



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I856942 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：107108882

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 15 日

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

(30)優先權：2017/03/17 芬蘭 20175239

(71)申請人：芬蘭商寬廣位元電池公司(芬蘭) BROADBIT BATTERIES OY (FI)
芬蘭(72)發明人：卡瓦克 安德拉斯 KOVACS, ANDRAS (FI)；阿薩雷拉 塔帕尼 ALASAARELA,
TAPANI (FI)；洛伊德 大衛 LLOYD, DAVID (FI)；布朗 大衛 BROWN, DAVID
(FI)

(74)代理人：侯德銘

(56)參考文獻：

CN 103904356A

審查人員：林偉

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 10 頁

(54)名稱

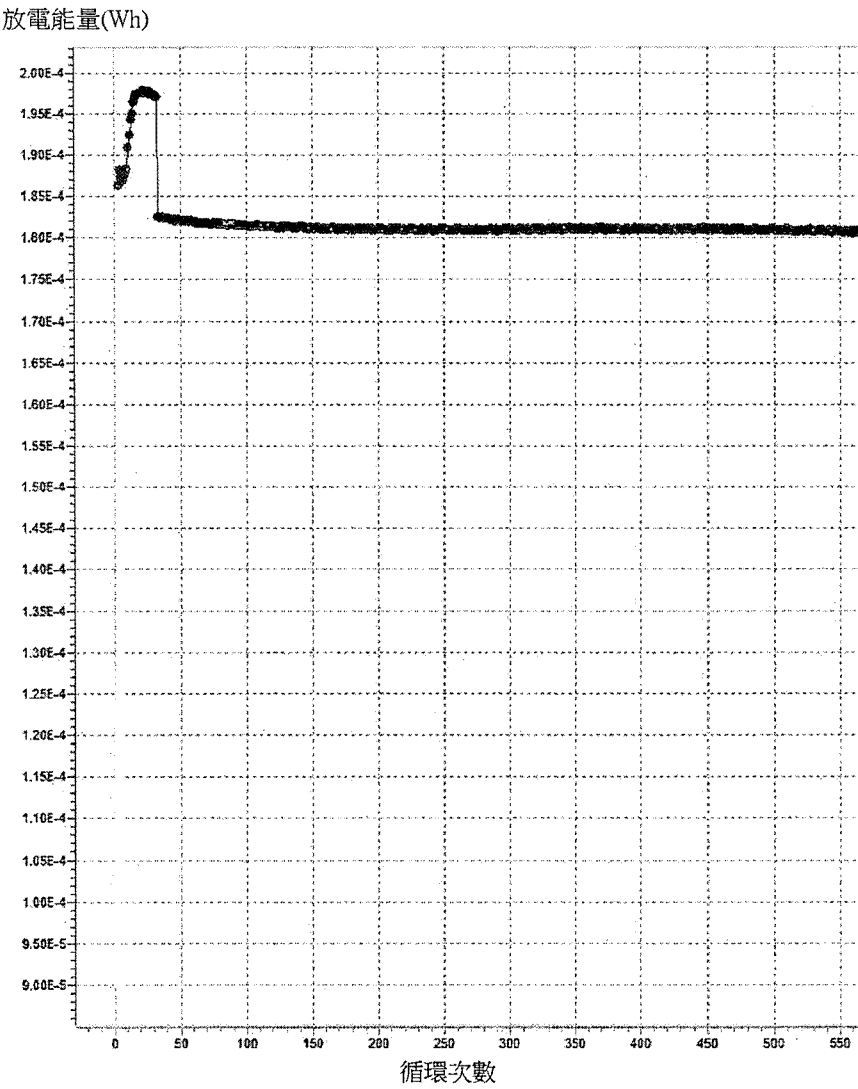
用於超級電容器及高功率電池用途的電解質

(57)摘要

本發明係關於一種電化學電池，包括：腈基溶劑基電解質(nitrile-based solvent based electrolyte)，其中，該電解質的鹽包含 NaClO_4 ，且在該電化學電池的任何充電階段，該電解質的鹽在放電狀態下具有高莫耳濃度。

The present application relates to an electrochemical cell comprising a nitrile-based solvent based electrolyte wherein, the electrolyte salt comprises NaClO_4 and, at any stage of charge of the electrochemical cell, the electrolyte salt has a high Molar concentration in the discharged state.

