



(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 201304239 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：101120346

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 06 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0525(2010.01)*

H01M4/131 (2010.01)

H01M10/0565(2010.01)

(30)優先權：2011/06/07

美國

61/494,094

(71)申請人：3 M新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)

美國

(72)發明人：拉馬納 威廉 馬力歐 LAMANNA, WILLIAM MARIO (US) ; 肖昂 XIAO, ANG (CN) ; 翠爾馬特 馬修 J TRIEMERT, MATTHEW J. (US) ; 樊 法特 譚 PHAM, PHAT TAN (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：7 共 44 頁

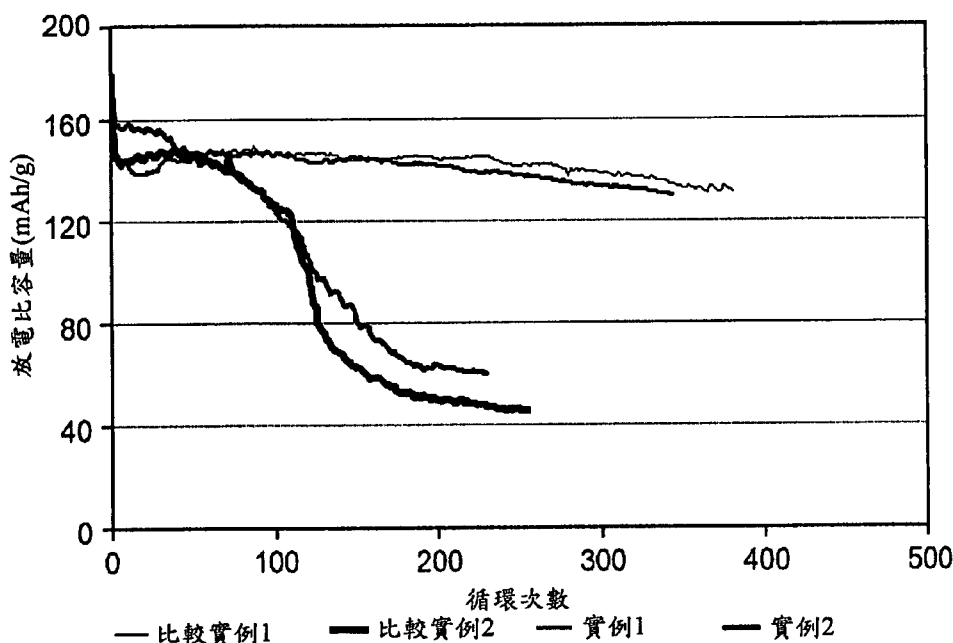
(54)名稱

包括氟化碳電解質添加物之鋰離子電化學電池

LITHIUM-ION ELECTROCHEMICAL CELLS THAT INCLUDE FLUOROCARBON ELECTROLYTE ADDITIVES

(57)摘要

本發明提供鋰離子電化學電池，其包括：包括鋰金屬氧化物或鋰金屬磷酸鹽之正電極、能夠嵌入鋰或與鋰形成合金之負電極、及包括添加物之電解質。該添加物包括具有化學式 $X-SO_2-R_f'-SO_2-Y$ 之多官能陰離子，其中 X 及 Y 獨立地為 O^- 或 $R_fSO_2N^-$ ， R_f 為具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或分支鏈氟烷基部分且可視情況含有一或多個鏈內雜原子，其中 R_f' 為具有 1 至 10 個碳原子且可視情況含有一或多個鏈內雜原子之直鏈或分支鏈或環狀氟伸烷基，且其中 R_f 與 R_f' 皆具有最多 20% 非氟取代基。所提供之添加物可改良所提供之電化學電池的效能、水解穩定性及熱穩定性。





(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 201304239 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：101120346

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 06 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0525(2010.01)*

H01M4/131 (2010.01)

H01M10/0565(2010.01)

(30)優先權：2011/06/07

美國

61/494,094

(71)申請人：3 M新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)

美國

(72)發明人：拉馬納 威廉 馬力歐 LAMANNA, WILLIAM MARIO (US)；肖昂 XIAO, ANG (CN)；翠爾馬特 馬修 J TRIEMERT, MATTHEW J. (US)；樊 法特 譚 PHAM, PHAT TAN (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：7 共 44 頁

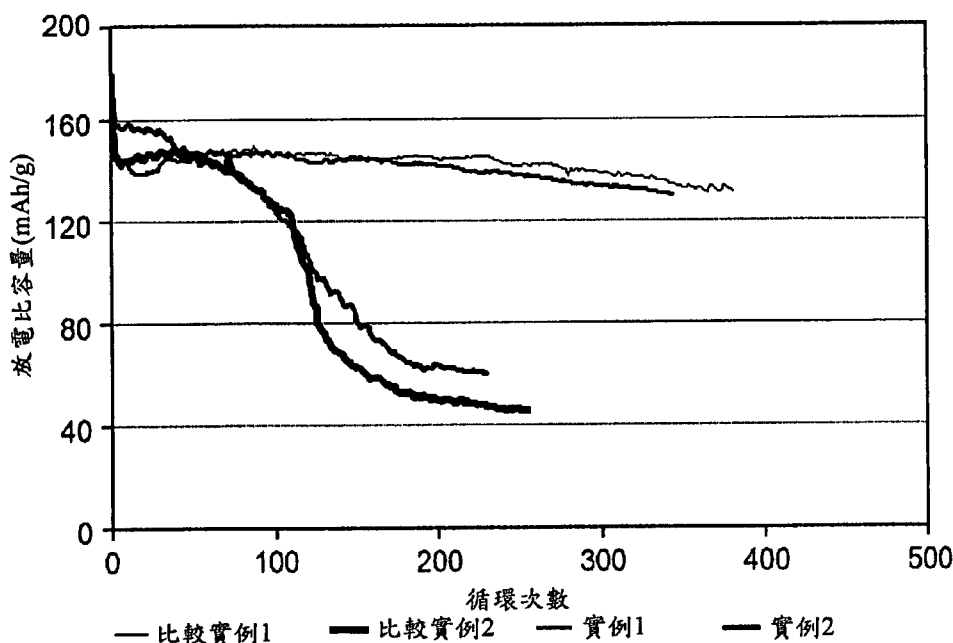
(54)名稱

包括氟化碳電解質添加物之鋰離子電化學電池

LITHIUM-ION ELECTROCHEMICAL CELLS THAT INCLUDE FLUOROCARBON ELECTROLYTE ADDITIVES

(57)摘要

本發明提供鋰離子電化學電池，其包括：包括鋰金屬氧化物或鋰金屬磷酸鹽之正電極、能夠嵌入鋰或與鋰形成合金之負電極、及包括添加物之電解質。該添加物包括具有化學式 $X-SO_2-R_f'-SO_2-Y$ 之多官能陰離子，其中 X 及 Y 獨立地為 O^- 或 $R_fSO_2N^-$ ， R_f 為具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或分支鏈氟烷基部分且可視情況含有一或多個鏈內雜原子，其中 R_f' 為具有 1 至 10 個碳原子且可視情況含有一或多個鏈內雜原子之直鏈或分支鏈或環狀氟伸烷基，且其中 R_f 與 R_f' 皆具有最多 20% 非氟取代基。所提供之添加物可改良所提供之電化學電池的效能、水解穩定性及熱穩定性。



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101120346

※ 申請日：101.6.6

※IPC 分類：H01M ^{10/525} (2010.01)

^{4/31} (2010.01)

^{10/565} (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

包括氟化碳電解質添加物之鋰離子電化學電池

LITHIUM-ION ELECTROCHEMICAL CELLS THAT INCLUDE
FLUOROCARBON ELECTROLYTE ADDITIVES

二、中文發明摘要：

本發明提供鋰離子電化學電池，其包括：包括鋰金屬氧化物或鋰金屬磷酸鹽之正電極、能夠嵌入鋰或與鋰形成合金之負電極、及包括添加物之電解質。該添加物包括具有化學式 $X-SO_2-R_f'-SO_2-Y$ 之多官能陰離子，其中 X 及 Y 獨立地為 O^- 或 $R_fSO_2N^-$ ， R_f 為具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或分支鏈氟烷基部分且可視情況含有一或多個鏈內雜原子，其中 R_f' 為具有 1 至 10 個碳原子且可視情況含有一或多個鏈內雜原子之直鏈或分支鏈或環狀氟伸烷基，且其中 R_f 與 R_f' 皆具有最多 20% 非氟取代基。所提供之添加物可改良所提供之電化學電池的效能、水解穩定性及熱穩定性。

三、英文發明摘要：

Lithium-ion electrochemical cells are provided that include a positive electrode that includes a lithium metal oxide or a lithium metal phosphate, a negative electrode capable of intercalating or alloying with lithium, and an electrolyte that includes an additive. The additive includes a multifunctional anion that has the formula, $X-SO_2-R_f'-SO_2-Y$, wherein X and Y are, independently, either O^- or $R_fSO_2N^-$, R_f is a straight or branched fluoroalkyl moiety having from 1 to 6 carbon atoms, and can, optionally, contain one or more in-chain heteroatoms, wherein R_f' is a straight or branched chain or cyclic fluoroalkylene having from 1 to 10 carbon atoms and can, optionally, contain one or more in-chain heteroatoms, and wherein both R_f and R_f' have a maximum of 20% non-fluorine substituents. The provided additives can improve the performance, hydrolytic stability, and thermal stability of the provided electrochemical cells.

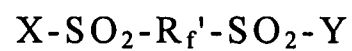
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2a)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(I)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於鋰離子電化學電池及改良電解質效能之添加物。

【先前技術】

雖然商用鋰離子電池(LIB)在大多數家用電子應用中表現令人滿意，但當前可用之LIB技術並不滿足混合動力電動車(HEV)、插電式混合動力電動車(PHEF)或純電動車(EV)之一些更高要求之效能目標。特定而言，當前可用之LIB技術並不滿足由新一代汽車合作開發計劃(Partnership for a New Generation of Vehicles, PNGV)設定之10年至15年表壽命(calendar life)的要求。最廣泛使用之LIB電解質的熱穩定性及高壓穩定性有限。電解質之熱降解及電化學降解被認為是鋰離子電池效能隨時間降低之主要原因。與當代鋰離子電池有關之許多效能及安全問題為電解質與高反應性正電極或負電極之間發生不當反應的直接或間接結果。該等反應導致循環壽命縮短、容量衰減、產氣(其會導致電池洩氣)、阻抗增長及速率性能(rate capability)降低。通常，驅動電極達到較大電壓極值或使電池暴露於較高溫度下可加快該等不當反應且放大相關問題。在極限濫用條件下，反應放熱不受控制可導致電池熱失控(thermal runaway)及災難性崩解。

