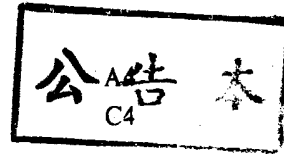


393791

申請日期	85.8.2
案 號	85109324
類 別	H01M 10/38
Int. Cl. ⁶ (以上各欄由本局填註)	



393791

發明專利說明書

一、發明 新型名稱	中 文	混成鋰離子電池聚合物母體組成物
	英 文	HYBRID LITHIUM-ION BATTERY POLYMER MATRIX COMPOSITIONS
二、發明人 創作	姓 名	1. 安東尼 S. 戈茲 2. 卡洛琳 N. 舒茲 3. 波爾 C. 華倫
	國 籍	1. 波 蘭 2. 法 國 3. 美 國
	住、居所	1. 美國, 紐澤西州, 堤頓湖爾 2. 法國, 格諾伯 3. 美國, 紐澤西州, 法丘村
三、申請人	姓 名 (名稱)	貝爾通訊研究公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國, 紐澤西州 07960, 墨瑞斯坦, 南街 445 號
	代 表 人 姓 名	喬瑟夫 A. 科林

裝

訂

線

393791

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期：1995.08.03 案號：08/510,984，☐有 ☐無主張優先權

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明()

相關申請案

此申請案為美國專利申請系列 08/160,018，申請於 1993 年 11 月 30 日之部份接續申請案；現美國專利第 5,460,904 號，准於 1995 年 10 月 24 日，其係為美國專利請系列 08/110,262，申請於 1993 年 8 月 23 日的部份接續申請案，現美國專利第 5,418,091 號，准於 1995 年 5 月 23 日。該等先前技藝之申請案，讓與本案之受讓人，將其全部合併於本文以參考。

發明的背景

本發明係有關包含聚合物薄膜組成物電極和分隔器膜之電解電池及有關使用該電池以提供高效率 and 經濟電池之方法。特而言之，本發明係有關包括中間分隔器元件整體式再充電鋰單電池，該中間分隔器元件包含電解質溶液，經此來自來源電極材料的鋰離子在電池的充電／放電循環期間在電池電極之間移動，

本發明特別適用於製造該電池，其中離子來源電極是一種材料，例如過渡金屬氧化物，可夾雜鋰離子，和其電極分隔器膜包括藉由合併提供離子移動性的可解離鋰鹽的有機溶液離子導電性製成的聚合物母體。更詳而言之，本發明係有關使用一類別的聚合物，特別是聚(二氟乙烯-共-氯三氟乙烯)共聚物，製備該分隔器膜和結合聚合物母體電池電極組成物。

再充電鋰離子單電池，例如該等合併之揭示，通常經

五、發明說明()

相關申請案

此申請案為美國專利申請系列 08/160,018，申請於 1993 年 11 月 30 日之部份接續申請案；現美國專利第 5,460,904 號，准於 1995 年 10 月 24 日，其係為美國專利請系列 08/110,262，申請於 1993 年 8 月 23 日的部份接續申請案，現美國專利第 5,418,091 號，准於 1995 年 5 月 23 日。該等先前技藝之申請案，讓與本案之受讓人，將其全部合併於本文以參考。

發明的背景

本發明係有關包含聚合物薄膜組成物電極和分隔器膜之電解電池及有關使用該電池以提供高效率 and 經濟電池之方法。特而言之，本發明係有關包括中間分隔器元件整體式再充電鋰單電池，該中間分隔器元件包含電解質溶液，經此來自來源電極材料的鋰離子在電池的充電／放電循環期間在電池電極之間移動，

本發明特別適用於製造該電池，其中離子來源電極是一種材料，例如過渡金屬氧化物，可夾雜鋰離子，和其電極分隔器膜包括藉由合併提供離子移動性的可解離鋰鹽的有機溶液離子導電性製成的聚合物母體。更詳而言之，本發明係有關使用一類別的聚合物，特別是聚(二氟乙烯-共-氯三氟乙烯)共聚物，製備該分隔器膜和結合聚合物母體電池電極組成物。

