

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：**96137316**

※ 申請日期：**96.10.4**

※IPC 分類：**H01M10/05 (2006.01)**

H01M 4/48 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

二次電池

SECONDARY BATTERY

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商新力股份有限公司

SONY CORPORATION

代表人：(中文/英文)

中鉢 良治

CHUBACHI, RYOJI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都港區港南1丁目7番1號

1-7-1 KONAN, MINATO-KU, TOKYO, 108-0075, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 村上 隆
MURAKAMI, TAKASHI
2. 小西 陽介
KONISHI, YOSUKE
3. 窪田 忠彦
KUBOTA, TADAHIKO

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006年10月16日；特願2006-281529

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

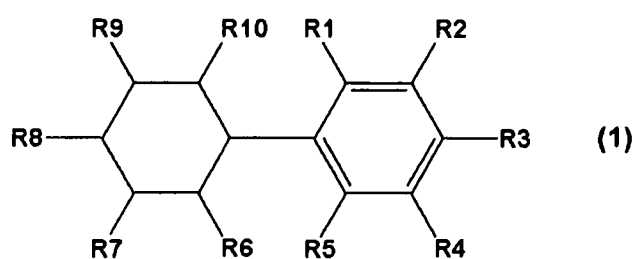
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

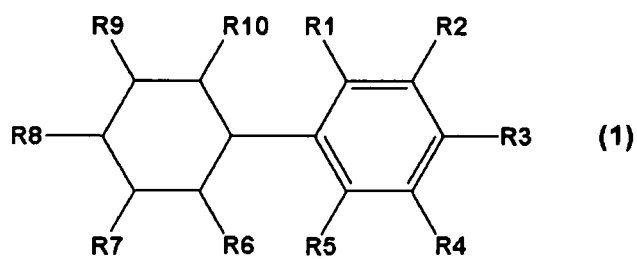
本發明揭示一種二次電池。該二次電池包括一正電極、一負電極、一插入其之間之分離器及電解溶液。該二次電池在完全充電狀態下每一對該正電極及該負電極具有在 4.25 V 或更高且不超過 6.00 V 範圍內之開路電壓，且該電解溶液含有至少一種由下式(1)所表示之芳族化合物：



其中 R1 至 R10 各自獨立地表示氫、鹵基、烷基、鹵化烷基、芳基或鹵化芳基。

六、英文發明摘要：

A secondary battery is disclosed. The secondary battery includes a positive electrode, a negative electrode, a separator intervening therebetween and an electrolytic solution. The secondary battery has an open circuit voltage in a fully charged state per a pair of the positive electrode and the negative electrode in the range of 4.25 V or more and not more than 6.00 V, and the electrolytic solution contains at least one kind of an aromatic compound represented by the following formula (1):



wherein R1 to R10 each independently represents hydrogen, a halogen group, an alkyl group, a halogenated alkyl group, an aryl group or a halogenated aryl group.

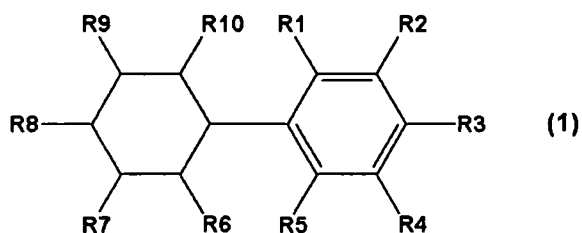
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

11	電池罐
12	絕緣板
13	絕緣板
14	電池蓋
15A	盤式板/電功率輸入板
15	安全閥機制
16	正溫度係數元件
17	墊片
20	捲繞電極體
21	正電極
22	負電極
23	分離器
24	中心銷
25	正電極導線
26	負電極導線

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種在完全充電狀態下每一對正電極及負電極具有4.25 V或更高之開路電壓的二次電池。

【先前技術】

由於近年來便攜式電子技術之顯著發展，已開始將諸如移動電話及筆記型電腦之電子設備認作是支撐高級資訊社會之基本技術。又，此等電子設備之高度功能化的研究及發展強力進步，且此等電子設備所消耗之電功率與其成比例穩步增加。另一方面，此等電子設備需要長時間驅動，且不可避免地需要高能量密度之二次電池作為驅動電源。又，鑒於環境之考慮，需要延長循環壽命。

就待建構於電子設備中之電池所佔據之體積及質量的觀點而言，宜使電池之能量密度儘可能地高。由於鋰離子二次電池具有極佳能量密度，故目前的情形是將鋰離子二次電池建構於幾乎所有設備中。

通常，在鋰離子二次電池中，將鈷酸鋰及碳材料分別用作正電極及負電極，且操作電壓在4.2 V至2.5 V之範圍內。單一電池中終端電壓可增加至4.2 V之事實很大程度上依靠非水性電解溶液材料或分離器之極佳電化學穩定性。

另一方面，在相關技術中鋰離子二次電池最大能夠在4.2 V下操作，待用於正電極之正電極活性物質(例如鈷酸鋰)僅利用關於其理論電容量約60%之電容量。因此，藉由

進一步增加充電電壓，理論上可能利用剩餘之電容量。實際上，已知可藉由使充電下之電壓為4.25 V或更高，能展示高能量密度(參見，例如WO 03/019713(專利文件1))。

然而，當非水性電解溶液二次電池過度充電時，隨著過度充電狀態之進展，於正電極中發生鋰之過度釋放，而於負電極中發生鋰之過度滯留，且視情況有金屬鋰沈積。該狀態之正電極或負電極中之任一者乃置於熱不穩定狀態下，且引起電解溶液分解及突然產生熱，從而發生電池之異常熱產生，導致損壞電池安全性之問題。該問題隨著非水性電解溶液二次電池能量密度之增加變得特別顯著。

為解決上述問題，在(例如)JP-A-7-302614(專利文件2)中建議於電解溶液中添加少量芳族化合物作為添加劑，藉此使得吾人能夠保證對抗過度充電之安全性。根據此專利文件2中之建議，將碳材料用於負電極中，且將芳族化合物用作電解溶液之添加劑，該芳族化合物(諸如大茴香醚衍生物)具有不超過500之分子量且於比在完全充電下之正電極電位惰性之電位下具有有可逆氧化還原電位的 π 電子軌道。該芳族化合物可防止過度充電，藉此保護電池。

【發明內容】

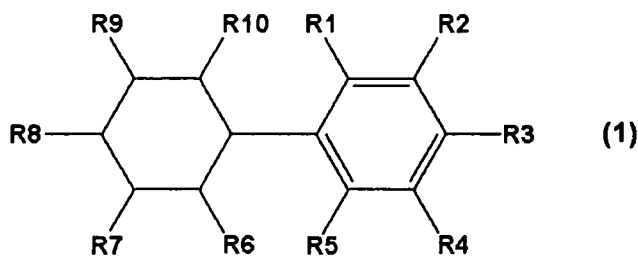
然而，在設定過電壓超過4.25 V之電池中，正電極表面附近之氧化氣氛會特別地增強。因此，存在連續充電下與正電極實體接觸之分離器被氧化且分解，從而產生由於電流突然升高使電池變得不安全的問題。

又，在使用防止過度充電之試劑之情況下，仍有反應在

通常充電及放電或在高溫儲存下逐步小量進行之問題，此會降低電池之效能。尤其在設定過電壓超過4.25 V之情況下，此問題由於反應加速而變得更顯著。

因此，需要提供即使在設定過電壓超過4.25 V時亦不產生連續充電特徵中之問題且在過度充電下不引起漏電或其類似者的安全二次電池。

根據本發明實施例之二次電池為包括一正電極、一負電極、一插入其之間之分離器及電解溶液之二次電池，其中該二次電池在完全充電狀態下每對正電極及負電極具有在4.25 V或更高且不超過6.00 V範圍內之開路電壓，且該電解溶液含有由至少一種下式(1)所表示之芳族化合物。



在上述式(1)中，其中R1至R10各自獨立地表示氫、鹵基、烷基、鹵化烷基、芳基或鹵化芳基。

在根據本發明實施例之二次電池中，藉由使完全充電下之開路電壓在4.25 V或更高且不超過6.00 V之範圍內，可獲得高能量密度。又，由於在電解溶液中添加至少一種具有上述結構之芳族化合物，該芳族化合物於過度充電狀態下引起氧化聚合反應以於活性物質表面上形成具有高電阻率之薄膜，藉此抑制過度充電電流，且因此可在二次電池

變為危險狀態之前阻止過度充電之進展。

【實施方式】

下文參考隨附圖式詳細描述本發明之實施例。

圖1展示根據本發明實施例之二次電池之截面結構。此二次電池為使用鋰作為電極反應物之所謂鋰離子二次電池，其中負電極之電容量係以歸因於鋰之滯留及釋放之電容量分量來表示。此二次電池具有所謂圓柱體類型且於一大體上中空柱形電池罐11中具有一捲繞電極20，其中一對條形正電極21及條形負電極22經由一分離器23捲繞。該電池罐11係由(例如)鍍鎳鐵來組態，且其一端部分關閉，另一端部分開放。在電池罐11內，垂直於捲繞圓周表面分別排列一對絕緣板12、13以將捲繞電極體20夾於其之間。