穩定化電極/電解質界面為控制該等不當反應且使其減至最少及改良Li離子電池之循環壽命及電壓及溫度效能限

制的關鍵。經設計以選擇性地與電極表面反應、結合至電極表面或在電極表面自組織以使界面鈍化的電解質添加物代表達成此目標之最簡單且可能最具成本有效性之方法之一。已有充分的證據表明常用電解質溶劑及添加物(諸如碳酸伸乙酯(EC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、碳酸2-氟伸乙酯(FEC)及雙草酸硼酸鋰(LiBOB)對負電極SEI(固體電解質界面)層之穩定性的影響。有證據表明碳酸伸乙烯酯(VC)及雙草酸硼酸鋰(LiBOB)例如在陽極之表面反應以產生較穩定的固體電解質界面(SEI)。穩定化SEI及抑制可引起電極界面(陰極與陽極)電解質降解之有害熱反應及氧化還原反應將延長LIB之表壽命及循環壽命且提高其熱穩定性。

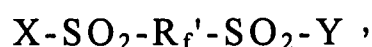
通常使用雙(三氟甲烷磺醯基)亞胺鋰(可以HQ-115購自3M, St. Paul, MN)用作商用鋰離子電化學電池中之電解質添加物以提高效能。雙(三氟甲烷磺醯基)亞胺鋰改良石墨/LiCoO₂電池在高溫下之循環壽命。在石墨/Li混合金屬氧化物電池中可得到類似結果。藉由添加雙(三氟甲烷磺醯基)亞胺鋰達成之循環壽命改良與電池阻抗降低有關。雙(三氟甲烷磺醯基)亞胺鋰亦使負電極之產氣減少且可防止在高溫浮游測試(float test)條件下存在單層聚乙烯隔板之情況下短路。因此, 使用雙(三氟甲烷磺醯基)亞胺鋰作為鋰離子電化學電池之標準電解質中之添加物使電池壽命及安全性得以改良。

【發明內容】

然而, 目前需要能夠改良鋰離子電池之高溫效能及穩定

性(例如 $>55^{\circ}\text{C}$)，在高壓(例如 $>4.2\text{ V}$)下提供電解質穩定性以達成增加之能量密度，且使得能夠使用高壓電極的電解質添加物。提供一種新穎類型之氟化化合物，其可充當鋰離子電化學電池之電解質的添加物。當該等化合物與較習知添加物相比以相對較低負載量用於電解質中時可在鋰離子電池中提供效能益處。新穎氟化添加物含有兩個或兩個以上側位磺酸酯基或磺鹽亞胺基，且其在低負載量下之不尋常功效預期可降低每個電池之總添加物成本。降低材料成本對鋰離子電池在電子應用中之增長很重要，且對該技術在汽車領域中之成功很關鍵。

在一個態樣中，提供鋰離子電化學電池，其包括包含鋰金屬氧化物或鋰金屬磷酸鹽之正電極、能夠嵌入鋰或與鋰形成合金之負電極及包含添加物之電解質，其中添加物包括具有以下化學式之多官能陰離子：



其中X及Y獨立地為 O^- 或 $\text{R}_f\text{SO}_2\text{N}^-$ ，其中 R_f 為具有1至6個碳原子之直鏈或分支鏈氟烷基部分且可視情況含有一或多個選自氮、氧及其組合之鏈內雜原子，其中 R_f' 為具有1至10個碳原子之直鏈或分支鏈或環狀氟伸烷基部分且可視情況含有一或多個鏈內氧原子，且其中 R_f 與 R_f' 皆具有最多20%非氟取代基。在一些實施例中，多官能陰離子為二價陰離子，諸如二磺酸根或二磺鹽亞胺陰離子。在一些實施例中，多官能陰離子經全氟化。

在另一個態樣中，提供一種穩定化鋰離子電化學電池之

方法，其包括提供具有鋰金屬氧化物正電極或鋰金屬磷酸鹽正電極、能夠嵌入鋰或與鋰形成合金之負電極及電解質之鋰離子電化學電池，添加具有化學式 $X-SO_2-R_f'-SO_2-Y$ 之多官能陰離子，其中 X 及 Y 獨立地為 O^- 或 $R_fSO_2N^-$ ，其中 R_f 為具有 1 至 6 個碳原子的直鏈或分支鏈氟烷基部分且可視情況含有一或多個選自氮、氧或其組合之鏈內雜原子，其中 R_f' 為具有 1 至 10 個碳原子之直鏈或分支鏈或環狀氟伸烷基且可視情況含有一或多個鏈內氧原子，且其中 R_f 與 R_f' 皆具有最多 20% 非氟取代基。

在另一個態樣中，提供鋰離子電化學電池，其包括包含鋰金屬氧化物或鋰金屬磷酸鹽之正電極、能夠嵌入鋰或與鋰形成合金之負電極及包含添加物之固體聚合物電解質，其中添加物包括具有化學式 $R_fSO_2-N^--SO_2-(CF_2)_n-SO_2-N^--SO_2R_f$ 之多官能陰離子，其中 R_f 為具有 1 至 6 個碳原子的直鏈或分支鏈氟烷基部分且可視情況含有一或多個選自氮、氧或其組合之鏈內雜原子，其中 R_f' 為具有 1 至 10 個碳原子之直鏈或分支鏈或環狀氟伸烷基且可視情況含有一或多個鏈內氧原子，且其中 R_f 與 R_f' 皆具有最多 20% 非氟取代基。

在本發明中，術語：

「活性材料」或「電化學活性材料」可互換使用且係指可與鋰可逆反應之材料；

「能夠嵌入鋰」係指可與鋰可逆反應之電化學活性材料；

「鏈內雜原子」係指碳鏈內除碳以外(例如氧及氮)之鏈

結至碳原子以便形成碳-雜原子-碳鏈之原子；

「負電極」係指在放電過程中發生電化學氧化及脫鋰化之電極(常稱為陽極)；及

「正電極」係指在放電過程中發生電化學還原及鋰化之電極(常稱為陰極)；

以上[發明內容]不意欲描述本發明之每項實施之每個所揭示實施例。以下[圖式簡單說明]及[實施方式]更特定地舉例說明說明性實施例。

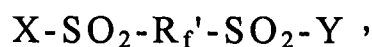
【實施方式】

在以下描述中，參考隨附的一組圖式，其形成此描述之一部分且藉由舉例說明之方式展示若干特定實施例。應瞭解，在不悖離本發明之範疇或精神的情況下可預期及形成其他實施例。因此，以下實施方式不應視為具限制意義。

除非另有指示，否則本說明書及申請專利範圍中所使用之表示特徵尺寸、量及物理性質之所有數字皆應理解為在任何情況下皆由術語「約」修飾。因此，除非有相反指示，否則前述說明書及所附申請專利範圍中陳述之數值參數為近似值，其可視熟習此項技術者利用本文中所揭示之教示設法獲得之所要性質而變化。使用由端點表示之數值範圍包括該範圍內之所有數字(例如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4及5)及該範圍內之任何範圍。

提供鋰離子電化學電池，其包括至少一個正電極、至少一個負電極及電解質。所提供之電化學電池亦可包括至少一個隔板。正電極及負電極可包括集電器、活性材料、導

電稀釋劑及黏合劑。所提供之鋰離子電化學電池包含電解質中之添加物，其包括具有以下化學式之多官能陰離子：



(I)

其中X及Y獨立地為O⁻或R_fSO₂N⁻，其中R_f為具有1至6個碳原子之直鏈或分支鏈氟烷基部分且R_f'為具有1至10個碳原子之直鏈或分支鏈或環狀氟伸烷基部分。R_f可視情況含有一或多個選自氮、氧或其組合之鏈內雜原子，且R_f'可視情況含有一或多個鏈內氧原子。R_f與R_f'皆可視情況經部分氟化，其中最多20%之非氟取代基為氫。電解質亦可包括如後文將描述之其他添加物。在一些實施例中，多官能陰離子為二價陰離子。在一些實施例中，多官能陰離子經全氟化。

所提供之鋰離子電化學電池包括正電極，其包括鋰金屬氧化物或鋰金屬磷酸鹽。正電極可呈複合物形式。所提供之正複合電極包括鋰金屬氧化物或鋰金屬磷酸鹽活性材料。金屬可為一或多種過渡金屬，其可包括例如一或多種選自以下之金屬：錳、鈮、鈮、鎢、鉭、鐵、銅、鈦、鈮、鉻、鎳、鈷、鋳、釷或其組合。適用於正電極之材料實例包括LiV₃O₈、LiV₂O₅、LiCo_{0.2}Ni_{0.8}O₂、LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}、LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}、LiNiO₂、LiFePO₄、LiMnPO₄、LiCoPO₄、LiMn₂O₄及LiCoO₂；包括鈷、錳及鎳之混合金屬氧化物的正電極材料，諸如美國專利第6,964,828號、第7,078,128號(兩者皆屬於Lu等人)及第6,660,432號(Paulsen等人)中所述

之正電極材料；及奈米複合物正電極材料，諸如美國專利第6,680,145號(Obrovac等人)中所論述之奈米複合物正電極材料。

所提供之鋰離子電化學電池包括能夠嵌入鋰或與鋰形成合金之負電極。上述鋰金屬氧化物正電極可與陽極及電解質組合以形成鋰離子電化學電池或來自兩個或兩個以上電化學電池之電池組。適合之陽極實例可由包括鋰之組合物、含碳材料、矽合金組合物、錫合金組合物及鋰合金組合物製造。例示性含碳材料可包括合成石墨，諸如介穩相碳微珠(mesocarbon microbead, MCMB)(可購自Osaka Gas Co., Japan)、SLP30(可購自TimCal Ltd., Bodio, Switzerland)、天然石墨及硬碳。適用陽極材料亦可包括合金粉末或薄膜。該等合金可包括電化學活性組分，諸如矽、錫、鋁、鎳、銻、鉛、鉍及鋅，且亦可包含電化學非活性組分，諸如鐵、鈷、過渡金屬矽化物及過渡金屬鋁化物。適用之合金陽極組合物可包括錫或矽之合金，諸如Sn-Co-C合金、 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{TiSn}_7\text{Mm}_{10}$ 及 $\text{Si}_{70}\text{Fe}_{10}\text{Ti}_{10}\text{C}_{10}$ ，其中Mm為混合稀土金屬(Mischmetal)(稀土元素之合金)。用於製造陽極之金屬合金組合物可具有奈米結晶或非晶形微結構。該等合金可例如藉由濺鍍、球磨研磨、快速淬火或其他手段製造。適用之陽極材料亦包括金屬氧化物，諸如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 WO_2 及氧化錫。其他適用陽極材料包括錫基非晶形陽極材料，諸如美國專利第7,771,876號(Mizutani等人)中所揭示之錫基非晶形陽極材料。