再充電鋰離子單電池，例如該等合併之揭示，通常經

五、發明說明()

間距約 0.5 毫米之刮刀片裝置將所得泥漿的一部分塗覆在砂烷化聚對-酞酸乙二酯(PET)底材上。使塗覆薄膜乾燥，其間塗層封繞在適當地流動乾燥空氣下於室溫為約 5 分鐘以產生一個韌性，撓曲的薄膜，其從底材剝下。該薄膜為約 0.1 毫米厚和容易切成矩形分隔器元件，其可於室溫條件下儲存數星期而沒顯著重量損失。使用 90:10 VdF:CTFE 共聚物(Solvay 聚合物-SOLEF 310035)獲得相似的結果。合併以提高後來的電解質溶液吸收的砂石填充劑可在約 10 到 70% (以共聚物的重量為基準)之範圍中改變。煅製氧化鋁填充劑同樣地可很好地使用。

實施例 2

正電極組成物藉由在覆蓋不銹鋼接合器以 4000 轉/每分將 44 克的 $Li_{1+x}Mn_2O_4$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ 例如，以在美國專利第 5,266,299 號所揭示之方法製備之 $Li_{1.05}Mn_2O_4$ ，11.8 克實施例 1 之 VdF:CTFE 共聚物，18 克酞酸二丁酯，4.7 克導電性碳(超級-P 碳黑(Super-P Black)，MMM 碳，比利時)，和約 75 克丙酮的溫熱(50℃)混合物均質化約 10 分鐘而製備。所得泥漿係藉由將混合容器簡單應用減壓除氣，然後使用間距在約 0.8 毫米之刮刀片裝置將部分塗覆至 PET 底材上。使塗覆薄膜乾燥，其間塗層封繞在適當地流動乾燥空氣下於室溫為約 10 分鐘以產生一個韌性，撓曲的薄膜，其從底材剝下。該薄膜為約 0.25 毫米厚和容易切成矩形電極元件，其可於室溫條件下儲存數星期而沒顯

五、發明說明()

由層合電極和個別製備的分隔器／電解質電池元件構成，藉由塗覆，擠製，或其它的方法，從包含聚合材料，例如，以六氟丙烯塑化之聚偏二氟乙烯(PVdF)共聚物的組成物。例如，在鋰離子電池的構造中，鋁箔之集電器層或柵極係以正電極薄膜或膜分別製備做為鋰夾雜電極組成物，例如， LiMnO_4 粉末於共聚物母體溶液中之分散液的塗層覆蓋，乾燥共聚物母體溶液以成膜。然後將形成如包含共聚物和可相容塑化劑的溶液之組成物的乾燥塗層之分隔器／電解質膜覆蓋在正電極薄膜上。所形成如在共聚物母體中低電壓鋰夾雜化合物或夾雜材料例如，粉末化的碳之乾燥分散塗層之負電極膜，同樣地覆蓋在分隔器膜層上，及銅集電器箔或柵極置於負電極層之上以完成電池裝配。然後這個裝配在壓力之下加熱，較佳在步驟操作中，至該等塑化共聚物母體組成物間之有效熱融化結合和至該集電器柵極藉此達成電池元件的層合成整體式撓曲單電池結構。

所得層合電池結構，其係包括顯著測量之均勻分佈有機塑化劑，特別是在分隔器膜層，全無吸濕的電解質鹽和，結果，可於周圍條件下儲存，在成形或更進一步加工之前或被之後，而沒有由於與大氣的溼氣反應之電解質惡化。當希望在製造之最後階段中活化電池時，將該層合電池結構浸漬於電解質鹽溶液或與電解質鹽溶液接觸，該溶液被吸入至共聚物母體中以實質上提供如藉由包含該電解質鹽溶液之預形成的混成分隔器／電解質薄膜所達成的相同

五、發明說明 ()

離子電導率增強。

為了幫助活化期間電解質溶液的吸收，一般較佳為先從共聚物母體中除去實質部分的塑化劑。這可藉由將電池層合層浸漬在共聚物－惰性溶劑，例如二乙醚，甲醇，或己烷，二乙醚，甲醇，或己烷之層合操作後迅速地完成於任何時候，其選擇性地萃取塑化劑而沒有顯著影響電池元件層的共聚物母體。然後萃取溶劑可被簡單蒸發以生產乾燥，不活性電池，其將迅速地吸收有效量的基本上取代萃取之塑化劑的電解質溶液。

