

公告本

申請日期	89.12.13
案 號	89126603
類 別	H01M 4/60

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 478201

一、發明名稱	中 文	用於非水性電解質可再充電電化學電池之有機硫酸鹽添加劑
	英 文	ORGANIC SULFATE ADDITIVES FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE RECHARGEABLE ELECTROCHEMICAL CELLS
二、發明人	姓 名	1.侯根 HONG GAN 2.依司特 S. 塔庫其 ESTHER S. TAKEUCHI
	國 籍	1.-2.均美國
	住、居所	1.美國紐約州東安荷斯特市歐迪沙廣場22號 2.美國紐約州東安荷斯特市山勞夫廣場38號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商威森格瑞巴奇公司 WILSON GREATBATCH LTD.
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國紐約州克拉倫市惠而路10,000號
	代 表 人 姓 名	伊斯特 S. 塔克奇 ESTHER S. TAKEUCHI

(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

- | | | | |
|------|------------------|------------|---|
| 1.美國 | 2000 年 03 月 06 日 | 09/519,534 | ☒ 有 ☐ 無主張優先權 |
| 2.美國 | 2000 年 01 月 26 日 | 09/491,355 | ☒ 有 ☐ 無主張優先權 |
| 3.美國 | 1999 年 12 月 13 日 | 09/460,035 | ☒ 有 ☐ 無主張優先權 |

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)

相關專利申請案

此申請案是2000年1月26日提出申請的美國專利申請案第09/491,355號之接續申請案，而前案又為1999年12月13日提出申請的美國專利申請案第09/460,035號之接續申請案，此案又為美國專利申請案第09/009,557號、現在的美國專利案第6,013,394號之接續申請案。

發明背景

1. 發明範圍

本發明一般係關於鹼金屬電化學電池，更特別地，係關於可再充電的鹼金屬電池。更特別地，本發明係關於以具添加劑的電解質活化鋰離子電化學電池，以使充電/放電容量高、循環壽命長及儘可能降低第一次循環不可逆量。根據本發明，用以活化電解質的較佳添加劑是硫酸鹽化合物。

2. 以前的技術

鹼金屬可再充電電池基本上包含含碳的陽極和鋰化的陰極。因為完全充電的鋰離子電池中之陰極材料的電動勢高(就 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 而言，高至相對於 Li/Li^+ 之4.3伏特)和含碳陽極的電動勢低(就石墨而言，相對於 Li/Li^+ 0.01伏特)，而使得電解質溶劑系統的選擇受限。因為基本上碳酸酯溶劑對於鋰化的陰極材料具有高度氧化安定性及對於碳陽極材料的動力安定性良好，所以通常將他們用於鋰離子電池電解質中。欲達到最適合的電池效能(高容量比和長循環壽命)，市售蓄電池通常使用含有環狀碳酸鹽酯(高介電常

五、發明說明(2)

數溶劑)和直鏈碳酸酯(低黏度溶劑)之混合物的溶劑系統。已經知道具有以碳酸酯為基礎之電解質的電池於室溫的充電/放電循環超過1000次。

屬本發明者並列入參考的美國專利申請案第09/133,799號針對活化用於能夠於低於 -20°C (低至 -40°C)且具有良好循環性質之放電鋰離子電池中之電解質的有機碳酸酯溶劑的四元混合物。此四元溶劑系統包括碳酸乙二酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸乙酯甲酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC)。

鋰離子電池設計通常包括視所欲電池應用地將一部分改為另一種形式。能夠於低溫循環的鋰離子電池係使用前述四元溶劑電解質代替典型使用的二元溶劑電解質($1.0\text{M LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}=30:70$ (體積比),其於 -11°C 凍結)而達成,但此會提高初次充電期間內第一次循環的不可逆量(就 $1.0\text{M LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC}:\text{DEC}=45:22:24.8:8.2$ 而言約65毫安培小時/克,就 $1.0\text{M LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}=30:70$ 而言是35毫安培小時/克)。因為第一次循環不可逆量存在,使得鋰離子電池的陰極受限。所有在充電和放電期間內游走於陽極和陰極之間的鋰離子來自鋰化的陰極,第一次循環不可逆量越高,後續循環中的電池容量越低且電池效率越低。因此,希望儘可能降低或甚至消除鋰離子電池中的第一次循環不可逆量並同時維持這樣的電池的低溫循環能力。

根據本發明,在四元溶劑電解質中使用有機硫酸鹽可達

五、發明說明(3)

