

# 公告本

734894

|      |                 |
|------|-----------------|
| 申請日期 | 88 年 9 月 10 日   |
| 案 號  | 88115777        |
| 類 別  | H01M4/62, 10/40 |

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

447163

## 發明專利說明書

|             |               |                                                                                                         |
|-------------|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱  | 中 文           | 非水電解液及非水電解液蓄電池                                                                                          |
|             | 英 文           |                                                                                                         |
| 二、發明<br>創作人 | 姓 名           | (1) 伊東秀俊<br>(2) 小丸篤雄<br>(3) 永峰政幸                                                                        |
|             | 國 籍           | (1) 日本                      (2) 日本                      (3) 日本<br>(1) 日本國東京都品川區北品川六丁目七番三五號<br>蘇妮股份有限公司內 |
|             | 住、居所          | (2) 日本國福島縣郡山市日和田町高倉字下杉下一<br>番地一 新力能量股份有限公司內<br>(3) 日本國福島縣郡山市日和田町高倉字下杉下一<br>番地一 新力能量股份有限公司內              |
| 三、申請人       | 姓 名<br>(名稱)   | (1) 三井化學股份有限公司<br>三井化学株式会社<br>(2) 蘇妮股份有限公司<br>ソニー株式会社                                                   |
|             | 國 籍           | (1) 日本                      (2) 日本<br>(1) 日本國東京都千代田區霞が関三丁目二番五號                                          |
|             | 住、居所<br>(事務所) | (2) 日本國東京都品川區北品川六丁目七番三五號                                                                                |
|             | 代 表 人<br>姓 名  | (1) 中西宏幸<br>(2) 出井伸之                                                                                    |

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

447163

|      |               |
|------|---------------|
| 申請日期 | 88 年 9 月 10 日 |
| 案 號  | 88115777      |
| 類 別  |               |

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

|              |               |                                                        |
|--------------|---------------|--------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>新型名稱 | 中 文           |                                                        |
|              | 英 文           |                                                        |
| 二、發明<br>創作人  | 姓 名           | (4) 林剛史<br>(5) 丹弘明                                     |
|              | 國 籍           | (4) 日本 (5) 日本<br>(4) 日本國千葉縣袖ヶ浦市長浦字拓五八〇番三二<br>三井化学株式会社内 |
|              | 住、居所          | (5) 日本國千葉縣袖ヶ浦市長浦字拓五八〇番三二<br>三井化学株式会社内                  |
| 三、申請人        | 姓 名<br>(名稱)   |                                                        |
|              | 國 籍           |                                                        |
|              | 住、居所<br>(事務所) |                                                        |
|              | 代 表 人<br>姓 名  |                                                        |

裝

訂

線

447163

(由本局填寫)

|          |
|----------|
| 承辦人代碼：   |
| 大類：      |
| I P C分類： |

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號：  
1998 年 9 月 11 日 10-258724

，☐有 ☐無主張優先權  
☒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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

## 五、發明說明(1)

### 技術領域

本發明係有關含有含氟之醚化合物之非水電解液；更詳細係有關可提供安全性優；且充放電特性優異之非水電解液蓄電池之非水電解液。

又本發明係有關含有這種非水電解液之非水電解液蓄電池。

### 以往技術

近年，如火如荼地研究利用鹼金屬之氧化還原反應，或鹼金屬離子之摻雜；去摻雜反應之高能量密度蓄電池。特別是負極使用可摻雜；去摻雜鋰離子之碳材料；正極使用鋰與金屬之複合氧化物之電極被稱為鋰離子電池；因小型、質輕，且能量密度高；故利用領域急速擴大。但攝影機一體型VTR、行動電話、電腦等之新的攜帶電子機器陸續出現，爲了提高這種攜帶型電子更高的功能；對於鋰離子電池要求更進一步提高高能量密度化、高輸出化等之性能。

如鋰離子電池所代表之利用鹼金屬離子反應之蓄電池之正負極間之電位差較大；無法使用水溶媒之電解液；故使用鹼金屬鹽溶於非水溶媒之非水電解液。

非水溶媒係使用易溶解鹼金屬鹽；且電化學安定之極性有機溶媒，例如有碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、乙基碳酸甲酯、碳酸二乙酯等之碳酸酯類、 $\alpha$ -環丁酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯等之酯類、二甲氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表  
訂  
線

## 五、發明說明(2)

乙烷、四氫化呋喃、二氧雜戊烷等之醚類等；又被溶解之鹼金屬鹽例如有  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $(\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2)_2$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  等之鋰鹽；

這種非水電解液爲了提高使用之電池之放電性能，故離子電導性高，且粘度低較理想；又爲了避免重覆充放電而使電池性能劣化；故對於正極、負極而言，化學及電化學安定較理想；

又爲了確保電池之安定性；非水電解液必須爲不易燃燒。因此，有以下之提案，非水電解液中添加磷酸酯（特開平 8-22839 號）或使用鹵化合物（特開昭 63-248072 號）。提案化學安定之含氟烷氧基乙烷類作爲鋰電池之電解液溶媒使用（特開平 1-117838 號）。

爲了避免因外部短路或過度充電之電池之錯誤作動產生異常發熱時；鋰離子電池一般搭載保護電路；但是若能抑制發熱原因之電解液與電極之化學反應，以防止異常發熱時，更能提高電池的安全性。因此，降低電解液與電極之反應性乃是提高電池安定性之有效的對策；

鑑於上述的狀況，本發明人等精心研究上述問題；結果發現電解液與電極之反應性與反應之發熱速度相關；及藉由含有特定之含氟之醚化合物之非水溶媒可降低發熱速度，遂完成本發明；

本發明的目的係提供安全性，電池特性優異之非水電

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

線

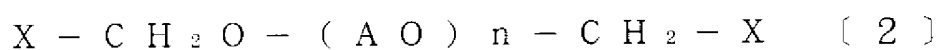
## 五、發明說明(3)

