

公告本

申請日期: 90.8.23

案號: 90104297

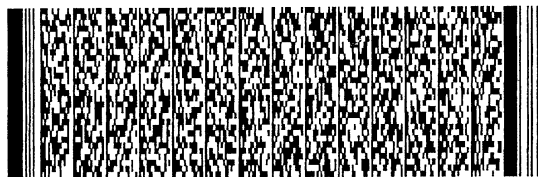
類別: H01M 4/02, 10/40

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

531917

一、 發明名稱	中文	二次電池
	英文	SECONDARY BATTERY
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 中原 謙太郎 2. 佐藤 正春
	姓名 (英文)	1. Kentaro NAKAHARA 2. Masaharu SATOH
	國籍	1. 日本 2. 日本
	住、居所	1. 日本國東京都港區芝五丁目7番1號(7-1, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan) 2. 日本國東京都港區芝五丁目7番1號 日本電氣股份有限公司內(c/o NEC Corporation 7-1, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan)
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 日本電氣股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. NEC Corporation
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都港區芝五丁目7番1號(7-1, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan)
	代表人 姓名 (中文)	1. 西垣 浩司 (Koji NISHIGAKI)
	代表人 姓名 (英文)	1. Koji NISHIGAKI

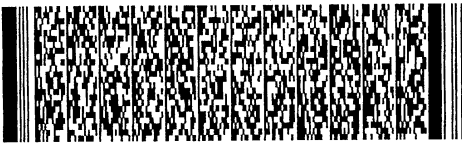


申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

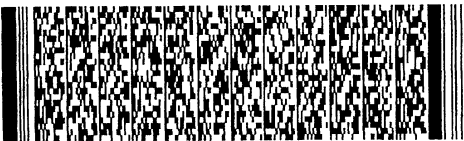
發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	3. 岩佐 繁之 4. 屋个田 弘志
	姓 名 (英文)	3. Shigeyuki IWASA 4. Hiroshi YAGETA
	國 籍	3. 日本 4. 日本
	住、居所	3. 日本國東京都港區芝五丁目7番1號(7-1, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan) 4. 日本國東京都港區芝五丁目7番1號(7-1, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan)
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	



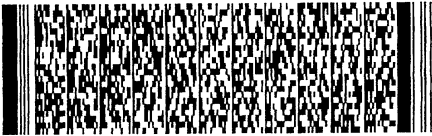
申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		
一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	5. 坂內 裕 6. 森岡 由紀子
	姓 名 (英文)	5. Yutaka BANNAI 6. Yukiko MORIOKA
	國 籍	5. 日本 6. 日本
	住、居所	5. 日本國東京都港區芝五丁目7番1號(7-1, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan) 6. 日本國東京都港區芝五丁目7番1號(7-1, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan)
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	
		

申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

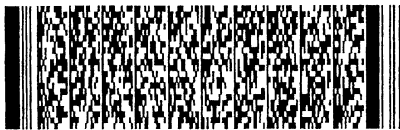
發明專利說明書		
一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	7. 長谷川 悅雄
	姓 名 (英文)	7. Etsuo HASEGAWA
	國 籍	7. 日本
	住、居所	7. 日本國東京都港區芝五丁目7番1號(7-1, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan)
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	
		

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	2000/02/25	特願2000-049705	有
日本 JP	2000/08/10	特願2000-242806	有
日本 JP	2000/09/04	特願2000-266922	有
日本 JP	2000/12/04	特願2000-368475	有

有關微生物已寄存於	寄存日期	寄存號碼
-----------	------	------

無



五、發明說明 (1)

【發明背景】

發明之領域

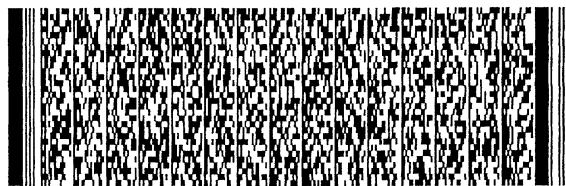
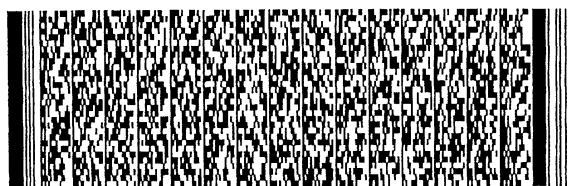
本發明係關於一種具有較高能量密度的穩定二次電池，及關於使用於其中的一種活性材質。

相關技術之描述

當筆記型個人電腦及行動電話的市場快速地擴展，對於用於此等裝置中具有較高能量密度之小巧及大容量的二次電池有越來越多的需求。為了滿足此需求，已發展一種二次電池，其利用有關電荷轉移於鹼金屬離子上如鋰離子作為電荷載體之電化學反應。其中，一種鋰離子二次電池已被使用於各種電子裝置中作為具有較高能量密度之穩定及大容量的二次電池。

如此的鋰離子二次電池使用含有鋰的過渡金屬氧化物於正極（陰極）及碳於負極（陽極）作為活性材質，利用插入及自此等活性材質消除來進行充電及放電。

然而，因為鋰離子二次電池使用具有大比重的過渡金屬氧化物，特別是在正極中，其每單位重量具有不充分的二次電池容量。所以，曾嘗試利用較輕的電極材料來發展大容量二次電池。例如，美國專利第4,833,048號及第2,715,778號中已揭示一種二次電池利用具有雙硫鍵的有機化合物在正極中，如同二次電池的原理，其利用隨著雙硫鍵的形成與分裂的電化學氧化還原反應。此二次電池利用電極材料包含具有較小比重的元素如硫及碳作為主要成分。雖然此等材料在提供具有較高能量密度之大容量二次



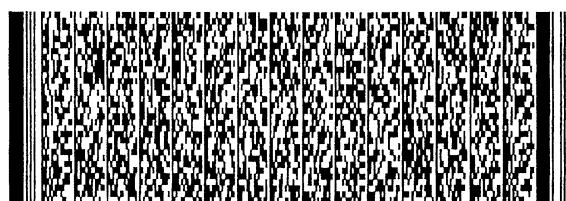
五、發明說明 (2)

電池為到某程度有效，其在分裂的鍵之重新形成上效率小，並在充電或放電情況中顯現安定性不足。

此外，曾建議一種二次電池也是利用有機化合物，即一種二次電池利用導電性聚合物作為電極材料。此二次電池其原理是在導電聚合物上電解質離子的摻雜與未摻雜反應。於此使用的摻雜反應為穩定激發子的反應如由相對離子氧化或還原導電聚合物產生的帶電荷溶液及極子。另一方面，於此使用的未摻雜反應意指相反於上述反應之反應，其中將受相對離子穩定的激發子以電化學氧化或還原。美國專利第4,442,187號已揭示一種二次電池利用如此如此的導電聚合物作為正極或負極材料。此二次電池用具有較低比重如碳及氮的元素組成，因此預期可發展作為大容量二次電池。然而，導電聚合物具有一性質，即由氧化或還原產生的激發子離開原位分布於 e^- 電子共軛系統並彼此交互作用。造成限制於產生的激發子濃度，所以，限制二次電池的容量。因此，利用導電聚合物作為電極材料的二次電池在重量減輕的方面有某些程度的效果，但在增加容量方面不夠有效。

如上所述，對於不使用含過渡金屬的活性材料之二次電池曾有許多提議，嘗試達成大容量二次電池。然而，未曾提供具有較高能量密度及大容量的穩定二次電池。

如上所述，在鋰離子二次電池中，利用過渡金屬氧化物作為正極，此元素的比重太高，以致於理論上難以製備具有比目前使用較大容量的二次電池。所以，本發明的目



五、發明說明 (3)

的為提供一種具有較高能量密度及較大容量的新穎穩定二次電池。

【發明之概述】

為了解決上述問題，本發明提供：

[1] 一種包含至少一正極、一負極及一電解質的二次電池，其中在至少正極及負極其中之一中的活性材料包含自由基化合物；

[2] 一種包含至少一正極、一負極及一電解質的二次電池，其中在至少正極及負極其中之一中的活性材料為自由基化合物；

[3] 一種包含至少一正極、一負極及一電解質的二次電池，其中在至少正極及負極其中之一中的活性材料由二或多種材料組成，至少其中一種為自由基化合物；

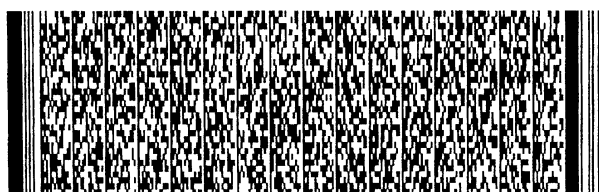
[4] 一種利用活性材料的電極反應之二次電池，其中在至少正極及負極其中之一中的電極反應為反應物或產物為自由基化合物的反應；或

[5] 一種利用活性材料的電極反應之二次電池，其中二或多個電極反應發生於至少正極及負極其中之一中，且至少其中一個反應為反應物或產物為自由基化合物的反應。

於本發明中，正極意指陰極，而負極意指陽極。

於上述二次電池中，活性材料可為正極活性材料。

於上述二次電池中，電極反應可為於正極中的反應。



五、發明說明 (4)

於上述二次電池中，於正極中的電極反應可為放電反應，其中自由基化合物為反應物。

於上述二次電池中，於正極中的電極反應可為放電反應，其中自由基化合物為產物。

於上述二次電池中，放電反應可為形成自由基化合物與電解質陽離子之間鍵結的反應。

於上述二次電池中，放電反應可為切斷自由基化合物與電解質陰離子之間鍵結的反應。

於上述二次電池中，電解質陽離子可為鋰離子。

於上述二次電池中，自由基化合物具有自旋濃度 10^{21} 自旋/克以上。

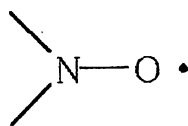
於上述二次電池中，自由基化合物可為中性自由基化合物。

於上述二次電池中，自由基化合物可為安定自由基化合物。

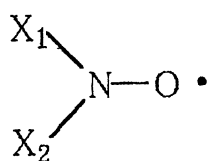
於上述二次電池中，自由基化合物的實例包括下列：



五、發明說明 (5)



(A 1)



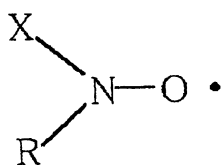
(A 2)

其中 X_1 及 X_2 為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當 X_1 及 X_2 包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當 X_1 及 X_2 包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此等取代基可為經取代或未經取代，及可包含



五、發明說明 (6)

氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； X_1 及 X_2 可為相同或不同； X_1 及 X_2 一起可形成一圓環；

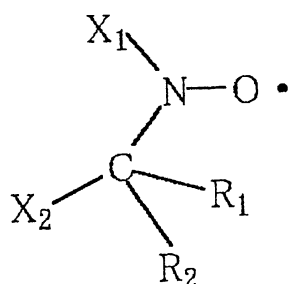


(A3)

其中R為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X可形成一圓環；及烷基R可為三級丁基；



五、發明說明 (7)

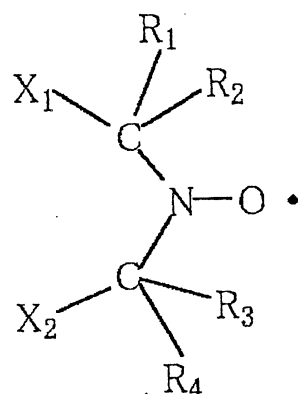


(A 4)

其中 R_1 及 R_2 為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； R_1 及 R_2 可為相同或不同； X_1 及 X_2 為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當 X_1 及 X_2 包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當 X_1 及 X_2 包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此等取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； X_1 及 X_2 可為相同或不同； X_1 及 X_2 可形成一圓環；烷基 R_1 及 R_2 二者可為甲基；



五、發明說明 (8)



(A 5)

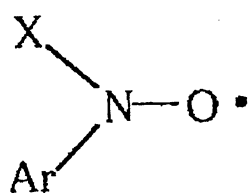
其中 R_1 至 R_4 為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； R_1 至 R_4 可為相同或不同； X_1 及 X_2 為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當 X_1 及 X_2 包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當 X_1 及 X_2 包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此等取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、



五、發明說明 (9)

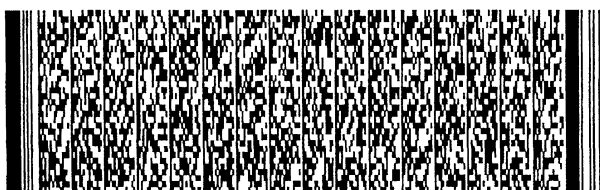
矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； X_1 及 X_2 可為相同或不同； X_1 及 X_2 可形成一圓環；所有烷基 R_1 至 R_4 可為甲基。

自由基化合物可為以通式 (A6) 所表示之硝鹽自由基化合物，其中將硝鹽自由基團的氮原子連接至至少一個芳基：



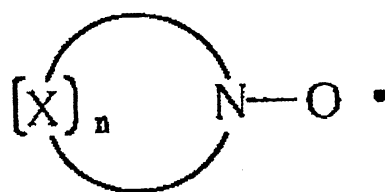
(A6)

其中Ar為芳基，其可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧



五、發明說明 (10)

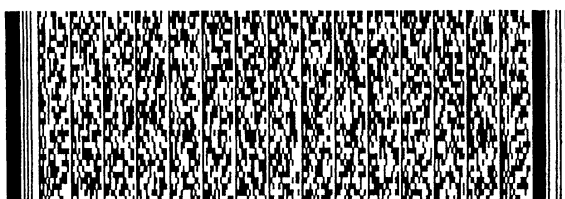
羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X可形成一圓環；及芳基可為經取代或未經取代的苯基；自由基化合物可為形成經取代或未經取代雜環化合物，以通式 (A7) 表示：



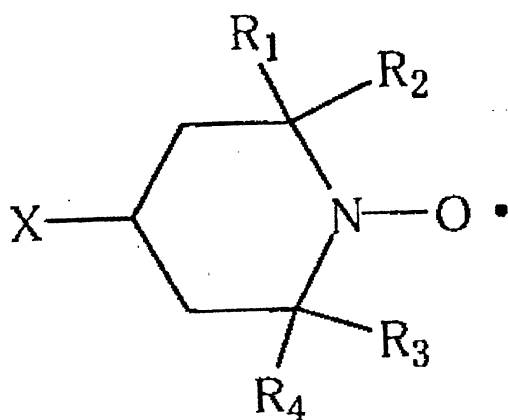
(A7)

其中X為碳、氧、氮、硫、矽、磷或硼原子，假設X可為相同或不同；X可經由飽和或不飽和鍵結連接；X可與任何取代基形成鍵結；此化合物可為聚合物，其可為直鏈、環狀或支鏈；n為包含2至10之間的一個整數。

上述自由基化合物可為具有哌啶氧基 (piperidinoxyl) 環狀結構的硝醯自由基化合物，以通式 (A8) 表示：

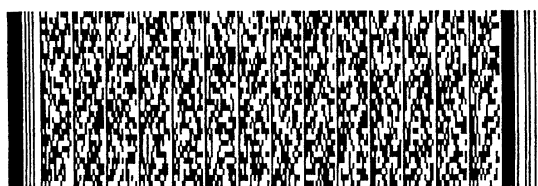


五、發明說明 (11)



(A8)

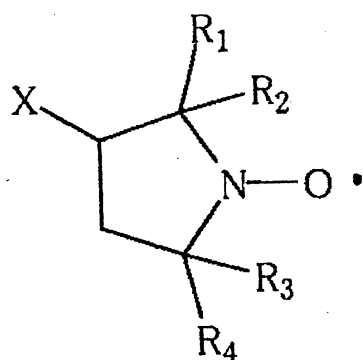
其中R₁至R₄為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包



五、發明說明 (12)

含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；
X可形成一圓環。

上述自由基化合物可為具有吡咯氧基
(pyrrolidinoxyl) 環狀結構的硝鹽自由基化合物，以通
式 (A9) 表示：



(A9)

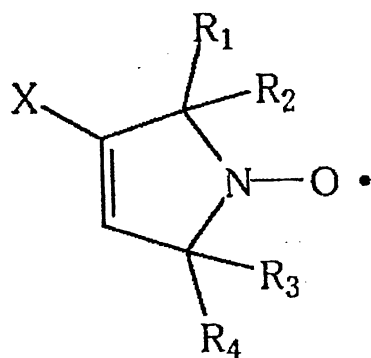
其中R₁至R₄為烷基，其可為經取代或未經取代，直
鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵
素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基
團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺
基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假
若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽
和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含
氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當
X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取



五、發明說明 (13)

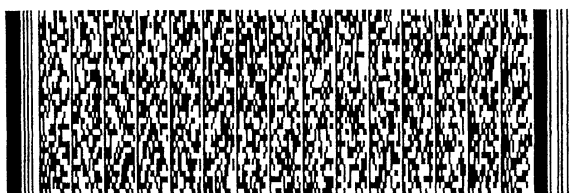
代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X可形成一圓環。

上述自由基化合物可為具有吡咯氧基環狀結構的硝醯自由基化合物，以通式 (A10) 表示：



(A10)

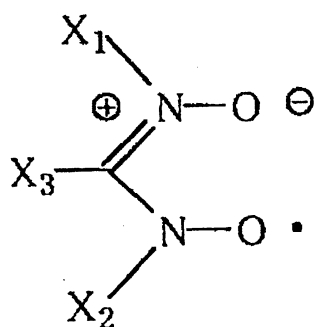
其中 R_1 至 R_4 為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽



五、發明說明 (14)

和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X可形成一圓環。

上述自由基化合物可為以通式 (A11) 所表示之硝基化合物：



(A11)

其中 X_1 至 X_3 為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當 X_1 至 X_3 包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代



五、發明說明 (15)

或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 至 X_3 包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 至 X_3 包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當 X_1 至 X_3 包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； X_1 至 X_3 可為相同或不同； X_1 至 X_3 可形成一圓環。

在上述二次電池中，自由基化合物可為聚合物。

此聚合物可為，例如，具有聚乙炔或聚二甲苯-次乙烯基鏈作為主鏈的聚合物。

在上述二次電池中，自由基化合物可包含氧自由基化合物。

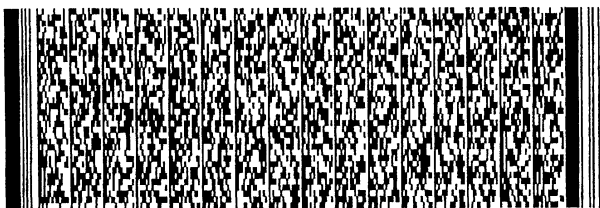
氧自由基化合物可為，例如，芳基氧自由基化合物。

芳基氧自由基化合物之實例可包括具有芳基多元氧自由基基團、三級丁基或二-三級丁基苯氧自由基基團的化合物。

在上述二次電池中，氧自由基化合物可為包含半醌的化合物。

在上述二次電池中，氧自由基化合物可為難溶於鹼性溶劑的化合物。

在上述二次電池中，氧自由基化合物可為聚合物自由基化合物。



五、發明說明 (16)

聚合物自由基化合物之實例可包括具有聚烯、聚乙炔或聚二甲苯結構的化合物。特別是，較佳使用的聚合物可為具有五員芳基雜環結構及具有三度空間網狀結構的聚合物化合物者。

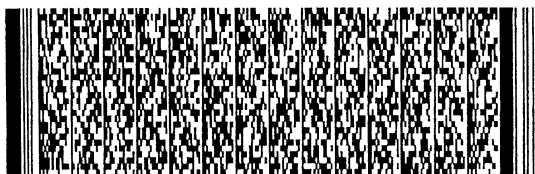
在二次電池中，自由基化合物可包含在氮原子上具有自由基的化合物。

在二次電池中，自由基化合物可包含於被氧化形式中在氮原子上具有自由基的化合物。

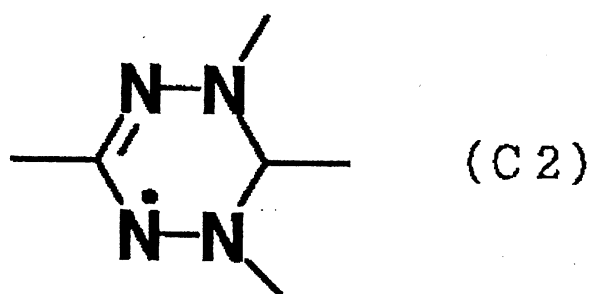
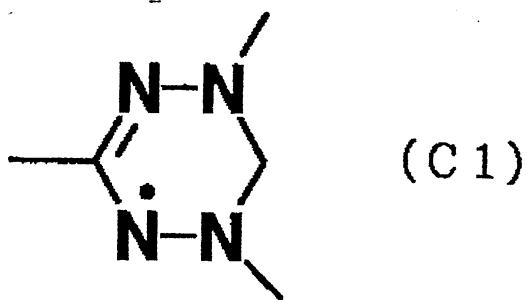
在二次電池中，自由基化合物可包含於被還原形式中在氮原子上具有自由基的化合物。

在氮原子上具有自由基的化合物之實例可包括：

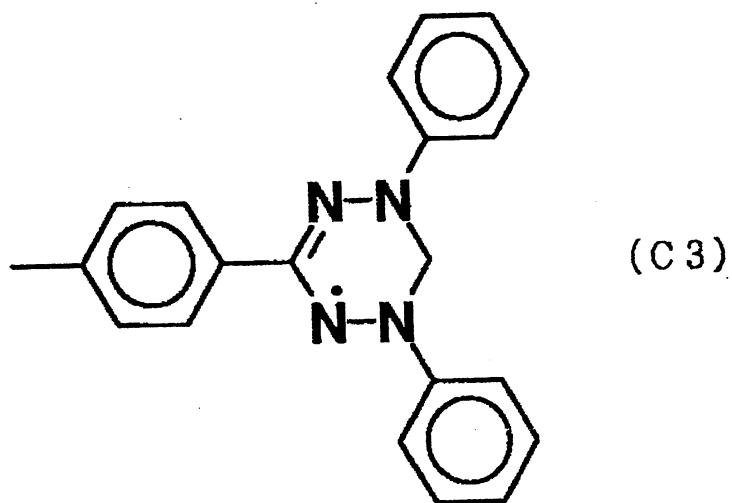
具有自由基於以化學式 (C1) 所表示之三價弗德基 (verdazyl) 或以化學式 (C2) 所表示之四價弗德基上的化合物：



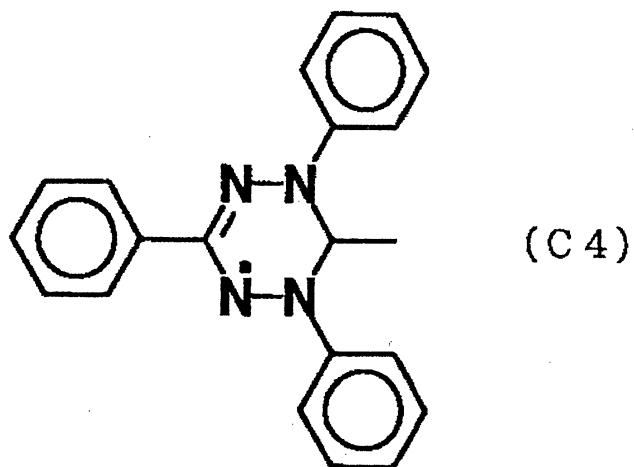
五、發明說明 (17)



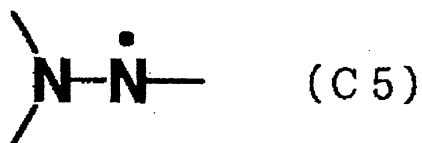
具有以化學式 (C3) 或 (C4) 所表示之三苯基弗德基的化合物：



五、發明說明 (18)



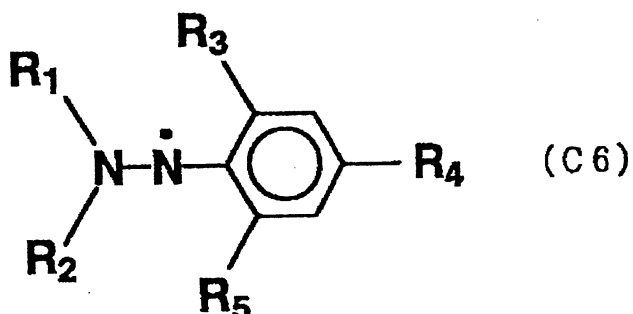
具有自由基於以化學式 (C5) 所表示之三價肼基上的化合物：



具有自由基於以化學式 (C6) 所表示之三價肼基上的化合物：

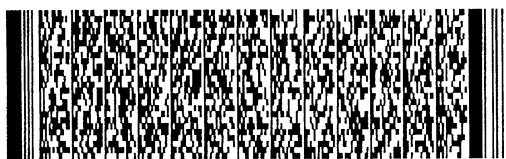
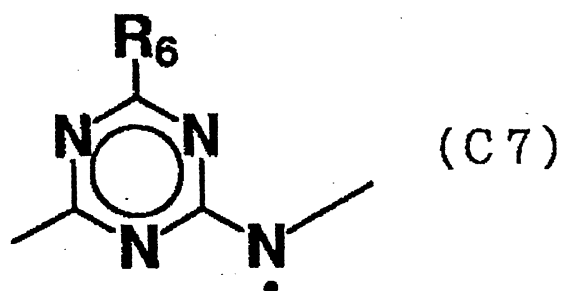


五、發明說明 (19)



其中 R_1 至 R_5 個別代表氫、經取代或未經取代脂肪族或芳香族碳氫化合物、鹵素、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基、烷氧羰基、芳氧羰基、醯基或羧基。

在氮原子上具有自由基的化合物可為二苯基苦鹽肼。在氮原子上具有自由基的化合物可為具有以通式(C7)所表示之胺基三肼結構化合物：



五、發明說明 (20)

其中 R_6 代表氫、經取代或未經取代脂肪族或芳香族碳氫化合物、鹵素、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基、烷氧羰基、芳氧羰基、醯基、羧基或羧氧化基團。

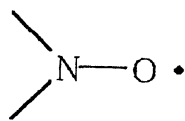
在氮原子上具有自由基的化合物可為聚合物。例如，其可為具有以通式 (C7) 所表示之胺基三胍結構作為重複單元之聚合物。

本發明同時提供二次電池下列活性材料：

- [1] 一種用於二次電池的活性材料包含自由基化合物；
- [2] 一種用於二次電池的活性材料，涉及二次電池中的電極反應，其中來自活性材料的電極反應中之反應物或產物為自由基化合物。

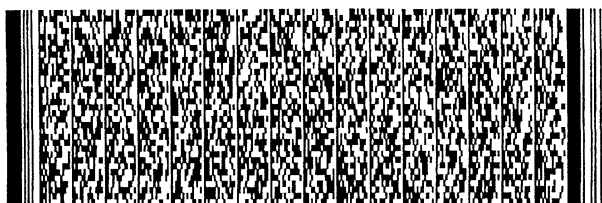
於上述二次電池中，自由基化合物具有自旋濃度 10^{21} 自旋/克以上。

於上述用於二次電池的活性材料中，自由基化合物可包含具有化學式 (A1) 所表示之官能基硝醯自由基化合物：



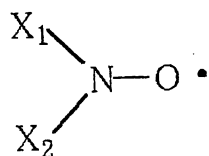
(A1)

於上述用於二次電池的活性材料中，自由基化合物可



五、發明說明 (21)

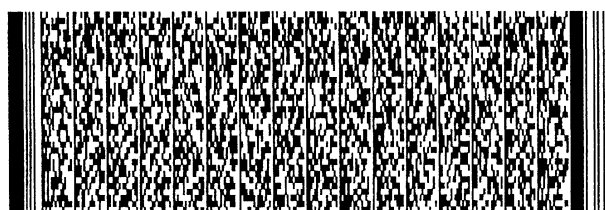
包含以通式 (A2) 所表示之硝鹽自由基化合物：



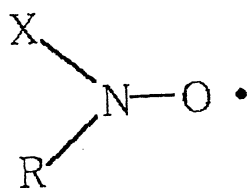
(A2)

其中 X_1 及 X_2 為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羧基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當 X_1 及 X_2 包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當 X_1 及 X_2 包含烷氧基、醛基、羧基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此等取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； X_1 及 X_2 可為相同或不同； X_1 及 X_2 一起可形成一圓環；

於上述用於二次電池的活性材料中，自由基化合物可為硝鹽自由基化合物，其中將硝鹽自由基中的氮原子連接至至少一個烷基，以通式 (A3) 表示：



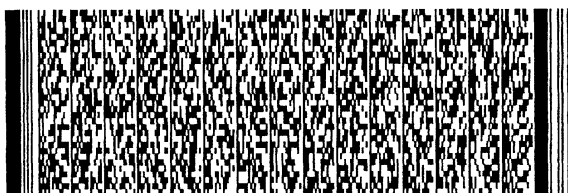
五、發明說明 (22)



(A 3)

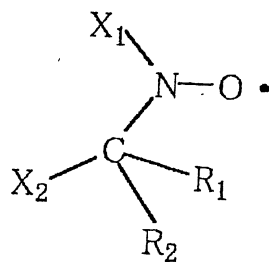
其中R為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X可形成一圓環。

