



(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 201214849 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100130411

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 24 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/40 (2006.01)*

H01M4/58 (2010.01)

(30)優先權：2010/08/24 美國

61/376,559

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

錫安能量公司(美國) SION POWER CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：克莉絲多羅 安娜 CRISTADORO, ANNA (IT)；莫華德 海穆特 MOHWALD, HELMUT (DE)；哈普特 英格 HAUPT, INGRID (DE)；皮契爾夏卡 瑞門 PIETRUSCHKA, RAIMUND (DE)；史奇米 魯迪格 SCHMIDT, RUDIGER (DE)；米克海力克 尤利 V MIKHAYLIK, YURIY V. (UA)；科瓦廖夫 伊戈爾 KOVALEV, IGOR (RU)；愛芬多 強 AFFINITO, JOHN (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：0 共 60 頁

(54)名稱

用於電化學電池之電解質材料

ELECTROLYTE MATERIALS FOR USE IN ELECTROCHEMICAL CELLS

(57)摘要

本發明係關於一種電化學電池，其包含：包含鋰作為活性陽極物質之陽極；包含活性陰極物質之陰極；及包含位於該陽極與該陰極之間的非流體材料及由該非流體材料吸收之輔助材料的電解質，該非流體材料有表面與該陽極表面接觸；其中該非流體材料與所吸收之輔助材料組合的屈服強度大於鋰金屬之屈服強度。



(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 201214849 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100130411

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 24 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/40 (2006.01)*

H01M4/58 (2010.01)

(30)優先權：2010/08/24 美國

61/376,559

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

錫安能量公司(美國) SION POWER CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：克莉絲多羅 安娜 CRISTADORO, ANNA (IT)；莫華德 海穆特 MOHWALD, HELMUT (DE)；哈普特 英格 HAUPT, INGRID (DE)；皮契爾夏卡 瑞門 PIETRUSCHKA, RAIMUND (DE)；史奇米 魯迪格 SCHMIDT, RUDIGER (DE)；米克海力克 尤利 V MIKHAYLIK, YURIY V. (UA)；科瓦廖夫 伊戈爾 KOVALEV, IGOR (RU)；愛芬多 強 AFFINITO, JOHN (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：0 共 60 頁

(54)名稱

用於電化學電池之電解質材料

ELECTROLYTE MATERIALS FOR USE IN ELECTROCHEMICAL CELLS

(57)摘要

本發明係關於一種電化學電池，其包含：包含鋰作為活性陽極物質之陽極；包含活性陰極物質之陰極；及包含位於該陽極與該陰極之間的非流體材料及由該非流體材料吸收之輔助材料的電解質，該非流體材料有表面與該陽極表面接觸；其中該非流體材料與所吸收之輔助材料組合的屈服強度大於鋰金屬之屈服強度。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

一般性描述用於電化學電池之電解質材料、包含該等材料之電化學電池及製造該等材料及電池之方法。在一些實施例中，本文所述之材料、製程及用途係關於包含硫及鋰之電化學電池，諸如鋰硫電池。

本申請案根據35 U.S.C. §119(e)主張2010年8月24日申請之題為「Electrolyte Materials for Use in Electrochemical Cells」的美國臨時專利申請案第61/376,559號之優先權，其出於所有目的以全文引用的方式併入本文中。

【先前技術】

含有鋰化合物之電池及含有該等電池之電池組為現代化儲能裝置。其在電容量及使用壽命方面超過習知二次電池組，且常常可避免使用毒性材料(諸如鉛)。然而，與習知基於鉛之二次電池組相對比，多種技術問題尚未解決。

基於以鋰化金屬氧化物(諸如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 及 LiFePO_4)為主之陰極的二次電池組已被廣泛接受，參見例如EP 1 296 391 A1及US 6,962,666及其中所引用之專利文獻。雖然其中提及之電池組顯示有利的特徵，但其電容量有限。為此，已進行諸多嘗試來改良電極材料。尤其有希望的為所謂鋰硫電池組。在該等電池組中，鋰將被氧化且轉化為硫化鋰，諸如 $\text{Li}_2\text{S}_{8-a}$ ， a 為0至7範圍內之數值。在再充電期間，鋰及硫將再生。該等二次電池具有電容量大的優點。

鋰硫電池組之特定問題為熱失控(thermal runaway)，其可在例如 150°C 至 230°C 之高溫下觀察到，且會導致電池組完全破壞。已提出多種方法來防止該熱失控，諸如用聚合物塗佈電極。然而，彼等方法通常導致電容量急劇減小。電容量損失尤其歸因於在再充電期間形成鋰枝晶(Lithium dendrite)、由於形成可溶性硫化鋰(諸如 Li_2S_3 、 Li_2S_4 或 Li_2S_6)而損失硫、聚硫化物穿梭(polysulfide shuttle)、充電或放電期間體積變化等。

在 WO 2008/070059 中，揭示多種材料用於塗佈鋰硫電池組之電極。然而，並未令人滿意地解決熱失控問題。

【發明內容】

提供用於電化學電池之電解質材料、包含該等材料之電化學電池，及製造該等材料及電池之方法。在一些情況下，本發明之標的涉及相關產物、特定問題之替代解決方案及/或一或多種系統及/或製品的複數種不同用途。

在一態樣中，提供一種電化學電池(例如鋰電池組)。在一些實施例中，電化學電池(例如鋰電池組)包含：包含鋰作為陽極活性物質之陽極；包含陰極活性物質之陰極，其可由陰極集電器支撐；及包含位於該陽極與該陰極之間的非流體材料及由該非流體材料吸收之輔助材料的電解質，該非流體材料有表面與該陽極表面接觸。在一些實施例中，該非流體材料與所吸收之輔助材料組合之屈服強度大於鋰金屬屈服強度。

在一些實施例中，電化學電池包含：包含鋰作為陽極活

性物質之陽極；包含陰極活性物質之陰極；及包含非流體材料之電解質，其中當該電化學電池經組態以供使用時，該電解質之屈服強度大於鋰金屬屈服強度。

在一些實施例中，該電化學電池包含：

(A)含有硫之電極，

(B)含有鋰或鋰合金之電極，

(C)至少一種選自聚醚磺之有機(共)聚合物，該聚醚磺處於凝膠態，

(D)至少一種有機溶劑，及

(E)至少一種鋰鹽。

在一些實施例中，電化學電池包含：包含鋰作為陽極活性物質之陽極；包含陰極活性物質之陰極；及包含非流體材料之電解質，其中在該電解質經組態時，該電化學電池可在高達約130°C之溫度下循環而不發生熱失控。

在一些實施例中，描述一種製造電化學電池之製程。製造電化學電池之製程可包含以下步驟：提供鋰或鋰合金，其可沈積於基板上；將至少一種聚醚磺於有機溶劑中之溶液沈積於該鋰或鋰合金上；調節聚醚磺之殘餘溶劑含量至0.01重量%至25重量%之範圍；及用至少一種鋰鹽於至少一種有機溶劑中之溶液處理該沈積之聚醚磺。

此外，在另一態樣中，本發明係關於一種製造電極之方法。此外，在另一態樣中，本發明係關於一種使用本發明之電池組的製程。

經由以下對本發明多種非限制性實施例之詳細描述，本發明之其他優點及新穎特徵將變得顯而易見。在本說明書及以引用的方式併入之文獻包括矛盾及/或不一致的揭示內容之情況下，以本說明書為準。若以引用的方式併入的兩篇或兩篇以上文獻包括相互矛盾及/或不一致的揭示內容，則應以生效日期較近的文獻為準。

【實施方式】

本發明之非限制性實施例將經由實例來描述。

一般性描述用於電化學電池之電解質材料、包含該等材料之電化學電池，及製造該等材料及電池之方法。在一些實施例中，本文所述之材料、製程及用途係關於包含硫及鋰之電化學電池，諸如鋰硫電池組。電解質可包含聚合材料且在一些情況下，包含所吸收之輔助材料。舉例而言，電解質材料能夠形成凝膠，且輔助材料可包含電解質溶劑。在一些情況下，電解質材料可包含至少一種選自聚醚砜、聚乙烯醇(PVOH)及分支鏈聚醯亞胺(HPI)之有機(共)聚合物。在一些實施例中，電解質中之非流體材料在經組態以供使用時，單獨或與視情況選用之所吸收之輔助材料組合之屈服強度可大於鋰金屬屈服強度。

本發明之一個目標為提供一種減輕熱失控同時維持電池電容量之電化學電池。本發明者已發現，在本發明之情形下，此目標可藉由將本文所述之材料(例如聚合材料，諸如能夠形成凝膠之彼等聚合材料)併入電化學電池之電解

質中來達成。

在一些實施例中，本文所述之用於電解質之材料可經受住對電化學電池施加力而不損及系統效能。Scordilis-Kelley等人於2009年8月4日申請的題為「Application of Force in Electrochemical Cells」之美國專利公開案第2010/0035128號描述在電化學電池中為改良電極化學、形態及/或其他特徵而施加力，其可改良效能。在一態樣中，本發明涉及認可在電解質中使用特定材料可允許對電化學電池施加力而不損及電池的結構完整性。此外，本文所述之用於電解質之材料可經受住其所處之電化學電池的重複充電及放電，而不在電池內形成短路(例如由於電極材料之溶解及再鍍)。

本文所述之本發明之電化學電池配置及材料可用於一次電池組或二次電池組，該等電池組可充電及放電多次。在一些實施例中，本文所述之材料、系統及方法可與鋰電池組(例如鋰-硫電池組)結合使用。本發明之術語「電化學電池」包含一次及二次電化學電池。電化學電池包含至少兩個電極，陰極及陽極。陰極為正電極，陽極為負電極。根據本發明，陰極係指在放電期間發生還原的電極。陽極係指在放電期間發生氧化的電極。

本發明之電池組可含有不同或相同的電化學電池。

雖然本發明可用於多種電化學裝置中，一種此類裝置之實例包含陰極12及陽極14之電化學電池10。此外，該電化

學電池包含電解質16。電解質可包括一或多個組件與陰極及陽極電化學連通。雖然陽極、陰極及電解質可具有平面組態，但其他實施例可包括非平面組態(例如圓柱形、螺旋形等)，電化學電池10亦可包括外殼結構17。

在一些實施例中，陰極12及/或陽極14可包含至少一個活性表面。如本文中所用，術語「活性表面」用於描述與電解質實體接觸且可在此處發生電化學反應之電極表面。舉例而言，陰極12可包括陰極活性表面18及/或陽極14可包括陽極活性表面20。

當然，可改變組件定位，且應瞭解存在層定位改變的其他實施例。另外，非平面配置、材料比例不同於所示之配置及其他替代配置適用於本發明。當然，典型電化學電池亦應包括集電器、外部電路及其類似物。一般熟習此項技術者熟知許多配置可與如本文所述之一般示意配置一起使用。

陰極可包含多種陰極活性材料。如本文中所用，術語「陰極活性材料」及「陰極活性物質」均指與陰極相關聯的任何電化學活性物質。舉例而言，陰極可包含含有硫之材料，其中硫為陰極活性材料。在本發明之一實施例中，陰極12含有約20重量%至約90重量%之硫或約50重量%至80重量%之硫。在一些實施例中，陰極活性物質包含元素硫。

除陰極活性材料(例如硫)之外，陰極12可進一步含有黏

合劑。在一些實施例中，黏合劑可為聚合黏合劑，諸如聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯、聚四氟乙烯、四氟乙烯及六氟丙烯之共聚物、偏氟乙烯及六氟丙烯之共聚物或偏氟乙烯及四氟乙烯之共聚物。在本發明之一些實施例中，陰極12含有約1重量%至約20重量%之黏合劑、約1重量%至約10重量%之黏合劑或約1重量%至約5重量%之黏合劑。

出於本發明之目的，偏氟乙烯亦可稱為偏二氟乙烯，且聚偏氟乙烯亦可稱為聚偏二氟乙烯。

陰極可進一步包含導電性增強材料。在一些實施例中，陰極可含有呈導電形式之碳，諸如石墨、碳纖維、奈米碳管、碳黑及/或煙灰(例如燈煙灰或爐煙灰)。在本發明之一實施例中，陰極12含有約10重量%至約45重量%或約20重量%至約40重量%之導電性增強材料(例如呈其導電相之碳)。

