



(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 201236239 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：100141449

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 14 日

(51)Int. Cl.：

H01M10/052 (2010.01)

H01M10/054 (2010.01)

H01M4/137 (2010.01)

H01M4/60 (2006.01)

C07D279/30 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/16

歐洲專利局

10306259.2

(71)申請人：首威公司 (比利時) SOLVAY S.A. (BE)

比利時

格勒諾博第一大學 (法國) UNIVERSITE JOSEPH FOURIER (FR)

法國

(72)發明人：迪朗瑟 艾倫 DERONZIER, ALAIN (FR)；高迪巴 席伯特 GODET-BAR,

THIBAULT (FR)；拉普崔 尚克勞德 LEPRETRE, JEAN-CLAUDE (FR)；桑奇斯

尚伊芙 SANCHEZ, JEAN-YVES (FR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：4 共 51 頁

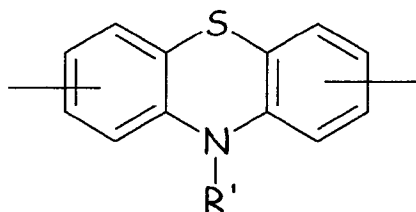
(54)名稱

可再充電的金屬或金屬離子電池

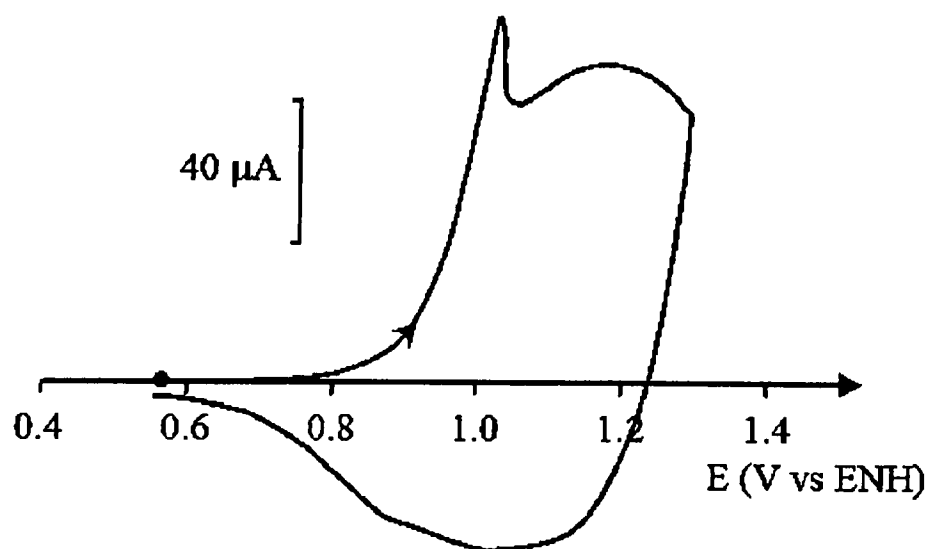
RECHARGEABLE METAL OR METAL-ION CELL

(57)摘要

本發明涉及可再充電的金屬離子電池，包括-陽極，包括至少一種金屬；-攜帶電荷的電解質，包括一攜帶電荷的介質以及至少一種金屬鹽；-有機聚合物陰極，其中該陰極包括至少一種 N-取代的聚啡噻吡聚合物[聚合物(P)]，該聚合物包括至少一個具有以下化學式的 N-取代的啡噻吡重複單元：



其中，R' 係包括至少一個選自 O、S、P 以及 N 的雜原子的拉電子基團。





(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 201236239 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：100141449

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 14 日

(51)Int. Cl.：

H01M10/052 (2010.01)

H01M10/054 (2010.01)

H01M4/137 (2010.01)

H01M4/60 (2006.01)

C07D279/30 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/16

歐洲專利局

10306259.2

(71)申請人：首威公司 (比利時) SOLVAY S.A. (BE)

比利時

格勒諾博第一大學 (法國) UNIVERSITE JOSEPH FOURIER (FR)

法國

(72)發明人：迪朗瑟 艾倫 DERONZIER, ALAIN (FR)；高迪巴 席伯特 GODET-BAR,

THIBAULT (FR)；拉普崔 尚克勞德 LEPRETRE, JEAN-CLAUDE (FR)；桑奇斯

尚伊芙 SANCHEZ, JEAN-YVES (FR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：4 共 51 頁

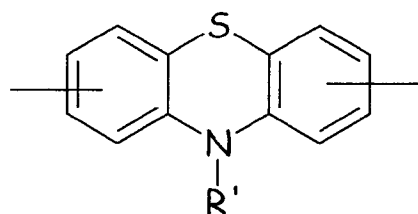
(54)名稱

可再充電的金屬或金屬離子電池

RECHARGEABLE METAL OR METAL-ION CELL

(57)摘要

本發明涉及可再充電的金屬離子電池，包括-陽極，包括至少一種金屬；-攜帶電荷的電解質，包括一攜帶電荷的介質以及至少一種金屬鹽；-有機聚合物陰極，其中該陰極包括至少一種 N-取代的聚啡噻吡聚合物[聚合物(P)]，該聚合物包括至少一個具有以下化學式的 N-取代的啡噻吡重複單元：



其中，R' 係包括至少一個選自 O、S、P 以及 N 的雜原子的拉電子基團。

六、發明說明：

相關申請的交叉引用

本申請要求於 2010 年 11 月 16 日提交的歐洲專利申請號 10306259.2 的優先權，出於所有的目的該申請的全部內容藉由引用結合在此。

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種用於可再充電的金屬或金屬離子電池的陰極材料，包括用於例如一可攜式薄型電子裝置或者一電動車輛中的鹼金屬或鹼土金屬二次電池。更具體地說，本發明涉及一用於鋰二次電池(總體上用作一要求高能量密度的電源)的陰極材料。本發明進一步涉及包括有機聚合物陰極的可再充電的金屬或金屬離子電池(例如，鹼金屬或鹼土金屬二次電池，像鋰電池)。

【先前技術】

在適當地設計或者構造時，可再充電的鹼金屬或鹼土金屬電池，具體地說鋰電池，可以呈現出優異的充電-放電的循環壽命，很小或者沒有記憶效應、以及高的比能量和體積能量。

在常規的鋰二次電池中，通常與傳導性碳黑填充劑相混合的無機的金屬氧化物(諸如，鈷酸鋰(LiCoO_2)或者氧化鋰錳(LiMnO_2))的顆粒係藉由一種對氧化還原-不活潑的黏合劑(如聚偏二氟乙烯)來黏合並且模製從而用作正極(陰極

)電極的。

近年來，已經要求了具有增大的高能量密度的二次電池，並且有機材料作為能夠實現該等效果的正極材料已經引起關注。

因為共軛的導電聚合物已經用作二次電池的電極材料，所以大量的努力正一直瞄準這種類型電池的發展。實際上，聚合物電池，即，其中一有機聚合物被用作電極的電池預期具有許多優點，如更輕的重量、更高的電壓、多種形狀的能力、以及一無污染的構造，這都歸因於該等聚合物的性質。

儘管如此，該等聚合物電解質仍然具有幾個缺點。具體地說，電活性的聚合物，如聚吡咯以及聚噻吩通常具有不能令人滿意的耐久性、差的循環能力、以及低的氧化電勢值。

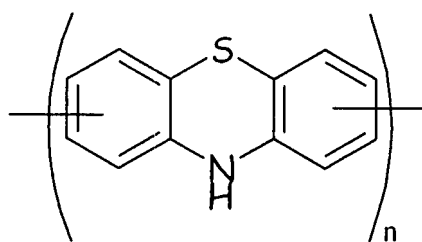
賦予了最佳的電流性能的一系統係使用了基於 TEMPO (2,2,6,6-四甲基吡啶-1-烴氧基)部分(moiety)作為聚合物主鏈的側鏈。該等系統的主要缺點係它們的有限的氧化電勢、它們的緩慢的電子轉移的動力學、以及它們的低的容量，該等部分地涉及將大量的碳黑(總體上該總電極材料的約 50%)結合到聚合物電極中的需要從而確保適合的電子傳導性。

在該等途徑之中，包括啡噻吡部分的聚合物已經被認為是電極材料。

具體地說，WO 83/02368(CHERON RESEARCH COMPANY)

7/07/1983 揭露了結合至少一種電活性有機聚合物電極的二次電池，其中該電活性的有機聚合物能夠經受一可逆的氧化反應或者一可逆的還原反應到一帶電荷的導電的狀態，其中它表現出一客觀的穩定性。在可逆地可氧化的聚合物(p-型聚合物)並且因此尤其非常適合用作陰極的聚合物之中，提及某種稠合的 6,6,6-元環系統聚合物，在它們之中，列出了包括 N-烷基吩噻吡的二基的那些。

NISHIO、Koji、等人的 Characteristics of a lithium secondary battery using chemically-synthesized electrical conductive polymers. *Journal of Power Sources*. 1991, vol.34, p.153-160 中揭露了在鋰二次電池組件中不同的傳導性聚合物的充電/放電特徵的特性。在這個研究中，具有以下化學式的一聚吩噻吡聚合物



被用作一鋰/聚合物電池中的陰極；儘管如此，發現了電池電壓在充電開始之後立即達到了 5.0 V，因此並沒有提供穩定的充電/放電曲線。

還已知吩噻吡化合物在常規的 Li 電池中用作氧化還原梭(shuttle)從而保護電極免受超負荷。

因此，WO 2006/124738(3M INNOVATIVE PROPERTIES)

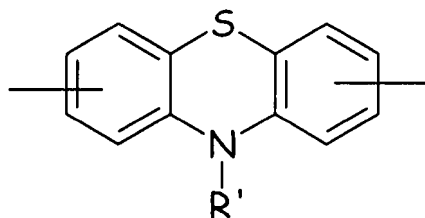
23/11/2006 揭露了包括除其他之外的、以下電解質的鋰離子電池，這種電解質具有溶解在其中的、用作可循環的氧化還原梭、用於保護電池免受過度充電的 N-取代的或者 C-取代的啡噻吡化合物。

儘管如此，目前本領域中對於具有改進的循環能力的、高容量、以及高電壓輸出、結合了輕重量以及環境友好性的、可再充電的鋰離子電池仍然存在一個短缺量。

【發明內容】

因此本發明的一目的係一可再充電的金屬或金屬離子電池，這種電池包括：

- 陽極，包括至少一種金屬；
- 攜帶電荷的電解質，包括一攜帶電荷的介質以及至少一種金屬鹽；
- 有機聚合物陰極，其中該陰極包括至少一種 N-取代的聚啡噻吡聚合物[聚合物(P)]，該聚合物包括至少一個具有以下化學式的 N-取代的啡噻吡重複單元：



其中，R'係包括至少一個選自 O、S、P 以及 N 的雜原子的拉電子基團。

特別適用於本發明的目的的某種 N-取代的啡噻吡單體以及聚合物(包括從其衍生的重複單元)，係本發明的另一目的。

發明詳細描述

本申請人已經發現藉由適當的選擇啡噻吡環上的拉電子基團，有利地有可能的是獲得具有出色的可成膜性以及觸變特性的聚合物，使能製造具有本征導電性並且進一步擁有高於 4 V(相對於 Li/Li^+)的氧化電勢(典型地對應於 SHE 級別上約 1 V)的陰極，這與該等藉由無機陰極可實現的那些(例如使用鋰硫屬元素化物或者其他混合的氧化物)是可比的。此外，本發明的該等電池已經被發現提供了出色的循環能力以及高的電子以及離子傳導性，這樣在陰極材料與該等集電極之間的連接係顯著得到改進的，即使使用了減少量的傳導性添加劑(典型地碳黑)。

