

公告本

申請日期	88 年 2 月 9 日
案 號	88102010
類 別	H01M 10/40

A4
C4

434923

74

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	鋰蓄電池與其電解液及用途
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(1) 新井壽一
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國茨城縣東茨城郡桂村上坪一六六〇一五
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 日立製作所股份有限公司 株式会社日立製作所
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區神田駿河台四丁目六番 地
	代 表 人 姓 名	(1) 金井務

裝

訂

線

434923

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

日本

1998 年 2 月 20 日 10-038333

☒有主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

〔發明之技術領域〕

本發明係有關以鋰離子為可移動離子之非水電解液，使用該電解液之鋰蓄電池及其電解液及用途。

〔以往技術〕

使用非水電解液之鋰蓄電池係具有高電壓，高能量密度，且貯存功能或低溫動作性優異，廣泛用於攜帶型民生電氣製品。目前盛行研究，開發大型電池，電動車用或家庭用之夜間電力貯備裝置用。

但上述用之溶劑多數為低著火點，高燃燒性，故因過度充電或加熱等有起火，爆炸等之危險性。因此，最近確保電池之安全性之提案增加。例如特開平 7 -

1 9 2 7 6 2 號公報揭示藉由可抑制燃燒效果之鹵化甲酸酯與環狀碳酸酯之混合以降低燃燒性。又特開平 8 -

4 5 5 4 4 號公報中揭示混合物鹵化酯，但鹵化甲酸酯或鹵化酯類有時比未鹵化之環狀碳酸酯之著火點更低，而無法達成難燃化，另外，特開平 4 - 1 8 4 3 7 0 號公報或特開平 8 - 8 8 0 2 3 號公報其電解液中雖含有可自行滅火作用之磷酸酯，但其循環特性有若干劣化的傾向。

以上係將自行滅火性高之溶劑或具有滅火作用之溶劑用於非水電解液的實例，但以本身為不燃性之氟化合物作為非水電解液溶劑乃是鋰蓄電池之不燃化的最高手段。關於氟化合物之利用在特開平 9 - 2 9 3 5 3 3 號公報中揭示將 0.5 ~ 30 重量 % 之氟化烷烴與溶劑混合形成難燃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

化。此例中之氟化烷烴之作用係利用低沸點之氟化合物之混合氣體之窒息的滅火作用，從混合比例來看也難說是使用不燃性溶劑之電解液。特開平9-293533號公報揭示使電池內含有具有25℃以下之沸點的氟化合物，當電池處於高溫時氟化合物較可燃性溶劑先行氣化，以其蒸氣使可燃性溶劑之燃燒窒息，形成難燃化的方法，此實例係以分離狀態使用不燃性溶劑與電解液，非以不燃性溶劑作為電解液使用。

〔發明欲解決的問題〕

如前述，為了確保鋰蓄電池之安全性時，電解液之不燃化是很重要的。但不燃性液體之代表性之不燃性溶劑的特性一般而言，偶極矩小，介電率低，故鋰鹽之溶解性非常低。又與鋰鹽之離解性良好之偶極矩較大之非水溶劑的相溶性也低，這些與不燃性之不燃性溶劑無法混合，分離成2層。如上述，不燃性之不燃性溶劑完全不具有電解液所要求的物性。但是解決鋰蓄電池之唯一之缺點之電解液的燃燒性問題乃是電池大型化，電動車或家庭用之普及化所不可缺的。

本發明的目的係提供一種解決因高溫，加熱，過度充電，內部短路等所引起的爆炸，起火，冒煙等之危險性的鋰蓄電池與其電解液及用途。

〔解決問題的手段〕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(3)

本發明之鋰蓄電池其特徵為具有導電率為 0.05 mS/cm 以上，理想為 $0.1 \sim 3 \text{ mS/cm}$ ，更理想為 $0.2 \sim 2.5 \text{ mS/cm}$ ，且不具有以 J I S - K 2 2 6 5 試驗之著火點之非水電解液。

本發明之鋰蓄電池係具有可吸留釋放鋰之負極，可吸留釋放鋰之正極，分隔器及含有鋰鹽之非水電解液之鋰蓄電池，其特徵為前述非水電解液含有非離子導電性溶劑，理想為具有非常難燃性之不燃性的溶劑與鋰離子導電性溶劑之混合溶劑，前述電解液不具有以 J I S - K 2 2 6 5 試驗之著火點。

本發明之非離子導電性溶劑與離子導電性溶劑之比例在後者的含量為 $10 \sim 40$ 體積%時，可得到不含前述著火點者。

本發明之鋰蓄電池，其中非水電解液含有 20 體積%以上為非離子導電性溶劑與鋰離子導電性溶劑。

本發明之鋰蓄電池，其中非水電解液含有非離子導電性溶劑與鋰離子導電性溶劑之混合溶劑，前述電解液之導電率為 $0.1 \sim 3 \text{ mS/cm}$ 。

本發明之鋰蓄電池，其中非水電解液含有非離子導電性溶劑與鋰離子導電性溶劑之混合溶劑，前述鋰離子導電性溶劑之偶極矩為 3 debye 以下。

本發明之鋰蓄電池，其中非水電解液含有非離子導電性溶劑與鋰離子導電性溶劑之混合溶劑，前述鋰離子導電性溶劑之偶極矩為 3 debye 以下者及 3 debye 以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (4)

上者。

本發明之鋰蓄電池，其中非水電解液含有非離子導電性溶劑與鋰離子導電性溶劑，前述鋰鹽具有有機鋰鹽與無機鋰鹽。

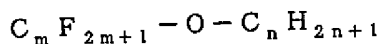
本發明之鋰蓄電池用非水電解液，含有非離子導電性溶劑與鋰離子導電性溶劑，導電率為 0.1 mS/cm 以上，且不具有以 J I S - K 2 2 6 5 試驗之著火點者。

本發明之非離子導電性溶劑簡稱為不燃性溶劑，如下述說明。不燃性溶劑雖不會溶解鋰鹽，但是配合不燃性溶劑之物性在某一界限值以下時發現，可以低偶極矩之非水溶劑使鋰鹽溶解，離解之具有離子導電性之溶劑以相溶或分散的形態來混合之，此混合液具有電解液的功能。

本發明之電解液也稱為不燃性電解液，說明如下。

本發明之不燃性電解液係鋰鹽予以溶解，離解之偶極矩為 3 d e b y e 以下之非水溶劑相溶或分散於氟化性溶劑之狀態的溶液。此作為電解液使用可得到具有極高安定性之鋰蓄電池之氟化溶劑之具體例，例如可使用化 1

{ 化 3 }



(式中 m 為 2~8 之整數， n 為 1~5 之整數， m 與 n 之關係為 $m \geq ((6n+1)/4)$ 表示之氟化醚。這些溶劑由分子軌道計算所得之偶極矩為約 2 d e b y e，為了

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

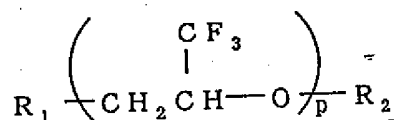
五、發明說明(5)

提高相溶性時，混合之非水溶劑之偶極矩理想為接近

2 d e b y e 或 2 d e b y e 以下者，非水溶劑之偶極矩最大也以 3 d e b y e 以下較理想。

本發明之不燃性電解液中之氟化溶劑稱為不燃性氟化溶劑說明如以下。不燃性氟化溶劑可使用例如選自以下一種或多種之溶劑，全氟丁基甲醚，全氟丁基乙醚，全氟戊基甲醚，全氟戊基乙醚，全氟庚基甲醚，全氟庚基乙醚等。前述二者較理想。非水溶劑可使用選自以下一種或多種之非水溶劑，例如二甲基碳酸酯，乙基甲基碳酸酯，二乙基碳酸酯，甲基丙基碳酸酯，乙基丙基碳酸酯，二丙基碳酸酯，雙(三氟乙基)碳酸酯，雙(五氟丙基)碳酸酯，三氟乙基甲基碳酸酯，五氟乙基假碳酸酯，七氟丙基甲基碳酸酯，全氟丁基甲基碳酸酯，三氟乙基乙基碳酸酯，五氟乙基乙基碳酸酯，七氟丙基乙基碳酸酯，全氟丁基乙基碳酸酯等或以化 2

[化 4]

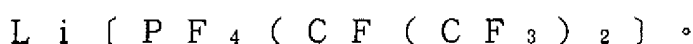
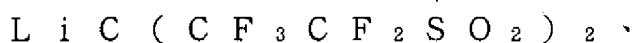
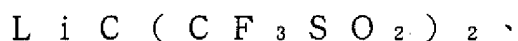
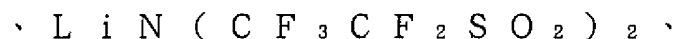
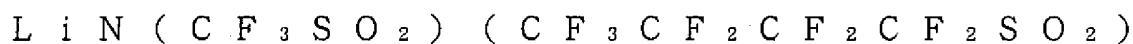
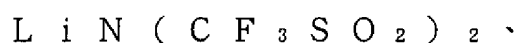


(p 為 2 ~ 10 之整數，R₁ 為氫或碳數 1 ~ 3 之烷基，R₂ 為氫或碳數 1 ~ 3 之烷基) 表示之氟化低聚物之非水溶劑，偶極矩值為 3 d e b y e 以下較理想。氟化溶劑與離子導電性非水溶劑形成相溶狀態。有機鋰鹽可使用例如下述中的一種或多種，L i C F₃ S O₂、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)



無機鋰鹽可使用例如下述中之一種或多種，

LiPF_6 ， LiBF_4 ， LiF ， LiBr ， LiI ， LiCl ， LiClO_4 等。將這些鋰鹽溶解於先前之不燃性溶劑與非水溶劑之混合溶劑時，鋰鹽被非水溶劑溶解，離解，鋰離子與平衡陰離子被溶媒和之非水溶劑包圍，實現在氟化溶劑中相溶的狀態。混合之鋰鹽的濃度增加時，非水溶劑無法與鋰離子或平衡陰離子形成充分之溶媒和圈，與鋰離子或平衡陰離子接觸之不燃性溶劑所形成之溶劑系之能量產生不安定，故幾個溶媒和聚集形成更大之溶媒和圈，形成不燃性溶媒分子未直接與離子接觸之狀態。含有離子之非水溶媒分子在氟溶劑中形成微胞形態，導電性溶液形成分散於非導電性溶劑（不燃性溶劑）之狀態。如以上之相溶狀態或分散狀態下，不燃性溶媒分子與將鋰鹽溶解，離解之非水溶媒分子混合所成之溶液可作為不燃性電解液使用。但是鋰鹽的濃度超過由不燃性溶媒分子與非水溶媒分子之相溶性，或非水溶劑與鋰鹽之溶解性等所決定之某極限值時，混合溶液由不燃性溶媒分子產生鋰鹽溶解之非水溶媒溶液分離，變成非電解液。理想之不溶性溶媒

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(7)

例如氟化溶媒之全氟丁基甲醚或全氟丁基乙醚。

負極上例如有石墨性碳，天然或人造之石墨碳，或錫氧化物，矽或鍺化合物，或鋰金屬或鋰合金等之負極活性物質。正極上例如有鈷，鎳，錳等過渡金屬之鋰複合氧化物，或這些鋰複合氧化物之鋰化物或過渡金屬化合物之一部份被鈷，鎳，錳，鋁，硼，鎂，鐵，銅等取代之化合物，或亞鐵氰藍，鐵綠等之鐵錯體化合物等之理想之正極材料。

分隔器係使用微多孔性之高分子薄膜。例如有尼龍，纖維素，硝基纖維素，聚砒，聚丙烯腈，聚偏氟乙烯，聚丙烯，聚乙烯，聚丁烯等。

電池之形狀無特別限制。例如可為圓筒形，線圈形，角形電池等形狀的電池。又關於電池的容量無特別限制，可適用於民生用之數Wh～家庭用電力貯存用或電動車用之數百Wh者。

本發明係以無著火點者作為電解液，並以提高其負荷特性為目的，精心討論含有鋰鹽之非水電解液組成的結果而使用以下之電解液。

含有(a)氟化觸媒40～95體積%，

(b)由半經驗之分子軌道計算所得之偶極矩為3 debye以下之低偶極矩溶劑5～60體積%，及

(c)由半經驗之分子軌道計算所得之偶極矩為3 debye以上之高偶極矩溶劑0.1～10體積%，且具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

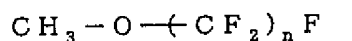
訂

五、發明說明(8)

(d) 有機鋰鹽 0.2 ~ 1.2 莫耳 / L 及

(e) 無機鋰鹽 0.005 ~ 0.5 莫耳 / L 中之 (d) 或 (e) 其中之一種或兩種，特別是以 J I S 2265 之著火點試驗時不具有著火點者作為電解液。氟化溶劑可使用 (化5) 所示之 n 為 4 ~ 12 之甲基全氟烷醚。

〔化5〕



3 d e b y e 以下之鏈狀之低偶極矩溶劑可使用選自以下溶劑中之一種或混合使用，二甲基碳酸酯 (DMC)，乙基甲基碳酸酯 (EMC)，二乙基碳酸酯 (DEC)，甲基丙基碳酸酯 (MPC)，甲基三氟乙基碳酸酯 (MTFEC)，二甲氧基乙烷 (DME)，三甘醇二甲醚 (TGM)。3 d e b y e 以下之鏈狀之低偶極矩溶劑可使用選自以下溶劑中之一種或多種混合使用，乙烯碳酸酯 (EC)，丙烯碳酸酯 (PC)，三氟丙烯碳酸酯 (TFPC)，氯乙烯碳酸酯 (CIEC)，乙炔碳酸酯 (VC)，丁烯碳酸酯 (BC)，二甲基乙炔碳酸酯 (DMVC)，γ-丁內酯 (GBL)。有機鋰鹽可使用上述者。無機鋰鹽可使用上述者。本發明之氟化溶劑係含有 65 體積 % 以上之甲基全氟丁醚，而低偶極矩溶劑係含有 25 體積 % 以上之二甲基碳酸酯，乙基甲基碳酸酯，二乙基碳酸酯，二甲氧基乙烷，三甘醇二甲醚中之一種或多種

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

，高偶極矩溶劑係含有 0.1 ~ 1.0 體積 % 之前述化合物之一種或多種，有機鋰鹽係含有 0.2 ~ 1.2 莫耳 / L 之 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、無機鋰鹽係含有 0.005 ~ 0.5 莫耳 / L 之 LiPF_6 、理想為使用以 JIS 2265 之著火點試驗時無著火點之組成之不燃性電解液之鋰蓄電池。

用於電解液之氟化溶劑之必須要件為無著火點之組成的不燃性溶劑，且與低偶極矩溶劑或高偶極矩溶劑具有相溶性。本發明中氟化溶劑不需要一般電解液溶劑所需之鋰鹽之溶解性。因此，許多鏈狀之氟化溶劑可作為不燃性溶劑使用，也可使用全氟烷烴，半氟烷烴或這些中導入氯或溴之衍生物等。但考慮環境影響性或毒性時，就不一定是理想的材料。作為氟昂洗淨劑之環境對應之代替洗淨劑而被導入之氫化氟醚無此問題，且比電解液溶劑便宜，適合作為不燃性電解液之不燃化溶劑。換言之，理想之氟化溶劑可使用前述之式 (5) (式中 n 為 4 ~ 12 之整數) 所示之甲基全氟烷醚。這些溶劑例如有甲基全氟丁醚，甲基全氟戊醚，甲基全氟辛醚，甲基全氟壬醚，甲基全氟癸醚，甲基全氟十一烷醚，甲基全氟十二烷醚。

一般氟化溶劑因偶極矩較低，故與這些混合之第一溶劑為鏈狀之低偶極矩之溶劑之相溶性較佳，這種溶劑如前述。

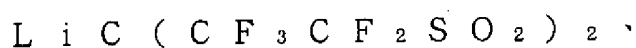
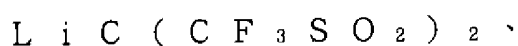
這些之氫化氟醚與低偶極矩之溶劑之混合溶劑，其中有機鋰鹽雖因混合溶劑之種類及混合比例而不同，但是氟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

化溶劑為 80 體積 % 以上之區域可溶解成為 1 . 2 M 。 這些可溶之有機鋰鹽如前述。這些，



$\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}(\text{CF}_3)_2)]$ 在正極集電體，使用鋁之現有的電池在高電位時，與鋁的反應性低較理想。

藉由使用以上所構成材料可得到不燃性電解液，但為了更進一步提高負荷特性時，需要降低充放電時之活性物質界面之鋰離子之插入電阻的皮膜。被稱為 SEI (Surface Electrode Interface) (例如 J. Electrochemical Soc., p.2882, vol.142(1995)等) 溶劑之電極附近的反應生成物其性質係受電解液中之反應性高之化合物的種類及這些化合物產生反應時之被混合之溶劑的種類及混合比例的影響。上述構成材料之電解液中無法得到能充分維持負荷特性之 SEI 。因此，混合與鋰離子之配位性高，且具有高偶極矩之溶劑作為 SEI 之前驅體。高偶極矩之溶劑之添加量增加時，電解液產生相分離，而無法使用，故理想之添加範圍為 0 . 1 ~ 10 體積 % 。此組成中藉由添加單獨狀態下對於氟化溶劑或氟化溶劑混合物之溶解性極低之無機鋰鹽，負荷特性能更安定。添加之無機鋰鹽可使用前述之混合物，但正極使用鋁集電體時，理想之化合物為在鋁表面可形成電化學安定之皮膜之含氟的化合物之，

LiPF_6 ， LiBF_4 及 LiF 。這些無機鋰鹽溶解度不

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

線

五、發明說明 (11)

