

公告本

申請日期	90. 3. 16
案 號	90106202
類 別	1701M → 14

91. 6. - 6 修正
年 月 日 補充
A4
C4

中文說明書修正本(91年6月)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		507392
一、發明 新型名稱	中 文	高能再充電鋰電池之分離器
	英 文	SEPARATOR FOR A HIGH ENERGY RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY
二、發明 創作人	姓 名	詹曾明 ZHENGMING ZHANG
	國 籍	美國
	住、居所	美國北卡羅萊納州雪拉市康狄斯女士路10314號
三、申請人	姓 名 (名 稱)	美商希爾格得有限公司 CELGARD INC.
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國北卡羅萊納州雪拉市南湖路13800號
	代 表 人 姓 名	羅伯 H. 漢默三世 ROBERT H. HAMMER III

(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US 2000年04月10日 09/546,266 ☒有 ☐無 主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明(1)

發明範圍

本文係揭示一種高能再充電鋰電池之分離器和高能再充電鋰電池。

發明背景

一個高能再充電鋰電池具有能量容積至少為372毫安培-小時/克(mAh/g)之陽極。此類的陽極包括例如，鋰金屬、鋰合金(如鋰鋁)、及鋰金屬或鋰合金和例如碳、鎳、和銅材料之混合物。此類的陽極，不包括僅有鋰之陽極。

基於持續不斷的安全問題，商業上成功的鋰金屬或鋰合金電池，已經避開除了一次電池之外的所有電池。

關於使用前述陽極的困難點，主要係源自於，反覆充電放電循環後所產生之鋰樹枝體。(然而，如此技術中所熟知者，樹枝體的生長係任何鋰電池的潛在問題，此問題的嚴重性對上述高能電池而言，係更甚於其他的鋰陽極(例如純碳嵌入的陽極)。當鋰樹枝體成長並穿過分離器時，則會發生電池內部的短路(任何陰極與陽極的直接接觸均稱為"電子"短路(electronic shorting)，而藉由樹枝體的接觸所造成者係一種電氣短路之一種)。一些由非常小的樹枝體造成之短路(亦即，輕微短路(soft short)，或許只會降低電池循環效率。但是，其他的短路可能會導致鋰電池熱逸散，此係一個再充電鋰電池嚴重的安全問題。

此陽極樹枝體成長之無法控制，仍為一個問題，而此問題會限制具有此等陽極之電池(特別是具有液態有機電解質之電池)的商業化。

五、發明說明(2)

因此，有必要改進高能再充電鋰電池。

發明概要

本發明係說明高能再充電鋰電池分離器及對應電池。此分離器包括至少一陶瓷組合層和至少一聚合微孔層。陶瓷層包括無機粒子的混合物和一基質材料。此陶瓷層，至少適於阻擋樹枝體的成長並防止電氣短路。聚合物層，至少適於在熱逸散的情況下，阻擋陰極與陽極間離子的流動。

圖式的詳細說明

為了說明本發明，因此以圖式顯示較佳的形式；然而，應知本發明並不受限於所示準確的排列與配置。

圖1. 鋰金屬電池的截面圖

圖2. 分離器的橫截面圖

發明的詳細說明

圖式中，相同的數字表示相同的元件，此在圖1鋰金屬電池(battery或cell)10中顯示。鋰金屬電池10含有一鋰金屬陽極12，一陰極14，和配置在陽極12及陰極14間之分離器16，其全部被包裝在罐20內。用以說明的電池10為圓柱狀的電池或"膠凍捲"電池，但本發明並無此限制。其他的構形，例如稜形、鈕釦狀電池、或聚合電池亦包括在內。除此之外，電解質並未示出。此電解質可能係液狀(有機或無機的)或膠狀(或聚合物)。本發明為了方便，將敘述關於具有液態有機電解液圓柱狀電池，但本發明不會因此而受限，且可以發現可使用於其他電池型態(e.g. 能量儲存系統，組合電池和電容器)和構形。

五、發明說明 (3)

陽極12之能量容量應大於或等於372毫安培小時/克，較佳係 ≥ 700 毫安培小時/克，且最佳係 ≥ 1000 毫安培小時/克。陽極12可由鋰金屬箔或鋰合金箔(例如，鋰鋁合金)，或鋰金屬及/或鋰合金和例如碳(如焦炭、石墨)、鎳、銅的材料之混合物構成。陽極12不是單獨只由嵌入含鋰化合物或插入含鋰化合物而製成。