於上述用於二次電池的活性材料中，烷基可為三級丁基。



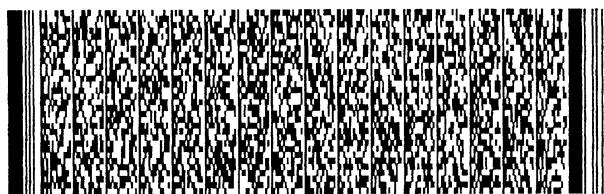
五、發明說明 (23)

於上述用於二次電池的活性材料中，自由基化合物可為硝醯自由基化合物，其中將硝醯自由基中的氮原子連接至至少兩個烷基，以通式 (A4) 表示：



(A4)

其中 R_1 及 R_2 為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； R_1 及 R_2 可為相同或不同； X_1 及 X_2 為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當 X_1 及 X_2 包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當 X_1 及 X_2 包含烷氧基、

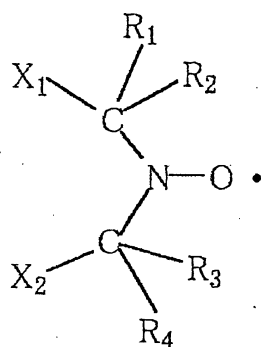


五、發明說明 (24)

醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此等取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； X_1 及 X_2 可為相同或不同； X_1 及 X_2 可形成一圓環。

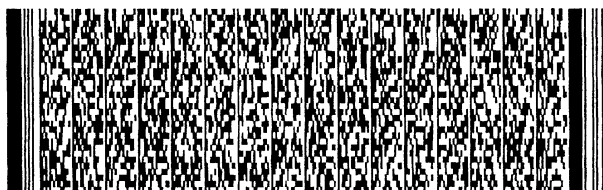
於上述用於二次電池的活性材料中，烷基 R_1 及 R_2 二者可為甲基。

於上述用於二次電池的活性材料中，自由基化合物可為硝鹽自由基化合物，其中將硝鹽自由基中的氮原子連接至有至少兩個烷基連接的兩個碳原子上，以通式 (A5) 表示：



(A5)

其中 R_1 至 R_4 為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； R_1 至 R_4 可為相同或不同； X_1 及 X_2 為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其

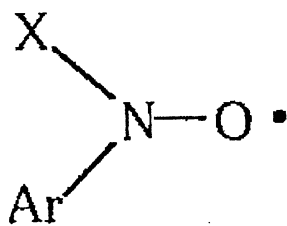


五、發明說明 (25)

中至少一種的取代基，假若當 X_1 及 X_2 包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當 X_1 及 X_2 包含烷氧基、醛基、羧基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此等取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； X_1 及 X_2 可為相同或不同； X_1 及 X_2 可形成一圓環。

於上述用於二次電池的活性材料中，所有烷基 R_1 至 R_4 可為甲基。

於上述用於二次電池的活性材料中，自由基化合物可為硝鹽自由基化合物，其中將硝鹽自由基中的氮原子連接至至少一個芳基上，以通式(A6)表示：



(A6)

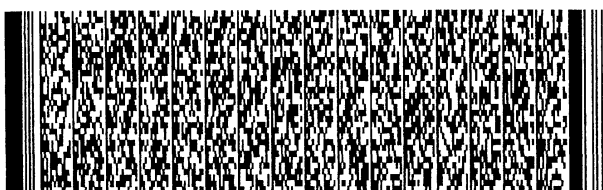


五、發明說明 (26)

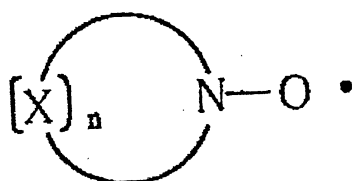
其中Ar為芳基，其可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X可形成一圓環。

於上述用於二次電池的活性材料中，芳基可為經取代或未經取代的苯基。

於上述用於二次電池的活性材料中，自由基化合物可形成經取代或未經取代雜環化合物，以通式(A7)表示：



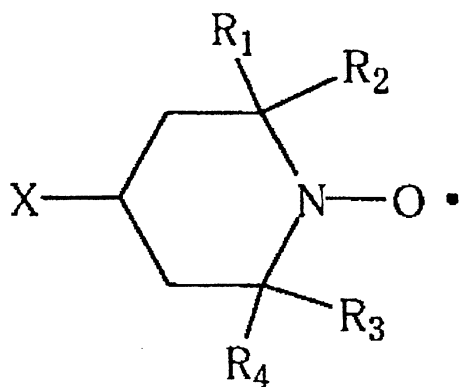
五、發明說明 (27)



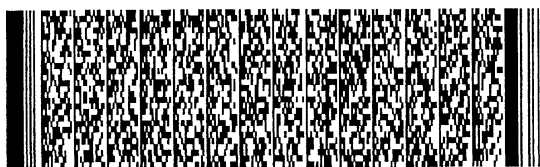
(A7)

其中X為碳、氧、氮、硫、矽、磷或硼原子，假設X可為相同或不同；X可經由飽和或不飽和鍵結連接；X可與任何取代基形成鍵結；此化合物可為聚合物，其可為直鏈、環狀或支鏈；n為包含2至10之間的一個整數。

於上述用於二次電池的活性材料中，硝鹽自由基化合物可為具有哌啶氧基環狀結構的自由基化合物，以通式(A8)表示：



(A8)



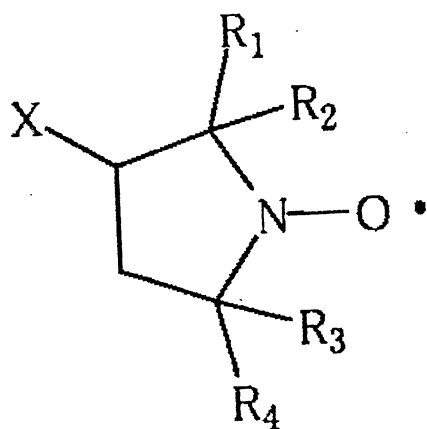
五、發明說明 (28)

其中 R_1 至 R_4 為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X可形成一圓環。

於上述用於二次電池的活性材料中，硝醯自由基化合物可為具有吡咯氧基環狀結構的自由基化合物，以通式(A9)表示：



五、發明說明 (29)



(A9)

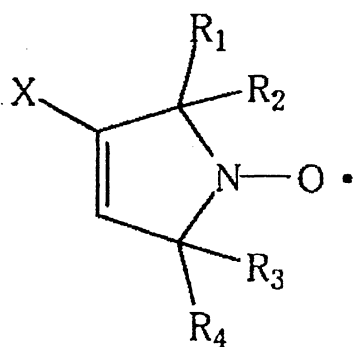
其中R₁至R₄為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包



五、發明說明 (30)

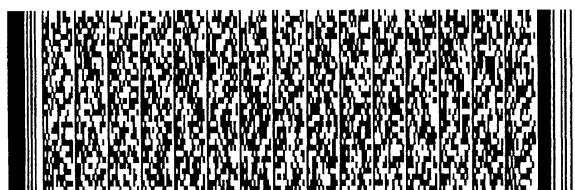
含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；
X可形成一圓環。

於上述用於二次電池的活性材料中，硝鹽自由基化合物可為具有吡咯氧基環狀結構的自由基化合物，以通式 (A10) 表示：



(A10)

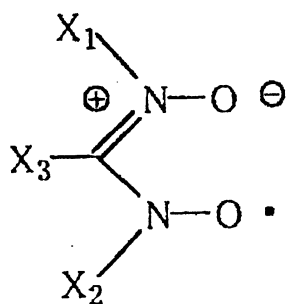
其中 R_1 至 R_4 為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羧基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取



五、發明說明 (31)

代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X可形成一圓環。

於上述用於二次電池的活性材料中，自由基化合物可為形成氮羰基硝基氧結構的化合物，以通式 (A11) 表示：



(A11)

其中 X_1 至 X_3 為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當 X_1 至 X_3 包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 至 X_3 包含芳



五、發明說明 (32)

香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 至 X_3 包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當 X_1 至 X_3 包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； X_1 至 X_3 可為相同或不同； X_1 至 X_3 可形成一圓環。

於上述用於二次電池的活性材料中，硝鹽自由基化合物可為聚合化合物。

於上述用於二次電池的活性材料中，聚合化合物可為具有聚乙炔鏈作為主鏈的聚合物。

於上述用於二次電池的活性材料中，聚合化合物可為具有聚二甲苯-次乙烯基鏈作為主鏈的聚合物。

於上述用於二次電池的活性材料中，自由基化合物可包含氧自由基化合物。

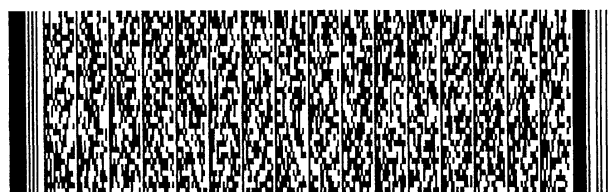
於上述用於二次電池的活性材料中，氧自由基化合物可為芳基氧自由基化合物。

於上述用於二次電池的活性材料中，芳基氧自由基化合物可包括芳基多元氧自由基基團。

於上述用於二次電池的活性材料中，芳基氧自由基化合物可包括三級丁基基團。

於上述用於二次電池的活性材料中，芳基氧自由基化合物可包括二-三級丁基苯氧自由基基團。

於上述用於二次電池的活性材料中，氧自由基化合物



五、發明說明 (33)

可為包含半醌的化合物。

於上述用於二次電池的活性材料中，氧自由基化合物可為難溶於鹼性溶劑的化合物。

於上述用於二次電池的活性材料中，氧自由基化合物可為聚合物自由基化合物。

於上述用於二次電池的活性材料中，聚合物自由基化合物可為具有聚烯結構的化合物。

於上述用於二次電池的活性材料中，聚合物自由基化合物可為具有聚乙炔結構的化合物。

於上述用於二次電池的活性材料中，聚合物自由基化合物可為具有聚二甲苯結構的化合物。

於上述用於二次電池的活性材料中，聚合物自由基化合物可為具有五員芳基雜環結構的化合物。

於上述用於二次電池的活性材料中，聚合物自由基化合物可為具有三度空間網狀結構的化合物。

在上述二次電池中，自由基化合物可包含在氮原子上具有自由基的化合物。

於上述用於二次電池的活性材料中，自由基化合物可包含於被氧化形式中在氮原子上具有自由基的化合物。

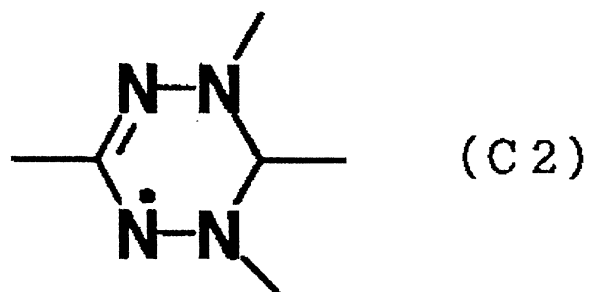
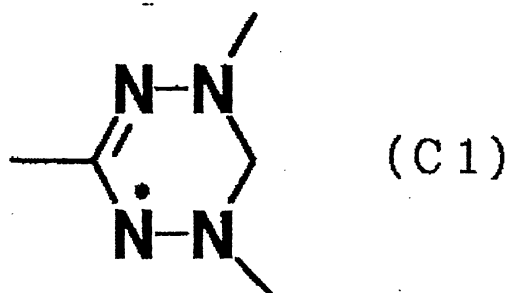
於上述用於二次電池的活性材料中，自由基化合物可包含於被還原形式中在氮原子上具有自由基的化合物。

於上述用於二次電池的活性材料中，在氮原子上具有自由基的化合物可為具有自由基於以化學式 (C1) 所表示之三價弗德基或以化學式 (C2) 所表示之四價弗德基上的



五、發明說明 (34)

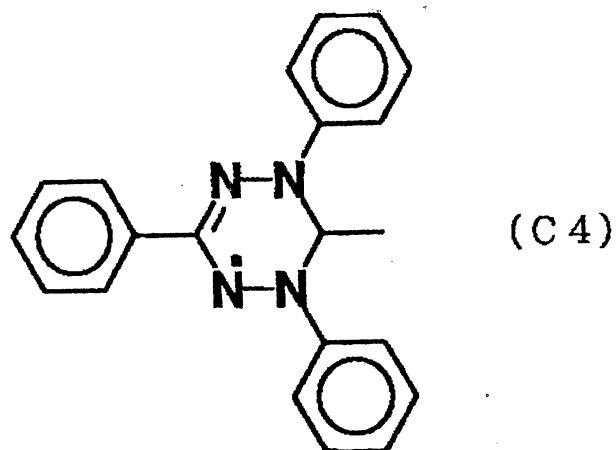
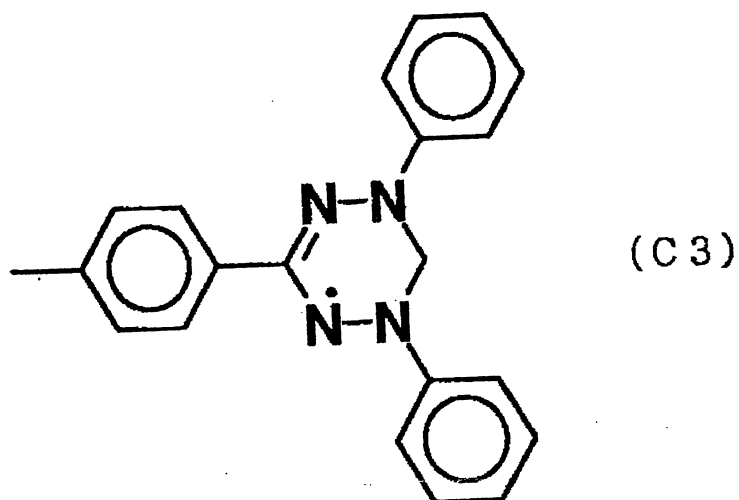
化合物：



於上述用於二次電池的活性材料中，在氮原子上具有自由基的化合物可為具有以化學式 (C3) 或 (C4) 所表示之三苯基弗德基的化合物：



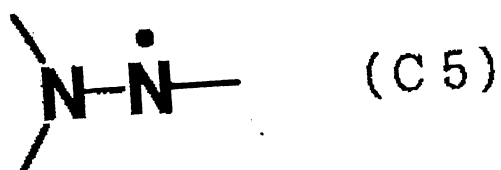
五、發明說明 (35)



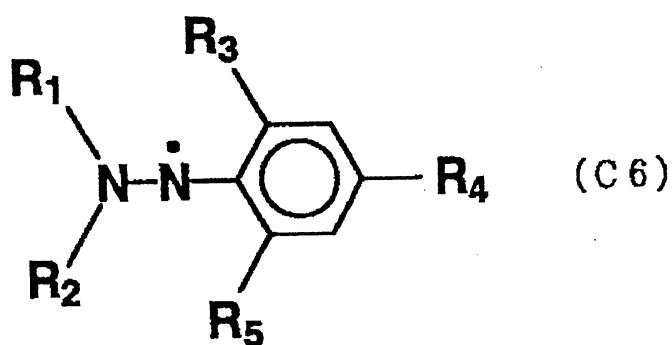
於上述用於二次電池的活性材料中，在氮原子上具有
自由基的化合物可為具有自由基於以化學式 (C5) 所表示
之三價肼基上的化合物：



五、發明說明 (36)



於上述用於二次電池的活性材料中，在氮原子上具有自由基的化合物可為具有自由基於以化學式 (C6) 所表示之三價肼基上的化合物：



其中 R_1 至 R_5 個別代表氫、經取代或未經取代脂肪族或芳香族碳氫化合物、鹵素、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基、烷氧羰基、芳氧羰基、醯基或羧基。

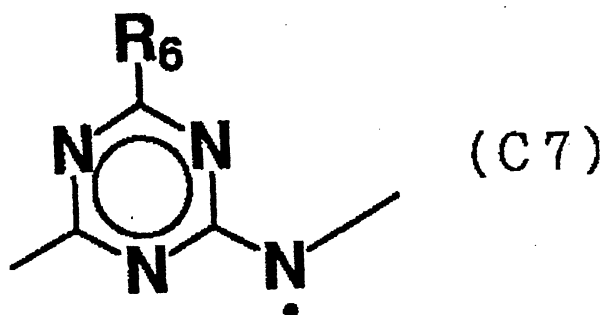
於上述用於二次電池的活性材料中，在氮原子上具有自由基的化合物可為二苯基苦醯肼。

於上述用於二次電池的活性材料中，在氮原子上具有自由基的化合物可為具有以通式 (C7) 所表示之胺基三肼



五、發明說明 (37)

結構化合物：

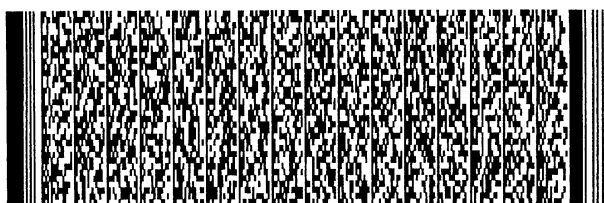


其中 R_6 代表氫、經取代或未經取代脂肪族或芳香族碳氫化合物、鹵素、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基、烷氧羰基、芳氧羰基、鹽基、羧基或羧氧化基團。

於上述用於二次電池的活性材料中，在氮原子上具有自由基的化合物可為聚合化合物。

於上述用於二次電池的活性材料中，具有胺基三胍結構的化合物可為以通式(C7)所表示之胺基三胍結構作為重複單元之聚合化合物。

本發明提供一種二次電池，基於將自由基化合物用作為電極活性材料之新穎機轉。當自由基化合物由較輕的材料如碳、氫及氧組成，可預見能提供每單位重量具有高能量密度的二次電池。此外，因為僅有一個自由基位置貢獻於二次電池中的反應，本發明可提供一穩定的二次電池，



五、發明說明 (38)

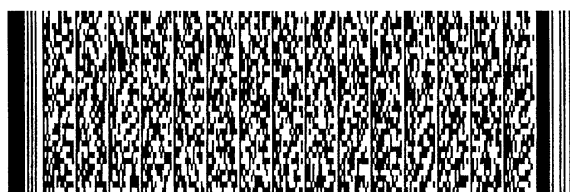
其循環性質無關於活性物質的擴散。此外，因為反應性不成對電子位於自由基化合物中的自由基原子上，可將反應性位置的濃度增加而提供大容量二次電池。本發明可適用於進行充電及放電的二次電池或用於二次電池的活性材料。

本文中使用的電極活性物質意指直接參與電極反應如充電與放電反應的物質，並在二次電池系統中擔任主要角色。本發明中的活性材料可用作為正極或負極的活性材料，但是其較佳用作為正極的活性材料，因為其特徵為重量輕，與金屬氧化物系統比較具有良好的能量密度。

根據穩定性，在正極的電極反應中，放電期間的電極反應為自由基化合物為反應物的反應。此外，當反應為反應產物可能與電解質陽離子形成鍵結的反應，可預期在穩定性方面有更多改良。可使用任何種類的電解質陽離子，根據容量，鋰離子為特別佳。

本文中使用的反應物意指受化學反應的支配並穩定地長時間存在的物質，而產物意指因化學反應的結果而形成的物質，其穩定存在一段長時間。於本發明中，反應物或產物為自由基化合物。所以本反應不包含將自由基短時間形成作為電極反應期間的反應中間體的系統。

根據統計力學理論，任何化學物質於室溫下可包含自由基形式種類。然而於本發明中，重點是自由基存在至其可在二次電池中作用為活性材料的範圍。例如，美國專利第2,715,778號已指示有機化合物如聚苯胺、聚吡咯、聚

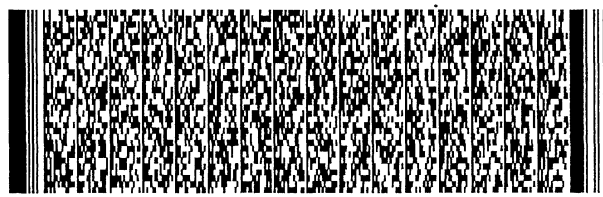
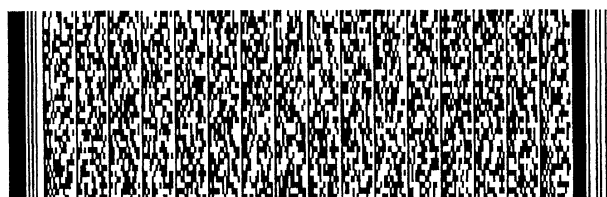


五、發明說明 (39)

噻吩及二硫化物作為電極活性材料，其自由基濃度約為 10^{18} 自旋/克。

相反地，本發明中的自由基濃度根據二次電池中的容量，較佳維持於 10^{19} 自旋/克以上，更佳為 10^{21} 自旋/克以上。

通常而言，可將自由基濃度表示為自旋濃度。亦即，自旋濃度意指每單位重量未成對電子（自由基）數目，其是用，例如，下列步驟由電子自旋共振（electron spin resonance；下文中稱為ESR）光譜中的吸收面積強度測定。首先，將ESR光譜儀待測的樣品藉由在，例如，研鉢中磨碎，因此可將樣品磨碎至顆粒大小為皮膚效應，即微波無法穿透樣品的現象，可被忽略。將一定量粉碎後的樣品填入內部直徑2毫米以下，較佳為1至0.5毫米的石英玻璃毛細管內，抽真空至 10^{-5} 毫米汞柱以下，密閉並提供至ESR光譜儀。ESR光譜可利用設備如型號JEOL-JES-FR30 ESR光譜儀來進行。可將自旋濃度由所得的ESR訊號積分兩次並與校正曲線比較而測定。對於光譜儀或測量條件並無限制，只要可將自旋濃度正確地測定。如上所述，可將自由基化合物的自旋濃度利用，例如，電子自旋共振光譜估算。根據簡單充電/放電反應，自由基化合物中的電荷狀態較佳為中性。為了二次電池的穩定性，希望自由基化合物為穩定的。用於本文中穩定的自由基意指化合物的自由基形式具有長壽命者。較長的自由基壽命為較佳，但是此視許多因素而定，如自由基本身的反應性及環境條件如溶



五、發明說明 (40)

劑。

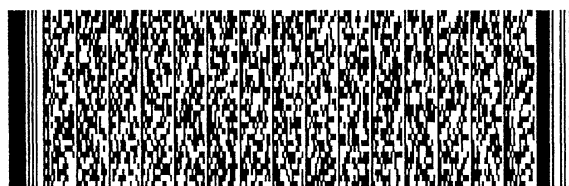
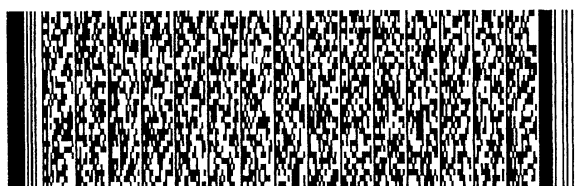
自由基為一種具有不成對電子的化學物種，而具有此化學物種的化合物為自由基化合物。自由基通常具高度反應性，常為許多反應作為中間體所產生的不安定物種。如此不安定的自由基與存在於反應系統中的周圍物質形成鍵結而在一定壽命內消失。

然而，某些穩定的自由基不與周圍物質形成鍵結而穩定地存在較長的期間。此等化合物利用有機的保護基或使 e^- 電子移開原位之立體阻障而穩定自由基。本發明的電極活性材料利用如此的化合物，通常由電子自旋共振光譜測量一段長時間，如1秒以上，呈現自旋濃度為 10^{19} 至 10^{23} 自旋/克。

特別是，於此的穩定自由基化合物為在平衡狀態中維持1秒以上之自旋濃度 10^{21} 自旋/克以上。

於此的自由基化合物為具有不成對電子作為未結合手的化合物，因此不包含具有穩定不成對電子於其內層的過渡金屬化合物。

通常而言，在二次電池中的電極活性材料可視其起始狀態及電極反應而定，採取氧化或還原形式，本發明為其中活性材料包含自由基化合物於起始狀態或於氧化或還原狀態。充電/放電機轉並不明確了解，但可假設在活性材料中的自由基金團會被電極反應可逆地轉變為自由基或離子狀態而累積電荷。此外，本發明為其中氧自由基化合物直接參與正極或負極中的電極反應，所以用作為活性材料



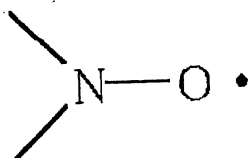
五、發明說明 (41)

的電極不僅限於正極或負極其中之一。然而，根據能量密度，自由基化合物較佳用作為正極中的電極活性材料。為了穩定性，在放電期間的電極反應，在正極中的電極反應為自由基化合物是反應物。此外，當於此反應中的產物與電解質鹽的陽離子形成鍵結，可預期在穩定度上的改進。在此對於電解質陽離子無限制，但是根據容量鋰離子為較佳。

本發明的自由基化合物的實例包括具有硝醯自由基基團的化合物、氧自由基化合物、具有硫自由基的化合物、具有自由基於其氮原子的化合物及具有碳自由基的化合物。

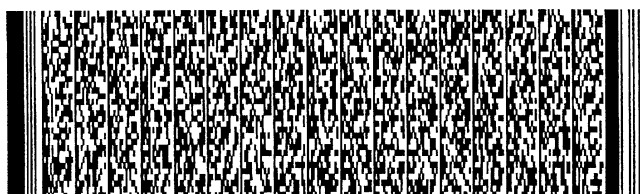
硝醯自由基化合物

硝醯自由基化合物特別地展現良好自由基穩定性。硝醯自由基化合物意指具有以式 (A1) 所表示之硝醯自由基基團的化合物。



(A1)

硝醯自由基基團為一種取代基，其中形成具有氧與氮之間一鍵結之硝基基團的氧原子有未成對電子。通常而



五、發明說明 (42)

言，自由基化合物為高度反應性化學物種。所以其時常為不穩定並與周圍物質作用而於一定壽命內消失。然而，硝鹽自由基化合物為其中的氧原子上的不成對電子受氮原子上的拉電子基穩定。

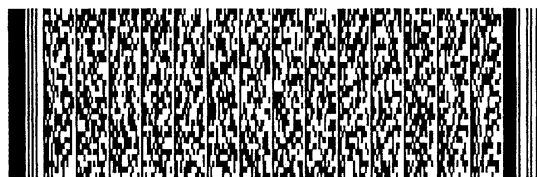
氧自由基化合物

氧自由基化合物為具有包含有未成對電子的氧原子之取代基的化合物。通常而言，氧自由基為高度反應性化學物種。所以其時常為不穩定並與周圍物質作用而於一定壽命內消失，但是可靠共振效應、立體阻障及溶劑條件而安定。部分此等穩定氧自由基化合物可由電子自旋共振光譜測量一段長時間而呈現自旋濃度為 10^{19} 至 10^{23} 自旋/克。

當氧自由基化合物由較輕材料如碳、氫及氧組成，可提供每單位重量具有能量密度的二次電池。此外，根據本發明，因為僅有一個氧自由基位置參與二次電池中的反應，此電池可為安定而無循環性質的依賴性於活性材料的擴散。此外，反應作為電極活性材料的不成對電子位於氧自由基化合物中的自由基原子上，所以可將作為反應位置的氧自由基濃度增加，以提供具有較高能量密度的大容量二次電池。

具有自由基於氮原子上的化合物

具有自由基於氮原子上的化合物為具有包含有未成對電子的氮原子之取代基的化合物。通常而言，自由基為高度反應性化學物種。所以其時常為不穩定並與周圍物質作用而於一定壽命內消失，但是可靠共振效應、立體阻障及



五、發明說明 (43)

溶劑條件而安定。部分此具有自由基於氮原子上的穩定化合物可由電子自旋共振光譜測量一段長時間而呈現自旋濃度為 10^{19} 至 10^{23} 自旋/克。

【較佳實施例之詳細說明】

組成電極的材料

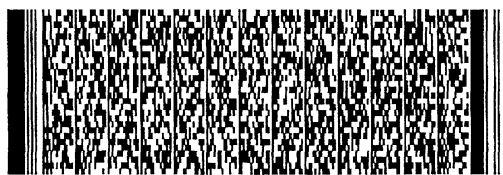
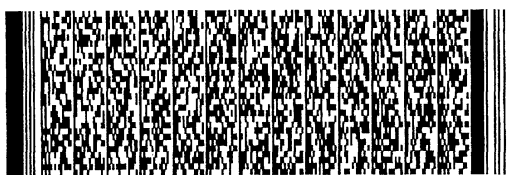
根據本發明的二次電池可

(i) 使用包含自由基化合物的材料作為活性材料，
或

(ii) 利用自由基化合物為反應物或產物的電極反應。

於上述(ii)中的電極反應可為放電反應，其中自由基化合物為反應物或產物。自由基化合物為反應物的放電反應可為，例如，形成自由基化合物與電解質陽離子之間的鍵結。自由基化合物為產物的放電反應可為，例如，切斷自由基化合物與電解質陽離子之間的鍵結。

用於本發明的自由基化合物實例包括以化學式1至3所表示之硝鹽自由基化合物；以化學式4至6所表示之聚合物硝鹽自由基化合物；以化學式7及8所表示之苯氧基自由基化合物；以化學式9及10所表示之聚合物苯氧基自由基化合物；以化學式11至13所表示之胍基自由基化合物；以化學式14及15所表示之胍基自由基化合物；碳自由基化合物；硫自由基化合物；及硼自由基化合物。其可為低分子量或聚合物化合物。其可為上述化合物其中之一存在的聚

