



(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 I469412 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：101125901

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 18 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/056 (2010.01)* *C07D239/26 (2006.01)*

(30)優先權：2011/07/18 南韓 10-2011-0071060

2012/07/18 南韓 10-2012-0078056

(71)申請人：L G 化學公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：俞成勳 YU, SUNG-HOON (KR)；梁斗景 YANG, DOO KYUNG (KR)；曹旻廷 JOU, MIN-JUNG (KR)；金庚錫 KIM, YOO-SEOK (KR)；姜有宣 KANG, YOO-SUN (KR)

(74)代理人：蘇建太

(56)參考文獻：

CN 1612404A

US 2011/0076572A1

WO 2004/040687A1

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：3 共 35 頁

(54)名稱

非水電解質及使用其之鋰二次電池

NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)摘要

本發明係提供一種用於鋰二次電池的非水電解質溶液，其包含嘧啶系化合物、非氟化溶液及氟化溶液；以及使用其之鋰二次電池。

The present invention provides non-aqueous electrolyte solution for a lithium secondary battery, comprising a pyrimidine-based compound, a non-fluorinated solvent and a fluorinated solvent; and a lithium secondary battery using the same.

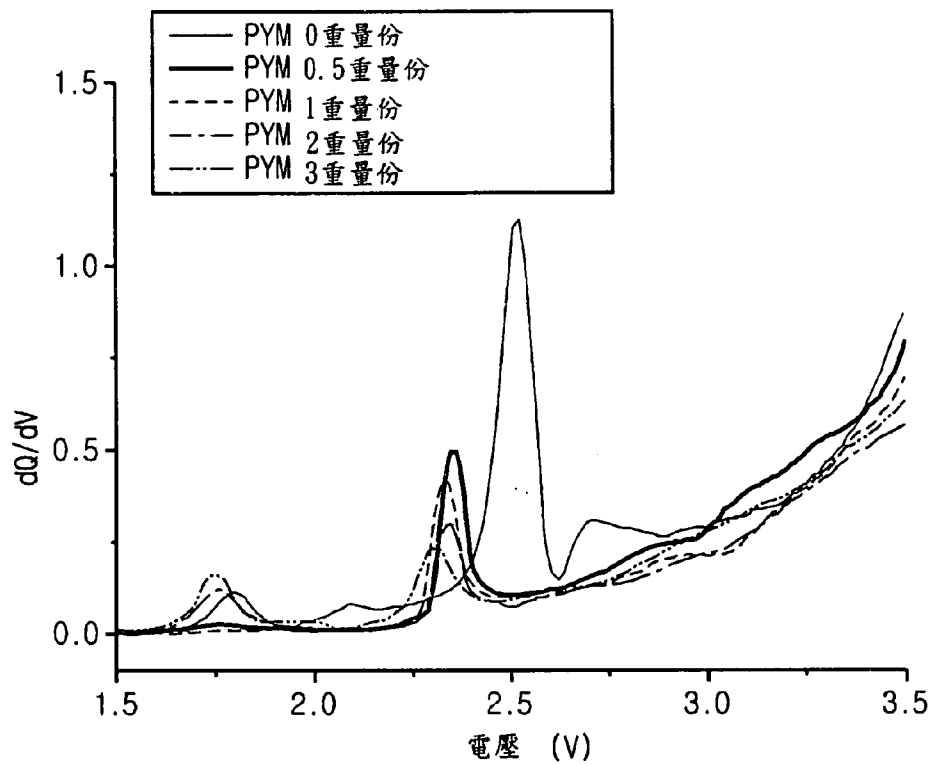
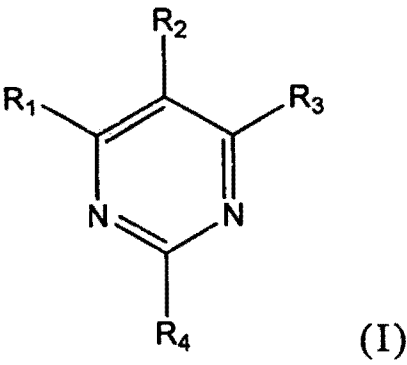


圖 1



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號基圖請勿填寫)

※ 申請案號：101125901

※ 申請日：101.7.18

※IPC 分類：H01M10/56 (2010.01)
C07D219/56 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

非水電解質及使用其之鋰二次電池

NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND LITHIUM
SECONDARY BATTERY USING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種用於鋰二次電池的非水電解質溶液，其包含嘧啶系化合物、非氟化溶液及氟化溶液；以及使用其之鋰二次電池。

三、英文發明摘要：

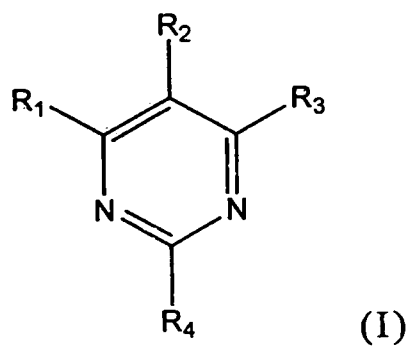
The present invention provides non-aqueous electrolyte solution for a lithium secondary battery, comprising a pyrimidine-based compound, a non-fluorinated solvent and a fluorinated solvent; and a lithium secondary battery using the same.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖(1)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

本申請案主張於2011年7月18日向韓國專利局提出之韓國專利第10-2011-0071060號申請案之優先權，其中該申請案所揭露之內容全部併入本案參考。

又，本申請案主張於2011年7月18日向韓國專利局提出之韓國專利第10-2012-0078056號申請案之優先權，其中該申請案所揭露之內容全部併入本案參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於鋰二次電池的非水電解質溶液，其包含非氟化溶劑、氟化溶劑及嘧啶系化合物；以及使用其之鋰二次電池。

【先前技術】

近來，對於能量儲存技術漸漸變得感興趣。當能量儲存技術延伸至如攜帶電話、攝錄影機及筆記型電腦(個人電腦(PC))，且甚至延伸至電動車之裝置，對於使用作為該些裝置的電力供應來源之電池係增加了高能量密度的需求。因此，正積極進行研究及發展最能夠符合需求的鋰二次電池。

在目前使用的二次電池中，在1990年早期發展出包含陽極、陰極及非水電解質溶液之鋰二次電池，該陽極由能夠插入或不插入鋰離子的碳材料所組成，該陰極由含鋰氧

化物所組成，及該非水電解質溶液係藉由將適當含量的鋰鹽類溶解於混合的有機溶劑中而獲得。

該鋰二次電池具有約3.6至3.7V的平均放電電壓，該鋰二次電池比如鹼性電池或鎳鎘電池之其他電池更高。為了提供此高控制電壓，電解質組成物需要電化學性地穩定在0至4.2V的充電/放電電壓範圍下。為了此目的，將環狀碳酸酯化合物與線狀碳酸酯化合物適度的混合為一混合的溶劑，來使用作為該電解質溶液之溶劑，其中環狀碳酸酯化合物係例如乙烯碳酸酯和丙烯碳酸酯，及線狀碳酸酯化合物係例如碳酸二甲酯、乙基碳酸甲酯及碳酸二乙酯。一典型電解質溶液係使用如 LiPF_6 、 LiBF_4 及 LiClO_4 之鋰鹽類作為溶質，在電池中鋰鹽類作為供應鋰離子的來源，因此能夠控制鋰電池。

在該鋰二次電池的起初充電過程期間，從如鋰-金屬氧化物的陰極活性材料所發射的鋰離子傳送至如石墨之陽極活性材料，並將鋰離子插入於陽極活性材料層之間，藉此高反應性鋰與該電解質溶液及碳反應而產生如 Li_2CO_3 、 Li_2O 及 LiOH 之化合物，其中碳係存在於如石墨的陽極活性材料之陽極活性材料表面上。所產生的化合物在如石墨的陽極活性材料的表面上形成一種固體電解質介面(SEI)層。

