

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 6/16 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610004543.6

[45] 授权公告日 2009年1月14日

[11] 授权公告号 CN 100452525C

[22] 申请日 2006.1.27

[21] 申请号 200610004543.6

[30] 优先权

[32] 2005.2.3 [33] KR [31] 10179/05

[73] 专利权人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 尹在久 金翰秀 林东民

加利纳·米亚奇纳

鲍里斯·A·特罗菲莫夫 李斗渊

赵命东

[56] 参考文献

US2002197537A1 2002.12.26

JP2004-6188A 2004.1.8

CN1540793A 2004.10.27

JP2000-223152A 2000.8.11

JP2002-367674A 2002.12.20

审查员 杜 凯

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

有机电解质溶液和使用它的锂电池

[57] 摘要

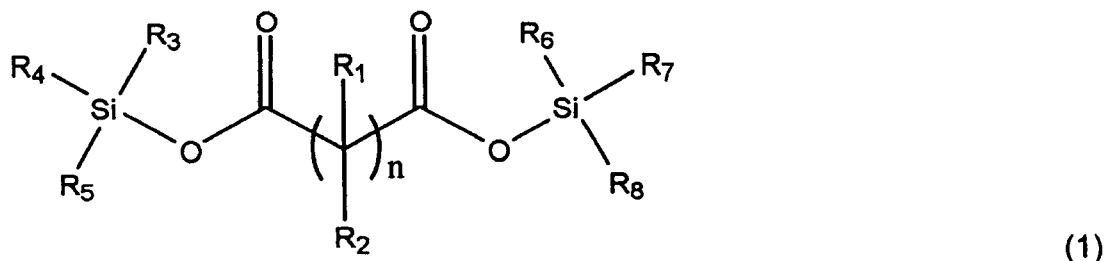
本发明提供有机电解质溶液和使用该有机电解质溶液的锂电池。所述有机电解质溶液包括：锂盐；含有高介电常数溶剂和低沸点溶剂的有机溶剂；和具有至少一个取代的甲硅烷基的二羧酸衍生物。有机电解质溶液和使用该有机电解质溶液的锂电池具有改善的还原分解稳定性，因此减少了在第一次循环后的不可逆容量并提高了电池的充电/放电效率和寿命。该锂电池在室温下具有不变的化学性能并且在标准充电后具有均匀的厚度，因此具有高可靠性。

1. 有机电解质溶液, 包括:

锂盐;

含有高介电常数溶剂和低沸点溶剂的有机溶剂; 和

下式(1)表示的化合物:



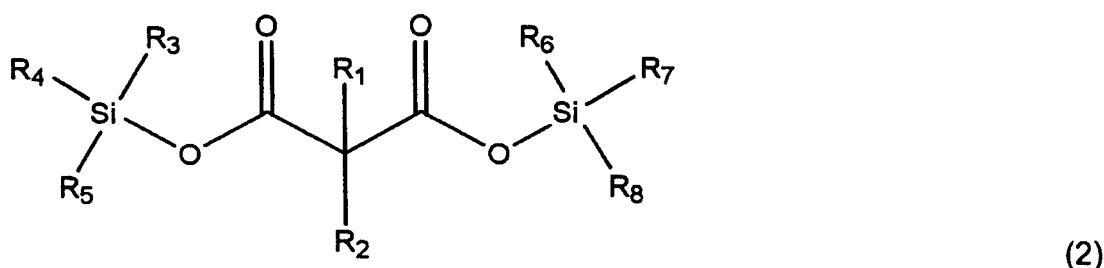
其中,  $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地为氢原子、卤素原子、羟基、取代或未取代的 $C_{1-20}$ 烷基、取代或未取代的 $C_{1-20}$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_{2-20}$ 链烯基、取代或未取代的 $C_{6-30}$ 芳基、取代或未取代的 $C_{6-30}$ 芳氧基、取代或未取代的 $C_{2-30}$ 杂芳基, 或取代或未取代的 $C_{2-30}$ 杂芳氧基;

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 和 $R_8$ 各自独立地是氢原子、卤素原子、羟基、取代或未取代的 $C_{1-20}$ 烷基、取代或未取代的 $C_{1-20}$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_{2-20}$ 链烯基、取代或未取代的 $C_{6-30}$ 芳基、取代或未取代的 $C_{6-30}$ 芳氧基、取代或未取代的 $C_{2-30}$ 杂芳基, 或取代或未取代的 $C_{2-30}$ 杂芳氧基; 和

$n$ 为0-4的整数,

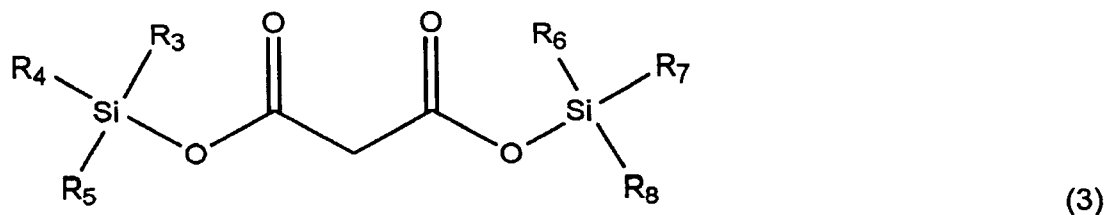
其中式(1)表示的化合物的量为有机溶剂重量的0.1-5重量%。

2. 权利要求1的有机电解质溶液, 其中式(1)表示的化合物为式(2)表示的化合物:



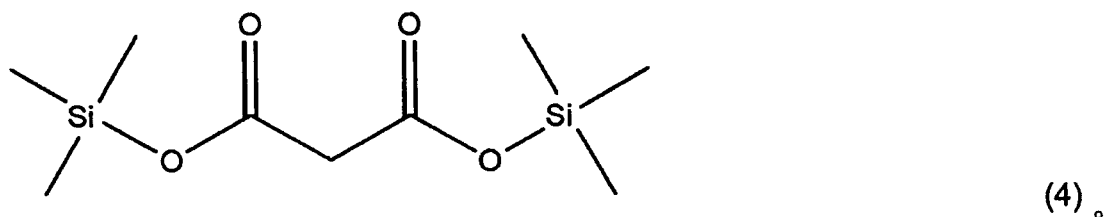
其中 $R_1$ - $R_8$ 与权利要求1中所定义的相同。

3. 权利要求1的有机电解质溶液, 其中式(1)表示的化合物为式(3)表示的化合物:



其中R<sub>3</sub>-R<sub>8</sub>与权利要求1中定义的相同。

4. 权利要求1的有机电解质溶液，其中式(1)表示的化合物为式(4)表示的化合物：



5. 权利要求1的有机电解质溶液，其中式(1)表示的化合物的量为有机溶剂重量的1-3重量%。

6. 权利要求1的有机电解质溶液，其中锂盐的浓度为0.5-2.0 M。

7. 权利要求1的有机电解质溶液，其中高介电常数溶剂包括选自碳酸乙二醇酯、碳酸丙二醇酯、碳酸丁二醇酯和γ-丁内酯中的至少一种溶剂。

8. 权利要求1的有机电解质溶液，其中低沸点溶剂包括选自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷和脂肪酸酯衍生物中的至少一种溶剂。

9. 锂电池，包括：

阴极；

阳极；和

权利要求1-8中任一项的有机电解质溶液。

## 有机电解质溶液和使用它的锂电池

### 技术领域

本发明涉及锂电池，更具体地，本发明涉及由于电池厚度保持在允许范围内而具有高可靠性的有机电解质溶液，以及使用它的锂电池。

### 背景技术

随着便携式电子器件，例如摄像机、手机、笔记本电脑等变得更轻便并具有日益提高的性能，必须对用作这种电子器件的电源的电池进行更多的研究。特别是，可充电锂二次电池的单位重量的能量密度比常规铅蓄电池、镍-镉电池、镍-氢电池、镍-锌电池等高3倍，并且可以快速充电，因此是目前最倾向的研究对象。

在锂离子电池中，过渡金属化合物例如 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x=1, 2$ )、 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.5, 0 \leq y \leq 0.5$ )或其与锂的氧化物用作阴极活性材料，锂金属、锂合金、含碳材料、石墨材料等等用作阳极活性材料。

电解质划分为液体电解质和固体电解质。当使用液体电解质时，出现了许多安全问题，例如由于电解质溶液泄漏引起的火灾风险和由于电解质溶液蒸发引起的电池破坏。为了解决这些问题，已经建议使用固体电解质代替液体电解质。固体电解质不泄漏，并易于加工，因此对其进行了许多研究，例如正在积极研究的聚合物固体电解质等。目前已知的聚合物固体电解质划分为不含有机电解质溶液的完全固体电解质，以及含有有机电解质溶液的凝胶型电解质。

因为通常在高的操作电压下驱动锂电池，所以不能使用常规的电解质水溶液。这是因为在阳极中含有的锂和水溶液彼此剧烈反应。因此，在锂电池中使用在有机溶剂中溶解有锂盐的有机电解液。此时，可以使用具有高离子传导率和介电常数以及低粘度的有机溶剂。因为难以获得满足所有这些需求的单一有机溶剂，所以使用包括具有高介电常数的有机溶剂和具有低介电常数的有机溶剂的混合溶剂，包括具有高介电常数的有机溶剂和

具有低粘度的有机溶剂的混合溶剂等等。

在通过阳极中的碳和电解质溶液的反应进行初始充电时，锂二次电池在负极表面上形成钝化层(passivation layer)，例如固体电解质界面(SEI)膜。SEI膜使得电池稳定充电和放电，而不会进一步分解电解质溶液(*J. Power Sources*, 51(1994), 79-104)。而且，SEI膜充当只有锂离子通过的离子通道并溶剂化锂离子，以防止随锂离子移动的有机溶剂共同夹杂(cointercalation)进入到碳阳极中，由此防止击穿阳极结构。

然而，在初始充电时，由于形成SEI膜时碳酸酯类有机溶剂分解，而在电池内产生气体，这导致电池厚度增加(*J. Power Sources*, 72(1998), 66-70)。当将充电后的锂电池储存在高温下时，由于电化学能量和热能随着时间增加，导致钝化层逐渐破坏，暴露出阳极表面，并且产生的气体量增加。由于产生气体，电池内压增加，这引起电池侧面的中心部分的形变，例如矩形锂聚合物电池沿特定方向溶胀。电池内压的增加导致极板之间粘合性的局部差异，从而降低了电池的性能和安全性，使得难以装配锂二次电池组。

