



(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 201633595 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：104131624

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 24 日

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

H01M10/0568(2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2014/09/26 南韓

10-2014-0128880

(71)申請人：L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：金書奇 KIM, SHUL KI (KR)；李哲行 LEE, CHUL HAENG (KR)；林永敏 LIM, YOUNG MIN (KR)；金廣淵 KIM, GWANG YEON (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

非水性液態電解質及含彼之鋰二次電池

NON-AQUEOUS LIQUID ELECTROLYTE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING THE SAME

(57)摘要

本發明係關於鋰二次電池，該鋰二次電池包括：非水性液態電解質，其包含雙(氟磺醯基)亞胺鋰(LiFSI)和氟化醚化合物作為添加劑；正極，其包含以鋰-鎳-錳-鈷為基礎的氧化物作為正極活性材料；負極；以及分隔件。根據本發明之用於鋰二次電池之非水性液態電解質，於包含彼之鋰二次電池之初始充電期間，可在負極形成堅固的 SEI 層，可改良該鋰二次電池的輸出性質，且可提高於高溫儲存之後的輸出性質和容量性質。

The present invention relates to a lithium secondary battery comprising a non-aqueous liquid electrolyte comprising lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) and a fluorinated ether compound as additives, a positive electrode comprising a lithium-nickel-manganese-cobalt-based oxide as a positive electrode active material, a negative electrode and a separator. According to a non-aqueous liquid electrolyte for a lithium secondary battery of the present invention, a rigid SEI layer may be formed at a negative electrode during the initial charging of the lithium secondary battery comprising the same, the output properties of the lithium secondary battery may be improved, and the output properties after storing at high temperature and capacity properties may be increased.

發明摘要

※申請案號：104131624

※申請日：104 年 09 月 24 日

※IPC 分類：

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

非水性液態電解質及含彼之鋰二次電池

Non-aqueous liquid electrolyte and lithium secondary battery comprising
the same

【中文】

本發明係關於鋰二次電池，該鋰二次電池包括：非水性液態電解質，其包含雙（氟磺醯基）亞胺鋰（LiFSI）和氟化醚化合物作為添加劑；正極，其包含以鋰-鎳-錳-鈷為基礎的氧化物作為正極活性材料；負極；以及分隔件。根據本發明之用於鋰二次電池之非水性液態電解質，於包含彼之鋰二次電池之初始充電期間，可在負極形成堅固的SEI層，可改良該鋰二次電池的輸出性質，且可提高於高溫儲存之後的輸出性質和容量性質。

【英文】

The present invention relates to a lithium secondary battery comprising a non-aqueous liquid electrolyte comprising lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) and a fluorinated ether compound as additives, a positive electrode comprising a lithium-nickel-manganese-cobalt-based oxide as a positive electrode active material, a negative electrode and a separator. According to a non-aqueous liquid electrolyte for a lithium secondary battery of the present invention, a rigid SEI layer may be formed at a negative electrode during the initial charging of the lithium secondary battery comprising the same, the output properties of the lithium secondary battery may be improved, and the output properties after storing at high temperature and capacity properties may be increased.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

非水性液態電解質及含彼之鋰二次電池

Non-aqueous liquid electrolyte and lithium secondary battery comprising the same

【技術領域】

[0001] 本發明係關於鋰二次電池，該鋰二次電池包括：非水性液態電解質，其包含雙（氟磺醯基）亞胺鋰（lithium bis（fluorosulfonyl）imide）（LiFSI）和氟化醚化合物（fluorinated ether compound）作為添加劑；正極，其包含以鋰-鎳-錳-鈷為基礎的氧化物作為正極活性材料（positive electrode active material）；負極；以及分隔件（separator）。

【先前技術】

[0002] 隨著對行動裝置的技術開發和需求之提高，對於作為能源之二次電池的需求迅速提高。二次電池中，具有高能量密度和電壓的鋰二次電池已售於市面並廣為使用。

[0003] 使用鋰金屬氧化物作為鋰二次電池的正極活性材料，及使用鋰金屬、鋰合金、結晶或非晶形碳或碳複合物作為負極活性材料（negative electrode active material）。

活性材料係塗覆於電流收集器（current collector）上至適當厚度和長度，或者活性材料本身以膜形狀塗覆且之後以分隔件（其為絕緣材料）環繞或堆疊，以形成電極組（electrode group）。之後，電極組係放入罐（can）或類似容器中，且將電解質注入其中，以製造二次電池。

