



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201701525 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：105103602

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 03 日

(51)Int. Cl.：

*H01M10/0567(2010.01)**H01M10/42 (2006.01)**H01M10/052 (2010.01)*

(30)優先權：2015/02/04

美國

62/111,804

(71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)

美國

(72)發明人：肖昂 XIAO, ANG (CN)；聶夢雲 NIE, MENGYUN (CN)；拉馬納 威廉 馬力歐
LAMANNA, WILLIAM MARIO (US)；史密斯 齊亞 安頓 SMITH, KIAH ANTON
(US)；戴恩 傑佛瑞 瑞蒙德 DAHN, JEFFREY RAYMOND (CA)；卻瑞爾 文森
喬瑟夫 路易斯 CHEVRIER, VINCENT JOSEPH LOUIS (CA)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：3 共 53 頁

(54)名稱

包括路易士酸：路易士鹼錯合物電解質添加劑的電化學電池

ELECTROCHEMICAL CELLS THAT INCLUDE LEWIS ACID: LEWIS BASE COMPLEX
ELECTROLYTE ADDITIVES

(57)摘要

一種電解質溶液，其包括溶劑；電解質鹽；及以下通式 I 所表示之 LA:LB 錯合物： $[(F_nA)_x-L]$ (I) 式 I 中，A 係硼或磷，F 係氟，L 係非質子性有機胺，n 係 3 或 5，當 n=3 時，A 係硼，而當 n=5 時，A 係磷，x 係從 1 至 3 之一整數，且該非質子性有機胺 L 之至少一個 N 原子係直接鍵結於 A。以該電解質溶液的總重量計，該 LA:LB 錯合物係以介於 0.01 與 5.0wt.% 之間的量存在於該溶液中。

An electrolyte solution includes a solvent; an electrolyte salt; and a LA:LB complex represented by the following general formula I: $[(F_nA)_x-L]$ (I) In formula I, A is boron or phosphorous, F is fluorine, L is an aprotic organic amine, n is 3 or 5, when n = 3, A is boron, and when n = 5, A is phosphorous, x is an integer from 1-3, and at least one N atom of the aprotic organic amine, L, is bonded directly to A. The LA:LB complex is present in the solution in an amount of between 0.01 and 5.0 wt.%, based on the total weight of the electrolyte solution.

指定代表圖：

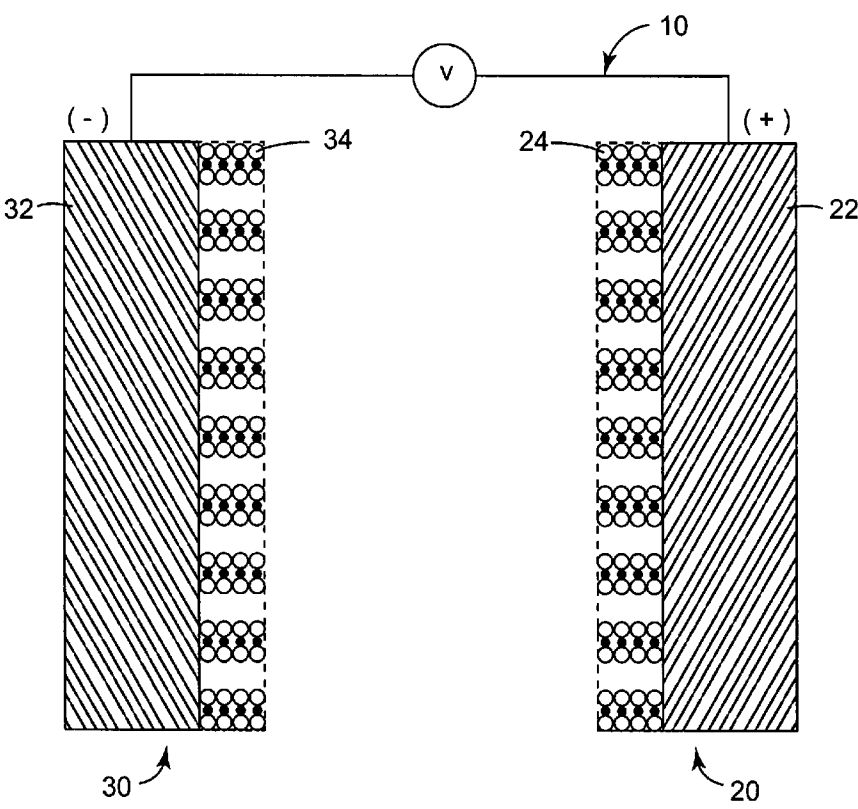


圖1

符號簡單說明：

- 10 . . . 電池之外部連接
- 20 . . . 正電極
- 22 . . . 正電流收集器
- 24 . . . 正極活性材料
- 30 . . . 負電極
- 32 . . . 負電流收集器
- 34 . . . 負極活性材料

特徵化學式：



發明摘要

※ 申請案號：105703602

※ 申請日：105.2.3. ※IPC 分類：

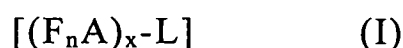
H01M10/0567(2010.01)
H01M10/42(2006.01)
H01M10/052(2010.01)

【發明名稱】 包括路易士酸:路易士鹼錯合物電解質添加劑的電化學
電池

ELECTROCHEMICAL CELLS THAT INCLUDE
LEWIS ACID: LEWIS BASE COMPLEX
ELECTROLYTE ADDITIVES

【中文】

一種電解質溶液，其包括溶劑；電解質鹽；及以下通式 I 所表示
之 LA:LB 錯合物：



式 I 中，A 係硼或磷，F 係氟，L 係非質子性有機胺，n 係 3 或 5，當
n = 3 時，A 係硼，而當 n = 5 時，A 係磷，x 係從 1 至 3 之一整數，
且該非質子性有機胺 L 之至少一個 N 原子係直接鍵結於 A。以該電解
質溶液的總重量計，該 LA:LB 錯合物係以介於 0.01 與 5.0 wt.%之間
的量存在於該溶液中。

【英文】

An electrolyte solution includes a solvent; an electrolyte salt; and a
LA:LB complex represented by the following general formula I:



In formula I, A is boron or phosphorous, F is fluorine, L is an aprotic organic amine, n is 3 or 5, when n = 3, A is boron, and when n = 5, A is phosphorous, x is an integer from 1-3, and at least one N atom of the aprotic organic amine, L, is bonded directly to A. The LA:LB complex is present in the solution in an amount of between 0.01 and 5.0 wt.%, based on the total weight of the electrolyte solution.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：

圖 1

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 10 電池之外部連接
- 20 正電極
- 22 正電流收集器
- 24 正極活性材料
- 30 負電極
- 32 負電流收集器
- 34 負極活性材料

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 包括路易士酸:路易士鹼錯合物電解質添加劑的電化學電池

ELECTROCHEMICAL CELLS THAT INCLUDE
LEWIS ACID: LEWIS BASE COMPLEX
ELECTROLYTE ADDITIVES

【技術領域】

【0001】 本揭露係關於用於電化學電池(cell)之電解質溶液。

【先前技術】

【0002】 多種電解質組成物已被引入用於電化學電池中。此類組成物描述於例如美國專利第 8,765,294 B2 號；美國專利第 8,241,787 B2 號；美國專利第 6,045,948 A 號；及 Brett L, Lucht 等人，*Journal of The Electrochemical Society*, 152 (7), A1361-A1365 (2005)中。

【發明內容】

【0003】 在一些實施例中，提供一種電解質溶液。該電解質溶液包括溶劑；電解質鹽；及以下通式 I 所表示之 LA:LB 錯合物：



式 I 中，A 係硼或磷，F 係氟，L 係非質子性有機胺，n 係 3 或 5，當 n = 3 時，A 係硼，而當 n = 5 時，A 係磷，x 係從 1 至 3 之一整數，且該非質子性有機胺 L 之至少一個 N 原子係直接鍵結於 A。以該電解質溶液的總重量計，該 LA:LB 錯合物係以介於 0.01 與 5.0 wt.%之間的量存在於該溶液中。

【0004】 在一些實施例中，提供一種製造電解質溶液之方法。該方法包括結合溶劑、電解質鹽、及 LA:LB 錯合物。LA:LB 錯合物由下列通式(I)表示：



式 I 中，A 係硼或磷，F 係氟，L 係非質子性有機胺，n 係 3 或 5，當 n = 3 時，A 係硼，而當 n = 5 時，A 係磷，x 係從 1 至 3 之一整數，且該非質子性有機胺 L 之至少一個 N 原子係直接鍵結於 A。以該電解質溶液的總重量計，該 LA:LB 錯合物係以介於 0.01 與 5.0 wt.%之間的量存在於該溶液中。

【0005】 在一些實施例中，提供電化學電池。該電化學電池包括正電極、負電極、及上述之電解質溶液。

【0006】 在一些實施例中，提供一種電解質溶液。該電解質溶液包括溶劑、電解質鹽、及以下通式 I 所表示之 LA:LB 錯合物：



式 I 中，A 係硼或磷，F 係氟，L 係非質子性雜芳胺，n 係 3 或 5，當 n = 3 時，A 係硼，而當 n = 5 時，A 係磷，x 係從 1 至 3 之一整數，且該非質子性雜芳胺 L 之至少一個 N 原子係直接鍵結於 A。以該電解質溶液的總重量計，該 LA:LB 錯合物係以介於 0.01 與 5.0 wt.%之間的量存在於該溶液中。

【0007】 上文的發明內容非意欲說明本揭露的每個實施方案之各揭示實施例。下文的圖式簡單說明及實施方式對於說明性實施例有更具體的體現。

【圖式簡單說明】

【0008】

圖 1 顯示例示性鋰離子電化學電池之示意剖面圖。

圖 2 顯示石墨/NMC111 電池在 55°C 介於 2.8 至 4.2 V 之間於 80mA 循環之容量對循環數曲線。

圖 3 顯示石墨/NMC442 電池在 55°C 介於 2.8 至 4.4 V 之間於 80mA 循環之容量對循環數曲線。

【實施方式】

【0009】 最廣泛使用之鋰離子電池組(battery)電解質具有受限之熱安定性及高電壓安定性。電解質之熱降解及電化學降解被視為係鋰離子電池組性能隨時間降低的主因。與先進鋰離子電池組相關聯的許多性能及安全性問題是電解質與高反應性正電極或負電極之間發生非所欲之反應的直接或間接結果。此類反應導致循環數縮減、容量減退、氣體生成（會造成電池膨脹或排氣）、阻抗增加、及電池速率能力降低。一般，將電極驅動至較大電壓極值或將電池暴露於較高溫度，皆會加速此等非所欲之反應且擴大相關聯的問題。在極端濫用之狀況下，不受控制之反應放熱可能導致電池之熱失控(thermal runaway)及毀滅性的崩解。

【0010】 將電極/電解質界面安定化對於控制此等非所欲之反應且使該等反應減至最少、及改善鋰離子電池組之循環數及電壓與溫度性能極限而言，係一項重要因子。經設計以選擇性地用將界面鈍化之方式與電極表面反應、接合於電極表面、或在電極表面自行組織的電解質添加劑，係達成此目的之最簡單且可能最有成本效率的方式之一者。一般電解質溶劑及添加劑（諸如碳酸伸乙酯(EC)、碳酸伸乙烯酯(VC)、碳酸 2-氟伸乙酯(FEC)、及雙草酸根硼酸鋰(LiBOB)）對於負電極 SEI（固體-電解質界面）層之安定性的影響已有詳盡記載。

【0011】 然而，仍持續需要電解質添加劑，能夠一步改善鋰離子電池之高溫性能及安定性（例如， $>55^{\circ}\text{C}$ ）、提供高電壓（例如， $>4.2\text{ V}$ ）下之電解質安定性、且使得能夠使用高電壓電極。

【0012】 如本文中所使用者，單數形式「一(a/an)」及「該(the)」皆包括複數個被指稱物(referents)，除非內文明確地另有指示。如本說明書及所附實施例中所使用者，用語「或(or)」通常是用來包括「及/或(and/or)」的意思，除非內文明確地另有指示。

【0013】 如本文中所使用者，以端點敘述之數字範圍包括所有歸於該範圍內的數字（例如，1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.8、4、及 5）。

【0014】 如本文中所使用者，「化學計量 LA:LB 錯合物(stoichiometric LA:LB complex)」意指一錯合物，其中其組成元素實質上依該錯合物之化學式所示的確切比例存在。

【0015】 如本文中所使用者，「非質子性有機胺(aprotic organic amine)」意指一種包括氮之有機化合物，且其中氫原子皆非直接鍵結於氮或直接鍵結於可能可選地存在於該化合物中之其他雜原子（諸如 O 及 S）。

【0016】 除非另有指示，否則本說明書及實施例中表達量或成分、及性質之測量等等之所有數字，在所有情形中都應予以理解成以用語「約(about)」進行修飾。因此，除非另有相反指示，在前述說明書及隨附實施例清單所提出的數值參數，可藉由所屬技術領域中具有通常知識者運用本揭露的教示取決於想要獲得之所欲特性而有所變化。起碼，至少應鑑於有效位數的個數，並且藉由套用普通捨入技術，詮釋各數值參數，但意圖不在於限制所主張實施例範疇均等論之應用。

