



(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 I777912 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：111120638

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 02 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0567(2010.01)**H01M10/052 (2010.01)**H01M4/505 (2010.01)**H01M4/525 (2010.01)*

(71)申請人：台灣中油股份有限公司 (中華民國) CPC CORPORATION, TAIWAN (TW)

高雄市楠梓區宏南里左楠路 2 號

(72)發明人：黃任賢 HUANG, JEN-HSIEN (TW)

(74)代理人：王立成；余宗學

(56)參考文獻：

CN 107799822A

CN 108258312A

CN 109873204A

CN 111129596A

CN 111384442A

CN 112164825A

CN 112216869A

CN 112300117A

CN 112928332A

KR 10-2019-0060425A

審查人員：洪敏峰

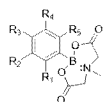
申請專利範圍項數：7 項 圖式數：19 共 37 頁

(54)名稱

鋰離子電池電解液及鋰離子電池

(57)摘要

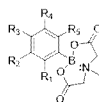
提供一種鋰離子電池電解液，其係包含：鋰鹽、非水性溶劑及添加劑；其中，前述添加劑的結構式為以下式(1)：



-----式(1)；

其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 係各自獨立地選自氫、氟或氯。藉由使用添加有前述添加劑的鋰離子電池電解液及鋰離子電池，能夠生成有效的鈍化膜(CEI 膜)，使電池的循環壽命增加。

特徵化學式：





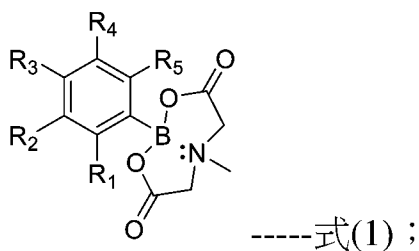
I777912

【發明摘要】

【中文發明名稱】 鋰離子電池電解液及鋰離子電池

【中文】

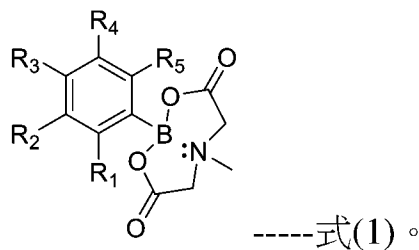
提供一種鋰離子電池電解液，其係包含：鋰鹽、非水性溶劑及添加劑；其中，前述添加劑的結構式為以下式(1)：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 係各自獨立地選自氫、氟或氯。藉由使用添加有前述添加劑的鋰離子電池電解液及鋰離子電池，能夠生成有效的鈍化膜(CEI膜)，使電池的循環壽命增加。

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】 無。



【特徵化學式】

【發明說明書】

【中文發明名稱】 鋰離子電池電解液及鋰離子電池

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種鋰離子電池電解液及鋰離子電池，特別是適用於高電壓鋰離子電池的電解液。

【先前技術】

【0002】 按，在二次電池中，因為鋰離子電池具有高工作電壓和高電容量的競爭優勢，所以目前已被廣泛地使用在許多電子產品以及電動或油電混合式之省能車等。

【0003】 一直以來，鋰離子電池主要使用的正極材料為 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 及 LiFePO_4 等，此等正極材料的平均工作電壓(average working voltage)均低於4.0 V (vs. Li/Li^+)。又，針對前述正極材料，有人提出一種電解液添加劑配方，其係包括離子導體(例如 $\text{LiAlTi(PO}_4)_3$ 、 $\text{LiFeTi(PO}_4)_3$ 或 $\text{LiCrTi(PO}_4)_3$)及具有馬來醯亞胺結構之化合物，以作為導電用的電解液添加劑。

【0004】 此外，為了提升鋰離子電池的功率密度，近年來科學家致力於開發高工作電壓的正極材料。可舉出例如： LiNiVO_4 (4.8 V)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (4.7 V)、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (4.9 V)和 LiNiPO_4 (5.2 V)等，其中括號內為平均工作電壓。

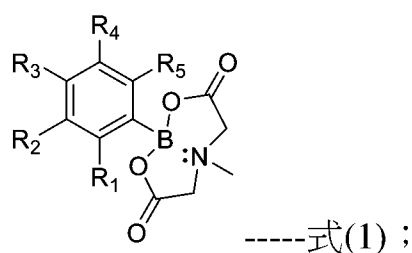
【發明內容】

【0005】 然而，目前尚未針對能夠用於高工作電壓的正極材料之電解液添加劑進行開發。至目前為止，高工作電壓的鋰離子電池技術還不是很成熟，主因在於其電池的循環壽命表現不佳，本發明人們認為這可能是受到以下因素所影響：(1)正極材料本身的穩定性；(2)鈍化膜的穩定性；(3)電解液。

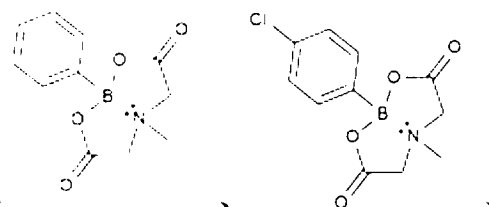
【0006】 接著，就電解液造成高工作電壓鋰離子電池之循環壽命不佳的理由而言，其係因為目前市面上所使用的電解液是以碳酸酯類(carbonates)溶劑為主，但碳酸酯類電解液的穩定工作電壓小於4.8 V，故一般碳酸酯類電解液並不適合高工作電壓(4.8 V以上)的電池系統。又，如前所述，電解液係影響電池的循環壽命之重要因素，故高工作電壓之鋰離子電池的開發，必須建立在耐高電壓的電解液的基礎之上。

【0007】 針對目前鋰離子電池朝向高能量密度的發展趨勢下，正極材料方面將會逐漸以高電壓正極材料的開發為主。然而，鋰離子電池在高電壓的情況下容易使電解液造成裂解，導致鋰離子電池的循環壽命不佳，有進一步改善的空間。

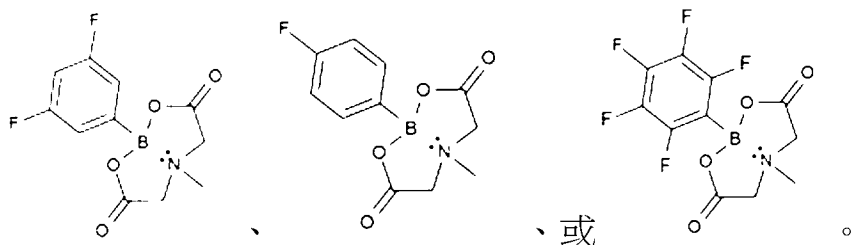
【0008】 為了解決上述問題，本發明一態樣的鋰離子電池電解液，其係包含：鋰鹽、非水性溶劑及添加劑；其中，前述添加劑的結構式為以下式(1)：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 係各自獨立地選自氫、氟或氯。



【0009】 在一實施例中，前述式(1)為



、或

【0010】 在一實施例中，該添加劑於該鋰離子電池電解液中所占之重量百分比範圍為0.01%~3%。

【0011】 在一實施例中，該鋰鹽係選自由六氟磷酸鋰(LiPF₆)、四氟硼酸鋰(LiBF₄)、二草酸根合硼酸鋰(LiBOB)、雙(三氟甲基磺醯)氨基鋰(LiTFSI)及雙氟磺醯亞胺鋰(LiFSI)所組成之群組中至少任一者。

【0012】 在一實施例中，該非水性溶劑包括環狀碳酸酯類溶劑和線狀碳酸酯類溶劑；其中，該環狀碳酸酯類溶劑係選自由碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)所組成群組中的至少任一種；該線狀碳酸酯類溶劑係選自由碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、1, 2-二氟代碳酸乙烯酯(DFEC)、二(2, 2, 2-三氟乙基)碳酸酯(FEMC)所組成群組中的至少任一者。

【0013】 為了解決上述問題，本發明一態樣的鋰離子電池，其係包含：正極；負極；隔離膜，其係設置於該正極與該負極之間；及如前述之鋰離子電池電解液。

【0014】 在一實施例中，該正極的正極活性物質為選自由LiNiVO₄、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄、LiCr_xMn_{2-x}O₄和LiNiPO₄所組成之群組中至少任一者；該負極的

負極活性物質係選自由人造石墨、天然石墨和Si/SiO_x(其中， $1 < x < 2$)與石墨複合而成之矽碳複合材料中至少任一者。

【0015】 本發明一態樣是鑒於上述習知的問題點所完成者，其目的是，提供一種由前述式(1)所表示的化合物，以作為電解液添加劑。在式(1)的結構中，在硼引入了含有不同取代基(例如：氫、氯或氟)的苯基。本發明人們發現，高電壓鋰離子電池若於電解液含有此電解液添加劑，在充放電過程中此電解液添加劑可裂解而生成緻密且穩定的陰極電解質界面(CEI, cathode electrolyte interface)膜，並形成均勻包覆之陰極電極表面。

【0016】 具體而言，當電池進行充放電時，此電解液添加劑係在正極端產生氧化性的電化學反應，並在電解液(例如碳酸酯類溶劑)和鋰鹽產生裂解反應前，此電解液添加劑會先裂解產生CEI膜。此CEI膜係為鹼金屬離子導體/電子絕緣體，故能夠防止電子與電解液反應，進而防止因高電壓所造成之電解液的裂解。

【0017】 本發明的另一態樣係提供一種鋰離子電池電解液及鋰離子電池，其係使用前述電解液添加劑。又，藉由使用添加有前述電解液添加劑的鋰離子電池電解液及鋰離子電池，能夠生成有效的鈍化膜(CEI膜)，使電池的循環壽命增加。

【圖式簡單說明】

【0018】

圖1係本發明添加劑(一)的¹H NMR(400 MHz)光譜圖。

圖2係本發明添加劑(二)的¹H NMR(400 MHz)光譜圖。

圖3係本發明添加劑(三)的 ^1H NMR(400 MHz)光譜圖。

圖4係本發明添加劑(四)的 ^1H NMR(400 MHz)光譜圖。

圖5係本發明添加劑(五)的 ^1H NMR(400 MHz)光譜圖。

圖6係本發明添加劑(一)的 ^{13}C NMR(101 MHz)光譜圖。

圖7係本發明添加劑(二)的 ^{13}C NMR(101 MHz)光譜圖。

圖8係本發明添加劑(三)的 ^{13}C NMR(101 MHz)光譜圖。

圖9係本發明添加劑(四)的 ^{13}C NMR(101 MHz)光譜圖。

圖10係本發明添加劑(五)的 ^{13}C NMR(101 MHz)光譜圖。

圖11係本發明添加劑(一)的高分辨率質譜(HRMS, High Resolution Mass Spectrum)圖。

圖12係本發明添加劑(二)的HRMS質譜圖。

圖13係本發明添加劑(三)的HRMS質譜圖。

圖14係本發明添加劑(四)的HRMS質譜圖。

圖15係本發明添加劑(五)的HRMS質譜圖。

圖16係針對本發明測試例1~6的電池以電流為0.5 C進行充放電的情況下，進行250次充放電循環(cycle)的循環壽命測試。

圖17係本發明測試例4的電池的第1次和第250次的充放電曲線圖。

圖18係本發明測試例6的電池的第1次和第250次的充放電曲線圖。

圖19係針對本發明測試例7~11的電池以電流為3 C進行充放電的情況下，進行100次充放電循環(cycle)的循環壽命測試。

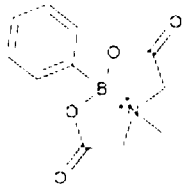
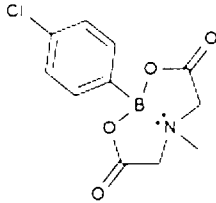
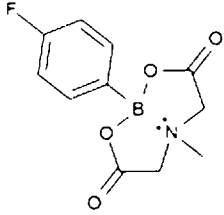
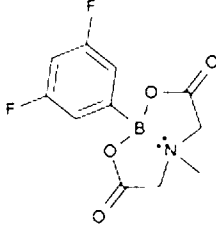
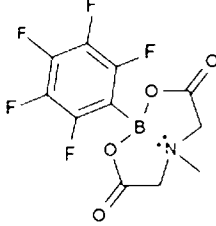
【實施方式】

【0019】 [電解液添加劑(亦簡稱為添加劑)]

第 5 頁，共 15 頁(發明說明書)

本發明的添加劑的具體態樣可如下述表1所示。

表1

電解液添加劑	化學結構	簡稱
苯硼酸甲基亞氨基二乙酸酯 6-methyl-2-phenyl-1,3,6,2-dioxazaborocane-4,8-dione (MPDBD)		添加劑(一) (MPDBD)
4-氯苯硼酸甲基亞氨基二乙酸酯 2-(4-chlorophenyl)-6-methyl-1,3,6,2-dioxazaborocane-4,8-dione (CMDDBD)		添加劑(二) (CMDDBD)
4-氟苯硼酸甲基亞氨基二乙酸酯 2-(4-fluorophenyl)-6-methyl-1,3,6,2-dioxazaborocane-4,8-dione (FMDBD)		添加劑(三) (FMDBD)
3,5-二氟苯硼酸甲基亞氨基二乙酸酯 2-(3,5-difluorophenyl)-6-methyl-1,3,6,2-dioxazaborocane-4,8-dione (DFDBD)		添加劑(四) (DFDBD)
五氟苯硼酸甲基亞氨基二乙酸酯 6-methyl-2-(perfluorophenyl)-1,3,6,2-dioxazaborocane-4,8-dione (PFDBD)		添加劑(五) (PFDBD)

