

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利, 申請日期: 1999.09.02 案號: 09/388,733, ☒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

五、發明說明 ()

相互參照相關專利申請書

本申請書係相關於 1999 年 9 月 2 日所提申之美國專利申請書案號 09/388,741，標題為“固態聚合物電解質（Solid Polymer Electrolytes）”，其揭示係以參考方式併入本文。

發明背景

發明領域

本發明係概括地關於固態電化學電池（尤其是用來裝配超薄薄片電池且具有極薄電極與電解質結構的高能量密度電池）的製造。本發明亦關於含此等電化學電池之鋰聚合物電解質蓄電池及其製造方法。

相關技藝之說明

由於攜帶式電子設備在國際市場上的快速增長，鋰再充式蓄電池成為全世界致力研究的焦點。已開發的鋰蓄電池是一種鋰離子蓄電池，其利用碳電極作為負極或陽極，鋰化（lithiated）金屬氧化物（如鋰化氧化鈷、鋰化氧化鎳、鋰化氧化鎂或這些物質的混合物）作為正極或陰極，以一種微孔性聚丙烯或聚乙烯分離器分離這兩種電極，使其免於電短路，且以含鋰鹽之液體有機溶劑作為電解質。該電解質通常係被吸收至分離器物質中並提供高離子電導率（ 10^{-3} 至 10^{-2} 西門子（S）/公分）及離子在電池電極之間的遷移。這些蓄電池可從市面上購得且常用於攜帶式電腦、行動電話和其他應用中的攝影機。鋰離子蓄電池之比能量和能量密度通常為約 125 瓦特小時/公斤和 260 瓦特小時

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明 ()

/公升。通常，封裝蓄電池（在塑膠硬殼中）具有比單一電池低得多的能量密度（20%以下）。這種蓄電池之循環壽命（電池可再充電的次數）為約 500 至 800 循環，每個月的自身放電（亦即待機時容量的損失）為約 10%，且每瓦特小時能量的成本為約 \$1。這些蓄電池可以高速率來製造。即使這種蓄電池技術已大量商業化，卻一直有很多安全性的問題。已知在搗碎試驗或高溫試驗下經不當使用的電池會爆炸和著火。

上述系統的一種衍生物為鋰離子聚合物電解質蓄電池。電極的化性相同，但液體電解質（至高 70 重量%的電解質）在本例子中係被吸收到聚合物隔膜內而非微孔性聚丙烯分離器內。其係根據 Bellcore 的美國專利案號 5,296,318，其利用一種聚偏氟乙烯（PVDF）聚合物作為吸收電解質溶劑的介質。諷刺的是，PVDF 是不導電的，因此其主要作用是以一種類似海綿保留水的方式將液體有機溶劑保留在其結構內。因為此技術使用一種被吸收於聚合物內的電解質溶劑，因此不易以高速製造電池。這種技術的自動化可能非常困難。咸信這類蓄電池的能量密度（重量和體積）低於現有的鋰離子蓄電池，循環壽命也不怎麼樣，且電池成本為每瓦特小時要幾美元。鋰離子聚合物電池可採用的物理形式是一種大量纏繞的樣式，但現今通常只製造扁平的稜形電池。

另一種再充式鋰蓄電池系統使用一種鋰金屬代替碳來作為負極，因此本系統之能量密度可大幅增加，這是因為

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線

五、發明說明 (3)

金屬鋰相較於碳而言其電容率非常高。在有關再充式鋰金屬蓄電池的文獻中已報導有高達 200 至 250 瓦特小時/公斤的重量比能量密度。鋰金屬陽極蓄電池並非新聞。儘管鋰金屬在液體有機溶劑中是熱動力不穩定的且會與溶劑發生不可逆反應，過去 25 年來已在許多應用中利用到使用鋰金屬、非水性有機電解質和正極的一次非再充式蓄電池。利用鋰金屬作為負極，嵌入或插入化合物作為正極，及非水性有機電解質之二次蓄電池為 1970 與 1980 年代期間致力研究的焦點。然而，伴隨在再充式系統中使用鋰的問題是：由於鋰在這些溶劑中的不穩定性，故需要非常過量的鋰來補償鋰與溶劑的化學反應，通常需高達 3 至 5 倍。除此之外，鋰金屬蓄電池在有機溶劑電解質中的循環壽命小於 200 循環。鋰在充電與放電循環期間的鍍敷與剝離造成一種非常高表面積的多孔沈積物，並增加鋰金屬對於電解質的活性。該反應會高度放熱而電池若受熱或短路會放出火焰。已花費許多努力欲經由改變電解質或研究鋰反應性較低的合金來改良鋰陽極的循環效率。亦已經結合安全裝置如易熔分離器（其在蓄電池溫度接近臨界值時會停止電化學反應）和過度充電防護之氧化還原電偶來改良這些電池的安全性。

除此之外，在任一上述電池系統中的液體溶劑電解質通常具腐蝕性且有毒，且經由從電池流出或漏出而引起處理上的困難。其在過度充電或過度放電或高溫時亦會漏氣，導致安全性的問題。這些問題大部分與電極/電解質界面

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線

五、發明說明()

有關。

爲了克服原來在液體電解質方面的缺點並得到優良的長期蓄電穩定性，因而對固態聚合電解質感興趣，其中經由電解質離子在聚合物鏈上的位置一致而達成離子移動性，由此促進電解質溶解和鹽解離。一種利用離子性導電聚合物隔膜作爲電解質的全固態蓄電池應具有幾個引人的特色。其可製成實質上任意的形狀和大小，相當穩固且防漏，且具有低的自身放電。其可製成薄膜強力電池或厚膜能量電池，具有利用鋰陽極之高開路電壓，且可由自動化製造技術生產。這些特色代表眾性質的一種獨特組合並引致利用這類蓄電池的可能性，比如橫跨廣泛應用的次要或主要設備。

一種已經被廣泛研究用於固態蓄電池的聚合物爲聚(氧化乙烯)(PEO)，其能夠與許多鹽類形成穩定的絡合物。由於其在周圍溫度下約 10^{-9} 至 10^{-8} 西門子/公分的低離子電導率，因此利用這種物質研究的蓄電池必須在 100°C 或以上操作。PEO 基電解質在 60°C 以下之溫度所具有的主要問題是它們的高結晶性及伴隨的低離子移動性。在最近幾年，已經採用許多完全不同的方法來改良 PEO 和 PEO 基聚合物的電導率，其亦引出其他聚合物的提案。尤其，這些方法包括：聚合物改性及合成新型聚合物；與陶瓷物質形成複合物聚合物；利用增塑劑鹽類來增加離子運送及陽離子的移動性；再次於聚合物中使用增塑溶劑以增加陽離子的離子特徵。幾篇回顧文章皆詳細說明這些方法，例

五、發明說明 (4)

如：固態蓄電池與電容器參考書 (Handbook of Solid State State Batteries and Capacitors, Ed. M. Z. A. Munshi (World Scientific Pub. Singapore) 1995) 第 19 章，M. Z. A. Munshi 所著之”鋰聚合物電解質二次蓄電池的技術評估 (Technology Assessment of Lithium Polymer Electrolyte Secondary Batteries) ”；A. Hooper、M. Gauthies 與 A. Belanger 的”聚合物的電化學科學與技術 -2 (Electrochemical Science and Technology of Polymers-2, Ed. R. G. Linford (Elsevier Applied Science, London) , 1987) 。

聚合物改性和新型聚合物的合成在離子電導率方面得到一些改良，但是機械性質和完整性則不佳。或許，這種合成結果最有名的聚合物為聚 (三 (甲氧基乙氧基乙醇鹽 (methoxyethoxyethoxide))) -磷嗪 (phosphazene) ，也就是 MEEP，其結合一種鋰鹽後具有室溫下約 10^{-5} 西門子/公分的離子電導率，但其機械性質卻類似膠水。另一方面，以嵌段共聚物為主的物質可提供替代品，例如，與三官能胺基甲酸酯交聯之 PEO-PPO-PEO 和鋰鹽具有約 10^{-5} 西門子/公分的離子電導率，但是太硬、易碎且難以製造。

亦已使用無機導電與不導電填料來增加聚合物的離子電導率和機械性質。將 α -礬土添加至 $(\text{PEO})_8 \cdot \text{LiClO}_4$ 中，在離子電導率方面得到微不足道的效果，但卻戲劇般地增加其在 100°C 時的機械性質，而將其他陶瓷物質 (如離子性導電 β 礬土) 添加至 PEO-NaI 與 PEO- LiClO_4 絡合物中，

五、發明說明 (6)

則改良了 PEO 基電解質的離子電導率至約 10^{-5} 西門子/公分。在另一種蓄電池技術中，已經使用以高表面積礬土與矽石為主之無機填料使碘化鋰固態電解質的離子電導率從室溫下 10^{-7} 西門子/公分增強至 $10^{-5} - 10^{-4}$ 西門子/公分（參見 C.C. Liang, J. Electrochemical Society, Vol. 120, page 1289 (1973)）。將以三（三氟甲烷磺醯基）亞胺鋰（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）為主（商品名為 LiTFSI（Hydro-Quebec 製）並由 3M 公司以產品名 HQ-115 流通）之增塑劑鹽類添加至 PEO 時可得到約 10^{-5} 西門子/公分的電導率。

先前對改良聚合物電導率的方法中無一可適當地增強聚合物電解質之電導率以便於室溫下操作利用該電解質的蓄電池。因此，已做過嘗試欲藉由將增塑溶劑或低分子量聚合物混入聚合物電解質中，以增加 PEO 基電解質的離子電導率。目的是想藉由增強鋰鹽的解離而增加離子移動性和固態聚合物電解質中載荷體的濃度。一般而言，威信鋰離子亦被溶劑化於溶劑分子中並參與增強離子移動性。已製備出許多混入低分子量聚合物或液體有機溶劑之電解質複合物，並證實其有接近典型非水性液體電解質電導率值的室溫高電導率。例如，Kelly 等人（*J Power Source*, 14:13 (1985)）證實，將 20 莫耳%之液體聚乙二醇二甲醚聚合物（PEGDME）添加至固態 PEO 聚合物中，可使最終經增塑聚合物之離子電導率從 3×10^{-7} 西門子/公分增加至 10^{-4} 西門子/公分（ 40°C ）。然而，這種物質的機械性質仍很差。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (7)

Bauer 等人於美國專利案號 4,654,279 (1987) 中證實，熱交聯含環氧與甲基丙烯酸酯之聚合物並以 LiClO_4 /分子量 400 的 PEG 溶液增塑後，得到 25°C 時 4×10^{-4} 西門子/公分的電導率。本專利說明一種聚合電解質，其係由一種交聯聚合物連續網絡之機械承載相的兩相互穿網絡 (IPN) 及一種含金屬鹽與液體聚合物 (如液體 PEG) 的離子性導電相所組成。

這些低分子量聚合物相較於其液體溶劑對應物而言，很多都具有相當低的介電常數，因而限制經增塑聚合物中的載荷體數目。在一個欲克服此障礙的嘗試中，已將高介電常數液體有機溶劑 (如碳酸亞乙酯 (EC) 與碳酸亞丙酯 (PC)) 混入主體聚合物以增加載荷體數目，並進一步增加聚合物的室溫電導率。使用這些有機溶劑來增塑聚合物 (如聚 (乙烯醇縮乙醛)、聚丙烯腈、聚 (乙酸乙烯酯) 及六氟丙烯-偏氟乙烯共聚物 (VitonTM)) 早在 1975 年便由 Feuillade 與 Perche 完成 (*Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 5, page 63 (1975))。然而，這些聚合物的機械性質太差，以致於它們必須靠多孔性基體承載。後來 Armand (Li 非水性蓄電池電化學會報研習會 (Proc. Workshop on Li Non-Aqueous Battery Electrochemistry), *The Electrochemical Soc.* Vol. 80-7, page 261 (1980)) 藉由交聯 VitonTM 並以 $1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$ 溶液增塑後，製得一種具良好室溫電導率 (10^{-4} 西門子/公分) 及良好機械性質的系統。在 1980 年代前期已評估聚偏氟乙烯 (PVDF)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (8)

與聚丙烯腈 (PAN)，也已經與各種有機極性溶劑摻雜，得到高達 10^{-3} 西門子/公分的室溫電導率。之後，PVDF 已成為最近一篇 Bellcore 專利 (美國專利案號 5,296,318) 的主題。

在含有氧給體原子之離子性導電母質 (如 PEO 與一種鋰鹽絡合) 中使用 PC 首先係由本發明者在 1987 年 10 月 18-23 所舉行的電化學協會秋季會議 (Fall Meeting of the Electrochemical Soc.) 所發表的論文中提出。雖然當時有發表室溫蓄電池效能數據，但碳酸亞丙酯/鋰鹽/聚合物電解質並沒有良好的機械性質。在 1980 年代後期至 1990 年代前期，一系列美國專利包括案號 4,792,504 ; 4,747,542 ; 4,792,504 ; 4,794,059 ; 4,808,496 ; 4,816,357 ; 4,830,939 ; 4,861,690 ; 4,925,751 ; 4,925,752 ; 4,935,317 ; 4,960,655 ; 4,990,413 ; 4,997,732 ; 5,006,431 ; 5,030,527 ; 5,057,385 ; 5,006,554 及歐洲專利 EP0 359 524 與 EP0 411 949 都各別地發給 MHB Inc. 和 Hope Industries。這些專利主要係說明為製備含各種聚丙烯酸酯與液體有機溶劑之互穿聚合網絡所用的輻照固化方法。雖然電子束固化為聚合 IPN 的較佳方法，但亦提議熱固化和紫外線固化方法。這背後的想法是要在聚合網絡的基體中包含 PC 溶液，因此可得到一種與 PC 本身不相上下的高離子電導率。的確，這在典型聚合網絡中獲得證實，可得到約 2×10^{-3} 西門子/公分 (室溫) 的電導率。相較於紫外輻照，利用電子束固化的優點是電子束可穿透金屬成分，因此可當場製得完整的原型電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明()