【0017】 通常，本揭露在某些實施例中係關於可作為電化學電池（例如，鋰離子電化學電池）之電解質的性能增進添加劑的一種路易士酸:路易士鹼(LA:LB)錯合物。此等錯合物在以相對低的填充量使用於電解質（例如，<總電解質溶液之 5 wt%）時，可於電化學電池中提供性能優勢。例如，具有包括本揭露之 LA:LB 錯合物之電解質的電化學電池可展現相對於包括已知添加劑之已知電解質改善之高溫儲存性能、改善之庫侖效率、改善之充電終點容量滑移(charge endpoint capacity slippage)、較少之阻抗增加、較少之氣體生成及改善之充電-放電循環。此外，本揭露之 LA:LB 錯合物在環境空氣中可展現相對高的安定性，因此，提供相對於已知之 LA:LB 錯合物（例如，BF₃-二乙

醚及 BF_3 -碳酸二甲酯，其在空氣中迅速水解，（因 HF 之形成）而產生明顯的白色煙霧）改善的操作簡易度及改善之安全性。再者，低填充量之本揭露之 LA:LB 錯合物出人意料的效果可使每個電化學電池之整體電解質添加劑成本降低。實際上，材料成本降低係新應用（例如，電動載具、可再生能量儲存）中採用鋰離子電池組技術的重要因素。

【0018】 在一些實施例中，本揭露係關於用於電化學電池之電解質溶液。該等電解質溶液可包括溶劑、一或多種鹽、及一或多種 LA:LB 錯合物。

【0019】 在多個實施例中，電解質溶液可包括一或多種溶劑。在一些實施例中，溶劑可包括一或多種有機碳酸酯。合適之溶劑的實例包括碳酸仲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸仲乙烯酯、碳酸仲丙酯、碳酸氟仲乙酯(fluoroethylene carbonate)、四氫呋喃(THF)、乙腈、 γ -丁內酯、環丁砜、乙酸乙酯、或其組合。在一些實施例中，亦可採用含有電解質溶劑之有機聚合物，其可包括固體聚合物電解質或凝膠聚合物電解質。有機聚合物可包括聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、環氧乙烷/環氧丙烷共聚物、聚丙烯腈、聚二氟亞乙烯、二氟亞乙烯-六氟丙烯共聚物、及聚[雙((甲氧基乙氧基)乙氧基)磷腈](poly-[bis((methoxyethoxy)ethoxy)phosphazene], MEEP)、或其組合。以電解質溶液的總重量計，該等溶劑可以介於 15 wt.%與 98 wt.%、25 wt.%與 95 wt.%、50 與 90 wt.%、或 70 與 90 wt.%之間之量存在於電解質溶液中。

【0020】 在一些實施例中，電解質溶液可包括一或多種電解質鹽。在一些實施例中，該等電解質鹽可包括鋰鹽及可選地其他鹽，諸如鈉鹽（例如， NaPF_6 ）。合適之鋰鹽可包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、雙(草酸根)硼酸鋰、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、或其組合。在一些實施例中，鋰鹽可包括 LiPF_6 、雙(草酸根)硼酸鋰、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、或其組合。在一些實施例中，鋰鹽可包括 LiPF_6 及雙(草酸根)硼酸鋰與 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 中之任一者或兩者。以電解質溶液的總重量計，該等鹽可以介於 2 與 85 wt%、5 與 75 wt%、10 與 50 wt%、或 10 與 30 wt%之間之量存在於電解質溶液中。

【0021】 在一些實施例中，該等電解質溶液可包括一或多種 LA:LB 錯合物。該等 LA:LB 錯合物可具有下式(I)：



其中 A 係硼或磷，

F 係氟，

L 係非質子性有機胺，

n 係 3 或 5。

當 $n = 3$ 時，A 係硼，而當 $n = 5$ 時，A 係磷，且

x 為從 1 至 3 或 1 至 2 之一整數。

【0022】 在一些實施例中，LA:LB 錯合物可為 LA:LB 化學計量之錯合物（即，電解質中若有亦極少有可能地存在過量（或未錯合）之路易斯酸或路易斯鹼）。例如，以該（等）LA:LB 錯合物結構式中所顯示之化學計量計，電解質溶液中可能存在有低於 10 mol%、低於 5 mol%、低於 3 mol%、或低於 1 mol%之過量的路易斯酸或路易斯鹼。

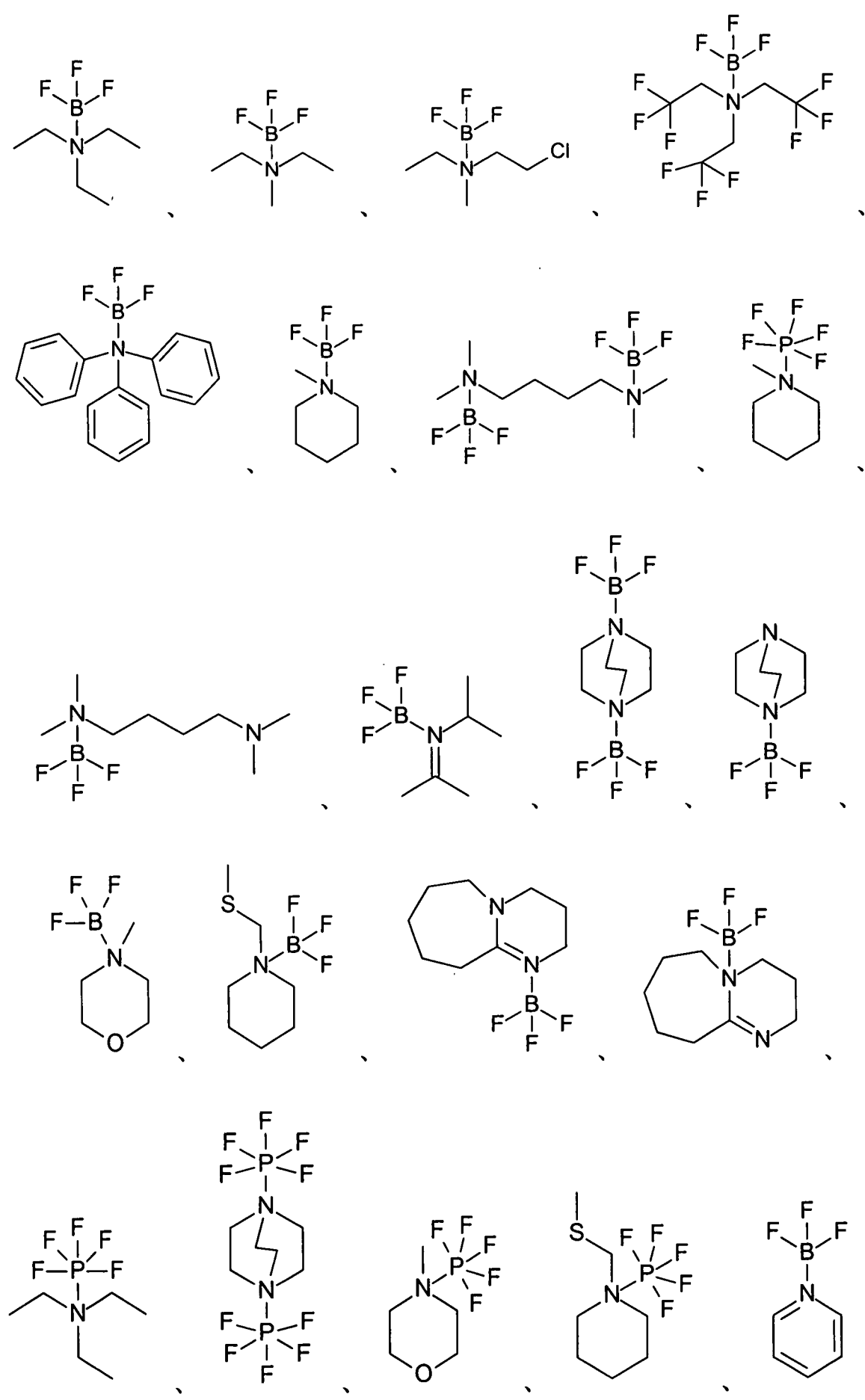
【0023】 在一些實施例中，LA:LB 錯合物之路易斯酸及路易斯鹼組分可透過偶極共價鍵、配位(co-ordinate)（或配位(dative)）共價鍵而鍵合，共價鍵係藉由將位於路易斯鹼之至少一個 N 原子上的孤（或未鍵結）電子對供至路易斯酸之 B 或 P 原子（分別為 BF₃ 或 PF₅）上的空（或未佔用）軌域而形成。因此，LA:LB 錯合物可藉由至少一個 B-N 或 P-N 鍵結而保持在一起，且非質子性有機胺 L 之至少一個 N 原子係直接鍵結於式(I)之 A。

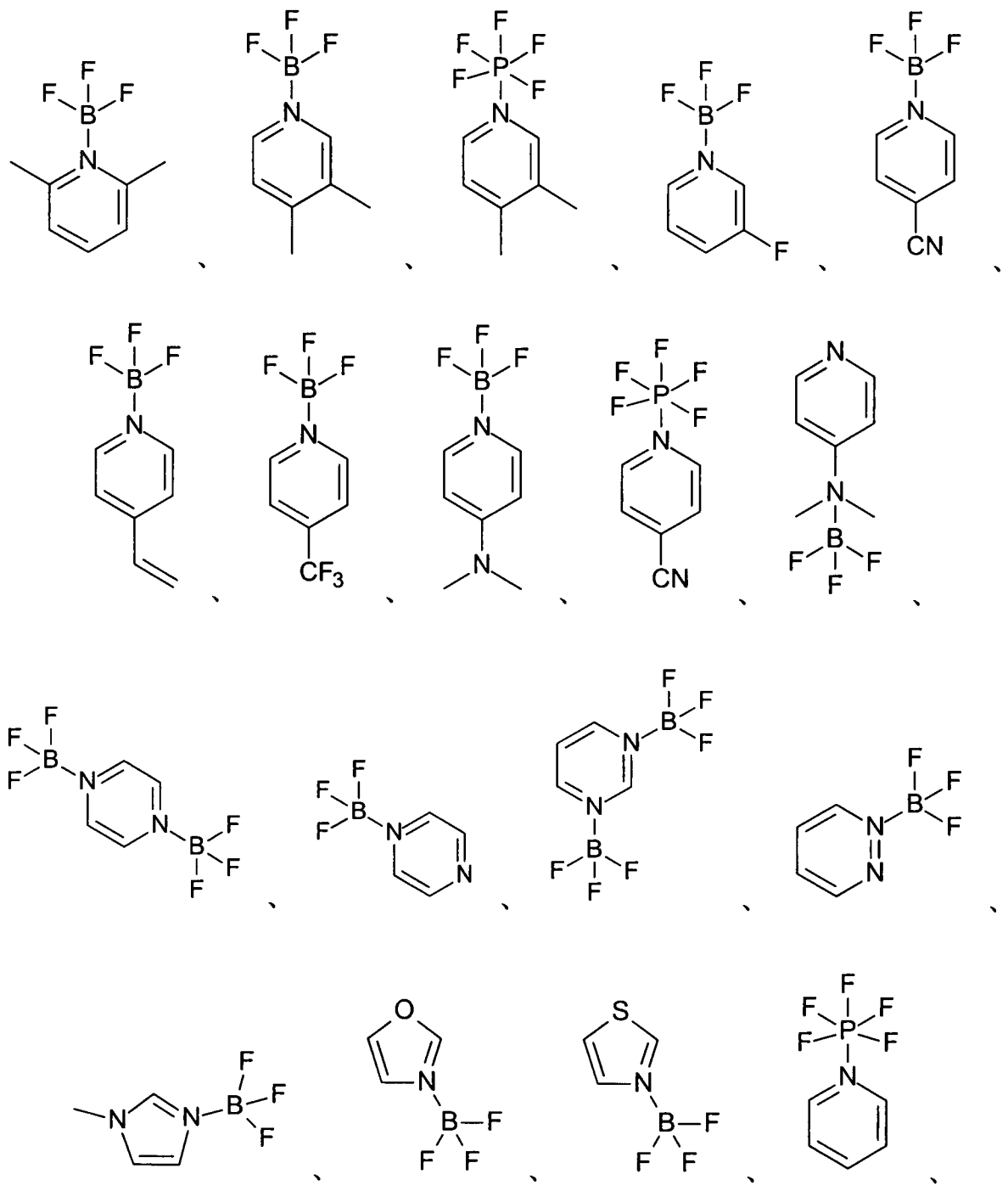
【0024】 在一些實施例中，式(I)中之非質子性有機胺(L)可包括至少一個具有可與路易斯酸(F_nA)之空軌域鍵結的未鍵結電子對之 N 原子。在說明性實施例中，非質子性有機胺可包括三級胺，該等三級胺可為環狀或非環狀、飽和或未飽和、經取代或未經取代、且可在碳鏈或碳環中可選地含有其他鏈中雜原子，諸如 O、S、及 N。在一些實施例中，非質子性有機胺可包括雜芳胺，該等雜芳胺可為經取代或未經取代、且可在碳鏈或碳環中可選地含有其他鏈中雜原子，諸如 O、S、及 N。

