



(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 I449231 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：098144001

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 21 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/04 (2006.01)**C01D15/00 (2006.01)**C07D317/40 (2006.01)**C07D327/04 (2006.01)*

(30)優先權：2008/12/26 日本

2008-335160

(71)申請人：氣體產品及化學品股份公司(美國) AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (US)
美國

(72)發明人：新井壽一 ARAI, JUICHI (JP)；松尾明 MATSUO, AKIRA (JP)

(74)代理人：陳展俊；林聖富

(56)參考文獻：

TW 506156

TW 200737563A

TW 201027822A

US 6927001B1

US 20060216612A1

US 20070048605A1

US 20080063945A1

審查人員：黃道心

申請專利範圍項數：26 項 圖式數：6 共 0 頁

(54)名稱

非水性電解質

NONAQUEOUS ELECTROLYTE

(57)摘要

提供一種非水性電解質，使得其在用於鋰離子電池時，即使經受反復的充電/放電循環，也可以延長鋰離子電池的壽命。

一種非水電解電解質，由上述化學式(1)示出的鋰鹽、上述化學式(2)示出的化合物中的至少一種第一添加劑和上述化學式(3)示出的化合物中的至少一種第二添加劑混合製備。

To provide a nonaqueous electrolyte that makes it possible to lengthen the life of a lithium ion cell even when subjected to repeated charge/discharge cycles when used in a lithium ion cell.

A nonaqueous electrolyte is prepared by combining a lithium salt shown by the above formula (1), at least one first additive among compounds shown by the above formula (2), and at least one second additive among compounds shown by the above formula (3).

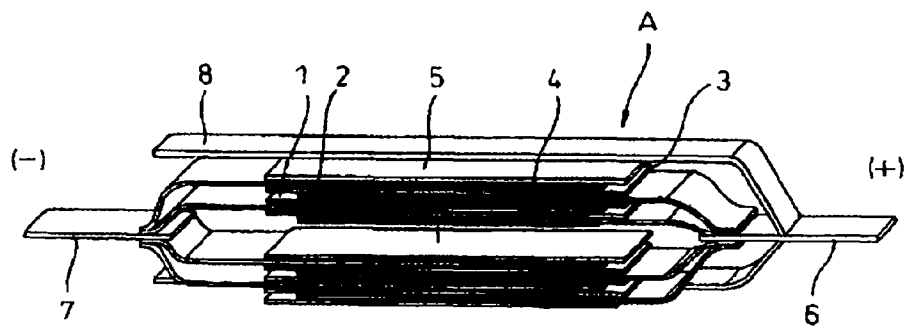


圖1

- 1 . . . 正極電流集電器
- 2 . . . 正極層
- 3 . . . 負極電流集電器
- 4 . . . 負極層
- 5 . . . 隔板
- 6 . . . 正極端子
- 7 . . . 負極端子
- A . . . 疊層電池

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98144001

※申請日： 98.12.21 ※IPC 分類： H4M 1/40 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C01D 5/00 (2006.01)

非水性電解質

C01D 31/00 (2006.01)

Nonaqueous Electrolyte

C01D 33/04 (2006.01)

二、中文發明摘要：

提供一種非水性電解質，使得其在用於鋰離子電池時，即使經受反復的充電/放電循環，也可以延長鋰離子電池的壽命。

一種非水電解電解質，由上述化學式(1)示出的鋰鹽、上述化學式(2)示出的化合物中的至少一種第一添加劑和上述化學式(3)示出的化合物中的至少一種第二添加劑混合製備。

三、英文發明摘要：

To provide a nonaqueous electrolyte that makes it possible to lengthen the life of a lithium ion cell even when subjected to repeated charge/discharge cycles when used in a lithium ion cell.

A nonaqueous electrolyte is prepared by combining a lithium salt shown by the above formula (1), at least one first additive among compounds shown by the above formula (2), and at least one second additive among compounds shown by the above formula (3).

四、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：

1..正極電流集電器；2..正極層；3..負極電流集電器；

4..負極層；5..隔板；6..正極端子；7..負極端子；

A..疊層電池

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

[無]

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種非水性電解質。本發明的非水性電解質最適合用於鋰二次電池。

【先前技術】

原電池和二次電池包括一個或多個電化學電池。因為鋰的高還原能力、鋰元素的低分子量以及高輸出密度，所以許多電池包括鋰。鋰陽離子的小尺寸及高遷移率使得在二次電池中可以快速再充電。這些優點使得鋰二次電池成為可攜式電話、膝上型電腦以及其他這樣的可攜式電子設備的理想選擇。最近，還開發了用於混合電動汽車市場的較大的鋰電池。

因為元素鋰的高還原能力和低分子量，所以鋰二次電池優於現存的原電池和二次電池技術，並且顯著改善了輸出密度。鋰二次電池是一種包括金屬鋰作為負極的電池。也有電池包括鋰離子宿體(host)材料作為負極而被稱為鋰離子電池。二次電池是一種往往經歷多次充電和放電循環的電池。鋰陽離子的小尺寸和高遷移率使得能快速的再充電。這些優點使得鋰二次電池成為可攜式電話、膝上型電腦以及其他這樣的可攜式電子設備的理想選擇。最近，還打算開發用於混合汽車市場的較大的鋰離子電池。

在電池充電和放電的可逆性中遇到的主要問題是這些對於電解質成分(鹽和溶劑)在變化狀況下的反應性。在過

去，發現在初始充電階段期間，所有的電解質鹽和溶劑在負極的某些區域中還原。該還原反應形成導電鈍化層或被稱為固體電解質中間相的膜，也就是 SEI 層。儘管如此，還原反應在充電/放電循環中繼續，負極的可逆能力最終會消失。

上述提到的在混合電動汽車的使用中的一個特殊問題是使鋰離子電池的壽命盡可能的長。抑制在電池中的“不受欢迎的”反應始終是非常重要的。

如上述提及的，常見鋰離子電池的壽命隨著反復的充電/放電循環而趨於變短。

在美國專利公開號 2007/0048605A1 (在這裏引作參考，並對應於日本公開專利 2007-87938) 和日本公開專利 2006-202745 中描述了傳統電池的例子。

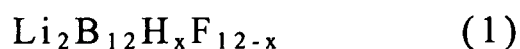
本發明的目的是解決上述提及的在現有技術中的缺點，並提供一種非水性電解質，其使得在用於鋰離子電池中時，即使是經受反復充電/放電循環，也可以延長鋰離子電池的壽命。

