

公告本

申請日期:	91. 10. 18	案號:	91124156
類別:	40M 12/36		

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

564567

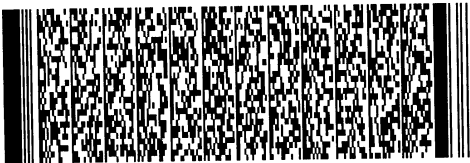
一、 發明名稱	中文	二次電池
	英文	SECONDARY BATTERY
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 岩佐 繁之 2. 中原 謙太郎
	姓名 (英文)	1. Iwasa, Shigeyuki 2. Nakahara, Kentaro
	國籍	1. 日本 2. 日本
	住、居所	1. 日本國東京都港區芝五丁目7番1號 日本電氣股份有限公司內 (c/o NEC Corporation, 7-1, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan) 2. 日本國東京都港區芝五丁目7番1號 日本電氣股份有限公司內 (c/o NEC Corporation, 7-1, 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 (Nishigaki, Koji)
	代表人 姓名 (英文)	1. Nishigaki, Koji



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. 森岡 由紀子 4. 入山 次郎
	姓 名 (英文)	3. Morioka, Yukiko 4. Iriyama, Jiro
	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 日本電氣股份有限公司內 (c/o NEC Corporation, 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 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)	
	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. 佐藤 正春
	姓 名 (英文)	5. Satoh, Masaharu
	國 籍	5. 日本
	住、居所	5. 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)	
	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

日本 JP

申請日期

2001/10/19 特願2001-322187

案號

主張優先權

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)

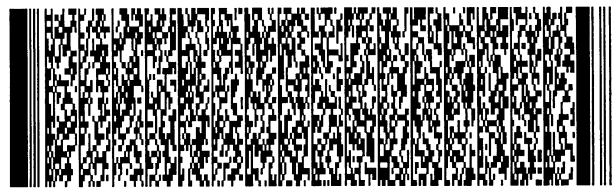
【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種二次電池，尤其是關於高能量密度、高電容量且安定性極佳的二次電池。

【先前技術】

近年來，隨著筆記型個人電腦、行動電話等小型或攜帶式電子設備之市場急速擴大，對於使用於此等電子設備之電池，逐漸升高對輕量化、高電容量化之要求。為了因應此一要求，以鋰離子等鹼金屬離子作為電荷載體，利用其電荷授受所伴隨之電化學反應的二次電池不斷地被開發出。其中，鋰離子二次電池為安定性極佳且能量密度大的高電容量電池，汎用於各種電子設備。如此之鋰離子二次電池，係於正極使用錳酸鋰或鈷酸鋰之類的含鋰之過渡金屬氧化物，而於負極使用碳，作為活性物質，利用鋰離子對此等活性物質的插入、脫離反應而進行充放電。

然而，由於此種鋰離子二次電池，特別是其正極採用比重大的金屬氧化物，故每單位質量的電池電容量並不足夠，各界正著手嚐試使用重量更輕之電極材料以進行高電容量電池的開發。例如，於美國專利第4833048與2715778號公報中揭示於正極使用含有二硫化物鍵結的有機化合物。其電池原理係利用伴隨二硫化物鍵結的生成、解離之電化學氧化還原反應。由於此種電池係以硫或碳之類比重小的元素為主成分的電極材料所構成，故於高能量密度之大電容電池方面達成了一定效果。但由於已解離的鍵結再次形成鍵結之效率小，及活性物質朝電解液之擴散，若重



五、發明說明 (2)

複進行充放電循環則電容量容易降低，為其缺點。

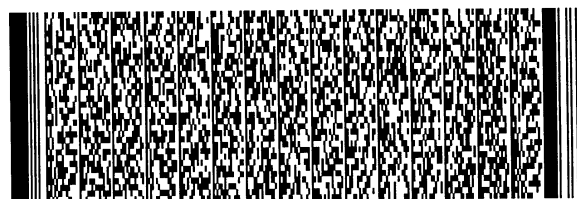
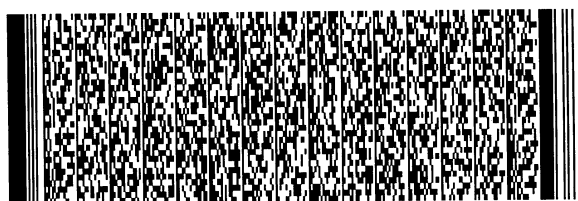
另一方面，同樣利用有機化合物之電池，有人提議將導電性高分子應用於電極材料。此電池的原理係利用電解質離子對於導電性高分子的摻雜、去摻雜反應。於此所稱之摻雜反應，係指利用導電性高分子之氧化或還原所產生的電荷孤立子或極化子等激發子，藉由離子對而予以安定化之反應。另一方面，所謂去摻雜反應，相當於其逆反應，亦即表示對於已藉由離子對予以安定化之激發子，進行電化學方式之氧化或還原的反應。於美國專利第

4442187號公報中揭示以如此之導電性高分子作為正極或負極材料的電池。此種電池僅由碳或氮之類比重小的元素所構成，可期待將其開發作為高電容量電池。但是，於導電性高分子具有如下的性質，即利用氧化還原所產生的激發子遍及 π 電子共軛系之廣泛範圍而呈現非定域化，此等激發子之間具有相互作用。此將對於所產生的激發子濃度造成限制，因而限制了電池的電容量。因此，將導電性高分子作為電極材料的電池，雖然在輕量化方面可達成一定之效果，但是由大電容量的觀點而言仍嫌不足。

如上所述，為了實現高電容量電池，有人提議不利用含過渡金屬之活性物質的各式各樣電池。但是迄今仍未能得到高能量密度、高電容量且安定性極佳的電池。

【發明內容】

因而，本發明之目的，在於提供一種高能量密度、高電容量且充放電循環之安定性極佳的新型二次電池。



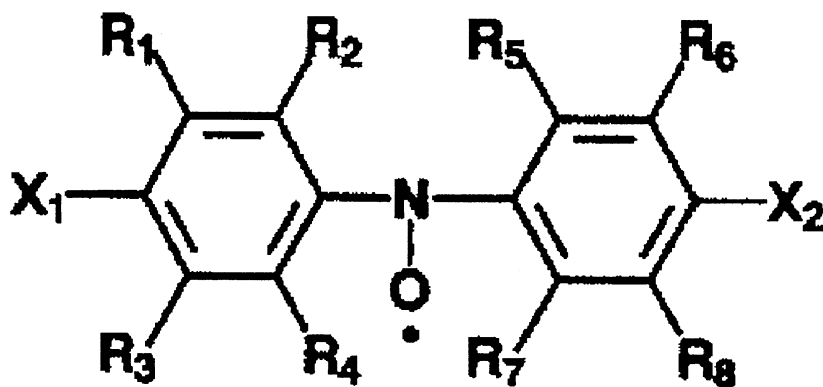
五、發明說明 (3)

本案發明人等發現藉由使用式(1)、式(2)、式(3)、式(4)或式(5)所示的化合物作為電極的活性物質，能夠解決前述課題。

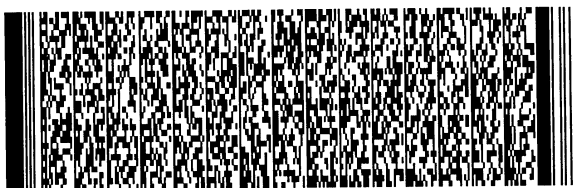
亦即，本發明係一種二次電池，其特徵為：

至少以正極、負極、電解質為構成要素的二次電池中，正極與負極之至少一方的活性物質含有由式(1)、式(2)、式(3)、式(4)與式(5)所示之自由基化合物群中所選出的至少一個化合物。

式(1)

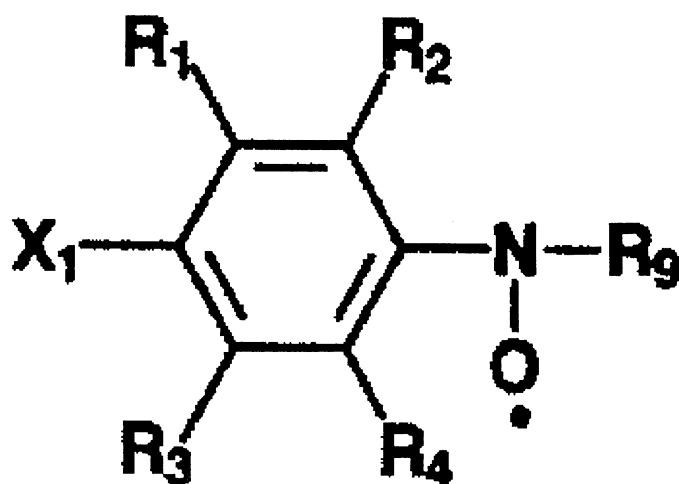


(於式(1)， X_1 與 X_2 各自獨立且表示式(3)所示之官能基、烷氧基、鹵素原子、羥基或氰基； $R_1 \sim R_8$ 各自獨立且表示氫原子或烷基。)



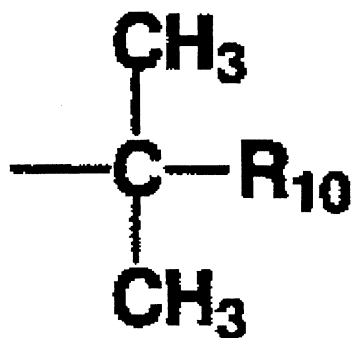
五、發明說明 (4)

式(2)

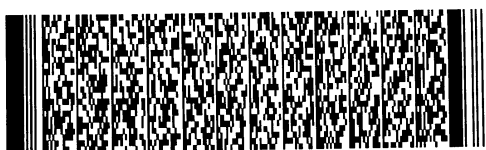


(於式(2)， X_1 表示式(3)所示之官能基、烷氧基、鹵素原子、羥基或氰基； $R_1 \sim R_4$ 各自獨立且表示氫原子或烷基； R_9 表示式(3)所示之官能基。)

式(3)

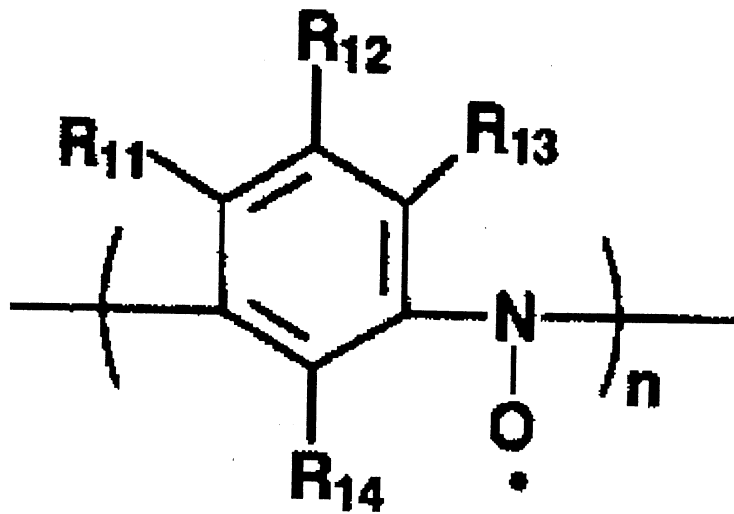


(於式(3)， R_{10} 表示烷基、置換或無置換之苯基。)



