



(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 I760922 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：109140185

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 17 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0563(2010.01)**H01M10/0563(2010.01)**H01M10/0523(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：林宇杏 LIN, YU-HSING (TW)；鄧熙聖 TENG, HSISHENG (TW)；蘇蕙涵 SU, YI-

HAN (TW)；賴 友生 RAMESH, SUBRAMANI (IN)；阮 雪幸 NGUYEN, THI

TUYET HANH (VN)；黃玉婷 HUANG, YU-TING (TW)

(74)代理人：劉哲郎

(56)參考文獻：

CN 104362003A

CN 108598570B

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：5 共 21 頁

(54)名稱

電解質及其製作方法，以及鋰電池

(57)摘要

本發明提供一種電解質及其製作方法，以及鋰電池。該電解質的製作方法包含步驟：添加一聚偏二氟乙烯類高分子及一聚丙烯酸甲酯類高分子至一液態電解質中，以形成一混合物，其中該液態電解質包含一鋰鹽；加熱該混合物達 60 至 100°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，以形成該電解質。

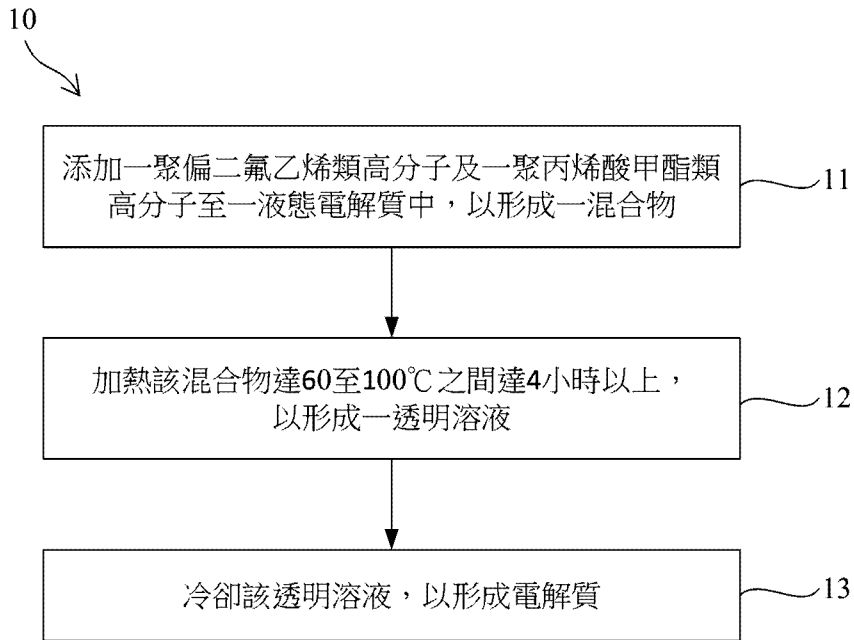
An electrolyte and a fabricating method thereof, and a lithium battery are described. The fabricating method of the electrolyte has steps of: adding a PVDF-based polymer and a PMA-based polymer to a liquid electrolyte to form a mixture, wherein the liquid electrolyte comprises a lithium salt; heating the mixture to between 60 and 100 °C for more than 4 hours, so as to form a transparent solution; and cooling the transparent solution to form the electrolyte.

指定代表圖：

符號簡單說明：

10:方法

11~13:步驟



【第 1 圖】



I760922

【發明摘要】

【中文發明名稱】 電解質及其製作方法，以及鋰電池

【英文發明名稱】 ELECTROLYTE AND FABRICATING METHOD

THEREOF, AND LITHIUM BATTERY

【中文】

本發明提供一種電解質及其製作方法，以及鋰電池。該電解質的製作方法包含步驟：添加一聚偏二氟乙烯類高分子及一聚丙烯酸甲酯類高分子至一液態電解質中，以形成一混合物，其中該液態電解質包含一鋰鹽；加熱該混合物達60至100°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，以形成該電解質。

【英文】

An electrolyte and a fabricating method thereof, and a lithium battery are described. The fabricating method of the electrolyte has steps of: adding a PVDF-based polymer and a PMA-based polymer to a liquid electrolyte to form a mixture, wherein the liquid electrolyte comprises a lithium salt; heating the mixture to between 60 and 100 °C for more than 4 hours, so as to form a transparent solution; and cooling the transparent solution to form the 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】 電解質及其製作方法，以及鋰電池

【英文發明名稱】 ELECTROLYTE AND FABRICATING METHOD

THEREOF, AND LITHIUM BATTERY

【技術領域】

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

【先前技術】

【0002】 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。

【0003】 故，有必要提供一種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】

【0004】 本發明之一目的在於提供一種電解質的製作方法，透過加入至少二種的聚合物(例如聚偏二氟乙烯類高分子及聚丙烯酸甲酯類高分子)來與液態電解質的鋰鹽進行反應，以形成在-60 至 80℃呈膠態的電解質，製作過程簡易。

【0005】 本發明之另一目的在於提供一種電解質，其係透過本發明的電解質的製作方法製成，其中該電解質在-60 至 80℃之間是膠態電解質，適用於鋰電池的電解質用途。

