

公告本

申請日期	90 年 6 月 1 日
案 號	90113390
類 別	H01M 4/60

A4
C4

510062

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	在電化學電池之電解質中作為添加劑之甲矽烷化合物
	英 文	Silane compounds as additives in electrolytes for electrochemical cells
二、發明 人	姓 名	(1) 麥克·史密特 Schmidt, Michael (2) 安崔斯·庫勒 Kuhner, Andreas (3) 戴格馬·派帝克 Petigk, Dagmar
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany (2) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany, (3) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 俄曼 Eiermann, 史卡特勒 Schuttler,
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 麥克專利有限公司 Merck Patent GmbH
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt Germany

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C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
德國 2000 年 6 月 7 日 100 27 626.1 ☒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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (1)

本發明係關於使用甲矽烷化合物作為電解質添加劑,以改善電化學電池性質。

鋰離子電池是行動應用中最有前途的系統。應用範圍由高品質電子應用(如：行動電話、攝錄像機)至用於電驅動的電動運載工具。

這些電池由陰極、陽極、隔離器和非水性電解質構成。所用陰極基本上是 $\text{Li}(\text{MnMe}_z)_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CoMe}_z)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CoNi}_x\text{Me}_z)\text{O}_2$ 或其他夾雜或插入鋰的化合物。陽極可以由鋰金屬、碳材料、石墨、石墨質碳材料或其他夾雜或插入鋰的化合物或摻雜化合物。所用電解質是含鋰鹽的溶液，如： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 或 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及它們的混合物於非質子溶劑中。

因為對於水和鋰離子電池中常用的電解質鹽 LiPF_6 的其他質子雜質之敏感性，這些電解質通常含有大量氫氟酸。除此之外，由此製法而得之電解質的 HF 濃度至少 50ppm。此外，會因加熱此系統而形成 HF 。形成的氫氟酸容易與電池的多種組份反應。

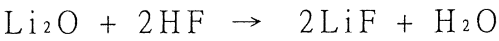
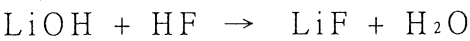
石墨電極通常覆有烷基碳酸鹽、碳酸鋰、氫氧化鋰和氧化鋰。氫氟酸與此塗層反應。發現含 LiPF_6 作為電解質鹽的電解質時，電池阻抗持續提高。其原因在於碳酸鹽塗層被附著及形成 LiF 膜。

HF 根據下列反應式與塗層反應：



經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (2)



相對於原始塗層，含 LiF 的膜極差，Li 離子可穿透。

以前的技術提出添加會與 HF 反應的添加劑，藉此防止 LiF 膜之形成。

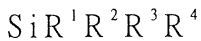
文獻中曾提出許多用於鋰離子電池的添加劑。因此，例如，三丁基鋰作為 HF 捕集劑。此添加劑極有效地降低 HF 含量，但其對電化學氧化反應不穩定。其於相對 Li/Li⁺ 高於約 3.5 伏特時會不可逆地分解。

JP 08321311 中，多種乙酸鹽和草酸鹽及甲矽烷作為添加劑。它們在陽極上形成層，據稱藉此防止電解質和陽極之間的反應。

相對於以前的技術，本發明並非移除電解質中的 HF 或者形成新的膜。取而代之的，新的出發點針對溶解已形成的氟化鋰並藉此穩定電池阻抗。

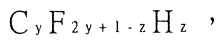
因此，本發明的目的是要提出添加劑，其平衡電解質上的膜之形成並具有夠高的電化學穩定性。

藉由使用其式如下的化合物作為添加劑而達到本發明之目的：



其中，

R¹-R⁴ 分別是 H，



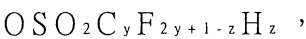
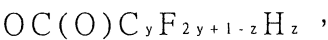
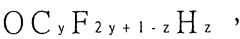
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (3)



其中的 $1 \leq x \leq 6$, $1 \leq y \leq 8$ 且 $0 \leq z \leq 2y+1$, 且

R^1 - R^4 相同或相異 , 分別是芳環(選自苯基和萘基) , 其可以是未經取代或經 F 、 $\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ 或 $\text{OC}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ 、 $\text{OC}(\text{O})\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ 、 $\text{OSOC}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ 、 $\text{N}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1-z}\text{H}_z)_2$ 單取代或多取代 , 或

雜環狀芳環 , 選自吡啶基、吡唑基和嘧啶基 , 其可以是經 F 、 $\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ 或 $\text{OC}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ 、 $\text{OC}(\text{O})\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ 、 $\text{OSO}_2\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ 、 $\text{N}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1-z}\text{H}_z)_2$ 單取代或多取代。此甲矽烷化合物作為含括溶解於非質子溶劑中之含鋰的無機電解質鹽或含鋰的有機電解質鹽的電解質添加劑。

此甲矽烷化合物溶解於電化學電池(以非水性鋰蓄電池為佳)常用的電解質中。

已經發現四配位的甲矽烷化合物(特別是四甲氧基甲矽烷、乙基三乙酸基甲矽烷、二苯基甲氧基甲矽烷、二氟二苯基甲矽烷和三乙基甲矽烷基氟甲磺酸鹽)是電化學電池之適合的添加劑。

(訝異地發現到：甲矽烷化合物能夠在有機非質子溶劑中溶解 LiF 至高濃度。根據本發明所用的添加劑能夠防止在電解質上形成 LiF 膜。此有助於電池阻抗之穩定)。

(添加劑具良好電化學穩定性。已經發現到甲矽烷化合物的氧化穩定性高至足以用於電化學電池，特別是鋰離子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (4)

電池)

此甲矽烷化合物可用於包含慣用電解質鹽的電解質中。
適當的電解質鹽有，如：選自 LiPF_6 ， LiBF_4 ， LiClO_4 ， LiAsF_6 ， LiCF_3SO_3 ， $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 或 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及它們的混合物者。

此電解質可進一步包含有機異氰酸鹽 (DE 199 44 603) 以降低水含量。

亦可以有其式如下的化合物存在 (DE 9941566)：



其中，

Kt 是 N，P，As，Sb，S，Se，

A 是 N，P，P(O)，O，S，S(O)， SO_2 ，As，As(O)，Sb，Sb(O)，

R^1 ， R^2 和 R^3 相同或相異，分別是 H，鹵素，經取代和 / 或未經取代的烷基 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ，具 1-18 個碳原子和一或多個雙鍵之經取代和 / 或未經取代之鏈烯基，具 1-18 個碳原子和一或多個三鍵之經取代和 / 或未經取代之鏈炔基，經取代和 / 或未經取代的環烷基 $\text{C}_m\text{H}_{2m-1}$ ，單一和多取代和 / 或未經取代的苯基，經取代和 / 或未經取代的雜芳基，其中，

