



(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 201630244 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：104131623

(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)*

(30)優先權：2014/09/26

南韓

10-2014-0128878

(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：李哲行 LEE, CHUL HAENG (KR)；金書奇 KIM, SHUL KI (KR)；金廣淵 KIM, GWANG YEON (KR)；梁斗景 YANG, DOO KYUNG (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 22 頁

(54)名稱

非含水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

本發明提出鋰二次電池，其包括：包含雙(氟磺鹽基)亞胺化鋰(LiFSI)和以氟化的苯為底的化合物作為添加劑之非含水液態電解質、包含以鋰-鎳-錳-鈷為底的氧化物作為正極活性材料之正極、負極、和隔件。

在有本發明鋰二次電池用之非含水液態電解質時，當對包含該非含水液態電解質的鋰二次電池初始充電時，在負極上形成固態 SEI 膜，並改良鋰二次電池的輸出性質，亦能夠增進於高溫儲存之後的輸出性質和安定性。

The present invention provides a lithium secondary battery comprising a non-aqueous liquid electrolyte comprising lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) and a fluorinated benzene-based 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.

With the non-aqueous liquid electrolyte for a lithium secondary battery of the present invention, a solid SEI film is formed on a negative electrode when initially charging a lithium secondary battery comprising the non-aqueous liquid electrolyte, and an output property of the lithium secondary battery is improved, and an output property and stability after high temperature storage are capable of being enhanced as well.

發明摘要

※申請案號：104131623

※申請日：104 年 09 月 24 日

※IPC 分類：

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

非含水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】

本發明提出鋰二次電池，其包括：包含雙(氟磺醯基)亞胺化鋰(LiFSI)和以氟化的苯為底的化合物作為添加劑之非含水液態電解質、包含以鋰-鎳-錳-鈷為底的氧化物作為正極活性材料之正極、負極、和隔件。

在有本發明鋰二次電池用之非含水液態電解質時，當對包含該非含水液態電解質的鋰二次電池初始充電時，在負極上形成固態SEI膜，並改良鋰二次電池的輸出性質，亦能夠增進於高溫儲存之後的輸出性質和安定性。

【英文】

The present invention provides a lithium secondary battery comprising a non-aqueous liquid electrolyte comprising lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) and a fluorinated benzene-based 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.

With the non-aqueous liquid electrolyte for a lithium secondary battery of the present invention, a solid SEI film is formed on a negative electrode when initially charging a lithium secondary battery comprising the non-aqueous liquid electrolyte, and an output property of the lithium secondary battery is improved, and an output property and stability after high temperature storage are capable of being enhanced as well.

【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)

非含水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，其包括：包含雙(氟磺醯基)亞胺化鋰(LiFSI)和以氟化的苯為底的化合物作為添加劑之非含水液態電解質、包含以鋰-鎳-錳-鈷為底的氧化物作為正極活性材料之正極、負極、和隔件。

【先前技術】

[0002] 隨著關於行動裝置的技術發展和需求之提高，對於二次電池作為能源之需求明顯提高，在此二次電池中，具有高能量密度和電壓的鋰二次電池已售於市面並經廣泛使用。

[0003] 在鋰二次電池中，鋰金屬氧化物作為正極活性材料，而鋰金屬、鋰合金、晶狀和非晶狀碳或碳錯合物作為負極活性材料。藉由將活性材料塗覆於收集器上構成適當厚度和長度或活性材料本身以膜形式塗覆，及使活性材料與隔件(其本身為隔離器)結合或層合以形成電極組，將所得者置於罐或類似的容器中，及之後注入液態電解

質，可製得二次電池。

[0004] 此鋰二次電池在鋰離子自正極的鋰金屬氧化物至負極的石墨電極之重複插置和脫離的同時充電和放電。其中，鋰與碳電極因為高反應性而反應，並藉由製造 Li_2CO_3 、 LiO 、 LiOH 等而在負極表面上形成膜。此膜被稱為固態電解質介面 (SEI) 膜，且在開始充電時形成的 SEI 膜防止鋰離子與碳負極或其他材料在充電和放電時反應。此外，SEI 膜扮演離子通道的角色且僅鋰離子通過。此離子通道將鋰離子加以溶劑化並扮演防止碳負極結構被一起移動之液態電解質的高分子量有機溶劑一併插置於碳負極的角色。

