201635626

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201635626 A

(43)公開日： 中華民國 105 (2016) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：104136594 (22)申請日： 中華民國 104 (2015) 年 11 月 06 日

(51)Int. Cl.： *H01M10/052 (2010.01)* *H01M10/0567(2010.01)*

(30)優先權：2014/11/07 美國 14/536,522

(71)申請人：A123 系統有限責任公司 (美國) A123 SYSTEMS, LLC (US)
美國

(72)發明人：批呢爾 萊斯利 J・PINNELL, LESLIE J. (US)；坎皮恩 克里斯多夫 CAMPION, CHRISTOPHER (US)；高茲達茲 安東尼 S・GOZDZ, ANTONI S. (US)；趙政柱 CHO,JEONG JU (US)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：11 共 50 頁

(54)名稱

可充電電池組電池及用於其的電解液調配物

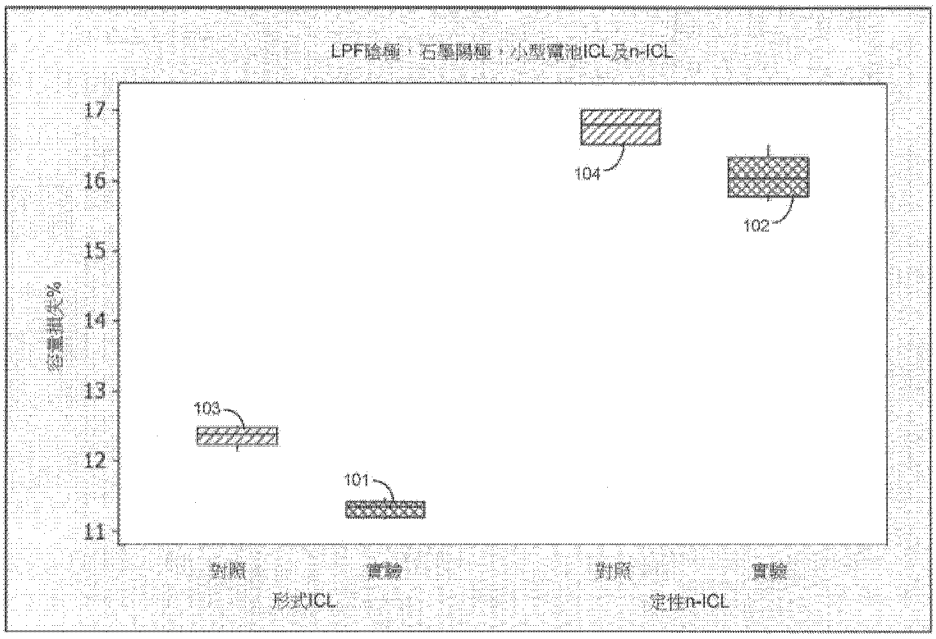
RECHARGEABLE BATTERY AND ELECTROLYTE FORMULATION FOR THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種可充電電池組電池，所述可充電電池組電池具有陽極、陰極及電解液調配物之特定組合。所述電解液調配物包含添加劑系統及鹽系統。所述添加劑系統包含含有磺醯基之第一添加劑、抗產氣劑以及第二添加劑。所述鹽系統包含鋰鹽及輔鹽。所揭露之電解液調配物在廣溫度範圍內具有低產氣及改良之效能。

A rechargeable battery cell having a specific combination of anode, cathode and electrolyte formulation is provided. The electrolyte formulation includes an additive system and a salt system. The additive system includes a first additive containing a sulfonyl group, an anti-gassing agent, and a second additive. The salt system includes a lithium salt and a co-salt. The disclosed electrolyte formulation has reduced gassing and improved performance over a wide temperature range.

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

101、103・・・形成

102、104・・・檢核

【發明說明書】

【中文發明名稱】用於循環中於廣溫度範圍內之低產氣的電解液配方

【英文發明名稱】ELECTROLYTE FORMULATION FOR REDUCED GASSING WIDE TEMPERATURE RANGE CYCLING

【相關申請案之交叉參考】

【0001】 本申請案為 2013 年 6 月 12 日提交之名稱為「在擴展之溫度範圍內之操作的非水性電解可充電電池組（Non-Aqueous Electrolytic Rechargeable Batteries for Extended Temperature Range Operation）」之國際專利申請案第 PCT/US2013/045513 號的部分接續申請案，所述專利申請案第 PCT/US2013/045513 號主張 2012 年 6 月 12 日提交之名稱為「微混合型電池組（Microhybrid Battery）」之美國臨時申請案第 61/658,712 號的優先權，且主張 2012 年 6 月 12 日提交之名稱為「具有非水性電解液與包含 S-O 鍵之溶劑的鋰離子電池（Lithium Ion Cell with Non-Aqueous Electrolyte with A Solvent Including an S-O Bond）」之美國臨時申請案第 61/658,704 號的優先權，其中之每一者的全部內容以全文引用之方式併入本文中用於所有目的。

【技術領域】

【0002】 本發明是關於一種電解液調配物，其包括可充電電池組中所用之特定比率內的至少一種含有磺醯基之第一添加劑、特定

鹽系統以及抗產氣添加劑。

【先前技術】

【0003】 可充電電池組是利用電化學反應產生能量。在典型可充電電池組中，所述電池組設計在室溫下或在接近室溫下實現最佳效能。極端高溫或低溫可能損害電池組之效能及/或壽命。為了解決極端溫度下之效能問題，電池組可整合加熱及/或冷卻系統，所述系統增加體積、重量、複雜性以及成本。在許多情況下，此可能限制電池組在極端溫度環境應用中之用途。

【0004】 最近，可充電電池組已經設計以具有擁有陽極、陰極及電解液組成物之特定組合的電池以在高溫下維持較長循環壽命，同時亦在低溫下傳輸功率。舉例而言，卓(Cho)在 WO 2013/188594 中揭露一種用於可充電電池組中的包括含有磺醯基之第一添加劑的電解液調配物，該專利以引用之方式併入本文中用於所有目的。如卓所揭露，在電解液中使用含有磺醯基之添加劑可提供在高溫下維持循環壽命且在低溫下傳輸功率之電池組，從而明顯地減少對熱管理系統之需要。

【0005】 卓特定揭露一種可充電電池組，包括非水性電解質溶液，所述非水性電解質溶液以 0.6 莫耳濃度-2 莫耳濃度包括鋰鹽 $LiPF_6$ 且包括有機溶劑混合物，所述有機溶劑混合物包含 35 體積%碳酸伸乙酯、5 體積%碳酸伸丙酯、50 體積%碳酸甲乙酯以及 10 體積%碳酸二乙酯；且以 0.1 重量%-5 重量%包括至少一種含有磺醯基之添加劑亞硫酸伸乙酯且以 0.2 體積%-8 體積%包括碳酸伸乙烯酯（vinylene carbonate, VC）。由卓提供的電解液調配物提供與鉛

酸電池組相比使發動機冷啟動之功率增加，且在高溫下維持較長循環壽命。

【0006】 在有機電解液中除碳酸伸乙烯酯以外亦使用含有磺醯基之添加劑提供穩定的、較低阻抗的可充電鋰離子電池組。含有磺醯基之添加劑可藉由與陽極反應以產生穩定固體電解質界面（solid electrolyte interface，SEI）來降低阻抗，所述固體電解質界面比不含所述添加劑之電解液更具離子導電性。另外，碳酸伸乙烯酯可在初次充電期間高效使碳類陽極鈍化，從而使 SEI 較不可溶，且因此可減少磺醯基添加劑之分解。

【發明內容】

【0007】 然而，本文諸位發明人已認識到，可提供基於卓所揭露之電解液的改良之電解液調配物來改良極端溫度效能及減少產氣。提供一種電解液調配物，包括含有磺醯基之第一添加劑、抗產氣劑、第二添加劑以及鹽系統。此外，所述調配物包含碳酸伸乙烯酯（vinylene carbonate, VC）及溶劑系統。所述電解液調配物可用於各種電池構造中，但可由於低產氣而在袋構造（pouch construction）中特定有益。

【0008】 所揭露之電解液調配物可在循環期間在廣溫度範圍內減少產氣。此外，可控制磺醯基添加劑與碳酸伸乙烯酯之間的比率來維持改良之 SEI 層以得到改良之電池循環效率。如本文所提供，經最佳化之電解液調配物在冷啟動期間降低/維持阻抗且提供改良之功率，同時亦在高溫循環及/或儲存期間減少產氣。

【0009】 如本文所提供，含有磺醯基之第一添加劑可為電解液調

配物之 0.1 重量%至 5 重量%。抗產氣劑可等於或低於電解液調配物之 2 重量%，同時第二添加劑可為電解液調配物之 0.1 重量%至 5 重量%。可選擇額外添加劑以減少碳酸伸乙烯酯之負載量，同時仍維持良好 SEI 產生。鹽系統可包括鋰鹽與輔鹽組合，其中所述輔鹽不會生成路易斯酸性分解。

【0010】 應理解，提供以上發明內容來以簡化形式介紹進一步描述於實施方式中之概念的選擇。其並非意欲識別所主張標的物之關鍵或必需特徵，所主張標的物之範疇唯一地由實施方式之後的申請專利範圍來界定。此外，所主張標的物並不限於解決上文或在本發明之任何部分中指出的任何缺點之實施方案。

【圖式簡單說明】

【0011】 圖 1 繪示在 LFP/石墨電池中，所述電解液調配物與對照電解液相比較之初始容量損失。

【0012】 圖 2 繪示在包括 NCM 陰極及石墨陽極之電池中，所述電解液調配物與對照電解液相比較之初始容量損失。

【0013】 圖 3 繪示在 LFP/石墨電池中，所述電解液調配物與對照電解液相比較之阻抗。

【0014】 圖 4 繪示在 NCM/石墨電池中，所述電解液調配物與對照電解液相比較之阻抗。

【0015】 圖 5A 繪示在 LFP/石墨電池中，在 1 秒脈衝功率下，所述電解液調配物與對照電解液相比較的在 23℃下之混合型脈衝功率容量（hybrid pulse power capability，HPPC）。

【0016】 圖 5B 繪示在 LFP/石墨電池中，在 10 秒脈衝功率下，所

述電解液調配物與對照電解液相比較的在 23℃下之混合型脈衝功率容量（HPPC）。

【0017】 圖 6A 繪示在 LFP/石墨電池中，在 1 秒脈衝功率下，所述電解液調配物與對照電解液相比較的在-20℃下之混合型脈衝功率容量（HPPC）。

【0018】 圖 6B 繪示在 LFP/石墨電池中，在 10 秒脈衝功率下，所述電解液調配物與對照電解液相比較的在-20℃下之混合型脈衝功率容量（HPPC）。

【0019】 圖 7 繪示在 LFP/石墨電池中，所述電解液調配物與對照電解液相比較的在-30℃下冷啟動測試產生之功率。

【0020】 圖 8 繪示使用所述電解液調配物之 NCM/石墨電池與使用對照電解液之 NCM/石墨電池相比較的在-30℃下冷啟動測試產生之功率。

【0021】 圖 9 繪示使用所述電解液調配物之 NCM/石墨電池與使用對照電解液之 NCM/石墨電池相比較的高溫循環壽命測試結果。

【0022】 圖 10 繪示在 55℃儲存使用所述電解液調配物之 LFP/石墨電池期間，與使用對照電解液相比較的體積變化。

【0023】 圖 11 繪示與所述電解液調配物一起使用的例示性袋構造。

【實施方式】

【0024】 現將藉由實例且參考上文所列之說明實施例來描述本發明之態樣。在一或多個實施例中可實質上相同之組分、方法步驟及其他要素經協同識別且以最小重複進行描述。然而，應注意，

協同識別之要素在一定程度上亦可不同。

【0025】 本發明提供一種經最佳化之電解液調配物，其包括含有磺醯基之第一添加劑、抗產氣劑、降低阻抗之第二添加劑以及鹽系統。如圖 1 及圖 2 中所繪示，與對照電解液調配物相比較，此經最佳化之電解液調配物為初始容量損失提供之不可預期的改良。此外，如圖 3、圖 4、圖 5A、圖 5B、圖 6A 以及圖 6B 中所繪示，與對照電解液調配物相比較，經最佳化之電解液調配物提供類似及/或降低之直流電阻（direct current resistance，DCR）及交流電阻（alternating current resistance，ACR）。經最佳化之電解液調配物更展示如圖 7 及圖 8 中所繪示的改良之冷啟動功率，及如圖 9 中所繪示的在廣溫度範圍內在循環中之不可預期的改良。此外，如圖 10 中所繪示，特定電解液調配物具有降低阻抗，同時減少產氣之不可預期的結果。如圖 11 中所繪示，電解液調配物之低產氣允許在各種電池構造，特定言之袋構造中使用所述電解液調配物。

【0026】 如上文所提供，電解液調配物在高溫下提供低產氣，同時仍在極低溫度下提供低阻抗，且提供良好 SEI 產生。表 1 中展示根據本發明之實例性電解液調配物的添加劑及鹽系統範圍。

表 1：電解液調配物

	範圍
添加劑系統	
含有磺醯基之第一添加劑	0.1 重量%至 5 重量%
碳酸伸乙烯酯	0.1 重量%至 5 重量%
抗產氣添加劑	小於 2 重量%
第二添加劑	0.1 重量%至 5 重量%
鹽系統	
鋰鹽	0.1 莫耳濃度至 2.0 莫耳濃度
輔鹽	0.05 莫耳濃度至 0.25 莫耳濃度

【0027】 如上表中所示，電解液調配物可視為具有添加劑系統及鹽系統。所述添加劑系統包括各自小於 5 重量%之組分。如所揭露之添加劑系統包含含有磺醯基之第一添加劑、碳酸伸乙烯酯、抗產氣添加劑以及第二添加劑。含有磺醯基之第一添加劑、碳酸伸乙烯酯、抗產氣添加劑以及第二添加劑的組合降低阻抗且加強 SEI 層。

【0028】 此外，所揭露之添加劑系統中的抗產氣添加劑減少因其他添加劑（諸如含有磺醯基之第一添加劑）中之一者或多者之反應而可能引起的氣體生成。電解液添加劑系統經特定地設計以藉由提供以下調配物來控制氣體生成且減輕來自一些添加劑所增加之阻抗，諸如由抗產氣添加劑及 SEI 形成添加劑所增加之阻抗，所述調配物可允許較低重量百分比的含有磺醯基之添加劑、較低重量百分比之 SEI 形成添加劑與鹽系統組合使用。

【0029】 由於包含輔鹽，所揭露之鹽系統使得能夠使用較低量之 $LiPF_6$。輔鹽是由不在分解期間生成路易斯酸性物質之族群中選出。包含輔鹽具有以下不可預期的作用：由於由 $LiPF_6$ 分解形成之路易斯酸性產物濃度較低，允許使用較低重量百分比的至少一種含有磺醯基之添加劑。較低重量百分比的至少一種含有磺醯基之添加劑更具有以下不可預期的益處：允許較低量之抗產氣劑以減少一般在抗產氣劑之情況下遭遇的高阻抗作用。與使用抗產氣添加劑與含有磺醯基之添加劑組合相反，此獨特調配物產生具有低產氣及降低之阻抗的電池。

【0030】 在使用中，電解液調配物提供改良之電池組。舉例而言，可充電電池組可包含陽極（也稱為負電極）、陰極（也稱為正

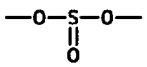
電極）、分隔件以及非水性電解質溶液，諸如本發明之電解液。包括如本文所揭露之電池的可充電電池組具有低產氣，在廣溫度範圍內維持長循環壽命，降低阻抗，且在冷啟動期間改良功率。作為另一個實例，可在鋰離子電池組中使用電解液調配物。