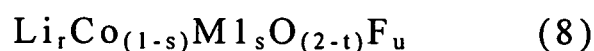
將一電池蓋14、提供於此電池蓋14內之一安全閥機制15及一正溫度係數元件(PTC元件)16經由一墊片17填縫且安裝於電池罐11之開放端部分中，且密封電池罐11之內側。電池蓋14(例如)係以與電池罐11中相同之材料組態。將安全閥機制15經由正溫度係數元件16電連接至電池蓋14。當電池內部壓力由於內部短路、自外部加熱或其類似原因而升至固定值或更高時，一盤式板(disk plate)(電功率導通板)15A翻轉，藉此斷開電池蓋14與捲繞電極體20之間之電連接。盤式板15A組態一電流關閉密封體連同正溫度係數元件16。當溫度升高時，正溫度係數元件16由於其電阻率值增加而控制電流且防止由於大電流引起之異常熱產生。墊片17(例如)係由絕緣材料組態且其表面係以瀝青塗覆。

舉例而言，將中心銷24插入捲繞電極體20之中心。將一由鋁或其類似物製成之正電極導線25連接至捲繞電極體20之正電極21，且將一由鎳或其類似物製成之負電極導線26連接至負電極22。將正電極導線25熔接至安全閥機制15且電連接至電池蓋14，且將負電極導線26熔接且電連接至電池罐11。

<正電極>

圖2放大地展示如圖1所示之捲繞電極體20之一部分。如圖2所示，(例如)正電極21具有於一具有一對彼此相對表面之正電極收集器21A之兩個表面上提供一正電極活性物質層21B的結構。儘管說明省略，但可僅於正電極收集器21A之一個表面上提供正電極活性物質層21B。正電極收集器21A(例如)係由金屬箔(諸如鋁箔)組態。組態正電極活性物質層21B以含有(例如)一種或複數種能夠滯留及釋放鋰作為正電極活性物質之正電極材料且若需要，含有諸如石墨之導電劑及諸如聚偏二氟乙烯之黏合劑。

能夠滯留及釋放鋰之正電極材料含有具有成層岩鹽型結構，含有鋰、鈷及氧之鋰錯合氧化物，該鋰錯合氧化物係藉由以下式(8)所表示之平均組成來表示。其係因為能量密度可增加。該鋰錯合氧化物之特定實例包括 Li_aCoO_2 ($a \cong 1$)及 $\text{Li}_{c1}\text{Co}_{1-c2}\text{Ni}_{c2}\text{O}_2$ ($c1 \cong 1$, $0 < c2 \leq 0.5$)。



在上述式(8)中，M1表示選自由下列各物組成之群之至

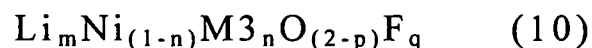
103年1月15日 修正
補充

少一種：鎳、錳、鎂、鋁、硼、鈦、鈮、鉻、鐵、銅、鋅、鉬、錫、鈣、鋇及鎢；且 r 、 s 、 t 及 u 分別為以下範圍內之值： $(0.8 \leq r \leq 1.2)$ 、 $(0 \leq s < 0.5)$ 、 $(-0.1 \leq t \leq 0.2)$ 及 $(0 \leq u \leq 0.1)$ 。鋰之組成隨充電及放電狀態而變化，且 r 之值表示完全充電狀態下之值。

另外可將正電極材料與除上述鋰錯合氧化物以外之其他正電極材料混合。其他正電極材料之實例包括其他氧化鋰、硫化鋰及其他含鋰之層間化合物[其實例包括具有成層岩鹽型結構，由以下式(9)或(10)表示之平均組成表示之鋰錯合氧化物；具有尖晶石型結構，由以下式(11)表示之平均組成表示之鋰錯合氧化物；及具有橄欖石型結構之由以下式(12)表示之鋰錯合磷酸鹽]。



在上述式(9)中， M_2 表示選自由下列各物組成之群之至少一種：鈷、鎂、鋁、硼、鈦、鈮、鉻、鐵、銅、鋅、鈳、鉬、錫、鈣、鋇及鎢；且 f 、 g 、 h 、 j 及 k 分別為下列範圍內之值： $(0.8 \leq f \leq 1.2)$ 、 $(0 < g < 0.5)$ 、 $(0 \leq h \leq 0.5)$ 、 $((g+h) < 1)$ 、 $(-0.1 \leq j \leq 0.2)$ 及 $(0 \leq k \leq 0.1)$ 。鋰之組成隨充電及放電狀態而變化，且 f 值表示完全充電狀態下之值。



在上述式(10)中， M_3 表示選自由下列各物組成之群之至少一種：鈷、錳、鎂、鋁、硼、鈦、鈮、鉻、鐵、銅、鋅、鉬、錫、鈣、鋇及鎢；且 m 、 n 、 p 及 q 分別為以下範圍

103年1月15日	修正 補充
-----------	----------

第 096137316 號專利申請案
中文說明書替換頁(103 年 01 月)

內之值： $(0.8 \leq m \leq 1.2)$ 、 $(0.005 \leq n \leq 0.5)$ 、 $(-0.1 \leq p \leq 0.2)$ 及 $(0 \leq q \leq 0.1)$ 。鋰之組成隨充電及放電狀態而變化，且 m 之值表示完全充電狀態下之值。



在上述式(11)中， M_4 表示選自由下列各物組成之群之至少一種：鈷、鎳、鎂、鋁、硼、鈦、鈮、鉻、鐵、銅、鋅、鉬、錫、鈣、鋇及鎢；且 v 、 w 、 x 及 y 分別為以下範圍內之值： $(0.9 \leq v \leq 1.1)$ 、 $(0 \leq w \leq 0.6)$ 、 $(3.7 \leq x \leq 4.1)$ 及 $(0 \leq y \leq 0.1)$ 。鋰之組成隨充電及放電狀態而變化，且 v 之值表示完全充電狀態下之值。



在上述式(12)中， M_5 表示選自由下列各物組成之群之至少一種：鈷、錳、鐵、鎳、鎂、鋁、硼、鈦、鈮、銅、鋅、鉬、鈣、鋇、鎢及鋇；且 z 為 $(0.9 \leq z \leq 1.1)$ 範圍內之值。鋰之組成隨充電及放電狀態而變化，且 z 之值表示完全充電狀態下之值。

正電極材料可為藉由以由此等含鋰化合物中之任一者組成的精細顆粒來塗覆由以上述式(8)至(12)表示之含鋰化合物中的任一者組成之核心顆粒表面所獲得之複合顆粒(參見，日本專利第3543437號)。藉由使用該複合顆粒，獲得較高電極填充特性及循環特徵。以由含鋰化合物組成之精細顆粒塗覆由含鋰化合物組成之核心顆粒表面的方法之實例包括高速旋轉衝擊摻合法。本文中所提及之"高速旋轉

衝擊摻合法"為將藉由均一混合粉末及精細顆粒獲得之混合物分散於高速氣流中且重複衝擊操作，藉此賦予粉末機械熱能量之方法。根據此作用，混合物變為精細顆粒均一沈積於粉末表面上之狀態，且使粉末經受表面改質。核心顆粒及精細顆粒可為同種含鋰化合物或可為彼此不同之含鋰化合物。

複合顆粒之平均粒度 r_1 與核心顆粒之平均粒度 r_2 之比率(r_1/r_2)較佳為($1.01 \leq r_1/r_2 \leq 2$)；且精細顆粒之平均粒度 r_3 與核心顆粒之平均粒度 r_2 之比率(r_3/r_2)更佳為($r_3/r_2 \leq 1/5$)。然而，本文中所提及之術語“平均粒度”意謂中值尺寸，亦即關於50%之累積分布之粒度。

<負電極>

負電極22具有於一具有一對彼此相對表面之負電極收集器22A之兩個表面上提供一負電極活性物質層22B的結構。儘管說明省略，但可僅於負電極收集器22A之一個表面上提供負電極活性物質層22B。負電極收集器22A(例如)係由金屬箔(諸如銅箔)組態。

組態負電極活性物質層22B以含有(例如)一種或複數種能夠滯留及釋放鋰作為負電極活性物質之負電極材料且若需要則含有與正電極活性物質層21B中相同之黏合劑。

能夠滯留及釋放鋰之負電極材料之實例包括碳材料，諸如非石墨化碳、易石墨化碳、石墨、熱解碳、焦炭、玻璃碳、有機高分子烘焙材料、碳纖維及活性碳。其中，焦炭之實例包括瀝青焦炭、針狀焦炭及石油焦炭。本文中所提