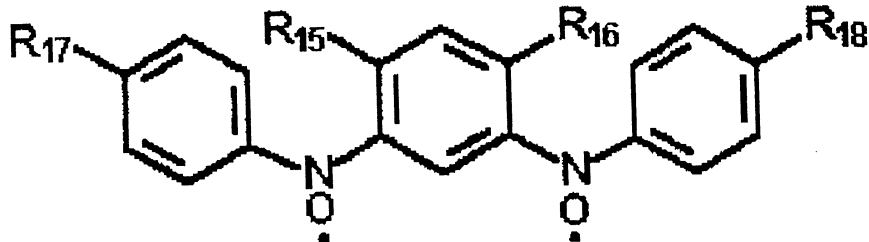
五、發明說明 (5)

式(4)



(於式(4)， $R_{11} \sim R_{14}$ 各自獨立且表示氫原子、烷基、
 羥基、氰基、硝基或鹵素原子； n 表示自然數。)

式(5)



(於式(5)， $R_{15} \sim R_{18}$ 各自獨立且表示氫原子、烷基、
 烷氧基、氰基、硝基或鹵素原子。)

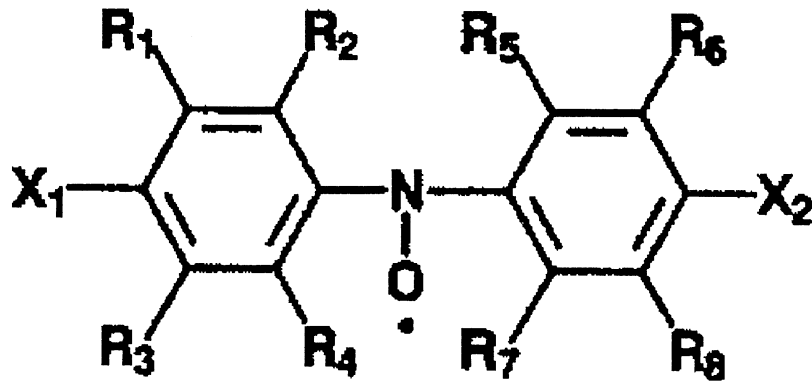
另外，本發明係一種利用活性物質之電極反應的二次
 電池，正極與負極之至少一方的活性物質含有由式(1)或



五、發明說明 (6)

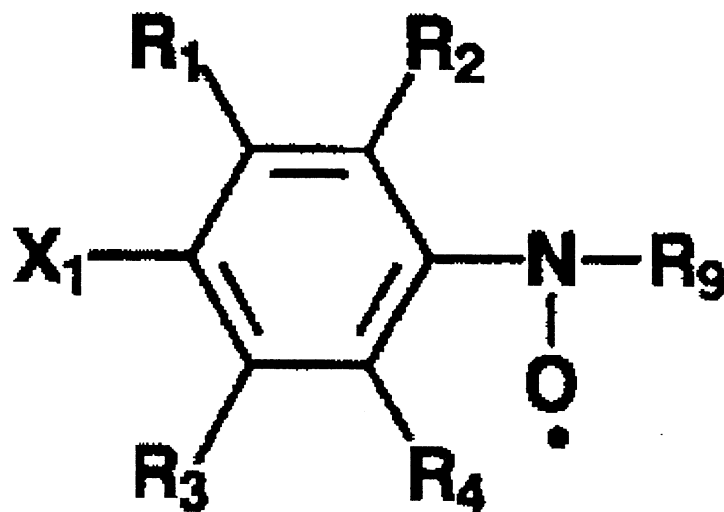
式(3)等表示之自由基化合物群中所選出的至少一個化合物的二次電池。

式(1)



(於式(1)，X₁與X₂各自獨立且表示式(3)所示之官能基、烷氧基、鹵素原子、羥基或氰基；R₁~R₈各自獨立且表示氫原子或烷基。)

式(2)

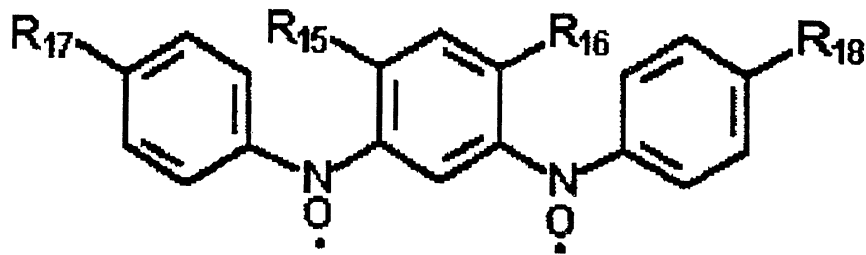


(於式(2)，X₁表示式(3)所示之官能基、烷氧基、鹵素原子、羥基或氰基；R₁~R₄各自獨立且表示氫原子或烷



五、發明說明 (8)

式(5)



(於式(5)， $R_{15} \sim R_{18}$ 各自獨立且表示氫原子、烷基、烷氧基、氰基、硝基或鹵素原子。)

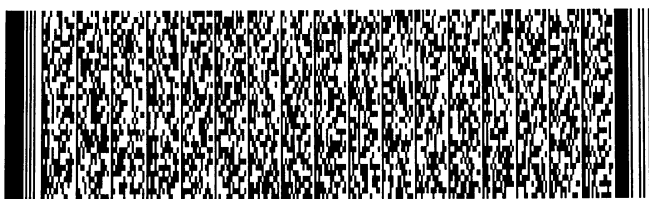
於本發明，該活性物質最好為正極活性物質。

另外，該電極反應最好為正極上的電極反應。

該電極反應為正極上的電極反應之情形，一旦生成該自由基化合物與電解質陽離子之鍵結的放電反應，該電極反應能為一種因該放電反應之逆反應所產生的充電反應。此時，該電解質陽離子最好為鋰離子。

另外，該電極反應為正極上的電極反應之情形，一旦解離該自由基化合物與電解質陰離子之鍵結的放電反應，該電極反應也能為一種因該放電反應之逆反應所產生的充電反應。

(本發明之該化合物係根據所發現之極佳的電極活性物質。此等化合物係由碳、氮、氫、氧所構成的，僅由質量小的元素構成。為此，由於能減少活性物質的質量，使用此活性物質製作電池的情形，可以得到每單位質量之能量密度大的電池)。另外，本發明二次電池之電極反應為一種



五、發明說明 (9)

以式(1)、式(2)、式(3)、式(4)或式(5)所示的化合物(以下，稱為硝鹽自由基化合物)之氧化還原反應，幾乎不產生副反應，為100%比率可逆發生之安定性反應，再者，由於不易發生活性物質向電解液等擴散而造成活性物質的減少，能夠得到循環特性極佳之二次電池。

由於電池中的活性物質係利用電極反應進行氧化或還原，電極活性物質採取起始狀態與氧化或還原狀態之二種狀態。無論本發明之活性物質為起始狀態與氧化或還原狀態中之任一狀態，採取式(1)、式(2)、式(3)、式(4)或式(5)所示的構造。

充放電的反應機構係藉由電極反應，含有活性物質之硝鹽自由基的化合物，於自由基狀態與離子狀態之間進行可逆變化而將電荷予以蓄積或放出。另外，本發明於正極與負極之電極反應，該硝鹽自由基化合物直接參與反應，將此等作為活性物質材料使用之電極並不限定於正極或負極。但是，基於能量密度的觀點而言，最好作為正極之活性物質使用。於本發明，雖然並不特定是電解質陽離子，但基於能得到高電容量的觀點而言，最好是鋰陽離子。

【實施方式】

以下，說明本發明之實施態樣。

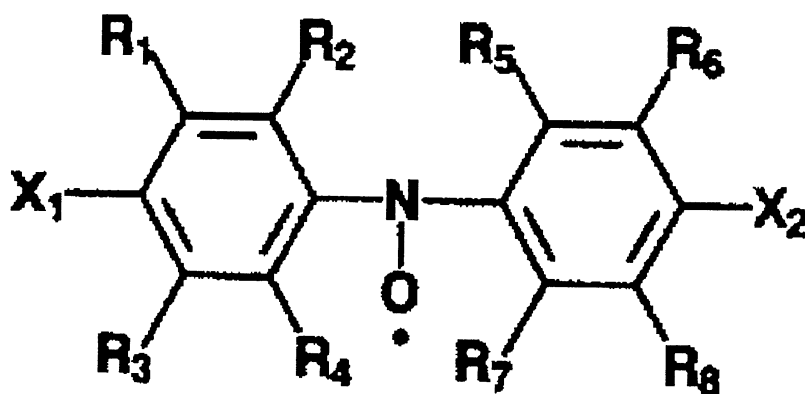
圖1係顯示本發明之電池構造之一例的概略圖。此電池係由負極集電體1、絕緣襯墊2、負極3、分隔件4、正極5、正極集電體6所構成。此一構造為以往習知的一般電池之構造。



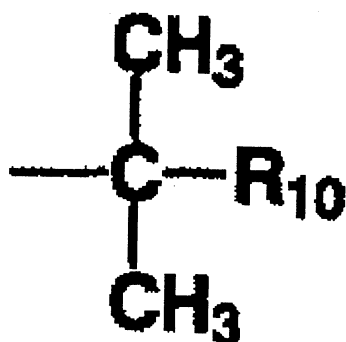
五、發明說明 (10)

< 實施態樣1 >

本發明能夠使用式(1)所示的化合物作為活性物質。
式(1)



式(3)



於式(1)， X_1 與 X_2 可以相同抑或不同，式(3)所示的官能基（於式(3)， R_{10} 表示烷基、置換或無置換之苯基）、烷氧基、鹵素原子、羥基、氰基。更具體而言， X_1 與 X_2 表示第三丁基、1,1-二甲基丙基、1,1-二甲基丁基、1,1-二

