



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I709262 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：108140870

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 11 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0569(2010.01)**H01M10/052 (2010.01)**H01M10/0525(2010.01)*(71)申請人：國立臺灣科技大學(中華民國) NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY (TW)

臺北市大安區基隆路四段 43 號

有量科技股份有限公司(中華民國) AMITA TECHNOLOGIES, INC. (TW)

桃園市龜山區茶專路六號

(72)發明人：黃炳照 HWANG, BING-JOE (TW)；蘇威年 SU, WEI-NIEN (TW)；程敬義
CHERNG, JING-YIH (TW)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

CN 1823436A

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：15 共 47 頁

(54)名稱

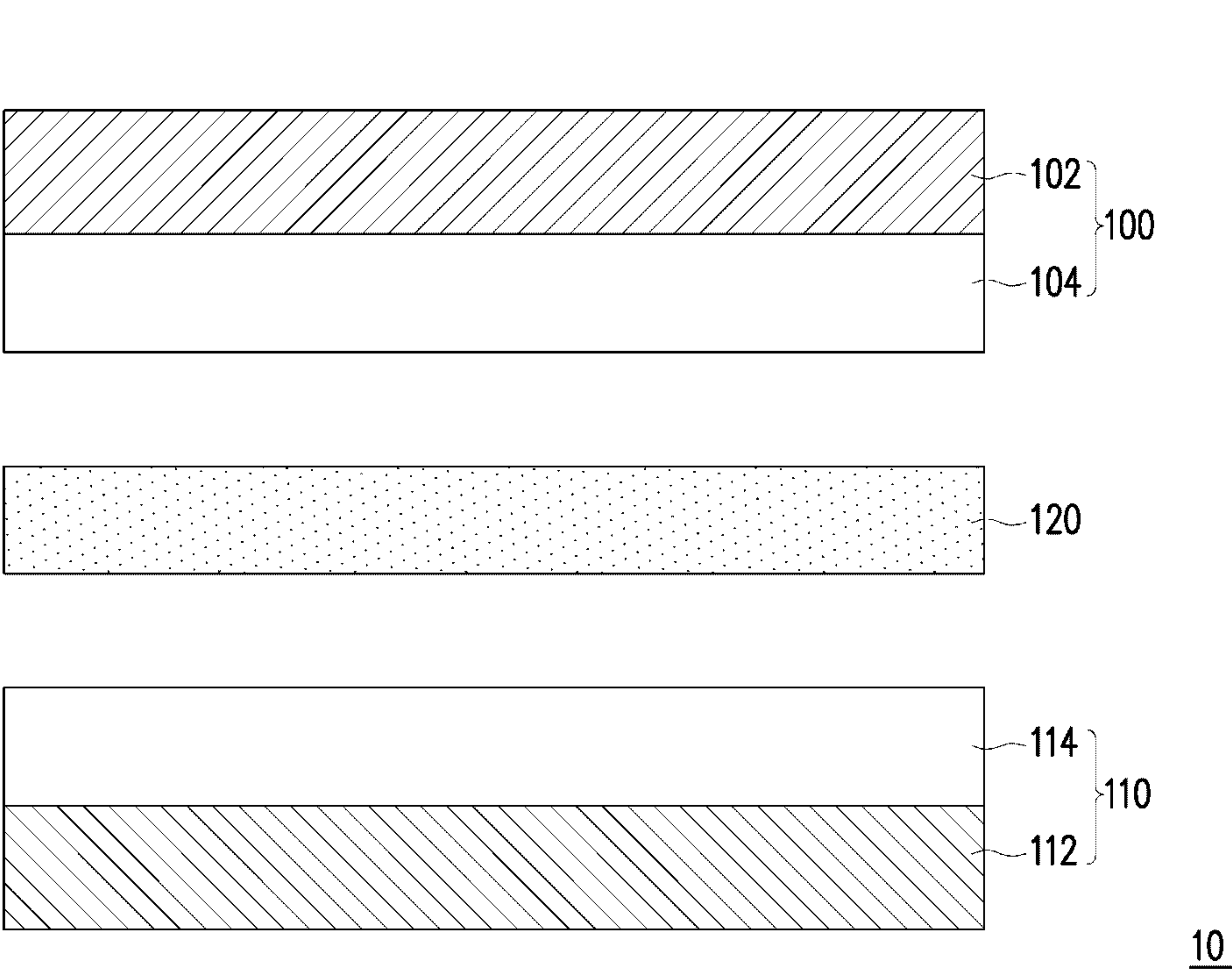
非水性電解液以及包括其的鋰金屬二次電池與鋰離子二次電池

(57)摘要

本發明提供一種非水性電解液，其中的有機溶劑包括至少一種含氟的環狀碳酸酯以及至少一種含氟的醚。至少一種含氟的環狀碳酸酯與所述至少一種含氟的醚的體積比為 1：9~9：1。本發明另提供一種包括上述非水性電解液的鋰金屬二次電池及鋰離子二次電池。

A non-aqueous electrolyte solution is provided. An organic solvent in the non-aqueous electrolyte includes at least one cyclic carbonate including fluorine and at least one ether including fluorine. The at least one cyclic carbonate including fluorine and the at least one ether including fluorine have a volume ratio of 1：9~9：1. A lithium metal secondary battery and a lithium ion secondary battery including the non-aqueous electrolyte solution are also provided.

指定代表圖：



符號簡單說明：

10:鋰金屬二次電池或
鋰離子二次電池

100:負極

102:負極集電體

104:負極活性材料

110:正極

112:正極集電體

114:正極活性材料

120:隔離膜

【圖1】



公告本

I709262

【發明摘要】

【中文發明名稱】 非水性電解液以及包括其的鋰金屬二次電池與鋰離子二次電池

【英文發明名稱】 NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION AND LITHIUM METAL SECONDARY BATTERY AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY INCLUDING THE SAME

【中文】 本發明提供一種非水性電解液，其中的有機溶劑包括至少一種含氟的環狀碳酸酯以及至少一種含氟的醚。至少一種含氟的環狀碳酸酯與所述至少一種含氟的醚的體積比為1：9~9：1。本發明另提供一種包括上述非水性電解液的鋰金屬二次電池及鋰離子二次電池。

【英文】 A non-aqueous electrolyte solution is provided. An organic solvent in the non-aqueous electrolyte includes at least one cyclic carbonate including fluorine and at least one ether including fluorine. The at least one cyclic carbonate including fluorine and the at least one ether including fluorine have a volume ratio of 1：9~9：1. A lithium metal secondary battery and a lithium ion secondary battery including the non-aqueous electrolyte solution are also provided.

【指定代表圖】 圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

10：鋰金屬二次電池或鋰離子二次電池

100：負極

102：負極集電體

104：負極活性材料

110：正極

112：正極集電體

114：正極活性材料

120：隔離膜

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】非水性電解液以及包括其的鋰金屬二次電池與鋰離子二次電池

【英文發明名稱】NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION AND LITHIUM METAL SECONDARY BATTERY AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY INCLUDING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種非水性電解液以及包括所述非水性電解液的鋰金屬二次電池或鋰離子二次電池。

【先前技術】

【0002】 隨著能量日益增長的使用需求，研發具有更高能量密度的鋰電池等儲能裝置已為現在的趨勢之一。習知的鋰離子二次電池使用石墨作為其的負極，然而，但其由於具備較低的能量密度而無法提供所欲的能量。對於此問題，使電池具有更高能量密度的解決方法可包括提高電池的電壓與使用具有高比容量的金屬作為電池的負極等。基於此，高電壓鋰金屬電池（High-voltage lithium-metal batteries；HVLMBs）被視為具有優異潛能的儲能裝置之一，原因在於其的鋰金屬負極的高比容量（約 3860 mAh/g）以及低的氧化還原電位。然而，高電壓鋰金屬電池在充放電時常因鋰金屬的高活性、電解液在正極的分解以及在負極形成的不穩

定的界面膜，導致其具有較低的庫倫效率、電量保持率以及循環壽命。另外，無陽極設計的鋰金屬二次電池（Anode-free lithium-metal batteries；AFLMBs）亦被視為具有優異潛能的儲能裝置之一，其的特點是負極不包括任何的活性材料，並藉由從正極中脫出的鋰離子可逆的在負極上進行反覆的電鍍和剝離來工作，然而，此工作方式將在負極形成更不穩定的界面膜且亦具有電解液在正極表面易分解的問題。

【0003】為了解決鋰金屬二次電池或鋰離子二次電池具有的上述問題，本發明提供一種鋰金屬二次電池或鋰離子二次電池用的新穎非水性電解液。習知的鋰金屬二次電池常使用例如碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯等環狀碳酸酯來作為非水性電解液中的有機溶劑，然而，上述的環狀碳酸酯具有較高的熔點且對於使用金屬作為材料的負極及高電壓的正極具有極高的反應性，其將使得鋰金屬二次電池於充放電時在負極上形成不穩定的界面膜。不穩定的界面膜例如包括樹枝狀結晶以及呆鋰等現象，其將使得鋰金屬二次電池具有較低的庫倫效率及電量保持率且減低鋰金屬二次電池的循環壽命。另外，在習知的鋰離子二次電池中亦具有上述問題，其亦無法在過充時有效抑制枝晶的成長及高電壓在正極的電解液分解反應。

【發明內容】

【0004】本發明提供一種非水性電解液以及包括其的鋰金屬二次

電池或鋰離子二次電池，上述的鋰金屬二次電池或鋰離子二次電池由於包括本發明的非水性電解液而具有較高的庫倫效率、電量保持率以及循環壽命。

【0005】 本發明的用於鋰金屬二次電池或鋰離子二次電池的非水性電解液包括至少一種含氟的環狀碳酸酯以及至少一種含氟的醚。至少一種含氟的環狀碳酸酯與至少一種含氟的醚的體積比為 1：9~9：1。

【0006】 在本發明的一實施例中，上述的至少一種含氟的環狀碳酸酯包括氟代碳酸乙烯酯（4-fluoro-1,3-dioxolan-2-one；FEC）、雙氟代碳酸乙烯酯（4,5-difluoro-1,3-dioxolan-2-one；DFEC）、氟代碳酸甲乙酯（3,3,3-fluoroethylmethyl carbonate；FEMC）、二氟乙酸乙酯（ethyl difluoroacetate；DFEAc）、二(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯（di-2,2,2-trifluoroethyl carbonate；TFEC）或其組合。

【0007】 在本發明的一實施例中，上述的至少一種含氟的醚包括 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚（1,1,2,2-Tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether；TTE）、1,1,2,2-四氟乙基丙基醚（propyl 1,1,2,2-tetrafluoroethyl ether）、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚（1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,2-trifluoroethyl ether；HFE）、甲基九氟丁醚（1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoro-4-methoxybutane；PFE-1）、九氟異丁基甲醚（2-[difluoro(methoxy)methyl]-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane；

PFE-2) 或其組合。

【0008】 在本發明的一實施例中，上述的至少一種含氟的環狀碳酸酯與至少一種含氟的醚的體積比為 2：8~1：1。

【0009】 在本發明的一實施例中，上述的非水性電解液包括一種含氟的環狀碳酸酯以及一種含氟的醚。

【0010】 在本發明的一實施例中，上述的非水性電解液更包括鋰鹽。

【0011】 本發明的鋰金屬二次電池或鋰離子二次電池包括負極、正極以及上述的非水性電解液。

【0012】 基於上述，本發明提供一種可用於高電壓鋰金屬二次電池以及包括高電壓正極材料的鋰離子二次電池的非水性電解液，其成份包括含氟的環狀碳酸酯以及含氟的醚，且其的體積比為 1：9~9：1。基於此，本發明的非水性電解液可使鋰金屬二次電池或鋰離子二次電池的負極在充放電時形成穩定的界面膜，進而具有高的庫倫效率、電量保持率且以及循環壽命。

【0013】 為讓本發明的上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉實施例，並配合所附圖式作詳細說明如下。

【圖式簡單說明】

【0014】

圖 1 為本發明的一實施例的鋰金屬二次電池或鋰離子二次電池的剖面示意圖。

圖 2 示出本發明的一實施例的鋰金屬二次電池的庫倫效率及比電容量隨著循環次數變化的曲線圖。

圖 3 示出本發明的一實施例的鋰金屬二次電池中對於鋰的電鍍/剝離表現的電壓對時間曲線圖。

圖 4 示出本發明的一實施例的鋰金屬二次電池的充放電曲線圖。

圖 5 示出本發明的一實施例的鋰金屬二次電池的交流阻抗圖。

圖 6 示出比較例的鋰金屬二次電池的交流阻抗圖。

圖 7 示出包括本發明的實施例 1-實施例 8 的非水性電解液的鋰金屬二次電池歷經 20 次循環後的放電曲線圖。

圖 8 示出包括本發明的實施例 1-實施例 8 的非水性電解液的鋰金屬二次電池的庫倫效率隨著循環次數變化的曲線圖。

圖 9 示出包括本發明的實施例 1-實施例 8 的非水性電解液的鋰金屬二次電池的電量保持率隨著循環次數變化的曲線圖。

圖 10 示出包括本發明的實施例 3 以及比較例 2 的非水性電解液的無陽極設計的鋰金屬二次電池各次歷經 3 次循環以及 15 次循環後的充放電曲線圖。

圖 11 示出包括本發明的實施例 3 以及比較例 2 的非水性電解液的無陽極設計的鋰金屬二次電池的比電容量隨著循環次數變化的曲線圖，其中電流密度為 0.5 mA/cm^2 ，且在 2.5~4.5V 的電壓下循環。

圖 12 示出包括本發明的實施例 3 以及比較例 2 的非水性電解液的無陽極設計的鋰金屬二次電池的庫倫效率隨著循環次數變化的曲線圖，其中電流密度為 0.5 mA/cm^2 ，且在 $2.5\sim 4.5\text{V}$ 的電壓下循環。

