

申請日期	90 年 11 月 6 日
案 號	90127554
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(4) 法蘭克·奧特 Ott, Frank (5) 尼可來·依納席維 Ignatyev, Nikolai
	國 籍	(4) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany
	住、居所	(5) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

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 11 月 10 日	100 55 812.7	☒ 有主張優先權
德 國	2000 年 11 月 23 日	100 58 264.8	☒ 有主張優先權

有關微生物已寄存於：	，寄存日期：	，寄存號碼：
------------	--------	--------

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於氟烷基磷酸酯鹽類與聚合物的混合物、製造該物的方法及其在電解質、電池、電容器、超電容器與伽伐尼電池的使用。

近年來，手提式電子產品使用普遍，諸如膝上型及掌上型電腦、行動電話或是錄影機，因此對重量輕與高成效的電池需求在全球已急遽增加。

考量對電池需求的快速增加及相關生態問題時，具有長的使用壽命與高成效的可再充電電池的發展已變得越來越重要了。

更特別的是，電解質的品質對電池的使用壽命與成效有重要效應，因此過去已經有許多持續地增進電解質的嘗試。

習慣上已知的電解質系統分為液態與固態電解質，固態電解質含有聚合物電解質以及膠態與複合的電解質。

以液態電解質為基礎的電池一般具有相當良好的離子傳導性，但是容易洩漏而使液體釋出，其表示對人及環境有潛在危害。此外，該電池的生產受限於這些電池可行的尺寸以及形狀。

聚合物電解質通常是以選擇性的交聯聚合物與傳導鹽為基礎，但是，習知的聚合物電解質常常為低的離子傳導性，無法符合現今電池所需要的高需求。

膠態和複合的電解質已知為含有溶劑再加上選擇性的交聯聚合物與傳導鹽的電解質系統。這些聚合物常常在傳導鹽類存在下，於相當高溫中交聯。因此，適當的傳導鹽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

類必須在溶液中有相當高的熱穩定性，因為否則會進行分解且因此導致膠態電解質的離子傳導性可能會降低。

D E 1 9 6 4 1 1 3 8 揭示較佳具有完全氟化和部分氟化的乙基與異丙基官能基的氟磷酸鋰的鹽類，及其使用作為電池中的傳導鹽類。以這些鹽類作為聚合物電解質中的傳導鹽類尚未被提及。德國專利申請案檔案號碼

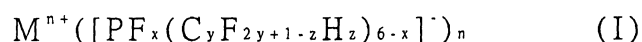
1 0 0 0 8 9 5 5 描述氟磷酸鋰的鹽類，及其作為電池、電容器、超電容器與伽伐尼電池中的傳導鹽類的使用，但並未揭示以這些鹽類為基礎的聚合物電解質。

本發明的基本目標為提供電解質，其除了具有高離子傳導性，也有高的熱穩定性與電化穩定性。

本發明的其他目標是要增進電池、電容器、超電容器及伽伐尼電池的使用壽命並強化其成效。

令人驚喜的是，這些目標已經可藉由提供含有如下的混合物而達成：

- a) 至少一種通式 (I) 如下的氟烷基磷酸酯鹽：



其中 M^{n+} 為單價、雙價或三價陽離子，

$$1 \leq x \leq 5$$

$$1 \leq y \leq 8 \text{ 且 } 0 \leq z \leq 2y + 1, n = 1, 2 \text{ 或 } 3,$$

且每一配位基 $(C_yF_{2y+1-z}H_z)$ 可相同或不同，及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3)

b) 至少一種聚合物。

混合物在本發明中的意義包括成份 a) 及 b) 的混合物、成份 a) 的鹽含在成份 b) 聚合物中的混合物，以及在成份 a) 的鹽與成份 b) 聚合物之間存在化學／及或物理鍵結的混合物。

習慣上，含有至少一種傳導鹽與至少一種與聚合物相對應的混合物也較佳可作為聚合物電解質。

如本發明的混合物也可包含二種或多種通式為 (I) 的氟烷基磷酸酯鹽類作為成份 a)，同時及／或二種或多種成份 b) 聚合物。較佳的是，本發明的混合物每一個皆包含通式 (I) 的氟烷基磷酸酯鹽作為成份 a) 及成份 b) 聚合物，因為藉此可達到特別良好的電化特性的再現性。

如本發明的混合物較佳包含通式 (I) 的氟烷基磷酸酯鹽作為成份 a)，其中 M^{n+} 為鋰陽離子、鈉陽離子、鉀陽離子、銣陽離子、鉍陽離子、鎂陽離子或鋁陽離子。在特別佳的方式中，本發明的混合物包含那些作為成份 a) 的鹽類，其中 M^{n+} 代表鋰陽離子。

同樣地，如本發明的混合物較佳包含通式 (I) 的氟烷基磷酸酯鹽類，其中 M^{n+} 代表一種有機陽離子。較佳的是，此有機陽離子為亞硝醯基陽離子、硝醯基陽離子、環庚三烯基陽離子，或是通式為 $[NR_4]^+$ 、

$[P(NR_2)_kR_{4-k}]^+$ 的陽離子其中 $0 \leq k \leq 4$ 、 $[C(NR_2)_3]^+$ 或 $[CR_3]^+$ ，其中每一取代基 R 可相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (4)

同或不同，代表 H 、 C 、 $F_{2o+1-p-q}$ 、 H_p 、 A_q 或 A ，

其中

$1 \leq o \leq 10$ ， $0 \leq p \leq 2o+1$ ， $0 \leq q \leq 2o+1$ ，較佳為 $1 \leq o \leq 6$ ， $0 \leq p \leq 2o+1$ ， $0 \leq q \leq 2o+1$ ，且 A 代表芳族殘基可選擇性具有雜原子或較佳為 5- 或 6- 員環烷基殘基。配位基

