



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201246664 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：101111939

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 03 日

(51)Int. Cl. : H01M2/16 (2006.01)

H01M4/48 (2010.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2011/04/04 歐洲專利局

11161052.3

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：利特尼 克勞斯 LEITNER, KLAUS (AT)；戈薩奇 阿恩德 GARSUCH, ARND

(DE)；葛威爾德 奧立為 GRONWALD, OLIVER (DE)；舒爾茨 德布里克 馬

丁 SCHULZ-DOBRICK, MARTIN (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 25 頁

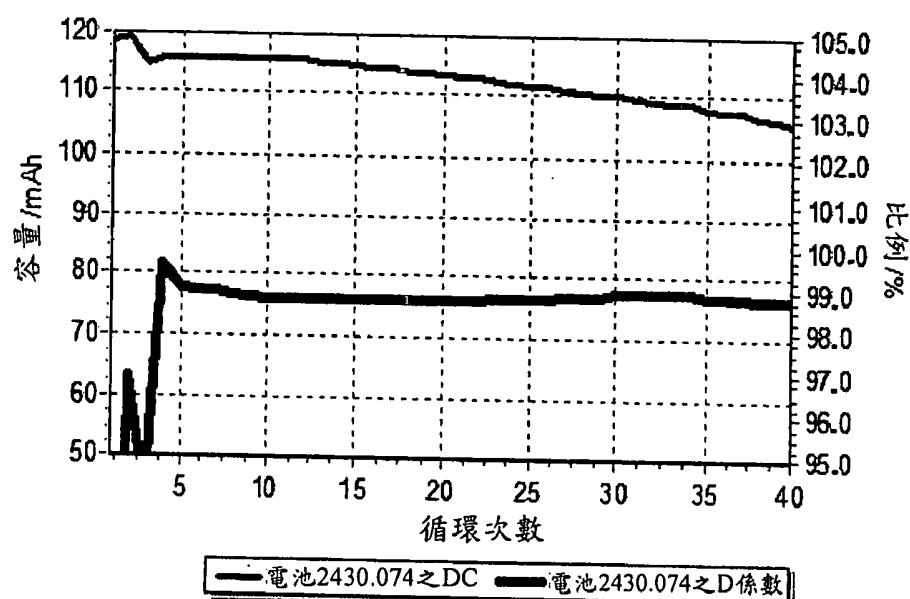
(54)名稱

包含離子交換器之電化學電池

ELECTROCHEMICAL CELLS COMPRISING ION EXCHANGERS

(57)摘要

本發明係關於一種電化學電池，其包含：(A)至少一個陰極，其包含至少一種包含錳作為過渡金屬之含鋰離子之過渡金屬氧化物；(B)至少一個陽極；及(C)至少一層，其包含：(a)至少一種呈粒子形式之離子交換器；(b)至少一種黏合劑。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201246664 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：101111939

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 03 日

(51)Int. Cl.：

H01M2/16 (2006.01)

H01M4/48 (2010.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2011/04/04

歐洲專利局

11161052.3

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：利特尼 克勞斯 LEITNER, KLAUS (AT)；戈薩奇 阿恩德 GARSUCH, ARND

(DE)；葛威爾德 奧立為 GRONWALD, OLIVER (DE)；舒爾茨 德布里克 馬

丁 SCHULZ-DOBRICK, MARTIN (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 25 頁