为了解决上述问题，美国专利5353548公开了防止溶剂分解和电池溶胀的方法，包括将碳酸亚乙烯酯类添加剂注入电解质溶液中，通过添加剂的还原性分解反应在负极表面形成涂层。相似地，日本专利公开2002-367673和2002-367674公开了包括二羧酸二酯和分子量为500或更小的芳族化合物的电解质溶液，日本专利公开2004-006188公开了用于锂二次电池的包括二羧酸(例如草酸或丙二酸)的有机电解质溶液，所述电池使用可以与锂熔合的的负极活性材料。

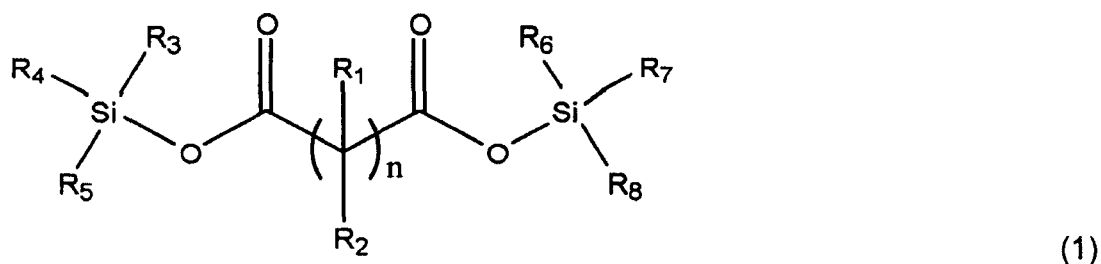
然而，根据通过加入少量有机或无机材料在负极表面上形成适当涂层的方法，在负极表面上形成的SEI膜的性质随着用作电解质溶液的溶剂的类型和添加剂的电化学性质而变化。对于上述常规添加剂，因为所得SEI膜仍然不稳定，所以电子的离子迁移率差，并且不能充分防止由于电解质溶液分解而产生气体。

#### 发明内容

本发明提供有机电解质溶液，当重复充电/放电循环时，该电解质溶液确保电池的可靠性并确保电池的厚度在允许范围内。

本发明还提供利用该电解质溶液的锂电池。

本发明的一个方面提供有机电解质溶液，包括：锂盐；含有高介电常数溶剂和低沸点溶剂的有机溶剂；和下式(1)表示的化合物：

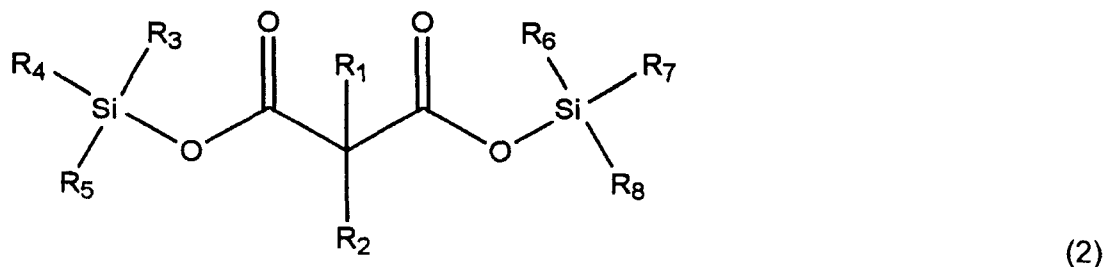


其中， $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地为氢原子、卤素原子、羟基、取代或未取代的 $C_{1-20}$ 烷基、取代或未取代的 $C_{1-20}$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_{2-20}$ 链烯基、取代或未取代的 $C_{6-30}$ 芳基、取代或未取代的 $C_{6-30}$ 芳氧基、取代或未取代的 $C_{2-30}$ 杂芳基，或取代或未取代的 $C_{2-30}$ 杂芳氧基；

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 和 $R_8$ 各自独立地是氢原子、卤素原子、羟基、取代或未取代的 $C_{1-20}$ 烷基、取代或未取代的 $C_{1-20}$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_{2-20}$ 链烯基、取代或未取代的 $C_{6-30}$ 芳基、取代或未取代的 $C_{6-30}$ 芳氧基、取代或未取代的 $C_{2-30}$ 杂芳基，或取代或未取代的 $C_{2-30}$ 杂芳氧基；和

