

(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 1999 年 3 月 12 日 199 10 968.0 ☒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

圖 1

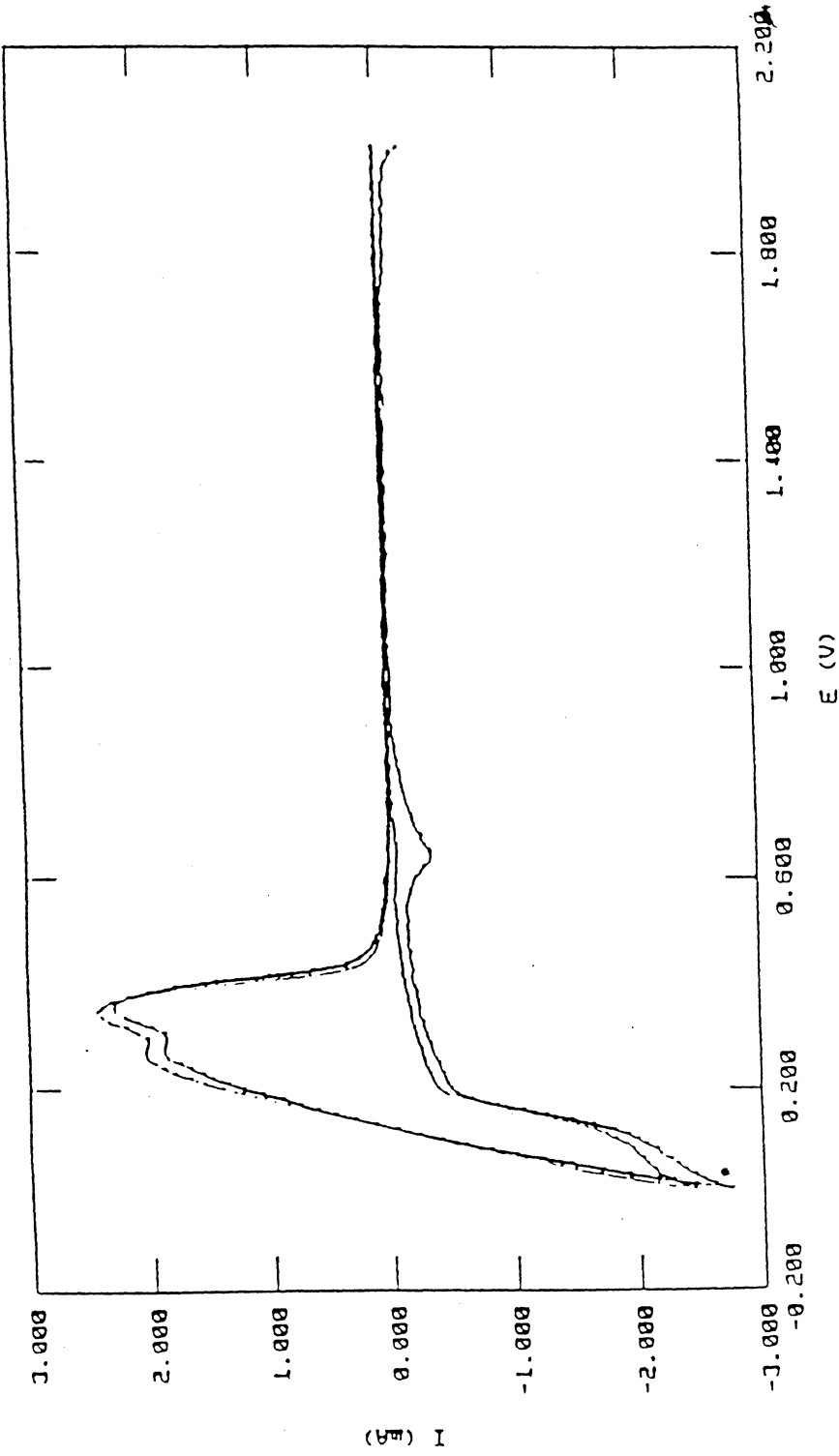


圖 2

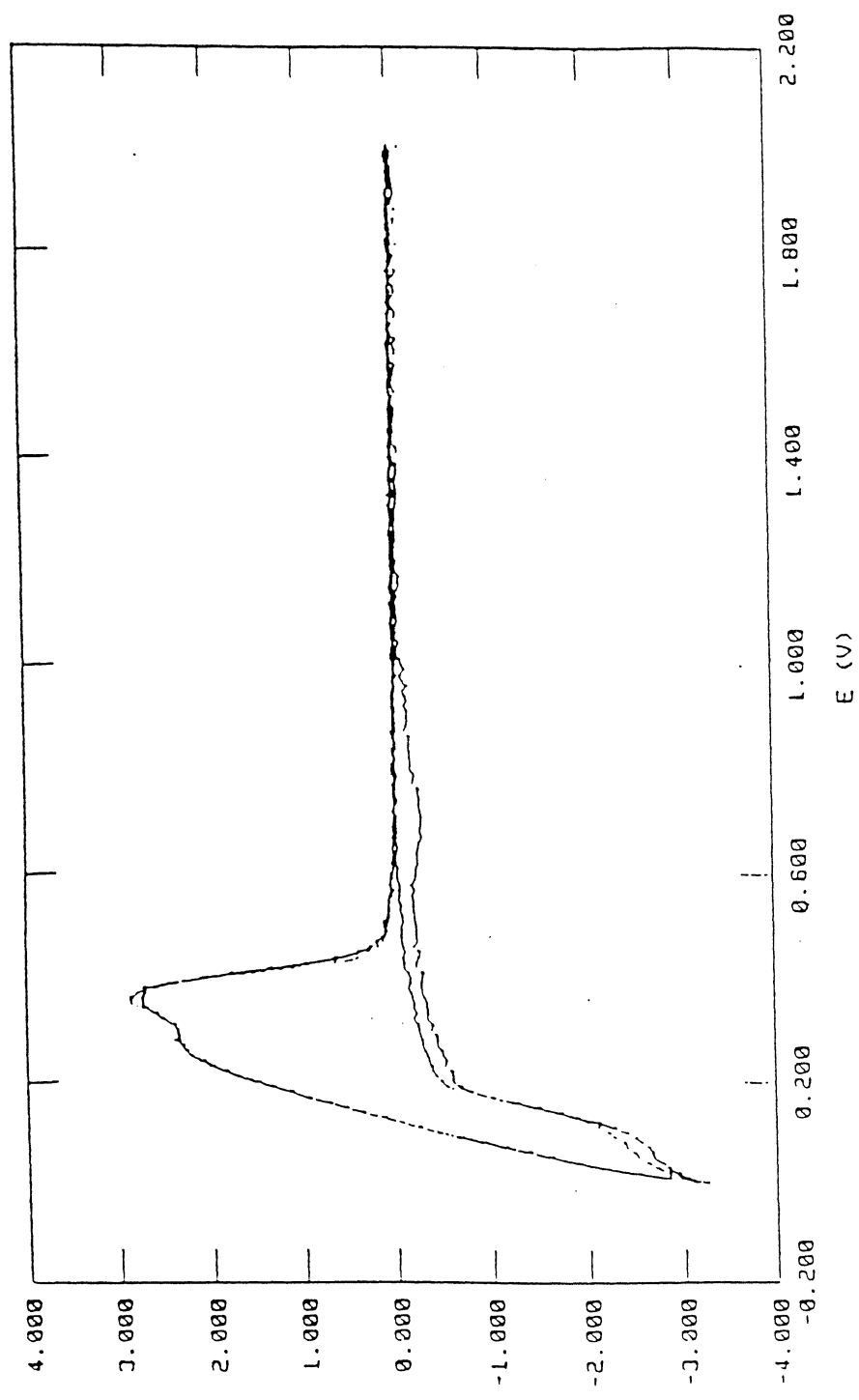


圖 3

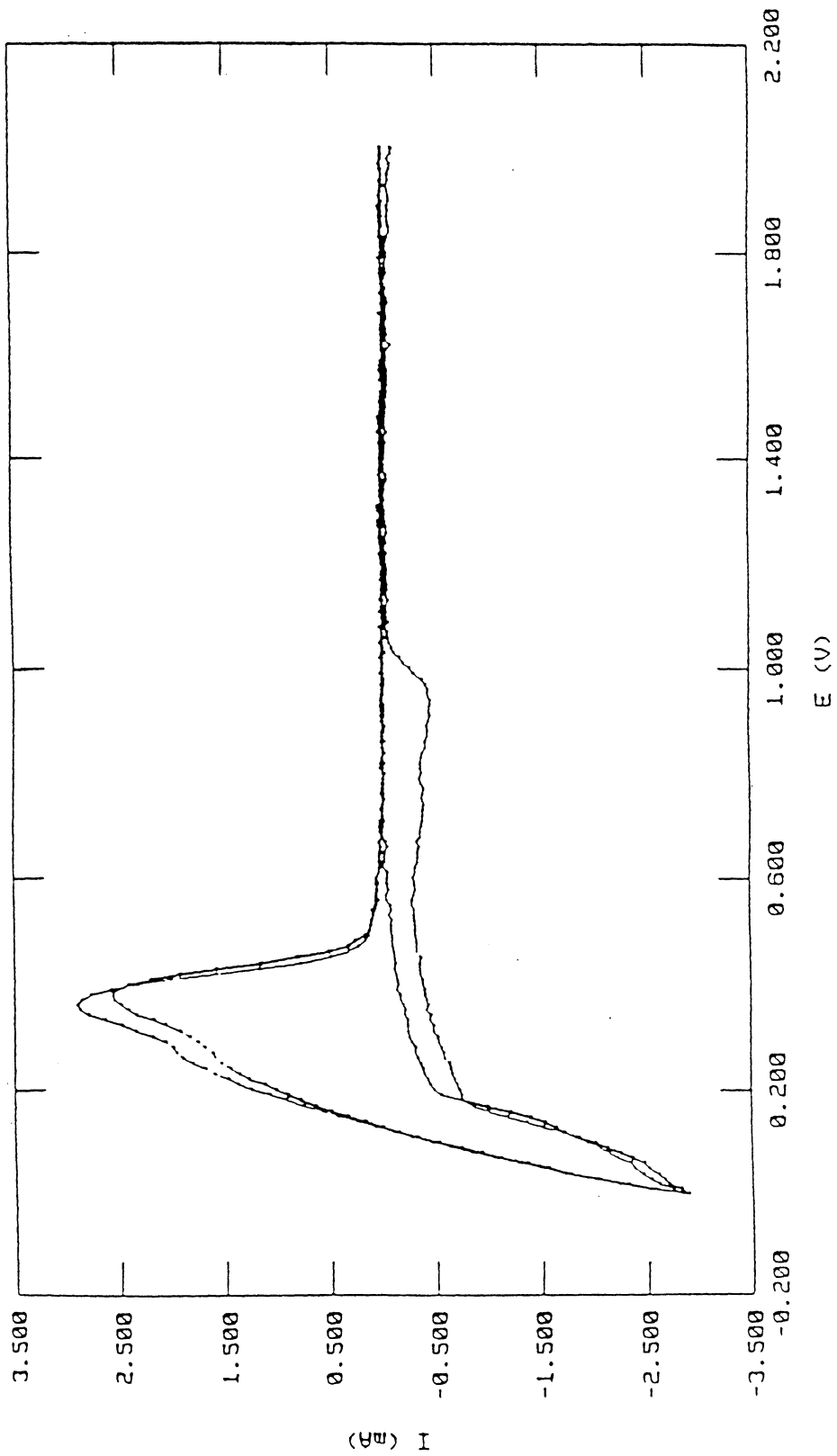


圖 4

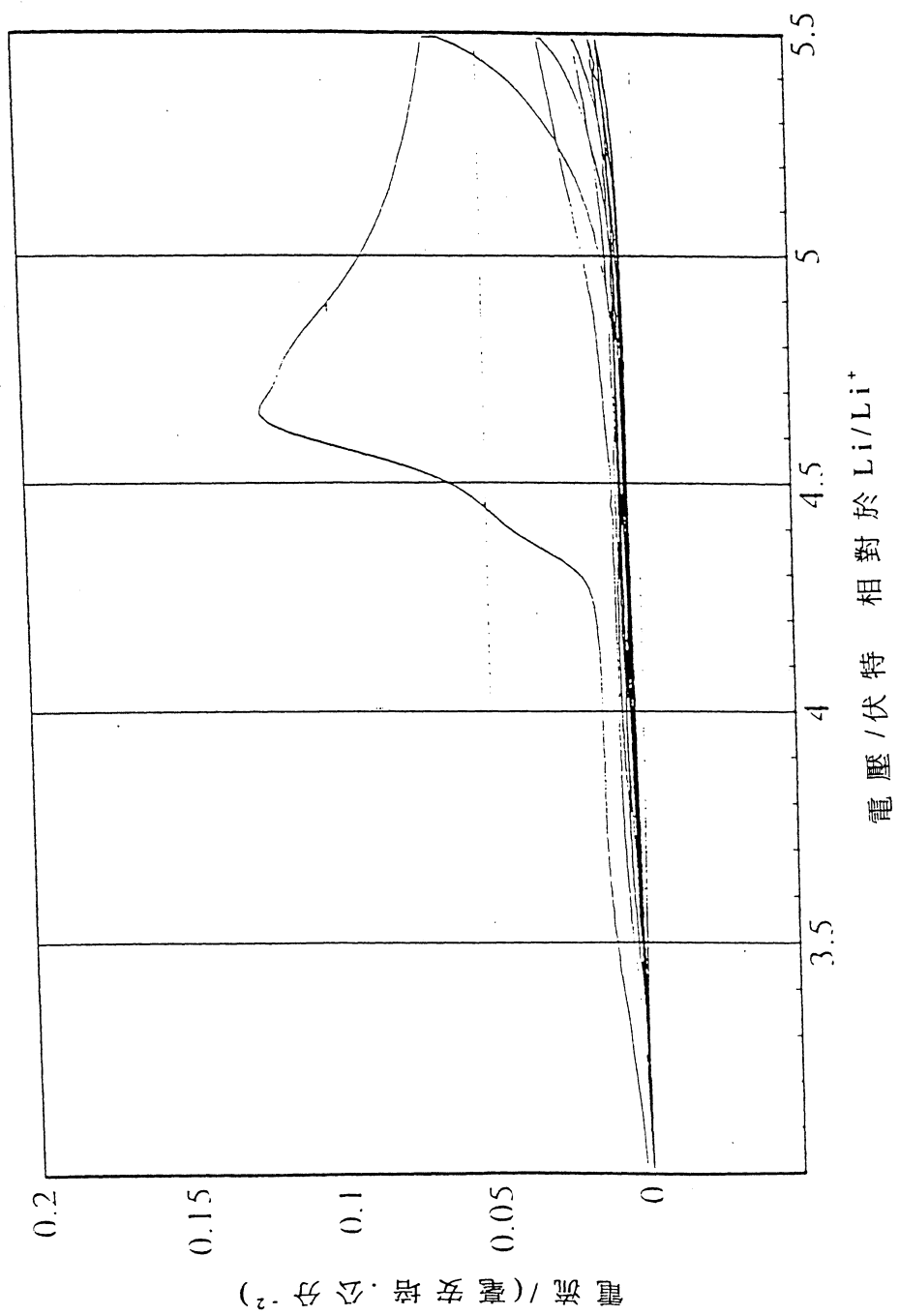