$C_{2o+1-p-q}F_{2o+1-p-q}H_pA_q$ 也可至少部分被氟及／或溴所取代，殘基 A 也可至少部分被氟、氯及／或溴所取代。

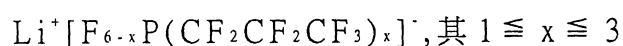
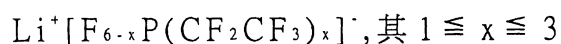
對熟知本技藝者皆已相當熟悉、且適用於製備

$[NR_4]^+$ 、 $[P(NR_2)_kR_{4-k}]^+$ 其 $0 \leq k \leq 4$ 、 $[C(NR_2)_3]^+$ 或 $[CR_3]^+$ 陽離子的所有芳族、雜芳族或環脂肪族化合物可用以作為芳族或環脂肪族殘基 A ，其可選擇性含有雜原子。

較佳的是 A 代表 5- 或 6- 員芳族或環脂肪族殘基，其可選擇性含有氮及／或硫及／或氧原子，更佳為苯基或吡啶殘基。

如本發明的混合物，成分 a) 更佳包含具有完全氟化配位基的通式 (I) 氟烷基磷酸酯鹽，亦即具有配位基其 $1 \leq x \leq 5$ 、 $1 \leq y \leq 8$ 且 $z = 0$ 的鹽類。

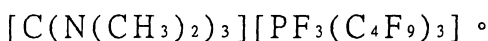
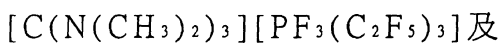
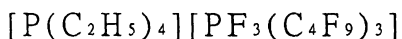
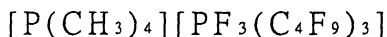
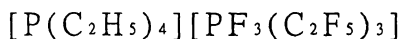
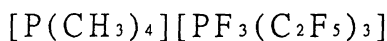
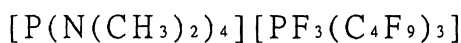
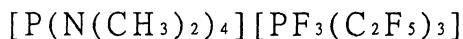
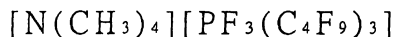
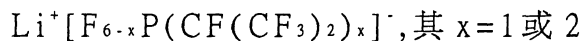
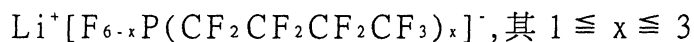
在本發明特別佳的具體實例中，本發明的混合物包含一個或多個氟烷基磷酸酯鹽類作為成分 a)，其由以下各物組成的群組中選出：



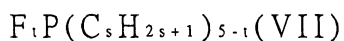
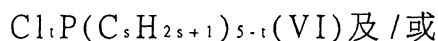
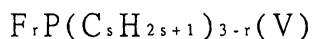
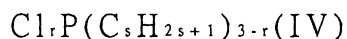
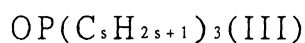
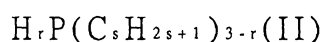
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (5)



可依據至少一種通式 (I I) 的化合物至 (V I I) 的方法，獲得通式 (I) 的氟烷基磷酸酯鹽類：



其中

$$0 \leq r \leq 2, 3 \leq s \leq 8 \text{ 且 } 0 \leq t \leq 4$$

在氟化氫中電解加以氟化，然後將所得的氟化產物的混合物分離，所得的氟化烷基磷烷再於非質子溶劑或溶劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

的混合物中，並在以通式(VIII)的化合物去除水分的條件下反應，



其中 M^{n+} 及 n 所具的意義如上所述。若有需要，可依據對本技藝熟悉者所熟知的習知方法，再對所得通式(I)的氟烷基磷酸酯鹽純化與分離。

較佳的是電解是在溫度自 -20 至 $+40^\circ\text{C}$ 下進行，更佳自 -10 至 $+10^\circ\text{C}$ ，特別佳自 -5 至 $+5^\circ\text{C}$ 。較佳的是壓力自 0.5 至 3 bars ，更佳自 0.5 至 1.5 bars ，特別佳為使用常壓。

在電解時施加的電位較佳自 4 至 6 V ，更佳自 4.5 至 5.5 V ；電流密度自 0.2 至 5 A/dm^2 ，更佳自 0.2 至 2 A/dm^2 ，特別佳自 0.5 至 1.5 A/dm^2 。

在於氟化氫中電解之前，通式(IV)及/或(VI)的化合物也可與無機氟化劑反應，較佳為與 SbF_3 、 SbF_5 、 MoF_5 、 VF_5 或至少二種這些氟化劑的混合物，藉此以氟原子取代氯原子。用以進行此氟化的反應條件對熟悉本技藝者已相當知名。

較佳的是，具有化合物通式(VIII)的氟化烷基磷烷類的反應在溫度自 -35 至 60°C 下進行，更佳為自 -20 至 50°C ，特別佳為自 -10 至 25°C 。

較佳的是以碳酸酯類、腈類、醚類、酯類、磺醯類、或至少二種這些溶劑的混合物，於氟化烷基磷烷類與通式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

(V I I I) 化合物的反應中做為溶劑。

如本發明的混合物，成分b)較佳含有：不飽和腈類的同聚物或共聚物較佳為丙烯腈、亞乙烯類較佳為二氟亞乙烯、丙烯酸酯類較佳為丙烯酸甲酯、甲丙烯酸酯類較佳為甲丙烯酸甲酯、環醚類較佳為四氫呋喃、氧化烯類較佳為環氧乙烷、矽酮、磷氮類、烷氧矽烷類、或有機方式改質的陶瓷，或至少二種上述同聚物及／或共聚物與選擇性至少一種有機方式改質陶瓷的混合物。