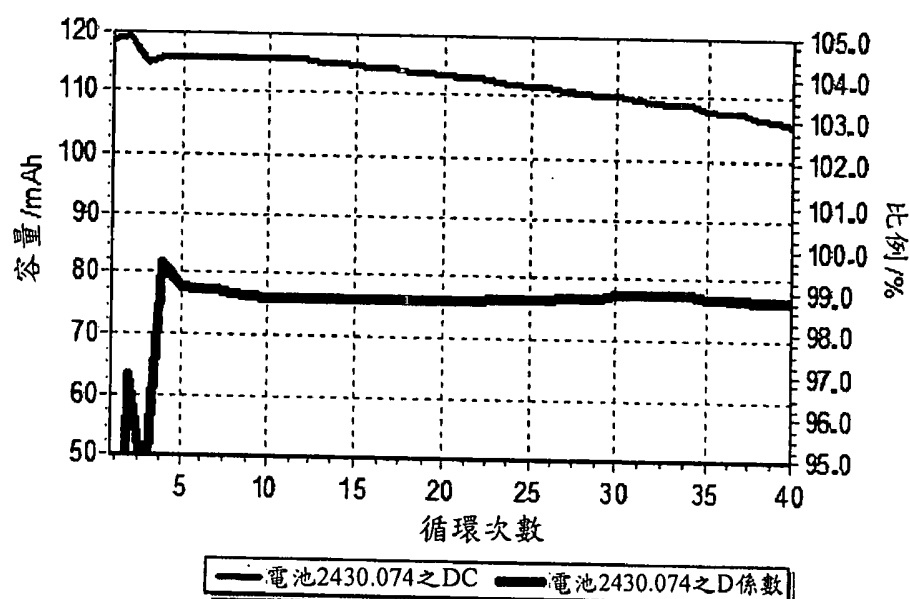
(54)名稱

包含離子交換器之電化學電池

ELECTROCHEMICAL CELLS COMPRISING ION EXCHANGERS

(57)摘要

本發明係關於一種電化學電池，其包含：(A)至少一個陰極，其包含至少一種包含錳作為過渡金屬之含鋰離子之過渡金屬氧化物；(B)至少一個陽極；及(C)至少一層，其包含：(a)至少一種呈粒子形式之離子交換器；(b)至少一種黏合劑。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種電化學電池，其包含：

(A) 至少一個陰極，其包含至少一種包含錳作為過渡金屬之含鋰離子之過渡金屬氧化物；

(B) 至少一個陽極；及

(C) 至少一層，其包含：

(a) 至少一種呈粒子形式之離子交換器；

(b) 至少一種黏合劑。

本發明另係關於本發明電化學電池之用途。

【先前技術】

長久以來，能量儲存已成為日益受關注的主題。電化學電池(例如電池或蓄電池)可用於儲存電能。近來，所謂的鋰離子電池已引起特定關注。其等在若干技術態樣上均優於習知電池。例如，其等可用於產生無法利用基於水性電解質之電池獲得的電壓。

用於製備電極之材料及尤其用於製備陰極之材料在此情況下發揮重要作用。

在諸多情況下，使用含鋰之混合過渡金屬氧化物，尤其係具有層狀結構之含鋰之鎳-鈷-錳氧化物或可經一或多種過渡金屬摻雜之含錳尖晶石。然而，諸多電池依然存在循環安定性問題，其仍然需要改進。明確言之，在彼等包含相當高比例之錳之電池的情況下，例如在具有含錳尖晶石電極及石墨陽極之電化學電池的情況下，在相當短的時間

內經常觀察到容量之嚴重損失。此外，在選擇石墨陽極作為相對電極的情況下，可在該陽極上探測到元素錳的沉積。

WO 2009/033627揭示一種可用作鋰離子電池之隔離物之層。其包含不織布及嵌入該不織布內之粒子，由有機聚合物組成，且可藉由壓延變平。該等隔離物可避免由金屬樹枝狀結晶所形成的短路。然而，WO 2009/033627並未揭示長期循環實驗。

因此，本發明之一目的係提供一種電池，其具有延長壽命，且即使在若干次循環之後仍無需在其中觀察元素錳之沉積。

因此，已發現最初所定義之電化學電池。

【發明內容】

本發明之電化學電池包含：

(A)至少一個陰極(亦簡稱為陰極(A))，其包含至少一種包含錳作為過渡金屬之含鋰離子之過渡金屬氧化物。

在本文中，含鋰離子之過渡金屬氧化物應被理解為不僅意指彼等具有至少一種呈陽離子形式之過渡金屬的氧化物，且亦意指彼等具有至少兩種呈陽離子形式之過渡金屬的氧化物。此外，在本文中，術語「含鋰離子之過渡金屬氧化物」亦包括彼等除鋰以外亦包含至少一種呈陽離子形式之非過渡金屬(例如鋁或鈣)的化合物。

錳可以+4之形式氧化態存在於陰極(A)中。陰極(A)中之錳較佳以+3.5至+4之形式氧化態存在。

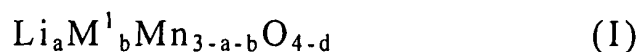
諸多元素係普遍存在。例如，在實際上所有無機材料中均可檢測出某些極小比例之鈉、鉀及氯化物。在本文中，忽略比例小於0.1重量%之陽離子或陰離子。因此，在本文中，包含小於0.1重量%鈉之任何含鋰離子之混合過渡金屬氧化物係被視為不含鈉。相應地，在本文中，包含小於0.1重量%硫酸根離子之任何含鋰離子之混合過渡金屬氧化物係被視為不含硫酸根。