[0004] 鋰二次電池中，鋰離子自正極的鋰金屬氧化物至碳電極重複嵌入（intercalation）和嵌出（deintercalation）以進行充電和放電。此情況中，鋰具強烈反應性並與碳電極反應而製造 Li_2CO_3 、 LiO 、 LiOH 等，以在負極表面上形成塗層。此塗層被稱為固態電解質介面（solid electrolyte interface）（SEI）。在開始充電時形成的 SEI 層可避免鋰離子與碳負極或其他材料在充電和放電期間反應。此外，SEI 層扮演離子通道的角色且僅供鋰離子通過。離子通道可誘發鋰離子的溶合（solvation），且具有高分子量之電解質的有機溶劑會誘發碳負極處的共嵌入（co-intercalation），藉此避免碳負極結構的破壞。

[0005] 因此，為改良鋰二次電池於高溫的循環性質（cycle property）和於低溫的輸出，須在鋰二次電池的負極處形成堅固的 SEI 層。一旦在初始充電期間形成 SEI 層，該 SEI 層可在後續使用電池之時避免鋰離子與負極或其他材料在重複充電和放電的期間反應，並扮演僅供鋰離子通過的鋰離子通道的角色（電解質和負極之間）。

[0006] 不預期未包含電解質添加劑的一般電解質或

包含具較差性質之電解質添加劑的電解質能有低溫之輸出性質上的改善（因為形成不均勻的 SEI 層）。此外，即使含有電解質添加劑，當未控制其所需量時，正極表面會因為電解質添加劑而於高溫進行反應時分解，或者會進行電解質之氧化反應，從而提高二次電池的不可逆容量（irreversible capacity）並損及輸出性質（output property）。

【發明內容】

技術問題

[0007] 本發明之一態樣係提供可改良於高溫的儲存性質（storage property）和壽命性質（lifespan property）之用於鋰二次電池之非水性液態電解質，及包含彼之鋰二次電池。

技術方案

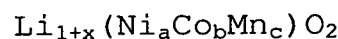
[0008] 根據本發明之一態樣，提供鋰二次電池，該鋰二次電池包括：非水性液態電解質，其包含雙（氟磺醯基）亞胺鋰（lithium bis（fluorosulfonyl）imide）（LiFSI）和氟化醚化合物（fluorinated ether compound）作為添加劑；正極，其包含以鋰-鎳-錳-鈷為基礎的氧化物作為正極活性材料（positive electrode active material）；負極；以及分隔件（separator）。

[0009] 非水性液態電解質可進一步包含鋰鹽，且鋰

鹽和雙（氟磺醯基）亞胺鋰之混合比為莫耳比 1:0.01 至 1:1。雙（氟磺醯基）亞胺鋰在該非水性液態電解質中之濃度可為 0.01 mol/L 至 2 mol/L。

[0010] 以鋰-鎳-錳-鈷為基礎的氧化物可由下式 1 表示。

[式 1]



[0011] 於上式中，滿足條件 $0.55 \leq a \leq 0.65$ ， $0.18 \leq b \leq 0.22$ ， $0.18 \leq c \leq 0.22$ ， $-0.2 \leq x \leq 0.2$ ，以及 $x+a+b+c=1$ 。

有利功效

[0012] 根據用於鋰二次電池之非水性液態電解質和包含彼之鋰二次電池，在包含彼之鋰二次電池進行初始充電的期間，可在負極處形成堅固的 SEI 層，藉由抑制在高溫環境之氣體產生而可使得電池的厚度增加能最小化，並防止正極表面的分解（decomposition）及電解質的氧化反應，藉此改良鋰二次電池於高溫的儲存性質和壽命性質。

【實施方式】

[0013] 下文中，將更詳細地描述本發明以有助於瞭解本發明。咸瞭解說明書和申請專利範圍中所用的詞彙不應解讀為字典中所定義的意義，而是應基於發明人可適當定義詞彙之概念以便最佳地解釋本發明之原則而以與彼等在本發明內容中之意義一致的方式闡釋其意義。