高，故理想之添加範圍為 $0.005 \sim 0.5$ 莫耳 / L。

本發明係鋰蓄電池用於電源之電器中，對於前述鋰蓄電池之過度充電或過度放電之保護手段為自由檢測前述電池之溫度及壓力，依據前述電池之電壓或電流之檢測手段及該檢測值而具有開啓關閉前述電源之控制手段。

[發明之實施形態]

[實施例 1 - 9，比較例 1]

不燃性氟溶劑使用住友 3 M (股) 製十九氟丁基甲醚 (商標 : H F E 7 1 0 0)，以半經驗分子軌道計算 (M O P A C) 所得之偶極矩為 2.37 d e b y e ，非水溶劑使用乙基乙基碳酸酯 (E M C)，同樣的方法計算得到偶極矩為 0.887 d e b y e 。又鋰鹽使用雙三氟甲基硫鹽亞胺 (L i T F M S I)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(12)

〔表 1〕

	不燃性溶劑 HFE7100 混合量(體積%)	非水溶劑 EMC 混 合量(體積%)
實施例 1	85	15
實施例 2	80	20
實施例 3	70	30
實施例 4	60	40
實施例 5	50	50
實施例 6	40	60
實施例 7	30	70
實施例 8	20	80
實施例 9	10	90
比較例 1	0	100

評價表 1 所示之溶劑混合比例之實施例 1 ~ 9 之電解液與比較例 1 之電解液之鋰之溶解，混合性，及各濃度之導電率。

圖 1 係表示鋰鹽濃度與導電率變化的關係圖。如圖所示得知導電率係隨著 EMC 之混合比例增加而升高。

EMC 之混合比例在 50 體積%以上時，鋰鹽濃度即使高於 1 M (莫耳 / l) 也未發現導電率降低，能夠溶解更多的 LiTFSI。這些實施例及比較例在評價之鋰鹽濃度區域中，未發現非水電解液在氟溶劑中之分散或自氟溶劑中分離。換言之，由 HFE7100 與 EMC 所構成之電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(13)

解液幾乎在所有混合比皆可調製相溶狀態之電解液，不燃性高，且理想之混合區域之 H F E 7 1 0 0 即使為 4 0 體積 % 以上之混合比，仍具有充分的導電率（0.95 M 之鋰鹽濃度中，約為單獨使用 E M C 非水溶劑之比較例 1 之電解液之 1 / 3 的導電率）。

〔實施例 1 0 ~ 1 4，比較例 2 ~ 5〕

不燃性氟溶劑 H F E 7 1 0 0 之混合比固定為 8 0 體積 %，非水溶劑之混合比固定為 2 0 體積 %，改變非水溶劑之種類，結果如表 2 所示。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(14)

表 2

	非水溶劑	非水溶劑之偶極矩 (debye)	溶劑相溶性	電解液 之狀態	導電率 (mS/cm)	LiTFSI 濃度 (M)
實施例 10	DMC	0.759	相溶	相溶	0.84	1
實施例 11	DEC	0.967	相溶	相溶	0.68	0.8
實施例 12	TFEMC	2.231	相溶	相溶	0.25	0.6
實施例 13	BTFCPC	2.719	相溶	相溶	0.15	0.3
實施例 14	DOL	1.256	相溶	分散	0.05	0.2
比較例 2	PC	4.811	分離	分離	無法測定	無法調製
比較例 3	EC	4.616	分離	分離	無法測定	無法調製
比較例 4	GBL	4.228	分離	分離	無法測定	無法調製
比較例 5	BC	5.009	分離	分離	無法測定	無法調製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(15)

表 2 係評價實施例 10 ~ 14 與比較例 2 ~ 5 之溶劑間的相溶性，電解液之混合狀態與導電率。DMC 為二甲基碳酸酯，DEC 為二乙基碳酸酯，TFEMC 為三氟乙基甲基碳酸酯，BFFDC 為雙三氟丙基碳酸酯，DOC 為 1,3-二噁烷，DC 為丙烯碳酸酯，EC 為乙烯碳酸酯，GBL 為 γ -丁內酯，BC 為丁烯碳酸酯。

由此表得知偶極矩大於 3 d e b y e 之比較例 2 ~ 5 的溶劑 PC, EC, GBC, BC 與不燃性溶劑 HFE7100 不相溶。由此可見溶劑之極性差對於相溶性有很大的作用。即使偶極矩小於 3 d e b y e 之溶劑，如 DOL (1.256 d e b y e) 之環狀分子與不燃性溶劑也成為分散的狀態。即使為鏈狀之溶劑也如 BTFC (2.719 d e b y e) 為雙極矩增加時，鋰離的溶解性會降低。由此得知，對於氟系不燃性溶劑之混合溶劑理想為偶極矩為 3 d e b y e 以下者。

〔實施例 15 ~ 18〕

圖 2 係表示對於 HFE7100 80 體積% 與 EMC 20 體積% 之混合溶劑之各種鋰鹽之溶解性之濃度依存性與這些電解液之導電率的關係圖。關於鋰鹽，在實施例 15 係使用住友 3M (股) 製之雙五氟乙基硫鹽亞胺 (LiBETI)，實施例 16 係使用中央玻璃公司製之全氟丁基甲基硫鹽亞胺 (LiFBMSI)，實施例 17 係使用六氟磷酸鋰 (LiPF₆)，實施例 18 係使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(16)

四氟硼酸鋰 (LiBF_4)。圖 2 中在中途未描繪者係不燃性溶劑與非水溶劑電解液分離而無法測定者。

由圖 2 得知，此混合溶劑系中具有氟鍵之 LiTFSI ， LiBETI ， LiFB SI 等之有機鹽比 LiPF_6 或 LiBF_4 等之無機鹽之溶解，解離性更高，且導電率也良好。此乃是因為這些無機鹽其離解陰離子對稱性高，且偶極矩幾乎為零 (PF_6^- 為 0.001 debye ， BF_4^- 為 0.001 debye)，分子半徑小，故帶電性高，且與介電性低之不燃性氟溶劑的親和性降低的緣故。

有機鹽之離解陰離子具有偶極矩 (TFSI^- 為 1.23 ， BETI^- 為 1.103 ， FBMSI^- 為 8.468 debye)，且分子半徑大，此處之有機陰離子具有氟鍵，故與不燃性氟溶劑之親和性佳而有助於溶解性。換言之，有機鋰鹽較適合作為不燃性電解液之電解質的材料。其中氟鍵較短之 LiTFSI 其陰離子之擴散性佳，可作為優異之不燃性電解液用之電解質。

[實施例 19 ~ 33，比較例 6]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

表 3

	溶劑組成 (容量%)	鋰鹽	初次容量 (mAh)	容量維持率 (%)	安全試驗 1	安全試驗 2
實施例 19	HFE7100:EMC=80:20	LiTFSI	1290	92	無著火	無著火
實施例 20	HFE7200:EMC=80:20	LiTFSI	1270	94	無著火	無著火
實施例 21	HFE7100:EMC=80:20	LiBETI	1280	93	無著火	無著火
實施例 22	HFE7200:EMC=80:20	LiBETI	1270	94	無著火	無著火
實施例 23	HFE7100:DMC=80:20	LiTFSI	1300	91	無著火	無著火
比較例 6	EC:EMC=30:70	LiPF ₆	1300	95	著火	著火

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明(18)

表 3 係製作使用各種組成之不燃性電解液之實施例 19 ~ 23 的電池及使用以往電解液之比較例 7 之電池，評價其電池特性及安全性的結果。又 H F E 7 2 0 0 為 3 M 公司製之不燃性溶劑，十九氟丁基乙醚。

圖 3 係本實施例之外形直徑 18 mm，高度 65 mm 之圓筒型電池之斷面圖，負極物質 9 使用人造石墨，正極活性物質 10 使用鈷酸鋰，分隔器 11 使用 $25\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯微多孔質膜。電池之製作：高壓鍋中藉由真空含浸主入電解液後，安裝設置壓力限度為 5 大氣壓之內壓開放閥 12 (2 個) 之電極正極蓋 13，藉由雷射熔接 15 該正極蓋與電池蓋 14，密閉之。

正極 10 係添加正極活性物質 LiCoO_2 ，7 wt % 之導電劑之乙炔黑，5 wt % 之黏結劑之聚偏氟乙烯 (P V D F)，這些混合物中再添加 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮，經混合調製正極合劑之漿料。

同樣地，添加作為負極活性物之菱面體晶 1 ~ 20 重量 %，剩餘部分為六方晶之平均粒徑 $8\ \mu\text{m}$ 之碳粉末，添加黏結劑之 P V D F 10 wt %，這些混合物中再添加 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮經混合調製負極合劑之漿料。

將正極合劑塗佈於 $20\ \mu\text{m}$ 之鋁箔之兩面，再以 120°C 真空乾燥 1 小時。真空乾燥後，利用輥壓製加壓形成電極，厚度為 $195\ \mu\text{m}$ 。每單位面積之合劑塗佈量為 $55\ \text{mg} / \text{cm}^2$ 。石墨粉末之菱面體晶之比例可藉由 900°C 以上之加熱處理來調整，且比例較低者為佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(19)

將負極合劑塗佈於厚度 $10\ \mu\text{m}$ 之銅箔的兩面，再以 120°C 真空乾燥 1 小時。真空乾燥後利用輥壓製形成電極，厚度為 $175\ \mu\text{m}$ 。每單位面積之合劑塗佈量為 $25\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 。

將依前述所得之正極 10，分隔器 11，負極 9 及分隔器 11 之順序層積所成者經捲繞後，收納於電池罐 14 內。16 為絕緣板，17 為負極導線，18 為正極導線。

電池罐 14 及電池正極蓋 13 係使用 J I S 規格之 SUS 304 或 316 之沃斯田體系不鏽鋼。

比較例 6 之初次容量為 $1300\ \text{mAh}$ ，以此容量為基準，以 $0.5\ \text{C}$ ($650\ \text{mA}$) 進行各電池之充放電循環試驗 300 循環。又安全性試驗係將充電飽和狀態之電池橫放，其中央部以本生燈直接加熱之安全試驗及用直徑 $5\ \text{MM}$ 的鐵釘插入電池中央部之電池直徑一半的安全試驗 2。表 3 所示，使用本發明之不燃性電解液之電池之實施例 19 ~ 23 其電池特性完全不遜色於使用初次容量為 $1200\ \text{mAh}$ 以上，容量維持率為 90% 以上之以往電解液之比較例 6 的電池，且不會著火之安全性極高。

[實施例 24 ~ 28，比較例 7]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

表 4

	溶劑組成 (容量%)	鋰鹽	初次容量 (Ah)	容量維持率 (%)	安全試驗 1	安全試驗 2
實施例 24	HFE7100:EMC=80:20	LiTFSI	26.5	98	無著火	溶劑蒸發
實施例 25	HFE7200:EMC=80:20	LiTFSI	26.3	97	無著火	溶劑蒸發
實施例 26	HFE7100:EMC=80:20	LiBETI	26.3	98	無著火	溶劑蒸發
實施例 27	HFE7200:EMC=80:20	LiBETI	26.2	97	無著火	溶劑蒸發
實施例 28	HFE7100:DMC=80:20	LiTFSI	26.9	97	無著火	溶劑蒸發
比較例 7	EC:EMC=30:70	LiPF ₆	27	99	著火大	冒煙大

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

線

五、發明說明(21)

表 4 係使用各種組成之不燃性電解液之實施例 24 ~ 28 的電池及使用比較例 7 之電解液，正極使用錳酸鋰，負極使用非晶質石墨，分隔器使用 $40\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯膜，製作圖 4 所示結構之直徑 80 mm ，高度 240 mm 之圓筒型之實施例 24 ~ 28 及比較例 7 的大容量電池，及評價電池特性及安全性。此電池之負極 9，正極 10，電池罐 14 及電池正極蓋 13 係使用與前述實施例相同的材料。電池正極蓋 13 上設置耐壓 5 大氣壓之內壓開放閥 12，以雷射熔接（雷射熔接部 15）電池罐 14 與電池正極蓋 13。

電池之初次容量：本發明之實施例 24 ~ 28 為 $26 \sim 27\text{ Ah}$ ，比較例 7 為 27 Ah 。電池特性：以電流 10 A ，重覆 300 次充放電試驗結果容量維持率為 97% 以上。此大型電池內部含有約 100 ml 之電解液，但在安全試驗 2 時，因電池內部短路，一時之間電池溫度急速上昇，以往的電解液會冒煙，而不燃性電解液其主成分氟系溶劑（幾乎無毒性，地球溫室效應係數低）會蒸發，揮散，但無濃煙。換言之，使用本發明之不燃性電解液即使是大容量電池也能得到與使用以往電解液之電池相同的電池特性，且能大幅提高對於大型電池極為重要的安全性。

如上述，即使導電率低，但電池容量，負荷特性皆未低於以往之非水電解液之特性。此即暗示未阻礙混合氟系之不燃性溶劑之離子導電性之非水溶劑所形成的離子傳導路線。換言之，以往之非水電解液也通過分隔器之狹窄孔

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (22)

洞，傳導離子，而不燃性溶劑也相同，只不過是如液體之分隔器而已。離子傳導經路之離子濃度高於以往之非水電解液，且電解液之效率高於以往之電解液體系。

[實施例 29]

圖 5 係表示前述實施例所示之各種離子導電性溶劑的含量與 J I S - K 2 2 6 5 試驗之著火點的關係圖。不燃性溶劑為 H F E 7 1 0 0。如圖所示，因溶劑種類其無著火點之含量的變化。b . p . 為沸點。E M C，D M C 為 3 0 體積 % 以下，D M E 為 2 0 體積 % 以下較理想。T G M 及 D E C 在 3 0 體積 % 以下較理想。

[實施例 30]

圖 6 係使用本發明之非水電解液之直徑 1 8 m m，高度 6 5 m m 之圓筒型電池之部分斷面圖。將負極活性物質之石墨碳材料 9 0 重量份與黏結劑之聚偏氟乙烯 (P V D F) 1 0 重量份一同溶解於 N - 甲基吡咯烷酮，經混練調製負極材料之漿料。將此負極材料漿料塗佈於厚度 1 0 μ m 之銅箔集電體 1 之兩面，加熱乾燥後，經加壓，加熱處理製作負極 2。接著，此電極之一端熔接鎳箔，安裝負極薄片 3。其次，將正極活性物質之 L i C o O₂ 8 5 重量份，導電助劑之乙炔黑 8 重量份，P V D F 7 重量份溶解於 N - 甲基吡咯烷酮中，經混練調製正極材料之漿料。將此正極材料漿料塗佈於厚度 2 0 μ m 之鋁箔集電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (23)

體 4 之兩面，加熱乾燥後，加壓，加熱處理製作正極 5。此電極之一端熔接鎳箔安裝正極薄片 6。將這些電極其間挾著聚丙烯製之多孔質分隔器 7，經捲繞形成電極群。罐底挾著絕緣物 8，將這些電極群插入電池罐 19 內，罐底熔接負極端子 2，正極蓋 20 上挾著正極絕緣物 11 熔接正極端子 6。

混合甲基全氟丁醚 77.4 體積 % 與 EMC 19 體積 % 之氟化溶劑中溶解鋰鹽之

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 0.8 莫耳 / l。此溶液中再溶解 EC 3.6 重量 %，接著溶解無機鋰鹽之

LiPF_6 0.1 莫耳 / l 調製電解液 A。此電解液在 JIS 2265 之 cleveland 開放式著火點試驗中未發現著火點。

最後，將電解液 A 真空含浸注入電池中，將正極蓋 20 與電池罐 19 密閉。

〔比較例 8〕

使用混合 EC 34 體積 %，DMC 66 體積 % 之溶劑中溶解 LiPF_6 1.0 M 之溶液作為電解液（電解液 R1）製作電池 R1。此電解液之相同試驗的著火點約 35℃。

〔比較例 9〕

混合氟化溶劑之甲基全氟丁醚 90 體積 % 與 EMC

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(24)

10 體積 % 之溶劑中溶解鋰鹽之

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 0.8 莫耳 / 1 作為電解液，調製電解液 B，將此注入電池中製作比較例 2 之電池 R2。此電解液 B 係由電解液 A 中除去 EC 與 LiPF_6 的組成。此電解液 B 在相同著火點試驗時無著火點。

(負荷特性之評價)

將上述製得之電池以 140 mA 為 0.1 C (10 小時)，由 140 mA 依序一次增加 140 mA 之電流，直到 1400 mA (1 C) 評價負荷特性，充電條件為定電壓一定電流 (CC - CV)，定電流係如上述由

140 mA 依序每次增加 140 mA，直到 1400 mA，定電壓充電之電壓為 1.4 V，停止條件為 15 小時或 10 mA 以下。此試驗的結果如圖 7 所示。相對於使用以往電解液 R1 之電池 R1 之負荷特性，使用不燃性之電解液 B 之電池 R2 其 0.3 C (420 mA) 以上之電流的放電容量明顯下降。而使用添加 EC 與 LiPF_6 之不燃性之電解液 A 之電池雖比電池 R1 稍差，但其特性遠優於電池 R2。這些電解液之導電率：電解液 A 為 0.7 mS / cm，電解液 R1 為 12 mS / cm，電解液 R2 為 0.45 mS / cm 變化驚人。圖 8 係比較這些電解液之 0.5 C 的放電曲線。由此得知，本實施例與電池 R2 比較時，本實施例之放電末期之電位下降較少。換言之，抑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(25)

制電壓下降為添加 E C 與 L i P F₆ 的效果，提高電解液 A 之負荷特性的重要原因。此電壓下降係由電極界面之溶劑分子之吸附或陰離子或鋰離子之擴散性降低所造成的，但藉由添加 E C 或 L i P F₆ 可緩和這些的障礙。

(高偶極矩溶劑的效果)

