



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201724633 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：104144781

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 31 日

(51)Int. Cl. : **H01M10/0569(2010.01)**

(71)申請人：國立臺灣科技大學(中華民國) NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (TW)

臺北市大安區基隆路 4 段 43 號

(72)發明人：黃炳照 HWANG, BING JOE (TW)；楊盛強 YANG, SHENG CHIANG (TW)；林昇佃 LIN, SHENG DIANN (TW)；陳耀騰 CHEN, YAW TERNG (TW)；鄭志龍 JENG, JYH LONG (TW)；蘇威年 SU, WEI NIEN (TW)；楊承穎 YANG, CHING YING (TW)；德夏葛 敏巴雷 阿德瑪斯 TESHAGER, MINBALE ADMAS (ET)

(74)代理人：蔡清福；蔡馭理

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：6 共 29 頁

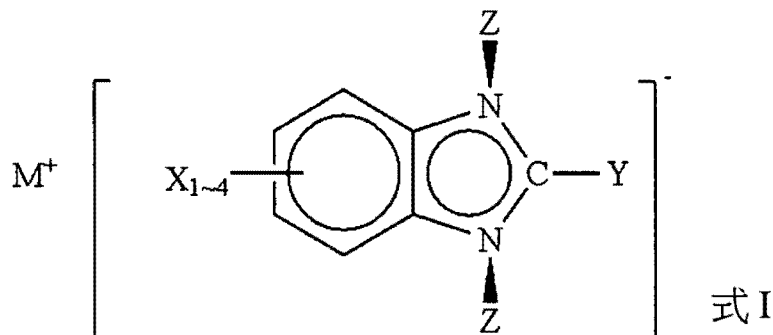
(54)名稱

電解液添加劑

ELECTROLYTE ADDITIVE

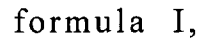
(57)摘要

本發明為一種用於維持電池低阻抗之電解液，包括：一鋰鹽；一有機溶劑；以及一電解液添加劑，具有式 I 化合物，



M 選自鋰或鈉；Z 為含有硼、鋁或磷的路易士酸(Lewis acid)；Y 選自氫、烷基、含氟烷基、含鹵素 C₁-C₈ 烷基、含砜基 C₁-C₈ 烷基、含羰基 C₁-C₈ 烷基、含硝基 C₁-C₈ 烷基、硝基(NO₂)、腈基(CN)、醛基(CHO)及酸基(COOH)所組成的群組其中之一；以及 X 選自-CN、-NO₂、-CHO、-CH₃SO₂、-F 或-Cl。添加少量如式 I 的添加劑至一般商用電解液中可以優先在電極材料表面形成良好的固體電解質介面膜(solid electrolyte interface layer；SEI)，此 SEI 膜不會增厚，並維持電池的高導電性與低阻抗，使電池在高電壓充放電環境下有較優異的庫倫效率。

The present invention provides an electrolyte to maintain low impedance of a battery, and the electrolyte includes: a lithium salt, an organic solvent and an electrolyte additive having a compound of formula I:

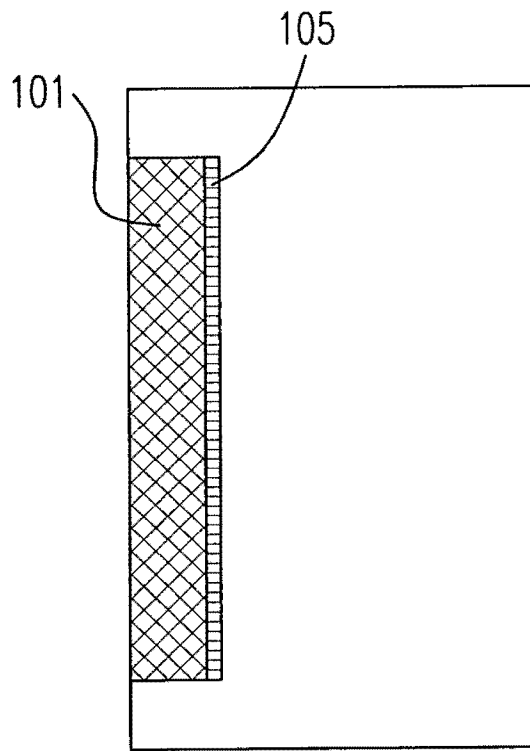


指定代表圖：

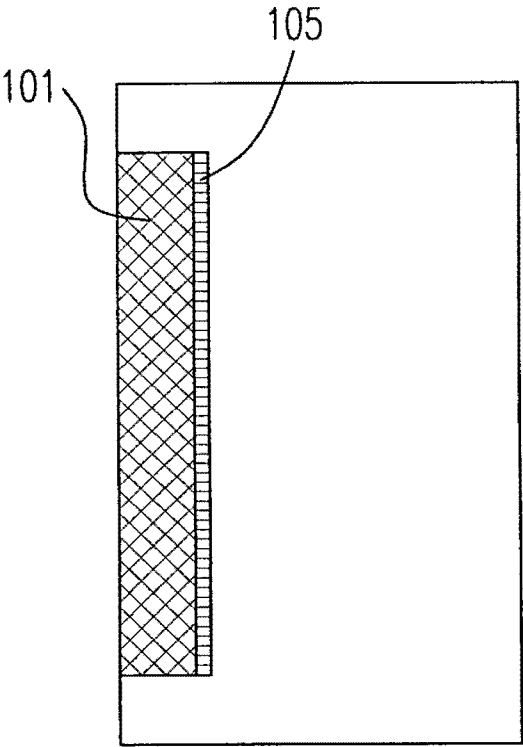
105 · · · 第二 SEI
膜



第2A圖

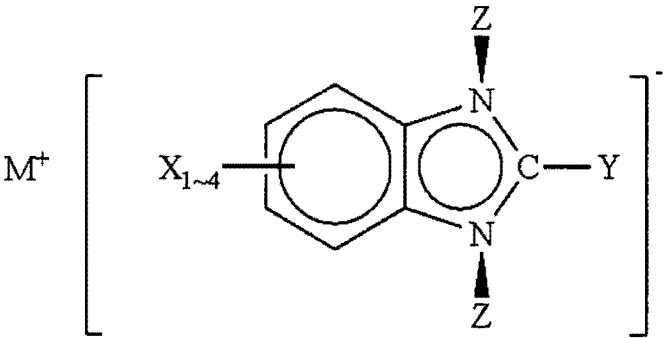


第2B圖



第2C圖

特徵化學式：



式I

發明摘要

※ 申請案號：104/144781

※ 申請日：104. 12. 31

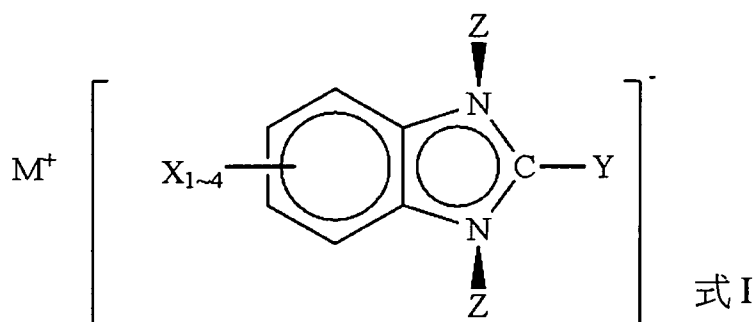
※IPC 分類：H01M 10/0569 (2016.01)

【發明名稱】

電解液添加劑/Electrolyte Additive

【中文】

本發明為一種用於維持電池低阻抗之電解液，包括：一鋰鹽；一有機溶劑；以及一電解液添加劑，具有式I化合物，

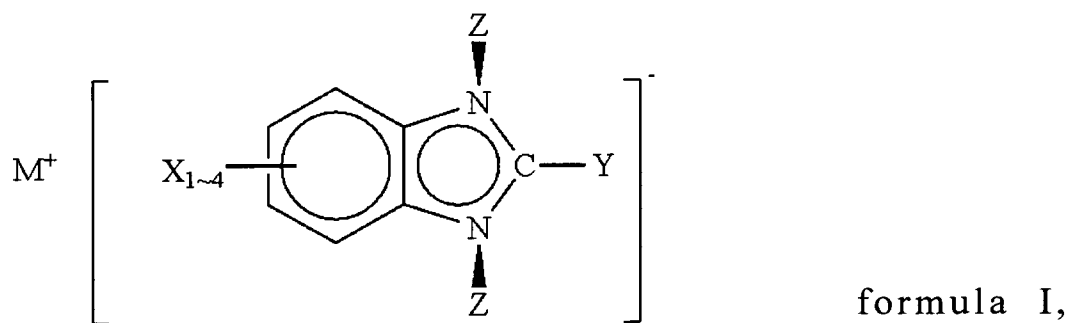


M選自鋰或鈉；Z為含有硼、鋁或磷的路易士酸(Lewis acid)；Y選自氫、烷基、含氟烷基、含鹵素C₁-C₈烷基、含砜基C₁-C₈烷基、含羰基C₁-C₈烷基、含硝基C₁-C₈烷基、硝基(NO₂)、腈基(CN)、醛基(CHO)及酸基(COOH)所組成的群組其中之一；以及X選自-CN、-NO₂、-CHO、-CH₃SO₂、-F或-Cl。