[0005] 據此，固態 SEI 膜須形成於鋰二次電池的負極上，以促進鋰二次電池的高溫循環和低溫輸出。一旦於初始充電處形成 SEI 膜，在電池於之後的使用中重複充電和放電時，此膜防止鋰離子與負極或其他材料之反應，並扮演介於液態電解質和負極之間之僅鋰離子通過之離子通道的角色。

[0006] 現有的技術中，因為形成不均勻的 SEI 膜，所以難期待在不包含液態電解質添加劑或所包含的液態電解質添加劑的性質欠佳之液態電解質中能增進低溫輸出性質。此外，即使含括液態電解質添加劑但添加劑的添加量未調整至所須量，也會有正極表面因為液態電解質添加劑而在高溫反應中分解，或者液態電解質引發氧化反應及最終，二次電池的不可逆容量提高且輸出性質衰退。

【發明內容】

發明總論

[0007] 本發明的一方面提出用於鋰二次電池之非含水液態電解質，其不僅能夠改良低溫和室溫輸出性質，同時亦增進高溫儲存性質、容量性質和安定性，並提出包含彼之鋰二次電池。

[0008] 根據本發明的一方面，提出一種鋰二次電池，其包括：包含雙(氟磺醯基)亞胺化鋰(LiFSI)和以氟化的苯為底的化合物作為添加劑之非含水液態電解質、包含以鋰-鎳-錳-鈷為底的氧化物作為正極活性材料之正極、負極、和隔件。

[0009] 該非含水液態電解質可進一步包含鋰鹽，且該鋰鹽和該雙(氟磺醯基)亞胺化鋰的混合比以莫耳比計為1：0.01至1：1，該雙(氟磺醯基)亞胺化鋰在該非含水液態電解質中的濃度為0.01 mol/L至2 mol/L。

[0010] 該以鋰-鎳-錳-鈷為底的氧化物包含以下化學式1所示氧化物。

[化學式1]



其中， $0.55 \leq a \leq 0.65$ ， $0.18 \leq b \leq 0.22$ ， $0.18 \leq c \leq 0.22$ ， $-0.2 \leq x \leq 0.2$ ，且 $x+a+b+c=1$ 。

發明對照先前技術之功效

[0011] 在有本發明鋰二次電池用之非含水液態電解質及二次電池包含彼時，當對包含該非含水液態電解質的鋰二次電池初始充電時，在負極上形成固態SEI膜，抑制在高溫環境下的氣體生成，此使得電池厚度之提高最小化，並藉由防止正極表面的分解反應及液態電解質的氧化反應，而改良鋰二次電池的輸出性質，亦能夠增進於高溫儲存之後的輸出性質和安定性。

【實施方式】

[0012] 下文中，將更詳細地描述本發明以說明本發明。本說明書和專利申請範圍中所用的詞彙或字彙不欲以受限於一般或字典定義的方式解讀，且應基於本發明者可適當地界定詞彙的概念以便於以最佳可能方式描述本發明，依本發明之相關技術意見之意義和概念解讀。

[0013] 根據本發明之具體實施例之非含水液態電解質包含雙(氟磺醯基)亞胺化鋰(LiFSI)。

[0014] 雙(氟磺醯基)亞胺化鋰加至非含水液態電解質作為鋰鹽，不僅藉由在負極上形成固態和薄SEI膜而改良低溫輸出性質，亦抑制正極表面的分解反應(此分解反應發生於高溫循環操作中)，並防止液態電解質的氧化反應。此外，形成於負極上的SEI膜的厚度小，鋰離子在負極中的遷徙可較為平順，據此，可增進二次電池的輸出。