再參看前述之實施例，電化學電池亦可包含陽極14。陽極可包含多種陽極活性材料。如本文中所用，術語「陽極活性材料」及「陽極活性物質」均指與陽極相關聯的任何電化學活性物質。舉例而言，陽極可包含含有鋰之材料，其中鋰為陽極活性物質。在一些實施例中，陽極活性物質包含鋰金屬。在一些實施例中，陽極活性物質包含鋰合金。

已知鋰在可充電電池組中之用途。可含有呈一層膜或視

情況由陶瓷材料分隔的若干層膜形式的鋰。合適陶瓷材料包括二氧化矽、氧化鋁或含鋰玻璃狀材料，諸如磷酸鋰、鋁酸鋰、矽酸鋰、氮氧化磷鋰、氧化鉬鋰、硫化鋁鋰、氧化鈦鋰、硫化矽鋰、硫化鉻鋰、硫化鋁鋰、硫化硼鋰及硫化磷鋰及前述兩者或兩者以上之組合。

適用於本文所述之實施例的鋰合金可包括鋰與鋁、鎂、矽及/或錫之合金。

再參看前述之實施例，電化學電池10亦可包括電解質16，其位於陰極12與陽極14之間。在一些實施例中，電解質可包括非流體材料位於陽極與陰極之間。如本文中所示，術語「流體」泛指在添加至容器中之過程中易於流動且順應容器之輪廓的物質。流體之實例包括液體及氣體。

在一些情況下，電解質亦可包括由非流體材料所吸收之輔助材料。以下情況下第一材料被稱為「吸收」於第二材料中：第一材料不自由流經第二材料而實際上滯留於第二材料內歷經其添加至該第二材料中之時程，亦即，其實質上由該第二材料滯留至少(且在許多實施例中，顯著較長)歷時與該第一材料完全添加/整合於該第二材料所消耗時間相等的時間。在此情形下，「滯留」意謂藉由包括氫鍵結、凡得瓦爾力相互作用(Van der Waals interaction)、離子鍵結及其類似作用之化學吸引持留於該第二材料內。

在一些實施例中，電解質內之非流體材料可具有電化學活性(亦即可促進陽極與陰極之間的離子交換)。在一些情

況下，電解質內之非流體材料不具有電化學活性，且電解質包括電化學活性輔助材料(例如電化學活性電解質流體)。在其他實施例中，電解質可包括電化學活性非流體材料及電化學活性輔助材料。

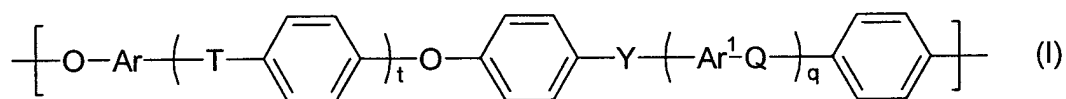
非流體材料可包含聚合物及/或共聚物，在一些情況下包含有機聚合物及/或共聚物。根據一些實施例，聚合物及共聚物係選自聚乙烯醇及其共聚物、聚醚砜及其共聚物及分支鏈聚醯亞胺及其共聚物。

在一些情況下，電解質可包括凝膠。如本文中所用，術語「凝膠」係指包含液體及黏合劑組分的三維網狀結構，其中該液體由該黏合劑夾帶且不被允許流經該黏合劑。當在液體施加於固體三維網狀結構後該液體夾帶於該固體網狀結構內時，可形成凝膠。在一些情況下，凝膠內之三維網狀結構可包含夾帶於聚合物(例如交聯聚合物)內之液體。一般熟習此項技術者應能夠藉由經由鄰苯二甲酸二丁酯 (DBP) 吸收測試量測例如凝膠之吸收保持能力 (absorption stiffness) 來測定凝膠與固體及流體之其他組合(例如多孔隔離物及液體溶劑)之間的差異。為進行此測試，稱重黏合劑材料之乾樣品。將所稱重的樣品於DBP中浸漬30分鐘。由吸收紙(例如可購自Kimberly-Clark之kimwipe)移除過量DBP且再稱重樣品。一般，在凝膠之黏合劑組分暴露於液體後，凝膠重量將增加，而多孔隔離物之重量不會實質上增加。在一些實施例中，凝膠之黏合劑

組分能夠吸收液體而實質上不存在大於約10微米或大於約1微米之孔。在一些情況下，凝膠之黏合劑組分可實質上無孔。

在本發明之情形下，聚醚砜定義為在其構成性重複單元中顯示SO₂基(磺基)及形成醚基之一部分的氧原子之聚合材料。聚醚砜可為脂族、環脂族或芳族聚醚砜。

在本發明之一實施例中，聚醚砜係選自可由下式描述之聚醚砜：



整數可具有以下含義：

t、q獨立地為0、1、2或3，

Q、T、Y：各獨立地為化學鍵或選自-O-、-S-、-SO₂-、S=O、C=O、-N=N-、-R¹C=CR²、-CR³R⁴-之基團，其中R¹及R²各獨立地為氫原子或C₁-C₁₂烷基，且R³及R⁴不同或相同且獨立地為氫原子或C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基或C₆-C₁₈芳基，其中R³及R⁴烷基、烷氧基或芳基可獨立地經氟及/或氯取代或其中R³及R⁴與連接其的碳原子組合形成視情況經一或多個C₁-C₆烷基取代之C₃-C₁₂環烷基，Q、T及Y中之至少一者不為-O-且Q、T及Y中之至少一者為-SO₂-，且

Ar、Ar¹：獨立地為視情況經C₁-C₁₂烷基、C₆-C₁₈芳基、C₁-C₁₂烷氧基或鹵素取代之C₆-C₁₈芳基。

Q、T及Y可因此各獨立地為化學鍵或上述原子或基團中之一者，在此情況下，「化學鍵」應理解為意指在此情況

下左側相鄰基團及右側相鄰基團經由化學鍵直接彼此連接。根據本發明，Q、T及Y之至少一者不為-O-且Q、T及Y之至少一者為-SO₂-。在一組實施例中，Q、T及Y各獨立地為-O-或-SO₂-。

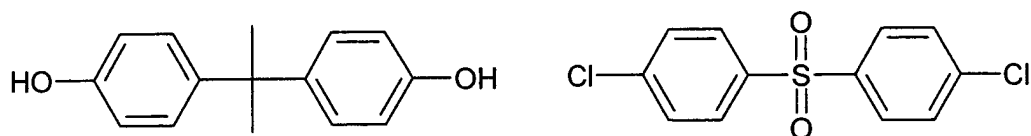
合適C₁-C₁₂烷基包含具有1至12個碳原子的直鏈及分支鏈飽和烷基。尤其可包括以下基團：C₁-C₆烷基，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、2-甲基戊基或3-甲基戊基及較長鏈基團，諸如非分支鏈庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基及其單分支鏈或多分支鏈類似物。

當Ar及/或Ar¹經C₁-C₁₂烷氧基取代時，上文定義的具有1至12個碳原子之烷基尤其適用作烷氧基中之烷基組分。合適環烷基尤其包含C₃-C₁₂環烷基，例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環丙基甲基、環丙基乙基、環丙基丙基、環丁基甲基、環丁基乙基、環戊基乙基、環戊基丙基、環戊基丁基、環戊基戊基、環戊基己基、環己基甲基、環己基二甲基、環己基三甲基。

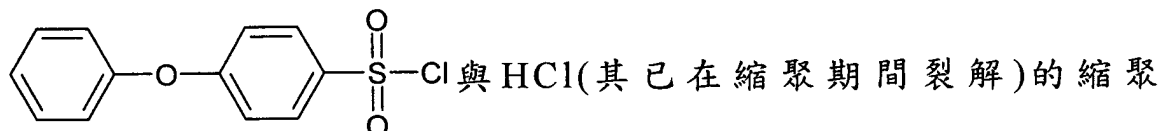
適用之C₆-C₁₈伸芳基Ar及Ar¹尤其包括伸苯基，尤其1,2-伸苯基、1,3-伸苯基及1,4-伸苯基；伸萘基，尤其1,6-伸萘基、1,7-伸萘基、2,6-伸萘基及2,7-伸萘基；以及衍生自蒽、菲及并四苯之橋基。在一些情況下，Ar¹為未經取代之C₆-C₁₂伸芳基，亦即伸苯基，尤其1,2-伸苯基、1,3-伸苯基或1,4-伸苯基或伸萘基。

在一些實施例中，聚醚砜可為聚砜，例如雙酚A二鈉鹽

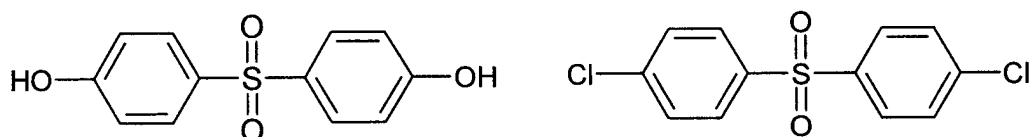
與4,4'-二氯二苯磺之烷基化(諸如甲基化)縮聚產物。



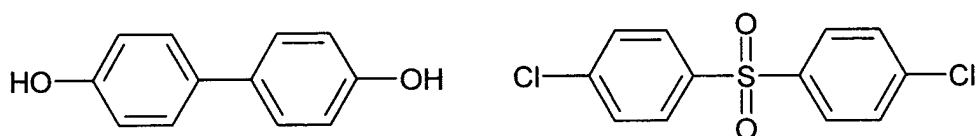
聚醚磺之其他實例為聚芳基醚磺，諸如



產物或4,4'-二羥基二苯磺或其二鈉鹽與4,4'-二氯二苯磺之縮聚產物。



聚醚磺之其他實例為聚苯磺，尤其由4,4'-聯苯酚與4,4'-二氯二苯磺形成之聚苯磺。



聚醚磺中之羥基可為游離羥基、相應鹼金屬鹽或烷基醚，諸如相應甲基醚。

在一些實施例中，聚醚磺可為直鏈聚醚磺。

在本發明之特殊實施例中，聚醚磺可選自分支鏈聚醚磺。

在一實施例中，電解質材料含有至少兩種上述聚醚磺之混合物或摻合物，或聚醚磺與另外(共)聚合物之摻合物。在另一實施例中，電極(B)包含聚醚磺(C)與另外(共)聚合物(F)之摻合物。

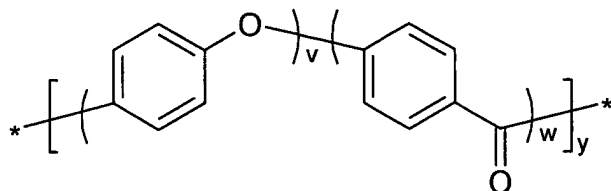
在本發明之一實施例中，聚醚砜係以聚醚砜與另外(共)聚合物之摻合物形式施用。合適(共)聚合物可為與相應聚醚砜相容的任何(共)聚合物。

在本發明之一些實施例中，另外(共)聚合物係選自一或多種磺化(共)聚合物。在本發明之情形下，術語「磺化(共)聚合物」係指平均每個另外(共)聚合物分子攜帶至少一個 SO_3^- 基團之(共)聚合物。在一些情況下，磺化(共)聚合物平均每個另外(共)聚合物分子可攜帶至少兩個 SO_3^- 基團。該 SO_3^- 基團(磺酸基)可為游離酸基團或鹽，諸如鹼金屬鹽或銨鹽或有機胺(包括烷醇胺)鹽。

在本發明之一實施例中，另外(共)聚合物具有高達60%或高達55%之磺化度。一般，術語「磺化度」係指每個構成性重複單元分子之磺酸基數目。

在一些情況下，磺化(共)聚合物可包括磺化聚酮，諸如磺化聚醚酮及磺化聚醚醚酮(s PEEK)。

在本發明之情形下，聚酮係指在其構成性重複單元中顯示 $\text{C}=\text{O}$ 基團(酮基)之(共)聚合物。聚酮可為脂族、環脂族或芳族聚酮。實例包括下式之結構元：



