



(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 I487738 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：102111771

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 01 日

(51)Int. Cl. : C08L23/16 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

H01M10/0565(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：鄧熙聖 TENG, HSI SHENG (TW)；王士弘 WANG, SHIH HONG (TW)

(74)代理人：蔡清福

(56)參考文獻：

TW 466793

CN 1547270A

US 2013/0017432A1

審查人員：劉秀婷

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：12 共 44 頁

(54)名稱

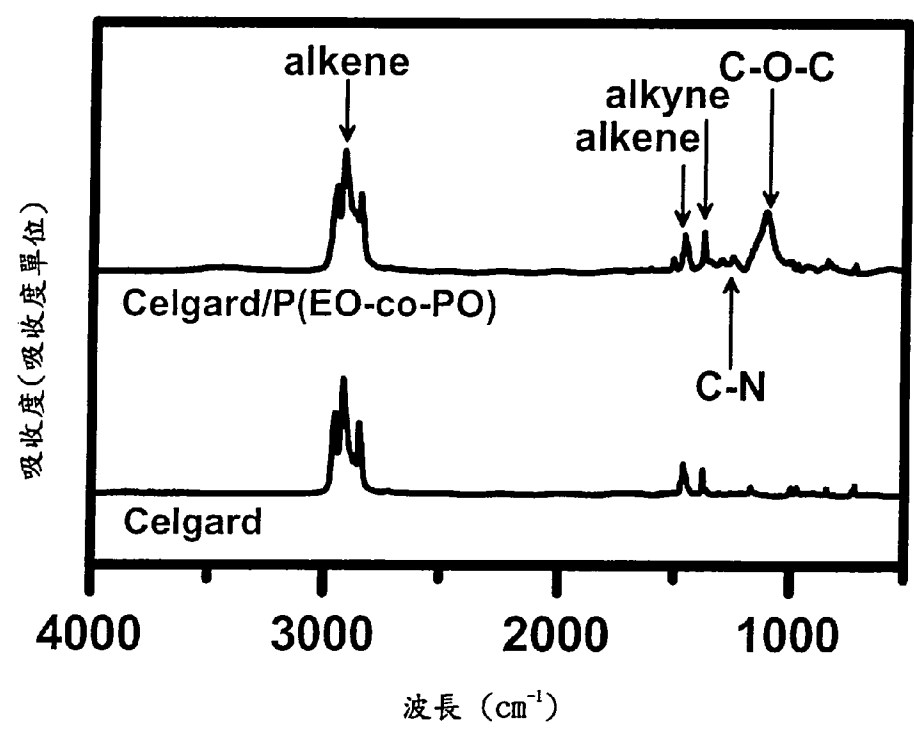
高分子 P ( E O - c o - P O ) 為基底之膠態電解質應用於鋰離子電池

A POLY(ETHYLENE OXIDE)-CO-POLY(PROPYLENE OXIDE) BASED GEL ELECROLYTE FOR LITHIUM ION STORAGE

(57)摘要

提供一種透明之雜化 Celgard 膜組成物。以 Celgard 商品膜與 P(EO-co-PO)共聚物混合，浸潤於含有六氟磷酸鋰(LiPF<sub>6</sub>)電解質之鋰離子電池。此膠態聚合物電解質擁有較高之離子傳輸與機械強度。

A transparentizing Celgard membrane composition is provided. The synthesizes a gel polymer electrolyte using a commercial Celgard membrane incorporated with a P(EO-co-PO) copolymer swelled by a electrolytes of LiPF<sub>6</sub> for use in lithium ion batteries. The gel polymer electrolytes has higher ionic conductivity and Mechanical Integrity.



第四圖

公告本

修正	年	月	日
季	10	27	12

## 發明摘要

※ 申請案號：102111771

※ 申請日：102.4.1

※IPC 分類：

C08L23/16 (2005.01)  
 63/06 (2005.01)  
 H01M10/565 (2010.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

高分子 P(EO-co-PO)為基底之膠態電解質應用於鋰離子電池 / A  
 POLY(ETHYLENE OXIDE)-CO-POLY(PROPYLENE OXIDE) BASED  
 GEL ELECTROLYTE FOR LITHIUM ION STORAGE

## 【中文】

提供一種透明之雜化 Celgard 膜組成物。以 Celgard 商品膜與 P(EO-co-PO) 共聚物混合，浸潤於含有六氟磷酸鋰 (LiPF<sub>6</sub>) 電解質之鋰離子電池。此膠態聚合物電解質擁有較高之離子傳輸與機械強度。

## 【英文】

A transparentizing Celgard membrane composition is provided. The synthesizes a gel polymer electrolyte using a commercial Celgard membrane incorporated with a P(EO-co-PO) copolymer swelled by a electrolytes of LiPF<sub>6</sub> for use in lithium ion batteries. The gel polymer electrolytes has higher ionic conductivity and Mechanical Integrity.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**第（四）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

高分子 P(EO-co-PO)為基底之膠態電解質應用於鋰離子電池/  
A POLY(ETHYLENE OXIDE)-CO-POLY(PROPYLENE  
OXIDE) BASED GEL ELECTROLYTE FOR LITHIUM ION  
STORAGE

## 【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種膠態高分子電解質之聚合物製備方法，該方法尤指聚合一種透明之雜化 Celgard 膜組成物。

## 【先前技術】

【0002】 如鋰離子電池或超級電容器 (supercapacitors) 可儲存能量之電化學裝置 (第一圖)，亦或敏化染料之太陽能電池 (dye-sensitized solar cells) 能轉變能量，主要架構係由電解質溶液和二個相對電極所組成，其相對電極以膜分隔。電解質，用於影響電壓穩定性和電壓範圍之有效性。從電解質溶液滲漏溶劑或蒸發，足以限制電化學裝置之長期穩定性。因此可再充電電池 (Rechargeable batteries)，為適用於各種幾何需求，以利於容易地製造所設計之形狀和大小，且能防止滲漏，而運用聚合物電解質 (polymer electrolytes) 以取代常規之液態電解質。

【0003】 由於周遭溫度以及在電極或電解質界面之接觸不良，而傳導性呈現相對地偏低，且在聚合物基材 (polymer matrices) 鹽類之可溶性偏低，因而固態聚合物電解質之運用受到局限。膠態聚合物電解質 (gel polymer electrolyte, GPE) 包括聚合物基底、溶劑或塑化劑 (plasticizer) 以及電解鹽 (supporting electrolytic salt)，顯示在寬廣溫度範圍可接受鋰離子聚合物之離子傳導性。然而一種 GPE 薄膜由於其離子組抗偏低，通常缺乏組裝輕便電池所必備之二種固體關鍵性質；機械完整性與

結構持久性。以充填劑強化 GPE 膜，改善其機械和其他性質，例如操作安全，則為 GPE 實用上重要之部份。

【0004】 職是之故，發明人鑒於習知技術之缺失，乃思及改良發明之意念，終能發明出本案之「高分子 P(EO-co-PO) 為基底之膠態電解質應用於鋰離子電池」。

**【發明內容】**

【0005】 本案之主要目的在於提供一種雜化 Celgard 膜組成物之製備方法，相較於商品 Celgard 膜，優點為該共聚合物係一種透明之雜化 Celgard 膜組成物，將該雜化 Celgard 膜組成物運用於含有液態電解質或膠態聚合物電解質之類電荷儲存裝置，可呈現較高之離子傳輸與機械強度。

【0006】 上述液態電解質可選自碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate, EC)、碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, DMC) 以及碳酸二乙酯 (diethyl carbonate, DEC)，依照等比例調配之 EC/DMC/DEC 電解質溶液。抑或，其他慣用於鋰電池之液態電解質。

【0007】 上述膠態聚合物電解質可選自由聚乙二醇 (poly(ethylene glycol), PEG)、聚丙烯腈 (poly(acrylonitrile), PAN)、聚氧化乙烯 (poly (ethylene oxide), PEO)、聚偏氟乙烯 (poly(vinylidene fluoride), PVDF)，聚亞乙烯基六氟化鈷聚乙烯纖維 (poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)、聚氨基甲酸酯 (poly(urethane), PU) 及聚甲基丙烯酸甲脂 (poly(methyl methacrylate)) 等。抑或，其他慣用於鋰電池之膠態聚合物電解質。

【0008】 本案之另一主要目的在於提供一種雜化 Celgard 膜組成物，包含：第一共聚合物；第二共聚合物與該第一共聚合物形成透明之雜化 Celgard 膜組成物，以及一鋰鹽與膠態電解質共聚合物形成該電解質。

- 【0009】 其中第一共聚合物，係烯類聚合物所組成之膜。通常係選自聚丙烯 (Polypropylene, PP)、聚乙烯 (polyethylene, PE) 其中之一或其混合所組成之膜。商品名 Celgard 隔離膜 (separator)，適用於包含着有機液態電解質之鋰離子電池，其中單層之聚丙烯纖維，擁有機械完整性且能與有機溶劑相容。溶劑經由分離聚合物分子鏈令該膜膨脹，且經由膜允許電解質離子傳輸。另外 Celgard 隔離膜亦有包括聚丙烯 (PP) 與聚乙烯 (polyethylene, PE) 所形成之 PP/PE/PP 三層 Celgard 膜。
- 【0010】 第二共聚合物係選自聚氧化乙烯 (Poly(ethylene oxide), PEO) 及聚氧化丙烯 (Poly(propylene oxide), PPO) 其中之一，所形成之聚合。
- 【0011】 上述鋰鹽可選自六氟磷酸鋰 ( $\text{LiPF}_6$ )、六氟砷酸鋰 ( $\text{LiAsF}_6$ )、四氟硼酸鋰 ( $\text{LiBF}_4$ )、過氯酸鋰 ( $\text{LiClO}_4$ )、三(五氟乙基)三氟磷酸鋰 ( $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ )、三氟甲磺酸鋰 ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、二(三氟甲基磺醯)亞胺鋰 ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )、三(三氟甲基磺醯)甲基鋰 ( $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ )、全氟丁基磺酸鋰 ( $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ )、四苯硼酸鋰 ( $\text{LiBPh}_4$ ) 以及六氟銻酸鋰 ( $\text{LiSbF}_6$ )。
- 【0012】 本案之另一主要目的在於提供一種滾壓製程 (roll-to-roll processing) 以組裝包含一透明之雜化 Celgard 共聚合膜組成物與一膠態電解質，形成之鋰電池或電雙層電容器等電荷儲存裝置。
- 【0013】 爲了讓本發明之上述目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明。

【圖式簡單說明】

【0014】

第一圖 (a)-(d)：其係分別顯示 Celgard 膜以及 Celgard/P(EO-co-PO) 膜之透明度與不同孔隙。

第二圖：其係顯示滾壓製程組裝成鋰電池之示意圖。

第三圖 (a)與 (b)：其係分別顯示鋰電池與電雙層電容器之示意圖。

第四圖：其係顯示 Celgard 膜和 Celgard-P(EO-co-PO) 膜官能基團之傅立葉轉換紅外光譜儀光譜。

第五圖 (a)、(b)與(c)：其係分別顯示實驗組、對照組電池之阻抗數據以及離子傳導性之總結。

第六圖：其係顯示實驗組、對照組電池之線性掃描伏安法分析圖。

第七圖 (a)、(b)與(c)：其係分別顯示實驗組、對照組電池之阻抗奈氏圖以及  $R_b$  和  $R_{int}$  單元量之總結數值。

第八圖 (a)、(b)與(c)：其係分別顯示實驗組、對照組電池之電流以及電荷轉移。

第九圖 (a)與(b)：其係分別顯示實驗組、對照組電池之恆電流充放電量變圖。

第十圖 (a)與(b)：其係分別顯示實驗組、對照組電池之電壓偏差圖。

第十一圖：其係顯示顯示實驗組、對照組電池之放電電容量。

第十二圖：其係顯示在 0.5 C 之恆流週期。

#### 【實施方式】

【0015】 雜化 Celgard 膜組成物之製備步驟，包括製備一高分子前驅物溶液；調配一電解質溶液；將三層 Celgard 膜浸泡於高分子前驅物溶液，取出該潤濕之高分子膜並經烘乾，在氬氣下將該烘乾之高分子膜放置於含有六氟磷酸鋰 ( $\text{LiPF}_6$ ) 與電解質溶液 (electrolyte solution) 進行反應以形成共聚合之雜化 Celgard/P(EO-co-PO) 膜。