[0015] 根據本發明之具體實施例，該雙(氟磺醯基)亞胺化鋰在該非含水液態電解質中的較佳濃度為0.01 mol/L

至 2 mol/L，且更佳地為 0.01 mol/L 至 1 mol/L。雙(氟磺醯基)亞胺化鋰濃度低於 0.1 mol/L 時，鋰二次電池低溫輸出和高溫循環性質的改良效果不顯著，而當雙(氟磺醯基)亞胺化鋰濃度高於 2 mol/L 時，當電池充電和放電時，液態電解質中的副反應過度發生，引發溶脹現象，會在液態電解質中誘發金屬製的正極或負極收集器的腐蝕。

[0016] 欲防止此副反應，本發明之非含水液態電解質進一步包含鋰鹽。可以使用此技術中常用的鋰鹽作為鋰鹽，其例子可包括選自由下列所組成之群組中之任一者或至少二者之混合物： LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 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 。

[0017] 該鋰鹽和該雙(氟磺醯基)亞胺化鋰的混合比以莫耳比計較佳地為 1：0.01 至 1：1。該鋰鹽和該雙(氟磺醯基)亞胺化鋰的混合比大於上述莫耳比範圍時，在電池充電和放電時，液態電解質中之副反應過度發生，造成溶脹現象，而當混合比低於上述莫耳比時，所製得之二次電池的輸出增進效果會降低。特定言之，當該鋰鹽和該雙(氟磺醯基)亞胺化鋰的混合比低於以莫耳計之 1：0.01 時，在鋰離子電池中形成 SEI 膜的期間內和在將被以碳酸酯為底的溶劑加以溶劑化的鋰離子插置於負極之間的期間內，會發生許多不可逆反應，結果，藉負極表層(例如，碳表層)的剝離和液態電解質的分解反應，所造成之低溫輸出之改良，及改良循環性質和二次電池於高溫儲存之後之容量性

質的效果會變得不明顯。該鋰鹽和該雙(氟磺醯基)亞胺化鋰之混合比高於以莫耳比計之1：1時，過量的雙(氟磺醯基)亞胺化鋰含於液態電解質中，此會造成電極收集器於充電和放電時腐蝕，並因此而影響二次電池的安定性。

[0018] 正極活性材料，以鋰-鎳-錳-鈷為底的氧化物可包含以下化學式1所示氧化物。

[化學式1]



(式中， $0.55 \leq a \leq 0.65$ ， $0.18 \leq b \leq 0.22$ ， $0.18 \leq c \leq 0.22$ ， $-0.2 \leq x \leq 0.2$ ，且 $x+a+b+c=1$ 。)

[0019] 藉由在正極中使用以鋰-鎳-錳-鈷為底的氧化物作為正極活性材料，合併正極活性材料和雙(氟磺醯基)亞胺化鋰可得到增效效果。在以鋰-鎳-錳-鈷為底的氧化物正極活性材料中，陽離子混合現象(其中，因為過渡金屬中的Ni含量提高，所以在充電和放電程序期間內，正極活性材料的層結構中之單價Li離子和二價Ni離子的點交換)，導致結構崩壞，結果，正極活性材料與液態電解質發生副反應，發生過渡金屬溶離等。由於單價Li離子和二價Ni離子的離子尺寸類似，所以發生此情況。因此，因為此副反應，造成二次電池中的液態電解質耗盡及正極活性材料的結構崩壞，結果，電池性能易退化。

[0020] 鑑於以上者，已發現，藉由將已施用LiFSI的液態電解質用於根據本發明之具體實施例之化學式1的正極活性材料並使用LiFSI衍生的組份在正極表面上形成

層，可確保足量的鎳過渡金屬以確保正極活性材料容量並同時抑制單價Li離子和二價Ni離子之混合。使用包含本發明之根據化學式1之氧化物的該正極活性材料，當使用已施用LiFSI的液態電解質時，可以有效地抑制與液態電解質之副反應、金屬溶離等。

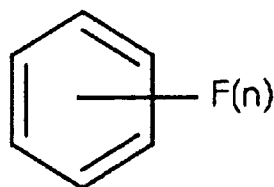
[0021] 特別地，當化學式1所示氧化物中的Ni過渡金屬比大於0.65時，由於過量的Ni含括於正極活性材料中，所以無法抑制單價Li離子和二價Ni離子的陽離子混合，即使藉上述電極表面處以LiFSI製得的層亦然。