到這些目標。相較於使用未添加硫酸鹽之相同的四元溶劑電解質加以活化的電池，以含有機硫酸鹽的電解質活化的鋰離子電池降低第一次循環不可逆量。其結果是，包括硫酸鹽添加劑的電池之後續循環容量高於比較用電池。本發明電池於室溫和低溫(即，低至約 -40°C)的此可再循環性與以不含硫酸鹽添加劑之四元電解質活化的電池一樣好。

發明概述

一般知道電壓初用於由碳陽極構成的鋰離子電池以使電池充電時，會因為陽極表面鈍化膜形成而造成一些永久容量損耗。此永久容量損耗被稱為第一次循環不可逆量。但此膜形成步驟與電池充電電壓下之電解質組份的反應性非常有關。鈍化膜的電化學性質亦與表面膜的化學組成有關。

避免鹼金屬系統(特別是鋰金屬陽極和摻有鋰的碳陽極)因為鋰相對於有機電解質的低電壓和高反應性而形成表面膜。理想的表面膜，稱為固態電解質內相(SEI)應具電絕緣和離子傳導性。大部分的鹼金屬(特別是鋰電化學系統)符合第一個要求，難達成第二個要求。無法忽略這些膜的電阻值，因此，因為此表層形成而在電池內部累積阻抗，此誘發鋰離子電池充電和放電期間內無法接受的極化作用。另一方面，SEI膜具導電性時，因為鋰化的碳電極的電動勢低，所以電解質於陽極表面上之分解反應不會停止。

因此，電解質組成對於鹼金屬系統的放電效率，特別是蓄電池的永久容量損耗，造成顯著影響。例如，使用1.0M

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明（ 4 ）

$\text{LiPF}_6/\text{EC} : \text{DMC} = 30 : 70$ 活化蓄電池時，第一次循環不可逆量約35毫安培小時/克石墨。但在相同循環條件下，使用 $1.0\text{M LiPF}_6/\text{EC} : \text{DMC} : \text{EMC} : \text{DEC} = 45 : 22 : 24.8 : 8.2$ 作為電解質時，約65毫安培小時/克石墨。此外，以碳酸乙二酯和碳酸二甲酯之二元溶劑電解質加以活化的鋰離子電池無法於低於約 -11°C 的溫度下循環。以前提出的申請專利案中之能夠使得鋰離子電池於低得多的溫度下循環的四元溶劑電解質是提供更寬溫度應用範圍和可接受的循環效率之間的妥協結果。非常希望能夠維持可於低至約 -40°C 的溫度下操作的優點並儘量降低第一次循環不可逆量。

根據本發明，在前述四元溶劑電解質中添加硫酸鹽添加劑可達到此目標。此外，本發明可以泛指其他非水性有機電解質系統（如：二元溶劑和四元溶劑系統），及含除了直鏈和環狀碳酸酯之混合物以外之溶劑的電解質系統。例如，直鏈或環狀醚或酯亦可含括作為電解質組份。雖然所觀察到的改善之確實原因未明，但推測硫酸鹽添加劑與存在的電解質組份競爭，在初鋰化反應期間內於碳陽極表面上反應，形成有利的SEI膜。藉此形成的SEI膜之絕緣性優於含硫酸鹽添加劑所形成者，因此，更能保護鋰化的碳電極使其不會與其他電解質組份反應。因此，降低第一次循環不可逆量。

參考下列描述，嫻於此技術者會更瞭解本發明的這些和其他優點。

較佳實施例之詳述

五、發明說明 (5)

根據本發明之電化學蓄電池包括選自元素週期表第IA、IIA或IIIB族的陽極活性材料，包括鹼金屬鋰、鈉、鉀...等。較佳陽極活性材料包含鋰。

電化學蓄電池系統中，陽極包含能夠插置或剝離鹼金屬(以鋰為佳)的材料。含碳的陽極以包含多種碳形式(如：焦炭、石墨、乙炔黑、碳黑、中孔碳微粒、玻璃質碳...等)中的任何者為佳，其能夠可逆地留滯鋰物種。石墨因為留滯鋰的能力相當高，所以是特別佳者。無論碳形式為何，含碳材料的纖維因為纖維的機械性質極佳，使其能夠被製成能夠忍受重覆充電/放電循環期間內之分解反應的堅固電極，所以特別有利。此外，碳纖維的高表面積使得充電/放電迅速。用於電化學蓄電池的較佳含碳材料述於Takeuchi等人的美國專利案第5,443,928號，其屬本發明之委託人，茲將其中所述者列入參考。

