例 12	0.1%	无	0.6 %	无	无
实施例 13	0.5%	无	0.6%	无	无
实施例 14	1%	无	0.6%	无	无
实施例 15	2%	无	0.6%	无	无

[0129] 下面详细介绍对比例 1 ～ 6 和实施例 1 ～ 15 中的测试项目与测试结果。

[0130] 测试一 :低温循环测试

[0131] 将制备完成后的各实施例与对比例的电池，在 25℃下以 0.5C 电流恒流充电至 4.35V，在 4.35V 下，恒压充电至 0.05C ；电池满充后静置 5 分钟，再以 0.2C 倍率放电至 3.0V ；在 0℃下，电池静置 30 分钟，以 0.2C 恒流充电至 4.35V，然后恒压充电至 0.05C，静置 5 分钟，再以 0.2C 放电至 3.0V，静置 5 分钟 ；在 0℃下按相同的条件进行反复充放电，记下不同循环次数的放电容量，并计算容量保持率。

[0132] 低温循环容量保持率＝不同循环次数的放电容量 /25℃放电容量 ×100％

[0133] 低温循环测试结果见如下表 2。

CosMX Exhibit 1002, Page 286 of 888

[0134] 表 2. 低温 0℃循环的容量保持率

[0135]

组别	0℃ 循环容量保持率				
	1 次循环	20 次循环	50 次循环	80 次循环	100 次循环
对比例 1	84.5%	77.9%	73.7%	62.6%	58.7%
对比例 2	84.0%	76.1%	72.5%	61.7%	58.0%
对比例 3	86.5%	82.3%	76.0%	67.8%	63.7%
对比例 4	80.8%	72.3%	67.2%	55.1%	52.8%
对比例 5	82.3%	73.8%	71.4%	60.3%	56.9%
对比例 6	77.5%	69.1%	63.7%	52.41%	45.3%
实施例 1	89.7%	86.5%	81.4%	75.4%	72.3%
实施例 2	90.3%	87.6%	82.3%	76.8%	73.0%
实施例 3	89.9%	86.6%	81.2%	74.5%	72.6%
实施例 4	88.7%	85.9%	80.8%	73.4%	71.4%
实施例 5	86.0%	82.5%	77.8%	69.4%	65.7%
实施例 6	87.3%	84.7%	80.6%	72.8%	70.2%
实施例 7	91.7%	88.3%	83.2%	77.0%	74.6%
实施例 8	88.3%	84.6%	80.8%	72.5%	69.1%
实施例 9	87.0%	83.1%	78.4%	69.8%	66.4%
实施例 10	87.0%	82.8%	77.9%	67.1%	65.2%
实施例 11	87.5%	83.2%	78.3%	68.7%	66.1%
实施例 12	91.6%	88.5%	83.7%	78.4%	76.1%
实施例 13	90.4%	86.6%	81.4%	75.2%	72.6%

[0136]

实施例 14	87.4%	84.1%	78.5%	68.9%	65.8%
实施例 15	85.6%	81.8%	75.9%	66.5%	64.7%

[0137] 从表 2 可以看出，与对比例 1 相比，对比例 2 电解液中单独加入 0.3% $LiBF_4$，锂离子电池的低温 0℃循环性能没有得到改善；电解液中单独加入 0.5%膦酸环酐，电池的低温 0℃循环性能得到明显的改善；而实施例 1 ～ 15 中，当在电解液中同时加入质量分数小于 2%的 $LiBF_4$ 和质量分数小于 3%的膦酸环酐时，电池的低温循环的容量保持率得到显著提升。然而，当电解液中 $LiBF_4$ 含量超过 2%或膦酸环酐的含量超过 3%时，锂离子电池的低温 0℃循环性能未能得到改善，反而会恶化低温 0℃循环性能。特别是电解液添加 3% $LiBF_4$ 和 5%膦酸环酐时，电池于 0℃循环 100 次后，容量保持率仅有 45.3%，远低于其他组别。

[0138] 测试二：放电倍率测试

[0139] 将制备完成后的各实施例与对比例的电池，在 25℃下以 0.5C 电流恒流充电至

CosMX Exhibit 1002, Page 287 of 888

4.35V，在 4.35V 下，恒压充电至 0.05C；电池满充后静置 5 分钟，然后按照一定的放电倍率放电至 3.0V。每次放电结束之后，电池静置 5 分钟，再以相同的条件充电。放电的倍率分别为 0.2C，0.5C，1.0C，1.5C，2.0C，以 0.2C 放电的容量为 100％，记录电池在不同倍率下的放电容量比例。

[0140] 不同倍率放电容量比＝不同倍率下的放电容量 /0.2C 放电容量 ×100％

[0141] 倍率放电的测试结果见表 3。

[0142] 表 3.25℃不同倍率放电结果

[0143]

组别	不同倍率放电的容量保持率				
	0.2C	0.5C	1.0C	1.5C	2.0C
对比例 1	100.0%	98.5%	94.3%	83.5%	64.2%
对比例 2	100.0%	99.0%	95.1%	84.7%	66.8%
对比例 3	100.0%	98.9%	94.9%	84.6%	66.1%
对比例 4	100.0%	98.2%	93.1%	80.6%	60.8%

[0144]

对比例 5	100.0%	98.1%	93.8%	81.2%	61.2%
对比例 6	100.0%	97.6%	91.4%	76.3%	56.9%
实施例 1	100.0%	99.2%	96.3%	88.9%	75.3%
实施例 2	100.0%	99.4%	96.7%	89.1%	75.9%
实施例 3	100.0%	99.2%	96.6%	88.7%	74.8%
实施例 4	100.0%	99.3%	96.5%	89.3%	75.0%
实施例 5	100.0%	99.0%	95.9%	86.5%	70.3%
实施例 6	100.0%	99.1%	96.3%	88.6%	73.1%
实施例 7	100.0%	99.5%	96.0%	90.7%	79.8%
实施例 8	100.0%	99.2%	95.6%	89.6%	73.6%
实施例 9	100.0%	99.1%	95.4%	87.3%	71.5%
实施例 10	100.0%	99.0%	96.0%	86.5%	70.5%
实施例 11	100.0%	99.0%	96.6%	87.6%	71.8%
实施例 12	100.0%	99.4%	95.8%	90.5%	80.6%
实施例 13	100.0%	99.2%	90.0%	88.4%	73.8%
实施例 14	100.0%	99.0%	90.5%	87.5%	72.5%
实施例 15	100.0%	99.1%	90.7%	87.8%	73.2%

[0145] 从表 3 中可以看出，与对比例 1 相比，对比例 2 和 3 的电解液中单独加入 0.3％ $LiBF_4$ 或 0.5％膦酸环酐时，锂离子电池的放电倍率性能略有改善。实施例 1 ～ 15 中，当电解液中同时加入质量分数小于 2％的 $LiBF_4$ 和质量分数小于 3％的膦酸环酐时，电池在不同

CosMX Exhibit 1002, Page 288 of 888

倍率下的的放电容量均有提升。然而，当电解液中 $LiBF_4$ 含量超过 2％或膦酸环酐的含量超过 3％时，电池的放电倍率性能非但没有改善，甚至会得到恶化。

[0146] 测试三：高温存储测试

[0147] 将制备完成后的各实施例与对比例的电池，在 25℃下以 0.5C 电流恒流充电至 4.35V，4.35V 恒压充电至电流为 0.025C，再以 0.5C 倍率放电至 3.0V，该放电容量记为电池存储前的放电容量。之后，以 0.5C 倍率恒流充电至 4.35V，再 4.35V 恒压充电至电流为 0.025C，使其处于 4.35V 满充状态，测试电池存储前的厚度和内阻；然后，将满电电池放入 85℃恒温箱中，存储 6h 后取出测电池的厚度和内阻。按下式计算电池的厚度和内阻增加率。

[0148] 厚度增加率（％）＝（存储后厚度－存储前厚度）÷ 存储前厚度 ×100％

[0149] 内阻增加率（％）＝（存储后内阻－存储前内阻）÷ 存储前内阻 ×100％

[0150] 将存储后的电池放置至冷却到室温后，以 0.5C 电流放电至 3.0V，该放电容量即为电池存储后的残留容量。然后，以 0.5C 倍率恒流充电至 4.35V，4.35V 恒压充电至电流为 0.025C，再以 0.5C 倍率放电至 3.0V，该放电容量即为电池存储后的可逆放电容量。将电池存储前的放电容量和存储后的残留容量和可逆放电容量代入下式中，计算电池高温存储后的容量保持率和容量恢复率。

[0151] 容量保持率（％）＝存储后残留容量 (mAh) ÷ 存储前放电容量 (mAh) ×100％

[0152] 容量恢复率（％）＝存储后可逆容量 (mAh) ÷ 存储前放电容量 (mAh) ×100％

[0153] 高温存储测试结果见如下表 4。

[0154] 表 4.85℃存储测试结果

[0155]

组别	厚度增加率	内阻增加率	容量保持率	容量恢复率
对比例 1	45.3％	47.8％	45.7％	49.8％
对比例 2	19.8％	18.0％	67.3％	72.1％
对比例 3	34.1％	38.5％	55.3％	60.1％
对比例 4	11.3％	12.3％	78.5％	82.2％
对比例 5	16.2％	17.3％	75.1％	78.1％
对比例 6	7.8％	6.9％	82.3％	85.0％
实施例 1	13.8％	14.1％	77.9％	80.6％
实施例 2	13.0％	14.3％	78.1％	81.3％
实施例 3	13.5％	14.1％	77.6％	79.9％
实施例 4	13.5％	15.7％	78.0％	79.3％

CosMX Exhibit 1002, Page 289 of 888

实施例 5	16.5%	14.8%	73.8%	76.9%
实施例 6	15.3%	13.6%	76.2%	78.6%
实施例 7	12.3%	15.6%	79.8%	82.3%
实施例 8	11.4%	12.3%	80.2%	82.8%
实施例 9	10.6%	11.5%	80.9%	83.4%
实施例 10	32.1%	33.7%	56.3%	61.3%

[0156]

实施例 11	30.5%	31.6%	58.3%	62.6%
实施例 12	14.5%	14.1%	76.9%	79.8%
实施例 13	11.6%	13.8%	80.8%	82.5%
实施例 14	9.8%	10.4%	81.2%	84.5%
实施例 15	8.0%	9.7%	82.3%	85.7%

[0157] 从表 4 中可以看出，膦酸环酐作为电解液添加剂和 $LiBF_4$ 同时搭配使用时，并不会降低电池的高温存储性能。

[0158] 综上可以看出，通过在电解液中同时加入质量分数低于 2% 的 $LiBF_4$ 和质量分数低于 3% 的膦酸环酐，可以显著地改善锂离子电池的低温循环特性和倍率放电特性。$LiBF_4$ 能够与阴极作用，改善阴极与电解液的界面稳定性，适量的 $LiBF_4$ 还有利于降低阴极电化学阻抗，改善阴极的动力学性能。而同时，适量的膦酸环酐能够在阳极形成离子电导率高的 SEI 膜，有利于改善阳极低温下的动力学性能。因此，添加剂膦酸环酐与 $LiBF_4$ 组合使用时，可以显著地改善锂离子电池的低温循环特性和倍率放电特性，同时又有效保证了电池的高温存储性能。

[0159] 根据上述说明书的揭示，本发明所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行适当的变更和修改。因此，本申请并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式，对本申请的一些修改和变更也应当落入本申请的权利要求的保护范围内。

CosMX Exhibit 1002, Page 290 of 888

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102522590 A
(43)申请公布日 2012.06.27

(21)申请号 201110441051.4

(22)申请日 2011.12.26

(71)申请人 华为技术有限公司
地址 518129 广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼

(72)发明人 丁杰

(74)专利代理机构 广州三环专利代理有限公司 44202
代理人 郝传鑫 熊永强

(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2010.01)
H01M 10/0569(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书 5 页 说明书 13 页

(54)发明名称

一种非水有机电解液、包含它的锂离子二次电池及其制备方法和终端通讯设备

(57)摘要

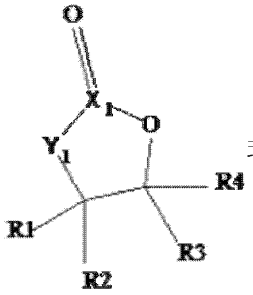
本发明实施例提供了一种非水有机电解液、包含它的锂离子二次电池及其制备方法和终端通讯设备。非水有机电解液，包括：锂盐；非水有机溶剂，非水有机溶剂包含γ-丁内酯和式(I)所示的饱和环状酯化合物；式(II)所示的不饱和环状酯化合物；以及式(III)所示的二腈化合物。该非水有机电解液具有优异的化学稳定性和电化学稳定性，可以抑制高电压下电解液溶剂的分解以及高温下锂离子二次电池存储时的产气膨胀，满足高电压锂离子二次电池用。锂离子二次电池的正极活性材料为尖晶石结构材料和层状固溶体材料的混合体，配备上述非水有机电解液后在满充电高电压下使用具有良好的高温储存特性和安全性。

CN 102522590 A

1. 一种非水有机电解液，其特征在于，包括：

(1) 锂盐；

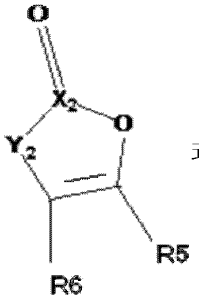
(2) 非水有机溶剂，非水有机溶剂包含 γ－丁内酯和式 (I) 所示的饱和环状酯化合物，



式 (I)，

其中 X_1 选自 C、S 或 P 基团，Y_1 选自 O、CH_2 或 CH_2CH_2 基团，R1、R2、R3 和 R4 独立地选自氢基、卤素、氰基、硝基和具有一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团；

(3) 式 (II) 所示的不饱和环状酯化合物，



式 (II)，

其中 X_2 选自 C 或 S 基团，Y_2 选自 O、CH_2 或 CH_2CH_2 基团，R5 和 R6 独立地选自氢基、卤素、氰基、硝基和具有一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团；以及

(4) 式 (III) 所示的二腈化合物，

NC-R7-CN　式 (III)，

R7 为含碳数量为 1 ～ 15 的烃基或烃基衍生物。

2. 如权利要求 1 所述的非水有机电解液，其特征在于，所述式 (I) 所示的饱和环状酯化合物为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、磺酸乙基酯、磺酸丙基酯、磷酸乙基酯、磷酸丙基酯、氟代碳酸乙烯酯、氟代碳酸丙二醇酯、二氟代碳酸丙二醇酯、三氟代丙二醇酯、氟代 γ－丁内酯、二氟代 γ－丁内酯、氯代碳酸丙二醇酯、二氯代碳酸丙二醇酯、三氯代丙二醇酯、氯代 γ－丁内酯、二氯代 γ－丁内酯、溴代碳酸丙二醇酯、二溴代碳酸丙二醇酯、三溴代丙二醇酯、溴代 γ－丁内酯、二溴代 γ－丁内酯、硝基碳酸丙二醇酯、硝基 γ－丁内酯、氰基碳酸丙二醇酯、氰基 γ－丁内酯、氟代磺酸乙基酯、氟代磺酸丙二醇酯、二氟代磺酸丙二醇酯、三氟代丙二醇磺酸酯、氟代 γ－丁内磺酸酯、二氟代 γ－丁内磺酸酯、氯代磺酸丙二醇酯、二氯代磺酸丙二醇酯、三氯代丙二醇磺酸酯、氯代 γ－丁内磺酸酯、二氯代 γ－丁内磺酸酯、溴代磺酸丙二醇酯、二溴代磺酸丙二醇酯、三溴代丙二醇磺酸酯、溴代 γ－丁内磺酸酯、二溴代 γ－丁内磺酸酯、硝基磺酸丙二醇酯、硝基 γ－丁内磺酸酯、氰基磺酸丙二醇酯、氰基 γ－丁内磺酸酯、氟代磷酸乙基酯、氟代磷酸丙二醇酯、二氟代磷酸丙二醇酯、三氟代丙二醇磷酸酯、氟代

CosMX Exhibit 1002, Page 292 of 888

γ-丁内磷酸酯、二氟代 γ-丁内磷酸酯、氯代磷酸丙二醇酯、二氯代磷酸丙二醇酯、三氯代丙二醇磷酸酯、氯代 γ-丁内磷酸酯、二氯代 γ-丁内磷酸酯、溴代磷酸丙二醇酯、二溴代磷酸丙二醇酯、三溴代丙二醇磷酸酯、溴代 γ-丁内磷酸酯、二溴代 γ-丁内磷酸酯、硝基磷酸丙二醇酯、硝基 γ-丁内磷酸酯、氰基磷酸丙二醇酯、氰基 γ-丁内磷酸酯、以上各物质支链一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团饱和环状酯化物的衍生物中的一种或几种。

3. 如权利要求1所述的非水有机电解液，其特征在于，所述式(I)所示的饱和环状酯化合物在非水有机溶剂中所占的体积分数为5～50%。

4. 如权利要求1所述的非水有机电解液，其特征在于，所述非水有机溶剂中 γ-丁内酯和式(I)所示的饱和环状酯化合物的体积比为1～10：1。

5. 如权利要求1所述的非水有机电解液，其特征在于，所述式(II)所示的不饱和环状酯化合物为碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸亚乙烯酯、二氟代碳酸亚乙烯酯、氯代碳酸亚乙烯酯、二氯代碳酸亚乙烯酯、溴代碳酸亚乙烯酯、二溴代碳酸亚乙烯酯、硝基亚乙烯酯、氰基碳酸亚乙烯酯、磺酸亚乙烯酯、氟代磺酸亚乙烯酯、二氟代磺酸亚乙烯酯、氯代磺酸亚乙烯酯、二氯代磺酸亚乙烯酯、溴代碳酸亚乙烯酯、二溴代磺酸亚乙烯酯、硝基亚乙烯磺酸酯、氰基磺酸亚乙烯酯、磷酸亚乙烯酯、氟代磷酸亚乙烯酯、二氟代磷酸亚乙烯酯、氯代磷酸亚乙烯酯、二氯代磷酸亚乙烯酯、溴代磷酸亚乙烯酯、二溴代磷酸亚乙烯酯、硝基亚乙烯磷酸酯、氰基磷酸亚乙烯酯、4-乙烯基-4-甲基-1,3-二氧戊环-2酮、4-乙烯基-4-乙基-1,3-二氧戊环-2酮、4-乙烯基-4-丙基-1,3-二氧戊环-2酮、4-乙烯基-5-甲基-1,3-二氧戊环-2酮、4-乙烯基-5-乙基-1,3-二氧戊环-2酮、4-乙烯基-5-丙基-1,3-二氧戊环-2酮及其支链一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团不饱和环状酯化物的衍生物中的一种或几种。

6. 如权利要求1所述的非水有机电解液，其特征在于，按质量分数计，所述式(II)所示的不饱和环状酯化合物占非水有机溶剂的0.5～5%。

7. 如权利要求1所述的非水有机电解液，其特征在于，所述二腈化合物为丁二腈、戊二腈、己二腈、1,5-二氰基戊烷、1,6-二氰基己烷、1,7-二氰基庚烷1,8-二氰基辛烷、1,9-二氰基壬烷、1,10-二氰基癸烷、1,12-二氰基十二烷、四甲基丁二腈、2-甲基戊二腈、2,4-二甲基戊二腈、2,2,4,4-四甲基戊二腈、2,5-二甲基-2,5-己烷二腈、1,2-二氰基苯、1,3-二氰基苯、1,4-二氰基苯及以上各物质的卤代、硝基取代的二腈衍生物中的一种或几种。

8. 如权利要求1所述的非水有机电解液，其特征在于，按质量分数计，所述二腈化合物占非水有机溶剂的0.5～10%。

9. 如权利要求1所述的非水有机电解液，其特征在于，所述非水有机电解液中还包括双草酸硼酸锂。

10. 如权利要求9所述的非水有机电解液，其特征在于，按质量分数计，所述双草酸硼酸锂占非水有机溶剂的0.5～5%。

11. 一种锂离子二次电池，其特征在于，包括：

正极，正极包括能嵌入或脱出锂离子的正极活性材料，正极活性材料为尖晶石结构材料 $LiMn_xNiyO_4$ 和层状固溶体材料 $zLi_2MnO_3*(1-z)LiMO_2$ 的混合体，其通式表达为

$p(LiMn_xNi_yO_4)*q[zLi_2MnO_3*(1-z)LiMO_2]$

CosMX Exhibit 1002, Page 293 of 888

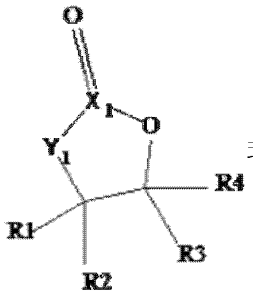
($0 < p < 1, 0 < q < 1, p+q = 1; 0 < x < 2, 0 < y < 1, x+y = 2; 0 < z < 1$，M 可以选择 Co、Ni）；

负极，负极包括能嵌入或脱出锂离子的负极活性材料；

非水有机电解液，包括：

(1) 锂盐；

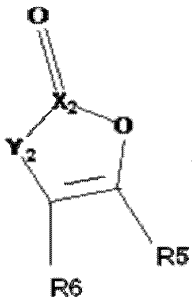
(2) 非水有机溶剂，非水有机溶剂包含 γ－丁内酯和式 (I) 所示的饱和环状酯化合物，



式 (I)，

其中 X_1 选自 C、S 或 P 基团，Y_1 选自 O、CH_2 或 CH_2CH_2 基团，R1、R2、R3 和 R4 独立地选自氢基、卤素、氰基、硝基和具有一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团；

(3) 式 (II) 所示的不饱和环状酯化合物，



式 (II)，

其中 X_2 选自 C 或 S 基团，Y_2 选自 O、CH_2 或 CH_2CH_2 基团，R5 和 R6 独立地选自氢基、卤素、氰基、硝基和具有一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团；以及

(4) 式 (III) 所示的二腈化合物，

NC-R7-CN　式 (III)，

R7 为含碳数量为 1 ～ 15 的烃基或烃基衍生物。

12. 如权利要求 11 所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述式 (I) 所示的饱和环状酯化合物为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、磺酸乙基酯、磺酸丙基酯、磷酸乙基酯、磷酸丙基酯、氟代碳酸乙烯酯、氟代碳酸丙二醇酯、二氟代碳酸丙二醇酯、三氟代丙二醇酯、氟代 γ－丁内酯、二氟代 γ－丁内酯、氯代碳酸丙二醇酯、二氯代碳酸丙二醇酯、三氯代丙二醇酯、氯代 γ－丁内酯、二氯代 γ－丁内酯、溴代碳酸丙二醇酯、二溴代碳酸丙二醇酯、三溴代丙二醇酯、溴代 γ－丁内酯、二溴代 γ－丁内酯、硝基碳酸丙二醇酯、硝基 γ－丁内酯、氰基碳酸丙二醇酯、氰基 γ－丁内酯、氟代磺酸乙基酯、氟代磺酸丙二醇酯、二氟代磺酸丙二醇酯、三氟代丙二醇磺酸酯、氟代 γ－丁内磺酸酯、二氟代 γ－丁内磺酸酯、氯代磺酸丙二醇酯、二氯代磺酸丙二醇酯、三氯代丙二醇磺酸酯、氯代 γ－丁内磺酸酯、二氯代 γ－丁内磺酸酯、溴代磺酸丙二醇酯、二溴代磺酸丙二醇酯、三溴代丙二醇磺酸酯、溴代 γ－丁内磺酸酯、二溴代

CosMX Exhibit 1002, Page 294 of 888

γ- 丁内磺酸酯、硝基磺酸丙二醇酯、硝基 γ- 丁内磺酸酯、氰基磺酸丙二醇酯、氰基 γ- 丁内磺酸酯、氟代磷酸乙基酯、氟代磷酸丙二醇酯、二氟代磷酸丙二醇酯、三氟代丙二醇磷酸酯、氟代 γ- 丁内磷酸酯、二氟代 γ- 丁内磷酸酯、氯代磷酸丙二醇酯、二氯代磷酸丙二醇酯、三氯代丙二醇磷酸酯、氯代 γ- 丁内磷酸酯、二氯代 γ- 丁内磷酸酯、溴代磷酸丙二醇酯、二溴代磷酸丙二醇酯、三溴代丙二醇磷酸酯、溴代 γ- 丁内磷酸酯、二溴代 γ- 丁内磷酸酯、硝基磷酸丙二醇酯、硝基 γ- 丁内磷酸酯、氰基磷酸丙二醇酯、氰基 γ- 丁内磷酸酯、以上各物质支链一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团饱和环状酯化物的衍生物中的一种或几种。

13. 如权利要求 11 所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述式 (I) 所示的饱和环状酯化合物在非水有机溶剂中所占的体积分数为 5 ～ 50%。

14. 如权利要求 11 所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述非水有机溶剂中 γ- 丁内酯和式 (I) 所示的饱和环状酯化合物的体积比为 1 ～ 10 ： 1。

15. 如权利要求 11 所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述所述式 (II) 所示的不饱和环状酯化合物为碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸亚乙烯酯、二氟代碳酸亚乙烯酯、氯代碳酸亚乙烯酯、二氯代碳酸亚乙烯酯、溴代碳酸亚乙烯酯、二溴代碳酸亚乙烯酯、硝基亚乙烯酯、氰基碳酸亚乙烯酯、磺酸亚乙烯酯、氟代磺酸亚乙烯酯、二氟代磺酸亚乙烯酯、氯代磺酸亚乙烯酯、二氯代磺酸亚乙烯酯、溴代碳酸亚乙烯酯、二溴代磺酸亚乙烯酯、硝基亚乙烯磺酸酯、氰基磺酸亚乙烯酯、磷酸亚乙烯酯、氟代磷酸亚乙烯酯、二氟代磷酸亚乙烯酯、氯代磷酸亚乙烯酯、二氯代磷酸亚乙烯酯、溴代磷酸亚乙烯酯、二溴代磷酸亚乙烯酯、硝基亚乙烯磷酸酯、氰基磷酸亚乙烯酯、4- 乙烯基 -4- 甲基 -1,3- 二氧戊环 -2 酮、4- 乙烯基 -4- 乙基 -1,3- 二氧戊环 -2 酮、4- 乙烯基 -4- 丙基 -1,3- 二氧戊环 -2 酮、4- 乙烯基 -5- 甲基 -1,3- 二氧戊环 -2 酮、4- 乙烯基 -5- 乙基 -1,3- 二氧戊环 -2 酮、4- 乙烯基 -5- 丙基 -1,3- 二氧戊环 -2 酮及其支链一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团不饱和环状酯化物的衍生物中的一种或几种。

16. 如权利要求 11 所述的锂离子二次电池，其特征在于，按质量分数计，所述式 (II) 所示的不饱和环状酯化合物占非水有机溶剂的 0.5 ～ 5%。

17. 如权利要求 11 所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述二腈化合物为丁二腈、戊二腈、己二腈、1,5- 二氰基戊烷、1,6- 二氰基己烷、1,7- 二氰基庚烷 1,8- 二氰基辛烷、1,9- 二氰基壬烷、1,10- 二氰基癸烷、1,12- 二氰基十二烷、四甲基丁二腈、2- 甲基戊二腈、2,4- 二甲基戊二腈、2,2,4,4- 四甲基戊二腈、2,5- 二甲基 -2,5- 己烷二腈、1,2- 二氰基苯、1,3- 二氰基苯、1,4- 二氰基苯及以上各物质的卤代、硝基取代的二腈衍生物中的一种或几种。。

18. 如权利要求 11 所述的锂离子二次电池，其特征在于，按质量分数计，所述二腈化合物占非水有机溶剂的 0.5 ～ 10%。

19. 如权利要求 11 所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述非水有机电解液中还包括双草酸硼酸锂。

20. 如权利要求 19 所述的锂离子二次电池，其特征在于，按质量分数计，所述双草酸硼酸锂占非水有机溶剂的 0.5 ～ 5%。

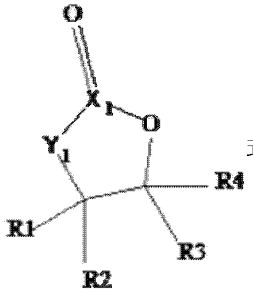
21. 如权利要求 11 ～ 19 中任一权利要求所述的锂离子二次电池的制备方法，其特征在

CosMX Exhibit 1002, Page 295 of 888

于，包括以下步骤：

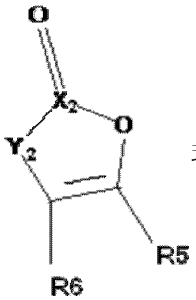
(1) 制备非水有机电解液：

取 γ－丁内酯和式 (I) 所示的饱和环状酯化合物混合制得非水有机溶剂，加入式 (II) 所示的不饱和环状酯化合物和式 (III) 所示的二腈化合物，随后加入锂盐，得到锂离子二次电池非水有机电解液；



式 (I)，

其中 X_1 选自 C、S 或 P 基团，Y_1 选自 O、CH_2 或 CH_2CH_2 基团，R1、R2、R3 和 R4 独立地选自氢基、卤素、氰基、硝基和具有一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团；



式 (II)，

其中 X_2 选自 C 或 S 基团，Y_2 选自 O、CH_2 或 CH_2CH_2 基团，R5 和 R6 独立地选自氢基、卤素、氰基、硝基和具有一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团；以及

NC-R7-CN 式 (III)，

R7 为含碳数量为 1 ～ 15 的烃基或烃基衍生物；

(2) 将正极、负极和隔膜制成电池极芯，注入所述非水有机电解液，得到锂离子二次电池；

正极包括能嵌入或脱出锂离子的正极活性材料，正极活性材料为尖晶石结构材料 $LiMn_xNiyO_4$ 和层状固溶体材料 $zLi_2MnO_3*(1-z)LiMO_2$ 的混合体，其通式表达为

$p(LiMn_xNi_yO_4)*q[zLi_2MnO_3*(1-z)LiMO_2]$

($0<p<1$，$0<q<1$，$p+q=1$；$0<x<2$，$0<y<1$，$x+y=2$；$0<z<1$，M 可以选择 Co、Ni)；

负极，负极包括能嵌入或脱出锂离子的负极活性材料。

22. 包含如权利要求 11 ～ 19 中任一权利要求所述锂离子二次电池的终端通讯设备，其特征在于，包括：通讯模块和所述锂离子二次电池，所述通讯模块，用于实现通信功能，所述锂离子二次电池为所述通讯模块供电。

CosMX Exhibit 1002, Page 296 of 888

一种非水有机电解液、包含它的锂离子二次电池及其制备方法和终端通讯设备

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池领域，特别是涉及一种非水有机电解液、包含它的锂离子二次电池及其制备方法和终端通讯设备。

背景技术

[0002] 锂离子电池是由正、负电极和电解液组成，通过 Li^+ 嵌入和脱出正负电极材料进行能量交换的一种可充放电的高能电池。随着锂离子二次电池应用领域的扩展，包括近年来大型储能电站、高温基站备电等新的应用场景的引入，特别是高能量正极材料的陆续研发和应用，人们对具有高能量锂离子二次电池的需求变得更加迫切。

[0003] 为了实现锂离子二次电池的高能量，一般选择具有高容量或者高嵌脱平台的正极活性材料来实现。然而，在满充电高电压电池体系中，电解液容易在电极表面发生副反应，特别是正极活性物质上的非水有机电解液的氧化分解反应。高电压高温存储过程中，锂离子二次电池的性能易趋于老化。这主要是因为在长时间的高电压和高温（45 ～ 60℃）下，锂离子二次电池碳负极表面覆盖的有机固体电解质界面（SEI）膜因电化学能量和热能影响而被分解，这种分解随着时间的推移而增加。

[0004] 随着 SEI 膜逐渐被破坏，非水有机电解液中的碳酸酯溶剂与由于 SEI 膜的破坏而暴露的碳负极表面发生连续的副反应并不断地产生气体，所产生的气体包括来自碳酸酯溶剂分解的 CO、CO_2、CH_4 和 C_2H_6 等。这取决于所使用的非水有机电解液与碳负极活性物质的类型。产生的气体会引起电池内部压力增加，使电池膨胀，电池性能恶化严重，甚至电池失效无法正常工作。

[0005] 常规锂离子二次电池现有技术中的电解液为 4.2V 系统，远不能够满足 4.8V 及以上高电压锂离子二次电池用。因此，提供能够满足高电压锂离子二次电池用的非水有机电解液、包含它的锂离子二次电池及其制备方法和终端通讯设备意义重大。

发明内容

[0006] 为解决上述问题，本发明实施例第一方面旨在提供一种非水有机电解液，该非水有机电解液具有优异的化学稳定性和电化学稳定性，可以抑制高电压下电解液溶剂的分解以及高温下锂离子二次电池存储时的产气膨胀，能够满足 4.8V 及以上高电压锂离子二次电池用。本发明实施例第二方面旨在提供一种包含上述非水有机电解液的锂离子二次电池，该锂离子二次电池在充电到 4.8V 及以上高电压时仍具有良好的高温储存特性和安全性。本发明实施例第三方面旨在提供包含上述非水有机电解液的锂离子二次电池的制备方法。

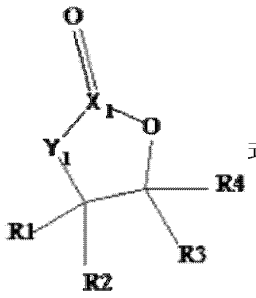
[0007] 第一方面，本发明实施例提供了一种非水有机电解液，包括：

[0008] (1) 锂盐；

[0009] (2) 非水有机溶剂，非水有机溶剂包含 γ-丁内酯和式 (I) 所示的饱和环状酯化合

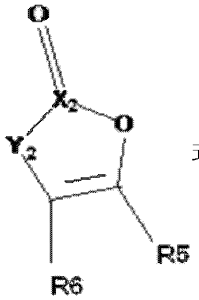
CosMX Exhibit 1002, Page 297 of 888

物，

[0010]  式（I），

[0011] 其中 X_1 选自 C、S 或 P 基团，Y_1 选自 O、CH_2 或 CH_2CH_2 基团，R1、R2、R3 和 R4 独立地选自氢基、卤素、氰基、硝基和具有一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团；

[0012] (3) 式（II）所示的不饱和环状酯化合物，

[0013]  式（II），

[0014] 其中 X_2 选自 C 或 S 基团，Y_2 选自 O、CH_2 或 CH_2CH_2 基团，R5 和 R6 独立地选自氢基、卤素、氰基、硝基和具有一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团；以及

[0015] (4) 式（III）所示的二腈化合物，

[0016] NC-R7-CN 式（III），

[0017] R7 为含碳数量为 1 ～ 15 的烃基或烃基衍生物。

[0018] 其中，锂盐作为载体，用以保证锂离子二次电池中锂离子的基本运行。优选地，锂盐选自 $LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiClO_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiAlO_4$、$LiAlCl_4$、$Li(CF_3SO_2)_2N$、LiBOB（双草酸硼酸锂）和 LiDFOB（二氟草酸硼酸锂）中的一种或几种。优选地，锂盐在非水有机电解液中的终浓度为 0.5 ～ 1.5mol/L。

[0019] 非水有机溶剂中包括 γ - 丁内酯（GBL）和式（I）所示的饱和环状酯化合物，用来溶解锂盐。

[0020] 式（I）所示的饱和环状酯化合物中，当 Y_1 选择 O 或 CH_2 基团时所述饱和环状酯化合物为五元环状酯化合物。式（I）所示的饱和环状酯化合物中，当 Y_1 选择 CH_2CH_2 基团时所述饱和环状酯化合物为六元环状酯化合物。

[0021] 优选地，式（I）所示的饱和环状酯化合物为碳酸乙烯酯（Ethylene Carbonate，简称 EC）、碳酸丙烯酯（Propylene Carbonate，简称 PC）、磺酸乙基酯、磺酸丙基酯、磷酸乙基酯、磷酸丙基酯、氟代碳酸乙烯酯（FEC）、氟代碳酸丙二醇酯、二氟代碳酸丙二醇酯、三氟代丙二醇酯、氟代 γ - 丁内酯、二氟代 γ - 丁内酯、氯代碳酸丙二醇酯、二氯代碳酸丙二醇酯、三氯代丙二醇酯、氯代 γ - 丁内酯、二氯代 γ - 丁内酯、溴代碳酸丙二醇酯、二溴代碳酸

CosMX Exhibit 1002, Page 298 of 888

丙二醇酯、三溴代丙二醇酯、溴代 γ－丁内酯、二溴代 γ－丁内酯、硝基碳酸丙二醇酯、硝基 γ－丁内酯、氰基碳酸丙二醇酯、氰基 γ－丁内酯、氟代磺酸乙基酯、氟代磺酸丙二醇酯、二氟代磺酸丙二醇酯、三氟代丙二醇磺酸酯、氟代 γ－丁内磺酸酯、二氟代 γ－丁内磺酸酯、氯代磺酸丙二醇酯、二氯代磺酸丙二醇酯、三氯代丙二醇磺酸酯、氯代 γ－丁内磺酸酯、二氯代 γ－丁内磺酸酯、溴代磺酸丙二醇酯、二溴代磺酸丙二醇酯、三溴代丙二醇磺酸酯、溴代 γ－丁内磺酸酯、二溴代 γ－丁内磺酸酯、硝基磺酸丙二醇酯、硝基 γ－丁内磺酸酯、氰基磺酸丙二醇酯、氰基 γ－丁内磺酸酯、氟代磷酸乙基酯、氟代磷酸丙二醇酯、二氟代磷酸丙二醇酯、三氟代丙二醇磷酸酯、氟代 γ－丁内磷酸酯、二氟代 γ－丁内磷酸酯、氯代磷酸丙二醇酯、二氯代磷酸丙二醇酯、三氯代丙二醇磷酸酯、氯代 γ－丁内磷酸酯、二氯代 γ－丁内磷酸酯、溴代磷酸丙二醇酯、二溴代磷酸丙二醇酯、三溴代丙二醇磷酸酯、溴代 γ－丁内磷酸酯、二溴代 γ－丁内磷酸酯、硝基磷酸丙二醇酯、硝基 γ－丁内磷酸酯、氰基磷酸丙二醇酯、氰基 γ－丁内磷酸酯、以上各物质支链一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团饱和环状酯化物的衍生物中的一种或几种。

[0022] 优选地，式（I）所示的饱和环状酯化合物在非水有机溶剂中所占的体积分数为5～50％。

[0023] γ－丁内酯（GBL）和式（I）所示的饱和环状酯化合物混合成为非水有机溶剂。优选地，非水有机溶剂中 γ－丁内酯（GBL）和式（I）所示的饱和环状酯化合物的体积比为1～10：1。

[0024] 式（II）所示的不饱和环状酯化合物中，当 Y_2 选择O或 CH_2 基团时所述不饱和环状酯化合物为不饱和五元环状酯化合物。式（II）所示的不饱和环状酯化合物中，当 Y_2 选择 CH_2CH_2 基团时所述不饱和环状酯化合物为不饱和六元环状酯化合物。

[0025] 优选地，式（II）所示的不饱和环状酯化合物为碳酸亚乙烯酯（VinyleneCarbonate，简称VC）、氟代碳酸亚乙烯酯、二氟代碳酸亚乙烯酯、氯代碳酸亚乙烯酯、二氯代碳酸亚乙烯酯、溴代碳酸亚乙烯酯、二溴代碳酸亚乙烯酯、硝基亚乙烯酯、氰基碳酸亚乙烯酯、磺酸亚乙烯酯、氟代磺酸亚乙烯酯、二氟代磺酸亚乙烯酯、氯代磺酸亚乙烯酯、二氯代磺酸亚乙烯酯、溴代碳酸亚乙烯酯、二溴代磺酸亚乙烯酯、硝基亚乙烯磺酸酯、氰基磺酸亚乙烯酯、磷酸亚乙烯酯、氟代磷酸亚乙烯酯、二氟代磷酸亚乙烯酯、氯代磷酸亚乙烯酯、二氯代磷酸亚乙烯酯、溴代磷酸亚乙烯酯、二溴代磷酸亚乙烯酯、硝基亚乙烯磷酸酯、氰基磷酸亚乙烯酯、4-乙烯基-4-甲基-1,3-二氧戊环-2酮、4-乙烯基-4-乙基-1,3-二氧戊环-2酮、4-乙烯基-4-丙基-1,3-二氧戊环-2酮、4-乙烯基-5-甲基-1,3-二氧戊环-2酮、4-乙烯基-5-乙基-1,3-二氧戊环-2酮、4-乙烯基-5-丙基-1,3-二氧戊环-2酮及其支链一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团不饱和环状酯化物的衍生物中的一种或几种。

[0026] 优选地，按质量分数计，式（II）所示的不饱和环状酯化合物占非水有机溶剂的0.5～5％。

[0027] 式（III）所示的二腈化合物的存在能够改善锂离子二次电池在高电压条件下的寿命性能。优选地，二腈化合物为丁二腈、戊二腈、己二腈、1,5-二氰基戊烷、1,6-二氰基己烷、1,7-二氰基庚烷1,8-二氰基辛烷、1,9-二氰基壬烷、1,10-二氰基癸烷、1,12-二氰基十二烷、四甲基丁二腈、2-甲基戊二腈、2,4-二甲基戊二腈、2,2,4,4-四甲基戊二腈、2,

CosMX Exhibit 1002, Page 299 of 888

5- 二甲基 -2,5- 己烷二腈、1,2- 二氰基苯、1,3- 二氰基苯、1,4- 二氰基苯及以上各物质的卤代、硝基取代的二腈衍生物中的一种或几种。

[0028] 优选地，按质量分数计，二腈化合物占非水有机溶剂的 0.5 ～ 10%。

[0029] 优选地，本发明实施例非水有机电解液中还包括双草酸硼酸锂 (LiBOB)。更优选地，按质量分数计，双草酸硼酸锂占非水有机溶剂的 0.5 ～ 5%。

[0030] 本发明实施例提供的一种非水有机电解液具有优异的化学稳定性和电化学稳定性，具有更高的闪点，可以改善电解液和电池材料的界面稳定性，抑制高电压下电解液溶剂的分解以及高温下锂离子二次电池存储时的产气膨胀，以此改善高电压电池的高温储存特性和安全特性。

[0031] 第二方面，本发明实施例提供了一种锂离子二次电池，包括：

[0032] 正极，正极包括能嵌入或脱出锂离子的正极活性材料，正极活性材料为尖晶石结构材料 $LiMn_xNiyO_4$ 和层状固溶体材料 $zLi_2MnO_3*(1-z)LiMO_2$ 的混合体，其通式表达为

[0033] $p(LiMn_xNiyO_4)*q[zLi_2MnO_3*(1-z)LiMO_2]$

[0034] $(0<p<1, 0<q<1, p+q=1; 0<x<2, 0<y<1, x+y=2; 0<z<1$，M 可以选择 Co、Ni)；

[0035] 负极，负极包括能嵌入或脱出锂离子的负极活性材料；

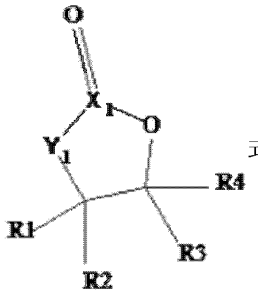
[0036] 如本发明实施例第一方面所述的非水有机电解液。

[0037] 其中，$LiMn_xNi_yO_4$ 具有尖晶石结构，在充放电脱嵌锂离子时表现出很高的脱嵌锂平台。$zLi_2MnO_3*(1-z)LiMO_2$ 为锰系多元混合材料，具有良好的稳定特性。本发明实施例正极活性材料在充电至相对于金属锂电位 4.8V 及以上的高电位时，材料结构表现稳定，配备上述非水有机电解液后在满充电高电压下使用具有良好的高温储存特性和安全性，应用前景广阔，特别对于备电储能的发展具有重要的意义。

[0038] 第三方面，本发明实施例提供了上述第二方面所述的锂离子二次电池的制备方法，包括以下步骤：

[0039] (1) 制备非水有机电解液：

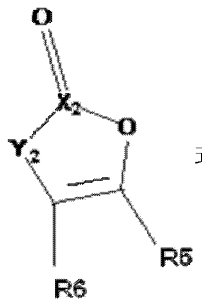
[0040] 取 γ- 丁内酯和式 (I) 所示的饱和环状酯化合物混合制得非水有机溶剂，加入式 (II) 所示的不饱和环状酯化合物和式 (III) 所示的二腈化合物，随后加入锂盐，得到锂离子二次电池非水有机电解液；

[0041] 

式 (I)，

[0042] 其中 X_1 选自 C、S 或 P 基团，Y_1 选自 O、CH_2 或 CH_2CH_2 基团，R1、R2、R3 和 R4 独立地选自氢基、卤素、氰基、硝基和具有一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团；

CosMX Exhibit 1002, Page 300 of 888

[0043] 

式 (II),

[0044] 其中 X_2 选自 C 或 S 基团,Y_2 选自 O、CH_2 或 CH_2CH_2 基团,R5 和 R6 独立地选自氢基、卤素、氰基、硝基和具有一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团 ;以及

[0045] NC-R7-CN 式 (III),

[0046] R7 为含碳数量为 1 ～ 15 的烃基或烃基衍生物 ;

[0047] (2) 将正极、负极和隔膜制成电池极芯,注入所述非水有机电解液,得到锂离子二次电池 ;

[0048] 正极包括能嵌入或脱出锂离子的正极活性材料,正极活性材料为尖晶石结构材料 $LiMn_xNiyO_4$ 和层状固溶体材料 $zLi_2MnO_3*(1-z)LiMO_2$ 的混合体,其通式表达为

[0049] $p(LiMn_xNi_yO_4)*q[zLi_2MnO_3*(1-z)LiMO_2]$

[0050] ($0 < p < 1$,$0 < q < 1$,$p+q = 1$;$0 < x < 2$,$0 < y < 1$,$x+y = 2$;$0 < z < 1$,M 可以选择 Co、Ni) ;

[0051] 负极,负极包括能嵌入或脱出锂离子的负极活性材料。

[0052] 所述锂离子二次电池的制备方法简易可行。

[0053] 第四方面,本发明实施例提供了包括上述第二方面所述锂离子二次电池的终端通讯设备,包括 :通讯模块和如上述第二方面所述的锂离子二次电池,通讯模块,用于实现通信功能,锂离子二次电池为通讯模块供电。

[0054] 所述终端通讯设备中锂离子二次电池储能和备电性能高,具体表现在能量密度高和可长时间在满充电状态下存储。

[0055] 本发明实施例的优点将会在下面的说明书中部分阐明,一部分根据说明书是显而易见的,或者可以通过本发明实施例的实施而获知。

具体实施方式

[0056] 以下所述是本发明实施例的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明实施例原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明实施例的保护范围。

[0057] 通常,在高电压充电体系中,电解液容易在电极表面发生副反应,特别是正极活性物质上的非水有机电解液的氧化分解反应,以及锂离子二次电池碳负极表面覆盖的有机固体电解质界面 (SEI) 膜因电化学能量和热能影响而被分解,从而导致非水有机电解液中的碳酸酯溶剂与由于 SEI 膜的破坏而暴露的碳负极表面发生副反应,以及防止该副反应产生的气体导致锂离子二次电池内部压力增加,使电池膨胀,电池性能恶化严重,甚至电池失效无法正常工作。

CosMX Exhibit 1002, Page 301 of 888

[0058] 为了解决上述问题，本发明实施例提供了一种非水有机电解液。本发明实施例非水有机电解液具有优异的化学稳定性和电化学稳定性，具有更高的闪点，可以改善电解液和电池材料的界面稳定性，抑制高电压下电解液溶剂的分解以及高温下锂离子二次电池存储时的产气膨胀，以此改善高电压电池的高温储存特性和安全特性。

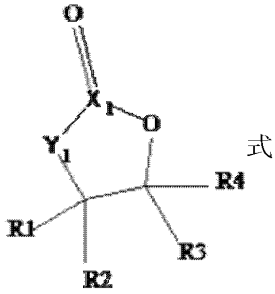
[0059] 具体地，本发明实施例提供的一种非水有机电解液，包括：

[0060] (1) 锂盐：锂盐作为载体，用以保证锂离子二次电池中锂离子的基本运行。锂盐选自 $LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiClO_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiAlO_4$、$LiAlCl_4$、$Li(CF_3SO_2)_2N$、LiBOB 和 LiDFOB 中的一种或几种。锂盐在非水有机电解液中的终浓度为 0.5 ～ 1.5mol/L。当锂盐在非水有机电解液中的终浓度为 0.9M 时能够较好的发挥作用。

[0061] (2) 非水有机溶剂：非水有机溶剂中包括 γ- 丁内酯 (GBL) 和式 (I) 所示的饱和环状酯化合物，用来溶解锂盐。

[0062] γ- 丁内酯 (GBL) 是质子型强力溶剂，可溶解大多数低分子聚合物及部份高分子聚合物。γ- 丁内酯还原产物产气较少，厚度膨胀不明显，因此电池高温储存性能优势明显。

[0063] 式 (I) 所示的饱和环状酯化合物如下：

[0064] 

式 (I)，

[0065] 其中 X_1 选自 C、S 或 P 基团，Y_1 选自 O、CH_2 或 CH_2CH_2 基团，R1、R2、R3 和 R4 独立地选自氢基、卤素、氰基、硝基和具有一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团。

[0066] 式 (I) 所示的饱和环状酯化合物中，当 Y_1 选择 O 或 CH_2 基团时所述饱和环状酯化合物为五元环状酯化合物。式 (I) 所示的饱和环状酯化合物中，当 Y_1 选择 CH_2CH_2 基团时所述饱和环状酯化合物为六元环状酯化合物。

[0067] 式 (I) 所示的饱和环状酯化合物为碳酸乙烯酯 (Ethylene Carbonate，简称 EC)、碳酸丙烯酯 (Propylene Carbonate，简称 PC)、磺酸乙基酯、磺酸丙基酯、磷酸乙基酯、磷酸丙基酯、氟代碳酸乙烯酯 (FEC)、氟代碳酸丙二醇酯、二氟代碳酸丙二醇酯、三氟代丙二醇酯、氟代 γ- 丁内酯、二氟代 γ- 丁内酯、氯代碳酸丙二醇酯、二氯代碳酸丙二醇酯、三氯代丙二醇酯、氯代 γ- 丁内酯、二氯代 γ- 丁内酯、溴代碳酸丙二醇酯、二溴代碳酸丙二醇酯、三溴代丙二醇酯、溴代 γ- 丁内酯、二溴代 γ- 丁内酯、硝基碳酸丙二醇酯、硝基 γ- 丁内酯、氰基碳酸丙二醇酯、氰基 γ- 丁内酯、氟代磺酸乙基酯、氟代磺酸丙二醇酯、二氟代磺酸丙二醇酯、三氟代丙二醇磺酸酯、氟代 γ- 丁内磺酸酯、二氟代 γ- 丁内磺酸酯、氯代磺酸丙二醇酯、二氯代磺酸丙二醇酯、三氯代丙二醇磺酸酯、氯代 γ- 丁内磺酸酯、二氯代 γ- 丁内磺酸酯、溴代磺酸丙二醇酯、二溴代磺酸丙二醇酯、三溴代丙二醇磺酸酯、溴代 γ- 丁内磺酸酯、二溴代 γ- 丁内磺酸酯、硝基磺酸丙二醇酯、硝基 γ- 丁内磺酸酯、氰基磺酸丙二醇

CosMX Exhibit 1002, Page 302 of 888

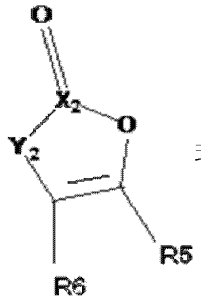
酯、氰基 γ- 丁内磺酸酯、氟代磷酸乙基酯、氟代磷酸丙二醇酯、二氟代磷酸丙二醇酯、三氟代丙二醇磷酸酯、氟代 γ- 丁内磷酸酯、二氟代 γ- 丁内磷酸酯、氯代磷酸丙二醇酯、二氯代磷酸丙二醇酯、三氯代丙二醇磷酸酯、氯代 γ- 丁内磷酸酯、二氯代 γ- 丁内磷酸酯、溴代磷酸丙二醇酯、二溴代磷酸丙二醇酯、三溴代丙二醇磷酸酯、溴代 γ- 丁内磷酸酯、二溴代 γ- 丁内磷酸酯、硝基磷酸丙二醇酯、硝基 γ- 丁内磷酸酯、氰基磷酸丙二醇酯、氰基 γ- 丁内磷酸酯、以上各物质支链一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团饱和环状酯化物的衍生物中的一种或几种。

[0068] 例如，式 (I) 所示的饱和环状酯化合物为碳酸乙烯酯 (Ethylene Carbonate，简称 EC) 和碳酸丙烯酯 (Propylene Carbonate，简称 PC)，其具有高介电常数。也例如，式 (I) 所示的饱和环状酯化合物为氟代碳酸乙烯酯 (FEC)。氟代碳酸乙烯酯具有较高的闪点，氟元素具有阻燃效果，可以提高电池的安全性，并且氟代碳酸乙烯酯还具有优良的成膜性能。

[0069] 式 (I) 所示的饱和环状酯化合物在非水有机溶剂中所占的体积分数为 5 ～ 50%。

[0070] γ- 丁内酯 (GBL) 和式 (I) 所示的饱和环状酯化合物混合成为非水有机溶剂。非水有机溶剂中 γ- 丁内酯 (GBL) 和式 (I) 所示的饱和环状酯化合物的体积比为 1 ～ 10 ： 1。

[0071] (3) 式 (II) 所示的不饱和环状酯化合物：

[0072] 

式 (II)，

[0073] 其中 X_2 选自 C 或 S 基团，Y_2 选自 O、CH_2 或 CH_2CH_2 基团，R5 和 R6 独立地选自氢基、卤素、氰基、硝基和具有一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团。

[0074] 式 (II) 所示的不饱和环状酯化合物中，当 Y_2 选择 O 或 CH_2 基团时所述不饱和环状酯化合物为不饱和五元环状酯化合物。式 (II) 所示的不饱和环状酯化合物中，当 Y_2 选择 CH_2CH_2 基团时所述不饱和环状酯化合物为不饱和六元环状酯化合物。

[0075] 式 (II) 所示的不饱和环状酯化合物为碳酸亚乙烯酯 (Vinylene Carbonate，简称 VC)、氟代碳酸亚乙烯酯、二氟代碳酸亚乙烯酯、氯代碳酸亚乙烯酯、二氯代碳酸亚乙烯酯、溴代碳酸亚乙烯酯、二溴代碳酸亚乙烯酯、硝基亚乙烯酯、氰基碳酸亚乙烯酯、磺酸亚乙烯酯、氟代磺酸亚乙烯酯、二氟代磺酸亚乙烯酯、氯代磺酸亚乙烯酯、二氯代磺酸亚乙烯酯、溴代碳酸亚乙烯酯、二溴代磺酸亚乙烯酯、硝基亚乙烯磺酸酯、氰基磺酸亚乙烯酯、磷酸亚乙烯酯、氟代磷酸亚乙烯酯、二氟代磷酸亚乙烯酯、氯代磷酸亚乙烯酯、二氯代磷酸亚乙烯酯、溴代磷酸亚乙烯酯、二溴代磷酸亚乙烯酯、硝基亚乙烯磷酸酯、氰基磷酸亚乙烯酯、4- 乙烯基 -4- 甲基 -1,3- 二氧戊环 -2 酮、4- 乙烯基 -4- 乙基 -1,3- 二氧戊环 -2 酮、4- 乙烯基 -4- 丙基 -1,3- 二氧戊环 -2 酮、4- 乙烯基 -5- 甲基 -1,3- 二氧戊环 -2 酮、4- 乙烯基 -5- 乙基 -1,3- 二氧戊环 -2 酮、4- 乙烯基 -5- 丙基 -1,3- 二氧戊环 -2 酮及其支链一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团不饱和环状酯化物的衍生物中的一种或几种。例

CosMX Exhibit 1002, Page 303 of 888

如，碳酸亚乙烯酯能显著改善有机固体电解质界面（SEI）膜性能，进而提高锂离子二次电池充放电效率和循环特性。

[0076] 按质量分数计，式（II）所示的不饱和环状酯化合物占非水有机溶剂的0.5～5%。

[0077] （4）式（III）所示的二腈化合物：

[0078] NC-R7-CN 式（III），

[0079] R7为含碳数量为1～15的烃基或烃基衍生物。

[0080] 式（III）所示的二腈化合物在高电压条件下，与锂离子二次电池正极活性材料表面的反应使得含有该正极活性材料的正极结构稳定，因此抑制正极表面与非水有机电解液之间的副反应，进而能够改善锂离子二次电池在高电压条件下的寿命性能。二腈化合物为丁二腈、戊二腈、己二腈、1,5-二氰基戊烷、1,6-二氰基己烷、1,7-二氰基庚烷1,8-二氰基辛烷、1,9-二氰基壬烷、1,10-二氰基癸烷、1,12-二氰基十二烷、四甲基丁二腈、2-甲基戊二腈、2,4-二甲基戊二腈、2,2,4,4-四甲基戊二腈、2,5-二甲基-2,5-己烷二腈、1,2-二氰基苯、1,3-二氰基苯、1,4-二氰基苯及以上各物质的卤代、硝基取代的二腈衍生物中的一种或几种。

[0081] 按质量分数计，二腈化合物占非水有机溶剂的0.5～10%。

[0082] 调节非水有机电解液中锂盐、非水有机溶剂、式（II）所示的不饱和环状酯化合物以及式（III）所示的二腈化合物的用量比例，可以获得电解液的所希望的性能。

[0083] 本发明实施例非水有机电解液中还包括双草酸硼酸锂（LiBOB）。双草酸硼酸锂具有独特的成膜性能，对电极材料稳定，尤其是能在负极表面形成稳定和致密的有机固体电解质界面（SEI）膜。此外，双草酸硼酸锂具有很好的热稳定性，能够稳定存在到300℃，且相比常用锂盐$LiPF_6$而言不含氟离子，不会分解产生HF气体。按质量分数计，双草酸硼酸锂占非水有机溶剂的0.5～5%。

[0084] 第二方面，本发明实施例提供了一种锂离子二次电池，其中包括本发明实施例第一方面所述的非水有机电解液。具体地，本发明实施例提供了一种锂离子二次电池，包括：

[0085] 正极，正极包括能嵌入或脱出锂离子的正极活性材料，正极活性材料为尖晶石结构材料$LiMn_xNiyO_4$和层状固溶体材料$zLi_2MnO_3*(1-z)LiMO_2$的混合体，其通式表达为

[0086] $p(LiMn_xNi_yO_4)*q[zLi_2MnO_3*(1-z)LiMO_2]$

[0087] （$0<p<1$，$0<q<1$，$p+q=1$；$0<x<2$，$0<y<1$，$x+y=2$；$0<z<1$，M可以选择Co、Ni）；

[0088] 负极，负极包括能嵌入或脱出锂离子的负极活性材料；

[0089] 如本发明实施例第一方面所述的非水有机电解液。

[0090] 其中，正极活性材料中$LiMn_xNi_yO_4$（$0<x<2$，$0<y<1$，$x+y=2$）具有尖晶石结构，在充放电脱嵌锂离子时表现出很高的脱嵌锂平台。$zLi_2MnO_3*(1-z)LiMO_2$（$0<z<1$，M可以选择Co、Ni）为锰系多元混合材料，由Li_2MnO_3与$LiMO_2$组成，具有良好的稳定特性。

[0091] 正极活性材料在配料、拉浆之前，需要将$LiMn_xNi_yO_4$（$0<x<2$，$0<y<1$，$x+y=2$）与$zLi_2MnO_3*(1-z)LiMO_2$（$0<z<1$，M可以选择Co、Ni）先混合均匀，一般采用固相球磨均匀分散或者使用圆形、V型旋转混合器分散，固相球磨均匀分散指将两种不同结构的固体活性材料按照设定的比例加入球磨罐，然后加入锆球，利用球磨分散机均匀分散。

[0092] 正极活性材料在充电至相对于金属锂电位4.8V及以上的高电位时，材料结构表

CosMX Exhibit 1002, Page 304 of 888

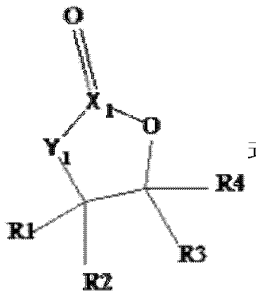
现稳定，配备本发明实施例第一方面所述非水有机电解液后在满充电高电压下使用具有良好的高温储存特性和安全性，应用前景广阔，特别对于备电储能的发展具有重要的意义。

[0093] 负极包括能嵌入或脱出锂离子的负极活性材料，具体地，负极活性材料可以为锂金属、硅材料、锡材料、合金材料或碳材料例如天然石墨、人造石墨、中间相碳微球、碳纳米管、碳纤维、石墨烯复合材料和硅碳复合材料中的一种或几种。

[0094] 非水有机电解液，包括：

[0095] (1) 锂盐；

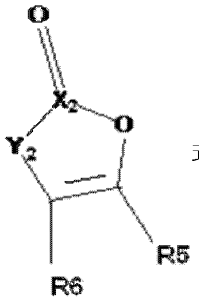
[0096] (2) 非水有机溶剂，非水有机溶剂包含 γ-丁内酯和式 (I) 所示的饱和环状酯化合物，

[0097] 

式 (I)，

[0098] 其中 X_1 选自 C、S 或 P 基团，Y_1 选自 O、CH_2 或 CH_2CH_2 基团，R1、R2、R3 和 R4 独立地选自氢基、卤素、氰基、硝基和具有一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团；

[0099] (3) 式 (II) 所示的不饱和环状酯化合物，

[0100] 

式 (II)，

[0101] 其中 X_2 选自 C 或 S 基团，Y_2 选自 O、CH_2 或 CH_2CH_2 基团，R5 和 R6 独立地选自氢基、卤素、氰基、硝基和具有一个碳到六个碳的部分卤代或者全卤代的碳链或者醚类基团；以及

[0102] (4) 式 (III) 所示的二腈化合物，

[0103] NC-R7-CN 式 (III)，

[0104] R7 为含碳数量为 1 ～ 15 的烃基或烃基衍生物。

[0105] 非水有机电解液具体如前文所述。

[0106] 本发明实施例锂离子二次电池的形式不限，可以为方形、圆柱或软包电池，无论是卷绕式还是叠片式。

[0107] 第三方面，本发明实施例提供了一种锂离子二次电池的制备方法，该锂离子二次电池包括本发明实施例第一方面所述的非水有机电解液。

[0108] 下面以方形卷绕式锂离子二次软包电池（型号为 423450）的制作为例，对本发明

CosMX Exhibit 1002, Page 305 of 888

实施例锂离子二次电池的制备方法进行说明。

[0109] 正极片的制备

[0110] 本发明实施例选用的正极活性材料是 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 和 $0.5Li_2MnO_3*0.5LiNiO_2$ 以质量比为 9 ： 1 混合的材料，配料前采用固相球磨法使混合体分散均匀。将分散好的正极活性材料、导电剂炭黑粉末材料和粘结剂 PVDF 粉末材料再按照质量比 85 ： 10 ： 5 进行混合，然后加入 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液制备成油系浆料，最后将浆料涂覆在铝集流体两面，制成锂离子二次电池正极片。

[0111] 负极片的制备

[0112] 将负极活性材料人造石墨粉末、粘结剂羧甲基纤维素 (CMC)、粘结剂苯乙烯丁二烯橡胶 (SBR) 乳液按照质量比 100 ： 3 ： 2 进行混合，然后加入去离子水制备成水系负极浆料，最后将浆料涂覆在铜集流体两面，制成锂离子二次电池负极片，负极片容量设计为正极片容量的 1.2 倍。

[0113] 非水有机电解液的制备

[0114] 将非水有机溶剂 γ - 丁内酯 (GBL)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 和碳酸丙烯酯 (PC) 按照体积比 85 ： 10 ： 5 混合制成非水有机溶剂，再加入不同质量比（相对于非水有机溶剂质量）的二腈化合物 NC-R7-CN(R7 为含碳数量为 1 ～ 15 的烃基或烃基衍生物）和碳酸亚乙烯酯 (VC)、双草酸硼酸锂 (LiBOB)。最后加入合适的锂盐配置成所需的浓度，得到锂离子二次电池非水有机电解液。

[0115] 锂离子二次电池的制作

[0116] 将聚丙烯和聚乙烯组成的复合隔膜放入上述制备的正极极片和负极极片之间，如三明治结构，然后一起卷制成 423450 方型电池极芯，最后完成方形卷绕软包电池，最后注入非水有机电解液，得到高电压锂离子二次电池。

[0117] 对于锂离子二次电池，无论是方形还是圆柱或软包电池，也无论是卷绕式还是叠片式，采用上述锂离子二次电池制备方法都能取得相同的效果。

[0118] 第四方面，本发明实施例提供了包括上述第二方面所述锂离子二次电池的终端通讯设备，包括 ：通讯模块和如上述第二方面所述的锂离子二次电池，通讯模块，用于实现通信功能，锂离子二次电池为通讯模块供电。

[0119] 所述终端通讯设备中锂离子二次电池储能和备电性能高，具体表现在能量密度高和可长时间在满充电状态下存储。

[0120] 下面以方形卷绕式锂离子二次软包电池（型号为 423450) 的制作和测试为例，分多个实施例对本发明实施例进行进一步的说明。其中，本发明实施例不限定于以下的具体实施例。在不变主权利的范围内，可以适当的进行变更实施。

[0121] 实施例一

[0122] 将非水有机溶剂 γ - 丁内酯 (GBL)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 和碳酸丙烯酯 (PC) 按照体积比 85 ： 10 ： 5 混合制成非水有机溶剂，再向非水有机溶剂中加入 0.1％ (Wt) 的戊二腈，然后再加入 2％ (Wt) 的碳酸亚乙烯酯 (VC)，最后加入一定质量的锂盐 $LiPF_6$ 配制的浓度为 0.9M/L，得到非水有机电解液。将配制的非水有机电解液注入上述方形卷绕软包电池中，得到本发明实施例一。

[0123] 实施例二

CosMX Exhibit 1002, Page 306 of 888

[0124] 如实施例一所示，不同的是，配制的非水有机电解液中的戊二腈的量改为 1％(Wt)，得到本发明实施例二。

[0125] 实施例三

[0126] 如实施例一所示，不同的是，配制的非水有机电解液中的戊二腈的量改为 3％(Wt)，得到本发明实施例三。

[0127] 实施例四

[0128] 如实施例一所示，不同的是，配制的非水有机电解液中的戊二腈的量改为 5％(Wt)，得到

[0129] 实施例四。

[0130] 实施例五

[0131] 如实施例一所示，不同的是，配制的非水有机电解液中的戊二腈的量改为 10％(Wt)，得到本发明实施例五。

[0132] 实施例六

[0133] 如实施例三所示，不同的是，再添加 2％ (Wt) 的双草酸硼酸锂 (LiBOB)，得到本发明实施例六。

[0134] 对比例一

[0135] 使用传统电解液，将碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二甲酯 (DMC) 按照体积比 1 ： 1 ： 1 混合制成非水有机溶剂，再向非水有机溶剂中加入一定质量的锂盐 $LiPF_6$ 配制成浓度为 0.9M/L 的电解液。将以上电解液注入上述方形卷绕软包电池中，得到对比例一。

[0136] 对比例二

[0137] 如对比例一，不同的是在对比例一所用的电解液中再添加 2％ (Wt) 的碳酸亚乙烯酯 (VC)，得到对比例二。

[0138] 对比例三

[0139] 如对比例一，不同的是在对比例一所用的电解液中再添加 2％ (Wt) 的碳酸亚乙烯酯 (VC) 和 3％ (Wt) 的戊二腈，得到对比例三。

[0140] 以上实施例和对比例中涉及到的百分数是指质量百分数，具体指各组分添加的质量占非水有机溶剂质量的百分数。

[0141] 以上实施例和对比例中制得的锂离子二次电池为实验电池，用于下述效果实施例性能测试。

[0142] 效果实施例

[0143] 为对本发明实施例技术方案带来的有益效果进行有力支持，特提供以下性能测试：

[0144] 1. 安全性能测试

[0145] 采用锂电池过冲测试柜对实施例一～实施例六以及对比例一～对比例三中的实验电池以 1C 恒流充电，充电上限至 4.8V，以 4.8V 恒电压充电 2 小时，然后室温下搁置 1 小时，再把电池以 1C 过充到 10V，记录电池在过充电过程中是否出现冒烟、起火、燃烧、爆炸等现象；将室温搁置 1 小时满电态 4.8V 的各实施例和对比例电池置于外面带有保护装置的铁丝网上，下面用液化气火焰直接对电池进行加热，记录电池在火烧测试过程中是否冒烟、起

CosMX Exhibit 1002, Page 307 of 888

火、燃烧、爆炸等现象。测试结果如表 1。

[0146] 2. 高温存储性能测试

[0147] 将室温搁置 1 小时的满电态 4.8V 的各实施例和对比例电池放入 60 度高温柜中放置 10 天，在存储前后测量各实施例电池的厚度，计算出高温存储后电池厚度与高温存储前电池厚度相比的厚度增长率。另外，将高温存储 10 天后的电池在 35 度下搁置 5 小时，然后在恒定 35 度下 1C 恒流放电至 3.0V，再 1C 恒流充电至 4.8V，恒压 2 小时，最后再 1C 恒流放电至 3.0V，计算出各实施例和对比例电池的高温存储容量恢复率，结果如表 1。高温存储容量恢复率特指电池在高温存储后特定温度下的放电容量与高温存储前特定温度下的放电容量相比的比率。

[0148] 表 1 实施例一～实施例六以及对比例一～对比例三中的实验电池的性能测试

[0149]

	戊二腈添加量/%	VC 添加量/%	LiBOB 添加量/%	1C~10V 测试结果	火烧测试结果	高温存储厚度变化率	高温存储容量恢复率
实施例一	0.1	2	-	不爆炸	冒烟	7%	81%
实施例二	1	2	-	不爆炸	冒烟	7%	82%
实施例三	3	2	-	不爆炸	冒烟	7%	85%
实施例四	5	2	-	不爆炸	冒烟	7%	85%
实施例五	10	2	-	不爆炸	冒烟	7%	81%
实施例六	3	2	2	不爆炸	冒烟	5%	87%
对比例一	-	-	-	爆炸	爆炸	57%	27%
对比例二	-	2	-	爆炸	爆炸	31%	41%
对比例三	3	2	-	爆炸	爆炸	18%	67%

[0150] 由表 1 测试结果可知：本发明实施例提供的耐高压非水有机电解液电池体系相比较传统电解液电池在高电压过冲测试和火烧测试中具有良好的安全稳定性。对比例中使用的电解液含有大量的直链溶剂碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸甲乙酯 (EMC)，DMC 和 EMC 的闪点较低，在过充电测试和火烧测试中容易发生燃烧爆炸，而本发明实施例提供的非水有机电解液溶剂都具有很高的闪点，因此在过充电测试和火烧测试中表现出很好的安全稳定性。

[0151] 比较对比例一、对比例二和对比例三测试结果，采用传统电解液的电池高温存储性能较差，电池膨胀严重，。在对比例一中，电池在 4.8V 高电压下满电态高温存储恢复容量损失严重，甚至实验电池无法正常充放电，主要是传统电解液抗氧化性较差，特别是在高电位下容易在正极材料表面发生氧化反应，造成不可逆容量损失较大，另外，传统电解液容易在负极材料表面不断的还原分解，还原产物附着在负极材料表面，当还原产物层较厚时容易使电池阻抗变大，且高温下还原产物层不稳定，造成一定电池容量的损失。

[0152] 对比例二相比较对比例一，电解液中加入了碳酸亚乙烯酯 (VC)，电池的高温恢复容量有所提高，主要因为碳酸亚乙烯酯 (VC) 能在负极表面形成一层稳定的保护膜，减少了

CosMX Exhibit 1002, Page 308 of 888

溶剂进一步在负极分解，但在高电位下，溶剂的氧化还原依然存在，电池膨胀依然严重，高温存储容量恶化依然严重。

[0153] 对比例三中加入了戊二腈化合物，与不加戊二腈的情况相比，电池高温存储容量恢复明显，能够改善传统电解液的高电压特性。

[0154] 在实施例中，采用了本发明实施例提供的非水有机电解液，其中主要使用了氧化性弱的溶剂，表现出良好的高电压性能，满足高能量电池对高电压电解液的需求。γ-丁内酯（GBL）还原产物产气较少，厚度膨胀不明显，电池高温存储性能优势明显，氟代碳酸乙烯酯（FEC）具有较高的闪点，氟元素具有阻燃效果，可以提高电池的安全性，而且氟代碳酸乙烯酯（FEC）还具有优良的成膜性能，但大量使用时容易恶化电池容量，特别是高温存储时容易分解产生分解气和氟化酸，破坏负极材料表面的保护膜，电池膨胀严重。在各实施例中还使用了不同质量的戊二腈溶剂，测试结果表明，戊二腈的添加量需要控制在3%～5%之间，量少不能改善性能，量大容易造成副反应，恶化电池性能。

[0155] 双草酸硼酸锂（LiBOB）作为良好的高温成膜添加剂，能在负极材料表面形成良好的保护膜，保护膜在高温下具有较好的稳定性，不易破裂和从负极表面脱落，有效的保护了电解液与负极材料表面，与碳酸亚乙烯酯（VC）配合使用效果更好，极大的提高了戊二腈溶剂和氟代碳酸乙烯酯（FEC）的使用量。

CosMX Exhibit 1002, Page 309 of 888

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105609874 A
(43)申请公布日 2016.05.25

(21)申请号 201510977152.1

(22)申请日 2015.12.21

(71)申请人 东莞新能源科技有限公司
地址 523808 广东省东莞市松山湖科技产业园区

(72)发明人 王可飞

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
代理人 王刚 龚敏

(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

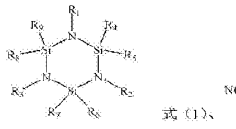
权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

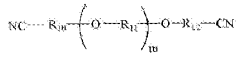
电解液以及包括该电解液的锂离子电池

(57)摘要

本申请涉及锂离子电池技术领域，具体讲，涉及一种电解液以及包括该电解液的锂离子电池。本申请提供的电解液包括锂盐、有机溶剂和添加剂，添加剂包括由式(1)所示的环三硅氮烷以及式(2)所示的具有醚键的二腈化合物，该电解液不仅能够提高锂离子电池在高电压下的循环性能、倍率性能和高温存储性能，而且提高了锂离子电池的安全性能。该电解液中还可含有醚化合物、腈化合物、含有硫氧双键的环状酯化合物、含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物、含有碳-氮双键的化合物中的一种或多种，从而能够进一步提高锂离子电池在高电压下循环性能和倍率性能以及在高温下的存储性能。



式(1)、

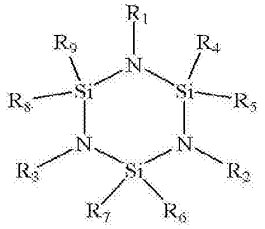


式(2)

CN 105609874 A

1.一种电解液，其特征在于，包括锂盐、有机溶剂和添加剂，所述添加剂包括环三硅氮烷化合物以及具有醚键的二腈化合物，

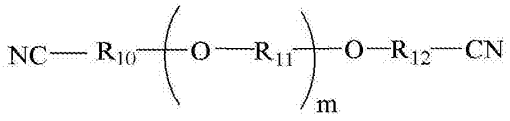
所述环三硅氮烷化合物的结构式如下述式(1)所示：



式（1），

其中，R_1、R_2、R_3各自独立地为选自氢原子、碳原子数为1～10的烷基中的一种，R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9各自独立地为选自氢原子、碳原子数为1～10的烷基、碳原子数为1～10的烷氧基、碳原子数为1～10的烷胺基、以及上述碳原子数为1～10的烷基、碳原子数为1～10的烷氧基被卤原子取代所形成的基团中的一种，其中，卤原子为F、Cl、Br，

所述具有醚键的二腈化合物的结构式如下述式(2)所示：



式（2），

其中，R_{10}、R_{11}、R_{12}各自独立地为选自碳原子数为1～5的亚烷基、或者碳原子数为2～5的亚烯基，m为1～5的整数。

2.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，在式(1)所示的环三硅氮烷化合物中，R_1、R_2、R_3各自独立地为选自氢原子、碳原子数为1～6的烷基中的一种；R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9各自独立地为选自氢原子、碳原子数为1～6的烷基、碳原子数为1～6的烷氧基、碳原子数为1～6的烷胺基、碳原子数为1～6的卤代烷基、碳原子数为1～6的卤代烷氧基中的一种。

3.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，在式(1)所示的环三硅氮烷化合物中，R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9中的至少一个为碳原子数为1～6的烷胺基。

4.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述环三硅氮烷化合物为选自下述物质中的至少一种：2,2,4,4,6,6-六甲基-[1,3,5,2,4,6]三氮三硅氮烷、1,2,3,4,5,6-六甲基-[1,3,5,2,4,6]三氮三硅氮烷和1,3,5,N,N′,N″-六甲基-2,4,6-三甲胺基-[1,3,5,2,4,6]三氮三硅氮烷。

5.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述具有醚键的二腈化合物为选自下述物质中的至少一种：3,5-二氧杂-庚二腈、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、乙二醇二(2-氰基乙基)醚、二乙二醇二(2-氰基乙基)醚、三乙二醇二(2-氰基乙基)醚、四乙二醇二(2-氰基乙基)醚、1,3-二(2-氰基乙氧基)丙烷、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、1,5-二(2-氰基乙氧基)戊烷和乙二醇二(4-氰基丁基)醚。

6.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述环三硅氮烷化合物和所述具有醚键的二腈化合物的总含量为电解液的总重量的0.01％～10％。

7.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述添加剂还包括添加剂B，所述添加剂B为选自醚化合物、腈化合物、含有硫氧双键的环状酯化合物、含有碳-碳不饱和键的环状碳

CosMX Exhibit 1002, Page 311 of 888

酸酯化合物以及含有碳-氮双键的化合物中的至少一种；

所述醚化合物为选自取代或未取代的醚中的至少一种，取代基为含有卤素原子的取代基，卤原子为F、Cl、Br；

所述腈化合物为选自单腈化合物、双腈化合物、三腈化合物和四腈化合物中至少一种；

所述含有硫氧双键的环状酯化合物为选自环状硫酸酯、环状亚硫酸酯、饱和磺内酯以及含有碳-碳双键的不饱和磺内酯中的至少一种；

所述含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物为选自含有碳-碳双键的环状碳酸酯化合物中的至少一种；

所述含有碳-氮双键的化合物为选自含有亚胺基的化合物以及含有碳化二亚胺基的化合物中的至少一种。

8.根据权利要求7所述的电解液，其特征在于，所述添加剂B为选自1-乙氧基-丙烷、2-三氟甲基-3-甲氧基全氟戊烷、1,1,2,2-四氟乙基-2′,2′,3′,3′-四氟丙基醚、乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、丁烯腈、3-甲基丁烯腈、丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、富马二腈、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、亚硫酸丙烯酯、1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、丙烯基-1,3-磺酸内酯、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、氟代碳酸亚乙烯酯、1,2-二氟代碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯以及二环己基碳二亚胺中的至少一种。

9.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，

所述有机溶剂为选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、1,4-丁内酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯以及丁酸乙酯中的至少一种；

所述锂盐为选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、二氟磷酸锂、六氟砷酸锂、高氯酸锂、三氟磺酰锂、三(三氟甲基磺酰)甲基锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂、双草酸硼酸锂以及二氟草酸硼酸锂中的至少一种。

10.一种锂离子电池，其特征在于，包括含有正极活性材料的正极片、含有负极活性材料的负极片、锂电池隔膜和权利要求1～9中任一项所述的电解液。

CosMX Exhibit 1002, Page 312 of 888

电解液以及包括该电解液的锂离子电池

技术领域

[0001] 本申请涉及锂离子电池技术领域，特别地涉及一种电解液以及包括该电解液的锂离子电池。

背景技术

[0002] 近年来，随着电子产品的快速发展，对锂离子电池的续航能力提出了更高的要求，其中决定锂离子电池续航能力的主要因素是电池容量，相应地，人们对锂离子电池的能量密度也提出了更高的要求，为了提高锂离子电池的能量密度，开发高电压锂离子电池是有效的方法之一。然而随着电压的提高，会加速电解液中的水分与电解液中的其它成分的反应，还会产生氢氟酸(HF)，会降低锂离子电池的循环等性能，严重影响了锂离子电池性能。

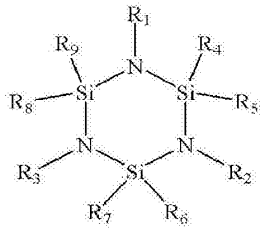
[0003] 另外，在专利申请CN200910261106.6、CN201110441897.8、CN201410215791.X、CN201410736551.4以及CN201010109085.9中，均选用了六甲基二硅氮烷或者七甲基二硅氮烷来提高锂离子电池的储存稳定性以及热稳定性。虽然这些链状的硅氮烷在一定程度上能够提高锂离电池的储存稳定性以及热稳性性，但是由于这些链状的硅氮烷会参与位于阳极表面的固体电解质界面(SEI)膜的形成，使得形成的SEI膜并不稳定，继而造成锂离子电池的倍率等性能下降，并且还会进一步造成锂离子电池循环性能的下降。

发明内容

[0004] 为了解决上述问题，本申请人进行了锐意研究，结果发现：包括环三硅氮烷化合物以及具有醚键的二腈化合物的电解液，不仅能够提高锂离子电池在高电压下的循环性能、倍率性能和高温存储性能，而且提高了锂离子电池的安全性能，从而完成本申请。

[0005] 本申请的目的在于提供一种电解液，包括锂盐、有机溶剂和添加剂，所述添加剂包括环三硅氮烷化合物以及具有醚键的二腈化合物，

[0006] 所述环三硅氮烷化合物的结构式如下述式(1)所示：

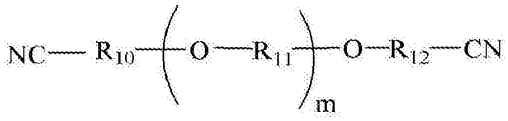
[0007] 

式(1)，

[0008] 其中，R_1、R_2、R_3各自独立地为选自氢原子、碳原子数为1～10的烷基中的一种，R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9各自独立地为选自氢原子、碳原子数为1～10的烷基、碳原子数为1～10的烷氧基、碳原子数为1～10的烷胺基、以及上述碳原子数为1～10的烷基、碳原子数为1～10的烷氧基被卤原子取代所形成的基团中的一种，其中，卤原子为F、Cl、Br，

[0009] 所述具有醚键的二腈化合物的结构式如下述式(2)所示：

CosMX Exhibit 1002, Page 313 of 888

[0010] 

式（2），

[0011] 其中，R_{10}、R_{11}、R_{12}各自独立地为选自碳原子数为1～5的亚烷基、碳原子数为2～5的亚烯基，m为1～5的整数。

[0012] 本申请的另一目的在于提供一种锂离子电池，包括含有正极活性材料的正极片、含有负极活性材料的负极片、锂电池隔膜和本申请提供的电解液。

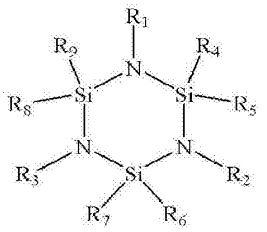
[0013] 本申请提供的电解液，不仅有利于改善锂离子电池在高电压下的循环性能、倍率性能和高温存储性能，而且还提高了锂离子电池的安全性能。

具体实施方式

[0014] 下面通过对本申请进行详细说明，本申请的特点和优点将随着这些说明而变得更为清楚、明确。

[0015] 本申请的目的在于提供一种电解液，包括锂盐、有机溶剂和添加剂，所述添加剂包括环三硅氮烷化合物以及具有醚键的二腈化合物。

[0016] 在上述电解液中，所述环三硅氮烷化合物的结构式如下述式(1)所示：

[0017] 

式（1），

[0018] 其中，R_1、R_2、R_3各自独立地为选自氢原子、碳原子数为1～10的烷基中的一种，R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9各自独立地为选自氢原子、碳原子数为1～10的烷基、碳原子数为1～10的烷氧基、碳原子数为1～10的烷胺基、以及上述碳原子数为1～10的烷基、碳原子数为1～10的烷氧基被卤原子取代所形成的基团中的一种，其中，卤原子为F、Cl、Br。

[0019] 在上述式1中，优选地，R_1、R_2、R_3均为相同的基团，R_4、R_6、R_8为相同的基团或者是R_5、R_7、R_9为相同的基团，此外，R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9中的至少一个为碳原子数为1～10的烷胺基。当氨基(-NH_2)中氢原子被烷基部分或全部取代而形成烷胺基。

[0020] 碳原子数为1～10的烷基，链状烷基和环烷基均可，链状烷基还可包括直链烷基和支链烷基，链状烷基上的氢还可被环烷基所取代。所述烷基的碳原子数的优选的下限值可为1、2、3、5，优选的上限值可为3、4、5、6、7、8、9。优选地，选择碳原子数为1～6的链状烷基，碳原子数为3～6的环烷基，更进一步优选地，选择碳原子数为1～4的链状烷基，碳原子数为5～6的环烷基。

[0021] 作为烷基的实例，具体可以举出：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、环戊基、2,2-二甲基丙基、1-甲基丁基、正己基、异己基、3-己基、环己基、2-甲基戊基、1,1,2-三甲基丙基、3,3-二甲基丁基、正庚基、2-甲基己基、3-甲基己基、异庚基、环庚基、正辛基、环辛基、壬基、癸基。

CosMX Exhibit 1002, Page 314 of 888

[0022] 碳原子数为1～10的烷氧基，与氧键合的烷基可为链状烷基，也可为环烷基，链状烷基上的氢还可被环烷基所取代，优选上述所提到的碳原子数为1～10的烷基与氧进行键合形成烷氧基。烷氧基的碳原子数的优选的下限值可为1、3、5，碳原子数的优选的上限值可为3、5、6、7、8、9。优选地，选择碳原子数为1～6的烷氧基，进一步优选地，选择碳原子数为1～3的链状烷氧基、碳原子数为3～6的环烷基氧基。

[0023] 作为烷氧基实例，具体可以举出：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、叔戊氧基、新戊氧基、1-甲基丁基氧基、正己氧基、异己氧基、1,1,2-三甲基丙氧基、正庚基氧基、正辛基氧基、环戊氧基、环己氧基、环庚氧基、环辛氧基。

[0024] 氨基($-NH_2$)中的氢原子被烷基部分或全部取代而形成烷胺基。烷胺基的碳原子数的优选的下限值可为1、3、5，碳原子数的优选的上限值可为3、5、6、7、8、9。优选地，选择碳原子数为1～6的烷胺基，进一步优选地，选择碳原子数为1～3的烷胺基。

[0025] 作为烷胺基实例，具体可以举出：甲胺基($-NHCH_3$)、二甲基胺基($-N(CH_3)_2$)、乙胺基、二乙基胺基、甲基乙基胺基、正丙胺基、异丙胺基、正丁基胺基、仲丁基胺基、叔丁基胺基、正戊基胺基、异戊基胺基、新戊基胺基、2,3-二甲基丙基胺基、1-乙基丙基胺基、1-甲基丁基胺基、正己基胺基、异己基胺基、1,1,2-三甲基丙基胺基、正庚基胺基、正辛基胺基。

[0026] 作为环三硅氮烷化合物的实例，具体如下所示：

[0027] 2,2,4,4,6,6-六甲基-[1,3,5,2,4,6]三氮三硅氮烷、

[0028] 2,2,4,4,6,6-六乙基-[1,3,5,2,4,6]三氮三硅氮烷、

[0029] 2,2,4,4,6,6-六丙基-[1,3,5,2,4,6]三氮三硅氮烷、

[0030] 1,2,3,4,5,6-六甲基-[1,3,5,2,4,6]三氮三硅氮烷、

[0031] 1,2,3,4,5,6-六乙基-[1,3,5,2,4,6]三氮三硅氮烷、

[0032] 1,2,3,4,5,6-六丙基-[1,3,5,2,4,6]三氮三硅氮烷、

[0033] 1,3,5,N,N′,N″-六甲基-2,4,6-三甲胺基-[1,3,5,2,4,6]三氮三硅氮烷、

[0034] 1,3,5,N,N′,N″-六乙基-2,4,6-三甲胺基-[1,3,5,2,4,6]三氮三硅氮烷、

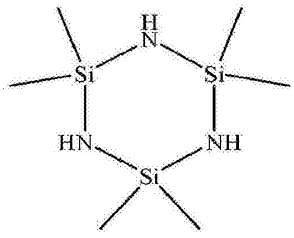
[0035] 1,3,5,N,N′,N″-六丙基-2,4,6-三甲胺基-[1,3,5,2,4,6]三氮三硅氮烷、

[0036] 1,3,5,N,N′,N″-六甲基-2,4,6-三乙胺基-[1,3,5,2,4,6]三氮三硅氮烷、

[0037] 2,2,4,4,6,6-六甲氧基-[1,3,5,2,4,6]三氮三硅氮烷、

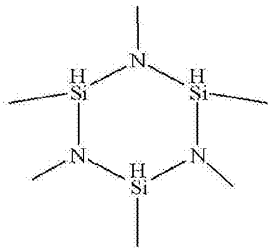
[0038] 2,2,4,4,6,6-六(氟代甲基)-[1,3,5,2,4,6]三氮三硅氮烷。

[0039] 其中，部分环三硅氮烷化合物的结构式如下所示：

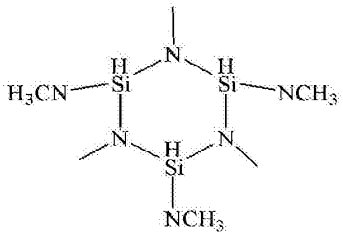
[0040] 

[0041] 2,2,4,4,6,6-六甲基-[1,3,5,2,4,6]三氮三硅氮烷(简称为AN1)；

CosMX Exhibit 1002, Page 315 of 888

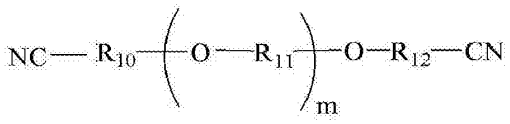
[0042] 

[0043] 1,2,3,4,5,6-六甲基-[1,3,5,2,4,6]三氮三硅氮烷(简称为AN2);

[0044] 

[0045] 1,3,5,N,N′,N″六甲基-2,4,6-三甲胺基-[1,3,5,2,4,6]三氮三硅氮烷(简称为AN3)。

[0046] 在上述电解液中,所述具有醚键的二腈化合物的结构式如下述式(2)所示:

[0047] 

式(2),

[0048] 其中,R_{10}、R_{11}、R_{12}各自独立地为选自碳原子数为1～5的亚烷基、或者碳原子数为2～5的亚烯基,m为1～5的整数。

[0049] 碳原子数为1～5的亚烷基,其中亚烷基可为链状亚烷基也可为环状亚烷基。另外,所述亚烷基的碳原子数的优选的下限值可为1、2,优选的上限值可为2、3、4。

[0050] 作为亚烷基的实例,具体可以举出:亚甲基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、2-甲基-1,3-亚丙基、1,3-二甲基亚丙基、1-甲基-1,2-亚乙基,1,1-二甲基亚乙基、1,2-二甲基亚乙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、1,1,4,4-四甲基亚丁基、亚环丙基、1,2-亚环丙基、1,3-亚环丁基、亚环丁基、亚环己基、1,4-亚环己基、1,4-亚环庚基、亚环庚基、1,5-亚环辛基、亚环辛基。

[0051] 碳原子数为2～5的亚烯基,其中亚烯基的具体种类并没有特别的限制,可根据实际需求进行选择,例如环状烯基和链状烯基均可,当为环状烯基时,环状烯基还可被其它取代基进行取代,例如烷基和/或烯基。另外,所述烯基中的双键的个数以及双键的位置并没有特别的限制,可根据实际情况选择所需结构的烯基。特别的,双键的个数可为1个、2个、3个或4个。在所述亚烯基中,亚烯基的碳原子数的优选的下限值可为2、3,优选的上限值可为2、3、4。

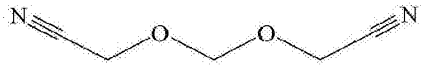
[0052] 作为亚烯基的实例,具体可以举出:1,2-亚乙烯基、亚乙烯基、1,3-亚丙烯基、2-亚丙烯基、甲基-1,2-亚乙烯基、乙基-1,2-亚乙烯基、1,4-亚丁-2-烯基、1,5-亚戊-2-烯基、1,6-亚己-3-烯基、1,7-亚庚-3-烯基、1,8-亚辛-2-烯基、亚环丁烯基、2-亚环戊烯基、1,4-亚

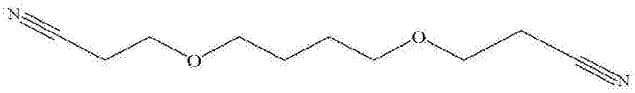
CosMX Exhibit 1002, Page 316 of 888

环已-2-烯基、2-亚环庚烯基、1,5-亚环辛-3-烯基。

[0053] 优选地，所述具有醚键的二腈化合物为选自下述物质中的至少一种：3,5-二氧杂-庚二腈(简称为AM1)、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷(简称为AM2)、乙二醇二(2-氰基乙基)醚(简称为AM3)、二乙二醇二(2-氰基乙基)醚、三乙二醇二(2-氰基乙基)醚、四乙二醇二(2-氰基乙基)醚、1,3-二(2-氰基乙氧基)丙烷(AM4)、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、1,5-二(2-氰基乙氧基)戊烷和乙二醇二(4-氰基丁基)醚。优选地，所述具有醚键的二腈化合物为乙二醇二(2-氰基乙基)醚。

[0054] 其中，具有醚键的二腈化合物的部分实例的结构式如下所示：

[0055]  3,5-二氧杂-庚二腈(简称为AM1)；

[0056]  1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷(简称为AM2)；

[0057] 乙二醇二(2-氰基乙基)醚(简称为AM3)；

[0058] 1,3-二(2-氰基乙氧基)丙烷(简称为AM4)。

[0059] 经研究发现，由于本申请提供的电解液中包括环三硅氮烷化合物以及具有醚键的二腈化合物，将该电解液应用到锂离子电池中后，能够提高锂离子电池在高电压下的循环性能、倍率性能和高温存储性能，例如提高了锂离子电池在4.4V～5V的高电压下循环性能和倍率性能以及在4.4V～5V的高电压和85℃下的存储性能，此外，还提高了锂离子电池的安全性能，例如提高了锂离子电池的热稳定性能，在150℃的温度下，锂离子电池的热稳定性好，基本不会出现冒烟、起火和爆炸的现象。

[0060] 在本申请中，所述环三硅氮烷化合物可根据常规的合成方法获得，例如可参见US4613490(A)，当然所述环三硅氮烷化合物也可以通过商购获得；具有醚键的二腈化合物可通过现有的合成方法获得，可参见CN201280006888.9，也可以通过商购获得，其来源并不受到具体的限制。

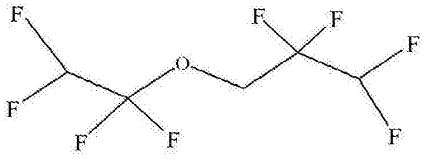
[0061] 优选地，所述环三硅氮烷化合物和具有醚键的二腈化合物的总含量为电解液的总重量的0.01%～10%。经研究发现，当两者的总含量低于0.01%时，电解液不能有效地形成稳定的钝化膜，锂离子电池的高温存储性能和倍率性能基本得不到改善；当总含量超过10%时，所形成的膜较厚，阻抗增加，会降低锂离子电池的循环性能。进一步优选地，所述环三硅氮烷化合物和具有醚键的二腈化合物总含量为电解液的总重量的1～5%。此外，需要说明的是，所述环三硅氮烷化合物和具有醚键的二腈化合物的含量比例不受限制。为了能够进一步提高锂离子电池的高温存储性能和倍率性能以及安全性能，优选地，所述环三硅氮烷和具有醚键的二腈化合物的重量比为环三硅氮烷:具有醚键的二腈化合物＝1:3～3:1。

CosMX Exhibit 1002, Page 317 of 888

[0062] 在上述电解液中，优选地，所述添加剂中还包括添加剂B，所述添加剂B为选自醚化合物、腈化合物、含有硫氧双键的环状酯化合物、含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物、含有碳-氮双键的化合物中的至少一种。

[0063] 在上述添加剂B中，所述醚化合物，可为环状醚化合物，也可为链状醚化合物，在所述醚化合物中，氧原子的个数可为1个、2个、3个或4个，所述醚化合物还可被其他基团所取代，优选地，所述醚化合物可被含有卤原子的取代基所取代，其中卤原子为F、Cl、Br，优选为F；作为醚化合物的具体例子，可列举：1-乙氧基-丙烷(简称为EPE)、2-三氟甲基-3-甲氧基全氟戊烷(简称为TMMP)、1,1,2,2-四氟乙基-2′,2′,3′,3′-四氟丙基醚(简称为F-EPE)。优选地，醚化合物的含量为电解液的总重量的0.01～5%，进一步优选地，醚化合物的含量为电解液的总重量的0.1～3%。

[0064] 1,1,2,2-四氟乙基-2′,2′,3′,3′-四氟丙基醚(F-EPE)如下式(1a)所示：

[0065] 

式（1a）。

[0066] 在所述腈化合物中，腈化合物中的氰基的个数可为1个、2个、3个、4个或5个，诸如只含有一个氰基时为单腈化合物，当含有两个氰基时为双腈化合物，当含有三个氰基时为三腈化合物，当含有四个氰基时为四腈化合物。另外，在所述腈化合物中，还可含有碳碳双键。优选地，所述腈化合物为选自单腈化合物、双腈化合物、三腈化合物和四腈化合物中至少一种。

[0067] 作为腈化合物的具体例子，可列举：乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、戊腈、异戊腈、2-甲基丁腈、三甲基乙腈、己腈、环戊腈、环己腈、丙烯腈、甲基丙烯腈、丁烯腈、3-甲基丁烯腈、2-甲基-2-丁烯腈、2-戊烯腈、2-甲基-2-戊烯腈、3-甲基-2-戊烯腈、2-己烯腈、氟乙腈、二氟乙腈、三氟乙腈、2-氟丙腈、3-氟丙腈、2,2-二氟丙腈、2,3-二氟丙腈、3,3-二氟丙腈、2,2,3-三氟丙腈、3,3,3-三氟丙腈、五氟丙腈等单腈化合物；丙二腈、丁二腈、2-甲基丁二腈、四甲基丁二腈、戊二腈、2-甲基戊二腈、己二腈、富马二腈、2-亚甲基戊二腈等双腈化合物；1,3,5-戊三甲腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,6-己烷三腈等三腈化合物；四氰基乙烯等四腈化合物等。优选地，所述腈化合物为选自乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、丁烯腈、3-甲基丁烯腈、丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈(简称为ADN)以及富马二腈中的至少一种，进一步优选地，所述腈化合物为选自丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、富马二腈以及1,3,6-己烷三腈中的至少一种。优选地，所述含有腈化合物的含量为电解液的总重量的0.01～5%，进一步优选地，所述含有腈化合物的含量为电解液的总重量的0.1～3%。

[0068] 所述含有硫氧双键的环状酯化合物可为环状硫酸酯、环状亚硫酸酯、饱和磺内酯以及含有碳-碳双键的不饱和磺内酯中的至少一种。优选地，所述含有硫氧双键的环状酯化合物为选自硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、亚硫酸丙烯酯、1,3-丙磺酸内酯(简称为PS)、1,4-丁磺酸内酯以及丙烯基-1,3-磺酸内酯中的至少一种。优选地，所述含有硫氧双键的环状酯化合物的含量为电解液的总重量的0.01～5%，进一步优选地，所述含有硫氧双键的环状酯化合物的含量为电解液的总重量的0.1～3%。

[0069] 在所述含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物中，碳-碳不饱和键优选为双键，

CosMX Exhibit 1002, Page 318 of 888

所述双键可位于环上，也可不位于环上。在上述电解液中，优选地，所述含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物为选自碳酸亚乙烯酯(简称为VC)、氟代碳酸乙烯酯、氟代碳酸亚乙烯酯、1,2-二氟代碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸亚乙酯中的至少一种。优选地，所述含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物的含量为电解液的总重量的0.01～5%，进一步优选地，所述含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯类化合物的含量为电解液的总重量的0.1～3%。

[0070] 所述含有碳-氮双键的化合物为选自含有亚胺基的化合物以及含有碳化二亚胺基的化合物中的一种或多种，其中所述亚胺基表示为>C=N-，所述碳化二亚胺基表示为-N=C=N-。作为含有碳-氮双键的化合物的实例，可以举出：N-戊基异丙基亚胺(简称为NPPI)，二环己基碳二亚胺(简称为DCC)。优选地，所述含有碳-氮双键的化合物的含量为电解液的总重量的0.01～5%，进一步优选地，所述含有碳-氮双键的化合物的含量为电解液的总重量的0.1～3%。

[0071] 当添加剂中还包含有添加剂B时，进一步提高了锂离子电池在高电压下的循环性能、倍率性能和高温存储性能，例如进一步提高了锂离子电池在4.4V～5V的高电压下循环性能和倍率性能以及在4.4V～5V的高电压和85℃下的高温存储性能，此外，还进一步提高了锂离子电池的安全性能，例如在150℃的温度下，锂离子电池的热稳定性好，基本不会出现冒烟、起火和爆炸的现象。

[0072] 在上述电解液中，特别的，所述有机溶剂选用非水有机溶剂，例如可选用碳原子数为1～8、且含有至少一个酯基的化合物作为非水有机溶剂。

[0073] 优选地，所述有机溶剂为选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、1,4-丁内酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯以及丁酸乙酯中的至少一种。当然并不仅仅局限于上述所提到的具体的化合物，也可以是上述具体的化合物的卤代化合物。

[0074] 在上述电解液中，所述锂盐任选自有机锂盐或无机锂盐中的至少一种。特别地，所述锂盐中含有氟元素、硼元素、磷元素中的至少一种。

[0075] 作为锂盐的实例，具体可以举出：六氟磷酸锂($LiPF_6$)、二氟磷酸锂($LiPO_2F_2$)、四氟硼酸锂($LiBF_4$)、六氟砷酸锂($LiAsF_6$)、高氯酸锂($LiClO_4$)、三氟磺酰锂、三(三氟甲基磺酰)甲基锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂$LiN(CF_3SO_2)_2$(简写为LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂$Li(N(SO_2F)_2)$(简写为LiFSI)、双草酸硼酸锂$LiB(C_2O_4)_2$(简写为LiBOB)、二氟草酸硼酸锂$LiBF_2(C_2O_4)$(简写为LiDFOB)。

[0076] 在上述电解液中，优选地，所述锂盐为选自六氟磷酸锂、二氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、高氯酸锂、三氟磺酰锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂以及三(三氟甲基磺酰)甲基锂中的至少一种。

[0077] 在上述电解液中，所述锂盐在电解液中的浓度可为0.5mol/L～3mol/L，进一步优选地，所述锂盐在电解液中的浓度为1～2mol/L。

[0078] 在本申请中，电解液采用常规方法制备即可，例如将电解液中的各个物料混合均匀即可。

[0079] 本申请的另一目的在于提供一种锂离子电池，包括正极片、负极片、锂电池隔膜和电解液，其中，电解液为本申请提供的电解液。

[0080] 在上述锂离子电池中，所述正极片包括正极活性材料；所述负极片包括负极活性

CosMX Exhibit 1002, Page 319 of 888

材料，其中，所述正极活性材料、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。

[0081] 优选地，所述正极活性材料为选自钴酸锂($LiCoO_2$)、锂镍锰钴三元材料、磷酸亚铁锂($LiFePO_4$)、锰酸锂($LiMn_2O_4$)中的至少一种。

[0082] 优选地，所述负极活性材料为石墨和/或硅，例如天然石墨、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、SnO_2、尖晶石结构的锂化TiO_2-$Li_4Ti_5O_{12}$、Li-Al合金均可作为负极活性材料。

[0083] 实施例

[0084] 以下通过具体实例进一步描述本申请。不过这些实例仅仅是范例性的，并不对本申请的保护范围构成任何限制。

[0085] 在下述实施例、对比例以及试验例中，所使用到的试剂、材料以及仪器如没有特殊的说明，均可商购获得，其中所用到的试剂也可通过常规的合成方法自行合成得到。

[0086] 在下述实验例、对比例以及试验例中，所用到的物料如下所示：

[0087] 有机溶剂：碳酸乙烯酯(简称为EC)、碳酸丙烯酯(简称为PC)、碳酸二乙酯(简称为DEC)；锂盐：$LiPF_6$；

[0088] 添加剂：

[0089] 环三硅氮烷化合物：前述所提到的AN1、AN2、AN3；

[0090] 具有醚键的二腈化合物：前述所提到的AM1、AM2、AM3、AM4；

[0091] 添加剂B

[0092] 1,1,2,2-四氟乙基-2′,2′,3′,3′-四氟丙基醚(F-EPE)、碳酸亚乙烯酯(VC)、1,3-丙磺酸内酯(PS)、己二腈(ADN)、二环己基碳二亚胺(DCC)；

[0093] 对比例中选用的添加剂S：六甲基二硅氮烷；

[0094] 锂电池隔膜：16微米厚的聚丙烯隔离膜(型号为A273，由Celgard公司提供)。

[0095] 实施例锂离子电池的制备

[0096] 在对比例1#～6#与实施例1～10中，锂离子电池(以下简称电池)均按照下述方法进行制备：

[0097] (1)正极片的制备

[0098] 将钴酸锂($LiCoO_2$)、粘结剂聚偏氟乙烯、导电剂乙炔黑按照重量比为$LiCoO_2$:聚偏氟乙烯:乙炔黑＝96:2:2进行混合，再加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)，然后在真空搅拌机作用下搅拌至体系成均一透明状，获得正极浆料；将正极浆料均匀涂覆于厚度为12μm的铝箔上；将铝箔在室温晾干后转移至120℃烘箱干燥1h，然后经过冷压、分切得到正极片。

[0099] (2)负极片的制备

[0100] 将石墨、乙炔黑、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)、粘结剂丁苯橡胶按照重量比为石墨:乙炔黑:粘结剂丁苯橡胶:羧甲基纤维素钠(CMC)＝95:2:2:1进行混合，再加入去离子水后，在真空搅拌机的搅拌作用下，获得负极浆料；将负极浆料均匀涂覆在铜箔上；将铜箔在室温晾干后转移至120℃烘箱干燥1h，然后经过冷压、分切得到负极片。

[0101] (3)电解液的制备

[0102] 对比例1#～6#与实施例1～10中所使用电解液均按照下述方法进行制备：

[0103] 在含水量＜10ppm的氩气气氛手套箱中，将EC、PC和DEC混合均匀形成有机溶剂，将

CosMX Exhibit 1002, Page 320 of 888

充分干燥的锂盐溶解于上述混合有机溶剂中，然后在有机溶剂中加入环三硅氮烷化合物或者环三硅氮烷化合物和添加剂B，混合均匀，获得电解液。其中，锂盐的浓度为1mol/L，EC、PC、DEC的重量比为EC:PC:DEC=1:1:2。

[0104] (4)锂离子电池的制备

[0105] 将正极片、锂电池隔离膜、负极片按顺序叠好，使锂电池隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到裸电芯；将裸电芯置于外包装箔中，将上述制备好的电解液注入到干燥后的电池中，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，获得电池。

[0106] 在上述电池的制备过程中，各个电池中所选用的电解液、各个电解液中所用到的添加剂的具体种类及其含量，如下表1中所示，所述添加剂的含量为基于电解液的总重量计算得到的重量百分数。

[0107] 表1

[0108]

电池编号	电解液编号	添加剂种类、含量(%)												
		AN1	AN2	AN3	AM1	AM2	AM3	AM4	S	PS	VC	ADN	F-EPE	DCC
电池1	电解液1	1	——	——	1	——	——	——	——	——	——	——	——	——
电池2	电解液2	0.01	——	——	——	0.1	——	——	——	2	1	——	——	——
电池3	电解液3	1	——	——	——	——	2	——	——	2	1	——	——	——
电池4	电解液4	5	——	——	——	——	——	2	——	2	1	——	——	——
电池5	电解液5	8	——	——	——	——	2	——	——	2	1	——	——	——
电池6	电解液6	——	2	——	——	——	2	——	——	2	1	——	——	——
电池7	电解液7	——	——	2	——	——	2	——	——	——	——	——	——	——
电池8	电解液8	2	——	——	——	——	1	——	——	2	1	1	1	0.5
电池9	电解液9	——	2	——	——	——	2	——	——	3	1	1	1	1
电池10	电解液10	2	——	——	——	——	2	——	——	3	2	2	1	1
电池1#	电解液1#	——	——	——	——	——	——	——	——	——	——	——	——	——
电池2#	电解液2#	——	——	——	——	——	——	——	——	2	1	——	——	——
电池3#	电解液3#	——	——	——	——	——	——	——	1	2	1	——	——	——
电池4#	电解液4#	——	——	——	——	——	——	——	1	2	1	1	1	0.5
电池5#	电解液5#	1	——	——	——	——	——	——	——	2	1	——	——	——
电池6#	电解液6#	——	——	——	——	——	2	——	——	2	1	——	——	——

[0109] 注：在上述表1中，“-”表示不添加在表格中所对应的该物质。

[0110] 测试例

[0111] (1)电池的循环性能测试

[0112] 将对比例1#～6#与实施例1～10中得到的电池均进行下述测试：

[0113] 在45℃的温度下，以0.5C的倍率将电池恒流充电至4.45V，然后恒压充电至电流为0.05C，然后用0.5C恒电流放电至3.0V，上述充电和放电为一个循环，如此反复进行充电和放电，分别通过下式计算得到电池循环50次、100次以及300次后的容量保持率。另外，各个电池的容量保持率如下表2中所示。

[0114] 第n次循环的容量保持率=(第n次循环的放电容量/首次循环的放电容量)×100%。

[0115] (2)电池的倍率性能测试

[0116] 将对比例1#～6#与实施例1～10中得到的电池均进行下述测试：

[0117] 将电池以0.5C恒流放电到3.0V，搁置5min，然后以0.5C恒流充电到4.45V，并恒压充电，截至电流为0.05C，静置5min，再分别以0.2C、1C、1.5C、2C恒流放电至截至电压3.0V。

CosMX Exhibit 1002, Page 321 of 888

记录0.2C、1C、1.5C、2C条件下的放电容量为D1，记录0.2C下的放电容量为D0，且基于0.2C下的放电容量，通过下式计算得到电池在不同倍率下的放电容量保持率(测15支电池，取其平均值)，则通过电池在不同倍率下的放电容量保持率来表征电池的倍率性能。另外，各个电池在不同倍率下的放电容量保持率如下表2中所示。

[0118] 电池的放电容量保持率＝[(D1-D0)/D0]×100％

[0119] (3)电池的高温存储性能测试

[0120] 将对比例1#～6#与实施例1～10中得到的电池均进行下述测试：

[0121] 在25℃下，以0.5C的电流将电池恒流充电至4.45V，再以4.45V恒压充电至电流为0.025C，使电池处于4.45V满充状态，此时检测得到的厚度为电池存储前的厚度，然后分别在85℃下存储4小时、在60℃下存储30天，在上述两个条件下存储后，分别检测得到电池存储后的厚度，然后通过下式计算得出在不同条件下存储后的电池的厚度膨胀率。另外，各个电池在不同条件下存储后的厚度膨胀率如下表2中所示。

[0122] 电池的厚度膨胀率＝[(存储后的厚度-储存前的厚度)/存储前的厚度]×100％

[0123] 表2

[0124]

电池编号	循环性能			倍率性能				厚度膨胀率	
	45℃循环 n 次后的容量保持率(%)			不同倍率下的放电容量保持率（%）				85℃	60℃
	50 次	100 次	300 次	0.2C	1C	1.5C	2C	存储 4 小时后(%)	存储 30 天后(%)
电池 1	89.5	84.2	80.4	100.0	94.4	90.3	86.5	18.5	16.7
电池 2	83.2	79.5	71.7	100.0	93.2	89.1	83.4	19.3	24.1
电池 3	95.5	92.1	91.1	100.0	96.6	94.5	92.0	16.2	13.5
电池 4	93.3	92.8	88.1	100.0	96.2	92.4	83.4	13.9	15.9
电池 5	91.1	86.5	84.8	100.0	94.4	89.1	77.9	15.5	18.3
电池 6	96.6	95.7	93.5	100.0	95.8	91.1	82.5	11.2	14.7
电池 7	97.0	96.2	93.8	100.0	96.3	92.2	83.2	10.7	13.8
电池 8	98.7	97.3	94.1	100.0	96.8	92.8	85.6	8.5	12.4
电池 9	97.5	95.9	93.9	100.0	96.5	92.5	84.7	8.9	12.8
电池 10	98.9	97.7	95.2	100.0	97.9	93.6	89.5	7.6	12.2
电池 1#	51.7	42.3	35.6	100.0	90.1	80.4	56.3	34.5	38.6
电池 2#	55.7	48.5	41.2	100.0	92.3	81.8	61.1	30.8	36.5
电池 3#	58.1	53.4	47.3	100.0	92.7	82.4	69.7	25.3	31.2
电池 4#	62.8	56.8	48.6	100.0	93.2	88.1	72.3	24.1	30.6
电池 5#	79.5	74.2	60.4	100.0	94.4	90.3	76.5	18.5	26.7
电池 6#	85.5	82.1	81.1	100.0	96.6	91.5	81.0	16.2	21.5

[0125] (4)热箱测试

[0126] 将对比例1#～6#与实施例1～10中得到的电池均进行下述测试：

[0127] 1)以1.0C电流恒流将电池充电至4.45V，然后恒压充电至电流降至0.05C，充电停止；

[0128] 2)把电池放在热箱中，以5℃/min的升温速度从25℃开始升温至150℃，到达150℃

CosMX Exhibit 1002, Page 322 of 888

后维持温度不变，然后开始计时，1h后观察电池的状态，通过该测试的标准为：电池无冒烟，无起火，无爆炸，其中每组5支电池。各个电池的热箱测试的结果如表3所示。

[0129] 通过上述热箱测试，表征电池的安全性能。

[0130] 表3

[0131]

电池编号	热箱测试后的状态
电池1	5支电池均通过，没有冒烟、起火、爆炸现象
电池2	4支电池均通过，另外的1支电池有起火现象
电池3	5支电池均通过，没有冒烟、起火、爆炸现象
电池4	5支电池均通过，没有冒烟、起火、爆炸现象
电池5	5支电池均通过，没有冒烟、起火、爆炸现象
电池6	5支电池均通过，没有冒烟、起火、爆炸现象
电池7	5支电池均通过，没有冒烟、起火、爆炸现象
电池8	5支电池均通过，没有冒烟、起火、爆炸现象
电池9	5支电池均通过，没有冒烟、起火、爆炸现象
电池10	5支电池均通过，没有冒烟、起火、爆炸现象
电池1#	5只电池均有起火现象
电池2#	5只电池均有起火现象
电池3#	1只电池通过，另外的4只电池均有起火现象
电池4#	1只电池通过，另外的4支电池均有起火现象
电池5#	2只电池通过，另外的4只电池均有起火现象
电池6#	2只电池通过，另外的4只电池均有起火现象

[0132] 从上述表2、表3中的相关数据可以得知，相比起在对比例中制备得到的电池，由实施例制备得到的电池，在45℃下循环后的容量保持率、在1C、1.5C、2C下的倍率性能、以及在150℃下的热稳性均有较大幅度的提升，以及在60℃和85℃下的厚度膨胀率明显减少。

[0133] 由此可以得知：由于电解液中包括环三硅氮烷化合物以及具有醚键的二腈化合物，两者在正负极表面都可以形成稳定均匀的固体电解质界面(SEI)膜，有效提高了电池在高电压下循环性能和倍率性能，尤其是环三硅氮烷化合物以及具有醚键的二腈化合物在正极表面形成的SEI膜具有高稳定性、以及低阻抗，对改善电池在高电压下循环性能效果特别明显。当添加剂中还包含有添加剂B时，能够进一步提高电池的循环性能，例如在4.45V～4.5V的高压下经过多次循环后，仍然具有较高的容量保持率，另外，还能够进一步提高电池在高电压下的倍率性能、高温存储性能和安全性能。

[0134] 根据上述说明书的揭示，本申请所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行适当的变更和修改。因此，本申请并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式，对本申请的一些修改和变更也应当落入本申请的权利要求的保护范围内。

CosMX Exhibit 1002, Page 323 of 888

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103682416 B
(45)授权公告日 2018.02.09

(21)申请号 201310373097.6
(22)申请日 2013.08.23
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103682416 A
(43)申请公布日 2014.03.26
(30)优先权数据
61/698,311 2012.09.07 US
13/830,119 2013.03.14 US
(73)专利权人 三星SDI株式会社
地址 韩国京畿道龙仁市
(72)发明人 徐承范 梁浩锡 李孟恩 朴大仁 姜智远 林珍赫 黄熙娟 金允熙 郑京范 李宣烘 刘昊坤 卡沙夫·阿列克谢 申大烨
(74)专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限公司 11286
代理人 王占杰 刘灿强
(51)Int.Cl.
H01M 10/0525(2010.01)
H01M 10/42(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/056(2010.01)
C07C 255/05(2006.01)
(56)对比文件
US 2008/0251754 A1,2008.10.16,
审查员 陈盛

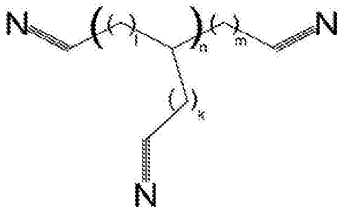
权利要求书2页 说明书13页 附图4页

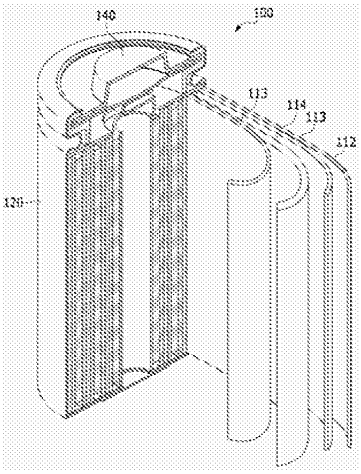
(54)发明名称

可再充电锂电池、电极组合物和电解质组合物

(57)摘要

本发明提供了一种可再充电锂电池、一种电极组合物和一种电解质组合物。所述可再充电锂电池包括由化学式1表示的化合物。在化学式1中，k、l和m中的每个独立地为0至20的整数，n为1至7的整数，且选择k、l和m，使得化学式1的化合物具有不对称结构。化学式1的化合物可以包括在可再充电锂电池的正极、负极或电解质中。化学式1。





CN 103682416 B

1.一种可再充电锂电池,所述可再充电锂电池包括:

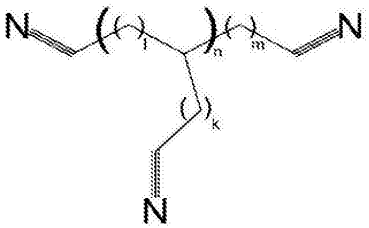
正极;

负极;

电解质;以及

由化学式1表示的化合物,在正极和负极中的至少一者中:

化学式1



其中:

k、l和m中的每个独立地为0至20的整数,且选择k、l和m,使得化学式1的化合物具有不对称结构,并且n为1至7的整数;

其中,基于存在有由化学式1表示的化合物的正极或负极的总重量,由化学式1表示的化合物以0.1%至10%的量存在于正极或负极中。

2.根据权利要求1所述的可再充电锂电池,其中,k、l和m彼此不同。

3.根据权利要求1所述的可再充电锂电池,其中,n为1至5的整数,k、l和m独立地为0至10的整数。

4.根据权利要求1所述的可再充电锂电池,其中,n为1至3的整数,k、l和m独立地为0至7的整数。

5.根据权利要求1所述的可再充电锂电池,其中,n为1或2,k为0,l和m独立地为1至5的整数。

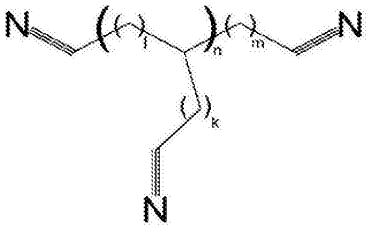
6.根据权利要求1所述的可再充电锂电池,其中,由化学式1表示的化合物为1,3,6-己烷三氰化物或1,2,6-己烷三氰化物。

7.一种电极组合物,所述电极组合物包括:

电极活性物质;以及

由化学式1表示的化合物:

化学式1



其中:

k、l和m中的每个独立地为0至20的整数,且选择k、l和m,使得化学式1的化合物具有不对称结构,并且n为1至7的整数,

CosMX Exhibit 1002, Page 325 of 888

其中，基于电极组合物的总重量，由化学式1表示的化合物以0.1％至10％的量存在于电极组合物中。

8.根据权利要求7所述的电极组合物，其中，电极活性物质为正极活性物质。

9.根据权利要求7所述的电极组合物，其中，电极活性物质为负极活性物质。

10.根据权利要求7所述的电极组合物，其中，n为1至5的整数，k、l和m独立地为0至10的整数。

11.根据权利要求7所述的电极组合物，其中，n为1至3的整数，k、l和m独立地为0至7的整数。

12.根据权利要求7所述的电极组合物，其中，n为1或2，k为0，1和m独立地为1至5的整数。

13.根据权利要求7所述的电极组合物，其中，由化学式1表示的化合物为1,3,6-己烷三氰化物或1,2,6-己烷三氰化物。

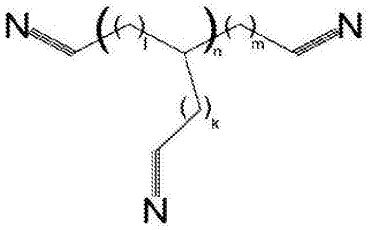
14.一种电解质组合物，所述电解质组合物包括：

溶剂；

锂盐；以及

由化学式1表示的化合物：

化学式1



其中：

k、l和m中的每个独立地为0至20的整数，且选择k、l和m，使得化学式1的化合物具有不对称结构，并且n为1至7的整数，

其中，由化学式1表示的化合物为1,3,6-己烷三氰化物，

其中，基于电解质组合物的总重量，由化学式1表示的化合物以0.1重量％至10重量％的量存在于电解质组合物中。

CosMX Exhibit 1002, Page 326 of 888

可再充电锂电池、电极组合物和电解质组合物

技术领域

[0001] 本公开涉及一种可再充电锂电池。

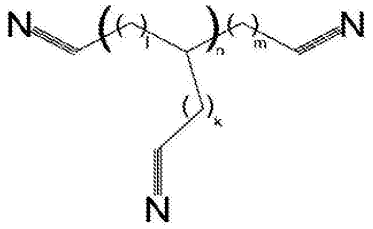
背景技术

[0002] 近来，便携式电子设备(例如，蜂窝电话、膝上型电脑、平板PC等)正在变得更小且更轻，增加了作为电源的具有高容量的电池的需求。响应于此需求，利用非水电解质并在正极和负极之间传输锂离子的非水电解质可再充电锂电池已经被广泛地用作具有高功率和高能量密度的可再充电电池。作为正极活性物质，非水电解质可再充电锂电池使用能够嵌入锂离子的氧化物，例如由锂和过渡元素形成的能够嵌入锂离子的氧化物，例如$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNi_{1-x}Co_xO_2$(0<x<1)等。作为负极活性物质，非水电解质可再充电锂电池可以包括用于嵌入/脱嵌锂的人造或天然石墨、诸如硬碳的碳基材料或者能够与锂合金化的材料(例如，Si、Sn等)等。然而，用于播放运动画面、游戏等的便携式电子设备的使用正在增加，并且设备在用于这些任务时趋于消耗更多的电。因此，便携式电子设备需要具有高容量的电池作为电源。非水电解质可再充电锂电池可以通过如下方法来实现高容量：1)增加活性物质的容量；2)增大充电电压；3)增加活性物质的装载量(charge amount)，因此增大充电密度；等等。然而，这些方法具有某些挑战，例如，增大活性物质的充电电压的方法使电解质分解。具体地讲，当活性物质在高温下存放，或持续充电时，电解质可能被分解并产生气体，因而使电池膨胀或增大电池的内压。因此，已经通过使用添加剂来提高闪点且延迟起火并减小厚度变化从而改善热冲击耐久性而持续进行了用于确保电池的安全性的尝试。

发明内容

[0003] 一个实施例提供了一种具有改善的热冲击耐久性的可再充电锂电池。另一实施例提供了一种制造具有改善的热冲击耐久性的可再充电锂电池的方法。在一个实施例中，一种可再充电锂电池包括由下面的化学式1表示的化合物：

[0004] 化学式1

[0005] 

[0006] 在化学式1中，k、l和m中的每个独立地为0至20的整数，且选择k、l和m，使得化学式1的化合物具有不对称结构。如这里使用的，术语“不对称结构”是指化学式1的化合物关于中心碳原子(即，在化学式1的通式中示出的中心碳原子)是不对称的。在一些实施例中，k、l和m彼此不同。在化学式1中，n为1至7的整数。例如，在化学式1中，n可以为1至5，k、l和m可以均彼此不同，并可以均独立地为0至10的整数。在另一示例中，在化学式1中，n可以为1至3，

CosMX Exhibit 1002, Page 327 of 888

k、l和m可以均彼此不同，并可以均独立地为0至7的整数。在又一示例中，在化学式1中，n可以为1或2，k可以为0，l和m可以彼此不同，并可以独立地为1至5的整数。在再一示例中，在化学式1中，n可以为1，k可以为0，l可以为2，m可以为3。在示例性实施例中，由化学式1表示的化合物可以为HTCN(己烷三氰化物，Hexane Tri-Cyanide)。例如，由化学式1表示的化合物可以为1,3,6-己烷三氰化物(1,3,6-三氰基己烷；1,3,6-HTCN)或1,2,6-己烷三氰化物(1,2,6-三氰基己烷；1,2,6-HTCN)。

[0007] 由化学式1表示的化合物可以包括在用于可再充电锂电池的正极中。由化学式1表示的化合物可以包括在用于可再充电锂电池的电解质中。由化学式1表示的化合物可以包括在用于可再充电锂电池的负极中。基于正极、负极或电解质的总重量，由化学式1表示的化合物可以以0.1%至50%(例如，0.1%至10%)的量分别包括在正极、负极或电解质中。

[0008] 在另一实施例中，一种用于可再充电锂电池的电极组合物包括由化学式1表示的化合物。该组合物可以是用于可再充电锂电池的正极或负极组合物。在又一实施例中，一种用于可再充电锂电池的电解质组合物包括由化学式1表示的化合物。在再一实施例中，一种制造可再充电锂电池的方法包括制备用于可再充电锂电池的电极组合物和将该电极组合物施加在电极集流体上。因此，在本发明的一个实施例中，一种可再充电锂电池具有提高的热冲击耐久性，因此具有改善的安全性。

附图说明

[0009] 通过参考在结合附图考虑时的以下详细描述，将更好地理解本发明，在附图中：

[0010] 图1是根据一个实施例的可再充电锂电池的分解透视图；

[0011] 图2是根据另一实施例的可再充电锂电池的剖视图；

[0012] 图3是示出SN(丁二腈)、AN(己二腈)和1,3,6-HTCN(己烷三氰化物)分别结合在电极活性物质的表面上的示意图；

[0013] 图4是示出SN(丁二腈)、AN(己二腈)和1,3,6-HTCN(1,3,6-己烷三氰化物)分别与金属离子具有配位键的示意图。

[0014] 图5中的(A)至(C)是示出具有多于两个的CN官能团和总体上对称的结构的化合物(即，SN(丁二腈)、1,2,3-PTCN和1,3,5-PTCN)分别结合在电极活性物质的表面上的示意图；

[0015] 图5中的(D)和图5中的(E)是示出根据本发明的由化学式1表示的两种化合物(即，1,3,6-HTCN(1,3,6-己烷三氰化物)和1,2,6-HTCN(1,2,6-己烷三氰化物))分别结合在电极活性物质的表面上的示意图。

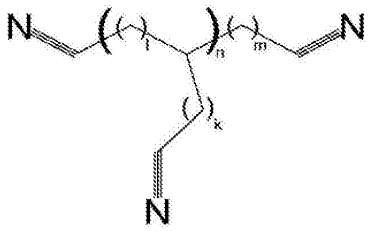
具体实施方式

[0016] 在下文中将详细地描述本公开的示例性实施例。然而，这些实施例仅是示例性的，本公开不限于此。

[0017] 在本发明的一个实施例中，可再充电锂电池包括由下面的化学式1表示的化合物：

[0018] 化学式1

CosMX Exhibit 1002, Page 328 of 888

[0019] 

[0020] 在化学式1中，k、l和m中的每个独立地为0至20的整数，且选择k、l和m，使得化学式1的化合物具有不对称结构。如这里所使用的，术语“不对称结构”是指化学式1的化合物关于中心碳原子(即，在化学式1的通式中示出的中心碳原子)是不对称的。在一些实施例中，k、l和m彼此不同。在化学式1中，n为1至7的整数。例如，在化学式1中，n可以为1至5，k、l和m可以均彼此不同，并可以均独立地为0至10的整数。在另一示例中，在化学式1中，n可以为1至3，k、l和m可以均彼此不同，并可以均独立地为0至7的整数。在又一示例中，在化学式1中，n可以为1或2，k可以为0，1和m可以彼此不同，并可以独立地为1至5的整数。在再一示例中，在化学式1中，n可以为1，k可以为0，1可以为2，m可以为3。

[0021] 在示例性实施例中，由化学式1表示的化合物可以为HTCN(己烷三氰化物)。例如，由化学式1表示的化合物可以为1,3,6-己烷三氰化物或1,2,6-己烷三氰化物。

[0022] 由化学式1表示的化合物可以包括在用于可再充电锂电池的正极中。由化学式1表示的化合物可以包括在用于可再充电锂电池的电解质中。由化学式1表示的化合物可以包括在用于可再充电锂电池的负极中。基于正极、负极或电解质的总重量，由上面的化学式1表示的化合物可以以0.1%至50%(例如，0.1%至10%)的量分别包括在正极、负极或电解质中。通常，当可再充电锂电池具有较高的容量(因此，具有较高的能量密度)时，可再充电锂电池由于抗热冲击的内部安全性的劣化而趋于变得更厚。使可再充电锂电池由于热冲击而导致的这种厚度变化最小化是重要的，这可以确定移动设备(其已经正在变得越来越薄)的厚度并防止移动设备的损坏。

[0023] 根据本发明的实施例，可再充电锂电池包括由化学式1表示的化合物，因此具有减小的因热冲击导致的厚度变化，因而具有改善的热冲击耐久性和改善的热冲击安全性。

[0024] 传统上，已经使用PS(1,3-丙烷磺内酯)作为添加剂来改善可再充电锂电池对热冲击的耐久性。已知PS改善可再充电锂电池的热安全性，因此改善在高温下的容量保持率。然而，PS是会引起癌症的有毒物质。通常，通过用一小时从80℃到-40℃对电池进行加热和冷却且执行30次以施加应力来执行热冲击测试。当在施加应力后使电池在室温下静置，并且随后记录下小于或等于预定标准的厚度变化时，该电池被视为具有热冲击安全性。根据本发明的实施例，包括由化学式1表示的化合物的可再充电锂电池热冲击之后的厚度变化减小(如在下面的示例中所提及的)，因此具有改善的安全性。

[0025] 由化学式1表示的化合物是包含3至9个CN官能团(例如，3至7个CN官能团、3至5个CN官能团或3个CN官能团)的烃化合物。在不受任何具体理论约束的情况下，由于在CN基团的末端处的N上的未共用电子对与正极活性物质的各种金属(例如，过渡元素等)之间的配位键，所以由化学式1表示的化合物在正极的表面上形成稳定的膜，并抑制正极和电解质之间的副反应。另外，该化合物与包括在电池中的其它材料结合，使材料分解，并抑制放热现象，因此抑制电池中温度的升高。此外，该化合物与包括在电池中的其它材料结合，因此防

CosMX Exhibit 1002, Page 329 of 888

止在电池中形成黑点，并抑制因金属杂质在负极的表面上的析出而引起的短路。

[0026] 因此，由化学式1表示的化合物可以包括在电池的正极、负极和电解质中的任意一者中，并可以改善电池对热冲击的耐久性。

[0027] 如在下面的示例中所示，由化学式1表示的化合物（具有如上定义的k、l、m和n）与电池中的金属离子具有低得多的结合能，因此，与在末端处仅具有两个CN官能团的烃化合物或者关于在末端处具有CN官能团的化合物的中心具有对称结构的类似的化合物相比，由化学式1表示的化合物形成更稳定的且更强的键。因此，由化学式1表示的化合物更显著地减小因热冲击导致的电池的厚度变化。

[0028] 可以参照图3至图5来说明减小厚度变化的效果。具体地讲，图3是示出SN（丁二腈）、AN（己二腈）和1,3,6-HTCN（1,3,6-己烷三氰化物）各自结合在电极活性物质的表面上的示意图。基于此图，与SN或AN相比，1,3,6-HTCN更稳定地结合在电极活性物质的表面上。

[0029] 图4是示出SN（丁二腈）、AN（己二腈）和1,3,6-HTCN（1,3,6-己烷三氰化物）与中心的金属离子具有配位键的示意图。关于1,3,6-HTCN（与SN或AN不同），两个化合物（均具有三个CN官能团）在立体上阻碍，并结合到中心的金属离子。相反，关于SN或AN，三个化合物（均具有两个CN官能团）围绕一个金属离子，并与金属离子具有配位键。然而，与由上面的化学式1表示的1,3,6-HTCN不同，这些化合物二维地（非立体地）围绕金属离子，并与金属离子具有配位键。

[0030] 图5是示出化合物SN（丁二腈）、1,2,3-PTCN、1,3,5-PTCN、1,3,6-HTCN和1,2,6-HTCN分别结合在电极活性物质的表面上的示意图。如在下面的示例11至示例14中所示，在具有三个CN官能团的化合物中，与具有对称结构的1,2,3-PTCN或1,3,5-PTCN（1,3,5-戊烷三氰化物）相比，具有不对称结构的1,3,6-HTCN显示出在电极活性物质的表面上更强的吸附。当由化学式1表示的化合物包括在用于可再充电锂电池的正极或负极中时，由化学式1表示的化合物可以包括在用于制造正极或负极的组合物中。

[0031] 在本发明的另一实施例中，用于可再充电锂电池的电极组合物包括由化学式1表示的化合物。该组合物可以是用于可再充电锂电池的正极或负极组合物。

[0032] 在本发明的又一实施例中，用于可再充电锂电池的电解质组合物包括由化学式1表示的化合物。

[0033] 在本发明的再一实施例中，制造可再充电锂电池的方法包括制备用于可再充电锂电池的电极组合物和将该电极组合物施加在电极集流体上。根据本发明的实施例，除了使用由化学式1表示的化合物之外，可以利用现有技术中的已知材料通过任何公知的方法来制造可再充电锂电池。

[0034] 根据分隔件的存在和在电池中使用的电解质的种类，可以将可再充电锂电池分为锂离子电池、锂离子聚合物电池和锂聚合物电池。可再充电锂电池可以具有各种形状和尺寸，并可以包括圆柱形、棱柱形或硬币型电池，并且可以是薄膜电池或可以在尺寸上相当大。这些电池的结构和制造方法在本领域是已知的。

[0035] 图1是圆柱形可再充电锂电池的剖开透视图。参照图1，可再充电锂电池100包括负极112、正极114以及位于负极112和正极114之间的分隔件113。电解质（未示出）浸渍负极112、正极114和分隔件113。电池还包括电池壳体120和用于密封电池壳体120的密封构件140。通过顺序地堆叠负极112、分隔件113和正极114，螺旋卷绕堆叠件并将卷绕的产物容置

CosMX Exhibit 1002, Page 330 of 888

在电池壳体120中来制造这样的锂可再充电电池100。

[0036] 图2是棱柱形可再充电锂电池的剖视图。参照图2，可再充电锂电池1包括电极组件，电极组件包括负极2、正极3以及位于负极2和正极3之间的分隔件4。电池壳体5容置电极组件，电解质从顶部注入到壳体中，并且盖板6密封电池壳体5。

[0037] 如上所述，可再充电锂电池可以具有圆柱形或棱柱形形状，但不限于此，可再充电锂电池可以具有任何形状(例如，圆柱体、硬币、袋等)，只要它包括用于可再充电锂电池的分隔件且作为电池基本上工作即可。用于可再充电锂电池的负极包括集流体和形成在集流体上的负极活性物质层，负极活性物质层包括负极活性物质。

[0038] 负极活性物质可以包括可逆地嵌入/脱嵌锂离子的材料、锂金属、锂金属合金、能够掺杂/脱掺杂锂的材料或过渡金属氧化物。可逆地嵌入/脱嵌锂离子的材料可以是碳材料。碳材料可以是在锂离子可再充电电池中通常使用的任何碳基负极活性物质。碳材料的示例包括结晶碳、非晶碳和它们的组合。结晶碳可以是无定形的或板形的、小片形的、球形的或纤维形的天然石墨或人造石墨。非晶碳可以是软碳、硬碳、中间相沥青碳化产物、烧制焦炭等。

[0039] 锂金属合金包括锂和从Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al或Sn中选择的至少一种金属。能够掺杂/脱掺杂锂的材料的示例包括Si、SiO_x(0<x<2)、Si-C复合物、Si-Q合金(其中，Q是碱金属、碱土金属、第13族至第16族元素、过渡元素、稀土元素或它们的组合，但不为Si)、Sn、SnO_2、Sn-C复合物、Sn-R(其中，R是碱金属、碱土金属、第13族至第16族元素、过渡元素、稀土元素或它们的组合，但不为Sn)等。Q和R的示例性元素包括Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po或它们的组合。

[0040] 过渡金属氧化物可以为氧化钒、氧化锂钒等。

[0041] 负极活性物质层可以包括粘结剂，并且可选地还包括导电材料。粘结剂改善负极活性物质颗粒彼此间的粘结性能，并且改善负极活性物质颗粒与集流体的粘结性能。粘结剂的示例包括聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、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，但不限于此。

[0042] 包括导电材料来改善电极导电率。可以使用任何导电的材料作为该导电材料，只要它不引起化学变化即可。导电材料的示例包括：碳基材料，例如天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等；金属基材料，例如包括铜、镍、铝、银等的金属粉或金属纤维；导电聚合物，例如聚亚苯基衍生物等；或它们的混合物。

[0043] 集流体可以为铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜、包覆有导电金属的聚合物基板或它们的组合。

[0044] 可再充电锂电池的正极包括集流体和设置在集流体上的正极活性物质层。正极活性物质包括可逆地嵌入和脱嵌锂离子的化合物(即，锂化插层化合物)。正极活性物质可以包括包含锂以及从钴、锰和镍中选择的至少一种的复合氧化物。具体地讲，可以使用下面的化合物：

[0045] $Li_aA_{1-b}R_bD_2$(0.90≤a≤1.8，且0≤b≤0.5)；

CosMX Exhibit 1002, Page 331 of 888

[0046] $Li_aE_{1-b}R_bO_{2-c}D_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, 且 $0 \leq c \leq 0.05$);

[0047] $LiE_{2-b}R_bO_{4-c}D_c$ ($0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$);

[0048] $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cD_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, 且 $0 < \alpha \leq 2$);

[0049] $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-\alpha}Z_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, 且 $0 < \alpha < 2$);

[0050] $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-\alpha}Z_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, 且 $0 < \alpha < 2$);

[0051] $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cD_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, 且 $0 < \alpha \leq 2$);

[0052] $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_{2-\alpha}Z_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, 且 $0 < \alpha < 2$);

[0053] $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_{2-\alpha}Z_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, 且 $0 < \alpha < 2$);

[0054] $Li_aNi_bE_cG_dO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, 且 $0.001 \leq d \leq 0.1$);

[0055] $Li_aNi_bCo_cMn_dG_eO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$);

[0056] $Li_aNiG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, 且 $0.001 \leq b \leq 0.1$);

[0057] $Li_aCoG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, 且 $0.001 \leq b \leq 0.1$);

[0058] $Li_aMnG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, 且 $0.001 \leq b \leq 0.1$);

[0059] $Li_aMn_2G_bO_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, 且 $0.001 \leq b \leq 0.1$);

[0060] QO_2;

[0061] QS_2;

[0062] $LiQS_2$;

[0063] V_2O_5;

[0064] LiV_2O_5;

[0065] $LiTO_2$;

[0066] $LiNiVO_4$;

[0067] $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$);

[0068] $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$);

[0069] $LiFePO_4$。

[0070] 在上面的化学式中，A为Ni、Co、Mn或它们的组合。R为Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、稀土元素或它们的组合。D为O、F、S、P或它们的组合。E为Co、Mn或它们的组合。Z为F、S、P或它们的组合。G为Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V或它们的组合。Q为Ti、Mo、Mn或它们的组合。T为Cr、V、Fe、Sc、Y或它们的组合。J为V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu或它们的组合。

[0071] 该化合物可以具有位于表面上的包覆层，或者可以与具有包覆层的化合物混合。包覆层可以包括从包覆元素的氧化物、包覆元素的氢氧化物、包覆元素的羟基氧化物、包覆元素的碳酸氧盐(oxycarbonate)和包覆元素的碱式碳酸盐(hydroxyl carbonate)中选择的至少一种包覆元素化合物。用于包覆层的化合物可为非晶的或结晶的。用于包覆层的包覆元素可以包括Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr或它们的混合物。可以通过任何方法形成包覆层，只要不会因为在该化合物中包括所述元素而对正极活性物质的性质产生负面影响即可。例如，该方法可以包括对本领域技术人员来讲已知的任何包覆方法，例如喷涂、浸渍等。

[0072] 正极活性物质层可以包括粘结剂和导电材料。粘结剂改善正极活性物质颗粒彼此间以及正极活性物质颗粒与集流体的粘结性能。粘结剂的非限制性示例包括聚乙烯醇、羧

CosMX Exhibit 1002, Page 332 of 888

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。

[0073] 导电材料用于为电极提供导电性。导电材料可以包括任何导电的材料，只要它不引起化学变化即可。导电材料的示例包括诸如下述的导电材料中的一种或混合物：天然石墨；人造石墨；炭黑；乙炔黑；科琴黑；碳纤维；金属粉、金属纤维等，例如铜、镍、铝、银等；或聚亚苯基衍生物等。

[0074] 集流体可以为Al，但不限于此。

[0075] 可以通过将活性物质、导电材料以及粘结剂混合以制备活性物质组合物并在集流体上涂覆该组合物来分别制造负极和正极。电极制造方法是已知的。溶剂包括N-甲基吡咯烷酮等，但不限于此。

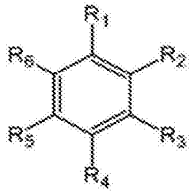
[0076] 电解质包括非水有机溶剂和锂盐。非水有机溶剂用作用于传输参与电池的电化学反应的离子的媒介。非水有机溶剂可以包括碳酸酯类溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂、酮类溶剂、醇类溶剂或非质子溶剂。碳酸酯类溶剂的示例可以包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)等。酯类溶剂的示例可以包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸1,1-二甲基乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、γ-丁内酯、癸内酯、戊内酯、甲瓦龙酸内酯、己内酯等。醚类溶剂的示例包括二丁醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃和四氢呋喃。酮类溶剂的示例包括环己酮等。醇类溶剂的示例包括乙醇、异丙醇等。非质子溶剂的示例包括腈例如R-CN(其中，R为C2至C20直链烃基、支链烃基或环烃基，其可包括双键、芳香环或醚键)、酰胺(例如，二甲基甲酰胺)、二氧戊环(例如，1,3-二氧戊环)、环丁砜等。

[0077] 可使用单种非水有机溶剂，或者可使用溶剂的混合物。当使用有机溶剂的混合物时，可根据期望的电池性能来控制混合比。

[0078] 可以通过将环状碳酸酯和链状碳酸酯混合来制备碳酸酯类溶剂。环状碳酸酯和链状碳酸酯可以以大约1:1至大约1:9的体积比混合在一起。在此范围内，可改善电解质性能。

[0079] 在一些实施例中，非水有机电解质可包括碳酸酯类溶剂与芳香烃类溶剂的混合物。碳酸酯类溶剂和芳香烃类溶剂可以以大约1:1至大约30:1范围的体积比混合在一起。芳香烃类有机溶剂可用下面的化学式2来表示。

[0080] 化学式2

[0081] 

[0082] 在化学式2中，R_1至R_6均独立地为氢、卤素、C1至C10烷基、C1至C10卤代烷基或它们的组合。

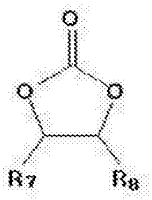
[0083] 芳香烃类有机溶剂可以包括苯、氟代苯、1,2-二氟代苯、1,3-二氟代苯、1,4-二氟代苯、1,2,3-三氟代苯、1,2,4-三氟代苯、氯代苯、1,2-二氯代苯、1,3-二氯代苯、1,4-二氯

CosMX Exhibit 1002, Page 333 of 888

代苯、1,2,3-三氯代苯、1,2,4-三氯代苯、碘代苯、1,2-二碘代苯、1,3-二碘代苯、1,4-二碘代苯、1,2,3-三碘代苯、1,2,4-三碘代苯、甲苯、氟代甲苯、2,3-二氟代甲苯、2,4-二氟代甲苯、2,5-二氟代甲苯、2,3,4-三氟代甲苯、2,3,5-三氟代甲苯、氯代甲苯、2,3-二氯代甲苯、2,4-二氯代甲苯、2,5-二氯代甲苯、2,3,4-三氯代甲苯、2,3,5-三氯代甲苯、碘代甲苯、2,3-二碘代甲苯、2,4-二碘代甲苯、2,5-二碘代甲苯、2,3,4-三碘代甲苯、2,3,5-三碘代甲苯、二甲苯或它们的组合。

[0084] 作为用于改善循环寿命的添加剂，非水电解质还可以包括碳酸亚乙烯酯、由下面的化学式3表示的碳酸亚乙酯类化合物或它们的组合。

[0085] 化学式3

[0086] 

[0087] 在化学式3中，R_7和R_8均独立地选自于氢、重氢、卤素、氰基(CN)、硝基(NO_2)或C1至C5氟代烷基，只要R_7和R_8中的至少一个不是氢也不是重氢即可。具体地说，R_7和R_8中的至少一个选自于卤素、氰基(CN)、硝基(NO_2)或C1至C5氟代烷基。碳酸亚乙酯类化合物的示例包括碳酸二氟代亚乙酯、碳酸氯代亚乙酯、碳酸二氯代亚乙酯、碳酸溴代亚乙酯、碳酸二溴代亚乙酯、碳酸硝基亚乙酯、碳酸氰基亚乙酯、碳酸氟代亚乙酯等。可在适当的范围内调节用于改善循环寿命的碳酸亚乙烯酯或碳酸亚乙酯类化合物的量。

[0088] 锂盐溶解于有机溶剂中，在电池中提供锂离子，能够使可再充电锂电池实现基本的运行，并且改善锂离子在正极和负极之间的传输。锂盐的示例包括支持电解盐，例如$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiClO_4$、$LiAlO_2$、$LiAlCl_4$、$LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF2_{y+1}SO_2)$(其中x和y是自然数)、LiCl、LiI、$LiB(C_2O_4)_2$(二草酸硼酸锂，LiBOB)或它们的组合。

[0089] 可以在大约0.1M至大约2.0M的浓度范围内使用锂盐。当以这个浓度范围包含锂盐时，由于最佳的电解质导电率和粘性，所以电解质可具有良好的性能和锂离子迁移率。

[0090] 分隔件113可包括在传统的锂电池中通常使用的任何材料，只要它将负极112与正极114分隔并为锂离子提供传输通道即可。换言之，分隔件对离子传输可具有低的阻力，并可具有良好的电解质浸渍性。例如，分隔件可以选自于玻璃纤维、聚酯、TEFLON(聚四氟乙烯)、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)或它们的组合。分隔件可以是无纺织物或纺织物。例如，对于锂离子电池，可以使用聚烯烃类聚合物分隔件，例如聚乙烯、聚丙烯等。为了确保锂离子电池的耐热性或机械强度，可使用包括陶瓷组分或聚合物材料的包覆的分隔件。分隔件可具有单个层或多个层。

[0091] 根据本发明的实施例，可再充电锂电池还可以包括在传统上已经用于提高热冲击耐久性的1,3-丙烷磺内酯(PS)，以及由化学式1表示的化合物。根据本发明的实施例，包括由化学式1表示的化合物的可再充电锂电池由于包括该化合物而具有显著提高的热冲击耐久性，因此可以包括少许的1,3-丙烷磺内酯(PS)(其在传统上已经用于提高热冲击耐久性，但可能引起癌症)或者不包括1,3-丙烷磺内酯(PS)。

[0092] 下面的示例进一步对本发明进行说明。这些示例仅是为了说明的目的给出的，并

CosMX Exhibit 1002, Page 334 of 888

不应当在任何意义上被解释为限制本发明的范围。

[0093] 示例1-9:可再充电锂电池单元的制造

[0094] 使用$LiMnO_2$作为正极活性物质、石墨作为负极活性物质以及电解质溶液来制造根据示例1至示例9的可再充电锂电池单元,其中,电解质溶液具有体积比为3:5:2的碳酸亚乙酯(EC)、碳酸乙甲酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合物作为溶剂和在下面的表1中示出的组成。通过混合溶剂,随后将0.95M的$LiPF_6$溶于混合溶剂中并且随后基于100重量份的电解质将6重量份的FEC(碳酸氟代亚乙酯)、0.5重量份的VEC(碳酸乙烯亚乙酯)和0.2重量份的$LiBF_4$作为电解质添加剂加入到其中来制备电解质。另外,以1重量份至3重量份的量(如在表1中所示)分别加入SN(丁二腈)、PS(1,3-丙烷磺内酯)、3-MSPN(3-甲磺酰丙腈,3-methanesulfonylpropionitrile)和/或1,3,6-HTCN(1,3,6-己烷三氰化物)。

[0095] 表1

[0096]

	FEC (重量份)	VEC (重量份)	LBF (重量份)	PS (重量份)	SN (重量份)	3-MSPN (重量份)	1,3,6-HTCN (重量份)
示例 1	6	0.5	0.2	1	3	0	0
示例 2	6	0.5	0.2	2	3	0	0
示例 3	6	0.5	0.2	2	2	0	0
示例 4	6	0.5	0.2	0	3	0	0
示例 5	6	0.5	0.2	0	3	1	0
示例 6	6	0.5	0.2	0	2	1	0
示例 7	6	0.5	0.2	1	1	0	2

[0097]

示例 8	6	0.5	0.2	1	0	0	3
示例 9	6	0.5	0.2	0	0	0	3

[0098] 实验示例1:热冲击特性测试

[0099] 对根据示例1和示例4至示例9的可再充电锂电池单元进行热冲击测试,以比较包括具有不同种类的添加剂的电解质的电池的热冲击特性。在下面的表2中提供了结果。通过用一小时从80℃到-40℃对可再充电锂电池单元进行加热和冷却(重复30次)以施加应力来执行热冲击测试。然后,使可再充电锂电池单元在室温下静置(在施加了热冲击应力之后),然后测量相对于初始厚度的厚度增加率(Ini.ΔT(%))、关于最大增加厚度的厚度增加率(Max.ΔT(%))、关于最大增加厚度的增加厚度(mm)(Max.T(mm))、相对于期望厚度的厚度增加率(Abs.ΔT(%))以及容量保持率和恢复容量。

[0100] 通过测量测试之前的额定容量、测试之后的放电容量(通过同一方法对可再充电锂电池进行充电)并计算“放电容量/额定容量×100”来计算可再充电锂电池单元的容量保持率(%)。

[0101] 通过在测量容量保持率之后执行额定充电和放电并计算“放电容量/额定容量×100”来计算可再充电锂电池单元的恢复容量(%)。在下面的表2中提供了结果。

[0102] 表2

CosMX Exhibit 1002, Page 335 of 888

[0103]

	Ini. ΔT(%)	Max. ΔT(%)	Max. T(mm)	Abs. ΔT(%)	保持率	恢复率
示例 1	9.31%	10.20%	4.98	5.22%	81.5%	86.2%
示例 4	18.76%	25.81%	5.67	14.18%	76.2%	81.0%
示例 5	16.62%	17.83%	5.31	11.78%	77.7%	82.9%
示例 6	16.01%	18.10%	5.32	11.53%	78.8%	83.7%
示例 7	7.19%	7.54%	4.89	3.33%	84.9%	89.8%
示例 8	6.56%	6.82%	4.75	3.87%	85.2%	90.2%
示例 9	4.35%	5.89%	3.89	2.96%	88.2%	92.5%

[0104] 如在表2中所示，与根据示例1的不包括BMSE(二甲磺酰乙烷，Bismethanesulfonylethane)、3-MSPN(3-甲磺酰丙腈)或1,3,6-HTCN的单元或根据示例4至示例6的不包括1,3,6-HTCN(1,3,6-己烷三氰化物)的单元相比，根据示例7至示例9的包括由化学式1表示的1,3,6-HTCN的可再充电锂电池单元具有改善的结果，包括在热冲击之后的相对于初始厚度的厚度增加率(Ini.ΔT(%))、关于最大增加厚度的厚度增加率(Max.ΔT(%))、关于最大增加厚度的增加厚度(mm)(Max.T(mm))、相对于期望厚度的厚度增加率(Abs.ΔT(%))以及保持率和恢复率。

[0105] 因此，包括由化学式1表示的1,3,6-HTCN化合物的电池单元展现出改善的热冲击特性。

[0106] 实验示例2：使用类似的化合物进行热冲击特性比较

[0107] 丁二腈(SN，$C_2H_4(CN)_2$)和己二腈(AN，$(CH_2)_4(CN)_2$)已经在传统上被用作用于可再充电锂电池的添加剂，并与由化学式1表示的化合物HTCN(己烷三氰化物)具有类似的结构。为了预测表面稳定化效果、副反应抑制效果和与正极的金属离子的结合强度，利用PAW(投影缀加平面波)方法和PBE(Perdew Burke Ernzerhof)函数通过密度泛函理论(DFT)在量子化学上计算正极(LCO)表面上的丁二腈(SN，$C_2H_4(CN)_2$)、己二腈(AN，$(CH_2)_4(CN)_2$)和1,3,6-HTCN(己烷三氰化物)与电极活性物质之间的配位结合能。结果，显示出1,3,6-HTCN(由化学式1表示的化合物)以比传统的添加剂即丁二腈(SN，$C_2H_4(CN)_2$)和己二腈(AN，$(CH_2)_4(CN)_2$)分别高大约3.9千卡/摩尔和7.3千卡/摩尔的结合强度结合在正极(LCO)的表面上。在表3中提供了结果。

[0108] 表3

[0109]

化合物	Eads(千卡/摩尔)	△Eads	O.P.(V)*
SN	-12.937	0.000	6.43
AN	-9.570	-3.367	6.05
1,3,6-HTCN	-16.857	3.920	6.28

[0110] *表示氧化电位(伏特)。

[0111] 另外，相对于作为自由离子存在的各种金属离子来计算1,3,6-HTCN的络合化合物

CosMX Exhibit 1002, Page 336 of 888

的形成能(PBE0/6-311+g(d,p))。这些计算表明,与SN或AN类似,1,3,6-HTCN与诸如Co^{3+}、Ni^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{4+}、Cu^{+}等的离子强力地结合,并抑制由于电池单元中的金属杂质在负极的表面上的析出导致的短路。在下面的表4中提供了与金属离子的结合能。

[0112] 表4

[0113]

	De(千卡/摩尔)									
		Co^{3+}	Δ	Ni^{2+}	Δ	Fe^{2+}	Δ	Mn^{4+}	Δ	Cu^{+}
SN	3*	806.36	0	345.85	0	313.32	0	502.29	0	-
AN	3*	814.58	8.22	395.67	49.81	359.76	46.44	1643.56	1141.3	
1,3,6-	2*	791.00	-15.36	385.25	39.4	350.11	36.79	1602.66	1100.4	136.61

[0114]

HTCN										

[0115] *表示与活性物质的表面或金属离子形成络合化合物的化合物的数量

[0116] 在不受具体理论约束的情况下,认为结合能的差异是由如下事实引起的,即,化学式1的化合物(具有3至9个CN官能团,并具有k、l和m,k、l和m彼此不同且独立地为0至20的整数)具有不对称结构,这使得与具有对称结构的SN或AN化合物相比,该化合物与活性物质的表面上的金属离子或电池中的其它金属离子形成更强的配位键。

[0117] 图3和图4是示出了这些化合物与电极表面材料的各结合形状和与金属离子的配位结合形状的示意图。参照图3和图4,与具有对称结构的传统化合物(例如,SN或AN)相比,根据本发明实施例的由化学式1表示的化合物(1,3,6-HTCN)与电极表面上的活性物质或电池单元中的金属离子具有更强的键。为了确认此效果,另外制造下面的根据示例10至示例16的电池单元。

[0118] 示例10-16:可再充电锂电池单元的制造

[0119] 使用$LiMnO_2$作为正极活性物质、石墨作为负极活性物质以及电解质溶液来制造根据示例10至示例16的可再充电锂电池单元,其中,通过混合体积比为3:5:2的碳酸亚乙酯(EC)、碳酸乙甲酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC)作为溶剂并将0.95M的$LiPF_6$溶于其中,随后基于100重量份的电解质加入作为电解质添加剂的6重量份的FEC(碳酸氟代亚乙酯)、0.5重量份的VEC(碳酸乙烯亚乙酯)和0.2重量份的$LiBF_4$来制备电解质溶液。另外,根据下面的表5以0重量份至4重量份的量加入SN(丁二腈)和PS(1,3-丙烷磺内酯)。另外,根据下面的表5加入量为1重量份至3重量份的1,3,6-HTCN(1,3,6-己烷三氰化物)或量为1重量份的1,3,5-PTCN(1,3,5-戊烷三氰化物)或量为1重量份的1,2,3-PTCN(1,2,3-戊烷三氰化物)。1,2,3-PTCN和1,3,5-PTCN两者与1,3,6-HTCN的类似之处在于它们均是具有三个CN官能团的烃化合物。然而,与1,3,6-HTCN不同,1,2,3-PTCN和1,3,5-PTCN具有对称的分子结构。

[0120] 因为根据示例10的可再充电锂电池单元既不包括1,3,6-HTCN也不包括具有对称结构的化合物,所以使用它作为对照组。在下面的表5中提供了根据示例的电解质添加剂的组成,如在实验示例1中,测试包括这些添加剂的可再充电锂电池,以确定热冲击特性。在表6中提供了结果。在下面的表5中,每种添加剂或溶剂列出的量被报告为重量份。

[0121] 表5

CosMX Exhibit 1002, Page 337 of 888

[0122]

	FEC	VEC	LBF	PS	SN	1,3,6-HTCN	1,2,3-PTCN	1,3,5-PTCN
示例10	6	0.5	0.2	2	4	0	0	0
示例11	6	0.5	0.2	3	0	1	0	0
示例12	6	0.5	0.2	3	0	2	0	0
示例13	6	0.5	0.2	3	0	3	0	0
示例14	6	0.5	0.2	3	1	2	0	0
示例15	6	0.5	0.2	1	2	0	1	0
示例16	6	0.5	0.2	1	2	0	0	1

[0123] 表6

[0124]

	Ini. ΔT (%)	Max. ΔT (%)	Max. T (mm)	Abs. ΔT (%)	保持率	恢复率
示例 10	9.41%	10.30%	5.023	6.23%	80.5%	83.3%
示例 11	8.38%	9.89%	5.011	5.80%	84.9%	87.8%
示例 12	5.72%	6.88%	4.650	2.38%	84.5%	88.5%
示例 13	5.15%	5.89%	4.755	1.44%	87.4%	91.3%
示例 14	5.65%	6.32%	4.532	2.77%	85.5%	90.5%
示例 15	17.11%	17.76%	5.330	12.70%	76.9%	80.2%
示例 16	16.62%	17.83%	5.319	11.53%	78.8%	83.7%

[0125] 如在表6中所示，当使用1,3,6-HTCN(由化学式1表示)作为添加剂时(示例11至示例14)，与不包括1,3,6-HTCN的示例(示例10)和包括具有类似的但对称的结构的1,2,3-PTCN或1,3,5-PTCN的示例(示例15和示例16)相比，电池在热冲击之后相对于初始厚度的厚度增加率、关于最大增加厚度的厚度增加率、容量保持率和恢复容量方面具有改善的效果。

[0126] 实验示例3：电极表面上的化合物和电极活性物质之间的配位结合能

[0127] 对于1,2,3-PTCN、1,3,5-PTCN、1,3,6-HTCN和1,2,6-HTCN，利用PAW(投影缀加平面波)方法和PBE函数通过密度泛函理论(DFT)在量子化学上计算位于正极($LiMnO_2$)的表面上的这些化合物与电极活性物质之间的配位结合能，以预测正极的表面稳定化效果、副反应的抑制效果和与金属离子的结合强度。在下面的表7中提供了结果。这里，还提供SN化合物的结果来进行比较。

[0128] 表7

[0129]

化合物	Eads(千卡/摩尔)
SN	-12.937
1,2,3-PTCN	638.54
1,3,5-PTCN	-11.29

CosMX Exhibit 1002, Page 338 of 888

1,3,6-HTCN	-16.857
1,2,6-HTCN	-14.595

[0130] 如在表7中所示，1,3,6-HTCN和1,2,6-HTCN(由化学式1表示的化合物)与具有类似的但对称的结构的1,2,3-PTCN或1,3,5-PTCN相比以更高的结合强度结合在正极($LiMnO_2$)的表面上。

[0131] 另外，图5是示出化合物与电极活性物质的表面的结合形状的示意图。如在图5中所示，根据本发明实施例的由化学式1表示的化合物(1,3,6-HTCN和1,2,6-HTCN)与具有类似的但对称的结构的1,2,3-PTCN或1,3,5-PTCN相比更稳定地结合在正极(LCO)的表面上。

