

公告本

申請日期	89 年 7 月 17 日
案 號	89114252
類 別	H01M10/00; C07C59/00; C07C55/00; C07C59/00

A4 471193
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	用於電化學裝置之電解質
	英 文	Electrolyte for electrochemical device
二、發明 人	姓 名	(1) 辻岡章一 (2) 高瀬造成 (3) 高橋幹弘
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國埼玉縣川越市今福中台二八〇五
	住、居所	(2) 日本國埼玉縣川越市今福中台二八〇五 (3) 日本國埼玉縣川越市今福中台二八〇五
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 中央硝子股份有限公司 セントラル硝子株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國山口縣宇部市大字沖宇部五二五三番地
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 岡崎廣太郎

(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 ☐無主張優先權日本
日本1999 年 8 月 2 日
2000 年 3 月 13 日11-219044
2000-069202☒有主張優先權
☒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

五、發明說明(1)

發明背景：

本發明關於一種電解質（其包括具有新穎化學結構之離子性金屬錯合物），一種包括此電解質之離子性導體，及包括此電解質之電化學裝置，如鋰電池，鋰離子電池，雙層電容器。

近年來隨著手提式設備之發展，利用電化學現象之電化學裝置（如電池）已活躍的發展，以作為它們的電力供應及電容器。此外，電鍍裝置（ECD）（其中因電化學反應而發生顏色改變）是用於非電力供應之電化學裝置的實例。

這些電化學裝置典型包括一對電極和填充於其間之離子性導體。離子性導體含有作為電解質之鹽（AB），其溶在溶劑，聚合物或其混合物中以致鹽溶離成陽離子（ A^+ ）和陰離子（ B^- ），而得到離子性傳導。為了得到裝置所需程度的離子性傳導，需要溶解足夠量之電解質於溶解或聚合物中。事實上，有很多情況，其中使用一種非水的溶劑如有機溶劑和聚合物。在此種有機溶劑和聚合物中具有足夠溶解度的電解質如今僅限於一些型式。例如，用於鋰電池中之具有足夠溶解度的電解質僅是 $LiClO_4$ ， $LiPF_6$ ， $LiBF_4$ ， $LiAsF_6$ ， $LiN(CF_3SO_2)_2$ 及 $LiCF_3SO_3$ 。雖然陽離子型電解質常受限於具有鋰電池之鋰離子的裝置，但可使用任何陰離子以供電解質之用，只要它滿足具有高溶解度的條件。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

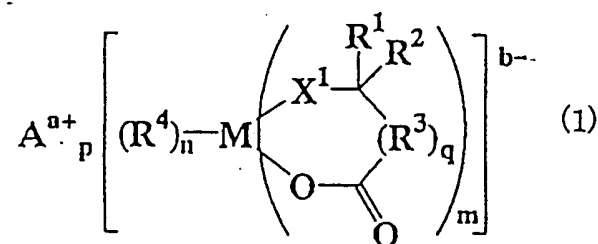
五、發明說明(2)

在這些裝置之應用範圍的相當多樣性中，努力要找出對每一應用而言最恰當的電解質。然而，在現有的情況中，因有限型式之可得到的陰離子，最適化之努力已達其極限。此外，現有的電解質有不同的問題，因此需要一種具有新穎之陰離子部分的電解質。更特別地，因 LiClO_4 之 ClO_4 離子有爆炸性且 LiAsF_6 之 AsF_6 離子有毒，它們因安全理由無法使用。因為當施以電壓時， $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 和 LiCF_3SO_3 會腐蝕電池內之鋁收集器，故它們的使用有困難。即使惟一可行的 LiPF_6 電解質最終也會在 70°C 以上之溫度下分解，而具有包括耐熱性和耐水解性的問題。

發明摘要

因此本發明之一目的是要提供一種有用的新穎電解質，含有此電解質之新穎離子導體，及含有此離子導體之新穎的電化學裝置。

依本發明提供一種用於電化學裝置之電解質。此電解質包括由通式(1)所示之離子性金屬錯合物：



其中 M 是選自由周期表 3 - 11 族之元素組成之群中之過渡性金屬或選自由周期表 12 - 15 族之元素組成之群中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(3)

的元素； A^{a+} 示金屬離子，鎢離子或質子； a 示1至3之數目； b 示1至3之數目； p 是 b/a ； m 示1至3之數目； n 示0至4之數目； q 是0或1； X^1 示O，S或 NR^5R^6 ；每一 R^1 和 R^2 獨立示H，鹵素， C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 鹵化烷基； R^3 示 C_1-C_{10} 伸烷基， C_1-C_{10} 鹵化伸烷基， C_4-C_{20} 芳基或 C_4-C_{20} 鹵化芳基； R^4 示鹵素， C_1-C_{10} 烷基， C_1-C_{10} 鹵化烷基， C_4-C_{20} 芳基， C_4-C_{20} 鹵化芳基或 X^2R^7 ； X^2 示O，S或 NR^5R^6 ；每一 R^5 和 R^6 示H或 C_1-C_{10} 烷基；且 R^7 示 C_1-C_{10} 烷基， C_1-C_{10} 鹵化烷基， C_4-C_{20} 芳基或 C_4-C_{20} 鹵化芳基。