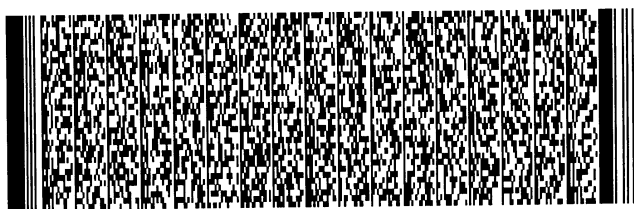
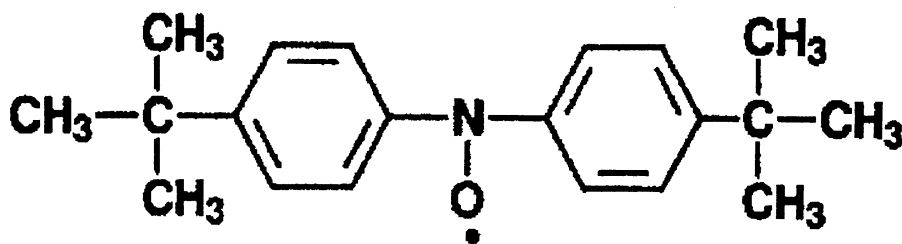


五、發明說明 (11)

甲基戊基、1,1-二甲基己基、1,1-二甲基庚基等三級烷基；2-(2-苯基)丙基、2-(2-甲苯基)丙基、2-(2-氟苯基)丙基、2-(2-氯苯基)丙基、2-(2-溴苯基)丙基、2-(2-碘苯基)丙基等苯基置換三級烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基等烷氧基；氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、羥基、氰基等。另外， $R_1 \sim R_8$ 可以相同抑或不同，表示氫原子或甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等烷基。 X_1 、 X_2 為式(3)所示的官能基， R_{10} 為烷基的情形，另外，烷氧基的情形，其烷基、烷氧基的碳數最好為1~8。另外同樣地， $R_1 \sim R_8$ 為烷基之情形，其烷基的碳數最好為1~8。此係因為比此數目更多碳數之情形，分子量將變大，基於每單位活性物質重量的電池電容量密度變小的觀點而言是不利的。

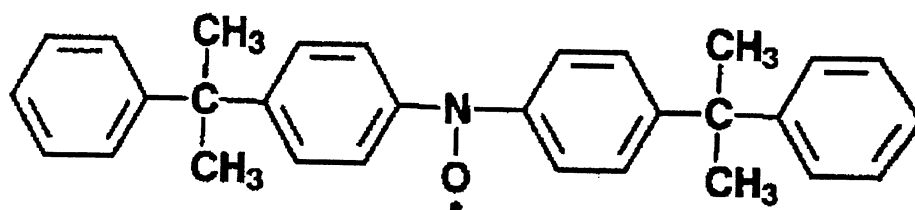
式(1)所示的化合物之具體實例，可列舉：於化學式(6)~(9)所示的化合物。

式(6)

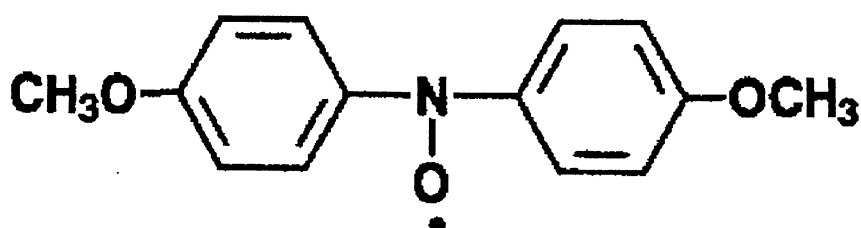


五、發明說明 (12)

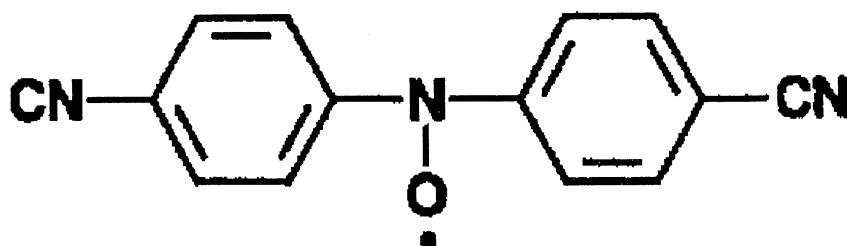
式(7)



式(8)



式(9)

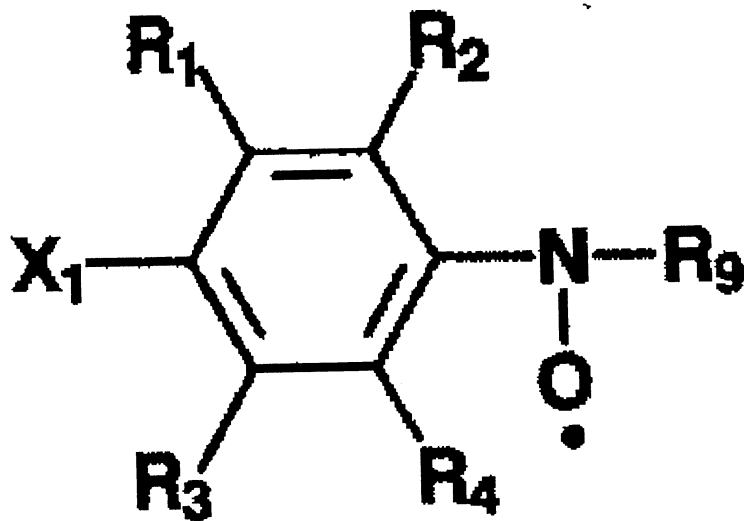


另外，本發明能夠使用式(2)所示的化合物作為活性物質。

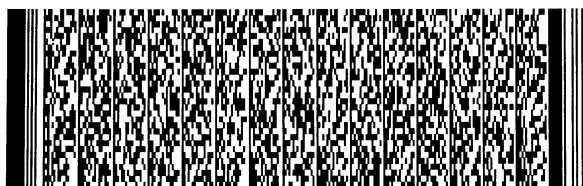


五、發明說明 (13)

式(2)



於式(2)， X_1 表示式(3)所示的官能基：烷氧基、鹵素原子、羥基或氰基。更具體而言， X_1 表示第三丁基、1,1-二甲基丙基、1,1-二甲基丁基、1,1-二甲基戊基、1,1-二甲基己基、1,1-二甲基庚基等三級烷基；2-(2-苯基)丙基、2-(2-甲苯基)丙基、2-(2-氟苯基)丙基、2-(2-氯苯基)丙基、2-(2-溴苯基)丙基、2-(2-碘苯基)丙基等苯基置換三級烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基等烷氧基；氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、羥基、氰基等。另外， $R_1 \sim R_4$ 可以相同抑或不同，表示氫原子或甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等烷基。 R_9 表示式(3)所示的官能基，具體而言，表示第三丁基、1,1-二甲基丙基、1,1-二甲基丁基、1,1-二甲基戊基、1,1-二甲基己基、1,1-二

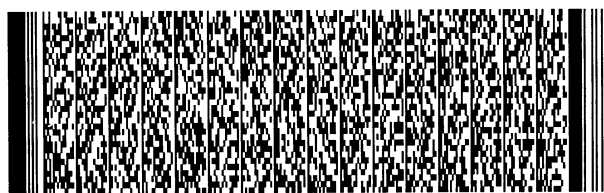
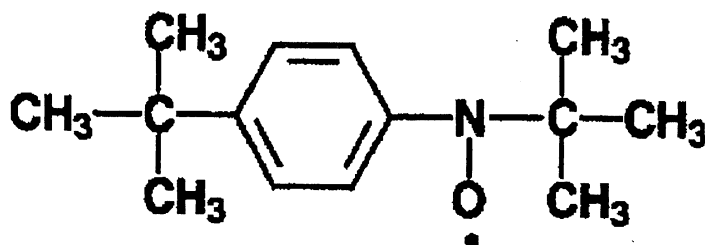


五、發明說明 (14)

甲基庚基等三級烷基；2-(2-苯基)丙基、2-(2-甲苯基)丙基、2-(2-氟苯基)丙基、2-(2-氯苯基)丙基、2-(2-溴苯基)丙基、2-(2-碘苯基)丙基等苯基置換三級烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基等烷氧基；氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、羥基、氰基等。

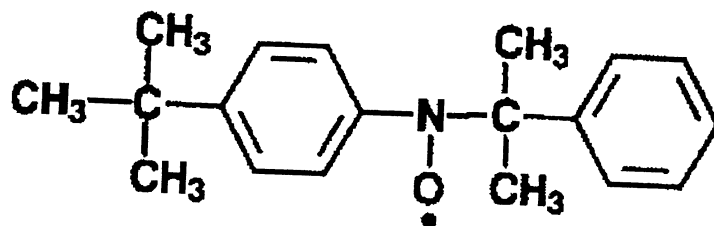
式(2)所示的化合物之具體實例，可列舉：於化學式(10)～(14)所示的化合物。 X_1 為式(3)所示的官能基， R_{10} 為烷基或烷氧基之情形，其烷基、烷氧基的碳數最好為1～8。另外同樣地， $R_1 \sim R_4$ 為烷基之情形，其烷基的碳數最好為1～8。此係因為比此數目更多碳數之情形，分子量將變大，基於每單位活性物質重量的電池電容量密度變小的觀點而言是不利的。

式(10)

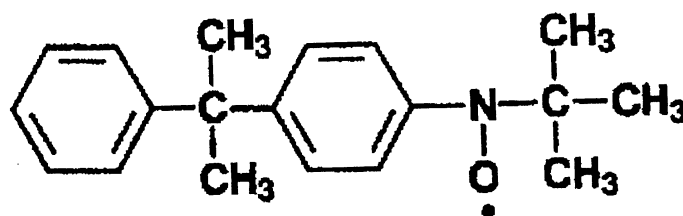


五、發明說明 (15)

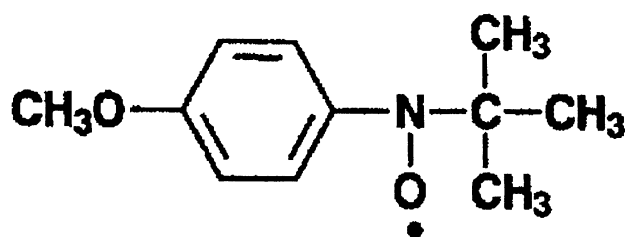
式(11)



式(12)

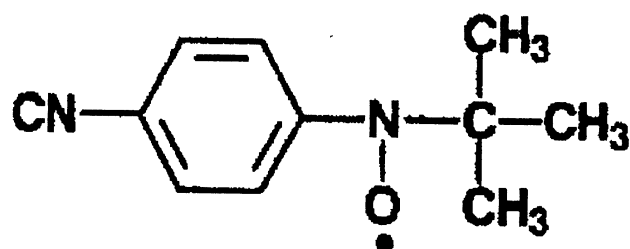


式(13)