該SEI層作為僅提供鋰離子通過之離子通道的功用。至於此離子通道的功效，該SEI層防止具有大分子量的有機溶劑之分子插入陽極活性材料層之間而破壞陽極的結構，其中該有機溶劑之分子係含於電解質溶液中且與鋰離子一起

傳送。所以禁止將該電解質溶液直接與陽離子活性材料接觸，以防止該電解質溶液分解並可維持存在於該電解質中鋰離子的數量，因此，提供穩定的充電/放電。

然而，在形成該SEI層期間，可能分解該碳系有機溶劑而產生如CO、CO₂、CH₄及C₂H₆的氣體，而造成電池充電且厚度膨脹。又，當電池在完全充電的狀態下維持在高溫時，由於增加的電化學能量與超時的熱能可將該SEI層緩慢地破壞，因此造成該陽極表面與環繞的電解質溶液間的連續副反應並連續地產生氣體。所以，可能增加電池的內壓力，因此增加電池的厚度造成裝配於如攜帶電話及筆記型電腦之電子裝置的電池有性能問題。因此，該SEI層在高溫時具有差的穩定性。此外，在包含大量碳酸伸乙酯之傳統鋰二次電池中，該SEI層之不穩定性可能增強電池內壓力增加的問題。再者，碳酸伸乙酯具有高的冰點(37至39°C)，並在室溫下維持固態而在低溫下具有低離子導電性。因此使用包含大量碳酸伸乙酯的非水溶劑之鋰電池在低溫下具有差的導電性。

為了克服此問題，企圖改變碳系有機溶劑之組成物或將溶劑與一些添加劑混合來改變SEI層形成反應。然而，已知改變溶劑組成物或添加一些化合物可改善電池的某些性能，但也可能劣化任何其它性能。

因此，需要發展非水電解質溶液組成物，該組成物可以提供具有更高生命週期、低與高溫放電性能以及高比率充電/放電性能之鋰電池。

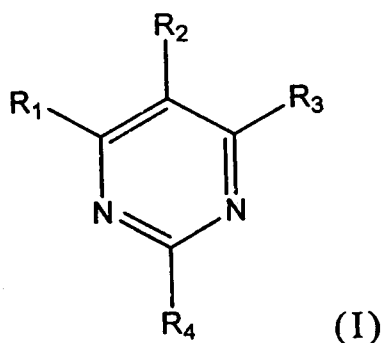
【發明內容】

技術問題

本發明係設計以解決先前技術之問題，因此，本發明之一目的係為提供一用於在室溫及高溫下具有改善生命週期之用於鋰二次電池之非水電解質溶液，及一包含非水電解質溶液之鋰二次電池。

技術解決方案

為了達到上述目的，關於本發明之一態樣係提供一用於鋰二次電池的非水電解質溶液，其包含電解質鹽類及有機溶劑，其中該分水電解質溶劑更包含如下式(I)之嘧啶系化合物，該有機溶劑包含非氟化溶劑及氟化溶劑，且存在於有機溶劑中的氟(F)含量在0.1至50重量百分比之範圍內：



其中， R_1 至 R_4 係各自獨立為氫、具有1至10個碳原子的經取代或未經取代的烷基、或具有1至10個碳原子的經取代或未經取代的烷氧基。

以100重量份的該有機溶劑為基準，該嘧啶系化合物的含量可在0.1至20重量份之範圍。

該嘧啶系化合物可為至少一種選自由嘧啶、2-甲基嘧啶、4-甲基嘧啶、5-甲基嘧啶、4,6-二甲基嘧啶、4,6-二甲

氧基嘧啶、2-乙基嘧啶、4-乙基嘧啶、5-乙基嘧啶、4,6-二乙基嘧啶、2-甲氧基嘧啶、4-甲氧基嘧啶、5-甲氧基嘧啶、2-甲氧基嘧啶、4-甲氧基嘧啶及5-乙氧基嘧啶所組成之群組。

該氟化溶劑可選自由含氟芳香溶劑、含氟環狀碳酸酯溶劑、含氟線狀碳酸酯溶劑、含氟酯類溶劑、含氟醚類溶劑、含氟腈類溶劑、含氟硫系溶劑溶劑及其混合物所組成之群組。

含氟芳香族溶劑係選自由氟苯、1,2-二氟苯、1,2,3-三氟苯、1,2,3,4-四氟苯、五氟苯、六氟苯、2-氟甲苯、 α,α,α -三氟甲苯、3-氟甲苯、4-氟甲苯、2,3-二氟甲苯、2,4-二氟甲苯、2,5-二氟甲苯、3-氟-氧-二甲苯、4-氟-氧-二甲苯、2-氟-間-二甲苯、4-氟-間-二甲苯、2-氟-對-二甲苯及其混合物所組成之群組。

該含氟環狀碳酸酯係選自由氟乙烯碳酸酯、二氟乙基碳酸酯、三氟乙基碳酸酯、3,3,3-三氟丙基碳酸酯、1-氟丙基碳酸酯及其混合物所組成之群組。

該含氟線狀碳酸酯溶劑係選自由二-(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯、2,2,2-三氟乙基碳酸甲酯、氟甲基碳酸甲酯、二氟甲基碳酸甲酯、三氟甲基碳酸甲酯、氟甲基碳酸乙酯、二氟甲基碳酸乙酯、三氟甲基碳酸乙酯、1-氟乙烯碳酸甲酯或其混合物所組成之群組。

該含氟酯類溶劑係選自由 α -氟- γ -丁內酯、 β -氟- γ -丁內酯、 α,α -二氟- γ -丁內酯、 β,β -二氟- γ -丁內酯、 α -氟- γ -戊內酯、

β -氟- γ -戊內酯、 α,α -二氟- γ -戊內酯、 α -氟- δ -戊內酯、 β -氟- δ -戊內酯及其混合物所組成之群組。

該電解質鹽類可為鋰鹽類。

該鋰鹽類可具有選自由 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 及 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 所組成之群組的陰離子。

該非氟化的溶劑可選自由線狀碳酸酯、環狀碳酸酯、醚類、酯類、醯胺類及其混合物所組成之群組。

關於本發明之另一態樣係提供一鋰二次電池，包括一電極組係由陰極、陽極及插入於其中的分隔件所組成；以及導入該電極組的非水電解質溶液，其中該非水電解質溶液為如上述的用於鋰二次電池之非水電解質溶液。

該陽極可具有包含鋰金屬、碳系材料、金屬化合物及其混合物之陽極活性材料層。

該金屬化合物可為含有至少一金屬選自由Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Al、Ga、In、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Mg、Sr及Ba或其混合物所組成之群組。

該陰極可具有包含含鋰金屬氧化物之陰極層。

該含鋰金屬氧化物可為含鋰過渡金屬氧化物。

該含鋰過渡金屬氧化物可選自由自由自由 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$,

103年6月12日修正
劃線頁(本)

$0 < c < 1$, $a + b + c = 1$)、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、
 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$,
 $0 < c < 2$, $a + b + c = 2$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$)、
 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 及其混合物所組成之群組。

有利功效

使用根據本發明的一態樣用於鋰二次電池之非水電解質溶劑，以將電容減少最小化，其中該非水電解質溶劑包含氟化溶劑、非氟化溶劑及嘧啶系化合物，且提供顯著地改善週期特性與穩定性(即使在室溫或高溫下充電/放電週期被重複好幾百次)。

