

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權
英

2000年3月2日 00 04931.2

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係一種配有聚合物電解質之電化學電池，以及關於製造此種電化學電池之方法。

多年來已知可再充電之電池係用鋰金屬陽極，和於其中可以夾入或插入鋰離子之材料所成陰極而製成。如此之電池可以用一種分隔物，其如濾紙或聚丙烯，用鋰鹽在如碳酸丙烯之有機液體中所成之溶液予以飽和。或者可用一種聚合物基之固體電解質。已知有很多夾用材料被用作陰極材料，其如氧化鋰鈷，而且此種材料可以與固體電解質材料混合而成複合之陰極。亦已知採用如石墨之夾用材料作為陽極材料而取代金屬鋰，且為可以與固體電解質材料混合而成複合之陽極。

聚合物電解質含有一種聚合物基料，用鋰鹽在有機溶劑中所成之溶液塑化而成，亦已有提議。例如 Gozdz 等人 (US 5,296,318) 所述組成物，含有 75 至 92 重量百分比之亞乙烯氟和 8 至 25 百分比之六氟丙烯所成共聚物，此共聚物可與鋰鹽和如碳酸乙烯/碳酸丙烯之助塑溶劑結合，用揮發性溶劑鑄造成為具有適當導電性之穩定薄膜。GB 2,309,703(AEA Technology) 記述一種含有聚亞乙烯氟 (PVdF) 之均聚物，此聚合物可與鹽和助塑溶劑結合，並用適當溶劑鑄造而產生良好品質之電解質膜。(均聚物之特徵為具有極低熔流指數；溶流指數為常用於規範塑膠材料之一種參數，以 ASTM D 1238 標準所規定之方法量測)。

五、發明說明(2)

另種製造電解質片之方法是形成聚合物之多孔膜，例如利用 Benzinger 等人(US 4,384,047)之方法，然後浸多孔膜於含有例如碳酸乙烯、碳酸丙烯之助塑溶劑和鋰鹽所成之電解質溶液內；此方法見於 WO 98/38687(Elf Atochem)。此方法避免在初始生產時因收濕性鋰鹽存在於膜內所引起之問題，但是不易成爲孔性均勻之聚合物膜。再另一方法載於 Gozdz 等人(WO 95/15589)所述，在其中聚合物膜原先含有助塑溶劑(但是無鹽)而先鑄造，此助塑溶劑可爲碳酸乙烯或碳酸丙烯，但是沸點較高之助塑劑如二丁基酞酸酯據稱特別適合。Gozdz 等人教示最好將助塑劑從聚合物膜中萃出，隨後將膜浸入如碳酸乙烯、碳酸丙烯和鋰鹽之電解質溶液，產生電解質薄膜。Gozdz 等人所述如此薄膜最薄者爲 50 微米厚。

根據本發明提供一種製造電化學電池之方法，此方法包括以下步驟如：

- (a)形成一包括陰極材料之層於集電器上，該材料中之鋰離子係爲可逆被夾插；
- (b)形成一包括陽極材料之一層於集電器上，該材料係包括鋰金屬，含鋰之合金，或爲可在其內可逆夾插之鋰離子；
- (c)形成一厚度係小於 30 微米之塑性膜片，該膜片係用揮發性溶劑以及包括由至少 85%重量比之聚合物鏈；和作爲助塑劑之碳酸乙烯，但不含鋰

五、發明說明 (3)

鹽所構成之聚合物鑄造而成；

(d)組合至少用一片此種塑化膜片所分隔之陰極層和陽極層，以形成一電池先質；和

(e)使電池先質浸泡於含有以鋰鹽溶於相容之助塑溶劑所成之溶液內而形成電池。

本發明也提供一種以此方法製成之電化學電池。

可供賞識者為電池先質可由層積陽極和陰極各層至塑化之膜片上，且各層與膜片可被繞成螺旋狀，或摺成屈折結構，或僅疊於一起。無論何種情形，正常情形電池先質被封入於一剛性外殼或一撓性封套內。然後將電解質溶液引入於外殼或封套內，被聚合物吸收，形成一種可以稱為固體電解質或膠凝電解質之電解質，然後外殼和封套被密封。