[0022] 此外，當過量Ni過渡金屬含於正極活性材料中時，鎳過渡金屬(其於高溫環境等具有d-軌域且在配位鍵結時須具有規則的八面體結構)因為能階順序被外部能量供應所切換或者因為Ni氧化態改變而改變氧化鈦(不均勻反應)而形成扭曲的八面體。結果，包含鎳過渡金屬之正極活性材料的晶體結構改變，正極活性材料中之鎳金屬溶離的可能性提高。

[0023] 因此，本發明之發明者已確認合併LiFSI鹽和包含化學式1所示氧化物之正極活性材料展現極佳的輸出性質和容量性質效能，同時製造高輸出。

[0024] 此外，根據本發明之具體實施例之液態電解質添加劑包含以氟化的苯為底的化合物。特定言之，該化合物係選自由以下化學式2所示化合物所組成之群組中之一或多者。

[化學式 2]



[0025] 其中， n 是1至3的整數。

[0026] 特定言之，該以氟化的苯為底的化合物係選自由氟苯、二氟苯、三氟苯和其衍生物所組成之群組中的一或多者，且根據本發明之具體實施例，該以氟化的苯為底的化合物可為1,3,6-三氟苯。

[0027] 在鋰二次電池中，在高溫環境下自正極釋出的氧有利於液態電解質溶劑的放熱分解反應，誘發電極溶脹，結果，電池的壽命及充電和放電效能迅速降低，且在一些情況中，電池安全性顯著下降，造成電池爆炸。在以氟化的苯為底的化合物中，氟取代基係阻燃化合物且，藉由加至液態電解質中，能夠抑制電池中的負極和正極表面與液態電解質於高溫反應而引發液態電解質的分解反應而產生氣體的情況。據此，根據本發明之具體實施例，藉由添加以氟化的苯為底的化合物，於高溫的壽命和儲存性質可獲增進，且藉由降低在釘針穿刺試驗(nail test)期間內點燃的可能性，可提高二次電池的安定性。

[0028] 此處，未限制以氟化的苯為底的化合物的含量，只要其為達到本發明之效果(如增進電池的高溫儲存輸出和安定性)所須的量即可，以該液態電解質總重量

計，其例子可為1重量%至20重量%，較佳地為3.0重量%至15重量%。以氟化的苯為底的化合物的量低於1重量%時，其添加未充分得到抑制氣體生成和阻燃的效果，而當以氟化的苯為底的化合物的量大於20重量%時，會發生問題(如不可逆的容量提高或負極電阻提高)，同時效果的增進程度受限。特別地，可以取決於雙(氟磺醯基)亞胺化鋰的添加量，控制該以氟化的苯為底的化合物。此可用於更有效地防止添加大量雙(氟磺醯基)亞胺化鋰會發生的副反應。

[0029] 此外，非含水液態電解質包含非含水有機溶劑，未限制可含於非含水液態電解質中之非含水有機溶劑，只要其使得電池的充電和放電期間內之氧化反應等的分解最小化並展現使用添加劑的標的性質即可，其例子可包含以腈為底的溶劑、環狀碳酸酯、直鏈碳酸酯、酯、醚、酮之類。這些可以單獨使用或二或更多者併用。

[0030] 有機溶劑中，可以使用以碳酸酯為底有機溶劑，且環狀碳酸酯可為選自由下列所組成之群組中之任一者或至少二者之混合物：碳酸乙二酯(EC)、碳酸丙二酯(PC)和碳酸丁二酯(BC)；該直鏈碳酸酯係選自由下列所組成之群組中之任一者或至少二者之混合物：碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸乙酯甲酯(EMC)、碳酸甲酯丙酯(MPC)和碳酸乙酯丙酯(EPC)。

[0031] 以腈為底的溶劑可為選自由下列所組成之群組中之一或多者：乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、辛腈(caprylonitrile)、庚腈、氰基環戊烷、氰基環己烷、2-氟