A 可以任何位置含括於 R^1 、 R^2 和 / 或 R^3 中，

Kt 可以含括於環狀或雜環狀環中，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

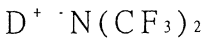
訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

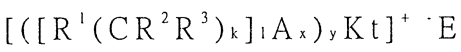
五、發明說明 (5)

與 Kt 連接的基團可以相同或相異，其中，
n 是 1-18，
m 是 3-7，
k 是 0 或 1-6，
l 是 1 或 2(x=1 時)和 1(x=0 時)，
x 是 0 或 1，
y 是 1-4。這些化合物之製法包含使其式如下的鹼金屬

鹽



其中，D⁺選自鹼金屬，與通式如下的鹽於極性有機溶劑中反應



其中，

Kt，A，R¹，R²，R³，k，l，x和y如前面所定義者，而
E = F⁻，Cl⁻，Br⁻，I⁻，BF₄⁻，ClO₄⁻，AsF₆⁻，SbF₆⁻ 或 PF₆⁻。

根據本發明所用化合物亦可存在於包含如下化合物的電解質中

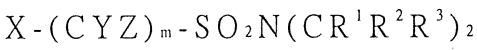
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (6)



其中，

X 是 H，F，Cl，C_nF_{2n+1}，C_nF_{2n-1}，
(SO₂)_k(NCR¹R²R³)₂，
Y 是 H，F，Cl，
Z 是 H，F，Cl，
R¹，R²和 R³是 H 和 / 或烷基，氟烷基，環烷基，
m 是 0-9，當 X=H 時，m ≠ 0，
n 是 1-9，
k 是 0(m=0 時)或 1(m=1-9 時)，

其藉由使部分氟化或全氟化的烷基磺醯氟與二甲胺於有機溶劑中進行反應而製得(DE 199 466 73)。

也可以使用包含其式如下之錯合鹽(DE 199 51 804)的電解質



其中，

x，y 是 1，2，3，4，5 或 6
M^{x+} 是金屬離子
E 是路易士酸，選自 BR¹R²R³，AlR¹R²R³，
PR¹R²R³R⁴R⁵，AsR¹R²R³R⁴R⁵和 VR¹R²R³R⁴R⁵，
R¹至 R⁵相同或相異，必要時彼此以單鍵或雙鍵連接，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (7)

可以分別或併為

鹵素 (F , Cl , Br) ,

烷基或烷氧基 (C₁至 C₈) , 其可被 F , Cl , Br 部分或完全取代 ,

芳族環 , 必要時可經由氧連接 , 選自苯基 , 萘基 , 蔥基和菲基 , 其可以是未經取代或被烷基 (C₁至 C₈)或 F , Cl , Br 單取代至六取代 ,

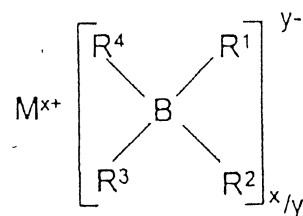
芳族雜環狀環 , 必要時可經由氧連接 , 選自吡啶基 , 吡唑基和嘧啶基 , 其可以是未經取代或被烷基 (C₁至 C₈)或 F , Cl , Br 單取代至六取代 ,

Z 是 OR⁶ , NR⁶R⁷ , CR⁶R⁷R⁸ , OSO₂R⁶ , N(SO₂R⁶)(SO₂R⁷) , C(SO₂R⁶)(SO₂R⁷)(SO₂R⁸)或 OCOR⁶ , 其中 ,

R⁶至 R⁸相同或相異 , 必要時可藉單或雙鍵彼此連接 , 分別或併為

氫原子或如 R¹至 R⁵定義者 , 其藉由使適當的硼或磷路易士酸溶劑加合物與鋰或四烷基銨鹽亞胺、甲烷化物 (methanide)或三氟甲酸鹽 (triflate)反應而製得。

也可以有通式如下的硼酸鹽 (DE 199 59 722)存在



其中 :

M 是金屬離子或四烷基銨離子 ,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

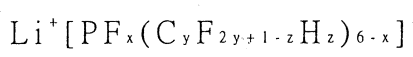
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (8)

x , y 是 1 , 2 , 3 , 4 , 5 或 6 ,

R¹ 至 R⁴ 是相同或不同的烷氧基或羧基 (C₁-C₈) , 其可藉單或雙鍵彼此直接連接。這些硼酸鹽係藉由使四烷氧基硼酸鋰或烷氧化鋰和硼酸酯於非質子溶劑中之 1 : 1 混合物與適當羥基或羧基化合物以 2 : 1 或 4 : 1 比例反應而製得。

根據本發明所用化合物亦可用於包含其式如下之氟烷基磷酸鋰的電解質



其中 ,

$$1 \leq x \leq 5$$

$$3 \leq y \leq 8$$

$$0 \leq z \leq 2y+1$$

配位基 (C_yF_{2y+1-z}H_z) 可以相同或相異 , 但不含括其式如下之化合物 ,



其中 , a 是 2 至 5 的整數 , b=0 或 1 , c=0 或 1 , d=2 , 而 e 是 1 至 4 的整數 , 但 b 和 c 不同時為 0 , a+e 的和是 6 , 配位基 (CH_bF_c(CF₃)_d) 可以相同或相異 (DE 100 089 55) 。製備氟烷基磷酸鋰的方法包含 : 下列化合物中之至少一者在氟化氫中因電解而氟化 ,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

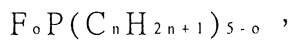
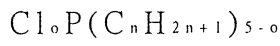
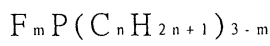
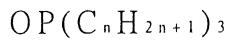
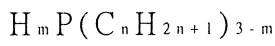
裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

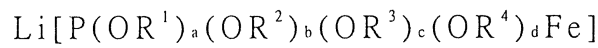
五、發明說明 (9)



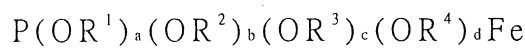
其中， $0 < m < 2$ ， $3 < n < 8$ ， 而 $0 < o < 4$ ，

所得氟化產物混合物藉萃取、相分離和 / 或蒸餾而分離，所得氟化烷基磷烷(phosphorane)與氟化鋰於無濕氣的情況下，在非質子溶劑或溶劑混合物中反應，以慣用方法純化和分離所得的鹽。