圖 13A 示出包括本發明的實施例 3 以及比較例 2 的非水性電解液的實施例 A 的鋰金屬二次電池各次歷經 1 次循環以及 100 次循環後的充放電曲線圖。

圖 13B 示出包括本發明的實施例 3 以及比較例 2 的非水性電解液的實施例 A 的鋰金屬二次電池的比電容量隨著循環次數變化的曲線圖，其中電流密度為 0.5 mA/cm^2 ，且在 $2.5\sim 4.5\text{V}$ 的電壓下循環。

圖 14A 示出包括本發明的實施例 3 以及比較例 2 的非水性電解液的實施例 B 的鋰離子二次電池各次歷經 1 次循環以及 150 次循環後的充放電曲線圖。

圖 14B 示出包括本發明的實施例 3 以及比較例 2 的非水性電解液的實施例 B 的鋰離子二次電池的比電容量隨著循環次數變化的曲線圖，其中電流密度為 0.5 mA/cm^2 ，且在 $2.5\sim 4.5\text{V}$ 的電壓下循環。

圖 15A 示出包括本發明的實施例 3 以及比較例 2 的非水性電解液的實施例 C 的鋰離子二次電池各次歷經 1 次循環以及 150 次循環後的充放電曲線圖。

圖 15B 示出包括本發明的實施例 3 以及比較例 2 的非水性電

解液的實施例 C 的鋰離子二次電池的比電容量隨著循環次數變化的曲線圖，其中電流密度為 0.5 mA/cm^2 ，且在 $3.2\sim 5\text{V}$ 的電壓下循環。

【實施方式】

【0015】 在附圖中，為了清楚起見，放大了層、膜、區域等的厚度。在整個說明書中，相同的附圖標記表示相同的構件。應當理解，當諸如層、膜或區域的構件被稱為在另一構件“上”或“連接到”另一構件時，其可以直接在另一構件上或與另一構件連接，或者中間構件可以也存在。相反，當構件被稱為“直接在另一構件上”或“直接連接到”另一構件時，不存在中間構件。

【0016】 圖 1 為本發明的一實施例的鋰金屬二次電池或鋰離子二次電池的剖面示意圖。

【0017】 在一實施例中，鋰金屬二次電池或鋰離子二次電池 10 可包括負極 100、正極 110、隔離膜 120 以及非水性電解液。

【0018】 在一實施例中，負極 100 可包括負極集電體 102 以及負極活性材料 104。基於需具有可與外部端子導通的導電性，負極集電體 102 的材料可例如包括銅、鎳、鍍金銅、錫等。負極集電體 102 的形態可例如包括箔或平板。此外，考量到需於在鋰金屬二次電池或鋰離子二次電池 10 放電時放出鋰離子且在充電時接收鋰離子的情況下避免界面膜的體積急遽變化，負極活性材料 104 可包括碳、碳化物、矽化物、銀、錫或鋰等金屬。

【0019】 在另一實施例中，負極 100 可不包括負極活性材料 104 而僅包括負極集電體 102，其即為無陽極設計的鋰金屬二次電池。對於無陽極設計的鋰金屬二次電池而言，超薄的鋰金屬薄膜可於充電中在負極集電體 102 上形成，而該鋰金屬薄膜在放電時會自負極集電體 102 上脫出而溶解於非水性電解液中而嵌入至正極 110。

【0020】 在一實施例中，正極 110 可包括正極集電體 112 以及正極活性材料 114。基於需具有可與外部端子導通的導電性，正極集電體 112 的材料可例如為鋁、鎳、鈦等材料且正極集電體 112 包括的材料可例如與負極集電體 102 包括的材料相同或不同。此外，作為提供鋰離子的來源，正極活性材料 114 包括鋰金屬氧化物、磷酸化合物等，且為使鋰金屬二次電池或鋰離子二次電池 10 具有高能量密度的情況下，正極活性材料 114 可包括高電壓正極材料。具體來說，正極活性材料 114 可包括 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Al}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 等。

【0021】 隔離膜 120 可用於在不阻礙鋰離子穿透的情況下，抑制負極 100 與正極 110 之間的電子導通，且不被非水性電解液所侵蝕。在一實施例中，隔離膜 120 包括絕緣材料。舉例來說，隔離膜 120 可為聚丙烯、聚乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚醯亞胺或聚偏二氟乙烯。

【0022】 另外，本發明的一實施例提供一種用於鋰金屬二次電池及鋰離子二次電池的非水性電解液。

【0023】 非水性電解液可溶解在鋰金屬二次電池或鋰離子二次電池 10，於充放電時在負極 100 或正極 110 中各自被消耗及放出的鋰離子。在此情況下，非水性電解液需具有低的黏度與浸潤負極 100 及正極 110 的能力，其例如包括有機溶劑以及電解質。

【0024】 在一實施例中，非水性電解液中的有機溶劑包括至少一種含氟的環狀碳酸酯以及至少一種含氟的醚。舉例來說，非水性電解液中的有機溶劑可包括一種含氟的環狀碳酸酯以及一種含氟的醚，或者可包括二種含氟的環狀碳酸酯以及一種含氟的醚。在此需說明的是，含氟的環狀碳酸酯意謂經氟取代的環狀碳酸酯，且含氟的醚意謂經氟取代的醚。

【0025】 在一實施例中，含氟的環狀碳酸酯可選自由氟代碳酸乙烯酯（4-fluoro-1,3-dioxolan-2-one；FEC）、雙氟代碳酸乙烯酯（4,5-difluoro-1,3-dioxolan-2-one；DFEC）、氟代碳酸甲乙酯（3,3,3-fluoroethylmethyl carbonate；FEMC）、二氟乙酸乙酯（ethyl difluoroacetate；DFEAc）以及二（2,2,2-三氟乙基）碳酸酯（di-2,2,2-trifluoroethyl carbonate；TFEC）組成的群組。含氟的環狀碳酸酯可用於改善鋰金屬二次電池中的負極及正極與電解液的界面化學特性，以形成較好的界面膜。

【0026】 在一實施例中，含氟的醚可選自由 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚（1,1,2,2-Tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether；TTE）、1,1,2,2-四氟乙基丙基醚（propyl 1,1,2,2-tetrafluoroethyl ether）、

1,1,2,2- 四 氟 乙 基 -2,2,2- 三 氟 乙 基 醚
 (1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,2-trifluoroethyl ether ; HFE)、甲基九
 氟丁醚 (1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoro-4-methoxybutane ; PFE-1) 以
 及 九 氟 異 丁 基 甲 醚
 (2-[difluoro(methoxy)methyl]-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane ;
 PFE-2) 組成的群組。含氟的醚具有較低的黏度，將其作為有機溶
 劑中的成份可有效降低非水性電解液的黏度，以利浸漬負極 100
 及正極 110。此外，含氟的醚也可改善電解質與有機溶劑的親和
 力，以形成較好的界面膜。

【0027】 在一實施例中，含氟的環狀碳酸酯與含氟的醚的體積比
 為 1 : 9 ~ 9 : 1。在較佳的實施例中，含氟的環狀碳酸酯與含氟的
 醚的體積比為 2 : 8~1 : 1。在更佳的實施例中，含氟的環狀碳酸酯
 與含氟的醚的體積比為 3 : 7。

【0028】 在一實施例中，非水性電解液中的電解質包括鋰鹽。鋰
 鹽可選自由 LiPF_6 、LTF SI、LFSI、 LiBF_4 、LiDFOB_組成的群組。
 電解質於非水性電解液中的濃度較佳在 0.8 ~1.2 M。在本實施例
 中，電解質於非水性電解液中的濃度為 1 M。

【0029】 實施例

【0030】 以下將藉由數個實施例對本發明作進一步說明，但該等
 實施例僅為例示說明之用，而非用以限制本發明之範圍。

【0031】 在以下的實施例中，鋰金屬二次電池的負極材料為鋰，
 鋰金屬二次電池的正極材料為鋰鎳錳鈷氧化物，且鋰金屬二次電

池的非水性電解液包括體積比為 3:7 的氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑以及濃度為 1M 的 LiPF_6 的電解質。

【0032】 圖 2 示出本發明的一實施例的鋰金屬二次電池的庫倫效率及比電容量隨著循環次數變化的曲線圖，其中電流密度為 0.2 mA/cm^2 。從圖 2 可看出鋰金屬二次電池充電的比容量及其放電的比容量隨著電池的循環次數上升的下降幅度實質上一致。此外，在經歷了初次循環後，鋰金屬二次電池具有約 98.94% 的平均庫倫效率，顯示在正、負極表現均良好，均可形成穩定的界面膜，在負極沒有產生任何的樹枝狀結晶以及呆鋰，在正極沒有電解液的分解。

【0033】 圖 3 示出本發明的一實施例的鋰金屬二次電池中對於鋰的電鍍/剝離表現的電壓對時間曲線圖。

【0034】 圖 3 示出鋰在負極的電鍍/剝離表現，其中鋰金屬二次電池的電解液包括體積比為 3:7 的氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑以及濃度為 1M 的 LiPF_6 的電解質，電流密度為 0.6 mA/cm^2 ，電鍍及剝離時間為 250 小時，且截止電壓為正負 0.1V。

【0035】 在經歷最初的幾個循環後，電壓在 250 小時的多個循環中約維持在穩定的 0.05V，這是由於鋰金屬二次電池具有極高的庫倫效率，亦即，鋰在負極的電鍍/剝離表現良好，其形成穩定的界面膜而沒有產生任何的樹枝狀結晶以及呆鋰。

【0036】圖 4 示出本發明的一實施例的鋰金屬二次電池的充放電曲線圖，其中電流密度為 0.2 mA/cm^2 ，電鍍時間為 8.18 小時，且剝離電壓為 0.1 V。圖 4 示出鋰金屬二次電池各自經過 1 次、20 次、50 次、90 次以及 120 次循環的充電及放電，其儘管經過多次的循環，極化增加的幅度並不大。亦即，本實施例的鋰金屬二次電池具有減緩電極的老化速度。

【0037】圖 5 示出本發明的一實施例的鋰金屬二次電池的交流阻抗圖。從圖 5 可看出，本實施例的鋰金屬二次電池在經歷了 5 次循環後即將阻抗維持在約 13Ω ，其即使經歷了 40 次循環後仍具有穩定的阻抗。亦即，鋰在負極的電鍍/剝離表現良好，其形成穩定的界面膜而沒有產生任何的樹枝狀結晶以及呆鋰。

【0038】圖 6 示出比較例的鋰金屬二次電池的交流阻抗圖。在此比較例中，鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 3：7 的碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯。從圖 6 可看出，比較例的鋰金屬二次電池在經歷了多次循環後的阻抗明顯大於本發明的前述實施例的鋰金屬二次電池的阻抗。亦即，鋰在負極的電鍍/剝離表現不佳，其可能形成了不穩定的界面膜而產生了樹枝狀結晶或呆鋰。

【0039】實驗例

【0040】以下將藉由數個實驗例對本發明作進一步說明，但該等實驗例僅為例示說明之用，而非用以限制本發明之範圍。

【0041】[實驗例 1]

【0042】在以下的實施例中，將各種非水性電解液使用在鋰金屬

二次電池中，其中鋰金屬二次電池的負極材料為鋰，正極材料為鋰鎳錳鈷氧化物（ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ），且非水性電解液包括濃度為 1M 的 LiPF_6 的電解質。

【0043】 在實施例 1 中，鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 3：7 的氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑。

【0044】 在實施例 2 中，鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 1：1 的氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑。

【0045】 在實施例 3 中，鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 4：6 的氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑。

【0046】 在實施例 4 中，鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 4.4：0.3：5.3 的氟代碳酸乙烯酯、雙氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑。

【0047】 在實施例 5 中，鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 3：2：5 的氟代碳酸乙烯酯、雙氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑。

【0048】 在實施例 6 中，鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 3：1：6 的氟代碳酸乙烯酯、雙氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑。

【0049】 在實施例 7 中，鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體

積比為 3.66：0.66：5.66 的氟代碳酸乙烯酯、雙氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑。

【0050】 在實施例 8 中，鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 3.3：1.4：5.3 的氟代碳酸乙烯酯、雙氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑。

【0051】 在比較例 1 中，鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 3：7 的碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯的有機溶劑。

【0052】 另外，實施例 1-實施例 8 的部分實驗數據以及比較例 1 的實驗數據彙整於以下的表 1 中。

【0053】 表 1

	經歷 1 次循環 後的庫倫效率	20 次循環的平 均庫倫效率	經歷 20 次循環後 的電量保持率
實施例 1	84.8%	98.6%	95.99%
實施例 2	74%	98%	83%
實施例 3	86.11%	98.13%	80.71%
實施例 4	84.15%	98.02%	81%
實施例 5	85.15%	97.5%	75.91%
實施例 6	78%	97.2%	75.87%
實施例 7	86.89%	97.6%	73.77%
實施例 8	86.81%	97.1%	69.8%
比較例 1	83.02%	89.7%	17.45%

【0054】 圖 7 示出包括本發明的實施例 1-實施例 8 的非水性電解液的鋰金屬二次電池歷經 20 次循環後的放電曲線圖，其中實施例 1-實施例 8 均具有極佳的比容量。更進一步地，比起包括兩種含氟的環狀碳酸酯以及一種含氟的醚的非水性電解液的實施例 4-實施例 8，僅包括一種含氟的環狀碳酸酯以及一種含氟的醚的非水性電解液的實施例 1-實施例 3 具有更佳的比容量。

【0055】 圖 8 示出包括本發明的實施例 1 實施例 8 的非水性電解液的鋰金屬二次電池的庫倫效率隨著循環次數變化的曲線圖，其中電流密度為 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 。從圖 8 可看出本發明的實施例 1-實施例 8 的鋰金屬二次電池的庫倫效率不因電池的循環次數上升而改變。此外，在經歷了初次循環後，本發明的實施例 1-實施例 8 的鋰金屬二次電池均具有大於 97% 的平均庫倫效率（20 次循環），顯示鋰在負極的電鍍/剝離表現良好，其形成穩定的界面膜而沒有產生任何的樹枝狀結晶以及呆鋰。