[0014] 根據本發明之一具體實施例之非水性液態電解質包含雙（氟磺醯基）亞胺鋰（LiFSI）。

[0015] 雙（氟磺醯基）亞胺鋰係加至非水性液態電解質中作為鋰鹽以在負極形成堅固且薄的 SEI 層以及改良於低溫的輸出性質（output property）。再者，可抑制正極表面的分解（decomposition）（其可能在高溫下進行循環操作的期間發生）及防止電解質的氧化反應。此外，由於形成於負極之 SEI 塗層的厚度薄，所以鋰離子於負極之移動可順利地進行，且可改良二次電池的輸出。

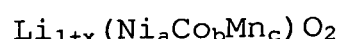
[0016] 根據本發明之一具體實施例，雙（氟磺醯基）亞胺鋰在非水性液態電解質中之濃度較佳為 0.01 mol/L 至 2 mol/L，更佳為 0.01 mol/L 至 1 mol/L。雙（氟磺醯基）亞胺鋰的濃度低於 0.1 mol/L 時，對低溫的輸出和高溫的循環性質之改良效果會不明顯，而雙（氟磺醯基）亞胺鋰的濃度超過 2 mol/L 時，於電池的充電和放電期間，電解質中的副反應會過度發生，產生膨脹現象（swelling phenomenon），且會因為電解質中使用金屬而誘發正極或負極收集器的腐蝕。

[0017] 為防止上述副反應，本發明之非水性液態電解質中可進一步包含鋰鹽。該鋰鹽可包括本領域常用的鋰鹽。例如，可以使用選自由以下所組成之群組中之一者或至少二者之混合物：LiPF₆、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiBF₆、LiSbF₆、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiSO₃CF₃ 和 LiClO₄。

[0018] 鋰鹽和雙（氟磺醯基）亞胺鋰之混合比較佳地為莫耳比 1:0.01 至 1:1。鋰鹽和雙（氟磺醯基）亞胺鋰之混合比高於該上限時，在電池充電和放電期間，電解質中的副反應過度進行，會發生膨脹現象。該莫耳比低於該下限時，會損及對二次電池之輸出性質的改良。特別地，鋰鹽和雙（氟磺醯基）亞胺鋰之混合比低於莫耳比 1:0.01 時，在鋰離子電池中形成 SEI 塗層之過程期間和由碳酸酯類溶劑所溶合（solvate）的鋰離子之嵌入過程（intercalation process）（於負極間）期間，會發生許多不可逆反應，且對二次電池的低溫輸出及於高溫儲存後之循環性質和容量性質的改良效果會變得不顯著（因為負極的表層（例如，碳的表層）剝離（exfoliation）和電解質的分解之故）。當鋰鹽和雙（氟磺醯基）亞胺鋰之混合比超過莫耳比 1:1 時，電解質中含有過量的雙（氟磺醯基）亞胺鋰，在執行充電和放電期間，電極收集器會被腐蝕，且二次電池的安定性會劣化。

[0019] 以鋰-鎳-錳-鈷為基礎的氧化物之正極活性材料可包含以下式 1 所示的氧化物。

[式 1]



[0020] 上式中，滿足條件 $0.55 \leq a \leq 0.65$ ， $0.18 \leq b \leq 0.22$ ， $0.18 \leq c \leq 0.22$ ， $-0.2 \leq x \leq 0.2$ ，以及 $x+a+b+c=1$ 。

[0021] 藉由在正極中使用以鋰-鎳-錳-鈷為基礎的氧化物作為正極活性材料，透過再加上雙（氟磺醯基）亞胺

鋰，可得到增效效果（synergistic effect）。以鋰-鎳-錳-鈷為基礎的氧化物之正極活性材料中的 Ni 量提高時，在充電和放電期間，會在正極活性材料的層狀結構（lamella structure）中發生 Li^{+1} 離子點和 Ni^{+2} 離子點交換之陽離子混合（cation mixing），且會破壞其結構。因此，會進行正極活性材料與電解質之副反應，或者會發生過渡金屬的溶析現象（elution phenomenon）。陽離子混合之發生係因 Li^{+1} 離子的尺寸和 Ni^{+2} 離子的尺寸類似所致。透過副反應，二次電池中的電解質會耗盡，且正極活性材料之結構會破壞，因而易損及電池性能。