【0031】 如上文所提供，電解液調配物為非水性電解溶液，且可包含添加劑系統及鹽系統。添加劑系統可包含含有磺醯基之第一添加劑、碳酸伸乙烯酯、抗產氣添加劑以及第二添加劑。在一個實例中，鹽系統可包含 $LiPF_6$ 及輔鹽。此外，溶液包含溶劑系統。

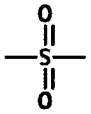
【0032】 至少一種含有磺醯基之第一添加劑可減少碳酸伸乙烯酯之負載量，同時仍維持良好 SEI 產生。舉例而言，含有磺醯基之第一添加劑可由式（1）表示：

$$R_1—A—R_2 \quad (1)$$

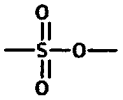
【0033】 其中，R_1 及 R_2 獨立地表示可經芳基或鹵素原子取代之烷基；可經烷基或鹵素原子取代之芳基；或可一起與-A--連在一起以形成可更含有不飽和鍵之環狀結構，其中「A」由自包括下述者之族群中選出的式表示：



（2）

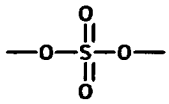


（3）



（4）

及



（5）

【0034】 R_1或R_2可為具有1個至4個碳原子之烷基，其可特定例示為甲基、乙基、丙基、異丙基以及丁基。能夠取代烷基之芳基的實例包含苯基、萘基以及蒽基，其中，苯基更佳。能夠取代烷基之鹵素原子的實例包含氟原子、氯原子以及溴原子。多個這些取代基可取代烷基，且亦可允許芳基及鹵素基團之同時取代

【0035】 由R_1及R_2彼此結合且與--A--一起結合形成之環狀結構為四員或大於四員環，且可含有雙鍵或三鍵。由R_1及R_2彼此結合形成之結合基團的實例包含--CH_2--、--$CH_2CH_2CH_2$--、--$CH_2CH_2CH_2CH_2$--、--$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$--、--CH=CH--、--CH=$CHCH_2$--、--CH_2CH=$CHCH_2$--以及-$CH_2CH_2C{\equiv}CCH_2CH_2$--。這些基團中之一個或多個氫原子可由烷基、鹵素原子、芳基等取代。

【0036】 具有如由式（2）表示之「A」的分子的具體實例包含直鏈亞硫酸酯。舉例而言，亞硫酸二甲酯、亞硫酸二乙酯、亞硫酸甲乙酯、亞硫酸甲丙酯、亞硫酸乙丙酯、亞硫酸二苯酯、亞硫酸甲苯酯、亞硫酸乙酯、亞硫酸二苄酯、亞硫酸苄甲酯，以及亞硫酸苄乙酯；環狀亞硫酸酯，諸如亞硫酸伸乙酯、亞硫酸伸丙酯、亞硫酸伸丁酯、亞硫酸伸乙烯酯、亞硫酸伸苯乙酯、亞硫酸 1-甲基-2-伸苯乙酯以及亞硫酸 1-乙基-2-伸苯乙酯；以及此類直鏈亞硫酸酯及環狀亞硫酸酯之鹵化物。

【0037】 具有如由式（3）表示之「A」的分子的具體實例包含直鏈碸，諸如二甲碸、二乙碸、乙基甲基碸、甲基丙基碸、乙基丙

基碸、二苯碸、甲基苯基碸、乙基苯基碸、二苄碸、苄基甲基碸以及苄基乙基碸；環狀碸，諸如環丁碸、2-甲基環丁碸、3-甲基環丁碸、2-乙基環丁碸、3-乙基環丁碸、2,4-二甲基環丁碸、環丁烯碸、3-甲基環丁烯碸、2-苯基環丁碸以及 3-苯基環丁碸；以及此類直鏈碸及環狀碸之鹵化物。

【0038】 具有如由式（A）表示之「A」的分子的具體實例包含直鏈磺酸酯，諸如甲烷磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、甲磺酸丙酯、乙磺酸甲酯、乙磺酸乙酯、乙磺酸丙酯、苯磺酸甲酯、苯磺酸乙酯、苯磺酸丙酯、甲磺酸苯酯、乙磺酸苯酯、丙磺酸苯酯、苄基磺酸甲酯、苄基磺酸乙酯、苄基磺酸丙酯、甲磺酸苄酯、乙磺酸苄酯以及丙磺酸苄酯；環狀磺酸酯，諸如 1,3-丙磺內酯、1,4-丁磺內酯、3-苯基-1,3-丙磺內酯以及 4-苯基-1,4-丁磺內酯；以及此類直鏈磺酸酯及環狀磺酸酯之鹵化物。

【0039】 具有如由式（5）表示之「A」的分子的具體實例包含鏈硫酸酯，諸如硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、硫酸乙酯甲酯、硫酸甲酯丙酯、硫酸乙酯丙酯、硫酸甲酯苯酯、硫酸乙酯苯酯、硫酸苯酯丙酯、硫酸苄甲酯以及硫酸苄乙酯；環狀硫酸酯，諸如乙二醇硫酸酯、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、2,3-丁二醇硫酸酯、伸苯乙基二醇硫酸酯、伸甲基苯乙基二醇硫酸酯以及伸乙基苯乙基二醇硫酸酯；以及此類鏈硫酸酯及環狀硫酸酯之鹵化物。

【0040】 可在電解液調配物中單獨使用由式（1）表示之分子，或可組合使用此類分子中之兩者或大於兩者。

【0041】 由式（1）表示的含有磺醯基之第一添加劑例示為亞硫

酸伸乙酯、亞硫酸二甲酯、環丁碸、環丁烯碸以及磺內酯。

【0042】 非水性電解質溶液之有機溶劑中所含有的由式（1）表示第一添加劑的量較佳在 0.05 體積%至 100 體積%、0.05 體積%至 60 體積%、0.1 體積%至 15 體積%或 0.5 體積%至 2 體積%之範圍內。或者，第一添加劑在電解液調配物之 0.1 重量%至 5 重量%、0.1 重量%至 3 重量%或 0.1 重量%至 1 重量%之範圍內。一些由式（1）表示之第一添加劑在室溫下為固體，此類分子較佳以等於或低於對所用有機溶劑之飽和溶解度的量，且更佳以飽和溶解度之 60 重量%或小於 60 重量%的量，且再更佳以 30 重量%或小於 30 重量%的量加以使用。因此，添加劑在預期使用溫度範圍內，諸如在-30℃與+60℃之間保持溶解在有機溶劑中且處於其溶液中。

【0043】 碳酸伸乙烯酯在初次充電期間高效使碳類陽極鈍化，且因此可藉由使 SEI 較不可溶而減少添加劑之分解。碳酸伸乙烯酯可以電解液調配物之 0.1 重量%至 5 重量%進行添加。可調節碳酸伸乙烯酯量以使得碳酸伸乙烯酯與含有磺醯基之添加劑的比率（VC:--A--）經最佳化以減少碳酸伸乙烯酯之負載量，同時仍維持優良 SEI 層以用於改良之電池循環效率。在一個實例中，VC:--A--之間的比率可為 1:1。在另一個實例中，VC:--A--之間的比率可為 2:1.5。在又另一個實例中，VC:--A--之間的比率可為 2:1。

【0044】 此外，在添加劑系統中，可向電解液中添加抗產氣劑以在電池壽命期間減少氣體形成。在一些實例中，抗產氣劑可經由使陰極活性材料中催化性位點失效之路徑來起作用。儘管抗產氣劑典型地增加電池之阻抗，但本發明所揭露之電解液調配物提供改良及/或維持之阻抗水準。特定言之，本發明中之電解液調配物

使得能夠降低抗產氣劑之負載量，其與添加劑及鹽系統之特定組合偶合而進一步降低電池阻抗。

【0045】 在一些實例實施例中，抗產氣劑可以小於電解液調配物之 2.0 重量%、小於 1.5 重量%或小於 1.0 重量%存在。舉例而言，抗產氣劑可由下述者中之至少一者中選出：1,5,2,4-二氧雜二噻烷-2,2,3,3-四氧化物（MMDS）、丙-1-烯-1,3-磺內酯（prop-1-ene-1,3-sultone，PrS）或 1,3-丙磺內酯。在另一個實例中，抗產氣劑可為下述者中之至少一或多者：1,5,2,4-二氧雜二噻烷-2,2,3,3-四氧化物（MMDS）、丙-1-烯-1,3-磺內酯（PrS）或 1,3-丙磺內酯。

【0046】 在其他實例中，可選擇在電池壽命期間減少氣體形成的其他抗產氣劑。在一個實例中，可使用 1,3-丙磺內酯。抗產氣劑可不同於所述至少一種含有磺醯基之第一添加劑，且在所述含有磺醯基之添加劑以外進行使用。可注意到，抗產氣劑及含有磺醯基之添加劑可在電解液內起不同作用。

【0047】 此外，如上文所提供，添加劑系統可包含第二添加劑。第二添加劑可用於減少碳酸伸乙烯酯之負載量，同時仍維持良好 SEI 產生以用於改良之電池循環效率。第二添加劑可以小於電解液調配物之 5 重量%存在。舉例而言，第二添加劑可以 0.1 重量%至 5.0 重量%存在。在一個實施例中，可使用大於一種第二添加劑以進一步降低阻抗，同時在廣溫度範圍內維持氣體抑制及良好循環壽命。在一個實例中，可包含碳酸氟乙烯酯（fluoroethylene carbonate，FEC）作為第二添加劑。

【0048】 除添加劑系統以外，電解液調配物亦包含鹽系統。鹽系

統包括鋰鹽及輔鹽。特定言之，用於非水性電解溶液之鹽系統包含鋰鹽與輔鹽組合，其中所述輔鹽不會由於分解而產生路易斯酸性產物。所選擇之鹽系統藉由將鋰鹽與不顯示 $LiPF_6$ 缺點之輔鹽組合來維持所述鋰鹽（例如 $LiPF_6$ 鹽）之益處。藉由選擇輔鹽與鋰鹽組合，有可能解決源自 $LiPF_6$ 分解機制之強路易斯酸，諸如 PF_5 及 OPF_3。

【0049】 可選擇鋰鹽以具有類似於 $LiPF_6$ 之特性的有益特性。舉例而言，鋰鹽可由包括下述者之族群中選出：$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(CF_3CF_2SO_2)_2$、$LiN(CFSO_2)(C_4F_9SO_2)$以及 $LiC(CF_3SO_2)_2$。

【0050】 輔鹽可由具有以下特性中之至少一或多者的鹽中選出：不容易進行分解之鹽；在分解期間不生成路易斯酸性物質之鹽，其經由電解液分解路徑進一步減少產氣；對質子溶劑或溶劑系統中之質子雜質具有抗性的鹽；固有地低產氣之鹽；以及在低溫下具有良好導電性且在電池中，尤其在低溫下不增加阻抗之鹽。此外，所選擇之輔鹽可具有以下其他特性中之一或多者：在含碳溶劑中之高溶解度、跨溫度範圍之良好導電性以及不增加阻抗。舉例而言，可選擇不在分解期間產生或生成路易斯酸性分解產物之輔鹽。在一個實例中，可選擇不在熱解期間產生或生成路易斯酸性分解產物之輔鹽。

【0051】 作為一個實例而不作為限制，輔鹽可包含例如醯亞胺鹽、三氟甲磺酸鹽、有機硼酸鹽以及其氟化類似物。醯亞胺鹽之實例可包含雙（三氟甲烷）磺醯胺鋰鹽（bis(trifluoromethane)sulfonamide lithium，LiTFSI）及雙五氟乙磺

醯亞胺鋰（lithium bis pentafluoroethanesulfonyl imide，LiBETI）。三氟甲磺酸鹽之實例可包含三氟甲烷磺酸鋰（$LiSO_3CF_3$）。有機硼酸鹽之實例可包含二草酸根合硼酸鋰（lithium bisoxalatoborate，LiBOB）及其氟化類似物，諸如二氟二草酸根合硼酸鋰（lithium difluorobisoxalataoborate，LiFOB）。

【0052】 在一個特定實施例中，鹽系統可包含 $LiPF_6$及磺醯胺鋰鹽。作為另一個非限制性具體實例，鹽系統可包含 $LiPF_6$及 LiTFSI。

【0053】 鹽系統可包含至多 2.0 莫耳濃度、或 0.5 莫耳濃度至 1.5 莫耳濃度、或 0.5 莫耳濃度至 1.0 莫耳濃度、或 0.85 莫耳濃度至 1.5 莫耳濃度之鋰鹽。輔鹽可以鹽系統中鹽之全部莫耳負載量的一部分存在。輔鹽可以至多 0.25 莫耳濃度、或 0.05 莫耳濃度至 0.15 莫耳濃度、或 0.05 莫耳濃度至 0.2 莫耳濃度、或 0.05 莫耳濃度至 0.25 莫耳濃度存在。

【0054】 除添加劑系統及鹽系統以外，電解液調配物中可包含有機溶劑系統。有機溶劑之實例包含環狀碳酸酯，諸如碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯及碳酸伸丁酯；鏈碳酸酯，諸如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯及碳酸甲乙酯；環酯，諸如 γ-戊內酯；鏈酯，諸如乙酸甲酯及丙酸甲酯；環狀醚，諸如四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃及四氫哌喃；鏈醚，諸如二甲氧基乙烷及二甲氧基甲烷；環狀磷酸酯，諸如磷酸伸乙基甲酯及磷酸乙基伸乙酯；鏈磷酸酯，諸如磷酸三甲酯及磷酸三乙酯；其鹵化物；除由式（1）表示的那些之外的含硫有機溶劑以及碳酸乙烯基伸乙酯（vinyl ethylene carbonate，VEC）及碳酸伸氟乙酯（fluoroethylenecarbonate，FEC）、聚(乙二醇)二丙烯酸酯。這些有機溶劑可單獨使用，或此類溶劑中之兩者或大

於兩者可組合使用。

【0055】 在一個例示性實例中，電解液調配物可包括含有 $LiPF_6$ 及 LiTFSI 之輔鹽；包含碳酸伸乙酯（ethylene carbonate，EC）、碳酸甲乙酯（ethyl methyl carbonate，EMC）、碳酸二乙酯（diethyl carbonate，DEC）及碳酸伸丙酯（propylene carbonate，PC）之溶劑系統；作為含有磺醯基之添加劑存在的亞硫酸伸乙酯（ethylene sulfite，ES）；作為額外添加劑之碳酸伸乙烯酯（vinylene carbonate，VC）及碳酸伸氟乙酯（fluoroethylene carbonate，FEC）；以及作為抗產氣劑之 1,3-丙磺內酯（1,3-propane sultone，PS）。

【0056】 可充電電池組含有正電極。在一些實例中，正電化學活性材料可為鋰金屬氧化物。舉例而言，氧化鋰鈷（$LiCoO_2$）可用作正電化學活性材料。在一些其他實例中，正電化學活性材料可為由下述族群中選出之鋰過渡金屬含氧陰離子材料。

【0057】 （a）調配物 $Li_x(M'_{1-a}M''_a)_y(XO_4)_z$、$Li_x(M'_{1-a}M''_a)_y(OXO_4)_z$ 或 $Li_x(M'_{1-a}M''_a)_y(X_2O_7)_z$，其在 27℃下之電導率為至少約 10^{-8} 西門子/公分（S/cm），其中 M'為第一排過渡金屬，X 為磷、硫、砷、硼、鋁、矽、釩、鉬及鎢中之至少一者，M''為一種或多種第 IIA 族、第 IIIA 族、第 IVA 族、第 VA 族、第 VIA 族、第 VIIA 族、第 VIIIA 族、第 IB 族、第 IIB 族、第 IIIB 族、第 IVB 族、第 VB 族及第 VIB 族金屬，$0.0001 < a \leq 0.1$，且 x、y 及 z 大於 0 且具有這樣的值：x 加 y(1-a)乘以 M'之形式價加 ya 乘以 M''之形式價等於 z 乘以 XO_4、X_2O_7 或 OXO_4 基團之形式價。