指定代表圖：



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於超級電容器及高功率電池用途的電解質

【英文發明名稱】

ELECTROLYTE FOR SUPERCAPACITOR AND HIGH-POWER BATTERY
USE

【中文】

本發明係關於一種電化學電池，包括：腈基溶劑基電解質(nitrile-based solvent based electrolyte)，其中，該電解質的鹽包含 NaClO_4 ，且在該電化學電池的任何充電階段，該電解質的鹽在放電狀態下具有高莫耳濃度。

【英文】

The present application relates to an electrochemical cell comprising a nitrile-based solvent based electrolyte wherein, the electrolyte salt comprises NaClO_4 and, at any stage of charge of the electrochemical cell, the electrolyte salt has a high Molar concentration in the discharged state.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於超級電容器及高功率電池用途的電解質

【英文發明名稱】

ELECTROLYTE FOR SUPERCAPACITOR AND HIGH-POWER BATTERY
USE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於可再充電的電化學電池，諸如例如高功率或快速充電的電池及超級電容器。具體而言，本發明係涉及這些電化學電池的電解質的改良。

【先前技術】

【0002】 高性能且低成本的超級電容器和快速充電的電池有利於許多應用，例如，起動器電池或快速充電的電動交通工具。

【0003】 用於超級電容器或高功率或快速充電的電池的電解質鹽通常介於1至1.5莫耳濃度範圍，其對應於目前所使用的鹽的離子導電率最大值(ionic conductivity maxima)。使用 NaClO_4 作為與乙腈溶劑(acetonitrile solvent)之可能的電解質鹽在本技術領域中以前已經知悉。然而，所有相關的公開文獻都描述使用1莫耳或更低濃度的 NaClO_4 鹽在乙腈溶劑中的電解質配方。

【0004】 隨著製造具有更高體積比電容(volumetric capacitance)的電雙層超級電容器電極的技術發展，使用高濃度超級電容器電解質是必要的，例如，參考文獻[2]公開一種使用乙腈溶劑基電解質製備體積比電容值達 170 F/cm^3 的多孔碳基超級電容器電極，這些電極具有70%的空間填充(space filling)，亦即只有30%的電極體積是用於電解質的空白空間(empty space)。根據參考文獻[2]的資料，若所有電解質都在對稱電極體積內，將這種對稱超級電容器充電至2.7V的電壓需要4莫耳初始鹽濃度。在現有的電解質配方的情況下，使用這種電容量，需要顯著過量的電解質，透過減少對這種過量電解質的需求來提升體積比電容量的新穎電解質配方對工商業是有利的。

【0005】 <參考文獻>

[1] G. Herlem et al, Journal of Solution Chemistry, Vol. 28 (1999), No. 3, Pp. 223-235

[2] Y. Tao et al, DOI: 10. 1038/srep02975

【發明內容】

【0006】 本發明揭示具有高離子導電率且具有成本效益和支持寬電壓範圍(wide voltage window)的高濃度鹽。先前已知的高濃度電解質的導電性差且昂貴。

【0007】 乙腈(Acetonitrile)常用作為超級電容器中的電解質溶劑，也可以用作為某些高功率和/或快速充電的電池的電解質溶劑，其中，電極循環電壓與其電壓範圍相容。本發明揭示乙腈溶劑基電解質的導電率、成本效益、以及與先進電極結構的相容性的顯著改善，這些改善是通過使用含有高濃度 NaClO_4 的電解質鹽作為唯一的電解質鹽或者與其他鹽（共鹽）組合，以與腈基溶劑(nitrile-based solvent)組合來實現。本發明提升超級電容器與高功率電池及其他應用的最新技術水準，實現電解質導電率、成本效益、以及與先進電極結構的相容性方面的改進。因此，本發明有利於工商業。