- 【0016】 其中高分子前驅物溶液，係可提供 PEO 與 PPO 前驅物之高分子溶液，製備方式係攪拌混合聚乙二醇二縮水甘油醚 (poly(ethylene glycol) diglycidyl ether, PEGDE)、雙酚 A 二縮水甘油醚 (diglycidyl ether of bisphenol-A, DGEBA) 和二胺基聚環氧丙烯 ( $\alpha,\omega$ -diamino poly(propylene oxide), D2000)，再添加乙二醇 (ethylene glycol) 和乙醇 (ethanol) 溶液，混合成高分子前驅物溶液。
- 【0017】 於適當之實施例，該高分子前驅物溶液可選自含有 P(EO-co-PO) 共聚物之乙二醇和乙醇溶液，因而將三層 Celgard 膜浸泡於足量含有 P(EO-co-PO) 共聚物之溶液，再依相同方式，取出該潤濕之高分子膜並經烘乾後，進行後續步驟。其中足量含有 P(EO-co-PO) 共聚物之溶液，係以三層 Celgard 膜之 1 倍以上重量比浸泡，較佳為 1.8 倍。
- 【0018】 上述電解質溶液，係碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate, EC)、碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, DMC) 以及碳酸二乙酯 (diethyl carbonate, DEC)，依照等比例調配之 EC/DMC/DEC 電解質溶液。
- 【0019】 上述聚乙二醇二縮水甘油醚 (PEGDE) 與二胺基聚環氧丙烯 (D2000) 作為交聯劑。雙酚 A 二縮水甘油醚 (DGEBA) 與高分子前驅物 (polymer precursors) 混合，在固化前可改善機械性能。PEGDE 和 DGEBA 之環氧基團當量 (epoxy group equivalent weights) 分別為 290 和 190 g/equiv。固化劑二胺基聚環氧丙烯 (D2000) 與其活化性氫當量 514 g/equiv-構成膠態電解質 (gel electrolyte) 之高分子框架 (polymeric framework)。
- 【0020】 鋰電池內 PEO 分子鏈係膠態聚合物電解質 (GPE) 高分子基底之一種重要組成份，因為其可作為電解液離子之有效解

離離子鹽和溶劑膠聯劑 (solvent gelator)。PEO 分子鏈一但在聚合物基底形成結晶，足以妨礙着離子運動，為減少結晶必須以其他聚合物調整 GPE 內 PEO 之比例。聚氧化丙烯 (PPO) 係於結構上可與 PEO 相容之聚合物，PEO 與 PPO 結合可減少單純以 PEO 為基本組成高分子基底之結晶化傾向，且創造讓離子運動 (ion motion) 之空間。混合双酚 A 二縮水甘油醚 (DGEBA) 與高分子前驅物能強化 P(EO-co-PO) 高分子基底，改善其機械性能。強力之 P(EO-co-PO) 偶極矩，支撐着溶劑分子能避免溶劑之滲漏或蒸發。

【0021】 第一圖(a) 顯示 Celgard 膜之俯視圖，厚度 12  $\mu\text{m}$  之 Celgard 膜呈現白色，具彈性而整體不透明，且表面含有孔隙。在浸潤於電解質溶液後，如第一圖(a) 插頁所示 Celgard 膜呈現透明，經由溶劑分離聚合物分子鏈束 (polymer chain bundle) 而顯示膜被膨脹。然而，溶劑分子既不能陷入 Celgard 膜內，亦不足以分離電解質鹽。經 SEM 分析第一圖(b) 顯示，在膜表面分佈着多數孔隙，此等孔隙可增大膜之膨脹。

【0022】 以 1.8 倍 Celgard 重量比之高分子前驅物，與 Celgard 膜混合後，導致如第一圖(c) 顯示 Celgard/P(EO-co-PO) 膜透明且如第一圖(d) 其孔隙消失。該 Celgard 膜之透明度轉變，顯示高分子前驅物內 P(EO-co-PO) 分子鏈以及 PP、PE 分子鏈之間呈現高度之相容性，且有效地分離聚合物分子鏈束。Celgard 膜混合聚合物也消除膜上孔隙。所以 P(EO-co-PO) 浸泡於電解溶液，允許複合膜 (composite film) 抓住溶劑分子，以抑制溶劑之滲漏或蒸發。

【0023】 第二圖顯示以一滾壓製程方式組裝包含一透明之雜化 Celgard 共聚合膜組成物與一膠態電解質，形成鋰電池或電雙

層電容器 (EDLC) 等電荷儲存裝置之示意圖。

【0024】 該鋰電池如第三圖(a)所示，由外包膜 101、包含複數個電極顆粒 212 之電極層、一透明之雜化 Celgard 共聚合膜 13 與一膠態電解質 24，所組裝之鋰電池。該電極在電池組裝前，先以一電解液潤濕。當該透明之雜化 Celgard 共聚合膜組成物與膠態電解質在滾壓製程下經一鋰鹽或二甲基甲醯胺(DMF) 電解液潤濕之電極接觸時，由於 DMF 之可塑性，令該電極與膠態電解質 (GPE) 之介面提供緊密之接觸而形成一近三明治層狀。

【0025】 其中該膠態電解質可選自由聚乙二醇(poly(ethylene glycol), PEG)、聚丙烯腈 (poly(acrylonitrile), PAN)、聚氧化乙烯 (poly (ethylene oxide), PEO)、聚偏氟乙烯 (poly(vinylidene fluoride), PVDF)，聚亞乙烯基六氟化鈷聚乙烯纖維 (poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)、聚氨基甲酸酯 (poly(urethane), PU) 及聚甲基丙烯酸甲脂 (poly(methyl methacrylate)) 等其他慣用於鋰電池之膠態聚合物電解質。

【0026】 此外如第三圖(b) 所示，電雙層電容器通常在鋰電池外側安置一電流集電器 (current collector) 111 與一碳材料 113 以取代外包膜，組裝成爲一電雙層電容器(electric double layer capacitor, EDLC)，使用膠態電解質之超級電容器。不論鋰電池或電雙層電容器之類電荷儲存裝置，均可依照產業上習知之滾壓製程 (roll-to-roll processing) 進行組裝。

【0027】 爲探討雜化 Celgard/P(EO-co-PO) 膜之功效，以 JOEL JSM-6700F 掃描電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 檢查雜化 Celgard/P(EO-co-PO) 膜之表面形態。在漫反

射模式 (diffuse reflectance mode) 下，以傅立葉轉換紅外光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 分析該膜之功能。使用 Jasco FTIR-4100 (日本) 分光儀以分析 GPE 之功能。在二個不鏽鋼 (stainless-steel) 電極之間插入電解質溶液，經由 AC 阻抗光譜儀 (AC impedance spectroscopy) 分析，在 0 V 以 AC 電位幅度 5 mV 和 0.1 赫茲 (Hz) 到 1 兆赫頻率範圍測量離子傳導性 (ionic conductivity)。

【0028】以實驗組電池呈現之阻抗反應 (impedance response)，測量在電解質溶液和鋰金屬電極間之界面電阻 ( $R_{int}$ )。該實驗組電池含六氟磷酸鋰 ( $\text{LiPF}_6$ ) 之碳酸鹽電解質溶液和雜化 Celgard/P(EO-co-PO) 膜，係以二個不鏽鋼為工作電極 (working electrode)，鋰金屬為相對和參考電極，以  $5 \text{ mVs}^{-1}$  之掃描速率進行線性掃描伏安法 (Linear scan voltammogram)。以電池試測器材 (Acutech 系統 BAT-750)，在 2.5 和 4 V 之間，對應於  $\text{Li/Li}^+$  之定電流，進行鋰離子聚合物電池之充電和放電循環測試。在  $25^\circ\text{C}$ ，進行所有電化學之測量。對照組電池則以一種三層 Celgard 膜作為隔離膜 (separator)，碳酸鹽電解質溶液亦含有六氟磷酸鋰，加以比較。

【0029】以傅立葉轉換紅外光譜儀 (FTIR) 光譜用於 Celgard 膜和 Celgard-P(EO-co-PO) 膜之官能基團分析。Celgard 光譜如第四圖所示，典型烯基之伸縮振動吸收呈現在  $2850$  到  $2960 \text{ cm}^{-1}$  附近，烯基和炔基之彎曲峰吸收分別在  $1460$  和  $1380 \text{ cm}^{-1}$ 。Celgard/P(EO-co-PO) 光譜顯示額外之 C-O-C 不對稱伸縮振動吸收峰在  $1110 \text{ cm}^{-1}$  和 C-N 之伸縮振動吸收峰在  $1260$  和  $1310 \text{ cm}^{-1}$ 。

【0030】經由溶有六氟磷酸鋰 ( $\text{LiPF}_6$ ) 之 EC/DMC/DEC 溶液，用



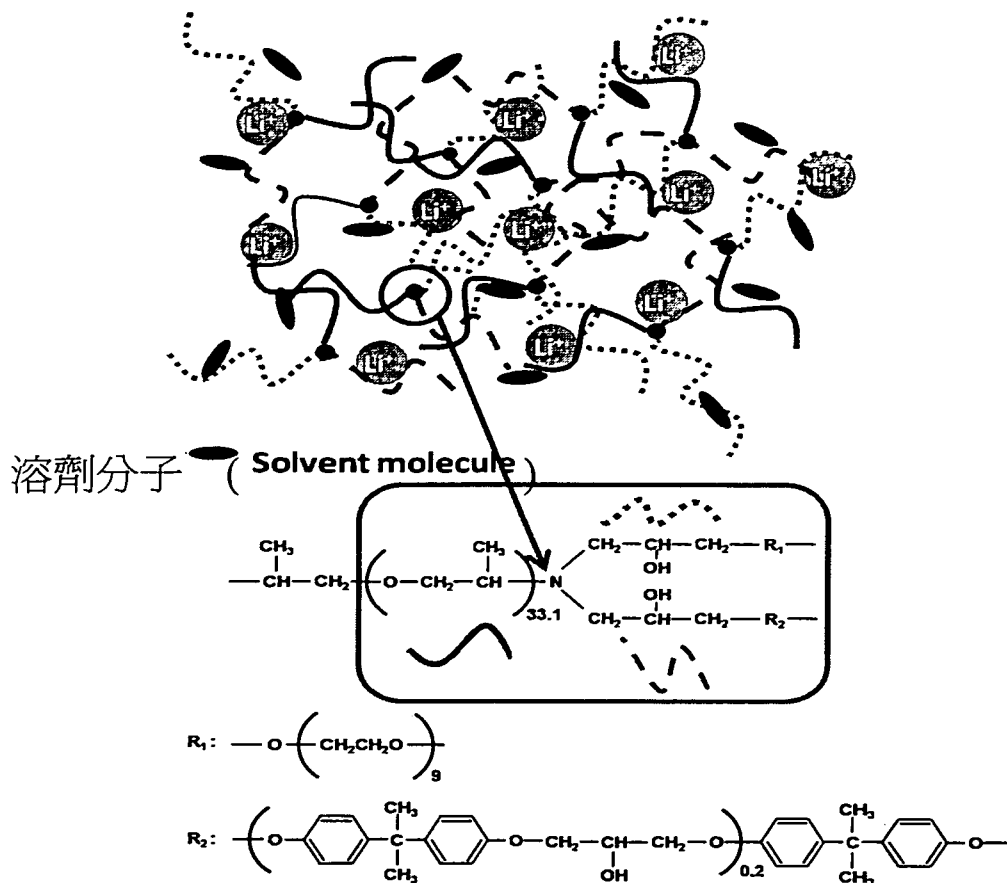
於膨脹 Celgard/P(EO-co-PO) 複合膜。在 20~90°C 各種溫度下，交流阻抗分析方法，用於分析實驗組電池與對照組電池之離子傳導性。其中對照組電池係以一種 Celgard 隔離膜，以分析 LiPF<sub>6</sub> 液態電解質 (liquid electrolyte, LE) 之表現。第五圖(a) 顯示實驗組電池而第五圖(b) 顯示對照組電池之阻抗數據，從 20 到 90°C 之溫度範圍。實驗組電池光譜傾斜度之較小，表明實驗組電池比對照組電池更穩定，且在電極界面 (electrode interface) 更不易進行電荷轉移 (charge transfer)。測定電解質之離子傳導性公式 (1)

$$\sigma = R_I^{-1} S^1 d \text{ 式 (1) ,}$$

其中  $\sigma$  代表離子傳導性， $R_I$  是阻抗奈氏圖 (Nyquist plot) 在實數軸之截距， $S$  是電解質-電極界面 (electrolyte-electrode interface) 之幾何區域，且  $d$  是二電極間之距離。

【0031】 第五圖(c) 顯示在 20 和 90°C 溫度之間，依照阿瑞尼士方程式 (Arrhenius expression) 表示實驗組電池和對照組電池離子傳導性之總結。實驗組電池傳導性高於對照組電池，例如在 30°C 下，實驗組電池和對照組電池之離子傳導性值，分別為  $1.7 \times 10^{-3}$  和  $4.2 \times 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>。實驗組電池離子傳導之二個途徑：較快速之傳導途徑係經過自由體積相變 (free volume phase)，而較慢之傳導途徑係穿過膨脹之聚合物分子鏈相變 (polymer chain phase)。實驗組電池傳導性高係由於 P(EO-co-PO) 造成 LiPF<sub>6</sub> 離解度增高，且被分離之 Celgard 框架膨脹後，形成更多之離子傳輸通道。在實驗組電池和對照組電池之離子傳輸活化能 (activation energy) 相近似為 18 kJmol<sup>-1</sup>，表明兩者均經由自由體積傳輸而影響着實驗組電池離子之傳導性。

【0032】 示意圖 A



【0033】 示意圖 A (Scheme A)，顯示 P(EO-co-PO) 框架之概念性結構。氮原子連接 PEO、PPO 和 DEGBA 分子鏈構成 P(EO-co-PO) 框架之 3D 網絡，其中實驗組電池內混合着 Celgard 膜所形成複合物。Li<sup>+</sup> 離子在聚合物網絡內，被 P(EO-co-PO) 之醚氧 (ether-oxygen) 原子以及胺基氮 (amine-nitrogen) 原子所溶劑化，由於此等之高作用力 (high donicity) 以及被離解之 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 離子與羥基間形成氫鍵。溶劑分子 (solvent molecules) 減少 Li<sup>+</sup> 與氧原子和氮原子之相互吸引程度 (complexation degree)，因而增加聚合物之鏈段活動性 (segmental mobility)。聚合物分子鏈之鏈段活動性，也許能改善在自由體積相變之離子運動。溶劑分子被廣泛地被分佈於分離之 Celgard 膜分子鏈，且形成離子運動之溶劑通道。雖然 Celgard-P(EO-co-PO) 框架，不參與任何電池反應，然而其結構和性質足以影響電解質溶液之狀態，導致電池發揮效能。

