

公告本

申請日期	81.8.11
案 號	87113183
類 別	He/M'40

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

419840

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	充電電池之電解質
	英 文	Electrolyte for a Rechargeable Cell
二、發明 創作人	姓 名	1. 羅賓約翰尼特 Robin John NEAT 2. 麥克強納森萊恩 Michael Jonathan LAIN
	國 籍	1. 英國 2. 英國
	住、居所	1. 英國 OX11 ORA 牛津郡狄寇特哈威爾 329 號 AEA 科技股份有限公司轉 2. 同上
三、申請人	姓 名 (名稱)	AEA 科技股份有限公司 AEA Technology PLC
	國 籍	英國
	住、居所 (事務所)	英國 OX11 ORA 牛津郡狄寇特哈威爾 329 號
	代 表 人 姓 名	M. J. 羅夫汀 (M. J. Lofting)

裝

訂

線

419840

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC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

英

1997年8月15日 9717220.9

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

-2a-

五、發明說明()

本發明關於用於可用充電電池之一種電解質，特別是專用於鋰電池或鋰離子電池，但非專用於此類電池。

可再充電電池已知為配用一種具有如六氟磷酸鋰之鋰鹽之有機電解質；一種鋰離子可被夾入其中而如二硫化鈦或氧化鋰鈦之夾插材料構成之陰極；一種或為金屬鋰或鋰合金（鋰電池）或為如石墨之不同夾插材料（鋰離子電池）構成之陽極。如果電池被過度充電則將被降解，此種降解可能由於有機溶劑的氧化，或電極之改變，其如金屬鋰在鋰離子電池中之沈積等所致。過度充電可以利用在電池組之各電池中對電壓監控，並予調整，使保持在發生降解之電壓極限以下，予以防止。

一種輔助或變更之途徑，是以一種還原氧化化學品配入電解質中，其係被氧化於正常電池電壓以上之電壓，但低於發生降解之電壓。例如美國專利申請案744 344 (W.K. Bahl)屬意於使用碘化鋰（大約在2.8伏時被氧化），並記述用溴化鋰（被氧化於約3.5伏而相對於鋰）作為有機電解質之添加物，提供對過度充電之保護；EP 0 319 182 B(EIC實驗室／Abraham等人)記述為此目的而使用二茂絡金屬，其所具有相關於鋰之氧化還原電位約在1.7至3.7伏範圍內，其如二茂絡鐵，其氧化還原電位為3.05至3.38伏。然而氧化還原化學品並不適合正常充電電池電壓在3.8伏以上之電池。

根據本發明，提供一種適用於充電時電壓超過3.8伏之可再充電電池之電解質，此電解質所含氧化還原化學

五、發明說明(>)

品包括經取代之芳香族分子，在其中或無 α 質子，或以分子幾何形狀予以穩定，以抵抗由於分子離子化而生之損失。

α 質子一詞指接附於芳香環次一碳原子之質子。例如芳香族分子可以是一個經取代之苯，通式為 $C_6R^1R^2R^3R^4R^5R^6$ ，其中：

a) R^1 至 R^6 為選自三鹵基甲基， C_2 至 C_{10} 烷基，或

鹵素所取代之 C_2 至 C_{10} 烷基；或

b) R^1 至 R^5 為如(a)所訂，而 R^6 為 H 或一鹵素。

在一較佳具體例中， R^1 至 R^6 全為 C_2 至 C_5 烷基，較佳為乙基。

如此之氧化還原化學品在氧化時之電壓隨取代基之性質而改變，但在相關於 Li/Li^+ 所見有之值為在 3.8 和 5.0 伏之間。其為陽離子之氧化形式者，必須充份安定，可以擴散穿過電解質至另一電極，於其間被還原回至原料未進行任何相競反應前之未離子化形式。

電解質將含有其他成份，尤其是一種鹽，和一種有機液體或一種聚合物。例如可能含有六氟磷酸鋰溶液(1 莫耳濃度)溶劑為有機碳酸酯如乙二醇碳酸酯、丙二醇碳酸酯、碳酸二乙酯及／或碳酸二甲酯等之混合物；或是可以含有一種聚合物，主要由偏二氟乙烯構成，附有如丙二醇碳酸酯之助塑劑和如過氯酸鋰之鹽，形成凝膠狀固體電解質。在任一狀況中，氧化還原化學品必須能夠充份溶於另一有機成份，而且必須能夠擴散透過電解質之

五、發明說明(ㄅ)