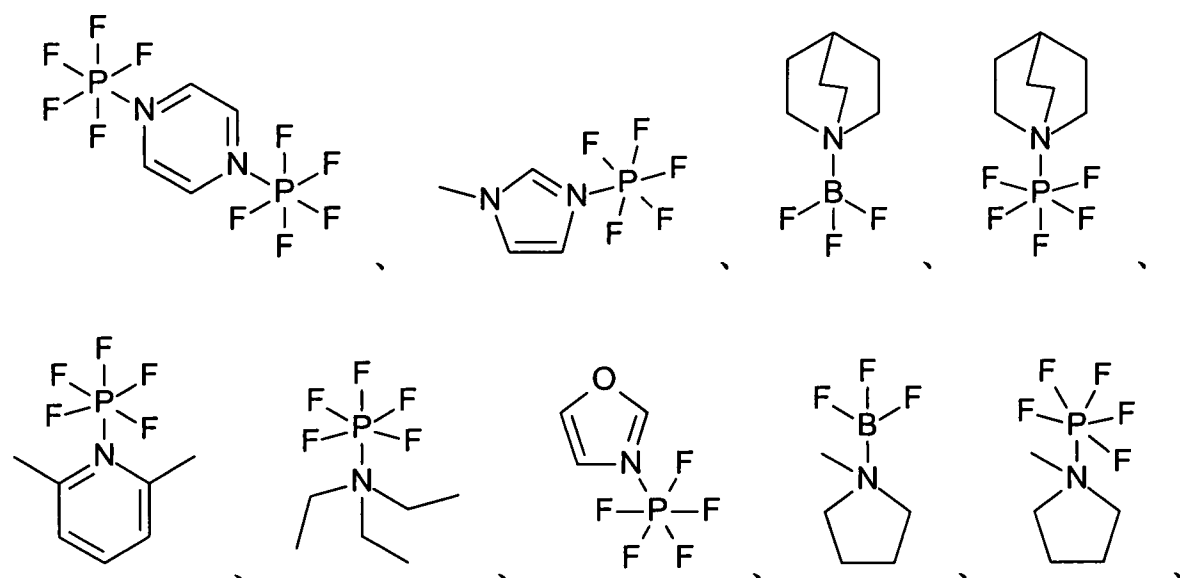
【0025】 在一些實施例中，合適之三級胺可包括三甲基胺、三乙基胺、三丁基胺、三戊基胺、三己基胺、三辛基胺、N,N-二異丙基乙基胺、苄基二甲基胺、三苯基胺、N,N-二乙基甲基胺、N-甲基哌啶、N-乙基哌啶、1-氯-N,N-二甲基-甲胺、N-乙基-N-(甲氧甲基)-乙胺、N-甲基吡咯啶、N-乙基吡咯啶、N-丙基吡咯啶、N-丁基吡咯啶、1,8-二氮雜二環十一碳-7-烯、1,5-二氮雜二環[4.3.0]壬-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮雜二環[4.4.0]癸-5-烯、1,4-二氮雜二環-[2.2.2]-辛烷、1-氮雜二環[2.2.2]-辛烷、N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺、N,N,N',N'-四甲基-2-丁烯-1,4-二胺、N,N,N',N',N''-五甲基二伸乙基三胺、1,3,5-三甲基六氫-1,3,5-三吡啶、2-異丙基亞胺基丙烷、4-甲基嗎啉、1-[(甲硫基)甲基]-哌啶。

【0026】 在一些實施例中，合適之雜芳胺可包括吡啶、吡啶、噻吩、嘧啶、4-二甲基胺基吡啶、1-甲基咪唑、1-甲基吡唑、噻唑、噁唑、其所有異構物及其經取代變化型式，其中取代基可包括 H；F；腈基；分開之具有 1 至 4 個碳原子的烷基或氟烷基，其分別或接合在一起以構成形成一環狀結構之具有 2 至 4 個碳原子的一單一伸烷基；烷氧基或氟烷氧基；或分開之芳基或氟芳基。

【0027】 在一些實施例中，LA:LB 錯合物可選自：







或其組合。

【0028】 在一些實施例中，以電解質溶液的總重量計，該或該等 LA:LB 錯合物可以介於 0.01 與 40.0 wt.%、0.01 與 20.0 wt.%、0.01 與 10.0 wt.%、0.01 與 5.0 wt.%、0.1 與 5.0 wt.%、或 0.5 與 5.0 wt.% 之間的量存在於電解質溶液中。

【0029】 除了上述組分之外，在一些實施例中，本揭露之電解質溶液可包括一或多種習用電解質添加劑，諸如碳酸伸乙烯酯(VC)、碳酸氟伸乙酯(FEC)、丙烷-1,3-磺內酯(PS)、丙-1-烯-1,3-磺內酯(PES)、丁二腈(SN)、甲烷二磺酸亞甲酯(1,5,2,4-dioxadithiane-2,2,4,4-tetraoxide, MMDS)、雙(草酸根)硼酸鋰(LiBOB)、二氟(草酸根)硼酸鋰(LiDFOB)、亞磷酸參(三甲基矽基)酯(TTSPi)、亞硫酸伸乙酯(ES)、硫酸伸乙酯(1,3,2-dioxathiolan-2,2-oxide, DTD)、碳酸伸乙酯(VEC)、亞硫酸三亞甲基酯(trimethylene sulfite, TMS)、磷酸三烯丙酯(TAP)、碳酸甲酯苯酯(MPC)、碳酸二苯酯(DPC)、碳酸乙基苯酯

(EPC)、及磷酸參(三甲基矽基)酯((tris(trimethylsilyl)phosphate, TTSP)。

【0030】 在一些實施例中，本揭露係進一步關於電化學電池（例如，圖 1 所示之鋰離子電化學電池），其包括上述電解質溶液。除了電解質溶液外，電化學電池可包括至少一個正電極、至少一個負電極、及一隔板。

【0031】 在一些實施例中，正電極可包括其上設置有正電極組成物之電流收集器。該正電極用電流收集器可由諸如金屬的導電材料形成。根據一些實施例，該電流收集器包括鋁或鋁合金。根據一些實施例，該電流收集器之厚度為 5 μm 至 75 μm 。亦應注意雖然正電流收集器可描述為薄箔材料，但正電流收集器可具有根據多項例示性實施例之任一種各式其他組態。例如，正電流收集器可為柵型，諸如網柵、經擴展金屬柵、光化學蝕刻柵、或類似者。

【0032】 在一些實施例中，正電極組成物可包括活性材料。該活性材料可包括鋰金屬氧化物或鋰金屬磷酸鹽。在一例示性實施例中，活性材料可包括鋰過渡金屬氧化物夾層化合物，諸如 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiNiO_2 、或混有任何比例之鋰的錳、鎳、及鈷之混合金屬氧化物。這些材料的摻合物也可在正極組成物中使用。其他例示性的陰極材料係揭露於美國專利第 6,680,145 號（Obrovac 等人）中，並且包括與含鋰微粒組合之過渡金屬微粒。合適的過渡金屬微粒包括例如具有不大於約 50 奈米之微粒大小的鐵、鈷、鉻、鎳、鈆、錳、銅、鋅、銦、鋁、銻、或其組合。合適之含鋰

微粒可選自鋰氧化物、鋰硫化物、鋰鹵化物（例如，氯化物、溴化物、碘化物、或氟化物）、或其組合。正電極組成物可進一步包括添加劑，諸如黏合劑（例如，聚合黏合劑（例如，聚二氟亞乙烯））、導電性稀釋劑（例如，碳）、填料、黏著促進劑、用於塗層黏度修飾之增稠劑（諸如羧甲基纖維素）、或所屬技術領域中具有通常知識者已知之其他添加劑。

【0033】 正電極組成物可僅提供於正電流收集器之一側上或其可提供或塗佈於電流收集器之二側上。正電極組成物之厚度可為 0.1 μm 至 3 mm、10 μm 至 300 μm 、或 20 μm 至 90 μm 。

【0034】 在多項實施例中，負電極可包括電流收集器及設置於該電流收集器上之負電極組成物。該負電極之電流收集器可由諸如金屬的導電材料形成。根據一些實施例，電流收集器包括銅或銅合金、鈦或鈦合金、鎳或鎳合金、或鋁或鋁合金。根據一些實施例，電流收集器之厚度可為 5 μm 至 75 μm 。亦應注意雖然負電極之電流收集器可描述為薄箔材料，但電流收集器可具有根據多項例示性實施例之任一種各式其他組態。例如，該負電極之電流收集器可為柵型，諸如網柵、經擴展金屬柵、光化學蝕刻柵、或類似者。

【0035】 在一些實施例中，該負電極組成物可包括活性材料（例如，能夠與鋰形成夾層或合金之材料）。活性材料可包括鋰金屬、碳質材料、或金屬合金（例如，矽合金組成物或鋰合金組成物）。合適的碳質材料可包括合成石墨（諸如中間相碳微球 (mesocarbon microbeads, MCMB)（可得自 China Steel, Taiwan, China））、

SLP30（可得自 TimCal Ltd., Bodio Switzerland）、天然石墨、及硬碳。合適之合金可包括電化學活性組分，例如矽、錫、鋁、鎳、鈷、鉛、銻、及鋅，且亦可包括電化學非活性組分，例如鐵、鈷、過渡金屬矽化物、及過渡金屬鋁化物。在一些實施例中，負電極之活性材料包括矽合金。

【0036】 在一些實施例中，負電極組成物可進一步包括添加劑，諸如黏合劑（例如，聚合黏合劑（例如，聚二氟亞乙烯或苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)））、導電性稀釋劑（例如，碳黑及/或奈米碳管）、填料、黏著促進劑、用於塗層黏度修飾之增稠劑（諸如羧甲基纖維素）、或所屬技術領域中具有通常知識者已知之其他添加劑。

【0037】 在多項實施例中，負電極組成物可僅提供於負電流收集器之一側上或其可提供或塗佈於電流收集器之二側上。負電極組成物之厚度可為 0.1 μm 至 3 mm、10 μm 至 300 μm 、或 20 μm 至 90 μm 。

【0038】 在一些實施例中，本揭露之電化學電池可包括提供於正電極與負電極中間或之間的一隔板（例如，聚合微孔性隔板，其可塗佈或可非塗佈有一層無機粒子（諸如 Al_2O_3 ））。該等電極可以相對平坦或平面之板提供，或可捲曲或捲繞成螺旋或其他組態（例如，橢圓形組態）。例如，該等電極可捲繞一相對矩形之心軸，以形成用於插入一相對稜柱狀之電池組殼中的一橢圓捲繞線圈。根據其他例示性實施例，電池組可提供為鈕扣型電池之電池組、薄膜固態電池組、或其他鋰離子電池組組態之形式。

【0039】 根據一些實施例，隔板可為諸如聚丙烯/聚乙烯共聚物之聚合材料或包括形成於其中之微孔的其他聚烯烴多層層壓體，使得電解質及鋰離子可自隔板之一側流至另一側。根據一例示性實施例，隔板之厚度可介於大約 10 微米(μm)與 50 μm 之間。隔板之平均孔徑可介於大約 0.02 μm 與 0.1 μm 之間。

【0040】 在一些實施例中，本揭露係進一步關於包括上述電化學電池之電子裝置。例如，所揭示的電化學電池可用於多種裝置，包括但不限於可攜式電腦、平板顯示器、個人數位助理、行動電話、動力裝置（如個人或家用電器及載具）、電力工具、照明裝置、及加熱裝置。

【0041】 本揭露係進一步關於製作電化學電池之方法。在多項實施例中，該方法可包括提供上述之負電極、提供上述之正電極、以及將該負電極及該正電極併入包含上述電解質溶液之電池組中。

實例

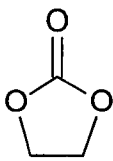
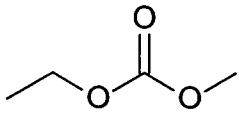
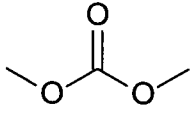
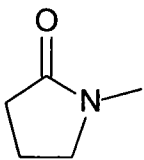
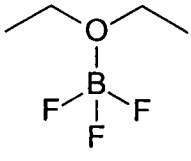
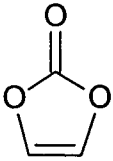
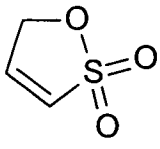
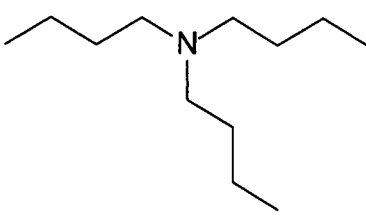
【0042】 藉由以下說明性實例進一步說明本揭露之目標及優點。

