

# 公告本

申請日期: 90 5 2 案號: 90107068

類別: 1401M 462

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

496007

|            |                    |                                                                      |
|------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 一、<br>發明名稱 | 中文                 | 製備接合電極可再充電電化學電池之方法                                                   |
|            | 英文                 | METHOD OF MAKING BONDED-ELECTRODE RECHARGEABLE ELECTROCHEMICAL CELLS |
| 二、<br>發明人  | 姓名<br>(中文)         | 1. 安東尼 S. 葛滋<br>2. 珍-瑪爾 塔可                                           |
|            | 姓名<br>(英文)         | 1. ANTONI S. GOZDZ<br>2. JEAN-MARLE TARASCON                         |
|            | 國籍                 | 1. 美國 2. 法國                                                          |
|            | 住、居所               | 1. 美國新澤西州海洋市維牙道8號<br>2. 法國阿米市聖魯路33號                                  |
| 三、<br>申請人  | 姓名<br>(名稱)<br>(中文) | 1. 美商華倫斯工業技術公司                                                       |
|            | 姓名<br>(名稱)<br>(英文) | 1. VALENCE TECHNOLOGY, INC.                                          |
|            | 國籍                 | 1. 美國                                                                |
|            | 住、居所<br>(事務所)      | 1. 美國內華達州海德森市可南加路301號                                                |
|            | 代表人<br>姓名<br>(中文)  | 1. 布雷利. 艾. 皮爾金                                                       |
|            | 代表人<br>姓名<br>(英文)  | 1. BRADLEY A. PERKING                                                |



本案已向

國(地區)申請專利

美國 US

申請日期

2000/03/29 09/538,575

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



## 五、發明說明 (1)

發明背景

本發明大致有關一種製備接合多層平坦電化學電池裝置(諸如可再充電電池組與超電容器)之方法。更明確地說,本發明提出一種介於此等電化學電池裝置中所使用之經層壓平面電極與微孔狀聚烯烴隔板構件之間的持久性界面接合。

廣泛發展的鋰離子電化學原電池、蓄電池、可再充電電池係與本發明有關之電化學裝置的代表性裝置。此等電池包括各為正極與負極組合物構件之層或膜片,其與共存置中之隔板構件組裝在一起,該隔板構件包括一層電絕緣傳遞離子材料層或膜片。通常以一種離子可活動電解質組合物(其通常呈流體狀態,而且一部分位於該隔板構件中)包裝此種多層電化學電池結構,以確保該電化學結構充電與放電循環期間,介於電極構件間之基本電子傳導性。

供此目的用之隔板種類之一係一種微孔狀聚烯烴膜片,其為單層或多層結構,諸如描述於例如美國專利3,351,495;5,565,281以及5,667,911。此等孔狀膜片作為可再充電電化學電池隔板時,此等膜片不僅有效地將該主要液態電解質組合物保留在其孔狀結構中,而且亦提供具有自動熱停止運轉特性之額外優點,該優點可以避免該電化學電池內之不受控制熱累積,否則諸如在電池過度充電期間,可能會形成危險的爆炸狀態。此種內建安全機制係仰賴隔板膜片製造中所使用之聚烯烴類熔點範圍位於電化學電池熱累積危險區下限而達成。因此,在超出控制範



## 五、發明說明 (2)

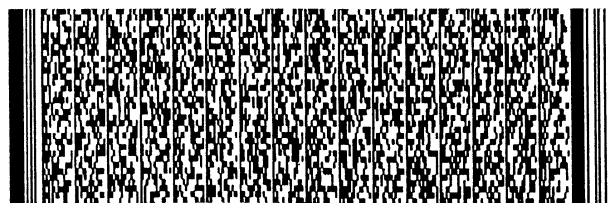
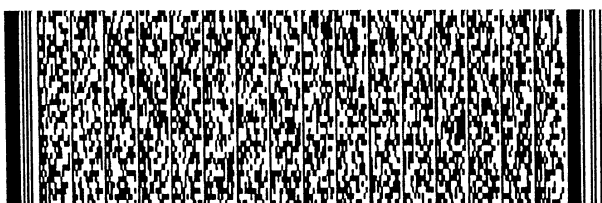
圍加熱現象中，該孔狀聚烯烴隔板膜片加熱至熔點，而且其孔結構崩潰，因而中斷該電池內之基本電子傳導性，並於危險狀態發生之前中止該電化學反應。

該電化學電池結構之包裝迄今通常採用金屬容器形式，其呈例如長管(圓柱形)或是平坦(稜)形，通常其不僅用於容納液態電解質組份，亦用以施加維持個別電池電極與置中隔板構件之間緊密物理性接觸所需之重要堆疊壓力。如前述，此種與該電解質組合物之緊密接觸，對於該電化學電池操作期間介於電極間之有效率電子運動極為重要。

然而，近年來，由Li電子電池組與類似電化學能量儲存電池供應電力之電子裝置的豐富化與持續微型化，已產生對於更多種電池包裝形狀與尺寸之需求，例如較寬而薄、重量輕而且具有高度可撓性之包裝。例如，比起先前剛性外壁高壓金屬罐容器，許多最終用途應用更需要薄而有撓性之聚合物膜小片型包裝。然而，此等更具撓性包裝達到並維持確使整個電化學電池基本緊密中間層接觸所需之實質物理性壓力的能力降低。

為了最小化先前賴以形成電化學電池組件間必要接觸之物理性堆疊壓力降低的不良效果，研究開發者已進行在電極與隔板層之間使用直接層壓接合，確使其基本緊密接觸。此等發明之代表係使用聚合物為底質電極與隔板構件的電化學電池，諸如描述於美國專利5,296,318；5,456,000；5,460,904與5,540,741中。

此等製造中，使用聚合物之組合物，諸如氯化乙烯、乙



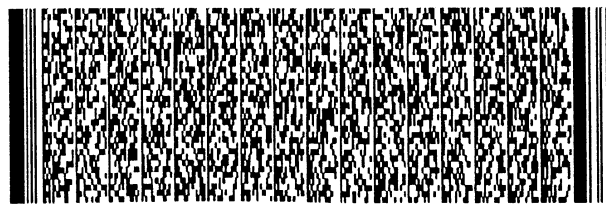
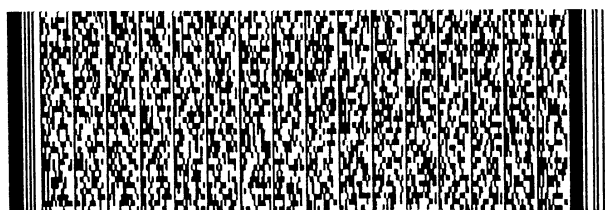
## 五、發明說明 (3)

腈、甲基丙烯酸甲酯、氧化乙烯、偏二氯乙烯與1,1-二氯

乙烯之聚合物與共聚物，著名的是聚(1,1-二氯乙烯)(PVdF)共聚物與六氟丙烯(其可與有效率液態電解質組合物相容)，作為該電極與隔板構件二者之黏合劑，其不僅維持基本離子傳導性，亦在此等電池構件中提供一種常用組合物組件，其在相當低之層壓溫度範圍內，促成此等電池構件間之強力界面黏附性。此種經層壓多層可再充電電化學電池可以有效地操作，並顯示出安定高容量，而且即使包裝在撓性輕量聚合膜外膜中，亦能顯示出優良放電率性能。

