

# 公告本

申請日期:

89.5.15

案號:

8910 P-269

類別:

H01M 10/40

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

474041

一、 發明名稱	中文	用於非水性電解質可再充電電池之亞硫酸酯添加劑
	英文	SULFITE ADDITIVES FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE RECHARGEABLE CELLS
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 侯根 2. 伊斯特 S. 塔克奇
	姓名 (英文)	1. HONG GAN 2. ESTHER S. TAKEUCHI
	國籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所	1. 美國紐約州東阿斯特市歐迪沙廣場22號 2. 美國紐約州東阿斯特市山拉福廣場35號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商威森格瑞巴奇公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. WILSON GREATBATCH LTD.
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國紐約州克拉倫市惠而路10,000號
	代表人 姓名 (中文)	1. 伊斯特 S. 塔克奇
代表人 姓名 (英文)	1. ESTHER S. TAKEUCHI	



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

美國 US

2000/01/24 09/490,355

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



## 五、發明說明 (1)

## 相關申請案參考

本申請案申請範圍以美國臨時申請案序列號第06/117,105號為基礎，其歸檔於1999年1月25日。

## 發明背景

本發明係關於金屬電化學電池，尤其關於可再充電鹼金屬電池。更詳細而言，本發明係關於以電解液活化之鋰離子電化學電池，該電解液具有一種取得高充電/放電容量、長循環壽命及減小第一循環不可逆容量之添加劑。根據本發明之方法，活化電解液之較佳添加劑為亞硫酸酯化合物。

鹼金屬可再充電電池一般包括碳質陽極和鋰化陰極。由於完全充電鋰離子電池中陰極材料具有高電勢( $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 對 $\text{Li}/\text{Li}^+$ 多至4.3伏)，碳質陽極材料具低電勢(石墨對 $\text{Li}/\text{Li}^+$ 為0.01伏)，電解液溶劑系統受到限制。由於碳酸酯溶劑對一般所用鋰化陰極材料具有高氧化穩定性，對碳質陽極材料具良好動力學穩定性，所以一般用於鋰離子電池電解液。為取得最佳性能(高速率能力及長循環壽命)，一般在工業蓄電池中使用含環系碳酸酯(高介電常數溶劑)及低線性碳酸酯(低黏度溶劑)之混合物之溶劑系統。據悉，以碳酸為基電解液之電池於室溫提供大於1000次充電/放電循環。

美國專利申請案序列號第09/133,799號(分配於本文，以參考之方式併於本文)提出在活化電解液中以一種有機碳酸酯溶劑之四元混合物用於鋰離子電池，該電池能夠在



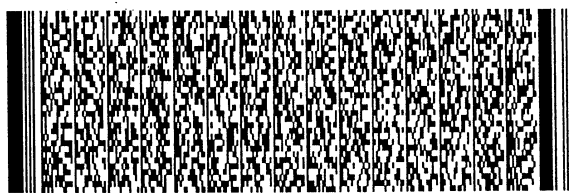
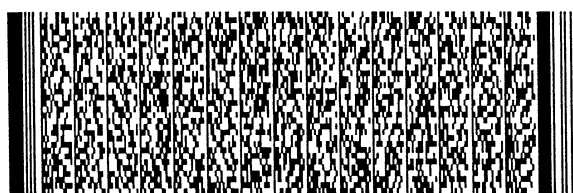
## 五、發明說明 (2)

低於 $-20^{\circ}\text{C}$ 放電，即使低至 $-40^{\circ}\text{C}$ 亦展示良好循環性能。該四元溶劑系統包括碳酸1,2-亞乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲·乙酯(EMC)及碳酸二乙酯(DEC)。

鋰離子電池設計一般依目標電池應用在一個必要改良領域至另一個領域權衡。用以上四元溶劑電解液代替一般使用的二元溶劑電解液(如 $1.0\text{M LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}=30:70$ (體積/體積)，凝固點於 $-11^{\circ}\text{C}$ )使鋰離子電池具低溫循環能力係以初始充電期間增加第一循環不可逆容量為代價得到(對於 $1.0\text{M LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC}:\text{DEC}=45:22:24.8:8.2$ 為65毫安小時/克石墨，而對於 $1.0\text{M LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}=30:70$ 為35毫安小時/克)。由於存在該第一循環不可逆容量，鋰離子電池一般受陰極限制。因為充電及放電期間穿梭於陽極和陰極間之所有鋰離子最初來自於鋰化陰極，第一循環不可逆容量愈大，隨後循環中電池容量愈低，電池效率愈低。因而，較佳減小或甚至消除鋰離子電池中第一循環不可逆容量，同時保持該電池之低溫循環能力。

根據本發明，此等目標係藉由於四元溶劑電解液中提供有機亞硫酸酯獲得。用以等電解液活化鋰離子電池與無亞硫酸酯添加劑之同樣四元溶劑電解液活化電池比較，具有較低第一循環不可逆容量。因此，包括亞硫酸酯添加劑之電池顯示比對照電池更高的隨後循環容量。本發明電池於室溫及低溫(如低至約 $-40^{\circ}\text{C}$ )之循環性與無亞硫酸酯添加劑之四元電解質活化一樣佳。