【0058】 （b）調配物 $(Li_{1-a}M''_a)_xM'_y(XO_4)_z$、$(Li_{1-a}M''_a)_xM'_y(OXO_4)_z$ 或 $(Li_{1-a}M''_a)_xM'_y(X_2O_7)_z$，其在 27℃下之電導率為至少約 10^{-8} 西門

子/公分，其中 M'為第一排過渡金屬，X 為磷、硫、砷、硼、鋁、矽、釩、鉬及鎢中之至少一者，M"為一或多種第 IIA 族、第 IIIA 族、第 IVA 族、第 VA 族、第 VIA 族、第 VIIA 族、第 VIIIA 族、第 IB 族、第 IIB 族、第 IIIB 族、第 IVB 族、第 VB 族及第 VIB 族金屬，$0.0001 < a \leq 0.1$，且 x、y 及 z 大於 0 且具有這樣的值：x 加 y(1-a)乘以 M'之形式價加 ya 乘以 M"之形式價等於 z 乘以 XO_4、X_2O_7 或 OXO_4 基團之形式價。

【0059】 (c)調配物 $(Li_{b-a})M''_a)_xM'_y(XO_4)_z$、$(Li_{b-a})M''_a)_xM'_y(OXO_4)_z$ 或 $(Li_{b-a})M''_a)_xM'_y(X_2O_7)_z$，其在 27℃下之電導率為至少約 10^{-8} 西門子/公分，其中 M'為第一排過渡金屬，X 為磷、硫、砷、硼、鋁、矽、釩、鉬及鎢中之至少一者，M"為一或多種第 IIA 族、第 IIIA 族、第 IVA 族、第 VA 族、第 VIA 族、第 VIIA 族、第 VIIIA 族、第 IB 族、第 IIB 族、第 IIIB 族、第 IVB 族、第 VB 族及第 VIB 族金屬，$0.0001 < a \leq 0.1$，$a \leq b \leq 1$，且 x、y 及 z 大於 0 且其值使得 (b-a)x 加 y(1-a)乘以 M'之形式價加 ya 乘以 M"之形式價等於 z 乘以 XO_4、X_2O_7 或 OXO_4 基團之形式價。

【0060】 在其他實例中，陰極活性材料為具有所述 $(Li_{1-x}Z_x)MPO_4$ 之鋰過渡金屬磷酸鹽化合物，其中 M 為釩、鉻、錳、鐵、鈷及鎳中之一或多者，Z 為鈦、鋯、鈮、鋁、鉭、鎢或鎂中之一或多者，且 x 在 0 至 0.05 範圍內；或 $Li_{1-x}MPO_4$，其中 M 是由包括釩、鉻、錳、鐵、鈷及鎳之族群中選出；且 $0 \leq x \leq 1$。

【0061】 在又另一個實例中，正電化學活性材料為鋰金屬磷酸鹽，例如磷酸鋰鐵。正電化學活性材料可以比表面積大於 5 平方公尺/克、10 平方公尺/克或大於 15 平方公尺/克、或大於 20 平方

公尺/克或甚至大於 30 平方公尺/克之粉末或顆粒的形式存在。

【0062】 舉例而言，陰極可包括鋰金屬磷酸鹽。在一個實例中，鋰金屬磷酸鹽可為磷酸鋰鐵（$LiFePO_4$）。此外，$LiFePO_4$ 可具有橄欖石結構，且製成即使在高溫下及在可氧化有機溶劑（例如電解液）之存在亦以其去鋰化形式格外穩定的極小且具有高比表面積之粒子，因此使得能夠得到具有極高充電及放電速率能力之安全鋰離子電池組，但其亦在數百或甚至數千之高速率循環期間展現其鋰嵌入及脫嵌容量之極佳保持。

【0063】 可充電電池組含有能夠嵌入及釋放鋰之負電極。舉例而言，陽極可包括石墨或矽/石墨電化學活性材料。在一個實例中，當使用含石墨碳材料時，可使用由藉由退火來處理各種來源之軟質（石墨化）間距而製成的人工石墨、經純化天然石墨；或用例如瀝青進行多種表面處理之這些石墨。

【0064】 對使用前述活性材料製造負電極或正電極之方法無限制。在一個實例中，將電活性材料與黏合劑、導電材料、溶劑等混合以製備漿料，其中隨後將漿料塗佈在集電器之基板上，其接著乾燥以產生電極。此外，可對此類電極材料進行捲筒形成或壓縮模製以將其分別製造成片材或球粒。

【0065】 用於製造電極黏合劑的類型不受特別限制，只要其對用於製造電極之溶劑及電解溶液穩定即可。黏合劑之實例包含樹脂聚合物，諸如聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、芳香族聚醯胺及纖維素；橡膠聚合物，諸如苯乙烯-丁二烯橡膠、異戊二烯橡膠、丁二烯橡膠及乙烯-丙烯橡膠；熱塑性彈性聚合物，諸如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其氫化產物、苯乙烯-乙烯-苯乙

烯嵌段共聚物及其氫化產物；柔性樹脂聚合物，諸如間規 1,2-聚丁二烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及丙烯-α-烯烴（具有 2 個至 12 個碳原子）共聚物；以及氟碳聚合物，諸如聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯及聚四氟乙烯-乙烯共聚物。

【0066】 作為黏合劑，吾人亦可使用具有鹼金屬離子（尤其鋰離子）導電性之聚合物調配物。作為此類離子導電聚合物調配物，這些調配物可用於由聚合化合物與鋰鹽或與鹼金屬鹽組合而製成之複合物系統中。

【0067】 負電極材料及黏合劑可以各種方式混合。舉例而言，可混合兩者之粒子，或可用纖維黏合劑纏捲負電極材料之粒子以產生混合物，或可將黏合劑之層沈積在負電極粒子之表面上。在一個實例中，黏合劑與負電極材料之混合比率可為所述負電極材料之 0.1 重量%至 30 重量%。在另一個實例中，黏合劑與負電極材料之混合比率可為所述負電極材料之 0.5 重量%至 10 重量%。以超出 30 重量%之量添加黏合劑可能升高電極之內部電阻，且低於 0.1 重量%之量可能使集電器與負電極材料之間的黏結強度變弱。

【0068】 在混合負電極材料及黏合劑中，可共同混合導電材料。因為所用導電材料之類型不受限制，所以所述導電材料可為金屬或非金屬。舉例而言，金屬導電材料可由諸如 Cu 或 Ni 之金屬元素構成。在另一個實例中，非金屬導電材料可為碳材料，諸如石墨、碳黑、乙炔黑以及科琴黑（Ketjen black）。導電材料之平均粒徑可為 1 微米或小於 1 微米。

【0069】 在一個實例中，導電材料之混合比率可為負電極材料之 0.1 重量%至 30 重量%。在另一個實例中，導電材料之混合比率可

為負電極材料之 0.5 重量%至 15 重量%。大於 0.1 重量%的導電添加劑之混合比率可在電極內提供充分形成的導電材料間之導電路徑。

【0070】 上文提及的至少含有負電極材料及黏合劑之混合物可施用於集電器箔上。將混合物施用於集電器上可藉由所屬領域中具通常知識者已知之手段來進行。舉例而言，當混合物為漿料時，可藉由輥塗將漿料施用至集電器上。在另一個實例中，當混合物含有溶劑時，可使溶劑乾燥以移除溶劑，從而可製備電極。

【0071】 含有正電活性材料之正電極在緻密化或壓延步驟之後使用氮吸附布魯諾爾-埃米特-泰勒（Brunauer-Emmet-Teller，BET）方法所量測的電極比表面積大於 5 平方公尺/克。正電極在集電器各側面上之厚度可小於 125 微米，例如在約 50 微米至 125 微米之間，或在約 80 微米至 100 微米之間，且孔隙體積分率在約 40 體積%與 70 體積%之間。活性材料典型地以約 10 毫克/平方公分至 20 毫克/平方公分，且典型地約 11 毫克/平方公分至 15 毫克/平方公分負載。

【0072】 陰性活性材料可由使用氮吸附布魯諾爾-埃米特-泰勒（BET）方法所量測之比表面積大於約 2 平方公尺/克或 4 平方公尺/克或甚至約 6 平方公尺/克的粉末或顆粒組成。負電極在集電器兩側上之厚度可小於 75 微米，例如在約 20 微米至 65 微米之間，或在約 40 微米至 55 微米之間，且孔隙體積分率在約 20 體積%與 40 體積%之間。活性材料可典型地以約 5 毫克/平方公分-20 毫克/平方公分，或約 4 毫克/平方公分至 5 毫克/平方公分負載。

【0073】 可注意到，對正電極之製造方法無特別限制，且可採用

與如上文所描述之負電極類似的方法。

【0074】 可注意到，對用於本發明電池之分隔件的源材料或形態無特定限制。分隔件用以分隔所述負電極及正電極以避免其物理接觸。在一個實例中，分隔件可具有高離子滲透性及低電阻。用於分隔件之材料可較佳地由在針對電解溶液之穩定性中及在液體保持特性中極佳的那些材料中選出。舉例而言，非編織織物或由聚烯烴（諸如聚乙烯及聚丙烯）製成之多孔膜可用作分隔件，其中浸漬電解溶液。

【0075】 用於使用此類非水性電解溶液、負電極、正電極、外部容器以及分隔件來製造非水性電解溶液電池的方法沒有特定限制，且可由一般採用之那些方法中選出。除此類非水性電解溶液、負電極、正電極、外部罐或袋材料以及分隔件之外，本發明之非水性電解電池可更包括墊圈、密封板以及電池殼。在一個實例中，由於電解液在廣溫度範圍內之低產氣，本發明之非水性電解溶液電池可構建為袋。

【0076】 如本文所描述電池組顯示在預期可操作所述電池組之廣溫度範圍內有利的特性。舉例而言，電池組能夠在-30℃與+60℃之間操作。此外，具有所揭露之電解液調配物的電池組具有低產氣及降低的阻抗。電池組的降低之阻抗在增加低溫下之效能及延長電池組壽命兩者中至關重要。有利且不可預期之特性可經由包括下述者之電解液調配物來達成：有機溶劑、含有磺醯基之第一添加劑、碳酸伸乙烯酯、抗產氣劑、減少碳酸伸乙烯酯負載量之第二添加劑以及鹽系統，其中鋰鹽與輔鹽組合，其中所述輔鹽不會生成路易斯酸性分解產物。可調節碳酸伸乙烯酯量以使得含有磺醯基之添加劑與

碳酸伸乙烯酯的比率經最佳化以減少碳酸伸乙烯酯之負載量，同時仍維持優良 SEI 層以用於改良之電池循環效率。

【0077】 一般而言，較厚電極層（及較高活性材料負載量）為電池組提供較大總容量。然而，較厚層亦增加電極阻抗。與常規實踐相反且根據一或多個實施例，可在低阻抗（高速率）電池中使用高容量之厚層。在維持充分孔隙體積的同時使用高比表面積活性材料，在不使阻抗增加至不可接受之高程度的情況下提供所需容量。

【0078】 就電池組容器而言，低產氣之電解液調配物允許在袋中以及在其他構造中使用。

【0079】 電解液中有機溶劑之選擇在降低阻抗中亦至關重要。在一些實施例中，電解液有利地不含 γ-丁內酯，因為當電池組充電時，γ-丁內酯可能在負電極處進行還原性氧化（參見佩蒂邦（Petibon）等人，*電化學學會志（Journal of the Electrochemical Society）*，**160**(1) A117-A124(2013)）。所得分解產物可能造成分隔件堵塞。堵塞可能隨後增加負電極之表面電阻，因此增加陽極處之阻抗，隨著循環進行導致顯著容量損失。

【0080】 另外，在非水性有機電解液中除碳酸伸乙烯酯（VC）以外使用由式（1）表示之添加劑產生穩定的較低阻抗之鋰離子電池組。在不受任何特定理論束縛的情況下，添加劑似乎藉由與陽極反應產生 SEI 來降低阻抗，所述 SEI 比不含所述添加劑之電解液更具離子導電性。另外，VC 在初次充電期間高效使碳類陽極鈍化。VC 藉由使 SEI 較不可溶來防止添加劑分解。

【0081】 SEI 來源於石墨類陽極在有機電解液中之熱力學不穩定

性。電池組首次充電（稱為形成）時，石墨與電解液反應。此形式多孔鈍化層，稱為固體電解質界面（SEI），其保護陽極不受進一步攻擊，調節充電速率且限定電流。此反應亦幾乎不消耗鋰。在高溫下，或當電池組完全運作降至零電荷（「深度循環」）時，SEI可部分地溶解至電解液中。在高溫下，電解液亦可分解且副反應加速，潛在地導致熱失控。當溫度變得較低時，將形成另一個保護層，但可能消耗較多鋰，導致較高容量損失。因此，SEI在高溫下之穩定性（本文所描述之電池組的一個益處）在增加電池組壽命中至關重要。此外，本文所描述之電池組在廣溫度範圍內提供低產氣。

【0082】 然而，若SEI層變得過厚，則其實際上變為鋰離子之障壁，從而增加阻抗。SEI層之厚度可影響功率效能，其對電動車輛至關重要。

【0083】 一種界定電池阻抗之方式為量測面積比阻抗。可測定總電池或特定接面（諸如陽極或陰極）之阻抗值。面積比阻抗（area specific impedance，ASI）為關於表面積正規化的裝置之阻抗，且定義為使用LCZ計或頻率回應分析器在1千赫茲下所量測之阻抗（歐姆）乘以對置電極之表面積（平方公分）。此量測典型地藉由向電池施加小（例如 5 毫伏）正弦電壓且量測所得電流響應來進行。所得響應可由同相分量及異相分量描述。阻抗在 1 千赫茲下之同相（真實或電阻性）分量隨後乘以對置電極之表面積（平方公分）以得到面積比阻抗。面積比阻抗可用於確定陽極處或陰極處之阻抗。

【0084】 在一個方面，可充電電池組用於以微混合型電池組形式

操作之電池組系統中。微混合型電池組（或具有起動-停止特徵之車輛）使得車輛之內燃機能夠在所述車輛靜止時（諸如在交通信號燈處）停止運行，比常規車輛節省燃料高達 10%。當司機鬆開制動器以踩下油門時，發動機在車輛向前移動之前再次快速起動。雖然早期微混合型的發展集中於平滑之發動機重新起動，但下一代系統關注回收制動能量作為實現甚至更大燃料經濟性之路徑。現有鉛酸微混合型電池組技術引入一些設計約束，因為其無法極快速充電，且仍失去大部分車輛制動能量。具有鋰離子化學物質之電池組具有高得多的電荷接受速率，且因此定位於支持具有較高燃料經濟改良速率之下一代微混合型系統。

【0085】 微混合型電池組可用作汽車發動機之起動機電池組。其接近發動機性及位於引擎蓋下常常不允許存在龐大熱管理迴路之空間。因此電池組需要能夠在降至-30℃之冷環境溫度下，在無熱量輸入的情況下使發動機起動。另外，電池組需要能夠在工作中之汽車發動機之溫度（高達 60℃）下，在無外部冷卻的情況下工作持續延長之時間段。傳統鋰離子電池組在低溫下受到高阻抗影響，此減少其使發動機起動之能力。另外，鋰離子電池組中用於在低溫下增加功率之設計常常導致高溫下之壽命較短。儘管鉛酸電池組具有改良之冷啟動能力，但其與用於起動-停止應用之鋰離子電池組相反，受到較短壽命影響。