其中 y 在2至100之範圍內，且 v 及 w 係選自1及2。

$v=w=1$ 之聚酮稱為聚醚酮。在一些實施例中，聚醚酮可

由4-苯氧基苯甲醯氯與二苯醚之縮聚獲得。

$v=2$ 且 $w=1$ 之聚酮稱為聚醚醚酮(PEEK)。

$v=1$ 且 $w=2$ 之聚酮稱為聚醚酮酮(PEKK)。在一些實施例中，PEKK可由對苯二甲酸二氯化物與二苯醚之縮聚獲得。

聚酮之磺化本身已知，參見例如US 2007/0117958及其中之參考文獻，其出於所有目的以全文引用的方式併入本文中。

用於本文所述之實施例的其他(共)聚合物係選自聚氧化乙烯(200K-8M)、聚氧化乙烯酯(例如乙酸酯、苯甲酸酯及/或丙酸酯)、及/或聚烷基乙烯醚，例如聚 C_1 - C_{20} 烷基乙烯醚，諸如聚甲基乙烯醚。

在本發明之一實施例中，聚醚砜具有約25,000 g/mol至約40,000 g/mol、約28,500 g/mol至約35,000 g/mol或約32,000 g/mol至約34,000 g/mol之分子量 M_w 。

在本發明之一實施例中，聚醚砜與無機或有機填充劑交聯。交聯可例如藉由照射(諸如紫外光/可見光照射)、 γ -照射、電子束(e束)或加熱(熱交聯)來實現。在本發明之情形下，術語聚醚砜之「交聯」將不限於傳統交聯，而是亦包括聚醚砜鏈之裂解及重組。用於交聯之填充劑以及程序及方式將在下文進行更詳細地描述。在本發明之一實施例中，聚醚砜顯示約3至約5，或約4至約5之多分散指數 M_w/M_n 。

可藉由諸如凝膠滲透層析(GPC)之習知方法測定平均分

子量 M_n 及 M_w 。

聚醚砜可以其凝膠態併入本發明之電化學電池中。當以該狀態使用時，諸如溶劑之輔助材料可由聚醚砜吸收。在一些實施例中，該溶劑可包括至少一種有機溶劑。在一些實施例中，該溶劑可包含非質子性有機溶劑。適於使聚醚砜轉化為其凝膠態的有機溶劑可選自有機鹽胺，諸如 N- C_1 - C_{10} 烷基吡咯啉酮、N- C_5 - C_8 環烷基吡咯啉酮，尤其 N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮及 N-環己基吡咯啉酮。其他溶劑在下文提及。

根據本發明之一態樣，本發明之電化學電池的電解質包含呈凝膠態之聚醚砜(C)、至少一種有機溶劑(D)、至少一種鋰鹽(E)、視情況選用之另外(共)聚合物(F)及視情況選用之有機或無機填充劑(G)。聚醚砜較佳藉由併入至少一種含有至少一種鋰鹽(E)之有機溶劑(D)來轉化為凝膠態。

在本發明之一實施例中，電解質材料(例如聚醚砜或聚醚砜及另外(共)聚合物之摻合物)可使用溶劑混合物，尤其包含 N- C_1 - C_{10} 烷基吡咯啉酮及/或 N- C_5 - C_8 環烷基吡咯啉酮之混合物轉化為其凝膠態。

在本發明之一實施例中，電解質(其可包括聚醚砜或聚醚砜及另外(共)聚合物之摻合物、聚乙烯醇(PVOH)或 PVOH 及另外(共)聚合物之摻合物或分支鏈聚鹽亞胺(HPI))含有約 1 重量%至約 20 重量%之溶劑或約 10 重量%至約 15 重量%之溶劑。

在本發明之一實施例中，電解質配置成厚度在約 1 nm 至

約 50 μm 、約 5 μm 至約 15 μm 或約 7 μm 至約 12 μm 範圍內之一或多個層。

電解質可具有一或多種可在電化學電池操作期間改良裝置效能之機械性質。在一些實施例中，電解質之屈服強度可大於鋰金屬屈服強度。在一些情況下，電解質材料不包括諸如溶劑之輔助材料，在此情況下，位於陽極與陰極之間的電解質非流體材料(例如一或多種聚醚砜、一或多種分支鏈聚醯亞胺、聚乙烯醇(PVOH)或PVOH及另外(共)聚合物之摻合物及視情況選用之其他非流體材料，諸如另外(共)聚合物及/或填充劑)的屈服強度可大於鋰金屬屈服強度。在電解質包含諸如溶劑之輔助材料的情形下，位於陽極與陰極之間的非流體材料與輔助材料之組合的屈服強度可大於鋰金屬屈服強度。應瞭解任何視情況選用之隔離物之屈服強度不包括於電解質屈服強度之測定內。在一些實施例中，電解質(例如非流體材料，單獨或與所吸收之輔助材料組合，例如呈前段所述之組態)具有至少約 80 N/cm^2 、至少約 100 N/cm^2 或至少約 120 N/cm^2 之屈服強度。在其他實施例中，電解質(例如非流體材料，單獨或與所吸收之輔助材料組合，例如呈前段中所述之構型)之屈服強度可比鋰金屬之屈服強度大至少 10%、至少 20%、至少 50%、至少 100%或至少 200%。

屈服強度為材料顯示指定永久變形(有時稱為塑性變形)時之應力且為彈性限度之實際近似值。超出彈性限度將發生永久變形。可量測拉伸期間的永久變形時之最低應力定

義為本發明之屈服應力。一般熟習此項技術者應能夠藉由例如獲取具有固定橫截面積之樣品且用受控制的逐漸增大的力牽拉樣品直至其改變形狀或斷裂來測定材料之屈服強度。使用機械或光學伸長儀記錄縱向及/或橫向應變。用於測定屈服強度之測試機器可例如購自Instron®。

屈服應力 Y 與產生塑性流變之稜錐壓頭 (pyramid indenter) 硬度值 H 有關。在許多情況下，硬度 H 與屈服應力 Y 有關，硬度 H 相當於屈服應力 Y 的約三倍 (「Concise Encyclopedia of polymer science and engineering」, J. Kroschwitz編輯1990 John Wiley & Sons, 第441頁)。硬度或對抗局部變形之阻力一般係指材料可經壓印、鑽鑿、鋸開或磨蝕之簡易性。其一般涉及包括屈服強度、彈性模數及應變硬化能力在內之特性之複雜組合。硬度通常係藉由用標準壓頭施加已知力靜態貫入材料、藉由已知質量之標準壓頭自標準高度落下之動態回彈或藉由用標準尖頭工具施加已知力刮擦來量測。一般熟習此項技術者可對凝膠-聚合物膜及金屬鋰進行此等量測且比較其相對硬度及/或屈服強度。在一些情況下，電解質(例如非流體材料，單獨或與所吸收的輔助材料組合，例如呈前段所述之組態)具有至少約 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、至少約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、至少約 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至約 $500\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $5\text{ }\mu\text{m}$ 至約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 或約 $5\text{ }\mu\text{m}$ 至約 $20\text{ }\mu\text{m}$ 之厚度。

在一些實施例中，電解質當經組態以供電化學電池中使用時，可具有在任何上述範圍內之屈服強度及/或厚度。

一般，當電解質包括將屬於電解質範疇內之所有材料(例如固體材料、諸如溶劑之輔助材料)、以其在使用期間所呈之形式封裝且處於其在使用期間所將暴露之條件(例如溫度、壓力等)下時，其經組態以供電化學電池中使用。一般，經組態以供使用之本文所述之電化學電池能夠顯示所要程度之電池充電及放電所必需的離子電導率及電導率。作為一特定實例，在一些情況下，電解質可包含凝膠，該凝膠包含非流體材料(例如包含一或多種聚醚磺、一或多種分支鏈聚醯亞胺、聚乙烯醇或PVOH及另外(共)聚合物之摻合物)及輔助材料。電解質凝膠可位於陽極與陰極之間，使得非流體材料有表面與陽極表面接觸。在一些情況下，電解質凝膠之第二表面可與陰極接觸，或與電解質凝膠與陰極之間的隔離物接觸。在一些實施例中，電解質凝膠在經組態以供使用時，可具有大於鋰金屬屈服強度之屈服強度(例如至少約 80 N/cm^2 、至少約 100 N/cm^2 或至少約 120 N/cm^2)。當經組態以供使用時，電解質凝膠之屈服強度可比鋰金屬之屈服強度大至少10%、至少20%、至少50%、至少100%或至少200%。在一些情況下，電解質凝膠可具有至少約 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、至少約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、至少約 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至約 $500\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $5\text{ }\mu\text{m}$ 至約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 或約 $5\text{ }\mu\text{m}$ 至約 $20\text{ }\mu\text{m}$ 之厚度。

屈服強度大於鋰之聚合物電解質凝膠之實例包括(例如)基於無孔聚乙烯醇(PVOH)作為非流體材料，用對PVOH具有親和力之溶劑(諸如二甲基乙醯胺(DMAc)、N-甲基吡咯

啉酮(NMP)、二甲亞砜(DMSO)、二甲基甲醯胺(DMF)、環丁砜及砜)膨脹的材料(例如膜)。PVOH可在包含對PVOH具有親和力之溶劑以及對PVOH不具有親和力之溶劑(所謂非溶劑)之溶劑混合物中膨脹，對PVOH不具有親和力之溶劑諸如1,2-二甲氧基乙烷(DME)、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、1,3-二氧雜環戊烷(DOL)、THF、1,4-二噁烷、環狀及直鏈醚、酯(碳酸酯，如碳酸二甲酯及碳酸仲乙酯)、縮醛及縮酮。溶劑或溶劑混合物可含有一或多種鋰鹽，諸如 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ (LiTFSI)、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiNO_3 、LiBOB、 LiPF_6 、LiSCN、 LiClO_4 、LiI、LiBr、LiCl、 LiBF_4 及本文別處所提及之其他鋰鹽。

包含無孔PVOH之聚合物電解質凝膠可藉由使PVOH暴露於溶劑/溶劑混合物且用溶劑/溶劑混合物膨脹至平衡濃度來製備。舉例而言，製備聚合物電解質凝膠之溶劑混合物可包含如DMAc、NMP或DMSO之溶劑與如DME及DOL之非溶劑的混合物。DMAc(NMP、DMSO)於溶劑混合物中之濃度可為5重量%至80重量%。膨脹的PVOH中之溶劑吸取量可在5重量%至50重量%之範圍內。舉例而言，實驗已展示暴露於40重量% DMAc及60重量%二噁烷之混合物的PVOH可吸取19%之DMAc。在一些實施例中，PVOH亦可先用溶劑膨脹隨後暴露於溶劑、視情況選用之非溶劑及電解質鹽(例如鋰鹽)之混合物。在一些實施例中，PVOH可自包含溶劑、鹽及其他溶劑之溶液塗佈成膜，且經乾燥以降低凝膠-聚合物中之溶劑含量至所需水平。無孔PVOH意

指無任何缺陷或孔隙之基於PVOH的連續聚合物膜/材料。

屈服強度大於鋰之聚合物電解質凝膠之其他實例為無孔PVOH及/或PVOH與其他(共)聚合物之共聚物的複合物，其中該PVOH及/或PVOH(及/或其他(共)聚合物)之共聚物形成互相貫通的網狀結構，其中該PVOH/PVOH共聚物不膨脹且該(等)其他(共)聚合物由溶劑或包含對該(等)其他(共)聚合物具有親和力但對PVOH不具有親和力或僅具有較低親和力之溶劑的溶劑混合物膨脹。其他(共)聚合物之實例為聚砜、聚醚砜、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚苯乙烯、聚偏氟乙烯及聚烷基乙烯醚。用於膨脹其他(共)聚合物之溶劑/溶劑混合物可包含一或多種如下所述之鋰鹽。

根據本發明之另一實施例，非流體材料可選自多孔PVOH，其中該等孔用一或多種PVOH非溶劑填充。PVOH非溶劑之實例描述於上文。該等非溶劑可含有電解質鹽，包括選自下文所述之鋰鹽的彼等鹽。可經由多種技術製造多孔PVOH膜，包括(例如)用分散性可移除填充劑塗佈、用溶劑/非溶劑沈澱進行相分離及用下文列舉之分散性無機填充劑進行漿液塗佈。暴露於PVOH非溶劑的PVOH多孔膜一般不形成凝膠。多孔PVOH為具有洞或孔之連續聚合物膜/材料。多孔PVOH可藉由諸如溶劑吸取量(例如DBP吸取量)、透氣性測試或壓汞法測試之測試來測定。

屈服強度大於鋰之聚合物電解質凝膠可進一步由分支鏈及超分支鏈聚醯亞胺製備。超分支鏈聚醯亞胺為分支鏈聚醯亞胺之子類。其包含多分支的巨分子，其中任何直鏈子

鏈可沿任何方向產生至少兩個其他子鏈。在本文中，術語「分支鏈聚醯亞胺」意欲包括分支鏈聚醯亞胺及超分支鏈聚醯亞胺。在一些實施例中，分支鏈聚醯亞胺係選自以下之縮合產物：