[0022] 因此，根據本發明之一具體實施例中，使用了含雙（氟磺醯基）亞胺鋰之電解質與式 1 之正極活性材料，以利用雙（氟磺醯基）亞胺鋰誘發組份在正極表面形成層，以抑制 Li^{+1} 離子和 Ni^{+2} 離子的陽離子混合現象，同時獲致確保鎳過渡金屬量的範圍足以確保正極活性材料容量。根據包含根據本發明之上述式 1 之氧化物的正極活性材料，可藉由使用含雙（氟磺醯基）亞胺鋰的電解質而有效抑制與電解質的副反應以及金屬溶析現象。

[0023] 特別地，由上述式 1 所示的氧化物中之 Ni 過渡金屬的比例超過 0.65 時，正極活性材料中會含有過量的 Ni，則即使藉由利用雙（氟磺醯基）亞胺鋰於電極表面形成的層，也無法抑制 Li^{+1} 離子和 Ni^{+2} 離子的陽離子混合現象。

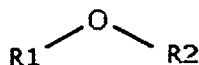
[0024] 此外，正極活性材料中含有過量的 Ni 過渡金

屬時，Ni 的氧化數會改變。鎳過渡金屬具有形成配位鍵的 d 軌域時，可形成規則的八面體結構，但在包含高溫等等的環境中，因施以外在能量而形成扭曲的八面體結構，鎳過渡金屬的能階順序會改變或其氧化數會改變（歧化反應（disproportionation reaction））。因此，包含鎳過渡金屬之正極活性材料的晶體結構會變形，會提高正極活性材料中之鎳金屬溶析（elution）的可能性。

[0025] 因此，本發明之發明人證實，藉由合併包含根據上述式 1 之氧化物的正極活性材料與雙（氟磺醯基）亞胺鎂鹽，可確保高輸出、高溫安定性和容量性質的良好效率。

[0026] 此外，根據本發明之一具體實施例，可含括氟化醚化合物（fluorinated ether compound）作為電解質添加劑。特別地，例如選自由下式 2 所示之化合物所組成之群組中的至少一者。

[式 2]



[0027] 上式 2 中，R₁ 和 R₂ 獨立地為具 2 至 6 個碳原子和至少 5 個氟原子的直鏈或支鏈烷基。特別地，該氟化醚化合物可為選自由二（1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟戊基）醚（di（1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoropentyl）ether）和二（1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-十一氟戊基）醚（di（1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-undecafluoropentyl）ether）所組成

之群組中之至少一者。

[0028] 鋰二次電池中，於高溫環境自正極釋出的氧可促進電解質溶劑的放熱分解反應及導致電池的膨脹（所謂的膨脹現象），而迅速地損及電池的壽命及充電和放電效能。一些情況中，電池會爆炸且其安定性會大幅受損。由於加至電解質之氟化醚化合物中的氟取代基係阻燃成份，所以可抑制電池中於高溫下因電解質分解（透過電解質與負極表面和正極之反應）而產生氣體。此外，藉由使用具有低黏度並可提高離子導電性的醚化合物，二次電池的電壓範圍中之電阻會降低。因此，可改良二次電池的壽命性質。

[0029] 此情況中，不限制氟化醚化合物的量，只要足以完成本發明的效果（包含改良電池的高溫儲存性質和壽命性質）即可。例如，以電解質總量計，氟化醚化合物的量可為 1 至 20 重量%、較佳可為 3.0 至 15 重量%。氟化醚化合物的量低於 1 重量%時，所得之限制氣體生成的效果、阻燃性質和降低電阻的效果會不足。氟化醚化合物的量超過 20 重量%時，提高效果的程度受限，而不可逆容量（irreversible capacity）會提高或負極電阻會提高。特別地，透過雙（氟磺醯基）亞胺鋰的添加量可控制氟化醚化合物的量，以有效防止發生副反應（可能基於雙（氟磺醯基）亞胺鋰的大量添加而發生）。

[0030] 此外，未限制可於非水性液態電解質中所含之非水性有機溶劑，只要其在電池的充電和放電期間因氧

化反應等所致的分解能夠最小化並可以添加劑展現目標性質即可。例如，可以使用腈類溶劑（nitrile-based solvent）、環狀碳酸酯溶劑（cyclic carbonate solvent）、直鏈碳酸酯溶劑（linear carbonate solvent）、酯溶劑（ester solvent）、醚溶劑（ether solvent）或酮溶劑（ketone solvent）等。這些溶劑可以單獨使用或者二或更多者併用。

