



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I685489 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：107102518

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 24 日

(51)Int. Cl. : C07D295/088(2006.01)

H01M10/36 (2010.01)

H01M4/66 (2006.01)

(30)優先權：2017/01/25 美國

62/450,292

(71)申請人：財團法人工業技術研究院(中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72)發明人：黃莉媚 HUANG, LEE MAY (TW)；陳智宏 CHEN, CHIH HUNG (TW)

(74)代理人：洪澄文；顏錦順

(56)參考文獻：

TW I492981

TW 201114953A

CN 103825045A

CN 104993130A

CN 105261784A

CN 105958121A

WO 2006/017898A1

審查人員：蔡榮哲

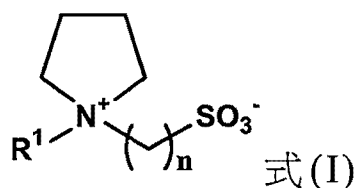
申請專利範圍項數：19 項 圖式數：3 共 31 頁

(54)名稱

鋁離子電池

(57)摘要

本揭露提供一種鋁離子電池。鋁離子電池包含一正極；一隔離膜；一負極，其中負極以隔離膜與正極相隔；以及一電解質組成物，設置於正極與負極之間。電解質組成物包含一鹵化鋁、溶

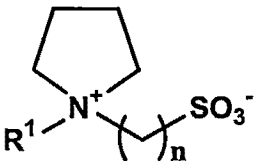


劑、以及具有式(I)的化合物

其中，R¹為 C₁₋₈ 烷基或 C₁₋₈ 氟烷基；以

及，n 係 2、3、4、或 5。鹵化鋁與溶劑的重量總合為 100 重量份，且具有式(I)的化合物的重量係大於等於 0.5 重量份且小於 5 重量份。

An aluminum-ion battery is provided. The aluminum-ion battery includes a positive electrode, a separator, a negative electrode and an electrolyte composition. The negative electrode is separated from the positive electrode by a separator. The electrolyte composition is disposed between the positive electrode and the negative electrode. The electrolyte composition includes an aluminum halide, a solvent and a compound of Formula (I)



Formula (I)

, wherein R¹ is C₁₋₈ alkyl group or C₁₋₈ fluoroalkyl group; and, n is 2, 3, 4, or 5. The sum of the aluminum halide and the solvent is 100 parts by weight. The compound of Fomula (I) has a weight equal to or greater than 0.5 parts by weight and less than 5 parts by weight.

指定代表圖：

符號簡單說明：

100

10 . . . 正極

11 . . . 集電層

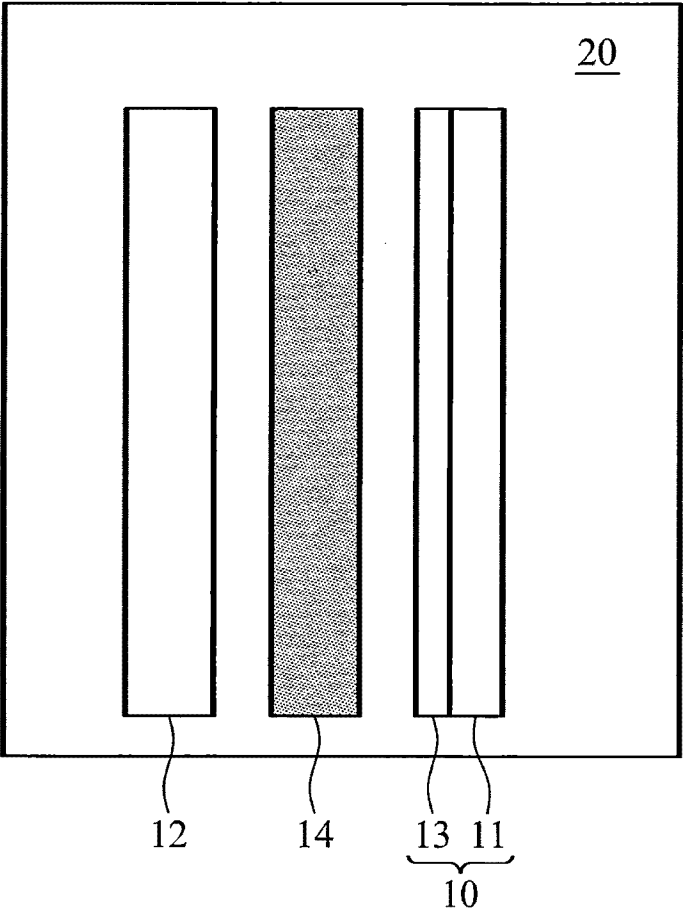
12 . . . 負極

13 . . . 活性材料層

14 . . . 隔離膜

20 . . . 電解質組成物

100 . . . 鋁離子電池



第 1 圖

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】 鋁離子電池

Aluminum-ion battery

【技術領域】

【0001】 本揭露關於一種鋁離子電池。

【先前技術】

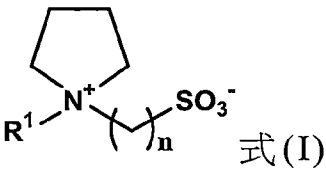
【0002】 鋁在地球上蘊藏量非常豐富，以鋁作為材料的電子裝置具有較低的成本。由於鋁具有低可燃性及電子氧化還原性質，大幅提昇金屬離子電池在使用上的安全性。

【0003】 然而，傳統鋁離子電池所使用之電解質組成物穩定性及導電性不佳，且在使用過程中易發生層化現象，導致傳統鋁離子電池荷電保持能力(charge retention)及電容量不足、以及較低的能量密度。

【0004】 因此，業界需要一種新穎的鋁離子電池，以解決上述問題。

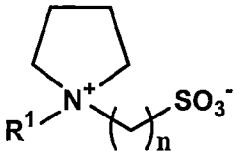
【發明內容】

【0005】 根據本揭露實施例，本揭露提供一種鋁離子電池，可包含：正極；隔離膜；負極，其中負極以隔離膜與正極相隔；以及，電解質組成物，設置於正極與負極之間。電解質組成物可包含：鹵化鋁、溶劑、以及具有式(I)的化合物



其中， R^1 為 C_{1-8} 烷基、或 C_{1-8} 氟烷基；以及， n 可為2、3、4、或5。
 鹵化鋁與溶劑的重量總合為100重量份，且具有式(I)的化合物的重量係大於等於0.5重量份且小於5重量份。

【0006】根據本揭露其他實施例，本揭露所述之鋁離子電池，可包含：正極、隔離膜、負極、以及電解質組成物。負極以隔離膜與正極相隔，且電解質組成物設置於正極與負極之間。電解質組成物包含鹵化鋁及溶劑。正極可包含：集電層、活性材料層配置於集電層上、以及雙性化合物層配置於活性材料層上，其中雙性化合物

層包含具有式(I)的化合物  ; R^1 為 C_{1-8} 烷基或 C_{1-8} 氟烷基；以及， n 係2、3、4、或5。

【圖式簡單說明】

【0007】

第1圖係本揭露實施例所述之鋁離子電池之示意圖；

第2圖係本揭露某些實施例所述之鋁離子電池之示意圖；以及

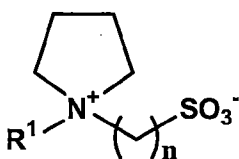
第3圖係本揭露實施例2所述之鋁離子電池(3)其充電放電電壓與比容量的關係圖。

【實施方式】

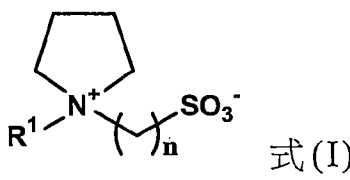
【0008】以下針對本揭露所述之鋁離子電池作詳細說明。應了解的是，以下之敘述提供許多不同的實施例或例子，用以實施本揭露之不同樣態。以下所述特定的元件及排列方式僅為簡單描述本揭露。當然，這些僅用以舉例而非本揭露之限定。此外，在不同實施例中可能使用重複的標號或標示。這些重複僅為了簡單清楚地敘述本揭露，不代表所討論之不同實施例及/或結構之間具有任何關聯