【實施方式】

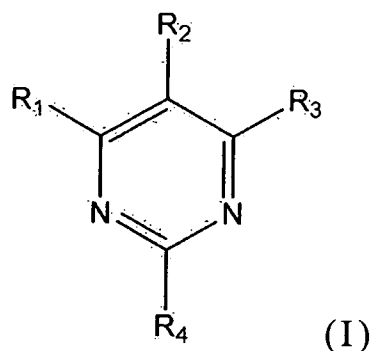
本發明之其他目的及態樣將可藉由下列實施例之描述並參照所附圖式而變得顯而易見。

較佳實施例

以下，將參照所附圖式，詳細描述本發明之較佳實施例。如前所述，應了解的是，於說明書及隨附申請專利範圍所使用之術語不應僅限於一般及字典之解釋，而是根據發明人所提供定義術語之原則，基於對應本發明之技術態樣之涵義及內容之解釋。

根據本發明的一態樣之用於鋰二次電池的該非水電解質溶液，其包含電解質鹽類及有機溶劑，且該非水電解質溶液更包含如下式(I)的嘧啶系化合物，該有機溶劑包含非

氟化溶劑與氟化溶劑，且存在於該有機溶劑中的氟(F)含量為0.1至50重量百分比。



其中， R_1 至 R_4 分別為氫、具有1至10個碳原子的經取代或未經取代的烷基、或具有1至10個碳原子的經取代或未經取代的烷氧基。

上述取代基具有如下述的具體意義：

本文中所使用的“烷基”一詞係指具有1至10個碳原子的直鏈或支鏈飽和單羧烴(monohydric hydrocarbon)基團，其中碳原子較佳為1至8個，更佳為1至4個碳原子。未經取代的烷基範例包含甲基、乙基、丙基、丁基等。在烷基中，至少一個含於其中的氫可選擇性地以鹵素、羥基、-SH、腈基、氰基、取代或未經取代胺基(例如-NH₂、-NH(R)及-N(R')(R'')，其中，R'及R''係各自獨立為C₁₋₁₀烷基)、甲脒基、聯胺、脒、羧基、磺酸、磷酸、C₁₋₂₀烷基、鹵化C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烯基、C₁₋₂₀炔基、C₁₋₂₀雜烷基、C₆₋₂₀芳基、C₆₋₂₀芳烷基、C₆₋₂₀雜芳基、或C₆₋₂₀雜芳烷基來取代。

本文中所使用的“烷氧基”一詞係指具有1至10個碳原子的直鏈或支鏈飽和含氧烴基團，其中碳原子較佳為1至8個，更佳為1至4個碳原子。未飽和烷氧基的實施例包括甲

氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及*t*-丁氧基。該烷氧基可進一步以至少一種例如F、Cl及Br的鹵素原子來取代以提供鹵化烷氧基，例如氟化甲氧基、氯化甲氧基、三氟化甲氧基、氟化乙氧基、氯化乙氧基及氟化丙氧基。在烷氧基中，至少一氫原子可選擇性地以取代基來取代，該取代基描述如烷基的定義。

在有機溶劑中，該氟化溶劑包含具有一強大的電子吸引功能的氟，因此，提供形成的SEI層具有：電池在初始充電時之高介電比率、良好的鋰離子導電性及良好的耐用性。因此，當氟化溶劑作為添加劑添加至非水電解質溶液時，使用此非水電解質之二次電池可具有高比率的生命週期特性及在單位時間內的高電容充電特性。

導入非水電解質溶液之二次電池，在電池充電/放電週期時陽極需重複經過快速收縮-膨脹，在充電期間由於陽極膨脹而使SEI層被破壞，且分解該電解質溶液來形成一新的SEI層。從這現象，在該週期進行時，該電解質漸漸被用盡而耗盡存在於電解質溶液的鋰離子，因而減少該電池的電容。

因此，根據本發明一態樣的該非水電解質溶液包含式(I)的嘧啶系化合物以使得電池的電容減少最小化且明顯地改善生命週期特性。具體而言，在電解質溶液中使用氟化溶劑及傳統的非氟化溶劑，該嘧啶系化合物可優先與陽極反應，以在該陽極的表面形成穩定且緻密的薄膜，因此，抑制在氟化溶劑與該陽極之間的連續分解反應。據此，與

僅使用氟化溶劑時相比，該嘧啶系化合物可與氟化溶劑一起使用以改善電池特性。

即，該嘧啶系化合物在陽極的表面上形成可聚合的薄膜，且由於具有高電子密度之該可聚合的薄膜之氮原子，該可聚合的薄膜顯示對金屬陽離子之良好的捕捉性。因而，可聚合的薄膜與電極上的薄膜之間可捕捉具有低電子密度的金屬陽離子，其中該電極係與可聚合的薄膜接觸。所以，提供它來抑制從陰極活性材料層所產生的金屬陽離子被濾掉來作為該陽極表面上的金屬。

因此，從該嘧啶系化合物的金屬陽離子捕捉效率，在保留高溫之情況下維持放電比率特性，因此，改善二次電池之高溫保護性。

又，在製備電解溶液之後，如果保留電解質溶液一段時間，在此增加濕度及HF的含量以減少電池的放電電容。然而，使用嘧啶系化合物可藉由存在於嘧啶系化合物之氮原子與HF反應來抑制濕度與HF的含量變化，進而避免電池的放電電容減少。

同時，參照圖1，可確認氟化溶劑在該陽極表面上形成穩定薄膜之前，嘧啶系化合物先與陽極反應。用於參考，藉由獲得的陰極與陽極之電極來製備每一被測試的二次電池，其中陰極由 LiCoO_2 所組成及陽極由天然石墨所組成；且導入該電極的每一非水電解質溶液包含氟化的溶劑與非氟化的溶劑，具體藉由以3:1:6 (vol%)的比率來混合氟化碳酸伸乙酯(FEC)、碳酸伸丙酯(PC)與乙基碳酸甲酯(EMC)作

為有機溶劑而獲得，以100重量份的有機溶劑為基準，添加其中的每一嘧啶(PYM)含量係為0、0.5、1、2或3重量份，且1,3-丙烷磺內酯含量為2重量份，接著將 LiPF_6 溶解於其中直到獲得1 M的 LiPF_6 溶劑。

具體而言，圖1顯示每一電池之與初始充電電壓之 dQ/Dv 曲線圖，其中相對於該氟化溶劑的實際含量，係變化各別使用的不同含量的嘧啶(PYM)。當嘧啶的含量增加，在面積約為1.8V時波的高度增加，而在面積約為2.4V時波的高度減少。波係因為該嘧啶而在面積約為1.8V處，其表示在陽極中的該氟化溶劑之前該嘧啶先形成一穩定薄膜。

因此，根據本發明的一態樣，在非水電解質中所使用的有機溶劑包含氟化溶劑與非氟化溶劑。

存在於有機溶劑中的氟(F)含量在0.1至50重量百分比的範圍內，較佳為0.5至40重量百分比，更佳為3至30重量百分比。

當氟的含量滿足上述範圍時，氟化溶劑可維持在一固定數值，長時間的週期進行也不會將其耗盡，可控制電池消耗的提升，在由於過度增加陰極電阻的高比率放電期間可避免電池性能下降，且在電解質溶劑被導入之後，電解質溶液可均勻地滲入電極中。

氟化溶劑可為傳統使用於鋰二次電池的電解質溶劑中的任一種，例如，含氟芳香族溶劑、含氟環狀碳酸酯溶劑、含氟線狀碳酸酯溶劑、含氟酯類溶劑、含氟醚類溶劑、含氟腈基溶劑、含氟硫系溶劑或其混合物。

