



(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 201523967 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：103118427

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 27 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0569(2010.01)*

H01M10/0525(2010.01)

H01M4/52 (2010.01)

H01M4/62 (2006.01)

(30)優先權：2013/05/27 南韓

10-2013-0059920

(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：林永敏 LIM, YOUNG MIN (KR)；李哲行 LEE, CHUL HAENG (KR)；梁斗景
YANG, DOO KYUNG (KR)；金實基 KIM, SHUL KEE (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：5 共 34 頁

(54)名稱

非水性電解質溶液和含彼之鋰二次電池

NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION AND LITHIUM SECONDARY BATTERY
INCLUDING THE SAME

(57)摘要

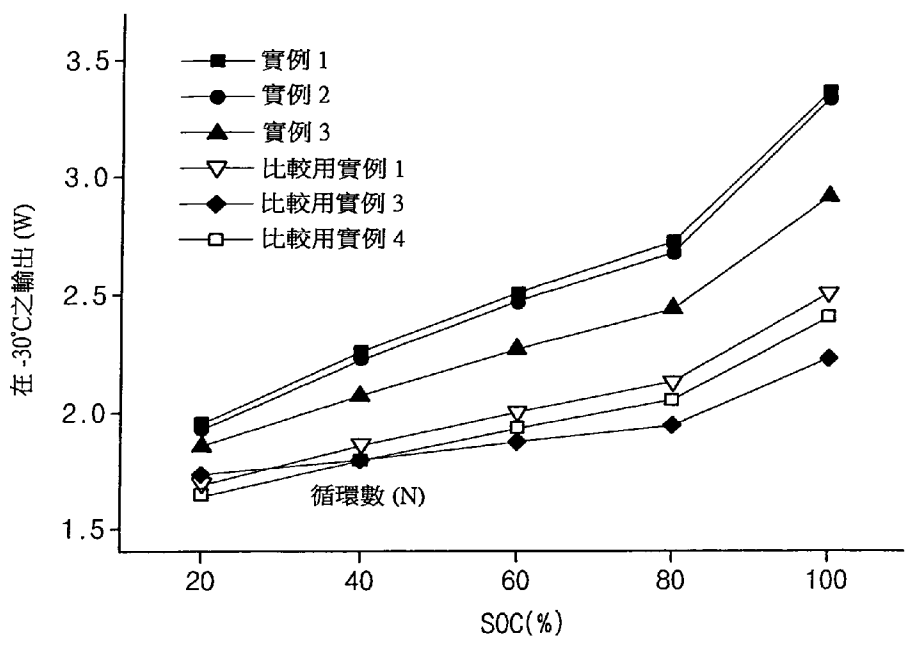
提供一種非水性電解質溶液，其包含一種包含碳酸丙二酯(PC)和以酯為底質之溶劑的非水性有機溶劑以及雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰(LiFSI)，且提供一種包含該非水性電解質溶液之鋰二次電池。

依照本發明之該非水性電解質溶液，因為在包含該非水性電解質溶液之鋰二次電池的初充電期間，在陽極上可形成堅固的固態電解質界面(SEI)，高溫循環特性和在高溫貯存後之電容特性及低溫、室溫和高溫輸出特性可同時被改良。

Provided are a non-aqueous electrolyte solution, which includes a non-aqueous organic solvent including propylene carbonate (PC) and an ester-based solvent, and lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI), and a lithium secondary battery including the non-aqueous electrolyte solution.

According to the non-aqueous electrolyte solution of the present invention, since a robust solid electrolyte interface (SEI) may be formed on an anode during initial charge of a lithium secondary battery including the non-aqueous electrolyte solution, high-temperature cycle characteristics and capacity characteristics after high-temperature storage as well as low-temperature, room temperature, and high-temperature output characteristics may be simultaneously improved.

圖 1



發明摘要

※申請案號：103118427

※申請日：103 年 05 月 27 日

※IPC 分類：

H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/52 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

非水性電解質溶液和含彼之鋰二次電池

Non-aqueous electrolyte solution and lithium secondary battery including
the same

【中文】

提供一種非水性電解質溶液，其包含一種包含碳酸丙二酯(PC)和以酯為底質之溶劑的非水性有機溶劑以及雙(氟磺醯基)鹽亞胺鋰(LiFSI)，且提供一種包含該非水性電解質溶液之鋰二次電池。

依照本發明之該非水性電解質溶液，因為在包含該非水性電解質溶液之鋰二次電池的初充電期間，在陽極上可形成堅固的固態電解質界面(SEI)，高溫循環特性和在高溫貯存後之電容特性及低溫、室溫和高溫輸出特性可同時被改良。

【 英文 】

Provided are a non-aqueous electrolyte solution, which includes a non-aqueous organic solvent including propylene carbonate (PC) and an ester-based solvent, and lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI), and a lithium secondary battery including the non-aqueous electrolyte solution.

According to the non-aqueous electrolyte solution of the present invention, since a robust solid electrolyte interface (SEI) may be formed on an anode during initial charge of a lithium secondary battery including the non-aqueous electrolyte solution, high-temperature cycle characteristics and capacity characteristics after high-temperature storage as well as low-temperature, room temperature, and high-temperature output characteristics may be simultaneously improved.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【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)

非水性電解質溶液和含彼之鋰二次電池

Non-aqueous electrolyte solution and lithium secondary battery including the same

【技術領域】

[0001] 本發明係關於一種非水性電解質溶液，其包含一種包含碳酸丙二酯(PC)和以酯為底質之溶劑的非水性有機溶劑；以及雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰(LiFSI)，且關於一種包含該非水性電解質溶液之鋰二次電池。

【先前技術】

[0002] 隨著有關行動裝置之技術發展和需求已增加，對於作為能量來源之二次電池的需求已明顯增加。在這些二次電池之間，具有高能量密度和高電壓之鋰二次電池已被商業化且廣泛使用。

[0003] 使用鋰金屬氧化物以作為鋰二次電池之陰極活性材料，且使用鋰金屬、鋰合金、結晶型或非晶型碳、或碳複合材料以作為陽極活性材料。電流收集器可以合適厚度及長度之該活性材料塗覆或該活性材料本身可以膜形式被塗覆，然後所得產物與絕緣間隔件纏繞或疊合以製備電極組。之後，將該電極組放入罐或類似之容器中，然後