【0086】 本發明之非水性電解質溶液電池當用於微混合型電池組系統中時具有極佳低溫特徵及長期穩定性，以及極佳循環特徵。此技術增強微混合型鋰離子電池組的成功性，尤其作為起動機電池組的成功性，因為其增強電池組之冷功率，即使在最冷溫

度的情況下亦允許其使車輛發動機起動。另外，電池組在高溫環境下之壽命顯著延長，因為起動機電池組常見封裝位置為在車輛操作期間溫度通常高於環境之發動機艙。此外，本發明電池之非水性電解液溶液在溫度範圍內具有低產氣。

【0087】 本申請案將參照以下實例更詳細地解釋。在下文中所描述的材料、使用量、比率、操作等等可在不背離本發明之精神的情況下進行改變。因此，本發明之範疇不限於下文所描述之具體實例。所揭露之電解液調配物可適用於任何形式之電池組，例如稜柱形、鈕扣電池、罐形、袋形等。

【0088】 下文提供電解液調配物之實例。電解液調配物在廣溫度範圍內提供低產氣。在廣溫度內低產氣之電解液調配物為如本申請案中所描述之電解液的一個實例。

【0089】 實例 1：電解液調配物

【0090】 根據本發明之實例電解液調配物包括 1.0 莫耳濃度之 $LiPF_6$、0.15 莫耳濃度之 LiTFSI、40 體積%之 EC、45 體積%之 EMC、10 體積%之 DEC、5 體積%之 PC、1.5 重量%之 ES、1 重量%之 VC 以及 1.5 重量%之 PS。

【0091】 如下文及在圖 1 到圖 10 中所論述，將電解液調配物與對照電解液調配物相比較。所述電解液調配物展示在低溫及高溫測試期間相對於對照電解液調配物改良之特性。

【0092】 第一對照電解液調配物包括 1.15 莫耳濃度之 $LiPF_6$、30 體積%之 EC、55 體積%之 EMC、10 體積%之 DEC、5 體積%之 PC、1 重量%之 ES 以及 2 重量%之 VC。第一對照電解液調配物包含含有磺醯基之第一添加劑 ES，但不提供本申請案之鹽溶液或抗氣體

添加劑。

【0093】 第二對照電解液調配物包括 1.15 莫耳濃度之 $LiPF_6$、35 體積%之 EC、40 體積%之 EMC、20 體積%之 DMC、5 體積%之 PC、2.5 重量%之 VC、0.2 重量%之亞磷酸三苯酯（tri-phenyl phosphite，TPPI）以及 2 重量%之 PS。第二對照電解液調配物包含 PS，但不提供含有磺醯基之第一添加劑或鹽系統。

【0094】 可在以下圖式描述中提及以上實例電解液及對照電解液調配物。可使用磷酸鋰鐵（lithium iron phosphate，LFP）陰極與石墨陽極或鎳鈷金屬（nickel cobalt metal，NCM）陰極與石墨陽極來構建電池。其他陰極/陽極組合可為可能的。

【0095】 轉向圖 1，繪示具有磷酸鋰鐵（LFP）陰極及石墨陽極之電池的形成及檢核的初始容量損失。用實例 1 中所描述之電解液調配物製備 LFP/石墨電池，且用第一對照電解液調配物製備另一個 LFP/石墨電池。新低產氣電解液在形成 101 及檢核 102 期間之初始容量損失與第一對照電解液調配物在形成 103 及檢核 104 時相比較，展示改良之初始容量損失。

【0096】 轉向圖 2，繪示具有鎳-鈷-錳（nickel-cobalt-manganese，NCM）陰極及石墨陽極之電池的形成及檢核的初始容量損失。用如實例 1 中所描述之電解液調配物製備 NCM/石墨電池，且用第二對照電解液調配物製備另一個 NCM/石墨電池。新低產氣電解液 201 之初始容量損失與第二對照電解液調配物 202 相比較，展示改良之初始容量損失。

【0097】 因此，如圖 1 及圖 2 中所繪示之初始容量損失資料說明，在各種測試條件下，與第一及第二對照電解液調配物相比較，

新電解液調配物提供較好之初始容量損失。

【0098】 轉向圖 3，在 LFP/石墨電池中，繪示新電解液調配物與第二對照電解液調配物之間交流電阻/直流電阻（ACR/DCR）阻抗奇偶性（impedance parity）。與第一對照電解液相比較，新電解液調配物展示對於 DCR（方形）及 ACR（菱形）兩者類似或較低之阻抗量測值。

【0099】 轉向圖 4，繪示使用實例 1 中電解液之電池的 ACR 阻抗。與用於使用 NCM 陰極及石墨陽極之電池的第二對照電解液 402 相比較，新電解液調配物 401 在 NCM/石墨電池中展示改良之 ACR 阻抗。

【0100】 因此，如圖 3 及圖 4 中所繪示，新電解液調配物維持/降低阻抗。

【0101】 轉向圖 5A 及圖 5B，在圖 5A 中繪示 1 秒脈衝功率在 23℃下之混合型脈衝功率容量（hybrid pulse power capability，HPPC）測試，且在圖 5B 中繪示 10 秒脈衝功率之 HPPC 測試。與第一對照電解液調配物 502 相比較，新電解液調配物 501 在 HPPC 測試期間展示 DCR 降低。所有電解液均用於 LFP/石墨電池中。

【0102】 轉向圖 6A 及圖 6B，在圖 6A 中繪示 1 秒脈衝功率在-20℃下之混合型脈衝功率容量（HPPC）測試，且在圖 6B 中繪示 10 秒脈衝功率之 HPPC 測試。與第一對照電解液調配物 602 相比較，新電解液調配物 601 在 HPPC 測試期間展示 DCR 顯著降低。因此，新電解液調配物展示在低溫下改良之效能。所有電解液均用於 LFP/石墨電池中。

【0103】 轉向圖 7，繪示在-30℃下在冷啟動期間在 70%充電狀態

（state of charge，SOC）下之功率。與用下方箭頭強調之第一對照電解液調配物 702（虛線）相比較，用上方箭頭強調之新電解液調配物 701（實線）展示增加之功率。因此，新電解液調配物展示在低溫下改良之效能。

【0104】 轉向圖 8，繪示在-30℃下，NCM/石墨電池在冷啟動期間之功率。與第二對照電解液調配物 802 相比較，新電解液調配物 801 展示功率在冷啟動時增加約 20%。因此，新電解液調配物展示在低溫下改良之效能。

【0105】 轉向圖 9，繪示 NCM 陰極/石墨陽極電池之循環壽命。與第二對照電解液 902（灰色線）相比較，新電解液 901（黑色線）展示改良之循環壽命。因此，新電解液調配物可延長循環壽命。

【0106】 轉向圖 10，繪示在 LFP/石墨電池中，在 55℃下儲存之後的氣體體積。對於用於袋構造中，新電解液調配物 1001、新電解液調配物 1002、新電解液調配物 1003 在時間時間 0、時間 1 以及時間 2 內提供與其他可接受電解液（諸如第二對照電解液調配物 1004、第二對照電解液調配物 1005、第二對照電解液調配物 1006）一致之產氣水準。因此，新電解液調配物提供低產氣。

【0107】 所揭露之電解液調配物包含提供低產氣、廣溫度循環系統之添加劑系統及鹽系統。在一個實例中，所揭露之調配物包括包含磺醯基之非水性電解溶液、抗產氣劑、第二添加劑以及鹽系統。抗產氣劑可減少含有磺醯基之添加劑的產氣，同時包含輔鹽之鹽系統可減少 $LiPF_6$ 之量，且其中所述輔鹽將不會生成路易斯酸性分解產物。此外，在一些實例中，第二添加劑（諸如 FEC）可用於降低阻抗及加強 SEI 層。

【0108】 如上文所簡要提及，新電解液調配物可用於多種不同類型之電池組構造中，包含在袋構造中。舉例而言，所揭露之調配物的抗產氣特性可特定改良在袋中之用途。

【0109】 在圖 11 中繪示與所揭露之電解液調配物一起使用的例示性袋構造以用於參考。袋包封有正電極及負電極片材，且圍繞正電極及負電極密封。舉例而言，袋材料可包括層合層，所述層合層包括聚乙烯、尼龍以及鋁箔中之至少一者。在一個實例中，內部組件可密閉地密封於由袋材料製成之包殼內。其他適合之材料可用於密封電池之內部組件。

【0110】 圖 11 中之簡圖繪示完整稜柱形電池單元 200 之一個實例的各種組件，包含收集片 304a、收集片 304b、延伸片 308a、延伸片 308b、熔接部分 604a、熔接部分 604b、以及條帶 504a、條帶 504b。當在電池內存在高氣體生成時，袋構造可能易於破裂。在袋中使用所揭露之電解液調配物提供低產氣、改良/維持之阻抗、改良之冷啟動功率以及在廣溫度範圍內之用途。

【0111】 前文論述應理解為說明性的且不應以任何意義視為限制性的。雖然已參考本發明之較佳實施例來具體地展示及描述本發明，但本領域的技術人員應理解，在不脫離如由申請專利範圍界定的本發明之精神及範疇之情況下，可對本發明中之形式及細節進行各種改變。

【0112】 以下申請專利範圍中的所有手段或步驟加功能元件之相應結構、材料、作用以及等效物意欲包含用於進行與如具體主張的其他所主張元件組合之功能的任何結構、材料或作用。

【0113】 最後，應理解，上文所描述之物品、系統以及方法為本

發明之實施例，即其中亦涵蓋許多變化及擴展之非限制性實例。因此，本發明包含本文所揭露之物品、系統以及方法之所有新穎以及非顯而易見的組合及子組合以及其任何及所有等效物。

【符號說明】

【0114】

101、103：形成

102、104：檢核

200：完整稜柱形電池單元

201：新低產氣電解液

202：第二對照電解液調配物

304a：收集片

304b：收集片

308a：延伸片

308b：延伸片

401：新電解液調配物

402：第二對照電解液

501：新電解液調配物

502：第一對照電解液調配物

504a：條帶

504b：條帶

601：新電解液調配物

602：第一對照電解液調配物

604a：熔接部分

604b：熔接部分

701：新電解液調配物

702：第一對照電解液調配物

801：新電解液調配物

802：第二對照電解液調配物

901：新電解液

902：第二對照電解液

1001：新電解液調配物

1002：新電解液調配物

1003：新電解液調配物

1004：第二對照電解液調配物

1005：第二對照電解液調配物

1006：第二對照電解液調配物

201635626
專利案號：104136594
申請日：
申請日：104.11.6
IPC分類：H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01)

201635626

【發明摘要】

【中文發明名稱】用於循環中於廣溫度範圍內之低產氣的電解液配方

【英文發明名稱】ELECTROLYTE FORMULATION FOR REDUCED GASSING WIDE TEMPERATURE RANGE CYCLING

【中文】本發明提供一種可充電電池組電池，所述可充電電池組電池具有陽極、陰極及電解液調配物之特定組合。所述電解液調配物包含添加劑系統及鹽系統。所述添加劑系統包含含有磺醯基之第一添加劑、抗產氣劑以及第二添加劑。所述鹽系統包含鋰鹽及輔鹽。所揭露之電解液調配物在廣溫度範圍內具有低產氣及改良之效能。

【英文】A rechargeable battery cell having a specific combination of anode, cathode and electrolyte formulation is provided. The electrolyte formulation includes an additive system and a salt system. The additive system includes a first additive containing a sulfonyl group, an anti-gassing agent, and a second additive. The salt system includes a lithium salt and a co-salt. The disclosed electrolyte formulation has reduced gassing and improved performance over a wide temperature range.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

101、103：形成

102、104：檢核

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種可充電電池組，包括：

能夠嵌入及釋出鋰之負電極；

包括鋰過渡金屬含氧陰離子電活性材料之正電極；

分隔件；

非水性電解質溶液，所述非水性電解質溶液包括：

鹽系統，其中所述鹽系統包括以 0.85 莫耳濃度至 1.5 莫耳濃度存在之鋰鹽及以 0.05 莫耳濃度至 0.25 莫耳濃度存在之輔鹽，且所述輔鹽不生成路易斯酸性分解產物；

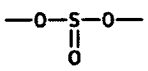
添加劑系統，所述添加劑系統包括：

抗產氣劑，

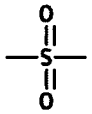
至少一種由式（1）表示的含有磺醯基之第一添加劑：

$$R_1—A—R_2 \quad (1)$$

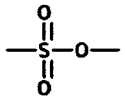
其中，R_1 及 R_2 獨立地表示可經芳基或鹵素原子取代之烷基；可經烷基或鹵素原子取代之芳基；或可合起來與-A-一起形成可含有不飽和鍵之環狀結構，其中「A」由自包括下述者之族群中選出的式表示：



（2）

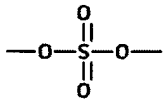


（3）



（4）

及



（5），

第二添加劑，

碳酸伸乙烯酯；以及

至少一種有機溶劑，其中所述非水性電解質溶液不含 γ-丁內酯。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述含有磺醯基之第一添加劑以所述電解液調配物之 0.1 重量%至 5 重量%存在，且所述碳酸伸乙烯酯以所述電解液調配物之 0.1 重量%至 5 重量%存在。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述抗產氣劑為下述者中之至少一者：1,5,2,4-二氧雜二噻烷-2,2,3,3-四氧化物（1,5,2,4-dioxadithiane-2,2,3,3-tetraoxide，MMDS）、丙-1-烯-1,3-磺內酯（prop-1-ene-1,3-sultone，PrS）或 1,3-丙磺內酯。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述抗產氣劑以小於或等於 2 重量%存在。

【第5項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述輔鹽是由包括醯亞胺鹽、三氟甲磺酸鹽及有機硼酸鹽之鹽類別中選出，或其中所述輔鹽為雙（三氟甲烷）磺醯胺鋰鹽（bis(trifluoromethane)sulfonamide lithium salt，LiTFSI）。

【第6項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述鋰鹽是由下述者中之一者中選出：$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(CF_3CF_2SO_2)_2$、$LiN(CFSO_2)(C_4F_9SO_2)$以及 $LiC(CF_3SO_2)_2$，或其中所述鋰鹽以 1.0 莫耳濃度存在且所述輔

鹽在 0.05 莫耳濃度至 0.2 莫耳濃度內存在。

【第7項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述第二添加劑為碳酸伸氟乙酯，且以 1 重量%存在。

【第8項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述有機溶劑包括下述者中之至少一者：碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸伸丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯及碳酸乙酯甲酯、γ-戊內酯、乙酸甲酯及丙酸甲酯、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃及四氫哌喃、二甲氧基乙烷及二甲氧基甲烷、磷酸伸乙酯甲酯及磷酸乙酯伸乙酯、磷酸三甲酯及磷酸三乙酯、其鹵化物、碳酸乙烯基伸乙酯(vinyl ethylene carbonate，VEC)及碳酸伸氟乙酯(fluoroethylenecarbonate，FEC)、聚(乙二醇)二丙烯酸酯以及其組合，或其中所述有機溶劑包括碳酸伸乙酯、碳酸乙酯甲酯、碳酸二乙酯以及碳酸伸丙酯之混合物。

【第9項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述電池組含於袋內。

【第10項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述負電極包括非石墨化碳、人工石墨，或含碳材料與矽或氧化矽之天然石墨組合。

【第11項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述正電極包括鋰過渡金屬氧化物。

【第12項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述至少一種有機溶劑包含 30 體積%之碳酸伸乙酯、55 體積%之碳酸乙酯甲酯、10 體積%之碳酸二乙酯以及 5 體積%之碳酸伸丙酯。