性。且在圖式中，實施例之形狀、數量、或是厚度可擴大，並以簡化或是方便標示。再者，圖式中各元件之部分將以分別描述說明之，值得注意的是，圖中未繪示或描述之元件，為所屬技術領域中具有通常知識者所知的形式，此外，特定之實施例僅為揭示本揭露使用之特定方式，其並非用以限定本揭露。

【0009】 本揭露提供一種鋁離子電池。根據本揭露實施例，本揭露所述之鋁離子電池的電解質組成物除了鹵化鋁及溶劑外，更進

一步包含一具有式(I)的化合物( 式(I))，可改善電解質組成物的穩定性，使電解質組成物在鋁離子電池充放電過程中不易發生分解。如此一來，可增加鋁離子電池的電容量及荷電保持能力，達到抑制鋁離子電池自放電及增加鋁離子能量密度及耐高充放電電壓的目的。

【0010】 根據本揭露實施例，本揭露提供一種鋁離子電池。請參照第1圖，係為本揭露一實施例所述鋁離子電池100的示意圖。鋁離子電池100可包含正極10、負極12、及隔離膜14，其中隔離膜14可設置於正極10及負極12之間，以使得負極以隔離膜14與正極相隔，避免正極10與負極12直接接觸。鋁離子電池100包含一電解質組成物20設置於鋁離子電池100內，並位於正極10與負極12之間，使得電解質組成物20與正極10及負極12接觸。鋁離子電池100可為充電式之二次電池，但本揭露亦涵蓋一次電池。根據本揭露實施例，本揭露所述之電解質組成物20包含鹵化鋁、溶劑、及具有式(I)的化合物



其中， R^1 為 C_{1-8} 烷基或 C_{1-8} 氟烷基；以及， n 係2、3、4、或5。鹵化鋁與溶劑的重量總合可為約100重量份，且具有式(I)的化合物的重量可大於等於約0.5重量份且小於約5重量份，例如0.5至4.5重量份、0.5至4重量份、0.5至3重量份、或1至4重量份。根據本揭露實施例，若具有式(I)的化合物在電解質組成物中的量過多或過少，易使所得的電解質組成物穩定性及導電性下降，不適用於鋁離子電池中。根據本揭露實施例，本揭露所述之電解質組成物20亦可由鹵化鋁、溶劑、及具有式(I)的化合物所構成。

【0011】根據本揭露實施例， C_{1-8} 烷基可為直鏈或分支(linear or branched)鏈的烷基。舉例來說， C_{1-8} 烷基可為甲基(methyl)、乙基(ethyl)、丙基(propyl)、異丙基(isopropyl)、正丁基(n-butyl)、叔丁基(t-butyl)、仲丁基(sec-butyl)、異丁基(isobutyl)、戊基(pentyl)、或己基(hexyl)。根據本揭露實施例， C_{1-8} 氟烷基係指碳上的氫全部或部份被氟取代的烷基，且可為直鏈(linear)或分支鏈(branched)。舉例來說，氟甲基可為單氟甲基、二氟甲基、或全氟甲基。根據本揭露實施例，本揭露所述之 C_{1-8} 氟烷基可為氟甲基、氟乙基、氟丙基、氟異丙基、氟正丁基、氟第二丁基、氟異丁基、氟叔丁基、氟戊基、或氟己基。

【0012】根據本揭露實施例，鹵化鋁可為氟化鋁、氯化鋁、溴化鋁、或碘化鋁。根據本揭露實施例，本揭露所述之電解質組成物除了鹵化鋁外，還可進一步包含其他的金屬鹵化物，例如氯化銀、氯化銅、氯化鈷、氯化鐵、氯化鋅、氯化銻、氯化鎘、氯化鎳、氯化錫、氯化鉻、氯化鑷、氯化鉕、氯化鈦、氯化錳、氯化鉬、或上述至少兩種之組合。鹵化鋁(或鹵化鋁及金屬鹵化物)與溶劑之莫

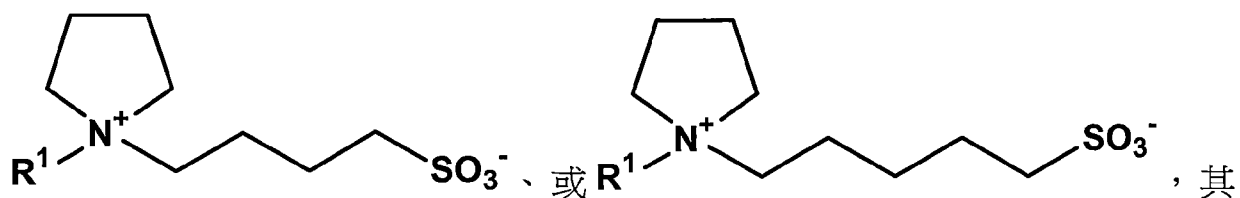
耳比例可為約1:1至2.2:1。舉例來說，鹵化鋁與溶劑之莫耳比可為約1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1或2.2。

【0013】根據本揭露實施例，本揭露所述之溶劑可為可分散或溶解鹵化鋁的溶劑，其中溶劑可為離子液體、有機溶劑、或上述之組合。根據本揭露實施例，離子液體可為熔點低於100℃的鹽類。根據本揭露實施例，離子液體可為含氯離子液體。根據本揭露實施例，離子液體可包含銨氯鹽(ammonium chloride)、氮雜輪烯鎗氯鹽(azaannulenium chloride)、氮雜噻唑鎗氯鹽(azathiazolium chloride)、苯並咪唑鎗氯鹽(benzimidazolium chloride)、苯並呋喃鎗氯鹽(benzofuranium chloride)、苯並三唑鎗氯鹽(benzotriazolium chloride)、硼雜環戊烯鎗氯鹽(borolium chloride)、膽鹼氯鹽(cholinium chloride)、噌啉鎗氯鹽(cinnolinium chloride)、二氮雜二環癸烯鎗氯鹽(diazabicyclodecenium chloride)、二氮雜二環壬烯鎗氯鹽(diazabicyclononenium chloride)、二氮雜二環十一碳烯鎗氯鹽(diazabicyclo-undecenium chloride)、二噻唑鎗氯鹽(dithiazolium chloride)、呋喃鎗氯鹽(furanium chloride)、胍鎗氯鹽(guanidinium chloride)、咪唑鎗氯鹽(imidazolium chloride)、吡唑鎗氯鹽(indazolium chloride)、二氮吡啶鎗氯鹽(indolinium chloride)、吡啶鎗氯鹽(indolium chloride)、嗎啉鎗氯鹽(morpholinium chloride)、氧硼雜環戊烯鎗氯鹽(oxaborolium chloride)、氧磷雜環戊烯鎗氯鹽(oxaphospholium chloride)、噁嗪鎗氯鹽(oxazinium chloride)、噁唑鎗氯鹽(oxazolium chloride)、異噁唑鎗氯鹽(iso-oxazolium chloride)、噁噻唑鎗氯鹽(oxathiazolium chloride)、五唑鎗氯鹽(pentazolium chloride)、磷雜環戊烯鎗氯鹽(phospholium chloride)、