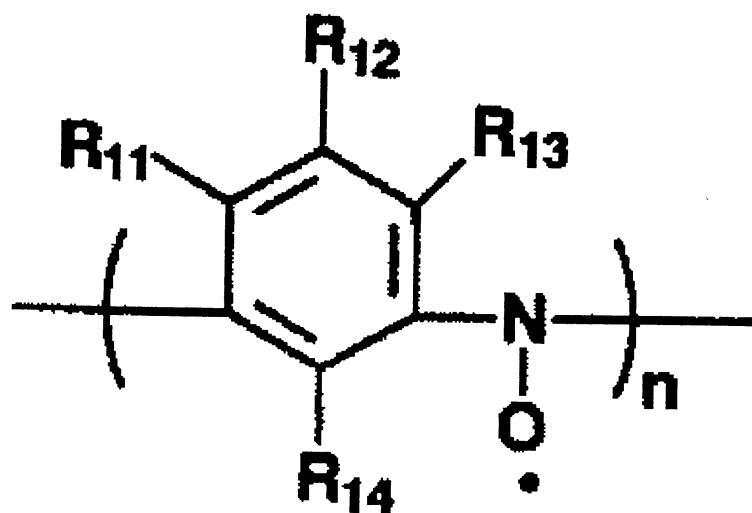
五、發明說明 (16)

式(14)

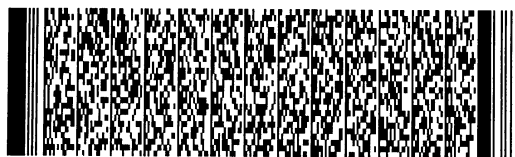


另外，本發明也能夠使用式(4)所示的化合物作為活性物質。

式(4)



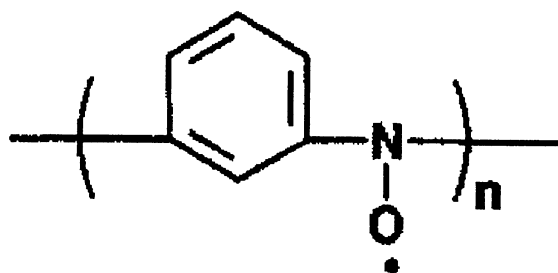
於式(4)， $R_{11} \sim R_{14}$ 可以相同抑或不同，表示氫原子或甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基等烷氧基；氟原子、氯原子、溴原



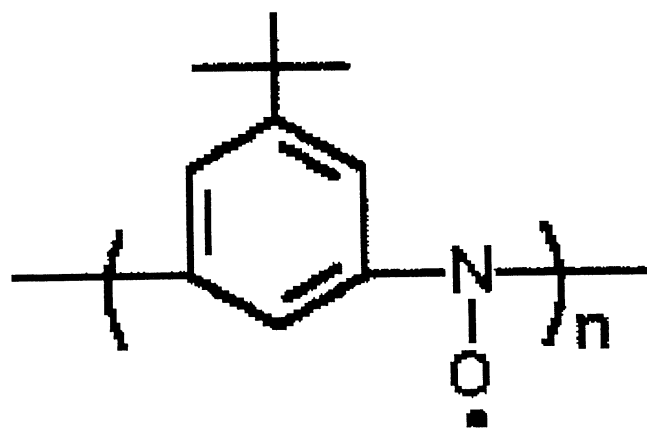
五、發明說明 (17)

子、碘原子、羥基、氰基等。 $R_{11} \sim R_{14}$ 為烷基或烷氧基之情形，其烷基、烷氧基的碳數最好為1~8。此係因為比此數目更多碳數之情形，分子量將變大，基於每單位活性物質重量的電池電容量密度變小的觀點而言是不利的。式(4)所示的化合物之具體實例，可列舉：於化學式(15)~(19)所示的化合物。

式(15)

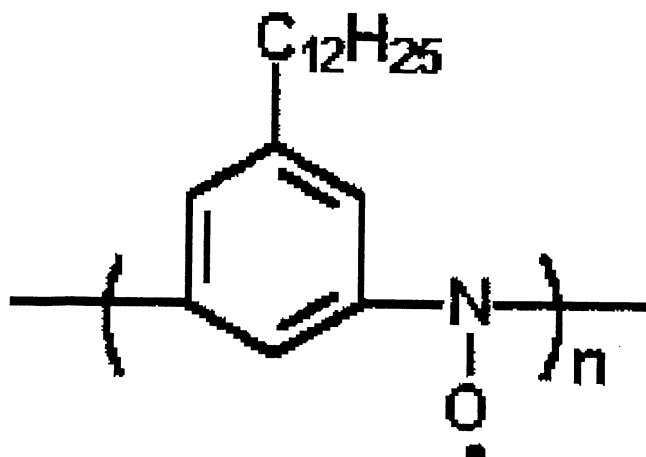


式(16)

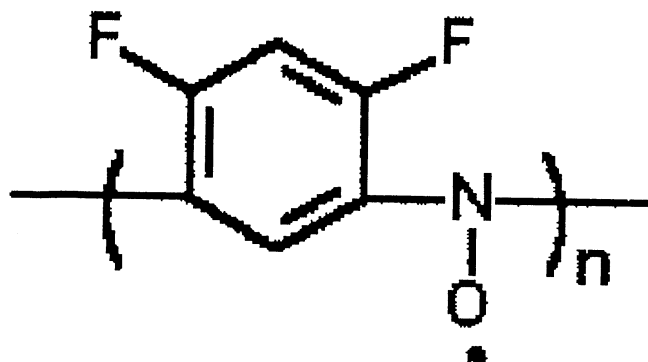


五、發明說明 (18)

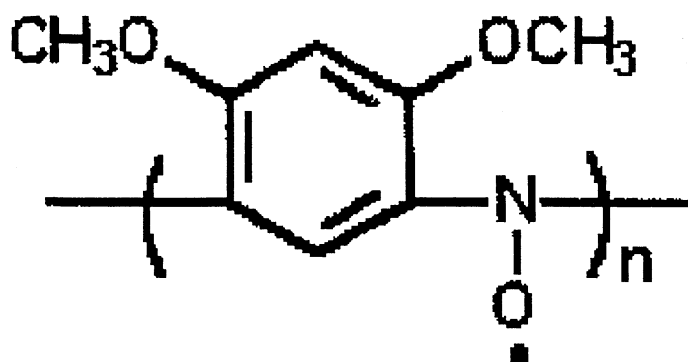
式(17)



式(18)



式(19)

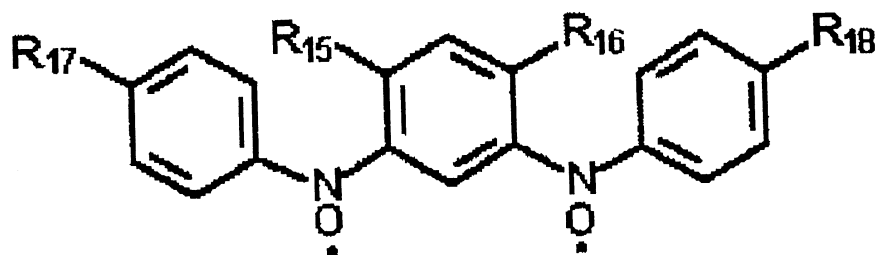


五、發明說明 (19)

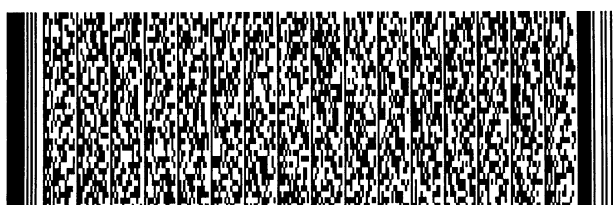
上述之式中， n 表示自然數。式(4)所示的化合物之分子量並不予以特別限定。

另外，本發明也能夠使用式(5)所示的化合物作為活性物質。

式(5)

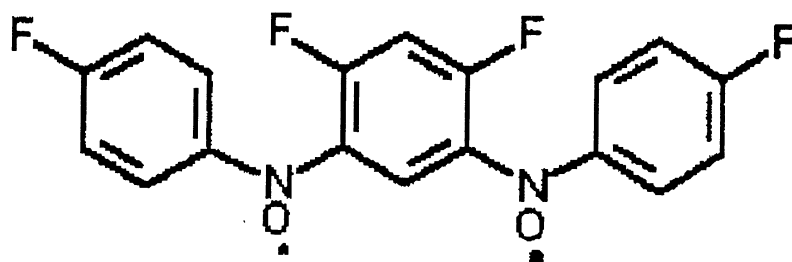


於式(5)， $R_{15} \sim R_{18}$ 各分別表示氫原子或甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基等烷氧基；氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、羥基、氰基等。 $R_{15} \sim R_{18}$ 為烷基或烷氧基之情形，其烷基、烷氧基的碳數最好為1~8。此係因為比此數目更多碳數之情形，分子量將變大，基於每單位活性物質重量的電池電容量密度變小的觀點而言是不利的。式(5)所示的化合物之具體實例，可列舉：於化學式(20)~(23)所示的化合物。

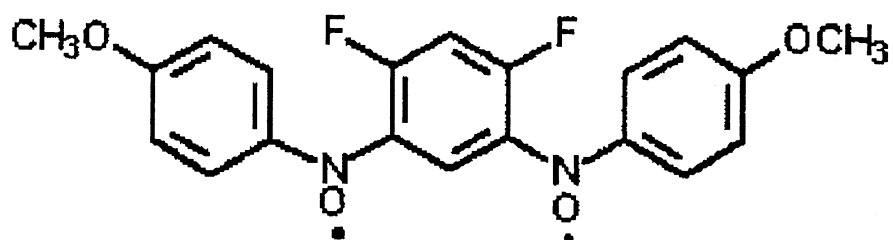


五、發明說明 (20)

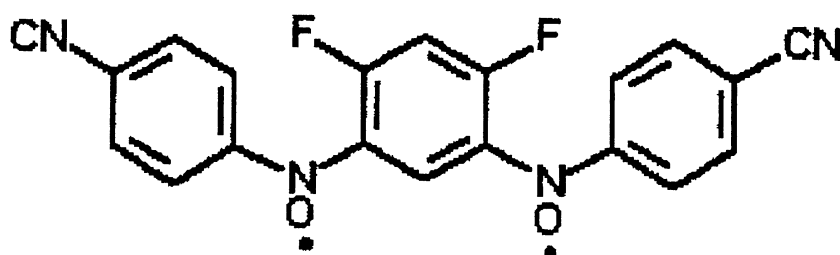
式(20)



式(21)