可用於製造適合之陽極的例示性矽合金包括包含約 65 mol% 至約 85 mol% Si、約 5 mol% 至約 12 mol% Fe、約 5 mol% 至約 12 mol% Ti 及約 5 mol% 至約 12 mol% C 之組合物。適用矽合金之其他實例包括：包括矽、銅及銀或銀合金之組合物，諸如美國專利申請公開案第 2006/0046144 號 (Obrovac 等人) 中論述之組合物；多相含矽電極，諸如美國專利第 7,498,100 號 (Christensen 等人) 中論述之多相含矽電極；含有錫、銮及鑼系元素、鈳系元素或釷之矽合金，諸如美國專利第 7,767,349 號、第 7,851,085 號及第 7,871,727 號 (皆屬於 Obrovac 等人) 中所述之矽合金；具有高矽含量之非晶形合金，諸如美國專利第 7,732,095 號 (Christensen 等人) 中論述之非晶形合金；及用於負電極之其他粉末材料，諸如美國專利申請公開案第 2007/0269718 號 (Krause 等人) 及美國專利第 7,771,861 號 (Krause 等人) 中論述之粉末材料。陽極亦可由鋰合金組合物製造，諸如屬於美國專利第 6,203,944 號及第 6,436,578 號 (兩者皆屬於 Turner 等人) 及美國專利第 6,255,017 號 (Turner) 中所述類型的陽極。

所提供之鋰離子電化學電池包括電解質。任何適合之電解質皆可包括於鋰離子電池中。電解質可呈固體聚合物或液體或凝膠 (固體聚合物加上液體之組合) 形式，但通常為液體或凝膠電解質。例示性固體電解質包括乾燥聚合電解質，諸如聚氧化乙烯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、含氟共聚物、聚丙烯腈或其組合。例示性電解質凝膠包括美國專利第 6,387,570 號 (Nakamura 等人) 及第 6,780,544 號 (Noh)

中所述之電解質凝膠。例示性液體電解質包括碳酸伸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸伸丙酯、 γ -丁內酯、四氫呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、二氧雜環戊烷、4-氟-1,3-二氧雜環戊-2-酮或其組合。電解質亦可包括碳酸乙酯甲酯、碳酸伸乙烯酯、經取代碳酸伸乙烯酯及鹵化環狀碳酸酯，諸如碳酸2-氟乙酯。

電解質可包括帶電荷之鋰電解質鹽，諸如 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、雙(草酸)硼酸鋰、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 及其組合。

所提供之鋰離子電化學電池的電解質包括氟化多官能陰離子。在一個實施例中，陰離子具有化學式 $\text{X-SO}_2\text{R}_f'\text{-SO}_2\text{-Y}$ ，其中 X 及 Y 獨立地為 O^- 或者 $\text{R}_f'\text{SO}_2\text{N}^-$ 。通常 X 與 Y 相同。在 X 與 Y 相同時之一些實施例中，視 $\text{-R}_f'$ -部分中之分支鏈而定，當 X 及 Y 為 O^- 時多官能陰離子可為多官能磺酸根陰離子，諸如二磺酸根、三磺酸根、四磺酸根或甚至六磺酸根陰離子，或當 X 及 Y 為 $\text{R}_f'\text{SO}_2\text{N}^-$ 時為多官能二磺醯亞胺陰離子，諸如二磺醯亞胺、三磺醯亞胺、四磺醯亞胺或甚至六磺醯亞胺陰離子。

通常，在鋰離子電池系統中，正陽離子為 Li^+ ，然而在不對鋰離子電池效能產生有害影響的情況下可視情況使用其他金屬及非金屬陽離子。可與本發明之多官能氟化陰離子一起使用之其他陽離子實例包括(但不限於)： K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、

Au^+ 、 Pt^{2+} 、 Co^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{3+} 及N、P、S及O之各種非質子性有機鎗陽離子，諸如US 6,372,829中所述之氮鎗陽離子。典型非質子性有機鎗陽離子包括四級銨及四級鎂陽離子。

適用之二磺酸根之 R_f' 部分具有1至10個碳原子。在一些實施例中，二磺酸根陰離子具有結構 $^-\text{OSO}_2(\text{CF}_2)_n\text{SO}_2\text{O}^-$ ，其中 $n=1-10$ 或甚至 $n=1-4$ 。在其他實施例中，二磺酸根陰離子可為 $^-\text{OSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{O}^-$ 及 $^-\text{OSO}_2(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{O}^-$ 。二磺酸根陰離子添加物可以電解質總重量之約0.01重量百分比至約3.0重量百分比之量添加至所提供之鋰離子電化學電池的電解質中。在一些實施例中，二磺酸根陰離子添加物可以約0.1重量百分比至約1.0重量百分比之量添加至電解質中。在一些系統(諸如以下例示之系統)中，二磺酸鹽可僅微溶於電解質之其他組分。舉例而言，在1 M LiPF_6 於碳酸伸乙酯:碳酸乙酯甲酯混合物(3:7以體積計)中之溶液中，當向溶液中添加0.5重量百分比之 $\text{LiOSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{OLi}$ 時，發現二價陰離子鹽之濃度最初為0.09重量百分比，攪拌30分鐘後為0.10重量百分比，且攪拌4小時後高達0.23重量百分比。溶解鹽量可容易地藉由 ^{19}F 核磁共振(NMR)光譜術測定。向所提供之鋰離子電池之電解質中添加該等少量二磺酸化二價陰離子鹽可意外地提供在高溫($>55^\circ\text{C}$)及高壓(>4.2 V相對於 Li/Li^+)下之抗容量衰減性。藉由向電解質中添加少量碳酸伸乙烯酯作為共添加物可增強此效應。通常碳酸伸乙烯酯可以約0.5重量百分比至約5.0重量百分比之

量添加。更通常其可以約1.5重量百分比至約2.5重量百分比之量添加。在一些實施例中，碳酸伸乙烯酯可以約2.0重量百分比之量添加。另外，使用所提供之二磺酸根陰離子及其鹽可減少在高溫及高壓下電池阻抗之累積，且改良在高溫儲存條件下之容量保持。

在X與Y相同之另一實施例中，多官能陰離子可為具有化學式 $R_fSO_2-N-SO_2-R_f'-SO_2-N-SO_2R_f$ 之磺醯亞胺陰離子。各 R_f 為具有1至6個碳原子之直鏈或分支鏈氟烷基部分，且 R_f' 為具有1至10個碳原子之直鏈或分支鏈或環狀氟伸烷基部分。 R_f 可視情況含有一或多個選自氮、氧或其組合之鏈內雜原子，且 R_f' 部分可視情況含有一或多個鏈內氧原子。 R_f 與 R_f' 皆可視情況經部分氟化，其中最多20%、最多10%或甚至最多5%之非氟取代基為氫。在一典型實施例中，所有 R_f 及 R_f' 部分皆經全氟化。

一些適用之二磺醯亞胺陰離子具有結構 $R_fSO_2-N-SO_2-(CF_2)_n-SO_2-N-SO_2R_f$ ，其中 $n=1-10$ 或甚至 $n=1-4$ 。在一些實施例中，二磺醯亞胺陰離子具有結構 $R_fSO_2-N-SO_2-(CF_2)_4-SO_2-N-SO_2R_f$ 。通常，在鋰離子電池系統中，正陽離子為 Li^+ ，然而可如上所述視情況使用其他金屬及非金屬陽離子。二磺醯亞胺陰離子添加物可以電解質總重量之約0.01重量百分比至約5.0重量百分比之量添加至所提供之鋰離子電化學電池的電解質中。在一些實施例中，二磺醯亞胺陰離子添加物可以約0.1重量百分比至約2.0重量百分比之量添加至電解質中。向所提供之鋰離子電池之電解質中添

加該等少量二磺醯亞胺陰離子鹽可意外地提供在高溫 (>55°C) 及高壓 (>4.2 V 相較於 Li/Li⁺) 下之抗容量衰減性。藉由向電解質中添加少量碳酸伸乙烯酯作為共添加物可增強此效應。通常碳酸伸乙烯酯可以約 0.5 重量百分比至約 5.0 重量百分比之量添加。更通常，其可以約 1.5 重量百分比至約 2.5 重量百分比之量添加。在一些實施例中，碳酸伸乙烯酯可以約 2.0 重量百分比之量添加。

除了提供在高溫及高壓下之抗容量衰減性外，所提供之二磺醯亞胺陰離子及其鹽可改良帶電荷之鋰電解質鹽 LiPF_6 在電解質中時的水解穩定性，且可抑制 HF 之產生， HF 可能對所提供之鋰離子電化學電池的效能有害。另外，使用所提供之二磺醯亞胺陰離子及其鹽可減少在高溫及高壓下電池阻抗之累積，且改良在高溫儲存條件下之容量保持。因此，提供一種穩定化鋰離子電化學電池之方法，其包括向所提供之鋰離子電化學電池的電解質中添加所提供之二磺醯亞胺陰離子及/或其二鋰鹽。

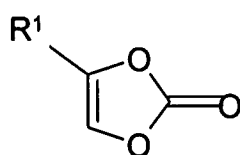
可用作所提供之鋰離子電化學電池中之添加物的例示性多官能磺酸根陰離子包括(但不限於)： $^{-}\text{O}_3\text{SCF}_2\text{SO}_3^{-}$ 、 $^{-}\text{O}_3\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^{-}$ 、 $^{-}\text{O}_3\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^{-}$ 、 $^{-}\text{O}_3\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^{-}$ 、 $^{-}\text{O}_3\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^{-}$ 、 $^{-}\text{O}_3\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^{-}$ 、 $^{-}\text{O}_3\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^{-}$ 、 $^{-}\text{O}_3\text{SCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{SO}_3^{-}$ 、 $^{-}\text{O}_3\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^{-}$ 、及

$$\text{-SO}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-}\begin{array}{c} \text{CF}_2\text{-CF}_2\text{F} \\ | \quad \quad | \\ \text{F} \quad \quad \text{CF}_2\text{-CF}_2 \end{array}$$

可用作所提供之鋰離子電化學電池中之添加物的多官能

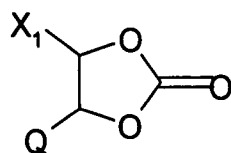
磺醯亞胺陰離子包括： $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\cdot)\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\cdot)\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\cdot)\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\cdot)\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\cdot)\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\cdot)\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\cdot)\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\cdot)\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、及 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\cdot)\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\cdot)\text{SO}_2\text{CF}_3$ 。

本發明之電解質亦可包括諸如碳酸伸乙烯酯之添加物，具有結構II，其中 R^1 為 H 或 C_1 - C_4 烷基或烯基。



(II)

可適用於本發明之各種實施例之結構(II)之例示性添加物包括(但不限於)：碳酸伸乙烯酯、碳酸甲基伸乙烯酯、碳酸乙基伸乙烯酯、碳酸丙基伸乙烯酯、碳酸異丙基伸乙烯酯、碳酸丁基伸乙烯酯、碳酸異丁基伸乙烯酯及其類似物。或者或另外，本發明之電解質可包括碳酸伸乙酯，具有結構(III)，其中 X_1 為氫、氟或氯；且 Q 為氟或氯或 C_1 - C_4 烷基或烯基。



(III)

可適用於本發明各種實施例之結構(III)之例示性添加物包括(但不限於)：碳酸氟伸乙酯、碳酸氯伸乙酯、碳酸1,2-二氟伸乙酯、碳酸1-氟-2-甲基伸乙酯、碳酸1-氯-2-甲基伸

乙酯、碳酸乙烯基伸乙酯及其類似物。諸如以結構(III)例示之添加物可以電解質總重量之大於約0.5重量百分比(wt%)、大於約1.0 wt%、大於約5 wt%、大於約10 wt%、大於約20 wt%、大於約50 wt%或甚至更大之量添加至電解質中。該等添加物例如揭示於美國專利申請公開案第2009/0053589號(Obrovac等人)中。