雖然添加有機增塑劑可幫助解決聚合物電解質中低離子電導率的問題，但它們必須送入額外的電解質成分，而其可能對其他電解質性質（例如與金屬鋰接觸的穩定性）有不利的影響。如同液體有機電解質，增塑聚合物電解質在鋰金屬電位並非熱動力穩定的。除此之外，根據此設計的聚合物電解質不能製造成極薄膜形式以降低其總電阻而因此降低電池電阻，因為聚合物沒有足夠的強度使有機溶劑保留在其基體內。對於這樣一個完整功能的系統，其必須根據一種厚膜概念，這會增加其總電池電阻，且由於電池中活性成分的減少而降低能量密度。這種設計的另一個問題是：含液體之聚合物無法伴隨剩下的電極成分在捲繞機被捲繞，因為液體很容易在任何應力一施加於聚合物時便滲出聚合物。

先進的商業蓄電池技術如鋰離子（Sony 型）、THINFILM™ 鉛-酸（Bolder 蓄電池公司）及鎳金屬氫化物蓄電池並未表現出非常高的循環壽命（亦即數萬循環）。這主要是因為發生在電極內之可觀的相轉變和複合物結構分離，無效的物質利用與粒子運動，以及充電與放電期間的膨脹和收縮。然而，諸如此類的蓄電池確實代表鋰離子蓄電池設計上的突破，並藉由其使用相當薄的電極結構而得到較先前所能得到者為高的循環壽命。用於高動力應用之 THINFILM™ 鉛-酸蓄電池是薄電極結構與良好物質利用的一個佳例，但該電極仍不夠薄，因而無法達到幾千的循環壽命。因此，這些蓄電池的主要缺點就是液體電解質不

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 ()

可避免地限制了它們的循環壽命。

鋰一次蓄電池電極傳統上係經由將陰極漿料壓延至鎳或不鏽鋼網基板物質上並在加熱滾筒之間壓緊而製得。在鋰金屬陽極的例子中，該網係用來作為一種基板物質。該基板物質通常約 2 至 3 密爾 (mil) 厚，而陽極與陰極通常約 5 至 10 密爾厚。陽極與陰極將一種微孔性聚丙烯分離器夾在它們之間，並以一種瑞士卷方式捲繞之。通常，該層壓板非常厚且電極長度在典型 AA 大小電池中為約 2 呎。幾年前可用到的再充式鋰金屬陽極蓄電池也是以這種方式裝配的。

這些技術隨鋰離子蓄電池構造的出現而有可觀的變化。在鋰離子蓄電池中，碳陽極係以相當薄的薄膜形式貼在一銅箔電極上，而鋰化金屬氧化物陰極則係貼在一鋁箔上。陽極與陰極二者的基板厚度係在約 25 至 35 微米的範圍內，且活性電極約 25 微米厚。此外，典型 AA 大小電池中各電極的長度約為鋰陽極電池者的兩倍。現今膠狀電解質鋰離子電池中的電極/電解質組件厚度各在 50 至 75 微米的程度。這對於最佳的電極利用和高速可能性來說仍然太厚。亦用到金屬電流收集器，不僅增加重量，也增加蓄電池不必要的厚度。市售電池的厚電極概念是為了最大容量所設計，而且厚膠狀 PVDF 電解質提供處理的容易性。然而，這種蓄電池的內電阻仍然遠高於其液體電解質對應物，因此降低蓄電池的效能。由這類設計所構成的電池無法以高放電和充電速率使用。用於這類電池構造中的厚惰性基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 ()

板實際上會降低蓄電池的能量密度。除此之外，這種設計使該電池於充電與放電期間有高極化作用的風險，其可能導致液體溶劑電解質的分解，因而導致容量的損失、循環壽命的損失和安全性的不足。

另一方面，為電動車所設計之現有鉛酸蓄電池因其在再充電前只能提供約 60 至 80 哩範圍也不適合。已知的鋰離子蓄電池對電動車輛來說既不具成本效益亦不安全。再者，在汽油車輛操作仍非常便宜時，消費者通常不願花費補助價格來買電動車輛。然而，如果可降低蓄電池價格，而且可使電動車輛的里程範圍增加到接近傳統車輛里程範圍的數值，則電動車輛的普及使用將變得相當可行。

現有再充式蓄電池（甚至是用於小型電子設備者）的另一個問題是它們包含液體有機溶劑，經發現其對於消費者使用來說相當不安全。還有，已經有許多有關攜帶式電子設備中鋰離子蓄電池（尤其是含有機溶劑作為電解質）安全問題的報導。鋰離子蓄電池必須具有特殊的充電電路組件，因為該蓄電池無法耐受任何量的過度充電。還有，它們沒有內建化學機構，例如鎳-鎘蓄電池內的化學機構，其在電池充滿電時可提供再化合反應來接收，如此電解質便不會分解。在液體有機電解質電池中，沒有再化合反應機構且電池電解質很快地隨過電壓開始分解，導致產生不必要的氣體物種。

本領域中許多文獻指出，聚合物電解質蓄電池可製成極薄膜形式且可為柔韌的。然而，包含帶有液體有機溶劑

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明（ ）

之聚合物電解質的蓄電池實際上常會隨時間而損失效能，主要是因為與電池方位有關的問題。垂直豎立的蓄電池常會有液體溶劑流動到電池底部，在充電與放電期間，沿電池高度的電流將有所不同，因為電極底部和上方的電導率不同。這類電池沒有非常高的循環壽命，並且會因為不良的充電與放電結果而損失容量。

以三元系統為主之玻璃狀電解質 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 與 $\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 分別展現出整體電解質室溫時約 1×10^{-3} 西門子/公分與 2×10^{-3} 西門子/公分的鋰離子電導率。由於該電解質非常硬且易碎，故通常係以蒸氣沈積形式而用於極薄膜膜中，以便達到一種連續均勻的厚度。以薄膜玻璃狀電解質（電解質厚度 1 至數微米）為主之鋰陽極蓄電池已經證實室溫下有數十至數百微安/平方公分的電流密度。不幸地，這些蓄電池的製造需要極複雜的沈積設備，而大型電池的生產可行性和效能尚未經證實。

已經用來改良離子電導率、機械強度、安全性和化學穩定性，及藉由簡化或改良聚合物電解質合成以降低成本的所有先前技藝技術都有一或多個嚴重的缺點。因此，現今仍沒有室溫導電聚合物電解質是完全適合於例如再充式鋰蓄電池中隨鋰金屬陽極使用的。仍需要具聚合物電解質之電化學電池，其在室溫及以下有良好電導率，如此可改良電化學電池在室溫或以下的效能。對於在電解質中避免使用有機溶劑而不犧牲能量密度之較薄組件蓄電池亦有廣大需求。

五、發明說明()

發明摘要

本發明係如申請專利範圍所說明。根據本發明之新型全固態薄片電化學電池、陽極、陰極、電極與半電極、雙極性部件、蓄電池及方法克服了許多伴隨習知電化學設備及其製造方法的困難和缺點。本發明之某些較佳電化學電池和蓄電池消除了許多關於單位功率、循環效率及容量利用性方面之動力學限制，而這些常見於使用習知聚合物電解質與電極的電化學設備。舉例言之，有一種動力學限制是無法以高速放電而導致極化損失。本發明某些較佳具體實施例之電池和蓄電池所使用的鋰固態聚合物電解質適合在室溫甚至以下使用，這是因為它們相較於先前鋰聚合物電解質而言有高離子電導率。這些新型電解質不僅是高導電性，它們亦堅固得足以由高速捲裝進出(roll-to-roll)技術來製造。本發明之較佳陽極、陰極、電極與半電極、雙極性部件、電化學電池和蓄電池的一個優點是：根據本發明之某些較佳方法，它們使用一種可利用高速擠壓或沈積技術製得之熱動力穩定的乾式聚合物電解質。

雖然現有鋰電池之二次運作一直受限於相關物質和系統設計的幾個因素，本發明之較佳超薄蓄電池具體實施例藉由結合極薄的電極與電解質結構（以長的超薄膜活性與惰性成分為基礎）而克服了那些缺點。這有效地增加了活性極板的表面積。因此，這些新型蓄電池相較於目前可得的固態蓄電池，其具有較高的電流排放容量、較低的電阻、較高的能量含量、較低的自身放電速率及較廣的操作溫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明()

度範圍。本發明之較佳蓄電池可耐方位 (orientation tolerant)，任何位置皆可操作良好而無須考慮其係垂直或水平放置。在許多的特色和優點當中，本新型再充式蓄電池相較於先前再充式金屬離子蓄電池所能得到的，其亦提供免於樹狀晶體生成、較高的效率、較低的內電阻、較大的容量利用性、較高的循環壽命或循環力及較佳的可靠性和安全性。而且，這些蓄電池比較能夠耐受過度充電且不會導致有害物種的散發或漏氣。除此之外，本發明較佳具體實施例之全固態鋰基系統在電池中所使用的鋰較現有鋰電池通常所用的為少，因此降低成本並增加能量含量。本發明之這些及其他具體實施例、特色和優點在參考下列說明和附圖後將更形明白。

圖式簡單說明

為了詳細說明本發明之某些較佳具體實施例，現在請參考附圖，其中：

圖 1A 表示一種鍍金屬平坦聚合物膜，其具有未鍍金屬邊界及不在該邊界上之活性陰極物質塗層。

圖 1B 亦表示一種鍍金屬平坦聚合物膜，其具有未鍍金屬邊界及不在該邊界上之活性陽極物質層和固態聚合物電解質。

圖 1C 表示雙重鍍金屬聚合物基板，其具有無鍍金屬邊界，並有陽極與陰極兩元件層壓在該基板之各別相反面上。

圖 2 表示已組合的圖 1A 與 1B 之陰極、陽極和電解質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (15)

組件及一種鍍金屬端點噴鍍。

圖 3 表示薄鋰聚合物電解質雙極性蓄電池電池的各層。

圖 4 說明一種使用類似於圖 1A 與 1B 各層之經捲繞電化學電池，其係用於超薄蓄電池。

較佳具體實施例的詳細說明

本發明者已經開發出新型電源技術，其可滿足許多已開發之蓄電池、電化學電池、電極、雙極性電極及固態電解質到目前尚未符合的需求。製造固態電化學電池（尤其是具有極薄的電極與電解質結構以裝配超薄薄片蓄電池之高密度電池）的方法係詳述於下。另外說明的為製造含這類電化學電池之聚合物電解質蓄電池（尤其是再充式全固態鋰聚合物電解質蓄電池）的方法。

薄膜固態聚合物電解質

一種聚合物電解質之極薄、低電阻且柔韌的薄膜較佳係如 1999 年 9 月 2 日所提申之相關專利申請書美國專利申請書案號 09/388,471 所揭示之方法或如以下之說明和例示來製備：

實施例 1

將一種基底聚合物物質與一種鋰鹽溶解於適當的液體有機溶劑（無水）中形成聚合物溶液。較佳該鋰鹽是六氟合磷酸鋰（ LiPF_6 ）、過氯酸鋰（ LiClO_4 ）、四氟硼酸鋰（ LiBF_4 ）、六氟合砷酸鋰（ LiAsF_6 ）、四氯鋁酸鋰（ LiAlCl_4 ）、三氟甲烷磺酸鋰（ LiCF_3SO_3 ）、三（三氟甲烷磺醯基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明 (16)

) 甲基鋰 ($\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$) 或二 (三氟甲烷磺基) 亞胺鋰 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)。較佳該基底聚合物物質包含至少二種聚合物，第一種為離子性導電聚合物，其單體有一個具孤對電子之雜原子，當聚合物與鋰鹽混合時，該孤對電子可供金屬鹽之金屬離子連接並在導電期間於其間運動。第二種聚合物在離子電導率方面較為惰性且在薄膜形式時比第一種聚合物強。電導率是在各聚合物為薄膜形式時測量。較佳第二種聚合物為聚酯 (PET)、聚丙烯 (PP)、聚萘二甲酸乙二酯 (polyethylene naphthlate) (PEN)、聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚碳酸酯 (PC)、聚苯硫 (PPS)、聚四氟乙烯 (PTFE) 或其他具有類似這些聚合物其中之一的穩定性和強度特徵的聚合物。第二種聚合物在製成超薄薄膜時係用來提供最終聚合物電解質的基元骨架或強度。然而，如果第一種聚合物物質提供足夠的強度給聚合物電解質，某便不需要在基底聚合物物質組成物中包含第二種聚合物。同樣地，如果一種選自第二群組的聚合物，除了符合必要的膜強度需求外，還可提供聚合物電解質所需的離子電導率，則在基底聚合物物質的組成物中便不須包含來自第一群組之不同聚合物。基底聚合物物質組成物可包含約 1% 至 99% (以該基底聚合物物質之重量計) 的第一種聚合物，其餘則為至少一種其他的聚合物。

然後將一種非常高表面積之無機填料 (具 <0.05 微米之平均粒子大小和至少約 $100 \text{ 米}^2/\text{克}$ 之表面積的發煙矽石或礬土) 以約佔最終固態聚合物組成物體積範圍在 0.1-60

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (17)

%的濃度廣泛地分散，以增強薄膜的機械穩定性和離子電導率，聚合物物質係與無機填料一同澆鑄成薄膜。進一步在此聚合物混合物中添加一種細密分散之離子導電物質，其平均粒子大小 <0.1 微米且室溫初離子電導率至少 2×10^{-3} 西門子/公分。較佳該離子導電物質是一種鋰離子導體，且構成最終組成物或複合物的 0.1-80 體積%。該鋰離子導體較佳是一種鋰離子導電硫化物玻璃或一種陶瓷鋰離子導體（如鋰 β 礬土或一種矽酸鹽），或一些其他高鋰離子移動性之離子性導電物質。要注意的是得在惰性大氣下摻合這些組分，因為硫化物玻璃極具吸濕性，可能影響最終鋰蓄電池的效能。這種具有增塑劑鋰鹽、無機填料及玻璃狀或陶瓷鋰離子導體之基底聚合物物質，在澆鑄成一種片狀薄膜物質且使溶劑蒸發後，便組成鋰聚合物電解質蓄電池所用的聚合物電解質。本組成物之聚合物電解質提供一種非常高的室溫離子電導率和極佳的機械強度。