圖 5

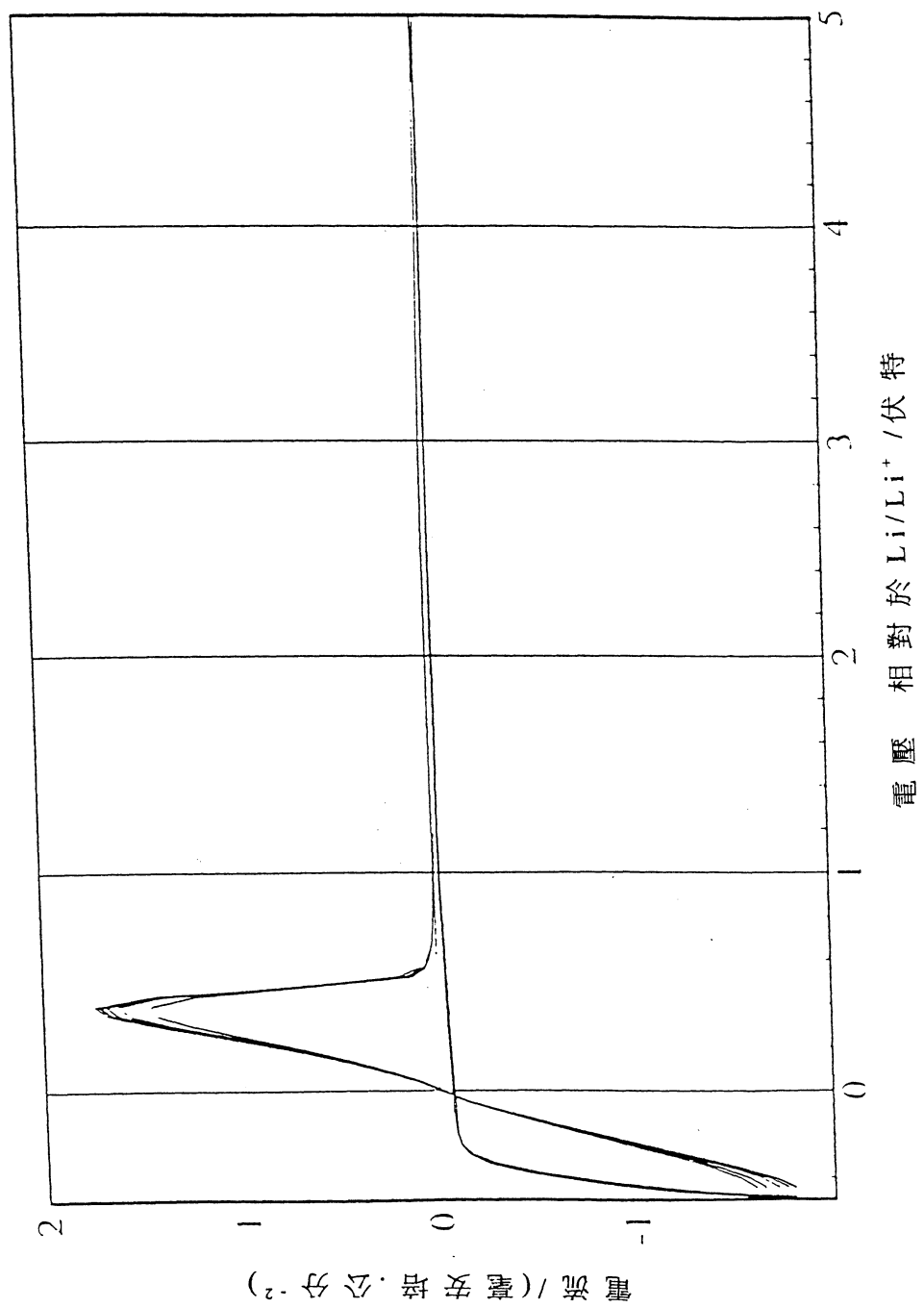


圖 6

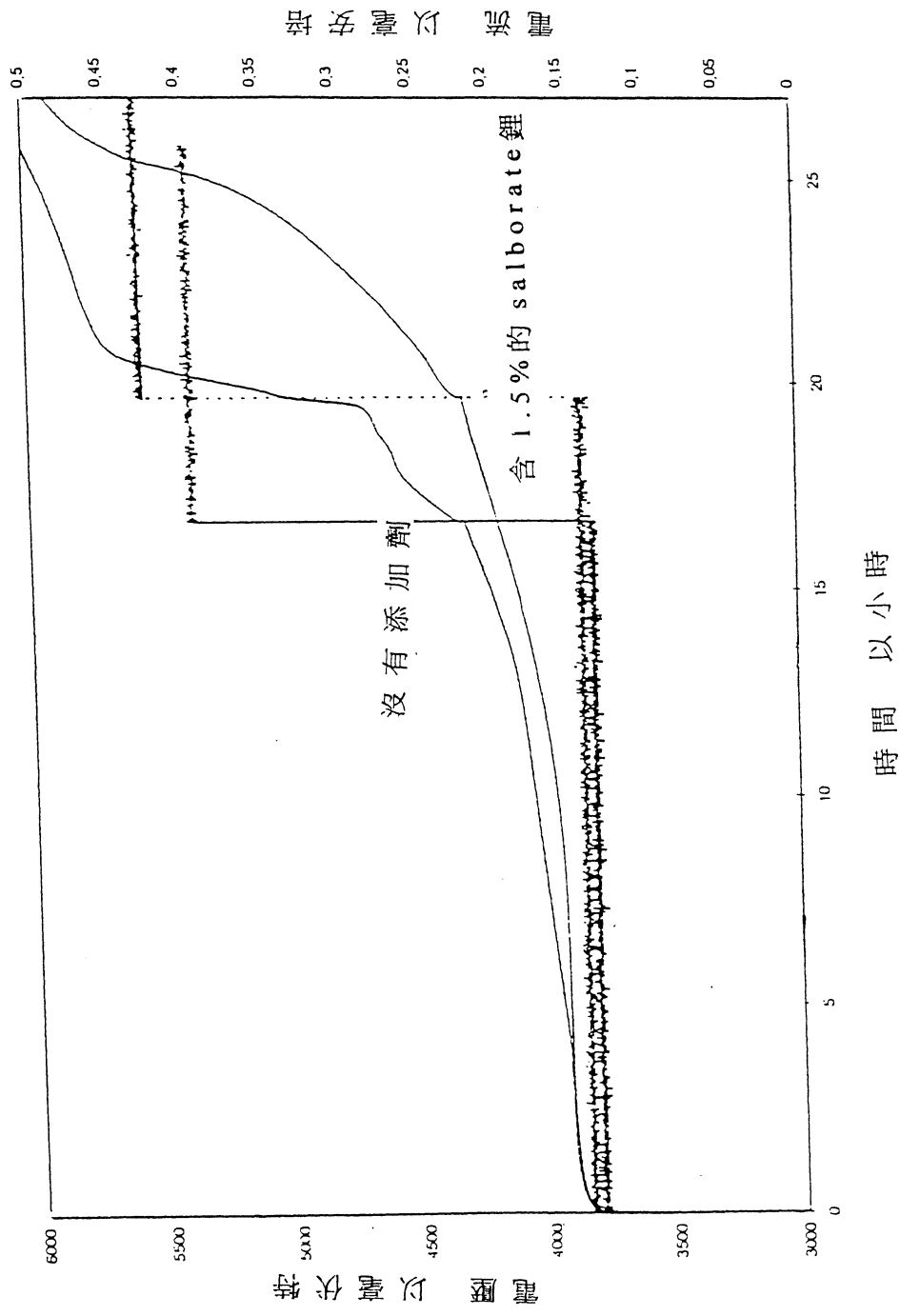
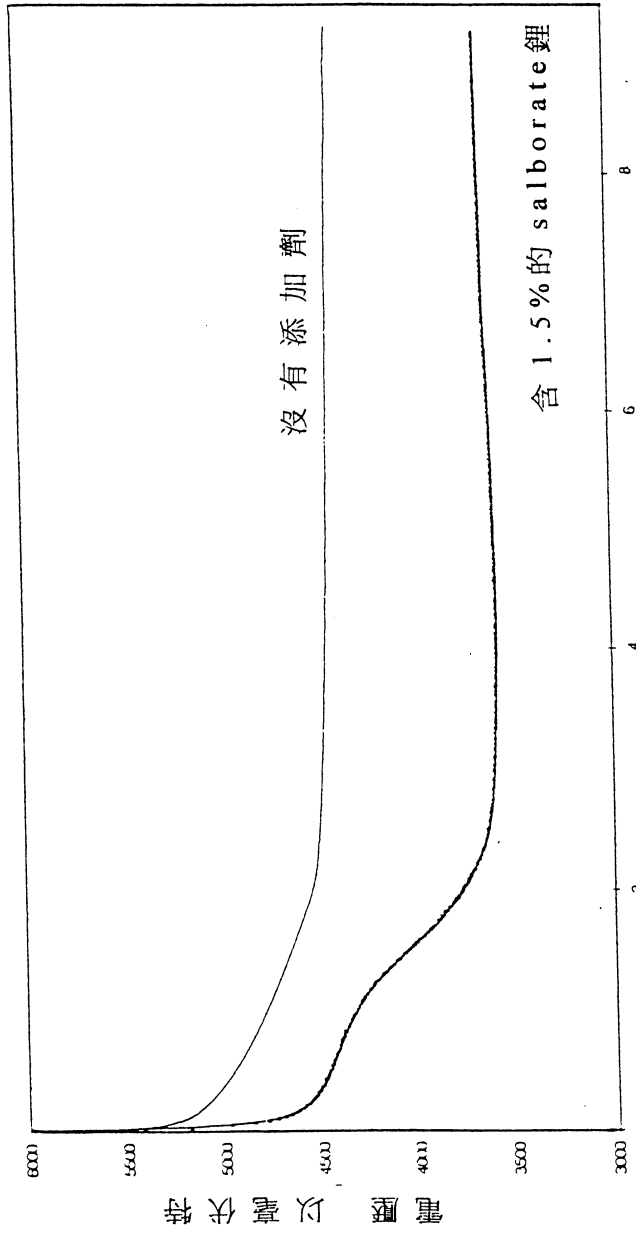


