

公告本

申請日期	90 - 02 - 27
案 號	90 10 4516
類 別	HEM 4/d, 4/60

A4
C4

488103

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	固態電解電池
	英 文	SOLID ELECTROLYTE CELL
二、發明人 創作	姓 名	1.原 富太郎 TOMITARO HARA 2.涉谷 真志生 MASHIO SHIBUYA 3.鈴木 祐輔 YUSUKE SUZUKI
	國 籍	均日本
三、申請人	住、居所	均日本國東京都品川區北品川六丁目七番35號
	代 表 人 姓 名	田中 啓介 KEISUKE TANAKA

裝

訂

線

(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

日本 2000年03月10日 特願平2000-072512 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

- 3 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

五、發明說明 (1)

發明背景

發明範圍

本發明係關於一種固態電解電池，其具有固態電解質。

相關技藝說明

在跟上尺寸與重量的減少及可攜式電子裝置-諸如內建有照相機的錄影機或行動資訊終端機-的流行之最近趨勢時，充當這些電子裝置的電源之次級電池必須進一步減少尺寸且具有更高的能量密度。

用於一般用途的次級電池可列舉為水溶液型鉛蓄電池或鎳鎘電池及非水性電解溶液電池。然而，因為這些次級電池使用一液体充當電解質，故內部溶液有洩漏的危險，其可能影響周圍的電子零件。考慮及此，故已有建議固態電解質，其以固化形式存在於電子溶液中。

特別地，現在正迅速研究凝膠化固態電解質，其係將基体聚合物注入非水溶劑而得，以下稱為凝膠電解質，原因在於它的電解溶液相代表離子導電的主要路徑，因此，對應於電解溶液的高階離子導電性令人覺得大有希望。

使用凝膠電解質的非水性電解溶液次級電池係如下而構建：一正極活性材料-其包括，例如， LiCoO_2 與石墨-層壓於薄鋁片組成的正極電流收集器上，以形成正極。另一方面，一負極活性材料-其包括例如，碳、焦炭或石墨-形成於薄銅片組成的負極電流收集器上，以形成負極。一形式係細多孔性薄膜-諸如聚丙烯或聚乙烯-的分離器夾置於負與正極之間，而一凝膠電解質充電至負與正極之間的空間

五、發明說明 (2)

及分離器中，以完成夾心結構的的元件電池。此元件電池密封及容納於薄金屬薄膜與塑膠薄膜組成的密封材料內部，薄金屬薄膜係諸如鋁箔，塑膠薄膜係諸如尼龍、聚乙烯、聚丙烯與聚對苯二甲酸乙酯。

用於上述非水性電解溶液次級電池的非水性溶劑可列舉為，例如，碳酸或酯，諸如碳酸乙烯、碳酸丙烯、碳酸二乙酯、 α -丁內酯。已知這些溶劑在以超過4伏特的充電電壓重複充電/放電或以充電狀態長期儲存時，電池特徵將惡化，如日本公開特許公告H-4-332479與H-337247號所揭示者。特徵之此惡化可歸諸於非水性溶劑在升高的電壓下氧化分解。於是，為了改進4伏特等級之高容量非水性電解溶液電池的性能，必須改進非水性溶劑的特徵。此外，在以固態電解質充當電解質的固態電解電池中，防止固態電解成分氧化分解的措施令人覺得係需要的。

為了防止電池特徵由於上述的固態電解成分氧化分解而惡化，已建議一含有甲苯成分的電池，如日本公開特許公告H-4-249870號所揭示者。亦已建議一方法，用於添加一compound，其穩定性相當於鋰離子，以防止在碳的負極表面上之非水性溶劑分解，如日本公開特許公告H-9-35746號所揭示者。

然而，上述方法不足以充當防止固態電解成分的氧化分解導致電池性能惡化的措施，以致於電池性能隨著充電/放電循環的重複而惡化。

發明概述

五、發明說明(3)

所以，本發明之一目的係提供一種固態電解電池，其中抑制固態電解成分的氧化分解，以維持優良的電池性能。

依據本發明，提供一種固態電解電池，其包括一正極、一負極與一固態電解質，正極具有一正極電流收集器與一正極活性材料，負極具有一負極電流收集器與一負極活性材料，固態電解質由一浸入基體聚合物中的電解鹽組成。固態電解質配置於正極與負極之間，且二烯化合物包含於正極、負極與固態電解質三者至少之一中。