解液及含該非水電解液之非水電解液蓄電池。

依本發明可提供含有含氟之醚化合物之非水電解液及含該非水電解液之非水電解液蓄電池。

## 發明之揭示

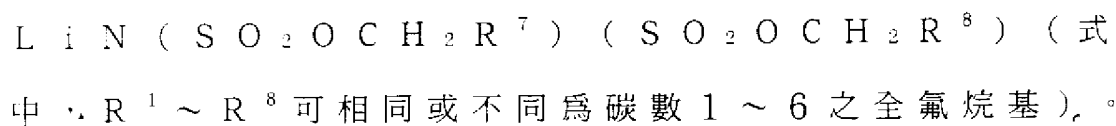
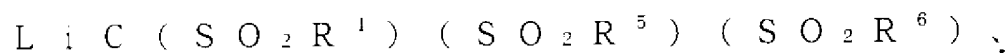
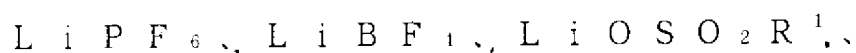
本發明之非水電解液，其特徵係由含有以下述一般式〔1〕或〔2〕表示之含氟之醚化合物的非水溶媒；及電解質所構成。



(式〔1〕、〔2〕中：R為碳數1～20之烴基；X為碳數1～10之氟原子取代烴基；A為碳數2～4之伸烷基；n為1～30的整數)。

前述非水溶媒以含有環狀碳酸酯及／或鏈狀碳酸酯較理想，環狀碳酸酯係含有碳數2～5之伸烷基之環狀碳酸酯化合物，鏈狀碳酸酯係以含有碳數1～5之烴基之鏈狀碳酸酯化合物較理想。

理想之電解質為選自下列中之至少一種者：



(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)

本發明之非水電解液蓄電池，其特徵係由前述非水電解液；

含有金屬鋰、含鋰合金、可摻雜・去摻雜鋰離子之碳材料、可摻雜・去摻雜鋰離子之氧化錫、可摻雜・去摻雜鋰離子之矽、可摻雜・去摻雜鋰離子之氧化鈦中之一種負極活性物質之負極；及

含有鋰與過渡金屬之複合氧化物之正極活性物質之正極所構成。

### 實施發明之具體形態

以下具體說明本發明之非水電解液及非水電解液蓄電池。

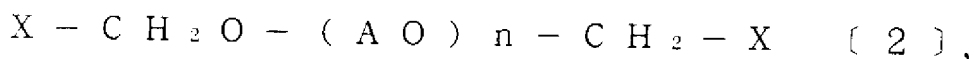
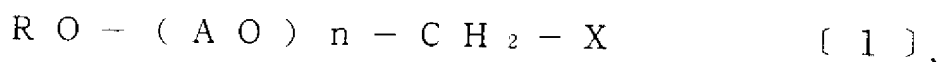
#### [非水電解液]

本發明之非水電解液係由作為必須成分之含有含氟之醚化合物之非水溶媒、及電解質所構成。

首先說明構成非水電解液之各成分。

#### [含氟之醚化合物]

本發明之含氟之醚化合物係使用以下述一般式〔1〕或〔2〕表示之化合物。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 5 )

(式〔1〕、〔2〕中，R 為碳數 1 ~ 20 之烴基；X 為碳數 1 ~ 10 之氟原子取代烴基；A 為碳數 2 ~ 4 之伸烴基，又 n 為 1 ~ 30 的整數)。

碳數 1 ~ 20 之烴基例如碳數 1 ~ 20 之烷基；碳數 6 ~ 20 之芳基，具體而言例如有甲基 ( $-CH_3$ )、乙基 ( $-CH_2CH_3$ )、正丙基 ( $-CH_2CH_2CH_3$ )、異丙基 ( $-CH(CH_3)_2$ )、丁基 ( $-C_4H_9$ )、苯基、對第三丁基苯基、對辛基苯基、對壬基苯基；其中理想者為甲基 ( $-CH_3$ )、乙基 ( $-CH_2CH_3$ )、正丙基 ( $-CH_2CH_2CH_3$ )、異丙基 ( $-CH(CH_3)_2$ )、對辛基苯基、對壬基苯基。

碳數 1 ~ 10 之氟原子取代烴基係碳數 1 ~ 10 之烴基之至少一個氫原子被氟原子取代的基；具體例有一氟甲基 ( $-CH_2F$ )、二氟甲基 ( $-CHF_2$ )、三氟甲基 ( $-CF_3$ )、2-氟乙基 ( $-CH_2CF_2F$ )、2:2-二氟乙基 ( $-CH_2CHF_2$ )、2:2:2-三氟乙基 ( $-CH_2CF_3$ )、1:1:1:2:2-五氟乙基 ( $-CF_2CF_3$ )、3-氟丙基 ( $-CH_2CH_2CH_2F$ )、3:3-二氟丙基 ( $-CH_2CH_2CHF_2$ )、3:3:3-三氟丙基 ( $-CH_2CH_2CF_3$ )、2:2:3:3-五氟丙基 ( $-CH_2CF_2CF_3$ )、 $(-CF_2)_2-CF_3$ 、 $-CH_2(CF_2)_3-CF_3$ 、 $-CH_2(CF_2)_5CF_3$ 、 $-(CH_2)_5CF_2CF_3$ 、 $-(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