藉由注入電解質溶液製備二次電池。

[0004] 在由鋰金屬氧化物陰極重覆使鋰離子插入或脫出石墨陽極的同時，進行該鋰二次電池的充電和放電。在此情況下，因為鋰是高度反應性的，鋰與該碳電極反應以形成 Li_2CO_3 、 LiO 、或 LiOH 。因此，可在該陽極表面上形成膜。該膜稱為"固態電解質界面(SEI)"，其中在充電之初階所形成之該 SEI 膜可在充電與放電期間防止該鋰離子與該碳陽極或其他材料反應。並且，該 SEI 僅可藉由作為離子通道(ion tunnel)而使鋰離子通過。該離子通道可防止該碳陽極結構的破壞，此等破壞係由於該碳陽極與將鋰離子溶合且移動之具有高分子量之電解質溶液的有機溶劑的共插入所致。

[0005] 因此，為改良該鋰二次電池之高溫循環特性和低溫輸出，堅固的 SEI 必須形成在該鋰二次電池之陽極上。當該 SEI 一旦在第一次充電期間被形成時，該 SEI 可在藉由隨後使用該電池所造成之重覆充電和放電循環期間，防止該鋰離子與該陽極或其他材料反應，且該 SEI 可作為僅使該鋰離子通過該電解質溶液與該陽極之間的離子通道。

[0006] 一般，關於不包含電解質溶液添加劑或包含具有差的特性之非水性有機溶劑或電解質溶液添加劑的電解質溶液，低溫輸出特性之改良可能是難以期待的，因有不均勻之 SEI 的形成。尤其，在包含於該電解質溶液中之非水性有機溶劑、電解質添加劑或鋰鹽的類型或添加量不

被調整至所需量的情況下，陰極表面在高溫反應期間可被分解或該電解質溶液可引起氧化反應，且至終二次電池之不可逆電容可增加且輸出特性可降低。

[0007] 因此，使用以酯為底質之溶劑以改良該二次電池之輸出特性。然而，在此情況下，雖然該輸出特性被改良，卻有下述限制：與一般鋰二次電池之高溫特性一樣大之高溫特性由於該以酯為底質之溶劑的材料性質而可能難以維持。

[0008] [先前技藝之文件]

[0009] [專利文件]

[0010] KR 2012-0090969 A

【發明內容】

技術問題

[0011] 本發明提供一種非水性電解質溶液，其可改良高溫循環特性和在高溫貯存後之電容特性及低溫、室溫和高溫輸出特性，且提供一種包含彼之鋰二次電池。

技術解決方式

[0012] 依照本發明之一方面，提供一種非水性電解質溶液，其包含：i) 包含碳酸丙二酯(PC)和以酯為底質之溶劑的非水性有機溶劑；以及 ii) 雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰(LiFSI)。

[0013] 依照本發明之另一方面，提供一種鋰二次電

池，其包含：陰極；陽極；置於該陰極與該陽極之間的間隔件；及該非水性電解質溶液。

有利的效果

[0014] 依照本發明之該非水性電解質溶液，因為在包含該非水性電解質溶液之鋰二次電池的初充電期間，在陽極上可形成堅固的固態電解質界面(SEI)，高溫循環特性和在高溫貯存後之電容特性及低溫、室溫和高溫輸出特性可同時被改良。

【圖式簡單說明】

[0015] 圖 1 是說明依照實驗實例 1 之實例 1 至 3 和比較實例 1、3、及 4 之鋰二次電池的低溫(-30°C)輸出特性的測量結果的作圖；

[0016] 圖 2 是說明依照實驗實例 2 之實例 1 至 3 和比較實例 1、3、及 4 之鋰二次電池的高溫(45°C)循環特性的測量結果的作圖；

[0017] 圖 3 是說明依照實驗實例 3 之實例 1 至 3 和比較實例 1、3、及 4 之鋰二次電池在高溫貯存(60°C)後的輸出特性的測量結果的作圖；且

[0018] 圖 4A 和 4B 是說明依照實驗實例 4 而按照充電狀態(SOC)之實例 1 和比較實例 1 和 2 之鋰二次電池的初放電輸出特性(圖 4A)和初充電輸出特性(圖 4B)的測量結果的作圖。

[0019] 圖 5 是說明依照實驗實例 5 而在高溫貯存後按照貯存時間之實例 1 和比較實例 1 和 2 之鋰二次電池之電容保留率(%)的測量結果的作圖。

【實施方式】

發明之實施模式

[0020] 在下文中，將更詳細描述本發明以使本發明更清楚地被了解。要了解：在說明書和申請專利範圍中所用之字詞或用語不應以在慣用字典中所定義之意義來解釋。另外要了解：該等字詞或用語應基於本發明人可合適定義該字詞或用語以最佳說明本發明的原則來解釋以具有符合其在相關技藝背景和本發明之技術理念中之意義。

[0021] 依照本發明之具體例的非水性電解質溶液可包含非水性有機溶劑，其包含碳酸丙二酯(PC)和以酯為底質之溶劑的非水性有機溶劑；及雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰(LiFSI)。

[0022] 依照本發明之具體例，在結合使用雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰與該包含碳酸丙二酯(PC)和以酯為底質之溶劑的非水性有機溶劑的情況下，因為固態 SEI 層在初充電期間被形成在陽極上，不僅初輸出特性、低溫輸出特性、及高溫輸出特性可被改良，在 45℃ 或更高之高溫循環期間可發生之陰極表面之分解也可被抑制且電解質溶液之氧化反應可被防止。因此，二次電池之電容特性可同時被改良。

[0023] 通常，因為以酯為底質之溶劑可具有比其他以碳酸酯為底質之溶劑低的凝固點且在低溫下可具有優越之黏度和電容率，該以酯為底質之溶劑所具有之優點在於彼在低溫下可降低鋰二次電池之電阻且可改良輸出特性以及初室溫輸出特性，當該以酯為底質之溶劑用在該電池時。然而，因為該以酯為底質之溶劑具有低的凝固點，故難以維持與一般鋰二次電池一樣大之高溫電池特性。

[0024] 碳酸丙二酯所具有之優點在於彼可卓越地作為電解質，同時比其他以碳酸酯為底質之溶劑具有更廣的溫度範圍。

[0025] 因此，在本發明中，藉由結合使用該以酯為底質之溶劑與該碳酸丙二酯，優越之在低溫或室溫的輸出特性(亦即該以酯為底質之溶劑的優點)得維持，且與該以酯為底質之溶劑的高溫特性相關的限制可得解決。

[0026] 然而，在使用碳酸丙二酯與鋰鹽(諸如 LiPF_6)作為溶劑的情況下，在使用碳電極之鋰二次電池中形成該SEI的程序和在碳層之間插入鋰離子(其藉由該碳酸丙二酯所溶合)的程序期間，可發生大量之不可逆反應。這可使該電池效能諸如高溫循環特性變差。

[0027] 並且，當藉由該碳酸丙二酯所溶合之鋰離子被插入該構成陽極之碳層中，碳表層之剝蝕可能進行。該剝蝕可能發生，因為氣體(其係在該溶劑於該等碳層間分解時所生成)在該等碳層中造成大的扭變。該表層之剝蝕和該電解質溶液之分解可持續進行。結果，因為當該包含