【0034】 第五圖(c) 顯示，在 80°C 以上對照組電池之傳導性減少。可能因為 Celgard 膜之 PE 組分在此溫度熔化，且被對照組電池相變化而阻礙離子傳輸。相反地，實驗組電池傳導性，隨着溫度平穩地增加，顯示與 P(EO-co-PO) 聚合物結合，能加強 Celgard 基底穩定性，且導致 Celgard/P(EO-co-PO) 複合物比 Celgard 膜更具備熱安定性。

【0035】 第六圖顯示經由不鏽鋼工作電極和 Li 對應電極之間插入電解質組裝成電池，進行線性掃描伏安法 (Linear scan voltammogram) 測試。當陽極電極之不鏽鋼外加電位極化時，對照組電池呈現電化學穩定範圍為 5.0 V，而實驗組電池則導致 5.2 V 之更大範圍。由於 P(EO-co-PO) 聚合物，改善鋰鹽之鹽解離以及溶劑分子之分子團分離 (cluster segregation)，實驗組電池內複合物擁有更高之介電常數因此穩定範圍更大。實驗組電池之陽極穩定性偏高，因此與例如磷酸鋰鐵 (LiFePO<sub>4</sub>)、鋰鈷氧化物 (LiCoO<sub>2</sub>) 和鋰錳氧化物 (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 之類高電壓陰極材料能相容。

【0036】 鋰離子在聚合物電解質之傳導，由於形成鈍化層 (passivation layer)，一般與鋰金屬呈現較高界面電阻 (interfacial resistance)。該界面電阻，經常隨着時間而增加。電解質與鋰金屬之界面分析，係經由三明治結構：鋰/電解質/鋰電池 (Li/electrolyte/Li cells) 方式量測其交流阻抗分析。第七圖展示阻抗奈氏圖 (impedance Nyquist plot)，在 1 小時到 144 小時之各種儲存時間下，夾在三明治之實驗組電池和對照組電池進行量測。

【0037】 第七圖(a) 顯示一種等效電路模型，包括類似全部溶液電阻 (bulk solution resistance,  $R_b$ )，界面電阻 ( $R_{int}$ )，界面電容

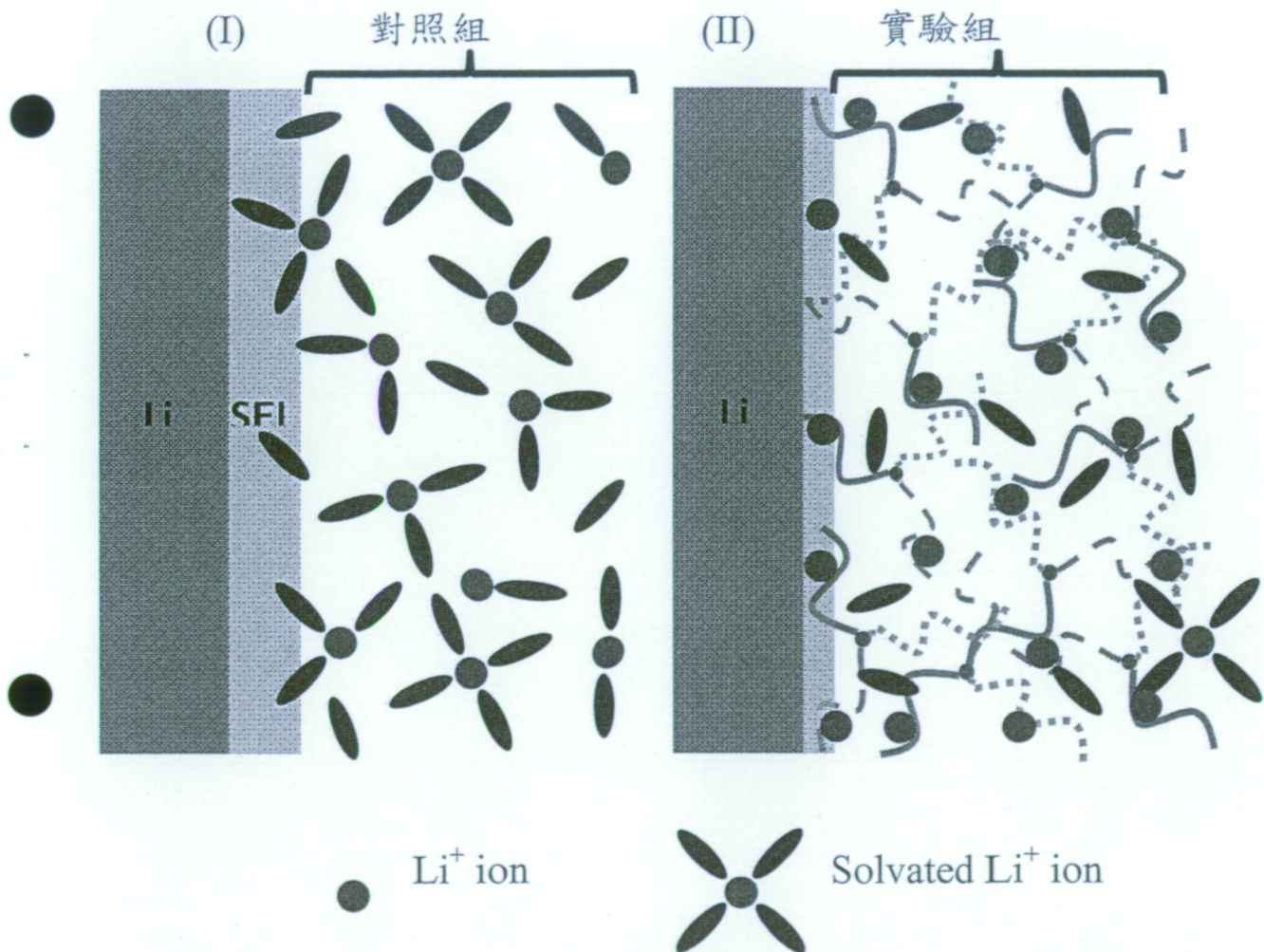
(interface capacitance,  $C_{int}$ ) 和 Warburg 阻抗 (Warburg impedance,  $Z_w$ ) 等電池元件。在高頻率光譜區域之實數軸截距對應於  $R_b$  值，而半圓與實數軸截距間之距離對應於  $R_{int}$ ，與電荷轉移反應相聯繫著， $Li^+ + e^- = Li$ 。由於電解質反應增加  $R_{int}$ ，在鋰電極表面形成鈍化膜 (Passivation film)。

【0038】 第七圖(c) 顯示二個電池之  $R_b$  和  $R_{int}$  單元量之總結數值。實驗組電池產生之  $R_b$  數值比對照組電池更小。該數值可對應於第五圖，傳導性之量測。在電池裝配後儲存 1 小時立即量測，對照組電池之  $R_{int}$  數值顯著地大於實驗組電池。兩電解質顯示，隨着時間  $R_{int}$  增量呈現平穩。實驗組電池之  $R_{int}$  數值在 120 小時後呈現穩定，但對照組電池則持續平穩地增加。實驗組電池之穩定  $R_{int}$  數值是  $15 \Omega$ ，甚低於膠態電解質與陶瓷添加劑之過去文獻。對照組電池表現更大  $R_{int}$  數值，反映着密集覆蓋在鋰電極表面之鈍化層，當該層數厚度充分，足以妨害離子傳輸到鋰電極表面，也許導致  $R_b$  隨着時間增量。相反地實驗組電池之  $R_b$  數值，隨着時間顯示變異度甚微。實驗組電池之  $R_b$  和  $R_{int}$  數值偏低，有利於作為鋰電池之電解質。

【0039】 上述結果，運用於開發概要模型，以確定聚合物分子鏈在電極與電解質界面影響電荷轉移之過程。由於鋰金屬是高活性易反應之有機物質，在電極-電解質界面，當其與碳酸鹽分子反應形成溶劑正離子與  $Li^+$  如示意圖 B-I。當鋰金屬與溶劑分子反應時，在鋰金屬電極形成一種表層，固液界面層 (solid-electrolyte interphase, SEI) 層。該界面層之出現，干擾  $Li^+$  在電極與電解質界面之離子運動。厚實之層數以高抵抗力，抑制着  $Li^+$  離子在電極-電解質界面之快速運動，並且減低鋰金屬電極之作用。在實驗組電池系統 如示意圖 B-II， $Li^+$  離子在

聚合物網絡內可替換碳酸鹽分子，被 P(EO-co-PO) 之醚氧以及胺基氮原子所溶劑化，因而延遲碳酸鹽與鋰金屬之作用，且抑制固液界面層層 (SEI) 之形成。在實驗組電池系統較薄之 SEI 層，導致  $R_{int}$  值以及  $R_b$  數值相較於對照組電池則更小，且不隨着時間而增加。

【0040】 示意圖 B



【0041】 除鋰離子之外，對應陰離子在電解質內之遷移以及極化電極。一種固定式陰離子，即鋰的遷移數 (transference number,  $t_{Li^+}$ )，有利的消除極化阻力。電解質  $t_{Li^+}$  值，運用三明治結構電池之直流極化和交流阻抗光譜分析。於電池之操作需求，如第八圖(a) 所示係以低直流電壓 5 mV，測量最初和穩定電流 ( $I_0$  和  $I_{ss}$ )。由交流阻抗分析，觀測最初和最後之電阻 ( $R_{int,0}$ ,  $R_{int,ss}$ )，

以及在鋰金屬界面之電荷轉移如第八圖 (b 和 c)。極化導致  $R_{\text{int},0}$  和  $R_{\text{int},ss}$  之間之差異。結合得到的參數，依照式 (2) 導出  $t_{\text{Li}^+}$  值。

$$\text{【0042】} \quad t_{\text{Li}^+} = \frac{I_{ss} (\Delta V - I_0 R_{\text{int},0})}{I_0 (\Delta V - I_{ss} R_{\text{int},ss})} \quad (2)$$

【0043】 從式 (2)，獲得實驗組電池之  $t_{\text{Li}^+}$  值大約為 0.6。該數值比對照組電池之 0.35 高出甚多。 $t_{\text{Li}^+}$  之差異，可區別 P(EO-co-PO) 聚合物分子鏈擁有頗強之陰離子溶劑 (anion solvators)，亦可干擾其在溶劑移動的通道。實驗組電池之高遷移值，由於陰離子累積且抑制濃度差促進鋰離子傳輸，導致減少電極極化。陰離子的蓄積，能改善電池長期間之充放電。

【0044】 鋰金屬陽極和  $\text{LiFePO}_4$  陰極之間插入雜化 Celgard/P(EO-co-PO) 膜之實驗組電池或 Celgard 膜所裝配之對照組鋰金屬電池，第九圖呈現不同之充放電速率下，定電流充放電量變圖 (galvanostatic charge-discharge profiles)。電池先充電到 4.0 V 後放電到 2.5 V，在低充電和充電速率 (discharge rate)，兩個電池之電壓平台 (voltage plateau) 對應於  $\text{Li}/\text{Li}^+$  在 3.45 V 附近。顯示在  $\text{LiFePO}_4$  陰極，呈現著典型之雙相  $\text{Li}^+$  遷出或遷入機制。電壓平台對應於  $\text{Li}/\text{Li}^+$  從 3.45 V。第九圖 (b) 對照組電池之偏差電位，顯示該電池阻抗偏高。

【0045】 第十圖顯示對應於  $\text{Li}/\text{Li}^+$  從 3.45 V 亦即  $\Delta V$ ，不同之充放電速率下之偏差電位 (voltage deviation)。 $\Delta V$  成爲電流數值之函數，顯示兩者表現直線關係。在縱軸所示之直線截距，由於電荷擴散過電位 (over-potential) 進入  $\text{LiFePO}_4$  顆粒中。因爲其擴散過程相類似，因此兩個電池之充電和放電截距數值亦類似。

【0046】 從  $\Delta V$  對應於電池之電流與阻抗關係 (IR drop) 與電流



呈現線性關係。該線性關係之斜率為電池之總阻抗。第十圖中直線表示總組抗值。而該數值分別為實驗組電池和對照組電池，於 117 和 206  $\Omega$  之充電和放電相類似。由於  $R_b$  和  $R_{int}$  值小於總阻抗數值，因此在  $\text{LiFePO}_4$  電極其充電或放電阻抗，為影響電池速率性能 (rate capability) 之主導因素。總阻抗數值表明，實驗組電池在  $\text{LiFePO}_4$  陰極之電荷轉移效率比對照組電池偏高。實驗組電池之改善效率，也許係由於更大之  $\text{Li}^+$  遷移值量造成抑制電極極化過電位 (polarization over-potential)。

【0047】 上述實驗經由定義電池充放電時電流之速率大小 (C-rates)，假設  $\text{LiFePO}_4$  電極擁有最大之理論容量 170  $\text{mAh g}^{-1}$ 。表一顯示，第九圖實驗組電池在不同 C-rates 之電池放電電容量數據總結。在 0.1 和 0.2 C，實驗組電池呈現高達 156  $\text{mAh g}^{-1}$  之放電電容量 (discharge capacity)。縱使在 1 C 之高速率，該電池顯示高達 135  $\text{mAh g}^{-1}$  之放電電容量。相反地，對照組電池之放電電容量比實驗組電池更低。