(a) 至少一種每個分子具有至少3個COOH基團之聚羧酸或其酐或酯，及

(b) 至少一種化合物，其選自

(b1) 至少一種平均每個分子具有兩個以上胺基之多元胺，且在一些情況下，亦稱為多元胺(b1)，且在一些情況下，選自

(b2) 至少一種平均每個分子具有兩個以上異氰酸酯基之聚異氰酸酯，亦稱為聚異氰酸酯(b2)。

該聚醯亞胺簡稱為分支鏈聚醯亞胺。

分支鏈聚醯亞胺可具有在1,000 g/mol至200,000 g/mol範圍內之分子量 M_w 。在一些實施例中，分支鏈聚醯亞胺可具有在2,000 g/mol至20,000 g/mol範圍內之分子量 M_w 。

分支鏈聚醯亞胺每個分子可具有至少兩個亞胺基團。在一些實施例中，分支鏈聚醯亞胺每個分子可具有至少3個亞胺基團。

在一實施例中，分支鏈聚醯亞胺每個分子可具有至多1,000個亞胺基團。在一些實施例中，分支鏈聚醯亞胺每個分子可具有至多660個亞胺基團。

在一實施例中，在各種情況下列舉的異氰酸酯基之數目或COOH基團之數目表示平均值(平均數目)。

分支鏈聚醯亞胺可包含結構及分子均一的分子。在一些實施例中，分支鏈聚醯亞胺包含分子及結構不同之分子的混合物，例如可由至少1.4之多分散性 M_w/M_n 看出，且在一些情況下， M_w/M_n 為1.4至50或1.5至10。多分散性可藉由已知方法，詳言之藉由凝膠滲透層析(GPC)來測定。合適標準為例如聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)。

在一實施例中，除形成聚合物主鏈之亞胺基團外，聚醯亞胺(B)在末端或側鏈另外包含至少三個、至少六個或至少十個末端或側鏈官能基。分支鏈聚醯亞胺中之官能基可包含酸酐及/或酸基及/或游離或封端之NCO基團。在一些實施例中，分支鏈聚醯亞胺具有至多500個末端或側鏈官能基或至多100個末端或側鏈官能基。

烷基(諸如甲基)因此不為分支鏈聚醯亞胺分子之分支鏈。

在一些實施例中，聚羧酸(a)包括脂族聚羧酸，或在一些實施例中，包括芳族聚羧酸。在一些實施例中，選擇每個分子具有至少三個COOH基團之聚羧酸或相應酸酐，例如若其以低分子量存在，亦即非聚合形式。亦可使用具有三個COOH基團且其中兩個羧酸基團以酸酐形式存在且第三個羧酸基團以游離羧酸形式存在之聚羧酸。

在一實施例中，聚羧酸(a)包含每個分子具有至少4個COOH基團之聚羧酸或相應酸酐。

聚羧酸(a)及其酸酐之實例為1,2,3-苯三甲酸及1,2,3-苯三甲酸二酐、1,3,5-苯三甲酸(均苯三甲酸)，包括1,2,4-苯三

甲酸(偏苯三甲酸)、偏苯三甲酸酐且詳言之，1,2,4,5-苯四甲酸(均苯四甲酸)及1,2,4,5-苯四甲酸二酐(均苯四甲酸二酐)、3,3',4,4''-二苯甲酮四甲酸、3,3',4,4''-二苯甲酮四甲酸二酐，另外苯六甲酸及苯六甲酸酐。

其他合適聚羧酸(a)及其酸酐為偏苯四甲酸及偏苯四甲酸酐、1,2,3,4-苯四甲酸及1,2,3,4-苯四甲酸酐、3,3,4,4-聯苯四甲酸及3,3,4,4-聯苯四甲酸二酐、2,2,3,3-聯苯四甲酸及2,2,3,3-聯苯四甲酸二酐、1,4,5,8-萘四甲酸及1,4,5,8-萘四甲酸二酐、1,2,4,5-萘四甲酸及1,2,4,5-萘四甲酸二酐、2,3,6,7-萘四甲酸及2,3,6,7-萘四甲酸二酐、1,4,5,8-十氫萘四甲酸及1,4,5,8-十氫萘四甲酸二酐、4,8-二甲基-1,2,3,5,6,7-六氫萘-1,2,5,6-四甲酸及4,8-二甲基-1,2,3,5,6,7-六氫萘-1,2,5,6-四甲酸二酐、2,6-二氯萘-1,4,5,8-四甲酸及2,6-二氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐、2,7-二氯萘-1,4,5,8-四甲酸及2,7-二氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐、2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四甲酸及2,3,6,7-四氯萘-1,4,5,8-四甲酸二酐、1,3,9,10-菲四甲酸及1,3,9,10-菲四甲酸二酐、3,4,9,10-芘四甲酸及3,4,9,10-芘四甲酸二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷及雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷及雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷及1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷及1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷及2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,3-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷及2,3-雙(3,4-二羧

基苯基)丙烷二酐、雙(3,4-羧基苯基)砒及雙(3,4-羧基苯基)砒二酐、雙(3,4-羧基苯基)醚及雙(3,4-羧基苯基)醚二酐、伸乙基四甲酸及伸乙基四甲酸二酐、1,2,3,4-丁烷四甲酸及1,2,3,4-丁烷四甲酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四甲酸及1,2,3,4-環戊烷四甲酸二酐、2,3,4,5-吡咯啉四甲酸及2,3,4,5-吡咯啉四甲酸二酐、2,3,5,6-吡嗪四甲酸及2,3,5,6-吡嗪四甲酸二酐、2,3,4,5-噁吩四甲酸及2,3,4,5-噁吩四甲酸二酐。

在一實施例中，US 2,155,687或US 3,277,117之酸酐用於合成分支鏈聚醯亞胺。

聚羧酸(a)或其相應酸酐可與至少一種選自以下之化合物(b)反應：

(b1)至少一種平均每個分子具有兩個以上胺基之多元胺，亦稱為多元胺(b1)，且在一些情況下，

(b2)至少一種平均每個分子具有兩個以上異氰酸酯基之聚異氰酸酯，亦稱為聚異氰酸酯(b2)。

在一些實施例中，聚羧酸(a)或其相應酸酐將與至少一種多元胺(b1)

或在一些情況下與至少一種聚異氰酸酯(b2)反應。

多元胺(b1)可為脂族、環脂族或在一些實施例中可為芳族。一般，在多元胺(b1)中，應僅考慮一級胺基(NH_2 基團)。當測定多元胺(b1)中胺基的數目時，將不考慮三級胺基及二級胺基(若存在)。

在一些實施例中，多元胺(b1)平均每個分子具有兩個以

上胺基、平均每個分子至少2.5個胺基或平均每個分子至少3.0個胺基。

在一實施例中，多元胺(b1)係選自二胺及三胺之混合物。

在一實施例中，多元胺(b1)平均攜帶最多8個胺基。在一些實施例中，多元胺(b1)平均每個分子攜帶最多6個胺基。

在一些實施例中，芳族三胺及芳族或脂族二胺與芳族三胺之混合物可用於多元胺(b1)。

在作為多元胺(b1)之芳族或脂族二胺與芳族三胺之該等混合物中存在之脂族二胺之實例為乙二胺、1,3-丙二胺、二伸乙基三胺、四伸乙基五胺及三伸乙基四胺。

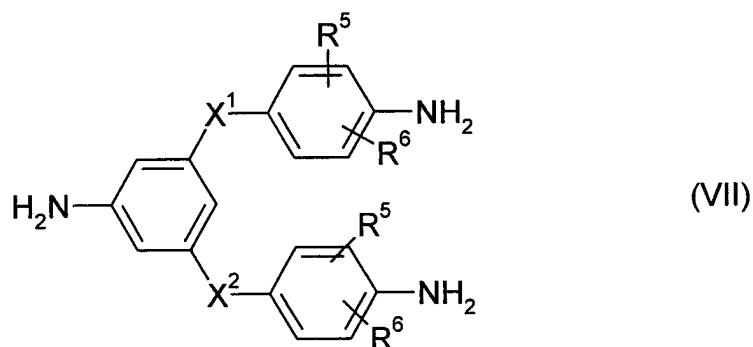
可選擇作為多元胺(b1)之合適芳族三胺(單獨或與至少一種芳族二胺之混合物)係選自NH₂基團連接於一個(或在一些情況下至少兩個)芳環之三胺，該等不同芳環為所謂分離芳環、共軛芳環或稠合芳環。

在一些實施例中，選擇NH₂基團連接於不同共軛或分離芳環之三胺。實例為1,3,5-三(4-胺基苯氧基)苯、1,3,5-三(3-甲基,4-胺基苯氧基)苯、1,3,5-三(3-甲氧基,4-胺基苯氧基)苯、1,3,5-三(2-甲基,4-胺基苯氧基)苯、1,3,5-三(2-甲氧基,4-胺基苯氧基)苯及1,3,5-三(3-乙基,4-胺基苯氧基)苯。

三胺之其他實例為1,3,5-三(4-胺基苯基胺基)苯、1,3,5-三(3-甲基,4-胺基苯基胺基)苯、1,3,5-三(3-甲氧基,4-胺基

苯基胺基)苯、1,3,5-三(2-甲基,4-胺基苯基胺基)苯、1,3,5-三(2-甲氧基,4-胺基苯基胺基)苯及1,3,5-三(3-乙基,4-胺基苯基胺基)苯。

實例為式(VII)之三胺，



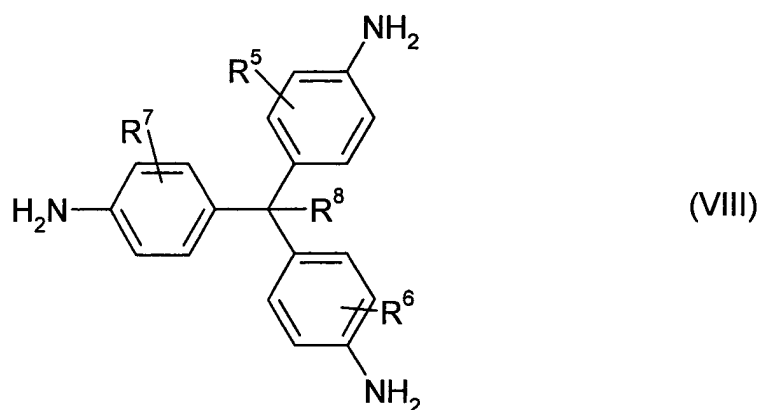
整數定義如下：

R^5 、 R^6 不同或相同且係選自氫、 C_1 - C_4 烷基、 $COOCH_3$ 、 $COOC_2H_5$ 、 CN 、 CF_3 或 $O-CH_3$ ；

X^1 、 X^2 不同或相同且係選自單鍵、 C_1 - C_4 伸烷基、 $N-H$ 及氧，或 $-CH_2-$ 或氧。

在一實施例中，多元胺(b1)係選自3,5-二(4-胺基苯氧基)苯胺、3,5-二(3-甲基-4-胺基苯氧基)苯胺、3,5-二(3-甲氧基-4-胺基苯氧基)苯胺、3,5-二(2-甲基-4-胺基苯氧基)苯胺、3,5-二(2-甲氧基-4-胺基苯氧基)苯胺及3,5-二(3-乙基-4-胺基苯氧基)苯胺。

在一實施例中，實例為式(VIII)之三胺，



R^7 係選自氫、 C_1 - C_4 烷基、 $COOCH_3$ 、 $COOC_2H_5$ 、 CN 、 CF_3 或 $O-CH_3$ ；

R^8 係選自氫或甲基，

且其他整數如上定義。

聚異氰酸酯 (b2) 可選自任何平均每個分子具有兩個以上異氰酸酯基之聚異氰酸酯，其可經封端或游離。在一些實施例中，可使用三聚或寡聚二異氰酸酯，例如寡聚二異氰酸己二酯、寡聚異氰爾酮二異氰酸酯、寡聚二異氰酸甲苯酯，包括三聚二異氰酸甲苯酯、寡聚二苯基甲烷二異氰酸酯 (在下文中亦稱為聚合物-MDI) 及上述聚異氰酸酯之混合物。舉例而言，在許多情況下，所謂的三聚二異氰酸己二酯並非以純三聚二異氰酸酯形式存在，而是以每個分子具有 3.6 至 4 個 NCO 基團之中等官能性的聚異氰酸酯形式存在。上述情況亦同樣適用於寡聚二異氰酸丁二酯及寡聚異氰爾酮二異氰酸酯。