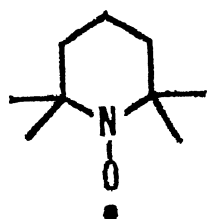


五、發明說明 (44)

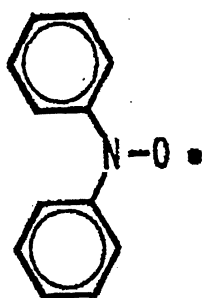
合物。此外，可將二或多種自由基化合物混合。如化學式 16 中所示，可使用充電時藉由釋放鋰而形成自由基化合物的物質。

使用於此的聚合物化合物為具有大分子量的聚合物之聚集，在許多溶劑中呈現不溶解性，因為與低分子量化合物比較，其分子內交互作用較大。所以，當利用聚合物自由基化合物形成二次電池時，可將由電極而來的流出物減至最少，以提供良好的穩定性。在本發明中必須於充電/放電期間，將作為活性材料的自由基化合物保留在電極上。所以，自由基化合物較佳為不溶於組成電解質溶液的鹼性溶劑中。然而，當形成大容量二次電池時，相對於活性材料，電解質或電解質溶液的量很少，以致於具有溶解度約 1 克以下（溶質量（公克）/100 克溶劑）的不溶自由基化合物可能穩定地保留於電極上。

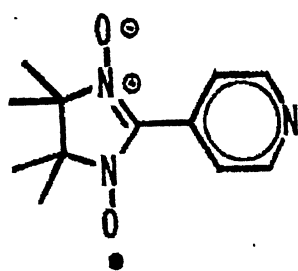
formula 1



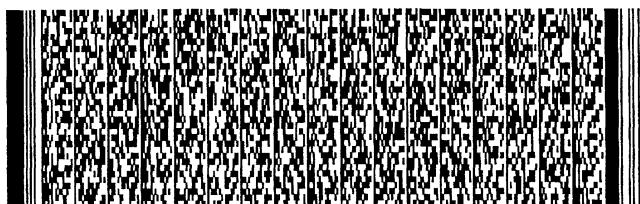
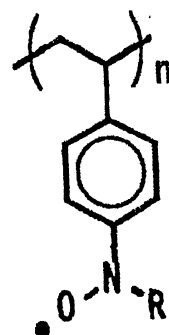
formula 2



formula 3

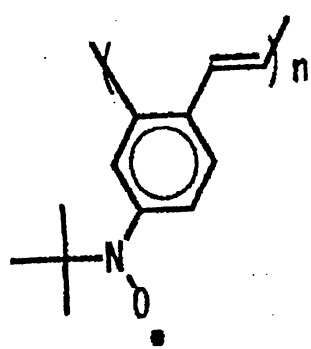


formula 4

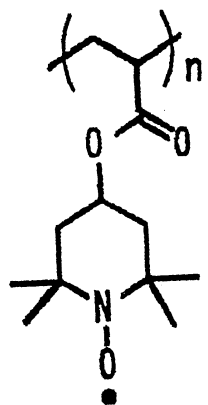


五、發明說明 (45)

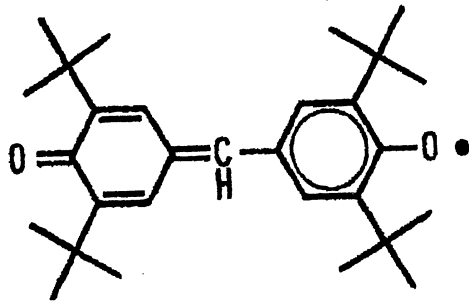
formula 5



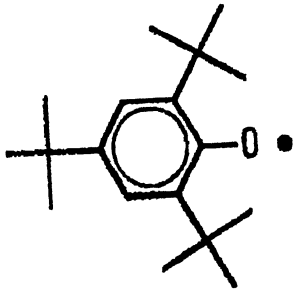
formula 6



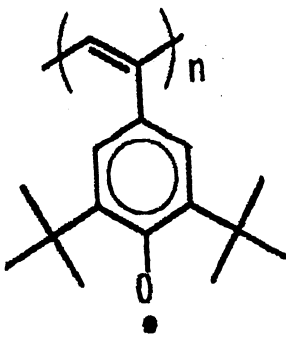
formula 7



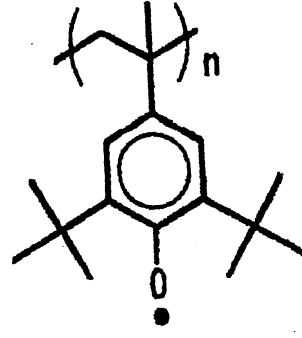
formula 8



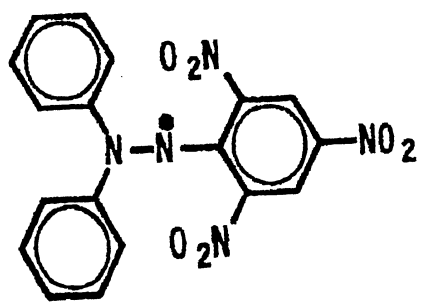
formula 9



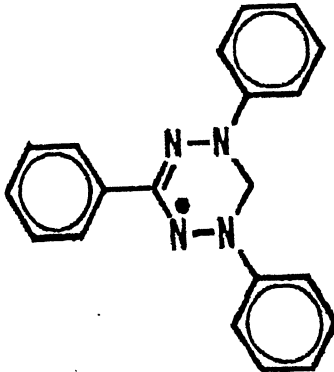
formula 10



formula 11

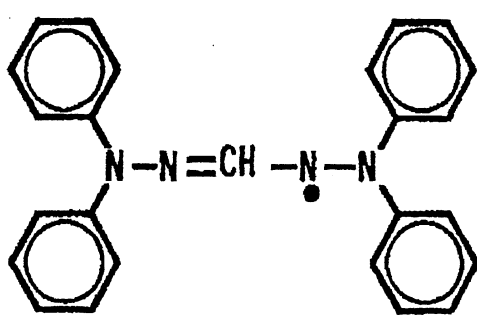


formula 12

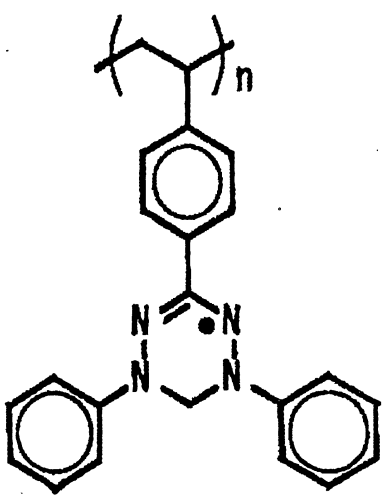


五、發明說明 (46)

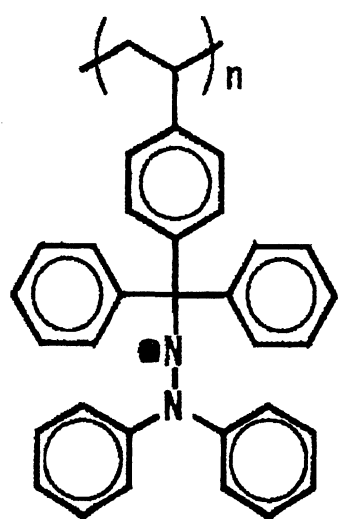
formula 13



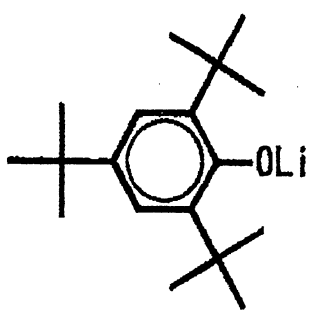
formula 14



formula 15



formula 16



五、發明說明 (47)

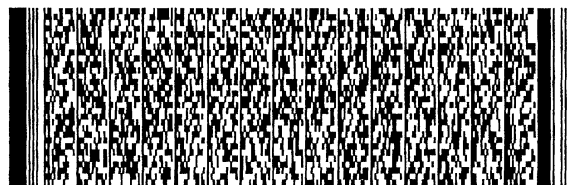
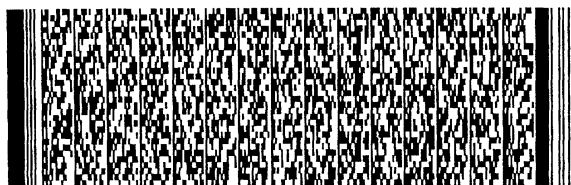
於本發明中，將作為活性材料的自由基化合物用於正極及負極層二者或其中之一。當使用之於其中之一層時，可使用作為二次電池中的活性材料已熟知的材料於另一電極層。此常用的材料之實例包括，當使用自由基化合物於負極層中，金屬氧化物顆粒、二硫化物及導電聚合物作為正極層。於此，金屬氧化物的實例包括錳酸鋰或具有尖晶石結構的錳酸鋰如 LiMnO_2 及 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)、 MnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x < 2$)。導電聚合物的實例包括聚乙炔、聚二甲苯、聚苯胺及聚吡咯。

於本發明中，可將用於正極層的此等材料單獨使用或二或多個合併。可將自由基化合物與已知活性材料混合來作為複合活性材料使用。

另一方面，當使用自由基化合物於正極中，用於負極層材料之實例包括碳材料如石墨及非晶形碳、鋰金屬或鋰合金、吸收鋰離子的碳及導電聚合物。此等材料可採取適當的形式如膜狀、塊狀、粒化粉末、纖維及片狀。

於本發明中，可將導電輔助材料或離子導電輔助材料加入，以降低形成包含自由基化合物的電解質層期間的阻抗。此等材料的實例包括碳質顆粒如石墨、碳黑及乙炔黑及導電聚合物如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔及多並苯作為導電輔助材料及膠狀電解質與固體電解質作為離子導電輔助材料。

於本發明中，可使用黏合劑以強化成分間的束縛。黏合劑之實例包括聚偏二氟乙烯、二氟乙烯及六氟丙烯的共



五、發明說明 (48)

聚物、偏二氟乙烯及四氟乙烯的共聚物、聚四氟乙烯、苯乙烯及丁二烯的共聚物橡膠、及樹脂黏合劑如聚丙烯、聚乙烯及聚亞醯胺。

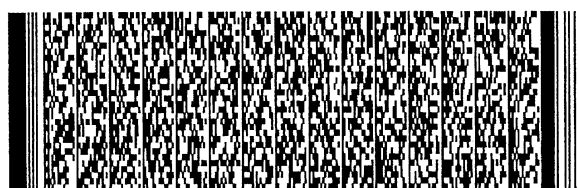
於本發明中，可使用觸媒來加速電極反應。觸媒之實例包括導電聚合物的實例包括導電聚合物如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔及多並苯；鹼性化合物如吡啶衍生物、四氫吡咯酮衍生物、苯并咪唑衍生物、苯并噻唑衍生物及 γ 吡基；及金屬離子錯合物。

本發明的特徵為在正極及負極其中至少一個中的活性材料包含自由基化合物，但是對於其量並無限制。然而，因為作為二次電池的容量視包含的自由基化合物的量而定，含量希望為1重量%或以上，以達到本發明的適當效果。低於此限的含量可能導致本發明之較高能量密度及較大容量不足的效果。

根據本發明的二次電池具有，例如，如圖1中所示之結構，其中將負極層1及正極層2經由含有電解質的隔離器5堆疊。於本發明中，用於負極層1或正極層2的活性材料為自由基化合物。

圖2為薄片組成的二次電池之橫剖面圖，其中將正極集電器4、正極層2、含有電解質的隔離器5、負極層1及負極集電器3依序堆疊。於本發明中，可將正極及負極層適當地堆疊；例如，二次電池可為多層層壓板，在兩側具層的集電器組合及滾製的層壓板。

負極集電器3及正極集電器4可為由，例如，鎳、鋁、

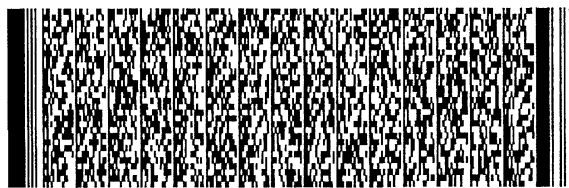
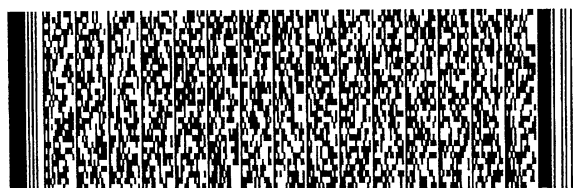


五、發明說明 (49)

銅、金、銀、鋁合金及不鏽鋼製成的金屬薄片或金屬板；網狀電極；及碳電極。集電器可為如觸媒般活性或可將活性材料化學連接至集電器。由多孔膜或非編織組織製成的隔離器可用來避免上述正電極與負電極接觸。

包含於隔離器5內的電解質轉移帶電荷的載體於電極間，即負極1及正極2間，通常於室溫呈現電解質-離子導電率為 10^{-5} 至 10^{-1} S/cm。用於本發明的電解質可為，例如，藉由溶解電解質鹽於溶劑中而製備的電解質溶液。此溶劑的實例包括有機溶劑如伸乙基碳酸酯、伸丙基碳酸酯、二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、甲基乙基碳酸酯、 γ -丁內酯、四氫呋喃、二羧烷、四氫噻吩-1,1-二氧化物、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺及N-甲基-2-四氫吡咯酮。於本發明中，此等溶劑可單獨使用或二或多種合併。電解質鹽的實例包括 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 。

電解質可為固體。用於固體電解質的聚合物實例包括偏二氟乙烯聚合物如聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物、偏二氟乙烯及乙烯的共聚物、偏二氟乙烯及單氟乙烯的共聚物、偏二氟乙烯及三氟乙烯的共聚物、偏二氟乙烯及四氟乙烯的共聚物及偏二氟乙烯、六氟丙烯及四氟乙烯的三元聚合物；丙烯腈聚合物如丙烯腈與甲基丙烯酸甲酯的共聚物、丙烯腈與丙烯酸乙酯的共聚物、丙烯腈與甲基丙烯酸的共聚物、丙烯腈與丙烯酸的共聚物及丙



五、發明說明 (50)

烯腈與乙酸乙烯酯；聚環氧乙烷；環氧乙烷與環氧丙烷的共聚物；此等丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的聚合物。此等聚合物可包含電解質溶液而形成膠狀或可單獨使用聚合物。

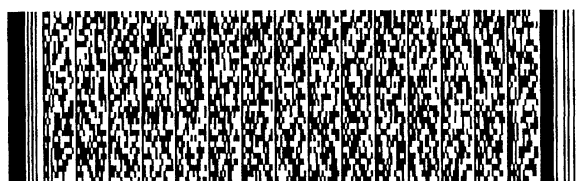
本發明中的二次電池可具有常見的結構，其中，例如，將電極層壓板或滾製的層壓板密封於，例如，金屬盒、樹脂盒或由金屬薄板如鋁箔及合成樹脂膜製成的層壓板膜內。其可採取，但不僅限於，圓柱形、稜柱形、銅板或薄片形。

根據發明的二次電池可利用常見的方法製備。例如，將於溶劑中的活性材料泥漿塗佈在電極層壓板上，將產品經由隔離器堆疊上相反的電極。或者，將層壓板滾製並置於盒內，而後將其用電解質溶液填充。可將二次電池利用自由基化合物本身或利用經由氧化還原反應可被轉變成自由基化合物的化合物來製備。經由氧化還原反應可被轉變成自由基化合物的化合物實例包括由自由基化合物還原反應產生的陰離子之鋰或鈉鹽。於本發明中，利用氧化還原反應結果轉變成自由基化合物的化合物可將二次電極製備。

硝醯自由基化合物

於本發明中的硝醯自由基化合物具有硝醯自由基於分子結構中。化學式A12至A49顯示硝醯自由基化合物明確的實例。

將巨大烷基接到氮原子形成硝醯自由基的化合物，由於其立體阻障而預期為高度安定。如此的烷基較佳為三級



五、發明說明 (51)

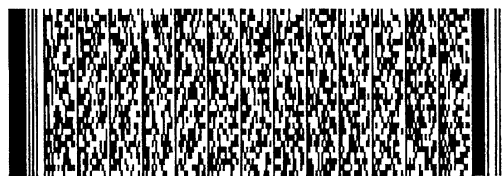
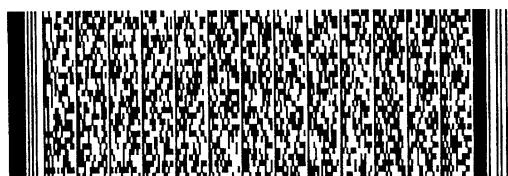
丁基。化學式 (A12) 至 (A19) 為三級丁基接到氮原子形成硝鹽自由基的化合物實例。

根據自由基的穩定性，較佳為將至少兩個烷基連接到的碳原子鍵結至形成硝鹽自由基的氮原子。特別是，當將氮原子鍵結至兩個各有至少兩個烷基連接的碳原子時，可預期提供更穩定的自由基化合物。在此的烷基較佳為甲基。化學式 (A12) 至 (A20) 及 (A24) 至 (A48) 顯示將有兩個甲基連接至的一個碳原子鍵結至形成硝鹽自由基的氮原子的化合物實例。

將芳基連接至形成硝鹽自由基的氮原子的化合物因為電子非定域化而預期為更穩定。根據穩定性，於此的芳香族基團較佳為經取代或未取代的苯基。化學式 (A13) 至 (A19) 及 (A21) 至 (A22) 顯示將芳基連接至形成硝鹽自由基的氮原子的化合物實例。

當形成硝鹽自由基的氮原子為雜環的一員，預期自由基的穩定性會改善，因為其可抑制硝鹽自由基的分子內反應。根據穩定性，在此的雜環較佳為吡啶氧環、吡咯氧環、或二氫吡咯氧環。化學式 (A23) 至 (A48) 顯示形成硝鹽自由基的氮原子為雜環的一員的化合物實例；明確地說，化學式 (A26) 至 (A30) 為吡啶氧環，化學式 (A31) 至 (A36) 為吡啶氧環，化學式 (A37) 至 (A41) 為吡啶氧環。

當硝鹽自由基形成氮羰基硝基氧結構，因為電子非定域化而預期為更穩定。化學式 (A43) 至 (A48) 顯示具有

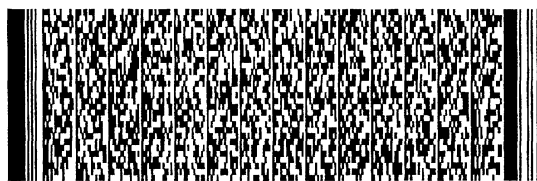


五、發明說明 (52)

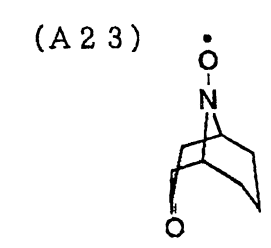
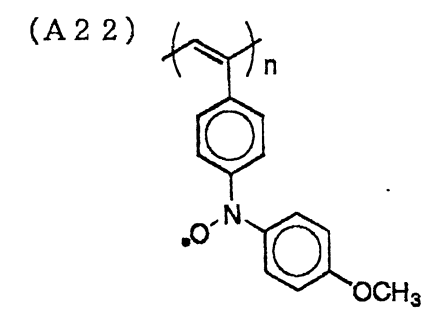
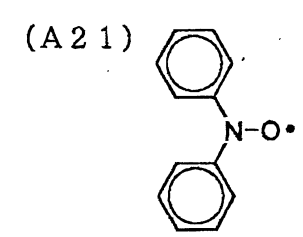
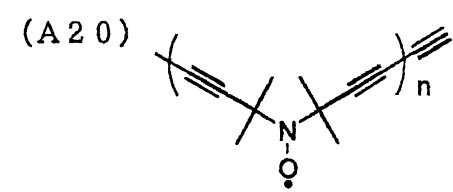
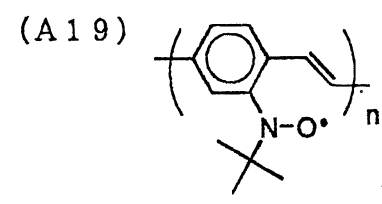
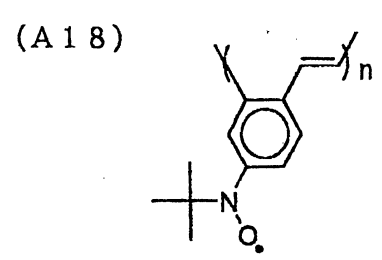
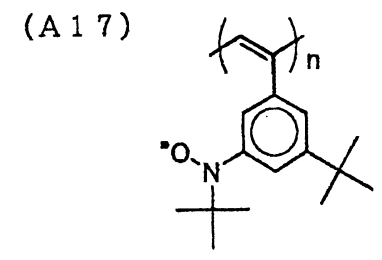
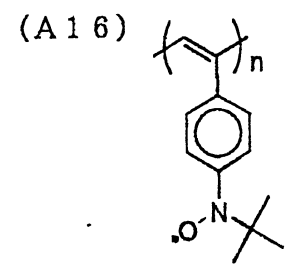
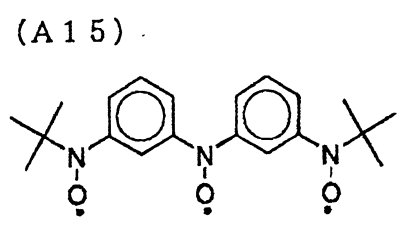
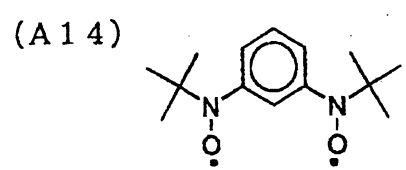
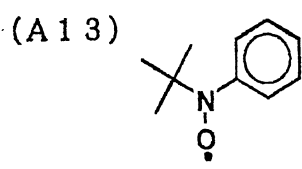
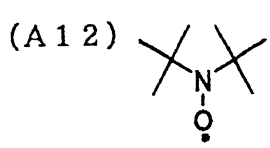
氮羰基硝基氧結構的化合物實例。

硝鹽自由基化合物為聚合物化合物的化合物為較佳，因為其抵擋電解質溶液的溶解而得到良好的穩定性，經長時間而不劣化。如此的聚合物化合物可為直鏈、環狀或分支鏈。此外，具有聚乙炔或聚二甲苯-次乙烯基鏈作為主鏈的化合物可為高度穩定，因為電子的非定域化。

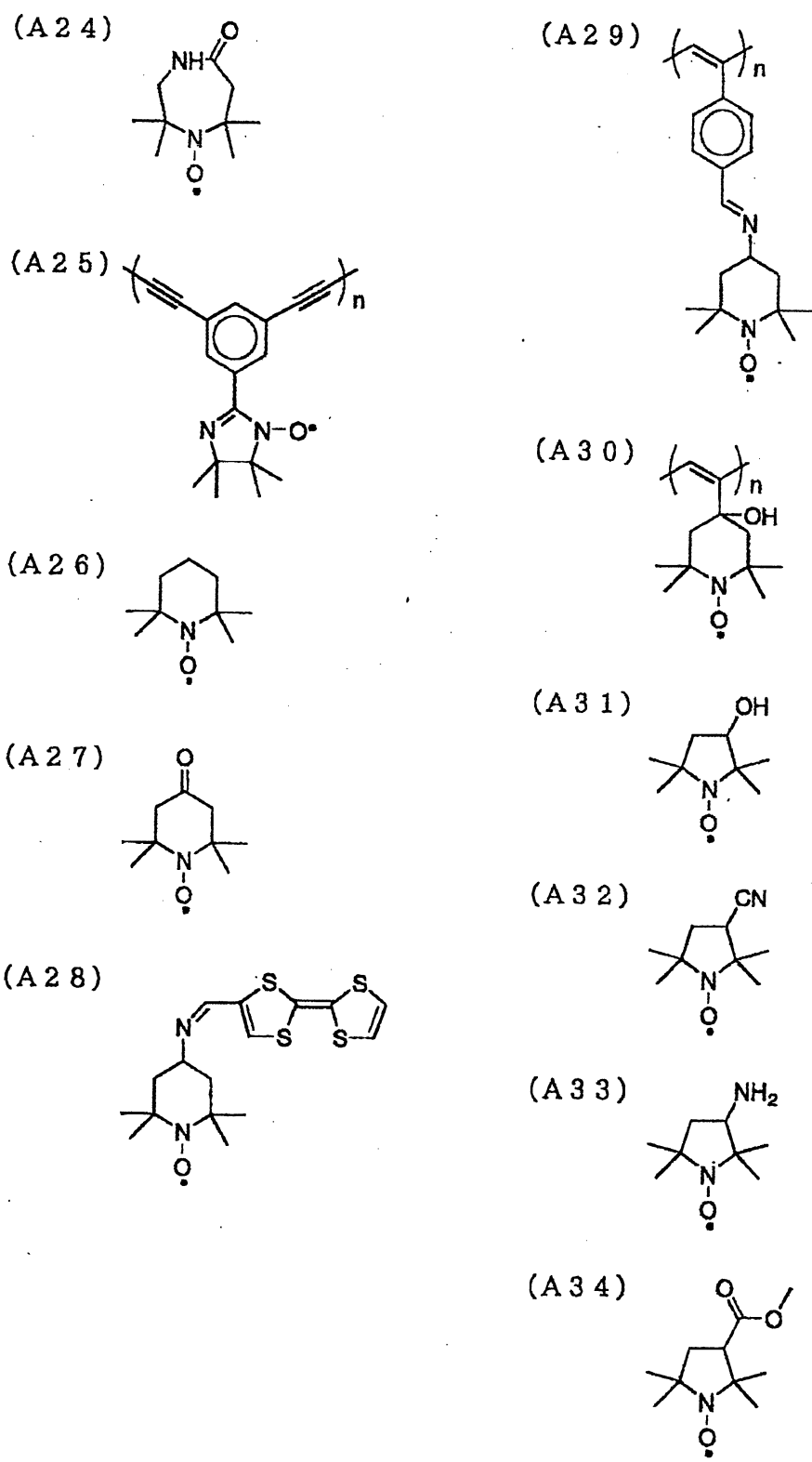
根據本發明的二次電池中，作為活性材料的硝鹽自由基化合物可為固體或溶液，在操作方面無任何限制。然而，按照充電/放電中的速率及效率而言，較佳為不溶於鹼性溶劑。於本發明中對於硝鹽自由基化合物的分子量並無限制，因此由具有低分子量的化合物到聚合物化合物之許多分子量可為令人滿意的。然而，根據其放電或充電狀態的穩定性，聚合物為較佳，特別是具有聚乙炔或聚二甲苯結構的聚合物自由基。將硝鹽自由基化合物形成聚合物化合物的化合物實例顯示於化學式 (A16) 至 (A20)、(A22)、(A25)、(A29)、(A30)、(A42) 及 (A46) 至 (A48)。明確地說，化學式 (A16)、(A17)、(A22)、(A29)、(A30) 及 (A46) 顯示具有聚乙炔鏈作為主鏈的化合物實例而化學式 (A18)、(A19) 及 (A47) 顯示具有聚二甲苯次乙烯鏈作為主鏈的化合物實例。



五、發明說明 (53)

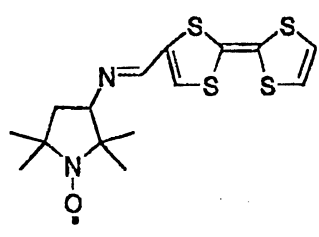


五、發明說明 (54)

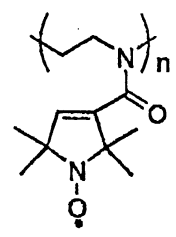


五、發明說明 (55)

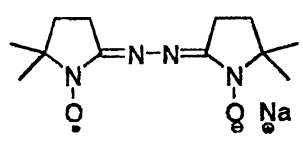
(A 3 5)



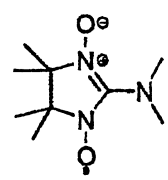
(A 4 2)



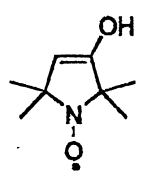
(A 3 6)



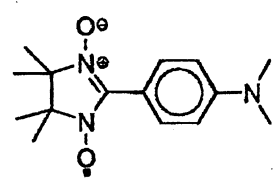
(A 4 3)



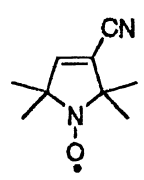
(A 3 7)



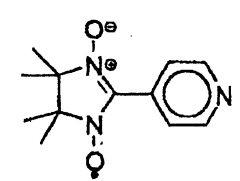
(A 4 4)



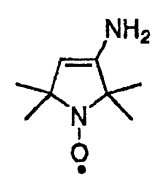
(A 3 8)



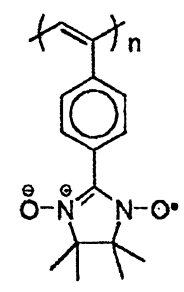
(A 4 5)



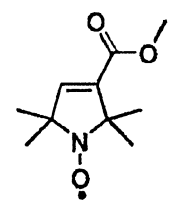
(A 3 9)



