

公告本

389001

申請日期	87 年 6 月 16 日
案 號	87109550
類 別	H01M 4/02, 10/40

A4
C4

389001

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	新穎之鋰電池
	英 文	Novel lithium batteries
二、發明 創作人	姓 名	(1) 路易斯·麥卡爾特 Merckaert, Louis
	國 籍	(1) 比利時
	住、居所	(1) 比利時布魯塞爾埃特畢克路一六六號 Avenue d'Itterbeek, 166, B-1070 Brussels, Belgium
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 首威公司 SOLVAY
	國 籍	(1) 比利時
	住、居所 (事務所)	(1) 比利時布魯塞爾B一〇五〇·普林斯亞伯特路 三十三號 33, Rue du Prince Albert, B-1050 Brussels, Belgium
	代 表 人 姓 名	(1) 保羅·安東尼 Anthoine, Paul

(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

英國

1997 年 6 月 23 日 97.13226

☒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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

本發明有關於一種電化學的鋰電池，其具有負極、正極以及介於其間之分隔元件，其中至少電極或分隔器之一者含有合成聚合物材料。

鋰電池為如下類型之電池：具有至少一個電化電池，其中，在放電循環時鋰離子由陽極移動至陰極（以及，若為充電式鋰電池，在充電循環時鋰離子由陰極移動至陽極）。這類電池可為單一或多個排列方式，各個包括負電極（陽極）、正電極（陰極）與介於陰極與陽極間之分隔元件。

有許多不同類型之鋰電池。第一代之鋰電池的陽極為鋰金屬，陽極包括可於放電時將鋰離子內插（intercalating）至結構中之化合物。此類鋰電池的例子見於 U. Von Sacken 等人，Solid State Ionics, 69(1994)284-290。

在第二代之鋰電池中，建議將陽極中之鋰金屬換成能夠將鋰內插之各種形式的碳，如，石墨，石油焦炭，所以其電極能夠可逆地將鋰離子內插至其結構中。此類鋰電池的例子見於 U. Von Sacken 等人，Solid State Ionics, 69 (1994) 284-290。

鋰電池另可具有各種不同結構之分隔元件（或「膜」）以及下述結構，此結構中含有電解質而在電池的放電循環（或是充電電池之充電循環）中令鋰離子經過該電解質而在電極間移動。此電解質可呈下列形式：液體（例如，鋰鹽，如 LiPF_6 ， LiBF_4 或 LiClO_4 ，於有機溶劑（如，環烯碳酸酯，二乙氧基乙烷或二甲基甲醯胺）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(2)

中所成溶液，凝膠（例如，P V d F 與碳酸酯，如，碳酸乙二酯，丙二酯與二甲酯）或是固體（例如，聚偏二氟乙烯（P V d F）與碳酸酯，如，碳酸乙二酯，丙二酯與二甲酯，以及特別設計之高離子導性的玻璃狀物質）。

此類鋰電池的例子見於 U S 5 5 8 7 2 5 3 與 5 5 8 0 6 8 2。

其他被提出之鋰電池為其陰極亦包括能夠內插鋰離子之物質，所以，陰極與陽極均包括內插物質。

亦發現，為了多種目的，在鋰電池的電極及／或分隔元件之結構與疊層中使用聚合材料（例如，作為結合劑）。此聚合材料的例子為聚偏二氟乙烯（P V d F）均聚物與共聚物樹脂，如，聚（偏二氟乙烯－氯三氟乙烯），聚（偏二氟乙烯－四氟乙烯），聚（偏二氟乙烯－六氟丙烯）（P V d F : H F P）與聚（偏二氟乙烯－三氟乙烯）。特佳者為含 8 % H F P 之 P V d F : H F P 共聚物，市售者有 S O L E F ® 2 0 8 1 0；與含約 8 % 至 2 0 % C T F E 之 S O L E F ® 3 X X X X 系列聚（偏二氟乙烯－氯三氟乙烯）（P V d F : C T F E）共聚物，二者均為 S O L V A Y（Belgium）之產品。使用此類聚合材料之鋰電池的例子見於 U S 5 5 7 1 6 3 4。