發明概述

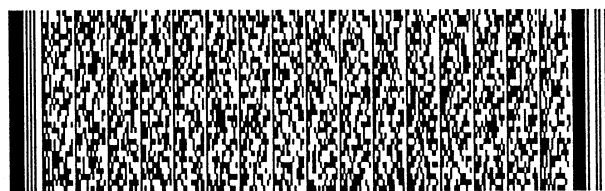
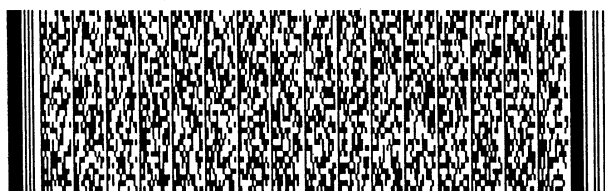


## 五、發明說明 (3)

通常我們熟悉，當對以碳陽極構造之鋰離子電池以放電條件初始施加電勢使電池充電時，由於陽極表面生成鈍化薄膜，會損失一些永久容量。該永久容量損失稱為第一循環不可逆容量。然而，該薄膜生成過程相當依賴電池充電電勢下電解液組分之反應性。該鈍化薄膜之電化學性能亦決定於該表面薄膜之化學組成。

對鹼金屬系統而言，生成表面薄膜不可避免，尤其對鋰金屬陽極和以鋰介入之碳陽極，因為鋰對有機電解液具相當低電勢及高反應性。理想表面薄膜(已知為固態-電解質中間相(SEI)應電絕緣，且能傳導離子。雖然大多數鹼金屬(特別為鋰電化學系統)滿足第一需要，但第二需要難以獲得。此等薄膜之電阻不可忽略不計，因為生成表面層使在鋰離子電池充電及放電期間產生不可接受的極化作用，在電池內建立阻抗。另一方面，如果SEI薄膜導電，由於鋰化碳電極具有低電勢，陽極表面上之電解質分解反應不會停止。

因此，電解液之組成對鹼金屬系統之放電效率具有相當影響，尤其對蓄電池之永久容量損失。例如，當用1.0M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}=30:70$  活化蓄電池時，第一循環不可逆容量接近35毫安小時/克石墨。但用1.0M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC}:\text{DEC}=45:22:24.8:8.2$  作電解液時，在同樣循環條件下，發現第一循環不可逆容量近似65毫安小時/克。另外，用碳酸1,2-亞乙酯及碳酸二甲酯之二元溶劑電解液活化鋰離子電池不能在小於約 $-11^\circ\text{C}$ 循環。先前



## 五、發明說明 (4)

所參考之專利申請案之四元溶劑電解液能夠使鋰離子電池於更低溫度循環，顯示以可接受循環效率提供較寬溫度應用。因此，非常需要在減小第一循環不可逆容量同時，保持鋰離子電池於約 $-40^{\circ}\text{C}$ 低溫操作之益處。

根據本發明之方法，該目的系由在上述四元溶劑電解液中加入亞磷酸酯添加劑取得。而且，可將本發明推廣到其它非水性有機電解液系統，如二元溶劑和三元溶劑系統及含線性或環性碳酸酯之混合物以外的電解液系統。例如，線性或環性醚或酯亦可作為電解液組分。雖然所觀察改良之準確理由尚不清楚，但可以假設在起初鋰化作用期間，亞硫酸酯添加劑與存在的電解液組分競爭反應於碳陽極表面上。因而所形成SEI薄膜比無亞硫酸酯添加劑形成之薄膜更為電絕緣，因此，經鋰化之碳電極在其它電解液組分反應下得到更佳保護。所以，得到較低第一循環不可逆容量。

藉參考以下詳述，本發明之此等及其它目的對熟諳此藝者將更加明顯。

## 較佳具體實施例詳述

根據本發明製造之電化學蓄電池包括選自元素周期表IA、IIA、或IIIB族之陽極活性材料，包括鹼金屬鋰、鈉、鉀等。較佳陽極活性材料包括鋰。

在電化學蓄電池系統中，陽極電極包括能夠引入及脫出鹼金屬(較佳為鋰)之材料。較佳碳質陽極包括任何形式能夠可逆保留鋰種類之碳，如焦炭、石墨、乙炔墨、炭黑、



## 五、發明說明 (5)

玻璃化炭黑等。石墨具相當高的保留一鋰容量，所以特佳。不考慮碳之形態，碳質材料纖維特別有益，因為纖維具有極佳機械性能，使之製造成能夠經受重復充電/放電期間退化之剛性電極。另外，碳纖維之高表面積允許快速充電/放電速率。化學蓄電池陽極所用較佳碳質材料描述於泰克齊(Takeuchi)等人的美國專利第5,443,928號，其內容分配及以參考之方式併於本文。