【0056】 圖 9 示出包括本發明的實施例 1-實施例 8 的非水性電解液的鋰金屬二次電池的的電量保持率隨著循環次數變化的曲線圖。從圖 9 可看出本發明的實施例 1-實施例 8 的鋰金屬二次電池的在經過 20 次循環後的電量保持率仍至少大於 69%。亦即，實施例 1-實施例 8 的鋰金屬二次電池具有減緩的電池老化速率。更進一步地，比起包括兩種含氟的環狀碳酸酯以及一種含氟的醚的非水性電解液的實施例 4-實施例 8，僅包括一種含氟的環狀碳酸酯

以及一種含氟的醚的非水性電解液的實施例 1 實施例 3 具有更佳的電量保持率。

【0057】 另外，在比較例 1 的鋰金屬二次電池中，其具有的平均庫倫效率（20 次循環）以及電量保持率（20 次循環後）皆遠不及本發明的實施例 1-實施例 8 的鋰金屬二次電池，此是因為比較例 1 的鋰金屬二次電池包括的非水性電解液不利界面膜的生長，易於在負極產生樹枝狀結晶以及呆鋰，且在正極導致電解液的分解，使得其具有過高的電阻以及不佳的壽命。

【0058】 [實驗例 2]

【0059】 在以下的實施例中，將各種非水性電解液使用在無陽極設計的鋰金屬二次電池，其中無陽極設計的鋰金屬二次電池的負極材料為銅，正極材料為鋰鎳錳鈷氧化物（ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ），且非水性電解液包括 LiPF_6 的電解質。

【0060】 在實施例 9 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 2：8 的氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑，且 LiPF_6 的濃度為 1M。

【0061】 在實施例 10 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 3：7 的氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑，且 LiPF_6 的濃度為 1M。

【0062】 在實施例 11 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 4：6 的氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑，且 LiPF_6 的濃度為 1M。

【0063】 在實施例 12 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 5：5 的氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑，且 LiPF_6 的濃度為 1M。

【0064】 在實施例 13 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 4.4：0.3：5.3 的氟代碳酸乙烯酯、雙氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑，且 LiPF_6 的濃度為 1M。

【0065】 在實施例 14 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 3.6：0.66：5.6 的氟代碳酸乙烯酯、雙氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑，且 LiPF_6 的濃度為 1M。

【0066】 在實施例 15 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 3：1：6 的氟代碳酸乙烯酯、雙氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑，且 LiPF_6 的濃度為 1M。

【0067】 在實施例 16 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 3.3：1.4：5.3 的氟代碳酸乙烯酯、雙氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑，且 LiPF_6 的濃度為 1M。

【0068】 在實施例 17 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 3.3：2：5 的氟代碳酸乙烯酯、雙氟代碳酸乙烯酯與 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚的有機溶劑，且 LiPF_6

的濃度為 1M。

【0069】 在比較例 2 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 1：1 的碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯的有機溶劑，且 LiPF_6 的濃度為 1M。

【0070】 在比較例 3 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 1：1 的碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯的有機溶劑以及 5% 的氟代碳酸乙烯酯，且 LiPF_6 的濃度為 1M。

【0071】 在比較例 4 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 1：1 的碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯的有機溶劑，且 LiPF_6 的濃度為 3M。

【0072】 在比較例 5 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 1：1 的碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯的有機溶劑以及 10% 的氟代碳酸乙烯酯，且 LiPF_6 的濃度為 3M。

【0073】 在比較例 6 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 1：1 的碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯的有機溶劑，且還包括 LiBOB 的電解質，其中 LiPF_6 與 LiBOB 的濃度為 1M，且體積比為 7：3。

【0074】 在比較例 7 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 3：7 的氟代碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯的有機溶劑，且 LiPF_6 的濃度為 1M。

【0075】 在比較例 8 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 3：7 的碳酸甲乙酯與碳酸二乙酯的有機溶劑

以及 2%的碳酸亞乙烯酯，且還包括 LiTFSI 的電解質，其中 LiPF_6 與 LiTFSI 的濃度為 2M，且體積比為 1：1。

【0076】 在比較例 9 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 1：1 的碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯的有機溶劑，且 LiPF_6 的濃度為 2M。

【0077】 在比較例 10 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 1：1 的碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯的有機溶劑以及 25%的硝酸鉀，且 LiPF_6 的濃度為 1M。

【0078】 在比較例 11 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 1：1 的碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯的有機溶劑且經 50%的氟代碳酸乙烯酯稀釋，且 LiPF_6 的濃度為 2M。

【0079】 在比較例 12 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 1：1 的碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯的有機溶劑以及 2%的六氟磷酸鉀，且 LiPF_6 的濃度為 1M。

【0080】 在比較例 13 中，無陽極設計的鋰金屬二次電池的非水性電解液包括體積比為 1：1 的碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯的有機溶劑、2%的六氟磷酸鉀以及 2%的三(三甲基矽基)亞磷酸酯，且 LiPF_6 的濃度為 2M。

【0081】 另外，實施例 9-實施例 17 的部分實驗數據以及比較例 2-比較例 13 的實驗數據彙整於以下的表 2 中。

【0082】 表 2

	至 50%的電量保持 率時的平均庫倫效 率	至 50%的電量保持 率時的循環數
實施例 9	96.54%	43
實施例 10	98.67%	65
實施例 11	98.37%	67
實施例 12	98.51%	68
實施例 13	98.63%	53
實施例 14	98.03%	48
實施例 15	97.94%	40
實施例 16	97.52%	39
實施例 17	96.45%	36
比較例 2	84.59%	5
比較例 3	96.63%	28
比較例 4	91.18%	10
比較例 5	96.63%	29
比較例 6	91.8%	12
比較例 7	96.13%	24
比較例 8	88.4%	6
比較例 9	92.6%	12
比較例 10	96.88%	46

比較例 11	97.6%	39
比較例 12	93.13%	13
比較例 13	96.13%	19

【0083】 圖 10 示出包括本發明的實施例 3 以及比較例 2 的非水性電解液的無陽極設計的鋰金屬二次電池各次歷經 3 次循環以及 15 次循環後的充放電曲線圖。圖 11 示出包括本發明的實施例 3 以及比較例 2 的非水性電解液的無陽極設計的鋰金屬二次電池的比電容量隨著循環次數變化的曲線圖，其中電流密度為 0.5 mA/cm²，且在 2.5~4.5V 的電壓下循環。圖 12 示出包括本發明的實施例 3 以及比較例 2 的非水性電解液的無陽極設計的鋰金屬二次電池的庫倫效率隨著循環次數變化的曲線圖，其中電流密度為 0.5 mA/cm²，且在 2.5~4.5V 的電壓下循環。

【0084】 在圖 10 至圖 12 與表 2 中，各自包括實施例 3 與比較例 2 的非水性電解液的無陽極設計的鋰金屬二次電池在剛開始循環時均具有類似的比容量，然而，在 15 次循環後，比較例 2 的無陽極設計的鋰金屬二次電池的比容量快速地衰減，且在歷經 5 個循環後其的電量保持率即小於 50%。比較例 2 的無陽極設計的鋰金屬二次電池的差的充放電可逆性以及庫倫效率，源於鋰在銅負極集電體上形成的界面膜即為不穩定。詳細地說，在電鍍（充電）過程中，鋰在銅負極集電體上形成具有多個樹枝狀結晶及/或生苔狀結構的界面膜，在剝離（放電）過程中，在樹枝狀結晶及/或生苔

狀結構內部的鋰未完全被剝離而形成呆鋰，使得在下一次的電鍍過程中，樹枝狀結晶及/或生苔狀結構將持續成長而最終刺穿隔離膜而造成短路。相對地，實施例 3 的無陽極設計的鋰金屬二次電池在歷經約 65 次循環後仍具有大於 50% 的電量保持率，且在 0.5 mA/cm^2 的電流密度下具有約 98.67% 的平均庫倫效率，顯示鋰在負極的電鍍/剝離表現良好，其形成穩定的界面膜而沒有產生任何的樹枝狀結晶以及呆鋰，且在正極可抑制電解液的分解。

【0085】 [實驗例 3]

【0086】 在以下的實施例中，將實施例 3 以及比較例 2 的非水性電解液使用在實施例 A 的鋰金屬二次電池、實施例 B 的鋰離子二次電池以及實施例 C 的鋰離子二次電池。

【0087】 實施例 A 的鋰金屬二次電池的負極材料為鋰，正極材料為高電壓鋰鎳錳鈷氧化物 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)，且電解液包括濃度為 1M 的 LiPF_6 的電解質。

【0088】 實施例 B 的鋰離子二次電池的負極材料為中間相微碳球 (Mesocarbon microbeads; MCMB)，正極材料為高電壓鋰鎳錳鈷氧化物 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)，且電解液包括濃度為 1M 的 LiPF_6 的電解質。

【0089】 實施例 C 的鋰離子二次電池的負極材料為中間相微碳球 (Mesocarbon microbeads; MCMB)，正極材料為高電壓鋰鎳錳酸鋰 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)，且電解液包括濃度為 1M 的 LiPF_6 的電解質。

【0090】 圖 13A 示出包括本發明的實施例 3 以及比較例 2 的非水

性電解液的實施例 A 的鋰金屬二次電池各次歷經 1 次循環以及 100 次循環後的充放電曲線圖。圖 13B 示出包括本發明的實施例 3 以及比較例 2 的非水性電解液的實施例 A 的鋰金屬二次電池的比電容量隨著循環次數變化的曲線圖，其中電流密度為 0.5 mA/cm^2 ，且在 2.5~4.5V 的電壓下循環。

【0091】 在圖 13A 與圖 13B 中，包括實施例 3 的非水性電解液的實施例 A 的鋰金屬二次電池在歷經 100 次循環後仍具有初始放電容量的約 91.80% 以及 99.83% 的庫倫效率，顯示鋰在負極的電鍍/剝離表現良好，其形成穩定的界面膜而沒有產生任何的樹枝狀結晶以及呆鋰，且在正極可抑制電解液的分解。相對地，在約 70 次循環後，包括比較例 2 的非水性電解液的實施例 A 的鋰金屬二次電池則明顯失效。

【0092】 圖 14A 示出包括本發明的實施例 3 以及比較例 2 的非水性電解液的實施例 B 的鋰離子二次電池各次歷經 1 次循環以及 150 次循環後的充放電曲線圖。圖 14B 示出包括本發明的實施例 3 以及比較例 2 的非水性電解液的實施例 B 的鋰離子二次電池的比電容量隨著循環次數變化的曲線圖，其中電流密度為 0.5 mA/cm^2 ，且在 2.5~4.5V 的電壓下循環。

【0093】 在圖 14A 與圖 14B 中，包括實施例 3 的非水性電解液的實施例 B 的鋰離子二次電池在歷經 150 次循環後仍具有初始放電容量的約 88.2% 以及大於 99.5% 的庫倫效率，顯示鋰在負極的電鍍/剝離表現良好，其形成穩定的界面膜而沒有產生任何的樹枝狀結

晶以及呆鋰，且在正極可抑制電解液的分解。相對地，包括比較例 2 的非水性電解液的實施例 B 的鋰離子二次電池在歷經多次循環後其比容量快速地衰減，且在歷經 150 個循環後其的電量保持率已小於 70%。

【0094】 圖 15A 示出包括本發明的實施例 3 以及比較例 2 的非水性電解液的實施例 C 的鋰離子二次電池各次歷經 1 次循環以及 150 次循環後的充放電曲線圖。圖 15B 示出包括本發明的實施例 3 以及比較例 2 的非水性電解液的實施例 C 的鋰離子二次電池的比電容量隨著循環次數變化的曲線圖，其中電流密度為 0.5 mA/cm^2 ，且在 3.2~5V 的電壓下循環。

【0095】 在圖 15A 與圖 15B 中，包括實施例 3 的非水性電解液的實施例 C 的鋰離子二次電池在歷經 150 次循環後仍具有初始放電容量的約 65.09%以及 99.4%的庫倫效率，顯示鋰在負極的電鍍/剝離表現良好，其形成穩定的界面膜而沒有產生任何的樹枝狀結晶以及呆鋰，且在正極可抑制電解液的分解。相對地，包括比較例 2 的非水性電解液的實施例 C 的鋰離子二次電池在歷經多次循環後其比容量快速地衰減，且在歷經 150 個循環後其的電量保持率僅為 29.15%。

【0096】 綜上所述，本發明提供一種可用於高電壓鋰金屬二次電池以及包括高電壓正極材料的鋰離子二次電池的非水性電解液，其成份包括含氟的環狀碳酸酯以及含氟的醚，且其的體積比介於 2:8~1:1。基於此，本發明的非水性電解液可使高電壓鋰金屬二次

電池以及包括高電壓正極材料的鋰離子二次電池的負極在充放電時形成穩定的界面膜而不產生任何的樹枝狀結晶以及呆鋰，其不因循環次數的上升而崩解，再者，本發明提供的非水性電解液不會在正極表面經氧化而分解，其使得本發明的高電壓鋰金屬二次電池以及包括高電壓正極材料的鋰離子二次電池在多次的循環次數下仍具有相當高的庫倫效率及電量保持率，進而具有高的循環壽命。

【0097】 雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明的精神和範圍內，當可作些許的更動與潤飾，故本發明的保護範圍當視後附的申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0098】

10：鋰金屬二次電池或鋰離子二次電池

100：負極

102：負極集電體

104：負極活性材料

110：正極

112：正極集電體

114：正極活性材料

120：隔離膜

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種非水性電解液，包括：

至少一種含氟的環狀碳酸酯；以及

至少一種含氟的醚，其中所述至少一種含氟的醚包括 1,1,2,2-四 氟 乙 基 -2,2,3,3- 四 氟 丙 基 醚（1,1,2,2-Tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether；TTE）、1,1,2,2-四 氟 乙 基 丙 基 醚（propyl 1,1,2,2-tetrafluoroethyl ether）、1,1,2,2- 四 氟 乙 基 -2,2,2- 三 氟 乙 基 醚（1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,2-trifluoroethyl ether；HFE）、甲基九 氟 丁 醚（1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoro-4-methoxybutane；PFE-1）、九 氟 異 丁 基 甲 醚（2-[difluoro(methoxy)methyl]-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane；PFE-2）或其組合，