【0006】 本發明之又一目的在於提供一種電解質，包含本發明的電解質，其在-60 至 80℃之間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。

【0007】 為達上述之目的，本發明提供一種電解質的製作方法，其包含步

驟：添加一聚偏二氟乙烯類高分子及一聚丙烯酸甲酯類高分子至一液態電解質中，以形成一混合物，其中該液態電解質包含一鋰鹽；加熱該混合物達 60 至 100 °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，以形成該電解質。

【0008】 在本發明之一實施例中，該聚偏二氟乙烯類高分子係選自於聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-三氟乙烯、聚偏二氟乙烯-三氯氟乙烯、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯及其衍生物所組成的一族群。

【0009】 在本發明之一實施例中，該聚丙烯酸甲酯類高分子係選自於聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯及其衍生物所組成的一族群。

【0010】 在本發明之一實施例中，該聚偏二氟乙烯類高分子及該聚丙烯酸甲酯類高分子的一重量比係介於 4:1 至 20:1。

【0011】 在本發明之一實施例中，該聚偏二氟乙烯類高分子及該聚丙烯酸甲酯類高分子的總重與該液態電解質的重量比係介於 2:100 至 6:100。

【0012】 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)、LiFSI、LiPF₆、LiClO₄、LiBOB、LiSO₄ 及 LiBF₄ 中的至少一種。

【0013】 本發明之另一目的在於提供一種電解質，其是通過如本發明任一實施例的電解質的製作方法製成，其中該電解質在 -60 至 80 °C 之間是膠態電解質。

【0014】 本發明之又一目的在於提供一種鋰電池，包含：一正極材料、一負極材料以及一如本發明任一實施例的電解質。該電解質設於該正極材料及該負極材料之間。

【0015】 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。

【0016】 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】

【0017】

第 1 圖是本發明一實施例之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 3A 至 3E 圖分別是在室溫(25℃)下對實施例 1 至 5 的鋰電池進行充放電測試的分析示意圖。

第 4 圖是實施例 3 與商用電解液經過 500 圈的長效測試的電容量的分析示意圖。

第 5A 圖是軟包裝形式的實施例 3 以折疊狀態與未折疊狀態進行充放電測試的分析示意圖。

第 5B 圖是軟包裝形式的實施例 3 以折疊狀態與未折疊狀態進行循環測試的分析示意圖。

【實施方式】

【0018】 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。

【0019】 請參照第 1 圖所示，本發明一實施例之電解質的製作方法 10，主要包含下列步驟 11 至 13：添加一聚偏二氟乙烯類高分子及一聚丙烯酸甲酯類高分子至一液態電解質中，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，加熱該混合物達 60 至 100℃ 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。

【0020】 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：添加一聚偏二氟乙烯類高分子及一聚丙烯酸甲酯類高分子至一液態電解質中，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在特定溫度(例如-60 至 80℃)下呈現膠態的電解質。在一實施例中，該聚偏二氟乙烯類(PVDF-based)高分子係選自於聚偏二氟乙烯(polyvinylidene

difluoride, PVDF)、聚偏二氟乙烯-三氟乙烯(poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene); P(VDF-TrFE))、聚偏二氟乙烯-三氯氟乙烯(Poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene), PVDF-CTFE)、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVDF-co-HFP)及其衍生物所組成的一族群。在另一實施例中，該聚丙烯酸甲酯類(PMA-based)高分子係選自於聚丙烯酸甲酯(Poly(methyl acrylate), PMA)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate, PMMA)及其衍生物所組成的一族群。

【0021】在又一實施例中，該聚偏二氟乙烯類高分子及該聚丙烯酸甲酯類高分子的一重量比係介於 4:1 至 20:1。在一範例中，該重量比可以是 5:1、6:1、8:1、10:1、12:1、15:1、17:1、18:1 或 19:1。在再一實施例中，該聚偏二氟乙烯類高分子及該聚丙烯酸甲酯類高分子的總重相對於該液態電解質(即(該聚偏二氟乙烯類高分子及該聚丙烯酸甲酯類高分子):該液態電解質)的重量比介於 2:100 至 6:100。在一範例中，該重量比是 3:100、4:100 或 5:100。在一實施例中，該鋰鹽包含雙三氟甲基磺醯亞胺鋰(LITFSI)、LiFSI、LiPF₆、LiClO₄、二草酸硼酸鋰(LiBOB)、LiSO₄ 及 LiBF₄ 中的至少一種。

【0022】本發明一實施例之電解質的製作方法 10 接著係步驟 12：加熱該混合物至 60 至 100°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，以促進該聚偏二氟乙烯類高分子及該聚丙烯酸甲酯類高分子均勻溶解於該液態電解質中，進而促進反應(例如交聯反應)。在一實施例中，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電解質。

【0024】這邊要說明的是，本發明實施例之電解質的製作方法的至少一特點在於，至少需要加入該聚偏二氟乙烯類高分子及該聚丙烯酸甲酯類高分子來與鋰鹽進行交聯反應，才能製得在 -60 至 80°C 呈膠態的電解質，進而避免液態電解質所產生的漏液問題。若是在僅加入該聚偏二氟乙烯類高分子來與鋰鹽進行