雖然此等經層壓電化學電池與類似能量儲存裝置使本技藝在微型化應用上有重大進步，但是其製造中使用實質上均勻之聚合基質與膜片卻使此等裝置喪失使用微孔狀聚烯烴隔板膜片時所得到的所需熱停止運轉特性。然而，該聚烯烴膜片顯示之低表面能量使其具有高度黏附性質，因此特別是在合理溫度範圍(其不會導致熔融，因此不會造成該聚烯烴膜片之孔狀結構熱崩潰)內顯示出其與許多聚合電極層組合物之強力永久性黏附力。

電化學電池製造商已進行某些嚐試，以克服其他方面需要的微孔狀聚烯烴隔板膜片之抗黏附性質，其係將特別調配的黏合聚合物組合物導入該電極與隔板構件界面區，諸如Abraham等人於Journal of Electrochemical Society，第142 (3)期，第683-687頁(1995)；以及美國專利5,837,015與5,853,916所述。不過，大致上已發現，此等

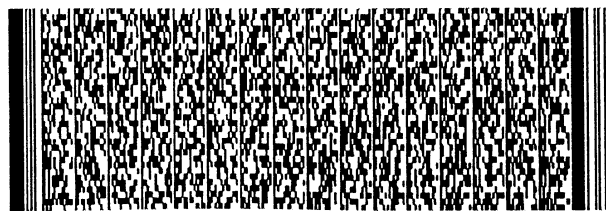
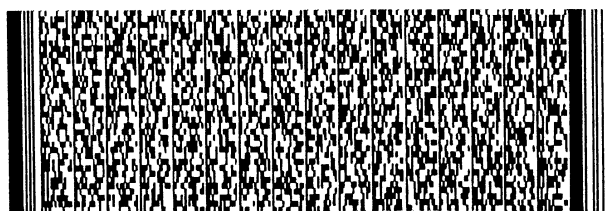


## 五、發明說明 (4)

黏合組合物之塗覆——不論是表面塗覆、浸漬、擠出等——會明顯堵塞或者妨礙該聚烯烴膜片的孔狀結構，並造成電解質移動性與離子傳導性不利地降低。此外，添加實質量之此等黏合材料會提高電池中的非反應性組份比例，因而減損任何形成能量儲存裝置的比容量。

使電池之電極與隔板之間達到適當界面接合的代表係描述於美國專利5,681,357與5,716,421之製程中。其中，當欲使用該膜片與電極（其包括相同聚合物之黏合劑基質組合物）熱層壓製造一種電化學電池時，自一種PVdF均聚物在有機溶劑中之溶液，將其塗覆於該微孔狀隔板膜片上。很明顯地希望所添加之聚合物層不會過厚，以致於堵塞該膜片之孔隙度，而非提供與較佳電極層組合物之基質聚合物黏合劑之中間過渡相容性。已經證實此途徑不足以使其本身在層壓溫度低於臨界水準（其造成隔板孔隙崩潰，因而喪失有效離子傳導性與所需之停止運轉能力）下，達到電池組件層之間符合需求之界面黏附作用。不論所添加聚合物填滿該膜片之孔或是該層太薄，均無法形成與任何物質之界面黏附。

於一種克服此種困難之嚐試中，發現一種黏附方法，其包括在壓力下，加熱一種多層結構之經裝配個別組件，其圍位在一個亦裝有一種含鋰鹽有機電解液之包裝內，該有機電解液係作為該添加聚合物與該電極組合物之聚合物的相互黏附形成溶劑。不過，此方法產生一些與裝配及電池性能相關的問題。首先，在一個密封包裝內，很難對於多

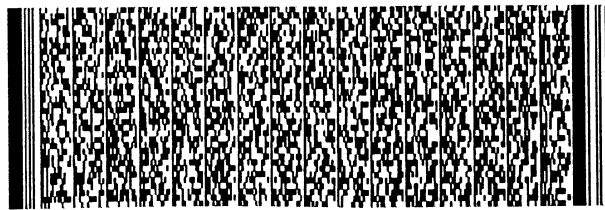
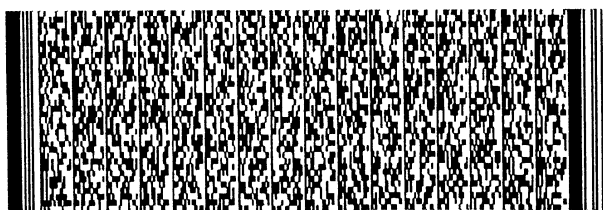


## 五、發明說明 (5)

重摺疊或纏繞電極/隔板組合體施加充分控制且均勻壓力，以獲得個別層間之適當強力接合，特別是在摺疊區內之層間適當強力接合。其次，必須使用非常薄的電極層與集電器，以避免該電極與集電器龜裂及剝離。第三，將一種液態電解質激活電化學電池加熱至充分高溫使此種接合發生作用，會使該電池之長期電化學性能變差，而且經常對該多層箔包裝材料與箔連接片(其通常用於此種平坦電化學電池之製造方法中)造成永久性物理與化學傷害。

其他方法有關在微孔狀聚烯烴隔板與聚合物複合電極構件之間達到一定程度之接合強度，同時維持已試用之隔板構件開口結構。美國專利5,981,107建議一種方法，其中在一個微孔狀聚烯烴隔板兩面塗覆許多小點，此等小點包括在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中之PVdF流體膠黏劑。然後在壓力下將該隔板夾於兩個PVdF聚合組合物電極之間，隨後乾燥該塗覆之黏合劑。很明顯地希望，該分散黏合劑圖型可保持一種開口區域，使電解質自由存在在該區域內；不過，因為NMP對PVdF及其共聚物而言是一種強力溶劑，而且會使一種PVdF聚合物局部填滿該隔板的微孔，因此使該隔板的有效離子傳導性降低。此外，所塗覆之黏合聚合組合物無法提高電池質量，因此降低其有效能量儲存容量。

美國專利6,024,773揭示一種類似方法，其包括在一隔板構件兩面均勻塗覆一種於NMP或其他強力溶劑中之PVdF流體溶液，將該隔板夾在電極構件之間，將這三層壓在一起，並於高溫下乾燥該組合體，形成一層壓製件。此種方



## 五、發明說明 (6)

法中，上述的問題更為明顯。

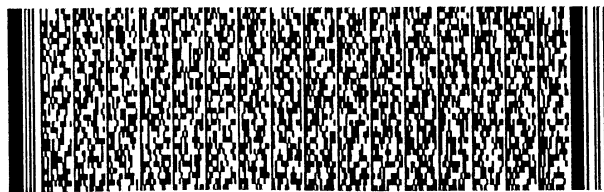
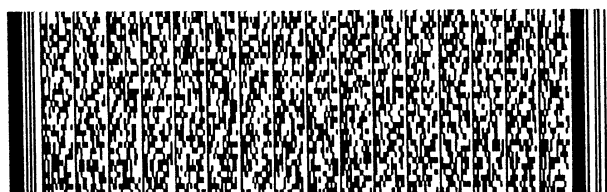
因此，本技藝中仍然需要一種製造高容量、具有熱停止運轉保護而且結合微孔狀聚烯烴隔板膜片之電化學電池的經改良且經濟方法。亦需要一種有效接合微孔狀聚烯烴隔板膜片與高容量、高放電率、具有停止運轉保護之接合電極可再充電電化學電池的簡單、經濟且容易控制方法。

發明總論

本發明提出一種經由使用聚合基質電極與經濟市售微孔狀聚烯烴隔板膜片，製造平坦、高容量、高放電率、具有熱停止運轉保護電化學電池之簡化方法。更明確地說，本發明包括一種用以製造電化學電池構件層壓製件之方法，並不需要額外聚合基質黏合組合物，而且在可以使聚合基質電極構件與一未經改良微孔狀隔板構件之間形成牢固界面接合，但是低到足以避免該電池隔板構件之孔狀膜片結構熱與機械崩潰或其他堵塞之層壓溫度與壓力下進行。