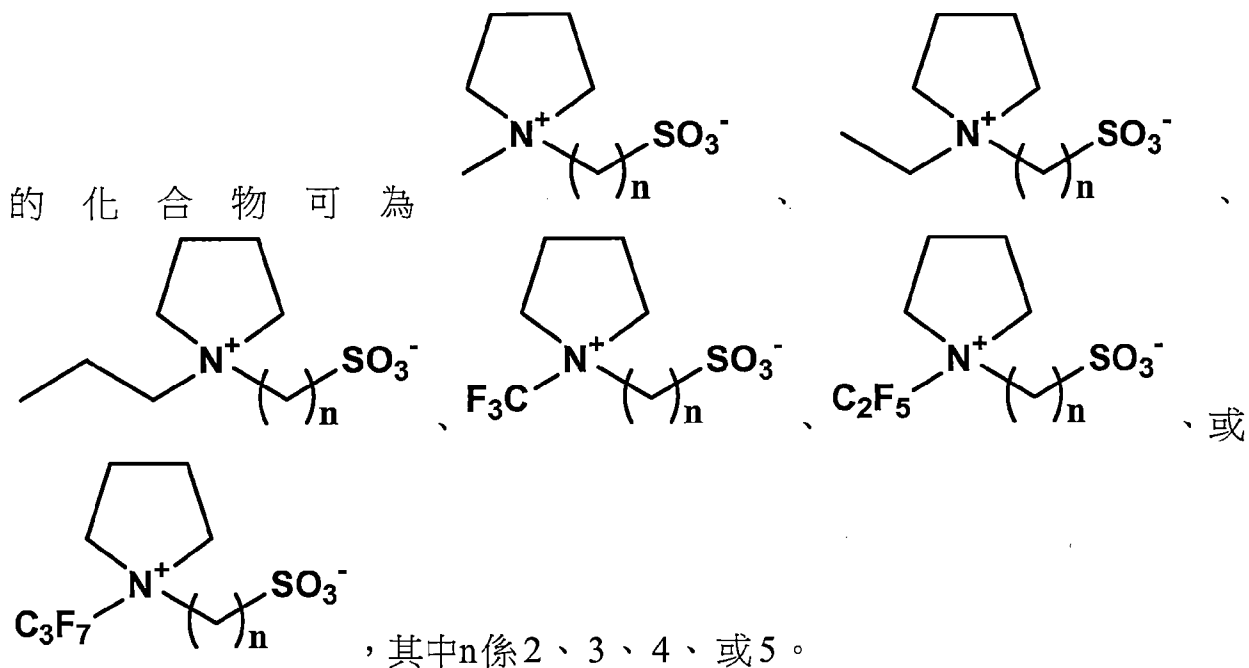
磷鎗氯鹽 (phosphonium chloride)、酞嗪鎗氯鹽 (phthalazinium chloride)、哌嗪鎗氯鹽 (piperazinium chloride)、哌啶鎗氯鹽 (piperidinium chloride)、吡喃鎗氯鹽 (pyranium chloride)、吡嗪鎗氯鹽 (pyrazinium chloride)、吡唑鎗氯鹽 (pyrazolium chloride)、噁嗪鎗氯鹽 (pyridazinium chloride)、吡啶鎗氯鹽 (pyridinium chloride)、嘧啶鎗氯鹽 (pyrimidinium chloride)、吡咯烷鎗氯鹽 (pyrrolidinium chloride)、吡咯鎗氯鹽 (pyrrolium chloride)、喹唑啉鎗氯鹽 (quinazolinium chloride)、喹啉鎗氯鹽 (quinolinium chloride)、異喹啉鎗氯鹽 (iso-quinolinium chloride)、喹喔啉鎗氯鹽 (quinoxalinium chloride)、硒唑鎗氯鹽 (selenozolium chloride)、硫鎗氯鹽 (sulfonium chloride)、四唑鎗氯鹽 (tetrazolium chloride)、異噻二唑鎗氯鹽 (iso-thiadiazolium chloride)、噻嗪鎗氯鹽 (thiazinium chloride)、噻唑鎗氯鹽 (thiazolium chloride)、噻吩鎗氯鹽 (thiophenium chloride)、硫脲鎗氯鹽 (thiuronium chloride)、三氮雜癸烯鎗氯鹽 (triazadecenium chloride)、三嗪鎗氯鹽 (triazinium chloride)、三唑鎗氯鹽 (triazolium chloride)、異三唑鎗氯鹽 (iso-triazolium chloride)、脲鎗氯鹽 (uronium chloride)、或上述至少兩種之組合。根據本揭露實施例，有機溶劑可為尿素 (urea)、N-甲基脲 (N-methylurea)、二甲基亞砜 (dimethyl sulfoxide)、二甲基磺 (methylsulfonylmethane)、或上述至少兩種之組合。

【0014】根據本揭露實施例，具有式 (I) 的化合物可為





中R¹為C₁₋₈烷基或C₁₋₈氟烷基。根據本揭露某些實施例，具有式(I)



【0015】根據本揭露實施例，請參照第1圖，本揭露所述之正極10可包含一集電層11及一活性材料層13設置於集電層11之上。根據本揭露實施例，正極10亦可由集電層11及活性材料層13所構成。根據本揭露實施例，集電層11可為導電性碳基材，例如碳布、碳氈、碳紙。集電層11亦可為金屬材質如鋁、鎳、銅等金屬。此外，集電層11可為碳材與金屬的複合層。舉例來說，導電性碳基材可具有片電阻介於約 $1\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 至 $6\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 之間、以及含碳量大於約65wt%。根據本揭露實施例，活性材料層13可包含活性材料，其中活性材料可為具層狀結構之碳材、釩系氧化物、金屬硫化物、或上述材料的團聚物。根據本揭露實施例，具層狀結構之碳材係石墨、奈米碳管、石墨烯、或上述至少兩種之組合。根據本揭露實施例，具層狀結構之碳材可為插層碳材，例如：石墨（包含天然石墨、人工石墨、熱

解石墨、發泡石墨、鱗片石墨、或膨脹石墨)、石墨烯、奈米碳管或上述材料之組合。根據本揭露實施例，活性材料層13可具有一孔隙度介於約0.05至0.95之間，例如介於約0.3至0.9之間。根據本揭露某些實施例，活性材料層13可由活性材料所構成，且活性材料層13直接成長於集電層11之上(即兩者之間沒有任何介質)。根據本揭露某些實施例，活性材料層13可包含活性材料以及黏著劑。藉由黏著劑，活性材料層13可固定於集電層11上。根據本揭露實施例，黏著劑可為可塑性樹脂或熱硬化性樹脂。舉例來說，黏著劑可為聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、四氟乙烯-六氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-過氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚氯三氟乙烯共聚物(PCTFE)、偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚物、丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、羧甲基纖維素、或上述之組合。

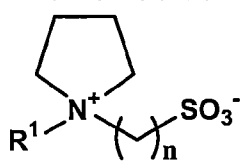
【0016】根據本揭露實施例，隔離膜14之材質可為玻璃纖維、聚乙烯(polyethylene、PE)、聚丙烯(Polypropylene、PP)、不織布、木質纖維、聚醚砜樹脂(Poly(ether sulfones)、PES)、陶瓷纖維、或上述至少兩種之組合。

【0017】根據本揭露實施例，負極12係為一金屬或含金屬的合金。根據本揭露實施例，上述金屬可為鋁、銅、鐵、鈮、鎳、錫、鉻、鈮、鈦、錳、或鉬。舉例來說，上述金屬可為鋁。此外，負極12可更包含一集電層(未繪示)，而金屬或含金屬的合金係配置於集電層上。根據本揭露實施例，金屬或含金屬的合金可直接成長於集電層之上(即兩者之間沒有任何介質)，或是利用黏著劑將金屬或含

金屬的合金固定於集電層上。根據本揭露實施例，金屬可為還原電位小於鋁的金屬，以改善鋁離子電池負極腐蝕的問題。

【0018】此外，根據本揭露其他實施例，本揭露所述之鋁離子電池亦可包含一具有雙性化合物層的正極，其中雙性化合物層包含上述具有式(I)的化合物。如此一來，亦可改善鋁離子電池的電容量及荷電保持能力，達到抑制鋁離子電池自放電及增加鋁離子能量密度及輸出電壓的目的。

【0019】根據本揭露實施例，請參照第2圖，本揭露所述之鋁離子電池100可包含正極10、負極12、隔離膜14、以及電解質組成物20。其中，正極10除集電層11及活性材料層13外，更包含雙性化合物層15配置於活性材料層13之上。雙性化合物層可包含上述具有式

