



(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 I719669 B

(45) 公告日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 21 日

(21) 申請案號：108136706

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 09 日

(51) Int. Cl.：

*H01M10/0565(2010.01)**H01M10/052 (2010.01)*

(71) 申請人：國立成功大學 (中華民國) NATIONAL CHENG KUNG UNIVERSITY (TW)

臺南市東區大學路 1 號

(72) 發明人：曾宇賢 TSENG, YU-HSIEN (TW)；蘇蕙涵 SU, YI-HAN (TW)；陳昱丞 CHEN, YU-

CHENG (TW)；林宇杏 LIN, YU-SHING (TW)；曾宇呈 TSENG, YU-CHENG

(TW)；鄧熙聖 TENG, HSISHENG (TW)；侯聖澍 HOU, SHENG-SHU (TW)

(74) 代理人：劉哲郎

(56) 參考文獻：

CN 103165938B

CN 104744722A

審查人員：謝文瑜

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：3 共 13 頁

(54) 名稱

膠態電解質及其製作方法，以及鋰電池

(57) 摘要

本發明提供一種膠態電解質及其製作方法，以及鋰電池。該膠態電解質的製作方法包含步驟：添加一聚丙烯腈類及一聚醇類至一液態電解質中，以形成一混合物，其中該液態電解質包含一鋰鹽；進行一交聯反應，加熱該混合物至 70 至 80°C 之間達 4 小時以上，以形成一透明溶液；以及冷卻該透明溶液，以形成該膠態電解質。

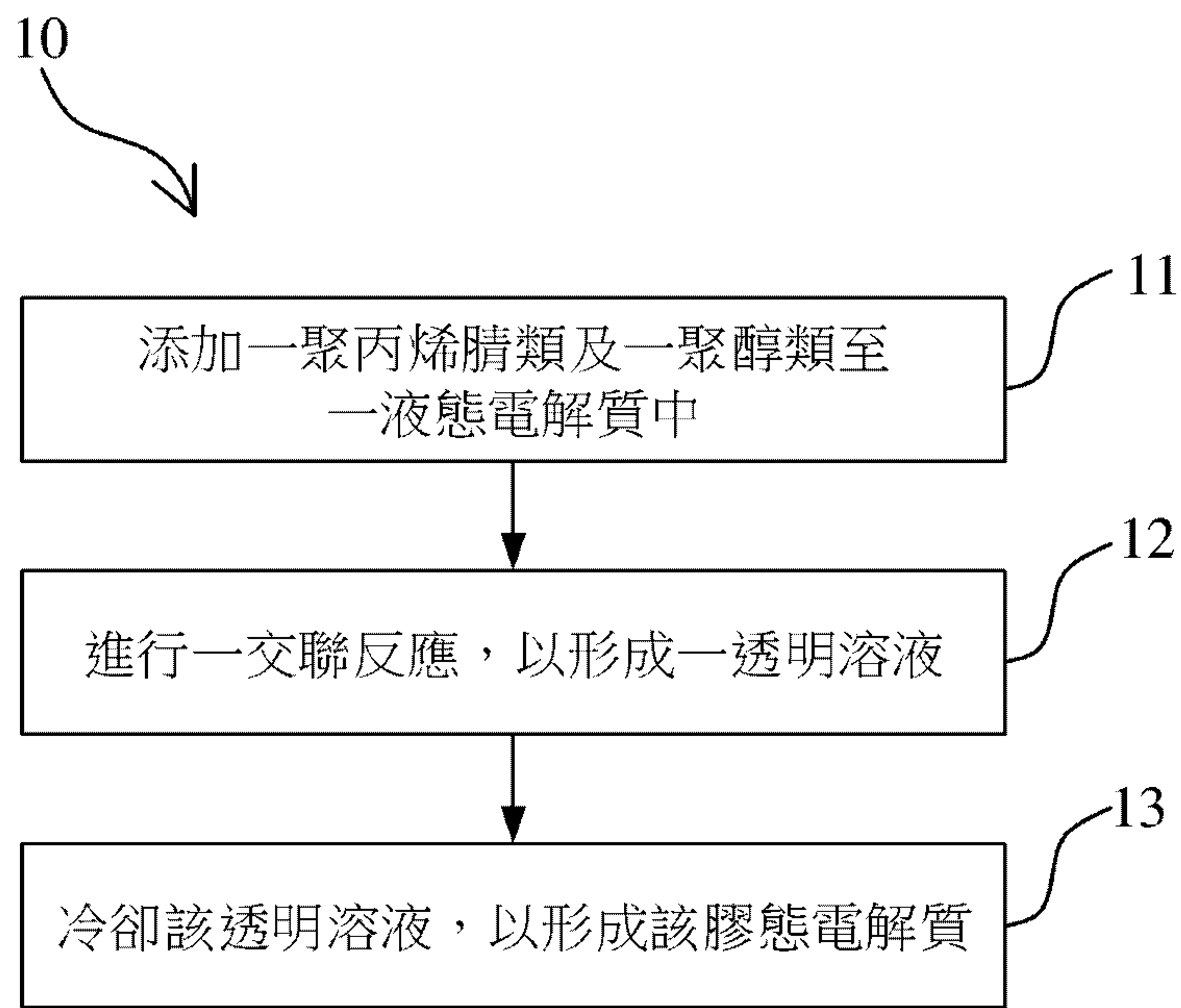
A gel-state electrolyte and a fabricating method thereof, and a lithium battery are described. The fabricating method of the gel-state electrolyte has steps of: adding a polyacrylonitriles and a polyalcohol to a liquid electrolyte to form a mixture, wherein the liquid electrolyte comprises a lithium salt; performing a crosslinking reaction by heating the mixture to between 70 and 80 °C for 4 hours, so as to form a transparent solution; and cooling the transparent solution to form the gel-state electrolyte.