【第13項】 一種用於可充電電池組之電解液調配物，包括：

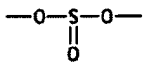
鹽系統，其中所述鹽系統包括以 0.85 莫耳濃度至 1.5 莫耳濃度存在之鋰鹽及以 0.05 莫耳濃度至 0.25 莫耳濃度存在之輔鹽，且所述輔鹽不會生成路易斯酸性分解產物；

添加劑系統，所述添加劑系統包括：

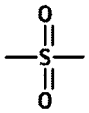
至少一種由式（1）表示的含有磺醯基之第一添加劑：

$$R_1—A—R_2 \quad (1)$$

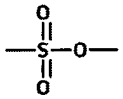
其中，R_1 及 R_2 獨立地表示可經芳基或鹵素原子取代之烷基；可經烷基或鹵素原子取代之芳基；或可合起來與-A-一起形成可含有不飽和鍵之環狀結構，其中「A」由自包括下述者之族群中選出的式表示：



（2）

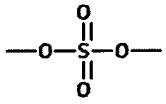


（3）



（4）

及



（5），

抗產氣劑，

第二添加劑，以及

碳酸伸乙烯酯。

【第14項】 如申請專利範圍第 13 項所述的用於可充電電池組之電解液調配物，其更包括溶劑系統，或其中所述第一添加劑以 0.1

重量%至 5 重量%存在，所述抗產氣劑以小於或等於 2 重量%存在，所述第二添加劑以 0.1 重量%至 5 重量%存在，且所述碳酸伸乙烯酯以 0.1 重量%至 5 重量%存在。

【第15項】 如申請專利範圍第 13 項所述的用於可充電電池組之電解液調配物，其中所述第二添加劑以小於或等於所述電解液調配物之 5 重量%存在。

【發明說明書】

【中文發明名稱】可充電電池組電池及用於其的電解液調配物

【英文發明名稱】RECHARGEABLE BATTERY AND ELECTROLYTE FORMULATION FOR THE SAME

【相關申請案之交叉參考】

【0001】 本申請案為 2013 年 6 月 12 日提交之名稱為「在擴展之溫度範圍內之操作的非水性電解可充電電池組（Non-Aqueous Electrolytic Rechargeable Batteries for Extended Temperature Range Operation）」之國際專利申請案第 PCT/US2013/045513 號的部分接續申請案，所述專利申請案第 PCT/US2013/045513 號主張 2012 年 6 月 12 日提交之名稱為「微混合型電池組（Microhybrid Battery）」之美國臨時申請案第 61/658,712 號的優先權，且主張 2012 年 6 月 12 日提交之名稱為「具有非水性電解液與包含 S-O 鍵之溶劑的鋰離子電池（Lithium Ion Cell with Non-Aqueous Electrolyte with A Solvent Including an S-O Bond）」之美國臨時申請案第 61/658,704 號的優先權，其中之每一者的全部內容以全文引用之方式併入本文中用於所有目的。

【技術領域】

【0002】 本發明是關於一種電解液調配物，其包括可充電電池組中所用之特定比率內的至少一種含有磺醯基之第一添加劑、特定鹽系統以及抗產氣添加劑。

【先前技術】

【0003】 可充電電池組是利用電化學反應產生能量。在典型可充電電池組中，所述電池組設計在室溫下或在接近室溫下實現最佳效能。極端高溫或低溫可能損害電池組之效能及/或壽命。為了解決極端溫度下之效能問題，電池組可整合加熱及/或冷卻系統，所述系統增加體積、重量、複雜性以及成本。在許多情況下，此可能限制電池組在極端溫度環境應用中之用途。

【0004】 最近，可充電電池組已經設計以具有擁有陽極、陰極及電解液組成物之特定組合的電池以在高溫下維持較長循環壽命，同時亦在低溫下傳輸功率。舉例而言，卓(Cho)在 WO 2013/188594 中揭露一種用於可充電電池組中的包括含有磺醯基之第一添加劑的電解液調配物，該專利以引用之方式併入本文中用於所有目的。如卓所揭露，在電解液中使用含有磺醯基之添加劑可提供在高溫下維持循環壽命且在低溫下傳輸功率之電池組，從而明顯地減少對熱管理系統之需要。

【0005】 卓特定揭露一種可充電電池組，包括非水性電解質溶液，所述非水性電解質溶液以 0.6 莫耳濃度-2 莫耳濃度包括鋰鹽 $LiPF_6$ 且包括有機溶劑混合物，所述有機溶劑混合物包含 35 體積%碳酸伸乙酯、5 體積%碳酸伸丙酯、50 體積%碳酸甲乙酯以及 10 體積%碳酸二乙酯；且以 0.1 重量%-5 重量%包括至少一種含有磺醯基之添加劑亞硫酸伸乙酯且以 0.2 體積%-8 體積%包括碳酸伸乙烯酯（vinylene carbonate, VC）。由卓提供的電解液調配物提供與鉛

酸電池組相比使發動機冷啟動之功率增加，且在高溫下維持較長循環壽命。

【0006】 在有機電解液中除碳酸伸乙烯酯以外亦使用含有磺醯基之添加劑提供穩定的、較低阻抗的可充電鋰離子電池組。含有磺醯基之添加劑可藉由與陽極反應以產生穩定固體電解質界面（solid electrolyte interface，SEI）來降低阻抗，所述固體電解質界面比不含所述添加劑之電解液更具離子導電性。另外，碳酸伸乙烯酯可在初次充電期間高效使碳類陽極鈍化，從而使 SEI 較不可溶，且因此可減少磺醯基添加劑之分解。

【發明內容】

【0007】 然而，本文諸位發明人已認識到，可提供基於卓所揭露之電解液的改良之電解液調配物來改良極端溫度效能及減少產氣。提供一種電解液調配物，包括含有磺醯基之第一添加劑、抗產氣劑、第二添加劑以及鹽系統。此外，所述調配物包含碳酸伸乙烯酯（vinylene carbonate, VC）及溶劑系統。所述電解液調配物可用於各種電池構造中，但可由於低產氣而在袋構造（pouch construction）中特定有益。

【0008】 所揭露之電解液調配物可在循環期間在廣溫度範圍內減少產氣。此外，可控制磺醯基添加劑與碳酸伸乙烯酯之間的比率來維持改良之 SEI 層以得到改良之電池循環效率。如本文所提供，經最佳化之電解液調配物在冷啟動期間降低/維持阻抗且提供改良之功率，同時亦在高溫循環及/或儲存期間減少產氣。

【0009】 如本文所提供，含有磺醯基之第一添加劑可為電解液調配物之 0.1 重量%至 5 重量%。抗產氣劑可等於或低於電解液調配物之 2 重量%，同時第二添加劑可為電解液調配物之 0.1 重量%至 5 重量%。可選擇額外添加劑以減少碳酸伸乙烯酯之負載量，同時仍維持良好 SEI 產生。鹽系統可包括鋰鹽與輔鹽組合，其中所述輔鹽不會生成路易斯酸性分解。

【0010】 應理解，提供以上發明內容來以簡化形式介紹進一步描述於實施方式中之概念的選擇。其並非意欲識別所主張標的物之關鍵或必需特徵，所主張標的物之範疇唯一地由實施方式之後的申請專利範圍來界定。此外，所主張標的物並不限於解決上文或在本發明之任何部分中指出的任何缺點之實施方案。

【圖式簡單說明】

【0011】 圖 1 繪示在 LFP/石墨電池中，所述電解液調配物與對照電解液相比較之初始容量損失。

【0012】 圖 2 繪示在包括 NCM 陰極及石墨陽極之電池中，所述電解液調配物與對照電解液相比較之初始容量損失。

【0013】 圖 3 繪示在 LFP/石墨電池中，所述電解液調配物與對照電解液相比較之阻抗。

【0014】 圖 4 繪示在 NCM/石墨電池中，所述電解液調配物與對照電解液相比較之阻抗。

【0015】 圖 5A 繪示在 LFP/石墨電池中，在 1 秒脈衝功率下，所述電解液調配物與對照電解液相比較的在 23℃下之混合型脈衝功

率容量（hybrid pulse power capability，HPPC）。

【0016】 圖 5B 繪示在 LFP/石墨電池中，在 10 秒脈衝功率下，所述電解液調配物與對照電解液相比較的在 23℃下之混合型脈衝功率容量（HPPC）。

【0017】 圖 6A 繪示在 LFP/石墨電池中，在 1 秒脈衝功率下，所述電解液調配物與對照電解液相比較的在-20℃下之混合型脈衝功率容量（HPPC）。

【0018】 圖 6B 繪示在 LFP/石墨電池中，在 10 秒脈衝功率下，所述電解液調配物與對照電解液相比較的在-20℃下之混合型脈衝功率容量（HPPC）。

【0019】 圖 7 繪示在 LFP/石墨電池中，所述電解液調配物與對照電解液相比較的在-30℃下冷啟動測試產生之功率。

【0020】 圖 8 繪示使用所述電解液調配物之 NCM/石墨電池與使用對照電解液之 NCM/石墨電池相比較的在-30℃下冷啟動測試產生之功率。

【0021】 圖 9 繪示使用所述電解液調配物之 NCM/石墨電池與使用對照電解液之 NCM/石墨電池相比較的高溫循環壽命測試結果。

【0022】 圖 10 繪示在 55℃儲存使用所述電解液調配物之 LFP/石墨電池期間，與使用對照電解液相比較的體積變化。

【0023】 圖 11 繪示與所述電解液調配物一起使用的例示性袋構造。

【實施方式】

【0024】 現將藉由實例且參考上文所列之說明實施例來描述本發明之態樣。在一或多個實施例中可實質上相同之組分、方法步驟及其他要素經協同識別且以最小重複進行描述。然而，應注意，協同識別之要素在一定程度上亦可不同。

【0025】 本發明提供一種經最佳化之電解液調配物，其包括含有磺醯基之第一添加劑、抗產氣劑、降低阻抗之第二添加劑以及鹽系統。如圖 1 及圖 2 中所繪示，與對照電解液調配物相比較，此經最佳化之電解液調配物為初始容量損失提供之不可預期的改良。此外，如圖 3、圖 4、圖 5A、圖 5B、圖 6A 以及圖 6B 中所繪示，與對照電解液調配物相比較，經最佳化之電解液調配物提供類似及/或降低之直流電阻（direct current resistance，DCR）及交流電阻（alternating current resistance，ACR）。經最佳化之電解液調配物更展示如圖 7 及圖 8 中所繪示的改良之冷啟動功率，及如圖 9 中所繪示的在廣溫度範圍內在循環中之不可預期的改良。此外，如圖 10 中所繪示，特定電解液調配物具有降低阻抗，同時減少產氣之不可預期的結果。如圖 11 中所繪示，電解液調配物之低產氣允許在各種電池構造，特定言之袋構造中使用所述電解液調配物。

【0026】 如上文所提供，電解液調配物在高溫下提供低產氣，同時仍在極低溫度下提供低阻抗，且提供良好 SEI 產生。表 1 中展示根據本發明之實例性電解液調配物的添加劑及鹽系統範圍。

表 1：電解液調配物

	範圍
添加劑系統	
含有磺醯基之第一添加劑	0.1 重量%至 5 重量%

碳酸伸乙烯酯	0.1 重量%至 5 重量%
抗產氣添加劑	小於 2 重量%
第二添加劑	0.1 重量%至 5 重量%
鹽系統	
鋰鹽	0.1 莫耳濃度至 2.0 莫耳濃度
輔鹽	0.05 莫耳濃度至 0.25 莫耳濃度

【0027】　如上表中所示，電解液調配物可視為具有添加劑系統及鹽系統。所述添加劑系統包括各自 5 重量%以下之組分。如所揭露之添加劑系統包含含有磺醯基之第一添加劑、碳酸伸乙烯酯、抗產氣添加劑以及第二添加劑。含有磺醯基之第一添加劑、碳酸伸乙烯酯、抗產氣添加劑以及第二添加劑的組合降低阻抗且加強 SEI 層。

【0028】　此外，所揭露之添加劑系統中的抗產氣添加劑減少因其他添加劑（諸如含有磺醯基之第一添加劑）中之一者或多者之反應而可能引起的氣體生成。電解液添加劑系統經特定地設計以藉由提供以下調配物來控制氣體生成且減輕來自一些添加劑所增加之阻抗，諸如由抗產氣添加劑及 SEI 形成添加劑所增加之阻抗，所述調配物可允許較低重量百分比的含有磺醯基之添加劑、較低重量百分比之 SEI 形成添加劑與鹽系統組合使用。

【0029】　由於包含輔鹽，所揭露之鹽系統使得能夠使用較低量之 $LiPF_6$。輔鹽是由不在分解期間生成路易斯酸性物質之族群中選出。包含輔鹽具有以下不可預期的作用：由於由 $LiPF_6$ 分解形成之路易斯酸性產物濃度較低，允許使用較低重量百分比的至少一種含有磺醯基之添加劑。較低重量百分比的至少一種含有磺醯基之添加劑更具有以下不可預期的益處：允許較低量之抗產氣劑以減少一般在抗產氣劑之情況下遭遇的高阻抗作用。與使用抗產氣添

加劑與含有磺醯基之添加劑組合相反，此獨特調配物產生具有低產氣及降低之阻抗的電池。

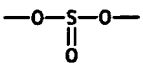
【0030】 在使用中，電解液調配物提供改良之電池組。舉例而言，可充電電池組可包含陽極（也稱為負電極）、陰極（也稱為正電極）、分隔件以及非水性電解質溶液，諸如本發明之電解液。包括如本文所揭露之電池的可充電電池組具有低產氣，在廣溫度範圍內維持長循環壽命，降低阻抗，且在冷啟動期間改良功率。作為另一個實例，可在鋰離子電池組中使用電解液調配物。

【0031】 如上文所提供，電解液調配物為非水性電解溶液，且可包含添加劑系統及鹽系統。添加劑系統可包含含有磺醯基之第一添加劑、碳酸伸乙烯酯、抗產氣添加劑以及第二添加劑。在一個實例中，鹽系統可包含 $LiPF_6$ 及輔鹽。此外，溶液包含溶劑系統。

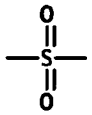
【0032】 至少一種含有磺醯基之第一添加劑可減少碳酸伸乙烯酯之負載量，同時仍維持良好 SEI 產生。舉例而言，含有磺醯基之第一添加劑可由式（1）表示：

$$R_1—A—R_2 \quad (1)$$

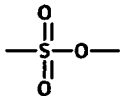
【0033】 其中，R_1 及 R_2 獨立地表示可經芳基或鹵素原子取代之烷基；可經烷基或鹵素原子取代之芳基；或可一起與-A--連在一起以形成可更含有不飽和鍵之環狀結構，其中「A」由自包括下述者之族群中選出的式表示：



(2)

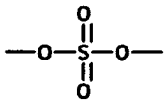


（3）



（4）

及



（5）

【0034】　R_1或 R_2可為具有 1 個至 4 個碳原子之烷基，其可特定例示為甲基、乙基、丙基、異丙基以及丁基。能夠取代烷基之芳基的實例包含苯基、萘基以及蒽基，其中，苯基更佳。能夠取代烷基之鹵素原子的實例包含氟原子、氯原子以及溴原子。多個這些取代基可取代烷基，且亦可允許芳基及鹵素基團之同時取代

【0035】　由 R_1及 R_2彼此結合且與--A--一起結合形成之環狀結構為四員或大於四員環，且可含有雙鍵或三鍵。由 R_1及 R_2彼此結合形成之結合基團的實例包含 $--CH_2--$、$--CH_2CH_2CH_2--$、$--CH_2CH_2CH_2CH_2--$、$--CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2--$、$--CH=CH--$、$--CH=CHCH_2--$、$--CH_2CH=CHCH_2--$以及 $-CH_2CH_2C\equiv CCH_2CH_2--$。這些基團中之一個或多個氫原子可由烷基、鹵素原子、芳基等取代。

