

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93126781

※申請日期：13.9.3

※IPC 分類：H01M¹⁰/40

一、發明名稱：(中文/英文)

用於鋰電解質的聚氟化硼集團陰離子

POLYFLUORINATED BORON CLUSTER ANIONS FOR LITHIUM
ELECTROLYTES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

氣體產品及化學品股份公司/AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.

代表人：(中文/英文) 馬克·L·羅傑斯 / RODGERS, MARK L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道 7201 號

7201 Hamilton Boulevard, Allentown, PA 18195-1501, US

國籍：(中文/英文) 美國/U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1) 塞基·烏拉底米諾維奇·伊瓦諾夫 / IVANOV, SERGEI VLADIMIROVICH

2) 威廉·傑克·加斯特爾 / CASTEEL, WILLIAM JACK, JR.

3) 吉多·彼得·沛茲 / PEZ, GUIDO PETER

4) 麥克·烏爾曼 / ULMAN, MICHAEL

國籍：(中文/英文) 1)俄羅斯 / RUSSIAN ; 2)-4)美國 / U.S.A.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國；2003/09/04；10/655,476

美國；2004/08/23；10/924,293

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

這是於 2003 年 9 月 4 日提交、具有相同名稱的美國專利申請系列號 10/655476 的部分繼續申請，在此引入作為參考。

發明所屬之技術領域

本發明關於鋰二次電池，尤其有關用作為鋰二次電池的電解質的多氟化硼簇陰離子。

先前技術

鋰二次電池，由於鋰元素的高還原電動勢和低分子量，在功率密度上提供了勝過現有的一次和二次電池技術的驚人改進。這裏，鋰二次電池既指的是包含金屬鋰作為負極的電池，又指的是包含鋰離子主體材料作為負極的電池，也稱為鋰離子電池。就二次電池來說其意思是提供重複的充電和放電循環的電池。鋰陽離子的小尺寸和高移動性提供了快速再充電的可能性。這些優點使得鋰電池理想用於可攜式電子設備，如手機和膝上型電腦。近來，更大尺寸的鋰電池已經開發出來並具有用於雙動力型汽車市場的應用。

下列專利是鋰電池和電化學電池的典型：

US 4,201,839 公開了一種基於含有鹼金屬的陽極、固體陰極和電解液的電化學電池，其中電解液是溶於質子惰性溶劑中的閉合型硼烷化合物。所用的閉合型硼烷具有

$Z_2B_nX_n$ 和 $ZCRB_mX_m$ 的結構，其中 Z 是鹼金屬，C 是碳，R 是選自有機氫和鹵原子的自由基，B 是硼，X 是一個或多個選自氫和鹵素的取代基，m 是 5 至 11 的整數，n 是 6 至 12 的整數。電化學電池中所用的閉合型硼烷電解質的具體公開實例包括溴代辛硼酸鋰、氯代癸硼酸鋰、氯代十二硼酸鋰和碘代癸硼酸鋰。

US 5,849,432 公開了用於液體或橡膠狀聚合物電解質溶液的電解液溶劑，其基於具有路易士酸特徵的硼化合物，例如，連接到氧、氫原子和硫的硼。電解質溶液的一個具體實例包含高氯酸鋰和硼碳酸亞乙酯。

US 6,346,351 公開了用於對陽極結構具有高相容性的可再充電電池、基於鹽類和溶劑混合物的二次電解質系統。四氟硼酸鋰和六氟磷酸鋰是鹽類的實例。溶劑的實例包括碳酸二乙酯、二甲氧基乙烷、甲酸甲酯等等。在背景技術中，公開了用於鋰電池的已知的電解液，其包括結合於溶劑中的高氯酸鋰、六氟磷酸鋰、三氟甲基磺酸鋰、四氟硼酸鋰、溴化鋰和六氟鎘酸鋰電解質。

US 6,159,640 公開了用於電子設備如行動電話、膝上型電腦、可攜式攝影機等的鋰電池中的電解質系統，其基於氟化的胺基甲酸酯。提出了多種氟化的胺基甲酸酯鹽，例如三氟乙基-N,N-二甲基胺基甲酸酯。

US 6,537,697 公開了使用包括四[五氟苯基]硼酸鋰作為電解質鹽的非水電解質的鋰二次電池。

如上所述，大量用於鋰電池的包含鋰鹽的鋰基電解質被

公開，並且，儘管在許多電子應用中使用，但其面臨著與安全、氧化穩定性、熱穩定性等等有關的問題。氟化的電解質鹽還有化合物分解會生成有毒的 HF 這樣額外的問題。下面是與具體電解質鹽有關的一些缺陷：六氟磷酸鋰主要缺點在於它是不穩定的，生成 HF，其導致電極腐蝕，尤其是 LiMn_2O_4 陰極材料；高氯酸鋰具有相對低的熱穩定性，高於 100°C 時形成爆炸混合物；六氟砷酸鋰有砷毒性的問題；以及三氟甲磺酸鋰導致一般用於鋰離子電池的鋁集電器的顯著腐蝕。

發明內容

本發明涉及包含負極、正極和具有式 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$ 的鋰基電解質鹽的鋰二次電池，其中 x 大於或等於 4，或 5，優選至少 8，或至少 10 但不大於 12 或 11，以及 Z 代表 H、Cl 和 Br。優選的，當 x 小於 12 時， Z 是 H、Br 或 Cl。