本發明之方法中，設置正極與負極構件，其分別包括經塑化電極材料之聚合基質組合物層，諸如Li離子置中之碳與過渡金屬的氧化物，例如 $\text{LiCoO}_2$ 與 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。此等電極組合物(較佳情況係包括聚(1,1-二氟乙烯)聚合物或共聚物)通常為高度壓縮或緻密層，諸如在壓延或層壓壓力下形成，而且可以另外塗覆在具有實心或網狀金屬箔集電器構件之子組件上或層壓於其上。

此種電化學電池電極構件係揭示於若干美國專利說明書中，例如5,456,000與5,587,253，其揭示以提及的方式併

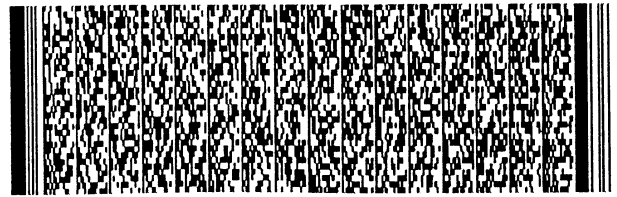
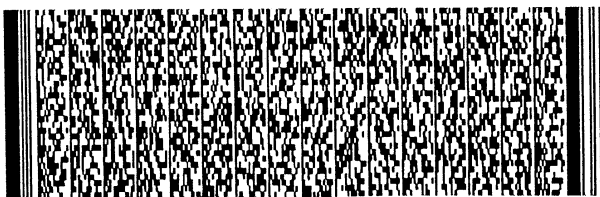


## 五、發明說明 (7)

入本文中。此等聚合電極組合物電池構件主要與包括相同聚合物基質之隔板構件併用，以形成熱層壓電池結構，其視該電極基質聚合物與隔板組合物相容性而從，以提供強力界面層壓接合。

現在，本發明中已令人驚異地發現，該經塑化聚合電池構件（其事先單獨與包括相同或相容之基質聚合物層壓）亦能與可熱停止運轉微孔狀聚烯烴電池隔板膜片材料形成實質界面層壓接合。可以在低到足以避免損及現有存貨微孔狀膜片之電解質保留性或停止運轉性質的溫度下，利用直接熱層壓進行此種接合作用，並不需要額外黏合聚合物組合物或處理。事實上，這種效用係此等先前電極組合物新近發現的性質，其不需要使現有製造設備或製程做重大改變。經加熱滾軸層壓機或平板壓機與以電解液激活層壓後電池均可繼續用以製造最終可再充電蓄電池組電池。

以具有液態溶劑或超臨界流體之層壓製件，以自該電極組合物萃取該增塑劑的中間處理亦適用於使用本發明製得結構蓄電池組電池結構。除了先前習知之調整該層壓製件結構聚合物電極組合物，以吸收隨後施加之電解液目的之外，此種萃取作用或是蒸發該增塑劑之該組合物替代性處理，會使該電極基質聚合物變韌，因此提高該界面電極/隔板層壓製件接合之強度。將形成之多層接合電池包裝在一種撓性袋或封袋中，其中包含適當之含鋰鹽電解液，以便以先前所述實務方式激活該電池，此一步驟仍是製備一種有作用蓄電池組電池之較佳最終步驟。

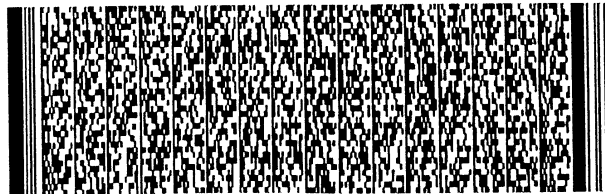
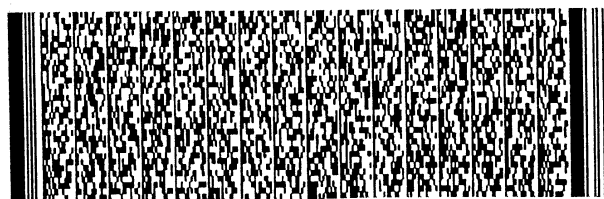


## 五、發明說明 (8)

適用於本發明之增塑劑係供該電極組合物基質聚合物用之具有適度揮發性主要增塑劑，而且包括：碳酸亞煙酯、對苯二甲酸二烷酯、琥珀酸二烷酯、己二酸二烷酯、癸二酸二烷酯、磷酸三烷酯、聚伸烷基二醇醚與其混合物。適當增塑劑之選擇視該電極構件組合物中所使用之特定基質聚合物而定，而且熟習之技術人員不需過多實驗即可完成選擇。除了製造方法中所需要的彈性之外，同樣可以例行性地決定該組合物增塑劑之數量，以達到例如適用之集電器層壓作用與稜形摺疊作用、在低於停止運轉臨界之溫度，該電極/隔板界面區之適當黏合劑流動程度，不需要注意在周圍條件下流出之增塑劑。

與廣泛使用之聚(1,1-二氟乙烯)(PVdF)聚合物或聚(1,1-二氟乙烯-六氟丙烯)(PVdF-HFP)共聚物電極構件組合物併用之較佳增塑劑係碳酸丙二酯(PC)。該增塑劑之有效比例(隨同以基質聚合物為基準所選擇之任何其他物質)不僅視該基質聚合物本身而定，亦會受到該組合物其他組份之數量與性質(諸如該活性電極材料之體積與粒徑)強烈影響。例如，一種正極調配物與PVdF-HFP中之有效量PC佔該電極基質聚合物組份約60至300重量%。因此，有鑒於許多組成變化係在單一電池製造商權限內，最好由該製造商實驗決定任何調配物中之增塑劑數量。

根據本發明製備之電極構件係藉由溶劑鑄型、擠出等任何先前使用方式製備，而且最好以高度緻密化聚合組合物層形式澱積或層壓於金屬箔集電器上，諸如用於液態電解

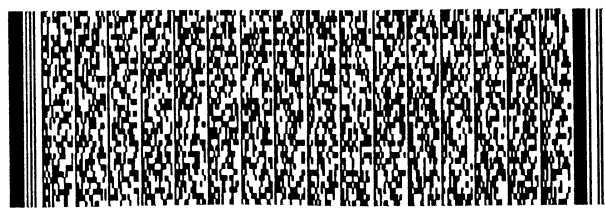
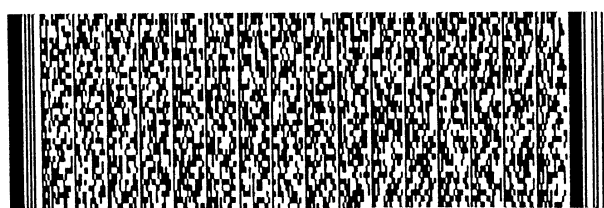


## 五、發明說明 (9)

質Li離子電池者，或是經緻密化且未經萃取或經萃取塑料Li離子電極，諸如揭示於前述美國專利者。為了促進後續流體處理，至少一個電極最好具有網狀金屬集電器，其呈網狀金屬柵、篩、金屬不織材料、經蝕刻箔或多孔箔形式。

根據本發明，經塑化聚合基質電極電池構件與未經處理隔板構件之層壓作用最好在經加熱壓輪之間進行為佳，其溫度與壓力水準不會顯影該孔狀結構，即低於該隔板膜片停止運轉溫度之溫度。有效層壓作用可在70℃與130℃之間進行，介於100℃與125℃之間為佳，約110℃更佳，而且在直線負重介於每厘米約20與180公斤(kg/cm)之間下進行為佳，介於約55與125 kg/cm更佳，惟熟習之技術人員應明白最適溫度與壓力條件視特定層壓器構造與其使用模式而定。