【0036】　具有如由式（2）表示之「A」的分子的具體實例包含直鏈亞硫酸酯。舉例而言，亞硫酸二甲酯、亞硫酸二乙酯、亞硫酸甲乙酯、亞硫酸甲丙酯、亞硫酸乙丙酯、亞硫酸二苯酯、亞硫酸甲苯酯、亞硫酸乙酯、亞硫酸二苄酯、亞硫酸苄甲酯，以及亞硫

酸苄乙酯；環狀亞硫酸酯，諸如亞硫酸伸乙酯、亞硫酸伸丙酯、亞硫酸伸丁酯、亞硫酸伸乙烯酯、亞硫酸伸苯乙酯、亞硫酸 1-甲基-2-伸苯乙酯以及亞硫酸 1-乙基-2-伸苯乙酯；以及此類直鏈亞硫酸酯及環狀亞硫酸酯之鹵化物。

【0037】 具有如由式（3）表示之「A」的分子的具體實例包含直鏈碸，諸如二甲碸、二乙碸、乙基甲基碸、甲基丙基碸、乙基丙基碸、二苯碸、甲基苯基碸、乙基苯基碸、二苄碸、苄基甲基碸以及苄基乙基碸；環狀碸，諸如環丁碸、2-甲基環丁碸、3-甲基環丁碸、2-乙基環丁碸、3-乙基環丁碸、2,4-二甲基環丁碸、環丁烯碸、3-甲基環丁烯碸、2-苯基環丁碸以及 3-苯基環丁碸；以及此類直鏈碸及環狀碸之鹵化物。

【0038】 具有如由式（4）表示之「A」的分子的具體實例包含直鏈磺酸酯，諸如甲烷磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、甲磺酸丙酯、乙磺酸甲酯、乙磺酸乙酯、乙磺酸丙酯、苯磺酸甲酯、苯磺酸乙酯、苯磺酸丙酯、甲磺酸苯酯、乙磺酸苯酯、丙磺酸苯酯、苄基磺酸甲酯、苄基磺酸乙酯、苄基磺酸丙酯、甲磺酸苄酯、乙磺酸苄酯以及丙磺酸苄酯；環狀磺酸酯，諸如 1,3-丙磺內酯、1,4-丁磺內酯、3-苯基-1,3-丙磺內酯以及 4-苯基-1,4-丁磺內酯；以及此類直鏈磺酸酯及環狀磺酸酯之鹵化物。

【0039】 具有如由式（5）表示之「A」的分子的具體實例包含鏈硫酸酯，諸如硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、硫酸乙酯甲酯、硫酸甲酯丙酯、硫酸乙酯丙酯、硫酸甲酯苯酯、硫酸乙酯苯酯、硫酸苯酯丙酯、硫酸苄甲酯以及硫酸苄乙酯；環狀硫酸酯，諸如乙二醇

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、2,3-丁二醇硫酸酯、伸苯乙基二醇硫酸酯、伸甲基苯乙基二醇硫酸酯以及伸乙基苯乙基二醇硫酸酯；以及此類鏈硫酸酯及環狀硫酸酯之鹵化物。

【0040】　可在電解液調配物中單獨使用由式（1）表示之分子，或可組合使用此類分子中之兩者或大於兩者。

【0041】　由式（1）表示的含有磺醯基之第一添加劑例示為亞硫酸伸乙酯、亞硫酸二甲酯、環丁碸、環丁烯碸以及磺內酯。

【0042】　非水性電解質溶液之有機溶劑中所含有的由式（1）表示第一添加劑的量較佳在 0.05 體積%至 100 體積%、0.05 體積%至 60 體積%、0.1 體積%至 15 體積%或 0.5 體積%至 2 體積%之範圍內。或者，第一添加劑在電解液調配物之 0.1 重量%至 5 重量%、0.1 重量%至 3 重量%或 0.1 重量%至 1 重量%之範圍內。一些由式（1）表示之第一添加劑在室溫下為固體，此類分子較佳以等於或低於對所用有機溶劑之飽和溶解度的量，且更佳以飽和溶解度之 60 重量%或小於 60 重量%的量，且再更佳以 30 重量%或小於 30 重量%的量加以使用。因此，添加劑在預期使用溫度範圍內，諸如在-30℃與+60℃之間保持溶解在有機溶劑中且處於其溶液中。

【0043】　碳酸伸乙烯酯在初次充電期間高效使碳類陽極鈍化，且因此可藉由使 SEI 較不可溶而減少添加劑之分解。碳酸伸乙烯酯可以電解液調配物之 0.1 重量%至 5 重量%進行添加。可調節碳酸伸乙烯酯量以使得碳酸伸乙烯酯與含有磺醯基之添加劑的比率（VC:--A--）經最佳化以減少碳酸伸乙烯酯之負載量，同時仍維持

優良 SEI 層以用於改良之電池循環效率。在一個實例中，VC:--A--之間的比率可為 1:1。在另一個實例中，VC:--A--之間的比率可為 2:1.5。在又另一個實例中，VC:--A--之間的比率可為 2:1。

【0044】 此外，在添加劑系統中，可向電解液中添加抗產氣劑以在電池壽命期間減少氣體形成。在一些實例中，抗產氣劑可經由使陰極活性材料中催化性位點失效之路徑來起作用。儘管抗產氣劑典型地增加電池之阻抗，但本發明所揭露之電解液調配物提供改良及/或維持之阻抗水準。特定言之，本發明中之電解液調配物使得能夠降低抗產氣劑之負載量，其與添加劑及鹽系統之特定組合偶合而進一步降低電池阻抗。

【0045】 在一些實例實施例中，抗產氣劑可以小於電解液調配物之 2.0 重量%、小於 1.5 重量%或小於 1.0 重量%存在。舉例而言，抗產氣劑可由下述者中之至少一者中選出：1,5,2,4-二氧雜二噻烷-2,2,3,3-四氧化物（MMDS）、丙-1-烯-1,3-磺內酯（prop-1-ene-1,3-sultone，PrS）或 1,3-丙磺內酯。在另一個實例中，抗產氣劑可為下述者中之至少一或多者：1,5,2,4-二氧雜二噻烷-2,2,3,3-四氧化物（MMDS）、丙-1-烯-1,3-磺內酯（PrS）或 1,3-丙磺內酯。

【0046】 在其他實例中，可選擇在電池壽命期間減少氣體形成的其他抗產氣劑。在一個實例中，可使用 1,3-丙磺內酯。抗產氣劑可不同於所述至少一種含有磺醯基之第一添加劑，且在所述含有磺醯基之添加劑以外進行使用。可注意到，抗產氣劑及含有磺醯基之添加劑可在電解液內起不同作用。

【0047】 此外，如上文所提供，添加劑系統可包含第二添加劑。第二添加劑可用於減少碳酸伸乙烯酯之負載量，同時仍維持良好SEI產生以用於改良之電池循環效率。第二添加劑可以小於電解液調配物之 5 重量%存在。舉例而言，第二添加劑可以 0.1 重量%至 5.0 重量%存在。在一個實施例中，可使用大於一種第二添加劑以進一步降低阻抗，同時在廣溫度範圍內維持氣體抑制及良好循環壽命。在一個實例中，可包含碳酸氟乙烯酯（fluoroethylene carbonate，FEC）作為第二添加劑。

【0048】 除添加劑系統以外，電解液調配物亦包含鹽系統。鹽系統包括鋰鹽及輔鹽。特定言之，用於非水性電解溶液之鹽系統包含鋰鹽與輔鹽組合，其中所述輔鹽不會由於分解而產生路易斯酸性產物。所選擇之鹽系統藉由將鋰鹽與不顯示 $LiPF_6$ 缺點之輔鹽組合來維持所述鋰鹽（例如 $LiPF_6$ 鹽）之益處。藉由選擇輔鹽與鋰鹽組合，有可能解決源自 $LiPF_6$ 分解機制之強路易斯酸，諸如 PF_5 及 OPF_3。

【0049】 可選擇鋰鹽以具有類似於 $LiPF_6$ 之特性的有益特性。舉例而言，鋰鹽可由包括下述者之族群中選出：$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(CF_3CF_2SO_2)_2$、$LiN(CFSO_2)(C_4F_9SO_2)$以及 $LiC(CF_3SO_2)_2$。

【0050】 輔鹽可由具有以下特性中之至少一或多者的鹽中選出：不容易進行分解之鹽；在分解期間不生成路易斯酸性物質之鹽，其經由電解液分解路徑進一步減少產氣；對質子溶劑或溶劑系統中之質子雜質具有抗性的鹽；固有地低產氣之鹽；以及在低

溫下具有良好導電性且在電池中，尤其在低溫下不增加阻抗之鹽。此外，所選擇之輔鹽可具有以下其他特性中之一或多者：在含碳溶劑中之高溶解度、跨溫度範圍之良好導電性以及不增加阻抗。舉例而言，可選擇不在分解期間產生或生成路易斯酸性分解產物之輔鹽。在一個實例中，可選擇不在熱解期間產生或生成路易斯酸性分解產物之輔鹽。

【0051】 作為一個實例而不作為限制，輔鹽可包含例如醯亞胺鹽、三氟甲磺酸鹽、有機硼酸鹽以及其氟化類似物。醯亞胺鹽之實例可包含雙（三氟甲烷）磺醯胺鋰鹽（bis(trifluoromethane)sulfonamide lithium，LiTFSI）及雙五氟乙磺醯亞胺鋰（lithium bis pentafluoroethanesulfonyl imide，LiBETI）。三氟甲磺酸鹽之實例可包含三氟甲烷磺酸鋰（$LiSO_3CF_3$）。有機硼酸鹽之實例可包含二草酸根合硼酸鋰（lithium bisoxalatoborate，LiBOB）及其氟化類似物，諸如二氟二草酸根合硼酸鋰（lithium difluorobisoxalataoborate，LiFOB）。

【0052】 在一個特定實施例中，鹽系統可包含 $LiPF_6$及磺醯胺鋰鹽。作為另一個非限制性具體實例，鹽系統可包含 $LiPF_6$及 LiTFSI。

【0053】 鹽系統可包含至多 2.0 莫耳濃度、或 0.5 莫耳濃度至 1.5 莫耳濃度、或 0.5 莫耳濃度至 1.0 莫耳濃度、或 0.85 莫耳濃度至 1.5 莫耳濃度之鋰鹽。輔鹽可以鹽系統中鹽之全部莫耳負載量的一部分存在。輔鹽可以至多 0.25 莫耳濃度、或 0.05 莫耳濃度至 0.15 莫耳濃度、或 0.05 莫耳濃度至 0.2 莫耳濃度、或 0.05 莫耳濃度至 0.25 莫耳濃度存在。

【0054】 除添加劑系統及鹽系統以外，電解液調配物中可包含有機溶劑系統。有機溶劑之實例包含環狀碳酸酯，諸如碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯及碳酸伸丁酯；鏈碳酸酯，諸如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯及碳酸甲乙酯；環酯，諸如 γ-戊內酯；鏈酯，諸如乙酸甲酯及丙酸甲酯；環狀醚，諸如四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃及四氫哌喃；鏈醚，諸如二甲氧基乙烷及二甲氧基甲烷；環狀磷酸酯，諸如磷酸伸乙基甲酯及磷酸乙基伸乙酯；鏈磷酸酯，諸如磷酸三甲酯及磷酸三乙酯；其鹵化物；除由式（1）表示的那些之外的含硫有機溶劑以及碳酸乙烯基伸乙酯（vinyl ethylene carbonate，VEC）及碳酸伸氟乙酯（fluoroethylenecarbonate，FEC）、聚(乙二醇)二丙烯酸酯。這些有機溶劑可單獨使用，或此類溶劑中之兩者或大於兩者可組合使用。

【0055】 在一個例示性實例中，電解液調配物可包括含有 $LiPF_6$ 及 LiTFSI 之輔鹽；包含碳酸伸乙酯（ethylene carbonate，EC）、碳酸甲乙酯（ethyl methyl carbonate，EMC）、碳酸二乙酯（diethyl carbonate，DEC）及碳酸伸丙酯（propylene carbonate，PC）之溶劑系統；作為含有磺醯基之添加劑存在的亞硫酸伸乙酯（ethylene sulfite，ES）；作為額外添加劑之碳酸伸乙烯酯（vinylene carbonate，VC）及碳酸伸氟乙酯（fluoroethylene carbonate，FEC）；以及作為抗產氣劑之 1,3-丙磺內酯（1,3-propane sultone，PS）。

【0056】 可充電電池組含有正電極。在一些實例中，正電化學活性材料可為鋰金屬氧化物。舉例而言，氧化鋰鈷（$LiCoO_2$）可用作正電化學活性材料。在一些其他實例中，正電化學活性材料可

為由下述族群中選出之鋰過渡金屬含氧陰離子材料。

【0057】（a）調配物 $Li_x(M'_{1-a}M''_a)_y(XO_4)_z$、$Li_x(M'_{1-a}M''_a)_y(OXO_4)_z$ 或 $Li_x(M'_{1-a}M''_a)_y(X_2O_7)_z$，其在 27℃下之電導率為至少約 10^{-8} 西門子/公分（S/cm），其中 M'為第一排過渡金屬，X 為磷、硫、砷、硼、鋁、矽、釩、鉬及鎢中之至少一者，M''為一種或多種第 IIA 族、第 IIIA 族、第 IVA 族、第 VA 族、第 VIA 族、第 VIIA 族、第 VIIIA 族、第 IB 族、第 IIB 族、第 IIIB 族、第 IVB 族、第 VB 族及第 VIB 族金屬，$0.0001 < a \leq 0.1$，且 x、y 及 z 大於 0 且具有這樣的值：x 加 y(1-a)乘以 M'之形式價加 ya 乘以 M''之形式價等於 z 乘以 XO_4、X_2O_7 或 OXO_4 基團之形式價。

【0058】（b）調配物 $(Li_{1-a}M''_a)_xM'_y(XO_4)_z$、$(Li_{1-a}M''_a)_xM'_y(OXO_4)_z$ 或 $(Li_{1-a}M''_a)_xM'_y(X_2O_7)_z$，其在 27℃下之電導率為至少約 10^{-8} 西門子/公分，其中 M'為第一排過渡金屬，X 為磷、硫、砷、硼、鋁、矽、釩、鉬及鎢中之至少一者，M''為一或多種第 IIA 族、第 IIIA 族、第 IVA 族、第 VA 族、第 VIA 族、第 VIIA 族、第 VIIIA 族、第 IB 族、第 IIB 族、第 IIIB 族、第 IVB 族、第 VB 族及第 VIB 族金屬，$0.0001 < a \leq 0.1$，且 x、y 及 z 大於 0 且具有這樣的值：(1-a)x 加 ax 乘以 M''之形式價加 y 乘以 M'之形式價等於 z 乘以 XO_4、X_2O_7 或 OXO_4 基團之形式價。

【0059】（c）調配物 $(Li_{b-a}M''_a)_xM'_y(XO_4)_z$、$(Li_{b-a}M''_a)_xM'_y(OXO_4)_z$ 或 $(Li_{b-a}M''_a)_xM'_y(X_2O_7)_z$，其在 27℃下之電導率為至少約 10^{-8} 西門子/公分，其中 M'為第一排過渡金屬，X 為磷、硫、砷、硼、鋁、矽、釩、鉬及鎢中之至少一者，M''為一或多種第 IIA 族、第 IIIA

