

# 公告本

|      |           |
|------|-----------|
| 申請日期 | 70.10.5   |
| 案 號  | 90124700  |
| 類 別  | 401M 4/60 |

A4  
C4

550847

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

|            |               |                                                    |
|------------|---------------|----------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱 | 中 文           | 高性能之鋰或鋰離子電池                                        |
|            | 英 文           | "HIGH PERFORMANCE LITHIUM OR LITHIUM ION CELL"     |
| 二、發明<br>人  | 姓 名           | 戴宏立<br>HONGLI DAI                                  |
|            | 國 籍           | 中國                                                 |
|            | 住、居所          | 美國德來懷州威明頓市哈利路3705號                                 |
| 三、申請人      | 姓 名<br>(名稱)   | 美商杜邦股份有限公司<br>E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY |
|            | 國 籍           | 美國                                                 |
|            | 住、居所<br>(事務所) | 美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號                                |
|            | 代 表 人<br>姓 名  | 馬瑞安·迪·麥克奈海<br>MIRIAM D. MECONNAHEY                 |

裝

訂

線

(由本局填寫)

|           |
|-----------|
| 承辦人代碼：    |
| 大 類：      |
| I P C 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

美國 2000年10月06日 09/684,206 ☒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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明( 1 )

發明範疇

本發明研究在高放電速率時顯示出人意料以外之高電容保持性和長循環壽命之鋰和鋰離子電池，及研究其製造時之昇高溫度熔融程序。

發明之技術背景

該技藝中熟知採用石墨電流集電器在電化學電池中，特別採用在呈現金屬集電器侵蝕的危險之環境中。除去此種可能之侵蝕以外，因其高攜帶電流之能力，以金屬集電器最好。在某些情況中，採用貴金屬但是其高成本阻礙其使用於大多數商業應用中。最典型，鋁和銅是作為鋰和鋰離子電池中電流集電器之上選材料。

Toyuguchi等，日本A Sho 58 (1983)-115777號中揭示：採用一種人造石墨板電流集電器在鋰金屬/聚乙炔電池中，其中採用丙烯碳酸酯中 $\text{LiClO}_4$ 的溶液或伽馬-丁內酯中四氟硼酸鋰作為電解質。顯示：充電效率較具有金屬電流集電器之可相比擬之電池改良得多。充電效率係利用2小時或更久之充電/放電循環予以測定，即：所採用之電流代表不超過50%之1小時內，使電池放電所需要者。Toyuguchi所採用之電池不是鋰離子電池。

頒予標準石油公司之英國專利說明書1,214,4123中揭示：使用一種撓性石墨薄片作為經埋置入碳電極中之電流集電器，其使用於包括使用二元鹽類電解質(主要是 $\text{LiCl}$ 和 $\text{KCl}$ 之聯合)之熔融鹽類電池中。該石墨薄片具有約250微米之厚度而其特徵為：具有 $8 \times 10^{-4}$ 歐姆-厘米的薄片平面

## 五、發明說明( 2 )

中之電阻率。

Gratzel等，WO 99/59218描寫一種鋰或鋰離子電池其中一個電極係由特點為中型構造形態學之固態材料所組成。所揭示者是蓄電池(可再充電)其中可採用雙(三氟磺基)磺亞胺鋰或叁(三氟磺基)鋰之甲基化物在無質子溶劑中作為電解質。發現一種電池(其包括 $\text{TiO}_2$ 作為陽極和 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ 作為陰極，雙(三氟磺基)磺亞胺鋰在甲氧基丙腈中之溶液作為電解質溶液及純分隔器)能支持10C放電速率並維持1.5V之電池電壓。電流集電器正導引氧化銻錫沉積在玻璃基板上。 $\text{TiO}_2$ 陽極較碳陽極為優。

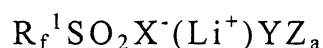
Fujimoto等，在日本Hei 5 (1993)-290887中揭示：一種鋰離子蓄電池其包括鋰金屬氧化物化合物之陰極，連同聚丙烯樹脂之石墨粉末複合物的陰極電流集電器，粉狀石墨之陽極、銅箔之陽極電流集電器及經溶入碳酸乙烯酯與碳酸二甲酯混合物中之 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 的電解質溶液。據稱：經如此形成之電池較採用 $\text{LiPF}_6$ 電解質連同鋁的陰極電流集電器之現行現代技術發展水準之電池提供改良，改良是減少短路時之爆炸危險及改良了充電放電特性。將具有500 mA-h電容之電池在200 mA時4.1至3伏特之電壓範圍內放電；利用極高百分數的電容，及於再充電時恢復。

發明概要

本發明提供鋰或鋰離子電池學電池，該電池包括一陽極，與陽極呈電子導電接觸之陽極電流集電器，顯示：相對於 $\text{Li}/\text{Li}^+$ 參考電極3至5伏特範圍內之較高充電電壓之陰

## 五、發明說明(3)

極，該陰極包括：與包括石墨之具有小於250微米厚度之陰極電流集電器呈電子導電接觸之鋰插入過渡金屬氧化物、磷酸鹽或硫酸鹽(該石墨之特徵為：0.08-2.25克/立方厘米範圍內之體密度，至少500西門子/厘米之導電率，而電子導電接觸之特徵為：小於50歐姆/平方厘米之電阻；作為陰極與陽極間分隔器之離子可透過之隔膜，及與陽極和陰極呈離子式導電接觸之電解質溶液，該電解質溶液包括一種無質子極性溶劑及一種鋰化合物其濃度在0.2多達3莫耳的範圍內，該鋰化合物係由下式表示之：

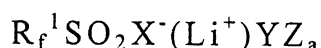


其中X是C或N，a=0或1，其附帶條件為：當X是C時，a=1而當X是N時，a=0；其中當a=1時，Y和Z獨立係由下列各基組成之群中選出之取出電子之基團：CN， $SO_2R_f^2$ ， $SO_2R$ ， $P(O)(OR)_2$ ， $CO_2R$ ， $P(O)R_2$ ， $C(O)R_f^3$ ， $C(O)R$ ，與它所形成之環烯基基團及H，其附帶條件為：Y和Z不能兩者是H；其中另外之 $R_f^1$ ， $R_f^2$ 和 $R_f^3$ 是以一或數個醚氧視需要所取代之1至4個碳原子的全氟烷基；R是以一或數個醚氧視需要所取代之1至6個碳原子之烷基基團，或視需要另外所取代之一個芳基基團；或其中，當a=0時，Y是由式 $-SO_2R_f^6$ 所代表之取出電子之基團，其中 $R_f^6$ 是由式 $-(R_f^4SO_2N^-(Li^+)SO_2)_mR_f^5$ 所代表之基團，其中m=0或1，而 $R_f^4$ 是 $-C_nF_{2n}-$ ， $R_f^5$ 是 $-C_nF_{2n+1}$ ，其中n=1-4，係以一或數個醚氧視需要所取代。

本發明另外提供用於形成電化學電池之方法，該方法包

## 五、發明說明(4)

括：經由在具有混合裝置之一容器中，聯合一種聚合物、一或數種極性無質子液體的混合物和一種鋰化合物而形成熔化可處理之組合物；混合該組合物至少直至它是塑性可成形；及經由施加熱及/或壓力至其上而有塑性可成形之組合物形成薄片；將該薄片與具有0.08至2.25克/立方厘米的體密度、小於250微米之厚度及至少500西門子/厘米之導電率之石墨電流集電器薄片及製造電化學電池所需要之其他組件層疊；及壓密成層之成形物件以便如所必須者，使各層呈電及/或離子導電接觸而形成電化學電池，該鋰化合物由下式表示之：



其中X是C或N，a=0或1，其附帶條件為：當X是C時，a=1，而當X是N時，a=0；其中當a=1時，Y和Z獨立係由下列各基組成之群中選出之取出電子之基團：CN， $SO_2 R_f^2$ ， $SO_2 R$ ， $P(O)(OR)_2$ ， $CO_2 R$ ， $P(O)R_2$ ， $C(O)R_f^3$ ， $C(O)R$ ，與它所形成之環烯基基團及H，其附帶條件為：Y和Z不能兩者是H；其中另外之 $R_f^1$ ， $R_f^2$ 和 $R_f^3$ 是以一或數個醚氧視需要所取代之1至4個碳原子的全氟烷基；R是以一或數個醚氧視需要所取代之1至6個碳原子之烷基基團，或視需要另外所取代之一個芳基基團；或其中，當a=0時，Y是由式 $-SO_2 R_f^6$ 所代表之取出電子之基團，其中 $R_f^6$ 是由式 $-(R_f^4 SO_2 N^-(Li^+) SO_2)_m R_f^5$ 所代表之基團，其中m=0或1，而 $R_f^4$ 是 $-C_n F_{2n}-$ ， $R_f^5$ 是 $-C_n F_{2n+1}$ ，其中n=1-4，係以一或數個醚氧視需要所取代。

## 五、發明說明( 5 )

### 圖式之簡述

圖1顯示：本發明的一具體實施例中之鋰電池。

圖2顯示：經採用於下述各實例中之組合的逐步方式。

圖3是經採用於製造下文中所述之本發明特定具體實施例中之層壓機的圖。

圖4是一幅圖表顯示：電容保持性係比較性實驗B、比較性實驗C及實例2之放電電流的函數。

### 詳細敘述

本發明提供優於鋰離子電池的技藝之數種出人意料以外且重要之利益。在目前現代技術發展水準中，一般將溶入一種無質子溶劑混合物中之 $\text{LiPF}_6$ 與大約3伏特或更高伏特之鋰離子電池的陰極面上之鋁電流集電器聯合，因為它代表為熟諳此藝者眾所周知之數種所需要特徵的良好選替。然而，如Fujimoto等在上述文獻中所略述者， $\text{LiPF}_6$ 顯示一些缺點。 $\text{LiPF}_6$ 的主要缺點是缺少熱安定性，其嚴重限制電池的操作溫度以及大半妨礙需要加熱 $\text{LiPF}_6$ 高於大約 $100^\circ\text{C}$ 溫度之任何製造電池之程序。於以熔化處理鋰電池的組件為基準之製造程序中，這是一個特別嚴重之限制，例如Doyle等，美國專利案6,025,092中所敘述者。