儘管該微孔狀隔板通常防黏聚烯烴表面未事先施予昂貴的預塗層與聚合黏合組合物，但是已發現本發明在該電極與隔板構件界面形成的黏附接合令人驚異地持久。特別值得注意的是，即使電池貯存溫度高於約80℃，此等電池構件的界面接合可以承受長時間曝於該溶劑為底質電池電解質組合物。單獨使用隔板局限增塑劑確立電池構件界面強力接合之令人驚異效用提供一種新穎而且簡化方法，以製造長期尋求的永久性接合且平坦可再充電電化學電池蓄電池組電池，其具有優良性能特性，而且操作期限長。

圖式簡要說明

## 五、發明說明 (10)

茲將參照附圖說明本發明，其中：

圖1表示層壓處理中之電化學電池電極與隔板構件的橫剖面放大圖，其使得可以有效使用本發明方法；

圖2係本發明方法中之微孔狀隔板膜片層的放大部分的橫剖面斷面圖，該隔板膜片層在層壓條件下提供黏合界面接合；

圖3係根據本發明方法製備之可再充電蓄電池組電池循環期間，該高度規律電壓計劃之圖；

圖4係圖3該循環可再充電電池組之電池容量安定性之圖；

圖5係根據本發明方法製備之可再充電蓄電池組電池所提供之熱保護反應圖，而且

圖6係根據本發明方法製備之可再充電蓄電池組電池，在不同循環率下之可用容量圖。

#### 發明詳述

如圖1所見，製備一種可再充電Li離子蓄電池組電池之較佳方法包括：裝配一個正極電池電極構件12，其包括一層聚合組合物層13與一個伴隨之集電器11，其可事先與層13層壓成電極子組件、一個置中之電子絕緣但離子穿透隔板構件16，以及一個負極電池電極構件18，其包括聚合組合物層17與伴隨之集電器19。然後在熱與壓力下層壓該組件，諸如藉由以箭頭方向相對偏斜之加熱滾軸(未顯示出來)進行。

本發明有關之較佳隔板，包括一微孔狀聚烯烴膜片16，

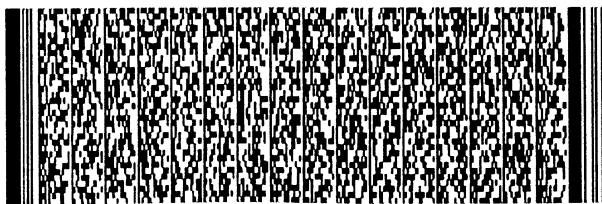
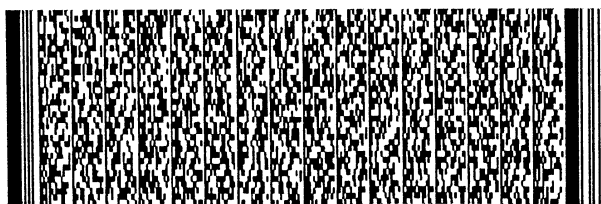


## 五、發明說明 (11)

可在放大橫剖面表面區看到彼(圖2)，包括一個聚烯烴體22，其中遍佈分散互連之孔24。在一個電化學電池中之此種隔板不僅將電解液(其提供Li離子移動用之充分介質)局限在該孔內，該孔狀結構亦提供防止不受控制電池熱累積之保護，其中該聚烯烴隨著升高之溫度軟化，導致該孔結構於前述危險前臨界時崩潰。此種崩潰堵塞該孔，並避免離子穿透，因此使該電池內之電化學活性中止。

圖2之放大橫剖面中亦顯示出，在界面區25與隔板16接觸的是正極構件13的一部分，其中，借助於該層壓操作，所結合之主要增塑劑軟化該基質聚合物，形成黏合組成27，其與隔板16之聚烯烴22形成一個流體黏合界面。因為該電極組合物27中的增塑劑效用緣故，該層壓溫度可以保持低於隔板構件16之停止運轉臨界，此由該微孔狀膜片之聚烯烴體22中所表示之界線良好孔24可以明顯看出。為了清楚起見，雖然僅說明一部分正極構件13，須明白負極構件17處同時發生相同作用。

該完成層壓電池結構最終冷卻之前，該界面黏合組合物27中之增塑劑會自該結構流出，因而牢固且強化該層壓製件接合，而且減輕該電池之整體重量。另外，或是將該層壓製件浸於一種對該電極基質聚合物影響很小之萃取溶劑中，例如二乙醚或甲醇，以去除存在該電極構件層中之增塑劑。然後將該完成之層壓電池密封在一個不滲透膜等之包含包裝或封套中，其中提供適當電解質鹽溶液，形成可操作再充電蓄電池組電池。



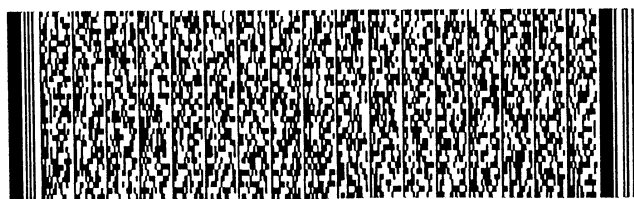
## 五、發明說明 (12)

本發明中所使用之適用隔板構件材料係一種市售未經改良微孔狀聚烯烴膜片，諸如Celgard, Inc. 所售之Celgard 2300產物，其包括兩種共存的微孔狀聚丙烯膜片，其與一置中之聚乙烯膜片製成適當黏附之層壓製件。類似之市售適用微孔狀產物係Teklon膜片(Entek International, Lebanon, OR)，與Setela膜片(日本Tonen Corp.)。此等隔板材料各者中，以整體分散互連孔之聚烯烴結構體較容易取得，而且包含電解液，以確立該電化學電池內之實質離子傳導性，同時亦提供該電池可熱崩潰停止運轉安全特性。

按照前述種種發明具體實例討論，下列實施例將對熟悉之技術人員提供有關選擇適用組份組合、組合物、操作方法，以便有效進行本發明之進一步引導。

實施例I製備聚合基質正極

於45℃下，在一個氣密容器中混合79克細碎工業等級 $\text{LiCoO}_2$ 、6.5克PVdF六氟丙烯(PVdF-HFP)共聚物(Kynar PowerFLEX LBG, Elf Atochem NA)、3.5克Super P導電性碳(比利時MMM Carbon)、11克碳酸丙二酯(PC)增塑劑(Aldrich)與90克丙酮(J.T. Baker)之組合物1小時。在實驗室摻合機中另外均化之後，使用間隙約0.3毫米之刮刀裝置，在一個聚酯載膜上鑄型形成之糊漿。在溫空氣流中蒸發丙酮，並自該載劑去除形成之獨立電極組合物層。使用一種加熱雙滾軸層壓器，在約145℃之溫度下，層壓