混合約90至97重量%石墨和約3至10重量%黏合材料(以氟樹脂粉末為佳，如：聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚伸乙基四氟乙烯(ETFE)、聚醯胺和聚醯亞胺及它們的混合物)製得典型蓄電池陽極。此電極活性摻合物藉澆鑄、滾塗或與活性摻合物接觸的方式用於電流收集器(如：鎳、不銹鋼或銅箔或篩網)上。

此陽極組件另有相同材料的外延凸出部分或導線作為陽極電流收集器，即，以鎳為佳，藉由焊接或以焊接點與導電金屬的電池盒接觸而整體成型。或者，含碳的陽極可以製成一些其他形狀，如：捲線筒型、圓筒形或粒形，以構

五、發明說明 (6)

成交替低表面電池設計。

蓄電池的陰極以包含在空氣中安定且容易處置的鋰化材料為佳。此在空氣中安定的鋰化陰極材料包括金屬(如：鈮、鈦、鉻、銅、鉬、鈮、鐵、鎳、鈷和錳)的氧化物、硫化物、硒化物和鈷化物。較佳的氧化物包括 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.92}\text{Sn}_{0.08}\text{O}_2$ 和 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 。

製成用於電化學電池的電極之前，鋰化的活性材料以與導電添加劑混合為佳。適當的導電添加劑包括乙炔黑、碳黑和/或石墨。與前面所列的活性材料混合時，粉末形式的金屬(如：鎳、鋁、鈦和不銹鋼)亦可作為導電性稀釋劑。電極另包含氟樹脂黏合劑，以粉末形式者為佳，如：PTFE、PVDF、ETFE、聚醯胺和聚醯亞胺，及它們的混合物。

這樣的蓄電池充電時，施用電壓使此電池重新充電，陰極中的鋰離子插置於含碳陽極中。施用的充電電壓用以使得鹼金屬離子離開陰極材料，通過電解質，進入含碳陽極以飽和構成陽極的碳。所得 Li_xC_6 電極的 x 介於0.1和1.0之間。之後對此電池施以電壓，以一般方式放電。

交替蓄電池構造包含在陽極用於電池之前，以活性鹼性材料插置含碳材料。此處，陰極主體可以是固體並包含如：二氧化錳、氧化銀鈮、氧化銅銀鈮、二硫化鈦、氧化銅、硫化銅、硫化鐵、二硫化鐵和氟化碳之類的材料，但不在其限。但此發展是與處理電池外之鋰化的碳相關問題妥協的結果。鋰化的碳與空氣接觸時會發生反應。

五、發明說明(7)

本發明之蓄電池包括隔離器以物理分隔陽極和陰極活性電極。隔離器是電絕緣材料，以免電極間的內部電路短路，隔離材料與陽極和陰極活性材料之間無化學反應性且陽極和陰極活性材料與電解質無化學反應性且不溶於電解質中。此外，隔離材料的孔隙度足以使得電解質在電池的電化學反應期間內流通於其間。隔離器基本上是片狀，其置於陽極和陰極之間。當陽極為彎曲構造摺疊時，或者當電極組合成捲或製成圓筒“果凍捲”構形時，多個陰極板置於陽極摺縫間，並置於電池外殼內。

隔離器材料例包括梭織品，選自聚伸乙基四氟乙烯和聚伸乙基氯三氟乙烯之氟聚合纖維，其單獨使用或與氟聚合微孔膜層合使用。其他適用的分隔材料包括非梭織玻璃、聚丙烯、聚乙烯、玻璃纖維材料、陶瓷、聚四氟乙烯膜(市售品 ZITEX, Chemplast Inc.)、聚丙烯膜(市售品 CELGARD, Celanese Plastic Company, Inc., 和市售膜 DEXIGLAS, C.H.Dexter, Div., Dexter Corp.)。

因為陰極材料的電動勢高(就 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 而言，相對於 Li/Li^+ 為 4.3 伏特)且陽極材料的電動勢低(就石墨而言，相對於 Li/Li^+ 為 0.01 伏特)，所以用以活化鹼金屬電化學電池(特別是完全充電的鋰離子電池)的電解質溶劑系統之選擇非常有限。根據本發明，適當的非水性電解質由溶解於非水性溶劑中的無機鹽構成，以溶解於有機碳酸酯溶劑中之四元混合物的鹼金屬鹽為佳，其中的有機碳酸酯溶劑包含(非環狀)碳酸二烷基酯(選自碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙

五、發明說明 (8)

酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸乙酯甲酯(EMC)、碳酸甲酯丙酯(MPC)和碳酸乙酯丙酯(EPC)及它們的混合物)和至少一種環狀碳酸酯(選自碳酸丙二酯(PC)、碳酸乙二酯(EC)、碳酸丁二酯(BC)和碳酸乙烯酯(VC)及它們的混合物)。有機碳酸酯因為對於陰極材料的有機安定性高且對於陽極材料有良好的動力安定性，所以通常以其用於電池化學的電解質溶劑系統。

根據本發明的較佳電解質包含EC：DMC：EMC：DEC之溶劑混合物。各種碳酸酯溶劑的最佳體積%範圍包括：EC在約10%至約50%範圍內；DMC在約5%至約75%範圍內；EMC在約5%至約50%範圍內；DEC在約3%至約45%範圍內。含此四元碳酸酯混合物的電解質之冷凍點低於-50℃，以這樣的混合物活化的鋰離子電池於室溫的循環行為極佳且於低於-20℃的放電和充電/放電循環行為極佳。

可以作為將鹼金屬離子自陽極運送至陰極及自陰極運送至陽極之工具的已知鋰鹽包括LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiClO₄、LiAlCl₄、LiGaCl₄、LiNO₃、LiC(SO₂CF₃)₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiSCN、LiO₃SCF₂CF₃、LiC₆F₅SO₃、LiO₂CCF₃、LiSO₃F、LiB(C₆H₅)₄和LiCF₃SO₃，及它們的混合物。適當鹽濃度基本上範圍介於約0.8至1.5 M之間。

根據本發明，至少一種有機硫酸鹽添加劑用於電解質中。此硫酸鹽添加劑以通式R¹OS(=O)₂(OR²)者為佳，選自

(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)

包括甲矽烷基硫酸鹽、錫硫酸鹽和有至少一個不飽和烴含有 $C(sp^2 \text{ 或 } sp^3)-C(sp^3)$ 鍵單元且 $C(sp^3)$ 碳直接與 $-OS^{\circ}O_3-$ 官能基連接的有機硫酸鹽。通式中， R^1 和 R^2 相同或相異，它們是氫原子或具1至12個碳原子的有機基團，且其中， $R^2 \neq H$ 時，至少 R^1 具 $(R^3)(R^4)(R^5)C-$ 結構，至少 R^3 是芳族取代基或不飽和有機或無機基團，且其中，如果剩餘的 R^4 和 R^5 基團是飽和有機基團，此飽和有機基團含1至11個碳原子。

使用二烯丙基硫酸鹽、甲基苯甲基硫酸鹽、乙基苯甲基硫酸鹽、丙基苯甲基硫酸鹽、丁基苯甲基硫酸鹽、戊基苯甲基硫酸鹽、甲基烯丙基硫酸鹽、乙基烯丙基硫酸鹽、丙基烯丙基硫酸鹽、丁基烯丙基硫酸鹽、戊基烯丙基硫酸鹽、單甲基硫酸鹽、單乙基硫酸鹽、單丙基硫酸鹽、單丁基硫酸鹽、單戊基硫酸鹽、單烯丙基硫酸鹽、單苯甲基硫酸鹽、二苯甲基硫酸鹽、單三甲基錫硫酸鹽、單三乙基錫硫酸鹽、單三丙基錫硫酸鹽、單三丁基錫硫酸鹽、單三戊基錫硫酸鹽、雙(三甲基錫)硫酸鹽、雙(三乙基錫)硫酸鹽、雙(三丙基錫)硫酸鹽、雙(三丁基錫)硫酸鹽、雙(三戊基錫)硫酸鹽、單三甲基甲矽烷基硫酸鹽、單三乙基甲矽烷基硫酸鹽、單三丙基甲矽烷基硫酸鹽、單三丁基甲矽烷基硫酸鹽、單三戊基甲矽烷基硫酸鹽、雙(三甲基甲矽烷基)硫酸鹽、雙(三乙基甲矽烷基)硫酸鹽、雙(三丙基甲矽烷基)硫酸鹽、雙(三丁基甲矽烷基)硫酸鹽和雙(三戊基甲矽烷基)硫酸鹽及它們的混合物。

前述化合物僅為可用於本發明的例子，不欲限制本發

五、發明說明 (10)

明。嫻於此技術者能夠辨別屬前述通式範圍內的硫酸鹽，根據本發明，其可作為電解質的添加劑，以降低電壓緩滯情況。

不希望限定於任何特別的機構，咸信因為有 $-\text{OSO}_3$ -官能基存在，提供氧和至少一個 R^1 和 R^2 基團之間的鍵結，硫酸鹽中間產物能夠有效率底與其他電解質溶劑或溶質競爭，以鋰反應而形成硫酸鹽(即，硫酸鋰)或者在陽極表面上形成硫酸鹽產物的鋰鹽。所得鹽的導電性優於在無有機硫酸鹽添加劑存在時，形成於陽極上的氧化鋰。