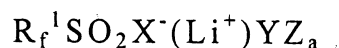
Fujimoto等在上述文獻中，建議使用 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 替代 $\text{LiPF}_6$ ， $\text{CF}_3\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 提供對於本文中所特別述及缺點之補救並另外提供優良熱安定性。因為 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 鹽類的侵蝕性，所以使用自石墨粉末和選自聚乙烯、聚丙烯或聚對苯二甲酸乙二酯之聚合物黏合劑所造成之石墨複合物電流集

## 五、發明說明( 6 )

電器取代標準鋁。然而，如下文中所顯示，與 $\text{LiPF}_6$ 系統比較， $\text{CF}_3\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 造成在高放電速率時電容保持性之極大損失，因此，排除以 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ 為基準之電池應用於需要任何放電速率以任何應用，除去相當低放電速率以外。本發明中，本文所述之鹽亞胺和金屬和甲基化物鹽類併用純石墨箔陰極電流集電器提供在高放電速率和高循環壽命時出人意料以外的高容保持性之電池速同高熱安定性。然而，它是一個特別出人意料以外之結果即：在本發明之較佳具體實施例中，高速率時之電容保持性超過包括 $\text{LiPF}_6$ 連同鋁電流集電器之目前現代技術發展水準之電容保持性。換言之，本發明的鋰離子電池能提供較 $\text{LiPF}_6$ /鋁電池較高之電力。當考慮鋁vs石墨的數量級較高導電率時，這是一個顯著結果。

在較佳具體實施例中，將本發明的電極組合物經由此項技藝中已知之任何適當方法形成為薄片或薄膜並與電流集電器接觸而形成積層之結構。

圖1中所示之本發明的鋰電池的一具體實施例包括：石墨箔的陰極電流集電器1、包括陽極活性物質之陽極2、分隔器3、包括陰極活性物質之陰極4、銅篩網陽極電流集電器5、及包括一種無質子溶劑和一種鋰化合物之電解質溶液6，電解質溶液與各電極係相互呈離子導電接觸，該鋰化合物係由下式表示之：



其中X是C或N， $a=0$ 或1，其附帶條件為：當X是C時，

## 五、發明說明( 7 )

$a=1$ ，而當  $X$  是  $N$  時， $a=0$ ；其中當  $a=1$  時， $Y$  和  $Z$  獨立係由下列各基組成之群中選出之取出電子之基團： $CN$ ， $SO_2R_f^2$ ， $SO_2R$ ， $P(O)(OR)_2$ ， $CO_2R$ ， $P(O)R_2$ ， $C(O)R_f^3$ ， $C(O)R$ ，與它所形成之環烯基基團及  $H$ ，其附帶條件為： $Y$  和  $Z$  不能兩者是  $H$ ；其中另外之  $R_f^1$ ， $R_f^2$  和  $R_f^3$  是以一或數個醚氧視需要所取代之 1 至 4 個碳原子的全氟烷基； $R$  是以一或數個醚氧視需要所取代之 1 至 6 個碳原子之烷基基團，或視需要另外所取代之一個芳基基團；或其中，當  $a=0$  時， $Y$  是由式  $-SO_2R_f^6$  所代表之取出電子之基團，其中  $R_f^6$  是由式  $-(R_f^4SO_2N^-(Li^+)SO_2)_mR_f^5$  所代表之基團，其中  $m=0$  或 1，而  $R_f^4$  是  $-C_nF_{2n}-$ ， $R_f^5$  是  $-C_nF_{2n+1}$ ，其中  $n=1-4$ ，係以一或數個醚氧視需要所取代。

本發明係關於鋰及鋰離子電池兩者。為了本發明之目的，"鋰電池"係關於具有包括陽極活性物質例如  $Li$  金屬和  $Li$  金屬合金之陽極及包括活性陰極物質(其充電儲存和釋電機理包括  $Li$  離子之插入和退出)之陰極的鋰電池。術語"鋰離子電池"係關於具有包括活性電極物質之陽極和陰極兩者之鋰電池，其充電儲存和放電機理包括  $Li$  離子之插入和退出，在較佳具體實施例中，此經由插入及抽出一種多層結構予以實現。

就使用於本發明應用中而言之較佳陽極包括鋰金屬或顆粒形式之一或數種陽極活性物質的混合物、黏合劑(較佳是聚合物黏合劑)、視需要一種電子傳導添加劑及至少一種有機碳酸鹽。有用之陽極活性物質之實例包括(但並非

## 五、發明說明( 8 )

受限爲) 鋰金屬、碳(石墨、焦炭型、內消旋碳、聚烯烴、碳纖維等)。陽極活性物質亦包括鋰插入之碳、鋰金屬氮化物例如  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、金屬鋰合金例如  $\text{LiAl}$  或  $\text{Li}_4\text{Sn}$ ，錫，矽，銻或鋁的形成鋰合金之化合物，例如下列文獻中所揭示者："O. Mao等在Electrochemical and solid State Letters, 2 (1), p. 3, 1999中之"Active/Inactive Nanocomposites as Anodes for Li-Ion Batteries"。另外經包括作爲陽極活性物質者是各種金屬氧化物，例如鈦氧化物、鐵氧化物或錫氧化物。當以顆粒形成存在時，陽極活性物質的粒子大小其範圍應自約1至100微米。較佳之陽極活性物質是石墨例如碳微珠、天然石墨、碳纖維或石墨片型物質。特佳是石墨微珠，例如由日本大坂氣體公司所製造者(MCMB 25-28, 10-28或6-28)。

適合陽極組合物之適當導電性添加劑包括碳，例如焦炭、碳黑、碳纖維、天然石墨、金屬薄片或銅、不銹鋼、鎳或其他相當惰性金屬之粒子，導電性金屬氧化物，例如鈦氧化物或鈮氧化物，或電子導電之聚合物，例如聚苯胺或聚吡咯。較佳者是具有低於約100平方米/克之相對表面積之碳黑例如可購自比利時MMM碳公司之超P和超S碳黑。

於製造本發明之電池時，其中陽極活性物質是呈顆粒形式，該陽極可經由將包括2至20重量%，較佳3-10%的聚合物黏合劑、10至50%，較佳14-28%的本文所述之本發明的電解質溶液，40至80%，較佳60-70%的電極活性物質

## 五、發明說明( 9 )

及0至5%，較佳1-4%的導電添加劑之組合物混合並成形予以形成。視需要亦可添加多達12%如上文中所述之一種惰性填料，亦可添加此等其他佐劑，例如熟諳此藝之人士可能需要者，此等佐劑不致實質上影響本發明的意欲結果之成就。最好不使用惰性填料。

就本發明之應用而言，較佳之電池係利用具有3.5至4.5伏特的上限充電電壓vs  $\text{Li/Li}^+$ 參考電極之陰極。上限充電電壓是可將陰極以低充電速率充電所達到之最大電壓並具有顯著之可逆儲存電容。然而，利用具有自3至5伏特之上限充電電壓vs  $\text{Li/Li}^+$ 參考電極之陰極的電池亦屬適合。適合使用於陰極組合物中作為電極活性物質之組合物包括：過渡金屬氧化物、磷酸鹽和硫酸鹽，及鋰化之過渡金屬氧化物、磷酸鹽和硫酸鹽。較佳者是各種氧化物，例如 $\text{LiCoO}_2$ ，尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ，以鉻摻雜之尖晶石氧化鋰錳， $\text{Li}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ ，成層之 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 其中 $x$ 是 $0 < x < 1$ 而較佳範圍是 $0.5 < x < 0.95$ 及各種鈮氧化物，例如 $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ 或經改質之前述化合物，亦即：其組合物是非化學計量、無序、非晶形，過鋰化或鋰化不足等形式例如此項技藝中已知。可將適當陰極活性化合物經由用少於5%的二價或三價金屬陽離子摻雜以改質，例如 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 或 $\text{Mn}^{3+}$ 及其類似物。適合於陰極組合物之其他陰極活性物質包括具有橄欖石結構之鋰插入化合物，例如 $\text{LiFePO}_4$ 及具有NASICON結構者，例如 $\text{LiFeTi}(\text{SO}_4)_3$ ，或J.