陰極14可以是任何能與陽極相容之陰極，且其可包括有嵌入化合物、插入化合物、或電化學活性聚合物。合適的嵌入材料，包括例如： MoS_2 、 FeS_2 、 MnO_2 、 TiS_2 、 NbSe_3 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_6O_{13} 、 V_2O_5 、和 CuCl_2 。合適的聚合物包括例如聚乙炔、聚咯、聚苯胺、聚吩。

電解質可以為液狀或膠態(或聚合物)。電解質一般主要係由鹽類和介質組成(例如，液體電解質之介質可以被視為溶劑；在膠態電解質之介質可為一聚合物基質)。此鹽類可為鋰鹽。鋰鹽可包括，例如 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 、 LiBF_6 、和 LiClO_4 ，BETTE電解質(可購自明尼蘇達州明尼亞波里斯(Minneapolis)之3M公司之商品)，和其結合物。溶劑可包括例如，乙二醇碳酸酯(EC)、丙二醇碳酸酯(PC)、EC/PC、2-MeTHF(2-甲基四氫喃)/EC/PC、EC/DMC(碳酸二甲酯)、EC/DME(二甲基乙烷)、EC/DEC(碳酸二乙酯)、EC/EMC(碳酸乙基甲酯)、EC/EMC/DMC/DEC、EC/EMC/DMC/DEC/PE、PC/DME、及DME/PC。聚合物基質可以包括例如PVDF(聚偏二氟乙烯)、PVDF:THF(PVDF:四氫喃)、PVDF:CTFE(PVDF:氯三氟乙烯

五、發明說明 (4)

)、PAN(聚丙烯)、和PEO(聚氧化乙烯)。

參見圖2，其中示出分離器16。分離器16含有一陶瓷組合層22和一聚合微孔層24。此陶瓷組合層係至少適於防止電氣短路(例如，陰極和陽極之直接或物理接觸)和阻擋樹枝體的成長。聚合微孔層係至少適於在熱逸散期間能阻擋(或停止)陰極與陽極間離子之傳導(或流動)。分離器16之陶瓷組合層22，必須有足夠的傳導性，以使離子能在陰極與陽極之間流動，而能由電池產生所需量的電流。層22和24應彼此黏附好，亦即，應該不會發生分離。層22和24可藉由層壓法、共擠出法、或塗佈法所形成。陶瓷組合層22可以為塗佈層或分離層，此二者之厚度可為0.001微米到50微米的範圍，較佳係在0.01微米到25微米的範圍。聚合微孔層24較佳為一分離膜，其厚度為5微米到50微米的範圍，較佳係在12微米到25微米的範圍。分離器16整體的厚度係從5微米到100微米的範圍，較佳係在12微米到50微米的範圍。

陶瓷組合層22含有一基質材料26，其中無機粒子28散佈於其中不同處。陶瓷組合層22係無孔洞的(當然，一旦與電解質接觸則可能產生一些孔洞，但層22之離子導電性主要是決定於所選擇的基質材料26與粒子28)。層22之基質材料26與前述的聚合物基質(亦即，以上討論有關之電解質介質)至少在作用上不同。亦即，基質材料26係分離器的一部份，其在某種程度上，可藉由防止樹枝體的成長，來防止電氣短路；而聚合物基質會受限於帶有被解離鹽類之介質(電

五、發明說明 (5)

流藉此在電池中傳導)。除此之外，此基質材料26也可如前述的聚合物基質(例如，帶著電解質的鹽類)進行相同之作用。基質材料26約包含陶瓷組成物層22的5-80重量%，無機粒子28約包含層22的20-95重量%。較佳係組合層22，包含30重量%-75重量%的無機粒子。最佳係組合層22包含40重量%-60重量%之無機粒子。