添加少量如式I的添加劑至一般商用電解液中可以優先在電極材料表面形成良好的固體電解質介面膜(solid electrolyte interface layer；SEI)，此SEI膜不會增厚，並維持電池的高導電性與低阻抗，使電池在高電壓充放電環境下有較優異的庫倫效率。

【英文】

The present invention provides an electrolyte to maintain low impedance of a battery, and the electrolyte includes: a lithium salt, an organic solvent and an electrolyte additive having a compound of formula I:



wherein M is selected from lithium or sodium; Z is a Lewis acid including boron, aluminum or phosphorus; Y is one selected from a group consisting of hydrogen, an alkyl group, a haloalkyl group, a sulfoalkyl group, a carboalkyl group, a nitroalkyl group, a nitro group, a cyano group, an aldehyde group and a carboxyl group; and X is selected from -CN, -NO₂, -CHO, -CH₃SO₂, -F or -Cl. By Adding few amounts of the additive of formula I to a common commercial electrolyte, a good solid electrolyte interface layer (SEI layer) will be preferentially formed on the surface of an electrode material. The SEI layer would not be thickened and will maintain the high conductivity and low impedance of the battery so that the battery has better coulombic efficiency when the battery charges/discharges at high voltage.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2A-2C ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

110 電池

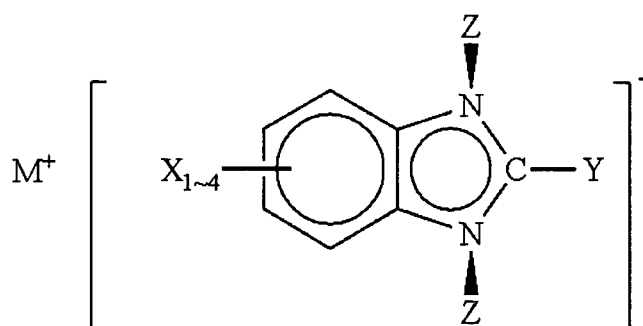
101 電極

102 一般商用電解液

104 電解液添加劑

105 第二SEI膜

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



式I

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 電解液添加劑/Electrolyte Additive

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種電解液添加劑，特別是關於可以維持電池低阻抗的電解液添加劑。

【先前技術】

【0002】 近年來，對於儲存能量科技的研究日見增長。電池已被廣泛地應用於例如行動電話、攝錄影機、筆記型電腦等，國人對此已投入不少研究。其中，二次電池(secondary battery)更引發廣大的興趣。對於二次電池的主要研究方向為提升其能量密度(energy density)與循環壽命(cycle life)。

【0003】 當鋰離子電池進行充電時，鋰離子從正極遷出，在傳遞過程中會經過隔離膜，透過電解液把鋰離子傳遞到負極材料裡，而當鋰離子電池進行放電時，嵌在負極碳層中的鋰離子脫出，經過電解液、隔離膜回到正極材料的結構中。電解液在鋰離子電池內負責離子的傳導任務，當正負電極產生氧化還原反應後，電子透過外部線路傳遞產生電流，內部鋰離子則透過電解液形成溶劑化離子(Solvented-ion)在正負極間傳遞。

【0004】 在鋰離子電池首次充放電過程中，電極材料與電解液在固液相介面上發生反應，形成一層覆蓋於電極材料表面的鈍化層。此鈍化層是一種具有固體電解質特性的介面層，雖是電子

絕緣體卻是鋰離子(Li^+)的優良導體， Li^+ 可以經過鈍化層自由地嵌入和脫出，因此這層鈍化膜被稱為固體電解質介面膜(solid electrolyte interface layer，簡稱SEI膜)。

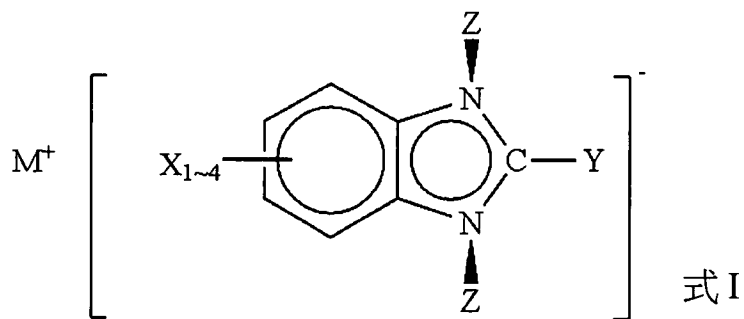
【0005】 然而，在一般商用電解液中，鋰離子電池經過多次充放電使用後，SEI膜會逐漸增厚，並影響鋰離子的嵌移速率及不可逆電容量，且在快速充電時，電極材料會生成不利電池性能之結構，這些狀況皆會導致電池的阻抗過高，使得整體電池電容量衰退。因此，需要可以穩定SEI膜厚薄程度的電解液，來保護電極材料與維持低阻抗，以增加電池的循環壽命。

【0006】 本案申請人鑑於習知技術中的不足，經過悉心試驗與研究，並一本鍥而不捨之精神，終於構思出本案，能夠克服先前技術之不足，以下為本案之簡要說明。

【發明內容】

【0007】 為了構思出可優先形成對電池材料有利的SEI膜，本發明將本發明之電解液添加劑添加至商用電解液中以保護電極材料。本發明之電解液添加劑可在電極材料表面形成特殊的SEI膜。此特殊的SEI膜不僅可以保護電極材料的結構，且在電池多次充放電後不會增厚，並維持電池的低阻抗，使電池具有較優異的庫倫效率。

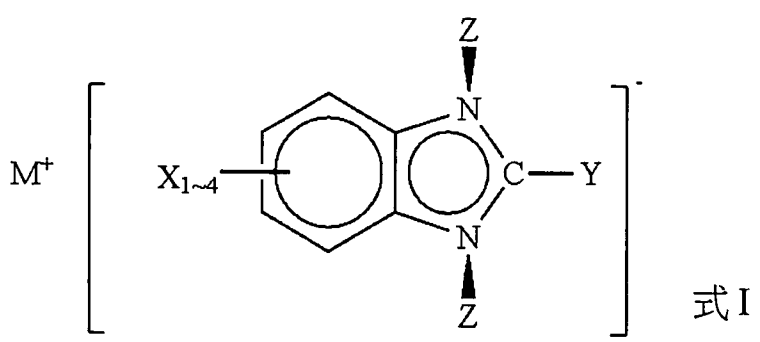
【0008】 因此，本發明提供一種用於維持電池低阻抗之電解液，包括：一鋰鹽；一有機溶劑；以及一電解液添加劑，具有式I化合物，



M為鋰或鈉；Z為含有硼、鋁或磷的路易士酸(Lewis acid)；Y選自氫、烷基、含氟烷基、含鹵素C₁-C₈烷基、含碘基C₁-C₈烷基、含羰基C₁-C₈烷基、含硝基C₁-C₈烷基、硝基(NO₂)、腈基(CN)、醛基(CHO)及酸基(COOH)所組成的群組其中之一；以及X選自-CN、-NO₂、-CHO、-CH₃SO₂、-F或-Cl。

【0009】 本發明另提出一種製備電解液的方法，包括：將一鋰鹽與一有機溶劑混合，以獲得一中間產物；以及將具有如式I所示之化合物的電解液添加劑與該中間產物混合，以獲得該電解液。

【0010】 本發明另提出一種以式I化合物作為電解液添加劑的用途，該電解液添加劑在電極材料的表面上優先形成有用的保護膜，



其中M為鋰或鈉；Z為含有硼、鋁或磷的路易士酸(Lewis acid)；Y選自氫、烷基、含氟烷基、含鹵素C₁-C₈烷基、含碘基C₁-C₈烷基、含羰基C₁-C₈烷基、含硝基C₁-C₈烷基、硝基