(I)的化合物(式(I))，且雙性化合物層具有一平均厚度約1nm至20nm，例如約1nm、2nm、3nm、4nm、5nm、6nm、7nm、8nm、9nm、10nm、11nm、12nm、13nm、14nm、15nm、16nm、17nm、18nm、19nm、或20nm。若雙性化合物層的厚度過薄或過厚，易產生薄膜不均或聚集島狀化。在此，正極、負極、隔離膜、集電層及活性材料層之定義與上述相同。根據本揭露實施例，雙性化合物層可由上述具有式(I)的化合物所構成。根據本揭露實施例，電解質組成物可包含鹵化鋁及溶劑。根據本揭露實施例，電解質組成物除了鹵化鋁外，還可進一步包含其他的金屬鹵化物。在此，鹵化鋁、溶劑及金屬鹵化物之定義與上述相同。根據本揭露實施例，電解質組成物可包含鹵化鋁、溶劑及上述具有式(I)的化合物。

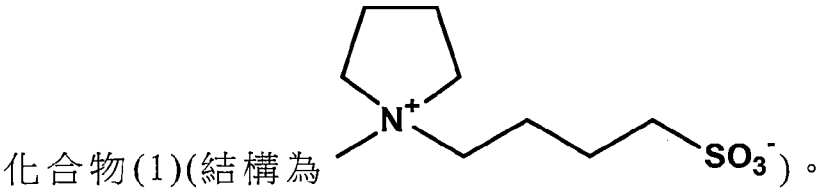
【0020】根據本揭露實施例，雙性化合物層的形成方式可包含

以下步驟。首先，將本揭露所述之具有式(I)的化合物溶解或分散於一溶劑中，得到一溶液。舉例來說，溶劑可為甲醇、乙醇或異丙醇，且溶液的固含量可為約1wt%至50wt%。接著，將一表面具有活性材料層的集電層浸泡於溶液中，以在活性材料層表面形成一膜層。接著，進行一烘烤製程(溫度可為約80℃至150℃、以及時間可為約10分鐘至10小時)以移除上述膜層的溶劑後，得到具有雙性化合物層的電極。根據本揭露實施例，雙性化合物層的厚度可利用塗佈組成物的固含量來加以調整。根據本揭露實施例，當活性材料為具層狀結構之碳材，上述具有式(I)的化合物可進入碳材層狀結構中附著於碳材表面。

【0021】 為了讓本揭露之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉數實施例及比較實施例，作詳細說明如下：

【0022】 製備例1

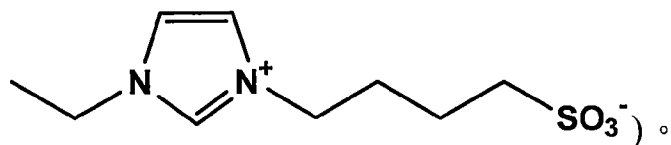
【0023】 將1,4-丁磺酸內酯(1,4-butane sultone)(0.1莫耳)加入一反應瓶中，並加入丙酮(acetone)加以溶解。接著，於氮氣環境下，將1-甲基吡咯烷(1-methylpyrrolidine)(0.1莫耳)緩慢加入反應瓶中。在室溫下反應120小時後，可觀察到有白色固體形成。接著，將所得產物過濾並以丙酮清洗。接著，將所得之濾餅在真空下乾燥，得到



【0024】 製備例2

【0025】 將1,4-丁磺酸內酯(1,4-butane sultone)(0.1莫耳)加入一反應瓶中，並加入丙酮(acetone)加以溶解。接著，於氮氣環境下，

將1-乙基咪唑(1-ethylimidazole)(0.1莫耳)緩慢加入反應瓶中。在室溫下反應120小時後，可觀察到有白色固體形成。接著，將所得產物過濾並以丙酮清洗。接著，將所得之濾餅在真空下乾燥，得到化合物(2)(結構為



物(2)(結構為

【0026】 電解質組成物

【0027】 製備例3

將氯化鋁與1-乙基-3-甲基咪唑鎧氯鹽(1-ethyl-3-methylimidazolium chloride)(由Iolitec Co.販售)混合。持續攪拌1小時後，得到電解質組成物(1)，其中氯化鋁與1-乙基-3-甲基咪唑鎧氯鹽(1-ethyl-3-methylimidazolium chloride)的莫耳比為1.3比1。

【0028】 製備例4

將100重量份之電解質組成物(1)(氯化鋁與1-乙基-3-甲基咪唑鎧氯鹽(1-ethyl-3-methylimidazolium chloride)的莫耳比為1.3比1)與1重量份之化合物(1)混合。持續攪拌1小時後，得到電解質組成物(2)。

【0029】 製備例5

將100重量份之電解質組成物(1)(氯化鋁與1-乙基-3-甲基咪唑鎧氯鹽(1-ethyl-3-methylimidazolium chloride)的莫耳比為1.3比1)與1.5重量份之化合物(1)混合。持續攪拌1小時後，得到電解質組成物(3)。

【0030】 製備例6

將100重量份之電解質組成物(1)(氯化鋁與1-乙基-3-甲基咪唑鎧氯鹽(1-ethyl-3-methylimidazolium chloride)的莫耳比為1.3比1)與3

重量份之化合物(1)混合。持續攪拌1小時後，得到電解質組成物(4)。

【0031】 製備例 7

將100重量份之電解質組成物(1)(氯化鋁與1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯鹽(1-ethyl-3-methylimidazolium chloride)的莫耳比為1.3比1)與5重量份之化合物(1)混合。持續攪拌1小時後，得到電解質組成物(5)。

【0032】 製備例 8

將100重量份之電解質組成物(1)(氯化鋁與1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯鹽(1-ethyl-3-methylimidazolium chloride)的莫耳比為1.3比1)與1.5重量份之化合物(2)混合。持續攪拌1小時後，得到電解質組成物(6)。

【0033】 鋁離子電池

【0034】 比較例 1

提供一厚度為0.025mm之鋁箔(由阿法埃莎(Alfa Aesar)製造)，對其進行裁切，並與鎳板(寬度為3mm，作為集電層)組合得到鋁電極。接著，提供隔離膜(玻璃濾紙(2層)、商品編號為沃特曼(Whatman) GFA)及一石墨電極(包含一活性材料配置於一集電層上，其中集電層為碳纖維紙、活性材質為膨脹石墨)。接著，按照鋁電極(作為負極)、隔離膜、及石墨電極(作為正極)的順序排列，並以鋁塑膜將其封裝並注入電解質組成物(1)(不包含化合物(1))，得到鋁離子電池(1)。

【0035】 實施例 1

提供一厚度為0.025mm之鋁箔(由阿法埃莎(Alfa Aesar)製造)，對其進行裁切，並與鎳板(寬度為3mm，作為集電層)組合得到鋁電極。接著，提供隔離膜(玻璃濾紙(2層)、商品編號為沃特曼(Whatman) GFA)及一石墨電極(包含一活性材料配置於一集電基板上，其中集電

基板為碳纖維紙、活性材質為膨脹石墨)。接著，按照鋁電極(作為負極)、隔離膜、及石墨電極(作為正極)的順序排列，並以鋁塑膜將其封裝並注入電解質組成物(2)(含1wt%化合物(1))，得到鋁離子電池(2)。