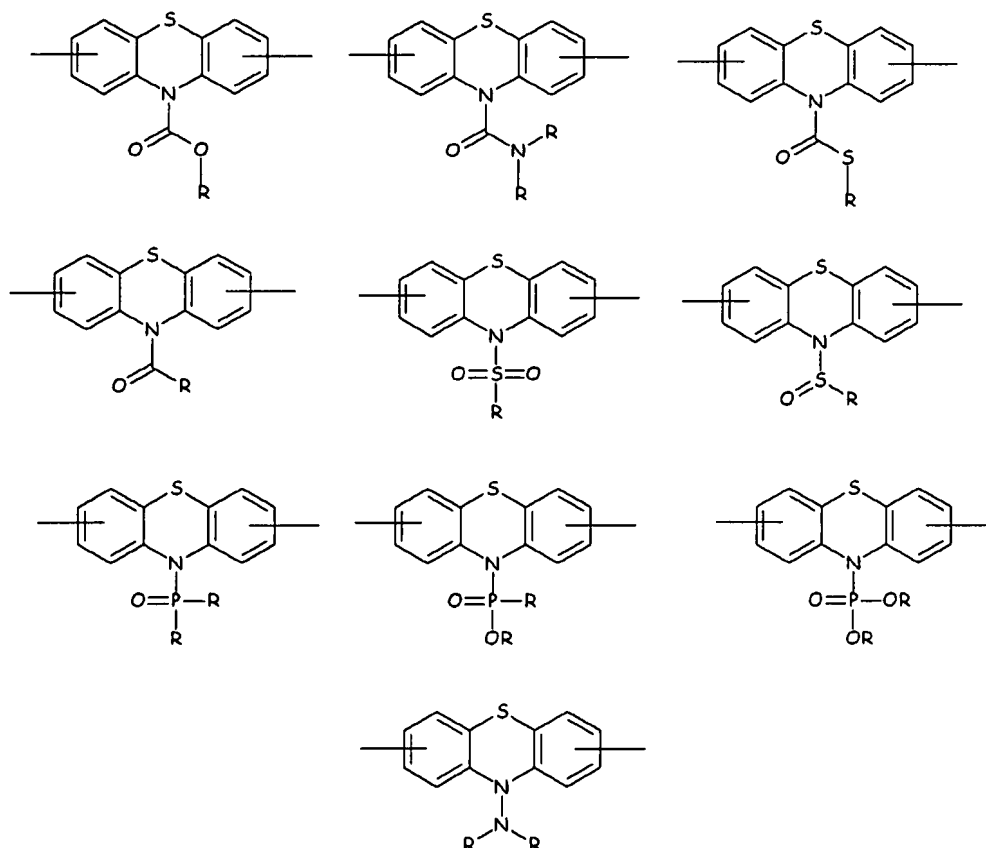
由於上述 N-取代的啡噻吡聚合物的簡單的可處理性以及觸變特性，如上該的電池可以藉由對於可溶性聚合物可適用的、典型的處理技術(其中基本上沒有使用另外的黏合劑類)來容易地進行製造。

本發明的可再充電的金屬離子電池可以值得注意地是一種二次過渡金屬電池，例如一釩氧化還原電池；一鹼金屬或鹼土金屬二次電池，像鋰、鈉、鎂、鈣電池，其中鋰電池係較佳的。

在本發明的 N-取代的啡噻吡聚合物[聚合物(P)]中，

該 R' 基團與該啡噻吡環的氮原子典型地形成了至少一個選自以下各項組成之群組的拉電子基團：尿烷基團、脲基團、硫尿烷基團、醯胺基團、磺醯胺基團、亞磺醯胺 (sulphinamide) 基團、胼基團、膦醯胺基團 (phosphonamide)、膦亞胺 (phosphinimide) 基團、磷醯胺基團胺 (phosphamide)。

聚合物 (P) 的 N-取代的啡噻吡重複單元的非限制性實例係符合具有以下化學式中的任一種的那些：



其中每個 R，彼此相同或不同，並且在每次出現時是選自 H 或者選自烴基團，有可能是氟化的，並且可隨意地包括一或多個可電離的基團。

根據本發明的一實施方式，聚合物(P)的如上述的該等 N-取代的啡噻吡重複單元包括至少一個可電離的基團。該等可電離的基團，本質上向該聚合物(P)提供離子傳導性，可以提高本發明的可再充電的金屬或金屬離子電池中的聚合物(P)的性能，這係歸因於它們的交換金屬陽離子(例如，鋰陽離子)的能力。

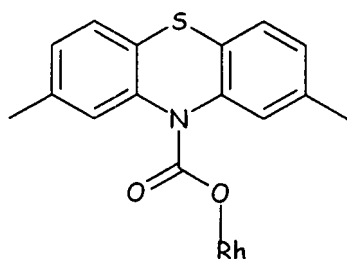
在可電離的基團之中，值得注意地可以提及羧酸根基團、磺酸根基團、磺醯基醯亞胺基團、膦酸根基團，其中磺酸根基團以及磺醯基醯亞胺基團係較佳的。

該基團可以黏合到 N-取代的啡噻吡的苯基部分上或者可以被包括在拉電子基團 R'中，如以上說明的，這最後的實施方式係較佳的。

根據該實施方式，可電離的基團可以是聚合物(P)的重複單元的 N-取代的啡噻吡的上面描繪的代表性實施方式的基團 R 中任何的一取代基。

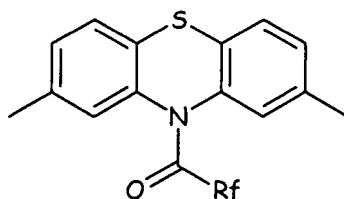
包括選自以下各項組成之群組的重複單元的聚合物(P)：

(I)具有以下化學式的含尿烷的啡噻吡重複單元：



其中 Rh 係一 C₁-C₂₄ 烴基團，有可能是氟化的，可隨意地包括一或多個含在一另外的官能團中的雜原子；

(II)具有以下化學式的含醯胺的啡噻吡重複單元：



其中 Rf 係一 C₁-C₂₄ 烴基團，較佳的是被氟化的，可隨意地包括一或多個含在一另外的官能團中的雜原子。

本發明的聚合物(P)可以值得注意地包括，除含以上定義的、N-取代的啡噻吡基團的重複單元之外的，不同於上面的另外的重複單元。

例如，該聚合物(P)可以是一包括例如 N-取代的啡噻吡單體的重複單元以及衍生自另一單體(像值得注意地，一芳香族單體，如雜芳香族單體，像不同於上面的一啡噻吡單體)的重複單元的共聚物。

該等共聚單體可以值得注意地被引入，其目的係改進所生成的聚合物(P)的可溶性和/或可加工性。

該等共聚單體可以包括稠合的 6,6,6-元環系統、稠合的 5,6-元環系統、5,5,6-元環系統、或者單環的雜環的環系統。

適合的 6,6,6-元環系統共聚單體係包括：噻蒾、吩噻噁(phenoxa-thiins)、吩噻嗪、N-烷基啡噻吡二氫二氮蒾、二烷基二氫二氮蒾、二苯並二噁英、以及它們的取代的衍生物和它們的多種混合物的二基的那些。該等二基可以藉由該等外部碳環的環或者中心環中的一碳環的環以及一氮

來連接。

適合的稠合的 5,6-元環系統共聚單體係包括苯並噁唑、苯並噻唑、苯並硒唑、N-烷基取代的苯並咪唑、它們的取代的衍生物以及類似物的二基的那些。

適合的 5,6,5-元環系統共聚單體係包括以下物質的二基的那些：1,7-二烷基-苯並[1,2-d:4,5-d']二咪唑，如 1,7-二甲基-苯並[1,2-d:4,5-d']二咪唑；苯並[1,2-d:5,4-d']雙噻唑；苯並[1,2-d:4,5-d']雙噻唑；苯並[1,2-d:4,5-d']二-硒唑；苯並[1,2-d:4,5-d']雙硒唑；苯並[1,2-d:4,5-d']雙碲唑；硒唑並[5,4-f]苯並噻唑；1,8-二烷基-苯並[1,2-d:3,4-d']二咪唑，如 1,8-二烷基-苯並[1,2-d:3,4-d']二咪唑；苯並[1,2-d:5,4-d']雙噁唑；苯並[1,2-d:4,5-d']雙噁唑；苯並[1,2-d:3,4-d']雙噁唑；苯並[1,2-d:3,4-d']雙噻唑；它們的取代的衍生物；以及它們的混合物。

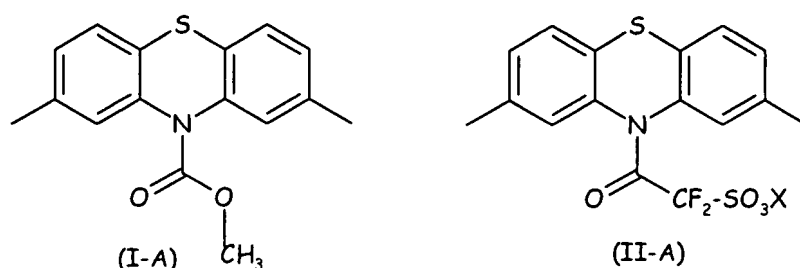
適合的單環雜環系統共聚單體係包括三唑、異二唑(如噻二唑、噁二唑，等等)以及異唑類(如噁唑、以及噻唑)的二基的那些，該單環雜環系統全部作為連接單元來結合 1,4-伸苯基。

單-氮、稠合的-環系統共聚單體適合的實例係包括喹啉以及異喹啉的二基的那些。兩-氮、稠環系統共聚單體的適合的實例係包括以下各項的二基的那些：噌啉、喹啉、喹喔啉、2-苯基喹喔啉、酞嗪、1,5-萘啶、1,6-萘啶、1,7-萘啶、1,8-萘啶、2,6-萘啶、2,7-萘啶、以及類似物。三-氮、稠環系統共聚單體的適合的實例係包括以下各

項的二基的那些：1,2,4-苯並三嗪；吡啶並[3,2-d]嘧啶；吡啶並[4,3-d]嘧啶；吡啶並[3,4-d]嘧啶；吡啶並[2,3-d]嘧啶；吡啶並[2,3-b]吡嗪；吡啶並[3,4-b]吡嗪；吡啶並(2,3-d)噻嗪；吡啶並[3,4-d]噻嗪；以及類似物。四-氮、稠環系統共聚單體的適合的實例係包括以下各項的二基的那些：噻嗪並[4,5-c]噻嗪；嘧啶並[5,4-d]嘧啶；蝶啶；嘧啶並[4,5-d]噻嗪；嘧啶並[4,5-d]嘧啶；吡嗪並[2,3-b]吡嗪；吡嗪並[2,3-d]噻嗪；噻嗪並[4,5-d]噻嗪；嘧啶並[4,5-c]噻嗪；吡啶並[2,3-c]噻嗪；吡啶並[3,2-d]-as-三嗪；吡啶並[2,3-e]-as-三嗪、以及類似物。五-氮、稠環系統共聚單體的適合的實例係包括以下各項的二基的那些：嘧啶並[4,5-e]-as-三嗪；嘧啶並[5,4-d]-as-三嗪；等等。六-氮、稠環系統的適合的實例係 as-三嗪酮[6,5-d]-as-三嗪、以及類似物的二基的那些。

儘管如此，較佳的是其中聚合物(P)僅包括衍生自一N-取代的啡噻吡單體重複單元的實施方式。

已經發現特別適合用於可再充電的金屬離子的電池中的聚合物(P)係包括以下化學式(I-A)和/或(II-A)的重複單元：



化學式(II-A)中的 X 係一金屬，較佳的是一鹼金屬，更佳

的是 Li。

如以上詳述的聚合物(P)可以是藉由熟習該項技術者公認的技術進行製造的。

公認的用於將具有鹵素(典型地溴或碘)基團、硼烷基團、或者其他不穩定基團的芳香族化合物進行連接的技術可以被有效地用於從適合的 N-取代的啡噻吡單體衍生物來製造的聚合物(P)。