【圖式簡單說明】

【0008】 圖1係顯示在乙腈溶劑中使用3莫耳 NaClO_4 鹽濃度的對稱超級電容器的電容量變化；兩個電極係由多孔碳在鋁基材上製成；該超級電容器在循環過程中充電至2.7V；最初的30個循環以 0.5 mA/cm^2 的電流速率進行，後續的循環以 2 mA/cm^2 的電流速率進行。

【實施方式】

【0009】 這裡，參考附圖揭示本發明的詳細實施例。

【0010】 一電化學電池可以至少包括：一陽極、一陰極、以及至少部分位於該陽極與該陰極之間的一電解質。一電化學電池可以進一步包括在該陽極與該陽極之間的一隔板。一電化學電池可以進一步包含一個或多個電荷載體。一電化學電池可以進一步包括一殼體。電化學電池的電解質可以包含鈉基鹽。電化學電池的電解質可以包含腈基溶劑。該電解質的鈉基鹽可以是 NaClO_4 。該電化學電池可以是對稱的，在這種情況下，陽極材料和陰極材料實質上是相同的。

該電化學電池可以是不對稱的，在這種情況下，陽極材料和陰極材料基本上是不相同的。該電化學電池可以是超級電容器或電池。該電池可以是一次（一次使用）電池、或二次（可充電）電池。

【0011】 先前已經陳述 NaClO_4 電解質鹽與乙腈溶劑的離子導電率最大值發生在0.55莫耳濃度(參考文獻[1])。然而，我們驚訝地發現，與其他常用的電解質鹽相反，在乙腈溶劑中，包括 NaClO_4 鹽的電解質的離子導電率隨著高莫耳濃度而增加。經過一段時間後，當 NaClO_4 濃度過高，發現導電率降低。具體而言，發現電解質的離子導電率隨著 NaClO_4 濃度的增加而增加，且在大約3莫耳濃度，達到導電率最大值。

【0012】 在電解質鹽莫耳濃度大於1時，電解質鹽可被認為是高濃度。在莫耳濃度等於或大於1.25時，電解質鹽可被認為是高濃度。在莫耳濃度大於1.5時，電解質鹽可被認為是高濃度。在莫耳濃度等於或大於1.75時，電解質鹽可被認為是高濃度。在莫耳濃度等於或大於2時，電解質鹽可被認為是高濃度。在莫耳濃度等於或大於2.25時，電解質鹽可被認為是高濃度。在莫耳濃度等於或大於2.5時，電解質鹽可被認為是高濃度。在莫耳濃度等於或大於2.75時，電解質鹽可被認為是高濃度。在莫耳濃度等於或大於大約3時，電解質鹽可以被認為是高濃度。

【0013】 在電解質鹽莫耳濃度等於或小於1時，電解質鹽可被認為是低濃度。在莫耳濃度小於0.95時，電解質鹽可能被認為是低濃度。在莫耳濃度小於0.7時，電解質鹽可以被認為是低濃度。在莫耳濃度小於0.5時，電解質鹽可被認為是低濃度。在莫耳濃度小於0.35時，電解質鹽可被認為是低濃度。在莫耳濃度小於0.25時，電解質鹽可被認為是低濃度。在莫耳濃度小於0.2時，電解質鹽可被認為是低濃度。在莫耳濃度小於0.15時，電解質鹽可被認為是低濃度。