鋰電池在使用時會有一個顯著的問題，即內部短路與過充電，而引起不可收拾的放熱反應。這些短路或過充電可能是電池本身的設計所引起（例如，鋰樹枝狀結晶形成的結果）或是外部因素的結果，例如，不當使用或意外。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (3)

不可收拾的放熱反應之真正起因並不清楚，而且特別危險，因為其有時可能造成，例如，嚴重爆炸。

消除及／或控制此等不可收拾之反應的對策主要是改變／置換所用電解質（參考，例如，U S 4 8 3 0 9 3 9 與 E P 申請案號 0 7 6 6 3 2 9 案）。

雖然 P V d F 不被認為是造成短路及／或過充電的因素，但認為不可收拾的放熱反應會使得 P V d F 均聚物及／或共聚物去氫氟化，因而釋出酸，如 H F 及／或 H C l，其已知會自催化 P V d F 均聚物及／或共聚物之降解。我們相信這會使得上述現象更加嚴重。

所以有人建議將所用 P V d F 均聚物及／或共聚物換成其他聚合物，如，聚環氧乙烷（P E O），聚丙烯腈（P A N）與聚四氟乙烯（P T F E）。不幸地，這些其他聚合物並未得出有利的性質，例如，在寬廣溫度範圍中之離子導電性以及形成凝膠（這些是 P V d F 均聚物及／或共聚物所擁有的優點）。

因此仍有需要解決不可收拾放熱反應之其他方法，並可將 P V d F 均聚物及／或共聚物併入鋰電池之電極及／或分隔元件至少一者之中，使不可收拾的放熱反應消除或是強度降低。

本發明主要目的在於提出鋰電池之陽極、陰極及／或分隔元件，其中併有 P V d F 均聚物及／或共聚物，所以消除了或降低不可收拾放熱反應之程度。

本發明另一主要目的在於提出一種鋰電池，其中

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(4)

P V d F 均聚物及／或共聚物被併入電極及／或分隔元件之至少一者中，因而消除或降低不可收拾放熱反應之程度。

本發明另一目的在於確認 P V d F 均聚物及／或共聚物在鋰電池之短路／過充電引起之不可收拾放熱反應中所扮演的角色，進而消除及／或減輕該因素。

本發明另一目的在於提出消除及／或降低不可收拾放熱反應之危險度的方法，前述反應會發生於特定類型之鋰電池中，即，其陽極、陰極及／或分隔元件中至少一者併有 P V d F 均聚物及／或共聚物。

依本發明之教導，揭示一種鋰電池，其陽極、陰極及／或分隔元件至少一者含有聚偏二氟乙烯（P V d F）均聚物及／或共聚物，且其陽極、陰極及／或分隔元件至少一者含有碳酸鈣（ CaCO_3 ）。此設計中，碳酸鈣（ CaCO_3 ）可作為酸清除劑（例如，清除 HF 及／或 HCl ），因而降低或消除可用的自由酸（HF 及／或 HCl ）〔其會助長不可收拾放熱反應發生及／或使之增強〕。

在較佳具體例中，碳酸鈣被併入至少該鋰電池之陽極中。

另一較佳具體例中碳係呈石墨形式。

另一較佳具體例中，該碳酸鈣之平均粒徑至少為約 $0.10\ \mu\text{m}$ 。

另一較佳具體例中，碳酸鈣之平均粒徑至少為約

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(5)

0 . 1 8 μ m .

另一較佳具體例中，碳酸鈣之平均粒徑至少為約

0 . 2 μ m .

另一較佳具體例中，碳酸鈣之平均粒徑至少為約

0 . 3 6 μ m .