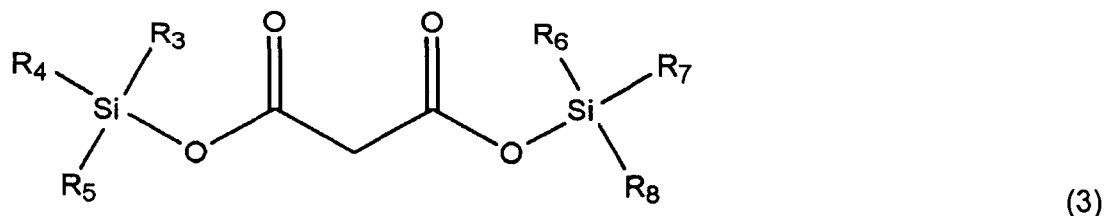
$n$ 为0-4的整数。

式(1)表示的化合物可以为式(2)表示的化合物：



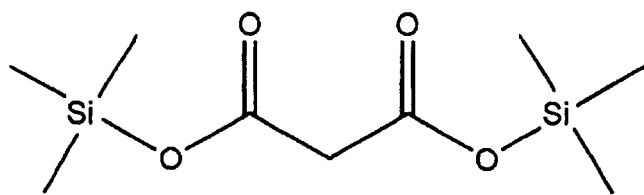
其中 $R_1$ - $R_8$ 如上定义。

式(2)表示的化合物可以为式(3)表示的化合物：



其中 $R_3$ - $R_8$ 如上定义。

式(3)表示的化合物可以为式(4)表示的化合物：



(4)。

式(1)表示的化合物的量可以为有机溶剂重量的0.1-5重量%。

式(1)表示的化合物的量可以为机溶剂重量的1-3重量%。

锂盐的浓度可以为0.5-2.0 M。

高介电常数溶剂可以包括碳酸乙二醇酯、碳酸丙二醇酯、碳酸丁二醇酯和 $\gamma$ -丁内酯中的至少一种溶剂。

低沸点溶剂可以包括选自碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷和脂肪酸酯衍生物中的至少一种溶剂。

本发明另一方面提供锂电池，包括：阳极、阴极；和上述有机电解质溶液。

#### 附图说明

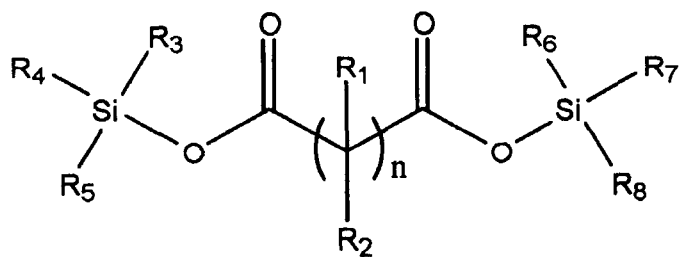
通过参考附图详细描述本发明的示例性实施方式，本发明的上述和其他特征和优点将变得更明显，附图中：

图1解释利用本发明实施方式和现有技术的有机电解质溶液的锂电池的充电和放电特性。

#### 具体实施方式

下面，更详细地描述本发明。

根据本发明实施方式的有机电解质溶液包括：锂盐；含有高介电常数溶剂和低沸点溶剂的有机溶剂；和下式(1)表示的化合物：



(1)

其中， $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地为氢原子、卤素原子、羟基、取代或未取代的 $C_{1-20}$ 烷基、取代或未取代的 $C_{1-20}$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_{2-20}$ 链烯基、取

代或未取代的C<sub>6-30</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>6-30</sub>芳氧基、取代或未取代的C<sub>2-30</sub>杂芳基，或取代或未取代的C<sub>2-30</sub>杂芳氧基；

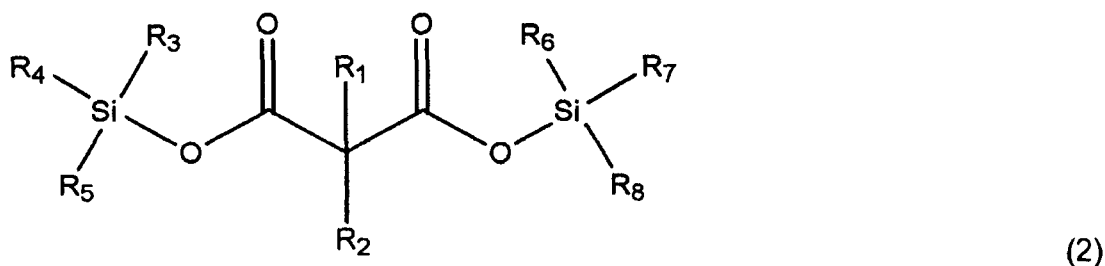
R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>各自独立地是氢原子、卤素原子、羟基、取代或未取代的C<sub>1-20</sub>烷基、取代或未取代的C<sub>1-20</sub>烷氧基、取代或未取代的C<sub>2-20</sub>链烯基、取代或未取代的C<sub>6-30</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>6-30</sub>芳氧基、取代或未取代的C<sub>2-30</sub>杂芳基，或取代或未取代的C<sub>2-30</sub>杂芳氧基；和

n为0-4的整数。

式(1)表示的化合物在阳极表面上与溶剂分子通过电化学还原而反应，由此改性阳极表面上的固体电解质界面(SEI)膜。因为改性化合物具有碳-氧双键，所以SEI膜和阳极表面的粘合性强，并且由于SEI膜的高密度而防止了阳极表面和电解质之间的副反应，从而抑制电解质的分解和电池的溶胀，防止了电池寿命缩短并提高了可靠性。特别是，当改性阳极表面上的SEI膜时，化合物中含有的取代或未取代的甲硅烷基与阳极表面的官能团形成了强化学键，由此进一步抑制了电解质的分解和电池的溶胀。