及之“有機高分子化合物烘焙材料”意謂藉由在適當溫度下烘焙高分子材料(諸如酚樹脂及呋喃樹脂)而獲得之碳化材料，將其中之一部分分類為非石墨化碳或易石墨化碳。就在充電及放電下所引起之晶體結構變化極小，可獲得高充電及放電容量且可獲得令人滿意的循環特徵之觀點而言，此等碳材料較佳。就石墨之電化學當量較大且可獲得高能量密度之觀點而言，石墨尤其較佳。此外，就獲得極佳循環特徵之觀點而言，非石墨化碳較佳。此外，就可能易於實現電池之高能量密度之觀點而言，具有低充電及放電電位者，尤其為具有接近鋰金屬之充電及放電電位者較佳。

亦例示能夠滯留及釋放鋰且含有金屬元素及半金屬元素中之至少一種作為組成元素之材料作為負電極材料。其係因為藉由使用該材料可獲得高能量密度。詳言之，使用該材料連同碳材料更佳，因為不僅可獲得高能量密度，且亦可使用極佳循環特徵。此負電極可為金屬元素或半金屬元素或其合金或化合物之單一材料。又，負電極材料可為於其至少一部分中具有一種或複數種此等材料之相者。除複數種金屬元素以外，合金亦可含有一種或複數種金屬元素及一種或複數種半金屬元素或可含有非金屬元素。合金構造之實例包括固體溶液、共熔物(共熔混合物)、金屬間化合物及其複數種共存之構造。

組成負電極材料之金屬元素或半金屬元素之實例包括鎂、硼、鋁、鎳、銻、矽、鍺、錫、鉛、鈹、鎘、銀、鋅、鈉、銦、鈳、鈹及鈾。其可為結晶或非晶形。

在金屬元素或半金屬元素中，屬於短週期型元素週期表之第4B族之金屬元素或半金屬元素較佳，且矽及錫中之至少一者尤其較佳。其係因為矽及錫具有滯留及釋放鋰之能力且能夠獲得高能量密度。

用於負電極材料中之錫合金的實例包括含有錫及選自由下列各物組成之群之至少一種作為第二組成元素的合金：矽、鎳、銅、鐵、鈷、錳、鋅、銻、銀、鈦、鍺、鉍、銻及鉻。用於負電極材料中之矽合金的實例包括除矽以外含有選自由下列各物組成之群之至少一種作為第二組成元素的合金：錫、鎳、銅、鐵、鈷、錳、鋅、銻、銀、鈦、鍺、鉍、銻及鉻。

錫化合物或矽化合物之實例包括含有氧或碳之化合物且錫化合物或矽化合物除錫或矽以外亦可含有上述第二組成元素。

可另外例示其他金屬化合物或高分子材料作為負電極材料。其他金屬化合物之實例包括氧化物，諸如 MnO_2 、 V_2O_5 及 V_6O_{13} ；硫化物，諸如 NiS 及 MoS ；及氮化鋰，諸如 LiN_3 。高分子材料之實例包括聚乙炔及聚吡咯。

在此二次電池中，能夠滯留及釋放鋰之負電極材料之電化學當量大於正電極21之電化學當量，藉此在充電過程中鋰金屬不沈積於負電極22上。

<分離器>

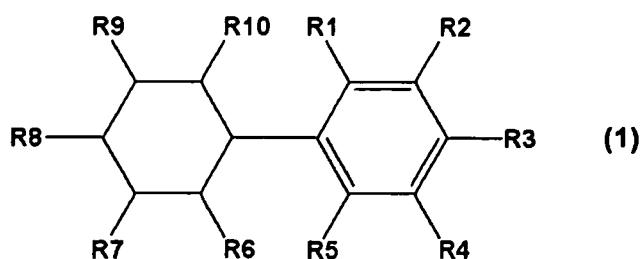
分離器23將正電極21與負電極22彼此隔開且使得鋰離子通過其中，同時防止由於兩個電極接觸引起產生電流短

路。較佳地，此分離器23係以由含有聚乙烯及聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、 Al_2O_3 及 SiO_2 中之至少一種之合成樹脂或陶瓷製成的多孔膜組態。據此，可能抑制在連續充電下與正電極實體接觸之分離器之氧化損壞，且防止電流突然升高。分離器23可為藉由混合聚乙烯與聚丙烯及聚四氟乙烯中之至少一種而製備之多孔膜或可為由其上塗覆有 Al_2O_3 、聚偏二氟乙烯及 SiO_2 之聚乙烯、聚丙烯及聚四氟乙烯製成之多孔膜。分離器23可具有層壓由聚乙烯、聚丙烯及聚四氟乙烯製成之複數種多孔膜之結構。該多孔膜較佳，因為其具有極佳的防止短路之作用且由於關閉作用能夠增強電池之安全性。

將分離器以為液態電解質之電解溶液浸漬。藉由諸如添加聚合物或煙霧狀二氧化矽且與經溶解單體交聯之方法可使電解溶液膠凝。可將膠凝電解質用於分離器，同時製造微孔膜、布或非編織品、穿孔塑膠片、電極或其類似物作為支撐物。除此以外，亦可在不使用支撐物之情況下將膠凝電解質用作分離器。

<電解溶液>

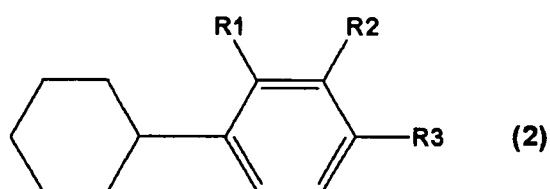
電解溶液含有溶劑、溶解於此溶劑中之電解質鹽及添加劑。該電解溶液含有至少一種由下式(1)所表示之芳族化合物作為添加劑。其係因為在過度充電狀態中，該芳族化合物引起氧化聚合反應以於活性物質表面上形成具有高電阻率之薄膜，藉此抑制過度充電電流。因此，可在電池變為危險狀態之前阻止過度充電之進展。



在上述式(1)中，其中R1至R10各自獨立地表示氫、鹵基、烷基、鹵化烷基、芳基或鹵化芳基。較佳地，在由上述式(1)表示之芳族化合物中，R1至R10中之至少一者表示鹵基。其係因為物質之氧化電位增加，且可使充電及放電下之常見影響最小化。

在式(1)中，該鹵基可為下列各基團中之任何一種：氟基、溴基、碘基或氯基，其中氟基較佳。當存在氟基時，可增加氧化還原電位。該烷基較佳為甲基、乙基、第三丁基或第三戊基。該鹵化烷基較佳為三氟甲基、五氟乙基或六氟丙基。該芳基較佳為苯基或苄基。該鹵化芳基較佳為單氟苯基、二氟苯基、三氟苯基、四氟苯基、全氟苯基、單氟苄基、二氟苄基、三氟苄基、四氟苄基或全氟苄基。

由式(1)表示之芳族化合物較佳為由以下式(2)所表示之芳族化合物。

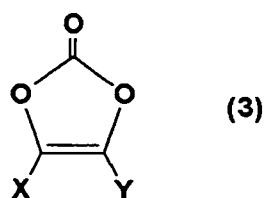


在上述式(2)中，R1至R3中之至少一者表示鹵基。該鹵基可為下列各基團中之任何一種：氟基、溴基、碘基或氯基。

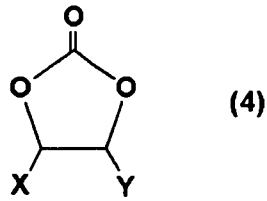
基，其中氟基較佳。由式(2)表示之芳族化合物之特定實例包括1-環己基-2-氟苯、1-環己基-3-氟苯、1-環己基-4-氟苯、1,2-二氟-4-環己基苯、環己基苯、1,4-二環己基苯、1-溴-2-環己基苯及1-溴-4-環己基苯。其中，1-環己基-2-氟苯、1-環己基-3-氟苯、1-環己基-4-氟苯及1,2-二氟-4-環己基苯較佳；且1-環己基-2-氟苯及1-環己基-4-氟苯更佳。

電解溶液中，由式(1)或(2)表示之芳族化合物之含量較佳在0.1質量%或更大且不超過20質量%之範圍內，且更佳地在0.1質量%或更大且不超過10質量%之範圍內。其係因為，當由式(1)或(2)表示之芳族化合物之含量小於此範圍時，抑制過度充電之作用不足，而即使當其超過此範圍時，在高溫循環下芳族化合物過度分解在正電極上且降低充電及放電效率。

較佳使用含有環狀碳酸酯之溶劑作為電解溶液中之溶劑。其係因為藉由抑制負電極上之離子錯合物分解，可增強循環特徵。該環狀碳酸酯之實例包括由下式(3)表示之基於碳酸伸乙烯基酯之化合物、由下式(4)表示之基於碳酸伸乙基酯及碳酸伸丙基酯之化合物。儘管此等化合物可單一或混雜使用，但其較佳係混雜使用，因為可增強循環特徵。