其中所述至少一種含氟的環狀碳酸酯與所述至少一種含氟的醚的體積比為 1：9~9：1。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述的非水性電解液，其中所述至少一種含氟的環狀碳酸酯包括氟代碳酸乙烯酯（4-fluoro-1,3-dioxolan-2-one；FEC）、雙氟代碳酸乙烯酯（4,5-difluoro-1,3-dioxolan-2-one；DFEC）、氟代碳酸甲乙酯（3,3,3-fluoroethylmethyl carbonate；FEMC）、二氟乙酸乙酯（ethyl difluoroacetate；DFEAc）、二(2,2,2-三 氟 乙 基)碳酸酯（di-2,2,2-trifluoroethyl carbonate；TFEC）或其組合。

【第3項】 如申請專利範圍第1項所述的非水性電解液，其中所述至少一種含氟的環狀碳酸酯與所述至少一種含氟的醚的體積比為2：8~1：1。

【第4項】 如申請專利範圍第1項所述的非水性電解液，其中所述非水性電解液包括一種含氟的環狀碳酸酯以及一種含氟的醚。

【第5項】 如申請專利範圍第1項所述的非水性電解液，其更包括鋰鹽。

【第6項】 一種鋰金屬二次電池，包括：

負極，包括金屬材料；

正極；以及

如申請專利範圍第1項至第5項中任一項所述的非水性電解液。

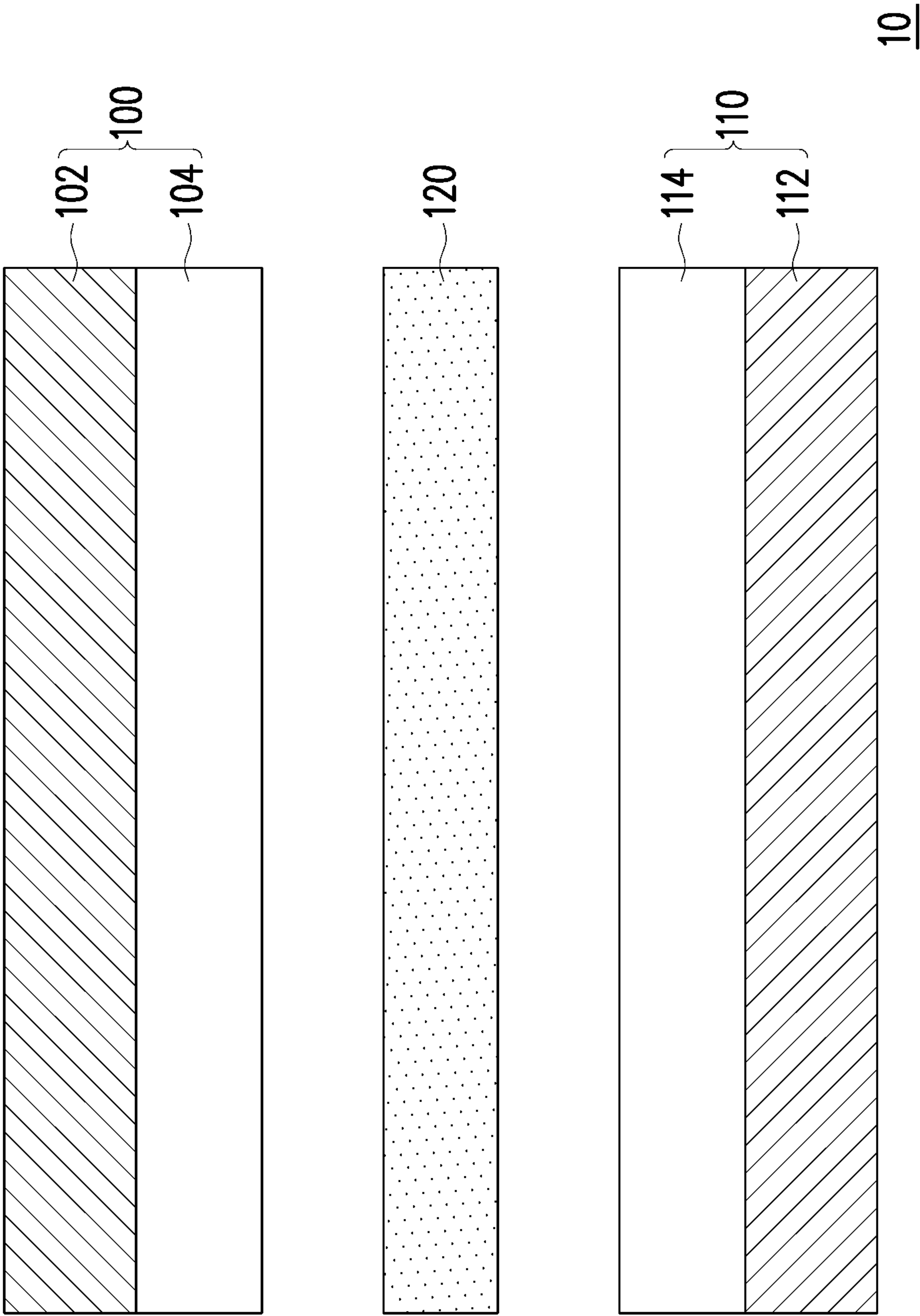