[0031] 有機溶劑中，可使用碳酸酯類有機溶劑。環狀碳酸酯溶劑可為選自由碳酸伸乙酯（ethylene carbonate）（EC）、碳酸伸丙酯（propylene carbonate）（PC）和碳酸伸丁酯（butylene carbonate）（BC）所組成之群組中之一者或至少二者之混合物。直鏈碳酸酯溶劑係選自由碳酸二甲酯（dimethyl carbonate）（DMC）、碳酸二乙酯（diethyl carbonate）（DEC）、碳酸二丙酯（dipropyl carbonate）（DPC）、碳酸甲乙酯（ethyl methyl carbonate）（EMC）、碳酸甲丙酯（methyl propyl carbonate）（MPC）和碳酸乙丙酯（ethyl propyl carbonate）（EPC）所組成之群組中之一者或至少二者之混合物。

[0032] 腈類溶劑可為選自由以下所組成之群組中之至少一者：乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、辛腈、庚腈（heptanenitrile）、環戊腈（cyclopentane carbonitrile）、環己腈（cyclohexane carbonitrile）、2-氟苄腈（2-fluorobenzonitrile）、4-氟苄腈（4-fluorobenzonitrile）、

二 氟 苄 腈 (difluorobenzonitrile) 、 三 氟 苄 腈 (trifluorobenzonitrile) 、 苯 乙 腈 (phenylacetonitrile) 、 2- 氟 苯 乙 腈 (2-fluorophenyl acetonitrile) 和 4- 氟 苯 乙 腈 (4-fluorophenyl acetonitrile) 。 根 據 本 發 明 之 一 具 體 實 施 例 之 非 水 性 溶 劑 可 為 乙 腈 。

[0033] 並 且 ， 根 據 本 發 明 一 具 體 實 施 例 之 鋰 二 次 電 池 可 包 括 正 極 、 負 極 、 設 置 於 該 正 極 和 該 負 極 之 間 的 分 隔 件 (separator) 以 及 非 水 性 液 態 電 解 質 。 根 據 本 發 明 之 一 具 體 實 施 例 ， 該 正 極 和 該 負 極 可 分 別 包 含 正 極 活 性 材 料 和 負 極 活 性 材 料 。

[0034] 並 且 ， 負 極 活 性 材 料 可 包 括 非 晶 形 碳 (amorphous carbon) 和 類 晶 碳 (crystalloid carbon) ， 且 可 使 用 碳 ， 如 非 石 墨 化 的 碳 (non-graphitized carbon) 、 石 墨 化 的 碳 (graphitized carbon) 等 ； 金 屬 錯 合 氧 化 物 (metal complex oxide) ， 如 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 、 Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$) 、 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me : Mn 、 Fe 、 Pb 和 Ge ; Me' : Al , B , P , Si , 週 期 表 第 1 、 第 2 和 第 3 族 中 的 元 素 ， 和 鹵 素 ; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 等 ； 鋰 金 屬 ； 鋰 合 金 ； 以 矽 為 基 礎 的 合 金 ； 以 錫 為 基 礎 的 合 金 ； 氧 化 物 ， 如 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 Bi_2O_5 等 ； 導 電 性 聚 合 物 ， 如 聚 乙 炔 ； 和 以 Li-Co-Ni 為 基 礎 的 材 料 。

[0035] 此 外 ， 分 隔 件 可 為 多 孔 聚 合 物 膜 (porous

polymer film)，例如，藉使用聚烯烴（polyolefin）類聚合物（如乙烯均聚物（ethylene homopolymer）、丙烯均聚物（propylene homopolymer）、乙烯／丁烷共聚物（ethylene/butane copolymer）、乙烯／己烯共聚物（ethylene/hexene copolymer）和乙烯／甲基丙烯酸酯共聚物（ethylene/methacrylate copolymer））所製造的多孔聚合物膜，其係單獨者或為彼等之至少二者的堆疊膜。此外，可使用常用的多孔非織物（porous non-woven fabric），例如，由使用高熔點玻璃纖維、聚對酞酸乙二酯纖維（polyethyleneterephthalate fiber）等所形成的非織物，並無限制。

[0036] 根據執行目的，二次電池可具有各種類型，如圓柱型（cylindrical type）、稜柱型（prismatic type）、袋型（pouch type）等，且本發明不限於本領域已知的構形。根據本發明一具體實施例之鋰二次電池可為袋型二次電池。

[0037] 下文中，將參照實施例和實驗例，更詳細地解釋本發明，但本發明並不限於以下實施例和實驗例。

實施例

實施例 1

[電解質之製備]