本發明另一方面揭示用於鋰電池之陽極，其中含有聚偏二氟乙烯 (P V d F) 均聚物及 / 或共聚物，且該陽極中另含有碳酸鈣 (C a C O ₃) 。依此設計，碳酸鈣 (C a C O ₃) 可作為酸清除劑 (例如清除 H F 及 / 或 H C l) ，因而降低或消除可用的自由酸 (H F 及 / 或 H C l) [其會助長不可收拾放熱反應發生及 / 或使之增強] 。

另一較佳具體例中，碳係呈石墨形式。

另一較佳具體例中，碳酸鈣 (C a C O ₃) 為市售商標為 S O C A L [®] 之碳酸鈣。

另一較佳具體例中，碳酸鈣之平均粒徑至少為約

0 . 1 0 μ m .

另一較佳具體例中，碳酸鈣之平均粒徑至少為約

0 . 1 8 μ m .

另一較佳具體例中，碳酸鈣之平均粒徑至少為約

0 . 2 μ m .

另一較佳具體例中，碳酸鈣之平均粒徑至少為約

0 . 3 6 μ m .

依本發明教導，本發明另一方面揭示用於鋰電池之陰極，其中含有聚偏二氟乙烯 (P V d F) 均聚物及 / 或共

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明(6)

聚物，且該陽極中另含有碳酸鈣 (CaCO_3)。依此設計，碳酸鈣 (CaCO_3) 可作為酸清除劑 (例如清除 HF 及 / 或 HCl)，因而降低或消除可用的自由酸 (HF 及 / 或 HCl) [其會助長不可收拾放熱反應發生及 / 或使之增強]。

另一較佳具體例中，碳酸鈣 (CaCO_3) 為市售商標為 S O C A L[®] 之碳酸鈣。

另一較佳具體例中，碳酸鈣之平均粒徑至少為約 $0.10 \mu\text{m}$ 。

另一較佳具體例中，碳酸鈣之平均粒徑至少為約 $0.18 \mu\text{m}$ 。

另一較佳具體例中，碳酸鈣之平均粒徑至少為約 $0.2 \mu\text{m}$ 。

另一較佳具體例中，碳酸鈣之平均粒徑至少為約 $0.36 \mu\text{m}$ 。

較好此陰極亦含有碳。

另一較佳具體例中，碳係呈石墨形式。

本發明另一方面揭示消除及 / 或降低不可收拾放熱反應之危險程度的方法，該危險會發生在下述類型之鋰電池中：該電池之陰極、陽極及 / 或分隔元件中至少一者併有 P V d F 均聚物及 / 或共聚物。此方法的特徵在於將碳酸鈣併入鋰電池之陰極、陽極及 / 或分隔元件中至少一者之中。

此方法另一較佳具體例在於碳酸鈣為 S O C A L[®]。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

此方法另一較佳具體例為碳酸鈣之平均粒徑至少為約 $0.10 \mu m$ 。

在本發明中，吾人相信鋰電池在不當使用或意外時產生的不可收拾放熱反應可能與酸（如 HF 及／或 HCl）自催化 PVdF 均聚物及／或共聚物之去氫氟化有關。有鑑於此，使用碳酸鈣（ $CaCO_3$ ）〔併入電池之陽極及／或陰極及／或分隔元件〕，其作為酸清除劑，可以降低或消除可用的自由酸（如 HF 與 HCl），該自由酸可使不可收拾之放熱反應發生或是使其增強。此外，於陽極及／或陰極及／或分隔元件中加入 $CaCO_3$ 並不會影響鋰電池之電化性質。

本發明另有關吾人另外之意外發現：平均粒徑為至少約 $0.10 \mu m$ 的 $CaCO_3$ （較好為至少約 $0.18 \mu m$ ），相較於少於約 $0.10 \mu m$ 者，具有顯著較強之「酸清除劑」功效，更特別地，「HF 清除劑」功效。

此一發現相當出人意料之外，因為通常會認為 $CaCO_3$ 之酸（如 HF 及／或 HCl）清除力直接與總表面積（可用來與酸接觸而清除之）成正比，亦即，與酸起化學反應而化學鍵結之程度成正比。所以，一般會認為平均粒徑較小的 $CaCO_3$ ，因為總表面積較大，較有效地作為「酸清除劑」（相較於同用量但平均粒徑較大的 $CaCO_3$ 而言）。所以，發現到平均粒徑至少約 $0.18 \mu m$ 之 $CaCO_3$ 具有特別高之酸清除效率更是特別出人意料且值得注意。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