一些與用於形成鋰基電解質的氟化的硼氫化鋰鹽的使用有關的優點可以包括：

一種使用用於具有電化學、熱和水解穩定性的電解質溶液的鋰基鹽的能力；

一種可以在低的鋰基鹽濃度下，例如，許多其他鋰基鹽如 LiPF_6 濃度的一半，使用的鋰電解質溶液的能力；以及，

一種形成可再循環的低粘度、低阻抗鋰電解質溶液的能力。

實施方式

一種鋰二次電池，能夠重複充電和放電的循環，依靠的是含有鋰離子的電解質導電溶液。鋰電池電解質溶液的兩個主要的條件是：(a) 在非水的離子化溶液中的高導電率，和 (b) 對熱、水解，以及尤其對在寬的電動勢範圍內的電化學循環的化學穩定性。鋰電解質溶液其他想要的特徵包括：高驟沸點；低蒸汽壓；高沸點；低粘度；與通常用於電池中的溶劑良好的溶混性，尤其是碳酸亞乙酯、碳酸丙二酯和 α - ω -二烷基乙二醇醚；其溶液在寬的溫度範圍內良好的導電率，以及原始含水量的公差。

該鋰二次電池的特徵在於用於形成鋰電解質溶液的鋰基電解質鹽是基於具有式 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$ 的氟代十二硼酸鋰，其中 x 大於或等於 4 或 5 (平均基準)，優選至少 8，和最優選至少 10 但不大於 12，或 11，以及 Z 代表 H、Cl 和 Br，鋰基氟化的十二硼酸鹽的具體實例包括：

$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_5\text{H}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_6\text{H}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_7\text{H}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_8\text{H}_4$ 、
 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{10}\text{H}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}$ 和具有不同 x 以致 x 的平均值等於或大於 5，或等於 9 或 10 的鹽的混合物，或 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Cl}_{12-x}$ 和 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Br}_{12-x}$ 其中 x 為 10 或 11。

用於鋰電池中形成電解質溶液使用的鋰鹽，最初是通過將氫十二硼酸鹽氟化，以提供具有至少 5 個，優選至少 8 個和最優選至少 10 個但不大於 12 個或更多的氫原子被氟取代 (平均基準) 的氟代十二硼酸鹽形成的。鋰離子複分解提供了鋰鹽。該反應在液體介質中完成。在直接氟化中，

氟用惰性氣體如氮氣稀釋。通常選用氟濃度從 10 至 40 體積 %。如果想要進一步鹵化，部分氟化的氫化硼酸鹽與想要的鹵素，如氯或溴反應。

不同於鋰的溴代硼酸鹽和氯代硼酸鹽的形成，高度氟化的氟代十二硼酸鋰，如那些具有至少 10 個氟原子的鹽，其形成非常困難。氫化硼酸鋰的完全氟化能夠實現，但由於氟的活潑特性，存在氫化硼酸鹽的締合反應，其導致收率損失。

為了促進作為電解質鹽的氟化硼酸鋰的形成，氫化硼酸鋰的直接氟化在酸性液體介質中進行，例如，諸如通過與酸結合降低了酸度的純的或無水的 HF 的一種酸性液體介質或載體，中進行。酸的實例包括甲酸、乙酸、三氟乙酸、稀釋的三氟甲磺酸 (sulfuric triflic)，以及磺酸氫鹵 ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 、 $\text{HBr}_{(\text{aq})}$ 、 $\text{HI}_{(\text{aq})}$ 、和 $\text{HF}_{(\text{aq})}$)。緩衝鹽，例如，諸如氟化鉀和氟化鈉的鹼金屬氟化物的加入，也能在氟化反應中降低純 HF 的酸度。哈密特酸度， H_0 ，在 $0 > H_0 > -11$ 之間是實施氟化優選的酸性介質。

自由基捕獲劑可用於氫化十二硼酸鋰的氟化中以減少副產物的形成和提高反應效率。在水溶液中，自由基捕獲劑似乎限制過氧化氫，或可能與氟形成的 HOF 的生成。自由基捕獲劑被用作調節酸度，抑制氟與溶劑的副反應，從而提高氟化效率。自由基捕獲劑的實例包括氧，和硝基芳族化合物。引入自由基捕獲劑的一種簡單方法是向液體介質中引入少量空氣。

氟化硼酸鹽陰離子的氟化可在足以維持液相條件的溫度範圍下進行。為了實現十二硼酸鹽陰離子的氟化，溫度通常在-30至100°C，一般0至20°C範圍內。為了十二硼酸鹽陰離子的氟化，氟化期間的壓力是諸如維持液相條件之類，一般是大氣壓。

在鋰電池用電解質溶液的配方中，鋰鹽被加入至非質子溶劑中。一般地，這些非質子溶劑是無水的，且無水的電解質溶液是優選的。用於形成電解質系統的非質子溶劑或載體的實例包括碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸二丙酯、碳酸二(三氟乙基)酯、碳酸二(五氟丙基)酯、碳酸三氟乙基甲基酯、碳酸五氟乙基甲基酯、碳酸七氟丙基甲基酯、碳酸全氟丁基甲基酯、碳酸三氟乙基乙基酯、碳酸五氟乙基乙基酯、碳酸七氟丙基乙基酯、碳酸全氟丁基乙基酯等，氟化的低聚物，二甲氧基乙烷，三甘醇二甲醚，碳酸二甲基亞乙烯基酯，三水縮四乙二醇，二甲醚，聚乙二醇，砜，以及 γ -丁內酯。

在另一實施方案中，本發明的電解質系統可以包括質子惰性的凝膠聚合物載體/溶劑。合適的凝膠聚合物載體/溶劑包括聚醚、聚環氧乙烷、聚醯亞胺、聚磷腈、聚丙烯腈、聚矽氧烷、聚醚接枝的聚矽氧烷，前述的衍生物，前述的共聚物，前述的交聯和網路結構，前述的混合物和類似物，其中加入了適當的離子電解質鹽。其他凝膠聚合物載體/溶劑包括從聚合物母體製得的那些化合物，聚合物母體衍生