改變高偶極矩溶劑之種類評價添加效果。使用與實施例 2 9 相同的正極材料，負極材料製作直徑 1 5 m m 之單面塗佈電極，圓形負極 2 2 與圓形正極 2 3，使用相同形成直徑 1 8 m m 之圓形分隔器 2 4 製作圖 9 之試驗電池，評價電池特性。

〔實施例 3 1〕

電解液係使用電解液 B 中添加 P C (丙烯碳酸酯) 0 . 0 5 g / ml (重量比：甲基全氟丁醚 7 7 體積%，E M C 2 1 體積%，P C 2 體積%) 所成的電解液 C 製作接觸電池 C 1。

〔實施例 3 2〕

使用添加同量之 B C (丁烯碳酸酯) 取代 P C (重量比：甲基全氟丁醚 7 7 體積%，E M C 2 1 體積%，B C 2 體積%) 之電解液 D 製作試驗電池 C 2。

〔實施例 3 3〕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(26)

使用添加同量之 T F P C (三氟甲基丙烯酸酯) 取代 P C (重量比: 甲基全氟丁醚 77 體積%, E M C 21 體積%, T F P C 2 體積%) 電解液 F 製作試驗電池 C 4。

〔比較例 10〕

使用電解液 B 製作試驗電池 R C 1。

由 0.05 mA 開始每次增加 0.05 mA 之電流, 以定電流一定電壓 (4.1 V), 終止電流設定 5 μ A 對於上述製得之電池進行充電, 以定電流放電比較放電容量。結果如圖 10 所示得知添加高偶極矩之溶劑不論何種材料皆能改善負荷特性。若考慮高偶極矩之溶劑易優先配位於鋰離子時, 高偶極矩之溶劑在配位於鋰離子的狀態下, 活性物質表面產生電化學反應, 其反應生成物在活性物質表面形成良好的 S E I 皮膜。因此, 改良負荷特性所添加之溶劑的必要條件為對於鋰離子有高配位性, 具有高偶極矩之分子特性。

接著評價無機鋰鹽之添加量對於提高負荷特性的效果。電池係使用圖 8 之試驗電池。

〔實施例 34〕

使用電解液 A 製作試驗電池 C 6。

〔實施例 35〕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(27)

使用電解液 A 之 LiPF_6 添加量為 0.05 莫耳 / l 之電解液 H 製作試驗電池 C 7。

〔實施例 36〕

使用電解液 A 之 LiPF_6 添加量為 0.2 莫耳 / l 之電解液 I 製作試驗電池 C 8。

〔比較例 11〕

使用電解液 A 之 LiPF_6 添加量為 0 莫耳 / l 之電解液 J 製作試驗電池 C R 2。

使用上述相同條件評價這些電池之負荷特性，對於 LiPF_6 添加量，其放電容量之變化如圖 11 所示。如上述，高偶極矩溶劑中再添加無機鋰鹽 LiPF_6 再提高負荷特性。但無機鋰鹽 LiPF_6 有最佳添加量，例如電解液 A 之最佳添加量為 0.1 莫耳 / l 。

(安全性試驗)

使用實施例之電池及比較例之電池進行 (1) 刺釘試驗，(2) 過度充電之安全性試驗。

刺釘試驗係以下述條件進行比較，(1-1) 室溫， 30 mm/sec ，(1-2) 室溫， 5 mm/sec ，(1-3) 室溫， 1 mm/sec ，(1-4) 60°C ， 1 mm/sec 之 4 種條件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(28)

表 5

試驗條件	實施例-電池 1	比較例-電池 R1
室溫, 30mm/sec	3/3 無異常	3/3 無異常
室溫, 5mm/sec	3/3 無異常	1/3 著火
室溫, 1mm/sec	3/3 無異常	2/3 著火
60 °C, 1mm/sec	3/3 無異常	3.3 著火

其結果如表 5 所示。使用以往之電解液 R 1 之比較例的電池 R 1 在低速或高溫條件下，產生著火，破裂，而使用本發明之不燃性電解液 A 之電池 1 不論在何種試驗條件下皆不會產生著火，破裂等，得知安全性極度提高。

過度充電試驗係以 0.2 C - 4.1 V 條件將電池進行滿充電後，以 (2-1) 0.5 C，(2-2) 1.0 C，(2-3) 2.0 C 的電流條件實施過度充電。其結果如表 6 所示。本發明之不燃性電解液因導電率低，故易產生樹狀晶體短路，在過度充電試驗中雖可能比導電率較高之以往電解液差，但結果得知即使在過度充電試驗也具有與以往電解液相同或以上的安全性。

表 6

試驗條件	實施例-電池 1	比較例-電池 R1
0.5 C	3/3 無異常	3/3 無異常
1.5 C	3/3 無異常	3/3 無異常
2.0 C	3/3 無異常	3/3 無異常

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(29)

如上述，含有大量氟化溶劑之不燃性電解液中，藉由少量添加高偶極矩溶劑及無機鋰鹽以改善負荷特性乃是本發明首先發現的，若不添加這些材料時，本質上可成為鋰離子之媒介物之非氟化溶劑（以往溶劑）很難大幅提高如本發明之不燃性電解液之負荷特性。

[實施例 37 ~ 39]

測定不燃溶劑與非水溶劑混合時之氣液相圖。

(實施例 37)

圖 12 係有關不燃溶劑 HFE7100 與非水溶劑 EMC 之混合溶劑的氣液相圖。此混合溶劑之 EMC 混合比例在 20 體積 % 以內時雖無著火點，此混合比例由圖 12 得知，此混合溶劑之蒸氣之 93 體積 % 以上為不燃溶劑 HFE7100，蒸氣之著火性極度降低。

(實施例 38)

圖 13 係有關 HFE7100 與 DMC 之混合溶劑之氣液相圖。此系中 DMC 之蒸氣壓高於 EMC，且沸點差 $\Delta T(B.P.)$ 為 30°C （DMC 之沸點為 90°C ，HFE7100 之沸點為 60°C ），且比 HFE7100 - EMC 系之 $\Delta T(B.P.)$ 約 50°C 範圍更窄，故 DMC 之混合比例較低之冷域之 HFE7100 之蒸氣相中之容積 % 變低。因此，HFE7100 - DMC 系中，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(30)

無著火點的範圍比 H F E 7 1 0 0 - E M C 系更窄。

(實施例 39)

圖 1 4 係有關 H F E 7 2 0 0 與 E M C 之混合溶劑之氣液相圖。此系之 $\Delta T (B \cdot P \cdot)$ 約 30°C 範圍窄，故 E M C 較多之範圍中之 H F E 7 2 0 0 之蒸氣相中之體積 % 降低。H F E 7 2 0 0 其分子中之 F / H 比為 1.8，H F E 7 1 0 0 之 F / H 比低於 3，故滅火作用低，此系中 E M C 為 20 體積 % 之較低的混合比例也會著火。

由以上得知，不燃性氟溶劑與可燃性溶劑之混合溶劑之不燃化係因氟溶劑之高蒸氣所產生之窒息作用。因此，與氟溶劑之沸點差 $\Delta T (B \cdot P \cdot)$ 愈大者，其無著火點的範圍愈大。

〔實施例 40 ~ 43〕

表 7 所示之組成之溶劑：H F E 7 1 0 0 與 T G M () 混合之溶劑，觀察對於該溶劑之鋰鹽，L i B E T I 之濃度之導電率的變化。

結果如圖 1 5 所示。如圖示，導電率之極大點係因 T G M 之混合比例而向高鹽濃度側移動，且其絕對值也隨 T G M 之混合比例而增加。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(31)

表 7

	溶劑組成(體積%)	鋰鹽
實施例 40	HEE7100:TGM=80:20	LiBETI
實施例 41	HEE7100:TGM=60:40	LiBETI
實施例 42	HEE7100:TGM=40:60	LiBETI
實施例 43	HEE7100:TGM=20:80	LiBETI

〔實施例 44 ~ 47〕

表 8 所示之組成的溶劑：H F E 7 1 0 0 中混合 D M E (二甲氧基乙烷)之溶劑，其對鋰鹽 L i B E T I 之濃度的導電率變化如下。

這些結果如圖 1 6 所示。如圖示，此溶劑系其導電率之極大值也因 D M E 之混合比例而向高鹽濃度側移動，且其絕對值也隨 D M E 之混合比例而增加。

表 8

	溶劑組成(體積%)	鋰鹽
實施例 44	HEE7100:DME=80:20	LiBETI
實施例 45	HEE7100:DME=60:40	LiBETI
實施例 46	HEE7100:DME=40:60	LiBETI
實施例 47	HEE7100:DME=20:80	LiBETI

〔實施例 48 ~ 53〕

在表 7 之組成之溶劑：H F E 7 1 0 0 中混合 D M E 20 體積%之溶劑，實施例 48：添加 0.5 莫耳 / 1 之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(32)

PC (丙烯酸碳酸酯)，實施例 49：添加 0.5 莫耳 / 1 之 CIEC (氯乙烯碳酸酯)，實施例 50：添加 0.5 莫耳 / 1 之 DMVC (4,5-二甲基乙烯碳酸酯)，實施例 51：添加 0.5 莫耳 / 1 之 EC (乙烯碳酸酯)，實施例 52：添加 0.5 莫耳 / 1 之 BC (丁烯碳酸酯) 及實施例 53：添加 0.5 莫耳 / 1 之 TFPC (三氟丙烯碳酸酯) 之溶液中，對於溶解鋰鹽 LiBETI 之電解液之鋰鹽濃度的導電率變化，如圖 17 所示。由圖得知，將這些高介電率之溶劑添加於 HFE 7100-DME 系電解液中時，導電率之絕對值會稍微下降，但對於鋰鹽濃度之極大點為 0.4 M (莫耳 / 1) 比不添加高介電率溶劑之 HFE 7100-DME 系之極大值 0.6 M 為低。換言之，添加高介電率溶劑可降低高價之鋰鹽之必要量。

〔實施例 54 ~ 56〕

對於溶劑 HFE 7100 中混合非水溶劑 DME 10 體積 % (實施例 54)，1.5 體積 % (實施例 55)，DMC 10 體積 % 與 DME 10 體積 % (實施例 56) 之電解液之鋰鹽 (LiBETI) 濃度之導電率變化如圖 18 所示。

HFE 7100 : DME = 90 : 10 之混合溶液中雖僅能溶解鋰鹽濃 0.6 M，但導電率在 0.4 M 時有極大值 0.55 mS / cm。上述混合溶液中再混合 DMC 形成了溶劑系時，導電率會隨 DMC 之混合比例而增加。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(33)

又混合比例為 10 體積% (HFE 7100 : DMC : DME = 80 : 10 : 10) 時導電率之極大值移至 0.8 M 處，該極大值為 1.15 mS / cm。

[實施例 57, 58]

對於 HFE 7100 使用以下之混合比例製作 2 種非水溶劑之電解液，檢討鋰鹽濃度依存性。

[實施例 57, 58]：非水溶劑為 EMC 15 體積%，DME 5 體積%。

[實施例 57, 58]：非水溶劑為 EMC 10 體積%，DME 10 體積%。

混合 EMC 時，與混合 DMC 時相同，EMC 之混合比例與導電率同時增加。但是 HFE 7100 : EMC : DME = 80 : 10 : 10 體積%之組成中，當 0.6 M 之鹽濃度時，導電率有極大值 0.9 mS / cm。

[實施例 59 ~ 62]

HFE 7100 中混合 1,3-二噁烷 (DOL) 之體系進行相同的評價。結果如圖 19 所示。

[實施例 59]：非水溶劑為 DMC 10 體積%，DOL 10 體積%。

[實施例 60]：非水溶劑為 DMC 10 體積%，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(34)

D O L 10 體積 %。

D O L 與 D M C 之混合系中，在 0.6 M 時，有導電率之極大值為 0.72 mS / cm。

D O L 與 D M E 之混合系中，在 0.8 M 時，有導電率之極大值為 0.68 mS / cm。

(實施例 61) : H F E 7100 : D M C = 80 : 20
, (實施例 62) : H F E 7100 : D E C = 80 :
20 中增加鋰鹽 (L i B E T I) 濃度時之導電率變化之
極大值同為 0.8 M。以上皆為體積比。

[實施例 63 ~ 66]

探討 H F E 7100 - D E C 系之 D M E 的混合效果。
結果如圖 20 所示。

(實施例 63) : H F E 7100 : D E C = 80 : 20
, (實施例 64) : H F E 7100 : D E C : D M E =
80 : 10 : 10, (實施例 65) : H F E 7100 :
D E C : D M E = 80 : 15 : 5, (實施例 66) :
H F E 7100 : D E C : D M E = 70 : 20 : 10 之
混合溶劑系對於鋰鹽濃度之變化。以上皆為體積比。

混合實施例 64 之 D M E 10 體積 % 之電解液其
導電率之最大值移至 0.6 M。由此得知，將 D M E
10 體積 % 與其他非水電解液混合時，具有導電率之極大

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(35)

值移至低濃度的效果。

〔實施例 67 ~ 69〕

探討 H F E 7 1 0 0 與 D G M (三甘醇二甲醚) 之混合系之導電率。結果如圖 2 1 所示。

(實施例 67) : H F E 7 1 0 0 : G D M = 8 0 : 2 0
 , (實施例 68) : H F E 7 1 0 0 : G D M = 7 0 :
 3 0 , (實施例 69) : H F E 7 1 0 0 : G D M = 6 0
 : 4 0 之混合溶劑系之對於鋰鹽濃度之導電率的變化。以上皆為體積比。

在 D G M 的情況下, 2 0 , 3 0 體積% 之 2 成分之混合系中, 鋰鹽 (L i B E T I) 僅能溶解 0 . 2 M 。但實施例 6 9 具有 2 . 7 m S / c m 之高導電率。

〔實施例 70 ~ 73〕

探討 H F E 7 1 0 0 - D G M 中混合第 3 之非水系溶劑之混合溶劑系之對於鋰鹽濃度之導電率的變化。以上皆為體積比。

(實施例 70) : H F E 7 1 0 0 : G D M : D M C =
 8 0 : 1 0 : 1 0 。

(實施例 71) : H F E 7 1 0 0 : G D M : D M E =

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (36)

80 : 10 : 10。

藉由混合 DMC 或 DME 等之非水溶劑之混合溶劑其對於鋰鹽濃度之導電率變化如下述。以上皆為體積比。

(實施例 72) : HFE 7100 : GDM : DMC =
80 : 15 : 5。

(實施例 73) : HFE 7100 : GDM : DME =
80 : 15 : 5。

當 DMC 或 DME 為 5 體積 % 時，無法得到實施例 71、72 之效果。由此得知，DGM 適合作為促進鋰離子之離解作用之溶劑。

[實施例 74 ~ 76]

探討 HFE 7100 與 TGM (三甘醇二甲醚) 之混合之混合溶劑系其對於鋰鹽濃度之導電率。結果如圖 22 所示。以上皆為體積比。

(實施例 74) : HFE 7100 : TGM = 80 : 20
。

(實施例 75) : HFE 7100 : TGM = 70 : 30
。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(37)

(實施例 76) : H F E 7 1 0 0 : T G M = 6 0 : 4 0

在 T G M 的情況下，即使在 2 成分之混合溶劑系中，
鋰鹽 (L i B E T I) 溶解 0 . 6 M 以上。但 T G M 之混
合比例增加為 4 0 體積 % 時，仍然有溶解的限度。

[實施例 7 7 ~ 8 4]

探討 H F E 7 1 0 0 - T G M 系中混合第 3 之非水系
溶劑時之導電率結果如圖 2 3 所示。以上皆為體積比。

(實施例 7 7) : H F E 7 1 0 0 : T G M : D M C =
8 0 : 1 5 : 5 。

(實施例 7 8) : H F E 7 1 0 0 : T G M : D M C =
8 0 : 1 0 : 1 0 。

藉由混合 T G M 與 D M C 時，對於 D M C 之混合量，
導電率有降低的傾向。H F E 7 1 0 0 - T D M - D M C
系中對於由 0 . 4 M 至 1 . 0 M 之鋰鹽濃度之導電率變化
平坦，可期待電池之特性安定性。

(實施例 7 9) : H F E 7 1 0 0 : T G M : D M E =
8 0 : 1 5 : 5 。

(實施例 8 0) : H F E 7 1 0 0 : T G M : D M E =

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(38)

80 : 10 : 10。

混合 TGM 與 DME 時，0.6 M 之鋰鹽濃度有導電率之極大值。又此極大值與 DME 之混合比例無關，同為 1.7 mS / cm。此數值比 HFE 7100 : TGM = 80 : 20 系之極大值 1.35 mS / cm 更高，藉由混合 DME 可提高 HFE 7100 - TGM 系之導電率。

(實施例 81) : HFE 7100 : TGM : DGM = 80 : 10 : 10。

混合 TGM 與 DGM 時，鋰鹽僅能溶解 0.8 M。但 0.6 M 之導電率之極大值為 1.55 mS / cm，此數值比 HFE 7100 : TGM = 80 : 20 系之極大值 1.35 mS / cm 更高，藉由混合 DGM 可提高 HFE 7100 - TGM 系之導電率。

(實施例 82)

使用 HFE 7100 : TGM : CIEC = 80 : 15 : 5 之溶劑中溶解 0.8 M 之鋰鹽之溶液之電解液，製作正極材料使用鈷酸鋰，負極材料使用石墨碳之 18650 型之捲繞電極一圓筒型電池。

(實施例 83)

使用 HFE 7100 : TGM : PC = 80 : 15 : 5 之溶劑中溶解 0.8 M 之鋰鹽之溶液之電解液，製作同

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(39)

上述之電池。

此電池之第2次之放電曲線如圖24所示。

(實施例84)