本發明的另一個目的是提供一種鋰離子電池，其即使是在經受反復的充電/放電循環，也可以實現更長的壽命。

【發明內容】

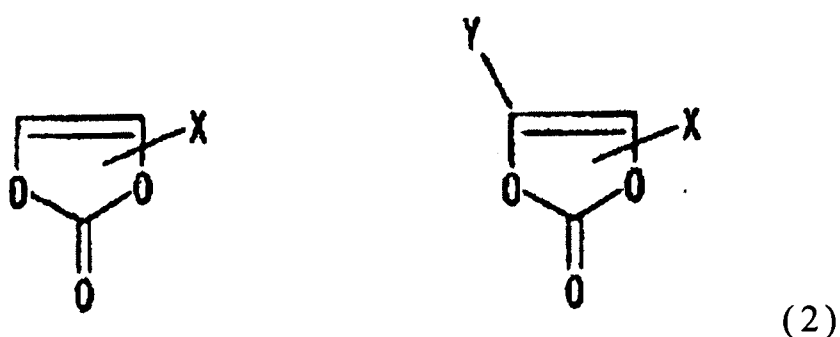
作為深入研究的結果，本發明者發現將具有特殊結構的兩種類型的添加劑和具有特殊結構的鋰鹽混合，對達到上述目標非常有效。

本發明的非水性電解質是基於上述認識的。更具體的，其特徵在於包括：一種非水溶劑，一種由下面的化學式(1)示出的鋰鹽



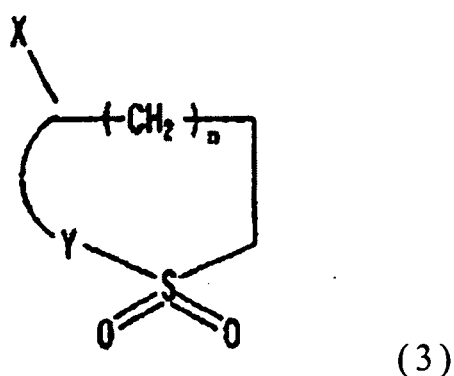
(其中 x 為從 0 到 3 的整數)，

由下述化學式(2)示出的化合物中的至少一種第一添加劑



(其中， X 和 Y 各自獨立為 H 、 CH_3 、乙烯基基團或 F)，

以及由下述化學式(3)示出的化合物中的至少一種第二添加劑



(其中， Y 為 O ， X 為 H 或 OH ， n 為 0—5 的整數)。

如上所述，本發明提供一種非水性電解質，其使得在用於鋰離子電池中時，即使經受反復的充電/放電循環，也能延長鋰離子電池的壽命。

本發明也提供一種即使經受反復的充電/放電循環時，也能保持實現更長壽命的鋰離子電池。

本發明也提供一種即使經受反復的充電/放電循環，也能保持較高的放電能力的鋰離子電池。

【實施方式】

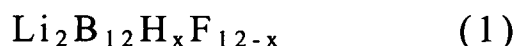
下面將更具體的闡述本發明，作為需要可參照附圖。下文中表示比率的術語“部分”及“%”在沒有其他特殊說明的情況下，都是基於重量的(然而，溶劑組份在沒有特殊說明的情況下都是基於“體積”的)。

(電解質)

本發明的電解質包括至少一種非水溶劑、具有特殊結構的鋰鹽和兩類具有特殊結構的添加劑。

(鋰鹽)

作為可以用於本發明的鋰鹽，構成本發明的電解質鹽的鋰鹽的例子為由下述化學式(1)示出的鋰氟硼酸鹽



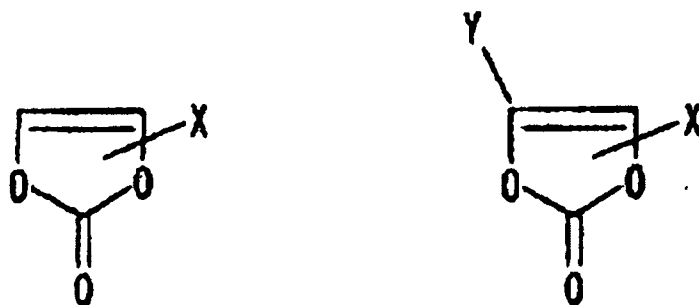
(其中 x 為從 0 到 3 的整數)

(優選的鋰鹽的實施例)

尤其，上述化學式(1)中示出的化合物中優選 $x=0$ 的化合物，因為它們具有高抗氧化性(即，長壽命)。

(第一添加劑)

本發明中的第一添加劑為下述化學式(2)示出的化合物中的至少一種添加劑



(2)

(其中，X 和 Y 各自獨立為 H、CH₃、乙烯基基團或 F)

(合適的第一添加劑)

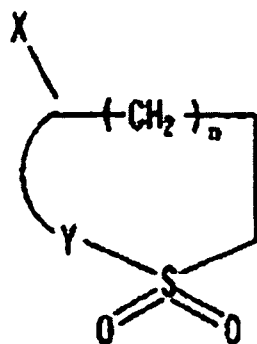
從電池性能的角度看，上面提及的第一添加劑之中的下述化合物尤其適合使用。

例如，選自亞乙烯基碳酸酯 (VC)、乙烯基亞乙基碳酸酯 (VEC)、二甲基亞乙烯基碳酸酯 (DMVC) 以及氟化亞乙基碳酸酯 (FEC) 的至少一種添加劑。

從不增加內部電阻的角度來看，這些之中的 VC 尤其為優選的。

(第二添加劑)

本發明的第二添加劑為下述化學式 (3) 示出的化合物中的至少一種添加劑：



(3)

(其中，Y 為 O，X 為 H 或 OH，n 為 0-5 的整數)。

(合適的第二添加劑)

從高溫時它們的穩定性的角度看，上面提及的第二添加劑之中的下述化合物尤其適合使用。

例如，選自丙磺酸內酯(PS)和羥基丙磺酸內酯(HOPS)的至少一種添加劑。

它們之中的 PS 由於其抑制氣體產生的良好能力而尤其為優選。

(合適的第一和第二添加劑的組合)

下面從平衡電池性能和壽命的角度出發，給出本發明的第一和第二添加劑的合適組合的實施例。

<第一添加劑>

碳酸亞乙烯酯(VC)

氟化亞乙基碳酸酯(FEC)

(VC+乙烯基亞乙基碳酸酯(VEC)) PS

<第二添加劑>

丙磺酸內酯(PS)

PS

(合適的鋰鹽、第一和第二添加劑的組合)

下面從平衡電池性能和壽命的角度出發，給出本發明的鋰鹽、第一和第二添加劑的合適組合的實施例。

<鋰鹽>

$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$

$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$

$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$

$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$

<第一添加劑>

VC

VC

(VC+VEC)