苯甲腈、4-氟苯甲腈、二氟苯甲腈、三氟苯甲腈、苯基乙腈、2-氟苯基乙腈和4-氟苯基乙腈，且根據本發明之具體實施例，非含水溶劑可使用乙腈。

[0032] 同時，根據本發明之具體實施例之鋰二次電池可包含正極、負極、和配置於正極和負極之間的隔件、及非含水液態電解質。根據本發明的具體實施例，正極和負極可分別包含正極活性材料和負極活性材料。

[0033] 同時，負極活性材料包含非晶狀碳或晶狀碳，特定言之，可以使用碳，如硬碳和以石墨為底的碳；金屬錯合氧化物，如 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me} : \text{Mn}、\text{Fe}、\text{Pb}、\text{Ge} ; \text{Me}' : \text{Al}、\text{B}、\text{P}、\text{Si}、$ 週期表中的第1族、第2族和第3族元素、鹵素； $0 < x \leq 1 ; 1 \leq y \leq 3 ; 1 \leq z \leq 8$)；鋰金屬；鋰合金；以矽為底的合金；以錫為底的合金；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 、和 Bi_2O_5 ；導電性聚合物，如聚乙炔；以 Li-Co-Ni -為底的材料等。

[0034] 此外，隔件可包含多孔聚合物膜，例如，使用以烯烴為底的聚合物(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、和乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物)製得的多孔聚合物膜可以單獨使用或其中的二或多者以堆疊形式使用。此外，可以使用常用的多孔非梭織物，例如，由高熔點玻璃纖維、聚對苯二甲酸乙二酯纖維等所製成的非梭織物，但隔件不限於此。

[0035] 根據執行目的，該二次電池的變化可包含圓柱型、方型、小袋型等，且不限於此技術已知的構形。根據本發明之具體實施例之鋰二次電池可為小袋型二次電池。

[0036] 下文中，將參照實例和試驗例詳細描述本發明，但本發明不限於這些實例和試驗例。

[0037] 實例

[0038] 實例 1

[0039] [液態電解質之製備]

[0040] 藉由添加具有碳酸乙二酯(EC)：碳酸乙酯甲酯(EMC)=3：7(體積比)之組成的非含水有機溶劑、作為鋰鹽之以非含水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)亞胺化鋰、和作為添加劑之以非含水液態電解質總重量計為5重量%的1,3,6-三氟苯，製得非含水液態電解質。

[0041] [鋰二次電池之製備]

[0042] 將92重量%作為正極活性材料的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 、4重量%作為導電劑的碳黑、4重量%作為黏合劑的聚偏二氟乙烯(PVdF)添加至作為溶劑的N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)中，製得正極混合物漿料。此正極混合物漿料施用於厚度約20 μm 的鋁(Al)薄膜(正極收集器)上，所得者經乾燥，及之後經滾壓製得正極。

[0043] 此外，將96重量%作為負極活性材料的碳粉、3重量%作為黏合劑的PVdF、和1重量%作為導電劑的碳黑

添加至作為溶劑的NMP中，製得負極混合物漿料。此負極混合物漿料施用於厚度為 $10\mu\text{m}$ 的銅(Cu)薄膜(負極收集器)上，所得者經乾燥，及之後經滾壓製得負極。

[0044] 使用上述製得的正極和負極及以聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)的三層形成的隔件製得聚合物型電池，藉由將製得的非含水液態電解質注入聚合型電池而製得鋰二次電池。

[0045] 實例 2

[0046] 以與實例1相同的方式製得非含水液態電解質和鋰二次電池，但使用以非含水液態電解質總重量計為 0.7 mol/L 的 LiPF_6 和 0.3 mol/L 的雙(氟磺醯基)亞胺化鋰作為鋰鹽。

[0047] 實例 3

[0048] 以與實例1相同的方式製得非含水液態電解質和鋰二次電池，但使用以非含水液態電解質總重量計為 0.6 mol/L 的 LiPF_6 和 0.4 mol/L 的雙(氟磺醯基)亞胺化鋰作為鋰鹽。

[0049] 實例 4

[0050] 以與實例1相同的方式製得非含水液態電解質和鋰二次電池，但使用以非含水液態電解質總重量計為 0.5 mol/L 的 LiPF_6 和 0.5 mol/L 的雙(氟磺醯基)亞胺化鋰作為鋰鹽。