指定代表圖：

符號簡單說明：

10:方法

11~13:步驟



【第 1 圖】



I719669

【發明摘要】

【中文發明名稱】 膠態電解質及其製作方法，以及鋰電池

【英文發明名稱】 GEL-STATE ELECTROLYTE AND FABRICATING

METHOD THEREOF, AND LITHIUM BATTERY

【中文】

本發明提供一種膠態電解質及其製作方法，以及鋰電池。該膠態電解質的製作方法包含步驟：添加一聚丙烯腈類及一聚醇類至一液態電解質中，以形成一混合物，其中該液態電解質包含一鋰鹽；進行一交聯反應，加熱該混合物至70至80°C之間達4小時以上，以形成一透明溶液；以及冷卻該透明溶液，以形成該膠態電解質。

【英文】

A gel-state electrolyte and a fabricating method thereof, and a lithium battery are described. The fabricating method of the gel-state electrolyte has steps of: adding a polyacrylonitriles and a polyalcohol to a liquid electrolyte to form a mixture, wherein the liquid electrolyte comprises a lithium salt; performing a crosslinking reaction by heating the mixture to between 70 and 80 °C for 4 hours, so as to form a transparent solution; and cooling the transparent solution to form the gel-state electrolyte.

【指定代表圖】 第1圖

【代表圖之符號簡單說明】

10 方法

11~13 步驟

【發明說明書】

【中文發明名稱】 膠態電解質及其製作方法，以及鋰電池

【英文發明名稱】 GEL-STATE ELECTROLYTE AND FABRICATING

METHOD THEREOF, AND LITHIUM BATTERY

【技術領域】

【0001】 本發明係關於電池領域，特別是關於一種膠態電解質及其製作方法，以及鋰電池。

【先前技術】

【0002】 已有許多對於電池領域的研究。例如，在 2019 年 9 月 1 日於電源雜誌期刊(Journal of Power Sources)發表的文章，標題為“解釋 TiO₂ 奈米填料在準固態染料敏化太陽能電池中作用的新機制(Liu et al ; A new mechanism for interpreting the effect of TiO₂ nanofillers in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells)”。或者，在 2017 年 1 月於材料化學 A 雜誌期刊(Journal of Materials Chemistry A.)發表的文章，標題為“用於染料敏化太陽能電池的高性能可印刷電解質(Liu et al ; High-performance printable electrolytes for dye-sensitized solar cells)”。

【0003】 近年來，鋰電池廣泛的應用在各種電子產品、電動汽機車或儲能裝置中。因此許多研究的焦點是放在提升鋰電池的效能、能量密度以及安全性。就安全性而言，使用於鋰電池的液態電解質往往具有漏液的風險而導致爆炸的風險。