[0132] 因为由化学式1表示的化合物与电极表面材料结合并抑制正极表面上的气体产生，所以包括由化学式1表示的化合物的可再充电锂电池单元具有显著改善的热冲击耐久性。另外，电池单元具有由化学式1表示的化合物与金属离子的配位键，因此防止因金属离子在负极表面上的析出导致的短路。因此，包括由化学式1表示的化合物的可再充电锂电池可以代替包括PS(用于改善热冲击耐久性的传统添加剂，但是其可能引起癌症)的可再充电锂电池。

[0133] 尽管已经结合特定的示例性实施例示出并描述了本发明，但应当理解的是，本发明不限于所公开的实施例，而是相反，本发明意图覆盖包括在所附权利要求的精神和范围内的各种修改和等同布置。

CosMX Exhibit 1002, Page 339 of 888

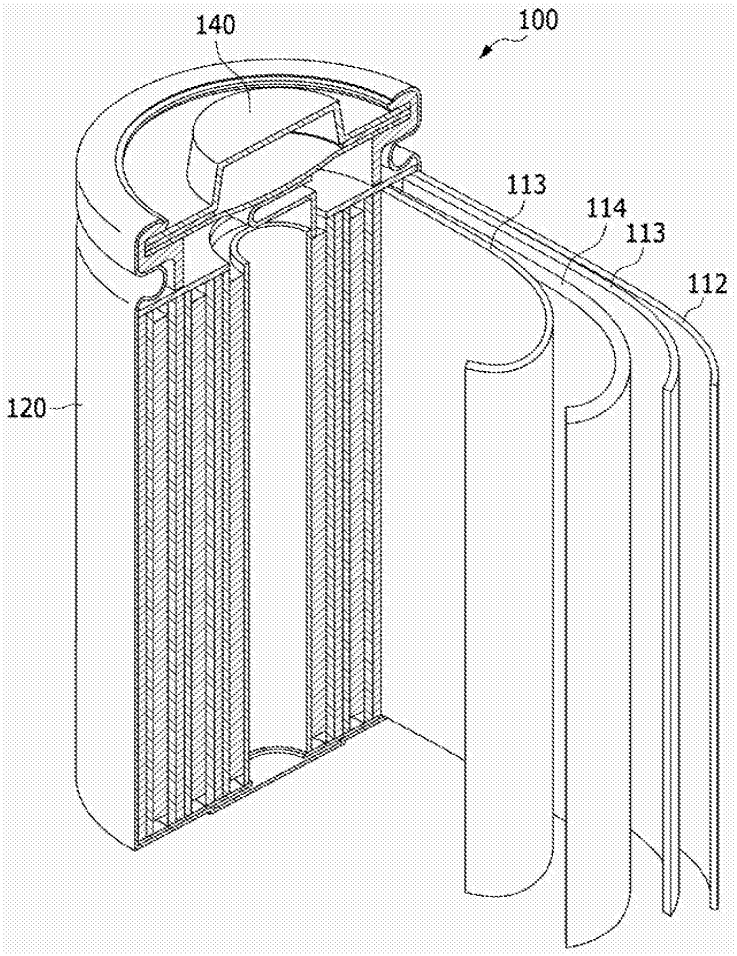


图1

CosMX Exhibit 1002, Page 340 of 888

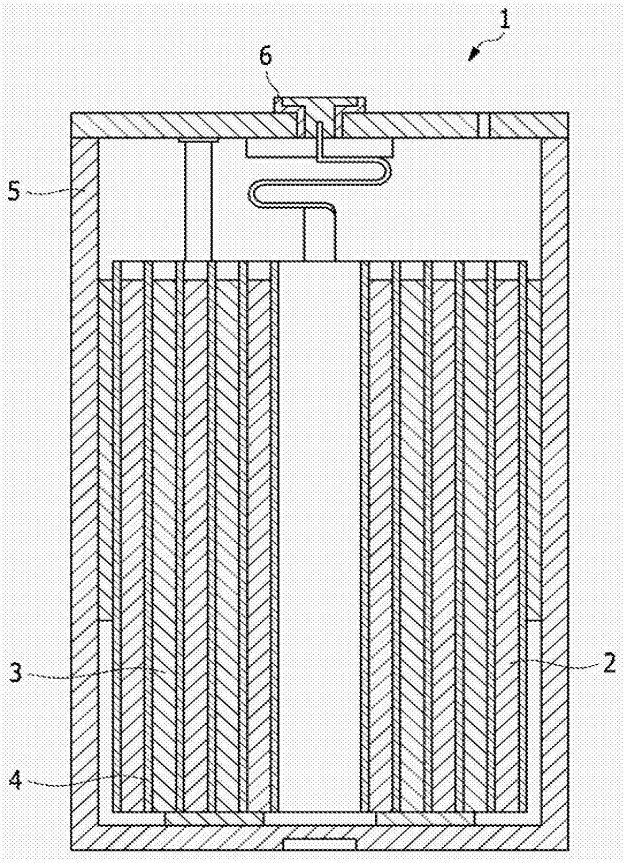


图2

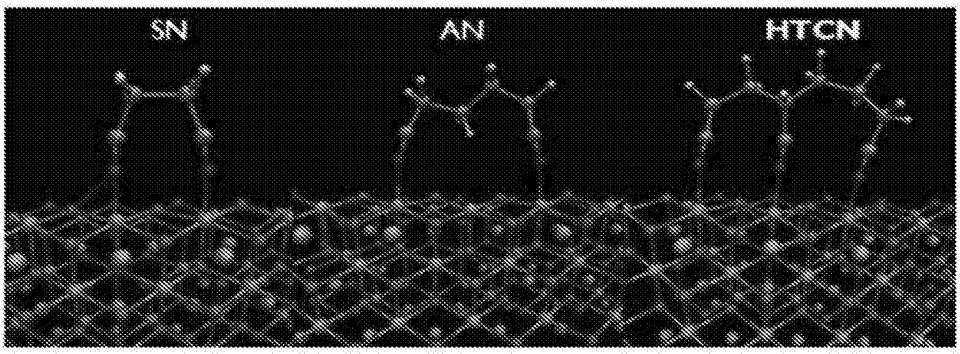


图3

CosMX Exhibit 1002, Page 341 of 888

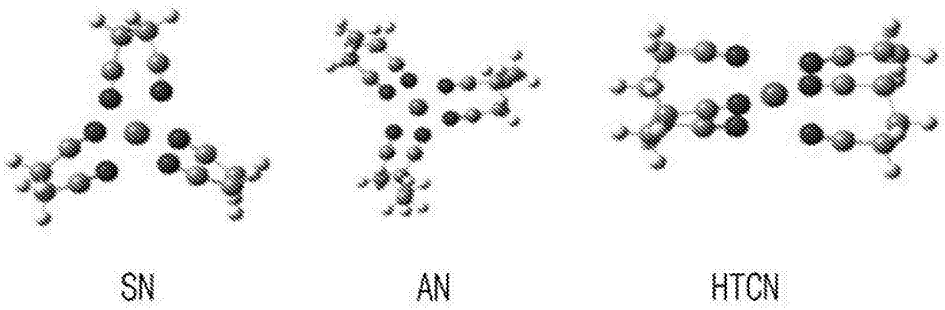


图4

CosMX Exhibit 1002, Page 342 of 888

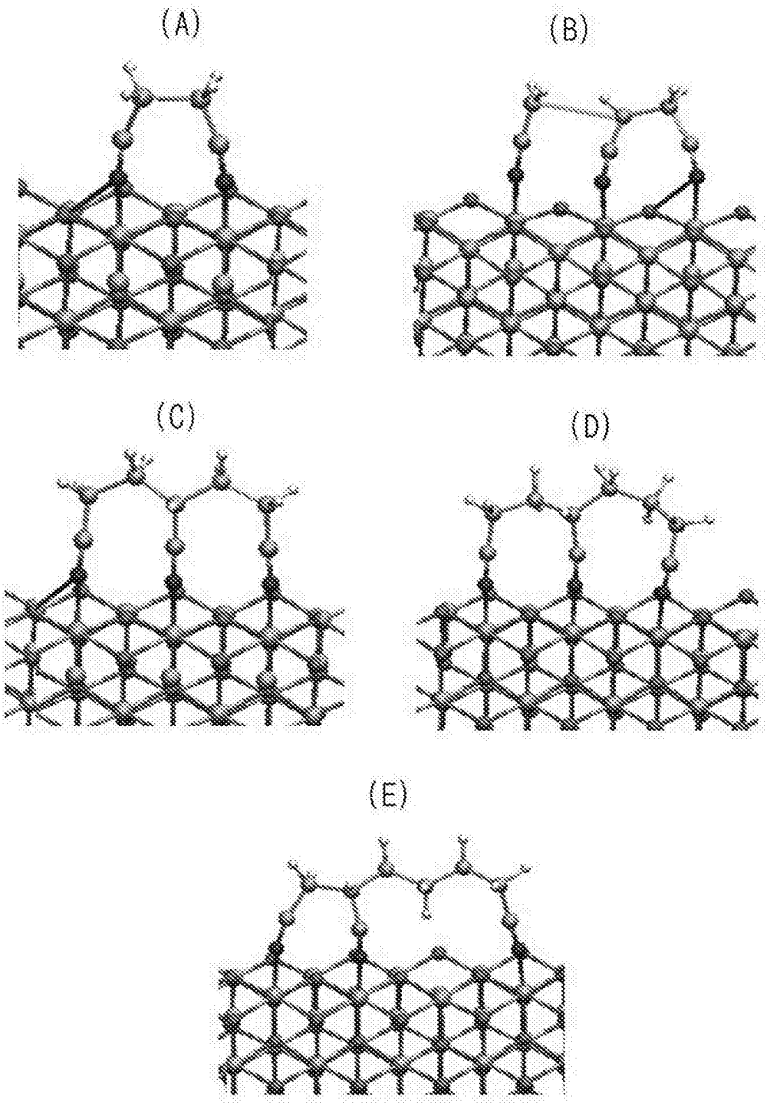


图5

CosMX Exhibit 1002, Page 343 of 888

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107408734 A
(43)申请公布日 2017.11.28

(21)申请号 201680015770.0
(22)申请日 2016.03.15
(30)优先权数据
2015-052296 2015.03.16 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.09.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/058103 2016.03.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/148128 JA 2016.09.22
(71)申请人 三菱化学株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 大桥洋一 藤井隆
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 苗堃 金世煜
(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)

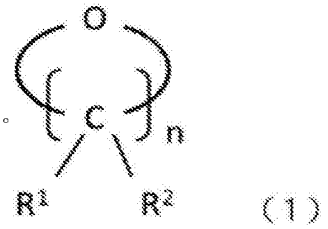
权利要求书1页 说明书23页

(54)发明名称

非水系电解液和使用该非水系电解液的非水系电解液二次电池

(57)摘要

本发明提供能够制作在高温环境下、在连续充电下使用电池时抑制气体产生的非水系二次电池的非水系电解液以及使用该非水系电解液的非水系电解液二次电池。所述非水系电解液是用于非水系电解液二次电池的非水系电解液，所述非水系电解液二次电池具备具有能够吸留、放出金属离子的正极活性物质的正极和具有能够吸留、放出金属离子的负极活性物质的负极，其特征在于，以规定的含量含有式(1)所示的化合物和腈化合物。



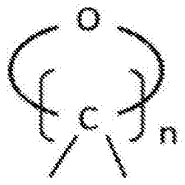
(1)

CN 107408734 A

1.一种非水系电解液，其特征在于，是用于非水系电解液二次电池的非水系电解液，

所述非水系电解液二次电池具备：具有能够吸留、放出金属离子的正极活性物质的正极，以及具有能够吸留、放出金属离子的负极活性物质的负极，

所述非水系电解液相对于非水系电解液整体以0.01质量%～10质量%的含量含有式(1)所示的化合物，且相对于非水系电解液整体以0.01质量%～5质量%的含量含有腈化合物，



(1)

式中，R^1和R^2各自独立地选自氢原子、碳原子数1～10的烷基、碳原子数2～10的烯基、碳原子数2～10的炔基和碳原子数6～10的芳基，另外，n表示5～10的整数。

2.根据权利要求1所述的非水系电解液，其特征在于，所述式(1)所示的化合物是n为5或6的化合物。

3.根据权利要求1所述的非水系电解液，其特征在于，所述式(1)所示的化合物是n为5的化合物。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的非水系电解液，其特征在于，所述腈化合物为具有2个以上氰基的化合物。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的非水系电解液，其特征在于，含有选自氟代环状碳酸酯和环状硫酸酯中的至少1种化合物。

6.一种非水系电解液二次电池，其特征在于，具备：具有能够吸留、放出金属离子的正极活性物质的正极，具有能够吸留、放出金属离子的负极活性物质的负极，以及非水系电解液，

非水系电解液为权利要求1～5中任一项所述的非水系电解液。

CosMX Exhibit 1002, Page 345 of 888

非水系电解液和使用该非水系电解液的非水系电解液二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及非水系电解液和使用该非水系电解液的非水系电解液二次电池。

背景技术

[0002] 随着电子设备、电动汽车的急速发展，对二次电池的高容量化的要求变高，正在广泛使用并积极地研究能量密度高的锂离子二次电池等非水系电解液电池。

[0003] 非水系电解液电池中使用的电解液一般主要由电解质盐和非水溶剂构成。作为锂离子二次电池的电解液，使用使$LiPF_6$等电解质溶解于环状碳酸酯等高介电常数溶剂与链状碳酸酯等低粘度溶剂的混合溶剂中而成的非水系电解液。

[0004] 锂离子二次电池若反复充放电，则电解质在电极表面分解或引起构成电池的材料的劣化等，电池的容量降低。另外，根据情况，电池对膨胀、破裂等的稳定性也有可能降低。

[0005] 迄今为止，提出了通过使用特定的非水系电解液来改善锂离子二次电池的电池特性的方法。例如，在专利文献1中报告了通过在电解液或固体电解质中含有四氢吡喃或其衍生物来抑制在第1次循环的充电时因电解液的分解所致的电池的膨胀、与内部阻抗增大相伴的充放电性能的降低。另外，在专利文献2中报告了通过在使锂盐溶解于非水溶剂而成的电解液中以0.001～0.1摩尔/升的比例添加具有2个以上氰基的有机化合物，能够以大于4.2V的高电压稳定地充电，能够形成电动势、放电容量、充放电的循环寿命优异的Li二次电池。另外，在专利文献3中报告了通过使用含有25体积%以上且40体积%以下(25℃、1atm)的碳酸亚乙酯且含有1,3－二噁烷和二腈化合物作为添加剂的非水电解液，可得到能够进行高电压充电且循环特性和高温保存特性优异的非水电解液二次电池。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平9－213368号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平7－176322号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2010－198916号公报

发明内容

[0011] 本发明的课题在于提供非水系电解液和使用该非水电解液的非水系电解液二次电池，所述非水系电解液能够制造如下电池，即在非水系电解液二次电池中，在高温环境下使用电池时能够抑制气体产生，抑制电池的电压降低，并且能够抑制连续充电、循环时的气体产生的优异的电池。

[0012] 专利文献1～3中所记载的发明虽然确实有助于提高电池的一部分的特性，但对于在电池的稳定性方面特别重要的高温环境、连续充电时的气体产生，未作任何解决。

[0013] 本发明人等为了解决上述课题反复进行了各种研究，结果发现能够解决上述课题，以至完成了本发明。

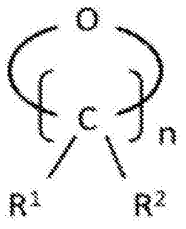
CosMX Exhibit 1002, Page 346 of 888

[0014] 即，本发明的要点如下。

[0015] (1)一种非水系电解液，其特征在于，是用于非水系电解液二次电池的非水系电解液，

[0016] 所述非水系电解液二次电池具备：具有能够吸留、放出金属离子的正极活性物质的正极以及具有能够吸留、放出金属离子的负极活性物质的负极，

[0017] 上述非水系电解液相对于非水系电解液整体以0.01质量%～10质量%的含量含有式(1)所示的化合物，且相对于非水系电解液整体以0.01质量%～5质量%的含量含有腈化合物。

[0018] 

(1)

[0019] (式中，R^1和R^2各自独立地选自氢原子、碳原子数1～10的烷基、碳原子数2～10的烯基、碳原子数2～10的炔基和碳原子数6～10的芳基。另外，n表示5～10的整数。)

[0020] (2)根据(1)所述的非水系电解液，其特征在于，所述式(1)的化合物是n为5或6的化合物。

[0021] (3)根据(1)所述的非水系电解液，其特征在于，所述式(1)的化合物是n为5的化合物。

[0022] (4)根据(1)～(3)中任一项所述的非水系电解液，其特征在于，所述腈化合物为具有2个以上氰基的化合物。

[0023] (5)根据(1)～(4)中任一项所述的非水系电解液，其特征在于，含有选自氟代环状碳酸酯和环状硫酸酯中的至少1种化合物。

[0024] (6)一种非水系电解液二次电池，其特征在于，具备：具有能够吸留、放出金属离子的正极活性物质的正极，具有能够吸留、放出金属离子的负极活性物质的负极，以及非水系电解液，

[0025] 非水系电解液为(1)～(5)中任一项所述的非水系电解液。

[0026] 根据本发明，可得到能抑制高温环境、连续充电时的气体产生的优异的非水系电解液二次电池。

具体实施方式

[0027] 以下，对用于实施本发明的方式详细地进行说明。但是，以下记载的说明为本发明的实施方式的一个例子(代表例)，只要不超出要求保护的范围中记载的要点，则本发明并不限定于这些内容。另外，只要没有特别提及，则也可以将各实施方案组合。

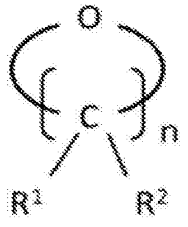
[0028] 〔1.非水系电解液〕

[0029] 本发明的非水系电解液与一般的非水系电解液同样地含有电解质和溶解该电解质的非水溶剂，主要的特征在于以规定的含量含有式(1)所示的在分子内具有1个氧原子的环状醚化合物和腈化合物。

CosMX Exhibit 1002, Page 347 of 888

[0030] 〔1－1.式(1)所示的化合物〕

[0031] 技术方案中所记载的式(1)所示的化合物为在分子内具有1个氧原子的环状醚化合物。

[0032] 

(1)

[0033] (式中，R^1和R^2各自独立地选自氢原子、碳原子数1～10的烷基、碳原子数2～10的烯基、碳原子数2～10的炔基、碳原子数6～10的芳基。另外，n表示5～10的整数)

[0034] 氢原子、碳原子数1～10的烷基、碳原子数2～10的烯基、碳原子数2～10的炔基、碳原子数6～10的芳基中，若为氢原子和碳原子数1～10的烷基，则正极表面的反应适度，大幅表现出本发明的效果，故优选。

[0035] 作为式(1)中的烷基，可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、叔戊基等。作为烯基的例子，可以举出乙烯基、烯丙基、1－丙烯基、1－丁烯基等。作为炔基的例子，可以举出乙炔基、丙炔基等。作为芳基的例子，可以举出苯基、2－甲苯基、3－甲苯基、4－甲苯基、苄基、4－叔丁基苯基等。其中，优选甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、叔戊基，特别优选甲基、乙基、丙基。从反应性适度且电池内部电阻变低的方面考虑，优选这些基团。作为R^1和R^2，从同样的理由考虑，优选氢原子、甲基、乙基、丙基。

[0036] 作为式(1)中的n，优选10以下，进一步优选8以下，特别优选6以下，最优选5。若在上述范围内，则正极表面的反应性适度，保护正极，大幅表现出本发明的效果。

[0037] 作为式(1)所示的在分子内具有1个氧原子的环状醚化合物的具体的化合物，可以举出以下的化合物。

[0038] 四氢吡喃、2－甲基四氢吡喃、2－乙基四氢吡喃、3－甲基四氢吡喃、3－乙基四氢吡喃、4－甲基四氢吡喃、4－乙基四氢吡喃、2,2－二甲基四氢吡喃、2,3－二甲基四氢吡喃、2,4－二甲基四氢吡喃、3,3－二甲基四氢吡喃、3,4－二甲基四氢吡喃、4,4－二甲基四氢吡喃、2－乙烯基四氢吡喃、3－乙烯基四氢吡喃、4－乙烯基四氢吡喃、2－乙炔基四氢吡喃、3－乙炔基四氢吡喃、4－乙炔基四氢吡喃、2－苯基四氢吡喃、3－苯基四氢吡喃、4－苯基四氢吡喃、氧杂环庚烷、2－甲基氧杂环庚烷、3－甲基氧杂环庚烷、4－乙基氧杂环庚烷、2－乙烯基氧杂环庚烷、3－乙炔基氧杂环庚烷、4－苯基氧杂环庚烷、氧杂环辛烷、2－甲基氧杂环辛烷、3－甲基氧杂环辛烷、4－乙基氧杂环辛烷、氧杂环壬烷、氧杂环癸烷、氧杂环十一烷。应予说明，由该例示可知，式(1)中，“R^1和R^2各自独立”是指多个(5～10的)R^1各自可以相同，也可以不同，多个(5～10的)R^2各自可以相同，也可以不同，多个R^1和R^2各自可以相同，也可以不同。

[0039] 其中，优选四氢吡喃、2－甲基四氢吡喃、2－乙基四氢吡喃、3－甲基四氢吡喃、3－乙基四氢吡喃、4－甲基四氢吡喃、4－乙基四氢吡喃、2,2－二甲基四氢吡喃、氧杂环庚烷，

[0040] 进一步优选四氢吡喃、2－甲基四氢吡喃、2－乙基四氢吡喃、2,2－二甲基四氢吡喃、氧杂环庚烷，

CosMX Exhibit 1002, Page 348 of 888

[0041] 特别优选四氢吡喃、氧杂环庚烷，

[0042] 最优选四氢吡喃。

[0043] 这是因为若使用优选的例子中举出的化合物，则抑制气体产生的效果大。

[0044] 使用上述的化合物时，在非水系电解液中，通常含有0.01质量％以上，优选含有0.1质量％以上，进一步优选含有0.3质量％以上，最优选含有0.5质量％以上。另外，优选以10质量％以下的含量使用，进一步优选以7质量％以下的含量使用，特别优选以4质量％以下的含量使用，最优选以3质量％以下的含量使用。通过以上述的含量使用，能够充分地发挥抑制气体产生的效果，并且能够抑制不需要的电阻上升。

[0045] 〔1－2.腈化合物〕

[0046] 作为技术方案中所记载的腈化合物，没有特别限制，作为例子，可以举出以下的腈化合物。

[0047] 优选单腈、二腈、三腈、四腈。这是因为若腈数过多，则化合物的毒性变大。单腈中，优选碳原子数2～20的单腈，进一步优选碳原子数3～18的单腈，特别优选碳原子数4～11的单腈。二腈中，优选碳原子数3～20的二腈，进一步优选碳原子数4～10的二腈，特别优选碳原子数5～8的二腈。三腈中，优选碳原子数4～20的三腈，进一步优选碳原子数5～18的三腈，特别优选碳原子数6～11的三腈。四腈中，优选碳原子数5～20的四腈，进一步优选碳原子数6～18的四腈，特别优选碳原子数7～11的四腈。若为该范围，则电极的保护效果大，并且能够抑制粘度上升。

[0048] 作为本发明中使用的腈化合物，即使为单腈也能够得到充分的效果，但若为具有2个以上氰基的腈化合物，则抑制气体产生的效果特别大，故优选。即，优选上述的二腈、三腈、四腈。

[0049] 作为腈化合物的具体例，例如可以举出

[0050] 乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、己腈、庚腈、辛腈、壬腈、癸腈、月桂腈、十三腈、十四腈、十六腈、十五腈、十七腈、十八腈、十九腈、二十腈、巴豆腈、甲基丙烯腈、丙烯腈、甲氧基丙烯腈、丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈、壬二腈、癸二腈、十一烷二腈、十二烷二腈、甲基丙二腈、乙基丙二腈、异丙基丙二腈、叔丁基丙二腈、甲基丁二腈、2,2－二甲基丁二腈、2,3－二甲基丁二腈、2,3,3－三甲基丁二腈、2,2,3,3－四甲基丁二腈、2,3－二乙基－2,3－二甲基丁二腈、2,2－二乙基－3,3－二甲基丁二腈、双环己基－1,1－二甲腈、双环己基－2,2－二甲腈、双环己基－3,3－二甲腈、2,5－二甲基－2,5－己烷二甲腈、2,3－二异丁基－2,3－二甲基丁二腈、2,2－二异丁基－3,3－二甲基丁二腈、2－甲基戊二腈、2,3－二甲基戊二腈、2,4－二甲基戊二腈、2,2,3,3－四甲基戊二腈、2,2,4,4－四甲基戊二腈、2,2,3,4－四甲基戊二腈、2,3,3,4－四甲基戊二腈、马来腈、富马腈、1,4－二氰基戊烷、2,6－二氰基庚烷、2,7－二氰基辛烷、2,8－二氰基壬烷、1,6－二氰基癸烷、1,2－二氰基苯、1,3－二氰基苯、1,4－二氰基苯、3,3’－(亚乙基二氧)二丙腈、3,3’－(亚乙基二硫)二丙腈和3,9－双(2－氰基乙基)－2,4,8,10－四氧杂螺[5,5]十一烷、1,2,3－丙烷三甲腈、1,3,5－戊烷三甲腈、1,3,6－己烷三甲腈、1,2,3－三(2－氰基乙氧基)丙烷、三(2－氰基乙基)胺等。

[0051] 其中，优选戊腈、辛腈、月桂腈、十三腈、十四腈、十六腈、十五腈、十七腈、十八腈、十九腈、巴豆腈、丙烯腈、甲氧基丙烯腈、丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈、

CosMX Exhibit 1002, Page 349 of 888

壬二腈、癸二腈、十一烷二腈、十二烷二腈和3,9－双(2－氰基乙基)－2,4,8,10－四氧杂螺[5,5]十一烷、富马腈，进一步优选戊二腈、辛腈、月桂腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈和3,9－双(2－氰基乙基)－2,4,8,10－四氧杂螺[5,5]十一烷、1,3,6－己烷三甲腈，特别优选丁二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈和1,3,6－己烷三甲腈。这是因为上述的腈化合物抑制气体产生的效果大。

[0052] 它们可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0053] 对于腈化合物的含量，通常含有0.01质量％以上，优选含有0.1质量％以上，进一步优选含有0.3质量％以上，最优选含有0.5质量％以上。另外，优选以5质量％以下的含量使用，进一步优选以4质量％以下的含量使用，最优选以3质量％以下使用。通过以上述的含量使用，能够充分地得到抑制气体产生的效果，并且能够抑制不需要的电阻上升。

[0054] 作为上述式(1)所示的化合物与腈化合物的含有比率，以质量比计优选1:99～99:1，进一步优选10:90～90:10，特别优选20:80～80:20，特别优选30:70～70:30。若以这样的比率使用，则能够协同地表现出式(1)所示的化合物和腈化合物的效果，能够充分地得到抑制气体产生的效果。

[0055] 本发明的主旨是非水系电解液和使用该非水系电解液的非水系电解液二次电池，所述非水系电解液的特征在于，相对于非水系电解液整体以0.01质量％～10质量％的含量含有式(1)所示的化合物且以0.01质量％～5质量％的含量含有腈化合物，但其效果的由来尚未明确。但是，通过发明人等的研究，可如下推测其效果。即，单独使用式(1)所示的化合物时，在正极上形成被膜，抑制溶剂的分解，但在高电位的正极表面，该被膜自身也分解，因此，无法使效果持续。另一方面，通过以适当的量并用式(1)所示的化合物和腈化合物，意外地，在高电位的正极表面形成不易受到分解的牢固的被膜。认为通过这样的作用，可得到本发明的效果。

[0056] 〔1－3.氟代环状碳酸酯〕

[0057] 作为具有氟原子的环状碳酸酯(以下，有时记载为“氟代环状碳酸酯”)，例如可以举出具有碳原子数2～6的亚烷基的环状碳酸酯的氟化物和其衍生物，例如可以举出碳酸亚乙酯的氟化物(以下，有时记载为“氟代碳酸亚乙酯”)和其衍生物。作为碳酸亚乙酯的氟化物的衍生物，可以举出被烷基(例如，碳原子数1～4的烷基)取代的碳酸亚乙酯的氟化物。其中，优选氟数1～8的氟代碳酸亚乙酯和其衍生物。

[0058] 作为氟数1～8个的氟代碳酸亚乙酯和其衍生物，可以举出单氟碳酸亚乙酯、4,4－二氟碳酸亚乙酯、4,5－二氟碳酸亚乙酯、4－氟－4－甲基碳酸亚乙酯、4,5－二氟－4－甲基碳酸亚乙酯、4－氟－5－甲基碳酸亚乙酯、4,4－二氟－5－甲基碳酸亚乙酯、4－(氟甲基)－碳酸亚乙酯、4－(二氟甲基)－碳酸亚乙酯、4－(三氟甲基)－碳酸亚乙酯、4－(氟甲基)－4－氟碳酸亚乙酯、4－(氟甲基)－5－氟碳酸亚乙酯、4－氟－4,5－二甲基碳酸亚乙酯、4,5－二氟－4,5－二甲基碳酸亚乙酯、4,4－二氟－5,5－二甲基碳酸亚乙酯等。

[0059] 其中，从对电解液赋予高离子传导性且容易形成稳定的界面保护被膜的方面考虑，优选单氟碳酸亚乙酯、4,4－二氟碳酸亚乙酯、4,5－二氟碳酸亚乙酯。它们可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0060] 对于氟代环状碳酸酯的含量，相对于非水系电解液整体，优选含有0.01质量％以上，进一步优选含有0.1质量％以上，最优选含有0.5质量％以上。另外，优选以15质量％以

CosMX Exhibit 1002, Page 350 of 888

下的含量使用，进一步优选以10质量％以下的含量使用，最优选以7质量％以下使用。通过以上述的含量使用，能够充分地得到高温保存特性、循环特性的提高效果，并且，能够抑制不需要的气体产生。另外，使用单氟碳酸亚乙酯时，并不限于上述，优选含有0.1质量％以上，进一步优选含有0.3质量％以上，特别优选含有0.5质量％以上，最优选含有1质量％以上。另外，优选以70质量％以下的含量使用，进一步优选以50质量％以下的含量使用，特别优选以30质量％以下的含量使用，最优选以20质量％以下的含量使用。

[0061] 〔1－4.环状硫酸酯〕

[0062] 作为环状硫酸酯，例如可以举出以下的环状碳酸酯。

[0063] 1,2－乙二醇硫酸酯、1,2－丙二醇硫酸酯、1,3－丙二醇硫酸酯、1,2－丁二醇硫酸酯、1,3－丁二醇硫酸酯、1,4－丁二醇硫酸酯、1,2－戊二醇硫酸酯、1,3－戊二醇硫酸酯、1,4－戊二醇硫酸酯和1,5－戊二醇硫酸酯等亚烷基二醇硫酸酯化合物。

[0064] 对于环状硫酸酯的含量，相对于非水系电解液整体，优选含有0.01质量％以上，进一步优选0.1质量％以上，最优选含有0.5质量％以上。另外，优选以5质量％以下的含量使用，进一步优选以4质量％以下的含量使用，最优选以3质量％以下使用。通过以上述的含量使用，能够充分地得到高温保存特性、循环特性的提高效果，并且能够抑制不需要的电阻上升。

[0065] 〔1－5.其它化合物〕

[0066] 作为可以并用于本发明的电解液的化合物，可以举出环状硫酸酯以外的具有S＝O键的化合物、具有碳－碳双键的环状碳酸酯、具有卤素原子的链状碳酸酯、具有异氰酸根的化合物、式(X)所示的化合物、二氟磷酸盐、二羧酸酯。

[0067] 〔1－5－1.环状硫酸酯以外的具有S＝O键的化合物〕

[0068] 作为环状硫酸酯以外的具有S＝O键的化合物，没有特别限制，作为例子，可以举出以下的化合物。

[0069] 链状磺酸酯、环状磺酸酯、链状硫酸酯、链状亚硫酸酯、环状亚硫酸酯、链状砜、环状砜等。其中，优选链状磺酸酯、环状磺酸酯、链状硫酸酯。

[0070] 作为链状磺酸酯，例如可以举出以下的链状磺酸酯。

[0071] 氟磺酸甲酯和氟磺酸乙酯等氟磺酸酯、甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、甲磺酸2－丙炔酯、甲磺酸3－丁炔酯、二甲磺酸丁酯、2－(甲磺酰氧基)丙酸甲酯、2－(甲磺酰氧基)丙酸乙酯、2－(甲磺酰氧基)丙酸2－丙炔酯、2－(甲磺酰氧基)丙酸3－丁炔酯、甲磺酰氧基乙酸甲酯、甲磺酰氧基乙酸乙酯、甲磺酰氧基乙酸2－丙炔酯和甲磺酰氧基乙酸3－丁炔酯、甲磺酸苯酯、甲磺酸五氟苯酯等甲磺酸酯；

[0072] 乙烯基磺酸甲酯、乙烯基磺酸乙酯、乙烯基磺酸烯丙酯、乙烯基磺酸炔丙酯、烯丙基磺酸甲酯、烯丙基磺酸乙酯、烯丙基磺酸烯丙酯、烯丙基磺酸炔丙酯和1,2－双(乙烯基磺酰氧基)乙烷等烯基磺酸酯；

[0073] 甲烷二磺酸甲氧基羰基甲酯、甲烷二磺酸乙氧基羰基甲酯、甲烷二磺酸1－甲氧基羰基乙酯、甲烷二磺酸1－乙氧基羰基乙酯、1,2－乙烷二磺酸甲氧基羰基甲酯、1,2－乙烷二磺酸乙氧基羰基甲酯、1,2－乙烷二磺酸1－甲氧基羰基乙酯、1,2－乙烷二磺酸1－乙氧基羰基乙酯、1,3－丙烷二磺酸甲氧基羰基甲酯、1,3－丙烷二磺酸乙氧基羰基甲酯、1,3－丙烷二磺酸1－甲氧基羰基乙酯、1,3－丙烷二磺酸1－乙氧基羰基乙酯、1,3－丁烷二磺酸

CosMX Exhibit 1002, Page 351 of 888

甲氧基羰基甲酯、1,3－丁烷二磺酸乙氧基羰基甲酯、1,3－丁烷二磺酸1－甲氧基羰基乙酯、1,3－丁烷二磺酸1－乙氧基羰基乙酯等烷基二磺酸酯。

[0074] 作为环状磺酸酯，例如可以举出以下的环状磺酸酯。

[0075] 1,3－丙磺酸内酯、1－氟－1,3－丙磺酸内酯、2－氟－1,3－丙磺酸内酯、3－氟－1,3－丙磺酸内酯、1－甲基－1,3－丙磺酸内酯、2－甲基－1,3－丙磺酸内酯、3－甲基－1,3－丙磺酸内酯、1－丙烯－1,3－磺酸内酯、2－丙烯－1,3－磺酸内酯、1－氟－1－丙烯－1,3－磺酸内酯、2－氟－1－丙烯－1,3－磺酸内酯、3－氟－1－丙烯－1,3－磺酸内酯、1－氟－2－丙烯－1,3－磺酸内酯、2－氟－2－丙烯－1,3－磺酸内酯、3－氟－2－丙烯－1,3－磺酸内酯、1－甲基－1－丙烯－1,3－磺酸内酯、2－甲基－1－丙烯－1,3－磺酸内酯、3－甲基－1－丙烯－1,3－磺酸内酯、1－甲基－2－丙烯－1,3－磺酸内酯、2－甲基－2－丙烯－1,3－磺酸内酯、3－甲基－2－丙烯－1,3－磺酸内酯、1,4－丁磺酸内酯和1,5－戊磺酸内酯等磺酸内酯化合物；

[0076] 甲烷二磺酸亚甲酯、甲烷二磺酸亚乙酯等二磺酸酯化合物。

[0077] 作为链状硫酸酯，例如可以举出以下的链状硫酸酯。

[0078] 硫酸二甲酯、硫酸甲乙酯和硫酸二乙酯等硫酸二烷基酯化合物。

[0079] 作为链状亚硫酸酯，例如可以举出以下的链状亚硫酸酯。

[0080] 亚硫酸二甲酯、亚硫酸甲乙酯和亚硫酸二乙酯等亚硫酸二烷基酯化合物。

[0081] 作为环状亚硫酸酯，例如可以举出以下的环状亚硫酸酯。

[0082] 1,2－乙二醇亚硫酸酯、1,2－丙二醇亚硫酸酯、1,3－丙二醇亚硫酸酯、1,2－丁二醇亚硫酸酯、1,3－丁二醇亚硫酸酯、1,4－丁二醇亚硫酸酯、1,2－戊二醇亚硫酸酯、1,3－戊二醇亚硫酸酯、1,4－戊二醇亚硫酸酯和1,5－戊二醇亚硫酸酯等亚烷基二醇亚硫酸酯化合物。

[0083] 作为链状砜，例如可以举出以下的链状砜。

[0084] 二甲基砜、二乙基砜等二烷基砜化合物。

[0085] 作为环状砜，例如可以举出以下的环状砜。

[0086] 环丁砜、甲基环丁砜、3,4－二甲基环丁砜等亚烷基砜化合物、环丁烯砜等亚炔基砜化合物。

[0087] 其中，从提高保存特性的方面考虑，优选2－(甲磺酰氧基)丙酸甲酯、2－(甲磺酰氧基)丙酸乙酯、2－(甲磺酰氧基)丙酸2－丙炔酯、丙烷二磺酸1－甲氧基羰基乙酯、丙烷二磺酸1－乙氧基羰基乙酯、丁烷二磺酸1－甲氧基羰基乙酯、丁烷二磺酸1－乙氧基羰基乙酯、1,3－丙磺酸内酯、1－丙烯－1,3－磺酸内酯、1,4－丁烷磺酸内酯、1,2－乙二醇硫酸酯、1,2－乙二醇亚硫酸酯、甲磺酸甲酯和甲磺酸乙酯、甲磺酸五氟苯酯，更优选丙烷二磺酸1－甲氧基羰基乙酯、丙烷二磺酸1－乙氧基羰基乙酯、丁烷二磺酸1－甲氧基羰基乙酯、丁烷二磺酸1－乙氧基羰基乙酯、1,3－丙磺酸内酯、1－丙烯－1,3－磺酸内酯、1,2－乙二醇硫酸酯、1,2－乙二醇亚硫酸酯，进一步优选1,3－丙磺酸内酯、1－丙烯－1,3－磺酸内酯。它们可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0088] 对于环状硫酸酯以外的具有S＝O键的化合物的含量，相对于非水系电解液整体，优选含有0.01质量％以上，进一步优选含有0.1质量％以上，最优选含有0.5质量％以上。另外，优选以5质量％以下的含量使用，进一步优选以4质量％以下的含量使用，最优选以3质

CosMX Exhibit 1002, Page 352 of 888

量%以下使用。通过以上述的含量使用，能够充分地得到高温保存特性、循环特性的提高效果，并且能够抑制不需要的电阻上升。

[0089] 〔1－5－2.具有碳－碳双键的环状碳酸酯〕

[0090] 作为具有碳－碳双键的环状碳酸酯，例如可以举出碳酸亚乙烯酯、碳酸甲基亚乙烯酯、碳酸乙基亚乙烯酯、碳酸1,2－二甲基亚乙烯酯、碳酸1,2－二乙基亚乙烯酯、碳酸氟亚乙烯酯、碳酸三氟甲基亚乙烯酯等碳酸亚乙烯酯化合物类；碳酸乙烯基亚乙酯、碳酸1－甲基－2－乙烯基亚乙酯、碳酸1－乙基－2－乙烯基亚乙酯、碳酸1－正丙基－2－乙烯基亚乙酯、碳酸1－甲基－2－乙烯基亚乙酯、碳酸1,1－二乙烯基亚乙酯、碳酸1,2－二乙烯基亚乙酯等碳酸乙烯基亚乙酯化合物类；碳酸1,1－二甲基－2－亚甲基亚乙酯、碳酸1,1－二乙基－2－亚甲基亚乙酯等碳酸亚甲基亚乙酯化合物类等。它们可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0091] 含有具有碳－碳双键的环状碳酸酯化合物时，非水系电解液中的含量通常为0.01质量%以上，优选为0.1质量%以上，更优选为0.3质量%以上，另外，通常为10质量%以下，优选为8质量%以下，更优选为6质量%以下。通过具有碳－碳双键的环状碳酸酯化合物的含量在上述范围，不仅循环特性提高，而且能够抑制气体产生，能够减少内部电阻等电池特性特别提高，故优选。

[0092] 〔1－5－3.具有卤素原子的链状碳酸酯〕

[0093] 作为具有卤素原子的链状碳酸酯，没有特别限制，作为例子，可以举出以下的链状碳酸酯。

[0094] 作为具有卤素原子的链状碳酸酯的卤素原子，可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，其中，优选氟原子、氯原子，特别优选氟原子。

[0095] 作为具有氟原子的链状碳酸酯，例如可以举出碳酸氟甲基甲酯、碳酸二氟甲基甲酯、碳酸三氟甲基甲酯、碳酸三氟乙基甲基酯、碳酸双(三氟乙基)酯等。其中，碳酸三氟乙基甲酯、碳酸双(三氟乙基)酯容易形成稳定的被膜而且化合物的稳定性也高，故优选。

[0096] 对于具有卤素原子的链状碳酸酯的含量，优选含有0.01质量%以上，进一步优选含有0.1质量%以上，最优选含有0.5质量%以上。另外，优选以70质量%以下的含量使用，进一步优选以60质量%以下的含量使用，最优选以50质量%以下使用。通过以上述的含量使用，能够充分地得到高温保存特性、循环特性的提高效果，并且能够抑制不需要的气体产生。

[0097] 〔1－5－4.具有异氰酸根(N＝C＝O基)的化合物〕

[0098] 作为具有异氰酸根(N＝C＝O基)的化合物，没有特别限制，作为例子，可以举出以下的化合物。

[0099] 作为具有异氰酸酯基的有机化合物，可以举出甲基异氰酸酯、乙基异氰酸酯、丙基异氰酸酯、异丙基异氰酸酯、丁基异氰酸酯、叔丁基异氰酸酯、戊基异氰酸酯、己基异氰酸酯、环己基异氰酸酯、乙烯基异氰酸酯、烯丙基异氰酸酯、乙炔基异氰酸酯、炔丙基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、氟苯基异氰酸酯等具有1个异氰酸酯基的有机化合物；

[0100] 单亚甲基二异氰酸酯、二亚甲基二异氰酸酯、三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、七亚甲基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、九亚甲基二异氰酸酯、十亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、1,3－二异氰

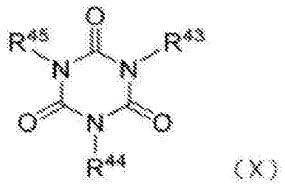
CosMX Exhibit 1002, Page 353 of 888

酸根合丙烷、1,4－二异氰酸根合－2－丁烯、1,4－二异氰酸根合－2－氟丁烷、1,4－二异氰酸根合－2,3－二氟丁烷、1,5－二异氰酸根合－2－戊烯、1,5－二异氰酸根合－2－甲基戊烷、1,6－二异氰酸根合－2－己烯、1,6－二异氰酸根合－3－己烯、1,6－二异氰酸根合－3－氟己烷、1,6－二异氰酸根合－3,4－二氟己烷、甲苯二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、甲代亚苯基二异氰酸酯、1,2－双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,3－双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4－双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,2－二异氰酸根合环己烷、1,3－二异氰酸根合环己烷、1,4－二异氰酸根合环己烷、二环己基甲烷－1,1'－二异氰酸酯、二环己基甲烷－2,2'－二异氰酸酯、二环己基甲烷－3,3'－二异氰酸酯、二环己基甲烷－4,4'－二异氰酸酯、双环[2.2.1]庚烷－2,5－二基双(甲基异氰酸酯)、双环[2.2.1]庚烷－2,6－二基双(甲基异氰酸酯)、异佛尔酮二异氰酸酯、羰基二异氰酸酯、1,4－二异氰酸根合丁烷－1,4－二酮、1,5－二异氰酸根合戊烷－1,5－二酮、2,2,4－三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4－三甲基六亚甲基二异氰酸酯等具有2个异氰酸酯基的有机化合物等。

[0101] 其中，从提高保存性的方面考虑，优选单亚甲基二异氰酸酯、二亚甲基二异氰酸酯、三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、七亚甲基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、九亚甲基二异氰酸酯、十亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、1,3－双(异氰酸根合甲基)环己烷、二环己基甲烷－4,4'－二异氰酸酯、双环[2.2.1]庚烷－2,5－二基双(甲基异氰酸酯)、双环[2.2.1]庚烷－2,6－二基双(甲基异氰酸酯)、异佛尔酮二异氰酸酯、2,2,4－三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4－三甲基六亚甲基二异氰酸酯等具有2个异氰酸酯基的有机化合物，更优选六亚甲基二异氰酸酯、1,3－双(异氰酸根合甲基)环己烷、二环己基甲烷－4,4'－二异氰酸酯、双环[2.2.1]庚烷－2,5－二基双(甲基异氰酸酯)、双环[2.2.1]庚烷－2,6－二基双(甲基异氰酸酯)、异佛尔酮二异氰酸酯、2,2,4－三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4－三甲基六亚甲基二异氰酸酯，进一步优选1,3－双(异氰酸根合甲基)环己烷、二环己基甲烷－4,4'－二异氰酸酯、双环[2.2.1]庚烷－2,5－二基双(甲基异氰酸酯)、双环[2.2.1]庚烷－2,6－二基双(甲基异氰酸酯)。它们可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0102] 对于具有异氰酸根(N＝C＝O基)的化合物的含量，优选含有0.01质量％以上，进一步优选含有0.1质量％以上，最优选含有0.2质量％以上。另外，优选以5质量％以下的含量使用，进一步优选以3质量％以下的含量使用，最优选以2质量％以下使用。通过以上述的含量使用，能够充分地得到高温保存特性、循环特性的提高效果，并且能够抑制不需要的电阻上升

[0103] 〔1－5－5.式(X)所示的化合物〕

[0104] 

(X)

[0105] (R^{43}、R^{44}、R^{45}各自独立地表示可以具有卤素原子、氰基、酯基、醚基的有机基团。)

[0106] 作为R^{43}、R^{44}、R^{45}表示的卤素原子，可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，其中，由于氟原子对电池特性的提高效果大，故最优选。作为可以具有卤素原子、氰基、酯基、醚基

CosMX Exhibit 1002, Page 354 of 888

的有机基团，可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、叔戊基、乙烯基、烯丙基、1－丙烯基、1－丁烯基、乙炔基、丙炔基、苯基、2－甲苯基、3－甲苯基、4－甲苯基、苄基、4－叔丁基苯基、4－叔戊基苯基等烃基，氟甲基、三氟甲基、三氟乙基等氟代烃基，氰基甲基、氰基乙基、氰基丙基、氰基丁基、氰基戊基、氰基己基等氰基烃基，乙氧基羰基、乙氧基羰基甲基、1－乙氧基羰基乙基、乙酰氧基、乙酰氧基甲基、1－乙酰氧基乙基、丙烯酰基、丙烯酰基甲基、1－丙烯酰基乙基等具有酯基的有机基团，甲氧基、乙氧基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基乙基等具有乙基的有机基团等。

[0107] 作为式(X)所示的化合物，例如可以举出以下的化合物。可举出三乙烯基异氰脲酸酯、三(1－丙烯基)异氰脲酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、三甲代烯丙基异氰脲酸酯、甲基二烯丙基异氰脲酸酯、乙基二烯丙基异氰脲酸酯、二乙基烯丙基异氰脲酸酯、二乙基乙烯基异氰脲酸酯、三(炔丙基)异氰脲酸酯、三(2－丙烯酰氧基甲基)异氰脲酸酯、三(2－丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、三(2－甲基丙烯酰氧基甲基)异氰脲酸酯、三(2－甲基丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、ε－己内酯改性三－(2－丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯，其中，优选三烯丙基异氰脲酸酯、三甲代烯丙基异氰脲酸酯、三(2－丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、三(2－甲基丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、ε－己内酯改性三(2－丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯，由于三烯丙基异氰脲酸酯、三(2－丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯的循环特性的提高效果大，故特别优选。它们可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0108] 对于式(X)所示的化合物的含量，相对于非水系电解液整体，优选含有0.01质量％以上，进一步优选含有0.1质量％以上，最优选含有0.2质量％以上。另外，优选以5质量％以下的含量使用，进一步优选以3质量％以下的含量使用，最优选以2质量％以下使用。通过以上述的含量使用，能够充分地得到高温保存特性、循环特性的提高效果，并且能够抑制不需要的电阻上升。

[0109] 〔1－5－6.单氟磷酸盐、二氟磷酸盐〕

[0110] 作为单氟磷酸盐、二氟磷酸盐，没有特别限制，作为例子，可以举出以下的物质。

[0111] 例如可以举出二氟磷酸锂、二氟磷酸钠、二氟磷酸钾、二氟磷酸铵等，其中，二氟磷酸锂的循环特性的提高效果大，故特别优选。它们可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0112] 对于二氟磷酸盐的含量，相对于非水系电解液整体，优选含有0.01质量％以上，进一步优选含有0.1质量％以上，最优选含有0.2质量％以上。另外，优选以3质量％以下的含量使用，进一步优选以2质量％以下的含量使用，最优选以1.5质量％以下使用。通过以上述的含量使用，能够充分地得到高温保存特性、循环特性的提高效果，并且能够抑制不需要的气体产生。

[0113] 〔1－5－7.二羧酸酯〕

[0114] 作为二羧酸酯，没有特别限制，作为例子，可以举出以下的二羧酸酯。

[0115] 丙二酸酯和其衍生物、琥珀酸酯和其衍生物、己二酸酯和其衍生物、富马酸酯和其衍生物、马来酸酯和其衍生物、邻苯二甲酸酯和其衍生物、对苯二甲酸酯和其衍生物。

[0116] 作为丙二酸酯和其衍生物，可以举出以下的物质。

[0117] 丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、甲基丙二酸二乙酯、乙基丙二酸二乙酯、丁基丙二酸二乙酯、丙二酸二乙烯酯、丙二酸二烯丙酯、丙二酸二炔丙酯。

[0118] 作为琥珀酸酯和其衍生物，可以举出以下的物质。

CosMX Exhibit 1002, Page 355 of 888

[0119] 琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯、甲基琥珀酸二乙酯、二甲基琥珀酸二乙酯、四甲基琥珀酸二乙酯、琥珀酸二乙烯酯、琥珀酸二烯丙酯、琥珀酸二炔丙酯。

[0120] 作为己二酸酯和其衍生物，可以举出以下的物质。

[0121] 己二酸二甲酯、己二酸二乙酯、甲基己二酸二乙酯、二甲基己二酸二乙酯、四甲基己二酸二乙酯、己二酸二乙烯酯、己二酸二烯丙酯、己二酸二炔丙酯。

[0122] 作为富马酸酯和其衍生物，可以举出以下的物质。

[0123] 富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、甲基富马酸二乙酯。

[0124] 作为马来酸酯和其衍生物，可以举出以下的物质。

[0125] 马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、甲基马来酸二乙酯。

[0126] 作为邻苯二甲酸酯和其衍生物，可以举出以下的物质。

[0127] 邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二2－乙基己酯。

[0128] 作为对苯二甲酸酯和其衍生物，可以举出以下的物质。

[0129] 对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二乙酯、对苯二甲酸二2－乙基己酯。

[0130] 其中，甲基丙二酸二乙酯、乙基丙二酸二乙酯、丁基丙二酸二乙酯的高温保存特性的提高效果大，故特别优选。它们可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0131] 对于二羧酸酯的含量，相对于非水系电解液整体，优选含有0.01质量％以上，进一步优选含有0.1质量％以上，最优选含有0.5质量％以上。另外，优选以5质量％以下的含量使用，进一步优选以4质量％以下的含量使用，最优选以3质量％以下使用。通过以上述的含量使用，能够充分地得到高温保存特性的提高效果，并且能够抑制不需要的循环特性的降低。

[0132] 〔1－6.电解质〕

[0133] 本发明的非水系电解液中使用的电解质没有限制，只要可在目标非水系电解液二次电池中作为电解质使用，就可以任意地采用公知的电解质。将本发明的非水系电解液用于锂二次电池时，通常使用锂盐作为电解质。

[0134] 作为电解质的具体例，可以举出$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiSO_3F$、$LiN(FSO_2)_2$等无机锂盐；

[0135] $LiCF_3SO_3$、$LiN(FSO_2)(CF_3SO_2)$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、环状1,3－六氟丙烷二磺酰亚胺锂、环状1,2－四氟乙烷二磺酰亚胺锂、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiPF_4(CF_3)_2$、$LiPF_4(C_2F_5)_2$、$LiPF_4(CF_3SO_2)_2$、$LiPF_4(C_2F_5SO_2)_2$、$LiBF_2(CF_3)_2$、$LiBF_2(C_2F_5)_2$、$LiBF_2(CF_3SO_2)_2$、$LiBF_2(C_2F_5SO_2)_2$等含氟有机锂盐；

[0136] 双(草酸根合)硼酸锂、二氟草酸根合硼酸锂、三(草酸根合)磷酸锂、二氟双(草酸根合)磷酸锂、四氟(草酸根合)磷酸锂等含二羧酸配合物锂盐等。

[0137] 其中，从在非水溶剂中的溶解性·解离度、导电度以及得到的电池特性的方面考虑，优选$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSO_3F$、$LiN(FSO_2)_2$、$LiN(FSO_2)(CF_3SO_2)$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、双(草酸根合)硼酸锂、二氟草酸根合硼酸锂、三(草酸根合)磷酸锂、二氟双(草酸根合)磷酸锂、四氟(草酸根合)磷酸锂，特别优选$LiPF_6$、$LiBF_4$。

[0138] 另外，电解质可以单独使用1种，也可以以任意的组合和比率并用2种以上。其中，若并用2种特定的无机锂盐或并用无机锂盐和含氟有机锂盐，则涓流充电时的气体产生得到抑制或高温保存后的劣化得到抑制，故优选。特别优选并用$LiPF_6$和$LiBF_4$，并用$LiPF_6$、

CosMX Exhibit 1002, Page 356 of 888

$LiBF_4$等无机锂盐和$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$等含氟有机锂盐。

[0139] 进而，并用$LiPF_6$和$LiBF_4$时，相对于电解质整体，$LiBF_4$通常优选以0.01质量%～50质量%的比率含有。上述比率优选为0.05质量%以上，更优选为0.1质量%以上，另一方面，优选为20质量%以下，更优选为10质量%以下，特别优选为5质量%以下，最优选为3质量%以下。通过比率在上述范围，容易得到期望的效果，另外，抑制因$LiBF_4$的低解离度而提高电解液的电阻。

[0140] 另一方面，并用$LiPF_6$、$LiBF_4$等无机锂盐与$LiSO_3F$、$LiN(FSO_2)_2$等无机锂盐、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、环状1,3－六氟丙烷二磺酰亚胺锂、环状1,2－四氟乙烷二磺酰亚胺锂、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiPF_4(CF_3)_2$、$LiPF_4(C_2F_5)_2$、$LiPF_4(CF_3SO_2)_2$、$LiPF_4(C_2F_5SO_2)_2$、$LiBF_2(CF_3)_2$、$LiBF_2(C_2F_5)_2$、$LiBF_2(CF_3SO_2)_2$、$LiBF_2(C_2F_5SO_2)_2$等含氟有机锂盐、双(草酸根合)硼酸锂、三(草酸根合)磷酸锂、二氟草酸根合硼酸锂、三(草酸根合)磷酸锂、二氟双(草酸根合)磷酸锂、四氟(草酸根合)磷酸锂等含二羧酸配合物锂盐等时，无机锂盐在电解质整体中所占的比例通常为70质量%以上，优选为80质量%以上，更优选为85质量%以上，另外，通常为99质量%以下，优选为95质量%以下。

[0141] 本发明的非水系电解液中的锂盐的浓度只要不损害本发明的要点，则是任意的，通常为0.5mol/L以上，优选为0.6mol/L以上，更优选为0.8mol/L以上。另外，通常为3mol/L以下，优选为2mol/L以下，更优选为1.8mol/L以下，进一步优选为1.6mol/L以下的范围。通过锂盐的浓度在上述范围，非水系电解液的导电率变得充分，另外，抑制因粘度上升所致的导电率降低、使用了本发明非水系电解液的非水系电解液二次电池的性能的降低。

[0142] 〔1－7.非水溶剂〕

[0143] 作为本发明的非水系电解液含有的非水溶剂，可以从一直以来作为非水系电解液的溶剂所公知的非水溶剂中适当选择而使用。

[0144] 作为通常所使用的非水溶剂的例子，可以举出环状碳酸酯、链状碳酸酯、链状和环状羧酸酯、链状醚、含磷有机溶剂、含硫有机溶剂、芳香族含氟溶剂等。

[0145] 作为环状碳酸酯，可以举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯等环状碳酸酯，环状碳酸酯的碳原子数通常为3～6。其中，从介电常数高所以电解质容易溶解，在形成非水系电解液二次电池时循环特性良好这样的方面考虑，优选碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯。

[0146] 作为链状碳酸酯，可以举出碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基正丙基酯、碳酸乙基正丙基酯、碳酸二正丙酯等链状碳酸酯，构成的烷基的碳原子数优选1～5，特别优选为1～4。其中，从提高电池特性的方面考虑，优选碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯。另外，也可以举出烷基的氢的一部分被氟取代的链状碳酸酯类。作为被氟取代的链状碳酸酯，可以举出双(氟甲基)碳酸酯、双(二氟甲基)碳酸酯、双(三氟甲基)碳酸酯、双(2－氟乙基)碳酸酯、双(2,2－二氟乙基)碳酸酯、双(2,2,2－三氟乙基)碳酸酯、2－氟乙基甲基碳酸酯、2,2－二氟乙基甲基碳酸酯、2,2,2－三氟乙基甲基碳酸酯等。

[0147] 作为链状羧酸酯，可以举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸仲丁酯、乙酸异丁酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、异丁酸甲酯、异丁酸乙酯、戊酸甲酯、戊酸乙酯、特戊酸甲酯、特戊酸乙酯等以及将这些化合物的氢的一部分用氟取代的链状羧酸酯。作为用氟取代的链状羧酸酯，可以举出三氟乙酸甲酯、三氟乙酸乙酯、三氟乙酸丙酯、三氟乙酸丁酯、三氟乙酸

CosMX Exhibit 1002, Page 357 of 888

2,2,2－三氟乙酯等。其中，从提高电池特性的方面考虑，优选乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、戊酸甲酯、异丁酸甲酯、异丁酸乙酯、特戊酸甲酯。

[0148] 作为环状羧酸酯，可以举出γ－丁内酯、γ－戊内酯等以及将这些化合物的氢的一部分用氟取代的环状羧酸酯。其中，更优选γ－丁内酯。

[0149] 作为链状醚，可以举出二甲氧基甲烷、1,1－二甲氧基乙烷、1,2－二甲氧基乙烷、二乙氧基甲烷、1,1－二乙氧基乙烷、1,2－二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基甲烷、1,1－乙氧基甲氧基乙烷、1,2－乙氧基甲氧基乙烷等以及将这些化合物的氢的一部分用氟取代的链状醚。作为用氟取代的链状醚，可以举出双(三氟乙氧基)乙烷、乙氧基三氟乙氧基乙烷、甲氧基三氟乙氧基乙烷、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5－十氟－3－甲氧基－4－三氟甲基－戊烷、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5－十氟－3－乙氧基－4－三氟甲基－戊烷、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5－十氟－3－丙氧基－4－三氟甲基－戊烷、1,1,2,2－四氟乙基－2,2,3,3－四氟丙基醚、2,2－二氟乙基－2,2,3,3－四氟丙基醚等。其中，更优选1,2－二甲氧基乙烷、1,2－二乙氧基乙烷。

[0150] 作为含磷有机溶剂，可以举出磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸二甲基乙酯、磷酸甲基二乙酯、磷酸亚乙基甲酯、磷酸亚乙基乙酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯、三甲基氧化膦、三乙基氧化膦、三苯基氧化膦等和将这些化合物的氢的一部分用氟取代的含磷有机溶剂。作为用氟取代的含磷有机溶剂，可以举出磷酸三(2,2,2－三氟乙基)酯、磷酸三(2,2,3,3,3－五氟丙基)酯等。

[0151] 作为含硫有机溶剂，可以举出环丁砜、2－甲基环丁砜、3－甲基环丁砜、二甲基砜、二乙基砜、乙基甲基砜、甲基丙基砜、二甲基亚砜、甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、乙磺酸甲酯、乙磺酸乙酯、硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、硫酸二丁酯等和将这些化合物的氢的一部分用氟取代的含硫有机溶剂。

[0152] 作为芳香族含氟溶剂，可以举出氟苯、二氟苯、三氟苯、四氟苯、五氟苯、六氟苯、三氟甲基苯等。

[0153] 上述的非水溶剂中，优选使用作为环状碳酸酯的碳酸亚乙酯和/或碳酸亚丙酯，进而，从能够兼备电解液的高电导度和低粘度的方面考虑，优选将它们与链状碳酸酯并用。

[0154] 非水溶剂可以单独使用1种，也可以以任意的组合和比率并用2种以上。并用2种以上时，例如并用环状碳酸酯和链状碳酸酯时，链状碳酸酯在非水溶剂中所占的适当的含量通常为20体积％以上，优选为40体积％以上，另外，通常为95体积％以下，优选为90体积％以下。另一方面，环状碳酸酯在非水溶剂中所占的适当的含量通常为5体积％以上，优选为10体积％以上，另外，通常为80体积％以下，优选为60体积％以下。通过链状碳酸酯的比例在上述范围，抑制非水系电解液的粘度上升，另外，抑制因作为电解质的锂盐的解离度的降低所致的非水系电解液的导电率降低。应予说明，在本说明书中，非水溶剂的体积为在25℃下的测定值，但如碳酸亚乙酯那样在25℃下为固体的物质使用在熔点下的测定值。

[0155] 〔1－8.其它添加剂〕

[0156] 本发明的非水系电解液可以在不显著损害本发明的效果的范围含有各种添加剂。作为添加剂，可以任意地使用以往公知的添加剂。应予说明，添加剂可以单独使用1种，也可以以任意的组合和比率并用2种以上。

CosMX Exhibit 1002, Page 358 of 888

[0157] (防过充电剂)

[0158] 作为防过充电剂的具体例，可以举出2－甲基联苯、2－乙基联苯等烷基联苯、三联苯、三联苯的部分氢化物、环戊基苯、顺式－1－丙基－4－苯基环己烷、反式－1－丙基－4－苯基环己烷、顺式－1－丁基－4－苯基环己烷、反式－1－丁基－4－苯基环己烷、二苯基醚、二苯并呋喃、乙基苯基碳酸酯、三(2－叔戊基苯基)磷酸酯、三(3－叔戊基苯基)磷酸酯、三(4－叔戊基苯基)磷酸酯、三(2－环己基苯基)磷酸酯、三(3－环己基苯基)磷酸酯、三(4－环己基苯基)磷酸酯、三苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、三(叔丁基苯基)磷酸酯、甲基苯基碳酸酯、二苯基碳酸酯等芳香族化合物；2－氟联苯、3－氟联苯、4－氟联苯、4,4'－二氟联苯、2,4－二氟联苯、邻环己基氟苯、对环己基氟苯等芳香族化合物的部分氟化物；2,4－二氟苯甲醚、2,5－二氟苯甲醚、2,6－二氟苯甲醚、3,5－二氟苯甲醚等含氟苯甲醚化合物等。

[0159] 非水系电解液中的这些防过充电剂的含量通常为0.1质量％以上，优选为0.2质量％以上，更优选为0.3质量％以上，进一步优选为0.5质量％以上，另外，通常为5质量％以下，优选为3质量％以下，更优选为2质量％以下。通过浓度在上述范围，容易表现出期望的防过充电剂的效果，另外，抑制高温保存特性等电池的特性的降低。通过在非水系电解液中含有防过充电剂，能够抑制因过充电所致的非水系电解液二次电池的破裂，非水系电解液二次电池的稳定性提高，故优选。

[0160] 作为其它助剂，可以举出四氢呋喃二醇碳酸酯、螺－双－二亚甲基碳酸酯、甲氧基乙基－甲基碳酸酯、甲氧基乙基－乙基碳酸酯、乙氧基乙基－甲基碳酸酯、乙氧基乙基－乙基碳酸酯等碳酸酯化合物；2,4,8,10－四氧杂螺[5.5]十一烷、3,9－二乙烯基－2,4,8,10－四氧杂螺[5.5]十一烷等螺环化合物；1－甲基－2－吡咯烷酮、1－甲基－2－哌啶酮、3－甲基－2－噁唑烷酮、1,3－二甲基－2－咪唑烷酮和N－甲基琥珀酰亚胺等含氮化合物；庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环庚烷、甲基环己烷、乙基环己烷、丙基环己烷、正丁基环己烷、叔丁基环己烷、二环己基等烃化合物；二甲基次膦酸甲酯、二甲基次膦酸乙酯、二乙基次膦酸乙酯、三甲基膦酰基甲酸酯、三乙基膦酰基甲酸酯、三甲基膦酰基乙酸酯、三乙基膦酰基乙酸酯、3－膦酰丙酸三甲酯、3－膦酰丙酸三乙酯等含磷化合物、琥珀酸酐、甲基琥珀酸酐、4,4－二甲基琥珀酸酐、4,5－二甲基琥珀酸酐、马来酸酐、柠康酸酐、二甲基马来酸酐、苯基马来酸酐、二苯基马来酸酐、邻苯二甲酸酐、环己烷1,2－二羧酸酐、乙酸酐、丙酸酐、丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐等酸酐。其中，从提高循环特性、提高高温保存特性的方面考虑，优选琥珀酸酐、马来酸酐、甲基丙烯酸酐。它们可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0161] 非水系电解液中的这些助剂的含量没有特别限制，通常为0.01质量％以上，优选为0.1质量％以上，更优选为0.2质量％以上，通常为8质量％以下，优选为5质量％以下，更优选为3质量％以下，进一步优选为2质量％以下。从提高高温保存后的容量维持特性、循环特性的方面考虑，优选添加这些助剂。通过其浓度在上述范围，容易表现出助剂的效果，另外，抑制高率放电特性(高倍率放电)等电池特性的降低。

[0162] 〔2.非水系电解液二次电池〕

[0163] 作为本发明的一实施方案的非水系电解液二次电池是具备具有能够吸留、放出金属离子的正极活性物质的正极以及具有能够吸留、放出金属离子的负极活性物质的负极的非水系电解液二次电池，其特征在于，包含本发明的非水系电解液。

CosMX Exhibit 1002, Page 359 of 888

[0164] 〔2－1.非水系电解液〕

[0165] 作为非水系电解液，使用上述的本发明的非水系电解液。应予说明，也可以在不脱离本发明的主旨的范围内对本发明的非水系电解液混合使用其它非水系电解液。

[0166] 〔2－2.负极〕

[0167] 关于负极的材料、构成和其制造方法，可以使用公知技术，具体而言，例如可以采用WO2012/053485号或日本特开2014－209479号公报等公知文献中记载的技术。

[0168] <负极活性物质>

[0169] 作为负极活性物质，只要能够电化学性地吸留、放出锂离子等金属离子就没有特别限制。作为具体例，可以举出碳质材料、合金系材料、含锂金属复合氧化物材料等。它们可以单独使用1种，另外，也可以任意地组合并用2种以上。具体而言，例如可以采用WO2012/053485号或日本特开2014－209479号公报等公知文献中记载的负极活性物质。

[0170] <负极的构成和制作方法>

[0171] 只要不显著损害本发明的效果，则电极的制造可以使用公知的任一方法。例如可以通过在负极活性物质中加入粘合剂、溶剂，根据需要加入增稠剂、导电材料、填充材料等而制成浆料，将其涂布于集电体，干燥后进行压制而形成。

[0172] 另外，使用合金系材料时，也可使用通过蒸镀法、溅射法、镀敷法等方法形成含有上述负极活性物质的薄膜层(负极活性物质层)的方法。

[0173] (电极密度)

[0174] 将负极活性物质电极化时的电极结构没有特别限制，存在于集电体上的负极活性物质的密度优选1g·cm^{-3}以上，进一步优选1.2g·cm^{-3}以上，特别优选1.3g·cm^{-3}以上，另外，优选2.2g·cm^{-3}以下，更优选2.1g·cm^{-3}以下，进一步优选2.0g·cm^{-3}以下，特别优选1.9g·cm^{-3}以下。若存在于集电体上的负极活性物质的密度高于上述范围，则有时负极活性物质粒子被破坏，导致初期不可逆容量的增加、因非水系电解液在集电体/负极活性物质界面付近的渗透性降低所致的高电流密度充放电特性变差。另外，若低于上述范围，则有时负极活性物质间的导电性降低，电池电阻增大，每单位容积的容量降低。

[0175] 〔2－3.正极〕

[0176] 关于正极的材料、构成和其制造方法，可以使用公知技术，具体而言，例如可以采用WO2012/053485号或日本特开2014－209479号公报等公知文献中记载的技术。

[0177] <正极活性物质>

[0178] 以下，对正极中所使用的正极活性物质(锂过渡金属系化合物)进行叙述。

[0179] <锂过渡金属系化合物>

[0180] 锂过渡金属系化合物是具有能够脱离、插入Li离子的结构的化合物，例如可以举出硫化物、磷酸盐化合物、锂过渡金属复合氧化物等。另外，关于其组成等，也可以使用公知技术，具体而言，例如可以采用WO2012/053485号或日本特开2014－209479号公报等公知文献中记载的技术。

[0181] <锂二次电池用正极的构成和制作方法>

[0182] 锂二次电池用正极是在集电体上形成含有上述锂二次电池正极材料用锂过渡金属系化合物粉体和粘结剂的正极活性物质层而成的。

[0183] 正极活性物质层通常可以通过如下操作来制作：将正极材料和粘结剂以及进一步

CosMX Exhibit 1002, Page 360 of 888

根据需要而使用的导电材料和增稠剂等进行干式混合而制成片状，将得到的片压接于正极集电体；或者使这些材料溶解或分散于液体介质中而制成浆料状，涂布在正极集电体上并进行干燥。正极活性物质层的材质可以使用公知技术，具体而言，例如可以采用WO2012/053485号或日本特开2014－209479号公报等公知文献中记载的技术。

[0184] 〔2－4.隔离件〕

[0185] 为了防止短路，在正极与负极之间通常介设有隔离件。此时，本发明的非水系电解液通常含浸于该隔离件而使用。

[0186] 关于隔离件的材料、形状，没有特别限制，只要不显著损害本发明的效果，则可以任意地采用公知的材料、形状。其中，可使用由对本发明的非水系电解液稳定的材料形成的树脂、玻璃纤维、无机物等，优选使用保液性优异的多孔性片或无纺布状的形态的物品等。

[0187] 作为树脂、玻璃纤维隔离件的材料，可以使用公知技术，具体而言，例如可以采用WO2012/053485号或日本特开2014－209479号公报等的公知文献中记载的技术。

[0188] 〔2－5.电池设计〕

[0189] 〈电极组〉

[0190] 电极组可以是在上述的正极板与负极板之间介设上述的隔离件而成的层叠结构的电极组以及在上述的正极板与负极板之间介设上述的隔离件并卷绕成螺旋状的结构的电极组中的任一者。电极组的体积在电池内容积中所占的比例(以下，称为电极组占有率)通常为40％以上，优选为50％以上，另外，通常为90％以下，优选为80％以下。

[0191] 若电极组占有率低于上述范围，则电池容量变小。另外，若高于上述范围，则存在如下情况：空隙空间小，电池成为高温，由此构件膨胀或电解质的液体成分的蒸气压变高而内部压力上升，使作为电池的反复充放电性能、高温保存等各种特性降低或进一步使将内部压力释放到外部的气体释放阀工作。

[0192] 〈外装壳体〉

[0193] 外装壳体的材质只要是对所使用的非水系电解液稳定的物质就没有特别限制。具体而言，使用镀镍钢板、不锈钢、铝或铝合金、镁合金等金属类或树脂与铝箔的层叠膜(层压膜)。从轻量化的观点考虑，优选使用铝或铝合金的金属、层压膜。

[0194] 对于使用金属类的外装壳体，可以举出下述结构的外装壳体：通过激光焊接、电阻焊接、超声波焊接将金属彼此熔合而形成的密闭结构的外装壳体或介由树脂制垫圈并使用上述金属类而形成铆接结构的外装壳体。对于使用上述层压膜的外装壳体，可以举出通过将树脂层彼此热熔接而制成密闭结构的外装壳体。为了提高密封性，也可以在上述树脂层之间介设与层叠膜中所使用的树脂不同的树脂。特别是在隔着集电端子将树脂层热溶解而制成密闭结构的情况下，由于成为金属与树脂的接合，因此，作为介设的树脂，优选使用具有极性基团的树脂、导入有极性基团的改性树脂。

[0195] 〈保护元件〉

[0196] 作为保护元件，可以使用在异常放热、过大电流流动时电阻增大的PTC(Positive Temperature Coefficient，正温度系数)、温度熔断器、热敏电阻、在异常放热时由于电池内部压力、内部温度的急剧上升而阻断在电路流过的电流的阀(电流阻断阀)等。上述保护元件优选选择在高电流的通常使用下不工作的条件的元件，更优选制成即使没有保护元件也不至于异常放热、热失控的设计。

CosMX Exhibit 1002, Page 361 of 888

[0197] <外装体>

[0198] 本发明的非水系电解液二次电池通常是将上述的非水系电解液、负极、正极、隔离件等收纳在外装体内而构成的。该外装体没有特别限制，只要不显著损害本发明的效果，则可以任意地采用公知的外装体。具体而言，外装体的材质是任意的，通常使用例如实施了镀镍的铁、不锈钢、铝或其合金、镍、钛等。

[0199] 另外，外装体的形状也是任意的，例如可以为圆筒型、方形、层压型、硬币型、大型等中的任一者。

[0200] <电池电压>

[0201] 本发明的非水系电解液二次电池通常以4.3V以上的电池电压使用。优选电池电压为4.3V以上，进一步优选为4.35V以上，最优选为4.4V以上。这是因为若使电池电压上升，能够提高电池的能量密度。另一方面，若使电池电压上升，则产生正极的电位上升、在正极表面的副反应增加这样的问题。通过使用本发明的电解液和电池，能够解决上述问题，但若电压过高，则在正极表面的副反应量变得过多而使电池特性变差。因此，电池电压的上限优选为5V以下，更优选为4.8V以下，最优选为4.6V以下。

[0202] 实施例

[0203] 以下，举出实施例和比较例对本发明进一步具体地进行说明，但只要不脱离其主旨，则本发明并不限定于这些实施例。

[0204] <非水系电解液的制备>

[0205] <实施例1－1>

[0206] 在干燥氩环境下，使$LiPF_6$以成为1.2M的方式溶解于将碳酸亚乙酯(以下，EC)、碳酸甲乙酯(以下，EMC)和碳酸二乙酯(以下，DEC)以分别成为30体积%、40体积%、30体积%的方式混合而成的非水溶剂中，添加碳酸亚乙烯酯2质量%和氟代碳酸亚乙酯2质量%。将该电解液作为基准电解液1。

[0207] 在基准电解液1中进一步添加四氢吡喃1.0质量%、己二腈1.0质量%，制备实施例1－1中使用的非水系电解液。

[0208] 在基准电解液1中进一步添加四氢吡喃2.0质量%、己二腈1.0质量%，制备实施例1－2中使用的非水系电解液。

[0209] 在基准电解液1中进一步添加四氢吡喃3.5质量%、己二腈3.5质量%，制备实施例1－3中使用的非水系电解液。

[0210] 在基准电解液1中进一步加入四氢吡喃6.0质量%、己二腈1.0质量%，制备实施例1－4中使用的非水系电解液。

[0211] 在比较例1－1直接使用基准电解液1。

[0212] 在基准电解液1中进一步添加四氢吡喃1.0质量%，制备比较例1－2中使用的非水系电解液。

[0213] 在基准电解液1中进一步添加己二腈1.0质量%，制备比较例1－3中使用的非水系电解液。

[0214] 在基准电解液1中进一步添加四氢吡喃1.0质量%、己二腈6.0质量%，制备比较例1－4中使用的非水系电解液。

[0215] 在基准电解液1中进一步添加1,3－二噁烷1.0质量%、己二腈1.0质量%，制备比

CosMX Exhibit 1002, Page 362 of 888

较例1－5中使用的非水系电解液。

[0216] 在基准电解液1中进一步添加1,3－二氧戊环1.0质量％、己二腈1.0质量％，制备比较例1－6中使用的非水系电解液。

[0217] 在基准电解液1中进一步添加四氢吡喃11.0质量％、己二腈1.0质量％，制备比较例1－7中使用的非水系电解液。

[0218] 在基准电解液1中进一步添加四氢呋喃1.0质量％、己二腈1.0质量％，制备比较例1－8中使用的非水系电解液。

[0219] <负极的制作>

[0220] 在作为负极活性物质的石墨粉末98质量份中分别加入作为增稠剂的羧甲基纤维素钠的水性分散体1质量份和作为粘合剂的苯乙烯－丁二烯橡胶的水性分散体1质量份，利用分散机混合而浆料化。将得到的浆料涂布于铜箔的单面并进行干燥，压制而制作负极。制作的负极在60℃下减压干燥12小时而使用。

[0221] <正极的制作>

[0222] 在作为正极活性物质的钴酸锂96.8质量份中加入导电助剂1.6质量份、粘合剂(pVDF)1.6质量份，利用分散机混合而浆料化。将得到的浆料涂布于铝箔的两面并进行干燥，压制而制作正极。制作的正极在80℃下减压干燥12小时而使用。

[0223] <电池的制作>

[0224] 将上述的正极、负极和聚乙烯制的隔离件按照负极、隔离件、正极、隔离件、负极的顺序进行层叠而制作电池元件。一边使正·负极的端子突设一边将该电池元件插入到由下述层叠膜构成的袋内，然后，向袋内注入非水系电解液0.4mL，进行真空密封，制作片状电池，所述层叠膜是将铝(厚度40μm)的两面用树脂层被覆而得到的。进而，为了提高电极间的密合性，用玻璃板夹住片状电池进行加压。

[0225] <特性评价试验>

[0226] 试验1.连续充电试验

[0227] 将如上制作的电池在25℃下充电至4.4V，放电至3V，进行调节直到容量稳定。然后，将充电至4.4V的电池在60℃的环境下以保持在4.4V的方式充电14天(连续充电)。测定此时的气体产生率(％)和涓流容量率(％)、残留容量率(％)。

[0228] 应予说明，气体产生率是使用阿基米德法求出在连续充电中产生的气体量并将比较例1－1(使用基准电解液1)的气体量设为100时的比例(％)(数值越小越良好)。

[0229] 另外，涓流容量率是求出在连续充电试验时产生的由漏电流所致的充电容量(在本说明书中，将其称为涓流容量)的值并将比较例1－1(使用基准电解液1)的涓流容量设为100时的比例(％)(数值越小越良好)。

[0230] 另外，残留容量率是求出在连续充电后以0.2C的电流值放电至3V时的容量(在本说明书中，将其称为残留容量)的值并将比较例1－1(使用基准电解液1)的残留容量设为100时的比例(％)(数值越大越良好)。

[0231] [表1]

CosMX Exhibit 1002, Page 363 of 888

[0232]

	式(1)所示的化合物(质量%)	腈化合物(质量%)	其它化合物(质量%)	气体产生率(%)	滑流容量率(%)	残留容量率(%)
实施例1-1	四氢吡喃(1.0)	己二腈(1.0)	-	5.4	39.7	129.3
实施例1-2	四氢吡喃(2.0)	己二腈(1.0)	-	3.1	37.9	142.3
实施例1-3	四氢吡喃(3.5)	己二腈(3.5)	-	6.9	31.1	110.7
实施例1-4	四氢吡喃(6.0)	己二腈(1.0)	-	2.6	50.4	118.4
比较例1-1	-	-	-	100.0	100.0	100.0
比较例1-2	四氢吡喃(1.0)	-	-	134.0	121.1	0.0
比较例1-3	-	己二腈(1.0)	-	14.3	48.7	114.4
比较例1-4	四氢吡喃(1.0)	己二腈(6.0)	-	14.0	44.8	79.5
比较例1-5	-	己二腈(1.0)	1,3-二噁烷(1.0)	13.1	55.2	129.5
比较例1-6	-	己二腈(1.0)	1,3-二氧戊环(1.0)	15.9	62.3	111.8
比较例1-7	四氢吡喃(11.0)	己二腈(1.0)	-	7.9	62.4	76.6
比较例1-8	-	己二腈(1.0)	四氢呋喃(1.0)	8.3	20.4	27.3

[0233] 由上述表1可知，相对于使用基准电解液1的比较例1－1，仅使用作为式(1)所示的化合物的四氢吡喃1.0质量％的比较例1－2的气体产生率、滑流容量率均变差，至于残留容量率，成为0。

[0234] 另一方面，仅使用作为腈化合物的己二腈1.0质量％的比较例1－3的气体产生率、滑流容量率、残留容量率均稍微改善。

[0235] 同时使用单独使用时气体产生率、滑流容量率、残留容量率均变差(比较例1－2)的作为式(1)所示的化合物的四氢吡喃1.0质量％或2.0质量％以及作为腈化合物的己二腈1.0质量％的实施例1－1或实施例1－2，同时使用四氢吡喃3.5质量％、作为腈化合物的己二腈3.5质量％的实施例1－3，同时使用四氢吡喃6.0质量％、己二腈1.0质量％的实施例1－4，与预期相反，与仅使用作为腈化合物的己二腈的比较例1－3相比，得到气体产生率、滑流容量率、残留容量率均大幅改善的结果。

[0236] 另一方面，同时使用四氢吡喃1.0质量％、己二腈6.0质量％的比较例1－4的残留容量率比比较例1－1差。这是因为超出本发明的使用量的范围地使用作为腈化合物的己二腈。

[0237] 另外，同时使用作为式(1)所不包含的环状醚化合物的1,3－二噁烷和作为腈化合物的己二腈的比较例1－5与仅使用作为腈化合物的己二腈的比较例1－3相比，虽然气体产生率改善，但其效果小，另外，滑流容量率变差。另外，同时使用作为式(1)所不包含的环状醚化合物的1,3－二氧戊环和作为腈化合物的己二腈的比较例1－6与仅使用作为腈化合物的己二腈的比较例1－3相比，气体产生率、滑流容量率均变差。

[0238] 同时使用作为式(1)所示的化合物的四氢吡喃11.0质量％、己二腈1.0质量％的比较例1－7的残留容量率比比较例1－1差。这是因为超出本发明的使用量的范围地使用作为式(1)所示的化合物的四氢吡喃。

CosMX Exhibit 1002, Page 364 of 888

[0239] 同时使用作为式(1)所不包含的环状醚化合物的四氢呋喃1.0质量%、己二腈1.0质量%的比较例1－8的残留容量率比比较例1－1差。

[0240] 根据以上的结果，明确了通过使用相对于非水系电解液整体以0.01质量%～10质量%的含量含有式(1)所示的化合物且相对于非水系电解液整体以0.01质量%～5质量%的含量含有腈化合物的非水系电解液，发挥各自单独时无法预期的优异的效果，明确了这与作为公知技术的同时使用式(1)所不含的环状醚化合物和腈化合物的情况相比也优异。

[0241] <特性评价试验>

[0242] 试验2.80℃高温保存试验

[0243] 将如上制作的电池在25℃下充电至4.4V，放电至3V，进行调节直至容量稳定。然后，将充电至4.4V的电池在80℃的环境下放置3天(高温保存)。测定此时的气体产生率(%)和OCV降低率(%)。应予说明，气体产生率是使用阿基米德法求出在高温保存试验中产生的气体量并将比较例2－1(使用基准电解液1)的气体量设为100时的比例(%)(数值越小越良好)。另外，OCV降低率是求出在高温保存试验时降低的电压的值(即，高温保存前后的电压差。在本说明书中，称为降低电压)并将比较例2－1(使用基准电解液1)的降低电压设为100时的比例(%)(数值越小越良好)。

[0244] 实施例2－1使用与实施例1－1相同的电解液。

[0245] 比较例2－1直接使用基准电解液。

[0246] 比较例2－2使用与比较例1－2相同的电解液。

[0247] 比较例2－3使用与比较例1－3相同的电解液。

[0248] 比较例2－4使用与比较例1－5相同的电解液。

[0249] [表2]

[0250]

	式(1)所示的化合物(质量%)	腈化合物(质量%)	其它化合物(质量%)	气体产生率(%)	OCV降低率(%)
实施例2-1	四氢吡喃(1.0)	己二腈(1.0)	-	36.3	95.0
比较例2-1	-	-	-	100.0	100.0
比较例2-2	四氢吡喃(1.0)	-	-	113.4	111.7
比较例2-3	-	己二腈(1.0)	-	66.9	105.9
比较例2-4	-	己二腈(1.0)	1,3－二噁烷(1.0)	65.3	107.3

[0251] 由上述表2可知，相对于使用基准电解液1的比较例2－1，仅使用作为式(1)所示的环状醚化合物的四氢吡喃的比较例2－2的气体产生率、OCV降低率均变差。

[0252] 另一方面，仅使用作为腈化合物的己二腈的比较例2－3虽然气体产生率改善，但OCV降低率稍微变差。

[0253] 在此，同时使用单独使用时气体产生率、OCV降低率变差的(比较例2－2)的作为式(1)所示的环状醚化合物的四氢吡喃和作为腈化合物的己二腈的实施例2－1，与预期相反，与仅使用作为腈化合物的己二腈的比较例2－3相比，得到气体产生率、OCV降低率均改善的结果。

[0254] 另一方面，同时使用作为式(1)所不含的环状醚化合物的1,3－二噁烷和作为腈化合物的己二腈的比较例2－4与仅使用作为腈化合物的己二腈的比较例2－3相比，虽然气

CosMX Exhibit 1002, Page 365 of 888

体产生率改善，但其效果小，另外，OCV降低率变差。

[0255] 根据以上的结果，明确了通过同时使用式(1)所示的环状醚化合物和腈化合物，发挥单独时无法预期的优异的效果，明确了这与作为公知技术的同时使用式(1)所不含的环状醚化合物和腈化合物的情况相比也优异。

[0256] <特性评价试验>

[0257] 试验3.60℃高温保存试验

[0258] 将如上制作的电池在25℃下充电至4.4V，放电至3V，进行调节直至容量稳定。然后，将充电至4.4V的电池在60℃的环境下放置14天(高温保存)。测定此时的气体产生率(%)和OCV降低率(%)。应予说明，气体产生率是使用阿基米德法求出从电池制作后到试验结束产生的气体量并将比较例3－1的气体量设为100时的比例(%)(数值越小越良好)。另外，OCV降低率是求出在高温保存试验时降低的电压的值(即，高温保存前后的电压差。在本说明书中，称为降低电压)并将比较例3－1的降低电压设为100时的比例(%)(数值越小越良好)。

[0259] 实施例3－1使用与实施例1－1相同的电解液。

[0260] 比较例3－1使用与比较例1－3相同的电解液。

[0261] 比较例3－2使用与比较例1－5相同的电解液。

[0262] 比较例3－3使用与比较例1－6相同的电解液。

[0263] [表3]

[0264]

	式(1)所示的化合物(质量%)	腈化合物(质量%)	其它化合物(质量%)	气体产生率(%)	OCV降低率(%)
实施例3-1	四氢吡喃(1.0)	己二腈(1.0)	-	75.4	91.9
比较例3-1	-	己二腈(1.0)	-	100.0	100.0
比较例3-2	-	己二腈(1.0)	1,3－二噁烷(1.0)	80.3	108.0
比较例3-3	-	己二腈(1.0)	1,3－二氧戊环(1.0)	94.0	140.7

[0265] 由上述表3可知，相对于仅使用作为腈化合物的己二腈的比较例3－1，同时使用作为式(1)所示的环状醚化合物的四氢吡喃和作为腈化合物的己二腈的实施例3－1得到气体产生率、OCV降低率均改善的结果。

[0266] 另一方面，同时使用作为式(1)所不含的环状醚化合物的1,3－二噁烷和作为腈化合物的己二腈的比较例3－2与比较例1相比，虽然气体产生率改善，但其效果小，另外，OCV降低率变差。另外，对于同时使用作为式(1)所不含的环状醚化合物的1,3－二氧戊环和作为腈化合物的己二腈的比较例3－3，与比较例1相比，也是虽然气体产生率改善，但其效果小，另外，OCV降低率变差。

[0267] 根据以上的结果，明确了通过同时使用式(1)所示的环状醚化合物和腈化合物，不仅与单独使用腈化合物的情况相比优异，而且与作为公知技术的同时使用式(1)所不含的环状醚化合物和腈化合物的情况相比也优异。

[0268] <特性评价试验>

[0269] 试验4.循环试验

CosMX Exhibit 1002, Page 366 of 888

[0270] 将如上制作的电池在25℃下充电至4.4V，放电至3V，进行调节直至容量稳定。然后，实施500次在45℃下以0.7C充电至4.4V后以0.7C放电至3V的循环，测定此时的气体产生率(%)。应予说明，气体产生率是使用阿基米德法求出从电池制作后到试验结束产生的气体量并将比较例4－1的气体量设为100时的比例(%)(数值越小越良好)。

[0271] 实施例4－1使用与实施例1－1相同的电解液。

[0272] 比较例4－1使用与比较例1－1相同的电解液。

[0273] 比较例4－2使用与比较例1－2相同的电解液。

[0274] 比较例4－3使用与比较例1－3相同的电解液。

[0275] 比较例4－4使用与比较例1－5相同的电解液。

[0276] [表4]

[0277]

	式(1)所示的化合物(质量%)	腈化合物(质量%)	其它化合物(质量%)	气体产生率(%)
实施例4-1	四氢吡喃(1.0)	己二腈(1.0)	-	95.2
比较例4-1	-	-	-	100.0
比较例4-2	四氢吡喃(1.0)	-	-	323.8
比较例4-3	-	己二腈(1.0)	-	214.3
比较例4-4	-	己二腈(1.0)	1,3－二㗁烷(1.0)	147.6

[0278] 由上述表4可知，相对于使用基准电解液的比较例4－1，仅使用作为式(1)所示的环状醚化合物的四氢吡喃的比较例4－2以及仅使用作为腈化合物的己二腈的比较例4－3在500次循环的循环试验中的气体产生率增加。另一方面，同时使用作为式(1)所示的环状醚化合物的四氢吡喃和作为腈化合物的己二腈的实施例4－1得到气体产生率意外地改善的结果。

[0279] 另一方面，同时使用作为式(1)所不含的环状醚化合物的1,3－二㗁烷和作为腈化合物的己二腈的比较例4－4的气体产生率比比较例4－1差。

[0280] 根据以上的结果，明确了通过以规定的范围内的量同时使用式(1)所示的环状醚化合物和腈化合物，表现出各自单独使用时无法得到的效果，与作为公知技术的同时使用式(1)所不含的环状醚化合物和腈化合物的情况相比也优异。

[0281] 产业上的可利用性

[0282] 根据本发明的非水系电解液，能够制造抑制非水系电解液二次电池的电解液的分解、在高温环境下使用电池时抑制气体产生、抑制连续充电或循环中的气体产生、高能量密度的非水系电解液二次电池。因此，可以在使用非水系电解液二次电池的电子设备等各种领域中适合使用。

[0283] 本发明的非水系电解液二次电池的用途没有特别限定，可以用于公知的各种用途。作为具体例，可以举出笔记本电脑、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、

CosMX Exhibit 1002, Page 367 of 888

电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池、锂离子电容器等。

CosMX Exhibit 1002, Page 368 of 888

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105355968 A
(43)申请公布日 2016.02.24

(21)申请号 201510824148.1

(22)申请日 2015.11.24

(71)申请人 宁德新能源科技有限公司
地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号

(72)发明人 庄锐锐

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
代理人 王刚 龚敏

(51)Int.Cl.
H01M 10/0525(2010.01)
H01M 10/0567(2010.01)

权利要求书3页 说明书16页

(54)发明名称

电解液以及包括该电解液的锂离子电池

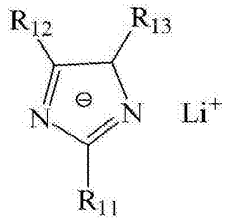
(57)摘要

本申请涉及一种电解液，包括锂盐、有机溶剂和添加剂，其中，所述锂盐包括杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐，所述添加剂包括添加剂A，所述添加剂A为选自氟代醚化合物、硅氧烷化合物、硅烷磷酸酯化合物和硅烷硼酸酯化合物中的一种或多种。本申请提供的电解液能够提高锂离子电池的高温循环性能、高温存储性能和安全性能。

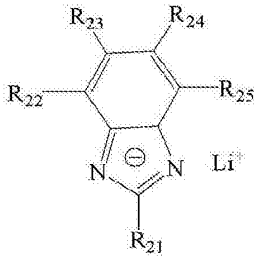
CN 105355968 A

1. 一种电解液，其特征在于，包括锂盐、有机溶剂和添加剂，其中，所述锂盐包括杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐，所述添加剂包括添加剂 A，所述添加剂 A 为选自氟代醚化合物、硅氧烷化合物、硅烷磷酸酯化合物和硅烷硼酸酯化合物中的一种或多种。

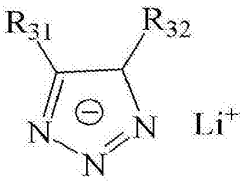
2. 根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐为选自下述式 I、式 II、式 III、式 IV 所示的锂盐中的一种或多种：



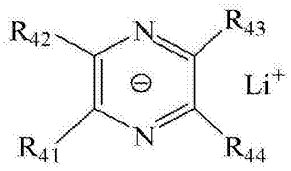
式 I、



式 II、



式III、



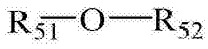
式IV，

其中，R_{11}、R_{12}、R_{13}、R_{21}、R_{22}、R_{23}、R_{24}、R_{25}、R_{31}、R_{32}、R_{41}、R_{42}、R_{43}、R_{44}各自独立地为选自氢原子、氟原子、氰基、碳原子数为 1 ～ 20 的氟代烷基、碳原子数为 2 ～ 20 氟代烯基、碳原子数为 6 ～ 26 的氟代芳基、碳原子数为 2 ～ 21 的烷氰基、碳原子数为 3 ～ 21 的烯氰基、碳原子数为 7 ～ 27 的芳氰基中的一种。

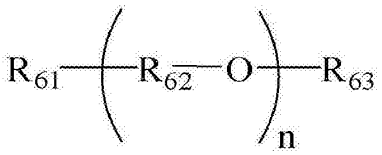
3. 根据权利要求 2 所述的电解液，其特征在于，R_{12}、R_{13}、R_{22}、R_{23}、R_{24}、R_{25}、R_{31}、R_{32}、R_{41}、R_{42}、R_{43}、R_{44}各自独立地为选自氰基、碳原子数为 1 ～ 10 的氟代烷基、碳原子数为 7 ～ 10 的芳氰基，R_{11}、R_{21}各自独立地为选自氟原子、碳原子数为 1 ～ 10 的氟代烷基、碳原子数为 2 ～ 10 氟代烯基、碳原子数为 6 ～ 10 的氟代芳基。

4. 根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述添加剂 A 为选自下述式 V、式 VI、式 VII、式 VIII、式 IX 所示的化合物中的一种或多种：

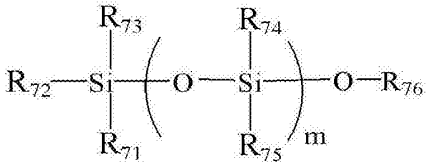
CosMX Exhibit 1002, Page 370 of 888



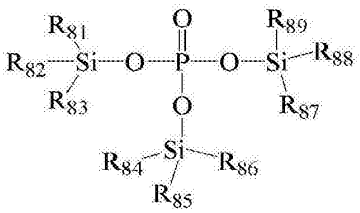
式V、



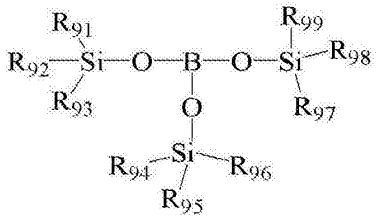
式VI、



式VII、



式VIII、



式IX，

其中，R_{51}、R_{52}、R_{71}、R_{72}、R_{73}、R_{74}、R_{75}、R_{76}各自独立地为选自碳原子数为 1 ～ 20 的氟代烷基、碳原子数为 2 ～ 20 氟代烯基、碳原子数为 6 ～ 26 的氟代芳基中的一种，m 为 2 ～ 10 的整数，

R_{61}、R_{63}各自独立地为选自碳原子数为 1 ～ 20 的烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的烯基、碳原子数为 6 ～ 26 的芳基、碳原子数为 1 ～ 20 的氟代烷基、碳原子数为 2 ～ 20 氟代烯基、碳原子数为 6 ～ 26 的氟代芳基中的一种，R_{62}为选自碳原子数为碳原子为 1 ～ 20 氟代亚烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的氟代业烯基、碳原子数为 6 ～ 22 的氟代业芳基中的一种，n 为 2 ～ 10 的整数，

R_{81}、R_{82}、R_{83}、R_{84}、R_{85}、R_{86}、R_{87}、R_{88}、R_{89}、R_{91}、R_{92}、R_{93}、R_{94}、R_{95}、R_{96}、R_{97}、R_{98}、R_{99}各自独立地为选自碳原子数为 1 ～ 20 的烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的不饱和烃基、在碳原子数为 1 ～ 20 的烷基中含有氧原子的基团、以及碳原子数为 1 ～ 20 的烷基被卤原子、氰基、羧基、或磺酸基取代所形成的基团中的一种，其中，卤原子为 F、Cl、Br。

5. 根据权利要求 4 所述的电解液，其特征在于，

R_{51}、R_{52}、R_{71}、R_{72}、R_{73}、R_{74}、R_{75}、R_{76}各自独立地为选自碳原子数为 1 ～ 10 的氟代烷基、碳原子数为 2 ～ 10 的氟代烯基、碳原子数为 6 ～ 16 的氟代芳基中的一种，

R_{61}、R_{63}各自独立地为选自碳原子数为 1 ～ 10 的烷基、碳原子数为 2 ～ 10 的烯基、碳原子数为 6 ～ 16 的芳基、碳原子数为 1 ～ 10 的氟代烷基、碳原子数为 2 ～ 10 的氟代烯基、碳原子数为 6 ～ 16 的氟代芳基中的一种，R_{62}为碳原子数为 1 ～ 10 的氟代亚烷基、碳原子数为 2 ～ 10 的氟代亚烯基、碳原子数为 6 ～ 16 的氟代亚芳基中的一种，

R_{81}、R_{82}、R_{83}、R_{84}、R_{85}、R_{86}、R_{87}、R_{88}、R_{89}、R_{91}、R_{92}、R_{93}、R_{94}、R_{95}、R_{96}、R_{97}、R_{98}、R_{99}各自独立地为选自碳原子数为 1 ～ 10 的烷基、碳原子数为 2 ～ 10 的烯基、碳原子数为 2 ～ 10 的炔基、碳原子数为 1 ～ 10 的烷氧基、碳原子数为 2 ～ 10 的饱和脂肪醚基、碳原子数为 1 ～ 10 卤代烷基、碳原子数为 1 ～ 10 的烷氰基、碳原子数为 1 ～ 10 的羧基烷基、碳原子数为 1 ～ 10 的

CosMX Exhibit 1002, Page 371 of 888

磺酸基烷基中的一种。

6. 根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，

所述杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐在电解液中的浓度为 0.01 ～ 0.8mol/L，

所述添加剂 A 的含量为电解液的总重量的 0.01 ～ 5%。

7. 根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，在所述添加剂中还包括添加剂 B，所述添加剂 B 为选自腈化合物、含有硫氧双键的环状酯化合物以及含有碳 - 碳不饱和键的环状碳酸酯化合物中的一种或多种。

8. 根据权利要求 7 所述的电解液，其特征在于，所述腈化合物为选自单腈化合物、双腈化合物、三腈化合物和四腈化合物中的一种或多种；所述含有硫氧双键的环状酯化合物为选自环状硫酸酯、环状亚硫酸酯、饱和磺内酯和含有碳 - 碳双键的不饱和磺内酯中的一种或多种；所述含有碳 - 碳不饱和键的环状碳酸酯化合物为选自含有碳 - 碳双键的环状碳酸酯化合物中的一种或多种。

9. 根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，

所述锂盐还包括 $LiPF_6$，

所述有机溶剂为选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、1,4- 丁内酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯中的一种或多种。

10. 一种锂离子电池，其特征在于，包括含有正极活性材料的正极片、含有负极活性材料负极片、锂电池隔膜和权利要求 1 ～ 9 中任一项所述的电解液。

CosMX Exhibit 1002, Page 372 of 888

电解液以及包括该电解液的锂离子电池

技术领域

[0001] 本申请涉及锂离子电池技术领域，特别地，涉及一种电解液以及包括该电解液的锂离子电池。

背景技术

[0002] 目前，在移动电子设备中，电池的放置空间几乎都不是规则的长方体，另外，移动电子设备中的电子器件的排布经常也会出现阶梯状的不规则分布，鉴于此，具有异形形状的电池可以充分利用移动电子设备内的不规则空间，从而提高整个电池的容量。然而，异形电池的安全性能如较差。

[0003] 使用性能优良的锂盐是获得性能优异的锂离子电池的关键。现阶段，锂离子电池中所使用的锂盐主要为$LiPF_6$。然而，$LiPF_6$易水解，且热稳定性不好，与空气的水分或溶剂的残余水接触时，会立即形成HF，影响电池的性能，例如循环性能和安全性能。

发明内容

[0004] 为了解决上述问题，本申请人进行了锐意研究，结果发现：包括杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐和添加剂A，能够提高锂离子电池的高温循环性能、高温存储性能和安全性能，其中添加剂A为选自氟代醚化合物、硅氧烷化合物、硅烷磷酸酯化合物和硅烷硼酸酯化合物中的一种或多种，从而完成本申请。

[0005] 本申请的目的在于提供一种电解液，包括锂盐、有机溶剂和添加剂，其中，所述锂盐包括杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐，所述添加剂包括添加剂A，所述添加剂A为选自氟代醚化合物、硅氧烷化合物、硅烷磷酸酯化合物和硅烷硼酸酯化合物中的一种或多种。

[0006] 本申请的另一目的在于一种锂离子电池，包括含有正极活性材料的正极片、含有负极活性材料负极片、锂电池隔膜和本申请所提供的电解液。

[0007] 本申请提供的电解液，不仅能够提高锂离子在高温下的循环性能，而且还能够提高锂离子电池的高温存储性能和安全性能。

具体实施方式

[0008] 下面通过对本申请进行详细说明，本申请的特点和优点将随着这些说明而变得更为清楚、明确。

[0009] 本申请的目的在于提供一种电解液，包括锂盐、有机溶剂和添加剂，其中，所述锂盐包括杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐，所述添加剂包括添加剂A，所述添加剂A为选自氟代醚化合物、硅氧烷化合物、硅烷磷酸酯化合物和硅烷硼酸酯化合物中的一种或多种。

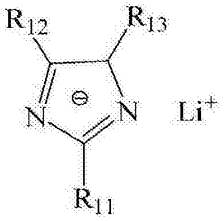
[0010] 在上述电解液中，在所述杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐中，含有氮原子的芳杂环为阴离子，含有氮原子的芳杂环优选为咪唑阴离子、苯并咪唑阴离子、三唑阴离子、吡嗪阴离子。含有氮原子的芳杂环更优选为吡嗪阴离子。

[0011] 优选地，所述杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐为选自下述式I、式II、式III、式IV

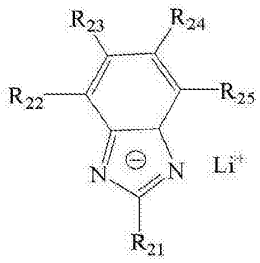
CosMX Exhibit 1002, Page 373 of 888

所示的锂盐中的一种或多种：

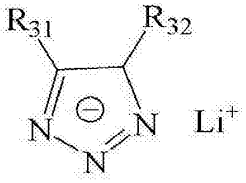
[0012]



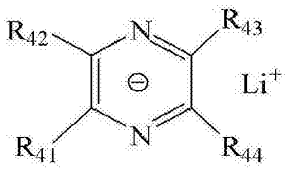
式Ⅰ、



式Ⅱ、



式Ⅲ、



式Ⅳ。

[0013] 在上述式Ⅰ、式Ⅱ、式Ⅲ、式Ⅳ中，R_{11}、R_{12}、R_{13}、R_{21}、R_{22}、R_{23}、R_{24}、R_{25}、R_{31}、R_{32}、R_{41}、R_{42}、R_{43}、R_{44}各自独立地为选自氢原子、氟原子、氰基、碳原子数为1～20的氟代烷基、碳原子数为2～20氟代烯基、碳原子数为6～26的氟代芳基、碳原子数为2～21的烷氰基、碳原子数为3～21的烯氰基、碳原子数为7～27的芳氰基中的一种。

[0014] 在上述式Ⅰ、式Ⅱ、式Ⅲ、式Ⅳ中，氟原子个数可为1个、2个、3个或4个，氰基的个数也可为1个、2个、3个或4个。

[0015] 在上述式Ⅰ、式Ⅱ、式Ⅲ、式Ⅳ中，当烷基、烯基、芳基被氟原子取代后，相应的生成氟代烷基、氟代烯基、氟代芳基。在上述所生成的氟代基团中，氟原子对部分氢原子或者全部氢原子进行取代，则氟原子的个数可为1个、2个、3个或4个。当烷基、烯基、芳基被氰基取代后，相应的生成烷氰基、烯氰基、芳氰基。在上述所生成的含有氰基的基团中，氰基对部分氢原子或者全部氢原子进行取代，氰基的个数可为1个、2个、3个、5个或6个。所提到的烷基可为链状烷基，也可为环烷基，位于环烷基的环上的氢可被烷基取代。作为烷基的实例，具体可以举出：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、环戊基、环己基。所提到的烯基可为环状烯基，也可为链状烯基。烯基中双键的个数优选为1个。作为烯基的实例，具体可以举出：乙烯基、烯丙基、异丙烯基、戊烯基、环己烯基、环庚烯基、环辛烯基。所提到的芳基例如可为苯基、苯烷基、至少含有一个苯基的芳基即联苯基、稠环芳烃基即萘、蒽、菲均可，在联苯基和稠环芳烃基上的碳还可以键合烷基和/或烯基。作为芳基的实例，具体可以举出：苯基、苄基、联苯基、对甲苯基、邻甲苯基、间甲苯基。

[0016] 在氟代烷基中，碳原子数的优选的下限值可为2、3、4、5，优选的上限值可为3、4、5、6、7、8、10、12、16、18、20。优选地，选择碳原子数为1～10的氟代烷基，进一步优选地，选择碳原子数为1～6的氟代链状烷基、碳原子数为3～8的氟代环烷基，更进一步优选地，选择碳原子数为1～4的氟代链状烷基、碳原子数为5～7的氟代环烷基。作为氟代烷基的实例，具体可以举出：三氟甲基、五氟乙基、3-氟正丙基、2-氟异丙基、4-氟正丁基、3-氟仲丁基、5-氟正戊基、4-氟异戊基。

CosMX Exhibit 1002, Page 374 of 888

[0017] 在氟代烯基中，碳原子数的优选的下限值可为3、4、5，优选的上限值可为3、4、5、6、7、8、10、12、14、16、18、20。优选地，选择碳原子数为2～10的氟代烯基，进一步优选地，选择碳原子数为2～6的氟代烯基，更进一步优选地，选择碳原子数为2～5的氟代烯基。作为氟代烯基的实例，具体可以举出：1-氟乙烯基、3-氟烯丙基、6-氟-4-己烯基。

[0018] 在氟代芳基中，碳原子数的优选的下限值可为7、8、9，优选的上限值可为7、8、9、10、12、14、16、18。优选地，选择碳原子数为6～16的氟代芳基，进一步优选地，选择碳原子数为6～14的氟代芳基，更进一步优选地，选择碳原子为6～10的氟代芳基。作为氟代芳基的实例，具体可以举出：邻氟苯基、对氟苯基、间氟苯基、4-氟甲基苯基、2,6-二氟甲基苯基、2-氟-1-萘基。

[0019] 在烷氰基中，碳原子数的优选的下限值可为2、3、4、5，优选的上限值可为3、4、5、6、7、8、10、12、16、18、20。优选地，选择碳原子数为2～10的烷氰基，进一步优选地，选择碳原子数为2～6的链状烷氰基、碳原子数为4～8的环烷氰基，更进一步优选地，选择碳原子数为3～5的链状烷氰基、碳原子数为4～7的环烷氰基。作为烷氰基的实例，具体可以举出：氰甲基、2-氰基乙基、3-氰基正丙基、2-氰基异丙基、4-氰基正丁基、4-氰基异戊基、6-氰基正己基、3-氰基环戊基、4-氰甲基环己基。

[0020] 在烯氰基中，碳原子数的优选的下限值可为3、4、5，优选的上限值可为3、4、5、6、7、8、10、12、14、16、18、20。优选地，选择碳原子数为3～10的烯氰基，进一步优选地，选择碳原子数为3～6的烯氰基，更进一步优选地，选择碳原子数为3～5的烯氰基。作为烯氰基的实例，具体可以举出：2-氰基乙烯基、3-氰基烯丙基、1-氰甲基异丙烯基、4-氰基-1-丁烯基、5-氰基-2-戊烯基、6-氰基-2-己烯基、2-氰甲基-3-环戊烯基、4-氰基-2-环己烯基。

[0021] 在芳氰基中，碳原子数的优选的下限值可为7、8、9，优选的上限值可为7、8、9、10、12、14、16、18。优选地，选择碳原子数为7～16的芳氰基，进一步优选地，选择碳原子数为7～14的芳氰基，更进一步优选地，选择碳原子为7～10的芳氰基。作为芳氰基的实例，具体可以举出：4-氰基苯基、2-氰甲基苯基、3,5-二氰甲基苯基、2-氰基苯甲基、2-氰基-1-萘基。

[0022] 优选地，R_{12}、R_{13}、R_{22}、R_{23}、R_{24}、R_{25}、R_{31}、R_{32}、R_{41}、R_{42}、R_{43}、R_{44}各自独立地为选自氰基、碳原子数为1～10的氟代烷基、碳原子数为7～10的芳氰基，R_{11}、R_{21}各自独立地为选自氟原子、含有氟原子的基团中的一种，例如R_{11}、R_{21}各自独立地为选自氟原子、碳原子数为1～10的氟代烷基、碳原子数为2～10氟代烯基、碳原子数为6～10的氟代芳基。

[0023] 作为杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐的实例，具体如下述表1中所示：

[0024] 表1

[0025]

化合编号	所选取的代表式	具体取代基的选取
锂盐1	式I	R_{11}为F，R_{12}和R_{13}均为-CN
锂盐2	式I	R_{11}、R_{12}和R_{13}均为-CN

CosMX Exhibit 1002, Page 375 of 888

锂盐 3	式 I	R_{11}为 -CF_3，R_{12}和 R_{13}均为 -CN
锂盐 4	式 III	R_{31}和 R_{32}均为 -CN
锂盐 5	式 II	R_{21}为 F，R_{23}和 R_{24}均为 H，R_{22}和 R_{25}均为 -CN
锂盐 6	式 IV	R_{41}、R_{42}、R_{43}和 R_{44}均为 -CN

[0026] 在上述电解液中，所述杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐在电解液中的浓度为 0.01 ～ 0.8mol/L，进一步优选地，所述杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐在电解液中的浓度为 0.1 ～ 0.5mol/L。

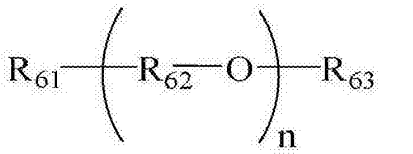
[0027] 在本申请中，所提到的杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐可根据现有的常规的合成方法进行合成，例如可参考文献：Electrochimica Acta 2010,55,1450。

[0028] 优选地，锂盐中还可包括其它锂盐，例如 $LiPF_6$。选用混合锂盐，既能降低成本，又能进一步提高锂离子电池的循环性能、高温存储性能和安全性能。当还包括其它锂盐时，锂盐在电解液中的总浓度为 1 ～ 1.8mol/L。

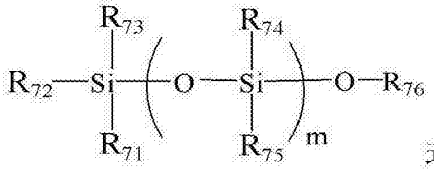
[0029] 优选地，所述添加剂 A 为选自下述式 V、式 VI、式 VII、式 VIII、式 IX 所示的化合物中的一种或多种：

[0030] R_{51}-O-R_{52} 式 V、

[0031]

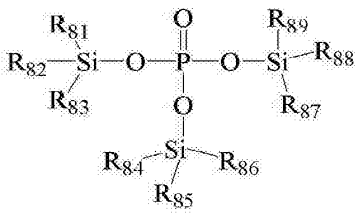


式VI、

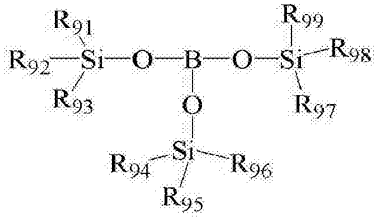


式VII、

[0032]



式VIII、



式IX。

[0033] 在上述式 V、式 VII 中，R_{51}、R_{52}、R_{71}、R_{72}、R_{73}、R_{74}、R_{75}、R_{76}各自独立地为选自碳原子数为 1 ～ 20 的氟代烷基、碳原子数为 2 ～ 20 氟代烯基、碳原子数为 6 ～ 26 的氟代芳基中的一种，m 为 2 ～ 10 的整数，m 优选为 2 ～ 6，m 更优选为 2 ～ 4。

[0034] 在上述式 VI 中，R_{61}、R_{63}各自独立地为选自碳原子数为 1 ～ 20 的烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的烯基、碳原子数为 6 ～ 26 的芳基、碳原子数为 1 ～ 20 的氟代烷基、碳原子数为

CosMX Exhibit 1002, Page 376 of 888

2 ～ 20 氟代烯基、碳原子数为 6 ～ 26 的氟代芳基中的一种，R_{62}为选自碳原子数为碳原子为 1 ～ 20 氟代亚烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的氟代亚烯基、碳原子数为 6 ～ 22 的氟代亚芳基中的一种，n 为 2 ～ 10 的整数，n 优选为 2 ～ 6，n 更优选为 2 ～ 4。

[0035] 在上述式 VIII、式 IX 中，R_{81}、R_{82}、R_{83}、R_{84}、R_{85}、R_{86}、R_{87}、R_{88}、R_{89}、R_{91}、R_{92}、R_{93}、R_{94}、R_{95}、R_{96}、R_{97}、R_{98}、R_{99}各自独立地为选自碳原子数为 1 ～ 20 的烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的不饱和烃基、在碳原子数为 1 ～ 20 的烷基中含有氧原子的基团、以及碳原子数为 1 ～ 20 的烷基被卤原子、氰基、羧基、或磺酸基取代所形成的基团中的一种，其中，卤原子为 F、Cl、Br。

[0036] 上述式 V、式 VI 所示的化合物均为氟代醚化合物。

[0037] 在上述式 V、式 VI、式 VII、式 VIII、式 IX 中，所提到的基团如下：

[0038] 碳原子数为 1 ～ 20 的烷基，链状烷基和环烷基均可，其中链状烷基上的氢也可被环烷基所取代，类似的，位于环烷基上的氢也可被烷基取代。烷基中碳原子数的优选的下限值可为 1、3、5，优选的上限值可为 3、4、5、6、8、10、12、14、16、18。优选地，选择碳原子数为 1 ～ 10 的烷基，进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 6 的链状烷基，碳原子数为 3 ～ 8 的环烷基，更进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 4 的链状烷基，碳原子数为 5 ～ 7 的环烷基。作为烷基的实例，具体可以举出：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、环戊基、正己基、异己基、2- 己基、环己基、2- 甲基环己基、正庚基、2- 甲基己基、3- 甲基己基、4- 甲基己基、异庚基、环庚基、正辛基、环辛基。

[0039] 碳原子数为 2 ～ 20 的烯基，链状烯基和环状烯基均可。双键的个数可为 1 个或 2 个。双键优选末端烯基，即双键远离在烯基中可与其他基团相键合的单键。烯基中的碳原子数的优选的下限值可为 2、3、4，优选的上限值可为 3、4、5、6、7、8、10、12、16、18。优选地，选择碳原子数为 2 ～ 10 的烯基，进一步优选地，选择碳原子数为 2 ～ 6 的烯基，更进一步优选地，选择碳原子数为 2 ～ 5 的烯基。作为烯基的实例，具体可以举出：乙烯基、烯丙基、异丙烯基、1- 丁烯基、2- 甲基 -2- 丙烯基、2- 甲基丙烯基、戊烯基、1- 己烯基、3,3- 二甲基 -1- 丁烯基、庚烯基、辛烯基、2- 环己烯 -1- 基。

[0040] 碳原子数为 6 ～ 26 的芳基，例如可举出苯基、苯烷基、至少含有一个苯基的芳基如联苯基、稠环芳烃基如萘、蒽、菲等均可，在联苯基和稠环芳烃基上的碳还可以键合烷基和 / 或烯基。芳基中碳原子数的优选的上限值可为 7、8、9、10、12、14、16、18、20、22、24，优选的下限值可为 6、7、8、9。优选地，选择碳原子数为 6 ～ 16 的芳基，进一步优选地，选择碳原子数为 6 ～ 14 的芳基，更进一步优选地，选择碳原子数为 6 ～ 10 的芳基。作为芳基的实施，具体可以举出：苯基、苄基、联苯基、对甲苯基、间乙苯基、邻乙苯基、3,5- 二甲苯基、2,6- 二异丙苯基、3,5- 二正丙苯基、2,6- 二正丁苯基、3,5- 二异丁苯基、3,5- 二叔丁苯基、三苯甲基、1- 萘基。

[0041] 碳原子数为 1 ～ 20 的亚烷基，亚烷基可为链状亚烷基也可为环状亚烷基，另外，在链状亚烷基上的氢可被环烷基取代，环状亚烷基上的氢也可被链状烷基取代。作为亚烷基的实例，具体可以举出：亚甲基、亚乙基、1,2- 亚乙基、1,3- 亚丙基、1,4- 亚丁基、1,5- 亚戊基、1,6- 亚己基、亚环己基。

[0042] 碳原子数为 2 ～ 20 的亚烯基，诸如链状亚烯基或环状亚烯基均可，还可在环状亚烯基上的碳上键合烷基。作为亚烯基的实例，可以举出 1,2- 亚乙烯基、亚乙烯基、1,3- 亚丙烯基、1,4- 亚丁 -2- 烯基、1,5- 亚戊 -2- 烯基、1,6- 亚己 -3- 烯基、亚环戊 -2- 烯基、亚环

CosMX Exhibit 1002, Page 377 of 888

己 -2- 烯基。

[0043] 碳原子数为 6 ～ 22 的亚芳基，例如可为亚苯基、亚苯烷基、至少含有一个苯基的亚芳基例如亚联苯基、亚稠环芳烃基，其中在亚联苯基和亚稠环芳烃基上的碳可以键合烷基和 / 或烯基。亚芳基中碳原子数优选的上限值可为 7、8、9、10、12、14、16、18、20，优选的下限值可为 6、7、8、9。

[0044] 当烷基、烯基、芳基、亚烷基、亚烯基、亚芳基被氟原子取代后，相应的生成氟代烷基、氟代烯基、氟代芳基、氟代亚烷基、氟代亚烯基、氟代亚芳基，氟原子可对部分氢原子或者全部氢原子进行取代，氟原子的个数可为 1 个、2 个、3 个、4 个、5 个或 6 个。如上述提到的碳原子数为 1 ～ 20 的烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的烯基、碳原子数为 6 ～ 26 的芳基、碳原子数为 1 ～ 20 的亚烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的亚烯基、碳原子数为 6 ～ 22 的亚芳基均可被氟原子取代，依次生成碳原子数为 1 ～ 20 的氟代烷基、碳原子数为 2 ～ 20 氟代烯基、碳原子数为 6 ～ 26 的氟代芳基、碳原子数为 1 ～ 20 的氟代亚烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的氟代亚烯基、碳原子数为 6 ～ 22 的氟代亚芳基。

[0045] 在氟代烷基中，碳原子数的优选的下限值可为 2、3、4、5，优选的上限值可为 3、4、5、6、7、8、10、12、16、18。优选地，选择碳原子数为 1 ～ 10 的氟代烷基，进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 6 的氟代链状烷基、碳原子数为 3 ～ 8 的氟代环烷基，更进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 4 的氟代链状烷基、碳原子数为 5 ～ 7 的氟代环烷基。作为氟代烷基的实例，可以举出三氟甲基、二氟甲基、1，1，2，2- 四氟乙基、2，2，3，3- 四氟正丙基、2- 氟乙基、3- 氟正丙基、2- 氟异丙基、4- 氟正丁基、3- 氟仲丁基、5- 氟正戊基、4- 氟异戊基。

[0046] 在氟代烯基中，碳原子数的优选的下限值可为 3、4、5，优选的上限值可为 3、4、5、6、7、8、10、12、14、16、18。优选地，选择碳原子数为 2 ～ 10 的氟代烯基，进一步优选地，选择碳原子数为 2 ～ 6 的氟代烯基，更进一步优选地，选择碳原子数为 2 ～ 5 的氟代烯基。作为氟代烯基的实例，具体可以举出 ：1- 氟乙烯基、3- 氟烯丙基、1- 氟甲基异丙烯基、2- 氟异丙烯基、4- 氟 -1- 丁烯基、1- 氟 -2- 丁烯基、2- 氟甲基丙烯基、5- 氟 -3- 戊烯基、5- 氟 -2- 环戊烯基、6- 氟 -2- 己烯基、4- 氟 -2- 环己烯基、4- 氟 -3，3- 二甲基 -1- 丁烯基、7- 氟 -1- 庚烯基、8- 氟 -1- 辛烯基、8- 氟 -7- 辛烯基。

[0047] 在氟代芳基中，碳原子数的优选的下限值可为 7、8、9，优选的上限值可为 7、8、9、10、12、14、16、18。优选地，选择碳原子数为 6 ～ 16 的氟代芳基，进一步优选地，选择碳原子数为 6 ～ 14 的氟代芳基，更进一步优选地，选择碳原子为 6 ～ 10 的氟代芳基。诸如邻氟苯基、间氟苯基、4- 氟甲基苯基、2，6- 二氟甲基苯基、2- 氟 -1- 萘基、2- 氟苯基、2- 氟 -4- 甲基苯基、3，5- 二氟 -4- 甲基苯基、邻三氟甲基苯、2- 氟苄基、2，6- 二氟苄基、2- 氟 -4- 乙基苯基、3- 氟 -4- 正丙基苯基、2，6- 二氟 -4- 异丙基苯基、2- 氟 -1- 萘基。

[0048] 在氟代亚烷基中，碳原子数的优选的下限值可为 1、3、5，优选的上限值可为 3、4、5、6、8、10、12、14、16、18。优选地，选择碳原子数为 1 ～ 10 的氟代亚烷基，进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 6 的氟代链状亚烷基、3 ～ 8 的氟代环状亚烷基，更进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 4 的氟代链状亚烷基，5 ～ 7 的氟代环状亚烷基。诸如氟代亚甲基、二氟亚甲基、氟代亚乙基、1，2- 二氟亚乙基、2- 氟 -1，3- 亚丙基、2- 氟甲基 -1，3- 亚丙基、1，4- 二氟亚丁基、1，5- 二氟亚戊基、3，4- 二氟 -1，2- 亚环戊基、1，2- 二氟亚己基、1，6- 二氟亚己基、2- 氟 -1- 亚环己基、1，1，4，4- 四氟甲基亚丁基。

CosMX Exhibit 1002, Page 378 of 888

[0049] 在氟代亚烯基中，碳原子数的优选的下限值可为3、4、5，优选的上限值可为4、5、6、8、10、12、14、16、18。优选地，选择碳原子数为2～10的氟代亚烯基，进一步优选地，选择碳原子数为2～8的氟代亚烯基，更进一步优选地，选择碳原子数为2～6的氟代亚烯基，诸如氟代-1，2-亚乙烯基、2-氟-亚乙烯基、2-氟-1，3-亚丙烯基、3，3-二氟-2-亚丙烯基、2-氟-1，4-亚丁-2-烯基、4-氟-1，5-亚戊-2-烯基、2-氟-1，6-亚己-3-烯基、2，3-二氟亚环戊-2-烯基、5，6-二氟亚环己-2-烯基。

[0050] 在氟代亚芳基中，碳原子数的优选的上限值可为7、8、9、10、12、14、16、18、20、22、24，优选的下限值可为6、7、8、9。优选地，选择碳原子数为6～16的氟代亚芳基，进一步优选地，选择碳原子数为6～12的氟代亚芳基，更进一步优选地，选择碳原子数为6～9的氟代亚芳基。诸如3，4，5，6-四氟-1，2-亚苯基、苯基氟代亚甲基、对异丙基苯氟代亚甲基、2，3，4，5，6-五氟苯基亚甲基、1-苯基-1-氟-1，2-亚乙基、4-氟-1-甲基-2，3-亚苯基、1-(1，2-二氟乙基)-2，3-亚苯基。

[0051] 碳原子数为2～20的不饱和烃基，如烯基和炔基均可，不饱和键的个数可为1个或2个，也就是说，三键以及双键的个数可为1个或2个。不饱和烃基的碳原子数的优选的下限值可为2、3、4、5，优选的上限值可为3、5、6、7、8、10、12、16、18。优选地，选择碳原子数为2～10的烯基、碳原子数为2～10的炔基，进一步优选地，选择碳原子数为2～6的烯基、碳原子数为2～6的炔基，更进一步优选地，选择碳原子数为2～5的烯基、碳原子数为2～5的炔基。烯基的实例可参照前述提到的烯基，炔基如乙炔基、2-丙炔基、3-丁炔基、2-甲基-2-丙炔基、2-戊炔基、1-己炔基、3，3-二甲基-1-丁炔基、庚炔基、辛炔基。

[0052] 当烷基中含有氧原子时，可为烷氧基或饱和脂肪醚基，例如上述碳原子数为1～20的烷基中含有氧原子时，可生成烷氧基或饱和脂肪醚基。优选地，选择碳原子数为1～10的烷氧基、碳原子数为2～10的饱和脂肪醚基，进一步优选地，选择碳原子数为1～6的链状烷氧基、碳原子数为3～8的环状烷氧基、碳原子数为2～6的链状饱和脂肪醚基，碳原子数为3～8的环状饱和脂肪醚基，更进一步优选地，选择碳原子数为1～4的链状烷氧基、碳原子数为5～7的环状烷氧基、碳原子数为2～5的链状饱和脂肪醚基，碳原子数为5～7的环状饱和脂肪醚基。烷氧基例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、环戊氧基、环己氧基、环庚氧基、环辛氧基、1-乙基丙氧基，饱和脂肪醚基例如甲氧基甲基、乙氧基乙基、甲氧基乙基。

[0053] 烷基例如上述提到的碳原子数为1～20的烷基被卤原子、氰基、羧基、或磺酸基取代，相应的形成碳原子数为1～20的卤代烷基，碳原子数为2～22的烷氰基，碳原子数为2～22的烷羧基，碳原子数为1～20的烷基磺酸基，卤原子、氰基、羧基和磺酸基可对部分或全部氢原子进行取代，卤原子、氰基、羧基和磺酸基的个数可为1个、2个、3个或4个。当被2个以上的取代基进行取代，取代基可相同，也可互不同，又或者是部分相同。

[0054] 碳原子数为1～20的卤代烷基，卤原子的个数可为1个、2个、3个或4个，优选F、Cl进行取代，碳原子数的优选的下限值可为1、3、4，优选的上限值可为3、4、6、7、8、10、12、16。优选地，选择碳原子数为1～10卤代烷基，进一步优选地，选择碳原子数为1～6的链状卤代烷基，碳原子数为3～8的卤代环烷基，更进一步优选地，选择碳原子数为1～4的链状卤代烷基，碳原子数为5～7的卤代环烷基，例如可举出氟甲基、三氟甲基、1-氟乙基、2，2-二氟-正丙基、1-氟异丙基、1-氟正丁基、2-氟异丁基、1-氟正戊基、1-氟异戊基、2，

CosMX Exhibit 1002, Page 379 of 888

2-二氟甲基丙基、一氟环戊基、2-氟正己基、一氟环己基、2-氟正庚基，其中F可被Cl、Br取代。

[0055] 碳原子数为2～22的烷氰基，碳原子数的优选的下限值可为2、3、4，优选的上限值可为3、4、6、7、8、10、12、16、18。优选地，选择碳原子数为1～10的烷氰基，进一步优选地，选择碳原子数为1～6的烷氰基，更进一步优选地，选择碳原子数为1～4的烷氰基。诸如氰甲基、2-氰基乙基、3-氰基正丙基、2-氰基异丙基、4-氰基正丁基、4-氰基异戊基、6-氰基正己基、3-氰基环戊基、4-氰甲基环己基。

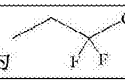
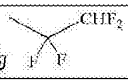
[0056] 碳原子数为1～20的羧基烷基，碳原子数的优选的下限值可为2、3、4，优选的上限值可为3、4、6、8、10、12、16、18、20。优选地，选择碳原子数为1～10的羧基烷基，进一步优选地，选择碳原子数为1～6的羧基烷基，更进一步优选地，选择碳原子数为1～4的羧基烷基。诸如羧甲基、2-羧基乙基、3-羧基正丙基、2-羧基异丙基、4-羧基正丁基、4-羧基异戊基、6-羧基正己基、3-羧基环戊基、4-羧甲基环己基。

[0057] 碳原子数为1～20的磺酸基烷基，碳原子数的优选的下限值可为1、2、3，优选的上限值可为3、4、6、8、10、12、16、18。优选地，选择碳原子数为1～10的磺酸基烷基，进一步优选地，选择碳原子数为1～6的磺酸基烷基，更进一步优选地，选择碳原子数为1～4的磺酸基烷基。诸如磺酸基甲基、2-磺酸基乙基、3-磺酸基正丙基、2-磺酸基异丙基、4-磺酸基正丁基、4-磺酸基异戊基、6-磺酸基正己基、3-磺酸基环戊基、4-磺酸基甲基环己基。

[0058] 作为添加剂A的实例，具体如下述表2中所示：

[0059] 表2

[0060]

化合编号	所选取的代表式	具体取代基的选取
添加剂A1	式V	R_{51}为  ，R_{52}为 
添加剂A2	式VI	R_{61}为-CF_3，R_{63}为-CF_2CHF_2，R_{62}为 ，n为3
添加剂A3	式VII	R_{71}、R_{72}、R_{73}、R_{74}、R_{75}和R_{76}均为甲基，m为3
添加剂A4	式VIII	R_{81}、R_{82}、R_{83}、R_{84}、R_{85}、R_{86}、R_{87}、R_{88}和R_{89}均为甲基
添加剂A5	式IX	R_{91}、R_{92}、R_{93}、R_{94}、R_{95}、R_{96}、R_{97}、R_{98}、R_{99}均为甲基

[0061] 在上述电解液中，所述添加剂A的含量为电解液的总重量的0.01～5%，进一步优选地，所述添加剂A的含量为电解液的总重量的0.1～3%。

[0062] 在本申请中，所提到的添加剂A可根据现有的常规的合成方法进行合成或商购获得。

[0063] 当电解液中包括杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐和添加剂A时，提高了电解液的浸润性，将该电解液应用到锂离子电池中后，特别是应用到异形状锂离子电池中后，能够提高锂离子电池在高温下的循环性能、高温存储性能和安全性能，在本申请中，所提到的异形状可为阶梯状或者其他不规则形状。需要说明的是，所谓安全性能可以通过热稳定性来衡量，例如锂离子电池经过相应的热箱性能测试后，观察锂离子电池是否完好，是否产生起火、爆炸等现象。

CosMX Exhibit 1002, Page 380 of 888

[0064] 为了进一步提高锂离子电池在高温下的循环性能、高温存储性能和安全性能，在所述添加剂中还可以包括添加剂B，所述添加剂B为选自腈化合物、含有硫氧双键的环状酯化合物以及含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物中的一种或多种。

[0065] 腈化合物中的氰基的个数可为1个、2个、3个、4个或5个，诸如只含有一个氰基的单腈化合物、含有两个氰基的双腈化合物、含有三个氰基的三腈化合物、含有四个氰基的四腈化合物。

[0066] 作为腈化合物的具体例子，可列举：乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、戊腈、异戊腈、2-甲基丁腈、三甲基乙腈、己腈、环戊腈、环己腈、丙烯腈、甲基丙烯腈、丁烯腈、3-甲基丁烯腈、2-甲基-2-丁烯腈、2-戊烯腈、2-甲基-2-戊烯腈、3-甲基-2-戊烯腈、2-己烯腈、氟乙腈、二氟乙腈、三氟乙腈、2-氟丙腈、3-氟丙腈、2,2-二氟丙腈、2,3-二氟丙腈、3,3-二氟丙腈、2,2,3-三氟丙腈、3,3,3-三氟丙腈、五氟丙腈等单腈化合物；丙二腈、丁二腈、2-甲基丁二腈、四甲基丁二腈、戊二腈、2-甲基戊二腈、己二腈、富马二腈、2-亚甲基戊二腈等双腈化合物；1,3,5-戊三甲腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,6-己烷三腈等三腈化合物；四氰基乙烯等四腈化合物等。

[0067] 其中，优选：乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、丁烯腈、3-甲基丁烯腈、丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、富马二腈，更优选丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、富马二腈、1,3,6-己烷三腈等。

[0068] 在上述电解液中，优选地，所述腈化合物的含量为电解液的总重量的0.01～5%，进一步优选地，所述腈化合物的含量为电解液的总重量的0.1～3%。

[0069] 所述含有硫氧双键的环状酯化合物可为环状硫酸酯、环状亚硫酸酯、饱和磺内酯、含有碳-碳双键的不饱和磺内酯。例如硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、亚硫酸丙烯酯、1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、丙烯基-1,3-磺酸内酯。

[0070] 在上述电解液中，优选地，所述含硫氧双键的环状酯化合物的含量为电解液的总重量的0.01～5%，进一步优选地，所述含硫氧双键的环状酯化合物的含量为电解液的总重量的0.1～3%。

[0071] 在所述含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物中，所述碳-碳不饱和键优选为双键，所述双键可以位于环上，也可以不位于环上。

[0072] 优选地，所述含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物选自碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、氟代碳酸亚乙烯酯、1,2-二氟代碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯中的一种或多种。

[0073] 在上述电解液中，优选地，所述含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物的含量为电解液的总重量的0.01～5%，进一步优选地，所述含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物的含量为电解液的总重量的0.1～3%。

[0074] 当电解液中还包括添加剂B中的一种或多种时，能够进一步提高锂离子电池例如异形锂离子电池，在高温下的循环性能，高温储存稳定性和安全性能。

[0075] 在上述电解液中，优选地，所述锂盐还包括$LiPF_6$，也就是说，所述锂盐选用杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐中的至少一种和$LiPF_6$混合使用，当锂盐还包括$LiPF_6$时，锂盐在电解液中的总浓度为1.0～1.8mol/L。

[0076] 在上述电解液中，所述有机溶剂的具体种类可根据实际需求进行选择，特别的，选

CosMX Exhibit 1002, Page 381 of 888

用非水有机溶剂，其中非水有机溶剂可以为任意种类，根据实际需求进行选择。例如，可选用碳原子数为 1 ～ 8、且含有至少一个酯基的化合物作为非水有机溶剂。

[0077] 优选地，所述有机溶剂为选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、1，4- 丁内酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯中的一种或多种。当然并不仅仅局限于上述所提到的具体的化合物，也可以是上述具体的化合物的卤代衍生物。

[0078] 本申请的另一目的在于提供一种锂离子电池，包括含有正极活性材料的正极片、含有负极活性材料负极片、锂电池隔膜和电解液，其中，电解液为本申请提供的电解液。

[0079] 在上述锂离子电池中，特别的，锂离子电池为一种异形锂离子电池，所述异形锂离子电池，是指形状不规则的锂离子电池，例如该锂离子电池可为阶梯状的锂离子电池。

[0080] 在上述电解液中，所述正极活性材料、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。特别的，所述正极活性材料为选自钴酸锂和锂镍锰钴三元材料中的一种或多种；所述负极活性材料选自石墨和硅中的一种或多种，其中，硅可选自硅纳米颗粒、硅纳米线、硅纳米管、硅薄膜、3D 多孔结构硅以及中空多孔硅的一种或多种，但并不局限于上述所举出的硅。

[0081] 在上述电解液中，所述锂电池隔膜的具体种类并不受到具体的限制，可选用锂离子电池中使用的任何常规锂电池隔膜材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯以及上述聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯的多层复合膜，但并不限于上述所举出的锂电池隔膜材料。

[0082] 本中请提供的锂离子电池的制备方法在本领域中是公知的，可以按现有的锂离子电池制备方法制造本申请所提供的锂离子电池。

[0083] 实施例

[0084] 以下通过具体实例进一步描述本申请。不过这些实例仅仅是范例性的，并不对本申请的保护范围构成任何限制。

[0085] 在下述实施例、对比例以及试验例中，所使用到的试剂、材料以及仪器如没有特殊的说明，均可商购获得，其中所用到的试剂也可通过常规的合成方法自行合成得到。

[0086] 在下述实验例、对比例以及试验例中，所用到的物料如下所示：

[0087] 有机溶剂：碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC)；

[0088] 锂盐：$LiPF_6$，前述表 1 中提到的锂盐 1 ～ 6；

[0089] 添加剂 A：前述表 2 中提到的添加剂 A1 ～ A5（以下简称 A1 ～ A5）；

[0090] 添加剂 B：己二腈 (ADN)、1，3- 丙磺酸内酯 (PS)、碳酸亚乙烯酯 (VC)；

[0091] 锂电池隔膜：16 微米厚的聚丙烯隔离膜（由 Celgard 公司提供）。

[0092] 实施例 1 ～ 20 常规状锂离子电池 1 ～ 20、异形锂离子电池 S1 ～ S20 的制备

[0093] 常规锂离子电池（以下简称电池）1 ～ 20、异形锂离子电池（以下简称电池 S）1 ～ 20 均按照下述方法进行制备：

[0094] (1) 正极片制备

[0095] 将钴酸锂 ($LiCoO_2$)、粘结剂（聚偏氟乙烯）、导电剂（乙炔黑）按照重量比为 $LiCoO_2$：聚偏氟乙烯：乙炔黑＝ 98 ： 1 ： 1 进行混合，加入 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP)，在真空搅拌机作用下搅拌至体系成均一透明状，获得正极浆料；将正极浆料均匀涂覆于厚度为

CosMX Exhibit 1002, Page 382 of 888

12μm的铝箔上；将铝箔在室温晾干后转移至120℃烘箱干燥1h，然后经过冷压、分切得到正极片。

[0096] (2) 负极片制备

[0097] 将石墨、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)、粘结剂丁苯橡胶按照重量比为石墨：粘结剂丁苯橡胶：增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC) = 98 ： 1 ： 1进行混合，加入到去离子水后，在真空搅拌机搅拌的搅拌作用下获得负极浆料；将负极浆料均匀涂覆在铜箔上；将铜箔在室温晾干后转移至120℃烘箱干燥1h，然后经过冷压、分切得到负极片。

[0098] (3) 电解液制备

[0099] 电解液1～20均按照下述方法进行制备：

[0100] 在干燥房中，将已经精馏脱水纯化处理的EC和DEC混合均匀形成有机溶剂，将充分干燥的锂盐溶解于上述有机溶剂中，然后在有机溶剂中加入芳杂环衍生物锂盐、$LiPF_6$、添加剂A、添加剂B，混合均匀，获得电解液。其中，锂盐的浓度为1mol/L，EC、DEC的重量比为EC ： DEC = 3 ： 7。

[0101] (4) 锂离子电池的制备

[0102] 常规状电池1～20均按下述方法进行制备：

[0103] 将常规分切的正极片和负极片、锂电池隔离膜按顺序叠好，使锂电池隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到裸电芯；将裸电芯置于外包装箔中，将上述制备好的电解液注入到干燥后的电池中，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，获得简称电池。

[0104] 电池S1～S20均按下述方法进行制备：

[0105] 重复上述常规状锂离子电池的制备，其中，只是将正、负极片分切成大小和形状均不同的正、负极片，将分切好的正极片和负极片以及与正、负极片相匹配的锂电池隔离膜按顺序叠好，其余均条件不变，获得阶梯状的电池S。

[0106] 在上述电池的制备过程中，各个电池中所选用的电解液、各个电解液中所用到的杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐、添加剂A和添加剂B的具体种类以及含量，$LiPF_6$的含量，如下表3中所示。

[0107] 在下述表3中，杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐和$LiPF_6$的浓度均为基于电解液的总体积计算得到，添加剂A和添加剂B的含量均为基于电解液的总重量计算得到的重量百分数。

[0108] 表3

[0109]

CosMX Exhibit 1002, Page 383 of 888

电池	电池S	电解液	锂盐			添加剂A		添加剂B		
			$LiPF_6$	芳杂环锂盐		种类	含量	含量/%		
			含量/mol/L	种类	含量/mol/L		/%	PS	AND	VC
电池1	S1	电解液1	1	锂盐1	0.01	A1	0.5	2	1	1
电池2	S2	电解液2	1	锂盐1	0.2	A1	0.5	2	1	1
电池3	S3	电解液3	1	锂盐1	0.5	A1	0.5	2	1	1
电池4	S4	电解液4	1	锂盐1	0.8	A1	0.5	2	1	1
电池5	S5	电解液5	1	锂盐1	0.2	A2	0.5	2	1	1
电池6	S6	电解液6	1	锂盐1	0.2	A3	0.5	2	1	1
电池7	S7	电解液7	1	锂盐1	0.2	A4	0.5	2	1	1
电池8	S8	电解液8	1	锂盐1	0.2	A5	0.5	2	1	1
电池9	S9	电解液9	1	锂盐2	0.2	A1	0.5	2	1	1

[0110]

CosMX Exhibit 1002, Page 384 of 888

电池10	S10	电解液10	1	锂盐3	0.2	A1	0.5	2	1	1
电池11	S11	电解液11	1	锂盐4	0.2	A1	0.5	2	1	1
电池12	S12	电解液12	1	锂盐5	0.2	A1	0.5	2	1	1
电池13	S13	电解液13	1	锂盐6	0.2	A1	0.5	2	1	1
电池14	S14	电解液14	0.8	锂盐1	0.2	A1	0.5	2	1	1
电池15	S15	电解液15	1	锂盐1	0.2	A1	1	2	1	1
电池16	S16	电解液16	1	锂盐2	0.2	A1	1.5	2	1	1
电池17	S17	电解液17	1	锂盐3	0.2	A2	0.1	2	1	1
电池18	S18	电解液18	1	锂盐1+锂盐3	0.2	A1	1	2	1	1
电池19	S19	电解液19	1	锂盐1+锂盐2	0.2	A1+A2	0.5	2	1	1
电池20	S20	电解液20	1	锂盐1	0.01	A1	0.5	0	0	0

[0111] 注：在上述表1中，锂盐1摩尔含量：锂盐3摩尔含量＝1：1，锂盐1摩尔含量：锂盐2摩尔含量＝2：1，A1重量：A2重量＝1：1。

[0112] 对比例

[0113] 对比例1～3电池1#～3#、电池S1#～S3#的制备

[0114] 电池1#～3#、电池S1#～S3#均按照下述方法进行制备：

[0115] 重复实施例中电池1、异形电池S1的制备，其中，在各个电池中，改变杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐、添加剂A的含量，其余条件均不变。

[0116] 在上述电池的制备过程中，各个电池中所选用的电解液、各个电解液中所用到的杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐、添加剂A和添加剂B的具体种类以及含量，$LiPF_6$的含量，如下表4中所示。

[0117] 在下述表4中，杂环上含有氮原子的芳杂环锂盐和$LiPF_6$的浓度均为基于电解液的总体积计算得到，添加剂A和添加剂B的含量均为基于电解液的总重量计算得到的重量百分数。

[0118] 表4

[0119]

CosMX Exhibit 1002, Page 385 of 888

电池	电池S	电解液	锂盐			添加剂A		添加剂B		
			$LiPF_6$	芳杂环锂盐		种类	含量	含量/%		
			含量/mol/L	种类	含量/mol/L		/%	PS	AND	VC
电池1#	S1#	电解液1#	1	-	0	-	0	2	1	1
电池2#	S2#	电解液2#	1	锂盐1	0.2	-	0	2	1	1
电池3#	S3#	电解液3#	1	-	0	A1	0.5	2	1	1

[0120] 注：“-”表示不添加任何种类的物质。

[0121] 性能测试

[0122] (1) 锂离子电池高温存储性能测试

[0123] 将得到的电池均分别进行下述测试：在25℃下，将电池静置30分钟，之后以0.5C倍率恒流充电至4.45V，再在4.45V下恒压充电至0.05C，并静置5分钟，然后在60℃下储存4h后，测定得出电池的厚度膨胀率，相关测试数据结果参见表5，其中，电池的厚度膨胀率通过下式计算得到。

[0124] 厚度膨胀率＝[(存储后厚度－存储前厚度)/存储前厚度]×100%。

[0125] (2) 锂离子电池45℃循环测试

[0126] 将得到的电池均分别进行下述测试：在45℃下，将电池以1C恒流充电至4.45V，然后恒压充电至电流为0.05C，再用1C恒流放电至3.0V，此时为首次循环，按照上述条件电池进行多次循环，分别计算得出电池循环50次、100次、200次和300次后的容量保持率，其中，循环后的容量保持率按照下式进行计算，相关测试数据参见表5。

[0127] 循环后的容量保持率＝(对应循环的放电容量/首次循环的放电容量)×100%。

[0128] 需要说明的是，在下述表5中，厚度膨胀率和循环后的容量保持率的相关数据上方的①表示电池1～20和电池1#～3#对应的数据，②表示电池S1～S20和电池S1#～S3#对应的数据。

[0129] (3) 锂离子电池热箱性能测试

[0130] 通过对所得到的电池进行下述热箱性能测试，通过热稳定性能来评价电池的安全性能。

[0131] 在25℃下，以0.5C电流恒流将电池充电至4.45V，再以4.45V恒压充电至电流为0.025C，使其处于4.45V满充状态，然后将电池放在150℃的高温炉中保持1小时，然后观察电池的状态(每组各5支电池)，结果示于表6中。

[0132] ①表示电池1～20和电池1#～3#对应的数据，②表示电池S1～S20和电池S1#～S3#对应的数据。

[0133] 表5

[0134]

CosMX Exhibit 1002, Page 386 of 888

电池编号		厚度膨胀率/%		45℃循环 n 次后的容量保持率（%）							
				50 次		100 次		200 次		300 次	
①	②	①	②	①	②	①	②	①	②	①	②
电池 1	S1	9.5	9.6	91.4	91.2	91	90.8	84.4	84.2	77.7	77.6
电池 2	S2	7.5	7.7	95.5	95.3	93.9	93.7	89.4	89.2	87.4	86.8
电池 3	S3	7.7	7.9	94.7	94.5	93.1	92.9	88.9	88.7	85.3	85.1
电池 4	S4	8.9	9.2	93.1	92.6	92.1	91.5	85.2	84.8	81.5	80.9
电池 5	S5	7.6	7.8	95.3	95.1	93.7	93.5	89.2	88.4	86.5	86.0
电池 6	S6	8.2	8.5	95.1	94.8	93.1	92.5	88.6	88.2	86.3	86.1
电池 7	S7	7.7	7.9	95.5	95.2	93.9	93.7	89.5	88.6	86.4	86.2
电池 8	S8	8.1	8.3	94.7	94.2	93.0	92.2	87.3	86.9	85.7	84.9
电池 9	S9	4.9	5	97.2	97.3	95.8	95.6	93.2	93.1	91.3	91.1
电池 10	S10	4.8	4.9	97.3	97.2	96.4	96.2	93.3	93.0	92.6	92.2
电池 11	S11	4.7	4.8	97.6	97.4	96.5	96.3	93.5	93.2	92.7	92.3
电池 12	S12	5.8	6	96.5	96.3	95.7	95.5	91.4	91.2	90.4	90.2
电池 13	S13	3.1	3.3	98.7	98.1	97.1	96.9	94.3	94.1	93.5	93.3
电池 14	S14	3.8	3.6	98.5	97.7	96.6	96.3	93.6	93.0	92.9	92.4
电池 15	S15	4.1	4.3	98.2	97.3	96.1	96.0	93.2	92.7	92.2	92.0
电池 16	S16	4.3	4.5	97.4	97.1	95.8	95.4	92.7	92.1	91.8	91.5
电池 17	S17	4.9	5.5	96.2	95.1	94.8	94.1	91.2	90.1	90.8	89.6
电池 18	S18	4.5	4.7	97.1	96.6	95.1	95.0	93.5	93.6	92.1	90.4
电池 19	S19	4.0	4.2	98.3	97.5	96.1	95.8	94.5	93.8	92.4	92.5
电池 20	S20	11.5	12.7	89.4	88.2	86.4	85.8	82.7	81.2	75.1	74.6
电池 $1^{\#}$	$S1^{\#}$	28.2	29.3	74.2	64.0	66.4	62.2	53.5	51.3	46.4	50.2
电池 $2^{\#}$	$S2^{\#}$	15.7	16.8	84.4	82.2	81.3	77.3	76.5	71.7	73.2	68.6
电池 $3^{\#}$	$S3^{\#}$	17.1	18.2	82.3	81.5	78.5	75.4	73.3	71.0	66.8	65.3

[0135] 表 6

[0136]

CosMX Exhibit 1002, Page 387 of 888

①	②	热箱性能测试	
		①	②
电池 1	S1	5 支均完好	5 支均完好
电池 2	S2	5 支均完好	5 支均完好
电池 3	S3	5 支均完好	5 支均完好
电池 4	S4	5 支均完好	5 支均完好
电池 5	S5	5 支均完好	5 支均完好
电池 6	S6	5 支均完好	5 支均完好
电池 7	S7	5 支均完好	5 支均完好
电池 8	S8	5 支均完好	5 支均完好
电池 9	S9	5 支均完好	5 支均完好
电池 10	S10	5 支均完好	5 支均完好
电池 11	S11	5 支均完好	5 支均完好
电池 12	S12	5 支均完好	5 支均完好
电池 13	S13	5 支均完好	5 支均完好
电池 14	S14	5 支均完好	5 支均完好
电池 15	S15	5 支均完好	5 支均完好
电池 16	S16	5 支均完好	5 支均完好
电池 17	S17	5 支均完好	5 支均完好
电池 18	S18	5 支均完好	5 支均完好
电池 19	S19	5 支均完好	5 支均完好
电池 20	S20	4 支均完好,另外 1 支有起火现象	4 支均完好,另外 1 支有起火现象
电池 1#	S1#	5 支均有起火现象	5 支均有起火现象
电池 2#	S2#	3 支均完好,另外 2 支均有起火现象	4 支均完好,另外 1 支有起火现象
电池 3#	S3#	3 支均完好,另外 2 支均有起火现象	2 支均完好,另外 3 支均有起火现象

[0137] 从上述表 5、表 6 中的相关数据可以得知，相比起电池 1 ～ 3、电池 S1#～ S3 #，使得电池 1 ～ 20、电池 S1 ～ S20 均处于 4.45V 的满充状态后再经过在 60℃下存储 4 小时的测试后、和分别经过 50 次、100 次、200 次、300 次循环测试以及热箱性能测试后，电池 1 ～ 20、电池 S1 ～ S20 均具有较低的厚度膨胀率、较高的容量保持率以及优异的热稳定性。

[0138] 由此可以得知，将本申请提供的电解液，应用到锂离子电池中后，能够提高常规状和异形状电池在高温高压下存储性能和循环性能以及热稳定性能，特别的，提高常规状和异形状电池在 4.45V 以上的高电压下、且在 60℃下的存储性能，提高常规状和异形状电池在 4.45V 以上的高电压下、且在 45℃下的循环性能以及热稳定性能，尤其是提高了阶梯状电池在高温高压下存储性能、循环性能和安全性能。

[0139] 由此可以得知，本申请提供的电解液能够提高常规状和异形状电池的高温高压存储性能、循环性能和安全性能。

[0140] 根据上述说明书的揭示，本申请所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行适当的变更和修改。因此，本申请并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式，对本申请的一些修改和变更也应当落入本申请的权利要求的保护范围内。

CosMX Exhibit 1002, Page 388 of 888

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104766995 A
(43)申请公布日 2015.07.08

(21)申请号 201510147276.7

(22)申请日 2015.03.31

(71)申请人 宁德新能源科技有限公司
地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号

(72)发明人 王可飞

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
代理人 张莹 龚敏

(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

一种电解液添加剂及其在锂离子电池中的应用

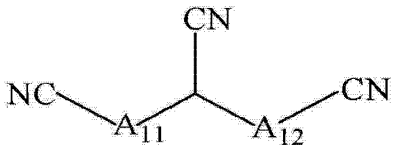
(57)摘要

本申请公开了一种电解液添加剂及其在锂离子电池中的应用。该电解液添加剂包括多腈基化合物和含硫氧双键的化合物；用于锂离子电池，能使锂离子电池在高电压下仍保持良好的循环寿命、低温放电特性和高温存储特性。

CN 104766995 A

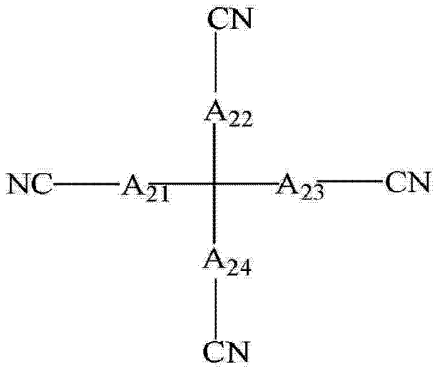
1. 一种电解液添加剂，其特征在于，所述添加剂包括多腈基化合物和含硫氧双键的化合物；

所述多腈基化合物选自具有式 I 所示化学结构式的化合物、具有式 II 所示化学结构式的化合物中的至少一种：



式 I

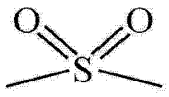
其中，A_{11}和 A_{12}是碳原子数为 1 ～ 10 的基团；A_{11}、A_{12}独立地选自直链亚烃基、含有氧和 / 或卤族元素的直链基团、具有饱和支链的亚烃基、含有氧和 / 或卤族元素且具有饱和支链的基团中的一种；



式 II

其中，A_{21}、A_{22}、A_{23}和 A_{24}是碳原子数为 1 ～ 10 的基团；A_{21}、A_{22}、$A2_3$、A_{24}独立地选自亚烃基、含有氧和 / 或卤族元素的基团。

2. 根据权利要求 1 所述的电解液添加剂，其特征在于，所述含硫氧双键的化合物选自化学结构式中包括式 III 所示结构单元的化合物中的至少一种：



式 III。

3. 根据权利要求 1 所述的电解液添加剂，其特征在于，所述多腈基化合物选自 1,3,6- 己烷三腈、1,2,3- 丙三腈、1,3,5- 戊三腈、3,3- 双（氰基甲基）戊二腈、3,3- 双（氰基甲基）己二腈中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 所述的电解液添加剂，其特征在于，所述含硫氧双键的化合物选自甲烷二磺酸亚甲酯、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、1,3- 丙磺酸内酯、1,4- 丁磺酸内酯、乙烯磺酸内酯、1,3- 丙烯磺酸内酯、1,4- 丁烯磺酸内酯、1- 甲基 -1,3- 丙烯磺酸内酯、二乙烯基砜、二甲基砜、二乙基砜、甲基乙基砜、甲基乙烯基砜中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的电解液添加剂，其特征在于，所述添加剂还包括含有碳碳不饱和键的环状碳酸酯类化合物。

CosMX Exhibit 1002, Page 390 of 888

6. 根据权利要求 5 所述的电解液添加剂，其特征在于，所述含有碳碳不饱和键的环状碳酸酯类化合物选自碳酸亚乙烯酯、碳酸亚丙烯酯、氟代碳酸亚乙烯酯、亚甲基碳酸乙烯酯、1，2- 二氟代碳酸亚乙烯酯、乙烯碳酸亚乙酯、丙烯碳酸亚乙酯中的至少一种。

7. 一种电解液，含有有机溶剂、锂盐和添加剂，其特征在于，所述添加剂选自权利要求 1 至 6 任一项所述电解液添加剂中的至少一种。

8. 根据权利要求 7 所述的电解液，其特征在于，所述多腈基化合物在电解液中的质量百分含量为 0.1%～ 4.5%。

9. 根据权利要求 7 所述的电解液，其特征在于，所述含硫氧双键的化合物在电解液中的质量百分含量为 0.1%～ 7%。

10. 一种锂离子电池，其特征在于，含有权利要求 1 至 6 任一项所述电解液添加剂或权利要求 7 至 9 任一项所述电解液。

CosMX Exhibit 1002, Page 391 of 888

一种电解液添加剂及其在锂离子电池中的应用

技术领域

[0001] 本申请涉及一种电解液添加剂，属于锂离子电池领域。

背景技术

[0002] 近年来，随着智能电子产品的快速发展，对锂离子电池的续航能力提出了更高的要求。为了提高锂离子电池的能量密度，开发高电压锂离子电池是有效方法之一。

[0003] 目前，工作电压在 4.35V 以上的锂离子电池已成为众多科研单位和企业研究的热点。然而在高电压下，正极材料的氧化活性升高、稳定性下降，导致非水电解液容易在正极表面发生电化学氧化反应，进而分解产生气体。同时，正极活性材料中的过渡金属元素（如镍、钴、锰等）会发生还原反应而溶出，从而引起锂离子电池电化学性能进一步恶化。目前主要的解决方法是向电解液中加入成膜添加剂。这些添加剂能够在正极成膜，但会造成界面阻抗增加，导致电池中锂离子迁移扩散动力学性能降低，进而使得电池的倍率及循环性能衰减。

[0004] 因此，确有必要开发一种在高电压下仍能使锂离子电池保持良好循环寿命、低温放电特性和高温存储特性的电解液添加剂。

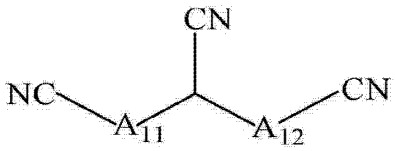
发明内容

[0005] 根据本申请的一个方面，提供一种电解液添加剂，该添加剂用于锂离子电池，能使锂离子电池在高电压下仍保持良好的循环寿命、低温放电特性和高温存储特性。

[0006] 所述电解液添加剂，其特征在于，所述添加剂包括多腈基化合物和含硫氧双键的化合物；

[0007] 所述多腈基化合物选自具有式 I 所示化学结构式的化合物、具有式 II 所示化学结构式的化合物中的至少一种：

[0008]

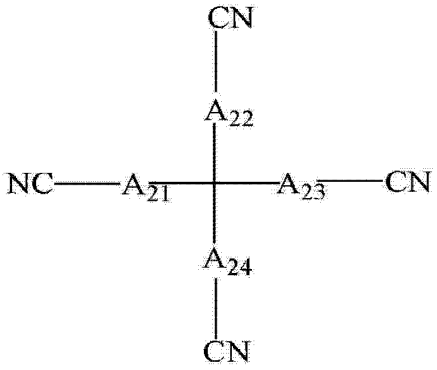


式 I

[0009] 其中，A_{11}和 A_{12}是碳原子数为 1 ～ 10 的基团；A_{11}、A_{12}独立地选自直链亚烃基、含有氧和 / 或卤族元素的直链基团、具有饱和支链的亚烃基、含有氧和 / 或卤族元素且具有饱和支链的基团中的一种；

[0010]

CosMX Exhibit 1002, Page 392 of 888



式 II

[0011] 其中，A_{21}、A_{22}、$A2_3$和 A_{24}是碳原子数为 1 ～ 10 的基团；A_{21}、A_{22}、A_{23}、A_{24}独立地选自亚烃基、含有氧和 / 或卤族元素的基团。

[0012] 优选地，所述式 I 中 A_{11}和 A_{12}是碳原子数为 1 ～ 8 的基团。

[0013] 所述亚烃基，是烃类化合物失去任两个氢原子所形成的基团。烃类化合物包括烷烃、环烷烃、烯烃、炔烃以及芳香烃。所述直链亚烃基，是直链的烃类化合物，位于分子链两端的两个碳原子各失去一个氢原子所形成的基团。直链亚烷基，是直链的烷烃，位于分子链两端的两个碳原子各失去一个氢原子所形成的基团。所述具有饱和支链的亚烃基，是指带有支链且支链上不含不饱和键的亚烃基。

[0014] 所述含有氧的基团，是指任意醛类化合物、醚类化合物、脂类化合物、醇类化合物，失去两个氢原子所形成的基团。所述含有氧的直链基团，是指任意直链的醛类化合物、醚类化合物、脂类化合物、醇类化合物，位于分子链两端的碳原子和 / 或氧原子各失去一个氢原子所形成的基团。优选地，所述含有氧的直链基团，选自 -A-O- 或 -A-O-A-，A 为直链亚烃基。进一步优选地，所述含有氧的直链基团，选自 -A-O- 或 -A-O-A-，A 为直链亚烷基。所述含有氧且具有饱和支链的基团，是指带有支链且支链上不含不饱和键的含有氧的基团。