反應的情況下，該電解質不具有在特定溫度範圍(例如-60 至 80°C)呈膠態的特性。同樣的，若是在僅加入該聚丙烯酸甲酯類高分子來與鋰鹽進行交聯反應的情況下，該電解質不具有在特定溫度範圍(例如-60 至 80°C)呈膠態的特性。

【0025】 本發明實施例提出一種電解質，其通過如本發明任一實施例的電解質的製作方法製成，其中該電解質在-60 至 80°C 之間是膠態電解質。要提到的是，本發明實施例的電解質透過特定的方法製成，以使該電解質在-60 至 80°C 之間是呈膠態。由於一般的鋰電池的使用情況不會超過上述的溫度範圍，所以該電解質可以應用在鋰電池中。值得一提的是，本發明的電解質在低於-60°C 或高於 80°C 的情況下轉變為液態，這是基於聚偏二氟乙烯類高分子及聚丙烯酸甲酯類高分子的反應所形成的分子結構的特性。

【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；以及一電解質 23。該電解質 23 設於該正極材料 21 及該負極材料 22 之間，其中該電解質 23 是本發明任一實施例的電解質。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。在再一實施例中，該電解質 23 可以是本發明任一實施例的電解質的製作方法所製成。

【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 與一墊片 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、該墊片 25、該負極材料 22、該電解質 23、該正極材料 21 及下殼體 27。

【0028】 以下提出實施例以說明本發明實施例的電解質的製作方法確實可製得在-60 至 80°C 之間呈膠態的電解質，並且具有該電解質的鋰電池具有優良的電池特性。

【0029】 實施例 1

【0030】 添加一聚偏二氟乙烯類高分子(例如聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-co-HFP))及一聚丙烯酸甲酯類高分子(例如聚甲基丙烯酸羥乙酯(PHEMA))至一液態電解質中，以形成一混合物。該液態電解質是在體積比為 1:1:1 的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)及碳酸二乙酯(DEC)中加入 1M 的鋰鹽(例如雙三氟甲基磺醯亞胺鋰(LITFSI)、LiFSI、LiPF₆、LiClO₄、LiBOB、

LiSO₄ 及 LiBF₄ 中的至少一種)。該聚偏二氟乙烯類高分子及該聚丙烯酸甲酯類高分子的一重量比約為 4:1。該聚偏二氟乙烯類高分子及該聚丙烯酸甲酯類高分子(後稱二種高分子)的總重與該液態電解質的重量比約為 2.5:100。接著，加熱該混合物達 60 至 100℃ 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】 值得一提的是，剛製備出的電解質(實施例 1)為可流動狀的液態(Sol Type)，當溫度於室溫下一段時間後，此電解質逐漸由會流動的狀態漸漸轉變為膠態(Gel Type)。之後，在-60℃至 80℃的溫度範圍內會維持為膠態。因此，在一般使用電池的溫度範圍(例如-40~60℃)中，即便電池受到外力破壞，也不會發生電解質漏液的危險，具有安全性。

【0032】 接著，把實施例 1 的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℃)下對該鋰電池進行充放電測試。實施例 1 的所得結果如第 3A 圖所示。

【0033】 實施例 2 至 5

【0034】 實施例 2 至 5 的製作方式大致相同於實施例 1，惟其不同之處在於，該聚偏二氟乙烯類高分子及該聚丙烯酸甲酯類高分子的重量比不同(實施例 2、3)，該聚偏二氟乙烯類高分子及該聚丙烯酸甲酯類高分子的總重與該液態電解質的重量比不同(實施例 4、5)，請參照下表一。

【0035】 表一

	聚偏二氟乙烯類高分子及聚丙烯酸甲酯類高分子的重量比	二種高分子及液態電解質的重量比
實施例 1	4:1	2.5:100
實施例 2	9:1	2.5:100
實施例 3	19:1	2.5:100
實施例 4	19:1	5:100
實施例 5	19:1	6:100

【0036】 值得一提的是，剛製備出的電解質(實施例 2 至 5)為可流動狀的

液態(Sol Type)，當溫度於室溫下一段時間後，此電解質逐漸由會流動的狀態漸變為膠態(Gel Type)，並且在 -60°C 至 80°C 的溫度範圍仍是膠態，故當電池受到外力破壞，並不會發生電解質漏液的危險，具有安全性。

【0037】接著，把實施例 2 至 5 的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。實施例 2 至 5 所得結果分別如第 3B 至 3E 圖所示。

【0038】從第 3A 至 3E 圖可知：

【0039】實施例 1 在室溫 0.1 C-rate 放電速率下的電容量約 158.2 mAh/g，在室溫 10 C-rate 的放電速率下的電容量下約 22.7 mAh/g；

【0040】實施例 2 在室溫 0.1 C-rate 放電速率下的電容量約 165.7 mAh/g，在室溫 13 C-rate 的放電速率下的電容量下約 25.4mAh/g；

【0041】實施例 3 在室溫 0.1 C-rate 放電速率下的電容量約 164.9 mAh/g，在室溫 15 C-rate 的放電速率下的電容量下約 72 mAh/g；