使用 H F E 7 1 0 0 : D M E = 9 0 : 1 0 之溶劑中溶解 0 . 6 M 之鋰鹽之溶液之電解液，正極材料使用錳酸鋰，負極材料使用非晶質碳，製作前述實驗電池。此電池之充放電循環試驗結果如圖25所示。50循環後之容量降低率為最大初期容量之20%以內。

[實施例85]

圖26係表示使用實施例1~84之鋰蓄電池之電動車之驅動系統構成圖。

與一般汽車相同，按下按鍵開關，踩踏加速器時隨著加速器踩踏角度來控制馬達之扭轉或旋轉。加速器恢復時，使相當於引擎煞車之再生煞車作動，踩踏煞車時更加強再生煞車力。移動杆信號則切換汽車之前進，後退，變速比固定。控制方式係採用使用感應馬達之 I G B T 向量控制反相器方式，電源電壓為 I G B T 耐電壓 $\sim 336\text{V}$ ，本實施例中，汽車之動能（加速，爬坡性能）之最大輸出為 45KW ，最高扭力為 $176\text{N}\cdot\text{m}$ ，最高速度之額定輸出為 30KW 。主要控制項目為汽車之前進，後退控制，再生控制，安全控制。

馬達之小型，輕量化使熱密度增加，故製造高效率之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(40)

冷卻結構是很重要的。一般的空冷式則馬達之溫度會升高，故與一般引擎相同使用水冷式。冷卻水路係設置於覆蓋馬達本體之鋁製機架內，利用模擬溫度上昇設計最適合的形狀。冷卻水係由機架之水路之給水口流入，吸收馬達本體的熱後被排出，藉由循環經路中之散熱器來冷卻。藉由這種水冷結構能提高空冷之3倍的冷卻性能。

反相器之功率元件係使用 I G B T，最高輸出時最高有數千瓦的發熱量。此外脈衝吸收用電阻，濾波電容器等也會產生熱量，這些零件必須控制在容許溫度以下，且有效冷卻。特別是 I G B T 之冷卻問題，冷卻方式有空冷，水冷，油冷等。此處係採用操作容易，且效率佳的強制水冷方式。

本實施例之作爲電源之蓄電池中形成如圖示之保護電路。保護電路係保護電池避免過度充電，過度放電。該保護電路如圖 2 7 所示，係由調整各電池之電壓之平衡補償電路所構成者，且被設置於各電池上。此平衡補償電路係藉由微電腦來控制。以往之鋰蓄電池之電解液具有可燃性，故各電池上設置熱敏電阻檢測溫或壓力，藉此監控，但本實施例中即使電解液接近火時，該火也不會燃燒該電解液，係不具著火點之不燃性的電解液，故不必特別監視溫度或壓力。因此，可減少作爲保護電路之安全機構。如圖 2 6 所示，過度放電被檢知時電源會自動關閉。

本實施例係使用感應馬達的例子，但如圖 2 8 所示，也可用於使用永久型同步馬達及直流分繞馬達之電動車。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(41)

圖中 I N V (反相器: Inverter), I M (感應馬達: Induction Motor), E (編碼器: Encoder), S M (同步馬達: Synchronus Motor), P S (位置檢知器: Position Sensor), P W M (脈衝寬度調變: Pulse Width Modulation), D C M (直流馬達: DC Motor), C H (斷路器: Chopper), N*: 速度指令, T*: 扭力指令。各段落係表示控制方式, 系統構成及主要控制參數。

[實施例 86]

圖 5 係表示使用實施例 1 ~ 84 之鋰蓄電池之夜間電力之電力貯存系統之構成圖。本電力貯存系統例為 2000 KW × 4 h, 電池容量 1000 Wh, 電池 360 個直列連接, 24 列並排連接例。本實施例與實施例 85 相同, 需要保護電池避免過度充電及過度放電, 圖 27 之保護電路具有監視, 平衡補償電路者。

本實施例也同前述, 電池被保護。

本實施例雖以貯存大容量之電力為目的, 但也可用於家庭用之空調, 電熱水器等。

[發明的效果]

依據本發明時, 可將民生用途之鋰蓄電池形成本質上不燃性之電力貯存用途或電動車用之大容量鋰蓄電池, 可提供提高安全性之高信賴度, 適合各種用途的鋰蓄電池。能確保以往電池之安全性及可製成更小, 更輕的電池。可

五、發明說明(42)

達到降低或不需要電池內之保護機構或外部之保護電路等之顯著的效果。因電解液為不燃性，且製造現場能貯存之電解液的量比較不受限制，可庫存大量的電解液供製造用，可調整製造或庫存量。

〔圖式之簡單說明〕

〔圖1〕係表示本發明之一實施例之不燃性電解液之鋰鹽濃度及溶劑組成與導電率之關係圖。

〔圖2〕係表示本發明之一實施例之不燃性電解液之鋰鹽之種類與其鹽濃度與導電率之關係圖。

〔圖3〕係實施例19~23之圓筒型電池之縱斷面圖。

〔圖4〕係實施例24~28之圓筒型大容量電池之縱斷面圖。

〔圖5〕係表示著火點與可燃溶劑之關係線圖。

〔圖6〕係實施例31之圓筒型電池之縱斷面圖。

〔圖7〕係實施例31之圓筒型電池之負荷特性圖。

〔圖8〕係實施例31之圓筒型電池之高電流值放電之放電電壓曲線之比較圖。

〔圖9〕係試驗電池之縱斷面圖。

〔圖10〕係實施例33~36之各種添加溶劑提高負荷特性之效果圖。

〔圖11〕係本發明之LiPF₆無機鋰鹽添加量之提高負荷特性之效果圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(43)

〔圖 1 2〕係表示溫度與 E M C 混合比例之關係圖。

〔圖 1 3〕係表示溫度與 D M C 混合比例之關係圖。

〔圖 1 4〕係表示溫度與 E M C 混合比例之關係圖。

〔圖 1 5〕係表示導電質與 L i B E T I 鹽濃度之關係圖。

〔圖 1 6〕係表示導電質與 L i B E T I 鹽濃度之關係圖。

〔圖 1 7〕係表示導電質與 L i B E T I 鹽濃度之關係圖。

〔圖 1 8〕係表示導電質與 L i B E T I 鹽濃度之關係圖。

〔圖 1 9〕係表示導電質與 L i B E T I 鹽濃度之關係圖。

〔圖 2 0〕係表示導電質與 L i B E T I 鹽濃度之關係圖。

〔圖 2 1〕係表示導電質與 L i B E T I 鹽濃度之關係圖。

〔圖 2 2〕係表示導電質與 L i B E T I 鹽濃度之關係圖。

〔圖 2 3〕係表示導電質與 L i B E T I 鹽濃度之關係圖。

〔圖 2 4〕係表示電池電壓與放電容量之關係圖。

〔圖 2 5〕係表示電池容量與循環數之關係圖。

〔圖 2 6〕係本發明之電動車之驅動系統構成圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(44)

[圖 2 7] 係本發明之保護電路圖。

[圖 2 8] 係本發明之電動車之控制系統圖。

[圖 2 9] 係本發明之電力貯存系統圖。

〔符號之說明〕

1 … 銅箔集電體， 2 … 負極， 3 … 負極薄片端子， 4 … 鋁集電體， 5 … 正極， 6 … 正極薄片端子， 7， 11 … 分隔器， 8 … 負極絕緣體， 9 … 負極及負極活性物質， 12 … 內壓開放閥， 13 … 電池正極蓋， 14， 19 … 電池罐， 15 … 雷射熔接部， 16 … 絕緣板， 17 … 負極導線， 18 … 正極導線， 20 … 正極蓋， 21 … 正極絕緣體， 22 … 圓形負極， 23 … 圓形正極， 24 … 圓形分隔器， 25 … 負極端子， 26 … 正極端子， 27 … 鐵氟龍製鎖緊螺絲。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

四、中文發明摘要(發明之名稱： 鋰蓄電池與其電解液及用途)

本發明的目的係提供使非水電解液形成不燃化，且提高安全性之鋰蓄電池與其電解液及其用途。

本發明係將鋰鹽溶解性低及與高介電率之非水溶劑之相溶性不佳之不燃性氟化溶劑作為非水電解液使用，同時藉由偶極矩較低之非水溶劑溶解鋰鹽之溶液使之相溶或分散之鋰蓄電池；該蓄電池用電解液及無保護電路之各種用途。

英文發明摘要(發明之名稱：)

六、申請專利範圍

第 88102010 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 89 年 11 月修正

1. 一種鋰蓄電池，其係具有可吸留釋放鋰離子之負極；吸留釋放鋰離子之正極；將上述負極及正極分離之分隔器；及非水電解液之鋰蓄電池，其特徵為上述非水電解液之導電率為 0.05 ms/cm 以上，且不具有以

J I S - K 2 2 6 5 試驗之著火點之不燃性溶媒。

2. 一種鋰蓄電池，係具有可吸留釋放鋰之負極，可吸留釋放鋰之正極，分隔器及含有鋰鹽之非水電解液之鋰蓄電池，其特徵為前述非水電解液含有非離子導電性溶劑與鋰離子導電性溶劑之混合溶劑，前述電解液不具有以

J I S - K 2 2 6 5 試驗之著火點。

3. 一種鋰蓄電池，係具有可吸留釋放鋰之負極，可吸留釋放鋰之正極，分隔器及含有鋰鹽之非水電解液之鋰蓄電池，其特徵為前述非水電解液含有 20 體積 % 以上為非離子導電性溶劑與鋰離子導電性溶劑。

4. 一種鋰蓄電池，係具有可吸留釋放鋰之負極，可吸留釋放鋰之正極，分隔器及含有鋰鹽之非水電解液之鋰蓄電池，其特徵為前述非水電解液含有非離子導電性溶劑與鋰離子導電性溶劑之混合溶劑，其鋰離子導電性溶劑之偶極矩為 3 debye 以下。

5. 一種鋰蓄電池，係具有可吸留釋放鋰之負極，可吸留釋放鋰之正極，分隔器及含有鋰鹽之非水電解液之鋰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

煩請委員明示
修正本有無變更實質內容是否准予修正。
89年11月24日所提之

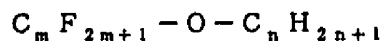
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

蓄電池，其特徵為前述非水電解液含有非離子導電性溶劑與鋰離子導電性溶劑之混合溶劑，前述電解液之導電率為 $0.1 \sim 3 \text{ ms/cm}$ 。

6．一種鋰蓄電池，係具有可吸留釋放鋰之負極，可吸留釋放鋰之正極，分隔器及含有鋰鹽之非水電解液之鋰蓄電池，其特徵為前述非水電解液含有非離子導電性溶劑與鋰離子導電性溶劑之混合溶劑，前述鋰離子導電性溶劑含有偶極矩為 3 debye 以下者及 3 debye 以上者。

7．如申請專利範圍第2項～第6項中任一項之鋰蓄電池，其中非離子導電性溶劑為以下述化學式

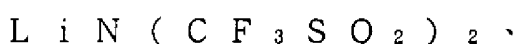


（式中 m 為 $2 \sim 8$ 之整數， n 為 $1 \sim 5$ 之整數， m 與 n 之關係為 $m \geq ((6n+1)/4)$ ）表示之氟化醚。

8．如申請專利範圍第7項之鋰蓄電池，其中氟化醚為全氟丁基甲醚，全氟丁基乙醚中之一種或兩種。

9．如申請專利範圍第2、3或5項中任一項之鋰蓄電池，其中鋰離子導電性溶劑為由其分子之分子軌道計算所得之偶極矩為 3 debye 以下之非水性溶劑。

10．如申請專利範圍第2、3、4、5或6項中任一項之鋰蓄電池，其中鋰鹽係至少一種選自



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

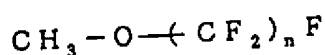
六、申請專利範圍

$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2)$
 $\cdot \text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2 \cdot$
 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 \cdot$
 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 所構成者。

1 1 . 一種鋰蓄電池，係具有可吸留釋放鋰之負極，可吸留釋放鋰之正極，分隔器及含有鋰鹽之非水電解液之鋰蓄電池，其特徵為前述電解液含有

- (a) 氟化觸媒 40 ~ 95 體積%，
- (b) 由半經驗之分子軌道計算所得之偶極矩為 3 d e b y e 以下之低偶極矩溶劑 5 ~ 60 體積%，及
- (c) 由半經驗之分子軌道計算所得之偶極矩為 3 d e b y e 以上之高偶極矩溶劑 0.1 ~ 10 體積%。

1 2 . 如申請專利範圍第 1 1 項之鋰蓄電池，其中氟化溶劑為式 (2)



(式中 n 為 4 ~ 12 的整數) 表示之甲基全氟烷醚。

1 3 . 如申請專利範圍第 1 1 項之鋰蓄電池，其中低偶極矩溶劑為選自二甲基碳酸酯 (DMC)，乙基甲基碳酸酯 (EMC)，二乙基碳酸酯 (DEC)，甲基丙基碳酸酯 (MPC)，甲基三氟乙基碳酸酯 (MTFEC)，二甲氧基乙烷 (DME)，三甘醇二甲醚 (TGM) 中之一種或多種之溶劑。

1 4 . 如申請專利範圍第 1 1 項之鋰蓄電池，其中高

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

偶極矩溶劑為選自乙烯碳酸酯 (EC)，丙烯碳酸酯 (PC)，三氟丙烯碳酸酯 (TFPC)，氯乙烯碳酸酯 (CIEC)，乙基碳酸酯 (VC)，丁基碳酸酯 (BC)，二甲基乙烯碳酸酯 (DMVC) 中之一種或多種之溶劑。

15. 如申請專利範圍第11項之鋰蓄電池，其中鋰鹽為有機鋰鹽，係選自 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 中之一種或多種。

16. 如申請專利範圍第11項之鋰蓄電池，其中鋰鹽為無機鋰鹽係選自 LiPF_6 ， LiBF_4 ， LiCl ， LiF ， LiBr ， LiI 中之一種或多種。

17. 一種鋰蓄電池，其特徵係含有65體積%以上之甲基全氟丁醚之氟化溶劑，且含有25體積%以下之二甲基碳酸酯，乙基甲基碳酸酯，二乙基碳酸酯，二甲氧基乙烷，三甘醇二甲醚中之一種或多種之低偶極矩溶劑，含有0.1~10體積%之乙烯碳酸酯，丙烯碳酸酯，三氟丙烯碳酸酯，氯乙烯碳酸酯，乙基碳酸酯，丁基碳酸酯，二甲基乙烯碳酸酯中之一種或多種之高偶極矩溶劑，有機鋰鹽係含有0.2~1.2莫耳/L之

$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、及無機鋰鹽係含有0.005~0.5莫耳/L之 LiPF_6 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

18. 一種鋰蓄電池，係具有可吸留釋放鋰之負極，可吸留釋放鋰之正極，分隔器及含有鋰鹽之非水電解液之鋰蓄電池，其特徵為前述非水電解液含有不燃性溶劑，前述鋰鹽係由有機鋰鹽及無機鋰鹽所構成。

19. 一種鋰蓄電池用非水電解液，其特徵為導電率為 $0.1 \text{ m s} / \text{cm}$ 以上，且不具有以 J I S - K 2 2 6 5 試驗之著火點者。

20. 一種鋰蓄電池用非水電解液，其特徵係含有 65 體積 % 以上之甲基全氟丁醚之氟化溶劑，且含有 25 體積 % 以下之二甲基碳酸酯，乙基甲基碳酸酯，二乙基碳酸酯，二甲氧基乙烷，三甘醇二甲醚中之一種或多種之低偶極矩溶劑，含有 $0.1 \sim 1.0$ 體積 % 之乙烯碳酸酯，丙烯碳酸酯，三氟丙烯碳酸酯，氯乙烯碳酸酯，乙炔碳酸酯，丁烯碳酸酯，二甲基乙炔碳酸酯中之一種或多種之高偶極矩溶劑，有機鋰鹽係含有 $0.2 \sim 1.2$ 莫耳 / L 之 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、及無機鋰鹽係含有 $0.005 \sim 0.5$ 莫耳 / L 之 LiPF_6 。

21. 一種電子機器，其特徵係將申請專利範圍第 1 ~ 6 項中任一項之鋰蓄電池用於電源之電子機器，其中對於前述鋰蓄電池之過度充電或過度放電之保護手段係具有檢測前述鋰蓄電池之電壓或電流之檢測手段；及依據上述檢測之檢測值開始關閉上述鋰蓄電池所連接之電路的控制手段；且不需要檢測前述電池之溫度及壓力，而是依據檢測前述鋰蓄電池之電壓或電流啟動保護電路。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

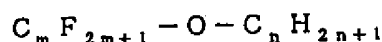
六、申請專利範圍

2 2 . 如申請專利範圍第 2 1 項之電子機器，其係空調機，電熱水器，電動車或電力貯存裝置。

2 3 . 如申請專利範圍第 2 1 項或第 2 2 項之電子機器，其中保護手段具有設置於前述鋰蓄電池上，調整前述鋰蓄電池之電池電壓之平衡補償電路；及檢測前述平衡補償電路之輸出，進行處理的微電腦。

2 4 . 如申請專利範圍第 2 3 項之電子機器，其中平衡補償電路係設置於前述鋰蓄電池之多數個之電池隔室之各隔室上。

2 5 . 如申請專利範圍第 1 項之鋰蓄電池，其中不燃性溶媒為以下述化學式



(其中 m 為 2 ~ 8 之整數，n 為 1 ~ 5 的整數，m 與 n 的關係是 $m \geq ((6n + 1) / 4)$ 表示的氟化醚。

2 6 . 如申請專利範圍第 2 5 項之鋰蓄電池，其中氟化醚為全氟丁基甲醚，全氟丁基乙醚中之一種或兩種。

2 7 . 如申請專利範圍第 1 項之鋰蓄電池，其中不燃性溶劑為由其分子軌道計算所得之偶極矩為 3 d e b y e 以下的非水溶劑。

2 8 . 如申請專利範圍第 1 項之鋰蓄電池，其中非水電解液含有鋰鹽。

2 9 . 如申請專利範圍第 2 8 項之鋰蓄電池，其中鋰鹽為至少一種選自 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