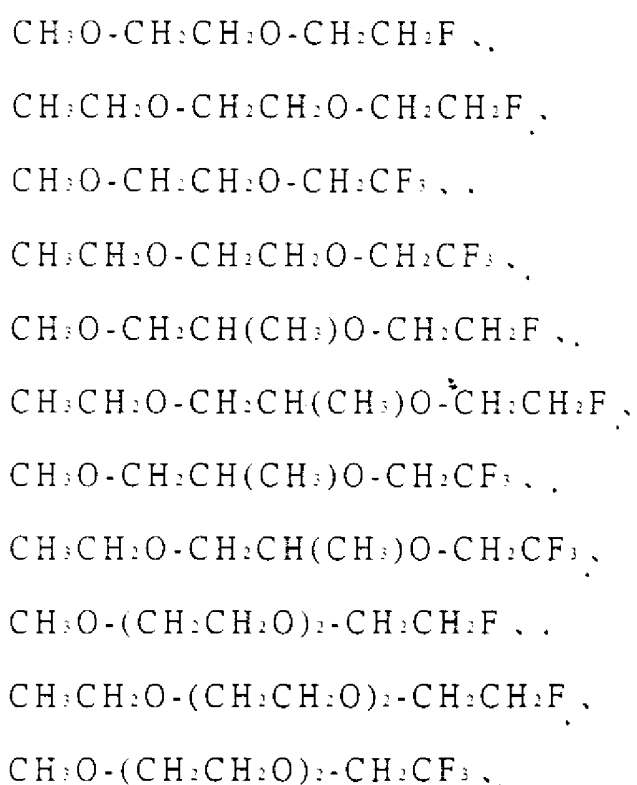
## 五、發明說明(6)

-CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CF<sub>3</sub>等，其中較理想者為一氟甲基(-CH<sub>2</sub>F)、二氟甲基(-CHF<sub>2</sub>)、三氟甲基(-CF<sub>3</sub>)、2-氟乙基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F)、1,1,1,2,2,2-五氟乙基(-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)。

又伸烷基之具體例有-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、  
-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-、  
-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-  
、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、  
-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)、理想者為  
-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)。

又式中n為1~30的碳數，理想為1~10；更理想為1~3的整數。

以式〔1〕，〔2〕表示之含氟之醚化合物例如有



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 7 )

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_2\text{CF}_3$  ,  
 $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F}$  ,  
 $\checkmark \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$  ,  
 $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{F}$  ,  
 $\checkmark \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$  ,  
 $\checkmark \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_2\text{CF}_3$  ,  
 $\checkmark \text{FCH}_2\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$  ,  
 $\checkmark \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_2\text{CF}_3$  ,  
 $\checkmark \text{FCH}_2\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$  ,  
 $\checkmark \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2-\text{CH}_2\text{CF}_3$  ,  
 $\times \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$  ,  
 ( 但 -  $\text{C}_6\text{H}_4$  - 爲 1 , 4 - 伸苯基 ) ,  
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$  ,  
 ( 但 -  $\text{C}_6\text{H}_4$  - 爲 1 , 4 - 伸苯基 ) ,  
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$  ,  
 ( 但 -  $\text{C}_6\text{H}_4$  - 爲 1 , 4 - 伸苯基 ) ,  
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$  ,  
 ( 但 -  $\text{C}_6\text{H}_4$  - 爲 1 , 4 - 伸苯基 ) ,  
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$  ,  
 ( 但 -  $\text{C}_6\text{H}_4$  - 爲 1 , 4 - 伸苯基 ) ,  
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$  ,  
 ( 但 -  $\text{C}_6\text{H}_4$  - 爲 1 , 4 - 伸苯基 ) ,  
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_2\text{CF}_3$  ,  
 ( 但 -  $\text{C}_6\text{H}_4$  - 爲 1 , 4 - 伸苯基 ) 等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

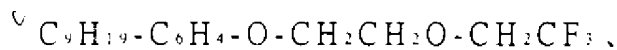
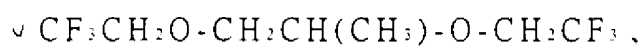
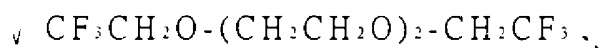
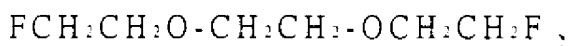
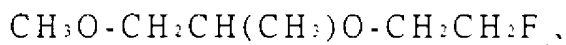
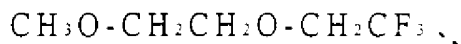
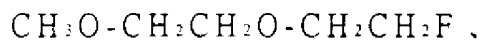
衣

訂

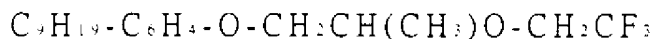
線

## 五、發明說明(8)

其中特別理想之含氟之醚化合物爲，



(但  $-\text{C}_6\text{H}_4-$  爲 1,4-伸苯基)；



(但  $-\text{C}_6\text{H}_4-$  爲 1,4-伸苯基)。

本發明用之含氟之醚化合物中之氟原子數爲至少一個以上即可，理想爲 1 ~ 10；特別理想爲 1 ~ 6。氟原子數在 1 ~ 10 的範圍時，含氟之醚化合物與下述之環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯等之非水溶媒之相溶性良好。

這種含氟之醚化合物具有物理性安全，不易熱分解、難燃性、不易產生電化學之氧化、還原等的特性。

[非水溶媒]

上述單獨之含氟之醚化合物也能作爲非水電解液用之非水溶媒使用；也可作爲與碳酸酯等之其他非水溶媒之混合溶媒使用；此時爲了提高電池之安全性時，前述含氟之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

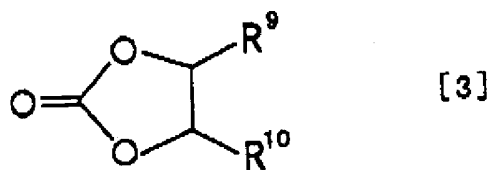
### 五、發明說明 ( 9 )

醚化合物在非水溶媒中含有 0 . 1 ~ 1 0 0 重量 % ; 理想為 1 ~ 9 0 重量 % , 更理想為 2 0 ~ 7 0 重量 % ;