在本發明之一實施例中，含鋰離子之過渡金屬氧化物係不僅包含錳且亦包含至少一種其他過渡金屬之混合過渡金屬氧化物。

在本發明之一實施例中，含鋰之過渡金屬氧化物係選自含錳之鋰離子磷酸鹽，且較佳選自含錳尖晶石及具有層狀結構之含錳之混合過渡金屬氧化物。

在本發明之一實施例中，含鋰之過渡金屬氧化物係選自彼等具有超化學計量比例之鋰的混合氧化物。

在本發明之一實施例中，含錳尖晶石係選自彼等具有以下通式(I)者：



其中各變數係如下所定義：

$0.9 \leq a \leq 1.3$ ，較佳為 $0.95 \leq a \leq 1.15$ ；

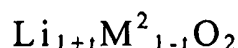
$0 \leq b \leq 0.6$ ，例如 0.0 或 0.5，其中若所選定之 $\text{M}^1 = \text{Ni}$ ，則較佳為 $0.4 \leq b \leq 0.55$ ；

$-0.1 \leq d \leq 0.4$ ，較佳為 $0 \leq d \leq 0.1$ 。

M¹係選自一或多種元素，其係選自Al、Mg、Ca、Na、B、Mo、W及元素週期表之第一週期之過渡金屬。M¹較佳係選自Ni、Co、Cr、Zn、Al，且M¹最佳係Ni。

在本發明之一實施例中，含錳尖晶石係選自彼等具有式LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-d}及LiMn₂O₄之尖晶石。

在本發明之另一實施例中，具有層狀結構之含錳之過渡金屬氧化物係選自彼等具有下式(II)者：



其中各變數係如下所定義：

0 ≤ t ≤ 0.3；及

M²係選自Al、Mg、B、Mo、W、Na、Ca及元素週期表之第一週期的過渡金屬，該或至少一種過渡金屬為錳。

在本發明之一實施例中，佔M²總含量之至少30莫耳% (較佳至少35莫耳%)的M²係選自錳。

在本發明之一實施例中，M²係選自Ni、Co及Mn之組合，其不包含顯著量的任何其他元素。

在另一實施例中，M²係選自Ni、Co及Mn之組合，其包含至少一種顯著量的其他元素，例如1至10莫耳%之Al、Ca或Na。

在本發明之一實施例中，具有層狀結構之含錳之過渡金屬氧化物係選自彼等其中M²係選自Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}、Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}、Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.4}、Ni_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}及Ni_{0.45}Co_{0.10}Mn_{0.45}者。

在一實施例中，含鋰之過渡金屬氧化物係呈聚結成球形二級粒子之初始粒子形式，該等初始粒子之平均粒徑(D50)係50 nm至2 μm，且該等二級粒子之平均粒徑(D50)係2 μm至50 μm。

陰極(A)可包含一或多種其他成份。例如，陰極(A)可包含導電性多晶型碳，其係選自(例如)石墨、碳黑、碳奈米管、石墨烯或至少兩種上述物質的混合物。

此外，陰極(A)可包含一或多種黏合劑，例如一或多中有機聚合物。適宜之黏合劑係(例如)有機(共)聚合物。適宜之(共)聚合物(即均聚物或共聚物)可選自(例如)可藉由陰離子、催化或自由基(共)聚合反應獲得之(共)聚合物，尤其可選自聚乙烯、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚苯乙烯、及至少兩種選自乙烯、丙烯、苯乙烯、(甲基)丙烯腈及1,3-丁二烯之共聚單體的共聚物(尤其係苯乙烯-丁二烯共聚物)。聚丙烯亦係適宜。此外，聚異戊二烯及聚丙烯酸酯係適宜。以聚丙烯腈特別佳。

在本文中，聚丙烯腈應被理解為不僅意指聚丙烯腈均聚物，且亦意指丙烯腈與1,3-丁二烯或苯乙烯的共聚物。以聚丙烯腈均聚物較佳。

在本文中，聚乙烯應被理解為不僅意指均聚乙烯，且亦意指包含至少50莫耳%呈共聚合形式之乙烯及至多50莫耳%之至少一種其他共聚單體的乙烯共聚物，該共聚單體係(例如) α -烯烴(諸如丙烯、丁烯(1-丁烯)、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-戊烯、及異丁烯)、乙烯基芳

族化合物(例如苯乙烯)、及(甲基)丙烯酸、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸之 C_1 至 C_{10} -烷基酯(尤其為丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯)、及馬來酸、馬來酸酐及衣康酸酐。聚乙烯可係HDPE或LDPE。

在本文中，聚丙烯應被理解為不僅意指均聚丙烯，且亦意指包含至少50莫耳%呈共聚合形式之丙烯及至多50莫耳%之至少一種其他共聚單體的丙烯共聚物，該共聚單體係(例如)乙烯及諸如丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯及1-戊烯之 α -烯烴。聚丙烯較佳係等規或基本上等規聚丙烯。