【第7項】 一種鋰離子二次電池，包括：

負極，包括非金屬材料；

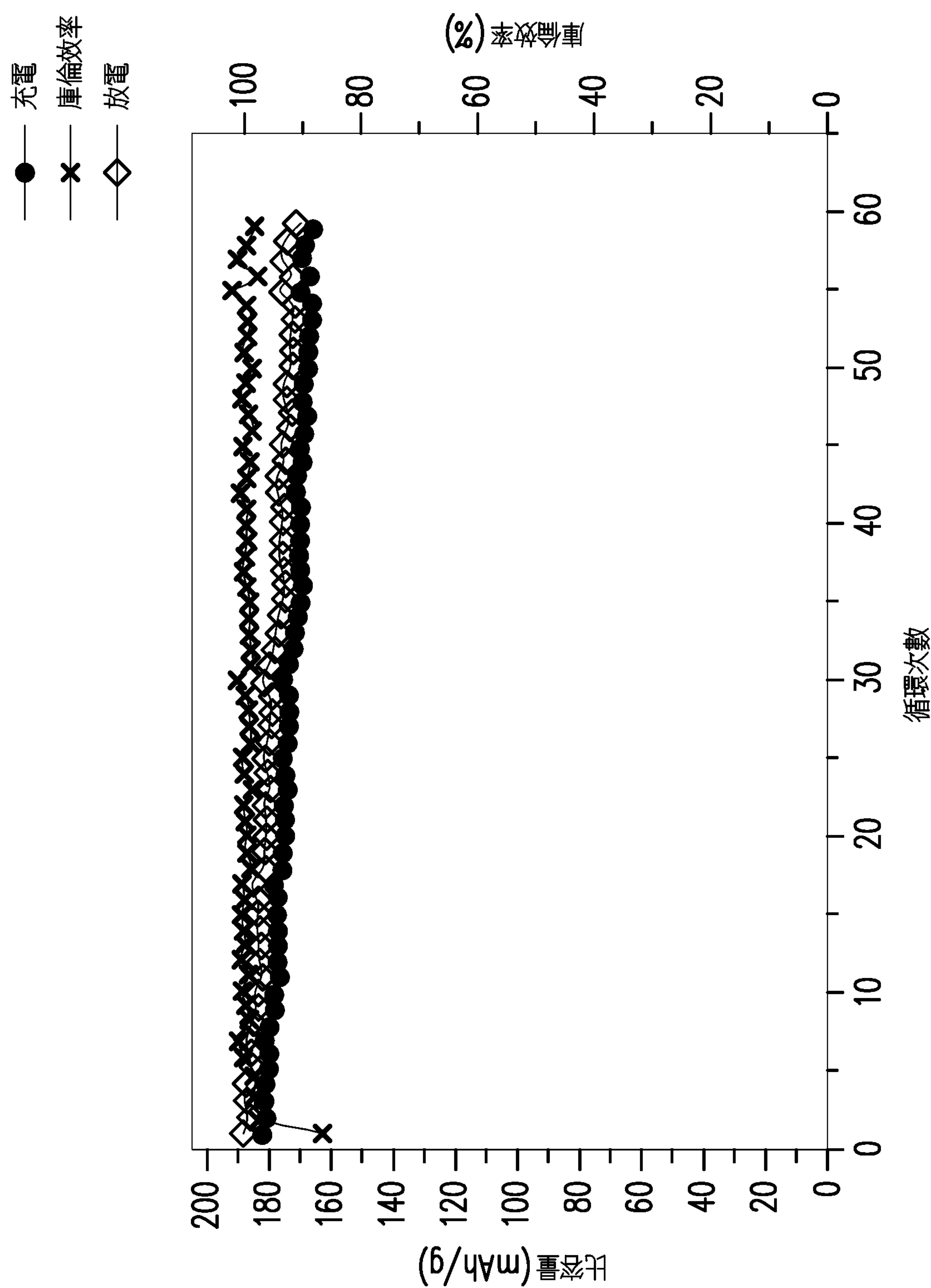
正極；以及

如申請專利範圍第1項至第5項中任一項所述的非水性電解液。

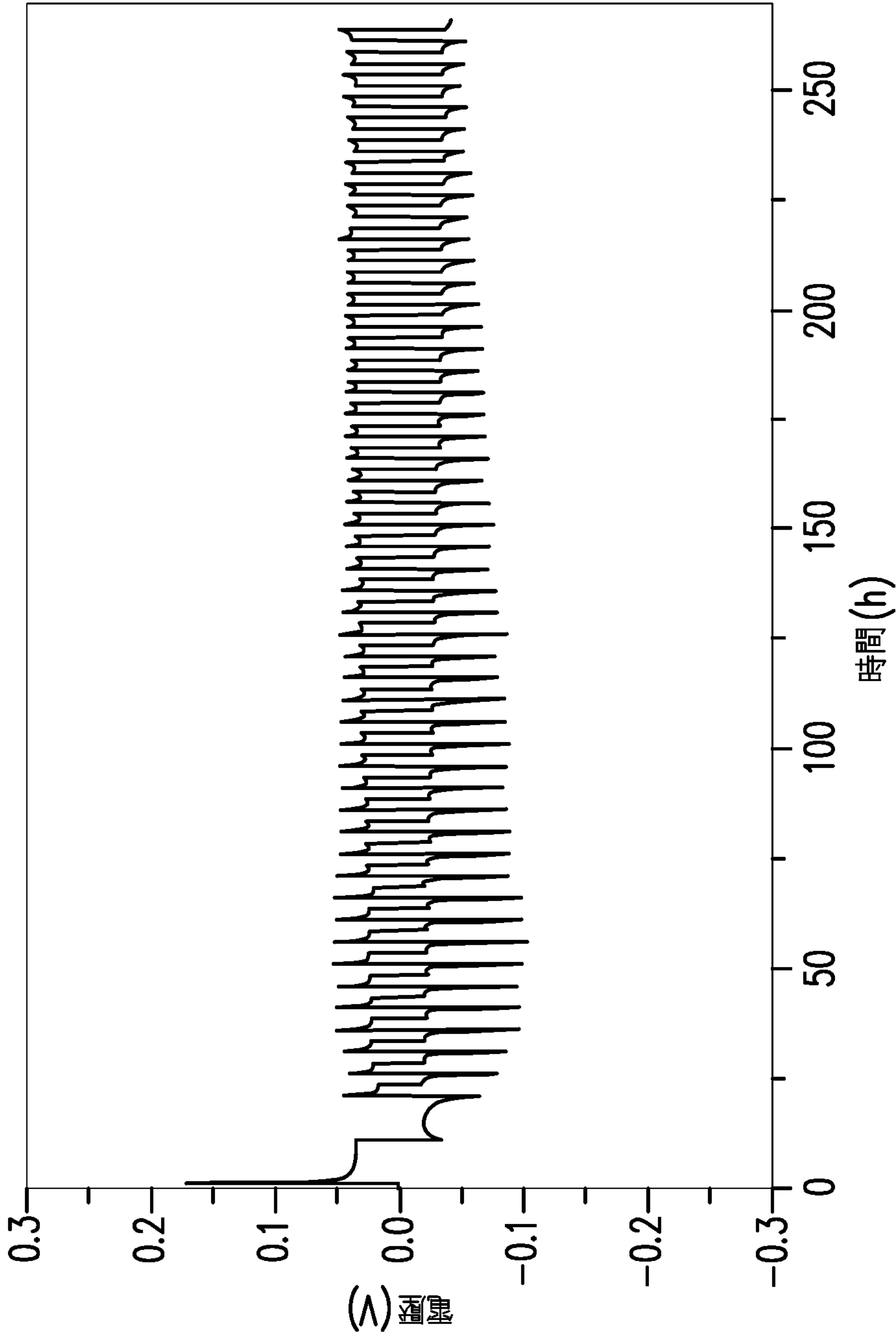
【發明圖式】



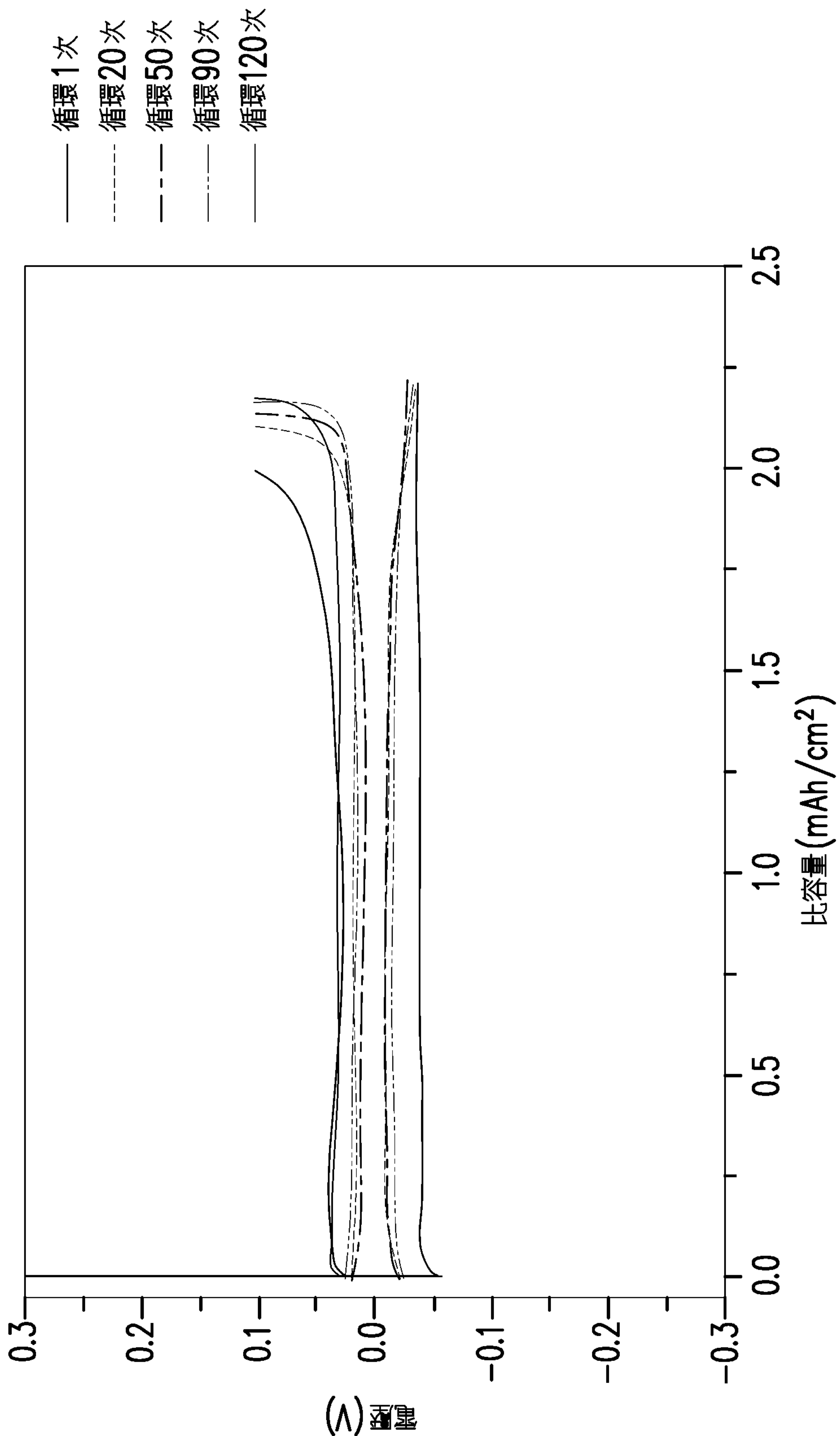
【圖1】



【圖2】

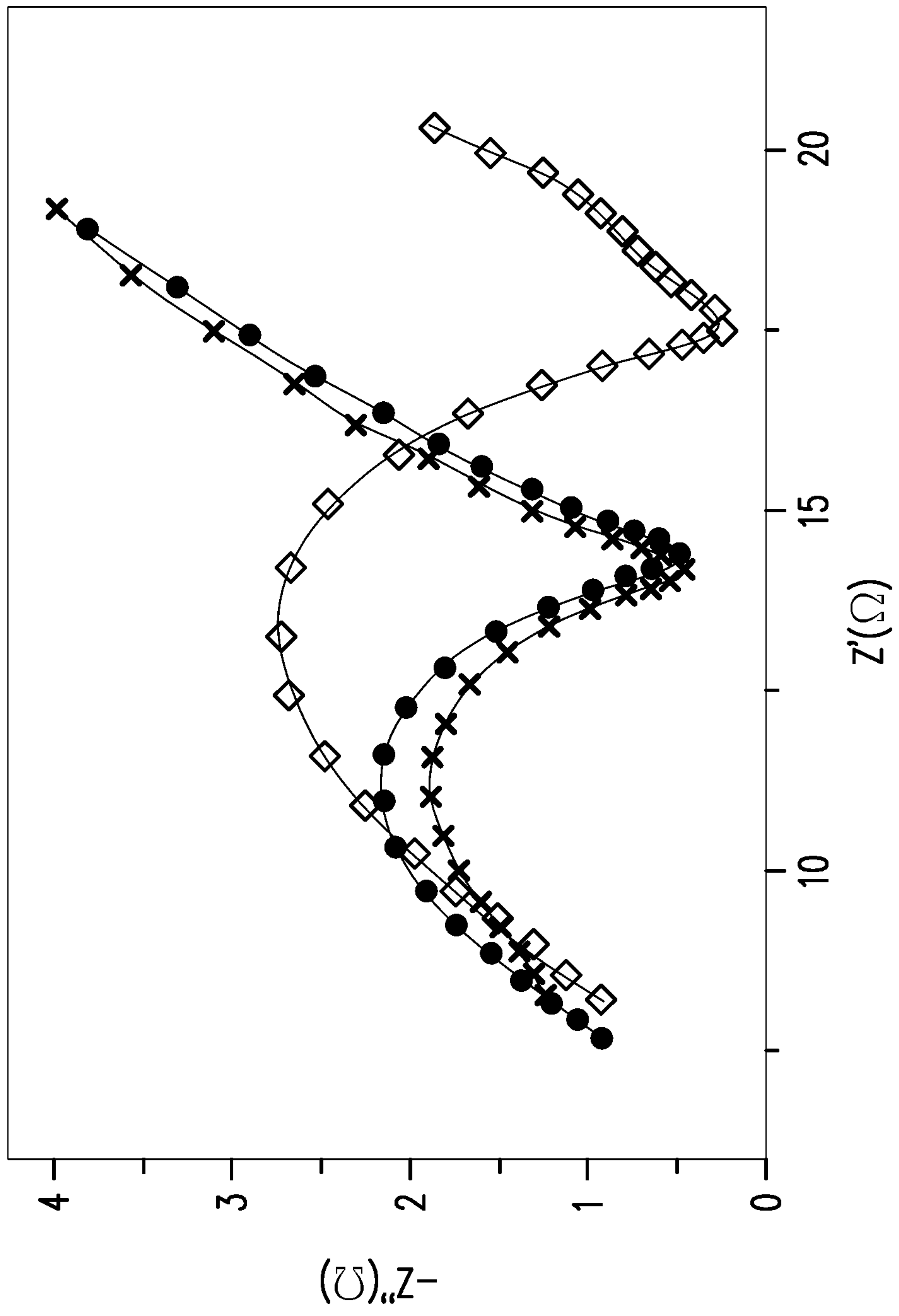


【圖3】

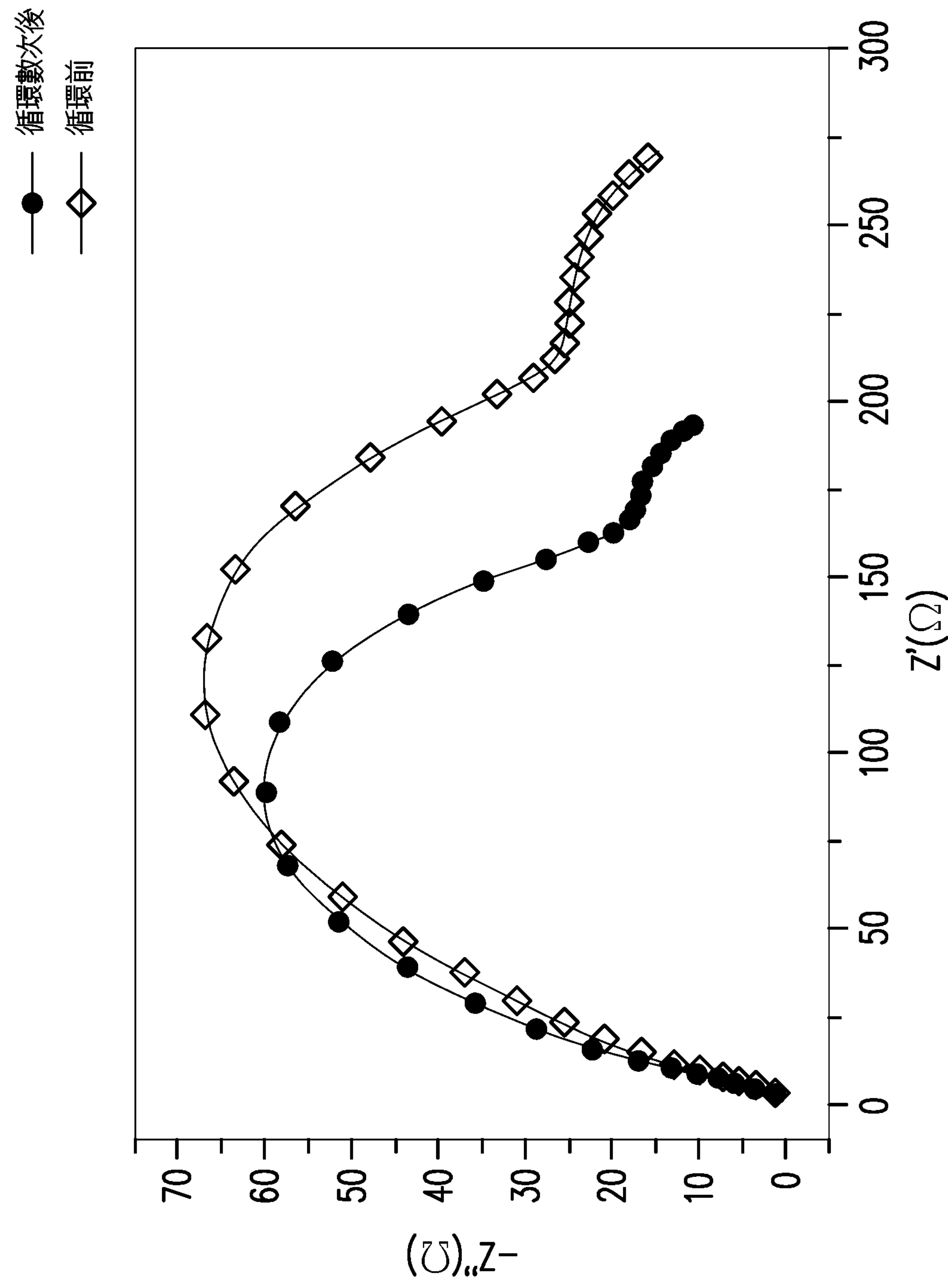


【圖4】