本發明之非水電解液若考慮提高離子傳導度時 ; 以使用含有上述含氟之醚化合物與環狀碳酸酯及 / 或鏈狀碳酸酯之混合溶媒較理想。

#### [ 環狀碳酸酯 ]

本發明用之環狀碳酸酯例如有以下述一般式 [ 3 ] 表示之碳酸酯類。



$R^9$ 、 $R^{10}$  可相同或不同之氫原子、直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基、或此烷基之氫之一部分或全部被氟或溴中之至少一種取代之鹵取代烷基。

直鏈狀烷基理想者為甲基、乙基、丙基、丁基等碳數 1 ~ 4 之直鏈狀烷基。

理想之支鏈狀烷基為異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基等碳數 3 ~ 1 0 之支鏈狀烷基。

理想之環狀烷基為環戊基、環己基、1 - 甲基 - 環己基等碳數 5 ~ 1 0 之環狀烷基。

環狀碳酸酯不僅可為以上述式 [ 3 ] 表示之五員環化合物，也可為六員環化合物。

這種以上述式 [ 3 ] 表示之環狀碳酸酯具體例有乙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

### 五、發明說明 ( 10 )

碳酸酯、丙烯碳酸酯、1, 2 - 丁烯碳酸酯、2, 3 - 丁烯碳酸酯、1, 3 - 丙烯碳酸酯、1, 3 - 丁烯碳酸酯、2, 4 - 戊烯碳酸酯、1, 3 - 戊烯碳酸酯、乙烯碳酸酯等。

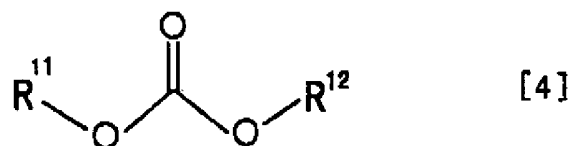
可使用前述丙烯酸酯等之甲基之氫的一部分或全部被氟、氯或溴中之至少一種取代之鹵取代環狀碳酸酯。

本發明中環狀碳酸酯以含有碳數 2 ~ 5 之伸烷基者較理想；特別是乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯。

這種環狀碳酸酯可混合 2 種以上使用。

#### 〔鏈狀碳酸酯〕

鏈狀碳酸酯例如以下述一般式〔4〕表示之碳酸酯。



$\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$  可相同或不同之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烷基、或這些烷基之氫之一部分或全部被氟、氯、溴中之至少一種取代之鹵取代烷基。

直鏈狀烷基理想者為甲基、乙基、丙基、丁基等碳數 1 ~ 4 之直鏈狀烷基。

理想之支鏈狀烷基為異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基等碳數 3 ~ 10 之支鏈狀烷基。

理想之環狀烷基為環戊基、環己基、1 - 甲基 - 環己基等碳數 5 ~ 10 之環狀烷基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 11 )

這種鏈狀碳酸酯具體例有二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、二正丙基碳酸酯、二丁基碳酸酯、二異丙基碳酸酯、甲基乙基碳酸酯等。

本發明中，理想之鏈狀碳酸酯為含有碳數 1 ~ 5 之烴基之鏈狀碳酸酯，特別理想者為二甲基碳酸酯、甲基乙基碳酸酯、二乙基碳酸酯。

### [ 溶媒組成 ]

使用非水溶媒之含氟之醚化合物或含氟之醚化合物與前述環狀碳酸酯及／或鏈狀碳酸酯之混合溶媒時，在非水溶媒中含氟之醚化合物含有 0 . 1 ~ 1 0 0 重量 % ；理想為 1 ~ 9 0 重量 % ，特別理想為 2 0 ~ 7 0 重量 % ；又前述環狀碳酸酯及／或鏈狀碳酸酯在非水溶媒中含有 0 ~ 9 9 . 9 重量 % ；理想為 1 0 ~ 9 9 重量 % ；特別理想為 3 0 ~ 8 0 重量 % 。

使用上述組成之非水溶媒之非水電解液可降低正極與電解液之反應性，提高電池之安全性；換言之，含有如上述之溶媒組成之非水溶媒之非水電解液當與充電狀態之正極混合時之最大發熱速度比不含有氟之醚化合物之非水電解液低約降低至 1 / 1 0 以下；

最大發熱速度係表示發熱反應（本發明係指正極與非水電解液的反應）之最大發熱速度，以相同條件測定最大發熱速度時，最大發熱速度低者溫度上昇緩慢，且安全。

這種最大發熱速度係使用 Accelerating Rate Calorimeter

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )

(以下稱 A R C ) 來測定。A R C 係評價反應性化學物質危險性之手法之一 ( Thermochimica Acta 37 ( 1980 ) , 1-30 ) 。 A R C 係當反應性物質徐徐昇溫後，檢測得知由反應性物質所產生之反應熱時，使周圍之溫度與反應性物質之溫度上昇一致上昇，使反應性物質處於擬隔熱狀態者，藉此反應性物質之自行發熱分解忠實再現。本發明中使用非水溶媒之含氟之醚化合物或含氟之醚化合物與前述環狀碳酸酯及／或鏈狀碳酸酯之混合溶媒時，前述環狀碳酸酯與前述鏈狀碳酸酯之重量比為 0 : 100 ~ 100 : 100，理想為 20 : 80 ~ 80 : 20。)

### [ 其他的溶媒 ]

本發明之非水電解液之非水溶媒除上述外可含有其他之溶媒，其他之溶媒例如有  $\gamma$ -丁丙酯、 $\gamma$ -戊丙酯、3-甲基- $\gamma$ -丁內酯、2-甲基- $\gamma$ -丁內酯等之環狀酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、戊酸甲酯等之鏈狀酯；1,4-二噁烷、1,3-二氧雜戊環、四氫化呋喃、2-甲基氫化呋喃、3-甲基-1,3-二氧雜戊環、2-甲基-1,3-二氧雜戊環等之環狀醚；1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二乙醚、二甲醚、甲基乙醚、二丙醚等之鏈狀醚；環丁砜、硫酸二甲酯等之含硫化合物；三甲基磷酸、三乙基磷酸等含磷化合物。