較佳者，陰極層和陽極層(如果由如石墨之夾插材料所構成)亦各含有與在膜片中相同之聚合物作為膠合劑。然而，聚合物鏈可能與用於塑化膜片中所用者不同，例如可以是分子量不同的均聚物或接枝之共聚物。在一種形態中，陰極和陽極兩者之各層含有聚合物而無作為助塑劑之碳酸乙烯，成為多孔的電極結構。或改變為，陰極層和陽極層可以含有具有作為助塑劑之碳酸乙烯之聚合物材料，但不含鋰鹽。已發現碳酸乙烯不是唯一令人滿意之助塑劑，只要與在如此之鋰電池內所用作電解質溶劑之助塑溶劑相容即可。所成之固體電解質膜片具有高的導電(亦即離子)性。

五、發明說明 (5)

(VdF)和六氟丙烯(HFP)之共聚物，含 6%之 HFP，在 230°C 和 21.6 公斤時之熔流指數為 2.8 克/10 分鐘。

用量以重量份表示：

7.5 份 PVdF/6%HFP

30 份 碳酸乙烯

39 份 碳酸二甲酯(DMC)

然後將所成溶液塗於承載箔片上，其輸送速度為 2.0 米/分，利用刮刀片於輥輪上使刀隙為 0.06 毫米而施用，在通過相繼為 55°C 和 70°C 之各乾燥區時，乾燥於空氣流中，使 DMC 確實蒸發。所成塑化膜片從箔片揭出，厚度為 8 微米。

實施例 2 塑化膜片生產 -DMC 鑄膜

混合如下各成分並予加熱。聚合物是亞乙烯基氟(VdF)和六氟丙烯(HFP)之共聚物，含 6%之 HFP，在 230°C 和 21.6 公斤時之熔流指數為 2.8 克/10 分鐘。

用量以重量份表示：

5 份 PVdF/6%HFP

5 份 碳酸乙烯

42 份 碳酸二甲酯(DMC)

然後將所成溶液塗於承載箔片上，其輸送速度為 2.0 米/分，利用刮刀片於輥輪上使刀隙為 0.1 毫米而施用，在通過相繼為 70°C 和 100°C 之乾燥區時，以空氣流乾燥。所成薄膜在真空中乾燥於 700°C 16 小時。所成塑化膜片從箔片揭出，厚度為 4 微米。

五、發明說明 (6)

實施例 3 塑化膜生產 -DMA 鑄膜

混合以下各成分，並予加熱。聚合物為 Solef 1015 型 (Solef 為 Solvay 化學公司之商標名稱) 之亞乙烯基氟之均聚物，其熔流指數在 230°C 和 10 公斤時為 0.7 克 / 10 分鐘，而在 5 公斤時為 0.2 克 / 10 分鐘。用量以重量份表示：

10 份 PVdF

10 份 碳酸乙烯

70 份 二甲基乙醯胺 (DMA)

然後將所成溶液塗於輸送速率為 1.0 米 / 分之承載箔片上，利用刮刀片在輥輪上成 0.1 毫米之刀隙而施用，在通過 70°C 和 100°C 之相繼乾燥區時，在空氣流中乾燥。所成薄膜在 60°C 接受真空乾燥 16 小時確使所有之 DMA 蒸發。所成塑化膜片從箔片揭出，厚度為 6 微米。

電極生產

陰極製自混合氧化鋰鈷，碳，均聚物 PVdF (作為膠合劑) 和作為溶劑之 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)，鑄於鋁箔集電器上，蒸除 NMP。陽極製自相似之方法，混合具有石墨粉而粒度為 10 微米 mesocarbon 微粒 (經加熱處理於 2800°C)，和作為膠合劑之 PVdF 均聚物，和作為溶劑之 NMP；將混合物鑄於銅箔集電器上；蒸除 NMP。以此兩種情形，所得鑄成材料含有若干孔性。