族、第 IVA 族、第 VA 族、第 VIA 族、第 VIIA 族、第 VIIIA 族、第 IB 族、第 IIB 族、第 IIIB 族、第 IVB 族、第 VB 族及第 VIB 族金屬，$0.0001 < a \leq 0.1$，$a \leq b \leq 1$，且 x、y 及 z 大於 0 且其值使得 (b-a)x 加 ax 乘以 M''之形式價加 y 乘以 M'之形式價等於 z 乘以 XO_4、X_2O_7 或 OXO_4 基團之形式價。

【0060】 在其他實例中，陰極活性材料為具有所述 $(Li_{1-x}Z_x)MPO_4$ 之鋰過渡金屬磷酸鹽化合物，其中 M 為釩、鉻、錳、鐵、鈷及鎳中之一或多者，Z 為鈦、鋯、鈮、鋁、鉭、鎢或鎂中之一或多者，且 x 在 0 至 0.05 範圍內；或 $Li_{1-x}MPO_4$，其中 M 是由包括釩、鉻、錳、鐵、鈷及鎳之族群中選出；且 $0 \leq x \leq 1$。

【0061】 在又另一個實例中，正電化學活性材料為鋰金屬磷酸鹽，例如磷酸鋰鐵。正電化學活性材料可以比表面積大於 5 平方公尺/克、10 平方公尺/克或大於 15 平方公尺/克、或大於 20 平方公尺/克或甚至大於 30 平方公尺/克之粉末或顆粒的形式存在。

【0062】 舉例而言，陰極可包括鋰金屬磷酸鹽。在一個實例中，鋰金屬磷酸鹽可為磷酸鋰鐵（$LiFePO_4$）。此外，$LiFePO_4$ 可具有橄欖石結構，且製成即使在高溫下及在可氧化有機溶劑（例如電解液）之存在亦以其去鋰化形式格外穩定的極小且具有高比表面積之粒子，因此使得能夠得到具有極高充電及放電速率能力之安全鋰離子電池組，但其亦在數百或甚至數千之高速率循環期間展現其鋰嵌入及脫嵌容量之極佳保持。

【0063】 可充電電池組含有能夠嵌入及釋放鋰之負電極。舉例而言，陽極可包括石墨或矽/石墨電化學活性材料。在一個實例中，

當使用含石墨碳材料時，可使用由藉由退火來處理各種來源之軟質（石墨化）間距而製成的人工石墨、經純化天然石墨；或用例如瀝青進行多種表面處理之這些石墨。

【0064】 對使用前述活性材料製造負電極或正電極之方法無限制。在一個實例中，將電活性材料與黏合劑、導電材料、溶劑等混合以製備漿料，其中隨後將漿料塗佈在集電器之基板上，其接著乾燥以產生電極。此外，可對此類電極材料進行捲筒形成或壓縮模製以將其分別製造成片材或球粒。

【0065】 用於製造電極黏合劑的類型不受特別限制，只要其對用於製造電極之溶劑及電解溶液穩定即可。黏合劑之實例包含樹脂聚合物，諸如聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、芳香族聚醯胺及纖維素；橡膠聚合物，諸如苯乙烯-丁二烯橡膠、異戊二烯橡膠、丁二烯橡膠及乙烯-丙烯橡膠；熱塑性彈性聚合物，諸如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其氫化產物、苯乙烯-乙烯-苯乙烯嵌段共聚物及其氫化產物；柔性樹脂聚合物，諸如間規 1,2-聚丁二烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及丙烯-α-烯烴（具有 2 個至 12 個碳原子）共聚物；以及氟碳聚合物，諸如聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯及聚四氟乙烯-乙烯共聚物。

【0066】 作為黏合劑，吾人亦可使用具有鹼金屬離子（尤其鋰離子）導電性之聚合物調配物。作為此類離子導電聚合物調配物，這些調配物可用於由聚合化合物與鋰鹽或與鹼金屬鹽組合而製成之複合物系統中。

【0067】 負電極材料及黏合劑可以各種方式混合。舉例而言，可

混合兩者之粒子，或可用纖維黏合劑纏捲負電極材料之粒子以產生混合物，或可將黏合劑之層沈積在負電極粒子之表面上。在一個實例中，黏合劑與負電極材料之混合比率可為所述負電極材料之 0.1 重量%至 30 重量%。在另一個實例中，黏合劑與負電極材料之混合比率可為所述負電極材料之 0.5 重量%至 10 重量%。以超出 30 重量%之量添加黏合劑可能升高電極之內部電阻，且低於 0.1 重量%之量可能使集電器與負電極材料之間的黏結強度變弱。

【0068】 在混合負電極材料及黏合劑中，可共同混合導電材料。因為所用導電材料之類型不受限制，所以所述導電材料可為金屬或非金屬。舉例而言，金屬導電材料可由諸如 Cu 或 Ni 之金屬元素構成。在另一個實例中，非金屬導電材料可為碳材料，諸如石墨、碳黑、乙炔黑以及科琴黑（Ketjen black）。導電材料之平均粒徑可為 1 微米或小於 1 微米。

【0069】 在一個實例中，導電材料之混合比率可為負電極材料之 0.1 重量%至 30 重量%。在另一個實例中，導電材料之混合比率可為負電極材料之 0.5 重量%至 15 重量%。大於 0.1 重量%的導電添加劑之混合比率可在電極內提供充分形成的導電材料間之導電路徑。

【0070】 上文提及的至少含有負電極材料及黏合劑之混合物可施用於集電器箔上。將混合物施用於集電器上可藉由所屬領域中具通常知識者已知之手段來進行。舉例而言，當混合物為漿料時，可藉由輥塗將漿料施用至集電器上。在另一個實例中，當混合物含有溶劑時，可使溶劑乾燥以移除溶劑，從而可製備電極。

【0071】 含有正電活性材料之正電極在緻密化或壓延步驟之後使用氮吸附布魯諾爾-埃米特-泰勒（Brunauer-Emmet-Teller，BET）方法所量測的電極比表面積大於 5 平方公尺/克。正電極在集電器各側面上之厚度可小於 125 微米，例如在約 50 微米至 125 微米之間，或在約 80 微米至 100 微米之間，且孔隙體積分率在約 40 體積%與 70 體積%之間。活性材料典型地以約 10 毫克/平方公分至 20 毫克/平方公分，且典型地約 11 毫克/平方公分至 15 毫克/平方公分負載。

【0072】 陰性活性材料可由使用氮吸附布魯諾爾-埃米特-泰勒（BET）方法所量測之比表面積大於約 2 平方公尺/克或 4 平方公尺/克或甚至約 6 平方公尺/克的粉末或顆粒組成。負電極在集電器兩側上之厚度可小於 75 微米，例如在約 20 微米至 65 微米之間，或在約 40 微米至 55 微米之間，且孔隙體積分率在約 20 體積%與 40 體積%之間。活性材料可典型地以約 5 毫克/平方公分-20 毫克/平方公分，或約 4 毫克/平方公分至 5 毫克/平方公分負載。

【0073】 可注意到，對正電極之製造方法無特別限制，且可採用與如上文所描述之負電極類似的方法。

【0074】 可注意到，對用於本發明電池之分隔件的源材料或形態無特定限制。分隔件用以分隔所述負電極及正電極以避免其物理接觸。在一個實例中，分隔件可具有高離子滲透性及低電阻。用於分隔件之材料可較佳地由在針對電解溶液之穩定性中及在液體保持特性中極佳的那些材料中選出。舉例而言，非編織織物或由聚烯烴（諸如聚乙烯及聚丙烯）製成之多孔膜可用作分隔件，其

中浸漬電解溶液。

【0075】 用於使用此類非水性電解溶液、負電極、正電極、外部容器以及分隔件來製造非水性電解溶液電池的方法沒有特定限制，且可由一般採用之那些方法中選出。除此類非水性電解溶液、負電極、正電極、外部罐或袋材料以及分隔件之外，本發明之非水性電解電池可更包括墊圈、密封板以及電池殼。在一個實例中，由於電解液在廣溫度範圍內之低產氣，本發明之非水性電解溶液電池可構建為袋。

【0076】 如本文所描述電池組顯示在預期可操作所述電池組之廣溫度範圍內有利的特性。舉例而言，電池組能夠在-30℃與+60℃之間操作。此外，具有所揭露之電解液調配物的電池組具有低產氣及降低的阻抗。電池組的降低之阻抗在增加低溫下之效能及延長電池組壽命兩者中至關重要。有利且不可預期之特性可經由包括下述者之電解液調配物來達成：有機溶劑、含有磺醯基之第一添加劑、碳酸伸乙烯酯、抗產氣劑、減少碳酸伸乙烯酯負載量之第二添加劑以及鹽系統，其中鋰鹽與輔鹽組合，其中所述輔鹽不會生成路易斯酸性分解產物。可調節碳酸伸乙烯酯量以使得含有磺醯基之添加劑與碳酸伸乙烯酯的比率經最佳化以減少碳酸伸乙烯酯之負載量，同時仍維持優良 SEI 層以用於改良之電池循環效率。

【0077】 一般而言，較厚電極層（及較高活性材料負載量）為電池組提供較大總容量。然而，較厚層亦增加電極阻抗。與常規實踐相反且根據一或多個實施例，可在低阻抗（高速率）電池中使用高容量之厚層。在維持充分孔隙體積的同時使用高比表面積活

性材料，在不使阻抗增加至不可接受之高程度的情況下提供所需容量。

【0078】 就電池組容器而言，低產氣之電解液調配物允許在袋中以及在其他構造中使用。

【0079】 電解液中有機溶劑之選擇在降低阻抗中亦至關重要。在一些實施例中，電解液有利地不含 γ-丁內酯，因為當電池組充電時，γ-丁內酯可能在負電極處進行還原性氧化（參見佩蒂邦（Petibon）等人，*電化學學會志（Journal of the Electrochemical Society）*, **160**(1) A117-A124(2013)）。所得分解產物可能造成分隔件堵塞。堵塞可能隨後增加負電極之表面電阻，因此增加陽極處之阻抗，隨著循環進行導致顯著容量損失。

【0080】 另外，在非水性有機電解液中除碳酸伸乙烯酯（VC）以外使用由式（1）表示之添加劑產生穩定的較低阻抗之鋰離子電池組。在不受任何特定理論束縛的情況下，添加劑似乎藉由與陽極反應產生 SEI 來降低阻抗，所述 SEI 比不含所述添加劑之電解液更具離子導電性。另外，VC 在初次充電期間高效使碳類陽極鈍化。VC 藉由使 SEI 較不可溶來防止添加劑分解。

【0081】 SEI 來源於石墨類陽極在有機電解液中之熱力學不穩定性。電池組首次充電（稱為形成）時，石墨與電解液反應。此形式多孔鈍化層，稱為固體電解質界面（SEI），其保護陽極不受進一步攻擊，調節充電速率且限定電流。此反應亦幾乎不消耗鋰。在高溫下，或當電池組完全運作降至零電荷（「深度循環」）時，SEI 可部分地溶解至電解液中。在高溫下，電解液亦可分解且副反

應加速，潛在地導致熱失控。當溫度變得較低時，將形成另一個保護層，但可能消耗較多鋰，導致較高容量損失。因此，SEI在高溫下之穩定性（本文所描述之電池組的一個益處）在增加電池組壽命中至關重要。此外，本文所描述之電池組在廣溫度範圍內提供低產氣。

【0082】　然而，若 SEI層變得過厚，則其實際上變為鋰離子之障壁，從而增加阻抗。SEI層之厚度可影響功率效能，其對電動車輛至關重要。

【0083】　一種界定電池阻抗之方式為量測面積比阻抗。可測定總電池或特定接面（諸如陽極或陰極）之阻抗值。面積比阻抗（area specific impedance，ASI）為關於表面積正規化的裝置之阻抗，且定義為使用 LCZ計或頻率回應分析器在 1千赫茲下所量測之阻抗（歐姆）乘以對置電極之表面積（平方公分）。此量測典型地藉由向電池施加小（例如 5 毫伏）正弦電壓且量測所得電流響應來進行。所得響應可由同相分量及異相分量描述。阻抗在 1 千赫茲下之同相（真實或電阻性）分量隨後乘以對置電極之表面積（平方公分）以得到面積比阻抗。面積比阻抗可用於確定陽極處或陰極處之阻抗。

【0084】　在一個方面，可充電電池組用於以微混合型電池組形式操作之電池組系統中。微混合型電池組（或具有起動-停止特徵之車輛）使得車輛之內燃機能夠在所述車輛靜止時（諸如在交通信號燈處）停止運行，比常規車輛節省燃料高達 10%。當司機鬆開制動器以踩下油門時，發動機在車輛向前移動之前再次快速起

動。雖然早期微混合型的發展集中於平滑之發動機重新起動，但下一代系統關注回收制動能量作為實現甚至更大燃料經濟性之路徑。現有鉛酸微混合型電池組技術引入一些設計約束，因為其無法極快速充電，且仍失去大部分車輛制動能量。具有鋰離子化學物質之電池組具有高得多的電荷接受速率，且因此定位於支持具有較高燃料經濟改良速率之下一代微混合型系統。

【0085】　微混合型電池組可用作汽車發動機之起動機電池組。其接近發動機性及位於引擎蓋下常常不允許存在龐大熱管理迴路之空間。因此電池組需要能夠在降至-30℃之冷環境溫度下，在無熱量輸入的情況下使發動機起動。另外，電池組需要能夠在工作中之汽車發動機之溫度（高達 60℃）下，在無外部冷卻的情況下工作持續延長之時間段。傳統鋰離子電池組在低溫下受到高阻抗影響，此減少其使發動機起動之能力。另外，鋰離子電池組中用於在低溫下增加功率之設計常常導致高溫下之壽命較短。儘管鉛酸電池組具有改良之冷啟動能力，但其與用於起動-停止應用之鋰離子電池組相反，受到較短壽命影響。

【0086】　本發明之非水性電解質溶液電池當用於微混合型電池組系統中時具有極佳低溫特徵及長期穩定性，以及極佳循環特徵。此技術增強微混合型鋰離子電池組的成功性，尤其作為起動機電池組的成功性，因為其增強電池組之冷功率，即使在最冷溫度的情況下亦允許其使車輛發動機起動。另外，電池組在高溫環境下之壽命顯著延長，因為起動機電池組常見封裝位置為在車輛操作期間溫度通常高於環境之發動機艙。此外，本發明電池之非

水性電解液溶液在溫度範圍內具有低產氣。

【0087】 本申請案將參照以下實例更詳細地解釋。在下文中所描述的材料、使用量、比率、操作等等可在不背離本發明之精神的情況下進行改變。因此，本發明之範疇不限於下文所描述之具體實例。所揭露之電解液調配物可適用於任何形式之電池組，例如稜柱形、鈕扣電池、罐形、袋形等。

【0088】 下文提供電解液調配物之實例。電解液調配物在廣溫度範圍內提供低產氣。在廣溫度內低產氣之電解液調配物為如本申請案中所描述之電解液的一個實例。

【0089】 實例 1：電解液調配物

【0090】 根據本發明之實例電解液調配物包括 1.0 莫耳濃度之 $LiPF_6$、0.15 莫耳濃度之 LiTFSI、40 體積%之 EC、45 體積%之 EMC、10 體積%之 DEC、5 體積%之 PC、1.5 重量%之 ES、1 重量%之 VC 以及 1.5 重量%之 PS。

【0091】 如下文及在圖 1 到圖 10 中所論述，將電解液調配物與對照電解液調配物相比較。所述電解液調配物展示在低溫及高溫測試期間相對於對照電解液調配物改良之特性。