【0042】實施例 4 在室溫 0.1 C-rate 放電速率下的電容量約 169.2 mAh/g，在室溫 10 C-rate 的放電速率下的電容量下約 37.2 mAh/g；及

【0043】實施例 5 在室溫 0.1 C-rate 放電速率下的電容量約 169.5 mAh/g，在室溫 10 C-rate 的放電速率下的電容量下約 23.9 mAh/g。

【0044】接著，將實施例與商用鋰電池(其電解質為商用電解液(1M LiPF₆ in EC/DMC/DEC=1:1:1)，後稱比較例)進行比較。在此處，主要是以實施例 3 與比較例比對。以 1 C-rate 充電、1 C-rate 放電，經過 500 圈的長效測試，觀察電池放電量的結果。請參照第 4 圖，經過 500 圈循環測試，實施例 3 的電容保持率(90.6%)優於比較例的電容保持率(53.0%)。值得一提的是，實施例 1、2、4 與 5 也具有類似於實施例 3 的電容保持率。

【0045】之後，以實施例 3 為例，將實施例 3 的鋰電池以軟包裝形式封裝，接著將該軟包裝以折疊狀態與未折疊狀態量測電容量。如第 5A 圖所示，折疊狀態的鋰電池與未折疊狀態的鋰電池的電容量並未有明顯差異。此外，將折疊狀態的鋰電池與未折疊狀態的鋰電池進行循環性能的測試，也未具有明顯的差異，如第 5B 圖所示(前面 10 圈為未折疊狀態的鋰電池，後面 10 圈為折疊狀態(例如對

折)的鋰電池，發現其循環性能並沒有受到太大的影響)。因此，表示若該鋰電池受到外力破壞，仍可以保有其一定的性能。同樣地，實施例 1、2、4 與 5 也具有類似於上述實施例 3 的效果。

【0046】由上可知，實施例 1 至 5 確實在 -60°C 至 80°C 的溫度範圍仍是膠態。因此，在一般鋰電池的常見的應用溫度中，電解質呈現膠態。換言之，當電池受到外力破壞，並不會發生電解質漏液的危險，具有安全性。另外，實施例 1 至 5 也具有優於商用電解液的電容保持率。再者，實施例 1 至 5 的鋰電池也可以折疊方式設置而不明顯影響其效能，便於設置在需要安裝電池的各種裝置中。

【0047】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】

【0048】

10...方法

11~13...步驟

20...鋰電池

21...正極材料

22...負極材料

23...電解質

24...簧片

25...墊片

26...上殼體

27...下殼體

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種電解質的製作方法，其包含步驟：

添加一聚偏二氟乙烯類高分子及一聚丙烯酸甲酯類高分子至一液態電解質中，以形成一混合物，其中該液態電解質包含一鋰鹽，及該聚偏二氟乙烯類高分子及該聚丙烯酸甲酯類高分子的總重與該液態電解質的重量比係介於2:100至6:100；

加熱該混合物達60至100°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，以形成該電解質。

【請求項2】 如請求項1所述的電解質的製作方法，其中該聚偏二氟乙烯類高分子係選自於聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-三氟乙烯、聚偏二氟乙烯-三氯氟乙烯、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯及其衍生物所組成的一族群。

【請求項3】 如請求項1所述的電解質的製作方法，其中該聚丙烯酸甲酯類高分子係選自於聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯及其衍生物所組成的一族群。

【請求項4】 如請求項1所述的電解質的製作方法，其中該聚偏二氟乙烯類高分子及該聚丙烯酸甲酯類高分子的一重量比係介於4:1至20:1。

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

【請求項6】 一種電解質，其通過如請求項1至5任一項所述的電解質的製作方法製成，其中該電解質在-60至80°C之間是膠態電解質。

【請求項7】 一種鋰電池，包含：

第1頁，共 2 頁(發明申請專利範圍)