一般蓄電池陽極係藉混合約90至97重量%石墨與約3至10重量%黏附劑材料製造，較佳為氟樹脂粉末，如聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚伸乙基四氟乙烯(ETFE)、聚醯胺和聚亞醯胺及其混合物。該電極活化混合物係於集電器上提供，如由鑄、壓、滾軋或其它使活性混合物接觸之方法於鎳、不透鋼或銅箔或絲網上提供。

陽極元件進一步具有與陽極集電器材料相同之擴展片或導線，如鎳，且由焊接與之形成整體。並由焊接接觸至負電殼裝置中導電金屬之電池殼。另外，碳質電極可形成一些其它幾何體，如筒形、圓柱形或丸狀，以改變低表面電池設計。

蓄電池之陰極較佳包括在空氣中穩定及易於處理之鋰化材料。此類空氣一穩定鋰化陰極材料之實例包括金屬鈮、鈦、鉻、銅、鋁、鈮、鐵、鎳、鈷和錳之氧化物、硫化物、硒化物及碲化物。較佳氧化物包括 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_2$ 、 $\text{LiOoO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.92}\text{Sn}_{0.08}\text{O}_2$ 及 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 。

在製成用於加入電化學電池之電極前，鋰化活性材料較



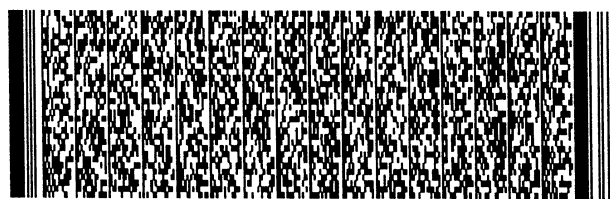
## 五、發明說明 (6)

佳與導電性添加劑混合。適用導電性添加劑包括乙炔黑、炭黑和/或石墨。當與上述活性材料混合時，亦用粉末狀金屬作為導電稀釋劑。如鎳、鋁、鈦及不銹鋼。該電極另外包括氟樹脂黏附劑，較佳為粉末狀，如PTFE、PVDF、ETFE、聚醯胺和聚亞醯胺及其混合物。

為使該蓄電池放電，陰極鋰離子係藉由施加外部產生電勢進入碳質陽極使電池再充電。施加再充電電勢用以自陰極材料引出鹼金屬離子，並通過電解液進入碳質陽極，使碳陽極飽和。所得 $Li_xC_6$ 電極可具有0.1和1.0間之x值。隨後對電池提供電勢，以正常方式放電。

另一種蓄電池結構在陽極加入電池前以活性鹼材料介入碳質材料。在此情形下，該陰極體可為固體，其包括但不限於二氧化錳、氧化釩銀、氧化釩銀銅、二硫化鈦、氧化銅、硫化銅、硫化鐵、二硫化鐵及氟化碳。但該方法受到與處理電池外鋰化碳有關問題妨礙。

本發明之蓄電池包括於陽極和陰極活性電極間提供物理分離之隔離層。該隔離層為防止極間電性短路之電絕緣材料，該隔離層材料不與陽極和陰極活性材料發生化學反應，不與電解液反應性，且不溶於電解液。而且，該分離層材料具有足夠孔隙度，以在電池電化學反應期間使電解液流動通過。該隔離層一般為片狀，且置於陽極和陰極之間。當陽極以蛇線形結構折疊，且具有多個插入陽極疊層中間之陰極板並於電池殼接收時，或者電極組成物卷成或形成圓柱形"膠輥"裝置時，即為此種事例。



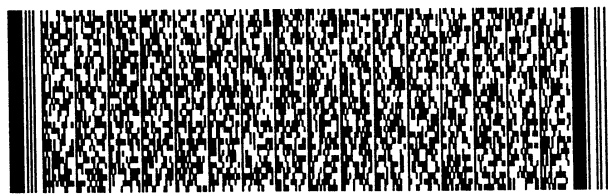
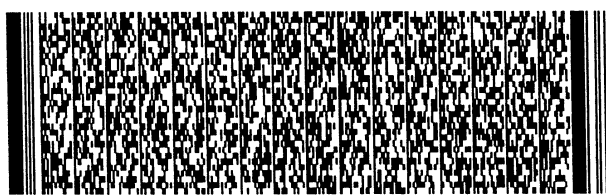


## 五、發明說明 (7)

說明性分離層材料包括織自聚伸乙基四氟乙烯和聚伸乙基氟三氟乙烯之氟聚性纖維之織物，可單獨使用或用氟聚性微孔薄膜層合。其它適用隔離層材料包括無織玻璃、聚丙烯、聚乙烯、玻璃纖維材料、陶瓷、商業上在ZITEX[化塑(Chemplast)公司]名義下獲得之聚四氟乙烯薄膜、商業上在CELGARD[塞勒尼期塑料公司(Celanese Plastic Company, Inc.)]名義下獲得之聚丙烯薄膜以及商業上在DEXIGLAS[C.H. 德斯特(Dexter), Div., 德斯特公司]名義下獲得之薄膜。