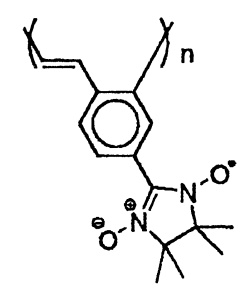
(A 4 6)



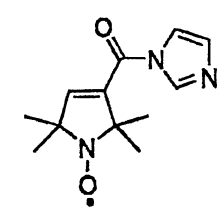
(A 4 0)



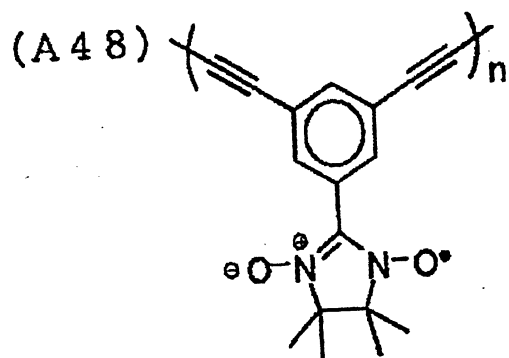
(A 4 7)



(A 4 1)



五、發明說明 (56)

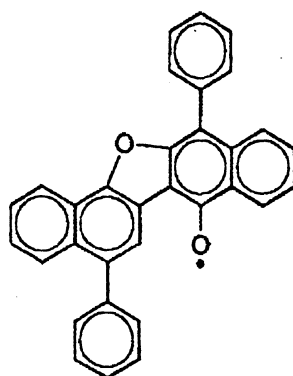


氧自由基化合物

用於本發明中的氧自由基化合物具有氧自由基於其分子結構中。根據自由基狀態的穩定性。其較佳具有芳氧自由基或半醌。

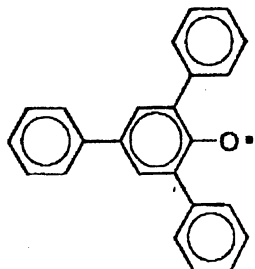
將氧自由基化合物的實例示於下。

B 1

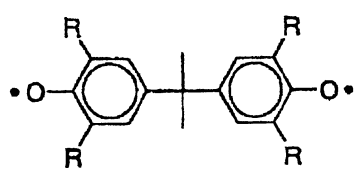


五、發明說明 (57)

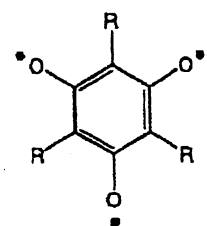
B 2



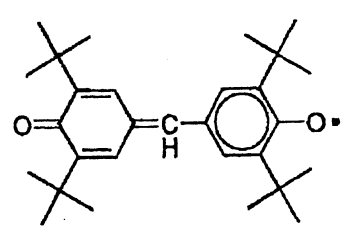
B 3



B 4

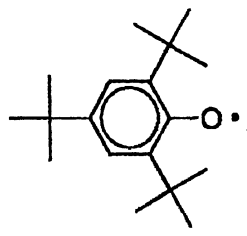


B 5

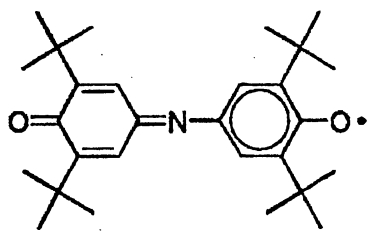


五、發明說明 (58)

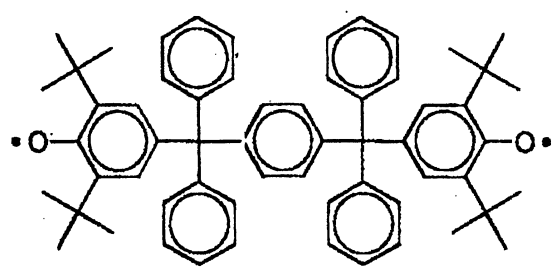
B 6



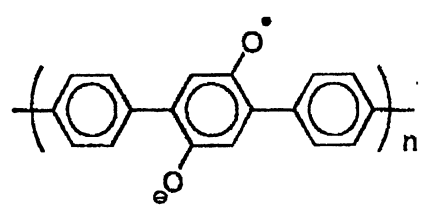
B 7



B 8

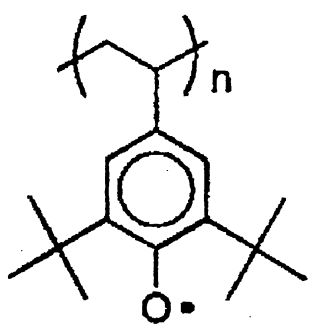


B 9

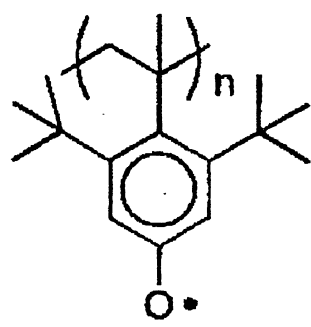


五、發明說明 (59)

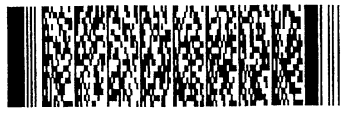
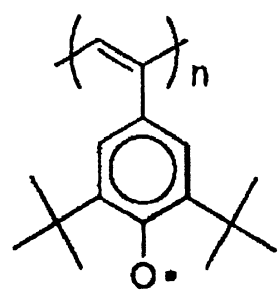
B 1 0



B 1 1

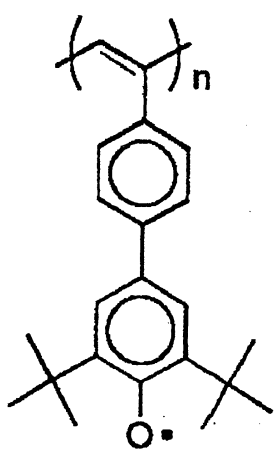


B 1 2

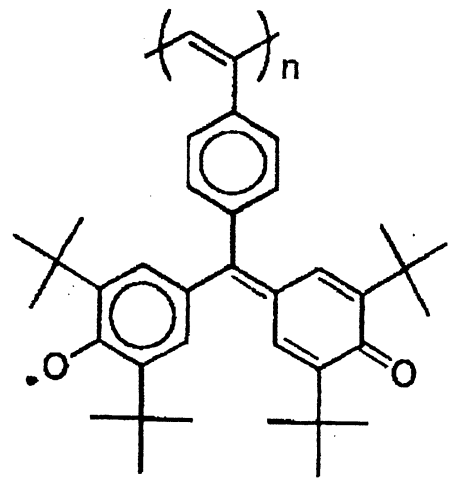


五、發明說明 (60)

B 1 3

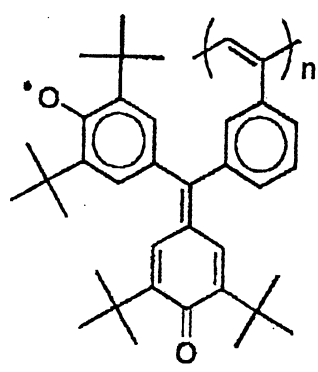


B 1 4

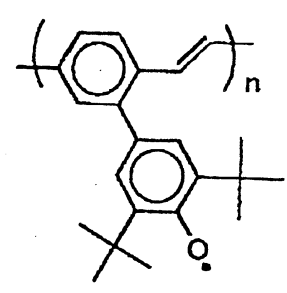


五、發明說明 (61)

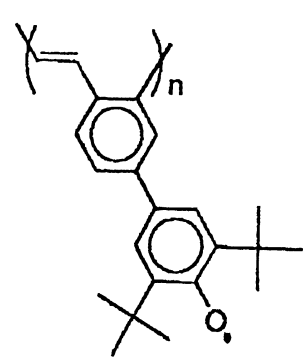
B 1 5



B 1 6

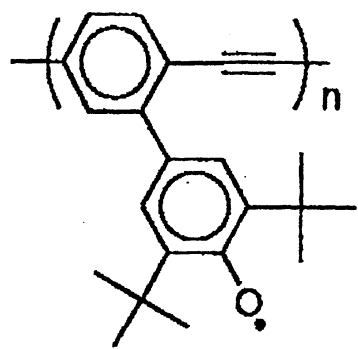


B 1 7

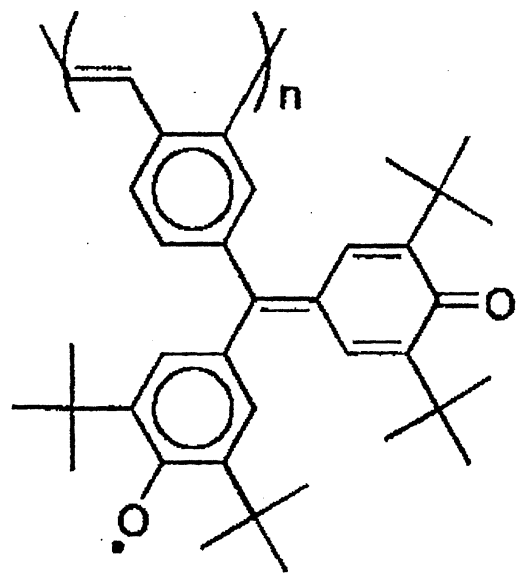


五、發明說明 (62)

B 1 8

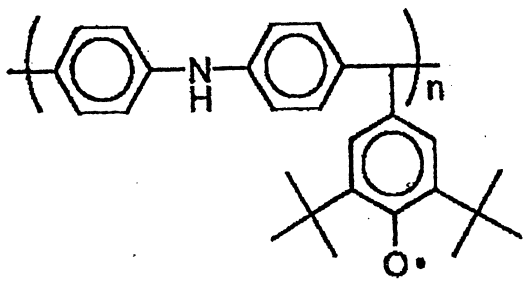


B 1 9

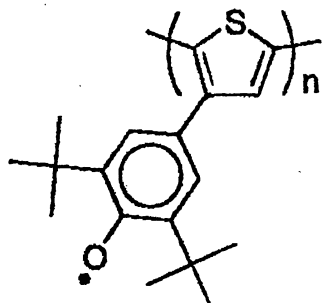


五、發明說明 (63)

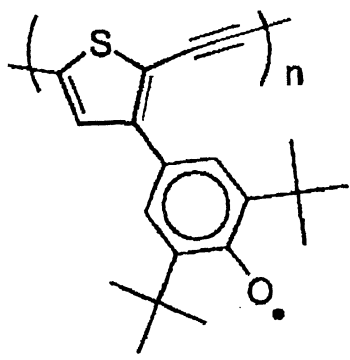
B 2 0



B 2 1

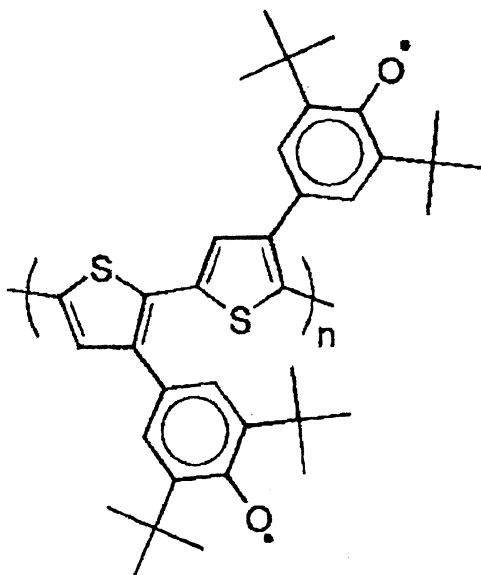


B 2 2

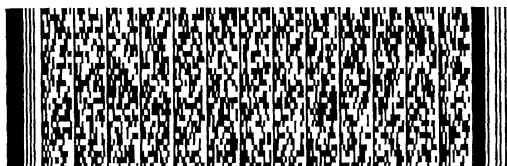


五、發明說明 (64)

B 2 3



具有芳氧自由基的化合物代表具有氧自由基的芳香族化合物如苯、萘及噻吩，而具有半醌的化合物代表由苯類及醌類化合物不完全氧化而形成的結構。具有芳氧自由基的化合物較佳為具有芳多元氧自由基或三級丁基。具有三級丁基的化合物為具有二-三級丁基苯氧自由基的化合物。具有芳氧自由基的化合物實例為示於化學式B1至3的化合物及其衍生物。具有芳多元氧自由基的化合物實例為示於化學式B4的化合物及其衍生物。具有二-三級丁基苯氧自由基的芳氧自由基化合物實例為示於化學式B5至8的化合物及其衍生物。半醌的實例為示於化學式B9的化合物



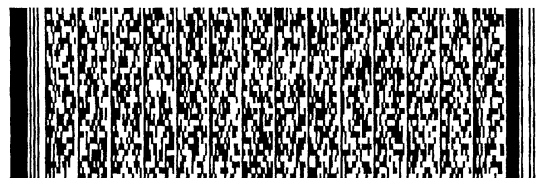
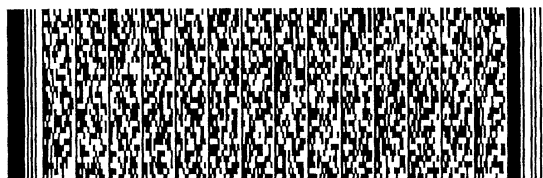
五、發明說明 (65)

及其衍生物。

根據本發明的二次電池中，作為活性材料的氧自由基化合物可為固體或溶液，在操作方面無任何限制。然而，按照充電/放電中的速率及效率而言，較佳為不溶於鹼性溶劑。於本發明中對於氧自由基化合物的分子量並無限制，因此由具有低分子量的化合物到聚合物化合物之許多分子量可為令人滿意的。然而，根據其放電或充電狀態的穩定性，聚合物為較佳，特別是具有聚烯、聚乙炔、聚二甲苯或五員芳族雜環結構的聚合物自由基化合物，最佳的是具有三度空間網狀結構的聚合物自由基化合物。具有聚烯結構的化合物實例為示於化學式B10至11的聚合物化合物及其衍生物。具有聚乙炔結構的化合物實例為示於化學式B12至15的聚合物化合物及其衍生物。具有聚二甲苯結構的化合物實例為示於化學式B16至20的聚合物化合物及其衍生物。具有五員芳族雜環結構的化合物實例為示於化學式B21至23的聚合物化合物及其衍生物。具有三度空間網狀結構的化合物實例為示於化學式B24的化合物及其衍生物。

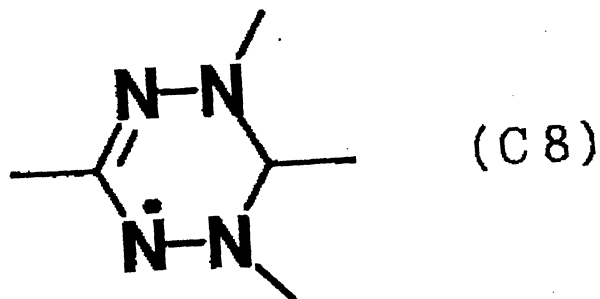
具有自由基於氮原子上的化合物

用於本發明中作為活性材料的具有自由基於氮原子上的化合物於其分子結構中具有自由基於氮原子上。此化合物的實例包括說明於O. Shimamuea等人所著"Yuriki Hannou"，東京Kagaku Dojin, 24-34頁中，具有自由基於胺基上的化合物；具有自由基於以化學式(C8)所表示之

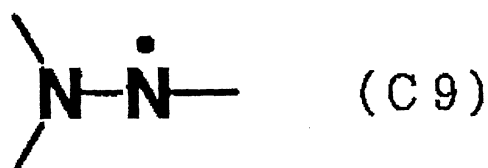


五、發明說明 (66)

弗德基上之化合物：

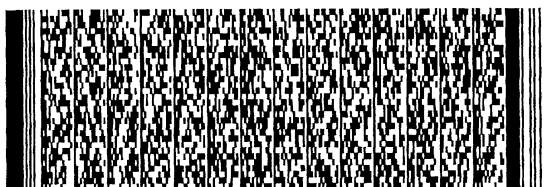


具有自由基於以化學式 (C9) 所表示之胍基上的化合物：



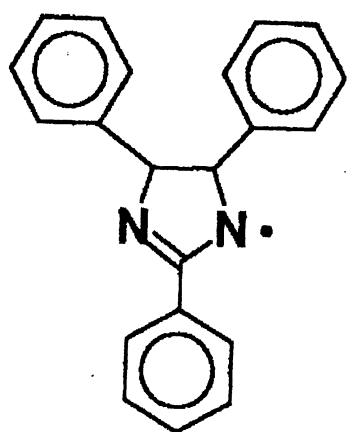
說明於S. Okawara 等人所著 "Kobunshi no Kagaku Hannou", Kagaku Dojin, 340-346 頁 (1972) 中的聚合物化合物。

更明確的實例包括以化學式 (C10) 所表示之洛飛鹼衍生物；以化學式 (C11) 所表示之四苯吡咯衍生物；以化學式 (C12) 所表示之吩噻嗪衍生物；以化學式 (C13) 所表示之2,2-二苯-1-苦味基胍衍生物；以化學式 (C14) 所表示之1,1,5,5-四苯-1,2,4,5-四氮-2-戊烯衍生物；以化學式 (C15) 所表示之1,3,5-三苯四氮六圓；以化學式

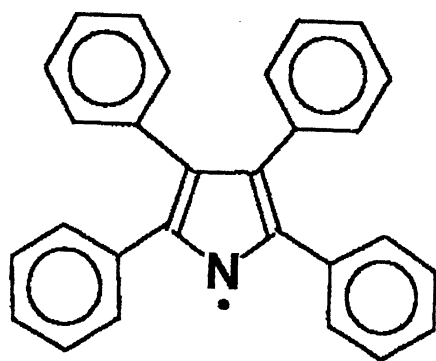


五、發明說明 (67)

(C16) 及 (C17) 所表示之具有三苯弗德基的化合物；以化學式 (C18) 至 (C25) 所表示之具有三苯弗德基的聚合物化合物；及以化學式 (C26) 及 (C28) 所表示之具有胺基三嗪結構的聚合物化合物。



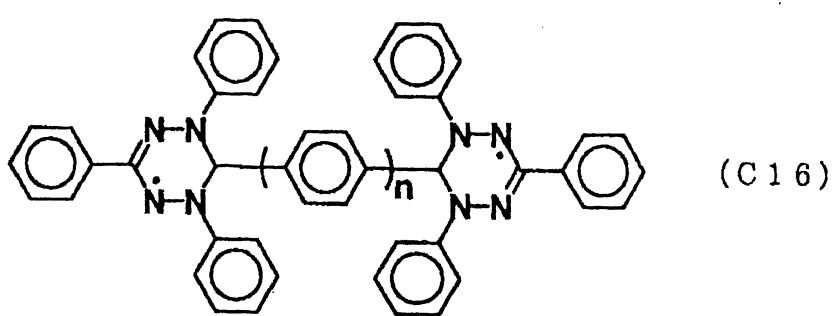
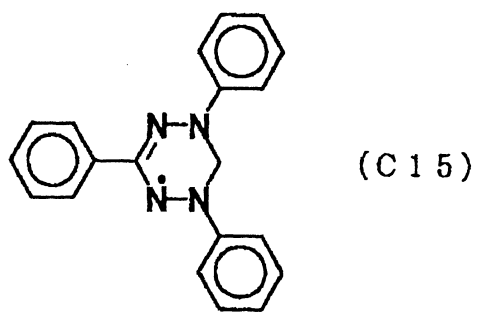
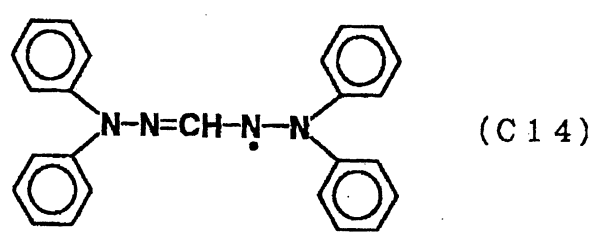
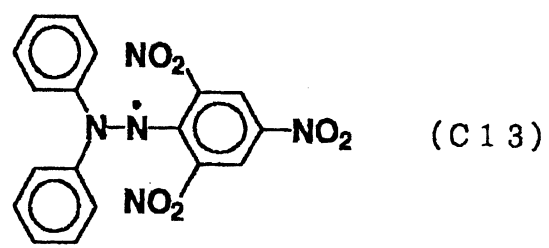
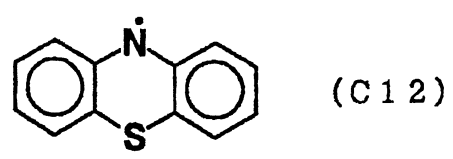
(C10)



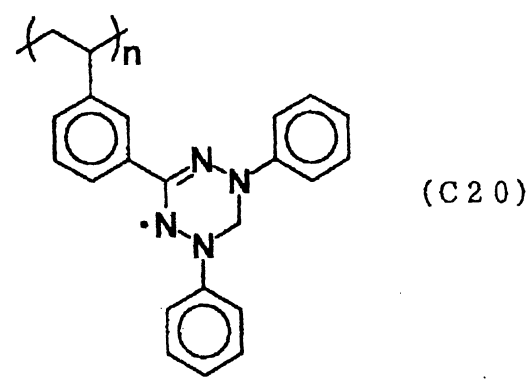
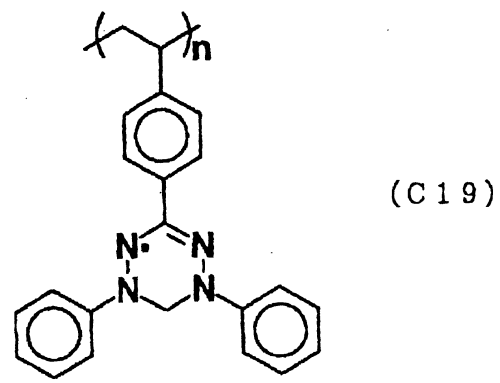
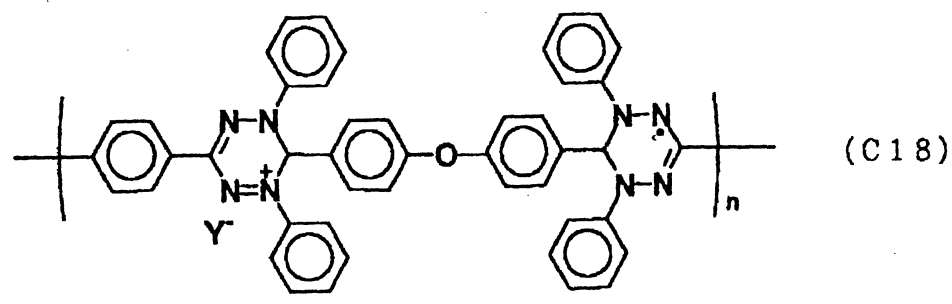
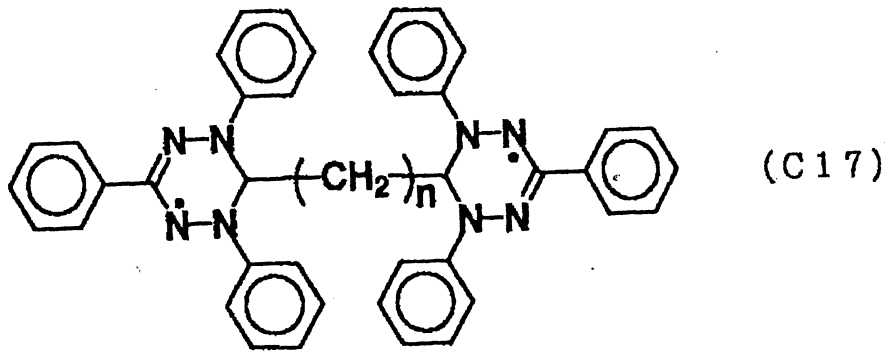
(C11)



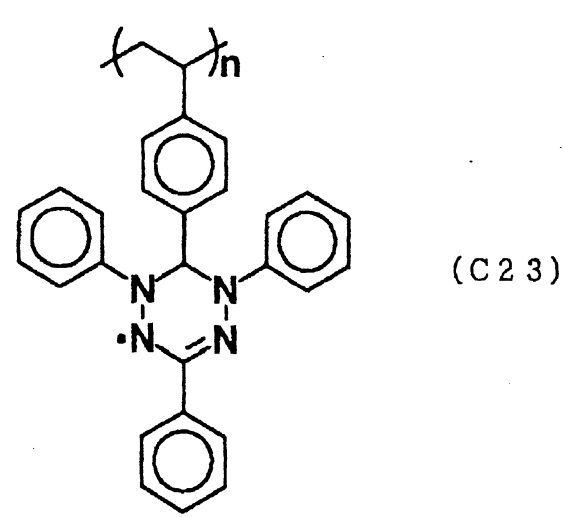
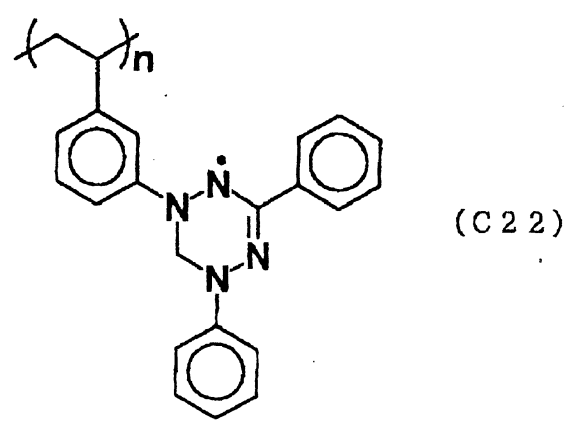
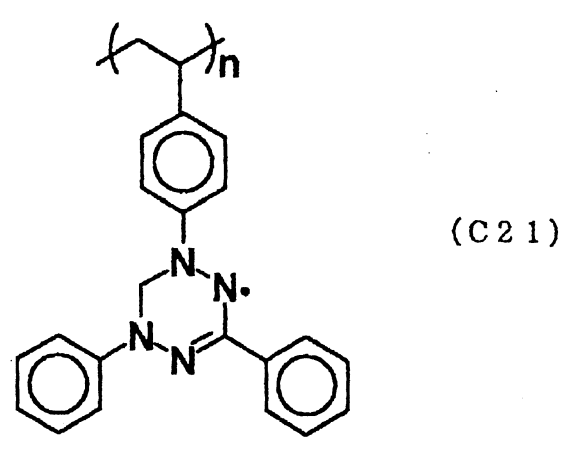
五、發明說明 (68)



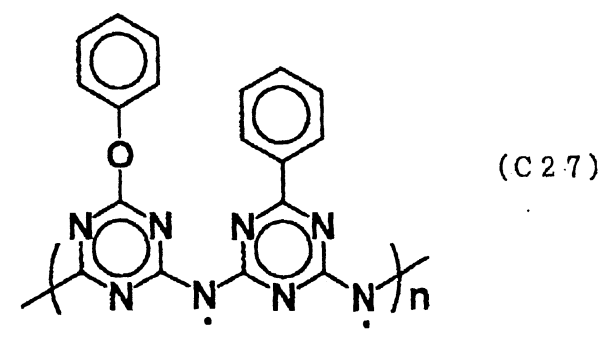
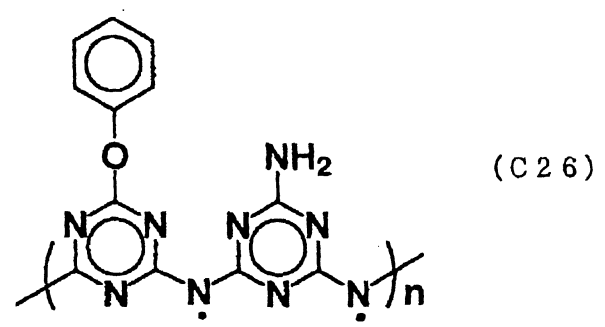
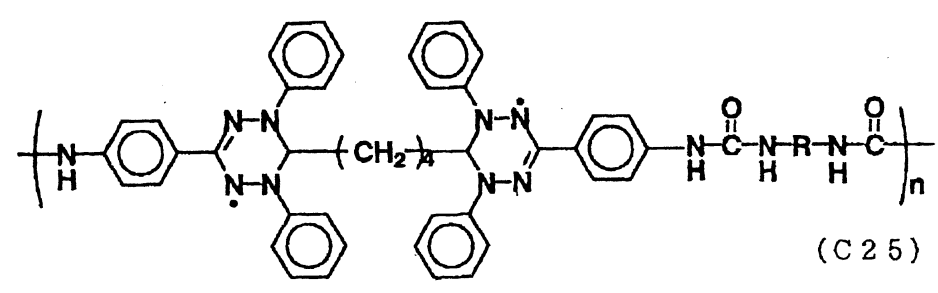
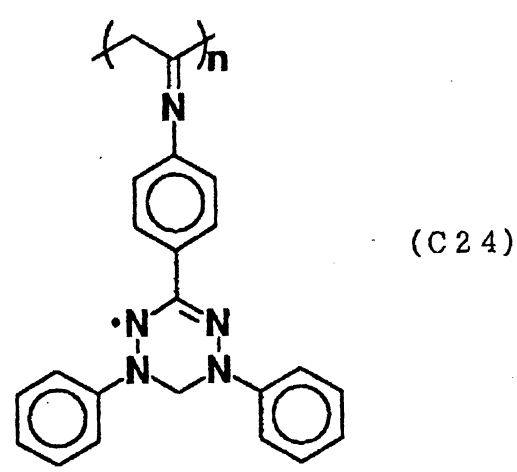
五、發明說明 (69)