VC

<第二添加劑>

PS

羥基丙磺酸內酯(HOPS)

PS

(PS + HOPS)

(非水溶劑)

可用於本發明的非水溶劑(有時候也稱為“載體”)沒有特殊限定。

(非水溶劑的具體實施例)

形成電解質的對質子惰性的溶劑或載體的例子包括從碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸二丙酯(DPC)、二(三氟乙基)碳酸酯、二(五氟丙基)碳酸酯、三氟乙基甲基碳酸酯、五氟乙基甲基碳酸酯、七氟丙基甲基碳酸酯、全氟丁基甲基碳酸酯、三氟乙基乙基碳酸酯、五氟乙基乙基碳酸酯、七氟丙基乙基碳酸酯、全氟丁基乙基碳酸酯、以及類似物、氟化寡聚物、二甲氧基乙烷、三甘醇二甲醚、四甘醇、二甲醚(DME)、聚乙二醇、砜、以及 γ -丁內酯(GBL)組成的組中選擇的至少一種。該溶劑或載體可包括至少一種類型的離子液體。術語離子液體也指任何一種類型的室溫熔融鹽。適合的離子液體的例子特別包括選自：在液態陽離子中不包括活性氫或可還原氫的、微弱配位(coordinated)的陽離子的不對稱四烷基銨鹽，例如，四氟硼酸丁基三甲銨鹽、己基三甲銨三氟甲烷硫鹽亞胺以及類似物，以及微弱配位的陽離子的N-烷基哌啶鎗鹽[piperdinium]，例如，N-甲基哌啶鎗四氟硼酸鹽、N-乙基哌啶鎗三氟甲烷磺酸鹽以及N-丁基哌啶鎗三氟甲烷砜鹽亞胺中的至少一種。

(合適的鋰鹽、第一和第二添加劑的組合)

下面從平衡電池性能和壽命的角度出發，給出本發明

的非水溶劑、鋰鹽、第一和第二添加劑的合適組合的例子
(成分比為體積比(部分))。

(1) $EC/PC=30/5$ 且 $DMC/EMC/DEC=65/10/40$

(2) $EC/PC=30/10$ 且 $DMC/GBC=40/20$

或 $EC/PC=30/10$ 且 $EMC/GBC=40/20$

或 $EC/PC=30/10$ 且 $DEC/GBC=40/20$

(3) $PC/EC=(5-20)/(20-4)$ 且 (DMC 或 EMC 或
 $DEC)/GBC=(20-65)/(5-25)$

(適合的電池壽命)

將 100 次充電/放電循環後的容量稱為 $Cap(100)$ ，將
200 次充電/放電循環後的容量稱為 $Cap(200)$ ，由此使用本
發明的非水性電解質的鋰離子電池的比率 $R(Cap)=Cap$
 $(200)/Cap(100)$ 是優選的或更適宜的。該比率 $R(Cap)$ 是更
為優選的或更適宜的(理想的或更完美的)。

(電池壽命的插值(interpolation))

上述提及的 $Cap(100)$ 和 / 或 $Cap(200)$ 的值可用下述公
式由充電/放電循環之前和之後的容量進行“插值”
(interpolation)確定(例如， $(100-a)$ 次和 $(100+b)$ 次的容量；
 $(200-c)$ 次和 $(200+d)$ 的容量)。

(容量的測量)

通過使用下面在工作實施例 1 中討論的條件，可適當
測量上述提及的 $Cap(100)$ 和 $Cap(200)$ 的值。

(其他實施例)

在另一個實施例中，本發明的電解質可包括對質子惰性的凝膠聚合體的載體/溶劑。適合的凝膠聚合體的載體/溶劑可包括特別由聚醚、聚環氧乙烷、聚醯亞胺、聚磷腈(polyphosphazines)、聚丙烯腈、聚矽氧烷、聚醚接枝聚矽氧烷、上述物質的衍生物、上述物質的共聚物、上述物質的交聯物和網狀結構物、上述物質的混合物組成的組中選擇的至少一種。添加適合的離子電解質鹽。其他的凝膠聚合物載體/溶劑可包括那些由聚合物基體(polymer matrix)製備而成的物質，該基體來源於由聚環氧丙烷、聚矽氧烷、磺化聚醯亞胺、全氟薄膜(商標為 NafionTM 的樹脂)、聯乙烯聚乙二醇、聚乙二醇-二(甲基丙烯酸酯)、聚乙二醇-二(甲基丙烯酸甲酯)、上述物質的派生物、上述物質的共聚物、上述物質的交聯物和網狀結構物、上述物質的混合物組成的組中選擇的至少一種。該對質子惰性的凝膠聚合體的載體/溶劑可包括上述列出的任何對質子惰性的液體載體。

當電解質在溶液中包括電解質時，典型的，鹽的濃度為大約 0.05 到大約 2 mol，或者大約 0.1 到大約 1.2 mol，或者大約 0.2 到大約 0.5 mol。當濃度增加時，粘性趨於變得過高，並且有時負面影響了使用電解質的電池的體積導電率(bulk conductivity)特性。

(負極/正極)

本發明的電池包括負極、正極以及本發明的電解質。在一些實施例中，電池的正極和負極可以為任何類型的所使用的包含鋰的物質或像鋰這樣的物質及可“寄宿

(host)”還原形態的或氧化形態的離子的類似物。術語“宿體(host)”的意思是能可逆的分離離子，例如鋰離子的物質。本發明的電池的負極可包括選自由金屬鋰，碳質物質、例如無定形碳或石墨(天然的或人工的)，錫及其合金，矽及其合金，鍺及其合金，金屬氧化物，及這些物質的派生物(例如，鈦酸鋰)組成的組中的至少一種。

用於本發明電池中的正極特別可基於：與鈷、鎳、錳、這些金屬的混合物、或其他這種過渡金屬元素結合的鋰複合氧化物，或基於：鋰的位置或過渡金屬元素的位置由選自鈷、鎳、錳、鋁硼合金、鎂、鐵、銅、以及類似物組成的組中的至少一種所代替的鋰複合氧化物。這鋰複合氧化物的例子包括具有化學式 LiMO_x (其中，M 為金屬； $M = \text{Cu}$, Mn , $\text{Ni} \dots \text{Mn} + \text{Ni}$ ，及其類似物) 的化合物。其他的例子包括被稱為“橄欖石型”磷酸鹽化合物，其具有化學式 LiMPO_x (其中，M 為金屬； $M = \text{Fe}$, Mn , Co , $\text{Ni} \dots$ 及其類似物)。