續

五、發明說明(8)

文中所用「平均粒徑」指依 Carman 與 Malherbe 公式算出之尺寸 (J. Appl. Chem., I, March 1951, 105-108) , 而起失係用 Blaine 的方法進行滲透測量而得出 (American Society for Testing and Materials (ASTM) norm C 204-81) 。

可用於本發明鋰電池與陽極中之 CaCO_3 包括，但不限於，商標為 SOCAL[®] (購自 SOLVAY) 與 Hydrocarb 95T (天然碳酸鈣) 者。

可用之 SOCAL[®] 的較佳類型包括，但不限於，
SOCAL[®] E 2 , SOCAL[®] N p ,
SOCAL[®] 90 A 、 SOCAL[®] 92 E ,
SOCAL[®] N 2 , SOCAL[®] N 2 R 與
SOCAL[®] 91 C V 。特佳者為 SOCAL[®] 91 C V 。

本發明鋰電池中所用，特別是陰極、陽極及／或分隔元件所用， CaCO_3 的量需足以提供各種效能，但也不能多到影響元件 (如電極及／或分隔元件) 中活性物質 (如，碳或石墨) 的含量。

所以，依本發明教導，本發明鋰電池與陽極中之 CaCO_3 用量可以低至佔電極 (即，陽極) 塗層總重之約 0 . 5 % (w / w) ，更好是至少約 1 % (w / w) ，最好是至少約 5 % (w / w) ，更佳的是至少約 7 % (w / w) ，而更佳的是至少約 8 % (w / w) ，亦更好的是至少約 10 % (w / w) 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

較好，其用量不超過電極（即，陽極）塗層總重之約 20%（w/w），更好是不超過 11%（w/w），最好是不超過 10%（w/w）。

本發明鋰電池的陰極亦可具有含鋰化過渡金屬氧化物，碳，聚偏二氟乙烯（PVdF）均聚物及／或共聚物樹脂與 CaCO_3 之塗層。

本發明陰極塗層中可用的鋰化過渡金屬氧化物包括 Li_xCoO_2 ， $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ， Li_xNiO_2 ， $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 與混合氧化物，如， $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ，其中 $a + b + c = 1$ 。可用於本發明陰極塗層之聚偏二氟乙烯（PVdF）均聚物及／或共聚物樹脂包括聚（偏二氟乙烯－六氟丙烯）（PVdF：HFP）共聚物，其含 8%（w/w）HFP，市售商標為 SOLEF® 20810；與含約 8%（w/w）至 20%（w/w）CTFE 之 SOLEF® 3XXX 系列聚（偏二氟乙烯－氯三氟乙烯）（PVdF：CTFE）共聚物，二者均為 SOLVAY（Belgium）之產品。本發明陰極中可用之特佳 PVdF 為市售 SOLVAY（Belgium）之 SOLEF® 1008 的 PVdF 均聚物。

可依本發明將 CaCO_3 併入之陰極的例子係如 EP 申請號 0492586 與 JP 申請號 63/121262 與 04/095363 以及 EP 申請號 0205856。

本發明鋰電池中最佳適用之陰極係如下述者：包括位

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

續

五、發明說明(10)

於鋁箔上之含 60 - 94 % (w / w) 鋰化過渡金屬氧化物，約 3 - 10 % (w / w) 碳（石墨及及 / 或碳黑），約 3 - 10 % (w / w) P V d F 均聚物及 / 或共聚物與約 0.5 - 20 % (w / w) C a C O₃ 的塗層，如上文所說明者。

本發明鋰電池之陰極可視所需地含有其他元件與成份，如添加劑、安定劑等。本發明鋰電池之陰極可具有含碳（特別是石墨），聚偏二氟乙烯（P V d F）均聚物及 / 或共聚物樹脂與 C a C O₃ 之塗層。