圖 7



在關掉外部恆電位器/恆電流器之後的時間 以小時

公告本

附件一 A：第 89104088 號專利申請案中文說明書修正頁
民國 91 年 11 月 18 日修正

申請日期	89 年 3 月 7 日
案 號	89104088
類 別	1701M (9/40)

A4

C4

91.11.18 修正
年 月 日 補充

522581

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	添加劑在供電化學電池用之電解質內的用途
	英 文	Use of additives in electrolytes for electrochemical cells
二、發明人 創作	姓 名	(1) 優度·海德 Heider, Udo (2) 麥克·史密特 Schmidt, Michael (3) 安加·亞門 Amann, Anja
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter StraBe 250, 64293 Darmstadt, Germany (2) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter StraBe 250, D-64293 Darmstadt, Germany (3) 德國達木士塔法蘭克福特路二五〇號 Frankfurter StraBe 250, D-64293 Darmstadt, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 俄曼 Eiermann, 史卡特勒 Schuttler,
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 StraBe 250, 64293 Darmstadt Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 俄曼 Eiermann, 史卡特勒 Schuttler,

裝

訂

線

91.11.18

A7

B7

五、發明說明 (1)

本發明係關於以鹽為基底的化合物在電解質內使用充當添加劑以改善電化學電池的用途。

鋰離子電池在移動性應用產品當中為最有前途的系統。應用範圍可從高品質的電子設備(例如行動電話、攝錄影機)延伸至用於電子驅動媒介的電池。

這些電池由陰極、陽極、分離器及非水性電解質組成。陰極典型地為 $\text{Li}(\text{MnMe}_2)_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CoMe}_2)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CoNi}_x\text{Me}_2)\text{O}_2$ 或其它鋰夾入及插入的化合物。陽極可由鋰金屬、碳、石墨、石墨碳或其它鋰夾入及插入的化合物或合金化合物組成。電解質可為含鋰鹽的溶液，諸如於質子溶劑中的 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 或 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及其混合物。

在文獻中已提及可用於鋰離子電池的多種添加劑。例如，於EP 0759641及US 5776627中的有機芳香族化合物，諸如聯苯、經取代的噻吩及呋喃，於EP 0746050及EP 0851524中，於過度充電的實例中將經取代的茴香醚、苯及二甲苯衍生物加入至電解質以增加電池的安全性。為了相同的目的，US 5753389則使用有機碳酸鹽為添加劑。為了改善循環穩定性，於EP 0856901中則加入有機環硼氧烷。但是，這些添加劑全部具有某些重大的缺點。例如，使用於專利說明書中提及的有機物質通常具有低閃點及低爆炸極限。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

添加劑	爆炸極限 [%]	閃點 [$^{\circ}$ C]
噻吩	1.5-12	-9
茴香醚	0.34-6.3	43
苯	1-6	54
呋喃	2.3-14.3	-35

因為使用電化學電池時，特別是發生失誤(例如短路、機械損害)時總是會發熱，此時電解質之逸走就是額外的危險來源。

因此本發明之目標為提供一種揮發性低及閃點相當高的添加劑。

可藉由使用有機鹼金屬或四烷基銨鹽為添加劑來達成根據本發明之目標。

有機鹼金屬鹽溶解在通常使用於非水性二次鋰電池的電解質中。

經發現添加劑會參與陽極及陰極上塗佈層的形成。塗佈層造成電極的鈍化因此增加電極的循環性。此外陰極薄膜之形成可於過度充電事件中增加安全性，因為在機械安全設備釋放之後，例如使用斷開器，如描述於US 5741606，電壓因“內部自身放電”而消除。

添加劑可使用非常高的熱分解點來辨別。在迄今使用的添加劑上重大的優點為因短路造成的熱分解形成玻璃似的聚合層。

本發明因此係關於一種非水性二次鋰電池的電解質，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

其透過加入特定的添加劑而改善，例如，諸如塗佈層形成、循環性、安全性、導電度及低溫行為等性能。

驚人地，經發現積極參與石墨電極鈍化塗佈層之形成的鋰鹽能適以改善陽極的鈍化。經發現可大大地改善塗佈層的品質。減低添加劑可提供一種陽極鋰離子能滲透的薄膜。此薄膜改善陽極循環性，原本只有二次循環。

進一步發現這些添加劑於大於選擇的陰極之充電電壓處氧化分解因此於陰極上形成鈍化薄膜。這些薄膜是鋰離子可滲透的及保護受選擇的溶劑及導電鹽抵抗氧化分解。

特別有興趣的為使用以 LiCoO_2 及 LiNiO_2 為基底的電池系統。已熟知這些電極材料於過度充電狀態下不穩定。此會導致與電解質強烈反應而發生所謂的安全性風險。技藝狀態由內部安全機構組成，例如，諸如所謂的斷開器。於電池的過度充電上，通常隨著放熱而釋放氣體組分。產生的壓力增加使得斷開器打斷電極與電流導體間的接觸，因此防止電池進一步地過度充電。於此間的問題為電池仍然於充電的不穩定狀態。

由於不可逆的接觸斷裂，因此不可能再外部放電。

透過加入受選擇的添加劑之目的為，如果過度充電，即電位大於充電電壓，將薄膜塗佈至陰極，而該薄膜在斷開器定址 (addressing) 之後以受控制的方式與陰極反應及因此透過內部自身放電而消除“過多的電位”。

本發明之共通實施例於下列更詳細地解釋。

a) 於低電壓時的添加劑行為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

21.11.1修正
年 月 日 補充

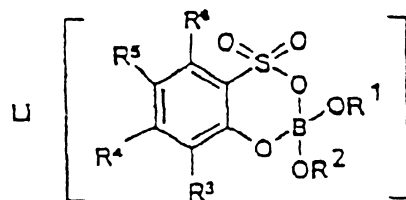
A7
B7

五、發明說明 (4)

於每個實例中，於測量含鋰金屬、碳、石墨、石墨碳或其它鋰夾入及插入的化合物或合金化合物之電極、鋰反電極及鋰參考電極的電池時連續地記錄3-5個循環的伏安圖(voltammogram)。從剩餘電壓開始，以0.01-1毫伏特/秒的速率將電壓降低至相對於Li/Li⁺的0V然後移回至剩餘電壓。

充電及放電容積Q_c及Q_d可各別地由獲得的I(t)曲線之數值積分而提供。從Q_c/Q_d的商可獲得循環產物。

可使用的電解質為LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂或LiC(CF₃SO₂)₃及其混合物，溶於非質子溶劑，諸如EC、DMC、PC、DEC、BC、VC、環戊酮、環丁風、DMS、3-甲基-1,3-惡唑烷-2-酮、丁內酯、EMC、MPC、BMC、EPC、BEC、DPC、1,2-二乙氧基甲烷、THF、2-甲基四氫呋喃、1,3-二茂烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯及其混合物中之溶液。電解質亦可包括有機異氰酸鹽(DE 199 44 603)以減少水成分。如下列化學式之鋰錯鹽亦可存在於電解質中。



其中

R¹及R²為相同或不同，視需要可彼此透過單或雙鍵直接

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



A7

B7

五、發明說明 (5)

鍵結，及每個可各別或一起為選自未經取代或以烷基(C₁至C₆)、烷氧基(C₁至C₆)或鹵素(F、Cl或Br)之單至六取代的苯基、萘基、蒽基及菲基之芳香環、

或每個可各別或一起為選自未經取代或以烷基(C₁至C₆)、烷氧基(C₁至C₆)或鹵素(F、Cl或Br)之單至四取代的吡啶基、吡嗪基及嘧啶基之芳香雜環、

或每個可各別或一起為選自未經取代或以烷基(C₁至C₆)、烷氧基(C₁至C₆)或鹵素(F、Cl或Br)之單至四取代的羥基苯并羧基、羥基萘羧基、羥基苯并磺醯及羥基萘磺醯之芳香環、