含氟芳香族溶劑之具體實施例包括氟苯、1,2-二氟苯、1,2,3-三氟苯、1,2,3,4-四氟苯、五氟苯、六氟苯、2-氟甲苯、 α,α,α -三氟甲苯、3-氟甲苯、4-氟甲苯、2,3-二氟甲苯、2,4-二氟甲苯、2,5-二氟甲苯、3-氟-氧-二甲苯、4-氟-氧-二甲苯、2-氟-間-二甲苯、4-氟-間-二甲苯、2-氟-對-二甲苯及其混合物。

含氟環狀碳酸酯溶劑之具體實施例包括氟乙烯碳酸酯、二氟乙烯碳酸酯、三氟乙基碳酸酯、3,3,3-三氟丙烯碳酸酯、1-氟丙烯碳酸酯及其混合物，但不僅限於此。

含氟線狀碳酸酯溶劑之具體實施例包括二-(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯、2,2,2-三氟乙基碳酸甲酯、氟甲基碳酸甲酯、二氟甲基碳酸甲酯、三氟甲基碳酸甲酯、氟甲基碳酸乙酯、二氟甲基碳酸乙酯、三氟甲基碳酸乙酯、1-氟乙基碳酸甲酯或其混合物，但不僅限於此。

含氟酯類溶劑之具體實施例包括 α -氟- γ -丁內酯、 β -氟- γ -丁內酯、 α,α -二氟- γ -丁內酯、 β,β -二氟- γ -丁內酯、 α -氟- γ -戊內酯、 β -氟- γ -戊內酯、 α,α -二氟- γ -戊內酯、 α -氟- δ -戊內酯、 β -氟- δ -戊內酯及其混合物，但不僅限於此。

非氟化溶劑可為傳統上使用於鋰二次電池的電解質溶劑任一種，例如，醚類、酯類、鹽胺、線狀碳酸酯、環狀碳酸酯及其混合物。

其中，典型地使用有線狀碳酸酯、環狀碳酸酯或其混合物。

環狀碳酸酯化合物之具體實施例包含碳酸伸乙酯 (EC)、碳酸伸丙酯 (PC)、1,2-碳酸伸丁酯、2,3-碳酸伸丁酯、1,2-碳酸伸戊酯、2,3-碳酸伸戊酯、碳酸乙烯酯、乙基碳酸乙烯酯、其鹵化物及其混合物，其條件為鹵化物不包含鹵化物。

線狀碳酸酯化合物之具體實施例包含碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二丙酯、乙基碳酸甲酯 (EMC)、甲基碳酸丙酯、乙基碳酸丙酯及其混合物，但不僅限於此。

尤其，上述碳酸酯系有機化合物之間，環狀碳酸酯例如具有高黏度與高介電常數的碳酸伸乙酯及碳酸伸丙酯更容易將鋰鹽在電解質中解離。此環狀碳酸酯可與具有低黏度與低介電常數的線狀碳酸酯 (例如碳酸二甲酯與碳酸二乙酯) 以適當比率混合，以提供具有高導電性的電解質溶液。

又，醚類可被使用作為有機溶劑，其係選自由二甲基醚、二乙基醚、二丙基醚、甲基乙基醚、甲基丙基醚、乙基丙基醚及其混合物所組成之群組，但不僅限於此。

此外，酯類可被使用作為有機溶劑，其係選自由乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸異丙酯、丙酸異戊酯、丁酸異丁酯、2-甲基丁酸乙酯、異戊酸乙酯、異丁酸乙酯、2-甲基丁酸甲酯、異戊酸甲酯、異丁酸甲酯、2-甲基丁酸丙酯、異戊酸丙酯、異丁酸丙酯、

γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 σ -戊內酯、 ε -己內酯及其混合物所組成之群組，但不僅限於此。

以有機溶劑全部體積為基準，氟化溶劑的含量在5至95體積百分比之範圍內，較佳為10至80體積百分比，更佳為20至70體積百分比。

當氟化溶劑的含量滿足上述範圍時，氟化溶劑可維持在固定數值，長時間的週期進行也不會將其耗盡，可控制電池消耗的提升，在由於過度增加陰極電阻的高比率放電期間可避免電池性能下降，且在電解質溶劑被導入之後，電解質溶液可均勻地而滲入電極中。

以100重量份的有機溶劑為基準，嘧啶系化合物的含量在0.1至20重量份的範圍，較佳為0.1至10重量份，更佳為0.5至5重量份。當嘧啶系化合物的數量滿足上述範圍時，可充分改善高溫性能且電解質溶液的黏度不會過度增加，因此在室溫及高溫下改善性能，及在因過度增加陰極電阻的高比率放電期間可避免電池性能惡化。

嘧啶系化合物可至少一種選自由例如嘧啶、2-甲基嘧啶、4-甲基嘧啶、5-甲基嘧啶、4,6-二甲基嘧啶、4,6-二甲氧基嘧啶、2-乙基嘧啶、4-乙基嘧啶、5-乙基嘧啶、4,6-二乙基嘧啶、2-甲氧基嘧啶、4-甲氧基嘧啶、5-甲氧基嘧啶、2-乙氧基嘧啶、4-乙氧基嘧啶及5-乙氧基嘧啶所組成之群組，但不限於此。

非水電解質溶液包含鋰鹽類做為電解質鹽類。鋰鹽類可為任一種傳統上使用於鋰二次電池之電解質溶液。例

如，鋰鹽類之陽離子可選自由 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 及 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 所組成之群組。

在不背離本發明目的之範圍下，根據本發明用於鋰二次電池之非水電解質溶液，可進一步包含一形成SEI層之添加劑。形成SEI層之添加劑可被使用於本發明，該添加劑包含環狀亞硫酸酯、飽和磺內酯、不飽和磺內酯、非環狀磺內酯及其混合物，但不僅限於此。如上述環狀碳酸酯之間，碳酸乙烯酯及乙基碳酸伸乙酯可被使用作為形成SEI層之添加劑以改善電池的生命週期。

環狀亞硫酸酯之實施例包含亞硫酸伸乙酯、甲基亞硫酸伸乙酯、乙基亞硫酸伸乙酯、4,5-二甲基亞硫酸伸乙酯、4,5-二乙基亞硫酸伸乙酯、亞硫酸丙酯、4,5-二甲基亞硫酸伸丙酯、4,5-二乙基亞硫酸伸丙酯、4,6-二甲基亞硫酸伸丙酯、4,6-二乙基亞硫酸伸丙酯及1,3-伸丁基二醇亞硫酸酯；飽和磺內酯之實施例包含1,3-丙基內磺酯及1,4-丁基內磺酯；未飽和內磺酯之實施例包含乙烯內磺酯、1,3-丙烯內磺酯、1,4-丁基內磺酯及1-甲基-1,3-丙基內磺酯；及非環狀內磺酯之實施例包含二乙烯磺、二甲磺、二乙磺、甲基乙磺及甲基乙烯磺。

根據其特定形態，可使用適當含量之形成SEI層之添加劑，例如，以100重量份的非水電解質溶液為基準，在0.01至10重量份的含量。

即使噻啉系化合物在陽極上形成一穩定薄膜，可藉由添加添加劑來形成固體而降低性能改善效率，性能改善效率的降低係由於該穩定薄膜的形成

就這點而言，於上述的添加劑之間，因為環狀亞硫酸酯或未飽和內磺酯與噻啉系化合物為低反應性而不會形成固體，尤其較佳使用伸乙烯亞硫酸酯或1,3-丙烯內磺酯，因此，由於氟化溶劑與噻啉系化合物的結合而能夠增加上述的協同效應。