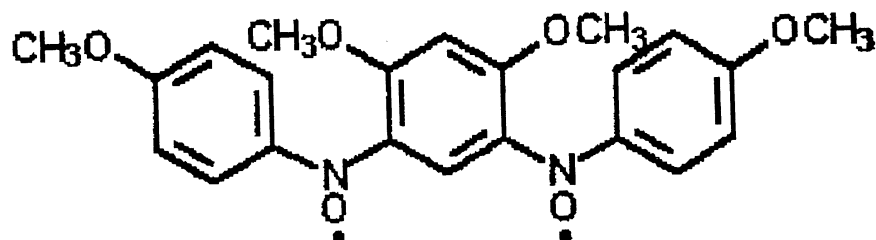


式(22)



五、發明說明 (21)

式(23)

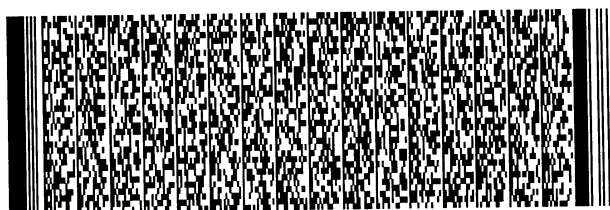


該硝鹽自由基化合物之合成法，能夠藉由以 *m*-氯過安息香酸等過安息香酸類、過氧化氫水溶液等氧化劑，氧化對應的胺化合物而得到（反應式(1)）。例如，具有式(8)構造的4,4'-二甲氧基二苯基硝鹽化物之合成，能夠藉由以過安息香酸氧化對應的胺化合物之4,4'-二甲氧基二苯基胺而得到（記載於Tetrahedron Letters, P3945, 1964）。關於其他的化合物，同樣地能利用胺的氧化而得到。

反應式(1)



於本發明電池之活性物質可以為固體狀態，另外也可以為溶解或分散於電解質的狀態。但是，以固體狀態使用之情形，由於溶解於電解液而造成電容量稍微下降，最好對電解液為不溶性或低溶解性者。另外，於本發明，電池



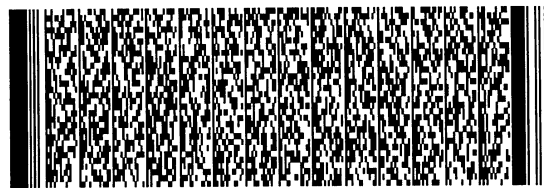
五、發明說明 (22)

活性物質的該硝醯自由基化合物，可以單獨使用，也可以合併二種以上而予以使用。另外，也可以與其他活性物質搭配予以使用。

雖然本發明之電池使用該硝醯自由基化合物作為正極或負極一方的電極反應、或者兩方電極反應的活性物質，其中，僅一方電極反應使用該硝醯自由基化合物作為活性物質的情形，可以使用習知化合物作為另一方電極之活性物質。

例如，於負極使用該硝醯自由基化合物之情形，於正極使用金屬氧化物粒子、二硫化合物及導電性高分子等。例如，本發明之金屬氧化物，可列舉：使用 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) 等錳酸鋰或具有尖晶石構造的錳酸鋰、 MnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 或 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x < 2$) 等；二硫乙二醇、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、S-三嗪-2,4,6-三硫醇等二硫化合物；另外，聚乙炔、聚苯、聚苯胺、聚吡咯等導電性高分子。於本發明，此等正極材料可以單獨使用或合併使用。另外，也可以混合習知之活性物質與該硝醯自由基化合物，作為複合活性物質使用。

另一方面，於正極可以使用該硝醯自由基化合物之情形，於負極可以使用石墨或非晶形碳、鋰金屬或鋰合金、吸留鋰離子的碳、導電性高分子等。此等之形狀並不予以特別限定，例如鋰金屬並不受限於薄膜狀者，也可以是塊狀、凝聚粉末、纖維狀、鱗片狀者等。另外，此等負極活性物質可以單獨使用或合併使用。另外，也可以合併使用



五、發明說明 (23)

習知之活性物質與該硝醯自由基化合物。

使用該硝醯自由基化合物而形成電極之情形，目的在於降低阻抗，也可以使輔助導電材或離子傳導輔助材予以混合。此等之材料，輔助導電材，可列舉：石墨、碳黑、乙炔碳黑等碳質微粒、聚苯胺、聚吡咯、聚乙炔、聚並苯(polyacene)等導電性高分子；離子傳導輔助材，可列舉：高分子凝膠電解質、高分子固體電解質等。

為了強化電極之各構成材料間的密切接著，也可以使用黏合劑。如此般之黏合劑，可列舉：聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚丙烯、聚乙烯、聚醯亞胺、各種聚氨基酯等樹脂黏合劑。

為了更順暢地進行電極反應，也可以使用促進氧化還原反應的觸媒。如此般之觸媒，可列舉：聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、聚並苯(polyacene)等導電性高分子；吡啶衍生物、吡咯烷酮衍生物、苯并咪唑衍生物、苯基噻唑衍生物、吡啶衍生物等鹼性化合物；金屬離子錯體等。

負極集電體、正極集電體可以使用鎳或鋁、銅、金、銀、鋁合金、不銹鋼等金屬箔片或金屬平板、網眼狀電極、碳電極等。另外，集電體也可以一方面具有觸媒效果、一方面使活性物質與集電體產生化學鍵結。另一方面，為了不使該正極與負極接觸，也可以使用由多孔質薄膜所形成的隔離膜或不織布。

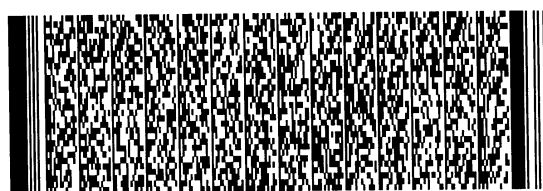


五、發明說明 (24)

於本發明，電解質係於負極與正極之兩極間進行電荷載體輸送，一般，最好於室溫具有 $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ 之離子傳導性。例如，可以利用將電解質鹽類溶解於溶劑之電解液作為電解質。例如，可以使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等習知之材料。

另外，電解液中使用溶劑的情形，例如，溶劑可以使用碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、甲基乙基碳酸酯、 γ -丁基內酯、四氫呋喃、二氧雜戊環、環丁碲、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基-2-內酯等有機溶劑。此等之溶劑可以單獨使用，或者也可以混合二種以上而予以使用。

再者，本發明之電解質也可以使用固體電解質。使用於此等固體電解質之高分子化合物，可列舉：聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯-乙烯共聚物、偏氟乙烯-單氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物等偏氟乙烯系聚合物；丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯共聚物、丙烯腈-甲基丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-乙基丙烯酸甲酯共聚物、丙烯腈-乙基丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-甲基丙烯酸共聚物、丙烯腈-丙烯酸共聚物、丙烯腈-乙烯醋酸酯共聚物等丙烯腈系聚合物；再者，聚環氧乙烯、環氧乙烯-環氧丙烯共聚物、此等之丙烯酸物或甲基丙烯酸物等。可以將含有此等高分子化合物的電解液作成



五、發明說明 (25)

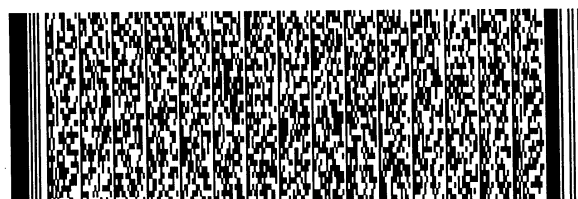
凝膠狀，也可以僅直接使用高分子化合物。

本發明之電池形狀並不予以特別限定，也可以使用習知的形狀。電池形狀，可列舉：利用由金屬盒、樹脂盒、或鋁箔等金屬箔片與合成樹脂薄膜所構成的層積膜等將電極層積物或捲繞物予以密封等，本發明雖然可以製成圓筒形、角形、鈕釦型與片材型等，但並不限於此等。

電池之製造方法並不予以特別限定，因應材料之種類而可以使用各式各樣的方法。例如，活性物質中加入溶劑而作成淤漿狀，塗布於電極集電體，經加熱或於常溫下使溶劑揮發之後，以層積或捲繞方式夾住對極、隔離膜後，再以包裝物包裹，經注入電解液後予以密封之類的方法。為了淤漿化之溶劑，可列舉：四氫呋喃、二乙基醚等醚系溶劑；N-甲基四氫化吡啶等胺系溶劑、苯、甲苯、二甲苯等芳香族碳氫系溶劑；己烷、庚烷等脂肪族碳氫系溶劑；氯仿、二氯甲烷等鹵素系碳化氫等。

於製造電池之際，有使用該硝鹽自由基化合物作為活性物質以製造電池之情形，與使用利用電極反應轉變成該硝鹽自由基化合物的化合物以製造電池之情形。根據如此般之電極反應，轉變成該硝鹽自由基化合物的實例，可列舉：由陰離子與鋰離子或鈉離子之類的電解質陽離子所形成的鋰鹽或鈉鹽、或者由陽離子與 PF_6^- 或 BF_4^- 之類的電解質陰離子所形成的鹽類等。

於本發明，從電極抽出引線、包裝等其他製造條件可以利用習知的方法作為二次電池之製造方法。



五、發明說明 (26)

以下，藉由實施例更具體地說明本發明之細節，但並不限於本發明此等之實施例。

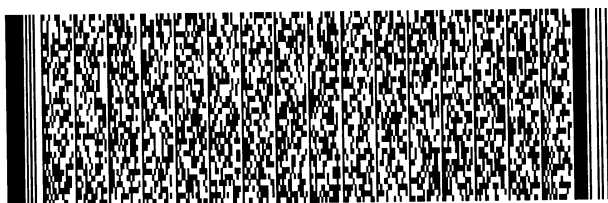
(實施例1)

稱取具有如下所示的化學式(A)構造之化合物

(A) 50mg、石墨粉末200mg、聚四氟乙烯樹脂黏合劑25mg，使用瑪瑙研鉢予以研磨混合。將經過約10分鐘乾燥混合所得到的混合物，施加壓力並藉由滾筒拉伸，作成厚度約200 μm 的薄膜。於真空中、80℃下，經一整晚乾燥之後，貫穿製成直徑12mm之圓形，成型作成鈰形電池用電極。

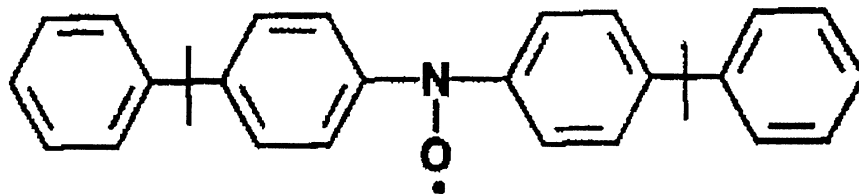
接著，將得到的電極浸入電解液中，電解液將滲入電極中之空隙。電解液使用含1mol/l之 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 電解質鹽類的碳酸乙烯酯/碳酸二乙基酯混合溶液（混合比3：7）。被電解液浸漬的電極放置於正極集電體上，於其上則層積被同樣電解液浸漬的多孔質隔離膜。再者，層積貼附於鋰的銅箔作成負極，以絕緣密封墊疊合於已被覆的負極集電體。如此方式作成的層積體，以絞鎖機施加壓力而作成密閉型之鈰形電池。