本發明陽極塗層中較佳之碳為石墨，可用於本發明陽極塗層中之聚偏二氟乙烯（P V d F）均聚物及 / 或共聚物樹脂包括 P V d F 均聚物與共聚物。此 P V d F 共聚物的例子有：聚（偏二氟乙烯 - 六氟丙烯）（P V d F : H F P）共聚物，其含 8 % (w / w) H F P，市售商標為 S O L E F[®] 20810；與含約 8 % (w / w) 至 20 % (w / w) C T F E 之 S O L E F[®] 3 X X X 系列聚（偏二氟乙烯 - 氯三氟乙烯）（P V d F : C T F E）共聚物，二者均為 S O L V A Y（Belgium）之產品。本發明陽極中可用之特佳 P V d F 為市售 S O L V A Y（Belgium）之 S O L E F[®] 1008 的 P V d F 均聚物。

可依本發明將 C a C O₃ 併入之陽極的例子係如 E P 申請號 0492586 與 J P 申請號 63 / 121262 與 04 / 095363 以及 E P 申請號 0205856。

本發明鋰電池中最佳適用之陽極係如下述者：包括位

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

續

五、發明說明(11)

於銅箔上之含 60 - 99 % (w / w) 碳 (石墨及及 / 或碳黑) , 約 1 - 20 % (w / w) P V d F 均聚物及 / 或共聚物與約 0 . 5 - 20 % (w / w) C a C O₃ 的塗層 , 如上文所說明者。

若需要 , 本發明鋰電池之陽極塗層可含有其他元件與成份 , 例如 , 添加劑、安定劑、硬化劑等。此其他元件與成份的例子為丁二酸鈹、氫氧化鋁、氫氧化鈣與氫氧化銻。

此添加劑的用量可低至佔塗層中 P V d F 均聚物 / 共聚物含量之 0 % (w / w) , 高至約 5 % (w / w) , 即 , 電極塗層總量之 0 . 05 至 1 % (w / w) 。

本發明鋰電池之電解質可為任何適宜之固體、凝膠或液體者 , 例子有 P V d F 均聚物及 / 或共聚物與碳酸酯 , 例如 , 伸乙基、伸丙基與二甲基碳酸酯 , 以及具有高離子導電性之特殊設計之玻璃狀物質。本發明鋰電池可用之凝膠電解質的例子有 P V d F 均聚物及 / 或共聚物與碳酸酯 , 如 , 伸乙基、伸丙基、二甲基與二乙基碳酸酯。可用於本發明鋰電池之液體電解質的例子有 L i P F₆ , L i B F₄ , L i C l O₄ , 且其混有伸乙基、伸丙基、二甲基與二乙基碳酸酯。

本發明鋰電池電極 (陰極與陽極) 之比面積容量可為 0 . 5 m A h / c m² (電極塗層厚 0 . 025 m m 在乾燥與壓延後算出) 至 10 m A h / c m² (電極塗層厚 0 . 5 m m 在乾燥與壓延後算出) 。較佳比面積容量為約

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明 (12)

3 m A h / c m² (電極塗層厚 0.15 m m 在乾燥與壓延後算出) 至 6 m A h / c m² (電極塗層厚 0.3 m m 在乾燥與壓延後算出)。

本發明鋰離子電池可如熟習此技藝人士公知之習用方式加以建構。例如，將薄的活性材料塗覆在平坦之更薄的金屬箔及／或網上。使用聚合物結合劑將碳或石墨陽極塗在銅箔及／或網上，並將鋰過渡金屬氧化物陰極塗在鋁上。然後將這些電極堆疊在一起或捲成圓形或橢圓形之果凍捲 (jelly roll) (使用微孔聚合物分隔元件)。該堆疊或捲繞之果凍捲電極接著被放入金屬容器中，加入電解質，賦予其形成循環 (formation cycle)。剛製成時電池為放電狀態，所有的鋰離子均在陰極。