R³-R⁶每個可各別或成對及視需要彼此透過單或雙鍵直接地鍵結，且具有下列意義：

1. 烷基(C₁至C₆)、烷氧基(C₁至C₆)或鹵素(F、Cl或Br)
2. 芳香環，其選自

未經取代或以烷基(C₁至C₆)、烷氧基(C₁至C₆)或鹵素(F、Cl或Br)之單至六取代的苯基、萘基、蒽基及菲基、

未經取代或以烷基(C₁至C₆)、烷氧基(C₁至C₆)或鹵素(F、Cl或Br)單至四取代的吡啶基、吡嗪基及嘧啶基、

而以下列方法(DE 199 32 317)製備：

a) 於合適的溶劑中將氯磺酸加入至3-、4-、5-或6-取代的酚(III)，

b) 將從a)來的中間物(IV)與氯三甲基矽烷反應，同時過濾產物及接受分餾，

c) 將從b)來的中間物(II)於合適的溶劑中與四甲氧基硼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

酸鋰(1-)反應，同時分離最終產物(I)，

同樣地，電解質可為包含下列化學式之化合物(DE 199 41 566)：



其中

Kt=N、P、As、Sb、S或Se、

A=N、P、P(O)、O、S、S(O)、SO₂、As、As(O)、Sb或Sb(O)、

R¹、R²及R³ 為相同或不同

及為H、鹵素、經取代及/或未經取代的烷基C_nH_{2n+1}、經取代及/或未經取代之具有1-18個碳原子及一個或多個雙鍵之烯烴基、經取代及/或未經取代之具有1-18個碳原子及一個或多個三鍵之炔基、經取代及/或未經取代的環烷基C_mH_{2m-1}、單或多取代及/或未經取代的苯基、經取代及/或未經取代的雜芳香基、

A可以不同位置包含在R¹、R²及/或R³中、

Kt可包含在環狀或雜環中，而鍵結至Kt的基團可為相同或不同，

其中

n=1-18

m=3-7

k=0或1-6

l=1或2，倘若x=1，及為1，倘若x=0

x=0或1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

91.11.18

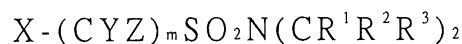
A7

B7

五、發明說明 (7)

$y=1-4$ 。

但是，亦可使用含下列共通化學式之化合物的電解質
(DE 199 53 638)



其中

X為H、F、Cl、 C_nF_{2n+1} 、 C_nF_{2n-1} 或 $(SO_2)_kN(CR^1R^2R^3)_2$

Y為H、F或Cl

Z為H、F或Cl

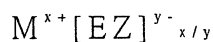
R^1 、 R^2 及 R^3 為H及/或烷基、氟烷基或環烷基

m為0-9及，若 $x=H$ 、 $m \neq 0$

n為1-9

k為0若 $m=0$ 及若 $m=1-9$ 則 $k=1$ ，

及下列共通化學式之錯合物(DE 199 51 804)



其中

x及y為1、2、3、4、5或6

M^{x+} 為金屬離子

E為選自 $BR^1R^2R^3$ 、 $AlR^1R^2R^3$ 、 $PR^1R^2R^3R^4R^5$ 、
 $AsR^1R^2R^3R^4R^5$ 及 $VR^1R^2R^3R^4R^5$ 的路易士酸

R^1 至 R^5 為相同或不同，可視需要彼此透過單或雙鍵直接地鍵結，及每個可各別或一起具有下列意義：

鹵素(F、Cl或Br)、

烷基或烷氧基(C_1 至 C_8)，其可部分或完全由F、Cl或Br取代、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

芳香環，視需要由氧鍵結，而選自未經取代或以烷基(C_1 至 C_8)或F、Cl或Br之單至六取代的苯基、萘基、蒽基及菲基、

芳香族雜環，視需要由氧鍵結，而選自未經取代或以烷基(C_1 至 C_8)或F、Cl或Br之單至四取代的吡啶基、吡唑基及嘧啶基，及

Z為 OR^6 、 NR^6R^7 、 $CR^6R^7R^8$ 、 OSO_2R^6 、 $N(SO_2R^6)(SO_2R^7)$ 、 $C(SO_2R^6)(SO_2R^7)(SO_2R^8)$ 或 $OCOR^6$ ，其中

R^6 至 R^8 為相同或不同，可視需要彼此透過單或雙鍵直接地鍵結及每個可各別或一起為氫或為定義的 R' 至 R^5 。

這些電解質可使用於含陰極的電化學電池，而該陰極可從常用的鋰夾入及插入之化合物製得，但是亦可為由塗佈著一種或多種金屬氧化物(DE 199 22 522)或聚合物(DE 199 46 066)之混合鋰氧化物粒子組成的陰極材料。

可加入控制用的0%及從0.1至10%(基於導電鹽的總重量)由有機鹼金屬鹽組成的添加劑。特佳的添加劑可由有機鹼金屬硼酸鹽及鹼金屬醇鹽或四烷基銨硼酸鹽及醇鹽組成。較佳地加入0.1至7%的添加劑至導電鹽。

於測量曲線的評估中，可明顯地於相對於Li/Li⁺約900-1000毫伏特的電壓處減低添加劑的分解。

透過減少添加劑，與傳統的系統比較，有更多容量於第1循環中消耗。但是最遲在第3循環之後，明顯地比沒有添加劑獲得較高的循環產率。

b)於高電壓的添加劑行為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

於每個實例中，於測量含不鏽鋼、鉑或黃金工作電極、鋰反電極及鋰參考電極的電池時連續地記錄3-5個循環的伏安圖。從剩餘電壓開始至終結，首先以1毫伏特/秒至100毫伏特/秒的速率增加電壓至相對於Li/Li⁺大於符合各自的添加劑分解電壓之電壓，然後移回至剩餘電壓。

依氧化電壓而定，於相對於Li/Li⁺從3V至5V的電壓處於第一循環氧化添加劑。但是，此氧化反應如於常見的鹽中，諸如LiPF₆、Li鹽亞氮或Li溴苯辛，不會導致持續的電流增加，但是，在通過最大的相對低電流之後，於工作電極上形成鈍化的塗佈層。

可使用的電解質為LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂或LiC(CF₃SO₂)₃及其混合物，在非質子溶劑，諸如EC、DMC、PC、DEC、BC、VC、環戊酮、環丁風、DMS、3-甲基-1,3-惡唑烷-2-酮、g-丁內酯、EMC、MPC、BMC、EPC、BEC、DPC、1,2-二乙氧基甲烷、THF、2-甲基四氫呋喃、1,3-二茂烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯及其混合物中之溶液。可加入控制用的0%及從0.1至10%(基於導電鹽總重量)由有機鹼金屬鹽組成的添加劑。特佳的添加劑可由有機鹼金屬硼酸鹽及鹼金屬醇鹽組成。特別佳地加入從0.1至7%的添加劑至導電鹽。

c)由氧化形成之塗佈層之性質

於每個實例中，於測量含不鏽鋼工作電極、鋰反電極及鋰參考電極的電池時連續地記錄3-5個循環的伏安圖。從剩餘電壓開始，首先以10毫伏特/秒-20毫伏特/秒的速率增

(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)

加電壓至大於符合各自的添加劑分解電壓之值。於製程中將塗佈層沉積於電極上。然後將電壓降低至相對於 $\text{Li/Li}^+0\text{V}$ 下之值，因此開始在不鏽鋼電極上沉積鋰。至結束，鋰離子必需漂移過形成的薄膜。爲了在此製程期間排除塗佈層之溶解，再次將電壓增加至大於各自提及的鹽分解電壓之值。可於電解質中進行鋰循環(從低電壓的沉積及溶解波峰中明瞭)。再者，塗佈層不於選擇的製程中溶解，因爲於上述提及的電壓處所使用的鹽之其它氧化反應將必需爲可於第二及全部隨後的循環中偵測。

d)塗佈層應用至某些陰極材料

特別有興趣的爲 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 陰極。於測量電池中，可使用含一種於此指定之組成物的工作電極、鋰反電極及鋰參考電極。