因為陰極材料之高電勢( $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  對  $\text{Li}/\text{Li}^+$  為高達4.3伏)以及陽極材料之低電勢(石墨對  $\text{Li}/\text{Li}^+$  為0.01伏)，選擇電解液溶劑系統活化鹼金屬電化學電池(特別為完全充電鋰離子電池)受到非常限制。根據本發明，適用非水性電解液由無機鹽溶於非水性溶劑組成，更佳由鹼金屬鹽溶於有機碳酸酯溶劑之四元混合物組成，該有機碳酸酯溶劑包括碳酸二烷酯(非環系)及至少一種環系碳酸酯，該碳酸二烷酯選自碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲·乙酯(EMC)、碳酸甲·丙酯(MPC)和碳酸乙·丙酯(EPC)及其混合物，環系碳酸酯選自碳酸1,2-亞丙酯(PC)、碳酸1,2-亞乙酯(EC)、碳酸1,2-亞丁酯(BC)和碳酸1,2-亞乙烯酯及其混合物。一般將有機碳酸酯用於此類電池化學所用之電解質溶劑系統，因為對陰極材料展示高氧化穩定性，對陽極材料展示良好動力學穩定性。

本發明之較佳電解液包括EC:DMC:EMC:DEC之溶劑混合



## 五、發明說明 (8)

物。各種碳酸酯溶劑所用最佳體積百分數範圍包括約10%至約50%EC、約5%至約75%DMC、約5%至約50%EMC以及約3%至約45%DEC。含該四元碳酸酯混合物之電解液顯示低於 $-50^{\circ}\text{C}$ 凝固點，以此混合物活化之鋰離子電池於室溫具良好循環性能，於低於 $-20^{\circ}\text{C}$ 溫度具良好放電和放電/充電循環性能。

用作自陽極至陰極及再返回傳輸鹼金屬離子媒介物之鋰鹽包括 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiGaCl}_4$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiO}_2\text{CCF}_3$ 、 $\text{LiSO}_3\text{F}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 和 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 及其混合物。適用鹽濃度一般介於約0.8至1.5莫拉(molar)之間。

本發明在電解液中提供至少一種有機亞硫酸酯添加劑。該亞硫酸酯添加劑具有通式 $\text{R}^1\text{OS}(=\text{O})(\text{OR}^2)$ ，其中 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 可相同或不同，且二者可為氫原子或含1至12個碳原子之有機基團，其中若 $\text{R}^2 \neq \text{H}$ ， $\text{R}^1$ 至少具有結構 $(\text{R}^3)(\text{R}^4)(\text{R}^5)\text{C}-$ ，至少 $\text{R}^3$ 為芳族取代基或不飽和有機基團或無機基團，且其中若 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 之任何保留基團為飽和有機基團，該飽和有機基團含1至11個碳原子。

用以下物質作為電解液添加劑時，將發現最大效果，其包括亞硫酸二烯丙酯、亞硫酸甲·苄酯、亞硫酸乙·苄酯、亞硫酸丙·苄酯、亞硫酸丁·苄酯、亞硫酸戊·苄酯、亞硫酸甲·烯丙酯、亞硫酸乙·烯丙酯、亞硫酸丙·烯丙酯、亞硫酸丁·烯丙酯、亞硫酸戊·烯丙酯、亞硫酸



## 五、發明說明 (9)

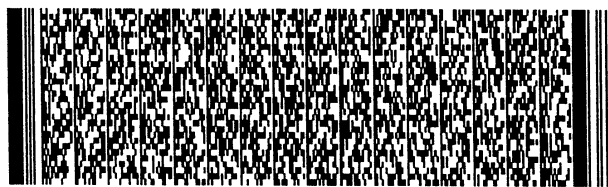
單甲酯、亞硫酸單乙酯、亞硫酸單丙酯、亞硫酸單丁酯、亞硫酸單戊酯、亞硫酸單烯丙酯、亞硫酸單苻酯和亞硫酸二苻酯及其混合物。

上述化合物僅用於示範，未用於限制。熟於此藝者將很容易認識來自上述通式範圍之亞硫酸酯化合物，該化合物將作為電解液添加劑減少電壓延遲。

雖然不願受一些特定機理約束，但可以相信，由於亞硫酸酯添加劑包含至少一個含 $C(sp^2 \text{ 或 } sp^3)-C(sp^3)$ 鍵單元之不飽和烴，且該鍵單元以 $C(sp^3)$ 碳直接連接 $-OSO_2-$ 官能團，所以很容易在氧和至少一個 $R^1$ 及 $R^2$ 之間成鍵，該亞硫酸酯中間體能夠有效與其它電解質溶劑或溶質競爭，與鋰反應並生成亞硫酸鹽(如亞硫酸鋰)，或在陽極表面生成亞硫酸酯還原產物之鋰鹽。