依本發明，提供一種用於電化學裝置之離子導體。此離子導體包括此電解質；及一選自由非水性溶劑，聚合物或其混合物組成之群中的構件，該構件中溶解有該電解質。

依本發明提供一種電化學裝置，其包括(a)第一和第二電極；及(b)離子導體，其中接受該第一和第二電極。

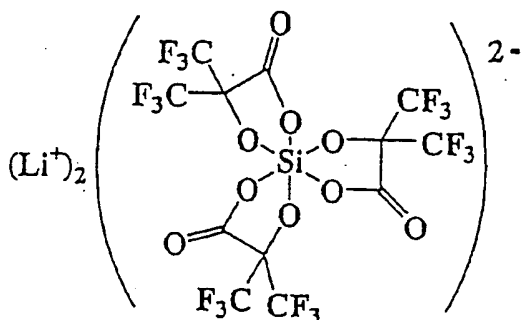
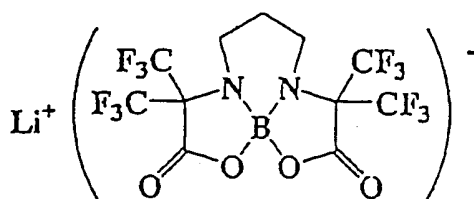
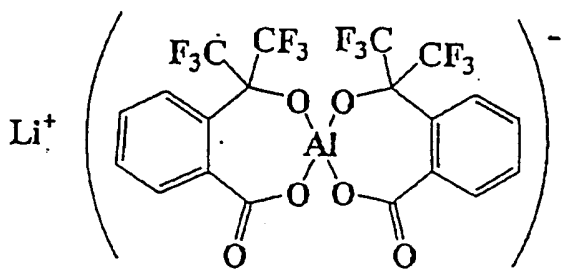
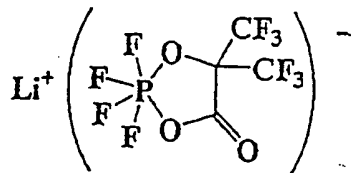
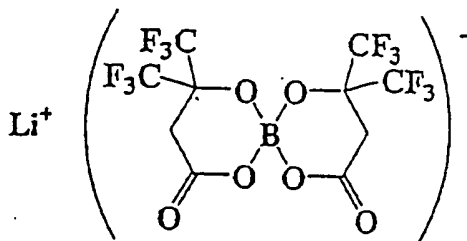
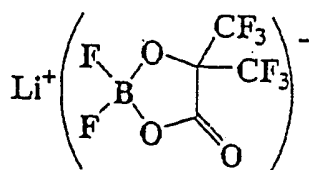
依本發明之電解質與一般電解質相比，具有高的耐熱性和耐水解性。因此，此電解質可以有利地用於電化學裝置中，如鋰電池，鋰離子電池和雙層電容器。

有利實體之描述

依本發明，在離子性金屬錯合物和用於彼之合成的原

料中所含的烷基，鹵化烷基，芳基及鹵化芳基可以是分枝的且／或可以具有其它官能基如羧基及醚鍵。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)



訂

線

五、發明說明 (5)

在此，雖然鋰離子被指明為通式 (1) 之 A^{a+} 的實例，非鋰離子之其它可用的陽離子包括鈉離子，鉀離子，鎂離子，鈣離子，鋇離子，銻離子，銀離子，鋅離子，銅離子，鈷離子，鐵離子，鎳離子，錳離子，鈦離子，鉛離子，鉻離子，釩離子，鈮離子，鉕離子，鐳離子，離子，四丁基銨離子，四乙基銨離子，四甲基銨離子，三乙基甲基銨離子，三乙基銨離子，吡啶鎘離子，咪唑鎘離子，質子，四乙基鎘離子，四甲基鎘離子，四苯基鎘離子，三苯基鎘離子及三乙基鎘離子。在考慮用於電化學裝置及其類之離子性金屬錯合物之應用的情況中，鋰離子，四烷基銨離子和質子是合適的。如通式 (1) 中所示， A^{a+} 陽離子之價數合適的是 1 至 3。若價數大於 3，則會發生問題，其中因晶體晶格能量的增加，變得難以溶解離子性金屬錯合物在溶劑中。因此，在需要離子性金屬錯合物之溶解性的情況中，價數 1 是合適的。如通式 (1) 中所示，陰離子之價數 (b^{-}) 類似地是 1 至 3，且價數 1 特別合適。常數 p 表示陰離子價數對陽離子價數之比，亦即 b/a 。

在通式 (1) 中，在本發明之離子性金屬錯合物中心上之 M 選自周期表 3 - 15 族之元素。它合適地是 Al ， B ， V ， Ti ， Si ， Zr ， Ge ， Sn ， Cu ， Y ， Zn ， Ga ， Nb ， Ta ， Bi ， P ， As ， Sc ， Hf 或 Sb ，且更合適地 Al ， B 或 P 。雖然可能使用其它非屬這些合適實例之不同的元素以作為 M ，但在使用 Al ， B ， V ， Ti ， Si ， Zr ， Ge ， Sn ， Cu ， Y ，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (6)

Zn, Ga, Nb, Ta, Bi, P, As, Sc, Hf 或 Sb 之情況中，合成是較容易的。除了易於合成之外，在使用 Al, B 或 P 之情況中，離子性金屬錯合物在低的毒性，安定性和生產成本方面有優越性質。

