

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 10/40

H01M 6/16 H01B 1/12



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03145341.4

[43] 公开日 2004 年 3 月 3 日

[11] 公开号 CN 1479400A

[22] 申请日 2003.7.4 [21] 申请号 03145341.4

[30] 优先权

[32] 2002. 8. 31 [33] KR [31] 52290/2002

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 李斗渊 李孝锡

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南 封新琴

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 3 页

[54] 发明名称 有机电解液及使用它的锂电池

[57] 摘要

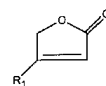
一种有机电解液，包括非水溶剂和锂盐，其中该有机电解液包括式 1 的化合物和选自式 2~5 中的至少一种，式中 R_1 为 $C_1 \sim C_{10}$ 烷氧基， R_2 和 R_3 独立为未取代的 $C_1 \sim C_5$ 烷基或被卤原子取代的 $C_1 \sim C_5$ 烷基， n 为 1~6 的整数。



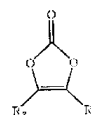
(式 1)



(式 2)



(式 3)



(式 4)

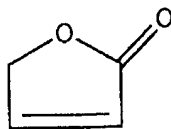


(式 5)

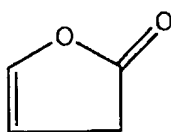
ISSN 1008-4274

1. 一种有机电解液，包括非水溶剂和锂盐，其中该有机电解液包括式 1 的化合物和选自式 2~5 中的至少一种：

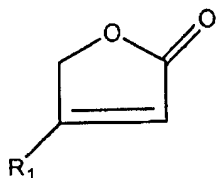
5



(式 1)



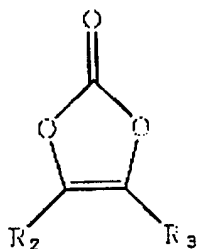
(式 2)



(式 3)

10

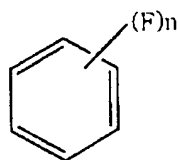
式中 R_1 为 $C_1\sim C_{10}$ 烷氧基，



(式 4)

式中 R_2 和 R_3 独立为未取代的 $C_1\sim C_5$ 烷基或被卤原子取代的 $C_1\sim C_5$ 烷基，

15



(式 5)

式中 n 为 1~6 的整数。

2. 根据权利要求 1 的有机电解液，其中按 100 重量份的非水溶剂计，所述式 1 化合物与至少一种式 2~5 的化合物的总量为 0.01~1.5 重量份。

20

3. 根据权利要求 1 的有机电解液，其中所述式 1 化合物与至少一种式

2~5 的化合物按 1:1.5~1:40 的重量比混合。

4. 根据权利要求 1 的有机电解液，其中所述非水溶剂包括环状碳酸酯溶剂和链状碳酸酯溶剂。

5. 根据权利要求 4 的有机电解液，其中所述环状碳酸酯溶剂与链状碳酸酯溶剂按 1:1~1:4 的体积比混合。

6. 根据权利要求 4 的有机电解液，其中所述链状碳酸酯溶剂为选自碳酸二甲酯，碳酸甲基乙基酯，碳酸二乙酯，碳酸二丙酯，二甲氧基乙烷，二乙氧基乙烷及 C₃~C₈ 脂族酯衍生物中的至少一种。

7. 根据权利要求 4 的有机电解液，其中所述环状碳酸酯溶剂为选自碳酸亚乙酯，碳酸异丙烯酯，碳酸亚丁酯及 γ -丁内酯中的至少一种。

8. 根据权利要求 1 的有机电解液，其中式 4 的化合物为碳酸二甲基亚乙烯基酯。

9. 根据权利要求 1 的有机电解液，其中式 5 的化合物为氟苯，二氟苯，三氟苯，四氟苯，五氟苯或六氟苯。

10. 根据权利要求 1 的有机电解液，其中构成所述有机电解液的锂盐为选自 LiClO₄，LiCF₃SO₃，LiPF₆，LiN(CF₃SO₂)₂，LiBF₄，LiC(CF₃SO₂)₃，及 LiN(C₂F₅SO₂)₂ 中的至少一种，且锂盐的浓度为约 0.5~2M。

11. 一种锂电池，包括：

阴极；

20 阳极；及

前述权利要求 1~10 中任一项的有机电解液。

有机电解液及使用它的锂电池

5

技术领域

本发明涉及有机电解液及采用它的锂电池。更具体地，本发明涉及可以有效抑制电池膨胀的有机电解液及采用它的锂电池。

背景技术

10

随着便携式电子设备如摄录机、移动电话或笔记本电脑变得重量轻和多功能，作为驱动便携式电子设备的电源，对电池正在进行深入研究。具体地，可充电的锂二次电池最引人注目，而正被积极地研究，因为与常规的 Pb 蓄电池、Ni-Cd 电池、Ni-H 电池或 Ni-Zn 电池相比，它们具有大约三倍高的单位重量能量密度并且可以迅速充电。

15

当锂二次电池使用液体电解液时，从安全的观点来看会遇到各种问题，如因泄漏而导致的着火的危险，因蒸发而导致的电池损坏等。为了避免这些问题，已经尝试使用固体电解液代替液体电解液。