【0020】 <電解液添加劑的合成>

[合成例1]添加劑(一)的合成

將苯基硼酸(1.0當量)與N-甲基亞氨二乙酸(3.0當量)置於圓底瓶，使用甲苯/二甲基亞砒(以體積計，1:0.1)的混合溶液30 ml作為反應溶劑並加入分子篩(分子篩4 Å，CAS NO.70955-01-0)。接著，於120℃下加熱迴流攪拌18小時，反應冷卻至室溫後先以分子篩過濾，以乙酸乙酯及氯化鈉水溶液進行多次萃取，之後加入無水硫酸鎂除水。過濾掉無水硫酸鎂後，進行減壓濃縮(40℃，在真空條件下)即可得初始產物。於前述初始產物加入約2~4mL(針對毫克級產物的用量)丙酮再緩慢滴入正己烷，即可觀察到兩溶液交界處出現混濁，靜置一段時間後可發現結晶析出，使用重力過濾或滴管吸取移除溶劑，即可得最終產物添加劑(一)(MPDBD)。能夠透過NMR光譜和HRMS質譜進行鑑定添加劑(一)的合成，請參照圖1、6、11。

【0021】 [合成例2]添加劑(二)的合成

將4-氯苯基硼酸(1.0當量)與N-甲基亞氨二乙酸(3.0當量)置於圓底瓶，使用甲苯/二甲基亞砒(以體積計，1:0.1)的混合溶液30 mL作為反應溶劑並加入分子篩(分子篩4 Å，CAS NO.70955-01-0)。接著，於120℃下加熱迴流攪拌18小時，反應冷卻至室溫後先以分子篩過濾，以乙酸乙酯及氯化鈉水溶液進行多次萃取，之後加入無水硫酸鎂除水。過濾掉無水硫酸鎂後，進行減壓濃縮(40℃，在真空條件下)即可得初始產物。於前述約2~4mL(針對毫克級產物的用量)丙酮再緩慢滴入正己烷，即可觀察到兩溶液交界處出現混濁，靜置一段時間後可發現結晶析出，使用重力過濾或滴管吸取移除溶劑，即可得最終產物為添加劑(二)(CMDDBD)。能夠透過NMR光譜和HRMS質譜鑑定添加劑(二)的合成，請參照圖2、7、12。

【0022】 [合成例3]添加劑(三)的合成

第 7 頁，共 15 頁(發明說明書)

將4-氟苯基硼酸(1.0當量)與N-甲基亞氨二乙酸(3.0當量)置於圓底瓶，使用甲苯/二甲基亞砷(以體積計，1:0.1)的混合溶液30 mL作為反應溶劑並加入分子篩(分子篩4 Å，CAS NO.70955-01-0)。接著，於120°C下加熱迴流攪拌18小時，反應冷卻至室溫後先以分子篩過濾，以乙酸乙酯及氯化鈉水溶液進行多次萃取，之後加入無水硫酸鎂除水。過濾掉無水硫酸鎂後，進行減壓濃縮(40°C，在真空條件下)即可得初始產物。於前述初始產物加入約2~4mL(針對毫克級產物的用量)丙酮再緩慢滴入正己烷，即可觀察到兩溶液交界處出現混濁，靜置一段時間後可發現結晶析出，使用重力過濾或滴管吸取移除溶劑，即可得最終產物為添加劑(三)(FMDBD)。能夠透過NMR光譜和HRMS質譜鑑定添加劑(三)的合成，請參照圖3、8、13。

【0023】 [合成例4]添加劑(四)的合成

將3,5-二氟苯基硼酸(1.0當量)與N-甲基亞氨二乙酸(3.0當量)置於圓底瓶，使用甲苯/二甲基亞砷(以體積計，1:0.1)的混合溶液30 mL作為反應溶劑並加入分子篩(分子篩4 Å，CAS NO.70955-01-0)。接著，於120°C下加熱迴流攪拌18小時，反應冷卻至室溫後先以分子篩過濾，以乙酸乙酯及氯化鈉水溶液進行多次萃取，之後加入無水硫酸鎂除水。過濾掉無水硫酸鎂後，進行減壓濃縮(40°C，在真空條件下)即可得初始產物。於前述初始產物加入約2~4mL(針對毫克級產物的用量)丙酮再緩慢滴入正己烷，即可觀察到兩溶液交界處出現混濁，靜置一段時間後可發現結晶析出，使用重力過濾或滴管吸取移除溶劑，即可得最終產物為添加劑(四)(DFDBD)。能夠透過NMR光譜和HRMS質譜鑑定添加劑(四)的合成，請參照圖4、9、14。

【0024】 [合成例5]添加劑(五)的合成

第 8 頁，共 15 頁(發明說明書)

將五氟苯基硼酸(1.0當量)與4-甲基嗎啉-2,6-二酮(或稱N-甲基亞氨二乙酸酐)(3.0當量)置於圓底瓶，使用1,4-二噁烷5 mL作為反應溶劑。接著，於70℃下攪拌24小時，反應冷卻至室溫後先以分子篩(分子篩4 Å，CAS NO.70955-01-0)過濾，以乙酸乙酯及氯化鈉水溶液進行多次萃取，之後加入無水硫酸鎂除水。過濾掉無水硫酸鎂後，進行減壓濃縮(40℃，在真空下)即可得初始產物。於前述初始產物加入約2~4 mL(針對毫克級產物的用量)丙酮再緩慢滴入正己烷，即可觀察到兩溶液交界處出現混濁，靜置一段時間後可發現結晶析出，使用重力過濾或滴管吸取移除溶劑，即可得最終產物為添加劑(五)(PFDBD)。能夠透過NMR光譜和HRMS質譜鑑定添加劑(五)的合成，請參照圖5、10、15。

【0025】 <電解液的製作>

本發明的電解液係包含：鋰鹽、非水性溶劑和本發明的電解液添加劑。就鋰鹽而言，只要是能夠作為電解質的鋰鹽即可，可舉出例如六氟磷酸鋰(LiPF_6)、四氟硼酸鋰(LiBF_4)、二草酸根合硼酸鋰(LiBOB)、雙(三氟甲基磺醯)氨基鋰(LiTFSI)及雙氟磺醯亞胺鋰(LiFSI)所組成之群組中至少任一者等，且較佳係 LiPF_6 ，並未特別限制。又，就非水性溶劑而言，可舉出例如環狀碳酸酯類溶劑和線狀碳酸酯類溶劑。

【0026】 其中，環狀碳酸酯類溶劑係選自由碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)所組成群組中的至少任一種；線狀碳酸酯類溶劑係選自由碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、1,2-二氟代碳酸乙烯酯(DFEC)、二(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯(FEMC)所組成群組中的至少任一種，並未特別限制。

【0027】 接著，就本發明的電解液添加劑於電解液中所占之重量百分比範圍而言，其可為0.001%~80%，且較佳係0.01%~3%。

【0028】 <實施例1>

使用 LiPF_6 作為電解質。作為溶劑，使用高介電常數之碳酸乙酯(相對介電常數，EC為89.8> PC為64.9 > DEC為2.82)搭配低黏度之碳酸二乙酯(黏度0.75cp)，且兩者的體積容量比為1:1。使用合成例1的添加劑(一)作為電解液添加劑。接著，將前述電解質、溶劑及電解液添加劑混合，獲得體積莫耳濃度為1M之 LiPF_6 EC/DEC(v:v=1:1)的電解液，其中，電解液添加劑於電解液中所占之重量百分比為0.1wt%。藉此，獲得實施例1的電解液。

【0029】 <實施例2>

除了將實施例1的添加劑(一)變更為添加劑(二)以外，與實施例1相同地，獲得實施例2的電解液。

【0030】 <實施例3>

除了將實施例1的添加劑(一)變更為添加劑(三)以外，與實施例1相同地，獲得實施例3的電解液。

【0031】 <實施例4>

除了將實施例1的添加劑(一)變更為添加劑(四)以外，與實施例1相同地，獲得實施例4的電解液。

【0032】 <實施例5>

除了將實施例1的添加劑(一)變更為添加劑(五)以外，與實施例1相同地，獲得實施例5的電解液。

【0033】 <實施例6>

使用 LiPF_6 作為電解質。作為溶劑，使用高介電常數之碳酸乙酯(相對介電常數，EC為89.8 > PC為64.9 > DEC為2.82)搭配低黏度之碳酸二乙酯(黏度0.75 cp)，且兩者的體積容量比為1:1。使用添加劑(三)作為添加劑。接著，將前述電解質、溶劑及添加劑混合，獲得體積莫耳濃度為1.0 M之 LiPF_6 EC/DEC (v:v = 1:1)的電解液，其中，添加劑於電解液中所占之重量百分比為0.05 wt%。藉此，獲得實施例6的電解液。

【0034】 <實施例7>

使用 LiPF_6 作為電解質。作為溶劑，使用高介電常數之碳酸乙酯(相對介電常數，EC為89.8 > PC為64.9 > DEC為2.82)搭配低黏度之碳酸二乙酯(黏度0.75 cp)，且兩者的體積容量比為1:1。使用添加劑(三)作為添加劑。接著，將前述電解質、溶劑及添加劑混合，獲得體積莫耳濃度為1.0 M之 LiPF_6 EC/DEC (v:v = 1:1)的電解液，其中，添加劑於電解液中所占之重量百分比為1 wt%。藉此，獲得實施例7的電解液。

【0035】 <實施例8>

使用 LiPF_6 作為電解質。作為溶劑，使用高介電常數之碳酸乙酯(相對介電常數，EC為89.8 > PC為64.9 > DEC為2.82)搭配低黏度之碳酸二乙酯(黏度0.75 cp)，且兩者的體積容量比為1:1。使用添加劑(三)作為添加劑。接著，將前述電解質、溶劑及添加劑混合，獲得體積莫耳濃度為1.0 M之 LiPF_6 EC/DEC (v:v = 1:1)的電解液，其中，添加劑於電解液中所占之重量百分比為3.0 wt%。藉此，獲得實施例8的電解液。

【0036】 <比較例1>

除了不添加實施例1的電解液添加劑以外，與實施例1相同地，獲得比較例1的電解液。

【0037】 <極片的製作>

將作為正極材料之 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、作為黏結劑之聚偏二氟乙烯(PVDF)和作為助導劑之導電碳黑(Super P)，以重量百分比為90：5：5的方式混合，再以混合總重量為準加入適當份量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)作為溶劑，將溶劑添加至混合漿料呈現濃稠但可流動且無顆粒狀即可，具體來說，以約1 g:1.3 mL(混合總重量：溶劑)之比例混合，並在攪拌8個小時後成為均勻稠狀漿料。接著，將混合好的漿料塗布在電池用鋁箔上，形成極片前驅物，並送入烘箱烘乾。烘乾後，以自動輾壓機以70%的輾壓率進行輾壓，使烘乾後的極片前驅物能夠更緊密貼合，輾壓完畢後將其裁切成直徑1.3cm的極片，並送入手套箱備用。

【0038】 此外，在本發明的鋰離子電池中，正極的正極活性物質(正極材料)係可為選自由 LiNiVO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 和 LiNiPO_4 所組成之群組中至少任一者；該負極的負極活性物質(負極材料)係可選自由人造石墨、天然石墨和 Si/SiO_x (其中， $1 < x < 2$)與石墨複合而成之矽碳複合材料中至少任一者。

【0039】 [測試例1~6]

組裝電池前，先將前述極片於120℃的真空環境下進行12小時的烘烤，再將極片放入手套箱內，並將作為對電極(負極)的鋰金屬、隔離膜、實施例1~5和比較例1的電解液、作為正極的極片進行鈕扣型半電池的組裝，分別獲得測試例1~6的鈕扣型半電池。其中，測試例1~5使用實施例1~5的電解液，測試例6使用比較例1的電解液。又，就隔離膜而言，可使用習知的隔離膜，例如聚乙烯(PP)/聚丙烯(PE)或PP/PE/PP等之微孔薄膜；隔離膜亦可為於前述微孔薄膜混入有氧化鋁

(Al₂O₃)、二氧化矽之複合薄膜。在測試例1~6中，使用25 μm之Celgard®的2500聚丙烯單層隔離膜作為隔離膜。

【0040】 接著，針對測試例1~6的鈕扣型半電池進行電性測試，並將結果整理於表2和圖16~18。前述電性測試係在以電流為0.5 C(capacity)進行充放電的情況下，進行250次充放電循環(cycle)的循環壽命測試。

【0041】 [表2]