在上述式(3)中，X及Y各自獨立地表示選自由氫、烷基、鹵基、氰基及硝基組成之群之吸電子基團。



在上述式(4)中，X及Y各自獨立地表示選自由氫、烷基、鹵基、氰基及硝基組成之群之吸電子基團。

由式(3)表示之化合物之特定實例包括碳酸伸乙烯基酯及碳酸4,5-二甲基伸乙烯基酯。

由式(4)表示之化合物之特定實例包括碳酸伸乙基酯、碳酸伸丙基酯、碳酸4-氟伸乙基酯及碳酸4,5-二氟伸乙基酯。

除上述環狀碳酸酯以外，較佳混合且使用鏈狀碳酸酯，諸如碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯及碳酸甲基丙基酯作為溶劑。其係因為據此可獲得高離子導電性。

除此以外，溶劑之實例包括碳酸伸丁基酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,3-二氧戊環、4-甲基-1,3-二氧戊環、乙酸甲酯、丙酸甲酯、乙腈、戊二腈、己二腈、甲氧基乙腈、3-丙氧基丙腈、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮、N-甲基噁唑啉酮、N,N-二甲基咪唑啉酮、硝基甲烷、硝基乙烷、環丁砜、二甲亞砜及磷酸三甲酯。

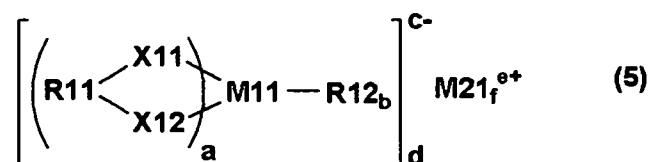
上述溶劑可單一或以其兩種或兩種以上之混雜物使用。

電解溶液中，環狀碳酸酯之含量較佳在10質量%或更大且不超過70質量%之範圍內，且更佳在20質量%或更大且不超過60質量%之範圍內。其係因為，當環狀碳酸酯之含量過低時，抑制離子金屬錯合物分解反應之作用不足，而當其過高時，環狀碳酸酯過度分解在負電極上，且充電及放電效率降低。關於環狀碳酸酯，在電解溶液中，由式(3)表示之基於碳酸伸乙烯基酯之化合物的含量較佳在0.1質量%或更大且不超過10質量%之範圍內；且在電解溶液中，由式(4)表示之基於碳酸伸乙基酯之化合物的含量較佳在0.1質量%或更大且不超過30質量%之範圍內。

較佳地，根據本發明之實施例中之電解溶液含有LiPF₆作為電解質鹽。其係因為藉由使用LiPF₆，可增加電解溶液之離子導電性。

電解溶液中LiPF₆之濃度較佳在每公斤0.1莫耳或更高且不超過每公斤2.0莫耳之範圍內。其係因為在此範圍內可更加增加離子導電性。

除LiF₆以外，電解溶液可含有其他電解質鹽作為電解質鹽。其他電解質鹽之實例包括由以下式(5)表示之化合物。



在上述式(5)中，

R11表示-C(=O)-R21-C(=O)-基團(其中R21表示伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或鹵化伸芳基)；-C(=O)-

C(R23)(R24)-基團(其中R23及R24各自表示烷基、鹵化烷基、芳基或鹵化芳基); 或-C(=O)-C(=O)-基團;

R12表示鹵基、烷基、鹵化烷基、芳基或鹵化芳基;

X11及X12各自表示氧或硫;

M11表示屬於短週期型元素週期表之第3B族、第4B族或第5B族之過渡金屬或元素;

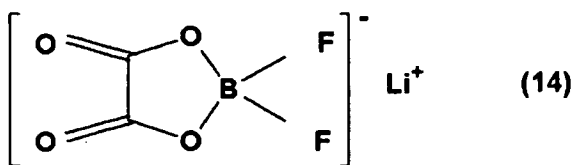
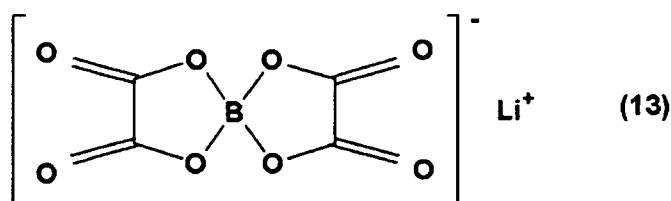
M21表示屬於短週期型元素週期族群之第1A族或第2A族之元素或鋁;

a表示1至4之整數;

b表示0至8之整數; 且

c、d、e及f各自表示1至3之整數。

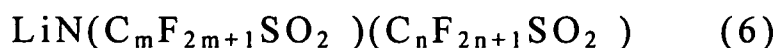
由式(5)表示之化合物之實例包括由下式(13)表示之雙乙二酸硼酸鋰(LiBOB)及由下式(14)表示之二氟乙二酸硼酸鋰(LiFOB)。



當使用雙乙二酸硼酸鋰(LiBOB)時，相對於電解溶液其含量較佳在0.1質量%或更高且不超過20質量%之範圍內。當使用二氟乙二酸硼酸鋰(LiFOB)時，相對於電解溶液其

含量較佳在0.1質量%或更高且不超過30質量%之範圍內。

亦例示由以下式(6)表示之鏈化合物作為其他電解質鹽。

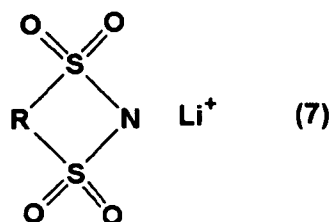


在上述式(6)中，m及n各自表示1或更大之整數。

由式(6)表示之化合物之實例包括雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺鋰 $[\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ 、雙(五氟甲烷磺醯基)醯亞胺鋰 $[\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]$ 、(三氟甲烷磺醯基)(五氟乙烷磺醯基)醯亞胺鋰 $[\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)]$ 、(三氟甲烷磺醯基)(七氟丙烷磺醯基)醯亞胺鋰 $[\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)]$ 及(三氟甲烷磺醯基)(九氟丁烷磺醯基)醯亞胺鋰 $[\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)]$ 。

相對於電解溶液由式(6)表示之化合物之含量較佳在0.1質量%或更大且不超過30質量%之範圍內，且更佳在0.3質量%或更大且不超過20質量%之範圍內。

亦例示由以下通式(7)表示之環狀化合物作為其他電解質鹽。



在上述式(7)中，R表示具有2至4個碳原子之直鏈或支鏈全氟伸烷基。

由式(7)表示之化合物之實例包括全氟丙烷-1,3-二磺醯基醯亞胺鋰。

相對於電解溶液由式(7)表示之化合物之含量較佳在0.1質量%或更大且不超過30質量%之範圍內，且更佳在0.3質量%或更大且不超過20質量%之範圍內。

除由上述式(5)至(7)所表示之化合物以外，其他電解質鹽之實例包括 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl 、二氟[乙二酸-O,O']硼酸鋰、1,2-全氟乙烷二磺醯基醯亞胺鋰及 LiBr 。相對於電解溶液，該其他電解質鹽之含量較佳在0.1質量%或更大且不超過30質量%之範圍內，且更佳在0.3質量%或更大且不超過20質量%之範圍內。

此等其他電解質鹽可單一或以其兩種或兩種以上之混雜物使用。

設計根據本發明實施例之二次電池，以使其在完全充電下具有在4.25 V或更高且不超過6.00 V範圍內且較佳在4.25 V或更高且不超過4.60 V範圍內之開路電壓(亦即電池電壓)。因此，與在完全充電下具有4.20 V開路電壓之電池相比，即使當正電極活性物質相同時，每單位質量釋放之鋰量亦較高。因此，調節正電極活性物質及負電極活性物質之量，且獲得較高能量密度。

<製造方法>

根據本發明實施例之二次電池可(例如)以以下方式製造。

首先，可以以下方式製造正電極。舉例而言，混合上述正電極活性物質、導電劑及黏合劑以製備正電極混合物且使正電極混合物分散於諸如N-甲基-2-吡咯啉酮之溶劑中來製備糊狀物狀態之正電極混合物漿料。其次，將正電極混合物漿料塗覆於正電極收集器21A上，乾燥溶劑且藉由使用滾壓機或其類似物壓縮模製所得正電極收集器21A以形成正電極活性物質層21B。因此製備正電極21。

又，可以以下方式來製造負電極。舉例而言，混合負電極活性物質及黏合劑以製備負電極混合物且使負電極混合物分散於諸如N-甲基-2-吡咯啉酮之溶劑中來製備糊狀物狀態之負電極混合物漿料。其次，將負電極混合物漿料塗覆於負電極收集器22A上，乾燥溶劑且藉由使用滾壓機或其類似物壓縮模製所得負電極收集器22A以形成負電極活性物質層22B。因此製備負電極22。