碳酸丙二酯之電解質溶液與以碳為底質之陽極材料被結合使用時不能形成有效的 SEI，鋰離子不能被插入。

[0028] 在本發明中，上述之當該碳酸丙二酯與該鋰鹽(諸如 LiPF_6)被一起使用時所產生的限制係藉由結合使用彼等與雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰而解決。

[0029] 因為作為該鋰鹽之雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰被添加至非水性電解質溶液以在陽極上形成堅固且穩定之 SEI，該雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰可改良低溫輸出特性。並且，該雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰可抑制在高溫循環期間可能發生之該陰極表面的分解，且可防止該電解質溶液之氧化反應。

[0030] 依照本發明之具體例，該碳酸丙二酯對該以酯為底質之溶劑的混合比率可明顯影響初室溫、低溫和高溫輸出特性的改良及在高溫貯存後之電容特性。

[0031] 該碳酸丙二酯對該以酯為底質之溶劑的混合比率係在 1:0.5 至 1:4 之範圍內，較佳在 1:1 至 1:3.5 之範圍內，且更佳在 1:1 至 1:2.5 之範圍內。在滿足上述混合比率範圍的情況下，可得到由於該二種非水性有機溶劑之混合的協乘效果。

[0032] 在該碳酸丙二酯之添加量低於以上範圍的情況下，因為氣體在高溫循環期間可由於該陰極表面之分解而持續生成，故可發生膨脹現象，其中該電池之厚度增加。在該碳酸丙二酯之量大於上述範圍的情況下，在該初充電期間難以在該陽極上形成堅固的 SEI。

[0033] 在依照本發明之具體例的非水性有機溶劑中，該以酯為底質之溶劑的含量基於 100 重量份之該非水性有機溶劑計，可以是 10 重量份至 70 重量份，例如 20 重量份至 50 重量份。

[0034] 在該以酯為底質之溶劑之添加量大於 70 重量份之情況下，高溫效能可能變差，且在該以酯為底質之溶劑的添加量低於 10 重量份之情況下，可能是不合適的，因為不能充份地獲得效果諸如作為目標之初室溫輸出特性和低溫輸出特性。

[0035] 依照本發明之具體例，在上述之該以酯為底質之溶劑的含量內，對於本發明之鋰二次電池在高溫貯存後之電容特性以及室溫、低溫和高溫輸出特性之最佳效果可藉由合適地將該碳酸丙二酯之量調整於該混合比率範圍內來達成。

[0036] 在依照本發明之具體例的該非水性有機溶劑中，該以酯為底質之溶劑的實例可以是由下列所組成之組群中所選之任一者：甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸異戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、及丁酸乙酯或彼之二或多者的混合物。在這些材料間，該以酯為底質之溶劑可包含丙酸甲酯、丙酸乙酯、或彼之混合溶劑，且例如可包含丙酸乙酯。

[0037] 並且，除了該以酯為底質之溶劑和碳酸丙二酯之外，在非水性電解質溶液中可另包含之非水性有機溶劑並不受限，只要彼在該電池之充電和放電期間可使該氧

化反應所致之分解最小化且可與添加劑顯現出所要之特性。

[0038] 在依照本發明之具體例的非水性電解質溶液中可另包含之非水性有機溶劑例如可另包含由下列所組成之組群中所選之任一者：碳酸丁二酯(BC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸乙基甲基酯(EMC)、碳酸甲基丙基酯(MPC)、及碳酸乙基丙基酯(EPC)或彼之二或多者的混合物。

[0039] 依照本發明之具體例，該雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰在該非水性電解質溶液中的濃度是在 0.1 莫耳/升至 2 莫耳/升，較佳在 0.5 莫耳/升至 1.5 莫耳/升之範圍內。在該雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰的濃度低於 0.1 莫耳/升的情況下，該電池之低溫輸出和高溫循環特性的改良效果可能不顯著。在該雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰的濃度高於 2 莫耳/升的情況下，在該電池之充電和放電期間在該電解質溶液中可能過度地發生副反應，且因此該膨脹現象可能發生。

[0040] 為要進一步防止該副反應，本發明之非水性電解質溶液可另包含鋰鹽。可以使用在此技藝中所典型使用之任何鋰鹽以作為該鋰鹽。例如，該鋰鹽包含由下列所組成之組群中所選之任一者： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、及 LiC_4BO_8 、或彼之二或多者的混合物。

[0041] 該鋰鹽對該雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰的混合比率

可在 1:1 至 1:9 之莫耳比率範圍內。在該鋰鹽對該雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰的混合比率並不在該莫耳比率範圍內的情況下，在該電池之充電和放電期間在該電解質溶液中可能過度地發生副反應，且因此該膨脹現象可能發生。

[0042] 尤其，該鋰鹽對該雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰的混合比率可在 1:6 至 1:9 之莫耳比率範圍內。特別地，在該鋰鹽對該雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰的混合比率低於 1:6 之莫耳比率的情況下，在形成該 SEI 於該鋰離子電池中的程序和將鋰離子(其藉由該碳酸丙二酯和碳酸乙二酯所溶合)插入該陽極的程序期間可發生大量不可逆之反應，且該二次電池之低溫輸出、在高溫貯存後之循環特性、及在高溫貯存後之電容特性可能由於陽極表層(例如碳表層)之剝蝕和該電解質溶液之分解而不顯著。

[0043] 依照本發明之具體例的非水性電解質溶液可另包含由 LiBF_4 、乙二醯基二氟硼酸鋰(LiODFB)、及硫酸乙二酯(ES)所組成之組群中所選之至少一種化合物作為添加劑。並且，例如，該非水性電解質溶液可包含由 LiBF_4 、 LiODFB 、及 ES 所組成之組群中所選之二或多種化合物。該等添加劑可在包含過量雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰之該鋰二次電池之在室溫的充電和放電期間，防止在該電解質溶液中之附反應。因此，該添加劑可有效地改良該電池在室溫之循環特性。在此情況下，每一添加劑之量以該電解質溶液之總重量計可在 0.01 重量%至 5 重量%之範圍中。

[0044] 依照本發明之具體例的鋰二次電池可包含：包含陰極活性材料之陰極；包含陽極活性材料之陽極；置於該陰極與該陽極之間的間隔件；及該非水性電解質溶液。

[0045] 在本文中，該陰極活性材料可包含以錳尖晶石為底質之活性材料、鋰金屬氧化物或彼之混合物。另外，該鋰金屬氧化物可選自由下列所組成之組群：鋰-鎳-錳-鈷為底質之氧化物、鋰-錳為底質之氧化物、鋰-鎳-錳為底質之氧化物、及鋰-錳-鈷為底質之氧化物，且例如可包含 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ (其中 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 且 $a+b+c=1$)、 $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (其中 $0 \leq Y < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ (其中 $0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 且 $a+b+c=2$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ 及 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (其中 $0 < z < 2$)。