電池容量 (capacity)/效率(efficiency)	測試例6 (比較例1) 電池容量/ 效率 (mAh g ⁻¹ /%)		測試例1 (實施例1) 電池容量/ 效率 (mAh g ⁻¹ /%)		測試例2 (實施例2) 電池容量/ 效率 (mAh g ⁻¹ /%)		測試例3 (實施例3) 電池容量/ 效率 (mAh g ⁻¹ /%)		測試例4 (實施例4) 電池容量/ 效率 (mAh g ⁻¹ /%)		測試例5 (實施例5) 電池容量/效率 (mAh g ⁻¹ %)	
第1次循環	136.5	37.74	121.9	56.07	130.6	57.19	132.5	64.86	123.3	71.85	132.5	57.19
第5次循環	134.6	98.65	122.2	98.61	132.6	98.85	137.0	98.71	135.8	97.95	137.0	98.85
第100次循環	120.7	99.50	119.8	98.61	127.9	99.55	132.1	99.51	119.4	98.81	132.1	99.55
第200次循環	93.9	99.25	100.4	99.09	120.2	99.46	129.9	99.47	112.5	98.56	129.9	99.46
第250次循環	34.2	98.76	88.2	89.70	114.0	99.54	128.9	99.51	105.0	98.19	128.9	99.54
電池容量保持 (capacity retention)	25%		72%		87%		97%		85%		47%	

【0042】 由表2和圖16可知，測試例1~5(使用實施例1~5的電解液)在第200次循環時的電池容量皆為100 mAh g⁻¹以上，大於測試例6(使用比較例1的電解液)電池容量的93.9 mAh g⁻¹。另外，在第250次循環時，測試例1~5的電池容

量皆為88 mAh g⁻¹以上，例如參照圖17~18，測試例3的電池容量為128.9 mAh g⁻¹，遠大於測試例6電池容量的34.2 mAh g⁻¹。

【0043】 此外，在電池容量保持(capacity retention)方面，測試例1~5皆為72%以上，遠大於測試例6的25%。由上述表2的結果能夠觀察到本發明的電解液添加劑具有提高電池的循環壽命之效果。

【0044】 [測試例7~11]

組裝電池前，先將前述極片於120°C的真空環境下進行12小時的烘烤，再將極片放入手套箱內，並將作為對電極(負極)的鋰金屬、隔離膜、實施例3、6~8和比較例1的電解液、作為正極的極片進行鈕扣型半電池的組裝，分別獲得測試例7~11的鈕扣型半電池。其中，測試例7使用比較例1的電解液，測試例8使用實施例6的電解液，測試例9使用實施例3的電解液，測試例10~11使用實施例7~8的電解液。又，就隔離膜而言，可使用習知的隔離膜，例如聚乙烯(PP)/聚丙烯(PE)或PP/PE/PP等之微孔薄膜；在測試例7~11中，使用25 μm 之Celgard® 2500聚丙烯單層隔離膜。

【0045】 接著，針對測試例7~11的鈕扣型半電池進行電性測試，並將結果整理於表3和圖19。前述電性測試係在以電流為3 C進行充放電的情況下，進行100次充放電循環(cycle)的循環壽命測試。

【0046】 [表3]

電池容量 (capacity)/效率(efficiency)	測試例7 (比較例1) 電池容量/效率 (mAh g ⁻¹ /%)	測試例8 [0.05 wt%的添加劑(三)] 電池容量/效率	測試例9 [0.1 wt%的添加劑(三)] 電池容量/效率	測試例10 [1 wt%的添加劑(三)] 電池容量/效率	測試例11 [3 wt%的添加劑(三)] 電池容量/效率
-----------------------------------	---	--------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

			(mAh g ⁻¹ /%)		(mAh g ⁻¹ /%)		(mAh g ⁻¹ /%)		(mAh g ⁻¹ /%)	
第1次循環	74.1	92.7	91.6	93.2	78.4	92.0	98.4	92.3	90.4	90.5
第100次循環	35.5	82.0	63.6	99.6	74.6	99.5	81.3	99.7	68	98.9
電池容量保持 (capacity retention)	47%		69%		95%		82%		75%	

【0047】 由表3和圖19可知，測試例8~11在第100次循環時的電池容量皆為63.6 mAh g⁻¹以上，大於測試例7(使用比較例1的電解液)電池容量的35.5 mAh g⁻¹。

【0048】 此外，在電池容量保持(capacity retention)方面，測試例8~11皆為69%以上，遠大於測試例7的47%。由上述表3的結果能夠觀察到本發明的添加劑於電解液中所占之重量百分比為0.01~3.0 wt%的範圍內皆具有提高電池的循環壽命之效果。

【0049】 本發明並不限定於上述各實施形態，可在請求項所示之範圍內做各種的變更，且將不同的實施形態中所揭示之技術手段適宜地組合而得之實施形態亦包含在本發明的技術範圍內。

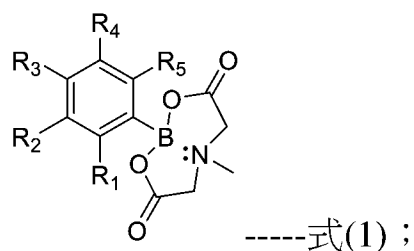
【符號說明】 無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種鋰離子電池電解液，其係包含：

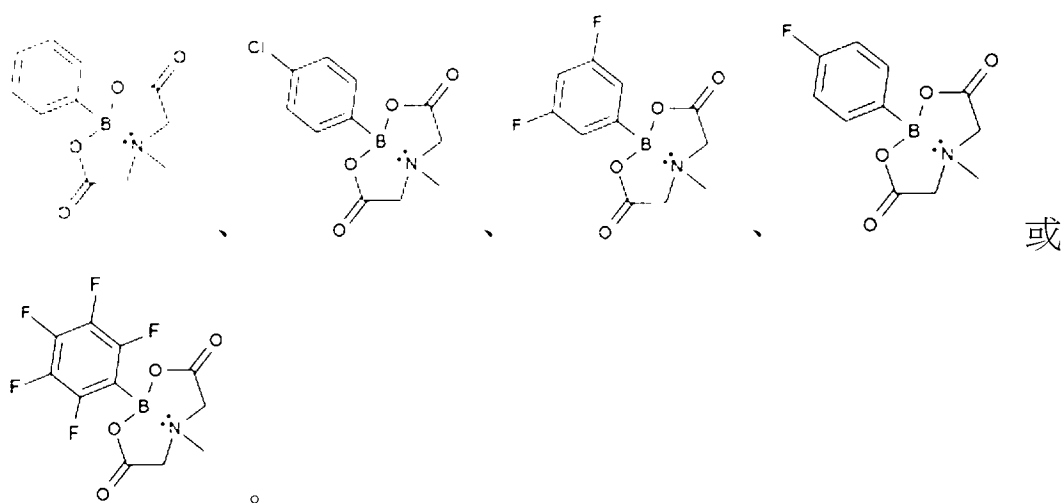
鋰鹽、非水性溶劑及添加劑；其中，

前述添加劑的結構式為以下式(1)：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 係各自獨立地選自氫、氟或氯。

【請求項2】 如請求項1所述之鋰離子電池電解液，其中，前述式(1)為



【請求項3】 如請求項1所述之鋰離子電池電解液，其中，該添加劑於該鋰離子電池電解液中所占之重量百分比範圍為0.01%~3%。

【請求項4】 如請求項1所述之鋰離子電池電解液，其中，該鋰鹽係選自由六氟磷酸鋰(LiPF_6)、四氟硼酸鋰(LiBF_4)、二草酸根合硼酸鋰(LiBOB)、雙(三氟甲基磺醯)氨基鋰(LiTFSI)及雙氟磺酰亞胺鋰(LiFSI)所組成之群組中至少任一者。

【請求項5】 如請求項1所述之鋰離子電池電解液，其中，該非水性溶劑包括環狀碳酸酯類溶劑和線狀碳酸酯類溶劑；該環狀碳酸酯類溶劑係選自由碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)所組成群組中的至少任一種；該線狀碳酸酯類溶劑係選自由碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、1，2-二氟代碳酸乙烯酯(DFEC)、二(2，2，2-三氟乙基)碳酸酯(FEMC)所組成群組中的至少任一者。