## 五、發明說明 ( 10 )

B. Goodenough 在 " 離鋰子電池 " 中所述者 (Wiley-VCH press, 由 M. Wasihara 和 O. Yamamoto 編輯)。陰極活性物質的粒子大小範圍應自大約 1 至 100 微米。較佳者是過渡金屬氧化物, 例如  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$  及其衍生物如上文所述。以  $\text{LiCoO}_2$  最佳。

於形成本發明之電化學電池時, 陰極係由將包括 2 至 15 重量%, 較佳 4 至 8% 的聚合物黏合劑、10 至 50%, 較佳 15 至 25% 之如本文中所述之本發明的電解質溶液, 40 至 85%, 較佳 65 至 75% 之電極活性物質及 1 至 12%, 較佳 4 至 8% 之導電添加劑之組合物混合並成形予以形成。視需要亦可添加多達 12% 之一種惰性填料, 亦可添加此等其他佐劑, 例如熟諳此藝之人士可能需要者, 此等佐劑不致實質上影響本發明的意欲結果之成就。最好不使用惰性填料。

適合使用於製造陰極的方法中之導電性添加劑與如上文所述, 經採用於製造陽極之方法中者相同。如在陽極的情況中, 極佳之電子導電助劑是碳黑, 特別是具有小於約 100 平方米/克之表面面積者, 最佳是購自比例時布魯塞爾 MMM 碳公司之超 P 碳黑。

在較佳具體實施例中, 石墨是陽極活性物質而  $\text{LiCoO}_2$  是陰極活性物質, 產生之具有陰極之電池具有大約 4.2 V 的上限充電電壓 vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  參考電極。

本發明之較佳 Li 離子電池可根據此項技藝中已知之任何方法予以組合。在該技藝之第一方法中, 由 Nagamine 等在美國專利案 5,246,796 中所例示, 將電極溶劑鑄造在電流集

## 五、發明說明 ( 11 )

電器上，將集電器/電極帶連同微孔烯烴分隔器薄膜螺旋式捲繞而造成一個圓柱形卷，將繞組置入一金屬電池殼中，並將非水電解質溶液浸漬入經捲繞之電池中。在該技藝之第二方法中，由 Oliver 等在美國專利案 5,688,293 中及由 Venuogopal 等在美國專利案 5,837,015 號中所例示，將電極溶劑鑄造在電流集電器上並予以乾燥，將電解質及聚合之膠凝劑塗覆在分隔器上及/或電極上，將分隔器層壓至集電器/電極帶上或使分隔器與它接觸而造成電池組件，然後將電池組件切割並堆疊，或摺疊或捲繞，然後置入箔一積層板封裝中，最後予以熱處理而使電解質成為凝膠。在該技藝之第三方法中，由 Gozdz 等在美國專利案 5,456,000 號和第 5,540,741 號中所提供，將電極和分隔器溶劑鑄造亦附以添加塑化劑；將電極、篩網電流集電器、電極和分隔器層壓在一起而造成電池組件，將塑化劑使用一種揮發性溶劑萃出，將該組件乾燥，然後經由組件與電解質接觸，將經由萃出塑化劑所留下之空隙空間用電解質填充而產生活化之電池，將各組件視需要堆疊、摺疊或捲繞，最後將電池包裝入箔積層板封裝中。在該技藝之第四方法中，係在同在申請中之美國專利案 09/383,129 中所述，首先將電極和分隔器物質乾燥，然後與鹽類和電解質溶劑聯合而造成活性組合物；經由熔體處理，將電極和分隔器組合物形成為薄膜，將各薄膜壓而產生電池組件，將各組件堆疊、摺疊、或捲繞，然後包裝入箔/積層板容器中。將第三與第四方法在下述之本發明的特定具體實施例

## 五、發明說明( 12 )

中例示。

適合作為本發明之鋰或鋰離子電池中之陰極電流集電器包括石墨，最高之導電率通常在純石墨中獲得，因此為了實現本發明之利益，最好：石墨薄板含有儘可能少之黏合劑、添加劑及雜質。因為其對於電池性能之潛在性不利影響，黏合劑、添加劑及雜質亦係所不欲。

適合於本發明之石墨電流集電器可能是呈塗覆在基板，例如金屬基板、自立式薄板或積層板上之粉末的形式，即：電流集電器可能是具有其他構件，例如金屬箔，黏合層及對於指定應用可能認為係需要之其他物質之複合物結構。然而，無論如何，根據本發明，它是石墨層或併用黏附促進劑之石墨層，其與本發明之電解質呈直接接觸而且與電極表面呈電子導電接觸。

一種特佳形式的石墨是J.H. Shane等在美國專利案3,404,061中所述之撓性低密度石墨薄板，以引用的方式併入本文中。它提供通常與石墨相關聯之化學、熱、抗拉和電等性質聯合以極所意欲增加的各種機械性質，(例如撓性、可壓實性、順應性、撓曲韌度和回彈性)。(本發明的應用中較佳之撓性石墨薄板顯示：0.08至2.25克/立方厘米範圍內之體密度，包含天然石墨者，然而，密度較佳是0.8-1.4克/立方厘米。)

本發明的應用中較佳之撓性石墨薄板其特徵為：至多250微米之厚度而以小於125微米者較佳及小於75微米者最佳。本發明的應用中較佳之撓性石墨薄板另外之特徵為：

## 五、發明說明 ( 13 )

至少100西門子/厘米(S/cm)的沿著薄板之長度與寬度之電導率，較佳是至少500 S/cm，最佳是至少1000 S/cm，係根據ASTM(美國材料試驗學會)標準C611-98所測得。

可將本發明的應用中較佳之撓性石墨薄板與特殊應用中可能需要之其他成份配合，但是最佳是具有約95%或更高純度之石墨。

在低於約10微米之厚度時，可能預期：電阻可能過度的高，因此，低於約10微米之厚度並不佳。

嚴格而言，本發明的可操作性不需要摻合黏合劑入電極組合物中。然而，該項技藝中最好採用黏合劑，特別是聚合物黏合劑，同樣最好在本發明之應用中。熟諳該項技藝者應了解：下文所列舉之適合於使用作為黏合劑之許多聚合物質亦可使用於形成適合於使用在本發明的鋰或鋰離子電池中之離子可透過之分隔器薄膜。

適當黏合劑包括(但並非受限為)聚合物黏合劑，特別是包括聚丙烯腈、聚(甲基丙烯酸甲酯)、PVC、聚偏氟乙烯及其共聚物之經膠凝聚合物電解質。亦，所包括者是固體聚合物電解質，例如以聚醚-鹽類為基底之電解質包括聚環氧乙烷(PEO)及其衍生物，聚氧丙烯(PPO)及其衍生物，及具有伸乙氧基或其他側基團之聚(有機磷腈)。其他適當黏合劑包括部份或完全氟化之聚合物主鏈並具有側基之氟化多離子聚合物，包括氟化之磺酸鹽-鹽亞胺或甲基化鋰鹽類。較佳之黏合劑包括聚偏氟乙烯及其與六氟丙烯、四氟乙烯、氟乙炔基醚之共聚物，例如全氟甲基、全氟乙

## 五、發明說明 ( 14 )

基、或全氟丙基乙烯基醚；及包括聚偏氟乙烯的單體單位及包括側基之單體單位之多離子聚合物，包括氟化之羧酸鹽，磺酸鹽、鹽亞胺或甲基化鋰鹽類。

經膠凝之聚合物電解質係將聚合物黏合劑與一種可相容之適當無質子極性溶劑及於可應用時，電解質鹽類聯合予以形成。

以PEO和PPO為基底之聚合物黏合劑可不須溶劑而使用。無溶劑時，彼等變成固體聚合物電解質，在某些環境下它可提供安全和循環壽命等優點。

其他適當黏合劑包括所謂之"聚合物中鹽類"組合物，其中包括具有大於50重量%之一或數種鹽類之聚合物。舉例而言，參閱：M. Forsyth等，"Solid state Ionics", 113, pp 161-163 (1998)。

亦經包括作為黏合劑者是玻璃狀固體聚合物電解質除去於使用時，聚合物以低於其玻璃轉移溫度之溫度而存在及鹽濃度是約30重量%以外，它相似於"聚合物中鹽類"組合物。

成品電極中較佳黏合劑的體積分率較佳是4至40%間。

較佳之電解質溶劑是無質子液體或聚合物。經包括者是有機碳酸酯，例如該項技藝中供使用於Li離子電池中所知者適合於本發明之應用。有機碳酸酯包括碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸乙烯酯及許多相關之物種。亦經包括者是固體聚合物電解質例如聚醚和聚(有機磷腈)。另外經包括者是含有鋰鹽之離子液體混合物，例如此項技藝中已知

## 五、發明說明 ( 15 )

者，包括離子液體例如咪唑鎧陽離子與以鹽亞胺、金屬之甲基化物， $\text{PF}_6^-$ 或 $\text{BF}_4^-$ 為基準之平衡離子的有機衍生物。舉例而言，參閱：D.R. MacFarlane等，「自然」，402, 792 (1999)。

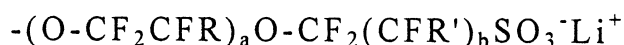
包括液體混合物和聚合電解質溶劑之適當電解質溶劑的混合物亦屬適合。較佳之電解質溶劑是有機碳酸酯。最佳者是碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的混合物，碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯的混合物，或碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯和碳酸二乙酯的混合物。

適合於本發明應用之電解質溶液係將本文中所述之鋰鹽亞胺或甲基化鋰鹽，視需要與選自 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiPF}_n\text{R}_{f_m}$  (其中 $n+m=6$ 而 $\text{R}_f=\text{CF}_3$ 或 $\text{C}_2\text{F}_5$ )， $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 或 $\text{LiClO}_4$ 之一種輔助鹽類連同電解質溶劑聯合，經由溶解、配成漿液、或視適當，熔體混合至特別物質予以形成。當鹽亞胺或甲基化金屬鹽類的濃度係在0.2至多達3莫耳範圍內時，本發明可操作，但以0.5至2莫耳較佳，而以0.8至1.2莫耳最佳。以電池的製造方法為基準，可將電解質溶液在捲繞或層壓而形成電池結構後，添加至電池中，或在最後組合電池前，可將它引入電極或分隔器組合物中。

適合用於本發明的鋰或鋰離子電池中之分隔器是任何離子可透過之成形物件，較佳呈薄膜或薄板之形式。此分隔器可能是微孔薄膜，例如微孔聚丙稀、聚乙稀、聚四氟乙稀及其成層之結構。適當分隔器亦包括可膨脹之聚合物，例如聚偏氟乙稀及其共聚物。其他適當分隔器包括此項技