【0048】 表一 電池之放電電容量

C-rates	0.1 C	0.2 C	0.3 C	0.5 C	1.0 C
實驗組	156	156	154	145	135
對照組	149	148	147	141	130

【0049】 在各種 C-rates 之一系列恒電流充放電循環週期，如第十一圖比較實驗組和對照組電池間之放電電容量變化。在各個 C-rates 下實驗組電池表現優於對照組電池，擁有較高之放電電容質。該實驗組電池表現之改善，係由於強烈之解離能力 (solvation ability) 和實驗組聚合物分子鏈之有效鏈段活動，因而促進離子運動，以及在電極與聚合物界面減少 SEI 層數之形

成。由於高容量，實驗組電池於容量維持率 (capacity retention) 和可逆性方面也呈現顯著地儲能潛力 (energy-storage properties)。根據在 0.1 C 放電電容量 156 毫安培小時/庫倫 ( $\text{mAh g}^{-1}$ )，其容量保持率 (capacity retention) 在 1 C 為 86%。第十一圖表示實驗組電池在系列 C-rates 下，定電流充放電循環週期 30 週期後，其容量減退 (capacity decrease) 近乎可忽視。

【0050】 第十二圖展示在 0.5 C 之定電流長效 (galvanostatic cycles) 測試數值，可成爲充電與放電容量之函數。實驗組電池以 1.2% 較小地容量減退，顯示擁有良好之長效效能 (cycling performance) 表現。庫倫效率 (coulombic efficiency) 之定義，是放電電容量與充電電容量之比值，在長效測試過程內可維持在 99% 之上。庫倫效率偏高，反映著  $\text{LiFePO}_4\text{-P(EO-co-PO)}$  介面擁有較高之電荷轉移可逆性。

【0051】 實施例：

【0052】 實施例一 高分子前驅物溶液之製備

【0053】 將 0.1 g 聚乙二醇二縮水甘油醚 (poly(ethylene glycol) diglycidyl ether, PEGDE)，0.1 g 双酚 A 二縮水甘油醚 (diglycidyl ether of bisphenol-A, DGEBA) 和 0.45 g 二胺基聚環氧丙烯 ( $\alpha,\omega$ -d diamino poly(propylene oxide), D2000) 置入含有 0.1mL 乙二醇 (ethylene glycol) 和 0.5mL 乙醇 (ethanol) 溶液，經攪拌器攪拌，溶成高分子前驅物溶液。

【0054】 實施例二 P(EO-co-PO) 共聚物

【0055】 稱取三層 Celgard 膜之 1 倍以上重量比含 P(EO-co-PO) 共聚物之乙二醇和乙醇溶液，浸泡三層 Celgard 膜，取出該潤濕之高分子膜並經烘乾。

【0056】 實施例三 電解質溶液之調配



【0057】 依照 1 : 1 : 1 容量比之碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate, EC)、碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, DMC) 以及碳酸二乙酯 (diethyl carbonate, DEC) 調配成 EC/DMC/DEC 電解質溶液 (electrolyte solution)。

【0058】 實施例四 雜化 Celgard/P(EO-co-PO) 膜之共聚合

【0059】 三層 Celgard 膜先經高分子前驅物溶液充分浸濕，取出再以 40°C 熱處理 24 h。在氬氣下，將熱處理之中間產物浸泡於含有 1M LiPF<sub>6</sub> 與 EC/DMC/DEC 電解質溶液 24 h，進行聚合反應形成雜化之 Celgard/P(EO-co-PO) 膜。

【0060】 實施例五 電極之製備以及電池之組裝

【0061】 以 80 wt% 磷酸鐵鋰 (lithium iron phosphate, LiFePO<sub>4</sub>)，10 wt% 聚偏氟乙烯 (PVDF)，10 wt% 石墨助導劑 (super-P) 為陰極。將雜化之 Celgard/P(EO-co-PO) 膜混入 n-甲基吡咯烷酮 (N-methyl pyrrolidone, NMP) 泥，以刮刀片塗敷於鋁電極箔 (Al foil) 表面。放置令乾後，以 1.327 cm<sup>2</sup> 圓盤壓住鋁箔，在 80°C 加熱，真空下烘乾 12 h。陰極經捲壓，以改善顆粒間之接著和鋁箔之附著力。電極厚度經捲壓後，從 40 到 50μm 範圍。實驗組或對照組之鋰離子電池，分別將雜化之 Celgard/P(EO-co-PO) 膜或 Celgard 膜夾在鋰金屬盤陽極和 LiFePO<sub>4</sub> 陰極之間加以組裝。組裝後電池置入硬幣電池，以手套箱裝置充滿氬氣體進行真空密封。所有充電和放電循環測試 (Charge and discharge cycling tests)，在室溫下對應 Li/Li<sup>+</sup> 以 2.5 到 4 V 之電壓範圍實施。

【0062】 綜上所述，本發明提供一種雜化 Celgard 膜組成物及其製備方法，將混合 P(EO-co-PO) 與微孔 Celgard 膜一起浸潤於含有碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯以及碳酸二乙酯 (EC/DMC/DEC) 與 LiPF<sub>6</sub> 之液態電解質。P(EO-co-PO) 與

Celgard 擁有高度相容性且可分離 Celgard 聚合物分子鏈。在各種溫度下，該實驗組電池比業經對照組電池泡脹之 Celgard，顯示其離子傳導性更高。以  $18 \text{ kJmol}^{-1}$  活化實驗組和對照組電池之離子傳輸 (ionic transport)，表明在實驗組電池，溶劑通道 (solvent channel) 內之離子運動 (ionic motion) 係控制著離子傳輸。該 P(EO-co-PO) 之溶劑化強烈力量，導致實驗組電池之高離子傳導性。在電解質和鋰金屬之間，實驗組比對照組電池之界面電阻 較少。由 P(EO-co-PO) 聚合物分子鏈令鋰離子之溶劑化，也許抑制著固液界面層(SEI) 之形成，因而促進介面之離子傳輸。實驗組電池之  $\text{Li}^+$  遷移值 (transference number) 0.60 比對照組之 0.35 更高。裝配於實驗組電池之  $\text{LiFePO}_4$  表面，其充電荷傳遞電阻 (charge transfer resistance) 減少。由於 GPE 擁有此等優點，實驗組電池，在 0.1 和 1 C 內分別放電電容量 (discharge capacity)  $156$  和  $135 \text{ mAh g}^{-1}$ 。它約可勝過對照組電池 5%。在測量恆電流充放電循環週期 (GCDC) 顯示，在 150 週期後實驗組電池耗損 1.2% 容量。實驗組電池提供高儲存容量和低阻抗損失 (resistive loss)，並且可用於產業產品，確實具有進步性與新穎性。

【0063】 是以，縱使本案已由上述之實施例所詳細敘述而可由熟悉本技藝之人士任施匠思而為諸般修飾，然皆不脫如附申請專利範圍所欲保護者。

【0064】 其他實施例

1. 一種雜化膜組成物，包含：  
第一共聚合物；以及  
第二共聚合物與該第一共聚合物形成之共聚合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之雜化膜組成物，其中第一共聚合物，係烯類聚合物所組成之膜。

3. 如實施例第 2 項所述之第一共聚合物，係選自聚丙烯 (Polypropylene, PP)、聚乙烯 (polyethylene, PE) 其中之一或其混合所組成之膜。
4. 如實施例第 1 項所述之雜化膜組成物，該第二共聚合物係選自聚氧化乙烯 (Poly(ethylene oxide), PEO) 及聚氧化丙烯 (Poly(propylene oxide), PPO) 其中之一，所形成之聚合。
5. 如實施例第 1 項所述之雜化膜組成物，該第二共聚合物係聚氧化乙烯 (Poly(ethylene oxide), PEO) 及聚氧化丙烯 (Poly(propylene oxide), PPO) 之聚合。
6. 如實施例第 1 項所述之雜化膜組成物，可選用液態電解質或膠態聚合物電解質以適用於鋰鹽電池。
7. 如實施例第 6 項所述之液態電解質，係選自碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate, EC)、碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, DMC) 以及碳酸二乙酯 (diethyl carbonate, DEC)，依照等比例調配之 EC/DMC/DEC 電解質溶液，慣用於鋰電池之液態電解質。
8. 如實施例第 6 項所述之膠態聚合物電解質，可選自由聚乙二醇 (poly(ethylene glycol), PEG)、聚丙烯腈 (poly(acrylonitrile), PAN)、聚氧化乙烯 (poly(ethylene oxide), PEO)、聚偏氟乙烯 (poly(vinylidene fluoride), PVDF)、聚亞乙烯基六氟化鈷聚乙烯纖維 (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)、聚氨基甲酸酯 (poly(urethane), PU) 及聚甲基丙烯酸甲脂 (poly(methyl methacrylate)) 等，抑或慣用於鋰鹽電池之膠態聚合物電解質。

9. 如實施例第 6 項所述之鋰鹽，可選自六氟磷酸鋰 ( $\text{LiPF}_6$ )、六氟砷酸鋰 ( $\text{LiAsF}_6$ )、四氟硼酸鋰 ( $\text{LiBF}_4$ )、過氯酸鋰 ( $\text{LiClO}_4$ )、三(五氟乙基)三氟磷酸鋰 ( $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ )、三氟甲磺酸鋰 ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、二(三氟甲基磺醯)亞胺鋰 ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )、三(三氟甲基磺醯)甲基鋰 ( $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ )、全氟丁基磺酸鋰 ( $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ )、四苯硼酸鋰 ( $\text{LiBPh}_4$ ) 以及六氟銻酸鋰 ( $\text{LiSbF}_6$ )。
10. 一種高分子化合物，包含：
- 一 Celgard 膜；
  - 一提供 PEO 與 PPO 前驅物之高分子溶液與該 Celgard 之膜形成共聚合物。
11. 一種製造雜化膜組成物之方法，包含下列步驟：
- 製備一高分子前驅物溶液；
  - 調配一電解質溶液；
  - 將共聚合烯類之膜浸泡於高分子前驅物溶液，取出該潤濕之高分子膜並經烘乾，在氬氣下將該烘乾之高分子膜放置於電解質溶液進行交聯反應。
12. 如實施例第 11 項所述之製造方法，該共聚合烯類之膜，係選自聚丙烯 (Polypropylene, PP)、聚乙烯 (polyethylene, PE) 其中之一或其混合所組成之膜。
13. 如實施例第 11 項所述之方法，高分子前驅物溶液係將聚乙二醇二縮水甘油醚 (poly(ethylene glycol) diglycidyl ether, PEGDE)、雙酚 A 二縮水甘油醚 (diglycidyl ether of bisphenol-A, DGEBA) 和二胺基聚環氧丙烯 ( $\alpha, \omega$ -diamino poly(propylene oxide)) 置入含有乙二醇 (ethylene glycol) 和乙醇 (ethanol) 溶液，經攪拌器攪拌。

14. 如實施例第 11 項所述之製造方法，三層 Celgard 膜先經聚合物前驅物溶液充分浸濕，再以 40°C 熱處理 24 h，形成透明之共聚合膜(Celgard/P(EO-co-PO))。
15. 如實施例第 11 項所述之製造方法，將 Celgard/P(EO-co-PO) 膜浸泡於含有六氟磷酸鋰 (LiPF<sub>6</sub>) 與 EC/DMC/DEC 電解質溶液 (electrolyte solution) 在氬氣下，聚合 24 h。
16. 如實施例第 15 項所述之製造方法，EC/DMC/DEC 電解質溶液係依照 1 : 1 : 1 容量比之碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate, EC)、碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, DMC) 以及碳酸二乙酯 (diethyl carbonate, DEC) 調配，形成 EC/DMC/DEC 電解質溶液。
17. 一種製造雜化膜組成物之方法，該方法包含下列之步驟：
  - 製備一含有 P(EO-co-PO) 共聚合物溶液;
  - 調配一電解質溶液;
  - 將共聚合烯類之膜浸泡於含有 P(EO-co-PO) 共聚合物溶液，取出該該潤濕之高分子膜並經烘乾，在氬氣下將烘乾之高分子膜放置於電解質溶液進行反應。
18. 一種電荷儲存裝置之製造方法，包含下列之步驟：
  - 提供一電流集電器、一碳材料、一電極層、一透明之雜化Celgard共聚合膜、一膠態電解質、第二電極層、一第二電流集電器與一碳材料；
  - 以一有機溶劑或一電解液潤濕該第一與該第二電流集電器；以及
  - 滾壓該經潤濕之第一電流集電器、該膠態電解質層、

雜化 Celgard 共聚合膜、該經潤濕之第二電流集電器，以製造包含電極層、該膠態電解質、電流集電器與碳材料之電荷儲存裝置。

19. 一種電池裝置之製造方法，包含下列之步驟：

提供一外包膜、一電極層、一透明之雜化 Celgard 共聚合膜、一膠態電解質、第二電極層、一第二外包膜；

以一有機溶劑或一電解液潤濕該第一與該第二外包膜；以及

滾壓該經潤濕之第一外包膜、該膠態電解質層、雜化 Celgard 共聚合膜、該經潤濕之第二外包膜，以製造包含一第一電極層、該膠態電解質、一第二電極層之電荷儲存裝置。