非水電解質溶液可立即被使用作為液體電解質或浸入有機物中，接著以膠聚合物電解質的形式被使用在鋰二次電池中。

根據本發明一態樣之非水電解質溶液，其可藉由將電解質鹽類與氟化溶劑及非氟化溶劑混合而製備，並將如式(I)的噻啉系化合物溶解於其中。

在此時，將化合物添加至電解質溶液中，氟化溶劑與非氟化溶劑在使用之前，需於不會實質地劣化生產率的範圍內預先純化，以僅有一點或不具有雜質。

在非水電解質溶液中，可添加空氣或二氧化碳以改善電池特性，該特性包含抑制藉由電解質溶液分解而產生氣體、在一段長時間內的週期性質及充電保留性質。

103年6月12日	修正 劃線	頁(本)
-----------	----------	------

為了改善充電/放電性質，可藉由使用二氧化碳溶解於非水電解質溶液中。二氧化碳可溶解0.001重量百分比或以上的含量，較佳為0.05重量百分比或以上，更佳為0.2重量百分比或以上，最佳為直到二氧化碳在非水電解質溶液中達飽和。

另外，根據本發明提供一鋰二次電池，其包含由陰極、陽極與插入其中的分隔件所組成的電極組，以及導入電極組中之非水電解質溶液，其中非水電解質溶液係如上所述的用於鋰二次電池的非水電解質溶液。

包含於電極組之陰極、陽極與分隔件可為傳統地使用於製備鋰二次電池之任一種。

陰極具有一結構，其中陰極層包含由陰極活性材料、導電性材料及浸入於集電器的一側或兩側的黏合劑。

至於陰極活性材料，較佳地可使用含鋰過渡金屬氧化物，例如，可使用任一種選自由 Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.3$)、 Li_xNiO_2 ($0.5 < x < 1.3$)、 Li_xMnO_2 ($0.5 < x < 1.3$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$)、 $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < y < 1$)、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < y < 1$)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < y < 1$)、 $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$)、 Li_xCoPO_4 ($0.5 < x < 1.3$)、 Li_xFePO_4 ($0.5 < x < 1.3$) 及其混合物所組成之群組。

含鋰過渡金屬氧化物可為塗布例如鋁(Al)之金屬及金屬氧化物。此外，亦可使用含鋰過渡金屬硫化物、硒化物或鹵化物。

至於導電性材料，如果導電性材料在電化學裝置中不會引起化學變化，並沒有限制地為任一種電子導電性材料。通常可使用碳黑、石墨、碳纖維、碳奈米管、金屬粉末、導電性金屬氧化物及有機導電性材料。市售可獲得的範例包含乙炔黑系產物(Chevron化學公司或Gulf石油公司)、Ketjen黑碳酸伸乙酯系產物(Armak公司、Vulcan XC-72 (Cabot公司))及Super P (MMM Carbon公司)。例如，可使用乙炔黑、碳黑及石墨。

陽極具有一結構，其中一陽極層包含陽極活性材料及浸入於集電器的一側或兩側的黏合劑。

至於陽極活性材料，可使用碳系材料、鋰金屬、金屬化合物或其混合物，其習知為能夠插入或不插入鋰離子。

具體而言，碳系材料可為低結晶碳或高結晶碳。低結晶碳的代表性的範例包含軟碳與硬碳，且高結晶的代表性範例包含天然石墨、凝析石墨、熱解碳、中間相瀝青系碳纖維、中碳微珠、中間相瀝青及例如石油或煤塔瀝青所衍生的煤焦之高溫燒結碳。

金屬化合物可為包含至少一金屬選自由Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Al、Ga、In、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Mg、Sr及Ba所組成之群組的化合物。此金屬化合物可以組合物、合金、氧化物(例如 TiO_2 及 SnO_2)、氮化物、

硫化物、溴化物、具有鋰的合金及任何其他的形式之形式來使用，且其中，所形成的組合物、合金、氧化物、氮化物、硫化物、溴化物及具有鋰的合金可提供高的電池電容。尤其，包含至少一種選自由Si、Ge及Sn，較佳為Si及Sn可提供更高的電池電容。

在陰極與陽極中所使用的黏合劑，其功能為在集電器中維持陰極與陽極活性材料且將活性材料彼此連結，且可為在傳統上所使用的任一種。

例如，可使用包含亞乙烯氟-六氟乙烯共聚物((PVDF-co-HFP)、聚二氟亞乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯/丁二烯橡膠(SBR)及羧甲纖維素(CMC)之各種黏合劑聚合物。

只要活性材料的漿料可輕易地黏著且在電池的電壓範圍中不具有反應性，在陰極與陽極中所使用的集電器可由任何高導電性材料所組成。具體而言，陰極集電器之非限制範例包含鋁箔、鎳箔及其組合物，且陽極集電器之非限制範例包含銅箔、金箔、鎳箔、銅合金箔及其組合物。集電器可由此材料所組成的基板以層積的方式來使用。

每一陰極與陽極可藉由混合活性材料、黏合劑及具有高沸點的溶劑來製備，以形成電極複合材料且將該複合材料塗布於集電器的銅箔上，隨後乾燥、加壓，接著在50至250°C之溫度下於真空下熱處理2小時。

又，陰極具有一層厚度為30至120 μm (集電器的每一側)，較佳為50至100 μm ，且陽極具有一層厚度為1至100

μm ，較佳為3至70 μm 。當陰極與陽極滿足此厚度範圍時，將足夠數量的活性材料提供於電極材料的層中，以防止電池電容降低及改善週期與比率性質。

分隔件可由多孔聚合物薄膜來獲得，該薄膜係傳統上單獨使用或在傳統的分隔件中以層疊的形式來使用，例如，多孔性薄膜係由如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/丁烯共聚物及乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物之聚烯烴類聚合物所組成。又，至於分隔件，可使用傳統的多孔性不織布，例如由具有高熔點的玻璃纖維或聚對酞酸乙二酯所組成的不織布，但不限於此。

本發明的鋰二次電池不限定它的形狀，但可以是使用罐狀的圓柱形、有角度的形狀、袋狀或硬幣形狀。

以下，將詳細描述本發明之實施例。然而，應了解的是，該些詳細描述及作為顯示本發明較佳實施例特定實施例，係僅作為說明之用，本領域技術人員由此詳細描述中，更為清楚各種本發明範疇及精神中之變化及修飾。

非水電解質溶液的製備

實施例1-1

將氟化碳酸伸乙酯(FEC)、碳酸伸乙酯(EC)及丙酸甲酯(MP)以30:5:65的體積比率(體積百分比)來混合，以獲得有機溶劑混合物，其中存在於有機溶劑混合物中的氟數量為5.4重量百分比。

此外，就100重量份的混合物為基準，添加1重量份的嘧啶與3重量份的1,3-丙磺內酯，且將 LiPF_6 溶解於其中直到獲得1M LiPF_6 溶液，以製備非水電解質溶液。

實施例1-2

除了氟化碳酸伸乙酯(FEC)、碳酸伸乙酯(EC)及丙酸甲酯(MP)以體積比率為20:15:65 (體積百分比)來混合之外，重複實施例1-1之步驟，且存在於有機溶劑混合物中的氟含量為3.6重量百分比，以製備非水電解質溶液。

實施例1-3

除了氟化碳酸伸乙酯(FEC)、碳酸伸乙酯(EC)及丙酸甲酯(MP)以10:25:65 (體積百分比)來混合之外，重複實施例1-1之步驟，且存在於有機溶劑混合物中的氟含量為1.8重量百分比，以製備非水電解質溶液。

實施例1-4

除了氟化碳酸伸乙酯(FEC)、碳酸伸乙酯(EC)及丙酸甲酯(MP)以體積比率為5:30:65 (體積百分比)來混合之外，重複實施例1-1之步驟，且存在於有機溶劑混合物中的氟含量為0.9重量百分比，以製備非水電解質溶液。