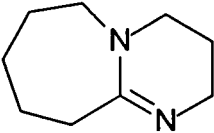
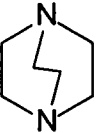
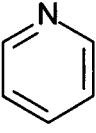
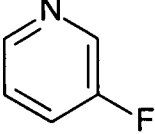
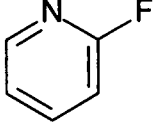
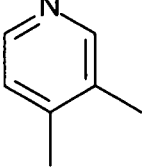
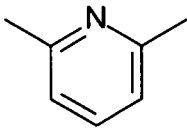
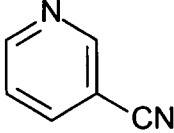
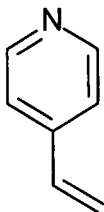
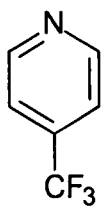
實例

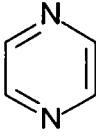
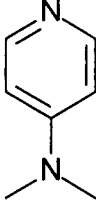
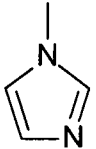
【0043】 藉由以下說明性實例進一步說明本揭露之目標及優點。

材料列表

名稱	說明	來源
----	----	----

碳酸伸乙酯(EC)		BASF, USA
碳酸甲乙酯(EMC)		BASF, USA
碳酸二甲酯(DMC)		BASF, USA
六氟磷酸鋰	LiPF_6	BASF, USA
NMC111	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	Umicore, Korea
NMC442	$\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$	Umicore, Korea
鋰鈷氧化物(LCO)	LiCoO_2	Umicore, Korea
導電性碳	Super P	Timcal graphite and carbon, Switzerland
PVDF	聚二氟亞乙烯	Arkema, USA
MCMB	中間相碳微球	China Steel, Taiwan
N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)		Honeywell, USA
磷酸三烯丙酯(TAP)	$\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$	Capchem, China
三氟化硼：二乙醚		Aldrich, USA
五氟化磷	PF_5	Synquest
碳酸伸乙烯酯(VC)		BASF, USA
丙-1-烯-1,3-磺内酯(PES)		Aldrich, USA
三丁基胺		Aldrich, USA

1,8-二氮雜二環十一碳-7-烯(DBU)		Aldrich, USA
1,4-二氮雜二環-[2.2.2]-辛烷(DABCO)		Aldrich, USA
吡啶		Aldrich, USA
3-氟吡啶		Aldrich, USA
2-氟吡啶		Aldrich, USA
3,4-二甲吡啶		Aldrich, USA
2,6-二甲吡啶		Aldrich, USA
3-吡啶甲腈		Aldrich, USA
4-乙烯基吡啶		Aldrich, USA
4-三氟甲基吡啶		Aldrich, USA

吡啶		Aldrich, USA
4-二甲基胺基吡啶		Aldrich, USA
1-甲基咪唑		Aldrich, USA

1:1 三氟化硼吡啶錯合物之製備

【0044】 在一烘乾之 Schlenk 管（備有 N₂ 側臂之反應燒瓶）中注入無水吡啶(2.94 g, 0.0372 mol)。將反應燒瓶加蓋，置於惰性大氣（N₂、He 或 Ar）下並於接近 0℃ 之一冰浴中冷卻。在惰性大氣下透過注射器將三氟化硼二乙醚(4.602 g, 0.0324 mol)添加至吡啶中。於是添加了為三氟化硼二乙醚之固體的沉澱至反應混合物。在將所有三氟化硼二乙醚注入後，將反應混合物在冷凍庫中冷卻過夜至 -20℃，以促進結晶生長。次日早上，在產物加熱至 45℃ 的同時使用高度真空管線將反應之二乙醚及過剩的吡啶真空汽提，之後再轉移到氮氣手套箱儲存。固體產物之外觀範圍係從無色到淡黃色非晶質到晶狀固體。使用所單離產物的質量產率來確認合成出所欲之材料。此外，產物之鑑定係由 ¹H 及 ¹⁹F NMR 光譜確認。

1:1 三氟化硼 2,6-二甲吡啶錯合物之製備

【0045】 在一烘乾之 Schlenk 管（備有 N_2 側臂之反應燒瓶）中注入無水 2,6-二甲吡啶(3.54 g, 0.0330 mol)及二乙醚(14.16 g, 0.1667 mol)。將該反應燒瓶加蓋，置於惰性大氣（ N_2 、He 或 Ar）下並於一冰浴中冷卻至 $0^\circ C$ 。在惰性大氣下透過注射器將三氟化硼二乙醚(4.602 g, 0.0324 mol)添加至胺溶液中。於是添加了為三氟化硼二乙醚之固體的沉澱至反應混合物。在將所有三氟化硼二乙醚注入後，將反應混合物在冷凍庫中冷卻過夜至 $-20^\circ C$ ，以促進結晶生長。次日早上，透過注射筒將反應混合物之上澄液移除。將固體產物於惰性大氣下以 10 mL 等分試樣之無水二乙醚洗滌兩次，接著在產物加熱至 $45^\circ C$ 的同時使用高度真空管線將固體產物之二乙醚及過剩的胺真空汽提，之後再轉移到氮氣手套箱儲存。產物之外觀的範圍係從無色到淡黃色非晶質到晶狀固體。使用所單離產物的質量產率來確認合成出所欲之材料。此外，產物之鑑定係由 1H 及 ^{19}F NMR 光譜確認。

(2:1)三氟化硼吡啶錯合物之製備

【0046】 在一烘乾之 Schlenk 管（備有 N_2 側臂之反應燒瓶）中注入吡啶(3.54 g, 0.0330 mol)及二乙醚(10.08 g, 0.1360 mol)。將反應燒瓶加蓋，置於惰性大氣（ N_2 、He 或 Ar）下並於一冰浴中冷卻至 $0^\circ C$ 。在惰性大氣下透過注射器將三氟化硼二乙醚(9.20 g, 0.0648 mol)添加至胺溶液中。於是添加了為三氟化硼二乙醚之固體的沉澱至反應混合物。在將所有三氟化硼二乙醚注入後，將該反應混合物在冷凍庫中冷卻過夜至 $-20^\circ C$ ，以促進結晶生長。次日早上，透過注射筒將該反

應混合物之上澄液移除。將固體產物於惰性大氣下以 10 mL 等分試樣之無水二乙醚洗滌兩次，接著在產物加熱至 45°C 的同時使用高度真空管線將固體產物之二乙醚真空汽提，之後再轉移到氮氣手套箱儲存。產物之外觀的範圍係從無色到淡黃色非晶質到晶狀固體。使用所單離產物的質量產率來確認合成出所欲之 2:1 的 BF_3 : 吡啶錯合物。

1:1 三氟化硼 1-甲基咪唑錯合物之製備

【0047】 在一烘乾之 Schlenk 管（備有 N_2 側臂之反應燒瓶）中注入無水 1-甲基咪唑(2.71 g, 0.0331 mol)及二乙醚(7.13 g, 0.0962 mol)。將反應燒瓶加蓋，置於惰性大氣（ N_2 、He 或 Ar）下並於一冰浴中冷卻至 0°C。在惰性大氣下透過注射器將三氟化硼二乙醚(4.60 g, 0.0324 mol)添加至胺溶液中。於是添加了沉澱為三氟化硼二乙醚之固體的沉澱至反應混合物。在將所有三氟化硼二乙醚注入後，將該反應混合物在冷凍庫中冷卻過夜至 -20°C，以促進結晶生長。次日早上，透過注射筒將該反應混合物之上澄液移除。將固體產物於惰性大氣下以 10 mL 等分試樣之無水二乙醚洗滌兩次，接著在產物加熱至 45°C 的同時使用一高度真空管線將固體產物之二乙醚真空汽提。將最終的固體產物轉移至一氮氣手套箱儲存。產物之外觀的範圍係從無色到淡黃色非晶質到晶狀固體。使用所單離產物的質量產率來確認合成出所欲之材料。

1:1 三氟化硼 1,8-二氮雜二環十一碳-7-烯錯合物之製備

【0048】 在一烘乾之 Schlenk 管（備有 N_2 側臂之反應燒瓶）中注入無水 1,8-二氮雜二環十一碳-7-烯(5.03 g, 0.0330 mol)及二乙醚(7.13 g, 0.0946 mol)。將該反應燒瓶加蓋，置於惰性大氣（ N_2 、He 或 Ar）下並於一冰浴中冷卻至 $0^\circ C$ 。在惰性大氣下透過注射器將三氟化硼二乙醚(4.602 g, 0.0324 mol)添加至胺溶液中。於是添加了沉澱為三氟化硼二乙醚之固體的沉澱至反應混合物。在將所有三氟化硼二乙醚注入後，將該反應混合物在冷凍庫中冷卻過夜至 $-20^\circ C$ ，以促進結晶生長。次日早上，透過注射筒將上澄液移除。將固體產物於惰性大氣下以 10 mL 等分試樣之無水二乙醚洗滌兩次，接著在產物加熱至 $45^\circ C$ 的同時使用一高度真空管線將固體產物之二乙醚真空汽提。接著將最終的固體產物轉移至一氮氣手套箱儲存。產物之外觀的範圍係從無色到淡黃色非晶質到晶狀固體。使用所單離產物的質量產率來確認合成出所欲之材料。

1:1 三氟化硼 4-二甲基胺基吡啶錯合物之製備

【0049】 在一烘乾之 Schlenk 管（備有 N_2 側臂之反應燒瓶）中注入無水 4-二甲基胺基吡啶(4.04 g, 0.0331 mol)及二乙醚(7.13 g, 0.0946 mol)。將該反應燒瓶加蓋，置於惰性大氣（ N_2 、He 或 Ar）下並於一冰浴中冷卻至 $0^\circ C$ 。在惰性大氣下透過注射器將三氟化硼二乙醚(4.602 g, 0.0324 mol)添加至該胺溶液中。於是添加了沉澱為三氟化硼二乙醚之固體的沉澱至該反應混合物。在將所有三氟化硼二乙醚注入後，將該反應混合物在冷凍庫中冷卻過夜至 $-20^\circ C$ ，以促進結晶生

長。次日早上，透過注射筒將上澄液移除。將固體產物於惰性大氣下以 10 mL 等分試樣之無水二乙醚洗滌兩次，接著在產物加熱至 45°C 的同時在高度真空下將固體產物之二乙醚真空汽提。接著將最終的固體產物轉移至一氮氣手套箱儲存。產物之外觀的範圍係從無色到淡黃色非晶質到晶狀固體。使用所單離產物的質量產率來確認合成出所欲之材料。

2:1 三氟化硼 1,4-二氮雜二環[2.2.2]-辛烷錯合物之製備

【0050】 在一烘乾之 Schlenk 管（備有 N₂ 側臂之反應燒瓶）中注入 1,4-二氮雜二環[2.2.2]-辛烷(DABCO)(1.91 g, 0.0170 mol)及二乙醚(9.27 g, 0.1081 mol)。將該反應燒瓶加蓋，置於惰性大氣（N₂、He 或 Ar）下並於一冰浴中冷卻至 0°C。在惰性大氣下透過注射器將三氟化硼二乙醚(4.60 g, 0.0324 mol)添加至胺溶液中。於是添加了沉澱為三氟化硼二乙醚之固體的沉澱至反應混合物。在將所有三氟化硼二乙醚注入後，將該反應混合物在冷凍庫中冷卻過夜至 -20°C，以促進結晶生長。次日早上，透過注射筒將上澄液移除。將固體產物於一惰性大氣下以 10 mL 等分試樣之無水二乙醚洗滌兩次，接著在產物加熱至 45°C 的同時在高度真空下將固體產物之二乙醚真空汽提。接著將最終的固體產物轉移至一氮氣手套箱儲存。產物之外觀的範圍係從無色到淡黃色非晶質到晶狀固體。所單離產物之質量產率顯示形成所欲之 2:1 BF₃:DABCO 錯合物。

1:1 三氟化硼三丁基胺錯合物之製備

【0051】 在一烘乾之 Schlenk 管（備有 N_2 側臂之反應燒瓶）中注入無水三丁基胺(6.127, 0.0331 mol)。將該反應燒瓶加蓋，置於惰性大氣（ N_2 、He 或 Ar）下並於接近 $0^\circ C$ 之一冰浴中冷卻。在惰性大氣下透過注射器將三氟化硼二乙醚(4.602 g, 0.0324 mol)添加至該三丁基胺中。無固體沉澱。在將所有三氟化硼二乙醚注入後，將反應混合物在冷凍庫中冷卻過夜至 $-20^\circ C$ ，以促進結晶生長，但無固體形成。次日早上，將該反應之二乙醚以真空汽提去除。在移除溶劑時，一蠟狀固體開始形成。將產物加熱至 $45^\circ C$ 以確保在轉移至一氮氣手套箱儲存之前移除所有二乙醚。固體產物之外觀的範圍係從無色到淡黃色非晶質到晶狀固體。使用所單離產物的質量產率來確認合成出所欲之材料。此外，產物之鑑定係由 1H 及 ^{19}F NMR 光譜確認。