或者，該具有鹽、無機填料及玻璃狀或陶瓷鋰離子導體之基底聚合物物質可一開始先與另一份混合，然後利用一種熱熔樹脂方法將其澆鑄或擠壓。無機填料與玻璃狀或陶瓷離子導體係在聚合物與鹽溶解至溶劑期間或在聚合物的擠壓期間分散至聚合物摻合物中。在一些具體實施例中，該填料較佳為 0.1-20%發煙矽石或礬土（具小於或等於 0.01 微米的平均粒子大小），且該玻璃狀或陶瓷鋰離子導體亦較佳為 0.1-20 體積%（具有小於或等於 0.01 微米的平均粒子大小）。

五、發明說明 (18)

實施例 2

在小於 1% 相對濕度的乾燥室中，將 2 克 LiClO_4 鹽與 4 克 PEO（分子量 3×10^5 ）和 4 克 PEG（分子量 5×10^6 ）混合。在一鋁極板上澆鑄該聚合物/鹽混合物。該物質是一種固態凝膠且其離子電導率經測得為 5×10^{-5} 西門子/公分。其他類似製得之聚合物/鹽混合物之離子電導率經測得為 7×10^{-5} 西門子/公分。得知起始聚合物/鹽混合物之基本離子電導率後，將 2 克高表面積礬土與 5 克細碎粉末 $\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 玻璃添加至該聚合物/鹽混合物溶液，然後在一鋁極板上澆鑄該最終混合物。最終物質之電導率經測得為 4×10^{-4} 西門子/公分。

實施例 3

將 2 克亞胺鋰鹽和一定範圍的丙烯酸酯單體與低聚物（包括分散於 20 體積% 異丙醇中的 2.1 克丙烯酸異冰片酯、0.3 克二丙烯酸 1,6-己二酯、0.8 克三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、8 克 ebecryl 230 與 4 克 PEO、及 0.014 克 ITX 與 0.14 克 Irgacure 184 光起始劑）混合。在一薄片上澆鑄樣品份量之該混合物，完全蒸發 IPA 並利用 1000 瓦紫外光固化之。所鑄膜之電導率經測得為 4×10^{-5} 西門子/公分。澆鑄中間物非常柔韌且類似塑料。接著，將 2.6 克非常高表面積之礬土與 8 克細密分散之 $\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 玻璃添加至該聚合物/鹽溶液中，然後在一鋁極板上澆鑄該混合物。完全蒸發溶劑，並利用紫外光固化該聚合物混合物。最終聚合物電解質之電導率經測得為 6.5×10^{-4} 西門子/公分。

五、發明說明 (9)

實施例 4

將 15 毫升三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷酯、5 毫升二縮三（丙二醇二丙烯酸）酯（tripropylene glycol diacrylate）及 15 毫升 ebecryl 230 與 3 克亞胺鋰、0.5 克 Irgacure 184、3 克發煙矽石及 5 克上述硫化物玻璃混合。在玻璃極板之間澆鑄該混合物以得到一種極薄的薄片並利用紫外光固化之。該薄聚合物片之電導率經測得為 3×10^{-4} 西門子/公分。

如上述所調配的聚合物電解質可製成極薄的形式而不損失機械完整性、電導率及機械強度。藉由引用上述之較佳方法，其經由二聚合物雜化物之設計和高表面積礬土或矽石之添加而使基底聚合物有極佳的離子電導率和機械強度，並經由將增塑劑鹽類和離子性導電玻璃狀組分送入基底聚合物中而改良聚合物電解質的離子電導率，僅由選擇性使用不同的聚合物電解質成分便可製得 1 微米之薄或更小。此等聚合物電解質不僅薄，實際上還很柔韌；而結構的薄度使便可得到較吸收於傳統聚丙稀分離器內液體電解質所能得到為低的電阻。傳統分離器物質通常至少 25 微米厚，且溶劑電解質之電導率通常為室溫時約 10^{-3} 至 10^{-2} 西門子/公分。然而，新型固態聚合物電解質的有利設計得以製造出較薄的聚合物電解質區段，其有效電阻至少只有在單獨液體電解質所觀察到的一半。舉例言之，一種離子電導率 5×10^{-3} 西門子/公分且被 25 微米聚丙稀分離器所吸收之液體電解質具有約 0.5 歐姆的有效電阻，而根據本發明

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (✓⁰)

之一方法所製造之 1 微米聚合物電解質（其離子電導率 5×10^{-4} 西門子/公分）具有僅約 0.2 歐姆的有效電阻。除此之外，聚合物電解質的薄度使薄膜可具高度柔韌性。雖然前述實施例係以鋰陽極和鹽類為根據，但類似這些且根據鈉、鉀、鎂、鈣、鋅、鎳、碳、離子插入聚合物、離子插入無機電極或氧化錫陽極物質及相容金屬鹽類等的組成物和裝置亦可滿足需求。

鍍金屬物質較佳為鋁、銅、鎳、鋅、碳、不銹鋼、鎳鉻鐵合金或其他相容於活性電極的適用物質。以鋁層來說，電阻率隨遞減金屬厚度的變化係列於表 1。

表 1. 以鋁來說，為金屬厚度函數的電阻率

電阻率（歐姆每平方）	金屬厚度（Å）
0.10	3000
0.30	1000
0.37	800
0.50	600
0.75	400
1.00	300
1.50	200
2.00	150
2.50	113
3.00	100

為鍍金屬聚酯上銅厚度函數的電阻率係列於下表 2。

表 2. 以銅來說，為金屬厚度函數的電阻率

電阻率（歐姆每平方）	金屬厚度（Å）
------------	---------

五、發明說明 (71)

0.1	1500
0.2	750
0.3	600
0.4	300
0.5	200
1.0	100

各聚合物基板電極物質具有不同的、容易分辨的特徵及熱與機械性質，且各依其用途而有不同的作用。依據所需性質可輕易選擇適當的物質。理想來說，金屬塗層厚度應該保持儘可能薄，同時確保其電導率很高。較佳的是，塗層厚度具有小於約 1.0 歐姆每平方，較佳小於 0.1 歐姆每平方且更佳約 0.01 歐姆每平方的電導率。這將確保在電流從該鍍金屬基板放出期間的低電阻損失。該鍍金屬作用可能只出現在聚合物層或基板的一面，但較佳係提供於其兩面。再者，較佳鍍金屬作用完成後可留下未鍍金屬（無鍍金屬）的邊界，其具有範圍從 1 毫米至約 3 毫米的厚度。當鍍金屬作用出現在聚合物基板的兩面時，將無鍍金屬作用之邊界提供至聚合物物質的反面，但仍在同一邊緣上。當基板係塗覆有活性物質時，該塗覆物質將被塗用至鍍金屬部分而非在邊界。使用這類基板可免除使用為電極所用之額外載流柵極，取而代之的是，該鍍金屬塑料電流收集器可供作電極用載流柵極及蓄電池包殼二者之用（主要的成本利益），並減少惰性成分而使其輕巧，且進一步增加蓄電池的能量密度。

薄膜電極之製造

五、發明說明 (52)

上述之薄金屬或鍍金屬聚合物基板係塗覆有極薄膜活性陽極與陰極物質來完成一種電極結構，其比已知用於聚合物電解質電極電化學設備中的電極還要薄。習知由漿料壓延的陽極與陰極無法得到所需厚度。取而代之的是，將活性陽極與陰極物質充分磨碎於溶劑中以減少粒子大小，然後直接注射於基板上，接著抽拉成各種任意預定厚度的薄膜。較佳該細碎電極物質係與聚合物電解質溶液摻合。

實施例 5

將實施例 4 之聚合物電解質溶液與 20 克 V_6O_{13} 陰極活性物質和 0.7 克乙炔黑混合，然後混合額外的 20 毫升乙腈，利用鋸磨料研磨機研磨該混合物二天。陰極係直接在鋁板上澆鑄成薄膜形式（20 微米），蒸發溶劑，利用電子束照射來固化已乾燥之陰極/聚合物混合物。

可使用許多不同方法從溶劑基系統中來澆鑄或塗覆該活性電極物質/聚合物電解質複合物。一些適合的方法包括：刀式塗佈機、刮刀塗佈機、網版印刷、金屬絲捲繞軸塗佈機或梅爾棒（Mayer rod）、空氣刀（或空氣刮刀）塗佈機、壓水輥或貼膠塗佈機、照相凹版塗佈機、逆輥塗佈機、鑄膜塗佈機及上漿輥塗佈機。要達成某特定最終結果，一種塗覆系統可能優於他種。舉例言之，可先過量塗用於基底卷材上再除去過剩的塗層，只留下所需量在卷材表面上的塗佈機通常為刀式塗佈機、刮刀塗佈機、軸或棒式塗佈機、空氣刀式塗佈機及壓水輥塗佈機。可將預定量塗層塗用於卷材的塗佈機包括：逆輥塗佈機、照相凹版塗佈機

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (7)

及上漿輥塗佈機。這些方法任一種都可能適合用來塗覆厚度範圍於約 2 至 100 微米的乾式聚合物電解質薄膜。

一種較佳之塗用電極/聚合物電解質複合物物質的技術是將電極淤漿和細密分散之無機與有機組分直接注射到基板上，然後利用具不同金屬絲直徑之金屬絲捲繞棒（梅爾棒）將其抽拉成所需厚度的薄膜。不同直徑之金屬絲控制濕淤漿的厚度。本方法及其他本文所述之電極沈積技術先前都尚未為蓄電池工業使用來製造電極。這些方法非常有助於得到極均勻、無針孔、柔韌且超薄的電極物質/聚合物電解質複合物薄膜。利用本方法可控制乾膜厚度在 2 微米至大於 100 微米。

一種替代的塗覆方法包括將各活性電極複合物混合物摻入其自身氣溶膠混合物中，並將各物質已霧化之氣溶膠直接噴鍍在薄膜基板的各相反面上。這可在高速移動基板通過氣溶膠噴鍍位置的同時而快速完成。如果該物質包含可輻照固化之物質，則所噴鍍之活性電解質物質可利用乾燥或輻照固化。其他以活性電極物質塗覆基板的替代方式是將各電極物質直接蒸發在基板的各相反面上。在此例子中，較佳聚合物電解質摻合物包含一種液體可輻照固化之聚合物，其能夠溶解金屬鹽並分散該無機物質。也最好能避免在電解質混合物包含有機溶劑。以這種方式製得之聚合物電解質和活性電極/聚合物電解質複合物可得到小於 1 微米之最終薄膜厚度，且較佳約 0.2 微米或更小的厚度。

這些較薄電極結構的一個優點就是：它們在放電和充

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (✓4)

電期間所進行的膨脹和收縮遠小於蓄電池中其他電極結構通常所進行的。蓄電池內聚合物結構（亦即鍍金屬薄膜基板和聚合物薄膜電解質）應該也提供這些現象。因為複合物陰極與陽極結構必須儘可能地薄且平滑，因此希望能進行電極調配物之全面、高速的濕式磨碎。在此例子中，電極調配物較佳包含活性陰極或陽極物質、導電碳、鋰鹽、溶劑、及一種適當的黏合劑物質，以便得到類似於影音磁帶的薄電極膜。複合物電極之最終粒子大小係小於 0.1 微米，且較佳小於 0.05 微米。這可確保在塗覆過程中有極薄膜和平滑電極。

雙重鍍金屬電極結構

作為圖 1B 聚合物基板電極結構的替代品，一種用於薄膜鋰聚合物電解質蓄電池之較佳雙電極結構 25 可藉由在雙重鍍金屬聚合物基板 13 的各相反面上層壓陽極 60 和陰極 20 元件，得到一種用於蓄電池之高柔韌且堅固的電極結構而製得，如圖 1C 所說明。雙重鍍金屬聚合物基板 13 包含聚合物基板 12 和鍍金屬層 16a 與 16b。將無鍍金屬邊界 14a、14b 各提供至鍍金屬聚合物基板相反面上的陽極 60 和陰極 20 元件上。將金屬噴鍍至蓄電池終端用經層壓鍍金屬聚合物基板的相反兩端點上，類似如圖 2 所示之終端方式。使用雙重鍍金屬基板取代一次鍍金屬電極基板可進一步降低電極結構的最終厚度，使基板厚度對活性電極厚度的比可小於約 0.5，且各陽極和陰極元件之表面電阻率則小於 0.1 歐姆每平方。顯而易見，對於金屬陽極或陰極元件

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明 (7/8)

而言，表面電阻率將大幅降低。

在陽極和陰極複合物物質已經如上述塗覆或層壓至超薄金屬或鍍金屬塑料電流收集器之後，該陽極和陰極元件係直接被一層薄固態聚合物電解質塗覆。在圖 1C 所示之雙重鍍金屬半電池中，可看到固態聚合物電解質層 70 係覆在陽極 60 上。固態聚合物電解質的塗用較佳係以單一步驟操作來完成，可利用如相關專利申請書案號 09/3887415 中所說明之各種沈積電解質方法的任何一種，包括澆鑄、熱熔擠壓、熱熔加壓及噴鍍。

雙極性電極結構

另一種使用聚合物基板之替代電極結構仍為薄膜雙極性元件。一種雙極性結構係經由在同前段標題“鍍金屬聚合物基板”中所述且說明於圖 1C 之聚合物物質的雙重鍍金屬基板各相反面上層壓陽極與陰極活性元件而製得。然而，對於較佳的雙極性結構來說，該聚合物係飽含一種電導物質如碳黑或金屬元件，其對活性電極而言為惰性的，如圖 3 所示之雙極性部件中者。該電導物質係徹底分散於基板的聚合物內。這得到一種用於蓄電池之高度柔韌且堅固的電極結構。最好該電極層為 0.1-100 微米。對於雙極性結構而言，該複合物活性陰極或陽極較佳係經網版印刷於基板元件上，但亦可使用上述用來應用活性電極複合物之技術的任何一種。