用作正極的鋰合成物的具體例子包括鋰鐵磷酸鹽， LiFePO_4 ， $\text{LiNi}_{1-x}\text{CO}_x\text{O}_2$ ，以及鋰錳尖晶石， LiMn_2O_4 。

(隔板)

本發明的鋰電池的隔板可包括多孔的聚合物薄膜，形成薄膜的聚合物的例子特別包括選自尼龍、纖維素、硝化纖維、聚砒、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚丁烯、及上述物質的混合物組成的組中的至少一種。還可使用陶瓷隔板，特別是基於矽酸鹽(sillicate)、鋁矽酸鹽、

及它們的派生物的陶瓷隔板。可通過向隔板或電解質添加界面活性劑來改善隔板的電解質浸潤。也可添加其他的已知的用於電解質或電池的成分或化合物。

在某些實施例中，電池由碳質的鋰離子寄宿的(hosting)負極、正極、隔板、以及對質子惰性的溶劑承載的鋰基電解質鹽、凝膠聚合物、或聚合物基體(matrix)構成。碳質的負極的例子為石墨和硬質碳。

在下述實施例中闡述本發明的各種實施例；這些不作為對本申請的權利要求的範圍的限定。

下面將通過工作實施例更具體的闡述本發明。

(產品實施例 1)

[製備 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_x\text{F}_{12-x}$ ($x = 0 - 3$)]

在 0-20°C 下氟化包含在平均哈梅特酸度為 $H_0 = -2$ 至 -4 的 6 ml 的蟻酸中的 2.96 g (11.8 mmol) $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}\text{CH}_3\text{OH}$ 的無色漿料。添加 100% 的期望的 F_2 (142 mmol) 作為含 10% F_2 /10% O_2 /80% N_2 的混合氣體，將無色溶液保留。來自溶液中的固體沉澱物在 30°C 進一步氟化(3%)。經過整夜的抽空溶劑得到數量為 5.1 克的無色、脆性的固體。該粗品經過 ^{19}F NMR 分析發現主要含 $\text{B}_{12}\text{F}_{10}\text{H}_2^{2-}$ (60%)、 $\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}^{2-}$ (35%) 以及 $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ (5%)。將該粗品溶於水，且使用三乙胺和三乙胺氫溴酸鹽調整該溶液的 pH 值為 4-6。將沉澱物過濾出來，烘乾，並再次懸浮於水中。將兩份等同的氫氧化鋰一水合物添加至該漿料中並除去生成的三乙胺。在所有

三乙胺被蒸餾提取後，添加更多的氫氧化鋰，最終溶液的 pH 值為 9-10。通過蒸餾移除水分，最終產品在 200°C 真空乾燥 4-8 小時。典型的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ ($x = 10, 11, 12$) 的產量大約為 75%。

(產品實施例 2)

[製備 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ ($x = 10 - 12$)]

在 0-20°C 下氟化包含在平均哈梅特酸度為 $H_0 = -2$ 至 -4 的 6 mL 的蟻酸中的 2.96 g (11.8 mmol) $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}\text{CH}_3\text{OH}$ 的無色漿料。添加 100% 的期望的 F_2 (142 mmol) 作為含 10% F_2 /10% O_2 /80% N_2 的混合氣體，保留無色溶液。來自溶液中的固體沉澱物在 30°C 進一步氟化 (3%)。經過整夜的抽空溶劑得到數量為 5.1 克的無色、脆性的固體。該粗品經過 ^{19}F NMR 分析發現主要含 $\text{B}_{12}\text{F}_{10}\text{H}_2^{2-}$ (60%)、 $\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}^{2-}$ (35%) 以及 $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ (5%)。將該粗品溶於水，且使用三乙胺和三乙胺氫溴酸鹽調整該溶液的 pH 值為 4-6。將沉澱物過濾出來，烘乾，並再次懸浮於水中。將兩份等同的氫氧化鋰一水合物添加至該漿料中並除去生成的三乙胺。在所有三乙胺被蒸餾提取後，添加更多的氫氧化鋰，最終溶液的 pH 值為 9-10。通過蒸餾移除水分，最終產品在 200°C 真空乾燥 4-8 小時。典型的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ ($x = 10, 11, 12$) 的產量大約為 75%。

(產品實施例 3)

[製備 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Br}_{12-x}$ ($x = 10$, 平均 $x = 11$)]

將數量為 3 g (0.008 mol) 的平均成分為 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}$ 的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ ($x = 10$) 溶於 160 mL 的 1M HCL (aq) 中。添加數量為 1.4 mL (0.027 mol) 的 Br_2 , 混合物在 100°C 迴流 4 小時。樣本用於 NMR 分析。

上述樣品的一部分返回進行迴流, 經 6 小時添加氯以形成更強的溴化劑 BrCl 。當氯添加完畢時等分試樣 (aliquot), 並且 NMR 分析顯示該等分試樣的成分和開始的等分試樣相同。蒸餾掉 HCl 和水, 產品在 150°C 真空乾燥。總量為 2.55g 的白色、固體產品離析出來。理論上 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Br}_{12-x}$ ($x = 10$, 平均 $x = 11$) 的總量為 3.66g。

(產品實施例 4)

[從鈉和鉀中提煉 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$]

通過具有 Li^+ 形態的陽離子交換樹脂 DOWEX 50W X8-200 的塔 (column) 來洗提包含大約 200 ppm 的鈉的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 水溶液。在洗提中蒸餾掉水, 殘留物在 150°C 真空乾燥。在用 ICP 測量時, 提煉後的鹽 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 包括大約 60 ppm 的鈉。

(產品實施例 5)

[$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 的熱解重量分析 (TGA)/IR]

通過在 TA2960SDT 中的斜坡 (ramping) 採樣並在 100 cc/min 的 N_2 、 H_2O 、飽和 N_2 或空氣的條件下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$

從室溫加熱到 800°C 進行 TGA/IR 分析。釋放的氣體通過 10 cm 的 IR 氣體單元 (gas cell)。通過 AVATAR IR 在解析度為 4 cm^{-1} 且增益為 1 下採集 IR 光譜。採集 IR 光譜作為以一分鐘為間隔的光譜序列。釋放的氣體的分佈曲線 (profile) 由通過在 IR 光譜中的最大帶寬下測量與各種化合物相關的吸光率來建立。通過將分佈曲線之下的面積與校準因數相乘並除以採樣重量來得到數量的資訊。在圖 6 中示出的 IR 分佈曲線示出了大部分水在大約 190°C 下通過 N₂ 吹掃從樣品中清除，在 225°C 時清除的更多。在 180°C 或更低溫度時，水的最終移除看起來似乎處理相對緩慢。