根據本發明使用的化合物亦可用於包含其式如下的鹽的電解質中



其中， $0 < a+b+c+d \leq 5$ ， $a+b+c+d+e=6$ ， R^1 至 R^4 分別是烷基，芳基或雜芳基， R^1 至 R^4 中的至少兩者可以藉由單或雙鍵直接彼此連接(DE 100 16 801)。這些化合物藉由使通式如下的磷(V)化合物



其中， $0 < a+b+c+d \leq 5$ ， $a+b+c+d+e=5$ ， R^1 至 R^4 如前面所定

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

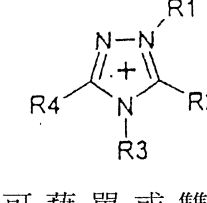
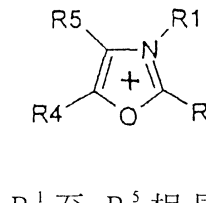
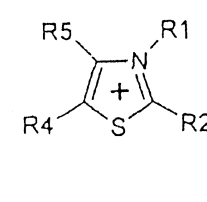
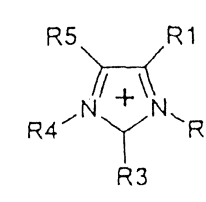
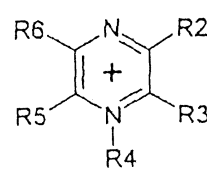
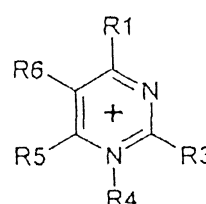
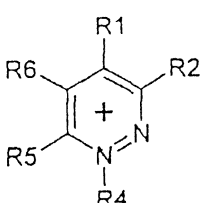
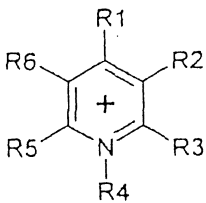
義者，與氟化鋰在有機溶劑存在時反應而製得。

其式如下的離子性液體亦可存在於電解質中



其中，

K^+ 是選自如下的陽離子



其中， R^1 至 R^5 相同或相異，可藉單或雙鍵直接彼此連接成，分別是或併成：

- H，
- 鹵素，
- 烷基(C_1 至 C_8)，其可經其他基團(以 F、Cl、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

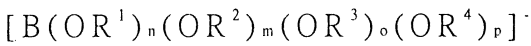
訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (11)

$N(C_nF_{2n+1-x}H_x)_2$ 、 $O(C_nF_{2n+1-x}H_x)$ 、 $SO_2(C_nF_{2n+1-x}H_x)$ 、 $C_nF_{2n+1-x}H_x$ 爲佳，其中， $1 < n < 6$ ， $0 < x \leq 13$ 部分或完全取代，

A 是其式如下的陰離子



其中， $0 \leq n, m, o, p \leq 4$ 且 $m+n+o+p=4$

其中， R^1 至 R^4 兩兩相同或相異，可藉單或雙鍵直接連接，各者分別是或合併爲

芳族環，選自苯基、萘基、蔥基或菲基，其可經 $C_nF_{2n+1-x}H_x$ (其中， $1 < n < 6$ 且 $0 < x \leq 13$)或鹵素(F、Cl、Br)單或多取代，

芳族雜環，選自吡啶基、吡唑基或嘧啶基，其可經 $C_nF_{2n+1-x}H_x$ (其中， $1 < n < 6$ 且 $0 < x \leq 13$)或鹵素(F、Cl、Br)單或多取代，或

烷基(C_1 至 C_8)，其可經其他基團(以 F、Cl、 $N(C_nF_{2n+1-x}H_x)_2$ 、 $O(C_nF_{2n+1-x}H_x)$ 、 $SO_2(C_nF_{2n+1-x}H_x)$ 、 $C_nF_{2n+1-x}H_x$ 爲佳，其中， $1 < n < 6$ ， $0 < x \leq 13$)部分或完全取代，

或者 OR^1 至 OR^4 各者分別是或合併成

芳族或脂族羧基、二羧基、氧磺醯基或氧羰基，其可經其他基團(以 F、Cl、 $N(C_nF_{2n+1-x}H_x)_2$ 、 $O(C_nF_{2n+1-x}H_x)$ 、 $SO_2(C_nF_{2n+1-x}H_x)$ 、 $C_nF_{2n+1-x}H_x$ 爲佳，其中， $1 < n < 6$ ， $0 < x \leq 13$)部分或完全取代(DE 100 265 65)。也可以有離子性液體 K^+A^- 存在，其中的 K^+ 如前面所定義者，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

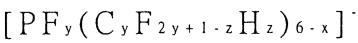
裝

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (12)

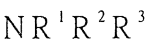
A⁻ 是其式如下的離子



其中， $1 \leq x \leq 6$ ， $1 \leq y \leq 8$ 且 $0 \leq z \leq 2y+1$

(DE 100 279 95)。

根據本發明使用的化合物亦可存在於包含其式如下之化合物的電解質中



其中， R^1 和 R^2 分別是 H， $C_yF_{2y+1-z}H_z$ 或 $(C_nF_{2n-m}H_m)X$ ，其中，X 是芳族或雜環狀基團，而

R^3 是 $(C_nF_{2n-m}H_m)Y$ ，其中的 Y 是雜環狀基團，或 $(C_oF_{2o-p}H_p)Z$ ，其中的 Z 是芳族基團，而

n，m，o，p，y 和 z 滿足下列條件：

$$0 \leq n \leq 6，$$

$$0 \leq m \leq 2n，$$

$$2 \leq o \leq 6，$$

$$0 \leq p \leq 2o，$$

$$1 \leq y \leq 8 \text{ 且}$$

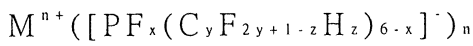
$$0 \leq z \leq 2y+1，$$

以降低電化學電池中之非質子電解質系統中的酸含量

。

五、發明說明 (13)

本發明之化合物亦可用於包含其式如下之氟烷基磷酸鹽的電解質中，



其中，

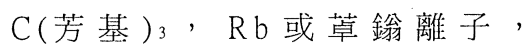
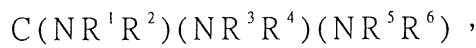
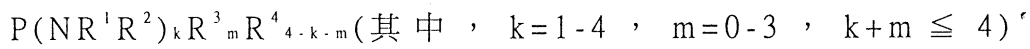
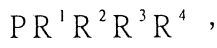
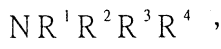
$$1 \leq x \leq 6$$

$$1 \leq y \leq 8$$

$$0 \leq z \leq 2y+1$$

$$1 \leq n \leq 3, \text{ 且}$$

M^{n+} 是一價至三價陽離子，特別是：



其中， R^1 至 R^8 分別是H，烷基和芳基(C_1 - C_8)，其可經F、Cl或Br部分取代，

但 M^{n+} 不是 Li^+ ， Na^+ ， Cs^+ ， K^+ 和 Ag^+ 。這些氟烷基磷酸鹽可藉由使磷烷與氟或金屬氟烷基磷酸鹽與氟或氯於有機非質子溶劑中反應而得(DE 100 388 58)。