(NO₂)、腈基(CN)、醛基(CHO)及酸基(COOH)所組成的群組其中之一；以及X選自-CN、-NO₂、-CHO、-CH₃SO₂、-F或-Cl。

【0011】 本發明另提出一種電化學裝置，包括一陽極、一陰極以及本發明之電解液，該電解液包含本發明的式I電解質添加液。

【0012】 爲使本發明能更明顯易懂，下文特舉實施例，並配合所附圖式作詳細說明如下，但非用以限制本發明之申請專利範圍。

【圖式簡單說明】

【0013】

第1A-1C圖爲習知技術中一般電池之商用電解液形成SEI膜之示意圖；

第2A-2C圖爲本發明之電解液添加劑添加至商用電解液以形成能保護電極材料的SEI膜之示意圖；

第3A圖爲商用電解液(LiPF₆)的加速電性測試結果；

第3B圖爲添加2%添加劑之電解液的加速電性測試結果；

第4圖爲商用電解液(LiPF₆)與添加2%添加劑之電解液在充放電10圈後的阻抗分析結果；

第5A圖爲商用電解液(LiPF₆)的臨場外光線光譜分析結果；

第5B圖爲添加2%添加劑之電解液的臨場外光線光譜分析結果；

第6圖爲本發明不同比例之添加劑在不同充放電速率的電容

量維持率。

【實施方式】

【0014】 以下在實施方式中詳細敘述本發明之詳細特徵以及優點，其內容足以使任何熟習相關技術者了解本發明之技術內容並據以實施，且根據本說明書所揭露之內容、申請專利範圍及圖式，任何熟習相關技術者可輕易地理解本發明相關之目的及優點。以下之實施例係進一步詳細說明本發明之觀點，但非以任何觀點限制本發明之範圍。

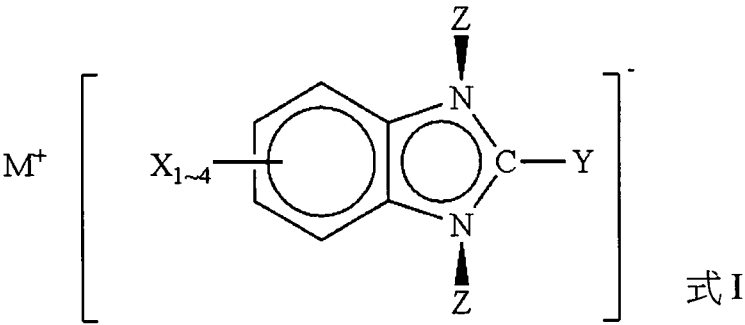
【0015】 請參閱第1A-1C圖，其為習知技術中一般電池之商用電解液形成SEI膜之示意圖。第1A圖示出一般電池100未充電前之電極101與一般商用電解液102之結構。經過1圈的充放電後，如第1B圖所示，電極101表面上形成第一SEI膜103。但經過25圈的充放電後，如第1C圖所示，電極101表面上的第一SEI膜103相較於第1B圖的第一SEI膜增厚而形成使電池阻抗增高及電容量衰退的SEI膜。

【0016】 請參閱2A-2C圖，其為本發明之電解液添加劑添加至商用電解液以形成能保護電極材料的SEI膜之示意圖。第2A圖示出本發明之電池110未充電前之電極101、一般商用電解液102與本發明之電解液添加劑104之結構。經過1圈的充放電後，如第2B圖所示，電極101表面上形成第二SEI膜105。經過25圈的充放電後，如第2C圖所示，電極101表面上第二SEI膜105的厚度並未增加，即形成良好的SEI膜。由習知技術的第1A-1C圖與本發明的第2A-2C圖

可知，添加本發明電解液添加劑104的商用電解液102與原本僅有商用電解液102相比，電極材料對於有添加本發明添加劑的商用電解液具有較強的吸附力，故所形成的第二SEI膜105在電池多次充放電後不會增厚，使電池有較低的阻抗。因此，含有本發明電解液添加劑的電池在高電壓充、放電條件下具有較優異的庫倫效率。

【0017】 本發明之電解液添加劑

【0018】 本發明電解液添加劑為苯並咪唑鹽，其結構如式I：



其中M為鋰或鈉；Z為含有硼、鋁或磷的路易士酸(Lewis acid)；Y選自氫、烷基、含氟烷基、含鹵素C₁-C₈烷基、含砜基C₁-C₈烷基、含羰基C₁-C₈烷基、含硝基C₁-C₈烷基、硝基(NO₂)、腈基(CN)、醛基(CHO)及酸基(COOH)其中之一；以及X選自-CN、-NO₂、-CHO、-CH₃SO₂、-F或-Cl。

【0019】 其中路易士酸可為金屬鹵化物，如BX₃、AlX₃、PX₅。較佳地包括BF₃、B(OCF₃)₃、B(C₆F₅)₃、B(OC₆F₅)₃、B(CF₃)₃、B(CF₂CF₃)₃或AlF₃。

【0020】 Y包括但不限於H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、CF₃、CF₂CH₃、C₂F₅、CH₂CF₂CF₃、CF₂CF₂CF₃、CF₂CH₂CH₃、CF₂CF₂CH₃、OCF₃、OCH₂CF₃、OCF₂CF₃或OCF₂CF₂CF₃。

【0021】 本發明式I的苯並咪唑鹽對常用於鋰電池的烷基碳酸酯溶劑具有良好溶解度($>1.0\text{ M}$)，將該苯並咪唑鹽溶解於烷基碳酸酯配製成非水相電解質(non-aqueous electrolytes)，此等非水相電解質具有高導電度(6.85 mS/cm)及非常好的熱安定性(初始裂解溫度 $>200^{\circ}\text{C}$)與耐氧化電化學安定性(耐氧化極限(anodic limit) $>5.0\text{ V vs. Li}$)。因此，本發明的電解液添加劑可以保護電極材料的結構，使電池具有較優異的庫倫效率。

【0022】 電解液及其製備方法

【0023】 本發明的電解液包括鋰鹽、有機溶劑及如上所述式I的電解液添加劑，電解液添加劑對不同的電極材料有不同的最佳重量百分比範圍，電解液添加劑佔電解液總重之5重量百分比(wt%)以下，且電解液添加劑的含量不為0，即有保護電極材料結構的效果。在一具體實施例中，電解液添加劑佔電解液總重的2 wt%以下，且電解液添加劑的含量不為0。

【0024】 本發明之電解液所使用之鋰鹽可為本領域習知之鋰鹽，包括但不受限於 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiTFSI 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiGaCl_4 、 LiNO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiSCN 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiO_2CCF_3 、 LiSO_3F 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 或其組合。在一具體實施例中，鋰鹽為 LiPF_6 ，且 LiPF_6 之濃度為1莫耳/公升(M)。

【0025】 本發明之電解液所使用之有機溶劑可為本領域習知

之有機溶劑，包括但不受限於：碳酸酯類(carbonate)、酯類(ester)、醚類(ether)、酮類(ketone)或其組合。所述酯類選自由乙酸甲酯(methyl acetate)、乙酸乙酯(ethyl acetate)、丁酸甲酯(methyl butyrate)、丁酸乙酯(ethyl butyrate)、丙酸甲酯(methyl proionate)、丙酸乙酯(ethyl proionate)及乙酸丙酯(propyl acetate; PA)或其組合。所述碳酸酯類為環狀碳酸酯類或鏈狀碳酸酯類至少其中之一，其包括碳酸伸乙酯(ethylene carbonate; EC)、碳酸伸丙酯(propylene carbonate; PC)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate; DEC)、碳酸甲基乙基酯(ethyl methyl carbonate; EMC)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate; DMC)、碳酸乙烯基酯(vinylene carbonate)、碳酸丁烯酯(butylene carbonate)、碳酸二丙基酯(dipropyl carbonate)或其組合。在一具體實施例中，是以碳酸乙烯酯(EC)以及碳酸二乙酯(DEC)配製為有機溶劑。在另一具體實施例中，有機溶劑為體積比例1:1之EC/DEC。

【0026】 本發明製備電解液的方法是將多種有機溶劑以特定之重量比率混合以形成混合溶液，接著將特定濃度的鋰鹽加入此混合溶液中。最後加入上述式I化合物作為電解液添加劑而製備出本發明的電解液。