1:1 三氟化硼 4-氰吡啶錯合物之製備

【0052】 在一惰性大氣手套箱(Ar)中，將 4-氰吡啶(1.00 g, 0.0096 mol)在一乾燥 NALGENE 瓶中溶於氯仿(2.98 g, 0.0250 mol)中。將三氟化硼二乙醚(1.41 g, 0.0099 mol)緩緩注至反應混合物，造成形成一固體沉澱物。在將所有三氟化硼二乙醚注入後，將該反應混合物在冷凍庫中冷卻過夜至 $-20^\circ C$ ，以促進結晶生長。次日早上，傾除該溶劑並將該產物以氯仿洗滌兩次後，於 $45^\circ C$ 在高度真空下真空汽提以移除殘留溶劑。產物之外觀的範圍係從無色到淡黃色非晶質到晶狀固體。產物之鑑定係由 1H 、 ^{11}B 、及 ^{19}F NMR 光譜確認。

1:1 三氟化硼 4-(三氟甲基)吡啶錯合物之製備

【0053】 在惰性大氣手套箱(Ar)中，將 4-(三氟甲基)吡啶(2.00 g, 0.0136 mol)注入一乾燥 NALGENE 瓶中。接著緩緩添加三氟化硼二乙醚(2.30 g, 0.0162 mol)造成一固體沉澱物形成。在將所有三氟化硼二乙醚注入後，將反應混合物在冷凍庫中冷卻過夜至 -20°C，以促進結晶生長。次日早上，將產物於 45°C 在高度真空下真空汽提以移除殘留之揮發物。產物之外觀的範圍係從無色到淡黃色非晶質到晶狀固體。產物之鑑定係由 ^1H NMR 光譜確認。

1:1 三氟化硼 2-氟吡啶錯合物之製備

【0054】 在惰性大氣手套箱(Ar)中，將 2-氟吡啶(1.20 g, 0.0124 mol)注入一乾燥 NALGENE 瓶中。接著緩緩添加三氟化硼二乙醚(2.30 g, 0.0162 mol)造成一固體沉澱物形成。在將所有三氟化硼二乙醚注入後，將反應混合物在冷凍庫中冷卻過夜至 -20°C，以促進結晶生長。次日早上，將產物於 45°C 在高度真空下真空汽提以移除殘留之揮發物。產物之外觀的範圍係從無色到淡黃色非晶質到晶狀固體。

1:1 三氟化硼 3,4-二甲吡啶錯合物之製備

【0055】 在惰性大氣手套箱(Ar)中，將 3,4-二甲吡啶(1.50 g, 0.0140 mol)注入一乾燥 NALGENE 瓶中。接著緩緩添加三氟化硼二乙醚(2.30 g, 0.0162 mol)造成一固體沉澱物形成。在將所有三氟化硼二

乙醚注入後，將該反應混合物在冷凍庫中冷卻隔夜至-20℃，以促進結晶生長。次日早上，將產物於 45℃在高度真空下真空汽提以移除殘留之揮發物。產物之外觀的範圍係從無色到淡黃色非晶質到晶狀固體。產物之鑑定係由 ^1H 及 ^{19}F NMR 光譜確認。

1:1 三氟化硼 4-乙烯吡啶錯合物之製備

【0056】 在惰性氛圍手套箱(Ar)中，將 4-乙烯吡啶(1.50 g, 0.0142 mol)注入一乾燥 NALGENE 瓶中。接著緩緩添加三氟化硼二乙醚(2.30 g, 0.0162 mol)造成一固體沉澱物形成。在將所有三氟化硼二乙醚注入後，將反應混合物在冷凍庫中冷卻過夜至-20℃，以促進結晶生長。次日早上，將產物於 45℃在高度真空下真空汽提以移除殘留之揮發物。產物之外觀的範圍係從無色到淡黃色非晶質到晶狀固體。產物之鑑定係由 ^1H 及 ^{11}B NMR 光譜確認。

1:1 三氟化硼 3-氟吡啶錯合物之製備

【0057】 在惰性大氣手套箱(Ar)中，將 3-氟吡啶(1.50 g, 0.0154 mol)注入一乾燥 NALGENE 瓶中。接著緩緩添加三氟化硼二乙醚(2.30 g, 0.0202 mol)造成一固體沉澱物形成。在將所有三氟化硼二乙醚注入後，將反應混合物在冷凍庫中冷卻過夜至-20℃，以促進結晶生長。次日早上，將產物於 45℃在高度真空下真空汽提以移除殘留之揮發物。產物之外觀的範圍係從無色到淡黃色非晶質到晶狀固體。產物之鑑定係由 ^1H NMR 光譜確認。

1:1 五氟化磷吡啶錯合物之製備

【0058】 將吡啶(12.56 g, 0.1588 mmol)注入一 Parr 反應器經烘乾之本體中。添加吡啶之後，將反應器完全組合、密封、接著於一乾冰浴中冷卻。一旦冷卻，使用一水流抽氣真空泵將反應器內容物抽真空。將該反應器內容物邊攪拌邊回溫至室溫。之後，於室溫下透過強化加壓管將五氟化磷氣體(10.00 g, 0.7939 mmol)注入該經抽真空之反應器。反應器內的溫度在添加 PF_5 之期間跳升至 53°C ，顯示發生放熱反應。反應混合物於室溫下攪拌過夜。次日早上，將整個 Parr 反應器轉移至一氮氣手套箱，在此開啟該 Parr 反應器，顯露出固體產物。將該粗產物以每份 10 mL 之庚烷洗滌三次，之後轉移至一昇華設備，在 120°C 、 10^{-2} 托耳(Torr)下藉由真空昇華純化。固體產物之外觀的範圍係從無色到淡黃色非晶質到晶狀固體。產物之鑑定係由 ^1H 及 ^{19}F NMR 光譜確認。

電解質之製備

【0059】 使用 1 M LiPF_6 EC/EMC (3:7 wt.%比率，BASF) 作為此處報告之研究的基質電解質。於此電解質中添加單一種或者與其他添加劑結合的各種路易士酸:路易士鹼錯合物電解質添加劑（列於表 1）。添加劑組分係以特定重量百分比添加於電解質中。其他電解質添加劑亦使用於所標示之比較實例中。此等者包括但不限於碳酸伸乙烯酯(VC)、丙-1-烯-1,3-磺內酯(PES)、磷酸三烯丙酯(TAP)、硫酸伸乙酯

[1,3,2- 二氧硫雜戊烷-2,2- 二噁烷 (1,3,2-dioxathiolane-2,2-dioxane, DTD)]BF₃：二乙醚(BFE)及 BF₃：碳酸二甲酯(BFC)。

【0060】 各添加劑之溶解度係於基質電解質溶液中測得，且報告於表 1 中。所有添加劑皆具有足可作為電解質添加劑的溶解度(> 0.1 wt%)。

表 1.路易士酸:路易士鹼電解質添加劑的溶解度

路易士酸:路易士鹼錯合物	在以 wt.計 3:7 之 EC:EMC 中的 1 M LiPF ₆ 中之溶解度
三氟化硼吡啶(1:1)	> 2%
三氟化硼 2,6-二甲吡啶(1:1)	> 2%
三氟化硼吡啶 (2:1)	大約 0.5%
三氟化硼 1-甲基咪唑(1:1)	> 2%
三氟化硼 1,8-二氮雜二環十一碳-7-烯(1:1)	> 2%
三氟化硼 4-二甲基胺基吡啶(1:1)	> 2%
三氟化硼 1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷(2:1)	大約 0.5%
三氟化硼三丁基胺(1:1)	> 2%
三氟化硼 4-氰吡啶(1:1)	> 2%
三氟化硼 4-(三氟甲基)吡啶(1:1)	> 2%
三氟化硼 2-氟吡啶(1:1)	大約 2%
三氟化硼 3,4-二甲吡啶(1:1)	> 2%
三氟化硼 4-乙烯吡啶(1:1)	大約 2%
三氟化硼 3-氟吡啶(1:1)	> 2%
五氟化磷吡啶(1:1)	> 2%

電化學電池製備

【0061】 製得不含取自 Li-Fun Technology Corporation (Xinma Industry Zone, Golden Dragon Road, Tianyuan District, Zhuzhou City, Hunan Province, PRC, 412000, China) 之電解質的乾式 Li[Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}]O₂ (NMC111)/石墨口袋型電池(240 mAh)、乾式

$\text{Li}[\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}]\text{O}_2$ (NMC442)/石墨口袋型電池(240 mAh)、及 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ (NMC532)/石墨口袋型電池(220 mAh)。該等電池中之電極的組成如下：正電極- 96.2%:1.8%:2.0% = 活性材料：碳黑：PVDF 黏合劑；負電極- 95.4%:1.3%:1.1%:2.2% = 活性材料：碳黑：CMC：SBR。正電極塗層具有 $105\ \mu\text{m}$ 之厚度，且壓延至 $3.55\ \text{g}/\text{cm}^3$ 之密度。負電極塗層具有 $110\ \mu\text{m}$ 之厚度，且壓延至 $1.55\ \text{g}/\text{cm}^3$ 之密度。正電極塗層具有 $16\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 之面密度且負電極具有 $9.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 之面密度。正電極尺寸為 $200\ \text{mm} \times 26\ \text{mm}$ 且負電極尺寸為 $204\ \text{mm} \times 28\ \text{mm}$ 。兩個電極皆經塗佈於兩側上，惟在薄箔末端處之一個側上的小區域例外。所有口袋型電池皆在 China 真空密封，不含電解質。在充填電解質之前，在熱密封之下即時地裁切該等電池，於 80°C 在真空下乾燥 14 h，以移除任何殘留之水。接著立即將該等電池轉移到充填有氬氣之手套箱，以充填並真空密封。將用於 $4.4\ \text{V}/40^\circ\text{C}$ 儲存、 $4.5\ \text{V}/40^\circ\text{C}$ 儲存、及長期循環實驗的 NMC/石墨口袋型電池填入 $0.9\ \text{g}$ 電解質，同時用於 $4.4\ \text{V}/60^\circ\text{C}$ 儲存實驗之相同口袋型電池填入 $0.75\ \text{g}$ 電解質。充填後，以一小型真空密封器(MSK-115A, MTI Corp.) 將電池真空密封。首先，將電池置入 $40.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 之一溫度箱中，在此保持 $1.5\ \text{V}$ 達 24 小時以完成潤濕。接著，將電池在 $11\ \text{mA}$ (C/20) 充電至 $3.8\ \text{V}$ 。在此步驟之後，電池被轉移並移動進入手套箱內，切開以釋出所生成氣體，接著再次真空密封。脫氣之後，如下文所述般地在 $3.8\ \text{V}$ 測量該等電池之阻抗譜。為 $4.5\ \text{V}$ 操作所準備的 NMC/石墨電池於 $4.5\ \text{V}$ 第二次脫氣。測量並記錄 NMC111 及 NMC442 於形成至 $3.8\ \text{V}$

及介於 3.8 V 與 4.5 V 間之期間所生成之氣體量。測量並且記錄 NMC532 電池於形成至 3.5 V 及介於 3.5 V 與 4.5 V 間之期間所生成之氣體量。

超高準確性循環試驗規程

【0062】 於 Dalhousie University (Halifax, CA)，使用超高準確性充電器(UHPC)循環，將電池以對應於 $C/20$ 之電流於 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 在介於 3.0 與 4.2 V 或者 4.4 V 之間歷經 15 個循環，完成比較試驗。將一些電池在 UHPC 循環之前先儲存，使其負電極 SEI 在試驗前先陳化。在 UHPC 循環期間測量庫侖效率、充電終點容量滑移、氣體體積、電荷轉移阻抗升高。庫侖效率係一給定循環之放電對充電容量的比率。充電終點容量滑移定義為每個充電循環之充電終點頂部滑移到較高容量的程度。一般係從先前循環的充電容量扣除一給定循環之充電容量而測得。

電化學儲存試驗法

【0063】 此等試驗中所使用的循環/儲存方法描述如下。先將電池充電至 4.4 或 4.5 V 並放電至 2.8 V 兩次。接著將電池於電流 $C/20$ (11 mA)下充電至 4.4 V 或 4.5 V，並接著保持於 4.4 或 4.5 V 直至所測量之電流降至 $C/1000$ 。在儲存前，使用 Maccor 系列 4000 循環器進行電池之準備。在循環前之製程後，謹慎地將電池移至儲存系統，該儲存系統每 6 個小時監測一次該等電池之斷路電壓(open circuit

voltage)。在 NMC442/石墨電池之情況中，儲存實驗在 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下進行 500 h 之總儲存時間，或在 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下進行 350 h 之總儲存時間，或在 NMC532/石墨電池之情況中進行 500 h。測量儲存之前及之後的電壓降、阻抗、及電池體積。

長期循環試驗

【0064】 長期循環係在 4.2 V 及 4.4 V 下進行。NMC111/石墨電池在 80 mA 介於 2.8 與 4.2 V 之間充電及放電，而 NMC442/石墨電池則在 2.8 與 4.4 V 之間在 $55. \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下使用 Neware (Shenzhen, China) 充電器系統進行循環。在循環 500 次之後測量容量保持性、阻抗增高、及電池體積增量。