在通式 (1) 中，鍵結至 M 之有機或無機部分稱為配合基。如上述，在通式 (1) 中之 X^1 代表 O, S 或 NR^5R^6 ，且經由其雜原子 (O, S 或 N) 鍵結至 M。雖然非 O, S 或 N 之原子的鍵結並非不可能，但合成變得極麻煩。通式 (1) 所示之離子性金屬錯合物特徵在於這些配合基與 M 形成螯合結構，因藉羧基 ($-COO-$)，而非 X^1 ，在相同配合基中與 M 有鍵結。因此種螯合作用，離子性金屬錯合物之耐熱性，耐化學品性及耐水解性被改良。雖然在此配合基中之常數 q 是 0 或 1，特別地在 0 之情況中，因為螯合環變成一五員環，螯合效果被證明是最卓越地，而使得此情況變得合適，因所得之安定性的增加。此外，因為中心 M 之負電荷被羧基之電子吸引效果所分散，導致陰離子之電安定性的增加，故離子溶離作用變得極容易，此導致離子性金屬錯合物之溶劑溶解性，離子導體性，觸媒活性等之對應的增加。此外，耐熱性，耐化學品性和耐水解性之其它性質也改良。

在通式 (1) 中，每一 R^1 和 R^2 獨立地選自 H，鹵素， $C_1 - C_{10}$ 烷基及 $C_1 - C_{10}$ 鹵化烷基。 R^1 和 R^2 之至少一者合適地是氟化烷基，且更合適地 R^1 和 R^2 之至少一者是三氟甲基。因對 R^1 和 R^2 而言，存在一吸引電子之鹵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (7)

素及／或鹵化烷基，中心M之負電荷被分散。這導致通式 (1) 之陰離子的電安定性的增加。若如此，離子溶離作用變得極容易，導致離子性金屬錯合物之溶劑溶解性，離子導體性，觸媒活性等之增加。此外，耐熱性，耐化學品性和耐水解性之其它性質也改良。

在鹵素是氟的情況中特別具有顯著有利的效果，而三氟甲基的情況則具有最大的有利效果。

在通式 (1) 中， R^3 選自 $C_1 - C_{10}$ 伸烷基， $C_1 - C_{10}$ 鹵化伸烷基， $C_4 - C_{20}$ 芳基及 $C_4 - C_{20}$ 鹵化芳基。 R^3 合宜是一種會形成 5 至 10 員環者，當與中心M形成一螯合環時。具有超過 10 員的環的情況並不合適，因為螯合有利效果減低。此外，若 R^3 具有羥基或羧基部分時，在中心M和此部分間可能形成一鍵。

在通式 (1) 中， R^4 選自鹵素， $C_1 - C_{10}$ 烷基， $C_1 - C_{10}$ 鹵化烷基， $C_4 - C_{20}$ 芳基， $C_4 - C_{20}$ 鹵化芳基及 $X^2 R^7$ 。在這些中，氟是合適的。 X^2 示 O，S 或 N $R^5 R^6$ 且經由這些雜原子 (O，S 及 N) 之一鍵結至 M。雖然非 O，S 或 N 之原子的鍵結並非不可能，此合成變得極麻煩。每一 R^5 和 R^6 選自 H 和 $C_1 - C_{10}$ 烷基。每一 R^5 和 R^6 異於其它其團 (如 R^1 和 R^2) 在於前者無需是電子吸引基。若引入電子吸引基作為 R^5 或 R^6 ，則在 N $R^5 R^6$ 之 N 上的電子密度會減低，因此抑制中心M上之配位。 R^7 選自 $C_1 - C_{10}$ 烷基， $C_1 - C_{10}$ 鹵化烷基， $C_4 - C_{20}$ 芳基和 $C_4 - C_{20}$ 鹵化芳基。在這些中， $C_1 -$

五、發明說明 (8)

C₁₀ 氟化烷基是合適的。因電子吸引之鹵化烷基 R⁷ 的存在，中心 M 之負電荷被分散。因為這增加了通式 (1) 之陰離子的電安定性，離子溶離變得極容易，致使離子性金屬錯合物之溶劑溶解性，離子導電度和觸媒活性增加。此外，耐熱性，化學品安定性和耐水解性也改良。在 R⁷ 之鹵化烷基是氟化烷基的情況中特別造成甚至更大的有利效果。

在通式 (1) 中，與上述配合基之數目有關的常數 m 和 n 依中心 M 之型式而定。事實上，m 合適地是 1 至 3，而 n 合適地是 0 至 4。

由通式 (1) 所示之離子性金屬錯合物的陰離子藉在其中具有一強電子吸引作用之鹵化烷基 (特別地三氟甲基 (C F₃) 和羰基 (C = O) 而安定化，藉此促進離子性金屬錯合物解離成陰離子和陽離子。在用來作為電化學裝置之電解質的情況中，這是極重要的。雖然幾乎有無限個稱為電解質之鹽類，大部分會溶解且溶離在水中，且藉此有離子導體性。很多此種鹽類甚至不溶在非水之有機溶劑等中。此種水溶液用來作為電化學裝置之電解質溶液。然而，因水之低的分解電勢及其易於氧化還原，對其用途有很多限制。例如，在鋰電池等中，因裝置電極間之電勢差是 3 V 以上，水最終水解成氫和氧。與水相比，有很多有機溶劑和聚合物由於其結構而不易於氧化還原。因此，使用它們在需要較高電壓之裝置，如鋰電池及雙層電容器中。

與一般電解質比較，本發明電解質因 C F₃ 和 C = O 之

五、發明說明(9)