[0015] 所述含有卤族元素的基团，是亚烃基上至少一个氢原子被卤族元素取代所形成的基团。所述含有卤族元素的直链基团，是直链亚烃基上至少一个氢原子被卤族元素取代所形成的基团。所述含有卤素且具有饱和支链的基团，是指具有饱和支链的亚烃基上至少一个氢原子被卤族元素取代所形成的基团。

[0016] 所述含有氧和卤族元素的基团，是含有氧的基团上至少一个氢原子被卤族元素取代所形成的基团。所述含有氧和卤族元素的直链基团，是含有氧的直链基团上至少一个氢原子被卤族元素取代所形成的基团。

[0017] 本申请所述的三腈或四腈化合物能为含硫氧双键的化合物提供孤对电子，加速其在负极表面的成膜，成膜后三腈或四腈化合物会附着在负极表面，在一定程度上减缓成膜区域继续成膜，并促进未成膜区域加快成膜，在提高固体电解质相界面膜（以下简称 SEI 膜）稳定性的同时实现均匀成膜，从而提高电芯性能。

[0018] 优选地，所述含硫氧双键的化合物选自化学结构式中包括式 III 所示结构单元的化合物中的至少一种：

[0019]

CosMX Exhibit 1002, Page 393 of 888

式 III。

[0020] 优选地，所述多腈基化合物选自 1,3,6- 己烷三腈、1,2,3- 丙三腈、1,3,5- 戊三腈、3,3- 双（氰基甲基）戊二腈、3,3- 双（氰基甲基）己二腈中的至少一种。

[0021] 优选地，所述含硫氧双键的化合物选自环状亚硫酸酯、饱和磺内酯、不饱和磺内酯和非环状砜中的至少一种。进一步优选地，所述含硫氧双键的化合物选自甲烷二磺酸亚甲酯、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、1,3- 丙磺酸内酯、1,4- 丁磺酸内酯、乙烯磺酸内酯、1,3- 丙烯磺酸内酯、1,4- 丁烯磺酸内酯、1- 甲基 -1,3- 丙烯磺酸内酯、二乙烯基砜、二甲基砜、二乙基砜、甲基乙基砜、甲基乙烯基砜中的至少一种。

[0022] 优选地，所述添加剂还包括含有碳碳不饱和键的环状碳酸酯类化合物。进一步优选地，所述含有碳碳不饱和键的环状碳酸酯类化合物选自碳酸亚乙烯酯、碳酸亚丙烯酯、氟代碳酸亚乙烯酯、亚甲基碳酸乙烯酯、1,2- 二氟代碳酸亚乙烯酯、乙烯碳酸亚乙酯、丙烯碳酸亚乙酯中的至少一种。

[0023] 根据本申请的又一方面，提供一种电解液，含有有机溶剂、锂盐和添加剂，其特征在于，所述添加剂选自上述任意电解液添加剂中的至少一种。

[0024] 优选地，所述多腈基化合物在电解液中的质量百分含量为 0.1%～ 4.5%。进一步优选地，所述多腈基化合物在电解液中的质量百分含量范围上限选自 4.5%、4%、3%，下限选自 0.1%、0.2%、0.5%、1%、2%。更进一步优选地，所述多腈基化合物在电解液中的质量百分含量为 0.2 ～ 4.5%。

[0025] 优选地，所述含硫氧双键的化合物在电解液中的质量百分含量为 0.1%～ 7%。进一步优选地，所述含硫氧双键的化合物在电解液中的质量百分含量范围上限选自 7%、6%、5%、4%、3%，下限选自 0.1%、0.2%、1%、1.5%、2%。更进一步优选地，所述含硫氧双键的化合物在电解液中的质量百分含量为 0.2%～ 7%。

[0026] 优选地，所述含有碳碳不饱和键的环状碳酸酯类化合物在电解液中的质量百分含量为 0.1 ～ 9%。进一步优先地，所述含有碳碳不饱和键的环状碳酸酯类化合物在电解液中的质量百分含量为 0.1 ～ 2%。

[0027] 优选地，所述锂盐选自六氟磷酸盐、四氟硼酸锂、六氟砷酸盐、高氯酸锂、三氟磺酰锂、二（三氟甲基磺酰）亚胺锂、双（氟磺酰）亚胺锂和三（三氟甲基磺酰）甲基锂中的至少一种。

[0028] 优选地，所述锂盐在电解液中的浓度，以锂元素计，为 0.5mol/L ～ 3mol/L。

[0029] 优选地，所述有机溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、γ- 丁内酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、甲酸丁酯、乙酸丁酯、丙酸丁酯、丁酸丁酯和四氢呋喃中的至少一种。

[0030] 根据本申请的又一方面，提供一种锂离子电池，其特征在于，含有上述任一电解液添加剂或上述任意电解液。

[0031] 所述锂离子电池包括正极集流体及涂布在正极集流体上的正极膜片、负极集流体及涂布在负极集流体上的阳极膜片、隔离膜和电解液。

[0032] 所述正极膜片包括正极活性材料、粘结剂和导电剂。

CosMX Exhibit 1002, Page 394 of 888

[0033] 所述阳极膜片包括阳极活性材料、粘结剂和导电剂。

[0034] 优选地，所述正极活性材料任选自钴酸锂 $LiCoO_2$、锂镍锰钴三元材料 $Li(Co_xNi_yMn_{1-x-y})O_2$、磷酸亚铁锂 $LiFePO_4$、锰酸锂 $LiMn_2O_4$中的至少一种。

[0035] 优选地，所述负极活性材料石墨、硅、锡的至少一种。

[0036] 本申请能产生的有益效果包括但不限于：

[0037] (1) 本申请所提供的添加剂，包括多腈基化合物和含硫氧双键的化合物，能够改善锂离子电池正极材料在高电压下的稳定性，抑制电解液在正极表面分解，改善高电压锂离子电池的存储性能和循环性能。

[0038] (2) 本申请所提供的添加剂，包括多腈基化合物、含硫氧双键的化合物和环状碳酸酯类化合物，能够减小负极表面的 SEI 膜的厚度以及阻抗，从而提高锂离子电池的高温循环性能和低温放电性能。

[0039] (3) 本申请所提供的锂离子电池，能够在高电压下长期正常工作，并保持优良的高温存储性能、循环性能以及倍率性能。

具体实施方式

[0040] 下面结合实施例详述本申请，但本申请并不局限于这些实施例。

[0041] 实施例中，粘结剂聚偏二氟乙烯（简写为PVDF）购自深圳泰能新材料有限公司；羧甲基纤维素钠增稠剂（简写为CMC）购自郑州智逸化工产品有限公司；导电炭黑 Super-P 购自瑞士特密高公司；粘接剂丁苯橡胶（简写为 SBR）购自 LG 化学。

[0042] 电池的电化学性能采用瑞士万通公司的 Autolab 型电化学工作站测定。

[0043] 实例中溶剂、添加剂的简写为：3,3-双（氰基甲基）戊二腈（简写为 BPN）、1,3,6-己烷三腈（简写为 PTN）、己二腈（简写为 ADN）、甲烷二磺酸亚甲酯（简写为 MMDS）、硫酸乙烯酯（简写为 DTD）、碳酸亚乙烯酯（简写为 VC）、碳酸乙烯酯（简写为 EC）、碳酸丙烯酯（简写为 PC）、碳酸二乙酯（简写为 DEC）、丙酸乙酯（简写为 EP）。

[0044] 实施例 1 电解液 L1 ～ L18 的制备

[0045] 在氩气保护的手套箱中，将有机溶剂按照一定比例搅拌混匀，得到电解液的溶剂。缓慢加入锂盐，待锂盐溶解后，加入添加剂，搅拌均匀至无沉淀、悬浮物或分层时，继续搅拌 1 小时，即得电解液。根据有机溶剂的种类和配比、锂盐的种类及其在电解液中的浓度，添加剂种类及其在电解液中的浓度的不同，将所得电解液分别记为 L1 ～ L18。

[0046] 所得电解液的编号与有机溶剂的种类和配比、锂盐的种类及其在电解液中的浓度，添加剂种类及其在电解液中的浓度关系如表 1 所示。

[0047] 表 1

[0048]

CosMX Exhibit 1002, Page 395 of 888

电解液编号	溶剂组分及质量比例				添加剂种类及在电解液中的质量百分含量(%)						锂盐及浓度
	EC	PC	DEC	EP	PTN	BPN	ADN	DTD	MMDS	VC	$LiPF_6$(mol/L)
DL1	1	1		2						1	1
DL2	1	1		2	0.1					1	1
DL3	1	1		2	2					1	1
DL4	1	1		2			2			1	1
DL5	1	1		2			2	1		1	1
DL6	1	1		2	2			1		1	1
L1	1	1		2	0.1			1		1	1
L2	1	1		2	1			1		1	1
L3	1	1		2	2			1		1	1
L4	1	1		2	4			1		1	1
L5	1	1		2	4.5			1		1	1
L6	1	1		2	3				0.1	1	1
L7	1	1		2	3				2	1	1
L8	1	1		2	3				4	1	1
L9	1	1		2	3				7	1	1
L10	1	1	1	2	3	1		1		1	1
L11	1	1	1	2	2	1		1		1	1
L12	1	1	1	2		3		0.5	0.5	1	1
L13	1	1	1	2		3		1	0.5	1	1
L14	1	1	1	2	2	2		1	0.5	1	1
L15	1	1	1	2	2	2		1	0.5	0.1	1
L16	1	1	1	2	2	2		1	0.5	0.5	1
L17	1	1	1	2	2	2		1	0.5	2	1
L18	1	1	1	2	2	2		1	0.5		1

[0049] 对比例 1 电解液 DL1 ～ L6 的制备

[0050] 具体步骤同实施例 1，根据有机溶剂的种类和配比、锂盐的种类及其在电解液中的浓度，添加剂种类及其在电解液中的浓度的不同，将所得电解液分别记为 DL1 ～ DL6，具体对应关系如表 1 所示。

[0051] 实施例 2 锂离子电池的制作

[0052] 正极片的制备

[0053] 将正极活性材料钴酸锂 $LiCoO_2$、导电剂导电炭黑 Super-P、粘结剂聚偏二氟乙烯（简写为 PVDF，粘结剂中聚偏二氟乙烯的质量百分含量为 10％）在溶剂 N- 甲基吡咯烷酮（简写为 NMP）中分散均匀，制成正极浆料。正极浆料中固体含量为 75wt％，固体成分中包含 96wt％的钴酸锂、2％的 PVDF 和 2wt％的导电炭黑 Super-P。将正极浆料均匀地涂布在厚度为 16μm 的正极集流体铝箔上，涂布量为 0.018g/cm^2。随后在 85℃下烘干后进行冷压、切边、裁片、分条，之后在 85℃真空条件下干燥 4h，焊接极耳，即得正极片。

[0054] 负极片的制备

[0055] 将负极活性材料人造石墨、导电剂导电炭黑 Super-P、羧甲基纤维素钠增稠剂（简写为 CMC，羧甲基纤维素钠的质量百分含量为 1.5％）、粘接剂丁苯橡胶（简写为 SBR，粘结剂中丁苯橡胶的质量百分含量为 50％）在去离子水中混合均匀，制成负极浆料。负极浆料中固体含量为 50wt％，固体成分中包含 96.5wt％的人造石墨、1.0wt％的导电炭黑 Super-P、1.0wt％的 CMC 和 1.5wt％的 SBR。将负极浆料均匀地涂布在厚度为 12μm 的负极

CosMX Exhibit 1002, Page 396 of 888

集流体铜箔上，涂布量为 0.0089g/cm^2，随后在 85℃下烘干后进行冷压、切边、裁片、分条，之后在 110℃真空条件下干燥 4h，焊接极耳，即得负片。

[0056] 锂离子二次电池 C1 ～ C18 和 DC1 ～ DC6 的制作

[0057] 以 12μm 的聚丙烯薄膜作为隔离膜。

[0058] 将正极片、隔离膜、负极片按顺序叠好，使隔离膜处于正阳极中间起到隔离的作用，然后卷绕成厚度为 8mm、宽度为 60mm、长度为 130mm 的方形裸电芯。将裸电芯装入铝箔包装袋，在在 75℃下真空烘烤 10h，注入电解液、经过真空封装、静置 24h，之后用 0.1C(160mA) 的恒定电流充电至 4.2V，然后以 4.2V 恒压充电至电流下降到 0.05C(80mA)，然后以 0.1C(160mA) 的恒定电流放电至 3.0V，重复 2 次充放电，最后以 0.1C(160mA) 的恒定电流充电至 3.8V，即完成锂离子二次电池的制备。根据注入电解液的不同，采用实施例 1 所得电解液 L1 ～ L18 所得的锂离子二次电池分别记为 C1 ～ C18，采用对比例 1 所得电解液 DL1 ～ DL6 所得的锂离子二次电池分别记为 DC1 ～ DC6。

[0059] 实施例 3 锂离子电池高温存储性能测试

[0060] 分别取实施例 2 制备的锂离子二次电池 C1 ～ C18 和 DC1 ～ DC6 各 5 支，进行高温存储性能进行测试，具体方法为：在 25℃下，先以 0.5C 的恒定电流对电池充电至 4.45V，进一步以 4.45V 恒定电压充电至电流为 0.05C，然后以 0.5C 的恒定电流对电池放电至 3.0V，此次的放电容量为电池高温存储前的放电容量；然后以 0.5C 的恒定电流对电池充电至 4.45V，继续以 4.45V 恒压充电截止至电流为 0.05C，然后在 60℃下放置 35 天。存储结束后，再以 0.5C 倍率恒流放电至 3.0V，以 0.5C 倍率恒流充电至 4.45V，继续以 4.45V 恒压充电截止至电流为 0.05C。计算锂离子电池的厚度膨胀率、内阻增加率、剩余容量保持率以及恢复容量比率。

[0061] 厚度膨胀率＝(4.45V 存储后厚度 /3.85V 厚度 -1)×100％；

[0062] 内阻增加率＝(4.45V 存储后内阻 /3.85V 内阻 -1)×100％；

[0063] 剩余容量保持率＝存储后放电容量 / 存储前放电容量 ×100％；

[0064] 恢复容量比率＝存储后充电容量 / 存储前放电容量 ×100％。

[0065] 将每组 5 支电池的厚度膨胀率、内阻增加率、剩余容量保持率以及恢复容量比率的平均值作为该锂离子电池的厚度膨胀率、内阻增加率、剩余容量保持率以及恢复容量比率。

[0066] C1 ～ C18 和 DC1 ～ DC6 的测试结果如表 2 所示。

[0067] 表 2

[0068]

CosMX Exhibit 1002, Page 397 of 888

电池编号	高温存储性能					
	厚度增加率(%)		内阻增加率(%)		剩余容量保持率(%)	恢复容量比率(%)
	20 天	35 天	20 天	35 天	35 天	35 天
DC1	68.3	118.3	52.2	92.6	38.7	40.5
DC2	24.2	41.2	36.3	50.2	67.7	76.6
DC3	21.8	39.1	34.3	46.8	64.4	67.3
DC4	15.2	24.2	36.7	51.3	68.6	69.5
DC5	24.5	41.5	36.6	50.5	68.7	76.9

[0069]

DC6	25.2	42.3	37.4	51.3	57.7	66.6
C1	13.6	19.2	25.4	37.7	86.3	88.1
C2	7.6	14.1	19.7	30.5	87.4	88.3
C3	6.1	7.4	19.1	29.3	87.5	88.8
C4	5.9	7.1	18.9	28.9	88.8	89.2
C5	5.7	7.1	17.5	28.7	90.2	91.2
C6	7.8	9.6	20.6	29.8	88.7	89.7
C7	7.6	9.4	20.0	29.4	89.7	90.9
C8	5.0	8.2	19.5	30.3	90.6	91.4
C9	4.9	7.4	19.9	27.5	89.0	91.2
C10	3.2	5.8	16.3	26.4	90.6	91.5
C11	4.8	7.6	18.1	25.9	90.2	91.1
C12	3.0	5.6	15.9	26.6	88.9	90.0
C13	4.2	5.7	16.9	28.2	88.8	89.7
C14	4.1	5.3	15.8	25.9	90.2	91.1
C15	4.0	6.6	17.9	28.6	88.9	89.2
C16	5.2	6.9	18.2	26.9	87.7	90.0
C17	9.2	16.7	21.9	35.2	88.8	89.7
C18	3.8	5.6	16.5	27.3	89.2	90.1

[0070] 从表 2 中可以看出，使用本申请添加剂的电解液的锂离子电池 C1 ～ C18 的厚度增加率和内阻增加率较小、剩余容量保持率以及恢复容量比率较高，因此锂离子电池具有更好的高温存储性能。采用对比例电解液的电池 DC1 ～ DC6，高温存储性能相对较差，表明三腈 / 四腈化合物单独使用、二腈化合物己二腈与含硫氧双键的化合物和碳酸酯类添加剂的组合使用，均不能达到好的高温存储性能。三腈 / 四腈化合物只有在与含硫氧双键的化合物组合使用后，才能表现出好的高温存储性能。

[0071] 对比 C1 ～ C5 的数据可以看出，随着 PTN 的含量增加，20 天和 35 天存储后的锂离子电池的厚度增加率一直下降，20 天和 35 天存储后的锂离子电池的内阻增加率均一直下降；35 天存储后的锂离子电池的剩余容量的保持率和恢复容量比率均一直增加。这主要是由于 PTN 在正极表面形成更加有效的保护膜，随着含量增加保护膜的增厚，提高了存储性能。对比 C6 ～ C9 的数据可以看出，随着 MMDS 的含量增加，20 天和 35 天存储后的锂离子电池的厚度增加率一直下降，20 和 35 天存储后的锂离子电池的内阻增加率先降低后增加；35 天

CosMX Exhibit 1002, Page 398 of 888

存储后的锂离子电池的剩余容量的保持率和恢复容量比率先降低后增加。说明 MMDS 可以提高锂离子电池的高温存储性能，这是由于 MMDS 可参与形成 SEI 膜，从而提高锂离子电池的高温存储性能，但是当 MMDS 的含量较多时，多余的 MMDS 就会分解成有机磺酸类的杂质，反而影响锂离子电池的高温存储过程中的内阻和容量恢复。对比 C10 ～ C14 的数据可以看出，两种腈与两种含硫氧双键的化合物组合使用，在提高高温存储性能上具有更好的效果，这主要是两者的成膜互为补充，各种保护膜的“漏洞”会更少。对比 C15 ～ C18 的数据可以看出，随着 VC 含量的增加，20 天和 35 天存储后的锂离子电池的厚度增加率一直增加，20 天和 35 天存储后的锂离子电池的内阻增加率均一直增加；35 天存储后的锂离子电池的剩余容量的保持率和恢复容量比率均一直下降。这是由于 VC 越多，越容易氧化产生 H_2O 和 CO_2，并与锂盐反应生成 HF，腐蚀正极片和负极片，导致锂离子电池的厚度和内阻增加。

[0072] 实施例 4 锂离子电池高温循环性能测试

[0073] 分别取实施例 2 制备的锂离子二次电池 C1 ～ C18 和 DC1 ～ DC6 各 5 支，进行高温循环性能测试，具体方法为：在 45℃下，将锂离子电池分别以 0.5C 的倍率恒流充电至 4.45V，然后在以 4.45V 下恒压充电至电流为 0.05C，然后用以 0.5C 倍率恒流放电至 3.0V，如此反复进行充电和放电，分别计算锂离子电池循环 50 次、100 次、200 次和 300 次后的容量保持率。

[0074] n 次循环后的容量保持率＝（第 n 次循环后的放电容量 / 首次循环的放电容量）×100％。

[0075] 将每组 5 支电池的 n 次循环后的容量保持率的平均值作为该锂离子电池的 n 次循环后的容量保持率，结果如表 3 所示。

[0076] 表 3

[0077]

电池编号	循环性能							
	45℃循环 n 次后的容量保持率(%)				50℃间歇充电循环 n 次后的容量保持率(%)			
	50 次	100 次	200 次	300 次	10	30	50	100
DC1	45.7	21.2	15.1	/	82.6	70.8	58.5	25.5
DC2	60.3	55.5	40.7	20.9	84.5	69.8	60.3	35.5
DC3	55.3	41.5	37.4	22.1	85.5	63.1	58.5	37
DC4	64.5	49.4	42.7	40.5	87.1	70.7	65.6	43.4
DC5	63.3	58.5	43.7	23.9	87.5	72.8	63.3	38.5
DC6	54.3	49.5	34.7	14.9	77.5	62.8	53.3	28.5
C1	92.5	88.9	85.9	79.0	93	88.4	83.4	80

[0078]

CosMX Exhibit 1002, Page 399 of 888

C2	94.8	93.2	90.7	86.9	93.5	88.8	83.8	80.4
C3	97.0	94.5	92.6	90.6	94	89.3	84.3	80.8
C4	96.6	93.6	92.3	88.9	93.2	88.5	82.8	78.6
C5	93.2	90.9	88.4	83.8	91.2	86.7	81.1	76.9
C6	95.6	91.7	90.6	85.3	91	86.6	81	76.9
C7	96.3	91.8	89.9	85.8	92.1	87.6	81.9	77.8
C8	97.6	93.0	90.0	86.4	92.2	88.5	82.8	77.6
C9	94.0	89.9	89.1	85.1	91.2	86.8	81.2	77.1
C10	96.7	92.4	91.1	88.2	91.9	86.4	80.7	76.6
C11	97.0	93.5	91.4	89.5	91.8	87.2	82.3	79
C12	97.2	93.3	92.1	87.4	93.9	89.2	84.3	80.7
C13	97.4	94.3	93.3	87.5	93.2	88.5	83.6	80.2
C14	97.0	93.5	91.4	89.5	91.9	86.4	80.7	76.6
C15	93.3	89.5	88.3	83.7	92.2	88.5	83.6	80.2
C16	95.4	92.3	91.3	85.5	90	85.5	80.7	77.4
C17	97.2	94.4	91.3	89.7	87.3	83.6	76.9	65.3
C18	92.5	88.5	87.1	80.0	92.2	88.5	83.6	80.2

[0079] 从表 3 中可以看出，采用本申请技术方案的 C1 ～ C18 具有更好的高温循环性能，采用对比例电解液的电池 DC1 ～ DC6 高温循环性能相对较差，表明三腈 / 四腈化合物单独使用、二腈化合物已二腈与含硫氧双键的化合物和碳酸酯类添加剂的组合使用，均不能达到好的高温循环性能。三腈 / 四腈化合物只有在与含硫氧双键的化合物组合使用后，才能表现出好的高温循环性能。

[0080] 对比 C1 ～ C5 的数据可以看出，随着 PTN 的含量增加，锂离子电池高温循环后的容量保持率先增加后减少，这主要是由于 PTN 在正极表面形成更加有效的保护膜，随着含量增加保护膜的增强，提高了高温循环性能，但是当含量过高时，使电解液粘度增大，电芯极化增大，引起循环变差。对比 C6 ～ C9 的数据可以看出，随着 MMDS 含量的增加，锂离子电池高温循环后的容量保持率先增加后降低。这是由于 MMDS 所形成的 SEI 膜较薄且比较稳定，因此阻抗更小，有利于提高锂离子电池高温循环后的容量保持率；但是 MMDS 自身的稳定性较差，形成 SEI 膜后，剩余的 MMDS 就会分解为有机磺酸类的杂质，反而影响锂离子电池高温循环后的容量保持率。对比 C10 ～ C14 的数据可以看出，两种腈与两种含硫氧双键的化合物组合使用，在提高高温循环性能上具有更好的效果，这主要是两者的成膜互为补充，起到相互保护作用。对比 C15 ～ C18 的数据可以看出，随着 VC 含量的增加，锂离子电池高温循环后的容量保持率先增加后降低。这是由于 VC 越多，形成的 SEI 膜相对更厚更稳定，因此锂离子电池高温循环后的容量保持率增加；但是 VC 过多时会被氧化产生水和 CO_2，并与锂盐反应生成 HF，腐蚀正极片和负极片，导致锂离子电池的厚度和内阻增加，电芯极化增大，反而会降低锂离子电池高温循环后的容量保持率。

[0081] 实施例 5 锂离子电池间歇充电循环测试

[0082] 分别取实施例 2 制备的锂离子二次电池 C1 ～ C18 和 DC1 ～ DC6 各 4 支，进行间歇充电循环测试，具体方法为：50℃下，将锂离子电池分别恒压充电至电流为 0.05C，静置 20 小时，然后 0.5C 恒电流放电至 3.0V，如此充电 / 放电，分别计算电池循环 10 次、30 次、50 次和 100 次后的容量保持率。

[0083] 将每组 4 支电池的 n 次循环后的容量保持率的平均值作为该锂离子电池的 n 次循

CosMX Exhibit 1002, Page 400 of 888

环后的容量保持率，结果如表 3 所示。

[0084] 从表 3 中可以看出，使用本申请添加剂的锂离子电池 C1 ～ C18 具有更好的间歇循环性能，采用对比例电解液的电池 DC1 ～ DC6，间歇循环性能相对较差，表明三腈 / 四腈化合物单独使用、二腈化合物已二腈与含硫氧双键的化合物和碳酸酯类添加剂的组合使用，均不能达到好的间歇循环性能。三腈 / 四腈化合物只有在与含硫氧双键的化合物组合使用后，才能表现出好的间歇循环性能。

[0085] 对比 C1 ～ C5 的数据可以看出，随着 PTN 的含量增加，锂离子电池间歇循环后的容量保持率先增加后减少，这主要是由于 PTN 在正极表面形成更加有效的保护膜，随着含量增加保护膜的增强，保护性能越好，间歇充电循环后的容量保持率越高，但是当含量过高时，使电解液粘度增大，电芯极化增大，引起循环变差。对比 C6 ～ C9 的数据可以看出，随着 MMDS 含量的增加，锂离子电池间歇循环后的容量保持率先增加后降低。这是由于 MMDS 所形成的 SEI 膜较薄且比较稳定，因此阻抗更小，有利于提高锂离子电池间歇循环后的容量保持率；但是 MMDS 自身的稳定性较差，形成 SEI 膜后，剩余的 MMDS 就会分解为有机磺酸类的杂质，反而影响锂离子电池间歇循环后的容量保持率。对比 C10 ～ C14 的数据可以看出，两种腈或两种含硫氧双键的化合物组合使用，在提高间歇循环性能上具有更好的效果，这主要是两者的成膜互为补充，起到相互保护作用。对比 C15 ～ C18 的数据可以看出，随着 VC 含量的增加，锂离子电池间歇循环后的容量保持率一致降低。VC 过多时会被氧化产生水和 CO_2，并与锂盐反应生成 HF，腐蚀正极片和负极片，导致锂离子电池的厚度和内阻增加，反而会降低锂离子电池间歇循环后的容量保持率。VC 虽然能够形成有效的 SEI 保护膜，但是在间歇循环是高温循环和高温充电性能的叠加，主要的影响因素还有高温存储性能，由于 VC 会降低的高温存储性能，所以在提高间歇循环性能方面，效果不是很明显。

[0086] 综上，采用本申请技术方案的锂离子电池，在高温存储性能、高温循环性能以及间歇循环性能方面，都得到了明显的提升。

[0087] 以上所述，仅是本申请的几个实施例，并非对本申请做任何形式的限制，虽然本申请以较佳实施例揭示如上，然而并非用以限制本申请，任何熟悉本专业的技术人员，在不脱离本申请技术方案的范围内，利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例，均属于技术方案范围内。

CosMX Exhibit 1002, Page 401 of 888

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105895957 A
(43)申请公布日 2016.08.24

(21)申请号 201610499049.5

(22)申请日 2016.06.29

(71)申请人 宁德时代新能源科技股份有限公司
地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号

(72)发明人 王坷 谢岚 史松君 王耀辉

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
代理人 王刚 龚敏

(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

一种电池液及锂离子电池

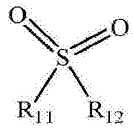
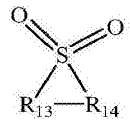
(57)摘要

本申请涉及一种电解液，包括有机溶剂、电解质和添加剂，所述添加剂含有砜-三氟化硼配位化合物和含有硫氧双键的环状酯化合物；当电解液中同时包括砜-三氟化硼配位化合物和含有硫氧双键的环状酯化合物时，含有硫氧双键的环状酯化合物可以在负极形成良好的SEI膜，抑制电解液在负极表面的分解，砜-三氟化硼配位化合物可以与正极材料相互作用，有效减少电解液在正极氧化，能够提高锂离子电池在常温循环和存储性能，由于二者的协同作用，电池的高温下的循环性能以及高温下的存储性能也得到较大的提升。

CN 105895957 A

1.一种电解液，包括有机溶剂、电解质和添加剂，其特征在于，所述添加剂含有砜-三氟化硼配位化合物和含有硫氧双键的环状酯化合物。

2.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述砜-三氟化硼配位化合物中的砜选自结构式IA和IB所示化合物中的至少一种，


（IA）、

（IB）；

R_{11}、R_{12}各自独立地选自取代或未取代的$C_{1\sim20}$烷基、取代或未取代的$C_{2\sim20}$的烯基、取代或未取代的$C_{6\sim26}$的芳基、取代或未取代的$C_{1\sim20}$的烷氧基、取代或未取代的$C_{6\sim26}$的芳氧基；

R_{13}、R_{14}各自独立地选自取代或未取代的$C_{1\sim5}$的亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim5}$的亚烯基；

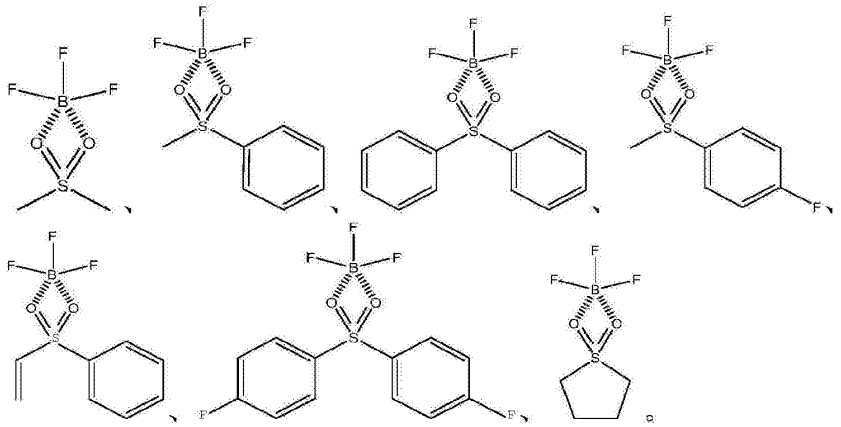
其中，取代基选自卤原子。

3.根据权利要求2所述的电解液，其特征在于，

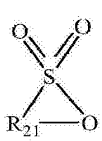
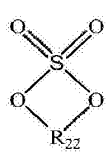
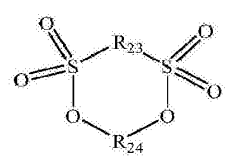
R_{11}、R_{12}各自独立地选自取代或未取代的$C_{1\sim6}$的烷基、取代或未取代的$C_{2\sim6}$的烯基、取代或未取代的苯基；

R_{13}、R_{14}各自独立地选自取代或未取代的$C_{2\sim4}$的亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim4}$的亚烯基。

4.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述砜-三氟化硼配位化合物选自以下化合物中的至少一种，



5.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述含有硫氧双键的环状酯化合物选自式ⅡA、式ⅡB、式ⅡC所示的化合物中的至少一种，

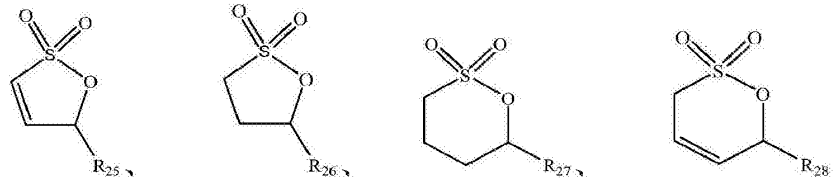

（ⅡA）、

（ⅡB）、

（ⅡC）；

其中，R_{21}、R_{22}、R_{23}、R_{24}各自独立地选自取代或未取代的$C_{1\sim5}$的亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim5}$的亚烯基；优选，取代或未取代的$C_{1\sim3}$的亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim3}$的亚烯基；取代基选自卤原子。

6.根据权利要求5所述的电解液，其特征在于，所述式ⅡA所示化合物选自以下结构化

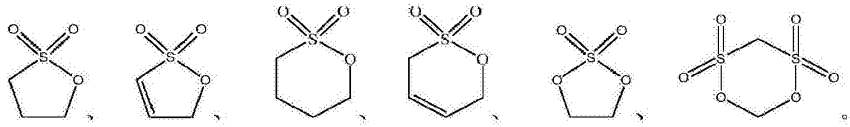
CosMX Exhibit 1002, Page 403 of 888

合物中的至少一种；



其中，R_{25}、R_{26}、R_{27}、R_{28}各自独立地选自氢原子、卤原子、取代或未取代的$C_{1\sim5}$烷基、取代或未取代的$C_{2\sim5}$烯基、取代或未取代的$C_{6\sim10}$芳基，取代基选自卤原子。

7.根据权利要求5所述的电解液，其特征在于，所述含有硫氧双键的环状酯化合物选自以下化合物中的至少一种，



8.根据权利要求1所述的，其特征在于，所述砜-三氟化硼配位化合物的含量为电解液的总重量的0.05%～10%；优选0.1%～5%。

9.根据权利要求1所述的，其特征在于，所述含有硫氧双键的环状酯化合物的含量为电解液的总重量的0.5%～10%；优选1%～5%。

10.一种锂离子电池，包括正极片、负极片、间隔设置于正极片和负极片之间的隔离膜、以及电解液；其特征在于，所述电解液为权利要求1～9任一所述的电解液。

CosMX Exhibit 1002, Page 404 of 888

一种电池液及锂离子电池

技术领域

[0001] 本申请涉及锂电池技术领域，具体涉及一种电解液及锂离子电池。

背景技术

[0002] 与传统的二次电池相比，锂离子电池具有工作电压高、体积小、质量轻、能量密度高、无记忆效应、无污染，以及自放电小、循环寿命长等优点。1990年，日本Sony公司生产出第一块锂离子电池，掀起了锂离子电池的商业化浪潮。近年来，锂离子二次电池除了应用在消费类电子产品领域，还广泛应用在电动汽车上，并被视为解决汽车尾气污染、减少化石能源消耗的重要手段。目前，电动汽车的发展瓶颈之一就是使用寿命短和安全性隐患，尤其对于高电压镍锰、三元等材料的电解液氧化分解更严重，导致的安全隐患更大。为了提升锂离子电池的循环性能和安全性能，除了寻求新型的正负极材料，开发新的电解液配方也是一种重要的解决方案。锂离子电池非水电解液主要是由电解质溶解在有机溶剂中形成的。此外，电解液中还包含一定的添加剂，用于促进石墨负极的成膜、提升电解液的电导率、降低电池内阻、改善电池的储存性能、提升电池的循环性能等等。

发明内容

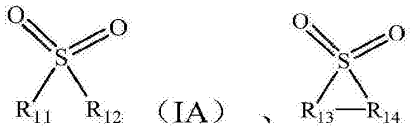
[0003] 本申请的目的之一在于提供一种电解液。

[0004] 本申请的目的之二在于提供一种锂离子电池。

[0005] 本申请的具体技术方案为：

[0006] 本申请涉及的一种电解液，包括有机溶剂、电解质和添加剂，所述添加剂含有砜-三氟化硼配位化合物和含有硫氧双键的环状酯化合物。

[0007] 优选的，所述砜-三氟化硼配位化合物中的砜选自结构式IA和IB所示化合物中的至少一种，

[0008] 

[0009] R_{11}、R_{12}各自独立地选自取代或未取代的$C_{1\sim20}$烷基、取代或未取代的$C_{2\sim20}$的烯基、取代或未取代的$C_{6\sim26}$的芳基、取代或未取代的$C_{1\sim20}$的烷氧基、取代或未取代的$C_{6\sim26}$的芳氧基；

[0010] R_{13}、R_{14}各自独立地选自取代或未取代的$C_{1\sim5}$的亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim5}$的亚烯基；

[0011] 其中，取代基选自卤原子。

[0012] 优选的，

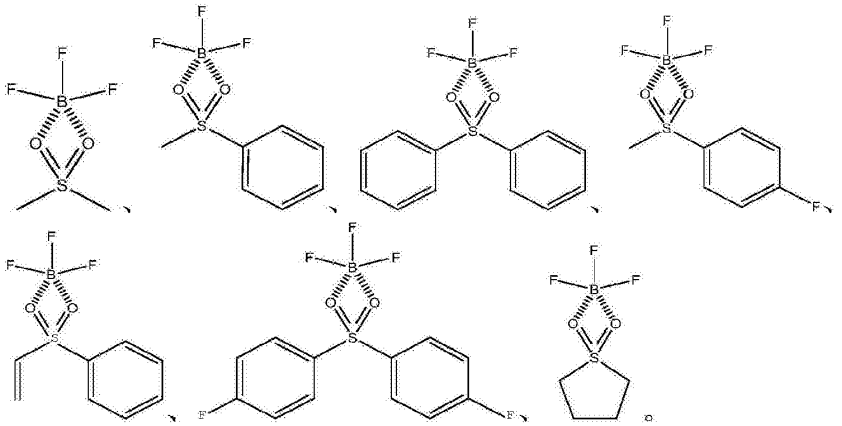
[0013] R_{11}、R_{12}各自独立地选自取代或未取代的$C_{1\sim6}$的烷基、取代或未取代的$C_{2\sim6}$的烯基、取代或未取代的苯基；

[0014] R_{13}、R_{14}各自独立地选自取代或未取代的$C_{2\sim4}$的亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim4}$的亚烯

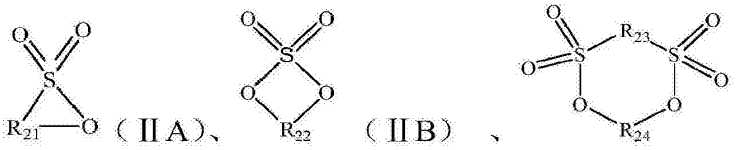
CosMX Exhibit 1002, Page 405 of 888

基。

[0015] 优选的，所述砜-三氟化硼配位化合物选自以下化合物中的至少一种，

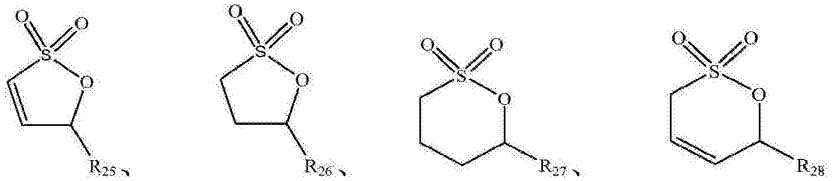
[0016] 

[0017] 优选的，所述含有硫氧双键的环状酯化合物选自式ⅡA、式ⅡB、式ⅡC所示的化合物中的至少一种，

[0018] 

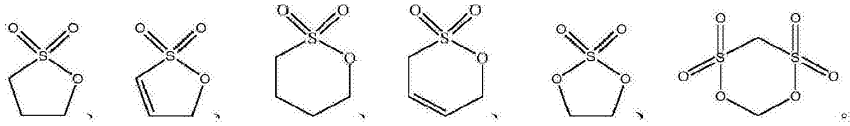
[0019] 其中，R_{21}、R_{22}、R_{23}、R_{24}各自独立地选自取代或未取代的$C_{1\sim5}$的亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim5}$的亚烯基；优选，取代或未取代的$C_{1\sim3}$的亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim3}$的亚烯基；取代基选自卤原子。

[0020] 优选的，所述式ⅡA所示化合物选自以下结构化合物中的至少一种；

[0021] 

[0022] 其中，R_{25}、R_{26}、R_{27}、R_{28}各自独立地选自氢原子、卤原子、取代或未取代的$C_{1\sim5}$烷基、取代或未取代的$C_{2\sim5}$烯基、取代或未取代的$C_{6\sim10}$芳基，取代基选自卤原子。

[0023] 优选的，所述含有硫氧双键的环状酯化合物选自以下化合物中的至少一种，

[0024] 

[0025] 优选的，所述砜-三氟化硼配位化合物的含量为电解液的总重量的0.05%～10%；优选0.1%～5%。

[0026] 优选的，所述含有硫氧双键的环状酯化合物的含量为电解液的总重量的0.5%～10%；优选1%～5%。

[0027] 本申请涉及一种锂离子电池，包括正极片、负极片、间隔设置于正极片和负极片之

CosMX Exhibit 1002, Page 406 of 888

间的隔离膜、以及电解液；所述电解液为前任一所述的电解液。

[0028] 本申请提供的技术方案可以达到以下有益效果：

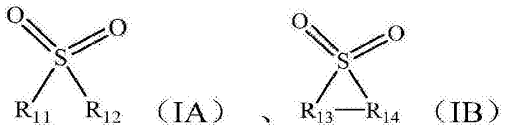
[0029] 本申请技术方案可提高锂离子电池的在常温和高温下的循环性能以及高温下的存储性能。经研究发现，当电解液中同时包括上述提到的砜-三氟化硼配位化合物和含有硫氧双键的环状酯化合物时，含有硫氧双键的环状酯化合物可以在负极形成良好的SEI膜，抑制电解液在负极表面的分解，砜-三氟化硼配位化合物可以与正极材料相互作用，有效减少电解液在正极氧化，能够提高锂离子电池在常温循环和存储性能，由于二者的协同作用，电池的高温下的循环性能以及高温下的存储性能也得到较大的提升，例如锂离子电池在4.6V高电压下且在25℃和45℃下均具有优异的循环性能，在85℃下具有优异存储性能。

具体实施方式

[0030] 为使本申请的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本申请实施例，对本申请的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请提供的技术方案及所给出的实施例，本领域技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

[0031] 本申请涉及一种电解液，包括有机溶剂、电解质和添加剂，所述添加剂含有砜-三氟化硼配位化合物和含有硫氧双键的环状酯化合物；在砜-三氟化硼配位化合物中，三氟化硼提供阴离子，砜提供阳离子，整个砜基-三氟化硼配位化合物呈电中性。

[0032] 作为本申请电解液的一种改进，砜-三氟化硼配位化合物中的砜选自结构式IA和IB所示化合物中的至少一种；即，可以为链状砜、也可以为环状砜；

[0033] 

（IA） 、 （IB）

[0034] R_{11}、R_{12}各自独立地选自取代或未取代的$C_{1\sim20}$烷基、取代或未取代的$C_{2\sim20}$的烯基、取代或未取代的$C_{6\sim26}$的芳基、取代或未取代的$C_{1\sim20}$的烷氧基、取代或未取代的$C_{6\sim26}$的芳氧基；

[0035] R_{13}、R_{14}各自独立地选自取代或未取代的$C_{1\sim5}$的亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim5}$的亚烯基；

[0036] 其中，取代基选自卤原子；其中，卤原子为F、Cl、Br，优选F。

[0037] 优选的，

[0038] R_{11}、R_{12}各自独立地选自取代或未取代的$C_{1\sim6}$的烷基、取代或未取代的$C_{2\sim6}$的烯基、取代或未取代的苯基；

[0039] R_{13}、R_{14}各自独立地选自取代或未取代的$C_{2\sim4}$的亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim4}$的亚烯基。

[0040] 在本申请中，当前述提到$C_{1\sim20}$的烷基，烷基可为链状烷基，也可为环烷基，环烷基的环上的氢可被取代基取代；所述$C_{1\sim20}$的烷基中碳原子数优选的下限值为2，3，4，5，优选的上限值为3，4，5，6，8，10，12，14，16，18。优选地，选择碳原子数为1～10的烷基，进一步优选地，选择碳原子数为1～6的链状烷基，碳原子数为3～8的环烷基，更进一步优选地，选择碳原子数为1～4的链状烷基，碳原子数为5～7的环烷基。作为烷基的实例，具体可以举出：甲

CosMX Exhibit 1002, Page 407 of 888

基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、环戊基、环己基。

[0041] 当前述提到$C_{1\sim5}$的亚烷基，优选为链状亚烷基，亚烷基的氢可被取代基取代；进一步优选地，选择碳原子数为2～4的链状亚烷基。

[0042] 当前述提到$C_{2\sim20}$的烯基，可为链状烯基，也可为环状烯基。另外，烯基中双键的个数优选为1个。所述烯基中碳原子数优选的下限值为3,4,5,优选的上限值为3,4,5,6,8,10,12,14,16,18。优选地，选择碳原子数为2～10的烯基，进一步优选地，选择碳原子数为2～6的烯基，更进一步优选地，选择碳原子数为2～5的烯基。作为烯基的实例，具体可以举出：乙烯基、烯丙基、异丙烯基、戊烯基、环己烯基、环庚烯基、环辛烯基。

[0043] 当前述提到$C_{2\sim5}$的亚烯基，优选链状烯基。另外，亚烯基中双键的个数优选为1个。进一步优选地，选择碳原子数为2～4的亚烯基。

[0044] 当前述提到$C_{6\sim26}$的芳基，例如苯基、苯烷基、至少含有一个苯基的芳基如联苯基、稠环芳烃基如萘、蒽、菲均可，联苯基和稠环芳烃基还可被烷基或是烯基所取代。优选地，选择碳原子数为6～16的芳基，进一步优选地，选择碳原子数为6～14的芳基，更进一步优选地，选择碳原子数为6～9的芳基。作为芳基的实例，具体可以举出：苯基、苄基、联苯基、对甲苯基、邻甲苯基、间甲苯基。

[0045] 当前述提到$C_{1\sim20}$的烷氧基，优选碳原子数为1～10的烷氧基；进一步优选地，选择碳原子数为1～6的烷氧基；更进一步优选地，选择碳原子数为1～4的烷氧基。作为烷氧基的实例，具体可以举出：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、环戊氧基、环己氧基。

[0046] 当前述提到$C_{6\sim26}$的芳氧基，优选碳原子数为6～16的芳氧基；进一步优选地，选择碳原子数为6～14的芳氧基，更进一步优选地，选择碳原子为6～10的芳氧基，最优选为苯氧基。作为芳氧基的实例，具体可以举出：苯氧基、苄氧基、4-甲基苯氧基、3,5-二甲基苯氧基、4-甲基苄氧基、3-甲基苄氧基、2,6-二异丙基苄氧基、1-萘氧基。

[0047] 当前述提到$C_{1\sim20}$的烷基、$C_{1\sim20}$的烯基、$C_{6\sim26}$的芳基、$C_{1\sim20}$的烷氧基、$C_{6\sim26}$的芳氧基中的氢被卤原子取代后，依次相应的形成碳原子数为1～20的卤代烷基、碳原子数为2～20的卤代烯基、碳原子数为6～26的卤代芳基、碳原子数为1～20的卤代烷氧基、碳原子数为6～26的卤代芳氧基，其中卤原子为F、Cl、Br，优选为F、Cl。在所形成的卤代基团中，卤原子对部分氢原子或者全部氢原子进行取代，卤原子的个数可为1个、2个、3个或4个。$C_{1\sim5}$的亚烷基、$C_{2\sim5}$的亚烯基的氢被卤原子取代后可类比同上。

[0048] 优选地，选择碳原子数为1～10的卤代烷基、碳原子数为2～10的卤代烯基、碳原子数为6～16的卤代芳基、碳原子数为1～10的卤代烷氧基、碳原子数为6～16的卤代芳氧基；进一步优选地，选择碳原子数为1～6的卤代链状烷基、碳原子数为3～8的卤代环烷基、碳原子数为2～6的卤代烯基、碳原子数为6～14的卤代芳基、碳原子数为1～6的卤代烷氧基、碳原子数为6～14的卤代芳氧基；更进一步优选地，选择碳原子数为1～4的卤代链状烷基、碳原子数为5～7的卤代环烷基、碳原子数为2～5的卤代烯基、碳原子为6～10的卤代芳基、碳原子数为1～4的卤代烷氧基、碳原子为6～10的卤代芳氧基。

[0049] 作为卤代基团的实例，具体可以举出：三氟甲基($-CF_3$)、2-氟乙基、3-氟正丙基、2-氟异丙基、4-氟正丁基、3-氟仲丁基、5-氟正戊基、4-氟异戊基、1-氟乙烯基、3-氟烯丙基、6-

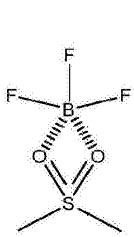
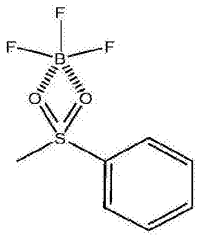
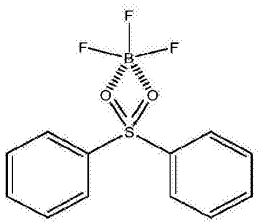
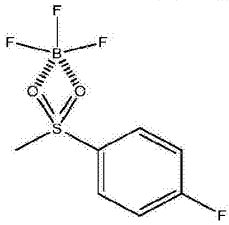
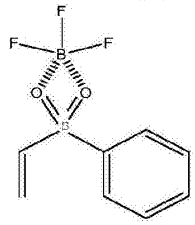
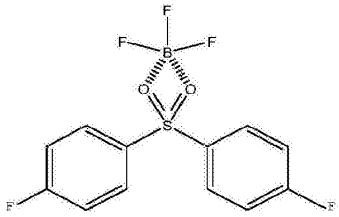
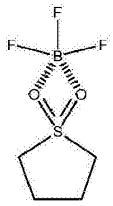
CosMX Exhibit 1002, Page 408 of 888

氟-4-己烯基、邻氟苯基、对氟苯基、间氟苯基、4-氟甲基苯基、2,6-二氟甲基苯基、2-氟-1-萘基、氟代甲氧基、1-氟乙氧基、2-氟-正丙氧基、1-氟-异丙氧基、3-氟-正丁氧基、4-氟-正戊氧基、2,2-二氟甲基丙氧基、5-氟-正己氧基、1,1,2-三氟甲基丙氧基、6-氟-正庚基氧基、7-氟-正辛基氧基、3-氟-环戊氧基、4-氟-2-甲基环戊氧基、3-氟-环己氧基、3-氟环庚氧基、4-氟-2-甲基环庚氧基、3-氟环辛氧基、4-氟苯氧基、3-氟苯氧基、2-氟苯氧基、3,5-二氟苯氧基、2,6-二氟苯氧基、2,3-二氟苯氧基、2,6-二氟-4-甲基苯氧基、3-(2-氟乙基)苯氧基、2-(1-氟乙基)苯氧基、3,5-二氟苄氧基、2-氟苄氧基、2-氟-1-萘氧基。在上述具体的实例中,F可被Cl和/或Br取代。

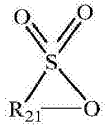
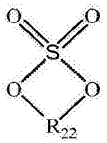
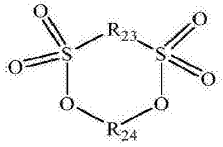
[0050] 优选的,R_{11}、R_{12}、R_{13}、R_{14}中的取代基中至少一个为卤原子,优选为F或Cl。

[0051] 作为砜-三氟化硼配位化合物的实例,具体如下所示:

[0052]


(Ⅰ-1)、

(Ⅰ-2)、

(Ⅰ-3)、

(Ⅰ-4)、

(Ⅰ-5)、

(Ⅰ-6)

(Ⅰ-7)。

[0053] 作为本申请的改进,本申请含有硫氧双键的环状酯化合物选自式ⅡA、式ⅡB、式ⅡC所示的化合物中的至少一种,

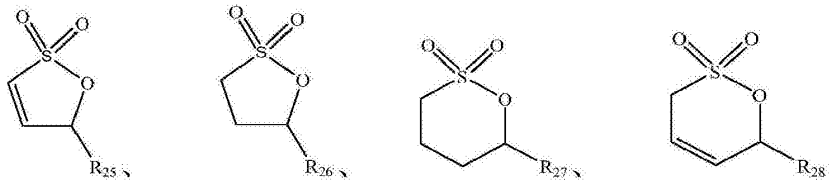
[0054]

(ⅡA)、

(ⅡB)、

(ⅡC);

[0055] 其中,

[0056] R_{21}、R_{22}、R_{23}、R_{24}各自独立地选自取代或未取代的$C_{1\sim5}$的亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim5}$的亚烯基;优选,取代或未取代的$C_{1\sim3}$的亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim3}$的亚烯基;取代基选自卤原子,如F、Cl、Br。

CosMX Exhibit 1002, Page 409 of 888

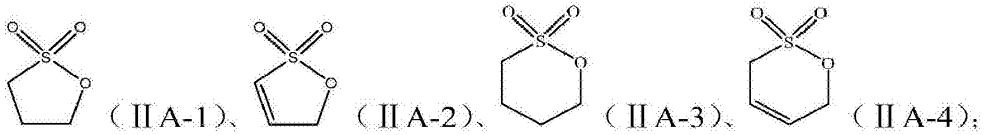
[0057] 作为本申请的一种改进，含有硫氧双键的环状酯化合物选自式ⅡA所示化合物中的至少一种；并优选以下结构所示的化合物中的至少一种，

[0058] 

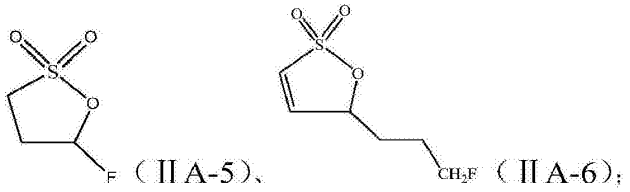
[0059] 其中，R_{25}、R_{26}、R_{27}、R_{28}各自独立地选自氢原子、卤原子、取代或未取代的$C_{1\sim5}$烷基、取代或未取代的$C_{2\sim5}$烯基、取代或未取代的$C_{6\sim10}$芳基，取代基选自卤原子，如F、Cl、Br。

[0060] 优选的，R_{25}、R_{26}、R_{27}、R_{28}各自独立地选自选自氢原子、卤原子、取代或未取代的$C_{1\sim3}$烷基、取代或未取代的$C_{2\sim3}$烯基、取代或未取代的$C_{6\sim8}$芳基；更优选的，R_{25}、R_{26}、R_{27}、R_{28}各自独立地选自氢原子、卤原子、取代或未取代的$C_{1\sim2}$烷基、取代或未取代的$C_{2\sim3}$烯基、取代或未取代的苯基。

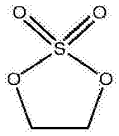
[0061] 在本申请中，可以列举的式ⅡA所示的化合物有：

[0062] 

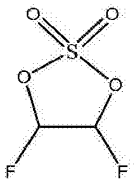
[0063] 在本申请中，式ⅡA所示的化合物还可选自：

[0064] 

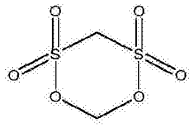
[0065] 可以列举的式ⅡB所示的化合物有：

[0066] 

[0067] 在本申请中，式ⅡB所示的化合物还可选自：

[0068] 

[0069] 可以列举的式ⅡC所示的化合物有：

[0070] 

CosMX Exhibit 1002, Page 410 of 888

[0071] 在上述电解液中，所述砜-三氟化硼配位化合物的含量为电解液的总重量的0.05%～10%。所述含有硫氧双键的环状酯化合物的含量为电解液的总重量的0.5%～10%。

[0072] 进一步优选地，本申请砜-三氟化硼配位化合物在电解液中的质量百分含量范围的下限任选自0.06%、0.07%、0.08%、0.1%、0.2%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%，上限任选自4%、4.5%、5.0%、5.5%、6.0%、8.0%；更优选为0.1%～5%。本申请含有硫氧双键的环状酯化合物在电解液中的质量百分含量范围的下限任选自0.6%、0.7%、0.8%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%，上限任选自4%、4.5%、5.0%、5.5%、6.0%、8.0%；更优选为1%～5%。

[0073] 若电解液中砜-三氟化硼配位化合物的含量过大，则会在负极片表面形成较厚的、且致密的钝化膜，降低锂离子的传导性能，同时电解液的粘度会迅速上升，导致电解液电导率降低，从而恶化锂离子电池在常温下的循环性能；而含有硫氧双键的环状酯化合物的含量过大，也会在负极片表面形成很厚的、且稳定的钝化膜，同样使得负极片的阻抗大大增加，降低锂离子的传导性能，从而恶化锂离子电池在常温和高温下的循环性能。

[0074] 在上述电解液中，所述有机溶剂可为非水有机溶剂，所述有机溶剂为碳原子数为1～8、且含有至少一个酯基的化合物。

[0075] 作为有机溶剂的实例，可列举：碳酸乙烯酯、碳酸丙烯脂、碳酸丁烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、1,4-丁内酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸乙酯。本申请有机溶剂优选以上酯类化合物中的至少一种。

[0076] 在上述电解液中，电解质可为有机电解质，也可为无机电解质；优选的，电解质中可含有氟元素、硼元素、磷元素中的至少一种。

[0077] 优选地，本申请电解质选自六氟磷酸锂($LiPF_6$)、四氟硼酸锂($LiBF_4$)、高氯酸锂($LiClO_4$)、六氟砷酸锂($LiAsF_6$)、四氟草酸磷酸锂、$LiN(SO_2R_F)_2$、$LiN(SO_2F)(SO_2R_F)$、双三氟甲烷磺酰亚胺锂$LiN(CF_3SO_2)_2$(简写为LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂$Li(N(SO_2F)_2)$(简写为LiFSI)、双草酸硼酸锂$LiB(C_2O_4)_2$(简写为LiBOB)、二氟草酸硼酸锂$LiBF_2(C_2O_4)$(简写为LiDFOB)中的至少一种；其中，取代基R_F分子式为$-C_nF_{2n+1}$的饱和全氟烷基，n为1～10的整数，优选为1～4的整数。本申请电解质特别优选为$LiPF_6$和/或$LiN(SO_2R_F)_2$。电解质在电解液中的浓度为0.3M～1.8M。

[0078] 在本申请中，电解液的制备方法选用常规方法即可，例如可将有机溶剂、电解质和添加剂混合均匀即可。

[0079] 本申请还涉及一种锂离子电池，包括正极片、负极片、间隔设置于正极片和负极片之间的隔离膜、以及电解液；电解液为前述任一段落所述的的电解液。

[0080] 本申请还涉及的一种锂离子电池，包括电解液、含有正极活性材料的正极片、含有负极活性材料的负极片和隔离膜。

[0081] 在上述锂离子电池中，所述正极片还包括粘结剂和导电剂，将包含有正极活性材料、粘结剂和导电剂的正极浆料涂覆在正极集流体上，待正极浆料干燥后获得正极片。同样的，将包含有负极活性材料、粘结剂和导电剂的负极浆料涂覆在负极集流体上，待负极浆料干燥后获得负极片。

CosMX Exhibit 1002, Page 411 of 888

[0082] 优选地，所述正极活性材料选自钴酸锂$LiCoO_2$、锂镍锰钴三元材料、锰酸锂($LiMnO_2$)中的至少一种，例如钴酸锂与锂镍锰钴三元材料的混合物可作为正极活性材料。作为锂镍锰钴三元材料的实例，具体可以举出：$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、镍钴锰酸锂$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$、$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$。

[0083] 优选地，所述负极活性材料为石墨和/或硅。

[0084] 在上述锂离子电池中，锂电池隔膜的具体种类并不受到具体的限制，可以是现有锂离子电池中使用的任何隔膜材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯以及它们的多层复合膜，但不仅限于这些。

[0085] 实施例

[0086] 以下通过具体实例进一步描述本申请。不过这些实例仅仅是范例性的，并不对本申请的保护范围构成任何限制。

[0087] 在下述实施例、对比例以及试验例中，所使用到的试剂、材料以及仪器如没有特殊的说明，均为常规试剂、常规材料以及常规仪器，均可商购获得，其中所涉及的试剂也可通过常规合成方法合成获得。

[0088] 在下述实施例、对比例中，所用到的试剂如下：

[0089] 添加剂：

[0090] 砜-三氟化硼配位化合物：前述提到的化合物(I-1)～化合物(I-7)。

[0091] 含有硫氧双键的环状酯化合物：化合物ⅡA-1(1,3-丙基磺酸内酯，简称PS)、化合物ⅡB-1(硫酸乙烯酯，简称DTD)。

[0092] 电解质：六氟磷酸锂($LiPF_6$)。

[0093] 有机溶剂：碳酸乙烯酯(EC)，碳酸甲乙酯(EMC)。

[0094] 正极活性材料：锂镍锰钴三元材料$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$。

[0095] 隔离膜：以PE多孔聚合物薄膜作为隔离膜。

[0096] 实施例1～26锂离子电池(下述均简称电池)1～26的制备

[0097] 电池1～26均按照下述方法进行制备：

[0098] (1)负极片制备

[0099] 将负极活性物质石墨、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶、增稠剂羧甲基纤维素钠按照重量比为石墨：乙炔黑：丁苯橡胶：羧甲基纤维素钠＝95:2:2:1进行混合，加入去离子水后，充分搅拌混合，形成均匀的负极浆料；将此浆料涂覆于负极集流体铜箔上，然后烘干、冷压，得到负极片。

[0100] (2)正极片制备

[0101] 将正极活性材料锂镍锰钴三元材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯按重量比为锂镍锰钴三元材料：乙炔黑：聚偏二氟乙烯＝96:2:2进行混合，加入溶剂N-甲基吡咯烷酮，充分搅拌混合后，形成均匀的正极浆料；将此浆料涂覆于正极集流体铝箔上，然后烘干、冷压，得到正极片。

[0102] (3)电解液制备

[0103] 电解液1～26均按照下述方法进行制备：

[0104] 在含水量<10ppm的氩气气氛手套箱中，将EC、EMC按照重量比为EC:EMC＝3:7进行混合后，得到混合溶剂，再将充分干燥的电解质$LiPF_6$溶解于上述混合溶剂中，然后向其中

CosMX Exhibit 1002, Page 412 of 888

加入含砜-三氟化硼配位化合物和含有硫氧双键的环状酯化合物，搅拌均匀后，获得电解液，其中$LiPF_6$的浓度为1mol/L。

[0105] (4)电池的制备

[0106] 电池1～26均按照下述方法制备得到：

[0107] 将正极片、隔离膜、负极片按顺序叠好，使隔离膜处于正极片和负极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到裸电芯；将裸电芯置于外包装箔中，将上述制备好的电解液注入到干燥后的电池中，然后经过真空封装、静置、化成、整形等工序，获得电池。

[0108] 在上述制备电池的过程中，各个电池中所选用的电解液、各电解液中所用到的砜-三氟化硼配位化合物的种类及其含量、含有硫氧双键的环状酯化合物的种类及其含量，如下述表1中所示。

[0109] 在表1中，砜-三氟化硼配位化合物的含量以及含有硫氧双键的环状酯化合物的含量均为基于电解液的总重量计算得到的重量百分数。

[0110] 表1实施例1-26中电池电解液中添加剂组分及含量列表

CosMX Exhibit 1002, Page 413 of 888

[0111]

电池编号	电解液编号	砜-三氟化硼配位化合物		含有硫氧双键的环状酯化合物	
		种类	含量/%	种类	含量/%
电池 1	电解液 1	化合物 I -1	0.05	PS	2
电池 2	电解液 2	化合物 I -1	0.1	PS	2
电池 3	电解液 3	化合物 I -1	1	PS	2
电池 4	电解液 4	化合物 I -1	2	PS	2
电池 5	电解液 5	化合物 I -1	4	PS	2
电池 6	电解液 6	化合物 I -1	6	PS	2
电池 7	电解液 7	化合物 I -1	8	PS	2
电池 8	电解液 8	化合物 I -1	10	PS	2
电池 9	电解液 9	化合物 I -1	2	PS	0.5
电池 10	电解液 10	化合物 I -1	2	PS	1
电池 11	电解液 11	化合物 I -1	2	PS	4
电池 12	电解液 12	化合物 I -1	2	PS	6
电池 13	电解液 13	化合物 I -1	2	PS	8
电池 14	电解液 14	化合物 I -1	2	PS	10
电池 15	电解液 15	化合物 I -2	2	PS	2
电池 16	电解液 16	化合物 I -3	2	PS	2
电池 17	电解液 17	化合物 I -4	2	PS	2
电池 18	电解液 18	化合物 I -5	2	PS	2
电池 19	电解液 19	化合物 I -6	2	PS	2
电池 20	电解液 20	化合物 I -7	2	PS	2
电池 21	电解液 21	化合物 I -2	2	DTD	2
电池 22	电解液 22	化合物 I -3	2	DTD	2

CosMX Exhibit 1002, Page 414 of 888

[0112]

电池 23	电解液 23	化合物 I -4	2	DTD	2
电池 24	电解液 24	化合物 I -5	2	DTD	2
电池 25	电解液 25	化合物 I -6	2	DTD	2
电池 26	电解液 26	化合物 I -7	2	DTD	2

[0113] 对比例1～17锂离子电池(下述均简称电池)1#～17#的制备

[0114] 对比例1～17

[0115] 电池1#～17#均按照下述方法进行制备：

[0116] 重复实施例1中电池1的制备，其中在电解液的制备中，改变砜-三氟化硼配位化合物的种类、含量，和/或改变含有硫氧双键的环状酯化合物的种类、含量，其余条件均不变。

[0117] 在上述制备电池的过程中，各个电池中所选用的电解液、各电解液中所用到的砜-三氟化硼配位化合物的种类及其含量、含有硫氧双键的环状酯化合物的种类及其含量，如下述表2中所示。

[0118] 在表2中，砜-三氟化硼配位化合物的含量以及含有硫氧双键的环状酯化合物的含量均为基于电解液的总质量计算得到的质量百分数。

[0119] 表2对比例1～17中电池电解液中添加剂组分及含量列表

[0120]

电池编号	电解液编号	砜-三氟化硼配位化合物		含有硫氧双键的环状酯化合物	
		种类	含量/%	种类	含量/%
电池 1#	电解液 1#	-	0	-	0
电池 2#	电解液 2#	-	0	PS	2
电池 3#	电解液 3#	化合物 I -1	2	-	0
电池 4#	电解液 4	化合物 I -1	0.1	PS	0.05
电池 5#	电解液 5#	化合物 I -1	0.1	PS	0.1
电池 6#	电解液 6#	化合物 I -1	0.1	PS	11
电池 7#	电解液 7#	化合物 I -1	2	PS	0.05
电池 8#	电解液 8#	化合物 I -1	11	PS	0.05
电池 9#	电解液 9#	化合物 I -2	2	-	0
电池 10#	电解液 10#	化合物 I -2	0.01	PS	0.05
电池 11#	电解液 11#	化合物 I -2	9	PS	0.05

CosMX Exhibit 1002, Page 415 of 888

[0121]

电池 12#	电解液 12#	化合物 I -5	2	-	0
电池 13#	电解液 13#	化合物 I -5	0.01	PS	0.05
电池 14#	电解液 14#	化合物 I -5	11	PS	0.05
电池 15#	电解液 15#	化合物 I -6	2	-	0
电池 16#	电解液 16#	化合物 I -6	0.01	PS	0.05
电池 17#	电解液 17#	化合物 I -6	9	PS	0.05

[0122] 注:在表2中,"-"表示未添加任何种类的物质。

[0123] 测试例

[0124] (1)电池的高温存储性能测试

[0125] 以电池存储前后的体积变化率表征电池的高温存储性能。

[0126] 将实施例以及对比例中制备得到的电池均进行下述测试:

[0127] 在25℃下,先以0.5C的恒定电流对电池充电至4.6V,进一步以4.6V恒定电压充电至电流为0.025C,然后用排水法将电池在去离子水中测得电池的初始体积,将此时的电池的初始体积作为电池存储前的体积,然后将电池置于85℃下存储6h,待存储结束后,测试电池在高温存储后的体积,然后通过下式计算得出电池的体积变化率。另外,测试结果如表3中所示。

[0128] 电池的体积变化率(%)=(电池高温存储后的体积/电池存储前的体积)×100%

[0129] (2)电池的常温循环性能测试

[0130] 将实施例以及对比例中制备得到的电池均进行下述测试:

[0131] 在25℃下,先以1C的恒定电流对电池充电至4.6V,进一步以4.6V恒定电压充电至电流为0.025C,然后以1C的恒定电流将电池放电至3.0V,此为一个充放电循环过程,此次的放电容量为第1次循环的放电容量。电池按上述方式进行多次循环充放电测试,检测得到第100次循环的放电容量,并通过下式计算得出电池的循环容量保持率。另外,测试结果如表3中所示。

[0132] 电池100次循环后的容量保持率(%)=(第100次循环的放电容量/第1次循环的放电容量)×100%

[0133] (3)电池的高温循环性能测试

[0134] 在实施例以及对比例中制备得到的电池均进行下述测试:

[0135] 在45℃下,先以1C的恒定电流对锂离子二次电池充电至4.6V,进一步以4.6V恒定电压充电至电流为0.025C,然后以1C的恒定电流将电池放电至3.0V,此为一个充放电循环过程,此次的放电容量为第1次循环的放电容量。电池按上述方式进行多次循环充放电测试,检测得到第100次循环的放电容量,并通过下式计算得出电池的循环后的容量保持率。另外,测试结果如下表3中所示。

[0136] 电池100次循环后的容量保持率(%)=(第100次循环的放电容量/第1次循环的放电容量)×100%

[0137] 表3对比例1~26及对比例1~17电池测试结果

CosMX Exhibit 1002, Page 416 of 888

[0138]

电池编号	高温存储性能测试	循环性能测试	
	体积变化率/%	25℃下容量保持率/%	45℃下容量保持率/%
电池 1	81	65	62
电池 2	73	68	67
电池 3	70	86	77
电池 4	44	91	83
电池 5	35	78	73
电池 6	26	68	68
电池 7	19	58	55
电池 8	13	57	50
电池 9	68	65	62
电池 10	46	88	78
电池 11	39	79	75
电池 12	36	74	72
电池 13	36	68	68
电池 14	34	52	40
电池 15	81	58	56
电池 16	75	67	67
电池 17	43	85	77
电池 18	38	91	85
电池 19	23	74	72

CosMX Exhibit 1002, Page 417 of 888

[0139]

电池 20	17	69	68
电池 21	12	56	49
电池 22	80	59	59
电池 23	76	66	63
电池 24	52	84	76
电池 25	42	91	83
电池 26	41	73	72
电池 $1^{\#}$	120	33	16
电池 $2^{\#}$	101	35	33
电池 $3^{\#}$	53	38	34
电池 $4^{\#}$	119	34	24
电池 $5^{\#}$	103	50	40
电池 $6^{\#}$	90	33	16
电池 $7^{\#}$	99	39	35
电池 $8^{\#}$	97	22	10
电池 $9^{\#}$	60	40	36
电池 $10^{\#}$	106	34	19
电池 $11^{\#}$	24	25	12
电池 $12^{\#}$	56	43	37
电池 $13^{\#}$	109	33	16
电池 $14^{\#}$	27	29	12
电池 $15^{\#}$	56	43	38
电池 $16^{\#}$	112	34	18
电池 $17^{\#}$	24	31	15

[0140] 从上述表3中的相关数据，进行如下分析：

[0141] (1)高温存储性能的测试结果分析

[0142] 由电池1～26得到的体积变化率与电池$1^{\#}$得到的体积变化率的对比可以看出，在电解液中添加砜-三氟化硼配位化合物和含有硫氧双键的环状酯化合物，能够使得电池具有较低的体积变化率。

[0143] 由电池$1^{\#}$～$8^{\#}$得到的体积变化率可以得知，电解液$1^{\#}$中没有加入任何添加剂，使得

CosMX Exhibit 1002, Page 418 of 888

正极在高电压状态下具有很强的氧化性，会氧化电解液中的有机溶剂，容易导致电池产气，使电池的体积变化率过高。

[0144] 此外，从电池2#和电池3#得到的体积变化率可以得知，相比电解液中含有硫氧双键的环状酯化合物的情况，当电解液中含有砜-三氟化硼配位化合物时，电池具有更低的体积变化率。

[0145] 由于在电池4#、电池5#和电池7#中，砜-三氟化硼配位化合物和含有硫氧双键的环状酯化合物的重量百分含量太少，所形成的钝化膜不能兼具致密性和稳定性的特点，也无法有效地阻止活性物质与电解液之间的副反应，使电池存储后的体积变化率过高。

[0146] 在电池6#和电池8#中，砜-三氟化硼配位化合物或含有硫氧双键的环状酯化合物含量过多，过多的砜-三氟化硼配位化合物和含有硫氧双键的环状酯化合物继续在正负极片表面反应，造成界面阻抗过大，增加了极片与电解液之间的副反应，导致电池存储后的体积变化率较大。

[0147] 在电池1～8中，含有硫氧双键的环状酯化合物的含量为2%，加入含量为0.05%～10%砜-三氟化硼配位化合物，可形成致密的、稳定的钝化膜，阻止活性物质与电解液之间的副反应，使电池在高温存储后具有较低的体积变化率，且使得电池在85℃下存储6h后，具有较低的体积变化率。

[0148] 在电池9～14中，砜-三氟化硼配位化合物的含量为2%，加入含量为0.5%～10%的含有硫氧双键的环状酯化合物，可形成致密的、稳定的钝化膜，阻止活性物质与电解液之间的副反应，使电池在高温存储后具有较低的体积变化率，且随含有硫氧双键的环状酯化合物的含量的增加，电池在85℃下存储6h后，具有较低的体积变化率。同样的，对电池15～26所得的体积变化率进行分析，具有与上述相同的分析结果。

[0149] (2)循环性能的测试结果分析

[0150] 由电池1～26得到的循环后的容量保持率与电池1#得到的循环后的容量保持率对比可以看出，电解液中含有砜-三氟化硼配位化合物和含有硫氧双键的环状酯化合物，电池具有较高的容量保持率，电池在高温和常温下具有优异的循环性能。

[0151] 由电池1#～17#得到的循环后的容量保持率可以得知，电解液1#中没有加入任何添加剂，使得有机溶剂会在极片表面产生较多的副反应，导致电池的容量保持率低。

[0152] 在电池2#和电池3#中，分别在各自的电解液中添加砜-三氟化硼配位化合物、含有硫氧双键的环状酯化合物，由于所形成的钝化膜还不能有效地阻止活性物质与电解液之间的副反应，从而使电池的循环性能的基本得不到改善。

[0153] 由于在电池4#、电池5#和电池7#中，砜-三氟化硼配位化合物和/或含有硫氧双键的环状酯化合物的重量百分含量太少，所形成的钝化膜不能兼具致密性和稳定性的特点，无法有效地阻止活性物质与电解液之间的副反应，使电池在高温和常温下的循环性能得不到有效的改善。

[0154] 在电池6#和电池8#中，含砜-三氟化硼配位化合物或含有硫氧双键的环状酯化合物含量过多，过多的砜-三氟化硼配位化合物和含有硫氧双键的环状酯化合物残留在电解液中，继续在极片表面反应，造成界面阻抗变大，恶化电池在高温和常温下的循环性能。

[0155] 在电池1～8中，含有硫氧双键的环状酯化合物的含量为2%，加入含量为0.05%～10%含砜-三氟化硼配位化合物，可形成致密的、稳定的钝化膜，阻止活性物质与电解液之

CosMX Exhibit 1002, Page 419 of 888

间的副反应，使电池在高温和常温下循环后具有较高的容量保持率。

[0156] 在电池4以及电池9～14中，含砜-三氟化硼配位化合物的含量为2%，加入含量为0.5%～10%的含有硫氧双键的环状酯化合物，可形成致密的、稳定的复合钝化膜，阻止活性物质与电解液之间的副反应，使电池在高温和常温下循环后具有较高的容量保持率。同样的，对电池15～26循环后的容量保持率进行分析，具有与上述相同的分析结果。

[0157] 从上述结果中可以看出，当电解液中同时含砜-三氟化硼配位化合物和含有硫氧双键的环状酯化合物时，提高电池在高温和常温下循环后的容量保持率，电池在高温和常温下具有优异的循环性能。

[0158] 综上所述：在电解液中，当含砜-三氟化硼配位化合物的含量过小或者过大，当含有硫氧双键的环状酯化合物含量过小或过大，都不能形成致密的、稳定的、界面性能较好的复合钝化膜，无法同时得到在高温和常温下循环性能好的电池。当电解液含有0.05%～10%的砜-三氟化硼配位化合物和0.5%～10%的含有硫氧双键的环状酯化合物，尤其是含有0.1%～4.0%的砜-三氟化硼配位化合物和1%～4%的含有硫氧双键的环状酯化合物，电池在高温和常温下的循环性能以及高温存储性能都较为优异。

[0159] 本申请其它实施例：

[0160] 按照前述实施例的方法制备实施例27～33的电解液及锂电池，区别在于：电解液中添加剂组分及添加比例如表4所示：

[0161] 表4实施例27～33电池电解液添加剂组分及添加比例

[0162]

电池编号	电解液编号	砜-三氟化硼配位化合物		含有硫氧双键的环状酯化合物	
		种类	含量/%	种类	含量/%
电池 27	电解液 27	化合物Ⅰ-1	2.5	化合物ⅡA-6	0.5
电池 28	电解液 28	化合物Ⅰ-4	5	化合物ⅡA-5	1
电池 29	电解液 29	化合物Ⅰ-7	8	化合物ⅡB-2	0.8
电池 30	电解液 30	化合物Ⅰ-1	2	化合物ⅡA-3 和化合物ⅡB-1	0.5 和 0.5
电池 31	电解液 31	化合物Ⅰ-1	3	化合物ⅡC-1	4
电池 32	电解液 32	化合物Ⅰ-1	10	化合物ⅡA-4 和化合物ⅡC-1	0.25 和 0.3
电池 33	电解液 33	化合物Ⅰ-1	0.1	化合物ⅡB-1 和化合物ⅡC-1	4 和 4

[0163] 按照前述实施例的方法对制备得到的电池的性能进行检测，检测得到实施例电池27～33的性能与以上实施例相似，限于篇幅不再赘述。

[0164] 本申请虽然以较佳实施例公开如上，但并不是用来限定权利要求，仁何本领域技术人员在不脱离本申请构思的前提下，都可以做出若干可能的变动和修改，因此本申请的保护范围应当以本申请权利要求所界定的范围为准。

CosMX Exhibit 1002, Page 420 of 888

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106784589 A
(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201611122843.4

(22)申请日 2016.12.08

(71)申请人 宁德时代新能源科技股份有限公司
地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号

(72)发明人 张翠 鞠峰 周晓崇 张明 韩昌隆

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
代理人 王刚 龚敏

(51)Int.Cl.
H01M 2/36(2006.01)
H01M 10/0525(2010.01)
H01M 10/0567(2010.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

一种二次电池及注液方法

(57)摘要

本申请涉及电池领域，具体讲，涉及一种二次电池及注液方法。本申请的二次电池中，正极极片的正极活性物质中包括高镍三元正极材料，电解液由第一次注入的电解液S1和第二次注入的电解液S2组成，电解液S1中的成膜添加剂为负极成膜添加剂，电解液S2中的成膜添加剂为正极成膜添加剂。本申请的二次电池通过第一次注液加入负极成膜添加剂，并且经过化成使得石墨表面形成良好的SEI，随后通过第二次注液加入正极成膜添加剂，形成细密的CEI，钝化高镍材料表面活性位点，从而平衡了高镍二次电池的高温性能和动力学性能。本申请的注液方法简单易行，在现有的工序基础上添加二次注液工序即可实现。

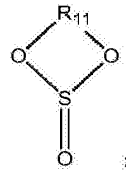
CN 106784589 A

1.一种二次电池，包括正极极片、负极极片、隔膜和电解液，其特征在于，所述正极极片的正极活性物质中包括高镍三元正极材料，所述电解液包括溶剂、电解质盐和成膜添加剂；所述电解液由第一次注入所述二次电池中的电解液S1和第二次注入所述二次电池中的电解液S2组成，所述电解液S1中的成膜添加剂为负极成膜添加剂，所述电解液S2中的成膜添加剂为正极成膜添加剂。

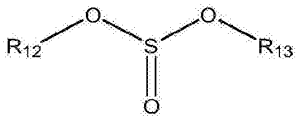
2.根据权利要求1所述的二次电池，其特征在于，所述高镍三元正极材料的化学式为$LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$，其中，$0.6\leqslant x\leqslant 0.9$，$0.05\leqslant y\leqslant 0.2$，$x+y<1.0$。

3.根据权利要求1所述的二次电池，其特征在于，所述正极成膜添加剂选自亚硫酸酯化合物、腈化合物中的至少一种。

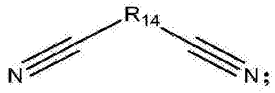
4.根据权利要求3所述的二次电池，其特征在于，所述亚硫酸酯化合物的结构式如式IA或式IB所示，所述腈化合物的结构式如IC或式ID所示，



；



；



；

；

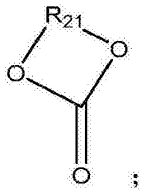
（ⅠA）　　（ⅠB）　　（ⅠC）　　（ⅠD）

其中，R_{11}选自取代或未取代的$C_{1\sim6}$亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim6}$亚烯基；R_{12}、R_{13}、R_{15}各自独立的分别选自取代或未取代的$C_{1\sim12}$烷基、取代或未取代的$C_{2\sim12}$烯基；R_{14}选自取代或未取代的$C_{1\sim12}$的亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim12}$亚烯基、$C_{6\sim12}$的亚芳基；

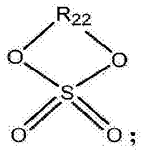
取代基选自卤素、$C_{1\sim6}$烷基、$C_{2\sim6}$烯基。

5.根据权利要求1所述的二次电池，其特征在于，所述负极成膜添加剂选自环状碳酸酯化合物、环状硫酸酯化合物、添加剂锂盐、卤代有机溶剂中的至少一种。

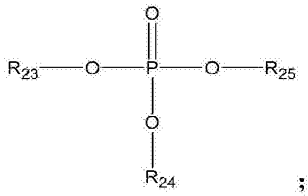
6.根据权利要求5所述的二次电池，其特征在于，所述环状碳酸酯化合物的结构式如式ⅡA所示，所述环状硫酸酯化合物的结构式如式ⅡB所示，所述卤代有机溶剂的结构式如式ⅡC所示；



；



；



；

（ⅡA）　　（ⅡB）　　（ⅡC）

其中，R_{21}、R_{22}各自独立的分别选自取代或未取代的$C_{1\sim6}$亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim6}$亚烯基；R_{23}、R_{24}、R_{25}各自独立的分别选自卤素取代的$C_{1\sim12}$烷基；

取代基选自卤素、$C_{1\sim6}$烷基、$C_{2\sim6}$烯基。

7.根据权利要求3或5所述的二次电池，其特征在于，所述亚硫酸酯化合物选自亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙稀酯、二甲基亚硫酸酯或二乙基亚硫酸酯中的至少一种；所述腈化合物选自丙烯腈、己二腈或丁二腈中的至少一种；所述环状碳酸酯化合物选自碳酸亚乙烯酯；所述

CosMX Exhibit 1002, Page 422 of 888

环状硫酸酯化合物选自硫酸乙烯酯或4-甲基硫酸亚乙酯中的至少一种；所述卤代有机溶剂选自三氟乙基磷酸酯；所述添加剂锂盐选自2-三氟甲基磺酰亚胺锂或双氟磺酰亚胺锂中的至少一种。

8.根据权利要求1所述的二次电池，其特征在于，所述有机溶剂包括碳酸酯化合物、羧酸酯化合物或醚中的至少一种；优选的，所述碳酸酯化合物选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯或碳酸甲乙酯中的至少一种；所述羧酸酯化合物选自γ-丁内酯；所述醚选自四氢呋喃或二甲氧甲烷中的至少一种。

9.根据权利要求1所述的二次电池，其特征在于，所述正极成膜添剂的质量百分比含量为总溶剂质量的0.1%～10%，优选为0.1%～5%；所述负极成膜添剂的质量百分比含量为总溶剂质量的0.1%～10%，优选为0.1%～5%。

10.一种二次电池电解液的注液方法，其特征在于，所述方法采用二次注液方式，第一次注液密封化成后进行第二次注液，所述第一次注液采用权利要求1～9任一权利要求所述的电解液S1，所述第二次注液采用权利要求1～9任一权利要求所述的电解液S2。

CosMX Exhibit 1002, Page 423 of 888

一种二次电池及注液方法

技术领域

[0001] 本申请涉及电池领域，具体讲，涉及一种二次电池及注液方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池相对于铅酸电池、镍氢电池、镍镉电池等，具有工作电压高，比能量大、自放电小、循环寿命长、无记忆效应、环境友好且安全性好等优点，如今已经迅速占领了消费电子市场并且在动力储能领域应用急剧扩张。随着消费者对于电子产品轻便、耐用性要求的提高以及锂离子电池在电动汽车、混合电动车、大型储能电站以及移动储能设备等新领域的应用，提高锂离子电池的能量密度和安全性能迫在眉睫。

[0003] 正极是锂离子电池的重要组成部分，是电池内部Li^+的主要来源，是为电池提供电子载体的重要部分。当前三元材料因为其高能量密度和安全性能成为研究热点。用三元材料做正极材料的电池尤其是高能量密度设计的“三高”电芯(高镍含量、高涂布重量、高压密)，在使用过程中正极材料界面的高电压、正极材料中过渡金属原子的催化作用和表面效应使得常规电解液发生显著的氧化分解反应，导致高温存储产气非常严重。为了抑制电解液在正极界面的氧化产气，目前采取的主要途径是向电解液中加入成膜添加剂。高镍体系中常见添加剂如亚硫酸丙烯酯(PS)、1,3-丙烯磺酸内酯(PES)等虽然能够有效成膜稳定正极界面，但却同时极大增加负极界面阻抗导致全电芯阻抗增加，严重恶化循环等动力学性能。因此，制备高镍锂离子电池过程中抑制电解液与正极的反应引起的高温性能恶化同时兼顾负极的界面动力学性能，成为重要的研究方向。

[0004] 鉴于此，特提出本申请。

发明内容

[0005] 本申请的首要发明目的在于提出一种二次电池。

[0006] 本申请的第二发明目的在于提出该二次电池的注液方法。

[0007] 为了完成本申请的目的，采用的技术方案为：

[0008] 本申请涉及一种二次电池，包括正极极片、负极极片、隔膜和电解液，所述正极极片的正极活性物质中包括高镍三元正极材料，所述电解液包括溶剂、电解质盐和成膜添加剂；所述电解液由第一次注入所述二次电池中的电解液S1和第二次注入所述二次电池中的电解液S2组成，所述电解液S1中的成膜添加剂为负极成膜添加剂，所述电解液S2中的成膜添加剂为正极成膜添加剂。

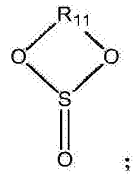
[0009] 优选的，所述高镍三元正极材料的化学式为$LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$，其中，$0.6\leqslant x\leqslant 0.9$，$0.05\leqslant y\leqslant 0.2$，$x+y<1.0$。

[0010] 优选的，所述正极成膜添加剂选自亚硫酸酯化合物、腈化合物中的至少一种。

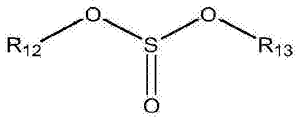
[0011] 优选的，所述亚硫酸酯化合物的结构式如式IA或式IB所示，所述腈化合物的结构式如IC或式ID所示，

CosMX Exhibit 1002, Page 424 of 888

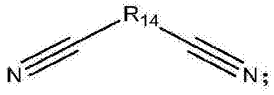
[0012]



；



；



；

；

（ⅠA） （ⅠB） （ⅠC） （ⅠD）

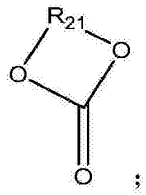
[0013] 其中，R_{11}选自取代或未取代的$C_{1\sim6}$亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim6}$亚烯基；R_{12}、R_{13}、R_{15}各自独立的分别选自取代或未取代的$C_{1\sim12}$烷基、取代或未取代的$C_{2\sim12}$烯基；R_{14}选自取代或未取代的$C_{1\sim12}$的亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim12}$亚烯基、$C_{6\sim12}$的亚芳基；

[0014] 取代基选自卤素、$C_{1\sim6}$烷基、$C_{2\sim6}$烯基。

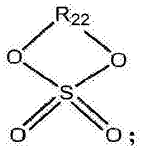
[0015] 优选的，所述负极成膜添加剂选自环状碳酸酯化合物、环状硫酸酯化合物、添加剂锂盐、卤代有机溶剂中的至少一种。

[0016] 优选的，所述环状碳酸酯化合物的结构式如式ⅡA所示，所述环状硫酸酯化合物的结构式如式ⅡB所示，所述卤代有机溶剂的结构式如式ⅡC所示；

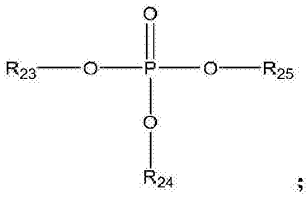
[0017]



；



；



；

（ⅡA） （ⅡB） （ⅡC）

[0018] 其中，R_{21}、R_{22}各自独立的分别选自取代或未取代的$C_{1\sim6}$亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim6}$亚烯基；R_{23}、R_{24}、R_{25}各自独立的分别选自卤素取代的$C_{1\sim12}$烷基；取代基选自卤素、$C_{1\sim6}$烷基、$C_{2\sim6}$烯基。

[0019] 优选的，所述亚硫酸酯化合物选自亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙稀酯、二甲基亚硫酸酯或二乙基亚硫酸酯中的至少一种；所述腈化合物选自丙烯腈、己二腈或丁二腈中的至少一种；所述环状碳酸酯化合物选自碳酸亚乙烯酯；所述环状硫酸酯化合物选自硫酸乙烯酯或4-甲基硫酸亚乙酯中的至少一种；所述卤代有机溶剂选自三氟乙基磷酸酯；所述添加剂锂盐选自2-三氟甲基磺酰亚胺锂或双氟磺酰亚胺锂中的至少一种。

[0020] 优选的，有机溶剂包括碳酸酯化合物、羧酸酯化合物或醚中的至少一种；优选的，所述碳酸酯化合物选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯或碳酸甲乙酯中的至少一种；所述羧酸酯化合物选自γ-丁内酯；所述醚选自四氢呋喃或二甲氧甲烷中的至少一种。

[0021] 优选的，所述正极成膜添剂的质量百分比含量为总溶剂质量的0.1%～10%，优选为0.1%～5%；所述负极成膜添剂的质量百分比含量为总溶剂质量的0.1%～10%，优选为0.1%～5%。

[0022] 本申请还涉及一种二次电池电解液的注液方法，所述方法采用二次注液方式，第一次注液密封化成后进行第二次注液，所述第一次注液采用本申请的电解液S1，所述第二次注液采用本申请的电解液S2。

CosMX Exhibit 1002, Page 425 of 888

[0023] 本申请的技术方案至少具有以下有益的效果：

[0024] 本申请的二次电池平衡了高镍二次电池的高温性能和动力学性能，本申请电解液由第一次注入的电解液S1和第二次注入的电解液S2组成，通过两次注液先后分别引入正、负极成膜添加剂。首先通过第一次注液加入负极成膜添加剂，并且经化成使得石墨表面形成良好的固体电解质界面膜(solid electrolyte interface，SEI)，有效隔离电解液与负极材料，从而可防止直接接触副反应；随后通过第二次注液加入正极成膜添加剂，然后首次对电芯进行高压充电并测试标称容量的过程中形成细密的正极界面膜(CEI)，从而可钝化高镍材料表面活性位点。由于SEI膜的保护作用，避免了正极成膜添加剂与负极界面作用，同时兼顾正负极界面修饰，平衡了高镍锂离子电池的高温性能和循环性能。

[0025] 并且，本申请的注液方法简单易行，在现有的工序基础上添加二次注液工序即可实现。

具体实施方式

[0026] 下面结合具体实施例，进一步阐述本申请。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而不用于限制本申请的范围。

[0027] 本申请涉及一种二次电池，包括正极极片、负极极片、隔膜和电解液，正极极片的正极活性物质中高镍三元正极材料，电解液包括溶剂、电解质盐和成膜添加剂；电解液由第一次注入二次电池中的电解液S1和第二次注入二次电池中的电解液S2组成，电解液S1中的成膜添加剂为负极成膜添加剂，电解液S2中的成膜添加剂为正极成膜添加剂。本申请二次电池通过二次注液制备而成，第一次注液注入含有负极成膜添加剂的电解液S1，第二次注液注入含有正极成膜添加剂的电解液S2。

[0028] 高镍三元正极材料在使用过程中会使常规电解液发生显著的氧化分解反应，导致高温存储产气非常严重。本申请首先通过注液加入负极成膜添加剂并且化成使石墨表面形成良好的SEI，随后通过注液加入正极成膜添加剂，在容量时形成细密的正极界面膜(CEI)以钝化高镍材料表面活性位点，从而不仅解决了产气问题，还兼顾了高镍锂离子电池的高温性能和循环性能。

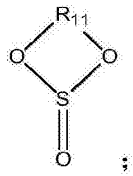
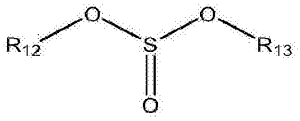
[0029] 作为本申请二次电池的一种改进，高镍三元正极材料的化学式为$LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$，一般来讲，高镍材料中x需大于0.5；在本申请中，$0.6\leq x\leq 0.9$，$0.05\leq y\leq 0.2$，$x+y<1.0$。本申请的高镍三元正极材料可大幅度提升材料的比容量，从而提高二次电池的能量密度。

[0030] 作为本申请二次电池的一种改进，电解液S1占总电解液体积的70％～95％，电解液S2占总电解液体积的5％～30％。

[0031] 作为本中请二次电池的一种改进，正极成膜添加剂选自亚硫酸酯化合物、腈化合物中的至少一种。

[0032] 作为本申请二次电池的一种改进，亚硫酸酯化合物包括环状亚硫酸酯和直链亚硫酸酯，环状亚硫酸酯的结构式如式IA，直链亚硫酸酯结构式如式IB所示：

CosMX Exhibit 1002, Page 426 of 888

[0033]  ；  ；

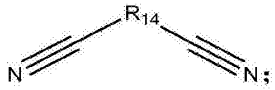
（ⅠA） （ⅠB）

[0034] 作为本申请二次电池的一种改进，R_{11}选自取代或未取代的$C_{1\sim6}$亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim6}$亚烯基；R_{12}、R_{13}各自独立的分别选自取代或未取代的$C_{1\sim12}$烷基、取代或未取代的$C_{2\sim12}$烯基；

[0035] 取代基选自卤素、$C_{1\sim6}$烷基、$C_{2\sim6}$烯基。

[0036] 作为本申请二次电池的一种改进，亚硫酸酯化合物选自亚硫酸乙烯酯(ES)、亚硫酸丙烯酯(PS)、二甲基亚硫酸酯(DMS)、二乙基亚硫酸酯(DES)。

[0037] 作为本申请二次电池的一种改进，腈化合物包括单腈基化合物和二腈基化合物，单腈基化合物的结构式如IC所示，二腈基化合物的结构式如式ID所示；

[0038]  ； ；

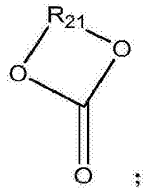
（ⅠC） （ⅠD）

[0039] 其中，R_{14}选自取代或未取代的$C_{1\sim12}$的亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim12}$亚烯基、$C_{6\sim12}$的亚芳基；R_{15}各自独立的分别选自取代或未取代的$C_{1\sim12}$烷基、取代或未取代的$C_{2\sim12}$烯基；取代基选自卤素、$C_{1\sim6}$烷基、$C_{2\sim6}$烯基。

[0040] 作为本申请二次电池的一种改进，腈化合物选自丙烯腈(AAN)、己二腈(ADN)、丁二腈(SN)。

[0041] 作为本申请二次电池的一种改进，负极成膜添加剂选自环状碳酸酯化合物、环状硫酸酯化合物、添加剂锂盐、卤代有机溶剂中的至少一种。在本申请中，将用于改进电解液性能、不作为电解质的锂盐称为添加剂锂盐，以与电解质锂盐相区别。

[0042] 作为本申请二次电池的一种改进，环状碳酸酯化合物的结构式如式ⅡA所示，

[0043]  ；

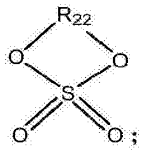
（ⅡA）

[0044] 其中，R_{21}选自取代或未取代的$C_{1\sim6}$亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim6}$亚烯基；取代基选自卤素、$C_{1\sim6}$烷基、$C_{2\sim6}$烯基。

[0045] 作为本申请二次电池的一种改进，环状碳酸酯化合物选自碳酸亚乙烯酯(VC)。

[0046] 作为本申请二次电池的一种改进，环状硫酸酯化合物的结构式如式ⅡB所示，

CosMX Exhibit 1002, Page 427 of 888

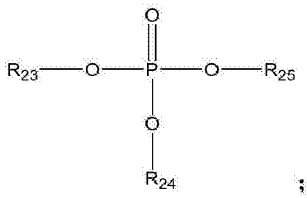
[0047] 

（ⅡB）

[0048] 其中，R_{22}各自独立的分别选自取代或未取代的$C_{1\sim6}$亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim6}$亚烯基；取代基选自卤素、$C_{1\sim6}$烷基、$C_{2\sim6}$烯基。

[0049] 作为本申请二次电池的一种改进，环状硫酸酯化合物选自硫酸乙烯酯(DTD)、4-甲基硫酸亚乙酯。

[0050] 作为本申请二次电池的一种改进，卤代有机溶剂的结构式如式ⅡC所示；

[0051] 

（ⅡC）

[0052] 其中，R_{23}、R_{24}、R_{25}各自独立的分别选自卤素取代的$C_{1\sim12}$烷基，取代基选自卤素、$C_{1\sim6}$烷基、$C_{2\sim6}$烯基。

[0053] 作为本申请二次电池的一种改进，卤代有机溶剂选自三氟乙基磷酸酯(TTFP)。

[0054] 作为本申请二次电池的一种改进，添加剂锂盐选自2-三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)。

[0055] 在本申请的上述通式中，碳原子数为1～12的烷基，烷基可为链状烷基，也可为环烷基，位于环烷基的环上的氢可被烷基取代，所述烷基中碳原子数优选的下限值为2，3，4，5，优选的上限值为3，4，5，6，8，10，12。优选地，选择碳原子数为1～10的烷基，进一步优选地，选择碳原子数为1～6的链状烷基，碳原子数为3～8的环烷基，更进一步优选地，选择碳原子数为1～4的链状烷基，碳原子数为5～7的环烷基。作为烷基的实例，具体可以举出：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、己基、2-甲基-戊基、3-甲基-戊基、1，1，2-三甲基-丙基、3，3，-二甲基-丁基、庚基、2-庚基、3-庚基、2-甲基己基、3-甲基己基、异庚基、辛基、壬基、癸基。

[0056] 碳原子数为2～12的烯基可为环状烯基，也可为链状烯基。另外，烯基中双键的个数优选为1个。烯基中碳原子数优选的下限值为3，4，5，优选的上限值为3，4，5，6，8，10，12。优选地，选择碳原子数为2～10的烯基，进一步优选地，选择碳原子数为2～6的烯基，更进一步优选地，选择碳原子数为2～5的烯基。作为烯基的实例，具体可以举出：乙烯基、烯丙基、异丙烯基、戊烯基、环己烯基、环庚烯基、环辛烯基。

[0057] 碳原子数为1～12的亚烷基为直链或支链亚烷基，亚烷基中碳原子数优选的下限值为2，下限值为3，4，5，优选的上限值为3，4，5，6，8，10，12。优选地，选择碳原子数为1～8的亚烷基，更优选的，选择碳原子数为1～6的亚烷基，进一步优选的，选择碳原子数为1～4的亚烷基。作为烷基的实例，具体可以举出：亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚丁基、亚异

CosMX Exhibit 1002, Page 428 of 888

丁基、亚仲丁基、亚戊基、亚己基。

[0058] 碳原子数为2～12的亚烯基为直链或支链亚烯基，亚烯基中双键的个数优选为1个。亚烯基中碳原子数优选的下限值为3,4,5，优选的上限值为3,4,5,6,8,10,12。优选地，选择碳原子数为2～8的亚烯基，更优选的，选择碳原子数为2～6的亚烯基，进一步优选的，选择碳原子数为2～4的亚烯基。作为亚烯基的实例，具体可以举出：亚乙烯基、亚烯丙基、亚异丙烯基、亚烯丁基、亚烯戊基。

[0059] 碳原子数为6～12的亚芳基，例如苯基、苯烷基。优选地，选择碳原子数为6～8的亚芳基，进一步优选地，选择亚苯基。作为亚芳基的实例，具体可以举出：亚苯基、亚苄基。

[0060] 卤素选自氟、氯、溴；并优选氟、氯。

[0061] 作为本申请二次电池的一种改进，有机溶剂为碳酸酯化合物、羧酸酯化合物或醚中的至少一种；优选的，碳酸酯化合物选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯；羧酸酯化合物选自γ-丁内酯；醚选自四氢呋喃或二甲氧甲烷。

[0062] 作为本申请二次电池的一种改进，正极成膜添剂的质量百分比含量为总溶剂质量的0.1%～10%，优选为0.1%～5%；负极成膜添剂的质量百分比含量为总溶剂质量的0.1%～10%，优选为0.1%～5%。如果添加量过少，则不足以在活性材料界面形成完整保护膜；添加量过多则电解液粘度增加其导电性减小影响电池动力学性能，另外多余添加剂在后期电芯使用充放电过充中会持续发生电化学反应，阻抗变大，恶化电芯容量。

[0063] 作为本申请二次电池的一种改进，电解质盐为六氟磷酸锂($LiPF_6$)。

[0064] 作为本申请二次电池的一种改进，负极极片的负极活性物质为石墨。

[0065] 本申请还涉及一种二次电池电解液的注液方法，采用二次注液方式，第一次注液密封化成后进行第二次注液，第一次注液采用本申请的电解液S1，第二次注液采用本申请的电解液S2。

[0066] 优选的，先注入电解液S1后，化成完毕，再剪开气袋注入电解液S2，然后做容量测试。

[0067] 本申请实施例锂离子电池的制备方法为：

[0068] 通过加搅拌、涂布、极片冷压、卷绕、封装、烘烤除水分得到待注液的电芯，其中正极活性材料如表1所示，负极为石墨，电解液中添加1mol/L $LiPF_6$作为锂盐，以碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)作为有机溶剂，注液分为两次进行；第一次注液的电解液S1中添加有负极成膜添加剂，电解液S1占总电解液体积的90%，第二次注液的电解液S2中添加有正极成膜添加剂，电解液S2占总电解液体积的10%。其含量也如表1所示，其中添加剂的质量百分比含量为其占总溶剂的质量百分比含量计算；将S1进行注液，密封化成后，再剪开气袋注入电解液S2，然后对电芯进行封口，整形等工序得到成品电芯，电芯型号为4060D0(厚度4.0毫米，宽度60毫米，长度为130毫米)。

[0069] 表1：

CosMX Exhibit 1002, Page 429 of 888

[0070]

	正极活性材料	电解液				
		锂盐	有机溶剂	S1 添加剂	S2 添加剂	
				DTD	PS	SN
实施例 1	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	1.0%	0.5%	—
实施例 2	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	1.0%	—	0.5%
实施例 3	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	1.0%	0.5%	0.5%
实施例 4	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	1.0%	0.5%	0.5%

[0071] 其中，“—”表示未添加该物质。

[0072] 对比例锂离子电池的制备方法为：

[0073] 通过加搅拌、涂布、极片冷压、卷绕、封装、烘烤除水分得到待注液的电芯，其中正极活性材料如表2所示，负极为石墨，电解液中添加1mol/L $LiPF_6$作为锂盐，以EC和EMC作为有机溶剂，电解液中的添加剂具体如表2所示，将电解液一次注完，密封，化成，然后对电芯进行整形等工序得到成品电芯，电芯型号4060D0（厚度4.0毫米，宽度60毫米，长度为130毫米）。

[0074] 表2：

[0075]

	正极活性材料	锂盐	有机溶剂	添加剂		
				DTD	PS	SN
对比例 1	$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	1.0%	0.5%	0.5%
对比例 2	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	1.0%	0.5%	0.5%
对比例 3	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	1.0%	0.5%	—
对比例 4	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	1.0%	—	0.5%
对比例 5	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	1.0%	0.5%	0.5%
对比例 6	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	—	—	—
对比例 7	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	1.0%	—	—
对比例 8	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	—	0.5%	—
对比例 9	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	—	—	0.5%
对比例 10	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	1.0%	0.5%	0.5%

[0076] 其中，“—”表示未添加该物质。

[0077] 采用本申请实施例二次注液的制备方法，采用低镍正极活性材，按照表3所示的添加剂继续制备对比例的锂离子电池。

[0078] 表3：

CosMX Exhibit 1002, Page 430 of 888

[0079]

	正极活性材料	电解液				
		锂盐	有机溶剂	S1 添加剂	S2 添加剂	
				DTD	PS	SN
对比例 11	$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	1.0%	0.5%	0.5%
对比例 12	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	1.0%	0.5%	0.5%

[0080] 采用本申请实施例二次注液的制备方法，采用$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$作为正极活性材料，按照表4所示的添加剂继续制备对比例的锂离子电池。

[0081] 表4：

[0082]

	锂盐	有机溶剂	S1添加剂	S2添加剂
对比例13	1M $LiPF_6$	EC:EMC＝30:70	—	PS 0.5%，SN0.5%
对比例14	1M $LiPF_6$	EC:EMC＝30:70	PS 1.0%	DTD 0.5%
对比例15	1M $LiPF_6$	EC:EMC＝30:70	SN 1.0%	DTD 0.5%
对比例16	1M $LiPF_6$	EC:EMC＝30:70	—	PS 0.5%，SN0.5%DTD 1%

[0083] 其中，“—”表示未添加该物质。

[0084] 测试方法：

[0085] (1)析锂测试

[0086] 在25℃下，以1C恒流充至4.2V，4.2V恒压充至0.05C。然后，以1C恒流放电至2.8V，以上为一次充放电循环。循环10次后，在干燥房中拆解电芯，观看负极界面析锂状况。

[0087] (2)高温存储产气测试

[0088] 在25℃下，以1C恒流充至4.2V，4.2V恒压充至0.05C，即为100％SOC。以100％SOC在85℃环境中存储，全程测试体积，测试频率为加热0天、1天、2天、4天之后每两天；当测试满30天或者体积膨胀率大于150％则停止测试。

[0089] (3)循环性能测试

[0090] 在25℃下，以1C恒流充至4.2V，4.2V恒压充至0.05C。然后，以1C恒流放电至2.8V，以上为一次充放电循环。将电池按照上述条件进行500周充放电循环。

[0091] 锂电池第500次循环后的容量保持率＝(第500次循环的放电容量/首次放电容量)×100％

[0092] (4)直流阻抗(DCR)测试

[0093] 在25℃下，以1C恒流充至4.2V，4.2V恒压充至0.05C。然后，以1C恒流放电30min，即为50％SOC；在25℃以4C放电30s，-25℃以0.36C放电10s，测定其电压直，用以下式计算出直流阻抗。

[0094] DCR(25℃)＝(放电前电压-脉冲放电末期电压)/(2Ah×4C)

[0095] DCR(-25℃)＝(放电前电压-脉冲放电末期电压)/(2Ah×0.36C)

[0096] 测试结果如表5所示：

[0097] 表5：

CosMX Exhibit 1002, Page 431 of 888

[0098]

	析锂测试	高温存储产气测试	循环性能测试	25℃DCR	-25℃DCR
实施例1	No	21.5%	92.0%	40.2	352.1
实施例2	No	32.5%	92.3%	38.0	336.9
实施例3	No	19.8%	92.1%	41.8	366.2
实施例4	No	24.1%	91.5%	39.8	362.5
对比例1	No	10.0%	95.0%	50.5	425.3
对比例2	No	15.0%	93.4%	49.3	420.2
对比例3	Yes	21.0%	84.5%	42.6	399.5
对比例4	Yes	33.0%	85.8%	40.1	375.4
对比例5	Yes	20.0%	85.0%	41.1	416.0
对比例6	Yes	55.1%	86.3%	38.2	322.5
对比例7	No	38.0%	88.3%	39.1	351.2
对比例8	Yes	26.7%	82.0%	42.0	367.6
对比例9	Yes	32.0%	84.6%	39.6	355.1
对比例10	Yes	23.6%	83.0%	41.3	401.0
对比例11	No	9.8%	95.1%	43.2	376.0
对比例12	No	14.8%	94.3%	42.5	372.3
对比例13	Yes	24.6%	87.2%	41.1	360.8
对比例14	Yes	26.20%	85.50%	44.2	378.5
对比例15	Yes	32.50%	86.20%	43.4	370.2
对比例16	Yes	28.20%	85.20%	40.8	364.1

[0099] 结果分析：

[0100] 从实施例1～3和对比例3～9的对比可知，在$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$锂离子电池体系中，无成膜添加剂时高温存储产气严重并且面临析锂问题。引入正、负极成膜添加剂可以有效界面成膜钝化界面活性位点，从而有效降低高温产气。正极成膜添加剂阻断高镍材料界面与电解液持续反应降低产气效果尤其明显，但在负极界面未有任何保护的情况下却会严重增加负极界面阻抗从而恶化电芯循环性能并且引发析锂。如果首先加入负极成膜添加剂在负极界面化成形成细密SEI保护膜后再引入正极成膜添加剂则有效降低了高温存储产气同时兼顾了常温循环并且避免了析锂风险，相对于一次性加入正、负极成膜添加剂常温和低温DCR也明显降低。

[0101] 从对比例1和2、实施例3和对比例1、2、5、10的对比可知，高、低镍含量三元正极材料对成膜添加剂作用表现具有差异性。以低镍含量三元正极材料($LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$，$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$)的电池，正极成膜添加剂在负极成膜添加剂化成成膜之前或者之后引入对于其高温存储以及动力学性能并无明显影响。但对于高镍含量三元正极材料电池($LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$，$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$)各种添加剂对高温存储改善一致的情况下，在钝化负极界面后引入正极成膜添加剂可以同时提高其循环性能，改善析锂和DCR。

[0102] 从对比例13与实施例3对比可知，在第一次注液过程中不添加负极成膜加剂，无法形成有效SEI保护负极界面，所以后续加入的正极成膜添加剂仍可以在负极界面反应，导致

CosMX Exhibit 1002, Page 432 of 888

析锂，增加界面阻抗并恶化循环。从对比例14、15与实施例3对比可知，在第一次注液过程中添加正极成膜加剂、在第二次注液过程中添加负极成膜添加剂，正极成膜添加剂直接与负极界面反应恶化界面阻抗，即使后续再补充负极成膜添加剂也无法阻止析锂和循环的恶化。将全部添加剂在第二次注液时加入，同样属于负极界面无良好保护SEI的情况，所以界面阻抗增加，析锂严重，循环衰减迅速。

[0103] 综上，本申请通过细化成膜添加剂对电池正负极作用，优先在负极生成SEI膜，避免了正极成膜添加剂对其的副反应，兼顾正、负极界面修饰，平衡了高镍锂离子电池的高温性能和循环性能。

[0104] 其他实施例：

[0105] 采用本申请实施例二次注液的制备方法，采用$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$作为正极材料，按照表6所示的添加剂制备锂离子电池。

[0106] 表6

[0107]

	锂盐	有机溶剂	S1 添加剂	S2 添加剂
实施例 5	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	VC 1.0%	PS 0.5%，SN0.5%
实施例 6	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	LiTFSI 1.0%	PS 0.5%，ADN 0.5%
实施例 7	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	TTFP 1.0%	PS 0.5%，AAN 0.5%
实施例 8	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	VC 1.0%	ES1%
实施例 9	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	LiFSI 0.5%，VC 0.5%	ES 0.5%，AAN 0.5%
实施例 10	1M $LiPF_6$	EC:EMC=30:70	TTFP 1.0%	DMS 1%
实施例 10	1M $LiPF_6$	EC:EMC:DMC=30:50:20	DTD 1.0%	DES 1.0%

[0108] 该实施例制备得到的二次电池的性能与以上实施例相近，限于篇幅不再赘述。

[0109] 本申请虽然以较佳实施例公开如上，但并不是用来限定权利要求，任何本领域技术人员在不脱离本申请构思的前提下，都可以做出若干可能的变动和修改，因此本申请的保护范围应当以本申请权利要求所界定的范围为准。

CosMX Exhibit 1002, Page 433 of 888

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103348516 A
(43)申请公布日 2013.10.09

(21)申请号 201180066303.8
(22)申请日 2011.12.27
(30)优先权数据
2011-016570 2011.01.28 JP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2013.07.29
(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2011/080285 2011.12.27
(87)PCT申请的公布数据
WO2012/101948 JA 2012.08.02
(71)申请人 三洋电机株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 尾形敦 小笠原毅
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
H01M 4/525(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/38(2006.01)
H01M 4/505(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)
H01M 10/0566(2006.01)

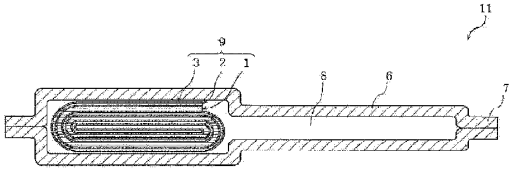
权利要求书1页 说明书19页 附图4页

(54)发明名称

非水电解液二次电池用正极活性物质、其制造方法、使用该正极活性物质的非水电解液二次电池用正极以及使用该正极的非水电解液二次电池

(57)摘要

本发明的目的在于提供非水电解液二次电池用正极活性物质等，其通过抑制由负极移动而来的电解液分解物与正极的反应、正极与电解液的反应，从而抑制充电时的气体产生，由此，能够飞跃地提高循环特性等电池特性。该正极活性物质的特征在于，在钴酸锂表面粘着有由钠、氟和铒形成的化合物；可以通过边调节pH边向包含钴酸锂和氟化钠的悬浮液中加入溶解有硝酸铒五水合物的水溶液而制造。



CN 103348516 A

1. 一种非水电解液二次电池用正极活性物质，其特征在于，包含锂过渡金属复合氧化物以及由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物；该化合物主要存在于所述锂过渡金属复合氧化物的表面。

2. 根据权利要求 1 所述的非水电解液二次电池用正极活性物质，其中，所述由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物粘着于锂过渡金属复合氧化物的表面。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的非水电解液二次电池用正极活性物质，其中，所述由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物的平均粒径为 1nm 以上且 100nm 以下。

4. 根据权利要求 1 ～ 3 中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质，其中，所述稀土类元素为选自铒、钇、镧、钕、钐及镱中的至少 1 种。

5. 一种非水电解液二次电池用正极，其特征在于，具有：

正极集电体、

和正极合剂层，其形成于所述正极集电体的至少一侧的面上；

所述正极合剂层中包含：含有锂过渡金属复合氧化物的正极活性物质、粘结剂、导电剂、以及由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物。

6. 根据权利要求 5 所述的非水电解液二次电池用正极，其中，所述由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物主要存在于所述锂过渡金属复合氧化物的表面。

7. 根据权利要求 6 所述的非水电解液二次电池用正极，其中，所述由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物粘着于所述锂过渡金属复合氧化物的表面。

8. 根据权利要求 7 所述的非水电解液二次电池用正极，其中，所述由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物的平均粒径为 1nm 以上且 100nm 以下。

9. 一种非水电解液二次电池用正极活性物质的制造方法，其特征在于，边调节 pH 边向具备锂过渡金属复合氧化物以及包含氟和碱金属的水溶性的化合物的悬浮液中加入溶解有包含稀土类元素的化合物的水溶液。

10. 根据权利要求 9 所述的非水电解液二次电池用正极活性物质的制造方法，在所述锂过渡金属复合氧化物表面粘着包含碱金属元素、氟元素和稀土类元素的化合物后，将其在小于 500℃下进行热处理。

11. 一种非水电解液二次电池，其特征在于，具有所述权利要求 5 ～ 8 中任一项所述的正极、负极和非水电解液。

12. 根据权利要求 11 所述的非水电解液二次电池，其中，所述负极所包含的负极活性物质中含有选自由炭颗粒、硅颗粒和硅合金颗粒所组成的组中的至少一种。

13. 根据权利要求 12 所述的非水电解液二次电池，其中，所述负极活性物质使用包含硅颗粒或硅合金颗粒的化合物。

CosMX Exhibit 1002, Page 435 of 888

非水电解液二次电池用正极活性物质、其制造方法、使用该正极活性物质的非水电解液二次电池用正极以及使用该正极的非水电解液二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解质二次电池用正极活性物质。

背景技术

[0002] 近年来，移动电话、笔记本电脑、个人数字助理(PDA，Personal Digital Assistant)等移动信息终端的小型和轻量化正急速发展，作为其驱动电源的电池要求更高容量化。伴随充放电，锂离子在正、负极之间移动来进行充放电的锂离子电池，由于具有高的能量密度，并且容量高，因此被广泛用作上述那样的移动信息终端的驱动电源。

[0003] 这里，上述移动信息终端随着动画再生功能、游戏功能等功能的充实，存在消耗电力更高的趋势，强烈期望进一步高容量化。作为将上述非水电解质二次电池高容量化的方法，除了提高活性物质的容量的方法、增加每单位体积的活性物质的填充量等的方法以外，还有提高电池的充电电压的方法。然而，提高电池充电电压的情况下，正极活性物质与电解液的反应性变高，与电池充放电相关的材料劣化并且对电池性能带来不少恶劣影响。

[0004] 为了解决这样的问题，公开了以下所示的方案。

[0005] (1)公开有如下主旨：将氟化铝、氟化锌、氟化锂等氟化物的金属原子量按照相对于正极活性物质的重量以0.1～10重量%进行覆盖。由此，循环特性提高(参照下述专利文献1)。

[0006] (2)公开有如下主旨：特征在于相对于正极活性物质的重量以0.3～10重量%的比例混合氟化物，作为该正极的制造方法，将包含锂、过渡金属以及氧的复合氧化物的原材料、和平均粒径20μm以下的稀土类元素的氟化物等混合；将该混合物进一步粉碎混合(参照下述专利文献2)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1：日本特表2008-536285号公报

[0010] 专利文献2：日本特开2000-353524号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 然而，上述2个方案具有如下问题：由于不能充分地抑制电解液与正极活性物质的反应、以及抑制在负极发生反应并移动至正极的分解物与正极活性物质的反应，因此不能飞跃地提高循环特性。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明的特征在于，包含锂过渡金属复合氧化物以及由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物；该化合物主要存在于所述锂过渡金属复合氧化物的表面。

CosMX Exhibit 1002, Page 436 of 888

[0015] 发明的效果

[0016] 根据本发明，起到能够使循环特性等电池特性飞跃地提高这样优异的效果。

附图说明

[0017] 图 1 为本发明实施方式的非水电解液二次电池的主视图。

[0018] 图 2 是沿图 1 的 A-A 线箭头方向的截面图。

[0019] 图 3 是通过扫描型电子显微镜（SEM）观察电池 A1 的正极活性物质时的照片。

[0020] 图 4 为表示电池 B、Y 中的交流阻抗特性的图表。

具体实施方式

[0021] 本发明的特征在于，包含锂过渡金属复合氧化物以及由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物；该化合物主要存在于所述锂过渡金属复合氧化物的表面。

[0022] 只要由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物主要存在于上述锂过渡金属复合氧化物的表面，就能够充分抑制锂过渡金属复合氧化物与电解液反应，或与负极活性物质反应而生成的分解产物向正极移动、从而与锂过渡金属复合氧化物反应。因此，能够飞跃地提高使用了该正极活性物质的电池的循环特性。

[0023] 另外，由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物主要存在于上述锂过渡金属复合氧化物的表面，因此能够更有效地抑制锂过渡金属氧化物上的副反应。但是，由于是“主要存在”，因此并不需要上述化合物的全部都存在于锂过渡金属复合氧化物的表面，也可以是一部分存在于锂过渡金属复合氧化物的内部。另外，上述化合物存在于锂过渡金属复合氧化物的表面时，不仅存在于锂过渡金属复合氧化物的一次颗粒的表面、也可以存在于锂过渡金属复合氧化物的二次颗粒的表面。特别是，二次颗粒的表面比一次颗粒的表面更有活性，因此，上述化合物如果存在于二次颗粒的表面，能够进一步抑制锂过渡金属复合氧化物与电解液等的副反应。

[0024] 需要说明的是，“主要”是指上述化合物的 50 质量％以上存在于锂过渡金属复合氧化物的表面的状态。

[0025] 此处，作为由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物的代表的组成式，可以列举出例如：ALn_3F_{10}、ALn_2F_7、$A_3Ln_5F_{18}$、$ALnF_4$、$A_3Ln_2F_9$、A_2LnF_5、A_3LnF_6、A_XLnF_{3+X}（0 ＜ X、A ＝碱金属元素、Ln ＝稀土类元素）等。

[0026] 优选由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物粘着于锂过渡金属复合氧化物的表面。

[0027] 由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物存在于锂过渡金属复合氧化物的表面，并且只要粘着于其表面，就容易长时间地发挥上述的作用效果。这是因为，只要是这样的构成的正极活性物质，与导电剂等进行混炼时，由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物不易从锂过渡金属复合氧化物剥离，并且容易维持该化合物均匀地分散的状态。

[0028] 由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物的平均粒径优选为 1nm 以上且 100nm 以下。

[0029] 上述化合物的平均粒径超过 100nm 时，即便一个化合物的体积变大，与锂过渡金

CosMX Exhibit 1002, Page 437 of 888

属复合氧化物的粘着面积也不会变得很大。因此，只要粘着量相同，化合物的平均粒径变得越大、就越难以发挥抑制电解液的分解等副反应的效果。为了阻止这些，需要过剩地加入化合物，但是如果过剩地加入化合物，在正极活性物质之间、正极活性物质和导电剂之间、或者正极活性物质和集电体之间等，电子的收受变得困难，因此，导致电池的充放电特性降低。

[0030] 与此相对，如果上述化合物的平均粒径为 100nm 以下，则能够抑制对锂的移动的阻碍。而且，能够不过剩地加入化合物而抑制电解液的分解等副反应，因此，能够更有效地抑制电解液与锂过渡金属复合氧化物的反应而不招致电池的功率降低。另一方面，将上述化合物的平均粒径设为 1nm 以上的原因是，如果该平均粒径小于 1nm，则锂过渡金属复合氧化物的表面被化合物过剩地覆盖，在正极活性物质之间、正极活性物质和导电剂之间、或者正极活性物质和集电体之间，电子的收受变困难，有导致电池的充放电特性降低的担心。

[0031] 需要说明的是，上述平均粒径为通过扫描型电子显微镜（SEM）观察时的值。

[0032] 本发明的特征在于，具有正极集电体和形成于该正极集电体至少一侧的面上的正极合剂层；该正极合剂层中包含含有锂过渡金属复合氧化物的正极活性物质、粘结剂、导电剂、以及由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物。

[0033] 由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物只要包含于正极合剂层中即可（即，也可以不一定存在于锂过渡金属复合氧化物的表面等）。因此，仅将该化合物和锂过渡金属复合氧化物混合的情形也包括在本发明内。

[0034] 另外，由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物优选主要存在于上述锂过渡金属复合氧化物的表面；特别是该化合物优选粘着于锂过渡金属复合氧化物的表面。另外，该化合物的平均粒径优选为 1nm 以上且 100nm 以下。

[0035] 只要是这些构成，如上所述，能够进一步地发挥本发明的作用效果。

[0036] 本发明的特征在于，边调节 pH 边向具备锂过渡金属复合氧化物以及包含氟和碱金属的水溶性化合物的悬浮液中加入溶解有包含稀土类元素的化合物的水溶液。

[0037] 通过这样的方法，能够将由碱金属元素、氟元素和稀土类元素形成的化合物预先配置（若在上述方法中即为粘着）于锂过渡金属复合氧化物的表面。特别是，使用该方法时，不仅是将上述化合物粘着于锂过渡金属复合氧化物的表面、还能够均匀地分散粘着，因此能够进一步提高循环特性等电池特性。其中，作为将该化合物配置于锂过渡金属复合氧化物表面的方法，对于该方法没有限定，例如：既可以使用将锂过渡金属复合氧化物和由碱金属元素、氟元素及稀土类元素形成的化合物机械地混合的方法；也可以使用将溶解有稀土类的盐、包含氟和碱金属的盐的溶液、或者、溶解有稀土类的盐、包含碱金属的盐和包含氟的盐的溶液喷雾于锂过渡金属复合氧化物上并干燥，进而进行热处理的方法。

[0038] 此处，使用上述方法时，悬浮液的 pH 优选为 4 以上且 12 以下。这是因为，如果 pH 小于 4，则有时锂过渡金属复合氧化物溶解了。另一方面，如果 pH 超过 12，则加入溶解有包含稀土类元素的化合物的水溶液时，有时产生稀土类的氢氧化物等杂质。pH 的调节可以使用酸性或者碱性的水溶液而进行。

[0039] 作为上述包含碱金属元素和氟的化合物，可列举出例如：氟化锂、氟化钠、氟化钾等。上述化合物的添加量优选相对于稀土类盐 1 摩尔根据稀土类能够获得的价数（即，反应量）而设为超过 3 摩尔并且 10 摩尔以下。这是因为，如果包含碱金属和氟的化合物的添加

CosMX Exhibit 1002, Page 438 of 888

量为稀土类能够得到的价数的摩尔数以下，则有氟量不足、不能充分地生成包含碱金属、氟元素和稀土类元素的化合物；另一方面，如果上述化合物的添加量超过 10 摩尔，则该化合物的添加量过多而产生浪费。

[0040] 需要说明的是，作为包含稀土类元素的化合物（稀土类盐），可例示出硫酸盐、硝酸盐、氯化物、醋酸盐、草酸盐等。

[0041] 包含碱金属元素、氟元素和稀土类元素的化合物相对于上述锂过渡金属复合氧化物的比例，以稀土类元素换算计，优选为 0.01 质量％以上且 0.3 质量％以下。该比例小于 0.01 质量％时，则附着于锂过渡金属复合氧化物表面的化合物量变得过小，不能得到充分的效果；另一方面，如果该比例超过 0.3 质量％，则在正极活性物质之间、正极活性物质和导电剂之间、或者正极活性物质和集电体之间等，电子的收受变得困难，因此，导致电池充放电特性的降低。

[0042] 优选将包含碱金属元素、氟元素和稀土类元素的化合物粘着于上述锂过渡金属复合氧化物表面之后，将其在小于 500℃下进行热处理。

[0043] 有时将如上制作的正极活性物质在制作后在氧化性气氛、还原性气氛或者减压状态下进行热处理。该热处理中，如果热处理温度超过 500℃，则伴随着温度的高温化，粘着于锂过渡金属复合氧化物表面的化合物分解、或者不仅是该化合物凝聚而且该化合物扩散至锂过渡金属复合氧化物的内部。如果产生这样的情况，则抑制电解液与正极活性物质的反应的效果降低。因此，进行热处理时，优选在处理温度小于 500℃下进行热处理。其中，为了适当地除去水分，热处理温度优选为 80℃以上。

[0044] 一种非水电解质二次电池，其特征在于，具有上述正极、负极和非水电解液。

[0045] 上述负极所包含的负极活性物质中优选含有选自炭颗粒、硅颗粒、以及硅合金颗粒所组成的组中的至少一种。

[0046] 炭颗粒的充放电电位在金属锂的氧化还原电位附近并低于金属锂的氧化还原电位，因此初期充放电时在炭颗粒表面容易产生炭与电解液的副反应。

[0047] 另一方面，硅颗粒、硅合金颗粒的充放电电位虽然高于炭，但伴随着充放电的膨胀收缩度大，伴随着充放电循环时体积变化，负极活性物质裂开、产生电化学活性的（容易与电解液反应）新生面。结果，充放电循环中，在该新生面上，电解液与硅颗粒等的副反应明显地产生。

[0048] 这样，不管使用何种颗粒，由电解液与负极活性物质的副反应而产生分解产物，该分解产物反复地向正极移动。因此，在正极表面，该分解产物与锂过渡金属复合氧化物反应、加速正极的劣化。但是，只要在锂过渡金属复合氧化物的表面粘附有包含碱金属元素、氟元素和稀土类元素的化合物，就能够抑制这样的反应的产生。

[0049] （其他的事项）

[0050] （1）作为本发明中的正极活性物质，可列举出含有钴、镍、锰等过渡金属的含锂过渡金属复合氧化物。具体而言，可例示出：钴酸锂、Ni-Co-Mn 的锂复合氧化物、Ni-Mn-Al 的锂复合氧化物、Ni-Co-Al 的锂复合氧化物、Co-Mn 的锂复合氧化物、包含铁、锰等的过渡金属的含氧酸盐（以 $LiMPO_4$、Li_2MSiO_4、$LiMBO_3$ 所表示，M 选自 Fe、Mn、Co、Ni）。另外，它们可以单独使用，也可以混合使用。

[0051] （2）上述含锂过渡金属复合氧化物中，也可以将 Al、Mg、Ti、Zr 等物质固溶或者包

CosMX Exhibit 1002, Page 439 of 888

含于粒界中。另外，在其表面除了包含碱金属元素、氟元素和稀土类元素的化合物之外，也可以粘着 Al、Mg、Ti、Zr 等的化合物。因为即便粘着有这些化合物，也能够抑制电解液与正极活性物质的接触。

[0052] （3）作为上述镍钴锰酸锂，可以使用镍和钴和锰的摩尔比为 1 :1 :1，或者 5 :3 :2、5 :2 :3、6 :2 :2、7 :2 :1、7 :1 :2、8 :1 :1 等已知组成的镍钴锰酸锂；特别是，为了增大正极容量，优选使用镍、钴的比例比锰还要多的镍钴锰酸锂。

[0053] （4）对于本发明中使用的非水电解质的溶剂，没有特别的限制，可以使用非水电解质二次电池中一直以来使用的溶剂。可以使用例如：碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯等环状碳酸酯；碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等链状碳酸酯；醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、γ-丁内酯等包含酯的化合物；丙烷磺内酯等包含砜基的化合物；1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、1,2-二噁烷、1,4-二噁烷、2-甲基四氢呋喃等包含醚的化合物；丁腈、戊腈、正庚腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,5-戊三甲腈等包含腈的化合物；二甲基甲酰胺等包含酰胺的化合物等。特别优选使用它们的部分 H 被 F 取代的溶剂。此外，它们可以单独或组合多个使用，特别优选环状碳酸酯与链状碳酸酯组合而成的溶剂，它们中进一步组合少量包含腈的化合物、包含醚的化合物而成的溶剂。

[0054] 另一方面，作为非水电解液的溶质，可以使用以往一直使用的溶质，例示有 $LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiPF_{6-x}(C_nF_{2n-1})_x$[其中，$1<x<6$，n=1 或 2] 等，进而，可以使用它们中的一种或混合使用两种以上。对于溶质的浓度，没有特别限定，优选每 1 升电解液为 0.8 ～ 1.5 摩尔。

[0055] （5）作为本发明中使用的负极，可以使用一直使用的负极；特别是可列举出：能够吸附放出锂的炭材料、或者能够与锂合金化的金属或者包含该金属的合金化合物。

[0056] 作为炭材料，可以使用天然石墨、难石墨化性炭、人造石墨等石墨类，焦炭类等；作为合金化合物，可列举出包含至少一种能够与锂合金化的金属的物质。特别是，作为能够与锂形成合金的元素，优选为硅、锡；也可以使用它们与氧结合的氧化硅、氧化锡等。另外，可以使用将上述炭材料与硅、锡的化合物混合的物质。

[0057] 除了上述之外，尽管能量密度降低，也可以使用相对于钛酸锂等金属锂的充放电电位比炭材料等还要高的物质作为负极材料。

[0058] （6）在正极和隔离体的界面、或者负极和隔离体的界面中，可以形成由以往一直使用的无机物填料形成的层。作为填料，也可以使用：单独采用或多个采用了以往一直使用的钛、铝、硅、镁等而成的氧化物、磷酸化合物，或者使用其表面被氢氧化物等处理过的物质。

[0059] 上述填料层的形成可以采用将含有填料的浆料直接涂布于正极、负极、或隔离体而形成的方法；将由填料形成的片材贴附于正极、负极、或隔离体的方法等。

[0060] （7）作为本发明中使用的隔离体，可以使用以往一直使用的隔离体。具体而言，不仅是由聚乙烯形成的隔离体、也可以使用在聚乙烯层的表面形成有由聚丙烯形成的层的隔离体、在聚乙烯隔离体的表面涂布有芳香族聚酰胺系树脂等树脂的隔离体。

[0061] 实施例

[0062] 以下，对于本发明的非水电解质二次电池用正极活性物质、正极以及电池，进行以下说明。另外，该发明中的非水电解质二次电池用正极活性物质、正极以及电池不限定于下

CosMX Exhibit 1002, Page 440 of 888

述方式所示的物质，在不改变其主旨的范围内可以适当变更来实施。

[0063] [第 1 实施例]

[0064] 第 1 实施例中，对于将硅用于负极活性物质情况下的效果，进行调查。

[0065] (实施例 1)

[0066] [正极的制作]

[0067] (1) 正极活性物质的制作

[0068] 首先，相对于钴酸锂固溶各 1.0 摩尔％的 Mg 和 Al，并且准备含有 0.04 摩尔％的 Zr 的钴酸锂颗粒 1000g，将该颗粒添加至 3.0L 的纯水中进行搅拌，制备分散有钴酸锂的悬浮液。接着，向该悬浮液中加入在 100mL 的纯水中溶解有氟化钠 1g(需要说明的是，稀土类元素 [本实施例 1 中为铒] 与氟的比例以摩尔比计为 1 :5.8)的水溶液。接着，向上述悬浮液中加入将硝酸铒五水合物 1.81g (以铒元素换算计为 0.068 质量％) 溶解于 200mL 的纯水中而成的溶液。需要说明的是，为了将含有钴酸锂和氟化钠的悬浮液的 pH 值调节至 7，适当添加 10 质量％的硝酸水溶液或者 10 质量％的氢氧化钠水溶液。

[0069] 之后，在上述硝酸铒五水合物溶液的添加结束后，抽吸过滤，进而进行水洗，将所得到的粉末在 120℃下进行干燥，得到在上述镍酸锂的表面粘着有包含钠、铒和氟的化合物的粉末。然后，将得到的粉末在 300℃下在空气中热处理 5 小时。

[0070] 此处，通过扫描型电子显微镜 (SEM) 对所得到的正极活性物质进行了观察，结果如图 3 所示，确认到在正极活性物质的表面，均匀地分散粘着有平均粒径 1nm 以上且 100nm 以下的包含钠、铒和氟的化合物。另外，通过 ICP 测定了该化合物的粘着量，结果，以铒元素换算计，相对于钴酸锂为 0.068 质量％。

[0071] (2) 正极的制作

[0072] 将上述正极活性物质粉末、作为正极导电剂的炭黑 (乙炔黑) 粉末 (平均粒径 : 40nm)、和作为正极粘结剂 (粘接剂) 的聚偏氟乙烯 (PVdF) 按照以质量比计成为 95 :2.5 :2.5 的比例的方式，在 NMP 溶液中进行混炼而制备正极合剂浆料。最后，将该正极合剂浆料涂布于由铝箔形成的正极集电体的两面，使其干燥后，用轧制辊轧制，由此制作在正极集电体的两面上形成有正极合剂层的正极。需要说明的是，将正极的填充密度设为 3.7g / cc。

[0073] [负极的制作]

[0074] (1) 硅负极活性物质的制作

[0075] 首先，由热还原法制造多晶硅块。具体地，将设置在金属反应炉 (还原炉) 内的硅芯通电加热，升温到 800℃，向其中通入纯化的高纯度的单硅烷 (SiH_4) 气体的蒸气和纯化的氢气的混合气体，使多晶硅析出在硅芯的表面，由此，制作生成了粗的棒状的多晶硅块。

[0076] 接着，通过对该多晶硅块进行粉碎分级，制作纯度 99% 的多晶硅颗粒 (负极活性物质颗粒)。在该多晶硅颗粒中，微晶尺寸为 32nm，中值粒径为 10μm。另外，上述微晶尺寸是使用粉末 X 射线衍射的硅的 (111) 峰的半值宽度，通过 scherrer 式算出的。此外，上述中值粒径规定为在基于激光衍射法的粒度分布测定中累积体积达到 50% 时的直径。

[0077] (2) 负极合剂浆料的制作

[0078] 在作为分散介质的 NMP 中，将上述负极活性物质粉末、作为负极导电剂的平均粒径 3.5μm 的石墨粉末、作为负极粘结剂的具有下述化学式 1 (n 为 1 以上的整数) 所表示的分子结构并且玻璃化转变温度为 300℃的热塑性聚酰亚胺树脂前体的清漆 (溶剂 :NMP，浓

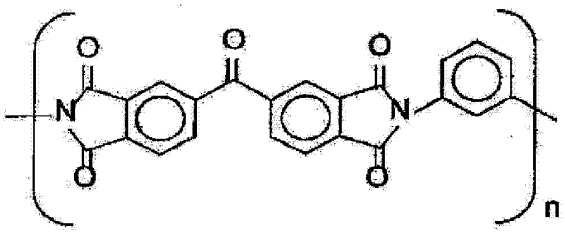
CosMX Exhibit 1002, Page 441 of 888

度：以通过热处理的聚合物化＋亚胺化后的聚酰亚胺树脂的量计，为 47 质量%），以负极活性物质粉末和负极导电剂粉末和酰亚胺化后的聚酰亚胺树脂的质量比成为 89.5：3.7：6.8 的方式进行混合，从而制备负极合剂浆料。

[0079] 这里，上述聚酰亚胺树脂前体的清漆可以由下述化学式 2、化学式 3、化学式 4 所示的 3,3',4,4'－二苯甲酮四羧酸二乙酯和下述化学式 5 所示的间苯二胺来制作。此外，上述化学式 2、化学式 3、化学式 4 所示的 3,3',4,4'－二苯甲酮四羧酸二乙酯可以通过使下述化学式 6 所示的 3,3',4,4'－二苯甲酮四羧酸二酐在 NMP 的存在下与 2 当量的乙醇反应来制作。

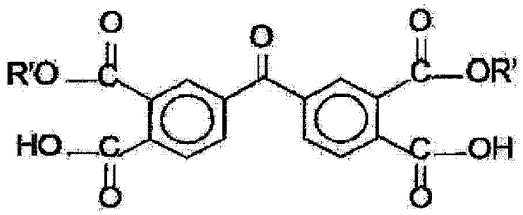
[0080] [化学式 1]

[0081]



[0082] [化学式 2]

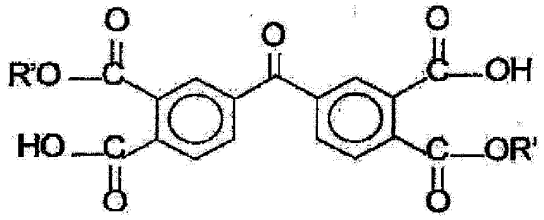
[0083]



[0084] 式中，R'为乙基

[0085] [化学式 3]

[0086]

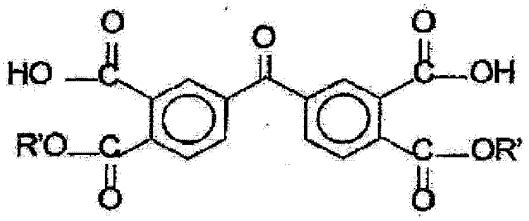


[0087] 式中，R'为乙基

[0088] [化学式 4]

[0089]

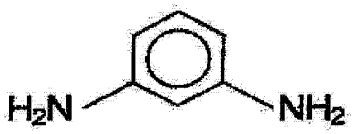
CosMX Exhibit 1002, Page 442 of 888



[0090] 式中，R’为乙基

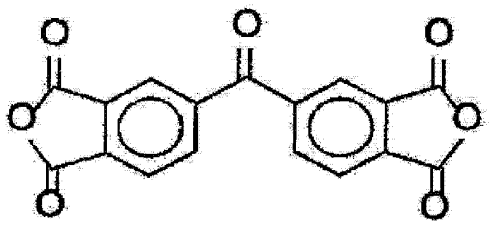
[0091] [化学式 5]

[0092]



[0093] [化学式 6]

[0094]



[0095] (3) 负极的制作

[0096] 作为负极集电体使用将厚度 18μm 的铜合金箔(C7025 合金箔，组成为 Cu96.2 质量%、Ni3 质量%、Si0.65 质量%、Mg0.15 质量%)的两面按照表面粗糙度 Ra (JIS B0601-1994)为 0.25μm、平均峰值间隔(Average peak interval)S (JIS B0601-1994)为 1.0μm 的方式粗化了的物质。在 25℃空气中将上述负极合剂浆料涂布于该负极集电体的两面，在 120℃空气中干燥，然后在 25℃空气中轧制。将所得物质切割成长度 380mm、宽度 52mm 的长方形，然后在氩气气氛、400℃下进行 10 小时的热处理，制作在负极集电体的表面形成有负极活性物质层的负极。需要说明的是，将负极的填充密度设为 1.6g / cc，在负极的端部连接作为负极集电片的镍板。

[0097] [非水电解液的制备]

[0098] 在将氟代碳酸亚乙酯(FEC)和碳酸甲乙酯(MEC)以体积比 20 :80 混合而得到的溶剂中溶解 1 摩尔 / 升六氟磷酸锂($LiPF_6$)，然后在该溶液中溶解 0.4 质量%的二氧化碳气体，制备非水电解液。

[0099] [电池的制作]

[0100] 在上述正负极上分别安装引线端子，在它们两极间配置隔离体并卷绕成螺旋状后，拔出卷芯而制作了螺旋状的电极体，进而将该电极体压扁，得到扁平型的电极体。接着，将该扁平型的电极体和上述非水电解液在 25℃、1 个大气压的 CO_2 气氛下，配置于 2 枚铝层

CosMX Exhibit 1002, Page 443 of 888

压体制的外装体间，进行封口，由此制作具有图 1 以及图 2 所示结构的扁平型非水电解质二次电池 11。需要说明的是，该二次电池 11 的尺寸为厚度 3.6mm× 宽度 70mm× 高度 62mm；另外，将该二次电池充电至 4.35V、并放电至 2.75V 时的放电容量为 850mAh。

[0101] 此处，如图 1 和图 2 所示，上述非水电解液二次电池 11 的具体结构如下：正极 1 与负极 2 介由隔离体 3 而对向配置，在由这些正负两极 1、2 和隔离体 3 构成的扁平型的电极体 9 中浸渍有非水电解液。上述正极 1 与负极 2 分别与正极集电片 4 和负极集电片 5 连接，形成了能作为二次电池进行充放电的结构。需要说明的是，电极体 9 配置在具备周边被热封的闭口部 7 的铝层压外壳体 6 的收纳空间内。需要说明的是，图中，8 为预备室，用于将由电解液等的分解而产生的气体对充放电产生的影响抑制到最小限。

[0102] 以下将这样制作的电池称为电池 A1。

[0103] （实施例 2）

[0104] 制作正极活性物质时，作为向分散有钴酸锂的悬浮液中加入的水溶液，代替 100mL 的纯水中溶解有氟化钠 1g 的水溶液而使用 100mL 的纯水中溶解有氟化钾 1g（需要说明的是，稀土类元素和氟的比例以摩尔比计为 1：4.2）的水溶液，并且，在 120℃下、空气中进行 5 小时热处理；除此之外，与上述实施例 1 同样进行，制作电池。另外，通过扫描型电子显微镜（SEM）对所得到的正极活性物质进行了观察，结果，在正极活性物质的表面，均匀地分散粘着有平均粒径 1nm 以上且 100nm 以下的包含钾、铒和氟的化合物。另外，通过 ICP 测定了该化合物的粘着量，结果，以铒元素换算计，相对于钴酸锂为 0.068 质量 %。

[0105] 以下将这样制作的电池称为电池 A2。

[0106] （比较例 1）

[0107] 制作正极活性物质时，作为向分散有钴酸锂的悬浮液中加入的水溶液，代替 100mL 的纯水中溶解有氟化钠 1g 的水溶液，使用 100mL 的纯水中溶解有氟化铵 1g（需要说明的是，稀土类元素和氟的比例以摩尔比计为 1：6.7）的水溶液，除此之外，与上述实施例 1 同样进行，制作电池。另外，通过扫描型电子显微镜（SEM）对所得到的正极活性物质进行了观察，结果，在正极活性物质的表面，均匀地分散粘着有平均粒径 100nm 以下的包含铒和氟的化合物。另外，通过 ICP 测定了该化合物的粘着量，结果，以铒元素换算计，相对于钴酸锂为 0.068 质量 %。

[0108] 以下将这样制作的电池称为电池 Z1。

[0109] （比较例 2）

[0110] 在制作正极活性物质后、制作正极之前，向正极活性物质中添加氟化锂 0.11g 并混合，除此之外，与上述比较例 1 同样进行，制作电池。另外，通过 ICP 测定了该混合物中所包含的铒量，结果，以铒元素换算计，相对于钴酸锂为 0.068 质量 %。

[0111] 以下将这样制作的电池称为电池 Z2。

[0112] （实验 1）

[0113] 在下述的条件下进行充放电，调查上述电池 A1、A2、Z1、Z2 的循环特性，将其结果示于表 1 中。

[0114] • 充电条件

[0115] 条件为：以 1.0It(850mA) 的电流进行恒定电流充电，直至电池电压成为 4.35V，然后再以恒定电压充电，直至电流为 0.05It（42.5mA）。

CosMX Exhibit 1002, Page 444 of 888

[0116] • 放电条件

[0117] 条件为：以 1.0It（850mA）的电流进行恒定电流放电至电池电压为 2.75V。

[0118] • 中止

[0119] 将充电试验和放电试验的间隔设为 10 分钟。

[0120] 循环特性的评价按照上述充电、中止、放电、中止的顺序重复进行，将规定循环次数的放电容量成为第 1 次循环的放电容量的 60% 时作为电池寿命。

[0121] 另外，循环特性试验时的温度为 25℃ ±5℃。

[0122] [表 1]

[0123]

电池的种类	负极活性物质	钴酸锂表面的化合物		热处理温度（℃）	循环次数（次）
		状态	氟化合物源		
电池A1	硅	粘着	氟化钠	300	520
电池A2			氟化钾	120	520
电池Z1			氟化铵	300	440
电池Z2		粘着+添加	氟化铵+氟化锂（添加）	300	440

[0124] 由表 1 可知，在正极活性物质的表面粘着有除了锂和氟之外还包含碱金属的化合物的本发明电池 A1、A2，与在钴酸锂的表面粘着只包含锂和氟的化合物的电池 Z1、Z2 相比较，循环特性大幅地提高。

[0125] 此处，循环特性是否良好主要由于以下所示的 2 个理由。

[0126] （1）伴随着正极与电解液的副反应的正极的劣化、以及由副反应导致气体产生的程度。其中，为了减少由副反应导致的气体产生带来的影响，如上所述，电池 A1、A2、Z1、Z2 中设有用于储藏气体的预备室。由此，可以主要对于伴随着正极与电解液的副反应的正极的劣化进行调查。

[0127] （2）除了上述正极的劣化，由负极与电解液的副反应生成的分解产物向正极移动导致正极劣化增大。特别是，作为负极活性物质使用硅的情况下，伴随着充放电的膨胀收缩度大，伴随着循环时的体积变化，负极活性物质裂开，产生电化学活性的（容易与电解液产生副反应）新生面，因此，电解液与负极活性物质的副反应更显著地产生。而且，由于该副反应生成的分解产物向正极重复移动，因此在正极表面与锂过渡金属复合氧化物反应而加速正极的劣化。

[0128] 可以认为由于上述 2 个理由，产生循环劣化，但是通过使正极中含有：除了锂和氟之外还包含碱金属的化合物（特别是，粘着于钴酸锂的表面），从而循环特性提高。认为这是由于以下原因。

[0129] （a）如电池 A1、A2 那样，如果每单位化合物所包含的氟元素量多，则特别是能够抑

CosMX Exhibit 1002, Page 445 of 888

制由负极生成的分解物向正极移动从而与锂过渡金属复合氧化物反应。

[0130] (b)如后述第2实施例的实验2所示，由碱金属元素、氟和稀土类形成的化合物粘着于钴酸锂的表面的情况，与只由氟和稀土类形成的化合物粘着于钴酸锂的表面的情况相比较，锂离子的电导率提高并且正极的界面电阻降低。其结果，对于电池A1、A2而言，在钴酸锂表面发挥了降低阻抗的效果。

[0131] 需要说明的是，添加了氟化锂的电池Z2与没有添加氟化锂的电池Z1相比较，循环特性没有提高。因此，简单地增加正极中的氟含量以及只是碱金属元素和稀土类元素和氟元素的摩尔比与电池A1相同，对于正极与电解液的副反应不能发挥降低电化学活性度的效果。因此可知，如上述(a)、(b)所示，必须增加每单位化合物所包含的氟元素量、或者、使由碱金属元素、稀土类元素和氟元素形成的化合物粘着于锂过渡金属复合氧化物表面，才能发挥循环特性的提高效果。

[0132] (实验2)

[0133] 边搅拌氟化钠水溶液边加入硝酸铒水溶液。需要说明的是，此时，铒和氟的比例以摩尔比计成为1:5.8；另外，为了将混合溶液的pH调节至7，适宜地添加10质量%的硝酸水溶液、或者10质量%的氢氧化钠水溶液。将得到的析出物抽吸过滤，进一步水洗后在120℃下干燥，得到粉末。对得到的粉末进行X射线衍射分析的结果，可知该粉末为$NaErF_4$。另外，将得到的粉末在300℃下空气中热处理5小时的情况下，可知也同样地为$NaErF_4$。

[0134] [第2实施例]

[0135] 第2实施例～第7实施例中，对于使用炭材料(石墨)作为负极活性物质的情况是否也具有同样的效果，进行了调查。第3实施例～第7实施例中，作为粘着于正极活性物质的表面的化合物中所包含的稀土类元素，使用除了铒以外的物质的情况下，是否也有同样的效果，对此进行了研究。

[0136] (实施例)

[0137] 如下所述，除了进行负极的制作、非水电解液的制备、电池的制作以外，与上述第1实施例的实施例1相同。即，正极的构成与上述第1实施例的实施例1完全相同。

[0138] 以下将这样制作的电池称为电池B。

[0139] [负极的制作]

[0140] 将作为负极活性物质的石墨、作为粘结剂的SBR(丁苯橡胶)和作为增稠剂的CMC(羧甲基纤维素)以质量比成为98:1:1的方式进行秤量，然后将它们在水溶液中混炼，从而制备负极活性物质浆料。接着，在作为负极集电体的铜箔的两面涂布规定量的上述负极活性物质浆料，进而干燥，然后轧制以使填充密度达到1.6g/cc，从而制作负极。

[0141] [非水电解液的制备]

[0142] 对于将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯(MEC)以体积比20:80混合而成的溶剂，溶解1摩尔/升六氟化磷酸锂($LiPF_6$)，制备非水电解液。

[0143] [电池的制作]

[0144] 在上述正负极上分别安装引线端子，在它们两极间配置隔离体并卷绕成螺旋状后，拔出卷芯而制作了螺旋状的电极体，进而将该电极体压扁，得到扁平型的电极体。接着，将该扁平型的电极体和上述非水电解液在25℃、1个大气压的氩气气氛下，配置于2枚铝层压体制的外装体间，进行封口，由此制作具有图1以及图2所示结构的扁平型的非水电解质

CosMX Exhibit 1002, Page 446 of 888

二次电池 11。需要说明的是，该二次电池 11 的尺寸为厚度 3.6mm× 宽度 70mm× 高度 62mm；另外，将该二次电池充电至 4.40V、并放电至 2.75V 时的放电容量为 750mAh。

[0145] （比较例）

[0146] 制作正极活性物质时，作为分散有钴酸锂的悬浮液中所加入的水溶液，代替 100mL 的纯水中溶解有氟化钠 1g 的水溶液，使用 100mL 的纯水中溶解有氟化铵 1g（需要说明的是，稀土类元素和氟的比例以摩尔比计为 1 :6.7）的水溶液，除此之外，与上述第 2 实施例的实施例同样进行，制作电池。此处，通过扫描型电子显微镜（SEM）对所得到的正极活性物质进行了观察，结果，在正极活性物质的表面，均匀地分散粘着有平均粒径 100nm 以下的、包含铒和氟的化合物。另外，通过 ICP 测定了该化合物的粘着量，结果，以铒元素换算计，相对于钴酸锂为 0.068 质量 %。

[0147] 以下称这样制作的电池为电池 Y。

[0148] （实验 1）

[0149] 调查上述电池 B、Y 的循环特性和初始充放电效率，将其结果示于表 2。

[0150] 将 1.0It 设为 750mA，并且将充电终止电压设为 4.4V，除此以外，循环特性调查时的充放电条件为与上述第 1 实施例的实验相同的条件。需要说明的是，循环特性的评价将规定循环次数的放电容量成为第 1 次循环的放电容量的 85% 时作为电池寿命。另外，电池 B 的值以将电池 Y 的循环次数设为 100 时的指数表示。

[0151] 另一方面，初始充放电效率如下求出：在循环特性调查时的最初充放电中，测定第 1 次循环的充电容量和第 1 次循环的放电容量，由这些容量使用下述（1）式而求出。

[0152] 初始充放电效率（%）＝[第 1 循次环的放电容量 / 第 1 次循环的充电容量]×100・・・（1）

[0153] [表 2]

[0154]

电池的种类	负极活性物质	稀土类元素	氟化合物源	初始充放电效率（%）	循环特性
电池B	石墨	铒	氟化钠	90.2	195
电池Y			氟化铵	89.2	100

[0155] 由表 2 可知，即便在负极活性物质为石墨（炭材料）的情况下，钴酸锂的表面有由钠（碱金属元素）、氟和铒（稀土类元素）形成的化合物存在的电池 B，与在钴酸锂的表面附着有只由氟和铒形成的化合物的电池 Y 相比较，初始充放电效率和循环特性提高。

[0156] 需要说明的是，如后述的实验 8 可知，石墨与硅相比较，负极活性物质表面的电解液的分解反应难以产生。因此，可以认为本实验的初始充放电效率和循环特性的差异主要起因于正极活性物质表面的电解液的分解反应产生的容易程度。

[0157] （实验 2）

[0158] 将上述电池 B、Y 的交流阻抗特性采用如下所示的方法调查。将其结果示于图 4。

[0159] [交流阻抗特性试验方法]

CosMX Exhibit 1002, Page 447 of 888

[0160] 室温下，将各电池以 750mA（1.0It）的恒定电流充电直至电压达到 4.4V，进一步以 4.4V 的恒定电压充电直至电流值成为 37.5mA（0.05It），之后，在 10kHz ～ 50mHz 的范围、将施加交流电压的振幅设为 10mV 而进行交流阻抗测定（cole-cole plot）。

[0161] 如图 4 所示可知，在钴酸锂表面粘着有由碱金属元素、氟和稀土类形成的化合物情况下的电池 B，与在钴酸锂表面粘着有只由氟和稀土类形成的化合物情况下的电池 Y 相比较，交流阻抗测定结果的圆弧变小。因此，可知电池 B 与电池 Y 相比较阻抗减少。这样的阻抗减小效果可以认为是由于，电池 B 的正极活性物质中，粘着于钴酸锂表面的化合物包含碱金属，因此钴酸锂表面的锂离子的电导率提高、界面电阻降低。可以认为，由于这样的界面电阻的降低等，如上所述，初始充放电效率以及循环特性提高。

[0162] ［第 3 实施例］

[0163] （实施例）

[0164] 在制作正极活性物质时，代替硝酸钇五水合物 1.81g 使用硝酸钇六水合物 1.56g，除此以外，与上述第 2 实施例的实施例同样进行，制作电池。需要说明的是，对于得到的正极活性物质，使用扫描型电子显微镜（SEM）进行观察，结果确认在钴酸锂的表面均匀地分散并粘着有包含钠、钇和氟的化合物并且该化合物的平均粒径为 1nm 以上且 100nm 以下。另外，通过 ICP 测定了该化合物的粘着量，结果，以钇元素换算计，相对于钴酸锂为 0.036 质量 %。

[0165] 以下将这样制作的电池称为电池 C。

[0166] （比较例）

[0167] 在制作正极活性物质时，代替硝酸钇五水合物 1.81g 使用硝酸钇六水合物 1.56g，除此以外，与上述第 2 实施例的比较例同样进行，制作电池。需要说明的是，对于得到的正极活性物质，使用扫描型电子显微镜（SEM）进行观察，结果确认在钴酸锂的表面均匀地分散并粘着有包含钇和氟的化合物并且该化合物的平均粒径为 100nm 以下。另外，通过 ICP 测定了该化合物的粘着量，结果，以钇元素换算计，相对于钴酸锂为 0.036 质量 %。

[0168] 以下称这样制作的电池为电池 X。

[0169] （实验）

[0170] 调查上述电池 C、X 的循环特性和初始充放电效率，将其结果示于表 3。另外，实验条件为与上述第 2 实施例的实验 1 所示的条件相同的条件。另外，循环特性中的电池 C 的值以将电池 X 的循环次数设为 100 时的指数表示。

[0171] ［表 3］

[0172]

电池的种类	负极活性物质	稀土类元素	氟化合物源	初始充放电效率（%）	循环特性
电池C	石墨	钇	氟化钠	90.0	180
电池X			氟化铵	88.5	100

[0173] 由表 3 可知，即便在负极活性物质为石墨的情况下，钴酸锂的表面存在有由钠、氟

CosMX Exhibit 1002, Page 448 of 888

和钇形成的化合物的电池 C，与在钴酸锂的表面附着有只由氟和钇形成的化合物的电池 X 相比较，初始充放电效率和循环特性提高。

[0174] 本实验的循环特性等的差异可认为是因为与在上述第 2 实施例的实验 1 中所示理由相同的理由。

[0175] [第 4 实施例]

[0176] (实施例)

[0177] 在制作正极活性物质时，代替硝酸铒五水合物 1.81g 使用硝酸镧六水合物 1.77g，除此以外，与上述第 2 实施例的实施例同样进行，制作电池。需要说明的是，对于得到的正极活性物质，使用扫描型电子显微镜（SEM）进行观察，结果确认在钴酸锂的表面均匀地分散并粘着有包含钠、镧和氟的化合物并且该化合物的平均粒径为 1nm 以上且 100nm 以下。另外，通过 ICP 测定了该化合物的粘着量，结果，以镧元素换算计，相对于钴酸锂为 0.057 质量 %。

[0178] 以下将这样制作的电池称为电池 D。

[0179] (比较例)

[0180] 在制作正极活性物质时，代替硝酸铒五水合物 1.81g 使用硝酸镧六水合物 1.77g，除此以外，与上述第 2 实施例的比较例同样进行，制作电池。需要说明的是，对于得到的正极活性物质，使用扫描型电子显微镜（SEM）进行观察，结果确认在钴酸锂的表面均匀地分散并粘着有包含镧和氟的化合物并且该化合物的平均粒径为 100nm 以下。另外，通过 ICP 测定了该化合物的粘着量，结果，以镧元素换算计，相对于钴酸锂为 0.057 质量 %。

[0181] 以下，将这样制作的电池称为电池 W。

[0182] (实验)

[0183] 调查上述电池 D、W 的循环特性和初始充放电效率，将其结果示于表 4。另外，实验条件为与上述第 2 实施例的实验 1 所示的条件相同的条件。另外，循环特性中的电池 D 的值以将电池 W 的循环次数设为 100 时的指数表示。

[0184] [表 4]

[0185]

电池的种类	负极活性物质	稀土类元素	氟化合物源	初始充放电效率（%）	循环特性
电池D	石墨	镧	氟化钠	90.0	141
电池W			氟化铵	88.7	100

[0186] 由表 4 可知，即便在负极活性物质为石墨的情况下，钴酸锂的表面有由钠、氟和镧形成的化合物存在的电池 D，与在钴酸锂的表面附着有只由氟和镧形成的化合物的电池 W 相比较，初始充放电效率和循环特性提高。

[0187] 本实验的循环特性等的差异可认为是因为与在上述第 2 实施例的实验 1 中所示理由相同的理由。

[0188] [第 5 实施例]

CosMX Exhibit 1002, Page 449 of 888

[0189] （实施例）

[0190] 在制作正极活性物质时，代替硝酸铒五水合物 1.81g 使用硝酸钕六水合物 1.79g，除此以外，与上述第 2 实施例的实施例同样进行，制作电池。需要说明的是，对于得到的正极活性物质，使用扫描型电子显微镜（SEM）进行观察，结果确认在钴酸锂的表面均匀地分散并粘着有包含钠、钕和氟的化合物并且该化合物的平均粒径为 1nm 以上且 100nm 以下。另外，通过 ICP 测定了该化合物的粘着量，结果，以钕元素换算计，相对于钴酸锂为 0.059 质量 %。

[0191] 以下将这样制作的电池称为电池 E。

[0192] （比较例）

[0193] 在制作正极活性物质时，代替硝酸铒五水合物 1.81g 使用硝酸钕六水合物 1.79g，除此以外，与上述第 2 实施例的比较例同样进行，制作电池。需要说明的是，对于得到的正极活性物质，使用扫描型电子显微镜（SEM）进行观察，结果确认在钴酸锂的表面均匀地分散并粘着有包含钕和氟的化合物并且该化合物的平均粒径为 100nm 以下。另外，通过 ICP 测定了该化合物的粘着量，结果，以钕元素换算计，相对于钴酸锂为 0.059 质量 %。

[0194] 以下将这样制作的电池称为电池 V。

[0195] （实验）

[0196] 调查上述电池 E、V 的循环特性和初始充放电效率，将其结果示于表 5。另外，实验条件为与上述第 2 实施例的实验 1 所示的条件相同的条件。另外，循环特性中的电池 E 的值以将电池 V 的循环次数设为 100 时的指数表示。

[0197] [表 5]

[0198]