隨後，將正電極導線25藉由熔接或其類似方式安裝於正電極收集器21A上，且亦將負電極導線26藉由熔接或其類似方式安裝於負電極收集器22A上。其後，將正電極21及負電極22經由分離器23捲繞；且不僅將正電極導線25之尖端部分熔接至安全閥機制15上，且亦將負電極26之尖端部分熔接至電池罐11上。將捲繞正電極21及負電極22夾於一對絕緣板12、13之間且納於電池罐11內。使正電極21及負電極22納於電池罐11內之後，將電解溶液注入電池罐11內且浸漬於分離器23中。其後，將電池蓋14、安全閥機制15及正溫度係數元件16經由墊片17填縫且固定於電池罐11之

開口端。因此形成如圖1所示之二次電池。

在上述二次電池中，(例如)當進行充電時，鋰離子經由電解溶液自正電極活性物質層21B釋放且滯留於負電極活性物質層22B中。又，(例如)當進行放電時，鋰離子經由電解溶液自負電極活性物質層22B釋放且滯留於正電極活性物質層21B中。

在上述實施例中，由於使完全充電下之開路電壓在4.25 V或更高且不超過6.00 V之範圍內，故可獲得高能量密度。又，電解溶液含有至少一種由下式(1)表示之芳族化合物，且因此在過度充電狀態下，該芳族化合物引起氧化聚合反應以於活性物質層表面上形成具有高電阻率之薄膜，藉此抑制過度充電電流。因此，可在電池變為危險狀態之前阻止過度充電之進展。

此外，藉由使分離器含有聚乙烯及聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、 Al_2O_3 及 SiO_2 中之至少一種，可能抑制分離器在連續充電下與正電極實體接觸之氧化損壞且防止發生電流突然升高。據此，不僅可增加能量密度，且亦可增強連續充電特徵，且甚至可在過度充電下增加安全性。

詳言之，藉由使電解溶液中由式(1)表示之芳族化合物的含量在0.1質量%或更高且不超過10質量%之範圍內，可增強高溫循環特徵。

儘管已參考上述實施例描述本發明，但應瞭解本發明不限於此實施例，且其中可進行各種變化及修正。舉例而言，在上述實施例中，儘管已描述具有捲繞結構之二次電

池，但亦可將本發明類似地應用於具有正電極及負電極係摺疊之結構或正電極及負電極係疊置之結構的二次電池。除此以外，亦可將本發明應用於所謂硬幣型、按鈕型、正方形型或層狀薄膜型或其類似類型之二次電池。

又，在上述實施例中，儘管已描述使用電解溶液之情況，但本發明亦可應用於使用其他電解質之情況。其他電解質之實例包括所謂凝膠狀態之電解質，其中電解溶液係藉由高分子化合物固持。

此外，在上述實施例中，已描述所謂鋰離子二次電池，其中負電極之電容量係由歸因於鋰之滯留及釋放之電容量分量來表示。然而，本發明可類似地應用於所謂鋰金屬二次電池，其中將鋰金屬用作負電極活性物質且負電極之電容量係由歸因於鋰之沈積或溶解之電容量分量來表示；或應用於如下二次電池，其中藉由使能夠滯留及釋放鋰之負電極材料之充電容量小於正電極之充電容量，負電極之電容量包括歸因於鋰之滯留及釋放之電容量分量及歸因於鋰沈積及溶解之電容量分量且係以其總和來表示。

實例

<電池之製備>

製備展示於圖1中之二次電池。首先，混合94質量%之作為正電極活性物質之鋰錯合氧化物、3質量%之作為導電劑之科琴黑(ketjen black)(非晶形碳粉末)及3質量%作為黏合劑之聚偏二氟乙烯，且將混合物分散於作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮中以形成正電極混合物漿料。其次，將正

電極混合物漿料均一塗覆於由具有20 μm厚度之條形鋁箔製成之正電極收集器21A的兩個表面上且乾燥，隨後藉由壓縮模製來形成正電極活性物質層21B。因此製備正電極21。其後，將由鋁製成之正電極導線25安裝於正電極收集器21A之一端。

又，混合90質量%作為負電極活性物質之具有30 μm平均粒度之顆粒狀石墨粉末及10質量%作為黏合劑之聚偏二氟乙烯，且將混合物分散於作為溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮中以形成負電極混合物漿料。其次，將負電極混合物漿料均一塗覆於由具有15 μm厚度之條形銅箔製成之負電極收集器22A的兩個表面上且乾燥，隨後藉由壓縮模製來形成負電極活性物質層22B。因此製備負電極22。在彼情況下，該設計係以該調節正電極活性物質量及負電極活性物質量以獲得實例之下表中各自所示之完全充電下的開路電壓(亦即電池電壓)值之方式來進行。隨後，將由鎳製成之負電極導線26安裝於負電極收集器22A之一端。

製備各自之正電極21及負電極22後，製備由微孔膜製成之分離器23；將負電極22、分離器23、正電極21及分離器23以此順序層疊；且使層疊物以螺旋形式捲繞若干次以製備具有17.8 mm之外徑之凝膠卷筒(jelly roll)型捲繞電極體20。關於分離器之組成，採用展示於各下表中者。

製備捲繞電極體20後，將捲繞電極體20夾於一對絕緣板12、13之間；不僅將負電極導線26熔接至電池罐11，且亦將正電極導線25熔接至安全閥機制15；且使捲繞電極體20

納於以鍍鎳鐵製成之電池罐11內。隨後，借助於真空系統將電解溶液注入電池罐11內。關於電解溶液，使用藉由以25/5/65/5之碳酸伸乙基酯/碳酸伸丙基酯/碳酸二甲酯/碳酸乙基甲基酯之質量比率混合碳酸伸乙基酯、碳酸伸丙基酯、碳酸二甲酯及碳酸乙基甲基酯且添加如各下表中所示之添加劑所製備者。將 LiPF_6 用作電解質鹽且將電解溶液中 LiPF_6 之濃度設定為每公斤1.0莫耳。

其後，將電池罐11經由墊片27以電池蓋24填縫，藉此製備具有18 mm直徑及65 mm高度之圓柱體二次電池。

<電池之評估>

以以下方式，關於連續充電特徵、過度充電特徵及高溫循環特性來量測如此製備之二次電池。

(1) 連續充電特徵：

在設定為 60°C 之恆溫器中，以1000 mA之恆定電流進行恆定電流充電直至電壓達到指定值後，且在指定電壓下進行恆定電壓充電。在彼情況下，測定觀測充電電流變化(產生漏電流)之時間。

(2) 過度充電特徵：

以指定電壓及1000 mA進行恆定電流、恆定電壓充電且以2400 mA使完全充電狀態下之電池充電直至電壓達到18 V。在彼情況下，測定電池表面溫度達到之最大溫度。

(3) 高溫循環特徵：

在 40°C 之恆溫器中，以指定電壓及1000 mA來進行恆定電流、恆定電壓充電；隨後，以2000 mA之恆定電流進行

恆定電流放電直至電池電壓達到3 V；且重複此充電及放電。因此，就300次循環中滯留之放電電容量比第一次循環之放電電容器 $[(100\text{次循環之放電電容量})/(第一次循環之放電電容器)] \times 100\%$ 來測定高溫循環特徵。

(實例1-1-1至1-9-6)

在實例1-1-1至1-4-6中，於正電極中使用100% LiCoO_2 作為鋰錯合氧化物；將聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三層分離器(PP/PE/PP三層分離器)用作分離器；且將表1中所示之添加劑添加至電解溶液中。將充電電壓之上限設定為4.25至4.60 V。

在實例1-5-1至1-8-6中，以與實例1-1-1至1-4-6相同之方式製備二次電池，但使用聚乙烯分離器(PE分離器)作為分離器。

在實例1-9-1至1-9-6中，以與實例1-1-1至1-4-6相同之方式製備二次電池，但使用環己基苯作為添加劑。

(比較實例1-1-1至1-3-9)

在比較實例1-1-1至1-1-6中，以與實例1-1-1至1-4-6相同之方式製備二次電池，但不於電解溶液中添加添加劑。

在比較實例1-2-1至1-2-6中，以與實例1-5-1至1-8-6相同之方式製備二次電池，但不於電解溶液中添加添加劑。

在比較實例1-3-1至1-3-8中，以與實例1-1-1至1-4-6相同之方式製備二次電池，但調節正電極活性物質及負電極活性物質各自之量以調控完全充電下開路電壓為4.20 V。在比較實例1-3-9中，以與比較實例1-1-1至1-1-6相同之方式