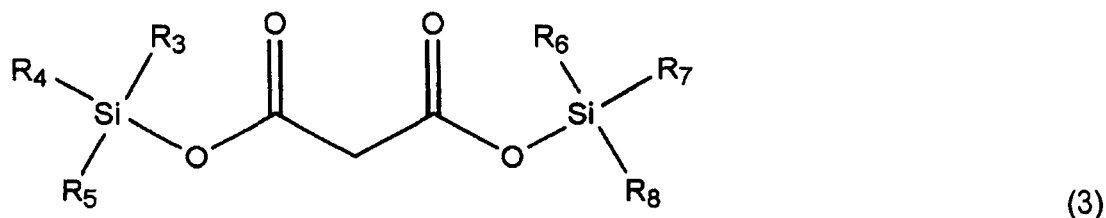
式(1)表示的化合物是包括至少一个取代或未取代的甲硅烷基的二羧酸衍生物。当n为0时，式(1)表示的化合物具有草酸酯结构作为主链；当n为1时，式(1)表示的化合物具有丙二酸酯结构作为主链。当n为2或更大时，随着主链的长度增加，分子骨架变得更柔韧，这提高了SEI膜和阳极表面的粘合性以及SEI膜的密度。

式(1)表示的化合物可以为式(2)表示的化合物：



其中R<sub>1</sub>-R<sub>8</sub>如上定义。

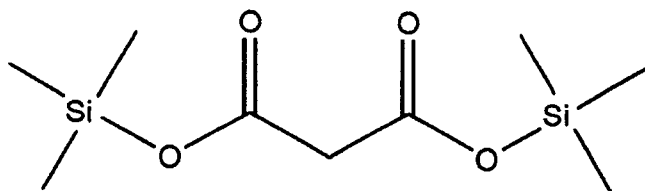
式(2)表示的化合物是n为1时的式(1)表示的化合物，并且其主链具有丙二酸酯结构。式(2)表示的化合物可以为式(3)表示的化合物：





其中 $R_3$ - $R_8$ 如上定义。

式(3)表示的化合物是式(2)表示的化合物，其中丙二酸酯的所有 $\alpha$ 位都被氢取代。式(3)表示的化合物可以为式(4)表示的化合物，即两个末端都具有三甲基甲硅烷基的丙二酸酯：



(4)。

式(1)表示的化合物的量可以为有机溶剂重量的0.1-5重量%，并可以为1-3重量%。当式(1)表示的化合物的量超过全部有机溶剂的5重量%时，由于电池性能所依赖的有效材料的量不足，所以充电和放电性能差。当式(1)表示的化合物的量小于全部有机溶剂的0.1重量%时，不能获得本发明的理想效果。

对高介电常数溶剂没有特别限制，只要是本领域中常用的即可，其可以为例如环状碳酸酯，例如碳酸乙二醇酯、碳酸丙二醇酯或碳酸丁二醇酯、 $\gamma$ -丁内酯等等。

而且，低沸点溶剂是本领域常用的低沸点溶剂，并且可以为例如脂族碳酸酯，例如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、或碳酸二丙酯、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、脂肪酸酯衍生物等等。

高介电常数溶剂和低沸点溶剂的体积比可以为1:1-1:9。当该比例超出该范围时，电池的放电容量和充电/放电循环寿命会下降。

锂盐是锂电池中常用的任何锂盐，并可以包括选自 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 和 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 的至少一种化合物。

锂盐在有机电解质溶液中的浓度可以为0.5-2M。当锂盐的浓度小于0.5M时，有机电解质溶液的电导率低，从而降低了电解质溶液的性能。当锂盐的浓度大于2.0M时，电解质溶液的浓度增加，因此锂离子的迁移率降低。

现在描述利用该有机电解质溶液的锂电池和制造该锂电池的方法。

根据本发明实施方式的锂电池包括：阳极；阴极；和根据前述实施方式的有机电解质溶液。

对锂电池没有特别限制，其可以为锂原电池或锂二次电池，例如锂离子电池，锂离子聚合物电池或锂硫电池。

用作本发明实施方式的化合物中的取代基的烷基是具有1-20个碳原子，优选1-12个碳原子的直链或支化基团。更优选地，烷基是具有1-6个碳原子的低级烷基。该烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基等等。也可以使用具有1-3个碳原子的低级烷基。

用作式(1)化合物中的取代基的烷氧基为具有 $C_{1-20}$ 烷基的含氧直链或支化基团。所述烷氧基可以为具有1-6个碳原子的低级烷氧基，这是更优选的。这种烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基和叔丁氧基。具有1-3个碳原子的低级烷氧基是更优选的。烷氧基可以被至少一个卤素原子(例如氟、氯或溴)取代，以提供卤代烷氧基。低级卤代烷氧基可以具有1-3个碳原子，其实例包括氟代甲氧基、氯代甲氧基、三氟甲氧基、三氟乙氧基、氟代乙氧基和氟代丙氧基。