半電池陽極

一種由一層陽極元件所組成之堅固而柔韌的半電池陽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 ()

極係經由將陽極物質沈積於極薄的鍍金屬塑料或金屬電流收集器上而製得。對於鋰聚合物電解質蓄電池，這種陽極半電池是鋰金屬，其較佳係經由蒸發或濺鍍技術直接沈積於鋁或鎳鍍金屬塑料基板上，或在一連續步驟中直接沈積於金屬電流收集器（同樣是鋁或鎳）上。所需塑料基板厚度為 0.5 至 50 微米，而所需鍍金屬層之電阻率則小於 0.1 歐姆每平方，且所需鋰沈積物厚度係在 0.1 微米至 100 微米之間，較佳在 0.1-10 微米之間。其他基元電極物質可取代鋰以產生其他類型的陽極蓄電池。以這種方式製造之鋰陽極是超薄、柔韌、容易處理、不變形的，較堅固且相當便宜。還有，可在鋰陽極組成物中製得每單位面積的精確容量，以便為特定用途設計所需之限定蓄電池容量的鋰聚合物電解質蓄電池中所用，這是一個鋰金屬箔陽極不可能具有的特色。這種堅固的鍍金屬聚合物條使電池組件可以鋰電極不發生變形或損壞的方式來捲繞。利用穿透聚合物物質之金屬來貼護鋰可比單獨使用薄膜鋰有更大的強度。如果想要更薄的鋰金屬，最好是直接將其蒸發在鍍金屬塑料電流收集器上。該聚合物物質可在貼護與捲繞程序期間提供強度，並且在鋰的鍍敷與剝離操作期間的充電和放電時提供一些骨架。

設計以極薄鍍金屬聚合物膜（如 1 微米）作為基板之極薄膜蓄電池電極/電解質結構有幾個值得注意的優點。它們得以製造出可在低溫有效操作且具有大幅改良之物質利用的低電阻電池，提供較低的極化作用且有隨之產生的較

五、發明說明 ()

大能量效率和安全性，且有由主體蓄電池系統提供空前的好幾萬循環之循環壽命的潛力。

固態聚合物電化學電池和蓄電池

各種的超薄固態鋰聚合物電解質電化學電池可利用本文他處和美國專利申請書案號 09/388,741 所述之極薄固態聚合物電解質結合極薄電極元件製得。由於其韌性和薄度，一些更佳電化學電池具有相似的結構。簡單電化學電池的製造包括層壓陽極半電池與陰極半電池，然後在兩半電池之間放置一層固態聚合物電解質（其初電導率至少 10^{-3} 至 10^{-4} 西門子/公分），如圖 2 所示。該電池可使用含固態聚合物電解質之可得最薄的惰性蓄電池組件。在這樣的設計中，超薄塑料或聚合物基板的兩面都層壓有陽極和陰極元件，以便得到一種較佳的超薄、高柔韌電極，如圖 3 所示。或者，可如圖 4 所示將數層捲繞在一起。製成極薄膜形式之聚合物電解質係緊密地與薄膜陽極和陰極電極捲在一起。較佳在各別薄膜電池組件一經層壓，便將完成的電池加熱至約 $60-80^{\circ}\text{C}$ 維持約 2 小時。這可增強電極/電解質界面並可有較佳的界面黏合性及改良的循環力。

藉由設計一種以極薄膜活性與惰性組件為主的全固態蓄電池，某可有效地增加活性極板的表面積。因此，蓄電池將有較高的電流排放可能性、低電阻、較高的能量含量、低自身放電、廣泛操作溫度範圍、免於樹狀物的生成、較高的效率、較高的容量利用性、較高的循環壽命、及較佳的可靠性和安全性。由於新型固態聚合物電解質有很少

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (28)

的機會生成鋰樹狀物，因此有可能以極薄的聚合物電解質隔膜（如 1-10 微米）作為分離器和離子載體。這樣的蓄電池亦能夠耐受過度充電，而不會發散出任何有害物種或漏氣。再者，當蓄電池設計利用到極薄的鍍金屬聚合物膜（如約 1 微米）作為基板物質時，能量密度改良超過已開發鋰離子蓄電池有至少 100%。特別希望得到的薄膜鋰聚合物電解質再充式蓄電池包含一種約 0.5-50 微米厚的超薄膜鍍金屬聚合物基板。此基板係用來連接厚度小於 0.5 微米之極薄膜電極和固態聚合物電解質結構。基板聚合物層上的鍍金屬層厚度係根據預定所需鍍金屬層的電導率來選擇。鍍金屬層範圍可高達約 1 微米。對許多應用而言，較佳厚度為約 0.01 微米或更小。

再充式鋰薄膜聚合物電解質蓄電池

實施例 6

使用實施例 5 所得之陰極來製造一種鋰雙極性蓄電池。切下 10x10 公分陰極板，將實施例 4 所得之聚合物電解質薄層（10 微米）直接澆鑄於陰極上，完全蒸發溶劑並利用紫外光固化該陰極/預固化之聚合物電解質。然後在該陰極/聚合物電解質背面層壓相同面積之 1 密爾厚的鋰金屬箔以製造一種雙極性極板。然後將如上述所構成之二組雙極性極板及鋰與陰極兩半極板層壓在一起以形成一種 10 伏特雙極性蓄電池。各別電池組件一經層壓，最好加熱該完成電池到恰好高於聚合物電解質的熔點。這可增強電極/電解質界面並可得到較佳的界面黏合性及改良的循環力。蓄電

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明 (7)

池的放電係在室溫下以 100 毫安培進行，且在一次 10 秒的期間得到 1 安培之脈衝電流。

如以上所例示，以全固態組件和聚合物電解質所製得之蓄電池證實在使用期間及在高達至少 150°C 的溫度下，其至少 10^{-4} 至 10^{-3} 西門子/公分之室溫離子電導率將會更穩定，不會在過度充電時漏氣，將具有非常低的自身放電（因為它為固態），將可防漏（因為系統中沒有溶劑），將非常耐受過度充電反應（因為沒有可分解的液體），因此將非常安全。

根據本文所述而設計的一種超薄蓄電池，將較能耐受過度充電且不會導致任何有害物種的發散或漏氣。這根本是因為聚合物電解質為固態的事實所提供。因為固態聚合物電解質內沒有液體溶劑，發明者已觀察到利用固態聚合物電解質的蓄電池的過度充電不會涉及任何漏氣反應。取代的是聚合物純粹降解成晶狀沈積物。所以，由這類固態聚合物電解質所構成的蓄電池較其液體電解質對應物更安全。

除此之外，預期這些蓄電池的再利用比鋰離子電池的再利用簡單多了，這是主要的環境利益，尤其當發現這些蓄電池可用於攜帶式電子儀器、電信及大量電力輸送時。亦預期該新型蓄電池技術，在更廣泛的試驗之後，將證明其本身比較早含液體有機溶劑之蓄電池技術更安全。儘管聚合物可能含有易燃的鋰金屬，但蓄電池中沒有液體有機溶劑來增長鋰金屬的可燃性，而且鋰亦緊密地與鍍金屬聚

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (30)

合物及蓄電池其他組件層壓在一起，這將限制鋰金屬的可燃性。蓄電池中既沒有化學毒性的化合物，又沒有腐蝕性液體（如鎳-鎘和鎳金屬氫化物蓄電池中的苛性鹼，鉛酸蓄電池中的硫酸，鋰離子蓄電池中的有機溶劑），因而預期該蓄電池可相當容易地處理、回收，且成本較許多習知蓄電池系統為少。大量使用之後，必須要從開始就再利用這些蓄電池係再利用，因為鋰是一種昂貴的元素，而且不若鉛、鎳或碳的例子可充足供應。相較之下，鋰離子蓄電池在引進八年後，最近才討論到要回收之。隨著新型鋰聚合物電解質蓄電池的使用，這種新型技術的再利用將對世界污染問題造成一種主要的經濟與環境差別。本發明者估計至少 20% 的蓄電池成本可經由再利用而回收，這可是重要的成本節約，尤其當市場隨大量輸送應用及廣大的電子產品使用而變得成熟之後。

超薄雙極性蓄電池

以一陽極半電池、一陰極半電池及至少一沈積於其間之雙極性極板便可製造出一種更薄的再充式固態聚合物電解質蓄電池。雙極性蓄電池有一個為陽極與陰極二者所共用的電流收集器，免除使用來自各電池之電流收集器。舉例言之，鋰或陰極半電池可包括一層初離子電導率至少 10^{-3} 至 10^{-4} 西門子/公分之新型聚合物電解質組成物，且包含至少一種離子性導電組件基底聚合物物質、一種鋰鹽、一種分散於聚合物電解質中的高表面積無機填料（如具有小於 0.05 微米之平均粒子大小和至少 100 米²/克之表面積的

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (7)

礬土)、及一種亦分散於聚合物電解質中的鋰離子玻璃狀導體(具有小於 0.1 微米之平均粒子大小)。各雙極性部件之一面上亦包含一層如上述之超薄聚合物電解質。以這種方式,可將許多這些陽極-電流收集器-陰極/聚合物電解質雙極性部件結合而形成一種多電池/多電壓蓄電池,且在雙極性部件之兩端點上具有為單一陽極/電流收集器和陰極/電流收集器半電池的端點電池。雙極性半電池最好係利用噴鍍沈積或網版印刷方法形成電極塗層及電解質塗層而製成長方形部件,這種設計亦相當適合全固態的設計,尤其是一種柔韌聚合物電解質蓄電池。蓄電池可被堆疊於長方稜形模件或該堆疊物可被捲成筒狀而形成電壓比單獨電池電壓為高的圓柱狀蓄電池,於下段更詳細地說明之。若必要,可藉由將組件層壓成筒形或柱形幾何形狀,或成一種鋸齒或手風琴形態來修正該超薄蓄電池組件。或者,柱形幾何形狀可在捲繞形成一種橢圓形狀之後被壓平,或可簡單地將扁平長方形的樣片層壓而形成扁平電池。

藉由減少上述混入液體有機溶劑電解質之普通鋰金屬電池所用的鋰餘物,並藉由使沈積於薄惰性基板上之極高表面積電極結合雙極性構造,蓄電池的能量密度可增加到先前無法得到的水準。

超薄捲繞蓄電池

如圖 4 所說明將三種包含陽極 310、固態聚合物電解質膜 311 和陰極 312 的主要卷材捲起來或捲繞,形成鋰聚合物電解質蓄電池 315。或者,這些層可緊密地堆疊或層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 ()

壓在一起。以緊密捲繞構造較佳，部分係因為捲繞可從各層之間除去空氣，並增進各層連續接觸的產生和維持。在捲繞時要注意的課題是基本上要避免捲繞物開頭的電短路。這可藉由各層開頭的交錯或分支來幫助。沈積於塑料膜 326 上的導電鍍金屬層可能太薄，以致於無法直接連接為終端目的所用，所以捲好的層壓板（類似一種”蓄電池/電容器雜化物”）係在邊緣 316 被捆紮，然後可在兩面上打開的拖盤（未顯示）中被蓋板。這提供靠近蓄電池 315 的兩端 317 和 318 的方法以為卷筒端點的斯庫普噴鍍或較佳係金屬噴鍍，先以高鋅含量之焊劑（較硬的物質），接著以普通較軟的”巴比特（babbit）”端點噴鍍焊劑（90%錫：10%鋅）。第一次端點噴鍍刮損該鍍金屬表面，並產生一種溝槽以建立較佳之電與機械的接觸。緊密捲繞且迂迴隔開之各層避免鋅滲透到活性組件中。這種端點噴鍍的結合亦得以與最後的終端有較佳的接觸黏合性。該端點噴鍍亦將所有薄層連接在一起，得到一種沿著膜整個長度的連續接觸，與柱狀蓄電池相反，其中只有在電極一端做到一種導線接觸。第一次端點噴鍍塗層（較硬的物質）係用來增強斯庫普噴鍍期間的熱轉換，藉由提供一種增強接觸面鍍金屬作用之”重邊緣”來降低聚合物的收縮並增加鍍金屬層之熱容量。

接下來，鋁導線（未顯示）係焊接在各端點 317 和 318 上以形成最後的終端。之後可將蓄電池包裝於一個充滿環氧或相同地塗覆之塑料盒中，以維持電池上的壓力，

五、發明說明 (33)

並提供一種氣密的包封以進一步保護它不受潮。將此捲好的層壓板或蓄電池-電容器雜化物 315 加熱到約 80°C 為時 2 至 5 分鐘以改良界面。若必要，可在環氧化之前於真空下加熱以更進一步改良各層之間的接觸。

陽極和陰極元件較佳係在雙重鍍金屬聚合物基板物質的兩面上經層壓，以便得到一種高度柔韌的電極。相較之下，在典型已開發鋰離子蓄電池中，碳陽極係壓延於銅電流收集器的兩面上。在薄膜中，柔韌蓄電池 315（如圖 4 所說明），鋰陽極物質 322 係在銅鍍金屬聚合物（如 PET）物質 323 上經層壓或塗覆成極薄的膜，如此在電池組件之捲繞操作期間在鋰陽極電極不會發生變形或損壞。若需要更薄的電極結構，最好電極物質係直接蒸發到鍍金屬聚合物上。類似結構（除了使用物質之外，比如鍍金屬寧可用鋁也不用銅）可存在於陰極。在捲繞之前隔離板 325 和鍍金屬 PET 電流收集器 326 完成該組件。

在一些例子中，希望陽極和陰極的塗層可以一種邊界來達成（如圖 1A-C 和圖 2 所示），尤其是如果蓋板或電流導線可置於捲好的結構端點時（圖 4）。相較於已開發鋰離子聚合物電解質蓄電池基板物質，使用厚度小於 1 微米之鍍金屬塑料基板大幅降低了電池的惰性組件，因而更進一步增加蓄電池的能量密度。在一典型的先前技術中，鋰金屬陽極蓄電池，基板厚度對電極厚度的比為約 0.8 至 1。在如上述利用較薄蓄電池元件所組裝的蓄電池中，基板厚度對電極厚度的比降低到小於 0.5，還結合優於先前技藝