製備二次電池，但調節正電極活性物質及負電極活性物質各自之量以調控完全充電下開路電壓為4.20 V。

將藉由評估實例1-1-1至1-9-6及比較實例1-1-1至1-3-9之各二次電池之特徵而獲得之結果展示於下表1中。

表 1

	充電電壓 之上限 (V)	分離器	添加劑	濃度(質量%)	連續充電時 間(小時)	過度充電 時達到之 溫度(°C)	高溫循環 特徵(%)
實例1-1-1	4.25	PP/PE/PP	1-環己基-2-氟 苯	2	500小時或 更久	63	91
實例1-1-2	4.30				500小時或 更久	67	88
實例1-1-3	4.35				500小時或 更久	70	85
實例1-1-4	4.40				400	71	69
實例1-1-5	4.50				300	71	48
實例1-1-6	4.60				150	50	35
實例1-2-1	4.25	PP/PE/PP	1-環己基-3-氟 苯	2	500小時或 更久	65	88
實例1-2-2	4.30				500小時或 更久	68	86
實例1-2-3	4.35				500小時或 更久	71	83
實例1-2-4	4.40				400	72	67
實例1-2-5	4.50				300	71	45
實例1-2-6	4.60				150	51	32
實例1-3-1	4.25	PP/PE/PP	1-環己基-4-氟 苯	2	500小時或 更久	66	89
實例1-3-2	4.30				500小時或 更久	68	87
實例1-3-3	4.35				500小時或 更久	71	84
實例1-3-4	4.40				400	71	68
實例1-3-5	4.50				300	71	48
實例1-3-6	4.60				150	51	33
實例1-4-1	4.25	PP/PE/PP	1,2-二氟-4-環 己基苯	2	500小時或 更久	69	89
實例1-4-2	4.30				500小時或 更久	71	87
實例1-4-3	4.35				500小時或 更久	76	84
實例1-4-4	4.40				400	74	69
實例1-4-5	4.50				300	70	50
實例1-4-6	4.60				150	50	31
實例1-5-1	4.25	PE	1-環己基-2-氟 苯	2	200	63	83
實例1-5-2	4.30				80	67	72

實例1-5-3	4.35				30	70	61
實例1-5-4	4.40				20	69	40
實例1-5-5	4.50				5	69	15
實例1-5-6	4.60				5	48	1
實例1-6-1	4.25	PE	1-環己基-3-氟 苯	2	200	63	81
實例1-6-2	4.30				80	67	70
實例1-6-3	4.35				30	71	58
實例1-6-4	4.40				20	72	37
實例1-6-5	4.50				5	72	14
實例1-6-6	4.60				5	45	1
實例1-7-1	4.25	PE	1-環己基-4-氟 苯	2	200	63	83
實例1-7-2	4.30				80	67	72
實例1-7-3	4.35				30	70	61
實例1-7-4	4.40				20	68	38
實例1-7-5	4.50				5	65	15
實例1-7-6	4.60				5	47	1
實例1-8-1	4.25	PE	1,2-二氟-4-環 己基苯	2	200	63	85
實例1-8-2	4.30				80	67	73
實例1-8-3	4.35				30	69	62
實例1-8-4	4.40				20	68	41
實例1-8-5	4.50				5	64	16
實例1-8-6	4.60				5	47	1
實例1-9-1	4.25	PP/PE/PP	環己基苯	2	500小時或 更久	69	77
實例1-9-2	4.30				500小時或 更久	70	73
實例1-9-3	4.35				500小時或 更久	90	68
實例1-9-4	4.40				400	81	59
實例1-9-5	4.50				300	64	35
實例1-9-6	4.60				150	50	24

表 1(接上文)

	充電電壓 之上限 (V)	分離器	添加劑	濃度(質量%)	連續充電時 間(小時)	過度充電 時達到之 溫度(°C)	高溫循環 特徵(%)
比較實例 1-1-1	4.25	PP/PE/PP	無		500小時或 更久	71	89
比較實例 1-1-2	4.30				500小時或 更久	73	86
比較實例 1-1-3	4.35				500小時或 更久	燒焦	83
比較實例 1-1-4	4.40				400	燒焦	70
比較實例 1-1-5	4.50				300	燒焦	49
比較實例 1-1-6	4.60				150	52	36
比較實例 1-2-1	4.25	PE	無		200	63	84
比較實例 1-2-2	4.3				80	68	74

比較實例 1-2-3	4.35				30	燒焦	62
比較實例 1-2-4	4.4				20	燒焦	41
比較實例 1-2-5	4.5				5	61	15
比較實例 1-2-6	4.6				5	48	1
比較實例 1-3-1	4.20	PP/PE/PP	1-環己基-2- 氟苯	2	500小時或 更久	50	95
比較實例 1-3-2			1-環己基-3- 氟苯		500小時或 更久	52	94
比較實例 1-3-3			1-環己基-4- 氟苯		500小時或 更久	52	94
比較實例 1-3-4			1,2-二氟-4- 環己基苯		500小時或 更久	52	94
比較實例 1-3-5		PE	1-環己基-2- 氟苯	2	500小時或 更久	51	94
比較實例 1-3-6			1-環己基-3- 氟苯		500小時或 更久	52	94
比較實例 1-3-7			1-環己基-4- 氟苯		500小時或 更久	52	94
比較實例 1-3-8			1,2-二氟-4- 環己基苯		500小時或 更久	52	94
比較實例 1-3-9		PP/PE/PP	無		500小時或 更久	53	96

自實例 1-1-1 至 1-9-6 與比較實例 1-1-1 至 1-2-6 之比較注意到藉由於電解溶液中添加添加劑，即使當充電電壓之上限為 4.25 V 或更高，連續充電時間較久時，過度充電下所達得之溫度亦較低且亦增強循環特徵。自不添加添加劑之情況下之比較實例 1-1-1 至 1-2-6 證實，當充電電壓之上限超過 4.25 V 時，證實發生電池燒焦。

又，關於添加劑，在於電解溶液中添加 1-環己基-2-氟苯或 1-環己基-4-氟苯之實例 1-1-1 至 1-1-6、實例 1-5-1 至 1-5-6、實例 1-3-1 至 1-3-6 及實例 1-7-1 至 1-7-6 中，過度充電下所達到之溫度及循環特徵尤其令人滿意。

此外，由實例 1-1-1 至 1-4-6 與實例 1-5-1 至 1-8-6 之比較注意到在藉由使用 PE 分離器添加添加劑之電池中，在以 4.25

V或更高進行充電的情況下，高溫循環特徵降低，而在藉由使用PP/PE/PP三層分離器添加添加劑之電池中，即使在以4.25 V或更高之上限電壓進行充電的情況下，高溫循環特徵亦不降低。

(實例2-1-1至2-1-8)

以與實例1-5-3及實例1-7-3中相同之方式製備二次電池，但使待使用之分離器變為下表2中所示者。將藉由評估實例2-1-1至2-1-8之各二次電池之特徵獲得的結果展示於下表2中。

表2

	充電電壓之上限(V)	分離器	添加劑	濃度(質量%)	連續充電時間(小時)	過度充電時達到之溫度(°C)	高溫循環特徵(%)
實例2-1-1	4.35	摻合有PP之PE	1-環己基-2-氟苯	2	500小時或更久	70	79
實例2-1-2			1-環己基-4-氟苯		500小時或更久	70	79
實例2-1-3		PTFE/PE/PTFE	1-環己基-2-氟苯		500小時或更久	71	77
實例2-1-4			1-環己基-4-氟苯		500小時或更久	71	76
實例2-1-5		塗覆有Al ₂ O ₃ 之PE	1-環己基-2-氟苯		500小時或更久	69	78
實例2-1-6			1-環己基-4-氟苯		500小時或更久	69	76
實例2-1-7		塗覆有SiO ₂ 之PE	1-環己基-2-氟苯		500小時或更久	70	75
實例2-1-8			1-環己基-4-氟苯		500小時或更久	70	75
實例1-5-3	4.35	PE	1-環己基-2-氟苯	2	30	70	61
實例1-7-3			1-環己基-4-氟苯		30	70	61

由表2注意到，在使用摻雜有PP之PE分離器、PTFE/PE/PTFE分離器、塗覆有Al₂O₃之PE分離器或塗覆有SiO₂之PE分離器之所有實例2-1-1至2-1-8中，展示與使用

PE分離器之實例1-5-3及實例1-7-3相比極佳之連續充電特徵。又，其他特徵相當。

又，參考表1，在使用PE分離器且添加1-環己基-2-氟苯或1-環己基-4-氟苯之電池中，在將上限電壓控制於4.20 V下進行充電的情況下，高溫循環特徵不降低，而在以4.25 V或更高下進行充電之情況下，高溫循環特徵降低。然而，在使用聚乙烯及除聚乙烯以外之其他物質(亦即聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、 Al_2O_3 或 SiO_2)，諸如PP/PE/PP三層分離器、摻雜有PP之PE分離器、PTFE/PE/PTFE分離器、塗覆有 Al_2O_3 之PE分離器及塗覆有 SiO_2 之PE分離器的情況下，即使藉由以4.25 V或更高之上限電壓進行充電，藉由添加1-環己基-2-氟苯或1-環己基-4-氟苯，高溫循環特徵亦不降低。

亦即，注意到藉由使用含有聚乙烯及聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、 Al_2O_3 及 SiO_2 中至少一種之分離器，可在不降低高溫循環特徵的情況下獲得歸因於諸如1-環己基-2-氟苯之添加劑抑制在過度帶電下達到之溫度的作用，藉此可能使得循環特徵與安全性彼此更相容。

(實例3-1-1至3-3-5)