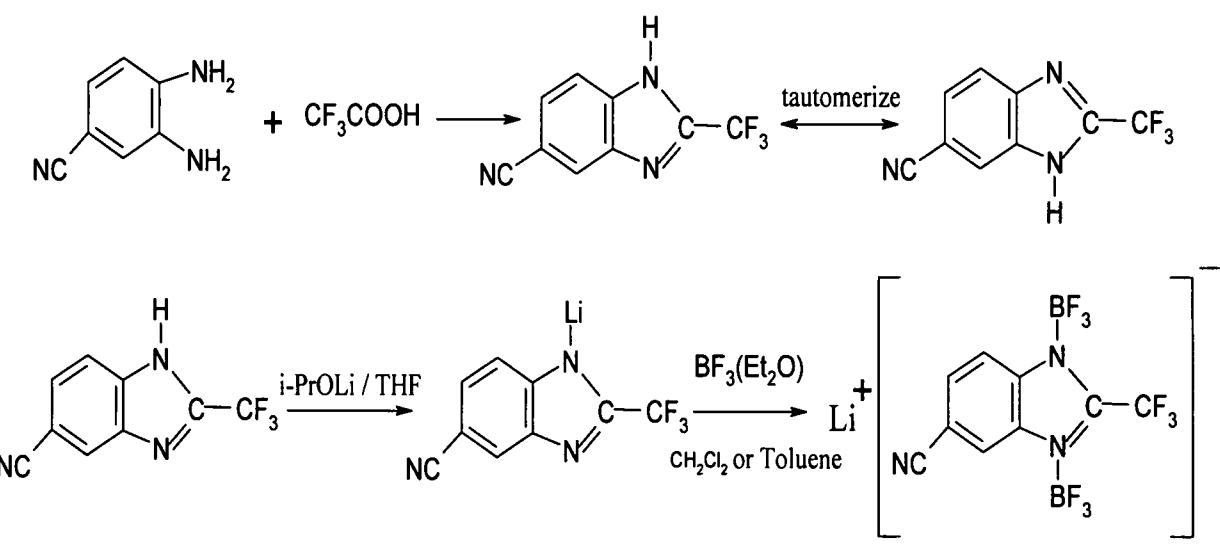
【0027】 含有式I化合物之電解液添加劑的電解液是在一般的電池製程中以習知技術加入，即得到含有式I化合物之電解液添加劑的鋰離子電池。電池的正極及負極亦是以習知技術製備，其中正極材料較佳為過量鋰氧化物、鋰錳氧化物(LiMnO₄)或鋰鈷氧

化物(LiCoO₂)，負極材料較佳為石墨碳。

【0028】 製備電解液添加劑

【0029】 實施例1：合成5-腈基-2-三氟甲基-1,3-雙三氟化硼苯並咪唑鋰鹽(Li[5-CNTFBI(BF₃)₂])

【0030】 Li[5-CNTFBI(BF₃)₂]的合成流程圖



【0031】 合成4-胺基-3-硝基苯腈

【0032】 將20克 (92.2毫莫耳) 4-溴-2-硝基苯胺與20.8克氰化亞銅溶於150毫升N,N-二甲基甲醯胺 (N,N-dimethylformamide, DMF)，在氮氣環境下迴流反應20小時，置冷沉入冰水，再以乙酸乙酯萃取，濃縮經再結晶析出，烘乾重5.88克(產率39.1%)，熔點160~162℃。

【0033】 合成3,4-二胺基苯腈

【0034】 將10克 (61.3毫莫耳) 4-胺基-3-硝基苯腈與50克氯化亞錫溶於200毫升乙醇，在氮氣環境下迴流反應6小時，再置冷沉入水中。鹼化到pH 8~9，再過濾收集濾物。經水洗二次，烘乾

後，以乙酸乙酯萃取，濃縮再結晶析出5.75克（產率70.4%），熔點144~146℃。

【0035】 合成 5- 腈 基 -2- 三 氟 甲 基 苯 並 咪 唑
(5-cyano-2-trifluoromethylbenzimidazole, 5-CNTFBI)

【0036】 將5.0克（37.56毫莫耳）3,4-二胺基苯腈溶於20毫升三氟乙酸中，在氮氣環境下迴流反應10小時，置冷沉入水中，過濾收集濾物，再水洗三次，經烘乾後獲得4.91克(產率62.0%)，熔點194~196℃。

【0037】 合成 5- 腈 基 -2- 三 氟 甲 基 苯 並 咪 唑 鋰 鹽 (Lithium 5-cyano-2-trifluoromethyl benzimidazolate, Li(5-CNTFBI))

【0038】 將5克5-腈基-2-三氟甲基苯並咪唑溶於100毫升THF中，再注入15毫升3M的異丙醇鋰 (lithium isopropoxide, i-ProLi) 的THF溶液，迴流反應24小時，置冷沉入己烷，過濾收集濾物，烘乾重4.5克(產率87%)。

【0039】 合成5-腈基-2-三氟甲基-1,3-雙三氟化硼苯並咪唑鋰鹽 (Lithium 5-cyano-2-trifluoro-methyl-1,3-bis(trifluoroborane) benzimidazolate, Li[5-CNTFBI(BF₃)₂])

【0040】 取4.5克Li(5-CNTFBI) 懸浮於60毫升二氯甲烷，注入10毫升三氟化硼乙醚絡合物 (boron trifluoride diethyl etherate, BF₃(Et₂O))，迴流反應72小時，過濾再收集濾物，烘乾，獲得產物重6.25克(產率86%)。

【0041】 製備電解液添加劑

【0042】 本發明所使用的商用電解液為1 M的 LiPF_6 ，其溶解於體積比為1:1之EC/DEC有機溶劑。

【0043】 實施例2：含有0.5 wt% $\text{Li}[5\text{-CNTFBI}(\text{BF}_3)_2]$ 之電解液

【0044】 取0.5 wt%的 $\text{Li}[5\text{-CNTFBI}(\text{BF}_3)_2]$ 加入99.5 wt%的商用電解液中。

【0045】 實施例3：含有1 wt% $\text{Li}[5\text{-CNTFBI}(\text{BF}_3)_2]$ 之電解液

【0046】 取1 wt%的 $\text{Li}[5\text{-CNTFBI}(\text{BF}_3)_2]$ 加入99 wt%的商用電解液中。

【0047】 實施例4：含有2 wt% $\text{Li}[5\text{-CNTFBI}(\text{BF}_3)_2]$ 之電解液

【0048】 取2 wt%的 $\text{Li}[5\text{-CNTFBI}(\text{BF}_3)_2]$ 加入98 wt%的商用電解液中。

【0049】 實施例4：含有5 wt% $\text{Li}[5\text{-CNTFBI}(\text{BF}_3)_2]$ 之電解液

【0050】 取5 wt%的 $\text{Li}[5\text{-CNTFBI}(\text{BF}_3)_2]$ 加入95 wt%的商用電解液中。

【0051】 性能測試

【0052】 本發明利用實施例2-4之電解液與商用電解液(LiPF_6)所製作而成的電池進行測試。

【0053】 請參閱第3A圖及第3B圖，其分別為商用電解液(LiPF_6)的加速電性測試結果與添加2%添加劑之電解液的加速電性測試結果。在加速電性測試中，於高於正常電壓之狀況下(本發明為4.3 V)操作電池，並觀察無添加劑與有添加劑的電性變化。

【0054】 在第3A圖中，將商用電解液在4.3 V經過0.1 C充放電

約5圈，0.5 C充放電約15圈後，再以0.1 C進行充放電，可得知在經過快速充放電後，無添加劑之商用電解液慢速充放電區域301的充電與放電的電容量已有明顯的差異，放電時無法達到與充電時相當的電容量。此表示無添加劑之商用電解液在經過高壓的快速充放電後發生不可逆或電池結構改變的情形，在充放電回復為0.1 C後電池呈現不穩定的充放電狀態。

【0055】 在第3B圖中，添加2%添加劑之電解液在4.3 V經過0.1 C充放電約5圈，0.5 C充放電約15圈後，再以0.1 C進行充放電，可得知在經過快速充放電後，含有2%添加劑之電解液慢速充放電區域302的充電與放電的電容量差異極小，放電時依然可以達到與充電時相當的電容量。此表示含有2%添加劑之電解液在經過高壓的快速充放電後的電池結構未發生改變，在充放電回復為0.1 C後，電池的充放電狀態非常穩定。

【0056】 因此，由第3A圖及第3B圖的電性測試可知，含有添加2%添加劑之電解液在電極材料上可以形成良好的SEI膜。

【0057】 請參閱第4圖，其為商用電解液(LiPF_6)與添加2%添加劑之電解液在充放電10圈後的阻抗分析結果。第4圖分析鋰離子從陰極材料移動至電解液的阻抗，其中半圓越大，阻抗越大，半圓越小，阻抗越小。

【0058】 在第4圖中，無添加劑的商用電解液的阻抗半圓401明顯的大於含有2%添加劑之電解液的阻抗半圓402，表示含有2%添加劑後之電解液可以縮小阻抗，故添加2%添加劑電解液後所形

成的SEI膜有利於鋰離子的遷入遷出，甚至抑制 LiPF_6 所形成SEI膜增厚，以保護電極。

【0059】 請參閱第5A圖及第5B圖，其分別為商用電解液(LiPF_6)的臨場外光線光譜分析結果與添加2%添加劑之電解液的臨場外光線光譜分析結果。第5A圖及第5B圖進一步解釋第4圖中添加2%添加劑之電解液的阻抗較小之原因。第5A圖及第5B圖所使用的陰極材料為在吸附電解液後會形成SEI膜的 LiCoO_2 ，。本測試測量 LiCoO_2 在不同電壓時對電解液的吸附能力。