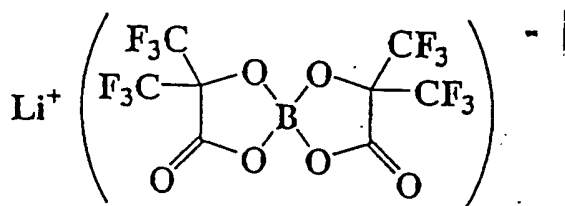
上述效果及離子性金屬錯合物之大尺寸的陰離子，而極溶於有機溶劑中，且更易解離。因此，溶解在有機溶劑中之含有離子性金屬錯合物的電解質的電解質溶液可以用來作為電化學裝置如鋰電池之優越的離子導體。有機物質和金屬的錯合物典型易於水解且有很多在化學上是不安定的。然而，因為本發明之電解質具有螯合結構，它極安定且耐水解等。此外，在通式(1)所示之化學結構中具有氟者特別合適，因氟效應進一步增加化學安定性如耐氧化性。

通式(1)之化學結構的最佳化使之可能得到一種溶在有機溶劑中之電解質，該有機溶劑中不能溶解一般電解質，其實例包括甲苯，己烷和含氟有機溶劑如氟烴類。

雖然本發明之電解質用來作為電化學裝置，如鋰電池，鋰離子電池及雙層電容器的電解質，彼之其它用途的實例包括有機合成反應的觸媒，聚合觸媒及烯烴聚合之輔觸媒(輔助觸媒)。

對於合成本發明之電解質的方法並無特限制。例如，具有下式之離子性金屬錯合物(電解質)可以藉

$\text{Li}^+ \text{B}(\text{OCH}_3)_4$ 與化學計算量之 $\text{HOC}(\text{CF}_3)_2\text{COOH}$ 之反應來合成。



在使用本發明之電解質以製備電化學裝置的情況中，

五、發明說明 (10)

它的基本結構元件是離子導體，負極，正極，收集器，分離器，容器等。

電解質和非水性溶劑或聚合物用來作為離子導體。若使用非水性溶劑，所得之離子導體典型稱為水解溶液，若使用聚合物，其典型稱為聚合物固體電解質。非水性溶劑也可含於聚合物固體電解質中作為增塑劑。可能使用本發明之電解質之一型式或二型式以上之混合物。在混合之情況中，需要一型式是本發明之電解質，而其它可被使用之電解質的實例包括鋰鹽如 LiClO_4 ， LiPF_6 ， LiBF_4 ， LiCF_3SO_3 ， $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 和 LiSbF_6 。

對於非水性溶劑並無特別限制，只要它是能溶解本發明之電解質的質子惰性溶劑，可被使用之此種非水性溶劑之實例包括碳酸酯類，酯類，醚類，內酯類，腈類，醯胺類和礬類。此外，溶劑可以單獨使用或二種以上型式之溶劑混合物型式使用。溶劑之特定實例包括碳酸伸丙酯，碳酸伸乙酯，碳酸二乙酯，碳酸二甲酯，碳酸甲乙酯，二甲氧基乙烷，乙腈，丙腈，四氫呋喃，2-甲基四氫呋喃，二噁烷，硝基甲烷，N，N-二甲基甲醯胺，二甲基硫醚，硫南 (sulfolane) 及 γ -丁內酯。

對於欲與本發明之電解質混合之聚合物並無特別限制，只要它是可溶解電解質之質子惰性聚合物。此種聚合物包括在其主鏈或側鏈上具有聚氧化乙烯之聚合物，聚偏氟乙烯之均聚物或共聚物，甲基丙烯酸酯聚合物及聚丙烯腈

五、發明說明 (11)

。在添加增塑劑至這些聚合物的情況中，可以使用上述之質子惰性非水性溶劑。在這些離子導體中之本發明電解質的濃度合適地是 $0.1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 或更高至飽和濃度，且更合適地是 $0.5 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 至 $1.5 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 。若濃度低於 $0.1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ ，則離子導體性可能變得太低。

對於製備電化學裝置用之負極材料並無特別限制。在鋰電池之情況中，可以使用鋰金屬（金屬鋰）或鋰及其它金屬之合金。在鋰離子電池之情況中，可能使用含有鋰原子於另一材料之基質（如碳，天然石墨或金屬氧化物）中的夾入化合物。此碳可以藉燒烤聚合物，有機物質，瀝青等而得到。在雙層電容器之情況中，可能使用活性碳，多孔金屬氧化物，多孔金屬，導電聚合物等。

對正極材料並無特別限制。在鋰電池或鋰離子電池之情況中，可以使用含鋰之氧化物如 LiCoO_2 ， LiNiO_2 ， LiMnO_2 及 LiMn_2O_4 ；氧化物如 TiO_2 ， V_2O_5 及 MoO_3 ；硫化物如 TiS_2 及 FeSi 及導電聚合物如聚乙炔，聚對亞苯基，聚苯胺或聚吡咯。在雙層電容器之情況中，可以使用活性碳，多孔金屬氧化物，多孔金屬，導電聚合物等。

以下非限制性實例是本發明之說明。

實例

在具有 -50°C 露點氣氛之手套盒中，20.2克六

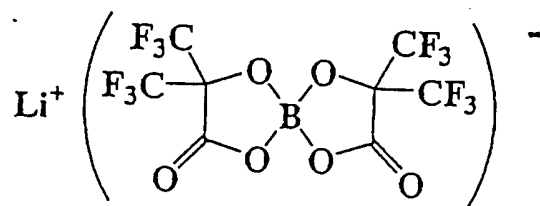
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (12)