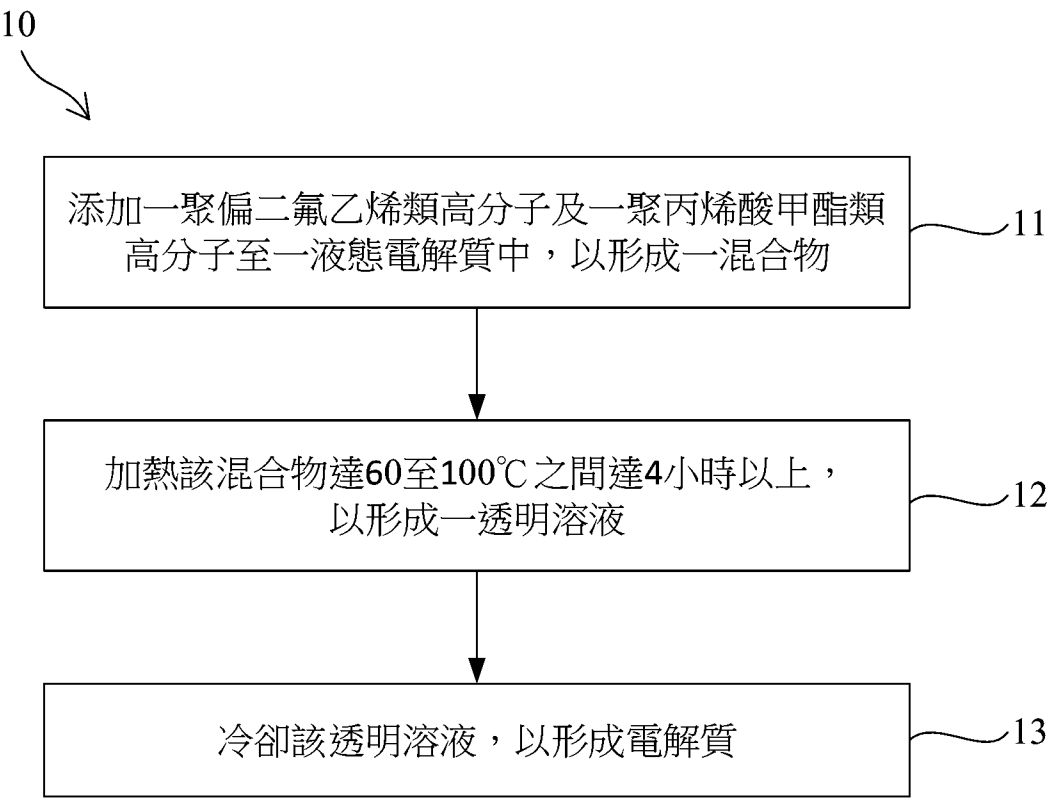
一正極材料及一負極材料；以及

一如請求項6所述之電解質，設於該正極材料及該負極材料之間。

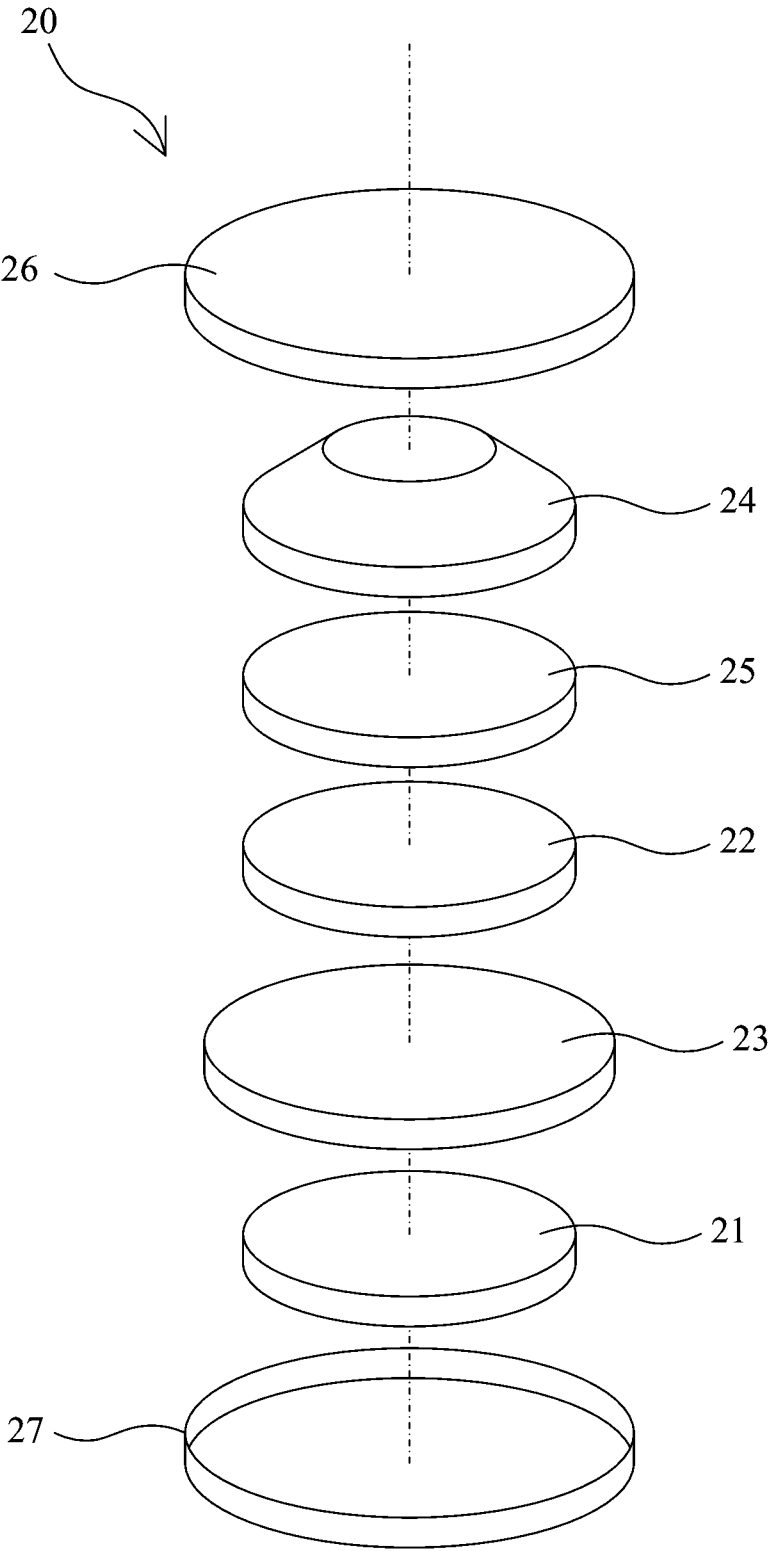
【請求項8】 如請求項7所述的鋰電池，其中該正極材料包含鈷酸鋰、三元材料及磷酸鐵鋰中的至少一種。