自聚環氧丙烷、聚矽氧烷、磺化的聚醯亞胺、全氟化的膜 (NafionTM 樹脂)、二乙烯基聚乙二醇、聚乙二醇-雙-(丙烯酸甲酯)、聚乙二醇-雙-(甲基丙烯酸甲酯)，前述的衍生物，前述的共聚物，前述的交聯和網路結構。

用於形成用於鋰電池的鋰基電解質的，非質子溶劑和氟化的十二硼酸鋰鹽的溶液，一般地氟代十二硼酸鋰濃度為至少 0.01 或 0.05 至 1 摩爾，和優選從 0.1 至 0.6 摩爾和從 0.2 至 0.5 摩爾。更高的濃度傾向於變得太粘，且體積導電率特性受到不利的影響。此外，由具有增加的不同於氟的鹵原子濃度的鋰基氟硼酸鹽形成的溶液，顯示出相對具有更高氟含量的氟硼酸鋰增加的粘度。

其他鋰基鹽可根據需要任意地與鋰基氟硼酸鹽結合使用，例如， LiPF_6 、高氯酸鋰、六氟砷酸鋰、三氟甲基磺酸鋰、四氟硼酸鋰、溴化鋰和六氟銻酸鋰。本發明的鹽可與其他鹽以任意量結合使用。如果使用上述的鹽，它們可以以任意量（或少量）加入至這裏的氟硼酸鋰基電解質中，或鋰基氟硼酸鹽可以以任意量（或少量）加入至使用其他基鋰鹽的電池中。

使用氟代十二硼酸鋰電解質的鋰電池可以是使用陰極和負性陽極的任一種。在形成鋰電池中，一般用於鋰二次電池中的負極通常可以是基於非石墨化碳，天然或人造的石墨碳，或氧化錫，矽，或鍍化合物。任何常規的陽極組合物可以與這裏的氟代十二硼酸鋰結合使用。

一般用於鋰二次電池中的陽極可以是基於與過渡金屬

如鈷、鎳、錳等的鋰複合氧化物，或鋰複合氧化物，其鋰部位或過渡金屬部位的部分被鈷、鎳、錳、鋁、硼、鎂、鐵、銅等，或鐵的絡合物如亞鐵氰酸藍、柏林綠等替換。用作正極的鋰複合物的實例包括 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 和鋰錳尖晶石 LiMn_2O_4 。前者由於 Ni (IV) 非常高的氧化電動勢而呈現顯著的安全性。後者比 Ni (IV) 鋰電池氧化性小得多，導致比鎳鈷酸鹽陰極好得多的氧化還原動力學和高得多的功率密度。

鋰電池用的隔膜常常是多微孔的聚合物薄膜。形成薄膜用的聚合物的實例包括：尼龍、纖維素、硝化纖維素、聚砒、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚丁烯等。最近基於矽酸鹽的陶瓷隔膜也可使用。

電池不限於特殊的形狀，能夠採用任何適當的形狀諸如圓柱形、硬幣形和正方形。電池也不限於特定的容量，能夠具有用於小的電氣用具和電車電力儲存的任何適當容量。

下列實施例用於說明發明的多種實施方案，但不限制其範圍。

實施例 1

$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$ 的製備，其中 $x = 10-12$

包含在 6ml 甲酸中的 2.96g (11.8mmol) $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ 中、具有平均哈密特酸度 $H_0 = -2$ 至 -4 的無色漿料在 0 至 20°C 下氟化。當 100% 所需要的 F_2 (142mmol) 以 10% $\text{F}_2/10$

% O₂/80% N₂ 的混合物加入時，仍然是無色的溶液。在 30 °C 進一步氟化 (3%) 導致從溶液中沉澱出固體。將溶劑通宵抽空，留下 5.1g 無色、易碎的固體。由 ¹⁹F NMR 分析該粗製產物，顯示主要是 B₁₂F₁₀H₂²⁻ (60%)，B₁₂F₁₁H²⁻ (35%) 和 B₁₂F₁₂²⁻ (5%)。粗製的反應產物溶解於水中，溶液的 pH 用三乙胺和鹽酸三乙胺調節至 4-6 之間。沉澱產物過濾，乾燥，並再懸浮於水中。二當量的氫氧化鋰一水合物加入至漿料中，抽空生成的三乙胺。加入額外的氫氧化鋰直至最終溶液的 pH 值在所有的三乙胺蒸餾後保持在 9-10。通過蒸餾除去水，最終的產物在 200°C 真空乾燥 4-8 小時。Li₂B₁₂F_xH_{12-x} (x = 10, 11, 12) 一般收率為 ~75%。

實施例 2

Li₂B₁₂F_xBr_{12-x} (x ≥ 10, 平均 x = 11) 的製備

3g 平均組成 Li₂B₁₂F₁₁H 的 Li₂B₁₂F_xH_{12-x} (x ≥ 10) (0.008mol) 溶解於 160ml 的 1M HCl_(aq) 中。加入 1.4ml (0.027mol) Br₂，混合物在 100°C 回流 4 小時。一份試樣被取用於 NMR 分析。

上述試樣的一部分重新回流，在 6 小時的時間內加入氯以形成更有效的溴化劑 BrCl。添加氯完成時，取出等分試樣，NMR 分析顯示該等分試樣的成分與第一個等分試樣的成分相同。HCl 和水被蒸餾出，產物在 150°C 下真空乾燥。分離得到總量為 2.55g 的白色固體產物。Li₂B₁₂F_xBr_{12-x} (x ≥ 10, 平均 x = 11) 的理論量為 3.66g。

實施例 3

$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Cl}_{12-x}$ (平均 $x=11$) 的製備