在具體的蘇楚基反應中，已經發現涉及二硼衍生物以及過渡金屬催化劑(典型地基於鉑的催化劑)的反應、以及涉及鹵化的先質(典型地二溴化的衍生物)以及過渡金屬催化劑(較佳的是鎳催化劑)的 Yamamoto 反應對於製造聚合物(P)是有用的。

包含可提取的金屬的一負極材料或者陽極材料可以被使用這樣使得可提取的金屬在起初的放電過程中會被有利地結合到該正極中。

多種材料可以用於本發明的金屬或金屬離子電池的負極或者陽極中。

負極或者陽極材料的選擇將取決於本發明的金屬或金屬離子電池的性質。

根據本發明的一第一實施方式，該金屬或者金屬離子電池係一鹼金屬或鹼土金屬二次電池。

鹼金屬或鹼土金屬二次電池的代表性的負極材料包括：

-鹼金屬或鹼土金屬，包括：鋰、鈉、鎂或鈣；

- 能夠嵌入鹼金屬或鹼土金屬的石墨碳，其典型地存在的形式如集結了至少一種鹼金屬或鹼土金屬的粉末、薄片、纖維、或者球體(例如，中間相碳微球)；

- 鹼金屬或鹼土金屬合金組合物，包括矽基合金、鍺基合金；

- 鹼金屬或鹼土金屬鈦酸鹽，有利的是適合於嵌入鹼金屬或鹼土金屬而沒有引起應力。

在這個實施方式的一較佳的變體中，該金屬或者金屬離子電池係一鋰二次電池，其中該負極材料係選自以下各項組成之群組：

- 能夠嵌入鋰的石墨碳，其典型地存在的形式如集結了鋰的粉末、薄片、纖維、或者球體(例如，中間相碳微球)；

- 鋰金屬；

- 鋰合金組合物，值得注意地包含在 US 6203944(3M INNOVATIVE PROPERTIES CO)20/03/2001 和 / 或在 WO 00/03444(MINNESOTA MINING)10/06/2005 中說明的那些；

- 鋰鈦酸鹽，總體上由化學式 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 來表示，該等化合物一般被認為是“零應變”嵌入材料，該材料在吸收了移動的離子時具有低水平的物理膨脹，即， Li^+ ；

- 鋰矽合金，總體上被稱為具有高的 Li/Si 之比的鋰的矽化物，具體地具有化學式 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 的鋰的矽化物；

- 鋰-鍺合金，包括具有化學式 $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$ 的晶相。

該負極可以包含如熟習該項技術者所熟悉的添加劑。在它們之中，值得注意地可以提及的是：碳黑、單層石墨、或者奈米碳管。

如將被熟習該項技術者認可的是，該負極或者陽極可以是處於任何適宜的形式，包括：箔、板、杆、糊劑，或者作為一複合材料，該複合材料係藉由在一導電的集電極或者其他適合的支持物上形成負極材料的一塗層來製成的。

包括一攜帶電荷的介質以及一金屬鹽的攜帶電荷的電解質在正極與負極之間有利地提供了一攜帶電荷的路徑，並且總體上最初包含至少該攜帶電荷的介質以及該金屬鹽。

該電解質可以包括熟習該項技術者會是熟悉的其他添加劑類。如將由熟習該項技術者認可的是，該電解質可以處於任何適宜的形式，包括液體以及凝膠。

多種攜帶電荷的介質可以用於該電解質中。示例性的介質係能夠使足夠量的金屬鹽以及可隨意的其他成分或添加劑增溶的液體或凝膠(例如，溶劑化的聚合物，如聚(氧乙烯))，這樣一適合量的電荷可以在正極與負極之間輸送。

示例性的攜帶電荷的介質可以在一寬的溫度範圍上使用，例如，從約-30℃到約70℃而沒有凍結或者沸騰，並且它在電池電極工作的電化學視窗中是穩定的。

代表性的攜帶電荷的介質係包括：碳酸乙二酯、碳酸

丙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲-乙酯、碳酸丁二酯、碳酸乙烯二酯、碳酸氟乙二酯、碳酸氟丙二酯、 γ -丁內酯、二氟乙酸甲基酯、二氟乙酸乙基酯、二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚(二(2-甲氧基乙基)醚)、非質子型離子液體、聚(氧乙烯)、以及它們的組合。

多種金屬鹽可以用於該電解質中。在選定的攜帶電荷的介質中是穩定的並且可溶解的金屬鹽將是總體上被選擇用於本發明的金屬離子電池。

適合用於本發明的金屬離子電池的金屬鹽，值得注意的是 $M(\text{PF}_6)_n$ 、 $M(\text{BF}_4)_n$ 、 $M(\text{ClO}_4)_n$ 、 $M(\text{二草酸硼酸鋰})_n$ (“ $M(\text{BOB})_n$ ”)、 $M[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_n$ 、 $M[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]_n$ 、 $M[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{R}_F\text{SO}_2)]_n$ ，其中 R_F 係 C_2F_5 、 C_4F_9 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 、 $M(\text{AsF}_6)_n$ 、 $M[\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3]_n$ ，其中 M 係一金屬、較佳的是一過渡金屬、一鹼金屬或者一鹼土金屬，更佳的是 $M=\text{Li}$ 、 Na 、 K 、 Cs 並且 n 係該金屬的化合價，典型地 $n=1$ 或 2 。

在用於鋰離子電池的較佳的鋰鹽中，可以提及的是： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、二草酸硼酸鋰 (“ LiBOB ”)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $M[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{R}_F\text{SO}_2)]_n$ (其中是 C_2F_5 、 C_4F_9 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$) 或者它們的多種組合。

電解質還可以合宜地包含至少一種氧化還原化學梭。然而，電解質可以在沒有溶解的氧化還原化學梭的情況下形成。表述“氧化還原化學梭”係指一電化學上可逆的化合物，該化合物在鋰離子電池充電的過程中可以在正極被

氧化，一旦充電電勢達到一希望值，就可以遷移到負極上，在該負極上可以被還原從而再形成未氧化的(或者氧化較少的)梭種類，並且可以遷移回到該正極上。

本發明的金屬或者金屬離子電池可以包括位於正極與負極之間的一電池隔膜，通過該隔膜攜帶電荷的種類可以穿過。

適合的隔膜將是為熟習該項技術者所熟悉的；可以使用多孔的隔膜或者緻密的隔膜。

根據本發明的一第一實施方式，本發明的金屬離子電池包括一種多孔隔膜。

根據結構，本發明的隔膜可以分為微孔膜以及非紡織的布。前者係一片材，其中引入了微米尺寸的孔隙；而後者係一氈或者墊，其中纖維係隨機鋪設的從而形成多個孔隙。該等微孔膜特徵係薄度(約 25 μm 或更少)、小孔徑(<1 μm)以及高孔隙率(典型地占在 40%與 70%之間的比例)。該等非紡織的布特徵係厚度(80-300 μm)、大孔徑(10-50 μm)、以及更高孔隙率(60-80%)。

天然和合成聚合物均可以用作本發明的可再充電的金屬或金屬離子電池中的隔膜材料。天然材料主要是纖維素以及它們的經化學改性的衍生物。合成聚合物包括：聚烯烴類、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚醯胺、聚乙烯醇、聚酯、聚氯乙烯、尼龍、聚(對苯二甲酸乙二酯)，等等。為了本發明的可再充電的金屬離子電池的具體需要，可以將隔膜或者聚合物材料進行改性，如(1)施加一濕潤劑以提

高本征疏水的隔膜的初始可潤濕性，並且(2)將功能性基團化學或者物理地接枝到聚合物鏈上以增加該隔膜的永久可潤濕性或者賦予該隔膜特定功能。

該等微孔膜藉由一乾法或者一濕法來製造的。這兩種方法包含生產一薄膜的擠出步驟並且採用了產生孔的一或多個定位步驟。該等方法僅可適用於熔化的或者可溶性的聚合物。乾法通常由以下步驟組成：(1)擠出熔融的聚合物以形成一薄膜，(2)將該薄膜退火，並且(3)將該薄膜伸展以形成多個孔；而濕法由以下步驟組成：(1)與可提取的添加劑進行混合以形成熱的聚合物溶液，(2)擠出該熱的聚合物溶液以形成一凝膠狀的薄膜，(3)將可溶的添加劑從該薄膜中提取出以便形成多孔結構。由乾法製成的該等膜總體上顯示出獨特的裂孔微結構，而藉由濕法的該等呈現出連通的球形或橢圓形的孔。爲了提高安全性的目的，可以將具有不同的熔點的兩個或更多層的薄膜進行層壓以便形成一熱抑制隔膜。

該等非紡織物可以藉由乾法成網法、濕法成網法、紡黏法或者熔噴法來製造。所有該等方法由以下三個步驟組成：(1)製造紡織網片，(2)將網片黏結並且(3)進行後處理，並且在大多數情況下，該網的製造以及黏結係在一步驟中完成的。在以上方法中，濕法成網法已經廣泛地被用於電池隔膜的製造。

根據本發明的一第二實施方式，該隔膜係一緻密的隔膜。

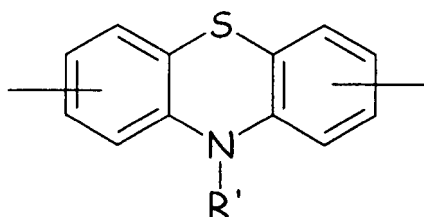
根據這個實施方式的隔膜典型地是處於一凝膠的形式，該凝膠由一如以上說明的藉由攜帶電荷的介質而膨脹的聚合物組分而組成。

在可以用於提供一適合的凝膠隔膜的聚合物組分之中，值得注意地可以提及的是：聚(甲基)丙烯酸腈聚合物類、聚伸烷基(甲基)丙烯酸酯類、聚矽氧烷類、偏二氟乙烯聚合物類、聚(氧乙烯)類；所有該等聚合物可以是有利地交聯的。

在聚(氧乙烯)類的情況下，這種聚合物組分可以有利地被用作攜帶電荷的介質(由於其溶劑化的能力)並且同時作為聚合物組分(由於其機械特性)，具體地當被交聯的時候；作為結果，在這種情況下，該緻密的隔膜可以主要由含溶劑化的金屬鹽的該聚(氧乙烯)類組成。儘管如此，它還可以用於離子液體的混合物中。

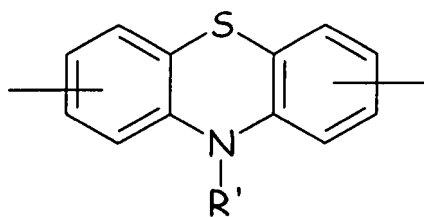
特別適用於本發明的目的的如以上詳細說明的某種N-取代的啡噻吡單體以及含從其衍生的重複單元聚合物也是本發明的另一目的。

本發明因此涉及一 N-取代的聚啡噻吡聚合物[聚合物(P)]，包括至少一個具有以下化學式的 N-取代的啡噻吡重複單元：



其中，R'係包括至少一個選自 O、S、P 以及 N 的雜原子的拉電子基團，如以上詳細說明的。

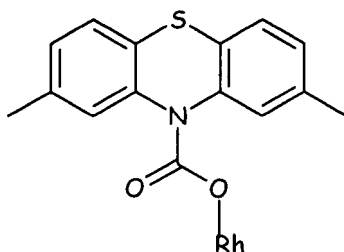
此外，本發明涉及一包括至少一個具有以下化學式的、N-取代的啡噻吡部分的一單體化合物：



其中，R'係包括至少一個選自 O、S、P 以及 N 的雜原子的拉電子基團，其中該部分另外包括至少一個較佳的是選自羧酸根基團、硫酸根基團、磺醯基醯亞胺基團、磷酸根基團的可電離的基團，其中硫酸根基團以及磺醯基醯亞胺基團係更佳的。