电池的种类	负极活性物质	稀土类元素	氟化合物源	初始充放电效率（%）	循环特性
电池E	石墨	钕	氟化钠	90.1	174
电池V			氟化铵	88.9	100

[0199] 由表 5 可知，即便在负极活性物质为石墨的情况下，钴酸锂的表面存在有由钠、氟和钕形成的化合物的电池 E，与在钴酸锂的表面附着有只由氟和钕形成的化合物的电池 V 相比较，初始充放电效率和循环特性提高。

[0200] 本实验的循环特性等的差异可认为是因为与在上述第 2 实施例的实验 1 中所示理由相同的理由。

[0201] [第 6 实施例]

[0202] （实施例）

[0203] 在制作正极活性物质时，代替硝酸铒五水合物 1.81g 使用硝酸钐六水合物 1.82g，除此以外，与上述第 2 实施例的实施例同样进行，制作电池。需要说明的是，对于得到的正极活性物质，使用扫描型电子显微镜（SEM）进行观察，结果确认在钴酸锂的表面均匀地分散并粘着有包含钠、钐和氟的化合物并且该化合物的平均粒径为 1nm 以上且 100nm 以下。另

CosMX Exhibit 1002, Page 450 of 888

外，通过 ICP 测定了该化合物的粘着量，结果，以钐元素换算计，相对于钴酸锂为 0.061 质量 %。

[0204] 以下将这样制作的电池称为电池 F。

[0205] （比较例）

[0206] 在制作正极活性物质时，代替硝酸铒五水合物 1.81g 使用硝酸钐六水合物 1.82g，除此以外，与上述第 2 实施例的比较例同样进行，制作电池。需要说明的是，对于得到的正极活性物质，使用扫描型电子显微镜（SEM）进行观察，结果确认在钴酸锂的表面均匀地分散并粘着有包含钐和氟的化合物并且该化合物的平均粒径为 100nm 以下。另外，通过 ICP 测定了该化合物的粘着量，结果，以钐元素换算计，相对于钴酸锂为 0.061 质量 %。

[0207] 以下将这样制作的电池称为电池 U。

[0208] （实验）

[0209] 调查上述电池 F、U 的循环特性和初始充放电效率，将其结果示于表 6。另外，实验条件为与上述第 2 实施例的实验 1 所示的条件相同的条件。另外，循环特性中的电池 F 的值以将电池 U 的循环次数设为 100 时的指数表示。

[0210] [表 6]

[0211]

电池的种类	负极活性物质	稀土类元素	氟化合物源	初始充放电效率（%）	循环特性
电池F	石墨	钐	氟化钠	90.1	191
电池U			氟化铵	88.6	100

[0212] 由表 6 可知，即便在负极活性物质为石墨的情况下，钴酸锂的表面存在有由钠、氟和钐形成的化合物的电池 F，与在钴酸锂的表面附着有只由氟和钐形成的化合物的电池 U 相比较，初始充放电效率和循环特性提高。

[0213] 本实验的循环特性等的差异可认为是因为与在上述第 2 实施例的实验 1 中所示理由相同的理由。

[0214] [第 7 实施例]

[0215] (实施例)

[0216] 在制作正极活性物质时，代替硝酸铒五水合物 1.81g 使用硝酸镱三水合物 1.69g，除此以外，与上述第 2 实施例的实施例同样进行，制作电池。需要说明的是，对于得到的正极活性物质，使用扫描型电子显微镜（SEM）进行观察，结果确认在钴酸锂的表面均匀地分散并粘着有包含钠、镱和氟的化合物并且该化合物的平均粒径为 1nm 以上且 100nm 以下。另外，通过 ICP 测定了该化合物的粘着量，结果，以镱元素换算计，相对于钴酸锂为 0.071 质量 %。

[0217] 以下将这样制作的电池称为电池 G。

[0218] （比较例）

[0219] 在制作正极活性物质时，代替硝酸铒五水合物 1.81g 使用硝酸镱三水合物 1.69g，

CosMX Exhibit 1002, Page 451 of 888

除此以外，与上述第 2 实施例的比较例同样进行，制作电池。需要说明的是，对于得到的正极活性物质，使用扫描型电子显微镜（SEM）进行观察，结果确认在钴酸锂的表面均匀地分散并粘着有包含镱和氟的化合物并且该化合物的平均粒径为 100nm 以下。另外，通过 ICP 测定了该化合物的粘着量，结果，以镱元素换算计，相对于钴酸锂为 0.071 质量％。

[0220] 以下将这样制作的电池称为电池 T。

[0221] （实验）

[0222] 调查上述电池 G、T 的循环特性和初始充放电效率，将其结果示于表 7。另外，实验条件为与上述第 2 实施例的实验 1 所示的条件相同的条件。另外，循环特性中的电池 G 的值以将电池 T 的循环次数设为 100 时的指数表示。

[0223] ［表 7］

[0224]

电池的种类	负极活性物质	稀土类元素	氟化合物源	初始充放电效率（%）	循环特性
电池G	石墨	镱	氟化钠	90.2	191
电池T			氟化铵	88.2	100

[0225] 由表 7 可知，即便在负极活性物质为石墨的情况下，钴酸锂的表面存在有由钠、氟和镱形成的化合物的电池 G，与在钴酸锂的表面附着有只由氟和镱形成的化合物的电池 T 相比较，初始充放电效率和循环特性提高。

[0226] 本实验的循环特性等的差异可认为是因为与在上述第 2 实施例的实验 1 中所示理由相同的理由。

[0227] （第 2 实施例～第 7 实施例的总结）

[0228] 由表 2 ～表 7 可知，在钴酸锂的表面，粘着有由稀土类元素、碱金属元素和氟元素形成的化合物时，与只由稀土类元素和氟元素形成的化合物相比较，初始充放电效率和循环特性提高。另外，可以确认作为上述化合物中的稀土类元素，不仅是铒，钇、镧、钕、钐、镱也能够得到同样的效果，因此可以认为即使为实验中使用的稀土类元素以外的稀土类元素也能够发挥该效果。

[0229] ［第 8 实施例］

[0230] 第 8 实施例中，调查由负极活性物质的种类差异导致的效果差异。

[0231] （实施例 1）

[0232] 将充电至 4.35V、放电至 2.75V 时的电池的放电容量设为 800mAh，除此之外，与上述第 1 实施例的实施例 1 同样进行，制作电池。

[0233] 以下将这样制作的电池称为电池 H1。

[0234] （比较例 1）

[0235] 使用在钴酸锂上不粘着铒化合物（即，正极活性物质只由钴酸锂构成）并且没有实施热处理的正极活性物质，除此以外，与上述第 8 实施例的实施例 1 同样进行，制作电池。

[0236] 以下将这样制作的电池称为电池 S1。

CosMX Exhibit 1002, Page 452 of 888

[0237] （实施例 2）

[0238] 作为电解液使用以下所示的物质，并且将充电至 4.40V、放电至 2.75V 时的电池的放电容量设为 800mAh，除此之外，与上述第 2 实施例的实施例同样进行，制作电池。电解液使用在氟代碳酸亚乙酯（FEC）和碳酸甲乙酯（MEC）以体积比 20 :80 混合而得到的溶剂中溶解 1 摩尔 / 升六氟磷酸锂（$LiPF_6$）、然后相对于该溶液溶解了 0.4 质量 % 的二氧化碳气体的电解液。

[0239] 以下将这样制作的电池称为电池 H2。

[0240] （比较例 2）

[0241] 使用在钴酸锂上不粘着铒化合物（即，正极活性物质只由钴酸锂构成）并且没有实施热处理的正极活性物质，除此以外，与上述第 8 实施例的实施例 2 同样进行，制作电池。

[0242] 以下将这样制作的电池称为电池 S2。

[0243] （实验）

[0244] 调查上述电池 H1、H2、S1、S2 的循环特性（经过 200 次循环后的各电池的容量），将其结果示于表 8。将 1.0It 设为 800mA，并且将电池 H2、S2 中的充电终止电压设为 4.40V，除此以外，循环特性调查时的充放电条件为与上述第 1 实施例的实验 1 相同的条件。另外电池 H1 的值以将电池 S1 的 200 次循环后的容量设为 100 时的指数表示 ；电池 H2 的值以将电池 S2 的 200 次循环后的容量设为 100 时的指数表示。

[0245] ［表 8］

[0246]

电池的种类	负极活性物质	钴酸锂表面的化合物中所含的稀土类元素	循环特性
电池H1	硅	铒	320
电池S1		-	100
电池H2	炭	铒	110
电池S2		-	100

[0247] 如表 8 所示，可知使用石墨（炭材料）、硅作为负极活性物质的情况下，在钴酸锂表面粘着由钠之类的碱金属、铒之类的稀土类元素和氟元素形成的化合物时，循环特性提高。特别是，可知将硅用于负极活性物质时，循环特性的提高效果极大。

[0248] 如前所述，对于硅而言，由充放电循环时的膨胀收缩导致的变化大、被切割等现象，由此容易产生新生面。因此，负极活性物质表面的电解液的分解反应变得容易产生，由该反应生成的分解产物向正极移动的量变得极多。因此，在钴酸锂表面没有粘着由碱金属、稀土类元素和氟元素形成的化合物时，正极极大地劣化。与此相对，使用石墨作为负极活性物质的情况，与使用硅作为负极活性物质的情况相比较，在负极活性物质表面的电解液的分解反应少，因此向正极移动的分解产物的量也不会很多。因此，即便在钴酸锂表面没有粘着由碱金属、稀土类元素和氟元素形成的化合物情况下，正极劣化也不是很多。

CosMX Exhibit 1002, Page 453 of 888

[0249] 产业上的可利用性

[0250] 本发明可以期待在例如便携电话、笔记本电脑、PDA 等移动情报末端的驱动电源、HEV 或电动工具这样面向高输出功率的驱动电源中展开应用。

[0251] 附图标记说明

[0252] 1 正极

[0253] 2 负极

[0254] 3 隔离体

[0255] 4 正极集电片

[0256] 5 负极集电片

[0257] 6 铝层压外壳体

[0258] 8 预备室

[0259] 11 非水电解液二次电池

CosMX Exhibit 1002, Page 454 of 888

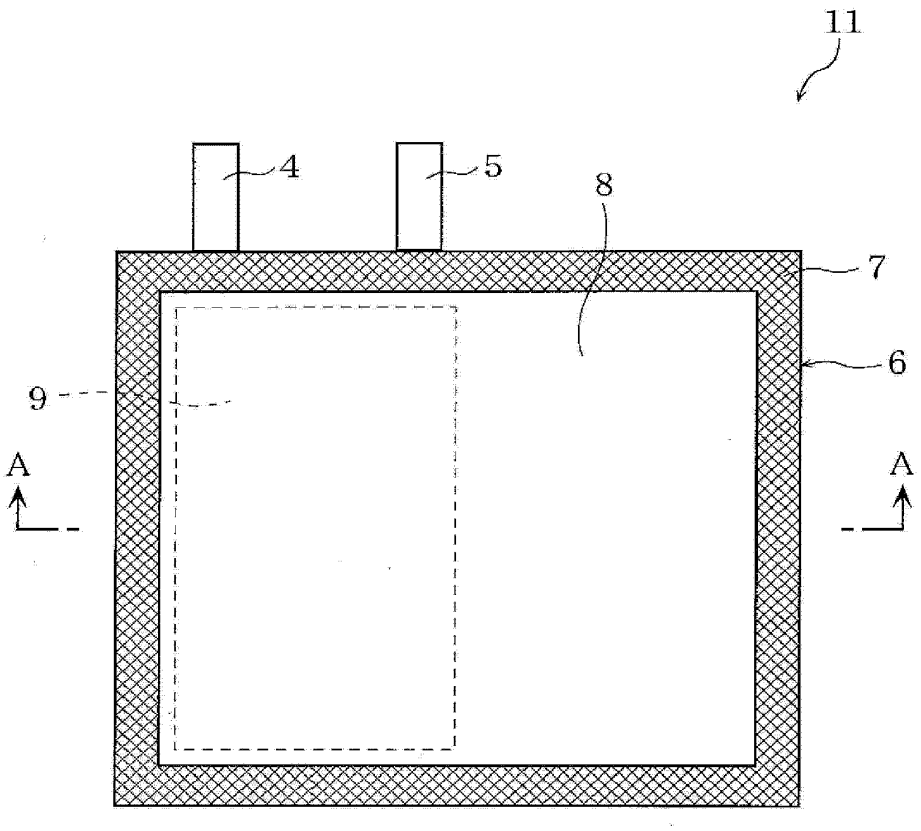


图 1

CosMX Exhibit 1002, Page 455 of 888

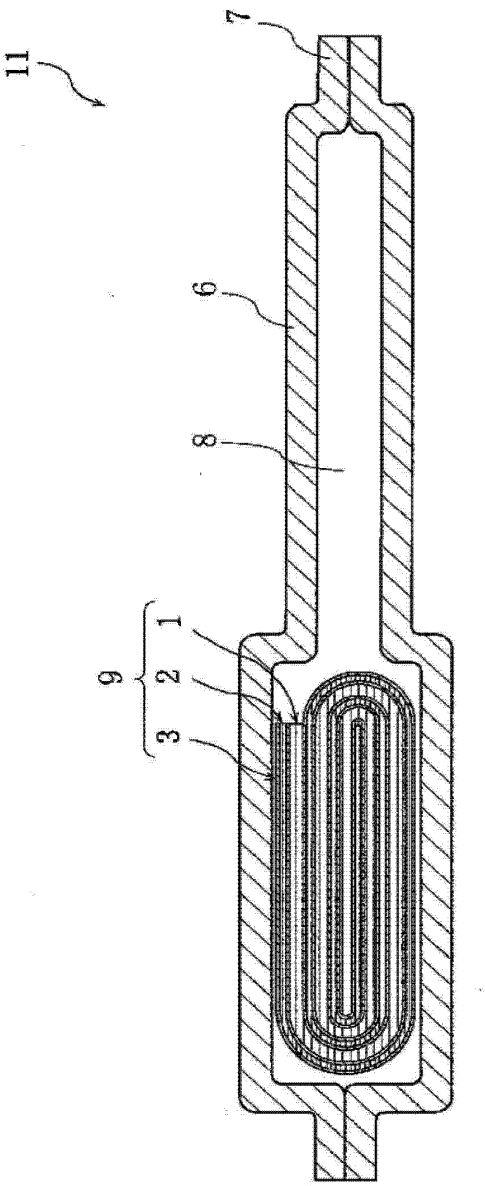


图 2

CosMX Exhibit 1002, Page 456 of 888

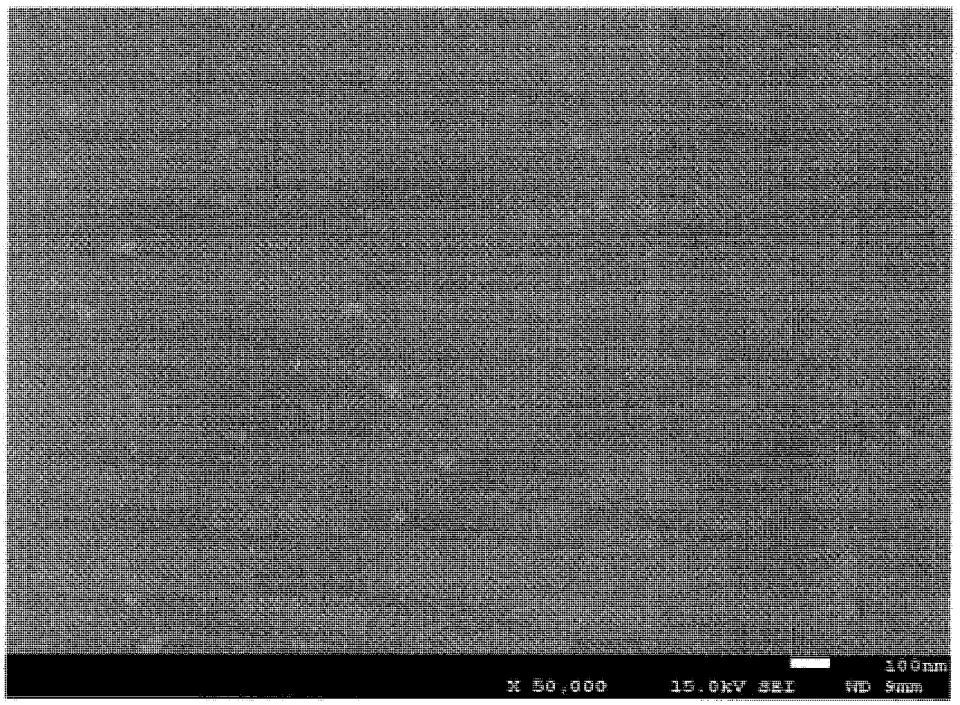


图 3

CosMX Exhibit 1002, Page 457 of 888

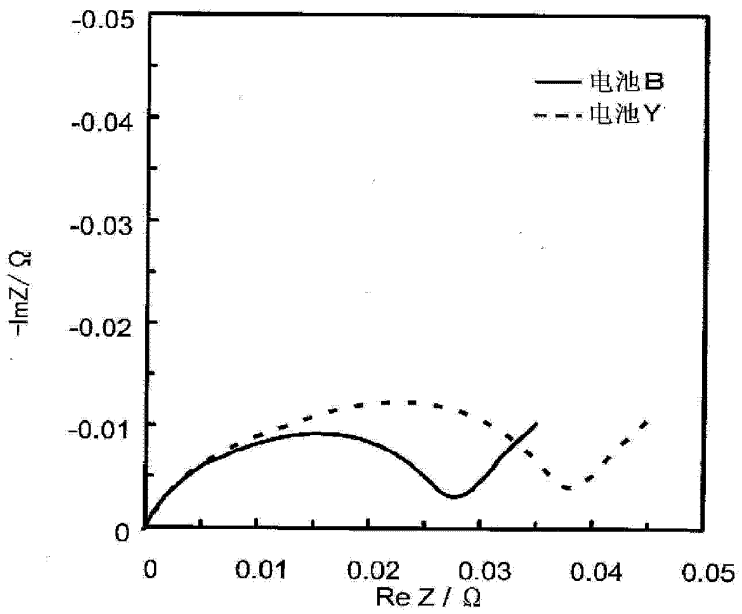


图 4

CosMX Exhibit 1002, Page 458 of 888

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102244294 A
(43)申请公布日 2011.11.16

(21)申请号 201110138119.1
(22)申请日 2007.05.31
(30)优先权数据
155251/06 2006.06.02 JP
(62)分案原申请数据
200780019964.9 2007.05.31
(71)申请人 三菱化学株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 古田土稔 木下信一
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 郑树槐
(51)Int.Cl.
H01M 10/0566(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)
H01M 10/0567(2010.01)

权利要求书 2 页 说明书 24 页

(54)发明名称

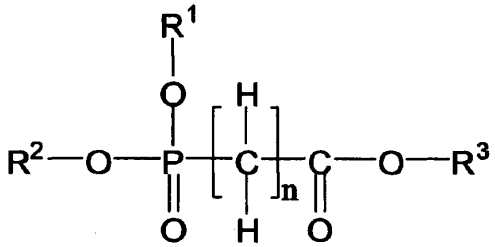
非水电解液以及非水电解质电池

(57)摘要

本发明涉及一种可提供高容量且保存特性和循环特性优异的电池的非水电解液以及使用该非水电解液制成的非水电解质电池。所述非水电解液的特征在于：(1)含有具有不饱和键的环状碳酸酯类，还含有具有2个以上氟原子的氟代环状碳酸酯；(2)含有总碳原子数为7～18的芳香族化合物，还含有具有2个以上氟原子的氟代环状碳酸酯；(3)含有碳酸二乙酯，还含有具有2个以上氟原子的氟代环状碳酸酯；或者(4)含有选自环状磺酸酯化合物、二磺酸酯化合物、腈化合物和通式(1)表示的化合物中的至少一种化合物，还含有具有2个以上氟原子的氟代环状碳酸酯。本发明的特征还在于：(5)所述非水电解液用于充电终止电压为4.3V以上的高电压电池，且含有具有2个以上氟原子的氟代环状碳酸酯。

CN 102244294 A

1. 一种非水电解液，其包含电解质和溶解该电解质的非水溶剂，其中，该非水电解液含有选自环状磺酸酯化合物、二磺酸酯化合物、腈化合物和下述通式 (1) 表示的化合物中的至少一种化合物，还含有具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯，



（1）

通式 (1) 中，R^1 ～ R^3 分别独立地表示任选被氟原子取代的碳原子数 1 ～ 12 的烷基，n 表示 0 ～ 6 的整数。

2. 权利要求 1 所述的非水电解液，其中，环状磺酸酯化合物是选自 1,3- 丙磺酸内酯、1,4- 丁磺酸内酯、1,3- 丙烯基磺酸内酯和 1,4- 丁烯基磺酸内酯中的至少一种化合物。

3. 权利要求 1 所述的非水电解液，其中，二磺酸酯化合物是选自乙二醇二磺酸酯类、1,2- 丙二醇二磺酸酯类、1,3- 丙二醇二磺酸酯类、1,2- 丁二醇二磺酸酯类、1,3- 丁二醇二磺酸酯类和 1,4- 丁二醇二磺酸酯类中的至少一种化合物。

4. 权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于，腈化合物是选自乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、丁烯腈、3- 甲基丁烯腈、丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈和富马二腈中的至少一种化合物。

5. 权利要求 1 所述的非水电解液，其中，在通式 (1) 中，R^1 ～ R^3 的碳原子数为 2 ～ 8。

6. 权利要求 1 或 5 所述的非水电解液，其中，在通式 (1) 中，n 为 0、1 或 2。

7. 权利要求 1 ～ 6 中任一项所述的非水电解液，其中，非水电解液中的选自环状磺酸酯化合物、二磺酸酯化合物、腈化合物和上述通式 (1) 表示的化合物中的至少一种化合物的含有比例，以总量计为 0.001 重量% ～ 5 重量%。

8. 权利要求 1 ～ 7 中任一项所述的非水电解液，其中，具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯是具有 2 个以上氟原子的氟代碳酸亚乙酯。

9. 权利要求 1 ～ 8 中任一项所述的非水电解液，其中，具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯是选自顺 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮、反 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮和 4,4- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮中的至少一种化合物。

10. 权利要求 1 ～ 9 中任一项所述的非水电解液，其中，具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯在非水电解液中所占的比例为 0.001 ～ 10 重量%。

11. 权利要求 1 ～ 10 中任一项所述的非水电解液，其中，具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯在非水电解液中所占的比例为 0.01 ～ 4 重量%。

12. 一种非水电解液，其包含电解质和溶解该电解质的非水溶剂，其中，该非水电解液用于充电终止电压为 4.3V 以上的高电压电池，且含有具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯。

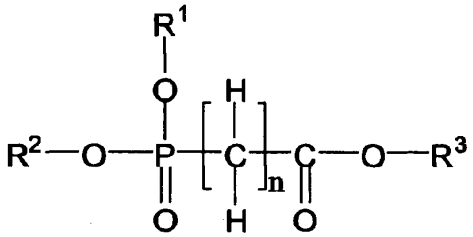
13. 权利要求 12 所述的非水电解液，其中，非水电解液含有具有不饱和键的环状碳酸酯类。

CosMX Exhibit 1002, Page 460 of 888

14. 权利要求 12 所述的非水电解液，其中，非水电解液含有总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物。

15. 权利要求 12 所述的非水电解液，其中，非水电解液含有碳酸二乙酯。

16. 权利要求 12 所述的非水电解液，其中，非水电解液含有选自环状磺酸酯化合物、二磺酸酯化合物、腈化合物和下述通式 (1) 表示的化合物中的至少一种化合物，



(1)

通式 (1) 中，R^1 ～ R^3 分别独立地表示任选被氟原子取代的碳原子数 1 ～ 12 的烷基，n 表示 0 ～ 6 的整数。2. 一种非水电解液，其包含电解质和溶解该电解质的非水溶剂，其中，该非水电解液含有总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物，还含有具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯。

17. 一种非水电解液，其包含电解质和溶解该电解质的非水溶剂，其中，该非水电解液含有总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物，还含有具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯。

18. 权利要求 17 所述的非水电解液，其中，芳香族化合物的总碳原子数为 10 ～ 18。

19. 权利要求 17 或 18 所述的非水电解液，其中，总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物是选自联苯、烷基联苯、三联苯、三联苯的部分氢化物、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯、二苯醚和二苯并呋喃中的至少一种化合物。

20. 权利要求 17 ～ 19 中任一项所述的非水电解液，其中，非水电解液中的总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物的比例为 0.001 重量％～ 5 重量％。

21. 权利要求 17 ～ 20 中任一项所述的非水电解液，其中，具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯是具有 2 个以上氟原子的氟代碳酸亚乙酯。

22. 权利要求 17 ～ 21 中任一项所述的非水电解液，其中，具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯是选自顺 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮、反 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮和 4,4- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮中的至少一种化合物。

23. 权利要求 17 ～ 22 中任一项所述的非水电解液，其中，具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯在非水电解液中所占的比例为 0.001 ～ 10 重量％。

24. 权利要求 17 ～ 23 中任一项所述的非水电解液，其中，具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯在非水电解液中所占的比例为 0.01 ～ 4 重量％。

25. 一种非水电解质二次电池，其含有能够吸留 / 放出锂离子的负极和正极，并含有非水电解液，其中，该非水电解液为权利要求 1 ～ 24 中任一项所述的非水电解液。

26. 权利要求 25 所述的非水电解质二次电池，其中，负极含有碳质材料以及能够吸留和放出锂的金属化合物中的至少一种。

27. 权利要求 25 所述的非水电解质二次电池，其中，正极包含锂过渡金属复合氧化物材料。

CosMX Exhibit 1002, Page 461 of 888

非水电解液以及非水电解质电池

[0001] 本申请是申请日为 2007 年 5 月 31 日、申请号为 200780019964.9、发明名称为“非水电解液以及非水电解质电池”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种非水电解液以及使用该非水电解液的非水电解质电池。

背景技术

[0003] 在从便携电话、笔记本电脑等所谓的民用电源至汽车用等驱动用车载电源的广泛的用途中，锂二次电池等非水电解质电池正在实用化。但是，近年来对非水电解质电池的高性能化的要求日益高涨，迫切期待改善电池特性。

[0004] 用于非水电解质电池的电解液通常主要由电解质和非水溶剂构成。作为非水溶剂的主要成分，可使用：碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯等环状碳酸酯；碳酸二甲酯或碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等链状碳酸酯；γ- 丁内酯、γ- 戊内酯等环状羧酸酯等。

[0005] 另外，为了改善这样的非水电解质电池的负荷特性、循环特性、保存特性等电池特性，对非水溶剂和电解质进行了各种研究。

[0006] 专利文献 1 提出的方案是：为了抑制碳酸二乙酯与锂反应而引起的过充电特性的恶化或放置在高温环境下时的劣化，使用碳酸甲乙酯和碳酸二甲酯。

[0007] 专利文献 2 提出的方案是：使用非对称链状碳酸酯和具有双键的环状碳酸酯的混合物作为非水溶剂时，具有双键的环状碳酸酯优先与负极反应，在负极表面形成优质的覆盖膜，由此可抑制非对称链状碳酸酯引起的在负极表面上形成非导体覆盖膜，因此，保存特性和循环特性提高。

[0008] 专利文献 3 提出的方案是：通过在电解液中混合在电池的最大工作电压以上的电池电压下发生聚合的添加剂，提高电池的内部电阻而保护电池；专利文献 4 提出的方案是：通过在电解液中混合利用以电池的最大工作电压以上的电池电压聚合而使其产生气体和压力的添加剂，使为了过充电保护而设置的内部电切断装置可靠地工作，并公开了作为这些添加剂的联苯、噻吩、呋喃等芳香族化合物。

[0009] 专利文献 5 记载的是：通过使用顺 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮、反 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮等含有包含氟基的碳酸亚烷基酯的电解液，可以提供高容量且循环特性优异的锂二次电池。

[0010] 专利文献 1：日本特开平 7-14607 号公报

[0011] 专利文献 2：日本特开平 11-185806 号公报

[0012] 专利文献 3：日本特开平 9-106835 号公报

[0013] 专利文献 4：日本特开平 9-171840 号公报

[0014] 专利文献 5：日本特开 2004-319317 号公报

发明内容

CosMX Exhibit 1002, Page 462 of 888

[0015] 发明要解决的课题

[0016] 但是，近年来对电池的高性能化的要求日益高涨，迫切期待以高维数实现高容量、高温保存特性、循环特性。

[0017] 作为高容量化的方法，正在研究在有限的电池体积中装填入尽可能多的活性物质，一般的设计为对电极的活性物质层进行加压而进行高密度化、或极力减少电池内部的活性物质以外所占的体积。但是，容易产生如下问题：对电极的活性物质层进行加压而进行高密度化，使电解液量减少，由此导致不能均匀地使用活性物质，因不均匀的反应而导致一部分锂析出或促进活性物质的劣化，无法得到充分的特性，使用了专利文献 1 ～ 5 中记载的电解液的非水电解质二次电池，在兼备循环特性和高温保存特性这一点上，还不能令人满意。

[0018] 另外，从提高能量密度的目的出发，正在进行充电至超过 4.2V 的高电压以提高电池的工作电压的尝试。但是，还存在充电电压越高，电池特性的劣化越显著的问题。

[0019] 解决课题的方法

[0020] 本发明人等为了实现上述目的而反复进行了各种研究，结果发现，通过使特定的电解液中含有具有特定结构的化合物，可以解决上述课题，以至完成了本发明。

[0021] 即，下面表示本发明的要旨。

[0022] (1) 一种非水电解液，其包含电解质和溶解该电解质的非水溶剂，其中，该非水电解液含有具有不饱和键的环状碳酸酯类，还含有具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯。

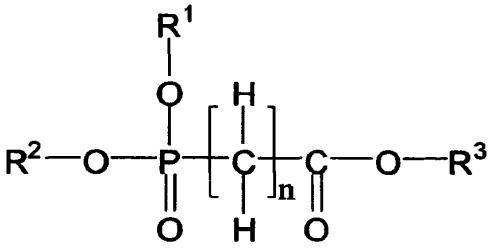
[0023] (2) 一种非水电解液，其包含电解质和溶解该电解质的非水溶剂，其中，该非水电解液含有总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物，还含有具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯。

[0024] (3) 一种非水电解液，其包含电解质和溶解该电解质的非水溶剂，其中，该非水溶剂含有碳酸二乙酯，还含有具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯。

[0025] (4) 一种非水电解液，其包含电解质和溶解该电解质的非水溶剂，其中，该非水电解液含有选自环状磺酸酯化合物、二磺酸酯化合物、腈化合物和下述通式 (1) 表示的化合物中的至少一种化合物，还含有具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯。

[0026] [化学式 1]

[0027]



(1)

[0028] (通式 (1) 中，R^1 ～ R^3 分别独立地表示任选被氟原子取代的碳原子数 1 ～ 12 的烷基，n 表示 0 ～ 6 的整数。)

[0029] (5) 上述 (1) 所述的非水电解液，其中，具有不饱和键的环状碳酸酯类是选自碳酸亚乙烯酯化合物、乙烯基碳酸亚乙酯化合物和亚甲基碳酸亚乙酯（メチレンエチレンカーボネート）化合物中的至少一种化合物。

CosMX Exhibit 1002, Page 463 of 888

[0030] (6) 上述 (1) 或 (5) 所述的非水电解液，其特征在于，具有不饱和键的环状碳酸酯类为碳酸亚乙烯酯和乙烯基碳酸亚乙酯中的至少一种。

[0031] (7) 上述 (1)、(5) 或 (6) 所述的非水电解液，其中，非水电解液中的具有不饱和键的环状碳酸酯的比例为 0.001 重量％～ 8 重量％。

[0032] (8) 上述 (2) 所述的非水电解液，其中，芳香族化合物的总碳原子数为 10 ～ 18。

[0033] (9) 上述 (2) 或 (8) 所述的非水电解液，其中，总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物是选自联苯、烷基联苯、三联苯、三联苯的部分氢化物、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯、二苯醚和二苯并呋喃中的至少一种化合物。

[0034] (10) 上述 (2)、(8) 或 (9) 所述的非水电解液，其中，非水电解液中的总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物的比例为 0.001 重量％～ 5 重量％。

[0035] (11) 上述 (3) 所述的非水电解液，其中，碳酸二乙酯在全部非水溶剂中所占的比例为 10 容量％～ 90 容量％。

[0036] (12) 上述 (4) 所述的非水电解液，其中，环状磺酸酯化合物是选自 1,3- 丙磺酸内酯、1,4- 丁磺酸内酯、1,3- 丙烯基磺酸内酯 (1,3- プロペンスルトン) 和 1,4- 丁烯基磺酸内酯 (1,4- ブテンスルトン) 中的至少一种化合物。

[0037] (13) 上述 (4) 所述的非水电解液，其中，二磺酸酯化合物是选自乙二醇二磺酸酯类、1,2- 丙二醇二磺酸酯类、1,3- 丙二醇二磺酸酯类、1,2- 丁二醇二磺酸酯类、1,3- 丁二醇二磺酸酯类和 1,4- 丁二醇二磺酸酯类中的至少一种化合物。

[0038] (14) 上述 (4) 所述的非水电解液，其中，腈化合物是选自乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、丁烯腈、3- 甲基丁烯腈、丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈和富马二腈中的至少一种化合物。

[0039] (15) 上述 (4) 所述的非水电解液，其中，在通式 (1) 中，R^1 ～ R^3 的碳原子数为 2 ～ 8。

[0040] (16) 上述 (4) 或 (15) 所述的非水电解液，其中，在通式 (1) 中，n 为 0、1 或 2。

[0041] (17) 上述 (4) 或 (12) ～ (16) 中任一项所述的非水电解液，其中，非水电解液中的选自环状磺酸酯化合物、二磺酸酯化合物、腈化合物和上述通式 (1) 表示的化合物中的至少一种化合物的含有比例，以总量计为 0.001 重量％～ 5 重量％。

[0042] (18) 上述 (1) ～ (17) 中任一项所述的非水电解液，其中，具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯是具有 2 个以上氟原子的氟代碳酸亚乙酯。

[0043] (19) 上述 (1) ～ (18) 中任一项所述的非水电解液，其中，具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯是选自顺 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮、反 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮和 4,4- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮中的至少一种化合物。

[0044] (20) 上述 (1) ～ (19) 中任一项所述的非水电解液，其中，具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯在非水电解液中所占的比例为 0.001 ～ 10 重量％。

[0045] (21) 上述 (1) ～ (20) 中任一项所述的非水电解液，其中，具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯在非水电解液中所占的比例为 0.01 ～ 4 重量％。

[0046] (22) 一种非水电解液，其包含电解质和溶解该电解质的非水溶剂，其中，该非水电解液为用于充电终止电压为 4.3V 以上的高电压电池的电解液，其含有具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯。

[0047] (23) 上述 (22) 所述的非水电解液，其中，非水电解液含有具有不饱和键的环状碳

CosMX Exhibit 1002, Page 464 of 888

酸酯类。

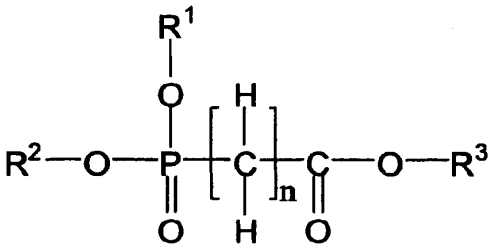
[0048] (24) 上述 (22) 所述的非水电解液，其中，非水电解液含有总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物。

[0049] (25) 上述 (22) 所述的非水电解液，其中，非水电解液含有碳酸二乙酯。

[0050] (26) 上述 (22) 所述的非水电解液，其中，非水电解液含有选自环状磺酸酯化合物、二磺酸酯化合物、腈化合物和下述通式 (1) 表示的化合物中的至少一种化合物。

[0051] [化学式 2]

[0052]



(1)

[0053] (通式 (1) 中，R^1 ～ R^3 分别独立地表示任选被氟原子取代的碳原子数 1 ～ 12 的烷基，n 表示 0 ～ 6 的整数。)

[0054] (27) 一种非水电解质二次电池，其含有能够吸留 / 放出锂离子的负极和正极，并含有非水电解液，其中，该非水电解液为上述 (1) ～ (26) 中任一项所述的非水电解液。

[0055] (28) 上述 (27) 所述的非水电解质二次电池，其中，负极含有碳质材料以及能够吸留和放出锂离子的金属化合物中的至少一种。

[0056] (29) 上述 (27) 所述的非水电解质二次电池，其中，正极包含锂过渡金属复合氧化物材料。

[0057] 发明的效果

[0058] 根据本发明，可以提供高容量且保存特性和循环特性优异的非水电解质电池，并可以实现非水电解质电池的小型化、高性能化。

具体实施方式

[0059] 下面，对本发明的实施方式进行详细说明，但以下记载的构成要件的说明是本发明的实施方式的一例 (代表例)，本发明并不限定于这些内容。

[0060] < 非水电解液 >

[0061] 本发明的非水电解液与常用的非水电解液相同，含有电解质和溶解该电解质的非水溶剂，通常以它们为主要成分。

[0062] (电解质)

[0063] 作为电解质，通常使用锂盐。作为锂盐，只要是已知用于该用途的锂盐，就没有特别限制，可以使用任意的锂盐，具体可列举下面的锂盐。

[0064] 可列举例如 :$LiPF_6$ 和 $LiBF_4$ 等无机锂盐 ;$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、环状 1,2- 全氟乙烷二磺酰亚胺化锂、环状 1,3- 全氟丙烷二磺酰亚胺化锂、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiPF_4(CF_3)_2$、$LiPF_4(C_2F_5)_2$、$LiPF_4(CF_3SO_2)_2$、$LiPF_4(C_2F_5SO_2)_2$、$LiBF_2(CF_3)_2$、$LiBF_2(C_2F_5)_2$、$LiBF_2(CF_3SO_2)_2$、$LiBF_2(C_2F_5SO_2)_2$ 等含氟有机锂盐以及二 (草酸根

CosMX Exhibit 1002, Page 465 of 888

合）硼酸锂等。

[0065] 其中，从提高电池性能方面考虑，优选 $LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$ 或 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$，特别优选 $LiPF_6$ 或 $LiBF_4$。

[0066] 这些锂盐可以单独使用，也可以组合 2 种以上使用。

[0067] 组合 2 种以上使用时的优选的一例，为组合使用 $LiPF_6$ 和 $LiBF_4$，具有提高循环特性的效果。此时，$LiBF_4$ 在两者的总量中所占的比例，优选为 0.01 重量％以上，特别优选为 0.1 重量％以上，且优选为 20 重量％以下，特别优选为 5 重量％以下。在低于该下限的情况下，有时难以得到所希望的效果，在超出上限的情况下，有时高温保存后的电池特性降低。

[0068] 另外，另一例为无机锂盐和含氟有机锂盐的组合使用，此时，无机锂盐在两者的总量中所占的比例，优选为 70 重量％～ 99 重量％。作为含氟有机锂盐，优选为 $LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$、环状 1,2- 全氟乙烷二磺酰亚胺化锂、环状 1,3- 全氟丙烷二磺酰亚胺化锂的任一种。该两者的组合使用具有抑制由高温保存引起的劣化的效果。

[0069] 另外，在非水溶剂包含 55 容量％以上的 γ- 丁内酯的情况下，作为锂盐，优选 $LiBF_4$ 和其它锂盐或者 $LiBF_4$ 和其它锂盐的组合使用。此时，优选 $LiBF_4$ 占锂盐的 40 摩尔％以上。特别优选 $LiBF_4$ 在锂盐中所占的比例为 40 摩尔％～ 95 摩尔％，其余为包括选自 $LiPF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$ 和 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 中的锂盐的组合。

[0070] 非水电解液中的这些电解质的浓度没有特别限制，但为了表现出本申请发明的效果，通常为 0.5 摩尔 / 升以上、优选为 0.6 摩尔 / 升以上、更优选为 0.7 摩尔 / 升以上。另外，其上限通常为 3 摩尔 / 升以下、优选为 2 摩尔 / 升以下、更优选为 1.8 摩尔 / 升以下、进一步优选为 1.5 摩尔 / 升以下。当浓度过低时，有时电解液的电导率不充分，另一方面，当浓度过高时，有时因粘度上升而使电导率降低，有时电池性能降低。

[0071] （非水溶剂）

[0072] 非水溶剂也可以从目前作为非水电解液的溶剂公知的溶剂中适当选择使用。可列举例如：不具有不饱和键的环状碳酸酯类、链状碳酸酯类、环状醚类、链状醚类、环状羧酸酯类、链状羧酸酯类、含磷有机溶剂等。

[0073] 作为不具有碳 - 碳不饱和键的环状碳酸酯类，可列举：碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯等具有碳原子数 2 ～ 4 的亚烷基的碳酸亚烷基酯类，其中，从提高电池特性方面考虑，优选碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯，特别优选碳酸亚乙酯。

[0074] 作为链状碳酸酯类，优选碳酸二烷基酯，构成的烷基的碳原子数分别优选为 1 ～ 5、特别优选为 1 ～ 4。具体而言，可列举例如：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二正丙酯等对称链状碳酸烷基酯类；碳酸甲乙酯、碳酸甲基正丙基酯、碳酸乙基正丙基酯等非对称链状碳酸烷基酯类等碳酸二烷基酯。其中，从提高电池特性（特别是高负荷放电特性）方面考虑，优选碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯。

[0075] 作为环状醚类，可列举：四氢呋喃、2- 甲基四氢呋喃等。

[0076] 作为链状醚类，可列举：二甲氧基乙烷、二甲氧基甲烷等。

[0077] 作为环状羧酸酯类，可列举：γ- 丁内酯、γ- 戊内酯等。

[0078] 作为链状羧酸酯类，可列举：乙酸甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯等。

[0079] 作为含磷有机溶剂，可列举：磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸二甲基乙基酯、磷酸甲基二乙基酯、磷酸亚乙基甲基酯、磷酸亚乙基乙基酯等。

CosMX Exhibit 1002, Page 466 of 888

[0080] 这些可以单独使用，也可以 2 种以上组合使用，但优选 2 种以上的化合物组合使用。例如，优选将碳酸亚烷基酯类或环状羧酸酯类等高介电常数溶剂和碳酸二烷基酯类或链状羧酸酯类等低粘度溶剂组合使用。

[0081] 非水溶剂的优选的组合之一为以亚烷基碳酸酯类和碳酸二烷基酯类为主体的组合。其中，碳酸亚烷基酯类和碳酸二烷基酯类的总量在非水溶剂中所占的比例为 70 容量％以上、优选为 80 容量％以上、更优选为 90 容量％以上，并且，碳酸亚烷基酯类相对于碳酸亚烷基酯类和碳酸二烷基酯类的总量的比例为 5％以上、优选为 10％以上、更优选为 15％以上，且通常为 50％以下、优选为 35％以下、更优选为 30％以下、进一步优选为 25％以下。当使用这些非水溶剂的组合时，使用其制成的电池的循环特性和高温保存特性（特别是高温保存后的残存容量和高负荷放电容量）的平衡良好，因此优选。

[0082] 作为碳酸亚烷基酯类和碳酸二烷基酯类的优选组合的具体例，可列举：碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯、碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯和碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯和碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯等。

[0083] 在这些碳酸亚乙酯和碳酸二烷基酯类的组合中，还可列举进一步加入了碳酸亚丙酯而得到的组合作为优选的组合。

[0084] 在含有碳酸亚丙酯的情况下，碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的容量比优选为 99 ： 1 ～ 40 ： 60、特别优选为 95 ： 5 ～ 50 ： 50。而且，碳酸亚丙酯在全部非水溶剂中所占的比例通常为 0.1 容量％以上、优选为 1 容量％以上、更优选为 2 容量％以上，另外，其上限通常为 20 容量％以下、优选为 8 容量％以下、更优选为 5 容量％以下。当以该浓度范围含有碳酸亚丙酯时，在维持碳酸亚乙酯和碳酸二烷基酯类的组合的特性的情况下，其低温特性更优异，因此优选。

[0085] 在碳酸亚乙酯和碳酸二烷基酯类的组合中，更优选含有非对称链状碳酸烷基酯类作为碳酸二烷基酯类的组合，特别是碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯和碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯这样的含有碳酸亚乙酯和对称链状碳酸烷基酯类和非对称链状碳酸烷基酯类的组合，使用其制成的电池的循环特性和大电流放电特性的平衡好，因此优选。其中，优选非对称链状碳酸烷基酯类为碳酸甲乙酯的组合，另外，碳酸烷基酯的烷基的碳原子数优选为 1 ～ 2。

[0086] 另外，碳酸二甲酯在全部非水溶剂中所占的比例通常为 10 容量％以上、优选为 20 容量％以上、更优选为 25 容量％以上、进一步优选为 30 容量％以上，另外，其上限通常为 90 容量％以下、优选为 80 容量％以下、更优选为 75 容量％以下、进一步优选为 70 容量％以下，其含量在该范围内时，电池的负荷特性提高，因此优选。

[0087] 另外，碳酸甲乙酯在全部非水溶剂中所占的比例通常为 10 容量％以上、优选为 20 容量％以上、更优选为 25 容量％以上、进一步优选为 30 容量％以上，另外，其上限通常为 90 容量％以下、优选为 80 容量％以下、更优选为 75 容量％以下、进一步优选为 70 容量％以下，其含量在该范围内时，电池的循环特性和保存特性的平衡良好，因此优选。

[0088] 另外，在以上述碳酸亚烷基酯类和碳酸二烷基酯类为主体的组合中，也可以混合其它溶剂，为了表现出本申请发明的效果，没有特别限制，在重视负荷特性的情况下，优选不含环状羧酸酯类。

CosMX Exhibit 1002, Page 467 of 888

[0089] 优选的非水溶剂的其它实例是，选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、γ-丁内酯和γ-戊内酯中的一种有机溶剂占全部溶剂的60容量%以上；或者选自这些当中的2种以上有机溶剂的混合溶剂占全部溶剂的60容量%以上。使用了该混合溶剂的非水电解液，即使在高温下使用，溶剂的蒸发或液体泄漏也变少。其中，当使用碳酸亚乙酯和γ-丁内酯的总量在非水溶剂中所占的比例优选为80容量%以上、更优选为90容量%以上且碳酸亚乙酯和γ-丁内酯的容量比为5：95～45：55的非水溶剂时，或使用碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的总量在非水溶剂中所占的比例优选为80容量%以上、更优选为90容量%以上且碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的的容量比为30：70～60：40的非水溶剂时，通常电池的循环特性和高温保存特性等的平衡变好。

[0090] 此外，在本说明书中，非水溶剂的容量是在25℃下的测定值，如碳酸亚乙酯那样在25℃为固体的物质使用在熔点的测定值。

[0091] （具有2个以上氟原子的氟代环状碳酸酯）

[0092] 本发明中的非水电解液含有上述电解质和非水溶剂，其中含有具有2个以上氟原子的氟代环状碳酸酯。

[0093] 作为具有2个以上氟原子的氟代环状碳酸酯的氟原子的个数，没有特别限制，氟代碳酸亚乙酯的情况，其下限通常为2以上，其上限通常为4以下、优选为3以下。

[0094] 氟代碳酸亚丙酯的情况下，其下限通常为2以上，其上限通常为6以下、优选为5以下。从提高循环特性和保存特性方面考虑，特别优选在形成环结构的碳上键合有2个以上氟原子的氟代环状碳酸酯。

[0095] 作为具有2个以上氟原子的氟代环状碳酸酯的具体例，可列举：顺-4,5-二氟-1,3-二氧杂戊环-2-酮、反-4,5-二氟-1,3-二氧杂戊环-2-酮、4,4-二氟-1,3-二氧杂戊环-2-酮、三氟-1,3-二氧杂戊环-2-酮、四氟-1,3-二氧杂戊环-2-酮等氟代碳酸亚乙酯；4,5-二氟-4-甲基-1,3-二氧杂戊环-2-酮、4,4-二氟-5-甲基-1,3-二氧杂戊环-2-酮、4,4,5-三氟-5-甲基-1,3-二氧杂戊环-2-酮、4,5-二氟-4-三氟甲基-1,3-二氧杂戊环-2-酮等氟代碳酸亚丙酯。其中，从提高电池特性方面考虑，优选具有2个以上氟原子的氟代碳酸亚乙酯，其中，特别优选顺-4,5-二氟-1,3-二氧杂戊环-2-酮、反-4,5-二氟-1,3-二氧杂戊环-2-酮、4,4-二氟-1,3-二氧杂戊环-2-酮。

[0096] 具有2个以上氟原子的氟代环状碳酸酯可以单独使用，也可以2种以上组合使用。非水电解液中的具有2个以上氟原子的氟代环状碳酸酯化合物的比例没有特别限制，但为了表现出本申请发明的效果，通常为0.001重量%以上、优选为0.01重量%以上、更优选为0.1重量%以上、特别优选为0.2重量%以上、最优选为0.25重量%以上。当浓度比上述范围低时，有时难以表现出本发明的效果。相反地，当浓度过高时，有时在高温保存时电池的膨胀（フクレ）增大，因此，上限通常为10重量%以下、优选为4重量%以下、更优选为2重量%以下、特别优选为1重量%以下、最优选为0.5重量%以下。

[0097] 本发明的特征之一是，在包含电解质和溶解该电解质的非水溶剂的非水电解液中，该非水电解液含有具有不饱和键的环状碳酸酯类，还含有具有2个以上氟原子的氟代环状碳酸酯。

[0098] 作为具有不饱和键的环状碳酸酯类，可列举例如：碳酸亚乙烯酯、甲基碳酸亚乙烯酯、乙基碳酸亚乙烯酯、4,5-二甲基碳酸亚乙烯酯、4,5-二乙基碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸亚

CosMX Exhibit 1002, Page 468 of 888

乙烯酯等碳酸亚乙烯酯化合物；乙烯基碳酸亚乙酯、4- 甲基 -4- 乙烯基碳酸亚乙酯、4- 乙基 -4- 乙烯基碳酸亚乙酯、4- 正丙基 -4- 乙烯基碳酸亚乙酯、5- 甲基 -4- 乙烯基碳酸亚乙酯、4,4- 二乙烯基碳酸亚乙酯、4,5- 二乙烯基碳酸亚乙酯等乙烯基碳酸亚乙酯化合物；4,4- 二甲基 -5- 亚甲基碳酸亚乙酯、4,4- 二乙基 -5- 亚甲基碳酸亚乙酯等亚甲基碳酸亚乙酯化合物等。

[0099] 其中，从提高循环特性方面考虑，优选碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸亚乙酯、4- 甲基 -4- 乙烯基碳酸亚乙酯或 4,5- 二乙烯基碳酸亚乙酯，其中，更优选碳酸亚乙烯酯或乙烯基碳酸亚乙酯。这些环状碳酸酯类可以单独使用，也可以 2 种以上组合使用。

[0100] 2 种以上组合使用的情况下，优选将碳酸亚乙烯酯和乙烯基碳酸亚乙酯组合使用。

[0101] 非水电解液中的具有不饱和键的环状碳酸酯的比例没有特别限制，但为了表现出本申请发明的效果，通常为 0.001 重量％以上，优选为 0.1 重量％以上，特别优选为 0.3 重量％以上，最优选为 0.5 重量％以上。当分子内具有不饱和键的环状碳酸酯的含量过少时，有时不能充分发挥提高电池的循环特性的效果。但是，当具有不饱和键的环状碳酸酯的含量过多时，存在高温保存时气体产生量增大、低温下的放电特性降低的倾向，因此，其上限通常为 8 重量％以下、优选为 4 重量％以下、特别优选为 3 重量％以下。

[0102] 本发明的非水电解液改善高温保存特性、循环特性的理由不明确，另外，本发明并不限定于下述作用原理，但可如下进行推测。

[0103] 首先，碳酸亚乙烯酯等具有不饱和键的环状碳酸酯类在初期充电时被还原，在负极表面形成含有聚合物成分的稳定的覆盖膜，从而可以提高保存特性、循环特性。但是，具有不饱和键的环状碳酸酯容易与充电状态的正极材料反应，特别是在高温氛围下，其与正极材料反应，会促进正极活性物质的劣化，存在电池特性降低、产生的气体增多的问题。与此相反，含有具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯化合物时，具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯化合物和具有不饱和键的环状碳酸酯类通过还原反应在负极表面形成复合被膜，此时，具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯化合物的还原生成物的一部分转移到正极表面，在正极表面形成覆盖膜，可以防止具有不饱和键的环状碳酸酯和正极的接触，抑制具有不饱和键的环状碳酸酯和正极材料的副反应。

[0104] 而且，由于具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯化合物比具有不足 2 个氟原子的氟代环状碳酸酯化合物的还原反应性高，因此，负极中的被膜形成能力及正极保护能力高，可以抑制电池内部发生的副反应。

[0105] 另外，可以认为，不含有具有不饱和键的环状碳酸酯类时，在负极表面形成以具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯化合物的还原分解物为主体的被膜，与该被膜相比，具有不饱和键的环状碳酸酯化合物和具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯化合物的复合被膜含有许多聚合物成分，稳定性更优异，可以抑制负极材料和其它电解液成分的副反应。

[0106] 如上所述，通过具有不饱和键的环状碳酸酯和具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯化合物的相互作用，可以实现高温保存特性和循环特性的提高。

[0107] 本发明的特征之一是，在包含电解质和溶解该电解质的非水溶剂的非水电解液中，该非水电解液含有总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物，还含有具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯。

[0108] 作为总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物的碳原子数，其下限通常为 7 以上、优

CosMX Exhibit 1002, Page 469 of 888

选为 8 以上、进一步优选为 10 以上，其上限通常为 18 以下。

[0109] 超出该下限时，过充电防止特性良好。另外，低于该上限时，在电解液中的溶解性良好。

[0110] 作为总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物，可列举：联苯、2- 甲基联苯等烷基联苯；三联苯、三联苯的部分氢化物、环戊基苯、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯、二苯醚、二苯并呋喃等芳香族化合物；2- 氟联苯、3- 氟联苯、4- 氟联苯、邻环己基氟苯、对环己基氟苯等上述芳香族化合物的部分氟化物；2,4- 二氟苯甲醚、2,5- 二氟苯甲醚、2,6- 二氟苯甲醚、3,5- 二氟苯甲醚等含氟苯甲醚化合物等。

[0111] 其中，优选联苯、烷基联苯、三联苯、三联苯的部分氢化物、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯、二苯醚、二苯并呋喃等芳香族化合物。

[0112] 这些芳香族化合物可以组合 2 种以上来使用。2 种以上组合使用时，从过充电防止特性和高温保存特性的平衡方面考虑，特别优选环己基苯和叔丁基苯或叔戊基苯的组合；或者将选自联苯、烷基联苯、三联苯、三联苯的部分氢化物、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯等不含氧的芳香族化合物中的物质和选自二苯醚、二苯并呋喃等含氧芳香族化合物中的物质组合使用。

[0113] 本发明的非水电解液过充电时的安全性优异、改善高温保存特性、循环特性的理由不明确，另外，本发明并不限定于下述作用原理，但可如下进行推测。

[0114] 通常可以认为，总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物具有提高过充电时的安全性的效果，但由于这些化合物在正极和负极上比溶剂成分还容易反应，因此，在高温保存时，其在电极的活性高的部位也会发生反应，当这些化合物发生反应时，会导致电池的内部电阻显著上升、或由于产生气体而使高温保存后的放电特性显著降低。通过使用含有具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯的电解液，来自具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯的还原反应生成物的覆盖膜从初期充电时就在负极表面有效地生成，抑制总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物和负极的反应。另外还认为，具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯化合物的还原生成物的一部分转移到正极表面，在正极表面形成覆盖膜，可以防止具有不饱和键的环状碳酸酯和正极的接触，抑制总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物和正极材料的副反应。

[0115] 可以认为，通过如上所述抑制总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物和负极以及正极的副反应，可抑制高温保存后的放电特性的显著降低。

[0116] 非水电解液中的总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物的比例没有特别限制，但为了表现出本申请发明的效果，通常为 0.001 重量％以上、优选为 0.1 重量％以上、特别优选为 0.3 重量％以上、最优选为 0.5 重量％以上，其上限通常为 5 重量％以下、优选为 3 重量％以下、特别优选为 2 重量％以下。浓度低于该下限时，有时难以表现出提高过充电时的安全性的效果。相反，浓度过高时，有时高温保存特性等电池的特性降低。

[0117] 本发明的特征之一是，在包含电解质和溶解该电解质的非水溶剂的非水电解液中，该非水溶剂含有碳酸二乙酯，还含有具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯。

[0118] 碳酸二乙酯在全部非水溶剂中所占的比例没有特别限制，但为了表现出本申请发明的效果，通常为 10 容量％以上、优选为 20 容量％以上、更优选为 25 容量％以上、进一步优选为 30 容量％以上，另外，其上限通常为 90 容量％以下、优选为 80 容量％以下、更优选

CosMX Exhibit 1002, Page 470 of 888

为 75 容量％以下、进一步优选为 70 容量％以下。当其含量在该范围时，可抑制高温保存时的电池的膨胀，因此优选。

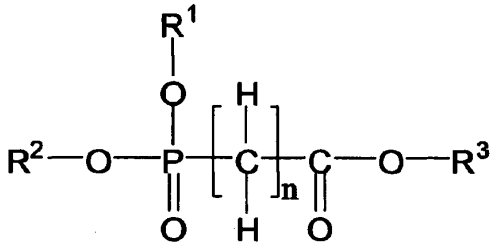
[0119] 本发明的非水电解液在抑制高温保存时的电池膨胀的同时还可改善电池的高温保存特性、循环特性，其理由尚不明确，另外，本发明并不限定于下述作用原理，但可如下进行推测。

[0120] 其原因可以认为：碳酸二乙酯的沸点比碳酸二甲酯或碳酸甲乙酯的沸点高，而且即使分解也不产生甲烷气体，因此，在抑制高温保存时的电池膨胀方面是优选的溶剂。但是，碳酸二乙酯与碳酸二甲酯或碳酸甲乙酯相比，存在容易与锂反应的倾向，特别是在由于高密度化而容易析出锂的电池中，其与析出的锂反应而导致电池特性降低。通过使用含有具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯的电解液，来自具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯的还原反应生成物的覆盖膜从初期充电时就在负极表面有效地生成，同时，这些化合物的还原生成物的一部分转移到正极表面，在正极表面形成覆盖膜，抑制其它电解液成分和负极以及正极的副反应，由此可以均匀地使用活性物质，抑制锂的析出。还可以认为，即使在析出锂的情况下，具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯在锂表面形成覆盖膜，抑制与碳酸二乙酯的反应。

[0121] 本发明的特征之一是，在包含电解质和溶解该电解质的非水溶剂的非水电解液中，该非水电解液含有选自环状磺酸酯化合物、二磺酸酯化合物、腈化合物和下述通式 (1) 表示的化合物中的至少一种化合物，还含有具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯。

[0122] [化学式 3]

[0123]



(1)

[0124] (通式 (1) 中，R^1 ～ R^3 分别独立地表示任选被氟原子取代的碳原子数 1 ～ 12 的烷基，n 表示 0 ～ 6 的整数。)

[0125] [环状磺酸酯化合物]

[0126] 作为环状磺酸酯化合物，只要是环状结构的一部分具有磺酸酯结构的化合物，其种类就没有特别限定。作为环状磺酸酯化合物的具体例，可列举：1,3- 丙磺酸内酯、1,4- 丁磺酸内酯、1,3- 丙烯基磺酸内酯、1,4- 丁烯基磺酸内酯、1- 甲基 -1,3- 丙磺酸内酯、3- 甲基 -1,3- 丙磺酸内酯、1- 氟 -1,3- 丙磺酸内酯、3- 氟 -1,3- 丙磺酸内酯等。

[0127] 其中，从提高保存特性方面考虑，优选 1,3- 丙磺酸内酯、1,4- 丁磺酸内酯、1,3- 丙烯基磺酸内酯、1,4- 丁烯基磺酸内酯，其中，更优选 1,3- 丙磺酸内酯、1,3- 丙烯基磺酸内酯。

[0128] [二磺酸酯化合物]

[0129] 作为二磺酸酯化合物，只要是分子内具有 2 个磺酸酯结构的化合物，其种类就没有特别限定。作为二磺酸酯化合物的具体例，可列举例如：乙二醇二甲烷磺酸酯、乙二醇二

CosMX Exhibit 1002, Page 471 of 888

乙烷磺酸酯、乙二醇二丙烷磺酸酯、乙二醇二丁烷磺酸酯、乙二醇二（三氟甲烷磺酸酯）、乙二醇二（五氟乙烷磺酸酯）、乙二醇二（七氟丙烷磺酸酯）、乙二醇二（全氟丁烷磺酸酯）、乙二醇二（氟甲烷磺酸酯）、乙二醇双（二氟甲烷磺酸酯）、乙二醇二（2-氟乙烷磺酸酯）、乙二醇二（1,1-二氟乙烷磺酸酯）、乙二醇二（1,2-二氟乙烷磺酸酯）、乙二醇二（2,2-二氟乙烷磺酸酯）、乙二醇二（1,1,2-三氟乙烷磺酸酯）、乙二醇二（1,2,2-三氟乙烷磺酸酯）、乙二醇二（2,2,2-三氟乙烷磺酸酯）、乙二醇二（1,1,2,2-四氟乙烷磺酸酯）、乙二醇二（1,2,2,2-四氟乙烷磺酸酯）等乙二醇二磺酸酯类；1,2-丙二醇二甲烷磺酸酯、1,2-丙二醇二乙烷磺酸酯、1,2-丙二醇二丙烷磺酸酯、1,2-丙二醇二丁烷磺酸酯、1,2-丙二醇二（三氟甲烷磺酸酯）、1,2-丙二醇二（五氟乙烷磺酸酯）、1,2-丙二醇二（七氟丙烷磺酸酯）、1,2-丙二醇二（全氟丁烷磺酸酯）、1,2-丙二醇二（氟甲烷磺酸酯）、1,2-丙二醇二（二氟甲烷磺酸酯）、1,2-丙二醇二（2-氟乙烷磺酸酯）、1,2-丙二醇二（1,1-二氟乙烷磺酸酯）、1,2-丙二醇二（1,2-二氟乙烷磺酸酯）、1,2-丙二醇二（2,2-二氟乙烷磺酸酯）、1,2-丙二醇二（1,1,2-三氟乙烷磺酸酯）、1,2-丙二醇二（1,2,2-三氟乙烷磺酸酯）、1,2-丙二醇二（2,2,2-三氟乙烷磺酸酯）、1,2-丙二醇二（1,1,2,2-四氟乙烷磺酸酯）、1,2-丙二醇二（1,2,2,2-四氟乙烷磺酸酯）等1,2-丙二醇二磺酸酯类；1,3-丙二醇二甲烷磺酸酯、1,3-丙二醇二乙烷磺酸酯、1,3-丙二醇二丙烷磺酸酯、1,3-丙二醇二丁烷磺酸酯、1,3-丙二醇二（三氟甲烷磺酸酯）、1,3-丙二醇二（五氟乙烷磺酸酯）、1,3-丙二醇二（七氟丙烷磺酸酯）、1,3-丙二醇二（全氟丁烷磺酸酯）、1,3-丙二醇二（氟甲烷磺酸酯）、1,3-丙二醇二（二氟甲烷磺酸酯）、1,3-丙二醇二（2-氟乙烷磺酸酯）、1,3-丙二醇二（1,1-二氟乙烷磺酸酯）、1,3-丙二醇二（1,2-二氟乙烷磺酸酯）、1,3-丙二醇二（2,2-二氟乙烷磺酸酯）、1,3-丙二醇二（1,1,2-三氟乙烷磺酸酯）、1,3-丙二醇二（1,2,2-三氟乙烷磺酸酯）、1,3-丙二醇二（2,2,2-三氟乙烷磺酸酯）、1,3-丙二醇二（1,1,2,2-四氟乙烷磺酸酯）、1,3-丙二醇二（1,2,2,2-四氟乙烷磺酸酯）等1,3-丙二醇二磺酸酯类；1,2-丁二醇二甲烷磺酸酯、1,2-丁二醇二乙烷磺酸酯、1,2-丁二醇二（三氟甲烷磺酸酯）、1,2-丁二醇二（五氟乙烷磺酸酯）、1,2-丁二醇二（七氟丙烷磺酸酯）、1,2-丁二醇二（全氟丁烷磺酸酯）、1,2-丁二醇二（氟甲烷磺酸酯）、1,2-丁二醇二（二氟甲烷磺酸酯）、1,2-丁二醇二（2-氟乙烷磺酸酯）、1,2-丁二醇二（2,2-二氟乙烷磺酸酯）、1,2-丁二醇二（2,2,2-三氟乙烷磺酸酯）等1,2-丁二醇二磺酸酯类；1,3-丁二醇二甲烷磺酸酯、1,3-丁二醇二乙烷磺酸酯、1,3-丁二醇二（三氟甲烷磺酸酯）、1,3-丁二醇二（五氟乙烷磺酸酯）、1,3-丁二醇二（七氟丙烷磺酸酯）、1,3-丁二醇二（全氟丁烷磺酸酯）、1,3-丁二醇二（氟甲烷磺酸酯）、1,3-丁二醇二（二氟甲烷磺酸酯）、1,3-丁二醇二（2-氟乙烷磺酸酯）、1,3-丁二醇二（2,2-二氟乙烷磺酸酯）、1,3-丁二醇二（2,2,2-三氟乙烷磺酸酯）等1,3-丁二醇二磺酸酯类；1,4-丁二醇二甲烷磺酸酯、1,4-丁二醇二乙烷磺酸酯、1,4-丁二醇二丙烷磺酸酯、1,4-丁二醇二丁烷磺酸酯、1,4-丁二醇二（三氟甲烷磺酸酯）、1,4-丁二醇二（五氟乙烷磺酸酯）、1,4-丁二醇二（七氟丙烷磺酸酯）、1,4-丁二醇二（全氟丁烷磺酸酯）、1,4-丁二醇二（氟甲烷磺酸酯）、1,4-丁二醇二（二氟甲烷磺酸酯）、1,4-丁二醇二（2-氟乙烷磺酸酯）、1,4-丁二醇二（1,1-二氟乙烷磺酸酯）、1,4-丁二醇二（1,2-二氟乙烷磺酸酯）、1,4-丁二醇二（2,2-二氟乙烷磺酸酯）、1,4-丁二醇二（1,1,2-三氟乙烷磺酸酯）、1,4-丁二醇二（1,2,2-三氟乙烷磺酸酯）、1,4-丁二醇二（2,2,2-三氟乙烷磺酸酯）、1,4-丁二醇二（1,1,2,2-四氟

CosMX Exhibit 1002, Page 472 of 888

乙烷磺酸酯）、1,4- 丁二醇二（1,2,2,2- 四氟乙烷磺酸酯）等 1,4- 丁二醇二磺酸酯类等。

[0130] 其中，从提高保存特性方面考虑，优选：乙二醇二甲烷磺酸酯、乙二醇二乙烷磺酸酯、乙二醇二（三氟甲烷磺酸酯）、乙二醇二（五氟乙烷磺酸酯）、乙二醇二（氟甲烷磺酸酯）、乙二醇二（二氟甲烷磺酸酯）、乙二醇二（2- 氟乙烷磺酸酯）、乙二醇二（2,2- 二氟乙烷磺酸酯）、乙二醇二（2,2,2- 三氟乙烷磺酸酯）等乙二醇二磺酸酯类；1,2- 丙二醇二甲烷磺酸酯、1,2- 丙二醇二乙烷磺酸酯、1,2- 丙二醇二（三氟甲烷磺酸酯）、1,2- 丙二醇二（五氟乙烷磺酸酯）、1,2- 丙二醇二（氟甲烷磺酸酯）、1,2- 丙二醇二（二氟甲烷磺酸酯）、1,2- 丙二醇二（2- 氟乙烷磺酸酯）、1,2- 丙二醇二（2,2- 二氟乙烷磺酸酯）、1,2- 丙二醇二（2,2,2- 三氟乙烷磺酸酯）等 1,2- 丙二醇二磺酸酯类；1,3- 丙二醇二甲烷磺酸酯、1,3- 丙二醇二乙烷磺酸酯、1,3- 丙二醇二（三氟甲烷磺酸酯）、1,3- 丙二醇二（五氟乙烷磺酸酯）、1,3- 丙二醇二（氟甲烷磺酸酯）、1,3- 丙二醇二（二氟甲烷磺酸酯）、1,3- 丙二醇二（2- 氟乙烷磺酸酯）、1,3- 丙二醇二（2,2- 二氟乙烷磺酸酯）、1,3- 丙二醇二（2,2,2- 三氟乙烷磺酸酯）等 1,3- 丙二醇二磺酸酯类；1,2- 丁二醇二甲烷磺酸酯、1,2- 丁二醇二乙烷磺酸酯、1,2- 丁二醇二（三氟甲烷磺酸酯）、1,2- 丁二醇二（五氟乙烷磺酸酯）、1,2- 丁二醇二（氟甲烷磺酸酯）、1,2- 丁二醇二（二氟甲烷磺酸酯）、1,2- 丁二醇二（2- 氟乙烷磺酸酯）、1,2- 丁二醇二（2,2- 二氟乙烷磺酸酯）、1,2- 丁二醇二（2,2,2- 三氟乙烷磺酸酯）等 1,2- 丁二醇二磺酸酯类；1,3- 丁二醇二甲烷磺酸酯、1,3- 丁二醇二乙烷磺酸酯、1,3- 丁二醇二（三氟甲烷磺酸酯）、1,3- 丁二醇二（五氟乙烷磺酸酯）、1,3- 丁二醇二（氟甲烷磺酸酯）、1,3- 丁二醇二（二氟甲烷磺酸酯）、1,3- 丁二醇二（2- 氟乙烷磺酸酯）、1,3- 丁二醇二（2,2- 二氟乙烷磺酸酯）、1,3- 丁二醇二（2,2,2- 三氟乙烷磺酸酯）等 1,3- 丁二醇二磺酸酯类；1,4- 丁二醇二甲烷磺酸酯、1,4- 丁二醇二乙烷磺酸酯、1,4- 丁二醇二（三氟甲烷磺酸酯）、1,4- 丁二醇二（五氟乙烷磺酸酯）、1,4- 丁二醇二（氟甲烷磺酸酯）、1,4- 丁二醇二（二氟甲烷磺酸酯）、1,4- 丁二醇二（2- 氟乙烷磺酸酯）、1,4- 丁二醇二（2,2- 二氟乙烷磺酸酯）、1,4- 丁二醇二（2,2,2- 三氟乙烷磺酸酯）等 1,4- 丁二醇二磺酸酯类等。

[0131] 其中，特别优选：乙二醇二（三氟甲烷磺酸酯）、乙二醇二（五氟乙烷磺酸酯）、乙二醇二（氟甲烷磺酸酯）、乙二醇二（2- 氟乙烷磺酸酯）、乙二醇二（2,2,2- 三氟乙烷磺酸酯）等乙二醇二磺酸酯类；1,2- 丙二醇二（三氟甲烷磺酸酯）、1,2- 丙二醇二（五氟乙烷磺酸酯）、1,2- 丙二醇二（氟甲烷磺酸酯）、1,2- 丙二醇二（2- 氟乙烷磺酸酯）、1,2- 丙二醇二（2,2,2- 三氟乙烷磺酸酯）等 1,2- 丙二醇二磺酸酯类；1,3- 丙二醇二（三氟甲烷磺酸酯）、1,3- 丙二醇二（五氟乙烷磺酸酯）、1,3- 丙二醇二（氟甲烷磺酸酯）、1,3- 丙二醇二（2- 氟乙烷磺酸酯）、1,3- 丙二醇二（2,2,2- 三氟乙烷磺酸酯）等 1,3- 丙二醇二磺酸酯类；1,2- 丁二醇二（三氟甲烷磺酸酯）、1,2- 丁二醇二（五氟乙烷磺酸酯）、1,2- 丁二醇二（氟甲烷磺酸酯）、1,2- 丁二醇二（2- 氟乙烷磺酸酯）、1,2- 丁二醇二（2,2,2- 三氟乙烷磺酸酯）等 1,2- 丁二醇二磺酸酯类；1,3- 丁二醇二（三氟甲烷磺酸酯）、1,3- 丁二醇二（五氟乙烷磺酸酯）、1,3- 丁二醇二（氟甲烷磺酸酯）、1,3- 丁二醇二（2- 氟乙烷磺酸酯）、1,3- 丁二醇二（2,2,2- 三氟乙烷磺酸酯）等 1,3- 丁二醇二磺酸酯类；1,4- 丁二醇二（三氟甲烷磺酸酯）、1,4- 丁二醇二（五氟乙烷磺酸酯）、1,4- 丁二醇二（氟甲烷磺酸酯）、1,4- 丁二醇二（2- 氟乙烷磺酸酯）、1,4- 丁二醇二（2,2,2- 三氟乙烷磺酸酯）等 1,4- 丁二醇二磺酸酯类等。

CosMX Exhibit 1002, Page 473 of 888

[0132] [腈化合物]

[0133] 作为腈化合物，只要是分子内具有腈基的化合物，其种类就没有特别限定。另外，也可以是 1 分子内具有多个腈基的化合物。

[0134] 作为腈化合物的具体例，可列举：乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、戊腈、异戊腈、2- 甲基丁腈、三甲基乙腈、己腈、环戊腈、环己腈、丙烯腈、甲基丙烯腈、丁烯腈、3- 甲基丁烯腈、2- 甲基 -2- 丁烯腈、2- 戊烯腈、2- 甲基 -2- 戊烯腈、3- 甲基 -2- 戊烯腈、2- 己烯腈、氟乙腈、二氟乙腈、三氟乙腈、2- 氟丙腈、3- 氟丙腈、2,2- 二氟丙腈、2,3- 二氟丙腈、3,3- 二氟丙腈、2,2,3- 三氟丙腈、3,3,3- 三氟丙腈、五氟丙腈等单腈化合物；丙二腈、丁二腈、2- 甲基丁二腈、四甲基丁二腈、戊二腈、2- 甲基戊二腈、己二腈、富马二腈、2- 亚甲基戊二腈等二腈化合物；四氰基乙烯等四腈化合物等。

[0135] 其中，从提高保存特性方面考虑，优选：乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、丁烯腈、3- 甲基丁烯腈、丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、富马二腈，更优选丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、富马二腈等二腈化合物。

[0136] [通式 (1) 表示的化合物]

[0137] 在上述通式 (1) 中，作为碳原子数 1 ～ 12 的烷基，可列举例如：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、环戊基、环己基等直链状、支链状或环状烷基。R^1 ～ R^3 的碳原子数的下限通常为 1 以上，从抑制气体产生方面考虑，优选为 2 以上，上限通常为 12 以下，从对电解液的溶解性及电池特性方面考虑，优选为 8 以下，进一步优选为 4 以下。

[0138] 而且，上述烷基可以被氟原子取代，作为被氟原子取代的基团，可列举例如：三氟甲基、三氟乙基、五氟乙基等上述烷基的部分氟代烷基以及全氟烷基。

[0139] 另外，在上述通式中，n 表示 0 ～ 6 的整数。

[0140] 作为通式 (1) 表示的化合物的具体例，可列举：三甲基膦酰甲酸酯、甲基二乙基膦酰甲酸酯、甲基二丙基膦酰甲酸酯、甲基二丁基膦酰甲酸酯、三乙基膦酰甲酸酯、乙基二甲基膦酰甲酸酯、乙基二丙基膦酰甲酸酯、乙基二丁基膦酰甲酸酯、三丙基膦酰甲酸酯、丙基二甲基膦酰甲酸酯、丙基二乙基膦酰甲酸酯、丙基二丁基膦酰甲酸酯、三丁基膦酰甲酸酯、丁基二甲基膦酰甲酸酯、丁基二乙基膦酰甲酸酯、丁基二丙基膦酰甲酸酯、甲基二 (2,2,2- 三氟乙基) 膦酰甲酸酯、乙基二 (2,2,2- 三氟乙基) 膦酰甲酸酯、丙基二 (2,2,2- 三氟乙基) 膦酰甲酸酯、丁基二 (2,2,2- 三氟乙基) 膦酰甲酸酯等 n = 0 的化合物；三甲基膦酰乙酸酯、甲基二乙基膦酰乙酸酯、甲基二丙基膦酰乙酸酯、甲基二丁基膦酰乙酸酯、三乙基膦酰乙酸酯、乙基二甲基膦酰乙酸酯、乙基二丙基膦酰乙酸酯、乙基二丁基膦酰乙酸酯、三丙基膦酰乙酸酯、丙基二甲基膦酰乙酸酯、丙基二乙基膦酰乙酸酯、丙基二丁基膦酰乙酸酯、三丁基膦酰乙酸酯、丁基二甲基膦酰乙酸酯、丁基二乙基膦酰乙酸酯、丁基二丙基膦酰乙酸酯、甲基二 (2,2,2- 三氟乙基) 膦酰乙酸酯、乙基二 (2,2,2- 三氟乙基) 膦酰乙酸酯、丙基二 (2,2,2- 三氟乙基) 膦酰乙酸酯、丁基二 (2,2,2- 三氟乙基) 膦酰乙酸酯等 n = 1 的化合物；三甲基 -3- 膦酰丙酸酯、甲基二乙基 -3- 膦酰丙酸酯、甲基二丙基 -3- 膦酰丙酸酯、甲基二丁基 -3- 膦酰丙酸酯、三乙基 -3- 膦酰丙酸酯、乙基二甲基 -3- 膦酰丙酸酯、乙基二丙基 -3- 膦酰丙酸酯、乙基二丁基 -3- 膦酰丙酸酯、三丙基 -3- 膦酰丙酸酯、丙基二甲基 -3- 膦酰丙酸酯、丙基二乙基 -3- 膦酰丙酸酯、丙基二丁基 -3- 膦酰丙酸酯、三丁基 -3- 膦酰丙酸

CosMX Exhibit 1002, Page 474 of 888

酯、丁基二甲基 -3- 膦酰丙酸酯、丁基二乙基 -3- 膦酰丙酸酯、丁基二丙基 -3- 膦酰丙酸酯、甲基二 (2,2,2- 三氟乙基)-3- 膦酰丙酸酯、乙基二 (2,2,2- 三氟乙基)-3- 膦酰丙酸酯、丙基二 (2,2,2- 三氟乙基)-3- 膦酰丙酸酯、丁基二 (2,2,2- 三氟乙基)-3- 膦酰丙酸酯等 n = 2 的化合物 ;三甲基 -4- 膦酰丁酸酯、甲基二乙基 -4- 膦酰丁酸酯、甲基二丙基 -4- 膦酰丁酸酯、甲基二丁基 -4- 膦酰丁酸酯、三乙基 -4- 膦酰丁酸酯、乙基二甲基 -4- 膦酰丁酸酯、乙基二丙基 -4- 膦酰丁酸酯、乙基二丁基 -4- 膦酰丁酸酯、三丙基 -4- 膦酰丁酸酯、丙基二甲基 -4- 膦酰丁酸酯、丙基二乙基 -4- 膦酰丁酸酯、丙基二丁基 -4- 膦酰丁酸酯、三丁基 -4- 膦酰丁酸酯、丁基二甲基 -4- 膦酰丁酸酯、丁基二乙基 -4- 膦酰丁酸酯、丁基二丙基 -4- 膦酰丁酸酯等 n = 3 的化合物等。

[0141] 其中，从提高高温保存后的电池特性方面考虑，优选 n = 0，1，2 的化合物，从提高保存特性方面考虑，特别优选 n = 1，2 的化合物。

[0142] 这些选自环状磺酸酯化合物、二磺酸酯化合物、腈化合物和通式 (1) 表示的化合物中的至少一种化合物，可以单独使用，也可以以任意的组合和比率将 2 种以上的化合物组合使用。

[0143] 非水电解液中的这些化合物的含有比例没有特别限制，但为了表现出本申请发明的效果，相对全部非水电解液，以总量计通常为 0.001 重量％以上、优选为 0.01 重量％以上、更优选为 0.1 重量％以上。另外，其上限以总量计通常为 5 重量％以下、优选为 4 重量％以下、更优选为 3 重量％以下。当这些化合物的浓度过低时，有时难以得到改善效果，另一方面，当浓度过高时，有时会导致充放电效率降低。

[0144] 本发明的非水电解液改善高温保存特性的理由不明确，另外，本发明并不限定于下述作用原理，可如下进行推测。

[0145] 环状磺酸酯化合物、二磺酸酯化合物、腈化合物和通式 (1) 表示的化合物，通过向正极表面的吸附或形成保护被膜，可以抑制高温保存时的正极侧的劣化，但在负极侧有容易进行还原分解的倾向，可能会使负极侧的副反应增多，或使负极侧的电阻增大，从而有电池特性降低的倾向。含有具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯化合物时，在这些化合物发生反应之前的阶段，具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯化合物在负极表面形成被膜，可以抑制这些化合物的过分反应。

[0146] 本发明的特征之一是，在包含电解质和溶解该电解质的非水溶剂的非水电解液中，该非水电解液用于充电终止电压为 4.3V 以上的高电压电池，且含有具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯。

[0147] (充电终止电压为 4.3V 以上的高电压电池)

[0148] 本发明的非水电解液的特征在于，在充电终止电压为 4.3V 以上的高电压电池中使用。

[0149] 作为充电终止电压为 4.3V 以上的高电压电池的电压的下限，通常为 4.3V 以上、优选为 4.35V 以上。其上限没有特别限制，通常为 6V 以下、优选为 5V 以下、特别优选为 4.8V 以下。当高于该下限值时，能量密度的提高效果和循环特性良好，因此优选。

[0150] 为了使电池为高电压，可以通过适当选择活性物质的种类或正负极的平衡而构成电池来实现。

[0151] 对于其结构的详细情况，随后进行叙述。

CosMX Exhibit 1002, Page 475 of 888

[0152] 由于本发明的电池将充电终止电压设定为 4.3V 以上，因此，至少经历一次 4.3V 以上的电压。通常情况下，至少经历过一次 4.3V 以上的电压的电池还存在被认为是由正极和电解液的副反应引起的电池特性的劣化显著的问题。

[0153] 另一方面，由于本申请发明的电池在高电压下难以引起正极、负极和电解液的分解，因此，电池可以在维持高电池特性的情况下反复进行充放电。

[0154] 本发明的非水电解液也可以分别组合使用。

[0155] 例如，在包含电解质和溶解该电解质的非水溶剂的非水电解液中，该非水电解液含有具有不饱和键的环状碳酸酯类和 / 或总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物和 / 或非水溶剂含有碳酸二乙酯，和 / 或含有选自环状磺酸酯化合物、二磺酸酯化合物、腈化合物、通式 (1) 表示的化合物中的至少一种化合物，而且是含有具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯的非水电解液，或者，这些非水电解液也可以是用于充电终止电压为 4.3V 以上的高电压电池的非水电解液。

[0156] (其它化合物)

[0157] 对本发明的非水电解液而言，在不损害本发明的效果的范围内，也可以含有作为助剂的各种其它化合物。

[0158] 作为其它助剂，可列举 ：氟碳酸亚乙酯、赤藓醇 (erythritan) 碳酸酯、螺 - 二 - 碳酸二亚甲基酯 (spiro-bis-dimethylene carbonate)、甲氧乙基甲基碳酸酯等碳酸酯化合物 ；琥珀酸酐、戊二酸酐、马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、戊烯二酸酐、二甘醇酸酐、环己烷二羧酸酐、环戊烷四羧酸二酐、苯基琥珀酸酐等羧酸酐 ；2,4,8,10- 四氧杂螺 [5.5] 十一烷、1,9- 二乙烯基 -2,4,8,10- 四氧杂螺 [5.5] 十一烷等螺环化合物 ；亚硫酸乙二醇酯、亚硫酸丙二醇酯、甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、甲氧基甲磺酸甲酯、2- 甲氧基乙磺酸甲酯、环丁砜、环丁烯砜、二甲基砜、二苯基砜、N, N- 二甲基甲磺酰胺、N, N- 二乙基甲磺酰胺等含硫化合物 ；1- 甲基 -2- 吡咯烷酮、1- 甲基 -2- 哌啶酮、3- 甲基 -2- 噁唑啉酮、3- 二甲基 -2- 咪唑啉酮、N- 甲基琥珀酰亚胺等含氮化合物 ；庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、环庚烷、甲基环己烷、乙基环己烷、丙基环己烷、正丁基环己烷、叔丁基环己烷、双环己基等烃化合物 ；氟苯、二氟苯、六氟苯的氟代苯等。

[0159] 这些助剂可以组合 2 种以上使用。

[0160] 非水电解液中的这些助剂的比例没有特别限制，但为了表现出本申请发明的效果，通常为 0.01 重量％以上、优选为 0.1 重量％以上、特别优选为 0.2 重量％以上，其上限通常为 5 重量％以下、优选为 3 重量％以下，特别优选为 1 重量％以下。通过添加这些助剂，可以提高高温保存后的容量维持特性和循环特性。当浓度低于该下限时，有时几乎表现不出助剂的效果。另外，相反地，浓度过高时，有时高负荷放电特性等电池的特性降低。

[0161] (电解液的制备)

[0162] 本发明的非水电解液可以通过在非水溶剂中溶解选自具有 2 个以上氟原子的氟代环状碳酸酯化合物中的至少一种化合物和根据需要的其它化合物来制备。在制备非水电解液时，优选对各原料预先进行脱水以减少制成电解液时的水分。通常脱水至 50ppm 以下、优选为 30ppm 以下、特别优选为 10ppm 以下。另外，在制备电解液后，也可以实施脱水、脱酸处理等。

[0163] 对本发明的非水电解液而言，在非水电解质电池中，适用于二次电池用途，即适合

CosMX Exhibit 1002, Page 476 of 888

作为非水电解质二次电池例如锂二次电池用的电解液使用。下面，对使用了本发明的电解液的非水电解质二次电池进行说明。

[0164] ＜非水电解质二次电池＞

[0165] 本发明的非水电解质二次电池是包含能够吸留／放出锂离子的负极和正极以及非水电解液的非水电解质电池，其特征在于，该非水电解液为上述的电解液。

[0166] （电池构成）

[0167] 本发明的非水电解质二次电池，除使用上述本发明的电解液制作之外，与现有公知的非水电解质二次电池同样，是包含能够吸留／放出锂离子的负极和正极以及非水电解液的非水电解质电池，通常可通过借助含浸本发明的非水电解液的多孔膜将正极和负极收纳在外壳中而得到。因此，本发明的二次电池的形状没有特别限制，可以是圆筒形、方形、层叠形、硬币形、大型等任意形状。

[0168] （负极）

[0169] 作为负极活性物质，可以使用能够吸留／放出锂的碳质材料或金属化合物、锂金属和锂合金等。这些负极活性物质可以单独使用，也可以混合 2 种以上使用。其中，优选的负极活性物质是碳质材料、能够吸留和放出锂的金属化合物。

[0170] 在碳质材料中，特别优选石墨或者被与石墨相比非晶质的碳包覆石墨的表面而得到的碳质材料。

[0171] 石墨优选用利用学振法进行的 X 射线衍射求出的晶格面（002 面）的 d 值（层间距离）为 0.335 ～ 0.338nm、特别优选为 0.335 ～ 0.337nm 的石墨。另外，用利用学振法的 X 射线衍射求出的微晶尺寸（Lc）通常为 30nm 以上、优选为 50nm 以上、特别优选为 100nm 以上。灰分通常为 1 重量％以下、优选为 0.5 重量％以下、特别优选为 0.1 重量％以下。

[0172] 作为用非晶质的碳包覆石墨表面而得到的碳质材料优选的是，以 X 射线衍射测定的晶格面（002 面）的 d 值为 0.335 ～ 0.338nm 的石墨为核材料，在其表面附着 X 射线衍射测定的晶格面（002 面）的 d 值比该核材料大的碳质材料，并且核材料和 X 射线衍射测定的晶格面（002 面）的 d 值比核材料大的碳质材料的比例以重量比计为 99/1 ～ 80/20 的碳质材料。当使用它时，可以制造高容量、且不易与电解液反应的负极。

[0173] 碳质材料的粒径以利用激光衍射／散射法求出的中值粒径表示时，通常为 1μm 以上、优选为 3μm 以上、更优选为 5μm 以上、最优选为 7μm 以上，且通常为 100μm 以下、优选为 50μm 以下、更优选为 40μm 以下、最优选为 30μm 以下。

[0174] 利用 BET 法测定的碳质材料的比表面积通常为 0.3m^2/g 以上、优选为 0.5m^2/g 以上、更优选为 0.7m^2/g 以上、最优选为 0.8m^2/g 以上，且通常为 25.0m^2/g 以下、优选为 20.0m^2/g 以下、更优选为 15.0m^2/g 以下、最优选为 10.0m^2/g 以下。

[0175] 另外，碳质材料用使用了氩离子激光的拉曼光谱进行分析，在将位于 1570 ～ 1620cm^{-1} 范围的峰 P_A 的峰强度设定为 I_A、将位于 1300 ～ 1400cm^{-1} 范围的峰 P_B 的峰强度设定为 I_B 时，优选用 I_B 和 I_A 之比表示的 R 值（$= I_B/I_A$）为 0.01 ～ 0.7 的范围的碳质材料。另外，优选位于 1570 ～ 1620cm^{-1} 范围的峰的半值宽度通常为 26cm^{-1} 以下、特别为 25cm^{-1} 以下的碳质材料。

[0176] 作为可吸留和放出锂的金属化合物，可列举含有 Ag、Zn、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Cu、Ni、Sr、Ba 等金属的化合物，这些金属可以以单体、氧化物、与锂的合金等形式

CosMX Exhibit 1002, Page 477 of 888

使用。在本发明中，优选含有选自 Si、Sn、Ge 和 Al 中的元素的金属化合物，更优选选自 Si、Sn 和 Al 中的金属的氧化物或锂合金。另外，这些金属化合物可以是粉末的，也可以是薄膜状的，可以是晶质的，也可以是非晶质的。

[0177] 可吸留 / 放出锂的金属化合物或该氧化物及与锂的合金，与以石墨为代表的碳质材料相比，通常每单位重量的容量大，因此，适合用于要求更高能量密度的锂二次电池。

[0178] 能够吸留 / 放出锂的金属化合物或该氧化物及与锂的合金的平均粒径没有特别限制，但为了表现出本申请发明的效果，通常为 50μm 以下、优选为 20μm 以下、特别优选为 10μm 以下，且通常为 0.1μm 以上、优选为 1μm 以上、特别优选为 2μm 以上。当超出该上限时，可能会使电极的膨胀变大、循环特性降低。另外，当低于该下限时，有可能难以取得集电，容量不能充分显现。

[0179] （正极）

[0180] 作为正极活性物质，可列举锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物等锂过渡金属复合氧化物材料等能够吸留 / 放出锂的材料。这些化合物为 Li_xCoO_2、Li_xNiO_2、Li_xMnO_2、$Li_xCo_{1-y}M_yO_2$、$Li_xNi_{1-y}M_yO_2$、$Li_xMn_{1-y}M_yO_2$ 等，在此，M 通常为选自 Fe、Co、Ni、Mn、Mg、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Sr、Ti 中的至少一种，且 $0.4 \leqslant x \leqslant 1.2$、$0 \leqslant y \leqslant 6$ 的化合物或 $Li_xMn_aNi_bCo_cO_2$（其中，$0.4 \leqslant x \leqslant 1.2$、$a+b+c = 1$）。

[0181] 特别是 $Li_xCo_{1-y}M_yO_2$、$Li_xNi_{1-y}M_yO_2$、$Li_xMn_{1-y}M_yO_2$ 等表示的用其它金属取代了部分钴、镍、锰的化合物或 $Li_xMn_aNi_bCo_cO_2$（其中，$0.4 \leqslant x \leqslant 1.2$、$a+b+c = 1$、$|a-b| < 0.1$）表示的化合物，可以使其结构稳定化，因此优选。

[0182] 正极活性物质可以单独使用，也可以组合多个使用。

[0183] 另外，也可以使用在这些正极活性物质表面附着了与构成作为主体的正极活性物质的物质组成不同的物质而成的正极活性物质。作为表面附着物质，可列举：氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化硼、氧化锑、氧化铋等氧化物；硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸钙、硫酸铝等硫酸盐；碳酸锂、碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐等。

[0184] 表面附着物质的量没有特别限制，但为了表现出本申请发明的效果，相对正极活性物质，以质量计，下限优选为 0.1ppm 以上、更优选为 1ppm 以上、进一步优选为 10ppm 以上，其上限优选为 20％以下、更优选为 10％以下、进一步优选为 5％以下。利用表面附着物质，可以抑制正极活性物质表面的非水电解液的氧化反应，从而可以提高电池寿命，当该附着量过少时，不能充分表现出其效果，当其过多时，往往因阻碍锂离子的出入而导致电阻增加。

[0185] （电极）

[0186] 作为粘结活性物质的粘结剂，只要是相对电极制造时使用的溶剂或电解液为稳定的材料，就可以使用任意的物质。可列举例如：聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯等氟类树脂；聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃；苯乙烯 - 丁二烯橡胶、异丁橡胶、丁二烯橡胶等具有不饱和键的聚合物及其共聚物；乙烯 - 丙烯酸共聚物、乙烯 - 甲基丙烯酸共聚物等丙烯酸类聚合物及其共聚物等。

[0187] 为了提高电极的机械强度或电导率，也可以使电极中含有增粘剂、导电材料、填充剂等。

[0188] 作为增粘剂，可列举：羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚

CosMX Exhibit 1002, Page 478 of 888

乙烯醇、氧化淀粉、磷酸化淀粉、酪蛋白等。

[0189] 作为导电材料，可列举：铜或镍等金属材料、石墨或炭黑等碳材料等。

[0190] 利用常规方法来制造电极即可。例如，在负极或正极活性物质中加入粘结剂、增粘剂、导电材料、溶剂等而进行浆料化，再将其涂敷在集电体上，干燥后进行压制，由此可以形成电极。

[0191] 另外，也可以将活性物质中加入了粘结剂或导电材料等的浆料直接进行辊成形，制成片电极，或通过压缩成型制成颗粒电极，或者用蒸镀 / 溅射 / 镀覆等方法在集电体上形成电极材料的薄膜。

[0192] 负极活性物质使用有石墨时，负极活性物质层干燥、压制后的密度通常为 1.45g/cm^3 以上、优选为 1.55g/cm^3 以上、更优选为 1.60g/cm^3 以上、特别优选为 1.65g/cm^3 以上。

[0193] 另外，正极活性物质层干燥、压制后的密度通常为 2.0g/cm^3 以上、优选为 2.5g/cm^3 以上、更优选为 3.0g/cm^3 以上。

[0194] 可以使用各种物质作为集电体，通常使用金属或合金。作为负极的集电体，可列举铜、镍、不锈钢等，优选为铜。另外，作为正极的集电体，可列举铝、钛、钽等金属或其合金，优选铝或其合金。

[0195] （隔板、外壳）

[0196] 为了防止短路，在正极和负极之间设置多孔膜（隔板）。此时，使电解液含浸在多孔膜上而使用。多孔膜的材质和形状，只要在电解液中稳定且保液性优异，就没有特别限制，优选以聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃为原料的多孔性片材或无纺布等。

[0197] 本发明的电池中使用的电池外壳的材质也是任意的，可使用实施了镀镍的铁、不锈钢、铝或其合金、镍、钛、层叠薄膜等。

[0198] 上述本发明的非水电解质二次电池的工作电压通常为 2V ～ 6V 的范围。

[0199] 实施例

[0200] 下面，列举实施例和比较例更具体地说明本发明，但本发明只要不超越其要旨，并不限定于这些实施例。

[0201] 另外，下面示出由下述实施例和比较例得到的电池的各评价方法。

[0202] [容量评价]

[0203] 为了提高电极间的密合性，在用玻璃板夹持非水电解质二次电池的状态下，在 25℃下以相当于 0.2C 的恒定电流充电至 4.2V 后，以 0.2C 的恒定电流放电至 3V。将其循环 3 次而使电池稳定，第 4 循环以 0.5C 的恒定电流充电至 4.2V 后，以 4.2V 的恒定电压实施充电，直至电流值为 0.05C，以 0.2C 的恒定电流放电至 3V 后，求出初期放电容量。

[0204] 这里，1C 表示用 1 小时将电池的标准容量进行放电的电流值，0.2C 表示其 1/5 的电流值。

[0205] [循环特性的评价]

[0206] 将结束了容量评价试验的电池在 45℃下以 0.5C 的恒定电流充电至 4.2V 后，实施以 4.2V 的恒定电压充电至电流值为 0.05C、再以 1C 的恒定电流放电至 3V 的循环试验。求出将第 1 循环的放电容量设定为 100 时的 300 循环后的放电容量（%）。

[0207] [高电压循环特性的评价]

[0208] 将结束了容量评价试验的电池在 45℃下以 0.5C 的恒定电流充电至 4.35V 后，实

CosMX Exhibit 1002, Page 479 of 888

施以 4.35V 的恒定电压充电至电流值为 0.05C、再以 1C 的恒定电流放电至 3V 的循环试验。求出将第 1 循环的放电容量设定为 100 时的 50 循环后的放电容量（%）。

[0209] ［放电保存特性的评价］

[0210] 将结束了容量评价试验的电池在 60℃下保存，测定电压的变化。将电压从 3V 变化至 2.5V 所需要的时间设定为放电保存时间。放电保存时间越长，越能抑制保存时的劣化（由电池内部的副反应、主要是负极侧的副反应引起的劣化），表示电池越稳定。

[0211] ［连续充电特性的评价］

[0212] 将结束了容量评价试验的电池浸渍于乙醇浴中并测定体积后，在 60℃下以 0.5C 的恒定电流进行恒定电流充电，到达 4.25V 后，切换成恒定电压充电，进行 1 周的连续充电。

[0213] 使电池冷却后，浸渍于乙醇浴中并测定体积，由连续充电前后的体积变化求出产生的气体量。

[0214] 测定产生的气体量后，在 25℃下以 0.2C 的恒定电流使其放电至 3V，测定连续充电试验后的残存容量，求出连续充电试验后的放电容量相对于初期放电容量的比例，将其作为连续充电后的残存容量（%）。

[0215] （实施例 1）

[0216] ［负极的制造］

[0217] 将 94 重量份 X 射线衍射求出的晶格面（002 面）的 d 值为 0.336nm、微晶尺寸（Lc）为 652nm、灰分为 0.07 重量%、利用激光衍射 / 散射法测定的中值粒径为 12μm、利用 BET 法测定的比表面积为 7.5m^2/g、由使用了氩离子激光的拉曼光谱分析求出的 R 值（$= I_B/I_A$）为 0.12、位于 1570 ～ 1620cm^{-1} 范围的峰的半值宽度为 19.9cm^{-1} 的天然石墨粉末和 6 重量份聚偏氟乙烯混合，加入 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮，制成浆料状。将该浆料均匀涂敷在厚度为 12μm 的铜箔的一面并干燥后，进行压制以使负极活性物质层的密度为 1.65g/cm^3，制成负极。

[0218] ［正极的制造］

[0219] 将 90 重量份 $LiCoO_2$、4 重量份炭黑和 6 重量份偏氟乙烯（吴羽化学公司制造、商品名“KF-1000”）进行混合，加入 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮制成浆料，将其均匀涂敷在厚度为 15μm 的铝箔的两面并进行干燥后，进行压制以使正极活性物质层的密度为 3.0g/cm^3，制成正极。

[0220] ［电解液的制造］

[0221] 在干燥氩氛围下，在 97 重量份碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯的混合物（容量比 3 ： 7）中混合 2 重量份碳酸亚乙烯酯和 1 重量份顺 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮，然后以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$，制成电解液。

[0222] ［锂二次电池的制造］

[0223] 按负极、隔板、正极、隔板、负极的顺序层叠上述正极、负极以及聚乙烯制的隔板，制作电池元件。将该电池元件插入由用树脂层包覆铝（厚度 40μm）的两面形成的层叠薄膜构成的袋内并使正极负极的端子凸出后，在袋内注入上述电解液，进行真空密封，制作片状电池，进行循环特性和放电保存特性的评价。表 1 示出评价结果。

[0224] （实施例 2）

[0225] 使用在 97.5 重量份碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯的混合物（容量比 3 ： 7）中混合 2

CosMX Exhibit 1002, Page 480 of 888

重量份碳酸亚乙烯酯和 0.5 重量份顺 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮，然后以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行循环特性和放电保存特性的评价。表 1 示出评价结果。

[0226] （实施例 3）

[0227] 使用在 97.5 重量份碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯的混合物（容量比 3 ： 7）中混合 1.5 重量份碳酸亚乙烯酯、0.5 重量份乙烯基碳酸亚乙酯和 0.5 重量份顺 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮，然后以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行循环特性的评价。表 1 示出评价结果。

[0228] （实施例 4）

[0229] 使用反 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮来代替实施例 1 的电解液中的顺 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行循环特性的评价。表 1 示出评价结果。

[0230] （实施例 5）

[0231] 使用在 97 重量份碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二甲酯的混合物（容量比 2 ： 4 ： 4）中混合 2 重量份碳酸亚乙烯酯和 1 重量份顺 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮，然后以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行循环特性的评价。表 1 示出评价结果。

[0232] （比较例 1）

[0233] 使用在 98 重量份碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯的混合物（容量比 3 ： 7）中混合 2 重量份碳酸亚乙烯酯，然后以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行循环特性和放电保存特性的评价。表 1 示出评价结果。

[0234] （比较例 2）

[0235] 使用在 98 重量份碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯的混合物（容量比 3 ： 7）中混合 2 重量份顺 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮，然后以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行循环特性和放电保存特性的评价。表 1 示出评价结果。

[0236] （比较例 3）

[0237] 使用在碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯的混合物（容量比 3 ： 7）中以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行循环特性和放电保存特性的评价。表 1 示出评价结果。

[0238] （比较例 4）

[0239] 使用在 97 重量份碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯的混合物（容量比 3 ： 7）中混合 2 重量份碳酸亚乙烯酯和 1 重量份 4- 氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮，然后以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行循环特性的评价。表 1 示出评价结果。

[0240] 表 1 循环特性和放电保存特性

[0241]

CosMX Exhibit 1002, Page 481 of 888

	循环特性（%）	放电保存特性评价（小时）
实施例 1	86	294
实施例 2	85	345
实施例 3	87	–
实施例 4	84	–
实施例 5	88	–
比较例 1	54	379
比较例 2	77	90
比较例 3	52	155
比较例 4	69	–

[0242] 由表 1 可知，本发明的电池的循环特性、保存特性优异。

[0243] （实施例 6）

[0244] 使用在 96.5 重量份碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二甲酯的混合物（容量比 2 ： 4 ： 4）中混合 2 重量份碳酸亚乙烯酯、0.5 重量份顺 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮和 1 重量份环己基苯，然后以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行连续充电特性的评价。表 2 示出评价结果。

[0245] （实施例 7）

[0246] 使用 2,4- 二氟苯甲醚来代替实施例 6 的电解液中的环己基苯，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行连续充电特性的评价。表 2 示出评价结果。

[0247] （比较例 5）

[0248] 使用在 97 重量份碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二甲酯的混合物（容量比 2 ： 4 ： 4）中混合 2 重量份碳酸亚乙烯酯和 1 重量份环己基苯，然后以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行连续充电特性的评价。表 2 示出评价结果。

[0249] （比较例 6）

[0250] 使用 2,4- 二氟苯甲醚来代替比较例 5 的电解液中的环己基苯，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行连续充电特性的评价。表 2 示出评价结果。

[0251] 表 2 连续充电特性

[0252]

CosMX Exhibit 1002, Page 482 of 888

	连续充电后产生的气体量 (ml)	连续充电后的残存容量 (%)
实施例 6	0.87	89
实施例 7	0.74	91
比较例 5	1.76	74
比较例 6	1.34	82

[0253] 由表 2 可知，对本发明的电池而言，尽管电解液中含有总碳原子数为 7 ～ 18 的芳香族化合物，但是可以抑制高温保存后（连续充电试验后）气体产生的增多以及放电特性的显著降低。

[0254] （实施例 8）

[0255] 使用在 99.5 重量份碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯的混合物（容量比 3 ： 1 ： 6）中混合 0.5 重量份顺 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮，然后以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行高电压循环特性和连续充电特性的评价。表 3 示出评价结果。

[0256] （比较例 7）

[0257] 使用在碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯（容量比 3 ： 7）中以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行高电压循环特性和连续充电特性的评价。表 3 示出评价结果。

[0258] （比较例 8）

[0259] 使用在碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯的混合物（容量比 3 ： 1 ： 6）中以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行高电压循环特性和连续充电特性的评价。表 3 示出评价结果。

[0260] （实施例 9）

[0261] 使用在 99 重量份碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯的混合物（容量比 3 ： 1 ： 6）中混合 0.5 重量份顺 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮和 0.5 重量份 1,3- 丙磺酸内酯，然后以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行高电压循环特性和连续充电特性的评价。表 3 示出评价结果。

[0262] （实施例 10）

[0263] 使用在 99 重量份碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯的混合物（容量比 3 ： 1 ： 6）中混合 0.5 重量份顺 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮和 0.5 重量份 1,4- 丁二醇二 (2,2,2- 三氟乙烷磺酸酯），然后以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行高电压循环特性和连续充电特性的评价。表 3 示出评价结果。

[0264] （实施例 11）

[0265] 使用在 99 重量份碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯的混合物（容量比 3 ： 1 ： 6）中混合 0.5 重量份顺 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮和 0.5 重量份丁二腈，然后以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行高电压循环特性和连续充电特性的评价。表 3 示出评价结果。

CosMX Exhibit 1002, Page 483 of 888

[0266] （实施例 12）

[0267] 使用在 99 重量份碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯的混合物（容量比 3 ： 1 ： 6）中混合 0.5 重量份顺 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮和 0.5 重量份三乙基膦酰乙酸酯，然后以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行高电压循环特性和连续充电特性的评价。表 3 示出评价结果。

[0268] （实施例 13）

[0269] 使用在 98.5 重量份碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯的混合物（容量比 3 ： 1 ： 6）中混合 0.5 重量份顺 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮、0.5 重量份碳酸亚乙烯酯和 0.5 重量份三乙基膦酰乙酸酯，然后以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行高电压循环特性和连续充电特性的评价。表 3 示出评价结果。

[0270] （实施例 14）

[0271] 使用在 99 重量份碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯的混合物（容量比 3 ： 7）中混合 0.5 重量份顺 -4,5- 二氟 -1,3- 二氧杂戊环 -2- 酮和 0.5 重量份三乙基膦酰乙酸酯，然后以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行高电压循环特性和连续充电特性的评价。表 3 示出评价结果。

[0272] （比较例 9）

[0273] 使用在 99.5 重量份碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯的混合物（容量比 3 ： 1 ： 6）中混合 0.5 重量份丁二腈，然后以 1.0 摩尔 / 升的比例溶解充分干燥好的 $LiPF_6$ 而制成的电解液，除此之外，与实施例 1 同样地操作，制作片状锂二次电池，进行高电压循环特性和连续充电特性的评价。表 3 示出评价结果。

[0274] 表 3 高电压循环特性和连续充电特性

[0275]

	高电压循环特性（%）	连续充电后产生的气体量（ml）	连续充电后的残存容量（%）
实施例 8	88	0.38	92
比较例 7	70	0.39	87
比较例 8	64	0.29	86
实施例 9	88	0.33	94
实施例 10	89	0.33	94
实施例 11	88	0.30	93
实施例 12	90	0.28	96
实施例 13	90	0.31	98
实施例 14	91	0.34	97
比较例 9	61	0.28	79

[0276] 由表 3 可知，本发明的电池的循环特性优异，可以抑制高温保存后（连续充电试验后）气体的产生，提高放电特性。

[0277] 参照特定的实施方式对本发明进行了详细说明，但只要不超出本发明的精神和范围，可加以各种变更或修正，对本领域技术人员来讲是显而易见的。

[0278] 本申请基于 2006 年 6 月 2 日申请的日本专利申请（特愿 2006-155251 号），其内容作为参考被引入本文中。

CosMX Exhibit 1002, Page 484 of 888

[0279] 工业实用性

[0280] 根据本发明，可以提供一种可提供高容量且保存特性和循环特性优异的电池的非水电解液以及使用该非水电解液制成的非水电解质电池。

CosMX Exhibit 1002, Page 485 of 888

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106654128 A
(43)申请公布日 2017.05.10

(21)申请号 201710036702.9

(22)申请日 2017.01.18

(71)申请人 宁德新能源科技有限公司
地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号

(72)发明人 王可飞

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
代理人 王刚 龚敏

(51)Int.Cl.
H01M 2/16(2006.01)
H01M 2/18(2006.01)
H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书3页 说明书21页 附图3页

(54)发明名称

二次电池

(57)摘要

本申请涉及储能技术领域，尤其涉及一种二次电池。二次电池包括正极、负极、间隔于正极和负极之间的隔膜以及电解液，隔膜包括基材层，基材层的至少一个表面上设置有表面处理层，表面处理层具有立体分支状结构；表面处理层包括聚合物层、无机物层、聚合物与无机物混合层中的至少一层。在本申请二次电池中的隔膜包括多孔聚合物组成的基材层及其表面具有立体分支状结构的表面处理层，具有机械强度高、热稳定性好、满足大电流放电的要求，能同时改善电池的安全性能和循环性能。

CN 106654128 A

1.一种二次电池，包括正极、负极、间隔于正极和负极之间的隔膜，以及电解液，所述隔膜包括基材层，其特征在于，

所述基材层的至少一个表面上设置有表面处理层，所述表面处理层具有立体分支状结构；

所述表面处理层包括聚合物层、无机物层、聚合物与无机物混合层中的至少一层。

2.根据权利要求1所述的二次电池，其特征在于，所述表面处理层包括设置于所述基材层的至少一面的所述聚合物与无机物混合层；

优选地，所述表面处理层包括设置于所述基材层的一面的所述聚合物与无机物混合层，以及设置于所述基材层的另一面的所述聚合物层或所述无机物层；

更优选的，所述表面处理层包括仅设置于所述基材层的一面的所述聚合物与无机物混合层。

3.根据权利要求1所述的二次电池，其特征在于，所述基材层的厚度为1μm～20μm；所述表面处理层的厚度为0.5μm～10μm，优选0.5μm～5μm。

4.根据权利要求1所述的二次电池，其特征在于，

所述基材层为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜，所述基材层的材料选自聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺的至少一种；

所述聚合物层中包含聚合物，所述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、聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)中的至少一种；

所述无机物层中包含无机化合物，所述无机化合物选自无机氧化物、无机碱或无机盐，所述无机氧化物优选氧化铝、氧化镁、二氧化硅、二氧化钛中的至少一种，所述无机碱优选氢氧化铝、氢氧化镁中的至少一种，所述无机盐优选硫酸钡，所述无机化合物优选勃姆石；

优选的，所述无机物层还包括粘结剂，所述粘结剂选自羧甲基纤维素纳、丁苯橡胶中的至少一种；

所述聚合物与无机物混合层中包括所述聚合物和所述无机化合物。

5.根据权利要求1所述的二次电池，其特征在于，

所述表面处理层中的聚合物中包含能捕获附着于其表面的金属离子的官能团；

优选的，所述官能团选自氨基、亚胺基、氰基、含氮杂环、碳氮双键中的至少一种；

进一步优选的，具有所述官能团的聚合物选自聚酰胺、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮中的至少一种。

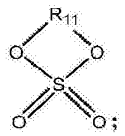
6.根据权利要求1所述的二次电池，其特征在于，所述电解液中含有20℃下粘度小于1mPa·s的低粘度非质子溶剂。

7.根据权利要求1所述的二次电池，其特征在于，所述电解液中包括添加剂A，所述添加剂A包括含至少一个硫氧双键官能团的化合物；

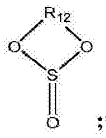
优选的，所述添加剂A选自环状硫酸酯化合物、环状亚硫酸酯化合物、磺酸内酯化合物；

更优选的，所述环状硫酸酯化合物的结构式如式IA所示，所述环状亚硫酸酯化合物的结构式如式IB所示，所述磺酸内酯化合物的结构式如式IC所示；

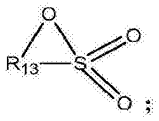
CosMX Exhibit 1002, Page 487 of 888



（ⅠA）



（ⅠB）



（ⅠC）

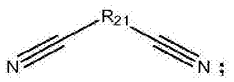
R_{11}、R_{12}、R_{13}各自独立地分别选自取代或未取代的$C_{1\sim6}$亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim6}$亚烯基；

取代基选自卤素、$C_{1\sim6}$烷基、$C_{2\sim6}$烯基；

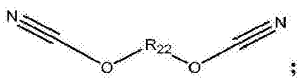
其中，所述环状硫酸酯化合物优选硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯；所述环状亚硫酸酯化合物亚硫酸丙烯酯，所述磺酸内酯化合物优选1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、丙烯基-1,3-磺酸内酯。

8.根据权利要求7所述的二次电池，其特征在于，所述添加剂A质量百分比含量为电解液的总重量的0.01％～10％。

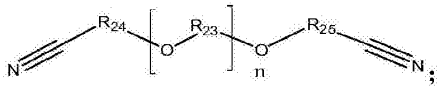
9.根据权利要求1所述的二次电池，其特征在于，所述电解液中包括添加剂B，所述添加剂B包括具有2～4个氰基的化合物，优选的，所述添加剂B选自如式ⅡA、式ⅡB、式ⅡC所示化合物中的至少一种：



（ⅡA）



（ⅡB）



（ⅡC）

其中，R_{21}、R_{22}、R_{23}、R_{24}、R_{25}各自独立地分别选自取代或未取代的$C_{1\sim12}$亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim12}$亚烯基、取代或未取代的$C_{6\sim12}$亚芳基；

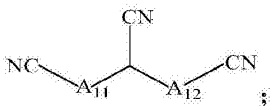
n为1～6的整数；

取代基选自氰基、$C_{1\sim6}$烷基、$C_{2\sim6}$烯基、$C_{1\sim6}$烷氧基；

更优选的，所述添加剂B选自丙二腈、丁二腈、2-甲基丁二腈、四甲基丁二腈、戊二腈、2-甲基戊二腈、己二腈、富马二腈、2-亚甲基戊二腈、1,3,5-戊三甲腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,6-己烷三腈、1,2,3-丙三腈、1,3,5-戊三腈、3,3-双(氰基甲基)戊二腈、3,3-双(氰基甲基)己二腈、四氰基乙烯、3,5-二氧杂-庚二腈、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、乙二醇二(2-氰基乙基)醚、二乙二醇二(2-氰基乙基)醚、三乙二醇二(2-氰基乙基)醚、四乙二醇二(2-氰基乙基)醚、1,3-二(2-氰基乙氧基)丙烷、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、1,5-二(2-氰基乙氧基)戊烷、乙二醇二(4-氰基丁基)醚中的至少一种。

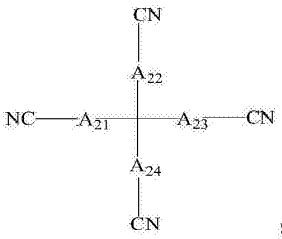
10.根据权利要求9所述的二次电池，其特征在于，所述式ⅡA所示的化合物选自如ⅡA1、ⅡA2所示化合物中的至少一种；

CosMX Exhibit 1002, Page 488 of 888



；

（ⅡA1）



；

（ⅡA2）

其中，A_{11}和A_{12}碳原子数为1～10的基团；A_{11}、A_{12}独立地选自直链亚烃基、含有氧和/或卤族元素的直链基团、具有饱和支链的亚烃基、含有氧和/或卤族元素且具有饱和支链的基团中的一种；A_{21}、A_{22}、A_{23}和A_{24}是碳原子数为1～10的基团；A_{21}、A_{22}、A_{23}、A_{24}独立地选自亚烃基、含有氧和/或卤族元素的基团。

11.根据权利要求9所述的二次电池，其特征在于，所述添加剂B质量百分比含量为电解液的总重量0.01%～10%。

CosMX Exhibit 1002, Page 489 of 888

二次电池

技术领域

[0001] 本申请涉及储能技术领域，尤其涉及一种二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有高比能量、可快速充放电、无记忆效应、循环寿命长又具有安全可靠、工作温度范围广等优点，因而在便携式电子设备和电动汽车领域得到了极大的关注与发展。锂离子电池主要由正极材料、负极材料、电解液、隔膜和包装材料组成。其中隔膜起着隔绝电池阴阳极，不使电池短路，吸收电解液，使得锂离子快速通过的作用。隔膜性能的好坏决定了电池的界面性能与内阻，直接影响到电池的倍率性能与循环性能，因而性能优良的隔膜对提高电池的综合性能至关重要。

[0003] 随着锂离子电池在高能量高功率方面的广泛应用，对电池隔膜的性能要求也变得越来越苛刻。传统聚烯烃锂离子电池隔膜(如聚乙烯、聚丙烯)，其熔融温度较低，使得锂离子电池在温度稍高时，电池内部的聚烯烃隔膜受热收缩进而引发电池短路，内部热量瞬间增加，导致电池发生短路，电解液在高温下分解，产生大量气体，内部压力升高，最终导致起火燃烧甚至爆炸。车用动力锂离子电池和大容量锂离子电池对隔膜材料提出了很高的要求，如较强的吸液性能，良好的热稳定性能，均匀的孔隙率，厚度的均一性、适合大电流放电，以及高的机械强度等。低熔点商业化聚烯烃隔膜在80-150℃会出现软化现象，已经难以满足高能量高功率电池隔膜的需要。

[0004] 有鉴于此，特提出本申请。

发明内容

[0005] 本申请的发明目的在于提出一种二次电池。

[0006] 为了完成本申请的目的，采用的技术方案为：

[0007] 本申请涉及一种二次电池，包括正极、负极、间隔于正极和负极之间的隔膜，以及电解液，所述隔膜包括基材层，所述基材层的至少一个表面上设置有表面处理层，所述表面处理层具有立体分支状结构；所述表面处理层包括聚合物层、无机物层、聚合物与无机物混合层中的至少一层。

[0008] 优选的，所述表面处理层包括设置于所述基材层的至少一面的所述聚合物与无机物混合层；优选地，所述表面处理层包括设置于所述基材层的一面的所述聚合物与无机物混合层，以及设置于所述基材层的另一面的所述聚合物层或所述无机物层；更优选的，所述表面处理层包括仅设置于所述基材层的一面的所述聚合物与无机物混合层。

[0009] 优选的，所述基材层的厚度为1μm～20μm；所述表面处理层的厚度为0.5μm～10μm，优选0.5μm～5μm。

[0010] 优选的，所述基材层为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜，所述基材层的材料选自聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺的至少一种；所述聚合物层中包含聚合物，所述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、

CosMX Exhibit 1002, Page 490 of 888

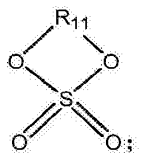
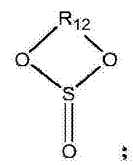
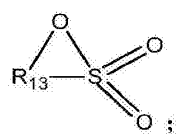
聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚偏氟乙烯、聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)中的至少一种;所述无机物层中包含无机化合物,所述无机化合物选自无机氧化物、无机碱或无机盐,所述无机氧化物优选氧化铝、氧化镁、二氧化硅、二氧化钛中的至少一种,所述无机碱优选氢氧化铝、氢氧化镁中的至少一种,所述无机盐优选硫酸钡,所述无机化合物优选勃姆石;优选的,所述无机物层还包括粘结剂,所述粘结剂选自羧甲基纤维素纳、丁苯橡胶中的至少一种;

[0011] 所述聚合物与无机物混合层中包括所述聚合物和所述无机化合物。

[0012] 优选的,所述表面处理层中的聚合物中包含能捕获附着于其表面的金属离子的官能团;优选的,所述官能团选自氨基、亚胺基、氰基、含氮杂环、碳氮双键中的至少一种;进一步优选的,具有所述官能团的聚合物选自聚酰胺、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮中的至少一种。

[0013] 优选的,所述电解液中含有20℃下粘度小于1mPa·s的低粘度非质子溶剂。

[0014] 优选的,所述电解液中包括添加剂A,所述添加剂A包括含至少一个硫氧双键官能团的化合物;优选的,所述添加剂A选自环状硫酸酯化合物、环状亚硫酸酯化合物、磺酸内酯化合物;更优选的,所述环状硫酸酯化合物的结构式如式IA所示,所述环状亚硫酸酯化合物的结构式如式IB所示,所述磺酸内酯化合物的结构式如式IC所示;

[0015]  ;  ;  ;

(ⅠA) (ⅠB) (ⅠC)

[0016] R_{11}、R_{12}、R_{13}各自独立地分别选自取代或未取代的$C_{1\sim6}$亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim6}$亚烯基;

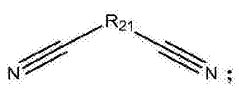
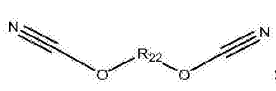
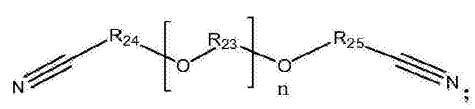
[0017] 取代基选自卤素、$C_{1\sim6}$烷基、$C_{2\sim6}$烯基;

[0018] 所述环状硫酸酯化合物优选硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯;所述环状亚硫酸酯化合物亚硫酸丙烯酯,所述磺酸内酯化合物优选1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、丙烯基-1,3-磺酸内酯。

[0019] 优选的,所述添加剂A质量百分比含量为电解液的总重量的0.01%~10%。

[0020] 优选的,所述电解液中包括添加剂B,所述添加剂B包括具有2~4个氰基的化合物,优选的,所述添加剂B选自如式ⅡA、式ⅡB、式ⅡC所示化合物中的至少一种:

[0021]

 ;  ;  ;

(ⅡA) (ⅡB) (ⅡC)

[0022] 其中,R_{21}、R_{22}、R_{23}、R_{24}、R_{25}各自独立地分别选自取代或未取代的$C_{1\sim12}$亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim12}$亚烯基、取代或未取代的$C_{6\sim12}$亚芳基;

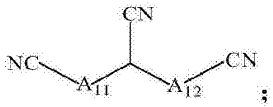
[0023] n为1~6的整数;

[0024] 取代基选自氰基、$C_{1\sim6}$烷基、$C_{2\sim6}$烯基、$C_{1\sim6}$烷氧基;

CosMX Exhibit 1002, Page 491 of 888

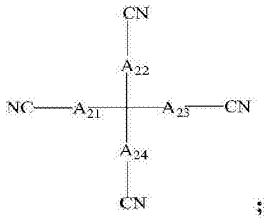
[0025] 更优选的，所述添加剂B选自丙二腈、丁二腈、2-甲基丁二腈、四甲基丁二腈、戊二腈、2-甲基戊二腈、己二腈、富马二腈、2-亚甲基戊二腈、1,3,5-戊三甲腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,6-己烷三腈、1,2,3-丙三腈、1,3,5-戊三腈、3,3-双(氰基甲基)戊二腈、3,3-双(氰基甲基)己二腈、四氰基乙烯、3,5-二氧杂-庚二腈、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、乙二醇二(2-氰基乙基)醚、二乙二醇二(2-氰基乙基)醚、三乙二醇二(2-氰基乙基)醚、四乙二醇二(2-氰基乙基)醚、1,3-二(2-氰基乙氧基)丙烷、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、1,5-二(2-氰基乙氧基)戊烷、乙二醇二(4-氰基丁基)醚中的至少一种。

[0026] 优选的，所述式ⅡA所示的化合物选自如ⅡA1、ⅡA2所示化合物中的至少一种；

[0027] 

；

(ⅡA1)



；

(ⅡA2)

[0028] 其中，A_{11}和A_{12}碳原子数为1～10的基团；A_{11}、A_{12}独立地选自直链亚烃基、含有氧和/或卤族元素的直链基团、具有饱和支链的亚烃基、含有氧和/或卤族元素且具有饱和支链的基团中的一种；A_{21}、A_{22}、A_{23}和A_{24}是碳原子数为1～10的基团；A_{21}、A_{22}、A_{23}、A_{24}独立地选自亚烃基、含有氧和/或卤族元素的基团。

[0029] 优选的，所述添加剂B质量百分比含量为电解液的总重量0.01%～10%。

[0030] 本申请的技术方案至少具有以下有益的效果：

[0031] 在本申请二次电池中的隔膜包括多孔聚合物组成的基材层及其表面具有立体分支状结构的表面处理层，具有机械强度高、热稳定性好、满足大电流放电的要求，能同时改善电池的安全性能和循环性能。

附图说明

[0032] 图1为对比例2无涂层PE的SEM图(放大倍数×30000)；

[0033] 图2为对比例6氧化铝涂层PE的SEM图(放大倍数×30000)；

[0034] 图3为对比例7勃姆石涂层PE的SEM图(放大倍数×30000)；

[0035] 图4为对比例11氧化铝和PVDF混合涂层PE的SEM图(放大倍数×30000)；

[0036] 图5为实施例9静电纺丝PVDF、然后涂覆氧化铝的PE SEM图(放大倍数×30000)。

具体实施方式

[0037] 下面结合具体实施例，进一步阐述本申请。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而不用于限制本申请的范围。

[0038] 本申请实施例涉及一种二次电池，包括正极、负极、间隔于正极和负极之间的隔膜，以及电解液，隔膜包括基材层；

[0039] 其中，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、聚酰亚胺的至少一种。

CosMX Exhibit 1002, Page 492 of 888

[0040] 具体的，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、聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜。

[0041] 基材层的至少一个表面上设置有表面处理层，表面处理层具有立体分支状结构。由于立体分支结构分布在隔膜表面，一方面使得隔膜受热更均匀，减小热收缩；另一方面和隔膜之间形成一定的空间，提高电解液的浸润性、保液性以及离子电导，从而使得隔膜具有机械强度高、热稳定性好、满足大电流放电的要求，同时还改善电池的安全性能和循环性能。

[0042] 在本申请实施例中，三维直角坐标系内包括相互垂直的X轴、Y轴以及Z轴(原点为O)，沿表面处理层的长度方向为X轴，宽度方向为Y轴，厚度方向为Z轴。立体分支状结构不仅在沿X轴、Y轴所形成的平面内延伸、分支、汇合形成多孔的网状结构，并且，在所形成的平面与Z轴的方向所构成的立体空间内，均具有延伸、分支、汇合而成的网状结构，所形成的结构形态上类似三维网状。即，立体分支状结构不仅沿OX方向和OY方向具有网状结构的分支，沿OZ方向也具有网状结构的分支。并且，在X轴、Y轴所形成的平面内，分支结构之间具有大于0度且小于180度的夹角，沿OZ方向的分支结构可与X轴、Y轴所形成的平面具有大于0度且小于180度的夹角。其扫描电镜照片如图5所示。

[0043] 本申请实施例的表面处理层包括聚合物层、无机物层、聚合物与无机物混合层中的至少一层。

[0044] 具体的，本申请实施例中的聚合物层是指以聚合物为主要成分的层，聚合物的材料选自具有良好的柔韧性、耐化学腐蚀性，并具有一定耐冲击性强度的聚合物，优选为聚酰胺、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、聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)中的至少一种。

[0045] 本申请实施例中具有立体分支状结构的聚合物层可以提高隔膜的粘接性能，提升界面接触，从而提升了二次电池的高温存储和循环性能，同时还提高了电池的安全性能，在砸球实验坑深改善明显。

[0046] 本申请实施例中的无机物层指以无机物为主要成分的层，为了使无机物形成层状，还可添加少量的粘结剂。

[0047] 具体的，无机化合物选自无机氧化物、无机碱或无机盐；无机氧化物优选氧化铝、氧化镁、二氧化硅、二氧化钛中的至少一种，无机碱优选氢氧化铝、氢氧化镁中的至少一种，无机盐优选硫酸钡；

[0048] 进一步优选的，由于勃姆石(Boehmite)为斜方晶系，由于其硬度较小，可以在聚合物作用下使隔膜和电极片接触更好，形成更强的作用力，从而提高了电芯硬度。因此无机化合物优选勃姆石。

[0049] 本申请实施例中具有立体分支状结构的无机物层因其独特的网状结构能够改善隔膜表面的热分布，从而减小隔膜的热收缩，由于其分布更加均匀，提高了二次电池的倍率性能，循环性能也有所提升。

[0050] 进一步优选的，粘结剂选自羧甲基纤维素纳、丁苯橡胶中的至少一种。

[0051] 本申请实施例中的聚合物与无机物混合层是指同时含有上述聚合物和上述无机化合物的层。

[0052] 本申请实施例中具有立体分支状结构的聚合物与无机物混合层，使得无机化合物

CosMX Exhibit 1002, Page 493 of 888

分布更加均匀，使隔膜的热收缩性能得到的改善，提高隔膜的粘接性能，提升界面接触，从而二次电池的电芯硬度、高温存储和循环性能。

[0053] 作为本申请实施例二次电池的一种改进，所述表面处理层中的聚合物中包含能捕获附着于其表面的金属离子的官能团；

[0054] 所述金属离子是来自正极充放电过程中副反应产生的过渡金属离子如钴离子、锰离子、镍离子等。这些金属离子穿过电解液和隔膜，到达负极表面，经过还原反应，从离子态变为金属单质，从而沉积在负极表面造成界面阻抗增加以及电池容量衰减。

[0055] 优选的，官能团选自氨基、亚胺基、氰基、含氮杂环、碳氮双键中的至少一种。

[0056] 进一步优选的，具有官能团的聚合物选自聚酰胺、聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮中的至少一种。该具有官能团的聚合物可位于聚合物层或聚合物与无机物混合层中。这些聚合物中含有氮原子或氧原子，氮或氧上有孤对电子，容易和金属离子之间产生配位作用，形成配位化合物。配位化合物是比较稳定的，形成之后不容易再可逆回去。

[0057] 作为本申请实施例二次电池的一种改进，

[0058] 表面处理层的设置方式具体可为单面设置或双面设置，其中，单面设置方式包括：

[0059] 仅设置于基材层的一面的聚合物层；

[0060] 仅设置于基材层的一面的无机物层；

[0061] 仅设置于基材层的一面的聚合物与无机物混合层；

[0062] 仅设置于基材层的一面的聚合物层，并在聚合物层上继续叠加无机物层；能够防止隔膜被氧化，提高电池的安全性；

[0063] 仅设置于基材层的一面的无机物层，并在无机物层上继续叠加聚合物层；这样的设置，由于聚合物在无机物的外层，隔膜与极片的粘结性更好，减小错层风险，提高电池的安全性。

[0064] 其中双面设置方式包括：

[0065] 设置于基材层的一面的聚合物与无机物混合层，以及设置于基材层的另一面的聚合物层；可以增强隔膜两侧与正负极极片之间的粘结性，从而进一步提高电池的安全性；

[0066] 设置于基材层的一面的聚合物与无机物混合层，以及设置于基材层的另一面的无机物层；不仅能够提高隔膜与极片的粘结性，而且防止隔膜被氧化，提高电池的安全性。

[0067] 两面均设置聚合物与无机物混合层。

[0068] 作为本申请实施例二次电池的一种改进，表面处理层的设置方式还包括，设置于基材层的至少一面的聚合物层；在聚合物表面设置无立体分支结构的无机物层。

[0069] 作为本申请实施例二次电池的一种改进，基材层的厚度为1μm～20μm，基材层的厚度的下限为1μm、2μm、3μm、4μm、5μm、6μm、7μm、8μm、9μm、10μm，基材层的厚度的上限为19μm、18μm、17μm、16μm、15μm、14μm、13μm、12μm、11μm。基材层厚度的范围可由上限或下限的任意数值组成。

[0070] 作为本申请实施例二次电池的一种改进，表面处理层的厚度为0.5μm～10μm，表面处理层的厚度的下限为0.5μm、1μm、1.5μm、2μm、2.5μm，表面处理层的厚度的上限为10μm、9μm、8μm、7μm、6μm、5μm、4.5μm、4μm、3.5μm、3μm，表面处理层厚度的范围可由上限或下限的任意数值组成。

[0071] 在本申请实施例的二次电池中，除上述隔膜外，二次电池还包括正极片、负极片、

CosMX Exhibit 1002, Page 494 of 888

包装壳以及电解质等。电解质可为液体电解质，电解质可包括锂盐、添加剂以及有机溶剂。

[0072] 需要说明的是，本申请实施例的二次电池可为锂离子电池、钠离子电池。在本申请的下属具体实施例中，仅示出锂离子电池的实施例，但本申请不限于此。

[0073] 在本申请实施例的锂离子电池中，正极片包括正极集流体和位于正极集流体上的正极活性物质层。正极集流体为铝箔。

[0074] 在本申请实施例的锂离子电池中，正极活性物质选自锰酸锂、钴酸锂($LiCoO_2$)、磷酸铁锂、镍钴锰金属氧化物(NCM)中的一种或几种。正极导电剂选自乙炔黑、导电炭黑(Super P、Super S、350G等)、碳纤维(VGCF)、碳纳米管(CNT)、科琴黑中的一种或几种。

[0075] 在本申请实施例的锂离子电池中，负极片包括负极集流体和位于负极集流体上的负极活性物质层。负极集流体为铜箔。

[0076] 在本申请实施例的锂离子电池中，负极活性物质选自人造石墨、天然石墨或含硅材料。负极中可以含有导电剂，导电剂选自乙炔黑、导电炭黑(Super P、Super S、350G)、碳纤维(VGCF)、碳纳米管(CNT)、科琴黑中的一种或几种。

[0077] 在本申请实施例的锂离子电池中，电解质可为液体电解质，电解质可包括锂盐、添加剂以及有机溶剂。

[0078] 在本申请实施例的锂离子电池中，锂盐的具体种类不受限制。具体地，锂盐可选自$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiN(SO_2F)_2$(简写为LiFSI)、$LiN(CF_3SO_2)_2$(简写为LiTFSI)、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiB(C_2O_4)_2$(简写为LiBOB)、$LiBF_2C_2O_4$(简写为LiDFOB)中的一种或几种。

[0079] 在本申请实施例的二次电池中，电解液中的有机溶剂的具体种类并没有特别的限制，可根据实际需求进行选择。优选地，使用非水有机溶剂。非水有机溶剂可包括任意种类的碳酸酯、羧酸酯。碳酸酯可包括环状碳酸酯或者链状碳酸酯。非水有机溶剂还可包括碳酸酯的卤代化合物。具体地，有机溶剂选自碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸亚丁酯、碳酸亚戊酯、氟代碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯(EMC)、γ-丁内酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、丙酸乙酯(EP)、丙酸丙酯(PP)、四氢呋喃中的一种或几种。

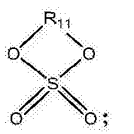
[0080] 作为本申请实施例二次电池的一种改进，电解液中含有20℃下粘度小于1mPa·s的低粘度非质子溶剂。本申请采用低粘度溶剂，可以有效提升电芯的倍率性能。

[0081] 进一步优选的，低粘度非质子溶剂选自碳酸甲乙酯(EMC)、丙酸丙酯(PP)、丙酸乙酯(EP)中的至少一种。

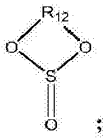
[0082] 作为本申请实施例二次电池的一种改进，电解液中包括添加剂A，所述添加剂A包括含至少一个硫氧双键官能团的化合物。

[0083] 优选的，添加剂A选自环状硫酸酯化合物、环状亚硫酸酯化合物、磺酸内酯化合物。

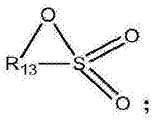
[0084] 更优选的，环状硫酸酯化合物的结构式如式IA所示，环状亚硫酸酯化合物的结构式如式IB所示，磺酸内酯化合物的结构式如式IC所示；

[0085] 

；



；



；

(IA) (IB) (IC)

CosMX Exhibit 1002, Page 495 of 888

[0086] R_{11}、R_{12}、R_{13}各自独立地分别选自取代或未取代的$C_{1\sim6}$亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim6}$亚烯基；

[0087] 取代基选自卤素、$C_{1\sim6}$烷基、$C_{2\sim6}$烯基。

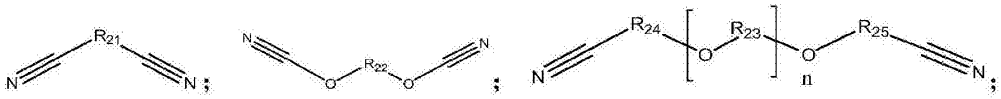
[0088] 作为本申请实施例二次电池的一种改进，环状硫酸酯化合物选自硫酸乙烯酯(DTD)、硫酸丙烯酯中的至少一种；环状亚硫酸酯化合物选自亚硫酸丙烯酯，磺酸内酯化合物选自1,3-丙磺酸内酯(PS)、1,4-丁磺酸内酯、丙烯基-1,3-磺酸内酯中的至少一种。

[0089] 作为本申请实施例二次电池的一种改进，添加剂A质量百分比含量为电解液的总重量的0.01%～10%。添加剂A质量百分比含量的上限为10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%，添加剂A质量百分比含量的下限为0.01%、0.1%、0.25%、0.5%、0.75%、1%；添加剂A质量百分比含量范围可由上限或下限的任意数值组成。

[0090] 本申请实施例二次电池的电解液中加入添加剂A，使得负极和隔膜之间的界面更稳定，电芯的存储和循环性能得到较大提升。

[0091] 作为本申请实施例二次电池的一种改进，电解液中包括添加剂B，添加剂B包括具有2～4个氰基的化合物，

[0092] 添加剂B选自如式ⅡA、式ⅡB、式ⅡC所示化合物中的至少一种：

[0093] 

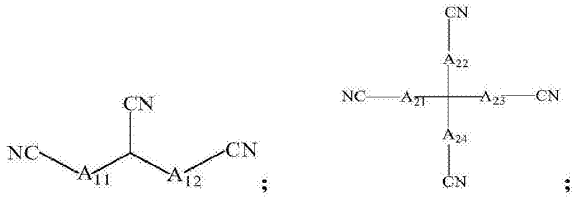
(ⅡA) (ⅡB) (ⅡC)

[0094] 其中，R_{21}、R_{22}、R_{23}、R_{24}、R_{25}各自独立地分别选自取代或未取代的$C_{1\sim12}$亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim12}$亚烯基、取代或未取代的$C_{6\sim12}$亚芳基；

[0095] n为1～6的整数；

[0096] 取代基选自氰基、$C_{1\sim6}$烷基、$C_{2\sim6}$烯基、$C_{1\sim6}$烷氧基。

[0097] 作为本申请实施例二次电池的一种改进，式ⅡA所示的化合物选自如ⅡA1、ⅡA2所示化合物中的至少一种；

[0098] 

(ⅡA1) (ⅡA2)

[0099] 其中，A_{11}和A_{12}碳原子数为1～10的基团；A_{11}、A_{12}独立地选自直链亚烃基、含有氧和/或卤族元素的直链基团、具有饱和支链的亚烃基、含有氧和/或卤族元素且具有饱和支链的基团中的一种；

[0100] 其中，A_{21}、A_{22}、A_{23}和A_{24}是碳原子数为1～10的基团；A_{21}、A_{22}、A_{23}、A_{24}独立地选自亚烃基、含有氧和/或卤族元素的基团；

[0101] 优选地，所述结构式ⅡA1中A_{11}和A_{12}是碳原子数为1～8的基团。

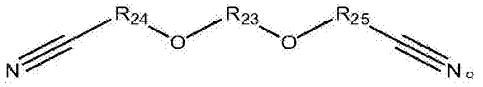
[0102] 优选地，所述添加剂B选自具有结构式ⅡA1所示的化合物、具有结构式ⅡA2所示的化合物中的至少一种。

CosMX Exhibit 1002, Page 496 of 888

[0103] 作为本申请实施例二次电池的一种改进，在式ⅡA中，R_{21}选自取代或未取代的$C_{1\sim8}$亚烷基、取代或未取代的$C_{2\sim8}$亚烯基；取代基选自氰基。进一步优选丙二腈、丁二腈(SN)、2-甲基丁二腈、四甲基丁二腈、戊二腈、2-甲基戊二腈、己二腈(ADN)、富马二腈、2-亚甲基戊二腈、1,3,5-戊三甲腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,6-己烷三腈(HTCN)、1,2,3-丙三腈、1,3,5-戊三腈、3,3-双(氰基甲基)戊二腈、3,3-双(氰基甲基)己二腈、四氰基乙烯。

[0104] 作为本申请实施例二次电池的一种改进，在式ⅡB中，R_{22}选自$C_{1\sim8}$亚烷基、$C_{2\sim8}$亚烯基，进一步优选3,5-二氧杂-庚二腈。

[0105] 作为本申请实施例二次电池的一种改进，当n＝1时，添加剂B选自如式ⅡC1所示化合物中的至少一种，

[0106] 

(ⅡC1)

[0107] 进一步优选的，R_{24}和R_{25}选自$C_{2\sim4}$亚烷基；添加剂B选自乙二醇二(2-氰基乙基)醚(EDN)、乙二醇二(4-氰基丁基)醚、1,3-二(2-氰基乙氧基)丙烷、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、1,5-二(2-氰基乙氧基)戊烷。

[0108] 作为本申请实施例二次电池的一种改进，当n＝2、3、4时，添加剂B选自二乙二醇二(2-氰基乙基)醚、三乙二醇二(2-氰基乙基)醚、四乙二醇二(2-氰基乙基)醚。

[0109] 在上述通式中：

[0110] 所述亚烃基，是烃类化合物分子上失去任意两个氢原子所形成的基团。烃类化合物包括烷烃、环烷烃、烯烃、炔烃以及芳香烃。所述直链亚烃基，是指不含有支链的亚烃基。所述具有饱和支链的亚烃基，是指带有支链且支链上不含不饱和键的亚烃基。

[0111] 所述含有氧的基团，是指任意醛类化合物、醚类化合物、脂类化合物、醇类化合物，失去两个氢原子所形成的基团。所述含有氧的直链基团，是指任意直链的醛类化合物、醚类化合物、脂类化合物、醇类化合物，位于分子链两端的碳原子和/或氧原子各失去一个氢原子所形成的基团。优选地，所述含有氧的直链基团，选自—A—O—或—A—O—A—，A为直链亚烃基。进一步优选地，所述含有氧的直链基团，选自—A—O—或—A—O—A—，A为直链亚烷基。所述含有氧且具有饱和支链的基团，是指带有支链且支链上不含不饱和键的含有氧的基团。

[0112] 所述含有卤族元素的基团，是亚烃基上至少一个氢原子被卤族元素取代所形成的基团。所述含有卤族元素的直链基团，是直链亚烃基上至少一个氢原子被卤族元素取代所形成的基团。所述含有卤素且具有饱和支链的基团，是指具有饱和支链的亚烃基上至少一个氢原子被卤族元素取代所形成的基团。

[0113] 所述含有氧和卤族元素的基团，是含有氧的基团上至少一个氢原子被卤族元素取代所形成的基团。所述含有氧和卤族元素的直链基团，是含有氧的直链基团上至少一个氢原子被卤族元素取代所形成的基团。

[0114] 碳原子数为1～12的亚烷基为直链或支链亚烷基，所述亚烷基中碳原子数优选的下限值为2,3,4,5,6，优选的上限值为9,10,12；碳原子数为1～6的亚烷基为直链或支链亚烷基，所述亚烷基中碳原子数优选的下限值为2,3，优选的上限值为4,5,6。优选地，选择碳

CosMX Exhibit 1002, Page 497 of 888

原子数为1～4的亚烷基。作为烷基的实例，具体可以举出：亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚丁基、亚异丁基、亚仲丁基、亚戊基、亚己基。

[0115] 碳原子数为2～12的亚烯基为直链或支链亚烯基，烯基中双键的个数优选为1个，所述亚烯基中碳原子数优选的下限值为3，4，5，6，优选的上限值为9，10，12。碳原子数为2～6的亚烯基为直链或支链亚烯基，烯基中双键的个数优选为1个，所述亚烯基中碳原子数优选的下限值为3，4，优选的上限值为3，4，5，6。优选地，选择碳原子数为2～5的亚烯基。作为亚烯基的实例，具体可以举出：亚乙烯基、亚烯丙基、亚异丙烯基、亚烯丁基、亚烯戊基。

[0116] 作为本申请实施例二次电池的一种改进，添加剂B质量百分比含量为电解液的总重量0.01％～10％。添加剂B质量百分比含量的上限为10％、9％、8％、7％、6％、5％、4％、3％、2％、1％，添加剂B质量百分比含量的下限为0.01％、0.1％、0.25％、0.5％、0.75％、1％；添加剂B质量百分比含量范围可由上限或下限的任意数值组成。

[0117] 本申请实施例二次电池的电解液中加入添加剂B，使得正极和隔膜之间的界面更稳定，电芯的存储和循环性能有较大提升。

[0118] 作为本申请实施例二次电池的一种改进，电解液中同时添加添加剂A和添加剂B，从而可进一步改善正负极界面和隔膜之间的界面稳定性，且形成了更加有效的保护膜，因此使电芯的循环性能得到进一步提升。

[0119] 作为本申请实施例二次电池的一种改进，当有机溶剂采用低粘度溶剂，并添加添加剂A和添加剂B。由于采用低粘度溶剂，添加剂在电极表面分布更加均匀，可以在电极表面形成更好的保护膜，改善极片和隔膜的界面稳定性，从而使电芯的循环性能、存储、倍率、硬度都得到进一步提升。

[0120] 下面结合具体实施例，进一步阐述本申请。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而不用于限制本申请的范围。在实施例中仅示出储能装置为锂离子二次电池的情况，但本申请不限于此。

[0121] 在下述对比例和实施例中，所使用到的试剂、材料以及仪器如没有特殊的说明，均可商购获得。

[0122] 正极片的制备：

[0123] 将钴酸锂($LiCoO_2$)、导电碳(Super-P)和聚偏氟乙烯(PVDF)按照95:2:3的质量比例混合在溶剂中，搅拌均匀，得到正极浆料。将浆料涂布在9μm的铝箔上，干燥，冷压，再经过裁片、焊接极耳，得到正极片。

[0124] 负极片的制备：

[0125] 将天然石墨、导电碳(Super-P)和羧甲基纤维素钠(CMC)按照95:2:3的质量比例混合在溶剂中，搅拌均匀，得到负极浆料。将浆料涂布在9μm的铜箔上，干燥，冷压，再经过裁片、焊接极耳，得到负极片。

[0126] 锂离子电池的制备：

[0127] 将得到的正极片、负极片和隔膜按次序卷绕成电芯，用铝塑薄膜将电芯顶封和侧封，留下注液口。然后从注液口灌注电解液，封装。然后通过热压的方式使电极与隔膜之间形成粘结作用，再经过化成、容量等工序制得锂离子电池。基础电解液的成分为：锂盐1M的$LiPF_6$，溶剂如表1所示。

[0128] 隔膜的制备：

CosMX Exhibit 1002, Page 498 of 888

[0129] 1、直接使用12μm的聚丙烯(PP)多孔膜、12μm的聚乙烯(PE)多孔膜。

[0130] 2、表面处理层的制备：

[0131] 2.1无立体分支状结构的表面处理层的制备：

[0132] (1)无立体分支状结构的无机物层I(简称无机物层I)：

[0133] 使用12μm聚丙烯多孔膜或12μm的聚丙烯多孔膜作为多孔聚合物基材，或叠加制备于聚合物层或混合层之上；先将去离子水和无机化合物加入双行星搅拌机中，在40℃下高速分散1小时；之后加入粘结剂羧甲基纤维素钠，在室温下低速搅拌1小时，得到固含量为3％的无机物层浆料，其中无机化合物占浆料总重量的2％，羧甲基纤维素钠占浆料总重量的1％。然后采用印刷涂覆的方式将无机物层浆料涂覆在多孔聚合物基材的其中一个面上，干燥，得到隔膜。无机物层厚度可制备为多种规格，具体的，可为2μm或3μm。

[0134] 无机化合物为氧化铝时称为氧化铝无机物层I，

[0135] 无机化合物为勃姆石时称为勃姆石无机物层I。

[0136] (2)无立体分支状结构的聚合物层I(简称聚合物层I)：

[0137] 使用12μm聚丙烯多孔膜或12μm的聚丙烯多孔膜作为多孔聚合物基材，或叠加制备于聚合物层或混合层之上；将聚合物层的材料溶解在丙酮溶剂中，配制成固含量为2％的溶液，然后通过喷涂的方式将其涂覆在多孔聚合物基材的其中一个面上，干燥，得到隔膜。聚合物层厚度可制备为多种规格，具体的，可为3μm。

[0138] 聚合物层的材料为聚偏氟乙烯(PVDF)时称为PVDF聚合物层I。

[0139] (3)无立体分支状结构的聚合物与无机物混合层I(简称混合层I)：

[0140] 使用12μm聚丙烯多孔膜或12μm的聚丙烯多孔膜作为多孔聚合物基材，或叠加制备于聚合物层或混合层之上；将聚合物溶解在丙酮溶剂中，获得固含量为2％的溶液；在溶液中添加占浆料总重量1％的无机化合物，分散均匀，得到混合浆料。然后通过喷涂的方式将其涂覆在多孔聚合物基材的一个面上，干燥，得到隔膜。聚合物与无机物混合层厚度可制备为多种规格，具体的，可为3μm。

[0141] 无机化合物为氧化铝、聚合物层的材料为聚偏氟乙烯时称为混合层Ia。

[0142] 2.2立体分支状结构的表面处理层的制备：

[0143] (1)立体分支状结构的无机物层II(简称无机物层II)：

[0144] 使用12μm聚丙烯多孔膜或12μm的聚丙烯多孔膜作为多孔聚合物基材，或叠加制备于聚合物层或混合层之上；先将去离子水和无机化合物加入双行星搅拌机中，在40℃下高速分散1小时；之后加入粘结剂羧甲基纤维素钠，在室温下低速搅拌1小时，得到固含量为3％的无机物层浆料，其中无机化合物占浆料总重量的2％，羧甲基纤维素钠占浆料总重量的1％。然后通过静电纺丝的方式将无机物层浆料附着在多孔聚合物基材的其中一个面上，干燥，得到隔膜。无机物层厚度可制备为多种规格，具体的，可为2μm或3μm。

[0145] 无机化合物为氧化铝时称为氧化铝无机物层II，

[0146] 无机化合物为勃姆石时称为勃姆石无机物层II。

[0147] (2)立体分支状结构的聚合物层II(简称聚合物层II)：

[0148] 使用12μm聚丙烯多孔膜或12μm的聚丙烯多孔膜作为多孔聚合物基材，或叠加制备于聚合物层或混合层之上；将聚合物层的材料溶解在丙酮溶剂中，配制成固含量为2％的溶液，然后通过静电纺丝的方式将其附着在多孔聚合物基材的其中一个面上，干燥，得到隔

CosMX Exhibit 1002, Page 499 of 888

膜。聚合物层厚度可制备为多种规格，具体的，可为3μm。

[0149] 聚合物层的材料为聚偏氟乙烯时称为PVDF聚合物层II。

[0150] (3)立体分支状结构的聚合物与无机物混合层II(简称混合层II)：

[0151] 使用12μm聚丙烯多孔膜或12μm的聚丙烯多孔膜作为多孔聚合物基材，或叠加制备于聚合物层或混合层之上；将聚合物聚偏氟乙烯溶解在丙酮溶剂中，获得固含量为2％的溶液；在溶液中添加占浆料总重量1％的无机化合物，分散均匀，得到混合浆料。然后通过静电纺丝的方式将其涂覆在多孔聚合物基材的一个面上，干燥，聚合物与无机物混合层的厚度可制备为多种规格，具体的，可为3μm。或者，通过静电纺丝的方式涂覆在多孔聚合物基材的两个面上，共为3μm。

[0152] 无机化合物为氧化铝、聚合物层的材料为聚偏氟乙烯时称为混合层IIa。

[0153] 无机化合物为勃姆石、聚合物层的材料为聚偏氟乙烯时称为勃姆石混合层II。

[0154] 无机化合物为氧化铝、聚合物层的材料为聚酰胺时称为聚酰胺混合层II。

[0155] 静电纺丝条件：取出2mL混合溶液置于注射器中，针头内径为0.6mm，聚丙烯多孔膜作为接收装置，预设定纺丝条件为：固定电压20kV，固定间距10cm，固定溶液流量2mL/h。纺丝结束后将隔膜用10MPa的压力压实。

[0156] 其中，对比例2无涂层PE的SEM图如图1所示对比例6氧化铝涂层PE的SEM图如图2所示；对比例7勃姆石涂层PE的SEM图如图3所示，对比例11氧化铝和PVDF混合涂层PE的SEM如图4所示。根据附图1～4可以发现，对比例中均未出现立体分支状结构。

[0157] 实例中溶剂、添加剂的简写为：

[0158] 碳酸乙烯酯(简写为EC)、碳酸丙烯酯(简写为PC)、碳酸二乙酯(简写为DEC)、碳酸甲乙酯(简写为EMC)丙酸乙酯(简写为EP)、丙酸丙酯(简写为EP)；

[0159] 硫酸乙烯酯(DTD)、1,3-丙磺酸内酯(PS)、丁二腈(简写为SN)、己二腈(简写为ADN)、1,3,6-己烷三腈(简写为HTCN)、乙二醇二(2-氰基乙基)醚(简写为EDN)。

[0160] 本申请实施例和对比例中的隔膜处理方式和电解液如表1所示。

[0161] 表1

CosMX Exhibit 1002, Page 500 of 888

[0162]

编号	隔膜		电解液添加剂或溶剂		
	基材	表面处理层	溶剂	添加剂	
				A	B
对比例 1	PP	无	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
对比例 2	PE	无	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
对比例 3	PE	无	EC: PC:DEC=1:1:1	PS	—
对比例 4	PE	无	EC: PC:DEC=1:1:1	—	ADN
对比例 5	PE	无	EC:PC:DEC:EMC= 1: 1: 1:1	—	—
对比例 6	PE	单面 3μm 氧化铝无机物层 I	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
对比例 7	PE	单面 3μm 勃姆石无机物层 I	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
对比例 8	PE	单面 3μm PVDF 聚合物层 I	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
对比例 9	PE	一面 2μm 氧化铝无机物层 I，一面 2μmPVDF 聚合物层 I	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
对比例 10	PE	一面 1μm 氧化铝无机物层 I，一面 3μmPVDF 聚合物层 I	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—

CosMX Exhibit 1002, Page 501 of 888

[0163]

对比例 11	PE	一面 3μm 混合层 Ia	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
对比例 12	PE	两面混合层 Ia，共 3μm	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
对比例 13	PE	一面 1μm 氧化铝无机物层 I， 一面 2μm 混合层 Ia	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
对比例 14	PE	一面 1μmPVDF 聚合物层 I， 一面 2μm 混合层 Ia	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
实施例 1	PE	一面 3μm 氧化铝无机物层 II	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
实施例 2	PE	一面 3μm PVDF 聚合物层 II	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
实施例 3	PE	一面 2μm 氧化铝无机物层 II， 一面 2μmPVDF 聚合物层 II	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
实施例 4	PE	一面 1μm 氧化铝无机物层 I， 一面 3μmPVDF 聚合物层 II	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
实施例 5	PE	一面 3μm 混合层 IIa	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
实施例 6	PE	两面混合层 IIa，共 3μm	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
实施例 7	PE	一面 1μm 氧化铝无机物层 I， 一面 2μm 混合层 IIa	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
实施例 8	PE	一面 1μm PVDF 聚合物层 I， 一面 2μm 混合层 IIa	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
实施例 9	PE	一面 1μm PVDF 聚合物层 II， 叠加 2μm 氧化铝无机物层 I	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
实施例 10	PE	一面 1μm 氧化铝无机物层 I， 叠加 2μm PVDF 聚合物层 II	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
实施例 11	PE	两面混合层 IIa，共 3μm	EC: PC:DEC=1:1:1	PS	—
实施例 12	PE	两面混合层 IIa，共 3μm	EC: PC:DEC=1:1:1	DTD	—
实施例 13	PE	两面混合层 IIa，共 3μm	EC: PC:DEC=1:1:1	PS+DTD	—
实施例 14	PE	两面混合层 IIa，共 3μm	EC: PC:DEC=1:1:1	—	ADN
实施例 15	PE	两面混合层 IIa，共 3μm	EC: PC:DEC=1:1:1	—	SN
实施例 16	PE	两面混合层 IIa，共 3μm	EC: PC:DEC=1:1:1	—	EDN
实施例 17	PE	两面混合层 IIa，共 3μm	EC: PC:DEC=1:1:1	—	HTC

CosMX Exhibit 1002, Page 502 of 888

[0164]

					N
实施例 18	PE	两面混合层 IIa，共 3μm	EC: PC:DEC=1:1:1	DTD	ADN
实施例 19	PE	两面混合层 IIa，共 3μm	EC: PC:DEC=1:1:1	DTD	SN
实施例 20	PE	两面混合层 IIa，共 3μm	EC: PC:DEC=1:1:1	DTD	EDN
实施例 21	PE	两面混合层 IIa，共 3μm	EC: PC:DEC=1:1:1	DTD	HTCN
实施例 22	PE	一面 1μm 氧化铝无机物层 I，一面 2μm 混合层 IIa	EC: PC:DEC=1:1:1	DTD	EDN
实施例 23	PE	一面 1μm 氧化铝无机物层 I，一面 2μm 混合层 IIa	EC: PC:DEC=1:1:1	DTD	ADN
实施例 24	PE	一面 1μm PVDF 聚合物层 II，叠加 2μm 氧化铝无机物层 I	EC: PC:DEC=1:1:1	DTD	EDN
实施例 25	PE	一面 1μm PVDF 聚合物层 II，叠加 2μm 氧化铝无机物层 I	EC: PC:DEC=1:1:1	DTD	ADN
实施例 26	PP	两面混合层 IIa，共 3μm	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
实施例 27	PP	两面混合层 IIa，共 3μm	EC: PC:DEC=1:1:1	DTD	—
实施例 28	PE	两面混合层 IIa，共 3μm	EC:PC:DEC:EMC=1: 1: 1:1	—	—
实施例 29	PE	两面混合层 IIa，共 3μm	EC:PC:DEC:PP=1: 1: 1:1	—	—
实施例 30	PE	两面混合层 IIa，共 3μm	EC:PC:DEC:EP=1: 1: 1:1	—	—
实施例 31	PE	两面勃姆石混合层 II，共 3μm	EC:PC:DEC:PP=1: 1: 1:1	—	—
实施例 32	PE	两面勃姆石混合层 II，共 3μm	EC:PC:DEC:PP=1: 1: 1:1	—	DTD+SN
实施例 33	PE	两面聚酰胺混合层 II，共 3μm	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—
实施例 34	PE	两面聚丙烯腈混合层 II，共 3μm	EC: PC:DEC=1:1:1	—	—

[0165] 接下来说明二次电池的测试过程。

[0166] (1)隔膜的孔隙率测试

CosMX Exhibit 1002, Page 503 of 888

[0167] 隔膜的孔隙率通过真密度测试仪测试。

[0168] 将隔膜冲切成规整形状的样品，放置在真密度测试仪(AccuPyc II1340)上测试，得到隔膜的真体积。用直尺测量得到样品的长、宽、高，计算得到隔膜的表观体积＝长×宽×高。

[0169] 隔膜的孔隙率(%)＝(隔膜的表观体积-隔膜的真体积)/隔膜的表观体积×100%。每组取5支电池，计算平均值。

[0170] (2)隔膜的热稳定性测试

[0171] 隔膜的热稳定性通过在一定温度和时间下，隔膜尺寸的变化率表征。

[0172] 将长为L0、宽为W0的隔离膜在130℃下静置1h后，测量得到此时隔膜的长L1、宽W1。

[0173] 隔膜的长度变化率＝(L0-L1)/L0×100%；

[0174] 隔膜的宽度变化率＝(W0-W1)/W0×100%。

[0175] 每组取5支电池，计算平均值。

[0176] (3)电池的热箱性能测试

[0177] 在常温下，将电池以0.5C恒流充电至电压高于4.4V，进一步以4.4V恒压充电至电流低于0.05C，此时电池处于满充状态。将电池放入烘箱中，以10℃/min速率升温，直到升到130℃，保持一个小时，将电池取出，观察外观。若电池不起火不爆炸则通过热箱测试，若电池发生起火或爆炸则没有通过热箱测试。每组取5支电池，进行统计。

[0178] (4)电池的穿钉测试

[0179] 在常温下，将电池以0.5C恒流充电至电压高于4.4V，进一步以4.4V恒压充电至电流低于0.05C，此时电池处于满充状态。采用直径为3mm钉子，以150mm/s速度对电池进行穿钉测试，观察是否产烟、起火或爆炸。若均没有则认为通过穿钉测试。每组取5支电池，进行统计。

[0180] (5)砸球安全性能测试

[0181] 在常温下，以0.5C恒流充电到3.85V，恒压充电至0.05C截止。将电池平铺，将直径3cm、重160g小球，由25cm高处自由落体在电池的中间处，测量坑的深度。每组取5支电池，计算平均值。

[0182] 表2对比例1-10和实施例1-34的性能测试结果

CosMX Exhibit 1002, Page 504 of 888

[0183]

编号	隔膜孔隙率(%)	130℃/1h 隔膜热收缩		安全性能		砸球安全性能
		长度变化率(%)	宽度变化率(%)	热箱测试	穿钉测试	坑深 μm
对比例 1	25.1	2.3	0.9	1/5	1/5	151
对比例 2-5	25.3	2.2	0.9	1/5	1/5	152
对比例 6	28.6	2	0.8	1/5	1/5	143
对比例 7	28.9	2	0.8	1/5	1/5	131
对比例 8	30.2	2.1	0.9	1/5	1/5	145
对比例 9	31.2	1.9	0.7	1/5	1/5	140
对比例 10	32.3	1.8	0.7	1/5	1/5	139
对比例 11	29.5	1.8	0.7	1/5	1/5	138
对比例 12	33.7	1.6	0.6	2/5	2/5	135
对比例 13	32.8	1.7	0.7	2/5	1/5	136
对比例 14	31.9	1.7	0.7	2/5	1/5	137
实施例 1	35.2	1.5	0.5	4/5	5/5	125
实施例 2	35.9	1.4	0.5	4/5	5/5	120
实施例 3	36.7	1.3	0.5	4/5	5/5	118
实施例 4	37.8	1.2	0.5	4/5	5/5	115
实施例 5	36.1	1.2	0.4	5/5	5/5	110
实施例 6	38.6	1.1	0.3	5/5	5/5	105
实施例 7	41.2	1.2	0.4	5/5	5/5	103
实施例 8	42.3	1.2	0.4	5/5	5/5	102
实施例 9	43.5	1.2	0.4	5/5	5/5	101
实施例 10	40.8	1.2	0.4	5/5	5/5	100
实施例 11	38.6	1.1	0.3	5/5	5/5	105
实施例 12	38.6	1.1	0.3	5/5	5/5	99

CosMX Exhibit 1002, Page 505 of 888

[0184]

实施例 13	38.6	1.1	0.3	5/5	5/5	98
实施例 14	38.6	1.1	0.3	5/5	5/5	101
实施例 15	38.6	1.1	0.3	5/5	5/5	102
实施例 16	38.6	1.1	0.3	5/5	5/5	105
实施例 17	38.6	1.1	0.3	5/5	5/5	101
实施例 18	38.6	1.1	0.3	5/5	5/5	99
实施例 19	38.6	1.1	0.3	5/5	5/5	98
实施例 20	38.6	1.1	0.3	5/5	5/5	97
实施例 21	38.6	1.1	0.3	5/5	5/5	99
实施例 22	41.2	1.2	0.5	5/5	5/5	100
实施例 23	41.2	1.2	0.5	5/5	5/5	101
实施例 24	43.5	1.2	0.4	5/5	5/5	102
实施例 25	43.5	1.2	0.4	5/5	5/5	99
实施例 26	37.7	1	0.3	5/5	5/5	105
实施例 27	37.7	1	0.3	5/5	5/5	103
实施例 28	38.6	1.1	0.3	5/5	5/5	102
实施例 29	38.6	1.1	0.3	5/5	5/5	101
实施例 30	38.6	1.1	0.3	5/5	5/5	102
实施例 31	38.6	1.1	0.3	5/5	5/5	95
实施例 32	38.6	1.1	0.3	5/5	5/5	93
实施例 33	39.5	1.2	0.4	5/5	5/5	101
实施例 34	39.1	1.2	0.3	5/5	5/5	102

[0185] (6)电池的循环性能测试

[0186] 在45℃的温度下，以0.5C的倍率将电池恒流充电至4.4V，然后恒压充电至电流为0.05C，然后用0.5C恒电流放电至3.0V，上述充电和放电为一个循环，如此反复进行充电和放电，分别通过下式计算得到电池循环50次、100次以及300次后的容量保持率。另外，各个电池的容量保持率如下表3中所示。每组取5支电池，计算平均值。

[0187] 第n次循环的容量保持率＝(第n次循环的放电容量/首次循环的放电容量)×100％。

[0188] (7)电池的倍率性能测试

[0189] 将电池以0.5C恒流放电到3.0V，搁置5min，然后以0.5C恒流充电到4.4V，并恒压充

CosMX Exhibit 1002, Page 506 of 888

电，截至电流为0.05C，静置5min，再分别以0.2C、2C恒流放电至截至电压3.0V。记录2C下的放电容量为D1，0.2C下的放电容量为D0，且基于0.2C下的放电容量，通过下式计算得到电池在2C下的放电容量保持率(测5支电池，取其平均值)。

[0190] 电池的放电容量保持率＝[(D1-D0)/D0]×100%

[0191] (8)电池的高温存储性能测试

[0192] 在25℃下，以0.5C的电流将电池恒流充电至4.V，再以4.4V恒压充电至电流为0.025C，使电池处于4.4V满充状态，此时检测得到的厚度为电池存储前的厚度，然后分别在85℃下存储4小时、在60℃下存储30天，在上述两个条件下存储后，分别检测得到电池存储后的厚度，然后通过下式计算得出在不同条件下存储后的电池的厚度膨胀率。另外，各个电池在不同条件下存储后的厚度膨胀率如下表3中所示。每组取5支电池，计算平均值。

[0193] 电池的厚度膨胀率＝[(存储后的厚度-储存前的厚度)/存储前的厚度]×100%

[0194] 表3对比例1-10和实施例1-34的性能测试结果

[0195]

编号	循环性能(%)			倍率性能（%）		厚度膨胀率(%)	
	50 次	100 次	300 次	0.2C	2C	85℃存储 4 小时	60℃存储 30 天
对比例 1	63.2	58.4	34.5	100	75.1	38.1	42.3
对比例 2	65.7	59.3	35.2	100	74.3	37.5	40.1
对比例 3	68.5	61.2	39.3	100	74.1	25.3	31.2
对比例 4	67.7	59.9	35.5	100	74.3	36.5	33.2.1
对比例 5	63.1	55.3	30.2	100	78.3	45.5	59.1

CosMX Exhibit 1002, Page 507 of 888

[0196]

对比例 6	68.9	62.1	45.6	100	68.2	33.2	38.5
对比例 7	68.5	62.3	45.7	100	68.6	32.5	36.8
对比例 8	69.2	63	46.5	100	68.3	32.1	37.6
对比例 9	70.1	65.5	48.3	100	68.5	31.5	35.2
对比例 10	71.2	66.8	49.5	100	69.3	30.5	33.4
对比例 11	72.3	67.6	50.1	100	70.5	30.8	32.1
对比例 12	73.2	65.7	51.2	100	69.6	29.8	31.5
对比例 13	72.9	67.8	52.1	100	70.5	28.5	30.5
对比例 14	73.8	66.3	53.5	100	68.8	28.6	29.5
实施例 1	80.5	78.3	63.9	100	70.2	19.5	25.1
实施例 2	82.3	79.3	68.2	100	65.8	18.3	24.3
实施例 3	88.5	85.2	73.7	100	68.3	17.5	21.5
实施例 4	89.3	86.1	74.5	100	69.4	16.4	20.1
实施例 5	92.7	88.3	78.9	100	75.1	15.3	22.5
实施例 6	93.8	89.2	79.3	100	76.8	12.3	11.2
实施例 7	93.5	88.1	79.2	100	76.5	16.1	21.8
实施例 8	93.1	87.5	79.9	100	76.3	16.3	22.3
实施例 9	92.9	88	78.3	100	75.2	16.7	22.5
实施例 10	92.5	89.1	79	100	75.4	17.5	23.1
实施例 11	93.7	90.2	80.5	100	72.3	9.3	11.5
实施例 12	94.9	90.2	80.7	100	72.5	8.5	10
实施例 13	94.7	90.3	80.1	100	72.8	7.7	9.8
实施例 14	97.5	96.2	87.2	100	65.1	7.5	7.6
实施例 15	97.3	96.1	87.1	100	68.2	7.3	5.4
实施例 16	97.8	97.1	87	100	68.3	7.1	4.2
实施例 17	97.1	96.5	86.9	100	67.2	6.8	4.5
实施例 18	98.9	97.2	88.1	100	75.2	5.6	6.5
实施例 19	98.6	97	87.2	100	76.2	4.7	6.1

CosMX Exhibit 1002, Page 508 of 888

[0197]

实施例 20	98.3	96.9	86.7	100	76.3	6.1	8.1
实施例 21	97.9	96.3	85.9	100	70.9	6.5	9.1
实施例 22	97.3	95.1	85.2	100	69.8	7.1	8.1
实施例 23	96.9	94.8	84.9	100	69.5	8.3	9.9
实施例 24	96.3	93.9	84.8	100	68.7	7.8	8.5
实施例 25	96.1	94	85.1	100	67.3	7.9	8.7
实施例 26	93.7	89.1	78.5	100	66.3	12.1	13.6
实施例 27	94.2	89.8	79.1	100	66.1	12.5	14.2
实施例 28	92.3	88.4	78.3	100	75.8	13.6	16.1
实施例 29	92.6	88.5	78.6	100	80	11.4	14.9
实施例 30	92.4	88.1	78.5	100	79.7	12.3	15.8
实施例 31	97.1	95.2	87.1	100	78.3	10.5	13.5
实施例 32	99.5	97.6	89.5	100	86.6	6.9	6.8
实施例 33	93.7	90.1	79.3	100	85.9	13.1	16.1
实施例 34	94.2	91.2	82.1	100	86	12.9	15.7

[0198] (9) 金属溶出对比实验

[0199] 取对比例2、8和实施例6、33和34制备得到的隔膜，在相同条件下进行Co溶出抑制实验。

[0200] 实验方法为：将对比例2、8和实施例6、33和34制备得到的电池在高温存储性能测试之后，拆解电池，利用电感耦合等离子光谱发生仪测试电解液中Co元素的含量，进行Co溶出实验。测试结果如下表4：

[0201] 表4金属溶出实验测试结果

[0202]

编号		隔膜	Co 元素溶出含量
	基材	表面处理层	(μg/g)
对比例 2	PE	无涂层	305
对比例 9	PE	一面 2μm 氧化铝无机物层 I， 一面 2μmPVDF 聚合物层 I	286

CosMX Exhibit 1002, Page 509 of 888

[0203]

实施例 6	PE	两面混合层 IIa，共 3μm	283
实施例 33	PE	两面聚酰胺混合层 II ，共 3μm	203
实施例 34	PE	两面聚丙烯腈混合层 II，共 3μm	187

[0204] 结果分析：

[0205] 1、通过对比例6、对比例7与实施例1比较可以得知，立体分支状结构的无机物层由于其分布更加均匀，从而使二次电池的二次倍率性能、循环性能有所提升。

[0206] 2、通过对比例8与实施例2比较可以得知，立体分支状结构的聚合物层的粘接性能进一步提高，提升了界面接触，从而使二次电池的倍率性能、循环性能有所提升，并且进一步提高了二次的电池的硬度，砸球实验坑深改善明显。

[0207] 3、通过实施例1、2、3与其他实施例比较可以得知，基材的双面均具有表面处理层，进一步改善了隔膜的热收缩能力，从而使二次电池的循环性能和存储性得到的提升。

[0208] 4、通过对比例12与实施例6比较可以得知，采用立体分支状结构的混合层双面处理，使得无机物和粘结剂均匀分布，隔膜的热收缩性能获得更好的改善，隔膜的粘结力得到进一步提高，提升了界面接触，从而使二次电池的循环性能、倍率性能、存储性能都得到了提升，并且进一步提高了二次的电池的硬度，砸球实验坑深改善明显。

[0209] 5、通过实施例11与实施例6比较可以得知，电解液添加剂PS加入，使得负极和隔膜之间的界面更稳定，电芯的存储和循环性能有较大提升。

[0210] 6、通过实施例14与实施例6比较可以得知，电解液添加剂ADN加入，使得正极和隔膜之间的界面更稳定，电芯的存储和循环性能有较大提升。7、通过实施例18与实施例12比较可以得知，加入电解液添加剂ADN和PS，结合具有立体分支状结构双面处理隔膜的共同作用，改善了正负极界面和隔膜之间的界面稳定性，且形成了更加有效的保护膜，因此使二次电池的循环性能得到了进一步提升。

[0211] 8、通过实施例28～32与实施例1～10比较可以得知，电解液中低粘度溶剂的加入，可有效提升二次电池的倍率性能。

[0212] 9、通过实施例31与实施例29比较可以得知，勃姆石由于其硬度较小，可以在PVDF作用下使隔膜和电极片接触更好，形成更强的作用力，从而显著提高了电芯硬度。

[0213] 10、通过实施例31与实施例26比较可以得知，具有立体分支状结构的双面处理隔膜树同低粘度溶剂协同作用，及电解液添加剂DTD、SN的加入，添加剂在电极表面分布更加均匀，可以在电极表面形成更好的保护膜，隔膜和极片界面接触更好，最终使得二次电池循环性能、倍率性能、硬度都得到显著提升。

[0214] 11、通过实施例33、34与实施例6、对比例2、8比较可以得知，实施例33、34表面处理层中的聚合物中包含能捕获附着于其表面的金属离子的官能团，因此对金属离子Co溶出的抑制效果明显。

[0215] 本申请虽然以较佳实施例公开如上，但并不是用来限定权利要求，任何本领域技术人员在不脱离本申请构思的前提下，都可以做出若干可能的变动和修改，因此本申请的保护范围应当以本申请权利要求所界定的范围为准。

CosMX Exhibit 1002, Page 510 of 888

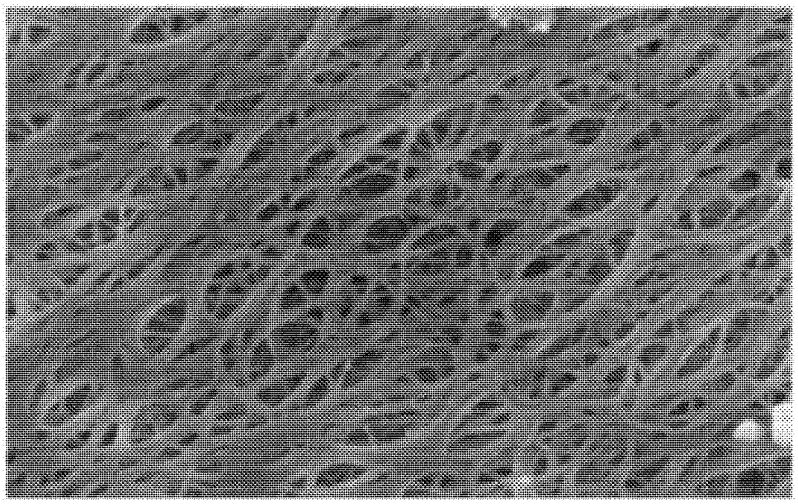


图1

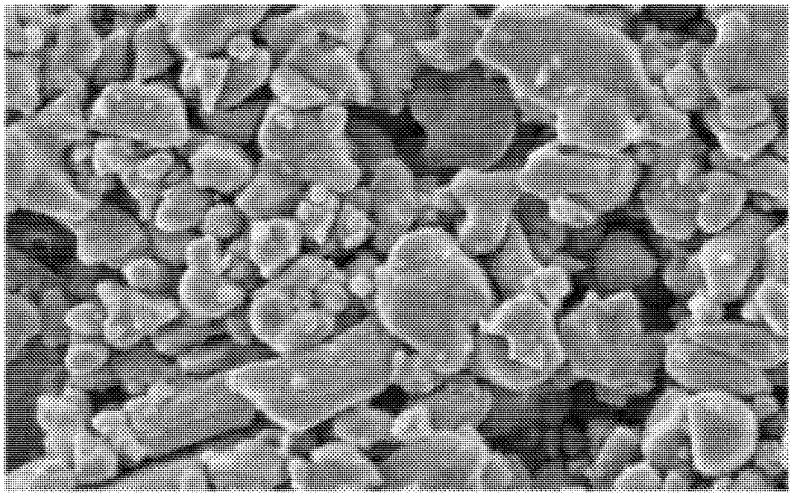


图2

CosMX Exhibit 1002, Page 511 of 888

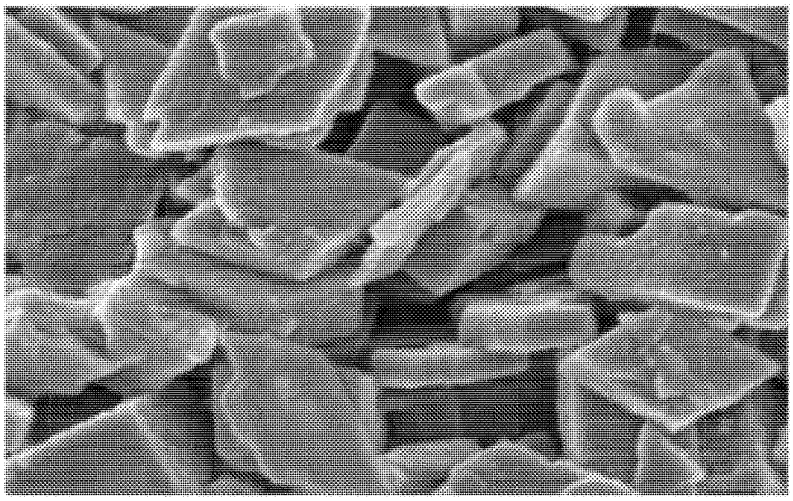


图3

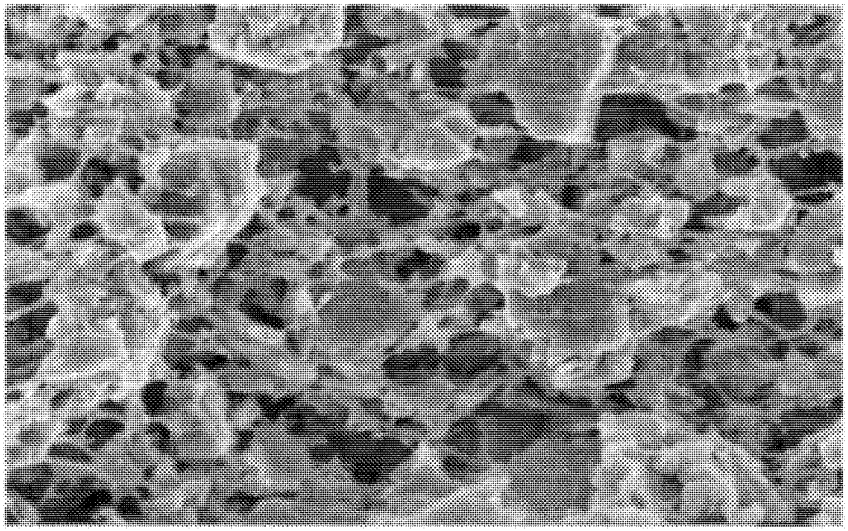


图4

CosMX Exhibit 1002, Page 512 of 888

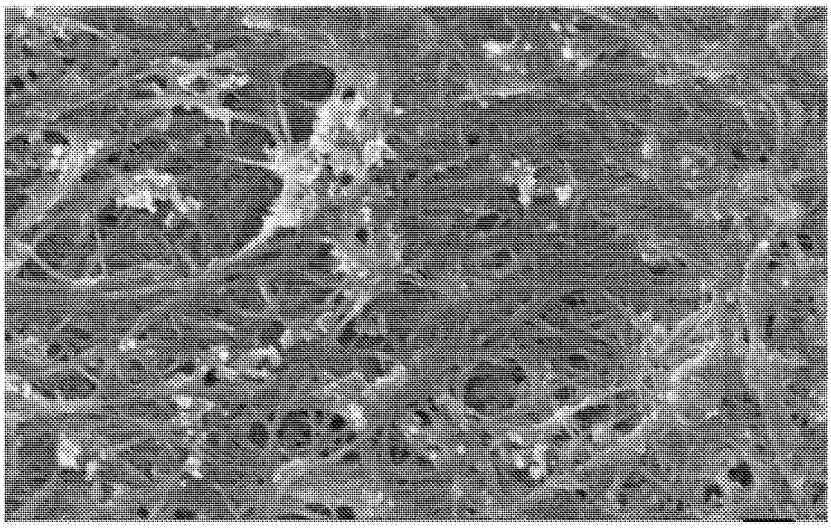


图5

CosMX Exhibit 1002, Page 513 of 888

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0051286
(43) 공개일자 2017년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0139011
(22) 출원일자 2016년10월25일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020150150732 2015년10월29일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
유성훈
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
강유선
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
이경미
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 비수전해액 첨가제와, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지에 관한 것이다.