事實上，相信硫酸鋰或硫酸鹽還原產物的鋰鹽位於陽極表面上，使得存在的電荷因為陽極表面的共振平衡而未定域化。此平衡使得鋰離子容易藉由鋰離子交換機構而自一個分子移至另一個分子。結果獲致有利的離子導電性。據此，相信本硫酸鹽化合物更有效率地與電解質中的其他溶劑競爭而更具離子導電性，使得膜比不含硫酸鹽化合物的非水性電解質所提供者更具絕緣性。因此，化學組成及可能影響之含碳陽極表面保護層的形態會隨著電池循環特性的改變而改變。

此處所述電池組以纏繞組件電池形式為佳。換言之，製造的陰極、陽極和分隔器纏繞於“果凍捲”型構造或“纏繞組件電池層疊物”中，使得陽極位於捲內部，使得在負殼(case-negative)構形中，與電池殼有電力接觸。使用適當頂端和底端絕緣物，纏繞的電池層疊物插入適當尺寸的金屬殼中。此金屬殼可以包含如：不銹鋼、低碳鋼、鍍有鎳的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

低碳鋼、鈦或鋁材料，但不在此限，只要金屬材料能夠與電池組件相配伍即可。

電池頂蓋包含金屬盤狀體，其有第一個孔適合玻璃－金屬密封／終端引線和第二個孔用以填充電解質。所用玻璃為耐蝕型，其有高至約50重量%矽，如：CABAL 12、TA 23或FUSITE 425或FUSITE 435。正終端引線以包含鈦為佳，但也可以使用鉬、鋁、鎳合金或不銹鋼。此電池頂蓋包含能夠與電化學電池中的其他組份相配伍且抗蝕的元素。陰極引線焊接於玻璃－金屬密封的正終端引線，頂蓋焊於含電池層疊物的殼上。此電池之後填滿包含至少一種前述硫酸鹽添加劑的電解質溶液，以將不銹鋼球緊密焊接於填充孔上的方式密封，但密封方式不在此限。

前述組合描述一種負殼電池，其為本發明的較佳電池例。如嫻於此技術者習知者，本發明的電化學系統例可以正殼(case-positive)構形構築。

硫酸鹽添加劑的濃度限制以約0.001M至0.40M為佳。添加劑濃度低於約0.001M時，無法突顯此硫酸鹽添加劑的優點。另一方法，添加劑濃度超過0.40M時，會因為在陽極表面形成較厚的膜及電解質導電度較低而使得電池內部電阻較高的不利影響而消除添加劑的優點。

嫻於此技術之人士知道能夠在不背離所附申請專利範圍定義之精神和範圍的情況下，對此處所述的本發明觀點作多種修飾。

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 用於非水性電解質可再充電電化學電池之有機硫酸鹽添加劑)

提出一種充電/放電容量高、循環壽命長和第一次循環不可逆量降低的鋰離子電化學電池。在包含溶解於包括碳酸乙二酯、碳酸二甲酯、碳酸乙酯甲酯和碳酸二乙酯之溶劑混合物中之鹼金屬鹽的電解質中添加至少一種硫酸鹽添加劑，可獲致所述優點。較佳添加劑選自甲矽烷基硫酸鹽、錫硫酸鹽或有機硫酸鹽。

(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： ORGANIC SULFATE ADDITIVES FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE RECHARGEABLE ELECTROCHEMICAL CELLS)

A lithium ion electrochemical cell having high charge/discharge capacity, long cycle life and exhibiting a reduced first cycle irreversible capacity, is described. The stated benefits are realized by the addition of at least one sulfate additive to an electrolyte comprising an alkali metal salt dissolved in a solvent mixture that includes ethylene carbonate, dimethyl carbonate, ethylmethyl carbonate and diethyl carbonate. The preferred additive is selected from a silyl sulfate, tin sulfate or an organic sulfate.