厚度。

本發明也提供一種含有如上所訂電解質之可再充電電池。在此種電池中之活性陰極材料通常為 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、或 LiMn_2O_4 ，其運作至少有部份在 4.0 伏以上之範圍內；或為此等氧化物之混合物，或為混合的氧化物。雖然活性陽極材料可以是金屬鋰，但以採用石墨碳為佳（可以夾插鋰而形成 LiC_6 ），可避免金屬鋰之可能災害。

本發明現以參考附圖作更為特定之說明但僅作為範例：

第 1 圖表示備有或不備有氧化還原劑之電解質之循環電壓電流圖；

第 2 圖表示備有或不備有氧化還原劑之試驗電池，在第一次充／放電循環當中充電時電池電壓改變之圖解；和

第 3 圖表示在重複過度充電後，該試驗電池循環次數對存儲電荷改變之圖解。

參考第 1 圖，循環電壓電流計用於一實驗電池而運作，電池有一直徑為 7 微米之碳纖維製電極，和一也作參考電極之鋰金屬箔對極，同在一 25 厘米³ 之瓶中。各電極間所施加電壓在 3 伏與 5 伏之間，以 1 伏／秒之速率變動，並放大電流而予量測。在兩試驗中之電解質為由如丙二醇碳酸酯和碳酸二乙酯 (PC, DEC) 等有機碳酸酯與 1 莫耳／公升之 LiPF_6 之混合物。在一試驗中以 0.01 莫耳／公升之六乙基苯加入作為添加劑，但另一試驗則

五、發明說明(4)

不加入。

圖中點線表示兩項試驗中電流對電壓之變化，而實線表示兩種電流之差。由電流差證明在4.5伏附近有一氧化峰，且於其間連帶有一還原峰，電壓大致相同而反向移動。此反向之峰表示六乙基苯之氧化為可逆，且在此電解質中此氧化(陽離子)形式至少安定於約1秒鐘中。

試驗電池是以塗碳銅箔之陽極，和以 LiCoO_2 與碳塗複於鋁箔上之陰極所構成，塗溶含有聚偏二氟乙烯(PVdF)作為膠合劑，塗於各該箔片之兩面。連接至箔片之電路是於塗層上清除出一小面積而點焊一鋁片至鋁箔上和一鎳片至銅箔上而構成。然後長方形的陽極和陰極材料條片被捲成螺旋形，其中間有分材料之片料，裝入底部有絕緣物之金屬罐中。此等電池各有1400毫安培小時(mAh)之理論容量。然後用與電壓電池計試驗所用者相似之電解質，在局部真空以防留存氣泡之下，注入電池之中。在各電池之半數所含有機碳酸酯/ LiPF_6 電解質中不加入添加劑，而其他電池中則含濃度在0.005莫耳/公升和0.1莫耳/公升之間之六乙基苯；在第2和3圖中列示其作用之A電池，所用六乙基苯為0.058莫耳/公升。

參考第2圖，所示充、放電第一循環中，A電池有添加劑而B電池則無。循環運作於C/10之速率，為140毫安培，在2.75伏和4.2伏之電壓限度之間，且有2小時保持4.2伏。圖形表示添加劑在第一循環中對電池之作用小有影響。

然後電池A和B接受11.5充放電循環於270毫安培而

五、發明說明(5)

在2.75伏和4.2伏之間，而後停止充電。電池B在充電後之容量逐漸從115%之理論值降至106%，而其電流效率逐漸從約為94.5%增至97%。電池A之作用相似，在電池後其容量從約113%降至107%，而電流效率從約98.3%增至在約為99.3%左右之平滯帶。

然後對電池A及B過度充電，循環於270mA而在4.0伏與5.0伏之電壓限度之間，經過18小時。電池B經過280循環，而電池A經過150循環。過度充電之後，2.75伏與4.2伏之電壓限度被再加強。參考第3圖，其中以圖解表示電池A和B在隨後各循環中之電阻容量；對於電池A，其容量在充電時稍高於在放電時，而對於電池B則放電時之容量稍高。電池B之循環在12個循環之後即終止；而電池A經歷200個循環以上。

從第3圖所示結果證明，在電池A之電解質中，因氧化還原添加劑六乙基苯之存在而提高電池於被過度充電時之功能。而電池B之容量在重複過度充電之後降減至低於其理論值之5%，電池A在其容量上之損失遠較為小。