## 五、發明說明 ( 16 )

藝中已知的經膠凝之聚合物電解質，例如聚甲基丙烯酸甲酯及PVC之分隔器。亦適合者是聚醚例如聚環氧乙烷及聚氧丙烯。最好是微孔聚烯烴分隔器，包括偏氟乙烯與六氟丙烯、全氟甲基乙烯基醚、全氟乙基乙烯基醚或全氟丙基乙烯基醚的共聚物包括其組合之分隔器，或包括氟化之多離子聚合物，例如Doyle等之美國專利案6,025,092所述者之分隔器，包括自偏氟乙烯所衍生之單體單位的主鏈及具有由下式表示之離子側基之全氟烯基單體之多離子聚合物：



其中R和R'獨立係選自F，Cl，或具有1至10個碳原子之全氟化烷基基團，a=0，1或2，b=0至6及其鹽亞胺和金屬之甲基化物衍生物如Feiring等，WO 9945048 (A1)中所述。

在適合於使用在本發明應用中之電極中，最佳之黏合劑是聚偏氟乙烯(PVDF)或聚偏氟乙烯與六氟丙烯的共聚物(p(VdF-HFP)例如可購自賓州，費城，Elf Atochem北美公司其商業名稱是KYNAR FLEX®。可將本發明之電極經由溶解所有聚合組份入一共用溶劑中並與碳黑粒子及電極活性粒子混合在一起而便利造成。舉例而言，一種較佳之鋰電池電極可經由溶解PVDF在丙酮溶劑中之1-甲基-2-吡咯啉酮或(p(VdF-HFP)共聚物中，接著添加電極活性物質之粒子和碳黑粒子，接著沉積薄膜在基板上並乾燥予以製造。所產生之較佳電極可包括電極活性物質，導電之碳黑

## 五、發明說明 ( 17 )

及聚合物。然後可將此電極自溶液鑄造在適當載體上，例如玻璃板上或電流集電器上及使用該項技藝中眾所周知之技術形成為薄膜。

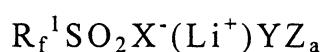
本發明中，以儘可能小的接觸電阻使陰極與石墨電流集電器呈電子式導電接觸。此可經由沉積一薄層的黏著促進劑(例如丙烯酸/乙烯共聚物與碳黑的混合物)至石墨薄片上予以有利實現。適當接觸可經由施加加熱及/或壓力而提供電流集電器與電極間之緊密接觸而獲得。

本發明之應用中較佳之撓性石墨薄板提供獲得低接觸電阻之特別優點。憑藉其高延展性、順應性和韌度，可使它形成特別密度，而因此與電極結構之低電阻接觸，其可有意或無意地提供一個不均勻接觸表面。無論如何，本發明之應用中，本發明的陰極與石墨電流集電器間之接觸電阻應不超過50歐姆-平方厘米，較佳不超過10歐姆-平方厘米而最佳不超過2歐姆-平方厘米。為了本發明之目的，接觸電阻可經由任何便利方法予以測定如通常熟諳此藝者所知。使用歐姆計之簡單量計亦係可能。頃發現：於本發明之應用時，測定經由下文中實例3中所述之方法所量計之真實部份的複阻抗係便利。

本發明中，使陽極與陽極電流集電器(其較佳是一片金屬箔或篩網，最佳是銅)電子式導電接觸。如在陰極的情況中，採用黏著促進劑在其中間可能有利。當然，關於最適宜操作，需要遵循該技藝的慣例，將陽極與陽極電流集電器間之接觸電阻減至最小。

## 五、發明說明 ( 18 )

在較佳具體實施例中，然後將如此所製成之電極薄膜經由與電流集電器和分隔器層壓予以聯合。爲了保證：經如此層壓之組件或在其他情況予以聯合之組件相互間呈優良離子導電接觸，將各組件與包括一種無質子溶劑(較佳是如上文中所述之一種有機碳酸酯)及由下式所代表之鋰鹽胺或鋰之甲基化物鹽類之電解質溶液聯合：



其中X是C或N，a=0或1，其附帶條件爲：當X是C時，a=1，而當X是N時，a=0；其中當a=1時，Y和Z獨立係由下列各基組成之群中選出之取出電子之基團：CN， $SO_2R_f^2$ ， $SO_2R$ ， $P(O)(OR)_2$ ， $CO_2R$ ， $P(O)R_2$ ， $C(O)R_f^3$ ， $C(O)R$ ，與它所形成之環烯基基團及H，其附帶條件爲：Y和Z不能兩者是H；其中另外之 $R_f^1$ ， $R_f^2$ 和 $R_f^3$ 是以一或數個醚氧視需要所取代之1至4個碳原子的全氟烷基；R是以一或數個醚氧視需要所取代之1至6個碳原子之烷基基團，或視需要另外所取代之一個芳基基團；或其中，當a=0時，Y是由式 $-SO_2R_f^6$ 所代表之取出電子之基團，其中 $R_f^6$ 是由式 $-(R_f^4SO_2N^-(Li^+)SO_2)_mR_f^5$ 所代表之基團，其中m=0或1，而 $R_f^4$ 是 $-C_nF_{2n}-$ ， $R_f^5$ 是 $-C_nF_{2n+1}$ ，其中n=1-4，係以一或數個醚氧視需要所取代。較佳，X是N，m=0而 $R_f^1$ 和 $R_f^5$ 是 $-CF_3$ 。

將構成本發明的完全電池之各層組合成爲最後工作電池之方法對於本發明之電池並不重要。熟諳此項技藝者應了解：用以組合電池(包括鋰和鋰離子電池)之廣泛不同方法已揭示於該項技藝中並已在上文中略述。爲了本發明之目

## 五、發明說明( 19 )

的，任何此類方法其與本發明環境的指定具體實施例之特別化學和機械要求可相容者係適合。

較佳者是 Gozdz 等在美國專利案 5,456,000 和 5,540,741 等中所述之方法，將一種經塑化之組合物鑄造並成形，萃取出塑化劑及將電解質加至乾的電池結構中。更佳者是根據 Barton 等，同在申請中之美國專利案 09/383,129 中所述程序之步驟而製造，包括石墨箔及本發明之醯亞胺或金屬之甲基化物鹽類之電池，其中將活化之電極物質熔體處理，最佳經由連續擠壓而形成薄片形式並以簡單連續操作層壓至電池之其他組件上。

本發明在下列特定具體實施例中予以更進一步敘述，此等具體實施例意欲僅是本發明某些較佳具體實施例之代表。

實例

下列特定實例中，測定電容保持性係放電率的函數。首先將如圖 1 中所描述之每一試驗電池製作成為放電狀態。在製作後，使用 Maccor 9100 試驗器，使它歷經在 7.5 mA 電流時充電至 4.15 伏特之電壓，接著以 10 mA 之恆(定)(電)流放電至 2.7 伏特。將電池在 10 mA 的恆(定電)流時在 2.7 伏特至 4.15 伏特間循環 5 次。接著此成形後，將電池在 15 mA 之恆(定電)流時放電並量計電壓自 4.15 伏特降至 2.7 伏特之時間而提供緩慢放電率電容參考點。然後將電池再在 15 mA 時充電至 4.15 伏特，並以重複之充電和放電循環，在累進較高之恆(定電)流時放電通過相同電壓範圍，而將電容

## 五、發明說明( 20 )

以參考放電量的百分數表示之。

實例 1

一種電池經由 Gozdz 等，美國專利案 5,456,000 和 5,540,741 等號中之方法予以製造。然而，採用撓性石墨箔作為陰極電流集電器而鹽類是  $(CF_3SO_2)_2NLi$ 。

陰極薄膜係由在丙酮溶劑中混合 65 份  $LiCoO_2$  (FMC 公司)、6.5 份超 P 碳黑 (MMM 碳)、10 份 KYNAR FLEX<sup>®</sup> 2801 (Elf Atochem 公司) 及 18.5 份，酞酸二丁酯而造成。將薄膜使用刮刀技術鑄造並將丙酮蒸發，產生具有 19.1 毫克/平方厘米的塗層重量及大約 79 微米之初鑄造厚度之陰極。陽極薄膜係由在丙酮溶劑中混合 65 份，MCMB 2528 (大坂氣體公司)、3.3 份，超 P 碳黑、10 份 KYNAR FLEX<sup>®</sup> 2801 及 21.7 份，酞酸二丁酯而造成。在鑄造及丙酮蒸發後，陽極薄膜具有 17.5 毫克/平方厘米之塗層重量及大約 109 微米之厚度。分隔器薄膜係經由在丙酮溶劑中混合 26 份，煨製矽石 (Cabot TS530)、32 份 KYNAR FLEX<sup>®</sup> 2801 及 42 份，酞酸二丁酯而造成。分隔器膜具有 41 微米之厚度。

GTY 級 Grafoil<sup>®</sup> 箔自 OH 州，克里夫蘭市，UCAR 碳有限公司獲得。厚度是 75 微米，電子電阻率是  $8 \times 10^{-6}$  Ohm-m (在 xy 平面中) 而密度是 1.12 克/立方厘米。將石墨箔用一種黏著促進劑 (其包含 Adocote<sup>®</sup> 50C12 乳液 (IL 州，芝加哥，Morton 國際公司，丙烯酸與乙烯之共聚物)、碳黑 (MMM 超 P) 和乙醇的混合物) 噴射以致使經乾燥之黏著促進劑層包含 67 重量% 樹脂及 33 重量% 碳黑。測定塗層重量

## 五、發明說明( 21 )

是  $500 \mu \text{g}/\text{cm}^2$ 。使用刀片，將一片的石墨電流集電器自經噴射之石墨箔上切下。如圖1中所2描述，電流集電器是"L"形狀，與陰極接觸之面積是45毫米×55毫米長方形。外部電連接之翼片是2.5厘米寬×6厘米長條片。