敘述於合併文獻揭示中之較佳聚(二氟乙烯-共-六氟丙烯) (VdF: HFP)共聚物材料係根據它們對實際的電解池的製備是必要的強度，彈性，結晶性，和溶解度的獨特平衡從很多的候選聚合物中選擇。該等性質的組合在大部分其他聚合材料中測定為缺乏的；甚至如該極相當之聚(二氟乙烯-共-四氟乙烯)三元共聚物和共聚物。因此令人驚訝地，的確，在本發明中發現電解電池和所得之非預期品質的再充電鋰離子電池可以該等本發明的聚(二氟乙烯-共-氯三氟乙烯) (VdF: CTFE)共聚物製造而得。

發明的概述

現在已經發現在鋰-離子電池製備中特別地有用的 VdF : CTFE 共聚物為懸浮液-聚合材料，例如，商業上得自 Solvay 聚合物如 SOLEF 3xxxx 系列共聚物。包含約 8% 到 20% 氯三氟乙烯之共聚物的薄膜和得自有機溶液，例如，

五、發明說明()

丙酮，在包含約20%到60%的可相容的塑化劑，例如，酸二丁酯 (DBP)，與約10到70% (以聚合物為基準) 細分填充劑之組成物的鑄件，該填充劑顯示非常在加工成如前文揭示之電池結構時之撓性、彈性和熱流動性質。

同樣地，該等薄膜順利地回應以選擇性溶劑，例如二乙醚或甲醇，二乙醚或甲醇進一步加工，其實質上萃取一部份DBP塑化劑而沒有影響該薄膜之整體性。隨後以有機鋰鹽電解質溶液例如，1 M LiPF₆ 於碳酸亞乙酯 (EC)：二甲基碳酸塩 (DMC) (2：1 體積比) 中的混合物再潤脹該薄膜，本質上乾燥混成分隔器／電解質膜之結果顯示於約 1.8 到 2.5×10^{-3} S / 公分範圍之有效離子電導率。

該等共聚物材料亦適合於作為電池電極組成物之聚合物母體，該母體包括過渡金屬氧化物夾雜化合物，例如 Li_xMn₂O₄，Li_xCoO₂，和 Li_xNiO₂，和補充的鋰夾雜材料，例如碳，石油焦，和石墨。將包含該電極和分隔器組成元件之複合電池結構與伴隨導電性集電器元件藉由熱和壓力在先揭示的方法中迅速層合以形成整體式單電池。

圖示的簡略說明

參考後附圖示說明本發明，其中：

圖 1 是一種典型鋰離子電池 10 之示意圖其中 11 和 19 為與正和負電極元件，和分隔器／電解質元件 15 連接之導電性集電器，其各元件包括本發明之聚合性組成物；和

圖 2 是教示一種追蹤於圖 1 的複合鋰離子電池的夾雜鋰的方程式之再循環電壓曲線圖。

五、發明說明(5)

發明的說明

根據下列實施例 鋰離子再充電電池係用 PVdF:CTFE 共聚物於上述參考合併之專利說明書的方法製備。該電池 10 的基本結構描述於圖 1 且實質上包含正和負電極層元件 13, 17, 其間夾雜包含聚合物母體, 例如, 本發明的 VdF:CTFE 共聚物之分隔器/電解質元件 15 間, 其中鋰鹽電解質溶液最後將會分散。這些電極分別包含鋰化夾雜化合物, 例如, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, 和能夠可逆夾雜鋰離子之補充的材料, 例如, 於石油焦或石墨的形式之碳, 各分散在相似聚合物母體中。導電性集電器 11, 19, 較佳由鋁和銅, 或鎳, 分別接觸電極元件 13, 17 且, 例如藉由熱層合, 與其餘的電池元件結合在一起以形成整體式單電池。為幫助電池後來的處理, 例如, 合併鋰鹽電解質, 至少一個, 和較佳兩個, 集電器元件對流體是可滲透性, 例如以穿孔金屬網柵極之形式。連接至集電器外膜 11, 19 之傳電性的長條或相似的導體(未顯示)提供電池的利用。