[0051] 比較例 1

[0052] 以與實例1相同的方式製得非含水液態電解質

和鋰二次電池，但使用以非含水液態電解質總重量計為 0.4 mol/L 的 LiPF_6 和 0.6 mol/L 的雙(氟磺醯基)亞胺化鋰作為鋰鹽。

[0053] 比較例 2

[0054] 以與實例 2 相同的方式製得非含水液態電解質和鋰二次電池，但未使用上述添加劑。

[0055] 比較例 3

[0056] 以與實例 2 相同的方式製得非含水液態電解質和鋰二次電池，但使用 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 作為正極活性材料。

[0057] 試驗例

[0058] <低溫輸出性質>

[0059] 當實例 1 至 4 及比較例 1 至 3 製得的二次電池充電及於 -30°C 以 0.5C 放電 10 秒鐘時，使用電壓差計算輸出。其中，比較例 1 中的輸出是 4.18 W。以比較例 1 為基礎，計算實例 1 至 4 及比較例 2 和 3 的輸出，此以百分比表示。其結果列於下表 1。此試驗於 50% 充電狀態 (SOC) 進行。

[0060] <室溫輸出性質>

[0061] 當實例 1 至 4 及比較例 1 至 3 製得的二次電池充電及於 23°C 以 0.5C 放電 10 秒鐘時，使用電壓差計算輸出。其中，比較例 1 中的輸出是 45.9 W。以比較例 1 為基礎，計算實例 1 至 4 及比較例 2 和 3 的輸出，此以百分比表示。其結果列於下表 1。此試驗於 50% 充電狀態 (SOC) 進行。

[0062] <高溫壽命性質>

[0063] 實例 1 至 4 及比較例 1 至 3 的鋰二次電池於恆定電流/恆定電壓(CC/CV)條件下於 45℃ 以 1C 充電至 4.2 V/38 mA，之後在恆定電流(CC)條件下以 3C 放電至 2.5V，測定放電容量。此重複 1 至 800 次循環，藉由基於第 1 次循環，計算第 800 次循環而定出的放電容量(第 800 次循環的容量/第 1 次循環的容量*100(%))列於表 1。

[0064] <高溫儲存之後的容量性質>

[0065] 實例 1 至 4 及比較例 1 至 3 的鋰二次電池於恆定電流/恆定電壓(CC/CV)條件下以 1C 充電至 4.2 V/38 mA，之後在恆定電流(CC)條件下以 3C 放電至 2.5V，測定放電容量。之後，實例 1 至 4 及比較例 1 至 3 的二次電池於 60℃ 儲存 20 週，二次電池各者再度於 23℃ 於恆定電流/恆定電壓(CC/CV)條件下以 1C 充電至 4.2 V/38 mA，之後在恆定電流(CC)條件下以 3C 放電至 2.5V，測定放電容量。基於初始放電容量，計算 20 週之後的放電容量(20 週之後的放電容量/初始放電容量*100(%))所得的結果列於下表 1。

[0066] <釘針穿刺試驗>

[0067] 實例 2 和 4 及比較例 1 和 2 中製備的二次電池充電至 4.2 V，之後以 1 m/min 的速率進行釘針穿透電池的釘針穿刺試驗以評估安全性，及，藉由將熱偶附接於電池以檢測電池的溫度提高。電池在各個釘針穿刺試驗的最高提高溫度列於下表 1。

[表 1]

	相較於比較例1之低溫輸出(%)	相較於比較例1之室溫輸出(%)	高溫性質		釘針穿刺試驗中的提高溫度(°C)
			壽命性質(%)	容量性質(%)	
實例1	3.34	1.25	81	89.6	-
實例2	4.98	3.4	83.9	93.4	37
實例3	4.31	2.87	82.1	90.2	-
實例4	3.78	1.69	81.6	90.4	34
比較例1	-	-	80.4	88.2	38
比較例2	-8.61	-4.82	77.2	91.6	102
比較例3	-4.72	-3.94	73.5	83.7	-