[0046] 以碳為底質之陽極活性材料諸如結晶型碳、非晶型碳或碳複合材料可以單獨被使用或彼之二或多種之結合被使用以作為該陽極活性材料。例如，該陽極活性材料可包含石墨碳諸如天然石墨及人造石墨作為該結晶型碳。

[0047] 特別地，在鋰二次電池中，藉由混合預定之溶劑與陰極或陽極活性材料、傳導劑及黏合劑之混合物以製備漿液，然後例如可藉由以該漿液塗覆陰極或陽極收集器且乾燥以製備該陰極或陽極。

[0048] 依照本發明之具體例，該陰極收集器通常被製造成具有 3 微米至 500 微米之厚度。該陰極收集器並不特別限定，只要彼具有高傳導性卻不會在該電池中引起不良化學改變。該陰極收集器可由例如不鏽鋼、鋁、鎳、鈦、經燒製之碳、或以碳、鎳、鈦、銀或類似者之一來表面處理的鋁或不鏽鋼所形成。

[0049] 該陰極收集器可具有均勻表面以改良陰極活性材料之鍵結強度且可具有任何不同形狀諸如膜、片、箔、網、多孔體、泡體、非織布體及類似者。

[0050] 該陽極收集器通常被製造成具有 3 微米至 500 微米之厚度。該陽極收集器並不特別受限，只要彼具有傳導性卻不在該電池中引起不良化學改變。該陽極收集器可例如由銅、不鏽鋼、鋁、鎳、鈦、經燒製之碳、以鎳、鈦、銀、或類似者之一來表面處理之銅或不鏽鋼、鋁-鎳合金或類似者所形成。並且，與該陰極收集器類似的，該陽極收集器可具有一精細粗糙度之表面以改良陽極活性材料之鍵結強度。該陽極收集器可具有不同形狀諸如膜、片、箔、網、多孔體、泡體、非織布體及類似者。

[0051] 在該陰極或陽極漿液中所用之傳導劑的一般添加量以包含該陰極或陽極活性材料之混合物的總重量計是 1 重量%至 20 重量%。可以無特別限制地使用任何傳導劑，只要彼具有適合之傳導性卻不在該電池中引起不良化學改變。例如，該傳導劑可包含傳導材料諸如：石墨諸如天然石墨及人造石墨；碳黑諸如乙炔黑、開特今(Ketjen)

黑、槽黑、爐黑、燈黑及熱碳黑；傳導性纖維諸如碳纖維及金屬纖維；金屬粉末諸如氟碳粉末、鋁粉末、及鎳粉末；傳導性細絲諸如氧化鋅細絲及鈦酸鉀細絲；傳導性氧化物諸如氧化鈦；或聚苯衍生物。

[0052] 該黏合劑是一種輔助該陰極或陽極活性材料與該傳導劑之間的黏合以及與該電流收集器之黏合的成份。該黏合劑之一般添加量以包含該陰極或陽極活性材料之化合物的總重量計是 1 重量%至 20 重量%。該黏合劑之實例可包含不同類型之黏合劑聚合物諸如聚二氟亞乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HEP)、聚二氟亞乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、羧甲基纖維素(CMC)、澱粉、羥丙基纖維素、再生纖維素、聚乙烯基吡咯啉酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸酯、乙烯-丙烯-二烯單體(EPDM)、磺酸化 EPDM、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、氟橡膠、及不同的共聚物。

[0053] 並且，該溶劑之較佳實例可包含二甲基亞砜(DMSO)、醇、N-甲基吡咯啉酮(NMP)、丙酮、或水，且該溶劑在乾燥程序中被移除。

[0054] 作為一般間隔件之一般多孔性聚合物膜(例如由以聚烯烴為底質之聚合物諸如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、及乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物所製備之多孔性聚合物膜)可單獨被使用或以具有彼等之層合型式被使用以作為間隔件。並且，一般之多孔性非織布(例如由高熔點玻璃纖維或聚對苯二甲酸

乙二酯纖維所形成之非織布)可被使用。然而，本發明不限於此。

[0055] 可以選擇一般用於此技藝中的任何電池殼以作為本發明中所用之電池殼。依照該電池之用途，該電池殼之形狀不受限制，且例如使用罐之圓柱體類型、稜柱體類型、袋(pouch)類型、或錢幣類型可被使用。

[0056] 依照本發明之鋰二次電池可不僅用於作為小裝置之電源的電池槽中，也可作為在包含多個電池槽之中型或大型電池模組中的單元槽。該中型或大型裝置之較佳實例可以是電動車、油電混合車、插電式油電混合車、或電力貯存系統，但該中型或大型裝置不限於此。

[0057] 在下文中，本發明將依照特定實例詳細描述。然而本發明用很多不同方式來具體表現且不應被理解成限於本文所列出之具體例。確切而言，提供這些實例的具體例將使本文透徹且完整，且將本發明範圍完全傳輸給精於此技藝之人士。

[0058] 在下文中，本發明將依照實例和實驗實例更詳細描述。然而，本發明不限於此。

[0059]

實例 1

[0060]

[非水性電解質溶液之製備]

[0061] 非水性電解質溶液係藉由以下方式製備：添加以該非水性電解質溶液之總重量計 0.1 莫耳/升之 LiPF_6

和 0.9 莫耳/升之雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰至非水性有機溶劑，其組成中碳酸丙二酯(PC):丙酸乙酯(EP):碳酸二甲酯(DMC)之重量比率是 2:4:4。

[0062]

[鋰二次電池之製備]

[0063] 陰極混合物漿液藉由以下方式製備：添加 89 重量%之作為陰極活性材料的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_2$ 、8 重量%之作為傳導劑的碳黑、及 3 重量%之作為黏合劑的聚二氟亞乙烯(PVdF)至作為溶劑之 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)。作為陰極收集器之約 20 微米厚之鋁(Al)薄膜以該陰極混合物漿液塗覆且乾燥，然後該 Al 薄膜被滾壓以製備陰極。

[0064] 並且，陽極混合物漿液係藉由以下方式製備：添加 97 重量%之作為陽極活性材料之碳粉末、2 重量%之作為黏合劑的 PVdF、及 1 重量%之作為傳導劑之碳黑至作為溶劑的 NMP。10 微米厚之作為陽極收集器的銅(Cu)薄膜係以該陽極混合物漿液塗覆且乾燥，然後該 Cu 薄膜被滾壓以製備陽極。