可使用的電解質爲 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 或 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及其混合物，在非質子溶劑，諸如 EC、DMC、PC、DEC、BC、VC、環戊酮、環丁風、DNS、3-甲基-1,3-惡唑烷-2-酮、 γ -丁內酯、EMC、MPC、BMC、EPC、BEC、DPC、1,2-二乙氧基甲烷、THF、2-甲基四氫呋喃、1,3-二茂烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯及其混合物中之溶液。可加入控制用的 0% 及從 0.1 至 10% (基於總重量導電鹽) 由有機鹼金屬鹽組成的添加劑。特佳的添加劑可由有機鹼金屬硼酸鹽及鹼金屬醇鹽組成。較佳地加入從 0.1 至 7% 的添加劑至導電鹽。

從剩餘電壓開始，首先陰極完全地相對於 Li/Li^+ 充電。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

修正
年 月 日
補充

A7
B7

五、發明說明 (11)

隨後地過度充電陰極。在此操作期間，電壓到達由測量安排測定的上值。若將恆電位器/恆電流器關掉，電壓非常快速地下降。

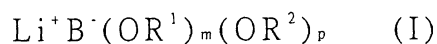
於根據本發明之含添加劑電解質實例中，增加相對於Li/Li⁺4.3-6V的電壓範圍與參考比較則較低。

在關掉恆電位器/恆電流器之後(模擬斷開器之釋放)，於二電解質中的陰極電壓快速地下降。

於沒有添加劑的電解質實例中，電壓於相對於Li/Li⁺約4.2-4.3V的數值間振盪。此外，陰極仍然於充電的高能量狀態。

比較上，加入添加劑造成電壓降低。然後電壓符合未充電電極的剩餘電壓。此建議添加劑或由添加劑分解而形成的薄膜能以控制的方法由內部自身放電消除“過多的電壓”，因此在安全設備(例如斷開器)釋放之後將電池轉換成低能量狀態。

根據本發明，特別合適的添加劑有下列化學式之化合物：



其中

m及p為0、1、2、3或4，其中m+p=4，及

R¹及R²為相同或不同，

可視需要彼此透過單或雙鍵直接地鍵結，

及每個可各別或一起為芳香族、脂肪族羧基或磺酸，

或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

修正
年 月 日
補充

A7

B7

五、發明說明 (12)

每個可各別或一起為選自未經取代或由 A 或 Hal 之單至四取代的苯基、萘基、蒽基及菲基之芳香環，或

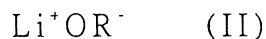
每個可各別或一起為選自未經取代或由 A 或 Hal 之單至三取代的吡啶基、吡啶基及雙吡啶基之雜環芳香環，或

每個可各別或一起為選自未經取代或由 A 或 Hal 之單至四取代的芳香族羧基羧酸及芳香族羧基磺酸之芳香族羧基羧酸，及

Hal 為 F、Cl 或 Br 及

A 為具有 1 至 6 個碳原子的單至三鹵化之烷基。

特別合適的化合物亦可為遵循下列化學式的那些：



其中

R 為芳香族、脂肪族羧基或磺酸，或

為選自未經取代或由 A 或 Hal 單之至四取代的苯基、萘基、蒽基及菲基之芳香環，或

為選自未經取代或由 A 或 Hal 之單至三取代的吡啶基、吡啶基及雙吡啶基之芳香族雜環，或

為選自未經取代或由 A 或 Hal 之單至四取代的芳香族羧基羧酸及芳香族羧基磺酸之芳香族羧基羧酸，及

Hal 為 F、Cl 或 Br

及

A 為具有 1 至 6 個碳原子的單至三鹵化之烷基。

特別佳的添加劑有雙[1,2-苯二氧根(benzenediolato)

(2-)O,O']硼酸鋰(1-)、雙[3-氟-1,2-苯二氧根(2-)O,O']硼酸鋰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



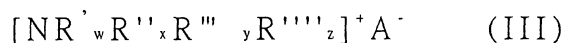
A7

B7

五、發明說明 (13)

(1-)、雙[2,3-萘二氧根(2-)O,O']硼酸鋰(1-)、雙[2,2'-聯苯二氧根(2-)O,O']硼酸鋰(1-)、雙[水楊酸根(2-)O,O']硼酸鋰(1-)、雙[2-氧根-苯磺酸根(2-)O,O']硼酸鋰(1-)、雙[5-氟-2-氧根-苯磺酸根(2-)O,O']硼酸鋰、苯酚鋰及2,2-二苯酚鋰。

根據本發明，合適的添加劑亦可為化學式(III)之化合物，其具有類似於化學式(I)及(II)之化合物的性質：



其中

w、x、y及z可為0、1、2、3或4，其中w+x+y+z=4，及

R'_w、R''_x、R'''_y及R''''_z為相同或不同及每個為具有1至8個碳原子的烷基，於每個實例中該烷基可為單至三鹵化，及

A為OR¹或B(OR¹)_m(OR²)_p，其中

m及p為0、1、2、3或4，其中m+p=4，及

R¹及R²為相同或不同，

可視需要彼此透過單或雙鍵直接地鍵結，

及每個可各別或一起為芳香族、脂肪族羧基、二羧基或磺酸基團，或

每個可各別或一起為選自未經取代或由A或Hal之單至四取代的苯基、萘基、蒽基及菲基之芳香環，或

每個可各別或一起為選自未經取代或由A或Hal之單至三取代的吡啶基、吡啶基及雙吡啶基之雜環芳香環，或

每個可各別或一起為選自未經取代或由A或Hal之單至四取代的芳香族羧基羧酸及芳香族羧基磺酸之芳香族

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

年 月 日

修正
補充

A7

B7

五、發明說明 (14)

經基酸，

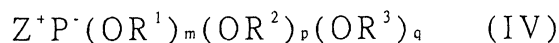
及

Hal 為 F、Cl 或 Br

及

A 為具有 1 至 6 個碳原子的烷基，於每個實例中該烷基可為單至三鹵化。

根據本發明，合適的添加劑亦可為遵循下列化學式之化合物：



其中

Z^+ 為 Li^+ 或 $[NR'_wR''_xR'''_yR''''_z]^+$ ，

其中

w、x、y 及 z 可為 0、1、2、3 或 4，其中 $w+x+y+z=4$ ，及

R'_w 、 R''_x 、 R'''_y 及 R''''_z 為相同或不同及每個為具有 1 至 8 個碳原子的烷基，於每個實例中該烷基可為單至三鹵化，及

其中

m、p 及 q 為 0、1、2、3、4、5 或 6，其中 $m+p+q=6$ ，及

R^1 、 R^2 及 R^3 為相同或不同，

可視需要彼此透過單或雙鍵直接地鍵結，

及每個可各別或一起為芳香族、脂肪族羧基、二羧基或磺酸基團，或

每個可各別或一起為選自未經取代或由 A 或 Hal 之單至四取代的苯基、萘基、蒽基及菲基之芳香環，或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

91.11.18

年 月 日

補充

A7

B7

五、發明說明 (15)

每個可各別或一起為選自未經取代或由A或Hal之單至三取代的吡啶基、吡唑基及雙吡啶基之雜環芳香環，或

每個可各別或一起為選自未經取代或由A或Hal單至四取代的芳香族羥基羧基酸及芳香族羥基磺酸之芳香族羥基酸，

及

Hal為F、Cl或Br

及

A為具有1至6個碳原子的單至三鹵化之烷基。

接下來的實施例則較詳細地闡明本發明，但是非為限制。

實施例

實施例 1

於每個實例中，於測量含石墨陽極(SFC 44含PVDF黏著劑)、鋰反電極及鋰參考電極的電池時連續地記錄3個循環的伏安圖。至結束，從剩餘電壓開始，首先以0.1毫伏特/秒的速率降低電壓，相對於Li/Li⁺為0V然後移回至剩餘電壓。

使用的電解質為將LiPF₆在含0%(控制)、1%及5%(基於LiPF₆重量)的雙[水楊酸根(2-)-O,O']硼酸鋰(1-)(縮寫為salborate鋰)之EC/DMC(1:1)中的溶液，結果顯示於表1及於圖1、2及3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

91.11.18

A7

B7

五、發明說明 (16)

表 1：於石墨上的循環產物

電解質	第 1 循環的 產物	第 3 循環的 產物
1M 的 LiPF_6 於 EC/DMC(1 : 1)	71.7 %	90.5 %
1M 的 LiPF_6 於 EC/DMC(1 : 1)+1% 雙 [水楊酸根(2-)O,O']-硼酸鋰(1-)	69.5 %	95.5 %
1M 的 LiPF_6 於 EC/DMC(1 : 1)+5% 雙 [水楊酸根(2-)O,O']-硼酸鋰(1-)	61.3 %	95.1 %