(產品實施例 6)

[Li₂B₁₂F_xZ_{12-x} 鹽的真空乾燥]

將根據產品實施例 2 製備的大約 200 g 的 Li₂B₁₂F₁₂ 鹽磨碎並在 30 mTorr 的動態真空下、在 250°C 的溫度下乾燥 8 小時。將樣品送到具有氬氣填充的惰性氣氛的乾燥盒中。用 Orion AF7 庫倫定量 Karl Fischer 滴定儀進行鹽的濕度分析。使用由 Riedel-deHaen 製造的 HydranalTM Karl Fischer 試劑和標準 (standard)。將大約 0.60 g Li₂B₁₂F₁₂ 溶於 3 mL 乙腈中，取 3 至 1 mL 用作水分析。在該乾燥程式之後，以鹽重量為基準得到大約 100 ppm 的水量。典型的，該方法中的真空乾燥給出的水讀數為 100-500 ppm。

(產品實施例 7)

[用流化床乾燥 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$]

將根據產品實施例 2 製備的大約 100 g 的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 鹽磨碎並在 100 mTorr 的動態真空下、在 150-200°C 的溫度下乾燥 4 小時。進一步磨碎樣品，並裝填在豎直玻璃管中的石英玻璃料上。該管被外部加熱至 260°C，以足夠能流化鹽床的速度吹掃乾燥的氮通過該鹽。12 小時後，冷卻樣品並將樣品轉移至具有氬氣填充的惰性氣氛的盒子中用於分析水含量。以在實施例 7 中相同的方式執行的 Karl Fischer 分析，顯示出該鹽以鹽的重量為基準包含 10 至 20 ppm 水。

(工作實施例 1)

(鋰鹽)

將鋰鹽 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ (純度為 99.5% 或更高) 儲存於氬氣手套箱中，保持在 -80°C 或更低的露點，並在氟化根據產品實施例 2 的粗材料、去除雜質並乾燥之後供應用於電解質的製備。

通過液體層析法 (LC) 評估而得到的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 的純度為 99.5%。通過 Karl Fischer (KF) 法評估的水含量為 20 ppm。將用於電解質中的溶劑提煉至水含量為 10 ppm 或更少。

(電解質)

稱量出數量為 14.96 g 的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 作為工作實施例 1 的電解質 1，將電解質溶於 PC:EC:DEC = 5:30:65 vol% (其中，PC 為碳酸丙烯酯，EC 為碳酸亞乙酯，DEC 為碳酸二乙酯) 的混合溶劑中製備得到 100 mL 溶液以製備成具有 0.4

mol/L 的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 鹽的電解質 1，該混合溶劑包括 2 wt% 碳酸亞乙烯酯 (VC) 和 1 wt% 丙磺酸內酯 (PS)。

在 1 kHz 下測量的該電解質 1 的導電率為 4.75 mS/cm，粘度為 6.8 cP。

(疊層電池)

下面，按如下步驟製作疊片電池以評估電池特性。首先，將 80 wt% LiMn_2O_4 和 20 wt% $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 的混合物作為正極活性物質 A，將該活性物質 A、作為導電材料的 10 wt% 乙炔黑和 90 wt% 石墨組成的混合物 B 及作為粘合劑 (binder) 的聚偏二氟乙烯 C 溶解在

N-mertipyrrolidone (NMP) 中，使 A、B、C 三種物質的乾重比為 $A : B : C = 85 : 8 : 7 \text{ wt\%}$ ，製備得到正極糊料。將糊料施加於由鋁箔製作的電流集電器 1，乾燥，並壓製以製備正極電極，該正極電極具有形成在正極電流集電器 1 的兩表面上的正極層 2。將人工石墨 D 和 C 溶解於 NMP 中，使得 D、C 的乾重比為 $D : C = 92 : 8 \text{ wt\%}$ ，製備得到負極糊料。將糊料施加於由銅箔製成的負極電流集電器 3，乾燥，並壓製以製備負極電極，該負極電極具有形成在負極電流集電器 3 的兩表面上的負極層 4。

16 個負極和 15 個正極間隔隔板 5 交替疊置，使製成的電極的接頭 (tab) 端子部件面向相反的方向。將用於正極的鋁制正極端子 6 和用於負極的鎳制負極端子 7 通過超音波焊接至正極和負極的接頭 (tab) 端子。該構造插入鋁疊片薄板製成的殼體中，並且用熱密封密封正極和負極端子的

底部和邊緣。從頂部引入上述製備的電解質 1。真空脫氣後，用熱密封臨時密封頂部，並且製造出電池評估的具有大約 4Ah 的預計容量的疊層電池 A(圖 1 至圖 5)。

(反復充電/放電測試)

允許製備的電池 1 在填充後經受 8 小時，直到電解質已經達到電極的要求。然後充電至 3.2 V、0.1 C (400 mA)，並允許經受另外 8 個小時。然後，充電至 4.2 V、0.2 C (800 mA)，並恒壓充電直到電流值在 4.2 V 達到 40 mA。在這個階段經受另外 8 個小時後，以恒定電流放電至 2.7 V、0.2 C。在測量放電容量後，切除頂部密封，移除氣體，並再度通過熱密封密封頂部。疊層電池 1 的初始放電容量為 3.97 Ah。

然後，為評估該電池的壽命，電池 1 以 4.2 V、0.5 C 的恒流—恒壓充電 3.5 h，並在 60°C 的恒溫箱中保存該狀態。某段時間過後，從恒溫箱中移出儲存的電池，殘留容量為 0.2 C，並且在以 0.5 C 充電後，在 25°C 下評估 0.2 C 的恢復放電容量。通過使儲存期間的電壓在 3.95 V 至 4.1 V 之間變化來實施這種測試，並通過 60°C 的循環測試得到圖 2 中示出的容量的變化的曲線圖。

圖 2 中的測試條件如下。

SOC 100%循環測試

充電：電流值 1C(4A)，4.2V，CC-CV(恒流-恒壓)

3.5 小時切除

放電：電流值 1C(4A)

2.7V 切除

圖 3 中的曲線同樣也是通過 60°C 的儲存測試得到的。

圖 3 中的測試條件如下。

儲存電壓：4.2，4.1，3.9V

比較例

除了條件如圖 2-4 中的曲線圖所示的發生變化之外，以和工作實施例 1 同樣的方式進行研究。所得到的結果在圖 2-4 中的曲線中示出。

(基於 1,2-二甲氧-4-溴苯作為過充電保護添加劑的溶劑的介電常數效應)