[0068] 如表1中所示者，證實實例1至4的二次電池展現極佳的低溫輸出和室溫輸出，其相較於比較例1至3的二次電池，最高約8%。特別地，證實相較於比較例1至3的二次電池，實例1至4的二次電池，藉由使用以氟化的苯為底的化合物作添加劑，於高溫具有提高的安定性，且藉由合併以氟化的苯為底的化合物和LiFSI作為鋰鹽，在高溫儲存之後，亦展現優良的性質(容量和壽命性質)效果。

[0069] 在釘針穿刺試驗中，釘針穿透電池刺穿隔件，正極和負極有大量電流通過的時間縮短，造成瞬間溫

度提高，且在極端的情況中，點燃或爆炸。如表1中所示者，相較於比較例2製備的電池，實例2和4及比較例1中之添加了以氟化的苯為底的化合物而製備的電池的最高電池溫度是 34°C 至 38°C 且抑制溫度提高至高於電池的正常工作溫度。但是，可看出比較例1的電池具有最高的提高溫度，此取決於LiFSI比。據此，看出本發明之範圍內的二次電池具有最有效率之獲增進的安全性。

申請專利範圍

1.一種鋰二次電池，包含：

非含水液態電解質，包含雙(氟磺醯基)亞胺化鋰(LiFSI)和以氟化的苯為底的化合物作為添加劑；

正極，包含以鋰-鎳-錳-鈷為底的氧化物作為正極活性材料；

負極；和

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-鈷為底的氧化物包含以下化學式1所示氧化物：

[化學式1]



其中， $0.55 \leq a \leq 0.65$ ， $0.18 \leq b \leq 0.22$ ， $0.18 \leq c \leq 0.22$ ， $-0.2 \leq x \leq 0.2$ ，且 $x+a+b+c=1$ 。

3.如申請專利範圍第1項之鋰二次電池，其中該非含水液態電解質另包含鋰鹽。

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)亞胺化鋰的混合比以莫耳比計為1：0.01至1：1。

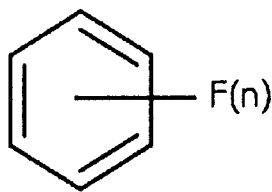
5.如申請專利範圍第1項之鋰二次電池，其中該雙(氟磺醯基)亞胺化鋰在該非含水液態電解質中的濃度為0.01 mol/L至2 mol/L。

6.如申請專利範圍第3項之鋰二次電池，其中該鋰鹽包含選自由下列所組成之群組中之任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，其中該以氟化的苯為底的化合物係選自由化學式2所示化合物所組成之群組中之一或多者：

[化學式 2]



其中， n 是1至3的整數。

8.如申請專利範圍第1項之鋰二次電池，其中該以氟化的苯為底的化合物係選自由氟苯、二氟苯、三氟苯和其衍生物所組成之群組中的一或多者。

9.如申請專利範圍第1項之鋰二次電池，其中以該非含水液態電解質總重量計，該以氟化的苯為底的化合物的含量係1重量%至20重量%。

10.如申請專利範圍第1項之鋰二次電池，其中該非含水液態電解質包含非含水有機溶劑，而該非含水有機溶劑包含以腈為底的溶劑、直鏈碳酸酯、環狀碳酸酯、酯、醚、酮或其組合。

11.如申請專利範圍第10項之鋰二次電池，其中該環狀碳酸酯係選自由下列所組成之群組中之任一者或至少二者之混合物：碳酸乙二酯(EC)、碳酸丙二酯(PC)和碳酸丁

二酯(BC)；該直鏈碳酸酯係選自由下列所組成之群組中之任一者或至少二者之混合物：碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸乙酯甲酯(EMC)、碳酸甲酯丙酯(MPC)和碳酸乙酯丙酯(EPC)。

12.如申請專利範圍第10項之鋰二次電池，其中該以腈為底的溶劑係選自由下列所組成之群組中之一或多者：乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、辛腈(caprylonitrile)、庚腈、氰基環戊烷、氰基環己烷、2-氟苯甲腈、4-氟苯甲腈、二氟苯甲腈、三氟苯甲腈、苯基乙腈、2-氟苯基乙腈和4-氟苯基乙腈。

13.如申請專利範圍第1至12項中任一項之鋰二次電池，其係小袋形鋰二次電池。