用作式(1)化合物中的取代基的链烯基为包括碳-碳双键的直链或支化 $C_{2-30}$ 脂族烃基。链烯基可以具有2-12个碳原子，并优选具有2-6个碳原子。支化链烯基包括连接到直链链烯基上的至少一个低级烷基或链烯基。这种链烯基可以为未取代的，或被至少一个下述基团取代，所述基团选自包括但不限于卤素、羧基、羟基、甲酰基、磺基、亚磺酸基、氨基甲酰基、氨基和亚氨基的基团。链烯基的实例包括乙烯基、丙烯基、羧基乙烯基、羧基丙烯基、亚磺酸基乙烯基和磺基乙烯基(sulfoethenyl)。

单独使用或组合使用用作式(1)化合物中的取代基的芳基，并且该芳基为包括一个或多个环的 $C_{6-20}$ 碳环芳族系统。该环可以使用悬垂法(pendent method)连接或稠合在一起。术语“芳基”包括芳族基团，例如苯基、萘基、四氢萘基、茚满基(indane)和联苯基。优选芳基是苯基。芳基可以被选自羟基、卤素、卤代烷基、硝基、氰基、烷氧基和低级烷基氨基中的1-3个基团取代。

用作式(1)化合物中的取代基的芳氧基是芳基-氧-。芳氧基中的“芳基”如上定义。

用作式(1)化合物中的取代基的杂芳基是具有1、2或3个杂原子的 $C_{6-20}$ 一价单环或双环芳族基团，所述杂原子选自N、O和S。例如，杂芳基可以为

其中至少一个杂原子被氧化或季铵化而形成例如N-氧化物或季铵盐的一价单环或双环芳族基团。杂芳基的实例包括噻吩基、苯并噻吩基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、喹啉基、喹喔啉基、咪唑基、呋喃基、苯并呋喃基、噻唑基、异噻唑基、苯并异噻唑基、苯并咪唑基、三唑基、吡唑基、吡咯基(pyrolyl)、吲哚基、2-吡啶酮基、4-吡啶酮基、N-烷基-2-吡啶酮基、吡嗪酮基(pyrazinonyl)、哒嗪酮基(pyridazynonyl)、嘧啶酮基、噻唑酮基、其相应的N-氧化物(例如,吡啶基N-氧化物、喹啉基N-氧化物)及其季铵盐,但是不限于这些。

用作式(1)化合物中的取代基的杂芳氧基是杂芳基-O-, 并且杂芳氧基中的“杂芳基”如上定义。

如下制备本发明实施方式中的锂电池。

首先,混合阴极活性材料、导电剂、粘合剂和溶剂,以制备阴极活性材料组合物。将阴极活性材料组合物直接涂覆到Al集流体上并干燥,以制备阴极板。或者,将阴极活性材料组合物流延到单独的基板上,将由此获得的膜层压到Al集流体上,以制备阴极板。

阴极活性材料是本领域常用的任何含锂的金属氧化物,其实例包括 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ ( $x=1, 2$ )、 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.5, 0 \leq y \leq 0.5$ )等等。

碳黑用作导电剂。粘合剂可以是偏二氟乙烯/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、其混合物、或苯乙烯丁二烯橡胶类聚合物。溶剂可以是N-甲基吡咯烷酮、丙酮、水等等。阴极活性材料、导电剂、粘合剂和溶剂的量可以是在锂电池中常规使用的量。

相似地,混合阳极活性材料、导电剂、粘合剂和溶剂,制备阳极活性材料组合物。将阳极活性材料组合物直接涂覆到Cu集流体上,或者,将阴极活性材料组合物流延到单独的基板上,将由此获得的阳极活性材料膜层压到Cu集流体上,以制备阳极板。阳极活性材料、导电剂、粘合剂和溶剂的量可以是在锂电池中常规使用的量。

锂金属、锂合金、含碳材料或石墨用作阳极活性材料。阳极活性材料组合物中的导电剂、粘合剂和溶剂与阴极活性材料组合物中的相同。如果需要,可以向阴极活性材料组合物和阳极活性材料组合物中加入增塑剂,以在极板内部产生孔。

隔板(separator)可以由常规用于锂电池的任何材料构成。对电解质离子移动的阻力小并且具有良好的吸收电解质溶液能力的材料是优选的。例如, 该材料可以是无纺或纺织织物, 选自玻璃纤维、聚酯、特富龙(Teflon)、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)及其组合。更具体地, 锂离子电池使用由聚乙烯、聚丙烯等构成的可卷绕的隔板, 并且锂离子聚合物电池使用具有浸渍有机电解质溶液的能力的隔板。隔板可以使用下面的方法制备。

混合聚合物树脂、填料和溶剂制备隔板组合物。将隔板组合物直接涂覆到电极上并干燥, 形成隔板膜。或者, 将隔板组合物流延到基板上并干燥, 然后剥离在基板上形成的隔板膜, 并层压到电极上。

对聚合物树脂没有特别限制, 其是用于极板用常规粘合剂的任意材料。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。特别是, 可以使用含有8-25重量%的六氟丙烯的偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物。