較佳的是，無機－有機複合的聚合物可能可作為有機方式改質的陶瓷，該聚合物的製造方式為將有機方式改質的矽酮烷氧化物水解及熔融，然後使可交聯群組交聯在無機的骨架上。例如，以ORMOCERE®的名稱販售為適當的有機方式改質的陶瓷。

在較佳的具體實例中，由本發明的混合物包含亞乙烯二氟、丙烯腈、甲丙烯酸甲酯的同聚物或共聚物，及以四氫呋喃作為成份b)。在特別佳的具體實例中，以亞乙烯二氟為基礎的同聚物或共聚物作為成份b)聚合物。

例如，這些亞乙烯二氟的同聚及共聚物是以Atofina化學公司的Kymar®及Kynarfex®名稱、以及由Solvay公司的Solef®名稱販售。

如本發明所用的聚合物也可至少為部分交聯的，可依據對熟悉本技藝者相當知名的習知方法使用知名的交聯劑進行交聯。交聯也可在成份a)及選擇性的外加成份存在下進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

在本發明的較佳具體實例中，混合物包含成份 a) 自 5 至 99 重量 %、及成份 b) 自 95 至 1 重量 %，更佳為成份 a) 自 60 至 99 重量 %、及成份 b) 自 40 至 1 重量 %，每一次皆相對於成份 a) 與 b) 的總和。

除了通式 (I) 的氟烷基磷酸酯鹽類與聚合物之外，如本發明的混合物可包含溶劑或含有二種或多種溶劑的溶劑混合物。習慣上此含有傳導鹽、聚合物及至少一種溶劑的混合物也稱作膠態電解質。

較佳的溶劑為有機碳酸酯類，較佳為碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸仲丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯乙酯或碳酸甲酯丙酯；有機酯類，較佳為甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、 γ -丁內酯；有機醚類，較佳為乙醚、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷；有機醯胺類，較佳為二甲基甲醯胺或二甲基丙醯胺；含硫溶劑類，較佳為二甲基亞砷；亞硫酸二甲酯、亞硫酸二乙酯或 3-羥基-1-丙烷-磺酸砷；非質子溶劑類，較佳為氰甲烷、丙烯腈、或丙酮、或是上述溶劑至少部分氟化的衍生物、或使至少二種這些溶劑／及或這些溶劑的氟化衍生物的混合物。

本發明也指向製造本發明混合物的方法，根據此方法至少一種上述通式 (I) 的氟烷基磷酸酯鹽類與至少一種聚合物以及選擇性至少一種溶劑混合物在一起。

較佳的是，上述成份是在提高的溫度下混合，較佳在 20 至 90 °C，更佳在 40 至 60 °C，這些溫度可隨所使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

用的成份而變。

本發明也指向至少一種本發明的混合物使用於電解質、一級電池、二級電池、電容器、超電容器、及／或伽伐尼電池，選擇性與其他已知的傳導鹽類及／或添加劑結合使用。

本發明也指向含有至少一種本發明混合物與選擇性其他傳導鹽類及／或添加劑的電解質、一級與二級電池、電容器、超電容器、及伽伐尼電池。其他傳導鹽類及添加劑對熟悉此技藝者相當知名，例如得自：Doron Auerbach，非水性電化學，Mark Dekker公司，紐約，1999；D. Linden，電池手冊，第二版，McGraw-Hill公司，紐約，1995；以及G. Mamantov及A.I. Popov，非水溶液化學，出版中，VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994。這些引述以提及方式納入本文，並視為本揭示的一部份。

同樣地，本發明的混合物包含通式(I) 氟烷基磷酸酯鹽類的量在1及99重量%之間，並結合其他用在電化電池中的其他傳導鹽類。例如，較適當的傳導鹽類係選自由 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 及 $\text{Li}[\text{B}(\text{O}_4\text{C}_2)_2]$ 所組成的群組，及至少二種這些化合物的混合物。

在本發明的混合物之外，這些電解質也可包含有機異氰酸鹽類(DE 19944603) 以降低水分含量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

也可包含通式如下的化合物 (D E 9 9 4 1 5 6 6) :



其中 K t 代表 N 、 P 、 A s 、 S b 、 S 、 S e ,

A 代表 N 、 P 、 P (O) 、 O 、 S 、 S (O) 、 S O₂ 、 A s 、 A s (O) 、 S b 、 S b (O) ,

R¹、R²及R³可相同或不同，代表H、鹵素、取代的及／或未取代的烷基C_nH_{2n+1}、具有1-18個碳原子及一個或多個雙鍵的取代及／或未取代的烯基、有1-18個碳原子及一個或多個三鍵的取代及／或未取代的炔基、取代及／或未取代的環烷基C_mH_{2m-1}、單或多取代及／或未取代的苯基、取代及／或未取代的雜芳基，

A可包含在R¹、R²及／或R³中的不同位置，

K t可包含在圓環或雜環中，與K t相接的官能基可為相同或不同，其

n 1 - 18

m 3 - 7

k 0 , 1 - 6

l 1 或 2 若 x = 1 , 及 1 若 x = 0

x 0 , 1

y 1 - 4 .