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

1. 一種電化學電池，其包含：
 - a) 負極，其有鹼金屬插置；
 - b) 正極，包含有鹼金屬插置的電極活性材料；
 - c) 非水性電解質，其活化負極和正極；及
 - d) 用於電解質中的一種硫酸鹽添加劑，其中，硫酸鹽添加劑通式為 $R^1OS(=O)_2(OR^2)$ ，選自包括甲矽烷基硫酸鹽、錫硫酸鹽和有至少一個不飽和烴含有 $C(sp^2)$ 或 sp^3 - $C(sp^3)$ 鍵單元且 $C(sp^3)$ 碳直接與 $-OSO_3$ -官能基連接的有機硫酸鹽。
2. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中，通式 $R^1OS(=O)_2(OR^2)$ 中， R^1 和 R^2 相同或相異，它們是氫原子或具1至12個碳原子的有機基團，且其中， $R^2 \neq H$ 時，至少 R^1 具 $(R^3)(R^4)(R^5)C$ -結構，至少 R^3 是芳族取代基或不飽和有機或無機基團，且其中，如果剩餘的 R^4 和 R^5 基團是飽和有機基團，此飽和有機基團含1至11個碳原子。
3. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中，硫酸鹽添加劑選自二烯丙基硫酸鹽、甲基苯甲基硫酸鹽、乙基苯甲基硫酸鹽、丙基苯甲基硫酸鹽、丁基苯甲基硫酸鹽、戊基苯甲基硫酸鹽、甲基烯丙基硫酸鹽、乙基烯丙基硫酸鹽、丙基烯丙基硫酸鹽、丁基烯丙基硫酸鹽、戊基烯丙基硫酸鹽、單甲基硫酸鹽、單乙基硫酸鹽、單丙基硫酸鹽、單丁基硫酸鹽、單戊基硫酸鹽、單烯丙基硫酸鹽、單苯甲基硫酸鹽、二苯甲基硫酸鹽、單三甲基錫硫酸鹽、單三乙基錫硫酸鹽、單三丙基錫硫酸鹽、單三

（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

丁基錫硫酸鹽、單三戊基錫硫酸鹽、雙(三甲基錫)硫酸鹽、雙(三乙基錫)硫酸鹽、雙(三丙基錫)硫酸鹽、雙(三丁基錫)硫酸鹽、雙(三戊基錫)硫酸鹽、單三甲基甲矽烷基硫酸鹽、單三乙基甲矽烷基硫酸鹽、單三丙基甲矽烷基硫酸鹽、單三丁基甲矽烷基硫酸鹽、單三戊基甲矽烷基硫酸鹽、雙(三甲基甲矽烷基)硫酸鹽、雙(三乙基甲矽烷基)硫酸鹽、雙(三丙基甲矽烷基)硫酸鹽、雙(三丁基甲矽烷基)硫酸鹽和雙(三戊基甲矽烷基)硫酸鹽及它們的混合物。

4. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中，硫酸鹽添加劑在電解質中的濃度在約0.001M至約0.40M的範圍內。
5. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中，電解質包括四元非水性碳酸酯溶劑混合物。
6. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中，電解質包含至少一種直鏈碳酸酯，選自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸乙酯甲酯、碳酸甲酯丙酯和碳酸乙酯丙酯及它們的混合物。
7. 根據申請專利範圍第6項之電化學電池，其中，電解質包含至少三種直鏈碳酸酯。
8. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中，電解質包含至少一種環狀碳酸酯，選自碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯和碳酸乙烯酯及它們的混合物。
9. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中，電解質

六、申請專利範圍

包含碳酸乙二酯、碳酸二甲酯、碳酸乙酯甲酯和碳酸二乙酯。

10. 根據申請專利範圍第9項之電化學電池，其中，以體積計，碳酸乙二酯在約10%至約50%範圍內；碳酸二甲酯在約5%至約75%範圍內；碳酸乙酯甲酯在約5%至約50%範圍內；碳酸二乙酯在約3%至約45%範圍內。
11. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中，電解質包括鹼金屬鹽，選自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiGaCl_4 、 LiNO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSCN 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiO_2CCF_3 、 LiSO_3F 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 和 LiCF_3SO_3 ，及它們的混合物。
12. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中，鹼金屬是鋰。
13. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中，負極包含負極活性材料，選自焦炭、碳黑、石墨、乙炔黑、中孔碳微粒和玻璃質碳及它們的混合物。
14. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中，負極活性材料與氟樹脂黏合劑混合。
15. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中，正極包含正極活性材料，選自鈮、鈦、鉻、銅、鉬、銲、鐵、鎳、鈷和錳之鋰化的氧化物、鋰化的硫化物、鋰化的硒化物和鋰化的鈷化物及它們的混合物。
16. 根據申請專利範圍第15項之電化學電池，其中，正極活