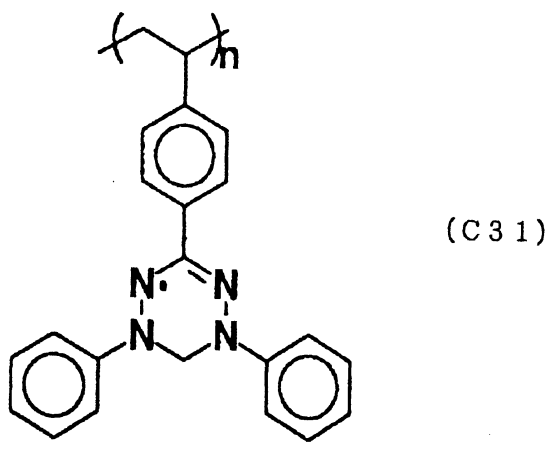
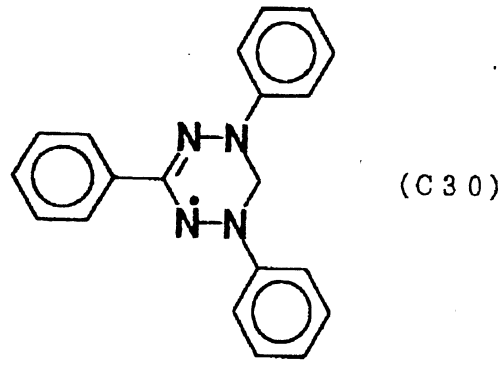
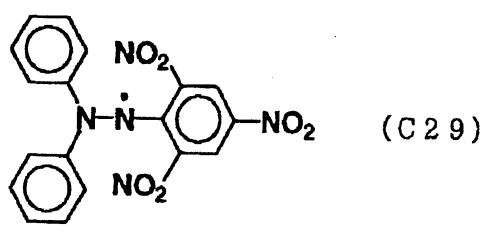
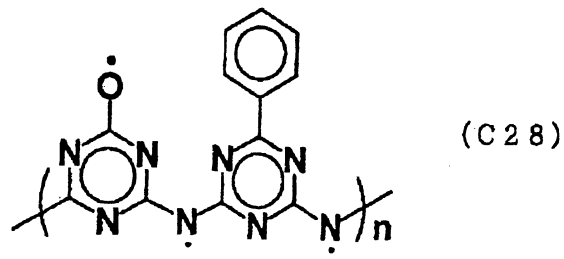
五、發明說明 (70)



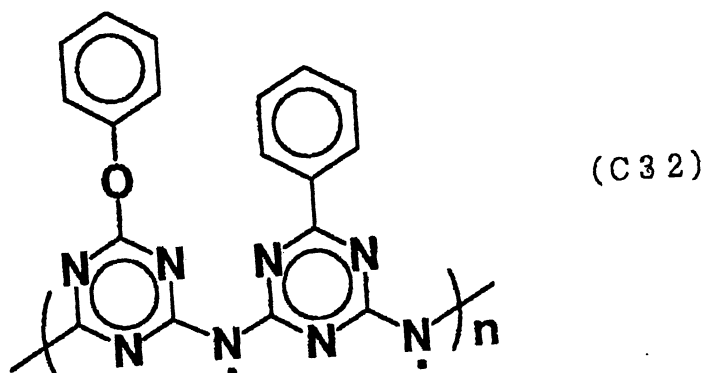
五、發明說明 (71)



五、發明說明 (72)



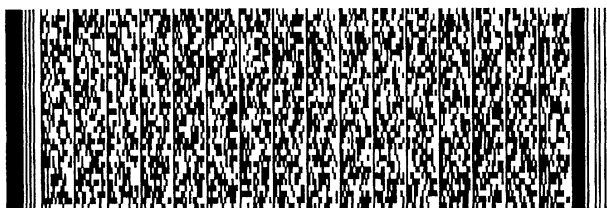
五、發明說明 (73)



於上式中， n 代表 1 至 8 的整數；

於上式 C25 中， R 代表，例如，環烯或芳族基團；

於本發明中對於具有自由基於氮原子上的化合物之分子量並無限制，因此需要時可使用由聚合物化合物之具有低分子量的化合物。聚合物化合物與具有低分子量的化合物比較通常在電解質溶液中有較低的溶解度，以致於由於溶解於電解質溶液中引起的容量減少較小。聚合物化合物的實例包括具有以化學式 C18 至 C28，C31 及 C32 代表任何其中結構的化合物，及具有聚烯、聚乙炔、聚二甲苯或五員芳族雜環結構的聚合物化合物。聚合物化合物可具有三度空間網狀結構。在本發明的二次電池中，作為活性材料的具有自由基於氮原子上的化合物可為固體或可被溶解或分散於電解質中。當以固體使用時，其較佳可為不溶或難溶於電解質溶液，因為由於溶解於電解質溶液中引起的容量



五、發明說明 (74)

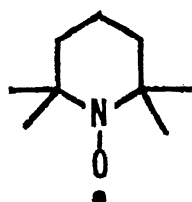
降低可被減至最少。在本發明的二次電池中，作為活性材料的具有自由基於氮原子上的化合物通常單獨使用，或以兩種或多種或其他種類活性材料合併。

實例

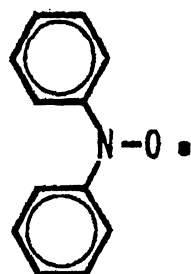
將更明確地將本發明參照實例說明。

用於實例1至5的化合物如下列。

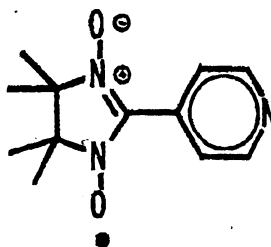
formula 1



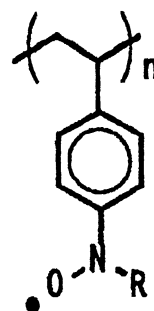
formula 2



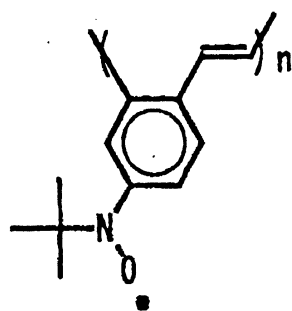
formula 3



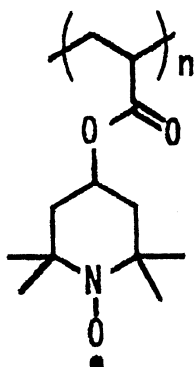
formula 4



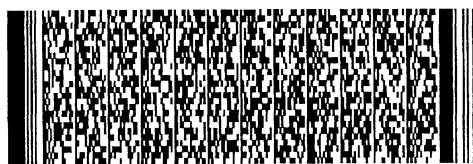
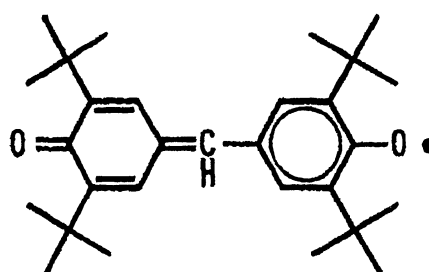
formula 5



formula 6

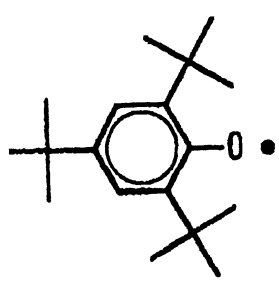


formula 7

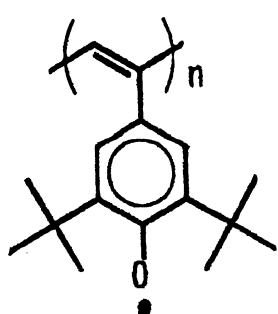


五、發明說明 (75)

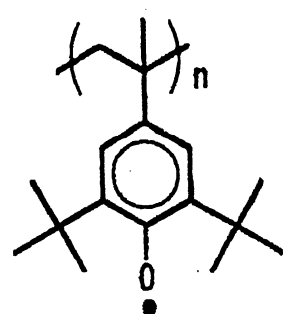
formula 8



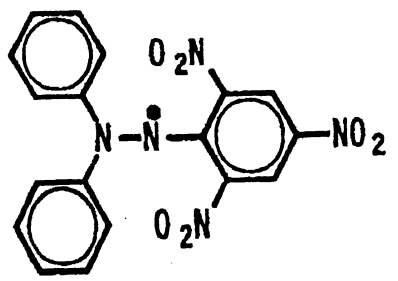
formula 9



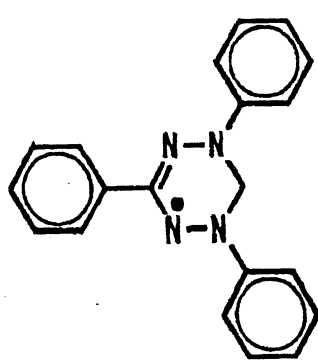
formula 10



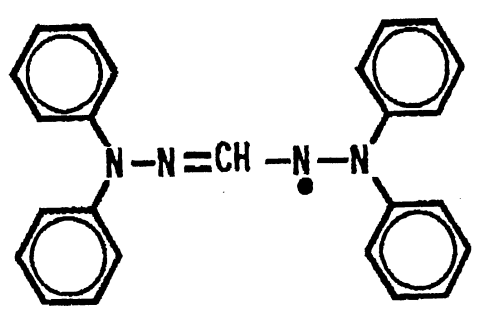
formula 11



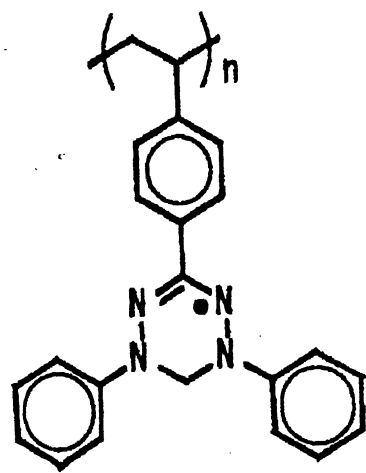
formula 12



formula 13

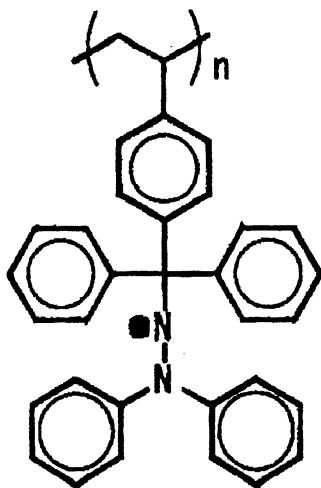


formula 14

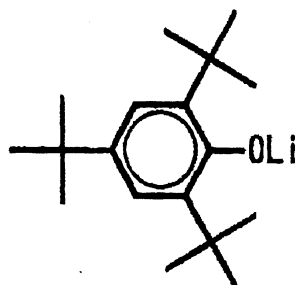


五、發明說明 (76)

formula15



formula16

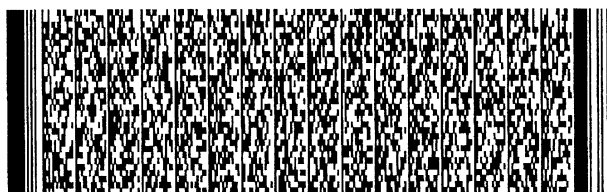


實例1

將裝設有氣體純化器的乾燥盒中，於氬大氣下，混合60毫克偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物及140毫克含有1莫耳/升 LiPF_6 電解質鹽於伸乙基碳酸酯/伸丙基碳酸酯1:1混合物之電解質溶液。將1130毫克四氫呋喃加入至此混合物中，並將混合物溶解以製備於四氫呋喃中膠狀電解質的溶液。

在不同的玻璃容器中放入30毫克具有分子結構以化學式1所表示之2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧

(tetramethylpiperidoxyl; TEMPO) 自由基，其為硝鹽自由基化合物，作為自由基化合物，而後放入60毫克石墨粉作為導電助劑，及200毫克上述於四氫呋喃中膠狀電解



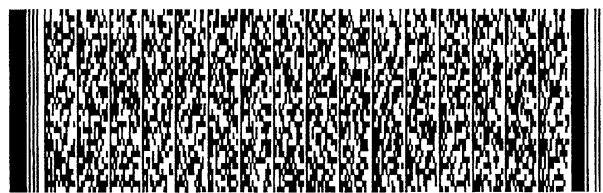
五、發明說明 (77)

質的溶液作為離子導電助劑，並將混合物混合。將1000毫克四氫呋喃加入至此混合物中，並將混合物進一步混合直到變成均勻一相而呈現黑泥漿狀。而後，將200毫克泥漿逐滴加到具有導線的鋁箔（面積： $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ ，厚度： $100\text{ }\mu\text{m}$ ）的表面上，將泥漿利用金屬棒展開使得總表面變得平均。將之置於室溫下60分鐘以蒸發溶劑（四氫呋喃），並在鋁箔上形成含有TEMPO自由基的有機化合物層。

將塗佈的膜部分取出，磨碎並以電子自旋共振光譜測量。以型號JEOL-JES-FR30 ESR光譜儀，在條件為微波功率4mW，調節頻率100kHz及調節寬度 $79\text{ }\mu\text{T}$ 於範圍 $335.9\text{ mT} \pm 5\text{ mT}$ 下來決定自旋濃度。藉由將如上述所得ESR光譜第一衍生型積分兩次而決定吸收面積強度，並與相同條件下測量的已知樣品的吸收面積強度比較，而決定自旋濃度。結果，自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上，顯示形成於起始狀態的自由基。

將1400毫克含有1莫耳/升 LiPF_6 電解質鹽於伸乙基碳酸酯/伸丙基碳酸酯1:1混合物加入至600毫克偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物中，而後再加入11.3克四氫呋喃，將此混合物於室溫下攪拌。偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物溶解後，將混合物塗佈於階梯形玻璃板至厚度1mm。將其靜置1小時來自動蒸發四氫呋喃，以在玻璃板上提供具有厚度 $150\text{ }\mu\text{m}$ 的膠狀電解質膜。

將切成 $2.0\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ 的膠狀電解質膜層壓於已有含TEMPO自由基的有機化合物層形成於其上的鋁箔上。而後



五、發明說明 (78)

在鋁箔上再層壓附導線具有鋰膜的銅箔（厚度：鋰膜為30 μm 而銅箔為20 μm ）。將整個產物用5 mm厚度的聚四氟乙烯薄片夾起來並壓平而製成二次電池。

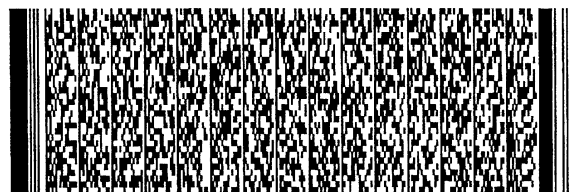
對於如此製備的二次電池，利用具有含TEMPO自由基的有機化合物層的鋁箔作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流0.1mA來進行放電。結果說明於圖3中，其中可發現電壓高水平為約2.3V，代表此電池作用為二次電池。放電後，將含TEMPO自由基的化合物層部分自樣品移出，將之如上述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{19} 自旋/克以下。顯示放電後，TEMPO自由基與鋰離子形成鍵結，導致氧化還原反應缺乏有效的自由基。

將如上述製備的另一二次電池根據充電/放電電壓變化來評估。將10次充電/放電循環後所得的結果說明於圖4中，其中在重複充電/放電後於放電曲線中可見到一高水平，代表此電池仍作用為二次電池。

利用以化學式2, 3及4至6的聚合物化合物代替實例1中的TEMPO自由基作為硝鹽自由基化合物來製備二次電池。彼等也如同實例1中所述，作用為二次電池。

比較實例1

在實例1中的玻璃容器中混合導電助劑、離子導電助劑、伸乙基碳酸酯及伸丙基碳酸酯混合溶液及四氫呋喃以製備如實例1中所述的黑泥漿，除了無TEMPO自由基存在。而後，如實例1中所述在鋁箔上形成無TEMPO自由基的化合物層。將此層的部分取出並如實例1中所述以電子自旋共



五、發明說明 (79)

振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{19} 自旋/克以下，顯示較小的自由基濃度。

將實例1中的膠狀電解質膜層壓於已有不含TEMPO自由基的化合物層形成於其上的鋁箔上，再將實例1中具有鋰膜的銅箔進一步層壓。將整個產物如實例1中所述用聚四氟乙烯薄片夾起來並壓平而製成二次電池。

對於如此製備的二次電池，利用具有不含TEMPO自由基的化合物層的鋁箔作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流0.1mA來進行放電。將結果說明於圖3中。此電池不呈現作用為二次電池的性能。當施加固定電流0.1mA來嘗試充電，電壓立即超過3.0V，放電後於電壓曲線中並無觀察到高水平。顯示具此結構的電池並不作用為二次電池。

實例2

在實例1中的玻璃容器中混合導電助劑、離子導電助劑、伸乙基碳酸酯及伸丙基碳酸酯混合溶液及四氫呋喃以製備如實例1中所述的黑泥漿，除了將TEMPO自由基以具有化學式7所表示之分子結構的苯氧基自由基化合物代替。而後，如實例1中所述在鋁箔上形成含有苯氧基自由基的化合物層。將此層的部分取出並如實例1中所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上，顯示形成於起始狀態的自由基。

接著依序於已有含苯氧基自由基的化合物層的鋁箔上層壓實例1中的膠狀電解質膜及具有鋰膜的銅箔。而後，



五、發明說明 (80)

將整個產物用聚四氟乙烯薄片夾起來並壓平而製成如實例1中所述的二次電池。

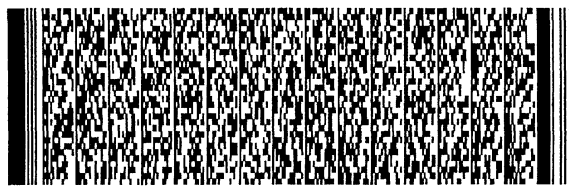
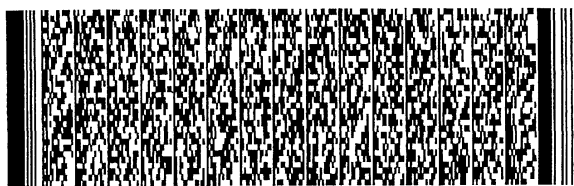
對於如此製備的二次電池，利用具有含苯氧基自由基的化合物層的鋁箔作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流0.1mA來進行放電。將結果說明於圖3中，其中可發現電壓高水平為約2.3V、2.0V及1.5V，代表此電池作用為二次電池。放電後，將含苯氧基自由基的化合物層部分自樣品移出，將之如實例1中所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{19} 自旋/克以下。顯示放電後，苯氧基自由基與鋰離子形成鍵結，導致氧化還原反應缺乏有效的自由基。

如實例1中所述將隨著充電/放電於電壓變化做評估。所得的結果顯示可將此電池重複充電/放電，也作用為二次電池。

利用以化學式8、9及10所表示之聚合物化合物代替實例2中使用的苯氧基自由基作為苯氧基自由基化合物來製備二次電池。彼等也如同實例2中所述，作用為二次電池。

實例3

在實例1中的玻璃容器中混合導電助劑、離子導電助劑、伸乙基碳酸酯及伸丙基碳酸酯混合溶液及四氫呋喃以製備如實例1中所述的黑泥漿，除了將TEMPO自由基以具有化學式11所表示之分子結構的2,2-二苯基-1-苦味基肼自由基(DPPH, 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl 自由基)，



五、發明說明 (81)

一種肼自由基化合物，代替。

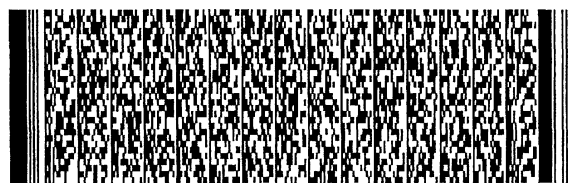
而後，如實例1中所述在鋁箔上形成含有DPPH自由基的化合物層。將此層的部分取出並如實例1中所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上，顯示形成於起始狀態的自由基。

接著依序於已有含DPPH自由基的化合物層的鋁箔上層壓實例1中的膠狀電解質膜及具有鋰膜的銅箔。而後，將整個產物用聚四氟乙烯薄片夾起來並壓平而製成如實例1中所述的二次電池。

對於如此製備的二次電池，利用具有含DPPH自由基的化合物層的鋁箔作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流0.1mA來進行放電。將結果說明於圖3中，其中可發現電壓高水平為約3.1V及2.5V，代表此電池作用為二次電池。放電後，將含苯氧基自由基的化合物層部分自樣品移出，將之如實例1中所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{19} 自旋/克以下。顯示放電後，DPPH自由基與鋰離子形成鍵結，導致氧化還原反應缺乏有效的自由基。

如實例1中所述將隨著充電/放電於電壓變化做評估。所得的結果顯示可將此電池重複充電/放電，也作用為二次電池。

利用以化學式12、13、14及15所表示之聚合物化合物代替實例3中使用的DPPH自由基作為肼自由基化合物來製備二次電池。彼等也如同實例3中所述，作用為二次電



五、發明說明 (82)

池。

實例4

在實例1中的玻璃容器中混合導電助劑、離子導電助劑、伸乙基碳酸酯及伸丙基碳酸酯混合溶液及四氫呋喃以製備如實例1中所述的黑泥漿，除了將TEMPO自由基以具有化學式16所表示之分子結構的2,4,6-三-三級丁基-苯氧化鋰代替。而後，如實例1中所述在鋁箔上形成含有2,4,6-三-三級丁基-苯氧化鋰的化合物層。將此層的部分取出並如實例1中所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{19} 自旋/克以下，顯示無自由基於起始狀態。

接著依序於已有含2,4,6-三-三級丁基-苯氧化鋰的化合物層的鋁箔上層壓實例1中的膠狀電解質膜及具有鋰膜的銅箔。而後，將整個產物用聚四氟乙烯薄片夾起來並壓平而製成如實例1中所述的二次電池。

對於如此製備的二次電池，利用具有含2,4,6-三-三級丁基-苯氧化鋰的化合物層的鋁箔作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流0.1mA來進行放電。當電池電壓變成3.0V，將電壓維持固定。當電流值變為0.01mA時將充電終止。5分鐘中斷後，將放電再開始而得到放電曲線。於此曲線中，可發現一高水平於約2.3V，代表此電池作用為二次電池。充電後立即將含2,4,6-三-三級丁基-苯氧化鋰的化合物層部分自樣品移出，將之如實例1中所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上。顯示充電後，將2,4,6-三-三級丁基-苯氧化鋰轉變為



五、發明說明 (83)

2, 4, 6-三-三級丁基-苯氧自由基。

如實例1中所述將隨著充電/放電於電壓變化做評估。所得的結果顯示可將此電池重複充電/放電，也作用為二次電池。

實例5

如實例4中所述在鋁箔上形成含有2, 4, 6-三-三級丁基-苯氧化鋰的化合物層。將此層的部分取出並如實例1中所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{19} 自旋/克以下，顯示無自由基於起始狀態。

而後，在厚度 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的銅箔上倒入由聚偏二氟乙烯、N-甲基-2-四氫吡咯酮、粉末狀石油焦煤及乙炔黑以重量比1:30:20:1混合而製備的泥漿並以金屬棒將泥漿平均。減壓 100°C 乾燥2小時後，將產物切成 $1.5\text{ cm}\times 1.5\text{ cm}$ 的大小以提供含有粉末狀石油焦煤的電極層。

接著依序於已有含2, 4, 6-三-三級丁基-苯氧化鋰的化合物層的鋁箔上層壓實例4中的膠狀電解質膜及含有粉末狀石油焦煤的電極層。而後，將整個產物用聚四氟乙烯薄片夾起來並壓平而製成如實例1中所述的二次電池。

對於如此製備的二次電池，利用具有含2, 4, 6-三-三級丁基-苯氧化鋰的化合物層的鋁箔作為正極，具有粉末狀石油焦煤層的銅箔作為負極，以固定電流 0.1 mA 來進行放電。當電池電壓變成 3.0 V ，將電壓維持固定。當電流值變為 0.01 mA 時將充電終止。5分鐘中斷後，將放電開始而得到放電曲線。於此曲線中，可發現一高水平於約 2.0 V ，



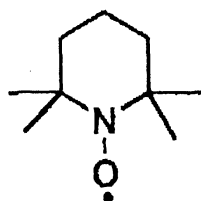
五、發明說明 (84)

代表此電池作用為二次電池。充電後立即將含2, 4, 6-三-三級丁基-苯氧化鋰的化合物層部分自樣品移出，將之如實例1中所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上。顯示充電後，將2, 4, 6-三-三級丁基-苯氧化鋰轉變為2, 4, 6-三-三級丁基-苯氧自由基。如實例1中所述將隨著充電/放電於電壓變化做評估。所得的結果顯示可將此電池重複充電/放電，也作用為二次電池。

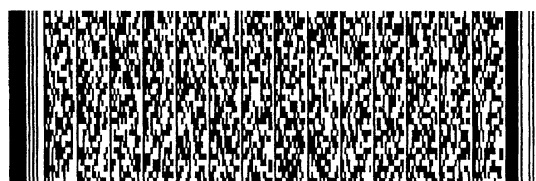
實例6

將裝設有氣體純化器的乾燥盒中的玻璃容器中，於氬大氣下，依序放置50毫克具有分子結構以化學式(A26)所表示之2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧(TEMPO α)自由基及60毫克石墨粉作為導電助劑。將20毫克偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物及1克四氫呋喃加入至此混合物中，並將混合物攪拌數分鐘直到變成均勻一相而呈現黑泥漿狀。將使用的TEMPO α 自由基樣品如實例1中所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上。

(A26)



而後，將200毫克泥漿逐滴加到具有導線的鋁箔（面積：1.5 cm x 1.5 cm，厚度：100 μ m）的表面上，將泥漿利



五、發明說明 (85)

用金屬棒展開使得總表面變得平均。將之置於室溫下60分鐘以蒸發溶劑（四氫呋喃），並在鋁箔上形成含有TEMPO α 自由基層。

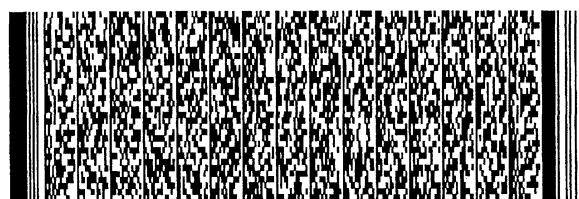
將1400毫克含有1莫耳/升 LiPF_6 作為電解質鹽於伸乙基碳酸酯/伸丙基碳酸酯1:1混合物加入至600毫克偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物中，而後再加入11.3克四氫呋喃，將此混合物於室溫下攪拌。偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物溶解後，將混合物塗佈於階梯形玻璃板。將其靜置1小時來自動蒸發四氫呋喃，以在玻璃板上提供具有厚度1 mm的數膜。

將切成2.0 cm x 2.0 cm的膠狀電解質膜層壓於如上述製備已有含TEMPO α 自由基的電極層的鋁箔上。而後在鋁箔上再層壓附導線具有鋰膜的銅箔（厚度：鋰膜為30 μm 而銅箔為20 μm ）。將整個產物用5 mm厚度的聚四氟乙烯薄片夾起來並壓平而製成二次電池。

對於如此製備的二次電池，利用具有含TEMPO α 自由基的電極層作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流0.1 mA來進行放電，顯示此電池作用為二次電池。將此二次電池重複充電/放電顯示此電池作用為二次電池能夠充電/放電循環10次以上。

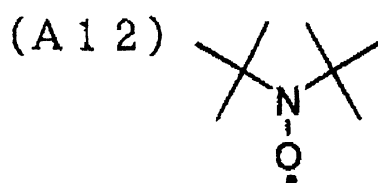
實例7

將裝設有氣體純化器的乾燥盒中的玻璃容器中，於氬大氣下，依序放置50毫克具有分子結構以化學式（A12）所表示之二丁基硝鹽（dibutyl nitroxyl; DBNO）自由基



五、發明說明 (86)

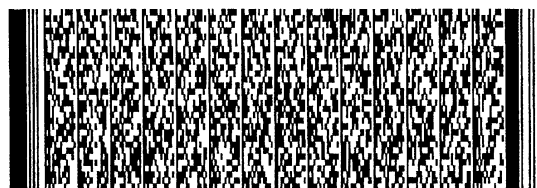
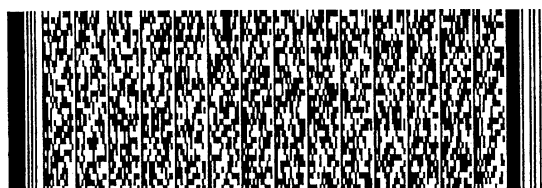
及60毫克石墨粉作為導電助劑。將20毫克偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物及1克四氫呋喃加入至此混合物中，並將混合物攪拌數分鐘直到變成均勻一相而呈現黑泥漿狀。將使用的DBNO自由基樣品如實例1中所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上。