實施例1-5

除了氟化碳酸伸乙酯(FEC)、碳酸伸乙酯(EC)、2-(三氟甲基)-3-乙氧全氟己烷(HFE)及丙酸甲酯(MP)以體積比率為

30:5:30:35(體積百分比)來混合之外，重複實施例1-1之步驟，以獲得有機溶劑混合物，且存在於有機溶劑混合物中的氟含量為26.4重量百分比，以製備非水電解質溶液。

實施例1-6

除了氟化碳酸仲乙酯(FEC)、碳酸仲乙酯(EC)、2-(三氟甲基)-3-乙氧全氟己烷(HFE)及乙基七氟丁酸酯以體積比率為30:5:30:35(體積百分比)來混合之外，重複實施例1-1之步驟，以獲得有機溶劑混合物，且存在於有機溶劑混合物中的氟含量為45.2重量百分比，以製備非水電解質溶液。

比較例1-1

除了碳酸仲乙酯(EC)及丙酸甲酯(MP)以體積比率為35:65(體積百分比)來混合之外，重複實施例1-1之步驟，且存在於有機溶劑混合物中的氟含量為0重量百分比，以製備非水電解質溶液。

比較例1-2

除了氟化碳酸仲乙酯(FEC)及3-甲氧全氟-(2-丙酸甲酯)以體積比率為30:70(體積百分比)來混合之外，重複實施例1-1之步驟，且存在於有機溶劑混合物中的氟含量為54.8重量百分比，以製備非水電解質溶液。在此情況下，在所使用的兩溶劑之間極性差異非常大，因此所得到的電解質溶液不均勻且分離成兩層，可能無法將其使用於鋰二次電池中。

比較例 1-3

除了使用吡嗪來代替嘧啶之外，重複實施例 1-1 之步驟，以製備非水電解質溶液。

比較例 1-4

除了使用噻嗪來代替嘧啶之外，重複實施例 1-1 之步驟，以製備非水電解質溶液。

比較例 1-5

除了使用咪唑來代替嘧啶之外，重複實施例 1-1 之步驟，以製備非水電解質溶液。

比較例 1-6

除了氟化碳酸伸乙酯(FEC)、碳酸伸乙酯(EC)、2-(三氟甲基)-3-乙氧全氟己烷(HFE)及乙基全氟丁酸酯以體積比率為 10:5:30:55(體積百分比)來混合之外，重複實施例 1-1 之步驟，以獲得有機溶劑混合物，且存在於有機溶劑混合物中的氟含量為 52.6 重量百分比，以製備非水電解質溶液。

鋰二次電池的製備

實施例 2-1

使用 LiCoO_2 作為陰極與石墨作為陽極以獲得電極，其中根據傳統的方法(在該技術領域中為已知的)導入實施例 1-1 所製備的非水電解質溶液，以製備圓柱形的鋰二次電

池。

實施例 2-2

除了使用如實施例 1-2 所製備的非水電解質溶液之外，重複實施例 2-1 之步驟，以製備圓柱形的鋰二次電池。

實施例 2-3

除了使用如實施例 1-3 所製備的非水電解質溶液之外，重複實施例 2-1 之步驟，以製備圓柱形的鋰二次電池。

實施例 2-4

除了使用如實施例 1-4 所製備的非水電解質溶液之外，重複實施例 2-1 之步驟，以製備圓柱形的鋰二次電池。

實施例 2-5

除了使用如實施例 1-5 所製備的非水電解質溶液之外，重複實施例 2-1 之步驟，以製備圓柱形的鋰二次電池。

實施例 2-6

除了使用如實施例 1-6 所製備的非水電解質溶液之外，重複實施例 2-1 之步驟，以製備圓柱形的鋰二次電池。

實施例 2-7

使用 LiCoO_2 作為陰極與天然石墨作為陽極以獲得電極，其中根據傳統的方法(在該技術領域中為已知的)導入實施例 1-1 所製備的非水電解質溶液，以製備硬幣形的鋰二次

電池。

比較例 2-1

除了使用如比較例 1-1 所製備的非水電解質溶液之外，重複實施例 2-1 之步驟，以製備圓柱形的鋰二次電池。

比較例 2-2

除了使用如比較例 1-3 所製備的非水電解質溶液之外，重複比較例 2-7 之步驟，以製備硬幣形的鋰二次電池。

比較例 2-3

除了使用如比較例 1-4 所製備的非水電解質溶液之外，重複比較例 2-7 之步驟，以製備硬幣形的鋰二次電池。

比較例 2-4

除了使用如比較例 1-5 所製備的非水電解質溶液之外，重複比較例 2-7 之步驟，以製備硬幣形的鋰二次電池。

比較例 2-5

除了使用如比較例 1-6 所製備的非水電解質溶液之外，重複比較例 2-1 之步驟，以製備圓柱形的鋰二次電池。

鋰二次電池性質評估

在高溫的週期性質(1)

如實施例 2-1 至 2-6 及比較例 2-1 與 2-5 所製備的圓柱形鋰二次電池(電容 3,000 mAh)，在 55°C 於 0.7 C 至 4.35 V 固定

電流、接著以4.35V的固定電壓下充電，且當充電電流達到150 mA時完成放電過程。在靜置10分鐘之後，將電池以0.5至3.0 V的固定電流來放電。在相同條件下重複充電/放電200次，接著量測電池的電容且顯示於圖2。使用於此的單位“C”係指電池的充電/放電電流比率(C-比率)，其以安培(A)表示，且一般藉由電池的百分比來表示。因此，如上述所製備的電池之“1C”意為3A的電流。

在高溫的週期性質(2)

如實施例2-7與比較例2-2至2-4所製備之硬幣形鋰二次電池(電容：5.5 mAh)，在60°C於1.0 C至4.35 VA的固定電流、接者以4.35V的固定電壓下充電，且當充電電流達0.275 mA時完成充電過程。在靜置10分鐘之後，將電池以1.0 C至3.0 V的固定電流來放電。在相同情況下重複充電/放電100次，接著量測電池的電容且顯示於圖3。使用於此的單位“C”係指電池的充電/放電電流比率(C-比率)，其以安培(A)表示，且一般藉由電池的百分比來表示。因此，如上述所製備的電池之“1C”意為5.5 mA的電流。

參看圖2可看出：相較於具有包含僅碳酸伸乙酯及丙酸甲酯作為非氟化溶劑之電解質溶液的鋰二次電池而不具有氟化溶劑時，或電解質溶液其中存在於有機溶劑中的氟含量大於50重量百分比時，具有包含嘧啶系化合物同時與氟化碳酸伸乙烯酯作為氟化溶劑的電解質溶液的鋰二次電池，其在高溫時存在較高生命週期性質。

又，參看圖3可看出：含氮化合物中，嘧啶系化合物具

有改善生命週期性質之更高的電容，其係由於在嘧啶系化合物中的氮原子排列於適當的位置，因此提供適當的SEI層形成。

【圖式簡單說明】

圖1顯示電池之之與初始充電電壓之 dQ/Dv 曲線圖，其中係變化使用於每一電池的嘧啶含量。

圖2顯示如實施例2-1至2-6與比較例2-1與2-5製備的鋰電池之高溫生命週期性質。

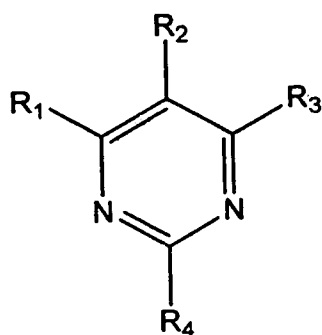
圖3顯示如實施例2-7與比較例2-2至2-4製備的鋰電池之高溫生命週期性質。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種用於鋰二次電池之非水電解質溶液，該溶液包含一電解質鹽類及一有機溶劑，其中該非水電解質溶液更包含如下式(I)的一嘧啶系化合物；該有機溶液包含一非氟化溶劑及一氟化溶劑；以及存在於該有機溶劑中的氟(F)的含量範圍為0.1至50重量百分比：