基質材料26可以為離子導電性或不導電性，所以任何被建議用於鋰聚合電池或固態電解電池之形成膠體的聚合物均可使用。基質材料26，可以選自於例如聚氧化乙烯(PEO)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚胺基甲酸乙酯、聚丙烯(PAN)、聚甲基甲基丙烯酸酯(PMMA)、聚四甘醇二丙烯酸酯、其共聚物、和其混合物。較佳之基質材料係PVDF和/或PEO及其共聚物。PVDF共聚物包括PVDF:HFP(聚偏二氟乙烯：六氟丙烯)，和PVDF:CTFE(聚偏二氟乙烯：氯三氟乙烯)。最佳之基質材料包括PVDF:CTFE(其中CTFE少於23重量%)、PVDF:HFP(其中HFP少於28重量%)、任何形式的PEO、與其混合物。

無機粒子28在正常情況下被認為係非導電性的，然而，當這些粒子與電解質接觸時會顯現出(但是，本發明並不希望因此而被限制)發展超導的表面，此種表面會改善分離器16之導電性(降低電阻)。無機粒子28可以選自於例如二氧化矽(SiO_2)、氧化鋁(Al_2O_3)、碳酸鈣(CaCO_3)、二氧化鈦(TiO_2)、 SiS_2 、 SiPO_4 、和其類似物、或其混合物。較佳之無機粒子係 SiO_2 、 Al_2O_3 、及 CaCO_3 。這些粒子的平均粒子

五、發明說明 (6)

大小範圍係從0.001微米到25微米，最好係在0.01微米到2微米。

聚合微孔層24包括任何商業上可得到的微孔膜(例如.單層或多層)，例如由北卡羅萊納州之查羅特(Charlotte) 西爾格得公司(Celgard Inc.)、日本東京旭化成(Asahi Chemical)、和日本東京多南(Tonen)公司製造。層24孔率的範圍係在20-80%，較佳係在28-60%。層24的平均孔徑大小範圍係從0.02微米到2微米，較佳係在0.08微米到0.5微米。層24之葛利數(Gurley Number) 在15到150秒 的範圍，較佳係在30到80秒的範圍。(葛利數係指10 cc 的空氣在12.2英吋的水中，通過1平方英吋膜的時間)。層24較佳係聚烯烴。較佳之聚烯烴包括聚乙烯與聚丙烯。聚乙烯係最佳的。

前述之分離器雖然主要被設計使用於高能再充電鋰電池，但其亦可用在其他有樹枝體成長問題的電池系統。

前面之敘述將更進一步用下列非限定的例子來說明。

實例

於35℃，高剪混合下，將60份之細碳酸鈣粒子，40份PVDF：HFP(Kynar 2801)，溶解在100份的丙酮中3小時。將此溶液倒在15微米的薄膜上。丙酮在室溫下蒸發後，組合膜在與2層(8微米)Celgard 2801膜加熱層壓。所得組合關閉分離器之結構係PE/組合物/PE，其厚度為30微米。

於35℃，高剪混合下，將30份二氧化矽，30份碳酸鈣，40份PVDF：HFP(Kynar 2801)，溶解在100份丙酮中3小時。將此溶液倒入或塗佈在23微米之聚乙烯微孔層(其由Celgard

五、發明說明(7)

Inc.所製造)上。丙酮在室溫下蒸發後，此聚乙烯/組合物之薄膜厚度為38微米。

本發明可以其他特定形式具體實施而不會偏離其精神或主要特質，因此，當表示本發明範圍時，應參考附加之申請專利範圍而非前述之說明書。

四、中文發明摘要 (發明之名稱: 高能再充電鋰電池之分離器)

本發明係說明高能再充電鋰電池分離器及對應電池。此分離器包括一陶瓷組合層，和一聚合微孔層。陶瓷層包括無機粒子和基質材料的混合物。此陶瓷層至少適於阻擋樹枝體的成長和防止電氣短路(electronic shorting)。聚合層在熱逸散的情況下，至少適於阻擋陰極與陽極間的離子流動。

SEPARATOR FOR A HIGH ENERGY RECHARGEABLE
英文發明摘要 (發明之名稱: LITHIUM BATTERY)

The instant invention is directed to a separator for a high energy rechargeable lithium battery and the corresponding battery. The separator includes a ceramic composite layer and a polymeric microporous layer. The ceramic layers includes a mixture of inorganic particles and a matrix material. The ceramic layer is adapted, at least, to block dendrite growth and to prevent electronic shorting. The polymeric layer is adapted, at least, to block ionic flow between the anode and the cathode in the event of thermal runaway.