【0004】 故，有必要提供一種膠態電解質及其製作方法，以及鋰電池，以解決習用技術所存在的問題。

【發明內容】

【0005】 本發明之一目的在於提供一種膠態電解質的製作方法，透過加入至少二種的聚合物(例如聚丙烯腈類及聚醇類)來與液態電解質的鋰鹽進行交聯反應，以形成膠態電解質，製作過程簡易。

【0006】本發明的另一目的在於提供一種膠態電解質，包含由一聚丙烯腈類、一聚醇類及一鋰鹽所形成的交聯組成物，其可作為鋰電池的電解質用途。

【0007】本發明的又一目的在於提供一種鋰電池，包含本發明的膠態電解質，其可避免液態電解質的漏液風險，並且該鋰電池具有優良的電池特性。

【0008】為達上述之目的，本發明提供一種膠態電解質的製作方法，其包含步驟：添加一聚丙烯腈類及一聚醇類至一液態電解質中，以形成一混合物，其中該液態電解質包含一鋰鹽；進行一交聯反應，加熱該混合物至 70 至 80°C 之間達 4 小時以上，以形成一透明溶液；以及冷卻該透明溶液，以形成該膠態電解質。

【0009】在本發明之一實施例中，該聚丙烯腈類選自於聚丙烯腈及其衍生物所組成的一族群。

【0010】在本發明之一實施例中，該聚丙烯腈類包含聚丙烯腈-丙烯酸甲酯。

【0011】在本發明之一實施例中，該聚醇類包含聚乙二醇。

【0012】在本發明之一實施例中，該聚丙烯腈類及該聚醇類的一重量比係介於 10:1 至 20:1。

【0013】在本發明之一實施例中，該鋰鹽包含雙三氟甲基磺醯亞胺鋰 (LITFSI)、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiSO_4 及 LiBF_4 中的至少一種。

【0014】本發明之另一目的在於提供一種膠態電解質，包含：一聚丙烯腈類、一聚醇類及一鋰鹽所形成的一交聯組成物。

【0015】本發明之又一目的在於提供一種鋰電池，包含：一正極材料、一負極材料以及一膠態電解質。該膠態電解質設於該正極材料及該負極材料之間，其中該膠態電解質包含一聚丙烯腈類、一聚醇類及一鋰鹽所形成的一交聯組成物。

【0016】在本發明之一實施例中，該正極材料包含鈷酸鋰、三元材料及磷酸鐵鋰中的至少一種。

【0017】在本發明之一實施例中，該負極材料包含：石墨、鋰鈦氧及鋰金屬中的至少一種。

【圖式簡單說明】

【0018】

第 1 圖是本發明一實施例之膠態電解質的製作方法的流程示意圖。

第 2 圖是本發明一實施例之鋰電池的分解示意圖。

第 3 圖是在室溫(25°C)下對實施例 1 的鋰電池進行充放電測試的分析示意圖。

【實施方式】

【0019】 為了讓本發明之上述及其他目的、特徵、優點能更明顯易懂，下文將特舉本發明較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下。再者，本發明所提到的方向用語，例如上、下、頂、底、前、後、左、右、內、外、側面、周圍、中央、水平、橫向、垂直、縱向、軸向、徑向、最上層或最下層等，僅是參考附加圖式的方向。因此，使用的方向用語是用以說明及理解本發明，而非用以限制本發明。

【0020】 請參照第 1 圖所示，本發明一實施例之膠態電解質的製作方法 10，主要包含下列步驟 11 至 13：添加一聚丙烯腈類及一聚醇類至一液態電解質中，以形成一混合物，其中該液態電解質包含一鋰鹽(步驟 11)；進行一交聯反應，加熱該混合物至 70 至 80°C 之間達 4 小時以上，以形成一透明溶液(步驟 12)；以及冷卻該透明溶液，以形成該膠態電解質(步驟 13)。本發明將於下文逐一詳細說明實施例之上述各步驟的實施細節及其原理。