明顯地從圖 1 及 2 中明瞭，添加劑僅在碳酸次乙酯形成薄膜之前分解。可提供的減低電壓為相對於 Li/Li^+ 約 900-1000 毫伏特。

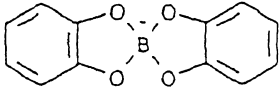
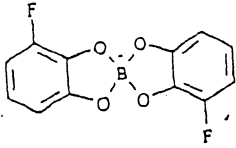
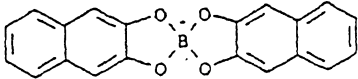
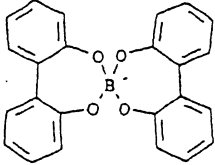
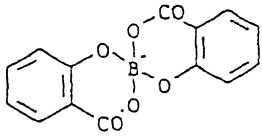
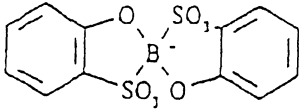
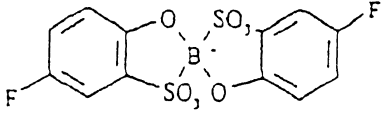
減低添加劑會於第一循環中造成稍大的容量消耗。此缺點可從第三循環補償。明顯地獲得較高的循環產物。

實施例 2陰極之鈍化

已發現鋰鹽會積極地參與陰極鈍化塗佈層的建立。形成的塗佈層可滲透鋰離子。

五、發明說明 (17)

表 2：選擇的鋰鹽

陰離子	E_{ox} VS. Li/Li ⁺ [V]
雙 [1,2- 苯 二 氧 根 (2)O,O']- 硼 酸 鹽 (1-) 	3.6
雙 [3- 氟 -1,2- 苯 二 氧 根 (2)O,O']- 硼 酸 鹽 (1-) 	3.75
雙 [2,3- 萘 二 氧 根 (2)O,O']- 硼 酸 鹽 (1-) 	3.8
雙 [2,2'- 聯 苯 二 氧 根 (2)O,O']- 硼 酸 鹽 (1-) 	4.1
雙 [水 楊 氧 酸 根 (2)O,O']- 硼 酸 鹽 (1-) 	4.5
雙 [2- 氧 根 - 苯 磺 氧 根 (2)O,O']- 硼 酸 鹽 (1-) 	4.3
雙 [5- 氟 -2- 氧 根 - 苯 磺 氧 根 (2)O,O']- 硼 酸 鹽 	4.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

年 月 日

修正
補充

A7

B7

五、發明說明 (18)

2a) 鉑電極上的實驗

於每個實例中，於測量含不鏽鋼、鉑或黃金工作電極、鋰反電極及鋰參考電極之電池時連續地記錄5個循環的伏安圖。至結束，從剩餘電壓開始，首先以10毫伏特/秒或20毫伏特/秒的速率增加電壓至相對於Li/Li⁺5V然後移回至剩餘電壓。

於表2中顯示的鹽類具有下列特徵行為。依氧化電壓而定，提及的鹽類在相對於Li/Li⁺3.5及4.5V間的電壓氧化。但是，此氧化如於其它鹽類中，諸如LiPF₆、Li鹽亞氮或Li溴苯辛，不導致持續的電流增加，但是，在通過最大的相對低電流之後，可於工作電極上形成鈍化塗佈層。圖4顯示出此使用雙[2-氧根-苯磺酸根(2-)O,O']硼酸鋰(1-)的實施例。

2b) 形成的塗佈層之性質

於每個實例中，於測量含不鏽鋼工作電極、鋰反電極及鋰參考電極的電池時連續地記錄5個循環的伏安圖。至結束，從剩餘電壓開始，首先以10毫伏特/秒-20毫伏特/秒之速率增加電壓至大於各自提及的鹽分解電壓之值。於製程中在電極上塗佈層沉積。然後電壓降低至相對於Li/Li⁺0V下之值，於不鏽鋼電極上開始沉積鋰。至結束，鋰離子必需漂移過形成的薄膜。爲了在此操作期間排除塗佈層之溶解，電壓再次增加至大於各自提及的鹽分解電壓之值。圖5顯示出，於顯示的項目中，獲得雙[2-氧根-苯磺酸根(2-)O,O']硼酸鋰(1-)的結果。可於電解質中進行鋰循環。於低電壓處

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

91.12.15 修正
年 月 日 補充

A7
B7

五、發明說明 (19)

明瞭沉積及溶解波峰。再者，塗佈層不於選擇的製程中溶解，因為於上述提及的電壓處使用之其它鹽類的氧化反應必需為可於第二及全部隨後的循環中偵測。

實施例 3

於含鋰金屬陽極及LiCoO₂的鈕扣電池中進行循環實驗。使用的電解質為將LiPF₆溶於含0%(控制)、1%及5%(基於LiPF₆重量)雙[水楊酸根(2-)-O,O']硼酸鋰(1-)的EC/DMC(1：1)中之溶液，結果顯示於表3、4及5。

表 3：1M的LiPF₆於EC/DMC(1：1)系統

循環數目	充電容量[mAh/g]	放電容量[mAh/g]
1	164.6	153.4
2	155.1	153.6
3	155.0	153.8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (20)

表 4：1M 的 LiPF_6 於 EC/DMC(1：1)+1% 雙[水楊酸根(2-)-O,O']
硼酸鋰(1-)系統

循環數目	充電容量 [mAh/g]	放電容量 [mAh/g]
1	164.0	153.7
2	155.2	153.0
3	154.0	152.8
4	153.4	152.5

表 5：1M 的 LiPF_6 於 EC/DMC(1：1)+5% 雙[水楊酸根(2-)-O,O']
硼酸鋰(1-)系統

循環數目	充電容量 [mAh/g]	放電容量 [mAh/g]
1	163.4	149.8
2	151.0	148.9
3	149.5	148.1
4	148.4	147.1

可從顯示的值中看見，加入 1% 硼酸鹽對使用的陰極性能不會有相反的影響。

實施例 4

過度充電時雙[水楊酸根(2-)-O,O']硼酸鋰(1-)添加劑的行為

於測量含 LiCoO_2 的工作電極、鋰反電極及鋰參考電極之電池時記錄下列測量循環。

使用的電解質為將 LiPF_6 溶於含 0%(參考)或 1.5% 雙[水楊

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (21)

酸根 (2-)-O,O'] 硼酸鋰 (1-) 的 EC/DNC (1 : 1) 中之溶液。

從剩餘電壓開始，首先以相對於 Li/Li^+ C/15-C/18 至 4.3V 的充電速率充電陰極。

陰極隨後地以 C/5 的充電速率過度充電。在此操作期間，電壓到達指明的相對於 Li/Li^+ 之最大值 6V。若關掉恆電位器/恆電流器，電壓非常快速地下降。

曲線之比較 (圖 6 及 7)

就於含有雙 [水楊酸根 (2-)-O,O'] 硼酸鋰 (1-) 之電解質而言，與參考比較，相對於 Li/Li^+ 在 4.3-6V 的範圍內所增加的電位則較低。添加劑的適當分解及隨後形成的塗佈層可解釋此結果。

在關掉外部恆電位器/恆電流器之後，模擬斷開器之釋放，在二電解質中的陰極電壓快速地下降。

於不含添加劑的電解質實例中，電壓在相對於 Li/Li^+ 約 4.2-4.3V 的值中振盪。陰極仍然於充電的高能量狀態。

相較之下，加入雙 [水楊酸根 (2-)-O,O'] 硼酸鋰鹽 (1-) 會造成電壓下降至相對於 Li/Li^+ 約 3.7V 之值。此符合未充電 LiCoO_2 電極的剩餘電壓。此建議雙 [水楊酸根 (2-)-O,O'] 硼酸鋰 (1-) 或由添加劑分解形成的薄膜能以控制的方法利用內部自身放電消除 "過多電壓"，因此在安全設備 (例如斷開器) 釋放之後將電池轉換成低能量狀態。

實施例 5

於含鋰金屬陽極及 LiMn_2O_4 的鈕扣狀電池中進行循環實

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

修正
補充
年 月 日

A7
B7

五、發明說明 (22)