五、發明說明 (7)

電池組合

電池先質製自纏繞陰極和陽極，用兩塑化膜片分隔如上述，成爲平坦螺旋形。將此螺旋形組件插入一撓性包裝物內。此組件於真空充入塑化之液體電解質：1.2 容模之 LiPF_6 於碳酸乙炔與碳酸乙基甲酯之混合物內。貯存 16 小時確使電解質已被所有之電池成分吸收，真空密封此包裝物。

值得讚賞者，各電池可在本發明範圍內與上述不同之各種方式製成，上述陰極，陽極和塑化之膜片所成螺旋組件可以包容於一不銹鋼外殼內，並以真空填充塑化液體電解質。在填滿外殼後予以密封。

此外，電池先質可以製自通過輓輸層積上述之陰極和陽極，並用兩片上述塑化膜片分隔。

另一種塑化之膜片可以製自採用一種共聚物，例如含有 94 重量份之亞乙炔基氟和 6 重量份六氟丙炔

(PVdF/6HFP)。此共聚物之溶液，和比方爲 4 倍之多之碳酸乙炔一起，可以用例如爲碳酸二甲酯之溶劑鑄造，約爲 88°C 沸騰，因而易在乾燥器中蒸發。再者，因其可與塑化之液體電解質相容，所以塑化膜片可以直接鑄於陽極層及 / 或陰極層上。

電池測試

各電池接受重複的充電和放電循環。各電池所被評定之電容起先是以 120 毫安培之電流充電而後放電數次而測量(亦即在 C/5 級時，假設電容爲 0.6 安培小

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 配有聚合物電解質之電池)

一種藉由組合陽極層和陰極層而製成之電化學電池，各層間係以含有 PVdF 型聚合物鏈，並以碳酸乙烯作為助塑劑，但不含鋰鹽之塑化之聚合物材料膜片來分隔；該膜片厚度係小於 30 微米且係用揮發性溶劑鑄造而成。

將該所得到的電池先質浸泡於電解質溶液中以形成電池。該膜片會吸收形成膠凝或聚合物電解質之電解質溶液。

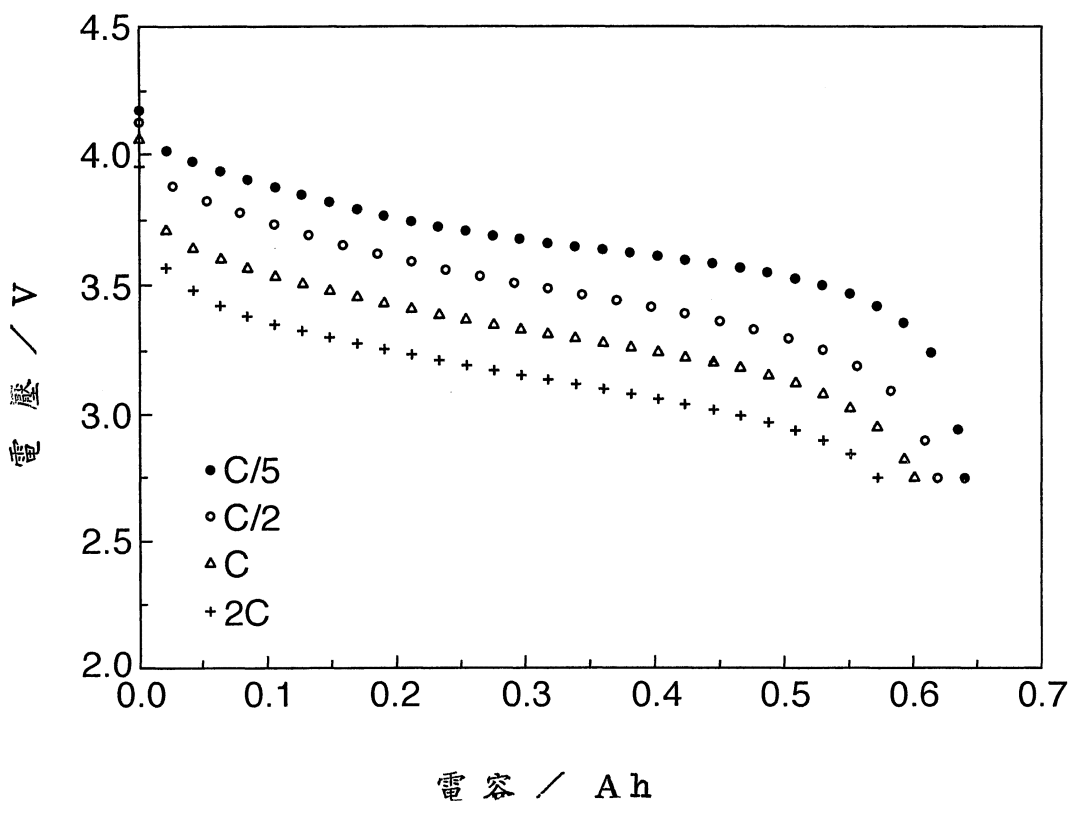
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