東

六、申請專利範圍

 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2)$ $\cdot \text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2 \cdot$ $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 \cdot \text{LiC}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$

。

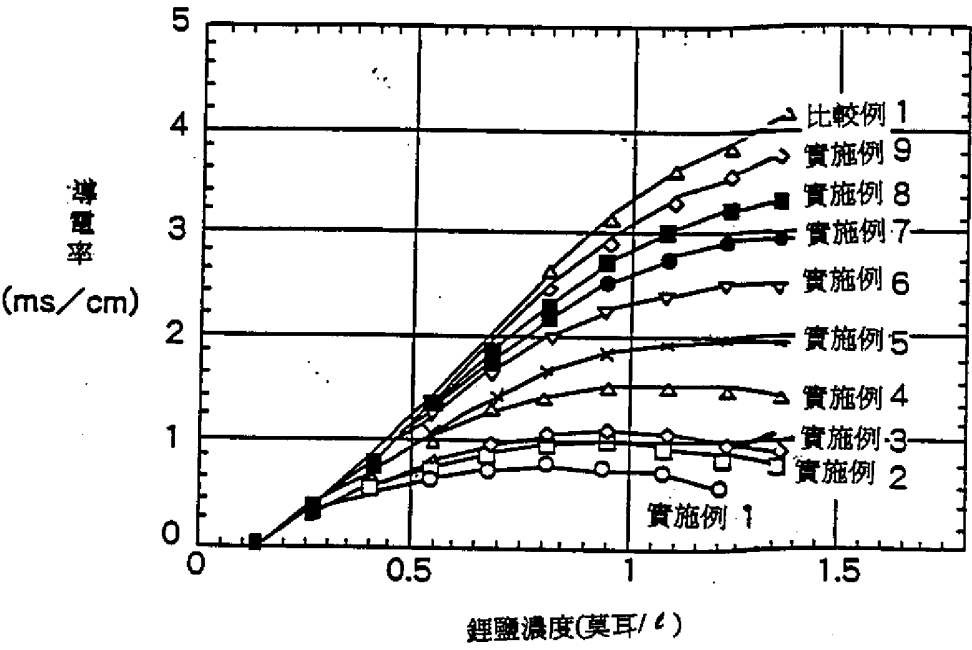
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