[0065] 聚合物類型電池係藉由使用聚烯烴間隔件與所製備之陰極和陽極的一般方法來製備，然後鋰二次電池之製備係藉由注入所製備之非水性電解質溶液而完成。

[0066]

實例 2

[0067] 以如實例 1 之相同方式製備非水性電解質溶

液和鋰二次電池，除了使用以該非水性電解質溶液之總重量計 0.14 莫耳/升之 LiPF_6 和 0.86 莫耳/升之雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰(約 1:6 之莫耳比率)以作為鋰鹽。

[0068]

實例 3

[0069] 以如實例 1 之相同方式製備非水性電解質溶液和鋰二次電池，除了使用以該非水性電解質溶液之總重量計 0.17 莫耳/升之 LiPF_6 和 0.83 莫耳/升之作為鋰鹽的雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰(約 1:6 之莫耳比率)。

[0070]

比較用實例 1

[0071] 以如實例 1 之相同方式製備非水性電解質溶液和鋰二次電池，除了使用一種非水性有機溶劑，其組成中碳酸丙二酯(PC):碳酸乙基甲基酯(EMC):碳酸二甲酯(DMC)之重量比率是 3:3:4。

[0072]

比較用實例 2

[0073] 以如實例 1 之相同方式製備非水性電解質溶液和鋰二次電池，除了使用一種非水性有機溶劑，其組成中碳酸乙二酯(EC):碳酸乙基甲基酯(EMC):碳酸二甲酯(DMC)之重量比率是 3:3:4。

[0074]

比較用實例 3

[0075] 以如實例 1 之相同方式製備非水性電解質溶

液和鋰二次電池，除了單獨使用 LiPF_6 以作為鋰鹽。

[0076]

比較用實例 4

[0077] 以如實例 1 之相同方式製備非水性電解質溶液和鋰二次電池，除了使用約 1:0.5 之莫耳比率的 LiPF_6 和雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰。

[0078]

實驗實例 1

[0079]

<依照 LiPF_6 對 LiFSI 之莫耳比率之低溫輸出特性試驗>

[0080] 低溫輸出係由電壓差計算，該電壓差係對於在 -30°C 之該充電狀態(SOC)，藉由使實例 1 至 3 及比較用實例 1、3、和 4 之鋰二次電池以 0.5 C 放電 10 秒而獲得。其結果在圖 1 中呈現。

[0081] 參照圖 1，在 LiPF_6 和雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰(LiFSI)之莫耳比率為 1:5 至 1:9 的情況下，當該 SOC 為 100%時，可了解：低溫輸出特性與比較用實例 4(其具有 1:0.5 之莫耳比率)和比較用實例 3(其中不使用 LiFSI 但單獨使用 LiPF_6)相比有明顯改良。尤其，可了解：該低溫輸出特性隨 LiFSI 之量的增加而改良。

[0082] 特別地，關於實例 1(其中 LiPF_6 對 LiFSI 之莫耳比率是 1:9)，可了解：在該 SOC 為 100%之情況下，該低溫輸出特性與具有 1:0.5 之莫耳比率的比較用實例 4 相

比改良約 40%或更多，且與比較用實例 3 相比改良 60%或更多。同樣地，在該 SOC 為 20%、40%、60%、和 80%之情況下，可以獲得與該 SOC 為 100%之情況類似之優越結果。

[0083] 當比較實例 2(其中 LiPF_6 對 LiFSI 之莫耳比率是 1:6)與實例 3(其具有 1:5 之莫耳比率)時，可了解：雖有莫耳比率差僅為 1 之事實，當考慮實例 3 中 LiFSI 之量增加時，實例 2 之低溫輸出特性與實例 3 者明顯不同。

[0084] 因此，可確認：該鋰二次電池之低溫輸出特性可藉由調節 LiPF_6 對 LiFSI 之莫耳比率而得改良。

[0085]

實驗實例 2

[0086]

<鋰二次電池之高溫循環特性試驗>

[0087] 實例 1 至 3 和比較用實例 1、3、和 4 之鋰二次電池係在固定電流/固定電壓(CC/CV)之條件下於 45℃以 1C 充電至 4.2 V/38 mA，然後以 3C 之固定電流放電至 3.03 V 之電壓以測量放電電容。該充電和放電被重覆 1 至 1,000 次循環且所測得之放電電容在圖 2 中呈現。

[0088] 參照圖 2，關於高溫循環特性，實例 1 至 3 之鋰二次電池在起初至第 250 次循環顯現出與比較用實例 1、3、及 4 者類似的電容保留率。實例 1 至 3 之電容保留率隨著循環次數增加而明顯不同於比較用實例 1、3、及 4 者，尤其是在第 700 次循環後。

[0089] 並且，在第 1,000 次循環中，可了解：實例 1 及 2 之電容保留率與比較用實例 1 者相比改良約 40%或更多，與比較用實例 4 者相比改良約 35%或更多，且與比較用實例 3 者相比改良約 100%或更多。

[0090] 當比較實例 2(其中 LiPF_6 對 LiFSI 之莫耳比率是 1:6)與實例 3(其具有 1:5 之莫耳比率)時，可了解：雖有莫耳比率差僅為 1 之事實，當考慮實例 3 中 LiFSI 之量增加時，實例 2 之高溫循環特性與實例 3 者明顯不同。

[0091] 因此，可確認：該鋰二次電池之高溫循環特性可藉由調節 LiPF_6 對 LiFSI 之莫耳比率而得改良。

[0092]

實驗實例 3

[0093]

<依照 LiPF_6 對 LiFSI 之莫耳比率在高溫貯存後之輸出特性試驗>

[0094] 實例 1 至 3 和比較用實例 1、3、和 4 之鋰二次電池係在 60°C 貯存，然後在 CC/CV 之條件下以 1C 之 CC 充電至 4.2 V/38mA。然後，該鋰二次電池以 1C 之固定電流放電至 3.0 V 之電壓以測量放電電容。結果在圖 3 中呈現。

[0095] 參照圖 3，可了解：實例 1 至 3 之鋰二次電池之電容保留率在達 16 周之貯存時間下相較於比較用實例 1、3、及 4 之鋰二次電池者明顯更好。

[0096] 相對地，關於具有 1:0.5 之莫耳比率的比較用

實例 4 以及不使用 LiFSI 但單獨使用 LiPF₆ 的比較用實例 3，在 16 周之貯存時間下，電容保留率與本申請案之實例 1 及 2 者相比明顯減少 10%至 30%。

[0097] 因此，該鋰二次電池之高溫貯存特性可藉由調整 LiPF₆ 對 LiFSI 之莫耳比率而得改良。尤其，可確認：其中之 LiPF₆ 對 LiFSI 之莫耳比率在 1:6 至 1:9 範圍中的鋰二次電池的高溫貯存特性相較於其中之莫耳比率不在以上範圍內的鋰二次電池者明顯更好。