使用化合物(A)作為如上方式所製作的正極活性物質、金屬鋰作為負極活性物質的電池，以0.1mA固定電流充電至4.0V。接著，以0.1mA固定電流進行放電。其結果，電壓於3.2V附近維持2小時，隨後急遽下降。當電壓下降至2.5V時再次進行充電，再於4.0~2.5V之範圍重複進行10次的充放電。其結果，確認了即使重複進行充放電，放電時於3.2V附近維持一定的電壓。



五、發明說明 (27)

式(A)

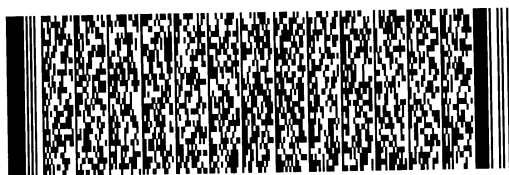
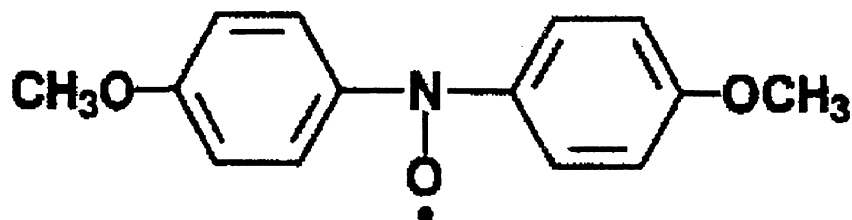


(實施例2)

與實施例1同樣地，但是使用如下所示的化學式(B)構造之化合物(B)25mg替代化合物(A)，作成鈰形電池用電極。使用此電極，與實施例1同樣地，利用電解液（含1mol/l之 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 電解質鹽類的碳酸乙烯酯/碳酸二乙基酯混合溶液（混合比3：7））、隔離膜、正極集電體、負極（金屬鋰）、負極集電體，組裝成密閉型鈰形電池。

使用化合物(B)作為如上方式所製作的正極活性物質、金屬鋰作為負極活性物質的電池，以0.1mA固定電流充電至電壓4.0V。接著，以0.1mA固定電流進行放電。其結果，電壓於3.1V附近維持約100分鐘，隨後急遽下降。當電壓下降至2.5V時再次進行充電，再於4.0~2.5V之範圍重複進行10次的充放電。其結果，確認了即使重複進行充放電，放電時於3.1V附近維持一定的電壓。

式(B)



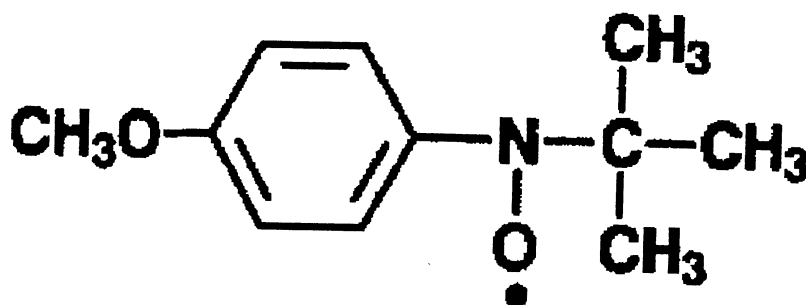
五、發明說明 (28)

(實施例3)

與實施例1同樣地，但是使用如下所示的化學式(C)構造之化合物(C)25mg替代化合物(A)，作成鈰形電池用電極。使用此電極，與實施例1同樣地，利用電解液（含1mol/l之 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 電解質鹽類的碳酸乙烯酯/碳酸二乙基酯混合溶液（混合比3：7））、隔離膜、正極集電體、負極（金屬鋰）、負極集電體，組裝成密閉型鈰形電池。

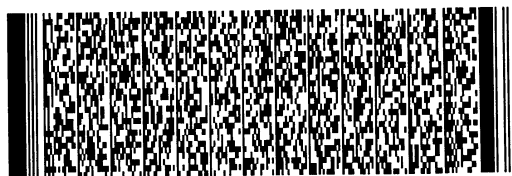
使用化合物(C)作為如上方式所製作的正極活性物質、金屬鋰作為負極活性物質的電池，以0.1mA固定電流充電至電壓4.0V。接著，以0.1mA固定電流進行放電。其結果，電壓於2.8V附近維持約90分鐘，隨後急遽下降。當電壓下降至2.0V時再次進行充電，再於4.0~2.0V之範圍重複進行10次的充放電。其結果，確認了即使重複進行充放電，放電時於2.8V附近維持一定的電壓。

式(C)



(實施例4)

與實施例1同樣地，但是使用具有如下所示的化學式(D)構造之高分子化合物(D)25mg替代化合物(A)，作成鈰

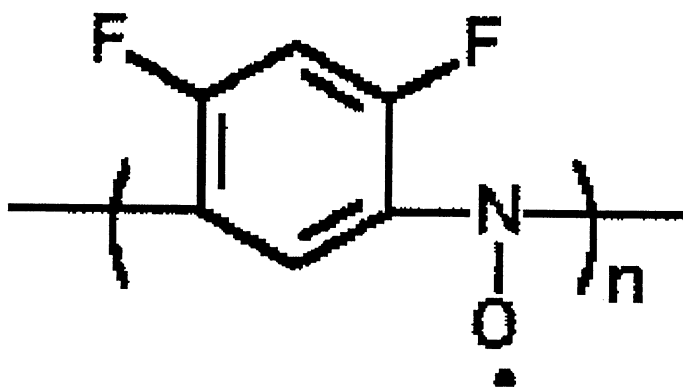


五、發明說明 (29)

形電池用電極。使用此電極，與實施例1同樣地，利用電解液（含 1mol/l 之 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 電解質鹽類的碳酸乙烯酯/碳酸二乙基酯混合溶液（混合比3：7））、隔離膜、正極集電體、負極（金屬鋰）、負極集電體，組裝成密閉型鈹形電池。

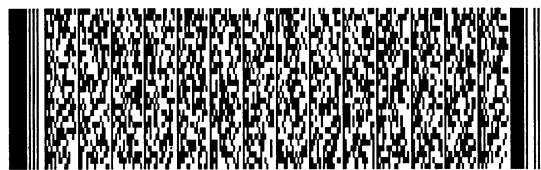
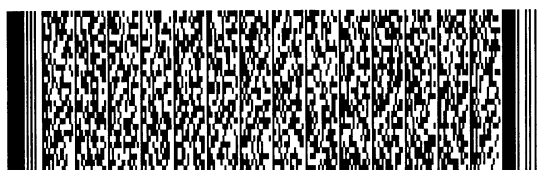
使用高分子化合物(D)作為如上方式所製作的正極活性物質、金屬鋰作為負極活性物質的電池，以 0.1mA 固定電流充電至電壓 4.0V 。接著，以 0.1mA 固定電流進行放電。其結果，電壓於 3.0V 附近維持約 4.5 小時，隨後急遽下降。當電壓下降至 2.0V 時再次進行充電。更進一步藉由重複進行充放電以進行循環測試。充放電範圍設為 $4.0 \sim 2.0\text{V}$ ，評估溫度設為 20°C 。此測試之結果，第1次之放電容量（每單位正極重量）為 144mAh/g 、第50次之放電容量為 141mAh/g 。（第50次之放電容量）/（第1次之放電容量）為 98% 。

式(D)



（實施例5）

與實施例1同樣地，但是使用具有如下所示的化學式

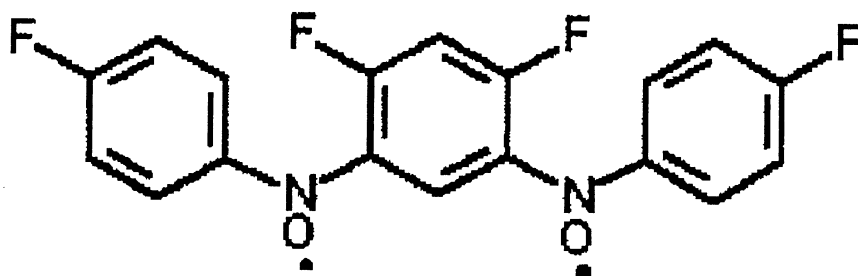


五、發明說明 (30)

(E) 構造之高分子化合物(E) 50mg 替代化合物(A)，作成鈦形電池用電極。使用此電極，與實施例1同樣地，利用電解液（含1mol/l 之 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 電解質鹽類的碳酸乙烯酯/碳酸二乙基酯混合溶液（混合比3：7））、隔離膜、正極集電體、負極（金屬鋰）、負極集電體，組裝成密閉型鈦形電池。

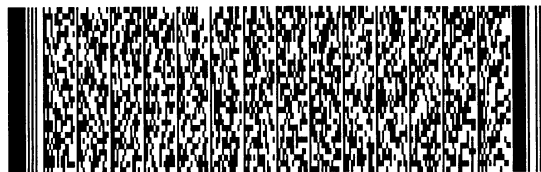
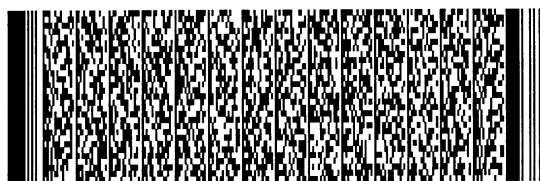
使用高分子化合物(E)作為如上方式所製作的正極活性物質、金屬鋰作為負極活性物質的電池，以0.1mA 固定電流充電至電壓4.0V。接著，以0.1mA 固定電流進行放電。其結果，電壓於3.0V 附近維持3.8 小時，隨後急遽下降。當電壓下降至2.0V 時再次進行充電。更進一步藉由重複進行充放電以進行循環測試。充放電範圍設為4.0 ~ 2.0V，評估溫度設為20℃。此測試之結果，第1次之放電容量（每單位正極重量）為106mAh/g、第50次之放電容量為105mAh/g。（第50次之放電容量）/（第1次之放電容量）為99.1%。

式(E)