## 五、發明說明 (13)

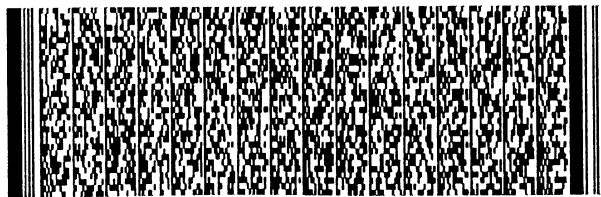
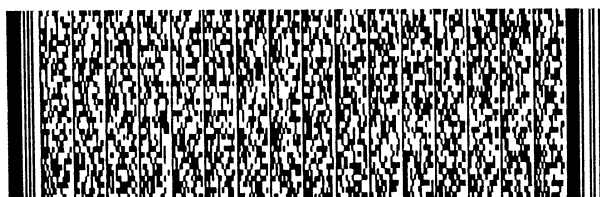
該層一部分與相同大小之網狀鋁箔柵部分(MicroGrid, Delker Corp.)，其中該鋁箔柵已經如美國專利5,840,087揭示般預處理。在該層壓操作中，壓縮或緻密化該聚合電極組合物層，以確保活性材料粒子接觸。至於製造該電極子組件之替代方法，由上述方法形成之兩層電極組合物層可以共同層壓在該鋁柵反面，產生具有埋入式鋁集電器構件之正極構件結構。

實施例II製備聚合基質負極

如前述實施例I般處理72克MCMB 25-28微珠狀中間相合成石墨(日本Osaka Gas Co.)、7.5克PVdF-HFP共聚物(Kynar PowerFLEX LBG)、2.5克Super P導電性碳、18克PC增塑劑，以及70克丙酮。使用一種加熱雙滾軸層壓器，在約135℃之溫度下，層壓所形成電極膜片一部分與相同大小之網狀銅箔柵部分(MicroGrid, Delker Corp.)。至於替代性實施例，以實施例I所述方式，將該銅柵埋在兩偶電極膜片之間，或是以電極組合物糊漿塗覆一銅箔。

實施例III裝配接合之電極電化學

裝配實施例I與II之電池電極構件12、18以及圖1所示之Celgard 2300微孔狀隔板構件16，並在一個工業用加熱雙滾軸層壓裝置中，以約110℃及10公斤/厘米滾軸壓力下，層壓該組合體，製備一種功能層壓可再充電Li離子電化學蓄電池組電池。冷卻之後，將該層壓電池結構浸於二乙



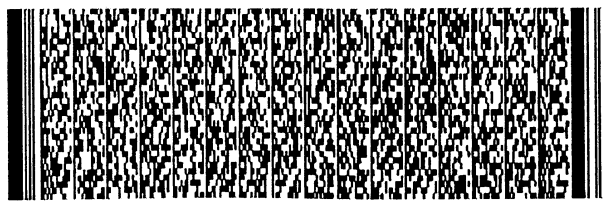
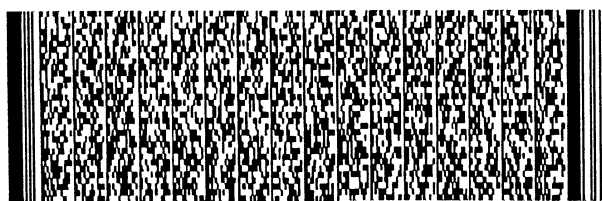
## 五、發明說明 (14)

醚中數分鐘，萃取電極組合物增塑劑，空氣乾燥之，並置於一個約70℃之循環空氣爐1小時，去除濕氣及任何殘留增塑劑。然後，將該電池結構包裝在一個氮氣氛之氣密多層箔/聚合物封套中，其中具有一種適當環狀與開鏈式碳酸酯溶劑混合物中之活性1 M  $\text{LiPF}_6$  溶液。

然後，利用延伸之導線連接該電池與電腦自動化電池組循環器，並於各種常用條件下試驗，其係使用一種CC-CV（固定電流，然後固定電壓）充電協定，即以0.7C速率充電，其中1C表示電流相當於5小時放電率之完全電池容量，最高截止電壓為4.2伏，然後在4.2伏保持1小時CV。如圖3與4所示，該電化學電池顯示高響應性能，以及長期循環期間之明顯安定容量。

於循環試驗期間之終結時，該經包裝電化學電池與一個溫度升高到約140℃之經加熱板接觸，該溫度超過該聚烯烴隔板膜片之設計停止運轉溫度，同時繼續記錄其於1 kHz Ac電流頻率下之歐姆電阻。如圖5所示，在電池溫度約132-135℃時，該層壓電池之電阻自約0.1歐姆操作水準迅速提高到約100歐姆，表示該層壓操作期間，仍保持該隔板之微孔狀結構，以及該經層壓微孔狀隔板可以作為蓄電池組電池之有效熱停止運轉元件。

在相同協定下，使用一系列CC（C/5、C/2、1C、2C與3C）放電試驗複製電池。如圖6所示，顯示出該電池中之特別有效可用容量。

實施例IV

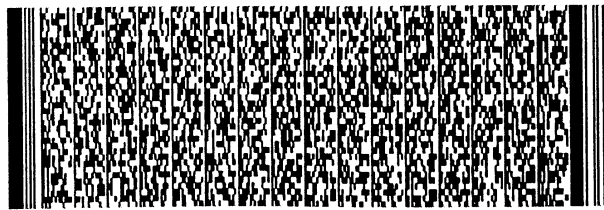
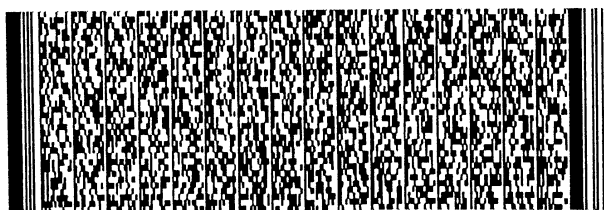
## 五、發明說明 (15)

電池構件界面接合強度

根據本發明製備蓄電池組電池結構之試樣，其係使用雙滾軸層壓器，在數種壓力值(5.5-18 公斤/厘米)與溫度(110-125 °C)之下，將未經處理之Celgard 2300 聚烯烴膜片部分層壓在實施例I與II之緻密化電極/集電器之間。於二乙醚中萃取增塑劑之後，在一空氣爐中，以70 °C 乾燥該經層壓樣本1 小時，且切成75 × 25 毫米試驗條。

使用一Instron Model 5542 張力試驗機，在200%/分鐘應變力下，試驗該隔板-電極界面之剝離強度。結果顯示出，根據本發明製備之樣本界面聯結記錄實質剝離接合強度(其視該電極之組成與種類以及特定層壓條件而定)在24 至88 gf/厘米之譜。重要的是，該值明顯超過Celgard 2300 膜片三層組份層之剝離強度(其分別測得介於約6 與12 gf/厘米)。此等資料並非決定性地決定該電極/隔板界面接合強度，不過，因為大部分實例中接合失效不會發生在該界面，而是大部分發生在個別電極組合物層體內。所以，很明顯的，由本發明進行之電極/隔板界面接合的確超過個別電極組合物層之強度。

同構地製備另外剝離試樣，並以一種操作蓄電池組電池之方式，置於填充在環狀與開鏈式碳酸酯混合物中之1 M  $\text{LiPF}_6$  溶液的密封塑料層壓製件封套內。該樣本於80 °C，而且仿照大部分先前技藝接合權宜性失效之高溫電池組貯存極端條件的空氣爐中放置一夜。此等樣本亦顯示放置在周圍條件下之樣本所顯示之相同預期界面接合。



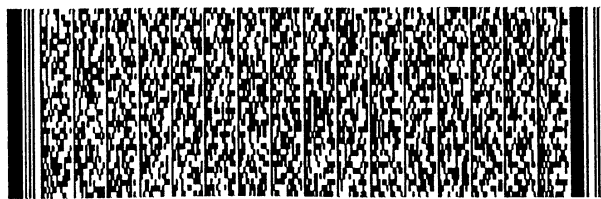
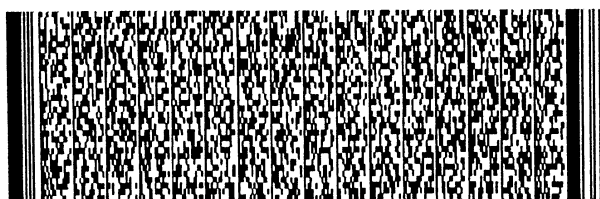
## 五、發明說明 (16)