事實上可以相信，由於陽極表面反應平衡，亞硫酸鋰或陽極表面上亞硫酸酯(鹽)還原產物之鋰鹽提供電荷離域。該平衡使鋰離子經由鋰離子交換機制很容易自一個分子遷移至另一個分子。如此實現有益離子傳導。因此，可以相信，該有機亞硫酸酯化合物比其它亞硫酸烷酯和亞硫酸環酯(如亞硫酸1,2-亞乙酯及亞硫酸1,2-亞丙酯)更能有效與電解液中其它溶劑競爭，生成更為離子傳導及電性絕緣之薄膜。所以，應相信，碳質電極表面保護層之化學組分及可能形態將由伴隨優勢改變至電池循環性能優勢。

本文所述電池裝置較佳為"纏繞元件電池"形式。即，所製造陽極、陰極及隔離層在"膠輥"型結構或"纏繞元件電



## 五、發明說明 (10)

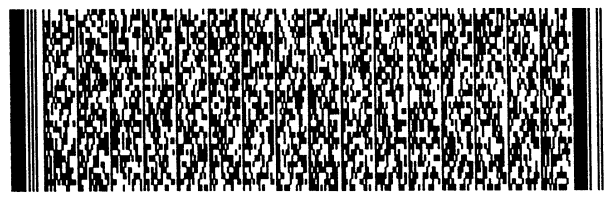
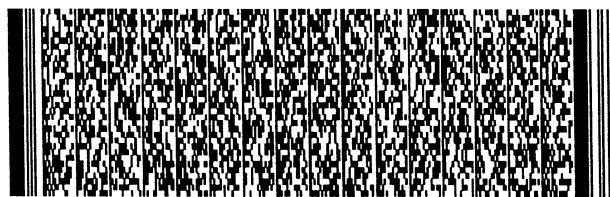
池棧"中纏繞，使陽極位於輓外，與負性殼結構中電池殼產生電性接觸。用適當上部和下部絕緣體將纏繞電池組插入適合大小尺寸之金屬殼，該金屬殼可包括不銹鋼、軟鋼、鍍鎳軟鋼、鈦或鋁材料，但不僅限於此，只要金屬材料與電池組分相容即可。

電池頭包括金屬圓盤體，該圓盤體第一孔接納玻璃-金屬封接/終端針形進料槽，第二孔用於填充電解液。所用玻璃為具多至約50重量%矽之防腐蝕類型，如CABAL 12、TA 23或FUSITE 425或FUSITE 435。正性終端針形進料槽較佳包括鈦，但鉬、鋁、鎳合金或不銹鋼亦可使用。電池頭包括與電化學電池其它組件具有相容性之元件，且能抗腐蝕。陰極引線係焊接至玻璃-金屬封接中之正性終端針，電池頭系焊接至含電極線之殼上。隨後，用包含至少一種上述亞硫酸酯添加劑之電解液填充電池，於填充孔上密閉熔接一不銹鋼球(但不限於此)，使電池密封。

以上裝配描述負性殼電池，且為本發明示範電池之較佳結構。熟諳此藝者應瞭解，本發明之示範電化學系統亦可以正性殼結構製造。

亞硫酸酯添加劑所用濃度限制較佳為約0.001莫耳/升至約0.20莫耳/升。添加劑濃度若小於約0.001莫耳/升，有益效果將不明顯。另一方面，如果添加劑濃度大於約0.20莫耳/升，由於生成較厚陽極表面薄膜及電解液電導降低，電池較高內阻之有害作用將消除添加劑之有益效果。

應瞭解、熟於此藝者可在不離開本發明申請專利範圍界



五、發明說明 (11)

定之主旨和範圍內對本發明作出各種改進。

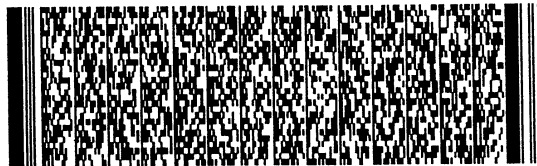
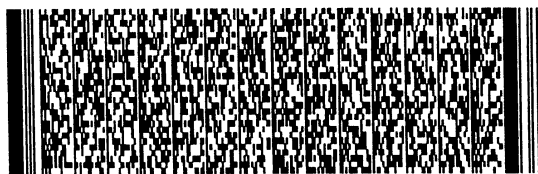


## 四、中文發明摘要 (發明之名稱：用於非水性電解質可再充電電池之亞硫酸酯添加劑)

本發明描述一種鋰離子電化學電池，其具有高充電/放電容量、長循環壽命及展示經減小之第一循環不可逆容量。其益處係藉由添加至少一種亞硫酸酯添加劑至電解液實現，該電解液包括溶於溶劑混合物之鹼金屬鹽，該溶劑混合物包括碳酸1,2-亞乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲。乙酯及碳酸二乙酯。較佳添加劑為亞硫酸烷酯化合物。

## 英文發明摘要 (發明之名稱：SULFITE ADDITIVES FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE RECHARGEABLE CELLS)

A lithium ion electrochemical cell having high charge/discharge capacity, long cycle life and exhibiting a reduced first cycle irreversible capacity, is described. The stated benefits are realized by the addition of at least one sulfite additive to an electrolyte comprising an alkali metal salt dissolved in a solvent mixture that includes ethylene carbonate, dimethyl carbonate, ethylmethyl carbonate and diethyl carbonate. The preferred additive is an alkyl sulfite compound.