相似之試驗進行於具有和不具有氧化還原添加劑之其他電池。以上所述之結果，表示在正常操作中，添加劑並不折損電池之功能，已獲確證。在過度充電之中與之後，電池功能尚未確定，顯示至少有一部份是隨過度充電如何進行而定。特別是電池由放電狀態(2.75伏)直接過度充電至5.0伏之限定，顯示過度充電之程度(以理論充電之百分比表示)之重要考慮因素。

四、中文發明摘要(發明之名稱：

充電電池之電解質

一種用於可再充電電池之電解質，其充電電壓超過3.8伏特，含有由經取代之芳香族分子所構成之氧化還原化學品，在其中之 α 氫或不存在，或受立體結構所穩定而抵抗從分子之離子化形式之損失。如此之化學品在過度充電時可以當作氧化還原之媒介，抑制對電池之損失，並在鋰離子電池過度充電當中防止金屬鋰之澱積，但電池在充電當中或放電時不影響其正常操作。一種如此之分子為六乙基苯。

(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：Electrolyte for a Rechargeable Cell)

An electrolyte for use in a rechargeable cell whose charging voltage exceeds 3.8 V includes a redox chemical comprising substituted aromatic molecules in which α hydrogens are either absent, or are sterically stabilised against loss from the ionised form of the molecule. Such a chemical can act as a redox shuttle during overcharge, suppressing damage to the cell and preventing the deposition of metallic lithium during overcharge of a lithium ion cell, but does not affect normal operation of the cell either during charge or discharge. One such molecule is hexaethylbenzene.

訂

紙

89年5月30日 修正
補充

六、申請專利範圍

第 87113183 號「充電電池之電解質」專利案

(89 年 6 月修正)

六、申請專利範圍

1. 一種可再充電鋰或鋰離子電池用之電解質，該電池在充電時的電壓係超過 3.8 伏特，該電解質包括鋰鹽在有機溶劑中的溶液，其中電解質含有氧化還原化學品，此化學品包括經取代的芳香族分子，其內有 α 質，且此 α 質子係被分子幾何形狀所穩定，以防止分子之離子化形態的損失。
2. 一種可再充電鋰或鋰離子電池用之電解質，該電池在充電時的電壓係超過 3.8 伏特，該電解質包括鋰鹽在有機溶劑中的溶液，其中電解質含有氧化還原化學品，此化學品包括通式 $C_6R^1R^2R^3R^4R^5R^6$ 之經取代的苯，其中：
 - a) 1 至 R^6 為選自於三鹵甲基、 C_2 至 C_{10} 烷基、或鹵素取代之 C_2 至 C_{10} 烷基；或
 - b) R^1 至 R^5 如 (a) 中所定義，且 R^6 為 H 或鹵素。
3. 如申請專利範圍第 2 項之電解質，其中 R^1 至 R^6 皆為 C_2 至 C_5 烷基。
4. 如申請專利範圍第 3 項之電解質，其中 R^1 至 R^6 皆為乙基。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之電解質，其中氧化還原化學品之濃度為介於 0.005 莫耳／升和 0.1 莫

六、申請專利範圍

耳升之間。

6. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之電解質，其中溶劑包含至少一種有機碳酸酯。
7. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之電解質，其亦含有一種有機聚合物，使形成一種如凝膠狀之固體。
8. 一種可再充電鋰或鋰離子電池，其在充電時的電壓係超過 3.8 伏特，該電池包括一含碳的陽極、一電解質及一含過渡金屬氧化物的陰極，俾鋰離子能可逆地夾雜於陽極的碳和陰極的氧化物兩者內，陽極和陰極係由電解質所隔開，電解質包括鋰鹽在有機溶劑中的溶液，其中電解質含有氧化還原化學品，此化學品包括經取代的芳香族分子，其內有 α 質子，且此 α 質子係被分子幾何形狀所穩定，以防止分子之離子化形態的損失。
9. 一種可再充電鋰或鋰離子電池，其在充電時的電壓係超過 3.8 伏特，該電池包括一含碳的陽極、一電解質及一含過渡金屬氧化物的陰極，俾鋰離子能可逆地夾雜於陽極的碳和陰極的氧化物兩者內，陽極和陰極係由電解質所隔開，電解質包括鋰鹽在有機溶劑中的溶液，其中電解質含有氧化還原化學品，此化學品包括通式 $C_6R^1R^2R^3R^4R^5R^6$ 之經取代的苯，其中：
 - a) R^1 至 R^6 為選自於三鹵甲基、 C_2 至 C_{10} 烷基、或鹵素取代之 C_2 至 C_{10} 烷基；或