在一實施例中，每個分子具有兩個以上異氰酸酯基之聚異氰酸酯 (b2) 為至少一種二異氰酸酯及至少一種三異氰酸酯之混合物或每個分子具有至少 4 個異氰酸酯基之聚異氰酸酯。

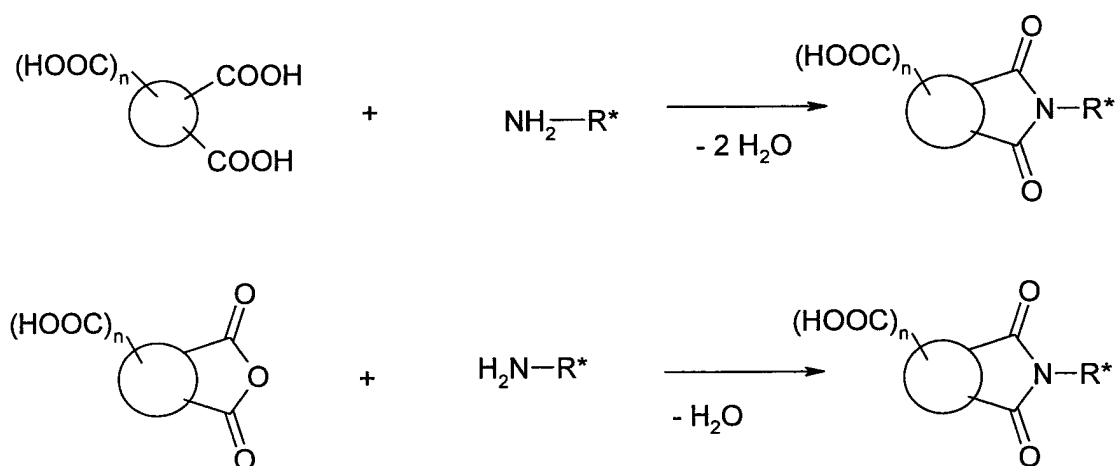
在一實施例中，聚異氰酸酯(b2)平均每個分子具有至少2.2個、至少2.5個或至少3.0個異氰酸酯基。

在一實施例中，聚異氰酸酯(b2)平均每個分子攜帶最多8個或最多6個異氰酸酯基。

在一實施例中，聚異氰酸酯(b2)係選自寡聚二異氰酸己二酯、寡聚異氰爾酮二異氰酸酯、寡聚二苯甲烷二異氰酸酯及上述聚異氰酸酯之混合物。

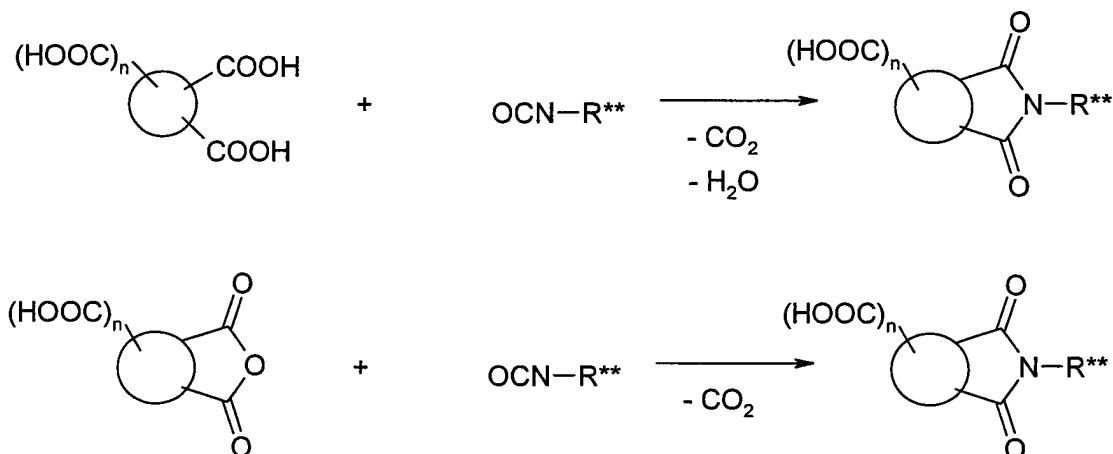
除胺基甲酸酯基之外，聚異氰酸酯(b2)亦可具有一或多個其他官能基，例如脲基、脲基甲酸酯基、縮二脲基、碳化二亞胺基、醯胺基、酯基、醚基、脲并亞胺基、脲二酮環基、異氰尿酸酯基或噁唑啉基。

當多元胺(b1)及聚羧酸(a)彼此縮合(在一些實施例中，在催化劑存在下)時，在消除H₂O的情況下形成亞胺基。



在上式中，R*為上述反應方程式中未作進一步說明的多元胺(b1)基，且n為大於或等於1之數字，例如在三羧酸情況下為1或在四羧酸情況下為2。(HOOC)_n視情況可經C(=O)-O-C(=O)部分置換。

在一些實施例中，當聚異氰酸酯(b2)及聚羧酸(a)彼此縮合(在一些實施例中，在催化劑存在下)時，在消除CO₂及H₂O的情況下形成亞胺基。若使用相應酸酐替代聚羧酸(a)，則可在消除CO₂的情況下形成亞胺基。



在上式中，R^{**}為上述反應方程式中未作進一步說明的聚異氰酸酯(b2)基，且n為大於或等於1之數字，例如在三羧酸情況下或在四羧酸情況下，且(HOOC)_n視情況可經C(=O)-O-C(=O)部分置換。

在一些實施例中，聚異氰酸酯(b2)與至少一種二異氰酸酯，例如與二異氰酸甲苯酯、二異氰酸己二酯或異氰爾酮二異氰酸酯混合使用。在特定變化形式中，聚異氰酸酯(b2)與相應二異氰酸酯，例如與二異氰酸己二酯之三聚HDI、或與異氰爾酮二異氰酸酯之三聚異氰爾酮二異氰酸酯、或與二苯甲烷二異氰酸酯之聚合二苯甲烷二異氰酸酯(聚合物MDI)混合使用。

在一些實施例中，聚羧酸(a)與至少一種二羧酸或至少一種二羧酸酐，例如與鄰苯二甲酸或鄰苯二甲酸酐混合使

用。

製造分支鏈聚醯亞胺之例示性合成法描述如下。

在一些實施例中，製造分支鏈聚醯亞胺之合成法包含在催化劑存在下，使以下各者彼此反應：

- (a) 至少一種每個分子具有至少3個COOH基團之聚羧酸或其酸酐或酯，及
- (b) 至少一種化合物，其選自
 - (b1) 至少一種平均每個分子具有兩個以上胺基之多元胺，及
 - (b2) 至少一種平均每個分子具有兩個以上異氰酸酯基之聚異氰酸酯。

在一些實施例中，水及布朗斯特鹼(Brønsted base)適用作催化劑，例如鹼金屬醇鹽(鈉或鉀之醇鹽，例如甲醇鈉、乙醇鈉、苯酚鈉、甲醇鉀、乙醇鉀、苯酚鉀、甲醇鋰、乙醇鋰及苯酚鋰)。

為進行製造分支鏈聚醯亞胺之合成法，聚異氰酸酯(b2)及聚羧酸(a)或酸酐(a)可以定量比率使用，使得NCO基團與COOH基團之莫耳分數在1:3至3:1或1:2至2:1之範圍內。在此情況下，式CO-O-CO之一個酸酐基團視為兩個COOH基團。

在一些實施例中，以聚異氰酸酯(b2)及聚羧酸(a)或聚異氰酸酯(b2)及酸酐(a)之總和計，催化劑可在0.005重量%至0.1重量%之範圍內使用。在一些實施例中，催化劑之百分比可為0.01重量%至0.05重量%。

在一些實施例中，製造分支鏈聚醯亞胺之合成法可在50℃至200℃、50℃至140℃或50℃至100℃範圍內之溫度下進行。

在一些實施例中，製造分支鏈聚醯亞胺之合成法可在大氣壓下進行。然而，該合成亦可在壓力下，例如在1.1巴至10巴範圍內之壓力下進行。

在一些實施例中，製造分支鏈聚醯亞胺之合成法可在溶劑或溶劑混合物存在下進行。合適溶劑之實例為N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞砜、二甲砜、二甲苯、苯酚、甲酚、酮(諸如丙酮、甲基乙基酮(MEK)、甲基異丁基酮(MIBK)、苯乙酮)、另外單氯苯及二氯苯、乙二醇單乙醚乙酸酯及兩種或兩種以上上述混合物之混合物。在此情況下，該或該等溶劑可在整個合成時間內存在或僅在部分合成時間內存在。

反應可進行例如10分鐘至24小時之時間。

在一些實施例中，製造分支鏈聚醯亞胺之合成法在惰性氣體下，例如在氫氣下或在氮氣下進行。

若水敏性布朗斯特鹼用作催化劑，則可使用無水惰性氣體及溶劑。若水用作催化劑，則可無需乾燥溶劑及惰性氣體。

在製造分支鏈聚醯亞胺之合成法的變化形式中，分支鏈聚醯亞胺之NCO端基可用封端劑(c)封端，例如二級胺，例如二甲胺、二正丁胺或二乙胺。

用於製備基於分支鏈聚醯亞胺之聚合物凝膠的溶劑可選自下述溶劑且可包含電解質鹽，包括選自下述鋰鹽的鋰鹽。

作為另一特定實例，在一些情況下，電解質之非流體材料本身充當固體電解質。此組實施例中之非流體材料在使用期間可在實質上不存在輔助材料(例如溶劑)的情況下使用，在此情況下，量測在輔助材料不存在下的屈服強度。在其他情況下，固體電解質在使用期間可與輔助材料(例如溶劑)結合使用，在此情況下，電解質之屈服強度將依固體電解質與輔助材料之組合的屈服強度來量測。在兩種情況下，電解質在經組態以供使用時，可具有在任何上述範圍內之屈服強度及/或在任何上述範圍內之厚度。

在本發明之一實施例中，電解質(例如電解質凝膠)在室溫下呈凝膠態時可展現至少約 5×10^{-6} S/cm、至少約 5×10^{-5} S/cm、至少約 5×10^{-4} S/cm、約 10^{-6} S/cm至約 10^{-3} S/cm、或約 10^{-5} S/cm至約 10^{-2} S/cm之離子電導率。一般熟習此項技術者應能夠使用阻抗頻譜法測定電解質之離子電導率。

電解質材料可以多種組態置放於陰極與陽極之間。舉例而言，在一些實施例中，電解質材料可置放於陽極與視情況選用之隔離物之間，其更詳細地論述於下文。在一些情況下，電解質材料可位於陽極與陰極之間，使得電解質材料有表面與陽極表面(例如前述之實施例中之陽極活性表面20)接觸。舉例而言，在一些情況下，電解質可於陽極上形成為層，在此情況下，電解質及陽極可彼此整合(例

如共價鍵結)。在一組實施例中，電解質材料可充當隔離物，且不需要另外的隔離物。

如上所述，在一些情況下，電解質可包括輔助材料。在一些實施例中，輔助材料可為流體(例如液體)。舉例而言，電解質可包括吸收於非流體材料內之流體輔助材料(例如，如在聚醚砜凝膠、分支鏈聚醯亞胺凝膠、基於聚乙烯醇或PVOH及上述另外(共)聚合物之複合物、或包含PVOH之非溶劑的多孔PVOH之凝膠之情況下)。在一些實施例中，電解質內之輔助材料可為電解質溶劑。

適用於本文所述之電化學電池的例示性溶劑包括有機溶劑。在一些實施例中，有機溶劑不具有活性氫，但具有足夠極性以溶解鹽。例示性有機溶劑可選自二氧雜環戊烷、二噁烷、有機碳酸酯、環狀醚及非環狀醚。