此電解質亦可包含含下列物種之混合物

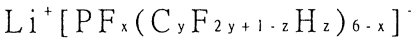
a) 至少一種其式如下的氟烷基磷酸鋰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)



其中，

$$1 \leq x \leq 5$$

$$1 \leq y \leq 8$$

$$0 \leq z \leq 2y+1$$

配位基 $(\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z)$ 可以相同或相異，及

b) 至少一種聚合物 (DE 100 58 264)。

電解質中亦可以有其式如下的肆氟烷基硼酸鹽存在



其中，

M^{n+} 是一價、二價或三價陽離子，

各個配位基 R 相同且各者是 $(\text{C}_x\text{F}_{2x+1})$ ，其中， $1 \leq x \leq 8$

而 $n=1, 2$ 或 3 (DE 100 558 11) 亦可存在於電解質中。

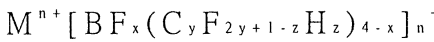
此用以製備肆氟烷基硼酸鹽的方法包含藉由與至少一種氟

化劑於至少一種溶劑中反應而將至少一種式為

$\text{M}^{n+}([\text{B}(\text{CN})_4]^-)_n$ (其中， M^{n+} 和 n 如前面所定義者) 的化合物加

以氟化及藉慣用方法純化和分離所得氟化物。

此電解質亦可包含其式如下的硼酸鹽



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

其中，

$$1 < x < 3$$

$$1 \leq y \leq 8$$

$$0 \leq z \leq 2y+1$$

M 是一價至三價陽離子 ($1 \leq n \leq 3$)，但非鉀和鋇，
特別是：

Li，

$NR^1R^2R^3R^4$ 、 $PR^5R^6R^7R^8$ 、 $P(NR^5R^6)_kR^7_mR^8_{4-k-m}$ (其中，
 $k=1-4$ ， $m=0-3$ 而 $k+m \leq 4$)或者

$C(NR^5R^6)(NR^7R^8)(NR^9R^{10})$ ，其中，各個 R^1 至 R^4 是
 $C_yF_{2y+1-z}H_z$ 而各個 R^5 至 R^{10} 是 H 或 $C_yF_{2y+1-z}H_z$ ，或者

芳族雜環陽離子，特別是含氮和 / 或含氧和 / 或含硫
的芳族雜環陽離子 (DE 101 031 89)。用以製備這些化合物的
方法包含：

a)使 BF_3 溶劑錯合物於冷卻時與烷基鋰以 1 : 1 反應，
緩慢溫熱此混合物，之後移除大部分溶劑，之後濾出固體
並以適當溶劑清洗，或者

b)使鋰鹽於適當溶劑中與 $B(CF_3)_3$ 鹽以 1 : 1 反應，於
提高溫度攪拌此混合物，移除溶劑之後，反應混合物與非
質子非水性溶劑 (以用於電化學電池的溶劑為佳) 摻合並加以
乾燥，或者

c)使 $B(CF_3)_3$ 鹽以 1 : 1 至 1 : 1.5 與鋰鹽在水中於提
高溫度反應，於沸點加熱此混合物 0.5 至 2 小時，移除水並
使反應混合物與非質子非水性溶劑 (以用於電化學電池的溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

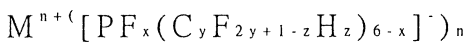
裝

訂

五、發明說明 (16)

劑為佳)摻合並加以乾燥。

此電解質鹽亦可以含有其式如下的氟烷基磷酸鹽



其中，

M^{n+} 是一價、二價或三價陽離子，

$$1 \leq x \leq 5$$

$$1 \leq y \leq 8$$

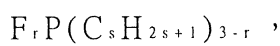
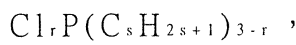
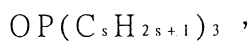
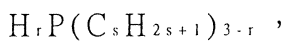
$0 \leq z \leq 2y+1$ ， $n=1, 2$ 或 3 ，各個配位子 $(C_yF_{2y+1-z}H_z)$ 相同或相異，但氟烷基磷酸鹽中的 M^{n+} 不是鋰陽離子，且不包括下列鹽

$M^+([PF_4(CF_3)_2]^-)$ ，其中， $M^+=Cs^+$ ， Ag^+ 或 K^+ ，

$M^+([PF_4(C_2F_5)_2]^-)$ ，其中， $M^+=Cs^+$ ，

$M^+([PF_3(C_2F_5)_3]^-)$ ，其中， $M^+=Cs^+$ ， K^+ ， Na^+ 或對-
 $Cl(C_6H_4)N_2^+$ ，

$M^+([PF_3(C_3F_7)_3]^-)$ ，其中， $M^+=Cs^+$ ， K^+ ， Na^+ ，對-
 $Cl(C_6H_4)N_2^+$ 或對- $O_2N(C_6H_4)N_2^+$ (DE 100 558 12)。用以製備這些氟烷基磷酸鹽化合物的方法包含：藉由在氟氫中水解而將至少一種其式如下的化合物加以氟化，



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (17)

$\text{Cl}_t\text{P}(\text{C}_s\text{H}_{2s+1})_{5-t}$ 和 / 或

$\text{F}_t\text{P}(\text{C}_s\text{H}_{2s+1})_{5-t}$,

其中 ,

$$0 \leq r \leq 2$$

$$3 \leq s \leq 8$$

$$0 \leq t \leq 4 ,$$

分餾所得氟化產物之混合物並使所得氟化烷基磷烷在非質子溶劑或溶劑混合物中與式 $\text{M}^{n+}(\text{F}^-)_n$ (其中 , M^{n+} 和 n 如前面所定義者) 化合物於無水氣時反應 , 藉慣用方法純化及分離所得氟烷基磷酸鹽。

根據本發明使用的化合物亦可用於陽極材料其由經塗覆的金屬核心(選自 Sb 、 Bi 、 Cd 、 In 、 Pb 、 Ga 和錫或它們的合金)構成的電化學電池之電解質(DE 100 16 024)中。製備此陽極材料的方法包含