實施例V電池構件層壓作用相反實例

以實施例I之方式，自90克 $\text{LiCoO}_2$ 、5克PVdF均聚物 (Kynar 741, Elf Atochem)、5克Super P碳與60毫升NMP製備包括許多目前工業電化學電池構件的代表性正極構件。在0.03毫米鋁箔上塗覆約0.3毫米所形成糊漿，並於循環溫空氣中乾燥。然後，將該經塗覆箔壓延成約0.1毫米厚，形成正極構件。同樣地，以實施例II之方式，自90克MCMB 25-28微珠狀石墨、7克PVdF聚合物與3克Super P碳之混合物，製備一個負極構件。

將此等未經塑化電池電極構件之樣本與未經處理之Celgard 2300微孔狀膜片隔板構件裝配在一起，並以最高達約18公斤/厘米之滾軸壓力與最高達約135℃之微孔狀崩潰停止運轉溫度之數種溫度下，進行實施例III之層壓操作。此等樣本電極與隔板構件組合物間之界面接合勉強可接受，但是最佳情況係該電極/隔板組沒有一者提供充分界面接合，而產生有意義剝離強度資料。在製造本發明可再充電蓄電池組電池時，使用經塑化基質聚合物電極構件以進行與未經處理微孔狀隔板構件間之層壓作用的方法效用，在此等結果方面特別明顯。

按照前述說明與實施例，預期熟悉之技術人員很容易明白本發明其他具體實例與變化，而此等具體實例與變化雖在附錄申請專利範圍外，但其希望同樣包括在本發明範圍內。



圖式簡單說明

元 件 符 號 說 明

| <u>符 號</u> | <u>說 明</u>                  |
|------------|-----------------------------|
| 11 , 19    | 集 電 器                       |
| 12         | 正 極 電 池 電 極 構 件             |
| 13         | 含 有 聚 合 組 合 物 層 之 正 極 層     |
| 16         | 隔 板 構 件                     |
| 17         | 含 有 聚 合 組 合 物 層 之 負 極 層 構 件 |
| 18         | 負 極 電 池 電 極 構 件             |
| 22         | 聚 烯 烴 體                     |
| 24         | 孔                           |
| 25         | 界 面 區                       |
| 27         | 組 合 物                       |

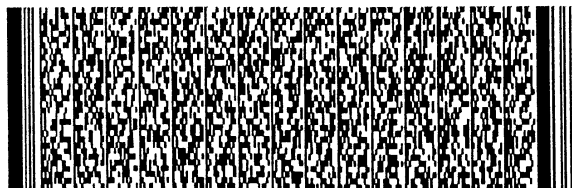


## 四、中文發明摘要 (發明之名稱：製備接合電極可再充電電化學電池之方法)

一種Li離子蓄電池組電池，包括一個聚合基質正極層構件、一個聚合基質負極層構件，與一個置中之微孔狀聚烯烴隔板層構件，利用以熱與壓力將該Li離子蓄電池組電池層壓於一個單件撓性電池結構，而且不需要塗覆中間層黏合劑。用於該電極構件基質聚合物之主要增塑劑包括在該電極層組合物中。在該層壓操作期間，該增塑劑將該聚合物軟化成熱塑性黏合劑，在該電極/隔板界面區內形成與未經處理聚烯烴表面之有效接合，其中該層壓操作係在不損傷該微孔狀隔板熱停止運轉能力之適當溫度進行。該增塑劑隨著殘餘之層壓熱度自該組物流出，或者可以溶劑或超臨界流體萃取，因而使該電極聚合物單獨形成與該聚烯烴隔板構件之強力永久性接合。

## 英文發明摘要 (發明之名稱：METHOD OF MAKING BONDED-ELECTRODE RECHARGEABLE ELECTROCHEMICAL CELLS)

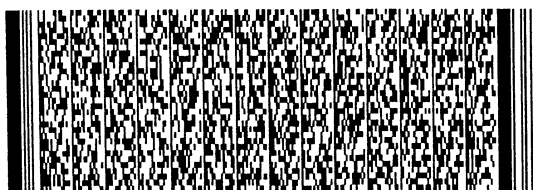
A Li-ion battery cell comprising a polymeric matrix positive electrode layer member, a polymeric matrix negative electrode layer member, and an interposed microporous polyolefin separator layer member is laminated into a unitary, flexible cell structure by means of heat and pressure without necessity for applied interlayer adhesive. A primary plasticizer for the electrode member matrix polymer is included in the electrode layer compositions. During the lamination operation,



四、中文發明摘要 (發明之名稱：製備接合電極可再充電電化學電池之方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：METHOD OF MAKING BONDED-ELECTRODE RECHARGEABLE ELECTROCHEMICAL CELLS)

which may be carried out at a moderate-temperature that does not compromise the thermal shutdown capability of the microporous separator, the plasticizer softens the polymer into a thermoplastic adhesive which forms an effective bond to the untreated polyolefin surface in the region of the electrode/separator interface. The plasticizer dissipates from the composition along with residual lamination heat or may be extracted with solvent or supercritical fluid, thereby



四、中文發明摘要 (發明之名稱：製備接合電極可再充電電化學電池之方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：METHOD OF MAKING BONDED-ELECTRODE RECHARGEABLE  
ELECTROCHEMICAL CELLS)

enabling the electrode polymer alone to form a strong, permanent bond to the polyolefin separator member.



## 六、申請專利範圍

1. 一種製造接合電極可再充電電化學電池之方法，該電化學電池包括一種正極與負極層構件之組合體，其中具有一隔板層構件，各電極構件包括一種聚合基質組合物，而該隔板包括一種微孔狀聚烯烴膜片，該膜片顯示在高於臨界溫度之溫度下有孔崩潰性質，而且各構件個別界面與鄰接構件接合，形成單一多層平坦電化學電池結構，其中：

a) 製備該聚合電極構件組合物，其包括該基質聚合物用之主要增塑劑；

b) 將該電極構件組合物之表面裝配鄰接於該隔板膜片之孔狀表面；

c) 對該組合體施加層壓壓力與溫度，該溫度低於該臨界，而且足以使該增塑劑軟化其組合物之基質聚合物，並在該組合物中形成與該隔板膜片表面之熱塑性黏合界面；以及

d) 冷卻該黏合界面，因而在該鄰接電極與隔板表面之間形成一黏合界面。

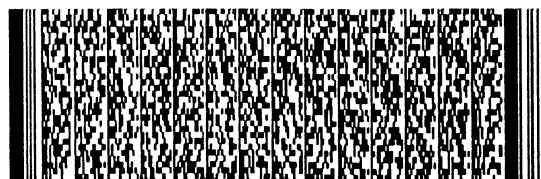
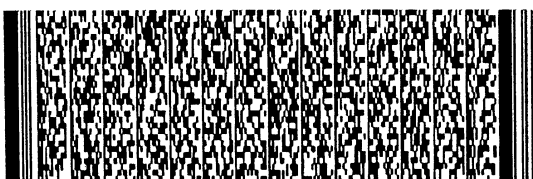
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，包括另一步驟，其中自該黏合界面去除至少部分該增塑劑。