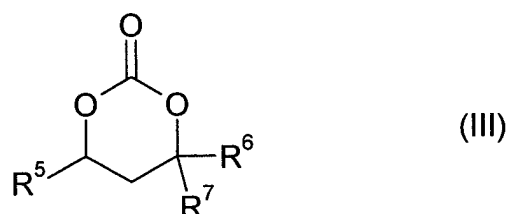
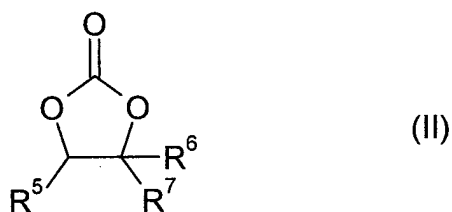
有機溶劑可選自非環狀醚(包括二醚)、聚醚及環醚、縮醛且尤其有機碳酸酯。在一些情況下，在聚醚中，在室溫下為液體之聚醚可為較佳的。

合適非環狀醚、二醚及聚醚之實例為二異丙醚、二正丁醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚。

合適環醚之實例為四氫呋喃及1,4-二噁烷。

縮醛可為環狀或非環狀縮醛。合適非環狀縮醛之實例為二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、1,1-二甲氧基乙烷及1,1-二乙氧基乙烷。合適環狀縮醛之實例為1,3-二噁烷且尤其1,3-二氧雜環戊烷。

合適有機碳酸酯之實例為通式(II)或(III)之化合物，



R^5 、 R^6 及 R^7 不同或相同且係選自氫及 C_1 - 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。在一些情況下， R^6 及 R^7 不同時為第三丁基。

在本發明之一組實施例中， R^5 係選自甲基，且 R^6 及 R^7 皆為氫，或 R^5 、 R^6 及 R^7 各為氫。

本發明之電化學電池進一步包含至少一種鹽。鹽可選自鋰鹽或鈉鹽。詳言之，若陰極含有鋰，則鹽可選自鋰鹽。

合適鋰鹽係選自硝酸鋰、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC(C_nF_{2n+1}SO_2)_3$ 、亞胺鋰，諸如 $LiN(C_nF_{2n+1}SO_2)_2$ ，其中 n 為1至20範圍內之整數，或 $LiN(SO_2F)_2$ 、雙草酸硼酸鋰(LiBOB)，此外 Li_2SiF_6 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 及通式 $(C_nF_{2n+1}SO_2)_mXLi$ 之鹽，其中當 X 係選自氧或硫時 m 為1，當 X 係選自氮或磷時 m 為2，且當 X 係選自碳或矽時 m 為3且 n 為1至20範圍內之整數。合適鹽係選自 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(SO_2F)_2$ 、 $LiPF_6$ 、

LiBF_4 、 LiClO_4 及 LiCF_3SO_3 。

鹽於溶劑中之濃度可在約 0.5 M 至約 2.0 M、約 0.7 M 至約 1.5 M，或約 0.8 M 至約 1.2 M 之範圍內(其中 M 表示莫耳濃度或莫耳/公升)。

在本發明之一實施例中，鹽於溶劑中之溶液可包含至少一種其他成分，諸如硝酸鋰、雙(三氟甲基磺)亞胺鋰、硝酸胍及/或硝酸吡啶。

在本發明之一實施例中，本發明之電化學電池包含至少一種填充劑。填充劑可選自有機及無機填充劑或其組合。在本發明之情形下，填充劑係選自不溶於電解質之固體材料。

合適無機填充劑可選自金屬氧化物、金屬氮化物、金屬及有機聚合物。填充劑之實例為 Al_2O_3 、 AlOOH 、 TiO_2 、 SiO_2 、二氧化矽(疏水性或親水性，包括例如煙霧狀二氧化矽及二氧化矽纖維)、黏土、水鋁礦、矽酸鹽(例如鋁矽酸鹽)及氮化物(諸如 AlN 、 BN 及 Li_3N)。

合適有機填充劑可選自有機聚合物，諸如纖維素(例如纖維素纖維或纖維素粉)或澱粉。

填充劑可具有結晶或非晶形結構。本文中所用之任何聚合物可為結晶、部分結晶或非晶形聚合物。

在一些實施例中，一或多種填充劑可為電解質內非流體材料之一部分。舉例而言，在一些情況下，一或多種填充劑可與一或多種聚醚磺及/或聚醚磺與一或多種另外(共)聚合物之摻合物、分支鏈聚磺亞胺、PVOH 或 PVOH 及其他

(共)聚合物之摻合物混合。在本發明之一實施例中，電解質可含有約1重量%至約95重量%之填充劑，或約5重量%至約90重量%之填充劑。

在本發明之一實施例中，填充劑係呈粒子或粉末形式，其最小方位尺寸(aspect dimension)高達聚醚砜層或聚醚砜與另外(共)聚合物之摻合物層厚度的約50%。在此情形下，方位尺寸係選自直徑、長度、寬度及高度。

在本發明之一特定實施例中，填充劑與電解質非流體材料之一或多種組分(例如聚醚砜、分支鏈聚醯亞胺或PVOH)彼此共價連接，由此形成化合物。填充劑與電解質非流體材料之間的共價鍵結可例如藉由添加交聯劑至非流體材料及填充劑且例如藉由熱固化或光化學固化進行交聯反應來實現。

合適交聯劑係選自具有兩個或兩個以上碳碳雙鍵，尤其具有兩個或兩個以上乙烯基之分子。尤其適用之交聯劑係選自以下二醇之二(甲基)丙烯酸酯，諸如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、三乙二醇、四丙二醇或其類似物。其他尤其合適之交聯劑係選自環戊二烯二聚體、1,3-二乙烯基苯及1,4-二乙烯基苯。一些合適之交聯劑可在分子中包含兩個或兩個以上環氧基，諸如雙酚F、雙酚A、1,4-丁二醇二縮水甘油醚、甘油丙氧基三縮水甘油基醚及其類似物。

在本發明之一實施例中，使用作非流體材料之有機聚合物(例如聚醚砜、聚醯亞胺及/或PVOH)視情況與另外(共)

聚合物一起交聯。交聯可例如藉由添加交聯劑至聚醚且例如藉由熱固化或光化學固化，例如藉由照射，諸如紫外光/可見光照射、藉由 γ -照射、電子束(e束)或藉由加熱(熱交聯)進行交聯反應來實現。術語聚醚之「交聯」不限於傳統交聯，而是亦包括聚醚鏈之裂解及重組。合適之交聯劑為用於交聯填充劑與電解質非流體材料(例如上述聚醚)之交聯劑。

再參看前述之實施例，在本發明之一實施例中，本發明之電化學電池進一步含有視情況選用之隔離物22。視情況選用之隔離物可用於機械分隔陰極與陽極以防止陽極與陰極之間短路，同時允許離子及溶劑在陽極與陰極之間交換。隔離物可包含合成或非合成有機聚合材料，且可選自聚合物/陶瓷材料混合系統，諸如用陶瓷材料塗佈之聚合物非編織材料。隔離物之合適材料為聚烯烴(例如聚乙烯或聚丙烯)及氟化(共)聚合物。在一些情況下，隔離物可包含微孔膜。

如上所述，隔離物22獨立於電解質16為一種視情況選用之特徵，且在一組實施例中，電解質材料可充當隔離物。

在本發明之情形下，氟化(共)聚合物係指其中至少一個(共)單體每個分子攜帶至少一個氟原子的(共)聚合物。合適氟化聚合物包括其中每一(共)單體每個分子攜帶至少一個氟原子的(共)聚合物。在一些情況下，氟化聚合物可包括其中每一(共)單體每個分子攜帶至少兩個氟原子的(共)聚合物。合適之氟化(共)聚合物的實例包括聚四氟乙烯、四氟乙烯六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯六

氟丙烯共聚物及偏二氟乙烯四氟乙烯共聚物。

在一些實施例中，隔離物可為多孔或微孔材料。多孔材料可以例如孔徑及孔隙率或藉由葛爾萊法(Gurley method)表徵。

在本發明之一組實施例中，隔離物之平均孔徑可為約0.1 μm 至約50 μm 或約10 μm 至約30 μm 。

在本發明之一組實施例中，隔離物之孔隙率可為約30%至約80%或約40%至約70%。

在本發明之一實施例中，隔離物具有在約50至約1,000葛爾萊秒(Gurley second)之範圍內的透氣率。

陰極、陽極、電解質及/或隔離物(若存在)可具有任何合適之形狀及/或尺寸。在一些實施例中，陰極、陽極、電解質及/或視情況選用之隔離物為各具有在約10 μm 至約1000 μm 或約100 μm 至約500 μm 範圍內之厚度的層或膜。

在本發明之一組實施例中，陰極具有在約1 μm 至約500 μm 或約100 μm 至約200 μm 範圍內之厚度。

在本發明之一組實施例中，陽極具有約5 μm 至約50 μm 或約10 μm 至約20 μm 之厚度。

在本發明之一組實施例中，隔離物可具有約5 μm 至約50 μm 或約7 μm 至約25 μm 之厚度。

在一些實施例中，聚醚磺(C)置放於電極(A)與電極(B)之間、電極(B)與隔離物(I)之間或電極(B)表面上。

在一些實施例中，電極(B)為包含鋰或鋰合金膜、聚醚磺(C)、視情況選用之另外(共)聚合物(F)及視情況選用之

有機或無機填充劑(G)之多層電極。

本發明之電化學電池可有利地用於製造電池組，尤其二次電池組。該等電池組可具有良好特性，諸如每體積或公斤之容量較大、其可再充電多個循環而容量損失極小及/或其在諸如150℃至230℃之高溫下不顯示熱失控。

在一些實施例中，本文所述之電化學電池可在相對較高的溫度下循環而不發生熱失控。術語「熱失控」為一般熟習此項技術者所瞭解，且係指電化學電池不能足夠快地散逸在充電及放電期間產生的熱以防止電池內溫度不受控制的升高之情形。在熱失控期間常常形成正反饋迴路(例如電化學反應產生熱，其加快電化學反應之速率，導致進一步產生熱)，其可導致電化學電池著火。在一些實施例中，電解質(例如電解質內之聚合物材料)可經組態以使得在相對較高的電化學電池操作溫度下觀察不到熱失控。不欲受任何特定理論束縛，電解質內之聚合物(例如聚醚砜)可減慢電化學電池中鋰(例如金屬鋰)與陰極活性材料(例如硫，諸如元素硫)之間的反應，抑制(例如防止)熱失控發生。電解質內之聚合物亦可充當鋰與陰極活性材料之間的物理障壁，抑制(例如防止)熱失控發生。

在一些實施例中，電解質(例如電解質內之聚合物)可經組態以使得電化學電池可在高達約130℃、高達約150℃、高達約170℃、高達約190℃、高達210℃或高達230℃之溫度(例如，如在電化學電池外表面所量測)下操作(例如連續充電及放電)而該電化學電池不發生熱失控。在一些實施

例中，電化學電池可在任何上述溫度下操作而不著火。在一些實施例中，本文所述之電化學電池可在相對較高的溫度(例如任何上述溫度)下操作，而不發生熱失控且不使用輔助冷卻機制(例如電化學電池外之熱交換器、電化學電池外之活性流體冷卻及其類似機制)。

本發明之電化學電池在10小時或10小時以下的放電速率下可提供高百分比的硫利用率，諸如60%或60%以上。

本發明之另一態樣為一種製造電化學電池之方法。該等方法在下文中亦稱為本發明之方法。一組本發明之方法包含以下步驟：

- (1)提供鋰或鋰合金，其可沈積於基板上，
- (2)將至少一種具有含有至少一個雜原子之(共)單體的有機聚醚磺於有機溶劑中之溶液沈積於該鋰或鋰合金上，
- (3)調節聚醚磺之溶劑含量至0.01重量%至25重量%之範圍，
- (4)用於至少一種有機溶劑中之至少一種鋰鹽或鈉鹽處理該沈積聚醚磺。

該等步驟更詳細地描述於下文。

在步驟(1)中，提供鋰或鋰合金。鋰合金上文已描述。

鋰或鋰合金可以任何形式(例如粉末)提供。在一些情況下，鋰或鋰合金以沈積於基板(諸如聚合物)上之形式提供。

在一實施例中，該等基板係選自集電器及聚合物載體。

在一些情況下，該基板可為聚合物膜。聚合物膜可由多

種聚合物構成，諸如聚酯，諸如聚對苯二甲酸乙二酯、多聚矽氧(聚矽氧)及矽化聚酯。

在鋰或鋰合金沈積於基板上之情況下，該鋰或鋰合金可沈積為層或箔片。在一些實施例中，每一層或箔片可具有約 2 μm 至約 200 μm 、約 5 μm 至約 50 μm 、約 2 μm 至約 35 μm 、約 5 μm 至約 35 μm 或至多約 35 μm 之厚度。