20g $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}$ 混合物在裝配有回流冷凝器和多孔的起泡器 (fritted bubbler) 的三頸圓底燒瓶中以 160ml 1M HCl 溶解。該混合物加熱至 100°C ， Cl_2 氣體以 15 標準立方釐米 (sccm/min) 起泡通過。通過冷凝器的流出物經過 KOH 和 Na_2SO_3 的溶液。 Cl_2 起泡 16 小時之後，溶液用空氣淨化。HCl 和水被蒸餾出，剩餘物用醚研磨。在醚蒸發和真空電爐乾燥白色固體後，回收得到 20g 上述分子式的物質 (92%)。D₂O 中 ^{19}F -NMR: -260.5, 0.035F; -262.0, 0.082F; -263.0, 0.022F; -264.5, 0.344F; -265.5, 0.066F; -267.0, 0.308F; -268.0, 0.022F; -269.5, 1.0F。D₂O 中 ^{11}B -NMR: -16.841; -17.878。

實施例 4

$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Cl}_{12-x}$ (平均 $x=3$) 的製備

3.78g $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_3\text{H}_9$ 混合物在裝配有回流冷凝器和多孔的起泡器的三頸圓底燒瓶中以 100ml 1M HCl 溶解。該混合物加熱至 100°C ， Cl_2 氣體以 15sccm 起泡通過。通過冷凝器的流出物經過 KOH 和 Na_2SO_3 的溶液。 Cl_2 起泡 8 小時之後，溶液用空氣淨化。形成了一些沉澱物並被過濾出來。通過添加 Et_3N ，溶液達到 pH 為 9，生成了白色沉澱。溶液冷卻至 0°C 以使沉澱最大化，然後用布氏漏斗過濾並以冷水洗

滌。固體在 120°C 下真空乾燥。回收得到 4.62g 上述分子式的組合物。丙酮-d₆ 中的 ¹⁹F-NMR: -225.2, 0.023F; -228.5, 0.078F; -229.5, 0.082F; -231.2, 0.036F; -232.8, 0.302F; -233.2, 0.073F; -234.3, 0.032F; -235.5, 0.104F; -237.6, 0.239F; -238.4, 0.037F; -239.8, 0.057F; -242.0, 0.033F。丙酮-d₆ 中的 ¹¹B-NMR: -6 多重譜線; -15 多重譜線。

實施例 5

Li₂B₁₂F_xCl_{12-x} (平均 x=11) 的製備

3g Li₂B₁₂F₁₁H 混合物在裝配有回流冷凝器和多孔的起泡器的三頸圓底燒瓶中以 110ml 1M HCl 溶解。加入 1.4ml Br₂。該混合物加熱至 100°C 4 小時。取出等分試樣用於 NMR 分析。該混合物再次加熱至 100°C, Cl₂ 氣體以 15sccm 起泡通過。通過冷凝器的流出物經過 KOH 和 Na₂SO₃ 的溶液。半小時後, 紅色的 Br₂ 溶液帶黃色。Cl₂ 起泡又 6 小時之後, 溶液用空氣淨化。等分試樣被取出用於 ¹⁹F-NMR, 發現與第一份試樣相同。HCl 和水被蒸餾出。剩餘物在 150°C 下真空乾燥。回收得到 2.55g 上述分子式的組合物。D₂O 中 ¹⁹F-NMR: -257.8, 0.024F; -259.0, 0.039F; -259.5, 0.040F; -261.0, 0.028F; -261.5, 0.028F; -263.0, 0.321F; -265.2, 0.382F; -269.2, 1.0F。

實施例 6

Li₂B₁₂F_xCl_{12-x} (平均 x=3) 的製備

2.48g $K_2B_{12}F_3H_9$ 混合物在裝配有回流冷凝器的圓底燒瓶中以 100ml 1M HCl 溶解。該混合物加熱至 100°C 。攪拌 8 小時之後，溶液冷卻至室溫，並留存過週末。過量的 Br_2 以 Na_2SO_3 中和，通過添加 Et_3N ，溶液達到 pH 為 9，生成了白色沉澱。溶液冷卻至 0°C 以使沉澱最大化，然後用布氏漏斗過濾並以冷水洗滌。固體在 120°C 下真空乾燥。丙酮- d_6 中的 ^{19}F -NMR: -212.2, 0.030F; -213.6, 0.284F; -216, 0.100F; -217.0, 0.100F; -217.9, 0.100F; -219.3, 1.0F; -221.3, 0.201F; -222.5, 0.311F; -223.2, 0.100F; -225.2, 0.100F; -225.5, 0.639F; -226.6, 0.149F; -229, 0.245F; -232.0, 0.120F。如實施例 1 中以 $LiOH \cdot H_2O$ 進行複分解。得到由上述分子式所描述的組合物。

實施例 7

用於鋰二次電池的鋰電解質溶液的導電率

$Li_2B_{12}F_xZ_{12-x}$ 鹽和純 $Li_2B_{12}Cl_{12}$ 溶解於 50/50wt% 碳酸亞乙酯 (EC) / 碳酸二甲酯 (DMC) 的導電率通過使用 Radiometer CDM210 電導計和 2 個有固定溫度感測器的 CDC741T 傳導單元測定。傳導單元用 KCl 溶液校準。