[0098] 因此，可確認：該鋰二次電池在高溫貯存後之輸出特性可藉由調整 LiPF₆ 對 LiFSI 之莫耳比率而得改良。

[0099]

實驗實例 4

[0100]

<起初室溫輸出特性試驗>

[0101] 為要依照有機溶劑類型評估輸出特性，室溫輸出係由電壓差計算，該電壓差係關於在 23℃ 之充電狀態(SOC)，藉由使實例 1 和比較用實例 1 及 3 之鋰二次電池以 0.5 C 放電 10 秒而獲得。其結果在圖 4A 和 4B 中呈現。圖 4A 說明依照 SOC(%)之在 23℃ 的放電輸出(W)結果，且圖 4B 說明依照 SOC(%)之在 23℃ 的充電輸出(W)結果。

[0102] 參照圖 4A，由 30%之 SOC，實例 1 之鋰二次電池相較於比較用實例 1 和 2 之鋰二次電池有更好的輸出

特性，且由 50%之 SOC，實例 1 之鋰二次電池的輸出特性開始顯現出與比較用實例 1 和 2 之鋰電池者更明顯的差異。並且，在該 SOC 為 90%之情況下，可了解：實例 1 之鋰電池具有相較於比較用實例 1 和 2 改良約 1.2 至 1.4 倍的室溫放電輸出特性。同樣地，當檢視圖 4B 之依照 SOC(%)在 23°C 之充電輸出結果時，在 30%之 SOC 下在實例 1 與比較用實例 1 和 2 之間輸出特性差異係約 1.2 倍或更大。

[0103] 尤其，在如比較用實例 2 中之不使用碳酸丙二酯及以酯為底質之溶劑(丙酸乙酯)作為非水性有機溶劑的情況下，可了解：室溫輸出特性明顯降低。在如比較用實例 1 中之使用碳酸丙二酯但不使用以酯為底質之溶劑(丙酸乙酯)的情況下，可了解：其輸出特性相較於比較用實例 2 係增加，但相較於實例 1(其中結合使用碳酸丙二酯和以酯為底質之溶劑(丙酸乙酯))明顯降低。

[0104] 因此，可確認：室溫輸出特性可藉由結合使用雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰與包含碳酸二丙酯和丙酸乙酯(作為以酯為底質之溶劑)的非水性有機溶劑而獲明顯改良。

[0105]

實驗實例 5

[0106]

<在高溫貯存後之電容特性試驗>

[0107] 實例 1 及比較用實例 1 和 2 之鋰二次電池在 CC/CV 條件下以 1 充電至 4.2 V/38 mA，然後以 1 C 之

CC 放電至 3.0 V 以測量放電電容。其結果在圖 5 中呈現。

[0108] 參照圖 5，直至 8 週貯存時間，在實例 1 之電容保留率(%)與比較用實例 1 和 2 之電容保留率之間並無差異。然而，關於在 3 週貯存時間後之比較用實例 1 和 2 的鋰二次電池，該電容保留率隨著時間增加而快速地降低。在 5 週貯存時間後，可了解：在實例 1 之電容保留率與比較用實例 1 和 2 之電容保留率之間的差異逐漸增加。

[0109] 因此，可確認：實例 1 之鋰二次電池在高溫貯存後的電容特性相較於比較用實例 1 和 2 之鋰二次電池者被改良。

[0110] 因此，可確認：實例 1 之鋰二次電池(其中結合使用雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰與包含碳酸丙二酯和丙酸乙酯(作為以酯為底質之溶劑)的非水性有機溶劑)的電容特性相較於組成不同於實例 1 的比較用實例 1 和 2 之鋰二次電池者被改良。

工業適用性

[0111] 依照本發明之非水性電解質溶液，因為在包含該非水性電解質溶液之鋰二次電池的初充電期間於陽極上可形成堅固之 SEI，在高溫循環特性和在高溫貯存後之電容特性以及低溫、室溫、和高溫輸出特性可明顯地被改良。因此，該非水性電解質溶液可適合於二次電池。

申請專利範圍

1. 一種非水性電解質溶液，其包含：
 - i) 包含碳酸丙二酯(PC)和以酯為底質之溶劑的非水性有機溶劑；以及
 - ii) 雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰(LiFSI)。
2. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解質溶液，其中該碳酸丙二酯對該以酯為底質之溶劑的混合比率是在 1:0.5 至 1:4 之重量比率範圍內。
3. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解質溶液，該以酯為底質之溶劑包含由下列所組成之組群中所選之任一者：甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸異戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、及丁酸乙酯或彼之二或多者的混合物。
4. 如申請專利範圍第 3 項之非水性電解質溶液，其中該以酯為底質之溶劑包含丙酸甲酯、丙酸乙酯、或彼之混合溶劑。
5. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解質溶液，其另包含鋰鹽。
6. 如申請專利範圍第 5 項之非水性電解質溶液，其中該鋰鹽對該雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰的混合比率是在 1:1 至 1:9 之莫耳比率範圍內。
7. 如申請專利範圍第 6 項之非水性電解質溶液，其中該鋰鹽對該雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰的混合比率是在 1:6 至 1:9 之莫耳比率範圍內。

8. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解質溶液，其中該雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰在該非水性電解質溶液中的濃度是在 0.1 莫耳/升至 2 莫耳/升之範圍內。

9. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解質溶液，其中該以酯為底質之溶劑之含量以 100 重量份之該非水性有機溶劑計係在 10 重量份至 70 重量份之範圍內。

10. 如申請專利範圍第 9 項之非水性電解質溶液，其中該以酯為底質之溶劑之含量以 100 重量份之該非水性有機溶劑計係在 20 重量份至 50 重量份之範圍內。

11. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解質溶液，其中該非水性有機溶劑另包含由下列所組成之組群中所選之任一者：碳酸丁二酯(BC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸乙基甲基酯(EMC)、碳酸甲基丙基酯(MPC)、及碳酸乙基丙基酯(EPC)或彼之二或多者的混合物。

12. 如申請專利範圍第 5 項之非水性電解質溶液，其中該鋰鹽包含由下列所組成之組群中所選之任一者：
 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、
 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、
 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、及 LiC_4BO_8 、或彼之二或多者的混合物。

13. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解質溶液，其另包含由下列所組成之組群中所選之至少一種化合物：
 LiBF_4 、乙二醯基二氟硼酸鋰(LiODFB)、及硫酸乙二酯(ES)。

14. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解質溶液，其另包含由下列所組成之組群中所選之二或多種化合物：
LiBF₄、LiODFB、及 ES。