氟 - 2 - 羥基丁酸 ($\text{HOC}(\text{CF}_3)_2\text{COOH}$) 溶在 20 毫升碳酸二甲酯中。其次，6.8 克鋰肆 (甲氧基) 硼酸鹽 ($\text{LiB}(\text{OCH}_3)_4$) 緩慢地加至此溶液中。在此添加後，溶液加熱至 60°C 且使之反應 3 小時。在 170°C 及 1 torr 之減壓條件下碳酸二甲酯自所得反應溶液中除去，藉此得到 20.0 克之白色固體產物。此產物用 NMR 光譜及元素分析鑑定為 $\text{LiB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{COO})_2$ ，其具有下式。



產物之 NMR 光譜顯示於下。

^{19}F - NMR (六氟苯標準，溶劑： CD_3CN)

88.1 ppm (6 F, q, $J = 8 \text{ Hz}$)

88.3 ppm (6 F, q, $J = 8 \text{ Hz}$)

^{11}B - NMR ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 標準，溶劑： CD_3CN)

- 8.5 ppm (s)

其次，所得化合物溶在碳酸仲乙酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) ($\text{EC} : \text{DMC} = 1 : 1$) 之混合溶液中以製備具有 1 莫耳 / dm^3 電解質濃度之電解溶液，接著用交流雙極型電池測量離子導體性。結果，離子導體性是

五、發明說明 (13)

7 . 0 m S / c m .

上述電解質置於由氟樹脂製之容器中。當在 1 0 0 °C 下貯存 1 個月以作為耐熱性測試時，電解溶液無褪色或其它變質。此外，當水添加至此電解溶液時，由 N M R 發現此電解溶液一點也未受到水解。

使用上述電解溶液進行鋁收集器之腐蝕測試。使用燒杯型電池以作為測試電池，其使用鋁作為工作電極，且鋰金屬（金屬鋰）作為相對電極及參考電極。當工作電極保持在 5 V (L i / L i +) 時，無論如何皆無電流。在測試後，雖然工作電極表面藉 S E M 來觀察，與測試前者比較沒觀察到有改變。

使用上述電解溶液進行真實電池之充電和放電測試。測試電池以下述方式製備。正極製備如下：混合 5 重量份之作為粘合劑的聚偏氟乙烯 (P V D F) 和 5 重量份之作為導體的乙炔黑與 9 0 重量份 L i C o O ₂ 粉末，接著添加 N , N - 二甲基甲醯胺以形成膏。此膏塗至鋁箔上，接著乾燥以得到測試用正極。使用鋰金屬作為負極。作為分隔器之玻璃纖維濾紙浸以電解溶液，藉此組合成電池。

其次如下述進行恆定電流充電和放電測試。電流密度供充電和放電者均 0 . 3 5 m A / c m ²，但充電直至 4 . 2 V 且放電直至 3 . 0 V (v s . L i / L i +)。結果，起初放電容量是 1 2 5 m A h / g。雖然充電和放電重覆 2 0 次，得到結果是其中第 2 0 次循環之容量是起初容量之 8 8 %。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

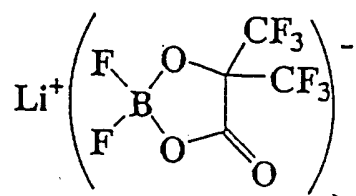
訂

線

五、發明說明(14)

實例 2

在一具有 -50°C 露點氣氛之手套盒中， 10.0 克六氟-2-羥基異丁酸 ($\text{HOC}(\text{CF}_3)_2\text{COOH}$) 溶在 20 毫升碳酸二甲酯中。其次，含 3.6 克甲氧化鋰 (LiOCH_3) 之甲氧化鋰／甲醇溶液緩慢加至此溶液中。在 60°C 及 1 torr 減壓條件下除去碳酸二甲酯和甲醇，藉此得到 $\text{LiOC}(\text{CF}_3)_2\text{COOLi}$ 產物。在溶解此化合物於乙腈中後， 4.4 克 LiBF_4 添加至此溶液中，接著加熱至 60°C 且使之反應 10 小時。在過濾反應期間所形成之 LiF 沈澱物之後，在 80°C 及 1 torr 之減壓條件下除去碳酸二甲酯，藉此得到 12.5 克白色固體產物。此產物由 NMR 光譜和元素分析鑑定為 $\text{LiBF}_2(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{COO})$ ，其具有下式。



產物之 NMR 光譜顯示於下。

^{19}F - NMR (六氟苯標準，溶劑： CD_3CN)

15.3 ppm (2 F ，s)

88.2 ppm (6 F ，s)

^{11}B - NMR ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 標準，溶劑： CD_3CN)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (19)

- 1 4 . 1 p p m (t , J = 4 H z)

其次，所得化合物溶在碳酸伸乙酯 (E C) 和碳酸二甲酯 (D M C) (E C : D M C = 1 : 1) 之混合溶液中以製備具有 1 莫耳 / d m ³ 電解質濃度之電解溶液，接著用交流雙極型電池測量離子導體性。結果，離子導體性是 8 . 2 m S / c m 。