六、申請專利範圍

性材料與氟樹脂黏合劑混合。

17. 根據申請專利範圍第15項之電化學電池，其中，正極活性材料與導電性添加劑混合，此導電性添加劑選自乙炔黑、碳黑、石墨、鎳粉、鋁粉、鈦粉和不銹鋼粉末及它們的混合物。
18. 一種電化學電池，其包含：
 - a) 負極，其有鋰插置；
 - b) 正極，包含有鋰插置的電極活性材料；
 - c) 電解質溶液，其活化負極和正極，此電解質包括溶解於碳酸乙二酯、碳酸二甲酯、碳酸乙酯甲酯和碳酸二乙酯之四元非水性碳酸酯溶劑混合物中的鹼金屬鹽；及
 - d) 用於電解質中的一種硫酸鹽添加劑，其中，硫酸鹽添加劑通式為 $R^1OS(=O)_2(OR^2)$ ，選自包括甲矽烷基硫酸鹽、錫硫酸鹽和有至少一個不飽和烴含有 $C(sp^2$ 或 $sp^3)-C(sp^3)$ 鍵單元且 $C(sp^3)$ 碳直接與 $-OSO_3-$ 官能基連接的有機硫酸鹽。
19. 根據申請專利範圍第18項之電化學電池，其中，通式 $R^1OS(=O)_2(OR^2)$ 中， R^1 和 R^2 相同或相異，它們是氫原子或具1至12個碳原子的有機基團，且其中， $R^2 \neq H$ 時，至少 R^1 具 $(R^3)(R^4)(R^5)C-$ 結構，至少 R^3 是芳族取代基或不飽和有機或無機基團，且其中，如果剩餘的 R^4 和 R^5 基團是飽和有機基團，此飽和有機基團含1至11個碳原子。
20. 根據申請專利範圍第18項之電化學電池，其中，硫酸鹽

六、申請專利範圍

添加劑選自二烯丙基硫酸鹽、甲基苯甲基硫酸鹽、乙基苯甲基硫酸鹽、丙基苯甲基硫酸鹽、丁基苯甲基硫酸鹽、戊基苯甲基硫酸鹽、甲基烯丙基硫酸鹽、乙基烯丙基硫酸鹽、丙基烯丙基硫酸鹽、丁基烯丙基硫酸鹽、戊基烯丙基硫酸鹽、單甲基硫酸鹽、單乙基硫酸鹽、單丙基硫酸鹽、單丁基硫酸鹽、單戊基硫酸鹽、單烯丙基硫酸鹽、單苯甲基硫酸鹽、二苯甲基硫酸鹽、單三甲基錫硫酸鹽、單三乙基錫硫酸鹽、單三丙基錫硫酸鹽、單三丁基錫硫酸鹽、單三戊基錫硫酸鹽、雙(三甲基錫)硫酸鹽、雙(三乙基錫)硫酸鹽、雙(三丙基錫)硫酸鹽、雙(三丁基錫)硫酸鹽、雙(三戊基錫)硫酸鹽、單三甲基甲矽烷基硫酸鹽、單三乙基甲矽烷基硫酸鹽、單三丙基甲矽烷基硫酸鹽、單三丁基甲矽烷基硫酸鹽、單三戊基甲矽烷基硫酸鹽、雙(三甲基甲矽烷基)硫酸鹽、雙(三乙基甲矽烷基)硫酸鹽、雙(三丙基甲矽烷基)硫酸鹽、雙(三丁基甲矽烷基)硫酸鹽和雙(三戊基甲矽烷基)硫酸鹽及它們的混合物。

- 21. 根據申請專利範圍第18項之電化學電池，其中，以體積計，碳酸乙二酯在約10%至約50%範圍內；碳酸二甲酯在約5%至約75%範圍內；碳酸乙酯甲酯在約5%至約50%範圍內；碳酸二乙酯在約3%至約45%範圍內。
- 22. 根據申請專利範圍第18項之電化學電池，其中，電解質包括鹼金屬鹽，選自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiGaCl_4 、 LiNO_3 、

(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

六、申請專利範圍

$\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSCN 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiO_2CCF_3 、 LiSO_3F 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 和 LiCF_3SO_3 ，及它們的混合物。

23. 一種電化學電池，其包含：

- a) 陽極，製自能夠插置鋰的含碳材料；
- b) 陰極，包含氧化鋰鈷；和
- c) 非水性電解質，其活化負極和正極，此非水性電解質包括硫酸鹽添加劑，與電解質接觸時，在有鋰插置的陽極表面上形成硫酸鋰或硫酸鹽還原產物的鋰鹽。