這些溶媒可混合一種或二種以上來使用。本發明之電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

- 16 -

## 五、發明說明 ( 14 )

解質者則可使用特別限制。具體例有  $\text{LiPF}_6$ 、

$\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$

、 $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{R}^1$ 、

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^2)(\text{SO}_2\text{R}^3)$ 、

$\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^4)(\text{SO}_2\text{R}^5)(\text{SO}_2\text{R}^6)$ 、

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{R}^7)(\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{R}^8)$

(式中  $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$  可為相同或不同之碳數 1 ~ 6 之全氟烷基) 等之鋰鹽，及這些鋰被鹼金屬取代之鹼金屬鹽等。這些可混合一種或二種以上來使用。

其中特別理想者為  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{R}^1$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^2)(\text{SO}_2\text{R}^3)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^4)(\text{SO}_2\text{R}^5)(\text{SO}_2\text{R}^6)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{R}^7)(\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{R}^8)$ 。

這種電解質在非水電解液中含有 0.1 ~ 3.0 莫耳 / 公升，理想為 0.5 ~ 2.0 莫耳 / 公升的濃度。

## 〔非水電解液蓄電池〕

本發明之非水電解液蓄電池係由前述非水電解液、負極及正極所構成；理想的負極為含有金屬鋰、含鋰合金、可摻雜・去摻雜鋰離子之碳材料、可摻雜・去摻雜鋰離子之氧化錫、可摻雜・去摻雜鋰離子之矽、可摻雜・去摻雜鋰離子之氧化鈦中之一種負極活性物質之負極；及理想的正極為含有鋰與過渡金屬之複合氧化物之正極活性物質之正極。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 15 )

這種非水電解液蓄電池例如適用於圓筒型非水電解液蓄電池。圓筒型非水電解液蓄電池如圖 1 所示，將塗佈負極活性物質於負極集電體 9 所成之負極 1，及塗佈正極活性物質於正極集電體 10 所成之正極 2 介於被注入非水電解液之分隔件 3 予以捲繞，在捲繞體之上下載置絕緣板 4 的狀態下，按量在電池罐 5 內所成者。電池罐 5 中，其電池蓋 7 介於封口墊 6 密封於電池罐 5 上，分別介於負極導線 11 及正極導線 12 與負極 1 或正極 2 連接，具有電池之負極或正極的功能。此電池中，正極導線 12 係介於遮斷電流用薄板 8 與電池蓋 7 連接。

這種構成負極 1 之負極活性物質可使用金屬鋰、鋰合金、可逆之可摻雜・去摻雜鋰離子之碳材料中之一種。其中使用可摻雜・去摻雜鋰離子之碳材料較理想。這種碳材料可使用石墨、非晶質碳、或活性碳、碳纖維、碳黑、中碳微粒等各種碳材料。

構成正極 2 之正極活性物質可使用由  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNixCo}_{(1-x)}\text{O}_2$  等之鋰與過渡金屬所構成之複合氧化物， $\text{V}_2\text{O}_5$  等。

本發明之非水電解液蓄電池係含有上述之非水電解液者，電池之形狀及形態等不限於前述圖 1，可為硬幣形或方形等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

## 五、發明說明 ( 16 )

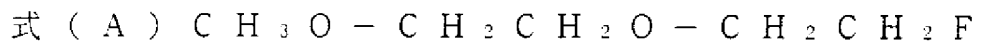
### 實施例

以下，依據實施例更具體說明本發明，但本發明不受這些實施例限定；

#### [ 實施例 1 ]

#### 非水電解液之調製

將丙烯碳酸酯 ( P C )、二甲基丙烯碳酸酯 ( D M C )、下述 ( A ) 表示之含氟之醚化合物以重量比混合丙烯碳酸酯：二甲基碳酸酯：含氟之醚化合物 = 15：15：70 所成之非水溶媒中溶解 L i P F<sub>6</sub> 成為 1 莫耳 / ℓ，調製非水電解液。



#### 正極之製作

以重量比 91：3：6 混合 L i C o O<sub>2</sub>、偏氟乙烯樹脂及石墨，然後將以 N M P 形成漿狀物塗佈於鋁箔上，乾燥後經壓製製作正極。使用上述製得之正極；L i 負極；及 L i P F<sub>6</sub> 溶解於以體積比 1：1 混合丙烯碳酸酯與二甲基碳酸酯之溶媒中，使 L i P F<sub>6</sub> 成為 1 莫耳 / ℓ 之充電用非水電解液（將 L i P F<sub>6</sub> 溶解於以體積比 1：1 混合丙烯碳酸酯與二甲基碳酸酯之溶媒中成為 1 莫耳 / ℓ 者），以 4.4 V 定電壓充電。充電後，經過 2 小時之電位為 4.38 V。此電極以二甲基碳酸酯充分洗淨、乾燥，除去二甲基碳酸酯。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

線

## 五、發明說明 ( 17 )

將此電極裁斷成 2 m m 正方；製作測定最大發熱速度用正極；以下述方法測定製得之正極的最大發熱速度；結果如表 1 所示；

### 最大發熱速度之測定

氬氣氛下，混合上述調製之非水電解液 0 . 3 ml 與最大發熱速度測定用正極 1 . 0 0 g ，製作測定試料。

使用 COLUMBIA SCIENTIFIC 公司之 A R C T M ( Accelerating Rate Calorimeter ) 測定，以固定方法測定；測定溫度範圍為 4 0 ~ 3 5 0 °C 。