20. 如實施例第 18、19 項所述之製造方法，該潤濕液係選自鋰鹽或二甲基甲醯胺(DMF) 電解液。

#### 【符號說明】

#### 【0065】

13：雜化 Celgard 共聚合膜

24：膠態電解質

101：外包膜

111：電流集電器

113：碳材料

212：電極層

#### 【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

【序列表】(請換頁單獨記載)

## 申請專利範圍

1. 一種雜化透明膜組成物，包含：  
聚丙烯 (PP) 與聚乙烯 (PE) 所形成 PP/PE/PP 三層 Celgard 膜之第一共聚合物；以及  
聚氧化乙烯 (PEO) 及聚氧化丙烯 (PPO) 之第二共聚合物與該第一共聚合物形成之透明共聚合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之雜化透明膜組成物，可選用液態電解質或膠態聚合物電解質以適用於鋰鹽電池。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之雜化透明膜組成物，其液態電解質係選自碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate, EC)、碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, DMC) 以及碳酸二乙酯 (diethyl carbonate, DEC)，依照等比例調配之 EC/DMC/DEC 電解質溶液，慣用於鋰電池之液態電解質。
4. 如申請專利範圍第 2 項所述之雜化透明膜組成物，其膠態聚合物電解質可選自由聚乙二醇 (poly(ethylene glycol), PEG)、聚丙烯腈 (poly(acrylonitrile), PAN)、聚氧化乙烯 (poly(ethylene oxide), PEO)、聚偏氟乙烯 (poly(vinylidene fluoride), PVDF)、聚亞乙烯基六氟化鈷聚乙 烯 纖 維 (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)、聚氨基甲酸酯 (poly(urethane), PU) 及聚甲基丙烯酸甲酯 (poly(methyl methacrylate)) 慣用於鋰鹽電池之膠態聚合物電解質。



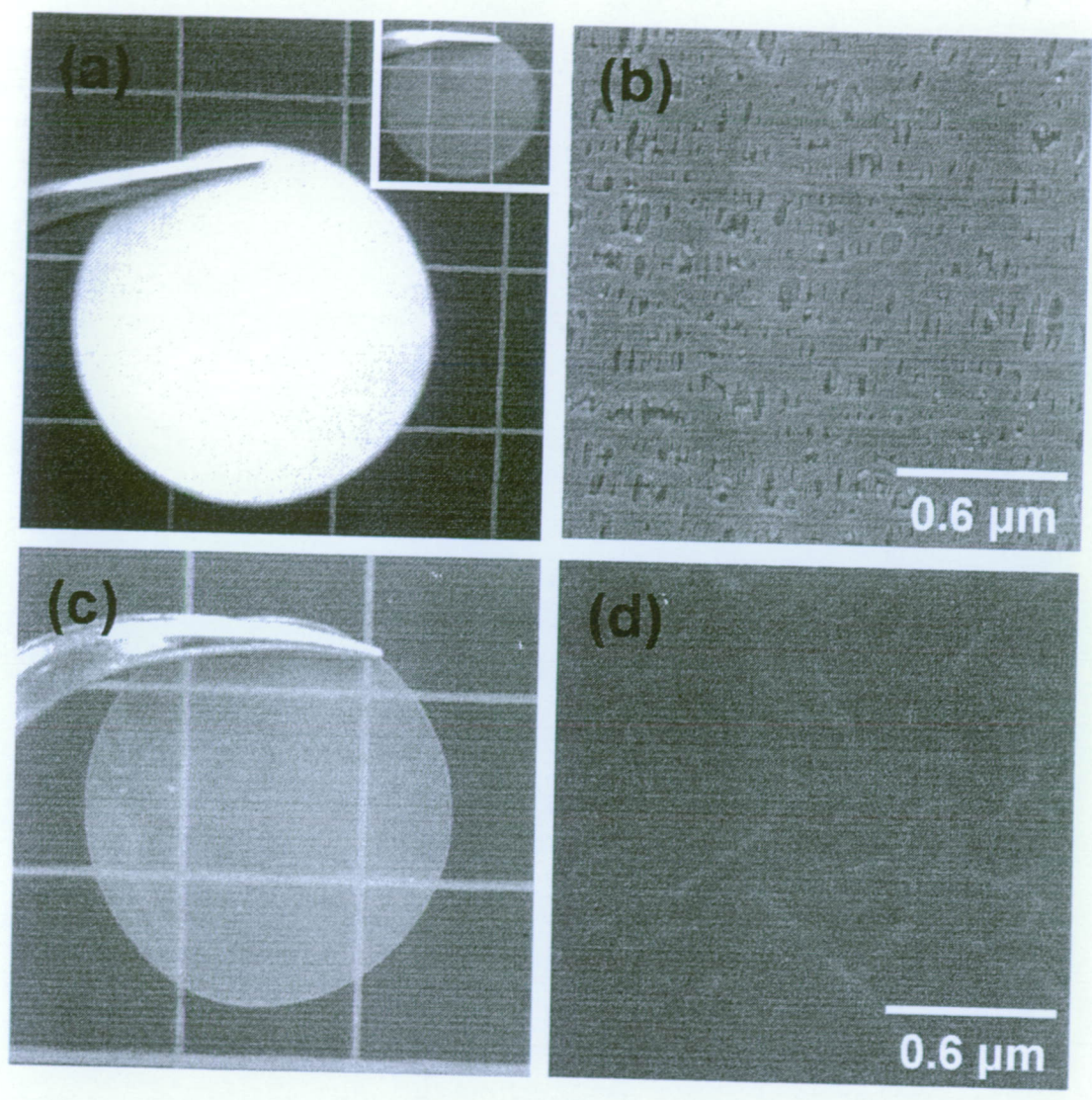
5. 如申請專利範圍第 2 項所述之雜化透明膜組成物，其鋰鹽可選自六氟磷酸鋰 ( $\text{LiPF}_6$ )、六氟砷酸鋰 ( $\text{LiAsF}_6$ )、四氟硼酸鋰 ( $\text{LiBF}_4$ )、過氯酸鋰 ( $\text{LiClO}_4$ )、三(五氟乙基)三氟磷酸鋰 ( $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ )、三氟甲磺酸鋰 ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、二(三氟甲基磺醯)亞胺鋰 ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )、三(三氟甲基磺醯)甲基鋰 ( $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ )、全氟丁基磺酸鋰 ( $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ )、四苯硼酸鋰 ( $\text{LiBPh}_4$ ) 以及六氟銻酸鋰 ( $\text{LiSbF}_6$ )。
6. 一種製造雜化透明膜組成物之方法，包含下列步驟：  
製備一可提供 PEO 與 PPO 前驅物之高分子前驅物溶液；  
調配一電解質溶液；  
將共聚合之 PP/PE/PP 三層 Celgard 膜浸泡於高分子前驅物溶液，取出該潤濕之高分子膜並經烘乾，在氬氣下將該烘乾之高分子膜放置於電解質溶液進行交聯反應。
7. 如申請專利範圍第6項所述之雜化透明膜組成物，其液態電解質係選自碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate, EC)、碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, DMC) 以及碳酸二乙酯 (diethyl carbonate, DEC)，依照等比例調配之 EC/DMC/DEC 電解質溶液，慣用於鋰電池之液態電解質。
8. 一種電池裝置之製造方法，包含下列之步驟：  
提供一外包膜、一電極層、一透明之雜化 Celgard 共聚合膜、一膠態電解質、第二電極層、一第二外包膜；  
以一含有 P(EO-co-PO) 共聚物之乙二醇和乙醇溶液之有

機溶劑潤濕該第一與該第二外包膜；以及  
滾壓該經潤濕之第一外包膜、該膠態電解質層、透  
明之雜化 Celgard 共聚合膜、該經潤濕之第二外包  
膜，以製造包含一第一電極層、該膠態電解質、  
一第二電極層之電荷儲存裝置。

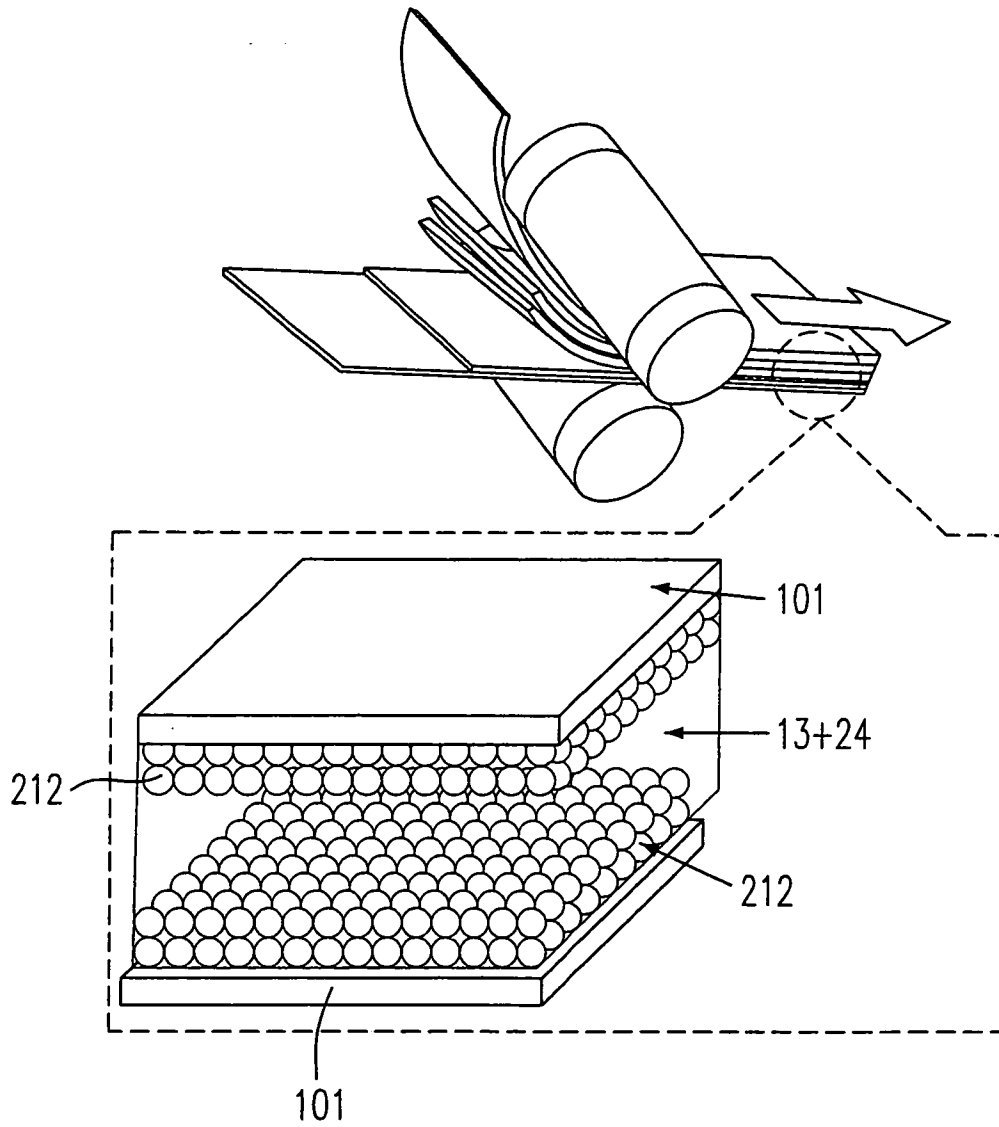
9.一種電池裝置之製造方法，包含下列之步驟：

提供一外包膜、一電極層、一透明之雜化 Celgard 共聚合  
膜、一膠態電解質、第二電極層、一第二外包膜；  
以一碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate, EC)、碳酸二甲酯  
(dimethyl carbonate, DMC) 以及碳酸二乙酯 (diethyl  
carbonate, DEC)，依照等比例調配之 EC/DMC/DEC 電解  
液潤濕該第一與該第二外包膜；以及  
滾壓該經潤濕之第一外包膜、該膠態電解質層、透  
明之雜化 Celgard 共聚合膜、該經潤濕之第二外包  
膜，以製造包含一第一電極層、該膠態電解質、  
一第二電極層之電荷儲存裝置。