製備金屬或合金核心於伸己四肢中之懸浮液或溶膠 , 以 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 烴將此懸浮液加以乳化 ,

使乳液沉澱於金屬或合金核心上 , 及

藉由加熱此系統地將金屬氫氧化物或氧氫氧化物轉化成相關氧化物。

根據本發明所用化合物亦可用於陰極包含慣用鋰夾雜和插入化合物的電化學電池或陰極材料由經一或多種金屬氧化物塗覆之鋰混合氧化物顆粒(DE 199 22 522)構成之電化學電池的電解質中。它們亦可由經一或多種聚合物塗覆的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18)

鋰混合氧化物顆粒 (DE 199 46 066) 構成，其得自：使顆粒懸浮於溶劑中，之後濾出經塗覆的顆粒，乾燥及視情況地加以鍛燒。根據本發明所用化合物可以類似地用於陰極由經一或多層鹼金屬化合物和金屬氧化物塗覆的鋰混合氧化物顆粒構成的系統 (DE 100 14 884) 中。這些材料的製法包含：使顆粒懸浮於有機溶劑中，添加懸浮於有機溶劑中的鹼金屬鹽化合物，使懸浮液與水解溶液摻合，之後過濾，乾燥及鍛燒此經塗覆的顆粒。類似地，根據本發明所用化合物可用於陽極材料包含經摻雜之氧化錫 (DE 100 257 61) 的系統中。此陽極材料製自：

- a) 使氯化錫溶液與尿素摻合，
- b) 使此溶液與伸己四胺和適當摻雜化合物摻合，
- c) 所得溶膠於石油醚中乳化，
- d) 清洗所得凝膠及藉抽氣過濾所得凝膠，及
- e) 對凝膠施以乾燥和熱處理。

類似地，根據本發明所用化合物可用於陽極材料包含經還原之氧化錫的系統 (DE 100 257 62) 中。此陽極材料製自：

- a) 使氯化錫溶液與尿素摻合，
- b) 使此溶液與伸己四胺和適當摻雜化合物摻合，
- c) 所得溶膠於石油醚中乳化，
- d) 清洗所得凝膠及藉抽氣過濾所得凝膠，
- e) 對凝膠施以乾燥和熱處理，及
- f) 以具還原力的氣流在此氣體通過的爐中處理所得的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

SnO₂。

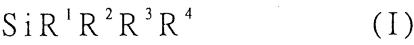
據此，本發明提出一種用於非水性電化學電池(以鋰蓄電池為佳)的電解質，藉由添加特定添加劑，其效能獲得改善，如：儘可能減少 LiF 膜之形成並相對地減少阻抗。

現將以一般實例說明本發明。

檢視氟化鋰溶解度

以電解質計之 0.01 至 10 重量 %LiF 加至選自 EC、DMC、PC、DEC、EC、PC、BC、VC、環戊酮、伸丁礬、DMS、3-甲基-1,3-噁唑烷-2-酮、DMC、DEC、 γ -丁內酯、EMC、MPC、BMC、EPC、BEC、DPC、1,2-二乙氧基甲烷、THF、2-甲基四氫呋喃、1,3-二噁烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯及它們的混合物之溶劑混合物中。於室溫攪拌此懸浮液。

為便於比較，同時以 0.01 至 10 重量 % (以 0.1 至 5 重量 % 為佳) 式 (I) 表示的甲矽烷製得相同溶液：



其中，

$\text{R}^1\text{-R}^4$ 分別是 H，

$\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ ，

$\text{OC}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ ，

$\text{OC}(\text{O})\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ ，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

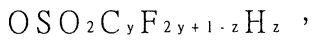
訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (20)



其中的 $1 \leq x \leq 6$, $1 \leq y \leq 8$ 且 $0 \leq z \leq 2y+1$, 且

R^1-R^4 相同或相異 , 分別是芳環(選自苯基和萘基) , 其可以是未經取代或經 F 、 $C_yF_{2y+1-z}H_z$ 或 $OC_yF_{2y+1-z}H_z$ 、 $OC(O)C_yF_{2y+1-z}H_z$ 、 $OSOC_yF_{2y+1-z}H_z$ 、 $N(C_nF_{2n+1-z}H_z)_2$ 單取代或多取代 , 或

雜環狀芳環 , 選自吡啶基、吡啶基和嘧啶基 , 其可以是經 F 、 $C_yF_{2y+1-z}H_z$ 或 $OC_yF_{2y+1-z}H_z$ 、 $OC(O)C_yF_{2y+1-z}H_z$ 、 $OSO_2C_yF_{2y+1-z}H_z$ 、 $N(C_nF_{2n+1-z}H_z)_2$ 單取代或多取代。特別佳者是使用選自包含四甲氧基甲矽烷、乙基三乙酸基甲矽烷、二苯基甲氧基甲矽烷、二氟二苯基甲矽烷和三乙基甲矽烷基氟甲磺酸酯的化合物。於室溫攪拌此懸浮液。

此甲矽烷將氟化鋰溶解至不同程度。

下列實例說明本發明 , 但不欲限制本發明。

實例

實例 1

有或無 Si 添加劑時 , LiF 於 EC 中之溶解度

0.5 或 1.0 莫耳 / 升 LiF 加至 500 毫升 EC/DMC(1 : 1)中。此懸浮液於室溫攪拌 24 小時。這兩個情況中 , LiF 未溶解。

欲定出甲矽烷化合物之影響 , 各者添加等莫耳的甲矽烷之後重覆試驗。附表 1 列出所得結果。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (21)

附表 1

甲矽烷化合物	0.5 莫耳 / 升 LiF	0.1 莫耳 / 升 LiF
四甲氧基甲矽烷	+	o
乙基三乙酸基甲矽烷	++	+
二苯基甲氧基甲矽烷	++	+
二氟二苯基甲矽烷	++	++
三乙基甲矽烷基氟甲磺酸酯	++	++

- o : 稍有沉澱
+ : 無沉澱
++ : 無沉澱 , LiF 迅速溶解

四甲氧基甲矽烷、乙基三乙酸基甲矽烷、二苯基甲氧基甲矽烷、二氟二苯基甲矽烷和三乙基甲矽烷基氟甲磺酸酯能夠溶解 LiF , 二氟二苯基甲矽烷和三乙基甲矽烷基氟甲磺酸酯特別有效。

實例 2

甲矽烷之氧化穩定性

在有鉑工作驗極、鋰平衡電極和鋰參考電極之試驗用的電池中，由各情況得到 5 個環伏譜。此處，電壓先由平衡電壓以 10 毫伏特 / 秒的速率提高至相對於 Li/Li⁺6.0 伏特，之後回到平衡電壓。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