【0014】 電化學電池的充電狀態與放電狀態之間的電解質鹽濃度的下限可能是高濃度值。電解質莫耳濃度的上限可以是處於或接近於在電解質溶劑中的溶解度極限。電解質鹽的莫耳濃度可以在下限（高濃度）和上限（在電解質溶劑中的溶解度極限）的任何組合之間。該溶解度極限係根據存在的溶劑和鹽而變化。在此，溶解度極限是指電解質莫耳濃度超過在電解質溶劑中的溶解度極限的70%。在此，溶解度極限是指電解質莫耳濃度超過在電解質溶劑中的溶解

度極限的85%。在此，溶解度極限是指電解質莫耳濃度超過在電解質溶劑中的溶解度極限的90%。在此，溶解度極限是指電解質莫耳濃度超過在電解質溶劑中的溶解度極限的95%。在此，溶解度極限是指電解質莫耳濃度超過在電解質溶劑中的溶解度極限的98%。在此，溶解度極限是指電解質莫耳濃度超過在電解質溶劑中的溶解度極限的99%。在電化學電池是超級電容器的情況下，莫耳濃度是指在完全放電狀態或組裝狀態下的濃度，且對應於在充電/放電循環中的最高莫耳濃度。在超級電容器的情況下，在充電過程中，該莫耳濃度會降低，且在完全充電狀態（莫耳濃度不會降低到恰好為零、或電解質不再導電離子）下，甚至可能下降到大約為零。在電解電池是電池的情況下，在充電狀態與放電狀態之間，莫耳濃度基本上不會改變，且該莫耳濃度是指實質上恆定的莫耳濃度。

【0015】 前述高濃度界限、溶解度極限界限及/或範圍的任何組合都是可能的。為了避免疑惑，當電解質中存在共鹽時，如下所述，該電解質鹽濃度(或鹽濃度)是指組合的 NaClO_4 ：共鹽濃度。

【0016】 表1係顯示在沒有共鹽的系統中，電解質導電率對 NaClO_4 濃度的相關性。可以是其他溶劑，最佳為腈基溶劑。

表1：在乙腈溶劑中 NaClO_4 鹽的離子導電率作為鹽濃度的函數

NaClO_4 濃度	0.5 M	2 M	2.5 M	3 M	3.5 M
電解質導電率	31 mS/cm	35 mS/cm	36.5 mS/cm	38.5 mS/cm	35.5 mS/cm

【0017】 已經進一步發現，通過在乙腈溶劑中使用電解質鹽的混合物，在甚至更高的電解質鹽濃度下，維持相同的導電率最大值38.5 mS/cm是可行的，其中， NaClO_4 是鹽組分。作為一個示例，表2係顯示在乙腈溶劑中以4:1比例的 NaClO_4 ： NaPF_6 鹽混合物所獲得的電解質導電率。在3.5莫耳總電解質鹽濃度時，達到離子導電率最大值38.5 mS/cm。除了 NaPF_6 之外的其他含鈉的共鹽也是可能的；適合的共鹽的示例包括但不限於三氟甲磺酸鈉（ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ ，表示為NaTriflate）、或二氟(草酸)硼酸鈉（ $\text{C}_2\text{O}_4\text{BF}_2\text{Na}$ ，表示為NaDFOB）。其他比例的 NaClO_4 ：含鈉的共鹽也是可能的。 NaClO_4 ：含鈉的共鹽比例可以在0.5:1與32:1之間。 NaClO_4 ：含鈉的共鹽比例可以在1：1與16：1之間。 NaClO_4 ：含鈉的共鹽

比例可以在2:1與8:1之間，較佳為在3:1與6:1之間，且最佳為4:1。所列的NaClO₄：含鈉的共鹽比例的上限和下限的任意組合是可能的。

表2：在乙腈溶劑中以4:1比例的NaClO₄：NaPF₆鹽混合物的離子導電率作為總鹽濃度的函數

總鹽濃度	1 M	1.5 M	2 M	3 M	3.5 M
電解質導電率	31 mS/cm	34 mS/cm	34.5 mS/cm	37 mS/cm	38.5 mS/cm