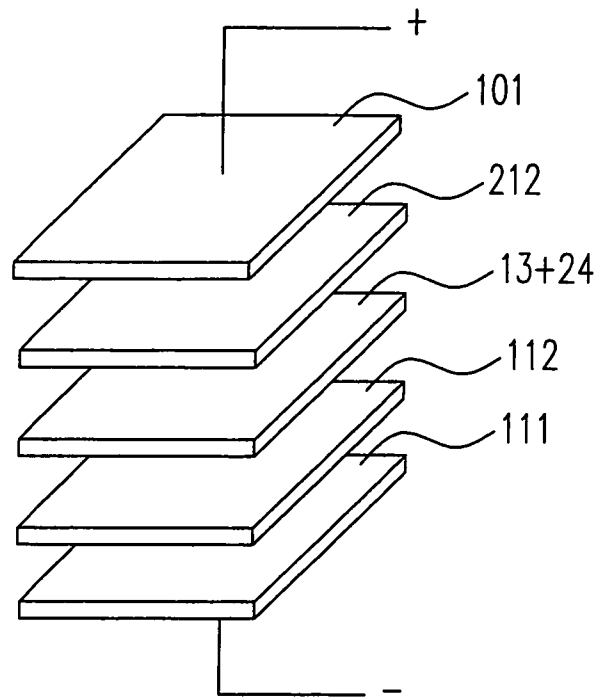
圖式



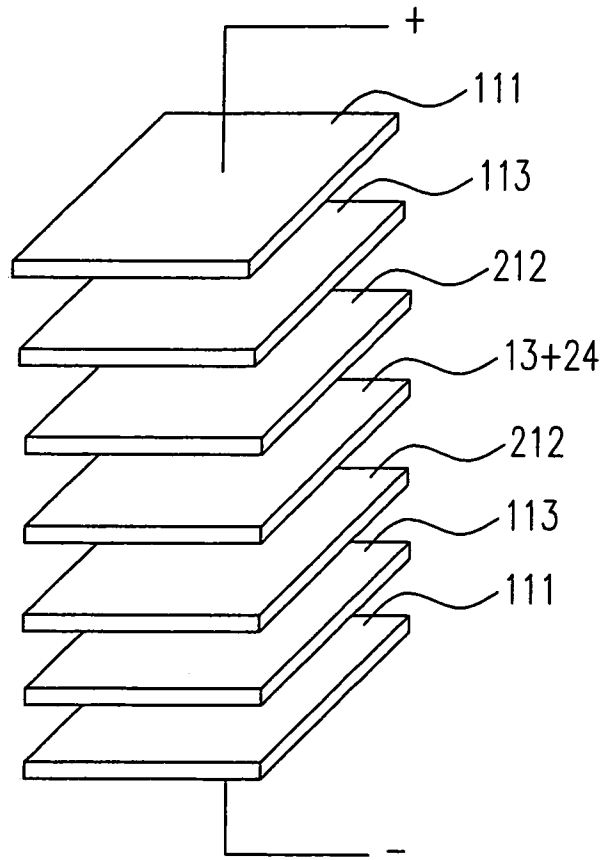
第一圖



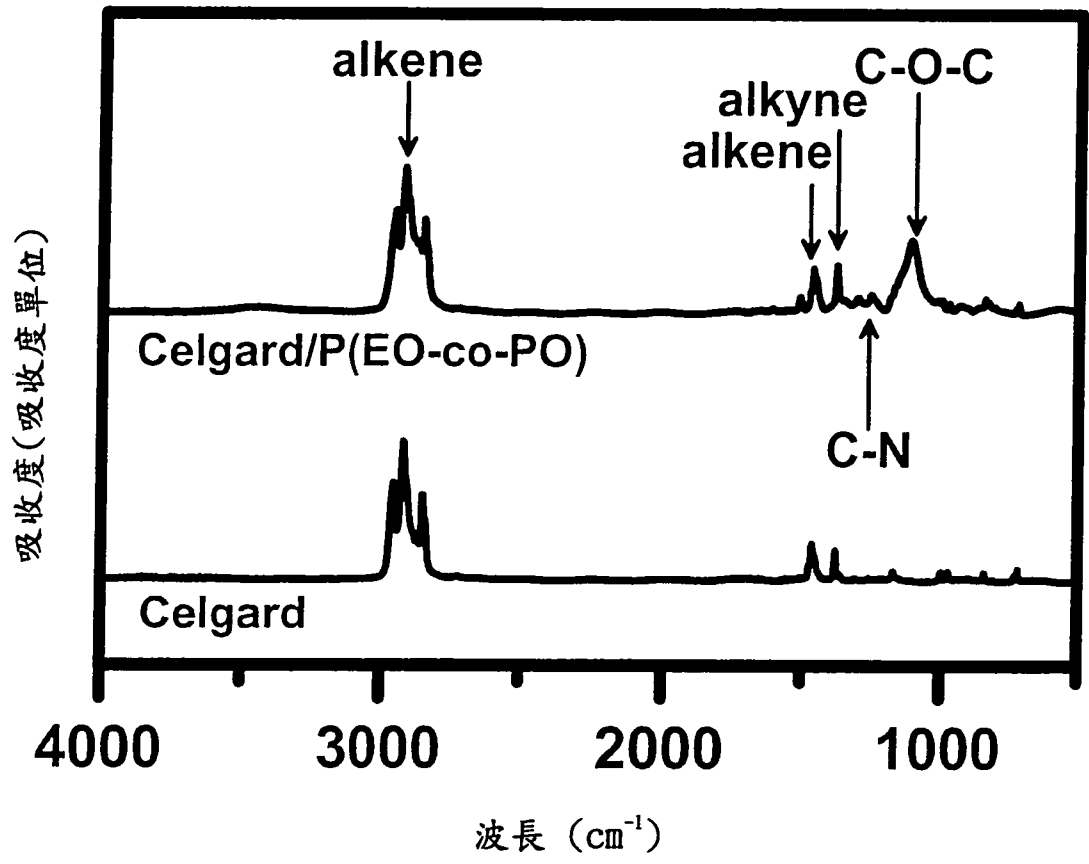
第二圖



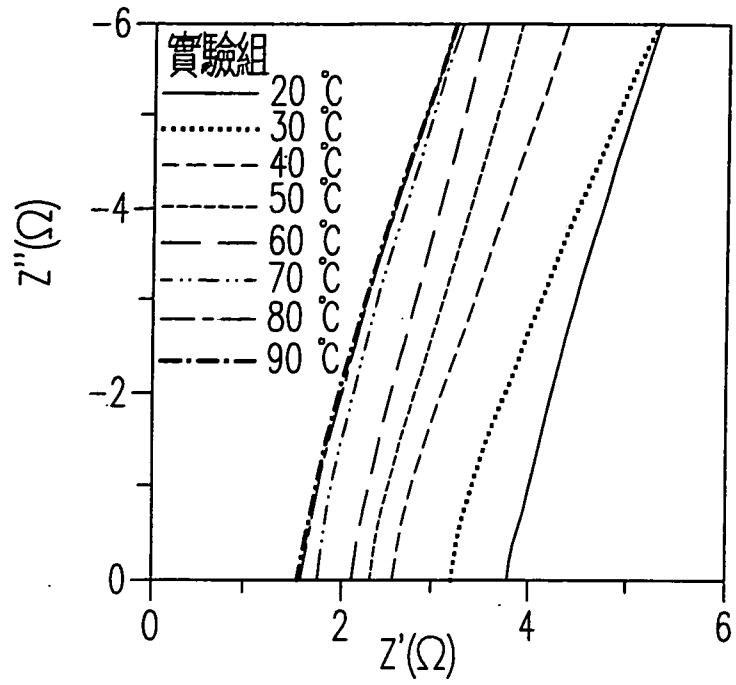
第三圖(a)



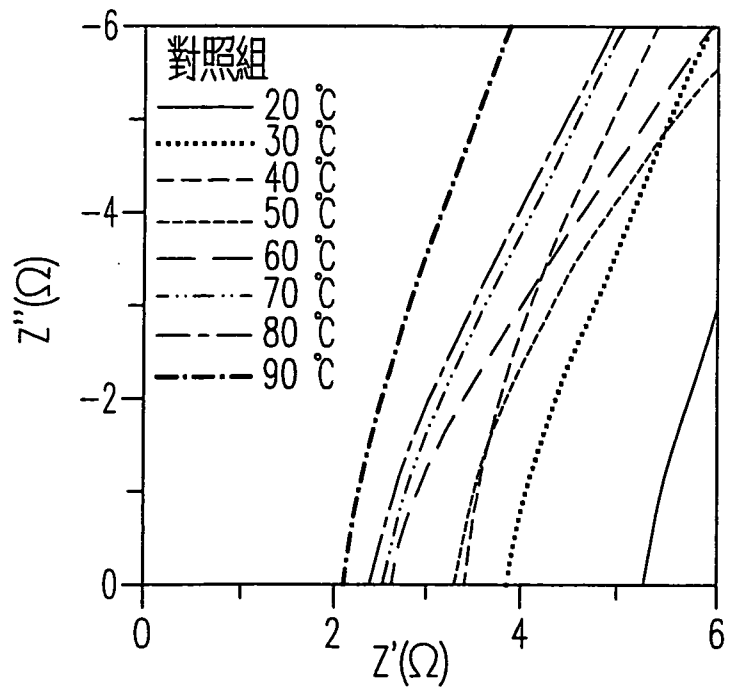
第三圖(b)



第四圖

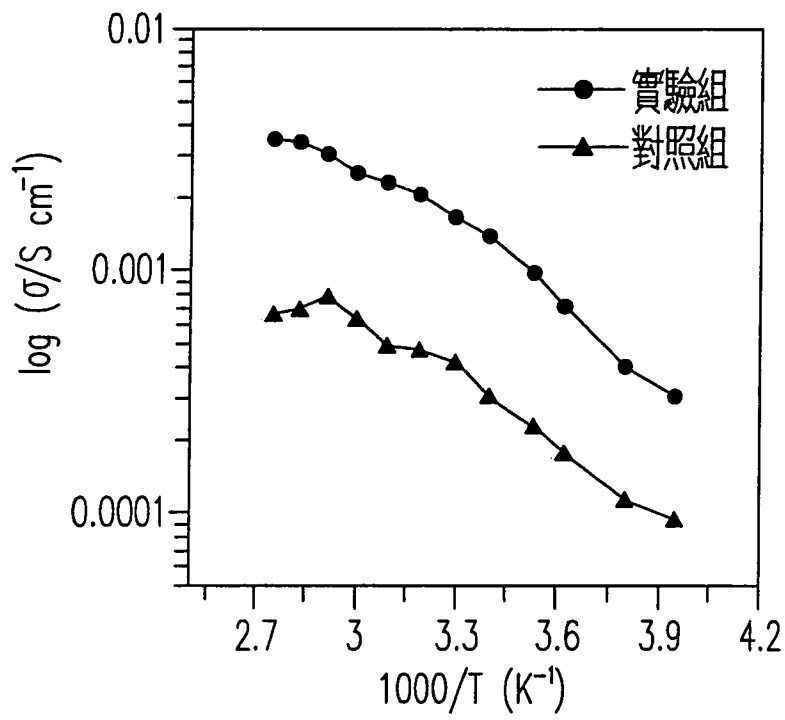


第五圖(a)

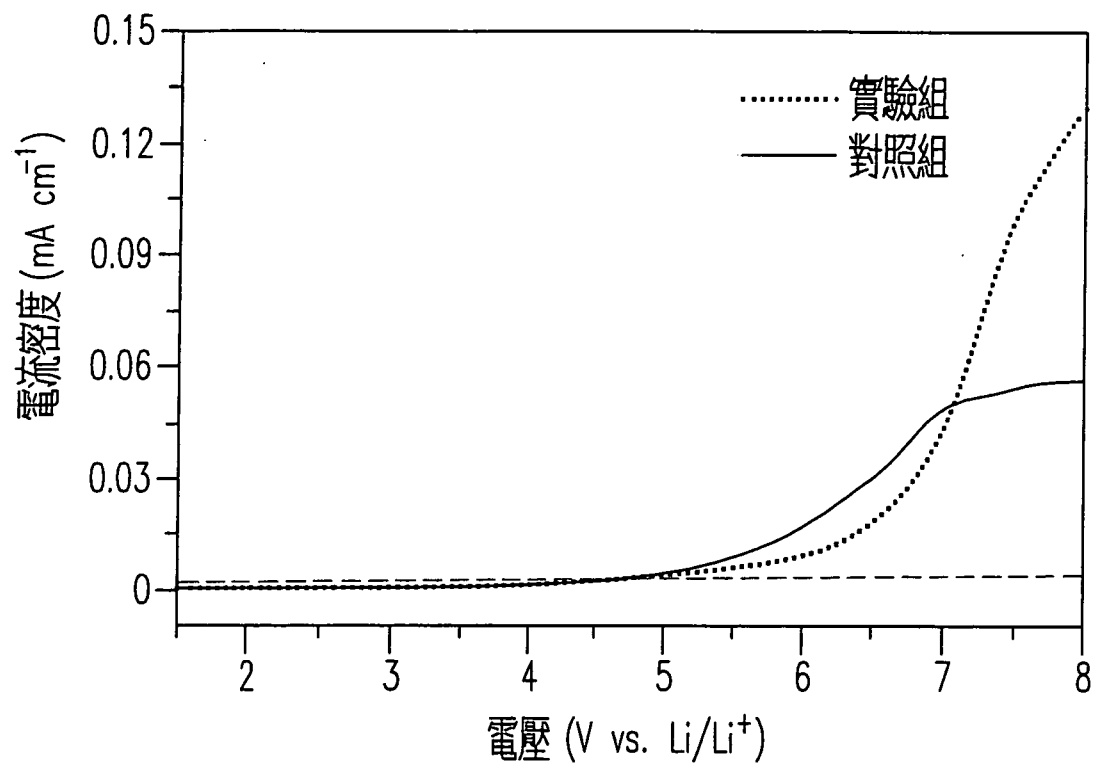


第五圖(b)