製備這些化合物的方法其特徵在於通式為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

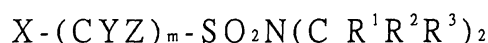
訂

五、發明說明(11)

$D^+ (CF_3)_2 N^-$ 的鹼性鹽，其 D^+ 係由鹼金屬的群組中選出，與具有通式為

$[(R^1(CR^2R^3)_k)_l A_x]_y K_t]^+ E^-$ 的鹽在極性有機溶劑中反應，其中 K_t 、 A 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 k 、 l 、 x 及 y 與上述意義相同，且 E^- 代表 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 或 PF_6^- 。

依據本發明的混合物可包含在含有如下化學式化合物的電解質中：



其 $X = H, F, Cl, C_nF_{2n+1}, C_nF_{2n-1}, (SO_2)_kN(CR^1R^2R^3)_2$

$Y = H, F, Cl$

$Z = H, F, Cl$

$R^1, R^2, R^3 = H$ 及／或烷基、氟烷基、環烷基

$m = 0 - 9$ 且若 $X = H$ ， $m \neq 0$

$n = 1 - 9$

$k = 0$ 若 $m = 0$ ，且 $k = 1$ 若 $m = 1 - 9$

製備方式為在有機溶劑中，以部分氟化或完全氟化的烷基磺醯基氟化物與二甲基胺反應（

DE 1 994 667 3）。

電解質中也可含有鋰錯合鹽類，其化學式如下：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (12)

其中 R^1 及 R^2 可相同或不同，選擇性地以單鍵或雙鍵彼此直接相接，各自的每一個或同時代表一選自由苯基、萘基、蔥基或菲基組成的群組的芳族環，可為未取代或為烷基 ($C_1 - C_6$)、烷氧基群組 ($C_1 - C_6$) 或鹵素 (F、Cl、Br) 的單取代至六取代；或各自的每一個或同時代表一選自由吡啶基、哌嗪基或嘧啶基組成群組的雜圓環，可為未取代或為烷基 ($C_1 - C_6$)、烷氧基群組 ($C_1 - C_6$) 或鹵素 (F、Cl、Br) 的單取代至四取代；或各自的每一個或同時代表一選自由羥基苯羧基、羥基萘羧基、羥基苯磺醯基及羥基萘磺醯基組成的群組的芳族環，可為未取代或為烷基 ($C_1 - C_6$)、烷氧基群組 ($C_1 - C_6$) 或鹵素 (F、Cl、Br) 的單取代至四取代。 R_3 及 R_6 每一單獨或成對選擇性地以單鍵或雙鍵彼此直接相接，可代表如下：

1. 烷基 ($C_1 - C_6$)、烷氧基群組 ($C_1 - C_6$) 或鹵素 (F、Cl、Br)

2. 一選自由苯基、萘基、蔥基或菲基組成群組的芳族環，可為未取代或為烷基 ($C_1 - C_6$)、烷氧基群組 ($C_1 - C_6$) 或鹵素 (F、Cl、Br) 的單取代至六取代；可為未取代或為烷基 ($C_1 - C_6$)、烷氧基群組 ($C_1 - C_6$) 或鹵素 (F、Cl、Br) 的單取代至四取代的吡啶基、哌嗪基或嘧啶基，並使用以下方法製備 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

D E 1 9 9 3 2 3 1 7) :

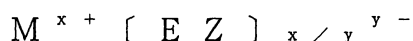
a) 在適當的溶劑中，將 3 - 、 4 - 、 5 - 、 6 - 取代酚加入氯磺酸中

b) 從 a) 而來的中間產物與氯三甲基矽烷反應，過濾並進行分餾

c) 從 b) 而來的中間產物在適當的溶劑中與硼酸四甲醇鋰反應，在自其中分離出最終產物。

也可使用具有如下通式的錯合鹽類的電解質 (

D E 1 9 9 5 1 8 0 4) :



其中 x 、 y 代表 1 、 2 、 3 、 4 、 5 、 6

M^{x+} 代表金屬離子

E 代表選自 $BR^1R^2R^3$ 、 $AlR^1R^1R^2R^3R^4R^5$ 、 $PR^1R^2R^3R^4R^5$ 、 $AsR^1R^2R^3R^4R^5$ 、

$VR^1R^2R^3R^4R^5$ 群組的路以士酸， R^1 至 R^5 可相同或不同，選擇性地以單鍵或雙鍵彼此直接相接，單獨或同時可代表：鹵素 (F 、 Cl 、 Br) 、 部分或完全由 F 、

Cl 、 Br 所取代的烷基或烷氧基殘基 ($C_1 - C_8$) ；選自由苯基、萘基、蒽基或菲基組成群組的芳族環，可選擇性藉由氧相接，可為未取代或由烷基 ($C_1 - C_8$) 或鹵素 (F 、 Cl 、 Br) 的單取代至四取代；選自由吡啶基、哌嗪基或嘧啶基組成的群組的雜圓環，可選擇性藉由氧相

五、發明說明 (14)

接，可為未取代或由烷基 ($C_1 - C_8$) 或鹵素 (F 、 Cl 、 Br) 的單取代至四取代

Z 代表 OR^6 、 NR^6R^7 、 $CR^6R^7R^8$ 、
 OSO_2R^6 、 $N(SO_2R^6)(SO_2R^7)$ 、
 $C(SO_2R^6)(SO_2R^7)(SO_2R^8)$ 、 $OCOR^6$ ，
 其中 R^6 至 R^8 可相同或不同，選擇性地以單鍵或雙鍵彼此直接相接，單獨或同時可代表：氫或與 R^1 至 R^5 相同意義者

製造方式為以適當的硼或磷／路以士酸／溶劑與鋰或四烷基銨鹽亞胺、溴苯辛或三氟甲磺酸反應。

也可含有如下通式的硼酸鹽類 (

DE 19959722) :

其中 M 代表金屬離子或四烷基銨離子

x 、 y 代表 1 、 2 、 3 、 4 、 5 或 6

R^1 至 R^4 可相同或不同，代表烷氧基或羧基殘基 ($C_1 - C_8$) ，選擇性地以單鍵或雙鍵彼此直接相接。

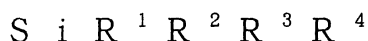
這些硼酸鹽類的製備方式為以硼酸四醇鋰或醇鋰與硼酸酯 1 : 1 的混合物在非質子溶劑中，以 2 : 1 或 4 : 1 的比率與適當的羥基或羧基化合物反應。

也可含有如下通式的矽烷添加劑：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)