發熱速度係指單位時間之試料之自行溫度上昇的部分，最大發熱速度係指測定期間之發熱速度之最大值。

### 圓筒型電池之製作

對於石油瀝青施予氧交聯，在惰性氣體中以 1 0 0 0 °C 燒結形成具有類似玻璃狀碳性質之碳質材料，經粉碎得到碳材料粉末作為負極活性物質使用。混合此負極活性物質 9 0 重量%，粘著劑之偏氟乙烯樹脂 1 0 重量%調製負極合劑。使用 N - 甲基吡咯烷酮溶劑分散此負極合劑，形成漿料。負極集電體係使用帶狀銅箔，將負極合劑漿料塗佈於此集電體之兩面；乾燥除去溶劑後壓縮成型製成負極 1 。

以 L i C o <sub>2</sub> 為正極活性物質，混合此活性物質 9 1 重量%，導電劑之石墨 6 重量%，偏氟乙烯樹脂粘著劑 3 重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 18 )

量 % 調製正極合劑，然後分散於 N - 甲基吡咯烷酮中形成漿料。其次；將製得之正極合劑漿料塗佈於正極集電體之帶狀鋁箔之兩面，乾燥除去溶劑後壓縮成型；製成正極 2。

夾於上述製得之負極 1 與正極 2 之間的分隔件 3 使用微多孔性聚丙烯膜，依序層合負極 1、分隔件 3、正極 2、分隔件 3 等 4 層。將此層合體以正極 2 之外側為負極 1 沿著長度方向多次捲繞成旋渦狀。為避免捲繞體鬆開而使用以聚酯膜為支持體，塗佈聚矽氧系之粘著劑之粘著膠帶，固定捲繞體之捲繞結束的部分，形成旋渦式電極。

將上述製得之旋渦式電極安裝於鍍鎳之鐵製電池罐 5 內。旋渦式電極之上下兩面配設絕緣體 4；為了以電氣連接負極 1 與電池罐 5；由負極集電體引出鎳製負極導線 11 與電池罐 5 連接；又為了以電氣連接正極；2 與電池蓋 7；而由正極集電體引出鋁製正極導線 12 與電池蓋 7 連接。設置此旋渦式電極之電池罐內注入上述調製之非水電解液，電池容器開口部介於封口墊 6 密封，再將電流遮斷用薄板 8 及電池蓋 7 固定，保持電池內之氣密性。利用上述步驟製作圓筒型電池。

### 電池之外部短路試驗

將上述製作之圓筒型電池以上限電壓 4.2 V；1 A 之定電流充電 7 小時後，以銅線連結電池蓋 7 與電池罐 5，使正極與負極短路。記錄此時之電池外壁之溫度變化；

(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 )

測定因外部短路之電池到達最高的溫度。

結果如表 1 所示。

#### [ 實施例 2 ~ 9 ]

除了將實施例 1 使用之含氟之醚化合物改爲表 1 所示之化合物外；其餘用實施例 1 調製非水電解液，測定最發熱速度。

結果如表 1 所示。

#### [ 比較例 1 ]

除了將實施例 1 使用之溶媒組成改爲表 1 所示之組成外；其餘同實施例 1 調製非水電解液；測定最大發熱速度。

結果如表 1 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

## 五、發明說明(20)

表 1

|       | 含氟之醚化合物                                                                                                          | 溶媒組成(重量比) |     |      | ARC<br>最大發熱<br>速度<br>(°C/min) | 因外部路之<br>電池到達最高<br>溫度<br>(°C) |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----|------|-------------------------------|-------------------------------|
|       |                                                                                                                  | PC        | DMC | 氟化合物 |                               |                               |
| 實施例 1 | $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$                              | 15        | 15  | 70   | 1 以下                          | 43                            |
| 實施例 2 | $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$                                      | 15        | 15  | 70   | 1 以下                          | 42                            |
| 實施例 3 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$                   | 15        | 15  | 70   | 1 以下                          | 43                            |
| 實施例 4 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$                           | 15        | 15  | 70   | 1 以下                          | 43                            |
| 實施例 5 | $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$                   | 20        | 20  | 60   | 1 以下                          | 44                            |
| 實施例 6 | $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$                           | 20        | 20  | 60   | 1 以下                          | 44                            |
| 實施例 7 | $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$                           | 20        | 20  | 60   | 1 以下                          | 44                            |
| 實施例 8 | $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$                | 20        | 20  | 60   | 1 以下                          | 45                            |
| 實施例 9 | $\text{C}_9\text{H}_{18}-\text{C}_6\text{H}_4^*--\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ | 20        | 20  | 60   | 1 以下                          | 45                            |
| 比較例 1 | 未使用                                                                                                              | 0         | 100 | 0    | 100 以上                        | 74                            |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

## 五、發明說明 ( 21 )

### 產業上之利用性

本發明之非水電解液含有含氟之醚化合物，且使用特定之溶媒組成之非水溶媒，故與正極反應之發熱速度低，完全性優異。這種非水電解液之離子傳導性為實用；且無電解質之分離等。

這種非水電解液適合作為鋰離子蓄電池用電池罐使用。

### 圖面之簡單說明

第 1 圖係表示本發明之非水電解液蓄電池之概略斷面圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

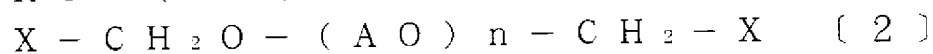
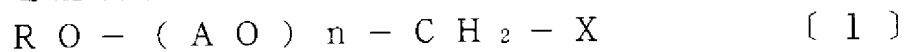
90年3月25日修正(更正)完成

A5  
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱： 非水電解液及非水電解液蓄電池 )