實施例 1

分隔器/電解質膜塗料組成物係藉由將 6 克之約 60 x 10³ MW 的 85:15 之二氟乙烯(VdF):氯三氟乙烯(CTFE)共聚物(Solvay 聚合物-SOLEF 31508)和 4 克矽烷化煅製矽石懸浮在約 40 克丙酮中和將 8 克約酞酸二丁酯(DBP)加至這個混合物而製備。所完成的混合物溫熱至約 50℃ 以幫助共聚物的溶解及在實驗室球磨機中均質化約 6 小時。使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

間距約 0.5 毫米之刮刀片裝置將所得泥漿的一部分塗覆在砂烷化聚對-酞酸乙二酯(PET)底材上。使塗覆薄膜乾燥，其間塗層封繞在適當地流動乾燥空氣下於室溫為約 5 分鐘以產生一個韌性，撓曲的薄膜，其從底材剝下。該薄膜為約 0.1 毫米厚和容易切成矩形分隔器元件，其可於室溫條件下儲存數星期而沒顯著重量損失。使用 90:10 VdF:CTFE 共聚物(Solvay 聚合物-SOLEF 310035)獲得相似的結果。合併以提高後來的電解質溶液吸收的砂石填充劑可在約 10 到 70% (以共聚物的重量為基準)之範圍中改變。煅製氧化鋁填充劑同樣地可很好地使用。

實施例 2

正電極組成物藉由在覆蓋不銹鋼接合器以 4000 轉/每分將 44 克的 $Li_{1+x}Mn_2O_4$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ 例如，以在美國專利第 5,266,299 號所揭示之方法製備之 $Li_{1.05}Mn_2O_4$ ，11.8 克實施例 1 之 VdF:CTFE 共聚物，18 克酞酸二丁酯，4.7 克導電性碳(超級-P 碳黑(Super-P Black)，MMM 碳，比利時)，和約 75 克丙酮的溫熱(50℃)混合物均質化約 10 分鐘而製備。所得泥漿係藉由將混合容器簡單應用減壓除氣，然後使用間距在約 0.8 毫米之刮刀片裝置將部分塗覆至 PET 底材上。使塗覆薄膜乾燥，其間塗層封繞在適當地流動乾燥空氣下於室溫為約 10 分鐘以產生一個韌性，撓曲的薄膜，其從底材剝下。該薄膜為約 0.25 毫米厚和容易切成矩形電極元件，其可於室溫條件下儲存數星期而沒顯

五、發明說明(7)

著重量損失。

實施例 3

負電極組成物藉由在覆蓋不銹鋼摻合器以4000轉/每分將21克的商業的石油焦(MCMB 25-10, 京都氣體(Osaka Gas)), 6.0克實施例1之VdF:CTFE共聚物, 9.4克酞酸二丁酯, 1.12克超級-P導電碳, 和約36克丙酮的溫熱(50℃)混合物均質化約10分鐘而製備。所得泥漿係藉由將混合容器簡單應用減壓除氣, 然後使用間距在約0.5毫米之刮刀片裝置將部分塗覆至PET底材上。使塗覆薄膜乾燥, 其間塗層封繞在適當地流動乾燥空氣下於室溫為約5分鐘以產生一個韌性, 撓曲的薄膜, 其從底材剝下。該薄膜為約0.15毫米厚和容易切成矩形電極元件, 其可於室溫條件下儲存數星期而沒顯著重量損失。

單電池, 如圖1所描述, 藉由在前文所揭述之方法層合實施例1-3的具金屬網柵極集電器個別元件的分隔器和電極層而製備。在層合操作方面, 該等開網集電元件為至少部份包含於其個別電極聚合組成物, 藉此確定有效的黏著和電接觸。