15. 一種鋰二次電池，其包含：

陰極；

陽極；

置於該陰極與該陽極之間の間隔件；及

如申請專利範圍第 1 項之非水性電解質溶液。

圖式

圖 1

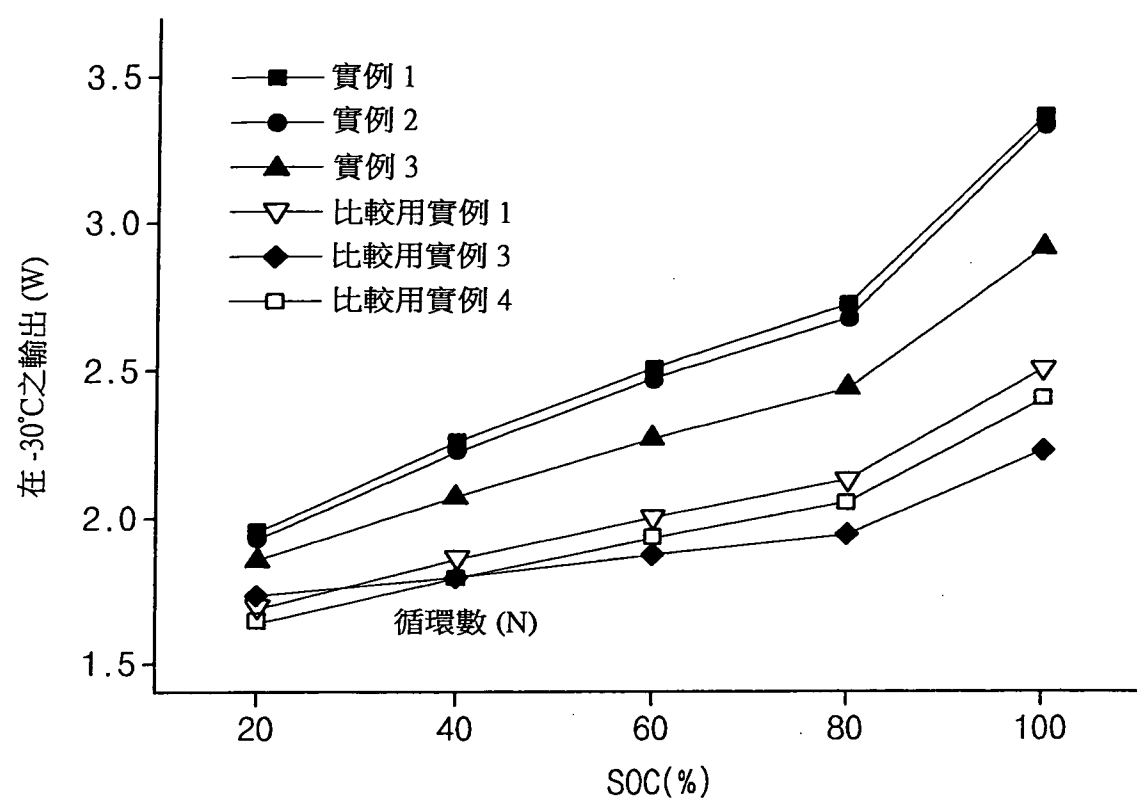


圖 2

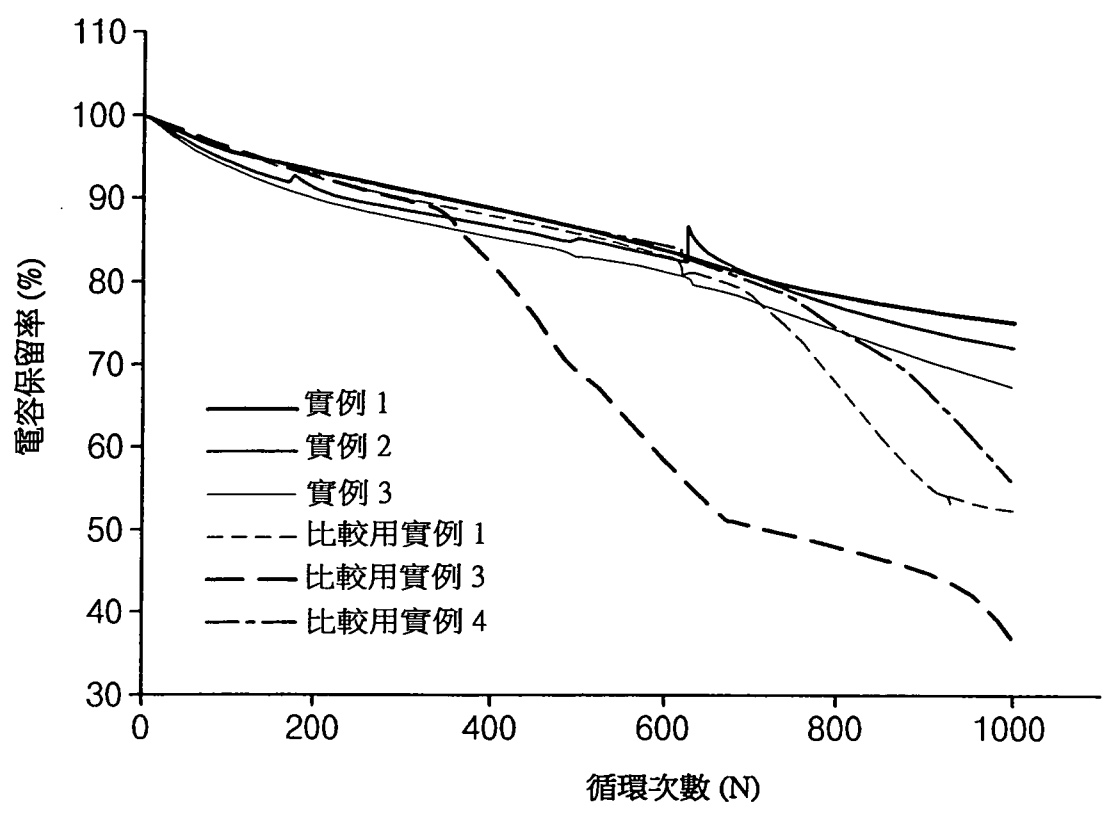