儲存時之電壓降的測量

【0065】 Li 離子口袋型電池之斷路電壓係在於 60°C 下儲存 350 小時或於 40°C 下儲存 500 小時之前及之後測量。電壓降(ΔV)如方程式 1 所述。

$$\Delta V = \text{儲存前電壓} - \text{儲存後電壓} \quad \text{式 1}$$

電化學阻抗譜

【0066】 電化學阻抗譜(EIS)測量係在儲存之前及之後對 NMC/石墨口袋型電池進行。將電池充電或放電至 3.80 V，之後，將其等移至 $10.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 之溫度箱中。AC 阻抗譜係在 $10.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下自 100

kHz 至 10 mHz 每 10 倍頻收集 10 點(with ten points per decade)，信號振幅 10 mV。表 3 所記錄之阻抗升高(ohm)係根據下式計算：

$$\Delta R = \text{儲存後之阻抗} - \text{儲存前之阻抗} \quad \text{式 2}$$

氣體釋出之測定

【0067】 使用移位(ex-situ)（靜態）氣體量測以測量在形成期間及在循環期間的氣體釋出。該等量測係使用阿基米德原理(Archimedes' principle)以懸於天平上且同時浸泡於液體中的電池來進行。因為電池體積變化對浮力之衝擊性所致，懸吊於流體中之電池的在測試前後的重量變化直接與電池體積變化相關。懸吊於密度 ρ 之流體中的電池質量變化 Δm 與電池體積變化 Δv 的關連為：

$$\Delta v = -\Delta m / \rho \quad \text{式 3}$$

移位測量係藉著使口袋型電池自附接於 Shimadzu 天平(AUW200D)下的細線勾懸吊下來而進行。口袋型電池浸泡於去離子「nanopure」水(18.2 MΩ•cm)中，在 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 以進行測量。

比較實例 1 至比較實例 8 及實例 1 至實例 20

【0068】 如表 2 中所述，將表 1 所示之添加劑添加至經調配電解質儲液中，該經調配電解質儲液包含了在以 wt.計 3:7 之 EC:EMC 中的 1 M LiPF₆。接著將此等電解質使用於含有 NMC 陰極及石墨陽極之鋰離子口袋型電池中。

表 2.添加至經調配電解質儲液的添加劑

實例	添加劑及填充量（所調配電解質中之添加劑 wt%）
比較實例 1	無
比較實例 2	2%碳酸伸乙烯酯(VC)
比較實例 3	1%三氟化硼二乙醚(1:1)
比較實例 4	2%三氟化硼二乙醚(1:1)
比較實例 5	1%三氟化硼碳酸二甲酯(1:1)
比較實例 6	2%三氟化硼碳酸二甲酯(1:1)
比較實例 7	2%丙-1-烯,1,3-磺內酯(PES)
比較實例 8	2%磷酸三烯丙酯(TAP)
實例 1	0.5%三氟化硼吡啶(1:1)
實例 2	1%三氟化硼吡啶(1:1)
實例 3	1.5%三氟化硼吡啶(1:1)
實例 4	1%三氟化硼 2,6-二甲吡啶(1:1)
實例 5	0.5%三氟化硼吡啶 (2:1)
實例 6	0.5%三氟化硼 1,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷(2:1)
實例 7	1%三氟化硼 4-二甲胺基吡啶(1:1)
實例 8	1%三氟化硼 1,8-二氮雜二環十一碳-7-烯(1:1)
實例 9	1%三氟化硼三丁基胺(1:1)
實例 10	1%五氟化磷吡啶(1:1)
實例 11	1%三氟化硼 4-乙烯吡啶(1:1)
實例 12	1%三氟化硼 2-氟吡啶(1:1)
實例 13	1%三氟化硼 3,4-二甲吡啶(1:1)
實例 14	2%三氟化硼吡啶(1:1)
實例 15	2%三氟化硼 3-氟吡啶(1:1)
實例 16	2%三氟化硼 4-(三氟甲基)吡啶(1:1)
實例 17	2%三氟化硼 3,4-二甲吡啶(1:1)
實例 18	2%三氟化硼 4-乙烯吡啶(1:1)
實例 19	2%三氟化硼 2-氟吡啶(1:1)
實例 20	2%三氟化硼 4-氰基吡啶(1:1)
實例 21	2%五氟化磷吡啶(1:1)

【0069】 含有 NMC442 陰極及石墨陽極之鋰離子口袋型電池如上述般地儲存於 4.4 V 及 60℃。電壓降、阻抗升高、及氣體釋出結果歸納於表 3。數據清楚顯示含有路易士酸:路易士鹼錯合物之本發明電解質作為電解質添加劑時，減少電壓降、阻抗升高及儲存於高溫及高電壓時的氣體生成。

表 3. NMC442 /石墨電池在儲存於 60°C 及 4.4 V 的性能量度

電解質	電壓降(V)	阻抗升高(Ohm)	Δ 氣體體積(mL)
比較實例 1	0.17	0.34	0.63
實例 2	0.14	0.24	0.40
實例 4	0.17	0.11	0.48
實例 5	0.17	0.10	0.38
實例 6	0.15	0.25	0.22
實例 7	0.14	0.11	0.54
實例 8	0.16	0.21	0.46
實例 9	0.09	0.07	0.29
實例 10	0.10	0.07	0.07

【0070】 含有 NMC442 陰極及石墨陽極之鋰離子口袋型電池如上述般地儲存於 4.4 V 及 40°C。電壓降結果歸納在表 4 中。數據清楚顯示含有路易士酸:路易士鹼錯合物之本發明電解質作為電解質添加劑時，減少電壓降、阻抗升高及儲存於高溫及高電壓時的氣體生成。

表 4. NMC442 /石墨電池在儲存於 40°C 及 4.4 V 的性能量度

電解質	電壓降(V)	阻抗升高(Ohm)	Δ 氣體體積(mL)
比較實例 3	0.16	0.14	0.015
比較實例 4	0.24	0.26	0.034
比較實例 5	0.20	0.08	0.027
比較實例 6	0.22	0.57	0.174
實例 2	0.12	0.12	-0.003
實例 3	0.11	0.05	-0.004
實例 11	0.12	0.01	-0.006
實例 12	0.13	-0.10	0.003
實例 13	0.11	-0.07	-0.004

【0071】 表 5 顯示 NMC442/石墨口袋型電池在 40°C 及 4.4 V 循環時的超高準確性循環數據。含有本發明揭示之添加劑的電解質提供

等同於比較實例 2（含有 2% VC 添加劑）或更佳的庫侖效率(CE)、充電終點容量滑移、氣體體積改變、及電荷轉移阻抗。

表 5. NMC442 /石墨電池在 40℃ 及 4.4 V 進行 UHPC 循環時的性能量度

電解質	CE	充電滑移 (mAh/循環)	Δ氣體體積 (mL)	R _{ct} (Ohm)
比較實例 2	0.9973	0.31	0.03	4.19
實例 2	0.9982	0.29	0.04	1.21
實例 3	0.9983	0.30	0.05	0.48
實例 11	0.9981	0.28	0.02	0.83
實例 12	0.9981	0.34	0.04	0.37
實例 13	0.9977	0.36	0.05	0.41

【0072】 將 NMC442/石墨口袋型電池在 55℃ 及 4.4 V 循環。表 6 顯示在長期循環試驗時的容量保持性、阻抗升高及電池體積增大。顯然含有本發明揭示之添加劑的所有電池顯示優於比較實例 8（含 2% TAP 添加劑）的循環性能。

表 6. NMC442 /石墨電池在 55℃ 及 4.4 V 進行長期循環時的性能量度

電解質	容量保持性%	阻抗升高(Ohm)	Δ氣體體積(mL)
比較實例 8	52.1	3.65	0.35
實例 14	73.7	-0.21	0.24
實例 15	68.4	0.11	0.22
實例 16	67.6	1.01	0.16
實例 17	65.5	0.96	0.33
實例 18	65.3	1.65	0.18
實例 19	65.1	0.21	0.20
實例 20	63.2	1.93	0.22

【0073】 將含有 NMC442 陰極及石墨陽極之鋰離子口袋型電池如上述般地儲存於 4.5 V 及 40℃。電壓降結果歸納於表 7 中，清楚顯示含有本發明路易士酸:路易士鹼錯合物作為電解質添加劑的電解質改善了電池在高溫及高電壓下的儲存性能。

表 7. NMC442 /石墨電池在儲存於 40℃ 及 4.5 V 的性能量度

電解質	電壓降(V)	阻抗升高(Ohm)	Δ氣體體積(mL)
比較實例 1	0.22	0.45	0.017
比較實例 3	0.29	0.41	0.056
比較實例 5	0.26	0.17	0.027
比較實例 7	0.18	-0.43	0.039
實例 1	0.16	0.28	-0.002
實例 2	0.15	0.13	-0.003
實例 12	0.17	0.02	0.017
實例 13	0.16	0.05	0.008

【0074】 將 NMC111/石墨電池於 55℃下在 80 mA 介於 2.8 與 4.2 V 之間充電並放電。圖 2 顯示 NMC111/石墨電池於 55℃長時間測試 (~6 個月) 期間相對於循環數的放電容量。為了清楚地比較曲線，電池之容量經正規化成為相同起始值(210 mAh)。實際容量在 205 至 217 mAh 之範圍內。含有對照組(control)電解質的電池在最開始的 200 個循環中喪失其等起始容量的 20%以上。圖 2 清楚地顯示在與比較實例 1 及比較實例 2 比較之下，實例 2 顯示大幅改善之鋰離子電池循環數。

【0075】 NMC442/石墨電池於 55℃下在介於 2.8 及 4.4 V 之間循環。圖 3 顯示含有不同添加劑之 NMC442/石墨口袋型電池在極強烈之

循環狀況下的放電容量對循環數之圖。電池於 55℃ 及 80 mA 電流（～速率 C/3）且無夾具下循環，使得所生成之氣體會促進堆疊物壓力之損耗。在 500 個循環之後（4 個月以上），所有此等電池皆保持低於其起始容量的 80%，但實例 14 表現最佳。含有本發明所揭示之添加劑的電池於高電壓(4.4 V)及高溫(55℃)下相對於比較實例 8（含 2% TAP 添加劑）顯示極具展望的長期循環結果。

【0076】 含有 NMC532 陰極及石墨陽極之鋰離子口袋型電池如上述般地儲存於 4.5 V 及 60℃。電壓降結果歸納於表 8 中，清楚顯示含有本發明路易士酸:路易士鹼錯合物作為電解質添加劑的電解質改善電池在高溫及高電壓下的儲存性能。在此等儲存狀況下之氣體生成量亦大幅減少。

表 8. NMC532 /石墨電池在儲存於 60℃ 及 4.5 V 的性能量度

電解質	電壓降(V)	阻抗升高(Ohm)	Δ氣體體積(mL)
比較實例 1	0.42	85	0.66
實例 22	0.24	84	0.13

使用 Si 合金陽極製備電化學電池。

【0077】 自 Li-Fun Technology Corporation (Xinma Industry Zone, Golden Dragon Road, Tianyuan District, Zhuzhou City, Hunan Province, PRC, 412000, China)取得無電解質之乾式口袋型電池(200 mAh)。電池中電極組成如下：正電極- 96.2%:1.8%:2.0% = LiCoO₂：碳黑：PVDF 黏合劑；負電極- 17.2%:62.8%:10%:10% = Si 合金(C7-6W34, 3M Company)：石墨(MAGE, Hitachi Chemical)：導電性碳

(KS6L, Timcal)：黏合劑(250 k LiPAA)。正電極塗層具有 93 μm 之厚度。負電極塗層具有 44 μm 之厚度；6.6 mg/cm^2 之填充量且壓延至 30%孔隙度。正電極尺寸為 187 mm $\times$ 26 mm 且負電極尺寸為 191 mm $\times$ 28 mm。此等電池稱為 LiFunSi-v1。

【0078】 另一批乾式口袋型電池 (200 mAh) 係得自 Li-Fun Technology。其等與 LiFunSi-v1 電池相同，除了負電極配方改成：15%:72.3%:10%:1.5%:1.2% = Si 合金(C7-4A36, 3M Company)：石墨 (MAGE, Hitachi Chemical)：導電性碳(KS6L, Timcal)：SBR (X3, Zeon)：CMC (2200, Diacell)。此等稱為 LiFunSi-v2。

【0079】 兩個電極皆經塗佈於兩側，惟在薄箔末端處之一側上的小區域例外。所有口袋型電池皆在 China 真空密封，不含電解質，在熱密封之下即時地裁切該等電池，於 80°C 在真空下乾燥至少 14 h，以在露點-40°C 之乾燥室中移除任何殘留之水。在仍位於乾燥室中時，於電池中充填電解質並真空密封。所有口袋中皆充填 0.65 mL 電解質。充填後，電池以真空密封器(MSK-115A, MTI Corp.)真空密封。首先，將電池充電到 2 V，之後使之停留於斷路 12 h，然後再次充電至 2 V，之後再使之停留 12 h。接著將該等電池在 10 mA (C/20)充電至 3.8 V，送至乾燥室，切開以釋出所生成之氣體，之後再次真空密封。將該等電池於 10 mA (C/20)充電至 4.35 V 並於 10 mA (C/20)放電至 2.75 V。此形成係在與後續循環相同的溫度下執行。任一室溫（22°C 或 45°C）。