【0036】 實施例2

實施例2如實施例1所述的方式進行，除了以電解質組成物(3)(含1.5wt%化合物(1))置換電解質組成物(2)(含1wt%化合物(1))，得到鋁離子電池(3)。

【0037】 實施例3

實施例3如實施例1所述的方式進行，除了以電解質組成物(4)(含3wt%化合物(1))置換電解質組成物(2)(含1wt%化合物(1))，得到鋁離子電池(4)。

【0038】 比較例2

比較例2如比較例1所述的方式進行，除了以電解質組成物(5)(含5wt%化合物(1))置換電解質組成物(1)(不包含化合物(1))，得到鋁離子電池(5)。

【0039】 比較例3

比較例3如比較例1所述的方式進行，除了以電解質組成物(6)(含1.5wt%化合物(2))置換電解質組成物(1)(不包含化合物(1))，得到鋁離子電池(6)。

【0040】 實施例4

首先，提供一碳紙(由碳能科技公司製造)。接著，將天然石墨粉體(產品編號為SP-1，由TED PELLA販售)與聚偏二氟乙烯(PVDF)溶於N-甲基吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone、NMP)，得到一塗

佈組成物(天然石墨粉體的濃度為10wt%)，然後將塗佈組成物塗佈於碳紙上。接著，將塗佈有天然石墨粉體的碳紙在高溫爐下進行烘烤。在120℃下烘烤8小時後，得到石墨電極。接著，將化合物(1)溶解於甲醇(methanol)中，得到雙性化合物溶液(1)(化合物(1)與甲醇的重量比為2:100)。接著，將石墨電極浸泡於雙性化合物溶液(1)中，維持10分鐘。接著，移除雙性化合物溶液(1)，並將所得的石墨電極於100℃下烘烤30分鐘，得到具有雙性化合物層(1)(厚度估測為約5.5nm)的石墨電極，得到正極(1)。其中，雙性化合物層的厚度估測方式包含將晶圓基材浸泡於雙性化合物溶液(1)中，並在烘乾後以橢偏儀量測。

【0041】 提供一厚度為0.025mm之鋁箔(由阿法埃莎(Alfa Aesar)製造)，對其進行裁切，並與鎳板(寬度為3mm，作為集電層)組合得到鋁電極。接著，提供隔離膜(玻璃濾紙(2層)、商品編號為沃特曼(Whatman) GFA)。接著，按照鋁電極、隔離膜、及正極(1)的順序排列，並以鋁塑膜將其封裝並注入電解質組成物(1)，得到鋁離子電池(7)。

【0042】 實施例 5

將化合物(1)溶解於甲醇(methanol)中，得到雙性化合物溶液(2)(化合物(1)與甲醇的重量比為5:100)。接著，將實施例4所述之石墨電極浸泡於雙性化合物溶液(2)中，維持10分鐘。接著，移除雙性化合物溶液(2)，並將所得的石墨電極於100℃下烘烤30分鐘，得到具有雙性化合物層(2)(厚度估測為約7.6nm)的石墨電極，得到正極(2)。

【0043】 提供一厚度為0.025mm之鋁箔(由阿法埃莎(Alfa Aesar)

製造)，對其進行裁切，並與鎳板(寬度為3mm，作為集電層)組合得到鋁電極。接著，提供隔離膜(玻璃濾紙(2層)、商品編號為沃特曼(Whatman) GFA)。接著，按照鋁電極、隔離膜、及正極(2)的順序排列，並以鋁塑膜將其封裝並注入電解質組成物(1)，得到鋁離子電池(8)。

【0044】 實施例 6

將化合物(1)溶解於甲醇(methanol)中，得到雙性化合物溶液(3)(化合物(1)與甲醇的重量比為10:100)。接著，將實施例4所述之石墨電極浸泡於雙性化合物溶液(3)中，維持10分鐘。接著，移除雙性化合物溶液(3)，並將所得的石墨電極於100℃下烘烤30分鐘，得到具有雙性化合物層(3)(厚度估測為約8.5nm)的石墨電極，得到正極(3)。

【0045】 提供一厚度為0.025mm之鋁箔(由阿法埃莎(Alfa Aesar)製造)，對其進行裁切，並與鎳板(寬度為3mm，作為集電層)組合得到鋁電極。接著，提供隔離膜(玻璃濾紙(2層)、商品編號為沃特曼(Whatman) GFA)。接著，按照鋁電極、隔離膜、及正極(3)的順序排列，並以鋁塑膜將其封裝並注入電解質組成物(1)，得到鋁離子電池(9)。

【0046】 鋁離子電池性質測試

首先，在充電截止電壓為2.45V、放電截止電壓為0.5V、以及電流為150mA/g的條件下，量測比較例1所述之鋁離子電池(1)、實施例2所述之鋁離子電池(3)、及比較例2所述之鋁離子電池(5)的放電比容量，結果如表1所示。

【0047】 表1

	AlCl ₃ :[EMIm]Cl (莫耳比)	化合物(1)添加量 (wt%)	放電比容量 (mAh/g)
鋁離子電池(1)	1.3:1	0	90
鋁離子電池(3)	1.3:1	1.5	100
鋁離子電池(5)	1.3:1	5	80

【0048】 由表1可得知，加入1.5wt%化合物(1)的鋁離子電池(3)其放電比容量可達100(mAh/g)，與未添加化合物(1)的鋁離子電池(1)相比，放電比容量增加了1.11倍。此外，將化合物(1)的使用量由1.5wt%增加至5wt%時，可發現所得之鋁離子電池(5)的放電比容量反而較未添加化合物(1)的鋁離子電池(1)來得低。

【0049】 充放電測試

在充電截止電壓為2.6V、放電截止電壓為0.5V、以及電流為150mA/g的條件下，對比較例1所述之鋁離子電池(1)、實施例2所述之鋁離子電池(3)、及比較例3所述之鋁離子電池(6)進行充放電測試。由結果可得知，比較例1所述之鋁離子電池(1)在充電電位大於2.5V時，出現顯示過度充電的轉折點，而上述現象即使在充放電循環圈數大於100時仍能觀察到。比較例1所呈現的充放電不穩定現象，可能是受到氯化鋁與1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯鹽在電壓約2.6V時開始分解所致。反觀實施例2所述之鋁離子電池(3)，可穩定充電至2.6V，且在充放電循環圈數大於100時並無觀察到過度反應的產生。此外，實施例1所述之鋁離子電池(2)可在2.31V至2.0V及1.95V至1.5V顯現出多個放電電壓平台。此外，比較例3所述之鋁離子電池(6)呈現出充放電

不穩定現象，可能是受到氯化鋁與1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯鹽在電壓約2.6V時開始分解所致。因此，電解質組成物(6)(含1.5wt%化合物(2))並無法提高氯化鋁與1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯鹽的分解電壓。

【0050】接著，在充電截止電壓為2.75V、放電截止電壓為0.5V、以及電流為150mA/g的條件下，對比較例1所述之鋁離子電池(1)、實施例2所述之鋁離子電池(3)、及實施例6所述之鋁離子電池(9)進行充放電測試。由結果可得知，比較例1所述之鋁離子電池(1)雖可穩定充電至2.55V，但充電電位大於2.6V時可觀察到充電曲線出現反曲點，表示鋁離子電池(1)遭受過度充電。反觀實施例2所述之鋁離子電池(3)，可穩定充電至2.75V，且充電曲線未出現反曲點。此外，實施例6所述之鋁離子電池(9)，同樣可穩定充電至2.75V，且充電曲線未出現反曲點。

【0051】接著，在充電截止電壓為3.0V、放電截止電壓為0.5V、以及電流為150mA/g的條件下，對比較例1所述之鋁離子電池(1)、實施例2所述之鋁離子電池(3)、及實施例6所述之鋁離子電池(9)進行充放電測試。由結果可得知，比較例1所述之鋁離子電池(1)於充放電過程中充電曲線持續存在過度充電的轉折點，而無法形成穩定的充電曲線，且在充放電循環圈數大於80時完全失效。反觀實施例2所述之鋁離子電池(3)，在充電至3V時顯示出穩定的充電曲線，且在充放電循環圈數大於500時仍沒有過度充電現象產生。此外，實施例2所述之鋁離子電池(3)可在2.35V至1.95V及1.87V至1.5V顯現出多個放電電壓平台。