本文揭示之鋰電池適用於多種目的，包括，但不限於，電動車之電池。

上文已說明本發明鋰電池、陽極、陰極與分隔元件，以及彼之製法，下述實例則僅用於例示而非，也不應，用來作為限制。

實例 1

負極 (陽極) 之結構

製成 14 個如下述之負極 (陽極)：

將 98.8 g N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP) 各置入不銹鋼燒杯中並維持在氬氣流中。於各 NMP 試樣中加入 4.39 g 表 1 所示特定 CaCO₃，並溫和攪拌。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(13)

表 1

試樣	CaCO ₃ 之種類	平均粒徑(滲透法)(μ m)	標準規則	BET 表面積(m ² /g)	自由流動密度(g/l)	塗覆量(g/kg)	晶形
1	SOCAL 91CV	0.36	0.30-0.45	7	275	--	1
2	SOCAL N2R	0.35	0.32-0.38	6	310	--	1
3	SOCAL N2	0.3	0.2-0.5	6	250	--	1
4	SOCAL 92E	0.29	0.18-0.34	7	170	--	1
5	SOCAL 90A	0.24	0.16-0.30	11	143	--	2
6	SOCAL Np	0.20	0.1-0.3	9	210	--	3
7	SOCAL E2	0.18	0.1-0.3	10	300	--	3
8	SOCAL 31	0.07	0.055-0.1	20	210	--	3
9	SOCAL 311	0.07	0.05-0.09	19	290	19	3
10	SOCAL 312N	0.07	0.05-0.09	19	286	28	3
11	SOCAL 313	0.07	0.05-0.09	19	(310)	38	3
12	SOCAL 322	0.05	0.04-0.07	26	282	28	3
13	SOCAL U3	0.02	0.015-0.025	70	170	--	3
14	Hydrocarb 95T 天然	0.85	0.2-2	± 2	± 400	--	天然

晶形：1 = 方解石三角偏三角面體

2 = 文石斜方體

3 = 方解石三角斜方體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

然後令各試樣經超音波(Braun Labsonic 2000B,高段)處理 2 分鐘而形成分散液,將其置於真空(1 mm Hg)中 1 小時。然後再次以超音波(Braun Labsonic 2000B,高段)處理 2 分鐘。

各試樣於 1 0 0 0 R P M 攪拌中各添加 7 . 6 5 g P V d F,攪拌至完全溶解(溶液變澄清,約花 1 0 - 2 0 分鐘)。

緩慢地將 4 3 . 3 g 石墨狀碳各加入攪拌(1 0 0 0 R P M)中的試樣,令攪拌速率提高至 4 0 0 0 R P M 歷時 1 分鐘,並將攪拌盤升高降低數次以確保混合物之均勻性。

然後依序將裝有各試樣(漿狀)之不銹鋼燒杯置於真空中去氣,但注意勿使產物濺出。試樣於最大真空度(5 - 1 0 m m H g)下歷 1 0 分鐘而完成去氣。

取 1 4 張銅箔(2 0 0 × 6 0 m m)同時浸入 C F C - 1 1 3 浴中 3 0 分鐘而去除油脂,然後與紙間隔他們後置入氣密罐中。

各箔片標示後稱重(精稱至約 0 . 1 m g 範圍)。然後置於剛性有孔金屬板上而攤平(下方施以真空)。

1 4 張箔片各以一個漿狀試樣塗覆上約 3 0 0 μ m 之厚度,然後各置於不銹鋼架(已包覆有聚四氟乙烯)後放入 1 5 0 °C 烘箱中 3 0 分鐘。

乾燥後令各電極冷卻至室溫。接著測量塗覆層之厚度與電極重量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明(15)

然後令電極一個一個地通過 BRABENDER 實驗用壓延機。壓延機滾輥之間距調成使第一次通過之厚度降低比為 10%。若需要再次壓延，直至厚度不再變化（指厚度約為所得濕漿狀物之 55%）。

如此製成 14 個含不同類型 CaCO_3 之電極。

實例 2

正極（陰極）之結構

如下述製備正極（陰極）：

稱取 67.5 g 已用分子篩乾燥之 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP），置入不銹鋼燒杯中，然後於溫和攪拌中將 2.5 g 碳酸鈣（如 S O C A L[®] 91 CV）加入 NMP 中。