驗。使用的電解質為將LiPF₆溶於含0%(控制)及0.2%(基於電解質重量)的雙[2,2'-聯苯二氧根(2-)-O,O']硼酸鋰(1-)的EC/DMC(1：1)中之溶液。

表 6：1M的LiPF₆於EC/DMC(1：1)系統

循環數目	充電容量[mAh/g]	放電容量[mAh/g]
1	119.8	112.5
2	111.8	111.6
3	111.0	110.3
4	109.8	110.2
5	111.5	110.8
6	109.6	109.0
7	108.7	108.8
8	108.7	108.8
9	109.0	108.7
10	108.1	107.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

表 7：1M 的 LiPF_6 於 EC/DMC(1:1)+0.2% 雙 [2,2'-聯苯二氧根 (2-)O,O'] 硼酸鋰 (1-) 系統

循環數目	充電容量 [mAh/g]	放電容量 [mAh/g]
1	130.5	119.8
2	118.4	117.0
3	118.6	117.4
4	117.7	116.5
5	116.5	115.5
6	116.9	114.8
7	116.4	114.4
8	114.5	113.4
9	113.8	112.8
10	113.9	113.6

可從顯示的值看見加入 0.2% 雙 [2,2'-聯苯二氧根 (2-)O,O'] 硼酸鋰 (1-) 具有明顯的意義，其對使用的陰極性能有正面的影響。

圖示簡要說明：

圖 1：在一含有石墨陽極、鋰反電極及鋰參考電極之測量電池中， LiPF_6 在 EC/DMC(1:1) 中的循環電壓電流圖。

圖 2：在一含有石墨陽極、鋰反電極及鋰參考電極之測量電池中， LiPF_6 在含有 1% 雙 [水楊酸根 (2-O,O')] 硼酸 (1-) 鋰鹽之 EC/DMC(1:1) 中的循環電壓電流圖。

圖 3：在一含有石墨陽極、鋰反電極及鋰參考電極之測量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

91.11.18

A7

B7

五、發明說明 (24)

電池中， LiPF_6 在含有5%雙[水楊酸根(2-)O,O']硼酸(1-)鋰鹽之EC/DMC(1:1)中的循環電壓電流圖。

圖4:在一含有鉑工作電極、鋰反電極及鋰參考電極之測量電池中， LiPF_6 在含有雙[2-氧根苯磺酸根(2-O,O')硼酸(1-)鋰鹽之EC/DMC(1:1)中的5連續循環電壓電流量。

圖5:在一含有不銹鋼工作電極、鋰反電極及鋰參考電極之測量電池中， LiPF_6 在含有雙[2-氧根苯磺酸根(2-O,O')硼酸(1-)鋰鹽之EC/DMC(1:1)中的5連續循環電壓電流圖。

圖6:在一含有 LiCoO_2 工作電極、鋰反電極及鋰參考電極之測量電池中， LiPF_6 在不論有無1.5%雙[水楊酸根(2-)O,O']硼酸(1-)鋰鹽之EC/DMC(1:1)的循環電壓電流(充電)圖。

圖7:在一含有 LiCoO_2 工作電極、鋰反電極及鋰參考電極之測量電池中， LiPF_6 在不論有無1.5%雙[水楊酸根(2-)O,O']硼酸(1-)鋰鹽之EC/DMC(1:1)的循環電壓電流(充電)圖。

。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

)

添加劑在供電化學電池用之電解
質內的用途

本發明係關於在電解質中使用以鹽為基底的化合物充
當添加劑以改善電化學電池性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱：

)

Use of additives in electrolytes for
electrochemical cells

The invention relates to the use of salt-based
compounds as additives in electrolytes for improving
the properties of electrochemical cells.

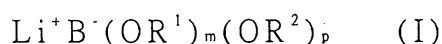
六、申請專利範圍 1

1. 一種電解質，其由含鋰的無機導電鹽或選自溶於非質子溶劑中的溴苯辛、三氟甲磺酸鹽及鹽亞氮之含鋰有機導電鹽組成，其特徵在於包括至少一種有機鹼金屬鹽充當添加劑。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之電解質，其特徵為添加劑選自有機鹼金屬硼酸鹽及鹼金屬醇鹽。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之電解質，其特徵為添加劑選自有機鋰硼酸鹽及鋰醇鹽。

4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之電解質，其特徵為添加劑為具下列化學式的硼酸鋰鹽



其中

m 及 p 為 0、1、2、3 或 4，其中 $m+p=4$ ，及

R^1 及 R^2 為相同或不同，

視需要彼此透過單或雙鍵直接地鍵結，

及每個可各別或一起為芳香族、脂肪族羧基、二羧基或磺酸，或

每個可各別或一起為選自未經取代或由 A 或 Hal 之單至四取代的苯基、萘基、蒽基及菲基之芳香環，或

每個可各別或一起為選自未經取代或由 A 或 Hal 之單至三取代的吡啶基、吡唑基及雙吡啶基之雜環芳香環，或

每個可各別或一起為選自未經取代或由 A 或 Hal 之單至四取代的芳香族羧基羧酸及芳香族羧基磺酸之芳香族羧基羧酸，

訂

六、申請專利範圍 2

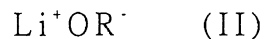
及

Hal爲F、Cl或Br

及

A爲具有1至6個碳原子的單至三鹵化之烷基。

5.根據申請專利範圍第1或2項之電解質，其特徵爲添加劑爲具下列化學式的鋰醇鹽



其中R爲芳香族、脂肪族羧基、二羧基或磺酸，或爲選自未經取代或由A或Hal之單至四取代的苯基、萘基、蒽基及菲基之芳香環，或

爲選自未經取代或由A或Hal之單至三取代的吡啶基、吡啶基及雙吡啶基之芳香族雜環，或

爲選自未經取代或由A或Hal之單至四取代的芳香族羧基羧酸及芳香族羧基磺酸之芳香族羧基羧酸，

及

Hal爲F、Cl或Br

及

A爲具有1至6個碳原子的單至三鹵化之烷基。

6.根據申請專利範圍第1或2項之電解質，其特徵爲添加劑選自雙[1, 2-苯二氧根(2-)O, O']硼酸鋰(1-)、雙[3-氟-1, 2-苯二氧根(2-)O, O']硼酸鋰(1-)、雙[2, 3-萘二氧根(2-)O, O']硼酸鋰(1-)、雙[2, 2'-聯苯二氧根(2-)O, O']-硼酸鋰(1-)、雙[水楊酸根(2-)O, O']-硼酸鋰(1-)、雙[2-氧根-苯磺酸根(2-)O, O']硼酸鋰(1-)、雙[5-氟-2-氧根-苯磺酸根(2-)O, O']

六、申請專利範圍 3

硼酸鋰、苯酚鋰及2, 2-二苯酚鋰、雙[草酸根(2-)O, O']硼酸鋰及雙[丙二酸根(2-)O, O']硼酸鋰。

7.根據申請專利範圍第1或2項之電解質，其特徵為添加劑的濃度為電解質重量的0.1至10%。

8.一種電化學電池，係由陰極、陽極、分離器及電解質組成，其特徵為該電池包括根據申請專利範圍第1或2項之電解質。

9.一種有機鹼金屬鹽，其可使用於電化學電池以改善陽極及/或陰極的循環性，其由鋰金屬、石墨、石墨碳、碳或其它鋰夾入及插入的化合物或合金化合物組成，於金屬陽極實例中在夾入的化合物或鋰沉積的實例中於插入鋰離子之前形成塗佈層。

10.一種有機鹼金屬鹽，其可使用於電化學電池以於過度充電時藉由於陰極上形成塗佈層來增加安全性，該陰極由 $\text{Li}(\text{MnMe}_2)_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CoMe}_2)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CoNiMe}_2)\text{O}_2$ 或其它鋰夾入及插入的化合物組成。

11.一種有機鹼金屬鹽，其可使用於電化學電池以在添加劑熱分解期間藉由形成玻璃似的聚合層而改善高溫負載時的安全性。

12.如申請專利範圍第9至11項中任一項之有機鹼金屬鹽，其可充當電化學電池、電池及二級鋰電池的添加劑。

13.如申請專利範圍第9至11項中任一項之有機鹼金屬鹽，其可做為添加劑而與二級鋰電池中的其它鋰鹽組合。

14.根據申請專利範圍第9至11項中任一項之有機鹼金屬

六、申請專利範圍 4

鹽，其選自有機鹼金屬硼酸鹽及鹼金屬醇鹽。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線