另一方面，實施例6所述之鋁離子電池(9)，在充電至3V時顯示出穩定的充電曲線，且在充放電循環圈數大於100時仍沒有過度充電現象產生。

【0052】由上述可知，藉由添加特定比例的化合物(1)至電解質組成物中或藉由將化合物(1)附著至石墨電極，可使所得的鋁離子電池在較高的充放電電壓下抑制過度反應發生，並可改善鋁離子電池的耐高電壓特性。

【0053】請參照第3圖，係為實施例2所述之鋁離子電池(3)在充電截止電壓為3.0V、放電截止電壓為0.5V的條件下，其第50圈充放電循環及第500圈充放電循環時的充電放電電壓與比容量的關係圖。由第3圖可知實施例2所述之鋁離子電池(3)具有不錯的耐高電壓充放電穩定性，所使用的電解質並沒有劣化產生。因此，化合物(1)的添加，可提高電解質(例如包含氯化鋁與1-乙基-3-甲基咪唑鎘氯鹽的電解質)分解電壓到3.0V。

【0054】荷電保持能力測試(Capacity Retention)

以150mA/g電流充電至2.45V的條件分別量測比較例1所述之鋁離子電池(1)、實施例2所述之鋁離子電池(3)、及比較例2所述之鋁離子電池(5)的最初電容量。接著，將完全充飽電的比較例1所述之鋁離子電池(1)、實施例2所述之鋁離子電池(3)、及比較例2所述之鋁離子電池(5)在室溫環境下開路，並分別放置24小時、48小時、及96小時後，再量測上述鋁離子電池的電容量，並計算出電容量維持百分比(%) (與最初電容量相比)，結果如表2所示。

【0055】 表 2

	化合物(1)添加量(wt%)	放置24小時後之電容量維持百分比(%)	放置48小時後之電容量維持百分比(%)	放置96小時後之電容量維持百分比(%)
鋁離子電池(1)	0	79.21	74.81	62.83
鋁離子電池(3)	1.5	81.42	76.93	70.24
鋁離子電池(5)	5	79.85	75.34	64.65

【0056】 由表2可得知，加入1.5wt%化合物(1)的鋁離子電池(3)，與未添加化合物(1)的鋁離子電池(1)或添加5wt%化合物(1)的鋁離子電池(5)相比，確實表現出較高的荷電保持能力。

【0057】 接著，對比較例1所述之鋁離子電池(1)及實施例2所述之鋁離子電池(3)進行自放電電壓衰減 (self-discharge voltage attenuation)的量測，步驟如下。首先，將比較例1所述之鋁離子電池(1)及實施例2所述之鋁離子電池(3)充電至2.45V。接著，將完全充飽電的比較例1所述之鋁離子電池(1)及實施例2所述之鋁離子電池(3)在室溫環境下開路，並分別放置24小時、48小時、及96小時後，再量測上述鋁離子電池的自放電電壓衰減，結果如表3所示。

【0058】 表 3

	放置12小時後之自放電電壓衰減(V)	放置48小時後之自放電電壓衰減(V)	放置96小時後之自放電電壓衰減(V)
鋁離子電池(1)	0.183	0.281	0.385
鋁離子電池(3)	0.141	0.176	0.212

【0059】 由表3可得知，在放置96小時之後，比較例1所述鋁離子電池(1)總共下降了385mV，這相當於初始電壓(2.45V)的15.71

%。反觀實施例2所述鋁離子電池(3)，在放置96小時之後總共下降212mV，這相當於初始電壓(2.45V)的8.65%。由此可知，實施例2所述鋁離子電池(3)其放置一段時間後的電位下降幅度較比較例1所述鋁離子電池(1)明顯來得緩慢。

【0060】雖然本揭露已以數個實施例揭露如上，然其並非用以限定本揭露，任何本技術領域中具有通常知識者，在不脫離本揭露之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本揭露之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0061】

- 10 正極；
- 11 集電層；
- 12 負極；
- 13 活性材料層；
- 14 隔離膜；
- 15 雙性化合物層；
- 20 電解質組成物；
- 100 鋁離子電池。

I685489

發明摘要

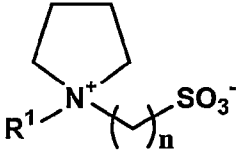
【發明名稱】鋁離子電池

Aluminum-ion battery

【中文】

本揭露提供一種鋁離子電池。鋁離子電池包含一正極；一隔離膜；一負極，其中負極以隔離膜與正極相隔；以及一電解質組成物，設置於正極與負極之間。電解質組成物包含一鹵化鋁、溶劑、

以及具有式(I)的化合物

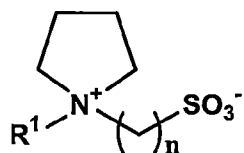


式(I)

其中， R^1 為 C_{1-8} 烷基或 C_{1-8} 氟烷基；以及， n 係2、3、4、或5。鹵化鋁與溶劑的重量總合為100重量份，且具有式(I)的化合物的重量係大於等於0.5重量份且小於5重量份。

【英文】

An aluminum-ion battery is provided. The aluminum-ion battery includes a positive electrode, a separator, a negative electrode and an electrolyte composition. The negative electrode is separated from the positive electrode by a separator. The electrolyte composition is disposed between the positive electrode and the negative electrode. The electrolyte composition includes an aluminum halide, a solvent and a compound of Formula (I)



Formula (I)

, wherein R¹ is C₁₋₈ alkyl group or C₁₋₈ fluoroalkyl group; and, n is 2, 3, 4, or 5. The sum of the aluminum halide and the solvent is 100 parts by weight. The compound of Formula (I) has a weight equal to or greater than 0.5 parts by weight and less than 5 parts by weight.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