20

一般地，与液体电解液相比，由于固体电解液没有泄漏的危险并且容易制备，所以它更引人注目相关研究也更广泛。特别地，有关聚合物固体电解液的研究最活泼。已知的聚合物固体电解液分为其中根本不含有有机电解液的固体型，及其中包含有机电解液的凝胶型。

25

以高工作电压驱动的锂电池不能采用常规的含水电解液，因为阳极的锂与电解液的含水溶剂发生激烈的反应。因此，锂电池可以使用锂盐溶解于非水有机溶剂中的有机电解液。作为有机溶剂，优选使用具有高离子传导性和高介电常数的低粘度有机溶剂。但是，满足这些要求的非水有机溶剂不能以单独的形式存在。因而，可以使用高介电的有机溶剂与低粘度的有机溶剂的混合溶剂。

30

US 6114070 和 6048637 公开了一种增加有机溶剂的离子传导性的方法，采用链状碳酸酯与环状碳酸酯的混合溶剂，即碳酸二甲酯或碳酸二乙酯与碳酸亚乙酯或碳酸异丙烯酯的混合物。

然而，该混合溶剂只能在 120°C 或更低的温度下使用，而不能在高于 120

℃的温度下使用，因为蒸气压而产生气体，导致电池膨胀。

US 5352548, 5712059 及 5714281 公开了一种电解液，包括至少具有 20% 碳酸亚乙烯酯(VC)的有机溶剂。然而，由于 VC 的介电常数比碳酸亚乙酯、碳酸异丙烯酯或 γ -丁内酯的小，当使用它作为主溶剂时，电池的充放电性能和高速性能恶化。

US 5626981 公开了一种在阳极表面形成表面电解液界面(SEI)的方法，其是在初次充放电循环时将 VC 加到电解液中。JP 2002-33127 公开了用于具有电化学稳定性的电解液的添加剂。此外，JP 2001-217001 描述了用于二次电池之非水电解液的添加剂，其利用磷酸肌酸(phosphagen)衍生物提供可燃性，良好的低温性能和降低了的界面电阻。

JP 2001-176548 描述了利用硫酸酯添加剂使锂离子电池的不可逆容量在第一循环时最小化，且电池的循环容量在低温时得以保持。

然而，当这种电池在高温下贮存时，电池厚度超过容许的限度，导致电池包装变形，使电池不能使用。

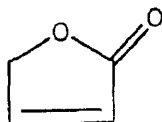
JP 1999-273725 公开了利用 2(5H)-咪喃酮改进的电池。根据该专利，在采用 LiCoO_2 或 LiMn_2O_4 作为阴极活性物质及天然石墨作为阳极活性物质的电池系统中，当使用 0.1~5wt% 的 2(5H)-咪喃酮时，重复 50 个循环的电池充放电效率得到提高。然而，使用天然石墨作为阳极活性物质降低电池的总效率。

20

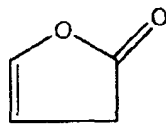
发明内容

本发明提供一种即使重复充放电循环也能有效抑制电池膨胀的有机电解液，及采用这种电解液且可靠性得到提高的锂电池。

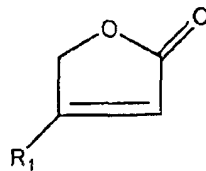
一方面，本发明提供包含非水溶剂和锂盐的有机电解液，其中该有机电解液包含式 1 的化合物和至少一种选自下面式 2~5 的化合物：



(式 1)



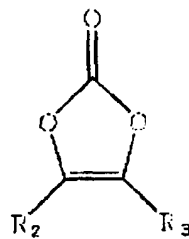
(式 2)



(式 3)

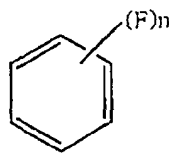
式中 R_1 为 $C_1\sim C_{10}$ 烷氧基,

5



(式 4)

式中 R_2 和 R_3 独立为未取代的 $C_1\sim C_5$ 烷基或被卤原子取代的 $C_1\sim C_5$ 烷基,



(式 5)

10 式中 n 为 1~6 的整数。

在该有机电解液中,按 100 重量份的非水溶剂计,式 1 化合物与至少一种式 2~5 的化合物的总量优选为 0.01~1.5 重量份。此外,优选式 1 化合物与至少一种式 2~5 的化合物按 1:1.5~1:40 的重量比混合。

15 在非水溶剂中,优选环状碳酸酯溶剂与链状碳酸酯溶剂按 1:1~1:4 的体积比混合。

链状碳酸酯溶剂的实例包括选自碳酸二甲酯,碳酸甲基乙基酯,碳酸二乙酯,碳酸二丙酯,二甲氧基乙烷,二乙氧基乙烷及 $C_3\sim C_8$ 脂族酯衍生物中的至少一种。环状碳酸酯溶剂的实例包括选自碳酸亚乙酯,碳酸异丙烯酯,碳酸亚丁酯及 γ -丁内酯中的至少一种。