在本發明之上下文中，聚苯乙烯應被理解為不僅意指苯乙烯均聚物，且亦意指苯乙烯與丙烯腈、1,3-丁二烯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸之 C_1 至 C_{10} -烷基酯、二乙烯基苯(尤其為1,3-二乙烯基苯)、1,2-二苯乙烯及 α -甲基苯乙烯的共聚物。

另一較佳的黏合劑係聚丁二烯。

其他適宜之黏合劑係選自聚環氧乙烷(PEO)、纖維素、羧甲基纖維素、聚醯亞胺及聚乙烯醇。

在本發明之一實施例中，黏合劑係選自彼等具有50,000至1,000,000 g/mol(較佳至500,000 g/mol)之平均分子量 M_w 的(共)聚合物。

黏合劑可係交聯或未交聯(共)聚合物。

在本發明之一特別佳實施例中，黏合劑係選自鹵化(共)聚合物，尤其係氟化(共)聚合物。鹵化或氟化(共)聚合物應被理解為意指彼等包含呈共聚合形式之至少一種每分子具有至少一個鹵原子或至少一個氟原子(較佳每分子具有至少兩個鹵原子或至少兩個氟原子)之(共)單體的(共)聚合物。

實例係聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚四氯乙烯、聚偏二氯乙烯(PVdF)、四氯乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氯乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP)、偏二氯乙烯-四氯乙烯共聚物、全氟烷基乙烯基醚共聚物、乙烯-四氯乙烯共聚物、偏二氯乙烯-氯三氯乙烯共聚物及乙烯-氯氟乙烯共聚物。

適宜之黏合劑尤其係聚乙烯醇及鹵化(共)聚合物，例如聚氯乙烯或聚偏二氯乙烯，尤其係氟化(共)聚合物，如聚氯乙烯及尤其聚偏二氯乙烯及聚四氯乙烯。

此外，陰極(A)可包括其他本身習知之成份，例如可組態成金屬線、金屬柵、金屬網、膨脹金屬、金屬片或金屬箔形式的輸出導體。適宜之金屬箔尤其係鋁箔。

在本發明之一實施例中，基於無輸出導體時之厚度計，陰極(A)具有25至200 μm ，較佳30至100 μm 之厚度。

本發明電化學電池另外包含至少一個陽極(B)。

在本發明之一實施例中，陽極(B)可選自由碳組成之陽極及包含Sn或Si之陽極。由碳組成之陽極可選自(例如)硬碳、軟碳、石墨烯、石墨，且尤其係石墨、插層石墨及兩種或更多種上述碳之混合物。包含Sn或Si之陽極可選自

(例如)奈米粒子型Si或Sn粉末、Si或Sn纖維、碳-Si或碳-Sn複合材料、及Si-金屬或Sn-金屬合金。

陽極(B)可具有一或多種黏合劑。該黏合劑可選自上述黏合劑中之一或多者。

此外，陽極(B)可具有其他本身習知之成份，例如可組態成金屬線、金屬柵、金屬網、膨脹金屬、或金屬箔或金屬片形式的輸出導體。適宜之金屬箔尤其係銅箔。

在本發明之一實施例中，基於無輸出導體時之厚度計，陽極(B)具有15至200 μm ，較佳30至100 μm 之厚度。

本發明之電化學電池另外包含：

(C) 至少一層，其亦稱為層(C)，且包含：

(a) 至少一種呈粒子形式之離子交換器，其亦簡稱為離子交換器(a)；及

(b) 至少一種黏合劑，其亦簡稱為黏合劑(b)。

離子交換器(a)本身係已知。在本文中，離子交換器可具有0.1至50 μm ，較佳1至10 μm 之平均粒徑。

在本發明之一實施例中，呈粒子形式之離子交換器係選自活性基團為陰離子基團(例如磺酸基或羧酸基)之陽離子合成樹脂離子交換器(例如聚苯乙烯合成樹脂或聚丙烯酸酯)，且亦選自分子篩、沸石及含鋰分子篩。

下文中之分子篩較佳係選自可呈球體(珠粒)、粉末或桿狀物形式的天然及合成沸石。以使用4 Å分子篩較佳，且以使用3 Å分子篩特別佳。

可以成形主體形式(例如珠粒或桿狀物形式，或粉末形

式)使用離子交換器。以成形主體(特定言之，如粉末)較佳。

在本發明之一實施例中，使用陽離子交換器。

在本發明之一較佳實施例中，離子交換器係選自至少部份鋰化之離子交換器或至少部份鋰化之分子篩。至少部份鋰化之離子交換器或至少部份鋰化之分子篩應被理解為意指彼等以 Li^+ 極充分地置換 H^+ 及/或 Na^+ 或 K^+ 之陽離子交換器。