24. 一種用以製造電化學電池的方法，其步驟包含：

- a) 形成有鹼金屬插置的負極；
- b) 形成包含有鹼金屬插置之電極活性材料的正極；
- c) 以非水性電解質活化負極和正極；及
- d) 在電解質中施用硫酸鹽添加劑，其中，硫酸鹽添加劑通式為 $\text{R}^1\text{OS}(=\text{O})_2(\text{OR}^2)$ ，選自包括甲矽烷基硫酸鹽、錫硫酸鹽和有至少一個不飽和烴含有 $\text{C}(\text{sp}^2)$ 或 sp^3 - $\text{C}(\text{sp}^3)$ 鍵單元且 $\text{C}(\text{sp}^3)$ 碳直接與 $-\text{OSO}_3$ -官能基連接的有機硫酸鹽。

25. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中，通式 $\text{R}^1\text{OS}(=\text{O})_2(\text{OR}^2)$ 中， R^1 和 R^2 相同或相異，它們是氫原子或具1至12個碳原子的有機基團，且其中， $\text{R}^2 \neq \text{H}$ 時，至少 R^1 具 $(\text{R}^3)(\text{R}^4)(\text{R}^5)\text{C}$ -結構，至少 R^3 是芳族取代基或不飽和有機或無機基團，且其中，如果剩餘的 R^4 和 R^5 基團

六、申請專利範圍

是飽和有機基團，此飽和有機基團含1至11個碳原子。

26. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中，硫酸鹽添加劑選自二烯丙基硫酸鹽、甲基苯甲基硫酸鹽、乙基苯甲基硫酸鹽、丙基苯甲基硫酸鹽、丁基苯甲基硫酸鹽、戊基苯甲基硫酸鹽、甲基烯丙基硫酸鹽、乙基烯丙基硫酸鹽、丙基烯丙基硫酸鹽、丁基烯丙基硫酸鹽、戊基烯丙基硫酸鹽、單甲基硫酸鹽、單乙基硫酸鹽、單丙基硫酸鹽、單丁基硫酸鹽、單戊基硫酸鹽、單烯丙基硫酸鹽、單苯甲基硫酸鹽、二苯甲基硫酸鹽、單三甲基錫硫酸鹽、單三乙基錫硫酸鹽、單三丙基錫硫酸鹽、單三丁基錫硫酸鹽、單三戊基錫硫酸鹽、雙(三甲基錫)硫酸鹽、雙(三乙基錫)硫酸鹽、雙(三丙基錫)硫酸鹽、雙(三丁基錫)硫酸鹽、雙(三戊基錫)硫酸鹽、單三甲基甲矽烷基硫酸鹽、單三乙基甲矽烷基硫酸鹽、單三丙基甲矽烷基硫酸鹽、單三丁基甲矽烷基硫酸鹽、單三戊基甲矽烷基硫酸鹽、雙(三甲基甲矽烷基)硫酸鹽、雙(三乙基甲矽烷基)硫酸鹽、雙(三丙基甲矽烷基)硫酸鹽、雙(三丁基甲矽烷基)硫酸鹽和雙(三戊基甲矽烷基)硫酸鹽及它們的混合物。
27. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中，硫酸鹽添加劑在電解質中的濃度在約0.001M至約0.40M的範圍內。
28. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中，施用包含四元非水性碳酸酯溶劑混合物的電解質。
29. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中，電解質包含至

六、申請專利範圍

- 少一種直鏈碳酸酯，選自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸乙酯甲酯、碳酸甲酯丙酯和碳酸乙酯丙酯及它們的混合物。
30. 根據申請專利範圍第29項之方法，其中，電解質包含至少三種直鏈碳酸酯。
31. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中，電解質包含至少一種環狀碳酸酯，選自碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯和碳酸乙烯酯及它們的混合物。
32. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中，電解質包含碳酸乙二酯、碳酸二甲酯、碳酸乙酯甲酯和碳酸二乙酯。
33. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中，以體積計，碳酸乙二酯在約10%至約50%範圍內；碳酸二甲酯在約5%至約75%範圍內；碳酸乙酯甲酯在約5%至約50%範圍內；碳酸二乙酯在約3%至約45%範圍內。
34. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中，電解質包括鹼金屬鹽，選自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiGaCl_4 、 LiNO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSCN 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiO_2CCF_3 、 LiSO_3F 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 和 LiCF_3SO_3 ，及它們的混合物。
35. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中，鹼金屬是鋰。
36. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中，正極包含正極活性材料，選自鈮、鈦、鉻、銅、鉬、鈮、鐵、鎳、鈷和錳之鋰化的氧化物、鋰化的硫化物、鋰化的硒化物和

(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

鋰化的鈦化物及它們的混合物。

37. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中，負極包含負極活性材料，選自焦炭、碳黑、石墨、乙炔黑、中孔碳微粒和玻璃質碳及它們的混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線