【0021】 本發明一實施例之膠態電解質的製作方法 10 首先係步驟 11：添加一聚丙烯腈類及一聚醇類至一液態電解質中，以形成一混合物，其中該液態電解質包含一鋰鹽。在本步驟 11 中，主要是透過加入特定的聚合物種類至含有鋰鹽的液態電解質中，以使液態電解質可在後續步驟形成膠態電解質。在一實施例中，該聚丙烯腈類選自於聚丙烯腈及其衍生物所組成的一族群。在一範例中，該聚丙烯腈類包含聚丙烯腈-丙烯酸甲酯。在另一實施例中，該聚醇類包含聚乙二醇。在又一實施例中，該聚丙烯腈類及該聚醇類的一重量比係介於 10:1 至 20:1。在一範例中，該重量比可以是 11:1、12:1、13:1、14:1、15:1、16:1、17:1、18:1 或 19:1。在再一實施例中，該聚丙烯腈類與該聚醇類的總和相對於該液態電解質(即(該聚丙烯腈類+該聚醇類):該液態電解質)的重量比介於 2:100 至 5:100。在

一範例中，該重量比是 3:100 或 4:100。在一實施例中，該鋰鹽包含雙三氟甲基磺醯亞胺鋰(LITFSI)、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiSO_4 及 LiBF_4 中的至少一種。

【0022】本發明一實施例之膠態電解質的製作方法 10 接著係步驟 12：進行一交聯反應，加熱該混合物至 70 至 80°C 之間達 4 小時以上，以形成一透明溶液。在本步驟 12 中，主要是透過加熱的方式，以促進該聚丙烯腈類及該聚醇類均勻溶解於該液態電解質中，進而促進交聯反應。在一實施例中，交聯反應的加熱時間例如是 4 至 12 小時。在一範例中，加熱時間例如是 5、6、7、8、9、10 或 11 小時。

【0023】本發明一實施例之膠態電解質的製作方法 10 接著係步驟 13：冷卻該透明溶液，以形成該膠態電解質。在本步驟 13 中，例如可通過靜置空冷方式，以使該透明溶液形成膠態電解質。

【0024】這邊要說明的是，本發明實施例之膠態電解質的製作方法的至少一特點在於，至少需要加入該聚丙烯腈類與該聚醇類來與鋰鹽進行交聯反應，才能製得膠態電解質，進而避免液態電解質所產生的漏液問題。若是在僅加入該聚丙烯腈類來與鋰鹽進行交聯反應的情況下，該液態電解質無法成型為膠態。同樣的，若是在僅加入該聚醇類來與鋰鹽進行交聯反應的情況下，該液態電解質也無法成型為膠態。另外，若是一聚合物同時存在酯官能基與醇官能基，並且僅加入該聚合物與鋰鹽進行交聯反應的情況下，該液態電解質也無法成型為膠態。

【0025】本發明實施例提出一種膠態電解質，包含一聚丙烯腈類、一聚醇類及一鋰鹽所形成的一交聯組成物。在一實施例中，該膠態電解質可通過本發明實施例的膠態電解質的製作方法製得。在另一實施例中，該交聯組成物具有三維網狀的交聯結構，其中該交聯結構可破壞原本聚合物(例如聚丙烯腈類或聚醇類)的有序排列的情形，進而抑制聚合物的結晶度，同時增加聚合物之間的糾結(entanglement)程度，進而提高該膠態電解質的機械強度。換言之，該膠態電解質的交聯組成物不是共聚型聚合物(兩種以上特殊官能基的單體聚合形成)，也不是接枝型聚合物(將分子量較小的聚合物接枝於一聚合物主鏈上)。

【0026】請參照第 2 圖，本發明實施例提出一種鋰電池 20，包含：一正極材料 21 及一負極材料 22；以及一膠態電解質 23。該膠態電解質 23 設於

該正極材料 21 及該負極材料 22 之間，其中該膠態電解質 23 包含一聚丙烯腈類、一聚醇類及一鋰鹽所形成的一交聯組成物。在一實施例中，該正極材料 21 包含鈷酸鋰、三元材料及磷酸鐵鋰中的至少一種。在另一實施例中，該負極材料 22 包含石墨、鋰鈦氧及鋰金屬中的至少一種。在又一實施例中，該膠態電解質 23 可通過本發明實施例的膠態電解質的製作方法製得。在再一實施例中，該膠態電解質 23 可以是本發明實施例的膠態電解質。