在本發明之一實施例中，黏合劑(b)係選自彼等如針對用於陰極(A)之黏合劑所描述的黏合劑。

在本發明之一較佳實施例中，黏合劑(b)係選自聚乙醇、苯乙烯-丁二烯橡膠、聚丙烯腈、羧甲基纖維素及氟化(共)聚合物。

在本發明之一實施例中，黏合劑(b)及用於陽極及陰極之黏合劑(若存在)各係相同。

在另一實施例中，黏合劑(b)與用於陰極(A)之黏合劑及/或用於陽極(B)之黏合劑係不同，或用於陽極(B)之黏合劑與用於陰極(A)之黏合劑係不同。

在本發明之一實施例中，層(C)係用作隔離物。該隔離物可包含(例如)在本質上可係無機或有機之不織布，或多孔聚合物層，例如聚烯烴膜(尤其為聚乙烯或聚丙烯膜)。較佳地，層(C)包含兩個多孔聚合物層，其間嵌入離子交換器(a)。

在本發明之另一實施例中，已將離子交換器(a)嵌插(例

如壓印)至陰極(A)或陽極(B)上之黏合劑層內。

在本發明之一實施例中，層(C)可另外包含不織布(c)。不織布(c)在本質上可係有機或較佳無機。有機不織布(c)之實例係聚酯不織布，尤其係聚對苯二甲酸乙二酯不織布(PET不織布)、聚對苯二甲酸丁二酯不織布(PBT不織布)、聚醯亞胺不織布、聚乙烯及聚丙烯不織布、PVdF不織布及PTFE不織布。

無機不織布(c)之實例係玻璃纖維不織布及陶瓷纖維不織布。

在本發明之一實施例中，層(C)具有0.1 μm 至250 μm ，較佳1 μm 至50 μm 及更佳至少9 μm 之厚度。

本發明電池亦可具有本身習知之成份，例如導電性鹽、非水性溶劑、及電纜連接及外殼。

在本發明之一實施例中，本發明電池包含至少一種在室溫下可係液體或固體之非水性溶劑，其較佳係選自聚合物、環狀或非環狀醚、環狀及非環狀縮醛及環狀或非環狀有機碳酸酯。

特定言之，適宜之聚合物的實例係聚烷二醇，較佳為聚 C_1 至 C_4 -烷二醇且尤其為聚乙二醇。聚乙二醇可包含至多20莫耳%之呈共聚合形式之一或多種 C_1 至 C_4 -烷二醇。聚烷二醇較佳係經二甲基或二乙基封端之聚烷二醇。

適宜之聚烷二醇及尤其適宜之聚乙二醇的分子量 M_w 可係至少400 g/mol。

適宜之聚烷二醇及尤其適宜之聚乙二醇的分子量 M_w 可

係至多 5 000 000 g/mol，較佳為至多 2 000 000 g/mol。

適宜之非環狀醚之實例係(例如)異丙醚、正丁醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷，且以1,2-二甲氧基乙烷較佳。

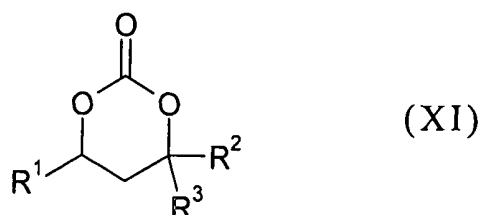
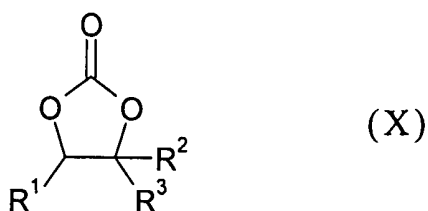
適宜之環狀醚之實例係四氫呋喃及1,4-二噁烷。

適宜之非環狀縮醛之實例係(例如)二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、1,1-二甲氧基乙烷及1,1-二乙氧基乙烷。

適宜之環狀縮醛之實例係1,3-二噁烷，且尤其為1,3-二氧戊環。

適宜之非環狀有機碳酸酯之實例係碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯及碳酸二乙酯。

適宜之環狀有機碳酸酯之實例係以下通式(X)及(XI)化合物：



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 可係相同或不同，且各係選自氫及 C_1 至 C_4 烷基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基及第三丁基，其中 R^2 及 R^3 較佳不同時為第三丁基。