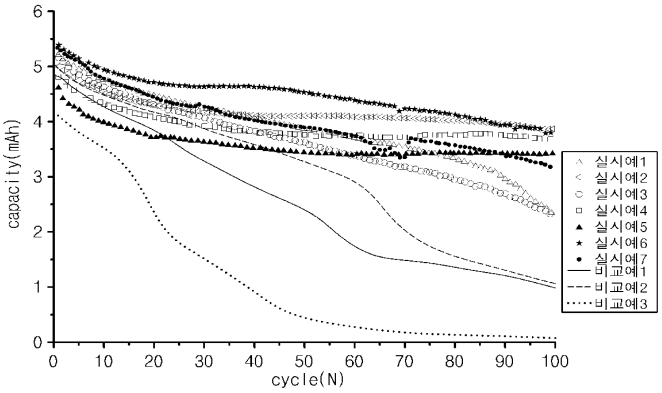
[화학식 1]

$NC-(R)_n-CN$

(상기 화학식 1에 있어서,

R은 적어도 하나 이상의 시아노기(-CN)가 치환되어 있거나 또는 비치환된 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬렌기, 적어도 하나 이상의 시아노기(-CN)가 치환되어 있거나 또는 비치환된 탄소수 2 내지 5의 할로알킬렌기, 또는 적어도 하나 이상의 시아노기(-CN)가 치환되어 있는 탄소수 2 내지 5의 알킬렌기이고, n은 1 내지 5의 정수이다.)

대 표 도 - 도1



CosMX Exhibit 1002, Page 514 of 888

(52) CPC특허분류
H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

CosMX Exhibit 1002, Page 515 of 888

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것인 비수 전해액 첨가제:

[화학식 1]

$NC-(R)_n-CN$

상기 화학식 1에서,

R은 적어도 하나 이상의 시아노기(-CN)가 치환되어 있거나 또는 비치환된 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬렌기, 적어도 하나 이상의 시아노기(-CN)가 치환되어 있거나 또는 비치환된 탄소수 2 내지 5의 할로알킬렌기, 또는 적어도 하나 이상의 시아노기(-CN)가 치환되어 있는 탄소수 2 내지 5의 알킬렌기이고, n은 1 내지 5의 정수이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

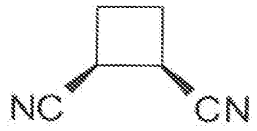
상기 화학식 1 에서, 상기 탄소수 2 내지 5의 알킬렌기는 $-CH(CN)-R_1-CH(CN)-$ (이때 R_1은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기) 또는 $-R_2-C(CN)_2-R_3-$ (이때, R_2 및 R_3는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기)인 것인 비수 전해액 첨가제.

청구항 3

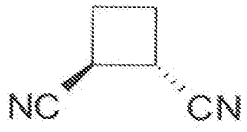
청구항 1에 있어서,

상기 비수 전해액 첨가제는 하기 화학식 1a 내지 1g로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 비수 전해액 첨가제:

[화학식 1a]

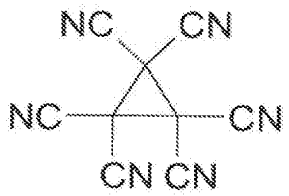


[화학식 1b]

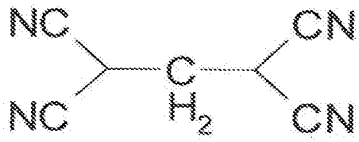


CosMX Exhibit 1002, Page 516 of 888

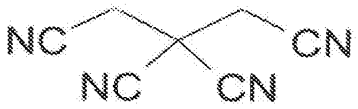
[화학식 1c]



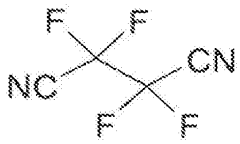
[화학식 1d]



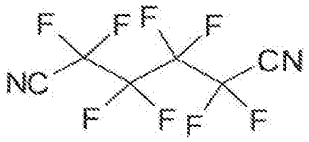
[화학식 1e]



[화학식 1f]



[화학식 1g]



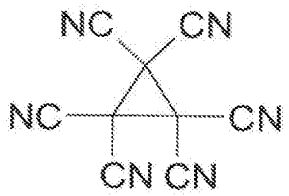
청구항 4

청구항 1에 있어서,

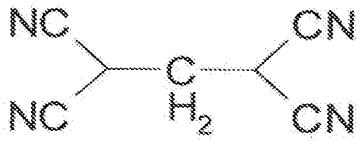
상기 비수 전해액 첨가제는 하기 화학식 1c, 1d 및 1e로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 비수 전해액 첨가제:

CosMX Exhibit 1002, Page 517 of 888

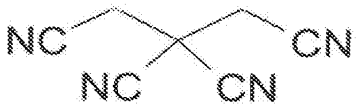
화학식 1c]



[화학식 1d]



[화학식 1e]



청구항 5

이온화 가능한 리튬염; 유기 용매; 및 비수전해액 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액으로서,

상기 비수전해액 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해액:

[화학식 1]

$NC-(R)_n-CN$

상기 화학식 1에서,

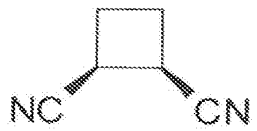
R은 적어도 하나 이상의 시아노기(-CN)가 치환되어 있거나 또는 비치환된 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬렌기, 적어도 하나 이상의 시아노기(-CN)가 치환되어 있거나 또는 비치환된 탄소수 2 내지 5의 할로알킬렌기, 또는 적어도 하나 이상의 시아노기(-CN)가 치환되어 있는 탄소수 2 내지 5의 알킬렌기이고, n은 1 내지 5의 정수이다.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

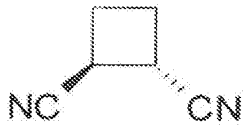
상기 비수 전해액 첨가제는 하기 화학식 1a 내지 1g 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해액:

[화학식 1a]

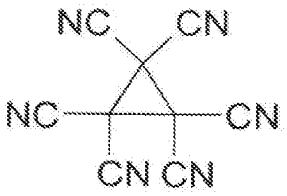


CosMX Exhibit 1002, Page 518 of 888

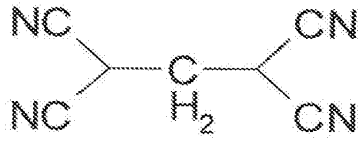
[화학식 1b]



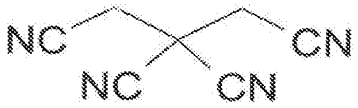
[화학식 1c]



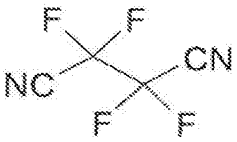
[화학식 1d]



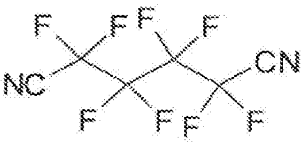
[화학식 1e]



[화학식 1f]



[화학식 1g]



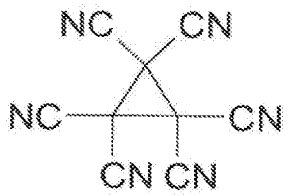
청구항 7

청구항 5에 있어서,

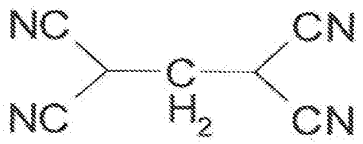
상기 비수 전해액 첨가제는 하기 화학식 1c, 1d 및 1e로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해액:

CosMX Exhibit 1002, Page 519 of 888

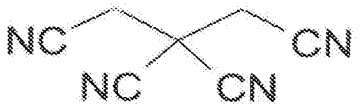
[화학식 1c]



[화학식 1d]



[화학식 1e]



.

청구항 8

청구항 5에 있어서,

상기 비수전해액 첨가제는 비수 전해액 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 5 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 9

청구항 5에 있어서,

상기 리튬염은 양이온으로 Li^+를 포함하고,

음이온으로 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 10

청구항 5에 있어서,

상기 유기 용매는 에테르 화합물, 에스테르 화합물, 아미드 화합물, 선형 카보네이트 화합물, 및 환형 카보네이트 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

CosMX Exhibit 1002, Page 520 of 888

청구항 11

음극, 양극, 상기 음극 및 양극 사이에 개재된 분리막, 및 비수 전해액을 구비하는 리튬 이차전지에 있어서,

상기 비수 전해액은 청구항 5 내지 10 중 어느 한 항의 리튬 이차전지용 비수 전해액인 것인 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로 적어도 2 이상의 시아노기(-CN) 함유 화합물을 첨가제로 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액 및 이를 구비함으로써 고전압 충전에서도 사이클 수명 및 고온 저장 특성이 개선된 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 특히, 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기자동차에 까지 그 적용분야가 확대되면서, 에너지 저장 기술을 개발하기 위한 연구와 노력이 점점 구체화되고 있다.

[0004] 전기화학소자는 이러한 에너지 저장 기술 분야 중에서 가장 주목받고 있는 분야이며, 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지에 대한 관심이 대두되고 있다.

[0005] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 점에서 각광을 받고 있다.

[0006] 상기 리튬 이차전지는 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소재 등으로 이루어진 음극활물질을 포함하는 음극과, 리튬 전이금속 산화물 등으로 이루어진 양극활물질을 포함하는 양극 및 전해질로 구성되어 있다. 또한, 상기 리튬 이차전지는 사용하는 전해질에 따라 액체 전해질을 사용하는 LiLB (lithium ion liquid battery)와, 겔형 고분자 전해질을 사용하는 LiPB (lithium ion polymer battery), 및 고체 고분자 전해질을 사용하는 LPB (lithium polymer battery) 등으로 나눌 수 있다.

[0007] 한편, 상기 리튬 이차전지는 충전 전위가 상승할수록 용량은 증가하는 반면, 양극 활물질을 이루는 전이금속들의 방출도 가속화면서 구조적으로 안정성이 저하된다는 단점이 있다.

[0008] 특히, 액체 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 경우, 일반적으로 고온에서 장시간 보관할 경우 전해질에 포함된 유기용매의 산화로 기체가 발생하여 전지 구조가 변형되거나, 또는 과충전에 의한 내부 발열에 의해 발화 및 폭발되는 문제가 있다. 예를 들면, 과충전시 전압이 높아지면 양극으로부터 과도한 리튬 이온이 방출되어 양극 상태가 불안정해지고, 이러한 양극은 전해액과 반응하면서 전해액의 분해를 야기한다. 또한, 음극 표면에서도 리튬이 석출되면서 전해액과의 반응이 증가하기 때문에, 결과적으로 이차전지의 수명 특성이 저하될 뿐만 아니라, 이차전지의 내부 온도가 급격히 올라가게 되면서 전지가 발화 및 폭발되는 문제점이 있다.

[0009] 최근 리튬 이차전지의 응용 범위가 점차 확대되면서 고온 환경이나 저온 환경, 또는 고전압 충전 등 보다 가혹한 환경에서도 우수한 사이클 수명 특성을 유지하면서, 고전압하에서도 안전성을 확보할 수 있는 리튬 이차전지에 대한 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국 특허등록공보 제10-1212203호

CosMX Exhibit 1002, Page 521 of 888

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 제1 기술적 과제는 양극으로부터 용출된 금속 이온과 착물을 형성하여, 이온전도성 피막을 형성함으로써, 상기 금속 이온이 음극에 전착하는 것을 억제할 수 있는 비수전해액 첨가제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명의 제2 기술적 과제는 상기 비수전해액 첨가제를 포함함으로써, 전해액의 과충전 안전성을 개선할 수 있는 리튬 이차전지용 비수 전해액을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0014] 또한, 본 발명의 제3 기술적 과제는 상기 비수전해액을 포함함으로써 고전압 충전에서도 사이클 특성 및 고온 저장 성능이 개선된 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에서는,

[0017] 적어도 2 이상의 시아노기(-CN)를 함유하는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로 이루어진 비수 전해액 첨가제를 제공한다:

[0018] [화학식 1]

[0019] $NC-(R)_n-CN$

[0020] 상기 화학식 1에서,

[0021] R은 적어도 하나 이상의 시아노기(-CN)가 치환되어 있거나 또는 비치환된 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬렌기, 적어도 하나 이상의 시아노기(-CN)가 치환되어 있거나 또는 비치환된 탄소수 2 내지 5의 할로알킬렌기, 또는 적어도 하나 이상의 시아노기(-CN)가 치환되어 있는 탄소수 2 내지 5의 알킬렌기이고, n은 1 내지 5의 정수이다.

[0022] 이때, 상기 탄소수 2 내지 5의 알킬렌기는 $-CH(CN)-R_1-CH(CN)-$ (이때 R_1은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기), 또는 $-R_2-C(CN)_2-R_3-$ (이때, R_2 및 R_3는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기)일 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[0025] 이온화 가능한 리튬염; 유기 용매; 및 상기 비수전해액 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액을 제공한다.

[0027] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[0028] 음극, 양극, 상기 음극 및 양극 사이에 개재된 분리막, 및 본 발명의 비수 전해액을 구비한 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따르면, 양극 표면 상에 보다 안정적인 이온전도성(ionic conductive) 피막을 형성하여 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있는 비수 전해액 첨가제를 제공함으로써, 과충전시 분해 반응을 억제하거나 금속 이온의 용출 및 이동을 억제할 수 있는 리튬 이차전지용 전해액과, 고전압하에서 수명 특성 및 고온 안전성이 개선된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

CosMX Exhibit 1002, Page 522 of 888

CosMX Exhibit 1002, Page 523 of 888

[0032] 도 1은 본 발명의 실험예 1에 따른 수명 특성 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0034] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0036] 일반적으로 이차전지에 대하여 과충전이 발생하게 되면 양극으로부터 리튬이온이 과량으로 방출되면서 양극활물질의 구조가 불안정하게 된다. 이러한 불안정한 구조의 양극 활물질로부터 산소가 방출되면서 전해액의 분해 반응을 야기한다. 특히, 고온 조건에서는 양극으로부터의 금속 이온 용출이 증가하고, 이러한 금속 이온이 음극에서 석출되면 전지의 성능이 저하되는 단점이 있다.

[0038] 이에, 본 발명의 일 실시예에서는 양극으로부터 용출된 금속 이온과 착물을 형성할 수 있는 비수전해액 첨가제를 제공하고자 한다.

[0039] 또한, 본 발명에서는 상기 비수전해액 첨가제를 포함함으로써, 전해액의 과충전 안전성을 개선할 수 있는 리튬 이차전지용 비수 전해액을 제공하고자 한다.

[0040] 또한, 본 발명에서는 상기 비수전해액을 포함함으로써 고전압 충전에서도 사이클 특성 및 고온 저장 성능이 개선된 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

[0042] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는

[0043] 적어도 2 이상의 시아노기(-CN)를 함유하는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 비수 전해액 첨가제를 제공한다:

[0044] [화학식 1]

[0045] $NC-(R)_n-CN$

[0046] 상기 화학식 1에서,

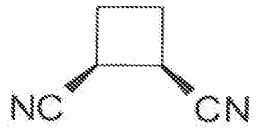
[0047] R은 적어도 하나 이상의 시아노기(-CN)가 치환되어 있거나 또는 비치환된 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬렌기, 적어도 하나 이상의 시아노기(-CN)가 치환되어 있거나 또는 비치환된 탄소수 2 내지 5의 할로알킬렌기, 또는 적어도 하나 이상의 시아노기(-CN)가 치환되어 있는 탄소수 2 내지 5의 알킬렌기이고, n은 1 내지 5의 정수이다.

[0048] 이때, 상기 화학식 1에서, 상기 탄소수 2 내지 5의 알킬렌기는 $-CH(CN)-R_1-CH(CN)-$ (이때 R_1은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기), 또는 $-R_2-C(CN)_2-R_3-$ (이때, R_2 및 R_3는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기)일 수 있다.

[0049] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 구체적인 예시로는 하기 화학식 1a 내지 1g로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

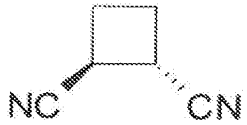
[0050] 본 발명의 비수 전해액 첨가제는 하기 화학식 1a 내지 1g로 표시되는 화합물들 중 1종 이상을 포함할 수 있으며, 이 중에서도 니트릴기가 3개 이상 치환된 화학식 1c, 1d, 및 1e로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상, 특히, 화학식 1c 및 1d로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0051] [화학식 1a]



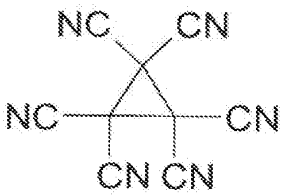
[0052]

[0054] [화학식 1b]



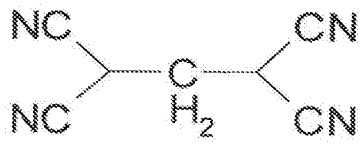
[0055]

[0057] [화학식 1c]



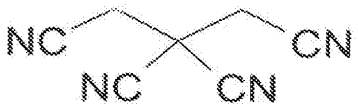
[0058]

[0060] [화학식 1d]



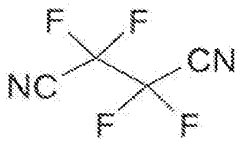
[0061]

[0063] [화학식 1e]



[0064]

[0066] [화학식 1f]

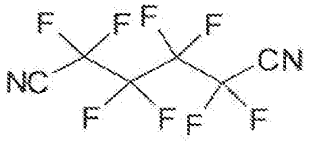


[0067]

CosMX Exhibit 1002, Page 524 of 888

CosMX Exhibit 1002, Page 525 of 888

[0069] [화학식 1g]

[0070] 

[0072] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[0073] 이온화 가능한 리튬염; 유기 용매; 및 비수전해액 첨가제를 포함하며,

[0074] 상기 비수전해액 첨가제로 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액을 제공한다.

[0075] 이때, 상기 비수 전해액 첨가제는 비수 전해액 전체 중량을 기준으로 약 0.5 내지 5 중량%, 구체적으로 1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 만약, 상기 첨가제의 함량이 0.5 중량% 미만이면 후술한 SEI막의 안정화 효과가 불충분하고, 첨가제의 함량이 5 중량%를 초과하면 상기 화학식 1의 화합물의 말단에 치환된 시아노기로 인한 저항 증가가 나타날 수 있다.

[0077] 일반적으로, 이차전지의 초기 충전 과정에서, 양극으로부터 배출된 리튬 이온이 음극 (흑연)에 삽입되기 전에 전해액이 분해되면서, 음극 (흑연) 표면에 전지 반응에 영향을 주는 SEI 피막이 형성된다. 이 피막은 리튬 이온은 통과시키고, 전자의 이동은 차단시키는 성질을 가질 뿐만 아니라, 전해액이 계속 분해되지 않도록 하는 보호 피막으로서의 역할을 수행한다. 하지만, 생성된 SEI 피막은 지속적인 성능 유지가 어렵고, 반복되는 충,방전 사이클에 따른 수축 · 팽창에 의해 파괴되거나, 외부로부터의 열, 충격에 의해 파괴된다.

[0079] 이렇게 파괴된 SEI 피막은 계속 되는 충,방전 과정에 의해 수복되면서, 부가적으로 또는 비가역적으로 전하가 소비되어 지속적인 가역용량의 감소를 가져온다. 특히, 전해액의 분해로 생성된 고체 피막의 두께가 증가할수록 계면 저항이 증가하여 전지 성능이 퇴화된다.

[0080] 하지만, 본 발명에 따른 적어도 2 이상의 시아노기(-CN) 함유 화합물은 충방전 과정에서 소정 전압에 이르면 양극 표면에 이온전도성 피막을 형성한다. 이러한 이온전도성 피막은 양극활물질로부터 용출되는 금속 이온의 분산을 방지하므로, 양극과 전해액의 접촉을 방지하여 전해액의 분해 반응을 억제한다. 또한, 피막을 형성하지 않은 상태에서도 양극으로부터 용출된 금속 이온을 흡착하여 음극으로의 이동을 억제할 수도 있다. 또한, 시아노기의 비공유 전자가 염 음이온을 안정화시켜 전해액의 분해를 억제할 수도 한다. 따라서, 과충전시 이차전지의 안전성을 향상시킬 수 있고, 고온 저장시에도 전해액의 분해반응을 효과적으로 억제하여 사이클 특성이 향상된 이차전지를 제조할 수 있다.

[0082] 상기 본 발명의 비수 전해액에 있어서, 전해질로서 포함되는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 양이온으로 Li^+를 포함하고, 음이온으로 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 1종 또는 필요에 따라서 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 최적의 전극 표면의 부식 방지용 피막 형성 효과를 얻기 위하여, 전해액 내에 0.8 M 내지 1.5M의 농도로 포함할 수 있다.

[0084] 또한, 상기 본 발명의 비수 전해액에 포함되는 유기 용매는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르 화합물, 에스테르 화합물, 아미드 화합물, 선형 카보네이트 화합물, 또는 환형 카보네이트 화합물 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트 화합물, 선형 카보네이트 화합물, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0085] 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다. 또한, 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0086] 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키는 것으로 알려진 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트와 같은 환형 카보네이트가 사용될 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 더하여 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 제조할 수 있다.

[0087] 또한, 상기 유기 용매 중 에테르 화합물로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0088] 그리고 상기 유기 용매 중 에스테르 화합물로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트와 같은 선형 에스테르; 및 γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, γ-카프로락톤, σ-발레로락톤, ε-카프로락톤과 같은 환형 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0090] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는,

[0091] 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막 및 비수전해액을 포함하는 이차전지에 있어서, 상기 전해액으로 본 발명의 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0092] 구체적으로, 본 발명의 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 분리막으로 이루어진 전극 구조체에 본 발명의 비수 전해액을 주입하여 제조할 수 있다. 이때, 전극 구조체를 이루는 양극, 음극 및 분리막은 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.

[0093] 이때, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극 합제를 코팅하여 제조할 수 있다.

[0094] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[0095] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$ 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, $LiCoO_2$ 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, $LiNiO_2$ 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $LiNi_{1-Y}Mn_YO_2$(여기에서, $0<Y<1$), $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$(여기에서, $0<Z<2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $LiNi_{1-Y1}Co_{Y1}O_2$(여기에서, $0<Y1<1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $LiCo_{1-Y2}Mn_{Y2}O_2$(여기에서, $0<Y2<1$), $LiMn_{2-z1}Co_{z1}O_4$(여기에서, $0<Z1<2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면,

CosMX Exhibit 1002, Page 526 of 888

$Li(Ni_pCo_qMn_{r1})O_2$(여기에서, $0<p<1$, $0<q<1$, $0<r1<1$, $p+q+r1=1$) 또는 $Li(Ni_{p1}Co_{q1}Mn_{r2})O_4$(여기에서, $0<p1<2$, $0<q1<2$, $0<r2<2$, $p1+q1+r21=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $Li(Ni_{p2}Co_{q2}Mn_{r3}M_{S2})O_2$(여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, p2, q2, r3 및 s2는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0<p2<1$, $0<q2<1$, $0<r3<1$, $0<s2<1$, $p2+q2+r3+s2=1$이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다. 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은 $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiNiO_2$, 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면, $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15})O_2$ 또는 $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 등) 등일 수 있으며, 리튬 복합금속 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 복합금속 산화물은 $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15})O_2$ 또는 $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0096] 상기 양극 활물질은 양극 합제의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.

[0097] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 합제의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0098] 상기 도전재는 통상적으로 양극 합제의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다.

[0099] 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그라파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 탄소계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 시판되고 있는 도전재의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 쉐브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.

[0100] 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 고형분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[0102] 또한, 상기 음극은 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 음극 합제를 코팅하여 제조할 수 있다.

[0103] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500㎛의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0104] 상기 음극 활물질로는 천연흑연, 인조흑연, 탄소질재료; 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe인 금속류(Me); 상기 금속류(Me)로 구성된 합금류; 상기 금속류(Me)의 산화물(MeOx); 및 상기 금속류(Me)와 탄소와의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 음극 활물질을 들 수 있다.

[0105] 상기 음극 활물질은 음극 합제의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.

CosMX Exhibit 1002, Page 527 of 888

CosMX Exhibit 1002, Page 528 of 888

[0106] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 합제의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0107] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 합제의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0108] 상기 용매는 물 또는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 고형분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[0110] 또한, 분리막으로는 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0111] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0113] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0115] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0117] **실시예**

[0118] **실시예 1.**

[0119] (비수전해액 제조)

[0120] 플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC), 프로필렌 카보네이트 (PC) 및 에틸렌카보네이트(EC)를 30: 10 : 60 (vol%)의 비율로 혼합하여 유기 용매 혼합액을 제조하였다. 이후, 제조된 유기용매 혼합액 전체 함량을 기준으로 상기 화학식 1a의 화합물을 0.5 중량%를 더 첨가하고, $LiPF_6$을 1M 농도가 되도록 용해시켜 비수 전해액을 제조하였다.

[0122] (양극 제조)

[0123] 용제인 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 100 중량부를 기준으로 양극 활물질 (리튬 코발트 복합산화물 ($LiCO_2$)) : 도전

재 (카본 블랙) : 바인더 (폴리비닐리덴플로라이드 (PVDF))를 90 : 5 : 5 중량% 비율 혼합한 양극 합제 40 중량부를 첨가하여 양극 합제를 제조하였다. 상기 양극 합제를 두께가 100㎛인 양극 집전체 (Al 박막)에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[0125] (음극 제조)

[0126] 용제인 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 100 중량부를 기준으로 천연 흑연 : 바인더 (PVDF) : 도전재(카본 블랙)를 95 : 2 : 3 중량wt% 비율로 혼합한 음극 합제 80 중량부를 첨가하여 음극 합제를 제조하였다. 상기 음극 합제를 두께가 90㎛인 음극 집전체 (Cu 박막)에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[0128] (이차전지 제조)

[0129] 전술한 방법으로 제조한 양극과 음극을 폴리에틸렌 다공성 필름과 함께 순차적으로 적층하는 통상적인 방법으로 코인형 전지를 제조한 후, 상기 제조된 비수전해액을 주액하여 리튬 이차전지(전지용량 5.5 mAh)를 제조하였다.

[0131] **실시예 2.**

[0132] 상기 실시예 1의 비수전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물 대신 화학식 1b의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0134] **실시예 3.**

[0135] 상기 실시예 1의 비수전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물 대신 화학식 1c의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0137] **실시예 4.**

[0138] 상기 실시예 1의 비수전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물 대신 화학식 1d의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0140] **실시예 5.**

[0141] 상기 실시예 1의 비수전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물 대신 화학식 1e의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0143] **실시예 6.**

[0144] 상기 실시예 1의 비수전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물 대신 화학식 1f의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0146] **실시예 7.**

[0147] 상기 실시예 1의 비수전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물 대신 화학식 1g의 화합물을 포함하는

CosMX Exhibit 1002, Page 529 of 888

CosMX Exhibit 1002, Page 530 of 888

것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0149] **비교예 1.**

[0150] 상기 실시예 1의 비수전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물을 첨가하지 않는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0152] **비교예 2.**

[0153] 상기 실시예 1의 비수전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물 대신 하기 화학식 2a의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0154] [화학식 2a]

[0155]

[0157] **비교예 3.**

[0158] 상기 실시예 1의 비수전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물을 5.5 중량%로 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 전지를 제조하였다.

[0160] **비교예 4.**

[0161] 상기 실시예 3의 비수전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1c의 화합물을 5.5 중량%로 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 전지를 제조하였다.

[0163] **비교예 5.**

[0164] 상기 실시예 4의 비수전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1d의 화합물을 5.5 중량%로 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 전지를 제조하였다.

[0166] **실험예**

[0167] **실험예 1: 수명 특성**

[0168] 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬 이차전지를 60℃에서 0.7C 정전류로 4.35V가 될 때까지 충전하고, 이후 4.35V의 정전압으로 충전하여 충전 전류가 0.275 mA가 되면 충전을 종료하였다. 이후, 10분간 방치한 다음 0.5C 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전하였다. 상기 충방전을 100 사이클 실시한 다음, 전지 용량을 측정하여 도 1에 나타내었다.

[0169] 여기서 C는 Ampere(A)로 표현되는 전지의 충방전 전류 속도, C-rate를 나타내는 것으로서 통상 전지 용량의 비율로 표시된다. 즉 앞서 제조된 전지들의 1C는 5.5mA 전류를 의미한다.

[0170] 도 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 7의 전지는 비교예 1 내지 3의 이차전지에 비하여 사이클 수명 특성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0172] **실험예 2: Co 이온 전착 실험**

[0173] 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지를 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 충방전 한 후, ICP (Inductively Coupled Plasma) 분석 방법을 사용하여 각각의 셀 들의 분리막에 용출된 Co 이온의 농도를 측정하고, 그 비교 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0174]

	화학식	함량	Co (ppm)
실시예 1	1a	0.5 중량%	24
실시예 2	1b	0.5 중량%	27
실시예 3	1c	0.5 중량%	43
실시예 4	1d	0.5 중량%	21
실시예 5	1e	0.5 중량%	34
실시예 6	1f	0.5 중량%	62
실시예 7	1g	0.5 중량%	71
비교예 1	-	-	233
비교예 2	2a	0.5 중량%	167
비교예 3	1a	5.5 중량%	145
비교예 4	1c	5.5 중량%	106
비교예 5	1d	5.5 중량%	111

[0176] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 7의 이차전지는 용출된 Co 농도가 약 71ppm 이하로 낮은 반면에, 비교예 1 내지 5의 이차전지는 약 106 ppm 이상으로 모두 높은 것을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 비수전해액을 사용하는 경우, 금속의 용출을 억제할 수 있으며, 안정한 피막을 형성할 수 있음을 예측할 수 있다.

[0178] **실험예 3: 과충전 안전성 측정**

[0179] 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 전지를 0.8C rate로 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전을 실시하고, 0.5C 3.0V로 방전하였다.

[0180] 그 다음으로, 0.8C 10V에서 과충전을 실시하였다. 과충전 후 전지의 발화, 폭발 및 전해액 누출이 모두 없는 경우만 OK로 평가하고, 일부 전지의 발화 또는 전해액 누출이 있는 경우는 △로, 전지의 발화 또는 전해액 누출이 심한 경우를 x로 평가하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0182] **실험예 4 : 고온 저장 성능 측정**

[0183] 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 및 3에서 제조된 전지를 0.8C rate로 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전을 실시하고, 0.5C 3.0V로 방전하였다(초기방전 용량).

[0184] 이어서, 0.8C rate로 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전을 실시하고, 60℃에서 2주간 보관하였다. 이후 상온에서 0.5C 3.0V로 방전하여 그 방전량을 측정하였다(잔존 방전량).

[0185] 그 다음으로, 0.8C rate, 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전, 0.5C 3.0V 방전하여 방전량을 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다 (회복 방전량).

[0186] 이때, 잔존 방전량과 회복 방전량을 초기 방전량 대비하여 %로 나타내었다.

표 2

[0187]

	과충전 안전성	잔존 방전량(%)	회복방전량(%)
실시예 1	OK	80	88
실시예 2	OK	79	86

CosMX Exhibit 1002, Page 531 of 888

실시예 3	OK	86	97
실시예 4	OK	84	93
실시예 5	OK	87	95
실시예 6	OK	77	86
실시예 7	OK	75	83
비교예 1	X	45	62
비교예 2	△	56	70
비교예 3	OK	-	-

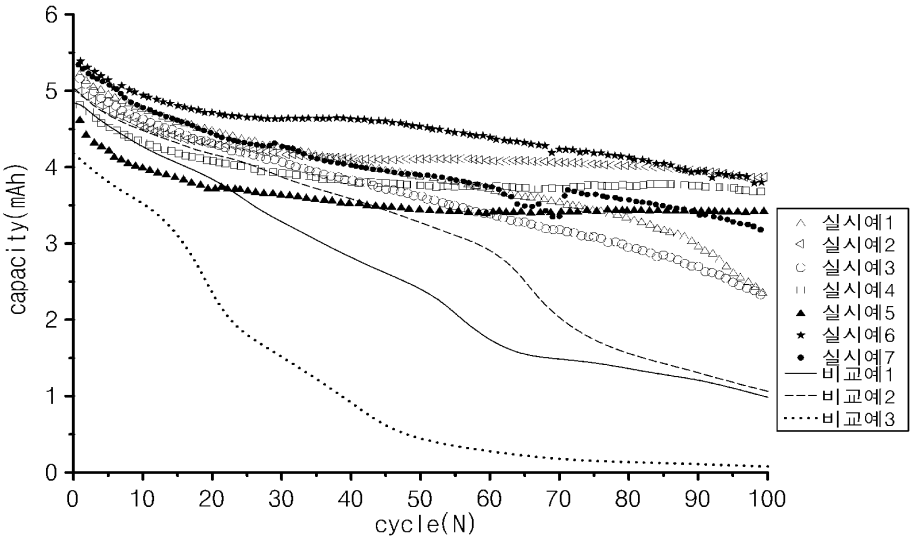
[0189] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본원발명의 비수전해액을 구비한 실시예 1 내지 7의 이차전지의 경우, 과충전시 안전성 및 고온에서의 잔존 방전량과 회복 방전량이 모두 우수한 것을 알 수 있다. 특히, 니트릴기를 3개 이상 포함하는 화학식 1c, 1d 및 1e의 첨가제를 포함하는 비수 전해액을 구비한 실시예 3 내지 5의 이차전지의 경우, 과충전시 안전성 및 고온에서의 잔존 방전량과 회복 방전량이 특히 우수한 것을 알 수 있다.

[0190] 반면에, 첨가제를 사용하지 않은 비교예 1 및 화학식 2a의 화합물을 첨가제로 포함하는 비교예 2의 이차전지는 과충전 안전성이 다른 전지들에 비해 부족한 것을 확인할 수 있다.

[0191] 또한, 비교예 3의 이차전지의 경우 과충전시 용출을 억제할 수 있는 본 발명의 첨가제가 과량 포함되어 있어, 과충전시 안전성은 확보할 수 있는 반면, 과량의 첨가제로 인한 저항이 증가되어 도 1에 나타낸 바와 같이 수명 성능이 저하되는 것을 확인할 수 있다.

도면

도면1



CosMX Exhibit 1002, Page 532 of 888

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	38764172
Application Number:	16211853
International Application Number:	
Confirmation Number:	4935
Title of Invention:	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE
First Named Inventor/Applicant Name:	Kefei WANG
Customer Number:	38327
Filer:	Juan Carlos A. Marquez/Lily Niu
Filer Authorized By:	Juan Carlos A. Marquez
Attorney Docket Number:	LEEL-0091
Receipt Date:	04-MAR-2020
Filing Date:	06-DEC-2018
Time Stamp:	11:41:16
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Transmittal Letter	LEEL-91-IDS_Transmittal_2.pdf	157536 449f9fc0809114ffc36da983bb4ee70f0363f2fc	no	1
Warnings:					

Information:					
2	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)	LEEL-91-IDS_statement_2.pdf	142255 18097adbd4f33b0fb466bc343beef06ae98e2b7e	no	2
Warnings:					
Information:					
This is not an USPTO supplied IDS fillable form					
3	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)	LEEL-91-IDS_SB08_2.pdf	1036026 6b9610dbe12511c5acfaa4f6a6b1267410dd61a1	no	6
Warnings:					
Information:					
4	Foreign Reference	LEEL-91-CN109301326A.pdf	2258138 550efccd267d12432b9438e4c5d6b4bf1b8f7639	no	29
Warnings:					
Information:					
5	Foreign Reference	LEEL-91-KR101195931B1.pdf	491458 8f59ff41a2bf1e476f1944af94f0ae5421279730	no	15
Warnings:					
Information:					
6	Foreign Reference	LEEL-91-CN103633371A.pdf	479383 68d6999d18b96902e5ded2af2597d46677d40036	no	8
Warnings:					
Information:					
7	Foreign Reference	LEEL-91-CN104332653A.pdf	1412983 17397e25af6831b2524fc1813a2b2439137c8f3e	no	16
Warnings:					
Information:					
8	Foreign Reference	LEEL-91-CN102522590A.pdf	1278843 68b2a29ec86e558ffa0e1e11f35aa74a390063a5	no	19
Warnings:					
Information:					

9	Foreign Reference	LEEL-91-CN105609874A.pdf	1008026 015c673f39c468fa7c8be89b07a6ac9d27d1e620	no	14
Warnings:					
Information:					
10	Foreign Reference	LEEL-91-CN103682416B.pdf	1603024 6a3b4e9186b7ce8ce14766f8b546bfaad0ac292f	no	20
Warnings:					
Information:					
11	Foreign Reference	LEEL-91-CN107408734A.pdf	2043883 5e95bfd844414ae4283e8bab3281b7610bc23937	no	25
Warnings:					
Information:					
12	Foreign Reference	LEEL-91-CN105355968A.pdf	1547859 f148a21442b8b7e17ba16c5f0f125abcfd3f0ecc	no	20
Warnings:					
Information:					
13	Foreign Reference	LEEL-91-CN104766995A.pdf	1077224 dc411ffd2220e8eab5a1b6850793d1b65888407e	no	13
Warnings:					
Information:					
14	Foreign Reference	LEEL-91-CN105895957A.pdf	1225292 68d344c766bd58014ef97c54cf30d457b4d1af11	no	19
Warnings:					
Information:					
15	Foreign Reference	LEEL-91-CN106784589A.pdf	843148 631ea4e87db5e112db2f720a1e45da3b633dbaf9	no	13
Warnings:					
Information:					

16	Foreign Reference	LEEL-91-CN103348516A.pdf	2015684 6d99f89d1737f3ebf12a0c0112e46db73ed9ca41	no	25
Warnings:					
Information:					
17	Foreign Reference	LEEL-91-CN102244294A.pdf	1966978 194e2af20a1236b5f2be246a8152580eb6c56af2	no	27
Warnings:					
Information:					
18	Foreign Reference	LEEL-91-CN106654128A.pdf	2473687 9db86f15a49744a8c3358218d21ff68d3cffb9eb	no	28
Warnings:					
Information:					
19	Foreign Reference	LEEL-91-KR20170051286A.pdf	777799 cf43bcc9ffdb7a3407952a1a66eb4c719732bfc3	no	19
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	23839226		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

<u>New Applications Under 35 U.S.C. 111</u>
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.
<u>National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371</u>
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.
<u>New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office</u>
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re U.S. Patent Application of	)	**Confirmation No. 4935**
	)	
WANG et al.	)	**Art Unit 1725**
	)	
Application Number: 16/211,853	)	**Examiner Basia Anna RIDLEY**
	)	
Filed: December 6, 2018	)	
	)	
For: ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE	)	
	)	
Attorney Docket No. LEEL-0091	)	

Commissioner of Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

LETTER

Sir:

The below-identified communications are submitted in the above-captioned application or proceeding:

(x) Information Disclosure Statement
with Form SB08 and reference(s)
( ) Payment of $_____ via EFS payment procedure

☒ The Commissioner is hereby authorized to charge payment of any fees associated with this communication, including fees under 37 C.F.R. § 1.16 and 1.17 or credit any overpayment to **Deposit Account Number 60-0155**.

Respectfully submitted,

/juan.carlos.a.marquez/

Juan Carlos A. Marquez
Registration Number 34,072

MARQUEZ IP LAW OFFICE, PLLC
1629 K Street, NW
Suite 300
Washington, DC 20006
Voice: (202) 792-7303
Fax: (202) 754-9829
Customer No. 38327

March 4, 2020

English Abstract of CN109301326A:

"The application relates to an electrolyte and an electrochemical apparatus, wherein the electrolyte comprises a dinitrile compound, a trinitrile compound and propyl propionate; on the basis of the total weight of the electrolyte, the content X of the dinitrile compound and the content Y of the trinitrile compound satisfy the equation (1) and the equation (2). The electrolyte can effectively increase of direct-current internal resistance of the electrochemical apparatus, so that the electrochemical apparatus has great cycle and storage performances. The equation (1) is 2 wt% <= (X+Y) <= 11 wt%, and the equation (2) is 0.1 <= (X/Y) <= 8."

English Abstract of KR101195931B1:

"PURPOSE : A non-aqueous electrolyte is provided to restrain swelling phenomenon of a battery to improve a cycle lifetime and to improve charging and discharging cycle life time. CONSTITUTION : A non-aqueous electrolyte comprises ionizable lithium salt and organic solvent. The non-aqueous electrolyte comprises a compound containing 1-10 parts by weight of a vinylene group or a vinyl group based on 100.0 parts by weight of the non-aqueous electrolyte, and 100-300 parts by weight of a multi-nitrile compound with an ether bond represented by chemical formula 1. In chemical formula 1, R^1, R^2, R^3, R^4 is respectively C1-5 alkylene or alkenylene, R^5 or/and R^6 is oxygen or sulfur-contained C1-10 heteroalkyl group-combined nitrile and the rest is halogen or C1-10 alkyl, alkenyl, alkylamine or aryl."

English Abstract of CN103633371A:

"The invention discloses a non-aqueous electrolyte for a lithium ion battery, which comprises a lithium salt, an organic solvent and an impregnating additive, wherein the impregnating additive is a non-ionic surfactant. The non-ionic surfactant is a fluoroether compound disclosed as structural formula (1) (R1-O-R2), wherein R1 is C3-6 fluorine-containing alkyl group, and R2 is C2-6 fluorine-containing alkyl group. The fluoroether compound disclosed as structural formula (1) accounts for 0.01-2 wt% of the total electrolyte. The fluoroether-containing impregnating additive in the non-aqueous electrolyte is a non-ionic surfactant containing hydrophobic groups; and the surfactant can change the surface property of the electrolyte, enhance the adhesive force between the electrolyte and the pole piece and diaphragm, and improve the penetrating quality of the electrolyte on the pole piece."

English Abstract of CN104332653A:

"The invention relates to a non-aqueous electrolyte and a lithium ion battery using the same. The non-aqueous electrolyte comprises a non-aqueous organic solvent, lithium salts, and an additive, and is characterized in that the additive comprises phosphonic

acid cyclic anhydride compounds and lithium tetrafluoroborate, the mass percentage of phosphonic acid cyclic anhydride compounds in electrolyte is 0.05% to 3%, and the mass percentage of lithium tetrafluoroborate in electrolyte is 0.01% to 2%. Compared to the prior art, the lithium ion battery using the electrolyte has the characteristics of excellent low temperature cycle performance and high-rate discharge performance."

English Abstract of CN102522590A:

"The patent refers to the field of ' processes or means for the direct conversion of chemical energy into electrical energy' . The embodiment of the invention provides non-aqueous organic electrolyte, a lithium ion secondary battery containing the non-aqueous organic electrolyte, a preparation method of the lithium ion secondary battery and terminal communication equipment. The non-aqueous organic electrolyte comprises lithium salt, a non-aqueous organic solvent which comprises gamma-butyrolactone and a saturated cyclic ester compound shown in a formula (I), an unsaturated cyclic ester compound shown in a formula (II) and a dinitrile compound shown in a formula (III). The non-aqueous organic electrolyte has excellent chemical stability and electrochemical stability and can be used for inhibiting the decomposition of an electrolyte solvent under the high voltage and aerogenesis expansion of the lithium ion secondary battery at high temperature in the storage process and meeting the using requirement of the high-voltage lithium ion secondary battery. A cathode active material of the lithium ion secondary battery is a mixture of a spinel structure material and a laminated solid solution material. After the non-aqueous organic electrolyte is arranged in the lithium ion secondary battery, the lithium ion secondary battery has excellent high temperature storage characteristic and safety when being used under the high voltage and the full-charged condition."

English Abstract of CN105609874A:

"The invention relates to the technical field of lithium ion batteries, in particularly to an electrolyte solution and a lithium ion battery comprising the electrolyte solution. The electrolyte solution provided by the invention comprises a lithium salt, an organic solvent and an additive, wherein the additive comprises cyclotrisilazane as shown in formula (1) and a dinitrile compound, with an ether bond, as shown in formula (2). The electrolyte solution can improve the cycle performance, rate performance and high-temperature storage performance of the lithium ion battery under high voltage, and also improves the safety performance of the lithium ion battery. One or more in an ether compound, a nitrile compound, a cyclic ester compound containing a sulfur bond and an oxygen bond, a cyclic carbonate compound containing a carbon-carbon unsaturated bond and a compound containing a carbon-nitrogen double bond can further be contained in the electrolyte solution, so that the cycle performance and rate performance of the lithium ion battery under high voltage and the storage performance of the lithium ion battery under high temperature can further be improved."

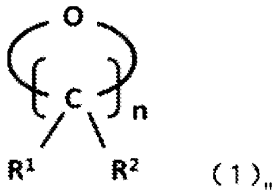
English Abstract of CN103682416B:

"A rechargeable lithium battery or an electrolyte composition including a compound represented by following Chemical Formula 1 is provided: in Chemical Formula 1, each k, l, and m are independently integers from 0 to 20, and n is an integer of 1 to 7, provided that the compound of Chemical Formula 1 is not symmetrical.

"

English Abstract of CN107408734A:

"Provided are a nonaqueous electrolyte with which it is possible to manufacture a nonaqueous secondary cell in which gas generation is suppressed when the cell is used in a high-temperature environment or under continuous charging, and a nonaqueous electrolyte secondary cell in which the nonaqueous electrolyte is used. A nonaqueous electrolyte used in a nonaqueous electrolyte secondary cell provided with a positive electrode having a positive-electrode active material that can store and discharge metal ions, and a negative electrode having a negative-electrode active material that can store and discharge metal ions, and a nonaqueous electrolyte secondary cell in which said nonaqueous electrolyte is used, wherein the nonaqueous electrolyte is characterized by containing a prescribed amount of the compound expressed in formula (1) and a nitrile compound.



(1)"

English Abstract of CN105355968A:

"The invention relates to an electrolyte. The electrolyte comprises a lithium salt, an organic solvent and an additive, wherein the lithium salt comprises a heteroaromatic-ring lithium salt with nitrogen atoms on a heterocyclic ring, the additive comprises an additive A, and the additive A is one or more selected from the group consisting of a fluoro-ether compound, a siloxane compound, a silane phosphate compound and a

silane borate compound. The electrolyte provided by the invention can improve high temperature cycle performance, high-temperature storage performance and safety performance of a lithium ion battery."

English Abstract of CN104766995A:

"The invention discloses an electrolyte additive and an application thereof in a lithium ion battery. The electrolyte additive comprises a polynitrile-based compound and a compound comprising a sulfur bond and an oxygen bond. When the electrolyte additive is applied to the lithium ion battery, good cycle life, good low-temperature discharging property and good high-temperature storage property of the lithium ion battery under the high voltage still can be maintained."

English Abstract of CN105895957A:

"The invention relates to an electrolyte. The electrolyte comprises an organic solvent, an electrolyte and an additive, wherein the additive comprises a coordination compound containing sulfone-boron trifluoride and a cyclic ester compound containing sulfur-oxygen double bonds; when the coordination compound containing sulfone-boron trifluoride and the cyclic ester compound containing sulfur-oxygen double bonds are simultaneously contained in the electrolyte, the cyclic ester compound containing sulfur-oxygen double bonds can form a favorable SEI film at a negative electrode, the electrolyte decomposition on the surface of the negative electrode is inhibited, the coordination compound containing sulfone-boron trifluoride can mutually acts with a positive electrode material, the electrolyte oxidation at a positive electrode is effectively reduced, the cycle and storage performance of a lithium ion battery in a normal temperature can be improved; and due to the synergistic effect of the coordination compound containing sulfone-boron trifluoride and the cyclic ester compound containing sulfur-oxygen double bonds, the cycle performance of the battery in a high temperature and the storage performance of the battery in the high temperature also can be greatly improved."

English Abstract of CN106784589A:

"The invention relates to the field of batteries, in particular to a secondary battery and an electrolyte injection method. The secondary battery is characterized in that a cathode active matter of a cathode pole piece comprises a high-nickel ternary cathode material; an electrolyte consists of an electrolyte S1 in the first injection process and an electrolyte S2 in the second injection process; a filming additive in the electrolyte S1 is an anode filming additive, and a filming additive in the electrolyte S2 is a cathode filming additive. The secondary battery has the advantages that by adding the anode filming additive in the first electrolyte injection process, a good SEI (solid electrolyte interface) is formed at the graphite surface through formation; by adding the cathode

filming additive in the second electrolyte injection process, a dense CEI (cathode electrolyte interface) is formed; the active sites at the surface of the high-nickel material are passivated, so as to balance the high-temperature property and dynamic property of the high-nickel secondary battery; the electrolyte injection method is simple, the implementing is easy, and the secondary electrolyte injection procedure is added on the basis of existing procedure."

English Abstract of CN103348516A:

"The purpose of the present invention is to provide : a positive electrode active material for a non-aqueous electrolyte secondary battery capable of reducing gas generation during charging by suppressing reactions between the positive electrode and decomposed electrolyte transferred from the negative electrode and reactions between the positive electrode and the electrolyte and, thereby, capable of dramatically improving battery characteristics such as cycle characteristics; etc. The positive electrode active material is characterized by a compound comprising sodium, fluorine, and erbium being adhered to a lithium cobaltate surface and can be produced by adding an aqueous solution having erbium nitrate pentahydrate dissolved therein to a suspension containing lithium cobaltate and sodium fluoride whilst continuing to adjust the pH."

English Abstract of CN102244294A:

"Nonaqueous electrolytes capable of providing a battery having a high capacity and excellent in storability and cycle characteristics are provided. Also provided are nonaqueous-electrolyte batteries produced with the electrolytes. The nonaqueous electrolytes include ones which (1) contains a cyclic carbonate having an unsaturated bond and further contains a fluorinated cyclic carbonate having two or more fluorine atoms, (2) contains an aromatic compound having 7-18 carbon atoms in total and further contains a fluorinated cyclic carbonate having two or more fluorine atoms, (3) contains diethyl carbonate and further contains a fluorinated cyclic carbonate having two or more fluorine atoms, or (4) contains at least one compound selected from the group consisting of cyclic sulfonic acid ester compounds, di-sulfonic acid ester compounds, nitrile compounds, and compounds represented by general formula (1) and further contains a fluorinated cyclic carbonate having two or more fluorine atoms. The electrolytes further include (5) a nonaqueous electrolyte characterized by being an electrolytic solution for use in a high-voltage battery having a final charge voltage of 4.3 V or higher and containing a fluorinated cyclic carbonate having two or more fluorine atoms."

English Abstract of CN106654128A:

"The invention relates to the technical field of energy storage, in particular to a

secondary battery. The secondary battery comprises a positive electrode, a negative electrode, a membrane spaced between the positive electrode and the negative electrode, and an electrolyte, wherein the membrane comprises a base material layer; at least one surface of the base material layer is provided with a surface treatment layer; and the surface treatment layer has a three-dimensional branch structure and comprises at least one of a polymer layer, an inorganic matter layer and a polymer and an inorganic matter mixing layer. According to the secondary battery, the membrane in the secondary battery comprises the base material layer formed by a porous polymer and the surface treatment layer with the three-dimensional branch structure in the surface; and the secondary battery has high mechanical strength and good heat stability, and meets the high current discharge requirements, and the security performance and the cycle performance of the battery can be improved at the same time."

English Abstract of KR20170051286A:

"The present invention relates to a non-aqueous electrolyte additive containing a compound represented by chemical formula 1 : NC-(R)_ n-CN; a non-aqueous electrolyte solution for a lithium secondary battery comprising the same; and a lithium secondary battery comprising the non-aqueous electrolyte solution. In the chemical formula 1 : R is a cycloalkylene group with 3-6 carbon having at least one substituted or non-substituted cyano group (-CN), a haloalkylene group with 2-5 carbons having at least one substituted or non-substituted cyano group (-CN), or an alkylene group with 2-6 carbons having at least one substituted cyano group (-CN); and n is an integer between 1 to 5.(AA) Example 1(BB) Example 2(CC) Example 3(DD) Example 4(EE) Example 5(FF) Example 6(GG) Example 7(HH) Comparative example 1(II) Comparative example 2(JJ) Comparative example 3."

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	38764214
Application Number:	16211853
International Application Number:	
Confirmation Number:	4935
Title of Invention:	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE
First Named Inventor/Applicant Name:	Kefei WANG
Customer Number:	38327
Filer:	Juan Carlos A. Marquez/Lily Niu
Filer Authorized By:	Juan Carlos A. Marquez
Attorney Docket Number:	LEEL-0091
Receipt Date:	04-MAR-2020
Filing Date:	06-DEC-2018
Time Stamp:	11:43:53
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Foreign Reference	LEEL-91-English_abstracts.pdf	127268 aeb91c811fe70bd82d231ec21fe16ba434cad5cf	no	6

Warnings:

Information:	
Total Files Size (in bytes):	127268

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING OR 371(C) DATE	FIRST NAMED APPLICANT	ATTY. DOCKET NO./TITLE
16/211,853	12/06/2018	Kefei WANG	LEEL-0091

CONFIRMATION NO. 4935

38327
Juan Carlos A. Marquez
Marquez Intellectual Property Law Office PLLC
1629 K Street, NW
Suite 300
Washington, DC 20006

PUBLICATION NOTICE

Title:ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

Publication No.US-2020-0099098-A1
Publication Date:03/26/2020

NOTICE OF PUBLICATION OF APPLICATION

The above-identified application will be electronically published as a patent application publication pursuant to 37 CFR 1.211, et seq. The patent application publication number and publication date are set forth above.

The publication may be accessed through the USPTO's publically available Searchable Databases via the Internet at www.uspto.gov. The direct link to access the publication is currently http://www.uspto.gov/patft/.

The publication process established by the Office does not provide for mailing a copy of the publication to applicant. A copy of the publication may be obtained from the Office upon payment of the appropriate fee set forth in 37 CFR 1.19(a)(1). Orders for copies of patent application publications are handled by the USPTO's Public Records Division. The Public Records Division can be reached by telephone at (571) 272-3150 or (800) 972-6382, by facsimile at (571) 273-3250, by mail addressed to the United States Patent and Trademark Office, Public Records Division, Alexandria, VA 22313-1450 or via the Internet.

In addition, information on the status of the application, including the mailing date of Office actions and the dates of receipt of correspondence filed in the Office, may also be accessed via the Internet through the Patent Electronic Business Center at www.uspto.gov using the public side of the Patent Application Information and Retrieval (PAIR) system. The direct link to access this status information is currently https://portal.uspto.gov/pair/PublicPair. Prior to publication, such status information is confidential and may only be obtained by applicant using the private side of PAIR.

Further assistance in electronically accessing the publication, or about PAIR, is available by calling the Patent Electronic Business Center at 1-866-217-9197.

Office of Data Managment, Application Assistance Unit (571) 272-4000, or (571) 272-4200, or 1-888-786-0101

To: USPTO@dockettrak.com,mail@marqueziplaw.com,lniu@marqueziplaw.com
From: PAIR_eOfficeAction@uspto.gov
Cc: PAIR_eOfficeAction@uspto.gov
Subject: Private PAIR Correspondence Notification for Customer Number 38327

Mar 27, 2020 05:14:50 AM

Dear PAIR Customer:

Juan Carlos A. Marquez
Marquez Intellectual Property Law Office PLLC
1629 K Street, NW
Suite 300
Washington, DC 20006
UNITED STATES

The following USPTO patent application(s) associated with your Customer Number, 38327 , have new outgoing correspondence. This correspondence is now available for viewing in Private PAIR.

The official date of notification of the outgoing correspondence will be indicated on the form PTOL-90 accompanying the correspondence.

Disclaimer:
The list of documents shown below is provided as a courtesy and is not part of the official file wrapper. The content of the images shown in PAIR is the official record.

Application	Document	Mailroom Date	Attorney Docket No.
16211853	NTC.PUB	03/26/2020	LEEL-0091

To view your correspondence online or update your email addresses, please visit us anytime at https://sportal.uspto.gov/secure/myportal/privatepair.

If you have any questions, please email the Electronic Business Center (EBC) at EBC@uspto.gov with 'e-Office Action' on the subject line or call 1-866-217-9197 during the following hours:

Monday - Friday 6:00 a.m. to 12:00 a.m.

Thank you for prompt attention to this notice,

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

PATENT APPLICATION INFORMATION RETRIEVAL SYSTEM

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re U.S. Patent Application of	)	**Confirmation No. 4935**
	)	
WANG et al.	)	**Art Unit 1725**
	)	
Application Number: 16/211,853	)	**Examiner**
	)	**Basia Anna RIDLEY**
Filed: December 6, 2018	)	
	)	
For: ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE	)	
	)	
Attorney Docket No. LEEL-0091	)	

Commissioner of Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT

Sir:

Pursuant to 37 C.F.R. §§ 1.56 and 1.97, this Information Disclosure Statement is being submitted in connection with the above-identified patent application. A listing of documents to be published on the face of any patent granted from this application is submitted herewith on the accompanying Form PTO-1449. Any other documents or information submitted for consideration by the Examiner are listed in this paper. A copy of each non-US or foreign patent or non-patent publication or any portion thereof listed or herein identified is submitted herewith.

CERTIFICATION

1. This Information Disclosure Statement is being submitted:

[ ] (a) Concurrently with the filing of the new U.S. application of the above-identified U.S. patent application, whereby it is believed that no fee is due; OR

[X] (b) Before three months from the filing date; or after three months of the filing date in the above-identified U.S. patent application but before the mailing date of the first Office Action on the merits of the above-identified application, whereby it is believed that no fee is due; OR

[ ] (c) After three months from the filing date of the above-identified U.S. patent application and after the mailing date of the first Office Action on the merits of the above-identified application, but prior to the issuance of any Final Action or Notice of Allowance sent in

such application, whereby Applicant(s) hereby submit the requisite certification hereinbelow, or authorization for the payment of the requisite fee is attached; OR

[ ] **(d)** After the issuance of a Final Action or Notice of Allowance, but before the payment of the Issue Fee, whereby Applicant(s) hereby submit the requisite certification hereinbelow, and the attached authorization for the payment of the requisite fee.

2. In accordance with the requirements of 37 C.F.R. §1.97, and Parts 1(c) or 1(d) above, Applicant(s) hereby certify that:

[X] Each item of information contained in this Information Disclosure Statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of this Information Disclosure Statement; OR

[ ] No item of information contained in this Information Disclosure Statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in §1.56(c) more than three months prior to the filing of this Information Disclosure Statement.

Please charge any additional fees or credit any overpayments in connection with the submission of this Information Disclosure Statement to Deposit Account No 60-0155.

The Examiner is requested to acknowledge receipt and consideration of the information provided in this paper in accordance with prescribed procedures.

Respectfully submitted,

/juan.carlos.a.marquez/

Juan Carlos A. Marquez
Registration Number 34,072

MARQUEZ IP LAW OFFICE, PLLC
1629 K Street, NW
Suite 300
Washington, DC 20006
Voice: (202) 792-7303
Fax: (202) 754-9829
Customer No. 38327

April 14, 2020

PTO/SB/08a (03-15)
Approved for use through 07/31/2016. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT
(Not for submission under 37 CFR 1.99)

Application Number	16211853
Filing Date	2018-12-06
First Named Inventor	Kefei WANG
Art Unit	1725
Examiner Name	Basia Anna RIDLEY
Attorney Docket Number	LEEL-0091

U.S.PATENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Patent Number	Kind Code[1]	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Publication Number	Kind Code[1]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1	20170288268		2017-10-05	Kim et al.	
	2	20170018803		2017-01-19	Wang et al.	

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

FOREIGN PATENT DOCUMENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Foreign Document Number[3]	Country Code[2]	Kind Code[4]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[5]
	1	106816633	CN	A	2017-06-09	University of Jiliang, China	English abstract	☓
	2	2017022108	JP	A	2017-01-26	Stella Chemifa Corp.	English abstract	☒

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	16211853
	Filing Date	2018-12-06
	First Named Inventor	Kefei WANG
	Art Unit	1725
	Examiner Name	Basia Anna RIDLEY
	Attorney Docket Number	LEEL-0091

	3	105680088	CN	A	2016-06-15	Donguan Kaixin Battery Material Co., Ltd.	English abstract	☒
	4	103401020	CN	A	2013-11-20	Dongguan Shanshan Battery Materials Co., Ltd.	English abstract	☒
	5	103779607	CN	A	2014-05-07	Central South University	English abstract	☒
	6	104752769A	CN	A	2015-07-01	Ningde Amperex Technology Ltd.	English abstract	☒
	7	106099185	CN	A	2016-11-09	Highpower Tech (Huizhou) Co., Ltd.	English abstract	☒
	8	104979589	CN	A	2015-10-14	Donguan Kaixin Battery Material Co., Ltd.	English abstract	☒
	9	103956517	CN	A	2014-07-30	South China Normal University	English abstract	☒
	10	105098237	CN	A	2015-11-25	Zhejiang Research Inst. of Chemical Industry Ltd.	English abstract	☒
	11	105355975	CN	A	2016-02-24	Ningde Amperex Technology Ltd.	English abstract	☒
	12	105529498	CN	A	2016-04-27	Donguan Kaixin Battery Material Co., Ltd.	English abstract	☐
	13	107394269	CN	A	2017-11-24	Ningde Amperex Technology Ltd.	English abstract	☒

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	16211853
	Filing Date	2018-12-06
	First Named Inventor	Kefei WANG
	Art Unit	1725
	Examiner Name	Basia Anna RIDLEY
	Attorney Docket Number	LEEL-0091

	14	108242567	CN	A	2018-07-03	Ningde Ccomptemporary Amperex Technology Co., Ltd.	English abstract	☒
	15	107275553	CN	A	2017-10-20	Dongguan Liwinon Energy Tech Co., Ltd.	English abstract	☒

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button [Add]

NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS [Remove]

Examiner Initials*	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T[5]
	1	Extended European Search Report issued January 14, 2020 in European application 19198416.0, 7 pages in English	☒
	2	Chinese First Office Action issued January 19, 2020 in Chinese counterpart application 201811108529.X, 12 pages in Chinese	☐

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button [Add]

EXAMINER SIGNATURE

Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	16211853
	Filing Date	2018-12-06
	First Named Inventor	Kefei WANG
	Art Unit	1725
	Examiner Name	Basia Anna RIDLEY
	Attorney Docket Number	LEEL-0091

CERTIFICATION STATEMENT

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

OR

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

☒ See attached certification statement.

The fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

A certification statement is not submitted herewith.

SIGNATURE

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

Signature	/juan.carlos.a.marquez/	Date (YYYY-MM-DD)	2020-04-14
Name/Print	Juan Carlos A. Marquez	Registration Number	34072

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these record s.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

European Patent Office
80298 MUNICH
GERMANY

Questions about this communication ?
Contact Customer Services at www.epo.org/contact

Klunker IP
Patentanwälte PartG mbB
Destouchesstraße 68
80796 München
ALLEMAGNE

EINGEGANGEN
14 Jan. 2020
KLUNKER IP

Date: 14.01.20

Reference	Application No./Patent No.
K92595-7hi	19198416.0 - 1108

Applicant/Proprietor
Ningde Amperex Technology Limited

Communication

The extended European search report is enclosed.

The extended European search report includes, pursuant to Rule 62 EPC, the European search report (R. 61 EPC) or the partial European search report/ declaration of no search (R. 63 EPC) and the European search opinion.

Copies of documents cited in the European search report are attached.

☑ 0 additional set(s) of copies of such documents is (are) enclosed as well.

The following have been approved:

☑ Abstract ☑ Title

☐ The Abstract was modified and the definitive text is attached to this communication.

The following figure(s) will be published together with the abstract: 2

Refund of search fee
If applicable under Article 9 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.

Should you wish to further prosecute this application in the examination phase, your attention is drawn to the provisions of Rule 70a EPC. An invitation to respond to the extended European search report will be issued once the date of publication of the European search report has been mentioned in the European Patent Bulletin (R. 69(1), R. 70(2) EPC).

Europäisches Patentamt • European Patent Office • Office européen des brevets

2284786 1-
M4 EESR weiterleiten an AG
K92595-7 KLU 21-01-2020

CosMX Exhibit 1002, Page 555 of 888

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 19 19 8416

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (IPC)
X Y	US 2017/288268 A1 (KIM YUN-HEE [KR] ET AL) 5 October 2017 (2017-10-05) * par. 90, table 1, example 1-2 *	1,3,5-7, 13-15 4,8-12	INV. H01M10/0525 H01M10/0567
Y	US 2017/018803 A1 (WANG KEFEI [CN] ET AL) 19 January 2017 (2017-01-19) * Paragraphs 26, 34; table 1, example 17 *	4,11,12	
Y	CN 106 816 633 A (UNIV JILIANG CHINA) 9 June 2017 (2017-06-09) * par. 23-39, 54 *	8,9	
Y	JP 2017 022108 A (STELLA CHEMIFA CORP) 26 January 2017 (2017-01-26) * par. 86 *	10	

TECHNICAL FIELDS SEARCHED (IPC)
H01M

The present search report has been drawn up for all claims

Place of search	Date of completion of the search	Examiner
Munich	18 December 2019	Bettio, Andrea

CATEGORY OF CITED DOCUMENTS

X : particularly relevant if taken alone
Y : particularly relevant if combined with another document of the same category
A : technological background
O : non-written disclosure
P : intermediate document

T : theory or principle underlying the invention
E : earlier patent document, but published on, or after the filing date
D : document cited in the application
L : document cited for other reasons

& : member of the same patent family, corresponding document

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C01)

ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO. EP 19 19 8416

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

18-12-2019

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2017288268 A1	05-10-2017	KR 20170114389 A	16-10-2017
		US 2017288268 A1	05-10-2017
US 2017018803 A1	19-01-2017	CN 106356561 A	25-01-2017
		US 2017018803 A1	19-01-2017
CN 106816633 A	09-06-2017	NONE	
JP 2017022108 A	26-01-2017	JP 2017022108 A	26-01-2017
		KR 20180026462 A	12-03-2018
		WO 2017006977 A1	12-01-2017

EPO FORM P0459

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

Information on Search Strategy - Pilot phase (see OJ 2015, A86)
The type of information contained in this sheet may change during the pilot for improving the usefulness of this new service.

Application Number
EP 19 19 8416

TITLE: ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

APPLICANT: Ningde Amperex Technology Limited

IPC CLASSIFICATION: H01M10/0525, H01M10/0567

EXAMINER: Bettio, Andrea

CONSULTED DATABASES: WPI

CLASSIFICATION SYMBOLS DEFINING EXTENT OF THE SEARCH:

IPC:

CPC: H01M10/0567, H01M10/0525

FI/F-TERMS:

KEYWORDS OR OTHER ELEMENTS FEATURING THE INVENTION:
An electrolyte, comprising a dinitrile compound, a trinitrile compound, and propyl propionate, wherein, based on the total weight of the electrolyte, the weight percentage of the dinitrile compound is X and the weight percentage of the trinitrile compound is Y, where X and Y meet the conditions represented by Formula (1) and Formula (2):

EPO FORM P04A42

The examination is being carried out on the **following application documents**

Description, Pages

1-46 as originally filed

Claims, Numbers

1-15 as originally filed

Drawings, Sheets

1/3-3/3 as originally filed

Reference is made to the following documents; the numbering will be adhered to in the rest of the procedure.

D1 US 2017/288268 A1 (KIM YUN-HEE [KR] ET AL) 5 October 2017 (2017-10-05)

D2 US 2017/018803 A1 (WANG KEFEI [CN] ET AL) 19 January 2017 (2017-01-19)

D3 CN 106 816 633 A (UNIV JILIANG CHINA) 9 June 2017 (2017-06-09)

D4 JP 2017 022108 A (STELLA CHEMIFA CORP) 26 January 2017 (2017-01-26)

Art. 83 EPC

Present claim 14 discloses the feature "electrode compaction density"; the application as originally filed does not teach how said parameter is to be determined, neither is this known from the common general knowledge.

Thus the subject matter of claim 14 is not sufficiently disclosed in the sense of Art. 83 EPC.

Art. 84 EPC

From the wording of the first paragraph of present claim 14 it is understood that the electrochemical device may comprise either a single-sided coating, or a double-sided coating or a combination thereof; it follows however from the wording of the last paragraph of claim 14 that there is a relationship between the compaction densities of the single-sided and double-sided coatings, i.e. the single-sided coating and the double-sided coatings must both be present. This results in a contradiction which renders the subject matter of claim 14 unclear in the sense of Art. 84 EPC.

Art. 54 EPC

D1 (par. 90, table 1, example 1-2) discloses a lithium ion secondary battery wherein the electrolyte comprises propyl propionate (40%and 60% respectively), 1 % succinonitrile, 2% 1,3,6-haxaneinitrile, 20% ethylene carbonate, and either 10% or 20% propylene carbonate.

Thus the subject matter of claims 1,3, 5-7, 13-15 is not novel in the sense of Art 54 EPC over D1.

Art. 56 EPC

D1 represents the closest prior art to the subject matter of present claims 4, 8-12; the objective technical problem underlying said claims is the provision of alternative electrolyte for lithium ion secondary batteries.

D2 (Paragraphs 26, 34; table 1, example 17) discloses a lithium ion secondary battery wherein the electrolyte comprises 1% 1,3,6-hexanetrinitrile, 1% 3,3-bis(cyanomethyl)glutaronitrile; the electrolyte solvent may comprise gamma-butyrolactone. Thus the subject matter of present claims 4, 11-12 is not inventive in the sense of Art 56 EPC over the combined teaching of D1 and D2.

D3 (par. 23-39, 54) discloses the use of fluoroethers in the electrolytes of lithium ion secondary batteries. Thus the subject matter of claims 8-9 is not inventive in view of the combined teachings of D1 and D3.

D4 (par. 86) discloses the use of cyclic phosphonic anhydrides in electrolyte solutions for lithium ion secondary batteries.

Thus the subject matter of present claim 10 is not inventive in view of the combined teachings of D1 and D4.

The passage on page 40, lines 11-13 of the present application teaches that when Y/Z is within the range of 0.01-0.3, a better inhibition effect on the increase in DC internal resistance is achieved. As said effect is not even suggested by the prior art, the subject matter of present claim 2 is inventive in the sense of Art. 56 EPC.

Further remarks

To meet the requirements of Rule 42(1)(b) EPC, D1 should be identified in the description and the relevant background art disclosed therein should be briefly discussed.

The applicant is invited to file a new (independent) claim which takes account of the above comments.

In order to comply with the requirements of Rule 137(4) EPC, the applicant should clearly identify the amendments made, irrespective of whether they concern amendments by addition, replacement or deletion, and indicate the passages of the application as filed on which these amendments are based (see Guidelines H III, 2.1).

If the applicant considers it appropriate, these indications could be submitted in handwritten form on a copy of the relevant parts of the application as filed or in documents with tracked changes.

When filing amended claims the applicant should at the same time bring the description into conformity with the amended claims. Care should be taken during revision, especially of the introductory portion and of any statements of problem or advantage, not to add subject-matter which extends beyond the content of the application as originally filed (Article 123(2) EPC).

CosMX Exhibit 1002, Page 561 of 888

国家知识产权局

100005

北京市东城区建国门南大街7号万豪中心A座2202室 北京律盟知识产权代理有限责任公司
萧輔寬(10-85187141-17)

发文日：

1512
2020年01月19日

申请号或专利号：**201811108529.X**　　发文序号：**2020011502079050**

申请人或专利权人：宁德新能源科技有限公司

发明创造名称：一种电解液及电化学装置

第一次审查意见通知书

1. ☒应申请人提出的实质审查请求，根据专利法第35条第1款的规定，国家知识产权局对上述发明专利申请进行实质审查。

☐根据专利法第35条第2款的规定，国家知识产权局决定自行对上述发明专利申请进行审查。

2. ☐申请人要求以其在：

☐申请人已经提交了经原受理机构证明的第一次提出的在先申请文件的副本。

☐申请人尚未提交经原受理机构证明的第一次提出的在先申请文件的副本，根据专利法第30条的规定视为未要求优先权要求。

3. ☐经审查，申请人于_____提交的修改文件，不符合专利法实施细则第51条第1款的规定，不予接受。

4. 审查针对的申请文件：

☐原始申请文件。☐分案申请递交日提交的文件。☒下列申请文件：

申请日提交的说明书附图、说明书摘要、摘要附图；

2019年5月28日提交的权利要求第1-17项、说明书第1-233段。

5. ☐本通知书是在未进行检索的情况下作出的。

☒本通知书是在进行了检索的情况下作出的。

☒本通知书引用下列对比文件(其编号在今后的审查过程中继续沿用)：

编号	文件号或名称	公开日期
1	CN 105680088A	20160615
2	CN 103401020A	20131120
3	CN 103779607A	20140507

6. 审查的结论性意见：

关于说明书：

☐申请的内容属于专利法第5条规定的不授予专利权的范围。

☐说明书不符合专利法第26条第3款的规定。

☐说明书不符合专利法第33条的规定。

210401
2018.10
纸件申请，回函请寄：100088 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 国家知识产权局专利局受理处收
电子申请，应当通过电子专利申请系统以电子文件形式提交相关文件。除另有规定外，以纸件等其他形式提交的文件视为未提交。

☐说明书的撰写不符合专利法实施细则第 17 条的规定。

☐_____

关于权利要求书：

☐权利要求_____不符合专利法第 2 条第 2 款的规定。

☐权利要求_____不符合专利法第 9 条第 1 款的规定。

☒权利要求 1、3-6、12-15 不具备专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。

☒权利要求 2-12、14-17 不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。

☐权利要求_____不具备专利法第 22 条第 4 款规定的实用性。

☐权利要求_____属于专利法第 25 条规定的不授予专利权的范围。

☐权利要求_____不符合专利法第 26 条第 4 款的规定。

☐权利要求_____不符合专利法第 31 条第 1 款的规定。

☐权利要求_____不符合专利法第 33 条的规定。

☐权利要求_____不符合专利法实施细则第 19 条的规定。

☐权利要求_____不符合专利法实施细则第 20 条的规定。

☐权利要求_____不符合专利法实施细则第 21 条的规定。

☐权利要求_____不符合专利法实施细则第 22 条的规定。

☐_____

☐申请不符合专利法第 26 条第 5 款或者实施细则第 26 条的规定。

☐申请不符合专利法第 20 条第 1 款的规定。

☐分案申请不符合专利法实施细则第 43 条第 1 款的规定。

上述结论性意见的具体分析见本通知书的正文部分。

7. 基于上述结论性意见，审查员认为：

☐申请人应当按照通知书正文部分提出的要求，对申请文件进行修改。

☐申请人应当在意见陈述书中论述其专利申请可以被授予专利权的理由，并对通知书正文部分中指出的不符合规定之处进行修改，否则将不能授予专利权。

☒专利申请中没有可以被授予专利权的实质性内容，如果申请人没有陈述理由或者陈述理由不充分，其申请将被驳回。

☐_____

8. 申请人应注意下列事项：

(1) 根据专利法第 37 条的规定，申请人应在收到本通知书之日起的 4 个月内陈述意见，如果申请人无正当理由逾期不答复，其申请被视为撤回。

(2) 申请人对其申请的修改应当符合专利法第 33 条的规定，不得超出原说明书和权利要求书记载的范围，同时申请人对专利申请文件进行的修改应当符合专利法实施细则第 51 条第 3 款的规定，按照本通知书的要求进行修改。

(3) 申请人的意见陈述书和/或修改文本应邮寄或递交国家知识产权局专利局受理处，凡未邮寄或递交给受理处的文件不具备法律效力。

(4) 未经预约，申请人和/或代理人不得前来国家知识产权局专利局与审查员举行会晤。

(5) 对进入实质审查阶段的发明专利申请，在第一次审查意见通知书答复期限届满前（已提交答复意见的除外），主动申请撤回的，可以请求退还 50%的专利申请实质审查费。

9. 本通知书正文部分共有 6 页，并附有下述附件：

☐引用的对比文件的复印件共_____份_____页。

☐_____

审查员：栗志同　　联系电话：02028957189　　审查部门：专利审查协作广东中心电学发明审查部

CosMX Exhibit 1002, Page 563 of 888

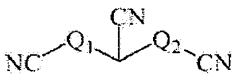
国家知识产权局

第一次审查意见通知书

申请号:201811108529X

本申请涉及一种电解液及电化学装置。经审查，具体意见如下：

一、权利要求 1、3-6、12-15 不具备专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性，权利要求 2-12、14-17 不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。

1.权利要求请求保护一种电解液。对比文件 1（CN105680088 A）公开了一种高电压锂离子二次电池用非水电解质溶液，具体公开了如下技术特征（参见说明书第 0013-0034 段，实施例 9）：包括非水溶剂和溶于该非水溶剂的锂盐以及添加剂，添加剂包括式 I 所示结构化合物，式 I 为  结构式I ，式中 Q_1，Q_2 是碳原子数为 1～6 的基团；Q_1，Q_2 分别为直链亚烃基、具有饱和支链的亚烃基的任一种（公开了三腈化合物），式 1 所示化合物在电解液中的质量百分含量为 0.1%～4%；非水有机溶剂还包括丙酸丙酯（公开了丙酸丙酯），电解液还含有己二腈、丁二腈（公开了二腈化合物）、1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1,3-丙烯磺酸内酯中的一种或几种添加剂，上述各添加剂在电解液中的质量百分比分别为 0.1～5%；具体地，在实施例 9 中，1,3-PS 为 1,3-丙烷磺内酯，SN 为丁二腈，A1 为 1,3,5 戊三甲腈，电解液溶剂组成为 EC:PC:DEC:FB:EP:PP=20:20:25:5:10:30（公开了 PP 即丙酸丙酯），基于电解液总重量，式 1 所示化合物 A1 的含量为 2.0%（公开了三腈化合物），其他添加剂及含量为 3%的 1,3-PS，以及 1.5%的 AN（此处，对比文件 1 中，表 1 前的文字记载的 PP、FB、EP、DTD、1,3-PS、A1、A2、A3 均在表 1 中有对应，仅表 1 中的 AN 与前述 SN 为丁二腈中的 SN 不对应，存在笔误，根据对比文件 1 技术方案，电解液还含有己二腈、丁二腈等中的一种或几种添加剂，以及 AN 和 SN 的缩写，可以得到，在实施例 9 中，表格中 AN 指代丁二腈，或是己二腈，即公开了二腈化合物，其重量百分比 X 为 1.5%，而 A1 为 1,3,5 戊三甲腈，其含量为 2.0%，即三腈化合物的重量比 Y 为 2.0%，经计算，X+Y=3.5%，落入 2wt%≤(X+Y)≤11wt%之中，X/Y=0.75，落入 0.1≤(X/Y)≤8 之中）。因此，权利要求 1 要求保护的技术方案已被对比文件 1 所公开，两者技术方案实质上相同，且都属于电解液技术领域，能够解决相同的技术问题，具有相同的预期效果，因此，权利要求 1 不具备专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。

2.权利要求 2 引用权利要求 1，其附加技术特征构成了其与对比文件 1 的区别技术特征。基于此区别技术特征确定发明实际解决的技术问题是：如何优化电解液的性能。

对于上述区别技术特征，对比文件 1 公开了（参见说明书第 0050-0053 段）电解液中，1,3,5 戊三甲腈的含量为 2.0%，溶剂组成为 EC:PC:DEC:FB:EP:PP=20:20:25:5:10:20，1.15mol/L 的六氟磷酸锂，提供的高电压锂离子电池的电解液，确保高电压电池获得优良的循环性能，同时有效改善高电压电池的高温存储性能，明显地抑制了高电压高温存储后电池的气胀，达到了应用的需求，在此基础上，三腈化合物的重量百分比是 Y 和丙酸丙酯的重量

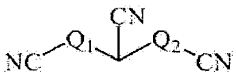
CosMX Exhibit 1002, Page 564 of 888

百分比是 Z，Y 和 Z 满足 0.01≤(Y/Z)≤0.3 是基于电解液性能优化所需经过有限的试验即可得到的，无需付出创造性的劳动。因此，在对比文件 1 的基础上结合本领域公知常识获得该权利要求请求保护的技术方案对于本领域技术人员来说是显而易见的。因此，权利要求 2 不具备突出的实质性特点和显著进步，不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。

3.权利要求 3 引用权利要求 1，对比文件 1 公开了（参见说明书第 0022、0050-0053 段）电解液还含有己二腈、丁二腈、等中的一种或几种添加剂（公开了 CN-R_1-CN，对于己二腈，R_1 为 4 个碳原子的亚烷基，对于丁二腈，R_1 为 2 个碳原子的亚烷基）。因此，在其引用的权利要求不具备新颖性时，该权利要求也不具备新颖性。

对于未被公开的并列技术方案，基于对比文件 1 公开的己二腈、丁二腈，未被公开的二腈化合物也是本领域常见的二腈，可以基于实际需要进行选择使用。因此，在对比文件 1 的基础上结合本领域公知常识获得该权利要求请求保护的并列技术方案对于本领域技术人员来说是显而易见的。因此，权利要求 3 未被公开的并列技术方案不具备突出的实质性特点和显著进步，不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。

4.权利要求 4 引用权利要求 1，对比文件 1 公开了（参见说明书第 0022 段）电解液还含有己二腈、丁二腈、等中的一种或几种添加剂。在其引用的权利要求不具备新颖性时，该权利要求也不具备新颖性。对于未被公开的并列技术方案，基于对比文件 1 公开的己二腈、丁二腈，未被公开的二腈化合物也是本领域常见的二腈，可以基于实际需要进行选择使用。因此，在对比文件 1 的基础上结合本领域公知常识获得该权利要求请求保护的并列技术方案对于本领域技术人员来说是显而易见的。因此，权利要求 4 未被公开的并列技术方案不具备突出的实质性特点和显著进步，不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。

5.权利要求 5 引用权利要求 1，对比文件 1 公开了（参见说明书第 0015-0016、0050-0053 段）添加剂包括式 I 所示结构化合物，式 I 为  结构式I ，式中 Q_1，Q_2 是碳原子数为 1～6 的基团；Q_1，Q_2 分别为直链亚烃基、具有饱和支链的亚烃基的任一种，具体公开了 1,3,5 戊三甲腈（公开了式[6]的化合物）。因此，在其引用的权利要求不具备新颖性时，该权利要求也不具备新颖性。对于未被公开的并列技术方案，基于对比文件 1 公开的式 I 所示结构的三腈化合物，未被公开的三腈化合物也是本领域常见的三腈，可以基于实际需要进行选择使用。因此，在对比文件 1 的基础上结合本领域公知常识获得该权利要求请求保护的并列技术方案对于本领域技术人员来说是显而易见的。因此，权利要求 5 未被公开的并列技术方案不具备突出的实质性特点和显著进步，不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。

6.权利要求 6 引用权利要求 1，对比文件 1 公开了（参见说明书第 0050-0053 段）1,3,5 戊三甲腈，1,2,3 丙三甲腈，1,3,6 己烷三腈。因此，其引用的权利要求不具备新颖性时，该权利要求也不具备新颖性。对于未被公开的并列技术方案，基于对比文件 1 公开的三腈化合物，未被公开的三腈化合物也是本领域常见的三腈，

CosMX Exhibit 1002, Page 565 of 888

可以基于实际需要进行选择使用。因此，在对比文件1的基础上结合本领域公知常识获得该权利要求请求保护的并列技术方案对于本领域技术人员来说是显而易见的。因此，权利要求6未被公开的并列技术方案不具备突出的实质性特点和显著进步，不具备专利法第22条第3款规定的创造性。

7.权利要求7引用权利要求1，对比文件1公开了（参见说明书第0019、0022、0050-0053段）式1所示化合物在电解液中的质量百分含量为0.1%～4%，电解液还含有己二腈、丁二腈等中的一种或几种添加剂，且上述各添加剂在电解液中的质量百分比分别为0.1～5%，具体地，1,3,5戊三甲腈含量为2.0%，二腈含量为1.5%（分别落入0.01～10wt%）。在此基础上，丙酸丙酯的重量百分比Z为5～50wt%是本领域技术人员基于电解液性能的优化经过有限的常规试验即可得到的。因此，在对比文件1的基础上结合本领域公知常识获得该权利要求请求保护的对于本领域技术人员来说是显而易见的。因此，权利要求7不具备突出的实质性特点和显著进步，不具备专利法第22条第3款规定的创造性。

8.权利要求8引用权利要求1，其附加技术特征构成了其与对比文件1的区别技术特征。基于此区别技术特征，确定发明实际解决的技术问题是：如何优化电解液的高温性能。

对于上述区别技术特征，对比文件2（CN103401020A）公开了（参见说明书第0006-0019段）一种高电压锂离子电池电解液，电解液包括非水溶剂、锂盐及添加剂，所述添加剂包括氟代醚类添加剂与烃基二腈类添加剂的混合物，所述氟代醚类添加剂为具有式（1）所示结构的氟代醚类添加剂 $R_2—O—R_1$（1），R_1、R_2分别表示碳原子数为1～6的烃基，R1、R2中的部分或全部氢被氟取代，所述氟代醚类添加剂为 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHC_3F_7$、$CF_3CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_2CF_3$、$CF_3CF_2CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_3$、$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$、$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHC_3F_7$、$CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHC_3F_7$、$CF_2HCH_2OCF_2CF_2H$、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2H$中的一种或者两种以上按任意比例混合的混合物（公开了Rf1－O－Rf2，Rf1和Rf2各自独立地为至少一个氢原子被氟基取代的直链或支链的C_1至C_{12}氟代烷基）；氟代醚类添加剂有较高的氧化电位和较低的粘度，高温稳定性能较好，烃基二腈类添加剂存在的高极性的基团，可与电池正极表面结合形成保护膜，从而掩蔽正极表面活性位点，抑制正极与电解液之间的副反应以及由此可能产生的气体，改善高温性能和循环性能，通过氟代醚类添加剂与烃基二腈类添加剂的混合物之间的协同作用，使制备的高电压锂离子电池电解液具有良好的耐高压性能与耐高温性能，使用本发明的高电压锂离子电池电解液的锂离子电池在常温下循环性能稳定，在高温条件下不气胀，内阻变化小。由此可见，由此可见，对比文件2教导了在电解液添加氟代醚类添加剂与烃基二腈类添加剂协同可以改善电解液的耐高温性能，高温条件下不气胀，内阻变化小。在此教导下，本领域技术人员为改善对比文件1含二腈化合物的电解液的高温性能，有动机使得电解液进一步包括氟代醚类添加剂。因此，在对比文件1的基础上结合对比文件2获得该权利要求请求保护的技术方案对于本领域技术人员来说是显而易见的。因此，权利

CosMX Exhibit 1002, Page 566 of 888

要求 8 不具备突出的实质性特点和显著进步，不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。

对于未被公开的并列技术方案，基于对比文件 2 公开的氟代醚，式[9]、式[10]或式[11]所示的氟代醚也是本领域常见的氟代醚，可以基于实际需要进行选择使用。未被公开的并列技术方案也不具备创造性。

9.权利要求 9 引用权利要求 8，对比文件 2 公开了（参见说明书第 0008-0011 段）式（1）所示结构的氟代醚类添加剂 $R_2—O—R_1$ （1），R_1、R_2 分别表示碳原子数为 1～6 的烃基，R1、R2 中的部分或全部氢被氟取代，所述氟代醚类添加剂为 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHC_3F_7$、$CF_3CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_2CF_3$、$CF_3CF_2CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_3$、$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$、$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHC_3F_7$、$CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHC_3F_7$、$CF_2HCH_2OCF_2CF_2H$、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2H$ 中的一种或者两种以上按任意比例混合的混合物。因此，在其引用的权利要求不具备创造性时，该权利要求也不具备创造性。对于未被公开的技术方案，基于对比文件 2 公开的氟代醚，未被公开的氟代醚也是本领域常见的氟代醚，可以基于实际需要进行选择使用，未被公开的并列技术方案也不具备创造性。

10.权利要求 10 引用权利要求 8，对比文件 2 公开了（参见说明书第 0008-0011 段）所述氟代醚类添加剂为 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHC_3F_7$、$CF_3CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_2CF_3$、$CF_3CF_2CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_3$、$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$、$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHC_3F_7$、$CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHC_3F_7$、$CF_2HCH_2OCF_2CF_2H$、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2H$ 中的一种或者两种以上按任意比例混合的混合物。因此，在其引用的权利要求不具备创造性时，该权利要求也不具备创造性。对于未被公开的技术方案，基于对比文件 2 公开的氟代醚，未被公开的氟代醚也是本领域常见的氟代醚，可以基于实际需要进行选择使用。未被公开的并列技术方案也不具备创造性。

11.权利要求 11 引用权利要求 1，其附加技术特征构成了其与对对比文件 1 的区别技术特征。基于此区别技术特征，确定发明实际解决的技术问题是：如何优化电解液的循环性能。

对于上述区别技术特征，对比文件 3（CN103779607A）公开了（参见说明书第 0004-0026 段）一种含有环状磷酸酐的电解液，电解液包括质子惰性有机溶剂、电解质锂盐、添加剂，所述添加剂为环状磷酸酐，其质量占电解液总质量的 0.01～10%（公开了电解液包括环状磷酸酐，基于所述电解液总重量，所述环状磷酸酐含量为 0.01～10wt%），将该电解液用于锂离子二次电池中时，在大于 4.4V(vs.Li/Li+)电压下环状磷酸酐发生聚合，在正极材料表面形成稳定的聚合物膜，从而使电池正极材料的高温容量保持率大幅度提升，同时能够显著降低其自放电，有效地降低锂离子二次电池高温存储及高温循环下的产气量，提升锂离子电池的循环性能。由此可见，对比文件 3 教导了在电解液中含有环状磷酸酐可以在正极形成稳定的膜，改善循环性能，在此教导下，为在正极形成稳定的膜，改善电解液的循环性能，本领域技术人员有动机使得电解液中含有环

CosMX Exhibit 1002, Page 567 of 888

状磷酸酐。因此，在对比文件1的基础上结合对比文件3获得该权利要求请求保护的技术方案对于本领域技术人员来说是显而易见的。因此，权利要求11不具备突出的实质性特点和显著进步，不具备专利法第22条第3款规定的创造性。

12.权利要求12引用权利要求1，对比文件1公开了（参见说明书第0014、0022段）添加剂包括氟代碳酸乙烯酯（公开了氟代环状碳酸酯），所述电解液还含有1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1,3-丙烯磺酸内酯（公开了含硫氧双键化合物）等中的一种或几种添加剂。因此，在其引用的权利要求不具备新颖性时，权利要求12也不具备新颖性。对于未被公开的技术方案，具有碳-碳双键的环状碳酸酯、氟代链状碳酸酯均是本领域常见的成膜添加物，可基于电解液性能实际所需选择使用。因此，在对比文件1的基础上结合本领域公知常识获得该权利要求请求保护的技术方案对于本领域技术人员来说是显而易见的。因此，权利要求12不具备突出的实质性特点和显著进步，不具备专利法第22条第3款规定的创造性。

13.权利要求13引用权利要求1，对比文件1公开了（参见说明书第0020段）非水有机溶剂包括γ-丁内酯、γ-戊内酯、δ-戊内酯、ε-己内酯等中的一种及以上。因此，在其引用的权利要求不具备新颖性时，权利要求13也不具备新颖性。

14.权利要求14请求保护一种电化学装置。结合权利要求1-13的评述，权利要求1、3-6、12、13相对于对比文件1不具备新颖性，权利要求2-7、12相对于对比文件1以及本领域公知常识不具备创造性，权利要求8-10相对于对比文件1、对比文件2或者对比文件1、对比文件2以及本领域公知常识不具备创造性，权利要求11相对于对比文件1和对比文件3的结合不具备创造性。另外，对比文件1公开了（参见说明书第0023段）一种高电压锂离子电池，包括所述的高电压锂离子二次电池用非水电解质溶液。因此，在其引用的权利要求不具备新颖性时，权利要求14不具备专利法第22条第2款规定的新颖性，在其引用的权利要求不具备创造性时，权利要求14不具备专利法第22条第3款规定的创造性，

15.权利要求15引用权利要求14， 对比文件1公开了（参见说明书第0037-0050段）高电压锂离子电池的制备中，得到正极浆料，将正极浆料均匀涂布在铝箔的两面上，经过烘干、压延和真空干燥，并用超声波焊机焊上铝制引出线后得到正极板，将负极浆料涂布在铜箔的两面上，经过烘干、压延和真空干燥，并用超声波焊机焊上镍制引出线后得到负极板（公开了极片包括集流体和位于所述集流体上的涂层，涂层为双面涂层，双面涂层是在所述集流体相对两个表面涂布浆料形成的涂层）。因此，在其引用的权利要求不具备新颖性或创造性时，权利要求15也不具备新颖性或创造性。

对于单面涂层的技术方案，极片的涂层为单面涂层，单面涂层是在所述集流体的一个表面涂布浆料形成的涂层是本领域常规的制备方式，是本领域技术人员容易得到的，无需付出创造性的劳动。因此，单面涂层的技术方案不具备创造性。

对于单面涂层和双面涂层组合的技术方案，单面涂层和双面涂层是本领域常规的极片涂层形式，因而极

CosMX Exhibit 1002, Page 568 of 888

片的涂层包括单面涂层和双面涂层的组合是本领域技术人员容易得到的，而单面涂层的压实密度 D1 和双面涂层的压实密度 D2 满足 0.8≤D1/D2≤1.2 是本领域技术人员基于电池容量以及电解液对极片的浸润等方面影响经过有限的试验即可得到的。因此，单面涂层和双面涂层组合的技术方案也不具备创造性。

16.权利要求 16 引用权利要求 15，结合权利要求 15 的评述，对比文件 1 公开了极片包括正极极片和负极极片。而正极极片和负极极片的压实密度是本领域技术人员基于电池容量以及电解液对极片的浸润等方面影响经过有限的试验即可得到的。因此，在其引用的权利要求不具备新颖性或创造性时，权利要求 16 不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。

17.权利要求 17 请求保护一种电子装置。结合权利要求 14-16 的评述，权利要求 14 不具备新颖性或创造性，权利要求 15-16 不具备创造性。权利要求 17 请求保护的电子装置构成了其与对比文件 1 的区别技术特征。基于此区别技术特征确定实际解决技术问题是：提供一种应用电化学装置的装置。然而，电子装置包括电化学装置是本领域常规技术手段。因此，在其引用权利要求不具备新颖性或创造性时，权利要求 17 也不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。

基于上述理由，本申请的独立权利要求以及从属权利要求都不具备新颖性或创造性，同时说明书中也没有记载其它任何可以授予专利权的实质内容，因而即使申请人对权利要求进行重新组合和/或根据说明书记载的内容作进一步的限定，本申请也不具备授予专利权的前景。如果申请人不能在本通知书指定的答复期限内提出表明本申请具有新颖性和创造性的充分理由，本申请将根据专利法第 38 条予以驳回。

审查员姓名:栗志同
审查员代码:797709

纸件申请，回函请寄：100088 北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 国家知识产权局专利局受理处收
电子申请，应当通过电子专利申请系统以电子文件形式提交相关文件。除另有规定外，以纸件等其他形式提交的文件视为未提交。

国 家 知 识 产 权 局

检 索 报 告

申请号：201811108529X	申请日：20180921	首次检索
申请人：宁德新能源科技有限公司	最早的优先权日：	
权利要求项数：17	说明书段数：233+6	
审查员确定的 IPC 分类号：H01M10/0567,H01M10/0525,H01M10/058,H01M10/42,H01G11/64		

检索记录信息：CN105680088A: 26 CNABS, (二腈) and (三腈) and (丙酸丙酯)

CN103401020A: 19 CNABS, (氟代醚 or 氟化醚) and ((正极 or 阴极) s (高电位 or 高电压))

CN103779607A: 5 CNABS, (环 3w (磷酸酐 or 膦酸酐)) and (H01M10/0567/ic)

CN104752769A: 30 CNABS, ((新能源科技/pa) and ((王可飞 or 曾巧 or 肖良针 or 吴飞)/in)) and (H01M10/0567/ic)

CN106099185A: 104 CNABS, (((二 or 两 or 双) 3w (氰基 or CN or 腈)) and (三 3w (氰基 or CN or 腈))) and (H01M10/0567/ic)

CN104979589A: 70 CNABS, ((正极 or 阴极) s (高电位 or 高电压)) and (丙酸丙酯 or PP)

CN103956517A: 19 CNABS, (氟代醚 or 氟化醚) and ((正极 or 阴极) s (高电位 or 高电压))

CN105098237A: 48 CNABS, (((氟代醚 or 氟化醚) and (H01M10/0567/ic)) and (pd〈20180921)) not ((氟代醚 or 氟化醚) and ((正极 or 阴极) s (高电位 or 高电压)))

CN105355975A: AUTO

CN105529498A: 70 CNABS, ((正极 or 阴极) s (高电位 or 高电压)) and (丙酸丙酯 or PP)

CosMX Exhibit 1002, Page 570 of 888

CN107394269A: 104 CNABS, (((二 or 两 or 双) 3w (氰基 or CN or 腈)) and (三 3w (氰基 or CN or 腈))) and (H01M10/0567/ic)

CN108242567A: 104 CNABS, (((二 or 两 or 双) 3w (氰基 or CN or 腈)) and (三 3w (氰基 or CN or 腈))) and (H01M10/0567/ic)

CN107275553A: AUTO

相 关 专 利 文 献

类型	国别以及代码[11]给出的文献号	代码[43]或[45]给出的日期	IPC 分类号	相关的段落和/或图号	涉及的权利要求
X	CN105680088A	20160615	H01M10/0525	说明书第0013-0034段，实施例9	1-7、12-17
Y	CN105680088A	20160615	H01M10/0525	说明书第0013-0034段，实施例9	8-11
Y	CN103401020A	20131120	H01M10/0567	说明书第0006-0019段	8-10
Y	CN103779607A	20140507	H01M10/0567	说明书第0004-0026段	11
A	CN104752769A	20150701	H01M10/0569	全文	1-17
A	CN106099185A	20161109	H01M10/0567	全文	1-17
A	CN104979589A	20151014	H01M10/0569	全文	1-17
A	CN103956517A	20140730	H01M10/0567	全文	1-17
A	CN105098237A	20151125	H01M10/0567	全文	1-17
A	CN105355975A	20160224	H01M10/0567	全文	1-17

CosMX Exhibit 1002, Page 571 of 888

A	CN105529498A	20160427	H01M10/0567	全文	1-17
A	CN107394269A	20171124	H01M10/0567	全文	1-17
A	CN108242567A	20180703	H01M10/0567	全文	1-17
A	CN107275553A	20171020	H01M2/16	全文	1-17

相 关 非 专 利 文 献					
类型	书名（包括版本号和卷号）	出版日期	作者姓名和出版者名称	相关页数	涉及的权利要求
类型	期刊或文摘名称 （包括卷号和期号）	发行日期	作者姓名和文章标题	相关页数	涉及的权利要求

表格填写说明事项：

1. 审查员实际检索领域的 IPC 分类号应当填写到大组和 / 或小组所在的分类位置。
2. 期刊或其它定期出版物的名称可以使用符合一般公认的国际惯例的缩写名称。
3. 相关文件的类型说明：

X：一篇文件影响新颖性或创造性；

Y：与本报告中的另外的 Y 类文件组合而影响创造性；

A：背景技术文件；

R：任何单位或个人在申请日向专利局提交的、属于同样的发明创造的专利或专利申请文件。

P：中间文件，其公开日在申请的申请日与所要求的优先权日之间的文件；

E：抵触申请。

审 查 员：栗志同　　审查部门：专利审查协作广东中心电学发明审查部

2020 年 01 月 08 日

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	39154988
Application Number:	16211853
International Application Number:	
Confirmation Number:	4935
Title of Invention:	ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE
First Named Inventor/Applicant Name:	Kefei WANG
Customer Number:	38327
Filer:	Juan Carlos A. Marquez/Lily Niu
Filer Authorized By:	Juan Carlos A. Marquez
Attorney Docket Number:	LEEL-0091
Receipt Date:	14-APR-2020
Filing Date:	06-DEC-2018
Time Stamp:	15:10:18
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Transmittal Letter	LEEL-91-IDS_Transmittal_3.pdf	157207 4e7948e06b03e8ca5e8dc4ffa06507d5436a e425	no	1
Warnings:					

Information:					
2	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)	LEEL-91-IDS_statement_3.pdf	142092 afd6aa0c9ecad2098a062acb34359e6d2cead3a6	no	2
Warnings:					
Information:					
This is not an USPTO supplied IDS fillable form					
3	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)	LEEL-91-IDS_SB08_3.pdf	1036093 210e765c74c370cc3472a6b6070ff3c2c58cd038	no	5
Warnings:					
Information:					
4	Foreign Reference	LEEL-91-CN106816633A.pdf	466250 0f5a90b73653af067dea56835a7202dcbc9c3d8a	no	7
Warnings:					
Information:					
5	Foreign Reference	LEEL-91-CN106816633A_English_abstract.pdf	96215 8f0e4c2b1d4d0d5a13e8fafd137a0c31f73fa464	no	1
Warnings:					
Information:					
6	Foreign Reference	LEEL-91-JP2017022108A.pdf	1971421 93d723a0f5f1690f961c9257ba1381c18ea73749	no	53
Warnings:					
Information:					
7	Foreign Reference	LEEL-91-JP2017022108A_English_abstract.pdf	103402 7b77bf3aa67e69d4c91bd535f2e34c28f04bf47b	no	1
Warnings:					
Information:					
8	Foreign Reference	LEEL-91-CN105680088A.pdf	547847 c6c5a7f3868ca1c0090aab889daf4ba9aa8d3a90	no	8
Warnings:					
Information:					

9	Foreign Reference	LEEL-91-CN105680088A_English_abstract.pdf	99075 10c6d587d567bb963a0ef3b7b57d76b99a5394f4	no	1
Warnings:					
Information:					
10	Foreign Reference	LEEL-91-CN103401020A.pdf	894617 de881e6a8f4350e9dee77fe9b575099d21b16ea6	no	13
Warnings:					
Information:					
11	Foreign Reference	LEEL-91-CN103401020A_English_abstract.pdf	96883 a6e5404de86188aad8af4192c7301ed4ec1afa05	no	1
Warnings:					
Information:					
12	Foreign Reference	LEEL-91-CN103779607A.pdf	520000 d4c851d8b786279199c911f495dd052571a4b797	no	9
Warnings:					
Information:					
13	Foreign Reference	LEEL-91-CN103779607A_English_abstract.pdf	99221 13da82d5b8b8a344dc1a0ef938efd43e68032ba6	no	1
Warnings:					
Information:					
14	Foreign Reference	LEEL-91-CN104752769A.pdf	910645 0d0bca5bd744db6fcdb875477f357801fb82407d	no	16
Warnings:					
Information:					
15	Foreign Reference	LEEL-91-CN104752769A_English_abstract.pdf	101335 706ef98a1363156ac64063584686c10cee4e936d	no	1
Warnings:					
Information:					

16	Foreign Reference	LEEL-91-CN106099185A.pdf	646790 89d0469eb3774ff121a9deb6f6f506cc3872 4b71	no	10
Warnings:					
Information:					
17	Foreign Reference	LEEL-91-CN106099185A_English_abstract.pdf	97268 14c28d0e043050ea6eb963462da3b36b3c2 f006c	no	1
Warnings:					
Information:					
18	Foreign Reference	LEEL-91-CN104979589A.pdf	783703 6a5e37caf8c8b8e70871d307bf3594da3ee dddc9	no	11
Warnings:					
Information:					
19	Foreign Reference	LEEL-91-CN104979589A_English_abstract.pdf	101142 c4420e7dbc3074f8b8ee1781959b3bc6e93 a947c	no	1
Warnings:					
Information:					
20	Foreign Reference	LEEL-91-CN103956517A.pdf	901817 189434eae1b9fc6302d2db63d54a1e1fe77 c2345	no	12
Warnings:					
Information:					
21	Foreign Reference	LEEL-91-CN103956517A_English_abstract.pdf	99190 291c04cd70fa70015b2093b10700d38c9ff9 1a34	no	1
Warnings:					
Information:					
22	Foreign Reference	LEEL-91-CN105098237A.pdf	421399 9a39d5ca38749cfa7cb989aab55c00ee5514 4ef4	no	6
Warnings:					
Information:					

23	Foreign Reference	LEEL-91-CN105098237A_English_abstract.pdf	97555 c5724a9b5c4eed15ead855681b9c5371aabd6937	no	1
Warnings:					
Information:					
24	Foreign Reference	LEEL-91-CN105355975A.pdf	1909557 36095fe1c4a000b9bfb4e0538cea2efb88e49032	no	22
Warnings:					
Information:					
25	Foreign Reference	LEEL-91-CN105355975A_English_abstract.pdf	95331 aaa9124102db2ce312eea08278388e988ec13904	no	1
Warnings:					
Information:					
26	Foreign Reference	LEEL-91-CN105529498A.pdf	627445 b334ca104dc022dd4e5a3588561def7b3b74507a	no	9
Warnings:					
Information:					
27	Foreign Reference	LEEL-91-CN105529498A_English_abstract.pdf	100459 f68ff9cdb86f3d4621619db18fe447b791831406	no	1
Warnings:					
Information:					
28	Foreign Reference	LEEL-91-CN107394269A.pdf	1043945 34f5ea84ddc1e2fd4a8eb56dec845123b2dd894f	no	14
Warnings:					
Information:					
29	Foreign Reference	LEEL-91-CN107394269A_English_abstract.pdf	96224 edba29e6e20e6315a566d5f6101a0743107a8d7f	no	1
Warnings:					
Information:					

30	Foreign Reference	LEEL-91-CN108242567A.pdf	617344 a131eece6cb6cd4be1572642d4df6981a567443e	no	10
Warnings:					
Information:					
31	Foreign Reference	LEEL-91-CN108242567A_English_abstract.pdf	94315 b362355d17468e64eb545e8b04250a18026a50f9	no	1
Warnings:					
Information:					
32	Foreign Reference	LEEL-91-CN107275553A.pdf	906813 2b0b9efe947fbb37f71ae3c1aed91c2f926de706	no	12
Warnings:					
Information:					
33	Foreign Reference	LEEL-91-CN107275553A_English_abstract.pdf	99605 8bddd8a4d9a74d97db31a7cde4fdf379b5f5b737	no	1
Warnings:					
Information:					
34	Other Reference-Patent/App/Search documents	LEEL-91-Extended_European_Search_Report.pdf	352320 3d3decb16c3775a32dacaf7b403c27f9a3f4413d	no	7
Warnings:					
Information:					
35	Other Reference-Patent/App/Search documents	LEEL-91-Chinese_First_Office_Action.pdf	690868 8719cb325b9c1ab2b10fee18cfbb3ff0d95da116	no	12
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	17025393		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re U.S. Patent Application of	)	**Confirmation No. 4935**
	)	
WANG et al.	)	**Art Unit 1725**
	)	
Application Number: 16/211,853	)	**Examiner**
	)	**Basia Anna RIDLEY**
Filed: December 6, 2018	)	
	)	
For: ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE	)	
	)	
Attorney Docket No. LEEL-0091	)	

Commissioner of Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

LETTER

Sir:

The below-identified communications are submitted in the above-captioned application or proceeding:

(x) Information Disclosure Statement
with Form SB08 and reference(s)
( ) Payment of $_____ via EFS payment procedure

☒ The Commissioner is hereby authorized to charge payment of any fees associated with this communication, including fees under 37 C.F.R. § 1.16 and 1.17 or credit any overpayment to **Deposit Account Number 60-0155**.

Respectfully submitted,

/juan.carlos.a.marquez/

Juan Carlos A. Marquez
Registration Number 34,072

MARQUEZ IP LAW OFFICE, PLLC
1629 K Street, NW
Suite 300
Washington, DC 20006
Voice: (202) 792-7303
Fax: (202) 754-9829
Customer No. 38327

April 14, 2020

Abstract of CN106816633 (A)

The invention discloses a pseudo high-concentration ester lithium-sulfur battery electrolyte. The electrolyte is a battery electrolyte containing lithium salt, an ester solvent and a non-solvent solution, the concentration of the lithium salt in the ester solvent is higher than 3.0 mol/L, and the overall concentration of the lithium salt in the pseudo high-concentration electrolyte is not lower than 0.5 mol/L. According to the battery electrode provided by the invention, the problems such as high viscosity and low conductivity of the lithium-sulfur battery electrolyte using the high-concentration lithium salt can be improved, the electrolyte has incombustibility, and the electrochemical performance and safety of the lithium-sulfur battery can be obviously improved.

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106816633 A
(43)申请公布日 2017.06.09

(21)申请号 201710140970.5

(22)申请日 2017.03.10

(71)申请人 中国计量大学
地址 310018 浙江省杭州市江干经济开发区学源街258号

(72)发明人 黄飞飞 雷若姗 田颖 张军杰 徐时清

(74)专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公司 33200
代理人 万尾甜 韩介梅

(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2010.01)
H01M 10/0566(2010.01)
H01M 10/052(2010.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种伪高浓度酯类锂硫电池电解液及锂硫电池

(57)摘要

本发明公开了一种伪高浓度酯类锂硫电池电解液，电解液含有锂盐、酯类溶剂和非溶剂溶液的电池电解液，所述锂盐在醚类溶剂中的浓度高于3.0mol/L，锂盐在伪高浓度电解液中的整体浓度不低于0.5mol/L。本发明提供的电池电解液，可以改善使用高浓度锂盐的锂硫电池电解液的高粘度和低电导率问题，并且具有不可燃性，可显著提高锂硫电池的电化学性能和安全性。

CN 106816633 A

1.一种伪高浓度酯类锂硫电池电解液，其特征在于：

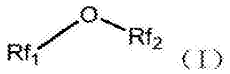
所述的电解液含有锂盐、酯类溶剂和非溶剂液体；

所述的锂盐在酯类溶剂中的浓度高于3mol/L；

所述的非溶剂液体选自锂盐在其中溶解度低于0.1mol/L的有机溶剂。

2.按照权利要求1所述的伪高浓度酯类锂硫电池电解液，其特征在于：所述的锂盐在酯类溶剂中的摩尔浓度高于3.0mol/L，且所述的锂盐在伪高浓度电解液中的整体浓度高于0.5mol/L。

3.按照权利要求1所述的伪高浓度酯类锂硫电池电解液，其特征在于：所述的非溶剂液体选自以下结构式(I)所示的氟代醚中的至少一种：



(I)

其中：Rf_1、Rf_2独立地选自C1～C10的烷基或C1～C10的氟代烷基，且Rf_1、Rf_2中必有一种选自C1～C10的氟代烷基。

4.按照权利要求3所述的伪高浓度酯类锂硫电池电解液，其特征在于：所述的Rf_1、Rf_2独立地选自C1～C6的烷基或C1～C6的氟代烷基，且Rf_1、Rf_2中必有一种选自C1～C6的氟代烷基。

5.按照权利要求3所述的伪高浓度酯类锂硫电池电解液，其特征在于：所述电解液中，氟代醚的质量分数为5～90％，酯类溶剂的质量分数为20～98％。

6.按照权利要求1所述的伪高浓度酯类锂硫电池电解液，其特征在于：所述的锂盐选自$LiPF_6$、$LiBF_4$、LiBOB、LiDFOB、$LiPO_2F_2$、$LiSO_3CF_3$、双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)中的至少一种。

7.按照权利要求1所述的伪高浓度酯类锂硫电池电解液，其特征在于：所述的酯类溶剂选自碳酸酯、羧酸酯中的至少一种。

8.按照权利要求1所述的伪高浓度酯类锂硫电池电解液，其特征在于：所述的碳酸酯选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、γ-丁内酯、酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲基乙基酯、C3～C8脂肪单醇和碳酸合成的碳酸酯衍生物中的至少一种。

9.按照权利要求1所述的伪高浓度酯类锂硫电池电解液，其特征在于所述羧酸酯选自乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯中的至少一种。

10.一种锂硫电池，其特征在于，采用如权利要求1所述的电解液。

CosMX Exhibit 1002, Page 584 of 888

一种伪高浓度酯类锂硫电池电解液及锂硫电池

技术领域

[0001] 本发明涉及伪高浓度酯类锂硫电池电解液，主要应用于锂硫电池。

背景技术

[0002] 锂硫电池理论比容量为1675mAh/g，理论比能量为2600Wh/Kg，远高于现有的锂离子电池。并且硫的储量丰富，价格低廉，低毒无公害。因此，锂硫电池成为下一代高比能锂电池的候选，引起了全世界范围的关注。锂硫电池中间产物多硫化锂会与酯类直接发生反应，锂硫电池一般采用醚类作为电解液溶剂，而不是锂离子电池电解液所采用的碳酸酯和羧酸酯等。多硫化锂在醚类电解液中的溶解度较高，充放电过程中溶解在电解中的多硫化锂会迁移至负极并与金属锂负极发生腐蚀反应，同时消耗正负极的活性物质，造成电池循环性能差、库伦效率低。同时，硫和Li_2S的绝缘性、充放电过程中的体积膨胀等也严重影响了锂硫电池的活性物质利用率和循环稳定性，严重阻碍了其实用化进程。

[0003] 针对锂硫电池的问题，全世界的科研工作者从硫正极微结构设计、功能性隔膜的制备、电解液改性以及金属锂负极的保护等多个方面开展了许多研究工作，取得了显著的效果。尽管如此，大部分工作都基于醚类电解液展开，仍旧不能完全抑制充放电反应中间产物多硫化锂在电解液中的溶解和迁移，电池循环稳定性不够好。同时，相对于酯类来说，醚类的沸点很低，因而电池热稳定性较差，严重影响电池的安全性。另外，研究人员还提出将裂解之后的小分子硫注入到微孔碳的孔道中形成小分子硫正极，以及硫化聚丙烯腈为代表的聚合物硫正极材料。这两类硫正极中的硫与电极材料结合比较紧密，可以采用常规碳酸酯类电解液，电池循环稳定性也比较好。但是，这两类硫正极中硫含量很低，一般不超过50％，因此很难获得较高能量密度的锂硫电池。因此，降低穿梭效应等对电池性能的影响，有效提升硫正极中的硫含量和提高电池的热稳定性是实现锂硫电池产业化的必经之路。

[0004] 同时，已经有一些文献报道了高浓度锂盐电解液在锂离子电池和锂硫电池中的应用，主要是利用溶剂分子与锂离子之间强烈的溶剂化作用减少电极、集流体等与电解液之间的副反应。因此，高浓度电解液在提高电解液耐氧化性、耐还原性和抑制集流体铝箔的腐蚀方面表现出显著的优势。同时，非EC基的高浓度锂盐电解液也有助于石墨负极表面SEI膜的形成，不会发生石墨的剥离。同时，我们已经证实高浓度的酯类电解液可以应用于锂硫电池的，碳酸酯类溶剂全部参与电解液中锂离子溶剂化，进而避免了酯类溶剂与多硫化锂的直接反应。同时，高浓度电解液处于饱和状态，不会有更多的多硫化锂溶解在电解液中，因而采用此电解液的锂硫电池具有较高的库伦效率，没有穿梭效应。第三，该电解液采用碳酸酯类作为溶剂，具有较高的沸点，因而提高了电池的热稳定性和安全性。第四，该高浓度酯类电解液适用于单质硫作为正极的锂硫电池，相对于小分子硫正极和硫化聚丙烯腈正极来说，正极活性物质含量高，有利于获得能量密度更高的锂硫电池。

[0005] 但是，酯类高浓度电解液还存在粘度太高、电导率太低等问题，影响了这类电解液在锂硫电池中的应用。针对这些问题，本发明提出一种伪高浓度碳酸酯类锂硫电池电解液，主要应用于锂硫电池。

CosMX Exhibit 1002, Page 585 of 888

发明内容

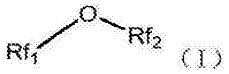
[0006] 本发明的目的在于提供一种锂硫电池电池电解液，能够解决高浓度锂硫电池酯类电解液的高粘度和低电导率的问题。

[0007] 本发明提供如下技术方案：

[0008] 一种伪高浓度酯类锂硫电池电解液，所述电解液含有锂盐、酯类溶剂和非溶剂液体；所述锂盐在酯类溶剂中的浓度高于3mol/L；所述非溶剂液体选自锂盐在其中溶解度低于低于0.1mol/L的有机溶剂。

[0009] 上述技术方案中，作为优选，所述锂盐在酯类溶剂中的摩尔浓度高于3.0mol/L，且所述锂盐在电解液中的整体浓度高于0.5mol/L。

[0010] 作为优选，所选用的非溶剂液体优选自以下结构式(I)所示的氟代醚中的至少一种：

[0011] 

(I)

[0012] 其中：Rf_1、Rf_2独立地选自C1～C10的烷基或C1～C10的氟代烷基，且至少有一个选自C1～C10的氟代烷基。

[0013] 更进一步的，Rf_1、Rf_2独立地选自C1～C6的烷基或C1～C6的氟代烷基，且至少有一个选自C1～C6的氟代烷基。

[0014] 作为优选，所述电解液中，氟代醚的质量分数为5～90％，酯类溶剂溶剂的质量分数为20～98％。

[0015] 更优选的，氟代醚的质量分数为30～60％，酯类溶剂的质量分数为40～70％。

[0016] 作为优选，所述的锂盐选自$LiPF_6$、$LiBF_4$、LiBOB、LiDFOB、$LiPO_2F_2$、$LiSO_3CF_3$、双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)和双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)中的至少一种。

[0017] 作为优选，所述的酯类溶剂选自碳酸酯、羧酸酯中的至少一种；

[0018] 作为优选，所述的碳酸酯选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、γ-丁内酯、酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲基乙基酯、C3～C8脂肪单醇和碳酸合成的碳酸酯衍生物中的至少一种；

[0019] 作为优选，所述的羧酸酯选自乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯中的至少一种；

[0020] 一种锂硫电池，采用上述的电解液，该电池正极中通常含有S_8作为活性物质。

[0021] 本发明是在高浓度酯电解液中添加适量的非溶剂液体，尤其是氟代醚。首先氟代醚中的氟具有很强的电负性和弱极性，因而醚类溶剂被氟代之后溶解性大幅下降，很多不能溶解锂盐和多硫化锂。因而，氟代醚的添加不会改变高浓度酯类锂盐电解液中锂离子和溶剂分子溶剂化状态，形成的新的电解液性能与高浓度酯类电解液性能类似。这种新的电解液虽然整体上看锂盐浓度有所降低，但是却保留了高浓度酯类电解液的性能，这种新的电解液被命名为伪高浓度酯类锂硫电池电解液。

[0022] 相对于高浓度锂盐电解液，伪高浓度酯类锂硫电池电解液中添加了适量的氟代醚。氟代醚粘度很低，对电极、隔膜都具有比较好的润湿性。因此，伪高浓度锂盐电解液粘度明显下降，引起电解液电导率增加。另外，氟代醚本身是不可燃的，因而氟代醚的添加还能

CosMX Exhibit 1002, Page 586 of 888

在一定程度上降低电解液的可燃性，甚至获得不可燃的电解液。

具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施例来对本发明进行进一步说明，但并不将本发明局限于这些具体实施方式。本领域技术人员应该认识到，本发明涵盖了权利要求书范围内所可能包括的所有备选方案、改进方案和等效方案。

[0024] 以下实施例中所述氟代醚的缩写如下：

[0025] HFMOP为$(CF_3)_2CHOCH_3$，HFEOP为$(CF_3)_2CHOCH_2CH_3$，HFTFPOP为$(CF_3)_2CHOCH_2CF_2CF_2H$，TFEOTFP为$HCF_2CF_2OCH_2CF_2CF_2H$，TFEOPFP为$HCF_2CF_2OCH_2CF_2CF_3$，HFPEE为$CF_3CF_2CHFOCH_2CH_3$。

[0026] 实施例1

[0027] 一种锂离子电池电解液，包括碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)两种碳酸酯类溶剂，以LiTFSI为锂盐。其制备方法为：将EC、EMC按体积比1∶1混合，然后加入LiTFSI，使之浓度达到5.0mol/L。之后向电解液中加入HFMOP，使HFMOP在电解液中的质量分数为40％，得到锂硫电池电解液。

[0028] 实施例2

[0029] 一种锂离子电池电解液，包括碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)两种碳酸酯类溶剂，以LiTFSI为锂盐。其制备方法为：将EC、EMC按体积比1∶1混合，然后加入LiTFSI，使之浓度达到5.0mol/L。之后向电解液中加入HFEOP，使HFEOP在电解液中的质量分数为50％，得到锂硫电池电解液。

[0030] 实施例3

[0031] 一种锂离子电池电解液，包括碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)两种碳酸酯类溶剂，以$LiPF_6$为锂盐。其制备方法为：将EC、EMC按体积比1∶1混合，然后加入$LiPF_6$，使之浓度达到5.0mol/L。之后向电解液中加入HFTFPOP，使HFTFPOP在电解液中的质量分数为60％，得到锂硫电池电解液。

[0032] 实施例4

[0033] 一种锂离子电池电解液，包括碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)两种碳酸酯类溶剂，以$LiPF_6$为锂盐。其制备方法为：将EC、EMC按体积比1∶1混合，然后加入$LiPF_6$，使之浓度达到5.0mol/L。之后向电解液中加入TFEOTFP，使TFEOTFP在电解液中的质量分数为60％，得到锂硫电池电解液。

[0034] 实施例5

[0035] 一种锂离子电池电解液，包括EC、乙酸乙酯(EA)两种酯类溶剂，以LiTFSI为锂盐。其制备方法为：将EC、EA按体积比1∶1混合，然后加入LiTFSI，使之浓度达到7.0mol/L。之后向电解液中加入TFEOPFP，使TFEOPFP在电解液中的质量分数为60％，得到锂硫电池电解液。

[0036] 实施例6

[0037] 一种锂离子电池电解液，包括EC、乙酸乙酯(EA)两种酯类溶剂，以LiTFSI为锂盐。其制备方法为：将EC、EA按体积比1∶1混合，然后加入LiTFSI，使之浓度达到7.0mol/L。之后向电解液中加入HFPEE，使HFPEE在电解液中的质量分数为60％，得到锂硫电池电解液。

[0038] 对比例1

[0039] 一种锂离子电池电解液，包括碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)两种碳酸酯类溶

CosMX Exhibit 1002, Page 587 of 888

剂，以LiTFSI为锂盐。其制备方法为：将EC、EMC按体积比1∶1混合，然后加入LiTFSI，使之浓度达到5.0mol/L。

[0040] 对比例2

[0041] 一种锂离子电池电解液，包括碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)两种碳酸酯类溶剂，以$LiPF_6$为锂盐。其制备方法为：将EC、EMC按体积比1∶1混合，然后加入$LiPF_6$，使之浓度达到5.0mol/L。

[0042] 对比例3

[0043] 一种锂离子电池电解液，包括EC、乙酸乙酯(EA)两种酯类溶剂，以LiTFSI为锂盐。其制备方法为：将EC、EA按体积比1∶1混合，然后加入LiTFSI，使之浓度达到7.0mol/L。

[0044] 对比例4

[0045] 一种锂离子电池电解液，包括1,3二氧戊环(DOl)、乙二醇二甲醚(DME)两醚类溶剂，以LiTFSI为锂盐。其制备方法为：将DOL、DME按体积比1∶1混合，然后加入LiTFSI，使之浓度达到1.0mol/L。

[0046] 对比例5

[0047] 一种锂离子电池电解液，包括碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)两种碳酸酯类溶剂，以LiTFSI为锂盐。其制备方法为：将EC、EMC按体积比1∶1混合，然后加入LiTFSI，使之浓度达到1.0mol/L。

[0048] 将实施例1至6和对比例1至5制备得到的电解液，进行测试。

[0049] 主要测试方法：

[0050] (1)采用2cm*10cm的玻璃纤维布浸润在电解液中1min，测试浸润电解液后的布条可燃性和自熄时间。

[0051] (2)20℃下电解液的电导率、粘度及其与隔膜的接触角；

[0052] (3)将质量比为2:1的硫和科琴黑混合均匀后，在155℃下真空处理12h获得硫碳复合材料。将硫碳复合材料：乙炔黑：羟甲基纤维素+丁苯橡胶＝8:1:1分散到适量的水中，球磨6h后获得电极浆料。将得到的浆料涂覆于铝箔上，红外灯下干燥后，真空60℃下干燥12h，裁切成直径为14mm的电极片备用。之后，采用上述电解液、金属锂为负极、Cegrald2400为隔膜组装锂硫电池，0.2C倍率下测试锂硫电池的循环50周后的循环性能。测试结果如下：

[0053] 表1

CosMX Exhibit 1002, Page 588 of 888

[0054]

实施例	氟代溶剂		锂盐浓度（mol/L）	自熄时间/s	与隔膜接触角（°）	粘度（mPa.S）	电导率（mS/cm）	平均库伦效率	容量保持率（%）
	种类	质量百分比（%）							
1	HFMOP	40	5.0	不可燃	23	31.4	1.28	99.4%	91.1
2	HFEOP	50	5.0	不可燃	25	23.6	1.37	99.6%	92.2
3	HFTFPOP	60	5.0	不可燃	23	31.8	1.16	99.7%	91.6
4	TFEOTFP	60	5.0	不可燃	21	31.6	1.21	99.5%	92.2
5	TFEOPFP	60	7.0	不可燃	17	33.1	1.19	99.4%	93.3
6	HFPEE	60	7.0	不可燃	16	22.8	1.26	99.6%	94.1
对比例1	无	无	5.0	22	65	227.1	0.7	96.1%	88.2
对比例2	无	无	5.0	15	64	398.8	0.63	95.5%	87.0
对比例3	无	无	7.0	12	82	326.5	0.52	98.7%	89.2
对比例4	无	无	1.0	55	41	20.2	8.7	80.1%	66.4
对比例5	无	无	1.0	52	45	27.1	7.7	0%	0

[0055] 由表1可知，本发明提供的伪高浓度碳酸酯类锂硫电池电解液与高浓度酯类锂硫电池电解液相比，克服了其原有的缺点，具有粘度低、电导率高、与隔膜的接触角较小等优点。而且，该伪高浓度碳酸酯类锂硫电池电解液保留了高浓度锂盐电解液的优点，如由于穿梭效应被抑制而获得的较低的平均库伦效率和较高的容量保持率。同时，伪高浓度电解液中添加了一定量的不可燃的氟代醚，电解液整体不可燃，进一步提升了锂硫电池电解液的安全性。总之，本发明提出的方法进一步优化了锂硫电池电解液，对于锂硫电池的实用化具有一定促进作用。

CosMX Exhibit 1002, Page 589 of 888

Abstract of JP2017022108 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide: a nonaqueous electrolytic solution for a secondary battery, which can suppress the occurrence of bubbles; a secondary battery including the nonaqueous electrolytic solution for a secondary battery; and a method for producing a nonaqueous electrolytic solution for a secondary battery, in which a bubble degassing step is omitted and production efficiency is improved.SOLUTION: A nonaqueous electrolytic solution for a secondary battery of the present invention contains: a component (A) which does not contain a halogen atom and which is at least one type of phosphoric acid diester salt represented by general formula (1); and a component (B) which is at least one type selected from the group consisting of a boron complex salt represented by general formula (2) and/or a boric acid ester, an acid anhydride, a cyclic carbonate having an unsaturated bond, a cyclic carbonate having a halogen atom, a cyclic sulfonic acid ester, amines having an acetoacetyl group represented by general formula (3), and a phosphorus compound represented by any one

(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-22108
(P2017-22108A)
(43)公開日　平成29年1月26日(2017.1.26)

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
H01M 10/0567 (2010.01)	H01M 10/0567	5H029

審査請求 未請求　請求項の数 17　ＯＬ　（全 53 頁）

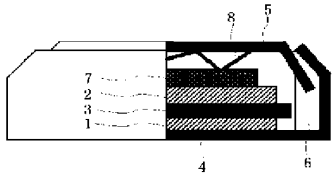
(21)出願番号　特願2016-134664 (P2016-134664)
(22)出願日　平成28年7月7日 (2016.7.7)
(31)優先権主張番号　特願2015-136030 (P2015-136030)
(32)優先日　平成27年7月7日 (2015.7.7)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

(71)出願人　000162847
ステラケミファ株式会社
大阪府大阪市中央区淡路町三丁目６番３号
(74)代理人　100130580
弁理士　小山　靖
(72)発明者　坂口　紀敬
大阪府堺市堺区海山町７丁２２７番地　ステラケミファ株式会社三宝工場内
(72)発明者　近　壮二郎
大阪府堺市堺区海山町７丁２２７番地　ステラケミファ株式会社三宝工場内
(72)発明者　桂　静郁
大阪府堺市堺区海山町７丁２２７番地　ステラケミファ株式会社三宝工場内

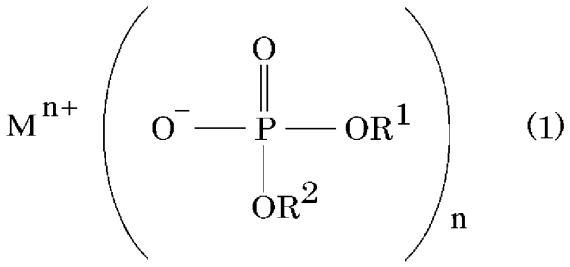
最終頁に続く

(54)【発明の名称】二次電池用非水電解液、その製造方法及びそれを備えた二次電池

(57)【要約】
【課題】気泡の発生を抑制可能にした二次電池用非水電解液、及びそれを含む二次電池の提供、並びに気泡の脱泡工程を省略し、生産効率を向上させた二次電池用非水電解液の製造方法の提供を目的とする。
【解決手段】本発明の二次電池用非水電解液は、成分（Ａ）；ハロゲン原子を含まず、かつ、一般式（１）で表される少なくとも１種のリン酸ジエステル塩と、成分（Ｂ）；一般式（２）で表されるホウ素錯体塩、及び／又はホウ酸エステル、酸無水物、不飽和結合を有する環状カーボネート、ハロゲン原子を有する環状カーボネート、環状スルホン酸エステル及び一般式（３）で表されるアセトアセチル基を有するアミン類及び一般式（４）～（７）の何れかで表されるリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種とを含む。
【選択図】　図１

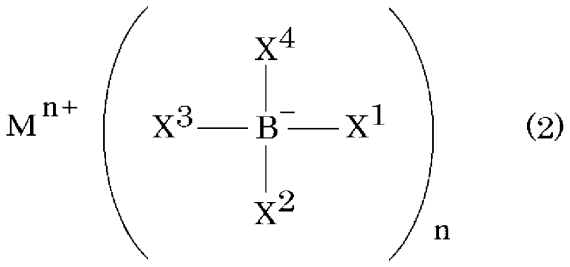


【特許請求の範囲】
【請求項１】
二次電池に用いられる二次電池用非水電解液であって、
下記成分（Ａ）及び成分（Ｂ）を含む二次電池用非水電解液。
成分（Ａ）：ハロゲン原子を含まず、かつ、下記一般式（１）で表される少なくとも１種のリン酸ジエステル塩；
成分（Ｂ）：下記一般式（２）で表される少なくとも１種のホウ素錯体塩、ホウ酸エステル、酸無水物、不飽和結合を有する環状カーボネート、ハロゲン原子を有する環状カーボネート、環状スルホン酸エステル、下記一般式（３）で表されるアセトアセチル基を有するアミン類及び下記一般式（４）～（７）の何れかで表されるリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種
【化１】



(1)

（前記Ｍ$^{n+}$はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。前記Ｒ^{1}及びＲ^{2}はハロゲン原子を有しておらず、それぞれ独立して、炭素数が１～２０の炭化水素基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか１つを有する炭化水素基を表す。あるいは、前記Ｒ^{1}とＲ^{2}はハロゲン原子を有しておらず、前記炭素数が１～２０の炭化水素基、又は前記炭素数が１～２０の範囲であり、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか１つを有する炭化水素基の何れかであって、相互に結合して環状構造を形成する。前記ｎは価数を表す。）
【化２】

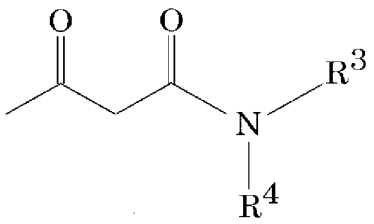


(2)

（前記Ｍ$^{n+}$はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。前記Ｘ^{1}～Ｘ^{4}はそれぞれ独立しており、任意に選択される１又は２つの組合せが、－ＯＯＣ－Ｙ－ＣＯＯ－、－Ｏ－Ｙ－Ｏ－又は－ＯＯＣ－Ｙ－Ｏ－の環状構造を形成しており、その場合の前記Ｙは、炭素数が０～２０の炭化水素基、又は炭素数が０～２０の範囲であって、ヘテロ原子、不飽和結合若しくは環状構造を有する炭化水素基を表す。あるいは、前記Ｘ^{1}～Ｘ^{4}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数０～２０のアルキル基、炭素数０～２０のアルコキシ基、炭素数が０～

２０の範囲内であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか１つを有するアルキル基、又は炭素数が０～２０の範囲内であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか１つを有するアルコキシ基を表す。前記ｎは価数を表す。）

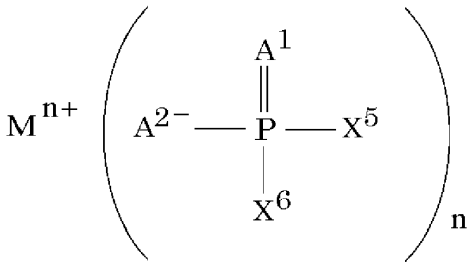
【化３】



(3)

（前記Ｒ^{3}及びＲ^{4}は、それぞれ独立して、炭素数が１～２０の炭化水素基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合を有する炭化水素基を表す。）

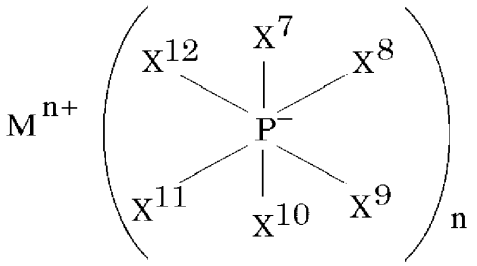
【化４】



(4)

（式中、前記Ｍ$^{n+}$はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。前記Ａ^{1}及びＡ^{2}は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表す。前記Ｘ^{5}とＸ^{6}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数が１～２０のアルキル基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基を表す。あるいは、前記Ｘ^{5}とＸ^{6}は、前記炭素数が１～２０のアルキル基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基の何れかであって、相互に結合して環状構造を形成する。前記ｎは価数を表す。）

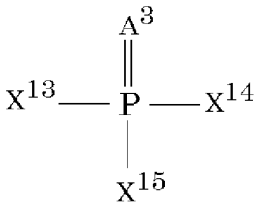
【化５】



(5)

（式中、前記Ｍ$^{n+}$はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。前記Ｘ^{7}～Ｘ^{12}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数が１～２０のアルキル基、炭素数が１～２０のアルコキシ基、炭素数が１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、炭素数が１～２０のアルキルチオ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基を表す。あるいは、前記Ｘ^{7}～Ｘ^{12}は、任意に選択される少なくとも１つの組合せが、－ＯＯＣ－Ｚ－ＣＯＯ－、－ＯＯＣ－Ｚ－Ｏ－又は－Ｏ－Ｚ－Ｏ－の環状構造を形成しており、その場合の前記Ｚは、炭素数が０～２０の炭化水素基、又は炭素数が０～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子、不飽和結合若しくは環状構造の少なくとも何れか１つを有する炭化水素基を表す。前記ｎは価数を表す。）

【化６】



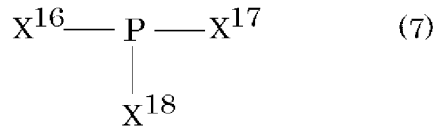
(6)

（式中、前記Ａ^{3}は酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表す。前記Ｘ^{13}～Ｘ^{15}は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基を表す。あるいは、前記Ｘ^{13}～Ｘ^{15}のうち任意に選択される少なくとも１つの組合せが、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有す

CosMX Exhibit 1002, Page 594 of 888

るアルコキシ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基の何れかであって、相互に結合して環状構造を形成する。）

【化７】



(7)

（式中、前記Ｘ^{16}～Ｘ^{18}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基を表す。あるいは、前記Ｘ^{16}～Ｘ^{18}のうち任意に選択される少なくとも１つの組合せが、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基の何れかであって、相互に結合して環状構造を形成する。）

【請求項２】

前記成分（Ａ）の添加量は、前記二次電池用非水電解液の全質量に対し、０．０５質量％～５質量％であり、

前記成分（Ｂ）の添加量は、前記二次電池用非水電解液の全質量に対し、０．０５質量％～５質量％である請求項１に記載の二次電池用非水電解液。

【請求項３】

前記成分（Ａ）がジエチルリン酸リチウムである請求項１又は２に記載の二次電池用非水電解液。

【請求項４】

前記一般式（２）で表されるホウ素錯体塩がリチウムビスオキサラトボレート、トリエチルメチルアンモニウムビスオキサラトボレート、リチウムビスサリチラートボレート又はリチウムビス［１，２’－ベンジオラート（２）－Ｏ，Ｏ’］ボレートである請求項１～３の何れか１項に記載の二次電池用非水電解液。

【請求項５】

前記ホウ酸エステルがホウ酸トリメチルである請求項１～４の何れか１項に記載の二次電池用非水電解液。

【請求項６】

前記酸無水物がマレイン酸無水物である請求項１～５の何れか１項に記載の二次電池用非水電解液。

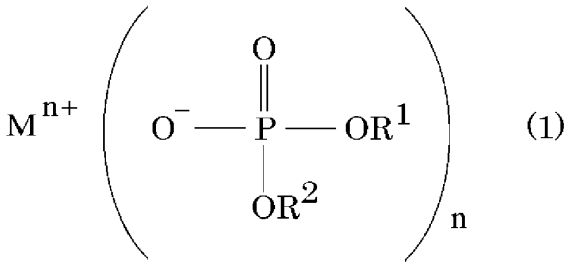
【請求項７】

前記不飽和結合を有する環状カーボネートがビニレンカーボネートである請求項１～６

CosMX Exhibit 1002, Page 595 of 888

の何れか１項に記載の二次電池用非水電解液。
【請求項８】
前記ハロゲン原子を有する環状カーボネートがフルオロエチレンカーボネートである請求項１～７の何れか１項に記載の二次電池用非水電解液。
【請求項９】
前記環状スルホン酸エステルが１，３－プロパンスルトンである請求項１～８の何れか１項に記載の二次電池用非水電解液。
【請求項１０】
前記一般式（３）で表されるアセトアセチル基を有するアミン類がＮ，Ｎ－ジメチルアセトアセトアミドである請求項１～９の何れか１項に記載の二次電池用非水電解液。
【請求項１１】
前記一般式（４）で表されるリン化合物がジフルオロリン酸リチウムである請求項１～１０の何れか１項に記載の二次電池用非水電解液。
【請求項１２】
前記一般式（５）で表されるリン化合物がリチウムジフルオロビスオキサレートホスフェートである請求項１～１１の何れか１項に記載の二次電池用非水電解液。
【請求項１３】
前記一般式（６）で表されるリン化合物が、リン酸トリメチル、リン酸トリス（２，２，２－トリフルオロエチル）又はビス（２，２，２－トリフルオロエチル）ホスホン酸である請求項１～１２の何れか１項に記載の二次電池用非水電解液。
【請求項１４】
前記一般式（７）で表されるリン化合物がトリメチルホスフィン又はメチルジフェニルホスフィンである請求項１～１３の何れか１項に記載の二次電池用非水電解液。
【請求項１５】
二次電池に用いられる二次電池用非水電解液の製造方法であって、
有機溶媒に電解質の塩を添加する第１工程と、
前記電解質の塩の添加後の有機溶媒に、下記成分（Ａ）を添加する第２工程と、
前記電解質の塩及び前記成分（Ａ）の添加後の前記有機溶媒に、下記成分（Ｂ）を添加し、二次電池用非水電解液を作製する第３工程とを有し、
前記第２工程で作製した前記成分（Ａ）添加後の有機溶媒、及び前記第３工程において作製した二次電池用非水電解液に対し、気泡を脱泡するための工程を行わない二次電池用非水電解液の製造方法。
成分（Ａ）：ハロゲン原子を含まず、かつ、下記一般式（１）で表される少なくとも１種のリン酸ジエステル塩；
成分（Ｂ）：下記一般式（２）で表される少なくとも１種のホウ素錯体塩、ホウ酸エステル、酸無水物、不飽和結合を有する環状カーボネート、ハロゲン原子を有する環状カーボネート、環状スルホン酸エステル、下記一般式（３）で表されるアセトアセチル基を有するアミン類及び下記一般式（４）～（７）の何れかで表されるリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種

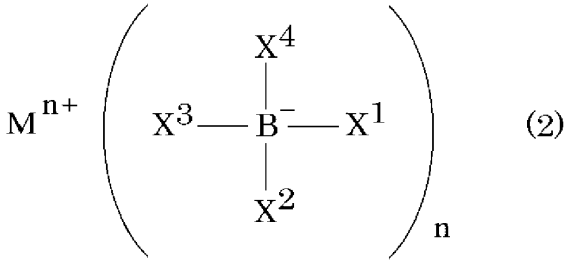
【化８】



(1)

（前記Ｍ$^{n+}$はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。前記Ｒ^{1}及びＲ^{2}はハロゲン原子を有しておらず、それぞれ独立して、炭素数が１～２０の炭化水素基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか１つを有する炭化水素基を表す。あるいは、前記Ｒ^{1}とＲ^{2}はハロゲン原子を有しておらず、前記炭素数が１～２０の炭化水素基、又は前記炭素数が１～２０の範囲であり、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか１つを有する炭化水素基の何れかであって、相互に結合して環状構造を形成する。前記ｎは価数を表す。）

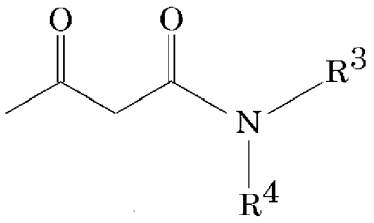
【化９】



(2)

（前記Ｍ$^{n+}$はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。前記Ｘ^{1}～Ｘ^{4}はそれぞれ独立しており、任意に選択される１又は２つの組合せが、－ＯＯＣ－Ｙ－ＣＯＯ－、－Ｏ－Ｙ－Ｏ－又は－ＯＯＣ－Ｙ－Ｏ－の環状構造を形成しており、その場合の前記Ｙは、炭素数が０～２０の炭化水素基、又は炭素数が０～２０の範囲であって、ヘテロ原子、不飽和結合若しくは環状構造を有する炭化水素基を表す。あるいは、前記Ｘ^{1}～Ｘ^{4}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数０～２０のアルキル基、炭素数０～２０のアルコキシ基、炭素数が０～２０の範囲内であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか１つを有するアルキル基、又は炭素数が０～２０の範囲内であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか１つを有するアルコキシ基を表す。前記ｎは価数を表す。）