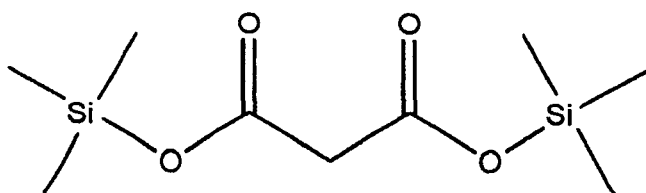
将隔板插在阴极板和阳极板之间, 形成电池组装体。缠绕或折叠电池组装体, 并将其放置在圆筒型或矩形电池壳体中。然后, 将本发明实施方式的有机电解质溶液注入电池壳体中, 获得锂离子电池。

或者, 将电池组装体制成两室(bicell)的形式, 然后将本发明实施方式的有机电解质溶液注入其中。之后, 将所得物放置在袋中并密封, 以获得锂离子聚合物电池。

参考下面的实施例更详细地描述本发明。仅仅以解释的目的给出下面的实施例, 而不意图限制本发明的范围。

#### 实施例1: 制备电解质溶液

将3重量%的式(4)表示的二(三甲基甲硅烷基)丙二酸酯作为添加剂加入到含有30体积%碳酸丙二醇酯和70体积%碳酸二甲酯的有机溶剂混合物中, 1M的LiPF<sub>6</sub>用作锂盐, 制备有机电解质溶液。



(4)

#### 实施例2: 制备电解质溶液

按照与实施例1的相同方式制备有机电解质溶液，不同之处在于加入5重量%由式(4)表示的二(三甲基甲硅烷基)丙二酸酯。

#### 实施例3: 制备电解质溶液

按照与实施例1的相同方式制备有机电解质溶液，不同之处在于加入1重量%由式(4)表示的二(三甲基甲硅烷基)丙二酸酯。

#### 实施例4: 制备电解质溶液

按照与实施例1相同的方式制备有机电解质溶液，不同之处在于加入0.1重量%由式(4)表示的二(三甲基甲硅烷基)丙二酸酯。

#### 实施例5: 制备电解质溶液

按照与实施例1的相同方式制备有机电解质溶液，不同之处在于使用3重量%乙基三甲基甲硅烷基丙二酸酯代替3重量%二(三甲基甲硅烷基)丙二酸酯。

#### 实施例6: 制备电解质溶液

按照与实施例1的相同方式制备有机电解质溶液，不同之处在于使用5重量%乙基三甲基甲硅烷基丙二酸酯代替3重量%二(三甲基甲硅烷基)丙二酸酯。

#### 实施例7: 制备电解质溶液

按照与实施例1的相同方式制备有机电解质溶液，不同之处在于使用1重量%乙基三甲基甲硅烷基丙二酸酯代替3重量%二(三甲基甲硅烷基)丙二酸酯。

#### 实施例8: 制备电解质溶液

按照与实施例1的相同方式制备有机电解质溶液，不同之处在于使用0.1重量%乙基三甲基甲硅烷基丙二酸酯代替3重量%二(三甲基甲硅烷基)丙二酸酯。

#### 对比例1: 制备电解质溶液

使用含有30体积%碳酸丙二醇酯和70体积%碳酸二甲酯的有机溶剂混合物以及用作锂盐的1M LiPF<sub>6</sub>，制备不含添加剂的有机电解质溶液。

#### 对比例2: 制备电解质溶液

将3重量%的丙二酸二甲酯作为添加剂加入到含有30体积%碳酸丙二醇酯和70体积%碳酸二甲酯的有机溶剂混合物中，1M的LiPF<sub>6</sub>用作锂盐，制备有机电解质溶液。

### 对比例3: 制备电解质溶液

按照与对比例2的相同方式制备有机电解质溶液, 不同之处在于加入5重量%的丙二酸二甲酯。

### 对比例4: 制备电解质溶液

将1重量%的丙二酸二甲酯作为添加剂加入到含有30体积%碳酸丙二醇酯和70体积%碳酸二甲酯的有机溶剂混合物中, 1M的 $\text{LiPF}_6$ 用作锂盐, 制备有机电解质溶液。

### 实施例9-16: 制备锂电池

混合96重量%石墨类粉末作为阳极活性材料、4重量%PVdf(聚偏二氟乙烯)作为粘合剂和100ml的NMP(N-甲基吡咯烷酮)。然后, 将陶瓷球放在混合物中, 共混约10小时。以300微米的间隔, 用刮漆刀将混合物流延到19微米厚的铜箔上, 获得阳极。将阳极放入90℃的烘箱中, 干燥约10小时, 以完全蒸去NMP。然后, 辊压阳极, 获得120微米厚的阳极, 将其切成 $2 \times 3\text{cm}^2$ 的矩形。

将100微米厚的金属锂膜辊压到20微米厚的铜箔上, 获得120微米厚的锂电极作为反电极。

使用 $2 \times 3\text{cm}^2$ 阳极、作为反电极的锂电极和实施例1-8中获得的有机电解质溶液制备半电池(half cell)。

### 对比例5-8: 制备锂电池

按照与实施例9-16相同的方式制备半电池, 不同之处在于使用对比例1-4中制备的有机电解质溶液。

### 试验例1: 电池的充电/放电

对使用实施例1和2和对比例1制备的有机电解质溶液获得的例电池(实施例9和10, 以及对比例5)进行充电/放电循环, 结果示于图1中。其中有机电解质溶液不含添加剂的电解质溶液对比例5的锂电池不可逆地分解电解质, 因此无法进行充电/放电。同时, 实施例9和10的锂电池正常地进行充电/放电。