Si 合金電池的室溫循環

【0080】 將該等 LiFunSi-v1 電池於 $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下在控溫室中以 Neware BTS4000 循環器循環。在上述形成循環之後，將該等電池以 100 mA (C/2tir) 充電至 4.35 V 且保持於 4.35 V，直至電流降低至 10 mA (C/20)，使其留置於斷路 15 分鐘，接著於 100 mA (C/2) 放電直至電壓達到 2.75 V 以留置於電路板 15 分鐘。重複此循環程序，每 50 個循環進行一次緩慢循環，該緩慢循環包括在 10 mA (C/20) 充電至 4.35 V 一致，留置 15 分鐘，於 10 mA 放電至 2.75 V，且留置 15 分鐘。將此循環程序執行至少 200 個循環。表 9 列出電解質中所使用之添加劑。該等電解質之配方係使用所列添加劑、10% FEC 及其餘含 1 M LiPF_6 的 EC/EMC 3/7。

表 9.經製備以用於在 Si 合金電池中的評估之電解質

	添加劑
比較實例 9	無
實例 22	2%五氟磷酸酯吡啶(1:1)
實例 23	2%三氟化硼吡啶(1:1)

【0081】 電池性能係藉由 200 個循環後之容量保持性加以定量。表 10 列出電池性能且顯示添加劑造成循環之改良。

表 10. Si 合金電池在室溫循環下之放電保持數據

	電池 ID	循環 1 放電容量 (mAh)	循環 200 放電容量 (mAh)	保持性 (循環 200 / 循環 1)
比較實例 9	32008p1c	210	169	80.5%

實例 23	32604p2c	203	170	83.9%
實例 24	32627p2b	199	166	83.5%

Si 合金電池的高溫度、高準確度循環

【0082】 如上述般地為 LiFunSi-v2 電池裝填表 11 中所列的電解質及添加劑，其餘者為含 1 M LiPF₆之 EC/EMC 3/7。該等電池在保持於 45±0.1℃之控溫槽中於超高準確度循環器模組 UHPCv1 (Novonix, Halifax, NS, Canada)上形成並循環。該等電池之循環係藉由在 20 mA (C/10)充電至 4.35 V，留置於斷路 15 分鐘，於 20 mA 放電至 2.75 V，並留置於斷路 15 分鐘。執行至少 40 個循環。

表 11. 用於 Si 合金電池之高溫度、高準確度循環的電解質製備

	電池 ID	電解質，添加劑
比較實例 10	32902p[12]	10% FEC
實例 24	32903p[12]	10% FEC，2%三氟化硼吡啶(1:1)
實例 25	32904p[12]	5% FEC，2%三氟化硼吡啶(1:1)
實例 26	32905p[12]	2% FEC，5%三氟化硼吡啶(1:1)

【0083】 表 12 顯示 CE、容量及保持性。具有路易士酸錯合物添加劑之樣本顯示較佳之 CE 及容量保持性。

表 12. Si 合金電池之數據

	電池 ID	CE (平均循環數 35 至 40)	循環 1 容量(mAh)	循環 40 容量(mAh)	保持性 (循環 40 /循環 1)
比較實例 10	32902p2c	0.9960	215.1	177.6	82.6%
實例 24	32903p2c	0.9966	214.1	192.0	89.7%
實例 25	32904p2c	0.9965	213.3	190.1	89.1%
實例 26	32905p1c	0.9962	199.6	176.0	88.2%

【0084】 在至少 40 個循環之後，自循環器取出電池。相對實例 Si2 電池充分充氣建立了大於環境大氣壓力的內部氣壓。另一方面，實例 Si3 至實例 Si5 保持著其原始外觀。

【0085】 因此，路易士錯合物添加劑與 Si 合金材料結合，提供顯見之優點，包括增高之容量保持性及改良之庫侖效率。此外，與碳酸氟仲乙酯(FEC)結合，除容量保持性增高且庫侖效率得到改善之外，路易士錯合物亦抑制氣體產生。

【0086】 表 13 中使用得自 Li-Fun Technology，稱為 LiFunSi-v2 之乾式口袋型電池 (200 mAh)。負電極配方為：15%:72.3%:10%:1.5%:1.2% = Si 合金(C7-4A36, 3M Company)：石墨(MAGE, Hitachi Chemical)：導電性碳(KS6L, Timcal)：SBR (X3, Zeon)：CMC (2200, Diacell)。陰極為 96.2%:1.8%:2.0% = LiCoO_2 ：碳黑：PVDF 黏合劑。在充填電解質之前，將該口袋型電池，於 80℃ 在真空下乾燥至少 14 h，以在露點-40℃之乾燥室中移除任何殘留之水。在仍位於乾燥室中時，於電池中充填電解質並真空密封。所有口袋中皆充填 0.65 mL 電解質。充填後，電池以真空密封器(MSK-115A, MTI Corp.)真空密封。基質電解質為 $\text{LiPF}_6/\text{PC}/\text{EC}/\text{DEC} = 13 \text{ wt\%} / 25 \text{ wt\%} / 25 \text{ wt\%} / 37 \text{ wt\%}$ 。（PC=碳酸仲丙酯；EC=碳酸仲乙酯；DEC=碳酸二乙酯）。將下表 13 中之添加劑各別添加至基質電解質中，並減少 DEC 之相對含量，以確定總和為 100%。（FEC=碳酸氟仲乙酯；DFEC=碳酸二氟仲乙酯；MMDS=甲烷二磺酸亞甲酯；TAP=磷酸三烯

丙酯；PyBF3=三氟化硼吡啶(1:1)；PyPF5=五氟化磷吡啶(1:1)；
HQ115= LiN(SO₂CF₃)₂，取自 3M)。將含有如同下表之電解質的口袋
型電池於室溫下使用 C/20 充電至 3.9 V，並保持 3.9 V 直至充電電流
下降至 C/40。(1C=200 mAh)。此等稱為形成步驟 1 (FM1)。口袋型電
池於 FM1 之前及 FM1 之後的體積變化為 FM1 之期間產生的氣體之體
積（FM1 產生之氣體）。（詳細測量描述於「氣體釋出之測定
(Determination of Gas Evolution)」部分）。

表 13. Si 口袋型電池在形成步驟 1 之期間的電解質類型及所產生之氣
體的體積。

樣本列表	EL#	添加劑	FM1 產生 之氣體 (mL)
比較實例 11	AE32	2% MMDS/ 2% PyPF5	7.22
比較實例 12	AE23	2% MMDS/ 2%PyBF3	6.08
比較實例 13	AE34	2% TAP/ 2%PyPF5	5.97
比較實例 14	AE29	2% TAP/ 2% PyBF3	5.25
比較實例 15	AE30	無添加劑	5.15
實例 27	AE33	5% FEC/ 2% PyPF5	0.18
實例 28	AE20	5% FEC/2% MMDS/2% TAP/2% PyBF3	0.18
實例 29	AE35	5% FEC/2% MMDS/2% TAP	0.17
實例 30	AE24	5% FEC/ 2% PyBF3	0.16
實例 31	AE31	5% FEC/ 2% MMDS/ 2% PyPF5	0.16
實例 32	AE21	5% FEC/ 2% MMDS/ 2% TAP/ 2% PyBF3/ 4% HQ-115	0.16
實例 33	AE22	5% FEC/ 2% MMDS/ 2% PyBF3	0.16
實例 34	AE05	5% FEC/ 2% MMDS/ 2% TAP/ 2% PyPF5	0.04

由上述表 13，很顯然地，含有 PyBF₃、PyPF₅、MMDS 及 TAP 之添加劑而無 FEC 之矽口袋型電池產生大量氣體。在矽口袋型電池中有 FEC 的話，所產生之氣體顯著地變少。換言之，PyBF₃、PyPF₅、MMDS 及 TAP 之添加劑與 FEC 充分配合。

【0087】 表 14 使用得自 Li-Fun Technology、稱為 LiFunSi-v2 之乾式口袋型電池(200 mAh)，以評估表 14 中之電解質。乾燥之口袋型電池充填如同表 14 之電解質之後，使用真空密封機(MSK-115A, MTI Corp.)真空密封。經過在室溫下之形成步驟 1 (FM1)之後，電池於合適之壓力下包夾於兩板片之間，且於 70℃陳化四個小時。之後使電池斷路，再次真空密封，以移除所產生之氣體（脫氣）。接著將電池於室溫下使用 C/20 電流涓流充電(trickle charge)至 4.35 V，直至電流下降至 C/40，接著放電至 2.8 V。最後，將該等電池再次脫氣並真空密封。

【0088】 在形成之後，將該等電池以 100 mA (C/2)充電至 4.35 V 且保持在 4.35 V，直至電流降低至 10 mA (C/20)，使其等留置於斷路 15 分鐘，接著於 200 mA (1C)放電直至電壓達到 3.0 V，接著留置於斷路 15 分鐘。將此循環程序執行至少 500 個循環。試驗係於室溫下進行。循環 5 及循環 200 之容量列示於表 14。

【0089】 顯然當 FEC 及 DFEC 之總量為約 10 wt%或 15%時，電池顯示最佳容量保持性。當 FEC 及 DFEC 之量為僅 5 wt%或 20%時，性能劇減。

表 14. Si 口袋型電池之電解質類型及容量保持性

樣本列表	添加劑	電池_Id	循環 5 (mAh)	循環 200 (mAh)	保持性 (循環 200/循環 5)
比較實例 16	2% MMDS/ 2% TAP 2% PyPF5 / 5% FEC	42AE37	177.9	100.6	56.5%
實例 35	2% MMDS/ 2% TAP 2% PyPF5 / 5% FEC / 5% DFEC	43AE38	171.6	146.7	85.5%
實例 36	2% MMDS/ 2% TAP 2% PyPF5 /10% FEC / 5% DFEC	44AE39	168.9	145.6	86.2%
比較實例 17	2% MMDS/ 2% TAP 2% PyPF5 /10% FEC /10% DFEC	45AE40	156.2	108.0	69.1%

【符號說明】

- 10 電池之外部連接
- 20 正電極
- 22 正電流收集器
- 24 正極活性材料
- 30 負電極
- 32 負電流收集器
- 34 負極活性材料

圖1顯示一例示性鋰離子電池之橫斷面視圖示意圖，其中10代表電池之外部連接，20代表正電極，其具有經活性材料24塗覆於其上之正電流收集器22；且30代表負電極，其具有經活性材料34塗覆於其上之負電流收集器32。於該電池充電及放電期間，鋰離子係於該正電極20與該負電極30之間移動。例如，當該電池放電時，鋰離子自該負電極30流動至該正電極20。相反地，當該電池充電時，鋰離子自該正電極20流動至該負電極30。

申請專利範圍

1. 一種電解質溶液，其包含：

溶劑；

電解質鹽；及

以下通式I所表示之LA:LB錯合物：



其中A係硼或磷，

F係氟，

L係非質子性有機胺，

n係3或5，

當n = 3時，A係硼，而當n = 5時，A係磷，

x為從1至3之一整數，且

該非質子性有機胺L之至少一個N原子係直接鍵結於A，且

其中以該電解質溶液的總重量計，該LA:LB錯合物係以介於0.01 wt.%與5.0 wt.%之間的量存在於該溶液中。

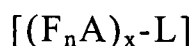
2. 如請求項1之電解質溶液，其中該非質子性有機胺包含至少一個具有可與路易士酸之空軌域鍵結的未鍵結電子對之N原子。
3. 如請求項1或2之電解質溶液，其中該非質子性有機胺包含三級胺。
4. 如請求項1或2之電解質溶液，其中該非質子性有機胺包含雜芳胺。
5. 如請求項1或2之電解質溶液，其中以通式I之化學計量計，該電解質溶液中存在有低於5 mol%之過量的路易士酸或路易士鹼。
6. 如請求項1或2之電解質溶液，其中該溶劑包含有機碳酸酯。
7. 如請求項1或2之電解質溶液，其中該溶劑包含碳酸仲乙酯、碳酸二

乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸仲乙烯酯、碳酸仲丙酯、碳酸氟仲乙酯(fluoroethylene carbonate)、四氫呋喃(THF)、 γ -丁內酯、環丁砜、乙酸乙酯、或乙腈。