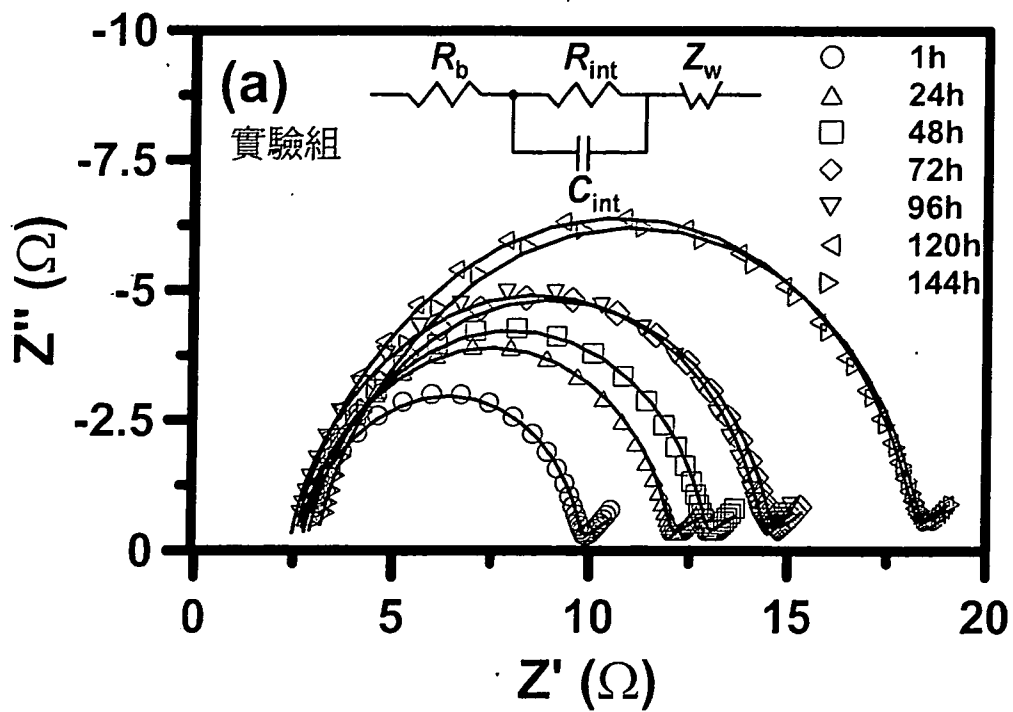




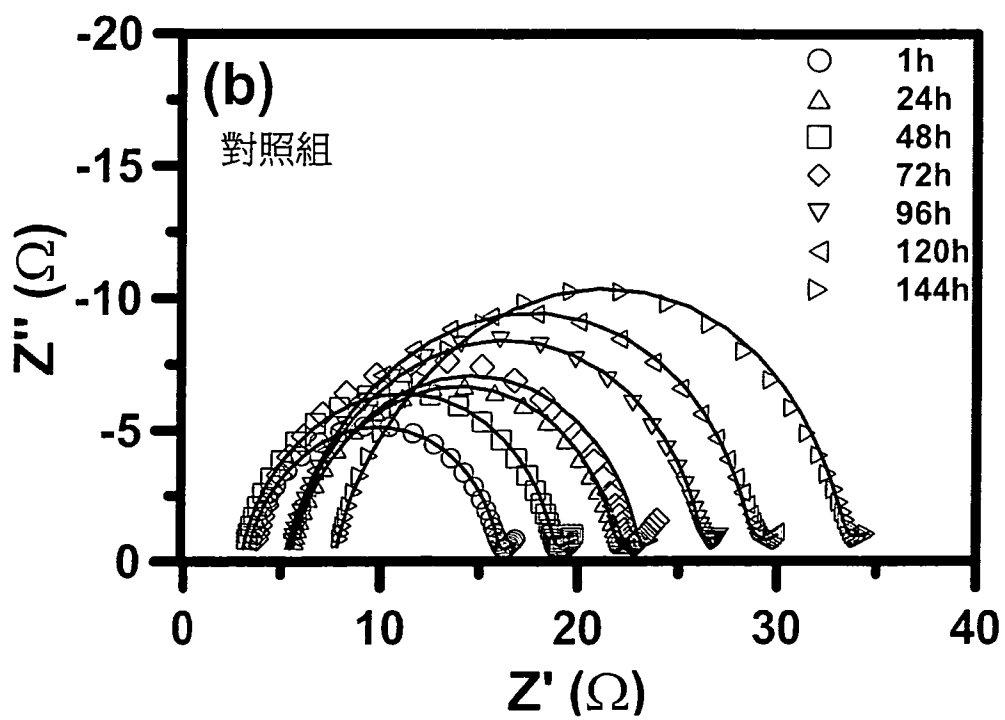
第五圖(c)



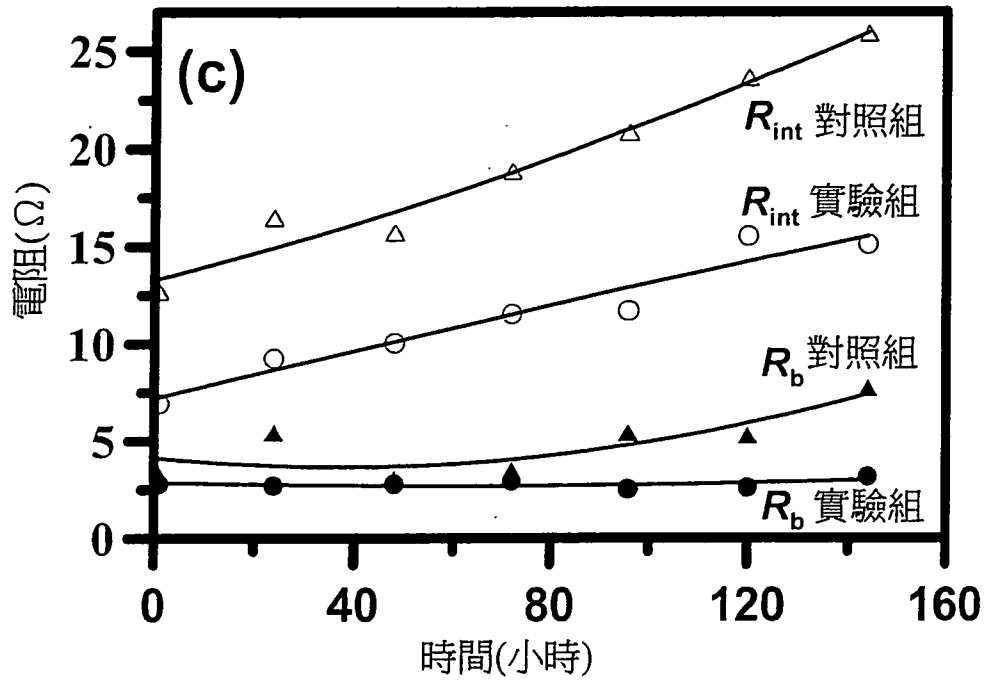
第六圖



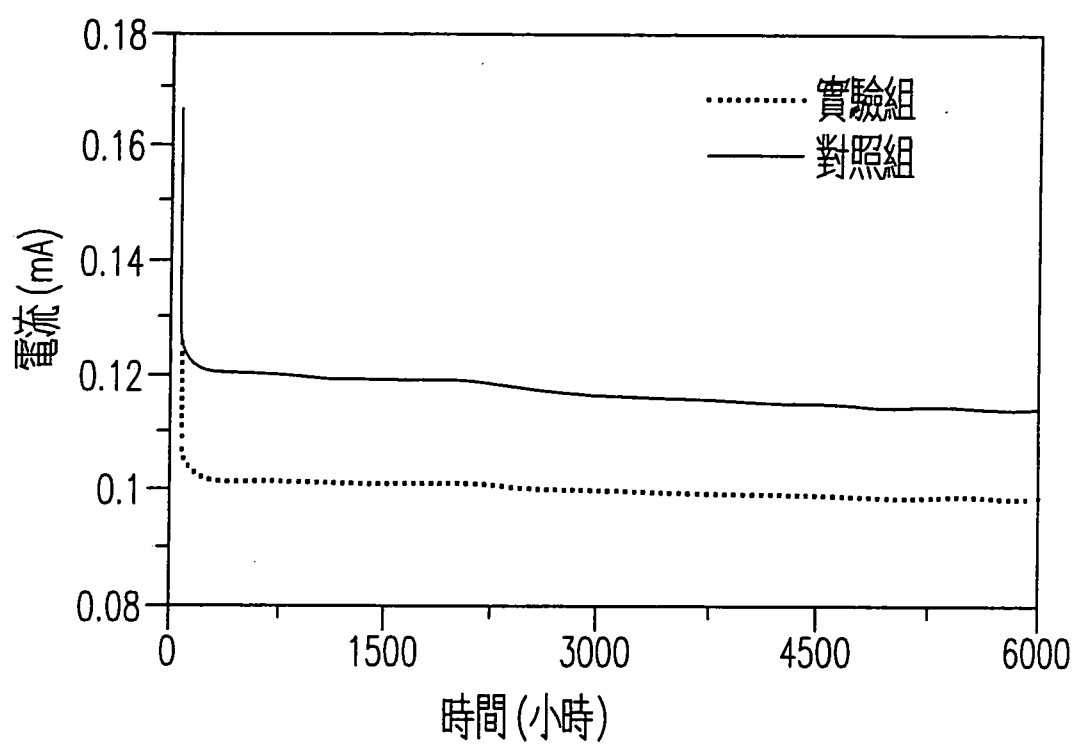
第七圖(a)



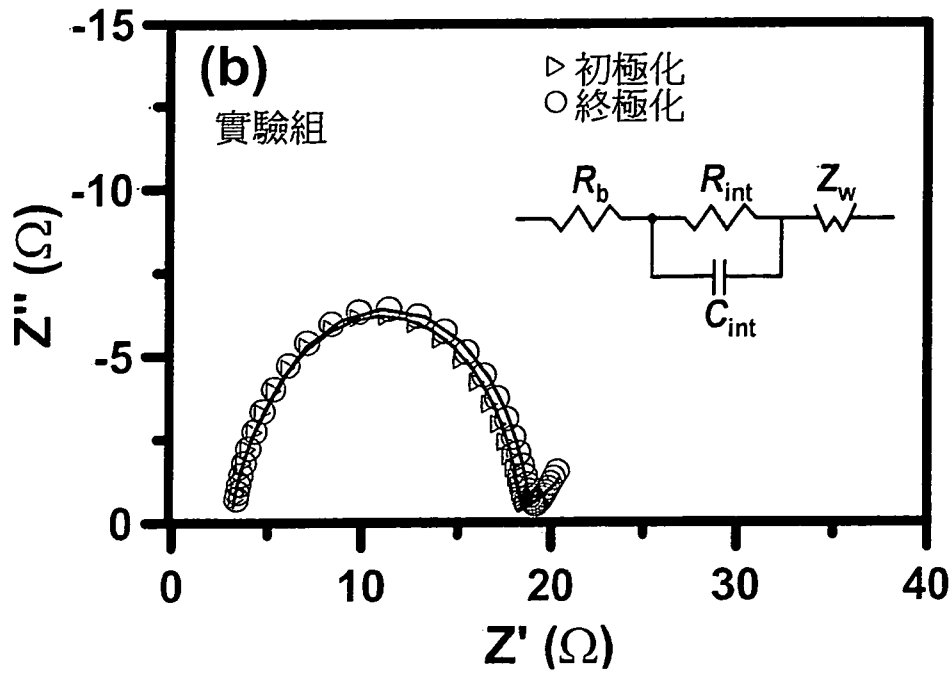
第七圖(b)



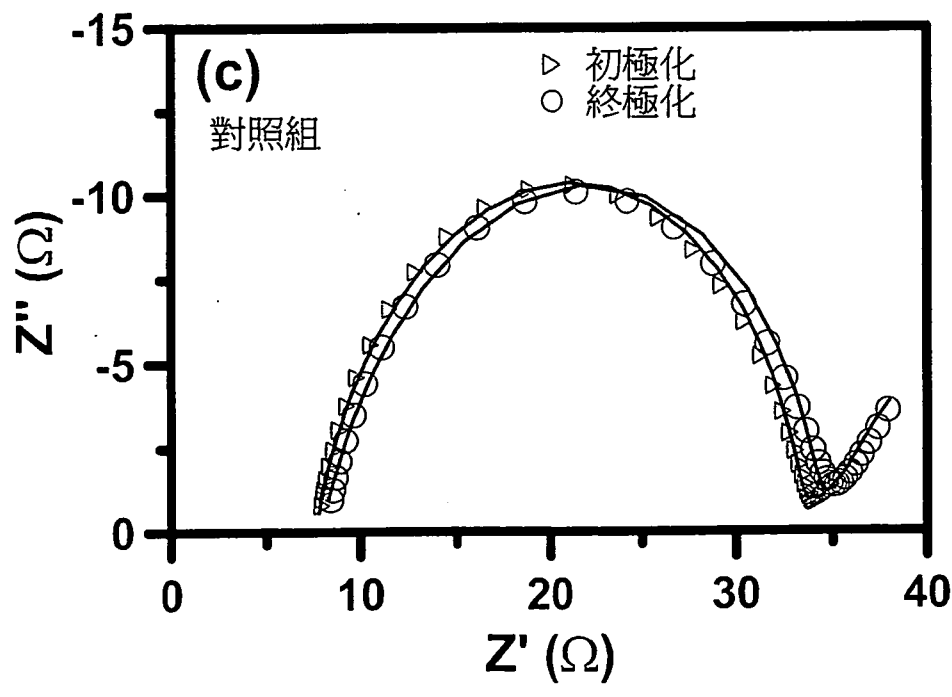
第七圖(c)