【0027】 在一實施例中，該鋰電池 20 的具體結構可更包含一簧片 24 與一錫片 25，例如該鋰電池 20 中的各個構件依序組裝排列為上殼體 26、該簧片 24、該錫片 25、該負極材料 22、該膠態電解質 23、該正極材料 21 及下殼體 27。

【0028】 以下提出一實施例及數個比較例以說明本發明實施例的膠態電解質的製作方法確實可製得膠態電解質，並且具有該膠態電解質的鋰電池具有優良的電池特性。

【0029】 實施例 1

【0030】 添加 0.057 克聚丙烯腈-丙烯酸甲酯及 0.003 克聚乙二醇至 2 克的液態電解質中以形成一混合物，其中聚丙烯腈-丙烯酸甲酯的腈基(cyano group； $C\equiv N$)與丙烯酸甲酯基(methyl acrylate group； $C(=O)OCH_3$)的重量比約為 94:6。該液態電解質是在體積比為 1:1 的碳酸乙烯酯(EC)及碳酸二甲酯(DMC)中加入 1M 的 $LiPF_6$ 。接著，加熱該混合物至 70 至 80°C 之間達 4 小時以上，以形成一透明溶液。然後，於室溫下靜置以冷卻該透明溶液，以形成實施例 1 之電解質。

【0031】 比較例 1 至 3

【0032】 比較例 1 至 3 的製作方式大致相同於實施例 1，惟其不同之處在於，加入液態電解質中的物質種類不一致，請參照表一。

【0033】 表一

	添加物	是否形成膠態電解質
實施例 1	聚丙烯腈-丙烯酸甲酯及聚乙二醇(共 0.06 克)	是
比較例 1	聚丙烯腈-丙烯酸甲酯(0.06 克)	否，呈液態
比較例 2	聚乙二醇(0.06 克)	否，呈液態
比較例 3	丙烯腈主體及乙二醇副體的高分子共聚物(0.06	否，呈液態

	克)	
--	----	--

【0034】由上表一可知，需要一併加入該聚丙烯腈類與該聚醇類來與鋰鹽進行交聯反應，才能製得膠態電解質。

【0035】接著，把實施例 1 的膠態電解質搭配磷酸鋰鐵正極與鋰金屬負極以形成一鋰電池，並且在室溫(約 25°C)下對該鋰電池進行充放電測試，所得結果如第 3 圖所示。從第 3 圖可知，在 0.1C-rate 的放電速率下，該鋰電池的電容量約為 167 mAh/g。在 17 C-rate 的放電速率下，該鋰電池的電容量約為 10 mAh/g。該鋰電池的電池特性符合或優於商用鋰電池的標準。

【0036】雖然本發明已以較佳實施例揭露，然其並非用以限制本發明，任何熟習此項技藝之人士，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種更動與修飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0037】

10	方法
11~13	步驟
20	鋰電池
21	正極材料
22	負極材料
23	膠態電解質
24	簧片
25	錫片
26	上殼體
27	下殼體

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種膠態電解質的製作方法，其包含步驟：

添加一聚丙烯腈類及一聚醇類至一液態電解質中，以形成一混合物，其中該液態電解質包含一鋰鹽，其中該聚丙烯腈類及該聚醇類的一重量比係介於10:1至20:1，該聚丙烯腈類與該聚醇類的總和相對於該液態電解質的重量比介於2:100至5:100；

進行一交聯反應，加熱該混合物至70至80°C之間達4小時以上，以形成一透明溶液；以及

冷卻該透明溶液，以形成該膠態電解質。

【第2項】 如請求項1所述的膠態電解質的製作方法，其中該聚丙烯腈類選自於聚丙烯腈及其衍生物所組成的一族群。

【第3項】 如請求項1所述的膠態電解質的製作方法，其中該聚丙烯腈類包含聚丙烯腈-丙烯酸甲酯。

【第4項】 如請求項1所述的膠態電解質的製作方法，其中該聚醇類包含聚乙二醇。

【第5項】 如請求項1所述的膠態電解質的製作方法，其中該鋰鹽包含雙三氟甲基磺醯亞胺鋰(LITFSI)、LiPF₆、LiClO₄、LiSO₄及LiBF₄中的至少一種。

【第6項】 一種膠態電解質，包含：一聚丙烯腈類、一聚醇類及一液態電解質的一鋰鹽所形成的一交聯組成物，其中該聚丙烯腈類及該聚醇類的一重量比係介於10:1至20:1，該聚丙烯腈類與該聚醇類的總和相對於該液態電解質的重量比介於2:100至5:100。