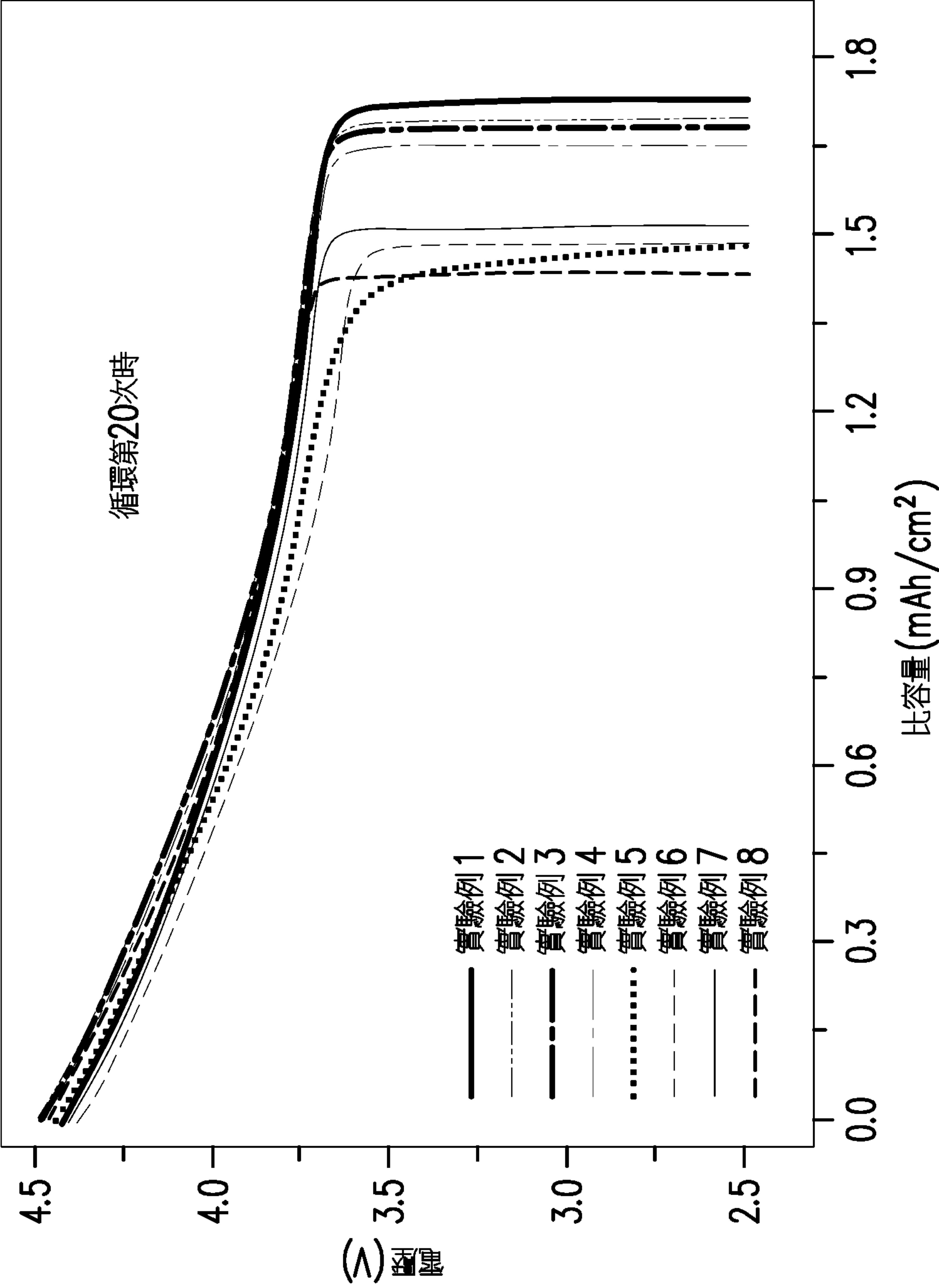
● 循環5次後
◇ 循環1次後
× 循環40次後



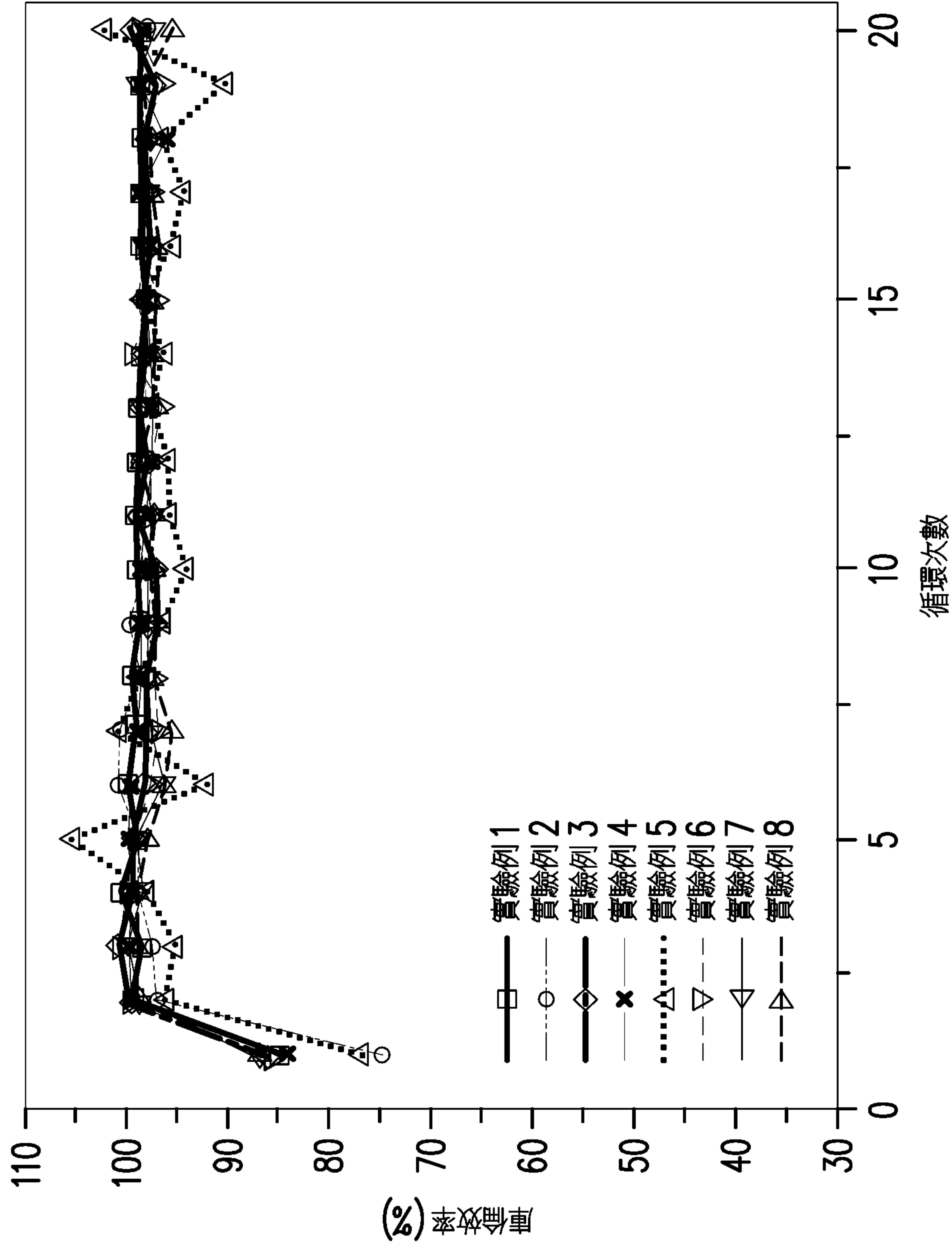
【圖5】



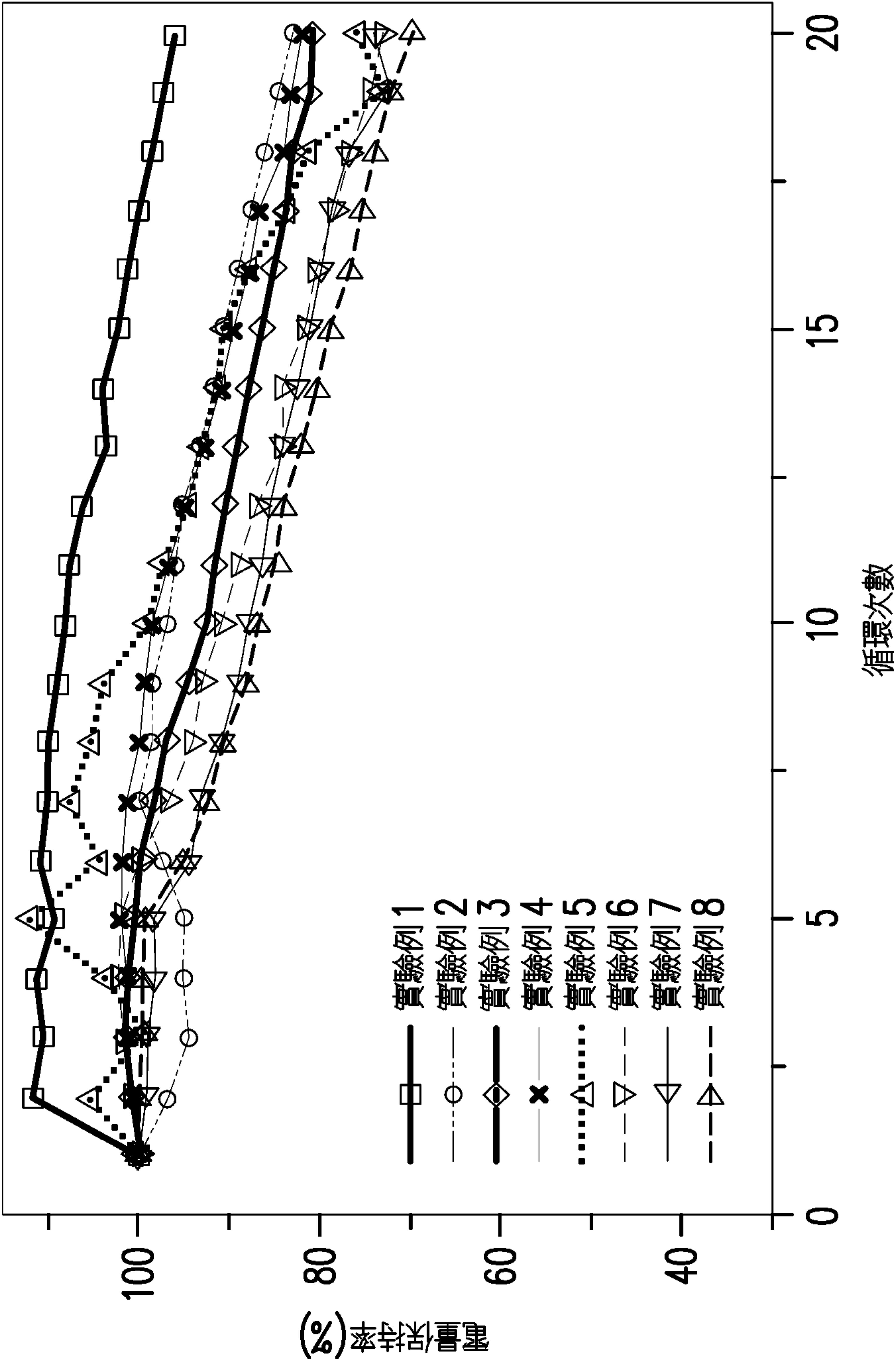
【圖6】



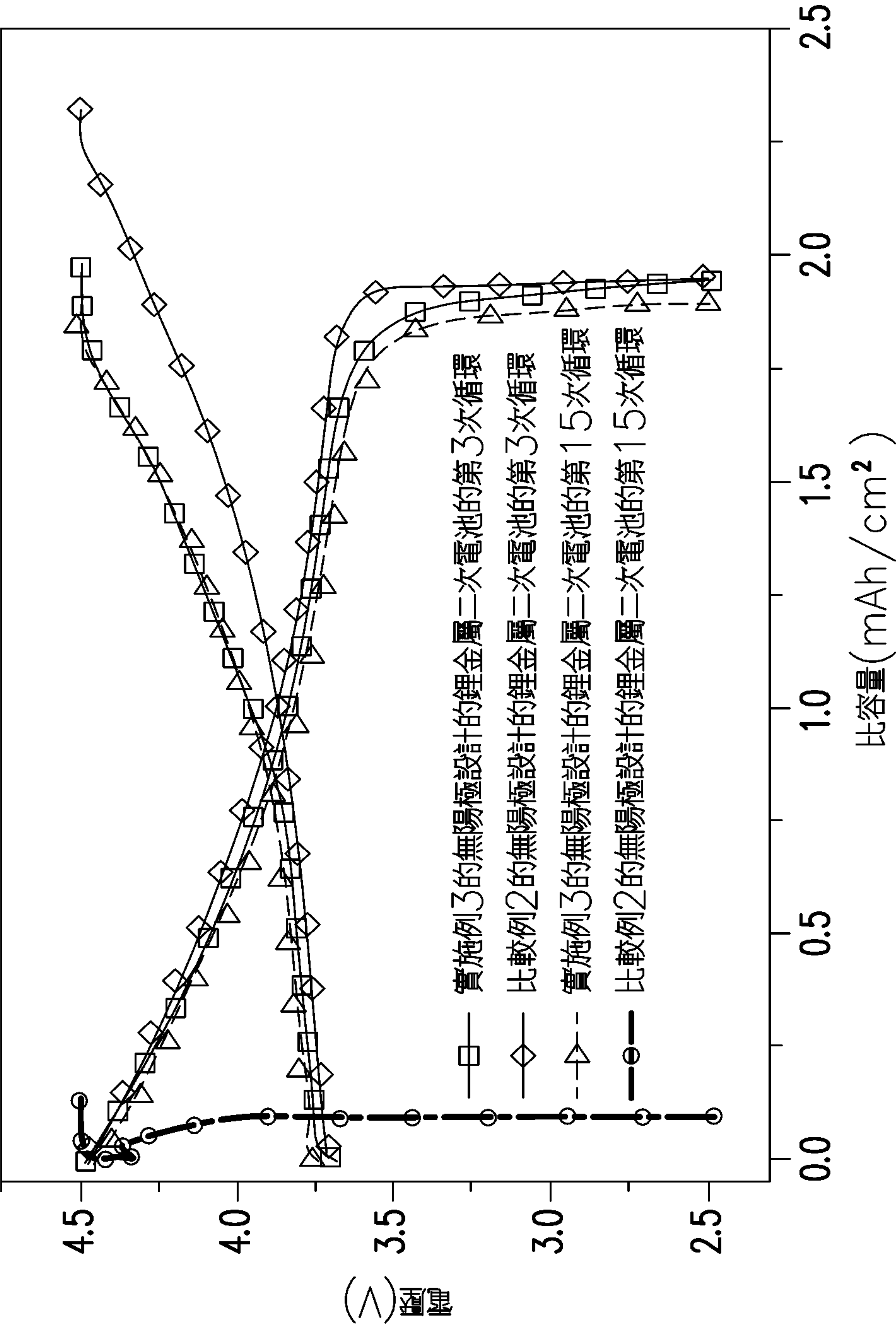
【圖7】



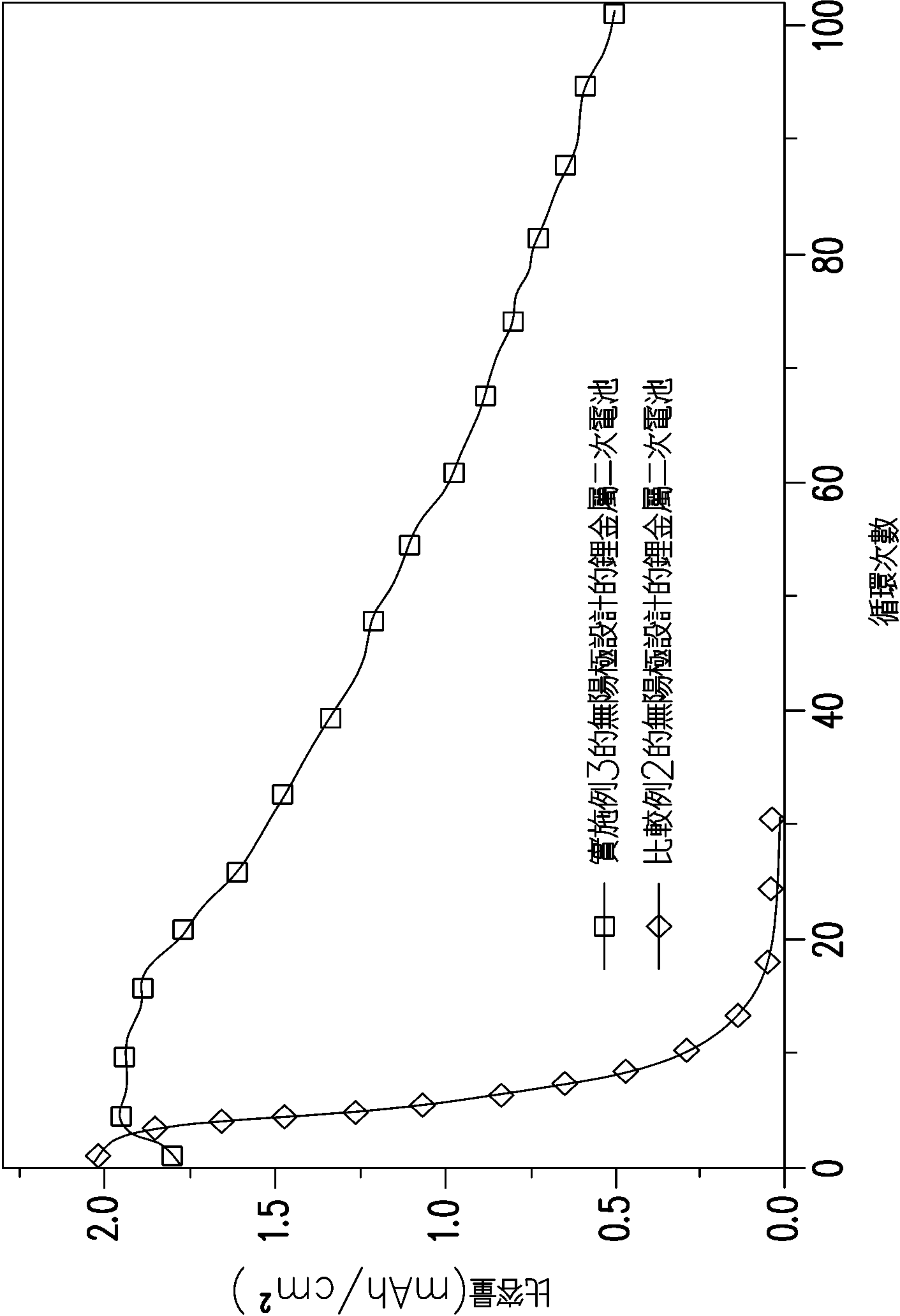
【圖8】



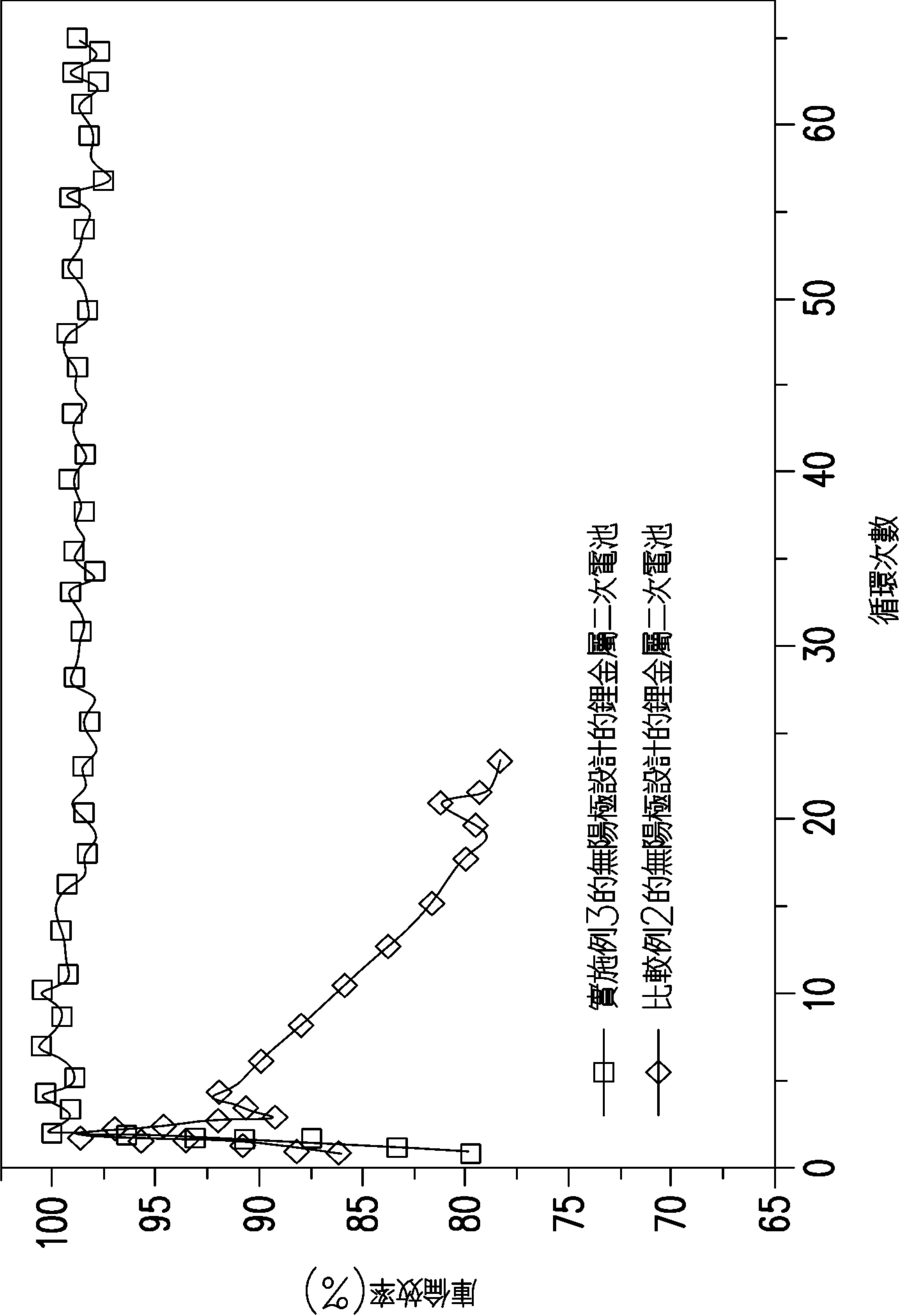
【圖9】