英文發明摘要(發明之名稱：Cell Incorporating Polymer Electrolyte)

An electrochemical cell is made by assembling an anodic layer and a cathodic layer, these layers being separated by a plasticised membrane of polymeric material consisting of a PVdF-type polymer chain, and ethylene carbonate as a plasticiser, but containing no lithium salt, the membrane being less than 30 μm thick and being cast from a volatile solvent. The resulting cell precursor is soaked in an electrolyte solution to form the cell. The membrane absorbs the electrolyte solution, forming a gelled or polymeric electrolyte.



第 1 圖

公告本

申請日期	90.3.1
案號	90104670
類別	H01M 460

A4
C4

90年11月9日 修正補充

501304

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	配有聚合物電解質之電池 (90年11月修正)
	英文	Cell Incorporating Polymer Electrolyte
二、發明 創作人	姓名	1. 威廉詹姆斯馬克林 (William James MACKLIN) 2. 克利斯汀魯斯賈維斯 (Christine Ruth JAR VIS)
	國籍	1. 英國 2. 英國
	住、居所	1. 英國牛津郡 OX110QJ 狄寇特哈威爾 329 號 (AEA 科技股份有限公司專利部門轉) 2. 英國牛津郡 OX110QJ 狄寇特哈威爾 329 號 (AEA 科技股份有限公司專利部門轉)
三、申請人	姓名 (名稱)	阿森特斯股份有限公司 (Accentus Plc)
	國籍	英國
	住、居所 (事務所)	英國 OX110QJ 牛津郡狄寇特哈威爾 329 號
	代表人 姓名	M. J. 羅夫汀 (M.J. LOFTING)

五、發明說明(4)

已知在鑄成較厚之各層時，所得膜片少有令人滿意，且以小於 20 微米厚之各層，更佳小於 10 微米厚，例如 6 微米者，所得電性最佳。相信較厚各層之不良電性是緣自於膜片內碳酸乙烯助塑劑之分佈不均，而且可能面層實質上無助塑劑存在。如果在電池內需要厚度較大之電解質，則可用二或三片膜片疊積或層合在一起。

聚合物鏈可為均聚物聚亞乙烯氟(PVdF)，或為例如與六氟丙烯所成之共聚物。聚合物應有足夠高之分子量以形成機械性強之聚合物膜，因此較佳應有低值之熔流指數。在 230°C 和 10 公斤之熔流指數希望低於 5.0 克/10 分鐘，且較佳低於 1.0 克/10 分鐘。

將被賞識者為揮發性溶劑必須根據聚合物鏈之性質選用。如果揮發性溶劑與電解質溶劑(例如二甲基乙醯胺，DMA)相容，則已塑化之膜片必須先分層製成並徹底乾燥而除去所有微量之揮發性溶劑。如果有 DMA 殘留，則因殘存 DMA 之分解於 4 伏以上之電壓，可能在含有氧化鋰鈷複合陰極之電池內，在循環中成為造成為電容低落之一項因素。