使用上述電解溶液進行真實電池之充電和放電測試。以下述方式製備測試電池 (半電池) 。 1 0 重量份之作為粘合劑的聚偏氟乙烯 (P V D F) 混以 9 0 重量份之天然石墨粉，接著添加 N , N - 二甲基甲醯胺以製備一漿液。此漿液塗至一鎳篩且在 1 5 0 ° C 下乾燥 1 2 小時以製備測試用之負極。使用鋰金屬作為相對電極。作為分隔器之玻璃纖維濾紙浸以上述電解溶液，藉此組合此半電池。

在以下指明之條件下實施恆定電流之充電和放電。對充電和放電而言電流密度皆為 0 . 3 m A / c m ²，但充電進行至 0 . 0 V 且放電直至 1 . 5 (V (v s . L i / L i ⁺)) 。結果，起初放電容量是 3 2 0 m A h / g 。雖然充電和放電重覆 2 0 次，結果是其中第 2 0 次循環之放電容量是起初容量的 9 5 % 。

實例 3

在具有 - 5 0 ° C 露點氣氛之手套盒中， 1 0 . 0 克三氟乳酸 (H O C H (C F ₃) C O O H) 溶在 2 0 毫升碳酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

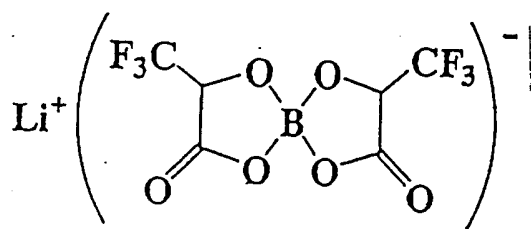
裝

訂

線

五、發明說明 (10)

二甲酯中。其次，4.9克鋰肆(甲氧基)硼酸鹽 ($\text{LiB}(\text{OCH}_3)_4$) 緩慢加至此溶液中。在此添加後，溶液加熱至 60°C 且反應3小時。在 170°C 及 1 torr 之減壓條件下自所得之反應溶液中除去碳酸二甲酯，藉此得到 10.4克白色固體產物。此產物由 NMR 光譜和元素分析鑑定為 $\text{LiB}(\text{OCH}(\text{CF}_3)\text{COO})_2$ 。



產物之 NMR 光譜顯示於下。

^{19}F - NMR (六氟苯標準，溶劑： CD_3CN)

87.12 ppm (3 F, d, $J = 8 \text{ Hz}$)

87.18 ppm (3 F, d, $J = 8 \text{ Hz}$)

87.32 ppm (3 F, d, $J = 8 \text{ Hz}$)

因為原料三氟乳酸是具有二型式光學異構物之消旋變型物，在 ^{19}F - NMR 中觀察到三型之峰，因有 (R, R)，(S, S) 及 (R, S) 之三結合物。

^1H - NMR

4.57 ppm (1 H, q, $J = 8 \text{ Hz}$)

^{11}B - NMR ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 標準，溶劑：

CD_3CN)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

- 8 . 0 3 p p m (s)

其次，所得化合物溶在碳酸伸乙酯 (E C) 和碳酸二甲酯 (D M C) (E C : D M C = 1 : 1) 之混合溶液中以製備具有 1 莫耳 / d m ³ 電解質濃度之電解溶液，接著藉交流雙極型電池測量離子導體性。結果，離子導體性是 6 . 3 m S / c m 。

使用上述電解質實施真實電池之充電和放電測試。以下述方式製備測試電池 (半電池) 。 1 0 重量份之作為粘合劑的聚偏氟乙烯 (P V D F) 混以 9 0 重量份天然石墨粉，接著添加 N , N - 二甲基甲醯胺以製備漿液。此漿液塗至一鎳篩且在 1 5 0 ° C 下乾燥 1 2 小時以製備測試用負極。使用鋰金屬作為相對電極。作為分隔器之玻璃纖維濾紙浸以上述電解溶液，藉此組合此半電池。

在以下指明之條件下進行恆定電流之充電和放電測試。對充電和放電而言，電流密度皆為 0 . 3 m A / c m ² ，但充電進行至 0 . 0 V 且放電至 1 . 5 V (v s . L i / L i ⁺) 。結果，起初放電容量是 3 4 0 m A h / g 。雖然充電和放電重覆 2 0 次，得到結果是其中第 2 0 次循環之容量是起初容量之 9 4 % 。

實例 4

在一具有 - 5 0 ° C 露點氣氛之手套盒中， 4 . 2 克 4 , 4 - 三氟 - 3 - 羥基 - 3 - (三氟甲基) 丁酸 (

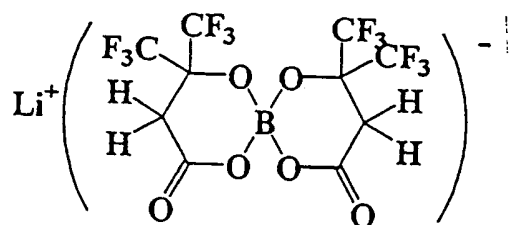
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (18)

$\text{HOC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 溶在 20 毫升碳酸二甲酯中。其次，1.3 克鋰肆(甲氧基)硼酸鹽 ($\text{LiB}(\text{OCH}_3)_4$) 緩慢地加至此溶液。在此添加之後，此溶液加熱至 60°C 且使之反應 10 小時。碳酸二甲酯在 120°C 及 1 torr 之減壓條件下自所得反應溶液中除去，得到 4.3 克白色固體產物。此產物藉 NMR 光譜和元素分析鑑定為 $\text{LiB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ 。