依據本發明，如上述，二烯化合物包含於正極、負極與固態電解質三者至少之一中，以捕捉活性氧，防止電解成分氧化分解。所以，可以抑制電解成分氧化導致的電池性能惡化，以維持優良的電池性能。

圖式簡單說明

圖1係平視圖，顯示依據本發明之固態電解電池的結構。

圖2係沿著圖1之線A-B所作的固態電解電池剖視圖。

圖3係示意透視圖，顯示一外薄膜的基本部分。

圖4係透視圖，顯示一承載第一固態電解層的正極。

圖5係透視圖，顯示一承載第二固態電解層的負極。

圖6係剖視圖，顯示一元件電池的另一繪示性結構。

圖7係剖視圖，顯示一元件電池的另一繪示性結構。

較佳實施例詳細說明

參考圖，將更詳細說明依據本發明的固態電解電池之較佳實施例。

圖1顯示實施本發明之固態電解電池的結構。固態電解電

五、發明說明 (4)

池1包含一元件電池2、一外薄膜3、一正極導線4、一負極導線5、一樹脂薄膜6，外薄膜3用於藉由密封劑S1至S3，將元件電池2密封於其內，正極導線4的一端自外薄膜3引出，負極導線5的一端自外薄膜3引出，樹脂薄膜6在外薄膜3的密封劑S1處包覆負極導線5與正極導線4，以改進外薄膜3的密封性。

元件電池2藉由將一負極9與一正極12層合而成，負極9具有一負極電流收集器7與一層負極活性材料8，正極12具有一正極電流收集器10與一層正極活性材料11，如圖2所示。正極導線4與負極導線5個別連接到正極12與負極9。

在固態電解電池中，依據本發明，具有捕捉活性氫功能的二烯化合物包含於正極活性材料11、負極活性材料8與固態電解層13三者至少之一中。

如果固態電解電池1係在充電的狀態，俾使自正極12產生活性氫，則活性氧由二烯化合物捕捉，於是藉由活性氧抑制電解成分的氧化分解。於是，藉由使正極活性材料11層與固態電解層13二者至少之一具有二烯化合物，則可以防止電解成分氧化分解導致電池性能惡化。

特別地，如果1,4-環己二烯充當二烯化合物，則達成抑制電池性能由於電解成分氧化分解而惡化的重要效應。可使用1,1,4,4-四苯基-1,3-丁二烯，1,4-己二烯，1,4-環己二烯，1,5-環辛二烯，1,5-己二烯，1,(9-anthracenyl)-4-苯基-1,3-丁二烯，2,4-己二烯，2,5-乙烷-2,4-己二烯，6-醋酸基二聚環戊二烯或diepentene充當這些二烯化合物。

五、發明說明(5)

前述二烯化合物的內含物可能隨著在含有該化合物的電池內部之位置而不同。如果化合物包含於固態電解層13中，則它在形成正極12的正極活性材料中的含量較佳為在0.0001莫耳至0.0005莫耳的範圍，更佳為在0.0003莫耳至0.0005莫耳的範圍。如果每1公克正極活性材料中的二烯化合物之含量超過0.0005莫耳，則二烯化合物會有承受聚合作用或附帶產生氣體的危險。另一方面，如果每1公克正極活性材料中的二烯化合物之含量小於0.0005莫耳，則可能發生的是不能達成抑制電解成分氧化惡化的充分效應。如果每1公克正極活性材料中的二烯化合物之含量在0.0001莫耳至0.0005莫耳的範圍之間，則二烯化合物之內含量-以常用鋰離子次級電池所使用之非水性電解溶液的數量計算-在約1至約5體積%的範圍之間。