其 R^1 至 R^4 為 H 、 $C_y F_{2y+1-z} H_z$ 、

$O C_y F_{2y+1-z} H_z$ 、 $O C (O) C_y F_{2y+1-z} H_z$ 、

$O S O_2 C_y F_{2y+1-z} H_z$

且 $1 \leq x \leq 6$

$1 \leq y \leq 8$ 且

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

且 R^1 至 R^4 可相同或不同，代表選自由苯基、萘基、蒽基或菲基組成群組的芳族環，可為未取代，或由 F 、

$C_y F_{2y+1-z} H_z$ 或 $O C_y F_{2y+1-z} H_z$ 、

$O C (O) C_y F_{2y+1-z} H_z$ 、

$O S O_2 C_y F_{2y+1-z} H_z$ 、 $N (C_n F_{2n+1-z} H_z)_2$ 的

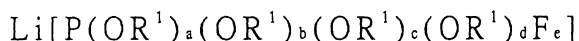
單取代或多取代，或代表選自由吡啶基、哌嗪基或嘧啶基組成群組的雜圓環，其每一個可由 F 、 $C_y F_{2y+1-z} H_z$

或 $O C_y F_{2y+1-z} H_z$ 、 $O C (O) C_y F_{2y+1-z} H_z$ 、

$O S O_2 C_y F_{2y+1-z} H_z$ 、 $N (C_n F_{2n+1-z} H_z)_2$ 所

單取代 (DE 1 0 0 2 7 6 2 6)。

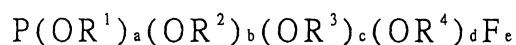
如本發明的混合物也可在電解質中使用含有下化學式的鹽類：



其中 $0 \leq a + b + c + d \leq 5$ 且 $a + b + c + d + e = 6$ ，且 R^1 至 R^4 個別為烷基、芳基或雜芳基殘基，至少

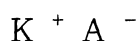
五、發明說明 (16)

R^1 至 R^4 中的二個可直接以單鍵或雙鍵彼此相接 (DE 1 0 0 1 6 8 0 1) 。這些化合物的製備方式為在有機溶劑存在下，以通式如下的磷 (V) 化合物與氟化鋰反應：



其中 $0 \leq a + b + c + d \leq 5$ 且 $a + b + c + d + e = 5$ ，且 R^1 至 R^4 與上述意義相同。

電解質中也可包含通式如下的離子液體：



其中 K^+ 代表選自如下群組的陽離子：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

其中 R^1 至 R^5 可相同或不同，選擇性地以單鍵或雙鍵彼此直接相接，每一個單獨或同時代表如下：

H

鹵素

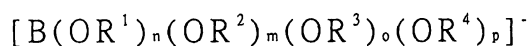
烷基殘基可部分或完全由 F、Cl、

$N(C_n F_{(2n+1-x)} H_x)_2$ 、 $O(C_n F_{(2n+1-x)} H_x)$ 、 $SO_2(C_n F_{(2n+1-x)} H_x)$ 、

$C_n F_{(2n+1-x)} H_x$ 所取代，其 $1 < n < 6$ 且 $0 < x \leq 13$

及

A^- 代表選自



群組的陰離子，

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

其中 R^1 至 R^4 不同、或是其成對時為相同的，選擇性地以單鍵或雙鍵彼此直接相接，每一個單獨或同時代表選自由苯基、萘基、蒽基或菲基組成群組的芳族環，可為

$C_n F_{(2n+1-x)} H_x$ 其 $1 < n < 6$ 且 $0 < x \leq 13$ 或鹵素 (F、Cl、Br) 的單取代或多取代；或代表選自由吡啶基、哌嗪基或嘧啶基組成群組的雜圓環，其為未取代或為 $C_n F_{(2n+1-x)} H_x$ 其 $1 < n < 6$ 且 $0 < x \leq 13$ 或鹵素 (F、Cl、Br) 的單取代或多取代；或代

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

表部分或完全被其他群組所取代的烷基殘基 ($C_1 - C_8$) , 較佳為 F 、 C_1 、 $N (C_n F_{(2n+1-x)} H_x)_2$ 、 $O (C_n F_{(2n+1-x)} H_x)$ 、

$SO_2 (C_n F_{(2n+1-x)} H_x)$ 、 $(C_n F_{(2n+1-x)} H_x)$, 其 $1 < n < 6$ 且 $0 < x \leq 13$; 或其中 OR^1 至 OR^4

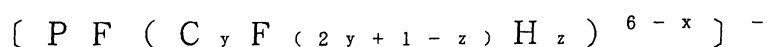
每一個為單獨或同時代表芳族或脂肪族羧基、二羧基、氧磺基或氧羧基殘基, 其可部分或完全被其他群組所取代,

較佳為 F 、 C_1 、 $N (C_n F_{(2n+1-x)} H_x)_2$ 、 $O (C_n F_{(2n+1-x)} H_x)$ 、

$SO_2 (C_n F_{(2n+1-x)} H_x)$ 、 $(C_n F_{(2n+1-x)} H_x)$, 其 $1 < n < 6$ 且 $0 < x \leq 13$ (

DE 1 002 656 5) 。

也可含有離子液體 $K^+ A^-$ (DE 1 002 799 5) , 其中 K^+ 定義如上, A 代表選自以下群組的陰離子:



其 $1 \leq x \leq 6$

$1 \leq y \leq 8$ 且

$0 \leq z \leq 2y + 1$ 。

如本發明的混合物可用於電化電池中的電解質包含陽極物質, 其選自由 Sb 、 Bi 、 Cd 、 In 、 Pb 、 Ga 及錫所組成群組的塗佈的金屬核心, 或其合金 (

DE 1 001 602 4) 。製造該陽極物質的方法特徵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