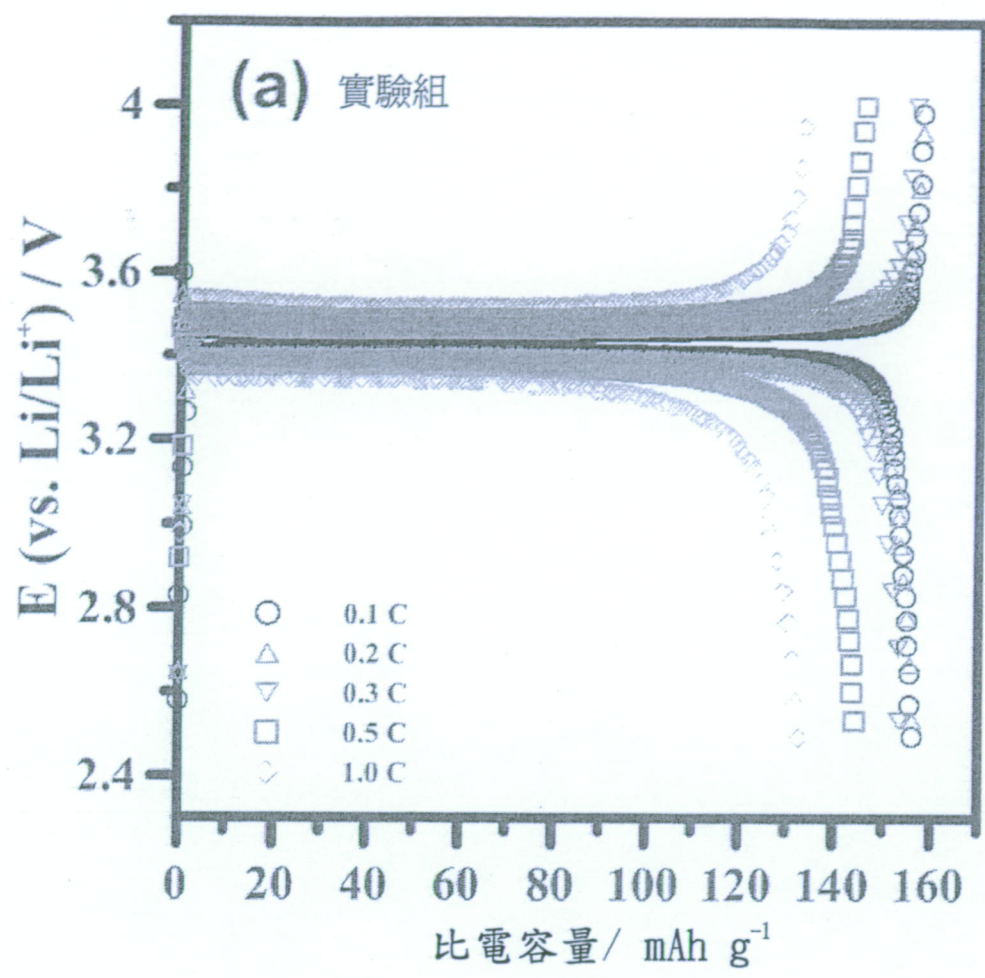
第八圖(a)



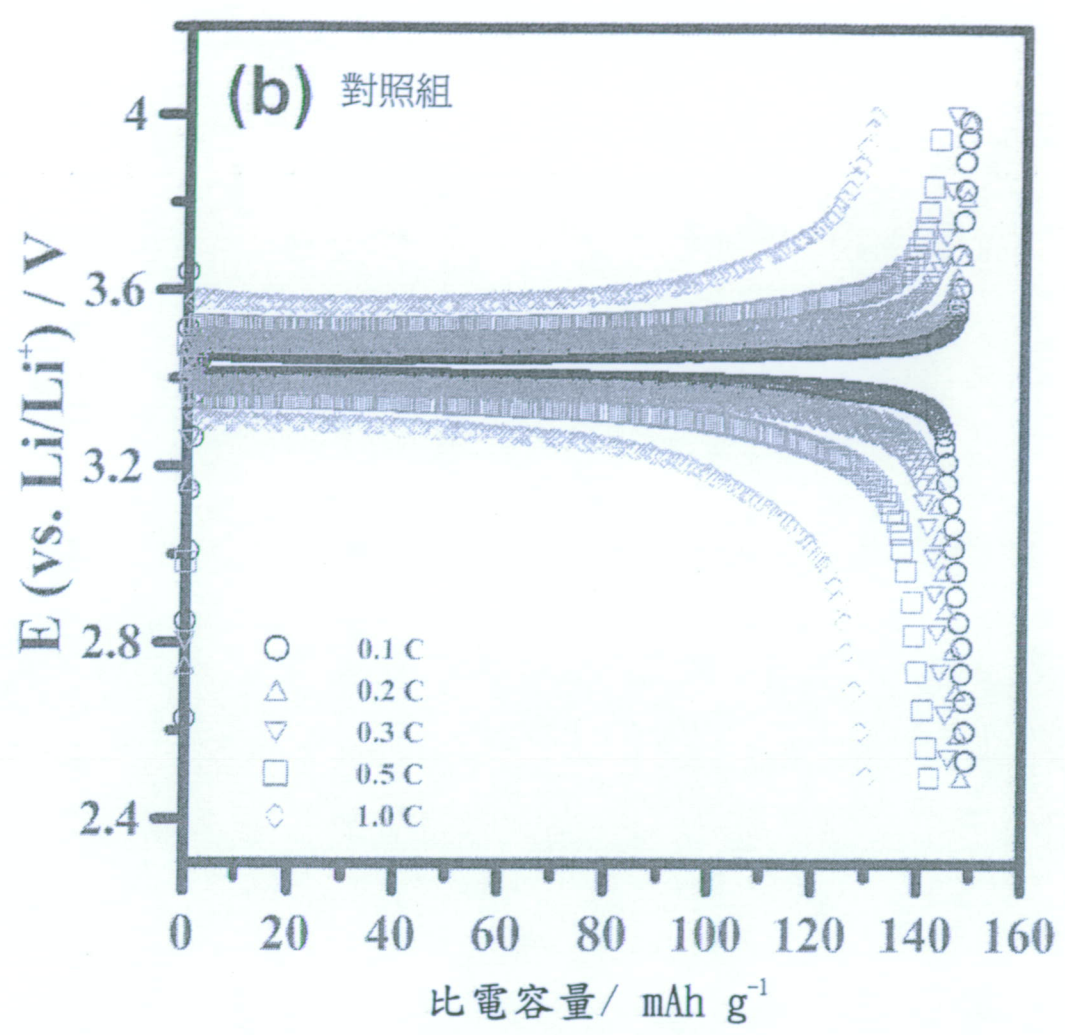
第八圖(b)



第八圖(c)

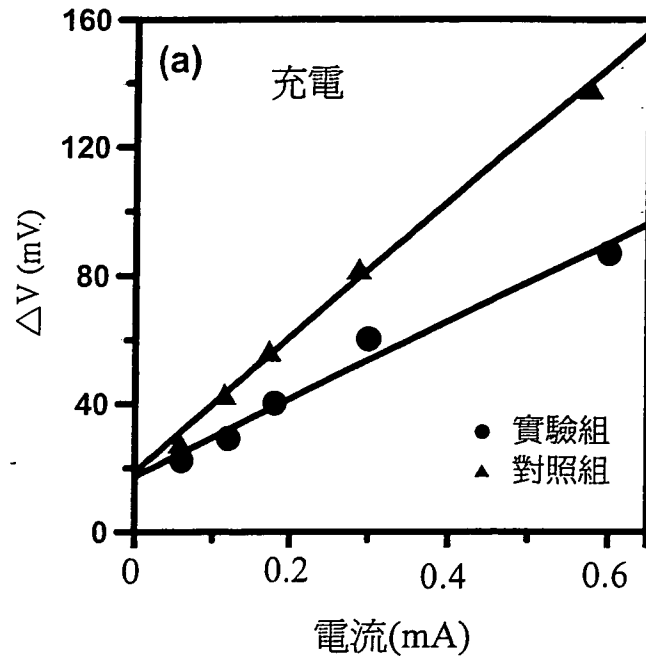


第九圖(a)

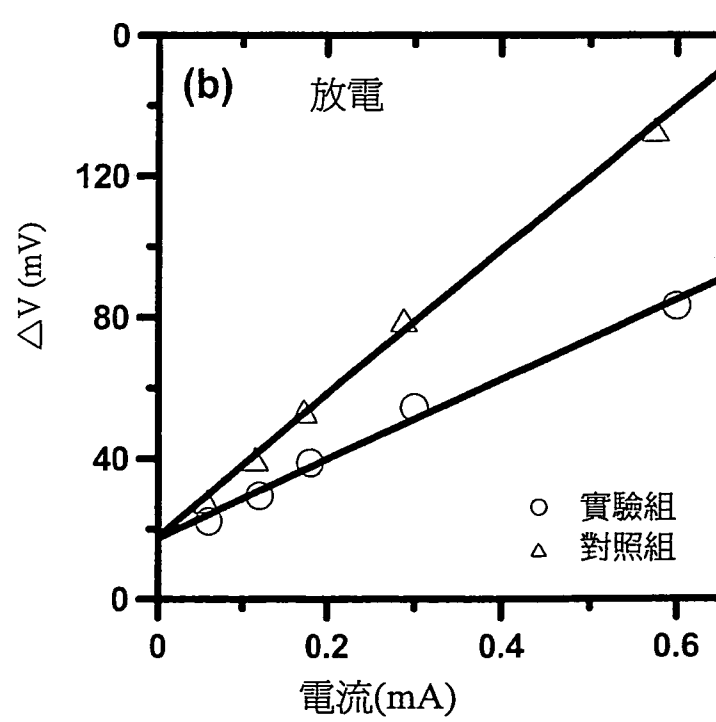


第九圖(b)

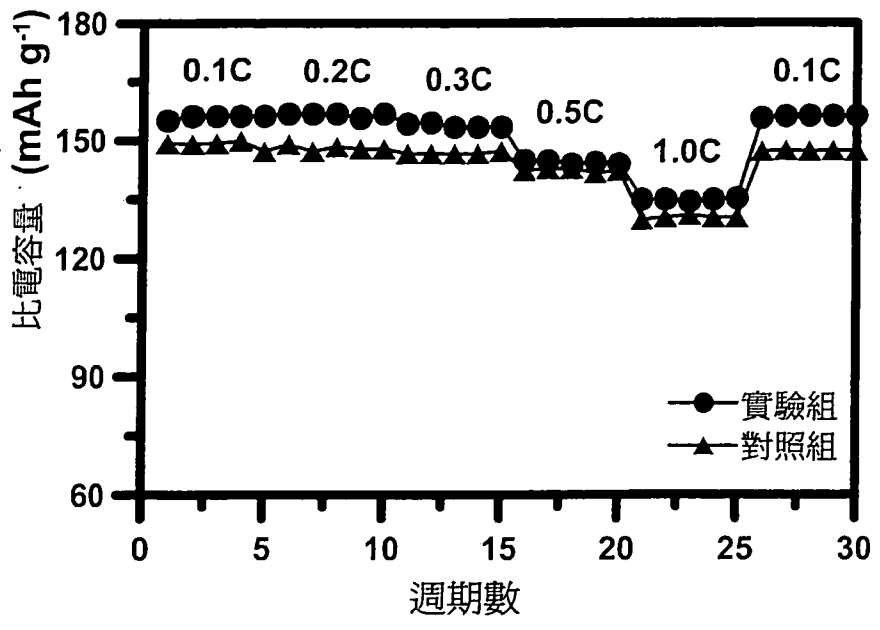




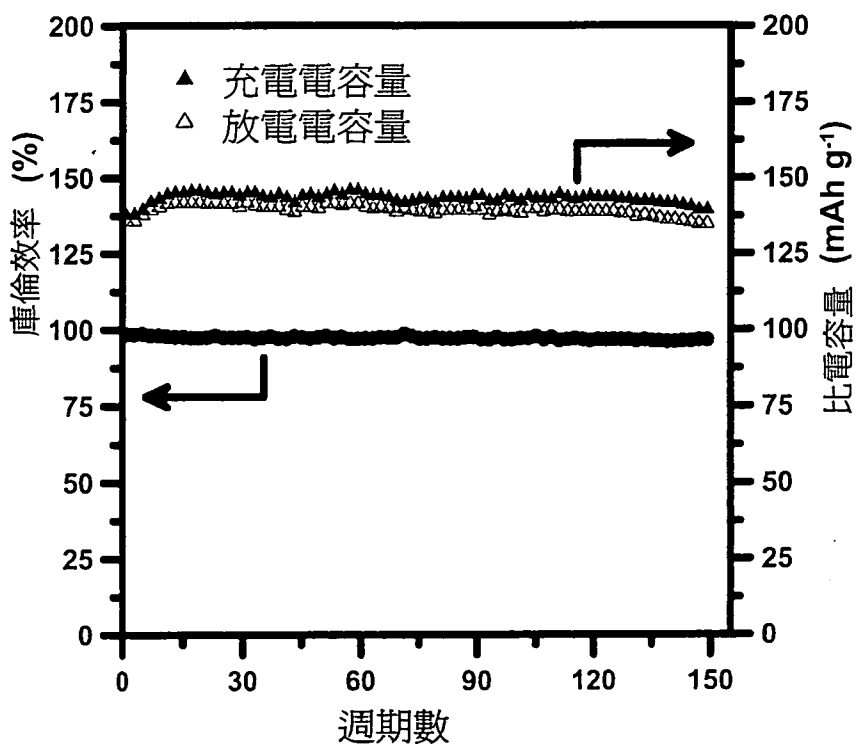
第十圖(a)



第十圖(b)



第十一圖



第十二圖