亦可向所提供之鋰離子電化學電池之電解質中添加其他添加物，諸如氧化還原化學梭(redox chemical shuttle)。氧化還原化學梭可賦予可再充電鋰離子電化學電池以過充電保護。氧化還原化學梭已例如揭示於美國專利第7,585,590號(Wang等人)及美國專利第7,615,312號；第7,615,317號；第7,648,801號；及第7,811,710號(皆屬於Dahn等人)中。用於高壓陰極之氧化還原化學梭已例如揭示於美國專利申請公開案第2009/0286162 A1號(Lamanna等人)中。

由以下實例進一步說明本發明之目標及優勢，但不應將此等實例中所述之特定材料及其量以及其他條件及細節視為不適當地限制本發明。

實例

製備實例1-製備 $\text{LiOSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{OLi}$ (C3DS)。

在裝有機械攪拌器、溫度計、回流冷凝器及加料漏斗之圓底燒瓶中，藉由將53.091 g $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (可購自FMC Corp., Philadelphia, PA)溶解於275 mL去離子水中製備 LiOH 水溶液。歷經一小時之時間，自加料漏斗向攪拌下之 60°C LiOH 溶液中逐步添加80.00 g $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{F}$ (藉由

在 P. Sartori 等人, *J. Fluorine Chem.*, 83, 145-149 (1997) 及美國專利第 3,476,753 號 (Hansen) 中所述之已知電化學氟化方法製備)。控制添加速率以避免因反應放熱而將反應混合物加熱至超過 85°C。一旦添加完成, 即在 80°C 下在攪拌下繼續再加熱約 3 小時以促使水解完成, 接著使反應混合物冷卻至室溫。用過量乾冰在攪拌下處理經冷卻之反應混合物以將殘餘 LiOH 轉化為 Li₂CO₃。在攪拌下添加幾公克 CELITE (可購自 Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI) 並藉由抽吸過濾所得漿液以移除不溶固體 (主要為 LiF 及 Li₂CO₃)。藉由在對流烘箱中在 90°C 下加熱隔夜將回收之水性濾液在派熱司盤 (pyrex pan) 中蒸發至乾, 隨後在真空烘箱中在 20 Torr (2.67 kPa)、135°C 下進一步乾燥。將所得乾燥鹽溶解於 200 mL 乙醇 (200 標準強度) 中並藉由抽吸過濾以移除殘餘 LiF 及 Li₂CO₃ 固體。將濾液在旋轉蒸發器上在 30°C 至 80°C、20 Torr 下蒸發至乾以獲得透明黏性油狀物。向油狀物中添加 200 ml 甲苯, 接著藉由旋轉蒸發在 50°C 至 90°C、20 Torr 下移除甲苯以驅除殘餘乙醇。再次重複後一製程, 獲得白色固體粉末。將固體轉移至玻璃罐中並在真空烘箱中在 140°C、10 mTorr (1.3 Pa) 下乾燥隔夜, 以移除基本上所有水及殘餘揮發性有機溶劑。回收到總共 79.1 g 產物 (96% 產率, 以 FSO₂(CF₂)₃SO₂F 計)。藉由定量 ¹⁹F NMR 分析測定產物之身分及純度 (99.3% LiOSO₂(CF₂)₃SO₂OLi, 0.7% LiOSO₂CF₂CF(CF₃)SO₂OLi, 0.02% CF₃COOLi, 以重量計)。

量測 C3DS 在電解質溶液中之溶解度。

C3DS 在基線電解質中之溶解動力學緩慢，因此需要瞭解在最初混合之後電解質中隨時間變化之 C3DS 濃度。已溶解 C3DS 之濃度係使用 ^{19}F 核磁共振光譜術量測。將 0.5 wt% C3DS 饋入基線電解質調配物 1.0 M LiPF_6 -碳酸仲乙酯 (EC)：碳酸乙酯甲酯 (EMC)(3:7 以體積計)(可購自 Novolyte, Independence, OH) 溶液中。在水分含量小於 5 ppm 之 Ar 吹掃手套工作箱中分別攪拌混合物 0 分鐘(<1 分鐘)、30 分鐘及 4 小時。接著過濾該混合物之等分試樣並轉移至密封 NMR 管中。在 Bruker 500 MHz NMR 光譜儀上分析 NMR 樣品。圖 1 為攪拌 4 小時後電解質溶液之 ^{19}F NMR 光譜。在圖 1 中，-74 ppm 處之雙峰由 LiPF_6 之共振產生。-114 ppm 處之峰 A 及 -119 ppm 處之峰 B 分別歸因於 C3DS 中之氟原子 A 及 B。



A B A

所有峰均針對 1 M LiPF_6 峰積分並正規化。使用峰 A 加上峰 B 之峰面積除以 LiPF_6 之峰面積獲得 C3DS 之莫耳濃度。假定電解質密度為 1.17 g/ml，由 C3DS 莫耳濃度容易地計算 C3DS 於電解質中之 wt% 濃度。在攪拌 0 分鐘及 30 分鐘後，C3DS 之溶解度分別為約 0.09 wt% 及 0.10 wt%，而在 4 小時後溶解度增加至 0.23 wt%。應注意，在以下實例中，含有 C3DS 添加物之鋰離子電池係使用在將 C3DS 負荷量為 0.5 wt% 之對照電解質攪拌 0 分鐘(<1 分鐘)之後的電解質上清溶

液注入。該電解質溶液中之C3DS濃度經估算為0.09 wt%。

製備實例2-製備 $\text{LiOSO}_2(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{OLi}(\text{C4DS})$ 。

使用與製備實例1相同之程序製備C4DS，例外為使用 $\text{FSO}_2(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{F}$ (藉由如製備實例1中所述之電化學氟化製備)作為起始材料。分離產物並藉由 ^{19}F NMR分析測定其身分及純度(99.210% $\text{LiO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_3\text{Li}$ ，以重量計)。

製備實例3-製備 $(\text{Li}^+)_2[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3]^{2-}$ (C4DI)。

根據美國專利第7,517,604號第10欄第40行中所述之程序製備呈四水合物形式之雙官能鹽亞胺酸 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHSO}_2(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{CF}_3$ 。向裝有磁性攪拌棒、加熱罩、克來森適配器(Claisen adapter)、熱電偶探頭、加料漏斗及具有水冷式冷凝器之迪安-斯達克分水器(Dean-Stark trap)的500 mL 2頸圓底燒瓶中饋入該材料(66.7 g)。在室溫下在攪拌下添加去離子水(16.7 mL)以溶解雙官能鹽亞胺酸。隨後，在攪拌下添加6.55 g $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 以部分中和該酸。一旦放熱消退，即添加1.71 g Li_2CO_3 以完成中和。一旦發泡(由於 CO_2 析出)消退，即在攪拌下將反應混合物加熱至70°C至80°C。接著在攪拌下逐滴添加9.0 mL之50% H_2O_2 水溶液以漂白由少量雜質引起之棕色。一旦添加完所有過氧化氫，即在攪拌下使反應溫度在80°C下保持一小時以完成漂白製程。一旦漂白完成，即升高反應溫度以使水蒸餾。在迪恩斯達克分水器中收集到總共12 mL水並將其丟棄以使殘留於罐中之二鋰鹽濃縮至約80%固體含量。在冷卻濃縮物至

室溫後，二鋰鹽保持溶解於水溶液中。藉由經由0.2微米GHP膜(可購自Pall Life Sciences, Port Washington, NY)抽吸過濾濃縮物，以移除過量未溶解碳酸鋰，獲得pH 7.0之透明無色濾液。將濾液轉移至派熱司結晶皿中並在對流烘箱中在160°C下部分乾燥以形成白色固體。將白色固體轉移至玻璃罐中並在真空烘箱中在150°C、0.01托(Torr)下進一步乾燥隔夜。在真空中冷卻至接近室溫之後，立即在氮氣下將純白粉末產物轉移至乾燥箱中以便儲存及取樣。 $(\text{Li}^+)_2[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3]^{2-}$ (C4DI)之分離產量為59.45 g(96.8%產率)。定量 ^{19}F NMR分析證實產物之結構，純度為97.2 wt%。

電化學電池製備。

製備電極

將95重量%之 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (正電極活性材料，可購自3M, St. Paul, MN)、2.5重量%之超級P(Super P)碳(導電劑，可購自Timcal Graphite and Carbon, Bodio, Switzerland)及2.5重量%之聚偏二氟乙烯黏合劑(KYNAR RX PVDF，可購自Arkema Inc., King of Prussia, PA)於作為溶劑之1-甲基-2-吡咯啉酮(NMP，可購自Honeywell)中混合。上述溶液之固體含量為58.3 wt%且漿液濕密度為 1.91 g/cm^3 。接著將所得漿液塗佈於鋁箔上並在120°C下乾燥以製備正電極(陰極)。接著在使用之前將所得陰極壓延至 2.91 g/cm^3 (30%孔隙率)。類似地，將92重量%之MAGE石墨(負電極活性材料，可購自Hitachi)及8重量%之PAA-Li黏合劑

(由PAA(聚丙烯酸，可購自Sigma-Aldrich)藉由用LiOH水溶液中和而製備)於作為溶劑之水中混合。將所得混合物塗覆於銅箔上並乾燥以形成負電極。在電池組裝之前將陽極壓延至 1.61 g/cm^3 (25%孔隙率)。

製備電解質

製備包含以體積計比率為3:7之碳酸伸乙酯(EC)：碳酸乙酯甲酯(EMC)(兩者皆可購自Novolyte)的非水溶劑混合物。將鋰鹽 LiPF_6 (可購自Novolyte)溶解於上述溶劑混合物中以製備1.0 M電解質儲備溶液。如以下實例中所指示，添加各種量之添加物至1.0 M電解質溶液中。所有電解質皆在水含量小於5 ppm之Ar吹掃手套工作箱中製備。以上調配之電解質在即將注入鋰離子電池中之前過濾。

製備硬幣型電池

在乾燥室中用所得陰極及陽極於2325尺寸(直徑23 mm且厚度2.5 mm)之不鏽鋼硬幣型電池硬體中裝配硬幣型電池。使用兩層CELGARD #2335(可購自Celgard Charlotte, NC)作為隔板。將100 μl 如上所述製備之電解質手動注入硬幣型電池中。最後，藉由壓接來密封電池。

硬幣型電池循環

選擇硬幣型電池測試條件(電壓限度、溫度及速率)以使電池受到應力，且使對照電池在經歷200個循環過程後發生顯著容量衰減，以使得可區別使用添加物與不使用添加物時之效能。在兩種不同溫度(室溫及 60°C)下使用如下所述之測試方案進行添加物測試。對於任何指定電池，形成

及循環係在相同溫度下進行。

1)標準形成步驟(以 C/8恆電流充電至 4.4 V，恆電壓涓流充電(constant voltage trickle)至 C/30 限度-在開路電壓下靜止 15 分鐘-以 C/8 恆電流放電至 2.5 V-在開路電壓下靜止 15 分鐘)。