在特別佳實施例中， R^1 係甲基且 R^2 及 R^3 各係氫，或 R^1 、 R^2 及 R^3 各係氫。

另一較佳的環狀有機碳酸酯係式(XII)碳酸伸乙烯酯：



較佳地，使用呈所謂的無水狀態(即，具有可藉由(例如)卡爾費歇爾(Karl-Fischer)滴定法測定之1 ppm至0.1重量%之水含量)之該(等)溶劑。

本發明之電化學電池另外包含至少一種導電性鹽。適宜之導電性鹽尤其係鋰鹽。適宜鋰鹽之實例係 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ 、鋰鹽亞胺(如 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ ，其中 n 係1至20之整數)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、及通式 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_m\text{XLi}$ 之鹽，其中 m 係如下所定義：

當 X 係選自氧及硫時， $m=1$ ；

當 X 係選自氮及磷時， $m=2$ ，及

當 X 係選自碳及矽時， $m=3$ 。

較佳之導電性鹽係選自 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 ，且以 LiPF_6 及 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 特別佳。

本發明電化學電池另外包含可具有任何形狀(例如立方形或圓柱形)之外殼。在另一實施例中，本發明電化學電池具有棱柱體形狀。在一變型中，所使用之外殼係加工成

小袋之金屬-塑膠複合薄膜。

本發明電化學電池提供高電壓，且具有顯著的高能量密度及良好的安定性。更特定而言，本發明電化學電池之特徵為：在長時間使用及重複循環之過程中僅具有極小的容量損失。

本發明另外提供本發明電化學電池在鋰離子電池中之用途。本發明另外提供包含至少一個本發明電化學電池之鋰離子電池。本發明電化學電池可以(例如)串聯或並聯方式在本發明鋰離子電池內相互組合。以串聯較佳。

本發明另外提供一種本發明鋰離子電池在設備(尤其係移動設備)中之用途。移動設備之實例係交通工具，例如汽車、自行車、飛機、或諸如小船或輪船之水上交通工具。移動設備之其他實例係彼等可攜式設備，例如電腦(尤其係膝上型電腦)、電話或來自(例如)建築業之電力工具(尤其係鑽頭、電池驅動型螺絲刀或電池驅動型敲釘器)。

本發明鋰離子電池在設備中之用途的優點係：在再充電之前運行時間長，且在長時間運行過程中容量損失較小。若本發明欲使用具有較低能量密度之電化學電池來實現相等的運行時間，則將必須接受更大重量的電化學電池。

【實施方式】

藉由操作實例來闡述本發明。

除非另有明確規定，否則呈%形式之數字各係基於重量%。

I 可用作隔離物之本發明層(C)之製法

I.1 本發明隔離物(C.1)之製法

自玻璃纖維不織布(Whatman, 厚度260 μm)衝壓出直徑為13 mm之圓片, 然後在乾燥箱內於120°C下乾燥若干小時。之後, 將該等玻璃纖維不織布圓片轉移至充氬手套箱內。將各玻璃纖維不織布圓片分成兩部份, 以使一個玻璃纖維不織布圓片提供兩個厚度各為約130 μm 之玻璃纖維不織布圓片(c.1)。

使鋰化分子篩(a.1)(LITHIUM SILIPORITE® G5000, Ceca)在真空乾燥箱內於200°C下乾燥16小時。之後, 使用研鉢及研杵研磨以此方式乾燥之鋰化分子篩, 以獲得微細粉末, 並通過網目尺寸為32 μm 之篩子來篩選。然後, 將該經篩選之微細粉末以9:1之重量比與聚偏二氟乙烯(可以Kynar® FLEX 2801購自Arkema)(b.1)混合, 且接著滴加N-甲基吡咯啉酮直至獲得黏性糊狀物。攪拌由此獲得之黏性糊狀物16小時。

將由此獲得之糊狀物均勻地刮刀塗佈於該兩個玻璃纖維不織布圓片(c.1)之頂面上, 以在各圓片上實現15 mg/cm^2 之覆蓋度。以夾層結構方式組合該兩個經分子篩覆蓋之玻璃纖維不織布圓片, 以提供隔離物/分子篩/隔離物複合材料。獲得本發明層(C.1)。

I.2 本發明隔離物(C.2)之製法

除使用兩個20 μm 厚之PET不織布圓片(c.2)(可購自APODIS Filtertechnik OHG之「PES20」不織布)代替兩個

圖片(c.1)以外，重複實驗I.1。獲得發明層(C.2)。

I.3 對照例

除不使用鋰化分子篩(a.1)以外，在相同條件下重複實例I.1之實驗。獲得對照層(V-C.3)。

II. 本發明電化學電池之製法及測試

始終使用以下電極：

陰極(A.1)：使用如下製得之鋰-鎳-錳尖晶石電極。使以下物質在螺旋蓋型容器內相互混合：

85% $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ；

6%PVdF，其可以Kynar Flex® 2801購自Arkema Group；

6%碳黑，其BET表面積為 $62 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可以「Super P Li」購自Timcal；