【請求項9】 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。

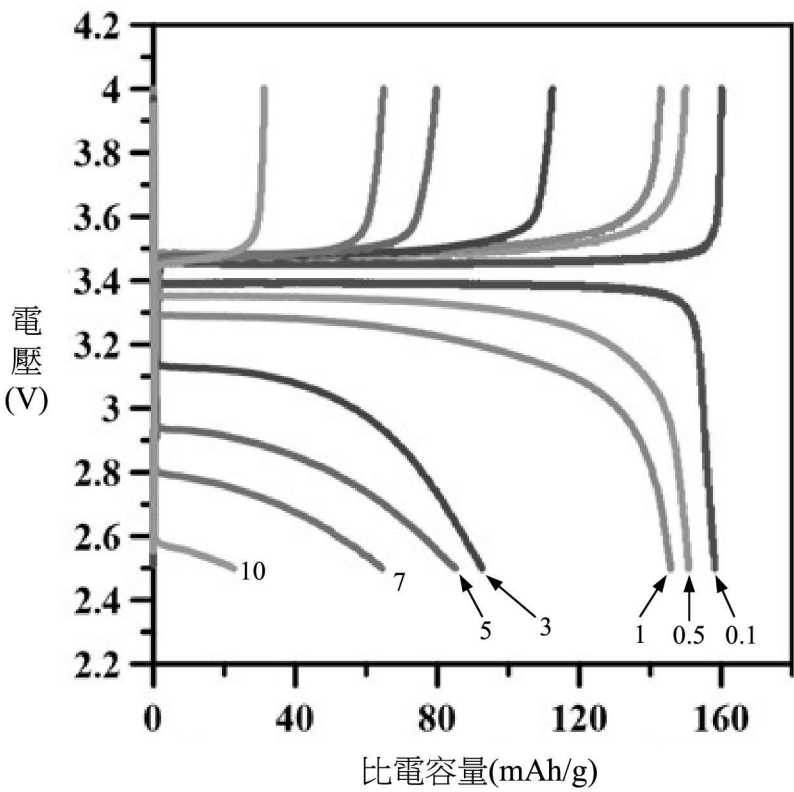
【發明圖式】



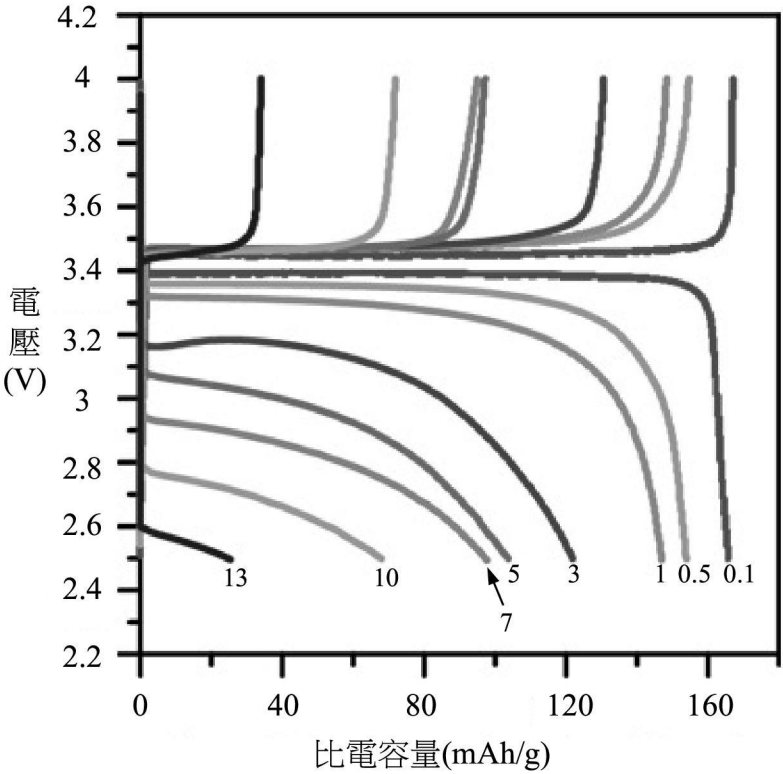
【第 1 圖】