(I)

其中， R_1 至 R_4 係各自獨立為氫、具有1至10個碳原子的經取代或未經取代的烷基、或具有1至10個碳原子的經取代或未經取代的烷氧基。

2. 如申請專利範圍第1項所述之用於鋰二次電池之非水電解質溶液，其中，以100重量份的有機溶劑為基準，該嘧啶系化合物的含量範圍為0.1至20重量份。

3. 如申請專利範圍第1項所述之用於鋰二次電池之非水電解質溶液，其中，該嘧啶系化合物係至少一種選自由：嘧啶、2-甲基嘧啶、4-甲基嘧啶、5-甲基嘧啶、4,6-二甲基嘧啶、4,6-二甲氧基嘧啶、2-乙基嘧啶、4-乙基嘧啶、5-乙基嘧啶、4,6-二乙基嘧啶、2-甲氧基嘧啶、4-甲氧基嘧啶、

5-甲氧基嘧啶、2-甲氧基嘧啶、4-甲氧基嘧啶及5-乙氧基嘧啶所組成之群組。

4. 如申請專利範圍第1項所述之用於鋰二次電池之非水電解質溶液，其中，該氟化溶劑係選自由：含氟芳香族溶劑、含氟環狀碳酸酯溶劑、含氟線狀碳酸酯溶劑、含氟酯類溶劑、含氟醚類溶劑、含氟腈類溶劑、含氟硫系溶劑溶劑及其混合物所組成之群組。

5. 如申請專利範圍第4項所述之用於鋰二次電池之非水電解質溶液，其中，該含氟芳香族溶劑係選自由：氟苯、1,2-二氟苯、1,2,3-三氟苯、1,2,3,4-四氟苯、五氟苯、六氟苯、2-氟甲苯、 α,α,α -三氟甲苯、3-氟甲苯、4-氟甲苯、2,3-二氟甲苯、2,4-二氟甲苯、2,5-二氟甲苯、3-氟-氧-二甲苯、4-氟-氧-二甲苯、2-氟-間-二甲苯、4-氟-間-二甲苯、2-氟-對-二甲苯及其混合物所組成之群組。

6. 如申請專利範圍第4項所述之用於鋰二次電池之非水電解質溶液，其中，該含氟環狀碳酸酯係選自由：氟乙烯碳酸酯、二氟乙烯碳酸酯、三氟乙基碳酸酯、3,3,3-三氟丙烯碳酸酯、1-氟丙烯碳酸酯及其混合物所組成之群組。

7. 如申請專利範圍第4項所述之用於鋰二次電池之非水電解質溶液，其中，該含氟線狀碳酸酯溶劑係選自由：二-(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯、2,2,2-三氟乙基碳酸甲酯、氟甲基碳酸甲酯、二氟甲基碳酸甲酯、三氟甲基碳酸甲酯、氟甲基碳酸乙酯、二氟甲基碳酸乙酯、三氟甲基碳酸乙酯、1-氟乙烯碳酸甲酯或其混合物所組成之群組。

8. 如申請專利範圍第4項所述之用於鋰二次電池之非水電解質溶液，其中，該含氟酯類溶劑係選自由： α -氟- γ -丁內酯、 β -氟- γ -丁內酯、 α,α -二氟- γ -丁內酯、 β,β -二氟- γ -丁內酯、 α -氟- γ -戊內酯、 β -氟- γ -戊內酯、 α,α -二氟- γ -戊內酯、 α -氟- δ -戊內酯、 β -氟- δ -戊內酯及其混合物所組成之群組。

9. 如申請專利範圍第1項所述用於鋰二次電池之非水電解質溶液，其中，該電解質鹽類為一鋰鹽類。

10. 如申請專利範圍第1項所述之用於鋰二次電池之非水電解質溶液，其中，該鋰鹽類具有一陰離子係選自由： F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 及 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 所組成之群組。

11. 如申請專利範圍第1項所述之用於鋰二次電池之非水電解質溶液，其中，該非氟化的溶劑係選自由：線狀碳酸酯、環狀碳酸酯、醚類、酯類、醯胺類及其混合物所組成之群組。

12. 如申請專利範圍第1項所述之用於鋰二次電池之非水電解質溶液，其中，更包含任一選自由：環狀亞硫酸酯、飽和磺內酯、未飽和磺內酯、非環狀磺內酯及其混合物所組成之群組。

13. 一種鋰二次電池，包括：

103年6月12日	修正 對照	頁(本)
-----------	----------	------

一電極組，係由一陰極、一陽極及插入其中的一分隔件所組成，以及

導入該電極組的一非水電解質溶液；

其中，該非水電解質溶液係如申請專利範圍第1至12項所述之用於鋰二次電池之非水電解質溶液。

14. 如申請專利範圍第13項所述之鋰二次電池，其中，該陽極具有一陽極活性材料層，其係包括：碳系材料、鋰金屬、金屬化合物或其混合物。

15. 如申請專利範圍第14項所述之鋰二次電池，其中，該金屬化合物為一包含至少一金屬選自由Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Al、Ga、In、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Mg、Sr、Ba及其混合物所組成之群組之化合物。

16. 如申請專利範圍第13項所述之鋰二次電池，其中，該陰極具有一包含一含鋰氧化物之陰極層。

17. 如申請專利範圍第16項所述之鋰二次電池，其中，該含鋰氧化物為一含鋰過渡金屬氧化物。

18. 如申請專利範圍第17項所述之鋰二次電池，其中，該含鋰過渡金屬氧化物係選自由： LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$)、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$)、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 及其混合物所組成之群組。