（實施例6）

與實施例1同樣地，但是使用具有如下所示的化學式(F)構造之高分子化合物(F) 25mg 替代化合物(A)，作成鈦

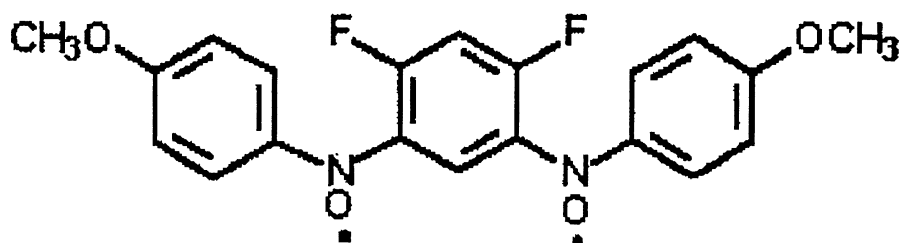


五、發明說明 (31)

形電池用電極。使用此電極，與實施例1同樣地，利用電解液（含 1mol/l 之 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 電解質鹽類的碳酸乙烯酯/碳酸二乙基酯混合溶液（混合比3：7））、隔離膜、正極集電體、負極（金屬鋰）、負極集電體，組裝成密閉型鈦形電池。

使用高分子化合物(F)作為如上方式所製作的正極活性物質、金屬鋰作為負極活性物質的電池，以 0.1mA 固定電流充電至電壓 4.0V 。接著，以 0.1mA 固定電流進行放電。其結果，電壓於 2.9V 附近維持 1.5 小時，隨後急遽下降。當電壓下降至 2.0V 時再次進行充電。更進一步藉由重複進行充放電以進行循環測試。充放電範圍設為 $4.0 \sim 2.0\text{V}$ ，評估溫度設為 20°C 。此測試之結果，第1次之放電容量（每單位正極重量）為 104mAh/g 、第50次之放電容量為 103mAh/g 。（第50次之放電容量）/（第1次之放電容量）為99%。

式(F)



（比較例）

稱取石墨粉末 225mg 、聚四氟乙烯樹脂黏合劑 25mg ，使用瑪瑙研鉢予以研磨混合。將經過約 10 分鐘乾燥混合所得到的混合物，施加壓力並藉由滾筒拉伸，作成厚度約



五、發明說明 (32)

215 μm 的薄型電極板。於真空中、80 $^{\circ}\text{C}$ 下，一整晚乾燥之後，貫穿製成直徑12mm之圓形，作成不含硝鹽自由基化合物之鈰形電池用電極。

將得到的電極浸入電解液中，電解液將滲入電極中之空隙。電解液使用，含1mol/l之 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 電解質鹽類的碳酸乙烯酯/碳酸二乙基酯混合溶液（混合比3：7）。被電解液浸漬的電極放置於正極集電體上，於其上則層積被同樣電解液浸漬的多孔質隔離膜。再者，層積貼附於鋰的銅箔作成負極，以絕緣密封墊疊合於已被覆的負極集電體。如此方式作成的層積體，以絞鎖機施加壓力而作成密閉型鈰形電池。

如上方式所製作的電池，以0.1mA固定電流充電至4.0V。接著，以0.1mA固定電流進行放電。其結果，電壓於0.8V維持約30分鐘，隨後急遽下降。另外，隨後立即以0.1mA固定電流進行放電，電壓急遽下降至0.8V。於充放電時，確認無法得到於上述實施例1~6所觀察到的電壓平坦區域。

【產業利用之可能性】

如以上之說明，本發明提出一種新型電池，使用含有鄰接於式(1)、式(2)、式(3)、式(4)與式(5)所示之苯環的硝鹽自由基化合物。藉此，便可以製作由不含重金屬之既輕且安全之元素作為電極活性物質而構成的電池，另外，能實現高能量密度、高電容量且安定性極佳的電池。



圖式簡單說明

圖1係顯示本發明之電池構造之一例的概略圖。

[符號說明]

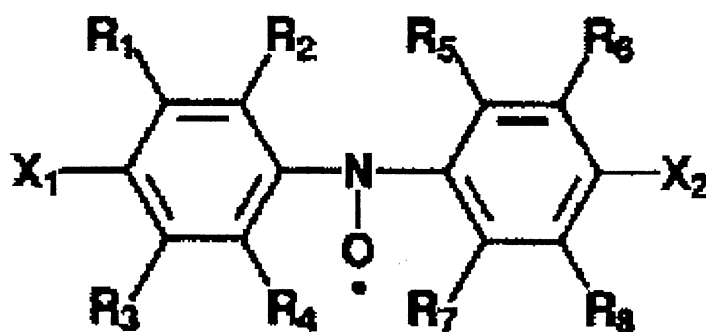
- 1 ～ 負極集電體
- 2 ～ 絕緣襯墊
- 3 ～ 負極
- 4 ～ 分隔件
- 5 ～ 正極
- 6 ～ 正極集電體



四、中文發明摘要 (發明之名稱：二次電池)

本發明提供一種高能量密度、高電容量且充放電循環之安定性與安全性優越的二次電池。在至少以正極、負極、電解質為其構成要素的二次電池中，正極與負極之至少一方的活性物質含有由式(1)或式(3)等表示之自由基化合物群中所選出的至少一個化合物。

式(1)



英文發明摘要 (發明之名稱：SECONDARY BATTERY)

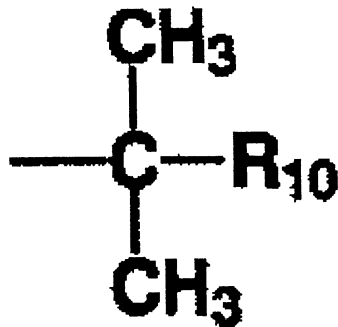
The present invention provides a secondary battery having high energy density and high capacitance whose stability and safety in the charge and discharge cycle is outstanding. For the secondary battery composed of at least an anode, a cathode, and electrolyte, the active material of at least one of the anode and cathode contains at least one compound selected from the group consisting of free radical compounds shown in Eq. (1) or Eq. (3).



四、中文發明摘要 (發明之名稱：二次電池)

(於式(1)， X_1 與 X_2 各自獨立表示式(3)所示之官能基、烷氧基、鹵素原子、羥基或氰基； $R_1 \sim R_8$ 各自獨立且表示氫原子或烷基。)

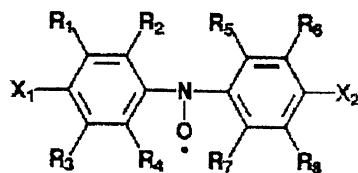
式(3)



(於式(3)， R_{10} 表示烷基、或為置換或無置換之苯基。)

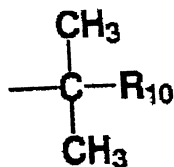
英文發明摘要 (發明之名稱：SECONDARY BATTERY)

Eq. (1)



wherein X_1 and X_2 , respectively, denote the functional group shown in Eq.(3), alkoxyl group, halogen, hydroxyl group, or cyan group.

Eq. (3)

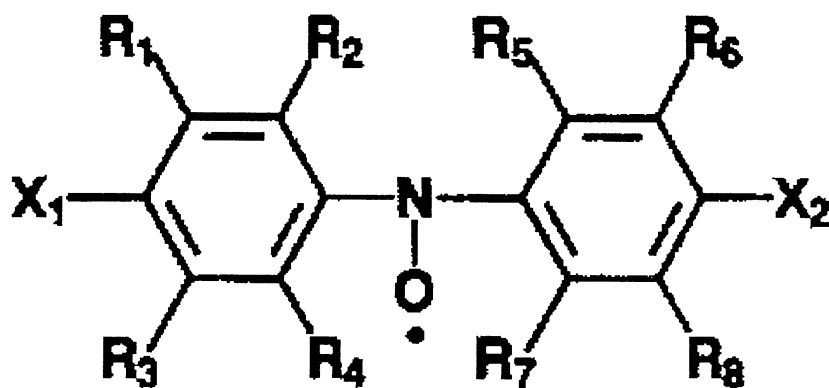


wherein R_{10} denotes alkyl group, or phenyl group with or without substitutional group.



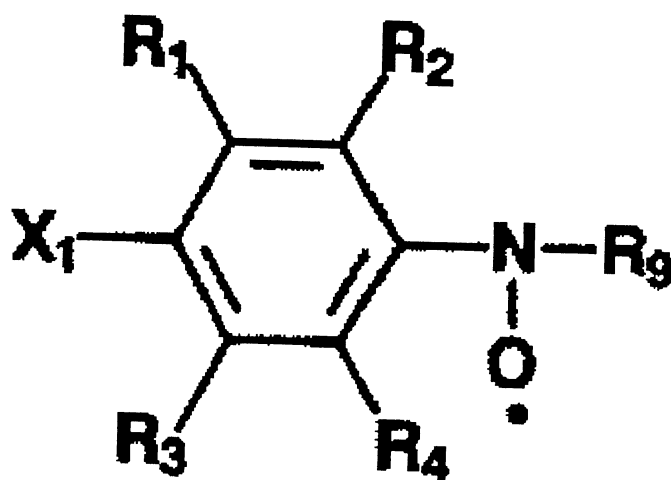
六、申請專利範圍

1. 一種二次電池，
式(1)



(於式(1)， X_1 與 X_2 各自獨立表示式(3)所示之官能基、烷氧基、鹵素原子、羥基或氰基； $R_1 \sim R_8$ 各自獨立且表示氫原子或烷基)

式(2)

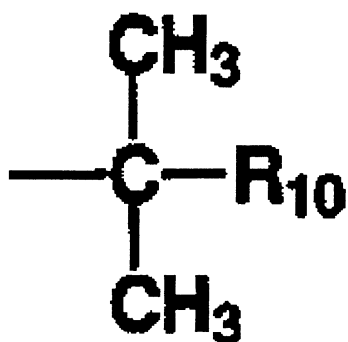


(於式(2)， X_1 表示式(3)所示之官能基、烷氧基、鹵素原子、羥基或氰基； $R_1 \sim R_4$ 各自獨立且表示氫原子或烷

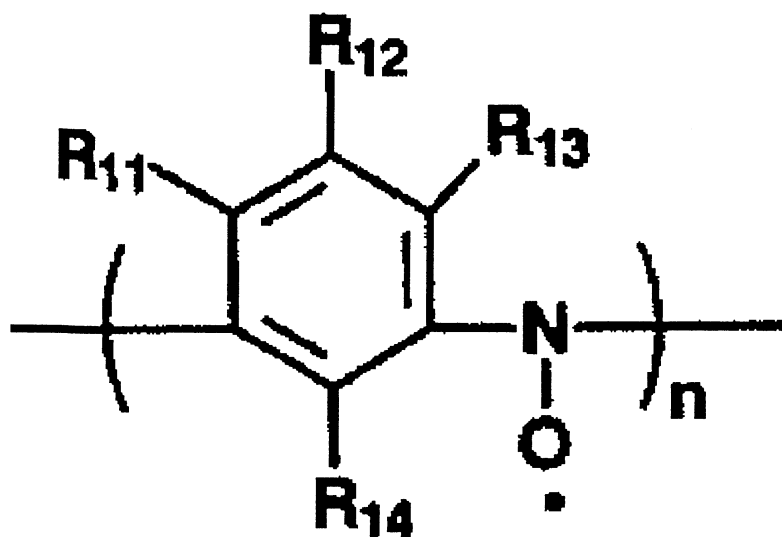


六、申請專利範圍

基； R_9 表示式(3)所示之官能基)
式(3)