【0060】 第5A圖中的Y軸刻度為0.01，而第5B圖中的Y軸刻度為0.001，此表示在添加2%添加劑之電解液的吸收訊號比無添加劑之電解液(LiPF_6)小10倍。由第5A圖及第5B圖，在不同電壓下，陰極材料表面對 LiPF_6 的吸收訊號比添加2%添加劑之電解液強，表示陰極材料表面對 LiPF_6 的吸收較多，而對添加2%添加劑之電解液的吸收較少。因此，在商用電解液(LiPF_6)中， LiCoO_2 陰極材料會吸收較多的 LiPF_6 而導致SEI膜增厚；但在 LiPF_6 中加入2 wt%本發明之添加劑後， LiCoO_2 陰極材料表面形成另一種與本發明添加劑有關的SEI膜，並抑制 LiCoO_2 陰極材料對 LiPF_6 的吸收，故SEI膜不會增厚，以維持SEI膜的高導電性及低阻抗。

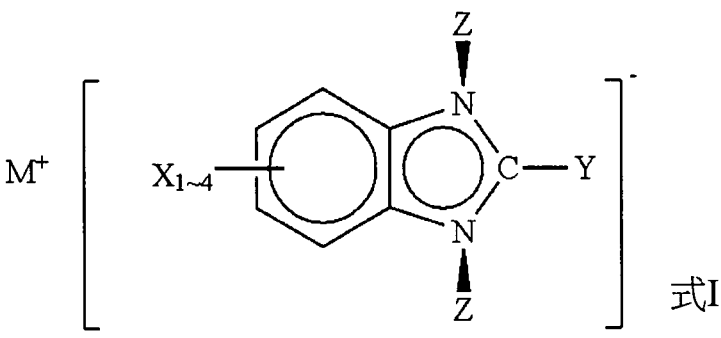
【0061】 請參閱第6圖，其為本發明不同比例之添加劑在不同充放電速率的電容量維持率，其中所使用之陰極材料為 LiMnO_4 。以0.2 C的充放電速率的電容量維持率為100%。由第6圖中可知，當充放電速率加大，添加劑量為1 wt%的電解液在各個充放電速率

(1 C、1.5 C、2 C及2.5 C)有良好的電容量維持率。

【0062】 根據上述的性能測試試驗，添加少量如式I的電解液添加劑至一般商用電解液中可以優先在電極材料表面形成另一種良好的SEI膜，此SEI膜不會增厚且可以抑制LiPF₆形成SEI膜，讓這種良好的SEI膜維持電池的高導電性與低阻抗，以使電池在高電壓充放電環境下仍有優異的庫倫效率。

【0063】 實施例

【0064】 1. 一種用於維持電池低阻抗之電解液，包括：一鋰鹽；一有機溶劑；以及一電解液添加劑，具有式I化合物，



其中M為鋰或鈉；Z為含有硼、鋁或磷的路易士酸(Lewis acid)；Y選自氫、烷基、含氟烷基、含鹵素C₁-C₈烷基、含砜基C₁-C₈烷基、含羰基C₁-C₈烷基、含硝基C₁-C₈烷基、硝基(NO₂)、腈基(CN)、醛基(CHO)及酸基(COOH)所組成的群組其中之一；以及X選自-CN、-NO₂、-CHO、-CH₃SO₂、-F或-Cl。

【0065】 2. 如實施例1所述之電解液，其中路易士酸選自BF₃、B(OCF₃)₃、B(C₆F₅)₃、B(OC₆F₅)₃、B(CF₃)₃、B(CF₂CF₃)₃及AlF₃所組成的群組其中之一。

【0066】 3. 如實施例1或2所述之電解液，其中Y選自H、CH₃、

C_2H_5 、 C_3H_7 、 CF_3 、 CF_2CH_3 、 C_2F_5 、 $CH_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2CH_2CH_3$ 、 $CF_2CF_2CH_3$ 、 OCF_3 、 OCH_2CF_3 、 OCF_2CF_3 及 $OCF_2CF_2CF_3$ 所組成的群組其中之一。

【0067】 4. 如實施例1～3中任一實施例所述之電解液，其中該電解質添加劑佔該電解液總重的5重量百分比（wt%）以下，且該電解液添加劑的含量不為0。

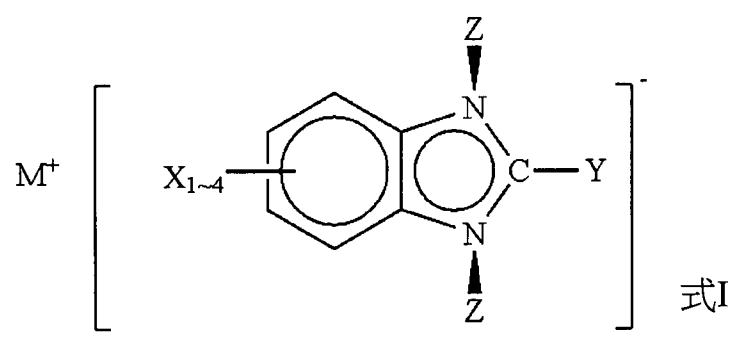
【0068】 5. 如實施例1～4中任一實施例所述之電解液，其中該電解液添加劑佔該電解液總重的2 wt%以下，且該電解液添加劑的含量不為0。

【0069】 6. 如實施例1～5中任一實施例所述之電解液，其中該鋰鹽選自高氯酸鋰($LiClO_4$)、及四氟硼酸鋰($LiBF_4$)所組成的群組其中之一六氟磷酸鋰($LiPF_6$)，且該鋰鹽的濃度為1 M，該有機溶劑為環狀碳酸酯類或鏈狀碳酸酯類至少其中之一，該環狀碳酸酯類包括碳酸乙烯酯(EC)及碳酸伸丙酯(PC)，以及該鏈狀碳酸酯類包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)及碳酸甲基乙基酯(EMC)。

【0070】 7. 一種製備如實施例1-6中任一實施例之電解液的方法，包括：將一鋰鹽與一有機溶劑混合，以獲得一中間產物；以及將具有如式I所示之化合物的電解液添加劑與該中間產物混合，以獲得該電解液。

【0071】 8. 如實施例7所述之方法，其中該電解液添加劑佔該電解液總重的5 wt%以下，且該電解液添加劑的含量不為0。

【0072】 9. 一種以式I化合物作為電解液添加劑的用途，該電解液添加劑在電極材料的表面上優先形成有用的保護膜，



其中M為鋰或鈉；Z為含有硼、鋁或磷的路易士酸(Lewis acid)；Y選自氫、烷基、含氟烷基、含鹵素C₁-C₈烷基、含砜基C₁-C₈烷基、含羰基C₁-C₈烷基、含硝基C₁-C₈烷基、硝基(NO₂)、腈基(CN)、醛基(CHO)及酸基(COOH)其中之一；以及X選自-CN、-NO₂、-CHO、-CH₃SO₂、-F或-Cl。

【0073】 10. 一種電化學裝置，包括一陽極、一陰極以及如實施例1-6中任一實施例所述之電解液。

【0074】 本發明實屬難能的創新發明，深具產業價值，援依法提出申請。此外，本發明可以由本領域技術人員做任何修改，但不脫離如所附申請專利範圍所要保護的範圍。

【符號說明】

- 100 一般電池
- 101 電極
- 102 一般商用電解液
- 103 第一SEI膜
- 104 電解液添加劑
- 105 第二SEI膜
- 110 電池
- 301 商用電解液慢速充放電區域



302 含有2%添加劑之電解液慢速充放電區域

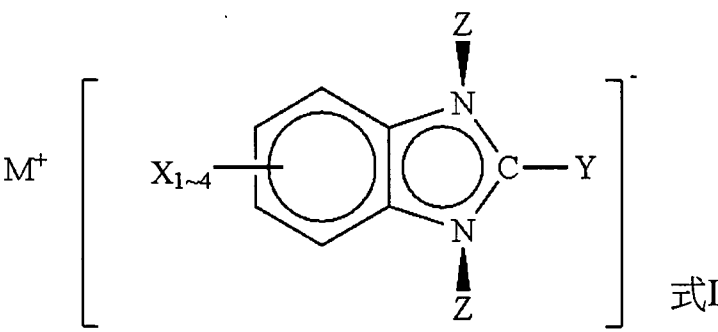
401 商用電解液的阻抗半圓

402 含有2%添加劑之電解液的阻抗半圓

申請專利範圍

1. 一種用於維持電池低阻抗之電解液，包括：

- 一鋰鹽；
- 一有機溶劑；以及
- 一電解液添加劑，具有式I化合物，



其中M為鋰或鈉；

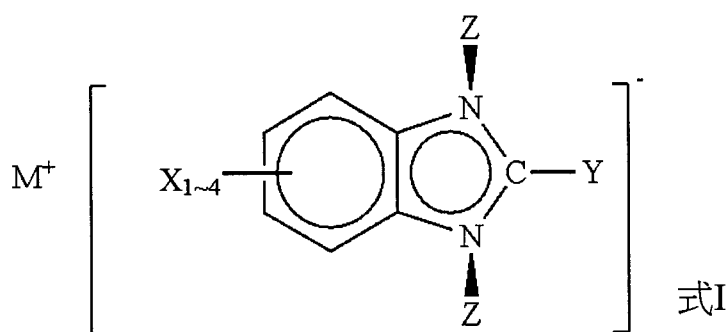
Z為含有硼、鋁或磷的路易士酸(Lewis acid)；

Y選自氫、烷基、含氟烷基、含鹵素C₁-C₈烷基、含砜基C₁-C₈烷基、含羰基C₁-C₈烷基、含硝基C₁-C₈烷基、硝基(NO₂)、腈基(CN)、醛基(CHO)及酸基(COOH)所組成的群組其中之一；以及