產物之 NMR 光譜顯示於下。

^{19}F - NMR (六氟苯標準，溶劑： CD_3CN)

85.0 ppm (12 F, s)

^1H - NMR

2.86 ppm (2 H, d, $J = 16\text{ Hz}$)

2.75 ppm (2 H, d, $J = 16\text{ Hz}$)

其次所得化合物溶在碳酸伸乙酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) ($\text{EC}:\text{DMC} = 1:1$) 之混合溶液中以製備具有 0.8 mol/dm^3 電解質濃度之電解溶液，接著藉交流雙極型電池測量離子導體性。結果，離子導體性是 1.9 mS/cm 。

使用上述電解質進行真實電池之充電和放電測試。以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (19)

下述方式製備測試電池（半電池）。10重量份之作為粘合劑的聚偏氟乙烯（PVDF）混以90重量份之天然石墨粉，接著添加N，N-二甲基甲醯胺以製備漿液。此漿液塗至鎳篩且使之在150℃下乾燥12小時以製備測試用負極。鋰金屬作為相對電極。作為分隔器之玻璃纖維濾紙浸以上述之電解溶液，藉此組合半電池。

在以下指明之條件下進行恆定電流之充電和放電測試。對充電和放電而言，電流密度皆為 $0.3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ ，但充電進行至0.0V而放電至1.5V（vs. Li / Li^+ ）。結果，起初放電容量是 $320 \text{ mAh} / \text{g}$ 。雖然充電和放電重覆20次，所得結果是其中第20次循環的容量是起初容量之97%。

比較實例 1

LiPF_6 溶在碳酸仲乙酯（EC）和碳酸二甲酯（DMC）（EC：DMC = 1：1）之混合溶劑中以製備具有1莫耳/ dm^3 電解質濃度之電解溶液。其次，此電解溶液置於氟樹脂容器中，且當藉貯存在100℃下1個月以受到耐熱性測試時，電解溶液改變成具有黃色。

當水在進行耐熱測試前添加至此電解溶液時，由NMR發現各種不同的水解產物。偵測為水解產物之物質包括氟化氫和氧氯化磷。

比較實例 2

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 溶在碳酸伸乙酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) ($\text{EC} : \text{DMC} = 1 : 1$) 之混合溶劑中以製備具有 1 莫耳 / dm^3 電解質濃度之電解溶液。其次，使用此電解質進行鋁分隔器之腐蝕測試。使用燒杯型電池以作為測試電池，使用鋁作為工作電極，鋰金屬作為相對電極及參考電極。當工作電極保持在 5 V (Li / Li^+) 時，電流會流動且電流值隨時間增加。在測試後，當工作電極表面用 SEM 觀察時，在鋁表面上發現嚴重之腐蝕坑。

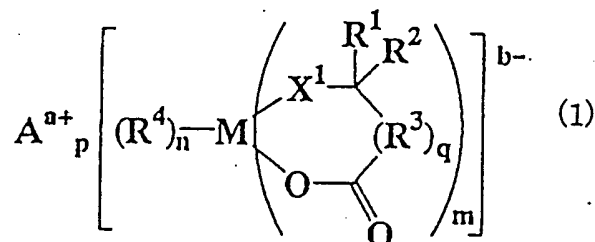
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:用於電化學裝置之電解質)

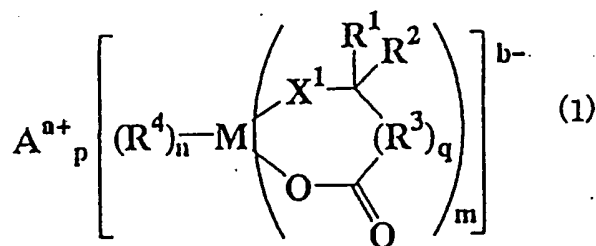
本發明關於一種用於電化學裝置之電解質。此電解質包括由通式(1)所示之離子性金屬錯合物:



其中M是周期表之3-15族之元素; A^{a+} 示金屬離子, 鎨離子或質子; X^1 示O, S或NR⁵R⁶; 每一R¹及R²獨立示H, 鹵素, C₁-C₁₀烷基或C₁-C₁₀鹵化烷基; R³示C₁-C₁₀伸烷基, C₁-C₁₀鹵化烷基, C₄-C₂₀芳基或C₄-C₂₀鹵化芳基; R⁴示鹵素, C₁-C₁₀烷基, C₁-C₁₀鹵化烷基, C₄-C₂₀芳基, C₄-C₂₀鹵化芳基或X²R⁷; X^2 示O, S或NR⁵R⁶; 每一R⁵和R⁶示H或C₁-C₁₀烷基; 且R⁷示C₁-C₁₀烷基, C₁-C₁₀鹵化烷基, C₄-C₂₀芳基或C₄-C₂₀鹵化

英文發明摘要(發明之名稱: ELECTROLYTE FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE)

The invention relates to an electrolyte for an electrochemical device. This electrolyte includes an ionic metal complex represented by the general formula (1):



wherein M is an element of groups 3-15 of the periodic table; A^{a+} represents a metal ion, onium ion or proton; X^1 represents O, S or NR⁵R⁶; each of R¹ and R² independently represents H, a halogen, a C₁-C₁₀ alkyl group or C₁-C₁₀ halogenated alkyl group; R³ represents a C₁-C₁₀ alkylene group, C₁-C₁₀ halogenated alkylene group, C₄-C₂₀ aryl group or C₄-C₂₀ halogenated aryl group; R⁴ represents a halogen, C₁-C₁₀ alkyl group, C₁-C₁₀ halogenated alkyl group, C₄-C₂₀ aryl group, C₄-C₂₀ halogenated aryl group or X²R⁷;