本發明將參考附圖及如下各實施例作進一步而更為特別之說明，謹為舉例而已。圖中為本發明電池在各種電流放電時，表示電壓隨電池電容而變化之曲線。
實施例 1 塑化膜片生產 - DMC 鑄膜

混合如下各成分並予加熱。聚合物是亞乙烯基氟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

修正
91年6月7日
補充

A7

B7

五、發明說明(8)

時(Ah))。然後觀察在不同之放電電流時的放電狀況。參考第1圖，此中表示一個如此之電池於各種放電電流連續放電之各條曲線，各曲線表示在放電中電池電壓對於從電池放出總電量之變化，在此情況中含有兩片鑄自DMA之膜片如實施例3。從中可見放電電流較小時，可從電池獲得較多的電量。當放電電流之數等於設定電池電容之5分之1(亦即C/5)時，從電池可獲得之電容為0.635Ah，而在放電電流數等於設定電池電容時(亦即C)，即供之電容約為0.60Ah。此外，放電電流大者，電池電壓較低。

一個如此之電池，含有兩片以DMA鑄成之膜片如實施例3，已經接受過95次連續充、放電循環於C/5之設定。電容之減低僅極輕微，從約為0.66Ah，經過此等循環，至於0.61Ah。電池可望類似循環至達300次。

【圖式之簡單說明】

第1圖所示者，係為本發明電池在各種電流放電下電壓與電容之關係曲線圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

31.6-7修正
補充

六、申請專利範圍

第 90104670 號「配有聚合物電解質之電池」專利案

(91 年 6 月修正)

六申請專利範圍

1. 一種製造電化學電池之方法，此方法係包括以下之步驟：
 - (a) 形成一包括陰極材料之層於集電器上，該材料中之鋰離子係為可逆夾插；
 - (b) 形成一包括陽極材料之層於集電器上，該材料係包括鋰金屬，含鋰之合金，或一種之可於其中可逆夾插鋰離子之材料；
 - (c) 形成一種塑化膜片，此膜片厚度係小於 30 微米，並且是用揮發性溶劑及包括由在聚合物鏈中之亞乙烯基氟之重量比至少為 85% 且以碳酸乙烯為助塑劑，但不含鋰鹽所鑄成之聚合材料；
 - (d) 組合至少用一片此種塑化膜片所分隔之陰極層和陽極層，使形成一電池先質；和
 - (e) 將電池先質浸泡於電解質溶液中以形成電池，該電解質液中係含有溶於可相容之助塑溶劑中之鋰鹽。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中之電池在浸泡於電解質溶液之前是包封於一剛性外殼或一撓性封套之內，且其在導入電解質溶液至外殼或封套內之後，密封外殼或封套。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該膜片厚度係小於 10 微米。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中碳酸乙烯在塑

六、申請專利範圍

化膜片中之比例係至少為 10 重量 %。

5. 一種電池，其係製自如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，該電池係包括經以至少一種塑化膜分隔之陰極層和陽極層，該或每一片此種膜之厚度係少於 30 微米；以及包括含有亞乙烯基氟之重量比至少為 85% 的聚合物鍵之聚合材料，並含乙烯碳酸酯以做為助塑劑，而且該電池之成分係已經為包括溶於相容助塑溶劑中之鋰鹽的電解質溶液所吸取。
6. 如申請專利範圍第 5 項之電池，其中陰極和陽極兩層在吸取電解質溶液之前，係均包括聚合物材料但沒有作為助塑劑之碳酸乙烯存在。
7. 如申請專利範圍第 5 項之電池，其中陰極和陽極層兩者在吸取電解質溶液之前，係均包括具有作為助塑劑之碳酸乙烯之聚合物材料，但不含鋰鹽。