20 特别地,优选式 4 的化合物为碳酸二甲基亚乙烯基酯,式 5 的化合物为氟苯,二氟苯,三氟苯,四氟苯,五氟苯或六氟苯。

构成有机电解液的锂盐为选自 $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiPF_6$, $LiN(CF_3SO_2)_2$,

LiBF_4 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, 及 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 中的至少一种, 且优选锂盐的浓度为约 0.5~2M。

附图说明

5 通过详述其示例性实施方案, 并参照附图, 本发明的上述及其它特征和优点将会更加显而易见, 在附图中:

图 1 示出了根据本发明参考例 1 制备的锂二次电池中有机电解液的电化
学特性;

10 图 2 示出了本发明实施例 2 和对比例 2 的锂二次电池在充放电之后的电
池厚度;

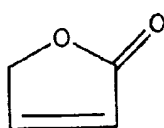
图 3 示出了本发明实施例 2 和对比例 2 的锂二次电池在 85℃ 贮存 4 小
时之后的电池厚度变化;

图 4 示出了本发明实施例 2 和对比例 2 的锂二次电池的充电法性能; 及
图 5 示出了本发明实施例 2 和对比例 2 的锂二次电池的循环性能。

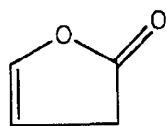
15

具体实施方式

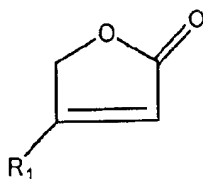
20 根据本发明的有机电解液除了非水溶剂和锂盐之外, 主要包括式 1 的化
合物, 并任选包括至少一种选自式 2~5 的化合物。该有机电解液的使用, 使
得阳极表面生成具有良好界面特性的 SEI 层, 从而有效地抑制电池的膨胀而
不降低离子传导性。



(式 1)



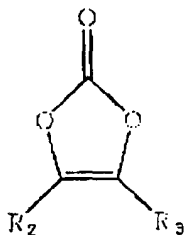
(式 2)



(式 3)

25

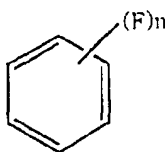
式中 R_1 为 $C_1\sim C_{10}$ 烷氧基,



(式 4)

式中 R_2 和 R_3 独立为未取代的 $C_1\sim C_5$ 烷基或被卤原子取代的 $C_1\sim C_5$ 烷基,

5



(式 5)

式中 n 为 1~6 的整数。

在式 3 中, R_1 的具体实例包括甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 丁氧基和戊氧基。在式 2 中, R_2 和 R_3 的具体实例包括甲基, 乙基, 丙基, 丁基和戊基。

10 式 4 的化合物的实例包括碳酸二甲基亚乙烯基酯(dimethyl vinylene carbonate)。式 5 的化合物的实例包括氟苯, 二氟苯, 三氟苯, 四氟苯, 五氟苯和六氟苯。

在有机电解液中, 式 1 的化合物与至少一种式 2~5 的化合物的总量按 100 重量份的非水溶剂计优选为 0.01~1.5 重量份。如果式 1 的化合物与至少 15 一种式 2~5 的化合物的总量小于 0.01 重量份, 则不能显示出抑制膨胀的效果。如果式 1 的化合物与至少一种式 2~5 的化合物的总量大于 1.5 重量份, 则电池的容量和循环性能不合需要地恶化。

此外, 优选式 1 的化合物与至少一种式 2~5 的化合物按 1:1.5~1:40 的重量比混合。如果至少一种式 2~5 的化合物与式 1 的化合物的重量比超过所规定的范围, 则电池的容量和循环特性降低。如果至少一种式 2~5 的化合物与 20 式 1 的化合物的重量比小于上面规定的范围, 则不能显示出抑制膨胀的效果。

非水溶剂包括环状碳酸酯溶剂作为高介电溶剂和链状碳酸酯溶剂作为低沸点溶剂。高介电溶剂的实例包括碳酸亚乙酯, 碳酸异丙烯酯, 碳酸亚丁酯, γ -丁内酯, 及其混合物。低沸点溶剂的实例包括碳酸二甲酯, 碳酸甲基 25 乙基酯, 碳酸二乙酯, 碳酸二丙酯, 二甲氧基乙烷, 二乙氧基乙烷, $C_3\sim C_8$ 脂族酯衍生物, 及其混合物。

环状碳酸酯溶剂与链状碳酸酯溶剂按 1:1~1:4 的体积比混合。如果链状碳酸酯溶剂(低沸点溶剂)与环状碳酸酯溶剂(高介电常数溶剂)的比例超过上面规定的范围,则电池的充放电效率和容量降低。如果链状碳酸酯溶剂(低沸点溶剂)与环状碳酸酯溶剂(高介电常数溶剂)的比例小于上面规定的范围,则电池的低温性能迅速下降。

可以使用本领域通用的任何锂盐。例如,可以使用至少一种选自 LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiBF_4 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, 及 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 的化合物作为锂盐。电解液中,优选的锂盐浓度范围是 0.5~2.0M。