導電率示於圖 1 中。

圖 1 顯示 0.5M 其陰離子具有 5 個或更多氟原子的鹽的電解質溶液具有極好的體積導電率。

鹽 $Li_2B_{12}Cl_{12}$ (對比實施例 8) 在所有測試的鹽中具有最差的導電率。在 0.1 摩爾濃度，導電率顯著地更差，顯

示商業的、大規模的電池需要更高的鹽濃度。

更細緻地觀察結果，出乎意料的是，在可比較的濃度下， $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ （對比實施例 8）的導電率僅為 $\sim 0.6 \times \text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ （實施例 1）的導電率，儘管預期 $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^{2-}$ 的配位更弱。更令人驚訝的是， $0.1\text{M Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ （實施例 1）的溶液比 5 倍濃度的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ （實施例 8）更導電。這實際上意味著在 EC/DMC 混合物中，按重量為基準，要想得到相同的離子導電率，需要 ~ 10 倍於 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 。

從圖 1 沒有顯示的是溶液的粘度與電解質的體積導電率的關係。在測試條件下，所有的氟化十二硼酸鹽顯示出與水相似的粘度，也就是說，溶液是流動通暢的。另一方面，由於在氟硼酸鋰中不同於氟的鹵原子的濃度增加了，由鋰基氟硼酸鹽形成得到的溶液的粘度充分地增加了。得到的溶液的體積導電率也顯著地減小。例如，鹽 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 在 0.5M 濃度時太粘和體積導電率太低以至於沒有商業價值。

總之，當作為鋰電池用電解質鹽評價時，全氟化的鋰鹽（ $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ ）在典型的質子惰性電解質中的有效濃度下，具有相對低的導電率（50/50EC/DMC 中 0.5M 下 4.6mS/cm ）。另一方面，非常出人意料地， $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 和鹽 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x(\text{H}, \text{Cl}, \text{Br})_{12-x}$ 的混合物，充分導致 EC/DMC 中 0.5M 溶液比全氟化的衍生物具有更大導電率（ $7.2-7.7\text{mS/cm}$ ）。鑒於更小的 $\text{B}_{12}\text{F}_x(\text{H}, \text{Cl}, \text{Br})_{12-x}^{2-}$ 陰離子被預期不像 $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^{2-}$ 陰離子那樣的弱配位，這個結果是令人驚訝

的。

實施例 8

鋰電池中鋰基電解質的評價

在這個實施例中，使用了用鋰箔（負電極） || EC/DMC 中 0.4-0.5M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ || $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （正電極）的 2032 扣式電池電池構造。該電池用 Arbin Instruments BT4 系列電動勢恒定器脈衝充電和放電，以評定電池的面積阻抗率（ASI）。使用這種構造，證明了 EC/DMC（3 : 7）中 0.5 摩爾（M） $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 溶液，比相同電池構造中用 1.2M LiPF_6 的最佳的電解質溶液，提供相等的或甚至稍微更大點的功率。更重要地，在比較測試中發現在這種非最佳的溶劑系統中 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 的濃度從 1M 減少至 0.5M 使 ASI 從 $100\Omega\cdot\text{cm}^2$ 減少至 $40\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。在 0.4M 觀察到 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 的最高電解質溶液導電率，而且 0.3M 的導電率僅僅略小於在 0.5M 的。這暗示有可能減少濃度或許至 0.3M 或甚至 0.2M 的水準，並得到想要的 ASI，而溶劑配方不作任何重大變化。實際上，發現在 EC/DMC（3 : 7）中 0.4M 的濃度，ASI 保持在 $\sim 40\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

實施例 9

完全充電的鋰離子電池的熱損傷試驗

鋰離子電池如之前的實施例中製成和測試，根據下列構造用石墨而不是金屬鋰陰極：

石墨（負電極） \parallel EC/DMC 中 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}/\text{LiPF}_6 \parallel \text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （正電極）

使用了許多不同的氟代十二硼酸鹽組合物（平均 x 在 9 至 12 範圍內）以及使用了氟代十二硼酸鹽與六氟磷酸鹽 3 種不同的比例。包含這些溶液的電池根據下面的簡介進行測試。使用 Arbin Instruments 電動勢恆定器，電池通過兩個 0.1mAh（C/20 比率）形式的循環得到充電和放電。電池然後以 0.7 mAh（C/3 比率）充電至 4.1V 以測定烘乾前的充電容量。電池的開路電動勢作為品質控制測試監測 2 小時。只有保持在或高於 ~4V 的電池才用於本測試其次的步驟。這些電池在完全充電的狀態下於 85°C 存儲 72 小時。然後電池以 0.7 mAh（C/3 比率）放電至 3V，並以相同比率充電回到 4.1V，以測定熱處理後充電容量。確定熱處理後與之前的充電容量之比，給出充電容量保持 %。這樣的測試是日程和循環壽命穩定性的一種良好的快速測量。烘乾後與之前的充電容量之比越高，電池系統的整體穩定性越好。這些測試的結果示於圖 2 中。

資料顯示，在所有 3 種十二硼酸鹽： LiPF_6 比例中，部分氟化（平均 x 小於 12）的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 混合物，在充電容量保持以及由此的穩定性方面，比完全氟化的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 表現更好。

來自最不穩定的包含 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 的電池的電解質溶液，其 ^{19}F NMR 分析顯示，大量的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 已經完全還原為 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}$ ，以及僅少量的進一步還原為 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{10}\text{H}_2$ 。由於

這種還原必須從電池中除去活潑的鋰容量，其暗示大量包含 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 的電池更大的容量損失，可能是由於在完全充電的鋰離子電池中，該鹽還原的不穩定性。

然而，在類似的熱損傷試驗中，使用碳酸異丙烯酯作為溶劑，未觀察到 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 的還原，意味著 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 在一些鋰離子電池構造中將具有適合的還原穩定性。