本發明係一種安全性及電特性優之非水電解液，及非水電解液蓄電池。

非水電解液含有以下述一般式〔1〕或〔2〕表示之含氟之醚化合物。



(式中 R 為碳數 1 ~ 20 之烴基；X 為碳數 1 ~ 10 之氟原取代烴基；A 為碳數 2 ~ 4 之伸烷基；n 為 1 ~ 30 的整數)。

英文發明摘要(發明之名稱： )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

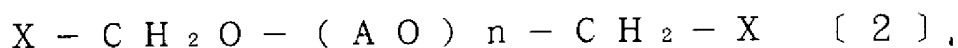
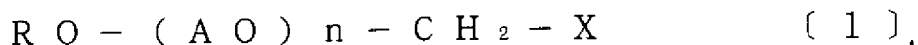
## 六、申請專利範圍

第 88115777 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 3 月修正

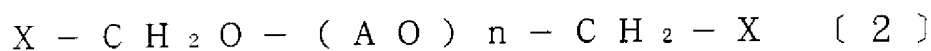
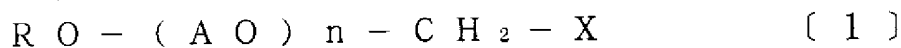
1. 一種非水電解液，其特徵係由含有以下述一般式〔1〕或〔2〕表示之含氟之醚化合物及碳酸酯的非水溶媒；及電解質所構成



(式〔1〕、〔2〕中，R 為碳數 1 ~ 20 之烴基；X 為碳數 1 ~ 10 之氟原子取代烴基；A 為碳數 2 ~ 4 之伸烷基，n 為 1 ~ 30 的整數)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解液；其中含氟之醚化合物在前述一般式〔1〕或〔2〕中；R、X 之碳數為 1 ~ 3；A 之碳數為 2；n 為 1。

3. 一種非水電解液，其特徵係由含有以下述一般式〔1〕或〔2〕表示之含氟之醚化合物的非水溶媒；及電解質所構成



(式〔1〕、〔2〕中；R 為碳數 1 ~ 20 之烴基，X 為碳數 1 ~ 10 之氟原子取代烴基，A 為碳數 2 ~ 4 之伸烷基，n 為 1 ~ 30 的整數但式〔1〕中，X 為  $C F_3$ ，且 R

(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

為  $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$  或  $\text{CH}(\text{CH}_3)$  時，A 為碳數 3 或 4 之伸烷基）。

4．如申請專利範圍第 1～3 項中任一項之非水電解液，其中非水電解液中之含氟之醚化合物之含量為 0.1 重量%以上，70 重量%以下。

5．如申請專利範圍第 1～3 項中任一項之非水電解液，其中碳酸酯為碳數 2～5 之環狀碳酸酯及／或碳數 1～5 之鏈狀碳酸酯。

6．如申請專利範圍第 1～3 項中任一項之非水電解液，其中

電解質為選自下列中之至少一種者， $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{R}^1$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^2)$ 、 $(\text{SO}_2\text{R}^3)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^4)(\text{SO}_2\text{R}^5)$ 、 $(\text{SO}_2\text{R}^6)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{R}^7)$ 、 $(\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{R}^8)$ （式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$  可相同或不同之碳數 1～6 之全氟烷基）。

7．一種非水電解液蓄電池，其特徵為含有，如申請專利範圍第 1～6 項中任一項之非水電解液；

含有金屬鋰，含鋰合金，可摻雜；去摻雜鋰離子之碳材料，可摻雜；去摻雜鋰離子之氧化錫，可摻雜；去摻雜鋰離子之矽；可摻雜；去摻雜鋰離子之氧化鈦中之一種負極活性物質之負極；及含有鋰與過渡金屬之複含氧化物之正極活性物質的正極。

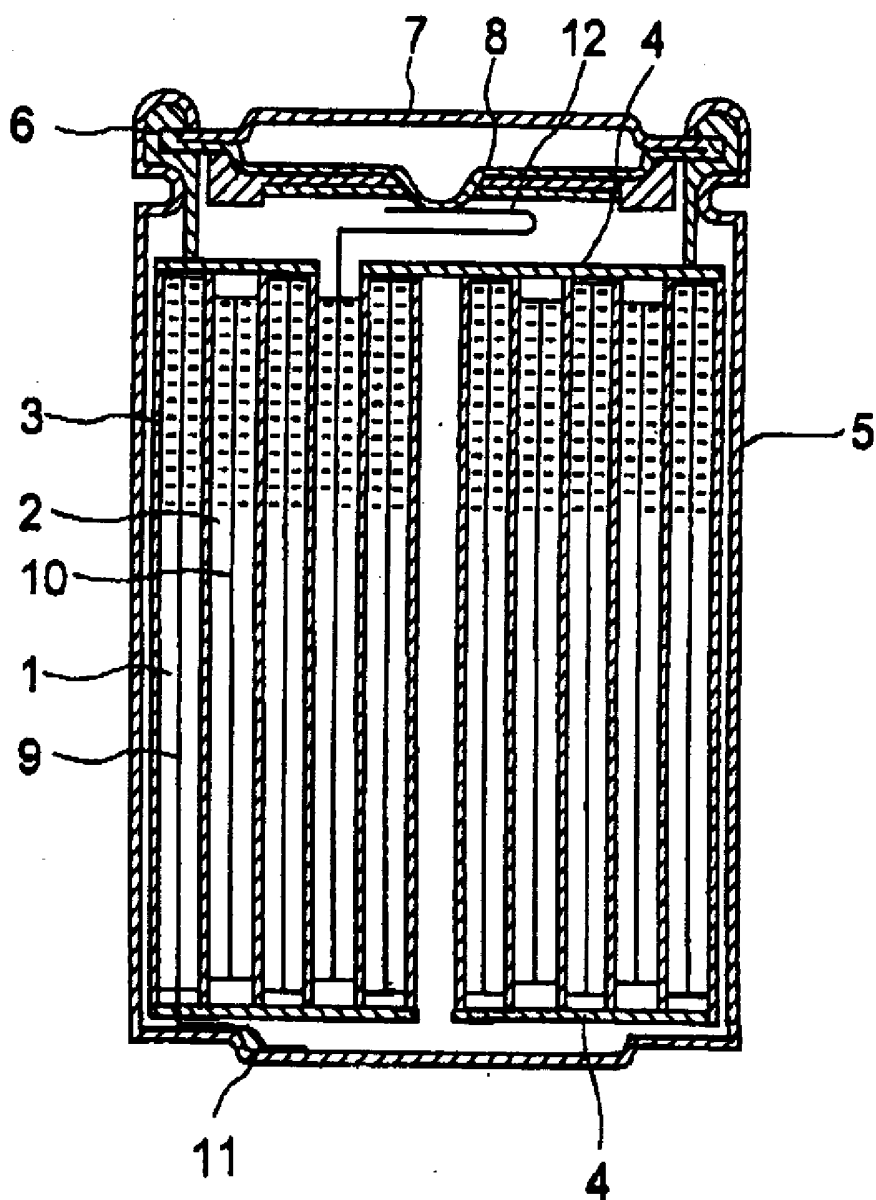
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