六、申請專利範圍

1. 一種高能再充電鋰電池之分離器，其包括：
至少一陶瓷組合層，該層包括在基質材料中之無機粒子混合物；該層至少適於阻擋樹枝體成長並防止電氣短路；及
至少一聚合微孔層，該層適於阻擋陰極與陽極間離子的流動。
2. 如申請專利範圍第1項之分離器，其中該混合物包括20重量%到95重量%之無機粒子，和5重量%到80重量%之基質材料。
3. 如申請專利範圍第1項之分離器，其中該無機粒子係選自由下列各物組成之群： SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 、 SiS_2 、 SiPO_4 及其類似物、與其混合物。
4. 如申請專利範圍第1項之分離器，其中該基質材料係選自由下列各物組成之群：聚氧化乙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚胺基甲酸乙酯、聚丙烯、聚甲基甲基丙烯酸、聚四甘醇二丙烯酸酯、其共聚物、和其混合物。
5. 如申請專利範圍第1項之分離器，其中該聚合微孔層係聚烯烴膜。
6. 如申請專利範圍第5項之分離器，其中該聚烯烴膜係聚乙烯膜。
7. 一種高能再充電鋰電池之分離器，其包括：
至少一陶瓷組合層或塗佈層，該層包括20到95重量%之無機粒子(其係選自由下列各物組成之群： SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 、 SiS_2 、 SiPO_4 及其類似物、

六、申請專利範圍

與其混合物)，和5到80重量%之基質材料(其係選自由下列各物組成之群：聚氧化乙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、前述的共聚物、和其中混合物)之混合物；

至少一聚烯烴微孔層，其孔率為20-80%，平均孔徑大小為0.02到2微米，及葛利數(Gurley Number)為15到150秒。

8. 如申請專利範圍第7項之分離器，其中該無機粒子的平均粒子大小範圍在0.001到24微米。
9. 如申請專利範圍第7項之分離器，其中該無機粒子係選自由下列各物組成之群： SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaCO_3 、和其混合物。
10. 如申請專利範圍第7項之分離器，其中該基質材料係選自由下列各物組成之群：聚偏二氟乙烯和/或聚氧化乙烯、其共聚物、和其混合物。
11. 一種高能再充電鋰電池，其包括：
 - 一陽極，其含有鋰金屬或鋰合金，或鋰金屬和/或鋰合金和其他材料之混合物；
 - 一陰極；
 - 一如申請專利範圍第1-10項之分離器，其係配置在該陰極與該陽極之間；和
 - 一電解質，其係藉由該分離器使該陰極與該陽極間進行離子傳遞。
12. 一種用在能量儲存系統之分離器，其包括：

六、申請專利範圍

至少一陶瓷組合層或塗佈層，該層包含20到95重量%之無機粒子(其係選自由下列各物組成之群： SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 、 SiS_2 、 SiPO_4 及其類似物、與其混合物)，和5到80重量%之基質材料(其係選自由下列各物組成之群：聚氧化乙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、前述共聚物、和其混合物)之混合物，該層至少適於阻斷樹枝體的成長並防止電氣短路；和

至少一聚烯烴微孔層，其孔率為20-80%，平均孔徑大小為0.02到2微米，及葛利數為15到150秒，該層適於阻斷陰極與陽極之間的離子流動。

第090106202號專利申請案
中文圖式修正本(91年6月)