现将说明采用本发明的有机电解液的锂电池及其制备方法。对本发明的锂电池的类型没有具体的限制,本发明既可以应用于锂二次电池如锂离子电池或锂离子聚合物电池,也可以应用于锂一次电池。

首先,将阴极活性物质、导电剂、粘合剂和溶剂混合,制得阴极活性物质组合物。将阴极活性物质组合物直接涂布在铝集电体上并干燥,制得阴极板。

优选使用含锂的金属氧化物例如 LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ 或 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x=1, 2$), 硫或含硫化合物作为阴极活性物质。用碳黑作为导电剂。粘合剂的实例包括偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物,聚偏二氟乙烯,聚丙烯腈,聚甲基丙烯酸甲酯,聚四氟乙烯及其混合物。此外,使用 N-甲基吡咯烷酮或丙酮作溶剂。阴极活性物质、导电剂、粘合剂和溶剂以锂电池领域中通用的量使用。

与阴极板的制备相似,将阳极活性物质,导电剂,粘合剂和溶剂混合,制得阳极活性物质组合物。将阳极活性物质组合物直接涂布在铜集电体上或流延(cast)在单独的载体上。将从载体上剥离的阳极活性物质薄膜层压在铜集电体上,制得阳极。作为阳极活性物质,使用锂金属,锂合金,碳质材料或石墨。用于阳极活性物质组合物的导电剂,粘合剂和溶剂与用于阴极活性物质组合物的相同。有时,还可以将增塑剂加到阴极活性物质组合物和阳极活性物质组合物中,以便在电极板中形成微孔。

可以使用锂电池中通用的任何隔板作为隔板。具体地,优选对电解液的离子迁移阻力小且具有高电解液渗透容量的隔板。更具体地,可以使用至少一种选自玻璃纤维,聚酯,特氟隆,聚乙烯,聚丙烯,聚四氟乙烯(PTFE)及其组合的物质,用作无纺的或机织的隔板。也就是说,对于锂离子电池,使用由聚乙烯或聚丙烯等材料制成的可缠绕的隔板。对于锂离子聚合物电

池，使用具有高有机电解液浸渍容量的隔板。这些隔板可以制备如下。

将聚合物树脂，填料和溶剂混合，制得隔板组合物。

将隔板组合物直接涂布在电极上并干燥，制得隔板薄膜。作为选择，也可以将隔板组合物流延在载体上并干燥，然后从载体上剥离隔板薄膜。将载体包膜层压在电极上。

- 5 对聚合物树脂没有具体的限制，可以使用用于电极板粘合剂的任何材料。用于本发明的聚合物树脂的实例包括偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物，聚偏二氟乙烯，聚丙烯腈，聚甲基丙烯酸甲酯及其混合物。优选使用具有 8~25% 重量六氟丙烯的偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物。
- 10 将隔板置于阴极与阳极之间形成电极组件。将电极组件盘绕或折叠，然后放置在柱形的电池壳或长方形的电池壳中，接着注入有机电解液，进而制成了本发明的锂电池。

在本发明中，术语“体积份”表示相对体积。

- 15 现将参照下面的实施例，更详细地说明本发明。这些实施例用于说明而不是对本发明的范围的限制。

制备例 1

- 20 将 30 体积份的碳酸亚乙酯，5 体积份的碳酸二甲酯，55 体积份的碳酸甲基乙基酯，10 体积份的氟苯(10.24 重量份，密度为 1.024，其为式 5 化合物中的一种)，0.35 重量份的式 1 的 2(5H)-呋喃酮混合，并向其中加入 LiPF_6 ，制得 1.15M 的有机电解液。

制备例 2

按与制备例 1 相同的方式制备有机电解液，所不同的是使用 0.3 重量份的式 1 的 2(5H)-呋喃酮，并且进一步加入 0.05 重量份的式 2 的 2(3H)-呋喃酮。

25 制备例 3

按与制备例 1 相同的方式制备有机电解液，所不同的是使用 0.3 重量份的式 1 的 2(5H)-呋喃酮，并且进一步加入 0.05 重量份的式 3 的 4-甲氧基-2(5H)-呋喃酮。

制备例 4

- 30 按与制备例 1 相同的方式制备有机电解液，所不同的是使用 0.3 重量份的式 1 的 2(5H)-呋喃酮，并且进一步加入 0.05 重量份的式 4 的 4,5-二甲基亚

乙烯基碳酸酯。

对比制备例 1

5 将 30 体积份的碳酸亚乙酯，5 体积份的碳酸二甲酯，55 体积份的碳酸甲基乙基酯和 10 体积份的氟苯混合，并向其中加入 LiPF_6 ，制得 1.15M 的有机电解液。

对比制备例 2

将 30 体积份的碳酸亚乙酯，5 体积份的碳酸二甲酯，55 体积份的碳酸甲基乙基酯和 0.35 体积份的乙烯基砷混合，并向其中加入 LiPF_6 ，制得 1.15M 的有机电解液。