以與實例1-1-3中相同之方式製備二次電池，但如下表3所示改變待於電解溶液中添加之添加劑之量及種類。將藉由評估實例3-1-1至3-3-5之各二次電池之特徵獲得的結果展示於下表3中。

表 3

	充電電壓之上限(V)	分離器	添加劑	濃度(質量%)	連續充電時間(小時)	過度充電時達到之溫度(°C)	高溫循環特徵(%)
實例3-1-1	4.35	PP/PE/PP	1-環己基-2-氟苯	0.1	500小時或更久	76	85
實例3-1-2				0.5	500小時或更久	73	83
實例3-1-3				5	500小時或更久	68	81
實例3-1-4				10	500小時或更久	64	75
實例3-1-5				20	500小時或更久	59	64
實例3-2-1	4.35	PP/PE/PP	1-環己基-4-氟苯	0.1	500小時或更久	78	85
實例3-2-2				0.5	500小時或更久	75	82
實例3-2-3				5	500小時或更久	70	81
實例3-2-4				10	500小時或更久	66	75
實例3-2-5				20	500小時或更久	60	63
實例3-3-1	4.35	PP/PE/PP	1-環己基-2-氟苯及1-環己基-4-氟苯	各自0.1	500小時或更久	75	85
實例3-3-2				各自1	500小時或更久	67	81
實例3-3-3				各自5	500小時或更久	60	78
實例3-3-4				各自10	500小時或更久	54	67
實例3-3-5				各自20	500小時或更久	50	49
比較實例1-1-3	4.35	PP/PE/PP	無		500小時或更久	燒焦	83

由表3注意到，在於電解溶液中以0.1至20質量%範圍內之量添加1-環己基-2-氟苯或1-環己基-4-氟苯之所有實例3-1-1至3-2-5中，獲得與未添加添加劑之比較實例1-5-3相比令人滿意的結果。又，注意到在於電解溶液中添加等量1-環己基-2-氟苯及1-環己基-4-氟苯之實例3-3-1至3-3-5中，當電解溶液中此等添加劑各自之濃度在0.1至10質量%(總共0.2至20質量%)之範圍內時，儘管高溫循環特徵之滯留量為60%或更高，但亦可增強過度充電特徵。

(實例 4-1-1 至 4-2-5)

以與實例 1-1-3 或實例 1-3-3 中相同之方式製備二次電池，但另外添加如下表 4 所示之化合物。將藉由評估實例 4-1-1 至 4-2-5 之各二次電池之特徵獲得的結果展示於下表 4 中。

表 4

	充電電壓之上限(V)	分離器	添加劑	濃度(質量%)	環狀碳酸酯	電解質鹽	濃度(質量%)	連續充電時間(小時)	過度充電時達到之溫度(°C)	高溫循環特徵(%)
實例4-1-1	4.35	PP/PE/PP	1-環己基-2-氟苯	2	VC	-	2	500小時或更久	66	88
實例4-1-2					FEC	-		500小時或更久	63	90
實例4-1-3					DFEC	-		500小時或更久	64	88
實例4-1-4					-	LiBOB		500小時或更久	63	90
實例4-1-5					-	LiTFSI		500小時或更久	67	89
實例4-2-1	4.35	PP/PE/PP	1-環己基-4-氟苯	2	VC	-	2	500小時或更久	66	88
實例4-2-2					FEC	-		500小時或更久	64	89
實例4-2-3					DFEC	-		500小時或更久	64	88
實例4-2-4					-	LiBOB		500小時或更久	65	89
實例4-2-5					-	LiTFSI		500小時或更久	67	87
實例1-1-3	4.35	PP/PE/PP	1-環己基-2-氟苯	2	無			500小時或更久	70	85
實例1-3-3			1-環己基-4-氟苯					500小時或更久	71	84

VC：碳酸伸乙烯基酯，FEC：碳酸氟伸乙基酯，DFEC：碳酸二氟伸乙基酯，LiBOB：雙乙二酸硼酸鋰，LiTFSI：雙三氟甲烷磺醯胺鋰

由表4注意到，在所有實例4-1-1至4-2-5中，無關於連續充電特徵之問題，過度充電下達到之最大溫度降低且可增強高溫循環特徵。

(實例5-1-1至5-1-7)

以與實例1-1-3中相同之方式製備二次電池，但使正電極中鋰錯合氧化物之組成變為下表5中所示之鋰錯合氧化物之混合物組成。將藉由評估實例5-1-1至5-1-7之各二次電池之特徵獲得的結果展示於下表5中。

表5

	充電電壓之上限 (V)	分離器	添加劑	濃度 (質量 %)	正電極	連續充電時間 (小時)	過度充電時達到之溫度(°C)	高溫循環特徵 (%)
實例5-1-1	4.35	PP/PE/PP	1-環己基-2-氟苯	2	LiNiO ₂ 20%+LiCoO ₂ 80%	500小時或更久	68	86
實例5-1-2					LiMnO ₂ 20%+LiCoO ₂ 80%	500小時或更久	65	80
實例5-1-3					LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂ 20%+LiCoO ₂ 80%	500小時或更久	59	91
實例5-1-4					LiNi _{0.33} Co _{0.33} Mn _{0.33} O ₂ 20%+LiCoO ₂ 80%	500小時或更久	61	89
實例5-1-5					LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂ 20%+LiCoO ₂ 80%	500小時或更久	61	89
實例5-1-6					LiMn ₂ O ₄ 20%+LiCoO ₂ 80%	500小時或更久	65	85
實例5-1-7					LiFePO ₄ 20%+LiCoO ₂ 80%	500小時或更久	66	87
實例1-1-3	4.35	PP/PE/PP	1-環己基-2-氟苯	2	LiCoO ₂ 100%	500小時或更久	70	85

由表5注意到，在實例5-1-1至5-1-7中所使用之任一種正電極之情況下，不存在關於連續充電特徵之問題，類似於

實例 1-1-3 在過度充電下達到之最大溫度降低且可增強高溫循環特徵。

(實例 6-1-1 至 6-1-3)

以與實例 1-1-3 或實例 1-3-3 中相同之方式製備二次電池，但使添加劑之種類變為 1,4-二環己基苯、1-溴-2-環己基苯或 1-溴-4-環己基苯。將藉由評估實例 6-1-1 至 6-1-3 之各二次電池之特徵獲得的結果展示於下表 6 中。

表 6

	充電電壓 之上限(V)	分離器	添加劑	濃度(質 量%)	連續充電時 間(小時)	過度充電 時達到之 溫度(°C)	高溫循 環特徵 (%)
實例 6-1-1	4.35	PP/PE/PP	1,4-二環己 基苯	2	500 小時或更 久	80	67
實例 6-1-2			1-溴-2-環 己基苯		500 小時或更 久	78	72
實例 6-1-3			1-溴-4-環 己基苯		500 小時或更 久	78	70
實例 1-1-3	4.35	PP/PE/PP	1-環己基- 2-氟苯	2	500 小時或更 久	70	85
實例 1-3-3			1-環己基- 4-氟苯		500 小時或更 久	71	84
比較實例 1- 1-3	4.35	PP/PE/PP	無		500 小時或更 久	燒焦	83

如自表 6 顯而易見，獲得如下結果：在分別使添加劑種類變為 1,4-二環己基苯、1-溴-2-環己基苯及 1-溴-4-環己基苯之所有實例 6-1-1 至 6-1-3 中，儘管不存在關於連續充電特徵之問題且過度充電下所達到的最大溫度降低，但與實例 1-3-3(1-環己基-2-氟苯)及實例 1-3-3(1-環己基-4-氟苯)相比，高溫循環特徵略微較差。認為其係由於與氟基相比，溴基易於引起與損壞電池相關之副反應而引起。

熟習此項技術者應瞭解，視設計要求及其他因素可進行各種修正、組合、次組合及修改，只要其在隨附申請專利

範圍或其等效物之範疇內即可。

【圖式簡單說明】

圖1為展示根據本發明實施例之二次電池之組態的截面圖。

圖2為放大地展示如圖1所示二次電池中經捲繞電極體之一部分的截面圖。

【主要元件符號說明】

11	電池罐
12	絕緣板
13	絕緣板
14	電池蓋
15A	盤式板/電功率導通板
15	安全閥機制
16	正溫度係數元件
17	墊片
20	捲繞電極體
21	正電極
21A	正電極收集器
21B	正電極活性物質層
22	負電極
22A	負電極收集器
22B	負電極活性物質層
23	分離器
24	中心銷