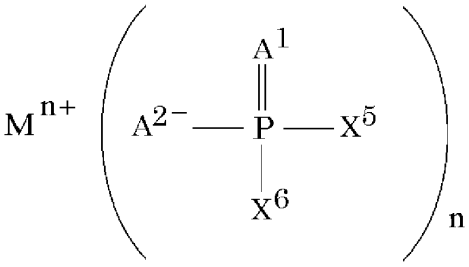
【化１０】



(3)

（前記Ｒ^{3}及びＲ^{4}は、それぞれ独立して、炭素数が１～２０の炭化水素基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合を有する炭化水素基を表す。）

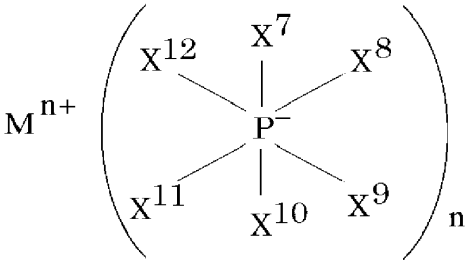
【化１１】



(4)

（式中、前記Ｍ$^{n+}$はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。前記Ａ^{1}及びＡ^{2}は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表す。前記Ｘ^{5}とＸ^{6}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数が１～２０のアルキル基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基を表す。あるいは、前記Ｘ^{5}とＸ^{6}は、前記炭素数が１～２０のアルキル基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基の何れかであって、相互に結合して環状構造を形成する。前記ｎは価数を表す。）

【化１２】

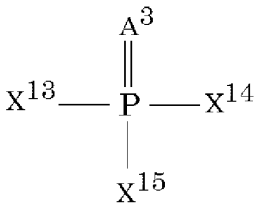


(5)

（式中、前記Ｍ$^{n+}$はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。前記Ｘ^{7}～Ｘ^{12}は、それぞれ独立して

、ハロゲン原子、炭素数が１～２０のアルキル基、炭素数が１～２０のアルコキシ基、炭素数が１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、炭素数が１～２０のアルキルチオ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基を表す。あるいは、前記Ｘ^{7}～Ｘ^{12}は、任意に選択される少なくとも１つの組合せが、－ＯＯＣ－Ｚ－ＣＯＯ－、－ＯＯＣ－Ｚ－Ｏ－又は－Ｏ－Ｚ－Ｏ－の環状構造を形成しており、その場合の前記Ｚは、炭素数が０～２０の炭化水素基、又は炭素数が０～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子、不飽和結合若しくは環状構造の少なくとも何れか１つを有する炭化水素基を表す。前記ｎは価数を表す。）

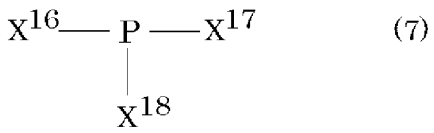
【化１３】



(6)

（式中、前記Ａ^{3}は酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表す。前記Ｘ^{13}～Ｘ^{15}は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基を表す。あるいは、前記Ｘ^{13}～Ｘ^{15}のうち任意に選択される少なくとも１つの組合せが、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基の何れかであって、相互に結合して環状構造を形成する。）

【化１４】



(7)

（式中、前記Ｘ^{16}～Ｘ^{18}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基を表す。あるいは、前記Ｘ^{16}～Ｘ^{18}のうち任意に選択される少なくとも１つの組合せが、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基の何れかであって、相互に結合して環状構造を形成する。）

【請求項１６】

前記第２工程における前記成分（Ａ）の添加量は、前記二次電池用非水電解液の全質量に対し、０．０５質量％～５質量％であり、

前記第３工程における前記成分（Ｂ）の添加量は、前記二次電池用非水電解液の全質量に対し、０．０５質量％～５質量％である請求項１５に記載の二次電池用非水電解液の製造方法。

【請求項１７】

請求項１～１４の何れか１項に記載の二次電池用非水電解液、正極及び負極を少なくとも備えた二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、気泡の発生を抑制可能にした二次電池用非水電解液、その製造方法及びそれを備えた二次電池に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

近年、リチウム二次電池を始めとする二次電池の応用分野は、携帯電話やパソコン、デジタルカメラ等の電子機器から車載への用途拡大に伴い、出力密度やエネルギー密度の向上ならびに容量損失の抑制等、さらなる高性能化が進められている。車載用途では使用環境温度が高温側、低温側ともに従来以上の耐久性が求められている。特に高温環境については、セルが大型化されるため、使用環境のみならず自己発熱によって定常的に比較的高い温度にさらされることになり、高温耐久性の向上は非常に重要である。さらに、高温環境下で保存すると、電極や電解液、電解質の劣化に伴いセルの内部抵抗が上昇し、低温環

CosMX Exhibit 1002, Page 600 of 888

境下での内部抵抗に起因するエネルギーロスが著しくなる。

【０００３】

従来の一般的なリチウム二次電池には、正極活物質及び負極活物質にＬｉイオンを可逆的に挿入できる材料が用いられている。例えば、正極活物質には、$LiNiO_2$、$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、又は$LiFePO_4$等の化合物が使用されている。また、負極活物質には、リチウム金属、その合金、炭素材料、又は黒鉛材料等が使用されている。更に、リチウム二次電池に用いられる電解液には、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート等の混合溶媒に$LiPF_6$、$LiBF_4$等の電解質を溶解させたものが使用されている。

【０００４】

また、車載用途などに用いられる大型のリチウムイオン二次電池では、出力密度やエネルギー密度の向上、高温時／低温時の容量劣化の抑制、サイクル寿命の向上、安全性の向上など、高性能化が求められている。

【０００５】

これらの課題を解決するため、従来、リチウム二次電池における正極材料、負極材料及び電解液などの構成部材の最適化が検討されてきた。例えば、電解液の場合、使用される各種溶媒（具体的には、例えば、環状のエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、鎖状のジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等）、電解質（具体的には、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウム等）、及び上記特性を改善するための添加剤（具体的には、例えば、フルオロエチレンカーボネート、ｔｒａｎｓ-ジフルオロエチレンカーボネート等）の種類やこれらの最適な組み合わせが提案されている。

【０００６】

例えば、下記特許文献１には、非水溶媒と、ホウ素原子を有する第一のリチウム塩と、ホウ素原子を有さない第二のリチウム塩と、リン酸エステルとを含有する非水蓄電デバイス用電解液が開示されている。この非水蓄電デバイス用電解液によれば、４，４Ｖ以上の高電位で作動する正極活物質を用いた場合にも、高いサイクル寿命を有するリチウムイオン二次電池の実現が可能とされている。

【０００７】

しかしながら、特許文献１に記載の非水蓄電デバイス用電解液の場合、実施例に記載されているように、化学構造内にフッ素原子を有するリン酸ジエステル塩が含まれていると、当該非水蓄電デバイス用電解液の各製造段階において気泡が発生することから、当該気泡を消失させるための脱泡工程が必要になり、生産効率の低下を招来するという問題がある。また、最終製品であるリチウムイオン二次電池においても、電池不良の原因になり得るという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特開２０１４－２２３３２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明は前記問題点に鑑みなされたものであり、気泡の発生を抑制可能にした二次電池用非水電解液、及びそれを含む二次電池を提供することを目的とする。また、本発明は、気泡の脱泡工程を省略し、生産効率を向上させた二次電池用非水電解液の製造方法を提供することを他の目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明の二次電池用非水電解液は、前記の課題を解決する為に、二次電池に用いられる二次電池用非水電解液であって、下記成分（Ａ）及び成分（Ｂ）を含むことを特徴とする

CosMX Exhibit 1002, Page 601 of 888

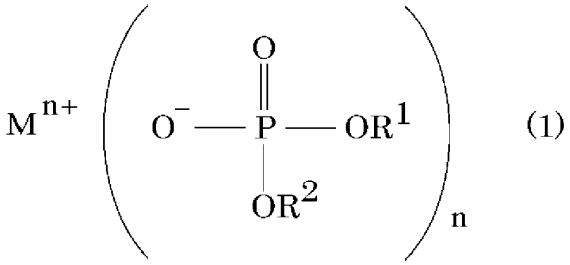
。

成分（Ａ）：ハロゲン原子を含まず、かつ、下記一般式（１）で表される少なくとも１種のリン酸ジエステル塩；

成分（Ｂ）：下記一般式（２）で表される少なくとも１種のホウ素錯体塩、ホウ酸エステル、酸無水物、不飽和結合を有する環状カーボネート、ハロゲン原子を有する環状カーボネート、環状スルホン酸エステル、下記一般式（３）で表されるアセトアセチル基を有するアミン類及び下記一般式（４）～（７）の何れかで表されるリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種

【００１１】

【化１】

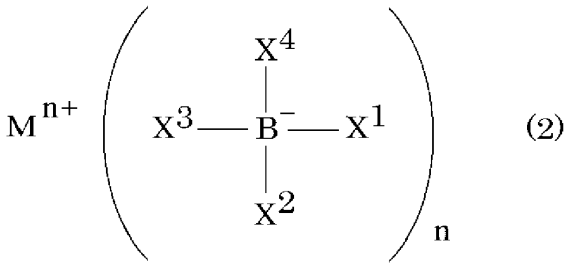


(1)

（前記Ｍ$^{n+}$はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。前記Ｒ^{1}及びＲ^{2}はハロゲン原子を有しておらず、それぞれ独立して、炭素数が１～２０の炭化水素基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか１つを有する炭化水素基を表す。あるいは、前記Ｒ^{1}とＲ^{2}はハロゲン原子を有しておらず、前記炭素数が１～２０の炭化水素基、又は前記炭素数が１～２０の範囲であり、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか１つを有する炭化水素基の何れかであって、相互に結合して環状構造を形成する。前記ｎは価数を表す。）

【００１２】

【化２】



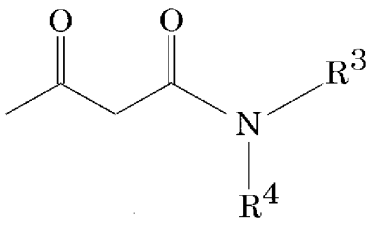
(2)

（前記Ｍ$^{n+}$はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。前記Ｘ^{1}～Ｘ^{4}はそれぞれ独立しており、任意に選択される１又は２つの組合せが、－ＯＯＣ－Ｙ－ＣＯＯ－、－Ｏ－Ｙ－Ｏ－又は－ＯＯＣ－Ｙ－Ｏ－の環状構造を形成しており、その場合の前記Ｙは、炭素数が０～２０の炭化水素基、又は炭素数が０～２０の範囲であって、ヘテロ原子、不飽和結合若しくは環状構造を有する炭化水素基を表す。あるいは、前記Ｘ^{1}～Ｘ^{4}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数０～２０のアルキル基、炭素数０～２０のアルコキシ基、炭素数が０～２０の範囲内であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れ

か１つを有するアルキル基、又は炭素数が０～２０の範囲内であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか１つを有するアルコキシ基を表す。前記ｎは価数を表す。）

【００１３】

【化３】

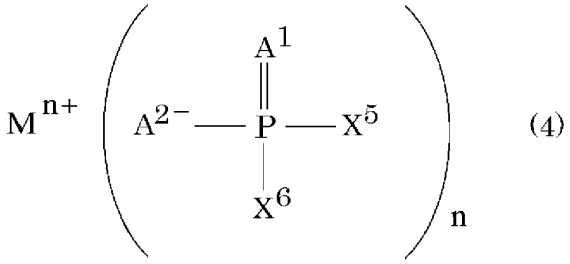


(3)

（前記R^3及びR^4は、それぞれ独立して、炭素数が１～２０の炭化水素基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合を有する炭化水素基を表す。）

【００１４】

【化４】

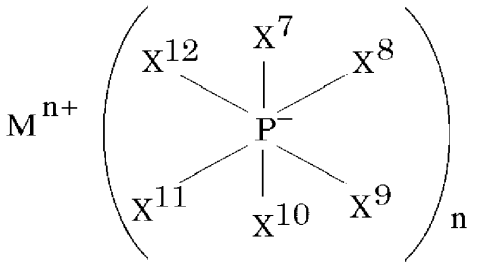


(4)

（式中、前記M^{n+}はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。前記A^1及びA^2は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表す。前記X^5とX^6は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数が１～２０のアルキル基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基を表す。あるいは、前記X^5とX^6は、前記炭素数が１～２０のアルキル基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基の何れかであって、相互に結合して環状構造を形成する。前記ｎは価数を表す。）

【００１５】

【化５】

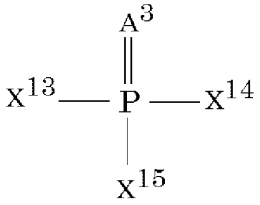


(5)

（式中、前記Ｍ$^{n+}$はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。前記Ｘ^{7}～Ｘ^{12}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数が１～２０のアルキル基、炭素数が１～２０のアルコキシ基、炭素数が１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、炭素数が１～２０のアルキルチオ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基を表す。あるいは、前記Ｘ^{7}～Ｘ^{12}は、任意に選択される少なくとも１つの組合せが、－ＯＯＣ－Ｚ－ＣＯＯ－、－ＯＯＣ－Ｚ－Ｏ－又は－Ｏ－Ｚ－Ｏ－の環状構造を形成しており、その場合の前記Ｚは、炭素数が０～２０の炭化水素基、又は炭素数が０～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子、不飽和結合若しくは環状構造の少なくとも何れか１つを有する炭化水素基を表す。前記ｎは価数を表す。）

【００１６】

【化６】



(6)

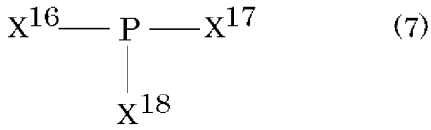
（式中、前記Ａ^{3}は酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表す。前記Ｘ^{13}～Ｘ^{15}は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基を表す。あるいは、前記Ｘ^{13}～Ｘ^{15}のうち任意に選択される少なくとも１つの組合せが、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０の範囲

CosMX Exhibit 1002, Page 604 of 888

であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基の何れかであって、相互に結合して環状構造を形成する。）

【００１７】

【化７】



(7)

（式中、前記Ｘ^{16}～Ｘ^{18}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基を表す。あるいは、前記Ｘ^{16}～Ｘ^{18}のうち任意に選択される少なくとも１つの組合せが、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基の何れかであって、相互に結合して環状構造を形成する。）

【００１８】

前記の構成において、前記成分（Ａ）の添加量は、前記二次電池用非水電解液の全質量に対し、０．０５質量％～５質量％であり、前記成分（Ｂ）の添加量は、前記二次電池用非水電解液の全質量に対し、０．０５質量％～５質量％であることが好ましい。

【００１９】

前記の構成においては、前記成分（Ａ）がジエチルリン酸リチウムであることが好ましい。

【００２０】

前記の構成においては、前記成分（Ｂ）の前記一般式（２）で表されるホウ素錯体塩がリチウムビスオキサラトボレート、トリエチルメチルアンモニウムビスオキサラトボレート、リチウムビスサリチラートボレート又はリチウムビス［１，２’－ベンジオラート（２）－Ｏ，Ｏ’］ボレートであることが好ましい。

【００２１】

前記の構成においては、前記ホウ酸エステルがホウ酸トリメチルであることが好ましい。

【００２２】

前記の構成においては、前記酸無水物がマレイン酸無水物であることが好ましい。

【００２３】

前記の構成においては、前記不飽和結合を有する環状カーボネートがビニレンカーボネ

CosMX Exhibit 1002, Page 605 of 888

ートであることが好ましい。

【００２４】

前記の構成においては、前記ハロゲン原子を有する環状カーボネートがフルオロエチレンカーボネートであることが好ましい。

【００２５】

前記の構成においては、前記環状スルホン酸エステルが１，３－プロパンスルトンであることが好ましい。

【００２６】

前記の構成においては、前記一般式（３）で表されるアセトアセチル基を有するアミン類がＮ，Ｎ－ジメチルアセトアセトアミドであることが好ましい。

【００２７】

前記の構成においては、前記一般式（４）で表されるリン化合物がジフルオロリン酸リチウムであることが好ましい。

【００２８】

前記の構成においては、前記一般式（５）で表されるリン化合物がリチウムジフルオロビスオキサレートホスフェートであることが好ましい。

【００２９】

前記の構成においては、前記一般式（６）で表されるリン化合物が、リン酸トリメチル、リン酸トリス（２，２，２－トリフルオロエチル）又はビス（２，２，２－トリフルオロエチル）ホスホン酸であることが好ましい。

【００３０】

前記の構成においては、前記一般式（７）で表されるリン化合物がトリメチルホスフィン又はメチルジフェニルホスフィンであることが好ましい。

【００３１】

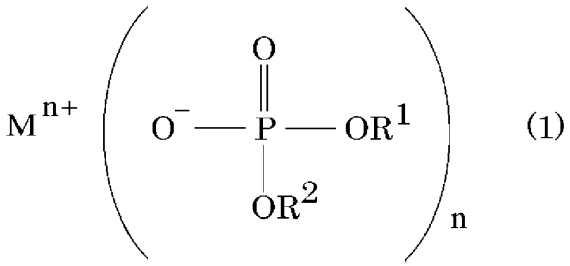
本発明の二次電池用非水電解液の製造方法は、前記の課題を解決する為に、二次電池に用いられる二次電池用非水電解液の製造方法であって、有機溶媒に電解質の塩を添加する第１工程と、前記電解質の塩の添加後の有機溶媒に、下記成分（Ａ）を添加する第２工程と、前記電解質の塩及び前記成分（Ａ）の添加後の前記有機溶媒に、下記成分（Ｂ）を添加し、二次電池用非水電解液を作製する第３工程とを有し、前記第２工程で作製した前記成分（Ａ）添加後の有機溶媒、及び前記第３工程において作製した二次電池用非水電解液に対し、気泡を脱泡するための工程を行わないことを特徴とする。

成分（Ａ）：ハロゲン原子を含まず、かつ、下記一般式（１）で表される少なくとも１種のリン酸ジエステル塩；

成分（Ｂ）：下記一般式（２）で表される少なくとも１種のホウ素錯体塩、ホウ酸エステル、酸無水物、不飽和結合を有する環状カーボネート、ハロゲン原子を有する環状カーボネート、環状スルホン酸エステル、下記一般式（３）で表されるアセトアセチル基を有するアミン類及び下記一般式（４）～（７）の何れかで表されるリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種

【００３２】

【化８】

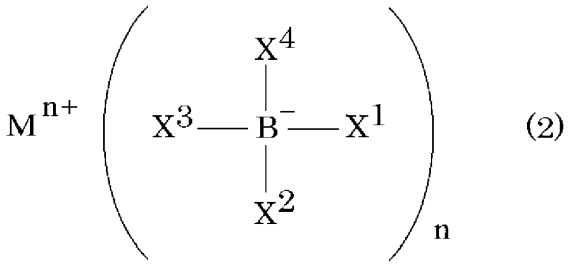


(1)

（前記Ｍ$^{n+}$はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。前記Ｒ^{1}及びＲ^{2}はハロゲン原子を有しておらず、それぞれ独立して、炭素数が１～２０の炭化水素基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか１つを有する炭化水素基を表す。あるいは、前記Ｒ^{1}とＲ^{2}はハロゲン原子を有しておらず、前記炭素数が１～２０の炭化水素基、又は前記炭素数が１～２０の範囲であり、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか１つを有する炭化水素基の何れかであって、相互に結合して環状構造を形成する。前記ｎは価数を表す。）

【００３３】

【化９】

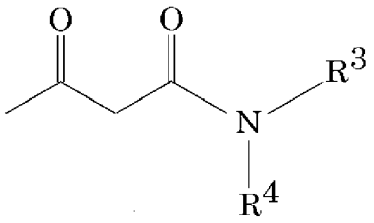


(2)

（前記Ｍ$^{n+}$はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。前記Ｘ^{1}～Ｘ^{4}はそれぞれ独立しており、任意に選択される１又は２つの組合せが、－ＯＯＣ－Ｙ－ＣＯＯ－、－Ｏ－Ｙ－Ｏ－又は－ＯＯＣ－Ｙ－Ｏ－の環状構造を形成しており、その場合の前記Ｙは、炭素数が０～２０の炭化水素基、又は炭素数が０～２０の範囲であって、ヘテロ原子、不飽和結合若しくは環状構造を有する炭化水素基を表す。あるいは、前記Ｘ^{1}～Ｘ^{4}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数０～２０のアルキル基、炭素数０～２０のアルコキシ基、炭素数が０～２０の範囲内であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか１つを有するアルキル基、又は炭素数が０～２０の範囲内であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか１つを有するアルコキシ基を表す。前記ｎは価数を表す。）

【００３４】

【化１０】

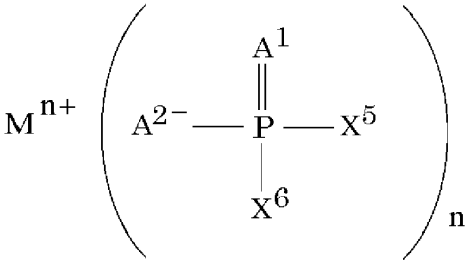


(3)

（前記Ｒ^{3}及びＲ^{4}は、それぞれ独立して、炭素数が１～２０の炭化水素基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合を有する炭化水素基を表す。）

【００３５】

【化１１】

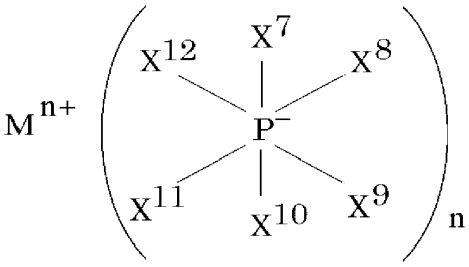


(4)

（式中、前記Ｍ$^{n+}$はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。前記Ａ^{1}及びＡ^{2}は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表す。前記Ｘ^{5}とＸ^{6}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数が１～２０のアルキル基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基を表す。あるいは、前記Ｘ^{5}とＸ^{6}は、前記炭素数が１～２０のアルキル基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基の何れかであって、相互に結合して環状構造を形成する。前記ｎは価数を表す。）

【００３６】

【化１２】

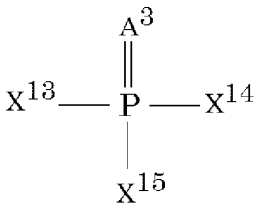


(5)

（式中、前記M^{n+}はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。前記X^{7}～X^{12}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数が１～２０のアルキル基、炭素数が１～２０のアルコキシ基、炭素数が１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、炭素数が１～２０のアルキルチオ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基を表す。あるいは、前記X^{7}～X^{12}は、任意に選択される少なくとも１つの組合せが、－ＯＯＣ－Ｚ－ＣＯＯ－、－ＯＯＣ－Ｚ－Ｏ－又は－Ｏ－Ｚ－Ｏ－の環状構造を形成しており、その場合の前記Ｚは、炭素数が０～２０の炭化水素基、又は炭素数が０～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子、不飽和結合若しくは環状構造の少なくとも何れか１つを有する炭化水素基を表す。前記ｎは価数を表す。）

【００３７】

【化１３】

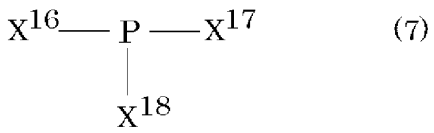


(6)

（式中、前記A^{3}は酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表す。前記X^{13}～X^{15}は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基を表す。あるいは、前記X^{13}～X^{15}のうち任意に選択される少なくとも１つの組合せが、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基の何れかであって、相互に結合して環状構造を形成する。）

【００３８】

【化１４】



(7)

（式中、前記Ｘ^{16}～Ｘ^{18}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基を表す。あるいは、前記Ｘ^{16}～Ｘ^{18}のうち任意に選択される少なくとも１つの組合せが、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数１～２０のアルキルチオ基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基、炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基、又は炭素数が１～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基の何れかであって、相互に結合して環状構造を形成する。）

【００３９】

前記の構成に於いて、前記第２工程における前記成分（Ａ）の添加量は、前記二次電池用非水電解液の全質量に対し、０．０５質量％～５質量％であり、前記第３工程における前記成分（Ｂ）の添加量は、前記二次電池用非水電解液の全質量に対し、０．０５質量％～５質量％であることが好ましい。

【００４０】

また、本発明の二次電池は、前記の課題を解決する為に、前記に記載の二次電池用非水電解液、正極および負極を少なくとも備えたものであることを特徴とする。

【発明の効果】

【００４１】

本発明の二次電池用非水電解液によれば、当該二次電池用非水電解液中に含まれる前記成分（Ａ）のリン酸ジエステル塩においては、フッ素原子等のハロゲン原子を化学構造中に含まないことから、当該電解液を二次電池に用いる際に気泡が発生するのを抑制することができる。その結果、電池不良の低減が図れる。

【００４２】

また、本発明の二次電池用非水電解液の製造方法によれば、有機溶媒に電解質の塩を添加する第１工程と、前記電解質の塩の添加後の有機溶媒に、下記成分（Ａ）を添加する第２工程と、前記電解質の塩及び前記成分（Ａ）の添加後の前記有機溶媒に、下記成分（Ｂ）を添加し、二次電池用非水電解液を作製する第３工程とを有しており、当該成分（Ａ）のリン酸ジエステル塩においては、フッ素原子等のハロゲン原子を化学構造中に含まない。そのため、電解質の塩の添加後の有機溶媒に、下記成分（Ａ）を添加する第２工程、及び電解質の塩及び成分（Ａ）の添加後の前記有機溶媒に、成分（Ｂ）を添加する第３工程のそれぞれにおいては、気泡の発生を抑制し、あるいは気泡が発生してもすぐに消失するため、当該気泡を脱泡するための工程を省略することができる。その結果、本発明の二次

CosMX Exhibit 1002, Page 610 of 888

電池用非水電解液の製造方法によれば、従来の電解液の製造方法と比較して、生産効率の向上が図れる。

【図面の簡単な説明】

【００４３】

【図１】本発明の実施の一形態に係る二次電池用非水電解液を備えたリチウムイオン二次電池の概略を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【００４４】

（二次電池用非水電解液）

本実施の形態に係る二次電池用非水電解液（以下、「非水電解液」という。）は、電解質を溶解させた有機溶媒（非水溶媒）に、少なくとも１種の下記成分（Ａ）と、下記成分（Ｂ）とを含むものである。

【００４５】

本実施の形態の非水電解液は、後述の通り、成分（Ａ）としてハロゲン原子を含まないものを用いているので、理由は不明であるが、二次電池に用いる際に気泡が発生するのを抑制することができる。その結果、電池不良の低減が図れる。

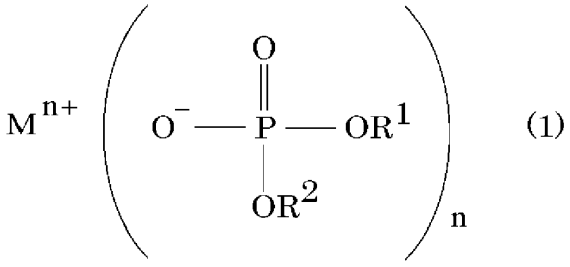
【００４６】

＜成分（Ａ）＞

前記成分（Ａ）は、ハロゲン原子を含まず、かつ、下記一般式（１）で表される少なくとも１種のリン酸ジエステル塩からなる。前記ハロゲン原子としては、ヨウ素、臭素、塩素、フッ素を表す。

【００４７】

【化１５】



(1)

【００４８】

前記一般式（１）において、前記M^{n+}はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。

【００４９】

前記アルカリ金属イオンとしては特に限定されず、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン等が挙げられる。これらは一種単独で、又は二種以上を併用することができる。

【００５０】

前記アルカリ土類金属イオンとしては、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン等が挙げられる。これらは一種単独で、又は二種以上を併用することができる。

【００５１】

前記遷移金属イオンとしては特に限定されず、例えば、マンガンイオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、クロムイオン、銅イオン、モリブデンイオン、タングステンイオン、バナジウムイオン等が挙げられる。これらは一種単独で、又は二種以上を併用することができる。

CosMX Exhibit 1002, Page 611 of 888

【００５２】
前記オニウムイオンとしては、アンモニウムイオン（NH_4^+）、第１級アンモニウムイオン、第２級アンモニウムイオン、第３級アンモニウムイオン、第４級アンモニウムイオン、第４級ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン等が挙げられる。
【００５３】
前記第１級アンモニウムイオンとしては特に限定されず、例えば、メチルアンモニウムイオン、エチルアンモニウムイオン、プロピルアンモニウムイオン、イソプロピルアンモニウムイオン等が挙げられる。これらは一種単独で、又は二種以上を併用することができる。
【００５４】
前記第２級アンモニウムイオンとしては特に限定されず、例えば、ジメチルアンモニウムイオン、ジエチルアンモニウムイオン、ジプロピルアンモニウムイオン、ジブチルアンモニウムイオン、エチルメチルアンモニウムイオン、メチルプロピルアンモニウムイオン、メチルブチルアンモニウムイオン、プロピルブチルアンモニウムイオン、ジイソプロピルアンモニウムイオン等が挙げられる。これらは一種単独で、又は二種以上を併用することができる。
【００５５】
前記第３級アンモニウムイオンとしては特に限定されず、例えば、トリメチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、トリプロピルアンモニウムアンモニウムイオン、トリブチルアンモニウムイオン、エチルジメチルアンモニウムイオン、ジエチルメチルアンモニウムイオン、トリイソプロピルアンモニウムイオン、ジメチルイソプロピルアンモニウムイオン、ジエチルイソプロピルアンモニウムイオン、ジメチルプロピルアンモニウムイオン、ブチルジメチルアンモニウムイオン、１－メチルピロリジニウムイオン、１－エチルピロリジニウムイオン、１－プロピルピロリジニウムイオン、１－ブチルプロピルピロリジニウムイオン、１－メチルイミダゾリウムイオン、１－エチルイミダゾリウムイオン、１－プロピルイミダゾリウムイオン、１－ブチルイミダゾリウムイオン、ピラゾリウムイオン、１－メチルピラゾリウムイオン、１－エチルピラゾリウムイオン、１－プロピルピラゾリウムイオン、１－ブチルピラゾリウムイオン、ピリジニウムイオン等が挙げられる。これらは一種単独で、又は二種以上を併用することができる。
【００５６】
前記第４級アンモニウムイオンをなす第４級アンモニウムとしては特に限定されず、例えば、脂肪族４級アンモニウム類、イミダゾリウム類、ピリジニウム類、ピラゾリウム類、ピリダジニウム類等が挙げられる。これらは一種単独で、又は二種以上を併用することができる。
【００５７】
さらに、前記脂肪族４級アンモニウム類としては特に限定されず、例えば、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトライソプロピルアンモニウム、トリメチルエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム、トリメチルイソプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリメチルブチルアンモニウム、トリメチルペンチルアンモニウム、トリメチルヘキシルアンモニウム、１－エチル－１－メチル－ピロリジニウム、１－ブチル－１－メチルピロリジニウム、１－エチル－１－メチル－ピペリジニウム、１－ブチル－１－メチルピペリジニウム等が挙げられる。これらは一種単独で、又は二種以上を併用することができる。
【００５８】
前記イミダゾリウム類としては特に限定されず、例えば、１，３ジメチル－イミダゾリウム、１－エチル－３－メチルイミダゾリウム、１－ｎ－プロピル－３－メチルイミダゾリウム、１－ｎ－ブチル－３－メチルイミダゾリウム、１－ｎ－ヘキシル－３－メチルイミダゾリウム等が挙げられる。これらは一種単独で、又は二種以上を併用することができる。

CosMX Exhibit 1002, Page 612 of 888

【００５９】
前記ピリジニウム類としては特に限定されず、例えば、１－メチルピリジニウム、１－エチルピリジニウム、１－ｎ－プロピルピリジニウム等が挙げられる。これらは一種単独で、又は二種以上を併用することができる。
【００６０】
前記ピラゾリウム類としては特に限定されず、例えば、１，２－ジメチルピラゾリウム、１－メチル－２－エチルピラゾリウム、１－プロピル－２－メチルピラゾリウム、１－メチル－２－ブチルピラゾリウム、１－メチルピラゾリウム、３－メチルピラゾリウム、４－メチルピラゾリウム、４－ヨードピラゾリウム、４－ブロモピラゾリウム、４－ヨード－３－メチルピラゾリウム、４－ブロモ－３－メチルピラゾリウム、３－トリフルオロメチルピラゾリウムが挙げられる。これらは一種単独で、又は二種以上を併用することができる。
【００６１】
前記ピリダジニウム類としては特に限定されず、例えば、１－メチルピリダジニウム、１－エチルピリダジニウム、１－プロピルピリダジニウム、１－ブチルピリダジニウム、３－メチルピリダジニウム、４－メチルピリダジニウム、３－メトキシピリダジニウム、３，６－ジクロロピリダジニウム、３，６－ジクロ－４－メチルピリダジニウム、３－クロロ－６－メチルピリダジニウム、３－クロロ－６－メトキシピリダジニウムが挙げられる。これらは一種単独で、又は二種以上を併用することができる。
【００６２】
前記第４級ホスホニウムイオンをなす第４級ホスホニウムとしては特に限定されず、例えば、ベンジルトリフェニルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウム等が挙げられる。これらは一種単独で、又は二種以上を併用することができる。
【００６３】
前記スルホニウムイオンとしては特に限定されず、例えば、トリメチルスルホニウム、トリフェニルスルホニウム、トリエチルスルホニウム等が挙げられる。これらは一種単独で、又は二種以上を併用することができる。
【００６４】
前記M^{n+}の例示として列挙したもののうち、入手の容易さの観点からは、リチウムイオン、ナトリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオンが好ましい。
【００６５】
前記一般式（１）において、前記R^1及びR^2は化学構造中にハロゲン原子を有していない。また、前記R^1及びR^2は、それぞれ独立して、炭化水素基、又はヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか１つを有する炭化水素基（以下、「ヘテロ原子等を有する炭化水素基等」という場合がある。）を表す。前記炭化水素基の炭素数は１～２０であり、好ましくは１～１０、より好ましくは１～４である。また、ヘテロ原子等を有する炭化水素基の炭素数は１～２０であり、好ましくは１～１０、より好ましくは１～４である。前記ヘテロ原子とは、酸素、窒素又は硫黄等の原子を意味する。また、前記不飽和結合の数は１～１０の範囲が好ましく、１～５の範囲がより好ましく１～３の範囲が特に好ましい。
【００６６】
前記炭化水素基又はヘテロ原子等を有する炭化水素基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基、２－ヨードエチル基、２－ブロモエチル基、２－クロロエチル基、２－フルオロエチル基、１，２－ジヨードエチル基、１，２－ジブロモエチル基、１，２－ジクロロエチル基、１，２－ジフルオロエチル基、２，２－ジヨードエチル基、２，２－ジブロモエチル基、２，２－ジクロロエチル基、２，２－ジフルオロエチル基、２，２，２－トリブロモエチル基、２，２，２－トリクロロエチル基、２，２，２－トリフルオロ

エチル基、ヘキサフルオロ－２－プロピル基等の鎖状含ハロゲンアルキル基、２－ヨードシクロヘキシル基、２－ブロモシクロヘキシル基、２－クロロシクロヘキシル基、２－フルオロシクロヘキシル基等の環状含ハロゲンアルキル基、２－プロペニル基、イソプロペニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基等の鎖状アルケニル基、２－シクロペンテニル基、２－シクロヘキセニル基、３－シクロヘキセニル基等の環状アルケニル基、２－プロピニル基、１－ブチニル基、２－ブチニル基、３－ブチニル基、１－ペンチニル基、２－ペンチニル基、３－ペンチニル基、４－ペンチニル基等の鎖状アルキニル基、フェニル基、３－メトキシフェニル基、４－メトキシフェニル基、３，５－ジメトキシフェニル基、４－フェノキシフェニル基等のフェニル基、２－ヨードフェニル基、２－ブロモフェニル基、２－クロロフェニル基、２－フルオロフェニル基、３－ヨードフェニル基、３－ブロモフェニル基、３－クロロフェニル基、３－フルオロフェニル基、４－ヨードフェニル基、４－ブロモフェニル基、４－クロロフェニル基、４－フルオロフェニル基、３，５－ジヨードフェニル基、３，５－ジブロモフェニル基、３，５－ジクロロフェニル基、３，５－ジフルオロフェニル基等の含ハロゲンフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、３－アミノ－２－ナフチル基等のナフチル基等が挙げられる。

【００６７】

さらに、前記R^1とR^2は何れもハロゲン原子を有しておらず、前記炭化水素基、又は前記ヘテロ原子等を有する炭化水素基の何れかであって、相互に結合して環状構造を形成していてもよい。この場合、前記炭化水素基又はヘテロ原子等を有する炭化水素基としては、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基等の直鎖アルキレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基、ベンジレン基、ナフチレン基、アントラシレン基、ナフタシレン基、ペンタシレン基のような環状炭化水素基及びその一部または全部をヘテロ原子等に置き換えたもの等が挙げられる。

【００６８】

前記R^1とR^2は、前記に例示した官能基群において、同種でもよく相互に異なっていてもよい。また前記に例示した官能基群は単なる例示に過ぎず、これらに限定されるものではない。

【００６９】

尚、前記一般式（１）において、前記ｎは価数を表す。例えば、前記Ｍが１価のカチオンである場合はｎ＝１であり、２価のカチオンである場合はｎ＝２であり、３価のカチオンである場合はｎ＝３である。

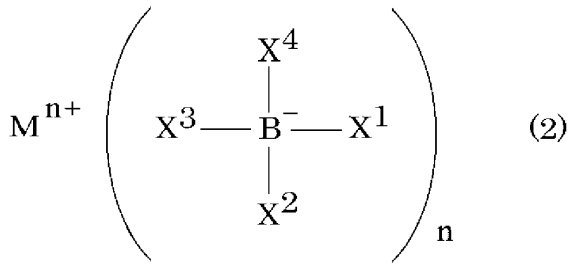
【００７０】

前記一般式（１）で表される化合物の具体例としては、例えば、ジメチルリン酸リチウム、ジエチルリン酸リチウム、ジプロピルリン酸リチウム、ジブチルリン酸リチウム、ジペンチルリン酸リチウム、エチレンリン酸リチウム、ビナフチルリン酸リチウム、ジメチルリン酸ナトリウム、ジエチルリン酸ナトリウム、ジプロピルリン酸ナトリウム、ジブチルリン酸ナトリウム、ジペンチルリン酸ナトリウム、エチレンリン酸マグネシウム、ビナフチルリン酸マグネシウム、ジメチルリン酸マグネシウム、ジエチルリン酸マグネシウム、ジプロピルリン酸マグネシウム、ジブチルリン酸マグネシウム、ジペンチルリン酸マグネシウム、エチレンリン酸マグネシウム、ビナフチルリン酸マグネシウム、トリエチルメチルアンモニウムジメチルリン酸、トリエチルメチルアンモニウムジエチルリン酸、トリエチルメチルアンモニウムジプロピルリン酸、トリエチルメチルアンモニウムジブチルリン酸、トリエチルメチルアンモニウムジペンチルリン酸、トリエチルメチルアンモニウムエチレンリン酸、トリエチルメチルアンモニウムビナフチルリン酸等が挙げられる。但し、これらの化合物は単なる例示に過ぎず、本実施の形態は、これらに限定されるものではない。

【００７１】

尚、前記一般式（１）で表される化合物としては、入手しやすさの観点からは、ジエチルリン酸リチウムが好ましい。

【００７２】
前記成分（Ａ）の添加量は、非水電解液の全質量に対し０．０５～５質量％の範囲内であることが好ましく、０．１～３質量％の範囲内であることがより好ましく、０．５～２質量％の範囲内であることがさらに好ましい。前記添加量を０．０５質量％以上にすることにより、二次電池の高温環境下でのサイクル特性を一層改善することができる。一方、前記添加量を５質量％以下にすることにより、非水電解液中の電解質の非水電解液溶媒に対する溶解性が低下するのを抑制することができる。
【００７３】
また、本実施の形態に於いて、成分（Ａ）は、少なくとも１種類が非水電解液中に含まれていればよいが、含有させる成分（Ａ）の種類の数は、好ましくは５種類以下であり、より好ましくは３種類以下であり、特に好ましくは２種類以下である。成分（Ａ）の種類を低減することにより、非水電解液の製造の際における工程の複雑化を抑制することができる。
【００７４】
＜成分（Ｂ）＞
前記成分（Ｂ）は、下記一般式（２）で表される少なくとも１種のホウ素錯体塩、ホウ酸エステル、酸無水物、不飽和結合を有する環状カーボネート、ハロゲン原子を有する環状カーボネート、環状スルホン酸エステル、下記一般式（３）で表されるアセトアセチル基を有するアミン類及び下記一般式（４）～（７）の何れかで表されるリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物である。
【００７５】
［ホウ素錯体塩］
前記ホウ素錯体塩は、前述の通り、具体的には下記一般式（２）で表されるものである。
【００７６】
【化１６】



(2)

【００７７】
前記一般式（２）において、M^{n+}については、すでに説明した通りであり、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。従って、これらの詳細な説明は省略する。
【００７８】
前記一般式（２）において、前記X^1～X^4はそれぞれ独立しており、任意に選択される１又は２つの組合せが、－ＯＯＣ－Ｙ－ＣＯＯ－、－Ｏ－Ｙ－Ｏ－又は－ＯＯＣ－Ｙ－Ｏ－の環状構造を形成したものを表す。その場合の前記Ｙは、炭素数が０～２０、好ましくは０～１０、より好ましくは０～１０の炭化水素基、又は炭素数が０～２０、好ましくは０～１０、より好ましくは０～５の範囲であって、ヘテロ原子、不飽和結合若しくは環状構造を有する炭化水素基を表す。前記X^1～X^4が前記－ＯＯＣ－Ｙ－ＣＯＯ－、－Ｏ－Ｙ－Ｏ－又は－ＯＯＣ－Ｙ－Ｏ－の環状構造の何れか１つを２組有する場合、それぞれのＹは異なっていてもよい。ここで、ヘテロ原子とは、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子

を意味する。

【００７９】

前記Ｙとしては、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基等の直鎖アルキレン基、ヨードメチレン基、ジヨードメチレン基、ブロモメチレン基、ジブロモメチレン基、フルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基、ヨードエチレン基、１，１－ジヨードエチレン基、１，２－ジヨードエチレン基、トリヨードエチレン基、テトラヨードエチレン基、クロロエチレン基、１，１－ジクロロエチレン基、１，２－ジクロロエチレン基、トリクロロエチレン基、テトラクロロエチレン基、フルオロエチレン基、１，１－ジフルオロエチレン基、１，２－ジフルオロエチレン基、トリフルオロエチレン基、テトラフルオロエチレン基等の含ハロゲン直鎖アルキレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基、ベンジレン基、ナフチレン基、アントラシレン基、ナフタシレン基、ペンタシレン基のような環状炭化水素基及びその一部または全部をハロゲンに置き換えたもの等が挙げられる。

【００８０】

さらに、前記Ｙの炭素数が０の場合、－ＯＯＣ－Ｙ－ＣＯＯ－は－ＯＯＣ－ＣＯＯ－であり、オキサレート基を表す。また、前記Ｙが１，２－フェニレン基である場合、－Ｏ－Ｙ－Ｏ－はベンゼンジオラート基を表し、－Ｏ－Ｙ－ＣＯＯ－はサリチラート基を表す。

【００８１】

また、前記$Ｘ^{1}$～$Ｘ^{4}$は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数０～２０、好ましくは０～１０、より好ましくは０～５のアルキル基、炭素数０～２０、好ましくは０～１０、より好ましくは０～５のアルコキシ基、炭素数が０～２０、好ましくは０～１０、より好ましくは０～５の範囲内であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子、不飽和結合若しくは環状構造の少なくとも何れか１つを有するアルキル基、又は炭素数が０～２０、好ましくは０～１０、より好ましくは０～５の範囲内であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子、不飽和結合若しくは環状構造の少なくとも何れか１つを有するアルコキシ基であってもよい。ここで、前記ハロゲン原子とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を意味する。また、ヘテロ原子とは、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を意味する。

【００８２】

前記$Ｘ^{1}$～$Ｘ^{4}$は、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基、ヨードメチル基、ブロモメチル基、クロロメチル基、フルオロメチル基、ジヨードメチル基、ジブロモメチル基、ジクロロメチル基、ジフルオロメチル基、トリヨードメチル基、トリブロモメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、２－ヨードエチル基、２－ブロモエチル基、２－クロロエチル基、２－フルオロエチル基、１，２－ジヨードエチル基、１，２－ジブロモエチル基、１，２－ジクロロエチル基、１，２－ジフルオロエチル基、２，２－ジヨードエチル基、２，２－ジブロモエチル基、２，２－ジクロロエチル基、２，２－ジフルオロエチル基、２，２，２－トリブロモエチル基、２，２，２－トリクロロエチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、ヘキサフルオロ－２－プロピル基等の鎖状含ハロゲンアルキル基、２－ヨードシクロヘキシル基、２－ブロモシクロヘキシル基、２－クロロシクロヘキシル基、２－フルオロシクロヘキシル基等の環状含ハロゲンアルキル基、２－プロペニル基、イソプロペニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基等の鎖状アルケニル基、２－シクロペンテニル基、２－シクロヘキセニル基、３－シクロヘキセニル基等の環状アルケニル基、２－プロピニル基、１－ブチニル基、２－ブチニル基、３－ブチニル基、１－ペンチニル基、２－ペンチニル基、３－ペンチニル基、４－ペンチニル基等の鎖状アルキニル基、フェニル基、３－メトキシフェニル基、４－メトキシフェニル基、３，５－ジメトキシフェニル基、４－フェノキシフェニル基等のフェニル基、２－ヨードフェニル基、２－ブロモフェニル基、２－クロロフェニル基、２－フルオロフェニル基、３－ヨードフェニル基、３－ブロモフェニル基、３－クロロフェニル基、３－フルオロフェニル基

、４－ヨードフェニル基、４－ブロモフェニル基、４－クロロフェニル基、４－フルオロフェニル基、３，５－ジヨードフェニル基、３，５－ジブロモフェニル基、３，５－ジクロロフェニル基、３，５－ジフルオロフェニル基等の含ハロゲンフェニル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基等の鎖状アルコキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキソキシ基等の環状アルコキシ基、２－ヨードエトキシ基、２－ブロモエトキシ基、２－クロロエトキシ基、２－フルオロエトキシ基、１，２－ジヨードエトキシ基、１，２－ジブロモエトキシ基、１，２－ジクロロエトキシ基、１，２－ジフルオロエトキシ基、２，２－ジヨードエトキシ基、２，２－ジブロモエトキシ基、２，２－ジクロロエトキシ基、２，２－ジフルオロエトキシ基、２，２，２－トリブロモエトキシ基、２，２，２－トリクロロエトキシ基、２，２，２－トリフルオロエトキシ基、ヘキサフルオロ－２－プロポキシ基等の鎖状含ハロゲンアルコキシ基、２－ヨードシクロヘキソキシ基、２－ブロモシクロヘキソキシ基、２－クロロシクロヘキソキシ基、２－フルオロシクロヘキソキシ基等の環状含ハロゲンアルコキシ基、２－プロペノキシ基、イソプロペノキシ基、２－ブテノキシ基、３－ブテノキシ基等の鎖状アルケニルアルコキシ基、２－シクロペンテノキシ基、２－シクロヘキセノキシ基、３－シクロヘキセノキシ基等の環状アルケニルアルコキシ基、２－プロピノキシ基、１－ブチノキシ基、２－ブチノキシ基、３－ブチノキシ基、１－ペンチノキシ基、２－ペンチノキシ基、３－ペンチノキシ基、４－ペンチノキシ基等の鎖状アルキニルアルコキシ基、フェノキシ基、３－メチルフェノキシ基、４－メチルフェノキシ基、３，５－ジメチルフェノキシ基等のフェノキシ基、２－ヨードフェノキシ基、２－ブロモフェノキシ基、２－クロロフェノキシ基、２－フルオロフェノキシ基、３－ヨードフェノキシ基、３－ブロモフェノキシ基、３－クロロフェノキシ基、３－フルオロフェノキシ基、４－ヨードフェノキシ基、４－ブロモフェノキシ基、４－クロロフェノキシ基、４－フルオロフェノキシ基、３，５－ジヨードフェノキシ基、３，５－ジブロフェノキシ基、３，５－ジクロロフェノキシ基、３，５－ジフルオロフェノキシ基等の含ハロゲンフェノキシ基等が挙げられる。

【００８３】

尚、前記ホウ素錯体塩は、入手しやすさの観点からは、リチウムビスオキサラトボレート、トリエチルメチルアンモニウムビスオキサラトボレート、リチウムビスサリチラートボレート又はリチウムビス［１，２’－ベンジオラート（２）－Ｏ，Ｏ’］ボレートが好ましい。

【００８４】

尚、前記一般式（２）における前記ｎは、前記一般式（１）の場合と同様、価数を表す。

【００８５】

［ホウ酸エステル］

前記ホウ酸エステルとしては、本実施の形態の非水電解液及びそれを用いた二次電池の特性を損なうものでなければ、その種類に特に制限はなく、種々のものを選択することができる。具体的には、例えば、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリイソプロピル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリペンチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリフェニル、２ホウ酸トリス（２，２，２－ヨードエチル）、ホウ酸トリス（２，２，２－トリブロモエチル）、ホウ酸トリス（２，２，２－トリクロロエチル）ホウ酸トリス（２，２，２－トリフルオロエチル）ホウ酸トリス（４－ヨードフェニル）、ホウ酸トリス（４－ブロモフェニル）、ホウ酸トリス（４－クロロフェニル）、ホウ酸トリス（４－フルオロフェニル）、ホウ酸ジエチルメチル、ホウ酸エチルジメチル等が挙げられる。

【００８６】

［酸無水物］

前記酸無水物としては、本実施の形態の非水電解液及びそれを用いた二次電池の特性を損なうものでなければ、その種類に特に制限はなく、種々のものを選択することができる。具体的には、例えば、酢酸無水物、プロピオン酸無水物、酪酸無水物、吉草酸無水物、

ヘキサン酸無水物、ヘプタン酸無水物、オクタン酸無水物、ノナン酸無水物、デカン酸無水物、エイコサン酸無水物、ドコサン酸無水物、安息香酸無水物、４－メトキシ安息香酸無水物、ジフェニル酢酸無水物、クロトン酸無水物、シクロヘキサンカルボン酸無水物、エライジン酸無水物、イソ酪酸無水物、イソ吉草酸無水物、ラウリン酸無水物、リノール酸無水物、ミリスチン酸無水物、アンゲリカ酸無水物、クロロジフルオロ酢酸無水物、トリクロロ酢酸無水物、ジフルオロ酢酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、４－トリフルオロメチル安息香酸無水物などの直鎖カルボン酸無水物、フタル酸無水物、３－アセトアミドフタル酸無水物、４，４’－カルボニルジフタル酸無水物、４，４’－ビフタル酸無水物、３－ヨードフタル酸無水物、３－ブロモフタル酸無水物、３－クロロフタル酸無水物、３－フルオロフタル酸無水物、４－ヨードフタル酸無水物、４－ブロモフタル酸無水物、４－クロロフタル酸無水物、４－クロロフタル酸無水物、４，５－ジヨードフタル酸無水物、４，５－ジブロモフタル酸無水物、４，５－ジクロロフタル酸無水物、４，５－ジフルオロフタル酸無水物、４，４’－スルホニルジフタル酸無水物、３－ニトロフタル酸無水物、４－ニトロフタル酸無水物、ｅｘｏ－３，６－エポキシヘキサヒドロフタル酸無水物、ｅｘｏ－３，６－エポキシ－１，２，３，６－テトラヒドロフタル酸無水物、テトラヨードフタル酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、テトラフルオロフタル酸無水物、４－ｔｅｒｔ－ブチルフタル酸無水物、４－エチニルフタル酸無水物、４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物、コハク酸無水物、（Ｒ）－（＋）－２－アセトキシコハク酸無水物、（Ｓ）－（－）－２－アセトキシコハク酸無水物、２－ブテン－１－イルコハク酸無水物、ブチルコハク酸無水物、デシルコハク酸無水物、２，３－ジメチルコハク酸無水物、２－ドデセン－１－イルコハク酸無水物、ドデシルコハク酸無水物、オクタデセニコハク酸無水物、（２，７－オクタジエン－１－イル）コハク酸無水物、ｎ－オクチルコハク酸無水物、ヘキサデシルコハク酸無水物、マレイン酸無水物、２，３－ビス（２，４，５－トリメチル－３－チエニル）マレイン酸無水物、２－（－２－カルボキシエチル）－３－メチル－マレイン酸無水物、２，３－ジメチルマレイン酸無水物、２，３－ジフェニルマレイン酸無水物、フェニルマレイン酸無水物、４－ペンテン－１，２－ジカルボン酸無水物、２，３－アントラセンジカルボン酸無水物、ビシクロ［２，２，２］オクト－５－エン－２，３－ジカルボン酸無水物、４－ブロモ－１，８－ナフタレンジカルボン酸無水物、（±）－ｔｒａｎｓ－１，２－シクロヘキサンジカルボン酸無水物、ｃｉｓ－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、２，５－ジブロモ－３，４－チオフェンジカルボン酸無水物、５，６－ジヒドロ－１，４－ジチイン－２，３－ジカルボン酸無水物、２，２’－ビフェニルジカルボン酸無水物、４－メチルシクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸無水物、３－メチル－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、４－メチル－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、２，３－ナフタレンジカルボン酸無水物、３，４－チオフェンジカルボン酸無水物、１，８－ナフタレンジカルボン酸無水物、５－ノルボネン－２，３－ジカルボン酸無水物、１，２－シクロプロパンジカルボン酸無水物、グルタル酸無水物、３，３－ペンタメチレングルタル酸無水物、２，２－ジメチルグルタル酸無水物、３，３－ジメチルグルタル酸無水物、３－メチルグルタル酸無水物、２－フタルイミドグルタル酸無水物、３，３－テトラメチレングルタル酸無水物、Ｎ－メチルイサト酸無水物、４－ヨードイサト酸無水物、４－ブロモイサト酸無水物、４－クロロイサト酸無水物、４－フルオロイサト酸無水物、５－ヨードイサト酸無水物、５－ブロモイサト酸無水物、５－クロロイサト酸無水物、５－フルオロイサト酸無水物、イタコン酸無水物、カロン酸無水物、シトラコン酸無水物、ジグリコール酸無水物、１，２－ナフタル酸無水物、ピロメリット酸無水物、ヘット酸無水物、２，２，３，３，４，４－ヘキサフルオロペンタン二酸無水物などの環状カルボンサン無水物、トリフルオロメタンスルホン酸無水物、ｐ－トルエンスルホン酸無水物などの直鎖スルホン酸無水物、２－スルホ安息香酸無水物、テトラヨード－Ｏ－スルホ安息香酸無水物、テトラブロモ－Ｏ－スルホ安息香酸無水物、テトラクロロ－Ｏ－スルホ安息香酸無水物、テトラフルオロ－Ｏ－スルホ安息香酸無水物などの環状スルホン酸無水物、ジフェニルホスフィン酸などの鎖状ホスフィン酸無水物、１－プロパンホスホン酸無水物

CosMX Exhibit 1002, Page 618 of 888

などの環状ホスホン酸無水物、３，４－ジヨードフェニルボロン酸無水物、３，４－ジブロモフェニルボロン酸無水物、３，４－ジクロロフェニルボロン酸無水物、３，４－ジフルオロフェニルボロン酸無水物、４－ヨードフェニルボロン酸無水物、４－ブロモフェニルボロン酸無水物、４－クロロフェニルボロン酸無水物、４－フルオロフェニルボロン酸無水物、（ｍ－ターフェニルボロン酸無水物、３，４，５－トリヨードフェニルボロン酸無水物、３，４，５－トリブロモフェニルボロン酸無水物、３，４，５－トリクロロフェニルボロン酸無水物、３，４，５－トリフルオロフェニルボロン酸無水物等が挙げられる。

【００８７】

［不飽和結合を有する環状カーボネート］

前記不飽和結合を有する環状カーボネートとしては、本実施の形態の非水電解液及びそれを用いた二次電池の特性を損なうものでなければ、その種類に特に制限はなく、種々のものを選択することができる。前記不飽和結合の数は１～１０が好ましく、１～５がより好ましく、１～３が特に好ましい。不飽和結合を有する環状カーボネートとしては、具体的には、例えば、ビニレンカーボネート、ヨードビニレンカーボネート、ブロモビニレンカーボネート、クロロビニレンカーボネート、フルオロビニレンカーボネート、１，２－ジヨードビニレンカーボネート、１，２－ジブロモビニレンカーボネート、１，２－ジクロロビニレンカーボネート、１，２－ジフルオロビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、ヨードメチルビニレンカーボネート、ブロモメチルビニレンカーボネート、クロロメチルビニレンカーボネート、フルオロメチルビニレンカーボネート、ジクロロメチルビニレンカーボネート、ジブロモメチルビニレンカーボネート、ジクロロメチルビニレンカーボネート、ジフルオロメチルビニレンカーボネート、トリヨードメチルビニレンカーボネート、トリブロモメチルビニレンカーボネート、トリクロロメチルビニレンカーボネート、トリフルオロメチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、プロピルビニレンカーボネート、ブチルビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ジエチルビニレンカーボネート、ジプロピルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。

【００８８】

［ハロゲン原子を有する環状カーボネート］

前記ハロゲン原子を有する環状カーボネートとしては、本実施の形態の非水電解液及びそれを用いた二次電池の特性を損なうものでなければ、その種類に特に制限はなく、種々のものを選択することができる。ここで、ハロゲン原子とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を意味する。ハロゲン原子を有する環状カーボネートとしては、具体的には、例えば、ヨードエチレンカーボネート、ブロモエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、１，２－ジヨードエチレンカーボネート、１，２－ジブロモエチレンカーボネート、１，２－ジクロロエチレンカーボネート、１，２－ジフルオロエチレンカーボネート等が挙げられる。

【００８９】

［環状スルホン酸エステル］

前記環状スルホン酸エステルとしては、本実施の形態の非水電解液及びそれを用いた二次電池の特性を損なうものでなければ、その種類に特に制限はなく、種々のものを選択することができる。環状スルホン酸エステルとしては、具体的には、例えば、１，３－プロパンスルトン、２，４－ブタンスルトン、１，４－ブタンスルトン、エチレンサルファイト等が挙げられる。

【００９０】

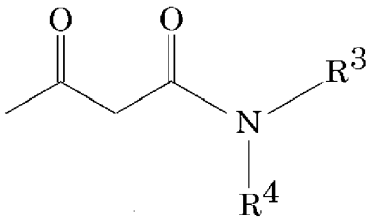
［アセトアセチル基を有するアミン類］

前記アセトアセチル基を有するアミン類は、具体的には、下記一般式（３）で表されるものである。

【００９１】

CosMX Exhibit 1002, Page 619 of 888

【化１７】



(3)

【００９２】
前記Ｒ^{3}及びＲ^{4}は、それぞれ独立して、炭素数が１～２０、好ましくは１～１０、より好ましくは１～５の炭化水素基、又は炭素数が１～２０、好ましくは１～１０、より好ましくは１～５の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合を有する炭化水素基を表す。ここで、前記ハロゲン原子とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を意味する。また、ヘテロ原子とは、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を意味する。

【００９３】
前記Ｒ^{3}及びＲ^{4}としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基、２－ヨードエチル基、２－ブロモエチル基、２－クロロエチル基、２－フルオロエチル基、１，２－ジヨードエチル基、１，２－ジブロモエチル基、１，２－ジクロロエチル基、１，２－ジフルオロエチル基、２，２－ジヨードエチル基、２，２－ジブロモエチル基、２，２－ジクロロエチル基、２，２－ジフルオロエチル基、２，２，２－トリブロモエチル基、２，２，２－トリクロロエチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、ヘキサフルオロ－２－プロピル基等の鎖状含ハロゲンアルキル基、２－ヨードシクロヘキシル基、２－ブロモシクロヘキシル基、２－クロロシクロヘキシル基、２－フルオロシクロヘキシル基等の環状含ハロゲンアルキル基、２－プロペニル基、イソプロペニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基等の鎖状アルケニル基、２－シクロペンテニル基、２－シクロヘキセニル基、３－シクロヘキセニル基等の環状アルケニル基、２－プロピニル基、１－ブチニル基、２－ブチニル基、３－ブチニル基、１－ペンチニル基、２－ペンチニル基、３－ペンチニル基、４－ペンチニル基等の鎖状アルキニル基、フェニル基、３－メトキシフェニル基、４－メトキシフェニル基、３，５－ジメトキシフェニル基、４－フェノキシフェニル基等のフェニル基、２－ヨードフェニル基、２－ブロモフェニル基、２－クロロフェニル基、２－フルオロフェニル基、３－ヨードフェニル基、３－ブロモフェニル基、３－クロロフェニル基、３－フルオロフェニル基、４－ヨードフェニル基、４－ブロモフェニル基、４－クロロフェニル基、４－フルオロフェニル基、３，５－ジヨードフェニル基、３，５－ジブロモフェニル基、３，５－ジクロロフェニル基、３，５－ジフルオロフェニル基等の含ハロゲンフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、３－アミノ－２－ナフチル基等のナフチル基等が挙げられる。

【００９４】
前記Ｒ^{3}及びＲ^{4}は、同種でもよく相互に異なっていてもよい。また前記に例示した官能基群は単なる例示に過ぎず、本実施の形態はこれらに限定されるものではない。

【００９５】
前記一般式（３）で表される化合物の具体例としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジプロピルアセトアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジブチルアセトアセトアミド、Ｎ，Ｎ－エチルメチルアセトアセトア

ミド、Ｎ，Ｎ－メチルプルピルアセトアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ブチルメチルアセトアセトアミド等が挙げられる。但し、これらの化合物は単なる例示に過ぎず、本実施の形態はこれらに限定されるものではない。

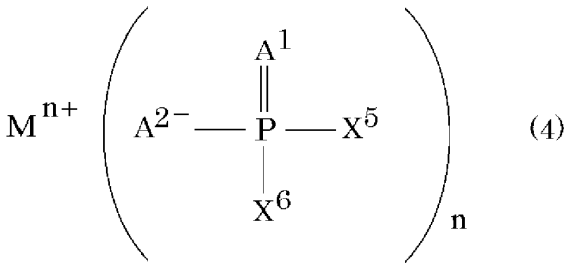
【００９６】

［一般式（４）で表されるリン化合物］

下記一般式（４）において、M^{n+}については、すでに説明した通りであり、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アルミニウムイオン、遷移金属イオン又はオニウムイオンを表す。従って、これらの詳細な説明は省略する。

【００９７】

【化１８】



(4)

【００９８】

前記A^1及びA^2は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表す。

【００９９】

前記一般式（４）に於いて、前記X^5及びX^6は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、又はハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基（以下、「ハロゲン原子等を有するアルキル基」という。）を表す。アルキル基、及びハロゲン原子等を有するアルキル基の炭素数は１～２０の範囲であり、好ましくは１～１０、より好ましくは１～４である。また、前記不飽和結合の数は１～１０の範囲が好ましく、１～５の範囲がより好ましく、１～３の範囲が特に好ましい。

【０１００】

前記ハロゲン原子としては、ヨウ素、臭素、塩素、フッ素を表す。

【０１０１】

前記アルキル基又はハロゲン原子等を有するアルキル基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基、２－ヨードエチル基、２－ブロモエチル基、２－クロロエチル基、２－フルオロエチル基、１，２－ジヨードエチル基、１，２－ジブロモエチル基、１，２－ジクロロエチル基、１，２－ジフルオロエチル基、２，２－ジヨードエチル基、２，２－ジブロモエチル基、２，２－ジクロロエチル基、２，２－ジフルオロエチル基、２，２，２－トリブロモエチル基、２，２，２－トリクロロエチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、ヘキサフルオロ－２－プロピル基等の鎖状含ハロゲンアルキル基、２－ヨードシクロヘキシル基、２－ブロモシクロヘキシル基、２－クロロシクロヘキシル基、２－フルオロシクロヘキシル基等の環状含ハロゲンアルキル基、２－プロペニル基、イソプロペニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基等の鎖状アルケニル基、２－シクロペンテニル基、２－シクロヘキセニル基、３－シクロヘキセニル基等の環状アルケニル基、２－プロピニル基、１－ブチニル基、２－ブチニル基、３－ブチニル基、１－ペンチニル基、２－ペンチニル基、３－ペンチニル基、４－ペンチニル基等の鎖状アルキニル基、フェニル基、３－メトキシフェニル基、４－メトキシフェニル基、３，５－ジメトキシフェニル基、４－フェノキシフェニル基等のフェニル基、２－ヨードフェニル基、２－ブロモフェニ

ル基、２－クロロフェニル基、２－フルオロフェニル基、３－ヨードフェニル基、３－ブロモフェニル基、３－クロロフェニル基、３－フルオロフェニル基、４－ヨードフェニル基、４－ブロモフェニル基、４－クロロフェニル基、４－フルオロフェニル基、３，５－ジヨードフェニル基、３，５－ジブロモフェニル基、３，５－ジクロロフェニル基、３，５－ジフルオロフェニル基等の含ハロゲンフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、３－アミノ－２－ナフチル基等のナフチル基等が挙げられる。

【０１０２】

尚、前記ハロゲン原子とは、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素の原子を意味する。また、前記ヘテロ原子とは、酸素、窒素又は硫黄等の原子を意味する。前記ハロゲン原子等を有するアルキル基において、前記ハロゲン原子及びヘテロ原子は、当該アルキル基中の水素の一部又は全部がこれらのハロゲン原子及び／又はヘテロ原子の何れかで置換されていてもよい。

【０１０３】

また、前記X^5とX^6は、前記アルキル基、又はハロゲン原子等を有するアルキル基の何れかが、相互に結合して環状構造を形成するものであってもよい。この場合、前記X^1とX^2におけるアルキル基又はハロゲン原子等を有するアルキル基は、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基等の直鎖アルキレン基、ヨードメチレン基、ジヨードメチレン基、ブロモメチレン基、ジブロモメチレン基、フルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基、ヨードエチレン基、１，１－ジヨードエチレン基、１，２－ジヨードエチレン基、トリヨードエチレン基、テトラヨードエチレン基、クロロエチレン基、１，１－ジクロロエチレン基、１，２－ジクロロエチレン基、トリクロロエチレン基、テトラクロロエチレン基、フルオロエチレン基、１，１－ジフルオロエチレン基、１，２－ジフルオロエチレン基、トリフルオロエチレン基、テトラフルオロエチレン基等の含ハロゲン直鎖アルキレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基、ベンジレン基、ナフチレン基、アントラシレン基、ナフタシレン基、ペンタシレン基のような環状炭化水素基及びその一部又は全部をハロゲン原子等に置き換えたものとなる。

【０１０４】

前記X^5とX^6は、前記に例示した官能基群に於いて、同種でもよく相互に異なっていてもよい。また前記に例示した官能基群は単なる例示に過ぎず、これらに限定されるものではない。

【０１０５】

前記一般式（４）で表されるリン化合物の具体例としては、例えば、入手が容易なジフルオロリン酸リチウムやジフルオロリン酸ナトリウム等が挙げられる。

【０１０６】

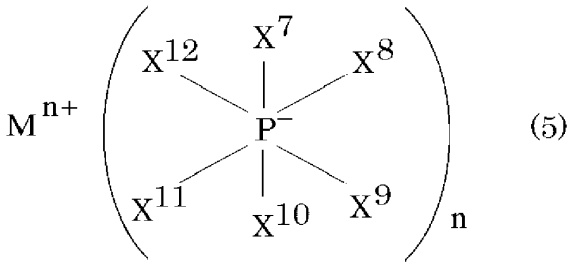
［一般式（５）で表されるリン化合物］

次に、下記一般式（５）で表されるリン化合物について説明する。但し、前記一般式（４）で表されるリン化合物において説明したものと同一のものについては、その説明を省略する。

【０１０７】

CosMX Exhibit 1002, Page 622 of 888

【化１９】



(5)

前記一般式（５）に於いて、前記M^{n+}及び価数ｎは、前記一般式（４）で述べたのと同様である。

【０１０８】

前記一般式（５）に於いて、前記X^{7}～X^{12}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基（以下、「ハロゲン原子等を有するアルキル基」という。）、ハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基（以下、「ハロゲン原子等を有するアルコキシ基」という。）、又はハロゲン原子、ヘテロ原子若しくは不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基（以下、「ハロゲン原子等を有するアルキルチオ基」という。）を表す。前記アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子等を有するアルキル基、ハロゲン原子等を有するアルコキシ基及びハロゲン原子等を有するアルキルチオ基の炭素数は１～２０の範囲であり、好ましくは１～１０、より好ましくは１～４である。また、不飽和結合の数は１～１０の範囲が好ましく、１～５の範囲がより好ましく、１～３の範囲が特に好ましい。

【０１０９】

前記ハロゲン原子及びヘテロ原子は、前記一般式（４）で述べたのと同様である。また、前記ハロゲン原子等を有するアルキル基、ハロゲン原子等を有するアルコキシ基及びハロゲン原子等を有するアルキルチオ基において、前記ハロゲン原子及びヘテロ原子は、これらの官能基中の水素の一部又は全部がこれらのハロゲン原子及び／又はヘテロ原子の何れかで置換されていてもよい。

【０１１０】

前記X^{7}～X^{12}は、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基、ヨードメチル基、ブロモメチル基、クロロメチル基、フルオロメチル基、ジヨードメチル基、ジブロモメチル基、ジクロロメチル基、ジフルオロメチル基、トリヨードメチル基、トリブロモメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、２－ヨードエチル基、２－ブロモエチル基、２－クロロエチル基、２－フルオロエチル基、１，２－ジヨードエチル基、１，２－ジブロモエチル基、１，２－ジクロロエチル基、１，２－ジフルオロエチル基、２，２－ジヨードエチル基、２，２－ジブロモエチル基、２，２－ジクロロエチル基、２，２－ジフルオロエチル基、２，２，２－トリブロモエチル基、２，２，２－トリクロロエチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、ヘキサフルオロ－２－プロピル基等の鎖状含ハロゲンアルキル基、２－ヨードシクロヘキシル基、２－ブロモシクロヘキシル基、２－クロロシクロヘキシル基、２－フルオロシクロヘキシル基等の環状含ハロゲンアルキル基、２－プロペニル基、イソプロペニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基等の鎖状アルケニル基、２－シクロペンテニル基、２－シクロヘキセニル基、３－シクロヘキセニル基等の環状アルケニル基、２－プロピニル基、１－ブチニル基、２－ブチニル基、３－ブチニル基

、１－ペンチニル基、２－ペンチニル基、３－ペンチニル基、４－ペンチニル基等の鎖状アルキニル基、フェニル基、３－メトキシフェニル基、４－メトキシフェニル基、３，５－ジメトキシフェニル基、４－フェノキシフェニル基等のフェニル基、２－ヨードフェニル基、２－ブロモフェニル基、２－クロロフェニル基、２－フルオロフェニル基、３－ヨードフェニル基、３－ブロモフェニル基、３－クロロフェニル基、３－フルオロフェニル基、４－ヨードフェニル基、４－ブロモフェニル基、４－クロロフェニル基、４－フルオロフェニル基、３，５－ジヨードフェニル基、３，５－ジブロモフェニル基、３，５－ジクロロフェニル基、３，５－ジフルオロフェニル基等の含ハロゲンフェニル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基等の鎖状アルコキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキソキシ基等の環状アルコキシ基、２－ヨードエトキシ基、２－ブロモエトキシ基、２－クロロエトキシ基、２－フルオロエトキシ基、１，２－ジヨードエトキシ基、１，２－ジブロモエトキシ基、１，２－ジクロロエトキシ基、１，２－ジフルオロエトキシ基、２，２－ジヨードエトキシ基、２，２－ジブロモエトキシ基、２，２－ジクロロエトキシ基、２，２－ジフルオロエトキシ基、２，２，２－トリブロモエトキシ基、２，２，２－トリクロロエトキシ基、２，２，２－トリフルオロエトキシ基、ヘキサフルオロ－２－プロポキシ基等の鎖状含ハロゲンアルコキシ基、２－ヨードシクロヘキソキシ基、２－ブロモシクロヘキソキシ基、２－クロロシクロヘキソキシ基、２－フルオロシクロヘキソキシ基等の環状含ハロゲンアルコキシ基、２－プロペノキシ基、イソプロペノキシ基、２－ブテノキシ基、３－ブテノキシ基等の鎖状アルケニルアルコキシ基、２－シクロペンテノキシ基、２－シクロヘキセノキシ基、３－シクロヘキセノキシ基等の環状アルケニルアルコキシ基、２－プロピノキシ基、１－ブチノキシ基、２－ブチノキシ基、３－ブチノキシ基、１－ペンチノキシ基、２－ペンチノキシ基、３－ペンチノキシ基、４－ペンチノキシ基等の鎖状アルキニルアルコキシ基、フェノキシ基、３－メチルフェノキシ基、４－メチルフェノキシ基、３，５－ジメチルフェノキシ基等のフェノキシ基、２－ヨードフェノキシ基、２－ブロモフェノキシ基、２－クロロフェノキシ基、２－フルオロフェノキシ基、３－ヨードフェノキシ基、３－ブロモフェノキシ基、３－クロロフェノキシ基、３－フルオロフェノキシ基、４－ヨードフェノキシ基、４－ブロモフェノキシ基、４－クロロフェノキシ基、４－フルオロフェノキシ基、３，５－ジヨードフェノキシ基、３，５－ジブロフェノキシ基、３，５－ジクロロフェノキシ基、３，５－ジフルオロフェノキシ基等の含ハロゲンフェノキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、イオプロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基等のアルキルチオ基等が挙げられる。

【０１１１】

また、前記X^7～X^{12}は、任意に選択される少なくとも１つの組合せが、－ＯＯＣ－Ｚ－ＣＯＯ－、－ＯＯＣ－Ｚ－Ｏ－又は－Ｏ－Ｚ－Ｏ－の環状構造の何れかを形成していてもよい。前記X^7～X^{12}が２以上の環状構造を形成する場合、当該環状構造は相互に同一でもよく、異なっていてもよい。また、前記Ｚは、炭素数が０～２０の炭化水素基、又は炭素数が０～２０の範囲であって、ハロゲン原子、ヘテロ原子、不飽和結合若しくは環状構造の少なくとも何れか１つを有する炭化水素基を表す。また、不飽和結合の数は１～１０の範囲が好ましく、１～５の範囲がより好ましく、１～３の範囲が特に好ましい。

【０１１２】

前記Ｚとしては特に限定されず、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基等の直鎖アルキレン基、ヨードメチレン基、ジヨードメチレン基、ブロモメチレン基、ジブロモメチレン基、フルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基、ヨードエチレン基、１，１－ジヨードエチレン基、１，２－ジヨードエチレン基、トリヨードエチレン基、テトラヨードエチレン基、クロロエチレン基、１，１－ジクロロエチレン基、１，２－ジクロロエチレン基、トリクロロエチレン基、テトラクロロエチレン基、フルオロエチレン基、１，１－ジフルオロエチレン基、１，２－ジフルオロエチレン基、トリフルオロエチレン基、テトラフルオロエチレン基等の含ハロゲン直鎖アルキレン基、シクロヘキシ

CosMX Exhibit 1002, Page 624 of 888

レン基、フェニレン基、ベンジレン基、ナフチレン基、アントラシレン基、ナフタシレン基、ペンタシレン基のような環状炭化水素基及びその一部又は全部をハロゲンに置き換えたもの等が挙げられる。

【０１１３】

例えばＺの炭素数が０の場合、－ＯＯＣ－Ｚ－ＣＯＯ－は－ＯＯＣ－ＣＯＯ－であり、オキサレート基を表す。また、前記Ｚが１，２－フェニレン基である場合、－Ｏ－Ｚ－Ｏ－はベンゼンジオラート基を表し、－Ｏ－Ｚ－ＣＯＯ－はサリチラート基を表す。

【０１１４】

尚、前記一般式（５）で表されるリン化合物としては、例えば、入手が容易なリチウムジフルオロビスオキサレートホスフェート、ナトリウムジフルオロビスオキサレートホスフェート、リチウムテトラフルオロオキサレートホスフェート、ナトリウムテトラフルオロオキサレートホスフェート等が挙げられる。

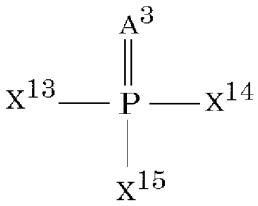
【０１１５】

［一般式（６）で表されるリン化合物］

次に、下記一般式（６）で表されるリン化合物について説明する。但し、前記一般式（４）及び（５）で表されるリン化合物において説明したものと同一のものについては、その説明を省略する。

【０１１６】

【化２０】



(6)

【０１１７】

前記Ａ^{3}は酸素原子、硫黄原子又はセレン原子を表す。

【０１１８】

前記Ｘ^{13}～Ｘ^{15}は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子、ヘテロ原子又は不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基（以下、「ハロゲン原子等を有するアルキル基」という。）、ハロゲン原子、ヘテロ原子又は不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基（以下、「ハロゲン原子等を有するアルコキシ基」という。）、又はハロゲン原子、ヘテロ原子又は不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基（以下、「ハロゲン原子等を有するアルキルチオ基」という。）を表す。前記アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子等を有するアルキル基、ハロゲン原子等を有するアルコキシ基及びハロゲン原子等を有するアルキルチオ基の炭素数は１～２０の範囲であり、好ましくは１～１０、より好ましくは１～４である。また、不飽和結合の数は１～１０の範囲が好ましく、１～５の範囲がより好ましく、１～３の範囲が特に好ましい。

【０１１９】

前記Ｘ^{13}～Ｘ^{15}は特に限定されず、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基、ヨードメチル基、ブロモメチル基、クロロメチル基、フルオロメチル基、ジヨードメチル基、ジブロモメチル基、ジクロロメチル基、ジフルオロメチル基、トリヨードメチル基、トリ

ブロモメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、２－ヨードエチル基、２－ブロモエチル基、２－クロロエチル基、２－フルオロエチル基、１，２－ジヨードエチル基、１，２－ジブロモエチル基、１，２－ジクロロエチル基、１，２－ジフルオロエチル基、２，２－ジヨードエチル基、２，２－ジブロモエチル基、２，２－ジクロロエチル基、２，２－ジフルオロエチル基、２，２，２－トリブロモエチル基、２，２，２－トリクロロエチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、ヘキサフルオロ－２－プロピル基等の鎖状含ハロゲンアルキル基、２－ヨードシクロヘキシル基、２－ブロモシクロヘキシル基、２－クロロシクロヘキシル基、２－フルオロシクロヘキシル基等の環状含ハロゲンアルキル基、２－プロペニル基、イソプロペニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基等の鎖状アルケニル基、２－シクロペンテニル基、２－シクロヘキセニル基、３－シクロヘキセニル基等の環状アルケニル基、２－プロピニル基、１－ブチニル基、２－ブチニル基、３－ブチニル基、１－ペンチニル基、２－ペンチニル基、３－ペンチニル基、４－ペンチニル基等の鎖状アルキニル基、フェニル基、３－メトキシフェニル基、４－メトキシフェニル基、３，５－ジメトキシフェニル基、４－フェノキシフェニル基等のフェニル基、２－ヨードフェニル基、２－ブロモフェニル基、２－クロロフェニル基、２－フルオロフェニル基、３－ヨードフェニル基、３－ブロモフェニル基、３－クロロフェニル基、３－フルオロフェニル基、４－ヨードフェニル基、４－ブロモフェニル基、４－クロロフェニル基、４－フルオロフェニル基、３，５－ジヨードフェニル基、３，５－ジブロモフェニル基、３，５－ジクロロフェニル基、３，５－ジフルオロフェニル基等の含ハロゲンフェニル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基等の鎖状アルコキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキソキシ基等の環状アルコキシ基、２－ヨードエトキシ基、２－ブロモエトキシ基、２－クロロエトキシ基、２－フルオロエトキシ基、１，２－ジヨードエトキシ基、１，２－ジブロモエトキシ基、１，２－ジクロロエトキシ基、１，２－ジフルオロエトキシ基、２，２－ジヨードエトキシ基、２，２－ジブロモエトキシ基、２，２－ジクロロエトキシ基、２，２－ジフルオロエトキシ基、２，２，２－トリブロモエトキシ基、２，２，２－トリクロロエトキシ基、２，２，２－トリフルオロエトキシ基、ヘキサフルオロ－２－プロポキシ基等の鎖状含ハロゲンアルコキシ基、２－ヨードシクロヘキソキシ基、２－ブロモシクロヘキソキシ基、２－クロロシクロヘキソキシ基、２－フルオロシクロヘキソキシ基等の環状含ハロゲンアルコキシ基、２－プロペノキシ基、イソプロペノキシ基、２－ブテノキシ基、３－ブテノキシ基等の鎖状アルケニルアルコキシ基、２－シクロペンテノキシ基、２－シクロヘキセノキシ基、３－シクロヘキセノキシ基等の環状アルケニルアルコキシ基、２－プロピノキシ基、１－ブチノキシ基、２－ブチノキシ基、３－ブチノキシ基、１－ペンチノキシ基、２－ペンチノキシ基、３－ペンチノキシ基、４－ペンチノキシ基等の鎖状アルキニルアルコキシ基、フェノキシ基、３－メチルフェノキシ基、４－メチルフェノキシ基、３，５－ジメチルフェノキシ基等のフェノキシ基、２－ヨードフェノキシ基、２－ブロモフェノキシ基、２－クロロフェノキシ基、２－フルオロフェノキシ基、３－ヨードフェノキシ基、３－ブロモフェノキシ基、３－クロロフェノキシ基、３－フルオロフェノキシ基、４－ヨードフェノキシ基、４－ブロモフェノキシ基、４－クロロフェノキシ基、４－フルオロフェノキシ基、３，５－ジヨードフェノキシ基、３，５－ジブロモフェノキシ基、３，５－ジクロロフェノキシ基、３，５－ジフルオロフェノキシ基等の含ハロゲンフェノキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、イオプロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基等のアルキルチオ基等が挙げられる。

【０１２０】

また、前記X^{13}～X^{15}は、任意に選択される少なくとも１つの組合せにより、前記アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子等を有するアルキル基、ハロゲン原子等を有するアルコキシ基又はハロゲン原子等を有するアルキルチオ基の何れかが、相互に結合して環状構造を形成するものであってもよい。この場合、前記X^{9}～X^{11}における前記アルキル基等が、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基等の直鎖

CosMX Exhibit 1002, Page 626 of 888

アルキレン基、ヨードメチレン基、ジヨードメチレン基、ブロモメチレン基、ジブロモメチレン基、フルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基、ヨードエチレン基、１，１－ジヨードエチレン基、１，２－ジヨードエチレン基、トリヨードエチレン基、テトラヨードエチレン基、クロロエチレン基、１，１－ジクロロエチレン基、１，２－ジクロロエチレン基、トリクロロエチレン基、テトラクロロエチレン基、フルオロエチレン基、１，１－ジフルオロエチレン基、１，２－ジフルオロエチレン基、トリフルオロエチレン基、テトラフルオロエチレン基等の含ハロゲン直鎖アルキレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基、ベンジレン基、ナフチレン基、アントラシレン基、ナフタシレン基、ペンタシレン基のような環状炭化水素基及びその一部又は全部をハロゲン原子等に置き換えたものとなる。

【０１２１】

前記ハロゲン原子及びヘテロ原子は、前記一般式（４）で述べたのと同様である。また、前記ハロゲン原子等を有するアルキル基、ハロゲン原子等を有するアルコキシ基及びハロゲン原子等を有するアルキルチオ基において、前記ハロゲン原子及びヘテロ原子は、それらの官能基中の水素の一部又は全部がこれらのハロゲン原子及び／又はヘテロ原子の何れかで置換されていてもよい。

【０１２２】

前記一般式（６）で表されるリン化合物の具体例としては、例えば、入手が容易なリン酸トリメチル、リン酸トリエチルやリン酸トリス（２，２，２－トリフルオロエチル）、ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）ホスホン酸等が挙げられる。

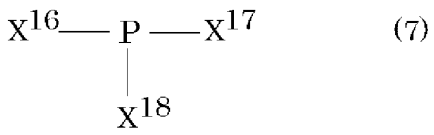
【０１２３】

［一般式（７）の何れかで表されるリン化合物］

次に、下記一般式（７）で表されるリン化合物について説明する。但し、前記一般式（４）～（６）で表されるリン化合物において説明したものと同一のものについては、その説明を省略する。

【０１２４】

【化２１】



(7)

【０１２５】

前記X^{16}～X^{18}は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子、ヘテロ原子又は不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキル基（以下、「ハロゲン原子等を有するアルキル基」という。）、ハロゲン原子、ヘテロ原子又は不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルコキシ基（以下、「ハロゲン原子等を有するアルコキシ基」という。）、又はハロゲン原子、ヘテロ原子又は不飽和結合の少なくとも何れか一つを有するアルキルチオ基（以下、「ハロゲン原子等を有するアルキルチオ基」という。）を表す。前記アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子等を有するアルキル基、ハロゲン原子等を有するアルコキシ基及びハロゲン原子等を有するアルキルチオ基の炭素数は１～２０の範囲であり、好ましくは１～１０、より好ましくは１～４である。また、不飽和結合の数は１～１０の範囲が好ましく、１～５の範囲がより好ましく、１～３の範囲が特に好ましい。

CosMX Exhibit 1002, Page 627 of 888

【０１２６】
前記Ｘ^{16}～Ｘ^{18}は特に限定されず、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基、ヨードメチル基、ブロモメチル基、クロロメチル基、フルオロメチル基、ジヨードメチル基、ジブロモメチル基、ジクロロメチル基、ジフルオロメチル基、トリヨードメチル基、トリブロモメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、２－ヨードエチル基、２－ブロモエチル基、２－クロロエチル基、２－フルオロエチル基、１，２－ジヨードエチル基、１，２－ジブロモエチル基、１，２－ジクロロエチル基、１，２－ジフルオロエチル基、２，２－ジヨードエチル基、２，２－ジブロモエチル基、２，２－ジクロロエチル基、２，２－ジフルオロエチル基、２，２，２－トリブロモエチル基、２，２，２－トリクロロエチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、ヘキサフルオロ－２－プロピル基等の鎖状含ハロゲンアルキル基、２－ヨードシクロヘキシル基、２－ブロモシクロヘキシル基、２－クロロシクロヘキシル基、２－フルオロシクロヘキシル基等の環状含ハロゲンアルキル基、２－プロペニル基、イソプロペニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基等の鎖状アルケニル基、２－シクロペンテニル基、２－シクロヘキセニル基、３－シクロヘキセニル基等の環状アルケニル基、２－プロピニル基、１－ブチニル基、２－ブチニル基、３－ブチニル基、１－ペンチニル基、２－ペンチニル基、３－ペンチニル基、４－ペンチニル基等の鎖状アルキニル基、フェニル基、３－メトキシフェニル基、４－メトキシフェニル基、３，５－ジメトキシフェニル基、４－フェノキシフェニル基等のフェニル基、２－ヨードフェニル基、２－ブロモフェニル基、２－クロロフェニル基、２－フルオロフェニル基、３－ヨードフェニル基、３－ブロモフェニル基、３－クロロフェニル基、３－フルオロフェニル基、４－ヨードフェニル基、４－ブロモフェニル基、４－クロロフェニル基、４－フルオロフェニル基、３，５－ジヨードフェニル基、３，５－ジブロモフェニル基、３，５－ジクロロフェニル基、３，５－ジフルオロフェニル基等の含ハロゲンフェニル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基等の鎖状アルコキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキソキシ基等の環状アルコキシ基、２－ヨードエトキシ基、２－ブロモエトキシ基、２－クロロエトキシ基、２－フルオロエトキシ基、１，２－ジヨードエトキシ基、１，２－ジブロモエトキシ基、１，２－ジクロロエトキシ基、１，２－ジフルオロエトキシ基、２，２－ジヨードエトキシ基、２，２－ジブロモエトキシ基、２，２－ジクロロエトキシ基、２，２－ジフルオロエトキシ基、２，２，２－トリブロモエトキシ基、２，２，２－トリクロロエトキシ基、２，２，２－トリフルオロエトキシ基、ヘキサフルオロ－２－プロポキシ基等の鎖状含ハロゲンアルコキシ基、２－ヨードシクロヘキソキシ基、２－ブロモシクロヘキソキシ基、２－クロロシクロヘキソキシ基、２－フルオロシクロヘキソキシ基等の環状含ハロゲンアルコキシ基、２－プロペノキシ基、イソプロペノキシ基、２－ブテノキシ基、３－ブテノキシ基等の鎖状アルケニルアルコキシ基、２－シクロペンテノキシ基、２－シクロヘキセノキシ基、３－シクロヘキセノキシ基等の環状アルケニルアルコキシ基、２－プロピノキシ基、１－ブチノキシ基、２－ブチノキシ基、３－ブチノキシ基、１－ペンチノキシ基、２－ペンチノキシ基、３－ペンチノキシ基、４－ペンチノキシ基等の鎖状アルキニルアルコキシ基、フェノキシ基、３－メチルフェノキシ基、４－メチルフェノキシ基、３，５－ジメチルフェノキシ基等のフェノキシ基、２－ヨードフェノキシ基、２－ブロモフェノキシ基、２－クロロフェノキシ基、２－フルオロフェノキシ基、３－ヨードフェノキシ基、３－ブロモフェノキシ基、３－クロロフェノキシ基、３－フルオロフェノキシ基、４－ヨードフェノキシ基、４－ブロモフェノキシ基、４－クロロフェノキシ基、４－フルオロフェノキシ基、３，５－ジヨードフェノキシ基、３，５－ジブロモフェノキシ基、３，５－ジクロロフェノキシ基、３，５－ジフルオロフェノキシ基等の含ハロゲンフェノキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、イオプロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基等のアルキルチオ基等が挙げられる。

【０１２７】

また、前記X^{16}～X^{18}は、任意に選択される１つの組合せにより、前記アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子等を有するアルキル基、ハロゲン原子等を有するアルコキシ基又はハロゲン原子等を有するアルキルチオ基の何れかが、相互に結合して環状構造を形成するものであってもよい。この場合、前記X^{16}～X^{18}における前記アルキル基等が、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基等の直鎖アルキレン基、ヨードメチレン基、ジヨードメチレン基、ブロモメチレン基、ジブロモメチレン基、フルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基、ヨードエチレン基、１，１－ジヨードエチレン基、１，２－ジヨードエチレン基、トリヨードエチレン基、テトラヨードエチレン基、クロロエチレン基、１，１－ジクロロエチレン基、１，２－ジクロロエチレン基、トリクロロエチレン基、テトラクロロエチレン基、フルオロエチレン基、１，１－ジフルオロエチレン基、１，２－ジフルオロエチレン基、トリフルオロエチレン基、テトラフルオロエチレン基等の含ハロゲン直鎖アルキレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基、ベンジレン基、ナフチレン基、アントラシレン基、ナフタシレン基、ペンタシレン基のような環状炭化水素基及びその一部又は全部をハロゲン原子等に置き換えたものとなる。

【０１２８】

前記一般式（７）で表されるリン化合物の具体例としては、例えば、入手が容易なトリメチルホスフィンやメチルジフェニルホスフィン等が挙げられる

【０１２９】

前記成分（Ｂ）の添加量は、非水電解液の全質量に対し０．０５質量％～５質量％の範囲内であることが好ましく、０．１質量％～３質量％の範囲内であることがより好ましく、０．５質量％～２質量％の範囲あることが特に好ましい。前記添加量を０．０５質量％以上にすることにより、添加剤としての効果、即ち、電極表面に安定した皮膜を形成することができる。一方、前記添加量を５質量％以下にすることにより、非水電解液中の電解質の非水電解液溶媒に対する溶解性が低下するのを抑制することができる。

【０１３０】

また、本実施の形態に於いて、前記成分（Ｂ）は、少なくとも１種類が非水電解液中に含まれていればよいが、含有させる成分（Ｂ）の種類の数は、好ましくは５種類以下であり、より好ましくは３種類以下であり、特に好ましくは２種類以下である。成分（Ｂ）の種類を低減することにより、非水電解液の製造の際における工程の複雑化を抑制することができる。

【０１３１】

＜電解質＞

前記電解質としては、従来公知のものを採用することができる。例えば、リチウムイオン電池用の場合はリチウム塩が用いられ、ナトリウムイオン電池用の場合はナトリウム塩が用いられる。従って、二次電池の種類に応じて電解質の種類は適宜選択すればよい。

【０１３２】

また、前記電解質としては、フッ素を含有するアニオンを含有するものが好ましい。その様なフッ素含有のアニオンの具体例としては、例えばBF_4^-、PF_6^-、$BF_3CF_3^-$、$BF_3C_2F_5^-$、$CF_3SO_3^-$、$C_2F_5SO_3^-$、$C_3F_7SO_3^-$、$C_4F_9SO_3^-$、$N(SO_2F)_2^-$、$N(CF_3SO_2)_2^-$、$N(C_2F_5SO_2)_2^-$、$N(CF_3SO_2)(CF_3CO)^-$、$N(CF_3SO_2)(C_2F_5SO_2)^-$、$C(CF_3SO_2)_3^-$等が挙げられる。これらは一種単独で、又は二種以上を併用することができる。フッ素含有アニオンのうち、非水電解液の安全性・安定性、電気伝導率やサイクル特性の向上の観点からは、BF_4^-、PF_6^-、$N(CF_3SO_2)_2^-$が好ましく、BF_4^-、PF_6^-が特に好ましい。

【０１３３】

前記電解質の前記有機溶媒に対する濃度は特に限定されず、通常は０．１～２Ｍ、好ましくは０．１５～１．８Ｍ、より好ましくは０．２～１．５Ｍ、特に好ましくは０．３～１．２Ｍである。濃度を０．１Ｍ以上にすることにより、非水電解液の電気伝導率が不十

CosMX Exhibit 1002, Page 629 of 888

分となるのを防止することができる。その一方、濃度を２Ｍ以下にすることにより、非水電解液の粘度上昇により電気伝導率が低下するのを抑制し、二次電池性能が低下するのを防止することができる。

【０１３４】

＜有機溶媒＞

前記非水電解液に用いられる前記有機溶媒（非水溶媒）としては特に限定されず、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、リン酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、ラクトン化合物、鎖状エステル、ニトリル化合物、アミド化合物、スルホン化合物等が挙げられる。これらの有機溶媒のうち、リチウム二次電池用有機溶媒として一般的に使用されており、入手の容易さや性能の観点からは、炭酸エステルが好ましい。

【０１３５】

前記環状炭酸エステルとしては特に限定されず、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられる。これらのうち、リチウム二次電池の充電効率を向上させる点からは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネートが好ましい。前記鎖状炭酸エステルとしては特に限定されず、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等が挙げられる。これらのうち、リチウム二次電池の充電効率を向上させる点からは、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが好ましい。前記リン酸エステルとしては特に限定されず、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル等が挙げられる。前記環状エーテルとしては特に限定されず、例えば、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン等が挙げられる。前記鎖状エーテルとしては特に限定されず、例えば、ジメトキシエタン等が挙げられる。前記ラクトン化合物としては特に限定されず、例えば、γ－ブチロラクトン等が挙げられる。前記鎖状エステルとしては特に限定されず、例えば、メチルプロピオネート、メチルアセテート、エチルアセテート、メチルホルメート等が挙げられる。前記ニトリル化合物としては特に限定されず、例えば、アセトニトリル等が挙げられる。前記アミド化合物としては特に限定されず、例えば、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。前記スルホン化合物としては特に限定されず、例えば、スルホラン、メチルスルホラン等が挙げられる。また、前記有機溶媒分子中に含まれる炭化水素基の水素を少なくとも一部フッ素で置換したものも好適に用いることができる。これらの有機溶媒は一種単独で又は二種以上を混合して用いてもよい。

【０１３６】

＜非水電解液の製造＞

本実施の形態の非水電解液の製造方法は、前記有機溶媒に前記電解質の塩を添加する第１工程と、当該電解質の塩の添加後の有機溶媒に、前記成分（Ａ）を添加する第２工程と、当該電解質の塩及び前記成分（Ａ）の添加後の前記有機溶媒に、前記成分（Ｂ）を添加し、二次電池用非水電解液を作製する第３工程とを少なくとも含む。但し、前記第２工程及び第３工程においては、気泡を脱泡するための工程を行わない。

【０１３７】

前記第１工程において、有機溶媒に電解質の塩を添加する方法としては特に限定されず、従来公知の方法を採用することができる。また、添加する際の温度条件についても特に限定されないが、通常は１０℃～４０℃、好ましくは１５℃～３５℃、より好ましくは２０℃～３０℃の範囲内で行われる。

【０１３８】

前記第２工程においては、電解質の塩が添加された有機溶媒に対し、さらに前記成分（Ａ）を添加する。成分（Ａ）の添加方法としては特に限定されず、従来公知の方法を採用することができる。複数種の成分（Ａ）を添加する場合、それらの添加の順序は適宜必要に応じて設定することができる。また、成分（Ａ）の添加の際、本実施の形態に於いては、気泡の発生が抑制されるため、消泡工程の省略が可能になる。その結果、本実施の形態に於いては、生産効率の向上が図られる。尚、成分（Ａ）の添加の際の温度条件について

CosMX Exhibit 1002, Page 630 of 888

も特に限定されず、通常は１０℃～４０℃、好ましくは１５℃～３５℃、より好ましくは２０℃～３０℃の範囲内で行われる。

【０１３９】

前記第３工程においては、前記電解質の塩及び成分（Ａ）の添加後の有機溶媒に対し、さらに、前記成分（Ｂ）を添加する。成分（Ｂ）の添加方法としては特に限定されず、従来公知の方法を採用することができる。複数種の成分（Ｂ）を添加する場合、それらの添加の順序は適宜必要に応じて設定することができる。また、成分（Ｂ）の添加の際、本実施の形態に於いては、気泡の発生が抑制されるため消泡工程の省略が可能になる。その結果、生産効率の一層の向上が図られる。

【０１４０】

尚、有機溶媒、電解質の塩、成分（Ａ）及び成分（Ｂ）としては、製造効率を低下させない範囲内で予め精製等して、不純物が極力少ないものを用いることが好ましい。

【０１４１】

＜その他＞

本実施の形態に係る非水電解液には、従来公知のその他の添加剤が添加されていてもよい。

【０１４２】

（二次電池）

次に、本発明の二次電池として、リチウムイオン二次電池を例にして以下に説明する。図１は、前記非水電解液を備えたリチウムイオン二次電池の概略を示す断面模式図である。

【０１４３】

本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池は、図１に示すように、正極缶４と負極缶５とで形成される内部空間に、正極缶４側から正極１、セパレータ３、負極２、スペーサー７の順に積層された積層体が収納された構造を有している。負極缶５とスペーサー７との間にスプリング８を介在させることによって、正極１と負極２を適度に圧着固定している。本実施の形態の成分（Ａ）及び成分（Ｂ）の化合物を含有する非水電解液は、正極１、セパレータ３及び負極２の間に含浸されている。正極缶４及び負極缶５の間にガスケット６を介在させた状態で、正極缶４及び負極缶５を挟持させることによって両者を結合し、前記積層体を密閉状態にしている。

【０１４４】

前記正極１における正極活物質層の材料としては特に限定されず、例えば、リチウムイオンが拡散可能な構造を持つ遷移金属化合物、又はその遷移金属化合物とリチウムの酸化物が挙げられる。具体的には、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$Li_2MnO_3+LiMeO_2$（Ｍｅ＝Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ）固溶体、$LiFePO_4$、$LiCoPO_4$、$LiMnPO_4$、Li_2FePO_4F、$LiNi_xCo_yMn_zO_2$（$0\leqq x\leqq 1$、$0\leqq y\leqq 1$、$0\leqq z\leqq 1$、$x+y+z=1$）、$LiNi_xCoyAl_zO_2$（$0\leqq x\leqq 1$、$0\leqq y\leqq 1$、$0\leqq z\leqq 1$、$x+y+z=1$）、$LiFeF_3$、TiO_2、V_2O_5、MoO_3等の酸化物、TiS_2、ＦｅＳ等の硫化物、又はポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子、活性炭、ラジカルを発生するポリマー、カーボン材料等が使用される。

【０１４５】

正極１は、前記に列挙した正極活物質を、公知の導電助剤や結着剤と共に加圧成型することにより、又は正極活物質を公知の導電助剤や結着剤と共にピロリドン等の有機溶剤に混合し、ペースト状にしたものをアルミニウム箔等の集電体に塗工後、乾燥することにより得ることができる。

【０１４６】

前記負極２における負極活物質層の材料としては、リチウムを吸蔵、放出することが可能な材料であれば特に限定されず、例えば、金属複合酸化物、リチウム金属、リチウム合金、ケイ素、ケイ素系合金、スズ系合金、金属酸化物、ポリアセチレン等の導電性重合体

CosMX Exhibit 1002, Page 631 of 888

、Ｌｉ－Ｃｏ－Ｎｉ系材料、炭素材料等が挙げられる。

【０１４７】

前記金属複合酸化物としては特に限定されず、例えば、$Li_xFe_2O_3$（$0 \leqq x \leqq 1$）、Li_xWO_2（$0 \leqq x \leqq 1$）、$Sn_xMe^1_{1-x}Me^2_yO_z$（Me^1＝Ｍｎ、Ｆｅ、Ｐｂ、Ｇｅであり、Me^2＝Ａｌ、Ｂ、Ｐ、Ｓｉ、周期律表の１～３族の元素、ハロゲンであり、$0 < x \leqq 1$、$1 \leqq y \leqq 3$、$1 \leqq z \leqq 8$）等が挙げられる。

【０１４８】

前記金属酸化物としては特に限定されず、例えばSnO、SnO_2、SiO_x（$0 < x < 2$）、PbO、PbO_2、Pb_2O_3、Pb_3O_4、Sb_2O_3、Sb_2O_4、Sb_2O_5、GeO、GeO_2、Bi_2O_3、Bi_2O_4、Bi_2O_5等が挙げられる。

【０１４９】

前記炭素材料としては特に限定されず、例えば天然黒鉛、人造黒鉛、ホウ素化黒鉛、フッ化黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、ピッチ系炭素繊維黒鉛化物、カーボンナノチューブ、ハードカーボン、フラーレン等が挙げられる。

【０１５０】

負極２は、前記電極材料の箔状のものや粉末状のものを使用できる。粉末状の場合は、公知の導電助剤及び結着剤と共に加圧成型することにより、又は公知の導電助剤及び結着剤と共にピロリドン等の有機溶剤に混合し、ペースト状にしたものを銅箔等の集電体に塗工後、乾燥することにより得ることができる。

【０１５１】

本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池には、正極１と負極２の短絡を防止するために、両者の間に通常、セパレータ３が介在される。セパレータ３の材質や形状は特に制限されないが、上述の非水電解液が通過しやすく、絶縁体で、化学的に安定な材質であるものが好ましい。例えば、各種の高分子材料からなる微多孔性のフィルム、シート等が挙げられる。高分子材料の具体例としては、ナイロン（登録商標）、ニトロセルロース、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系高分子が用いられる。電気化学的な安定性・化学的安定性の観点からは、ポリオレフィン系高分子が好ましい。

【０１５２】

本実施の形態のリチウムイオン二次電池の最適な使用電圧は、正極１と負極２の組み合わせによって異なり、通常は、２．４～４．６Ｖの範囲内で使用可能である。

【０１５３】

本実施の形態のリチウムイオン二次電池の形状については特に制限はないが、図１に示すコイン型セルの他に、例えば、円筒型、角型、ラミネート型等が挙げられる。

【０１５４】

本実施の形態に係る非水電解液であると、非水電解液に気泡が発生するのを抑制することができるため、電池不要の低減が図れ、例えばリチウムイオン二次電池等に好適に用いることができる。但し、図１に示すリチウムイオン二次電池は、本発明の二次電池の一態様を例示的に示したものであり、本発明の二次電池はこれに限定されるものではない。

【実施例】

【０１５５】

以下に、この発明の好適な実施例を例示的に詳しく説明する。但し、この実施例に記載されている材料や配合量等は、特に限定的な記載がない限りは、この発明の範囲をそれらのみに限定する趣旨のものではない。

【０１５６】

（成分（Ａ）の合成）

ジクロロリン酸リチウム５ｇをＰＦＡ容器に投入し、続いてエタノール１６．４ｇを投入した。その後、攪拌しながら、トリエチルアミン８．６ｇを室温（２０℃）下で滴下した。滴下中、少し発熱し、白色沈殿が系内に析出するのが確認された。

【０１５７】

CosMX Exhibit 1002, Page 632 of 888

その後、ＰＦＡ容器を室温まで冷却して戻し、３時間攪拌した。さらに、減圧濾過を行い、白色沈殿物とエタノール溶液とを分離した。減圧下でろ液からエタノールを留去することにより、白色の固体５．１ｇを得た。得られた白色固体について、イオンクロマトグラフィー〈メトローム社製、商品名；ＩＣ－８５０〉を用いてアニオン分析を行ったところ、得られた白色個体はジエチルリン酸リチウムであることが確認された。

【０１５８】

（実施例１）

露点が－７０℃以下のアルゴン雰囲気ドライボックス内で、５０ｃｃのサンプル管（ラボラン）にエチレンカーボネート（ＥＣ）及びジメチルカーボネート（ＤＭＣ）からなる混合溶媒（体積比率でＥＣ：ＤＭＣ＝１：１、キシダ化学株式会社製、リチウムバッテリーグレード）２６．４６ｇ投入し、３．５４ｇのＬｉＰＦ$_6$を添加し濃度が１．０モル／リットルとなる様に調製した。

【０１５９】

次に、この混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを、最終生成物である非水電解液の全質量に対し、添加濃度が０．５質量％となる様に添加した。添加の際の液面の高さは２．７ｃｍであった。次に、サンプル管を３０回振とうさせ、再び液面の高さを測定したところ、気泡の発生により当該液面の高さは２．９ｃｍになり、液面が０．２ｃｍ上昇した。しかし、その後、サンプル管を静置し、気泡の消失時間を確認したところ３０秒でほぼ気泡が消失し、１分後には気泡が完全に消失していることを確認した。

【０１６０】

続いて、成分（Ｂ）としてのリチウムビスオキサレートボレートを、最終生成物である非水電解液の全質量に対し、添加濃度が０．５質量％となる様に、前記混合溶液に添加した。添加の際の液面の高さ（基準値）は２．７ｃｍであった。次に、サンプル管を３０回振とうさせ、再び液面の高さを測定したところ、気泡の発生により当該液面の高さは３．０ｃｍになっており、液面が０．３ｃｍ上昇した。その後、サンプル管を静置し、気泡の消失時間を確認したところ１０秒でほぼ気泡が消失し、３２秒後には気泡が完全に消失していることを確認した。結果を下記表１に示す。

【０１６１】

以上により、本実施例に係る非水電解液を作製した。

【０１６２】

（実施例２）

本実施例においては、実施例１の成分（Ｂ）としてのリチウムビスオキサレートボレートをトリエチルメチルアンモニウムビスオキサラトボレートに変更した。それ以外は、実施例１と同様にして、本実施例に係る非水電解液を調製した。

【０１６３】

ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒にＬｉＰＦ$_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。

【０１６４】

また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのトリエチルメチルアンモニウムビスオキサラトボレートを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．０ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は１９秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。

【０１６５】

（実施例３）

本実施例においては、実施例１の成分（Ｂ）としてのリチウムビスオキサレートボレートをリチウムビスサリチラートボレートに変更した。それ以外は、実施例１と同様にして、本実施例に係る非水電解液を調製した。

【０１６６】
ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒にＬｉＰＦ$_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。
【０１６７】
また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのリチウムビスサリチラートボレートを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．２ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は３２秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。
【０１６８】
（実施例４）
本実施例においては、実施例１の成分（Ｂ）としてのリチウムビスオキサレートボレートをリチウムビス［１，２’－ベンジオラート（２）－Ｏ，Ｏ’］ボレートに変更した。それ以外は、実施例１と同様にして、本実施例に係る非水電解液を調製した。
【０１６９】
ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒にＬｉＰＦ$_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。
【０１７０】
また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのリチウムビス［１，２’－ベンジオラート（２）－Ｏ，Ｏ’］ボレートを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．０ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は４６秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。
【０１７１】
（実施例５）
本実施例においては、実施例１の成分（Ｂ）としてのリチウムビスオキサレートボレートをホウ酸トリメチルに変更した。それ以外は、実施例１と同様にして、本実施例に係る非水電解液を調製した。
【０１７２】
ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒にＬｉＰＦ$_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。
【０１７３】
また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのホウ酸トリメチルを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．１ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は５１秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。
【０１７４】
（実施例６）
本実施例においては、実施例１の成分（Ｂ）としてのリチウムビスオキサレートボレートをマレイン酸無水物に変更した。それ以外は、実施例１と同様にして、本実施例に係る非水電解液を調製した。
【０１７５】
ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒にＬｉＰＦ

$_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。

【０１７６】

また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのマレイン酸無水物を添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．０ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は２５秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。

【０１７７】

（実施例７）

本実施例においては、実施例１の成分（Ｂ）としてのリチウムビスオキサレートボレートをビニレンカーボネートに変更した。それ以外は、実施例１と同様にして、本実施例に係る非水電解液を調製した。

【０１７８】

ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒にＬｉＰＦ$_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。

【０１７９】

また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのビニレンカーボネートを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．１ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は１５秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。

【０１８０】

（実施例８）

本実施例においては、実施例１の成分（Ｂ）としてのリチウムビスオキサレートボレートをフルオロエチレンカーボネートに変更した。それ以外は、実施例１と同様にして、本実施例に係る非水電解液を調製した。

【０１８１】

ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒にＬｉＰＦ$_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。

【０１８２】

また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのフルオロエチレンカーボネートを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．１ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は２１秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。

【０１８３】

（実施例９）

本実施例においては、実施例１の成分（Ｂ）としてのリチウムビスオキサレートボレートを１，３－プロパンスルトンに変更した。それ以外は、実施例１と同様にして、本実施例に係る非水電解液を調製した。

【０１８４】

ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒にＬｉＰＦ$_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃ

CosMX Exhibit 1002, Page 635 of 888

ｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。

【０１８５】

また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としての１，３－プロパンスルトンを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．２ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は２８秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。

【０１８６】

（実施例１０）

本実施例においては、実施例１の成分（Ｂ）としてのリチウムビスオキサレートボレートをＮ，Ｎ－ジメチルアセトアセトアミドに変更した。それ以外は、実施例１と同様にして、本実施例に係る非水電解液を調製した。

【０１８７】

ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒に$LiPF_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。

【０１８８】

また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのＮ，Ｎ－ジメチルアセトアセトアミドを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は２６秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。

【０１８９】

（実施例１１）

本実施例においては、実施例１の成分（Ｂ）としてのリチウムビスオキサレートボレートをジフルオロリン酸リチウムに変更した。それ以外は、実施例１と同様にして、本実施例に係る非水電解液を調製した。

【０１９０】

ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒に$LiPF_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。

【０１９１】

また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのジフルオロリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．０ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は３０秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。

【０１９２】

（実施例１２）

本実施例においては、実施例１の成分（Ｂ）としてのリチウムビスオキサレートボレートをリチウムジフルオロビスオキサレートホスフェートに変更した。それ以外は、実施例１と同様にして、本実施例に係る非水電解液を調製した。

【０１９３】

ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒に$LiPF_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。

CosMX Exhibit 1002, Page 636 of 888

【０１９４】
また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのリチウムジフルオロビスオキサレートホスフェートを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．２ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は５２秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。
【０１９５】
（実施例１３）
本実施例においては、実施例１の成分（Ｂ）としてのリチウムビスオキサレートボレートをリン酸トリメチルに変更した。それ以外は、実施例１と同様にして、本実施例に係る非水電解液を調製した。
【０１９６】
ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒に$LiPF_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。
【０１９７】
また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのリン酸トリメチルを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．１ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は１８秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。
【０１９８】
（実施例１４）
本実施例においては、実施例１の成分（Ｂ）としてのリチウムビスオキサレートボレートをリン酸トリス（２，２，２－トリフルオロエチル）に変更した。それ以外は、実施例１と同様にして、本実施例に係る非水電解液を調製した。
【０１９９】
ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒に$LiPF_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。
【０２００】
また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのリン酸トリス（２，２，２－トリフルオロエチル）を添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．２ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は４１秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。
【０２０１】
（実施例１５）
本実施例においては、実施例１のリチウムビスオキサレートボレートをビス（２，２，２－トリフルオロエチル）ホスホン酸に変更したこと以外は、実施例１と同様にして非水電解液を調製した。
【０２０２】
ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒に$LiPF_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。
【０２０３】
また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのビス（２，２，２－トリフル

オロエチル）ホスホン酸を添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．１ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は２３秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。

【０２０４】

（実施例１６）

本実施例においては、実施例１のリチウムビスオキサレートボレートをトリメチルホスフィンに変更したこと以外は、実施例１と同様にして非水電解液を調製した。

【０２０５】

ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒に$LiPF_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。

【０２０６】

また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのトリメチルホスフィンを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．０ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は３３秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。

【０２０７】

（実施例１７）

本実施例においては、実施例１のリチウムビスオキサレートボレートをメチルジフェニルホスフィンに変更したこと以外は、実施例１と同様にして非水電解液を調製した。

【０２０８】

ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒に$LiPF_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。

【０２０９】

また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのメチルジフェニルホスフィンを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．２ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は４３秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。

【０２１０】

（実施例１８）

本実施例においては、実施例７のビニレンカーボネートの濃度を０．５質量％から０．０５質量％に変更した。それ以外は、実施例７と同様にして、本実施例に係る非水電解液を調製した。

【０２１１】

ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒に$LiPF_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。

【０２１２】

また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのビニレンカーボネートを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．１ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は２０秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。

【０２１３】

（実施例１９）
本実施例においては、実施例７のビニレンカーボネートの濃度を０．５質量％から５質量％に変更した。それ以外は、実施例７と同様にして、本実施例に係る非水電解液を調製した。
【０２１４】
ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒に$LiPF_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。
【０２１５】
また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのビニレンカーボネートを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．１ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は１８秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。
【０２１６】
（実施例２０）
本実施例においては、実施例７のジエチルリン酸リチウムの濃度を０．５質量％から５質量％に変更し、ビニレンカーボネートの濃度を０．５質量％から５質量％に変更した。それ以外は、実施例７と同様にして、本実施例に係る非水電解液を調製した。
【０２１７】
ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒に$LiPF_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。
【０２１８】
また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのビニレンカーボネートを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は３５秒後には完全に消失した。結果を下記表１に示す。
【０２１９】
（実施例２１）
本実施例においては、実施例７のジエチルリン酸リチウムの濃度を０．５質量％から０．０５質量％に変更し、ビニレンカーボネートの濃度を０．５質量％から０．０５質量％に変更した。それ以外は、実施例７と同様にして、本実施例に係る非水電解液を調製した。
【０２２０】
ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒に$LiPF_6$を添加した混合溶液に、成分（Ａ）としてのジエチルリン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．９ｃｍであった。このときに発生した気泡は３０秒でほぼ消失し、１分後には当該気泡が完全に消失した。
【０２２１】
また、成分（Ａ）添加後の混合溶液に成分（Ｂ）としてのビニレンカーボネートを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは２．８ｃｍであった。また、このときに発生した気泡は１２秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。
【０２２２】
（比較例１）

先ず、前記実施例１と同様にして、ＥＣ及びＤＭＣからなる混合溶媒（体積比率でＥＣ：ＤＭＣ＝１：１）に、濃度１．０モル／リットルのＬｉＰＦ$_6$を添加した混合溶液を用意した。

【０２２３】

次に、前記混合溶液に、ビス（２，２，２トリフルオロエチル）リン酸リチウムを、最終生成物である非水電解液の全質量に対し、添加濃度が０．５質量％となる様に添加した。添加の際の液面の高さは２．７ｃｍであった。次に、サンプル管を３０回振とうさせ、再び液面の高さを測定したところ、気泡の発生により当該液面の高さは３．４ｃｍになっており、液面が０．７ｃｍ上昇した。その後、サンプル管を静置し、１２０秒経過後でも気泡は消失しなかった。

【０２２４】

続いて、前記混合溶液に対し、気泡を消失させるため真空ポンプによる吸引脱気を行った。これにより、混合溶液の気泡を消失させた。これにより、本比較例に係る非水電解液を作成した。

【０２２５】

（比較例２）

本比較例においては、比較例１で調製した電解液に対し、さらに成分（Ｂ）としてのリチウムビスオキサレートボレートを濃度が０．５質量％となるように添加した。それ以外は、比較例１と同様にして、本比較例に係る非水電解液を調製した。

【０２２６】

ここで、エチレンカーボネート及びジメチルカーボネートからなる混合溶媒にＬｉＰＦ$_6$を添加した混合溶液に、ビス（２，２，２トリフルオロエチル）リン酸リチウムを添加した後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．４ｃｍであった。また、気泡は１２０秒経過後でも消失しなかった。

【０２２７】

続いて、気泡を消失させるため真空ポンプによる吸引脱気を行った後、成分（Ｂ）としてのリチウムビスオキサレートボレートを添加した。添加後の液面高さは２．７ｃｍであり、サンプル管を３０回振とうさせた後の液面の高さは３．４ｃｍであった。また、気泡は７５秒後に完全に消失した。結果を下記表１に示す。

【０２２８】

【表１】

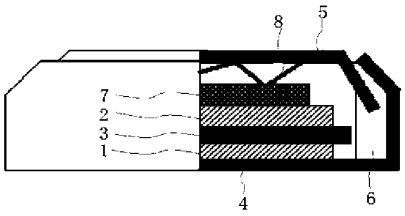
	電解質	成分（A）	成分（B）	基準値からの液面の高さ(cm)	気泡消失までの時間（秒）
実施例1	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	リチウムビスオキサレートボレート	0.3	32
実施例2	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	トリエチルメチルアンモニウムビスオキサレートボレート	0.3	19
実施例3	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	リチウムビスサリチラートボレート	0.5	32
実施例4	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	リチウムビス[1,2'－ベンゼンジオラート(2)－O，O']ボレート	0.3	46
実施例5	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	ホウ酸トリメチル	0.4	51
実施例6	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	マレイン酸無水物	0.3	25
実施例7	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	ビニレンカーボネート	0.4	15
実施例8	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	フルオロエチレンカーボネート	0.4	21
実施例9	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	プロパンスルトン	0.5	28
実施例10	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	N、N－ジメチルアセトアセトアミド	0.2	26
実施例11	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	ジフルオロリン酸リチウム	0.3	30
実施例12	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	リチウムジフルオロビスオキサレートホスフェート	0.5	52
実施例13	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	リン酸トリメチル	0.4	18
実施例14	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	リン酸トリス（2，2，2－トリフルオロエチル）	0.5	41
実施例15	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	ビス（2，2，2－トリフルオロエチル）ホスホン酸	0.4	23
実施例16	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	トリメチルホスフィン	0.3	33
実施例17	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	メチルジフェニルホスフィン	0.5	43
実施例18	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	ビニレンカーボネート	0.4	20
実施例19	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	ビニレンカーボネート	0.4	18
実施例20	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	ビニレンカーボネート	0.2	35
実施例21	LiPF6	ジエチルリン酸リチウム	ビニレンカーボネート	0.1	12
比較例1	LiPF6	ビス（2，2，2－トリフルオロエチル）リン酸リチウム	－	0.7	120秒後でも消失せず
比較例2	LiPF6	ビス（2，2，2－トリフルオロエチル）リン酸リチウム	リチウムビスオキサレートボレート	0.7	75

【符号の説明】

【０２２９】

1　正極
2　負極
3　セパレータ
4　正極缶
5　負極缶
6　ガスケット
7　スペーサー

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　山本　雅士
大阪府堺市堺区海山町７丁２２７番地　ステラケミファ株式会社三宝工場内
(72)発明者　西田　哲郎
大阪府堺市堺区海山町７丁２２７番地　ステラケミファ株式会社三宝工場内

Ｆターム(参考) 5H029 AJ14 AK01 AK02 AK03 AK04 AK05 AK06 AK08 AK16 AL02
AL03 AL06 AL07 AL11 AL12 AL16 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 BJ03 CJ08 HJ01 HJ02

Abstract of CN105680088 (A)

The invention discloses a non-aqueous electrolyte solution for a high-voltage lithium ion secondary battery. The non-aqueous electrolyte solution comprises a non-aqueous solvent, a lithium salt dissolved in the non-aqueous solvent and additives, wherein the non-aqueous solvent comprises 1-15mass% of fluorobenzene in the electrolyte; and the additives comprise fluoroethylene carbonate (FEC) and a tri-nitrile material. Due to the non-aqueous electrolyte solution for the high-voltage lithium ion secondary battery, the high-voltage lithium ion secondary battery can obtain excellent cycling performance and high-temperature performance.

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105680088 A
(43)申请公布日 2016.06.15

(21)申请号 201610077028.4

(22)申请日 2016.02.03

(71)申请人 东莞市凯欣电池材料有限公司
地址 523000 广东省东莞市茶山镇生态产业园区兴业路旁

(72)发明人 万华平 占孝云 仰永军 王再盛

(74)专利代理机构 东莞市冠诚知识产权代理有限公司 44272
代理人 张作林

(51)Int.Cl.
H01M 10/0525(2010.01)
H01M 10/0567(2010.01)
H01M 10/0569(2010.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种高电压锂离子二次电池用非水电解质溶液及高电压锂离子电池

(57)摘要

本发明公开了一种高电压锂离子二次电池用非水电解质溶液，其包括非水溶剂和溶于该非水溶剂的锂盐以及添加剂，所述非水有机溶剂中包括在电解液中的质量百分含量为1～15%的氟苯；所述添加剂包括氟代碳酸乙烯酯(FEC)和三腈类物质。本发明的高电压锂离子电池用非水电解质溶液可以使高电压锂离子电池获得优良的循环性能和高温性能。

CN 105680088 A

1.一种高电压锂离子二次电池用非水电解质溶液，其包括非水溶剂和溶于该非水溶剂的锂盐以及添加剂，其特征在于：

所述非水有机溶剂中包括在电解液中的质量百分含量为1～15％的氟苯；

所述添加剂包括氟代碳酸乙烯酯(FEC)和具有式I所示结构化合物，式I为：

结构式I

式中Q_1，Q_2是碳原子数为1～6的基团；Q_1、Q_2分别为直链亚烃基、具有饱和支链的亚烃基的任一种。

2.根据权利要求1所述的高电压锂离子二次电池用非水电解质溶液，其特征在于，所述氟苯在电解液中的质量百分含量为1～15％。

3.根据权利要求1所述的高电压锂离子二次电池用非水电解质溶液，所述氟代碳酸乙烯酯在电解液中的质量百分含量为1％～6％。

4.根据权利要求1所述的高电压锂离子二次电池用非水电解质溶液，其特征在于，所述具有式1所示化合物在电解液中的质量百分含量为0.1％～4％。

5.根据权利要求1所述的高电压锂离子二次电池用非水电解质溶液，其特征在于，所述非水有机溶剂还包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、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、γ-丁内酯、γ-戊内酯、δ-戊内酯、ε-己内酯中的一种及以上。

6.根据权利要求1所述的高电压锂离子二次电池用非水电解质溶液，其特征在于，所述锂盐为六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、双氟草酸硼酸锂、双草酸硼酸锂和双氟磺酰亚胺锂盐中的一种及以上。

7.根据权利要求1～6任意一项所述的高电压锂离子二次电池用非水电解质溶液，其特征在于，所述电解液还含有己二腈、丁二腈、1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1,3-丙烯磺酸内酯中的一种或几种添加剂，且上述各添加剂在电解液中的质量百分比分别为0.1～5％。

8.一种高电压锂离子电池，充电截止电压大于4.2V而不高于4.5V，包括正极、负极和置于正极与负极之间的隔膜，其特征在于，还包括权利要求1至7任意一项所述的高电压锂离子二次电池用非水电解质溶液。

9.根据权利要求8所述的高电压锂离子电池，其特征在于，所述正极的活性物质的结构式为：$Li\ Ni_x\ Co_y\ Mn_z\ L_{(1-x-y-z)}O_2$，其中，L为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe，$0 \le x \le 1$，$0 \le y \le 1$，$0 \le z \le 1$。

10.根据权利要求8所述的高电压锂离子电池，其特征在于，正极材料为$LiCo_xL_{1-x}O_2$，其中，L为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe，$0<x \le 1$。

CosMX Exhibit 1002, Page 646 of 888

一种高电压锂离子二次电池用非水电解质溶液及高电压锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池制备领域，本发明具体涉及一种高电压锂离子二次电池用非水电解质溶液及高电压锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池是新一代最具竞争力的电池，被称为“绿色环保能源”，是解决当代环境污染问题和能源问题的首选技术。近年来，在高能电池领域中锂离子电池已取得了巨大成功，但消费者仍然期望综合性能更高的电池面世，而这取决于对新的电极材料和电解质体系的研究和开发。

[0003] 目前智能手机、平板电脑等电子数码产品对电池的能量密度要求越来越高，使得商用锂离子电池难以满足要求。提升电池的能量密度可以通过以下两种方式：

[0004] 1.选择高容量和高压实正负极材料；

[0005] 2.提高电池的工作电压。

[0006] 然而在高电压电池中，在正极材料充电电压提高的同时，电解液的氧化分解现象会加剧，从而导致电池性能的劣化。另外，高电压电池在使用过程中普遍存在正极金属离子溶出的现象，特别是电池在经过长时间的高温存储后，正极金属离子的溶出进一步加剧，导致电池的保持容量偏低。

[0007] 氟代碳酸乙二酯(FEC)由于其具有较高的分解电压和抗氧化性，同时具有较好的成膜特性，目前普遍用于高电压锂离子电池电解液中以保证高电压电池的循环性能。但FEC作为高电压电池的电解液的添加剂，也存在较多问题。其高温特性较差，在高温下容易分解产生游离酸(HF)，容易导致电池在高温循环后厚度膨胀和内阻增长较大；同时由于其在高温下分解产生游离酸，会进一步加剧高电压正极的金属离子溶出，会进一步劣化高电压锂离子电池长时间高温存储性能。

[0008] 为了解决含有氟代碳酸乙烯酯添加剂的锂离子电池在高温存储过程中的胀气问题，申请号为CN201110157665的中国专利采用在电解液中通过添加有机二腈类物质(NC-(CH_2)n-CN，其中n＝2～4)的方法。这种方法虽然可以在一定程度上改善锂离子电池的高温存储性能，但该方法却受到一定的限制。例如当要求循环性能与高温存储性能同时进一步提高时，这两种结果会出现矛盾。

[0009] 美国专利US 2008/0311481A1(Samsung SDI Co.,Ltd)公开含有两个腈基的醚/芳基化合物，改善电池在高电压和高温条件下的气胀，改善高温存储性能，其电池性能有待进一步改进。

[0010] 有鉴于此，确有必要提供一种改善高电压下稳定性好、同时兼顾循环和高温性能的电解液方法。

发明内容

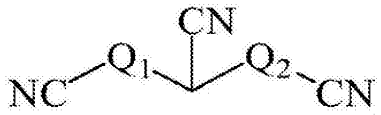
CosMX Exhibit 1002, Page 647 of 888

[0011] 本发明的首要目的在于克服现有技术的缺点与不足，提供一种高电压锂离子二次电池用非水电解质溶液及高电压锂离子电池。

[0012] 为了解决上述技术问题，本发明采用的技术方案为：

[0013] 一种高电压锂离子二次电池用非水电解质溶液，其包括非水溶剂和溶于该非水溶剂的锂盐以及添加剂，所述非水有机溶剂中包括在电解液中的质量百分含量为1～15％的氟苯；

[0014] 所述添加剂包括氟代碳酸乙烯酯(FEC)和具有式I所示结构化合物，式I为：

[0015] 

结构式I

[0016] 式中Q_1，Q_2是碳原子数为1～6的基团；Q_1、Q_2分别为直链亚烃基、具有饱和支链的亚烃基的任一种。

[0017] 所述氟苯在电解液中的质量百分含量为1～15％。

[0018] 所述氟代碳酸乙烯酯在电解液中的质量百分含量为1％～6％。

[0019] 所述具有式1所示化合物在电解液中的质量百分含量为0.1％～4％。

[0020] 所述非水有机溶剂还包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、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、γ-丁内酯、γ-戊内酯、δ-戊内酯、ε-己内酯中的一种及以上。

[0021] 所述锂盐为六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、双氟草酸硼酸锂、双草酸硼酸锂和双氟磺酰亚胺锂盐中的一种及以上。

[0022] 所述电解液还含有己二腈、丁二腈、1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1,3-丙烯磺酸内酯中的一种或几种添加剂，且上述各添加剂在电解液中的质量百分比分别为0.1～5％。

[0023] 一种高电压锂离子电池，充电截止电压大于4.2V而不高于4.5V，包括正极、负极和置于正极与负极之间的隔膜，还包括所述的高电压锂离子二次电池用非水电解质溶液。

[0024] 所述正极的活性物质的结构式为：$Li\ Ni_x\ Co_y\ Mn_z\ L_{(1-x-y-z)}O_2$，其中，L为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe，$0 \le x \le 1$，$0 \le y \le 1$，$0 \le z \le 1$。

[0025] 正极材料为$LiCo_xL_{1-x}O_2$，其中，L为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe，$0<x \le 1$。

[0026] 本发明的技术原理是：

[0027] 氟苯溶剂稳定性好，通过调节电解液中溶剂的比例和添加添加剂，使得氟苯在高电压下而不被氧化产生气体；在较高的电压下，氟苯被均匀地吸附在阴极表面，这就使得其他环状碳酸酯和链状碳酸酯不能直接充分地与高压正极材料接触，在很大程度上抑制溶剂的分解和气体的产生；氟苯在电解液中可以一定程度上减弱碳酸酯溶剂和$LiPF_6$中Li^+发生键合作用，减少了碳酸酯类酯键的断裂分解导致的产气。所述氟苯在非水电解液中的质量百分含量为1％～15％。若太低则不能有效改善高温存储性能；若太高则因其对正负极的钝化作用，显著增大阴阳极界面的阻抗，同时降低电解液的电导率，劣化电池性能。

CosMX Exhibit 1002, Page 648 of 888

[0028] 氟代碳酸酯类添加剂借助F元素的吸电子效应，有利于提高溶剂分子在碳负极表面的还原电位，优化固体电解质界面膜，改善电解液与活性材料的相容性，进而稳定电极的电化学性能，具有较好的耐抗氧化能力，可以显著改善高电压电池的循环性能。当氟代碳酸乙烯酯(FEC)的含量小于1％时，其在负极的成膜效果较差，对循环起不到应有的改善作用，当含量大于6％时，其在高温下容易分解产气，导致电池气胀严重，劣化高温存储性能。

[0029] 式I所示三腈类物质能吸收少量水和HF，形成酰胺类物质，降低由于HF和POF3等的催化使电解液溶剂分解造成的高温胀气；腈类物质在首次充放电过程中会在正极表面形成稳定膜，有效抑制正极氧化电解液，从而抑制高温胀气。有机三腈类添加剂活性比丁二腈、己二腈要高，因此具有更好的高温性能。当式I所示结构化合物在非水电解液中的质量百分含量低于0.1％时，其与正极活性材料中过渡金属元素形成的络合结构不够致密，无法有效抑制非水电解液与正极活性材料之间的氧化还原反应，从而无法改善锂离子电池的高温存储性能和循环性能；当式I所示三腈类物质在非水电解液中的质量百分含量高于4％时，其与正极活性材料中的过渡金属元素形成的络合层过厚，引起阴极阻抗显著增加，会导致锂离子电池的循环性能变差。

[0030] 本发明的优点在于：

[0031] (1)高电压电解液中含有1％～15％氟苯，抑制了电解液的分解，减少了电池的产气量，从而改善锂离子电池的高温存储性能；氟苯在电解液中可以减弱碳酸酯溶剂和LiPF6中Li^+发生键合作用，这在一定程度上减少了碳酸酯类酯键的断裂分解导致的产气。

[0032] (2)添加剂中1％～6％的氟代碳酸乙烯酯(FEC)，其具有较高的分解电压和抗氧化性，同时在负极可以形成优良的SEI，保证高电压电池具有优良的循环性能；

[0033] (3)添加剂中0.1％～4％的具有式I所示结构化合物，可以和金属离子发生络合作用，降低电解液分解，抑制金属离子溶出，保护正极，提高电池高温性能；

[0034] (4)本发明的高电压锂离子电池用非水电解质溶液具有使得高电压锂离子电池获得优良的循环性能和高温性能的有益效果。

具体实施方式

[0035] 下面通过示例性的实施例对本发明进行进一步的阐述；但本发明的范围不应局限于实施例的范围，任何不偏离本发明主旨的变化或改变能够为本领域的技术人员所理解，都在本发明的保护范围以内。

[0036] 实施例1

[0037] 1、本实施例高电压锂离子电池的制备方法，根据电池的容量设计(454261PL:1640mAh)，正负极材料容量确定涂布面密度。正极活性物质购自湖南杉杉高电压钴酸锂材料；负极活性物质购自江西紫宸科技。其正极制备步骤、负极制备步骤、电解液制备步骤、隔膜制备步骤和电池组装步骤说明如下；

[0038] 所述正极制备步骤为：按96.8:2.0:1.2的质量比混合高电压正极活性材料钴酸锂，导电碳黑和粘结剂聚偏二氟乙烯，分散在N-甲基-2-吡咯烷酮中，得到正极浆料，将正极浆料均匀涂布在铝箔的两面上，经过烘干、压延和真空干燥，并用超声波焊机焊上铝制引出线后得到正极板，极板的厚度在100-150μm之间；

[0039] 所述负极制备步骤为：按96:1:1.2:1.8的质量比混合石墨，导电碳黑、粘结剂丁苯

CosMX Exhibit 1002, Page 649 of 888

橡胶和羧甲基纤维素，分散在去离子水中，得到负极浆料，将负极浆料涂布在铜箔的两面上，经过烘干、压延和真空干燥，并用超声波焊机焊上镍制引出线后得到负极板，极板的厚度100-150μm之间；

[0040] 所述电解液制备步骤为：将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)，碳酸二乙酯(DEC)和氟苯(FB)按质量比为EC:PC:DEC:FB＝30:30:35:5进行混合，混合后加入浓度为1.15mol/L的六氟磷酸锂，加入基于电解液总重量3wt％1,3,6-己烷三腈、4.5wt％的氟代碳酸乙烯酯(FEC)。

[0041] 所述隔膜制备步骤为：采用聚丙烯、聚乙烯和聚丙烯三层隔离膜，厚度为20μm；

[0042] 锂离子电池的制备：将制得的正极片、隔膜、负极片按顺序叠好，使隔膜处于正负极片中间，卷绕得到裸电芯；将裸电芯置于外包装中，将上述制备的电解液注入到干燥后的电池中，封装、静置、化成、整形、容量测试，完成锂离子电池的制备。

[0043] 1)常温循环性能测试：在25℃下，将化成后的钴酸锂电池用1C恒流恒压充至4.45V，然后用1C恒流放电至3.0V。充/放电300次循环后计算第300次循环容量的保持率，计算公式如下：

[0044] 第300次循环容量保持率(％)＝(第300次循环放电容量/第1次循环放电容量)×100％；

[0045] 2)高温储存性能：将化成后的电池在常温下用0.5C恒流恒压充至4.45V，测量电池初始厚度，初始放电容量，然后在85℃储存4h，热测电池最终厚度，计算电池厚度膨胀率；之后以0.5C放电至3.0V测量电池的保持容量和恢复容量。计算公式如下：

[0046] 电池厚度膨胀率(％)＝(最终厚度-初始厚度)/初始厚度×100％；

[0047] 电池容量保持率(％)＝保持容量/初始容量×100％；

[0048] 电池容量恢复率(％)＝恢复容量/初始容量×100％。

[0049] 2、实施例2～10

[0050] 实施例2～10和对比例1～4，除了电解液中溶剂组成、添加剂组成与含量(基于电解液总重量)按表1所示添加外，其它均与实施例1相同。表1为电解液添加剂的各组分含量表和电池性能测试结果。表中PP为丙酸丙酯，FB为氟苯，EP为丙酸乙酯，DTD为硫酸乙烯酯，1,3-PS为1,3-丙烷磺内酯，SN为丁二腈。A1为1,3,5戊三甲腈(4379-04-8)、A2为1,2,3丙三甲腈(62872-44-0)、A3为1,3,6己烷三腈(1772-25-4)。

[0051] 表1.电解液添加剂各组分含量表和电池性能测试结果

CosMX Exhibit 1002, Page 650 of 888

[0052]

实施例	溶剂组成	添加剂及含量			常温循环300周保持率(%)	高温储存 85℃ 4h (0.5C/ CCCV~4.45V)		
		式I化合物(%)	FEC(%)	其他添加剂(%)		厚度膨胀率(%)	容量保持率(%)	容量恢复率(%)
实施例1	EC:PC:DEC:FB=30:30:35:5	A3:3.0	4.5	——	66.8	22.6	65.1	74.6
实施例2	EC:PC:DEC:FB=30:30:35:5	A2:4.0	4.5	——	60.1	23.4	62.6	71.7

[0053]

实施例3	EC:PC:DEC:FB=30:30:35:5	A1:2.0	4.5	——	63.8	20.1	64.9	73.6
实施例4	EC:PC:DEC:FB=30:30:30:10	A3:3.0	4.5	1.3-PS:3 AN:1.5	81.1	12.6	77.9	86.6
实施例5	EC:PC:DEC:FB=30:30:30:10	A3:3.0	4.5	1.3-PS:3 AN:1.5 DTD:0.5	85.2	8.6	80.6	90.1
实施例6	EC:PC:DEC:FB=30:20:35:15	A3:3.0	4.5	1.3-PS:3 AN:1.5	80.6	8.1	71.9	82.6
实施例7	EC:PC:DEC:FB=30:20:35:15	A3:3.0	6	1.3-PS:3 AN:1.5	81.8	13.8	79.0	88.9
实施例8	EC:PC:DEC:FB=30:20:35:15	A3:3.0	2	1.3-PS:3 AN:1.5	79.3	6.6	80.6	91.1
实施例9	EC:PC:DEC:FB:EP:PP=20:20:25:5:10:20	A1:2.0	2	1.3-PS:3 AN:1.5	88.1	5.6	82.1	93.8
实施例10	EC:PC:DEC:FB:EP:PP=20:20:25:5:10:20	A1:1.0	2	1.3-PS:3 AN:1.5	83.8	9.6	79.3	89.6
对比例1	EC:PC:DEC=30:20:50	A3:3.0	4.5	1.3-PS:3 AN:1.5	78.6	33.9	59.6	68.1
对比例2	EC:PC:DEC:FB=30:20:35:15	——	4.5	1.3-PS:3 AN:1.5	69.5	28.6	68.8	78.9
对比例3	EC:PC:DEC:FB:EP:PP=20:20:25:5:10:20	A1:2.0	——	1.3-PS:3 AN:1.5	49.3	26.1	69.1	78.8
对比例4	EC:PC:DEC:FB:EP:PP=20:20:25:5:10:20	——	2	1.3-PS:3 AN:1.5	67.7	28.6	70.9	80.6

[0054] 实施例6同对比例1和对比例2比较可知，不含A3的对比例2，或者不含氟苯的对比例1、常温循环第300圈的容量保持率低于实施例。高温存储(85℃储存4h)厚度膨胀率远高于实施例6，说明电池在4.45V满充状态85℃储存期间，正极未能得到更好地保护，致使电极同电解液副反应产气膨胀，容量保持率和恢复率均低。含有三腈类物质A3的实施例6常温循环性能和高温储存性能得到较大提升，究其原因，腈类物质在首次充放电过程中会在正极

CosMX Exhibit 1002, Page 651 of 888

表面形成稳定膜，有效抑制正极氧化电解液，从而抑制高温胀气。三腈类物质A3能吸收少量水和HF，形成酰胺类物质，降低由于HF和POF3等的催化使电解液溶剂分解造成的高温胀气。有机三腈类添加剂活性比双腈类添加剂活性高，因此具有更好的高温性能。

[0055] 电解液同时含有氟苯，在较高的电压下，氟苯被均匀地吸附在阴极表面，这就使得其他环状碳酸酯和链状碳酸酯不能直接充分地与高压正极材料接触，在很大程度上抑制溶剂的分解和气体的产生；氟苯在电解液中可以一定程度上减弱碳酸酯溶剂和$LiPF_6$中Li^+发生键合作用，这在一定程度上减少了碳酸酯类酯键的断裂分解导致的产气。

[0056] 实施例9同不含FEC的对比例3比较可知，对比例3常温循环300圈容量保持率低于50％，高温储存胀气明显，保持率和恢复率低。实施例9因为含有FEC，即使在截止电压为4.45V进行充放电循环也能表现出优异的循环性能。说明氟代碳酸酯具有较好的耐抗氧化能力，可以显著改善高电压电池的循环性能。

[0057] 实施例9同不含A1的对比例4比较可知，对比例4常温循环性能差，高温储存电池气胀明显，保持率和恢复率低。进一步地通过各实施例与对比例1-4进行对比，发现含有氟苯、式1化合物和氟代碳酸乙烯酯等添加剂组合能有效改善高电压钴酸锂电池的循环性能，可明显抑制了高温存储后的气胀，一定程度上兼顾了循环和高温性能。

[0058] 综上所述，本发明提供的高电压锂离子电池的电解液含有氟苯、有机三腈类式1化合物和氟代碳酸乙烯酯等添加剂组合能有效改善高电压钴酸锂电池的循环性能，可明显抑制了高温存储后的气胀，一定程度上兼顾了循环和高温性能。进一步还可以添加1,3-丙烷磺酸内酯，二腈化合物等多种添加剂的优化组合，确保高电压电池获得优良的循环性能，同时有效改善高电压电池的高温存储性能，明显地抑制了高电压高温存储后电池的气胀，达到了应用的需求。

[0059] 以上是针对本发明的可行实施例的具体说明，但该实施例并非用以限制本发明的专利范围，凡未脱离本发明技术精神所为的等效实施或变更，均应包含于本发明的专利范围之内。

CosMX Exhibit 1002, Page 652 of 888

Abstract of CN103401020 (A)

The invention specifically relates to a high-voltage lithium ion battery electrolyte, which belongs to the technical field of lithium ion battery electrolytes. The high-voltage lithium ion battery electrolyte provided by the invention comprises a non-aqueous solvent, a lithium salt and an additive, wherein the additive comprises a mixture of a fluoro-ether additive and an alkyl dinitrile additive. A lithium ion battery using the high-voltage lithium ion battery electrolyte has stable cycle performance at normal temperature, no gas generation at a high temperature condition and small changes of internal resistance. A preparation process for the high-voltage lithium ion battery electrolyte is simple and easy to implement and has good market prospects.

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103401020 A
(43)申请公布日 2013.11.20

(21)申请号 201310343724.1

(22)申请日 2013.08.08

(71)申请人 东莞市杉杉电池材料有限公司
地址 523085 广东省东莞市南城区水濂澎洞工业区五厂区

(72)发明人 丁祥欢 朱智聪 郭明

(74)专利代理机构 东莞市华南专利商标事务所有限公司 44215
代理人 李玉平

(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2010.01)

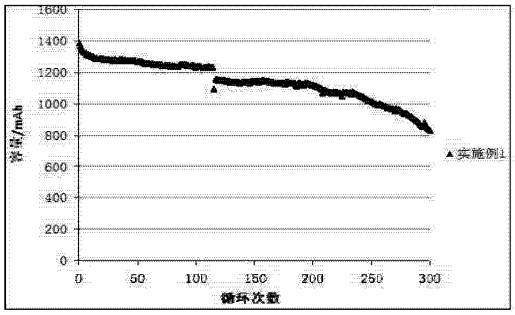
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54)发明名称

一种高电压锂离子电池电解液

(57)摘要

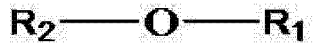
本发明属于锂离子电池电解液技术领域，具体涉及一种高电压锂离子电池电解液；本发明的高电压锂离子电池电解液包括非水溶剂、锂盐及添加剂，所述添加剂包括氟代醚类添加剂与烃基二腈类添加剂的混合物；使用本发明的高电压锂离子电池电解液的锂离子电池在常温下循环性能稳定，在高温条件下不气胀，内阻变化小。本发明的制备工艺简单，易于实施，具有较好的市场前景。



CN 103401020 A

1. 一种高电压锂离子电池电解液，所述高电压锂离子电池电解液包括非水溶剂、锂盐及添加剂，其特征在于：所述添加剂包括氟代醚类添加剂与烃基二腈类添加剂的混合物；

所述氟代醚类添加剂为具有式（1）所示结构的氟代醚类添加剂，

 　　（1）

其中，R_1、R_2 分别表示碳原子数为 1 ～ 6 的烃基，R_1、R_2 中的部分或全部氢被氟取代；

所述烃基二腈类添加剂为具有式（2）所示结构的烃基二腈类添加剂，

　　（2）

其中，R_3 表示碳原子数为 1 ～ 10 的烃基；烃基中部分基团被一个以上的烷基、亚甲基、苯基、乙烯基所取代。

2. 根据权利要求 1 所述的一种高电压锂离子电池电解液，其特征在于：所述氟代醚类添加剂与烃基二腈类添加剂的混合物在高电压锂离子电池电解液中的含量为 1.0wt% ～ 20wt%；其中氟代醚类添加剂与烃基二腈类添加剂之间的重量比为 0.1 ～ 10。

3. 根据权利要求 2 所述的一种高电压锂离子电池电解液，其特征在于：所述氟代醚类添加剂与烃基二腈类添加剂的混合物在高电

压锂离子电池电解液中的含量为 1.0wt% ～ 6wt%。

4. 根据权利要求 1 所述的一种高电压锂离子电池电解液，其特征在于：所述氟代醚类添加剂为 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHC_3F_7$、$CF_3CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_2CF_3$、$CF_3CF_2CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_3$、$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$、$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHC_3F_7$、$CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHC_3F_7$、$CF_2HCH_2OCF_2CF_2H$、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2H$ 中的一种或者两种以上按任意比例混合的混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的一种高电压锂离子电池电解液，其特征在于：所述烃基二腈类添加剂为丙二腈、丁二腈、己二腈、戊二腈、2- 甲基戊二腈、2- 亚甲基戊二腈、对苯二腈、辛二腈、庚二腈、2,3- 二氨基 - 丁烯二腈中的一种或者两种以上按任意比例混合的混合物。

6. 根据权利要求 1 所述的一种高电压锂离子电池电解液，其特征在于：所述非水溶剂为碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸甲丙酯、γ - 丁内酯中的任意两种以上。

7. 根据权利要求 1 所述的一种高电压锂离子电池电解液，其特征在于：所述非水溶剂在高电压锂离子电池电解液中的含量为 57.0wt% ～ 90.5wt%。

8. 根据权利要求 1 所述的一种高电压锂离子电池电解液，其特征在于：所述锂盐为六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、二（三氟甲基磺酰）亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂中的一种或者两种以上按任意比例混合的混合物。

9. 根据权利要求 1 所述的一种高电压锂离子电池电解液，其特征在于：所述锂盐在高电压锂离子电池电解液中的含量为 8.0wt% ～ 18.0wt%。

10. 根据权利要求 1~9 任意一项所述的一种高电压锂离子电池电解液，其特征在于：所述添加剂还包括碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙烯酯、1,3- 丙烷磺酸内酯、1,4- 丁烷磺酸内酯、氟代碳酸乙烯酯、双氟代碳酸乙烯酯、1- 丙烯 -1,3- 磺酸内酯中的一种以上；其在高电压锂离子电池电解液中的含量为 0.5wt% ～ 5.0wt%。

CosMX Exhibit 1002, Page 655 of 888

一种高电压锂离子电池电解液

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池电解液技术领域，具体涉及一种高电压锂离子电池电解液。

背景技术

[0002] 近年来智能手机、平板电脑等电子设备已极大地改变了人们的日常生活，随着智能电子设备功能的多样化，消费者对设备电池的容量要求也越来越高。

[0003] 提高电池容量的一种途径是对电池正负极材料微观结构进行调整，以提高电池的充放电电压。由于近年来技术人员的不断努力，目前已经出现最高工作电压在4.2V～5.0V的正极材料，现有技术中的锂离子电池电解液主要是基于碳酸乙烯酯(EC)的碳酸酯基电解液，在此高电压区间内进行充放电时，会发生氧化分解，导致电池循环性能迅速恶化，电池鼓胀严重，从而造成整个电池性能的下降。

[0004] 申请号为201210122805.4的中国发明专利申请公开了一种高电压锂离子电池的非水电解液，采用氟代碳酸酯替代普通电解液中常规碳酸酯类溶剂而得到的一种功能性电解液。上述专利申请文件中公开的使用氟代碳酸酯如FEC作为高电压添加剂及溶剂使用，虽然在高电压电解液中具有一定的作用，但是FEC在高温条件下会分解为VC(碳酸亚乙烯酯)与氢氟酸，氢氟酸的存在将会腐蚀负极表面的SEI膜，导致电池高温循环性能迅速恶化。

[0005] 因此，亟需提供一种克服现有技术的不足，使得最高工作电压在4.2V～5.0V的正极材料得到推广应用。

发明内容

[0006] 为解决上述问题，本发明提供一种高电压锂离子电池电解液，该电解液可以满足锂离子电池在高压条件下循环使用。

[0007] 本发明的目的是这样实现的。

[0008] 一种高电压锂离子电池电解液，所述高电压锂离子电池电解液包括非水溶剂、锂盐及添加剂，所述添加剂包括氟代醚类添加剂与烃基二腈类添加剂的混合物；

所述氟代醚类添加剂为具有式(1)所示结构的氟代醚类添加剂，

(1)

其中，R_1、R_2分别表示碳原子数为1～6的烃基，R_1、R_2中的部分或全部氢被氟取代；

所述烃基二腈类添加剂为具有式(2)所示结构的烃基二腈类添加剂，

(2)

其中，R_3表示碳原子数为1～10的烃基；烃基中部分基团被一个以上的烷基、亚甲基、苯基、乙烯基所取代。

[0009] 其中，所述氟代醚类添加剂与烃基二腈类添加剂的混合物在高电压锂离子电池电解液中的含量为1.0wt%～20wt%；其中氟代醚类添加剂与烃基二腈类添加剂之间的重量比

CosMX Exhibit 1002, Page 656 of 888

为 0.1 ～ 10。

[0010] 优选地，所述氟代醚类添加剂与烃基二腈类添加剂的混合物在高电压锂离子电池电解液中的含量为 1.0wt% ～ 6wt%。

[0011] 其中，所述氟代醚类添加剂为 $CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHC_3F_7$、$CF_3CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_2CF_3$、$CF_3CF_2CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_3$、$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$、$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHC_3F_7$、$CF_3CFHCF_2C(CH_3)_2OCF_2CFHC_3F_7$、$CF_2HCH_2OCF_2CF_2H$、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2CF_2H$、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2H$ 中的一种或者两种以上按任意比例混合的混合物。

[0012] 其中，所述烃基二腈类添加剂为丙二腈、丁二腈、己二腈、戊二腈、2- 甲基戊二腈、2- 亚甲基戊二腈、对苯二腈、辛二腈、庚二腈、2,3- 二氨基 - 丁烯二腈中的一种或者两种以上按任意比例混合的混合物。

[0013] 其中，所述非水溶剂为碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸钾丙酯、γ - 丁内酯中的任意两种以上。

[0014] 优选地，所述非水溶剂在高电压锂离子电池电解液中的含量为 57.0wt% ～ 90.5wt%。

[0015] 其中，所述锂盐为六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂、二（三氟甲基磺酰）亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂中的一种或者两种以上按任意比例混合的混合物。

[0016] 优选地，所述锂盐在高电压锂离子电池电解液中的含量为 8.0wt% ～ 18.0wt%。

[0017] 其中，所述添加剂还包括碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙烯酯、1,3- 丙烷磺酸内酯、1,4- 丁烷磺酸内酯、氟代碳酸乙烯酯、双氟代碳酸乙烯酯、1- 丙烯 -1,3- 磺酸内酯中的一种以上；其在高电压锂离子电池电解液中的含量为 0.5wt% ～ 5.0wt%。

[0018] 本发明的有益效果为：

本发明的高电压锂离子电池电解液包括非水溶剂、锂盐及添加剂，所述添加剂包括氟代醚类添加剂与烃基二腈类添加剂的混合物。氟代醚类添加剂有较高的氧化电位和较低的粘度，氟原子的引入使得氟代醚类添加剂具有一定的阻燃性，并且高温稳定性能较好。烃基二腈类添加剂存在的高极性的基团，可与电池正极表面结合形成保护膜，从而掩蔽正极表面活性位点，抑制正极与电解液之间的副反应以及由此可能产生的气体，改善高温性能和循环性能；抑制由此可能产生的正极结构崩溃而释放的热量，防止电解液的加速燃烧，或由于过充、内部短路、高温等造成的热失控；并可防止过渡金属在循环过程中部分溶出沉积在负极上。烃基二腈类添加剂具有较高的氧化分解电位，可抑制电解液在高电位下的氧化分解，从而解决电池在高电压条件下气胀严重、循环性能差的问题。

[0019] 本发明针对非水溶剂、锂盐及添加剂的各自物化特点，使氟代醚类添加剂与烃基二腈类添加剂的混合物与非水溶剂、锂盐经过合适的配比后，既能发挥各自优点又能相互抑制各自缺点，通过氟代醚类添加剂与烃基二腈类添加剂的混合物之间的协同作用，使制备的高电压锂离子电池电解液具有良好的耐高压性能与耐高温性能。使用本发明的高电压锂离子电池电解液的锂离子电池在常温下循环性能稳定，在高温条件下不气胀，内阻变化小。本发明的制备工艺简单，易于实施，具有较好的市场前景。

附图说明

CosMX Exhibit 1002, Page 657 of 888

[0020] 图 1 为对比例 1 的锂离子电池电解液制备的锂离子电池循环充放电容量曲线图。

[0021] 图 2 为对比例 2 的锂离子电池电解液制备的锂离子电池循环充放电容量曲线图。

[0022] 图 3 为实施例 1 的高电压锂离子电池电解液制备的锂离子电池循环充放电容量曲线图。

[0023] 图 4 为实施例 2 的高电压锂离子电池电解液制备的锂离子电池循环充放电容量曲线图。

[0024] 图 5 为实施例 3 的高电压锂离子电池电解液制备的锂离子电池循环充放电容量曲线图。

[0025] 图 6 为实施例 4 的高电压锂离子电池电解液制备的锂离子电池循环充放电容量曲线图。

[0026] 图 7 为实施例 5 的高电压锂离子电池电解液制备的锂离子电池循环充放电容量曲线图。

[0027] 图 8 为实施例 6 的高电压锂离子电池电解液制备的锂离子电池循环充放电容量曲线图。

[0028] 图 9 为实施例 7 的高电压锂离子电池电解液制备的锂离子电池循环充放电容量曲线图。

具体实施方式

[0029] 下面通过实施例及附图对本发明作进一步说明，但本发明的实施范围并不限于此。

[0030] 对比例 1

在充满氩气的手套箱（水分＜ 10ppm，氧分＜ 1ppm）中，取占总质量 80.5% 的碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯有机混合溶液，碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯质量比 6:3:1 ；依次在混合溶液中加入碳酸亚乙烯酯、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2CF_2H$，碳酸亚乙烯酯、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2CF_2H$ 的加入量分别占总质量的 1.0%、5.0% ；最后向混合溶液中缓慢加入占总质量 13.5% 的六氟磷酸锂，搅拌均匀后得到对比例 1 的电解液。

[0031] 对比例 2

在充满氩气的手套箱（水分＜ 10ppm，氧分＜ 1ppm）中，取占总质量 80.5% 的碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯有机混合溶液，碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯质量比 6:3:1 ；依次在混合溶液中加入碳酸亚乙烯酯、己二腈，碳酸亚乙烯酯、己二腈的加入量分别占总质量的 1.0%、5.0% ；最后向混合溶液中缓慢加入占总质量 13.5% 的六氟磷酸锂，搅拌均匀后得到对比例 2 的电解液。

[0032] 实施例 1

在充满氩气的手套箱（水分＜ 10ppm，氧分＜ 1ppm）中，取占总质量 79.5% 的碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯有机混合溶液，碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯质量比 6:3:1 ；依次在混合溶液中加入碳酸亚乙烯酯、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2CF_2H$、己二腈，碳酸亚乙烯酯、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2CF_2H$、己二腈的加入量分别占总质量的 1.0%、3.0%、3.0% ；最后向混合溶液中缓慢加入占总质量 13.5% 的六氟磷酸锂，搅拌均匀后得到本发明实施例 1 的高电压锂离子电池电解液。

CosMX Exhibit 1002, Page 658 of 888

[0033] 实施例 2

在充满氩气的手套箱(水分＜ 10ppm,氧分＜ 1ppm)中,取占总质量 80.5% 的碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯有机混合溶液,碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯质量比 6:3:1 ;依次在混合溶液中加入碳酸亚乙烯酯、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2CF_2H$、己二腈,碳酸亚乙烯酯、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2CF_2H$、己二腈的加入量分别占中质量的 1.0%、2.0%、3.0% ;最后向混合溶液中缓慢加入占总质量 13.5% 的六氟磷酸锂,搅拌均匀后得到本发明实施例 2 的高电压锂离子电池电解液。

[0034] 实施例 3

在充满氩气的手套箱(水分＜ 10ppm,氧分＜ 1ppm)中,取占总质量 80.5% 的碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯有机混合溶液,碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯质量比 6:3:1 ;依次在混合溶液中加入碳酸亚乙烯酯、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2CF_2H$、己二腈,碳酸亚乙烯酯、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2CF_2H$、己二腈的加入量分别占中质量的 1.0%、3.0%、2.0% ;最后向混合溶液中缓慢加入占总质量 13.5% 的六氟磷酸锂,搅拌均匀后得到本发明实施例 3 的高电压锂离子电池电解液。

[0035] 实施例 4

在充满氩气的手套箱(水分＜ 10ppm,氧分＜ 1ppm)中,取占总质量 79.5% 的碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯,碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯的质量比为 7:3 ;依次在混合溶液中加入碳酸乙烯亚乙烯酯、$CF_2HCH_2OCF_2CF_2H$、$CF_3CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_2CF_3$、2- 甲基戊二腈、辛二腈,碳酸乙烯亚乙烯酯、$CF_2HCH_2OCF_2CF_2H$、$CF_3CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_2CF_3$、2- 甲基戊二腈、辛二腈的加入量分别占总质量的 0.5%、6.0%、2.0%、1.0%、1.0% ;最后向混合溶液中缓慢加入占总质量 10.0% 的双草酸硼酸锂,搅拌均匀后得到本发明实施例 4 的高电压锂离子电池电解液。

[0036] 实施例 5

在充满氩气的手套箱(水分＜ 10ppm,氧分＜ 1ppm)中,取占总质量 64.5% 的碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯,碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯的质量比 5:2:2:1 ;依次在混合溶液中加入氟代碳酸乙烯酯、双氟代碳酸乙烯酯、1- 丙烯 -1,3- 磺酸内酯、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2H$、$CF_3CF_2CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_3$ 、$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHC_3F_7$、丁二腈、戊二腈、2- 亚甲基戊二腈、2,3- 二氨基 - 丁烯二腈,氟代碳酸乙烯酯、双氟代碳酸乙烯酯、1- 丙烯 -1,3- 磺酸内酯、$CF_2HCF_2CH_2OCF_2H$、$CF_3CF_2CF(CH_2OCF_2CFHCF_3)CFHCF_3$ 、$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHC_3F_7$、丁二腈、戊二腈、2- 亚甲基戊二腈、2,3- 二氨基 - 丁烯二腈的加入量分别占总质量的 0.5%、1.0%、1.0%、2.0%、1.0%、2.0%、5.0%、1.0%、3.0%、1.0% ;最后向混合溶液中缓慢加入占总质量 18.0% 的双氟草酸硼酸锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂,双氟草酸硼酸锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂的质量比为 2:1,搅拌均匀后得到本发明实施例 5 的高电压锂离子电池电解液。

[0037] 实施例 6

在充满氩气的手套箱(水分＜ 10ppm,氧分＜ 1ppm)中,取占总质量 58.0% 的碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、γ- 丁内酯,碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、γ- 丁内酯的质量比为 2:3:2:3 ;依次在混合溶液中加碳酸乙烯亚乙烯酯、1,4- 丁烷环酸内酯、$CF_3CFHCF_2CH(CH_3)OCF_2CFHCF_3$、对苯二腈,加入量分别占中质量的 1%、3.0%、10.0%、10.0% ;最后向混合溶液中缓慢加入占总质量 18.0% 的六氟磷酸锂、双氟磺酰亚胺锂,六氟磷酸锂、双

CosMX Exhibit 1002, Page 659 of 888

氟磺酰亚胺锂质量比为 5:1，搅拌均匀后得到本发明实施例 6 的高电压锂离子电池电解液。

[0038] 实施例 7

在充满氩气的手套箱（水分＜ 10ppm，氧分＜ 1ppm）中，取占总质量 88.5% 的碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、γ－丁内酯， 碳酸二乙酯、碳酸乙烯酯、γ－丁内酯的质量比 3:2:2；依次在混合溶液中加碳酸乙烯亚乙烯酯、1,3- 丙烷环酸内酯、$CF_3CFHCF_2CH_2OCF_2CFHC_3F_7$、丙二腈，加入量分别占中质量的 0.5%、1.0%、1.0%、1.0%；最后向混合溶液中缓慢加入占总质量 8.0% 的六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂，六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂的质量比为 2:3:1 搅拌均匀后得到本发明实施例 7 的高电压锂离子电池电解液。

[0039] 将上述实施例 1~7 制备的高电压锂离子电池电解液及对比例 1~2 制备的电解液分别注入正极为包覆型钴酸锂，负极为石墨，隔膜为聚丙烯软包电池中，电池的额定容量为 1100mAh，对电池进行测试。

[0040] 测试项目一：在 3.0V ～ 4.5V 以 1C 倍率对电池进行充放电测试。测试结果如图 1~9 所示，从图 1~9 可以明显的看出，由于最高电压由 4.2V 提升至 4.5V，相比额定容量，电池在循环过程中的容量有了显著的提高。实施例 1~7 的高电压锂离子电池电解液制备的锂离子电池，氟代醚类添加剂与烃基二腈类添加剂一起使用循环性能果要明显优于对比例 1~2 中单独使用氟代醚类添加剂或单独使用烃基二腈类添加剂的效果。

[0041] 测试项目二：85℃存放 4h，测试电池的容量、内阻、厚度变化。

[0042] 测试结果如表 1 所示。

[0043] 表 1

CosMX Exhibit 1002, Page 660 of 888

项目 / 编号	容量保持率	厚度增加率	内阻增加率
对比例1	67.04	49.31	15.98
对比例2	61.91	26.53	16.18
实施例1	83.11	18.83	6.40
实施例2	84.03	10.84	7.86
实施例3	83.64	12.13	6.44
实施例4	81.25	13.44	7.98
实施例5	86.27	10.79	7.16
实施例6	82.65	11.43	7.67
实施例7	82.13	11.56	7.87

从表 1 可以看到，经过 85℃高温存储 4h 之后，实施例 1~7 的高电压锂离子电池电解液制备的锂离子电池，由于氟代醚类添加剂与烃基二腈类添加剂共同使用，容量保持率、厚度增加率、内阻增加率都要远优于对比例 1~2 中单独使用氟代醚类添加剂或单独使用烃基二腈类添加剂的电解液制备的锂离子电池效果。

[0044] 以上所述仅是本发明的较佳实施方式，故凡依本发明专利申请范围所述的构造、特征及原理所做的等效变化或修饰，均包括于本发明专利申请范围内。

CosMX Exhibit 1002, Page 661 of 888

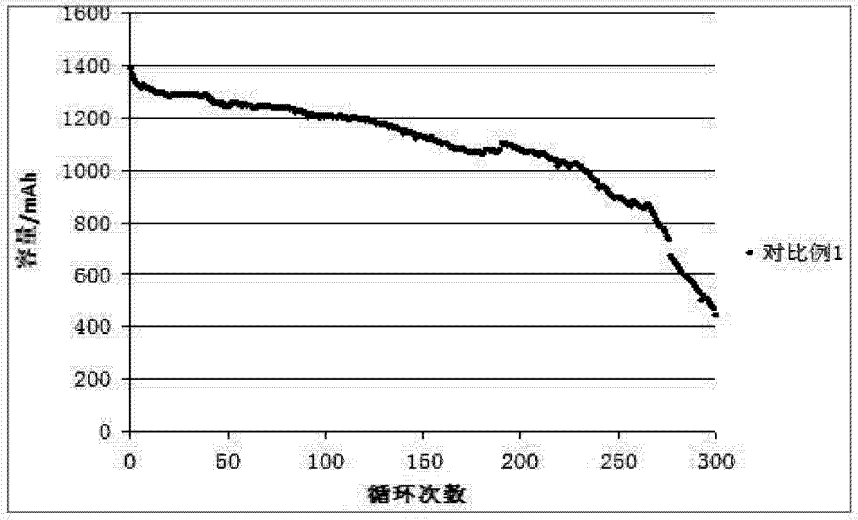


图 1

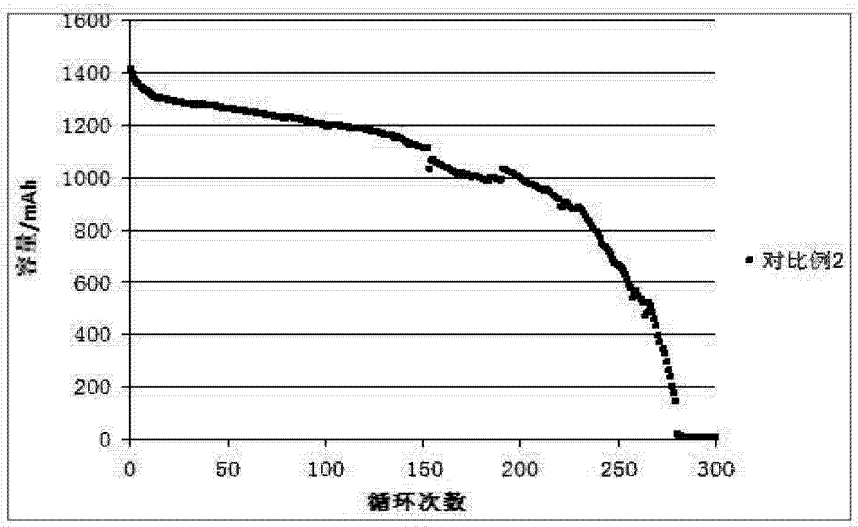


图 2

CosMX Exhibit 1002, Page 662 of 888

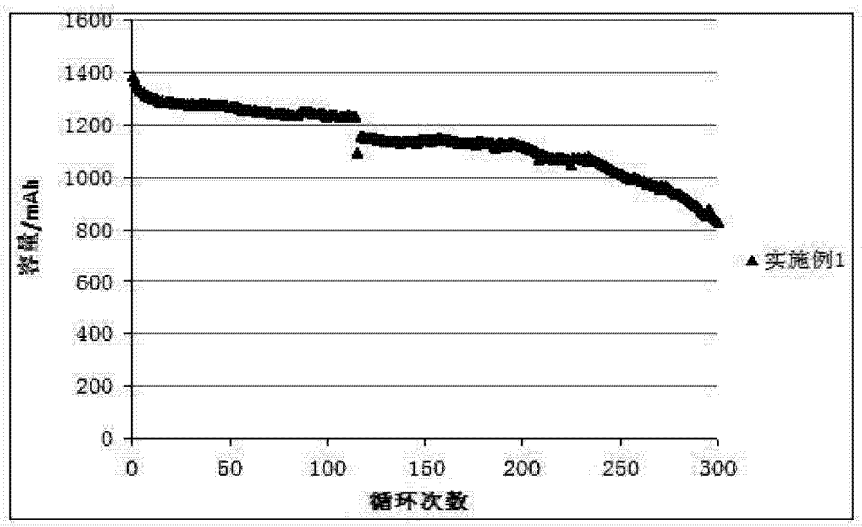


图 3

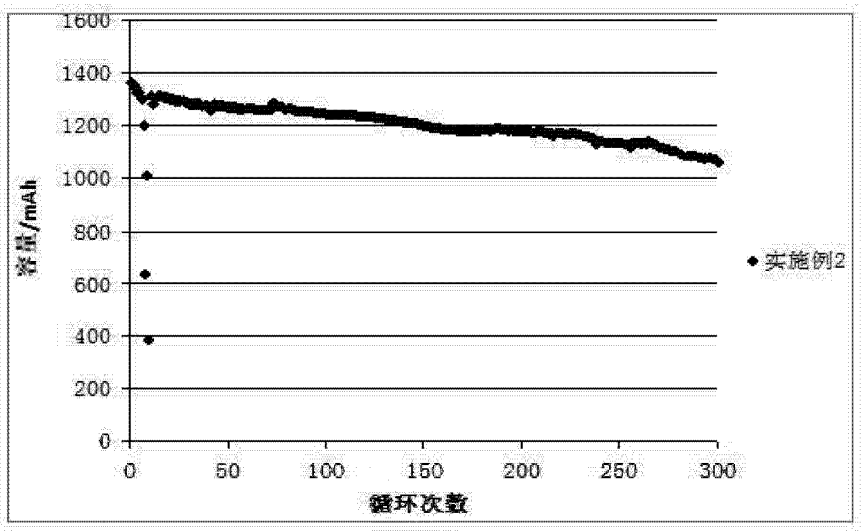


图 4

CosMX Exhibit 1002, Page 663 of 888

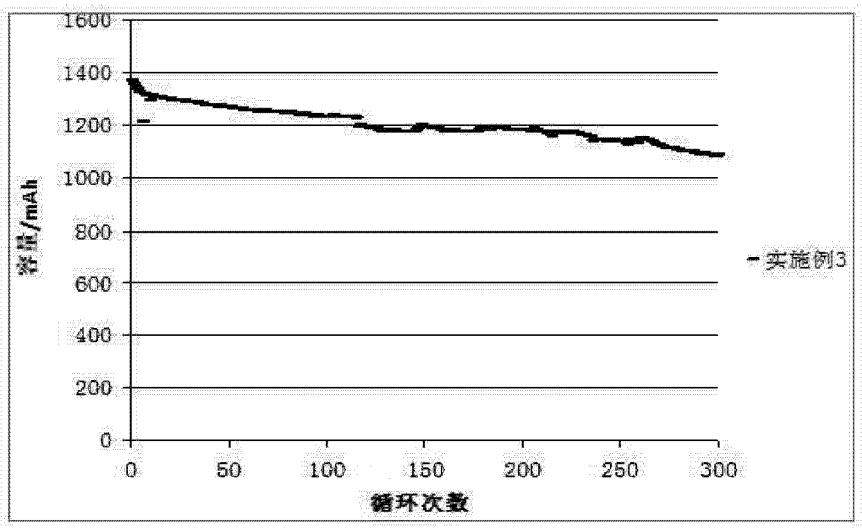


图 5

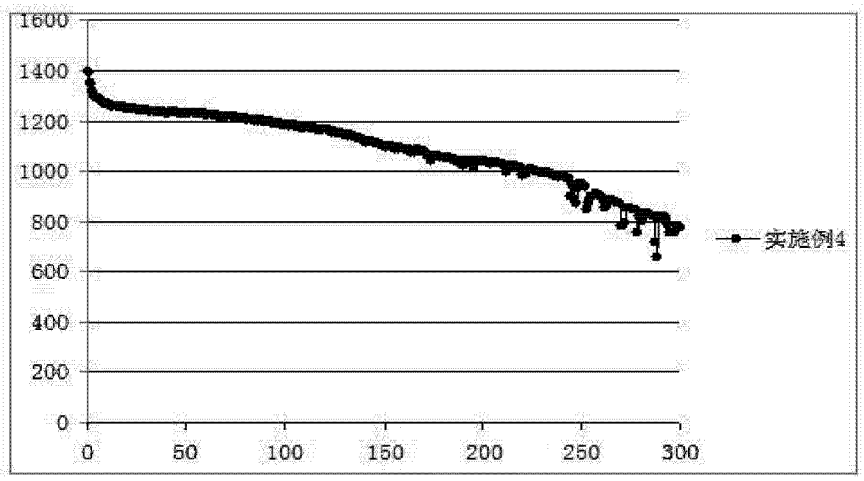


图 6

CosMX Exhibit 1002, Page 664 of 888

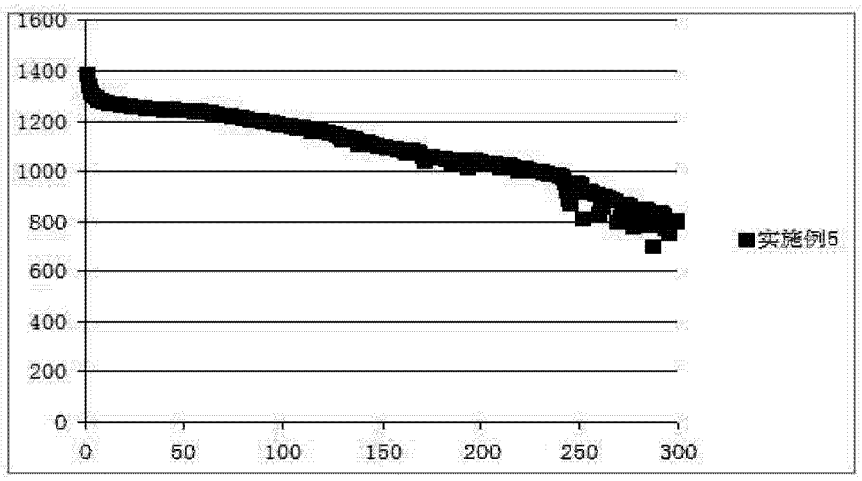


图 7

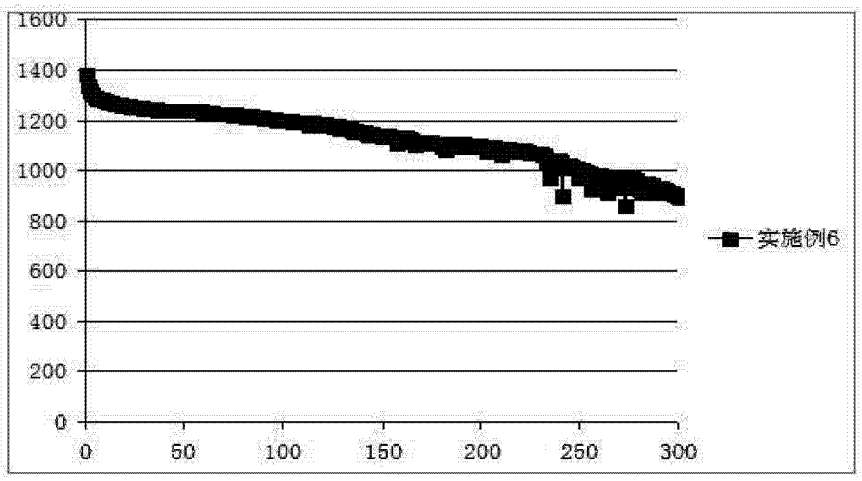


图 8

CosMX Exhibit 1002, Page 665 of 888

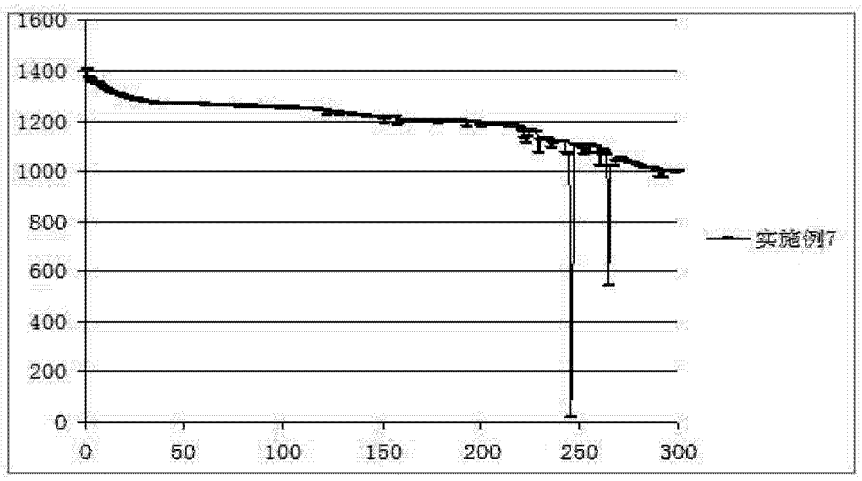


图 9

CosMX Exhibit 1002, Page 666 of 888

Abstract of CN103779607 (A)

The invention discloses an electrolyte solution and a lithium-ion secondary battery. The electrolyte solution comprises an aprotic organic solvent, electrolyte lithium salt and an additive, wherein the additive is cyclic phosphoric anhydride; and the mass of the additive accounts for 0.01-10 percent of the total mass of the electrolyte solution. The lithium-ion secondary battery comprising the electrolyte solution can be subjected to electrochemical oxidation polymerization under the voltage of over 4.4V (vs.Li/Li+). By forming a polymer on the surface of a positive pole material, a good barrier is formed to cover strongly-oxidative active points of the positive pole material, and decomposition of a main solvent of the lithium-ion secondary battery is inhibited, so that the stability of the electrolyte solution under a high-voltage state and the high-voltage cycle and storage performances of a lithium-ion battery are improved.