美國專利 USP 5,763,119 (此處作為參考)公開了使用 1,2-二甲氧基-4-溴苯作為過充電保護氧化還原梭(shuttle)。將 0.1M 4-溴基-1,2-二甲氧基苯添加至處於 EC:DEC (3:7)(介電常數=28)溶液中的 1.0 M LiPF_6 以及處於 PC 溶液(介電常數高達 65)中的 1.0M LiPF_6 。以與實施例 2-6 中所描述的相同方式在電化學電池中實施循環的伏安法測試。掃描速度為 20 mV/sec。包含 EC/DEC 和 PC 的溶劑中的氧化閾值電勢為 4 和 18 V。溶劑的介電常數沒有影響氧化閾值電勢。

在結果中，電池沒有過充電至 5.5 V 的設定電壓，當在 LiPF_6 電解質中使用 0.2M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 時，由於過充電保護鹽的氧化，而觀測到大約 4.6 V 的平頂。通過該電池的設計，在具有 LiPF_6 鹽的鋰二次電池中使用 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 鹽給予

了過充電保護，並且存在足夠數量以在過充電條件中，建立氧化還原梭(shuttle)。

在圖 4 的曲線圖中示出了得到的結果。圖 4 的測試條件如下。

25°C 過充電測試

SOC 從 100%(4.2V)開始過充電

電流值 1C (4A)

在曲線圖中，曲線 1 示出了工作實施例 1 的電壓。

曲線 1'示出了工作實施例 1 的表面溫度。

曲線 2 示出了比較例的電壓。

曲線 2'示出了比較例的表面溫度。

【圖式簡單說明】

圖 1 為示出了本發明的鋰離子電池結構的一個實施例的示意性斜視圖。

圖 2 為在工作實施例中得到的測量結果的曲線圖。

圖 3 為在工作實施例中得到的測量結果的曲線圖。

圖 4 為在工作實施例中得到的測量結果的曲線圖。

圖 5 為示出了本發明的鋰離子電池結構的一個實施例的示意性橫截面圖。

圖 6 為示出了在產品實施例 5 中得到的 IR 分佈的曲線圖。

【主要元件符號說明】

1..正極電流集電器；2..正極層；3..負極電流集電器；

4..負極層；5..隔板；6..正極端子；7..負極端子；

A..疊層電池

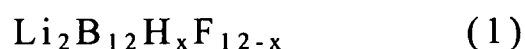
七、申請專利範圍：

102	年	7	月	1	日	修正	頁(本)
						劃線	(本)

1、一種非水性電解質，包括：

至少一溶劑，其包括碳酸乙烯酯(EC)及碳酸丙烯酯(PC)，

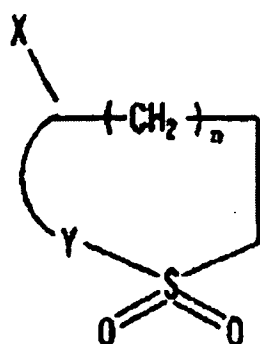
選自下面的化學式(1)示出的至少一鋰鹽



其中 x 為從 0 到 3 的整數，

選自亞乙烯基碳酸酯(VC)、乙烯基亞乙基碳酸酯(VEC)、二甲基亞乙烯基碳酸酯(DMVC)、以及氟化亞乙基碳酸酯(FEC)中的至少一種第一添加劑，及

選自下述化學式(3)示出的化合物中的至少一種第二添加劑



(3)

其中，Y 為 O，X 為 H 或 OH，且 n 為 1 到 5 的整數，

其中該非水性電解質包括每升的該至少一溶劑 0.1-1.2 莫耳的該至少一鋰鹽，0.5-8 重量%的該至少一種第一添加劑及 0.25-4 重量%的該至少一種第二添加劑。

2、如申請專利範圍第 1 項所述的非水性電解質，其中上述第二添加劑為選自丙磺酸內酯(PS)和羥基丙磺酸內酯

(HOPS)中的至少一種添加劑。

3、如申請專利範圍第 2 項所述的非水性電解質，其中上述第一添加劑為 VC，第二添加劑為丙磺酸內酯(PS)。

4、如申請專利範圍第 2 項所述的非水性電解質，其中上述第一添加劑為 FEC，第二添加劑為 PS。

5、如申請專利範圍第 2 項所述的非水性電解質，其中上述第一添加劑為 VC 和 VEC，第二添加劑為 PS。

6、如申請專利範圍第 2 項所述的非水性電解質，其中上述鋰鹽為 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ ，第一添加劑為 VC，第二添加劑為 PS。

7、如申請專利範圍第 2 項所述的非水性電解質，其中上述鋰鹽為 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ ，第一添加劑為 VC，第二添加劑為羥基丙磺酸內酯(HOPS)。

8、如申請專利範圍第 2 項所述的非水性電解質，其中上述鋰鹽為 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ ，第一添加劑為 VC 和 VEC，第二添加劑為 PS。

9、如申請專利範圍第 2 項所述的非水性電解質，其中

上述鋰鹽為 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ ，第一添加劑為 VC，第二添加劑為 PS 和 HOPS。

10、一種鋰二次電池，至少包括：能吸收和釋放上述鋰的負極，能吸收和釋放鋰的正極，位於上述負極和正極之間的隔板，和位於上述負極和正極之間的非水性電解質；該鋰二次電池的特徵在於上述非水性電解質為申請專利範圍第 1 項中的非水性電解質。

11、如申請專利範圍第 10 項所述的鋰二次電池，其中上述非水性電解質包括作為第一添加劑的 VC 以及作為第二添加劑的丙磺酸內酯(PS)。

12、如申請專利範圍第 10 項所述的鋰二次電池，其中上述非水性電解質包括作為第一添加劑的 FEC 以及作為第二添加劑的 PS。

13、如申請專利範圍第 10 項所述的鋰二次電池，其中上述非水性電解質包括作為第一添加劑的 VC 和 VEC 以及作為第二添加劑的 PS。

14、如申請專利範圍第 10 項所述的鋰二次電池，其中上述非水性電解質包括作為鋰鹽的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 、作為第一添加劑的 VC、以及作為第二添加劑的 PS。

15、如申請專利範圍第 10 項所述的鋰二次電池，其中上述非水性電解質包括作為鋰鹽的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 、作為第一添加劑的 VC、以及作為第二添加劑的 HOPS。

16、如申請專利範圍第 10 項所述的鋰二次電池，其中上述非水性電解質包括作為鋰鹽的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 、作為第一添加劑的 VC、以及作為第二添加劑的 PS 和 HOPS。