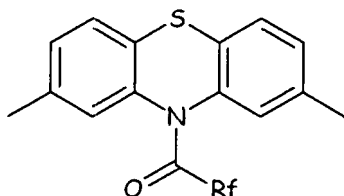
本發明的另外的目的係包括至少一個選自下組的、N-取代的啡噻吡部分的單體化合物：

(I)具有以下化學式的含尿烷的啡噻吡重複單元：



其中 R_h 係一 C₁-C₂₄ 烴基團，有可能是氟化的，可隨意地包括一或多個含在一另外的官能團中的雜原子；

(II)具有以下化學式的含醯胺的啡噻吡重複單元：



其中 Rf 係一 C₁-C₂₄ 氟化的烴基團，可隨意地包括一或多個含在一另外的官能團中的雜原子。

若任何藉由引用結合在此的專利案、專利申請案以及公開物中的揭露內容與本申請案的說明相衝突的程度至它可能使一術語不清楚，則本說明應該優先。

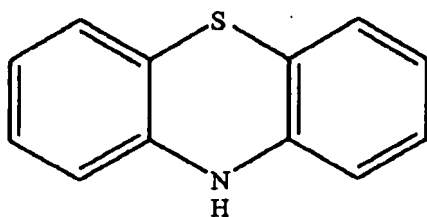
【實施方式】

現在將參考以下實例更詳細地描述本發明，該等實例的目的僅是用作說明而非限制本發明的範圍。

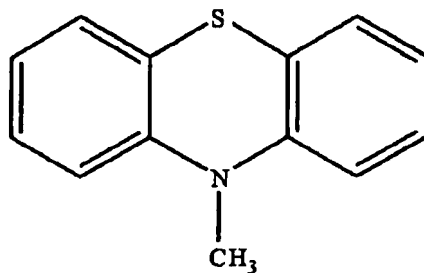
單體合成

原料

該等市售的起始化合物 (Aldrich Acros) 係啡噻吡 (I) 以及 10H-甲基啡噻吡 (II)。



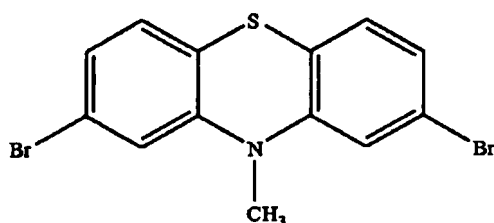
啡噻吡(I)



10H-甲基啡噻吡(II)

I) 單體的合成

對比的製備性實例 I-1) 3,3'-二溴-10H-甲基啡噻吡 A 的合成

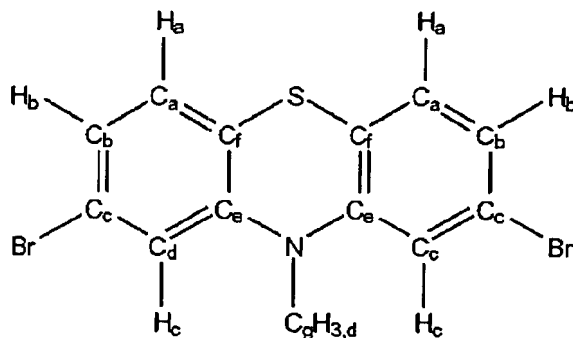


3,3'-二溴-10H-甲基啡噻吡(A)

這種化合物已經在以下的在中 J-S. Kang, J-W. Park, J-H. Lee, S-Y. Oh/*Molecular Crystals and Liquid Crystals* 462 (2007)267-276' : M. Veld/*Molecular Materials and Nanosystems* (2005)說明的程式中合成了。

向 10H-甲基啡噻吡 (2.0 g ; 9.4 mmol) 在一個 50 ml DMF 的冷溶液的中，添加三莫耳當量的 N-溴代二噻亞胺 (NBS) (3.6 g ; 60 mmol)。將該溶液保持在 5°C 到 10°C 下持續一小時，然後在室溫下持續 12 小時直至起始材料已經完全被轉化 (接著是 TLC，使用二氯甲烷/戊烷 1/5 作為洗脫液)。然後，在減壓下去除該溶劑並且在矽膠上使用二

氯甲烷/戊烷 1/5 作為洗脫液藉由層析法對該固體殘餘物進行純化，生產了 3.3 g(產率 95%)。藉由 ^1H 和 ^{13}C NMR、IR 以及元素分析來確定 A 的結構。



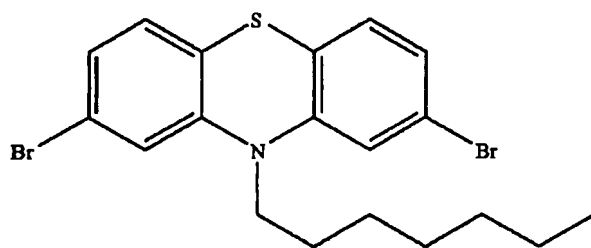
δ ^1H NMR : 3,29(H_d , s, 3H); 6,81(H_a , d, 2H, $^3J=8,7$ Hz) ; 7,29(H_c , d, 2H, $^4J=2,3$ Hz); 7,34(H_b , dd, 2H, $^3J=8,7$ Hz, $^4J=2,3$ Hz)。

δ ^{13}C NMR : 36,30(C_g , CH_3); 115,54(C_c , CBr); 117,54 (C_a , CH); 125,62(C_e , C); 130,06(C_d , CH); 131,80(C_b , CH); 145,97(C_f , C)。

IR : 2816, 3057 cm^{-1} (C-H 伸縮), 1462 cm^{-1} (C=C 伸縮, 541 cm^{-1} (C-Br 伸縮)

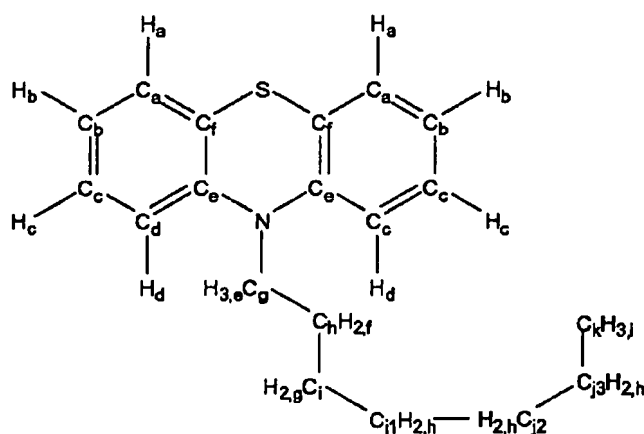
元素分析：計算值 %C=42.1；%H=2.44；%N=3.77；測得值：%C=41.87；%H=2.44；%N=3.74。

對比的製備性實例 I-1)：10H-庚基啡噻吡 B 的合成



10H-庚基啡噻吡(B)

在一個三頸燒瓶中在氬氣下，將 10.0 g 的啡噻吡 (50 mmol)、7.0 g 的 KOH (125 mmol) 溶解在 150 mL 的二甲亞砜 (DMSO) 中。然後，在室溫下逐滴加入 1-溴庚烷 (8.5 mL ; 54 mmol)。在將該混合物回流持續 24 小時之後，加入 200 mL 的 H_2O ，並且用 3 等分部分的 300 mL 二氯甲烷來萃取粗產物。將合併的有機相用 Na_2SO_4 乾燥，並且在矽膠上純化 (洗脫液：戊烷) 以便產生 B (產率 95%)。藉由 1H 和 ^{13}C NMR、IR 以及元素分析來確定 B 的結構。



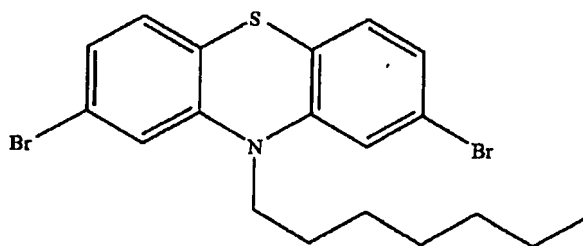
δ 1H NMR : 0.87 (H_i , t, 3 H, $^3J=6.9$ Hz et 6.8 Hz); 1.25-1.36 (H_h , m, 6 H); 1.44 (H_g , 五重峰, 2 H); 1.81 (H_f , 五重峰, 2 H); 3.84 (H_e , t, 2 H, $^3J=7.2$ Hz); 6.85-6.93 ($H_{a,c}$, m, 4 H); 7.12-7.18 ($H_{d,b}$, m, 4 H)。

δ ^{13}C NMR : 15.39(C_k , CH_3); 24.12(C_{j3} , CH_2); 28.34 (C_i , CH_2); 28.44(C_h , CH_2); 30.52(C_{j1} , CH_2); 33.39(C_{j2} , CH_2); 48.65(C_g , CH_2); 117.35(C_c , CH); 123.98(C_a , CH); 126.40(C_e , C); 128.81(C_b , CH); 128.99(C_d , CH)。

IR : 2854 和 3063 cm^{-1} (C-H 伸縮), 1455 cm^{-1} (C-C 和 C=C 伸縮), 1573 和 748 cm^{-1} (CH_2 彎曲), 1371 cm^{-1} (CH_3 彎曲)。

元素分析 : 計算值 : %C=76.7 ; %H=7.79 ; %N=4.71 ; 測得值 : %C=77.06 ; %H=7.57 ; %N=4.76 。

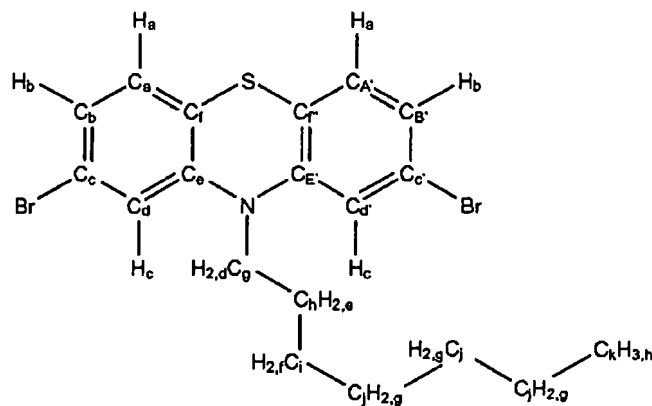
對比的製備性的實例 I-3) : DBHP(3,3'-二溴-10H-庚基啡噻吡)C 的合成



3,3'-二溴-10H-庚基啡噻吡(C)

在製備性實例 I-1)的程式之後進行了 C 的合成。向在一個 40 ml CH_2Cl_2 的 10H-庚基啡噻吡(6.0 g ; 20 mmol)中，加入三莫耳當量的 N-溴代二噻亞胺(NBS)(3.6 g ; 60 mmol)。將該混合物保持在氮氣氣氛下並且在 5°C 到 10°C 下攪拌持續一小時並且然後在室溫下攪拌 12 小時。反應之後接著是 TLC(洗脫液 = 正己烷， R_f : 0.85)直到完成 10H-庚基啡噻吡的轉化。在去除溶劑之後，將該粗產物在矽膠上使用戊烷作為洗脫液進行純化，產生了 8.23 g 的 C

，為一油產物(產率 90%)。藉由 ^1H 和 ^{13}C NMR、IR 以及元素分析來確定 C 的結構。



δ ^1H NMR : 0.98(H_h , t, 3H, $^3J=6.6$ Hz); 1.29-1.54($\text{H}_{f,g}$, m, 8H); 1.82(H_e , 五重峰, 2H); 3.80(H_d , t, 2H, $^3J=7.0$ Hz); 6.72(H_a , d, 2H, $^3J=8.6$ Hz); 7.23-7.34($\text{H}_{b,c}$, m, 4H)。