3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中利用蒸發作用去除該增塑劑。

4. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中利用溶劑或超臨界流體萃取作用去除該增塑劑。

5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中：

a) 該基質聚合物係選自由下列各物組成之群：氯化乙



# 六、申請專利範圍

烯、乙腈、甲基丙烯酸甲酯、氧化乙烯、氯化亞乙烯與氯化亞乙烯之聚合物與共聚物；以及

b) 該主要增塑劑係選自由下列各物組成之群：碳酸亞煙酯、對苯二甲酸二烷酯、琥珀酸二烷酯、己二酸二烷酯、癸二酸二烷酯、磷酸三烷酯、聚伸烷基二醇醚與其混合物。

6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中：

a) 該基質聚合物係選自由下列各物組成之群：1,1-二氟乙烯之聚合物與共聚物；以及

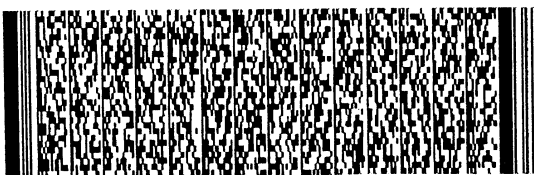
b) 該主要增塑劑係選自由下列各物組成之群：碳酸伸烷酯與其混合物。

7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中該主要增塑劑基本上由碳酸丙二酯組成。

8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中該電極組合物中存在之碳酸丙二酯增塑劑數量介於該基質聚合物的約60與300重量%之間。

9. 一種接合電極可再充電電化學電池，包括一種正極與負極層構件之組合體，其中具有一隔板層構件，各電極構件包括一種聚合基質組合物，而該隔板包括一種微孔狀聚烯烴膜片，該膜片顯示出在高於臨界溫度之溫度下有孔崩潰性質，而且各構件個別界面與鄰接構件接合，形成單一多層平坦電化學電池結構，其中：