實施例 10

用於鋰二次電池中的鋰電解質溶液氧化和還原穩定性以及分解溫度的測定

為了評價作為可能的電解質，取代的十二硼酸鹽的氧化穩定性，在實驗室環境下用 CH Instruments 電動勢恆定器和常規的三電極電池進行循環伏安法 (CV) 實驗。工作電極是鉑圓盤電極 (2mm)，電動勢參照 Ag/Ag^+ 參考電極 (在裝有耐熱耐蝕玻璃尖端的玻璃管中，浸在於 0.1M 乙腈 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 中的 0.01M AgNO_3 中的銀導線)。參考電極用二茂鐵樣品 (在所述條件下 $E_{1/2}(\text{FeCp}_2/\text{FeCp}_2^+)=0.08\text{V}$) 校準至相對標準氫電極 (NHE) 0.32V。電解質溶液為在 0.1M $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 的乙腈溶液中的 0.01M $[(n\text{-Bu})_4\text{N}][\text{A}](\text{A}=\text{關注的陰離子})$ 的溶液。

相對的還原穩定性是作為電子親合勢 (EA) 用密度泛函理論 (DFT) 計算方法計算得到的。所有的 DFT 計算是用 Dmol 套裝軟體進行的。電子親合勢 (EA) 是在氣相中推動電子從“無限”到雙電荷的陰離子上所需要的能量，

正電子親合勢（這裏以 eV 計算）越高意味著對還原的穩定性越大。

分解溫度是在 TA Instruments DC2910 差示掃描量熱計上通過 DSC 測量法測定。

表 1 氧化、分解溫度（穩定性）和鋰電解質的導電率

化合物	分子量	導電率 (mS/cm) ^a	分解溫度(°C)	氧化電動勢 E _{1/2} (V) 對 NHE; {~對 Li}; (可逆?)
Li ₂ B ₁₂ Cl ₁₂	569.5	4.6(0.5M)	>400	>2.2{>5.3}; ?
Li ₂ B ₁₂ F ₁₂	371.6	7.7(0.5M) 6.0(0.25M) 4.9(0.1M)	465	1.87{4.9}; (是)
Li ₂ B ₁₂ F _x H _{12-x} (x≥ 10)平均 x=11	353.6	7.7(0.5M) 4.2(0.1M)	465	1.73{4.7}; (是)
Li ₂ B ₁₂ F _x Cl _{12-x} (x≥ 10)平均 x=11	388.1	7.3(0.5M) 4.4(0.1M)	---	1.98{5.1}; (是)
Li ₂ B ₁₂ F _x Br _{12-x} (x ≥10)平均 x=11	432.5	7.2(0.5) 4.3(0.1)	---	---
Li ₂ B ₁₂ F _x H _{12-x} (x≥ 10)平均 x=11 包含 5% Li ₂ B ₁₂ F _x (OH) _{12-x} (x=10,11) B ₁₂ F ₁₀ (OH) ₂ ²⁻	~353.6	7.4(0.5) 4.0(0.1) ---	465 ---	1.28{4.2}; (是)
Li ₂ B ₁₂ F ₅ H ₇			>400	1.6{4.6}; (是)
Li ₂ B ₁₂ F ₃ H ₉			>400	1.5{4.5}; (否)
B ₁₀ Cl ₁₀ ²⁻ *				1.35; (是)

B₁₀Cl₁₀²⁻ 是文獻值

表 2 鹵化的十二硼酸鹽計算的電子親合勢

分子	EA(eV)
$B_{12}Cl_{12}(2-)$	5.04
$B_{12}F_{12}(2-)$	6.24
$B_{12}H_{12}(2-)$	10.4
$B_{12}F_{11}Cl(2-)$	5.79
$B_{12}F_{10}Cl_2(2-)$	5.92
$B_{12}F_{11}(OH)(2-)$	6.32
$B_{12}F_{10}(OH)_2(2-)$	6.40
$B_{12}F_{10}(OCF_3)_2(2-)$	5.52
$B_{12}F_{11}H(2-)$	6.66
$B_{12}F_{10}H_2(2-)$	7.09
$B_{12}F_9H_3(2-)$	7.57
$B_{12}F_8H_4(2-)$	7.99

表 1 顯示，純 $Li_2B_{12}Cl_{12}$ (對比實施例)、 $Li_2B_{12}F_{12}$ 和本發明的其他鹽的氧化穩定性足夠高，因而評價它們有可能作為鋰電池的電解質。從表 1，令人感興趣和出乎意料的是， $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ 陰離子和 $Li_2B_{12}F_xCl_{12-x}$ ($x \geq 10$) 鹽的混合物的氧化穩定性，比全氟化的陰離子 $B_{12}F_{12}^{2-}$ 的高。因而，觀察到混合的鹽組合物， $Li_2B_{12}F_xCl_{12-x}$ ($x \geq 10$) 提供高的導電率和比 $Li_2B_{12}F_{12}$ 甚至更好的氧化穩定性的獨特組合，

使得它們可能用於高功率和高電壓電池的應用。儘管不想被推論約束，但完全氟化的陰離子 $B_{12}F_{12}^{2-}$ 的氧化穩定性的降低可能是由於從氟原子到硼簇的 π -回饋作用。該分析暗示 $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ 陰離子實際上可能是比 $B_{12}F_{12}^{2-}$ 更弱配位的陰離子。

表 1 也顯示，完全氟化的陰離子 $B_{12}F_{12}^{2-}$ 和完全氟化/鹵化的陰離子， $B_{12}F_xZ_{12-x}^{2-}$ 的分解溫度至少為 400°C ，因而在正常的電池運行條件下耐分解。至於氧化穩定性，鋰電池電解質必需具有高的電化學氧化穩定性。對於高電壓鋰離子電池，需要電解質在大於相對金屬鋰 4.2V （相對 NHE 1.2V ）時氧化。因為測定的 $E_{1/2}$ 通常是比實際的氧化開始反應高 0.2 至 0.4V ，希望有相對 NHE 至少 1.4 至 1.6V 的測定 $E_{1/2}$ 的電解質穩定性。如從表 1 中資料可看出的是，這樣的穩定性對於包含多於 3 個氟原子的鋰十二硼酸鹽是容易滿足的。