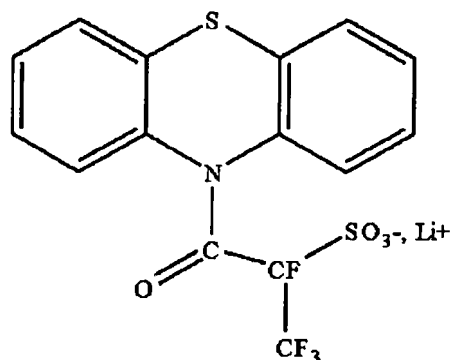
δ ^{13}C NMR : 15.35(C_k); 24.14(C_{j3}); 28.07(C_i); 28.24(C_h); 30.45(C_{j1}); 33.42(C_{j2}); 48.83(C_g); 114.94(C_c); 116.08($\text{C}_{e'}$); 119.09($\text{C}_{c'}$); 120.40($\text{C}_{a'}$); 127.97(C_e); 128.82(C_a); 130.77($\text{C}_{b'}$); 132.02(C_d); 134.48(C_b); 137.09($\text{C}_{d'}$); 138.92(C_f); 146.11($\text{C}_{f'}$)。

IR : 2850 和 2947 cm^{-1} (C-H 伸縮), 1459 cm^{-1} (C-C 和 C=C 伸縮), 1587 和 742 cm^{-1} (CH_2 彎曲), 1399 cm^{-1} (CH_3 彎曲), 548 cm^{-1} (C-Br 伸縮)。

元素分析 : 計算值 : %C=50.1, %H=4.65, %N=3.08, %Br=35.1, 測得值 : %C=50.20; %H=4.73; %N=3.02; %Br=33.91%。

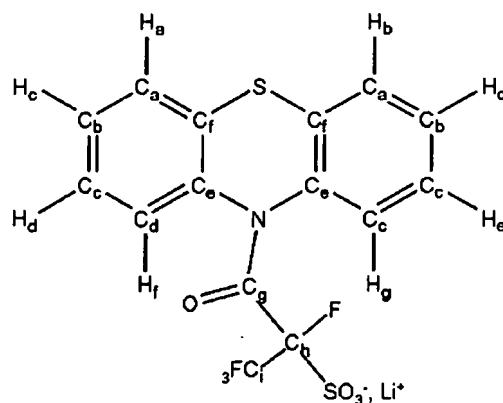
根據本發明的製備性實例 I-4) : 10H-[1,1,1,2-四氟-

3-氧丙烷-2-鋰磺酸鹽]-噻吩 D 的合成



這種合成基於類似於在 D. Benrabah, S. Sylla, J-Y. Sanchez, M. Armand/*Journal of Power Sources* 54(1995) 456-460 中說明的程式來進行。

因此，在惰性氣氛中，在 -80°C 下，將 1.1 莫耳當量的丁基鋰 (5.5 mmol) 加入到一新蒸餾的含 1.0 g 噻吩 (5.0 mmol) 的乙醚 (30 mL) 溶液中。然後，逐滴加入一前面製備的、具有化學式 $\text{FC(O)-CF(CF}_3\text{)-SO}_2\text{F}$ 的氟化的磺內酯 (0.7 mL; 5.0 mmol) 在 10 mL 的乙醚中的溶液。在一小時的攪拌之後，加入生成的深黑色的、具有三當量的 LiOH (629 mg; 15 mmol) 的混合物；在室溫下 24 小時之後，獲得了一紅色的溶液。洗後將該混合物進行濃縮 (在減壓條件下) 並過濾以便去除過量的 LiOH 。最終，將該殘餘物在矽膠上進行純化 (洗脫液：二氯甲烷/乙酸乙酯，從 2/1 一直到 2/3) 以便按 7% 的產率提供 D。然後藉由 ^1H 和 ^{13}C NMR、IR 以及元素分析來確定化合物 D 的結構。



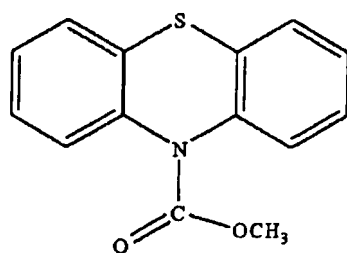
δ ^1H NMR : 7.30(H_c , dt, 2H, $^3J=7.7$ Hz, $^4J=1.1$ Hz); 7.35-7.41($\text{H}_{d,e}$, m, 2H); 7.53(H_b , dd, 1H, $^3J=7.7$ Hz, $^4J=1.4$ Hz); 7.57(H_a , dd, 1H, $^3J=7.7$ Hz, $^4J=1.4$ Hz); 7.63(H_g , dd, 1H, $^3J=8.0$ Hz, $^4J=1.2$ Hz); 8.09(H_f , dd, 1H, $^3J=7.9$ Hz, $^4J=1.2$ Hz)。

δ ^{13}C NMR : 100.99(C_n , qd, CF-CF $_3$ ^1J =244 Hz, ^2J = 29 Hz); 121.71(C_o , dq, CF $_3$ -CF ^1J =285 Hz, ^2J =29 Hz); 127.87-128.90(C_{c-j} , m, C); 134.20($\text{C}_{a, b}$, s, C); 139.03(C_l , d, C, ^4J =5.8 Hz); 139.41(C_k , s, C); 161.57(C_m , d, ^2J =19 Hz)。

$$\delta \text{ } ^{19}\text{F NMR} : -157.23(\text{FC}_n\text{-C}_0\text{F}_3, \text{ s}); -72.75(\text{F}_3\text{C}_0\text{-C}_n\text{F}, \text{ s}) .$$

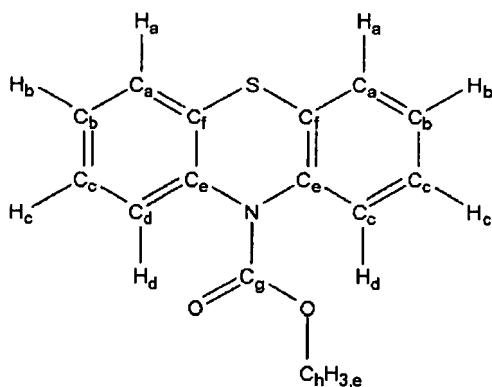
IR : 2926 和 3067 cm^{-1} (C-H 伸縮), 1461 cm^{-1} (C-C 和 C=C 伸縮), 1140 cm^{-1} (S=O 伸縮), 760 cm^{-1} (S-O 伸縮), 1673 cm^{-1} (C=O (伸縮), 957, 1008 和 1063 cm^{-1} (C-F 伸縮)。

根據本發明的製備性實例 I-5)：10H-甲基羧酸基-噻吡 E 的合成



10H-甲基羧酸基-啡噻吡(E)

將 100 mL 含甲醇的碳醯氯-啡噻吡 (1.00 g; 3.82 mmol) 溶液在回流下維持 12 小時。在冷卻之後，加入 30 mL 的水飽和的 NaHCO_3 。在去除過量的甲醇之後，用二氯甲烷 (3×30 mL) 來萃取殘餘物。在矽膠上純化合並的有機萃取物 (洗脫液 = 3 : 10 二氯甲烷 : 戊烷) 提供了 0.585 g (產率 62%) 的一產物，藉由 ^1H 和 ^{13}C NMR、IR 以及元素分析發現該產物符合化學式 E。



δ ^1H NMR : 3.73(H_e , s, 3H); 7.22(H_c , dt, 2H, $^3J=7.6$ Hz, $^4J=1.3$ Hz); 7.33(H_b , dt, 2H, $^3J=7.7$ Hz, $^4J=1.3$ Hz); 7.41(H_a , dd, 2H, $^3J=7.8$ Hz, $^4J=1.5$ Hz); 7.57(H_d , dd, 2H, $^3J=8.1$ Hz, $^4J=1.3$ Hz)。

δ ^{13}C NMR : 53.94(C_h , CH_3); 127.50(C_c , CH); 127.98 (C_a , CH); 128.07(C_b , CH); 128.35(C_d , CH); 132.81(C_e , C);

139.33(C_f , C); 154.67(C_g , C)。

IR：在 2850 與 3067 cm^{-1} (C-H 伸縮)，1465 cm^{-1} (C-C 和 C=C 伸縮)，1712 cm^{-1} (C=O 伸縮)，1227 cm^{-1} (C-C(O)-C 伸縮)之間。

元素分析 E：計算值 %C=65.4；%H=4.31；%N=5.44；測得值：%C=65.73；%H=4.26；%N=5.45。

II)在取代的啡噻吡單體上的電化學研究

在 $\text{CH}_3\text{CN}+0.1 \text{ M}$ 四丁基高氯酸銨(TBAP)溶液中進行測定。所使用的參比電極係 $\text{CH}_3\text{CN}+0.1 \text{ M}$ TBAP 中的 $\text{Ag}/\text{AgNO}_3(0.01 \text{ M})$ ，應該理解的是藉由增加 0.548 V 而將電勢轉化為 SHE 級別的，如在 V. Pavlishchuk et al., *Inorg. Chimica Acta*, 2000, 298, 97-102 中詳細說明的。該工作電極在某些情況下是鉑並且在其他情況下是玻璃碳。儘管如此，觀察到 $E^{1/2}$ 值對於工作電極的選擇沒有顯著的相關性，這樣合理地推斷出：如此測定的 $E^{1/2}$ 值實質上是獨立於用它們的測定的工作電極的。在所有的情況下，該循環伏安法(100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)在陽極區域中呈現出兩個連續的可逆的單電子氧化過程，然而檢測到沒有高達 -2.5 V 的還原峰。上表中概述了如此獲得的實驗數據。

該等 $E^{1/2}$ 值的對比使之清楚的是：當啡噻吡部分係 N-取代的、具有一含至少一個選自 O、S、N、P 的雜原子的拉電子基團的啡噻吡部分的時候，僅僅獲得了高氧化電勢的實現。實際上，更大的供體取代基(庚基，對於 C)導

致了更小的正 $E^{1/2}$ 值，而對於羰基取代的噻吩， $E^{1/2}$ 值增加一直達到大約 $1 \text{ V/Ag}^+/\text{Ag}$ 。

儘管確定了第一氧化的可逆性，但是關於第二氧化步驟的可逆性沒有獲得最後的結論。儘管如此，由於電解質的濕度，包含寄生現象的副反應可以解釋所獲得的結果。

表 1

化合物	$E^{1/2}_1$ 第一系統 (相對於 g^+/Ag 的 V)	$E(\text{mV})$	$E^{1/2}_2$ 第二系統 (相對於 Ag^+/Ag 的 V)	ΔE (mV)	$\Delta E^{1/2}(\text{mV})$
I	0.311	206	0.860	245	0.549
B	0.378	108	1.047	103	0.669
II	0.425	135	1.079	137	0.654
A	0.541	100	1.152	101	0.611
C	0.502	82	1.119	95	0.617
E	0.997	137	1.228	137	0.231
D	1.060	68	1.266	61	0.206

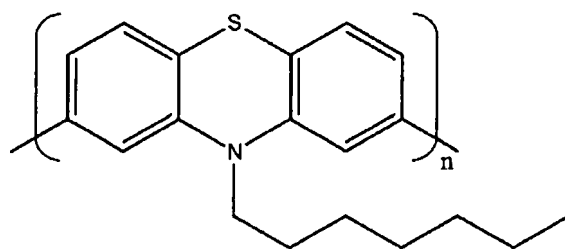
圖 1 描繪了關於化合物 II(1.7 mM)在 $\text{CH}_3\text{CN}+\text{TBAP}$ 0.1 M 溶液中在鉑電極 (5 mm) 上、在 $v=100 \text{ mV} \times \text{秒}^{-1}$ 的掃面速率下記錄的環形伏安測量法跡線。

圖 2 描繪了關於化合物 D(3.9 mM)在 $\text{CH}_3\text{CN}+\text{TBAP}$ 0.1M 溶液中在鉑電極 (5 mm) 上、在 $v=100 \text{ mV} \times \text{秒}^{-1}$ 的掃面速率下記錄的環形伏安測量法跡線。