六、申請專利範圍

b) R^1 至 R^5 如 (a) 中所定義，且 R^6 為 H 或鹵素，因此 α 質子係不存在的或係被分子幾何形狀所穩定，以防止分子之離子化形態的損失。

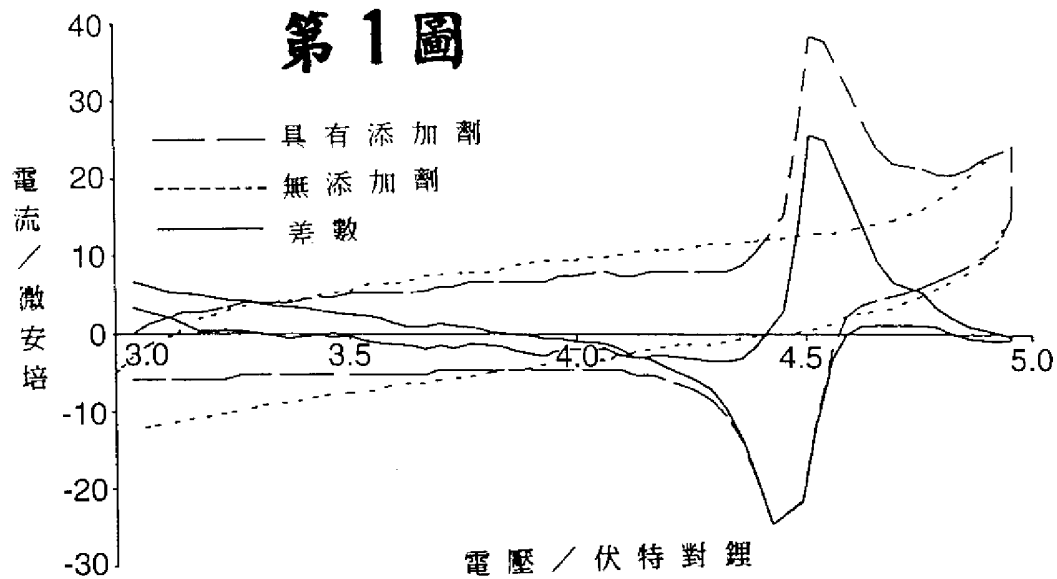
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