從表 1 中資料，同樣清楚的是，當氟化的十二硼酸鋰只有 3 個氟原子時，對於某些鋰離子應用可能具有合適的氧化穩定性，其最初的氧化是不可逆的這一事實，暗示著通過 4.2V 鋰離子電池的連續充電和放電 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_3\text{H}_9$ 將慢慢地、但不斷地耗盡。 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_4\text{H}_8$ 具有更好的氧化穩定性，可能其最初的氧化是充分可逆的，該鹽在重複的充電/放電循環中具有適當的穩定性。

表 2 顯示幾個取代十二硼酸鹽的計算出的電子親合勢。該結果反映了氧化穩定性。當表 1 中的資料表明氧化

$B_{12}Cl_{12}^{2-}$ 比 $B_{12}F_{12}^{2-}$ 難，還原 $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ 比 $B_{12}F_{12}^{2-}$ 顯著地更容易。同樣地，就像氯原子取代提高這些鹽的氧化電動勢而氫原子取代降低這些電動勢，對電子親合勢的值來說這樣的對立是成立的。以氯取代氟原子使得 $B_{12}F_xZ_{12-x}^{2-}$ 更易於還原，而以氫取代氟原子使這些鹽更難於還原，換句話說， $B_{12}F_{11}H^{2-}$ 比 $B_{12}F_{12}^{2-}$ 更難還原。以雙-三氟甲氧基團 ($-OCF_3$) 取代與氯取代的效果相似。用 OH 代替 F 以大概在方法的誤差之內的量使 EA 或多或少提高。

基於這些計算和實施例 9 的熱損傷電池穩定性結果，現在看來高度氯化的十二硼酸鹽，包括 $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ ，因為其相對於 $B_{12}F_{12}^{2-}$ 容易還原，在鋰離子電池中將具有很差的穩定性。

令人意外的是，同樣顯示出部分氟化的氟代十二硼酸鋰鹽， $Li_2B_{12}F_xH_{12-x}$ (其中 $4 \leq x \leq 12$ 或 $4 \leq x \leq 11$)，當用於商業的鋰離子電池時，具有氧化和還原穩定性的最佳結合。

圖式簡單說明

圖 1 顯示 $Li_2B_{12}F_xZ_{12-x}$ 鹽和純 $Li_2B_{12}Cl_{12}$ 溶解於 50/50wt % 碳酸亞乙酯 (EC) / 碳酸二甲酯 (DMC) 的導電率。

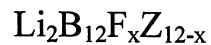
圖 2 顯示鋰離子電池的熱損傷 (thermal abuse) 試驗結果。

五、中文發明摘要：

本發明涉及由負極、正極、隔膜和溶於非質子溶劑中的鋰基電解質組成的鋰二次電池中的一種改進，以及涉及電解質組合物。該改進在於具有式： $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$ 的鋰鹽的應用，其中 x 大於或等於 4 以及 Z 代表 H、Cl 和 Br。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to an improvement in lithium secondary batteries comprised of a negative electrode, a positive electrode, a separator, and a lithium-based electrolyte carried in an aprotic solvent and to the electrolyte of the formula:



wherein $X \geq 5$ and Z represents H, Cl, and Br. Preferably, when X is less than 12, Z is Cl.

圖 1

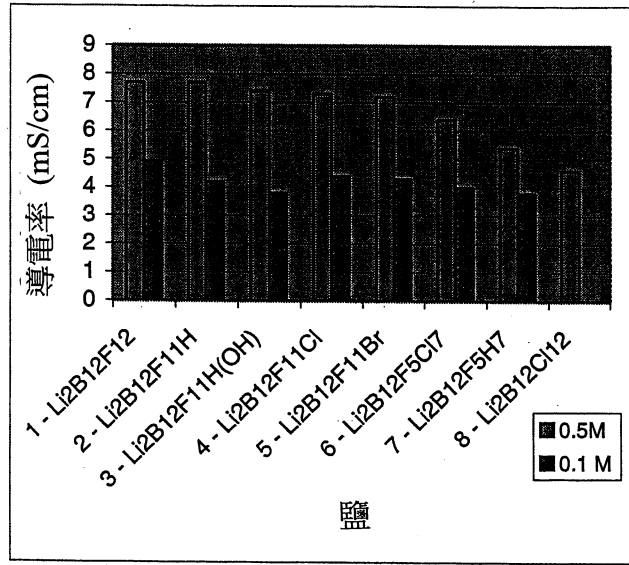
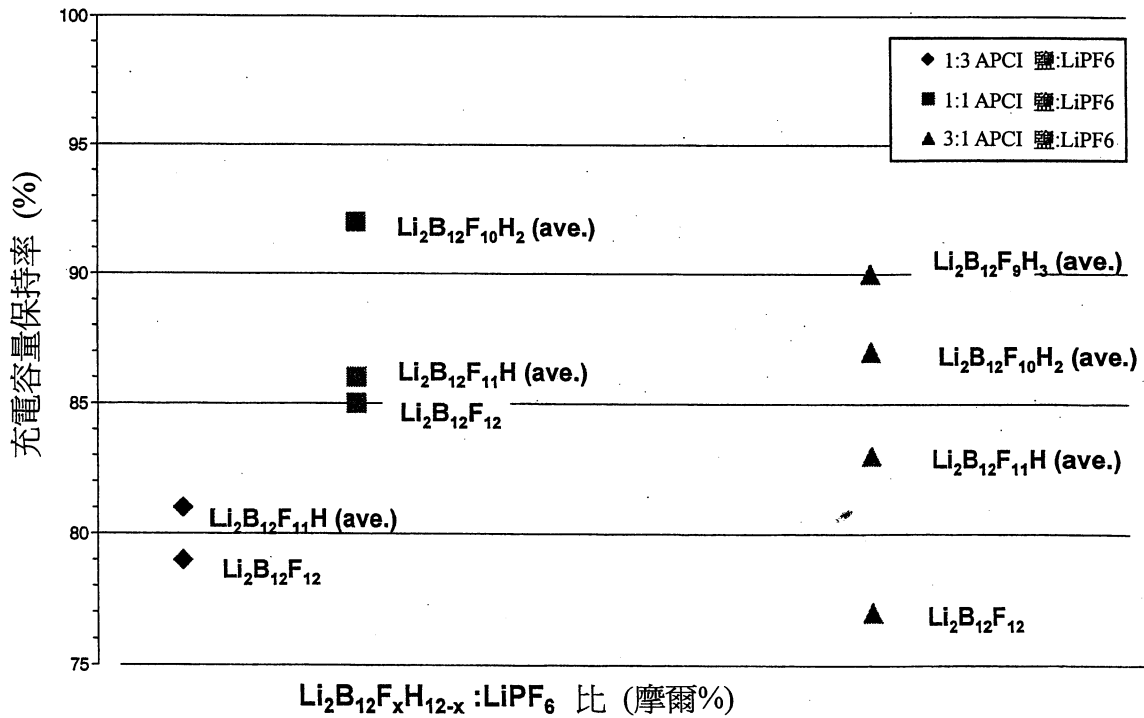