III) 噻吩單體的聚合反應

III-1) 化合物 C 藉由 Yamamoto 偶聯以產生聚 B 聚合

物的聚合反應，作為對比：



這個反應係在激烈的無水條件中進行的；為了確保是一樣的，所有的化合物和溶劑對於液體藉由蒸餾或者對於固體在真空下來乾燥。在一燒瓶中，在惰性氣氛下，將雙(1,5-環辛二烯基)鎳⁽⁰⁾(Ni(COD)₂)(530 mg ; 2 mmol)、2,2'-聯吡啶(bpy)(312 mg ; 2 mmol)以及1,5-環辛二烯(COD)(300 μL, 2 mmol)溶解在二甲基甲醯胺(DMF)以及甲苯的混合物中。將混合物在80℃下加熱30分鐘；然後加入化合物C，並且將該反應混合物在80℃下維持另外的72小時。最後加入溴代五氟苯(相對於該單體0.1%)以猝滅該聚合反應。然後將濃縮的HCl、甲醇、以及丙酮(1/1/1體積)加入到該反應混合物中以確保該聚合物的沉澱。然後將固體殘餘物溶解在CH₂Cl₂中；然後將該溶液經Na₂SO₄乾燥；在真空下去除溶劑產生了一固體聚合物殘餘物(產率80%)，它係藉由GPC、¹H和¹³C NMR、IR以及元素分析進行表徵的。GPC分析提供約5500 g.mol⁻¹的M_w的證據。

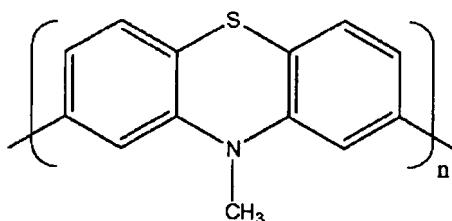
δ ¹H NMR：觀察到了該等啡噻吡部分的寬的信號。

δ ¹³C NMR：觀察到了該等啡噻吡部分的寬的信號。

IR : 2849 和 2950 cm^{-1} (C-H 伸縮), 1456 cm^{-1} (C-C 和 C=C 伸縮), 1580 和 729 cm^{-1} (CH_2 彎曲), 1377 cm^{-1} (CH_3 彎曲)。

元素分析 : 計算值 %C=77.29 ; %H=7.12 ; %N=4.74 ; 測得值 : %C=77.11 ; %H=7.21 ; %N=4.68 。

III-2) 化合物 A 藉由蘇楚基偶聯以產生聚 II 聚合物的聚合反應，作為對比：



III-2-a) 在沒有微波下的試驗

向 5 mL 新蒸餾的 DMF 中，加入 $\text{PdCl}_2(\text{II})$ 以及 (3.0 mg ; 0.017 mmol) 二苯基膦二茂鐵 (9.8 mg ; 0.017 mmol)。在 50°C 下 15 分鐘之後，獲得了一透明的橙色溶液。然後加入化合物 A (300 mg ; 0.81 mmol)、聯硼酸頻那醇 (209 mg ; 0.81 mmol) 以及三乙胺 (1.7 當量，195 mL ; 1.37 mmol)。將所生成的溶液在 100°C 下加熱 12 小時。再加入 6 mL H_2O 、469 mg 的碳酸氫鈉 (5.59 mmol) 以及 THF (15 mL)，在回流下將該混合物維持另外的 48 h。然後在真空下去除溶劑；在加入 50 mL H_2O 時，用 CH_2Cl_2 萃取殘餘物幾次。合併的有機萃取物的體積降低到 20 mL，並且加入 150 mL 的甲醇，使聚合物的能沉澱。在過濾並且用甲醇進行洗滌之後，獲得了 120 mg 的聚合物為一黑色粉末 (產率 70%)，它藉由 IR 分析進行表徵。

IR : 2800 和 3000 cm^{-1} (C-H 伸縮), 1458 cm^{-1} (C-C 和 C=C 伸縮), 以及 C-Br (在 541 cm^{-1} 下伸縮) 的衰退。

III-2-b) 在微波下的試驗。

向 10 mL 新蒸餾的甲苯中, 加入 $\text{PdCl}_2(\text{II})$ 以及 (2.1 mg; 0.012 mmol) 二苯基膦二茂鐵 (6.6 mg; 0.012 mmol)。在 50°C 下 15 分鐘之後, 獲得了一透明的橙色溶液。然後, 將 KF (77 mg; 1.32 mmol)、化合物 A (100 mg; 0.27 mmol)、聯硼酸頻那醇酯 (70 mg; 0.27 mmol)、2 mL 甲醇以及 10 mL DMF 加入到該溶液中。使該混合物經受微波處理 (130 瓦) 10 分鐘, 產生了一黑色的溶液。在冷卻之後, 藉由加入 100 mL 甲醇來沉澱聚合物。獲得了 46 mg 的一黑色聚合物 (產率 80%), 並且藉由 IR 進行分析。

IR : 該 IR 光譜呈現出與使用一沒有微波的實驗獲得的相同的特徵。

IV) 聚合物的電化學行為

本研究已經在 $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M}$ 四丁基高氯酸銨 (TBAP) 溶液中進行。所使用的參比電極係 $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M}$ TBAP 中的 $\text{Ag}/\text{AgNO}_3 (0.01 \text{ M})$ 。藉由旋塗在該電極表面上沉積聚合物。在分析之前, 將該聚合物材料溶解在有機介質 (即, THF、 CH_2Cl_2 、1,2-二氯乙烷...) 中, 並且將該混合物的一滴流延在該電極表面上並且在真空下去除溶劑。

IV-1) 聚 B 在 $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M}$ TBAP 中的電化學行為, 作為對比

圖 3 示出了用 CH_2Cl_2 溶液流延的聚 B 的薄膜在 Pt 電極 (直徑 = 5 mm) 上在 $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M}$ 四丁基高氯酸鉍 (TBAP) 溶液在 $V = 10 \text{ mV} \times \text{秒}^{-1}$ 的掃面速率下的環形伏安測量法跡線。

如圖 3 中所示，聚 B 的電化學行為基本上類似於相應的單體化合物 B 的電化學行為。該氧化還原過程被發現是可逆的 (ΔE_p 接近於 100 mV)，而 $E^{1/2}$ 值係嚴格接近於 B 的，表明了由於聚合反應的電子離域的延伸不會誘導該氧化還原中心的電化學行為的重要改變。此外，在該等氧化和還原步驟的過程中消耗的電荷與沉積在電極表面上的聚合物的量值一致。

IV-2) 聚 II 在 $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M}$ TBAP 中的電化學行為，作為對比

圖 4 顯示了用 CH_2Cl_2 溶液流延的聚 II ($3 \times 10^{-5} \text{ mol}$) 的薄膜在 Pt 電極 (直徑 = 5 mm) 上在 $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M}$ 四丁基高氯酸鉍 (TBAP) 溶液在 $V = 2 \text{ mV} \times \text{秒}^{-1}$ 的掃面速率下的環形伏安測量法跡線。

如圖 4 中所展示的，聚 II 的 CV 顯示了 $E_{1/2}$ 值與 II 的值係一致的，證實了以下論題，即，如先前對聚 B 進行觀察的，聚合物內的電子非定域化的延伸不會影響 II 的電化學行為。

【圖式簡單說明】

圖 1 和圖 2 描繪了在一鉑電極的 $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP}$ 溶液

中分別對 10H-甲基啡噻吡(化合物 II)以及 10H-[1,1,1,2-四
氟-3-氧代丙烷-2-鋰磺酸鹽]-啡噻吡(化合物 D)進行記錄的
循環伏安跡線。

圖 3 示出了在 CH_3CN +四丁基高氯酸銨(TBAP)溶液中
在一 Pt 電極上由一 CH_2Cl_2 溶液流延的 3,3'-二溴-10H-庚
基啡噻吡(化合物 C)製成的一第一聚合物(PolyB)的薄膜的
循環伏安跡線。

圖 4 示出了在 CH_3CN +TBAP 溶液中在一 Pt 電極上也
是由一 CH_2Cl_2 溶液流延的 3,3'-二溴-10H-甲基啡噻吡(化
合物 A)製成的另一聚合物(PolyB)的薄膜的循環伏安跡線
。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100141449

H61M 10/052 (2010.01)

※申請日：100 年 11 月 14 日

※IPC 分類：

10/054 (2010.01)

4/137 (2010.01)

4/60 (2006.01)

C07D 279/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

可再充電的金屬或金屬離子電池

Rechargeable metal or metal-ion cell

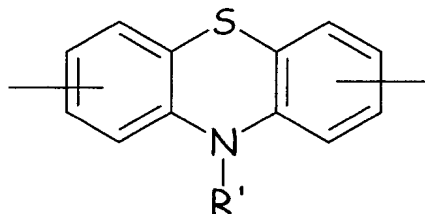
二、中文發明摘要：

本發明涉及可再充電的金屬離子電池，包括

-陽極，包括至少一種金屬；

-攜帶電荷的電解質，包括一攜帶電荷的介質以及至少一種金屬鹽；

-有機聚合物陰極，其中該陰極包括至少一種 N-取代的聚啡噻吡聚合物[聚合物(P)]，該聚合物包括至少一個具有以下化學式的 N-取代的啡噻吡重複單元：

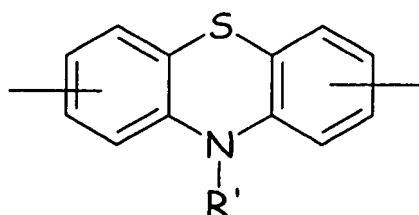


其中，R'係包括至少一個選自 O、S、P 以及 N 的雜原子的拉電子基團。

三、英文發明摘要：

The invention pertains to rechargeable metal ion cell comprising:

- an anode comprising at least one metal;
- a charge-carrying electrolyte comprising a charge carrying medium and at least one metal salt;
- an organic polymer cathode, wherein said cathode comprises at least one N-substituted polyphenothiazine polymer [polymer (P)], said polymer comprising at least one N-substituted phenothiazine recurring unit of formula:



wherein R' is an electron-withdrawing group comprising at least one heteroatom selected from O, S, P and N.

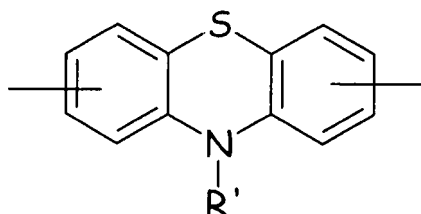
七、申請專利範圍：

1.一種可再充電的金屬或者金屬離子電池，包括：

-陽極，包括至少一種金屬；

-攜帶電荷的電解質，包括攜帶電荷的介質以及至少一種金屬鹽；

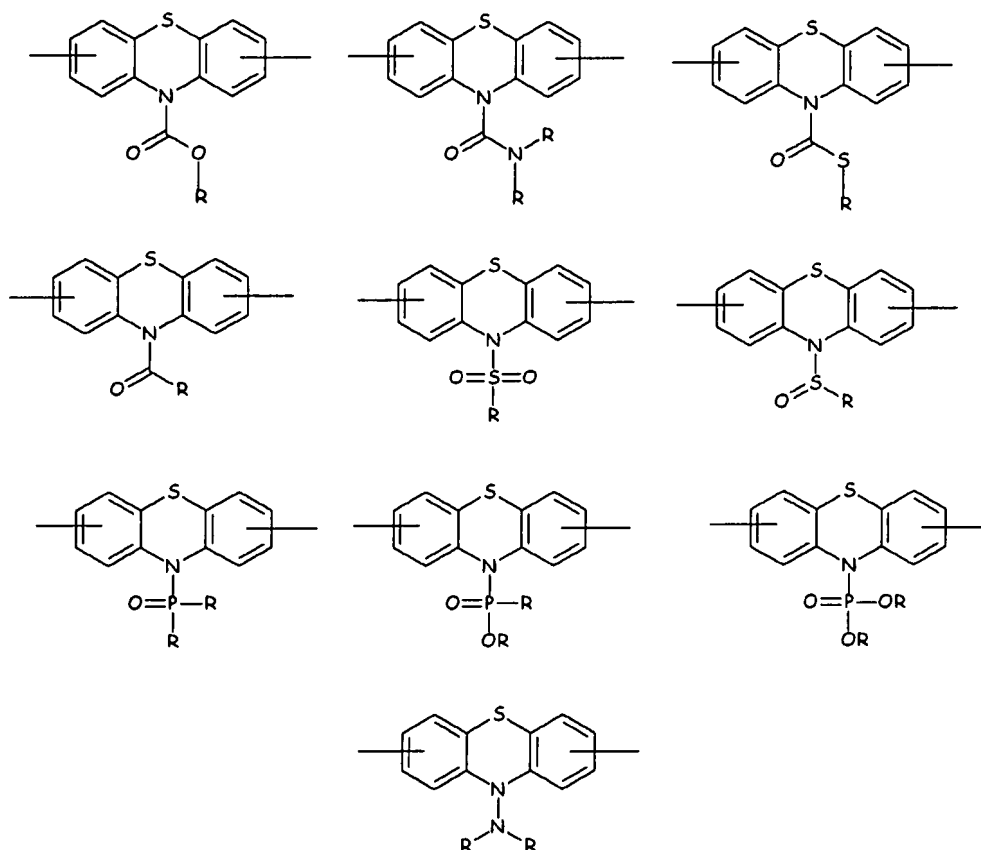
-有機聚合物陰極，其中該陰極包括至少一種 N-取代的聚啡噻吡聚合物[聚合物(P)]，該聚合物包括至少一種具有以下化學式的、N-取代的啡噻吡重複單元：