10 参考制备例 1

将 50 体积份的碳酸亚乙酯，50 体积份的碳酸异丙烯酯和 6 重量份的式 1 的 2(5H)-咪喃酮混合，并向其中加入 LiPF_6 ，制得 1.2M 的有机电解液。

实施例 1

15 将 96 重量份的 LiCoO_2 ，2wt% 聚偏二氟乙烯(PVdF)和 2 重量份的促进电子迁移的导电剂混合，并向其中加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)和陶瓷球。将所得混合物置于 200ml 的塑料瓶中并充分混合 10 小时，制得阴极活性物质形成组合物。

20 利用间隙为 $250\mu\text{m}$ 的刮刀，将阴极活性物质形成组合物流延在 $15\mu\text{m}$ 厚的铝箔上，并在温度保持为大约 110°C 的烘箱中干燥大约 12 小时，使 NMP 完全蒸发，接着进行辊压，从而得到 $95\mu\text{m}$ 厚的阴极。

单独地将 93 重量份的阳极活性物质石墨基 MCMB 2528(Osaka Gas 有限公司)，7 重量份的粘合剂 PVdF 和 NMP 充分混合，并向其中加入陶瓷球，接着充分混合大约 10 小时，制得阳极活性物质形成组合物。

25 利用间隙为 $300\mu\text{m}$ 的刮刀，将阳极活性物质形成组合物流延在 $19\mu\text{m}$ 厚的铜箔上，并在温度保持为大约 90°C 的烘箱中干燥大约 10 小时，使 NMP 完全蒸发，接着进行辊压，从而得到 $120\mu\text{m}$ 厚的阳极。

30 用 $20\mu\text{m}$ 厚的聚乙烯/聚丙烯微孔层(Hoest Cellanese, USA)作为隔板。将隔板放置在阴极与阳极之间，从而制得电池组件。接着，将电池组件装入电池壳中，并将在制备例 1，2，3 或 4 中制备的有机电解液注入电池壳中，由此制得容量为 900mAh 的长方形锂二次电池。所制备的电池的厚度为 5.9mm。为了评价于制备例 1，2，3 或 4 中制备的有机电解液的特性，按上述方式制

备4种电池。

实施例2

按这样的方式制备聚合物电解液形成组合物：将15g形成VdF-HFP共聚物的单体溶液置于250ml的瓶中，其中每个包含制备例1, 2, 3或4中的
5 电解液100ml，将所得产物在温度保持为80℃的烘箱中放置大约1小时，接着剧烈地搅拌以彻底溶解。

按与实施例1相同的方式制备阴极和阳极。

将阴极置于玻璃基材上，将聚合物电解液形成组合物涂布于其上，并利用厚度为200μm的刮刀进行流延，使所得结构在水分调整至15ppm或更低的干燥气氛下静置大约1分钟，从而形成了聚合物电解液涂布的阴极。
10

同阴极一样，将阳极置于玻璃基材上，将聚合物电解液形成组合物流延在该阳极上，使所得结构在干燥气氛下静置大约1分钟，从而形成了聚合物电解液涂布的阳极。

其后，将聚合物电解液涂布的阴极和阳极盘绕成果冻卷形，然后以
15 96N/cm²的压力将其热压大约1分钟，从而制得容量为900mAh的长方形锂二次电池。

对比例1

按与实施例1相同的方式制备长方形的锂二次电池，所不同的是使用在对比制备例1或2中制备的有机电解液代替制备例1, 2, 3或4中的电解液。

对比例2

按与实施例2相同的方式制备长方形的锂二次电池，所不同的是使用在对比制备例1或2中制备的有机电解液代替制备例1, 2, 3或4中的电解液。
20

参考例1

利用在参考制备例1中制备的有机电解液代替制备例1, 2, 3或4中的
25 电解液，制备三电极系统(Li/碳/Li)电池。

在参考例1的锂二次电池中，通过循环伏安法评价在参考制备例1中制备的有机电解液的电化学特性。其中，扫描速度大约为1mV/秒。

电化学特性的评价结果示于图1中。

参照图1，由于式1的2(5H)-呋喃酮的存在，在大约1.2V时出现清晰的
30 的峰，这暗示添加到有机电解液中的式1的2(5H)-呋喃酮比其它组分更快地还原，进而在阳极表面形成SEI，从而抑制电解液的蒸发压力。

将在实施例 2 和对比例 2 中制备的容量均为 900mAh 的锂二次电池以 1C 的电流速度充电，并于保持在大约 85℃ 的恒温恒湿容器中贮存大约 4 小时，且以 0.5C 的电流速度放电至 3.0V。然后，测量每个电池的恢复容量。测量结果如表 1 所示。

5

表 1

	放电容量(mAh)	容量恢复率(%)
实施例 2(制备例 1 的电解液)	820.6	91.40
实施例 2(制备例 2 的电解液)	814.70	90.51
实施例 2(制备例 3 的电解液)	828	92.00
实施例 2(制备例 4 的电解液)	832.9	92.70
对比例 2(对比制备例 1 的电解液)	813.8	90.42
对比例 2(对比制备例 2 的电解液)	814.5	90.50