電池經由將上述之集電器和薄膜形成為層之結構G/C/C/S/A/Cu而造成，其中G指示Grafoil<sup>®</sup>層、C係兩層之陰極薄膜，45×55毫米、S係分隔器層、50×60毫米、A係陽極層，45×55毫米而Cu係用Adocote<sup>®</sup>黏著促進劑所處理之銅篩網電流集電器。使用Western Magnum XRL120層壓機(加州，El Segundo, Western Magnum公司)，在125°C下，使用69 kPa之軋點壓力及0.25米/分的輥速將兩層之陰極薄膜層壓至Grafoil上。於形成積層板時，採用墊片其較陰極和Grafoil<sup>®</sup>之聯合厚度稍薄大約12.5微米。

用於形成經採用於本文中所揭示之特定具體實施例中之積層板之此方法可參照圖2更進一步了解，首先將欲予層壓之各層排列一個在另一個之頂上而形成樣品。將樣品13、及相關之u-形黃銅墊片14(具有經由3英寸所分隔之10英寸"臂"和所選擇之厚度而提供所需要之最後積層板厚度)夾置在購自杜邦公司之兩個Kapton<sup>®</sup>聚醯亞胺薄膜15之間，所有各件均在黃銅夾套16以內，予以使用來支持該封裝在一起通過層壓機。

將陽極以相同方式層壓至銅集電器上。然後將分隔器放置在經層壓之陰極與陽極結構間及在95°C，41.4 kPa軋點壓力及0.3米/分鐘之輥速下，使整個封裝進行通過最後層

## 五、發明說明 ( 22 )

壓步驟。採用墊片其較聯合之厚度較薄20微米。各組件之層壓係在周圍空氣中予以實施。

電池中的酞酸二丁酯經由使用過量之二乙醚兩次連續萃取(每次萃取時間長達30分鐘)而移除。將電池經由在真空下加熱至80°C歷30分鐘而乾燥，然後移轉入充滿Ar之乾燥箱中。

在使用前，將鹽類 $(CF_3SO_2)_2NLi$  (MN州，3M公司)在真空及120°C下乾燥歷48小時。電解質溶液係由以1.0M之濃度將該鹽溶解入2份重量比之碳酸乙烯酯和1份重量比之碳酸二甲酯的溶劑混合物中予以製備(碳酸酯來自EM Science, Selectipur<sup>®</sup>，電池級)。

在根據該項技藝中已知方法之試驗中，第一循環電化學效率是87.8%。遍歷5次循環所累積之電容耗損是1.9%的第一次放電量。在2C放電率時之電容是85.3%的在C/5放電率時對於相同電池所測定者。係為實例1電池之放電電流的函數之電容保持性以圖解形式示於圖4中。

比較性實例A

除去陰極電流集電器是304型不銹鋼以外，遵循實例1的電池製造方法和使用實例1之物質包括1M  $(CF_3SO_2)_2NLi$ 之電解質鹽溶液。使用如實例1中之相同評估方法，第一循環電化學效率是88.4%。而遍及5次循環所累積之放電電容耗損是68.1%。因為電池中電容之快速耗損，未測定2C放電率電容保持性。

實例2

## 五、發明說明 ( 23 )

在此具體實施例中，如本文中所述，採用實例1的Grafoil®。將所有固體組件在真空及120°C下並含有少於30 ppm水時乾燥。除非在其他情況予以說明，在乾燥步驟後之所有處理均在Ar填充之乾燥箱中進行。電極中之黏合劑及分隔器中之聚合物是根據Doyle等，美國專利案6,025,092中的方法所製備之磺酸鋰形式的二氟亞乙烯(VF)與全氟磺醯氟乙氧基丙基乙烯基醚(PSEPVE)之經水解共聚物。該聚合物含有9至10莫耳%之PSEPVE並具有經估計為約200,000 Da之分子量。溶劑是碳酸乙二酯(EC、電池級，來自NY, Hawthorne, EM工業公司)和碳酸丁烯酯(JEFFSOL® BC, UT州，鹽湖城，Huntsman公司)的2:1以重量計混合物。

陰極組合物係由聯合8.7克之黏合劑、7克之來自MMM碳公司之超P碳黑，自FMC公司所獲得之58克的LiCoO<sub>2</sub>及26.3克之EC/BC混合物予以製備。

陽極組合物係由聯合8克之與陰極中相同聚合物4.5克之碳黑，自大坂氣體公司所獲得之64克之內消旋碳微珠(MCMB級2528)及23.5克之EC/BC混合物予以製備。

分隔器自包含25重量%之相同聚合物，75%之EC/BC之組合物予以形成。

陽極及陰極組合物係由在Waring摻合機中各自混合乾組份歷約1分鐘予以製備。將EC/BC溶劑混合物加至摻合機並繼續摻合歷另外1分鐘。當仍在乾燥箱中時，將如此所形成之混合物加至配有輾轉子之Haake Rhomix® 600混合

## 五、發明說明 ( 24 )

器(NJ州，Paramus市，Haake(美國公司))的混合室中並在125°C下以約5 rpm混合歷20分鐘。將所產生之混合物自混合器中快速移出並於1分鐘內置入一玻璃瓶中。將如此所製備之組合物自乾燥箱中取出而置入密封之Kapton®聚醯亞胺袋中及在125°C下，在Carver M型液壓機(WI州Menomonee Falls, Fred Carver公司)上以加至樣品上之30 psi壓縮壓力在該袋中預稠化歷3分鐘。將所產生之薄膜送回乾燥箱中。

用於製備電池所採用之壓延機示意顯示於圖3中。將多層之電池組件7餵供至水平進口加熱器組合(其包含具有218毫米寬度和205毫米長度之底部經加熱之進料板8及具有154毫米寬度和205毫米長度之頂部經加熱之進料板9係配置在底部經加熱進料板8上方，相隔一段充分距離而容許引入多層之電池組件7而不會碰到頂加熱板。整個進口加熱器組合係呈長方形截面的經電加熱之空心管的形式。自進口加熱器組合，將多層之電池組件引入經形成在兩個經磨光之電加熱，鉻表面軋輥10(直徑100毫米，寬155毫米)間之間隙11中，將輥之一10驅動，可將間隙在0.025至0.250毫米的範圍內調整。在通經軋輥後，將現在經層壓之電池條片12經由一個引出板17(具有210毫米之寬度及165毫米之長度)送出。

將如上述，在液壓機中所製造之陽極和陰極薄膜，在135°C下之進口加熱器組合中預熱2分鐘後，在130°C輥溫下壓延然後以260仟克之軋點力及0.1米/分鐘之輥速通經軋

## 五、發明說明 ( 25 )

輥。使用刀片，將45毫米×55毫米電極薄膜自經壓延之膜上切下。

分隔器係由使用一個刮鏟首先將聚合物與EC/BC混合予以製造。參照圖2，將混合物利用5密耳銅墊片手工分佈在如上文所述之兩薄片的Kapton®聚醯亞胺薄膜之間。將如此所形成之組合在115°C下預熱歷2分鐘，然後以0.1米/分鐘之線速，170仟克之總軋點力及125°C之溫度下壓延而獲得4密耳分隔器厚度。層壓機設定是：輥速，0.1米/分鐘；輥力，86仟克；在115°C下預熱2分鐘及輥溫在125°C。將分隔器薄膜(50毫米×60毫米)自如此所製成之薄膜上切下。

將陰極薄膜與撓性石墨電流集電器之頂部對準(如圖1中所示，頂係陰極片黏附之處)，然後層壓至電流集電器。使用墊片(其較陰極和集電器的聯合厚度較大約12.5微米)，將層壓機輥設定在125°C，170仟克之軋點力，0.25米/分鐘之速率。

將陽極與經Adocote處理之Cu篩網之頂部對準，如圖1中所示，頂係陽極片黏附之處，然後在與關於陰極所採用者之相同條件下，層壓至Cu篩網電流集電器。

根據參照圖2，上文中所述之方法，將分隔器定位在經層壓之陽極與陰極之間及使用墊片(其較各電池組件的聯合厚度較薄大約12.5微米)，使整個封裝進行通過95°C下、6.0 psi之軋點壓力和0.3米/分鐘之線速的最後層壓步驟。

## 五、發明說明 ( 26 )

然後將所產生之電池浸入實例1的LiTFSI電解質中歷60分鐘。浸濕在陪替氏(Petri)培養皿中進行。電池所吸收之電解質的重量是0.318克。然後將電池密封在袋中。所使用之袋材料是來自Shield Pack (LA州, West Monroe)之ES級材料。所使用之密封器是手持之Audion Futura Poly Twin型(加州, San Rafael, Packaging Aids Corp)。

將密封袋自乾燥箱中移出及使用地面安裝之20A型, V-60966(紐約州, Brooklyn, Vertrod公司)再度密封, 它是水冷式脈衝型密封器。將所產生之電池在圖1中描述。

測定第一循環電化學效率是78.2%。遍及五次循環所累積之電耗損是第一次放電容量的3.1%。因為在起始循環後, 電池發展的內部短路, 所以此電池未歷經2C放電率試驗。因此, 未進行更進一步試驗。在5次起始循環後之損耗是3.1%, 多於實例1之電池, 但仍較比較性實例A者好得多。

比較性實驗B

除去將LiTFSI溶液經由EC/DMC (2:1重量)中之 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 的1M溶液替代以外, 一種電池根據實例1方法予以製造。 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 購自Aldrich公司並在 $120^\circ\text{C}$ 及在真空下乾燥歷48小時。最終水分含量是10 ppm。Selectipur® EC及DMC係購自EM工業公司。將電池性能以實例1中相同方式予以評估。第一循環電化學效率是89.6%。遍歷5次循環所累積之電容耗損是1.4%的最先放電電容。2C放電率電容是35.7%的在C/5時者。