介於該隔板構件與一個電極構件間之界面接合基本上係由該電極構件之基質聚合物組成。



圖式

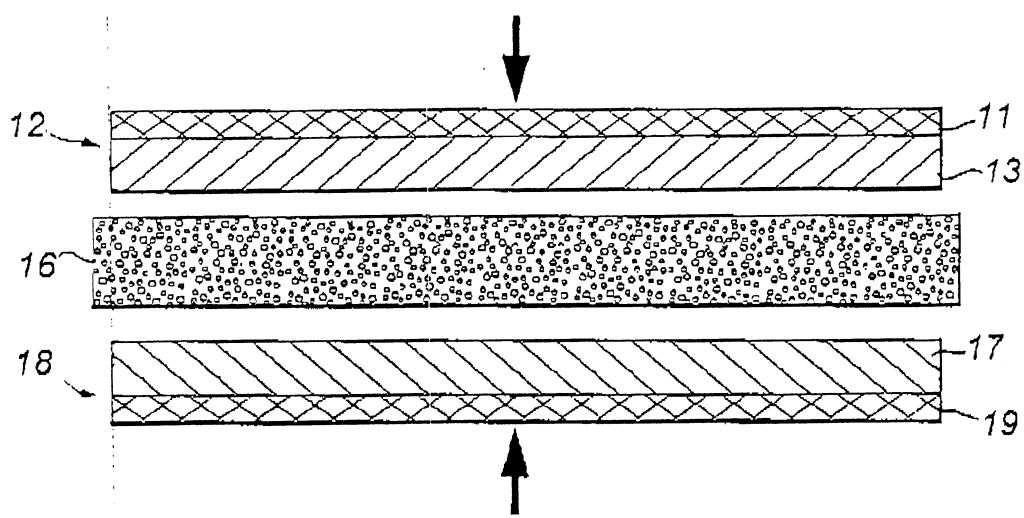


圖 1

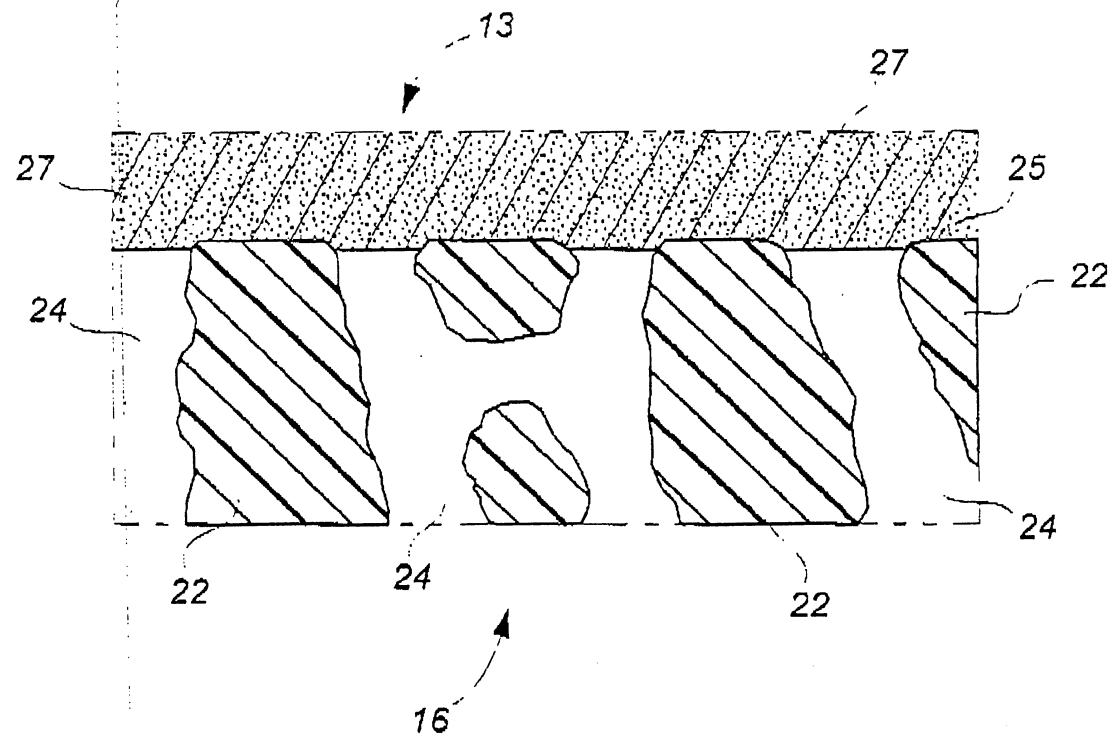


圖 2

圖式

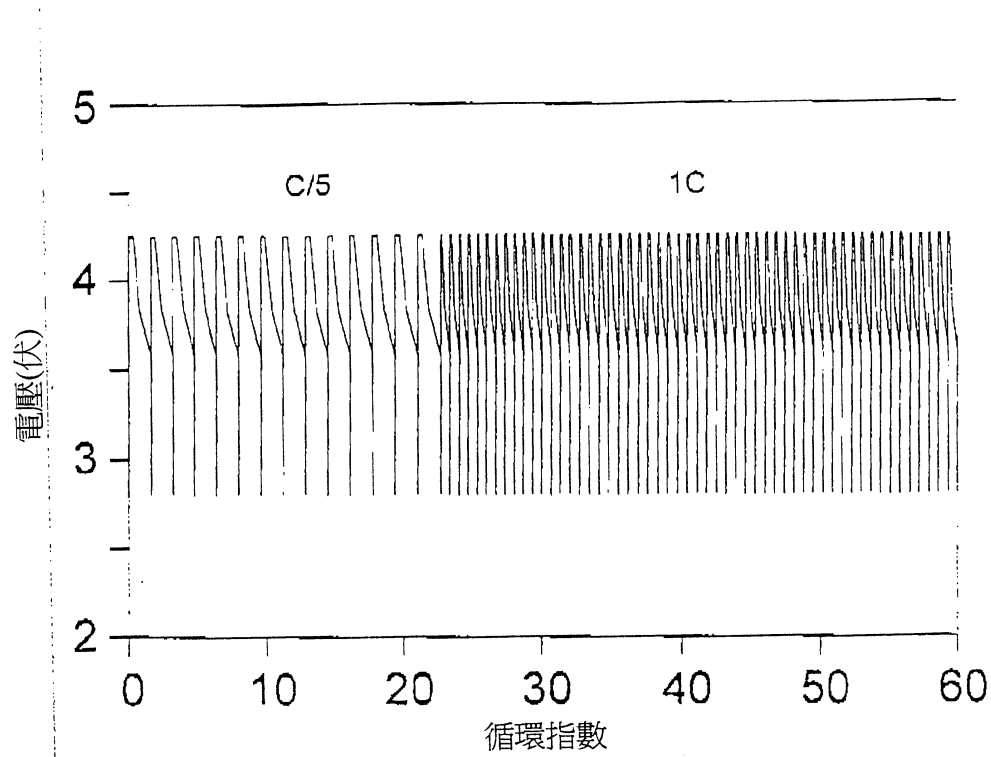


圖 3

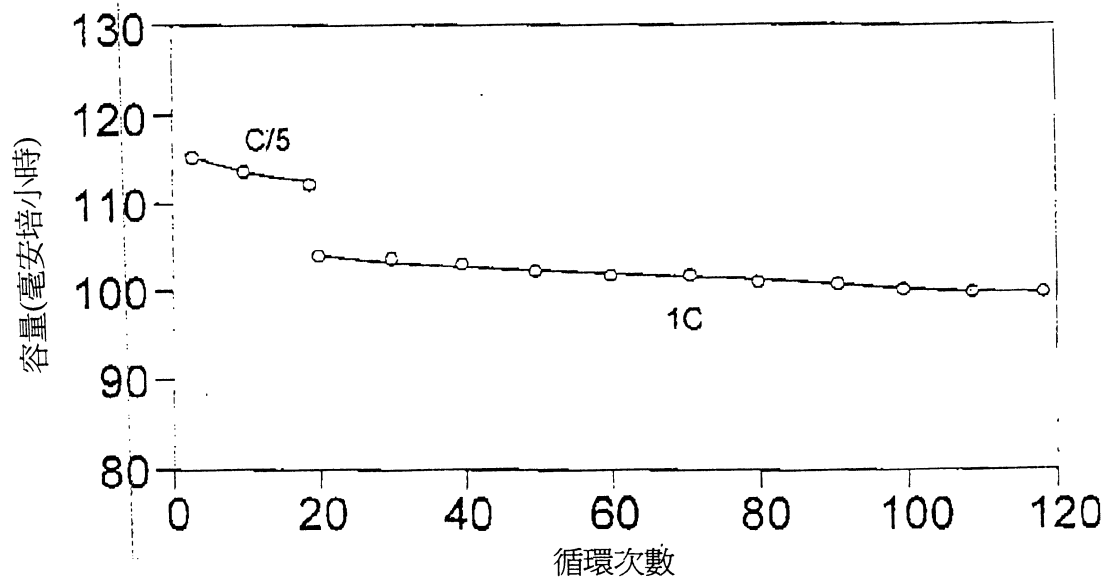


圖 4

圖式

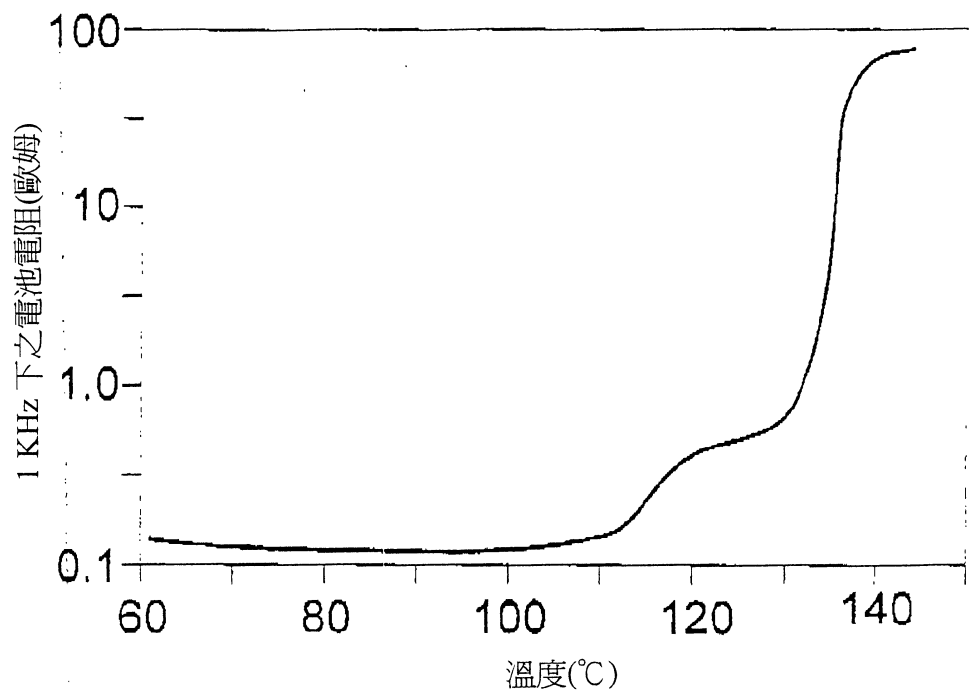


圖 5

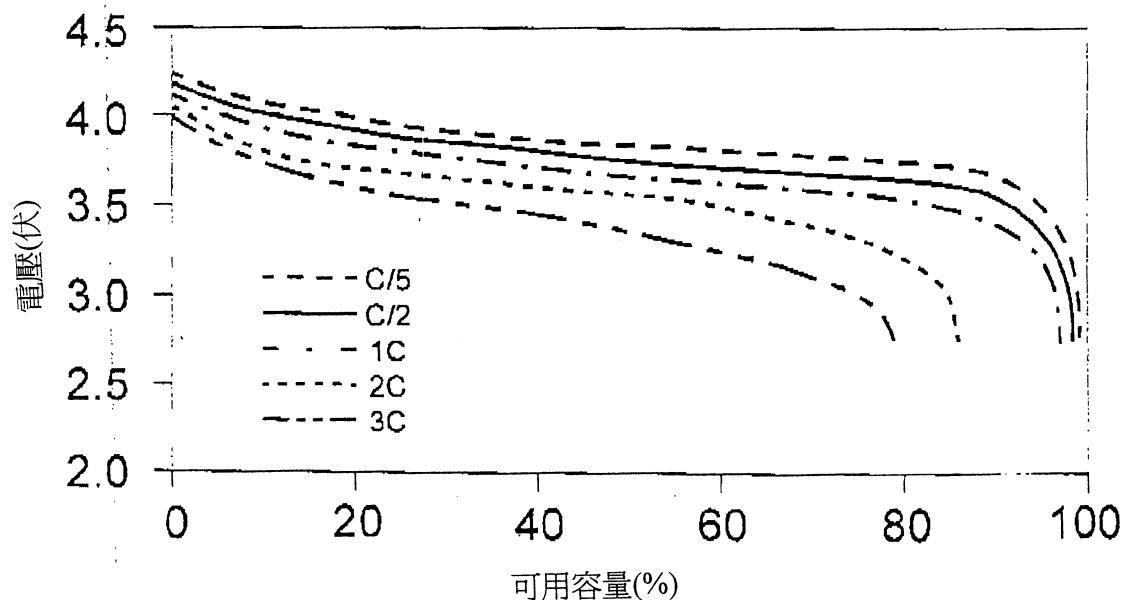


圖 6