【0018】 上述電解質配方能夠成本有效地生產高導電性超級電容器及/或電池電解質，其可與乙腈溶劑的全電壓範圍相容。這些電解質配方進一步可與鋁集電器基材相容，穩定的循環容量可以由圖1證實。

【0019】 在具有高體積比電容的電雙層超級電容器的循環期間，理想的電解質鹽濃度在高濃度（例如在放電狀態下3-3.5莫耳）與低濃度（例如在充電狀態下0.2-0.5莫耳）之間強烈變化。對於高體積比電容的超級電容器而言，為了極小化所需的過量電解質，從而極大化設備級能量密度，如這裡所述之使用高濃度電解質鹽變成一個重要的考量。因為這種電解質能夠在很寬的莫耳濃度範圍內傳輸> 30 mS/cm的離子電導率，該莫耳濃度範圍可能存在於充電狀態與放電狀態（例如從小於0.5莫耳濃度至大於3.5莫耳濃度）之間，因此，使用這裡所揭示的電解質配方特別有利。

【0020】 本發明的一實施例提供一種電化學電池，包括腈基溶劑基電解質(nitrile-based solvent based electrolyte)，其中，該電解質的鹽包括NaClO₄，且在該電化學電池的任何充電階段，該電解質的鹽在放電狀態下具有高莫耳濃度。

【0021】 本發明的一實施例提供一種電化學電池，包括腈基溶劑基電解質(nitrile-based solvent based electrolyte)，其中，該電解質的鹽包括NaClO₄，且該電解質的鹽在放電狀態下具有莫耳濃度大於1。

【0022】 在一個實施例中，該腈基溶劑是乙腈。

【0023】 在一個實施例中，該電解質的鹽更包含含鈉的共鹽。

【0024】 在一個實施例中，該共鹽是NaPF₆、NaTriflate、NaDFOB、或其任何組合。

【0025】 在一個實施例中，在該電化學電池的任何充電階段，該電解質的鹽處於或接近於在電解質溶劑中的溶解度極限。

【0026】 本發明的電化學電池可以用在一裝置中。本發明的一個或多個電化學電池可以用在一電池組中。

【0027】 該電池組可以包含串聯、並聯、或其任何組合的複數個個別電池。該電池及/或該電池組可以與一電池管理系統組合使用。本發明的電化學電池及/或電池組可以用於例如：一電動交通工具諸如汽車、卡車、電動自行車、重型機車、輕型機車、無人飛行載具、有人或無人飛機；一不斷電電源；一備用電源；一個人、本地或區域的電網儲存或電網穩定裝置；或一引擎啟動器電池。本發明的電化學電池和/或電池組可以用於其他裝置。

【符號說明】

【0028】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】 一種電化學電池，包括腈基溶劑基電解質，其中，該電解質的鹽包含 NaClO_4 ，且該電解質的鹽在放電狀態下具有莫耳濃度大於 1，並且：