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 (22)

所用電解質是 LiPF₆ 於 EC/DMC 中之 1m 溶液，各者含有 5% 甲矽烷添加劑。附表 2 列出所得結果。附圖 1 是使用乙基三乙酸基甲矽烷作為添加劑所得的環伏譜。

附表 2

甲矽烷化合物	相對於 Li/Li ⁺ 的 E _{ox}
四甲氧基甲矽烷	4.4 伏特
乙基三乙酸基甲矽烷	5.3 伏特
二苯基甲氧基甲矽烷	4.8 伏特
二氟二苯基甲矽烷	5.5 伏特
三乙基甲矽烷基氟甲磺酸酯	5.2 伏特

所有的甲矽烷均具有用於電化學電池的足夠穩定性。

實例 3

石墨和 LiMn₂O₄ 於含甲矽烷的電解質中之可循環性

在電壓穩定條件下，在具鋰平衡電極和石墨或 LiMn₂O₄ 工作電極的半電池中，於室溫和 60 °C 進行循環試驗。

此處，1% 各種甲矽烷添加劑加至由 1 莫耳 / 升 LiPF₆ 於 EC : DEC : DMC (2 : 1 : 2) 構成的電解質中。

附圖 2-7 是於 60 °C、得到的循環試驗結果，附圖 2 和 3 是由無添加劑的電解質得到的結果，其用於比較。

添加甲矽烷可改善電極的可循環性 (以循環產率和循環穩定性表示)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23

圖式的簡單說明

圖 1 是使用乙基三乙酸基甲矽烷作為添加劑所得的環伏譜。

圖 2 至圖 7 均是在 60℃ 所得到的循環試驗結果。其中，圖 2 和圖 3 是由無添加劑的電解質所得到的結果，其係用作於比較。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 在電化學電池之電解質中作為添加劑之甲矽烷化合物)

本發明係關於使用甲矽烷化合物作為電解質添加劑以改善電化學電池性質。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

Silane compounds as additives in electrolytes for electrochemical cells

The invention relates to the use of silane compounds as additives in electrolytes for improving the properties of electrochemical cells.



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

91.6.17 修正
年 月 日 補充

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

附 件 一 A：第 9 0 1 1 3 3 9 0 號 專 利 申 請 案

中 文 申 請 專 利 範 圍 修 正 本

民 國 9 1 年 6 月 修 正

1 . 一 種 由 含 鋰 的 無 機 電 解 質 鹽 或 含 鋰 的 有 機 電 解 質 鹽 溶 解 於 非 質 子 溶 劑 中 構 成 的 電 解 質 ， 其 特 徵 在 於 其 包 含 至 少 一 種 甲 矽 烷 化 合 物 作 為 添 加 劑 。

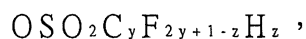
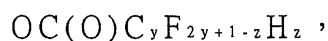
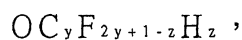
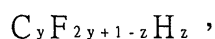
2 . 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 之 電 解 質 ， 其 中 ， 添 加 劑 選 自 四 配 位 的 甲 矽 烷 化 合 物 。

3 . 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 或 2 項 之 電 解 質 ， 其 中 ， 添 加 劑 是 其 式 如 下 的 甲 矽 烷 化 合 物



其 中 ，

$\text{R}^1\text{-R}^4$ 分 別 是 H ，



其 中 的 $1 \leq x \leq 6$, $1 \leq y \leq 8$ 且 $0 \leq z \leq 2y+1$, 且

$\text{R}^1\text{-R}^4$ 相 同 或 相 異 ， 分 別 是 芳 環 (選 自 苯 基 和 萘 基) ， 其 可 以 是 未 經 取 代 或 經 F 、 $\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ 或 $\text{OC}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ 、 $\text{OC}(\text{O})\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ 、 $\text{OSOC}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$ 、 $\text{N}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1-z}\text{H}_z)_2$ 單 取 代 或 多 取 代 ， 或

(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)

六、申請專利範圍

雜環狀芳環，選自吡啶基、吡唑基和嘧啶基，其可以是經 F、 $C_yF_{2y+1-z}H_z$ 或 $OC_yF_{2y+1-z}H_z$ 、 $OC(O)C_yF_{2y+1-z}H_z$ 、 $OSO_2C_yF_{2y+1-z}H_z$ 、 $N(C_nF_{2n+1-z}H_z)_2$ 單取代或多取代。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之電解質，其中，添加劑選自四甲氧基甲矽烷、乙基三乙酸基甲矽烷、二苯基甲氧基甲矽烷、二氟二苯基甲矽烷和三乙基甲矽烷基氟甲磺酸酯。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之電解質，其中，電解質中的添加劑濃度由 0.01 至 10 重量 %。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之電解質，其中，電解質中的添加劑濃度由 0.1 至 5 重量 %。

7.一種包含陰極、陽極、分隔器和電解質的電化學電池，其特徵在於其包含如申請專利範圍第 1 至 6 項中任何一項之電解質。

8.一種如下式的甲矽烷化合物



其中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 如前面所定義者，其係用於電化學電池、電池和鋰蓄電池作為添加劑。