[0038] 藉由添加碳酸伸乙酯（EC）：碳酸甲乙酯（EMC）之組份比 = 3:7（體積比）的非水性有機溶劑、

以非水性液態電解質總量計為 0.9 mol/L 的 LiPF_6 和 0.1 mol/L 的雙（氟磺醯基）亞胺鋰（作為鋰鹽）、和以非水性液態電解質總量計為 5 重量%的二（1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟戊基）醚（作為添加劑），以製得非水性液態電解質。

〔鋰二次電池之製作〕

[0039] 92 重量%的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 作為正極活性材料、4 重量%的碳黑作為導電材料、和 4 重量%的聚偏二氟乙烯（polyvinylidene fluoride）（PVdF）作為黏合劑，係添加至 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）溶劑中以製得正極混合物漿料。此正極混合物漿料係塗覆於正極收集器（20 μm 厚的鋁（Al）薄膜）上，乾燥和滾壓以形成正極。

[0040] 此外，碳粉作為負極活性材料、PVdF 作為黏合劑、碳黑作為導電劑，係分別以 96 重量%、3 重量%和 1 重量%的用量比加至 NMP 溶劑中，以製備負極混合物漿料。此負極混合物漿料係塗覆於負極收集器（10 μm 厚的銅（Cu）薄膜）上，乾燥和滾壓以形成負極。

[0041] 使用如此製得的正極和負極以及具有聚丙烯／聚乙烯／聚丙烯（PP/PE/PP）三層的分隔件製成聚合物型電池（polymer type battery），將以上製得的非水性液態電解質注於其中以完成鋰二次電池。

實施例 2

[0042] 藉執行如實施例 1 中所述之相同程序，得到非水性液態電解質和鋰二次電池，但是使用以非水性液態電解質總量計為 0.7 mol/L 的 LiPF_6 和 0.3 mol/L 的雙（氟磺醯基）亞胺鋰（作為鋰鹽）。

實施例 3

[0043] 藉執行如實施例 1 中所述之相同程序，得到非水性液態電解質和鋰二次電池，但是使用以非水性液態電解質總量計為 0.6 mol/L 的 LiPF_6 和 0.4 mol/L 的雙（氟磺醯基）亞胺鋰（作為鋰鹽）。

實施例 4

[0044] 藉執行如實施例 1 中所述之相同程序，得到非水性液態電解質和鋰二次電池，但是使用以非水性液態電解質總量計為 0.5 mol/L 的 LiPF_6 和 0.5 mol/L 的雙（氟磺醯基）亞胺鋰（作為鋰鹽）。

實施例 5

[0045] 藉執行如實施例 1 中所述之相同程序，得到非水性液態電解質和鋰二次電池，但是使用二（1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-十一氟戊基）醚代替二（1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟戊基）醚。

實施例 6

[0046] 藉執行如實施例 1 中所述之相同程序，得到非水性液態電解質和鋰二次電池，但是使用 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ (AE3000, Asahi Glass Co., Ltd.) 代替二(1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟戊基)醚。

比較例 1

[0047] 藉執行如實施例 1 中所述之相同程序，得到非水性液態電解質和鋰二次電池，但是使用以非水性液態電解質總量計為 0.4 mol/L 的 LiPF_6 和 0.6 mol/L 的雙(氟磺醯基)亞胺鋰作為鋰鹽。

比較例 2

[0048] 藉執行如實施例 2 中所述之相同程序，得到非水性液態電解質和鋰二次電池，但未加入添加劑。

比較例 3

[0049] 藉執行如實施例 2 中所述之相同程序，得到非水性液態電解質和鋰二次電池，但是使用 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 作為正極活性材料。

實驗例

<於高溫儲存之後的輸出性質>

[0050] 實施例 1 至 4 和比較例 1 至 3 中所製造的二

次電池係儲存於 60℃ 達 16 週，使用於 23℃ 以 5 C 充、放電 10 秒所產生的電壓差計算其輸出（output）。藉以初始輸出（initial output）為基礎之百分比（16 週之後的輸出（W） / 初始輸出（W） * 100（%））來計算 16 週之後的輸出，其結果示於以下表 1。此試驗於充電狀態（SOC）為 50% 進行。