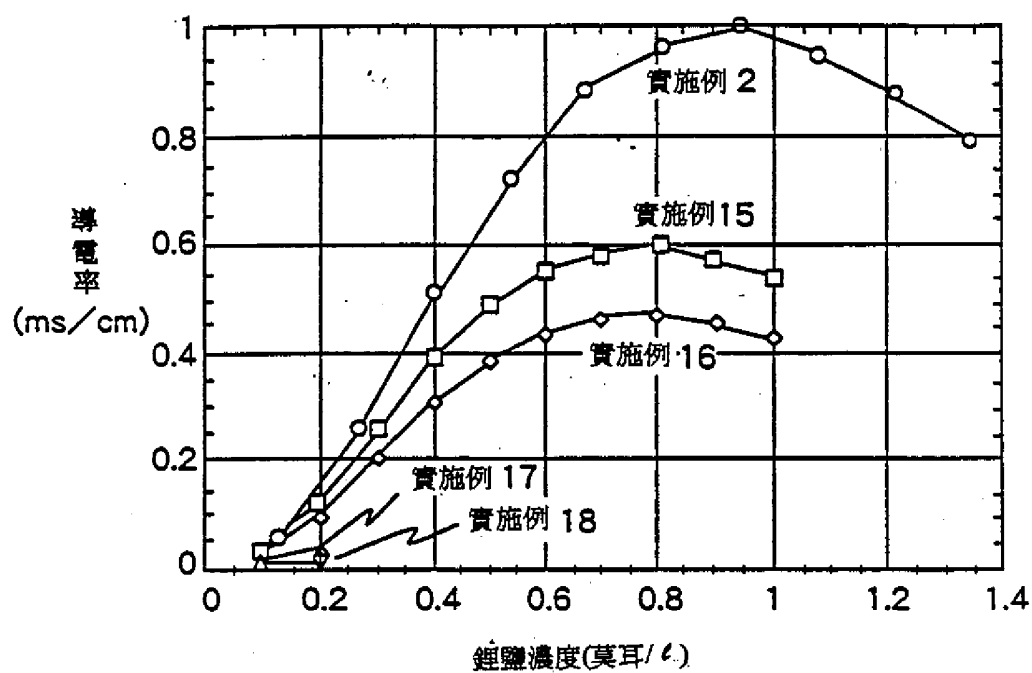
訂

第 1 圖

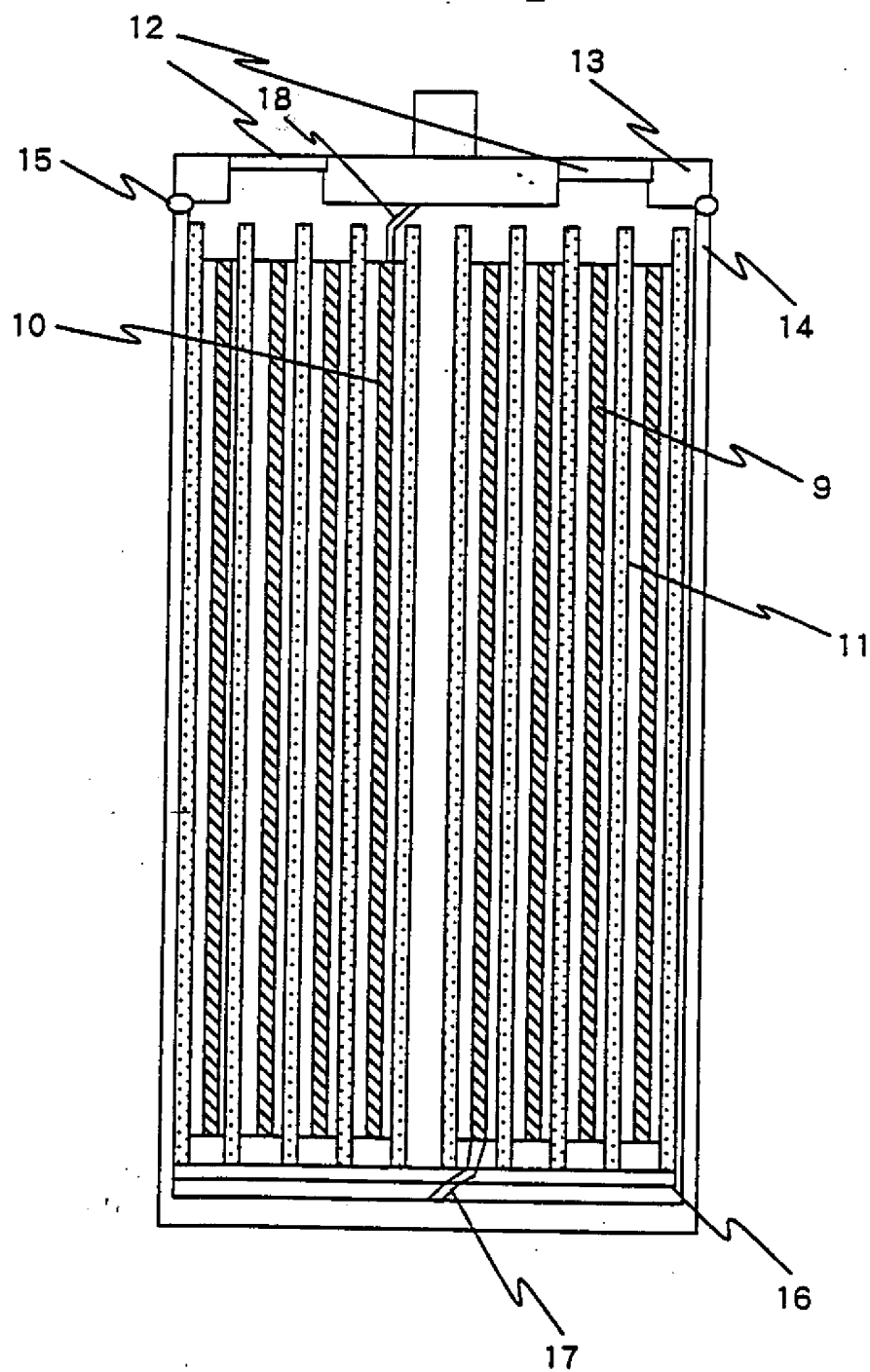
733272



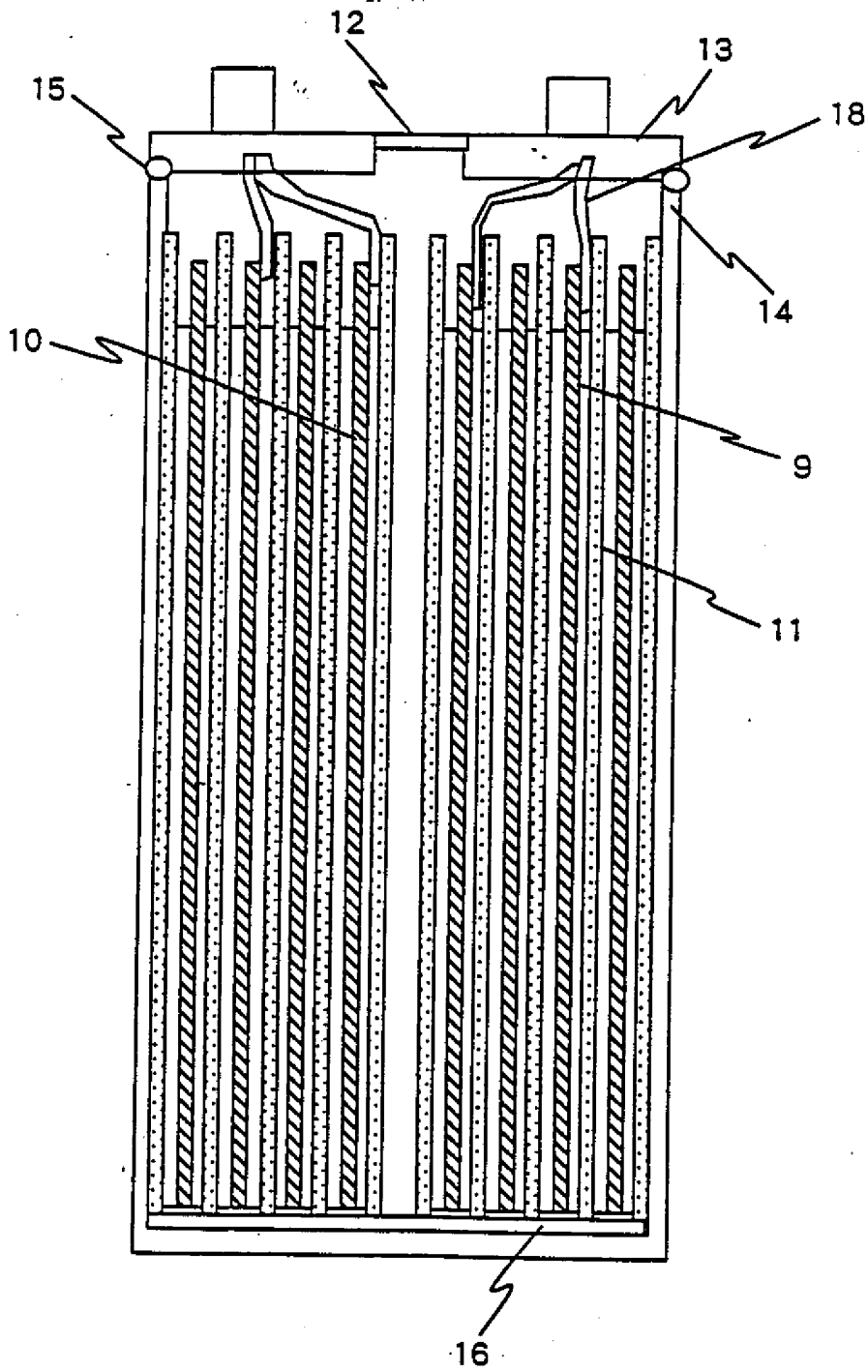
第 2 圖



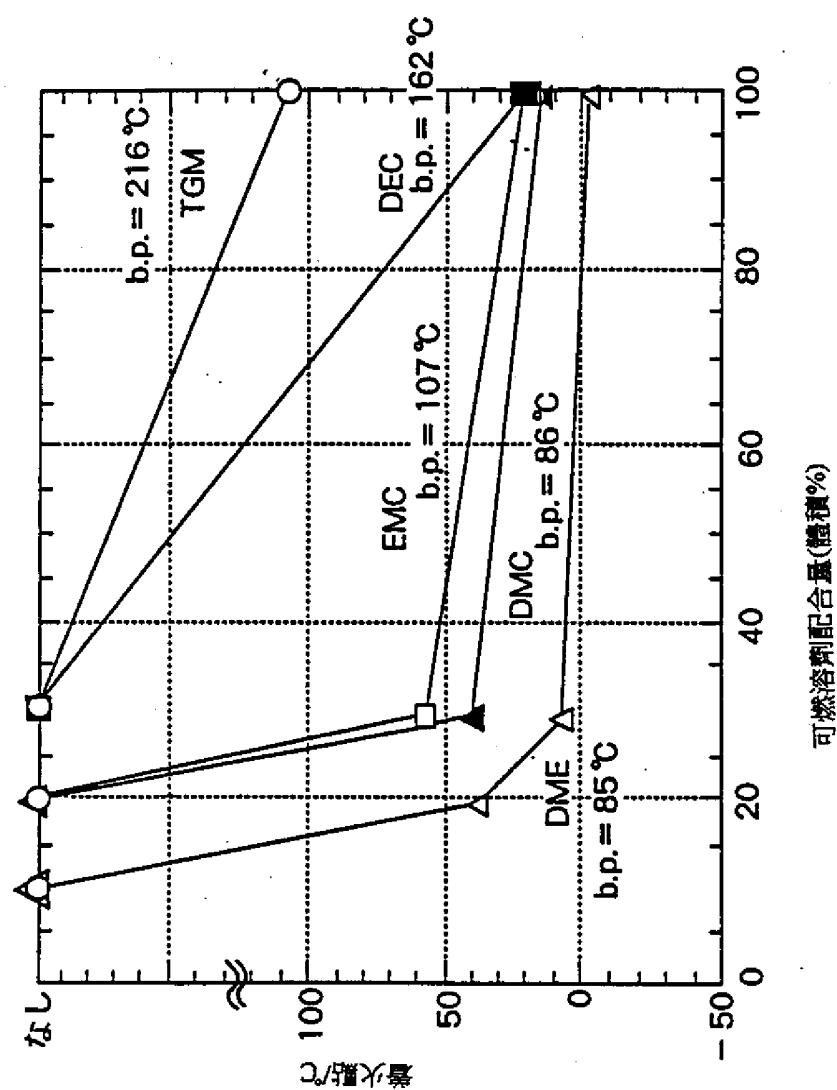
第 3 圖



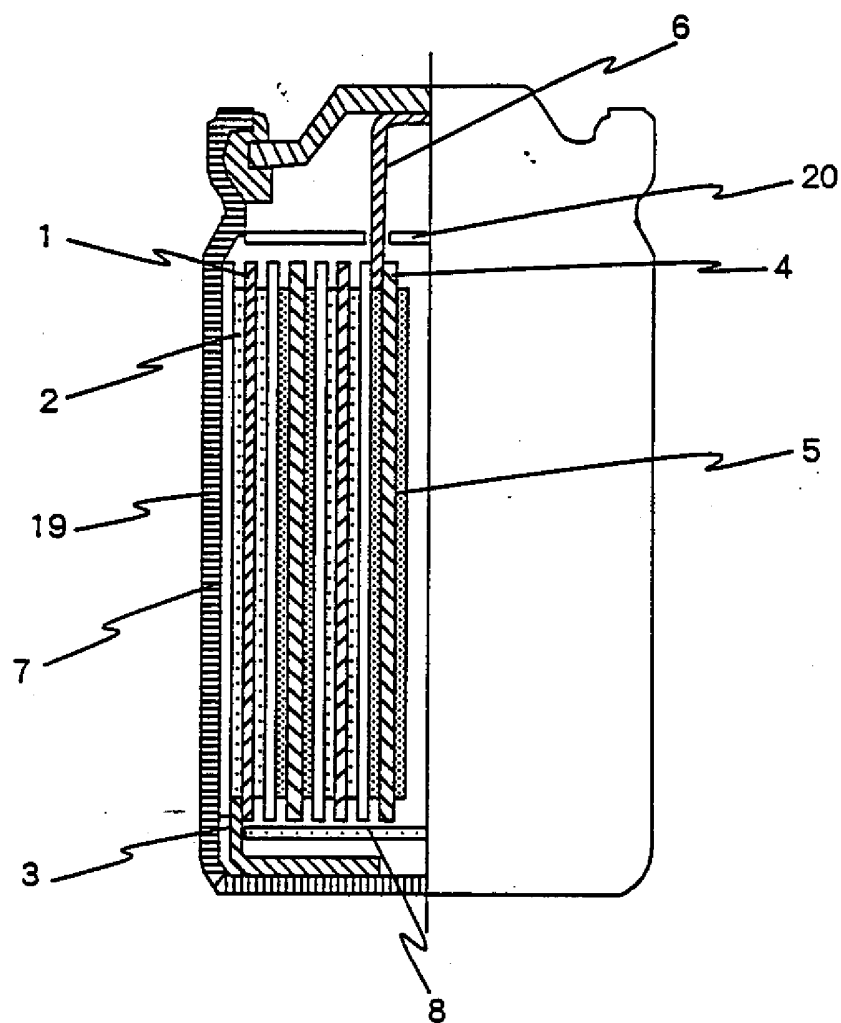
第 4 圖



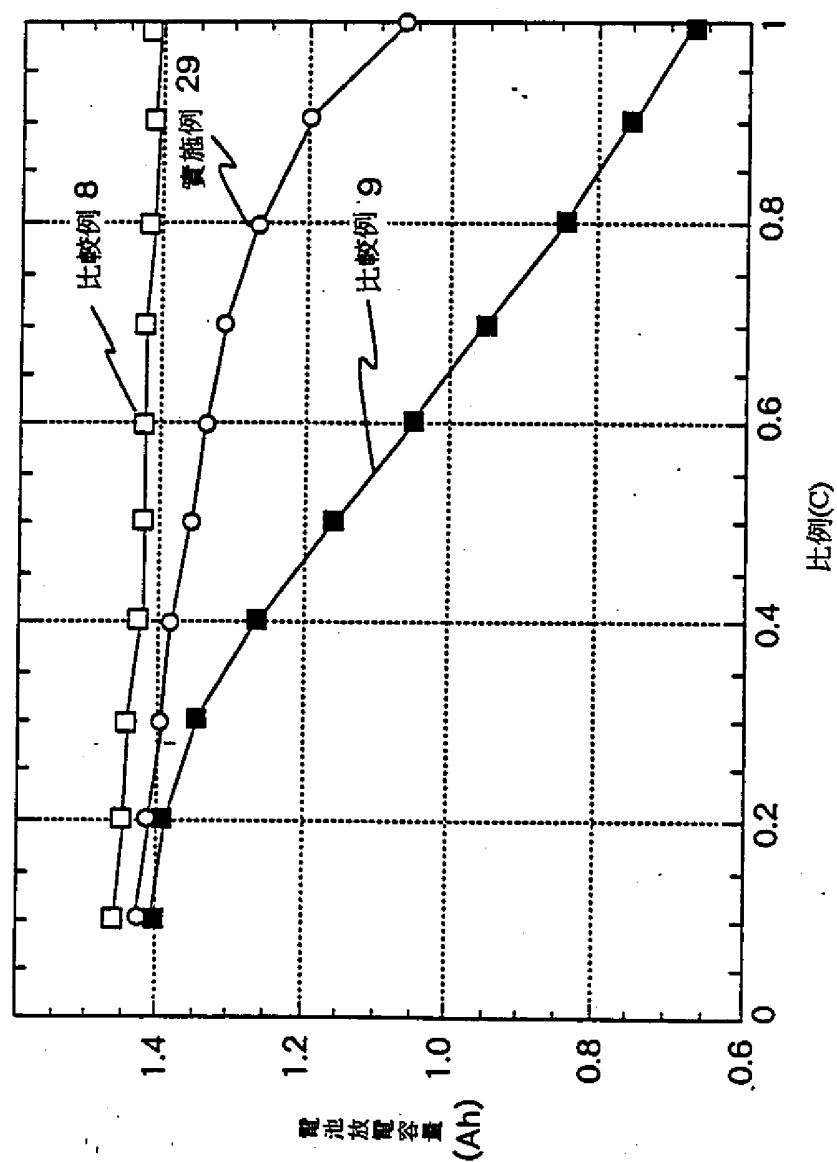
第5圖



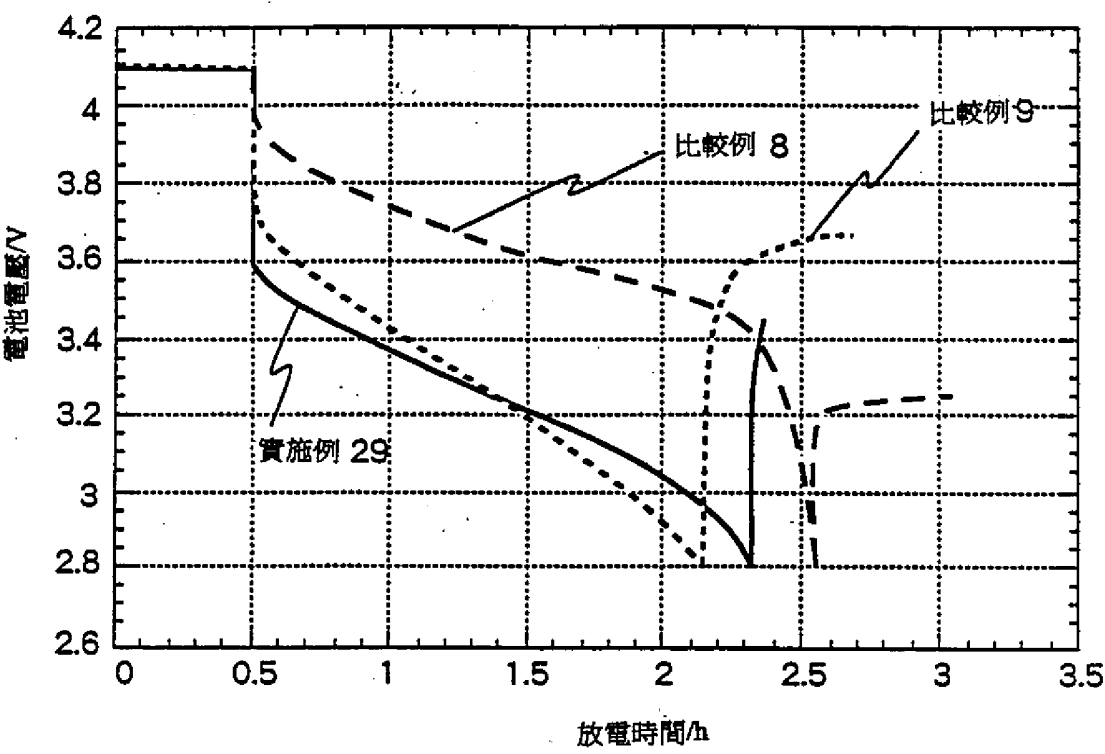
第 6 圖



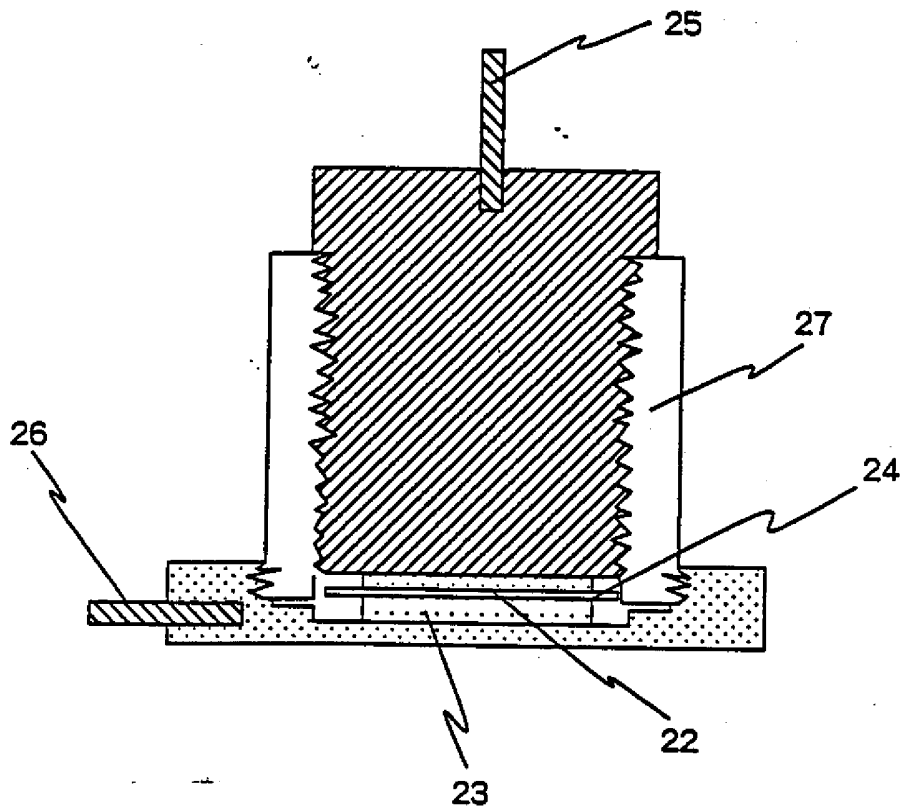
第7圖



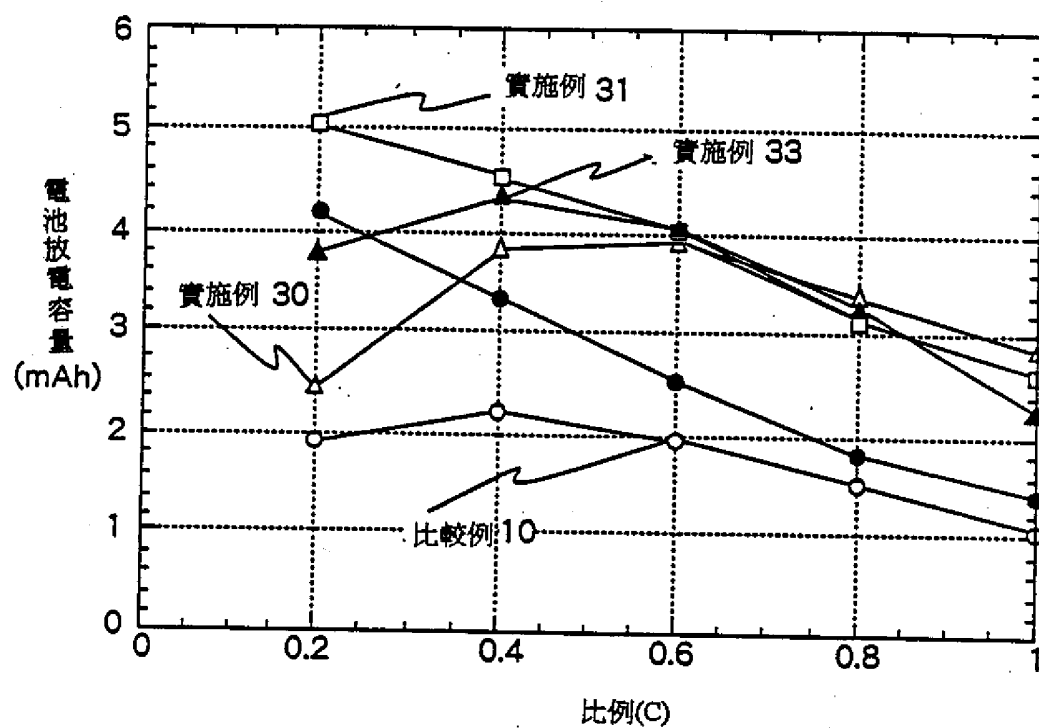
第 8 圖



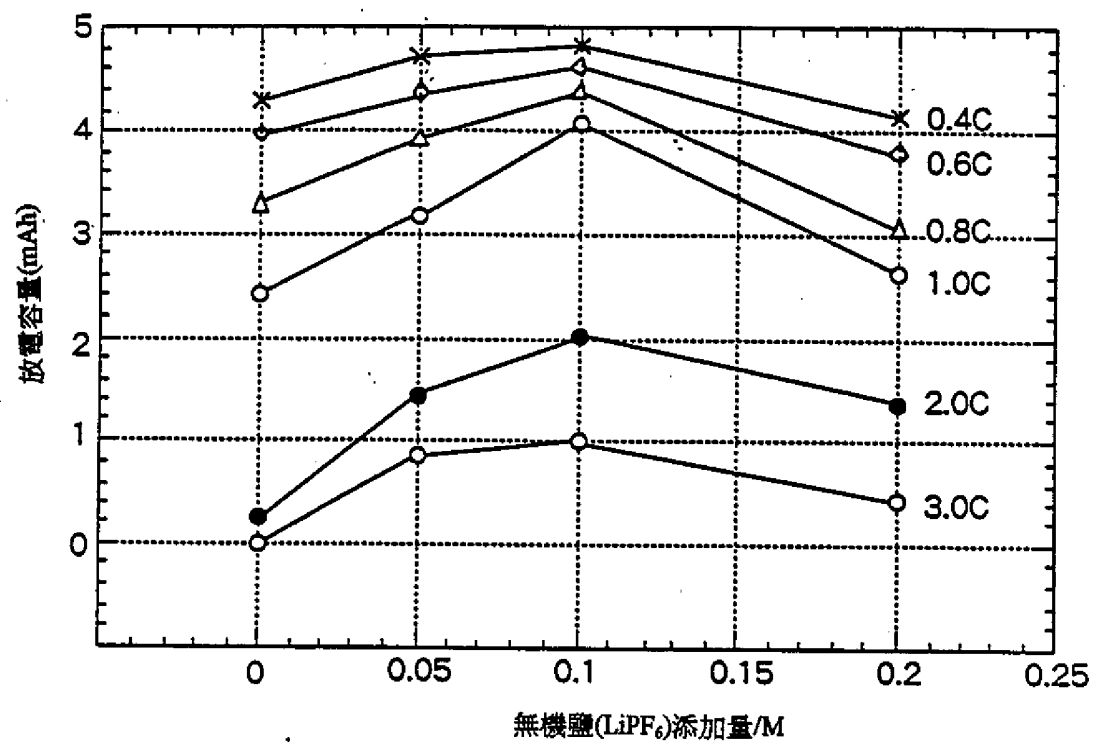
第 9 圖



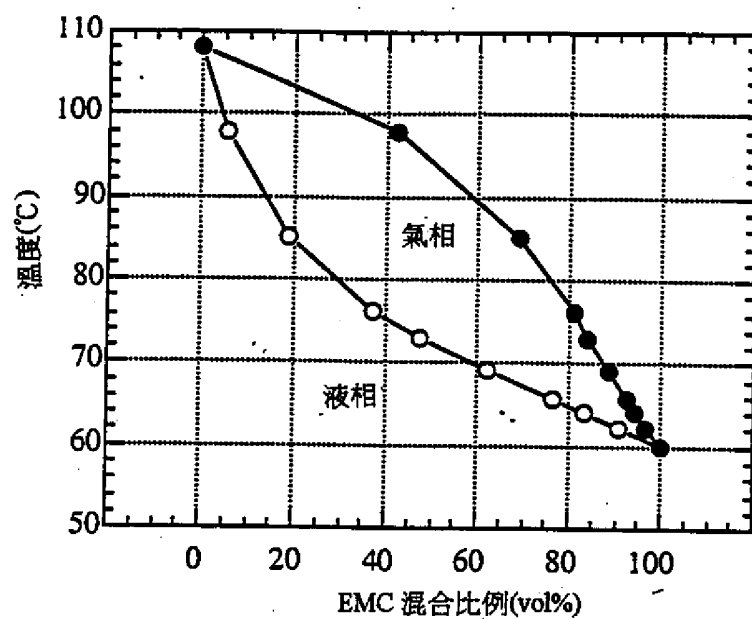
第 10 圖



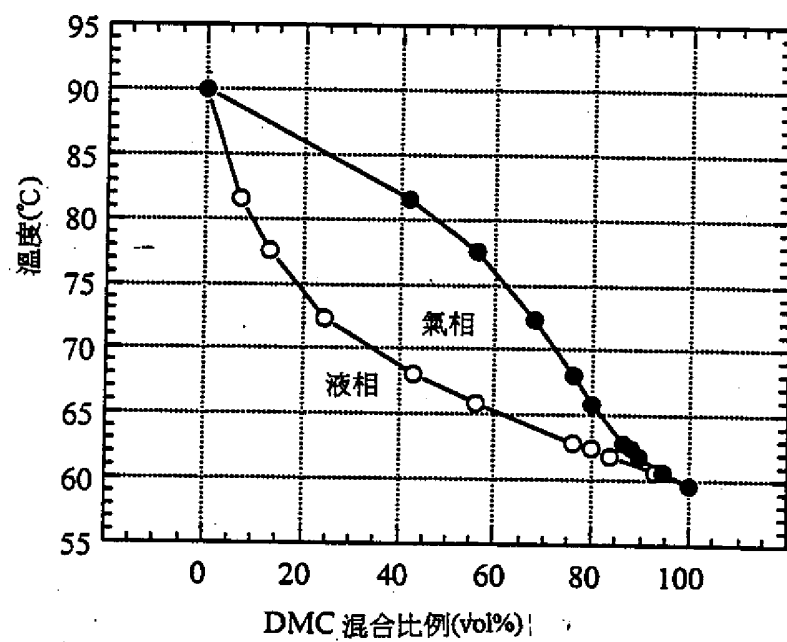
第 11 圖



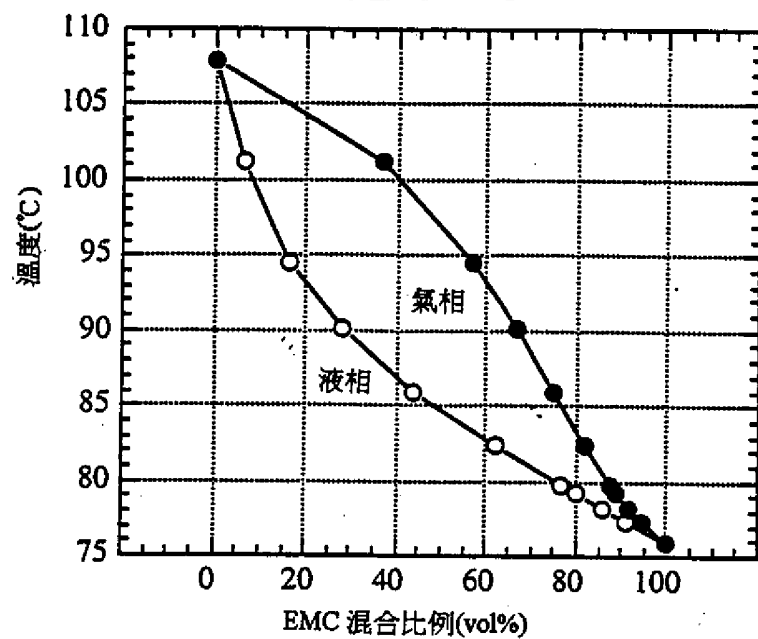
第 12 圖



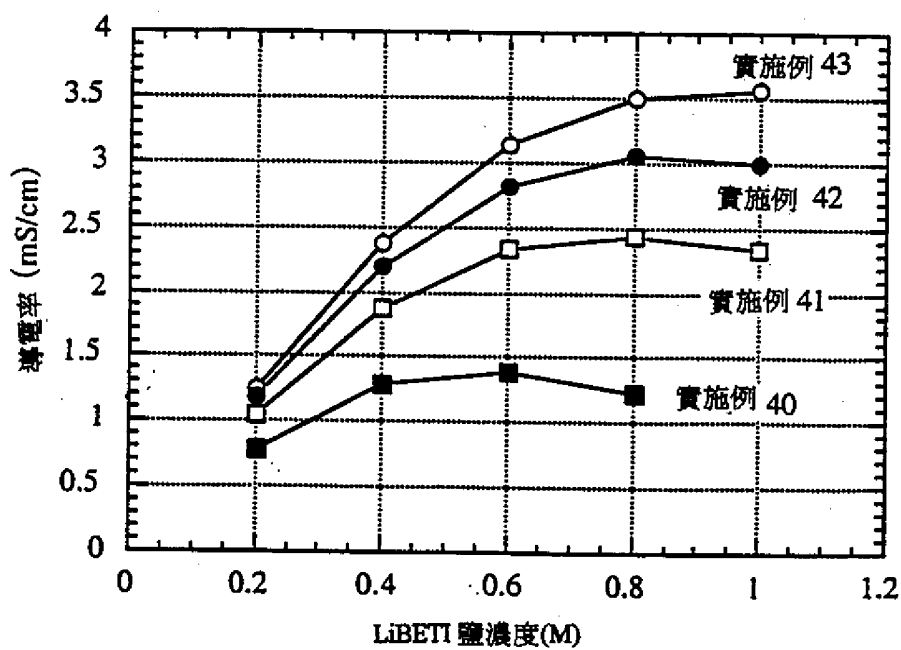
第 13 圖



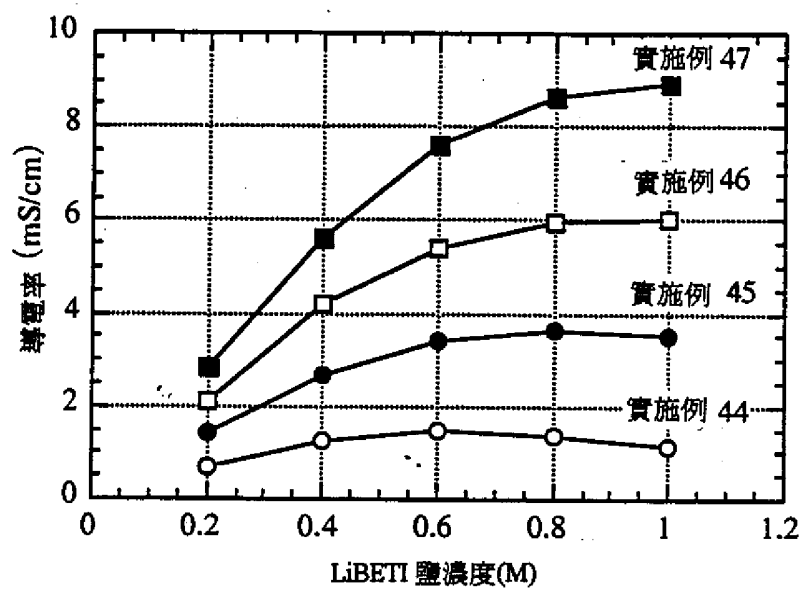