【第7項】 一種鋰電池，包含：

一正極材料及一負極材料；以及

一膠態電解質，設於該正極材料及該負極材料之間，其中該膠態電解

質包含一聚丙烯腈類、一聚醇類及一液態電解質的一鋰鹽所形成的一交聯

組成物，其中該聚丙烯腈類及該聚醇類的一重量比係介於10:1至20:1，該聚

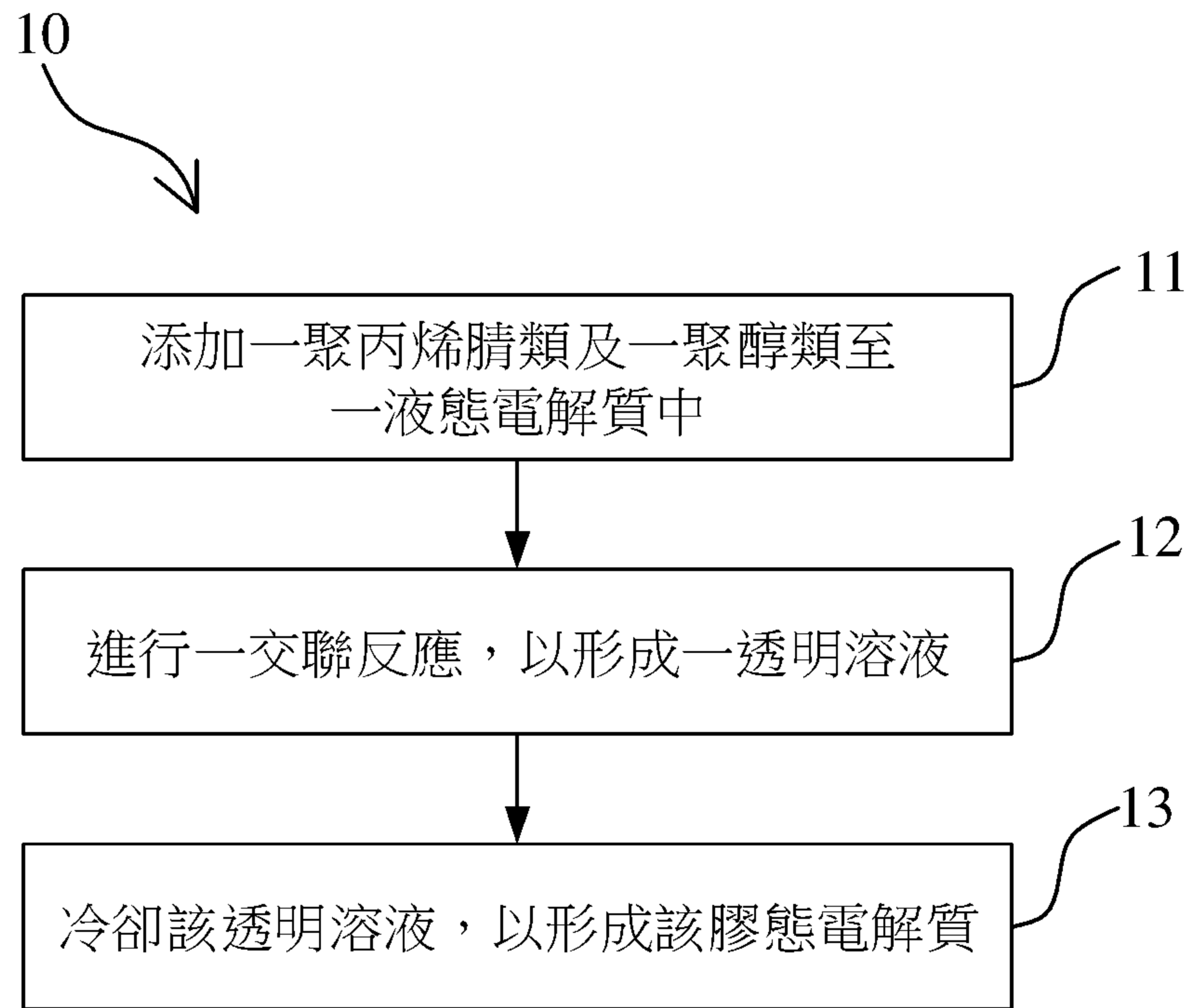
丙烯腈類與該聚醇類的總和相對於該液態電解質的重量比介於2:100至

5:100。

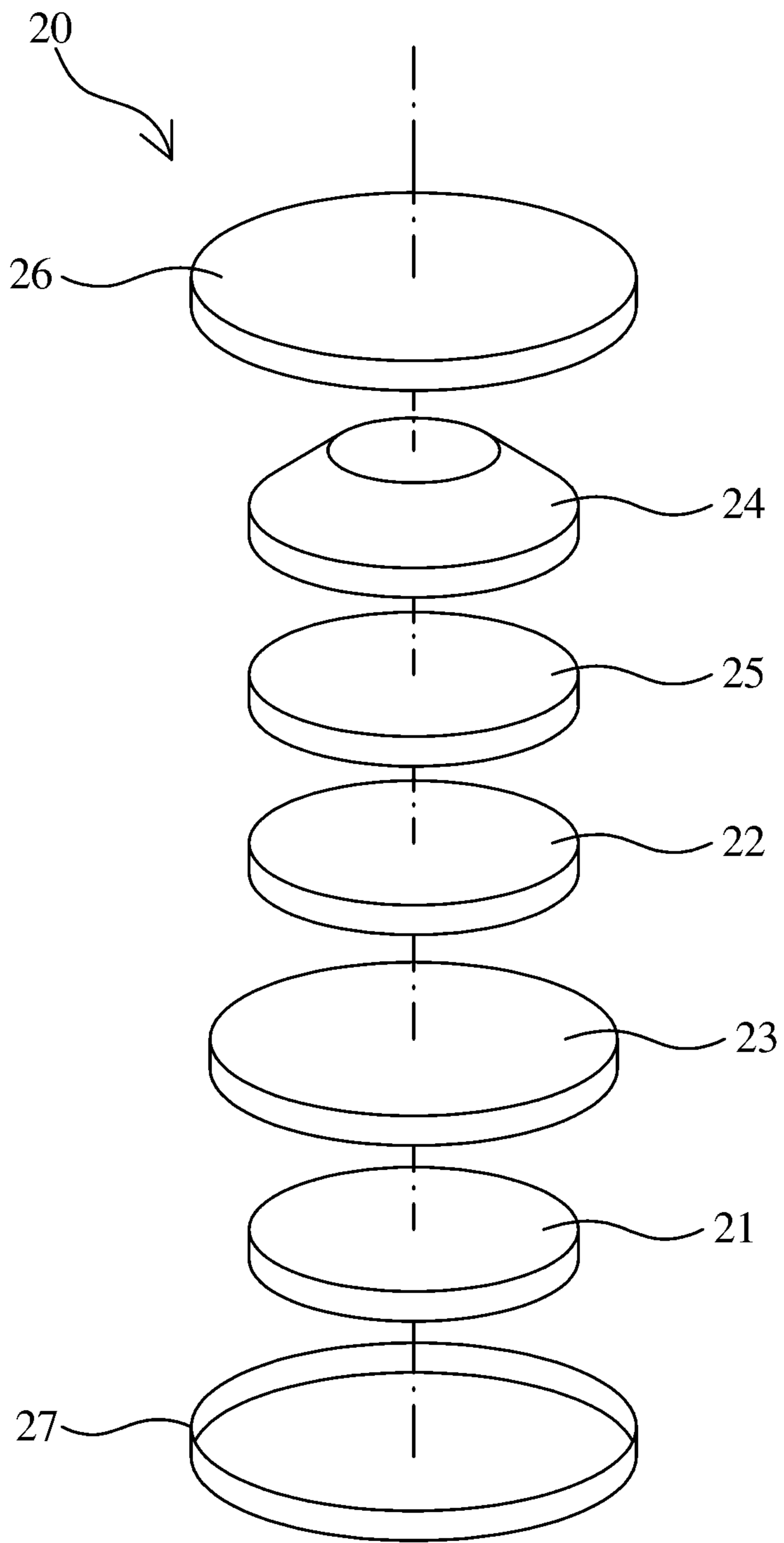
【第8項】 如請求項7所述的鋰電池，其中該正極材料包含鈷酸鋰、三元材料及磷酸鐵鋰中的至少一種。