<於高溫儲存之後的容量性質>

[0051] 實施例 1 至 4 和比較例 1 至 3 中所製造的二次電池係於恆定電流（constant current） / 恆定電壓（constant voltage）（CC/CV）條件以 1 C 充電至 4.2 V/38 mA，並於 CC 條件以 3 C 放電至 2.5 V，且測定其放電容量（discharge capacity）。之後，實施例 1 至 4 和比較例 1 至 3 中所製造的二次電池係儲存於 60℃ 達 16 週，在 23℃ 於恆定電流 / 恆定電壓（CC/CV）條件以 1 C 充電至 4.2 V/38 mA，並於 CC 條件以 3 C 放電至 2.5 V。藉以初始放電容量（initial discharge capacity）為基礎之百分比（16 週之後的放電容量 / 初始放電容量 * 100（%））來計算 16 週之後的放電容量，其結果示於以下表 1。

<測定電池厚度>

[0052] 實施例 1 至 4 和比較例 1 至 3 中所製造的二次電池係儲存於 60℃ 達 16 週，測定相對於電池初始厚度之厚度增加率（%）。其結果示於以下表 1。

[表 1]

	於高溫儲存之後的性質		
	輸出性質 (%)	容量性質 (%)	電池厚度增加率 (%)
實施例 1	95.4	89.9	5.3
實施例 2	96.7	92.8	4.1
實施例 3	96.8	91.4	4.9
實施例 4	96.0	90.9	5.2
實施例 5	96.3	91.6	4.3
實施例 6	93.9	90.8	6.8
比較例 1	95.2	88.7	6.1
比較例 2	92.4	84.1	19.7
比較例 3	88.6	80.5	9.8

[0053] 如表 1 中所示，由於實施例 1 至 4 的二次電池使用氟化醚化合物作為添加劑，可提高其於高溫的安定性，且可降低其電阻的提高率。因此，相較於比較例 1 至 3 的二次電池，透過與雙（氟磺醯基）亞胺鎂的鎂鹽組合，可有良好的於高溫儲存之後的性質（容量和輸出性質）。

[0054] 並且，由於比較例 2 中未使用氟化醚化合物，所以在高溫儲存之後的厚度增加率是 19.7%，此意謂電池過度膨脹。此外，雖然實施例 6 的二次電池中使用氟化醚化合物作為添加劑，但實施例 6 的二次電池的容量性質和輸出性質不及實施例 1 至 5 的二次電池。認為實施例 6 的二次電池之容量性質和輸出性質較差的原因如下：實施例 6 的二次電池中所含的氟化醚化合物係在氧原子的兩側獨立地具有具 5 或更少個氟的烷基，而實施例 1 至 5 的二次電池中所含的氟化醚化合物則在氧原子的兩側獨立地具有具 5 或更多個氟的烷基。

<於室溫的壽命性質>

[0055] 實施例 1 至 4 和比較例 1 至 3 中所製造的二次電池在 CC/CV 條件於 23°C 以 1 C 充電至 4.2 V/38 mA，並在 CC 條件以 3 C 放電至 2.5 V，並測定其放電容量。重複實施此實驗從第 1 至第 800 次循環。藉由基於第 1 次循環的容量之百分比（第 800 次循環的容量 / 第 1 次循環的容量 * 100（%））來計算第 800 次循環的放電容量，所得數據示於以下表 2。

<於高溫的壽命性質>

[0056] 實施例 1 至 4 和比較例 1 至 3 中所製造的二次電池在 CC/CV 條件於 45°C 以 1 C 充電至 4.2 V/38 mA，並在 CC 條件以 3 C 放電至 2.5 V，並測定其放電容量。重複實施此實驗從第 1 至第 800 次循環。藉由基於第 1 次循環的容量之百分比（第 800 次循環的容量 / 第 1 次循環的容量 * 100（%））來計算第 800 次循環的放電容量，所得數據示於以下表 2。

[表 2]

	壽命性質 (%)	
	於室溫的壽命性質	於高溫的壽命性質
實施例 1	84.9	81.1
實施例 2	88.7	84.8
實施例 3	87.4	83.3
實施例 4	85.9	81.7
實施例 5	87.1	84.2
實施例 6	82.6	76.5
比較例 1	82.1	78.8
比較例 2	77.4	69.9
比較例 3	69.1	61.7