在於

- a) 在六亞甲基－四級－胺中製備核心金屬或合金的懸浮液或溶膠，
- b) 懸浮液以 $C_5 - C_{12}$ 的碳氫化合物乳化，
- c) 乳化液沈澱在金屬或合金核心上，且
- d) 金屬氫氧化物或氧氫氧化物在回溫下轉化成相對應的氧化物。

如本發明的混合物也可用於電化電池中的電解質，其陰極係以一般的鋰夾入及插入化合物所製，但也用於由鋰混合的氧化物顆粒所組成的陰極物質，其以一種或多種金屬氧化物塗佈 (D E 1 9 9 2 2 5 2 2)，藉由將顆粒在有機溶劑中懸浮，在懸浮液中加入可水解的金屬化合物溶液與水解溶液，隨後再過濾、乾燥並選擇性地對已塗佈的顆粒鍛燒。該物質也可由塗佈一種或多種聚合物的鋰混合氧化物顆粒所組成 (D E 1 9 9 4 6 0 6 6)，獲得此物所使用的方法為將顆粒懸浮在溶劑中，然後過濾出此經塗佈的顆粒、乾燥或選擇性地鍛燒。同樣地，如本發明的混合物可用於包括含有鋰混合氧化物顆粒的陰極系統中，該顆粒具有一種或多種鹼金屬化合物及金屬氧化物的塗佈 (D E 1 0 0 1 4 8 8 4)。製造這些物質的方法其特徵在於顆粒係懸浮在有機溶劑中，且加入懸浮於有機溶劑中的鹼金屬鹽化合物，加入溶於有機溶劑中的金屬氧化物，此懸浮物再加入水解溶液，然後過濾出此經塗佈的顆粒、乾燥或選擇性地鍛燒。同樣地，如本發明的混合物可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

用於包括摻雜氧化錫的陰極物質 (

D E 1 0 0 2 5 7 6 1) , 該陰極物質係以如下方式製備 :

- a) 將尿素加入氯化錫溶液中 ,
- b) 將六亞甲基 - 四級 - 胺及適當的摻雜化合物加入溶液中 ,
- c) 在石油醚中將溶膠乳化 ,
- d) 清洗所得的膠體 , 並以抽氣移除溶劑 ,
- e) 使膠體乾燥並回溫。

同樣地 , 如本發明的混合物可用於包括含有還原態錫氧化物的陽極物質的系統 (D E 1 0 0 2 5 7 6 2) , 該陽極物質係以如下方式製備 :

- a) 將尿素加入氯化錫溶液中 ,
- b) 將六亞甲基 - 四級 - 胺加入溶液中 ,
- c) 在石油醚中將溶膠乳化 ,
- d) 清洗所得的膠體 , 並以抽氣移除溶劑 ,
- e) 使膠體乾燥並回溫 ,
- f) 使產生的 SnO_2 在氣體可輸送的烘箱中與還原性氣體流接觸。

本發明的混合物具有優點 , 因為在很大的溫度範圍內 , 並不會顯示出水解分解的徵兆。除了對高溫及電化的穩定性外 , 尚具有高的離子傳導性。

受惠於這些特性 , 含有本發明鹽類或混合物的電池、電容器、超電容器及伽伐尼電池也可用於極端的情況 , 諸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

如在高溫下，其使用壽命與成效不會受此情況而產生不良效應。

再者，這些電池、電容器、超電容器及伽伐尼電池在多次充電／放電循環後，其高度穩定的電壓、不受限制的作用功能以及低的生產成本皆引人注目。

本發明的混合物使用於大電池也極有利，諸如用於電動汽車或複合使用的汽車電池，因為當電池破損時例如在車禍中，或是在與水接觸時例如濕氣或消防水，不會有毒性與強烈侵蝕的氟化氫產生。

以下參考一些實例說明本發明。這些說明僅作為示例用途，並非用以限制本發明的一般性觀念。

實例

實例 1

合成 $\text{Li} [\text{PF}_3 (\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ - 聚合物電解質

第一步

合成參（五氟乙基）二氟磷烷

要合成參（五氟乙基）二氟磷烷，先以總體積為

1.5 公升的圓柱形雙層壁不鏽鋼容器作為電解電池。電解電池設有鎳陰極及鎳陽極，每一個所具有的有效陽極與陰極面積為 3.75 dm^2 ，並有冷卻至 -20°C 的回流濃縮器。電解電池的溫度為 0°C 。

開始時在電解電池中，將 1125 g 液態氟化氫預電解 100 小時，之後分次加入總共 69 g 的三乙基磷。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (22)

電解電壓為 4.4 至 5.4 V，電流為 0.30 至 0.53 A / dm^2 ，其總轉化為 2918.4 Ah（相當於理論上的 146.5% ）。液態電解產物不溶於氟化氫，用相分離將其自氟化氫中移除。所得的粗產物在低壓下分餾純化並單離。

第二步

合成參（五氟乙基）三氟磷酸鋰

鐵氟龍容器中置入含有 0.86 至 1.56 g（ 0.033 至 0.06 mol）氟化鋰在 30 ml 碳酸仲乙酯與碳酸二甲酯的 $1:1$ （體積／體積）混合物中的懸浮液。如步驟 1 所製不含水分的 12.78 g（ 0.03 mol）參（五氟乙基）二氟磷烷於溫度自 0 至 25°C 下（開始反應時，先冷卻至 0°C 進行，然後再使溫度逐漸上升至 20 至 25°C ），加入懸浮液中，然後攪拌所得的溶液，直到相界面開始消失，並濾除過多的氟化鋰。

第三步

製備 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ －聚合物電解質

如步驟 2 所得的溶液 20 g 加入 1 g（ 5 重量％）交聯的聚偏二氟乙烯共聚物（Kynarflex®, Atofina 化學公司）。

然後將懸浮液在自 50 至 60°C 溫度下加熱，直到共

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (23)