圖 2



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

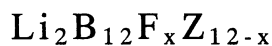
十、申請專利範圍：

1. 一種包含式 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$ 的鋰鹽的電池，其中 x 平均至少為 4 但不大於 12， Z 為 H、Cl 或 Br。
2. 如申請專利範圍第 1 項的電池，其中 x 等於或大於 5。
3. 如申請專利範圍第 1 項的電池，其中 x 等於或大於 8。
4. 如申請專利範圍第 1 項的電池，其中 x 小於 12 且 Z 為 Cl 或 Br。
5. 如申請專利範圍第 1 項的電池，其中鋰鹽是選自 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_5\text{H}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_6\text{H}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_7\text{H}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_8\text{H}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{10}\text{H}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}$ 。
6. 如申請專利範圍第 2 項的電池，進一步包含溶劑，其中所述鋰鹽在所述溶劑中的濃度為 0.01 至 1 摩爾。
7. 如申請專利範圍第 1 項的電池，其中所述鋰鹽是選自 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Cl}_{12-x}$ 和 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Br}_{12-x}$ ，其中 x 為 10 或 11。
8. 如申請專利範圍第 1 項的電池，進一步包含溶劑，其中所述溶劑選自碳酸亞乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸三氟乙基甲基酯、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、和三甘醇二甲醚、碳酸異丙烯酯、碳酸三氟亞丙基酯、碳酸氟亞乙基酯、碳酸亞乙烯酯、碳酸亞丁酯、碳酸二甲基亞乙烯酯，以及質子惰性的凝膠聚合物。

9. 如申請專利範圍第 1 項的電池，其中 x 為 10 且至少一個 Z 為 Cl。

10. 如申請專利範圍第 8 項的電池，其中 x 為 10 或 11 且 Z 為 Cl 或 Br。

11. 一種鋰基氟代十二硼酸鹽，其選自以下式代表的組：



其中 x 平均基準至少為 4 但不大於 12 以及 Z 為 Cl、H 或 Br。

12. 如申請專利範圍第 11 項的鋰基氟代十二硼酸鹽是選自 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_5\text{H}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_6\text{H}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_7\text{H}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_8\text{H}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{10}\text{H}_2$ 和 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}$ 。

13. 如申請專利範圍第 11 項的鋰基氟代十二硼酸鹽，其中 x 至少為 5。

14. 如申請專利範圍第 11 項的鋰基氟代十二硼酸鹽，其中 x 至少為 8。

15. 如申請專利範圍第 11 項的鋰基氟代十二硼酸鹽，其中 x 至少為 8 且小於 12。

16. 如申請專利範圍第 11 項的鋰基氟代十二硼酸鹽，其中 x 為 10 或 11 以及 Z 為 Cl 或 Br。

17. 一種用於化學電池的鋰電解質，包含鋰鹽和溶劑，所述鋰鹽包含： $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$ ，其中 x 至少為 4 但不大於 12 以及 Z 為 H、Cl 或 Br。

18. 如申請專利範圍第 17 項的鋰電解質，其中 x 至少

為 10。

19. 如申請專利範圍第 17 項的鋰電解質，其中溶劑選自碳酸亞乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸三氟乙基甲基酯、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、和三甘醇二甲醚、碳酸異丙烯酯、碳酸三氟亞丙基酯、碳酸氯亞乙基酯、碳酸亞乙烯酯、碳酸亞丁酯、碳酸二甲基亞乙烯酯，以及質子惰性的凝膠聚合物，或聚合物母體。

20. 如申請專利範圍第 17 項的鋰電解質，其中溶劑選自碳酸亞乙酯、碳酸異丙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯。

21. 如申請專利範圍第 17 項的鋰電解質，其中 x 為 10 或 11 以及 Z 為 Cl 或 Br。

22. 如申請專利範圍第 17 項的鋰電解質，其中 x 至少為 4 且小於 12。

23. 如申請專利範圍第 17 項的鋰電解質，其中所述鋰鹽選自 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_5\text{H}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_6\text{H}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_7\text{H}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_8\text{H}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{10}\text{H}_2$ 和 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}$ 。