第 14 圖



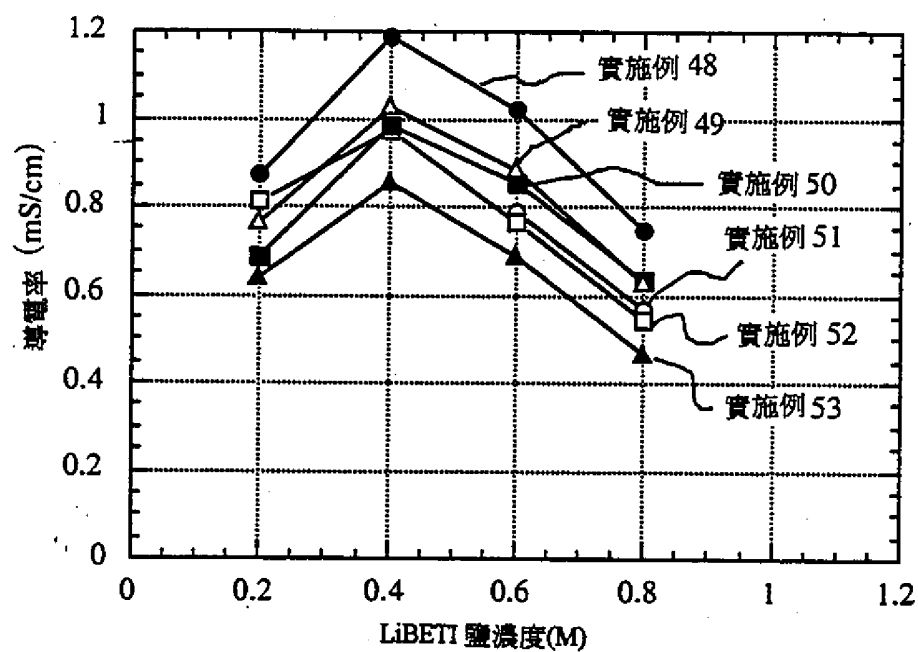
第 15 圖



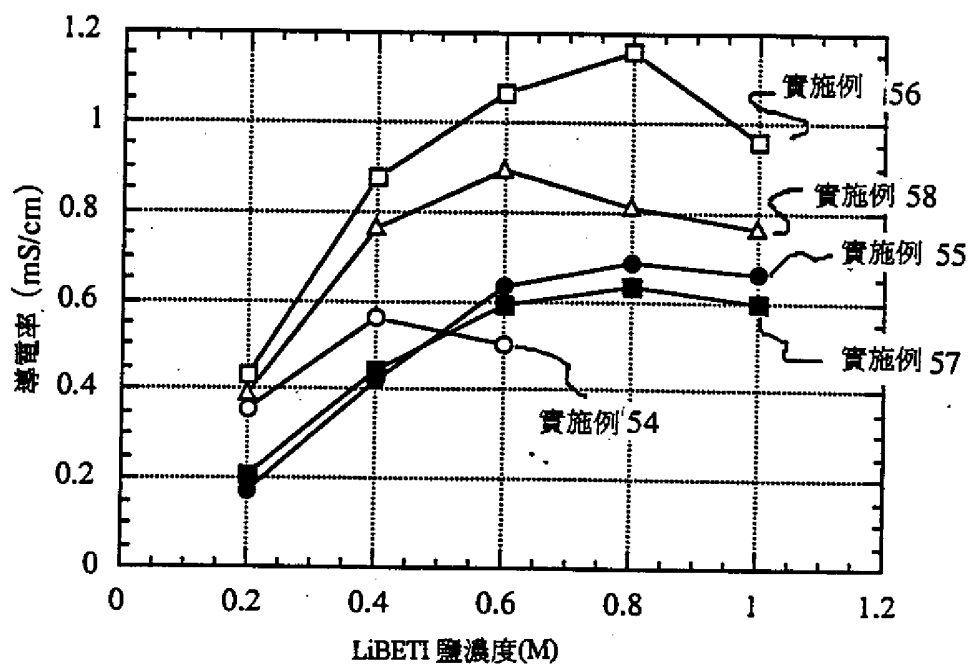
第 16 圖



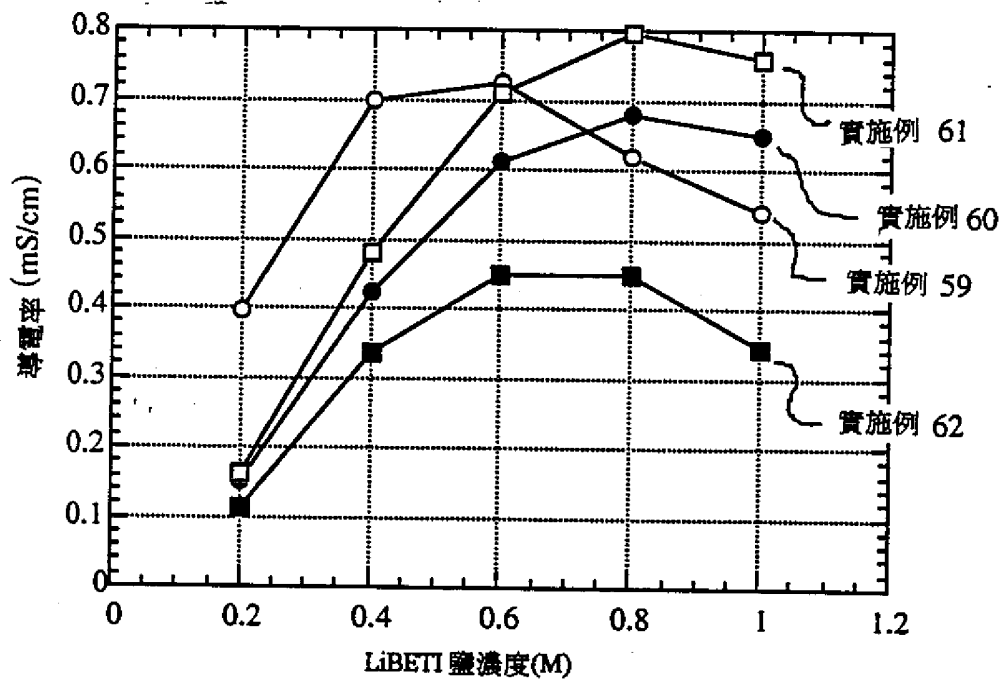
第 17 圖



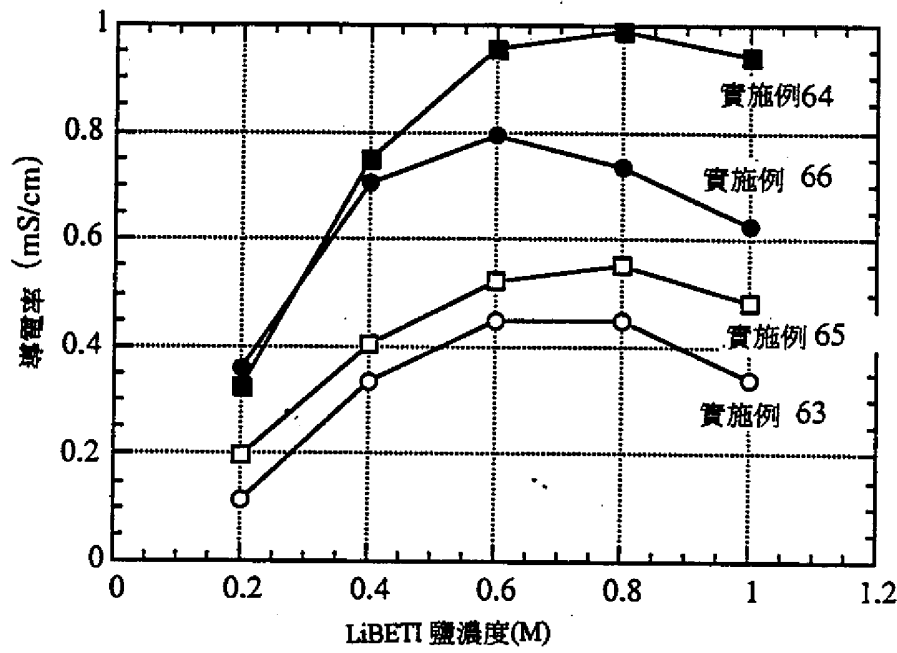
第 18 圖



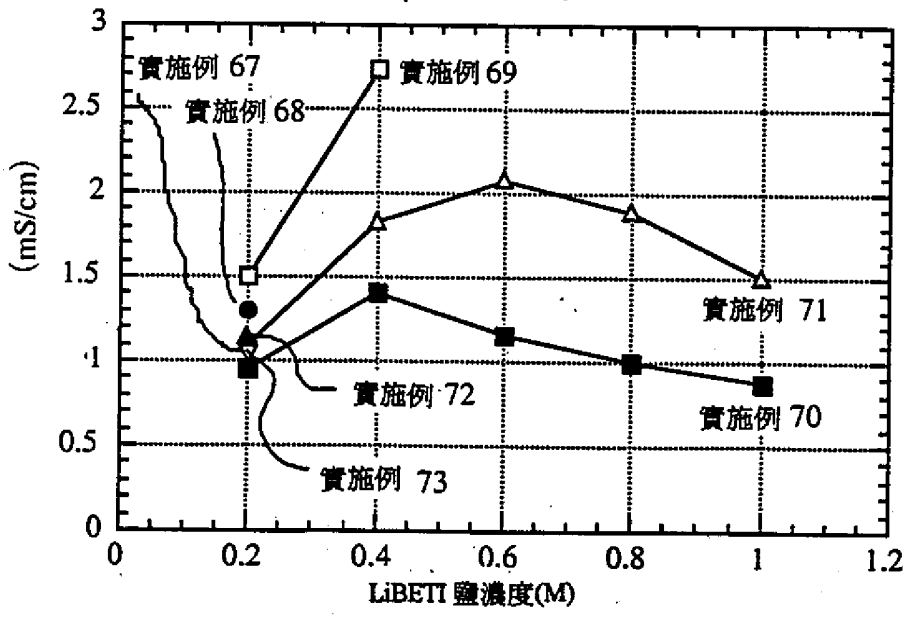
第 19 圖



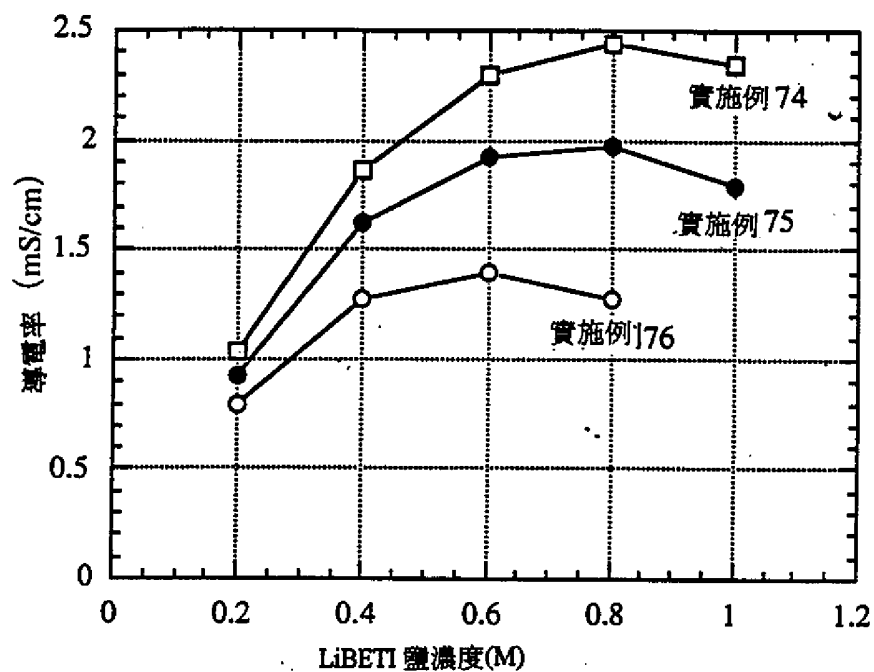
第 20 圖



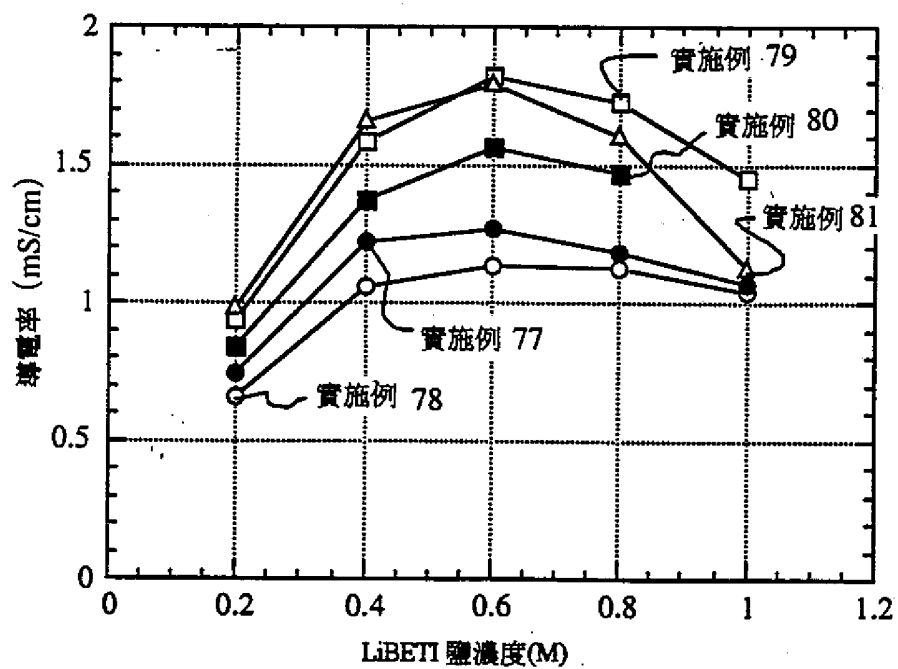
第 21 圖



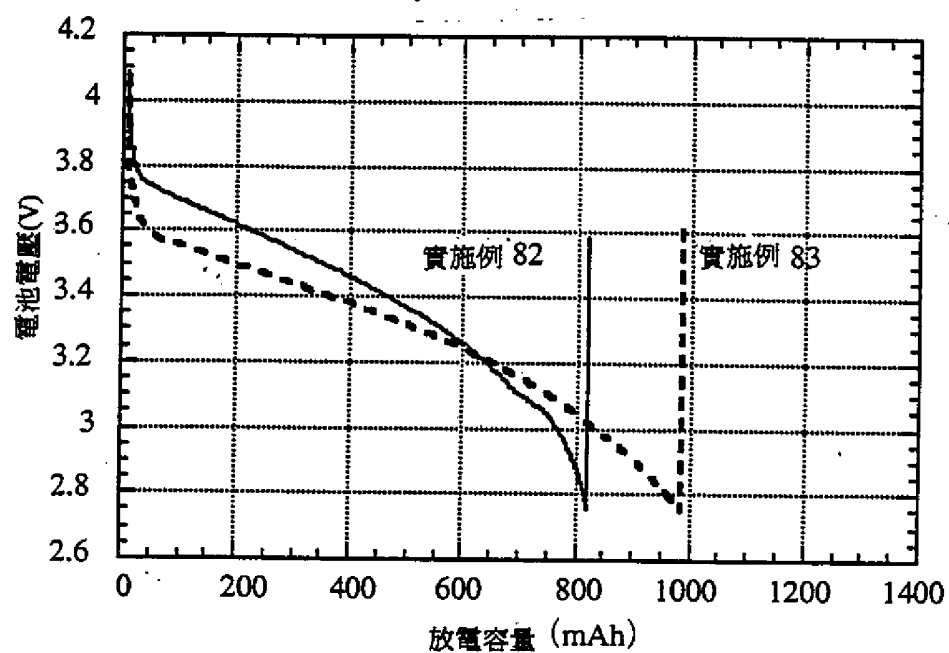
第 22 圖



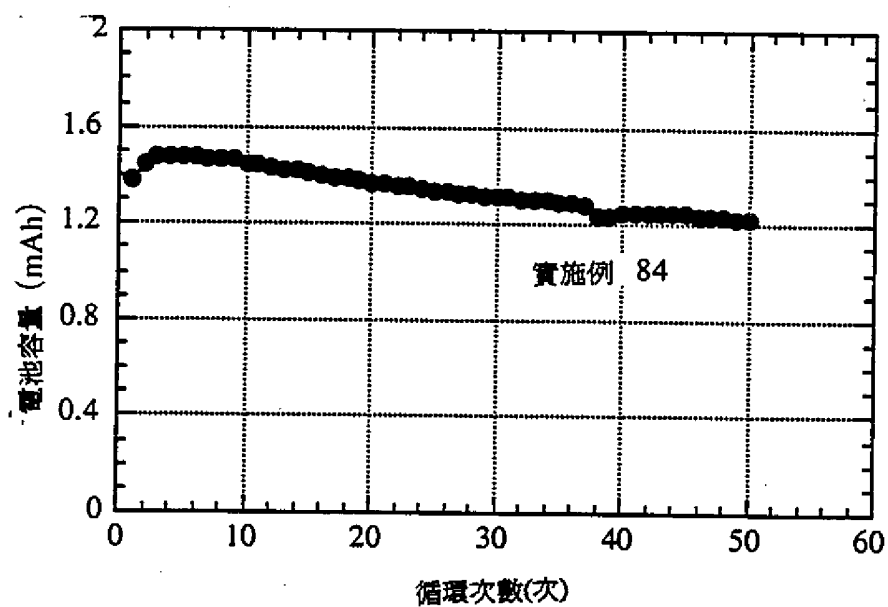
第 23 圖



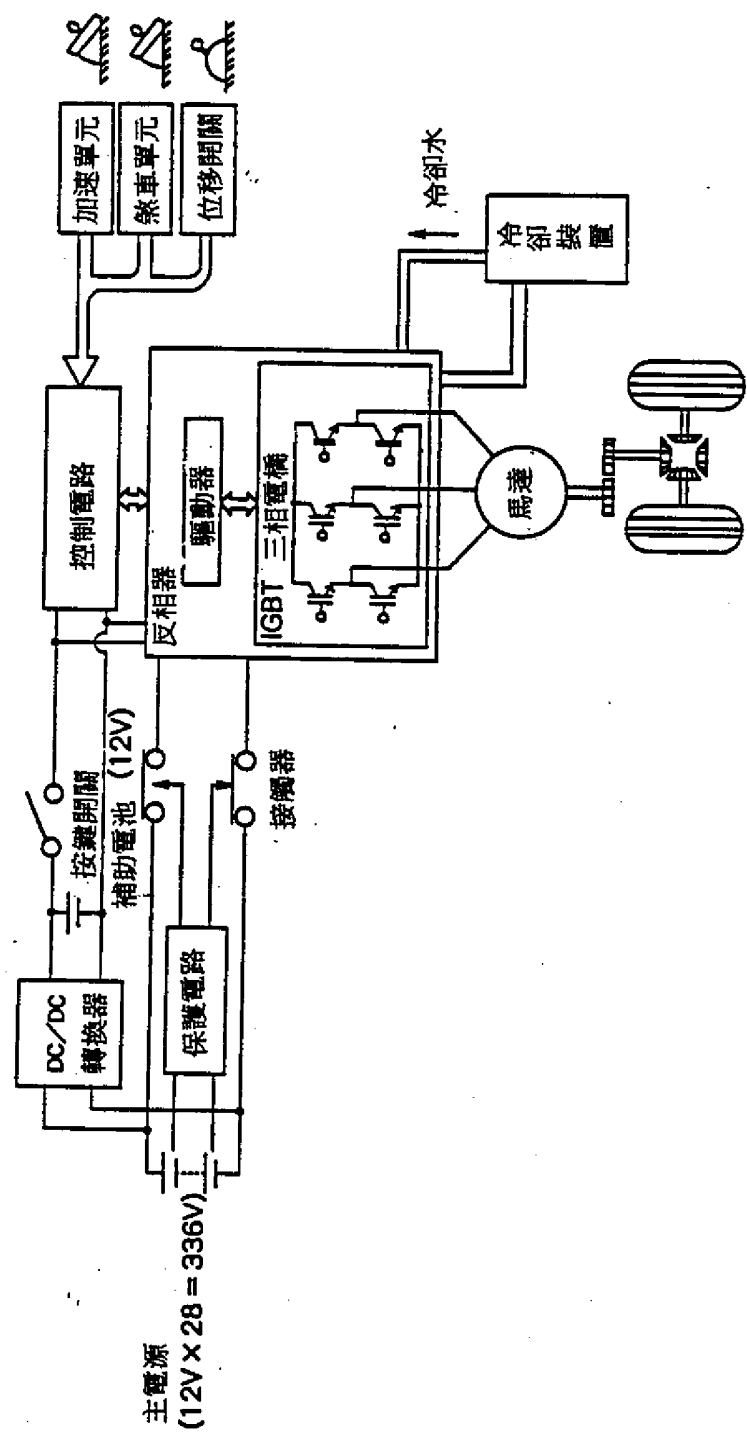
第 24 圖



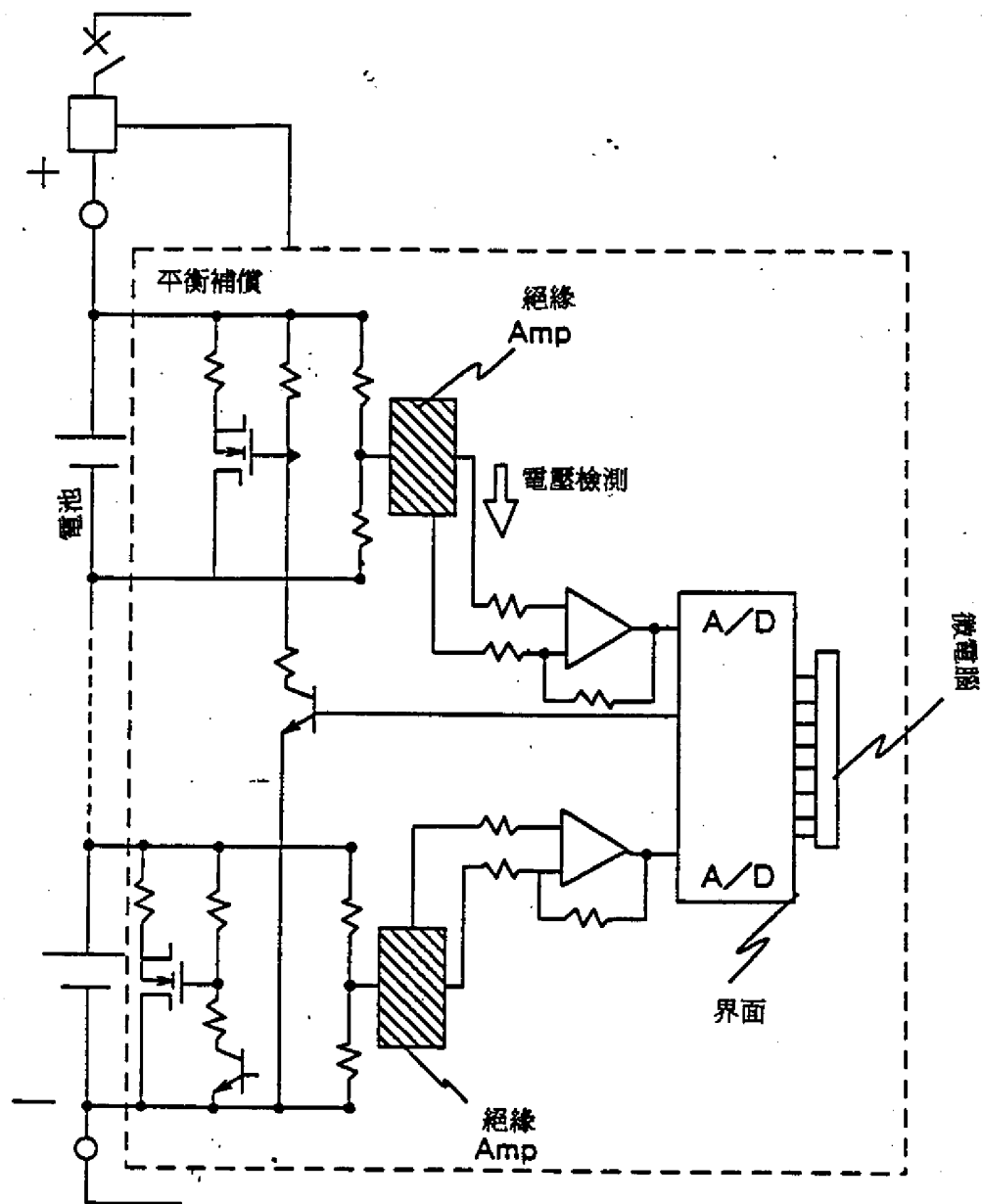
第 25 圖



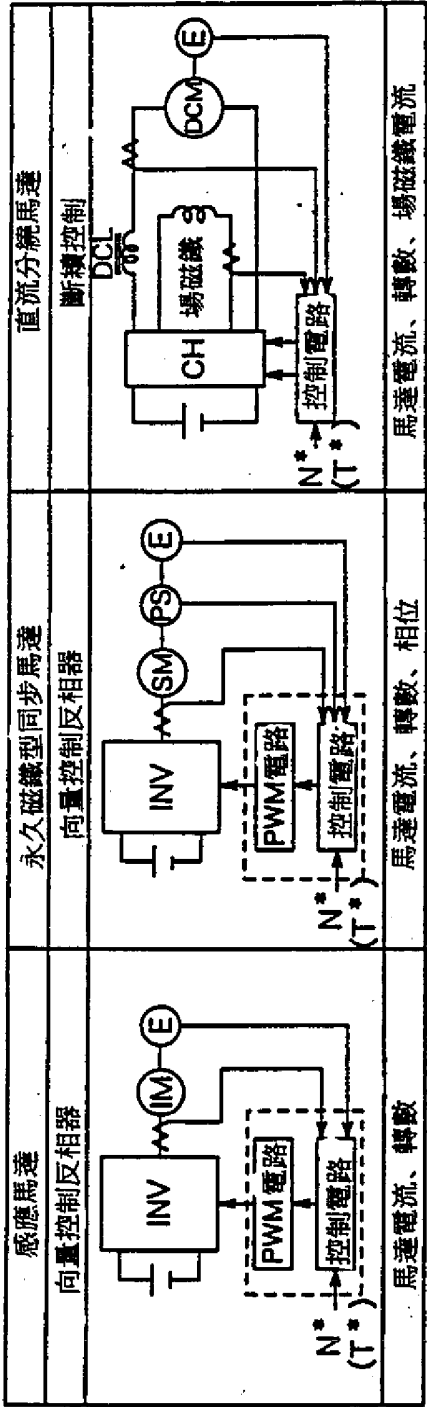
第 26 圖



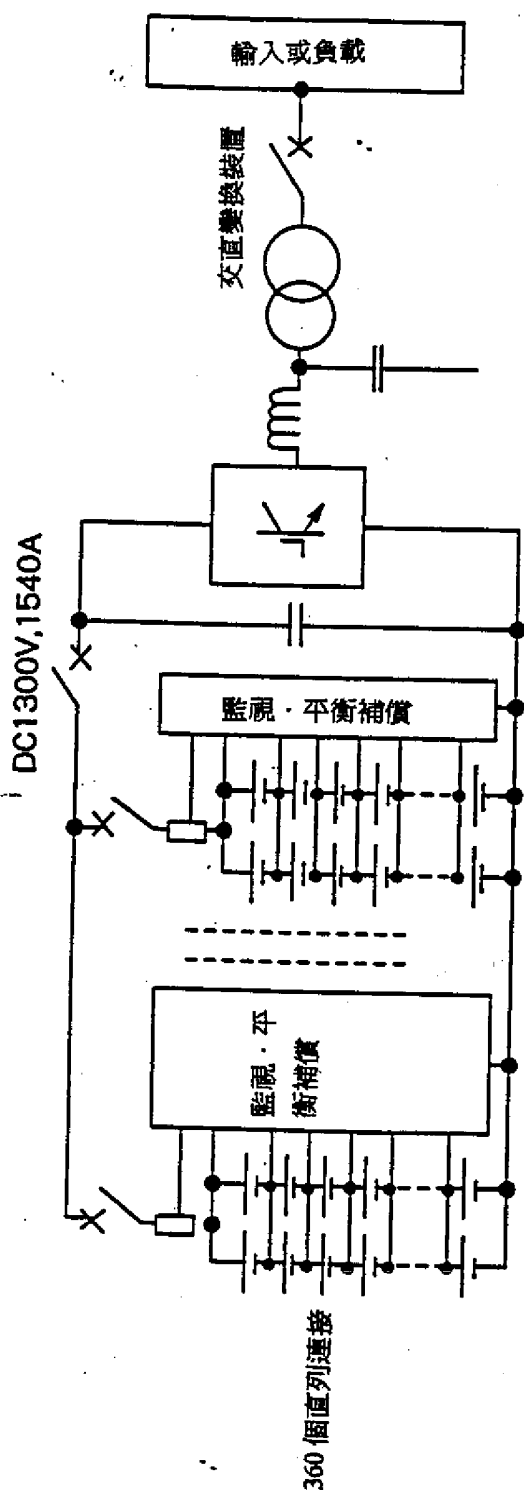
第 27 圖



第 28 圖



第 29 圖



六、申請專利範圍