【請求項6】 一種鋰離子電池，其係包含：

正極；

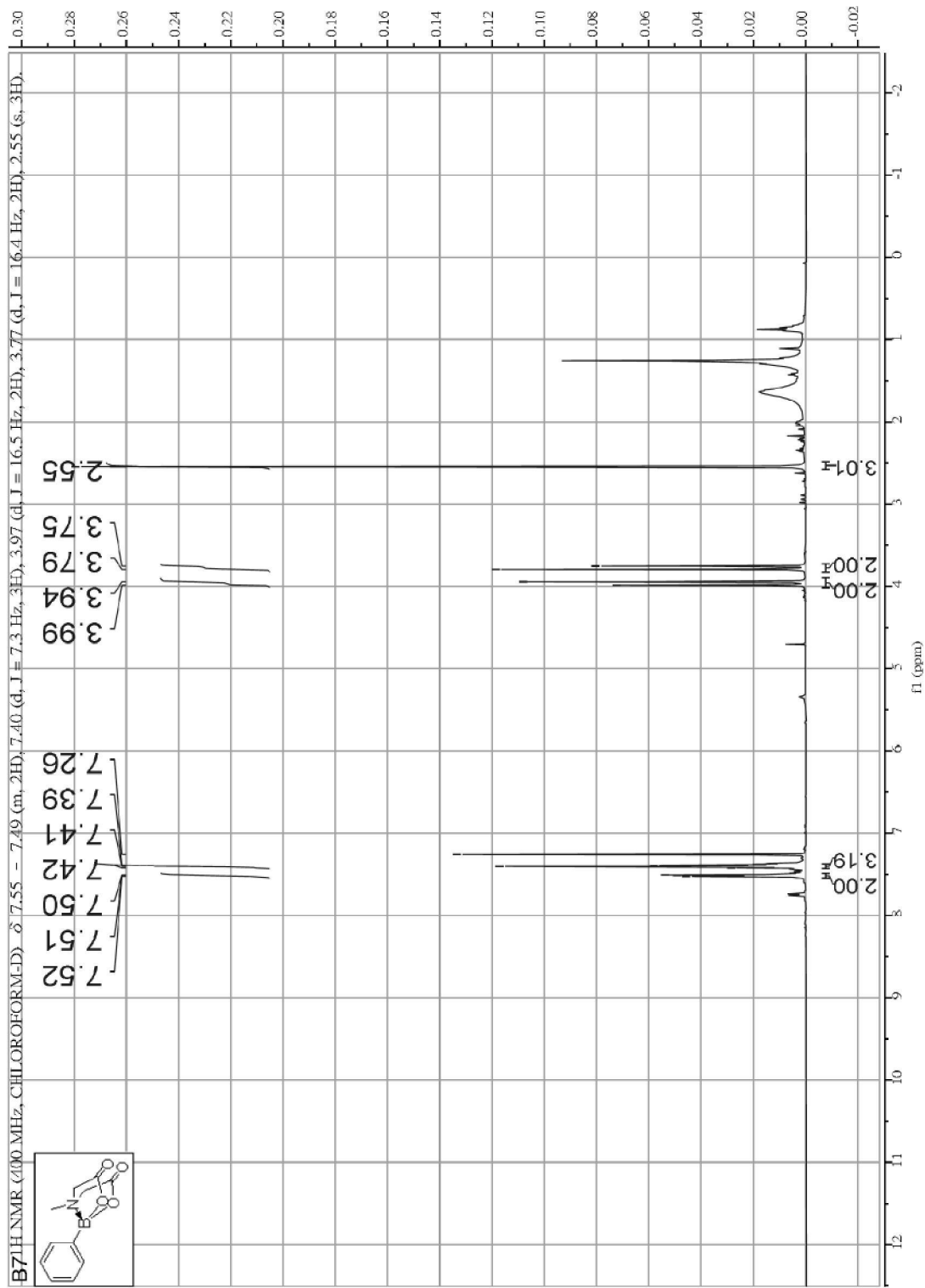
負極；

隔離膜，其係設置於該正極與該負極之間；及

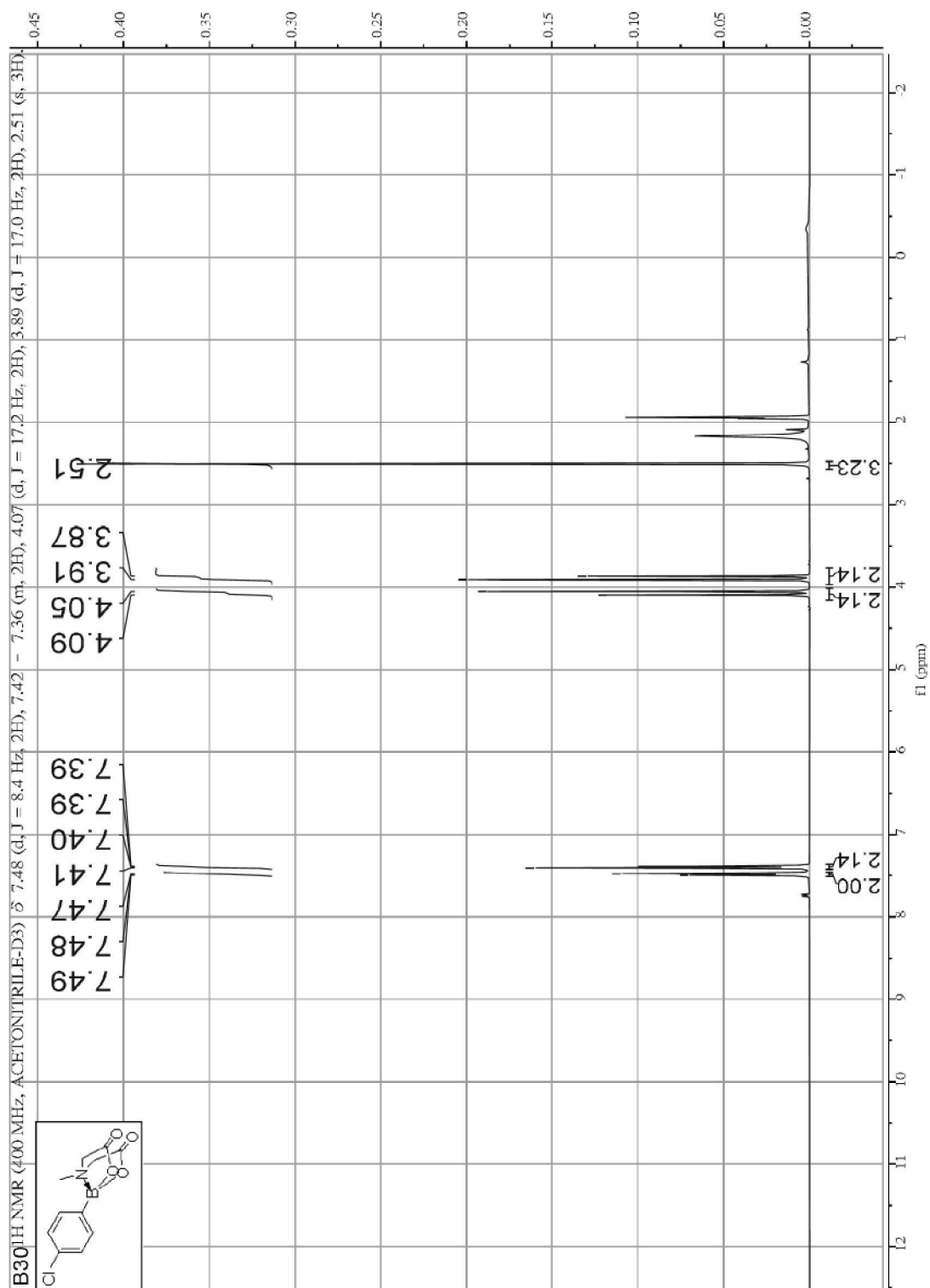
如請求項1~5中任一項所記載的鋰離子電池電解液。

【請求項7】 如請求項6所述之鋰離子電池，其中，該正極的正極活性物質為選自由 LiNiVO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 和 LiNiPO_4 所組成之群組中至少任一者；該負極的負極活性物質係選自由人造石墨、天然石墨和 Si/SiO_x (其中， $1 < x < 2$)與石墨複合而成之矽碳複合材料中至少任一者。