2)以 C/2 速率恆電流充電至 4.4 V，恆電壓涓流充電至 C/20 限度。

3)以 1C 速率恆電流放電至 2.5 V-在開路電壓下靜止 15 分鐘。

4)步驟 2 至步驟 3 再重複 200 個循環。

比較實例 1 與比較實例 2 及實例 1 與實例 2

使用如上所述之陰極及陽極製備硬幣型電池。將表 1 中所示之添加物添加至上述含有 1.0 M LiPF₆ 之已調配電解質儲備溶液中。

表 1

1 M 電解質儲備溶液之添加物

比較實例 1 至比較實例 2 及實例 1 至實例 2

樣品	添加物及量
比較實例 1(對照)	無
比較實例 2	2%碳酸伸乙烯酯(VC)
實例 1	0.09% C3DS
實例 2	0.09% C3DS+2% VC

根據以上詳述之方案使比較實例 1 至比較實例 2 及實例 1 至實例 2 之硬幣型電池。使不同批之電池在室溫下及在 60°C(高溫)下循環。圖 2a 包括對於保持在室溫下之硬幣型電池而言硬幣型電池之放電比容量(mAh/g)與循環次數的

關係圖。添加 VC(比較實例 2)及 VC 與 C3DS 之組合(實例 2)的電池在室溫下循環時在 100 個循環之後顯示明顯容量衰減。然而，對照電池及 C3DS 電池(比較實例 1 及實例 1)傳達相似之可循環性，在 200 個循環之後無顯著容量損失。

如圖 2b 中所示，在較極端條件(60℃循環)下，含 C3DS 之電池(實例 1)顯示與對照電池(比較實例 1)相比較高的放電容量保持。在 60℃ 下，VC+C3DS 二元混合物(實例 2)提供與單獨 VC(比較實例 2)相比甚至更佳之循環效能。

比較實例 3 與比較實例 4 及實例 3 與實例 4

使用如上所述之陰極及陽極製備硬幣型電池。製備包含以體積計比率為 3:7 之 EC:EMC 之非水溶劑混合物。將鋰鹽 LiPF_6 溶解於上述溶劑混合物中以製備 1.0 M 電解質儲備溶液。將表 2 中所示之添加物添加至上述 1.0 M LiPF_6 電解質儲備溶液中。向該基線(或對照)電解質溶液之獨立樣品中分別添加 2.0 wt% 之碳酸伸乙烯酯(VC)、2.0 wt% 之 C4DI 及 2.0 wt% VC+2.0 wt% C4DI 之混合物。所有電解質皆在水含量小於 5 ppm 之 Ar 吹掃手套工作箱中製備。

表 2

1 M 電解質儲備溶液之添加物

比較實例 3 至比較實例 4 及實例 3 至實例 4

樣品	添加物及量
比較實例 3(對照)	無
比較實例 4	2%碳酸伸乙烯酯(VC)
實例 3	2% C4DI
實例 4	2% C4DI+2% VC

如以上實例 1 至實例 2 中所述製備含有鋰混合金屬氧化

物、95重量%之 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 及MAGE石墨陽極之正電極。

如上所述裝配硬幣型電池。選擇硬幣型電池測試條件(電壓限度、溫度及速率)以使電池受到壓力，且使對照電池經歷200個循環過程後發生明顯之容量衰減，以使得可區別存在添加物及不存在添加物之情況下的效能。在兩種不同溫度(室溫及 60°C)下使用與上述實例1至實例2相同之測試方案進行添加物測試。對於任何指定電池，形成及循環係在相同溫度下進行。

圖3為硬幣型電池之放電容量與極端條件(60°C 循環)下之循環次數的關係圖。含有C4DI添加物之電池顯示與對照電池(不含添加物)相比較高的放電容量保持。在 60°C 下，含有VC+C4DI二元添加物混合物之電池提供與單獨VC或C4DI添加物相比甚至更佳的循環壽命效能。

比較實例5與比較實例6及實例5與實例6

在實例5至實例6及比較實例5至比較實例6中，以與實例1至實例2及比較實例1至比較實例2相同之方式構建硬幣型電池，例外為在硬幣型電池中使用高壓 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 尖晶石陰極。使用固態方法製備含有高壓尖晶石 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 陰極材料之正電極。藉由輥磨與自動研磨之組合將前驅體粉末 NiO 、 Mn_2O_3 、 Li_2O 混合在一起。接著在具有 900°C 至 750°C 之溫度概況的烘箱中燒結材料。冷卻後，輕輕研磨材料並在100微米下過篩。隨後，在Mazerustar混合器中將 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 粉末與PVDF、NMP及超級P混合以產生

90:5:5塗料漿液。將漿液塗佈於鋁箔上並在真空下在120℃下乾燥以用作以下5 V循環研究中之陰極。

C4DI添加物在較高電壓Li離子電池化學中之效能係藉由在MAGE石墨/LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄硬幣型電池中循環來研究。電池係在室溫下以C/2充電及放電速率在4.9 V與2.5 V之間循環。基線(對照)電解質為1 M LiPF₆之EC:EMC(3:7以體積計)溶液(比較實例5)。本發明之電解質係藉由添加0.5 wt% C4DI(實例5)及2.0 wt% C4DI(實例6)至基線電解質中而製備。亦包括包含添加2.0 wt% VC之基線電解質之比較實例(比較實例6)。圖4顯示該等電池之放電容量與循環次數之關係。很明顯，與不含有添加物之對照電池(比較實例5)或含有2.0 wt% VC之電池(比較實例6)相比，向基線電解質中添加0.5 wt%及2.0 wt% C4DI顯著改良該等高壓MAGE石墨/LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄電池之放電容量保持。

具有LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O₂陰極之硬幣型電池的熱儲存測試

使具有LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O₂陰極、MAGE石墨陽極及無添加物之電解質、含有2%碳酸伸乙烯酯添加物之電解質、含有0.5% HQ-115(比較氟化電解質添加物，可購自3M, St Paul, MN)之電解質、含有0.09% C3DS之電解質、含有0.09% C4DS之電解質及含有0.5重量百分比C4DI添加物之電解質的硬幣型電池在室溫下以C/10速率在4.2 V與2.8 V之間充電及放電七次。隨後將電池充電至100%充電狀態(SOC)下之端電壓4.2 V。接著將所有硬幣型電池於60℃烘箱中儲存一週。然後在室溫下使電池放電及充電四次。收

集熱儲存前後電池之放電容量並基於圖5之示意圖計算電池之不可逆容量損失(IRC)。圖6清楚地顯示，與無添加物之對照電池相比，C3DS、C4DS及C4DI添加物降低儲存在高溫下之電池之不可逆容量損失。使用0.09 wt% C3DS、0.09 wt% C4DS及0.5 wt% C4DI獲得之效能改良程度與使用明顯較高裝載量之碳酸伸乙烯酯添加物(2.0 wt%)獲得之效能改良程度相當，且優於使用0.5 wt% HQ-115獲得之效能改良程度。

含C4DI添加物之硬幣型電池中對水污染之有害影響的抑制為確定當存在已知量的水時C4DI添加物對硬幣型電池效能之影響，含有基線電解質及添加2.0 wt% C4DI之電解質的電池皆注以1000 ppm水(於電解質中)，且在室溫下以C/5速率在4.2 V與2.8 V之間循環。圖7顯示該等電池之放電比容量與循環次數之關係。添加2.0 wt% C4DI極大地改良含有1000 ppm水污染之鋰離子電池的放電容量且使其阻抗升高減少。

含C4DI添加物之LiPF₆基電解質的水解穩定性及熱穩定性

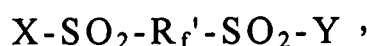
使用¹H及¹⁹F NMR光譜術確定當含LiPF₆電解質中存在水污染時C4DI是否可明顯改良LiPF₆之水解穩定性且抑制HF產生。首先，將2.0 wt% C4DI饋入基礎電解質調配物1 M LiPF₆EC:EMC(3:7，以體積計)中。接著，在露點小於-70℃之乾燥室中，將300 ppm去離子水分別添加至基線電解質樣品及含2.0 wt% C4DI之電解質樣品中。在室溫下在塑膠瓶中儲存24小時後，將各溶液轉移至密封NMR管中。在

Bruker 500 MHz NMR光譜儀上分析NMR樣品。在基線電解質之 ^1H NMR光譜中，7.8 ppm處之雙峰由HF之質子共振產生。類似地，在基線電解質之 ^{19}F NMR光譜中，HF亦鑑別為-189 ppm處出現之雙峰(因H-F偶合而分裂)。在基線電解質之 ^{19}F NMR光譜中，氟磷酸 OPF_2OH 亦鑑別為-88 ppm處之雙峰。有趣的是，在含2.0 wt% C4DI添加物之電解質中，未觀察到HF及 OPF_2OH 信號，由此指示C4DI抑制 LiPF_6 水解及相關之HF產生。預期HF產生受抑制藉由在電極表面限制酸誘導之電解質溶劑分解及減少不需要的酸誘導反應而有益於電解質之穩定性。

為較佳地定量2.0 wt% C4DI添加物抑制HF產生之能力，使用上述方案將不同濃度之水分別添加至基線電解質及含2.0 wt% C4DI電解質中。在室溫下儲存24小時之後，獲得分別添加300 ppm、500 ppm、700 ppm及1000 ppm水之基線電解質及含2.0 wt% C4DI電解質溶液之 ^{19}F NMR光譜。結果顯示2 wt% C4DI即便在添加多達1000 ppm水至 LiPF_6 基電解質中之後仍能夠防止可偵測量之HF形成。

以下為包括本發明態樣之氟化碳電解質添加物之鋰離子電化學電池的例示性實施例。

實施例1為一種鋰離子電化學電池，其包含：包含鋰金屬氧化物或鋰金屬磷酸鹽之正電極；能夠嵌入鋰或與鋰形成合金之負電極；及包含添加物之液體或凝膠電解質，其中該添加物包括具有以下化學式之多官能陰離子：

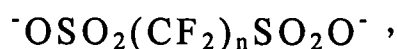


其中X及Y獨立地為 O^- 或 $R_fSO_2N^-$ ，其中 R_f 為具有1至6個碳原子的直鏈或分支鏈氟烷基部分且可視情況含有一或多個選自氮、氧或其組合之鏈內雜原子，其中 $R_{f'}$ 為具有1至10個碳原子之直鏈或分支鏈或環狀氟伸烷基且可視情況含有一或多個鏈內氧原子，且其中 R_f 與 $R_{f'}$ 皆具有最多20%非氟取代基。