而後，將200毫克該泥漿逐滴加到具有導線的鋁箔（面積：1.5 cm x 1.5 cm，厚度：100 μ m）的表面上，將泥漿利用金屬棒展開使得總表面變得平均。將之置於室溫下60分鐘以蒸發溶劑（四氫呋喃），並在鋁箔上形成含有DBNO自由基層。

將1400毫克含有1莫耳/升 LiPF_6 作為電解質鹽於伸乙基碳酸酯/伸丙基碳酸酯1:1混合物加入至600毫克偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物中，而後再加入11.3克四氫呋喃，將此混合物於室溫下攪拌。偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物溶解後，將混合物塗佈於階梯形玻璃板。將其靜置1小時來自動蒸發四氫呋喃，以在玻璃板上提供具有厚度1 mm的數膜。

將切成2.0 cm x 2.0 cm的膠狀電解質膜層壓於如上述製備已有含DBNO自由基的電極層的鋁箔上。而後在鋁箔上再



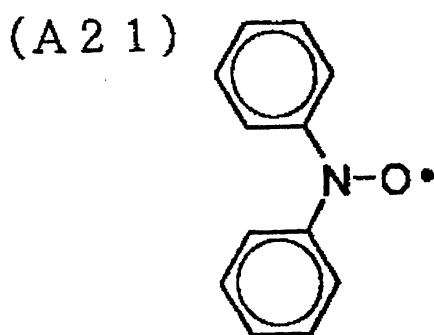
五、發明說明 (87)

層壓附導線具有鋰膜的銅箔（厚度：鋰膜為 $30\text{ }\mu\text{m}$ 而銅箔為 $20\text{ }\mu\text{m}$ ）。將整個產物用 5 mm 厚度的聚四氟乙烯薄片夾起來並壓平而製成二次電池。

對於如此製備的二次電池，利用具有含DBNO自由基的電極層作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流 0.1 mA 來進行放電，顯示此電池作用為二次電池。將此二次電池重複充電/放電顯示此電池作用為二次電池能夠充電/放電循環10次以上。

實例8

將裝設有氣體純化器的乾燥盒中的玻璃容器中，於氬大氣下，依序放置50毫克具有分子結構以化學式(A21)所表示之二苯基硝鹽(diphenylnitroxyl; DPNO)自由基及60毫克石墨粉作為導電助劑。將20毫克偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物及1克四氫呋喃加入至此混合物中，並將混合物攪拌數分鐘直到變成均勻一相而呈現黑泥漿狀。將使用的DPNO自由基樣品如實例1中所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上。



五、發明說明 (88)

而後，將200毫克該泥漿逐滴加到具有導線的鋁箔（面積： $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ ，厚度： $100\text{ }\mu\text{m}$ ）的表面上，將泥漿利用金屬棒展開使得總表面變得平均。將之置於室溫下60分鐘以蒸發溶劑（四氫呋喃），並在鋁箔上形成含有DPNO自由基層。

將1400毫克含有1莫耳/升 LiPF_6 作為電解質鹽於伸乙基碳酸酯/伸丙基碳酸酯1:1混合物加入至600毫克偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物中，而後再加入11.3克四氫呋喃，將此混合物於室溫下攪拌。偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物溶解後，將混合物塗佈於階梯形玻璃板。將其靜置1小時來自動蒸發四氫呋喃，以在玻璃板上提供具有厚度1mm的敷膜。

將切成 $2.0\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ 的膠狀電解質膜層壓於如上述製備已有含DPNO自由基的電極層的鋁箔上。而後在鋁箔上再層壓附導線具有鋰膜的銅箔（厚度：鋰膜為 $30\text{ }\mu\text{m}$ 而銅箔為 $20\text{ }\mu\text{m}$ ）。將整個產物用5mm厚度的聚四氟乙烯薄片夾起來並壓平而製成二次電池。

對於如此製備的二次電池，利用具有含DPNO自由基的電極層作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流0.1mA來進行放電，顯示此電池作用為二次電池。將此二次電池重複充電/放電顯示此電池作用為二次電池能夠充電/放電循環10次以上。

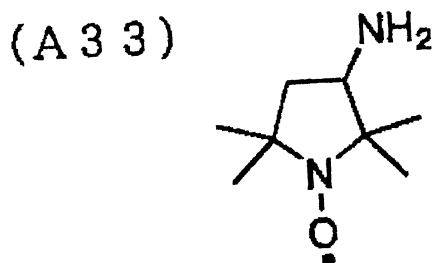
實例9

將裝設有氣體純化器的乾燥盒中的玻璃容器中，於氫



五、發明說明 (89)

大氣下，依序放置50毫克具有分子結構以化學式 (A33) 所表示之3-胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧 (TEMPO β) 自由基及60毫克石墨粉作為導電助劑。將20毫克偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物及1克四氫呋喃加入至此混合物中，並將混合物攪拌數分鐘直到變成均勻一相而呈現黑泥漿狀。將使用的自由基樣品如實例1中所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上。



而後，將200毫克該泥漿逐滴加到具有導線的鋁箔（面積：1.5 cm x 1.5 cm，厚度：100 μ m）的表面上，將泥漿利用金屬棒展開使得總表面變得平均。將之置於室溫下60分鐘以蒸發溶劑（四氫呋喃），並在鋁箔上形成含有TEMPO β 自由基層。

將1400毫克含有1莫耳/升LiPF₆作為電解質鹽於伸乙基碳酸酯/伸丙基碳酸酯1:1混合物加入至600毫克偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物中，而後再加入11.3克四氫呋喃，將此混合物於室溫下攪拌。偏二氟乙烯及六氟丙烯的



五、發明說明 (90)

共聚物溶解後，將混合物塗佈於階梯形玻璃板。將其靜置1小時來自動蒸發四氫呋喃，以在玻璃板上提供具有厚度1 mm 的數膜。

將切成2.0 cm x 2.0 cm 的膠狀電解質膜層壓於如上述製備已有含TEMPO β 自由基的電極層的鋁箔上。而後在鋁箔上再層壓附導線具有鋰膜的銅箔（厚度：鋰膜為30 μ m 而銅箔為20 μ m）。將整個產物用5 mm厚度的聚四氟乙烯薄片夾起來並壓平而製成二次電池。

對於如此製備的二次電池，利用具有含TEMPO β 自由基的電極層作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流0.1mA來進行放電，顯示此電池作用為二次電池。將此二次電池重複充電/放電顯示此電池作用為二次電池能夠充電/放電循環10次以上。

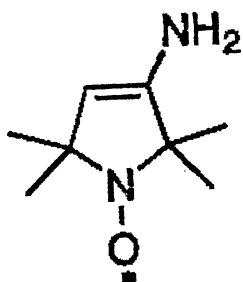
實例10

將裝設有氣體純化器的乾燥盒中的玻璃容器中，於氬大氣下，依序放置50毫克具有分子結構以化學式 (A39) 所表示之3-胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧 (TEMPO γ) 自由基及60毫克石墨粉作為導電助劑。將20毫克偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物及1克四氫呋喃加入至此混合物中，並將混合物攪拌數分鐘直到變成均勻一相而呈現黑泥漿狀。將使用的TEMPO γ 自由基樣品如實例1中所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上。



五、發明說明 (91)

(A 3 9)



而後，將200毫克該泥漿逐滴加到具有導線的鋁箔（面積：1.5 cm x 1.5 cm，厚度：100 μ m）的表面上，將泥漿利用金屬棒展開使得總表面變得平均。將之置於室溫下60分鐘以蒸發溶劑（四氫呋喃），並在鋁箔上形成含有TEMPO γ 自由基層。

將1400毫克含有1莫耳/升LiPF₆作為電解質鹽於伸乙基碳酸酯/伸丙基碳酸酯1:1混合物加入至600毫克偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物中，而後再加入11.3克四氫呋喃，將此混合物於室溫下攪拌。偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物溶解後，將混合物塗佈於階梯形玻璃板。將其靜置1小時來自動蒸發四氫呋喃，以在玻璃板上提供具有厚度1 mm的敷膜。

將切成2.0 cm x 2.0 cm的膠狀電解質膜層壓於如上述製備已有含TEMPO γ 自由基的電極層的鋁箔上。而後在鋁箔上再層壓附導線具有鋰膜的銅箔（厚度：鋰膜為30 μ m而銅箔為20 μ m）。將整個產物用5 mm厚度的聚四氟乙烯薄片



五、發明說明 (92)

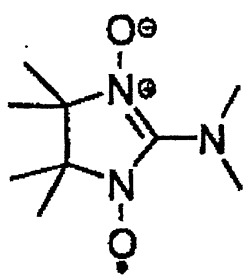
夾起來並壓平而製成二次電池。

對於如此製備的二次電池，利用具有含TEMPO γ 自由基的電極層作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流0.1mA來進行放電，顯示此電池作用為二次電池。將此二次電池重複充電/放電顯示此電池作用為二次電池能夠充電/放電循環10次以上。

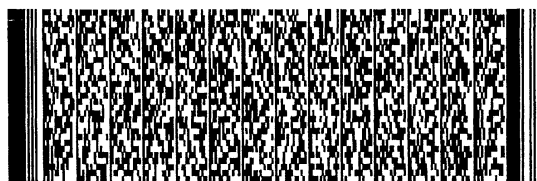
實例11

將裝設有氣體純化器的乾燥盒中的玻璃容器中，於氬大氣下，依序放置50毫克具有分子結構以化學式(A43)所表示之氮羰基硝基氧(nitronyl nitroxide; NONO)化合物及60毫克石墨粉作為導電助劑。將20毫克偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物及1克四氫呋喃加入至此混合物中，並將混合物攪拌數分鐘直到變成均勻一相而呈現黑泥漿狀。將使用的NONO自由基樣品如實例1中所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上。

(A43)



而後，將200毫克該泥漿逐滴加到具有導線的鋁箔（面積：1.5 cm x 1.5 cm，厚度：100 μ m）的表面上，將泥



五、發明說明 (93)

漿利用金屬棒展開使得總表面變得平均。將之置於室溫下60分鐘以蒸發溶劑（四氫呋喃），並在鋁箔上形成含有NONO自由基層。

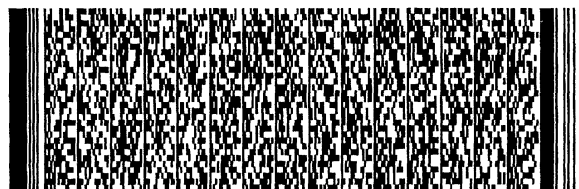
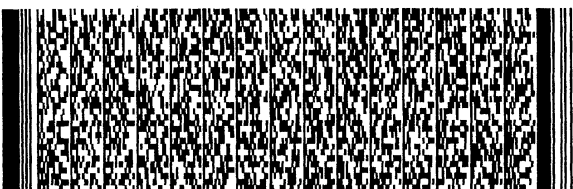
將1400毫克含有1莫耳/升 LiPF_6 作為電解質鹽於伸乙基碳酸酯/伸丙基碳酸酯1:1混合物加入至600毫克偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物中，而後再加入11.3克四氫呋喃，將此混合物於室溫下攪拌。偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物溶解後，將混合物塗佈於階梯形玻璃板。將其靜置1小時來自動蒸發四氫呋喃，以在玻璃板上提供具有厚度1mm的數膜。

將切成2.0 cm x 2.0 cm的膠狀電解質膜層壓於如上述製備已有含NONO自由基的電極層的鋁箔上。而後在鋁箔上再層壓附導線具有鋰膜的銅箔（厚度：鋰膜為30 μm 而銅箔為20 μm ）。將整個產物用5 mm厚度的聚四氟乙烯薄片夾起來並壓平而製成二次電池。

對於如此製備的二次電池，利用具有含NONO自由基的電極層作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流0.1mA來進行放電，顯示此電池作用為二次電池。將此二次電池重複充電/放電顯示此電池作用為二次電池能夠充電/放電循環10次以上。

實例12

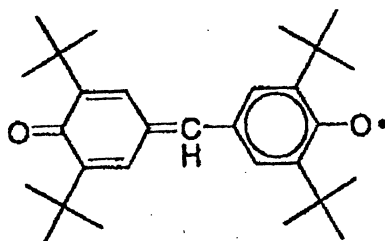
將裝設有氣體純化器的乾燥盒中的玻璃容器中，於氬大氣下，依序放置50毫克具有分子結構以化學式B5所表示之苯氧基及60毫克石墨粉作為導電助劑。將20毫克偏二氟



五、發明說明 (94)

乙烯及六氟丙烯的共聚物及1克四氫呋喃加入至此混合物中，並將混合物攪拌數分鐘直到變成均勻一相而呈現黑泥漿狀。將使用的苯氧基樣品如實例1中所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上，其顯示此樣品具有以化學式B5所表示之氧自由基於起始狀態的結構。

B 5



而後，將200毫克此泥漿逐滴加到具有導線的鋁箔（面積：1.5 cm x 1.5 cm，厚度：100 μ m）的表面上，將泥漿利用金屬棒展開使得總表面變得平均。將之置於室溫下60分鐘以蒸發溶劑（四氫呋喃），並在鋁箔上形成含有苯氧基層。

將1400毫克含有1莫耳/升 LiPF_6 作為電解質鹽於伸乙基碳酸酯/伸丙基碳酸酯1:1混合物加入至600毫克偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物中，而後再加入11.3克四氫呋喃，將此混合物於室溫下攪拌。偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物溶解後，將混合物塗佈於階梯形玻璃板。將其靜置1小時來自動蒸發四氫呋喃，以在玻璃板上提供具有厚度1



五、發明說明 (95)

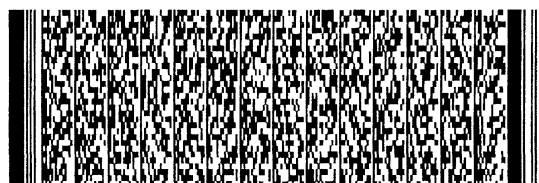
mm 的數膜。

將切成 $2.0\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ 的膠狀電解質膜層壓於如上述製備已有含苯氧自由基的電極層的鋁箔上。而後在鋁箔上再層壓附導線具有鋰膜的銅箔（厚度：鋰膜為 $30\text{ }\mu\text{m}$ 而銅箔為 $20\text{ }\mu\text{m}$ ）。將整個產物用 5 mm 厚度的聚四氟乙烯薄片夾起來並壓平而製成二次電池。

對於如此製備的二次電池，利用具有含苯氧自由基的電極層作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流 0.1 mA 來進行放電。結果顯示電壓高水平於約 2.3 V ，代表此電池作用為二次電池。將此二次電池重複充電/放電顯示此電池作用為二次電池能夠充電/放電循環 10 次以上。放電後將部分正極層自樣品移出，並以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{19} 自旋/克以下。暗示放電後，由於苯氧自由基與鋰離子形成鍵結而將之消耗。

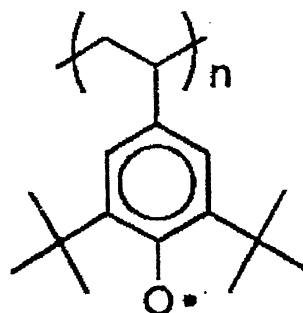
實例 13

將五十毫克聚（乙烯-二-三級丁基酚）以等莫耳鐵氰化鉀及氫氧化鈉處理以提供聚（乙烯-二-三級丁基苯氧自由基）。將產物如實例 1 中所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上。結果顯示此產物具有以化學式 B10 所表示之氧自由基於起始狀態的結構。



五、發明說明 (96)

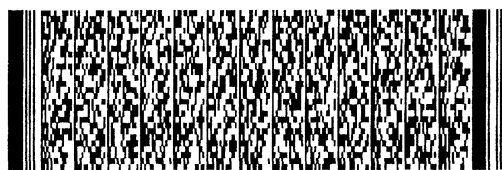
B 1 0



將導電助劑、偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物及四氫呋喃如實例12中所述混合，將苯氧基取代為聚（乙烯-二-三級丁基苯氧自由基）而產生黑泥漿。而後，如實例12中所述在鋁箔上形成含有聚（乙烯-二-三級丁基苯氧自由基）的化合物層。

將含有聚（乙烯-二-三級丁基苯氧自由基）的鋁箔上層壓由實例12中含有1莫耳/升 LiPF_6 作為電解質鹽於伸乙基碳酸酯及伸丙基碳酸酯混合溶液及偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物電解質而製備切成 $2.0\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ 的數膜。在此產物上再層壓如實例12中所述的鋰而製成二次電池。

對於如此製備的二次電池，利用含聚（乙烯-二-三級丁基苯氧自由基）的電極層作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流 0.1 mA 來進行放電。結果顯示電壓高水平於約 2.4 V ，代表此電池作用為二次電池。將電壓變化隨著二次電池的充電/放電做測量。所得的結果顯示可將



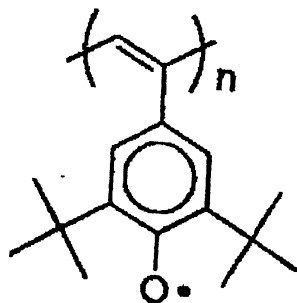
五、發明說明 (97)

此電池作用為二次電池。放電後將部分正極層自樣品移出，並以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{19} 自旋/克以下。暗示放電後，聚（乙醯基-二-三級丁基苯氧自由基）被消耗，由於，例如，其與鋰離子形成鍵結。

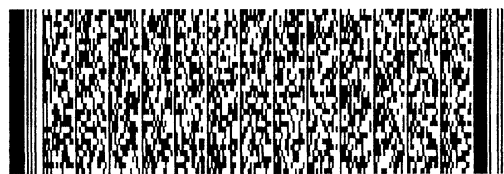
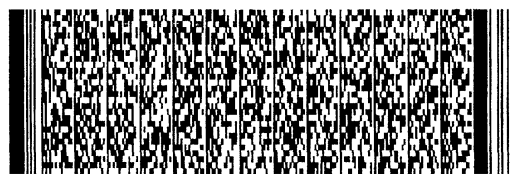
實例14

將乙醯基-二-三級丁基酚於 40°C 苯中以五氯化鉬處理以製備聚（3,5-二-三級丁基-4-羥苯基乙炔）。將之如實例13中所述以鐵氰化鉀及氫氧化鈉處理而提供聚（乙醯基-二-三級丁基苯氧自由基）。將產物如實例1中所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上。結果顯示此產物具有以化學式B12所表示之氧自由基於起始狀態的結構。

B 1 2



將導電助劑、偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物及四氫呋喃如實例12中所述混合，將苯氧基取代為聚（乙醯基-二-三級丁基苯氧自由基）而產生黑泥漿。而後，如實例12中所述在鋁箔上形成含有聚（乙醯基-二-三級丁基苯氧



五、發明說明 (98)

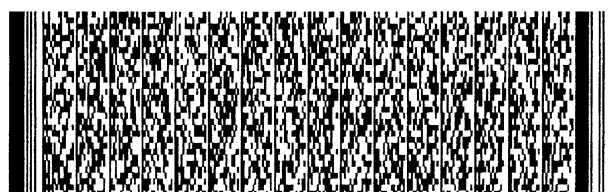
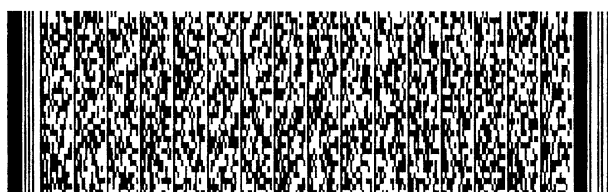
自由基)的化合物層。

將含有聚(乙醯基-二-三級丁基苯氧自由基)的鋁箔上層壓由實例12中含有1莫耳/升 LiPF_6 作為電解質鹽於伸乙基碳酸酯及伸丙基碳酸酯混合溶液及偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物電解質而製備切成 $2.0\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ 的數膜。在此產物上再層壓如實例12中所述的鋰而製成二次電池。

對於如此製備的二次電池，利用含聚(乙醯基-二-三級丁基苯氧自由基)的電極層作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流 0.1 mA 來進行放電。結果顯示電壓高水平於約 3.3 V ，代表此電池作用為二次電池。將電壓變化隨著二次電池的充電/放電做測量。所得的結果顯示可將此電池作用為二次電池。放電後將部分正極層自樣品移出，並以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{19} 自旋/克以下。暗示放電後，聚(乙醯基-二-三級丁基苯氧自由基)被消耗，由於，例如，其與鋰離子形成鍵結。

實例15

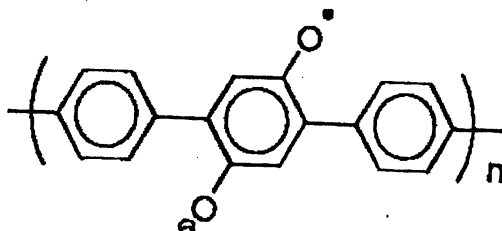
在電解槽內放置 0.25 M LiAsF_6 、 0.25 M CuCl_2 及 0.5 M 苯於消基苯的溶液或分散液。將兩個鉑電極差入此溶液/分散液內並以 10 V 電壓進行電解，以在正極表面上形成具有膜厚 10 微米的導電聚(對二甲苯)膜。在反應的終了時，將電極短路，而後將膜自電極取出。將聚(對二甲苯)膜置於真空容器中，與 0.1 莫耳氧氣加熱至 450°C 至其單體單位，並維持此溫度 2 小時。將膜冷卻至室溫而得到樣品。此樣品的NMR及IR光譜暗示以化學式B9代表半醌的分子結



五、發明說明 (99)

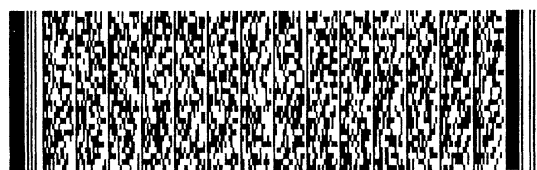
構，其中將部分聚（對二甲苯）以氧代替。ESR 光譜得到此樣品的自旋濃度為 2×10^{21} 自旋/克。

B 9



將具有半醌結構的樣品直接層壓於鋁箔上並將產品壓擠。在鋁箔上再層壓由實例12中含有1莫耳/升 LiPF_6 作為電解質鹽於伸乙基碳酸酯及伸丙基碳酸酯混合溶液及偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物電解質而製備切成 $2.0 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$ 的敷膜。在此產物上再層壓如實例12中所述的鋰而製成二次電池。

對於如此製備的二次電池，利用含具有半醌結構的化合物的電極作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流 0.1 mA 來進行放電。結果顯示電壓高水平於約 3.1 V ，代表其作用為二次電池。將電壓變化隨著二次電池的充電/放電做測量。所得的結果顯示此電池作用為二次電池。放電後將部分正極層自樣品移出，並以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{19} 自旋/克以下。暗示放電後，正極內具有半醌結構的化合物被消耗，由於，例如，其與鋰



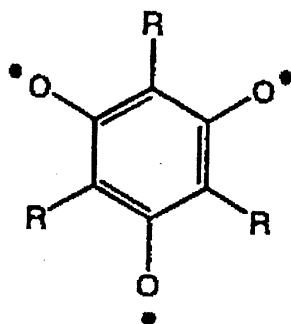
五、發明說明 (100)

離子形成鍵結。

實例16

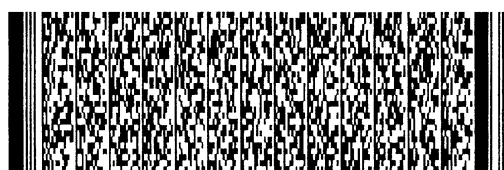
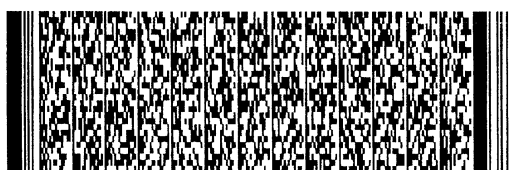
在電解槽內放置磨粉的1,3,5-肆重氮-環己烷-2,4,6-三基酮，而後將其加熱至600℃並維持於此溫度20小時。將反應冷卻至室溫而得到樣品。此樣品的NMR及IR光譜暗示網狀聚氧自由基，其分子結構具有以化學式B4所表示之基本結構。ESR光譜得到此樣品的自旋濃度為 8×10^{21} 自旋/克。

B 4



將導電助劑、偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物及四氫呋喃如實例12中所述混合，將推測為網狀聚氧自由基取代為聚（乙烯-二-三級丁基苯氧自由基）而產生黑泥漿。而後，如實例12中所述在鋁箔上形成含有推測為網狀聚氧自由基的化合物層。

將含有推測為網狀聚氧自由基的鋁箔上層壓由實例12中含有1莫耳/升 LiPF_6 作為電解質鹽於伸乙基碳酸酯及伸丙基碳酸酯混合溶液及偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物電



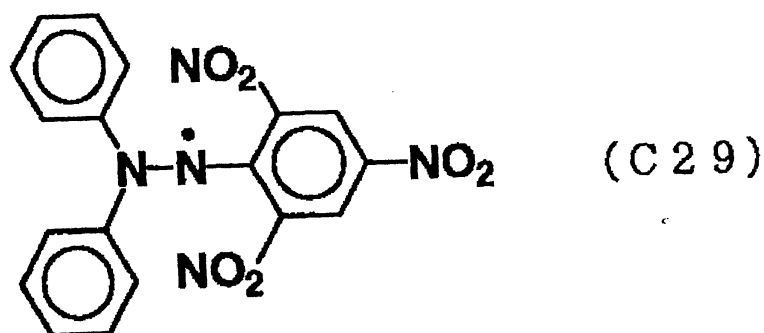
五、發明說明 (101)

解質而製備切成2.0 cm x 2.0 cm的數膜。在此產物上再層壓如實例12中所述的鋰而製成二次電池。

對於如此製備的二次電池，利用含推測為網狀聚氧自由基的電極層作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流0.1mA來進行放電。結果顯示電壓高水平於約3.3V，代表其作用為二次電池。將電壓變化隨著二次電池的充電/放電做測量。所得的結果顯示此電池作用為二次電池。放電後將部分正極層自樣品移出，並如實例1所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{19} 自旋/克以下。暗示放電後，正極內推測為網狀聚氧自由基被消耗，由於，例如，其與鋰離子形成鍵結。

實例17

將說明利用以化學式 (C29) 所表示之二苯基苦鹽肼作為活性材料的二次電池之製備方法。事先將二苯基苦鹽肼以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上。



將裝設有氣體純化器的乾燥盒中的玻璃容器中，於氫

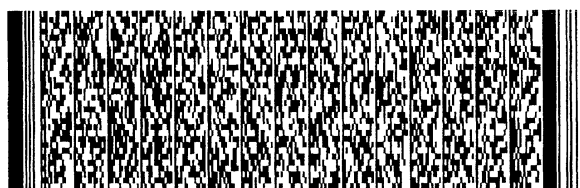


五、發明說明 (102)

大氣下，混合60毫克偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物及140毫克含有1莫耳/升 LiPF_6 作為電解質鹽於伸乙基碳酸酯/伸丙基碳酸酯1:1混合物之電解溶液。將1130毫克四氫呋喃加入至此混合物中，並將混合物溶解而製備於四氫呋喃中的膠狀電解質溶液。在另一玻璃容器中放置30毫克二苯基苦鹽肼，而後放入60毫克石墨粉末作為導電助劑，而後加入上述四氫呋喃中的膠狀電解質溶液作為離子導電助劑，並將混合物攪拌混合。將1000毫克四氫呋喃加入至此混合物中，並將混合物再攪拌3小時而呈現黑泥漿狀。而後，將200毫克泥漿逐滴加到具有導線的鋁箔（面積：1.5 cm x 1.5 cm，厚度：100 μm ）的表面上，將泥漿利用金屬棒展開使得總表面變得平均。將之置於室溫下3小時以大致上將溶劑（四氫呋喃）蒸發，並在鋁箔上形成含有二苯基苦鹽肼的電極層。

將1400毫克電極溶液，即含有1莫耳/升 LiPF_6 作為電解質鹽於伸乙基碳酸酯/伸丙基碳酸酯1:1混合物及11.3克四氫呋喃加入至600毫克偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物中，將此混合物於室溫下攪拌。偏二氟乙烯及六氟丙烯的共聚物溶解後，將溶液塗佈於具有玻璃框架的玻璃板上。將板子風乾以蒸發四氫呋喃，而在玻璃板上提供具有厚度300 μm 的敷膜。

將切成2.0 cm x 2.0 cm的膠狀電解質膜層壓於如上述製備已形成二苯基苦鹽肼的鋁箔上。而後在鋁箔上再層壓附導線具有鋰膜的銅箔（厚度：鋰膜為30 μm 而銅箔為20 μm ）。



五、發明說明 (103)