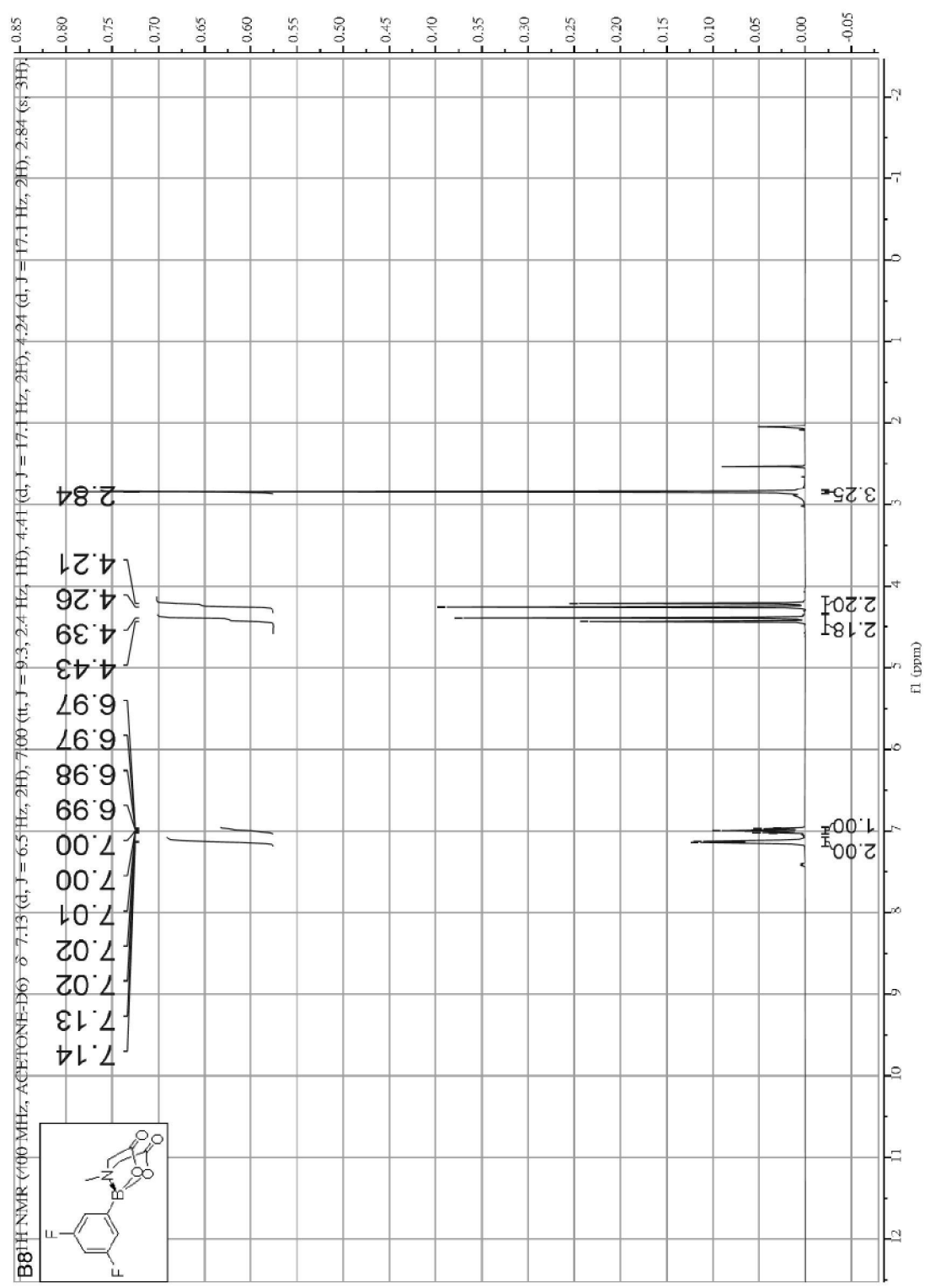
【發明圖式】



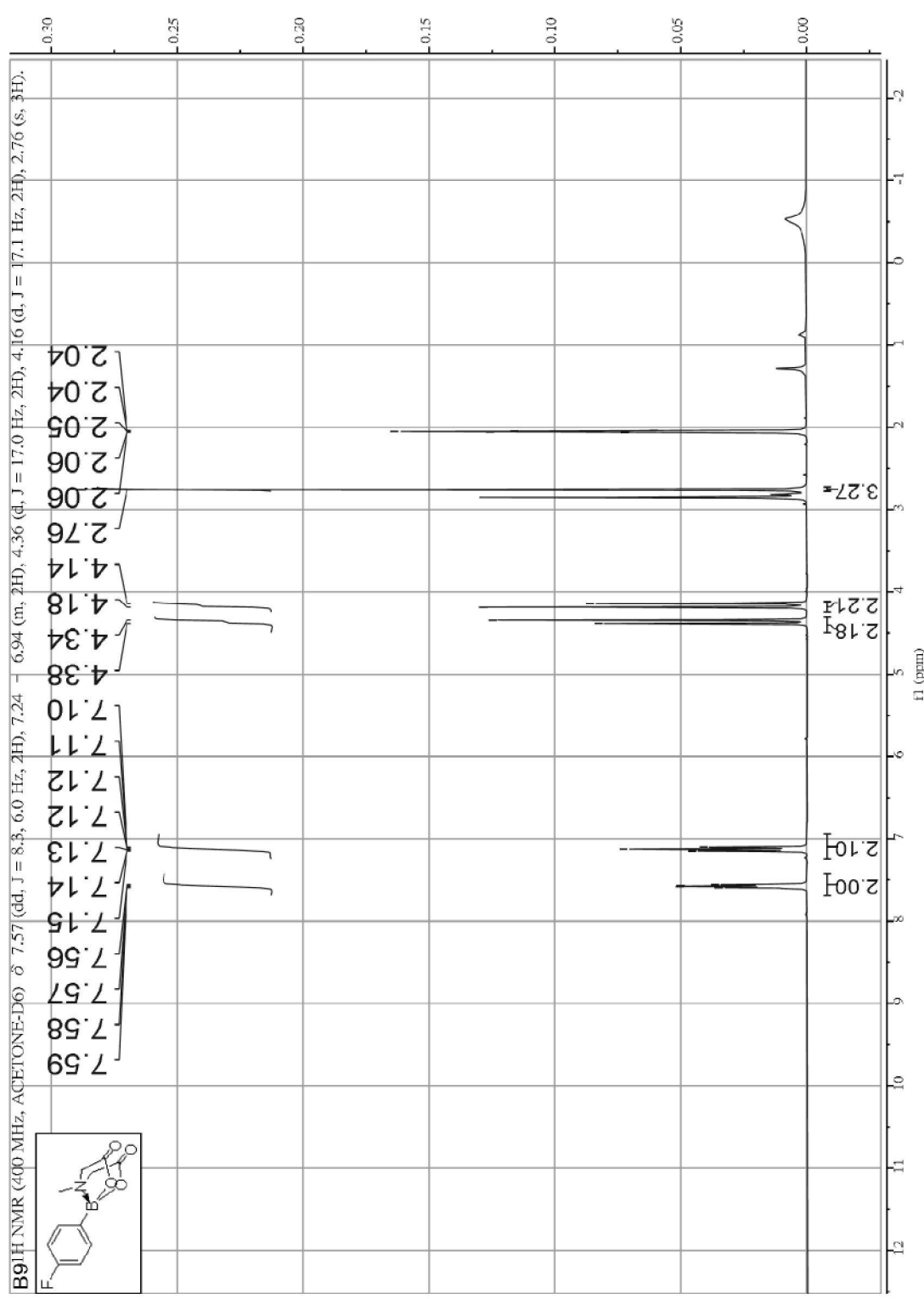
【圖1】



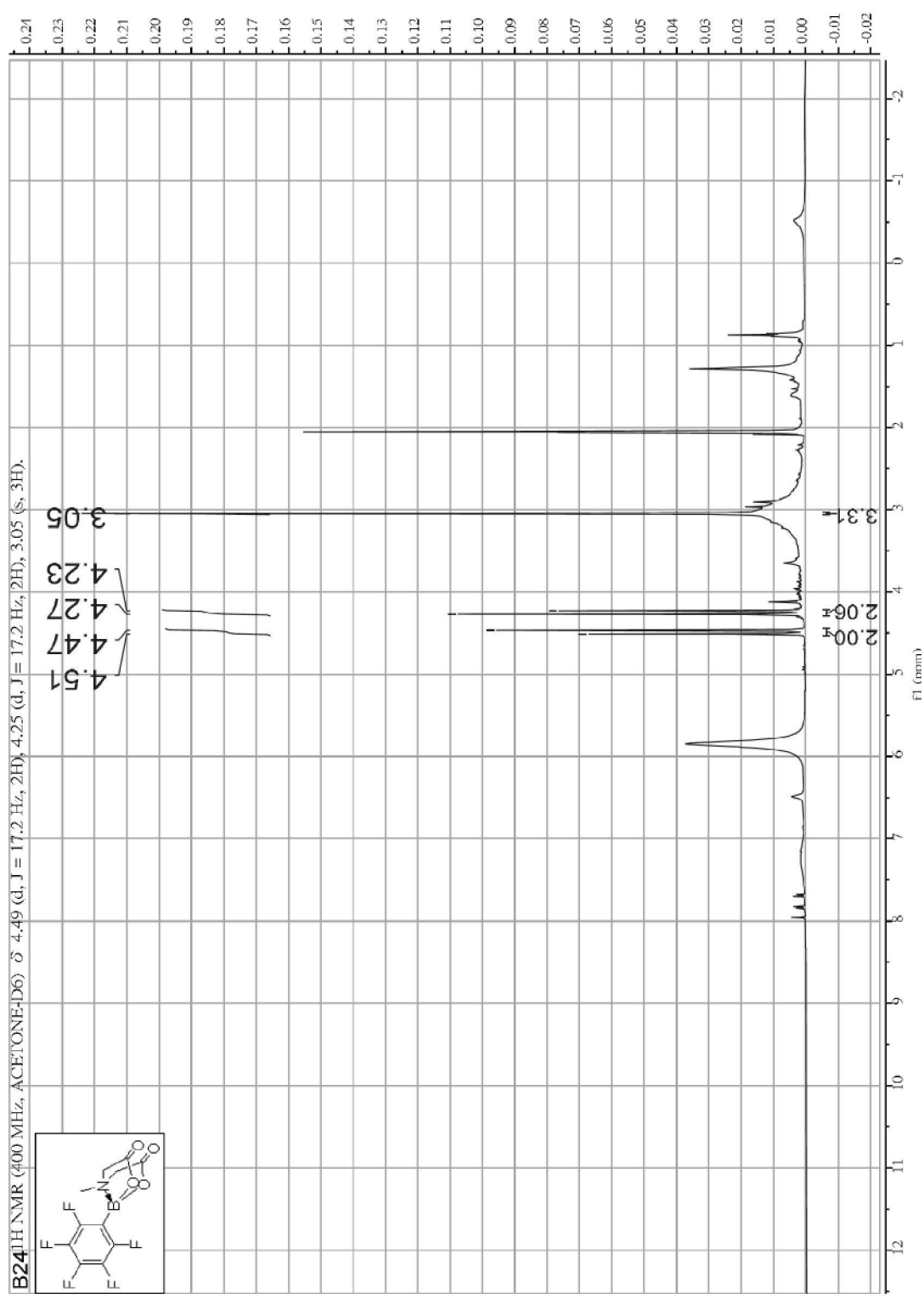
【2回】



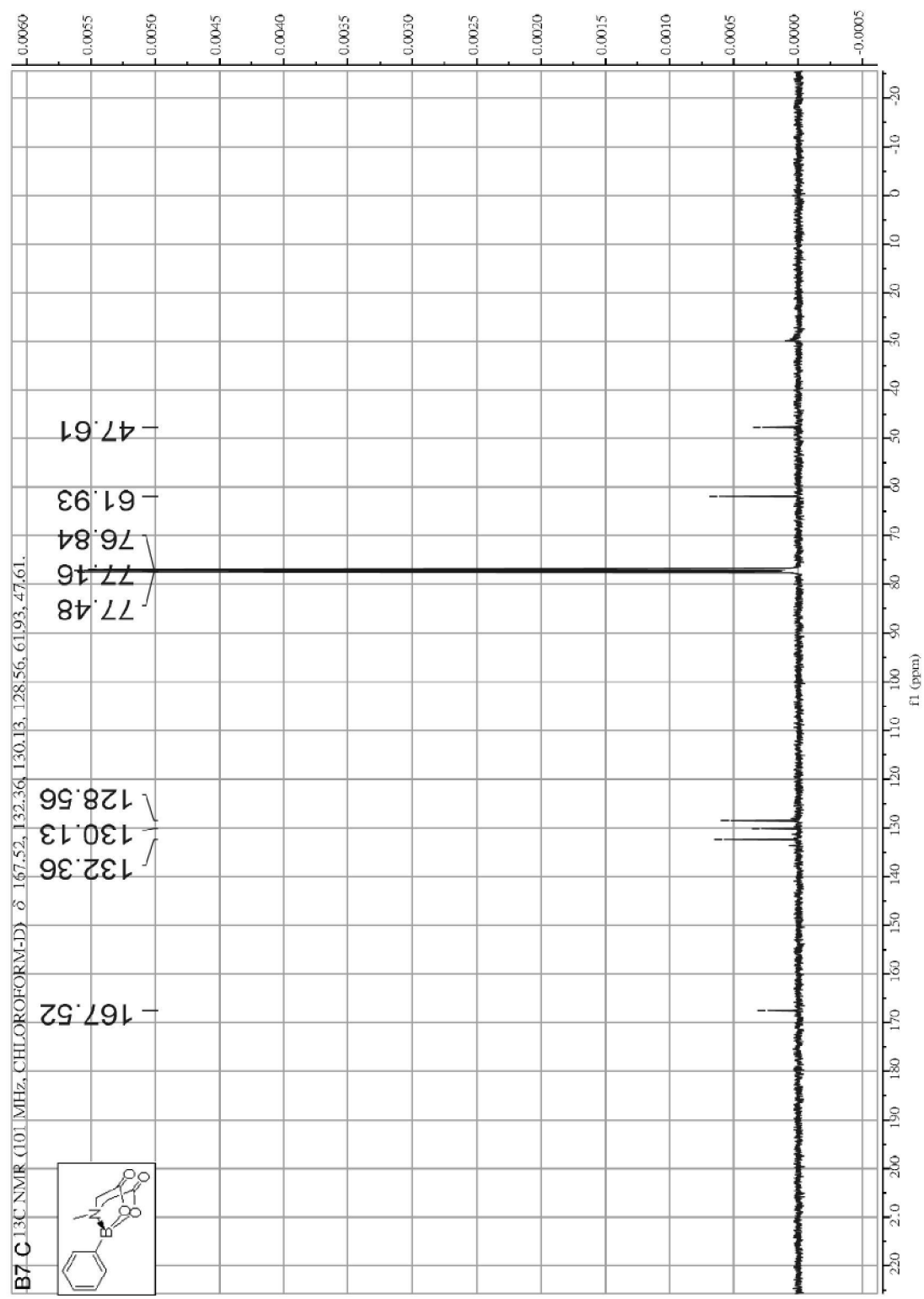
【圖3】



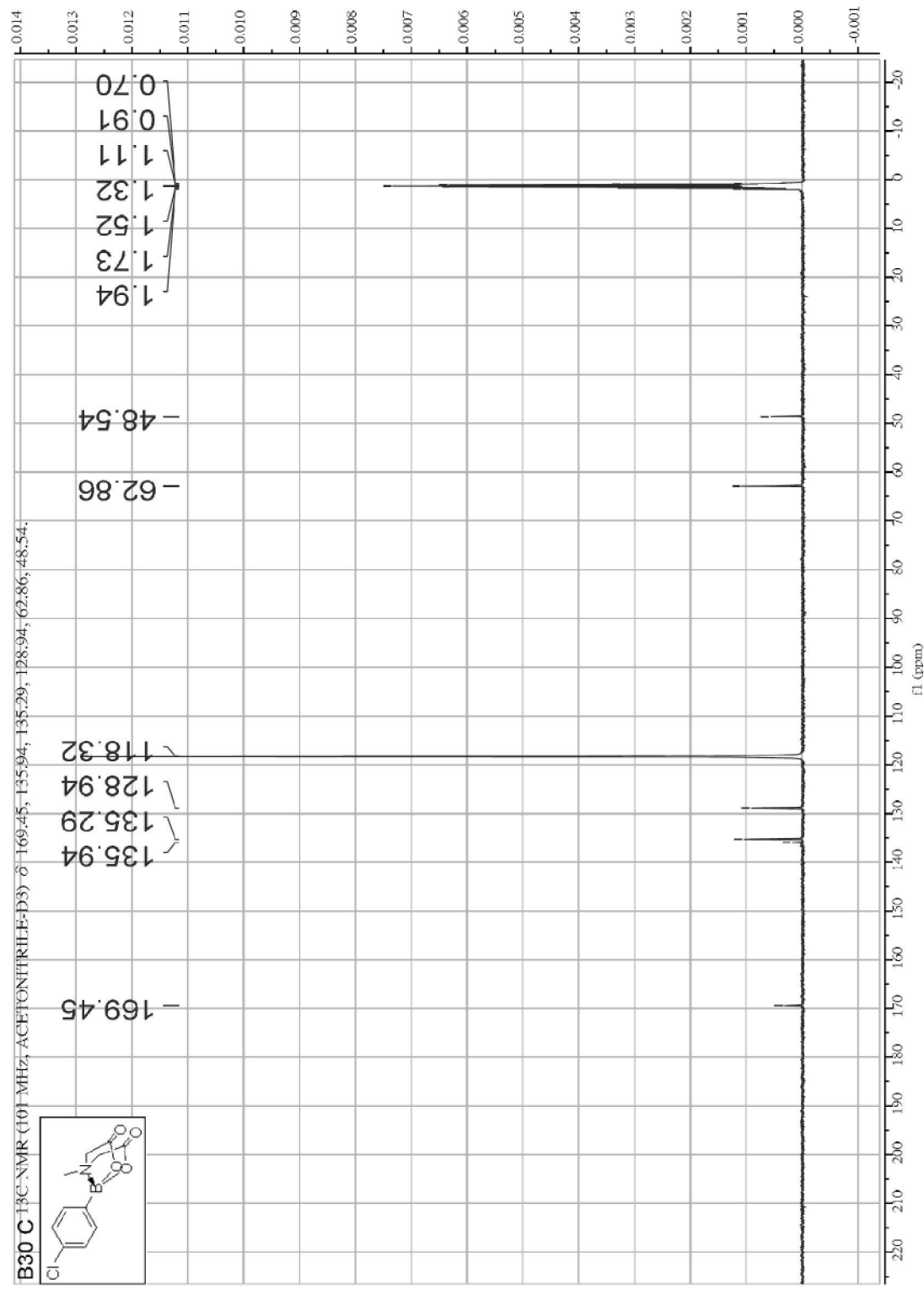
【圖4】



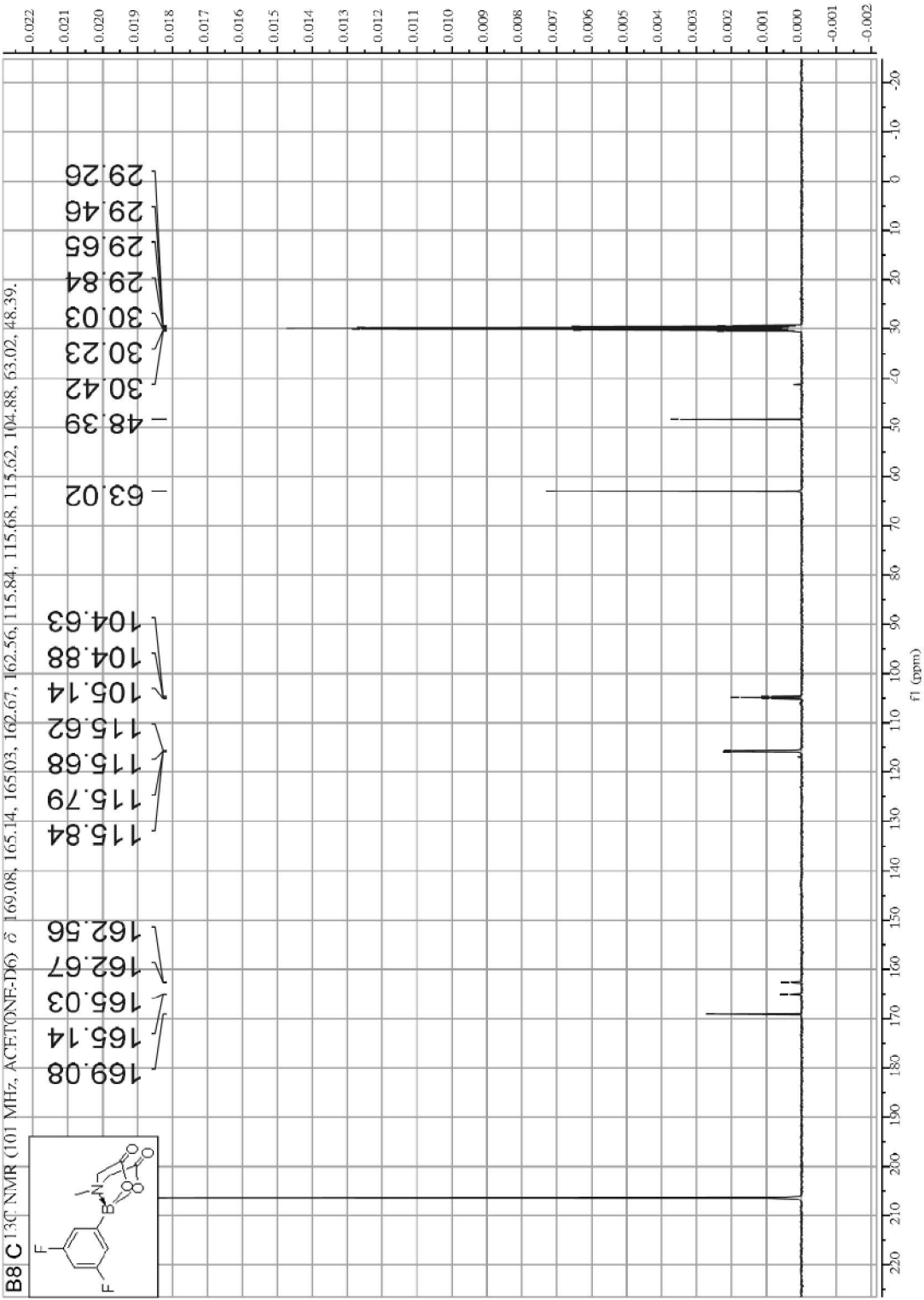
【圖5】



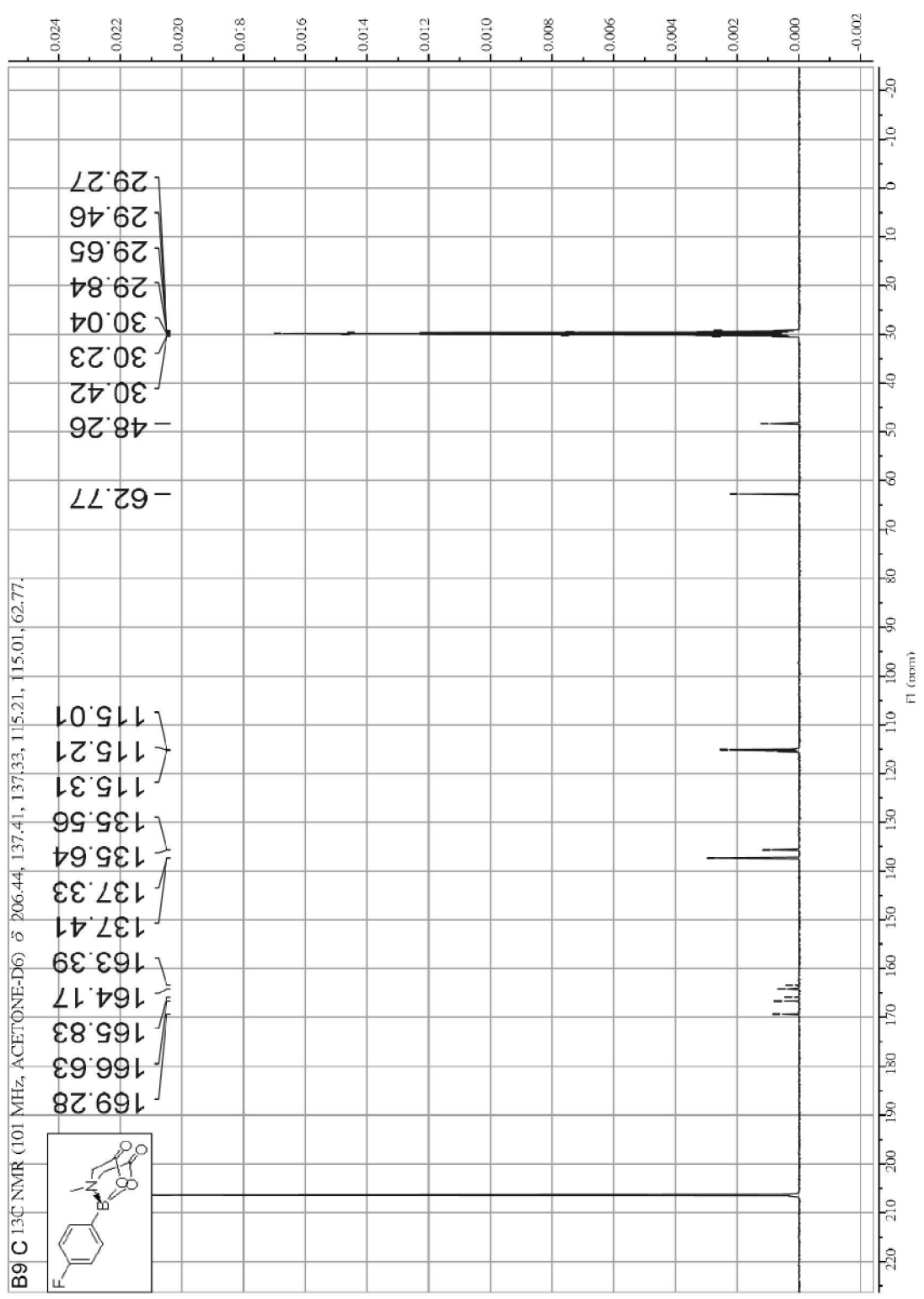
【圖6】