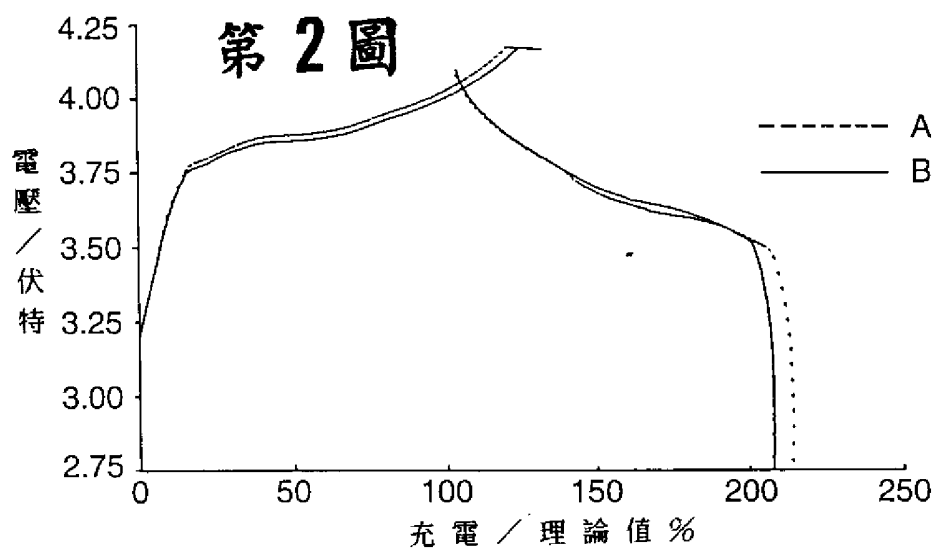
訂

線

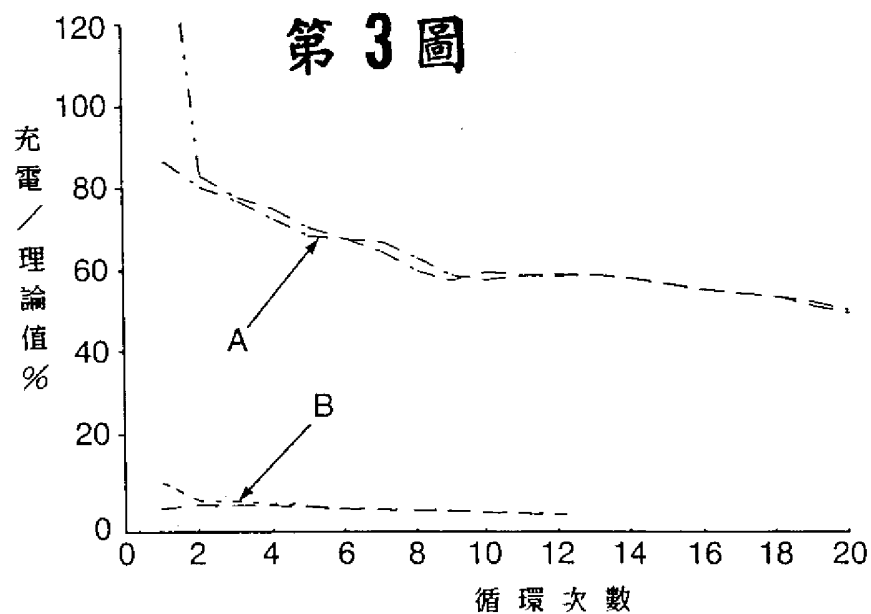
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



五、發明說明(5)

在2.75伏和4.2伏之間，而後停止充電。電池B在充電後之容量逐漸從115%之理論值降至106%，而其電流效率逐漸從約為94.5%增至97%。電池A之作用相似，在電池後其容量從約113%降至107%，而電流效率從約98.3%增至在約為99.3%左右之平滯帶。

然後對電池A及B過度充電，循環於270mA而在4.0伏與5.0伏之電壓限度之間，經過18小時。電池B經過280循環，而電池A經過150循環。過度充電之後，2.75伏與4.2伏之電壓限度被再加強。參考第3圖，其中以圖解表示電池A和B在隨後各循環中之電阻容量；對於電池A，其容量在充電時稍高於在放電時，而對於電池B則放電時之容量稍高。電池B之循環在12個循環之後即終止；而電池A經歷200個循環以上。

從第3圖所示結果證明，在電池A之電解質中，因氧化還原添加劑六乙基苯之存在而提高電池於被過度充電時之功能。而電池B之容量在重複過度充電之後降減至低於其理論值之5%，電池A在其容量上之損失遠較為小。

相似之試驗進行於具有和不具有氧化還原添加劑之其他電池。以上所述之結果，表示在正常操作中，添加劑並不折損電池之功能，已獲確證。在過度充電之中與之後，電池功能尚未確定，顯示至少有一部份是隨過度充電如何進行而定。特別是電池由放電狀態(2.75伏)直接過度充電至5.0伏之限定，顯示過度充電之程度(以理論充電之百分比表示)之重要考慮因素。

89年5月30日 修正
補充

六、申請專利範圍

第 87113183 號「充電電池之電解質」專利案

(89 年 6 月修正)

六、申請專利範圍

1. 一種可再充電鋰或鋰離子電池用之電解質，該電池在充電時的電壓係超過 3.8 伏特，該電解質包括鋰鹽在有機溶劑中的溶液，其中電解質含有氧化還原化學品，此化學品包括經取代的芳香族分子，其內有 α 質，且此 α 質子係被分子幾何形狀所穩定，以防止分子之離子化形態的損失。
2. 一種可再充電鋰或鋰離子電池用之電解質，該電池在充電時的電壓係超過 3.8 伏特，該電解質包括鋰鹽在有機溶劑中的溶液，其中電解質含有氧化還原化學品，此化學品包括通式 $C_6R^1R^2R^3R^4R^5R^6$ 之經取代的苯，其中：
 - a) 1 至 R^6 為選自於三鹵甲基、 C_2 至 C_{10} 烷基、或鹵素取代之 C_2 至 C_{10} 烷基；或
 - b) R^1 至 R^5 如 (a) 中所定義，且 R^6 為 H 或鹵素。
3. 如申請專利範圍第 2 項之電解質，其中 R^1 至 R^6 皆為 C_2 至 C_5 烷基。
4. 如申請專利範圍第 3 項之電解質，其中 R^1 至 R^6 皆為乙基。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之電解質，其中氧化還原化學品之濃度為介於 0.005 莫耳／升和 0.1 莫耳／升。