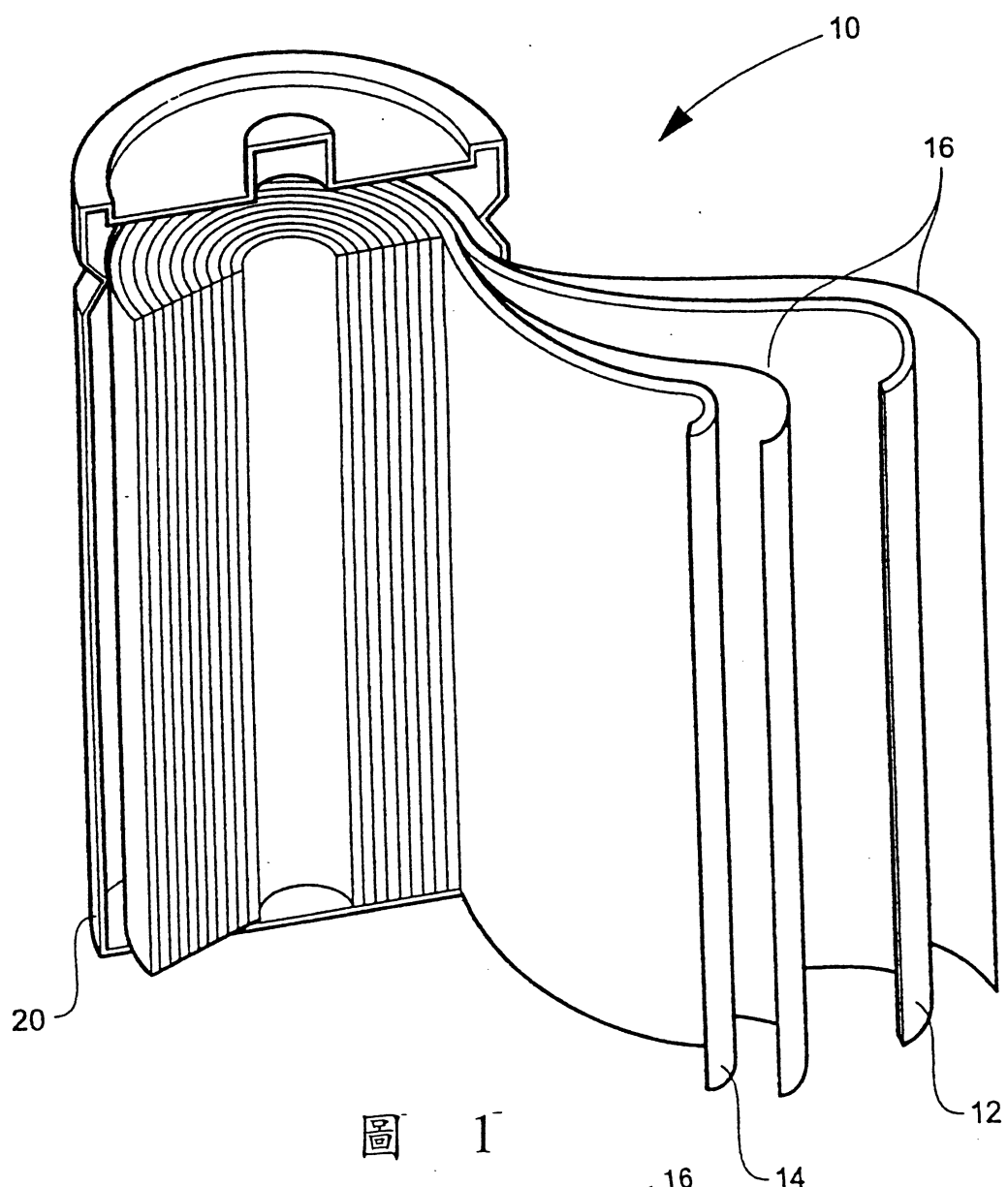


圖 1

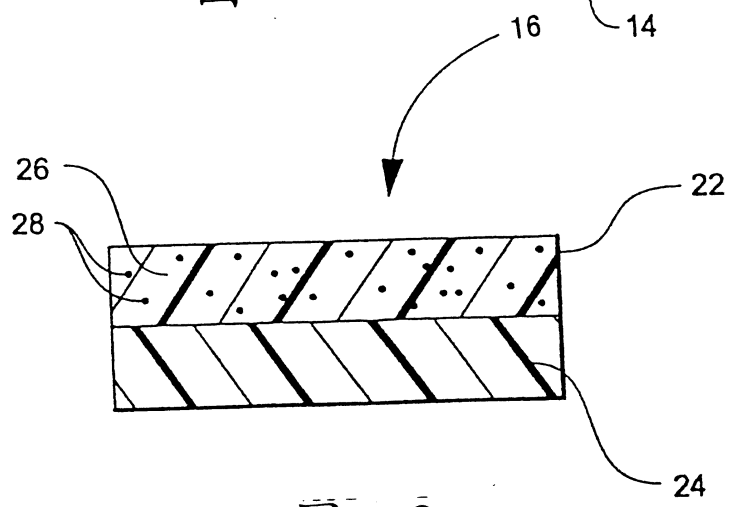


圖 2