四、中文發明摘要(發明之名稱：

芳基。此電解質與一般電解質相比，具有高耐熱性及耐水解性。

(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：

X^2 represents O, S or NR^5R^6 ; each of R^5 and R^6 represents H or a C_1-C_{10} alkyl group; and R^7 represents a C_1-C_{10} alkyl group, C_1-C_{10} halogenated alkyl group, C_4-C_{20} aryl group or C_4-C_{20} halogenated aryl group. The electrolyte has high heat resistance and hydrolysis resistance as compared with conventional electrolytes.

訂

線

六、申請專利範圍

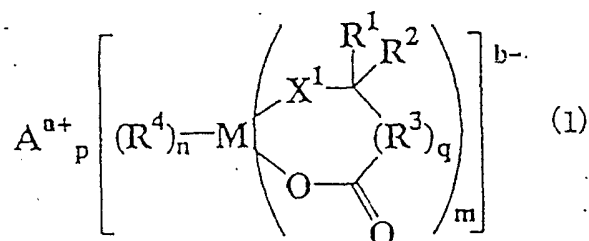
附件 1 :

第 89114252 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 11 月修正

1. 一種用於電化學裝置之電解質，該電解質包括由通式 (1) 所示之離子性金屬錯合物：



其中 M 是選自由周期表 3 - 11 族元素組成之群中之過渡性金屬，或選自由周期表 12 - 15 族元素組成之群中的元素； A^{a+} 示金屬離子，鎘離子或質子；a 示 1 至 3 之數目；b 示 1 至 3 之數目；p 是 b/a ；m 示 1 至 3 之數目；n 示 0 至 4 之數目；q 是 0 或 1； X^1 示 O，S 或 NR^5R^6 ；每一 R^1 和 R^2 獨立示 H，鹵素， $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_1 - C_{10}$ 鹵化烷基； R^3 示 $C_1 - C_{10}$ 伸烷基， $C_1 - C_{10}$ 鹵化伸烷基， $C_4 - C_{20}$ 芳基或 $C_4 - C_{20}$ 鹵化芳基； R^4 示鹵素， $C_1 - C_{10}$ 烷基， $C_1 - C_{10}$ 鹵化烷基， $C_1 - C_{20}$ 芳基， $C_4 - C_{20}$ 鹵化芳基或 X^2R^7 ； X^2 示 O，S 或 NR^5R^6 ；每一 R^5 和 R^6 示 H 或 $C_1 - C_{10}$ 烷基；且 R^7 示 $C_1 - C_{10}$ 烷基， $C_1 - C_{10}$ 鹵化烷基， $C_4 - C_{20}$ 芳基或 $C_4 - C_{20}$ 鹵化芳基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電解質，其中該 M 是選

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

自由 Al, B, V, Ti, Si, Zr, Ge, Sn, Cu, Y, Zn, Ga, Nb, Ta, Bi, P, As, Sc, Hf 及 Sb 組成之群中的元素。

3. 如申請專利範圍第 2 項之電解質，其中該 M 是選自由 Al, B 和 P 組成之群中的元素。

4. 如申請專利範圍第 1 項之電解質，其中該 A^{n+} 是鋰離子，四級銨離子或質子。

5. 如申請專利範圍第 1 項之電解質，其中該 R^1 和該 R^2 之至少一者是氟化烷基。

6. 如申請專利範圍第 5 項之電解質，其中該氟化烷基是三氟甲基。

7. 如申請專利範圍第 1 項之電解質，其中該 R^3 是使通式 (1) 中含該 M 之螯合環為數目 5 - 10 之鍵結原子的密封環者。

8. 如申請專利範圍第 1 項之電解質，其中該 R^7 是 $C_1 - C_{10}$ 氟化烷基。

9. 一種用於電化學裝置之離子導體，該離子導體包括：

如申請專利範圍第 1 項之電解質；及

一種選自由非水性溶劑，聚合物及其混合物組成之群中的元件，該元件中溶解該電解質。

10. 如申請專利範圍第 9 項之離子導體，其中該非水性溶劑是質子惰性溶劑質。

11. 如申請專利範圍第 9 項之離子導體，其中該聚

六、申請專利範圍

合物是質子脛性聚合物。

1 2 . 如申請專利範圍第 9 項之離子導體，其具有在
0 . 1 莫耳 / d m ³ 至飽和濃度範圍中之該電解質濃度。

1 3 . 如申請專利範圍第 1 2 項之離子導體，其中該
濃度在 0 . 5 莫耳 / d m ³ 至 1 . 5 莫耳 / d m ³ 範圍中。

1 4 . 一種電化學裝置，其包括：

(a) 第一和第二電極；及

(b) 一種離子導體，其中容納該第一和第二電極，
該離子導體包括：

(1) 如申請專利範圍第 1 項之電解質；及

(2) 一種選自由非水性溶劑，聚合物及其混合物組
成之群中之元件，該元件中溶解該電解質。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 4 項之電化學裝置，其是
電池或雙層電容器。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 5 項之電化學裝置，其中
該電池是鋰電池或鋰離子電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