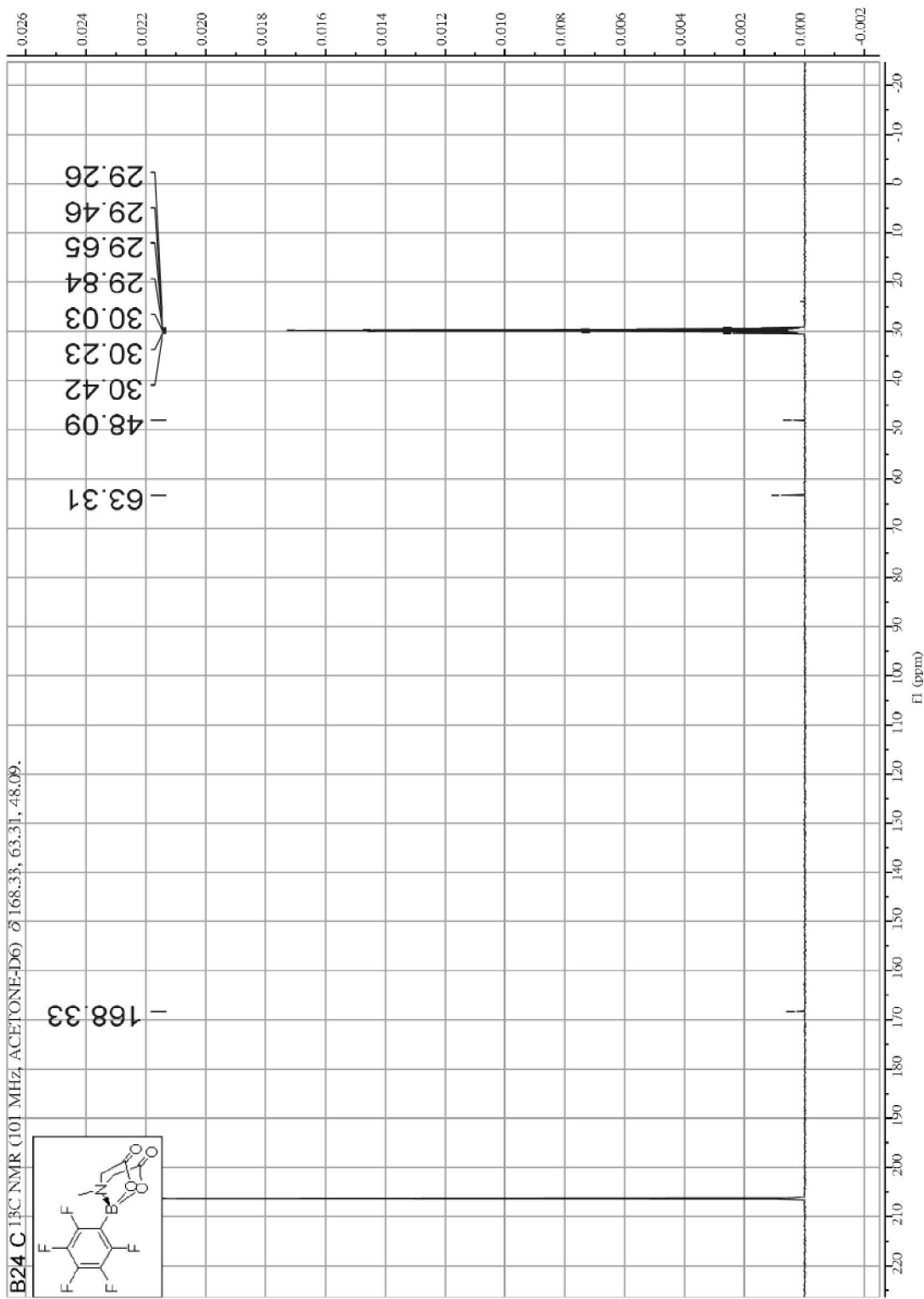
【圖7】



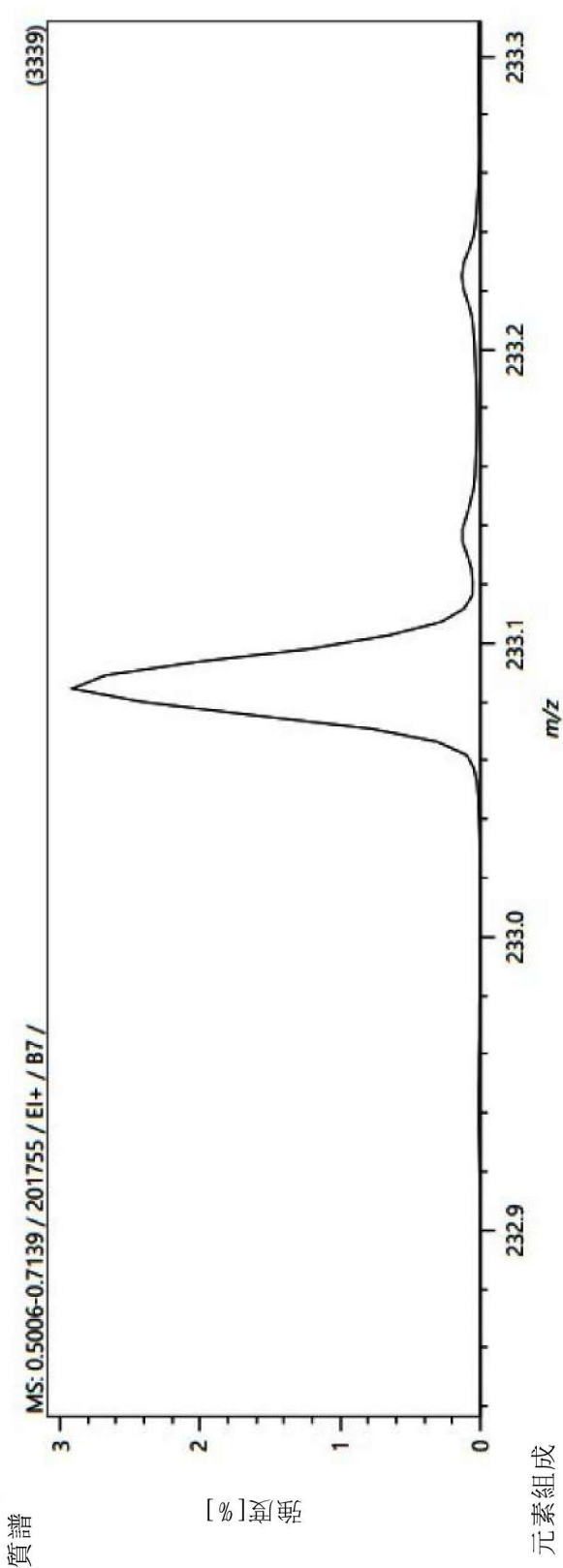
【圖8】



【圖9】



【圖10】



元素集 1:

符號	C	H	N	O	F	B	Br
最小值	0	0	0	0	0	0	0
最大值	11	12	2	4	0	1	0

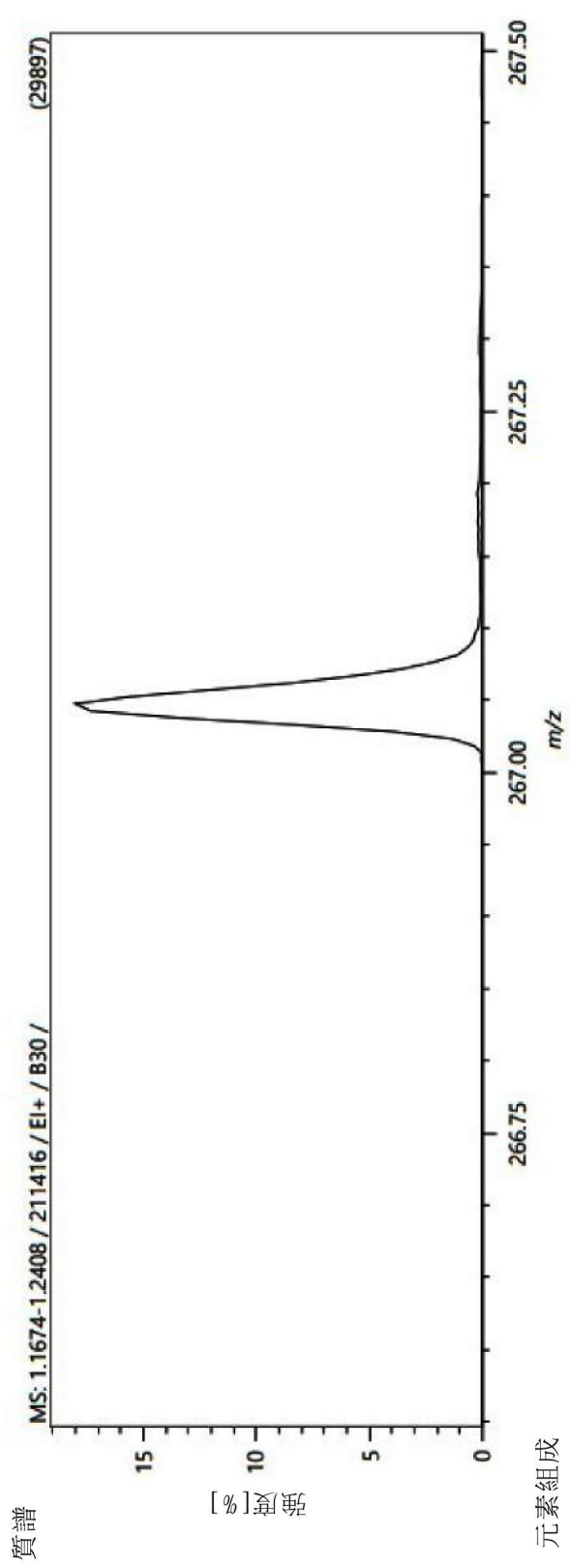
參數

容忍度 ±30.00 ppm
電子奇數/偶數 +1
電荷
等效雙鍵數 -1.5 - 200.0

結果

質量	強度	化學式	計算後質量	質量差 [mDa]	質量差 [ppm]	等效雙鍵數
233.08555	3338.59	C11 H12 B N O4	233.08539	0.16	0.68	7.0