- 25 正電極導線
- 26 負電極導線

十、申請專利範圍：

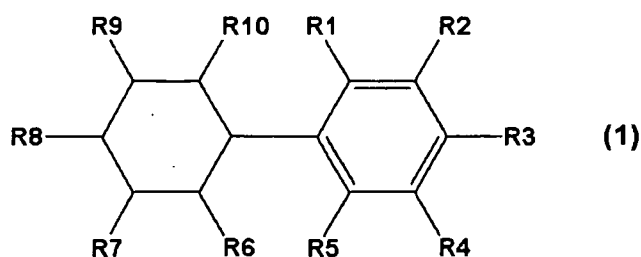
P. 1-4

1. 一種二次電池，包含：

- 一正電極；
- 一負電極；
- 一插入其之間之分離器；及
- 電解溶液，其中

該二次電池在完全充電狀態下每一對該正電極及該負電極具有在 4.25 V 或更高且不超過 6.00 V 範圍內之開路電壓，且

該電解溶液含有至少一種由下式(1)所表示之芳族化合物：



其中 R1 至 R10 各自獨立地表示氫、鹵基、烷基、鹵化烷基、芳基或鹵化芳基；由該式(1)表示之該芳族化合物之 R1 至 R10 中的至少一者表示鹵基。

2. 如請求項 1 之二次電池，其中

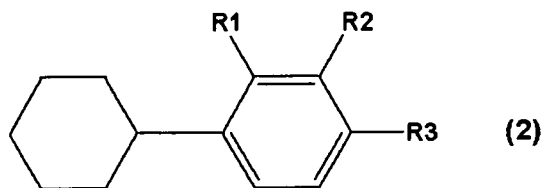
該分離器含有聚乙烯及聚丙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、 Al_2O_3 及 SiO_2 中之至少一種。

3. 如請求項 1 之二次電池，其中

該鹵基為氟基。

4. 如請求項 1 之二次電池，其中

由該式(1)表示之該芳族化合物為由以下式(2)所表示之芳族化合物：



其中R1至R3中之至少一者表示鹵基。

5. 如請求項1之二次電池，其中

該電解溶液含有在0.1質量%或更多且不超過20質量%範圍內之量之至少一種由該式(1)所表示的芳族化合物。

6. 如請求項1之二次電池，其中

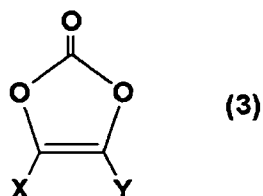
該正電極含有具有鋰、鈷及氧之鋰錯合氧化物作為正電極活性物質。

7. 如請求項6之二次電池，其中

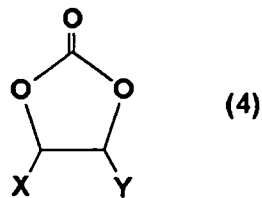
該正電極進一步含有具有鋰及鎳及錳中之至少一種之鋰錯合氧化物作為正電極活性物質。

8. 如請求項1之二次電池，其中

該電解溶液含有至少一種由下式(3)及(4)所表示之化合物：



其中X及Y各自獨立地表示選自由氫、烷基、鹵基、氰基及硝基組成之群之吸電子基團，及



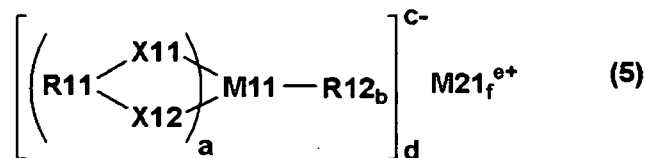
其中X及Y各自獨立地表示選自由氫、烷基、鹵基、氰基及硝基組成之群之吸電子基團；且X及Y中之至少一者表示選自由鹵基、氰基及硝基組成之群之吸電子基團。

9. 如請求項8之二次電池，其中

由該式(3)所表示之該化合物為碳酸伸乙基酯，且由該式(4)所表示之該化合物為碳酸4-氟伸乙基酯或碳酸4,5-二氟伸乙基酯。

10. 如請求項1之二次電池，其中

該電解溶液另外含有至少一種由下式(5)至(7)所表示之化合物：



其中

R11表示-C(=O)-R21-C(=O)-基團，其中R21表示伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基或鹵化伸芳基；-C(=O)-C(R23)(R24)-基團，其中R23及R24各自表示烷基、鹵化烷基、芳基或鹵化芳基；或-C(=O)-C(=O)-基團；

R12表示鹵基、烷基、鹵化烷基、芳基或鹵化芳基，

X11及X12各自表示氧或硫，

M11表示屬於短週期型元素週期表之第3B族、第4B族

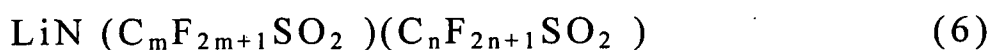
或第5B族之過渡金屬或元素，

M21表示屬於短週期型元素週期族群之第1A族或第2A族之元素或鋁，

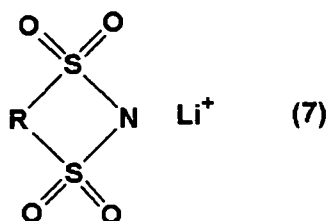
a表示1至4之整數，

b表示0至8之整數，且

c、d、e及f各自表示1至3之整數，



其中m及n各自表示1或更大之整數，且



其中R表示具有2至4個碳原子之直鏈或支鏈全氟伸烷基。

11. 如請求項1之二次電池，其中

該電解溶液含有雙乙二酸硼酸鋰、二氟乙二酸硼酸鋰、雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺鋰、雙(全氟乙烷磺醯基)醯亞胺鋰及全氟丙烷-1,3-二磺醯基醯亞胺鋰中之至少一種。

12. 如請求項1之二次電池，其進一步包含：

一PTC(正溫度係數)元件，其中當過量電流流過時，其電阻率值增加；及

一電功率導通板，當該電池內之氣體壓力增加達到指定壓力或更高時，其變形以關閉進入該PTC元件中之電流。

十一、圖式：

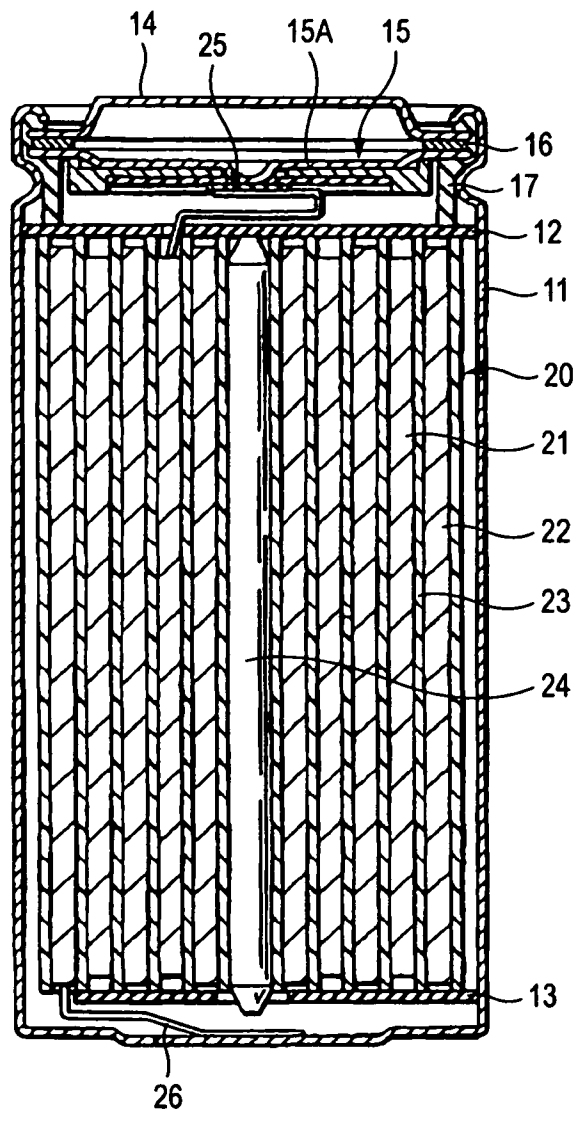


圖 1

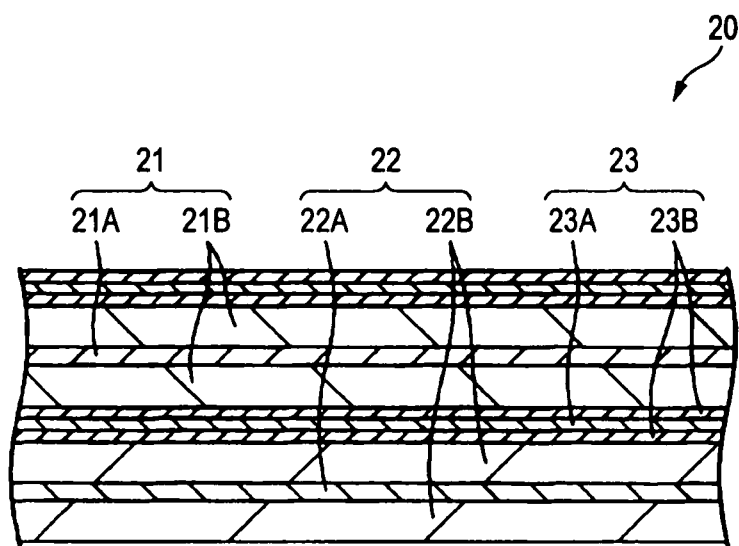


圖2