8. 如請求項1或2之電解質溶液，其中以該電解質溶液之該總重量計，該溶劑係以介於15 wt.%與98 wt.%之間之量存在於該溶液中。
9. 如請求項1或2之電解質溶液，其中該電解質鹽包含鋰鹽。
10. 如請求項1或2之電解質溶液，其中該電解質鹽包含 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、雙(草酸根)硼酸鋰、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 、或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 。
11. 如請求項1或2之電解質溶液，其中以該電解質溶液之該總重量計，該電解質鹽係以介於5 wt.%與75 wt.%之間之量存在於該溶液中。
12. 如請求項1或2之電解質溶液，其進一步包含碳酸仲乙烯酯、碳酸氟仲乙酯、丙烷-1,3-磺內酯、丙-1-烯-1,3-磺內酯、丁二腈、甲烷二磺酸亞甲酯(1,5,2,4-dioxadithiane-2,2,4,4-tetraoxide, MMDS)、雙(草酸根)硼酸鋰(LiBOB)、二氟(草酸根)硼酸鋰(LiDFOB)、亞磷酸參(三甲基矽基)酯(tris(trimethylsilyl)phosphite, TTSPi)、亞硫酸仲乙酯(ES)、硫酸乙烯酯(1,3,2-dioxathiolan-2,2-oxide, DTD)、碳酸乙烯亞乙酯(vinyl ethylene carbonate, VEC)、亞硫酸三亞甲基酯(trimethylene sulfite, TMS)、碳酸甲酯苯酯、磷酸三烯丙酯(TAP)、碳酸乙基苯酯(EPC)、碳酸二苯酯(DPC)、及磷酸參(三甲基矽基)酯(tris(trimethylsilyl)phosphate, TTSP)。
13. 一種製造電解質溶液的方法，該方法包含：

結合溶劑、電解質鹽、及LA:LB錯合物；

其中該LA:LB錯合物由下列通式表示：



其中A係硼或磷，

F係氟，

L係非質子性有機胺，

n係3或5，

當n = 3時，A係硼，而當n = 5時，A係磷，

x為從1至3之一整數，且

其中該非質子性有機胺L之至少一個N原子係直接鍵結於A，且

其中以該電解質溶液的總重量計，該LA:LB錯合物係以介於0.01 wt%與5.0 wt%之間的量存在於該溶液中。

14. 一種電化學電池(cell)，其包含：

正電極；

負電極；及

如請求項1至12中任一項之電解質溶液。

15. 如請求項14之電化學電池，其中該正電極包含活性材料，該活性材料包含鋰金屬氧化物或鋰金屬磷酸鹽。

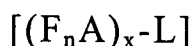
16. 如請求項14至15中任一項之電化學電池，其中該負電極包含活性材料，該活性材料包含鋰金屬、碳質材料、或金屬合金。

17. 一種電解質溶液，其包含：

溶劑；

電解質鹽；及

以下通式所表示之LA:LB錯合物：



其中A係硼或磷，

F係氟，

L係非質子性雜芳胺，

n係3或5，

當 $n = 3$ 時，A係硼，而當 $n = 5$ 時，A係磷，

x為從1至3之一整數，且

其中該非質子性雜芳胺L之至少一個N原子係直接鍵結於A。

圖式

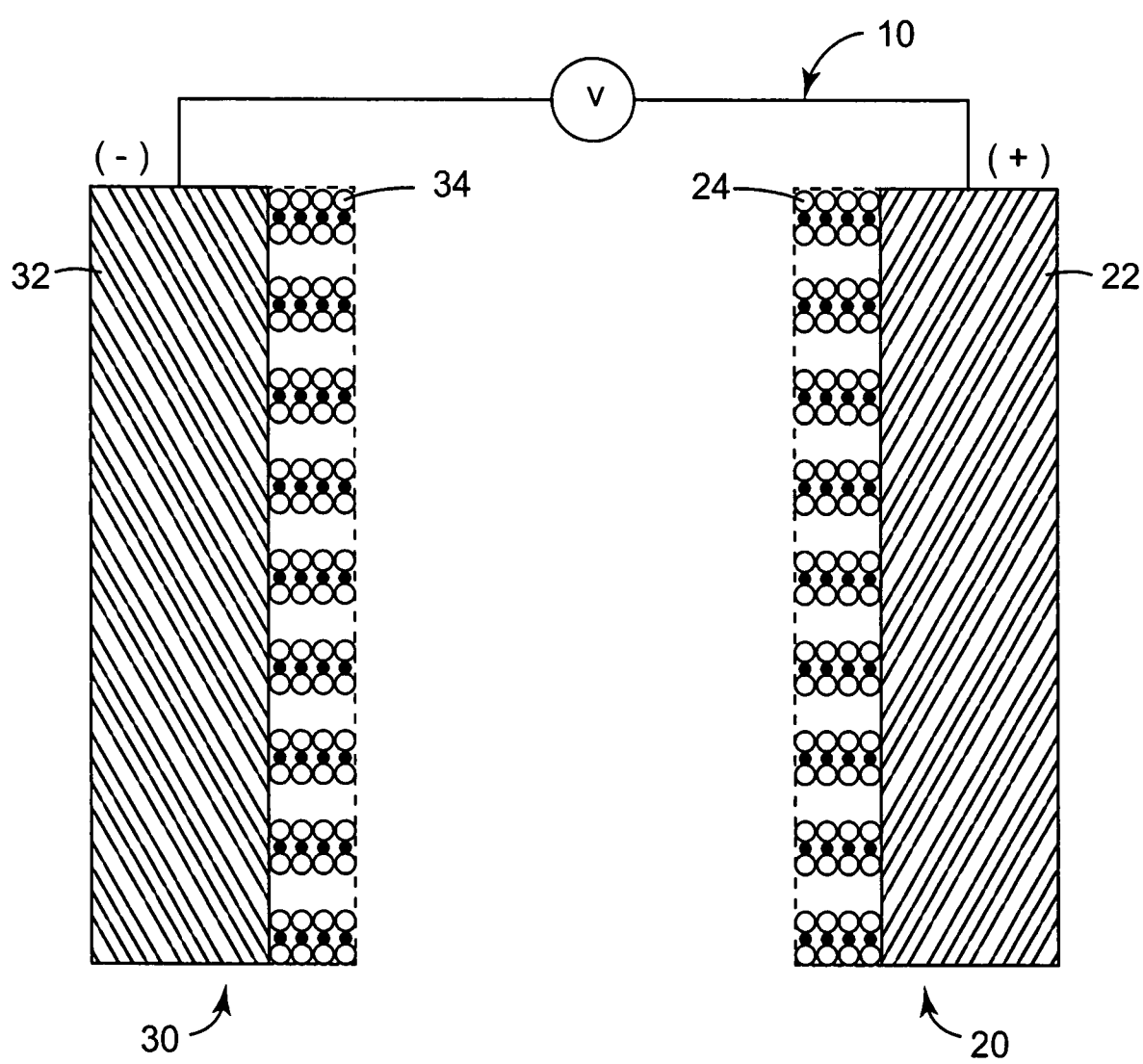


圖1

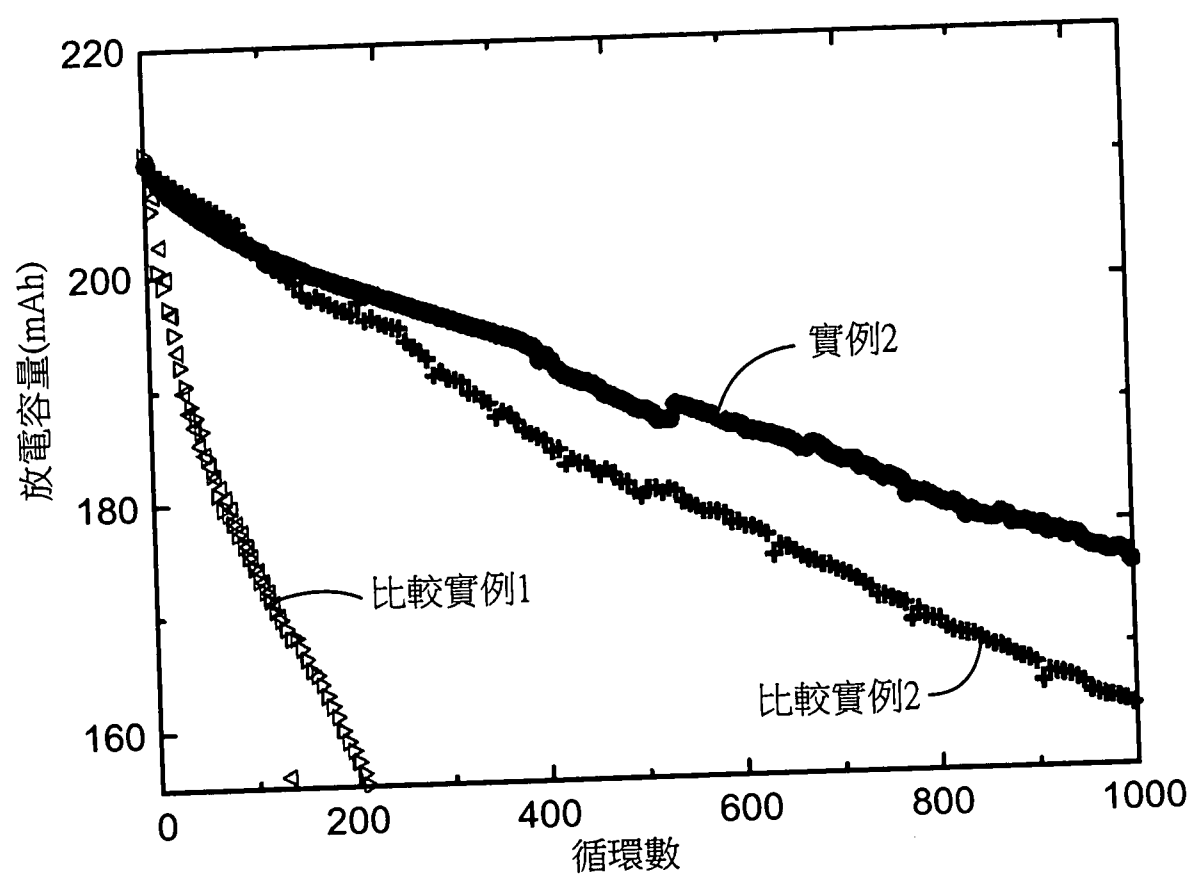


圖2

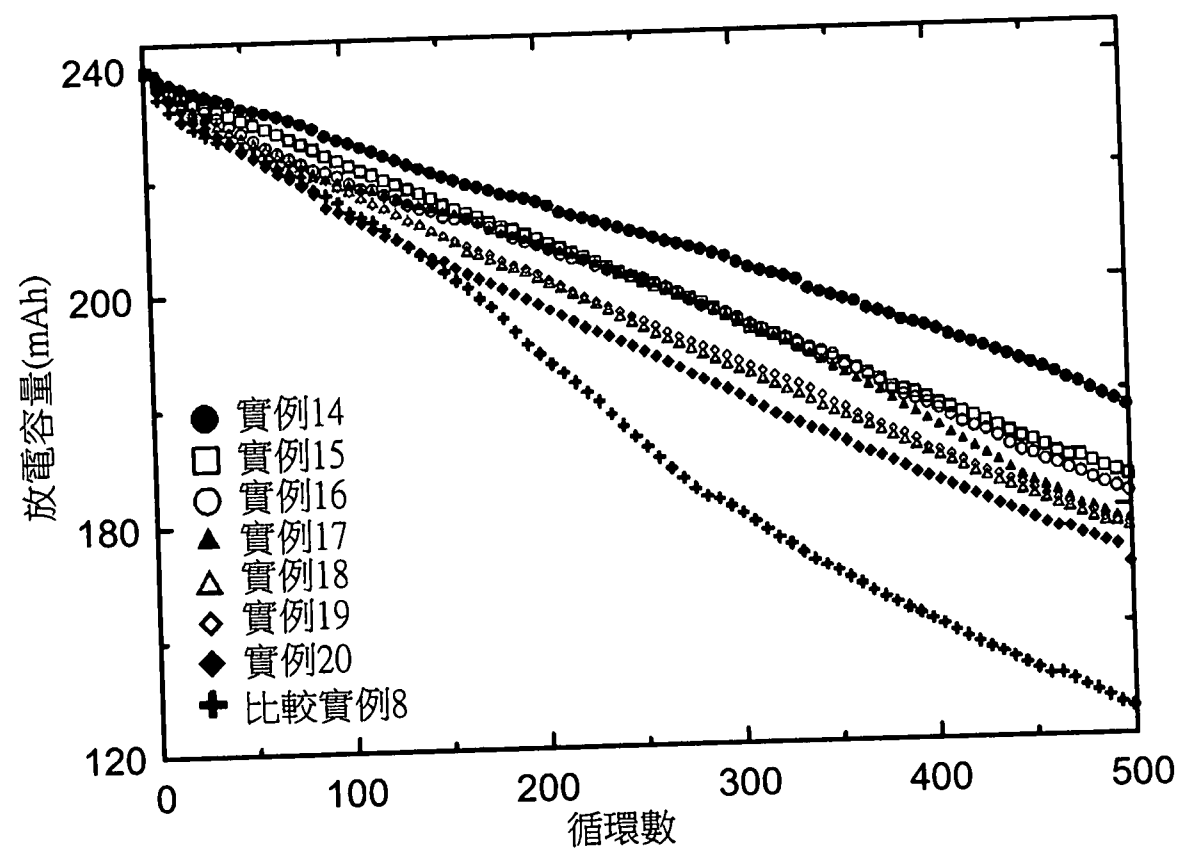


圖3