【圖11】



元素集 1:

符號	C	H	N	Cl	F	O	B
最小值	0	0	0	0	0	0	0
最大值	11	11	1	1	0	4	1

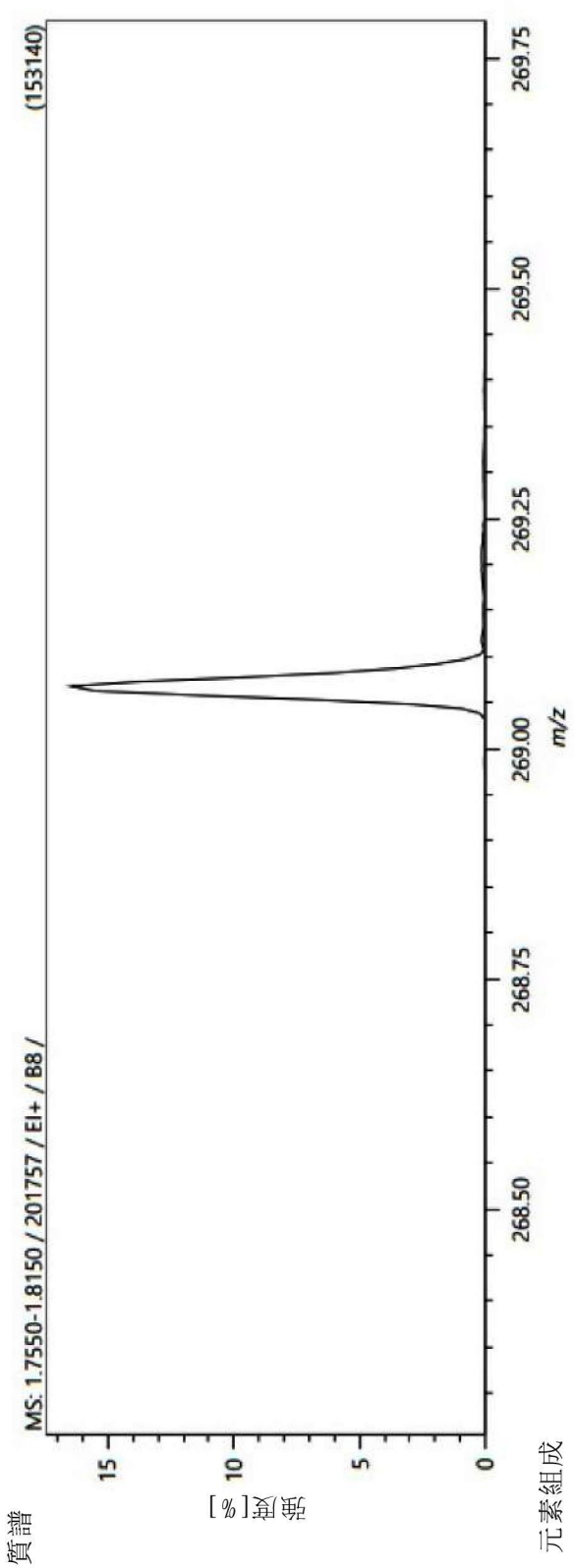
參數

容忍度 ±30.00 ppm
電子 奇數/偶數 +1
電荷
等效雙鍵數 -1.5 - 200.0

結果

質量	強度	化學式	計算後質量	質量差 [mDa]	質量差 [ppm]	等效雙鍵數
267.04670	29897.40	C11 H11 B N O4 Cl	267.04642	0.28	1.06	7.0

【圖12】

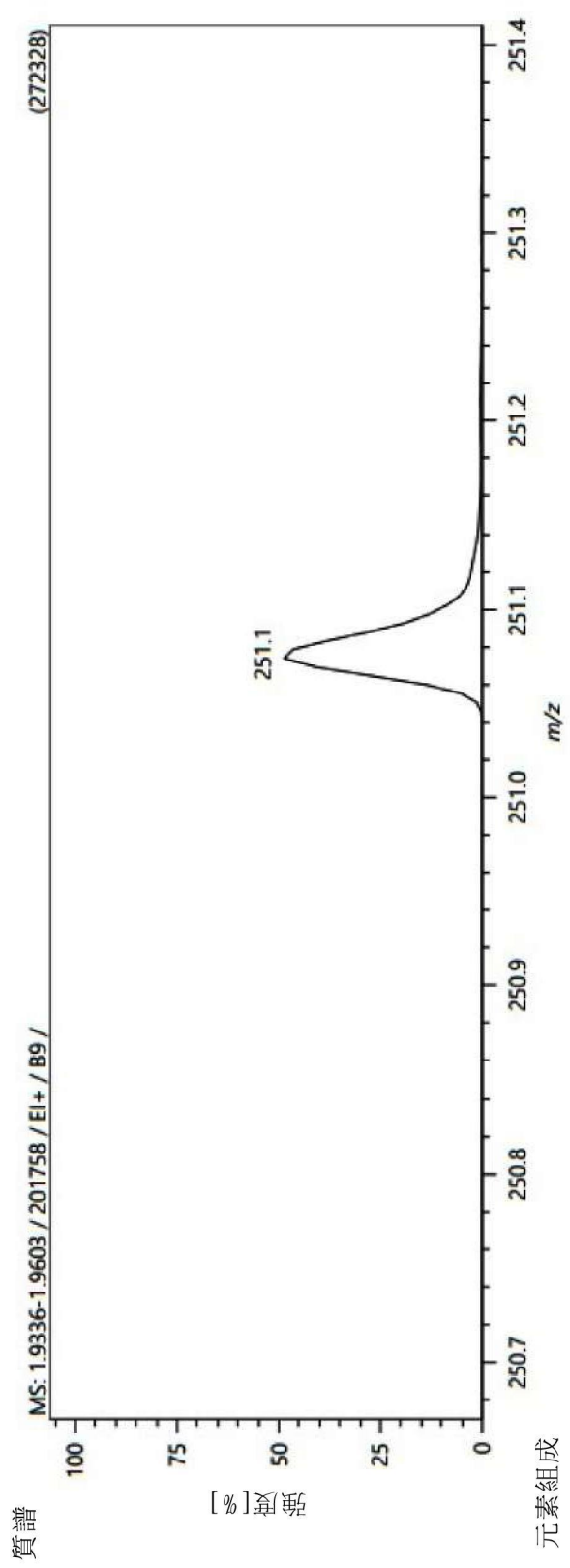


元素集 1:

符號	C	H	N	O	F	B	Br
容 忍 度	±30.00 ppm						
電 子 奇 數 / 偶 數	0	0	0	0	0	0	0
電 荷	11	10	1	4	2	1	0
等 效 雙 鍵 數	-1.5 - 200.0						

結果		化學式		計算後質量		質量差 [mDa]	質量差 [ppm]	等 效 雙 鍵 數
269.06664	153139.51	C11H10BNO4F2		269.06655		0.09	0.34	7.0

【圖13】



元素集 1:

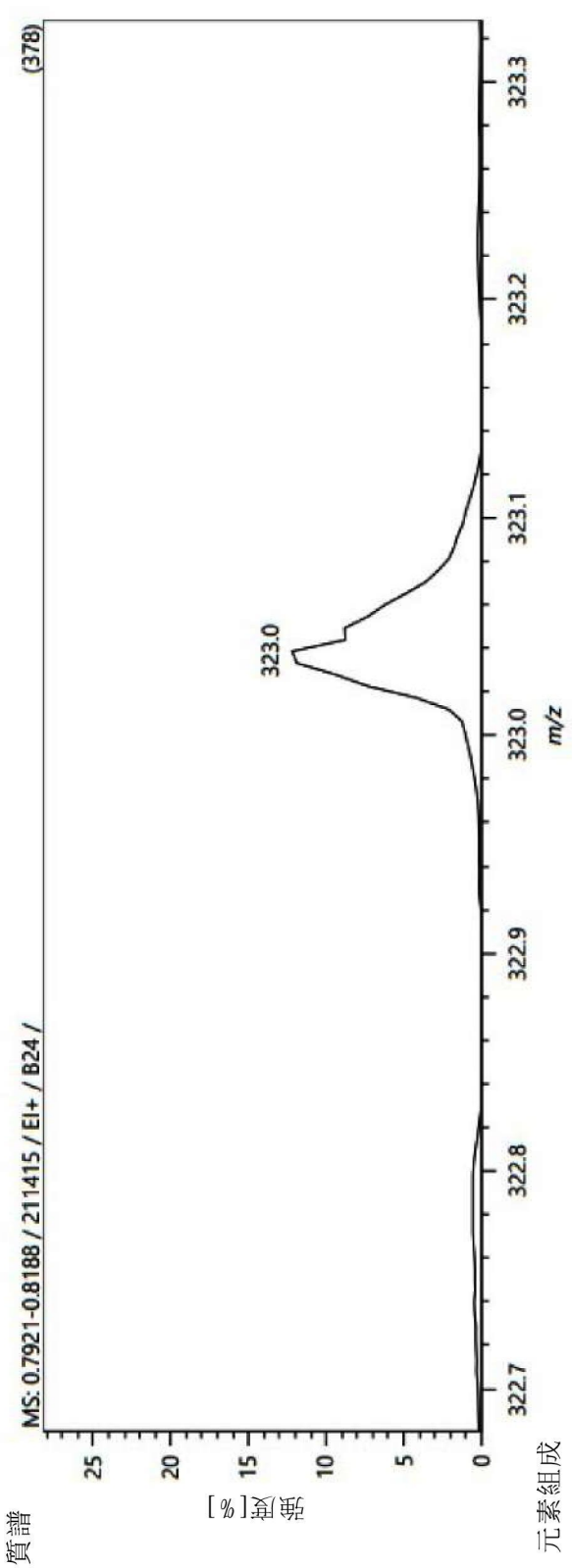
參數
容忍度 ±30.00 ppm
電子 奇數/偶數
電荷 +1
等效雙鍵數 -1.5 - 200.0

符號	C	H	N	O	F	B	Br
最小值	0	0	0	0	0	0	0
最大值	11	11	2	6	1	1	0

結果

質量		強度	化學式		計算後 質量	質量差 [mDa]	質量差 [ppm]	等效 雙鍵數
251.07605	272327.79	C11 H11 B N O4 F			251.07597	0.09	0.34	7.0

【圖14】

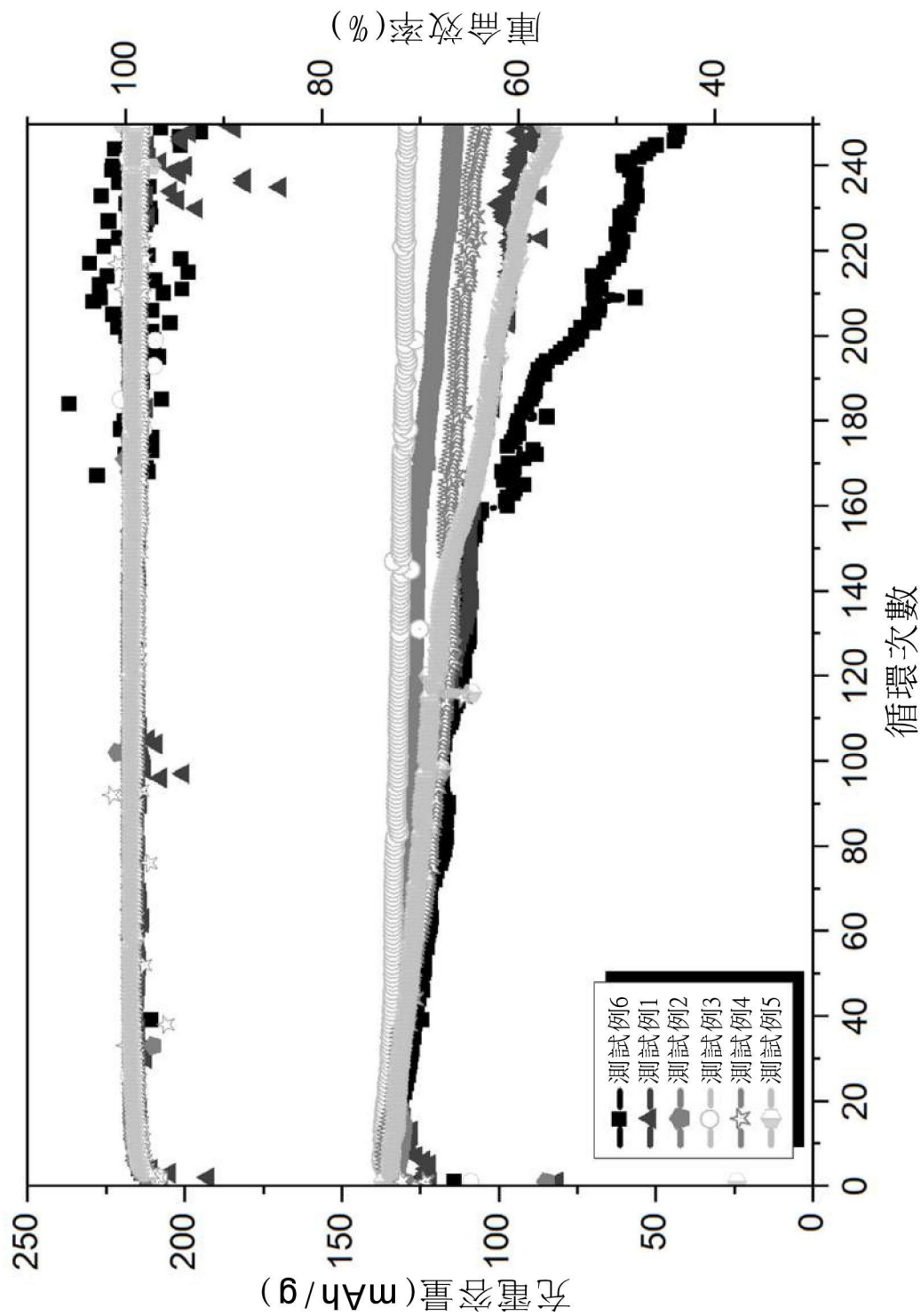


元素集 1:

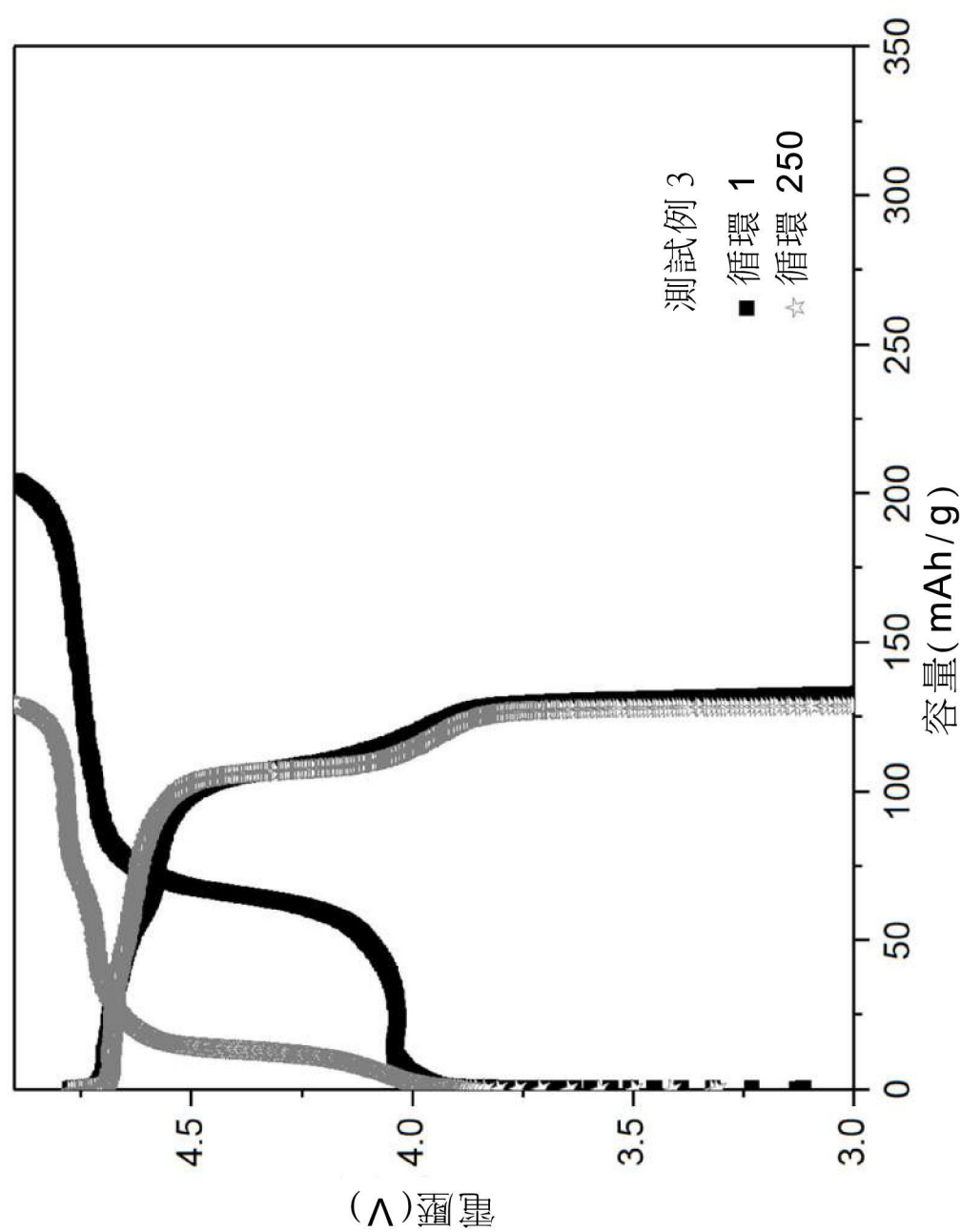
符號	C	H	N	Cl	F	O	B
最小值	0	0	0	0	0	0	0
最大值	11	7	1	1	5	4	1

結果		化學式			
質量	強度	計算後質量	質量差 [mDa]	質量差 [ppm]	等效雙鍵數
323.03815	378.49	323.03828	-0.13	-0.40	7.0
C11 H7 B N O4 F5					

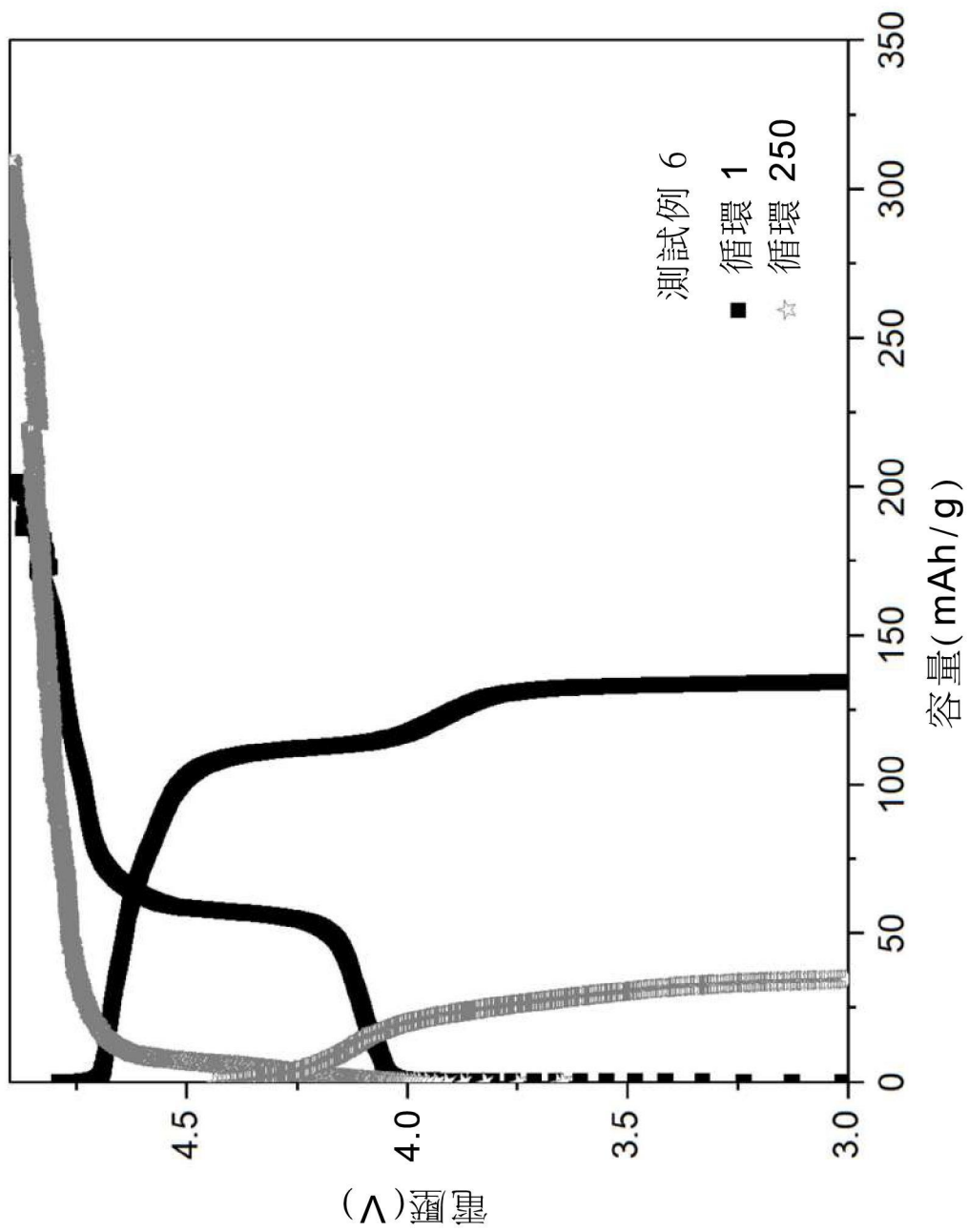
【圖15】



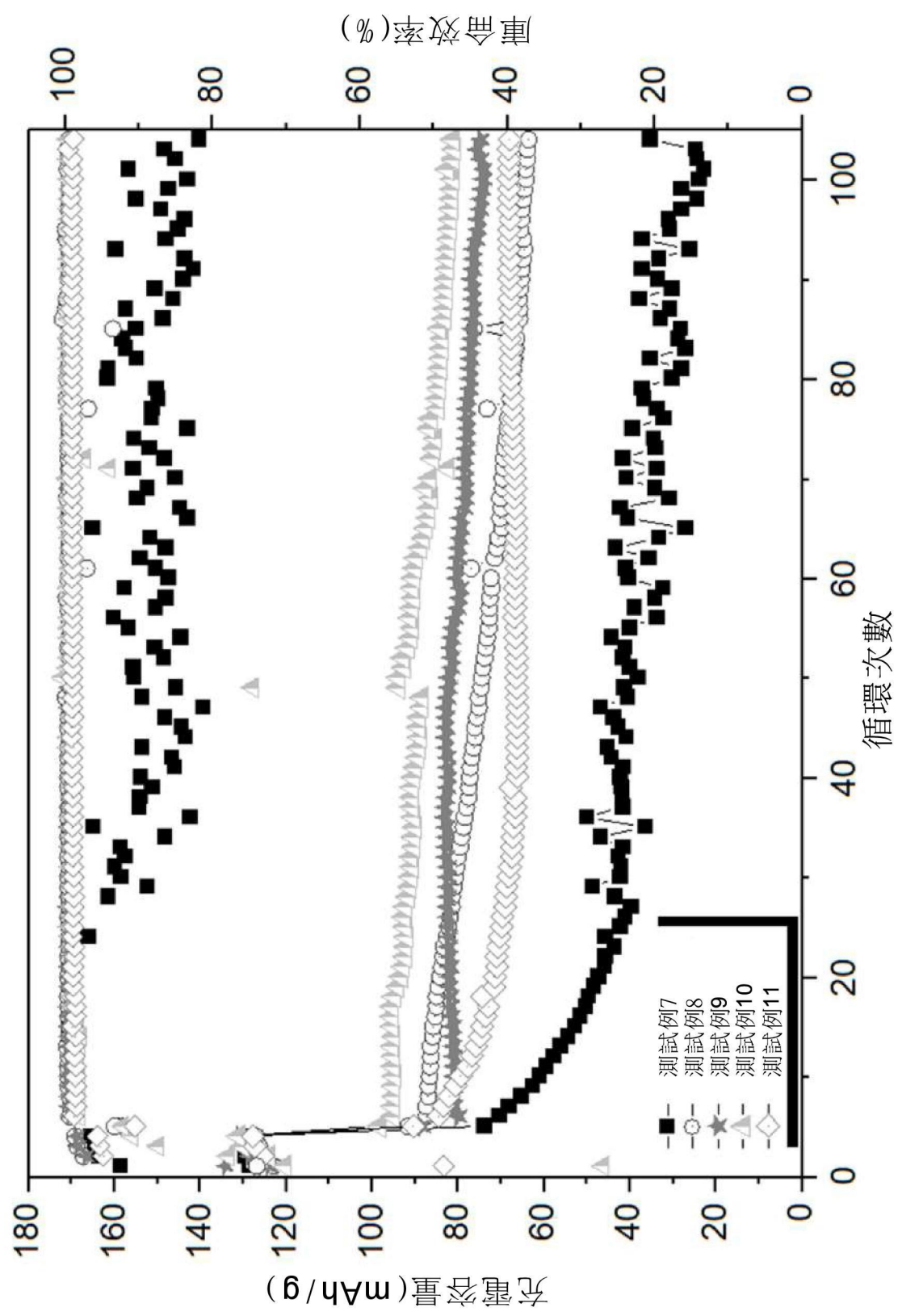
【圖16】



【圖17】



【圖18】



【圖19】