鋰或鋰合金之沈積可藉由例如濺鍍、熱蒸發及冷凝、噴射氣相沈積及雷射切除來進行。

在本發明之一實施例中，在步驟(1)中，提供上面有鋰或鋰合金之基板。該基板可為聚合物層。視情況陶瓷材料可連同鋰一起沈積。陶瓷材料上文已描述。在一些情況下，陶瓷材料及鋰或鋰合金可以交替層沈積在一起。舉例而言，在一些實施例中，陶瓷材料可沈積於鋰或鋰合金上及/或陶瓷材料可沈積於鋰或鋰合金部分之間(例如鋰或鋰合金層之間)。在本發明之一實施例中，多至十層鋰或鋰合金及多至十層陶瓷材料可交替沈積於該基板上，每一層具有在 0.1 μm 至 25 μm 範圍內之厚度。

在步驟(2)中，至少一種聚醚砜於溶劑中之溶液可沈積於鋰或鋰合金上，該鋰或鋰合金已沈積於基板上。沈積可例如藉由噴霧、滾塗、浸漬、澆鑄、旋塗、印字機印刷、刮刀、噴墨印刷、網版印刷或捲繞塗佈(web coating)來進行。

聚醚砜已於上文詳細描述，且聚醚砜可以純形式或以與至少一種另外(共)聚合物之摻合物形式沈積。聚醚砜溶液

或聚醚砜及另外(共)聚合物之溶液分別可具有約1重量%至約50重量%或約5重量%至約20重量%之固體含量。有機聚醚砜(C)之溶液可另外包含有機或無機填充劑(G)及/或(共)聚合物(F)。

用於沈積聚醚砜(或電解質中之另一非流體材料)的溶劑可選自非質子性無鹵素的有機溶劑。在一些實施例中，溶劑可選自環狀或非環狀醚、環狀或非環狀碳酸酯、環狀或非環狀縮醛、環狀或非環狀縮酮、或環狀或非環狀醯胺及上述兩者或兩者以上之混合物。可用於沈積聚醚砜或電解質中之任何其他非流體材料之合適溶劑的其他實例包括上文所述在最終電化學電池中使用之溶劑(分別例如上述輔助材料溶劑及有機溶劑(D))。在一些實施例中，用於沈積聚醚砜或電解質中之另一非流體材料的溶劑(溶劑(D1))可為組裝型電化學電池中所存在的相同溶劑(有機溶劑(D))。在其他情況下，用於沈積聚醚砜或電解質中之另一非流體材料的溶劑(D1)可不同於組裝型電化學電池中所存在之溶劑(D)。

在本發明之一實施例中，用於沈積聚醚砜或電解質中之另一非流體材料的溶劑係選自環狀或非環狀有機醯胺，且組裝型電化學電池中所存在之溶劑係選自環狀或非環狀醚、環狀或非環狀碳酸酯，及環狀或非環狀縮醛。

在本發明方法之步驟(3)中，聚醚砜之殘餘溶劑含量可調節至約0.01重量%至約25重量%，以佔殘餘溶劑及聚醚砜質量總和之百分比量測。該調節可藉由蒸發，例如藉由

熱處理，在一些情況下在減壓下實現。在本發明之情形下，減壓可在約1毫巴至約500毫巴之範圍內。

殘餘溶劑含量可藉由熱解重量分析來量測。

在本發明方法之步驟(4)中，以純形式或以與至少一種另外(共)聚合物之摻合物形式沈積的聚醚砜應使用至少一種鋰鹽(E)於至少一種有機溶劑(D)中之溶液處理。溶劑(D)可選自上述適用作有機溶劑(D)的溶劑。

鹽已於上文表徵。鹽於溶劑中之濃度可為約0.1 M至約2.0 M或約1.0 M至約1.2 M。該處理可藉由例如浸漬或噴霧來進行。

本發明方法之步驟(2)、(3)及(4)可在各種溫度下進行。在一些實施例中，步驟(2)及(4)可在環境溫度下進行。

在本發明之一實施例中，本發明方法之步驟(3)可在環境溫度下或在約30°C至約150°C或約40°C至約70°C之溫度下進行。

在本發明之一實施例中，在步驟(1)至(4)後，增加額外步驟(5)。額外步驟(5)包含自鋰或相應鋰合金移除基板。在一些情況下，該步驟(5)可以機械方式進行。

若已沈積有鋰或相應鋰合金之基板為矽化聚酯箔，則步驟(5)尤其容易進行。

在本發明之一實施例中，本發明之製程另外包含以下步驟：

(6)使沈積之聚醚砜交聯。

在本發明之一實施例中，在步驟(1)至(4)及視情況選用

之步驟(5)後增加額外步驟(6)。額外步驟(6)包含使有機聚醚磺單獨或與填充劑一起交聯。該交聯可藉由熱交聯或紫外光/可見光照射、 γ -照射或電子束來進行。該交聯可在一或多種交聯劑存在下進行。在藉由紫外光/可見光照射進行交聯的一些情況下，可添加光引發劑(例如聚合物之約0.5-5%)來改良交聯反應。

諸如PVOH及分支鏈聚醚磺亞胺之其他(共)聚合物可替代聚醚磺用於製造上述電化學電池之方法中。

根據上述本發明之製程製造的陽極/電解質組合可與陰極組合且視情況與隔離物組合以形成電化學電池(例如電池組，諸如鋰硫電池組)。可視情況添加其他組份(諸如電極終端連接)及外殼(諸如盒或袋或囊)來形成電化學電池。

兩個或兩個以上本發明之電化學電池可組合形成電池組。本發明之電池組含有至少兩個本發明之電化學電池以及必要的電纜連接及外殼。

本發明之另一態樣為一種運作含有一或多個本發明之電化學電池或本發明之電池組之機器的製程。

合適機器包括運輸裝置，諸如飛機、汽車、火車頭及船。由於本發明電化學電池之有利可充電性(可循環性)，可實現高效率。此外，由於熱失控問題減少，故運作該等機器亦可尤其安全。

2010年8月24日申請的題為「Electrolyte Materials for Use in Electrochemical Cells」之美國臨時專利申請案第61/376,559號出於所有目的以全文引用的方式併入本文

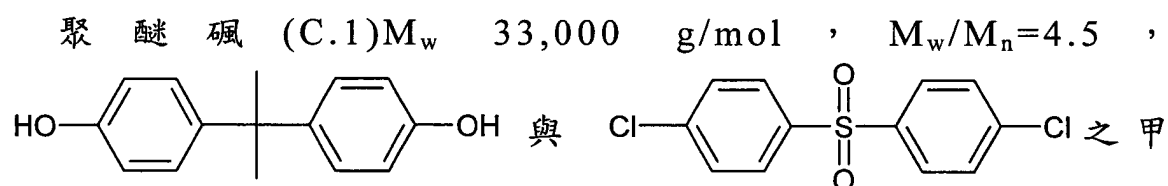
中。

實例

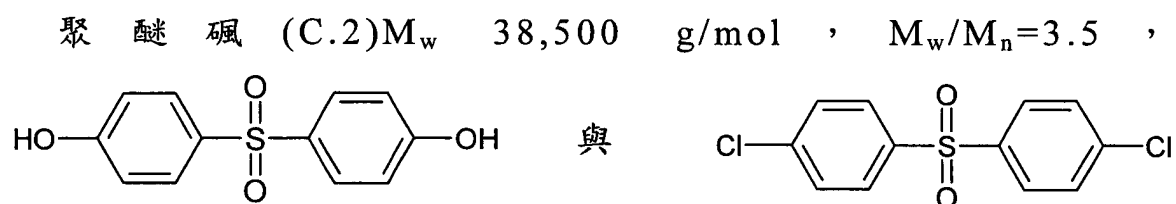
以下實例意欲說明本發明之某些實施例，但並非例示本發明之全部範疇。

除非另外明確規定，否則所有百分比均指重量百分比。

使用以下材料：



基化縮聚產物。



之甲基化縮聚產物。

填充劑：

(G.1)由Cabot以TS-720市售之煙霧狀二氧化矽

(G.2)由Evonik-Degussa以Aerosil® R812市售之煙霧狀二氧化矽

(G.3)以Cloisite 30B市售之黏土

隔離物(I.1)：Tonen。微孔聚乙烯；厚度：9 μm；270葛爾萊秒。

隔離物(I.2)：Celgard。三層(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯)微孔隔離物；厚度25 μm；620葛爾萊秒。

陰極(A.1)：55%硫、20% XE-2碳、20% Vulcan碳及5%

聚乙烯醇黏合劑，硫活性材料裝載量為 1.85 mg/cm^2 。電池中之總陰極活性面積為約 90 cm^2 。

所有循環實驗均在 10 kg/cm^2 之壓力下進行。

電解質1：

4 g硝酸鋰、8 g雙(三氟甲基磺)亞胺鋰、1 g硝酸胍及0.4 g硝酸吡啶於43.8 g 1,2-二甲氧基乙烷及43.8 g 1,3-二氧雜環戊烷中之溶液。

藉由1,2,4,5-苯四甲酸二酐與以Lupranat® M20W市售之平均每個分子具有2.7個異氰酸酯基之聚合4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯(動態黏度： $195 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，在 25°C 下)反應來製備 M_w 為 $1,700 \text{ g/mol}$ 之分支鏈聚醯亞胺(HPI.1)。

實例1

該實例概述根據一組實施例製造本發明之電化學電池EC.1。

由聚醚磺(C.1)(10重量%)及填充劑(G.1)(10重量%)於乙二醇二甲醚中之溶液製備漿液，將該漿液在捲繞塗佈機上塗佈於真空沈積之鋰(VDL)上。聚磺/二氧化矽之重量比為7:3。在凝膠塗佈機烘箱中，在 $65-80^\circ\text{C}$ 下乾燥凝膠層。獲得具有乾燥凝膠層之陽極(B.1)。乾燥凝膠層之所得厚度為 $7 \text{ }\mu\text{m}$ 。組裝具有上述陽極(B.1)、隔離物(I.1)及陰極(A.1)之三元二分電池(triple bi-cell)且填充電解質1。獲得本發明之電化學電池EC.1。本發明之電化學電池EC.1在第五次放電時呈現 1015 mAh/g 硫比容量。使本發明之電化學電池EC.1循環10個循環且進行安全性測試。本發明之電化

學電池EC.1在充足電的條件下以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 勻速升溫而不發生熱失控直至 230°C 。

比較實例1

組裝具有VDL陽極、隔離物(I.1)及陰極(A.1)之三元二分電池且填充電解質1。獲得比較電化學電池C-EC.2。比較電化學電池C-EC.2在第五次放電時呈現 982 mAh/g 比容量。使比較電化學電池C-EC.2循環10個循環且進行安全性測試。比較電化學電池C-EC.2以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 勻速升溫且在 140°C 下發生熱失控。

實例2

該實例描述根據一些實施例製造本發明之電化學電池EC.3。

在捲繞塗佈機上將由聚醚砜(C.1)(10重量%)及填充劑(G.2)(10重量%)於二乙二醇二甲醚中之溶液製備之漿液塗佈於VDL上。聚砜/二氧化矽之重量比為7:3。在凝膠塗佈機烘箱中，在 $65\text{-}80^{\circ}\text{C}$ 下乾燥凝膠層。獲得具有乾燥凝膠層之陽極(B.3)。乾燥凝膠層之所得厚度為 $7\text{ }\mu\text{m}$ 。組裝具有上述陽極(B.3)、隔離物(I.1)及陰極(A.1)之三元二分電池且填充電解質1。獲得本發明之電化學電池EC.3。本發明之電化學電池EC.3在第五次放電時呈現 1025 mAh/g 比容量。使本發明之電化學電池EC.3循環10個循環且進行安全性測試。本發明之電化學電池EC.3勻速升溫至 230°C 而不發生熱失控。