## 六、申請專利範圍

1. 一種電化學電池，其包括：

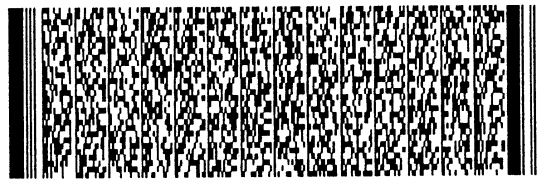
- a) 一種以鹼金屬介入之負極；
- b) 一種包括電極活性材料且以鹼金屬介入之正極；
- c) 一種活化該負極和該正極之非水性電解液；及
- d) 一種提供於電解液之亞硫酸酯添加劑。

2. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中該亞硫酸酯添加劑具有下式： $R^1OS(=O)(OR^2)$ ，該式具有至少一個含 $C(sp^2$  或  $sp^3)-C(sp^3)$  鍵單元之不飽和烴，且該鍵單元具有直接與 $-OSO_2-$ 官能團相連之 $C(sp^3)$ 碳。

3. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中在式 $R^1OS(=O)(OR^2)$ 中， $R^1$ 和 $R^2$ 可相同或不同，且二者可為氫原子或含1至12個碳原子之有機基團，且其中若 $R^2 \neq H$ ，且至少 $R^3$ 為芳族取代基或不飽和有機基團或無機基團，至少 $R^1$ 具有結構 $(R^3)(R^4)(R^5)C-$ ，且其中若 $R^4$ 和 $R^5$ 之任何保留基團為飽和有機基團時，該飽和有機基團含1至11個碳原子。

4. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中該添加劑係選自由亞硫酸二烯丙酯、亞硫酸甲·苳酯、亞硫酸乙·苳酯、亞硫酸丙·苳酯、亞硫酸丁·苳酯、亞硫酸戊·苳酯、亞硫酸甲·烯丙酯、亞硫酸乙·烯丙酯、亞硫酸丙·烯丙酯、亞硫酸丁·烯丙酯、亞硫酸戊·烯丙酯、亞硫酸單甲酯、亞硫酸單乙酯、亞硫酸單丙酯、亞硫酸單丁酯、亞硫酸單戊酯、亞硫酸單烯丙酯、亞硫酸單苳酯和亞硫酸二苳酯及其混合物組成之群。

5. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中該亞硫



## 六、申請專利範圍

酸酯添加劑係以約0.001莫耳/升(M)至約0.20莫耳/升存在。

6. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中該電解液包括四元、非水性碳酸酯溶劑混合物。

7. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中該電解液包括至少一種線性碳酸酯，其選自由碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲·乙酯、碳酸甲·丙酯和碳酸乙·丙酯及其混合物組成之群。

8. 根據申請專利範圍第7項之電化學電池，其中該電解液包括至少三種線性碳酸酯。

9. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中該電解液包括至少一種環系碳酸酯，其選自由碳酸1,2-亞乙酯、碳酸1,2-亞丙酯、碳酸1,2-亞丁酯和碳酸1,2-亞乙烯酯及其混合物組成之群。

10. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中該電解液包括碳酸1,2-亞乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲·乙酯及碳酸二乙酯。

11. 根據申請專利範圍第10項之電化學電池，其中該碳酸1,2-亞乙酯係於約10體積%至約50體積%範圍內，該碳酸二甲酯係於約5體積%至約75體積%範圍內，該碳酸甲·乙酯係於約5體積%至約50體積%範圍內，該碳酸二乙酯係於約3體積%至約45體積%範圍內。

12. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中該電解液包括鹼金屬鹽，其選自由 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、





## 六、申請專利範圍

$\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiGaCl}_4$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、  
 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、  
 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiO}_2\text{CCF}_3$ 、 $\text{LiSO}_3\text{F}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  和  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  及其混  
合物組成之群。

13. 根據申請專利範圍第12項之電化學電池，其中該鹼金屬為鋰。

14. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中該負極包括負極活性材料，其選自由焦炭、炭黑、石黑、乙炔黑、碳纖維和玻璃化碳黑及其混合物組成之群。

15. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中該負極活性材料係與氟樹脂黏附劑混合。

16. 根據申請專利範圍第1項之電化學電池，其中該正極包括正極活性材料，其選自由鈮、鈦、鉻、銅、鋁、鋇、鐵、鎳、鈷和錳及其混合之鋰氧化物、鋰硫化物、鋰化硒化物及鋰化碲化物組成之群。