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明 (34)

之蓄電池的：降低的電解質厚度和降低的卷筒空間上方與底部的死空間，大幅地改良蓄電池的能量密度、速率可能性、可靠性、循環壽命、及安全性。

超薄聚合物電解質蓄電池的高速製造

新型較薄的蓄電池設計使其本身可以較習知鋰離子蓄電池為低的成本利用快速、自動化製造技術而被大量製造。製造超薄、柔韌、薄片蓄電池的高速製造方法包括：捲繞陰極板（如實施例 5 所述者）成一卷筒，然後擠壓、噴鍍、網版印刷或蒸發一均勻薄層的上述固態聚合物電解質組成物至陰極板上，同時藉由一種抽取捲軸以均一速率抽拉該陰極卷筒。電流收集器可為超薄金屬而非鍍金屬塑料。在一些具體實施例中，最好該陰極複合物薄板具有沿著兩縱向邊緣的狹窄邊界，於該處該塑料基板物質係未經活性陰極物質及聚合物電解質塗覆，為了幫助蓄電池的完成。接著隨複合物被抽取捲軸連續捲繞而固化該聚合物電解質組成物，以得到一卷陰極複合物。

同樣地，將一卷柔韌鋰陽極板（其較佳為沈積在鋁或鍍金屬聚酯上的鋰）係捲繞至一捲軸上。可用類似塗覆陰極的方式將均勻薄層固態聚合物電解質組成物塗用於鋰層。或者，將預固化之聚合物、鋰鹽、填料和離子導體直接噴鍍至從一卷高速移動到另一卷的陽極或陰極物質上。然後施加電子束照射以固化該當場沈積之聚合物電解質。預固化之聚合物電解質混合物粉碎機較佳可調整至不同的設定，以便控制沈積物的確實厚度。以這種方式，可達到

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明 (35)

小於 0.2 微米之固態聚合物電解質厚度。另一種沈積電解質塗層於電極上的替代方式是從一種溶劑基混合物澆鑄電解質組成物，然後蒸發或回收該溶劑以再利用、留下一薄層的聚合物電解質。

然後，在展開陰極複合物和陽極層壓板卷的同時，將兩薄板緊靠在一起並經層壓在一起，如此鄰接層（亦即柔韌陰極基板/陰極/電解質/鋰/柔韌陽極基板）係以連續的相互接觸且外部的空氣係從所得經層壓電池排除。另一種替代方式是分別經由擠壓或澆鑄形成聚合物電解質，並捲繞陽極/聚合物電解質/陰極成卷覆卷層壓板形式，為了改良各層之間的界面，經層壓電池可在低大氣壓力（真空）的條件下加熱。然後將各端點噴鍍應用至柱狀電池，如此可將貼護物焊接至端點噴鍍、維持電池上的壓力以保持經層壓層在接續的使用期間能緊密接觸。端點噴鍍亦保護電池不受潮。利用如今日所使用於膜電容器製造工業的高速製造技術，利用一種擠壓方法即可將具有上述組成之電極和電解質物質製成 1 微米的厚度，甚至更小。或者，藉由噴霧塗覆該聚合物質至基板上，活性電極電解質層可製成達 0.2 微米厚。預期本文所揭示之聚合物電解質和電極將以每分鐘 500 公尺的速度大量生產，且厚度為 0.2 至 100 微米，用以生產薄膜再充式鋰聚合物電解質蓄電池。一種類似的高速生產方法，利用各種堅固薄板型式之蓄電池元件的連續卷覆卷捲繞，將大大降低製造薄片固態聚合物電解質蓄電池的成本。這種高速生產方法的另一個重要優點就是

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (76)

所製得蓄電池比傳統生產之聚合物電解質蓄電池所可能具有者包含厚度更均勻且無針孔的電解質層。

雖然本發明之較佳具體實施例已經表示並說明，仍可由熟諳此技藝者不違背本發明精神與教義來做其修正。本文所說明之具體實施例僅供例示，且不打算限制之。比如說，雖然某些較佳鋰固態聚合物電解質，及鋰聚合物電解質蓄電池、電極及其組件在說明和實施例中都強調過，本發明之方法與組成物可輕易延伸至任何蓄電池化學（一次與二次兩者）以提供其他出色的效能蓄電池。本文所揭示之本發明許多變化和修正皆可行，且皆在本發明範疇之內。因此，保護範疇並不限於以上所陳述的說明，但僅受下列申請專利範圍所限制，範疇包括申請專利範圍主題的所有同等物。

圖式元件符號說明

- 12 聚合物基板
- 13 雙重鍍金屬聚合物基板
- 14a 無鍍金屬邊界
- 14b 無鍍金屬邊界
- 16a 鍍金屬層
- 16b 鍍金屬層
- 20 陰極
- 25 雙電極結構
- 60 陽極

五、發明說明 (7)

70 固態聚合物電解質層

310 陽極

311 固態聚合物電解質膜

312 陰極

315 鋰聚合物電解質蓄電池

316 邊緣

315 蓄電池

317 蓄電池端點

318 蓄電池端點

325 隔離板

326 塑料膜

(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：

）

全固態電化學裝置及其製造方法

本發明揭示使用極薄膜高導電聚合電解質與極薄電極結構的全固態電化學電池及蓄電池，及其經濟和高速的製造方法。一較佳之具體實施例為一種再充式鋰聚合物電解質蓄電池。用於此裝置之新型聚合電解質非常堅固而柔韌、乾燥且不黏。該新型之較薄電極結構具有非常類似薄膜電容器介電物質的強度和韌性特徵，其可在製造電容器當中被緊密地捲繞。使用特徵在於室溫及以下時有高離子電導率之廣泛範圍的聚合物或聚合物摻合物作為聚合物基底物質來製造固態聚合物電解質。較佳的聚合電解質為一

英文發明摘要（發明之名稱：

ALL-SOLID-STATE ELECTROCHEMICAL DEVICE AND
METHOD OF MANUFACTURING

）

All-solid-state electrochemical cells and batteries employing very thin film, highly conductive polymeric electrolyte and very thin electrode structures are disclosed, along with economical and high-speed methods of manufacturing. A preferred embodiment is a rechargeable lithium polymer electrolyte battery. New polymeric electrolytes employed in the devices are strong yet flexible, dry and non-tacky. The new, thinner electrode structures have strength and flexibility characteristics very much like thin film capacitor dielectric material that can be tightly wound in the making of a capacitor. A wide range of polymers, or polymer blends, characterized by high ionic conductivity at room temperature, and below, are used as the polymer base material for making the solid polymer electrolytes. The preferred polymeric

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：_____）

種陽離子導體。除了聚合物基底物質外，聚合物電解質組成物亦展現出 25°C 或以下時大於 1×10^{-4} 西門子/公分的電導率，且包含導電聚合物、金屬鹽、細碎離子導體及細碎無機填料物質。本發明之某些再充式蓄電池提供高比能量（250 至 350 瓦特小時/公斤）（以重量計）與能量密度（450 至 550 瓦特小時/公升）（以體積計）、高循環壽命（1000 循環）、低自身放電及改良的安全性。

英文發明摘要（發明之名稱：_____）

electrolyte is a cationic conductor. In addition to the polymer base material, the polymer electrolyte compositions exhibit a conductivity greater than 1×10^{-4} S/cm at 25°C or below and contain an electrically conductive polymer, a metal salt, a finely divided ionic conductor, and a finely divided inorganic filler material. Certain rechargeable batteries of the invention provide high specific energy (250 to 350 Wh/kg) (gravimetric) and energy density (450 to 550 Wh/l) (volumetric), high cycle life (1000 cycles), low self-discharge and improved safety.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