17、如申請專利範圍第 10 項所述的鋰二次電池，其中上述負極包括鋰金屬、碳質材料、錫及其合金、矽及其合金、鍺及其合金、以及其他相似材料的導體。

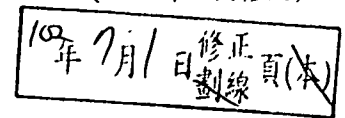
18、如申請專利範圍第 17 項所述的鋰二次電池，其中上述碳質材料選自無定形碳和天然的或人工的石墨。

19、如申請專利範圍第 17 項所述的鋰二次電池，其中上述導體為鈦酸鋰。

20、如申請專利範圍第 10 項所述的鋰二次電池，其中上述正極包括鋰鐵磷酸鹽、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、以及鋰-錳尖晶石 LiMn_2O_4 中的至少一種。

21、如申請專利範圍第 10 項所述的鋰二次電池，其中

上述正極包括鋰複合物。



22、如申請專利範圍第 1 項所述的非水性電解質，其中上述溶劑包括 PC、EC 及碳酸二乙酯。

23、如申請專利範圍第 22 項所述的非水性電解質，其中上述溶劑包括 PC、EC、碳酸二乙酯及碳酸二甲酯。

24、如申請專利範圍第 1 項所述的非水性電解質，其中上述溶劑包括 PC、EC 及碳酸二甲酯。

25、如申請專利範圍第 21 項所述的鋰二次電池，其中該負極包括乙炔黑、石墨及聚偏二氟乙烯。

26、如申請專利範圍第 25 項所述的鋰二次電池，其中該溶劑包括申請專利範圍第 22 項所述的溶劑。

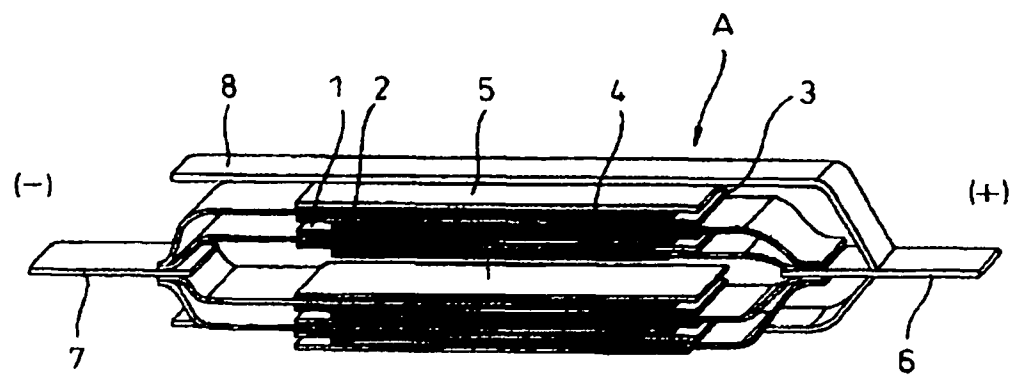


圖1

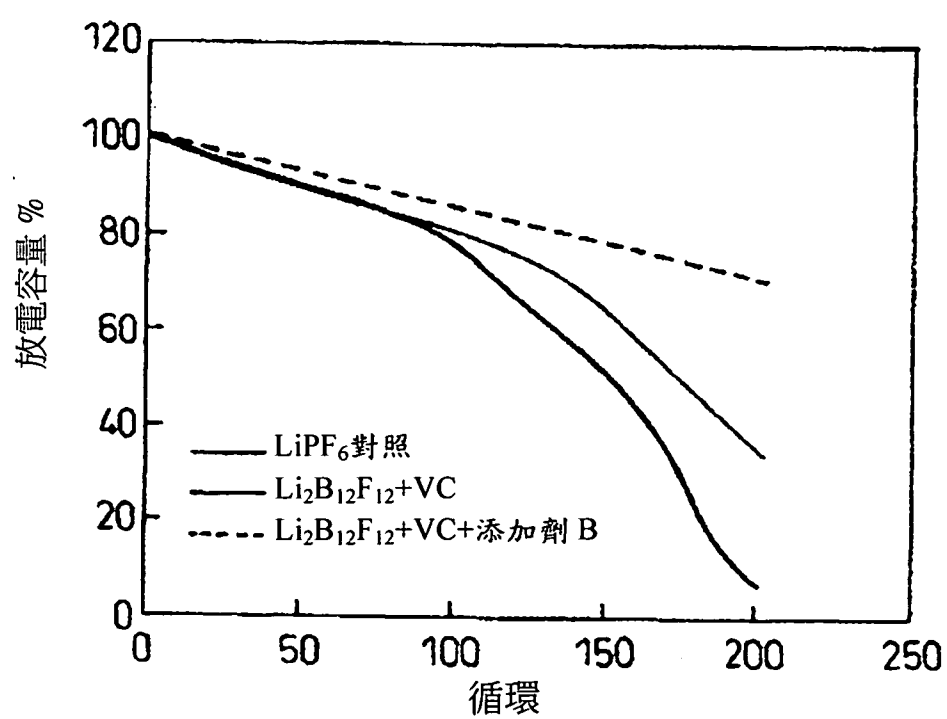


圖2

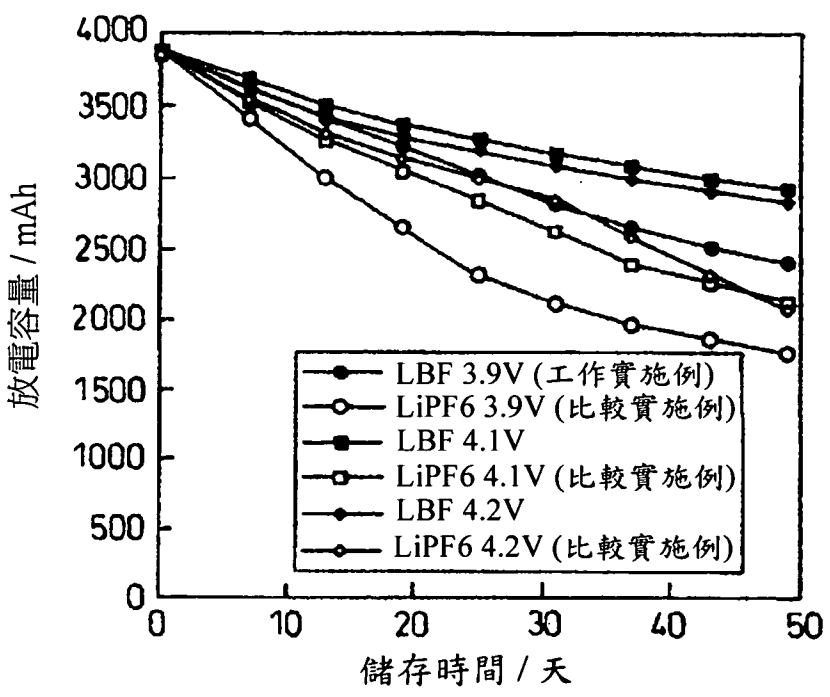


圖3

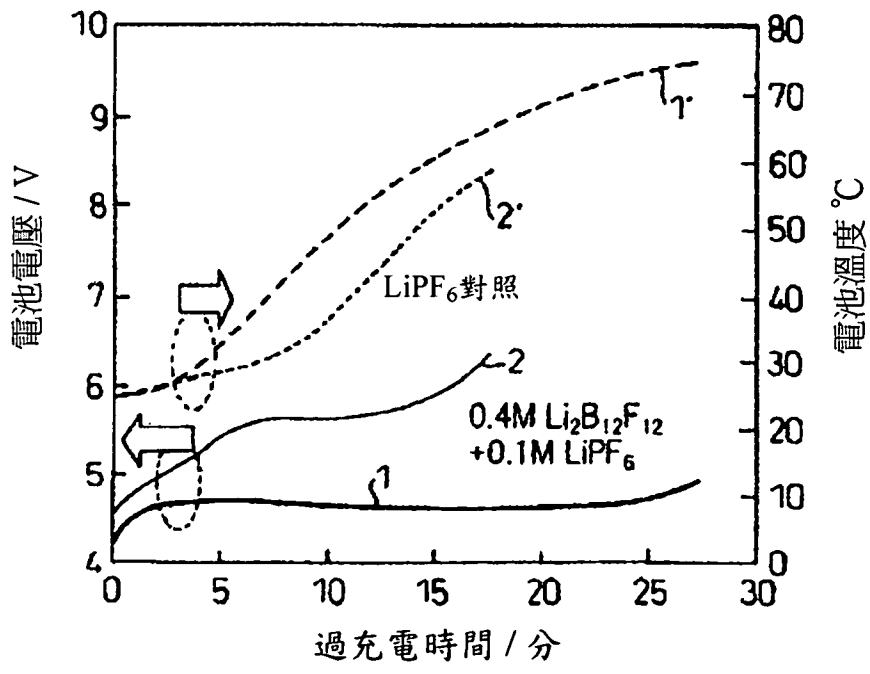


圖4

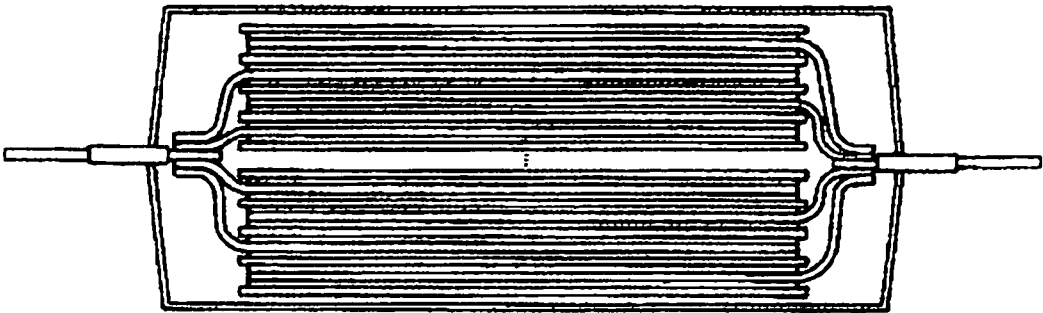


圖5

19914-LiF12 ($\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$)在 N_2 中的IR分佈圖

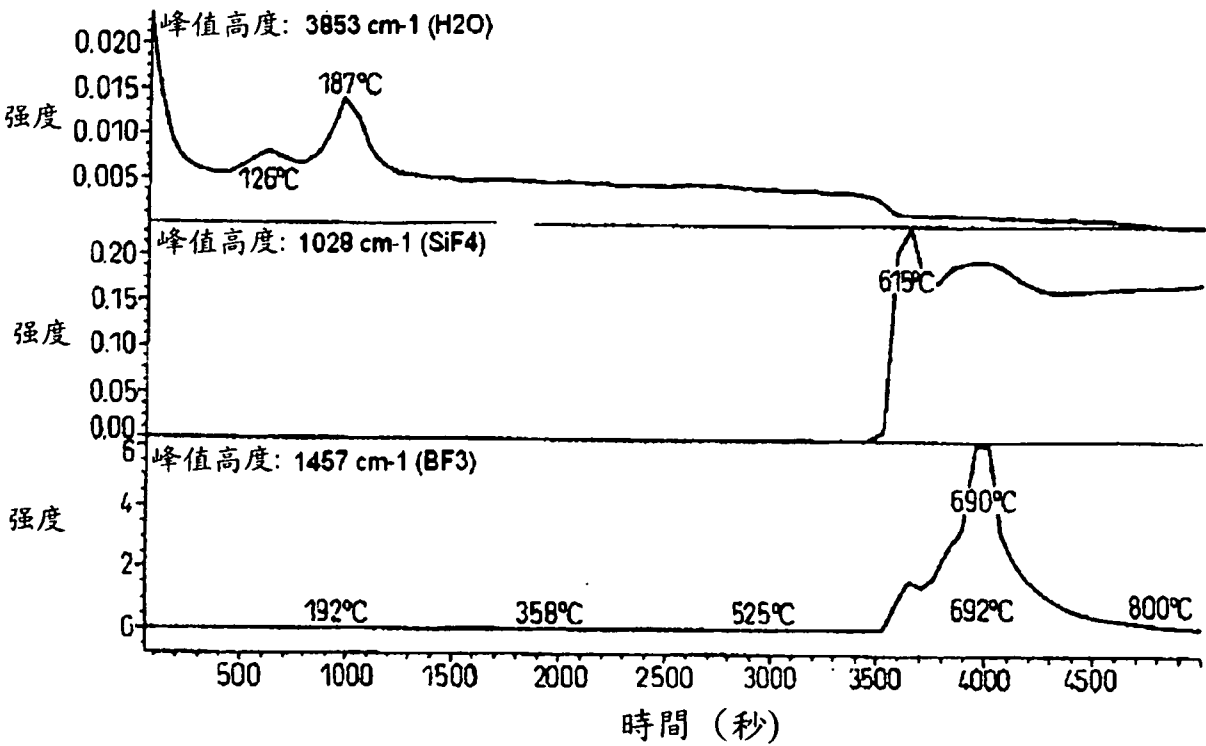


圖6