## 五、發明說明 ( 27 )

作為比較性實驗B電池之放電電流函數之電容保持性以圖解方式顯示於圖4中。

### 比較性實驗C

除去陰極電流集是鋁篩網及將LiTFSI溶液以EC/DMC (2:1重量)中之 $\text{LiPF}_6$ 的1M溶液代替外，一種電池根據實例1方法予以製造

如在實例1中石墨箔之情況中，將鋁篩網2A15-077 (CT州，Branford市，Delker公司)用一種黏著促進器處理。如經公認，使用電池級 $\text{LiPF}_6$  (Hashimoto化學公司)。Selectipur<sup>®</sup> EC和DMC係獲自EM工業公司。將電池性能以如實例1中之相同方式評估。第一循環電化學效率是90.4%。2C放電率電容是在C/5時者之79.8%，其小於實例1中之電池(它使用石墨箔和LiTFSI組合)。結果列於圖4中。

### 實例3

陰極-石墨集電器界面的接觸阻抗以如下方式量計。使用來自實例1之陰極薄膜，未經處理之Grafoil，及在135°C下層壓各薄膜在一起，製成結構C/G/C/C/G/C其中C是陰極而G是Grafoil。Grafoil之翼片延伸超出陰極，陰極的尺寸是2.2厘米×5.0厘米。使用一具四點探針AC電壓計，量計兩片Grafoil間之阻抗。發現：在1 Hz至10 kHz間頻率之阻抗是幾乎完全真實(電阻)只有極少想像(電容)部份，及0.5歐姆數值。所觀測之電阻較以陰極的體積導電率為基準所計算者大得多，因此，阻抗是陰極與電流集電器間界面上

## 五、發明說明 ( 28 )

之電阻的量計。當結構具有串聯之2 C/G界面時，一個C/G界面之接觸阻抗經計算係 $0.5 \text{ 歐姆} \times 2.2 \text{ 厘米} \times 5.0 \text{ 厘米} \times (1/2) = 2.8 \text{ 歐姆} \cdot \text{平方厘米}$ 。

實例4

一種陽極組合物經由聯合39克之MCMB，4.8克之KYNAR Flex<sup>®</sup> 2801、14.4克之EC與PC(碳酸丙烯酯)電解質溶液的1:1重量計混合物中1 M Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N的電解質溶液及1.8克之碳黑予以形成。陰極組合物經由聯合52克之LiCoO<sub>2</sub>、5.6克之KYNAR Flex<sup>®</sup> 2801、17克之上述電解質溶液及5.6克之碳黑予以形成。分隔器組合物經由聯合1份之KYNAR Flex<sup>®</sup> 2801與2.4份之電解質溶液及0.4份之煨裂矽石(Cabot公司，Cab-O-Sil<sup>®</sup> Ts530)予以形成。

遵循各步驟及使用實例2之設備，將各種乾組份在一具Waring摻合機中聯合歷1分鐘。然後將摻合機瓶及其內含物在蓋覆之熱板上加熱至130°C歷30分鐘。然後以慢速繼續摻合同時添加電解質溶液。將摻合機瓶子加蓋，將所得混合物摻合歷另外1分鐘。將經摻合之混合物餵供至具有輥轉子之Haake Rhomix<sup>®</sup> 600混合器中(次序No. 557-1030)及在陽極組合物之情況下，在125°C下以1 rpm混合歷20分鐘及在陰極組合物之情況下，以20 rpm混合。然後使所得混合物歷經125°C及對於樣品大約300 psi壓縮壓力下之熱壓，接著根據實例2之方法來壓延。

根據實例2之方法，亦將分隔器組合物製成分隔器薄膜。

## 五、發明說明 ( 29 )

如實例2中所述，使陰極薄膜與使用黏著促劑所處理之撓性石墨電流集電器的頂部對準，然後層壓至該電流集電器上。使用墊片(其較陰極與集電器的聯合厚度較薄大約12.5微米)，將層壓機輥設定在125°C、170仟克之軋點力，0.25米/分鐘之速率。

將陽極與經Adocote處理之Cu篩網頂部對準(陽極片黏附在該處)，然後在與採用於陰極者之相同條件下，層壓至該Cu篩網電流集電器上。

將分隔器定位在經層壓之陽極與陰極之間及使整個封裝在95°C，100仟克之軋點力，及0.3米/分鐘之速率下進行通過最後層壓步驟，使用墊片(其較各電池組件的聯合厚度較薄大約12.5微米)。

然後將電池密封入一個袋中，所使用之袋材料是來自(LA州，West Monroe) Shield Pack公司之ES級材料。所使用之密封器是手持之Audion Futura Poly Twin型(加州，San Rafael, Packaging Aids公司)。

將經密封之電池自乾燥箱中取出及再使用地面安裝之20A型V-60966(紐約州，Brooklyn, Vertrod公司)再度密封，它是水冷式脈衝型密封器。

電池性能以與實例1之相同方式予以評估。第一循環電化學效率是86.9%。遍及五次循環所累積之電容耗損是第一次放電容量的3.7%。2C放電率電容是在C/5時者的52.4%。

## 四、中文發明摘要(發明之名稱： 高性能之鋰或鋰離子電池 )

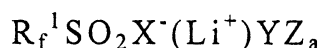
具有小於250微米之厚度及至少100 S/cm之平面內導電率之石墨薄板，當採用於含有氟化鋰鹽亞胺或金屬之甲基化物電解質鹽類之鋰或鋰離子電池中作為陰極電流集電器時，賦予高熱阻、優良電化穩定性及在高放電之速率時，出人意料之電容保持性。

## 英文發明摘要(發明之名稱： "HIGH PERFORMANCE LITHIUM OR LITHIUM ION CELL" )

Graphite sheeting having a thickness of less than 250 micrometers and in-plane conductivity of at least 100 S/cm when employed as a cathode current collector in a lithium or lithium ion cell containing a fluorinated lithium imide or methide electrolyte salt imparts high thermal resistance, excellent electrochemical stability, and surprisingly high capacity retention at high rates of discharge.

## 六、申請專利範圍

1. 一種鋰或鋰離子電化學電池，該電池包括：包括陽極活性物質之一個陽極、與陽極呈電子導電接觸之陽極電流集電器；顯示：相對於Li/Li<sup>+</sup>參考電極，3至5伏特範圍內之上限充電電壓之陰極，該陰極包括與包括石墨之陰極電流集電器呈電子導電接觸之一種鋰插入過渡金屬氧化物、磷或硫酸鹽，該陰極電流集電器具有小於250微米之厚度，石墨之特徵為：0.08-2.25克/立方厘米之體密度，至少500西門子/厘米之導電率及電子導電接觸之特徵為：小於50歐姆/平方厘米之電阻；一種離子可透過之膜作為陰極與陽極間之分隔器；及與陽極和陰極呈離子導電接觸之電解質溶液，該電解質溶液包括一種無質子極性溶劑或聚合物，及濃度在0.2高達3莫耳之一種鋰化合物，該鋰化合物係由下式表示之：



其中X是C或N，a=0或1，其附帶條件為：當X是C時，a=1而當X是N時，a=0；其中當a=1時，Y和Z獨立係由下列各基組成之群中選出之取出電子之基團：CN，SO<sub>2</sub>R<sub>f</sub><sup>2</sup>，SO<sub>2</sub>R，P(O)(OR)<sub>2</sub>，CO<sub>2</sub>R，P(O)R<sub>2</sub>，C(O)R<sub>f</sub><sup>3</sup>，C(O)R，與它所形成之環烯基基團及H，其附帶條件為：Y和Z不能兩者是H；其中另外之R<sub>f</sub><sup>1</sup>，R<sub>f</sub><sup>2</sup>和R<sub>f</sub><sup>3</sup>是以一或數個醚氧視需要所取代之1至4個碳原子的全氟烷基；R是以一或數個醚氧視需要所取代之1至6個碳原子之烷基基團，或視需要另外所取代之一個芳基基團；或其中，當a=0時，Y是由式-SO<sub>2</sub>R<sub>f</sub><sup>6</sup>所代表之取出電子之

## 六、申請專利範圍

基團，其中  $R_f^6$  是由式  $-(R_f^4SO_2N^-(Li^+)SO_2)_mR_f^5$  所代表之基團，其中  $m=0$  或  $1$ ，而  $R_f^4$  是  $-C_nF_{2n}-$ ， $R_f^5$  是  $-C_nF_{2n+1}$ ，其中  $n=1-4$ ，係以一或數個醚氧視需要所取代。

2. 如申請專利範圍第1項之電化學電池，其中陽極活性物質是由下列各物組成之群中選出之碳：石墨微珠、天然石墨、碳纖維或石墨薄片。
3. 如申請專利範圍第1項之電化學電池，其中陽極活性物質或鋰插入過渡金屬氧化物、磷酸鹽或硫酸鹽或兩者係呈顆粒形式，此等顆粒大小之平均當量圓球直徑範圍自1至100微米。
4. 如申請專利範圍第1項之電化學電池，其中陰極顯示：相對於  $Li/Li^+$  參考電極、3.5至4.5伏特的範圍內之上限充電電壓。
5. 如申請專利範圍第1項之電化學電池，其中鋰插入過渡金屬氧化物、磷酸鹽或硫酸鹽係由下列各化合物組成之群中選出： $LiCoO_2$ 、尖晶石  $LiMn_2O_4$ 、鉻摻雜之尖晶石鋰錳氧化物，多層之  $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_xCo_{1-x}O_2$  其中  $x$  是  $0 < x < 1$ ，鈎氧化物、 $LiFePO_4$  和  $LiFeTi(SO_4)_3$ 。
6. 如申請專利範圍第5項之電化學電池，其中鋰插入過渡金屬氧化物、磷酸鹽或硫酸鹽是由下列各化合物組成之群中選出之鋰插入過渡金屬氧化物： $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_xCo_{1-x}O_2$  其中  $x$  是  $0 < x < 1$  及其衍生物。
7. 如申請專利範圍第1項之電化學電池，其中包括石墨之