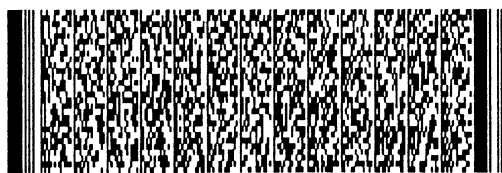
17. 根據申請專利範圍第16項之電化學電池，其中該正極活性材料係與氟化樹脂黏附劑混合。

18. 根據申請專利範圍第16項之電化學電池，其中該正極活性材料係與電導性添加劑混合，該電導性添加劑選自由乙炔黑、炭黑、石墨、鎳粉末、鋁粉末、鈦粉末和不銹鋼粉末及其混合物組成之群。

19. 一種電化學電池，其包括：

a) 一種以鋰介入之負極；

b) 一種包括電極活性材料且以鋰介入之正極；



## 六、申請專利範圍

c) 一種活化陽極和陰極之電解液，該電解液包括鹼金屬鹽，該鹼金屬鹽係溶於碳酸1,2-亞乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲·乙酯及碳酸二乙酯之四元、非水性碳酸酯溶劑混合物中；

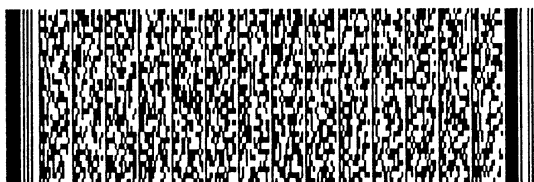
d) 一種提供於電解液之亞硫酸酯添加劑。

20. 根據申請專利範圍第19項之電化學電池，其中該亞硫酸酯添加劑具有下式： $R^1OS(=O)(OR^2)$ ，該式具有至少一個含 $C(sp^2$ 或 $sp^3)-C(sp^3)$ 鍵單元之不飽和烴，且該鍵單元具有直接與 $-OSO_2-$ 官能團相連之 $C(sp^3)$ 碳。

21. 根據申請專利範圍第19項之電化學電池，其中在式 $R^1OS(=O)(OR^2)$ 中， $R^1$ 和 $R^2$ 可相同或不同，且二者可為氫原子或含1至12個碳原子之有機基團，且其中若 $R^2 \neq H$ ，且至少 $R^3$ 為芳族取代基或不飽和有機或無機基團，至少 $R^1$ 具有結構 $(R^3)(R^4)(R^5)C-$ ，且其中若 $R^4$ 和 $R^5$ 之任何保留基團為飽和有機基團時，該飽和有機基團含1至11個碳原子。

22. 根據申請專利範圍第19項之電化學電池，其中該亞硫酸酯添加劑係選自由亞硫酸二烯丙酯、亞硫酸甲·苳酯、亞硫酸乙·苳酯、亞硫酸丙·苳酯、亞硫酸丁·苳酯、亞硫酸戊·苳酯、亞硫酸甲·烯丙酯、亞硫酸乙·烯丙酯、亞硫酸丙·烯丙酯、亞硫酸丁·烯丙酯、亞硫酸戊·烯丙酯、亞硫酸單甲酯、亞硫酸單乙酯、亞硫酸單丙酯、亞硫酸單丁酯、亞硫酸單戊酯、亞硫酸單烯丙酯、亞硫酸單苳酯和亞硫酸二苳酯及其混合物組成之群。

23. 根據申請專利範圍第19項之電化學電池，其中該碳



## 六、申請專利範圍

酸1,2-亞乙酯係於約10體積%至約50體積%範圍內，該碳酸二甲酯係於約5體積%至約75體積%範圍內，該碳酸甲·乙酯係於約5體積%至約50體積%範圍內，該碳酸二乙酯係於約3體積%至約45體積%範圍內。

24. 根據申請專利範圍第19項之電化學電池，其中該電解液包括鹼金屬鹽，其選自由 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiGaCl}_4$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiO}_2\text{CCF}_3$ 、 $\text{LiSO}_3\text{F}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 和 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 及其混合物組成之群。

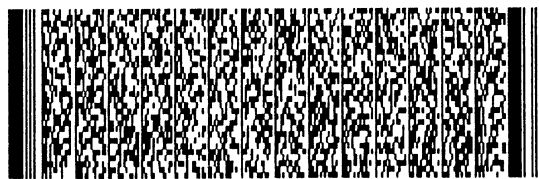
25. 一種電化學電池，其包括：

- a) 一種能夠使鋰介入之碳質材料之極極；
- b) 一種包含氧化鈷鋰之陰極；及
- c) 一種活化陽極和陰極之非水性電解液，該非水性電解液包括亞硫酸酯添加劑，以提供亞硫酸鋰或於(與電解有關)的經鋰介入之陽極表面上提供亞硫酸酸酯(鹽)還原產物之鋰鹽。

26. 一種提供電化學電池之方法，其包括以下步驟：

- a) 提供一種以鹼金屬介入之負極；
- b) 提供一種包含電極活性材料且以鹼金屬介入之正極；
- c) 用非水性電解液活化負負極和正極；及
- d) 於電解液中提供亞硫酸酯添加劑。