3%石墨，其可以KS6購自Timcal。

在攪拌的同時，添加足夠量之N-甲基吡咯啉酮，以獲得不含團塊的黏性糊狀物。攪拌該混合物16小時。

然後，將可由此獲得之糊狀物刮刀塗佈至 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 厚之鋁箔上，且在真空乾燥箱內於 120°C 下乾燥16小時。乾燥後之塗層厚度係 $30 \text{ }\mu\text{m}$ 。隨後，衝壓出直徑為 12 mm 之圓盤狀部份。

陽極(B.1)：使以下物質在螺旋蓋型容器內相互混合：

91%石墨，ConocoPhillips C5；

6%PVdF，其可以Kynar Flex® 2801購自Arkema Group；

3%碳黑，其BET表面為 $62 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可以「Super P Li」購自Timcal。

在攪拌的同時，添加足夠量之N-甲基吡咯啉酮，以獲得不含團塊的黏性糊狀物。攪拌該混合物16小時。

然後，將可由此獲得之糊狀物刮刀塗佈至20 μm 厚之銅箔上，且在真空乾燥箱內於120°C下乾燥16小時。乾燥之後，該塗層之厚度係35 μm 。隨後，衝壓出直徑為12 mm之圓盤狀部份。

II.1 本發明電化學電池EZ.1之製法及測試

始終使用以下電解質：

含於無水碳酸乙二酯-碳酸乙基甲基酯混合物(1:1重量比)中之 LiPF_6 之1 M溶液。

使用根據I.1製備之本發明層(C.1)作為隔離物，且就此目的而言，在充氬手套箱內將電解質滴至其上，且將其置於陰極(A.1)與陽極(B.1)之間，以使該陽極及陰極均直接接觸該隔離物。添加該電解質以獲得本發明電化學電池EZ.1。於三電極Swagelok電池內，在4.25 V與4.8 V之間進行電化學分析。

就形成之目的而言，在0.2 C之速率下進行前兩次循環；在1 C之速率下進行第3次循環至第50次循環。在室溫下，藉助「MACCOR電池測試儀」實施該電池的充電及放電。

已發現，電池容量在重複充電及放電期間保持安定且接近100%的理論值。

II.2 本發明電化學電池EZ.2之製法及測試

除使用層(C.2)代替層(C.1)以外，該步驟係如II.1中所描

述。獲得本發明電化學電池EZ.2，其類似於II.1經測試。

II.3 非本發明電化學電池V-EZ.3之製法及測試

除使用層(V-C.3)代替層(C.1)以外，該步驟係如II.1中所描述。獲得電化學電池V-EZ.3，其類似於II.1經測試。

結果：

EZ.1及EZ.2可充電及放電50次而具有良好的安定性。該等容量幾乎未減小(參見顯示實例EZ.2之圖1)。已發現，經50次循環之後，電池容量自最初的96 mAh/g下降7 mAh/g至89 mAh/g，此相當於7.7%之容量損失。該充電/放電效率達到大於99%之值。

雖然電化學電池V-EZ.3亦可充電及放電若干次，但容量比EZ.1下降至更大程度。已發現，經50次循環之後，電池容量自最初的95 mAh/g下降22 mAh/g至73 mAh/g，此相當於23.2%之容量損失。該充電/放電效率達到約98%之值。

【圖式簡單說明】

圖1顯示本發明電池EZ.2之充電/放電容量(左側軸，實線)及充電/放電效率(右側軸，虛線)。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 101111939

※ 申請日： 101.4.30

※IPC 分類：H01M 7/16 (2006.01)

4/48 (2010.01)

4/505 (2010.01)

10/6525 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

包含離子交換器之電化學電池

ELECTROCHEMICAL CELLS COMPRISING ION EXCHANGERS

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種電化學電池，其包含：

(A) 至少一個陰極，其包含至少一種包含錳作為過渡金屬之含鋰離子之過渡金屬氧化物；

(B) 至少一個陽極；及

(C) 至少一層，其包含：

(a) 至少一種呈粒子形式之離子交換器；

(b) 至少一種黏合劑。

三、英文發明摘要：

Electrochemical cells comprising ion exchangers

The present invention relates to electrochemical cells comprising

(A) at least one cathode comprising at least one lithium ion-containing transition metal oxide comprising manganese as a transition metal,

(B) at least one anode, and

(C) at least one layer comprising

(a) at least one ion exchanger in particulate form,

(b) at least one binder.