第 1 圖



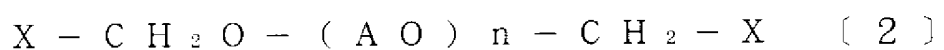
## 五、發明說明(3)

解液及含該非水電解液之非水電解液蓄電池。

依本發明可提供含有含氟之醚化合物之非水電解液及含該非水電解液之非水電解液蓄電池。

## 發明之揭示

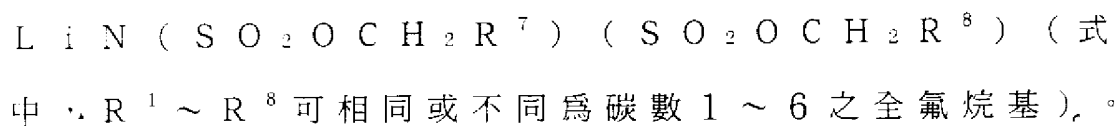
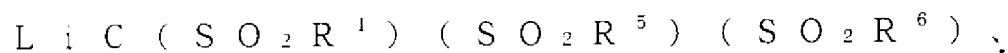
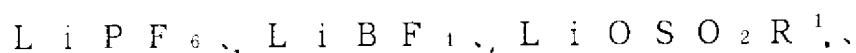
本發明之非水電解液，其特徵係由含有以下述一般式〔1〕或〔2〕表示之含氟之醚化合物的非水溶媒；及電解質所構成。



(式〔1〕、〔2〕中：R為碳數1~20之烴基；X為碳數1~10之氟原子取代烴基；A為碳數2~4之伸烷基；n為1~30的整數)。

前述非水溶媒以含有環狀碳酸酯及／或鏈狀碳酸酯較理想，環狀碳酸酯係含有碳數2~5之伸烷基之環狀碳酸酯化合物，鏈狀碳酸酯係以含有碳數1~5之烴基之鏈狀碳酸酯化合物較理想。

理想之電解質為選自下列中之至少一種者：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

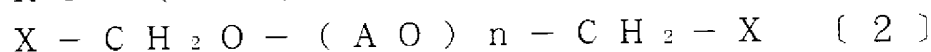
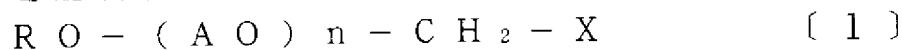
90年3月25日修正(更正)說明書

A5  
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱： 非水電解液及非水電解液蓄電池 )

本發明係一種安全性及電特性優之非水電解液，及非水電解液蓄電池。

非水電解液含有以下述一般式〔1〕或〔2〕表示之含氟之醚化合物。



(式中 R 為碳數 1 ~ 20 之烴基；X 為碳數 1 ~ 10 之氟原取代烴基；A 為碳數 2 ~ 4 之伸烷基；n 為 1 ~ 30 的整數)。

英文發明摘要(發明之名稱： )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

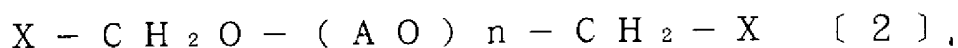
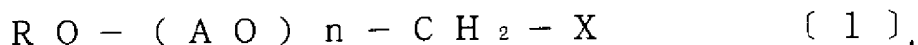
## 六、申請專利範圍

第 88115777 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 3 月修正

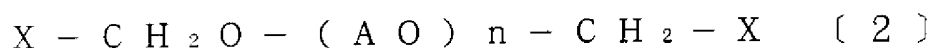
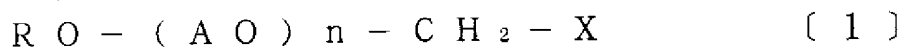
1. 一種非水電解液，其特徵係由含有以下述一般式〔1〕或〔2〕表示之含氟之醚化合物及碳酸酯的非水溶媒；及電解質所構成



(式〔1〕、〔2〕中，R 為碳數 1 ~ 20 之烴基；X 為碳數 1 ~ 10 之氟原子取代烴基；A 為碳數 2 ~ 4 之伸烷基，n 為 1 ~ 30 的整數)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解液；其中含氟之醚化合物在前述一般式〔1〕或〔2〕中；R、X 之碳數為 1 ~ 3；A 之碳數為 2；n 為 1。

3. 一種非水電解液，其特徵係由含有以下述一般式〔1〕或〔2〕表示之含氟之醚化合物的非水溶媒；及電解質所構成



(式〔1〕、〔2〕中；R 為碳數 1 ~ 20 之烴基，X 為碳數 1 ~ 10 之氟原子取代烴基，A 為碳數 2 ~ 4 之伸烷基，n 為 1 ~ 30 的整數但式〔1〕中，X 為  $C F_3$ ，且 R

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線