八、圖式 (請見下頁)：

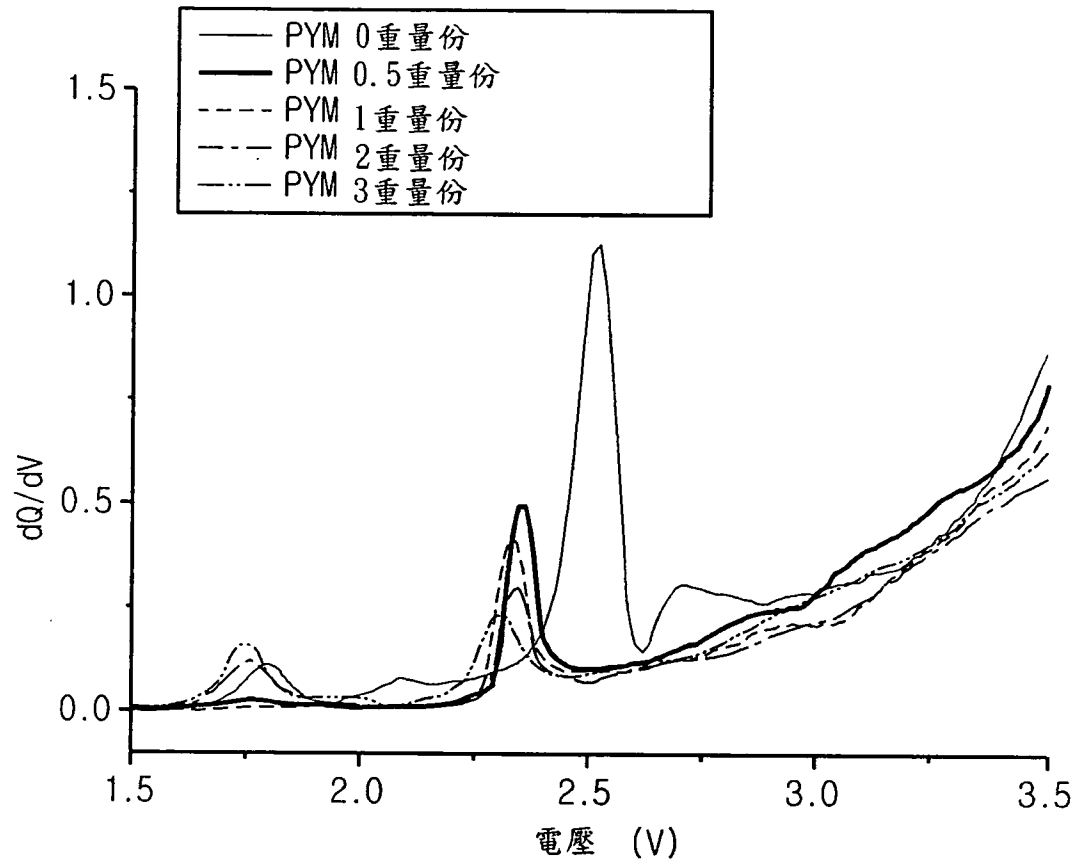


圖 1

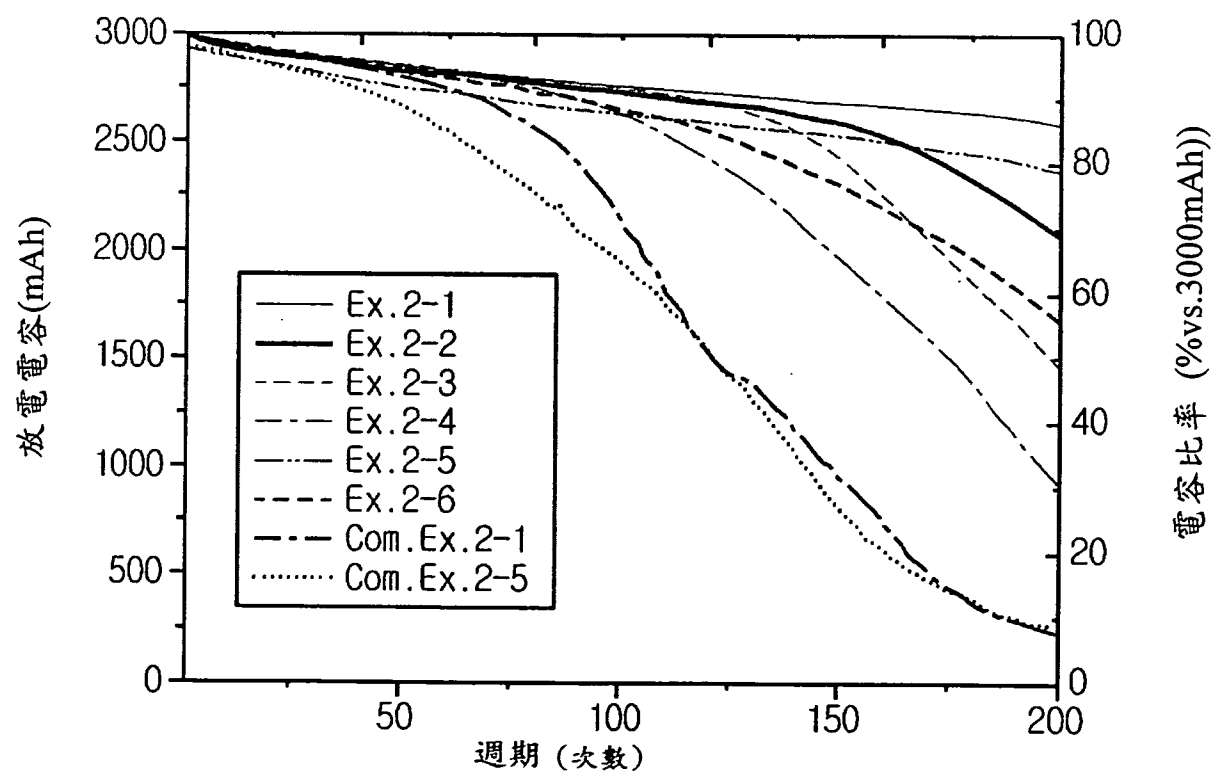


圖 2

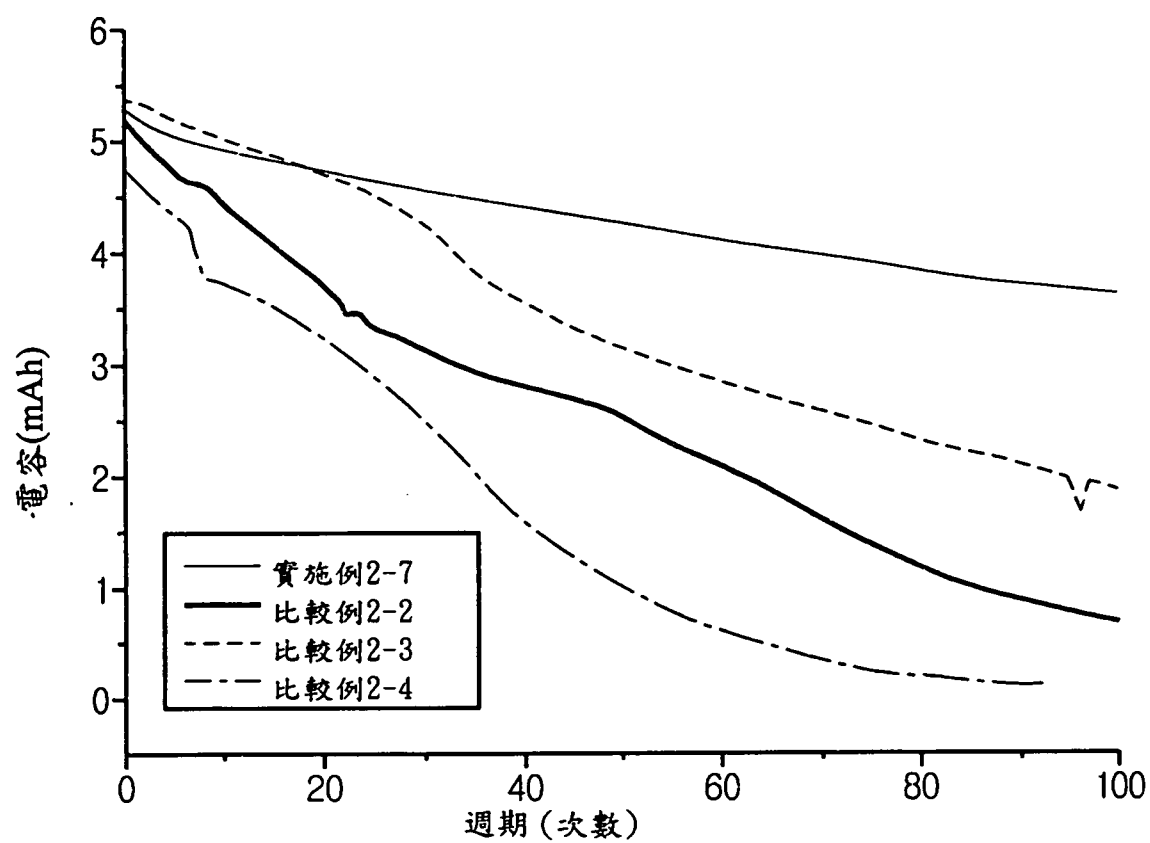


圖 3