其中，R'係包括至少一個選自 O、S、P 以及 N 的雜原子的拉電子基團。

2.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中在該聚合物(P)中該 R'基團與該啡噻吡環的氮原子形成了至少一個選自以下各項組成之群組的拉電子基團：尿烷(urethane)基團、脲基團、硫尿烷基團、醯胺基團、磺醯胺基團、亞磺醯胺基團、胍基團、膦醯胺(phosphonamide)基團、膦亞胺(phosphinimide)基團、磷醯胺(phosphamide)基團。

3.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該聚合物(P)的 N-取代的啡噻吡重複單元符合以下化學式中的任一個：

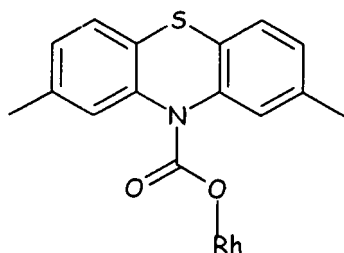


其中每個 R，彼此相同或不同，並且在每次出現時是選自 H 或者選自烴基團，有可能是氟化的，並且可隨意地包括一或多個可電離的基團。

4.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該 N-取代的噻吡啶重複單元另外包括至少一個選自羧酸根基團、磺酸根基團、磺醯基醯亞胺基團、磷酸根基團的可電離的基團，其中磺酸根基團和磺醯基醯亞胺基團係較佳的。

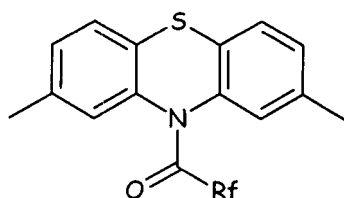
5.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中聚合物(P)包括選自以下各項組成之群組的重複單元：

(I)具有以下化學式的含尿烷的噻吡啶重複單元：



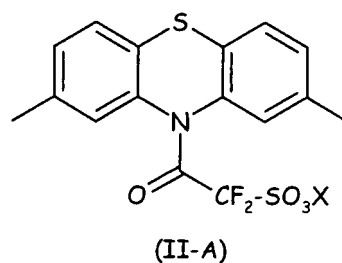
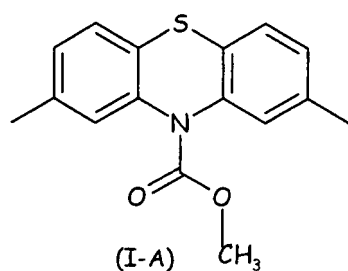
其中 Rh 係 C_1-C_{24} 烴基團，有可能是氟化的，可隨意地包括一或多個含在一另外的官能團中的雜原子；

(II)具有以下化學式的含醯胺的啡噻吡重複單元：



其中 Rf 係 C_1-C_{24} 烴基團，較佳的是被氟化的，可隨意地包括一或多個含在一另外的官能團中的雜原子。

6.如申請專利範圍第 5 項之電池，其中聚合物(P)包括具有以下化學式(I-A)和/或(II-A)的重複單元：



化學式(II-A)中的 X 係金屬，較佳的是鹼金屬，更佳的是 Li。

7.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該金屬離子電

池係鹼性或者鹼土金屬二次電池，其中該陽極包括一選自以下各項組成之群組的負極材料：

- 鹼金屬或者鹼土金屬；

- 能夠嵌入鹼金屬或鹼土金屬的石墨碳，典型地存在的形式如集結了(hosting)至少一種鹼金屬或鹼土金屬的粉末、薄片、纖維、或者球體；

- 鹼金屬或鹼土金屬合金組合物，包括矽基合金、鍺基合金；

- 鹼金屬或鹼土金屬鈦酸鹽，有利的是適合於嵌入鹼金屬或鹼土金屬而沒有引起應力。

8.如申請專利範圍第 7 項之電池，其中該鹼或鹼土金屬二次電池係鋰離子電池，其中該陽極包括一選自以下各項組成之群組的負極材料：

- 能夠嵌入鋰的石墨碳，典型地存在的形式如集結了鋰的粉末、薄片、纖維、或者球體；

- 鋰金屬；

- 鋰合金組合物；

- 鋰鈦酸鹽，總體上用化學式 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 來表示；

- 鋰矽合金，總體上被稱為具有高的 Li/Si 之比的鋰的矽化物，具體地具有化學式 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 的鋰的矽化物；

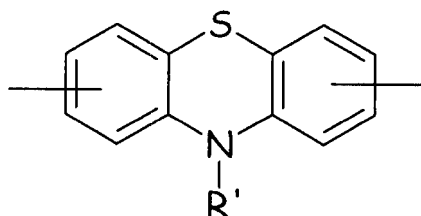
- 鋰-鍺合金，包括具有化學式 $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$ 的晶相。

9.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該攜帶電荷的介質係選自以下各項組成之群組：碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲-乙酯、碳酸丁二

酯、碳酸乙烯二酯、碳酸氟乙二酯、碳酸氟丙二酯、 γ -丁內酯、二氟乙酸甲酯、二氟乙酸乙酯、二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚(二(2-甲氧基乙基)醚)、非質子型離子液體、聚(氧乙烯)、以及它們的組合。

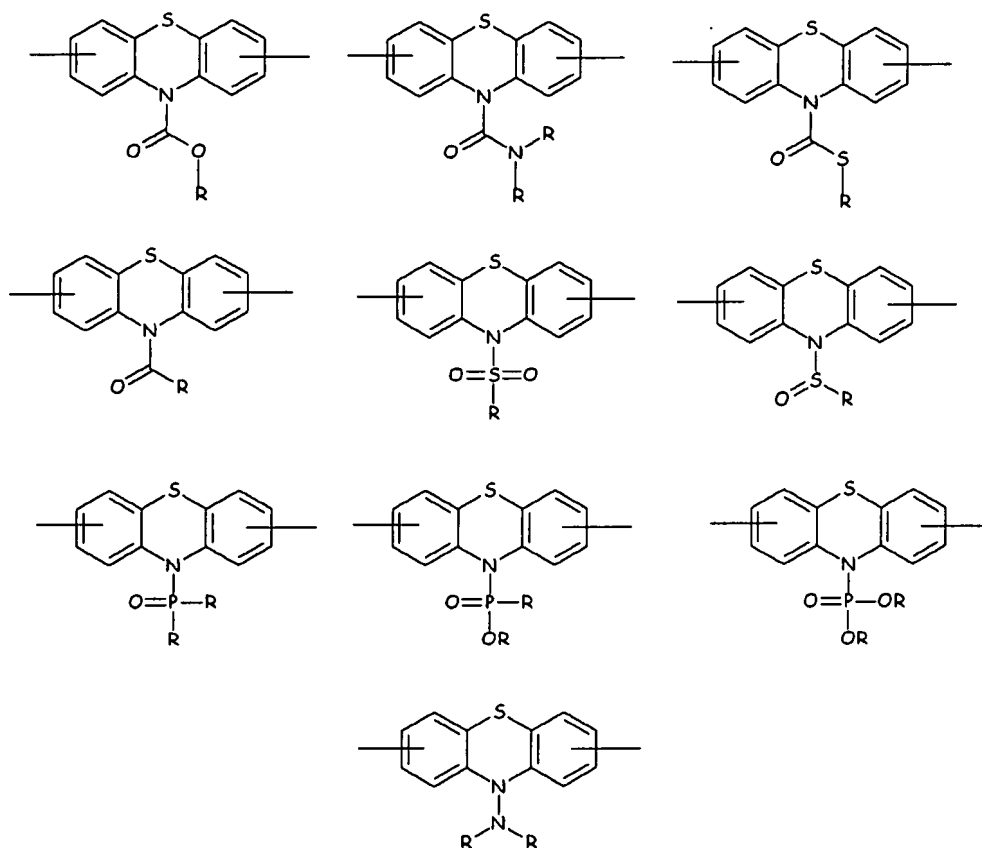
10.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中該電池係一鋰離子電池，在該電池中該金屬鹽係選自以下各項組成之群組的鋰鹽： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、二草酸硼酸鋰("LiBOB")、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{M}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{R}_F\text{SO}_2)]_n$ ，其中 R_F 係 C_2F_5 、 C_4F_9 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 以及它們的多種組合。

11.一種 N-取代的聚啡噻吡聚合物 [聚合物(P)]，包括至少一個具有以下化學式的 N-取代的啡噻吡重複單元：



其中， R' 係包括至少一個選自 O、S、P 以及 N 的雜原子的拉電子基團。

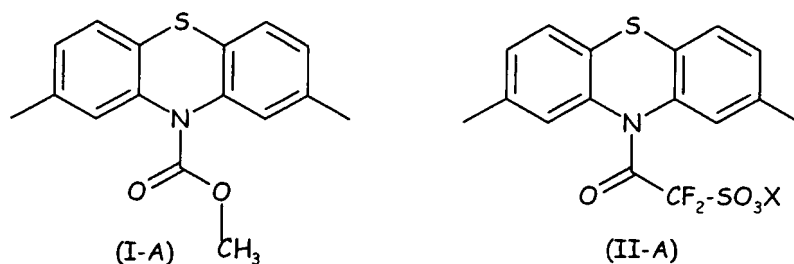
12.如申請專利範圍第 11 項之 N-取代的聚啡噻吡聚合物，其中該 N-取代的啡噻吡重複單元符合以下化學式中的任一個：



其中每個 R，彼此相同或不同，並且在每次出現時是選自 H 或者選自烴基團，有可能是氟化的，並且可隨意地包括一或多個可電離的基團。

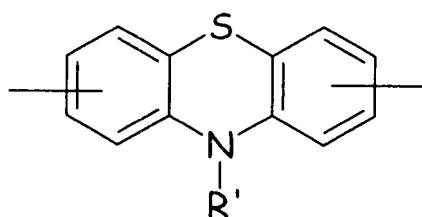
13.如申請專利範圍第 11 項之 N-取代的聚啡噻吡聚合物，其中該 N-取代的啡噻吡重複單元另外包括至少一個選自羧酸根基團、磺酸根基團、磺醯基醯亞胺基團、磷酸根基團的可電離的基團，其中磺酸根基團以及磺醯基醯亞胺基團係較佳的。