## 六、申請專利範圍

陰極電流集電器是具有>95%純度之石墨薄片。

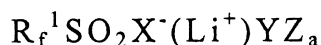
8. 如申請專利範圍第7項之電化學電池，其中石墨薄片之特徵為：具有每立方厘米0.8至1.4克的範圍內之體密度。
9. 如申請專利範圍第1項之電化學電池，其中石墨薄片具有小於75微米之厚度。
10. 如申請專利範圍第1項之電化學電池，其中石墨薄片之特徵為：在薄片之平面中，至少1000西門子/厘米之導電率。
11. 如申請專利範圍第1項之電化學電池，其中包括石墨之陰極電流集電器另外包括一種黏著促進劑。
12. 如申請專利範圍第1項之電化學電池，其中電解質溶液包括一種有機碳酸酯。
13. 如申請專利範圍第12項之電化學電池，其中有機碳酸酯係由下列各化合物組成之群中選出：碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯及其混合物。
14. 如申請專利範圍第1項之電化學電池，其中電解質溶液中鋰化合物的濃度係在0.5至2莫耳的範圍內。
15. 如申請專利範圍第1項之電化學電池，其中電解質溶液中鋰化合物的濃度係在0.8至1.2莫耳的範圍內。
16. 如申請專利範圍第1項之電化學電池，其中鋰化合物係由下式表示之：



17. 一種用於形成電化學電池之方法，該方法包括經由在具

## 六、申請專利範圍

有混合設備之容器中聯合第一聚合物、一或數個極性無質子液體的混合物及一種鋰化合物而形成熔體可處理之組合物；混合該組合物至少直至它是塑性可成形；及經由施加熱及/或壓力至其上而自塑性可成形之組合物形成薄片；將該薄片與石墨電流集電器薄片，離子可滲透之分隔器薄片，包括陽極活性物質之陽極薄片及一種第二聚合物和一種陽極電流集電器薄片層合，該石墨電流集電器薄片具有0.08至2.25克/立方厘米的體密度，小於250微米之厚度及至少500西門子/厘米的導電率，及壓密層合之薄片以便視需要各層呈電及/或離子導電接觸而形成電化學電池，該鋰化合物係由下式表示之：



其中X是C或N， $a=0$ 或 $1$ ，其附帶條件為：當X是C時， $a=1$ 而當X是N時， $a=0$ ；其中當 $a=1$ 時，Y和Z獨立係由下列各基組成之群中選出之取出電子之基團：CN， $SO_2R_f^2$ ， $SO_2R$ ， $P(O)(OR)_2$ ， $CO_2R$ ， $P(O)R_2$ ， $C(O)R_f^3$ ， $C(O)R$ ，與它所形成之環烯基基團及H，其附帶條件為：Y和Z不能兩者是H；其中另外之 $R_f^1$ ， $R_f^2$ 和 $R_f^3$ 是以一或數個醚氧視需要所取代之1至4個碳原子的全氟烷基；R是以一或數個醚氧視需要所取代之1至6個碳原子之烷基基團，或視需要另外所取代之一個芳基基團；或其中，當 $a=0$ 時，Y是由式 $-SO_2R_f^6$ 所代表之取出電子之基團，其中 $R_f^6$ 是由式 $-(R_f^4SO_2N^-(Li^+)SO_2)_mR_f^5$ 所代表之基團，其中 $m=0$ 或 $1$ ，而 $R_f^4$ 是 $-C_nF_{2n}-$ ， $R_f^5$ 是 $-C_nF_{2n+1}$ ，

## 六、申請專利範圍

其中  $n=1-4$ ，係以一或數個醚氧視需要所取代。

18. 如申請專利範圍第17項之方法，其中壓密成層之薄片而形成電化學電池之步驟包括施加熱及/或壓力。
19. 如申請專利範圍第17項之方法，其中陽極活性物質或鋰插入過渡金屬氧化物、磷酸鹽或硫酸鹽或兩者係呈顆粒形式，此等顆粒大小，其平均當量圓球直徑範圍自1至100微米。
20. 如申請專利範圍第17項之方法，其中鋰插入過渡金屬氧化物、磷酸鹽或硫酸鹽是由下列各化合物組成之群中選出之鋰插入過渡金屬氧化物： $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  其中  $x$  是  $0 < x < 1$  及其衍生物。
21. 如申請專利範圍第17項之方法，其中包括石墨之陰極電流集電器是具有  $>95\%$  純度之石墨薄片。
22. 如申請專利範圍第21項之方法，其中石墨薄片之特徵為：具有0.8至1.4克/立方厘米範圍內之體密度。
23. 如申請專利範圍第17項之方法，其中石墨薄片具有小於75微米之厚度。
24. 如申請專利範圍第17項之方法，其中石墨薄片之特徵為：在薄片之平面中具有至少1000西門子/厘米的導電率。
25. 如申請專利範圍第17項之方法，其中包括石墨之陰極電流集電器另外包括黏著促進劑。
26. 如申請專利範圍第17項之方法，其中電解質溶液包括一種有機碳酸酯。

## 六、申請專利範圍

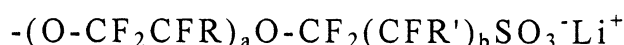
- 27.如申請專利範圍第26項之方法，其中有機碳酸酯係由下列各化合物組成之群中選出：碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯及其混合物。
- 28.如申請專利範圍第17項之方法，其中電解質溶液中鋰化合物之濃度係在0.5至2莫耳的範圍內。
- 29.如申請專利範圍第17項之方法，其中鋰化合物係由下式表示之：



- 30.如申請專利範圍第17項之方法，其中第一與第二聚合物係由下列各化合物組成之群中選出：聚偏氟乙烯及其共聚物，及具有包括氟化磺酸鹽、鹽亞胺或甲基化鋰鹽之側基團多離子聚合物以及其混合物。
- 31.如申請專利範圍第30項之方法，其中第一與第二聚合物是聚偏氟乙烯或其共聚物。
- 32.如申請專利範圍第17項之方法，其中離子可透過之分隔器薄片包括由下列各物組成之群中選出之一種聚合組份：微孔薄板、溶劑可膨脹之聚合物、經膠凝之聚合物電解質、聚醚、氟化之多離子聚合物及其組合。
- 33.如申請專利範圍第17項之方法，其中離子可透過之分隔器薄片包括聚偏氟乙烯或二氟亞乙烯與由下列各化合物組成之群中選出之一種單體的共聚物：六氟丙烯、全氟甲基乙烯基醚、全氟乙基乙烯基醚及全氟丙基乙烯基醚。
- 34.如申請專利範圍第17項之方法，其中離子可透過之分隔器薄包括微孔聚烯烴薄片。

## 六、申請專利範圍

- 35.如申請專利範圍第17項之方法，其中離子可透過之分隔器薄片包括一種多離子聚合物，其包括自二氟亞乙烯和具有經由下式所代表之離子側基之全氟烯基單體所衍生之重複單位的主鏈：



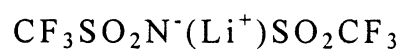
其中R和R'獨立係選自F，Cl或具有1至10個碳原子之全氟化烷基基團，a=0，1或2，b=0至6，及其鹽亞胺和金屬甲基化物衍生物。

- 36.如申請專利範圍第1項之電化學電池，其中陰極電流集電器是具有>95%純度、0.8至1.4克/立方厘米範圍內之體密度、小於75微米的厚度之石墨薄片；及在薄片之平面中至少1000西門子/厘米的導電率；而電解質溶液是在由下列各化合物中組成之群中選出之一種有機碳酸酯中鋰化合物的0.5至2莫耳溶液：碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯及其混合物；該鋰化合物係由下式表示之：



- 37.如申請專利範圍第17項之方法，其中陰極電流集電器是具有>95%純度、0.8至1.4克/立方厘米範圍內之體密度、小於75微米的厚度之石墨薄片；及在薄片之平面中至少1000西門子/厘米的導電率；而無質子液體是由下列各化合物中組成之群中選出之一種有機碳酸酯：碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯及其混合物；而經由下式所表示之鋰化合物：