X選自-CN、-NO₂、-CHO、-CH₃SO₂、-F或-Cl。

2. 如申請專利範圍第1項所述的電解液，其中路易士酸選自BF₃、B(OCF₃)₃、B(C₆F₅)₃、B(OC₆F₅)₃、B(CF₃)₃、B(CF₂CF₃)₃及AlF₃所組成的群組其中之一。
3. 如申請專利範圍第1項所述的電解液，其中Y選自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、CF₃、CF₂CH₃、C₂F₅、CH₂CF₂CF₃、CF₂CF₂CF₃、CF₂CH₂CH₃、CF₂CF₂CH₃、OCF₃、OCH₂CF₃、OCF₂CF₃及OCF₂CF₂CF₃所組成的群組其中之一。
4. 如申請專利範圍第1項所述之電解液，其中該電解質添加劑佔該電解液總重的5重量百分比 (wt%) 以下，且該電解液添加劑的含量不為0。

5. 如申請專利範圍第4項所述之電解液，其中該電解液添加劑佔該電解液總重的2 wt%以下，且該電解液添加劑的含量不為0。
6. 如申請專利範圍第1項所述之電解液，其中該鋰鹽選自高氯酸鋰(LiClO_4)、六氟磷酸鋰(LiPF_6)及四氟硼酸鋰(LiBF_4)所組成的群組其中之一，且該鋰鹽的濃度為1 M，該有機溶劑為環狀碳酸酯類或鏈狀碳酸酯類至少其中之一，該環狀碳酸酯類包括碳酸乙烯酯(EC)及碳酸伸丙酯(PC)，以及該鏈狀碳酸酯類包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)及碳酸甲基乙基酯(EMC)。
7. 一種製備如申請專利範圍第1-6項中任一項之電解液的方法，包括：
 將一鋰鹽與一有機溶劑混合，以獲得一中間產物；以及
 將具有如式I所示之化合物的電解液添加劑與該中間產物混合，以獲得該電解液。
8. 如申請專利範圍第7項所述之方法，其中該電解液添加劑佔該電解液總重的5 wt%以下，且該電解液添加劑的含量不為0。
9. 一種以式I化合物作為電解液添加劑的用途，該電解液添加劑在電極材料的表面上優先形成有用的保護膜，



其中M選自鋰或鈉；

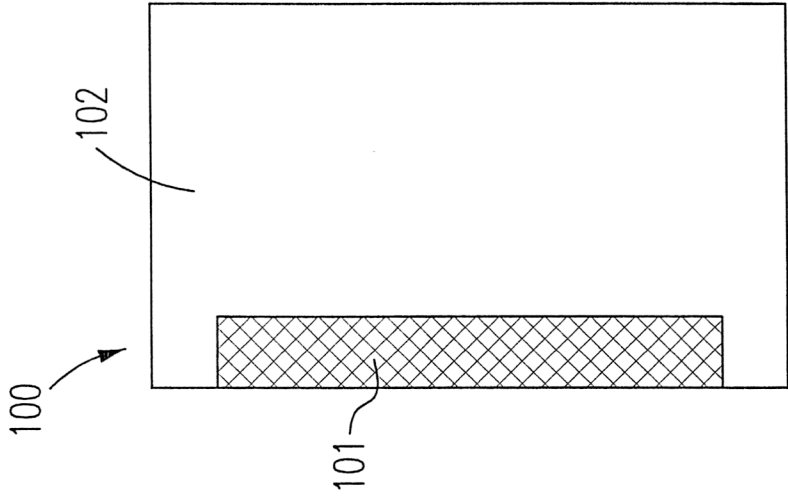
Z為含有硼、鋁或磷的路易士酸(Lewis acid)；

Y選自氫、烷基、含氟烷基、含鹵素C₁-C₈烷基、含砜基C₁-C₈烷基、含羰基C₁-C₈烷基、含硝基C₁-C₈烷基、硝基(NO₂)、腈基(CN)、醛基(CHO)及酸基(COOH)所組成的群組其中之一；以及