實施例2為如實施例1之鋰離子電化學電池，其中該正電極包含鋰金屬氧化物。

實施例3為如實施例2之鋰離子電化學電池，其中該鋰金屬氧化物包含鋰混合金屬氧化物，其包括鈷、鎳、錳或其組合。

實施例4為如實施例1之鋰離子電化學電池，其中該多官能陰離子為具有以下化學式之二價陰離子：



其中 $n=1-10$ 。

實施例5為如實施例4之鋰離子電化學電池，其中該 $n=1-4$ 。

實施例6為如實施例4之鋰離子電化學電池，其中該添加物係以該電解質總重量之約0.1重量百分比至約1.0重量百分比之量存在。

實施例7為如實施例1之鋰離子電化學電池，其中X與Y相同。

實施例8為如實施例1之鋰離子電化學電池，其中該添加物包括至少一個鋰離子。

實施例9為如實施例1之鋰離子電化學電池，其進一步包含帶電荷介質及電解質鹽。

實施例10為如實施例9之鋰離子電化學電池，其中該帶電荷介質包含有機碳酸酯。

實施例11為如實施例10之鋰離子電化學電池，其中該有機碳酸酯包含碳酸伸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙酯甲酯、碳酸伸乙烯酯、碳酸2-氟伸乙酯或其組合。

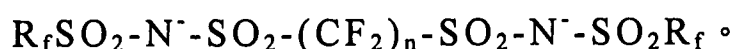
實施例12為如實施例11之鋰離子電化學電池，其中該有機碳酸酯包含碳酸伸乙烯酯。

實施例13為如實施例9之鋰離子電化學電池，其中該電解質鹽係選自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、雙(草酸)硼酸鋰、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 及其組合。

實施例14為如實施例13之鋰離子電化學電池，其中該電解質鹽包含 LiPF_6 或雙(草酸)硼酸鋰。

實施例15為如實施例14之鋰離子電化學電池，其中該電解質進一步包含碳酸伸乙烯酯。

實施例16為如實施例1之鋰離子電化學電池，其中該二價陰離子具有化學式：



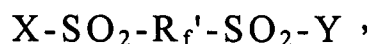
實施例17為如實施例16之鋰離子電化學電池，其中該添加物係以該電解質總重量之約0.5重量百分比至約4.0重量百分比之量存在。

實施例18為如實施例16之鋰離子電化學電池，其中該電解質進一步包含碳酸伸乙烯酯。

實施例19為如實施例1之鋰離子電化學電池，其中該添加物經全氟化。

實施例20為一種穩定化鋰離子電化學電池之方法，其包含：

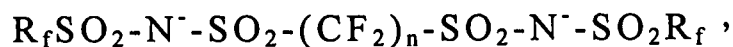
提供具有鋰金屬氧化物正電極或鋰金屬磷酸鹽正電極、能夠嵌入鋰或與鋰形成合金之負電極及液體電解質之鋰離子電化學電池，添加具有以下化學式之多官能陰離子：



其中X及Y獨立地為 O^- 或 $\text{R}_f\text{SO}_2\text{N}^-$ ，其中 R_f 為具有1至6個碳原子的直鏈或分支鏈氟烷基部分且可視情況含有一或多個選自氧、氮或其組合之鏈內雜原子，其中 R_f' 為具有1至10個碳原子之直鏈或分支鏈或環狀氟伸烷基且可視情況含有一或多個鏈內氧原子，且其中 R_f 與 R_f' 皆具有最多20%非氟取代基。

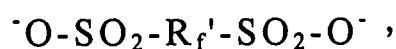
實施例21為如實施例20之穩定化鋰離子電化學電池的方法，其中X及Y為 $\text{R}_f\text{SO}_2\text{N}^-$ ，且其中添加至該電解質中之二價陰離子量為該電解質總重量之約0.05重量百分比至約3.0重量百分比。

實施例22為一種鋰離子電化學電池，其包含：包含鋰金屬氧化物或鋰金屬磷酸鹽之正電極；能夠嵌入鋰或與鋰形成合金之負電極；及包含添加物之固體聚合物電解質，其中該添加物包括具有以下化學式之多官能陰離子：



其中 R_f 為具有 1 至 6 個碳原子的直鏈或分支鏈氟烷基部分且可視情況含有一或多個選自氮、氧或其組合之鏈內雜原子，其中 R_f 具有最多 20% 非氟取代基。

實施例 23 為一種鋰離子電化學電池，其包含：包含鋰金屬氧化物或鋰金屬磷酸鹽之正電極；能夠嵌入鋰或與鋰形成合金之負電極；及包含添加物之固體電解質，其中該添加物包括具有以下化學式之多官能陰離子：



其中 R_f' 為具有 1 至 10 個碳原子之分支鏈或環狀氟伸烷基且可視情況含有一或多個鏈內氧原子，且其中 R_f' 具有最多 20% 非氟取代基。

熟習此項技術者將顯而易見在不悖離本發明之範疇及精神的情況下可對本發明作出各種修改及變化。應瞭解本發明並不意欲不適當地受本文所陳述之說明性實施例及實例限制，且此等實例及實施例僅藉由舉例方式呈現，且本發明之範疇意欲僅受本文如下陳述之申請專利範圍限制。本發明中所引用之所有參考文獻均以全文引用的方式併入本文中。

【圖式簡單說明】

圖 1 為藉由將 1.0 M $LiPF_6$ 之碳酸伸乙酯 (EC)：碳酸乙酯甲酯 (EMC) (3:7 以體積計) 溶液電解質與 0.5 wt% 之製備實例 1 之二磺酸鹽組合，在室溫下攪拌 1 分鐘後獲得之上清溶液的 ^{19}F NMR 譜。

圖 2a 及圖 2b 分別為在室溫下及在 60°C 下含有 C3DS 添加物之例示性硬幣型電池及比較硬幣型電池之放電比容量 (mAh/g) 與循環次數的關係圖。

圖 3 為在 60°C 下含有 C4DI 添加物之例示性硬幣型電池及比較硬幣型電池之正規化容量保持與循環次數的關係圖。

圖 4 為具有 C4DI 添加物及高壓 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 尖晶石陰極之例示性硬幣型電池及比較硬幣型電池之放電比容量 (mAh/g) 與循環次數的關係圖。

圖 5 為顯示如何由全電池中之高溫熱儲存數據計算不可逆容量損失百分比之示意圖。

圖 6 為例示性硬幣型電池及比較硬幣型電池在儲存後之不可逆容量損失的條形圖。

圖 7 為添加 0.1 重量百分比水之所提供電化學電池及比較電化學電池之放電比容量 (mAh/g) 與循環次數的關係圖。

七、申請專利範圍：

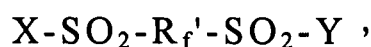
1. 一種鋰離子電化學電池，其包含：

包含鋰金屬氧化物或鋰金屬磷酸鹽之正電極；

能夠嵌入鋰或與鋰形成合金之負電極；及

包含添加物之液體或凝膠電解質，

其中該添加物包括具有以下化學式之多官能陰離子：



其中X及Y獨立地為 O^- 或 $\text{R}_f\text{SO}_2\text{N}^-$ ，

其中 R_f 為具有1至6個碳原子之直鏈或分支鏈氟烷基部分且可視情況含有一或多個選自氮、氧或其組合之鏈內雜原子，

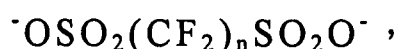
其中 R_f' 為具有1至10個碳原子之直鏈或分支鏈或環狀氟伸烷基且可視情況含有一或多個鏈內氧原子，且

其中 R_f 與 R_f' 皆具有最多20%非氟取代基。

2. 如請求項1之鋰離子電化學電池，其中該正電極包含鋰金屬氧化物。

3. 如請求項2之鋰離子電化學電池，其中該鋰金屬氧化物包含鋰混合金屬氧化物，其包括鈷、鎳、錳或其組合。

4. 如請求項1之鋰離子電化學電池，其中該多官能陰離子為具有以下化學式之二價陰離子：



其中 $n=1-10$ 。

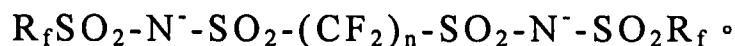
5. 如請求項4之鋰離子電化學電池，其中該 $n=1-4$ 。

6. 如請求項4之鋰離子電化學電池，其中該添加物係以該

電解質總重量之約0.1重量百分比至約1.0重量百分比之量存在。

7. 如請求項1之鋰離子電化學電池，其中X與Y相同。
8. 如請求項1之鋰離子電化學電池，其中該添加物包括至少一個鋰離子。
9. 如請求項1之鋰離子電化學電池，其進一步包含帶電荷介質及電解質鹽。
10. 如請求項9之鋰離子電化學電池，其中該帶電荷介質包含有機碳酸酯。
11. 如請求項10之鋰離子電化學電池，其中該有機碳酸酯包含碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙酯甲酯、碳酸伸乙烯酯、碳酸2-氟仲乙酯或其組合。
12. 如請求項11之鋰離子電化學電池，其中該有機碳酸酯包含碳酸伸乙烯酯。
13. 如請求項9之鋰離子電化學電池，其中該電解質鹽係選自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、雙(草酸)硼酸鋰、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 及其組合。
14. 如請求項13之鋰離子電化學電池，其中該電解質鹽包含 LiPF_6 或雙(草酸)硼酸鋰。
15. 如請求項14之鋰離子電化學電池，其中該電解質進一步包含碳酸伸乙烯酯。
16. 如請求項1之鋰離子電化學電池，其中該二價陰離子具

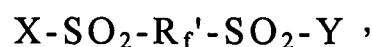
有化學式：



17. 如請求項16之鋰離子電化學電池，其中該添加物係以該電解質總重量之約0.5重量百分比至約4.0重量百分比之量存在。
18. 如請求項16之鋰離子電化學電池，其中該電解質進一步包含碳酸伸乙烯酯。
19. 如請求項1之鋰離子電化學電池，其中該添加物係經全氟化。
20. 一種穩定化鋰離子電化學電池之方法，其包含：

提供具有鋰金屬氧化物正電極或鋰金屬磷酸鹽正電極、能夠嵌入鋰或與鋰形成合金之負電極及液體電解質之鋰離子電化學電池，

添加具有以下化學式之多官能陰離子：



其中X及Y獨立地為 O^- 或 $R_fSO_2N^-$ ，

其中 R_f 為具有1至6個碳原子之直鏈或分支鏈氟烷基部分且可視情況含有一或多個選自氧、氮或其組合之鏈內雜原子，

其中 R_f' 為具有1至10個碳原子之直鏈或分支鏈或環狀氟伸烷基且可視情況含有一或多個鏈內氧原子，且

其中 R_f 與 R_f' 皆具有最多20%非氟取代基。

21. 如請求項20之穩定化鋰離子電化學電池的方法，其中X及Y為 $R_fSO_2N^-$ ，且其中添加至該電解質中之二價陰離子

之量為該電解質總重量之約0.05重量百分比至約3.0重量百分比。

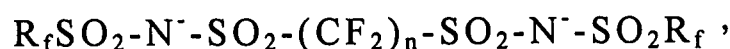
22. 一種鋰離子電化學電池，其包含：

包含鋰金屬氧化物或鋰金屬磷酸鹽之正電極；

能夠嵌入鋰或與鋰形成合金之負電極；及

包含添加物之固體聚合物電解質，

其中該添加物包括具有以下化學式之多官能陰離子：



其中 R_f 為具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或分支鏈氟烷基部分且可視情況含有一或多個選自氮、氧或其組合之鏈內雜原子，