从表 1 可以看出，实施例 2 的锂二次电池的容量恢复率比对比例 2 的锂二次电池高 1~3%。使用对比制备例 2 的电解液的锂二次电池与使用对比制备例 1 的锂二次电池基本上具有相同的容量恢复率。

10

测量了实施例 2 和对比例 2 的容量均为 900mAh 的锂二次电池的容量恢复率之后，为了评价充放电特性，将电池以 1C 的电流速度于恒流、恒压条件下再次充电，直至电势达到 4.2V，然后以 1C 的电流速度于恒流条件下放电，直到电势达到 3.0V。结果示于图 5 中。

15

参照图 5，不仅使用 2(5H)-咪喃酮的锂电池，而且使用制备例 2, 3 和 4 中制备的电解液的锂电池，均有高的充放电性能，即在重复 300 个循环之后的容量超过初始容量的 80%。

20

将在实施例 2 和对比例 2 中制备的长方形锂二次电池以 0.2C 的电流速度于恒流、恒压条件下充电，直到电势达到 4.2V，并以 0.2C 的电流速度于恒流条件下放电，直至电势达到 3.0V。然后测量每个电池的厚度，结果示于图 2 中，其中 A, B, C, D 分别代表实施例 2 中采用制备例 1, 2, 3, 4 的有机电解液的锂二次电池的厚度，E 代表对比例 2 的采用制备对比例 2 的有机电解液的锂二次电池的厚度。

参照图 2，采用制备例 1, 2, 3, 4 的有机电解液的电池的厚度增加落在标准限 5.4mm 的范围之内，其中实现了对膨胀的抑制。

在将实施例 2 和对比例 2 的锂二次电池在 85℃ 贮存 4 小时之后，测量每个电池的厚度，结果如图 3 所示，其中 A, B, C, D, E 的意义与图 2 中的相同。

5 参照图 3，实施例 2 的采用制备例 1, 2, 3, 4 的有机电解液的锂二次电池，在抑制膨胀厚度增加方面，比采用制备对比例 2 的有机电解液的锂二次电池更有效。

10 将在实施例 2 和对比例 2 中制备的长方形锂二次电池以 0.5C 的电流速度于恒流、恒压条件下充电，直到电势达到 4.2V，并在 -20℃ 下贮存 16 小时，接着以 0.2C 的电流速度于恒流条件下放电，直至电势达到 2.75V。然后，评价充放电特性，结果示于图 4 中，其中 A, B, C, D, E 的意义与图 2 中的相同。

参照图 4，采用如制备例 2, 3, 4 中的添加剂的电池，比仅采用如制备例 1 中的 2(5H)-咪喃酮的电池具有更好的低温性能。

15 将在实施例 2 和对比例 2 中制备的长方形锂二次电池以 1C 的电流速度于恒流、恒压条件下充电，直到电势达到 4.2V，贮存 10 分钟，接着以 1C 的电流速度于恒流条件下放电，直至电势达到 2.75V。然后，研究放电容量的变化与循环数的依赖关系，结果示于图 5 中，其中 A, B, C, D, E 的意义与图 2 中的相同。

20 参照图 4，实施例 2 的锂二次电池具有比对比例 2 的锂二次电池更好的循环性能。在图 5 中，黑实线表明，在第 300 个循环时保持 80% 的初始容量。

利用本发明的有机电解液，可以有效地抑制电池膨胀，即使在室温下形成电池之后重复进行充放电循环，在标准条件下充电和在高温下贮存。此外，可以得到即使在高温下贮存之后也具有高容量恢复率的高可靠性锂电池。