實例3

該實例描述根據一組實施例製造本發明之電化學電池EC.4。

在捲繞塗佈機上將由聚醚砜(C.1)(10重量%)及填充劑(G.3)(10重量%)於二乙二醇二甲醚中之溶液製備之漿液塗佈於VDL上。聚砜/二氧化矽之重量比為1:1。獲得具有乾燥凝膠層之陽極(B.4)。在凝膠塗佈機烘箱中，在65-80℃下乾燥凝膠層。獲得具有乾燥凝膠層之陽極(B.4)。乾燥凝膠層之所得厚度為7 μm 。組裝具有上述陽極(B.3)、隔離物(I.2)及陰極(A.1)之三元二分電池(EC.4)且填充電解質1。獲得本發明之電化學電池EC.4。本發明之電化學電池EC.4在第五次放電時呈現1019 mAh/g比容量。

實例4

該實例描述根據一組實施例製造本發明之電化學電池EC.5。

在捲繞塗佈機上將由聚醚砜(C.1)、填充劑(G.1)及二丙二醇二丙烯酸酯以及光引發劑於二乙二醇二甲醚中之溶液製備之漿液塗佈於真空沈積之鋰(VDL)上且在氬氣氛圍中用紫外光照射。觀察到以下特性：重量比(C.1)/(F.1)/二丙二醇二丙烯酸酯=49.3/21.1/29.6；總固體含量：10重量%。獲得具有乾燥凝膠層之陽極(B.5)。乾燥凝膠層之所得厚度為5 μm 。組裝具有上述陽極(B.5)、隔離物(I.2)及陰極(A.1)之三元二分電池且填充電解質1。獲得本發明之電化學電池EC.5。本發明之電化學電池EC.5在第五次放電時呈現1068 mAh/g比容量。

實例 5

該實例描述根據一些實施例製造本發明之電化學電池 EC.6。

在捲繞塗佈機上將由聚醚砒(C.1)及填充劑(G.1)於1,4-二噁烷中之溶液製備之漿液塗佈於真空沈積之鋰(VDL)上且在氬氣氛圍中用紫外光照射。聚砒/二氧化矽之重量比為7:3。總固體含量為約10重量%。在40-65°C之溫度下，經由紫外光暴露實現乾燥。獲得具有乾燥凝膠層之陽極(B.6)。乾燥凝膠層之所得厚度為6 μm 。組裝具有上述陽極(B.6)、隔離物(I.2)及陰極(A.1)之三元二分電池且填充電解質1。獲得本發明之電化學電池 EC.6。本發明之電化學電池 EC.6在第五次放電時呈現1025 mAh/g比容量。

實例 6

該實例描述製造包含HPI.1之聚合物電解質凝膠。

製備包含30重量% HPI.1於DMAc中之溶液且在80°C下由刮刀塗佈於上表面包含真空沈積之鋰(VDL)的鋰電極(實例 6.a)及Ni電極(實例 6.b，用於量測電導率，參見實例 8)2小時，接著在真空烘箱中在相同溫度下乾燥24小時。隨後使膜浸於電解質1中24至48小時。

實例 7

該實例描述上表面包含真空沈積之鋰(VDL)的鋰電極及實例 6.a之塗佈有HPI.1且用電解質1膨脹的上表面包含真空沈積之鋰(VDL)的鋰電極硬度的量測。使用AFM裝置(Veeco, NY, USA)藉由用Berkovich型壓頭(「Triposcope」

HYSITRON, MN, USA)以1000 μN 之負載及約2000 nm之壓痕深度壓痕來量測硬度。由E模組計算硬度。未經塗佈之鋰的硬度為9 MPa，經實例6.a之聚合物凝膠電解質塗佈之鋰的硬度為80 MPa。

實例8

該實例描述實例6.b之聚合物凝膠電解質電導率的量測。藉由使用Zahner(德國)之IM6ex型號阻抗測量單元，在5 mV(AC)之電壓及1 MHz至10 HZ之頻率下量測阻抗來測定電導率。電導率為 7.4×10^{-4} S/cm。

雖然本文中已描述及說明本發明之若干實施例，但一般熟習此項技術者應易於設想多種其他方式及/或結構用於執行本文所述之功能及/或獲得本文所述之結果及/或一或多種優點，且該等變化及/或修改之每一者均被認為屬於本發明之範疇。更一般而言，熟習此項技術者應易於瞭解本文所述之所有參數、尺寸、材料及組態意謂例示性的且實際參數、尺寸、材料及/或組態應取決於具體應用或使用本發明教示之應用。熟習此項技術者將認識到或能夠僅僅使用常規實驗來確定本文中所述之本發明之特定實施例的許多等效物。因此，應瞭解以上實施例僅經由實例來呈現且屬於隨附申請專利範圍及其等效物之範疇內，本發明可以不同於特定描述及主張之形式來實施。本發明係關於本文所述之每一個別特徵、系統、製品、材料、套組及/或方法。此外，若該等特徵、系統、製品、材料、套組及/或方法互不相同，則兩個或兩個以上該等特徵、系

統、製品、材料、套組及/或方法之任何組合包括於本發明之範疇內。

除非明確指出與之相反，否則如本文所用之不定冠詞「一」在本說明書及申請專利範圍中應理解為意指「至少一」。

如本文所用之短語「及/或」在本說明書及申請專利範圍中應理解為意指如此聯合之要素的「任一者或兩者」，亦即要素在一些情況中聯合存在且在其他情況下分離存在。除非明確指出與之相反，否則可視情況存在除由「及/或」項特定標識之要素以外的其他要素，無論與彼等特定標識之要素相關或無關。因此，作為非限制性實例，當與開放式詞(諸如「包含」)結合使用時，提及「A及/或B」可在一實施例中指A而無B(視情況包括除B以外之要素)；在另一實施例中指B而無A(視情況包括除A以外之要素)；在另一實施例中指A及B兩者(視情況包括其他要素)；等。

如本文在本說明書及申請專利範圍中所用，「或」應理解為具有與如上文所定義之「及/或」相同的含義。舉例而言，當清單中分列條目時，「或」或「及/或」應解釋為包括，亦即包括諸多要素或要素清單之至少一者，而且包括一者以上且視情況包括另外未列舉之條目。除非術語明確指出與之相反，否則諸如「僅一者」或「就一者」，或當在申請專利範圍中使用時，「由...組成」應指包括諸多要素或要素清單之就一個要素。一般，如本文所用之術語「或」當在排他性術語(諸如「任一」、「一者」、「僅一

者」或「就一者」)之後時，應僅解釋為指示排他的替代物(亦即「一者或另一者而非兩者」)。「基本上由...組成」當在申請專利範圍中使用時，應具有其如專利法領域中所用之一般含義。

如本文在本說明書及申請專利範圍中所用，提及一或多個要素清單之短語「至少一」應理解為意指選自要素清單中任一或多個要素之至少一個要素，但並非必須包括要素清單內特定列舉之每個要素中之至少一者且不排除要素清單中要素之任何組合。此定義亦允許可視情況存在除短語「至少一」提及之要素清單內特定標識之要素以外之要素，無論與彼等特定標識之要素相關或無關。因此，作為非限制性實例，「A及B中之至少一者」(或相當於「A或B中之至少一者」或相當於「A及/或B中之至少一者」)可在一實施例中指至少一個，視情況包括一個以上A而無B存在(且視情況包括除B以外之要素)；在另一實施例中指至少一個，視情況包括一個以上B而無A存在(且視情況包括除A以外之要素)；在另一實施例中指至少一個，視情況包括一個以上A，及至少一個，視情況包括一個以上B(且視情況包括其他要素)；等。

在申請專利範圍以及上述說明書中，所有連接詞(transitional phrase)，諸如「包含」、「包括」、「帶有」、「具有」、「含有」、「涉及」、「持有」及其類似短語理解為開放式，亦即意指包括(但不限於)。如美國專利局專利審查程序手冊章節2111.03中所提出，僅連接詞「由...組成」

及「基本上由...組成」應分別為密閉式或半封閉式連接詞。

發明專利說明書

100. 12. 22 修正
年 月 日 補充

(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：100130411

※ 申請日：100.8.24

※IPC 分類：H01M^{4/40} (2006.01)

^{4/58} (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於電化學電池之電解質材料

ELECTROLYTE MATERIALS FOR USE IN ELECTROCHEMICAL CELLS

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種電化學電池，其包含：

包含鋰作為活性陽極物質之陽極；

包含活性陰極物質之陰極；及

包含位於該陽極與該陰極之間的非流體材料及由該非流體材料吸收之輔助材料的電解質，該非流體材料有表面與該陽極表面接觸；

其中該非流體材料與所吸收之輔助材料組合的屈服強度大於鋰金屬之屈服強度。

三、英文發明摘要：

An electrochemical cell, comprising:

an anode comprising lithium as the active anode species;

a cathode comprising an active cathode species; and

an electrolyte comprising a non-fluid material positioned between the anode and the cathode, and an auxiliary material absorbed by the non-fluid material, the non-fluid material having a surface in contact with a surface of the anode; wherein the non-fluid material, in combination with the absorbed auxiliary material, has a yield strength greater than that of lithium metal.

七、申請專利範圍：

1. 一種電化學電池，其包含：

包含鋰作為活性陽極物質之陽極；

包含活性陰極物質之陰極；及

包含位於該陽極與該陰極之間的非流體材料及由該非流體材料吸收之輔助材料的電解質，該非流體材料有表面與該陽極表面接觸；

其中該非流體材料與該吸收之輔助材料組合的屈服強度大於鋰金屬之屈服強度。

2. 一種電化學電池，其包含：

包含鋰作為陽極活性物質之陽極；

包含陰極活性物質之陰極；及

包含非流體材料之電解質，其中

當該電化學電池經組態以供使用時，該電解質之屈服強度大於鋰金屬之屈服強度。

3. 如請求項2之電化學電池，其中當該電化學電池經組態以供使用時，該電解質包含輔助材料。

4. 如請求項1至3中任一項之電化學電池，其中該電解質包含凝膠。

5. 如請求項1至3中任一項之電化學電池，其中該陽極包含鋰金屬。

6. 如請求項1至3中任一項之電化學電池，其中該陽極包含鋰合金。

7. 如請求項1至3中任一項之電化學電池，其中該非流體材

料包含聚合物。

8. 如請求項7之電化學電池，其中該聚合物包含有機聚合物。
9. 如請求項7之電化學電池，其中該聚合物包含共聚物。
10. 如請求項7之電化學電池，其中該聚合物包含聚醚砜。
11. 如請求項10之電化學電池，其中該聚醚砜係選自由聚芳醚砜、聚砜及聚苯砜所組成之群。
12. 如請求項7之電化學電池，其中該聚合物包含聚乙烯醇。
13. 如請求項7之電化學電池，其中該聚合物包含分支鏈聚醯亞胺。
14. 如請求項7之電化學電池，其中該聚合物經交聯。
15. 如請求項1至3中任一項之電化學電池，其中該電解質包含另外的(共)聚合物及/或填充劑。
16. 如請求項1至3中任一項之電化學電池，其中該陰極活性物質包含硫。
17. 如請求項2或3之電化學電池，其中該電解質之屈服強度比鋰之屈服強度大至少約10%。
18. 如請求項1至3中任一項之電化學電池，其中當該電化學電池經組態以供使用時，該電解質之離子電導率在室溫下為至少約 5×10^{-6} S/cm。
19. 如請求項1至3中任一項之電化學電池，其中該電解質具有至少約5 μ m之厚度。
20. 如請求項1至3中任一項之電化學電池，其中該電化學電

池包含至少一種鋰鹽。

21. 如請求項20之電化學電池，其中該鋰鹽係選自 LiNO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、雙草酸硼酸鋰、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ (其中 n 為1至20範圍內之整數)、及通式 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_m\text{XLi}$ 之鹽 (其中 n 為1至20範圍內之整數，當 X 係選自氧或硫時 m 為1，當 X 係選自氮或磷時 m 為2，且當 X 係選自碳或矽時 m 為3)。

22. 如請求項1或3之電化學電池，其中該輔助材料包含溶劑。

23. 如請求項22之電化學電池，其中該溶劑包含有機溶劑。

24. 如請求項23之電化學電池，其中該有機溶劑包含環狀及非環狀縮醛、有機碳酸酯、有機醯胺、環狀醚及非環狀醚中之至少一者。

25. 如請求項1至3中任一項之電化學電池，其進一步包含位於該陽極與該陰極之間的隔離物。

26. 如請求項25之電化學電池，其中該隔離物係位於該電解質與該陰極之間。

27. 如請求項1至3中任一項之電化學電池，其中該電解質係經形成為與該陽極整合之層。

28. 如請求項1至3中任一項之電化學電池，其中該陰極係由陰極集電器支撐。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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)