9.如申請專利範圍第 8 項之甲矽烷化合物，其係用於溶解氟化鋰。

10.如申請專利範圍第 8 項之甲矽烷化合物，其係與其他鋰鹽併用。

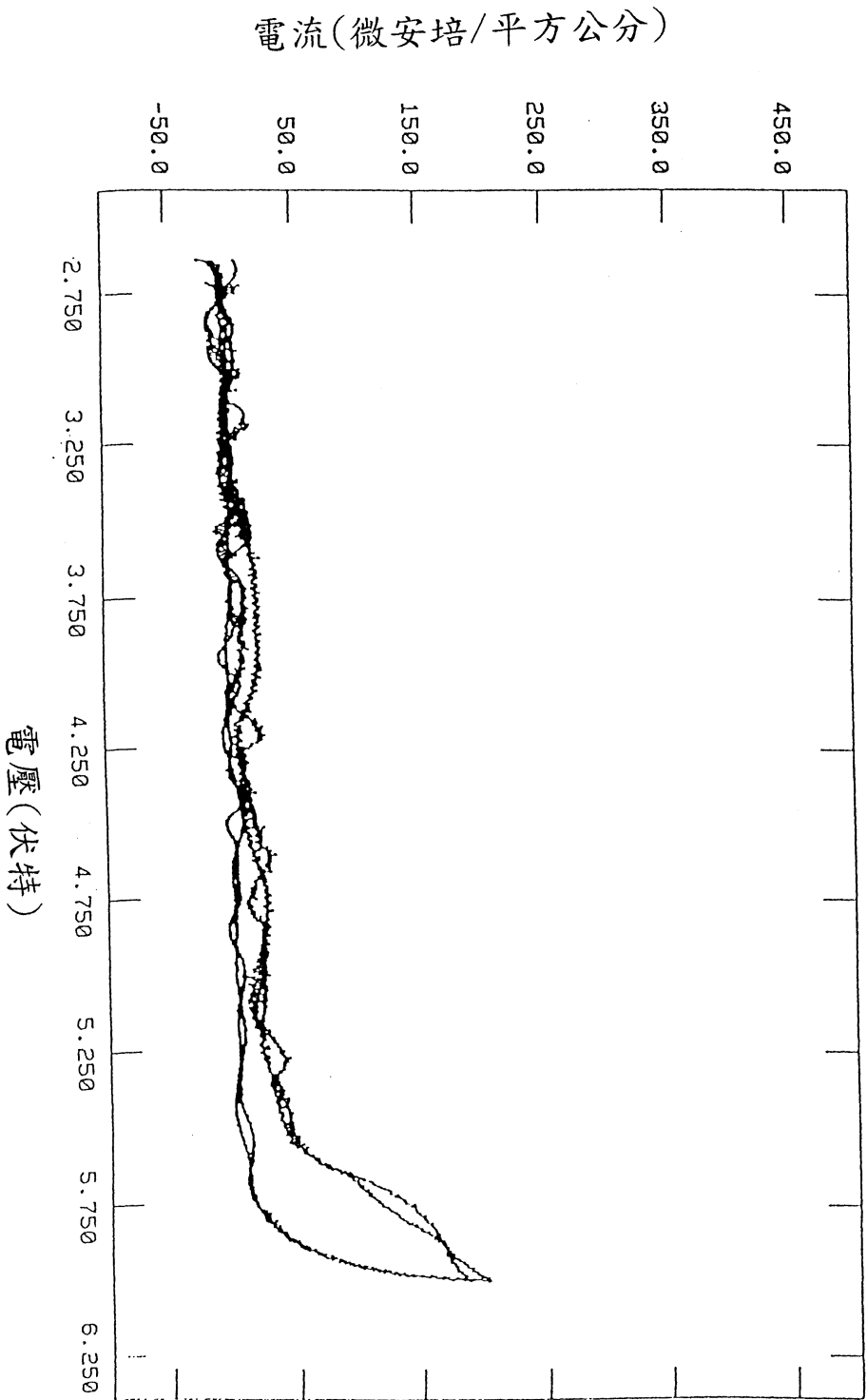
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