訂

線

881103-9

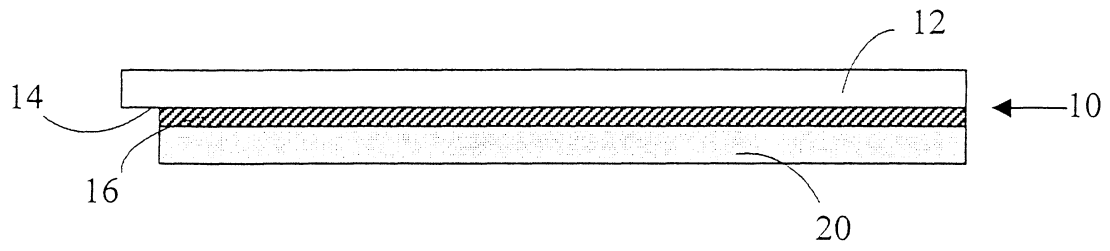


圖 1A

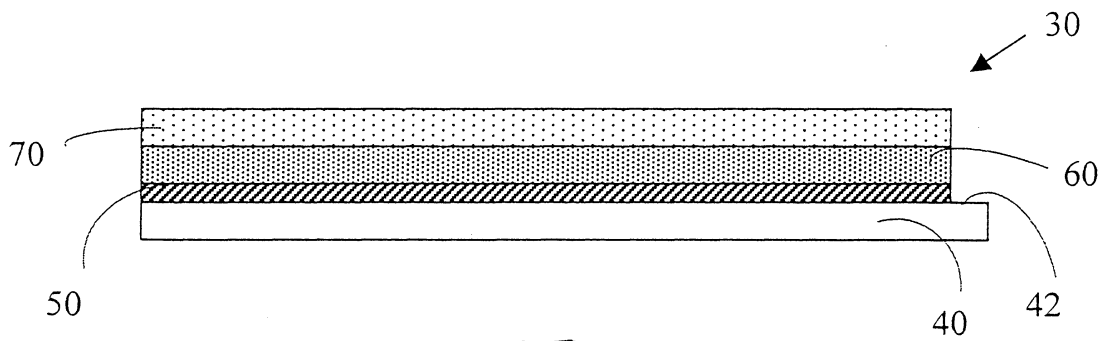


圖 1B

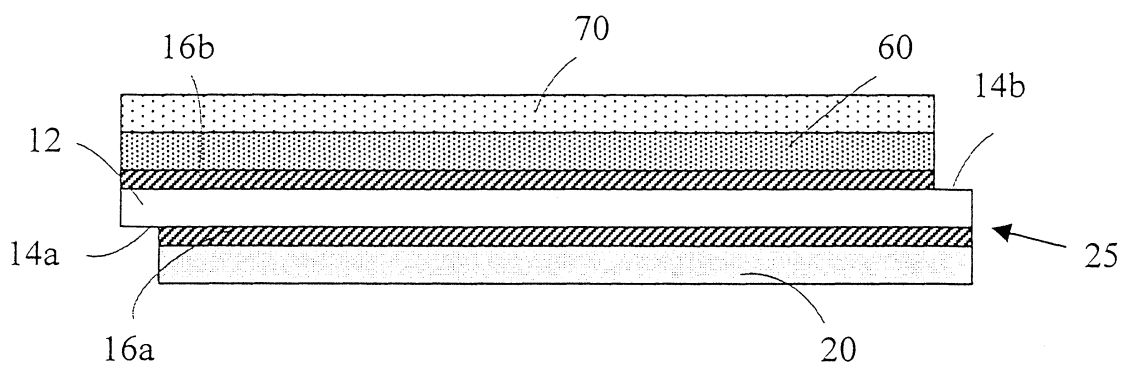


圖 1C

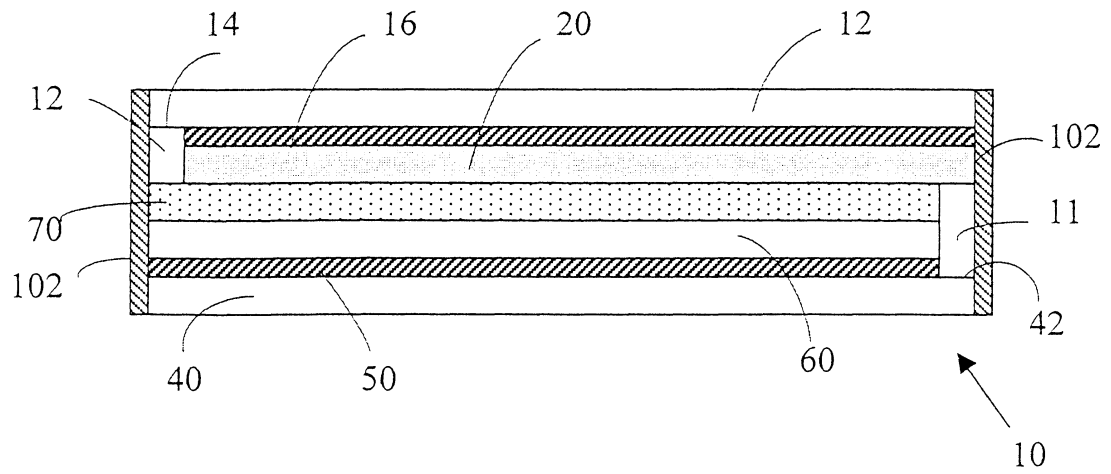


圖 2

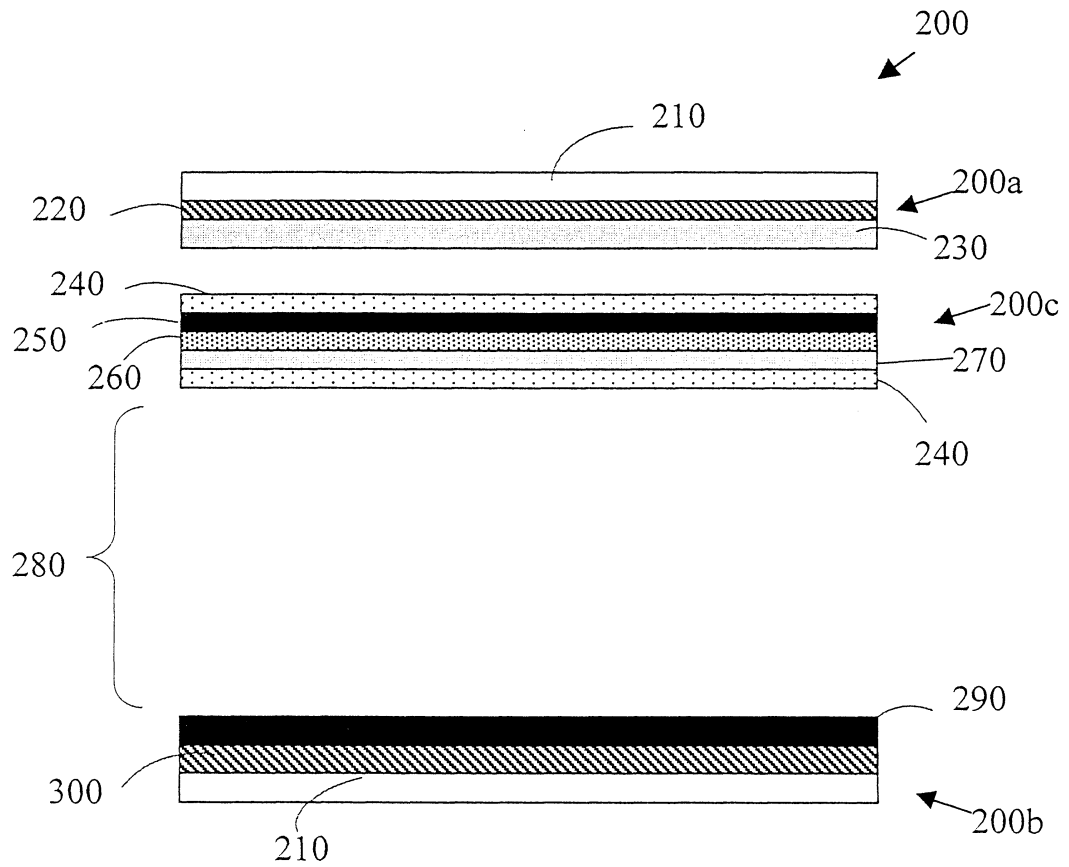


圖 3

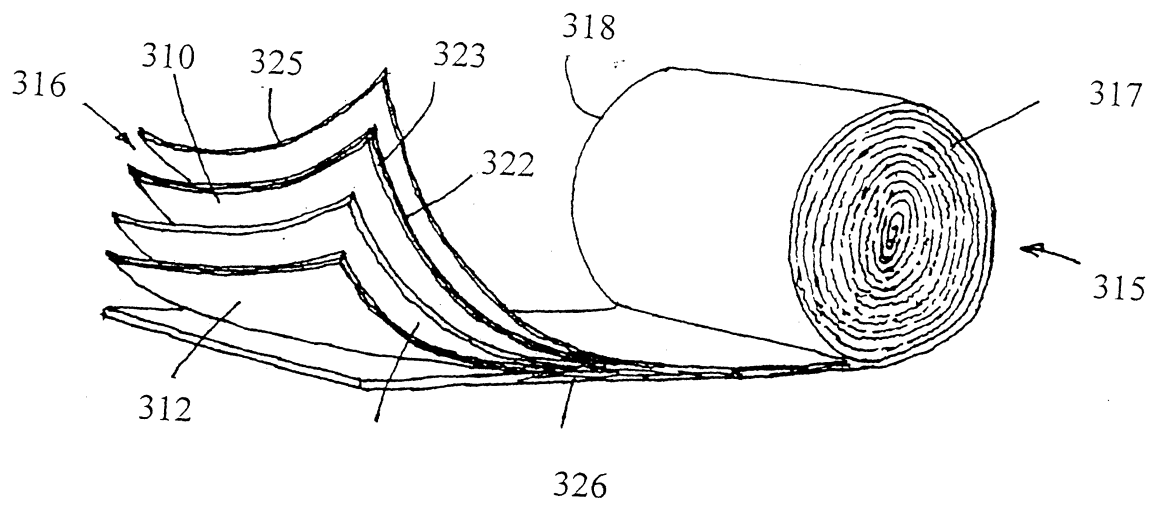


圖 4

公告本

申請日期	89.8.10
案 號	89116078
類 別	1701M 10/40

A4
C4

91.10.10

521450

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	全固態電化學裝置及其製造方法
	英 文	ALL-SOLID-STATE ELECTROCHEMICAL DEVICE AND METHOD OF MANUFACTURING
二、發明 創作人	姓 名	M.薩法 A. 蒙希
	國 籍	英 國
	住、居所	美國,德州 77578,曼弗爾市,郵政信箱 978 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	鋰動力科技公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國,德州 77578,曼弗爾市,莫里斯大道 20955 號
	代 表 人 姓 名	M.薩法 A. 蒙希

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1.一種用於蓄電池之全固態薄片電化學電池，其包含

:

一約 0.1-100 微米厚之陽極層；

一約 0.1-100 微米厚之陰極層；

一約 0.5-50 微米厚之陽極電流收集器，其係連接於該陽極；

一約 0.5-50 微米厚之陰極電流收集器，其係連接於該陰極；及

一層固態聚合物電解質，其係沈積於該陽極層與陰極層之間。

2.一種用於蓄電池之全固態薄片電化學電池，其包含

:

一陽極層；

一陰極層；

一陽極電流收集器，其係連接於該陽極；

一陰極電流收集器，其係連接於該陰極；及

一層固態聚合物電解質，其係沈積於該陽極層與陰極層之間，該固態聚合物電解質為一種具有 25°C 時至少 10^{-4} 西門子/公分之電導率的陽離子導體，且包含下列各物之混合物：

一種基底聚合物物質，其包含至少一種離子性導電聚合物，且結合一種金屬鹽後具有 25°C 時至少約 1×10^{-5} 西門子/公分的初電導率；

一種金屬鹽；

訂

線

六、申請專利範圍

一種無機填料，其具有直徑 <0.05 微米的平均粒子大小和至少約 $100 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的表面積；及

一種離子導電物質，其具有直徑 <0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率。

3.如申請專利範圍第 2 項之全固態薄片電化學電池，其中該陽極層為約 $0.1-100$ 微米厚，該陰極層為約 $0.1-100$ 微米厚，該陽極與陰極電流收集器各為 $0.5-50$ 微米厚且該固態聚合物電解質為約 $0.2-100$ 微米厚。

4.如申請專利範圍第 2 項之全固態薄片電化學電池，其中該陽極是鋰，該金屬鹽是一種鋰鹽，且該離子導電物質是一種鋰離子導電物質。

5.如申請專利範圍第 4 項之全固態薄片電化學電池，其中該鋰鹽係選自於下列各物：六氟合磷酸鋰 (LiPF_6)、過氯酸鋰 (LiClO_4)、四氟硼酸鋰 (LiBF_4)、六氟合砷酸鋰 (LiAsF_6)、四氯鋁酸鋰 (LiAlCl_4)、三氟甲烷磺酸鋰 (LiCF_3SO_3)、三(三氟甲烷磺醯基)甲基鋰 ($\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$) 及二(三氟甲烷磺醯基)亞胺鋰 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)。

6.如申請專利範圍第 2 項之全固態薄片電化學電池，其中該基底聚合物物質包含至少二種聚合物，該第一種聚合物為一種離子性導電聚合物，其單體有一個含孤對電子之雜原子，當該第一種聚合物與一種金屬鹽混合時，該孤對電子可讓金屬鹽之金屬離子接上去並在導電期間運動於其間。

六、申請專利範圍

7.如申請專利範圍第 6 項之全固態薄片電化學電池，其中該基底聚合物物質之組成物包含約 1%至 99%（以該基底聚合物物質之重量計）的一種聚合物，而該基底聚合物物質其餘部分則包含至少一種其他的聚合物。

8.如申請專利範圍第 6 項之全固態薄片電化學電池，其中該第一種聚合物係選自於下列各物群：線形聚合物、無規共聚物、嵌段共聚物、梳狀分支（comb-branched）嵌段共聚物、網絡結構、單離子導體、聚偏氟乙烯或聚偏氟乙烯及其衍生物之共聚物、聚（一氟三氟乙烯）、聚（乙烯-一氟三氟乙烯）、及聚（氟化乙烯-丙烯）。

9.如申請專利範圍第 8 項之全固態薄片電化學電池，其中該第一種聚合物係選自於下列各物：聚氧化乙烯（PEO），經氧亞甲基連接之 PEO，與三官能胺基甲酸酯交聯之 PEO-PPO-PEO；聚（二（甲氧基-乙氧基-乙醇鹽））-磷嗪（phosphazene）（MEEP）；一種與二官能胺基甲酸酯交聯之三醇型 PEO，聚（（寡）氧化乙烷基）甲基丙烯酸酯-共-甲基丙烯酸鹼金屬鹽；聚丙烯腈（PAN），聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA），聚甲基丙烯酸腈（PMAN）；聚矽氧烷及其共聚物和衍生物，聚偏氟乙烯或聚偏氟乙烯及其衍生物之共聚物，聚（一氟三氟乙烯），聚（乙烯-一氟三氟乙烯），聚（氟化乙烯-丙烯），丙烯酸酯基聚合物，其他類似的無溶劑聚合物，經縮合或交聯而形成不同聚合物之前述聚合物的化合物，及任何前述聚合物之物理性混合物，

六、申請專利範圍

限制條件為該第一種聚合物可與一種鋰鹽結合，如此可增強該第一種聚合物的離子電導率。

10.如申請專利範圍第 8 項之全固態薄片電化學電池，其中該至少二種聚合物的第二種在離子電導率方面較為惰性，而當該聚合物各為薄膜形式時則較該第一種聚合物為強。

11.如申請專利範圍第 10 項之全固態薄片電化學電池，其中該第二種聚合物係選自於下列各物：聚酯（PET）、聚丙烯（PP）、萘二甲酸乙二酯（polyethylene naphthalate）（PEN）、聚偏氟乙烯（PVDF）、聚碳酸酯（PC）、聚苯硫（PPS）、聚四氟乙烯（PTFE）、及其他具有類似於該聚合物群其中之一的穩定性與強度特性的聚合物物質。

12.如申請專利範圍第 2 項之全固態薄片電化學電池，其中該無機填料係選自於下列各物群：發煙矽石和礬土。

13.如申請專利範圍第 2 項之全固態薄片電化學電池，其中該離子導電物質係選自於下列各物群：玻璃狀鋰離子導體和陶瓷鋰離子導體。

14.如申請專利範圍第 3 項之全固態薄片電化學電池，其為一種堆疊形態。

15.如申請專利範圍第 3 項之全固態薄片電化學電池，其具有一致的結構。

16.如申請專利範圍第 3 項之全固態薄片電化學電池，其為一種捲繞形態。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

六、申請專利範圍

17.如申請專利範圍第 3 項之全固態薄片電化學電池，其中各該電流收集器為一種選自於下列物群之極薄結構：小於 10 微米厚之金屬元件和 0.5 至 50 微米厚之鍍金屬塑料。

18.一種用於聚合物電解質蓄電池之基元陽極，其包含一 0.1-50 微米厚之基元陽極物質層，其係覆在一種選自下列各物群之電流收集器上：

約 1-10 微米厚之金屬電流收集器，及

鍍金屬聚合物電流收集器，其包含一約 0.5-50 微米厚之聚合物基板及一覆在該聚合物基板上至高約 1 微米厚之鍍金屬層。

19.如申請專利範圍第 18 項之基元陽極，其中該金屬電流收集器與該鍍金屬層係選自於下列各物：鋁、鎳與鎳鉻合金、銅、不銹鋼、鋅、碳和金。

20.如申請專利範圍第 18 項之基元陽極，其中該電流收集器是一種約 2-5 微米厚的金屬電流收集器。

21.如申請專利範圍第 18 項之基元陽極，其中該金屬電流收集器係小於 2 微米厚。

22.如申請專利範圍第 18 項之基元陽極，其中該電流收集器是一種鍍金屬聚合物電流收集器，其包含一約 0.5-50 微米厚之聚合物基板及一覆在至少一部份該聚合物基板上至高 1 微米厚之鍍金屬層。

23.如申請專利範圍第 22 項之基元陽極，其中該鍍金屬聚合物電流收集器包含在該聚合物基板上的一種無鍍金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

屬邊界。

24.如申請專利範圍第 18 項之基元陽極，其中該陽極物質係選自於下列各物：鋰、鈉、鉀、鎂、鈣、鋅和鎳。

25.一種用於聚合物電解質蓄電池之陽極半電池，其包含申請專利範圍第 18 項之基元陽極及一層覆在該基元陽極物質上的固態聚合物電解質，該固態聚合物電解質是一種具有 25°C 或以下時大於 1×10^{-4} 西門子/公分之電導率的陽離子導體，且包含下列各物之混合物：

一種基底聚合物物質，其包含至少一種離子性導電聚合物，且結合一種金屬鹽後具有 25°C 時至少約 1×10^{-5} 西門子/公分的初電導率；

一種金屬鹽；

一種無機填料，其具有直徑 < 0.05 微米的平均粒子大小和至少約 100 米²/克的表面積；及

一種離子導電物質，其具有直徑 < 0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率。

26.一種用於鋰聚合物電解質蓄電池之陽極半電池，其包含：

一約 0.5-50 微米厚之基板，其包含一電流收集器；

一約 1-100 微米厚之鋰陽極物質薄層，其係覆在該電流收集器上，該鋰陽極物質包含下列各物之混合物：

一種活性陽極物質；

一種基底聚合物物質，其包含至少一種離子性導電聚合物，且結合一種鋰鹽後具有 25°C 時至少約 1×10^{-5} 西門

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

子/公分的初電導率；

該鋰鹽；

一種無機填料，其具有直徑 <0.05 微米的平均粒子大小和至少約 $100 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的表面積；及