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103779607 A
(43)申请公布日 2014.05.07

(21)申请号 201410023088.9

(22)申请日 2014.01.17

(71)申请人 中南大学
地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72)发明人 李新海 颜果春 王志兴 郭华军 彭文杰 胡启阳

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所 43114
代理人 魏娟

(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2010.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种电解液和锂离子二次电池

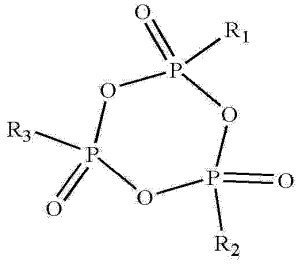
(57)摘要

本发明公开了一种电解液和锂离子二次电池。所述电解液包括质子惰性有机溶剂、电解质锂盐、添加剂；所述添加剂为环状磷酸酐，其质量占电解液总质量的0.01～10%。包括该电解液的锂离子二次电池可在大于4.4V(vs.Li/Li^+)电压下发生电化学氧化聚合，通过在正极材料表面形成聚合物，形成优良的屏障，掩盖具有强氧化性的正极材料活性点，抑制锂离子二次电池主溶剂的分解，从而提高电解液在高电压状态下的稳定性与锂离子电池高电压循环及存储性能。

CN 103779607 A

1. 一种电解液，其特征在于，所述电解液包括质子惰性有机溶剂、电解质锂盐、添加剂，所述添加剂为环状磷酸酐，其质量占电解液总质量的 0.01 ～ 10%；

所述添加剂的结构如下所示：



R_1、R_2、R_3 可以相同或不同，表示 C_nH_{2n+1}，C_nF_{2n+1}，$C_nH_{n+1}F_n$ 中的至少一种，其中，$2<n<11$。

2. 根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述环状磷酸酐的质量占电解液总质量的 0.1 ～ 7%。

3. 根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述环状磷酸酐的质量占电解液总质量的 0.2 ～ 2%。

4. 根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述质子惰性有机溶剂选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、γ－丁内酯、二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、2- 甲基四氢呋喃、甲酸乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述的电解质锂盐选自四氟硼酸锂、六氟磷酸锂、双草酸硼酸锂、双氟草酸硼酸锂、双（三氟甲基）黄酰亚胺锂、双氟黄酰亚胺锂的至少一种。

6. 根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述的电解质锂盐的质量占电解液总质量的 8 ～ 17%。

7. 使用权利要求 1 至 6 任一项所述电解液的锂离子二次电池。

CosMX Exhibit 1002, Page 669 of 888

一种电解液和锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域，具体涉及一种电解液以及使用该电解液的锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池是目前最具有发展前途和应用前景的高能绿色二次电池。而非水电解液是锂离子电池中的关键组成部分，其包含质子惰性溶剂，电解质锂盐，添加剂，在锂离子二次电池中起到传输锂离子作用，是连接电池体系中正负极电极材料的桥梁。目前，市场对锂离子电池的能量密度提出了越来越高的要求，但由于普通的锂离子电池电解液在>4.5V(vs.Li/Li^+)电压下，其主溶剂发生强烈分解，产生大量气体，恶化锂离子二次电池的循环性能。因此，为了使采用上述高电压正极材料的锂离子二次电池正常工作，亟需开发相匹配的高电压锂离子电池电解液。

[0003] 具体的，为了改善正负极材料循环性能及存储特性，中国专利200710198735.X及201010003990.6提出使用酯化合物，羧酸酐，砜化合物，二磺酸酐，环状磺酸酐，磷酸化合物等)，但其均未涉及到一种环状磷酸酐在电解液及锂离子二次电池当中的应用，尤其是未将其作为高电压锂离子二次电池电解液添加剂，提高高电压正极材料(如$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$)的高温循环性能及荷电保持能力。

发明内容

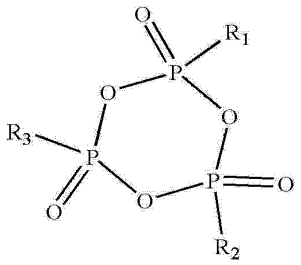
[0004] 本发明目的在于提供一种含有环状磷酸酐的电解液，将该电解液用于锂离子二次电池中时，在大于4.4V(vs.Li/Li^+)电压下环状磷酸酐发生聚合，在正极材料表面形成稳定的聚合物膜，从而使电池正极材料的高温容量保持率大幅度提升，同时能够显著降低其自放电，有效地降低锂离子二次电池高温存储及高温循环下的产气量，提升锂离子电池的循环性能。

[0005] 本发明的另一目的在于提供使用上述电解液的锂离子二次电池。

[0006] 本发明的电解液包括质子惰性有机溶剂、电解质锂盐、添加剂，所述添加剂为环状磷酸酐，其质量占电解液总质量的0.01～10%；

[0007] 所述添加剂的结构如下所示：

[0008]

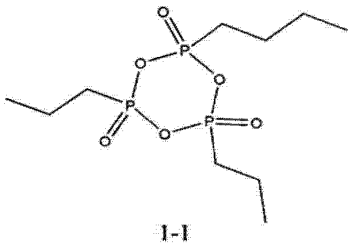


CosMX Exhibit 1002, Page 670 of 888

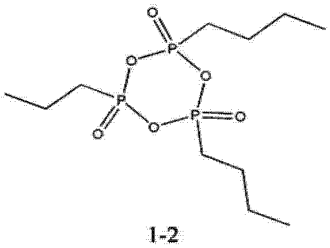
[0009] （其中，R_1、R_2、R_3 可以相同或不同，表示 C_nH_{2n+1}(2<n<11)，C_nF_{2n+1}(2<n<11)，$C_nH_{n+1}F_n$(2<n<11) 中的至少一种。）

[0010] 所述环状磷酸酐可以列举下述式 1-1 至式 1-12 所示化合物：

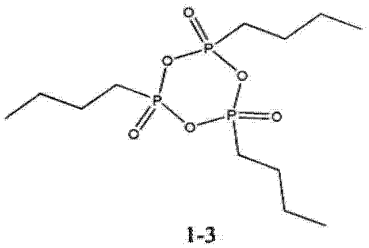
[0011]



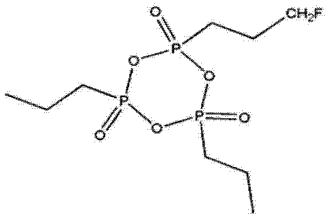
1-1



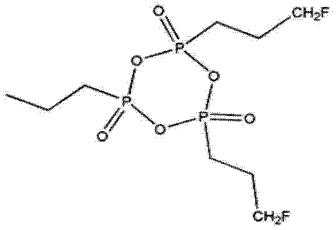
1-2



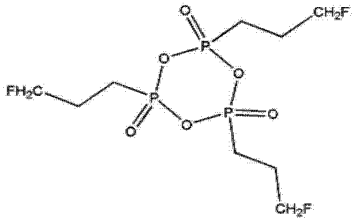
1-3



1-4

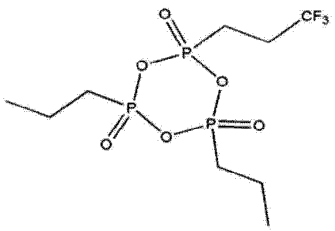


1-5

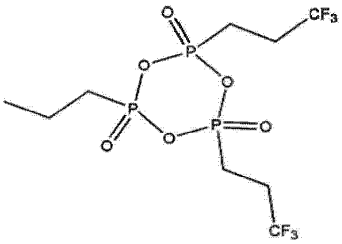


1-6

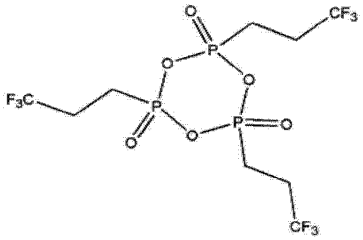
[0012]



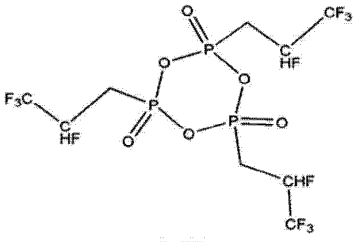
1-7



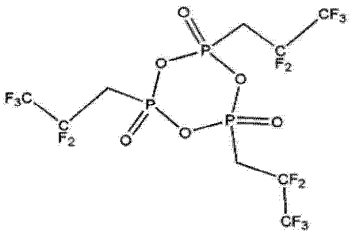
1-8



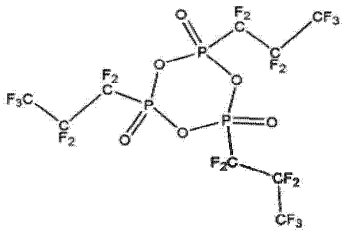
1-9



1-10



1-11



1-12

[0013] 优选所述环状磷酸酐的质量占电解液总质量的 0.1 ～ 7%；进一步优选所述环状磷酸酐的质量占电解液总质量的 0.2 ～ 2%。

[0014] 所述环状磷酸酐的含量不足 0.01 质量 % 时，不能形成聚合物膜，因而不能实现本发明的效果，所述环状磷酸酐的含量超过 10 质量 % 时，会增大电池内阻及极化，恶化锂离子电池的电化学性能。

CosMX Exhibit 1002, Page 671 of 888

[0015] 所述质子惰性有机溶剂优选选自碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、γ-丁内酯(γBL)、二甲氧基甲烷(DMM)、二甲氧基乙烷(DME)、二乙氧基乙烷(DEE)、四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃(2-Me-THF)、甲酸乙酯(MA)、乙酸乙酯(EA)、丙酸乙酯(EP)、丁酸乙酯(EB)中的至少一种。

[0016] 所述电解质锂盐优选选自四氟硼酸锂($LiBF_4$)、六氟磷酸锂($LiPF_6$)、双草酸硼酸锂(LiBOB)、双氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、双(三氟甲基)黄酰亚胺锂(LiTFSI)、双氟黄酰亚胺锂(LiFSI)中的至少一种。

[0017] 所述的电解质锂盐的质量占电解液总质量的8～17%。

[0018] 所述电解质锂盐的含量不足8质量%时,则电解液电导率偏低,无法满足锂离子电池的正常工作,所述电解质锂盐的含量超过17质量%时,则会导致电解质锂盐无法完全溶解。

[0019] 所述电解液可以使用现有技术中常用的方法制备,优选通过下述方法制备:

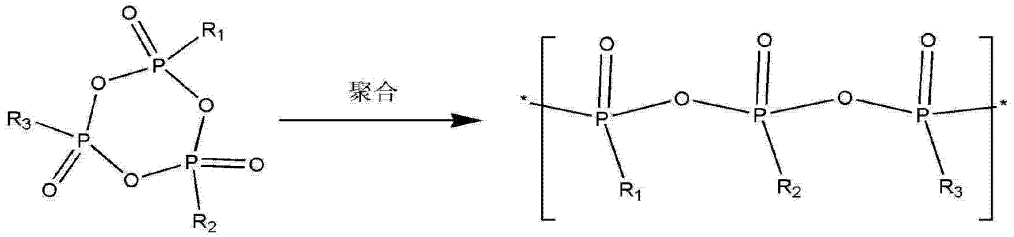
[0020] 将上述的质子惰性有机溶剂经过3A/4A/5A中的一种分子筛脱水、脱醇后,纯度达到99.99%以上,部分溶剂通过精馏塔进行提纯,将提纯后的溶剂按一定比例混合均匀后,再通过充满氩气的手套箱(H_2O<2ppm,O_2<5ppm)加入对应的高电压电解液添加剂,最后向混合溶剂中加入一定量上述锂盐待锂盐完全溶解后,置于密封的氟化瓶内保存待用。

[0021] 本发明还涉及使用上述电解液的锂离子二次电池。

[0022] 所述锂离子二次电池中可以使用现有技术中常用的正极材料、负极材料、隔离膜。优选使用金属锂、碳质材料、硅基材料、过渡金属氧化物、锡基材料或钛酸锂中的一种作为负极材料;$LiNi_xMn_{2-x}O_4$(x>0.4)、$LiMnPO_4$、$LiFe_xMn_yPO_4$、$LiCoPO_4$、Li_2FeSiO_4、$LiCoO_2$、$LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$中的一种作为正极材料;使用PP、PE、PP或PE复合隔膜中的一种作为隔离膜。由上述材料和本发明的电解液组装成相应的锂离子二次电池。其形式可以为现有技术中常见的形式,优选为扣式、圆柱型、方形、聚合物软包型等。

[0023] 上述环状磷酸酐发生的聚合反应如下所示:

[0024]



[0025] 本发明的有益效果

[0026] 使用本发明的含环状磷酸酐添加剂的电解液,由于该添加剂在大于4.4V(vs.Li/Li^+)的电解液中会发生电化学聚合,从而在高电压正极材料表面形成一层化学稳定、电化学稳定、热稳定性好的聚合物膜,可使$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$等高电压正极材料的高温容量保持率大幅度提升,同时能够显著降低其自放电,使用本发明的电解液可以有效地降低锂离子二次电池高温(如85℃)存储及高温(如60℃)循环下的产气量,提升锂离子电池的循环性能。

附图说明

CosMX Exhibit 1002, Page 672 of 888

[0027] 图 1 为对比例和实施例 1 的 $Li/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 扣式电池（CR2025）在高温（60℃）下 0.2C（1C=110mAh/g）的循环对比图。

[0028] 从图中可以看出，在高温 60℃充放电循环过程中，经过 50 次循环之后，在未添加该环状磷酸酐添加剂的对比例中，$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 材料的比容量迅速降至 21.9mAh/g；在添加该环状磷酸酐添加剂的实施例中，其容量仍保持在 79.1mAh/g。说明该环状磷酸酐添加剂有利于提高 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 材料的循环性能。

[0029] 图 2 为对比例和实施例 1 的 $Li/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 扣式电池（CR2025）在室温（25℃）下的荷电保持能力对比图。

[0030] 从图中可以看出，在 $Li/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 扣式电池荷电能力测试中，经过 102h 的常温存储，在未添加该环状磷酸酐添加剂的对比例中，电池的开路电压已经降至 4.3V；在添加该环状磷酸酐添加剂的实施例中，经过 336h 后电池的开路电压才降至 4.3V。说明该添加剂有利于改善 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 材料的存储性能。

具体实施方式

[0031] 实施例 1

[0032] 以 $LiPF_6$ 为电解质锂盐，EC/EMC 为质子惰性有机溶剂，使用 1- 全氟丙基磷酸酐（FPACA）作为添加剂，其中 EC:EMC=1:2，$LiPF_6$ 质量分数为 12%，FPACA 质量分数为 0.1%（上述比例均为质量比），在干燥的充满高纯氩气的手套箱内（H_2O<5ppm，O_2<2ppm），向 1L 烧杯中分别按上述比例加入 EMC、EC，采用磁力搅拌器搅拌 10min，使溶剂充分混合均匀，再加入 0.1% 含量的 FPACA，最后加入 12% 的 $LiPF_6$，搅拌均匀后通过漏斗转移至 1L 氟化瓶中，用铝塑膜封口，待以后加入适量电解液至 $Li/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 扣式电池以及石墨 $/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 全电池中进行充放电测试。

[0033] 实施例 2

[0034] 以 $LiPF_6$ 为电解质锂盐，EC/EMC 为质子惰性有机溶剂，使用 FPACA 作为添加剂，其中 EC:EMC=1:2，$LiPF_6$ 质量分数为 12%，FPACA 质量分数为 0.5%（上述比例均为质量比），在干燥的充满高纯氩气的手套箱内（H_2O<5ppm，O_2<2ppm），向 1L 烧杯中分别按上述比例加入 EMC、EC，采用磁力搅拌器搅拌 10min，使溶剂充分混合均匀，再加入 0.5% 含量的 FPACA，最后加入 12% 的 $LiPF_6$，搅拌均匀后通过漏斗转移至 1L 氟化瓶中，用铝塑膜封口，待以后加入适量电解液至 $Li/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 扣式电池以及石墨 $/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 全电池中进行充放电测试。

[0035] 实施例 3

[0036] 以 $LiPF_6$ 为电解质锂盐，EC/EMC 为质子惰性有机溶剂，使用 FPACA 作为添加剂，其中 EC:EMC=1:2，$LiPF_6$ 质量分数为 12%，FPACA 含量为 2%（上述比例均为质量比），在干燥的充满高纯氩气的手套箱内（H_2O<5ppm，O_2<2ppm），向 1L 烧杯中分别按上述比例加入 EMC、EC，采用磁力搅拌器搅拌 10min，使溶剂充分混合均匀，再加入 2% 含量的 FPACA，最后加入 12% 的 $LiPF_6$，搅拌均匀后通过漏斗转移至 1L 氟化瓶中，用铝塑膜封口，待以后加入适量电解液至 $Li/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 扣式电池以及石墨 $/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 全电池中进行充放电测试。

[0037] 实施例 4

[0038] 以 $LiPF_6$ 为电解质锂盐，EC/EMC 为质子惰性有机溶剂，使用 FPACA 作为添加剂，其中 EC:EMC=1:2，$LiPF_6$ 质量分数为 12%，PACA 含量为 6%（上述比例均为质量比），在干燥的充

CosMX Exhibit 1002, Page 673 of 888

满高纯氩气的手套箱内(H_2O<5ppm，O_2<2ppm)，向 1L 烧杯中分别按上述比例加入 EMC、EC，采用磁力搅拌器搅拌 10min，使溶剂充分混合均匀，再加入 6% 含量的 FPACA，最后加入 12% 的 $LiPF_6$，搅拌均匀后通过漏斗转移至 1L 氟化瓶中，用铝塑膜封口，待以后加入适量电解液至 $Li/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 扣式电池以及石墨 $/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 全电池中进行充放电测试。

[0039] 对比例 1

[0040] 以 $LiPF_6$ 为电解质锂盐，EC/EMC 为质子惰性有机溶剂，其中 EC:EMC=1:2，$LiPF_6$ 质量分数为 12%（上述比例均为质量比），在干燥的充满高纯氩气的手套箱内(H_2O<5ppm，O_2<2ppm)，向 1L 烧杯中分别按上述比例加入 EMC、EC，采用磁力搅拌器搅拌 10min，使溶剂充分混合均匀，最后加入 12% 的 $LiPF_6$，搅拌均匀后通过漏斗转移至 1L 氟化瓶中，用铝塑膜封口，待以后加入适量电解液至 $Li/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 扣式电池以及石墨 $/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 全电池中进行充放电测试。

[0041] 上述实施例及对比例的电解液组成如表 1 所示：

[0042] 表 1：实施例及对比例电解液组成成分

[0043]

编号	溶剂		锂盐	添加剂
	EC	EMC	$LiPF_6$	FPACA
实施例 1	29.3%	58.6%	12%	0.1%
实施例 2	29.17%	58.33%	12%	0.5%
实施例 3	28.67%	57.33%	12%	2%
实施例 4	27.33%	54.67%	12%	6%
对比例 1	29.33%	58.67%	12%	/

[0044] 备注：上述均为质量百分比。

[0045] 上述实施例及对比例所对应的全电池在满电态高温存储时产气量如表 2 所示：

[0046] 表 2：实施例及对比例厚度膨胀情况

[0047]

编号	电池厚度（mm）		产气量（以电池存储前后厚度变化率作为衡量手段）
	85℃、存储前	85℃、存储 4h 后	
实施例 1	4.290	4.472	4.250%
实施例 2	4.303	4.457	3.563%
实施例 3	4.310	4.478	3.906%
实施例 4	4.292	4.433	3.290%
对比例 1	4.305	8.777	203.889%

[0048] 从表 2 中可以看出，所有实施例均能够明显抑制高电压下锂离子二次电池的产气量。而未加入本发明添加剂的对比例 1 的产气量未得到有效控制。

CosMX Exhibit 1002, Page 674 of 888

[0049] 上述扣式电池采用的负极为高纯金属锂片(>99.9%),正极为 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 材料,采用 PP/PE/PP 隔膜,组装成 CR2025 型扣式电池,在 Neware 充放电测试仪上以 0.2C 电流充电至 4.9V,再在 4.9V 恒压下充电至截止电流为 0.01C 时停止,采用 0.2C 恒流放电至 3.5V。上述石墨 /$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 全电池采用的负极为人造石墨,正极为 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 材料,采用 16μmPP/PE/PP 隔膜,组装成聚合物软包全电池,在 Neware 充放电测试仪上以 0.2C 电流充电至 4.9V,再在 4.9V 恒压下充电至截止电流为 0.01C 时停止,采用 0.2C 恒流放电至 3.5V。全电池的产气量以高温 85 度 4h 存储前后聚合物软包电池的厚度改变量作为衡量手段(在高温存储前将电池以一定电流密度充电至 4.9V)。

[0050] 上述实施例仅是本发明的优选实施方式,但本发明并不局限于上述实施例,在不脱离本发明原理的前提下进行的相应改进,也应视为本发明的保护范围。

CosMX Exhibit 1002, Page 675 of 888

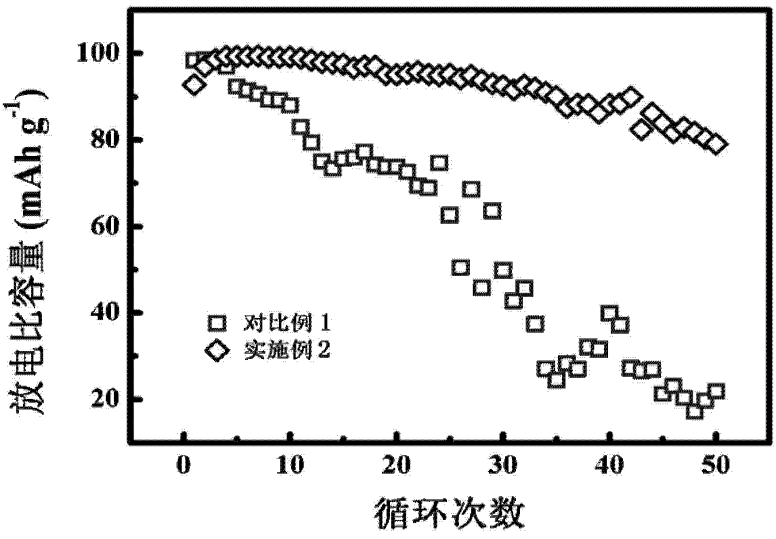


图 1

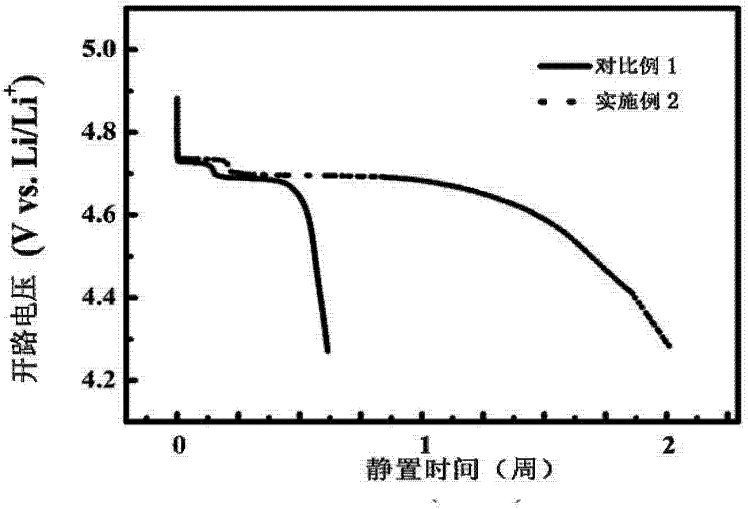


图 2

CosMX Exhibit 1002, Page 676 of 888

Abstract of CN104752769 (A)

The invention provides a non-aqueous electrolyte and a lithium ion battery. The non-aqueous electrolyte comprises a lithium salt, a non-aqueous organic solvent and an additive, wherein the non-aqueous organic solvent comprises chained carboxylic ester of a formula I structure, wherein R1 and R2 are alkyl groups with the number of carbon atoms between 1 and 5; the additive comprises one or more of a dinitrile compound of a formula II structure or an oxygen-containing dinitrile compound of a formula III structure; the additive also comprises one or more cyclic carbonates with unsaturated keys. The lithium ion battery provided by the invention has excellent low-temperature discharging property, high-power discharging property and cycling capacity retention property. In specifications, formula II is NC-R3-CN, and formula III is NC-R4-O-R5-O-R6-CN.

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104752769 A
(43)申请公布日 2015.07.01

(21)申请号 201510167202.X

(22)申请日 2015.04.10

(71)申请人 宁德新能源科技有限公司
地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号

(72)发明人 唐超 王可飞 付成华 龙兵 陈培培

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
代理人 王刚 龚敏

(51)Int.Cl.
H01M 10/0569(2010.01)
H01M 10/0567(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

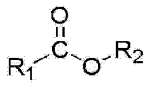
权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

非水电解液及使用该电解液的锂离子电池

(57)摘要

本发明提供了一种非水电解液及锂离子电池。所述非水电解液包括：锂盐、非水有机溶剂以及添加剂；所述非水有机溶剂包含式Ⅰ结构的链状羧酸酯，R_1,R_2为碳原子数目介于1～5的烷基；所述的添加剂包含式Ⅱ结构的二腈类化合物或式Ⅲ结构的含氧二腈化合物的一种或几种；所述的添加剂还包含带不饱和键的环状碳酸酯的一种或几种。本发明提供的锂离子电池具有优良的低温放电性能，高功率放电性能和循环容量保持性能。



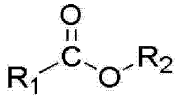
式Ⅰ

$NC-R_3-CN$ 式Ⅱ $NC-R_4-O-R_5-O-R_6-CN$

式Ⅲ。

CN 104752769 A

1. 一种非水有机电解液，包括锂盐、非水有机溶剂和添加剂，其特征在于，所述非水有机溶剂中包括式Ⅰ所示化学结构式的链状羧酸酯，



式Ⅰ

式Ⅰ中 R_1选自碳原子数为 2 ～ 3 的烷基、碳原子数为 2 ～ 3 的卤代烷基中的一种；R_2选自碳原子数为 3 ～ 7 的烷基、碳原子数为 3 ～ 7 的卤代烷基中的一种；R_2的碳原子数不小于 R_1的碳原子数；

所述添加剂包括式Ⅱ或式Ⅲ所示化学结构式的二腈化合物和含有不饱和键的环状碳酸脂，

$NC-R_3-CN$　　式Ⅱ

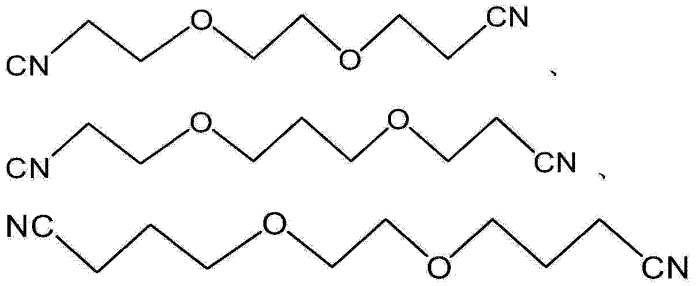
$NC-R_4-O-R_5-O-R_6-CN$　　式Ⅲ

式Ⅱ中 R_3为碳原子数目介于 1 ～ 5 的烷烃基，式Ⅲ中 R_4、R_5、R_6独立地选自具有 1 ～ 5 个碳原子的烷烃基。

2. 根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于，所述具有式Ⅰ结构的化合物可选自丙酸丙酯、丙酸丁酯、丁酸丁酯、丙酸正戊酯中的一种或多种。

3. 根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于，所述具有式Ⅱ结构的化合物可选自丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈中的一种或多种。

4. 根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于，所述具有式Ⅲ结构的化合物可选自



中的一种或多种。

5. 根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于，所述不饱和环状碳酸酯可选自碳酸亚乙烯酯和乙烯基碳酸亚乙酯中的任意一种或两种。

6. 根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于，所述具有式Ⅰ结构的化合物占非水有机溶剂的质量分数为 5%～ 70%。

7. 根据权利要求 6 所述的非水电解液，其特征在于，所述具有式Ⅰ结构的化合物占非水有机溶剂的质量分数为 20%～ 50%。

8. 根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于，所述具有式Ⅱ、式Ⅲ结构的化合物在非水电解液中的质量分数为分别为 0.1%～ 6%，0.1%～ 6%。

9. 根据权利要求 8 所述的非水电解液，其特征在于，所述具有式Ⅱ结构的化合物在非水电解液中的质量分数为 1%～ 4%。

10. 根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于，所述不饱和环状碳酸酯在非水电

CosMX Exhibit 1002, Page 679 of 888

解液中的质量分数为 0.1 ～ 3%。

11. 根据权利要求 10 所述的非水电解液，其特征在于，所述不饱和环状碳酸酯在非水电解液中的质量分数为 0.5%～ 2%。

12. 一种锂离子电池，其特征在于，包括权利要求 1 ～ 11 中任一项所述的非水电解液。

CosMX Exhibit 1002, Page 680 of 888

非水电解液及使用该电解液的锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及化学电源技术领域，尤其涉及一种非水电解液及使用该电解液的锂离子电池。

背景技术

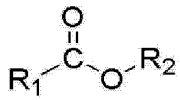
[0002] 锂离子电池具有能量密度高、工作电压高、自放电率低、循环寿命长、无污染等独特的优势，现已作为电源广泛应用于相机、手机等电子产品。在某些特殊环境下，需要锂离子电池在超低温下使用，如中国东北的冬天，环境温度一般低于 -20℃。又如某些电子产品正常工作需要大功率放电，如航模飞行，电动玩具等。为了使锂离子电池能够在低温环境下使用或者大功率工作，需使用低熔点，低粘度的电解液。链状羧酸酯具有低熔点、低粘度的特点，能有效地改善锂离子电池的低温放电性能和大功率放电特性，但是羧酸酯会与锂离子电池阳极有化学反应，严重恶化锂离子电池的循环性能，而且链状羧酸酯氧化电位比链状碳酸酯低，特别是在高电压下，链状羧酸酯在阴极的副反应加剧，这进一步限制了链状羧酸酯在锂离子电池电解液的应用。为了将链状羧酸酯应用于锂离子电池电解液，达到改善锂离子电池低温放电性能和大功率放电性能的效果，需要在锂离子电池阴阳极表面形成有效的保护钝化膜。

发明内容

[0003] 为解决上述问题，本发明提供一种非水电解液及使用该非水电解液的锂离子电池。

[0004] 根据本发明一方面的非水电解液，包括锂盐、非水有机溶剂和添加剂，非水有机溶剂中包括式 I 所示化学结构式的链状羧酸酯，

[0005]



式 I

[0006] 式 I 中 R_1选自碳原子数为 2 ～ 3 的烷基、碳原子数为 2 ～ 3 的卤代烷基中的一种；R_2选自碳原子数为 3 ～ 7 的烷基、碳原子数为 3 ～ 7 的卤代烷基中的一种；R_2的碳原子数不小于 R_1的碳原子数；

[0007] 添加剂包括式 II 或式III所示化学结构式的二腈化合物和含有不饱和键的环状碳酸脂，

[0008] $NC-R_3-CN$ 式 II

[0009] $NC-R_4-O-R_5-O-R_6-CN$ 式III

[0010] 式 II 中 R_3为碳原子数目介于 1 ～ 5 的烷烃基，式III中 R_4、R_5、R_6独立地选自具有 1 ～ 5 个碳原子的烷烃基。

[0011] 在根据本发明一方面的非水电解液中，具有式 I 结构的链状羧酸酯，由于其低粘

CosMX Exhibit 1002, Page 681 of 888

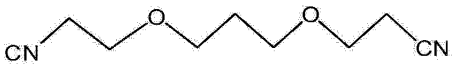
度的特点，可显著降低电解液的粘度和提高电导率，有效改善锂离子电池的低温放电性能和大功率放电性能。另一方面，非水电解液中式Ⅰ结构的化合物耐氧化性较差，也会与锂离子电池阳极发生化学反应，导致锂离子电池的循环性能较差。在电解液中同时添加式Ⅱ结构或式Ⅲ结构的化合物和含有不饱和键的环状碳酸酯添加剂，式Ⅱ结构或式Ⅲ结构的化合物可在阴极表面形成有效的保护层，抑制阴极与电解液的反应；含有不饱和键的环状碳酸酯在锂离子电池化成阶段，能在阳极表面生成致密的 SEI 膜，有效阻止电解液与阳极的反应，显著改善锂离子电池的循环性能。以达到改善锂离子电池低温放电性能和大功率放电性能而不恶化其循环寿命的特点。

[0012] 在根据本发明一方面的非水电解液中，具有式Ⅰ结构的化合物可选自具乙酸乙酯(EA)，乙酸丙酯，丙酸乙酯 (EP)，丙酸丙酯 (PP)，丙酸正丁酯，丁酸丙酯中的一种或几种。

[0013] 在根据本发明一方面的非水电解液中，具有式Ⅱ结构的化合物可选自，丁二腈(SN)，戊二腈，己二腈 (ADN)，庚二腈中的一种或几种。

[0014] 在根据本发明一方面的非水电解液中，具有式Ⅲ结构的化合物可选自

(1,2- 二 (2- 氰乙氧基）乙烷）、

[0015] 

(1,3- 二 (2- 氰乙氧基）丙烷）、

[0016]

(1,2- 二 (3- 氰丙氧基）乙烷）中的一种或多种。

[0017] 在根据本发明一方面的非水电解液中，含有不饱和键的环状碳酸酯通常使用但不限于碳酸亚乙烯酯 (VC)、乙烯基碳酸亚乙酯 (VEC)。

[0018] 在根据本发明一方面的非水电解液中，具有式Ⅰ结构的化合物占非水有机溶剂的质量分数为 5%～ 70%。链状羧酸酯的含量太低，对电解液的粘度和电导率影响有限，起不到显著改善锂离子电池低温性能的作用，链状羧酸酯的含量太高，高介电常数的环状碳酸酯的含量过低，反而引起电解液电导率下降，不利于低温性能。具有式Ⅰ结构的化合物占非水有机溶剂的质量分数优选为 20%～ 50%。

[0019] 在根据本发明一方面的非水电解液中，具有式Ⅱ结构或式Ⅲ结构的化合物在电解液中的含量为 0.1%～ 6%，其含量低于 0.1%时，不足以起到抑制电解液在阴极的反应的作用，含量超过 6%，双腈类添加剂与阴极作用强烈，引起阴极阻抗增加，不利于锂离子电池的低温放电性能和循环性能。具有式Ⅱ结构的化合物在电解液中的含量优选为 1%～ 4%

[0020] 在根据本发明一方面的非水电解液中，含有不饱和键的环状碳酸酯在电解液中的含量为 0.1%～ 3%，其含量低于 0.1%时，在阳极形成的 SEI 膜不够充分，难以抑制电解液在阳极的副反应，含量超过 3%时，形成的 SEI 膜太厚，引起阳极阻抗显著增加，不利于锂离子电池的低温放电性能和循环性能。含有不饱和键的环状碳酸酯在电解液中的含量优选为 0.5%～ 2%。

[0021] 在根据本发明一方面的非水电解液中，锂盐可选自 $LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiCF_3SO_3$、$LiBO_4$以及 LiBOB 中的一种或几种。

[0022] 在根据本发明一方面的非水电解液中，非水有机溶剂含有链状羧酸酯可选择甲酸

CosMX Exhibit 1002, Page 682 of 888

乙酯 (MA)，乙酸乙酯 (EA)，丙酸乙酯 (EP)，丙酸丙酯 (PP)，丙酸正丁酯和丁酸丙酯的一种或者几种；同时与链状羧酸酯共同使用的非水有机溶剂可选自碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、γ－丁内酯 (BL) 以及四氢呋喃 (THF) 中的一种或几种。

[0023] 根据本发明另一方面的锂离子电池，包括上述非水电解液。

[0024] 根据本发明另一方面的锂离子电池，正极活性材料可选自钴酸锂、锰酸锂，锂镍锰钴三元材料，磷酸铁锂或上述材料任意的混合物。

[0025] 根据本发明另一方面的锂离子电池，负极活性材料可选自石墨、硅或二者的混合物。

[0026] 根据本发明另一方面的锂离子电池，其充电终止电压为 4.35V ～ 5V。

[0027] 相对于现有技术，本发明的有益效果为：

[0028] 本发明提供的非水电解液含有式Ⅰ结构的链状羧酸酯有机溶剂，同时还含有式Ⅱ结构或式Ⅲ结构的化合物和含有不饱和键的环状碳酸酯的添加剂。能有效改善锂离子电池的低温放电性能，大功率放电性能和循环容量保持性能。

具体实施方式

[0029] 下面结合实施例解释说明本发明的非水电解液及使用它的锂离子电池。

[0030] 实施例 1

[0031] (1) 非水电解液的制备

[0032] 在干燥房中，按质量比酸乙烯酯 (EC)：碳酸二乙酯 (DEC)：丙酸丙酯 (PP) ＝ 47.5：47.5:5称取非水有机溶剂并混合，之后加入$LiPF_6$作为锂盐并使非水电解液中$LiPF_6$的浓度为 1mol/L，在非水电解液中加入占非水电解液占非水电解液质量分数为 2％的丁二腈 (SN) 和同时加入占非水电解液占非水电解液质量分数为 1％的碳酸亚乙烯酯 (VC)，得到非水电解液。

[0033] (2) 正极片的制备

[0034] 称取 1.42Kg 溶剂 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP)、0.12Kg 粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF)、0.16Kg 导电剂导电石墨以及 7.2Kg 正极活性材料$LiCoO_2$充分混合搅拌得到正极浆料，之后将正极浆料均匀地涂布在厚度为 16μm 的正极集流体铝箔上，之后在 120℃烘烤 1h 得到正极膜片，之后经过压实、分切得到正极片。

[0035] (3) 负极片的制备

[0036] 称取 1.2Kg 浓度为 1.5％的增稠剂羧甲基纤维素钠 (CMC) 水溶液、0.07Kg 浓度为 50％的粘结剂丁苯橡胶乳液、2.4Kg 负极活性材料石墨粉末充分混合搅拌得到负极浆料，之后将负极浆料均匀地涂布在厚度为 12μm 的负极集流体铜箔上，之后在 120℃烘烤 1h 得到负极膜片，之后经过压实、分切得到负极片。

[0037] (4) 锂离子电池的制备

[0038] 将上述正极片、负极片用厚度为 12μm 的聚丙烯隔离膜分隔开并卷绕成方形的裸电芯，之后装入铝箔包装袋，在 80℃烘烤除水后，注入上述非水电解液、密封、化成、排气并测试容量得到成品的锂离子电池。

[0039] 实施例 2

CosMX Exhibit 1002, Page 683 of 888

[0040] 依照实施例 1 的方法制备锂离子电池，除以下不同之处：

[0041] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为 10％的丙酸丙酯，EC:DEC 质量比保持为 1:1。

[0042] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液占非水电解液质量分数为 2％的丁二腈 (SN) 和同时加入占非水电解液占非水电解液质量分数为 1％的碳酸亚乙烯酯 (VC)。

[0043] 实施例 3

[0044] 依照实施例 1 的方法制备锂离子电池，除以下不同之处：

[0045] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为 20％的丙酸丙酯，EC:DEC 质量比保持为 1:1。

[0046] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液占非水电解液质量分数为 2％的丁二腈 (SN) 和同时加入占非水电解液质量分数 1％的碳酸亚乙烯酯 (VC)。

[0047] 实施例 4

[0048] 依照实施例 1 的方法制备锂离子电池，除以下不同之处：

[0049] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为 50％的丙酸丙酯，EC:DEC 质量比保持为 1:1。

[0050] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液质量分数为 2％的丁二腈 (SN) 和同时加入占非水电解液质量分数为 1％的碳酸亚乙烯酯 (VC)。

[0051] 实施例 5

[0052] 依照实施例 1 的方法制备锂离子电池，除以下不同之处：

[0053] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为 70％的丙酸丙酯，EC:DEC 质量比保持为 1:1。

[0054] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液质量分数为 2％的丁二腈 (SN) 和同时加入占非水电解液质量分数为 1％的碳酸亚乙烯酯 (VC)。

[0055] 实施例 6

[0056] 依照实施例 1 的方法制备锂离子电池，除以下不同之处：

[0057] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为 30％的丙酸丙酯，EC:DEC 质量比保持为 1:1。

[0058] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液质量分数为 0.1％的丁二腈 (SN) 和同时加入占非水电解液质量分数为 1％的碳酸亚乙烯酯 (VC)。

[0059] 实施例 7

[0060] 依照实施例 1 的方法制备锂离子电池，除以下不同之处：

[0061] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为 30％的丙酸丙酯，EC:DEC 质量比保持为 1:1。

[0062] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液质量分数为 1％的丁二腈 (SN) 和同时加入占非水电解液质量分数为 1％的碳酸亚乙烯酯 (VC)。

[0063] 实施例 8

[0064] 依照实施例 1 的方法制备锂离子电池，除以下不同之处：

[0065] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为 30％的丙酸丙酯，EC:DEC 质量比保持为 1:1。

CosMX Exhibit 1002, Page 684 of 888

[0066] (2) 在非水电解液中加入非水电解液质量分数为4%的丁二腈(SN)和同时加入占非水电解液质量分数为1%的碳酸亚乙烯酯(VC)。

[0067] 实施例9

[0068] 依照实施例1的方法制备锂离子电池,除以下不同之处:

[0069] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为30%的丙酸丙酯,EC:DEC质量比保持为1:1。

[0070] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液质量分数为6%的丁二腈(SN)和同时加入占非水电解液质量分数为1%的碳酸亚乙烯酯(VC)。

[0071] 实施例10

[0072] 依照实施例1的方法制备锂离子电池,除以下不同之处:

[0073] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为30%的丙酸丙酯,EC:DEC质量比保持为1:1。

[0074] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液质量分数为2%的1,2-二(2-氰乙氧基)乙烷和同时加入占非水电解液质量分数为1%的碳酸亚乙烯酯(VC)。

[0075] 实施例11

[0076] 依照实施例1的方法制备锂离子电池,除以下不同之处:

[0077] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为30%的丙酸丙酯,EC:DEC质量比保持为1:1。

[0078] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液质量分数为1%的丁二腈(SN),1%的1,2-二(2-氰乙氧基)乙烷和同时加入占非水电解液质量分数为1%的碳酸亚乙烯酯(VC)。

[0079] 实施例12

[0080] 依照实施例1的方法制备锂离子电池,除以下不同之处:

[0081] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为30%的丙酸丙酯,EC:DEC质量比保持为1:1。

[0082] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液质量分数为2%的丁二腈(SN),同时加入占非水电解液质量分数为0.1%的碳酸亚乙烯酯(VC)。

[0083] 实施例13

[0084] 依照实施例1的方法制备锂离子电池,除以下不同之处:

[0085] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为30%的丙酸丙酯,EC:DEC质量比保持为1:1。

[0086] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液质量分数为2%的丁二腈(SN),同时加入占非水电解液质量分数为2%的碳酸亚乙烯酯(VC)。

[0087] 实施例14

[0088] 依照实施例1的方法制备锂离子电池,除以下不同之处:

[0089] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为30%的丙酸丙酯,EC:DEC质量比保持为1:1。

[0090] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液质量分数为2%的丁二腈(SN),同时加入占非水电解液质量分数为3%的碳酸亚乙烯酯(VC)。

CosMX Exhibit 1002, Page 685 of 888

[0091] 实施例 15

[0092] 依照实施例 1 的方法制备锂离子电池，除以下不同之处：

[0093] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为 30％的丙酸丙酯，EC:DEC 质量比保持为 1:1。

[0094] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液质量分数为 2％的丁二腈 (SN)，同时加入占非水电解液质量分数为 1％的乙烯基碳酸亚乙酯 (VEC)。

[0095] 实施例 16

[0096] 依照实施例 1 的方法制备锂离子电池，除以下不同之处：

[0097] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为 30％的丙酸丙酯，EC:DEC 质量比保持为 1:1。

[0098] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液质量分数为 2％的丁二腈 (SN)，同时加入占非水电解液质量分数为 0.5％的碳酸亚乙烯酯 (VC) 和占非水电解液质量分数为 0.5％的乙烯基碳酸亚乙酯 (VEC)。

[0099] 对比例 1

[0100] (1) 非水电解液的制备

[0101] 在干燥房中，按质量比 EC:DEC ＝ 50:50 称取非水有机溶剂并混合，之后加入 $LiPF_6$ 作为锂盐并使 $LiPF_6$ 的浓度为 1mol/L，得到非水电解液。

[0102] (2) 正极片的制备

[0103] 与实施例 1 相同。

[0104] (3) 负极片的制备

[0105] 与实施例 1 相同。

[0106] (4) 锂离子电池的制备

[0107] 与实施例 1 相同。

[0108] 对比例 2

[0109] 依照对比例 1 的方法制备锂离子电池，除以下不同之处：

[0110] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为 30％的丙酸丙酯，EC:DEC 质量比保持为 1:1。

[0111] 对比例 3

[0112] 依照对比例 1 的方法制备锂离子电池，除以下不同之处：

[0113] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为 30％的丙酸丙酯，EC:DEC 质量比保持为 1:1；

[0114] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液质量分数为 2％的丁二腈 (SN)。

[0115] 对比例 4

[0116] 依照对比例 1 的方法制备锂离子电池，除以下不同之处：

[0117] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为 30％的丙酸丙酯，EC:DEC 质量比保持为 1:1；

[0118] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液质量分数为 1％的碳酸亚乙烯酯 (VC)。

[0119] 对比例 5

[0120] 依照对比例 1 的方法制备锂离子电池，除以下不同之处：

CosMX Exhibit 1002, Page 686 of 888

[0121] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为 80％的丙酸丙酯，EC:DEC 质量比保持为 1:1 ；

[0122] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液质量分数为 2％的丁二腈 (SN) 和同时加入占非水电解液质量分数为 1％的碳酸亚乙烯酯 (VC)。

[0123] 对比例 6

[0124] 依照对比例 1 的方法制备锂离子电池，除以下不同之处 ：

[0125] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为 30％的丙酸丙酯，EC:DEC 质量比保持为 1:1 ；

[0126] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液质量分数为 7％的丁二腈 (SN) 和同时加入占非水电解液质量分数为 1％的碳酸亚乙烯酯 (VC)。

[0127] 对比例 7

[0128] 依照对比例 1 的方法制备锂离子电池，除以下不同之处 ：

[0129] (1) 在非水电解液中加入占非水有机溶剂质量分数为 30％的丙酸丙酯，EC:DEC 质量比保持为 1:1 ；

[0130] (2) 在非水电解液中加入占非水电解液质量分数为 2％的丁二腈 (SN) 和同时加入占非水电解液质量分数为 4％的碳酸亚乙烯酯 (VC)。

[0131] 上述实施例和对比例的电解液的组成如表格 1 所示。

[0132] 表 1 ：电解液各组分及用量

[0133]

	非水有机溶剂	添加剂			
	溶剂	SN	2-氰乙氧基)乙烷	VC	VEC
实施例 1	EC:DEC:PP=47.5:47.	2%		1%	

[0134]

CosMX Exhibit 1002, Page 687 of 888

	5:5 1M $LiPF_6$				
实施例 2	EC:DEC:PP=45:45:10 1M $LiPF_6$	2%		1%	
实施例 3	EC:DEC:PP=40:40:20 1M $LiPF_6$	2%		1%	
实施例 4	EC:DEC:PP=25:25:50 1M $LiPF_6$	2%		1%	
实施例 5	EC:DEC:PP=15:15:70 1M $LiPF_6$	2%		1%	
实施例 6	EC:DEC:PP=35:35:30 1M $LiPF_6$	0.1%		1%	
实施例 7	EC:DEC:PP=35:35:30 1M $LiPF_6$	1%		1%	
实施例 8	EC:DEC:PP=35:35:30 1M $LiPF_6$	4%		1%	
实施例 9	EC:DEC:PP=35:35:30 1M $LiPF_6$	6%		1%	
实施例 10	EC:DEC:PP=35:35:30 1M $LiPF_6$		2%	1%	
实施例 11	EC:DEC:PP=35:35:30 1M $LiPF_6$	1%	1%	1%	
实施例 12	EC:DEC:PP=35:35:30 1M $LiPF_6$	2%		0.1%	
实施例 13	EC:DEC:PP=35:35:30 1M $LiPF_6$	2%		2%	
实施例 14	EC:DEC:PP=35:35:30 1M $LiPF_6$	2%		3%	
实施例 15	EC:DEC:PP=35:35:30	2%			1%

[0135]

CosMX Exhibit 1002, Page 688 of 888

	1M $LiPF_6$				
实施例 16	EC:DEC:PP=35:35:30 1M $LiPF_6$	2%		0.5%	0.5%
对比例 1	EC:DEC=50:50 1M $LiPF_6$				
对比例 2	EC:DEC:PP=35:35:30 1M $LiPF_6$				
对比例 3	EC:DEC:PP=35:35:30 1M $LiPF_6$	2%			
对比例 4	EC:DEC:PP=35:35:30 1M $LiPF_6$			1%	
对比例 5	EC:DEC:PP=10:10:80 1M $LiPF_6$	2%		1%	
对比例 6	EC:DEC:PP=35:35:30 1M $LiPF_6$	7%		1%	
对比例 7	EC:DEC:PP=35:35:30 1M $LiPF_6$	2%		4%	

[0136] 最后给出实施例 1 ～ 16 和对比例 1 ～ 7 的性能测试过程和测试结果。

[0137] (1) 锂离子电池低温放电性能测试

[0138] 在 25℃下，以 0.5C 倍率恒流充电至 4.35V，之后在 4.35V 下恒压充电至 0.05C，静置 5 分钟，之后将锂离子电池以 0.5C 倍率放电至 3.0V，记录锂离子电池的放电容量 C_0。然后将锂离子电池在 25℃下以相同的方法充满电，分别在 0℃，-10℃，-20℃下放电至 3.0V. 低温放电方法为：在设定放电温度下下静置 1 小时，然后在设定温度下，以 0.5C 倍率放电至 3.0V，记录锂离子电池放电容量 C_n。

[0139] 锂离子电池低温放电容量比（%）＝不同温度下的放电容量 C_n/25℃下的放电容量 C_0。

[0140] (2) 锂离子电池倍率放电性能测试

[0141] 在 25℃下，将锂离子电池静置 30 分钟，之后以 0.5C 倍率恒流充电至 4.35V，之后在 4.35V 下恒压充电至 0.05C，并静置 5 分钟，之后将锂离子电池分别以不同倍率 (0.2C、0.5C、1.0C、1.5C、2.0C) 放电至 3.0V，每次放电结束之后，再静置 5 分钟，记录锂离子电池的放电容量，再以相同的条件充电。以 0.2C 倍率放电时的放电容量为基准，得到锂离子电池在不同放电倍率下的放电容量比。

[0142] 锂离子电池不同倍率下的放电容量比（%）＝不同倍率下的放电容量 /0.2C 倍率

CosMX Exhibit 1002, Page 689 of 888

下的放电容量 ×100%。

[0143] (3) 锂离子电池的循环性能测试

[0144] 在 25℃下，将锂离子电池静置 30 分钟，之后以 0.5C 倍率恒流充电至 4.35V，之后在 4.35V 下恒压充电至 0.05C，并静置 5 分钟，之后以 0.5C 倍率恒流放电至 3.0V，此为一个充放电循环过程，此次的放电容量为锂离子电池的首次放电容量，之后进行 200 次充放电循环过程。

[0145] 锂离子电池 N 次循环后的容量保持率（%）＝第 N 次循环的放电容量 / 首次放电容量 ×100%。

[0146] 实施例 1 ～ 16 和对比例 1 ～ 7 的测试结果如表格 2 所示：

[0147] 表 2：电池性能测试结果 .

[0148]

电解液组别	低温放电容量比/%			倍率放电容量比/%				循环容量保持率/%			
	0℃	-10℃	-20℃	0.5C	1.0C	1.5C	2.0C	50	100	150	200
实施例 1	89.64	80.34	48.88	97.48	92.46	84.56	72.39	96.43	92.31	88.54	84.19
实施例 2	81.37	68.03	28.65	96.74	88.27	79.65	67.42	97.04	93.55	89.26	85.42
实施例 3	83.96	72.44	42.35	97.16	90.29	82.43	70.55	96.87	93.04	88.95	84.73
实施例 4	88.21	77.47	48.26	97.32	92.58	83.69	71.82	95.63	91.75	86.22	82.74

[0149]

CosMX Exhibit 1002, Page 690 of 888

实施例5	82.24	71.28	30.68	96.83	87.59	78.84	65.16	94.33	89.68	84.76	7.77
实施例6	90.32	82.17	52.05	98.07	92.87	85.34	75.41	94.45	89.28	85.34	80.12
实施例7	89.87	81.69	49.25	97.66	92.84	85.73	74.02	94.83	91.08	86.37	82.15
实施例8	87.06	76.43	41.53	97.09	90.76	81.65	69.48	95.43	90.78	85.22	81.54
实施例9	84.26	69.48	33.49	96.72	88.94	79.46	67.23	93.77	88.59	84.73	79.67
实施例10	89.57	81.07	49.22	97.83	93.20	85.42	73.66	96.55	92.36	88.67	84.63
实施例11	89.85	81.17	49.06	97.62	92.85	84.93	72.96	96.07	91.85	87.23	82.96
实施例12	90.36	81.67	52.15	97.61	92.64	85.76	73.84	95.08	91.41	87.97	82.53
实施例13	88.75	78.68	44.82	97.16	91.88	82.34	68.43	98.37	90.81	86.73	82.25
实施例14	86.32	72.41	31.17	96.22	90.35	79.56	66.31	94.86	89.58	85.30	80.13
实施例15	88.78	79.08	47.42	97.32	91.42	82.77	69.87	96.18	91.77	87.46	83.26
实施	89.05	80.44	47.68	97.40	91.89	83.43	70.49	96.55	92.15	88.29	83.64

[0150]

CosMX Exhibit 1002, Page 691 of 888

例16											
对比例1	77.84	52.43	8.41	96.43	86.73	75.36	61.27	93.52	87.54	83.07	78.66
对比例2	92.22	85.66	56.94	98.14	94.34	88.64	79.49	85.63	73.26	61.75	42.53
对比例3	91.13	83.46	54.47	97.25	93.86	86.02	75.37	88.64	78.94	67.34	56.23
对比例4	90.75	83.63	53.21	97.62	93.33	86.17	74.53	90.44	81.36	72.53	60.41
对比例5	74.58	55.69	26.17	94.83	83.75	68.84	52.16	92.27	85.21	80.17	72.50
对比例6	83.73	66.58	28.64	95.85	89.13	78.94	65.24	92.05	85.66	79.64	74.18
对比例7	82.86	63.67	25.34	95.23	88.72	76.48	63.71	93.34	86.72	81.55	76.26

[0151] 对比例 1 和对比例 2 的测试结果显示，单独添加 PP 后，锂离子电池的倍率和低温放电性能得到明显改善，然而循环过程电池容量保持率严重恶化。

[0152] 对比例 2 ～ 4 和实施例 1 的测试结果显示，添加 PP 后，电解液中单独加入 SN 或者 VC，锂离子电池的低温和倍率性能略有变差，但是相对不添加 PP，电池的低温和倍率性能还是有很显著的改善；但是单独添加 SN 或者 VC，未能有效地改善锂离子电池循环容量保持率。实施例 1，添加 PP 后，同时加入 SN 和 VC，锂离子电池的低温和倍率放电性能有显著改善的同时，循环容量保持率提升明显，这是由于加入 SN 后，高电压下，PP 在阴极的反应引起的容量损失得到抑制，加入 VC 后，VC 在阳极反应成膜，有效抑制 PP 与阳极的反应，抑制了不可逆的容量损失。

[0153] 实施例 1 ～ 5 和对比例 5 的测试结果显示，在电解液中同时加入占非水电解液质量分数为 2％的 SN 和占非水电解液质量分数为 1％的 VC 后，电解液中加入 PP 占溶剂比例的质量百分比从 10％增加到 80％，锂离子电池的低温性能和倍率性能先改善后变差，这是

CosMX Exhibit 1002, Page 692 of 888

因为加入 PP 后电解液的粘度降低，同时电解液中环状酯溶剂比例降低，电解液介电常数降低，引起了电解液电导率先增加后降低的结果。因而 PP 的添加量存在一个最优区间，以平衡电解液粘度降低和介电常数降低。测试结果显示，PP 占溶剂比例为 20％～ 50％为优选用量，当 PP 占溶剂比例达到 80％时，锂离子电池的低温和倍率性能反而变差。而电解液中同时加入 VC 和 SN 后，PP 含量增加也会引起循环容量保持率轻微变差，但是比不添加 VC 和 SN，和单独添加 SN 或 VC，循环容量保持率仍然有很大改善。

[0154] 实施例 1，实施例 6 ～ 11 和对比例 6 的测试结果显示，在电解液中添加 PP 以及同时加入 VC 后，锂离子电池的倍率和低温性能随着 SN 含量的增加而逐渐恶化。锂离子电池循环容量保持率随 SN 含量先增加后降低，这是由于含量较低时，阴极的保护不充分，而 SN 含量较高时，阴极钝化严重，阻抗增加。当 SN 含量增加到 7％时，阴极钝化严重，阻抗增加，锂离子电池循环的容量保持率严重恶化。SN 在电解液中的质量分数优选为 1％～ 4％。电解液中使用式 1 类似于 SN 结构的化合物取代或部分取代 SN，也能起到类似的钝化阴极的作用。

[0155] 实施例 1，实施例 12 ～ 16 和对比例 7 的测试结果显示，在电解液中添加 PP 以及同时加入 SN 后，锂离子电池的倍率和低温性能随着 VC 含量的增加而逐渐恶化。锂离子电池循环容量保持率随 VC 含量先增加后降低，这是由于含量较低时，阳极形成的 SEI 膜不充分，而 VC 含量较高时，阳极生成的 SEI 膜增厚，阻抗增加，锂离子电池循环的容量保持率严重恶化。VC 在电解液中的质量分数优选为 0.5％～ 2％。电解液中使用类似于 VC 结构的 VEC 取代或部分取代 VC，也能起到类似的阳极生成 SEI 膜的作用，有效保护电解液与阳极的反应。

[0156] 综上所述，电解液中加入链状羧酸酯能有效改善锂离子电池的低温和倍率性能，但是循环性能恶化严重。在含有链状羧酸酯的电解液中，同时加入二腈类物质如 SN 和含有不饱和键的环状碳酸酯如 VC，锂离子电池的低温和倍率性能得到改善的同时，循环性能也得到提升。

[0157] 以上实施例仅用于解释说明本发明的构思，并不意在限定本发明。当然，本发明还可有其它多种实施例，在不背离本发明精神及其实质的情况下，熟悉本领域的技术人员当可根据本发明作出各种相应的改变和变形，但这些相应的改变和变形都应属于本发明所附的权利要求的保护范围。

CosMX Exhibit 1002, Page 693 of 888

Abstract of CN106099185 (A)

The invention discloses an electrolyte and a lithium ion battery with the same. On the basis of a traditional electrolyte, an additive system is improved optimally to develop a combined additive which comprises fluorocarbonate and cyclohexane tricarbonitrile, wherein the fluorocarbonate accounts for 0.1-10% of the total mass of the electrolyte, and the cyclohexane tricarbonitrile accounts for 0.1-10% of the total mass of the electrolyte. The cyclohexane tricarbonitrile is capable of effectively forming a complex on the surface of a cathode and effectively preventing dissolution of transition metal to further improve storage and cycle performances of a high-voltage battery cell; moreover, along with potential rise, oxidation resistance of a solvent and additives in the electrolyte is urgent in need of improvement, and the fluorocarbonate which is high in electrochemical window can improve oxidation resistance of the electrolyte. In conclusion, the electrolyte is capable of effectively improving performances of cycling, high-temperature sto

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106099185 A
(43)申请公布日 2016.11.09

(21)申请号 201610523736.6

(22)申请日 2016.07.05

(71)申请人 惠州市豪鹏科技有限公司
地址 516057 广东省惠州市惠城区马安镇新湖工业开发区

(72)发明人 陈启多 于立娟 秦雪英 李掌权 朱建平 程君 李文良

(74)专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有限公司 44205
代理人 唐致明

(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)
H01M 10/42(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

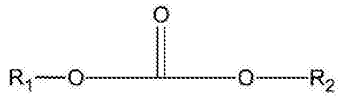
一种电解液及包括该电解液的锂离子电池

(57)摘要

本发明公开了一种电解液及包括该电解液的锂离子电池，在传统电解液的基础上，对添加剂体系进行优化改善，开发出一种组合添加剂，所述添加剂中包括氟代碳酸酯和环己三腈，其中，所述氟代碳酸酯的质量占电解液总质量的0.1-10%，环己三腈的质量占电解液总质量的0.1-10%，环己三腈能够有效地在正极表面形成络合物，有效的防止过渡金属溶解，进而提升高电压电芯的存储和循环性能，同时，随着电位的提升，电解液中溶剂、添加剂抗氧化性也是急需改善的方向之一，氟代碳酸酯电化学窗口高，能够提高电解液的抗氧化性，综上，本发明所述电解液能够有效提高锂离子电池的在高电压下(4.40V以上)的循环、高温存储、安全等方面的性能。

CN 106099185 A

1.一种电解液，其特征在于，包括有机溶剂、锂盐和添加剂，所述添加剂中包括氟代碳酸酯和环己三腈，其中，所述氟代碳酸酯的质量占电解液总质量的0.1-10％，环己三腈的质量占电解液总质量的0.1-10％，所述氟代碳酸酯的结构式如式(I)所示，



(I)，

其中，R_1、R_2分别为末端含氟的烷基。

2.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述添加剂还包括己二腈，己二腈的质量占电解液总质量的0.1-10％。

3.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述氟代碳酸酯的质量占电解液总质量的4-8％。

4.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述电解液中还包括氟代碳酸乙烯酯，氟代碳酸乙烯酯的质量占电解液总质量的0.1-10％。

5.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述电解液中还包括碳酸亚乙烯酯，碳酸亚乙烯酯的质量占电解液总质量的0.1-3％。

6.根据权利要求5所述的电解液，其特征在于，碳酸亚乙烯酯的质量占电解液总质量的0.5-1％。

7.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述电解液中还包括丙磺酸内酯，丙磺酸内酯的质量占电解液总质量的0.1-7％。

8.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、r-丁内酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯中的一种或者多种。

9.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述锂盐为六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、高氯酸锂、三氟磺酰锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂或三(三氟甲基磺酰)甲基锂中的一种或多种。

10.一种锂离子电池，其特征在于，包括如权利要求1-9任一项所述的电解液。

CosMX Exhibit 1002, Page 696 of 888

一种电解液及包括该电解液的锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池技术领域，尤其涉及一种电解液及包括该电解液的锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有开路电压高、比容量大、循环寿命长、安全性能好、自放电小、应用范围宽、无记忆效应、无污染等优点，作为新型绿色电池，目前已广泛地应用于消费电子产品中，并正积极地向国防工业、空间技术、电动汽车和静置式备用电源等领域发展。随着便携式电子产品的广泛利用，尤其是智能手机、笔记本等民用3C消费类电子产品领域，市场对锂离子电池的使用时间，即锂离子电池的能量密度有了更高的要求，因此追求高性能能量密度已经成为锂离子电池发展的最重要的方向之一。

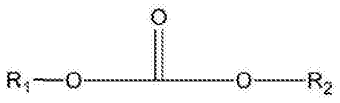
[0003] 锂离子电池的性能优劣与电极材料性能选择至关重要，可以说电极材料的性能优劣决定了锂离子电池的性能好坏。为了在有限的体积下获得更高的锂电池容量，除了尝试使用更薄的隔膜、铜箔、铝箔外，采用高性能、高容量的正负极材料是提升能量密度的更为关键的因素。正极材料方面目前一般通过提升电池的充电电压来提升正极材料方面的能量密度，可以说高电压技术是目前正极提升能量密度的主流技术之一。但是伴随着电压的提升，正极电位升高使得正极的氧化性提升，在高电位下传统的电解液已经很难满足客户的使用需求，主要表现在存储和循环性能方面，因此开发高性能的高电压电解液是高电压技术进一步发展的趋势。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种电解液及包括该电解液的锂离子电池。

[0005] 本发明所采取的技术方案是：

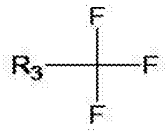
[0006] 一种电解液，包括有机溶剂、锂盐和添加剂，所述添加剂中包括氟代碳酸酯和环己三腈，其中，所述氟代碳酸酯的质量占电解液总质量的0.1-10％，环己三腈的质量占电解液总质量的0.1-10％，所述氟代碳酸酯的结构式如式(I)所示，

[0007]  (I)，

[0008] 其中，R_1、R_2分别为末端含氟的烷基。

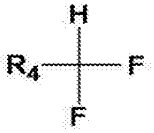
[0009] 在进一步优选的实施方式中，实施R_1、R_2的结构式分别如式(II)、式(III)或式(IV)所示，

CosMX Exhibit 1002, Page 697 of 888

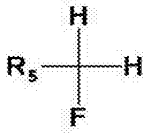


(II),

[0010]



(III),



(IV),

[0011] 其中,R_3、R_4、R_5分别为取代或未取代烷基。

[0012] 在一些具体的实施方式中,所述添加剂还包括己二腈,己二腈的质量占电解液总质量的0.1-10%。

[0013] 在一些具体的实施方式中,所述氟代碳酸酯的质量占电解液总质量的4-8%。

[0014] 在一些具体的实施方式中,所述电解液中还包括氟代碳酸乙烯酯,氟代碳酸乙烯酯的质量占电解液总质量的0.1-10%。

[0015] 在一些具体的实施方式中,所述电解液中还包括碳酸亚乙烯酯,碳酸亚乙烯酯的质量占电解液总质量的0.1-3%。

[0016] 在一些优选的实施方式中,碳酸亚乙烯酯的质量占电解液总质量的0.5-1%。

[0017] 在一些具体的实施方式中,所述电解液中还包括丙磺酸内酯,丙磺酸内酯的质量占电解液总质量的0.1-7%。

[0018] 在一些具体的实施方式中,所述有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、r-丁内酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯中的一种或者多种。

[0019] 在一些具体的实施方式中,所述锂盐为六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、高氯酸锂、三氟磺酰锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂或三(三氟甲基磺酰)甲基锂中的一种或多种。

[0020] 本发明提供了一种锂离子电池,包括如上所述的电解液。

[0021] 本发明的有益效果是:

[0022] 随着锂离子充电电压的提升,对电解液有了更高的要求,传统电解液使用在4.40V以上的高电压体系下,在高温存储、循环性能以及安全性能方面性能较差,本发明就是在传统电解液的基础上,对添加剂体系进行优化改善,开发出一种组合添加剂,所述添加剂中包括氟代碳酸酯和环己三腈,其中,所述氟代碳酸酯的质量占电解液总质量的0.1-10%,环己三腈的质量占电解液总质量的0.1-10%,环己三腈能够有效地在正极表面形成络合物,有效的防止过渡金属溶解,进而提升高电压电芯的存储和循环性能,同时,随着电位的提升,电解液中溶剂、添加剂抗氧化性也是急需改善的方向之一,氟代碳酸酯电化学窗口高,能够提高电解液的抗氧化性,综上,本发明所述电解液能够有效提高锂离子电池的在高电压下(4.40V以上)的循环、高温存储、安全等方面的性能。

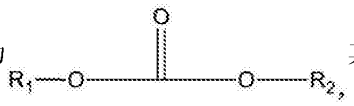
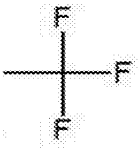
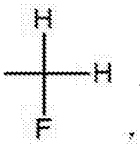
CosMX Exhibit 1002, Page 698 of 888

具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步阐述。本发明所属领域的技术人员还可以对下述具体实施方式进行适当的变更或者修改，因此本申请并不局限于下述实施方式，对本发明的一些修改和变更也应该落入本发明的权利要求保护范围内。

[0024] 实施例1：

[0025] (1)制备电解液

[0026] 按表1中所示的各物料及其添加量，编号进行多组试验，分别取不同质量的氟代碳酸酯、环己三腈、己二腈、氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、丙磺酸内酯和锂盐溶于有机溶剂中，混合均匀，得到多组电解液，表1中添加量是指各物料占电解液总质量的质量分数。其中，所述氟代碳酸酯的结构式为  其中，R_1、R_2分别为末端含氟的烷基，所述有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、r-丁内酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯中的一种或者多种。所述锂盐为六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、高氯酸锂、三氟磺酰锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂或三(三氟甲基磺酰)甲基锂中的一种或多种。在优选的实施方式中，R_1、R_2分别为末端含氟的C1-10的烷基，在本实施例中，R_1为  R_2为  所述有机溶剂为碳酸乙烯酯:碳酸二乙酯:碳酸甲乙酯体积比为1:1:1的混合溶剂，所述锂盐为六氟磷酸锂，浓度为1.1mol/L。

[0027] 在上述电解液中，所述的锂盐没有特别的限制，可根据实际需求进行选择，锂盐浓度为0.8～1.4mol/L，进一步的优选为1.1mol/L，溶剂种类没有特别的限制，可根据实际需要进行选择，电解液配置无特别的限制，只要将电解液中的混物料混合均匀即可。可以先根据所选择的物料添加量，将锂盐先溶解在溶剂中，再将添加剂添加到混合液中，搅拌均匀形成最终的电解液体系。

[0028] 表1各试验组的物料及含量表

[0029]

编号	各物料添加量（%）					
	氟代碳酸乙烯酯	碳酸亚乙烯酯	丙磺酸内酯	氟代碳酸酯	环己三腈	己二腈
试验1	5	0.5	4	5	3	0
试验2	5	0.5	4	5	3	2
试验3	5	0.5	4	5	3	1
试验4	5	0.5	4	5	1	2
试验5	5	0.5	4	5	5	2
试验6	5	0.5	4	10	3	2
试验7	5	0.5	4	5	5	0
对比1	5	0.5	4	0	0	0
对比2	5	0.5	4	5	0	0
对比3	5	0.5	4	5	0	5
对比4	5	0.5	4	0	3	2

[0030] (2)制备锂离子电池

CosMX Exhibit 1002, Page 699 of 888

[0031] 正极片制备:将钴酸锂(LCO):碳纳米管(CNT):聚偏氟乙烯(PVDF)=98.4:0.8:0.8进行混合,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)在真空的条件下搅拌均匀,控制浆料粘度在6000±1000mPa·s后,将浆料涂覆在铝箔上,经过涂布机烘干后,冷压、分条、点焊极耳、贴胶获得正极片。

[0032] 负极片制备:将C:SP:羧甲基纤维素(CMC):丁苯橡胶(SBR)=96:1:1.5:1.5进行混合,加入去离子水搅拌均匀,最后真空脱泡,控制浆料粘度在3500±1000mPa·s后,将浆料涂覆在铜箔上,经过涂布机烘干后,冷压、分条、点焊极耳、贴胶获得负极片。

[0033] 锂离子电池装配、化成、二封:将正负极片连同隔膜进行卷绕,将卷绕完成的卷芯放入铝塑壳内,顶侧封,再烘烤,水分控制在200ppm以内,再分别注入试验1-7和对比1-4号的电解液,再封口,静止36h,化成,除气,二封成型,分容得到锂离子电池,并且记录每个电池的容量数据。

[0034] (3)常温循环性能测试

[0035] 分别对注入了试验1-7和对比1-4号的电解液的各试验组的锂离子电池进行常温循环性能测试。上述的实施例、对比例电解液制成的电池,以0.7C的电流恒流恒压满充电,截止电流0.02C,搁置10min,再以0.5C放电至3.0V,搁置10min,完成以上工步为1周,循环以上工步500周,测试电池的内阻、容量,将最终500周的容量除以首次容量便可以得到容量保持率,详细测试结果如下表2。从表2中可以看到,试验1-7和对比1相比较,可以看出添加了添加剂后,循环性能得到明显的提升,因为当在电解液中包括所述的组合添加剂时,电解液注入锂离子电池后,锂离子电池在化成过程中能在锂离子电池的正负极表面形成致密性好、稳定的表面膜,所得的锂离子电池在4.40V高电压体系下具有良好的循环、高温存储和安全性能;试验7与对比2相比较,环己三腈和氟代碳酸酯组合效果优于单一氟代碳酸酯的效果;试验7与对比3相比较,环己三腈和氟代碳酸酯组合效果优于氟代碳酸酯和己二腈的组合效果;试验2、试验6与对比4相比较,添加氟代碳酸酯能有效的改善循环性能,存在最佳添加量;环己三腈和己二腈含量均能提升循环性能,但是两者组合效果更优于单一使用环己三腈和己二腈的效果。

[0036] 表2各试验组的锂离子电池常温循环性能测试结果

[0037]

编号	常温500周内阻增率	常温500周后容量保持率
试验1	80.87%	71.37%
试验2	58.87%	92.32%
试验3	59.46%	90.19%
试验4	61.64%	88.15%
试验5	59.32%	91.68%
试验6	62.32%	91.46%
试验7	63.43%	87.87%
对比1	91.32%	32.38%
对比2	87.65%	67.65%
对比3	67.32%	85.56%
对比4	67.68%	85.12%

CosMX Exhibit 1002, Page 700 of 888

[0038] (4)60℃30d存储测试

[0039] 分别对注入了试验1-7和对比1-4号的电解液的各试验组的锂离子电池进行60℃30天存储：将各试验组的锂离子电池以0.5C的电流恒流恒压满充电，截止电流0.02C，测试电池的厚度、电压、内阻，将满充电的电池搁置在60℃的烘箱内30天，在搁置完成后测试电池的热态厚度，待电池冷却以后，再测试点此的电压、内阻，再用0.5C将电池放电至3.0V，所得容量即为剩余容量，再以0.5C充放电3周，记录第3周的容量数据即为恢复容量。各试验组的锂离子电池的详细测试结果如下表3。从表3中可以看到，采用混合添加剂体系对高温60℃存储有较大的改善，结论与循环性能基本一致。

[0040] 表3各试验组的锂离子电池高温60℃30d存储结果表

[0041]

编号	60℃30d存储测试数据			
	热态厚度增率	内阻增率	剩余容量比率	恢复容量比率
试验1	12.76%	41.91%	70.18%	72.27%
试验2	7.78%	32.87%	81.89%	84.87%
试验3	7.99%	33.87%	80.21%	84.21%
试验4	8.52%	34.39%	80.87%	83.87%
试验5	7.52%	31.39%	82.87%	85.87%
试验6	7.48%	31.87%	82.45%	86.81%

[0042]

试验7	8.87%	36.43%	79.87%	81.86%
对比1	31.87%	88.47%	46.32%	51.78%
对比2	21.78%	57.67%	64.81%	68.45%
对比3	9.37%	38.89%	78.98%	80.99%
对比4	9.92%	37.28%	73.98%	78.46%

[0043] (5)过充安全性能

[0044] 分别对注入了试验1-7和对比1-4号的电解液的各试验组的锂离子电池进行过充安全性能测试：以0.5C的电流恒流放电至3.0V，再搁置10min，再以1C的电流恒流恒压充电至6V，截止电流为0A，时间为5h，记录过程中的电芯表面温度情况，每个方案测试5pcs电池，详细测试结果如下表4。从表4的结果表可知，组合添加剂添加以后，对电芯的安全性能有所提升，电池在测试1C6V时，均未出现起火现象，尤其是氟代碳酸酯含量高时，电芯表面温度最低，安全性能最好，主要是由于氟代碳酸酯经过氟代以后，具有较高的电化学窗口，稳定性好，闪点高。

[0045] 表4各试验组的锂离子电池过充安全性能测试结果

[0046]

方案序号	过程中温度峰值(℃)	测试后电池状态
试验1	76.86	5pcs电池无泄漏、无起火
试验2	73.48	5pcs电池无泄漏、无起火
试验3	74.12	5pcs电池无泄漏、无起火
试验4	73.98	5pcs电池无泄漏、无起火
试验5	74.12	5pcs电池无泄漏、无起火
试验6	71.87	5pcs电池无泄漏、无起火
试验7	73.87	5pcs电池无泄漏、无起火
对比1	263.43	5pcs电池全部起火

CosMX Exhibit 1002, Page 701 of 888

对比2	未起火电芯78.76	2/5pcs起火
对比3	73.91	5pcs电池无泄漏、无起火
对比4	77.28	5pcs电池无泄漏、无起火

[0047] 实施例2：

[0048] 取碳酸乙烯酯:碳酸二乙酯:碳酸甲乙酯体积比为1:1:1的混合溶剂作为有机溶剂，向其中加入锂盐，所述锂盐为六氟磷酸锂，浓度为1.1mol/L，得到电解液母液。按照表5所示各物料及其添加量，分别向电解液母液中添加各物料，表中添加量为各物料占总电解液质量的质量分数，得到电解液试样1-6。

[0049] 表5各物料及其添加量

[0050]

编号	电解液母液中各物料添加量（%）		
	氟代醚基碳酸酯	环己三腈	己二腈
1	0	0	0
2	10	0	0

[0051]

3	0	5	0
4	0	0	5
5	0	3	2
6	10	3	2

[0052] 取未注液的电芯，分别注入电解液试样1-6，再将制作完成的电芯，采用0.5C恒流恒压满充电至4.5V，电流截止为0.02C，将电芯在手套箱内拆解，手套箱内水分、氧含量均≤10ppm，取出相应的正极片后，再将正极片放置于含有相应电解液的铝塑壳袋中，再将铝塑膜封装，隔离水分，取出铝塑壳袋，放入70℃烘箱内2天，再用ICP测试铝塑壳袋内金属钴离子的含量。测试结果如表6。

[0053] 表6电解液试样1-6金属离子含量测试结果

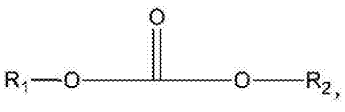
[0054]

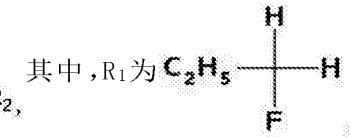
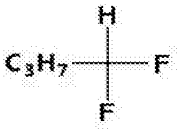
编号	1	2	3	4	5	6
钴离子含量（ppm）	512	457	273	297	239	221

[0055] 从金属钴离子溶出的结果，我们可以看出，氟代醚基碳酸酯由于电化学窗口高，对金属锂离子溶出有一定的效果，但是明显不及腈类效果好。由于腈类能在正极钴酸锂表面形成络合物，抑制金属离子溶出，因此环己三腈的效果比己二腈效果更好，同时也发现，两种腈类组合对金属离子的溶出的阻碍效果是最佳的，可能是由于两种添加剂分子结构的差异，产能一定的协同效果，明显的提升了抑制金属离子溶出的效果，上述的实验数据也最终证明，本组合添加剂的效果是最优的。

[0056] 实施例3：

[0057] 取氟代碳酸酯、环己三腈、己二腈、氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、丙磺酸内酯和锂盐溶于有机溶剂中，混合均匀，得到电解液，其中，所述氟代碳酸酯的结构式为



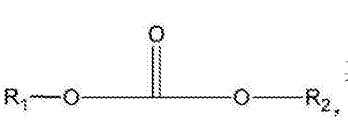
其中，R_1为  ，R_2为  ，所述氟代碳酸酯的质量占电解液总质量的0.1%，环己三腈的质量占电解液总质量的10%，氟代碳酸乙烯

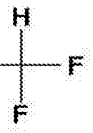
CosMX Exhibit 1002, Page 702 of 888

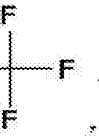
酯的质量占电解液总质量的0.1%，碳酸亚乙烯酯的质量占电解液总质量的3%，丙磺酸内酯的质量占电解液总质量的0.1%。所述有机溶剂为碳酸乙烯酯:碳酸二乙酯:碳酸甲乙酯体积比为1:1:1的混合溶剂，所述锂盐为六氟磷酸锂，浓度为1.1mol/L。按照常规制备工艺制备电芯，取已制好的未注液的电芯，注入电解液，封口，静止36h，化成，除气，二封成型，分容得到锂离子电池。

[0058] 实施例4：

[0059] 取氟代碳酸酯、环己三腈、己二腈、氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、丙磺酸内酯和锂盐溶于有机溶剂中，混合均匀，得到电解液，其中，所述氟代碳酸酯的结构式为



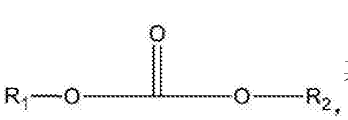
其中，R_1为 

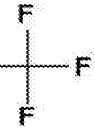
R_2为 

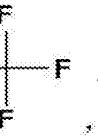
所述氟代碳酸酯的质量占电解液总质量的10%，环己三腈的质量占电解液总质量的0.1%，氟代碳酸乙烯酯的质量占电解液总质量的10%，碳酸亚乙烯酯的质量占电解液总质量的0.1%，丙磺酸内酯的质量占电解液总质量的7%。所述有机溶剂为碳酸乙烯酯:碳酸二乙酯:碳酸甲乙酯体积比为1:1:1的混合溶剂，所述锂盐为六氟磷酸锂，浓度为1.1mol/L。按照常规制备工艺制备电芯，取已制好的未注液的电芯，注入电解液，封口，静止36h，化成，除气，二封成型，分容得到锂离子电池。

[0060] 实施例5：

[0061] 取氟代碳酸酯、环己三腈、己二腈、氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、丙磺酸内酯和锂盐溶于有机溶剂中，混合均匀，得到电解液，其中，所述氟代碳酸酯的结构式为



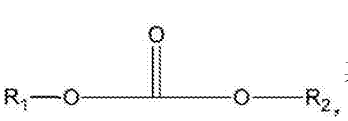
其中，R_1为 

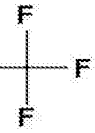
R_2为 

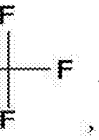
所述氟代碳酸酯的质量占电解液总质量的5%，环己三腈的质量占电解液总质量的5%，氟代碳酸乙烯酯的质量占电解液总质量的4%，碳酸亚乙烯酯的质量占电解液总质量的3%，丙磺酸内酯的质量占电解液总质量的3%。所述有机溶剂为碳酸乙烯酯:碳酸二乙酯:碳酸甲乙酯体积比为1:1:1的混合溶剂，所述锂盐为六氟磷酸锂，浓度为1.1mol/L。按照常规制备工艺制备电芯，取已制好的未注液的电芯，注入电解液，封口，静止36h，化成，除气，二封成型，分容得到锂离子电池。

[0062] 实施例6：

[0063] 取氟代碳酸酯、环己三腈、己二腈、氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、丙磺酸内酯和锂盐溶于有机溶剂中，混合均匀，得到电解液，其中，所述氟代碳酸酯的结构式为



其中，R_1为 

R_2为 

所述氟代碳酸酯的质量占电解液总质量的5%，环己三腈的质量占电解液总质量的3%，氟代碳酸乙烯酯的质量占电解液总质量的8%，碳酸亚乙烯酯的质量占电解液总质量的3%，丙磺酸内酯的质

CosMX Exhibit 1002, Page 703 of 888

量占电解液总质量的2%。所述有机溶剂为碳酸乙烯酯:碳酸二乙酯:碳酸甲乙酯体积比为1:1:1的混合溶剂,所述锂盐为六氟磷酸锂,浓度为1.1mol/L。按照常规制备工艺制备电芯,取已制好的未注液的电芯,注入电解液,封口,静止36h,化成,除气,二封成型,分容得到锂离子电池。

CosMX Exhibit 1002, Page 704 of 888

Abstract of CN104979589 (A)

The invention discloses high-voltage electrolyte and a lithium ion battery using the electrolyte. The invention is realized by the following technical scheme: the high-voltage electrolyte comprises a non-aqueous solvent, lithium salt and an additive, wherein the non-aqueous solvent is a carboxylic ester compound which accounts for 1-40% by mass of the high-voltage electrolyte; the additive is any one or more of lithium bis(oxalate)borate (Li BOB), fluoroethylene carbonate (FEC) and ethylene glycol bis(propionitrile) ether. The high-voltage electrolyte contains carboxylic ester solvents capable of improving an electrode/electrolyte interface, and through optimized combination of the carboxylic ester solvents, Li BOB, FEC, ethylene glycol bis(propionitrile) ether and other various additives, the good cycle performance of a high-voltage battery can be ensured, meanwhile, the high-temperature storage performance of the high-voltage battery can be effectively improved, and gas generation of the battery under high-voltage high-temperature storage condition can be obviously inhibited.

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104979589 A
(43)申请公布日 2015.10.14

(21)申请号 201510439964.0

(22)申请日 2015.07.23

(71)申请人 东莞市凯欣电池材料有限公司
地址 523000 广东省东莞市茶山镇生态产业园区兴业路旁

(72)发明人 仰永军 许梦清 万华平 占孝云

(74)专利代理机构 东莞市冠诚知识产权代理有限公司 44272
代理人 张作林

(51)Int.Cl.
H01M 10/0569(2010.01)
H01M 10/0567(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

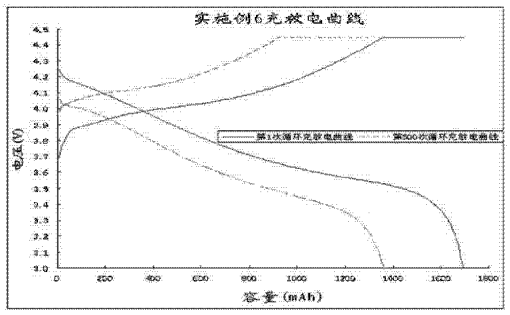
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种高电压电解液及使用该电解液的锂离子电池

(57)摘要

本发明公开了一种高电压电解液及使用该电解液的锂离子电池，本发明通过以下技术方案实现：一种高电压电解液，包括非水溶剂，锂盐和添加剂，所述非水有机溶剂为在高电压电解液中的质量百分含量为1～40%的羧酸酯类化合物；所述添加剂为双草酸硼酸锂(Li BOB)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、乙二醇双（丙腈）醚的任一种及以上。高电压电解液中含有改善电极／电解液界面的羧酸酯类溶剂，通过同Li BOB、氟代碳酸乙烯酯、乙二醇双（丙腈）醚等多种添加剂的优化组合，确保高电压电池获得优良的循环性能，同时有效改善高电压电池的高温存储性能，明显地抑制高电压高温存储下的电池产气。



CN 104979589 A

1. 一种高电压电解液，包括非水溶剂，锂盐和添加剂，所述非水有机溶剂为在高电压电解液中的质量百分含量为 1 ～ 40％的羧酸酯类化合物；所述添加剂为双草酸硼酸锂（LiBOB）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）、乙二醇双（丙腈）醚的任一种及以上。

2. 根据权利要求 1 所述的高电压电解液，所述羧酸酯类化合物选自乙酸甲酯、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、γ- 丁内酯、γ- 戊内酯、δ- 戊内酯、ε- 己内酯中的一种或两种以上。

3. 根据权利要求 1 所述的高电压电解液，所述双草酸硼酸锂在电解液中的质量百分含量为 0.1％～ 2％。

4. 根据权利要求 1 所述的高电压电解液，所述氟代碳酸乙烯酯在电解液中的质量百分含量为 1％～ 6％。

5. 根据权利要求 1 所述的高电压电解液，所述乙二醇双（丙腈）醚在电解液中的质量百分含量为 0.1％～ 5％。

6. 根据权利要求 1 所述的高电压电解液，所述锂盐选自六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、双氟草酸硼酸锂、二（三氟甲基磺酰）亚胺锂和双氟磺酰亚胺锂盐中的一种或两种以上。

7. 根据权利要求 1 所述的高电压电解液，还含有己二腈、丁二腈、1,3- 丙烷磺内酯、1,4- 丁烷磺内酯、1,3- 丙烯磺酸内酯、硫酸乙烯酯和硫酸丙烯酯中的一种或几种添加剂，且上述各添加剂在电解液中的质量百分比各自为 0.1 ～ 5％。

8. 一种锂离子电池，正极、负极和位于正极和负极之间的隔膜，还包括权利要求 1 至 7 任意一项所述的高电压电解液。

9. 根据权利要求 8 所述的锂离子电池，所述正极的活性物质的结构式为：$Li\ Ni_x\ Co_y\ Mn_z\ L_{(1-x-y-z)}O_2$，其中，L 为 Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si 或 Fe，$0 \leqslant x \leqslant 1$，$0 \leqslant y \leqslant 1$，$0 \leqslant z \leqslant 1$。

10. 根据权利要求 8 所述的锂离子电池，所述正极材料为 $LiCo_xL_{1-x}O_2$，其中，L 为 Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si 或 Fe，$0<x \leqslant 1$。

CosMX Exhibit 1002, Page 707 of 888

一种高电压电解液及使用该电解液的锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池制备领域，本发明具体涉及一种高电压电解液及使用该电解液的锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池是新一代最具竞争力的电池，被称为“绿色环保能源”，是解决当代环境污染问题和能源问题的首选技术。近年来，在高能电池领域中锂离子电池已取得了巨大成功，但消费者仍然期望综合性能更高的电池面世，而这取决于对新的电极材料和电解质体系的研究和开发。

[0003] 目前智能手机、平板电脑等电子数码产品对电池的能量密度要求越来越高，使得商用锂离子电池难以满足要求。提升电池的能量密度可以通过以下两种方式：

[0004] 1. 选择高容量和高压实正负极材料；

[0005] 2. 提高电池的工作电压。

[0006] 然而在高电压电池中，在正极材料充电电压提高的同时，电解液的氧化分解现象会加剧，从而导致电池性能的劣化。另外，高电压电池在使用过程中普遍存在正极金属离子溶出的现象，特别是电池在经过长时间的高温存储后，正极金属离子的溶出进一步加剧，导致电池的保持容量偏低。造成这些问题的因素主要有：(1) 电解液的氧化分解。在高电压下，正极活性材料的氧化活性较高，使得其与电解液之间的反应性增加，加上在高温下，高电压正极和电解液之间的反应进一步加剧，导致电解液的氧化分解产物不断在正极表面沉积，劣化了正极表面特性，导致电池的内阻和厚度不断增长。(2) 正极活性物质的金属离子溶出与还原。一方面，在高温下，电解液中的 $LiPF_6$ 极容易分解，产生 HF 和 PF_5。其中 HF 会腐蚀正极，导致金属离子的溶出，从而破坏正极材料结构，导致容量流失；另一方面，在高电压下，电解液容易在正极被氧化，导致正极活性物质的金属离子容易被还原而溶出到电解液中，从而破坏正极材料结构，导致容量损失。同时，溶出到电解液的金属离子，容易穿过 SEI 到达负极获得电子而被还原成金属单质，从而破坏了 SEI 的结构，导致负极阻抗不断增大，电池自放电加剧，不可逆容量增大，性能恶化。

[0007] 氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 由于其具有较高的分解电压和抗氧化性，同时具有较好的成膜特性，目前普遍用于高电压锂离子电池电解液中以保证高电压电池的循环性能。但FEC作为高电压电池的电解液的添加剂，也存在较多问题。其高温特性较差，在高温下容易分解产生游离酸 (HF)，容易导致电池在高温循环后厚度膨胀和内阻增长较大；同时由于其在高温下分解产生游离酸，会进一步加剧高电压正极的金属离子溶出，会进一步劣化高电压锂离子电池长时间高温存储性能。

[0008] 为了解决含有氟代碳酸乙烯酯添加剂的锂离子电池在高温存储过程中的胀气问题，申请号为 CN201110157665 的中国专利采用在电解液中通过添加有机二腈类物质 ($NC-(CH_2)n-CN$，其中 $n = 2 \sim 4$) 的方法。这种方法虽然可以在一定程度上改善锂离子电池的高温存储性能，但该方法却受到一定的限制。例如当要求循环性能与高温存储性能同

CosMX Exhibit 1002, Page 708 of 888

时进一步提高时，这两种结果会出现矛盾。

[0009] 美国专利US 2008/0311481A1(Samsung SDI Co.,Ltd)公开含有两个腈基的醚/芳基化合物，改善电池在高电压和高温条件下的气胀，改善高温存储性能，其电池性能有待进一步改进。

[0010] 美国专利US5471862将电解液中的醚类换成链状羧酸酯，形成含有链状羧酸酯、环状碳酸酯及链状碳酸酯混合溶剂的电解液，避免了醚类与负极的副反应，明显改善了锂离子电池的低温循环性能与高温存储性能，但是羧酸酯类溶剂会与负极发生不可避免的副反应。

[0011] 有鉴于此，确有必要提供一种改善高电压下稳定性好、同时兼顾循环和高温性能的电解液方法。

发明内容

[0012] 本发明的首要目的在于克服现有技术的缺点与不足，提供一种高电压电解液及使用该电解液的锂离子电池。

[0013] 为了实现上述目的，本发明通过以下技术方案来实现：

[0014] 本发明通过以下技术方案实现：

[0015] 一种高电压电解液，包括非水溶剂，锂盐和添加剂，所述非水有机溶剂为在高电压电解液中的质量百分含量为1～40％的羧酸酯类化合物；所述添加剂为双草酸硼酸锂(LiBOB)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、乙二醇双（丙腈）醚的任一种及以上。

[0016] 所述羧酸酯类化合物选自乙酸甲酯、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、γ－丁内酯、γ－戊内酯、δ－戊内酯、ε－己内酯中的一种或两种以上。

[0017] 所述双草酸硼酸锂在电解液中的质量百分含量为0.1％～2％。

[0018] 所述氟代碳酸乙烯酯在电解液中的质量百分含量为1％～6％。

[0019] 所述乙二醇双（丙腈）醚在电解液中的质量百分含量为0.1％～5％。

[0020] 所述锂盐选自六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、双氟草酸硼酸锂、二（三氟甲基磺酰）亚胺锂和双氟磺酰亚胺锂盐中的一种或两种以上。

[0021] 所述的高电压电解液，还含有己二腈、丁二腈、1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1,3-丙烯磺酸内酯、硫酸乙烯酯和硫酸丙烯酯中的一种或几种添加剂，且上述各添加剂在电解液中的质量百分比各自为0.1～5％。

[0022] 一种锂离子电池，正极、负极和位于正极和负极之间的隔膜，还包括本发明所述的高电压电解液。

[0023] 所述正极的活性物质的结构式为：$LiNi_xCo_yMn_zL_{(1-x-y-z)}O_2$，其中，L为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe，$0 \leqslant x \leqslant 1$，$0 \leqslant y \leqslant 1$，$0 \leqslant z \leqslant 1$。

[0024] 正极材料优选为$LiCo_xL_{1-x}O_2$，其中，L为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si或Fe，$0<x \leqslant 1$。

[0025] 本发明的优点在于：

[0026] (1)高电压电解液中含有改善电极/电解液界面的羧酸酯类溶剂，抑制了电解液的分解，减少了电池的产气量，从而改善锂离子电池的高温存储性能；

[0027] (2)添加剂中1％～6％的氟代碳酸乙烯酯(FEC)，其具有较高的分解电压和抗氧

CosMX Exhibit 1002, Page 709 of 888

化性，同时在负极可以形成优良的SEI，保证高电压电池具有优良的循环性能；

[0028] (3) 添加剂中的Li BOB具有在正负极成膜的作用，一方面提高电解液氧化稳定性，一方面在负极成膜提高SEI的稳定性，从而提高电池的循环和高温性能；

[0029] (4) 添加剂中0.1%～5%的乙二醇双（丙腈）醚，可以和金属离子发生络合作用，降低电解液分解，抑制金属离子溶出，保护正极，提高电池高温性能；

[0030] (5) 本发明的高电压锂离子电池用非水电解质溶液具有使得高电压锂离子电池获得优良的循环性能和高温性能的有益效果。

[0031] 本发明的主要创新点为：通过选择含有改善电极／电解液界面的羧酸酯类溶剂，抑制了电解液的分解，减少了电池的产气量，从而改善锂离子电池的高温存储性能；通过Li BOB具有在正负极成膜的作用，一方面提高电解液氧化稳定性，一方面在负极成膜提高SEI的稳定性，从而提高电池的循环和高温性能；通过氟代碳酸乙烯酯（FEC）在负极形成优良的SEI，保证高电压电池优良的循环性能；通过乙二醇双（丙腈）醚保护正极，保证电池优良的高温性能；进一步还含有己二腈、丁二腈，可以和金属离子发生络合作用，降低电解液分解，抑制金属离子溶出，保护正极，可以进一步提高高电压锂离子电池的高温性能；进一步还含有1,3-丙烷磺内酯、硫酸乙烯酯等高温添加剂，通过能具有在正极成膜的作用，有效地形成优质、稳定的SEI膜，对电池的循环性能和高温储存性能进一步改善。

[0032] 图1为实施例6的充放电曲线，其中实线为第一次充放电曲线，虚线为第500次充放电曲线。

具体实施方式

[0033] 下面通过示例性的实施例对本发明进行进一步的阐述；但本发明的范围不应局限于实施例的范围，任何不偏离本发明主旨的变化或改变能够为本领域的技术人员所理解，都在本发明的保护范围以内。

[0034] 实施例1

[0035] 1、本实施例高电压锂离子电池的制备方法，根据电池的容量设计（1640mAh），正负极材料容量确定涂布面密度。正极活性物质购自湖南杉杉高电压钴酸锂材料；负极活性物质购自江西紫宸科技。其正极制备步骤、负极制备步骤、电解液制备步骤、隔膜制备步骤和电池组装步骤说明如下；

[0036] 所述正极制备步骤为：按96.8:2.0:1.2的质量比混合高电压正极活性材料钴酸锂，导电碳黑和粘结剂聚偏二氟乙烯，分散在N-甲基-2-吡咯烷酮中，得到正极浆料，将正极浆料均匀涂布在铝箔的两面上，经过烘干、压延和真空干燥，并用超声波焊机焊上铝制引出线后得到正极板，极板的厚度在100-150μm之间；

[0037] 所述负极制备步骤为：按96:1:1.2:1.8的质量比混合石墨，导电碳黑、粘结剂丁苯橡胶和羧甲基纤维素，分散在去离子水中，得到负极浆料，将负极浆料涂布在铜箔的两面上，经过烘干、压延和真空干燥，并用超声波焊机焊上镍制引出线后得到负极板，极板的厚度100-150μm之间；

[0038] 所述电解液制备步骤为：将碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯，碳酸二乙酯和丙酸丙酯按质量比为EC:PC:DEC:PP＝25:15:40:20进行混合，混合后加入浓度为1.0mol/L的六氟磷酸锂，加入基于电解液总重量的0.5wt%的Li BOB、3wt%乙二醇双（丙腈）醚、4wt%的氟代

CosMX Exhibit 1002, Page 710 of 888

碳酸乙烯酯（FEC）。

[0039] 所述隔膜制备步骤为：采用聚丙烯、聚乙烯和聚丙烯三层隔离膜，厚度为 20μm；

[0040] 锂离子电池的制备：将制得的正极片、隔膜、负极片按顺序叠好，使隔膜处于正负极片中间，卷绕得到裸电芯；将裸电芯置于外包装中，将上述制备的电解液注入到干燥后的电池中，封装、静置、化成（0.05C 恒流充电到 3.4V，再以 0.1C 恒流充电到 3.95V）、整形、容量测试，完成锂离子电池的制备，电池厚度为 4.8mm、宽度 50mm、长度 64mm。

[0041] 1）常温循环性能测试：在 25℃下，将化成后的钴酸锂电池用 1C 恒流恒压充至 4.45V（三元材料充至 4.35V），然后用 1C 恒流放电至 3.0V。充 / 放电 500 次循环后计算第 500 次循环容量的保持率，计算公式如下：

[0042] 第 500 次循环容量保持率（%）=（第 500 次循环放电容量 / 第一次循环放电容量）×100%；

[0043] 2）高温储存性能：将化成后的电池在常温下用 0.5C 恒流恒压充至 4.45V（三元材料充至 4.35V），测量电池初始厚度，初始放电容量，然后在 80℃储存 6h，最后等电池冷却至常温再测电池最终厚度，计算电池厚度膨胀率；之后以 0.5C 放电至 3.0V 测量电池的保持容量和恢复容量。计算公式如下：

[0044] 电池厚度膨胀率（%）=（最终厚度 - 初始厚度）/ 初始厚度 ×100%；

[0045] 电池容量保持率（%）=保持容量 / 初始容量 ×100%；

[0046] 电池容量恢复率（%）=恢复容量 / 初始容量 ×100%。

[0047] 2、实施例 2 ～ 18

[0048] 实施例 2 ～ 18 和对比例 1 ～ 4，除了电解液中溶剂组成、添加剂组成与含量（基于电解液总重量）按表 1 所示添加外，其它均与实施例 1 相同。表 1 为电解液添加剂的各组分含量表和电池性能测试结果。表中 PP 为丙酸丙酯，GBL 为丁内酯，EP 为丙酸乙酯，DTD 为硫酸乙烯酯，1,3-PS 为 1,3- 丙烷磺内酯，SN 为丁二腈。

[0049]

实施例	溶剂组成	Li BOB (%)	添加剂及含量			常温循环 500 周保持率(%)（1C 充放 4.45V）	高温储存 80℃ 8h (0.5C/ CCCV~4.45V)		
			乙二醇双(丙腈)醚(%)	FEC (%)	其他添加剂 (%)		厚度膨胀率	容量保持率	容量恢复率
实施例 1	EC:PC:DEC:PP =25:15:50:10	0.5	3	4	—	70.8	6.80%	76.4%	86.2%
实施例 2	EC:PC:DEC:PP = 25:15:20:40	0.5	3	4	—	70.1	6.10%	75.6%	85.7%

[0050]

CosMX Exhibit 1002, Page 711 of 888

实施例 3	EC:PC:DEC:PP:EP= 25:15:40:10:10	0.5	3	4	1.3-PS: 3	75.1	5.47%	76.3%	86.5%
实施例 4	EC:PC:DEC:PP:GBL= 25:15:40:12:8	0.5	3	4	1.3-PS: 3	76.1	2.4%	76.3%	86.0%
实施例 5	EC:PC:DEC:PP:GBL= 25:15:40:12:8	0.5	2	4	1.3-PS: 3 SN: 2	78.5	1.4%	78.9%	89.2%
实施例 6	EC:PC:DEC:PP:GBL= 25:15:40:12:8	0.5	2	4	1.3-PS: 3 DTD: 1 SN: 2	80.7	1.2%	79.9%	90.0%
实施例 7	EC:PC:DEC: PP = 25:15:40:20	1.0	3	4	1.3-PS: 3	76.0	3.9%	77.9%	87.0%
实施例 8	EC:PC:DEC:PP = 25:15:40:20	2.0	3	4	1.3-PS: 3	74.2	3.4%	78.6%	88.7%
实施例 9	EC:PC:DEC:PP:GBL= 25:15:40:12:8	0.2	2	3	1.3-PS: 3	77.3	2.2%	77.3%	87.0%
实施例 10	EC:PC:DEC:PP:GBL= 25:15:40:12:8	0.2	3	6	1.3-PS: 3	81.2	4.7%	75.6%	85.8%
实施例 11	EC:PC:DEC:PP:GBL= 25:15:40:12:8	0.2	3	6	1.3-PS: 3 DTD: 1 SN: 1	82.1	4.1%	78.1%	88.2%
实施例 12	EC:PC:DEC:PP:GBL= 25:15:40:12:8	0.2	1	3.5	1.3-PS: 3 DTD: 1 SN: 2	81.6	1.9%	79.1%	89.6%
实施例 13	EC:PC:DEC:PP:GBL= 25:15:30:15:15	0.2	1	3.5	1.3-PS: 3 DTD: 1 SN: 2	81.1	1.2%	78.9%	88.6%
实施例 14	EC:PC:EMC:PP =35:15:20:30	1.0	3	2	—	68.6	6.4%	71.3%	81.6%
实施例 15	EC:PC:EMC:PP =20:20:20:40	1.0	3	2	—	69.1	7.2%	70.9%	80.8%
实施例 16	EC:PC:DEC:EP =20:20:20:40	1.0	3	2	—	70.6	5.1%	72.1%	82.2%
实施例 17	EC:PC:DEC:EP:GBL= 20:20:20:20:20	0.5	4	5	—	76.6	4.6%	73.1%	83.2%

[0051]

CosMX Exhibit 1002, Page 712 of 888

实施例 18	EC:PC:DEC:EP: GBL= 20:20:20:20:20	0.5	4	5	1.3-PS: 3 DTD: 1	80.6	2.9%	77.9%	87.8%
对比例 1	EC: EMC: DEC = 1:1:1	—	—	4	1.3-PS: 3 DTD: 1 SN: 2	60.3	21.6%	61.1%	71.2%
对比例 2	EC:PC:DEC:PP: GBL= 25:15:40:12:8	0.5	—	4	1.3-PS: 3 DTD: 1 SN: 2	64.8	5.6%	66.1%	76.0%
对比例 3	EC:PC:DEC:PP: GBL= 25:15:40:12:8	—	—	4	1.3-PS: 3 DTD: 1 SN: 2	53.8	8.6%	56.1%	66.0%
对比例 4	EC:PC:DEC:PP = 25:15:40:20	—	—	4	1.3-PS: 3 DTD: 1 SN: 2	60.1	9.6%	65.3%	74.8%

[0052] 实施例 6 同对比例 2 ～ 4 比较可知，对比例中不含乙二醇双（丙腈）醚，或者同时不含双草酸硼酸锂（Li BOB）和乙二醇双（丙腈）醚，常温循环第 500 圈的容量保持率降至 65％以下，对应的容量保持率较低。实施例 6 第 500 圈的容量保持率达 80％以上，其首次和第 500 圈的充放电曲线见图 1。

[0053] 实施例 6 同对比例 1 比较，不含羧酸酯，Li BOB 和乙二醇双（丙腈）醚组合的对比例 1 电池气胀严重，对应的循环和高温性能差。进一步地通过各实施例与对比例 1-4 进行对比，发现含有改善电极 / 电解液界面的羧酸酯类溶剂，通过同 Li BOB、氟代碳酸乙烯酯、乙二醇双（丙腈）醚等添加剂组合能有效改善高电压钴酸锂电池的循环性能，可明显抑制了高温存储后的气胀，一定程度上兼顾了循环和高温性能。

[0054] 实施例 19 ～ 25 和对比例 5 ～ 8 中，除了在电池制备方法中将高电压正极活性材料钴酸锂换成高电压三元正极材料 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$，电解液中溶剂组成，各添加剂组成与含量（基于电解液总重量）按表 2 所示添加之外，其它均与实施例 1 相同。

[0055] 表 2 为具体实施例的电解液添加剂的各组分重量含量表和电池性能测试结果。

[0056]

实施例	溶剂组成	Li BOB (%)	添加剂及含量			常温循环 500 周保持率(%)（1C 充放 4.35V）	高温储存 80℃ 8h (0.5C/ CCCV-4.35V)		
			乙二醇双(丙腈)醚(%)	FEC (%)	其他添加剂 (%)		厚度膨胀率	容量保持率	容量恢复率

[0057]

CosMX Exhibit 1002, Page 713 of 888

实施例19	EC:PC:DEC:PP=25:15:50:10	0.5	2	4	—	79.0	11.2%	65.4%	75.2%
实施例20	EC:PC:DEC:PP= 25:15:20:40	0.5	2	4	—	80.1	10.4%	65.3%	75.6%
实施例21	EC:PC:DEC:PP:EP=25:15:40:10:10	0.5	2	4	1.3-PS: 3	82.1	9.6%	66.1%	76.0%
实施例22	EC:PC:DEC:PP:GBL=25:15:40:12:8	0.5	2	4	1.3-PS: 3	80.1	8.4%	67.0%	76.9%
实施例23	EC:PC:DEC:PP:GBL=25:15:40:12:8	0.5	1	4	1.3-PS: 3 SN: 2	81.6	6.9%	68.6%	79.0%
实施例24	EC:PC:DEC:PP:GBL=25:15:40:12:8	0.5	1	4	1.3-PS: 3 DTD: 1 SN: 2	83.8	6.6%	69.9%	80.0%
实施例25	EC:PC:DEC: PP = 25:15:40:20	1.0	3	4	1.3-PS: 3	80.0	8.8%	67.9%	78.0%
对比例5	EC: EMC: DEC = 1:1:1	—	—	4	1.3-PS: 3 DTD: 1 SN: 2	73.1	23.8%	60.7%	70.1%
对比例6	EC:PC:DEC:PP:GBL=25:15:40:12:8	0.5	—	4	1.3-PS: 3 DTD: 1 SN: 2	74.3	15.6%	60.1%	69.8%
对比例7	EC:PC:DEC:PP:GBL=25:15:40:12:8	—	—	4	1.3-PS: 3 DTD: 1 SN: 2	64.1	16.8%	65.1%	64.6%
对比例8	EC:PC:DEC:PP = 25:15:40:20	—	—	4	1.3-PS: 3 DTD: 1 SN: 2	60.8	17.6%	62.8%	72.1%

[0058] 实施例24同对比例6、7比较可知，相同的溶剂组成，仅对比例中不含乙二醇双（丙腈）醚，或者同时不含Li BOB和乙二醇双（丙腈）醚，常温循环第500圈的容量保持率降至75％以下，高温存储对应的容量保持率较低，且电池气胀明显。

[0059] 实施例24同对比例1比较，不含羧酸酯类溶剂、Li BOB和乙二醇双（丙腈）醚的对比例1气胀严重，对应的常温循环和高温存储性能差。进一步地通过各实施例与对比例5-8进行对比，发现含有改善电极／电解液界面的羧酸酯类溶剂，通过同Li BOB、氟代碳酸乙烯酯、乙二醇双（丙腈）醚等添加剂组合同样能有效改善高电压三元电池的循环性能，可明显地抑制电池气胀，一定程度上兼顾了循环和高温性能。

[0060] 综上所述，本发明提供的高电压锂离子电池的电解液含有改善电极／电解液界面的羧酸酯类溶剂，通过同双草酸硼酸锂（Li BOB）、氟代碳酸乙烯酯、乙二醇双（丙腈）醚，进一步还可以添加1,3-丙烷磺酸内酯，硫酸乙烯酯等多种添加剂的优化组合，确保高电压电池获得优良的循环性能，同时有效改善高电压电池的高温存储性能，明显地抑制了高电压高温存储后电池的气胀。

[0061] 本发明的技术原理是：所述羧酸酯类化合物在非水电解液中的质量百分含量为

CosMX Exhibit 1002, Page 714 of 888

1%～40%。若太低则不能有效改善高温存储性能；若太高则因其对正负极的钝化作用，显著增大阴阳极界面的阻抗，恶化电池的其他性能。

[0062] 含有改善电极/电解液界面的羧酸酯类溶剂，抑制了电解液的分解，减少了电池的产气量，从而改善锂离子电池的高温存储性能。原因为至少下述中的一种：(1) 化合物中含有羧酸酯基，该基团可能会与 SEI 膜形成过程中的中间产物发生某种化学反应，间接参与成膜，并且所生成的 SEI 膜具有非常好的热稳定性，使得其可以有效抑制溶剂的还原分解，特别是电解液中阴极保护添加剂的还原分解，从而也避免了溶剂在正极的氧化分解；(2) 相对于常规碳酸酯溶剂而言，羧酸酯的氧化电位偏低使得其可在正极氧化从而修饰正极界面，也可在一定程度上抑制电解液的氧化分解产气。

[0063] 当双草酸硼酸锂含量过低时，成膜效果不明显，当其含量过高时，一方面阻抗增大明显，一方面增大金属离子溶出，劣化电池性能。电解液添加剂中 0.1%～2%的双草酸硼酸锂，具有很好负极成膜作用，能抑制金属离子在负极的还原，提高电池的高温性能。

[0064] 当氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 的含量小于 1%时，其在负极的成膜效果较差，对循环起不到应有的改善作用，当含量大于 6%时，其在高温下容易分解产气，导致电池气胀严重，劣化高温存储性能。

[0065] 当乙二醇双（丙腈）醚在非水电解液中的质量百分含量低于 0.1%时，其与正极活性材料中过渡金属元素形成的络合结构不够致密，无法有效抑制非水电解液与正极活性材料之间的氧化还原反应，从而无法改善锂离子电池的高温存储性能和循环性能；当乙二醇双（丙腈）醚在非水电解液中的质量百分含量高于 5%时，其与正极活性材料中的过渡金属元素形成的络合层过厚，引起阴极阻抗显著增加，会导致锂离子电池的循环性能变差。

[0066] 以上是针对本发明的可行实施例的具体说明，但该实施例并非用以限制本发明的专利范围，凡未脱离本发明技术精神所为的等效实施或变更，均应包含于本发明的专利范围之内。

CosMX Exhibit 1002, Page 715 of 888

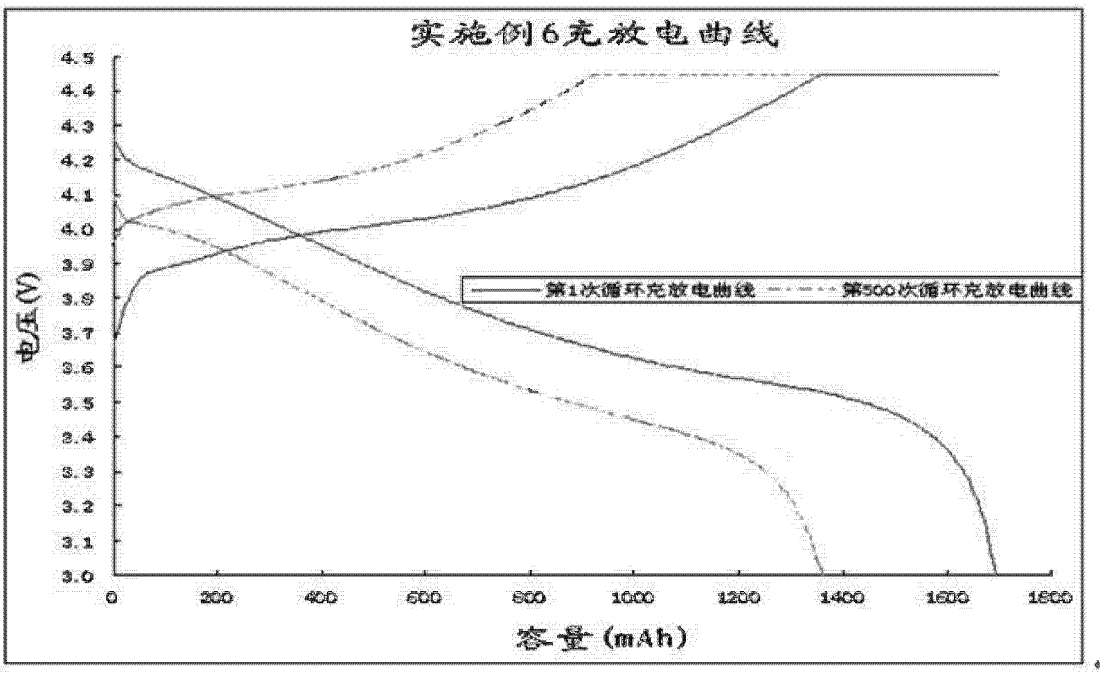


图 1

CosMX Exhibit 1002, Page 716 of 888

Abstract of CN103956517 (A)

The invention discloses high-voltage lithium ion battery electrolyte, a preparation method and application of electrolyte. The high-voltage lithium ion battery electrolyte comprises an organic solvent, conductive lithium salt and a functional additive, wherein the organic solvent is prepared from a cyclic carbonate solvent, a fluoro solvent and a linear carbonic ester solvent, the content of the fluoro solvent in the high-voltage lithium ion battery electrolyte is 0.1-40wt.%, the content of the functional additive is 0.01-5wt.%, and the concentration of the conductive lithium salt in the organic solvent is 0.8-1.5mol/L. According to the high-voltage lithium ion battery electrolyte, the interfacial property of the anode and the cathode of the battery and the electrolyte can be improved, and the stability of the electrolyte can be improved, so that the cycle life of the high-voltage lithium ion battery is prolonged, the high-temperature property of the high-voltage lithium ion battery is improved and the working voltage of the high-voltage lithium ion battery is increased to be above 4.5V.

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103956517 A
(43)申请公布日 2014.07.30

(21)申请号 201410203505.8

(22)申请日 2014.05.14

(71)申请人 华南师范大学
地址 510631 广东省广州市天河区石牌中山大道西 55 号

(72)发明人 李伟善 李斌 林海斌 戎海波 许梦清 邢丽丹

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有限公司 44245
代理人 张燕玲

(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2010.01)
H01M 10/0569(2010.01)
H01M 10/058(2010.01)

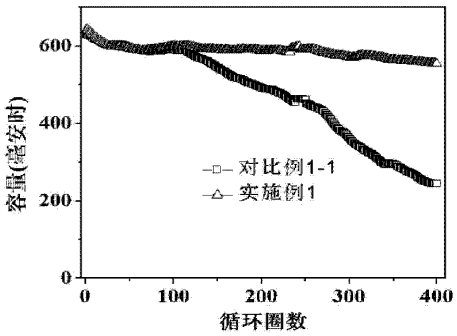
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

一种高电压锂离子电池电解液及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明公开了一种高电压锂离子电池电解液及其制备方法与应用。所述高电压锂离子电池电解液包括有机溶剂、导电锂盐和功能添加剂；所述有机溶剂由环状碳酸酯溶剂、氟代溶剂和线型碳酸酯溶剂组成；所述高电压锂离子电池电解液中氟代溶剂的含量为 0.1 ～ 40wt.%，功能添加剂的含量为 0.01 ～ 5wt.%；所述导电锂盐在有机溶剂中的浓度为 0.8 ～ 1.5mol/L。本发明高电压锂离子电池电解液能同时改善电池正极及负极与电解液的界面性质，增加电解液的稳定性，从而提高高电压锂离子电池的循环寿命和高温性能，能将高电压锂离子电池工作电压提高至 4.5V 以上。

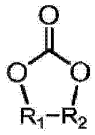
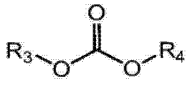
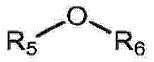


CN 103956517 A

1. 一种高电压锂离子电池电解液，其特征在于，所述高电压锂离子电池电解液包括有机溶剂、导电锂盐和功能添加剂；所述有机溶剂由环状碳酸酯溶剂、氟代溶剂和线型碳酸酯溶剂组成；所述高电压锂离子电池电解液中氟代溶剂的含量为 0.1 ～ 40wt.%，功能添加剂的含量为 0.01 ～ 5wt.%；所述导电锂盐在有机溶剂中的浓度为 0.8 ～ 1.5mol/L。

2. 根据权利要求 1 所述的高电压锂离子电池电解液，其特征在于，所述高电压锂离子电池电解液中氟代溶剂的含量为 10 ～ 30wt.%，功能添加剂的含量为 2 ～ 5wt.%；所述导电锂盐在有机溶剂中的浓度为 1.0 ～ 1.2mol/L。

3. 根据权利要求 1 所述的高电压锂离子电池电解液，其特征在于，所述功能添加剂包括丙烯基 -1,3- 磺酸内酯和 / 或碳酸乙烯亚乙酯。

4. 根据权利要求 1 所述的高电压锂离子电池电解液，其特征在于，所述氟代溶剂为结构式为  的氟代碳酸酯、结构式为  的氟代碳酸酯和结构式为  的氟代醚中的至少一种；其中 R_1 ～ R_6 均为 $C_xF_yH_z$，$1 \leqslant x \leqslant 6$，$y>0$，$z \geqslant 0$。

5. 根据权利要求 1 所述的高电压锂离子电池电解液，其特征在于，所述环状碳酸酯溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、γ- 丁内酯和 γ- 戊内酯中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 所述的高电压锂离子电池电解液，其特征在于，所述线型碳酸酯溶剂为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯和碳酸甲丙酯中的至少一种。

7. 根据权利要求 1 所述的高电压锂离子电池电解液，其特征在于，所述导电锂盐为 $LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSO_3CF_3$、$LiClO_4$、$Li(CF_3SO_2)_2N$ 和 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 中的至少一种。

8. 权利要求 1 ～ 7 任一项所述高电压锂离子电池电解液的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：将环状碳酸酯溶剂、氟代溶剂和线型碳酸酯溶剂混合后纯化除杂、除水；然后在室温条件下，将导电锂盐溶解在有机溶剂中，并搅拌均匀；最后加入功能添加剂，即得所述高电压锂离子电池电解液。

9. 权利要求 1 ～ 7 任一项所述高电压锂离子电池电解液在制备高电压锂离子电池中的应用。

CosMX Exhibit 1002, Page 719 of 888

一种高电压锂离子电池电解液及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域，具体涉及一种高电压锂离子电池电解液及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池因其比能量高、循环寿命长等优点而成为目前发展最快亦最受重视的新型高能蓄电池。近年来，便携式电子设备得到快速发展，但硬件配置的攀升，屏幕尺寸的增大，功能的多样化等方面对锂离子电池的能量密度提出越来越高的要求。目前为了提高锂离子电池的能量密度，研究者们主要通过开发高容量、高工作电压（大于4.2V）的正极材料，如提高锂钴复合氧化物、锂锰复合氧化物的工作电压（大于4.2V），开发高工作电压的锂镍锰复合氧化物等。然而，这些正极材料在高工作电压条件下容易发生结构改变，过渡金属发生溶解并在负极上沉积，另外常规有机电解液在高电压下更容易发生分解，这些因素导致了高电压锂离子电池性能的恶化。

[0003] 为了解决以上问题，人们通过对正极材料进行表面包覆或掺杂来提高高电压锂离子电池的循环稳定性。但是这些方法通常会伴随着电池克容量的损失，而且改性方法复杂工艺繁琐，增加生产成本。

[0004] 通过开发新型电解液取代目前常用有机碳酸酯电解液是实现高电压锂离子电池商用化的途径之一，如砜类溶剂和氟代溶剂类电解液。然而，这些电解液虽然提高了电解液的抗氧化能力，但是砜类溶剂与电极的兼容性差，并且该类电解液的离子电导率较低。而氟代溶剂电解液在电池充放电过程中，氟代溶剂在负极表面形成的SEI膜会逐渐增厚引起电池内阻增加，另外氟代溶剂电解液在循环过程中产气较严重，容易引起电池的膨胀。与此同时，锂离子电池电解液功能添加剂的应用由于方法简单，效果显著，成本低廉等优点受到了广泛研究者的关注。如联苯、噻吩、甲烷二磺酸亚甲酯和腈类有机物等。然而对高电压锂离子电池电解液添加剂的研究较少，而且目前的添加剂大部分毒性较大，影响其生产上的应用。

发明内容

[0005] 为解决现有技术的缺点和不足之处，本发明的首要目的在于提供一种高电压锂离子电池电解液。

[0006] 本发明的另一目的在于提供上述高电压锂离子电池电解液的制备方法。

[0007] 本发明的再一目的在于提供上述高电压锂离子电池电解液的应用。

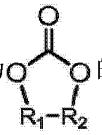
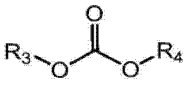
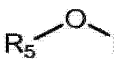
[0008] 为实现上述发明目的，本发明采用如下技术方案：

[0009] 一种高电压锂离子电池电解液，包括有机溶剂、导电锂盐和功能添加剂；所述有机溶剂由环状碳酸酯溶剂、氟代溶剂和线型碳酸酯溶剂组成；所述高电压锂离子电池电解液中氟代溶剂的含量为0.1～40wt.%，功能添加剂的含量为0.01～5wt.%；所述导电锂盐在有机溶剂中的浓度为0.8～1.5mol/L。

CosMX Exhibit 1002, Page 720 of 888

[0010] 优选的，所述高电压锂离子电池电解液中氟代溶剂的含量为 10 ～ 30wt. %，功能添加剂的含量为 2 ～ 5wt. % ；所述导电锂盐在有机溶剂中的浓度为 1. 0 ～ 1. 2mol/L。

[0011] 优选的，所述功能添加剂包括丙烯基 -1，3- 磺酸内酯 (PES) 和 / 或碳酸乙烯亚乙酯 (VEC)。

[0012] 优选的，所述氟代溶剂是结构式为  的氟代碳酸酯、结构式为  的氟代碳酸酯和结构式为  的氟代醚中的至少一种；其中 R_1 ～ R_6 均为 $C_xF_yH_z$，$1 \leqslant x \leqslant 6$，$y>0$，$z \geqslant 0$。C 表示碳原子，F 表示氟原子，H 表示氢原子。

[0013] 优选的，所述环状碳酸酯溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、γ - 丁内酯和 γ - 戊内酯中的至少一种。

[0014] 优选的，所述线型碳酸酯溶剂为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯和碳酸甲丙酯中的至少一种。

[0015] 优选的，所述导电锂盐为 $LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSO_3CF_3$、$LiClO_4$、$Li(CF_3SO_2)_2N$ 和 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 中的至少一种。

[0016] 上述高电压锂离子电池电解液的制备方法，包括以下步骤：将环状碳酸酯溶剂、氟代溶剂和线型碳酸酯溶剂混合后纯化除杂、除水；然后在室温条件下，将导电锂盐溶解在有机溶剂中，并搅拌均匀；最后加入功能添加剂，即得所述高电压锂离子电池电解液。

[0017] 上述高电压锂离子电池电解液在制备高电压锂离子电池中的应用。

[0018] 所述高电压锂离子电池的正极活性材料为一种含锂过渡金属氧化物，如选自以下物质的任意一种或至少二种物质的混合物：$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$、$Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$($0<a<1$，$0<b<1$，$0<c<1$，$a+b+c = 1$)、$LiNi_{1-y}Co_yO_2$、$LiCo_{1-y}Mn_yO_2$、$LiNi_{1-y}Mn_yO_2$($0 \leqslant y<1$)、$Li(Ni_aCo_bMn_c)O_4$($0<a<2$，$0<b<2$，$0<c<2$，$a+b+c = 2$)、$LiMn_{2-z}Ni_zO_4$、$LiMn_{2-z}Co_zO_4$($0<z<2$)、$LiM_x(PO_4)_y$(M 为 Ni、Co、Mn、Fe、Ti、V，$0 \leqslant x \leqslant 5$，$0 \leqslant y \leqslant 5$)。

[0019] 所述高电压锂离子电池中，负极活性材料为可嵌入 / 脱出锂离子的碳材料、锂金属、硅或锡及其氧化物中的至少一种。

[0020] 所述高电压锂离子电池中，隔膜材料可以选自织布、无纺布、合成树脂微多孔膜等。

[0021] 本发明的原理在于：通过在电解液中加入氟代溶剂，减少电解液的分解，有效提高电解液的高电压性能；通过加入氟代醚提高电解液的抗氧化性，同时提高电解液对电极材料的浸润性并改善电极 / 电解液界面性质。并且在以上新型的电解液体系中，通过加入特殊成膜添加剂，改善有机电解液与活性电极的兼容性，抑制电解液在高电压下的氧化或还原分解，减少过渡金属从正极上的溶出，抑制过渡金属在负极上的沉积和还原，保护正负电极材料，有利于提高锂离子电池的高电压循环稳定性和高温性能，并有效抑制电池的气胀问题。

[0022] 与现有技术相比，本发明具有以下优点及有益效果：

[0023] (1) 本发明高电压锂离子电池电解液制备方法简单，能同时改善电池正极及负极

CosMX Exhibit 1002, Page 721 of 888

与电解液的界面性质，电解液的稳定性良好，能有效提高高电压锂离子电池的循环寿命和高温性能。

[0024] (2) 本发明高电压锂离子电池电解液制得的高电压锂离子电池循环寿命长、气胀率低、高温性能良好，电池工作电压可高于 4.5V。

附图说明

[0025] 图 1 为实施例 1 电解液制备得到的电池与对比例的电解液制备的电池进行充放电测试结果比较；

[0026] 图 2 为实施例 6 电解液制备得到的电池与对比例的电解液制备的电池进行充放电测试实验比较。

具体实施方式

[0027] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详细的描述，但本发明的实施方式不限于此。

[0028] 本发明中所述的氟代溶剂和功能添加剂的用量百分数均以高电压锂离子电池电解液的总质量为基准。

[0029] 实施例 1

[0030] 一种高电压锂离子电池电解液，主要包含有机溶剂、导电锂盐和功能添加剂；所述有机溶剂由碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 和氟代醚 ($CF_2HCF_2CH_2$-O-CF_2CF_2H) 组成；其中 EC 和 EMC 的重量比为 EC :EMC = 1:2，FEC 的用量为 5wt. %，氟代醚 $CF_2HCF_2CH_2$-O-CF_2CF_2H 用量为 5wt. %；所述导电锂盐为 $LiPF_6$，其在有机溶剂中的浓度为 1.0mol/L；所述功能添加剂为用量 2wt. %的碳酸乙烯亚乙酯 (VEC)。

[0031] 上述高电压锂离子电池电解液的制备方法是：

[0032] (1) 将有机溶剂按比例混合后用 5 Å 分子筛、氢化钙、氢化锂纯化除杂、除水；

[0033] (2) 在室温条件下，将导电锂盐溶解在步骤 (1) 处理后的有机溶剂中，并搅拌均匀；

[0034] (3) 加入功能添加剂 VEC，即得所述高电压锂离子电池电解液。

[0035] 将本实施例的高电压锂离子电池电解液用于钴酸锂 / 石墨软包装电池，测试钴酸锂 / 石墨软包装电池在常温环境下 3.0 ～ 4.5V，1C 倍率充放电的循环性能，测试结果见表 1。

[0036] 具体步骤如下：按照常规方法制备钴酸锂正极片、石墨负极片，使用本实施例的高电压锂离子电池电解液在手套箱中注液使用上述极片制备 053048 型软包装电池，用新威 (BS-9300R 型) 电池测试系统对制备的 053048 型电池进行充放电测试。电池充放电倍率为 1C，电压范围为 3.0 ～ 4.5V，循环 400 次，结果参见图 1；从图 1 可看到使用本实施例制得的电解液组装的电池具有更好的充放电性能。

[0037] 实施例 2

[0038] 一种高电压锂离子电池电解液，主要包含如下原料：有机溶剂、导电锂盐和功能添加剂；所述有机溶剂由碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二甲酯 (DMC)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 和氟代醚 $CF_2HCF_2CH_2$-O-CF_2CF_2H 组成，EC、DMC 及 EMC 的重量比为 EC :EMC :DMC

CosMX Exhibit 1002, Page 722 of 888

= 1:1:1，FEC 的用量为 5wt. %，氟代醚用量为 5wt. %。所述导电锂盐为 $LiPF_6$，其在有机溶剂中的浓度为 1.0mol/L；所述功能添加剂为用量 1wt. %的碳酸乙烯亚乙酯 (VEC) 和用量 1wt. %的丙烯基 -1,3- 磺酸内酯 (PES)。

[0039] 上述高电压锂离子电池电解液的制备方法是：

[0040] (1) 将有机溶剂按比例混合后用 5 Å 分子筛、氢化钙、氢化锂纯化除杂、除水；

[0041] (2) 在室温条件下，将导电锂盐溶解在步骤 (1) 处理后的有机溶剂中，并搅拌均匀；

[0042] (3) 加入功能添加剂 VEC 和 PES，即得所述高电压锂离子电池电解液。

[0043] 将本实施例的高电压锂离子电池电解液应用于钴酸锂 / 石墨软包装电池。在室温环境下，测试钴酸锂 / 石墨软包装电池在 3.0 ～ 4.5V 范围内以 1C 倍率进行充放电的循环性能，测试结果见表 1。

[0044] 实施例 3

[0045] 一种高电压锂离子电池电解液，主要包含如下原料：有机溶剂、导电锂盐和功能添加剂；所述有机溶剂由碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二甲酯 (DMC) 和氟代碳酸酯 (氟代碳酸乙烯酯 FEC 和 CH_3-OCOO-CH_2CF_3) 组成，EC、DMC 及 EMC 的重量比为 EC：EMC：DMC = 1:1:1，FEC 的用量为 10wt. %，CH_3-OCOO-CH_2CF_3 用量为 5wt. %。所述导电锂盐为 $LiPF_6$，其在有机溶剂中的浓度为 1.0mol/L；所述功能添加剂为用量 2wt. %的碳酸乙烯亚乙酯 (VEC)。

[0046] 上述高电压锂离子电池电解液的制备方法是：

[0047] (1) 将有机溶剂按比例混合后用 5 Å 分子筛、氢化钙、氢化锂纯化除杂、除水；

[0048] (2) 在室温条件下，将导电锂盐溶解在步骤 (1) 处理后的有机溶剂中，并搅拌均匀；

[0049] (3) 加入功能添加剂 VEC，即得所述高电压锂离子电池电解液。

[0050] 将本实施例的高电压锂离子电池电解液应用于钴酸锂 / 石墨软包装电池。在室温环境下，测试钴酸锂 / 石墨软包装电池在 3.0 ～ 4.5V 范围内以 1C 倍率进行充放电的循环性能，测试结果见表 1。

[0051] 实施例 4

[0052] 一种高电压锂离子电池电解液，主要包含如下原料：有机溶剂、导电锂盐和功能添加剂；所述有机溶剂由碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二乙酯 (DEC)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 和氟代醚 ($CF_2HCF_2CH_2$-O-CF_2CF_2H) 组成，EC、PC 与 DEC 的重量比为 2:1:7，FEC 用量为 5wt. %，氟代醚 $CF_2HCF_2CH_2$-O-CF_2CF_2H 用量为 5wt. %。所述导电锂盐为 $LiPF_6$，其在有机溶剂中的浓度为 1.2mol/L；所述功能添加剂为用量 3wt. %的丙烯基 -1,3- 磺酸内酯 (PES) 和用量 2wt. %的碳酸乙烯亚乙酯 (VEC)。

[0053] 上述高电压锂离子电池电解液的制备方法是：

[0054] (1) 将有机溶剂按比例混合后用 5 Å 分子筛、氢化钙、氢化锂纯化除杂、除水；

[0055] (2) 在室温条件下，将导电锂盐溶解在步骤 (1) 处理后的有机溶剂中，并搅拌均匀；

[0056] (3) 加入功能添加剂 PES 和 VEC，即得所述高电压锂离子电池电解液。

CosMX Exhibit 1002, Page 723 of 888

[0057] 将本实施例的高电压锂离子电池电解液应用于钴酸锂 / 石墨软包装电池。在 60℃环境下，测试钴酸锂 / 石墨软包装电池在 3.0 ～ 4.5V 范围内以 1C 倍率进行充放电的循环性能，测试结果见表 1。

[0058] 实施例 5

[0059] 一种高电压锂离子电池电解液，主要包含如下原料：有机溶剂、导电锂盐和功能添加剂；所述有机溶剂由碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 和氟代醚 (CF_3CFHCF_2-O-CH_2CF_3) 组成，EC 和 DEC 的重量比为 EC：DEC ＝ 1:2，FEC 用量为 5wt. %，氟代醚 CF_3CFHCF_2-O-CH_2CF_3 用量为 5wt. %。所述导电锂盐为 $LiPF_6$，其在有机溶剂中的浓度为 1.0mol/L；所述功能添加剂为用量 2wt. %的丙烯基 -1,3- 磺酸内酯 (PES) 和用量 1wt. %的碳酸乙烯亚乙酯 (VEC)。

[0060] 上述高电压锂离子电池电解液的制备方法是：

[0061] (1) 将有机溶剂按比例混合后用 5 Å 分子筛、氢化钙、氢化锂纯化除杂、除水；

[0062] (2) 在室温条件下，将导电锂盐溶解在步骤 (1) 处理后的有机溶剂中，并搅拌均匀；

[0063] (3) 加入功能添加剂 PES 和 VEC，即得所述高电压锂离子电池电解液。

[0064] 将本实施例的高电压锂离子电池电解液应用于钴酸锂 / 石墨软包装电池。在 60℃环境下，测试钴酸锂 / 石墨软包装电池在 3.0 ～ 4.5V 范围内以 1C 倍率进行充放电的循环性能，测试结果见表 1。

[0065] 实施例 6

[0066] 一种高电压锂离子电池电解液，主要包含如下原料：有机溶剂、导电锂盐和功能添加剂；所述有机溶剂由碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 和氟代醚 ($CF_2HCF_2CH_2$-O-CF_2CF_2H) 组成，EC 和 EMC 的重量比为 EC：EMC ＝ 1:2，FEC 用量为 10wt. %，氟代醚 $CF_2HCF_2CH_2$-O-CF_2CF_2H 用量为 5wt. %。所述导电锂盐为 $LiPF_6$，其在有机溶剂中的浓度为 1.2mol/L；所述功能添加剂为用量 2wt. %的丙烯基 -1,3- 磺酸内酯 (PES)。

[0067] 上述高电压锂离子电池电解液的制备方法是：

[0068] (1) 将有机溶剂按比例混合后用 5 Å 分子筛、氢化钙、氢化锂纯化除杂、除水；

[0069] (2) 在室温条件下，将导电锂盐溶解在上述有机溶剂中，并搅拌均匀；

[0070] (3) 加入功能添加剂 PES，即得所述高电压锂离子电池电解液。

[0071] 将本实施例的高电压锂离子电池电解液用于镍锰酸锂 ($LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$) 电池。测试 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 电池在常温环境下 3.5 ～ 4.95V，1C 倍率充放电的循环性能，测试结果见表 1。

[0072] 具体测试方法如下：按常规方法制备的镍锰酸锂正极片，使用本实施例制备得到高电压锂离子电池电解液在手套箱中注液使用上述极片制备扣式电池，用 Land(CT2001A 型）电池测试系统对制备的 2025 扣式电池进行充放电测试。电池充放电倍率为 1C，电压范围为 3.5 ～ 4.95V，循环 400 次，结果参见图 2；从图 2 可看到使用本实施例制得的高电压锂离子电池电解液组装的电池具有更好的充放电性能。

[0073] 实施例 7

[0074] 一种高电压锂离子电池电解液，主要包含如下原料：有机溶剂、导电锂盐和功能添加剂；所述有机溶剂由碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、氟代碳酸乙烯酯 (FEC)、氟

CosMX Exhibit 1002, Page 724 of 888

代碳酸酯（CH_3-OCOO-CH_2CF_3）和氟代醚（$CF_2HCF_2CH_2$-O-CF_2CF_2H）组成，EC 及 EMC 的重量比为 EC :EMC = 1:2，FEC 用量为 10wt. %，氟代碳酸酯 CH_3-OCOO-CH_2CF_3 用量为 15wt. %，氟代醚 $CF_2HCF_2CH_2$-O-CF_2CF_2H 用量为 8wt. %。所述导电锂盐为 $LiPF_6$，其在有机溶剂中的浓度为 1.2mol/L ；所述功能添加剂为用量 2wt. %的丙烯基 -1,3- 磺酸内酯（PES）。

[0075] 上述高电压锂离子电池电解液的制备方法是：

[0076] （1）将有机溶剂按比例混合后用 5 Å 分子筛、氢化钙、氢化锂纯化除杂、除水；

[0077] （2）在室温条件下，将导电锂盐溶解在步骤（1）处理后的有机溶剂中，并搅拌均匀；

[0078] （3）加入功能添加剂 PES，即得所述高电压锂离子电池电解液。

[0079] 将本实施例的高电压锂离子电池电解液应用于镍锰酸锂（$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$）电池。在室温环境下，测试 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 电池在 3.5 ～ 4.95V 范围内以 1C 倍率充放电的循环性能，测试结果见表 1。

[0080] 实施例 8

[0081] 一种高电压锂离子电池电解液，主要包含如下原料：有机溶剂、导电锂盐和功能添加剂，所述有机溶剂由碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸甲乙酯（EMC）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）、氟代碳酸酯（CH_3-OCOO-CH_2CF_3）和氟代醚（$CF_2HCF_2CH_2$-O-CF_2CF_2H）组成，EC、PC 和 EMC 的重量比为 EC :PC :EMC = 2:1:7，FEC 用量为 10wt. %，氟代碳酸酯 CH_3-OCOO-CH_2CF_3 用量为 15wt. %，氟代醚 $CF_2HCF_2CH_2$-O-CF_2CF_2H 用量为 8wt. %。所述导电锂盐为 $LiPF_6$，其在有机溶剂中的浓度为 1.2mol/L ；所述功能添加剂为用量 3wt. %的丙烯基 -1,3- 磺酸内酯（PES）和用量为 2wt. %的碳酸乙烯亚乙酯（VEC）。

[0082] 上述高电压锂离子电池电解液的制备方法是：

[0083] （1）将有机溶剂按比例混合后用 5 Å 分子筛、氢化钙、氢化锂纯化除杂、除水；

[0084] （2）在室温条件下，将导电锂盐溶解在步骤（1）处理后的有机溶剂中，并搅拌均匀；

[0085] （3）加入功能添加剂 PES 和 VEC，即得所述高电压锂离子电池电解液。

[0086] 将本实施例的高电压锂离子电池电解液应用于镍锰酸锂（$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$）电池。在 60℃环境下，测试 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 电池在 3.5 ～ 4.95V 范围内以 1C 倍率充放电的循环性能，测试结果见表 1。

[0087] 实施例 9

[0088] 一种高电压锂离子电池电解液，主要包含如下原料：有机溶剂、导电锂盐和功能添加剂；所述有机溶剂由碳酸乙烯酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）、氟代碳酸酯（CH_3-OCOO-CH_2CF_3）和氟代醚（$CF_2HCF_2CH_2$-O-CF_2CF_2H）组成，EC 和 EMC 的重量比为 EC :EMC = 1:2，FEC 用量为 10wt. %，氟代碳酸酯 CH_3-OCOO-CH_2CF_3 用量为 15wt. %，氟代醚 $CF_2HCF_2CH_2$-O-CF_2CF_2H 用量为 15wt. %。所述导电锂盐为 $LiPF_6$，其在有机溶剂中的浓度为 1.2mol/L ；所述功能添加剂为用量 2wt. %的丙烯基 -1,3- 磺酸内酯（PES）和用量为 1wt. %的碳酸乙烯亚乙酯（VEC）。

[0089] 上述高电压锂离子电池电解液的制备方法是：

[0090] （1）将有机溶剂按比例混合后用 5 Å 分子筛、氢化钙、氢化锂纯化除杂、除水；

CosMX Exhibit 1002, Page 725 of 888

[0091] (2) 在室温条件下，将导电锂盐溶解在步骤 (1) 处理后的有机溶剂中，并搅拌均匀；

[0092] (3) 加入功能添加剂 PES 和 VEC，即得所述高电压锂离子电池电解液。

[0093] 将本实施例的高电压锂离子电池电解液应用于镍锰酸锂 ($LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$) 电池。在 60℃环境下，测试 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 电池在 3.5 ～ 4.95V 范围内以 1C 倍率充放电的循环性能，测试结果见表 1。

[0094] 对比例 1

[0095] 本对比例的锂离子电池电解液，主要包含如下原料：有机溶剂（碳酸乙烯酯 EC 及碳酸甲乙酯 EMC，EC 及 EMC 的重量比为 EC：EMC ＝ 1:2）和导电锂盐 $LiPF_6$；$LiPF_6$ 在有机溶剂中的浓度为 1.0mol/L。按常规方法制备得到上述锂离子电池电解液。

[0096] 对本对比例得到的锂离子电池电解液进行充放电测试：

[0097] 1-1：按照常规方法制备钴酸锂正极片、石墨负极片，与隔膜组装成 053048 型软包装电池，在手套箱中注入对比例制备得到的电解液，再进行电池封口和化成工艺。用新威 (BS-9300R 型）电池测试系统对制备的 053048 型电池进行充放电测试。电池充放电倍率为 1C，电压范围为 3.0-4.5V，循环 400 次，结果参见图 1；从图 1 可看到使用实施例 1 制得的高电压锂离子电池电解液的电池具有更好的充放电性能。

[0098] 1-2：按常规方法制备的镍锰酸锂正极片，以金属锂为对电极和参比电极，在手套箱中使用对比例制备得到的电解液，以及隔膜组装成 2025 扣式电池。用 Land(CT2001A 型）电池测试系统对制备的 2025 扣式电池进行充放电测试。电池充放电倍率为 1C，电压范围为 3.5-4.95V，循环 400 次，结果参见图 2；从图中可看到使用实施例 6 制得的高电压锂离子电池电解液组装的电池具有更好的充放电性能。

[0099] 表 1 实施例 1 ～ 9 所得高电压锂离子电池电解液及对比例制得的电解液测试结果

[0100]

CosMX Exhibit 1002, Page 726 of 888

	锂盐	有机溶剂	氟代碳酸酯（%）	氟代醚（%）	添加剂	检测电压	容量保持率
实施例 1	1M $LiPF_6$	EC+EMC（1:2）	5	5	2wt% VEC	3.0~4.5V	88.0%
实施例 2	1M $LiPF_6$	EC+EMC+DMC（1:1:1）	5	5	1wt% PES+1wt% VEC	3.0~4.5V	87.2%
实施例 3	1M $LiPF_6$	EC+EMC+DMC (1:1:1)	15	0	2wt% VEC	3.0~4.5V	83.5%
实施例 4	1.2M $LiPF_6$	EC+PC+DEC（2:1:7）	5	5	3wt% PES+2wt% VEC	3.0~4.5V	76.2%
实施例 5	1M $LiPF_6$	EC+DEC（1:2）	5	5	2wt% PES+1wt% VEC	3.0~4.5V	71.9%
实施例 6	1.2M $LiPF_6$	EC+EMC（1:2）	10	5	2wt% PES	3.5~4.95V	90.0%
实施例 7	1.2M $LiPF_6$	EC+EMC（1:2）	25	8	2wt% PES	3.5~4.95V	87.9%
实施例 8	1.2M $LiPF_6$	EC+PC+EMC（2:1:7）	25	8	3wt% PES+2wt% VEC	3.5~4.95V	70.2%

[0101]

实施例 9	1.2M $LiPF_6$	EC+EMC(1:2)	25	15	2wt% PES+1wt% VEC	3.5~4.95V	74.7%
对比例 1-1	1M $LiPF_6$	EC+EMC（1:2）	0	0	0	3.0~4.5 V	38.4%
对比例 1-2	1M $LiPF_6$	EC+EMC（1:2）	0	0	0	3.5~4.95V	49.1%

[0102] 从表 1 可看到，本发明高电压锂离子电池电解液能有效提高高电压锂离子电池的

CosMX Exhibit 1002, Page 727 of 888

循环寿命和高温性能，并能将高电压锂离子电池工作电压提高至 4.5V 以上。

[0103] 上述实施例为本发明较佳的实施方式，但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制，其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化，均应为等效的置换方式，都包含在本发明的保护范围之内。

CosMX Exhibit 1002, Page 728 of 888

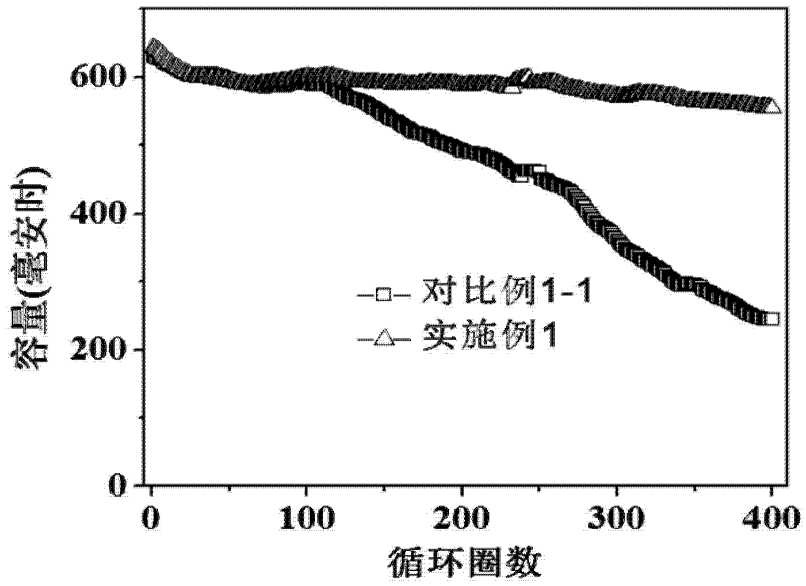


图 1

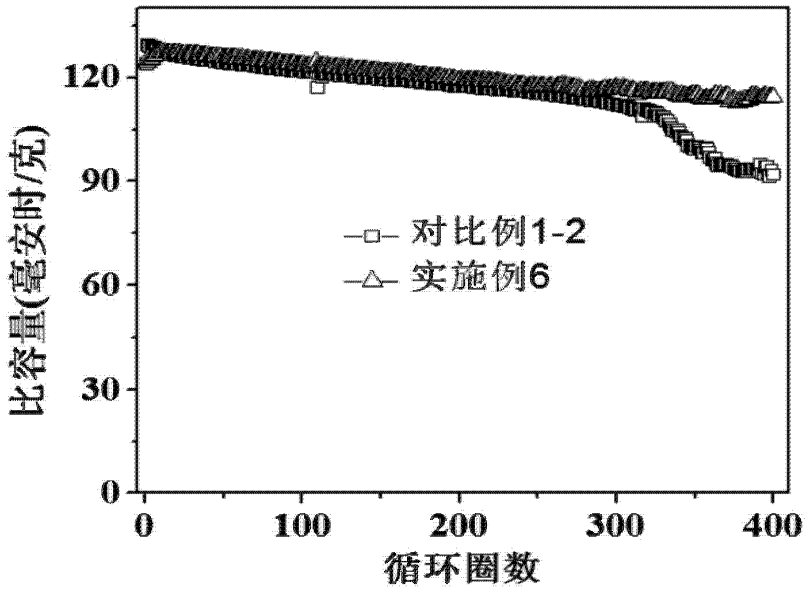


图 2

CosMX Exhibit 1002, Page 729 of 888

Abstract of CN105098237 (A)

The invention provides fluoro-ether used as a high-voltage electrolyte additive. The fluoro-ether has the following structural formula (I), wherein R is selected from alkyl of C1 to C5 or fluoroalkyl of C1 to C5. The invention simultaneously provides a formula of a fluoro-ether containing electrolyte. The fluoro-ether or the electrolyte provided by the invention can be applied to a high-voltag

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105098237 A
(43)申请公布日 2015.11.25

(21)申请号 201410213294.6

(22)申请日 2014.05.20

(71)申请人 浙江省化工研究院有限公司
地址 310023 浙江省杭州市西湖区西溪路926号
申请人 中化蓝天集团有限公司

(72)发明人 陈慧闯 王传水 朱光辉 徐卫国 肖恒侨

(74)专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有限公司 33100
代理人 刘晓春

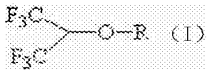
(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2010.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种高电压电解液添加剂及其应用

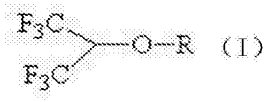
(57)摘要

本发明提供了一种用作高电压电解液添加剂氟代醚，具有以下结构式(I)，  (I)

其中：R选自C_1-C_5烷基或C_1-C_5氟代烷基。本发明同时提供了一种含所述氟代醚的电解液配方。本发明提供的氟代醚或电解液可用于高电压锂离子电池。

CN 105098237 A

1. 一种结构式（I）所示的氟代醚的应用，其特征在于所述氟代醚用作高电压电解液添加剂，



（I）

其中：R 选自 C_1-C_5 烷基或 C_1-C_5 氟代烷基；

所述结构式（I）所示的氟代醚在电解液中占的质量百分含量为 0.1 ～ 95%。

2. 按照权利要求 1 所述的氟代醚的应用，其特征在于所述 R 选自 $-CH_3$、$-CH_2CH_3$、$-CH_2CF_3$、$-CH_2F$、$-CHF_2$、$-CH_2CHF_2$、$-CH_2CH_2F$、$-CHFCH_3$、$-CF_2CF_2H$、$-CF_2CFH_2$、$-CH_2CH_2CH_3$、$-CH_2CH_2CF_3$、$-CH_2CF_2CF_2H$ 或 $-CH_2CF_2CF_3$，所述结构式（I）所示的氟代醚在电解液中占的质量百分含量为 5 ～ 80%。

3. 按照权利要求 1 所述的氟代醚的应用，其特征在于所述 R 选自 $-CH_3$、$-CH_2CH_3$、$-CH_2CF_2CF_2H$ 或 $-CH_2CF_2CF_3$，所述结构式（I）所示的氟代醚在电解液中占的质量百分含量为 5 ～ 50%。

4. 一种高电压电解液，其特征在于所述高电压电解液包括权利要求 1 所述的氟代醚、锂盐、有机溶剂和功能添加剂；所述锂盐选自 $LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$、$LiSO_3CF_3$、$LiC_2O_4BC_2O_4$、$LiF_2BC_2O_4$ 和双氟磺酰亚胺锂中的一种、两种或三种以上组合；所述有机溶剂选自环状碳酸酯类、链状碳酸酯类和醚类化合物中的一种、两种或三种组合；所述功能添加剂选自联苯、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸丁烯酯、1,3- 丙磺酸内酯、1,4 丁磺酸内酯、1,3-(1- 丙烯）磺内酯、亚硫酸乙烯酯、硫酸乙烯酯、环已基苯、叔丁基苯和丁二腈中的一种、两种或三种以上组合。

5. 按照权利要求 4 所述的高电压电解液，其特征在于所述环状碳酸酯类选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、γ- 丁内酯和碳酸亚丁酯中的一种、两种或三种以上组合；所述链状碳酸酯类化合物选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲基乙基酯、C3 ～ C8 脂肪单醇和碳酸合成的碳酸酯衍生物中的一种、两种或三种以上组合；所述醚类化合物选自四氢呋喃、2- 甲基四氢呋喃、1,3- 二氧环戊烷、二甲氧甲烷、1,2- 二甲氧乙烷和二甘醇二甲醚中的一种、两种或三种以上组合。

6. 按照权利要求 5 所述的高电压电解液，其特征在于所述功能添加剂选自联苯、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯和丁二腈中的一种、两种或三种以上组合。

7. 按照权利要求 4 所述的高电压电解液，其特征在于所述高电压电解液中，各成分质量配比为：氟代醚 0.1 ～ 95%、有机溶剂 1 ～ 95%、功能添加剂 0 ～ 10%，且锂盐浓度为 0.5-1.5moL/L。

8. 按照权利要求 7 所述的高电压电解液，其特征在于所述高电压电解液中，各成分质量配比为：氟代醚 5 ～ 80%、有机溶剂 10 ～ 85%、功能添加剂 0 ～ 5%，且锂盐浓度为 0.8-1.2moL/L。

9. 按照权利要求 8 所述的高电压电解液，其特征在于所述高电压电解液中，各成分质量配比为：氟代醚 5 ～ 50%、有机溶剂 10 ～ 85%、功能添加剂 0 ～ 5%，且锂盐浓度为 0.8-1.2moL/L。

10. 按照权利要求 1-3 之一所述的氟代醚的应用，其特征在于所述高电压电解液用于 4.35v 以上的高电压锂离子电池。

CosMX Exhibit 1002, Page 732 of 888

一种高电压电解液添加剂及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高电压电解液添加剂。

背景技术

[0002] 锂离子电池因具有工作电压高、能量密度大、自放电率低、无记忆效应、循环寿命长和无污染等优点，广泛应用于日常生活的各个领域，包括各种便携式电子设备等。具有高电压和大容量的锂离子电池是未来更小更轻电池的发展方向，例如使用 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 和 $LiCoPO_4$ 等作为高电压正极材料的锂离子电池的放电电压可高达 5V 左右，进一步拓宽了其在大功率电气设备（尤其是电动汽车）上的使用。

[0003] 当前应用于商品化锂离子电池的液体电解液一般以六氟磷酸锂（LiPF6）作为导电盐，以高粘度、高介电常数的碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）与低粘度、低介电常数的碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、或甲基乙基碳酸酯（EMC）构成的混合物为溶剂。虽然此种液体电解液获得了广泛应用，但是前述锂离子电池的电解液在高电压下容易分解，导致锂离子电池的充放电效率比较低，循环性能比较差。此外普通的添加剂在高电压体系下容易产生 HF 等气体，导致电池膨胀甚至失效，制约了高电压锂离子电池的进一步发展。

[0004] 因此，需要开发一种新的在高电压下不易分解的高电压电解液添加剂。

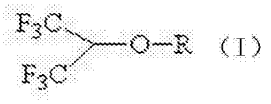
发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种可用于高电压电解液的添加剂。

[0006] 为达到发明目的本发明采用的技术方案是：

[0007] 一种结构式（I）所示的氟代醚的应用，所述氟代醚用作高电压电解液添加剂，

[0008]



（I）

[0009] 其中：R 选自 C_1-C_5 烷基或 C_1-C_5 氟代烷基；

[0010] 所述结构式（I）所示的氟代醚在电解液中占的质量百分含量为 0.1 ～ 95%。

[0011] 作为优选的方式，上述取代基 R 优选自 CH_3、$-CH_2CH_3$、$-CH_2CF_3$、$-CH_2F$、$-CHF_2$、$-CH_2CHF_2$、$-CH_2CH_2F$、$-CHFCH_3$、$-CF_2CF_2H$、$-CF_2CFH_2$、$-CH_2CH_2CH_3$、$-CH_2CH_2CF_3$、$-CH_2CF_2CF_2H$ 或 $-CH_2CF_2CF_3$；并进一步优选自 $-CH_3$、$-CH_2CH_3$、$-CH_2CF_2CF_2H$ 或 $-CH_2CF_2CF_3$。

[0012] 作为优选的方式，上述结构式（I）所示的氟代醚在电解液中占的质量百分含量为 5 ～ 80%，并进一步优选为 5 ～ 50%。

[0013] 由于氟原子具有强电负性和弱极性，致使氟代醚具有较高的电化学稳定性。本发明提供的结构式（I）所示的氟代醚，相对常规醚类能够有效改性凝固点和化学稳定性，可提高锂离子电池电解液耐高电压能力，能够有效抑制电解液在高电压情况下的分解。当被用于配制电池电解液时，能够充分体现电解液的性能优势，使之适合应用于高电压锂离子

CosMX Exhibit 1002, Page 733 of 888

电池。

[0014] 本发明还提供一种高电压电解液配方，包括前述结构式（I）所示的氟代醚、锂盐、有机溶剂和功能添加剂；所述锂盐选自 $LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$、$LiSO_3CF_3$、$LiC_2O_4BC_2O_4$、$LiF_2BC_2O_4$ 和双氟磺酰亚胺锂（LiFSI）中的一种、两种或三种以上组合；所述有机溶剂选自环状碳酸酯类、链状碳酸酯类和醚类化合物中的一种、两种或三种组合；所述功能添加剂选自联苯（BP）、碳酸亚乙烯酯（VC）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）、碳酸乙烯亚乙酯（VEC）、亚硫酸丙烯酯、亚硫酸丁烯酯、1,3-丙磺酸内酯（PS）、1,4 丁磺酸内酯（BS）、1,3-(1-丙烯）磺内酯（PST）、亚硫酸乙烯酯（ESI）、硫酸乙烯酯（ESA）、环己基苯、叔丁基苯和丁二腈（SN）中的一种、两种或三种以上组合。

[0015] 作为优选的方式，上述有机溶剂中，所述环状碳酸酯类优选自碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、γ-丁内酯（GBL）和碳酸亚丁酯中的一种、两种或三种以上组合；所述链状碳酸酯类化合物优选自碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二丙酯、碳酸甲基乙基酯（EMC）、C3～C8 脂肪单醇和碳酸合成的碳酸酯衍生物中的一种、两种或三种以上组合；所述醚类化合物优选自四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧环戊烷、二甲氧甲烷、1,2-二甲氧乙烷和二甘醇二甲醚中的一种、两种或三种以上组合。

[0016] 作为优选的方式，上述功能添加剂优选自联苯、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯和丁二腈中的一种、两种或三种以上组合。

[0017] 上述高电压电解液配方中，各成分质量配比优选为：氟代醚 0.1～95%、有机溶剂 1～95%、功能添加剂 0～10%，且锂盐浓度为 0.5～1.5moL/L；并进一步优选为：氟代醚 5～80%、有机溶剂 10～85%、功能添加剂 0～5%，且锂盐浓度为 0.8～1.2moL/L；最优选为氟代醚 5～50%、有机溶剂 10～85%、功能添加剂 0～5%，且锂盐浓度为 0.8-1.2moL/L。

[0018] 本发明提供的结构式（I）所示的氟代醚适合用于配制应用于 4.35v 以上的高电压锂离子电池的高电压电解液。本发明提供的高电压电解液，也适合应用于 4.35v 以上的高电压锂离子电池。

[0019] 与现有技术相比，本发明提供的结构式（I）所示的氟代醚能够有效改善电解液的耐电压性能、能够有效改善电极材料和电解液的匹配性、能够有效改善电解液耐低温性能；本发明提供的高电压电解液具有耐高电压、不气胀和良好的匹配性，能够改善高电压电池循环寿命和充放电效率。

具体实施方式

[0020] 下面的实施例为用来说明本发明的几个具体实施方式，但并不将本发明局限于这些具体实施方式。本领域技术人员应该认识到，本发明涵盖了权利要求书范围内所可能包括的所有备选方案、改进方案和等效方案。

[0021] 以下实施例和对比实施例中，上述结构式（I）所示的氟代醚缩写如下：

[0022] HFFMOP 为 $(CF_3)_2CHOCH_2F$，HFMOP 为 $(CF_3)_2CHOCH_3$，HFEOP 为 $(CF_3)_2CHOCH_2CH_3$，HFTFPOP 为 $(CF_3)_2CHOCH_2CF_2CF_2H$，TFEOTFP 为 $HCF_2CF_2OCH_2CF_2CF_2H$，TFEOPFP 为 $HCF_2CF_2OCH_2CF_2CF_3$。

[0023] 在下表 1 所述电解液中：氟代醚和功能添加剂为质量百分含量（%）、锂盐为摩尔浓度（mol/L），其余为有机溶剂，且有机溶剂在电解液中的质量配比为 1～95%。

CosMX Exhibit 1002, Page 734 of 888

[0024] 按照表 1 所述的配方配制电解液，先测试电解液与隔膜的接触角，再将电解液注入正极为镍锰酸锂 5V 高电压材料的 18650 圆柱电池，测试电池 1C 充放电首周库伦效率和 1C 循环 100 次后的容量保持率。

[0025] 表 1 电解液及其性能

[0026]

实施例	电解液				电解液与隔膜接触角（°）	首周库伦效率（%）	电池容量保持率（%）
	氟代醚（质量百分含量）	锂盐（摩尔浓度）	有机溶剂（电解液中各种溶剂的体积比）	功能添加剂（质量百分含量）			
实施例 1	HFFMOP（5%）	$LiPF_6$（1.0 mol/L）	EC/DMC（1:1）	SN（2%）	43	90	87
实施例 2	HFMOP（10%）	$LiPF_6$（1.0 mol/L）	EC/EMC/DMC（1:1:1）	PS（2%）+VC（2%）	41	91	91
实施例 3	HFMOP（20%）	$LiPF_6$（1.0 mol/L）	EMC	FEC（2%）	40	92	93
实施例 4	HFFMOP（30%）	$LiPF_6$（1.0 mol/L）	PC/DMC（1:1）	FEC（5%）	45	89	90
实施例 5	HFMOP（30%）	$LiPF_6$（1.0 mol/L）	EC	FEC（10%）	40	92	90
实施例 6	HFMOP（50%）	$LiPF_6$（1.0 mol/L）	EC/PC/DMC（1:1:1）	FEC（5%）	44	91	89
实施	HFEOP（10%）	$LiPF_6$（1.0	EC/DEC/DMC	SN（2%）+BP（	48	88	85

[0027]

CosMX Exhibit 1002, Page 735 of 888

例 7		mol/L)	(1:1:1)	2%)			
实施例 8	HFEOP(20%)	$LiPF_6$(1.0 mol/L)	EC/EMC/DMC (1:1:1)	PS(2%)+VC(2%)	42	90	89
实施例 9	HFEOP(30%)	$LiPF_6$(1.0 mol/L)	PC/DMC(1:1)	BS(2%)	42	92	87
实施例 10	HFTFPOP (20%)	$LiPF_6$(1.0 mol/L)	EC/DEC/DMC (1:1:1)	SN(2%)+BP(2%)	38	91	84
实施例 11	HFTFPOP (30%)	$LiPF_6$(1.0 mol/L)	EC	FEC(10%)	37	92	87
实施例 12	HFTFPOP (50%)	$LiPF_6$(1.0 mol/L)	PC/DMC(1:1)	BS(2%)	40	89	89
实施例 13	HFMOP(20%)	LiFSI(1.0 mol/L)	EMC/DMC(2:1)	FEC(5%)	37	93	90
实施例 14	HFTFPOP (30%)	LiFSI(1.0 mol/L)	EC/EMC/DEC (1:1:1)	PS(2%)+VEC(2%)	40	90	87
实施例 15	HFEOP(10%)	$LiBF_4$(1.0 mol/L)	EC/EMC/DMC (1:1:1)	PS(2%)+VC(2%)	45	89	86
实施例 16	HFMOP(20%)	$LiBF_4$(1.0 mol/L)	PC/EMC/DMC (1:1:1)	SN(2%)+BP(2%)	39	88	89
实施例 17	HFTFPOP (30%)	$LiBF_4$(1.0 mol/L)	EMC/DMC(2:1)	SN(2%)+VC(2%)	37	89	89
对比例 1	0	$LiPF_6$(1.0 mol/L)	EC/EMC/DMC (1:1:1)	PS(2%)+VC(2%)	69	87	71
对比例 2	0	$LiPF_6$(1.0 mol/L)	PC/DMC(1:1)	FEC(5%)	68	86	73
对比例 3	0	LiFSI(1.0 mol/L)	EMC/DMC(2:1)	FEC(5%)	71	87	77
对比例 5	0	$LiBF_4$(1.0 mol/L)	EC/EMC/DMC (1:1:1)	PS(2%)+VC(2%)	67	85	70
对比例 6	TFEOTFP (20%)	$LiPF_6$(1.0 mol/L)	PC/DMC(1:1)	FEC(5%)	50	89	80
对比例 7	TFEOPFP (30%)	$LiPF_6$(1.0 mol/L)	PC/DMC(1:1)	FEC(5%)	53	87	79

[0028] 由表 1 数据可知：本发明提供的电解液与隔膜的接触角较小，与隔膜具有较好的浸润性，有利于隔膜同电解液之间的亲和，扩大隔膜与电解液的接触面，从而增加离子导电性，提高电池的充放电性能和容量；从而将本发明所述的电解液用于高电压锂电池后，其首周库伦效率和电池容量保持率均较高，尤其是电池容量保持率基本上均在 85％以上，说明本发明所述的电解液在电池充放电过程中保持稳定，能够有利于提高电池循环寿命和首次充放电效率，抑制电池气胀。

CosMX Exhibit 1002, Page 736 of 888

Abstract of CN105355975 (A)

The invention relates to an electrolyte solution and a lithium ion battery comprising the electrolyte solution. The electrolyte solution comprises a lithium salt, an organic solvent and an additive, wherein the organic solvent comprises a carboxylic ester compound; and the additive comprises a fluoro-ether compound and a dinitrile compound with ether bonds. The electrolyte solution is applied into the lithium ion battery, and particularly after the electrolyte solution is applied into specially-shaped lithium ion batteries, the high-temperature storage performance, high-temperature cycle performance and rate performance of the lithium ion battery can be improved.