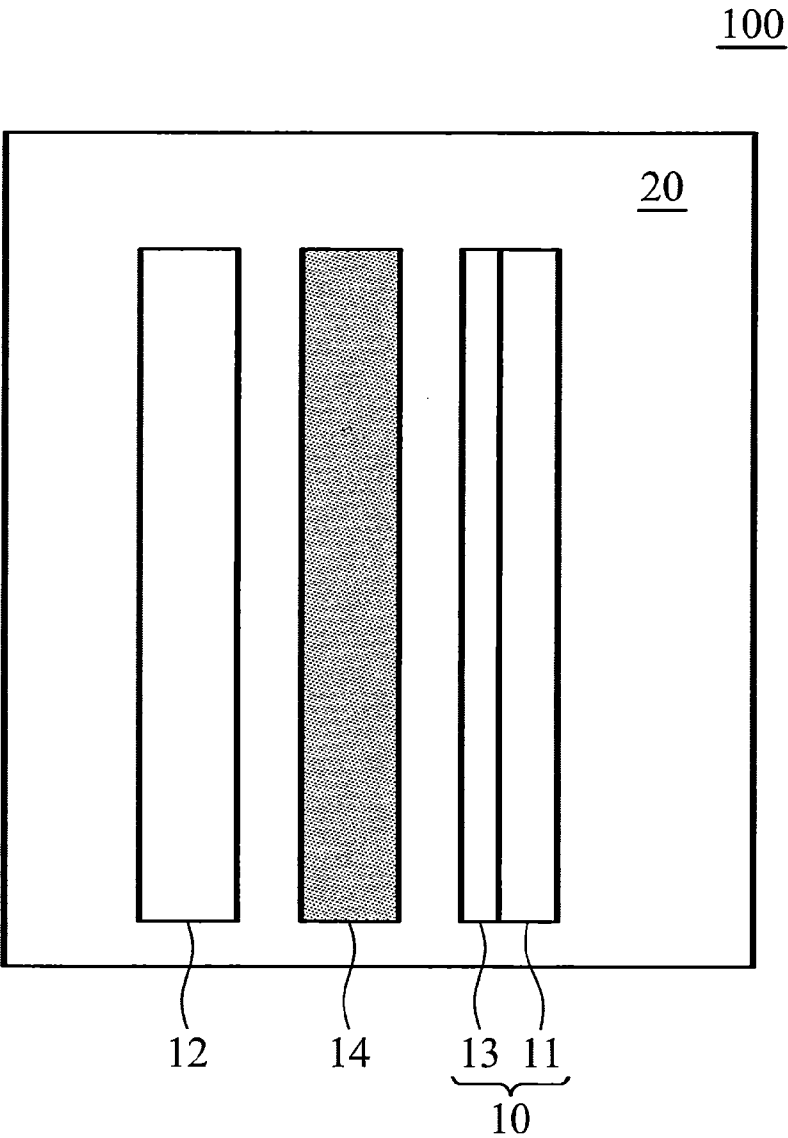
【本代表圖之符號簡單說明】：

- 10 正極；
- 11 集電層；
- 12 負極；
- 13 活性材料層；
- 14 隔離膜；
- 20 電解質組成物；
- 100 鋁離子電池。

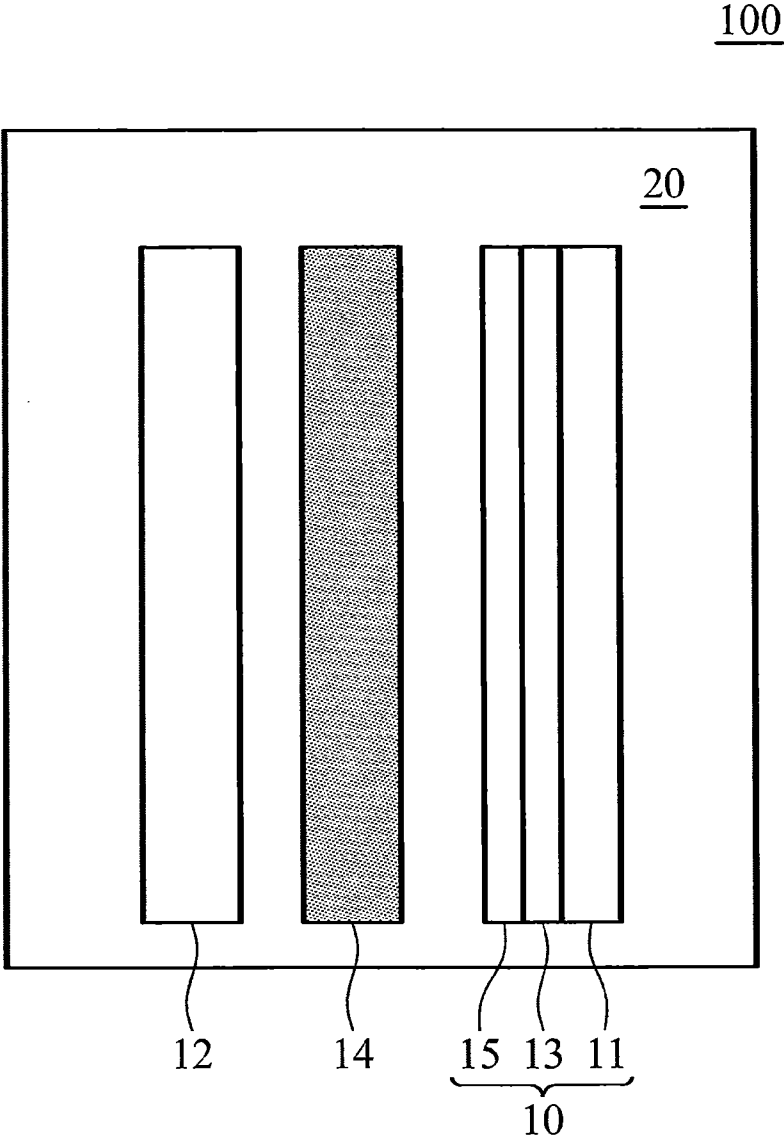
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