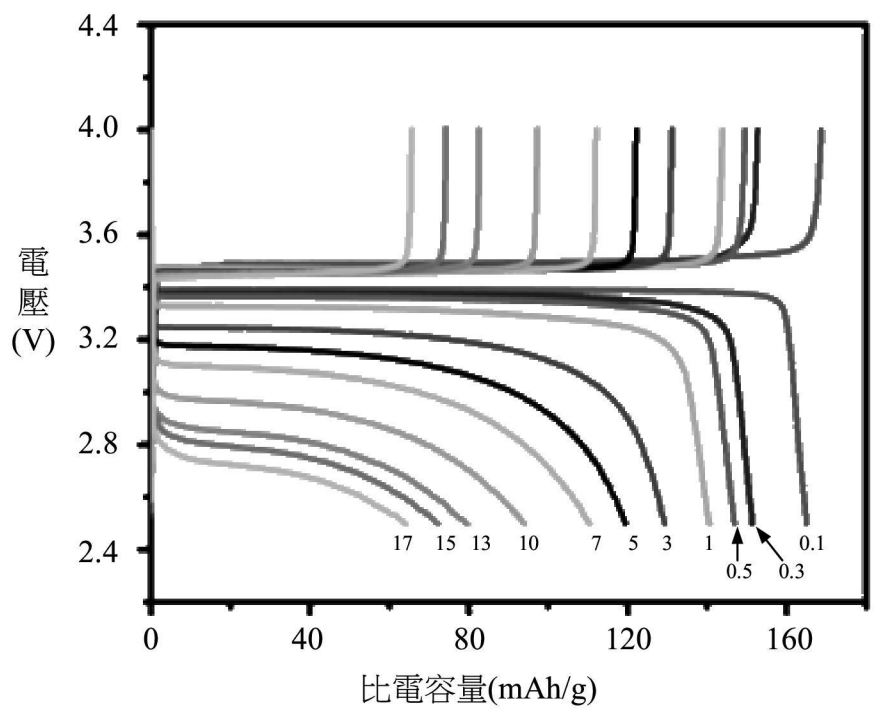
【第 2 圖】



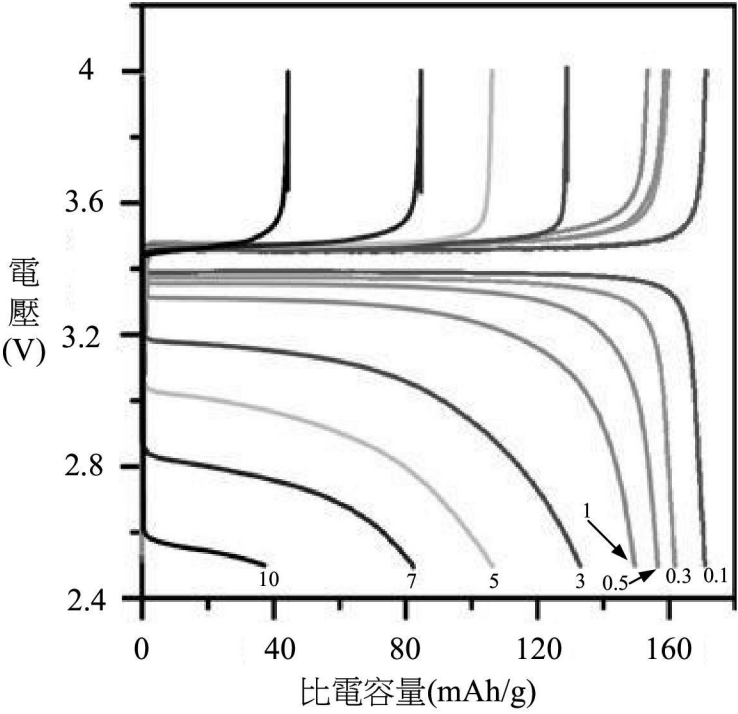
【第 3A 圖】



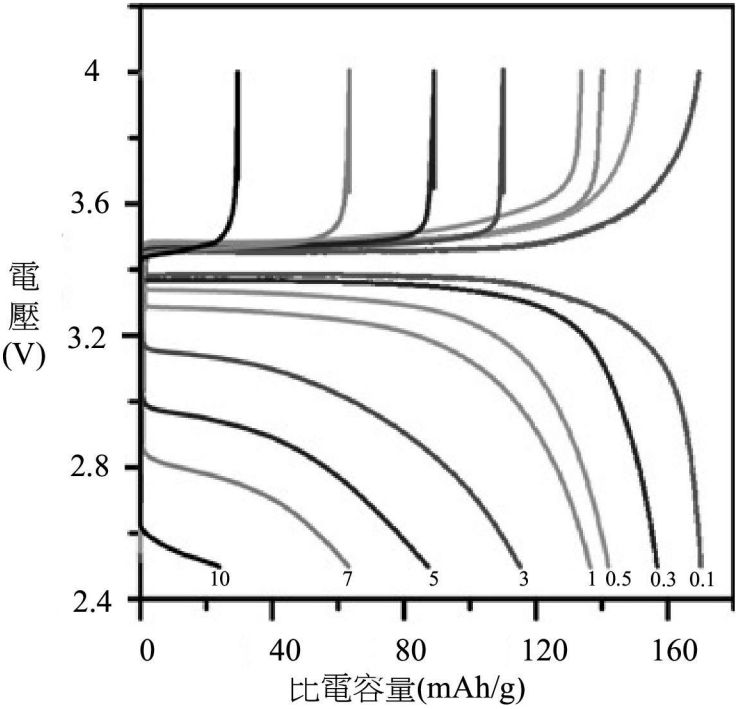
【第 3B 圖】