聚物已經完全溶解，再冷卻至室溫。

聚合物電解質的一致性可經由共聚物的量加以控制。共聚物濃度達約 3 重量 % 時，可獲得極黏的液態電解質。當共聚物濃度自約 3 至約 10 重量 % 時，可獲得似膠體的電解質；濃度自約 10 重量 % 以上時，可獲得固態電解質。

實例 2

合成 $\text{Li} [\text{PF}_3 (\text{n} - \text{C}_4\text{F}_9)_3]$ - 聚合物電解質

依據實例 1 (第一步) 使用三 - 正 - 丁基磷進行合成參 (全氟 - 正 - 丁基) 二氟磷烷。依據實例 1 的第二步製備參 (全氟 - 正 - 丁基) 三氟化鋰。

依據實例 1 的第三步製造

$\text{Li} [\text{PF}_3 (\text{n} - \text{C}_4\text{F}_9)_3]$ - 聚合物電解質。

實例 3

關於電解質熱穩定性的測試

使用 D S C (微差掃描熱量測定法) 測試熱穩定性。每一種電解質皆在 T A 儀器所設計的 Universal V 2.4F 的設備中加熱，加熱速率為每分鐘 4 °C。

依據實例 1 製備的 $\text{Li} [\text{PF}_3 (\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ - 聚合物電解質具有的分解溫度為 $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要（發明之名稱： 可供電解質用之混合物、及其製造方法與含有該混合物之電解質、電池、電容器、超電容器及伽伐尼電池

本發明係關於氟烷基磷酸酯鹽類與聚合物的混合物、製造該物的方法及其在電解質、電池、電容器、超電容器與伽伐尼電池的使用。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

英文發明摘要（發明之名稱：

）

Mixtures useful for electrolytes, methods of producing same, and electrolytes, batteries, capacitors, supercapacitors and galvanic cells comprising said mixtures

The present invention relates to mixtures of fluoroalkylphosphate salts and polymers, methods of producing same, and their use in electrolytes, batteries, capacitors, supercapacitors and galvanic cells.

訂

線

公告本

附件 2 第 90127554 號專利申請案(修正後無劃線)

中文說明書(含申請專利範圍)替換本

民國 92 年 2 月 11 日修正

年 月 日

補充

A4

C4

申請日期	90 年 11 月 6 日
案 號	90127554
類 別	C08K 3/02, H01G 9/025

(以上各欄由本局填註)

567205

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	可供電解質用之混合物、及其製造方法與含有該混合物之電解質、電池、電容器、超電容器及伽伐尼電池
	英 文	Mixtures useful for electrolytes, methods of producing same, and electrolytes, batteries, capacitors, supercapacitors and galvanic cells comprising said mixtures
二、發明人	姓 名	(1) 麥克·史密特 Schmidt, Michael (2) 麥可·強尼茲 Jungnitz, Michael (3) 安崔斯·庫勒 Kuhner, Andreas
	國 籍	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt, Germany
	住、居所	(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
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
	代 表 人 姓 名	(1) 俄曼 Eiermann, 史卡特勒 Schuttler,

裝

訂

線

六、申請專利範圍

附件 2： 第 90127554 號專利申請案

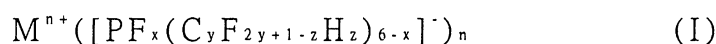
中文申請專利範圍替換本

民國 92 年 9 月 修正
年 月 日

補充

1、一種可供電解質用之混合物，包含：

a) 至少一種如通式 (I) 的氟烷基磷酸酯鹽：

其中 M^{n+} 為單價、雙價或三價陽離子，

$$1 \leq x \leq 5$$

$1 \leq y \leq 8$ 且 $0 \leq z \leq 2y + 1$ ， $n = 1、2$ 或 3 ，
且每一配位基 $(C_yF_{2y+1-z}H_z)$ 可相同或不同，以及

b) 至少一種聚合物，其中該至少一種聚合物係為不飽和腈類、亞乙烯類、丙烯酸酯類、甲丙烯酸酯類、環醚類、氧化烯類、矽氧烷、磷氮類 (phosphazene)、或烷氧矽烷類之同聚物或共聚物，或有機方式改質之陶瓷，或至少二種上述同聚物及／或共聚物與選擇性至少一種有機方式改質陶瓷的混合物，

其中該混合物包含相對於成份 a) 與 b) 之總和計為自 5 至 99 重量 % 之成份 a)、及自 95 至 1 重量 % 之成份 b)。

2、如申請專利範圍第 1 項之混合物，其中 M^{n+} 為鋰陽離子、鈉陽離子、鉀陽離子、銣陽離子、鉍陽離子、鎂陽離子或鋁陽離子。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

3、如申請專利範圍第2項之混合物，其中 M^{n+} 為鋰陽離子。

4、如申請專利範圍第1項之混合物，其中 M^{n+} 代表有機陽離子。

5、如申請專利範圍第4項之混合物，其中 M^{n+} 代表亞硝醯基陽離子、硝醯基陽離子、或是通式為 $[NR_4]^+$ 、 $[P(NR_2)_kR_{4-k}]^+$ 、 $[C(NR_2)_3]^+$ 或 $[CR_3]^+$ 的陽離子， $0 \leq k \leq 4$ ，其中每一殘基 R 可相同或不同，代表 H、C、 $F_{2o+1-p-q}$ 、 H_pA_q 或 A，其中 $1 \leq o \leq 10$ ， $0 \leq p \leq 2o+1$ ， $0 \leq q \leq 2o+1$ ，且 A 代表芳族殘基（可選擇性具有雜原子）或 5- 或 6- 員環烷基殘基。

6、如申請專利範圍第5項之混合物，其中 $1 \leq o \leq 6$ ， $0 \leq p \leq 2o+1$ ， $0 \leq q \leq 2o+1$ ，且 A 代表芳族殘基（可選擇性具有雜原子）或 5- 或 6- 員環烷基殘基。