其中 R_f 具有最多 20% 非氟取代基。

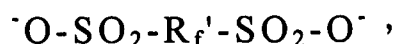
23. 一種鋰離子電化學電池，其包含：

包含鋰金屬氧化物或鋰金屬磷酸鹽之正電極；

能夠嵌入鋰或與鋰形成合金之負電極；及

包含添加物之固體電解質，

其中該添加物包括具有以下化學式之多官能陰離子：



其中 R_f' 為具有 1 至 10 個碳原子之分支鏈或環狀氟伸烷基且可視情況含有一或多個鏈內氧原子，且

其中 R_f' 具有最多 20% 非氟取代基。

八、圖式：

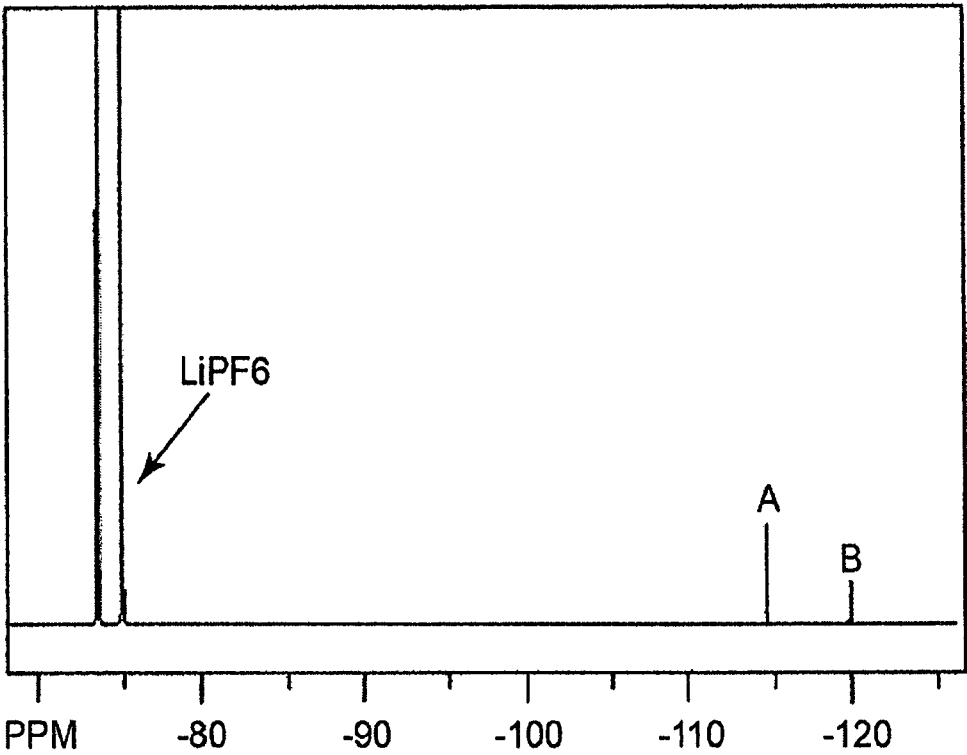


圖 1