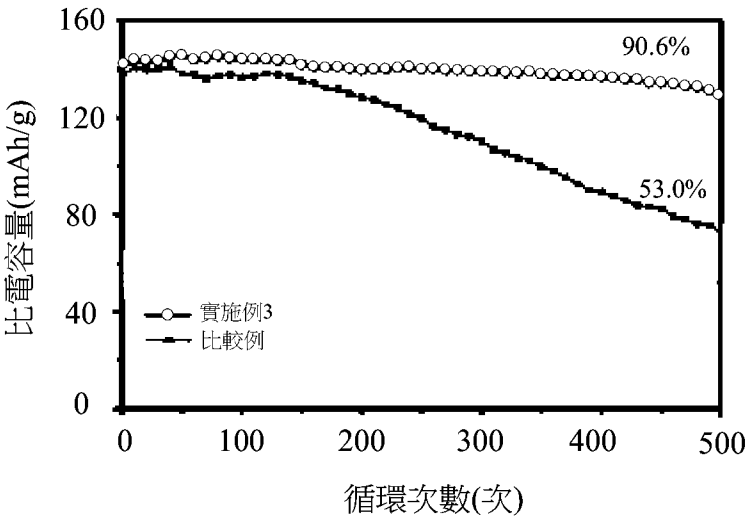
【第 3C 圖】



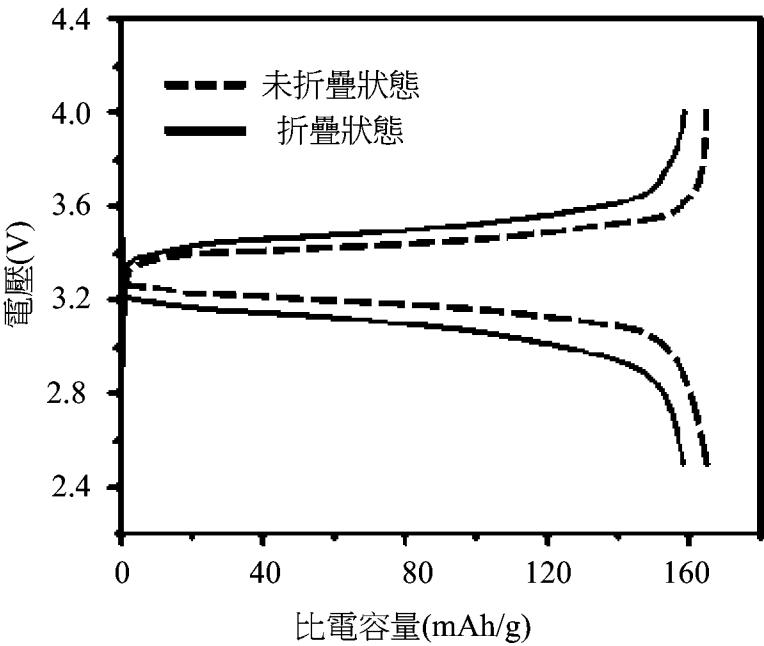
【第 3D 圖】



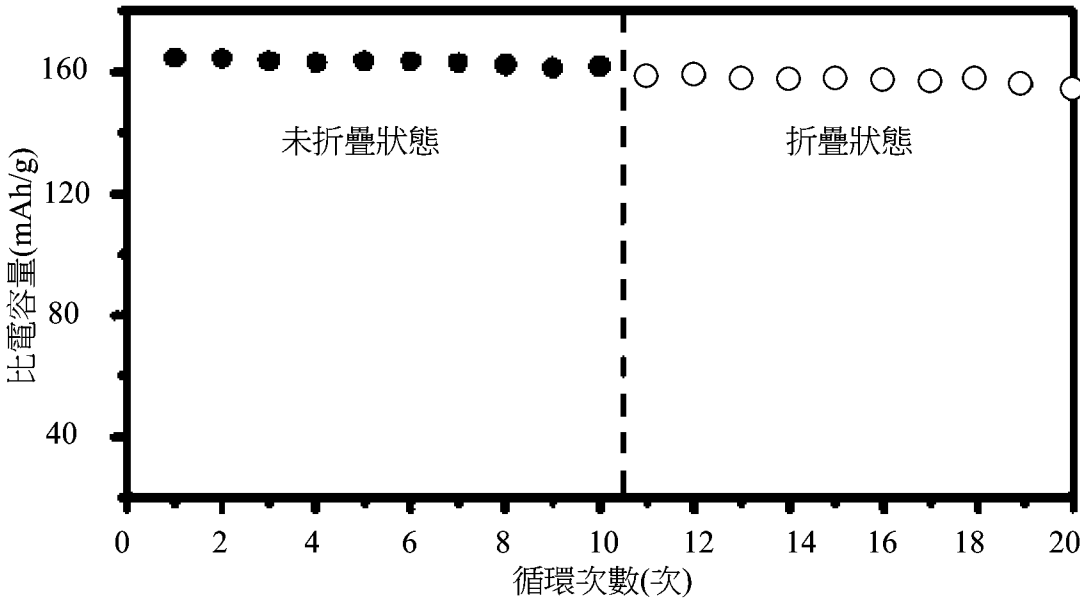
【第 3E 圖】



【第 4 圖】



【第 5A 圖】



【第 5B 圖】