## 六、申請專利範圍

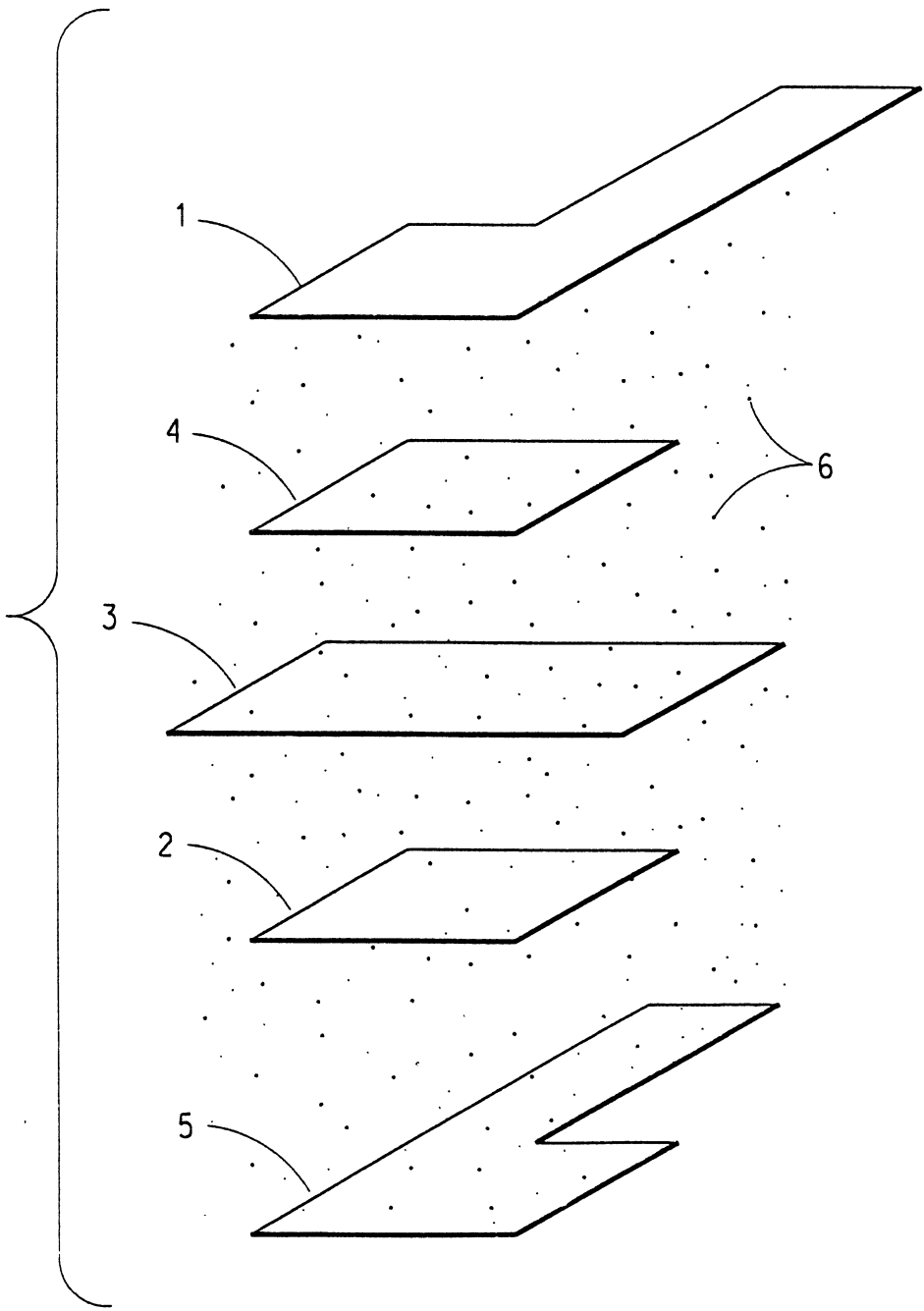


係以一種數量而存在，以致當與有機碳酸酯聯合時，可提供鋰化合物在有機碳酸酯中之0.5至2莫耳的溶液。

裝

訂

線



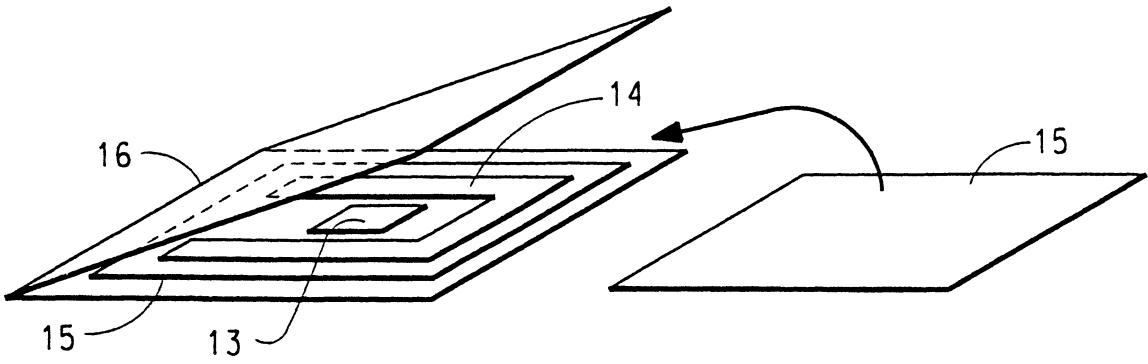


圖 2

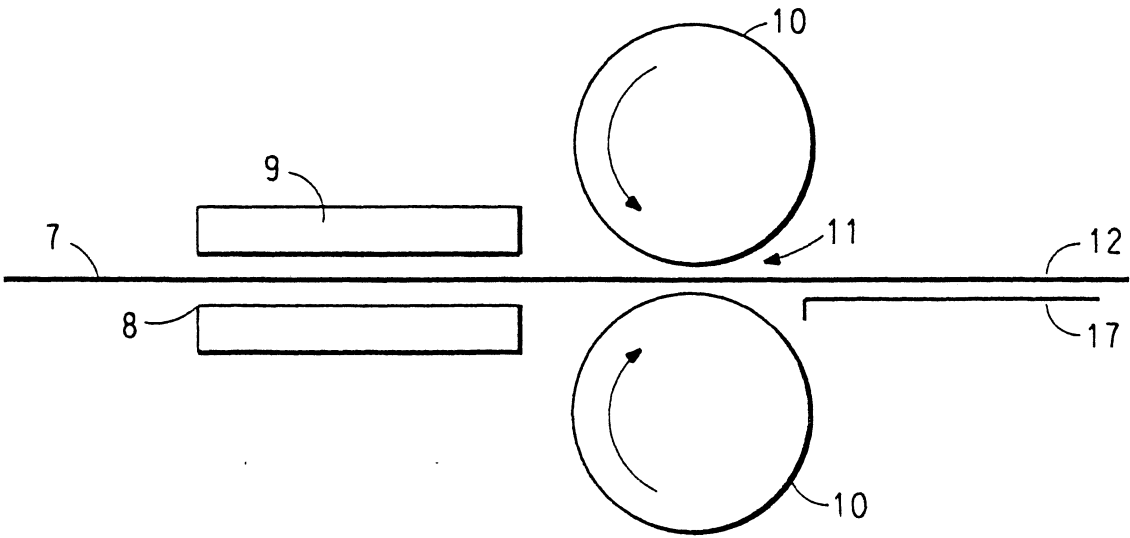


圖 3

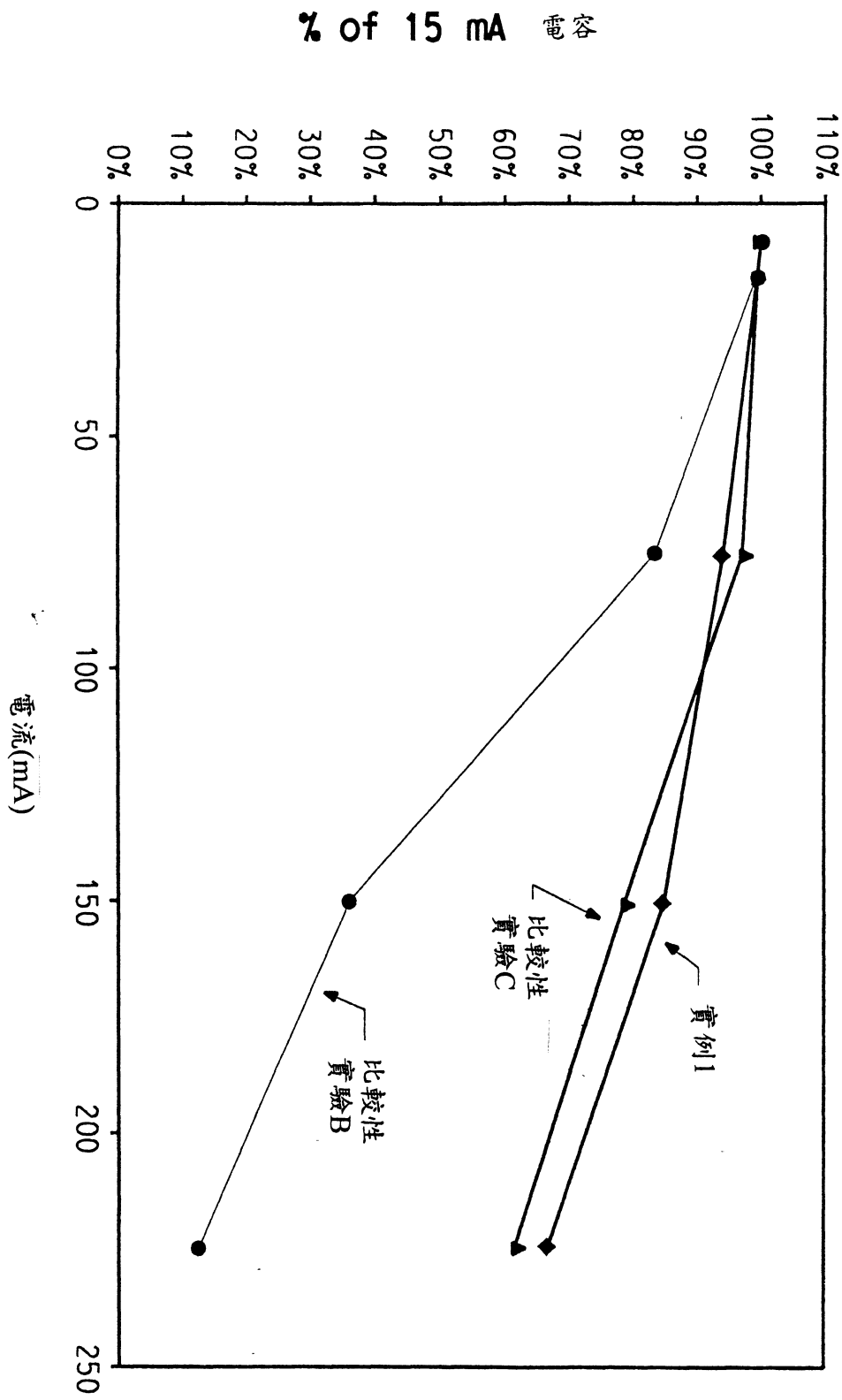


圖 4