第 88102010 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 89 年 11 月修正

1. 一種鋰蓄電池，其係具有可吸留釋放鋰離子之負極；吸留釋放鋰離子之正極；將上述負極及正極分離之分隔器；及非水電解液之鋰蓄電池，其特徵為上述非水電解液之導電率為 0.05 ms/cm 以上，且不具有以

J I S - K 2 2 6 5 試驗之著火點之不燃性溶媒。

2. 一種鋰蓄電池，係具有可吸留釋放鋰之負極，可吸留釋放鋰之正極，分隔器及含有鋰鹽之非水電解液之鋰蓄電池，其特徵為前述非水電解液含有非離子導電性溶劑與鋰離子導電性溶劑之混合溶劑，前述電解液不具有以

J I S - K 2 2 6 5 試驗之著火點。

3. 一種鋰蓄電池，係具有可吸留釋放鋰之負極，可吸留釋放鋰之正極，分隔器及含有鋰鹽之非水電解液之鋰蓄電池，其特徵為前述非水電解液含有 20 體積 % 以上為非離子導電性溶劑與鋰離子導電性溶劑。

4. 一種鋰蓄電池，係具有可吸留釋放鋰之負極，可吸留釋放鋰之正極，分隔器及含有鋰鹽之非水電解液之鋰蓄電池，其特徵為前述非水電解液含有非離子導電性溶劑與鋰離子導電性溶劑之混合溶劑，其鋰離子導電性溶劑之偶極矩為 3 debye 以下。

5. 一種鋰蓄電池，係具有可吸留釋放鋰之負極，可吸留釋放鋰之正極，分隔器及含有鋰鹽之非水電解液之鋰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

煩請委員明示
修正本有無變更實質內容是否准予修正。
89年11月24日所提之

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製