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105355975 A
(43)申请公布日 2016.02.24

(21)申请号 201510683294.7

(22)申请日 2015.10.20

(71)申请人 宁德新能源科技有限公司
地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号

(72)发明人 庄锐锐

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
代理人 王刚 龚敏

(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2010.01)
H01M 10/0569(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

电解液以及包括该电解液的锂离子电池

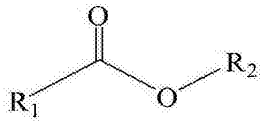
(57)摘要

本申请涉及一种电解液以及包括该电解液的锂离子电池，其中该电解液包括锂盐、有机溶剂、添加剂，所述有机溶剂包括羧酸酯类化合物，所述添加剂包括氟代醚类化合物和具有醚键的二腈类化合物。将该电解液应用到锂离子电池中，特别是应用到异形状锂离子电池中后，能够提高锂离子电池的高温存贮性能、高温循环性能和倍率性能。

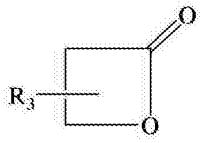
CN 105355975 A

1. 一种电解液，其特征在于，包括锂盐、有机溶剂、添加剂，其中，所述有机溶剂包括羧酸酯类化合物，所述添加剂包括氟代醚类化合物和具有醚键的二腈类化合物。

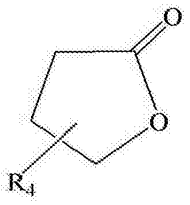
2. 根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述羧酸酯类化合物为选自下述式 I、式 II、式 III、式 IV 所示的化合物中的一种或多种：



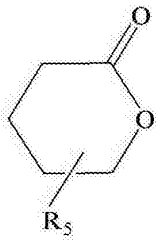
式 I



式 II、



式III、



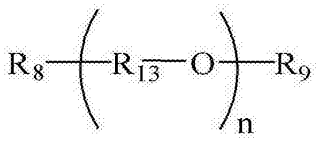
式IV

其中，R_1、R_2、R_3、R_4、R_5各自独立地为选自氢原子、卤原子、氰基、碳原子数为 1 ～ 20 的烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的烯基、碳原子数为 6 ～ 26 的芳基、在上述碳原子数为 1 ～ 20 的烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的烯基、碳原子数为 6 ～ 26 的芳基中含有氧原子的基团、以及上述碳原子数为 1 ～ 20 的烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的烯基、碳原子数为 6 ～ 26 的芳基被卤原子或氰基取代所形成的基团中的一种，其中，卤原子为 F、Cl、Br，且 R_1、R_2均不为氢原子、卤原子、氰基。

3. 根据权利要求 2 所述的电解液，其特征在于，R_1、R_2、R_3、R_4、R_5各自独立地为选自碳原子数为 1 ～ 6 的链状烷基、碳原子数为 3 ～ 8 的环烷基、碳原子数为 2 ～ 6 的烯基、碳原子数为 6 ～ 14 的芳基、碳原子数为 1 ～ 6 的烷氧基、碳原子数为 2 ～ 6 的烷醚基、碳原子数为 2 ～ 8 的烯氧基、碳原子数为 3 ～ 8 的烯醚基、碳原子数为 6 ～ 14 的芳氧基、碳原子数为 7 ～ 14 的芳醚基、碳原子数为 1 ～ 6 的卤代链状烷基、碳原子数为 3 ～ 8 的卤代环烷基、碳原子数为 2 ～ 6 的卤代烯基、碳原子数为 6 ～ 14 的卤代芳基、碳原子数为 2 ～ 6 的链状烷氰基、碳原子数为 4 ～ 8 的环烷氰基中的一种。

4. 根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述氟代醚类化合物为选自下述式 V、式 VI 所示的化合物中的一种或多种：

式 V



式VI

其中，R_6、R_7各自独立地为选自碳原子数为 1 ～ 20 的氟代烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的氟代烯基、碳原子数为 6 ～ 22 的氟代芳基中的一种，

R_8、R_9各自独立地为选自碳原子数为 1 ～ 10 的烷基、碳原子数为 2 ～ 10 的烯基、碳原子数为 6 ～ 14 的芳基、碳原子数为 1 ～ 10 的氟代烷基、碳原子数为 2 ～ 10 的氟代烯基、碳

CosMX Exhibit 1002, Page 739 of 888

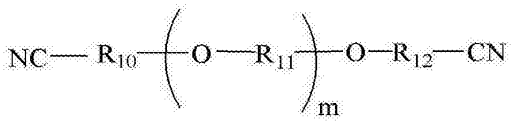
原子数为 6 ～ 14 的氟代芳基中的一种，R_{13}为选自碳原子数为 1 ～ 20 的氟代亚烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的氟代亚烯基、碳原子数为 6 ～ 22 的氟代亚芳基中的一种，n 为 2 ～ 10 的整数。

5. 根据权利要求 4 所述的电解液，其特征在于，

R_6、R_7各自独立地为选自碳原子数为 1 ～ 6 的氟代链状烷基、碳原子数为 3 ～ 8 的氟代环烷基、碳原子数为 2 ～ 6 的氟代烯基、碳原子数为 6 ～ 14 的氟代芳基；

R_8、R_9各自独立地为选自碳原子数为 1 ～ 6 的链状烷基、碳原子数为 3 ～ 8 的环烷基、碳原子数为 2 ～ 6 的烯基、碳原子数为 6 ～ 10 的芳基、碳原子数为 1 ～ 6 的氟代链状烷基、碳原子数为 3 ～ 8 的氟代环烷基、碳原子数为 2 ～ 6 的氟代烯基、碳原子数为 6 ～ 10 的氟代芳基中的一种，R_{13}为选自碳原子数为 1 ～ 6 的链状氟代亚烷基、3 ～ 8 的氟代环状亚烷基、碳原子数为 2 ～ 8 的氟代亚烯基、碳原子数为 6 ～ 12 的氟代亚芳基中的一种。

6. 根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述具有醚键的二腈类化合物为选自下述式 VII 所示的化合物中的一种或多种：



式Ⅶ

其中，R_{10}、R_{11}、R_{12}各自独立地为选自碳原子数为 1 ～ 10 的亚烷基、碳原子数为 2 ～ 10 的亚烯基、碳原子数为 1 ～ 10 的氟代亚烷基中的一种，m 为 1 ～ 10 的整数。

7. 根据权利要求 6 所述的电解液，其特征在于，R_{10}、R_{11}、R_{12}各自独立地为选自碳原子数为 1 ～ 6 的链状亚烷基、3 ～ 8 的环状亚烷基、碳原子数为 2 ～ 6 的亚烯基、碳原子数为 1 ～ 6 的链状氟代亚烷基、3 ～ 8 的氟代环状亚烷基中的一种。

8. 根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述羧酸酯类化合物的含量为所述电解液的总重量的 1 ～ 70%，所述氟代醚类化合物的含量为电解液的总重量的 0.01 ～ 5%，所述具有醚键的二腈类化合物的含量为电解液的总重量的 0.01 ～ 5%。

9. 根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，

所述添加剂还包括含有碳 - 碳不饱和键的环状碳酸酯类、氟代碳酸酯类和含有硫氧双键的环状酯类化合物中的至少一种；

所述锂盐为选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、高氯酸锂、三氟磺酰锂、二（三氟甲基磺酰）亚胺锂、双（氟磺酰）亚胺锂以及三（三氟甲基磺酰）甲基锂中的一种或多种；

所述有机溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、γ - 丁内酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、甲酸丁酯、乙酸丁酯、丙酸丁酯、丁酸丁酯以及四氢呋喃中的一种或多种。

10. 一种锂离子电池，其特征在于，包括含有正极活性材料的正极片、含有负极活性材料负极片、锂电池隔膜和权利要求 1 ～ 9 中任一项所述的电解液。

CosMX Exhibit 1002, Page 740 of 888

电解液以及包括该电解液的锂离子电池

技术领域

[0001] 本申请涉及锂离子电池技术领域，特别地涉及一种电解液以及包括该电解液的锂离子电池。

背景技术

[0002] 在电池设计中，电解液的浸润性非常重要，通常希望溶剂和液态电解质被正极材料的亲水表面所吸附，然而聚烯烃和碳负极等材料的疏水表面对溶剂和液态电解质是排斥的。目前锂离子电池的电解液常采用环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合溶剂作为非水有机溶剂，由于环状碳酸酯和链状碳酸酯均为质子惰性溶剂，其黏度偏高，表面张力偏大，使得电解液与隔膜材料的亲和作用小，隔膜材料很难被电解液润湿，因此电解液对隔膜的浸润性较差。另外，电解液对碳负极等材料的浸润性也差，使得电极材料与电解液的接触电阻偏大，从而影响材料的利用率，不利于电池容量的发挥。

[0003] 目前移动设备留给电池的放置空间几乎都不是规则的长方体，而且其它电子器件的排布经常出现阶梯状不规则分布，鉴于此，具有异形形状的电池可以充分利用设备内的不规则空间，提高整个电池的容量。未来的市场上，异形电池可能有很大发展空间。由于异形电池的形状的不规则，电解液浸润性差的问题更为严重。

[0004] 因此，确有必要开发一种用于对锂离子电池，特别是异形锂离子电池具有良好浸润性的电解液及包含该电解液的异形锂离子电池，使得锂离子电池，特别是异形锂离子电池具有优异的性能，例如循环性能、高温存储性能、低温放电性能以及倍率性能。

发明内容

[0005] 为了解决上述问题，本申请人进行了锐意研究，结果发现：包含羧酸酯类化合物，氟代醚类化合物以及具有醚键的二腈类化合物的电解液，应用到锂离子电池中后，能够提高锂离子电池的高温存储性能、高温循环性能以及倍率性能，从而完成本申请。

[0006] 本申请的目的在于提供一种电解液，包括锂盐、有机溶剂、添加剂，其中，所述有机溶剂包括羧酸酯类化合物，所述添加剂包括氟代醚类化合物和具有醚键的二腈类化合物。

[0007] 本申请的另一目的在于提供一种锂离子电池，包括含有正极活性材料的正极片、含有负极活性材料负极片、锂电池隔膜和本申请提供的电解液。

[0008] 由于本申请提供的电解液体包含羧酸酯类化合物、氟代醚类化合物和具有醚键的二腈类化合物，将该电解液应用到锂离子电池中，特别是应用到异形状锂离子电池中后，能够提高锂离子电池的高温存贮性能、高温循环性能和倍率性能。特别的，能够提高锂离子电池在高温高压下的存储性能和循环性能，同时也提高了锂离子电池在高压下的倍率性能。

具体实施方式

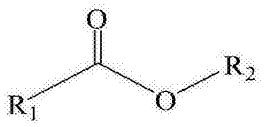
[0009] 下面通过对本申请进行详细说明，本申请的特点和优点将随着这些说明而变得更为清楚、明确。

CosMX Exhibit 1002, Page 741 of 888

[0010] 本申请的目的在于提供一种电解液，包括锂盐、有机溶剂、添加剂，其中，所述有机溶剂包括羧酸酯类化合物，所述添加剂包括氟代醚类化合物和具有醚键的二腈类化合物。

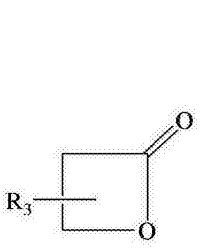
[0011] 在上述电解液中，所述羧酸酯类化合物的具体种类可根据实际需求进行选择，例如链状羧酸酯类化合物、环状羧酸酯类化合物均可。优选地，所述羧酸酯类化合物为选自下述式 I、式 II、式 III、式 IV 所示的化合物中的一种或多种。

[0012]

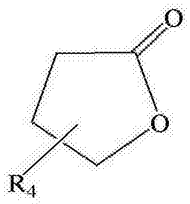


式 I

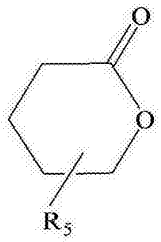
[0013]



式 II、



式III、



式IV

[0014] 在上述式 II、式 III、式 IV 中，位于羧酸酯的环上的取代基的个数均为一个，并且取代基的位置可根据合理的情况进行选择，可与环上的任意一个碳原子成键连接。

[0015] 在上述式 I、式 II、式 III、式 IV 中，R_1、R_2、R_3、R_4、R_5各自独立地为选自氢原子、卤原子、氰基、碳原子数为 1 ～ 20 的烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的烯基、碳原子数为 6 ～ 26 的芳基、在上述碳原子数为 1 ～ 20 的烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的烯基、碳原子数为 6 ～ 26 的芳基中含有氧原子的基团、以及上述碳原子数为 1 ～ 20 的烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的烯基、碳原子数为 6 ～ 26 的芳基被卤原子或氰基取代所形成的基团中的一种，其中，卤原子为 F、Cl、Br，且 R_1、R_2均不为氢原子、卤原子、氰基。

[0016] 在上述式 I、式 II、式 III、式 IV 中，碳原子数为 1 ～ 20 的烷基，其中烷基的具体种类并不受到具体的限制，可根据实际需求进行选择，例如链状烷基和环烷基均可，其中链状烷烃基又包括直链烷基和支链烷基，另外，环烷基上可以有取代基，也可以不含有取代基。所述烷基的碳原子数的优选的下限值可为 1、2、3、5，优选的上限值可为 3、4、5、6、7、8、10、12、16。

[0017] 优选地，选择碳原子数为 1 ～ 10 的烷基，进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 6 的链状烷基，碳原子数为 3 ～ 8 的环烷基，更进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 4 的链状烷基，碳原子数为 5 ～ 7 的环烷基。

[0018] 作为烷基的实例，具体可以举出：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、叔戊基、新戊基、环戊基、2,2- 二甲基丙基、1- 乙基丙基、1- 甲基丁基、2- 甲基丁基、正己基、异己基、2- 己基、3- 己基、环己基、2- 甲基戊基、3- 甲基戊基、1,1,2- 三甲基丙基、3,3- 二甲基丁基、正庚基、2- 庚基、3- 庚基、2- 甲基己基、3- 甲基己基、4- 甲基己基、异庚基、环庚基、正辛基、环辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷烃基、十六烷基、十七烷烃基、十八烷基、十九烷基、

CosMX Exhibit 1002, Page 742 of 888

二十烷基。

[0019] 在上述式 I、式 II、式 III、式 IV 中，碳原子数为 2 ～ 20 的烯基，其中烯基的具体种类并没有特别的限制，可根据实际需求进行选择，例如环状烯基和链状烯基均可，当为环状烯基时，环状烯基的环上还可以有其它取代基，例如烷基和 / 或烯基。另外，所述烯基中的双键的个数以及双键的位置并没有特别的限制，可根据实际情况选择所需结构的烯基。例如，双键的个数可为 1 个、2 个、3 个或 4 个。所述烯基的碳原子数的优选的下限值可为 2、3、4、5，优选的上限值可为 3、4、5、6、7、8、10、12、16、18。

[0020] 在优选的实施方式中，选择碳原子数为 2 ～ 10 的烯基，进一步优选地，选择碳原子数为 2 ～ 6 的烯基，更进一步优选地，选择碳原子数为 2 ～ 5 的烯基。

[0021] 作为烯基的实例，具体可以举出 ：乙烯基、烯丙基、异丙烯基、1- 丁烯基、2- 丁烯基、2- 甲基 -2- 丙烯基、1- 甲基 -2- 丙烯基、2- 甲基丙烯基、戊烯基、1- 己烯基、3,3- 二甲基 -1- 丁烯基、2- 庚烯基、1- 辛烯基、环丁烯基、环己烯基、环庚烯基、环辛烯基。

[0022] 在上述式 I、式 II、式 III、式 IV 中，碳原子数为 6 ～ 26 的芳基，芳基的具体种类并没有特别的限制，可根据实际需求进行选择，例如，苯基、苯烷基、至少含有一个苯基的芳基例如联苯基、稠环芳烃基例如萘、蒽、菲，其中在联苯基和稠环芳烃基上还可以连接有其它取代基团，例如烷基或是烯基。其中，所述芳基中碳原子数的优选的上限值可为 7、8、9、10、12、14、16、18、20、22，优选的下限值可为 6、7、8、9。

[0023] 在优选的实施方式中，选择碳原子数为 6 ～ 16 的芳基，进一步优选地，选择碳原子数为 6 ～ 14 的芳基，更进一步优选地，选择碳原子数为 6 ～ 9 的芳基。

[0024] 作为芳基的实例，具体可以举出 ：苯基、苄基、联苯基、对甲苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对乙苯基、间乙苯基、邻乙苯基、3,5- 二甲苯基、2,6- 二甲基苯基、3,5- 二乙基苯基、2,6- 二乙基苯基、3,5- 二异丙苯基、2,6- 二异丙苯基、3,5- 二正丙苯基、2,6- 二正丙苯基、3,5- 二正丁苯基、2,6- 二正丁苯基、3,5- 二异丁苯基、2,6- 二异丁苯基、3,5- 二叔丁苯基、2,6- 二叔丁苯基、三苯甲基、1- 萘基、2- 萘基。

[0025] 在上述式 I、式 II、式 III、式 IV 中，在碳原子数为 1 ～ 20 的烷基中含有氧原子时，氧原子的个数以及氧原子的位置并不受到特别的限制。其中，氧原子的个数可为 1 个、2 个、3 个或 4 个。特别的，选择碳原子数为 1 ～ 20 的烷氧基、碳原子数为 2 ～ 20 的烷醚基。另外，当碳原子数为 1 ～ 20 的烷基中含有氧原子时，碳原子数的优选的下限值可为 1、2、3、4、5，碳原子数的优选的上限值可为 3、4、5、6、7、8、10、12、16、18。

[0026] 优选地，选择碳原子数为 1 ～ 10 的烷氧基、碳原子数为 2 ～ 10 的烷醚基，进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 6 的烷氧基、碳原子数为 2 ～ 6 的烷醚基，更进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 4 的烷氧基、碳原子数为 2 ～ 5 的烷醚基。

[0027] 作为烷氧基和烷醚基实例，具体可以举出 ：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、叔戊氧基、新戊氧基、2,3- 二甲基丙氧基、1- 乙基丙氧基、1- 甲基丁基氧基、正己氧基、异己氧基、1,1,2- 三甲基丙氧基、正庚基氧基、正辛基氧基、环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环庚氧基、环辛氧基、甲氧基甲基、乙氧基乙基、乙氧基甲基、3- 正丙氧基正丙基、正丙氧基甲基、1- 正丙氧基乙基、1- 正丙氧基异丙基、正丁氧基甲基、1- 正丁氧基乙基、2- 正丁氧基正丙基、叔丁氧基甲基、2- 叔丁氧基乙基、2- 叔丁氧基正丙基、2- 叔丁氧基异丙基、3- 叔丁氧基正丁基、4- 正戊氧基异戊

CosMX Exhibit 1002, Page 743 of 888

基、2- 正戊氧基环戊基、2- 环戊氧基环戊基、3- 正己氧基正己基、4- 环己氧基环己基。

[0028] 在上述式 I、式 II、式 III、式 IV 中，在碳原子数为 2 ～ 20 的烯基中含有氧原子时，氧原子的个数以及氧原子的位置并不受到特别的限制。其中，氧原子的个数可为 1 个、2 个、3 个或 4 个。特别的，选择碳原子数为 1 ～ 20 的烯氧基、碳原子数为 2 ～ 20 的烯醚基。另外，当碳原子数为 2 ～ 20 的烯基中含有氧原子时，碳原子数的优选的下限值可为 2、3、4、5，碳原子数的优选的上限值可为 3、4、5、6、7、8、10、12、16、18。

[0029] 优选地，选择碳原子数为 2 ～ 10 的烯氧基、碳原子数为 3 ～ 10 的烯醚基，进一步优选地，选择碳原子数为 2 ～ 8 的烯氧基、碳原子数为 3 ～ 8 的烯醚基，更进一步优选地，选择碳原子数为 2 ～ 6 的烯氧基、碳原子数为 3 ～ 6 的烯醚基。

[0030] 作为烯氧基、烯醚基的实例，具体可以举出：丙烯基氧基、丁烯基氧基、戊烯基氧基、己烯基氧基、庚烯基氧基、辛烯基氧基、1- 甲氧基乙烯基、2- 乙氧基乙烯基、2- 甲氧基乙烯基、2- 甲氧基 -2- 丙烯基、1- 乙氧基 -2- 丙烯基、2- 乙烯氧基乙烯基、1- 乙烯氧基 -1- 甲基乙烯基、2- 乙烯氧基 -1- 甲基乙烯基。

[0031] 在上述式 I、式 II、式 III、式 IV 中，在碳原子数为 6 ～ 26 的芳基中含有氧原子时，氧原子的个数以及氧原子的位置并不受到特别的限制，氧原子的个数可为 1 个、2 个、3 个或 4 个，优选为 1 个或 2 个。特别的，选择碳原子数为 6 ～ 26 的芳氧基、碳原子数为 7 ～ 26 的芳醚基。其中与氧相连的芳基的具体种类并不受到具体限制，可根据实际需求进行选择，例如，苯基、苯烷基、至少含有一个苯基的芳基例如联苯基、稠环芳烃基均可。在所述芳氧基中，芳氧基中碳原子数的优选的下限值可为 6、7、8、9，芳氧氰基中碳原子数的优选的上限值可为 7、8、9、10、12、14、16、18。

[0032] 优选地，选择碳原子数为 6 ～ 16 的芳氧基、碳原子数为 7 ～ 16 的芳醚基，进一步优选地，选择碳原子数为 6 ～ 14 的芳氧基、碳原子数为 7 ～ 14 的芳醚基，更进一步优选地，选择碳原子为 6 ～ 10 的芳氧基、碳原子数为 7 ～ 10 的芳醚基。

[0033] 作为芳氧基的实例，具体可以举出：苯氧基、苄氧基、4- 甲基苯氧基、3- 甲基苯氧基、2- 甲基苯氧基、4- 乙基苯氧基、3- 乙基苯氧基、2- 乙基苯氧基、4- 正丙基苯氧基、3- 正丙基苯氧基、2- 正丙基苯氧基、4- 异丙基苯氧基、3- 异丙基苯氧基、2- 异丙基苯氧基、4- 正丁基苯氧基、3- 正丁基苯氧基、2- 正丁基苯氧基、4- 异丁基苯氧基、3- 异丁基苯氧基、2- 异丁基苯氧基、4- 叔丁基苯氧基、3- 叔丁基苯氧基、2- 叔丁基苯氧基、3,5- 二甲基苯氧基、2,6- 二甲基苯氧基、3,5- 二乙基苯氧基、2,6- 二乙基苯氧基、3,5- 二正丙基苯氧基、2,6- 正丙甲基苯氧基、3,5- 二异丙基苯氧基、2,6- 二异丙基苯氧基、3,5- 二正丁基苯氧基、2,6- 二正丁基苯氧基、4- 甲基苄氧基、3- 甲基苄氧基、2- 甲基苄氧基、4- 乙基苄氧基、3- 乙基苄氧基、2- 乙基苄氧基、3,5- 二异丙基苄氧基、2,6- 二异丙基苄氧基、1- 萘氧基、2- 萘氧基、甲氧苯基、乙氧苯基、苯氧甲基、苯氧乙基、邻甲氧苯甲基、间甲氧苯甲基、对甲氧苯甲基、邻乙氧苯甲基、间乙氧苯甲基、对乙氧苯甲基、邻苯氧苯基、间苯氧苯基、对苯氧苯基、。

[0034] 在上述式 I、式 II、式 III、式 IV 中，所述碳原子数为 1 ～ 20 的烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的烯基、碳原子数为 6 ～ 26 的芳基均被卤原子取代后，相应的形成碳原子数为 1 ～ 20 的卤代烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的卤代烯基、碳原子数为 6 ～ 26 的卤代芳基，其中卤原子为F、Cl、Br。在上述形成的卤代基团中，其中的卤原子的取代个数及其取代位置并没有特别的限制，可根据实际需求选择卤原子对上述基团中的部分氢原子或者全部氢原子进行取

CosMX Exhibit 1002, Page 744 of 888

代。例如，卤原子的个数可为 1 个、2 个、3 个或 4 个。当卤原子取代的个数为 2 个以上时，卤原子的种类可以相同，也可以完全不同，又或者是所选取的卤原子的种类部分相同。

[0035] 优选地，选择碳原子数为 1 ～ 10 的卤代烷基、碳原子数为 2 ～ 10 的卤代烯基、碳原子数为 6 ～ 16 的卤代芳基，进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 6 的卤代链状烷基、碳原子数为 3 ～ 8 的卤代环烷基、碳原子数为 2 ～ 6 的卤代烯基、碳原子数为 6 ～ 14 的卤代芳基，更进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 4 的链状卤代烷基、碳原子数为 5 ～ 7 的卤代环烷基、碳原子数为 2 ～ 5 的卤代烯基、碳原子为 6 ～ 10 的卤代芳基。

[0036] 特别的，选用氟原子对上述基团进行取代时，形成的基团具体可以举出：氟代甲基、2- 氟乙基、1- 氟乙基、3- 氟正丙基、2- 氟异丙基、4- 氟正丁基、3- 氟仲丁基、2- 氟仲丁基、5- 氟正戊基、1- 氟正戊基、4- 氟异戊基、3- 氟异戊基、1- 氟基 -2,2- 二甲基丙基、4- 氟 -1- 甲基丁基、6- 氟 - 正己基、4- 氟 - 异己基、7- 氟 - 正庚基、8- 氟 - 正辛基、1- 氟乙烯基、3- 氟烯丙基、2- 氟烯丙基、1- 氟甲基异丙烯基、2- 氟异丙烯基、4- 氟 -1- 丁烯基、4- 氟 -2- 丁烯基、3- 氟 -2- 甲基丙烯基、5- 氟 -2- 戊烯基、6- 氟 -2- 己烯基、6- 氟 -4- 己烯基、4- 氟 -3,3- 二甲基 -1- 丁烯基、7- 氟 1- 庚烯基、7- 氟 -2- 庚烯基、8- 氟 -1- 辛烯基、8- 氟 -2- 辛烯基、8- 氟 -6- 辛烯基、邻氟苯基、对氟苯基、间氟苯基、4- 氟甲基苯基、4- 氟乙基苯基、2- 氟乙基苯基、3,5- 二氟基苯基、2,6- 二氟苯基、2,6- 二氟甲基苯基、3,5- 二氟乙基苯基、2- 氟 -1- 萘基。上述具体实例中的 F 可被 Cl 和 / 或 Br 取代。

[0037] 在上述式 I、式 II、式 III、式 IV 中，所述碳原子数为 1 ～ 20 的烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的烯基、碳原子数为 6 ～ 26 的芳基均被氰基取代后，相应的形成碳原子数为 2 ～ 21 的烷氰基、碳原子数为 3 ～ 21 的烯氰基、碳原子数为 7 ～ 27 的芳氰基。在上述形成的含有氰基的取代基中，其中的氰基的取代个数及其取代位置并没有特别的限制，可根据实际需求对上述烷基、烯基、芳基中的部分氢原子或者全部氢原子进行取代。例如，氰基的个数可为 1 个、2 个、3 个或 4 个。

[0038] 优选地，选择碳原子数为 2 ～ 10 的烷氰基、碳原子数为 3 ～ 10 的烯氰基、碳原子数为 7 ～ 16 的芳氰基，进一步优选地，选择碳原子数为 2 ～ 6 的链状烷氰基、碳原子数为 4 ～ 8 的环烷氰基、碳原子数为 3 ～ 6 的烯氰基、碳原子数为 7 ～ 14 的芳氰基，更进一步优选地，选择碳原子数为 3 ～ 5 的链状烷氰基、碳原子数为 4 ～ 7 的环烷氰基、碳原子数为 3 ～ 5 的烯氰基、碳原子为 7 ～ 10 的芳氰基。

[0039] 作为烷氰基的实例，具体可以举出：氰甲基、2- 氰基乙基、1- 氰基乙基、3- 氰基正丙基、2- 氰基异丙基、4- 氰基正丁基、3- 氰基仲丁基、2- 氰基仲丁基、1- 氰基仲丁基、叔丁基氰基、5- 氰基正戊基、4- 氰基正戊基、3- 氰基正戊基、2- 氰基正戊基、1- 氰基正戊基、4- 氰基异戊基、3- 氰基异戊基、2- 氰基异戊基、1- 氰基异戊基、1- 氰基 -2,2- 二甲基丙基、3- 氰基 -2,2- 二甲基丙基、3- 氰基 -1- 乙基丙基、4- 氰基 -1- 甲基丁基、6- 氰基 - 正己基、4- 氰基 - 异己基、3- 氰基 -1,1,2- 三甲基丙基、7- 氰基 - 正庚基、8- 氰基 - 正辛基、2- 氰甲基 -4- 氰基丁基、2- 氰基环丙基、2- 氰基环丁基、3- 氰基环戊基、4- 氰甲基环己基。

[0040] 作为烯氰基的实例，具体可以举出：2- 氰基乙烯基、1- 氰基乙烯基、3- 氰基烯丙基、2- 氰基烯丙基、1- 氰基烯丙基、1- 氰甲基异丙烯基、2- 氰基异丙烯基、4- 氰基 -1- 丁烯基、3- 氰基 -1- 丁烯基、2- 氰基 -2- 丁烯基、1- 氰基 -2- 丁烯基、2- 氰甲基丙烯基、1- 氰基 -2- 甲基丙烯基、3- 氰基 -1- 甲基丙烯基、1- 氰甲基丙烯基、3- 氰基 -2- 甲基丙烯基、

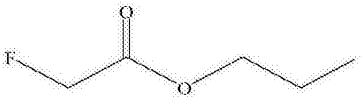
CosMX Exhibit 1002, Page 745 of 888

2-氰甲基丙烯基、5-氰基-2-戊烯基、6-氰基-2-己烯基、6-氰基-1-己烯基、6-氰基-4-己烯基、3,3-二氰甲基-1-丁烯基、4-氰基-3,3-二甲基-1-丁烯基、7-氰基-1-庚烯基、7-氰基-2-庚烯基、8-氰基-1-辛烯基、8-氰基-2-辛烯基、2-氰甲基-3-环戊烯基、4-氰基-2-环己烯基。

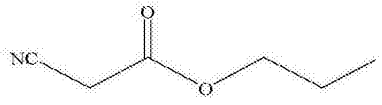
[0041] 作为芳氰基的实例，具体可以举出：4-氰基苯基、2-氰基苯基、3-氰基苯基、4-氰甲基苯基、2-氰甲基苯基、3-氰甲基苯基、4-氰乙基苯基、2-氰乙基苯基、3-氰乙基苯基、3,5-二氰基苯基、2,6-二氰基苯基、3,5-二氰甲基苯基、2,6-二氰甲基苯基、3,5-二氰乙基苯基、2,6-二氰乙基苯基、4-氰基苯甲基、3-氰基苯甲基、2-氰基苯甲基、2-氰基-1-萘基。

[0042] 作为式I所示的链状羧酸酯的实例，具体可以举出：乙酸甲酯、乙酸丙酯、1-氟乙酸丙酯（如下式a所示）、1-氰基乙酸丙酯（如下式b所示）、丙酸乙酯、戊酸乙酯、异戊酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、丙酸异丁酯、丁酸丁酯、异丁酸丁酯、丁酸戊酯、丁酸异戊酯、丙酸戊酯、丙酸异戊酯、丙酸乙酯、异丙酸乙酯、丁酸乙酯、异丁酸乙酯、戊酸乙酯、戊酸丙酯、异戊酸丙酯、异戊酸乙酯。

[0043]



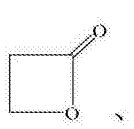
式a、



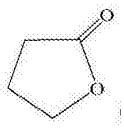
式b

[0044] 作为式I、式II、式III、式IV所示的环状羧酸酯的实例，具体可以举出：

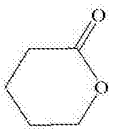
[0045]



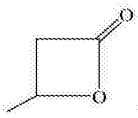
、



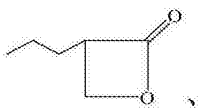
（1,4-丁内酯）、



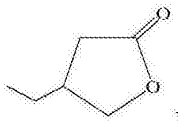
（1,5-戊内酯）、



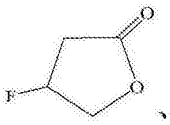
、



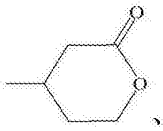
、



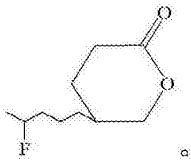
、



、



、



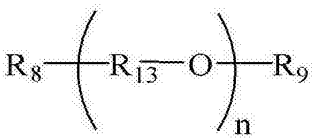
。

[0046] 在上述电解液中，优选地，所述羧酸酯类化合物的含量为所述电解液的总重量的1～70%，优选为10～30%。

[0047] 在上述电解液中，优选地，所述氟代醚类化合物为选自下述式V、式VI所示的化合物中的一种或多种：

[0048] R_6-O-R_7 式V，

[0049]



式VI，

[0050] 在上述式V中，R_6、R_7各自独立地为选自碳原子数为1～20的氟代烷基、碳原子数为2～20的氟代烯基、碳原子数为6～22的氟代芳基中的一种。

[0051] 在式VI中，R_8、R_9各自独立地为选自碳原子数为1～10的烷基、碳原子数为2～

CosMX Exhibit 1002, Page 746 of 888

10 的烯基、碳原子数为 6 ～ 14 的芳基、碳原子数为 1 ～ 10 的氟代烷基、碳原子数为 2 ～ 10 的氟代烯基、碳原子数为 6 ～ 14 的氟代芳基中的一种，R_{13}为选自碳原子数为 1 ～ 20 的氟代亚烷基、碳原子数为 2 ～ 20 的氟代亚烯基、碳原子数为 6 ～ 22 的氟代亚芳基中的一种，n 为 2 ～ 10 的整数，n 优选为 2 ～ 6，n 进一步优选为 2 ～ 4。

[0052] 在上述式 V 中，碳原子数为 1 ～ 20 的氟代烷基，其中氟代烷基中的氟原子的取代个数及其取代位置并没有特别的限制，可根据实际需求对上述烷基上的部分氢原子或者全部氢原子进行取代。例如，氟原子的个数可为 1 个、2 个、3 个或 4 个。所述氟代烷基的碳原子数的优选的下限值可为 1、2、3，优选的上限值可为 3、4、5、6、8、10、12、16、18。

[0053] 优选地，选择碳原子数为 1 ～ 10 的氟代烷基，进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 6 的氟代链状烷基、碳原子数为 3 ～ 8 的氟代环烷基，更进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 4 的氟代链状烷基，碳原子数为 5 ～ 7 的氟代环烷基。

[0054] 作为氟代烷基的实例，具体可以举出：具体可以举出：氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、1- 氟乙基、1,2- 二氟乙基、2- 氟正丙基、2,2,2- 三氟乙基、2,2- 二氟 - 正丙基、1- 氟异丙基、一氟环丙基、1- 氟正丁基、2- 氟异丁基、一氟环丁基、1- 氟正戊基、2- 氟正戊基、1- 氟异戊基、2,2- 二氟甲基丙基、一氟环戊基、3- 氟 -2,2- 二甲基丙基、1- 氟 -1- 乙基丙基、1- 氟 -1- 甲基丁基、2- 氟 -2- 甲基丁基、2- 氟正己基、一氟环己基、2- 氟甲基戊基、3- 氟 -3- 甲基戊基、2- 氟 -1,1,2- 三甲基丙基、4- 氟 -3,3- 二甲基丁基、2- 氟正庚基、2- 氟环己基、全氟 1- 乙基 -3 甲基丙基、全氟乙基、1,1,2,2- 四氟乙基、2- 甲基 -2,2,3,4,4,4- 六氟丁基、3,3,3- 三氟丙基、2,2- 二氟乙基。

[0055] 在上述式 VI 中，碳原子数为 2 ～ 20 的氟代烯基，其中，被取代的烯基并没有特别的限制，例如可为链状烯基，也可为环状烯基，其中链状烯基又可分为直链烯基和支链烯基。在氟代烯基中，双键的个数可为 1 个、2 个、3 个或者 4 个，优选为 1 个或 2 个。另外，氟原子对烯基中部分氢原子或全部氢原子进行取代，例如氟原子的个数可为 1 个、2 个、3 个或者 4 个。所述氟代烯基的碳原子数的优选的下限值可为 3、4、5，优选的上限值可为 3、4、5、6、7、8、10、12、14、16、18。

[0056] 优选地，选择碳原子数为 2 ～ 10 的氟代烯基，进一步优选地，选择碳原子数为 2 ～ 6 的氟代烯基，更进一步优选地，选择碳原子数为 2 ～ 5 的氟代烯基。

[0057] 作为氟代烯基的实例，具体可以举出：2- 氟乙烯基、1- 氟乙烯基、3- 氟烯丙基、2- 氟烯丙基、1- 氟烯丙基、2- 氟 -2- 环丙烯基、1- 氟甲基异丙烯基、2- 氟异丙烯基、4- 氟 -1- 丁烯基、3- 氟 -1- 丁烯基、2- 氟 -1- 丁烯基、2- 氟 -2- 环丁烯基、1- 氟 -1- 丁烯基、4- 氟 -2- 丁烯基、3- 氟 -2- 丁烯基、2- 氟 -2- 丁烯基、1- 氟 -2- 丁烯基、2- 氟甲基丙烯基、5- 氟 -2- 戊烯基、5- 氟 -3- 戊烯基、5- 氟 -2- 环戊烯基、6- 氟 -2- 己烯基、6- 氟 -3- 己烯基、4- 氟 -2- 环己烯基、3,3- 二氟甲基 -1- 丁烯基、4- 氟 -3,3- 二甲基 -1- 丁烯基、7- 氟 -1- 庚烯基、7- 氟 -2- 庚烯基、8- 氟 -1- 辛烯基、8- 氟 -2- 辛烯基、8- 氟 -3- 辛烯基、8- 氟 -4- 辛烯基、8- 氟 -5- 辛烯基、8- 氟 -6- 辛烯基、8- 氟 -7- 辛烯基。

[0058] 在上述式 VI 中，碳原子数为 6 ～ 22 的氟代芳基，其中氟卤代芳基中的氟原子的取代个数及其取代位置并没有特别的限制，可根据实际需求对芳基的部分氢原子或者全部氢原子进行取代，例如氟原子的个数可为 1 个、2 个、3 个、或 4 个。所述氟代芳基的碳原子数的优选的下限值可为 6、7、8、9，优选的上限值可为 7、8、9、10、12、14、16、18、20。

CosMX Exhibit 1002, Page 747 of 888

[0059] 优选地，选择碳原子数为 6 ～ 16 的氟代芳基，进一步地优选地，选择碳原子数为 6 ～ 14 的氟代芳基，更进一步优选地，选择碳原子为 6 ～ 10 的氟代芳基。

[0060] 作为氟代芳基的实例，具体可以举出 :2- 氟苯基、3- 氟苯基、4- 氟苯基、2- 氟苯基、2- 氟 -4- 甲基苯基、3- 氟 -4- 甲基苯基、2,3- 二氟 -4- 甲基苯基、3,5- 二氟 -4- 甲基苯基、2,6- 二氟 -4- 甲基苯基、对三氟甲基苯、邻三氟甲基苯、间三氟甲基苯、2- 氟苄基、3- 氟苄基、4- 氟苄基、3,5- 二氟苄基、2,6- 二氟苄基、2- 氟 -4- 乙基苯基、3- 氟 -4- 乙基苯基、2- 氟 -4- 正丙基苯基、3- 氟 -4- 正丙基苯基、2- 氟 -4- 异丙基苯基、3- 氟 -4- 异丙基苯基、3,5- 二氟 -4- 异丙基苯基、2,6- 二氟 -4- 异丙基苯基、2- 氟 -1- 萘基。

[0061] 在上述式 VI 中，碳原子数为 1 ～ 10 的烷基，烷基的具体种类并不受到具体的限制，可根据实际需求进行选择，例如链状烷基和环烷基均可，其中链状烷烃基又包括直链烷基和支链烷基，另外，环烷基上可以有取代基，也可以不含有取代基。在所述烷基中，烷基中碳原子数的优选的下限值可为 1、3、4，烷基中碳原子数的优选的上限值可为 3、4、5、6、7、8、10。

[0062] 优选地，选择碳原子数为 1 ～ 8 的烷基，进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 6 的链状烷基、碳原子数为 3 ～ 8 的环烷基，更进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 4 的链状烷基、碳原子数为 5 ～ 7 的环烷基。作为烷基的实例，具体地可以与前述提到的烷基相同，当然并不局限与此，可以对举出的烷基的实例进行重新排列得到所需的烷基。

[0063] 在上述式 VI 中，碳原子数为 2 ～ 10 的烯基，其中烯基的具体种类并没有特别的限制，可根据实际需求进行选择，例如环状烯基和链状烯基均可，当为环状烯基时，环状烯基还可被其它取代基进行取代，例如烷基和 / 或烯基。另外，所述烯基中的双键的个数以及双键的位置并没有特别的限制，可根据实际情况选择所需结构的烯基。特别的，双键的个数可为 1 个、2 个、3 个或 4 个。在所述烯基中，烯基的碳原子数的优选的下限值可为 2、3、4、5，不饱和烃基的碳原子数的优选的上限值可为 3、4、5、6、7、8、10。

[0064] 优选地，选择碳原子数为 2 ～ 8 的烯基，进一步优选地，选择碳原子数为 2 ～ 6 的烯基，更进一步优选地，选择碳原子数为 2 ～ 5 的烯基。作为烯基的实例，具体地可以与前述提到的烯基相同，当然并不局限与此，可以对举出的烯基的实例进行重新排列得到所需的烯基。

[0065] 在上述式 VI 中，碳原子数为 6 ～ 14 的芳基，芳基的具体种类并没有特别的限制，可根据实际需求进行选择，例如，苯基、苯烷基、至少含有一个苯基的芳基例如联苯基、稠环芳烃基例如萘、蒽、菲均可，其中在联苯基和稠环芳烃基上还可以连接有其它取代基团，例如烷基或是烯基。其中，所述芳基中碳原子数的优选的上限值可为 7、8、9、10、12，芳基中碳原子数的优选的下限值可为 6、7、8、9。

[0066] 优选地，选择碳原子数为 6 ～ 12 的芳基，进一步优选地，选择碳原子数为 6 ～ 10 的芳基，更进一步优选地，选择碳原子数为 6 ～ 9 的芳基。作为芳基的实例，具体地可以与前述提到的芳基相同，当然并不局限与此，可以对举出的芳基的实例进行重新排列得到所需的芳基。

[0067] 在上述式 VI 中，在碳原子数为 1 ～ 10 的氟代烷基、碳原子数为 2 ～ 10 的氟代烯基、碳原子数为 6 ～ 14 的氟代芳基中，氟原子的取代个数及其取代位置并没有特别的限制，可根据实际需求对上述基团中的部分氢原子或者全部氢原子进行取代。例如，氟原子的个

CosMX Exhibit 1002, Page 748 of 888

数可为 1 个、2 个、3 个或 4 个或者更多。

[0068] 优选地，选择碳原子数为 1 ～ 8 的氟代烷基、碳原子数为 2 ～ 8 的氟代烯基、碳原子数为 6 ～ 12 的卤代芳基，进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 6 的氟代链状烷基、碳原子数为 3 ～ 8 的氟代环烷基、碳原子数为 2 ～ 6 的氟代烯基、碳原子数为 6 ～ 10 的氟代芳基，更进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 4 的氟代链状烷基、碳原子数为 5 ～ 7 的氟代环烷基、碳原子数为 2 ～ 5 的氟代烯基、碳原子为 6 ～ 9 的氟代芳基。其中，具体的实例，可参见前述所提到的氟代烷基、氟代烯基和氟代芳基，当然并不局限于上述提到的，在上述所具体公开的基础上可根据实际合理的情况和需求进行重新排列。

[0069] 在上述式 VI 中，所述碳原子数为 1 ～ 20 的氟代亚烷基，其中被取代的亚烷基可为链状亚烷基也可为环状亚烷基。所述氟代亚烷基的碳原子数的优选的下限值可为 1、2、3、4，所述氟代亚烷烃基中碳原子数的优选的上限值可为 3、4、6、8、10、12、16。

[0070] 优选地，选择碳原子数为 1 ～ 10 的氟代亚烷基，进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 6 的氟代链状亚烷基、3 ～ 8 的氟代环状亚烷基，更进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 4 的氟代链状亚烷基，5 ～ 7 的氟代环状亚烷基。

[0071] 作为氟代亚烷基的实例，具体可以举出：氟亚甲基、二氟亚甲基、氟亚乙基、1，2- 二氟亚乙基、2- 氟 -1，3- 亚丙基、2，2- 二氟 -1，3- 亚丙基、2- 氟甲基 -1，3- 亚丙基、1，3- 二氟 -1，3- 二甲基亚丙基、氟甲基 -1，2- 亚乙基，1，1- 二氟甲基亚乙基、1，2- 二氟 -1，2- 二甲基亚乙基、1，4- 二氟亚丁基、1，2- 二氟亚丁基、1，3- 二氟亚丁基、1，5- 二氟亚戊基、1，2- 二氟亚戊基、1，3- 二氟亚戊基、1，4- 二氟亚戊基、1，2- 二氟亚己基、1，3- 二氟亚己基、1，4- 二氟亚己基、1，5- 二氟亚己基、1，6- 二氟亚己基、1，1，4，4- 四氟甲基亚丁基。

[0072] 在上述式 VI 中，碳原子数为 2 ～ 20 的氟代亚烯基，其中被取代的亚烯基的具体种类并没有特别的限制，可根据实际需求进行选择，例如，选择链状亚烯基或环状亚烯基，其中在环状亚烯基上还可以连接有其它取代基团，例如烷基。另外，选择氟原子对亚烯基中的部分氢原子或全部氢原子进行取代。所述氟代亚烯基中碳原子数的优选的下限值可为 2、3、4、5，碳原子数的优选的上限值可为 3、4、5、6、7、8、10、12、16、18。

[0073] 优选地，选择碳原子数为 2 ～ 10 的氟代亚烯基，进一步优选地，选择碳原子数为 2 ～ 8 的氟代亚烯基，更进一步优选地，选择碳原子数为 2 ～ 6 的氟代亚烯基。

[0074] 作为氟代亚烯基的实施，具体可以举出：氟代 -1，2- 亚乙烯基、1- 氟 - 亚乙烯基、2- 氟 -1，3- 亚丙烯基、3，3- 二氟 -2- 亚丙烯基、氟甲基 -1，2- 亚乙烯基、1- 氟乙基 -1，2- 亚乙烯基、2- 氟 -1，4- 亚丁 -2- 烯基、4- 氟 -1，5- 亚戊 -2- 烯基、2- 氟 -1，6- 亚己 -3- 烯基、1，4- 二氟 -1，4- 亚环丁 -2- 烯基、2，3- 二氟 -2- 亚环戊烯基、5，6- 二氟 -2- 亚环己烯基。

[0075] 在上述式 VI 中，碳原子数为 6 ～ 22 的氟代亚芳基，其中被取代的亚芳基的具体种类并没有特别的限制，可根据实际需求进行选择，例如，可根据合理的情况选择亚苯基、亚苯烷基、至少含有一个苯基的亚芳基例如亚联苯基、亚稠环芳烃基，其中在亚联苯基和亚稠环芳烃基上还可以连接有其他取代基团，例如烷基。所述氟代亚芳基中碳原子数的优选的上限值可为 7、8、9、10、12、14、16、18、20，亚芳基中碳原子数的优选的下限值可为 6、7、8、9。

[0076] 优选地，选择碳原子数为 6 ～ 16 的氟代亚芳基，进一步优选地，选择碳原子数为 6 ～ 12 的氟代亚芳基，更进一步优选地，选择碳原子数为 6 ～ 9 的氟代亚芳基。

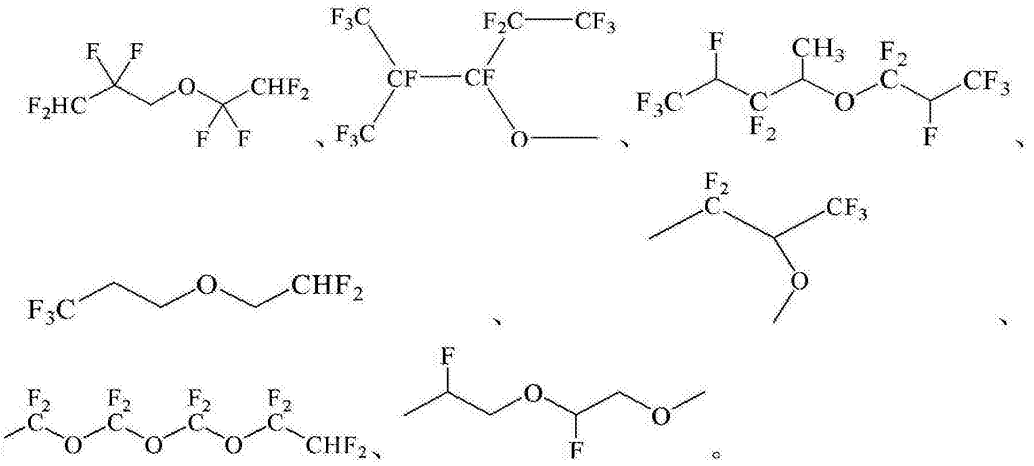
[0077] 作为氟代亚芳基的实施，具体可以举出：3，4，5，6- 四氟 -1，2- 亚苯基、苯基氟代亚

CosMX Exhibit 1002, Page 749 of 888

甲基、对异丙基苯氟代亚甲基、2,3,4,5,6- 五氟苯基亚甲基、1- 苯基 -1- 氟 -1,2- 亚乙基、4- 氟 -1- 甲基 -2,3- 亚苯基、1-(1,2- 二氟乙基)-2,3- 亚苯基。

[0078] 作为氟代醚类化合物的实例，具体可以举出 ：

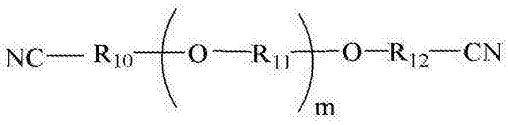
[0079]



[0080] 在上述电解液中，优选地，所述氟代醚类化合物的含量为电解液的总重量的 0.01 ～ 5%，进一步优选地，所述氟代醚类化合物的含量为电解液的总重量的 0.1 ～ 3%。

[0081] 在上述电解液中，所述具有醚键的二腈类化合物为选自下述式 VII 所示的化合物中的一种或多种。

[0082]



式Ⅶ

[0083] 在上述式 VII 中，R_{10}、R_{11}、R_{12}各自独立地为选自碳原子数为 1 ～ 10 的亚烷基、碳原子数为 2 ～ 10 的亚烯基、碳原子数为 1 ～ 10 的氟代亚烷基中的一种，m 为 1 ～ 10 的整数，m 优选为 1 ～ 5。

[0084] 在上述式 VII 中，所述碳原子数为 1 ～ 10 的亚烷基，其中亚烷基可为链状亚烷基也可为环状亚烷基。另外，所述亚烷基的碳原子数的优选的下限值可为 1、2、3、4，优选的上限值可为 3、4、6、8、9。

[0085] 优选地，选择碳原子数为 1 ～ 8 的亚烷基，进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 6 的链状亚烷基、3 ～ 8 的环状亚烷基，更进一步优选地，选择碳原子数为 1 ～ 4 的链状亚烷基，5 ～ 7 的环状亚烷基。

[0086] 作为亚烷基的实例，具体可以举出 ：亚甲基、1,2- 亚乙基、1,3- 亚丙基、2- 甲基 -1,3- 亚丙基、1,3- 二甲基亚丙基、1- 甲基 -1,2- 亚乙基，1,1- 二甲基亚乙基、1,2- 二甲基亚乙基、1,4- 亚丁基、1,5- 亚戊基、1,6- 亚己基、1,1,4,4- 四甲基亚丁基、亚环丙基、1,2- 亚环丙基、1,3- 亚环丁基、亚环丁基、亚环己基、1,4- 亚环己基、1,4- 亚环庚基、亚环庚基、1,5- 亚环辛基、亚环辛基。

[0087] 在上述式 VII 中，碳原子数为 2 ～ 10 的亚烯基，其中亚烯基的具体种类并没有特

CosMX Exhibit 1002, Page 750 of 888

别的限制，可根据实际需求进行选择，例如环状烯基和链状烯基均可，当为环状烯基时，环状烯基还可被其它取代基进行取代，例如烷基和/或烯基。另外，所述烯基中的双键的个数以及双键的位置并没有特别的限制，可根据实际情况选择所需结构的烯基。特别的，双键的个数可为1个、2个、3个或4个。在所述亚烯基中，亚烯基的碳原子数的优选的下限值可为2、3、4、5，优选的上限值可为3、4、5、6、7、8、9。

[0088] 在优选的实施方式中，选择碳原子数为2～8的亚烯基，进一步优选地，选择碳原子数为2～6的亚烯基，更进一步优选地，选择碳原子数为2～5的亚烯基。

[0089] 作为亚烯基的实例，具体可以举出：1,2-亚乙烯基、亚乙烯基、1,3-亚丙烯基、2-亚丙烯基、甲基-1,2-亚乙烯基、乙基-1,2-亚乙烯基、1,4-亚丁-2-烯基、1,5-亚戊-2-烯基、1,6-亚己-3-烯基、1,7-亚庚-3-烯基、1,8-亚辛-2-烯基、亚环丁烯基、2-亚环戊烯基、1,4-亚环己-2-烯基、2-亚环庚烯基、1,5-亚环辛-3-烯基。

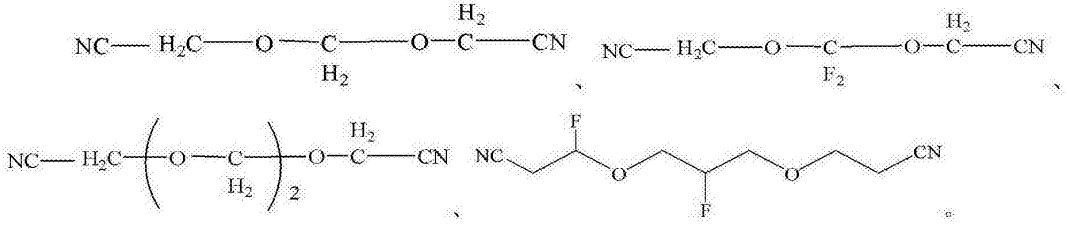
[0090] 在上述式VII中，所述碳原子数为1～10的氟代亚烷基，其中被取代的亚烷基可为链状亚烷基也可为环状亚烷基。所述氟代亚烷基的碳原子数的优选的下限值可为1、2、3、4，优选的上限值可为3、4、6、8、9。

[0091] 优选地，选择碳原子数为1～8的氟代亚烷基，进一步优选地，选择碳原子数为1～6的链状氟代亚烷基、3～8的氟代环状亚烷基，更进一步优选地，选择碳原子数为1～4的链状氟代亚烷基，5～7的氟代环状亚烷基。

[0092] 作为氟代亚烷基的实例，具体地与前述提到的氟代亚烷基相同，也可以在已举出的实例上进行重新排列。

[0093] 作为具有醚键的二腈类化合物的实例，具体可以举出：

[0094]



[0095] 在上述电解液中，优选地，所述具有醚键的二腈类化合物的含量为电解液的总重量的0.01～5%，进一步优选地，所述具有醚键的二腈类化合物的含量为电解液的总重量的0.1～3%。

[0096] 由于在电解液体包含羧酸酯类化合物、氟代醚类化合物和具有醚键的二腈类化合物，将该电解液应用到锂离子电池中，特别是应用到异形状锂离子电池中后，能够提高锂离子电池的高温存贮性能、高温循环性能和倍率性能。特别的，能够提高锂离子电池在高温高压下的存储性能和循环性能，同时也提高了锂离子电池在高压下的倍率性能。

[0097] 优选地，在上述电解液中，所述添加剂还包括含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯类化合物、氟代碳酸酯类和含有硫氧双键的环状酯类化合物中的至少一种。其中，在所述含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯类化合物中，所述碳-碳不饱和键优选为双键，所述双键可以位于环上，也可以不位于环上。作为含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯类化合物的实例，具体可以举出：碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯；作为氟代碳酸酯类化合物的实例，具体可

CosMX Exhibit 1002, Page 751 of 888

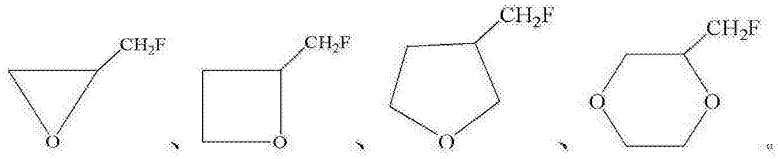
以举出：氟代碳酸亚乙烯酯、1，2- 二氟代碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯。

[0098] 优选地，所述含有硫氧双键的环状酯类选自环状硫酸酯、环状亚硫酸酯、饱和磺内酯和不饱和磺内酯中的至少一种。作为所述含有硫氧双键的化合物的实例，具体可以举出：硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、1，3- 丙磺酸内酯、1，4- 丁磺酸内酯、1，3- 丙烯磺酸内酯、1，4- 丁烯磺酸内酯、1- 甲基 -1，3- 丙烯磺酸内酯、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯。

[0099] 当电解液体还包含有含有碳 - 碳不饱和键的环状碳酸酯类化合物、氟代碳酸酯类和含有硫氧双键的环状酯类化合物中的一种或多种时，将该电解液应用到锂离子电池中，特别是应用到异形状锂离子电池中后，能够进一步提高锂离子电池的高温存贮性能、高温循环性能和倍率性能。特别的，能够进一步提高离子电池在高温高压下的存储性能和循环性能，同时进一步提高了锂离子电池在高压下的倍率性能。

[0100] 另外，在上述电解液中，还包括下述化合物中的一种或多种作为浸润添加剂：

[0101]



[0102] 上述浸润添加剂的含量优选为电解液的总重量的 0.01 ～ 7%，进一优选地，所述浸润添加剂的含量为电解液的总重量的 0.1 ～ 5%。

[0103] 当电解液中含有上述氟代环醚类化合物是，能够提高电解液对极片界面的浸润性，从而能够使得锂离子电池具有更加优异的电化学性能，例如高温高压下的存储性能、高压下的循环性能以及倍率性能。

[0104] 在上述电解液中，优选地，所述锂盐可选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、高氯酸锂、三氟磺酰锂、二（三氟甲基磺酰）亚胺锂、双（氟磺酰）亚胺锂以及三（三氟甲基磺酰）甲基锂中的至少一种。

[0105] 特别的，所述锂盐的浓度可为 0.5mol/L ～ 3mol/L。

[0106] 在上述电解液中，所述有机溶剂包括下述中的至少一种：碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、γ - 丁内酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、甲酸丁酯、乙酸丁酯、丙酸丁酯、丁酸丁酯、四氢呋喃。

[0107] 本申请的另一目的在于提供一种锂离子电池，包括含有正极活性材料的正极片、含有负极活性材料负极片、锂电池隔膜和电解液，其中，电解液为本申请提供的电解液。

[0108] 在上述锂离子电池中，特别的，锂离子电池为一种异形锂离子电池，所述异形锂离子电池，是指形状不规则的锂离子电池，例如该锂离子电池可为阶梯状的锂离子电池。

[0109] 在上述电解液中，所述正极活性材料、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。特别的，所述正极活性材料为选自钴酸锂和锂镍锰钴三元材料中的一种或多种；所述负极活性材料选自石墨和硅中的一种或多种，其中，硅可选自硅纳米颗粒、硅纳米线、硅纳米管、硅薄膜、3D 多孔结构硅以及中空多孔硅的一种或多种，但并不局限于上述所举出的硅。

[0110] 在上述电解液中，所述锂电池隔膜的具体种类并不受到具体的限制，可选用锂离子电池中使用的任何常规锂电池隔膜材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯以及上述聚乙

CosMX Exhibit 1002, Page 752 of 888

烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯的多层复合膜，但并不限于上述所举出的锂电池隔膜材料。

[0111] 本申请提供的锂离子电池的制备方法在本领域中是公知的，可以按现有的锂离子电池制备方法制造本申请所提供的锂离子电池。

[0112] 实施例

[0113] 以下通过具体实例进一步描述本申请。不过这些实例仅仅是范例性的，并不对本申请的保护范围构成任何限制。

[0114] 在下述实施例、对比例以及试验例中，所使用到的试剂、材料以及仪器如没有特殊的说明，均可商购获得。

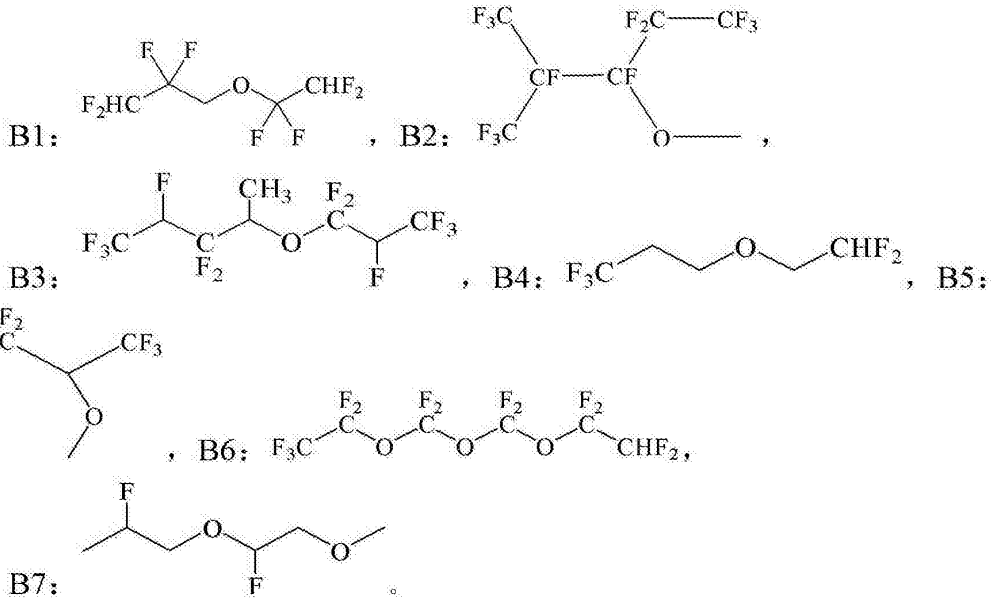
[0115] 在下述实验例、对比例以及试验例中，所用到的物料如下所示：

[0116] 有机溶剂：碳酸亚乙酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）；羧酸酯类化合物（有机溶剂A）：具体如下：

[0117] A1：乙酸甲酯，A2：乙酸丙酯，A3：1-氟乙酸丙酯，A4：1-氰基乙酸丙酯，A5：1，4-丁内酯，A6：1，5-戊内酯；

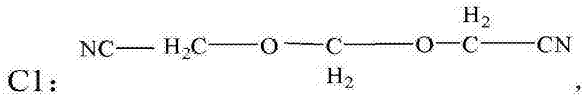
[0118] 氟代醚类化合物（添加剂B）：

[0119]



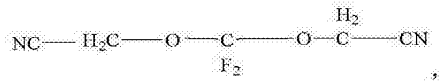
[0120] 具有醚键的二腈类化合物（添加剂C）：

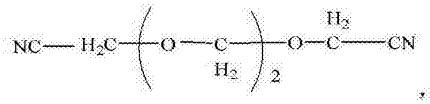
[0121]

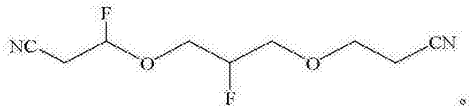


[0122]

CosMX Exhibit 1002, Page 753 of 888

C2：  ，

C3：  ，

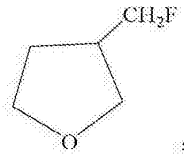
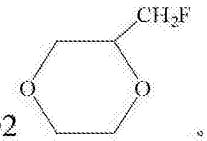
C4：  。

[0123] 其它添加剂：碳酸亚乙烯酯（VC）、亚硫酸丙烯酯（PS）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）。

[0124] 锂盐：$LiPF_6$。

[0125] 浸润添加剂 D：

[0126]

D1：  ，D2  。

[0127] 锂盐：$LiPF_6$。

[0128] 锂电池隔膜：16 微米厚的聚丙烯隔离膜（型号为 A273，由 Celgard 公司提供）。

[0129] 实施例 1 ～ 17 常规状锂离子电池 1 ～ 17、异形锂离子电池 S1 ～ S17 的制备

[0130] 常规锂离子电池（简称电池）1 ～ 17、异形锂离子电池（简称电池）S1 ～ S17 均按照下述方法进行制备：

[0131] (1) 正极片制备

[0132] 将钴酸锂（$LiCoO_2$）、粘结剂（聚偏氟乙烯）、导电剂（乙炔黑）按照重量比为 $LiCoO_2$：聚偏氟乙烯：乙炔黑＝ 98 ： 1 ： 1 进行混合，加入 N- 甲基吡咯烷酮（NMP），在真空搅拌机作用下搅拌至体系成均一透明状，获得正极浆料；将正极浆料均匀涂覆于厚度为 12 μm 的铝箔上；将铝箔在室温晾干后转移至 120℃烘箱干燥 1h，然后经过冷压、分切得到正极片。

[0133] (2) 负极片制备

[0134] 将石墨、增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC）、粘结剂丁苯橡胶按照重量比为石墨：粘结剂丁苯橡胶：增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC）＝ 98 ： 1 ： 1 进行混合，加入到去离子水后，在真空搅拌机的搅拌作用下获得负极浆料；将负极浆料均匀涂覆在铜箔上；将铜箔在室温晾干后转移至 120℃烘箱干燥 1h，然后经过冷压、分切得到负极片。

[0135] (3) 电解液制备

[0136] 电解液 1 ～ 17 均按照下述方法进行制备：

[0137] 在干燥房中，将已经精馏脱水纯化处理的 EC 和 DEC 混合均匀形成有机溶剂，将充分干燥的锂盐溶解于上述有机溶剂中，然后在有机溶剂中加入羧酸酯类化合物、氟代醚类化合物、具有醚键的二腈类化合物、其它添加剂以及浸润添加剂，混合均匀，获得电解液。其中，锂盐的浓度为 1mol/L，EC、DEC 的重量比为 EC ： DEC ＝ 3 ： 7。

CosMX Exhibit 1002, Page 754 of 888

[0138] (4) 锂离子电池的制备

[0139] 常规状锂离子电池均按下述方法进行制备：

[0140] 将常规分切的正极片和负极片、锂电池隔离膜按顺序叠好，使锂电池隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到裸电芯；将裸电芯置于外包装箔中，将上述制备好的电解液注入到干燥后的电池中，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，获得锂离子电池（简称电池）。

[0141] 异形锂离子电池 S1 ～ S17 均按下述方法进行制备：

[0142] 重复上述常规状锂离子电池的制备，其中，只是将正、负极片分切成大小和形状均不同的正、负极片，将分切好的正极片和负极片以及与正、负极片相匹配的锂电池隔离膜按顺序叠好，其余均条件不变，获得阶梯状的锂离子电池（简称 S）。

[0143] 在上述电池的制备过程中，各个电池中所选用的电解液、各个电解液中所用到的添加剂的具体种类以及含量，如下表 1 中所示。在表 1 中，所述羧酸酯类化合物、氟代醚类化合物、具有醚键的二腈类化合物、其它添加剂以及浸润添加剂 D 的含量均为基于电解液的总重量计算得到的重量百分数。

[0144] 表 1

[0145]

电池编号	电池编号	电解液编号	有机溶剂 A		添加剂 B		添加剂 C		其它添加剂	浸润添加剂 D
			种类	用量	种类	用量	种类	用量	种类及用量	种类及用量
电池 1	S1	电解液 1	A1	20%	B1	2%	C1	0.10%	-,0%	-,0%
电池 2	S2	电解液 2	A1	20%	B1	2%	C1	1%	-,0%	-,0%
电池 3	S3	电解液 3	A1	20%	B1	2%	C1	5%	VC＋PS ,5%	-,0%
电池 4	S4	电解液 4	A1	20%	B1	2%	C1	10%	-，0%	-,0%
电池 5	S5	电解液 5	A3	20%	B1	1%	C1	1%	-，0%	-,0%
电池 6	S6	电解液 6	A4	20%	B1	5%	C1	1%	-，0%	-,0%
电池 7	S7	电解液 7	A1	20%	B1	10%	C1	1%	-，0%	-,0%
电池 8	S8	电解液 8	A1	20%	B2	2%	C1	1%	VC＋PS ,5%	-,0%
电池 9	S9	电解液 9	A1	20%	B2	2%	C1	1%	-，0%	-,0%
电池 10	S10	电解液 10	A1	20%	B2	2%	C2	1%	-，0%	-,0%
电池 11	S11	电解液 11	A2	20%	B2	2%	C2	1%	-，0%	-,0%
电池 12	S12	电解液 12	A5	20%	B5	2%	C2	1%	-，0%	-,0%
电池 13	S13	电解液 13	A1+A2	20%	B1+B4	2%	C2	1%	-，0%	-,0%
电池 14	S14	电解液 14	A1	25%	B6	3%	C3	2%	-，0%	D1,2%
电池 15	S15	电解液 15	A5	30%	B3	4%	C1	3%	VC＋PS ,5%	-,0%
电池 16	S16	电解液 16	A6	20%	B7	2%	C4	4%	VC＋PS ,5%	D2,5%
电池 17	S17	电解液 17	A5	30%	B1	5%	C1	2%	FEC+PS ,5%	-,0%

[0146] 注：在上述表 1 中，VC 重量： PS 重量＝ 2 ： 3，FEC 重量： PS 重量＝ 2 ： 3，A1 重量： A2 重量＝ 2 ： 1，B1 重量： B4 重量＝ 1 ： 1，“-”表示不选取任何物质。

[0147] 对比例 1 ～ 4 电池 1#～ 4 #、电池 S1#～ S4 #的制备

[0148] 电池 1#～ 4 #、电池 S1#～ S4 #均按照下述方法进行制备：

CosMX Exhibit 1002, Page 755 of 888

[0149] 重复实施例中电池 1、异形电池 S1 的制备，其中，在各个电池中，改变有机溶剂 A、添加剂 B、添加剂 C 的含量，其余条件均不变。

[0150] 在上述电池的制备过程中，各个电池中所选用的电解液、各个电解液中所用到的添加剂的具体种类以及含量，如下表 2 中所示。

[0151] 表 2

[0152]

电池编号	电池编号	电解液编号	有机溶剂 A		添加剂 B		添加剂 C		其它添加剂	添加剂 D
			种类	用量	种类	用量	种类	用量	种类及用量	种类及用量
电池 1#	S1#	电解液 1#	-	0%	-	0%	-	0%	-,0%	-,0%
电池 2#	S2#	电解液 2#	A1	20%	-	0%	-	0%	VC + PS, 5%	-,0%
电池 3#	S3#	电解液 3#	A1	20%	B1	2%	-	0%	VC + PS, 5%	-,0%
电池 4#	S4#	电解液 4#	A1	20%	-	0%	C1	2%	VC + PS,5%	-,0%

[0153] 注：在上述表 2 中，VC 重量： PS 重量＝ 2 ： 3，“-”表示不选取任何物质。

[0154] 性能测试

[0155] (1) 电解液浸润性的测试

[0156] 实施例以及对比例中制备得到的电解液的浸润性，通过以下方法来进行测试：在 25℃下通过表面张力仪测定电解液的表面张力，浸润时间是通过将电解液滴到负极极片表面，然后测试电解液消失的时间来测定，测试结果示于表 3。其中表面张力越小，则浸润性越好；电解液消失的时间越小，则电解液的浸润性越好。

[0157] (2) 锂离子电池高温存储性能测试

[0158] 将得到的电池均分别进行下述测试：在 25℃下，将电池静置 30 分钟，之后以 0.5C 倍率恒流充电至 4.45V，再在 4.45V 下恒压充电至 0.05C，并静置 5 分钟，然后在 60℃下储存 4h 后，测定得出电池的厚度膨胀率，相关测试数据结果参见表 4，其中，电池的厚度膨胀率通过下式计算得到。

[0159] 厚度膨胀率＝［(存储后厚度 - 存储前厚度) / 存储前厚度 ］×100％。

[0160] (3) 锂离子电池 45℃循环测试

[0161] 将得到的电池均分别进行下述测试：在 45℃下，将电池，以 1C 恒流充电至 4.45V，然后恒压充电至电流为 0.05C，再用 1C 恒流放电至 3.0V，此时为首次循环，按照上述条件电池进行多次循环，分别计算得出电池循环 50 次、100 次、200 次和 300 次后的容量保持率，其中，循环后的容量保持率按照下式进行计算，相关测试数据参见表 4。

[0162] 循环后的容量保持率＝ (对应循环的放电容量 / 首次循环的放电容量) ×100％。

[0163] 需要说明的是，在下述表 4 中，厚度膨胀率和循环后的容量保持率的相关数据上方的①表示电池 1 ～ 17 和电池 1#～ 4#对应的数据，②表示电池 S1 ～ S17 和电池 S1#～ S4#对应的数据。

[0164] (4) 锂离子电池的直流内阻测试

[0165] 将得到的电池均分别进行下述测试：将电池 25℃下以 1C (标称容量) 恒流充电至 4.45V，然后恒压 4.45V 充电至电流≤ 0.05C，搁置 5min，以 1C 恒流放电至电压为 3V，记录实际放电容量，并以实际容量将电池调节至所需满充容量的 50％，以 0.3C 的电流持续放电

CosMX Exhibit 1002, Page 756 of 888

10s(0.3C-10s),以放电前电压及放电终止时电压之差,除以电流,得到0.3C-10s的直流内阻(DCIR)(测15支电池,取其平均值),DCIR测试数据参见表5。

[0166] (5)锂离子电池的倍率性能测试

[0167] 将得到的电池均分别进行下述测试:将电池以0.5C恒流放电到3.0V,搁置5min,然后以0.5C恒流充电至4.45V,并恒压充电,截至电流为0.05C,静置5min,再分别以0.2C、0.5C、1C、2C、3C恒流放电至电压为3.0V。记录0.2C、0.5C、1C、2C、3C条件下的放电容量,基于0.2C下的放电容量,计算得到不同倍率下的放电容量保持率(测15支电池,取其平均值)。其中,相关数据参见表5。

[0168] 需要说明的是,在下述表5中,50%满充容量的DCIR和不同倍率下的放电容量保持率的相关数据上方的①表示电池1～17和电池1#～4#对应的数据,②表示电池S1～S17和电池S1#～S4#对应的数据。

[0169] 表3

[0170]

电解液编号	表面张力 mN/m	浸润时间 /S	电解液编号	表面张力 mN/m	浸润时间 /S
电解液1	23.1	55	电解液12	18.3	49
电解液2	16.6	50	电解液13	20.6	55
电解液3	15.5	44	电解液14	18.9	52
电解液4	19.3	55	电解液15	14.5	43
电解液5	18.9	52	电解液16	12.1	38
电解液6	18.5	51	电解液17	13.3	40
电解液7	17.8	45	电解液1#	80.6	130
电解液8	13.6	42	电解液2#	45.6	74
电解液9	17.9	54	电解液3#	40.5	70
电解液10	21.7	57	电解液4#	42.9	68
电解液11	22.8	52			

[0171] 从上述表3中的相关数据可以得知,相比起电解液1#～电解液4#,电解液1～17,均具有较低的表面张力和较低的浸润时间,由此可以得知,由本申请提供的电解液,具有优异的浸润性。

[0172] 表4

[0173]

CosMX Exhibit 1002, Page 757 of 888

①	②	厚度膨胀率/%		45℃循环 n 次后的容量保持率（%）							
				50 次		100 次		200 次		300 次	
		①	②	①	②	①	②	①	②	①	②
电池 1	S1	6.3	5.3	95.5	94.3	93.6	92.4	90.7	89.5	88.3	87.1
电池 2	S2	5.8	4.8	95.7	94.8	93.5	92.6	90.6	89.7	88.2	87.3
电池 3	S3	5.7	4.7	95.9	95.1	94	93.2	91.1	90.3	88.8	88
电池 4	S4	5	4	94.2	93.4	91.9	91.1	88.6	87.8	86.9	86.1
电池 5	S5	6.8	5.8	93.2	92.4	91.1	90.3	88.2	87.4	85.9	85.1
电池 6	S6	7.4	6.4	93.3	92.5	91.6	90.8	88.2	87.4	85.9	85.1
电池 7	S7	6.8	5.8	95.9	95.1	94.5	93.7	91.3	90.5	89.2	88.4
电池 8	S8	5.6	4.6	96.8	96.3	95.3	94.5	93.8	92.1	91.8	90.5
电池 9	S9	6.5	5.5	93.3	92.5	90.5	89.7	87.9	87.1	84.2	83.4
电池 10	S10	6.3	5.3	91.9	91.1	89.1	88.3	86.3	85.5	83.6	82.8
电池 11	S11	5.9	4.9	94.6	93.8	93.3	92.5	90.4	89.6	87.6	86.8
电池 12	S12	5.3	4.3	95	94.2	92.9	92.1	89.9	89.1	88.3	87.5
电池 13	S13	6.8	5.8	94.8	94	93	92.2	90.4	89.6	88.2	87.4
电池 14	S14	6.5	5.5	95.1	94.5	93,8	92.8	91.1	90.7	89.4	88.3
电池 15	S15	6.1	5.2	95.7	95.1	94.2	93.6	92.8	91.1	90.5	89.8
电池 16	S16	5,1	4.2	97.9	96.8	95.4	94.7	93.9	92.6	91.6	90.9
电池 17	S17	5.8	4.6	96.9	96.4	95.1	94.2	93.2	91.8	91.1	90.3
电池 1#	S1#	23.5	22	91.7	81.4	86.9	76.6	81.3	71	76.5	66.2
电池 2#	S2#	40.2	43.2	90.5	80.2	84.5	74.2	77.8	67.5	71.4	61.1
电池 3#	S3#	16.5	15.5	92	81.7	86	75.7	79.3	69	72.9	62.6
电池 4#	S4#	23.2	22.9	90.6	80.3	84.6	74.3	77.9	67.6	71.5	61.2

[0174] 从上述表 4 中的相关数据可以得知，相比起电池 1 ～ 4、电池 S1#～ S4#，将电池 1 ～ 17、电池 S1 ～ S17 处于 4.45V 的满充状态后再经过在 60℃下存储 4 小时测试后以及经过分别经过 50 次、100 次、200 次、300 次循环后，均具有较低的厚度膨胀率和较高的容量保持率。

[0175] 由此可以得知，将本申请提供的电解液，应用到锂离子电池中后，能够提高常规状和异形电池在高温高压下存储性能和循环性能，特别的，提高电池在 4.45V 以上的高电压下且在 60℃下的存储性能，以及提高电池在 4.45V 以上且在 45℃下的高电压下的循环性能，尤其是提高了阶梯状电池在高温高压下存储性能和循环性能。

[0176] 表 5

[0177]

CosMX Exhibit 1002, Page 758 of 888

①	②	50%满充容量 DCIR (mohm)		不同倍率的放电容量保持率/%							
				0.5C		1C		2C		3C	
		①	②	①	②	①	②	①	②	①	②
电池 1	S1	56.6	43.2	95.4	96.3	88.6	89.6	77.9	79.9	67.2	68.1
电池 2	S2	52.4	41.5	94.9	95.8	87.5	88.1	76.5	78.6	66.9	67.9
电池 3	S3	45.3	35.5	96.3	96.1	88.9	88.9	78.3	78.7	67.3	67.8
电池 4	S4	50.5	38.6	94.3	94.8	87.6	88.6	76.9	77.9	66.9	68.9
电池 5	S5	51.8	45.6	93.8	95.9	85.3	87.3	76.2	77.2	65.8	66.2
电池 6	S6	50.9	43.4	95.2	95.7	86.2	87.3	75.9	78.1	67.1	67.3
电池 7	S7	55.9	42.1	96.1	96.4	84.9	85.5	74.6	78.6	66.3	66.8
电池 8	S8	54.3	33.8	94.5	97.2	84.3	93.1	73.5	90.5	65.6	87.6
电池 9	S9	51.2	42.2	93.9	94.7	85.1	86.3	74.1	74.9	64.9	66.9
电池 10	S10	59.8	46.2	94.2	94.9	84.9	85.3	75.2	76.4	65.1	67.5
电池 11	S11	55.2	45.1	95.6	95.8	86.3	86.1	75.0	76.3	66.2	67.2
电池 12	S12	58.4	46.1	92.8	93.8	85.3	85.8	75.3	77.3	65.8	66.8
电池 13	S13	57.2	47.3	92.1	92.6	85.9	86.2	74.6	76.3	65.2	65.7
电池 14	S14	56.7	45.3	93.2	93.1	88.6	87.7	75.5	77.8	67.9	68.4
电池 15	S15	54.2	38.9	94.4	93.7	89.7	88.5	76.5	78.6	68.3	69.8
电池 16	S16	51.5	30.6	96.4	97.8	88.5	94.5	77.3	91.3	66.6	88.3
电池 17	S17	53.5	32.4	95.1	97.3	86.5	94.1	75.2	90.8	65.9	87.9
电池 1#	S1#	110.2	145.2	83.5	81.7	73.2	71.2	67.5	64.5	57.6	55.6
电池 2#	S2#	124.8	165.2	82.3	80.3	70.5	69.5	62.7	60.7	55.3	53.3
电池 3#	S3#	109.4	134.7	85.6	80.6	72.4	70.4	65.4	64.4	56.2	54.2
电池 4#	S4#	103.7	142.5	84.1	81.1	71.5	71.3	64.3	63.3	55.1	54.1

[0178] 从上述表 5 中的相关数据可以得知，相比起电池 1 ～ 4、电池 S1# ～ S4 #，将电池 1 ～ 17、电池 S1 ～ S17 经过直流内阻测试后以及经过分别经过在 0. 2C、0. 5C、1C、2C、3C 不同倍率下的测试后，均具有较低的直流内阻值和较高的容量保持率。由此可以得知，将本申请提供的电解液，应用到锂离子电池中后，能够提高常规状和异形电池的倍率性能。

[0179] 根据上述说明书的揭示，本申请所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行适当的变更和修改。因此，本申请并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式，对本申请的一些修改和变更也应当落入本申请的权利要求的保护范围内。

CosMX Exhibit 1002, Page 759 of 888

Abstract of CN105529498 (A)

The invention discloses a high voltage electrolyte and a lithium ion battery using the electrolyte. The high voltage electrolyte comprises non-aqueous solvents, a lithium salt and additives; the non-aqueous organic solvents are carbonic ester compounds and carboxylic ester compounds with contents of 1-40%; the additives are fluoroethylene carbonate (FEC) and alkene dinitrile compound. Carboxylic ester solvents for improving electrode/electrolyte interfaces are contained in the high voltage electrolyte. The high voltage battery is ensured to obtain excellent cycle performance through optimized combination of various additives such as fluoroethylene carbonate and alkene dinitrile; meanwhile, the high temperature storage performance of the high voltage battery is effectively improved; and the battery is clearly restrained from generating gas in high voltage and high temperature storage.

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105529498 A
(43)申请公布日 2016.04.27

(21)申请号 201610063672.6

(22)申请日 2016.01.30

(71)申请人 东莞市凯欣电池材料有限公司
地址 523000 广东省东莞市茶山镇生态产业园区兴业路旁

(72)发明人 占孝云 仰永军 万华平 韩鸿波

(74)专利代理机构 东莞市冠诚知识产权代理有限公司 44272
代理人 张作林

(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2010.01)
H01M 10/0569(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)
C07C 255/09(2006.01)

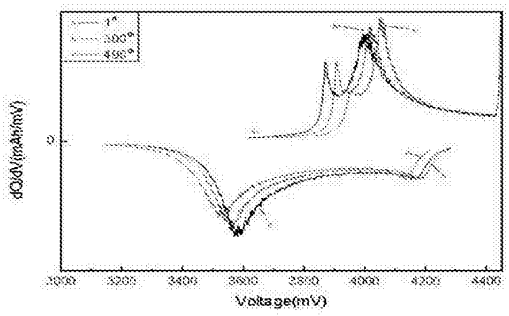
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种高电压电解液及使用该电解液的锂离子电池

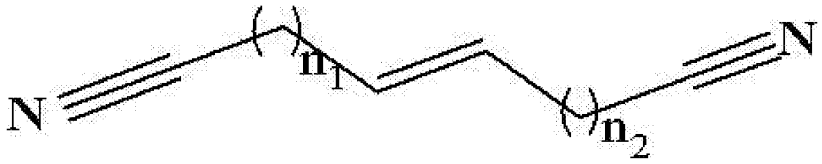
(57)摘要

本发明公开了一种高电压电解液及使用该电解液的锂离子电池，高电压电解液，包括非水溶剂，锂盐和添加剂，所述非水有机溶剂为碳酸酯类化合物和含量为1～40%的羧酸酯类化合物；所述添加剂为氟代碳酸乙烯酯(FEC)和烯二腈化合物。高电压电解液中含有改善电极/电解液界面的羧酸酯类溶剂，通过同氟代碳酸乙烯酯和烯二腈等多种添加剂的优化组合，确保高电压电池获得优良的循环性能，同时有效改善高电压电池的高温存储性能，明显地抑制高电压高温存储下的电池产气。



CN 105529498 A

1.一种高电压电解液，包括非水溶剂，锂盐和添加剂，所述非水有机溶剂为碳酸酯类化合物和含量为1～40％的羧酸酯类化合物；所述添加剂为氟代碳酸乙烯酯(FEC)和具有式 I 所示结构化合物，式I为：



式中n_1，n_2 的值为0或1。

2.根据权利要求1所述的高电压电解液，所述碳酸酯类化合物为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯中的一种及以上。

3.根据权利要求1所述的高电压电解液，所述羧酸酯类化合物为乙酸甲酯、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、γ- 丁内酯、γ- 戊内酯、δ- 戊内酯和ε- 己内酯中的一种及以上。

4.根据权利要求1所述的高电压电解液，所述氟代碳酸乙烯酯在高电压电解液中的质量百分含量为1％～6％。

5.根据权利要求1所述的高电压电解液，所述具有式 I 所示结构化合物在高电压电解液中的质量百分含量为0.1％～5％。

6.根据权利要求1所述的高电压电解液，所述锂盐选自六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、双氟草酸硼酸锂、二(三氟甲基磺酰) 亚胺锂和双氟磺酰亚胺锂盐中的一种或两种以上。

7.根据权利要求1所述的高电压电解液，还含有己二腈、丁二腈、1,3- 丙烷磺内酯、1,4- 丁烷磺内酯、1,3- 丙烯磺酸内酯、硫酸乙烯酯和硫酸丙烯酯中的一种或几种添加剂，且上述各添加剂在电解液中的质量百分比各自为0.1～5％。

8.一种锂离子电池，正极、负极和位于正极和负极之间的隔膜，还包括权利要求1至7任意一项所述的高电压电解液。

9.根据权利要求8所述的锂离子电池，所述正极的活性物质的结构式为：$LiNi_xCo_yMn_zL_{(1-x-y-z)}O_2$，其中，L 为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si 或Fe，$0 \le x \le 1$，$0 \le y \le 1$，$0 \le z \le 1$。

10.根据权利要求8所述的锂离子电池，所述正极材料为$LiCo_xL_{1-x}O_2$，其中，L 为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si 或Fe，$0<x \le 1$。

CosMX Exhibit 1002, Page 762 of 888

一种高电压电解液及使用该电解液的锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池制备领域，本发明具体涉及一种高电压电解液及使用该电解液的锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池是新一代最具竞争力的电池，被称为“绿色环保能源”，是解决当代环境污染问题和能源问题的首选技术。近年来，在高能电池领域中锂离子电池已取得了巨大成功，但消费者仍然期望综合性能更高的电池面世，而这取决于对新的电极材料和电解质体系的研究和开发。

[0003] 目前智能手机、平板电脑等电子数码产品对电池的能量密度要求越来越 高，使得商用锂离子电池难以满足要求。提升电池的能量密度可以通过以下两种方式：

1．选择高容量和高压实正负极材料；

2．提高电池的工作电压。

[0004] 然而在高电压电池中，在正极材料充电电压提高的同时，电解液的氧化分解现象会加剧，从而导致电池性能的劣化。另外，高电压电池在使用过程中普遍存在正极金属离子溶出的现象，特别是电池在经过长时间的高温存储后，正极金属离子的溶出进一步加剧，导致电池的保持容量偏低。

[0005] 氟代碳酸乙烯酯(FEC)由于其具有较高的分解电压和抗氧化性，同时具有较好的成膜特性，目前普遍用于高电压锂离子电池电解液中以保证高电压电池的循环性能。但FEC作为高电压电池的电解液的添加剂，也存在较多问题。其高温特性较差，在高温下容易分解产生游离酸(HF)，容易导致电池在高温循环后厚度膨胀和内阻增长较大；同时由于其在高温下分解产生游离酸，会进一步加剧高电压正极的金属离子溶出，会进一步劣化高电压锂离子电池长时间高温存储性能。

[0006] 为了解决含有氟代碳酸乙烯酯添加剂的锂离子电池在高温存储过程中的胀气问题，申请号为CN201110157665 的中国专利采用在电解液中通过添加有机二腈类物质(NC-(CH_2)n-CN，其中n＝2～4) 的方法。这种方法虽然可以在一定程度上改善锂离子电池的高温存储性能，但该方法却受到一定的限制。例如当要求循环性能与高温存储性能同时进一步提高时，这两种结果会出现矛盾。

[0007] 美国专利US 2008/0311481A1(Samsung SDI Co., Ltd)公开含有两个腈基的醚/芳基化合物，改善电池在高电压和高温条件下的气胀，改善高温存储性能， 其电池性能有待进一步改进。

[0008] 美国专利US5471862将电解液中的醚类换成链状羧酸酯，形成含有链状羧酸酯、环状碳酸酯及链状碳酸酯混合溶剂的电解液，避免了醚类与负极的副反应，明显改善了锂离子电池的低温循环性能与高温存储性能，但是羧酸酯类溶剂会与负极发生不可避免的副反应。

[0009] 有鉴于此，确有必要提供一种改善高电压下稳定性好、同时兼顾循环和高温性能

CosMX Exhibit 1002, Page 763 of 888

的电解液方法。

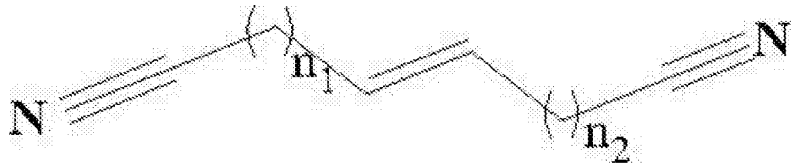
发明内容

[0010] 本发明的首要目的在于克服现有技术的缺点与不足，提供一种高电压电解液及使用该电解液的锂离子电池。

[0011] 为了实现上述目的，本发明通过以下技术方案来实现：

本发明通过以下技术方案实现：

一种高电压电解液，包括非水溶剂，锂盐和添加剂，所述非水有机溶剂为碳酸酯类化合物和含量为1～40％的羧酸酯类化合物；所述添加剂为氟代碳酸乙烯酯(FEC)和具有式 I 所示结构化合物，式 I为：



式中n_1、n_2 的值为0或1。

[0012] 所述碳酸酯类化合物为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯中的一种及以上。

[0013] 所述羧酸酯类化合物为乙酸甲酯、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、γ- 丁内酯、γ- 戊内酯、δ- 戊内酯和ε- 己内酯中的一种及以上。

[0014] 所述氟代碳酸乙烯酯在高电压电解液中的质量百分含量为1％～6％。

[0015] 所述具有式 I 所示结构化合物在高电压电解液中的质量百分含量为0.1％～5％。

[0016] 所述锂盐选自六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、双氟草酸硼酸锂、二(三氟甲基磺酰) 亚胺锂和双氟磺酰亚胺锂盐中的一种或两种以上。

[0017] 高电压电解液还含有己二腈、丁二腈、1,3- 丙烷磺内酯、1,4- 丁烷磺内酯、1,3-丙烯磺酸内酯、硫酸乙烯酯和硫酸丙烯酯中的一种或几种添加剂，且上述各添加剂在电解液中的质量百分比各自为0.1～5％。

[0018] 一种锂离子电池，正极、负极和位于正极和负极之间的隔膜，还包括本发明所述的高电压电解液。

[0019] 所述正极的活性物质的结构式为：$Li\ Ni_x\ Co_y\ Mn_z\ L_{(1-x-y-z)}O_2$，其中，L 为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si 或Fe，$0 \le x \le 1$，$0 \le y \le 1$，$0 \le z \le 1$。

[0020] 所述正极材料为$LiCo_xL_{1-x}O_2$，其中，L 为Al、Sr、Mg、Ti、Ca、Zr、Zn、Si 或Fe，$0<x \le 1$。

[0021] 本发明的技术原理是：

所述羧酸酯类化合物在非水电解液中的质量百分含量为1％～ 40％。若太低则不能有效改善高温存储性能；若太高则因其对正负极的钝化作用，显著增大阴阳极界面的阻抗，恶化电池的其他性能。

[0022] 含有改善电极/电解液界面的羧酸酯类溶剂，抑制了电解液的分解，减少了电池的

CosMX Exhibit 1002, Page 764 of 888

产气量，从而改善锂离子电池的高温存储性能。原因为至少下述中的一种：(1) 化合物中含有羧酸酯基，该基团可能会与SEI 膜形成过程中的中间产物发生某种化学反应，间接参与成膜，并且所生成的SEI 膜具有非常好的热稳定性，使得其可以有效抑制溶剂的还原分解，特别是电解液中阴极保护添加剂的还原分解，从而也避免了溶剂在正极的氧化分解；(2) 相对于常规碳酸酯溶剂而言，羧酸酯的氧化电位偏低使得其可在正极氧化从而修饰正极界面，也可在一定程度上抑制电解液的氧化分解产气。

[0023] 当氟代碳酸乙烯酯(FEC) 的含量小于1％时，其在负极的成膜效果较差，对循环起不到应有的改善作用，当含量大于6％时，其在高温下容易分解产气，导致电池气胀严重，劣化高温存储性能。

[0024] 当式 I 所示结构化合物在非水电解液中的质量百分含量低于0.1％时，其与正极活性材料中过渡金属元素形成的络合结构不够致密，无法有效抑制非水电解液与正极活性材料之间的氧化还原反应，从而无法改善锂离子电池的高温存储性能和循环性能；当式 I 所示结构化合物在非水电解液中的质量百分含量高于5％时，其与正极活性材料中的过渡金属元素形成的络合层过厚，引起阴极阻抗显著增加，会导致锂离子电池的循环性能变差。

[0025] 本发明的优点在于：

(1) 高电压电解液中含有改善电极/电解液界面的羧酸酯类溶剂，抑制了电解液的分解，减少了电池的产气量，从而改善锂离子电池的高温存储性能；

(2) 添加剂中1％~6％的氟代碳酸乙烯酯(FEC)，其具有较高的分解电压和抗氧化性，同时在负极可以形成优良的SEI，保证高电压电池具有优良的循环性能；

(3) 添加剂中0.1％~5％的具有式 I 所示结构化合物，可以和金属离子发生络合作用，降低电解液分解，抑制金属离子溶出，保护正极，提高电池高温性能；

(4) 本发明的高电压锂离子电池用非水电解质溶液具有使得高电压锂离子电池获得优良的循环性能和高温性能的有益效果。

[0026] 本发明的主要创新点为：通过选择含有改善电极/电解液界面的羧酸酯类溶剂，抑制了电解液的分解，减少了电池的产气量，从而改善锂离子电池的高温存储性能；通过氟代碳酸乙烯酯(FEC) 在负极形成优良的SEI，保证高电压电池优良的循环性能；通过具有式 I 所示结构化合物 保护正极，保证电池优良的高温性能；进一步还含有己二腈、丁二腈，可以和金属离子发生络合作用，降低电解液分解，抑制金属离子溶出，保护正极，可以进一步提高高电压锂离子电池的高温性能；进一步还含有1,3- 丙烷磺内酯、硫酸乙烯酯等高温添加剂，通过能具有在正极成膜的作用，有效地形成优质、稳定的SEI 膜，对电池的循环性能和高温储存性能进一步改善。

[0027] 图1为实施例7不同循环圈数(第1圈，第300圈，第496圈)的容量电压微分曲线。

[0028] 图2为实施例9不同电压扫描区间(黑线：3.0~4.2V、红线：3.0~4.35V、绿线：3.0~4.45V)的循环伏安测试结果。

[0029]

具体实施方式

[0030] 下面通过示例性的实施例对本发明进行进一步的阐述；但本发明的范围不应局限于实施例的范围，任何不偏离本发明主旨的变化或改变能够为本领域的技术人员所理解，

CosMX Exhibit 1002, Page 765 of 888

都在本发明的保护范围以内。

[0031] 实施例1

1、本实施例高电压锂离子电池的制备方法，根据电池的容量设计(454261PL：1640mAh)，正负极材料容量确定涂布面密度。正极活性物质购自湖南杉杉高电压钴酸锂材料；负极活性物质购自江西紫宸科技。其正极制备步骤、负极制备步骤、电解液制备步骤、隔膜制备步骤和电池组装步骤说明如下；

所述正极制备步骤为：按96.8：2.0：1.2的质量比混合高电压正极活性材料钴酸锂，导电碳黑和粘结剂聚偏二氟乙烯，分散在N-甲基-2-吡咯烷酮中，得到正极浆料，将正极浆料均匀涂布在铝箔的两面上，经过烘干、压延和真空干燥，并用超声波焊机焊上铝制引出线后得到正极板，极板的厚度在100-150μm之间；

所述负极制备步骤为：按96：1：1.2：1.8的质量比混合石墨，导电碳黑、粘结剂丁苯橡胶和羧甲基纤维素，分散在去离子水中，得到负极浆料，将负极浆料涂布在铜箔的两面上，经过烘干、压延和真空干燥，并用超声波焊机焊上镍制引出线后得到负极板，极板的厚度100-150μm之间；

所述电解液制备步骤为：将碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯，碳酸二乙酯和丙酸丙酯按质量比为EC:PC:DEC:PP＝25:15:40:20进行混合，混合后加入浓度为1.0 mol/L的六氟磷酸锂，加入基于电解液总重量2wt％ 3-己烯二腈($C_6H_6N_2$)、4wt％的氟代碳酸乙烯酯(FEC)。

[0032] 所述隔膜制备步骤为：采用聚丙烯、聚乙烯和聚丙烯三层隔离膜，厚度为20μm；

锂离子电池的制备：将制得的正极片、隔膜、负极片按顺序叠好，使隔膜处于正负极片中间，卷绕得到裸电芯；将裸电芯置于外包装中，将上述制备的电解液注入到干燥后的电池中，封装、静置、化成、整形、容量测试，完成锂离子电池的制备。

[0033] 1）常温循环性能测试：在25℃下，将化成后的钴酸锂电池用1C恒流恒压充至4.45V，然后用1C恒流放电至3.0V。充/放电500次循环后计算第500次循环容量的保持率，计算公式如下：

第500次循环容量保持率(％)＝(第500次循环放电容量/第一次循环放电容量)×100％；

2）高温储存性能：将化成后的电池在常温下用0.5 C恒流恒压充至4.45V，测量电池初始厚度，初始放电容量，然后在85℃储存4h，热测电池最终厚度，计算电池厚度膨胀率；之后以0.5 C放电至3.0V测量电池的保持容量和恢复容量。计算公式如下：

电池厚度膨胀率(％)＝(最终厚度-初始厚度)/初始厚度×100％；

电池容量保持率(％)＝保持容量/初始容量×100％；

电池容量恢复率(％)＝恢复容量/初始容量×100％。

[0034] 2、实施例2～10

实施例2～10和对比例1~4，除了电解液中溶剂组成、添加剂组成与含量(基于电解液总重量)按表1所示添加外，其它均与实施例1相同。表1为电解液添加剂的各组分含量表和电池性能测试结果。表中PP为丙酸丙酯，GBL为丁内酯，EP为丙酸乙酯，DTD为硫酸乙烯酯，1,3-PS为1,3-丙烷磺内酯，SN为丁二腈；A_1为富马酸腈($n_1=n_2=0$，$C_4H_2N_2$)，A_2为3-己烯二腈($n_1=n_2=1$，$C_6H_6N_2$)。

CosMX Exhibit 1002, Page 766 of 888

实施例	溶剂组成	LiPF6(M)	添加剂及含量			常温循环500周保持率(%)(1C充放4.45V)	高温储存85°C 4h(0.5C/CCCV~4.45V)		
			烯二腈化合物(%)	FEC(%)	其他添加剂(%)		厚度膨胀率	容量保持率	容量恢复率
实施例1	EC:PC:DEC:PP=25:15:40:20	1.0	A_2:2.5	4	—	68.1	12.31%	70.85%	81.91%
实施例2	EC:PC:DEC:PP=25:10:20:45	1.0	A_1:2.5	4	—	67.6	13.10%	70.1%	80.6%
实施例3	EC:PC:DEC:PP=25:15:40:20	1.0	A_1:4	4	1.3-PS:3	70.1	11.6%	72.3%	82.5%
实施例4	EC:PC:DEC:PP:GBL=25:15:40:12:8	1.0	A_2:4	4	1.3-PS:3	72.1	11.2%	73.6%	83.6%
实施例5	EC:PC:DEC:PP=25:15:40:20	1.0	A_2:2.5	4	1.3-PS:3	73.6	12.5%	71.9%	81.0%
实施例6	EC:PC:DEC:PP=25:15:40:20	1.0	A_2:2.5	4	1.3-PS:3 SN:1.5	76.1	9.8%	76.9%	86.1%
实施例7	EC:PC:DEC:PP=25:15:40:20	1.0	A_2:2.5	4	1.3-PS:3 DTD:0.5 SN:1.5	80.6	8.9%	80.1%	90.6%
实施例8	EC:PC:DEC:PP=25:15:20:40	1.0	A_2:2.5	4	1.3-PS:3 DTD:0.5 SN:1.5	76.2	9.4%	78.1%	88.6%
实施例9	EC:PC:DEC:PP:GBL=25:15:40:12:8	1.0	A_2:2.5	4	1.3-PS:3 DTD:0.5 SN:1.5	81.6	6.6%	81.6%	92.1%

[0035] 实施例7和实施例9同对比例2和对比例4比较可知，对比例中不含3-己烯二腈($C_6H_6N_2$)，常温循环第500圈的容量保持率降至60%左右。高温存储(85℃储存4h)厚度膨胀率

CosMX Exhibit 1002, Page 767 of 888

远高于实施例，且容量保持率和恢复率均低，说明电池在4.45V满充状态高温储存期间，正极未能得到更好地保护，致使电极同电解液副反应产气。

[0036] 实施例7和实施例9第500圈的容量保持率达80%以上。实施例7其不同循环圈数（第1圈，第300圈，第496圈）的容量电压微分曲线见图1。实施例9不同电压扫描区间的循环伏安测试结果见图2（黑线：3.0~4.2V、红线：3.0~4.35V、绿线：3.0~4.45V）。

[0037] 图1为实施例7电池常温循环不同循环圈数（第1圈，第300圈，第496圈）的容量电压微分曲线，随着循环次数的增加，峰形状和位置有所改变，这是由于电池极化增大引起。

[0038] 图2为实施例9不同电压扫描区间（黑线：3.0~4.2V、红线：3.0~4.35V、绿线：3.0~4.45V）的循环伏安测试结果，随着电压扫描区间范围增加，封闭图形的面积（面积对应容量）增加，即电池容量增加，说明提高电池充电截止电压是提升电池能量密度的有效方法。

[0039] 实施例7同对比例1比较，不含羧酸酯、3-己烯二腈的对比例1电池气胀严重，对应的循环和高温性能差。实施例7同对比例5比较，不含羧酸酯的对比例1电池气胀严重，对应的循环和高温性能差，效果远远不及本发明实施例7数据。进一步地通过各实施例与对比例1-4 进行对比，发现含有改善电极/电解液界面的羧酸酯类溶剂，通过同氟代碳酸乙烯酯、3-己烯二腈等添加剂组合能有效改善高电压钴酸锂电池的循环性能，可明显抑制了高温存储后的气胀，一定程度上兼顾了循环和高温性能。

[0040] 综上所述，本发明提供的高电压锂离子电池的电解液含有改善电极/电解液界面的羧酸酯类溶剂，通过同氟代碳酸乙烯酯、3-己烯二腈，进一步还可以添加1,3-丙烷磺酸内酯，硫酸乙烯酯等多种添加剂的优化组合，确保高电压电池获得优良的循环性能，同时有效改善高电压电池的高温存储性能，明显地抑制了高电压高温存储后电池的气胀。

[0041] 以上是针对本发明的可行实施例的具体说明，但该实施例并非用以限制本发明的专利范围，凡未脱离本发明技术精神所为的等效实施或变更，均应包含于本发明的专利范围之内。

CosMX Exhibit 1002, Page 768 of 888

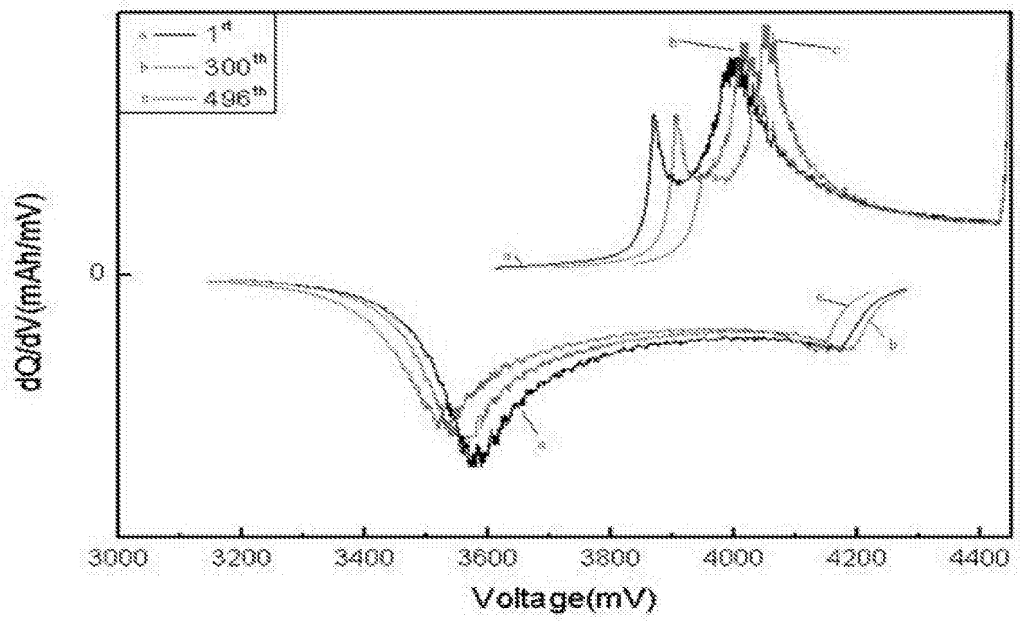


图1

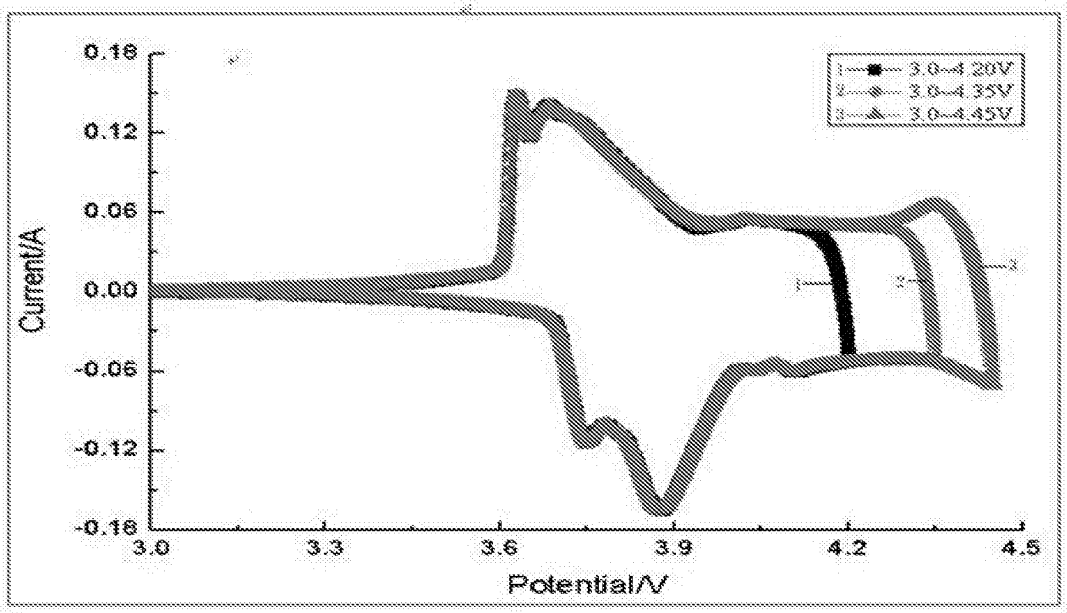


图2

CosMX Exhibit 1002, Page 769 of 888

Abstract of CN107394269 (A)

The invention provides an electrolyte and a lithium ion battery. The electrolyte comprises a lithium salt, an organic solvent and an additive, wherein the additive comprises a first additive, and the first additive comprises alkyl lithium sulfate and fluoro-ether. By the electrolyte, the storage performance, the cycle property, the rate performance and the low-temperature discharge performance of the lithium ion battery under high temperature and high voltage can be improved, meanwhile, the safety performance of the lithium ion battery is improved, and the service lifetime of the lithium ion battery is prolonged.

(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107394269 A
(43)申请公布日 2017.11.24

(21)申请号 201610326207.7

(22)申请日 2016.05.17

(71)申请人 宁德新能源科技有限公司
地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号

(72)发明人 王可飞

(74)专利代理机构 北京五洲洋和知识产权代理事务所(普通合伙) 11387
代理人 张向琨

(51)Int.Cl.
H01M 10/0567(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书3页 说明书10页

(54)发明名称

电解液及锂离子电池

(57)摘要

本发明提供一种电解液及锂离子电池。所述电解液包括:锂盐;有机溶剂;以及添加剂。所述添加剂包括第一添加剂。所述第一添加剂包括烷基硫酸锂和氟代醚。本发明的电解液能够改善锂离子电池在高温和高电压下的存储性能、循环性能、倍率性能和低温放电性能,同时提高锂离子电池的安全性能和使用寿命。

CN 107394269 A

1.一种电解液，包括：

锂盐；

有机溶剂；以及

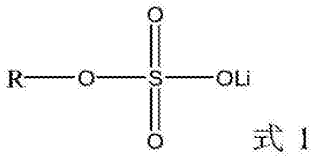
添加剂；

其特征在于，

所述添加剂包括第一添加剂；

所述第一添加剂包括烷基硫酸锂和氟代醚；

所述烷基硫酸锂选自式1所示化合物中的一种或几种；



式1

其中，

R选自碳原子数为1～20的烷基、碳原子数为2～20的烷氧基、碳原子数为6～12的芳基、碳原子数为2～10的烯基、碳原子数为2～10的炔基、碳原子数为3～18的链状或环状酯基、碳原子数为4～10的含有硅原子的有机基团、碳原子数为2～10的含有氰基的有机基团中的一种；

烷基、烷氧基、烯基、炔基、芳基、酯基可被卤原子部分取代或全部取代；

所述氟代醚选自式2所示化合物中的一种或几种；

R_1-O-R_2　式2

R_1和R_2各自独立地选自碳原子数为1～20的烷基或碳原子数为1～20的氟代烷基，且R_1和R_2中的至少一个为氟代烷基。

2.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，R选自碳原子数为1～10的烷基、碳原子数为2～10的烷氧基、碳原子数为6～10的芳基、碳原子数为2～8的烯基、碳原子数为2～8的炔基、碳原子数为3～10的链状或环状酯基、碳原子数为4～10的含有硅原子的有机基团、碳原子数为2～6的含有氰基的有机基团中的一种，且烷基、烷氧基、烯基、炔基、芳基、酯基可被卤原子部分取代或全部取代。

3.根据权利要求2所述的电解液，其特征在于，所述烷基硫酸锂选自甲基硫酸锂、乙基硫酸锂、丙基硫酸锂、丁基硫酸锂、戊基硫酸锂、己基硫酸锂、庚基硫酸锂、辛基硫酸锂、异丙基硫酸锂、仲丁基硫酸锂、三氟甲基硫酸锂、2,2,2-三氟乙基硫酸锂、2,2,3,3-四氟丙基硫酸锂、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙基硫酸锂、甲氧基乙基硫酸锂、乙氧基乙基硫酸锂、甲氧基丙基硫酸锂、苯基硫酸锂、4-甲基苯基硫酸锂、4-氟苯基硫酸锂、全氟苯基硫酸锂、乙烯基硫酸锂、烯丙基硫酸锂、炔丙基硫酸锂、1-氧代-1-(2-丙炔氧基)丙烷-2-基硫酸锂、2-(三甲基甲硅烷基)乙基硫酸锂、2-氰基乙基硫酸锂以及1,3-二氰基丙炔基-2-基硫酸锂中的一种或几种，优选为己基硫酸锂、三氟甲基硫酸锂、2-氰基乙基硫酸锂中的一种或几种。

4.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述氟代醚选自CF_3OCH_3、$CF_3OC_2H_5$、$F(CF_2)_2OCH_3$、$F(CF_2)_2OC_2H_5$、$F(CF_2)_3OCH_3$、$F(CF_2)_3OC_2H_5$、$F(CF_2)_4OCH_3$、$F(CF_2)_4OC_2H_5$、$F(CF_2)_5OCH_3$、$F(CF_2)_5OC_2H_5$、$F(CF_2)_8OCH_3$、$F(CF_2)_8OC_2H_5$、$F(CF_2)_9OCH_3$、$CF_3CH_2OCH_3$、$CF_3CF_2CH_2OCH_3$、

CosMX Exhibit 1002, Page 772 of 888

$HCF_2CH_2OCH_3$、$H(CF_2)_2OCH_2CH_3$、$(CF_3)_2CHOCH_3$、$CF_3CHFCF_2OCH_2CH_3$、$CF_3CHFCF_2OCH_3$、$(CF_3)_2CHCF_2OCH_3$、$CF_3CH_2OCHF_2$、$CF_3CF_2CH_2OCHF_2$、$CF_3CF_2CH_2O(CF_2)_2H$、$CF_3CF_2CH_2O(CF_2)_2F$、$H(CF_2)_2OCH_2CF_3$、$H(CF_2)_2CH_2OCHF_2$、$H(CF_2)_2CH_2O(CF_2)_2H$、$H(CF_2)_2CH_2O(CF_2)_3H$、$H(CF_2)_3CH_2O(CF_2)_2H$、$CF_3CHFCF_2CH_2OCHF_2$中的一种或几种，优选为$F(CF_2)_3OCH_3$、$H(CF_2)_2CH_2O(CF_2)_2H$、$CF_3CHFCF_2CH_2OCHF_2$中的一种或几种。

5.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，烷基硫酸锂和氟代醚的总含量为所述电解液的总重量的0.05%～10%，优选为1%～8%。

6.根据权利要求1所述的电解液，其特征在于，所述电解液还包括第二添加剂，所述第二添加剂选自腈化合物、含有硫氧双键的环状酯化合物、含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物、含有亚胺基的化合物、含有碳化二亚胺基的化合物中的一种或几种。

7.根据权利要求6所述的电解液，其特征在于，所述第二添加剂的含量为所述电解液的总重量的0.05%～10%。

8.根据权利要求6所述的电解液，其特征在于，

所述腈化合物选自单腈化合物、双腈化合物、三腈化合物以及四腈化合物中的一种或几种；

所述含有硫氧双键的环状酯化合物选自环状硫酸酯、环状亚硫酸酯、饱和磺内酯以及含有碳-碳双键的不饱和磺内酯中的一种或几种；

所述含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物选自含有碳-碳双键的环状碳酸酯化合物中的一种或几种。

9.根据权利要求8所述的电解液，其特征在于，

所述腈化合物选自乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、戊腈、异戊腈、2-甲基丁腈、三甲基乙腈、己腈、环戊腈、环己腈、丙烯腈、甲基丙烯腈、丁烯腈、3-甲基丁烯腈、2-甲基-2-丁烯腈、2-戊烯腈、2-甲基-2-戊烯腈、3-甲基-2-戊烯腈、2-己烯腈、氟乙腈、二氟乙腈、三氟乙腈、2-氟丙腈、3-氟丙腈、2,2-二氟丙腈、2,3-二氟丙腈、3,3-二氟丙腈、2,2,3-三氟丙腈、3,3,3-三氟丙腈、五氟丙腈、丙二腈、丁二腈、2-甲基丁二腈、四甲基丁二腈、戊二腈、2-甲基戊二腈、己二腈、富马二腈、2-亚甲基戊二腈、3,5-二氧杂-庚二腈以及1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、乙二醇二(2-氰基乙基)醚、二乙二醇二(2-氰基乙基)醚、三乙二醇二(2-氰基乙基)醚、四乙二醇二(2-氰基乙基)醚、1,3-二(2-氰基乙氧基)丙烷、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、1,5-二(2-氰基乙氧基)戊烷、乙二醇二(4-氰基丁基)醚、1,3,5-戊三甲腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,6-己烷三腈、四氰基乙烯中的一种或几种，优选为乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、丁烯腈、3-甲基丁烯腈、丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、富马二腈、乙二醇二(2-氰基乙基)醚中的一种或几种，进一步优选为丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、富马二腈、1,3,6-己烷三腈、乙二醇二(2-氰基乙基)醚中的一种或几种；

所述环状硫酸酯选自硫酸乙烯酯以及硫酸丙烯酯中的一种或几种；

所述环状亚硫酸酯选自亚硫酸丙烯酯；

所述饱和磺内酯选自1,3-丙磺酸内酯以及1,4-丁磺酸内酯中的一种或几种；

所述含有碳-碳双键的不饱和磺内酯选自丙烯基-1,3-磺酸内酯；所述含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物选自碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、氟代碳酸亚乙烯酯、1,2-二氟代碳酸亚乙烯酯以及碳酸乙烯亚乙酯中的一种或几种；

CosMX Exhibit 1002, Page 773 of 888

所述含有亚胺基的化合物选自苯甲醛缩三乙烯四胺；

所述含有碳化二亚胺基的化合物选自二环己基碳二亚胺。

10.一种锂离子电池，其特征在于，包括根据权利要求1-9中任一项所述的电解液。

CosMX Exhibit 1002, Page 774 of 888

电解液及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域，尤其涉及一种电解液及锂离子电池。

背景技术

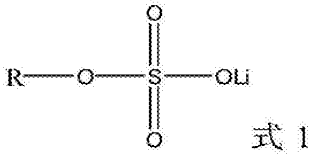
[0002] 近年来，智能电子产品的快速发展，对锂离子电池的续航能力提出了更高的要求。为了提高锂离子电池的能量密度，开发高电压锂离子电池是有效方法之一。

[0003] 目前，工作电压在4.4V以上的锂离子电池已成为众多科研单位和企业研究的热点。然而在高电压下，正极活性材料的氧化活性升高、稳定性下降，导致电解液容易在正极表面发生电化学氧化反应，进而分解产生气体。同时，正极活性材料中的过渡金属元素，例如镍、钴、锰等会发生还原反应而溶出，从而引起锂离子电池电化学性能进一步恶化。目前主要的解决方法是向电解液中加入成膜添加剂。这些添加剂能够在正极成膜，但会造成界面阻抗增加，导致锂离子电池中锂离子迁移扩散动力学性能降低，进而使得锂离子电池的倍率及循环性能衰减。于2015年11月18日公布的中国专利文献CN105074996A公开了在电解液中添加含有SO_4基化合物可以改善蓄电设备在高温和高压下的电化学性质，由于SO_4基化合物能够在正负极同时形成覆盖膜，然而覆盖膜阻抗太小，长时间处于高温环境时，覆盖膜分解，引发锂离子电池中副反应的发生，存在安全隐患。

发明内容

[0004] 鉴于背景技术中存在的问题，本发明的目的在于提供一种电解液及锂离子电池，所述电解液能够改善锂离子电池在高温和高电压下的存储性能、循环性能、倍率性能和低温放电性能，同时提高锂离子电池的安全性能和使用寿命。

[0005] 为了实现上述目的，在本发明的一方面，本发明提供了一种电解液，其包括：锂盐；有机溶剂；以及添加剂。所述添加剂包括第一添加剂，所述第一添加剂包括烷基硫酸锂和氟代醚。所述烷基硫酸锂选自式1所示化合物中的一种或几种；其中，R选自碳原子数为1～20的烷基、碳原子数为2～20的烷氧基、碳原子数为6～12的芳基、碳原子数为2～10的烯基、碳原子数为2～10的炔基、碳原子数为3～18的链状或环状酯基、碳原子数为4～10的含有硅原子的有机基团、碳原子数为2～10的含有氰基的有机基团中的一种；烷基、烷氧基、烯基、炔基、芳基、酯基可被卤原子部分取代或全部取代。所述氟代醚选自式2所示化合物中的一种或几种；R_1和R_2各自独立地选自碳原子数为1～20的烷基或碳原子数为1～20的氟代烷基，且R_1和R_2中的至少一个为氟代烷基。

[0006] 

式1

[0007] R_1-O-R_2 式2。

[0008] 在本发明的另一方面，本发明提供了一种锂离子电池，其包括根据本发明一方面

CosMX Exhibit 1002, Page 775 of 888

所述的电解液。

[0009] 相对于现有技术，本发明的有益效果如下：

[0010] 本发明的电解液能够改善锂离子电池在高温和高电压下的存储性能、循环性能、倍率性能和低温放电性能，同时提高锂离子电池的安全性能和使用寿命。

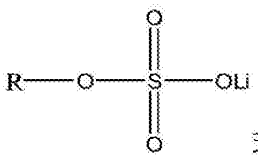
[0011] 采用本发明电解液的锂离子电池可以实现高电压的目标，最高正常工作电压可提高到4.4V～5.0V。

具体实施方式

[0012] 下面将详细说明根据本发明的电解液及锂离子电池。

[0013] 首先说明根据本发明第一方面的电解液。

[0014] 根据本发明第一方面的电解液包括：锂盐；有机溶剂；以及添加剂。所述添加剂包括第一添加剂。所述第一添加剂包括烷基硫酸锂和氟代醚。所述烷基硫酸锂选自式1所示化合物中的一种或几种；其中，R选自碳原子数为1～20的烷基、碳原子数为2～20的烷氧基、碳原子数为6～12的芳基、碳原子数为2～10的烯基、碳原子数为2～10的炔基、碳原子数为3～18的链状或环状酯基、碳原子数为4～10的含有硅原子的有机基团、碳原子数为2～10的含有氰基的有机基团中的一种。烷基、烷氧基、烯基、炔基、芳基、酯基可被卤原子部分取代或全部取代。所述氟代醚选自式2所示化合物中的一种或几种；R_1和R_2各自独立地选自碳原子数为1～20的烷基或碳原子数为1～20的氟代烷基，且R_1和R_2中的至少一个为氟代烷基。所述烷基、烷氧基、烯基、炔基可以为直链结构，也可以为支链结构。

[0015] 

式1

[0016] R_1-O-R_2 式2

[0017] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述烷基硫酸锂可根据常规的合成方法获得，例如可参见2015年11月18日公布的中国专利文献CN105074996A，也可以通过商购获得。氟代醚可以通过商购获得，其来源并不受到具体的限制。

[0018] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，烷基硫酸锂优先于氟代醚在正极形成网状保护膜，且烷基硫酸锂中的锂离子对氟代醚的成膜具有诱导作用，使氟代醚分散均匀，最终二者协同形成稳定致密的复合保护膜。而且复合保护膜中由于烷基硫酸锂中的锂离子和氟代醚中的氧原子、氟原子存在络合作用，使得复合保护膜在高温下或高压下比较稳定，不会随着循环进行发生分解。此外，烷基硫酸锂和氟代醚同样可以在负极形成稳定的SEI膜。将该电解液应用到锂离子电池中后，能够改善锂离子电池在高温和高电压下的存储性能、循环性能、倍率性能和低温放电性能，提高锂离子电池的安全性能和使用寿命。

[0019] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，优选地，R选自碳原子数为1～10的烷基、碳原子数为2～10的烷氧基、碳原子数为6～10的芳基、碳原子数为2～8的烯基、碳原子数为2～8的炔基、碳原子数为3～10的链状或环状酯基、碳原子数为4～10的含有硅原子的有机基团、碳原子数为2～6的含有氰基的有机基团中的一种，且烷基、烷氧基、烯基、炔基、芳基、酯基可被卤原子部分取代或全部取代。

CosMX Exhibit 1002, Page 776 of 888

[0020] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述烷基硫酸锂选自甲基硫酸锂、乙基硫酸锂、丙基硫酸锂、丁基硫酸锂、戊基硫酸锂、己基硫酸锂、庚基硫酸锂、辛基硫酸锂、异丙基硫酸锂、仲丁基硫酸锂、三氟甲基硫酸锂、2,2,2-三氟乙基硫酸锂、2,2,3,3-四氟丙基硫酸锂、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙基硫酸锂、甲氧基乙基硫酸锂、乙氧基乙基硫酸锂、甲氧基丙基硫酸锂、苯基硫酸锂、4-甲基苯基硫酸锂、4-氟苯基硫酸锂、全氟苯基硫酸锂、乙烯基硫酸锂、烯丙基硫酸锂、炔丙基硫酸锂、1-氧代-1-(2-丙炔氧基)丙烷-2-基硫酸锂、2-(三甲基甲硅烷基)乙基硫酸锂、2-氰基乙基硫酸锂以及1,3-二氰基丙炔基-2-基硫酸锂中的一种或几种。优选地，所述烷基硫酸锂选自己基硫酸锂、三氟甲基硫酸锂、2-氰基乙基硫酸锂中的一种或几种。

[0021] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述氟代醚选自CF_3OCH_3、$CF_3OC_2H_5$、$F(CF_2)_2OCH_3$、$F(CF_2)_2OC_2H_5$、$F(CF_2)_3OCH_3$、$F(CF_2)_3OC_2H_5$、$F(CF_2)_4OCH_3$、$F(CF_2)_4OC_2H_5$、$F(CF_2)_5OCH_3$、$F(CF_2)_5OC_2H_5$、$F(CF_2)_8OCH_3$、$F(CF_2)_8OC_2H_5$、$F(CF_2)_9OCH_3$、$CF_3CH_2OCH_3$、$CF_3CF_2CH_2OCH_3$、$HCF_2CH_2OCH_3$、$H(CF_2)_2OCH_2CH_3$、$(CF_3)_2CHOCH_3$、$CF_3CHFCF_2OCH_2CH_3$、$CF_3CHFCF_2OCH_3$、$(CF_3)_2CHCF_2OCH_3$、$CF_3CH_2OCHF_2$、$CF_3CF_2CH_2OCHF_2$、$CF_3CF_2CH_2O(CF_2)_2H$、$CF_3CF_2CH_2O(CF_2)_2F$、$H(CF_2)_2OCH_2CF_3$、$H(CF_2)_2CH_2OCHF_2$、$H(CF_2)_2CH_2O(CF_2)_2H$、$H(CF_2)_2CH_2O(CF_2)_3H$、$H(CF_2)_3CH_2O(CF_2)_2H$、$CF_3CHFCF_2CH_2OCHF_2$中的一种或几种。优选地，所述氟代醚选自$F(CF_2)_3OCH_3$、$H(CF_2)_2CH_2O(CF_2)_2H$、$CF_3CHFCF_2CH_2OCHF_2$中的一种或几种。

[0022] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述氟代醚选自式3所示化合物中的一种或几种，

[0023] $H-(CX^1X^2-CX^3X^4)_n-CH_2O-CX^5X^6-CX^7X^8-H$ 式3

[0024] 即式2中的R_1和R_2均为氟代烷基，R_1选自$-CH_2-(CX^1X^2-CX^3X^4)_n-H$，$R_2$选自$-CX^5X^6-CX^7X^8-H$，其中，n取1～5的正整数，$X^1$～$X^8$各自独立地为氢原子或氟原子，且$X^1$～$X^4$中至少有一个为氟原子、$X^5$～$X^8$中至少有一个为氟原子。

[0025] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，烷基硫酸锂和氟代醚的总含量为所述电解液的总重量的0.05％～10％。进一步优选地，烷基硫酸锂和氟代醚在电解液中总含量范围的优选上限依次为8％、7％、6％、5％、4％，优选下限依次为0.08％、0.1％、0.3％、0.5％、0.6％、1％。优选地，烷基硫酸锂和氟代醚的总含量为所述电解液的总重量的1％～8％。其中，烷基硫酸锂和氟代醚的含量比例不受限制。

[0026] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述电解液中还包括第二添加剂。所述第二添加剂选自腈化合物、含有硫氧双键的环状酯化合物、含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物、含有亚胺基的化合物、含有碳化二亚胺基的化合物中的一种或几种。在根据本发明第一方面所述的电解液中，当电解液中还包含有第二添加剂时，能够进一步提高锂离子电池的循环性能，使得锂离子电池在高温和高压下经过多次循环后仍具有较高的容量保持率。另外，还能够进一步提高锂离子电池的倍率性能以及低温放电性能。

[0027] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述第二添加剂的含量为所述电解液的总重量的0.05％～10％。

[0028] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述腈化合物选自单腈化合物、双腈化合物、三腈化合物以及四腈化合物中的一种或几种。所述腈化合物中可以含有醚键。所述腈化合物中还可以含有碳碳不饱和键。具体地，所述腈化合物选自乙腈、丙腈、丁腈、异丁腈、

CosMX Exhibit 1002, Page 777 of 888

戊腈、异戊腈、2-甲基丁腈、三甲基乙腈、己腈、环戊腈、环己腈、丙烯腈、甲基丙烯腈、丁烯腈、3-甲基丁烯腈、2-甲基-2-丁烯腈、2-戊烯腈、2-甲基-2-戊烯腈、3-甲基-2-戊烯腈、2-己烯腈、氟乙腈、二氟乙腈、三氟乙腈、2-氟丙腈、3-氟丙腈、2,2-二氟丙腈、2,3-二氟丙腈、3,3-二氟丙腈、2,2,3-三氟丙腈、3,3,3-三氟丙腈、五氟丙腈、丙二腈、丁二腈、2-甲基丁二腈、四甲基丁二腈、戊二腈、2-甲基戊二腈、己二腈、富马二腈、2-亚甲基戊二腈、3,5-二氧杂-庚二腈、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、乙二醇二(2-氰基乙基)醚、二乙二醇二(2-氰基乙基)醚、三乙二醇二(2-氰基乙基)醚、四乙二醇二(2-氰基乙基)醚、1,3-二(2-氰基乙氧基)丙烷、1,4-二(2-氰基乙氧基)丁烷、1,5-二(2-氰基乙氧基)戊烷、乙二醇二(4-氰基丁基)醚、1,3,5-戊三甲腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,6-己烷三腈、四氰基乙烯中的一种或几种。优选地，所述腈化合物选自乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、丁烯腈、3-甲基丁烯腈、丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、富马二腈、乙二醇二(2-氰基乙基)醚中的一种或几种。进一步优选地，所述腈化合物选自丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、富马二腈、1,3,6-己烷三腈、乙二醇二(2-氰基乙基)醚中的一种或几种。

[0029] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，腈化合物的含量可为电解液的总重量的0.05％～10％。进一步优选地，腈化合物在电解液中含量范围的优选上限依次为8％、7％、6％、5％、4％，优选下限依次为0.08％、0.1％、0.3％、0.5％、0.6％。优选地，腈化合物的含量为电解液的总重量的0.1％～5％。在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述含有硫氧双键的环状酯化合物选自环状硫酸酯、环状亚硫酸酯、饱和磺内酯和含有碳-碳双键的不饱和磺内酯中的一种或几种。

[0030] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述环状硫酸酯选自硫酸乙烯酯以及硫酸丙烯酯中的一种或几种。

[0031] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述环状亚硫酸酯选自亚硫酸丙烯酯。

[0032] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述饱和磺内酯选自1,3-丙磺酸内酯(PS)以及1,4-丁磺酸内酯中的一种或几种。

[0033] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述含有碳-碳双键的不饱和磺内酯选自丙烯基-1,3-磺酸内酯。

[0034] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，含有硫氧双键的环状酯化合物的含量为电解液的总重量的0.05％～5％。优选地，含有硫氧双键的环状酯化合物的含量为电解液的总重量的0.1％～3％。

[0035] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物可选自含有碳-碳双键的环状碳酸酯化合物中的一种或几种。所述碳-碳双键可以位于环上，也可以不位于环上。

[0036] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，具体地，含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物选自碳酸亚乙烯酯(VC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、氟代碳酸亚乙烯酯、1,2-二氟代碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯中的一种或几种。

[0037] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物的含量可为电解液的总重量的0.05％～5％。优选地，含有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯化合物的含量为电解液的总重量的0.1％～3％。

[0038] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，亚胺基团表示为 ，碳化二亚胺基

CosMX Exhibit 1002, Page 778 of 888

团表示为-N=C=N-。

[0039] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述含有亚胺基的化合物可选自苯甲醛缩三乙烯四胺。

[0040] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述含有碳化二亚胺基的化合物可选自二环己基碳二亚胺(DCC)。

[0041] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述含有亚胺基的化合物和/或所述含有碳化二亚胺基的化合物的含量可为电解液总重量的0.05％～5％。优选地，所述含有亚胺基的化合物和/或所述含有碳化二亚胺基的化合物的含量为电解液总重量的0.1％～3％。

[0042] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述有机溶剂选自碳原子数为1～8且含有至少一个酯基的化合物。

[0043] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述有机溶剂选自碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、1,4-丁内酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸乙酯及其前述化合物的卤代化合物中的一种或几种。

[0044] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述锂盐选自有机锂盐、无机锂盐中的一种或几种。优选地，所述锂盐中含有氟元素、硼元素、磷元素中的一种或几种。

[0045] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，具体地，所述锂盐选自六氟磷酸锂($LiPF_6$)、二氟磷酸锂($LiPO_2F_2$)、四氟硼酸锂($LiBF_4$)、六氟砷酸锂、高氯酸锂、三氟磺酰锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、三(三氟甲基磺酰)甲基锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂($LiN(CF_3SO_2)_2$，简写为LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂($Li(N(SO_2F)_2)$，简写为LiFSI)、双草酸硼酸锂($LiB(C_2O_4)_2$，简写为LiBOB)、二氟草酸硼酸锂($LiBF_2(C_2O_4)$，简写为LiDFOB)的一种或几种。优选地，所述锂盐选自六氟磷酸锂、二氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、高氯酸锂、三氟磺酰锂、二(三氟甲基磺酰)亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂以及三(三氟甲基磺酰)甲基锂中的一种或几种。

[0046] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，所述锂盐的浓度可为0.5mol/L～3mol/L。

[0047] 在根据本发明第一方面所述的电解液中，电解液采用常规方法制备即可，例如将电解液中的各个物料混合均匀即可。

[0048] 其次说明根据本发明第二方面的锂离子电池，其包括根据本发明第一发明所述的电解液。

[0049] 在根据本发明第二方面所述的锂离子电池中，所述锂离子电池还包括含有正极活性材料的正极片、含有负极活性材料的负极片以及隔膜。

[0050] 在根据本发明第二方面所述的锂离子电池中，正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，所述正极活性材料选自钴酸锂($LiCoO_2$)、锂镍锰钴三元材料、磷酸亚铁锂($LiFePO_4$)、锰酸锂($LiMn_2O_4$)中的一种或几种。

[0051] 在根据本发明第二方面所述的锂离子电池中，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，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、SnO_2、尖晶石结构的锂化TiO_2-$Li_4Ti_5O_{12}$、Li-Al合金中的一种或几种。

CosMX Exhibit 1002, Page 779 of 888

[0052] 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用于限制本申请的范围。

[0053] 在实施例，所用到的物料如下所示：

[0054] 第一添加剂：烷基硫酸锂：己基硫酸锂（标记为AS1）、三氟甲基硫酸锂（标记为AS2）、2-氰基乙基硫酸锂（标记为AS3）。氟代醚：$F(CF_2)_3OCH_3$（标记为AM1）、$CF_3CHFCF_2CH_2OCHF_2$（标记为AM2）、$H(CF_2)_2CH_2O(CF_2)_2H$（标记为AM3）。

[0055] 第二添加剂：氟代碳酸乙烯酯（FEC）、碳酸亚乙烯酯（VC）、1,3-丙磺酸内酯（PS）、己二腈（ADN）、乙二醇二（2-氰基乙基）醚（EDN）、二环己基碳二亚胺（DCC）。

[0056] 隔离膜：16微米厚的聚丙烯隔离膜（型号为A273，由Celgard公司提供）。

[0057] 实施例1-10和对比例1-8中的锂离子电池均按照下述方法进行制备：

[0058] （1）正极片的制备

[0059] 将正极活性材料钴酸锂（$LiCoO_2$）、粘结剂聚偏氟乙烯、导电剂乙炔黑按照重量比为$LiCoO_2$:聚偏氟乙烯:乙炔黑＝96:2:2进行混合，加入N-甲基吡咯烷酮（NMP），在真空搅拌机作用下搅拌均匀，获得正极浆料；将正极浆料均匀涂覆于厚度为12μm的铝箔上；将铝箔在室温晾干后转移至120℃烘箱干燥1h，然后经过冷压、分切得到正极片。

[0060] （2）负极片的制备

[0061] 将负极活性材料人造石墨、导电剂乙炔黑、增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC）、粘结剂丁苯橡胶按照重量比为石墨:乙炔黑:丁苯橡胶:CMC＝95:2:2:1进行混合，加入到去离子水后，在真空搅拌机的搅拌作用下搅拌均匀，获得负极浆料；将负极浆料均匀涂覆于厚度为8μm的铜箔上；将铜箔在室温晾干后转移至120℃烘箱干燥1h，然后经过冷压、分切得到负极片。

[0062] （3）电解液的制备

[0063] 在含水量<10ppm的氩气气氛手套箱中，将EC、PC和DEC混合均匀形成有机溶剂，将充分干燥的锂盐$LiPF_6$溶解于上述有机溶剂中，然后加入添加剂，混合均匀，获得电解液。其中，锂盐的浓度为1mol/L，EC、PC、DEC的重量比为EC:PC:DEC＝1:1:2。电解液中添加剂的具体种类及其含量示出在表1中。其中，添加剂的含量为基于电解液的总重量计算得到的重量百分数。（4）锂离子电池的制备

[0064] 将正极片、隔离膜、负极片按顺序叠好，使隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到裸电芯；将裸电芯置于外包装箔中，将上述制备好的电解液注入到干燥后的电芯中，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，获得锂离子电池。

[0065] 表1实施例1-10和对比例1-8的电解液添加剂的种类及含量

CosMX Exhibit 1002, Page 780 of 888

[0066]

	电解液添加剂含量（%）											
	第一添加剂						第二添加剂					
	烷基硫酸锂			氟代醚								
	AS1	AS2	AS3	AM1	AM2	AM3	AND	EDN	PS	VC	PEC	DCC
实施例1	1	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例2	0.01	-	-	-	0.1	-	-	-	2		-	-
实施例3	1	-	-	-	-	2	-	-	2		-	-
实施例4	5	-	-	-	2	2	-	-		1	-	-
实施例5	8	-	-	-	-	2	-	-	2	1	-	-
实施例6	-	1	-	-	-	2	-	-	2	1	-	-
实施例7	-	-	1	-	-	2	-	-	-	-	-	-
实施例8	1	-	-	-	-	1	1		2	1	1	-
实施例9	-	-	1	-	-	2		1	3	1	1	1
实施例10	-	-	1	-	-	2	2	1	3	2	1	1
对比例1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
对比例2	-	-	-	-		-	-	-	2	1	-	
对比例3	-	-	-	-	-	2	-	-	2	1	-	
对比例4	-	-	-	-	-	-	1	0.5	2	1	1	
对比例5	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	
对比例6	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	
对比例7	-	-	2	-	-	-	2	1	3	2	1	
对比例8	-	-	-	-	-	2	2	1	3	2	1	

[0067] 接下来说明锂离子电池的测试过程。

[0068] (1)锂离子电池的循环性能测试

[0069] 在45℃下，将锂离子电池以0.5C恒流充电至4.45V，然后恒压充电至电流为0.05C，然后用0.5C恒电流放电至3.0V，此为一个循环充放电过程。如此反复进行充电和放电，分别计算锂离子电池循环50次、100次和300次后的容量保持率。

[0070] 锂离子电池n次循环的容量保持率＝(第n次循环的放电容量/首次循环的放电容量)×100％。每次测试15支锂离子电池，取其平均值。相关数据参见表2。

[0071] (2)锂离子电池的倍率性能测试

[0072] 在25℃下，将锂离子电池以0.5C恒流放电到3.0V，搁置5min，然后以0.5C恒流充电到4.45V，并恒压充电，截至电流为0.05C，静置5min，再分别以0.2C、1C、1.5C、2C恒流放电至截至电压3.0V。记录1C、1.5C、2C倍率下的放电容量为D1，基于0.2C倍率下的放电容量为D0。

[0073] 锂离子电池不同倍率下的放电容量保持率＝(D1-D0)/D0×100％。每次测试15支锂离子电池，取其平均值。相关数据参见表2。

CosMX Exhibit 1002, Page 781 of 888