14.如申請專利範圍第 11 項之 N-取代的聚啡噻吡聚合物，其中該聚合物 (P) 包括具有以下化學式 (I-A) 和 / 或 (II-A) 的重複單元：



化學式 (II-A) 中的 X 係金屬，較佳的是鹼金屬，更佳的是 Li。

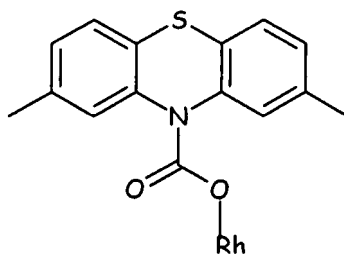
15. 一種單體化合物，包括至少一個具有以下化學式的 N-取代的啡噻吡部分：



其中，R' 係包括至少一個選自 O、S、P 以及 N 的雜原子的拉電子基團，其中該部分另外包括至少一個選自羧酸根基團、磺酸根基團、磺醯基醯亞胺基團、膦酸根基團的可電離的基團，其中磺酸根基團以及磺醯基醯亞胺基團係較佳的。

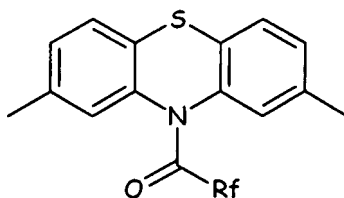
16. 一種單體化合物，包括至少一個選自下組的 N-取代的啡噻吡部分：

(I) 具有以下化學式的含尿烷的啡噻吡重複單元：



其中 Rh 係 C_1-C_{24} 烴基團，有可能是氟化的，可隨意地包括一或多個含在一另外的官能團中的雜原子；

(II) 具有以下化學式的含醯胺的啡噻吡重複單元：



其中 Rf 係 C_1-C_{24} 氟化的烴基團，可隨意地包括一或多個含在一另外的官能團中的雜原子。

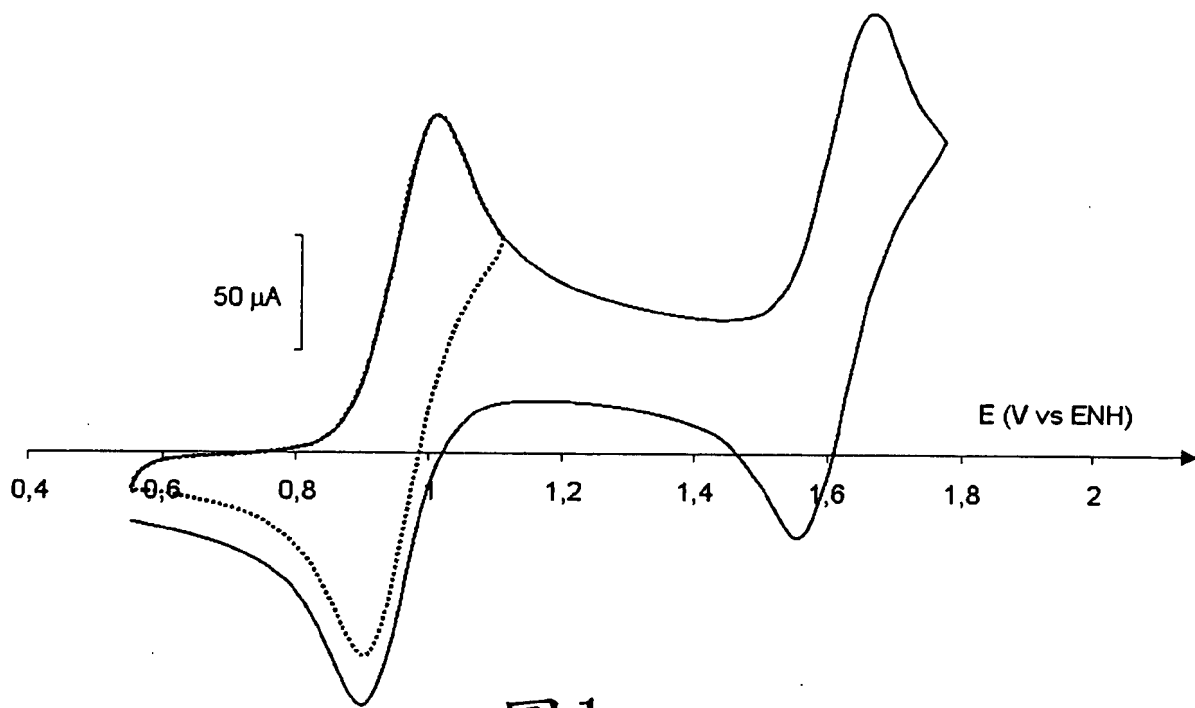


圖 1

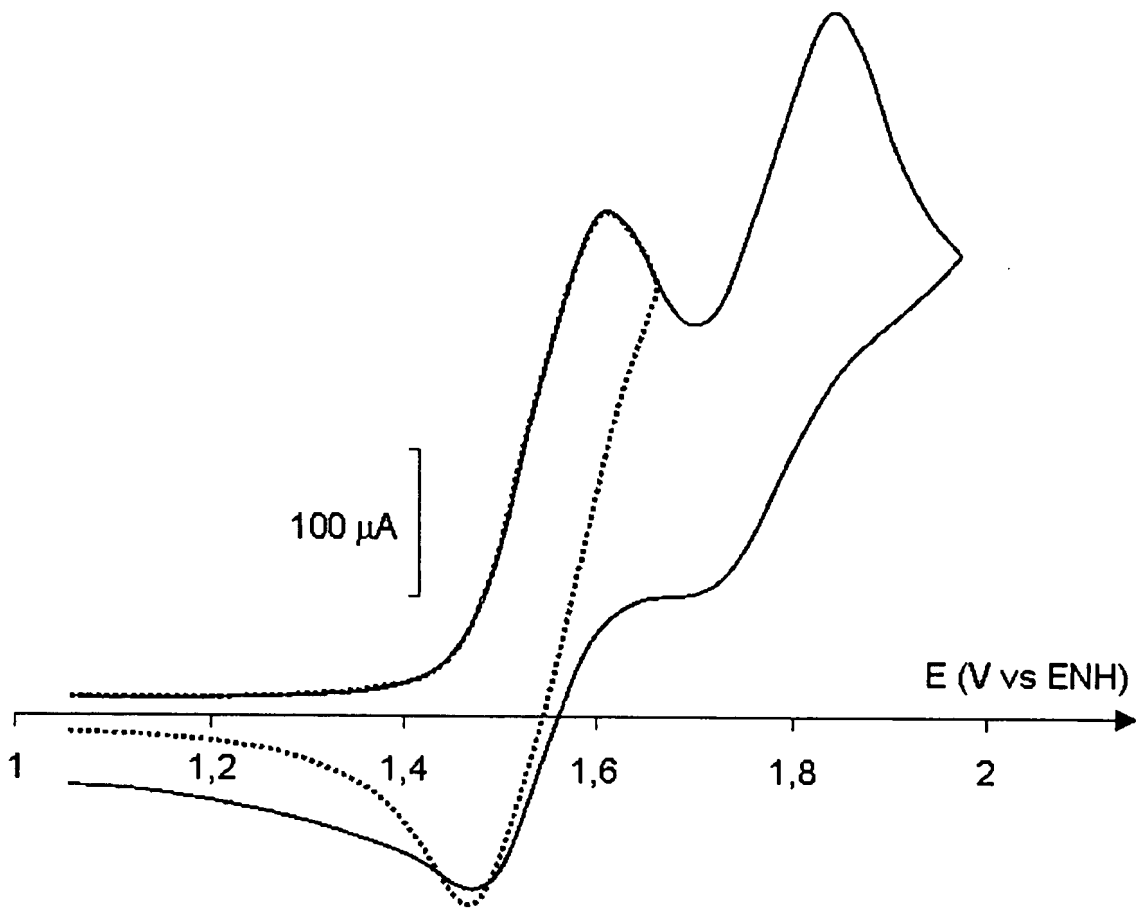


圖 2

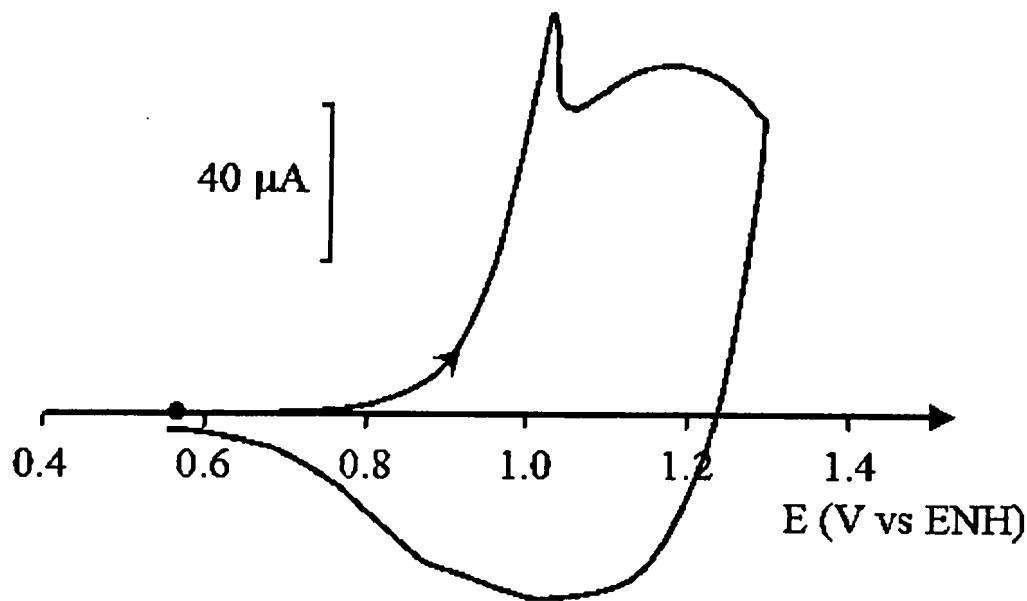


圖3

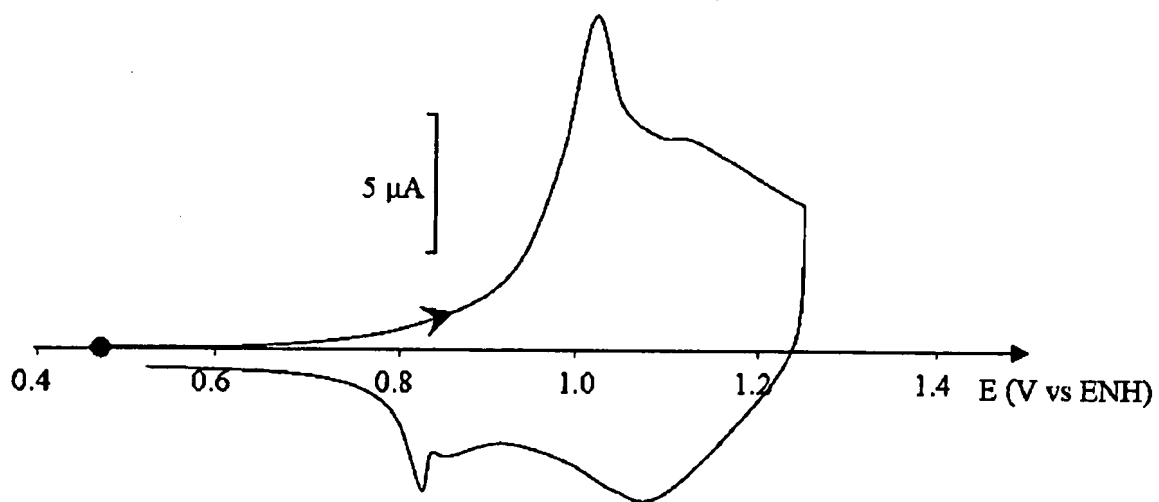


圖4

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無