)。將整個產物用5 mm厚度的聚四氟乙烯薄片夾起來並壓平而製成二次電池。

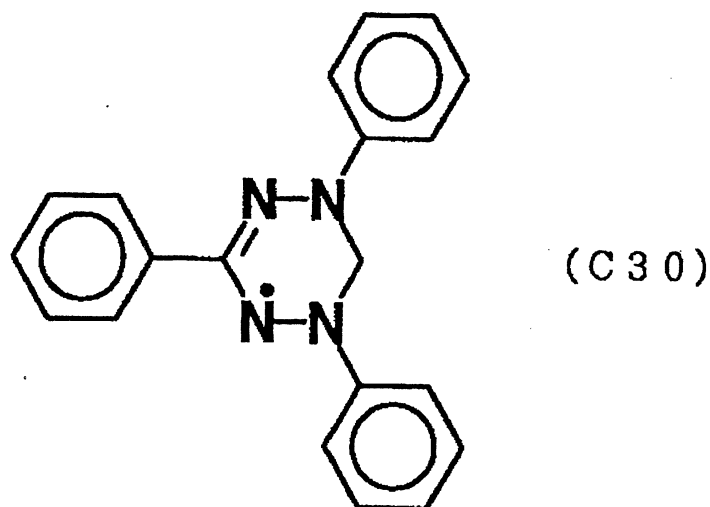
對於如此製備的二次電池，利用含二苯基苦醯肼的電極層作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流0.1mA來進行放電。電壓約有5小時於約2.5V之定值，花費了再12小時使電壓降低到1V或以下。發現到重複充電/放電10循環後電壓維持於約2.5V定值，代表此電池作用為二次電池。放電後將部分正極層自樣品切出，並以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{19} 自旋/克以下。此可能是因為放電期間於電極反應中，將二苯基苦醯肼轉變為不具有自由基的化合物。推論為在二次電池的作用中，二苯基苦醯肼作為正極內的活性材料。

實例18

如實例17中所述將二次電池製備，除了將二苯基苦醯肼以具有化學式(C30)所表示之分子結構的三苯基四氮六圓代替，並進行放電。事先將三苯基四氮六圓以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上。



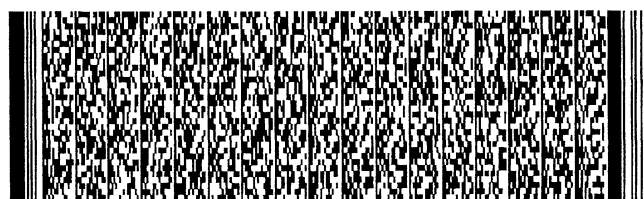
五、發明說明 (104)



對於如此製備的二次電池，利用具有含三苯基四氮六圓化合物層的鋁箔作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流0.1mA來進行放電。發現一高水平於約2.3V，花費8小時使電壓降低到1V或以下。放電後將部分正極層自樣品切出，並以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{19} 自旋/克以下。此可能是因為放電期間於電極反應中，將三苯基四氮六圓轉變為不具有自由基的化合物。推論為在二次電池的作用中，三苯基四氮六圓作為正極內的活性材料。

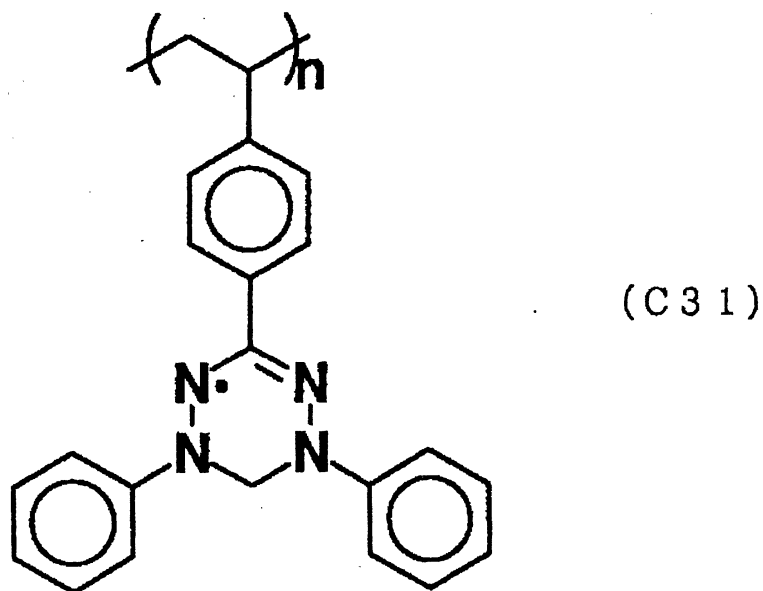
實例19

如實例17中所述將二次電池製備，除了將二苯基苦醯肼以具有化學式(C31)所表示之四氮六圓結構的聚合物化合物代替，並進行放電。事先將具有化學式(C31)所表示之分子結構聚合物化合物以電子自旋共振光譜測量而



五、發明說明 (105)

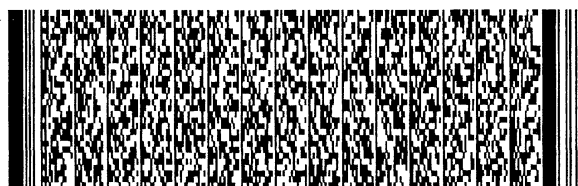
得到自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上。



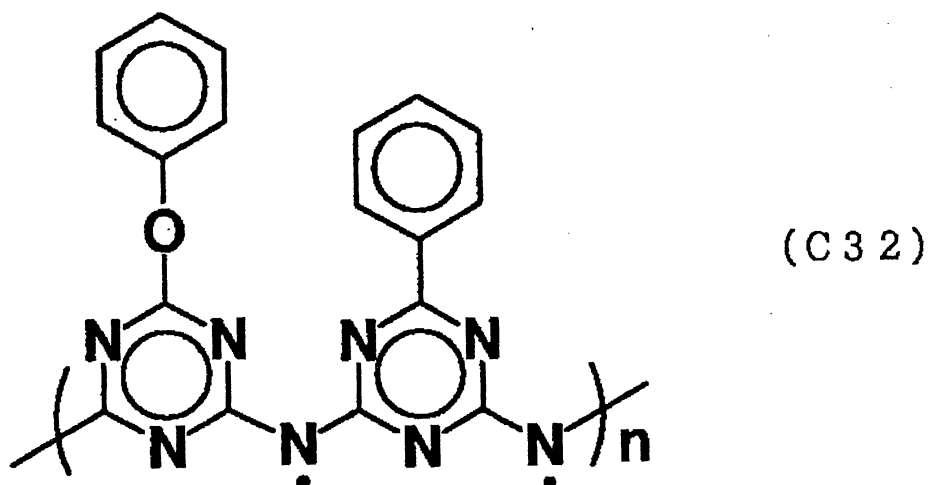
對於如此製備的二次電池，利用具有化學式 (C31) 所表示之分子結構聚合物化合物層的鋁箔作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流 0.1mA 來進行放電。發現一高水平於約 2.3V ，花費12小時使電壓降低到 1V 或以下。

實例20

如實例17中所述將二次電池製備，除了將二苯基苦鹽肼以具有化學式 (C32) 所表示之胺基三嗪結構的聚合物化合物代替，並進行放電。事先將具有化學式 (C32) 所表示之分子結構的聚合物化合物以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上。



五、發明說明 (106)



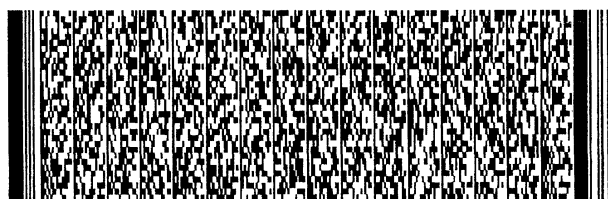
對於如此製備的二次電池，利用具有化學式 (C32) 所表示之分子結構的聚合物化合物層的鋁箔作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流0.1mA來進行放電。發現一高水平於約2.3V，花費10小時使電壓降低到1V或以下。

比較實例2

如實例17中所述將二次電池製備，不使用具有自由基於氮原子上的化合物作為活性材料，並以固定電流0.1mA來進行放電。約50分鐘內快速地將電壓降低至0.8V。藉由施加固定電流0.1mA來嚐試充電時，電壓暫時增加超過3.0V，再放電期間約50分鐘內快速地將電壓降低至0.8V。顯示出此電池不作用為二次電池。

實例21

將包括有實例1中製備的含有TEMPO自由基的有機化合



五、發明說明 (107)

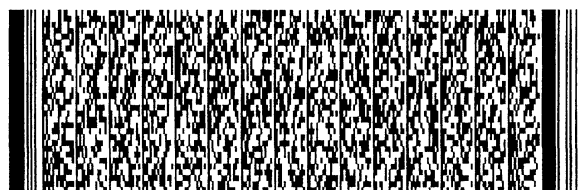
物層形成於其上的鋁箔上層壓如實例1中所述的膠狀電解質膜，而後再層壓附導線具有鋰膜的銅箔。將整個產物用厚度為5 mm的聚四氟乙烯薄片夾起來並壓平而製成二次電池。

對於如此製備的二次電池，利用具有含TEMPO自由基的有機化合物層的鋁箔作為正極，具有鋰膜的銅箔作為負極，以固定電流0.1mA來進行放電。結果顯示電壓高水平於約3.5V，代表此電池作用為二次電池。放電後將部分含TEMPO自由基的化合物層自樣品切出，並如實例1中所述以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{19} 自旋/克以下。此可能代表放電後，TEMPO自由基與電解質陰離子形成鍵結而消耗自由基。放電二次電池於固定電流0.1mA後，將其以電子自旋共振光譜測量而得到自旋濃度為 10^{21} 自旋/克以上，暗示在正極內，放電引起與電解質陰離子鍵結的斷裂而形成自由基化合物。

如上述將二次電池製備以用來測量隨著充電/放電電壓變化。此電池即使在重複充電/放電後，於其放電曲線中呈現一高水平；換言之，此電池也作用為二次電池。

如上所述，根據本發明將自由基化合物用作為牽涉於電極反應的材料，以至於可提供具有較高能量密度及較大容量的穩定二次電池。

本申請案乃基於日本專利申請案編號2000-49705、2000-242806、2000-266922、2000-368475，將此等的內容以參考資料併於本文。



圖式簡單說明

圖1為俯視圖，說明根據本發明二次電池結構的一個實施例。

圖2為橫剖面圖，說明根據本發明二次電池結構的一個實施例。

圖3顯示出根據本發明實例1至3與比較實例1中測得的二次電池放電曲線。

圖4顯示出根據本發明實例1中測得的充電/放電曲線。

【符號之說明】

- 1~負極層
- 2~正極層
- 3~負極集電器
- 4~正極集電器
- 5~隔離器



四、中文發明摘要 (發明之名稱：二次電池)

一種自由基化合物可用作為正極層2的活性材料，以提供一種新穎的穩定二次電池，具有較高的能量密度及較大的容量。所使用的自由基化合物具有，例如，自旋濃度為 10^{21} 自旋/克或以上。

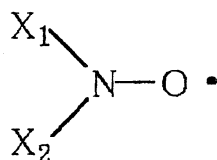
英文發明摘要 (發明之名稱：SECONDARY BATTERY)

A radical compound may be used as an active material for an anode layer 2 to provide a novel stable secondary battery with a higher energy density and a larger capacity. The radical compound used has, for example, a spin concentration of 10^{21} spins/g or more.



六、申請專利範圍

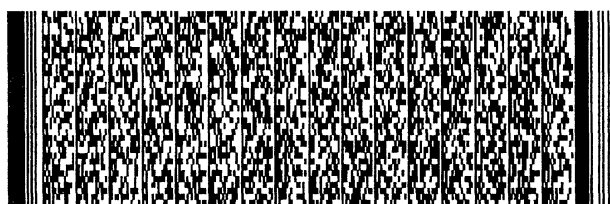
化合物：



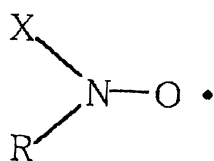
(A 2)

其中 X_1 及 X_2 為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當 X_1 及 X_2 包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當 X_1 及 X_2 包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此等取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； X_1 及 X_2 可為相同或不同；及 X_1 與 X_2 一起可形成一圓環。

7. 依申請專利範圍第1項之二次電池，其中自由基化合物包含化學式(A3)所表示的硝鹽自由基化合物：



六、申請專利範圍



(A3)

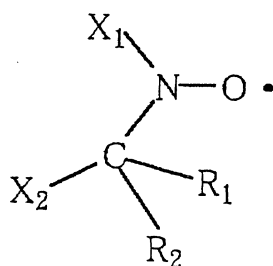
其中R為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羧基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羧基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X可形成一圓環。

8. 依申請專利範圍第7項之二次電池，其中烷基R為三級丁基。



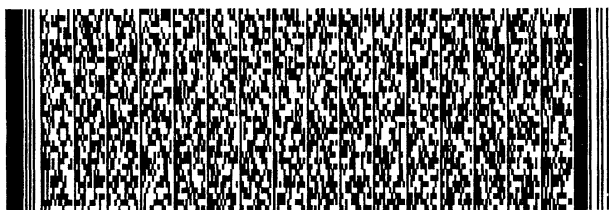
六、申請專利範圍

9. 依申請專利範圍第1項之二次電池，其中自由基化合物為硝醯自由基化合物，其中將形成硝醯自由基中的氮原子連接至連接至少兩個烷基的一個碳原子上，以通式 (A4) 表示：



(A4)

其中 R_1 及 R_2 為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； R_1 及 R_2 可為相同或不同； X_1 及 X_2 為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當 X_1 及 X_2 包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當 X_1 及 X_2 包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此

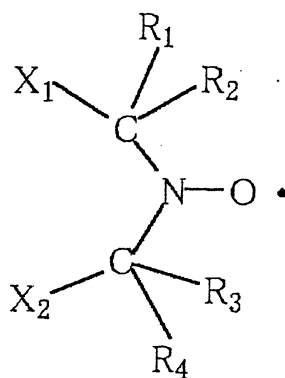


六、申請專利範圍

等取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； X_1 及 X_2 可為相同或不同； X_1 及 X_2 可形成一圓環。

10. 依申請專利範圍第9項之二次電池，其中烷基 R_1 及 R_2 二者皆為甲基。

11. 依申請專利範圍第1項之二次電池，其中自由基化合物將硝鹽自由基中的氮原子連接至有至少兩個烷基連接的兩個碳原子上，以通式(A5)表示：



(A5)

其中 R_1 至 R_4 為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； R_1 至 R_4 可為相同或不同； X_1 及 X_2 為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羧基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當 X_1 及 X_2 包含脂肪族基團，此

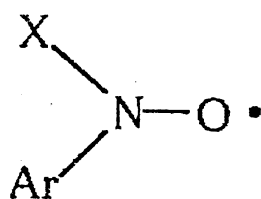


六、申請專利範圍

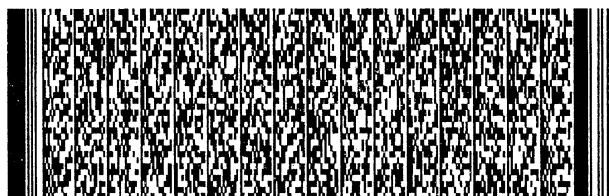
脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當 X_1 及 X_2 包含烷氧基、醛基、羧基、烷氧羧基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此等取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； X_1 及 X_2 可為相同或不同； X_1 及 X_2 可形成一圓環。

12. 依申請專利範圍第11項之二次電池，其中所有烷基 R_1 至 R_4 皆為甲基。

13. 依申請專利範圍第1項之二次電池，其中自由基化合物為硝鹽自由基化合物，其中將形成硝鹽自由基中的氮原子連接至至少一個芳基上，以通式(A6)表示：



(A6)

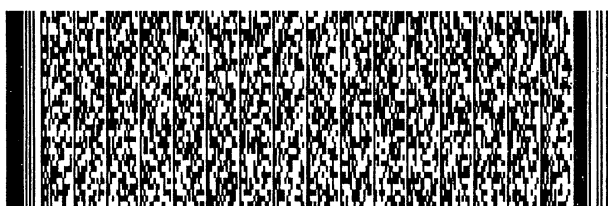


六、申請專利範圍

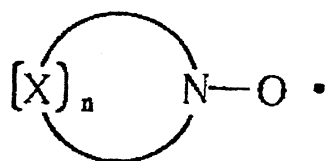
其中Ar為芳基，其可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X可形成一圓環。

14. 依申請專利範圍第13項之二次電池，其中芳基為經取代或未經取代的苯基。

15. 依申請專利範圍第1項之二次電池，其中自由基化合物為形成經取代或未經取代雜環的硝鹽自由基化合物，以通式(A7)表示：



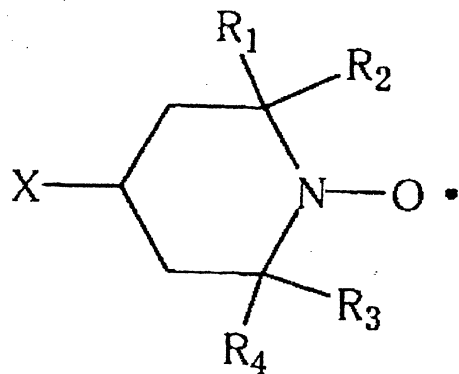
六、申請專利範圍



(A7)

其中X為碳、氧、氮、硫、矽、磷或硼原子，假設X可為相同或不同；X可經由飽和或不飽和鍵結連接；X可與任何取代基形成鍵結；此化合物可為聚合物，其可為直鏈、環狀或支鏈；n為包含2至10之間的一個整數。

16. 依申請專利範圍第15項之二次電池，其中硝鹽自由基化合物為具有哌啶氧基環狀結構的自由基化合物，以通式(A8)表示：



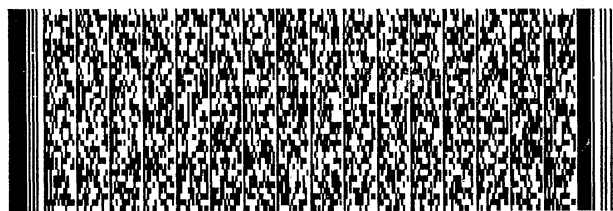
(A8)



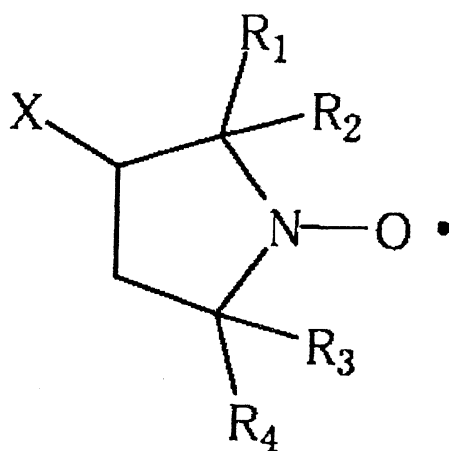
六、申請專利範圍

其中 R_1 至 R_4 為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X可形成一圓環。

17. 依申請專利範圍第15項之二次電池，其中硝鹽自由基化合物為具有吡咯氧基環狀結構的硝鹽自由基化合物，以通式(A9)表示：

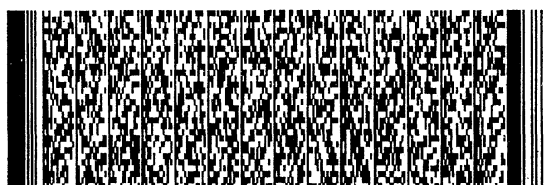


六、申請專利範圍



(A9)

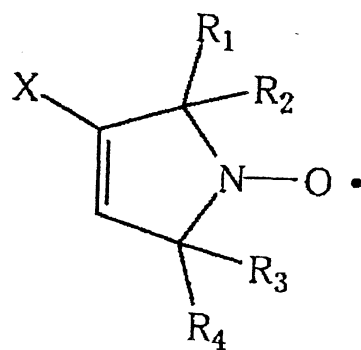
其中R₁至R₄為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羧基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羧基、烷氧羰基、氰基、胺基、



六、申請專利範圍

硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；
X可形成一圓環。

18. 依申請專利範圍第15項之二次電池，其中硝醯自由基化合物為具有具有吡咯氧基環狀結構的硝醯自由基化合物，以通式(A10)表示：



(A10)

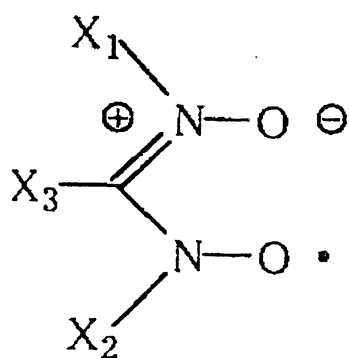
其中 R_1 至 R_4 為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽



六、申請專利範圍

和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X可形成一圓環。

19. 依申請專利範圍第1項之二次電池，其中自由基化合物形成以通式(A11)所表示的氮羰基硝基氧結構：



(A 1 1)

其中 X_1 至 X_3 為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞



六、申請專利範圍

硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當 X_1 至 X_3 包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 至 X_3 包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 至 X_3 包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當 X_1 至 X_3 包含烷氧基、醛基、羧基、烷氧羧基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； X_1 至 X_3 可為相同或不同； X_1 至 X_3 可形成一圓環。

20. 依申請專利範圍第5項之二次電池，其中自由基化合物為聚合物。

21. 依申請專利範圍第20項之二次電池，其中聚合物為具有聚乙炔作為主鏈的聚合物。

22. 依申請專利範圍第20項之二次電池，其中聚合物為具有聚二甲苯-次乙烯基鏈作為主鏈的聚合物。

23. 依申請專利範圍第1項之二次電池，其中自由基化合物包含氧自由基化合物。



六、申請專利範圍

24. 依申請專利範圍第23項之二次電池，其中氧自由基化合物為芳基氧自由基化合物。

25. 依申請專利範圍第24項之二次電池，其中芳基氧自由基化合物為具有芳基多元氧自由基金團的化合物。

26. 依申請專利範圍第24項之二次電池，其中芳基氧自由基化合物為具有三級丁基金團的化合物。

27. 依申請專利範圍第24項之二次電池，其中芳基氧自由基化合物為具有二-三級丁基苯氧自由基金團的化合物。

28. 依申請專利範圍第23項之二次電池，其中氧自由基化合物為包含半醌的化合物。

29. 依申請專利範圍第23項之二次電池，其中氧自由基化合物為難溶於鹼性溶劑的化合物。

30. 依申請專利範圍第23項之二次電池，其中氧自由基化合物為聚合物自由基化合物。

31. 依申請專利範圍第30項之二次電池，其中聚合物自由基化合物為具有聚烯結構的化合物。



六、申請專利範圍

32. 依申請專利範圍第30項之二次電池，其中聚合物自由基化合物為具有聚乙炔結構的化合物。

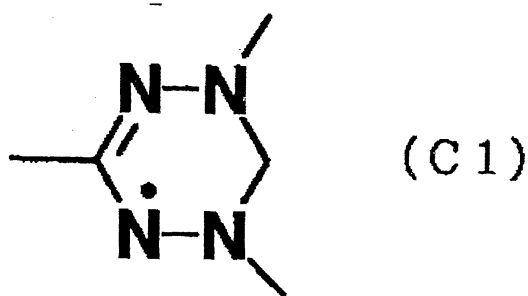
33. 依申請專利範圍第30項之二次電池，其中聚合物自由基化合物為具有聚二甲苯結構的化合物。

34. 依申請專利範圍第30項之二次電池，其中聚合物自由基化合物為具有五員芳基雜環結構的化合物。

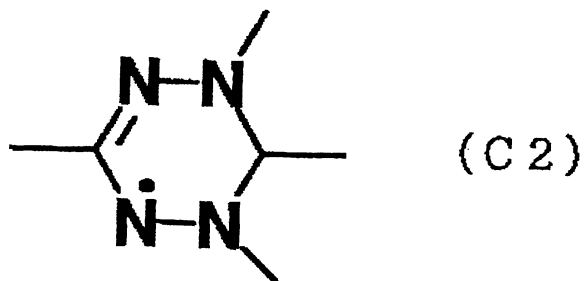
35. 依申請專利範圍第30項之二次電池，其中聚合物自由基化合物為具有三度空間網狀結構的聚合物化合物。

36. 依申請專利範圍第1項之二次電池，其中自由基化合物包含在氮原子上具有自由基的化合物。

37. 依申請專利範圍第36項之二次電池，

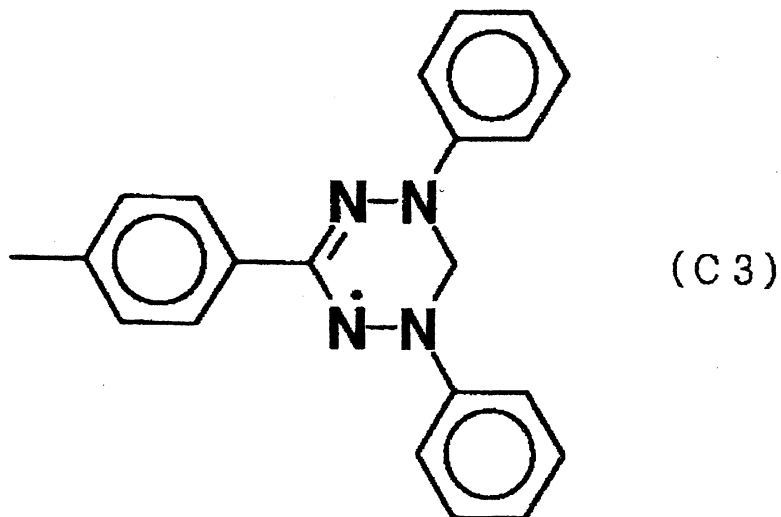


六、申請專利範圍

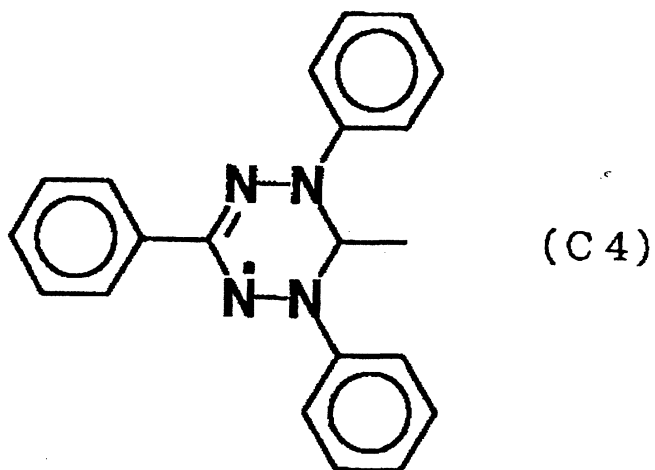


其中在氮原子上具有自由基的化合物為具有自由基於以化學式 (C1) 所表示之三價弗德基或以化學式 (C2) 所表示之四價弗德基上的化合物。

38. 依申請專利範圍第37項之二次電池，

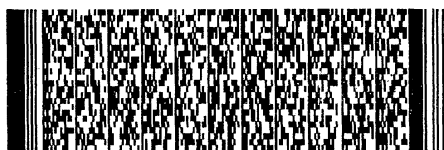
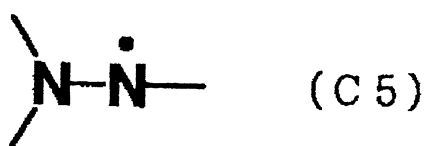


六、申請專利範圍



其中在氮原子上具有自由基的化合物具有以化學式 (C3) 或 (C4) 所表示之三苯基弗德基。

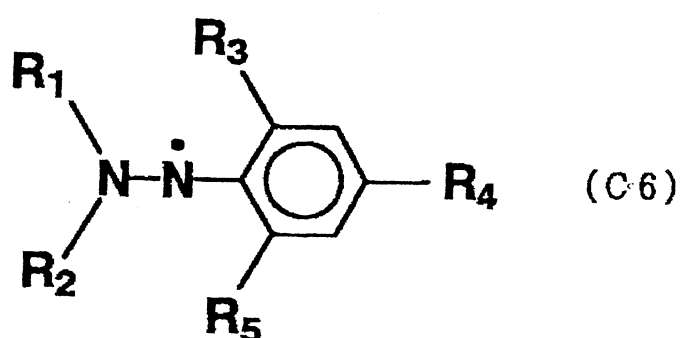
39. 依申請專利範圍第36項之二次電池，



六、申請專利範圍

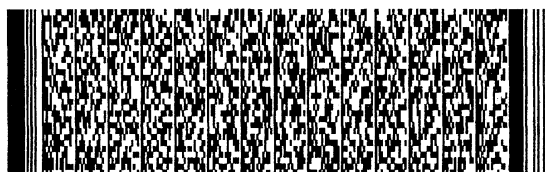
其中在氮原子上具有自由基的化合物為具有自由基於以化學式 (C5) 所表示之三價肼基上的化合物。

40. 依申請專利範圍第36項之二次電池，其中在氮原子上具有自由基的化合物為具有自由基於以化學式 (C6) 所表示之三價肼基上的化合物，



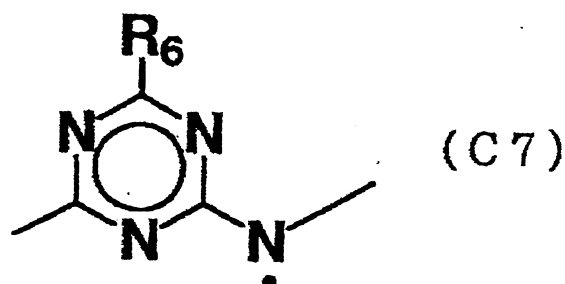
其中 R_1 至 R_5 個別代表氫、經取代或未經取代脂肪族或芳香族碳氫化合物、鹵素、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基、烷氧羰基、芳氧羰基、醯基或羧基。