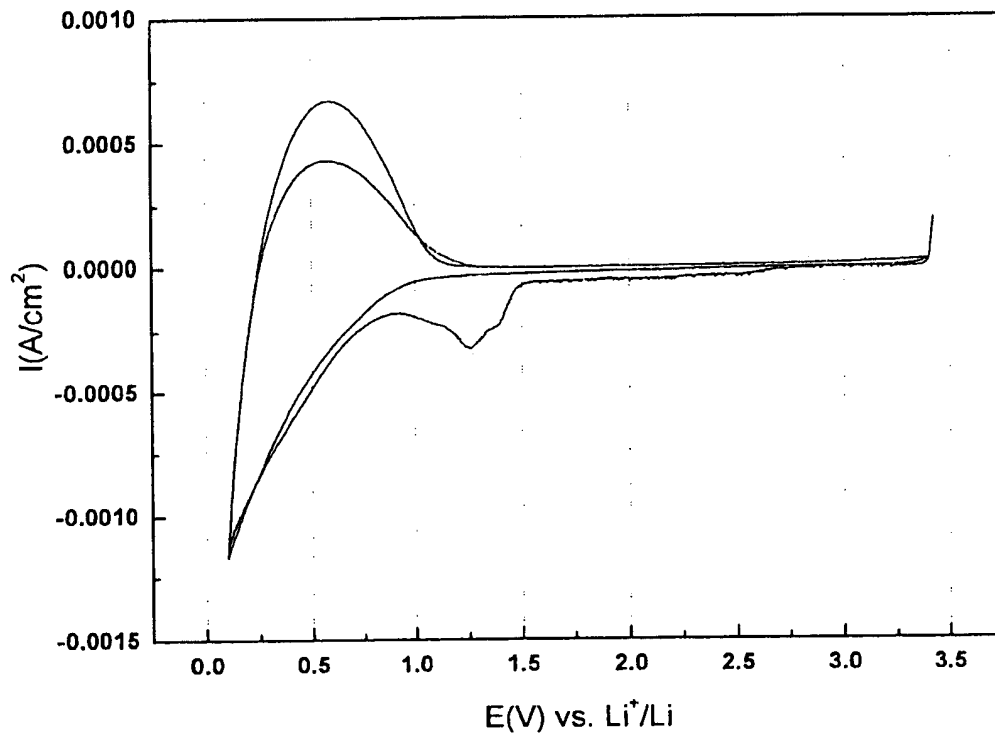


图 1

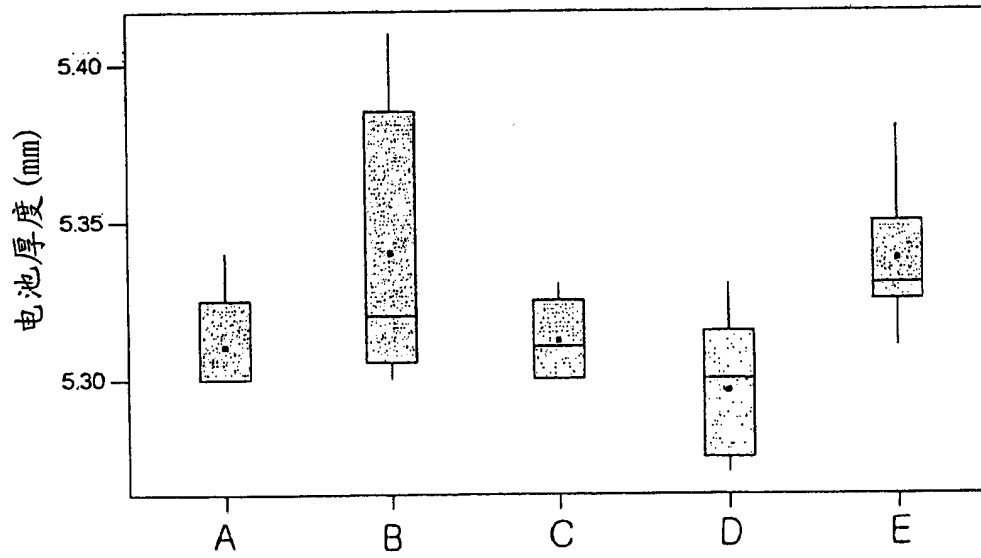


图 2

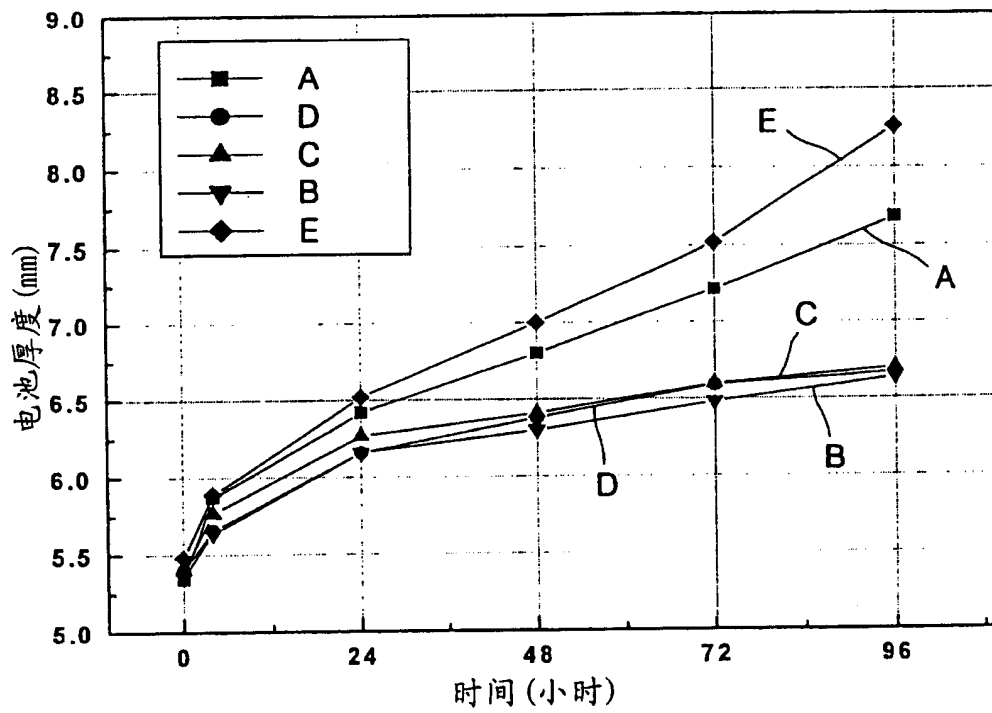