【第9項】 如請求項7所述的鋰電池，其中該負極材料包含石墨、鋰鈦氧及鋰金屬中的至少一種。

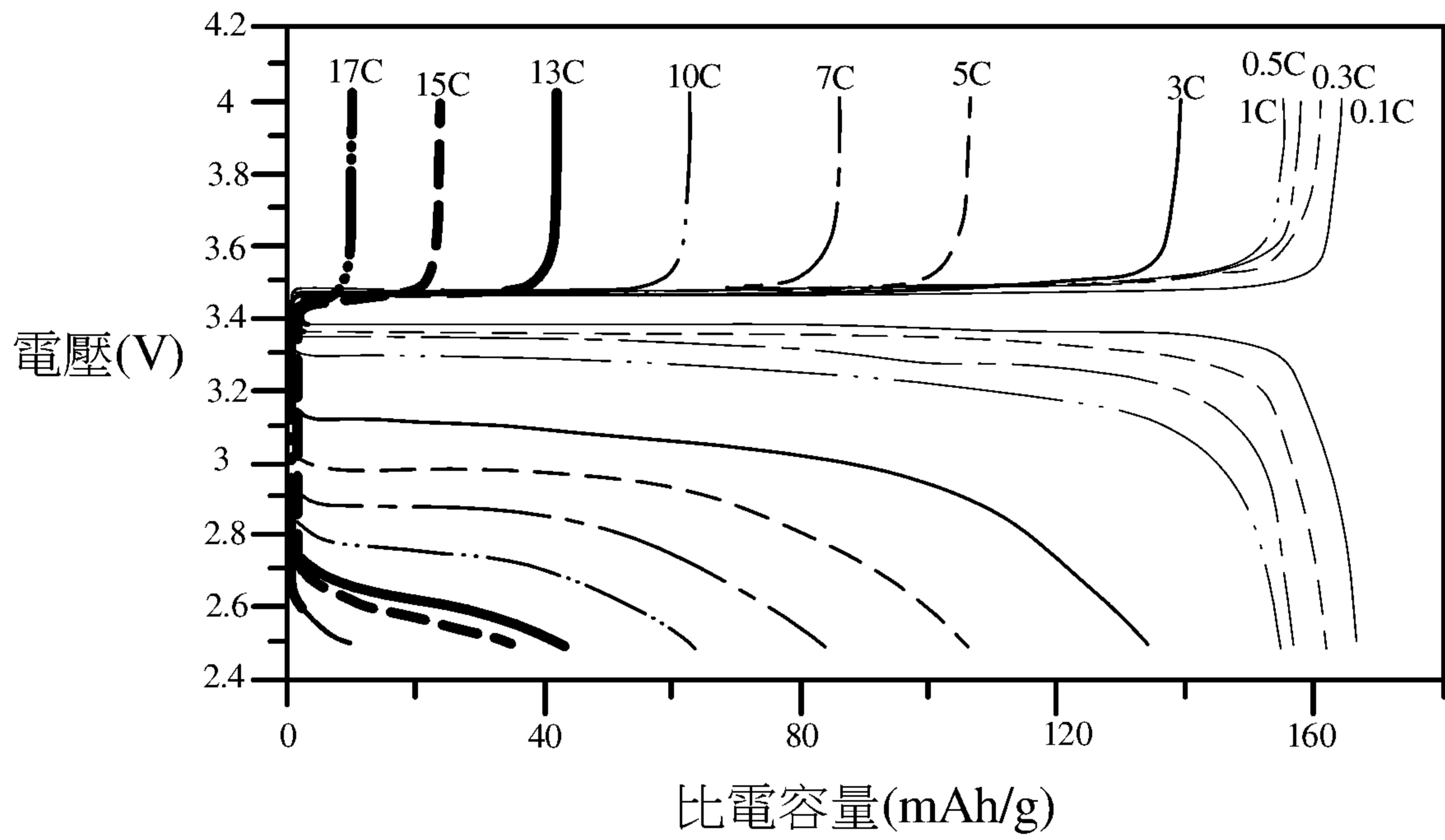
【發明圖式】



【第 1 圖】



【第 2 圖】



【第 3 圖】