27. 根據申請專利範圍第26項之方法，其包括提供具式：



## 六、申請專利範圍

$R^1OS(=O)(OR^2)$  之亞硫酸酯添加劑，該式具有至少一個含  $C(sp^2 \text{ 或 } sp^3)-C(sp^3)$  鍵單元之不飽和烴，且該鍵單元具有直接與  $-OSO_2-$  官能團相連之  $C(sp^3)$  碳。

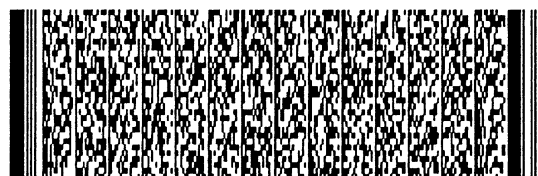
28. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中在通式  $R^1OS(=O)(OR^2)$  中， $R^1$  和  $R^2$  可相同或不同，二者可為氫原子或含1至12個碳原子之有機基團，且其中若  $R^2 \neq H$ ，且至少  $R^3$  為芳族取代基或不飽和有機或無機基團，至少  $R^1$  具有結構  $(R^3)(R^4)(R^5)C-$ ，且其中若  $R^4$  和  $R^5$  之任何保留基團為飽和有機基團時，該飽和有機基團含1至11個碳原子。

29. 根據申請專利範圍第26項之方法，其包括選擇亞硫酸酯添加劑，其選自由亞硫酸二烯丙酯、亞硫酸甲·苳酯、亞硫酸乙·苳酯、亞硫酸丙·苳酯、亞硫酸丁·苳酯、亞硫酸戊·苳酯、亞硫酸甲·烯丙酯、亞硫酸乙·烯丙酯、亞硫酸丙·烯丙酯、亞硫酸丁·烯丙酯、亞硫酸戊·烯丙酯、亞硫酸單甲酯、亞硫酸單乙酯、亞硫酸單丙酯、亞硫酸單丁酯、亞硫酸單戊酯、亞硫酸單烯丙酯、亞硫酸單苳酯和亞硫酸二苳酯及其混合物組成之群。

30. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中該亞硫酸酯添加劑係以約0.001莫耳/升至約0.20莫耳/升存在於電解液中。

31. 根據申請專利範圍第26項之方法，其包括提供包含四元、非水性碳酸酯溶解混合物之電解液。

32. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中該電解液包括至少一種線性碳酸酯，其選自由碳酸二甲酯、碳酸二乙



## 六、申請專利範圍

酯、碳酸二丙酯、碳酸甲·乙酯、碳酸甲·丙酯和碳酸乙·丙酯及其混合物組成之群。

33. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中該電解液包括至少三種線性碳酸酯。

34. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中該電解液包括至少一種環系碳酸酯，其選自由碳酸1,2-亞乙酯、碳酸1,2-亞丙酯、碳酸1,2-亞丁酯和碳酸1,2-亞乙烯酯及其混合物組成之群。

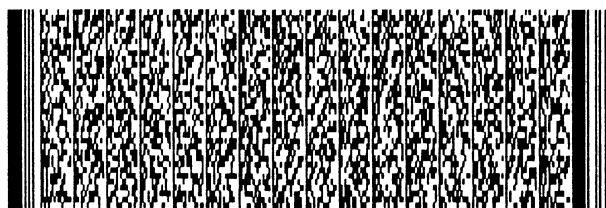
35. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中該電解液包括碳酸1,2-亞乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲·乙酯及碳酸二乙酯。

36. 根據申請專利範圍第35項之方法，其中該碳酸1,2-亞乙酯係於約10體積%至約50體積%範圍內，該碳酸二甲酯係於約5體積%至約75體積%範圍內，該碳酸甲·乙酯係於約5體積%至約50體積%範圍內，該碳酸二乙酯係於約3體積%至約45體積%範圍內。

37. 根據申請專利範圍第26項之方法，其中該電解液包括鹼金屬鹽，其選自由 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiGaCl}_4$ 、 $\text{LiNO}_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiO}_2\text{CCF}_3$ 、 $\text{LiSO}_3\text{F}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 和 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 及其混合物組成之群。

38. 根據申請專利範圍第26項之方法，其包括提供鹼金屬鋰。

39. 根據申請專利範圍第26項之方法，其包括提供正極



## 六、申請專利範圍

活性材料之正極，該正極活性材料選自由鈮、鈦、鉻、銅、鉬、鋇、鐵、鎳、鈷和錳及其混合之鋰氧化物、鋰硫化物、鋰化硒化物及鋰化碲化物組成之群。

40. 根據申請專利範圍第26項之方法，其包括提供包括負極活性之負極，該負極活性材料選自由焦炭、炭黑、石墨、乙炔黑、炭黑纖維和玻璃化炭黑及其混合物組成之群。