41. 依申請專利範圍第36項之二次電池，其中在氮原子上具有自由基的化合物為二苯基苦醯肼。



六、申請專利範圍

42. 依申請專利範圍第36項之二次電池，其中在氮原子上具有自由基的化合物為具有以通式 (C7) 所表示之胺基三胼結構的化合物：



其中 R_6 代表氫、經取代或未經取代脂肪族或芳香族碳氫化合物、鹵素、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基、烷氧羰基、芳氧羰基、醯基、羧基或羧氧化基團。

43. 依申請專利範圍第36項之二次電池，其中在氮原子上具有自由基的化合物為聚合物。

44. 依申請專利範圍第42項之二次電池，其中有胺基三胼結構的化合物為以通式 (C7) 所表示之胺基三胼結構作為重複單元之聚合物。

45. 一種用於二次電池之活性材料，其特徵包含一自由基化合物。

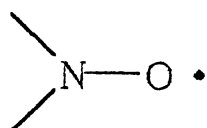


六、申請專利範圍

46. 依申請專利範圍第45項之用於二次電池之活性材料，其中自由基化合物的自旋濃度為 10^{21} 自旋/克或以上。

47. 依申請專利範圍第45項之用於二次電池之活性材料，係用於二次電池之正極中。

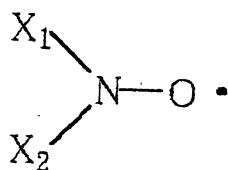
48. 依申請專利範圍第45項之用於二次電池之活性材料，



(A1)

其中自由基化合物包含具有化學式(A1)所表示之官能基的硝鹽自由基化合物。

49. 依申請專利範圍第45項之用於二次電池之活性材料，其中自由基化合物包含以通式(A2)所表示的硝鹽自由基化合物：



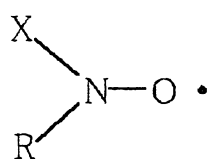
(A2)



六、申請專利範圍

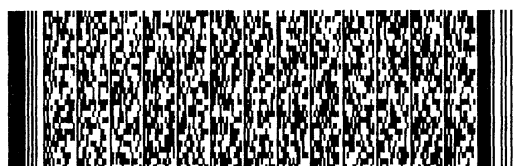
其中 X_1 及 X_2 為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當 X_1 及 X_2 包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當 X_1 及 X_2 包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此等取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； X_1 及 X_2 可為相同或不同；及 X_1 與 X_2 一起可形成一圓環。

50. 依申請專利範圍第45項之用於二次電池之活性材料，其中自由基化合物為將硝鹽自由基中的氮原子連接至少一個烷基的硝鹽自由基化合物，以通式 (A3) 表示：



(A3)

其中 R 為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環

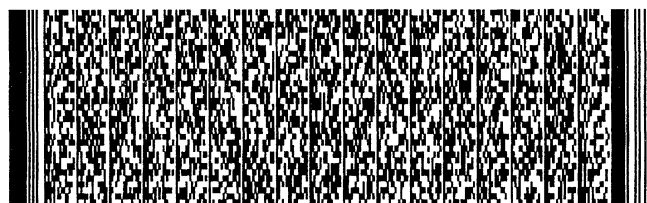


六、申請專利範圍

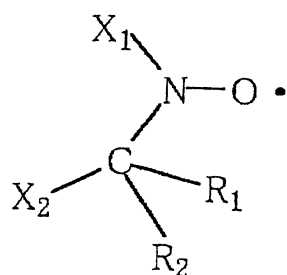
狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；及X可形成一圓環。

51. 依申請專利範圍第50項之用於二次電池之活性材料，其中烷基為三級丁基。

52. 依申請專利範圍第45項之用於二次電池之活性材料，其中自由基化合物為硝鹽自由基化合物，其中將形成硝鹽自由基中的氮原子連接至連接至少兩個烷基的一個碳原子上，以通式(A4)表示：

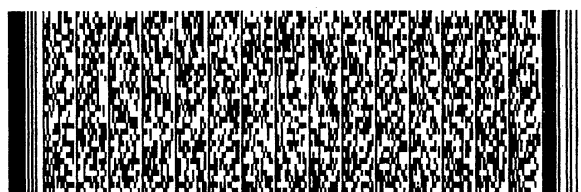


六、申請專利範圍



(A4)

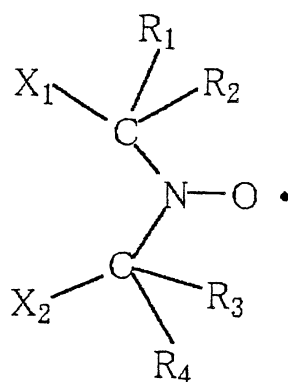
其中 R_1 及 R_2 為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； R_1 及 R_2 可為相同或不同； X_1 及 X_2 為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羧基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當 X_1 及 X_2 包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當 X_1 及 X_2 包含烷氧基、醛基、羧基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此等取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； X_1 及 X_2 可為相同或不同； X_1 及 X_2 可形成一圓環。



六、申請專利範圍

53. 依申請專利範圍第52項之用於二次電池之活性材料，其中烷基 R_1 及 R_2 二者皆為甲基。

54. 依申請專利範圍第45項之用於二次電池之活性材料，其中自由基化合物為硝鹽自由基化合物，其中將硝鹽自由基中的氮原子連接至有至少兩個烷基連接的兩個碳原子上，以通式(A5)表示：



(A5)

其中 R_1 至 R_4 為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； R_1 至 R_4 可為相同或不同； X_1 及 X_2 為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羧基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當 X_1 及 X_2 包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直

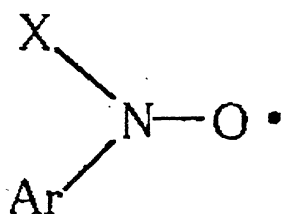


六、申請專利範圍

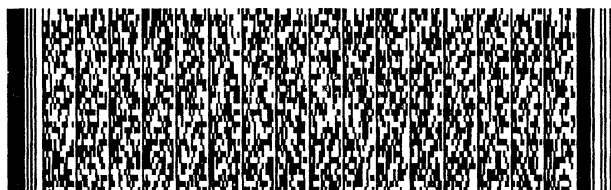
鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 及 X_2 包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當 X_1 及 X_2 包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此等取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； X_1 及 X_2 可為相同或不同； X_1 及 X_2 可形成一圓環。

55. 依申請專利範圍第54項之用於二次電池之活性材料，其中所有烷基 R_1 至 R_4 皆為甲基。

56. 依申請專利範圍第45項之用於二次電池之活性材料，其中自由基化合物為硝醯自由基化合物，其中將形成硝醯自由基中的氮原子連接至至少一個芳基上，以通式(A6)表示：



(A6)

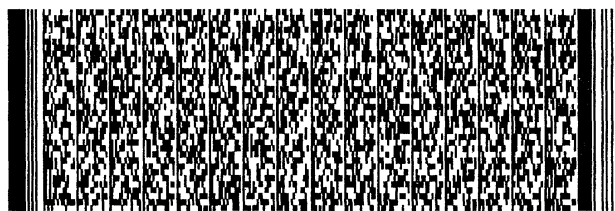


六、申請專利範圍

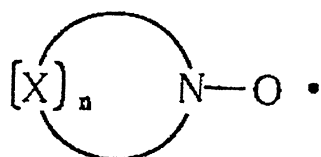
其中Ar為芳基，其可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X可形成一圓環。

57. 依申請專利範圍第56項之用於二次電池之活性材料，其中芳基為經取代或未經取代的苯基。

58. 依申請專利範圍第45項之用於二次電池之活性材料，其中自由基化合物形成經取代或未經取代雜環的硝醯自由基化合物，以通式(A7)表示：



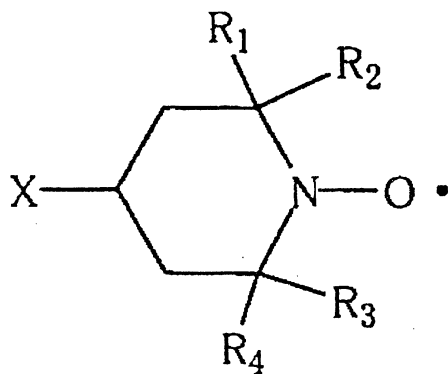
六、申請專利範圍



(A7)

其中X為碳、氧、氮、硫、矽、磷或硼原子，假設X可為相同或不同；X可經由飽和或不飽和鍵結連接；X可與任何取代基形成鍵結；此化合物可為聚合物，其可為直鏈、環狀或支鏈；n為包含2至10之間的一個整數。

59. 依申請專利範圍第56項之用於二次電池之活性材料，其中硝鹽自由基化合物為具有哌啶氧基環狀結構的自由基化合物，以通式(A8)表示：



(A8)



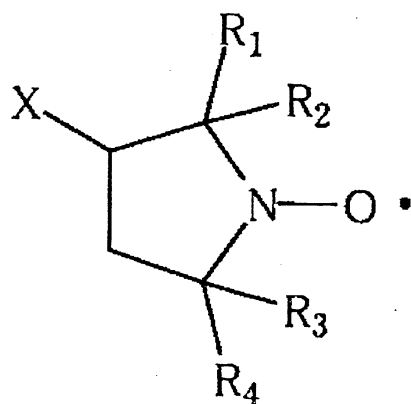
六、申請專利範圍

其中 R_1 至 R_4 為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X可形成一圓環。

60. 依申請專利範圍第58項之用於二次電池之活性材料，其中硝醯自由基化合物為具有吡咯氧基環狀結構的硝醯自由基化合物，以通式(A9)表示：



六、申請專利範圍



(A9)

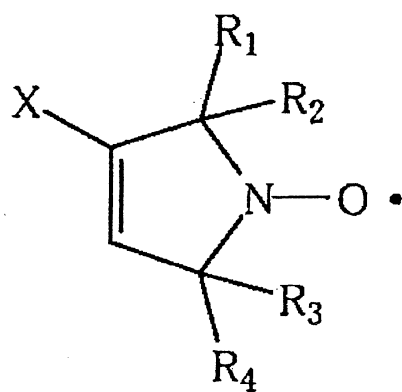
其中 R_1 至 R_4 為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、



六、申請專利範圍

硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X可形成一圓環。

61. 依申請專利範圍第58項之用於二次電池之活性材料，其中硝鹽自由基化合物為具有具有吡咯氧基環狀結構的硝鹽自由基化合物，以通式(A10)表示：



(A10)

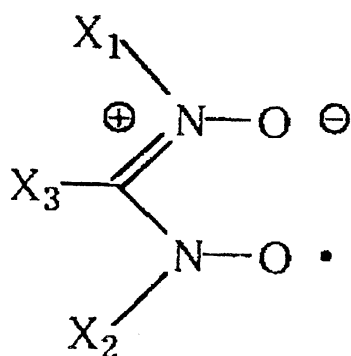
其中 R_1 至 R_4 為烷基，其可為經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羧基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當X包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含



六、申請專利範圍

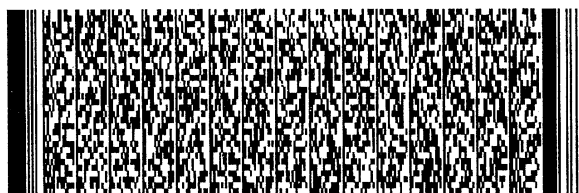
氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當X包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當X包含烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；X可形成一圓環。

62. 依申請專利範圍第45項之用於二次電池之活性材料，其中自由基化合物形成以通式(A11)所表示的氮羰基硝基氧結構：



(A11)

其中 X_1 至 X_3 為包含脂肪族基團、芳香族基團、羥基、烷氧基、醛基、羰基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基、亞



六、申請專利範圍

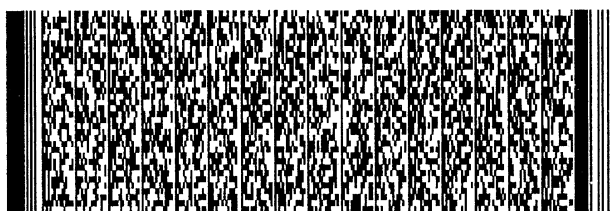
硝基、鹵素或氫其中至少一種的取代基，假若當 X_1 至 X_3 包含脂肪族基團，此脂肪族基團可為飽和或不飽和，經取代或未經取代，直鏈、環狀或支鏈，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 至 X_3 包含芳香族基團，此芳香族基團可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種；當 X_1 至 X_3 包含羥基，此羥基可與金屬原子形成鹽；當 X_1 至 X_3 包含烷氧基、醛基、羧基、烷氧羰基、氰基、胺基、硝基或亞硝基，此取代基可為經取代或未經取代，及可包含氧、氮、硫、矽、磷、硼及鹵素原子之其中至少一種； X_1 至 X_3 可為相同或不同； X_1 至 X_3 可形成一圓環。

63. 依申請專利範圍第48項之用於二次電池之活性材料，其中自由基化合物為聚合物。

64. 依申請專利範圍第63項之用於二次電池之活性材料，其中聚合物為具有聚乙炔作為主鏈的聚合物。

65. 依申請專利範圍第63項之用於二次電池之活性材料，其中聚合物為具有聚二甲苯-次乙烯基鏈作為主鏈的聚合物。

66. 依申請專利範圍第45項之用於二次電池之活性材料，其中自由基化合物包含氧自由基化合物。



六、申請專利範圍

67. 依申請專利範圍第66項之用於二次電池之活性材料，其中氧自由基化合物為芳基氧自由基化合物。

68. 依申請專利範圍第67項之用於二次電池之活性材料，其中芳基氧自由基化合物為具有芳基多元氧自由基基團的化合物。

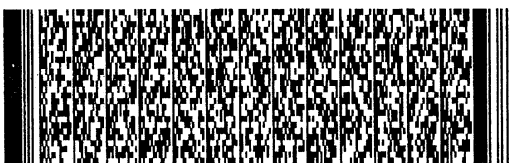
69. 依申請專利範圍第67項之用於二次電池之活性材料，其中芳基氧自由基化合物為具有三級丁基基團的化合物。

70. 依申請專利範圍第67項之用於二次電池之活性材料，其中芳基氧自由基化合物為具有二-三級丁基苯氧自由基基團的化合物。

71. 依申請專利範圍第66項之用於二次電池之活性材料，其中氧自由基化合物為包含半醌的化合物。

72. 依申請專利範圍第66項之用於二次電池之活性材料，其中氧自由基化合物為難溶於鹼性溶劑的化合物。

73. 依申請專利範圍第66項之用於二次電池之活性材料，其中氧自由基化合物為聚合物自由基化合物。



六、申請專利範圍

74. 依申請專利範圍第73項之用於二次電池之活性材料，其中聚合物自由基化合物為具有聚烯結構的化合物。

75. 依申請專利範圍第73項之用於二次電池之活性材料，其中聚合物自由基化合物為具有聚乙炔結構的化合物。

76. 依申請專利範圍第73項之用於二次電池之活性材料，其中聚合物自由基化合物為具有聚二甲苯結構的化合物。

77. 依申請專利範圍第73項之用於二次電池之活性材料，其中聚合物自由基化合物為具有五員芳基雜環結構的化合物。

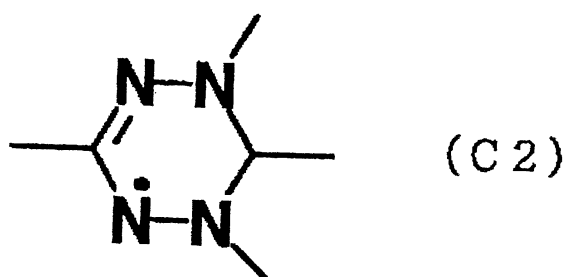
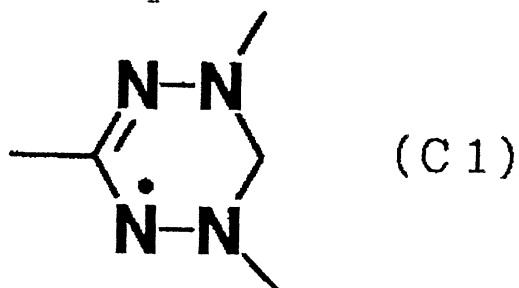
78. 依申請專利範圍第73項之用於二次電池之活性材料，其中聚合物自由基化合物為具有三度空間網狀結構的化合物。

79. 依申請專利範圍第45項之用於二次電池之活性材料，其中自由基化合物包含在氮原子上具有自由基的化合物。



六、申請專利範圍

80. 依申請專利範圍第79項之用於二次電池之活性材料，

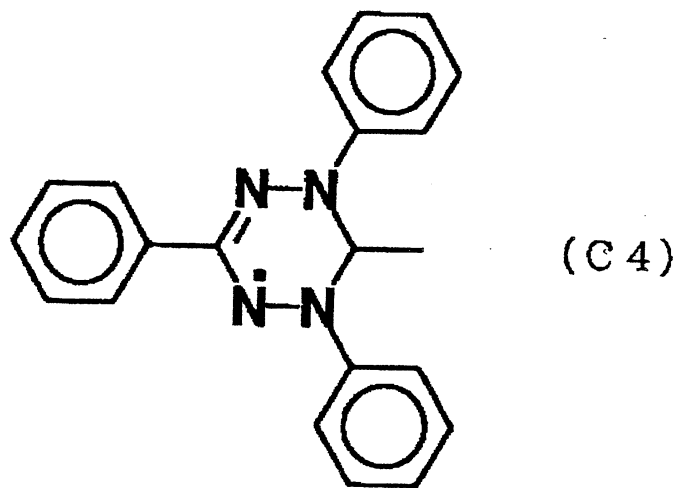
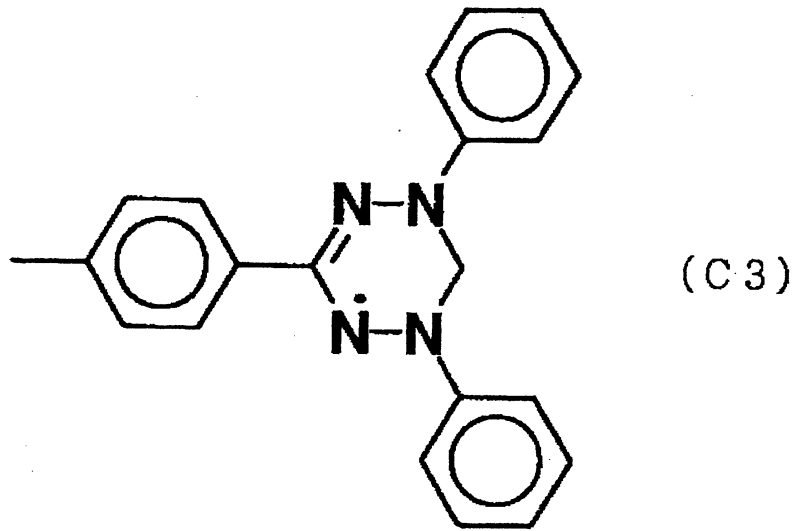


其中在氮原子上具有自由基的化合物為具有自由基於以化學式 (C1) 所表示之三價弗德基或以化學式 (C2) 所表示之四價弗德基上的化合物。

81. 依申請專利範圍第80項之用於二次電池之活性材料，



六、申請專利範圍

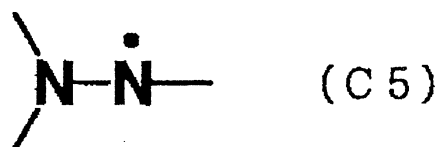


其中在氮原子上具有自由基的化合物具有以化學式 (C3) 或 (C4) 所表示之三苯基弗德基。



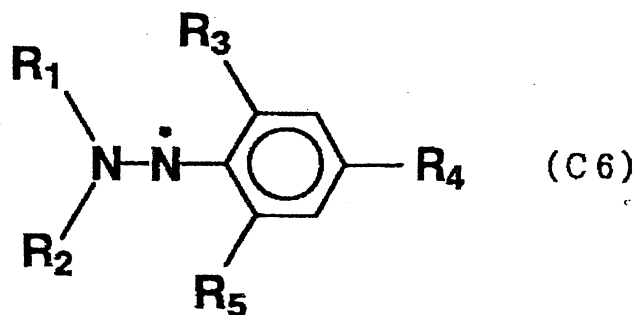
六、申請專利範圍

82. 依申請專利範圍第80項之用於二次電池之活性材料，



其中在氮原子上具有自由基的化合物為具有自由基於以化學式 (C5) 所表示之三價肼基上的化合物。

83. 依申請專利範圍第80項之用於二次電池之活性材料，其中在氮原子上具有自由基的化合物為具有自由基於以化學式 (C6) 所表示之三價肼基上的化合物，



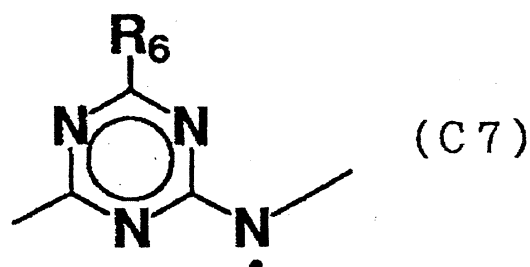
其中 R_1 至 R_5 個別代表氫、經取代或未經取代脂肪族或芳香族碳氫化合物、鹵素、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基、烷氧羰基、芳氧羰基、鹽基或羧基。



六、申請專利範圍

84. 依申請專利範圍第80項之用於二次電池之活性材料，其中在氮原子上具有自由基的化合物為二苯基苦醯肼。

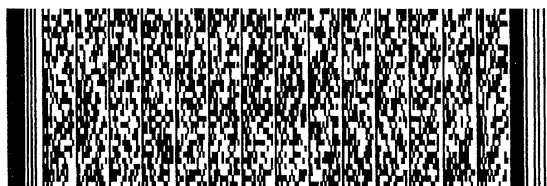
85. 依申請專利範圍第80項之用於二次電池之活性材料，其中在氮原子上具有自由基的化合物為具有以通式 (C7) 所表示之胺基三胍結構化合物：



其中 R_6 代表氫、經取代或未經取代脂肪族或芳香族碳氫化合物、鹵素、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基、烷氧羰基、芳氧羰基、醯基、羧基或羧氧化基團。

86. 依申請專利範圍第80項之用於二次電池之活性材料，其中在氮原子上具有自由基的化合物為聚合物。

87. 依申請專利範圍第80項之用於二次電池之活性材料，其中有胺基三胍結構化合物為以通式 (C7) 所表示之



六、申請專利範圍

胺基三胍結構作為重複單元之聚合物。

88. 一種用於二次電池之活性材料，涉及在二次電池中的電極反應，其中在電極反應中由活性材料而來的反應物或產物為自由基化合物。



圖式

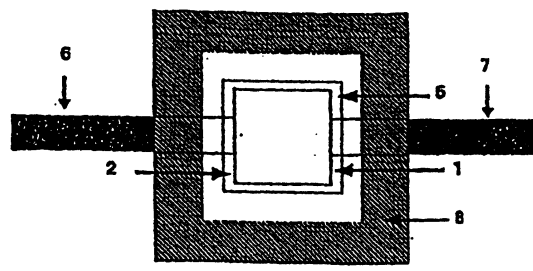


圖 1

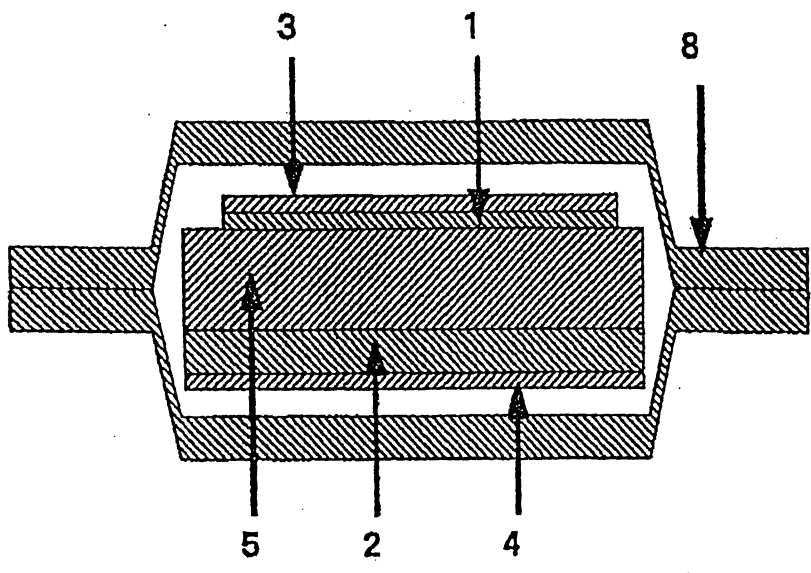


圖 2

圖式

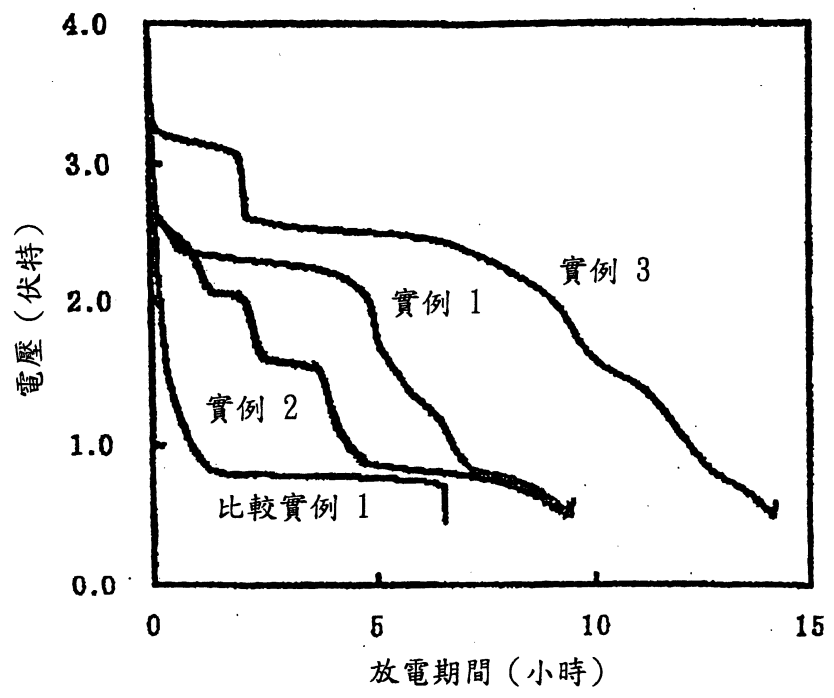


圖 3

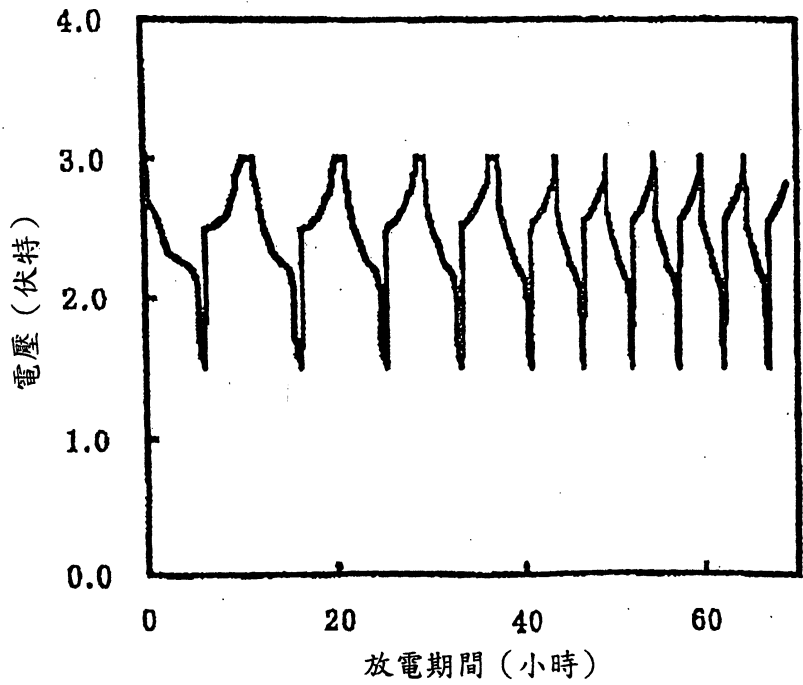


圖 4

六、申請專利範圍

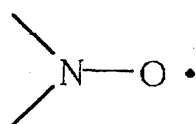
1. 一種二次電池，其係利用活性材料的電極反應，該二次電池在至少正極及負極其中之一的電極反應包含反應物或產物為自由基化合物的反應。

2. 依申請專利範圍第1項之二次電池，其中在至少正極及負極其中之一的活性材料包含一自由基化合物。

3. 依申請專利範圍第1項之二次電池，其中電極反應為在正極內的電極反應。

4. 依申請專利範圍第2項之二次電池，其中自由基化合物具有自旋濃度 10^{21} 自旋/克或以上。

5. 依申請專利範圍第1項之二次電池，



(A1)

其中自由基化合物包含具有化學式(A1)所表示之官能基的硝醯自由基化合物。

6. 依申請專利範圍第1項之二次電池，其中自由基化合物包含具有化學式(A2)所表示之官能基的硝醯自由基