七、申請專利範圍：

1. 一種電化學電池，其包含：

(A) 至少一個陰極，其包含至少一種含鋰離子之過渡金屬氧化物，其包含錳作為過渡金屬；

(B) 至少一個陽極；及

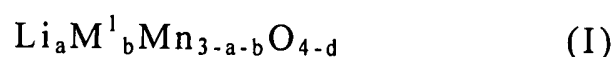
(C) 至少一層，其包含：

(a) 至少一種呈粒子形式之離子交換器；

(b) 至少一種黏合劑。

2. 如請求項1之電化學電池，其中含鋰離子之過渡金屬氧化物係選自含錳尖晶石及具有層狀結構之含錳之過渡金屬氧化物。

3. 如請求項2之電化學電池，其中含錳尖晶石係選自彼等具有下式(I)者：



其中各變數係如下所定義：

$$0.9 \leq a \leq 1.3;$$

$$0 \leq b \leq 0.6;$$

$$-0.1 \leq d \leq 0.4; \text{ 且}$$

M^1 係選自一或多種元素，該等元素係選自Al、Mg、Ca、Na、B、Mo、W及元素週期表中第一週期之過渡金屬。

4. 如請求項2之電化學電池，其中具有層狀結構之含錳之過渡金屬氧化物係選自彼等具有下式(II)者：



其中各變數係如下所定義：

$$0 \leq t \leq 0.3 \text{ 且}$$

M^2 係選自 Al、Mg、B、Mo、W、Na、Ca 及元素週期表中第一週期之過渡金屬，該或至少一種過渡金屬為錳。

5. 如請求項 1 至 4 中任一項之電化學電池，其中陽極(B)係選自由碳組成之陽極及包含 Sn 或 Si 之陽極。
6. 如請求項 1 至 4 中任一項之電化學電池，其中呈粒子形式之離子交換器係選自分子篩、沸石及含鋰分子篩。
7. 如請求項 1 至 4 中任一項之電化學電池，其中層(C)具有 0.1 μm 至 250 μm 之厚度。
8. 如請求項 1 之電化學電池，其中層(C)係隔離物。
9. 如請求項 8 之電化學電池，其中層(C)另外包含不織布(c)。
10. 如請求項 8 或 9 之電化學電池，其中層(C)具有 9 至 50 μm 之平均厚度。
11. 如請求項 1 至 4 中任一項之電化學電池，其中層(C)覆蓋該陰極(A)或該隔離物或該陽極(B)之至少一側。
12. 如請求項 1 至 4 中任一項之電化學電池，其中黏合劑(b)係選自聚乙烯醇、苯乙烯-丁二烯橡膠、聚丙烯腈、羧甲基纖維素及氟化(共)聚合物。
13. 一種如請求項 1 至 12 中任一項之電化學電池在鋰離子電池中之用途。

14. 一種鋰離子電池，其包含至少一個如請求項1至12中任一項之電化學電池。

八、圖式：

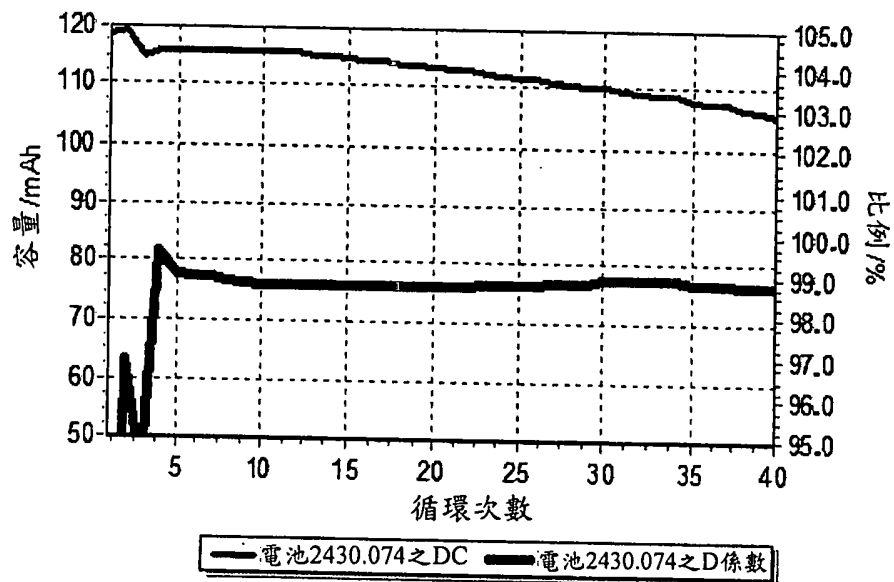


圖 1

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)