所得混合物經超音波（Braun Labsonic 2000B, 高段）處理 2 分鐘而形成分散液，將其置於真空（1 mm Hg）中 1 小時。然後再次以超音波（Braun Labsonic 2000B，高段）處理 2 分鐘。

各試樣於 1000 RPM 攪拌中各添加 4.95 g PVdF，攪拌至完全溶解（溶液變澄清，約花 5-10 分鐘）。

依序將 3.3 g 碳黑，3.3 g 石墨加入攪拌（1000 RPM）中的試樣。接著加入 70.95 g LiNiO_2 （先於 150℃ 真空烘箱中乾燥），令攪拌速率提高至 4000 RPM 歷時 1 分鐘，並將攪拌盤升高降

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

續

五、發明說明 (16)

低數次以確保混合物之均勻性。

然後燒杯及內容物置於真空中使試樣（漿狀）去氣，但注意勿使產物濺出。漿狀試樣於最大真空度（5 - 10 mm Hg）下歷10分鐘而完成去氣。

取將鋁箔（200 × 60 mm）浸入CFC-113浴中30分鐘而去除油脂，精稱至約0.1 mg範圍）。然後置於剛性多孔有孔金屬板上而攤平（下方施以真空）。此箔片以手術刀塗覆上約300 μm之厚度之漿狀試樣，然後置於不銹鋼架（已包覆有聚四氟乙烯）後放入150℃烘箱中30分鐘。

乾燥後令此陰極冷卻至室溫。接著測量塗覆層之厚度與陰極重量。

然後令此陰極通過BRABENDER實驗用壓延機。壓延機滾輥之間距調成使第一次通過之厚度降低比為10%。若需要再次壓延，直至厚度不再變化（指塗層厚度約為施加在鋁箔上濕漿狀物之55%）。

如此製成含不同類型CaCO₃之陰極。

實施例 3

測量各種CaCO₃作為酸清除劑之效率

使用實例1所得電極，移除其中之金屬支撐物，將各電極之剩餘部份稱重後放入各皿（boat）中，皿中含有欲置入酸（HF）中的材料。然後將各皿置入與容器同材質之管中，接著各管分別放入管狀烘箱，於500℃恆溫下

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

續

五、發明說明(17)

加熱 30 分鐘，其間令已預熱之氮氣流通過各管子而帶出因熱釋出而未被 CaCO_3 捕獲之酸 (HF)。被氣流帶出之酸 (HF) 用已知體積之乙酸／乙酸鈉緩衝溶液 (pH 約為 5 至 6) 來吸收。

緩衝溶液吸收的酸 (HF) 直接用電位法測定，即，用 F^- 離子特異電極 (指示電極) 與參考電極測量。連續記錄指示電極與參考電極的電位差，然後與預先作好的參考曲線相比。如此相比，便可得知任一時間點之氟含量，即，酸 (HF) 的量。

如下計算「清除的酸」與「酸清除效率」：

— 在沒有加 CaCO_3 的參考實驗中，測得有 31.9 g 酸 (HF) / kg 塗層的釋出。

— 含有 CaCO_3 (79.2 g / kg 塗層) 之試樣中，可由 P V d F 去氫氟化之酸 (HF) 的最大量計算為 29.4 g / kg 塗層 (因為 CaCO_3 之「稀釋」效應)。

— 理論上可被 79.2 g CaCO_3 中和之酸 (HF) 的最大量為 31.7 g。

— 上述實驗中，由氮氣沖提出的酸 (HF) 量為 x g 酸 (HF) / kg 塗層，則

$$\text{清除的酸} = 29.4 - x \quad \text{g / kg 塗層}$$

$$\text{酸清除效率} = \frac{29.4 - x}{31.7} \cdot 100\%$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (18)

[應注意到，因為使用略微過量之 CaCO_3 （相較於參考實驗中釋出的 HF ），所以本案定義之酸清除率的最大可能值為 92.7% （在 $x = 0$ 時）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