(於式(3)， R_{10} 表示烷基、置換或無置換之苯基)
式(4)

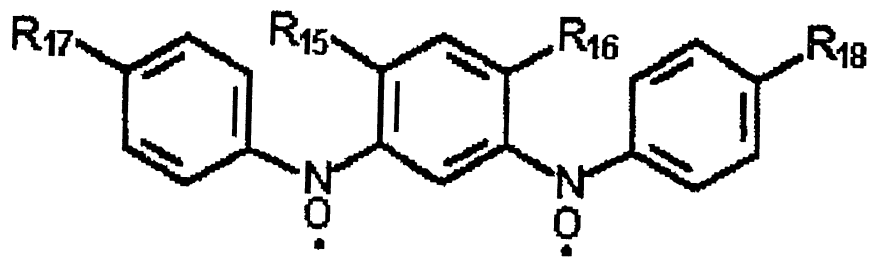


(於式(4)， $R_{11} \sim R_{14}$ 各自獨立且表示氫原子、烷基、
羥基、氰基、硝基或鹵素原子； n 表示自然數)



六、申請專利範圍

式(5)

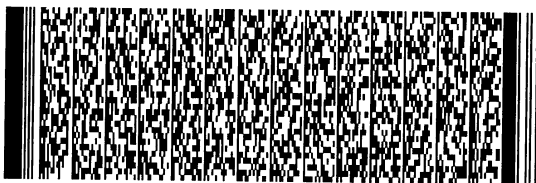
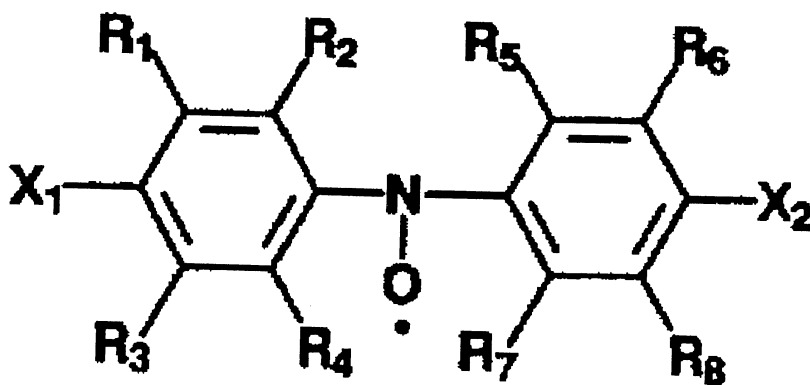


(於式(5)， $R_{15} \sim R_{18}$ 各自獨立且表示氫原子、烷基、烷氧基、氰基、硝基或鹵素原子)

其特徵為：構成二次電池之要素至少為正極、負極、電解質，正極與負極之至少一方的活性物質含有由式(1)、式(2)、式(3)、式(4)與式(5)等所示之自由基化合物群中所選出的至少一個化合物。

2. 如申請專利範圍第1項之二次電池，其中，
該活性物質係正極活性物質。

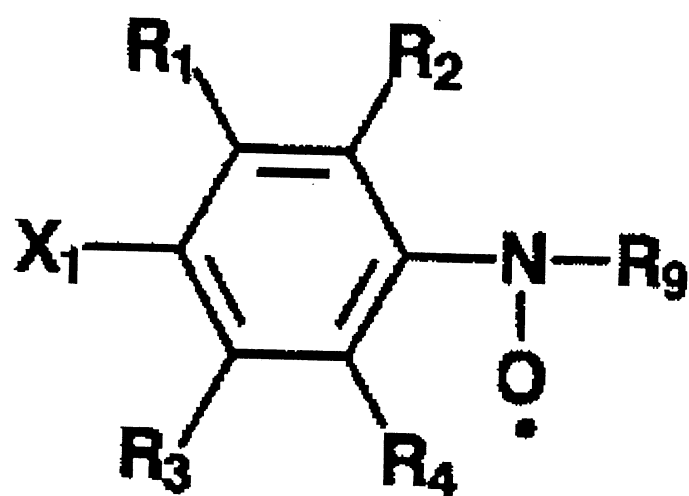
3. 一種二次電池，
式(1)



六、申請專利範圍

(於式(1)， X_1 與 X_2 各自獨立表示式(3)所示之官能基、烷氧基、鹵素原子、羥基或氰基； $R_1 \sim R_8$ 各自獨立且表示氫原子或烷基)

式(2)

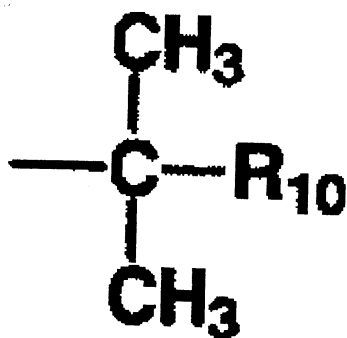


(於式(2)， X_1 表示式(3)所示之官能基、烷氧基、鹵素原子、羥基或氰基； $R_1 \sim R_4$ 各自獨立且表示氫原子或烷基； R_9 表示式(3)所示之官能基)

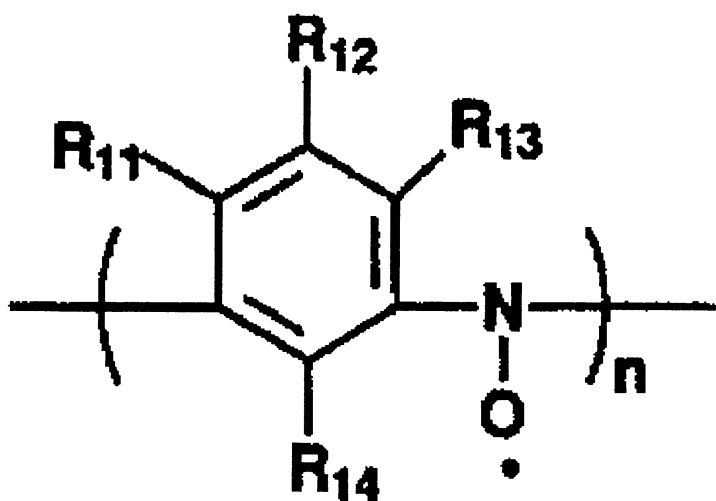


六、申請專利範圍

式(3)

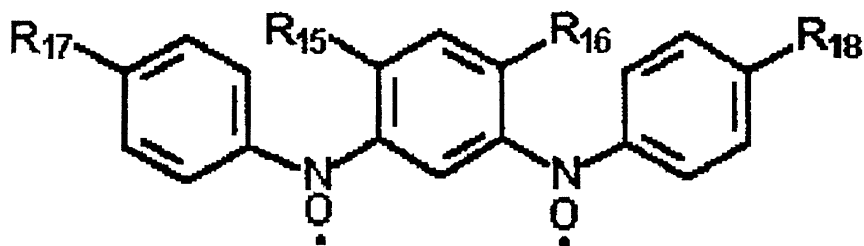
(於式(3)， R_{10} 表示烷基、置換或無置換之苯基)

式(4)

(於式(4)， $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ 各自獨立且表示氫原子、烷基、
羥基、氰基、硝基或鹵素原子； n 表示自然數)

六、申請專利範圍

式(5)



(於式(5)， $R_{15} \sim R_{18}$ 各自獨立且表示氫原子、烷基、烷氧基、氰基、硝基或鹵素原子)

其特徵為：於利用活性物質之電極反應的二次電池，正極與負極之至少一方的電極反應為將為式(1)、式(2)、式(3)、式(4)與式(5)所示的自由基化合物作為反應物或生成物的電極反應。

4. 如申請專利範圍第3項之二次電池，其中，

該活性物質係正極活性物質。

5. 如申請專利範圍第3項之二次電池，其中，

該電極反應為正極上的電極反應。

6. 如申請專利範圍第3項之二次電池，其中，

一旦生成該自由基化合物與電解質陽離子之鍵結的放電反應，該電極反應為一種因該放電反應之逆反應所產生的充電反應。

7. 如申請專利範圍第3項之二次電池，其中，



六、申請專利範圍

一旦解離該自由基化合物與電解質陰離子之鍵結的放電反應，該電極反應為一種因該放電反應之逆反應所產生的充電反應。

8. 如申請專利範圍第6項之二次電池，其中，
該電解質陽離子為鋰離子。



圖式

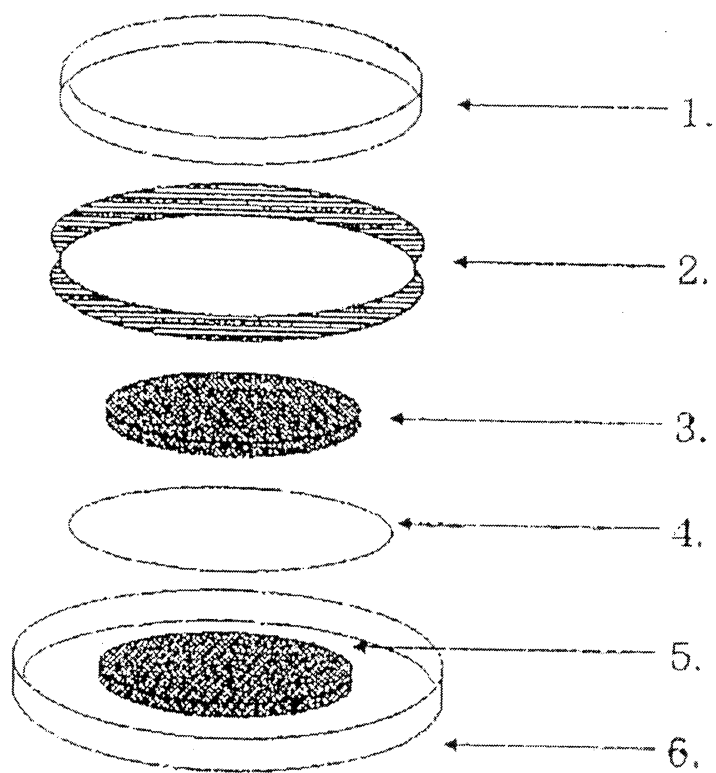


圖 1