層合電池結構然後萃取實質量的包含層合層, 特別是分隔器/電解質之聚合物母體的DBP塑化劑, 藉由在攪拌之二乙醚中浸漬約10分鐘、乾燥經萃取的電池結構及然後在充電/放電循環測試之製備中藉由在一實質上無溼氣大氣之下, 浸漬於50:50碳酸乙二醇(EC):二甲基碳酸塩(

五、發明說明(8)

DMC)中的 LiPF_6 之 1M 電解質溶液約 20 分鐘而活化，在此期間該電池吸收許多實質上取代萃取之塑化劑的溶液。然後將經活化的電池密封地封閉起來，但為了擴展電導體，在防潮障壁材料的緊貼的信套，例如商業地使用於食品和化學品外膜之聚烯烴／鋁箔／聚酯分層合板。然後測試電池，在平常的方法中，許多的充電／放電之結果作圖如圖 2 的曲線圖證明電池成分的功效和穩定性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

混成鋰離子電池聚合物母體組成物

一種用於鋰離子再充電電池 (10) 之混成聚合物母體組成物 (15) 包括二氟乙烯與約 8 到 20 重量 % 氯三氟 - 乙烯的共聚物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱：)

HYBRID LITHIUM-ION BATTERY POLYMER MATRIX COMPOSITIONS

A hybrid polymeric matrix composition (15) for a lithium-ion rechargeable battery (10) comprises a copolymer of vinylidene fluoride with about 8 to 20% by weight chlorotrifluoro-ethylene.

六、申請專利範圍

1. 一種再充電電池結構，其係包含正電極元件，負電極元件，及配置於其間的分隔器元件，其特徵在
 - a) 每一個該元件包含撓曲，自支撐，聚合物母體薄膜組成物；
 - b) 每個該元件係黏結至在其分別的界面之連續元件以形成單元撓曲層合結構；和
 - c) 該分隔器元件組成物包括二氟乙烯和約8到20重量%氯三氟乙烯的共聚物且具有均勻配置在其中約20到60重量%對該共聚物可共容的有機塑化劑。
2. 根據申請專利範圍第1項之再充電電池結構，其中該分隔器元件組成物包含以該共聚物為基準之約10到70重量%選自煅製氧化鋁和矽烷化煅製矽石之無機填料。
3. 根據申請專利範圍第1項之再充電電池結構，其中該正電極元件組成物包括均勻分佈於該分隔器元件組成物的母體中之鋰夾雜化合物。
4. 根據申請專利範圍第3項之再充電電池結構，其中該鋰化合物具有選自 LiMn_2O_4 ， LiCoO_2 ，和 LiNiO_2 之公稱式。
5. 根據申請專利範圍第4項之再充電電池結構，其中該鋰化合物具有式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ，式中 $0 \leq x \leq 1$ 。
6. 根據申請專利範圍第3項之再充電電池結構，其中該負電極元件組成物包括一種選自由鋰夾層碳材料和均勻分佈於該分隔器元件共聚物的母體中之低電壓鋰夾雜化合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

1. 一種再充電電池結構，其係包含正電極元件，負電極元件，及配置於其間的分隔器元件，其特徵在
 - a) 每一個該元件包含撓曲，自支撐，聚合物母體薄膜組成物；
 - b) 每個該元件係黏結至在其分別的界面之連續元件以形成單元撓曲層合結構；和
 - c) 該分隔器元件組成物包括二氟乙烯和約8到20重量%氯三氟乙烯的共聚物且具有均勻配置在其中約20到60重量%對該共聚物可共容的有機塑化劑。
2. 根據申請專利範圍第1項之再充電電池結構，其中該分隔器元件組成物包含以該共聚物為基準之約10到70重量%選自煅製氧化鋁和矽烷化煅製矽石之無機填料。
3. 根據申請專利範圍第1項之再充電電池結構，其中該正電極元件組成物包括均勻分佈於該分隔器元件組成物的母體中之鋰夾雜化合物。
4. 根據申請專利範圍第3項之再充電電池結構，其中該鋰化合物具有選自 LiMn_2O_4 ， LiCoO_2 ，和 LiNiO_2 之公稱式。
5. 根據申請專利範圍第4項之再充電電池結構，其中該鋰化合物具有式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ，式中 $0 \leq x \leq 1$ 。
6. 根據申請專利範圍第3項之再充電電池結構，其中該負電極元件組成物包括一種選自由鋰夾層碳材料和均勻分佈於該分隔器元件共聚物的母體中之低電壓鋰夾雜化合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