續

五、發明說明 (19)

表 2

試 樣	試 樣 之 CaCO_3	平 均 粒 徑 (滲 透 法) (μm)	清 除 的 酸 (g /kg 電 極 塗 層)	酸 清 除 效 率 (%)
1	SOCAL91CV	0.36	21.0	66
2	SOCAL N2R	0.35	21.2	67
3	SOCAL N2	0.3	19.9	63
4	SOCAL 92E	0.29	21.2	67
5	SOCAL 90A	0.24	20.8	66
6	SOCAL Np	0.20	19.7	62
7	SOCAL E2	0.18	18.7	59
8	SOCAL 31	0.07	15.4	49
9	SOCAL 311	0.07	14.6	46
1 0	SOCAL 312N	0.07	13.6	43
1 1	SOCAL 313	0.07	14.0	44
1 2	SOCAL 322	0.05	13.6	43
1 3	SOCAL U3	0.02	9.0	28
1 4	Hydrocarb 95T 天 然	0.85	17.7	56

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(20)

顯然，在不背離本發明基本精神下可有許多改良。所以，在本發明所附申請專利範圍內，熟習此技藝人士可進行未被具體例示之本發明。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

續

四、中文發明摘要(發明之名稱：

新穎之鋰電池

稱為鋰電池之電化電池中，其陽極、陰極及／或分隔元件至少一者含有 P V d F 均聚物及／或共聚物，且該電池中亦併有碳酸鈣，更特別的是併入其陽極、陰極及／或分隔元件至少一者中。此碳酸鈣可減少或消除可用的自由酸（其會使電池中放熱反應不可收拾地發生及／或增強）。此碳酸鈣較好具有至少約 $0.10\ \mu\text{m}$ 之平均粒徑。

英文發明摘要(發明之名稱：

Novel Lithium Batteries

Electrochemical cells known as lithium batteries wherein at least one of the anodes, cathodes and/or separator elements thereof contains PVdF homopolymers and/or copolymers and in which calcium carbonate is also incorporated in said battery and, more particularly, in at least one of the anode, cathode and/or separator element thereof. The incorporation of such calcium carbonate acts to reduce or eliminate free acid available which may contribute to the occurrence and/or intensity of runaway exothermic reactions in said battery. Calcium carbonates having a mean particle size of at least about $0.10\ \mu\text{m}$ are preferred

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種如下類型之鋰電池，其陽極、陰極及／或分隔元件至少一者含有聚偏二氟乙烯均聚物及／或共聚物，此電池的特徵為該陽極、陰極及／或分隔元件至少一者另包含碳酸鈣，其中該碳酸鈣作為酸清除劑而減少或清除可用的自由酸（其會使電池中不可收拾放熱反應發生及／或增強）。

2. 如申請專利範圍第1項之鋰電池，其中碳酸鈣係包含於陽極與陰極中至少一者。

3. 如申請專利範圍第1項之鋰電池，其中碳酸鈣係包含於陽極與分隔元件中至少一者。

4. 如申請專利範圍第1項之鋰電池，其中碳酸鈣係包含於陰極與分隔元件中至少一者。

5. 如申請專利範圍第1項之鋰電池，其中碳酸鈣係包含於陽極、陰極與分隔元件中至少一者。

6. 如申請專利範圍第1項之鋰電池，其中之碳酸鈣為SOCAL®。

7. 如申請專利範圍第1項之鋰電池，其中之碳酸鈣的平均粒徑至少約 $0.10\mu\text{m}$ 。

8. 如申請專利範圍第1項之鋰電池，其中之碳酸鈣的平均粒徑至少約 $0.18\mu\text{m}$ 。

9. 如申請專利範圍第1項之鋰電池，其中之碳酸鈣的平均粒徑至少約 $0.20\mu\text{m}$ 。

10. 如申請專利範圍第1項之鋰電池，其中之碳酸鈣的平均粒徑至少約 $0.36\mu\text{m}$ 。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

六、申請專利範圍

鈣的平均粒徑至少約 $0.10 \mu m$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線