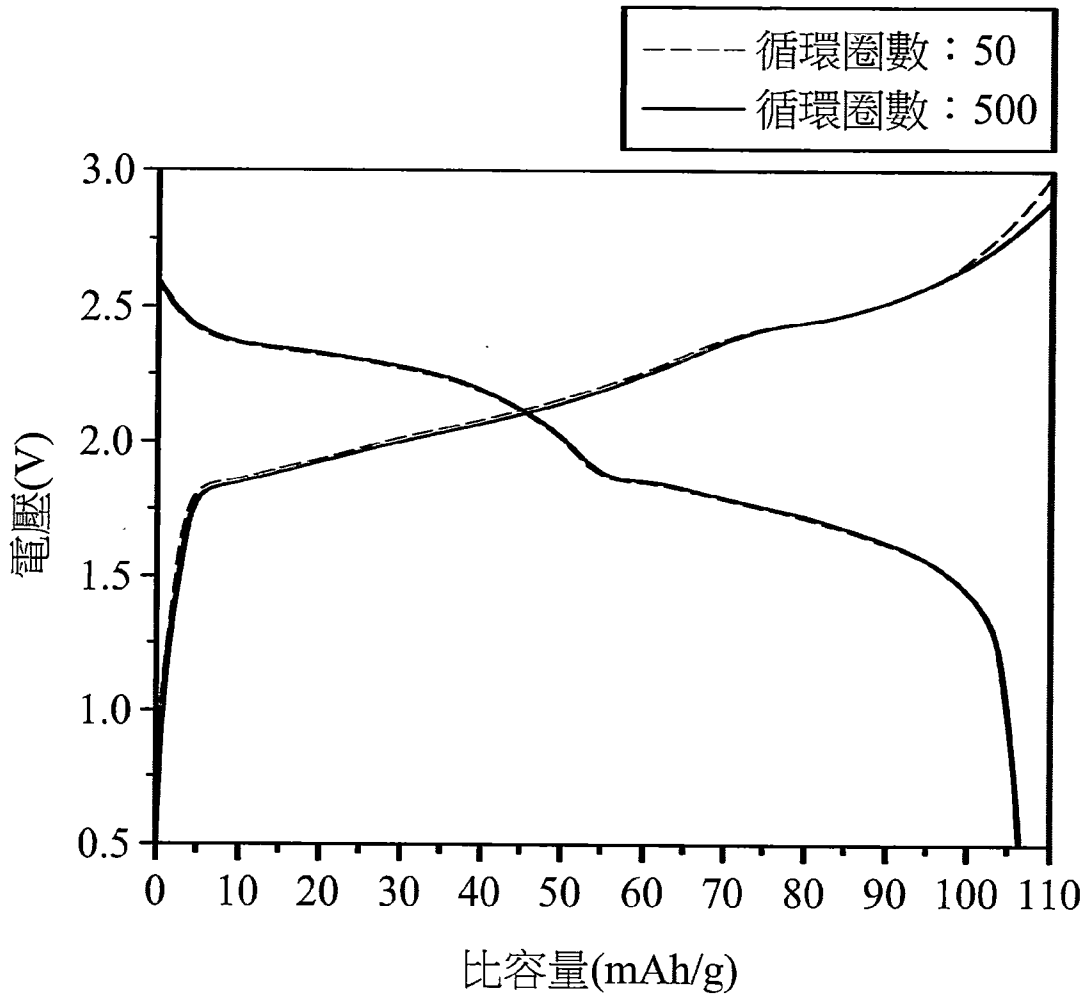
圖式



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

申請專利範圍

1. 一種鋁離子電池，包含：

一正極；

一隔離膜；

一負極，其中該負極以隔離膜與該正極相隔；以及

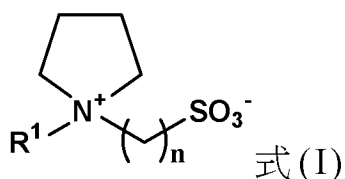
一電解質組成物，設置於該正極與該負極之間，其中該電解質組成物包含：

一鹵化鋁；

一溶劑，其中該鹵化鋁與該溶劑的重量總合為100重量份；

以及

一具有式(I)的化合物



，其中R¹為C₁₋₈烷基或C₁₋₈氟烷基；以及，n係2、3、4、或5，且該具有式(I)的化合物的重量係大於等於0.5重量份且小於5重量份。

2. 如申請專利範圍第1項所述之鋁離子電池，其中該鹵化鋁與該溶劑之莫耳比例為1:1至2.2:1。

3. 如申請專利範圍第1項所述之鋁離子電池，其中該溶劑係離子液體。

4. 如申請專利範圍第3項所述之鋁離子電池，其中該離子液體係銨氯鹽(ammonium chloride)、氮雜輪烯鎗氯鹽(azaannulenium

chloride)、氮雜噻唑鎗氯鹽(azathiazolium chloride)、苯並咪唑鎗氯鹽(benzimidazolium chloride)、苯並呋喃鎗氯鹽(benzofuranium chloride)、苯並三唑鎗氯鹽(benzotriazolium chloride)、硼雜環戊烯鎗氯鹽(borolium chloride)、膽鹼鎗氯鹽(cholinium chloride)、噌啉鎗氯鹽(cinnolinium chloride)、二氮雜二環癸烯鎗氯鹽(diazabicyclodecenium chloride)、二氮雜二環壬烯鎗氯鹽(diazabicyclononenium chloride)、二氮雜二環十一碳烯鎗氯鹽(diazabicyclo-undecenium chloride)、二噻唑鎗氯鹽(dithiazolium chloride)、呋喃鎗氯鹽(furanium chloride)、胍鎗氯鹽(guanidinium chloride)、咪唑鎗氯鹽(imidazolium chloride)、吲唑鎗氯鹽(indazolium chloride)、二氫吲哚鎗氯鹽(indolinium chloride)、吲哚鎗氯鹽(indolium chloride)、嗎啉鎗氯鹽(morpholinium chloride)、氧硼雜環戊烯鎗氯鹽(oxaborolium chloride)、氧磷雜環戊烯鎗氯鹽(oxaphospholium chloride)、噁嗪鎗氯鹽(oxazinium chloride)、噁唑鎗氯鹽(oxazolium chloride)、異噁唑鎗氯鹽(iso-oxazolium chloride)、噁噻唑鎗氯鹽(oxathiazolium chloride)、五唑鎗氯鹽(pentazolium chloride)、磷雜環戊烯鎗氯鹽(phospholium chloride)、磷鎗氯鹽(phosphonium chloride)、酞嗪鎗氯鹽(phthalazinium chloride)、哌嗪鎗氯鹽(piperazinium chloride)、哌啶鎗氯鹽(piperidinium chloride)、吡喃鎗氯鹽(pyranium chloride)、吡嗪鎗氯鹽(pyrazinium chloride)、吡唑鎗氯鹽(pyrazolium chloride)、噻嗪鎗氯鹽(pyridazinium chloride)、吡啶鎗氯鹽(pyridinium chloride)、嘧

啖鎗氯鹽(pyrimidinium chloride)、吡咯烷鎗氯鹽(pyrrolidinium chloride)、吡咯鎗氯鹽(pyrrolium chloride)、喹唑啉鎗氯鹽(quinazolinium chloride)、喹啉鎗氯鹽(quinolinium chloride)、異喹啉鎗氯鹽(iso-quinolinium chloride)、喹喔啉鎗氯鹽(quinoxalinium chloride)、硒唑鎗氯鹽(selenozolium chloride)、硫鎗氯鹽(sulfonium chloride)、四唑鎗氯鹽(tetrazolium chloride)、異噻二唑鎗氯鹽(iso-thiadiazolium chloride)、噻嗪鎗氯鹽(thiazinium chloride)、噻唑鎗氯鹽(thiazolium chloride)、噻吩鎗氯鹽(thiophenium chloride)、硫脲鎗氯鹽(thiuronium chloride)、三氮雜癸烯鎗氯鹽(triazadecenium chloride)、三嗪鎗氯鹽(triazinium chloride)、三唑鎗氯鹽(triazolium chloride)、異三唑鎗氯鹽(iso-triazolium chloride)、脲鎗氯鹽(uronium chloride)、或上述之組合。

5. 如申請專利範圍第1項所述之鋁離子電池，其中該溶劑係有機溶劑。

6. 如申請專利範圍第5項所述之鋁離子電池，其中該有機溶劑係尿素(urea)、N-甲基脲(N-methylurea)、二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide)、二甲基砜(methylsulfonylmethane)、或上述之組合。

7. 如申請專利範圍第1項所述之鋁離子電池，其中R¹係甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、叔丁基、戊基、己基、氟甲基、氟乙基、氟丙基、氟異丙基、氟正丁基、氟第二丁基、氟異丁基、氟叔丁基、氟戊基、或氟己基。

8. 如申請專利範圍第1項所述之鋁離子電池，其中該具有式(I)

的化合物係 $R^1-N^+(C_4H_9)CH_2CH_2SO_3^-$ 、 $R^1-N^+(C_4H_9)CH_2CH_2CH_2SO_3^-$ 、
 $R^1-N^+(C_4H_9)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$ 、或 $R^1-N^+(C_4H_9)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$ ，其
 中 R^1 為 C_{1-8} 烷基或 C_{1-8} 氟烷基。

9. 如申請專利範圍第1項所述之鋁離子電池，其中該具有式(I)

的化合物係 $N^+(C_4H_9)(CH_2)_nSO_3^-$ 、 $CH_3CH_2CH_2N^+(C_4H_9)(CH_2)_nSO_3^-$ 、
 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2N^+(C_4H_9)(CH_2)_nSO_3^-$ 、 $F_3C-N^+(C_4H_9)(CH_2)_nSO_3^-$ 、 $C_2F_5-N^+(C_4H_9)(CH_2)_nSO_3^-$ 、或
 $C_3F_7-N^+(C_4H_9)(CH_2)_nSO_3^-$ ，其中 n 係 2、3、4、或 5。

10. 如申請專利範圍第1項所述之鋁離子電池，其中該正極包含一集電層及一活性材料層，且該活性材料層包含一活性材料。

11. 如申請專利範圍第10項所述之鋁離子電池，其中該集電層係導電性碳基材。

12. 如申請專利範圍第11項所述之鋁離子電池，其中該導電性碳基材係碳布、碳氈、或碳紙。

13. 如申請專利範圍第10項所述之鋁離子電池，其中該活性材料係具層狀結構之碳材、釩系氧化物、或金屬硫化物。

14. 如申請專利範圍第13項所述之鋁離子電池，其中該具層狀結構之碳材係石墨、奈米碳管、石墨烯、或上述之組合。

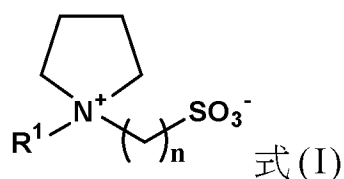
15. 如申請專利範圍第 14 項所述之鋁離子電池，其中該石墨係天然石墨、人工石墨、熱解石墨、發泡石墨、鱗片石墨、膨脹石墨、或上述材料的組合。

16. 如申請專利範圍第 1 項所述之鋁離子電池，其中該負極包含金屬或其合金。

17. 如申請專利範圍第 16 項所述之鋁離子電池，其中該金屬或其合金包含鋁、銅、鐵、鋅、銦、鎳、錫、鉻、鈮、鈦、錳、或鋇。

18. 如申請專利範圍第 1 項所述之鋁離子電池，該隔離膜係玻璃纖維、聚乙烯(polyethylene、PE)、聚丙烯(Polypropylene、PP)、不織布、木質纖維、聚醚磺樹脂(Poly(ether sulfones)、PES)、陶瓷纖維、或上述之組合。

19. 如申請專利範圍第10項所述之鋁離子電池，其中該正極更包含一雙性化合物層，配置於該活性材料層上，其中該雙性化合物層包含具有式(I)的化合物



，其中R¹為C₁₋₈烷基或C₁₋₈氟烷基；以及，n係2、3、4、或5。