图 3

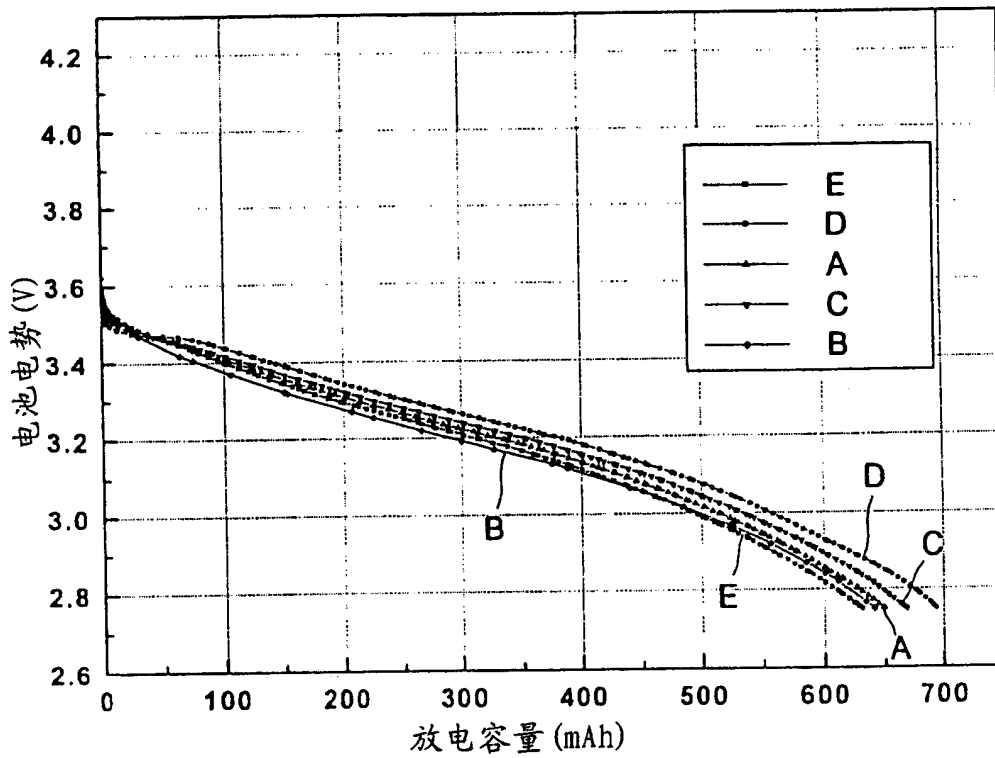


图 4

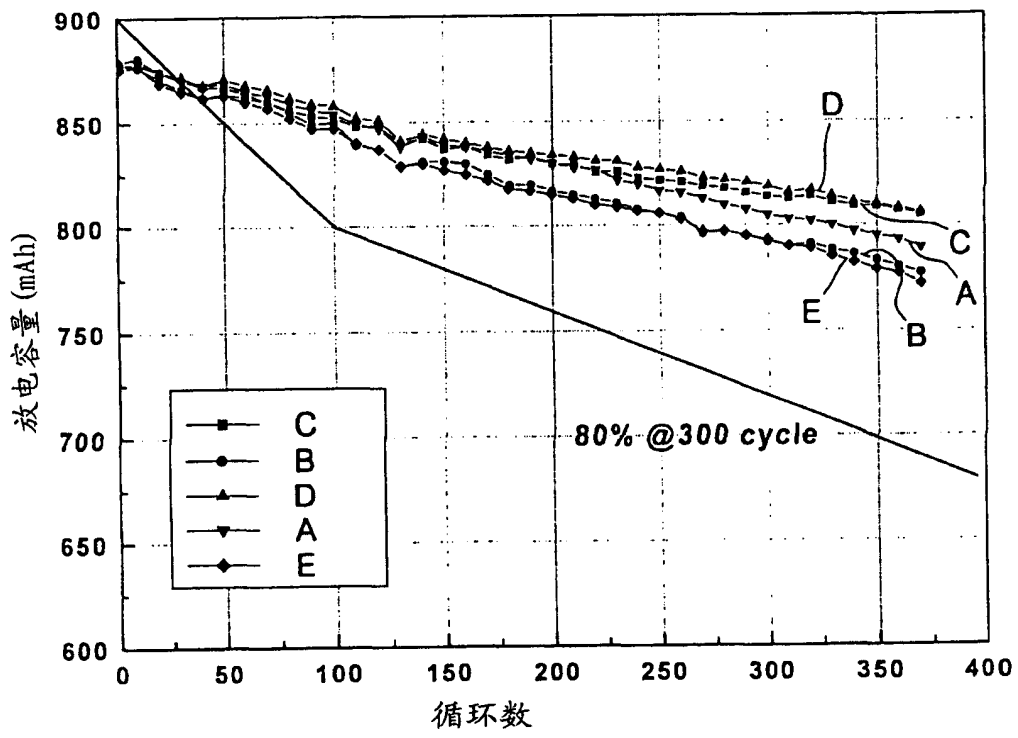


图 5