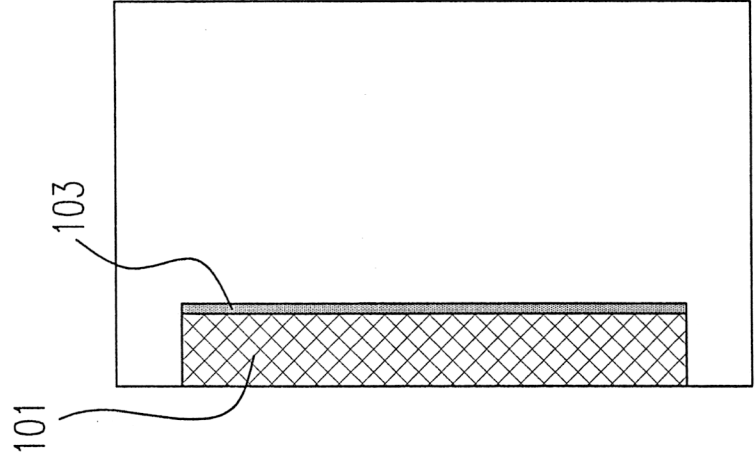
X選自-CN、-NO₂、-CHO、-CH₃SO₂、-F或-Cl。

- 10.一種電化學裝置，包括一陽極、一陰極以及如申請專利範圍第1-6項中任一項所述之電解液。

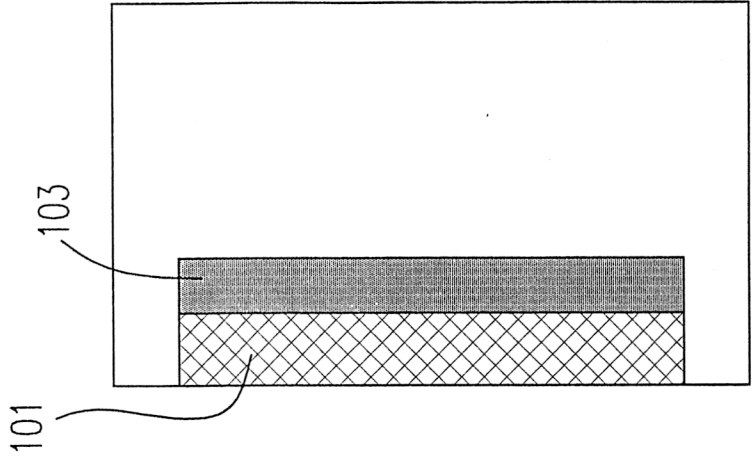
圖式



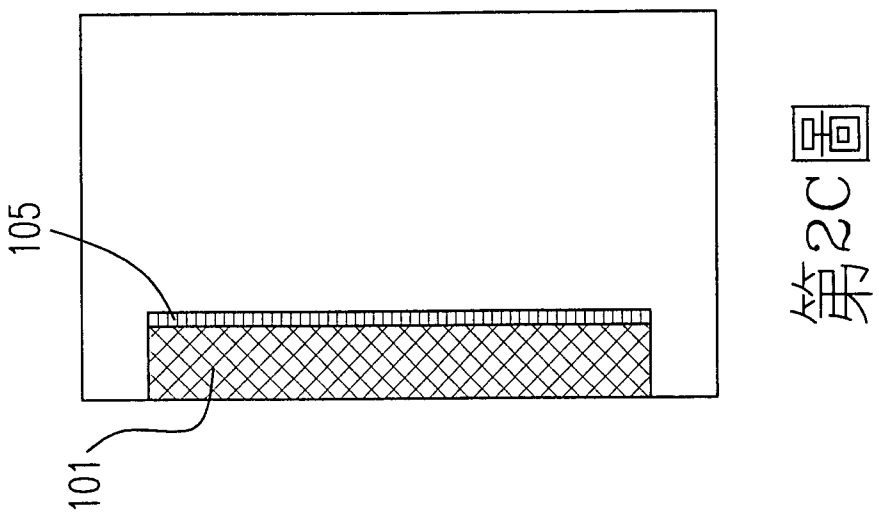
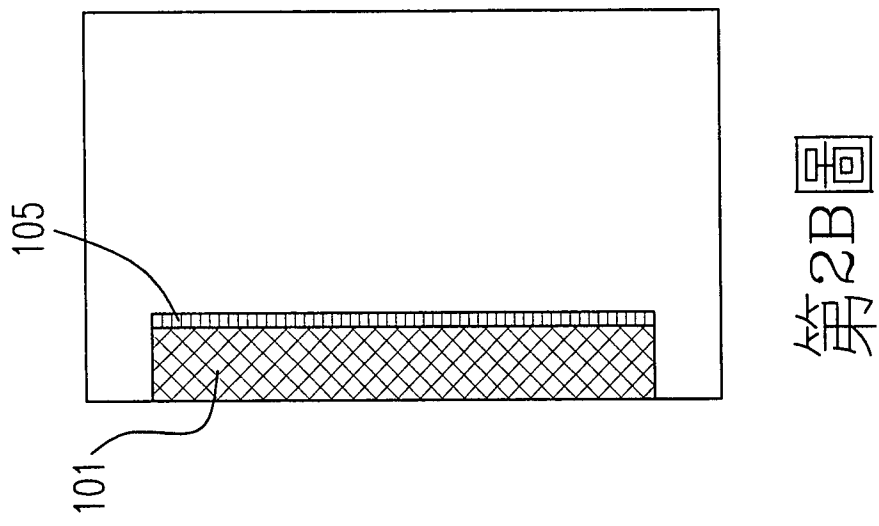
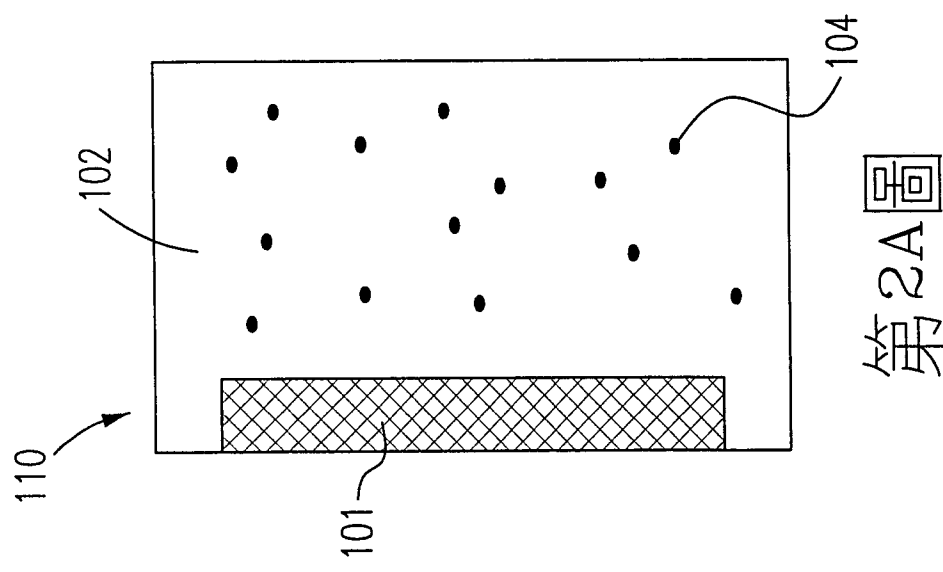
第1A圖