物。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之再充電電池結構：其中該負電極元件組成物物質係選自由石油焦和石墨所組成之族群。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之再充電電池結構，其中至少一部分之該塑化劑已被萃取。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之再充電電池結構，其中至少一部分之該塑化劑已以鋰電池電解質溶液置換。
10. 根據申請專利範圍第 1 項之再充電電池結構，其中各該電極元件隨後結合撓性導電性箔集電元件和至少一個該集電元件箔包含開一網孔欄極。
11. 根據申請專利範圍 10 項之再充電電池結構，其中該至少一個集電器元件隨後至少部份地埋入在電極元件界面。

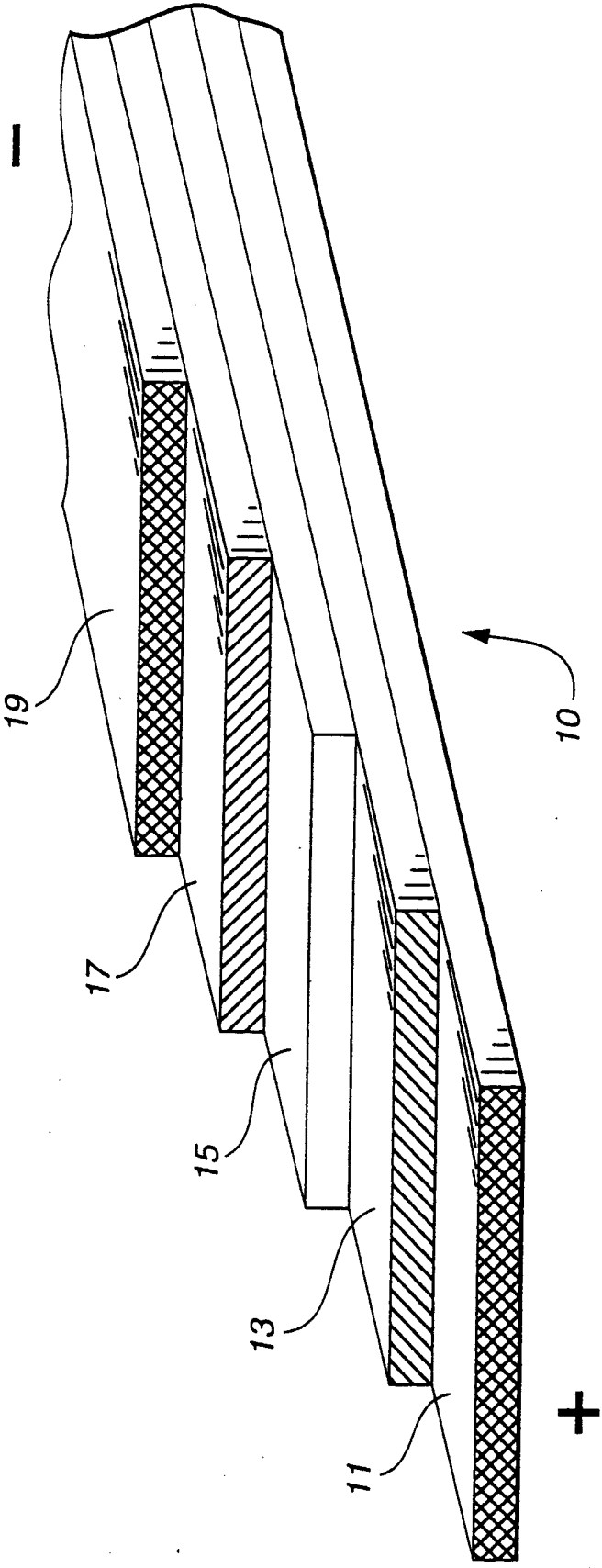
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

85109324

393791

1/2



1

393791

2/2