### 试验例2: 电池循环

以1C的速率, 使实施例9-16和对比例5-8中制备的锂电池进行充电/放电循环。在100次循环后, 确定相对于初始容量的容量保持率, 结果示于表1中。

### 试验例3: 使用硅阳极的电池的循环试验

在实施例9-16和对比例5-8中制造的半电池中, 使用硅薄膜作为阳极代替石墨阳极, 并以1C速率进行充电/放电。在100次循环后, 确定相对于初始容量的容量保持率, 结果示于表1中。通过在20微米厚的铜箔上RF溅射硅至0.15微米的厚度, 制备硅薄膜。

表1

	100次循环后的容量保持率(%)(石墨阳极)	100次循环后的容量保持率(%)(硅薄膜阳极)
实施例9	96	83
实施例10	93	81
实施例11	91	80
实施例12	90	77
实施例13	95	84
实施例14	95	80
实施例15	94	83
实施例16	92	79
对比例5	82	53
对比例6	78	47
对比例7	75	49
对比例8	81	49

从表1可以看出, 当使用石墨阳极时, 对比例5-8的半电池具有约80%的容量保持率, 当使用硅薄膜阳极时, 其容量保持率为约50%, 而当使用石墨阳极时, 实施例9-16的半电池具有90%或更高的容量保持率, 当使用硅薄膜阳极时, 其容量保持率为80%或更高。因此, 使用本发明实施方式的有机电解质溶液的实施例9-16的半电池具有更好的电池性能。

本发明实施方式的有机电解质溶液和使用该有机电解质溶液的锂电池具有改善的还原分解稳定性, 由此降低了在第一次循环后的不可逆容量, 并改善了电池的充电/放电效率和寿命。该锂电池在室温下具有不变的化学性能并且在标准充电后具有均匀的厚度, 因此具有高可靠性。

虽然参考本发明示例性实施方式特别显示并描述了本发明, 本领域技

---

术人员应该理解，可以在不背离本发明的权利要求书所限定的精神和范围的情况下，对其进行各种形式和细节的变化。



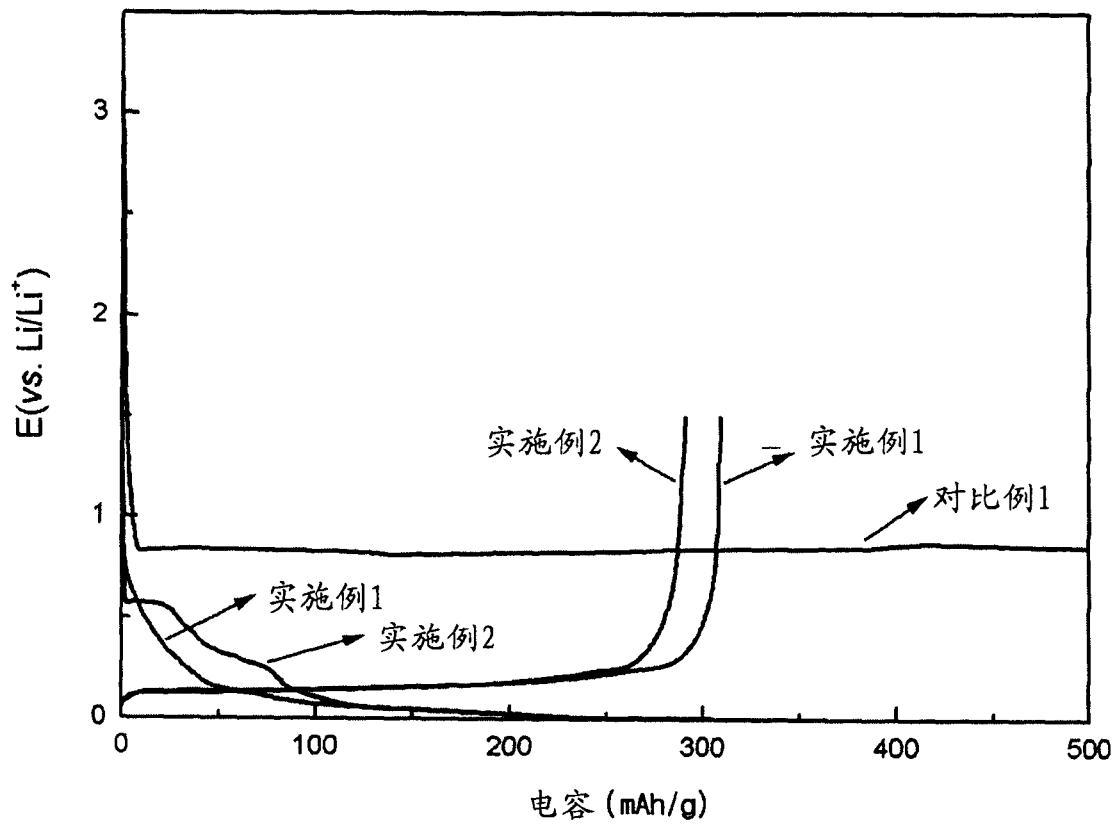


图 1