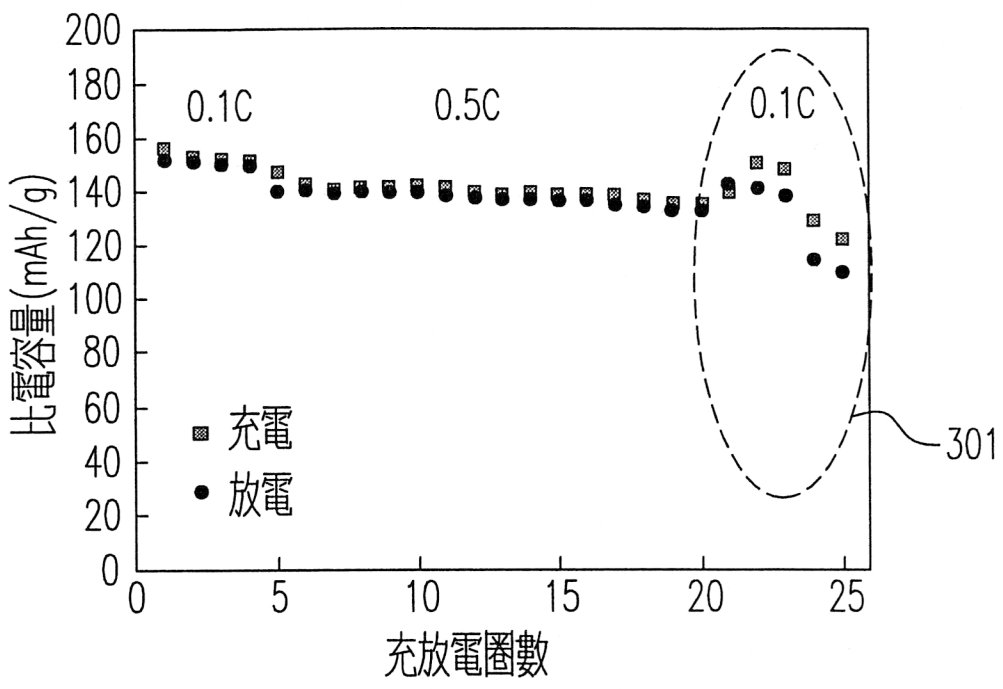


第1B圖

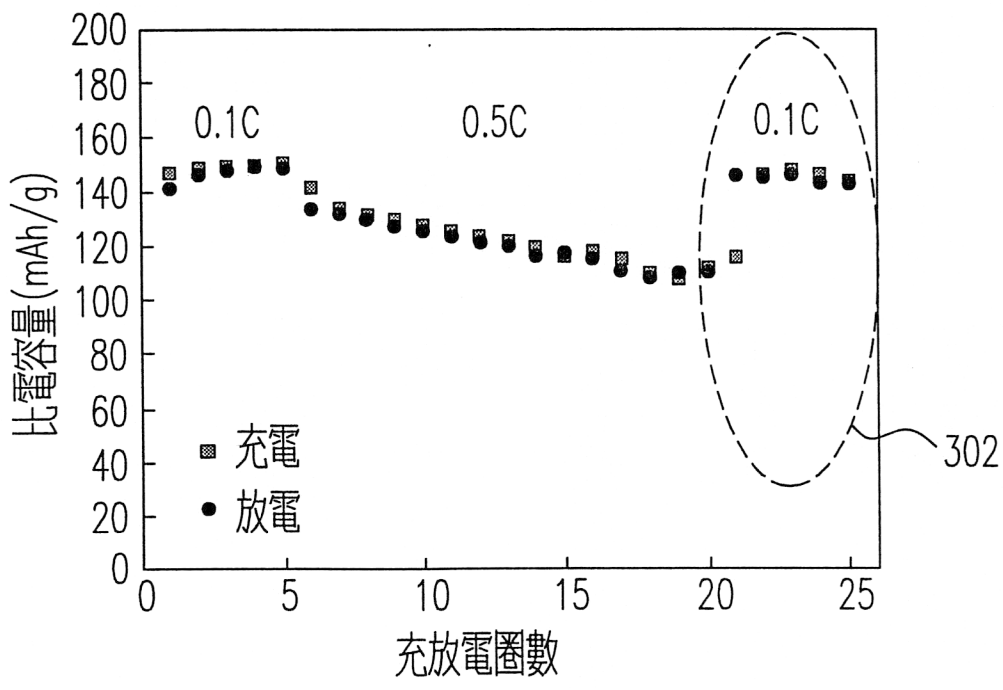


第1C圖

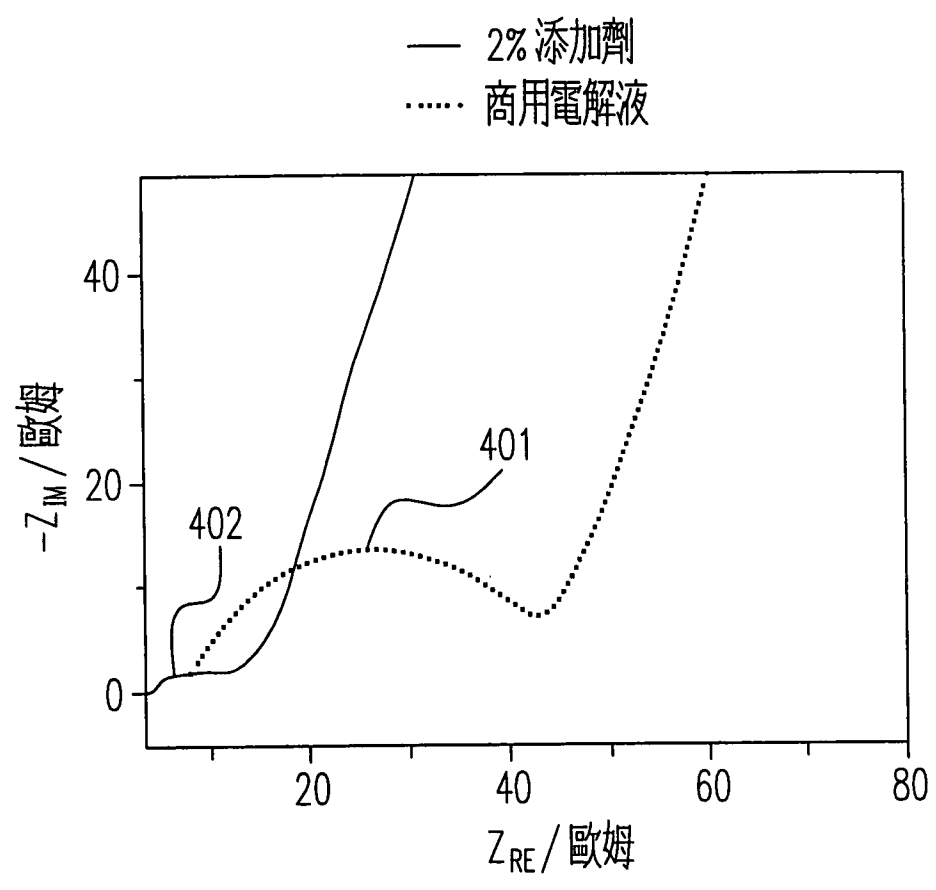




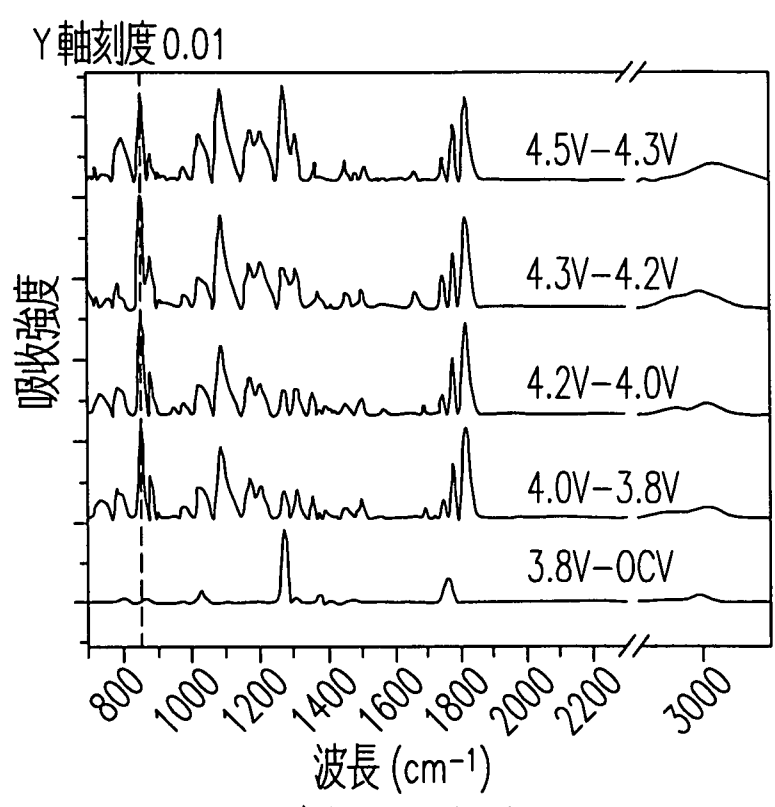
第3A圖



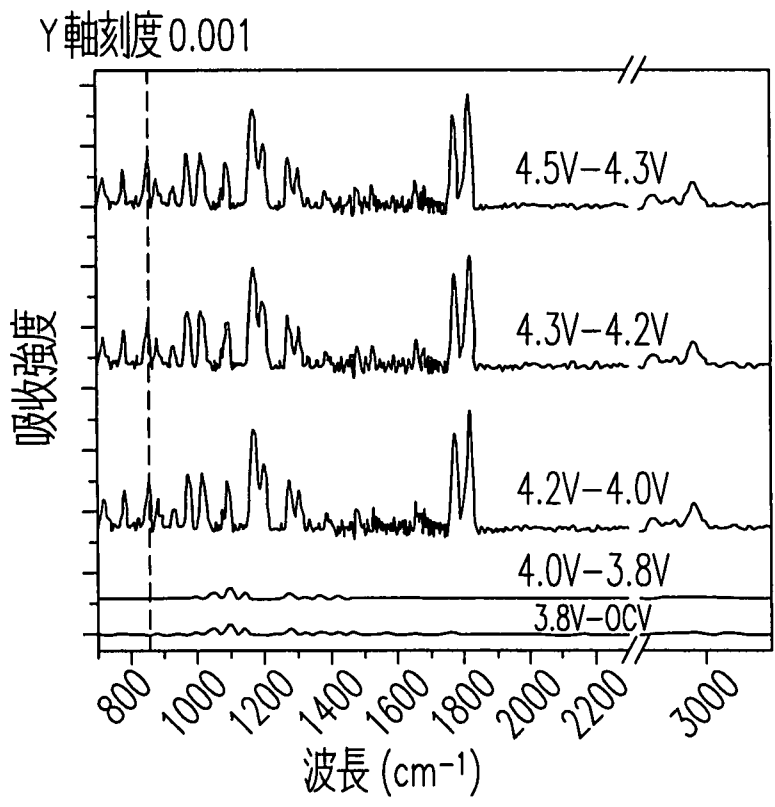
第3B圖



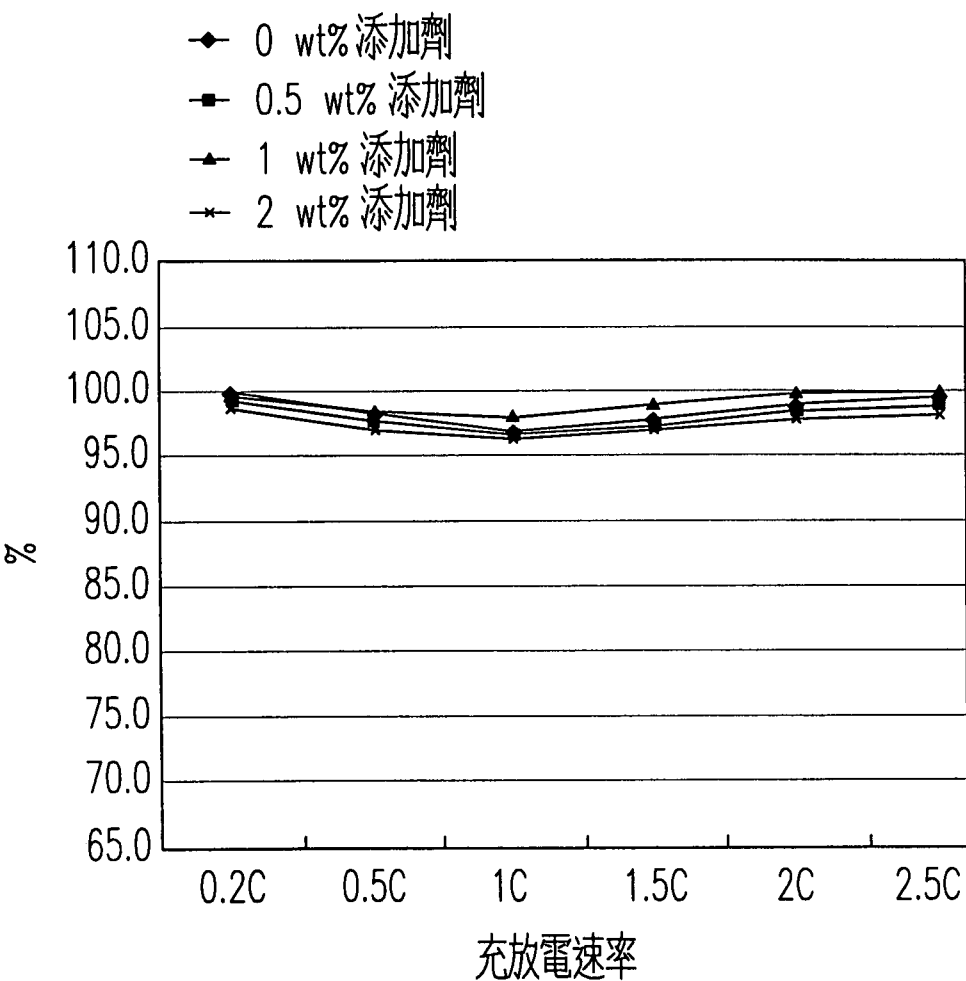
第 4 圖



第5A圖



第5B圖



第 6 圖