【0092】 第一對照電解液調配物包括 1.15 莫耳濃度之 $LiPF_6$、30 體積%之 EC、55 體積%之 EMC、10 體積%之 DEC、5 體積%之 PC、1 重量%之 ES 以及 2 重量%之 VC。第一對照電解液調配物包含含有磺醯基之第一添加劑 ES，但不提供本申請案之鹽溶液或抗氣體添加劑。

【0093】 第二對照電解液調配物包括 1.15 莫耳濃度之 $LiPF_6$、35

體積%之 EC、40 體積%之 EMC、20 體積%之 DMC、5 體積%之 PC、2.5 重量%之 VC、0.2 重量%之亞磷酸三苯酯（tri-phenyl phosphite，TPPI）以及 2 重量%之 PS。第二對照電解液調配物包含 PS，但不提供含有磺醯基之第一添加劑或鹽系統。

【0094】 可在以下圖式描述中提及以上實例電解液及對照電解液調配物。可使用磷酸鋰鐵（lithium iron phosphate，LFP）陰極與石墨陽極或鎳鈷金屬（nickel cobalt metal，NCM）陰極與石墨陽極來構建電池。其他陰極/陽極組合可為可能的。

【0095】 轉向圖 1，繪示具有磷酸鋰鐵（LFP）陰極及石墨陽極之電池的形成及檢核的初始容量損失。用實例 1 中所描述之電解液調配物製備 LFP/石墨電池，且用第一對照電解液調配物製備另一個 LFP/石墨電池。新低產氣電解液在形成 101 及檢核 102 期間之初始容量損失與第一對照電解液調配物在形成 103 及檢核 104 時相比較，展示改良之初始容量損失。

【0096】 轉向圖 2，繪示具有鎳-鈷-錳（nickel-cobalt-manganese，NCM）陰極及石墨陽極之電池的形成及檢核的初始容量損失。用如實例 1 中所描述之電解液調配物製備 NCM/石墨電池，且用第二對照電解液調配物製備另一個 NCM/石墨電池。新低產氣電解液 201 之初始容量損失與第二對照電解液調配物 202 相比較，展示改良之初始容量損失。

【0097】 因此，如圖 1 及圖 2 中所繪示之初始容量損失資料說明，在各種測試條件下，與第一及第二對照電解液調配物相比較，新電解液調配物提供較好之初始容量損失。

【0098】 轉向圖 3，在 LFP/石墨電池中，繪示新電解液調配物與第二對照電解液調配物之間交流電阻/直流電阻（ACR/DCR）阻抗奇偶性（impedance parity）。與第一對照電解液相比較，新電解液調配物展示對於 DCR（方形）及 ACR（菱形）兩者類似或較低之阻抗量測值。

【0099】 轉向圖 4，繪示使用實例 1 中電解液之電池的 ACR 阻抗。與用於使用 NCM 陰極及石墨陽極之電池的第二對照電解液 402 相比較，新電解液調配物 401 在 NCM/石墨電池中展示改良之 ACR 阻抗。

【0100】 因此，如圖 3 及圖 4 中所繪示，新電解液調配物維持/降低阻抗。

【0101】 轉向圖 5A 及圖 5B，在圖 5A 中繪示 1 秒脈衝功率在 23℃下之混合型脈衝功率容量（hybrid pulse power capability，HPPC）測試，且在圖 5B 中繪示 10 秒脈衝功率之 HPPC 測試。與第一對照電解液調配物 502 相比較，新電解液調配物 501 在 HPPC 測試期間展示 DCR 降低。所有電解液均用於 LFP/石墨電池中。

【0102】 轉向圖 6A 及圖 6B，在圖 6A 中繪示 1 秒脈衝功率在-20℃下之混合型脈衝功率容量（HPPC）測試，且在圖 6B 中繪示 10 秒脈衝功率之 HPPC 測試。與第一對照電解液調配物 602 相比較，新電解液調配物 601 在 HPPC 測試期間展示 DCR 顯著降低。因此，新電解液調配物展示在低溫下改良之效能。所有電解液均用於 LFP/石墨電池中。

【0103】 轉向圖 7，繪示在-30℃下在冷啟動期間在 70%充電狀態

（state of charge，SOC）下之功率。與用下方箭頭強調之第一對照電解液調配物 702（虛線）相比較，用上方箭頭強調之新電解液調配物 701（實線）展示增加之功率。因此，新電解液調配物展示在低溫下改良之效能。

【0104】 轉向圖 8，繪示在-30℃下，NCM/石墨電池在冷啟動期間之功率。與第二對照電解液調配物 802 相比較，新電解液調配物 801 展示功率在冷啟動時增加約 20%。因此，新電解液調配物展示在低溫下改良之效能。

【0105】 轉向圖 9，繪示 NCM 陰極/石墨陽極電池之循環壽命。與第二對照電解液 902（灰色線）相比較，新電解液 901（黑色線）展示改良之循環壽命。因此，新電解液調配物可延長循環壽命。

【0106】 轉向圖 10，繪示在 LFP/石墨電池中，在 55℃下儲存之後的氣體體積。對於用於袋構造中，新電解液調配物 1001、新電解液調配物 1002、新電解液調配物 1003 在時間時間 0、時間 1 以及時間 2 內提供與其他可接受電解液（諸如第二對照電解液調配物 1004、第二對照電解液調配物 1005、第二對照電解液調配物 1006）一致之產氣水準。因此，新電解液調配物提供低產氣。

【0107】 所揭露之電解液調配物包含提供低產氣、廣溫度循環系統之添加劑系統及鹽系統。在一個實例中，所揭露之調配物包括包含磺醯基之非水性電解溶液、抗產氣劑、第二添加劑以及鹽系統。抗產氣劑可減少含有磺醯基之添加劑的產氣，同時包含輔鹽之鹽系統可減少 $LiPF_6$之量，且其中所述輔鹽將不會生成路易斯酸性分解產物。此外，在一些實例中，第二添加劑（諸如 FEC）可

用於降低阻抗及加強 SEI 層。

【0108】 如上文所簡要提及，新電解液調配物可用於多種不同類型之電池組構造中，包含在袋構造中。舉例而言，所揭露之調配物的抗產氣特性可特定改良在袋中之用途。

【0109】 在圖 11 中繪示與所揭露之電解液調配物一起使用的例示性袋構造以用於參考。袋包封有正電極及負電極片材，且圍繞正電極及負電極密封。舉例而言，袋材料可包括層合層，所述層合層包括聚乙烯、尼龍以及鋁箔中之至少一者。在一個實例中，內部組件可密閉地密封於由袋材料製成之包殼內。其他適合之材料可用於密封電池之內部組件。

【0110】 圖 11 中之簡圖繪示完整稜柱形電池單元 200 之一個實例的各種組件，包含收集片 304a、收集片 304b、延伸片 308a、延伸片 308b、熔接部分 604a、熔接部分 604b、以及條帶 504a、條帶 504b。當在電池內存在高氣體生成時，袋構造可能易於破裂。在袋中使用所揭露之電解液調配物提供低產氣、改良/維持之阻抗、改良之冷啟動功率以及在廣溫度範圍內之用途。

【0111】 前文論述應理解為說明性的且不應以任何意義視為限制性的。雖然已參考本發明之較佳實施例來具體地展示及描述本發明，但本領域的技術人員應理解，在不脫離如由申請專利範圍界定的本發明之精神及範疇之情況下，可對本發明中之形式及細節進行各種改變。

【0112】 以下申請專利範圍中的所有手段或步驟加功能元件之相應結構、材料、作用以及等效物意欲包含用於進行與如具體主

張的其他所主張元件組合之功能的任何結構、材料或作用。

【0113】 最後，應理解，上文所描述之物品、系統以及方法為本發明之實施例，即其中亦涵蓋許多變化及擴展之非限制性實例。因此，本發明包含本文所揭露之物品、系統以及方法之所有新穎以及非顯而易見的組合及子組合以及其任何及所有等效物。

【符號說明】

【0114】

101、103：形成

102、104：檢核

200：完整稜柱形電池單元

201：新低產氣電解液

202：第二對照電解液調配物

304a：收集片

304b：收集片

308a：延伸片

308b：延伸片

401：新電解液調配物

402：第二對照電解液

501：新電解液調配物

502：第一對照電解液調配物

504a：條帶

504b：條帶

601：新電解液調配物

602：第一對照電解液調配物

604a：熔接部分

604b：熔接部分

701：新電解液調配物

702：第一對照電解液調配物

801：新電解液調配物

802：第二對照電解液調配物

901：新電解液

902：第二對照電解液

1001：新電解液調配物

1002：新電解液調配物

1003：新電解液調配物

1004：第二對照電解液調配物

1005：第二對照電解液調配物

1006：第二對照電解液調配物

201635626
專利案號：104136594
105年 03月 04日 修正替換頁
申請日：3 月 4 日
IPC分類：H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0561 (2010.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】可充電電池組電池及用於其的電解液調配物

【英文發明名稱】RECHARGEABLE BATTERY AND ELECTROLYTE FORMULATION FOR THE SAME

【中文】本發明提供一種可充電電池組電池，所述可充電電池組電池具有陽極、陰極及電解液調配物之特定組合。所述電解液調配物包含添加劑系統及鹽系統。所述添加劑系統包含含有磺醯基之第一添加劑、抗產氣劑以及第二添加劑。所述鹽系統包含鋰鹽及輔鹽。所揭露之電解液調配物在廣溫度範圍內具有低產氣及改良之效能。

【英文】A rechargeable battery cell having a specific combination of anode, cathode and electrolyte formulation is provided. The electrolyte formulation includes an additive system and a salt system. The additive system includes a first additive containing a sulfonyl group, an anti-gassing agent, and a second additive. The salt system includes a lithium salt and a co-salt. The disclosed electrolyte formulation has reduced gassing and improved performance over a wide temperature range.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

101、103：形成

105年 03月 04日 修正替換頁

為第 104136594 號中文摘要無劃線修正本　　修正日期:105 年 3 月 4 日

102、104：檢核

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種可充電電池組，包括：

能夠嵌入及釋出鋰之負電極；

包括鋰過渡金屬含氧陰離子電活性材料之正電極；

分隔件；

非水性電解質溶液，所述非水性電解質溶液包括：

鹽系統，其中所述鹽系統包括以 0.85 莫耳濃度至 1.5 莫耳濃度存在之鋰鹽及以 0.05 莫耳濃度至 0.25 莫耳濃度存在之輔鹽，且所述輔鹽不生成路易斯酸性分解產物；

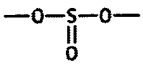
添加劑系統，所述添加劑系統包括：

抗產氣劑，

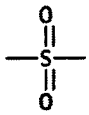
至少一種由式（1）表示的含有磺醯基之第一添加劑：

$$R_1—A—R_2 \quad (1)$$

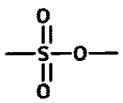
其中，R_1 及 R_2 獨立地表示經芳基或鹵素原子取代之烷基；經烷基或鹵素原子取代之芳基；或合起來與-A-一起形成含有不飽和鍵之環狀結構，其中「A」由自包括下述者之族群中選出的式表示：



（2）

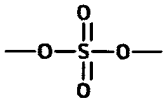


（3）



（4）

及



(5)，

第二添加劑，

碳酸伸乙烯酯；以及

至少一種有機溶劑，其中所述非水性電解質溶液不含 γ-丁內酯。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述含有磺醯基之第一添加劑以所述電解液調配物之 0.1 重量%至 5 重量%存在，且所述碳酸伸乙烯酯以所述電解液調配物之 0.1 重量%至 5 重量%存在。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述抗產氣劑為下述者中之至少一者：1,5,2,4-二氧雜二噻烷-2,2,3,3-四氧化物（1,5,2,4-dioxadithiane-2,2,3,3-tetraoxide，MMDS）、丙-1-烯-1,3-磺內酯（prop-1-ene-1,3-sultone，PrS）或 1,3-丙磺內酯。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述抗產氣劑以小於或等於所述電解液調配物之 2 重量%存在。

【第5項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述輔鹽是由包括醯亞胺鹽、三氟甲磺酸鹽及有機硼酸鹽之鹽類別中選出，或其中所述輔鹽為雙(三氟甲烷)磺醯胺鋰鹽(bis(trifluoromethane)sulfonamide lithium salt，LiTFSI)。

【第6項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述鋰鹽是由下述者中之一者中選出：$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(CF_3CF_2SO_2)_2$、$LiN(CFSO_2)(C_4F_9SO_2)$

以及 $LiC(CF_3SO_2)_2$，或其中所述鋰鹽以 1.0 莫耳濃度存在且所述輔鹽在 0.05 莫耳濃度至 0.2 莫耳濃度內存在。

【第7項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述第二添加劑為碳酸伸氟乙酯，且以所述電解液調配物之 1 重量%存在。

【第8項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述有機溶劑包括下述者中之至少一者：碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸伸丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯及碳酸乙酯甲酯、γ-戊內酯、乙酸甲酯及丙酸甲酯、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃及四氫哌喃、二甲氧基乙烷及二甲氧基甲烷、磷酸伸乙酯甲酯及磷酸乙酯伸乙酯、磷酸三甲酯及磷酸三乙酯、其鹵化物、碳酸乙烯基伸乙酯(vinyl ethylene carbonate，VEC)及碳酸伸氟乙酯(fluoroethylenecarbonate，FEC)、聚(乙二醇)二丙烯酸酯以及其組合，或其中所述有機溶劑包括碳酸伸乙酯、碳酸乙酯甲酯、碳酸二乙酯以及碳酸伸丙酯之混合物。

【第9項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述電池組含於袋內。

【第10項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述負電極包括非石墨化碳、人工石墨，或含碳材料與矽或氧化矽之天然石墨組合。

【第11項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所述正電極包括鋰過渡金屬氧化物。

【第12項】 如申請專利範圍第 1 項所述之可充電電池組，其中所

述至少一種有機溶劑包含 30 體積%之碳酸伸乙酯、55 體積%之碳酸乙酯甲酯、10 體積%之碳酸二乙酯以及 5 體積%之碳酸伸丙酯。

【第13項】 一種用於可充電電池組之電解液調配物，包括：

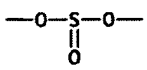
鹽系統，其中所述鹽系統包括以 0.85 莫耳濃度至 1.5 莫耳濃度存在之鋰鹽及以 0.05 莫耳濃度至 0.25 莫耳濃度存在之輔鹽，且所述輔鹽不會生成路易斯酸性分解產物；

添加劑系統，所述添加劑系統包括：

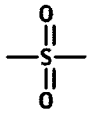
至少一種由式（1）表示的含有磺醯基之第一添加劑：

$$R_1—A—R_2 \quad (1)$$

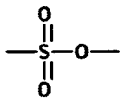
其中，R_1 及 R_2 獨立地表示經芳基或鹵素原子取代之烷基；經烷基或鹵素原子取代之芳基；或合起來與-A-一起形成含有不飽和鍵之環狀結構，其中「A」由自包括下述者之族群中選出的式表示：



(2)

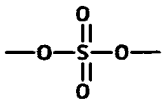


(3)



(4)

及



(5)，

抗產氣劑，

第二添加劑，以及

碳酸伸乙烯酯。

【第14項】 如申請專利範圍第 13 項所述的用於可充電電池組之電解液調配物，其更包括溶劑系統，或其中所述第一添加劑以 0.1 重量%至 5 重量%存在，所述抗產氣劑以小於或等於 2 重量%存在，所述第二添加劑以 0.1 重量%至 5 重量%存在，且所述碳酸伸乙烯酯以 0.1 重量%至 5 重量%存在。

【第15項】 如申請專利範圍第 13 項所述的用於可充電電池組之電解液調配物，其中所述第二添加劑以小於或等於所述電解液調配物之 5 重量%存在。