a) 該電解質在放電狀態下的導電率大於 30 mS/cm；及

b) 在該電化學電池的任何充電階段，該電解質的鹽處於或接近於其在電解質溶劑中的溶解度極限，並且

其中，該電解質的鹽更包含含鈉的共鹽。

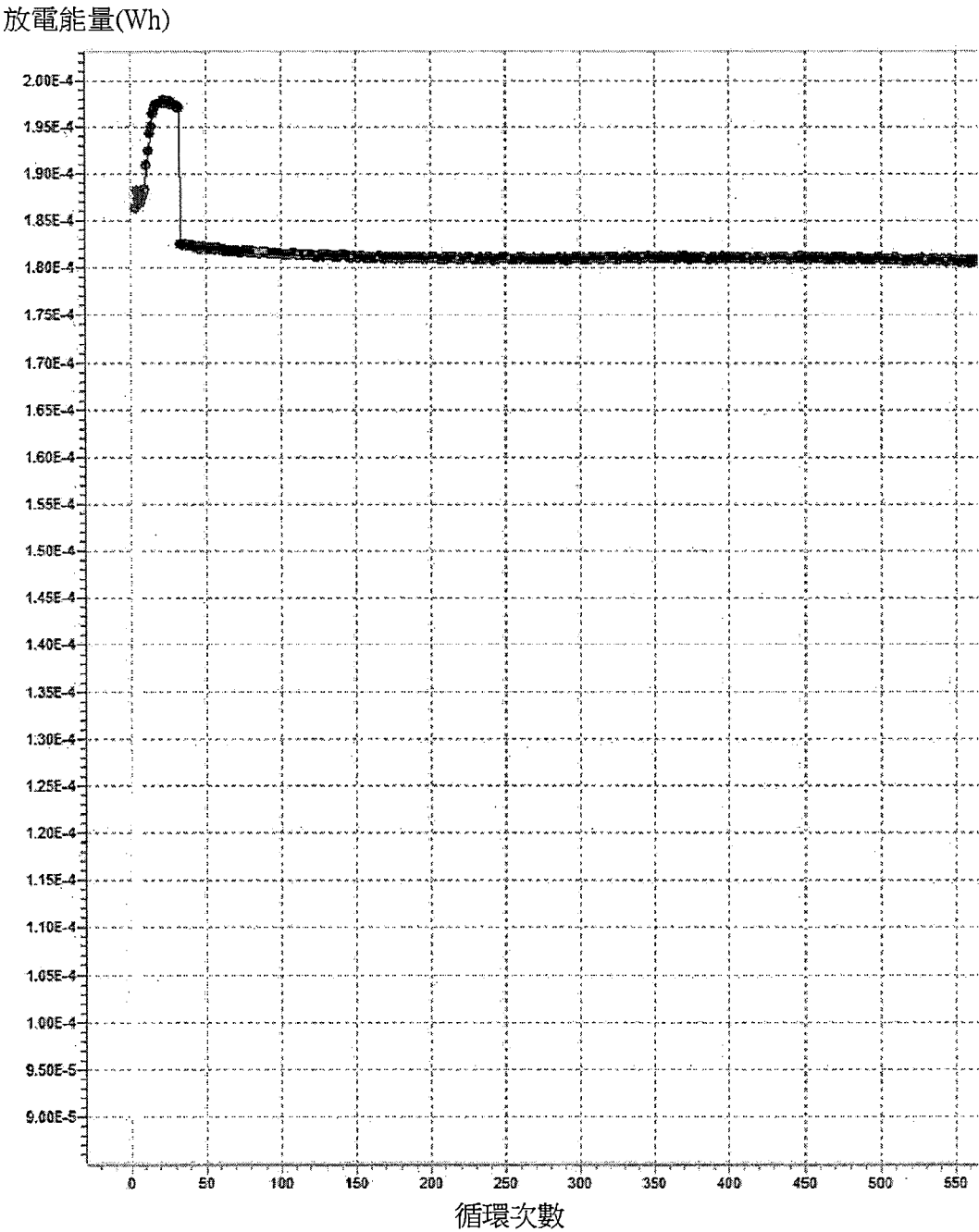
【第 2 項】 根據申請專利範圍第 1 項所述的電化學電池，其中，該腈基溶劑是乙腈。

【第 3 項】 根據申請專利範圍第 1 項所述的電化學電池，其中，該共鹽是 NaPF_6 、 NaTriflate 、 NaDFOB 、或其任何組合。

【第 4 項】 一種根據申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之電化學電池在一裝置中的用途，其中，該裝置是一電池組。

【第 5 項】 一種根據申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之電化學電池在一裝置中的用途，其中，該裝置是一電動交通工具、一不斷電電源、一備用電源、一個人、本地或區域的電網儲存或電網穩定裝置、或一引擎起動器電池。

【發明圖式】



【圖1】