[0057] 如表 2 所示，確認實施例 1 至 4 的鋰二次電池之於室溫和於高溫的壽命性質優於比較例 1 至 3 的鋰二次電池。發現使用 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 作為正極活性材料之比較例 3 的鋰二次電池之於高溫的壽命性質和於室溫的壽命性質很明顯地低。

[0058] 並且，由於實施例 6 的二次電池中所含的氟化醚化合物係在氧原子兩側獨立地具有具 5 或更少個氟的烷基，所以實施例 6 的鋰二次電池之於室溫和於高溫的壽命性質不及實施例 1 至 5 的鋰二次電池。

申請專利範圍

1. 一種鋰二次電池，其包括：

非水性液態電解質，其包含雙（氟磺醯基）亞胺鋰（lithium bis（fluorosulfonyl）imide）（LiFSI）和氟化醚化合物（fluorinated ether compound）作為添加劑；

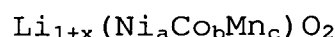
正極，其包含以鋰-鎳-錳-鈷為基礎的氧化物作為正極活性材料；

負極；以及

分隔件。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池，其中，該以鋰-鎳-錳-鈷為基礎的氧化物係以下式 1 表示：

[式 1]



於上式中， $0.55 \leq a \leq 0.65$ ， $0.18 \leq b \leq 0.22$ ， $0.18 \leq c \leq 0.22$ ， $-0.2 \leq x \leq 0.2$ ，以及 $x+a+b+c=1$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池，其中，該非水性液態電解質進一步包含鋰鹽。

4. 如申請專利範圍第 3 項之鋰二次電池，其中，該鋰鹽和該雙（氟磺醯基）亞胺鋰之混合比為莫耳比 1:0.01 至 1:1。

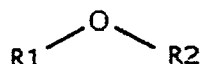
5. 如申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池，其中，該雙（氟磺醯基）亞胺鋰在該非水性液態電解質中之濃度為 0.01 mol/L 至 2 mol/L。

6. 如申請專利範圍第 3 項之鋰二次電池，其中，該

鋰鹽係選自由以下所組成之群組中之一者或至少二者之混合物： LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiSO_3CF_3 和 LiClO_4 。

7. 如申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池，其中，該氟化醚化合物係選自以下式 2 表示之化合物中之至少一者：

[式 2]



其中， R_1 和 R_2 獨立地為具 2 至 6 個碳原子和至少 5 個氟原子的直鏈或支鏈烷基。

8. 如申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池，其中，該氟化醚化合物係選自由二（1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟戊基）醚（di（1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoropentyl）ether）和二（1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-十一氟戊基）醚（di（1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-undecafluoropentyl）ether）所組成之群組中之至少一者。

9. 如申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池，其中，以該非水性液態電解質總量計，該雙（氟磺醯基）亞胺鋰的量是 1-20 重量%。

10. 如申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池，其中，該非水性有機溶劑包括腈類溶劑、直鏈碳酸酯溶劑、環狀碳酸酯溶劑、酯溶劑、醚溶劑、酮溶劑或其組合。

11. 如申請專利範圍第 10 項之鋰二次電池，其中，該環狀碳酸酯溶劑係選自碳酸伸乙酯（EC）、碳酸伸丙酯（PC）和碳酸伸丁酯（BC）中之一者或至少二者之混合物，而該直鏈碳酸酯溶劑係選自由碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二丙酯（DPC）、碳酸甲乙酯（ethyl methyl carbonate）（EMC）、碳酸甲丙酯（methyl propyl carbonate）（MPC）和碳酸乙丙酯（ethyl propyl carbonate）（EPC）所組成之群組中之一者或至少二者之混合物。

12. 如申請專利範圍第 10 項之鋰二次電池，其中，該腈類溶劑係選自由以下所組成之群組中之至少一者：乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、辛腈、庚腈（heptanenitrile）、環戊腈（cyclopentane carbonitrile）、環己腈（cyclohexane carbonitrile）、2-氟苄腈（2-fluorobenzonitrile）、4-氟苄腈（4-fluorobenzonitrile）、二氟苄腈（difluorobenzonitrile）、三氟苄腈（trifluorobenzonitrile）、苯乙腈（phenylacetonitrile）、2-氟苯乙腈（2-fluorophenyl acetonitrile）和 4-氟苯乙腈（4-fluorophenyl acetonitrile）。

13. 如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之鋰二次電池，其中，該二次電池係袋型（pouch type）鋰二次電池。