一種鋰離子導電物質，其具有直徑 <0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率。

27.如申請專利範圍第 26 項之陽極半電池，該活性陽極物質係選自於下列各物群：離子插入聚合物、離子插入無機電極、碳插入電極及氧化錫。

28.一種用於鋰聚合物電解質蓄電池之陰極半電池，其包含一 $0.1\text{-}100$ 微米厚之陰極物質層，其係覆在一種選自於下列各物群之電流收集器上：

約 $1\text{-}10$ 微米厚之金屬電流收集器，及

約 $0.5\text{-}50$ 微米厚之鍍金屬聚合物電流收集器，其包含一聚合物基板及一至高約 1 微米厚之鍍金屬層。

29.如申請專利範圍第 28 項之陰極半電池，其中該陰極物質包含下列各物之混合物：

一種活性陰極物質；

一種基底聚合物物質，其包含至少一種離子性導電聚合物，且結合一種金屬鹽後具有 25°C 時至少約 1×10^{-5} 西門子/公分的初電導率；

一種金屬鹽；

一種無機填料，其具有直徑 <0.05 微米的平均粒子大

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

小和至少約 100 米²/克的表面積；及

一種離子導電物質，其具有直徑<0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率。

30.如申請專利範圍第 29 項之陰極半電池，其中該活性陰極物質係選自於下列各物群：氧化物、硫化物和硒化物。

31.如申請專利範圍第 30 項之陰極半電池，其中該活性陰極物質係選自於下列各物： MnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_xMnO_2 、 MoS_2 、 MoS_3 、 MoV_2O_8 、 CoO_2 、 Li_xCoO_2 、 V_6O_{13} 、 V_2O_5 、 V_3O_8 、 VO_2 、 V_2S_5 、 TiS_2 、 NbSe_3 、 Cr_2O_5 、 Cr_3O_8 、 WO_3 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 及 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 。

32.如申請專利範圍第 29 項之陰極半電池，其中該活性陰極物質是一種摻鋰電導聚合物。

33.如申請專利範圍第 32 項之陰極半電池，其中該電導聚合物係選自於下列各物：聚吡咯、聚苯胺和聚乙炔。

34.一種用於全固態鋰聚合物電解質蓄電池之薄電極，其包含一約 0.5-50 微米厚之基板、電流收集器、及一層覆在該基板一面上約 0.1-100 微米厚之活性電極/聚合物電解質複合物，該活性電極/聚合物電解質複合物包含下列各物之混合物：

一種活性電極物質；

一種基底聚合物物質，其包含至少一種離子性導電聚合物，且結合一種鋰鹽後具有 25°C 時至少約 1×10^{-5} 西門

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

子/公分的初電導率；

一種鋰鹽；

一種無機填料，其具有直徑 <0.05 微米的平均粒子大小和至少約 $100 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的表面積；及

一種離子導電物質，其具有直徑 <0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率。

35.如申請專利範圍第 34 項之薄電極，其中該基板是一種超薄膜鍍金屬聚合物基板，其包含一約 $0.5\text{-}50$ 微米厚之聚合物層及一至高 1 微米厚之鍍金屬層，且具有約 $0.01\text{-}1.0$ 歐姆每平方的電阻率，該鍍金屬層係覆在該聚合物層的一面上且組成該電流收集器。

36.如申請專利範圍第 35 項之薄電極，其中該鍍金屬層係 ≤ 0.01 微米厚。

37.一種用於蓄電池之雙極性電極，其包括：

一約 $0.5\text{-}50$ 微米厚之柔韌聚合物基板，其具有二相反面；

一 $0.1\text{-}100$ 微米厚之陽極層，其係覆在一該面上；

一 $0.1\text{-}100$ 微米厚之陰極層，其係覆在另一該面上，基板厚度對陽極層或陰極層厚度的比係小於約 0.5 ，且各該陽極層與陰極層的表面電阻率係小於 0.1 歐姆每平方。

38.如申請專利範圍第 37 項之雙極性電極，其中該柔韌聚合物基板係飽含一種對該陽極層與陰極層而言為化學惰性的電導元件。

39.如申請專利範圍第 37 項之雙極性電極，其進一步

六、申請專利範圍

包含一至高 1 微米厚之第一鍍金屬層，其係沈積於該陽極層與該一面之間；及一至高 1 微米厚之第二鍍金屬層，其係沈積於該陰極層與該另一面之間。

40.如申請專利範圍第 37 項之雙極性電極，其進一步包含一層固態聚合物電解質，其係覆在該陽極層與該陰極層至少其中之一上，該固態聚合物電解質包含下列各物之混合物：

一種基底聚合物物質，其包含至少一種離子性導電聚合物，且結合一種金屬鹽後具有 25°C 時至少約 1×10^{-5} 西門子/公分的初電導率；

一種金屬鹽；

一種無機填料，其具有直徑 < 0.05 微米的平均粒子大小和至少約 100 米²/克的表面積；及

一種離子導電物質，其具有直徑 < 0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率。

41.如申請專利範圍第 38 項之雙極性電極，其中該電導元件具有 25°C 時大於 10^2 西門子/公分的電導率，且係選自於下列各物群：導電碳、一種電導聚合物及細碎金屬。

42.如申請專利範圍第 41 項之雙極性電極，其中該電導元件係選自於下列各物：聚乙炔、聚吡咯及聚苯胺。

43.一種限定容量之蓄電池，其包含申請專利範圍第 2 項之電化學電池，其中該陽極層包含每單位陽極層面積一預定量的元件，該元件係選自於下列各物：鋰、鈉、鉀、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

鎂、鈣、鋅、碳和鎳。

44.一種包含申請專利範圍第 2 項之全固態薄片電化學電池之防漏蓄電池，特徵在於其具有一種防潮套。

45.一種包含申請專利範圍第 2 項之全固態薄片電化學電池之蓄電池，特徵在於其係耐過度充電。

46.如申請專利範圍第 45 項之蓄電池，其進一步包含一種過度充電指示器。

47.一種包含申請專利範圍第 2 項之全固態薄片電化學電池之蓄電池，特徵在於其具有耐方位之聚合物電解質。

48.一種包含申請專利範圍第 16 項之全固態薄片電化學電池之全固態蓄電池，特徵在於該電池具有圓柱形態，且以金屬終端作為圓柱端點。

49.如申請專利範圍第 48 項之全固態蓄電池，其中該終端於圓柱端點上包含至少一種端點塗層。

50.如申請專利範圍第 49 項之全固態蓄電池，其進一步包含一種防潮套。

51.如申請專利範圍第 2 項之全固態薄片電化學電池，其中該電池包括一種手風琴形態。

52.一種全固態鋰聚合物電解質蓄電池，其包含：

一對相隔開的柔韌薄膜電極，各該電極包含一層覆在聚合物基板上的活性電極物質，該聚合物基板含有一種沈積於其上的黏合電導層及/或一種分散於其內的電導物質；
及

一種具彈性且柔韌的薄膜固態聚合物電解質，其緊密

六、申請專利範圍

地沈積於該對電極之間，該電解質具有 25°C 時至少約 1×10^{-4} 西門子/公分之電導率，且包含下列各物之混合物：

至少二種聚合物，其中一種是離子性導電聚合物，其結合一種鋰鹽後具有 25°C 時至少約 1×10^{-5} 西門子/公分的初電導率，

該鋰鹽，

一種無機填料，其具有直徑 < 0.05 微米的平均粒子大小和至少約 $100 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的表面積，及

一種鋰離子導電物質，其具有直徑 < 0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率。

53.如申請專利範圍第 52 項之蓄電池，其中該各電極之惰性聚合物基板包含一種聚合物物質，其係選自於下列各物：PET、PP、PPS、PEN、PVDF 和 PE。

54.如申請專利範圍第 52 項之蓄電池，其中該惰性聚合物基板是一種鍍金屬聚合物基板，其具有一種如該黏合電導層之薄鍍金屬層。

55.如申請專利範圍第 54 項之蓄電池，其中該鍍金屬基板為約 0.5 至 50 微米厚，且該薄鍍金屬層具有約 0.01 至 1 歐姆每平方的電阻率。

56.如申請專利範圍第 54 項之蓄電池，其中該鍍金屬聚合物基板進一步包含含有第一無鍍金屬邊界的第一面。

57.如申請專利範圍第 56 項之蓄電池，其中該無鍍金屬邊界係從該第一面之一邊緣延伸約 1 至 3 毫米至該第一

訂

線

六、申請專利範圍

鍍金屬層的邊緣。

58.如申請專利範圍第 57 項之蓄電池，其進一步包含第二鍍金屬層，其係黏附於該聚合物層的第二面，該聚合物層之第二面包含第二未鍍金屬邊界，其係從該邊緣延伸約 1 至 3 毫米至該第二鍍金屬層的邊緣。

59.一種含一鋰金屬陽極層、一陰極層、一陽極電流收集器（連接於該陽極層）、一陰極電流收集器（連接於該陰極層）及一層鋰聚合物電解質（沈積於該陽極層與陰極層之間）之鋰聚合物電解質蓄電池，其改良處包括以一種具有 25°C 時至少約 10^{-3} 至 10^{-4} 西門子/公分之電導率的鋰固態聚合物電解質取代該至少一種聚合物電解質層，該鋰固態聚合物電解質包含下列各物之混合物：

一種聚合物或聚合物摻合物，其結合一種鋰鹽後，具有 25°C 時至少約 1×10^{-5} 西門子/公分的初電導率，

該鋰鹽，

一種無機填料，其具有直徑 < 0.05 微米的平均粒子大小和至少約 $100 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的表面積，及

一種鋰離子導電物質，其具有直徑 < 0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率，

經改良之蓄電池具有小於或等於一種液態電解質鋰蓄電池的電池電阻。

60.如申請專利範圍第 59 項之蓄電池，其中該改良處進一步包括以一種超薄電流收集器來取代至少一種該電流

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

六、申請專利範圍

收集器，該超薄電流收集器係選自於下列各物群：小於 10 微米厚之金屬元件和 0.5 至 50 微米厚之鍍金屬塑料。

61.如申請專利範圍第 60 項之蓄電池，其中該改良處進一步包括：

以一種柔韌超薄膜電極取代該陽極層與陰極層至少其中之一，該超薄膜電極包含一鍍金屬聚合物基板，其含有約 0.5-50 微米厚之惰性聚合物層、一覆在該惰性聚合物層上至高約 0.01 微米厚之鍍金屬層、及一層覆在該鍍金屬層上至高約 5 微米厚之活性電極物質；及以一種至高約 5 微米厚之薄膜形式鋰固態聚合物電解質取代該聚合電解質，該鋰固態聚合物電解質包含下列各物之混合物：

一種聚合物或聚合物摻合物，其結合一種鋰鹽後具有 25°C 至少約 1×10^{-5} 西門子/公分的初電導率，

該鋰鹽，

一種無機填料，其具有直徑 < 0.05 微米的平均粒子大小和至少約 100 米²/克的表面積，及

一種鋰離子導電物質，其具有直徑 < 0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率。

62.如申請專利範圍第 61 項之蓄電池，其中該填料為 0.1-20%（以固態聚合物電解質之體積計）高表面積填料，其具有 ≤ 0.01 微米的平均粒子大小，且係選自於下列各物群：發煙矽石和礬土。

63.如申請專利範圍第 61 項之蓄電池，其中該鋰離子

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

六、申請專利範圍

導電物質為 0.1-80% 硫化物玻璃（以固態聚合物電解質之體積計）。

64.如申請專利範圍第 63 項之蓄電池，其中該鋰離子導電物質是一種陶瓷離子導體，其係選自於下列各物群：
鋰β礬土和矽酸鹽。

65.如申請專利範圍第 59 項之蓄電池，其中該陰極層包含一種固態聚合複合物，其包含下列各物之混合物：

具有 ≤ 0.1 微米平均粒子大小之活性陰極物質；及

一種基底聚合物物質，其包含至少一種離子性導電聚合物，且結合一種金屬鹽後具有 25°C 時至少約 1×10^{-5} 西門子/公分的初電導率；

一種金屬鹽；

一種無機填料，其具有直徑 < 0.05 微米的平均粒子大小和至少約 $100 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的表面積；及

一種離子導電物質，其具有直徑 < 0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率。

66.一種再充式全固態鋰聚合物電解質蓄電池，其包含：

一超薄鋰陽極，其係選自於下列各物群：一約 0.1 至 100 微米厚之金屬鋰元件及一覆在鍍金屬聚合物基板之鍍金屬層上約 0.1 至 100 微米厚的鋰金屬層，該鍍金屬聚合物基板具有約 0.5 至 50 微米厚之惰性聚合物層及一覆在該惰性聚合物層上至高 0.01 微米厚之鍍金屬層；

一含鍍金屬聚合物基板之超薄膜陰極層，該鍍金屬聚

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

六、申請專利範圍

合物基板具有約 0.5 至 50 微米厚之惰性聚合物層和一覆在該惰性聚合物層上至高約 0.01 微米厚之鍍金屬層，及一層覆在該鍍金屬層上 0.1-100 微米厚之活性陰極物質；及

一至高 5 微米厚之聚合物電解質層，其係沈積於該陽極層與陰極層之間，該鋰聚合物電解質具有 25°C 或以下時大於 1×10^{-4} 西門子/公分的電導率，且包含下列各物之混合物：

一種基底聚合物物質，其包含至少一種離子性導電聚合物，且結合一種鋰鹽後具有 25°C 時至少約 1×10^{-5} 西門子/公分的初電導率；

該鋰鹽；

一種無機填料，其具有直徑 < 0.05 微米的平均粒子大小和至少約 $100 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的表面積；及

一種鋰離子導電物質，其具有直徑 < 0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率。

67.如申請專利範圍第 66 項之再充式全固態鋰聚合物電解質蓄電池，其中該聚合物電解質包含：

約 30 至 95%（以固態聚合物電解質之重量計）基底聚合物物質，其包含至少一種離子性導電聚合物，且結合一種鋰鹽後具有 25°C 時至少約 1×10^{-5} 西門子/公分的初電導率；