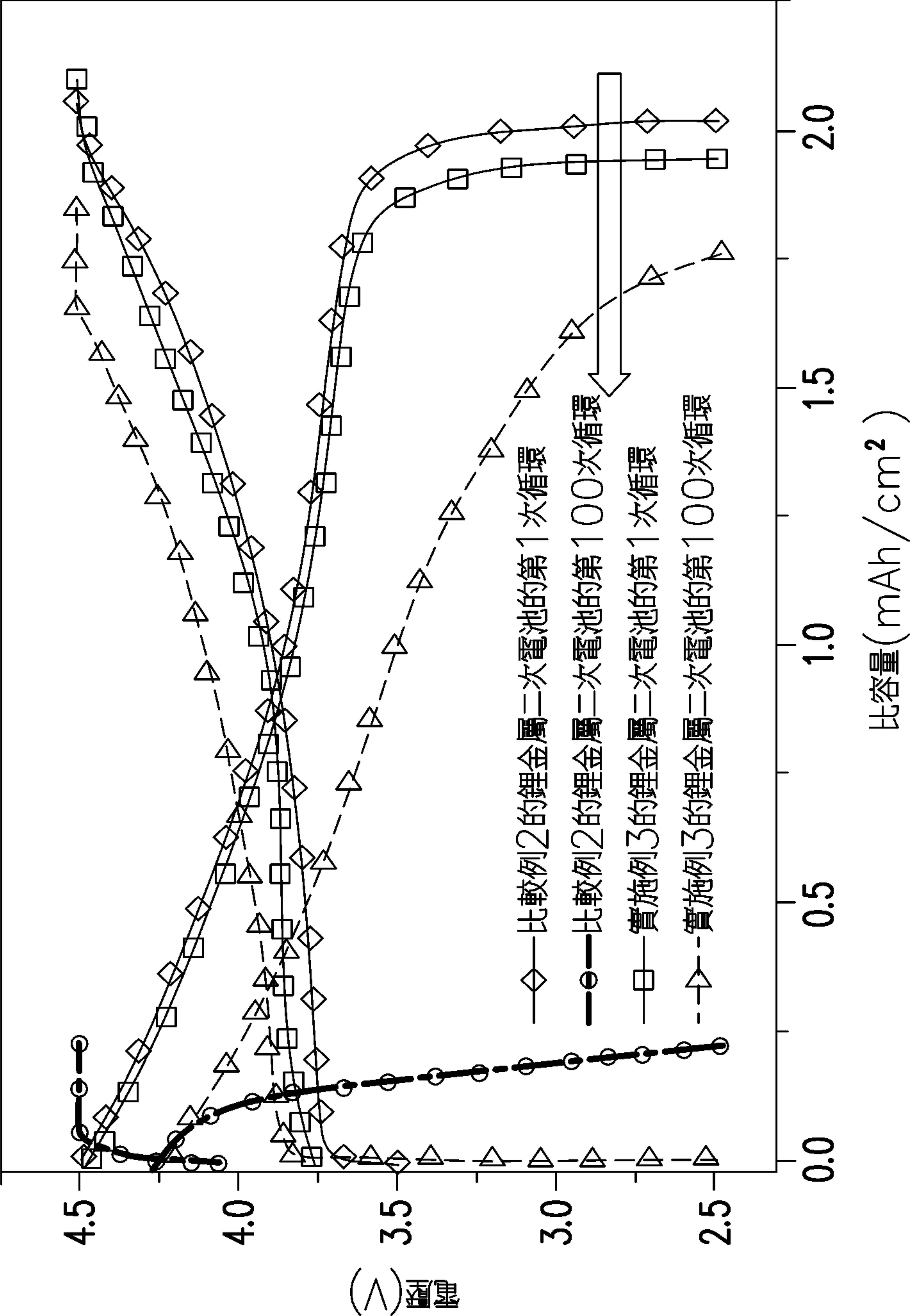
【圖10】



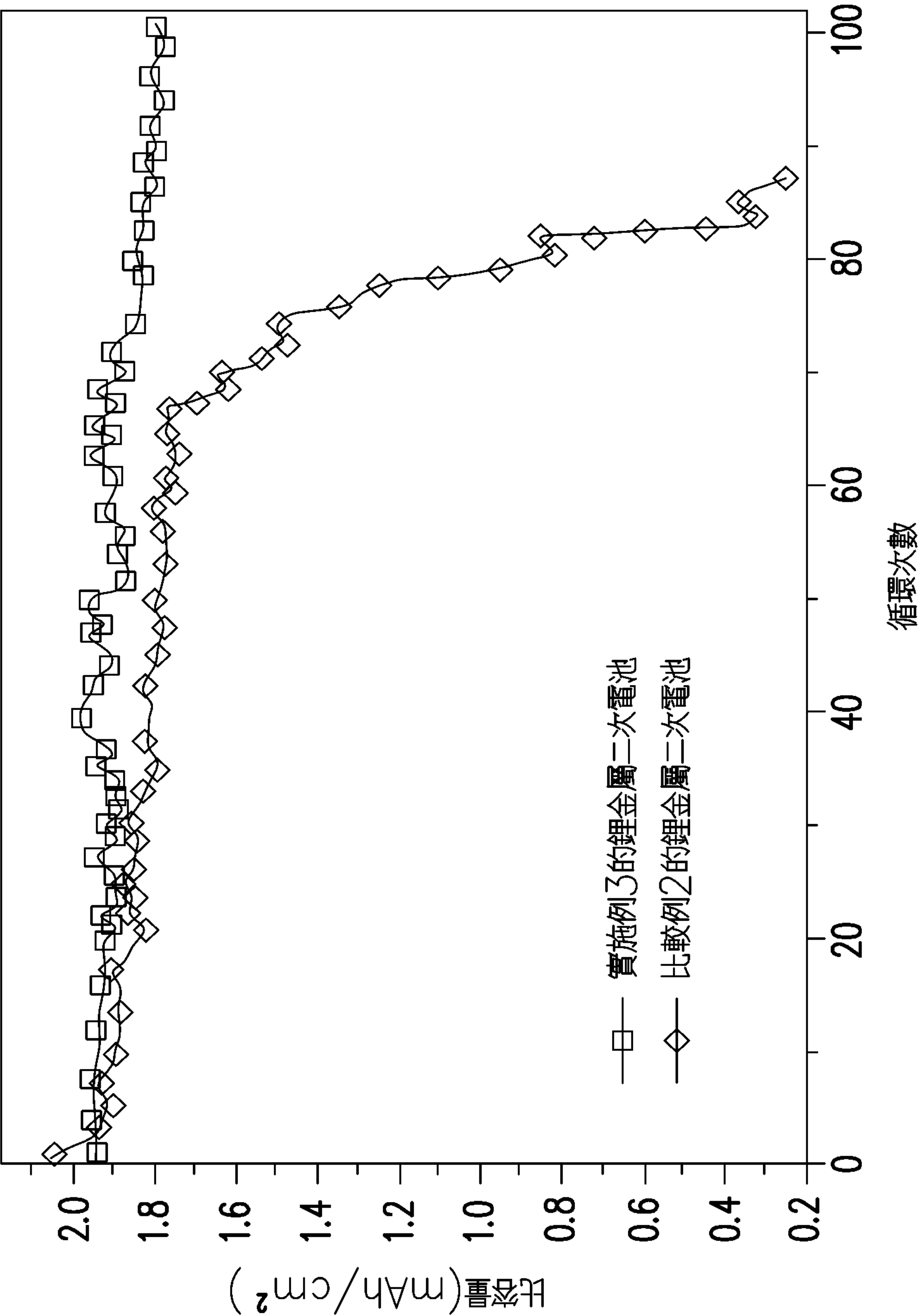
【圖11】



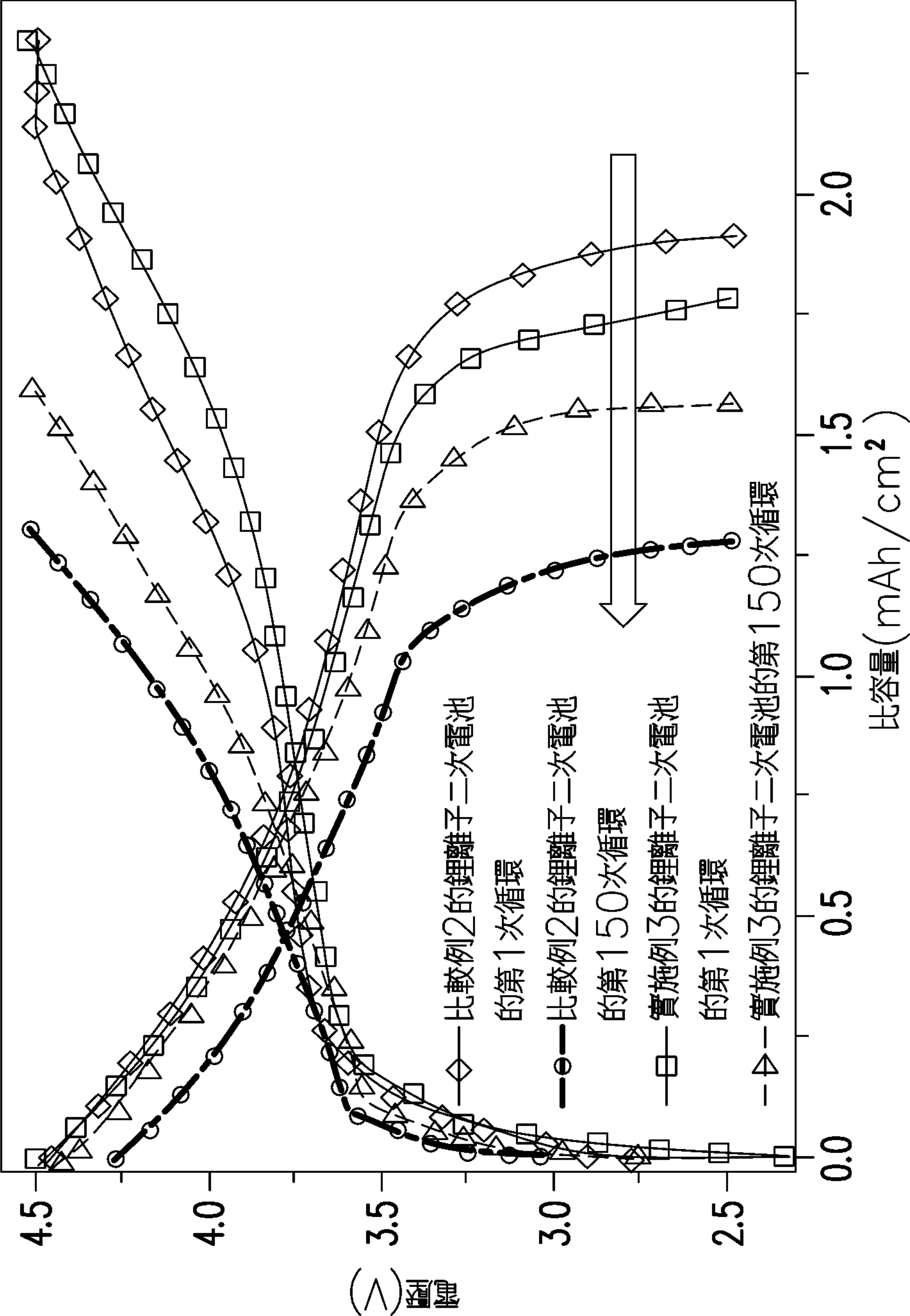
【圖12】



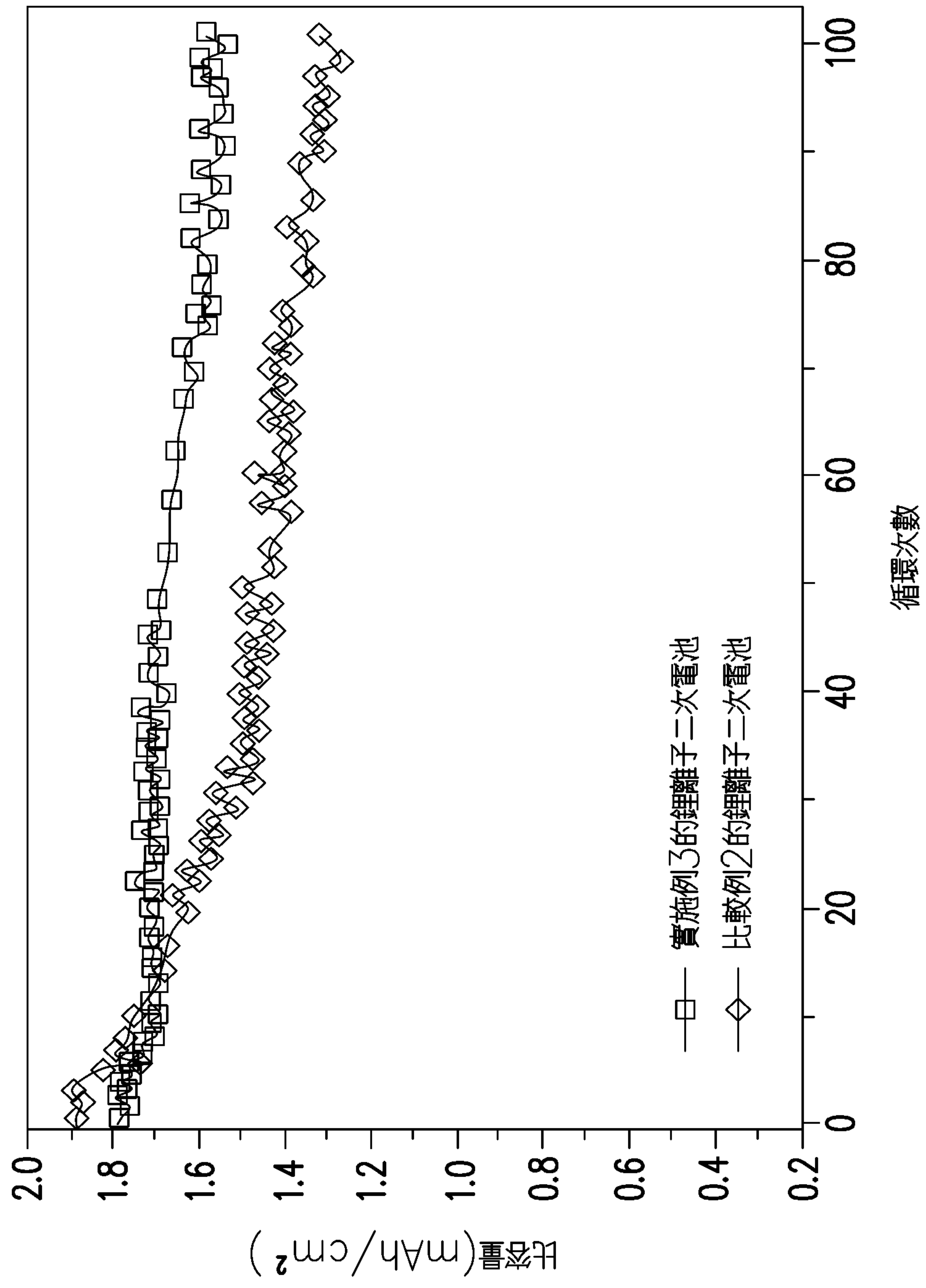
【圖13A】



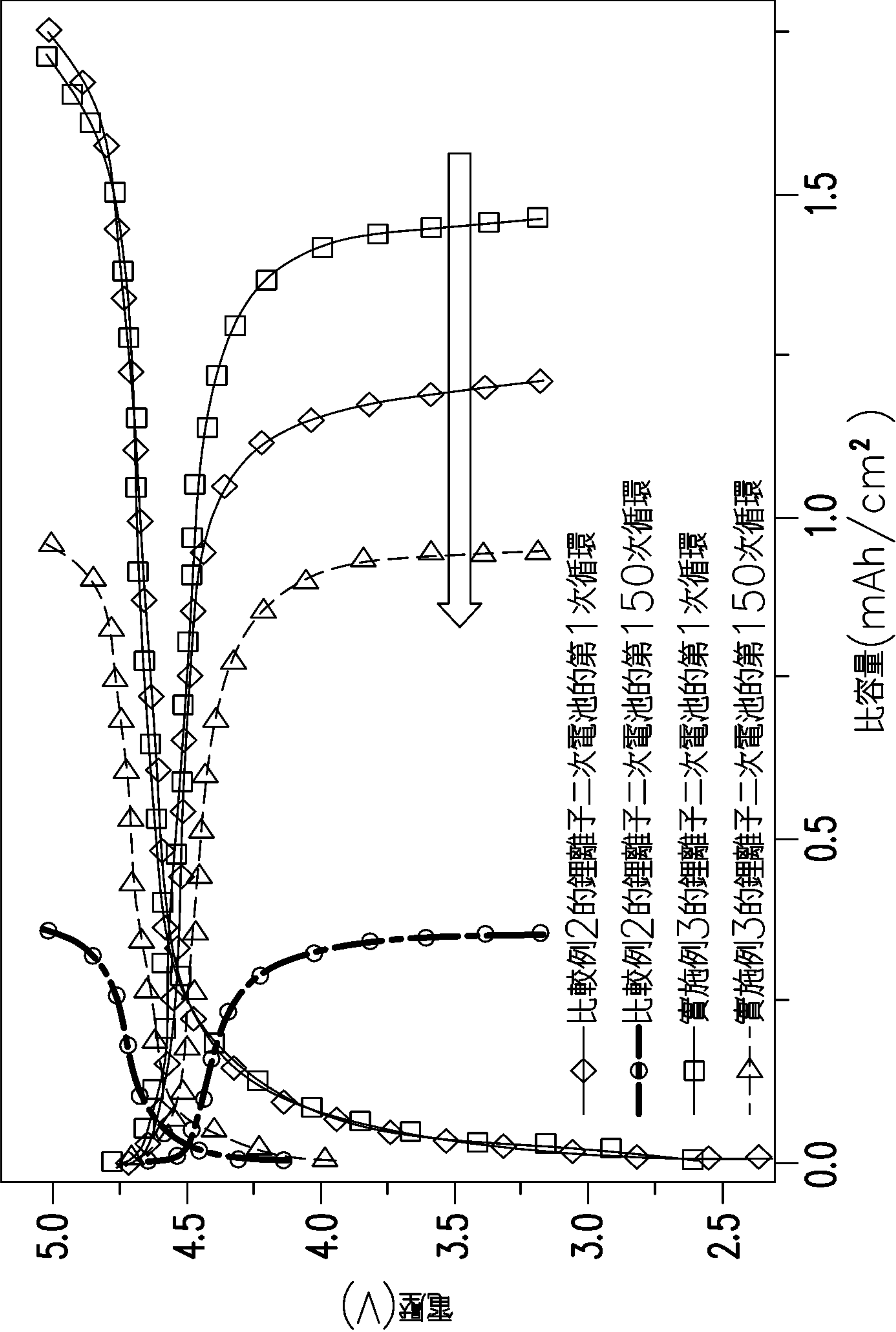
【圖13B】



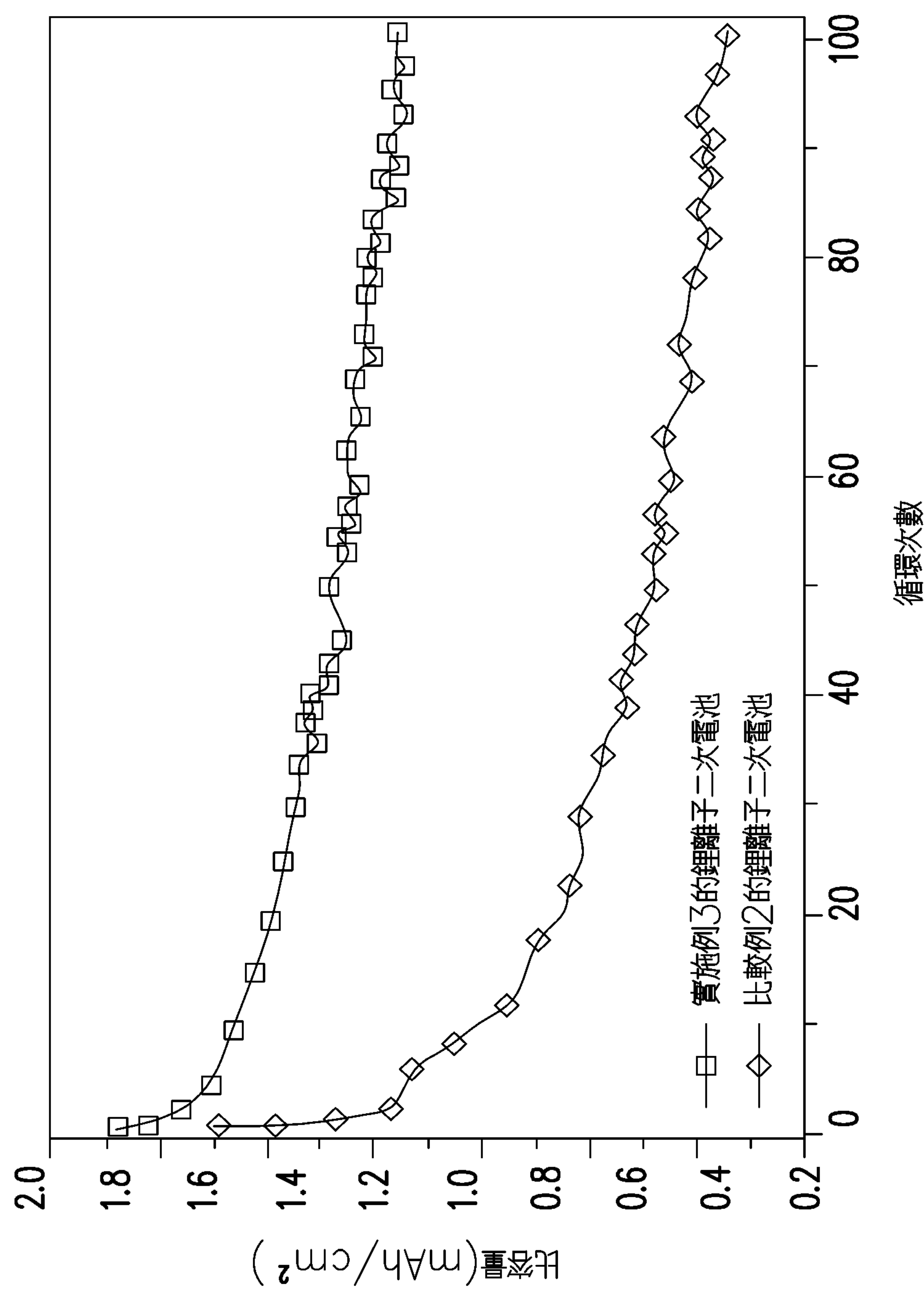
【圖14A】



【圖14B】



【圖15A】



【圖15B】