7、如申請專利範圍第5或6項之混合物，其中 A 代表 5- 或 6- 員環烷基殘基。

8、如申請專利範圍第5項或第6項之混合物，其中 A 為 5- 或 6- 員芳族或環脂肪族殘基，其可選擇性含有氮及／或硫及／或氧原子。

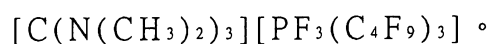
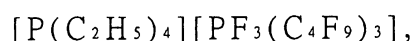
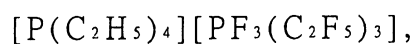
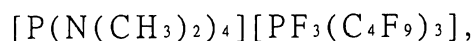
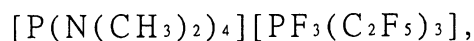
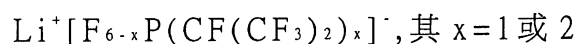
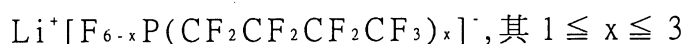
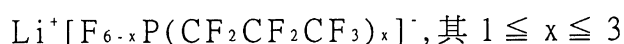
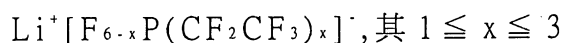
9、如申請專利範圍第8項之混合物，其中 A 為經取代的苯基或吡啶殘基。

10、如申請專利範圍第1項之混合物，其中 $1 \leq x$

六、申請專利範圍

≤ 5 、 $1 \leq y \leq 8$ 且 $z = 0$ 。

1 1、如申請專利範圍第 1 項之混合物，其中以一或多種選自以下所列之氟烷基磷酸酯鹽類作為成份 a)：



1 2、如申請專利範圍第 1 項之混合物，其中該不飽和腈類為丙烯腈。

1 3、如申請專利範圍第 1 項之混合物，其中該亞乙烯類為二氟亞乙烯。

1 4、如申請專利範圍第 1 項之混合物，其中該丙烯酸酯類為丙烯酸甲酯。

1 5、如申請專利範圍第 1 項之混合物，其中該甲丙

六、申請專利範圍

烯酸酯類為甲丙烯酸甲酯。

1 6、如申請專利範圍第 1 項之混合物，其中該環醚類為四氫呋喃。

1 7、如申請專利範圍第 1 項之混合物，其中該氧化烯類為環氧乙烷。

1 8、如申請專利範圍第 1 項之混合物，其中成分 b) 為二氟亞乙烯、丙烯腈、甲丙烯酸甲酯、四氫呋喃的同聚物或共聚物。

1 9、如申請專利範圍第 1 8 項之混合物，其中成分 b) 為二氟亞乙烯的同聚物或共聚物。

2 0、如申請專利範圍第 1 項之混合物，其中該聚合物係至少部分交聯。

2 1、如申請專利範圍第 1 項之混合物，其包含相對於成份 a) 與 b) 之總和計為 6 0 至 9 9 重量%之成份 a) 及 4 0 至 1 重量%之成份 b)。

2 2、如申請專利範圍第 1 項之混合物，其中該混合物另外包含至少一種溶劑。

2 3、如申請專利範圍第 2 2 項之混合物，其中該混合物含有作為溶劑之有機碳酸酯類、有機酯類、有機醚類、有機醯胺類、含硫溶劑類、非質子溶劑類、或是上述溶劑至少部分氟化的衍生物、或是至少二種這些溶劑及／或這些溶劑的氟化衍生物的混合物。

2 4、如申請專利範圍第 2 3 項之混合物，其中該有機碳酸酯類為碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸仲丁酯、碳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯乙酯或碳酸甲酯丙酯。

25、如申請專利範圍第23項之混合物，其中該有機酯類為甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、或 γ -丁內酯。

26、如申請專利範圍第23項之混合物，其中該有機醚類為乙醚、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷。

27、如申請專利範圍第23項之混合物，其中該有機醯胺類為二甲基甲醯胺或二甲基乙醯胺。

28、如申請專利範圍第23項之混合物，其中該含硫溶劑類為二甲基亞砷；亞硫酸二甲酯、亞硫酸二乙酯或3-羥基-1-丙烷-磺酸 γ 內酯(propanesultone)。

29、如申請專利範圍第23項之混合物，其中該非質子溶劑類為氰甲烷、丙烯腈、或丙酮。

30、如申請專利範圍第1項之混合物，係用於電解質、一級電池、二級電池、電容器、超電容器或伽伐尼電池(galvanic cells)。

31、一種用於製造申請專利範圍第1項至第29項混合物之方法，其特徵在於將至少一種通式(I)的氟烷基磷酸酯鹽類，與至少一種聚合物與選擇性至少一種溶劑混合物在一起。

32、如申請專利範圍第31項之方法，其中該混合係在提高的溫度下進行。

33、如申請專利範圍第32項之方法，其中該混合

六、申請專利範圍

係在 20 至 90 °C 下進行。

34、如申請專利範圍第 33 項之方法，其中該混合係在 40 至 60 °C 下進行。

35、一種電解質，其特徵在於包含至少一種如申請專利範圍第 1 項至第 29 項中任一項之混合物。

36、一種一級電池，其特徵在於包含至少一種如申請專利範圍第 1 項至第 29 項中任一項之混合物。

37、一種二級電池，其特徵在於包含至少一種如申請專利範圍第 1 項至第 29 項中任一項之混合物。

38、一種電容器，其特徵在於包含至少一種如申請專利範圍第 1 項至第 29 項中任一項之混合物。

39、一種超電容器，其特徵在於包含至少一種如申請專利範圍第 1 項至第 29 項中任一項之混合物。

40、一種伽伐尼電池，其特徵在於包含至少一種如申請專利範圍第 1 項至第 29 項中任一項之混合物。