約 1 至 25%（以固態聚合物電解質之重量計）該鋰鹽；

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

六、申請專利範圍

約 0.1-80% (以固態聚合物電解質之體積計) 無機填料, 其具有直徑 <0.05 微米的平均粒子大小和至少約 100 米²/克的表面積; 及

約 0.1-60% (以固態聚合物電解質之體積計) 離子導電物質, 其具有直徑 <0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率。

68.如申請專利範圍第 67 項之再充式全固態鋰聚合物電解質蓄電池, 其中該無機填料的濃度為約 0.1-20% (以固態聚合物電解質之體積計) 且該離子導電物質的濃度為約 0.1-20% (以固態聚合物電解質之體積計)。

69.一種製造超薄固態聚合物電化學電池的方法, 其包括:

藉由將活性陽極物質塗用於惰性陽極基板上而製備一種陽極板, 如此陽極基板厚度對陽極板厚度的比係 ≤ 0.8 且電阻率係 ≤ 0.1 歐姆每平方;

藉由將活性陰極物質塗用於惰性陰極基板上而製備一種陰極板, 如此陰極基板厚度對陰極板厚度的比係 ≤ 0.8 且電阻率係 ≤ 0.1 歐姆每平方;

製備一種固態聚合物電解質, 其具有 25°C 時至少約 10^{-4} 西門子/公分的電導率且包含下列各物之混合物:

一種聚合物或聚合物摻合物, 其結合一種鋰鹽後, 具有 25°C 時至少約 1×10^{-5} 西門子/公分的初電導率,

該鋰鹽,

一種無機填料, 其具有直徑 <0.05 微米的平均粒子大

訂

線

六、申請專利範圍

小和至少約 100 米²/克的表面積，

一種鋰離子導電物質，其具有直徑<0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率，

一種有機溶劑，及

一種固化劑；

以該固態聚合物電解質塗覆該陰極板，蒸發該溶劑，並固化該聚合物電解質以得到一種經電解質塗覆之陰極板；

將該經電解質塗覆之陰極板與該陽極板層壓在一起，如此該電解質塗層係在該陰極活性物質與該陽極活性物質之間，由此形成一種陰極/電解質/陽極層壓板；

視情況捲繞該層壓板；及

視情況塑造該層壓板。

70.如申請專利範圍第 69 項之方法，其中該製備陽極板的步驟包括：

將活性陽極物質塗用於一惰性陽極基板上，該惰性陽極基板包含一惰性聚合物基板及一覆在至少一部份該聚合物基板上的薄鍍金屬層，如此陽極基板厚度對陽極板厚度的比係 ≤ 0.8 且電阻率係 ≤ 0.1 歐姆每平方；及

該製備陰極板的步驟包括：將活性陰極物質塗用於惰性陰極基板上，該惰性陰極基板包含一惰性聚合物基板及一覆在至少一部份該聚合物基板上的薄鍍金屬層，如此陰極基板厚度對陰極板厚度的比係 ≤ 0.8 且電阻率係 ≤ 0.1 歐姆

六、申請專利範圍

每平方。

71.一種製造用於薄片蓄電池之堅固且柔韌之陽極/電解質半電池的方法，其包括：

將一 0.1-100 微米厚之基元金屬層沈積於一種電導基板上，該基板係選自於下列各物群：

約 1-10 微米厚之金屬電流收集器，及

鍍金屬聚合物電流收集器，其包含一約 0.5-50 微米厚之聚合物基板及一覆在該聚合物基板上至高 1 微米厚之鍍金屬層，該鍍金屬層具有小於 1 歐姆每平方的電阻率，該基元金屬係選自於下列各物群：鋰、鈉、鉀、鎂、鈣、鋅、碳和鎳；及

將一層固態聚合物電解質塗用於該基元金屬層上，該固態聚合物電解質具有 25°C 或以下時大於 1×10^{-4} 西門子/公分的電導率且包含下列各物之混合物：

一種基底聚合物物質，其包含至少一種離子性導電聚合物，且結合一種金屬鹽後具有 25°C 時至少約 1×10^{-5} 西門子/公分的初電導率，

一種金屬鹽，

一種無機填料，其具有直徑 < 0.05 微米的平均粒子大小和至少約 100 米²/克的表面積，及

一種離子導電物質，其具有直徑 < 0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率。

72.如申請專利範圍第 71 項之方法，其中該沈積作用包括在一連續步驟中將該基元金屬直接蒸發或濺鍍於該電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

流收集器上。

73.如申請專利範圍第 72 項之方法，其中當該陽極半電池係用於蓄電池中時，該沈積作用包括塗用一預定量之基元金屬以得到每單位面積陽極有精確的基元金屬容量。

74.如申請專利範圍第 73 項之方法，其進一步包括藉由穿透該聚合物基板之金屬來貼護該基元金屬層。

75.一種製造用於薄片蓄電池之堅固且柔韌之電極/電解質半電池的方法，其包括：

將一 0.1-100 微米厚之活性電極物質沈積於一種電導基板上，該基板係選自於下列各物群：

約 1-10 微米厚之金屬電流收集器，及

鍍金屬聚合物電流收集器，其包含一約 0.5-50 微米厚之聚合物基板及一覆在該聚合物基板上至高 1 微米厚之鍍金屬層，該鍍金屬層具有小於 1 歐姆每平方的電阻率，

將一層固態聚合物電解質塗用於該基元金屬層上，該固態聚合物電解質具有 25°C 或以下時大於 1×10^{-4} 西門子/公分的電導率且包含下列各物之混合物：

一種基底聚合物物質，其結合一種金屬鹽後具有 25°C 時至少約 1×10^{-5} 西門子/公分的初電導率；

一種金屬鹽；

一種無機填料，其具有直徑 < 0.05 微米的平均粒子大小和至少約 100 米²/克的表面積；

一種鋰離子導電物質，其具有直徑 < 0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率

六、申請專利範圍

；

視需要選用之一種無機溶劑；及

視需要選用之一種固化劑。

76.如申請專利範圍第 75 項之方法，其中該沈積活性電極物質之步驟及該塗用固態聚合物電解質之步驟包括利用一種裝置來澆鑄各該活性電極物質及該固態聚合物電解質，該裝置係獨立地選自於下列各物群：刀式塗佈機、刮刀塗佈機、金屬絲捲繞軸塗佈機、空氣刀式塗佈機、壓水輥、照相凹版塗佈機、逆輥塗佈機、鑄膜塗佈機及上漿輥塗佈機。

77.如申請專利範圍第 75 項之方法，其中該沈積活性電極物質之步驟及該塗用固態聚合物電解質之步驟包括擠壓各該活性電極物質及該固態聚合物電解質。

78.一種製造薄雙極性蓄電池之方法，其包括：將至少一層雙極性部件緊密地層壓在一層第一陽極與一層第一陰極之間，以提供一種具有薄片端點的堆疊，

該雙極性部件包含：

一約 0.5-50 微米厚之柔韌的第一種聚合物基板，其具有二相反面和二相反邊緣，該第一種聚合物基板包含一種分散於其中的電導物質；

一 0.1-100 微米厚之第二陽極層，其係覆在一該面上

；

一 0.1-100 微米厚之第二陰極層，其係覆在另一該面上，基板厚度對第二陽極層或第二陰極層厚度的比係小於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

約 0.5，且各該第二陽極層與第二陰極層的表面電阻率係小於 0.1 歐姆每平方；

視情況，可將一至高 1 微米厚之鍍金屬層沈積於該陽極層與該一面之間，且可將一至高 1 微米厚之鍍金屬層沈積於該陰極層與該另一面之間；及

一層固態聚合物電解質，其係覆在該第二陽極層與該第二陰極層至少其中之一上，該固態聚合物電解質具有 20°C 時至少 10^{-4} 西門子/公分之電導率且包含下列各物之混合物：

一種基底聚合物物質，其包含至少一種離子性導電聚合物，且結合一種金屬鹽後具有 25°C 時至少約 1×10^{-5} 西門子/公分的初電導率，

一種金屬鹽，

一種無機填料，其具有直徑 < 0.05 微米的平均粒子大小和至少約 100 米²/克的表面積，及

一種離子導電物質，其具有直徑 < 0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率；

該第一陽極包含：

一 0.1-100 微米厚之基元陽極物質層，其係覆在一種選自於下列各物群之電流收集器上：

約 1-10 微米厚之金屬電流收集器，及

鍍金屬聚合物電流收集器，其包含約一 0.5-100 微米厚之第二種聚合物基板及一覆在該第二種基板上至高約 1 微米厚之鍍金屬層，及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

一層該固態聚合物電解質，其係覆在該基元陽極物質層上，以及

該第一陰極包含：

一 0.1-100 微米厚之陰極物質層，其係覆在一種選自於下列各物群之電流收集器上：

約 1-10 微米厚之金屬電流收集器，及

約 0.5-50 微米厚之鍍金屬聚合物電流收集器，其包含一聚合物基板及一至高約 1 微米厚之鍍金屬層，

定位該第一陽極和第一陰極，如此該第一陽極基元物質與一雙極性部件之該第二陰極之活性陰極物質相對，且有一層固態聚合物電解質沈積於其之間；及

將終端應用於該第一陽極和第一陰極。

79.一種生產超薄薄片蓄電池之高速製造方法，本方法包括：

將一 0.1-100 微米厚之陰極板捲繞成一卷，該陰極板包含一柔韌惰性聚合物基板及一層覆在該基板上的活性陰極物質，該基板視需要可包含一沿著該基板縱向邊緣的未塗覆邊界；

將一均勻層之鋰固態聚合物電解質組成物擠壓於該陰極板上，同時利用一種抽取捲軸以均一速率抽拉該卷，以得到一卷柔韌的基板/活性陰極/電解質複合物，該鋰固態聚合物電解質包含下列各物之混合物：

一種基底聚合物物質，其包含至少一種離子性導電聚合物，且結合一種鋰鹽後具有 25°C 時至少約 1×10^{-5} 西門

六、申請專利範圍

子/公分的初電導率，

該鋰鹽，

一種無機填料，其具有直徑 <0.05 微米的平均粒子大小和至少約 $100 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的表面積，及

一種鋰離子導電物質，其具有直徑 <0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率；

隨該複合物被抽取捲軸連續捲繞而固化該經擠壓聚合物電解質組成物，以得到一卷陰極/電解質層壓板；

捲繞一鋰陽極板以提供一卷陽極層壓板，該鋰陽極板包含一 $0.1\text{-}100$ 微米厚之基元陽極物質層，其係覆在一種選自於下列各物群之電流收集器上：

約 $1\text{-}10$ 微米厚之金屬電流收集器，及

鍍金屬聚合物電流收集器，其包含一約 $0.5\text{-}50$ 微米厚之聚合物基板及一覆在該聚合物基板上至高約 1 微米厚之鍍金屬層；

捲繞一 $0.5\text{-}50$ 微米厚之惰性塑料板以提供第一卷的塑料；

捲繞一 $0.5\text{-}50$ 微米厚之惰性塑料板以提供第二卷的塑料；

在同時展開該陰極/電解質層壓板卷、陽極層壓板卷及第一與第二塑料卷的時候，在該塑料板層之間將該陰極/電解質層壓板與該陽極層壓板層壓在一起，由此塑料板/陰極/電解質/鋰陽極/塑料板之各鄰接層係處於連續相互接觸狀

六、申請專利範圍

態，且從各層之間排除外部的空氣，由此得到一種具有第一與第二電極邊緣之圓柱狀層壓電池；

將電流收集器應用於各該邊緣；

將導線連接至各電流收集器上；

維持該層壓電池上的壓力；

視情況加熱該層壓電池；

視情況於該加熱期間對該層壓電池施以真空；並氣密包封該電池。

80.如申請專利範圍第 79 項之方法，其中該擠壓步驟包括將一均勻薄層之該固態聚合物電解質組成物擠壓至該陰極板上，以這樣的方式沿著該基板縱向邊緣而在該基板上留下未覆蓋之邊界。

81.如申請專利範圍第 79 項之方法，其進一步包括加熱該層壓電池，及視情況於該加熱期間施以真空。

82.一種製造用於蓄電池之薄膜電極/電解質半電池的方法，包括：

將一片薄膜複合物電極與一片薄膜固態聚合物電解質層壓在一起而形成一層壓板；

視情況加熱該層壓板；及

視情況，於該加熱期間對該層壓板施以真空，該複合物電極包含一 0.1-100 微米厚之聚合物複合物層，其係覆在一 0.5-50 微米厚之柔韌塑料基板上，該聚合複合物層包含下列各物之混合物：平均粒子大小 ≤ 0.1 微米之活性電極物質，第一種基底聚合物物質（其包含至少一種離子性導

六、申請專利範圍

電聚合物且結合一種金屬鹽後具有 25°C 時至少約 1×10^{-5} 西門子/公分的初電導率)，該金屬鹽，一種無機填料（其具有直徑 <0.05 微米的平均粒子大小和至少約 $100 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的表面積），及一種離子導電物質（其具有直徑 <0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率）；及

該固態聚合物電解質具有 25°C 或以下時大於 1×10^{-4} 西門子/公分之電導率且包含下列各物之混合物：第二種基底聚合物物質（其包含至少一種離子性導電聚合物且結合該金屬鹽後具有 25°C 時至少約 1×10^{-5} 西門子/公分的初電導率），該金屬鹽，一種無機填料（具有直徑 <0.05 微米的平均粒子大小和至少約 $100 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的表面積），及一種離子導電物質（具有直徑 <0.1 微米的平均粒子大小和 25°C 時至少 2×10^{-3} 西門子/公分的初離子電導率），該第一種與第二種基底聚合物可相同或不同。

83.如申請專利範圍第 82 項之方法，其中該層壓步驟包括該薄膜複合物電極板與該薄膜固態聚合物電解質板的捲裝進出捲繞。

84.如申請專利範圍第 83 項之方法，其中該固態聚合物電解質板包含一種預固化之經擠壓聚合物電解質組成物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線