圖 3

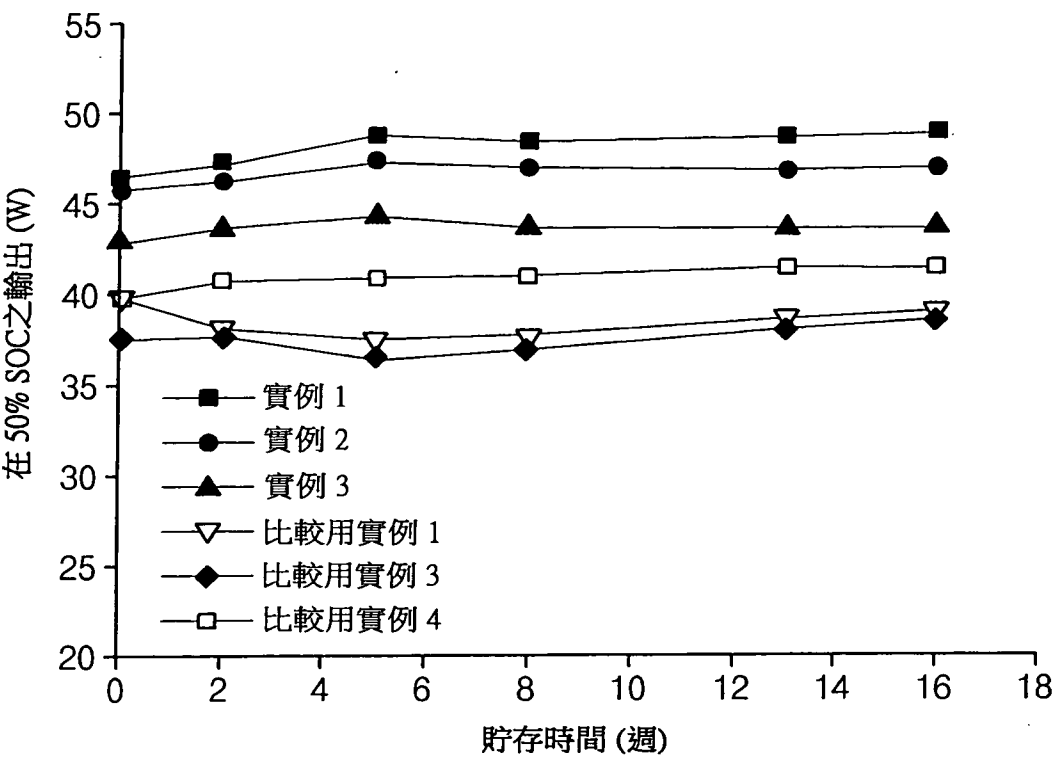


圖 4A

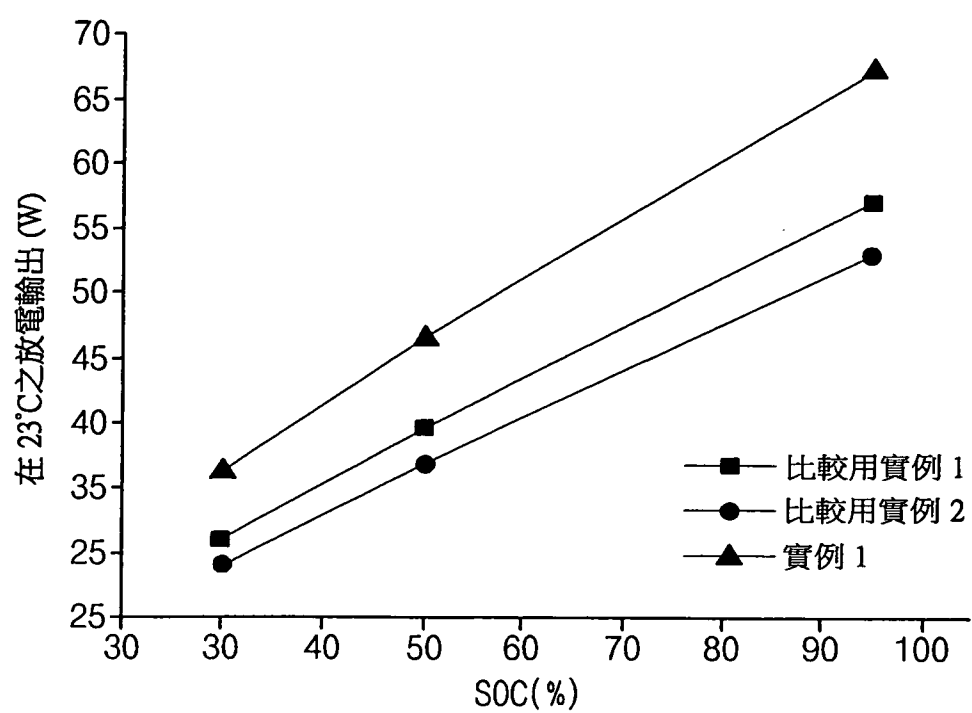


圖 4B

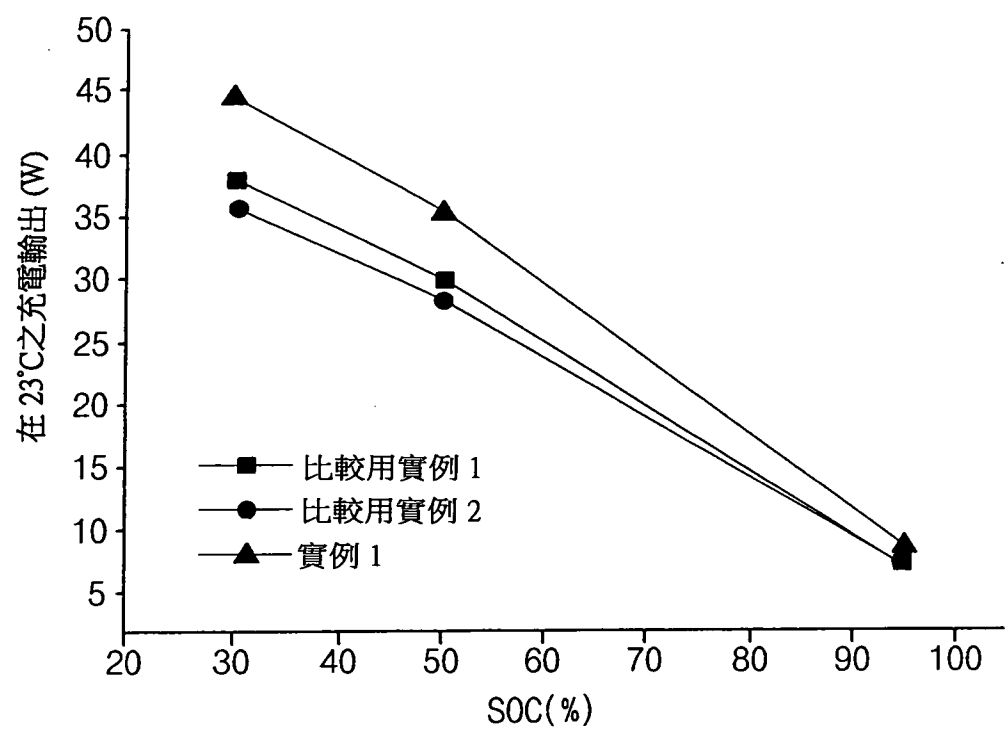


圖 5