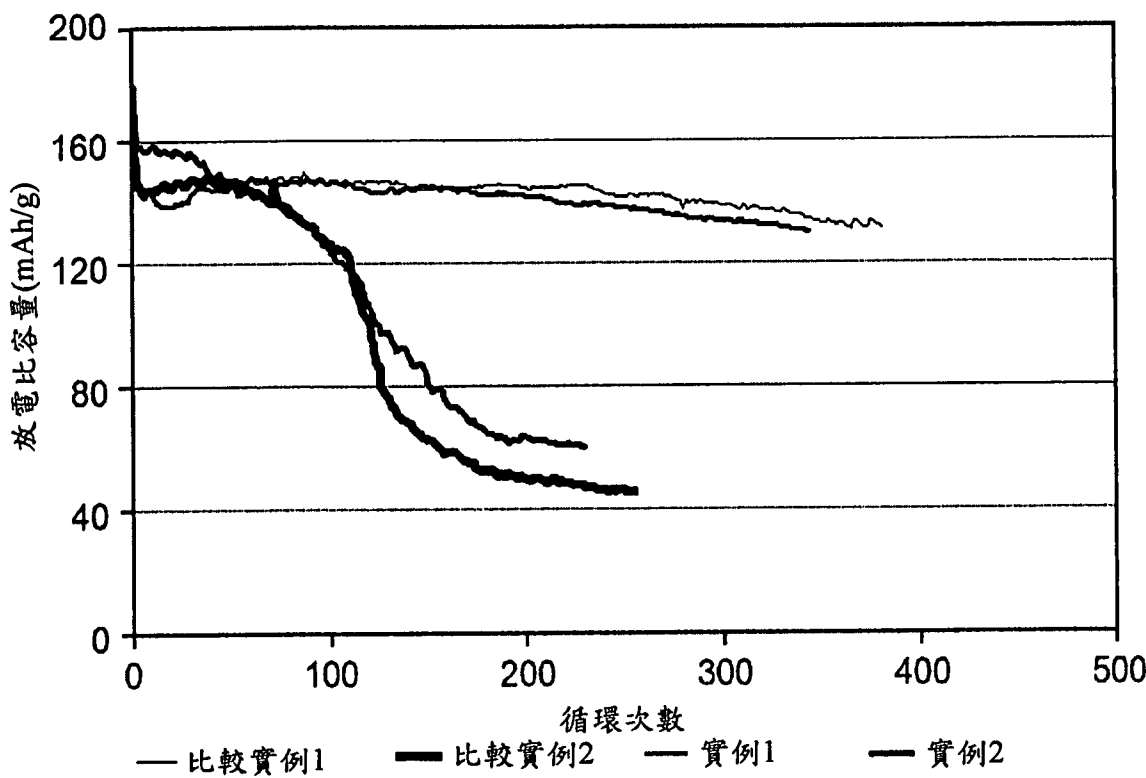


圖2a

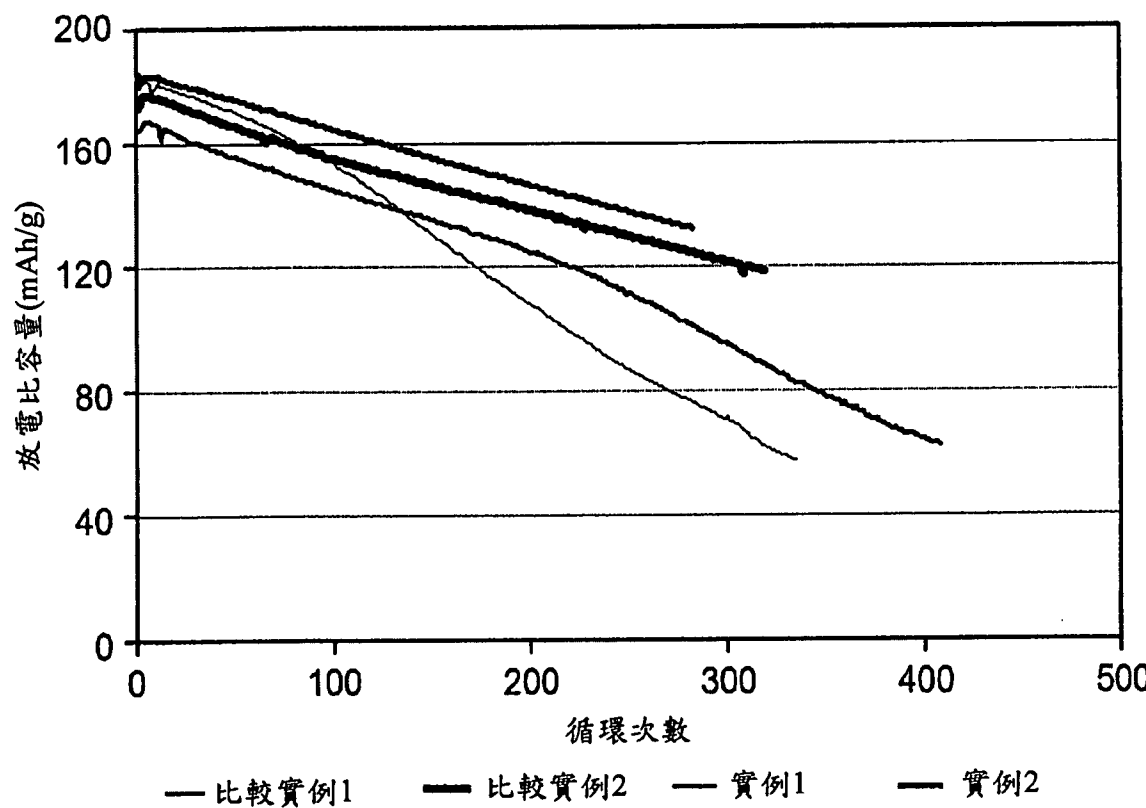


圖2b

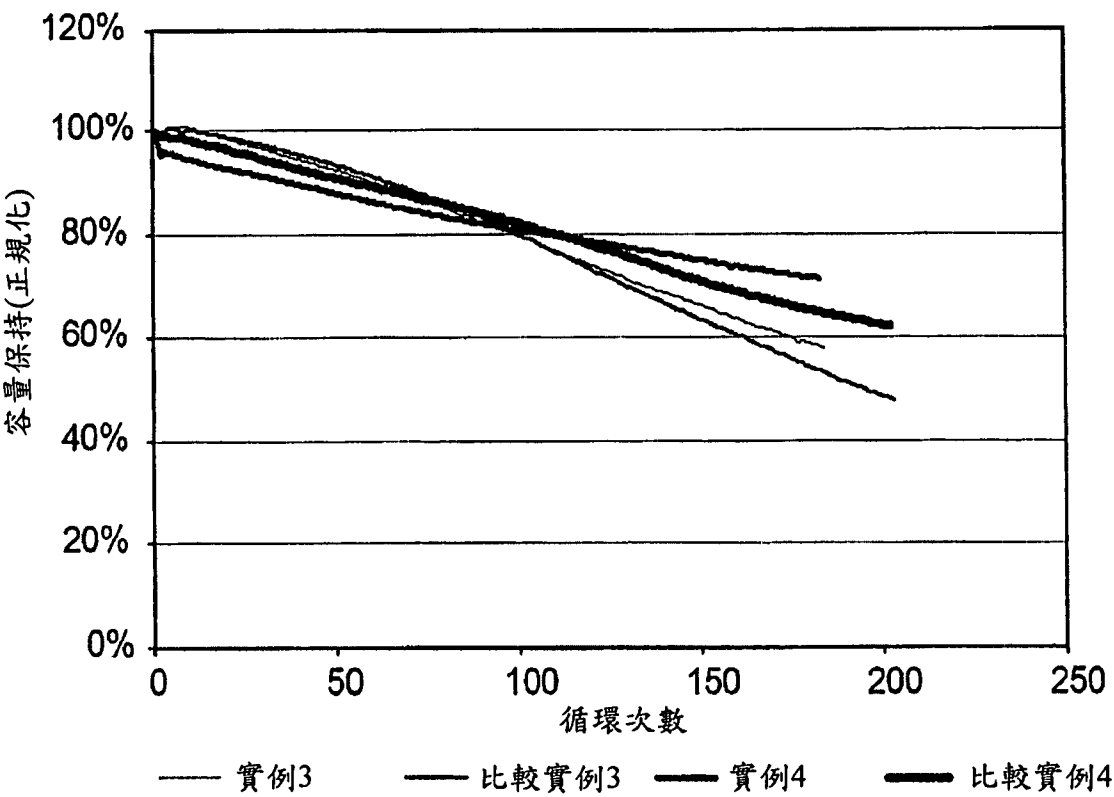


圖 3

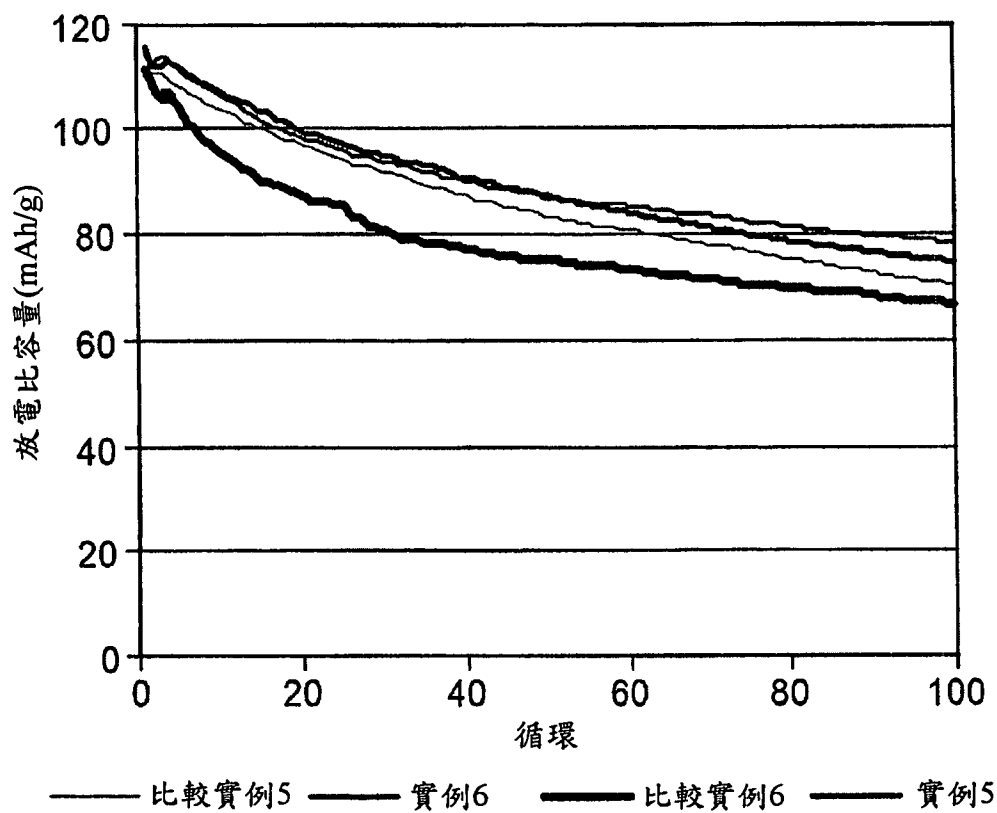


圖 4

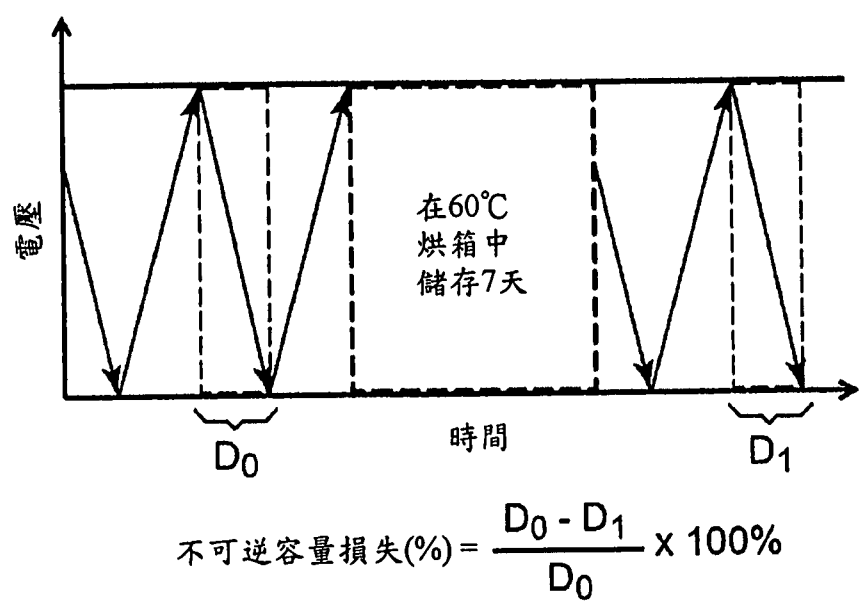


圖5

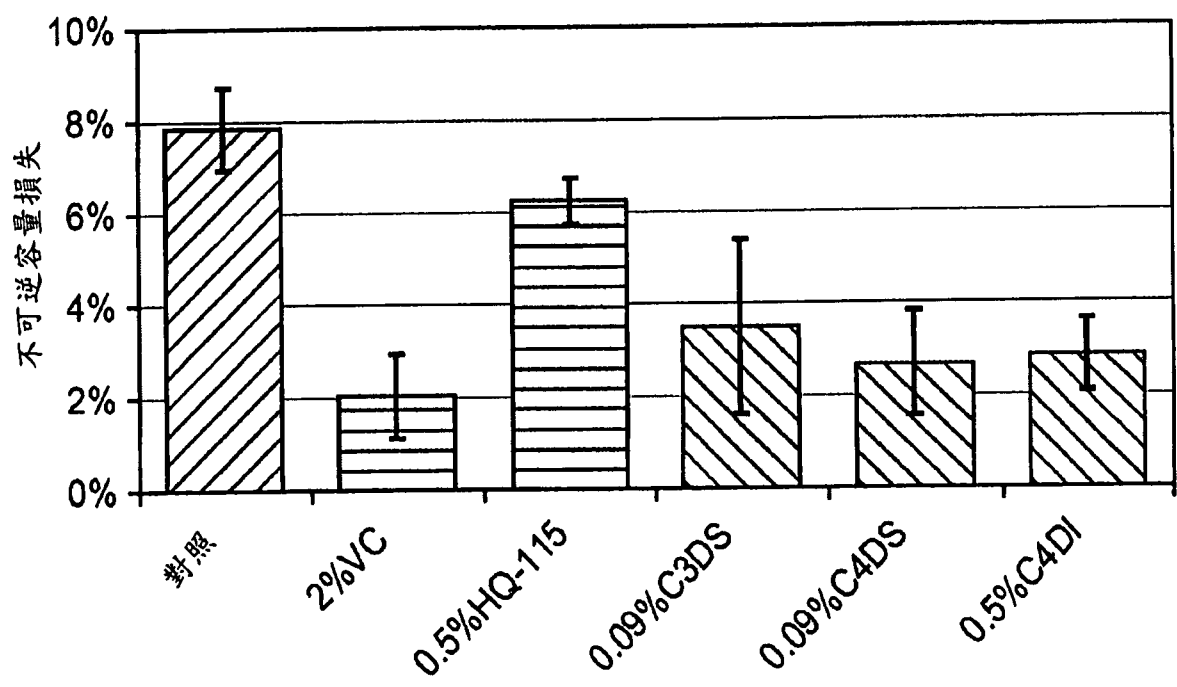


圖6

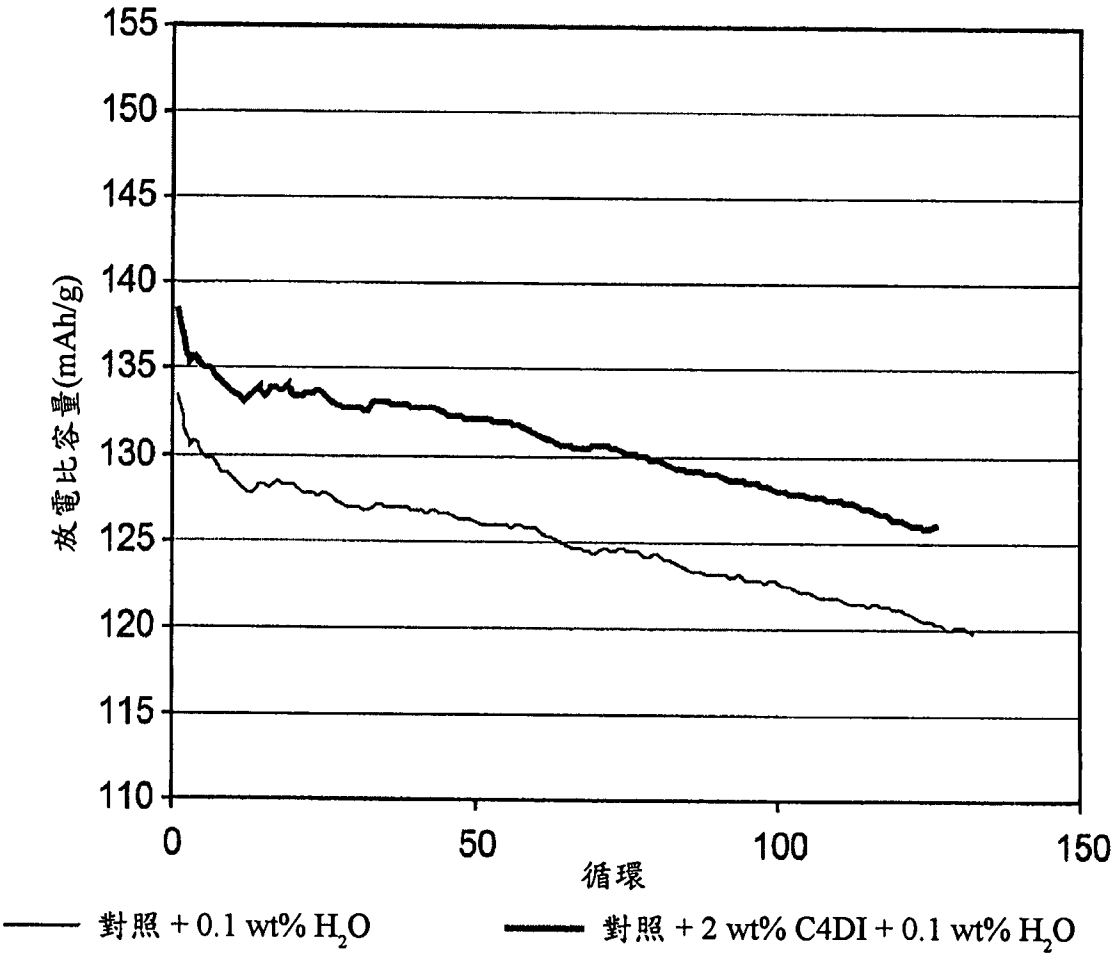


圖7