訂

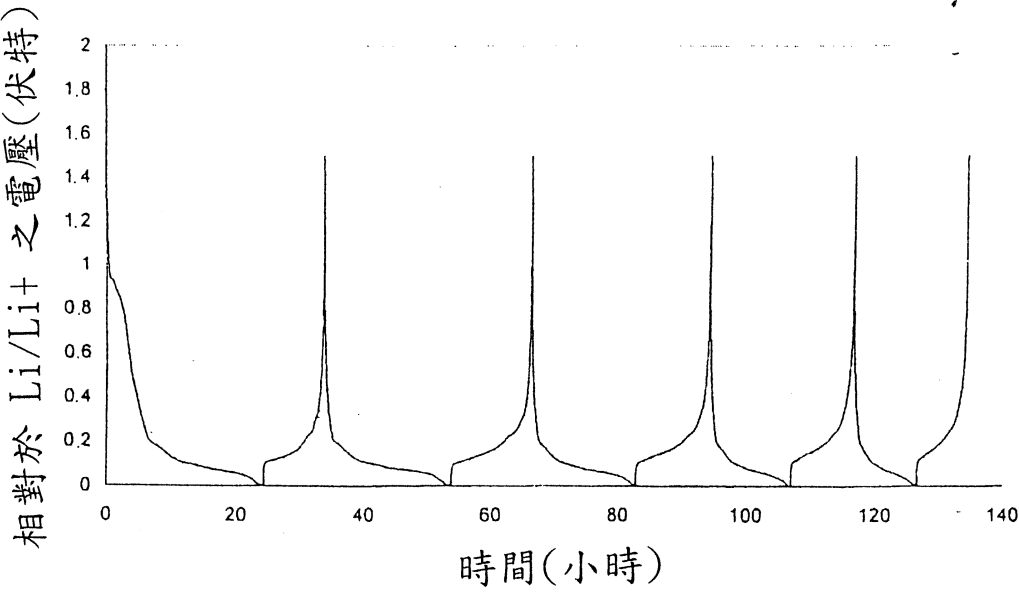
線

8357 13

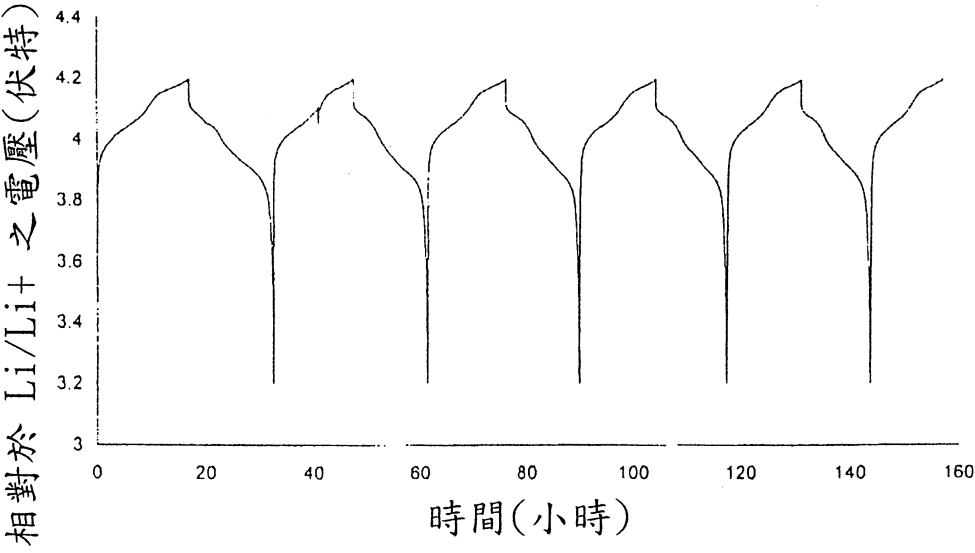
附圖 1



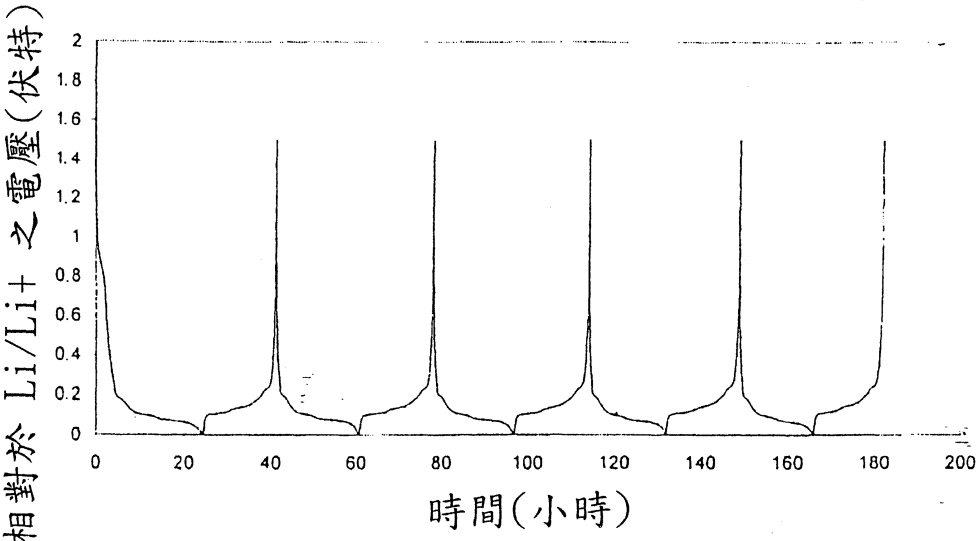
附圖2：1莫耳 / 升 LiPF_6 於EC：DEC：DMC(2：1：2)中，
石墨電極， 60°C (參考例I)



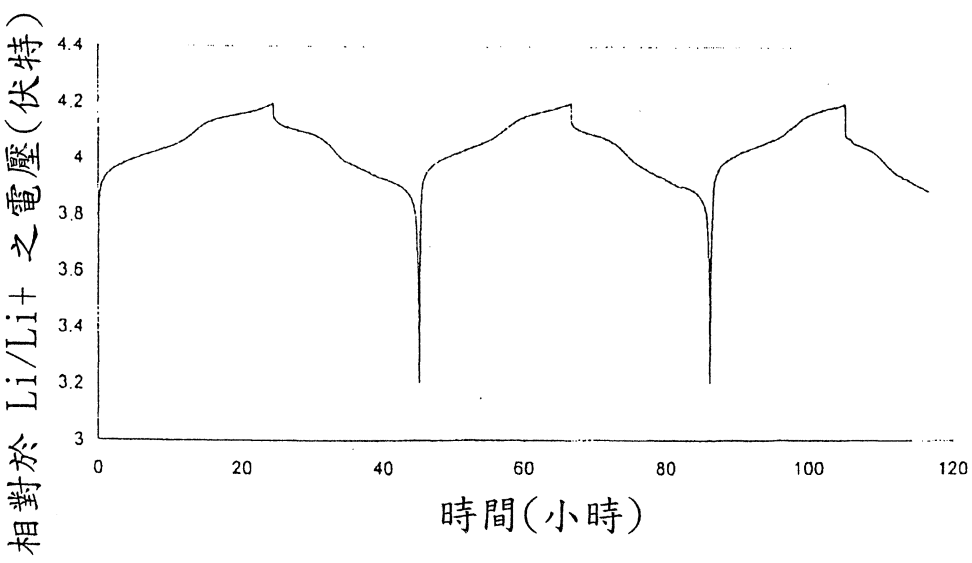
附圖3：1莫耳 / 升 LiPF_6 於EC：DEC：DMC(2：1：2)中，
 LiMn_2O_4 電極， 60°C (參考例II)



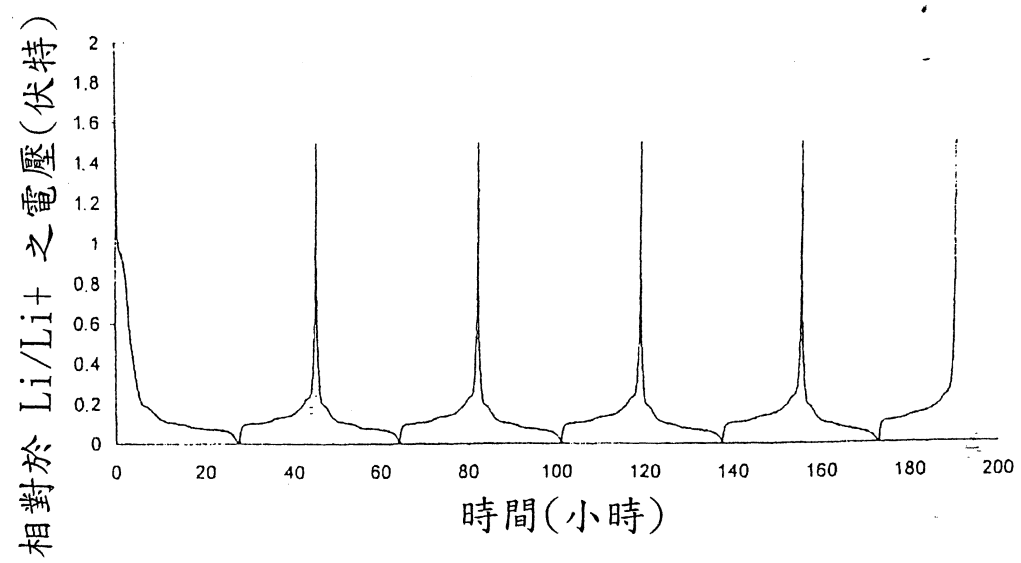
附圖4：1莫耳 / 升 LiPF_6 於EC : DEC : DMC(2 : 1 : 2)中
+ 1%四甲氧基矽烷，石墨電極，60°C



附圖5：1莫耳 / 升 LiPF_6 於EC : DEC : DMC(2 : 1 : 2)中
+ 1%四甲氧基矽烷， LiMn_2O_4 電極，60°C



附圖6：1莫耳 / 升 LiPF_6 於EC : DEC : DMC(2 : 1 : 2)中
+ 1%乙氧三乙酸基矽烷，石墨電極， 60°C



附圖7：1莫耳 / 升 LiPF_6 於EC : DEC : DMC(2 : 1 : 2)中
+ 1%乙基三乙酸基矽烷， LiMn_2O_4 電極， 60°C