關於反應機構，前述二烯化合物較佳為包含於固態電解層13中。特別地，就效率最佳的操作而言，二烯化合物可包含於接近正極12之處，在該處最可能產生活性氧。較佳地，如果固態電解層13由形成在側正極的第一固態電解層13a與形成在側負極的第二固態電解層13b組成，則較佳為75%或更多而更較佳為80%或更多至95%或更少的二烯化合物總含量包含於第一固態電解層13a中，如圖2所示。如果在第一固態電解層13a中捕捉適當數量的二烯化合物，則正極12產生的活性氧由二烯化合物快速捕捉，以有效抑制電解成分的氧化分解。如果相反地，第一固態電解層13a中的二烯化合物含量少於化合物總含量的75%，則產

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

生活性氧的正極12與大多數二烯化合物所在之處顯著隔離，俾使不能可靠地捕捉所產生的活性氧。

第一固態電解層13a的厚度較佳為不大於10微米。如果第一固態電解層13a的厚度不大於10微米，則大部分二烯化合物可以位於正極12附近。另一方面，如果第一固態電解層13a的厚度超過10微米，則第一固態電解層13a中的二烯化合物之濃度稀釋，即使前述最佳數量的二烯化合物包含於第一固態電解層13a中時亦然。結果，捕捉所產生的活性氧之效應可能弱化，而使電池性能惡化。

正極12具有一含有正極活性材料的正極活性材料層11，其形成在正極電流收集器10中。此正極電流收集器10可係一例如一金屬箔，諸如鋁箔。

在構建一例如一鋰離子次級電池時，正極活性材料的材料沒有特殊限制，只要其可阻擋或射出鋰離子或陰離子即可。然而，所欲者為，材料相對於鋰的氧化電位不小於2.5伏特。這些材料可以係含鋰的過渡金屬氧化物，諸如鈷化鋰、鎳化鋰或鎂化鋰尖晶石。此複合氧化鋰可以單獨使用，或複數複合氧化鋰可以一起使用。所使用的正極活性材料可以係過渡金屬硫族，諸如硫化鉬或硫化鈦，異原子共價基高分子化合物，諸如聚苯胺或聚咯，或是共價高分子化合物，諸如聚乙炔、聚對苯撐亞乙烯。

負極9包含一澱積在負極電流收集器7上的負極活性材料8，其含有一負極活性材料。此負極電流收集器可係一例如一金屬箔，諸如銅箔。

五、發明說明 (7)

可以使用能夠摻雜或不摻雜鋰的材料，以充當負極活性材料。此能夠摻雜或不摻雜鋰的材料可以係金屬鋰、它的合金或碳材料。碳材料可以列舉為天然石墨、人造石墨、焦性碳、焦炭、黑碳，諸如乙炔黑、玻璃體碳、活性碳、碳纖維、燒結的有機高分子材料、燒結的咖啡豆、燒結的纖維素與燒結的竹。

可以使用具有如同膜片的粘性與性質之高分子固態電解質，或是包括此高分子固態電解質與一充當粘劑之塑化劑的凝膠電解質，以充當固態電解層13。

例如，高分子固態電解質包括一浸入基體聚合物中的電解鹽。

電解鹽可以係單獨使用的 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiF 、 LiBr ，或其混合物。這些之中，鑑於 LiPF_6 的離子導電性，故較佳為使用 LiPF_6 。

基體聚合物的化學結構沒有特殊限制，只要聚合物本身或使用聚合物的凝膠電解質展現離子導電性即可。所使用的基體聚合物可以係聚醚化合物，諸如聚乙烯氧化物或聚丙烯氧化物，含鹵高分子化合物，諸如聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯或聚偏二氯乙烯、聚甲基丙烯酸與它的各種酯，高分子化合物，主要由聚丙烯醯胺、聚碳酸酯、聚砜或聚醚砜及其衍生物、共聚物與混合物。自化學穩定性與離子導電性的觀點，較佳為使用基於聚偏二氟乙烯的系統。

凝膠電解質含有一電解鹽、一基體聚合物與一充當塑化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

劑的非水性溶劑。

由前述高分子固態電解質充當凝膠電解質時，雖然塑化劑沒有特殊限制，但所欲者為，使用不易於在鋰次級電池的操作電位範圍內發生分解反應的非水性溶劑。例如，可以單獨使用諸如碳酸乙烯、碳酸丙烯、 α -丁內酯、氰化甲烷、二乙醚、二乙基碳酸酯、二甲基碳酸酯、1,2-二甲氧基甲烷、二甲基亞砷、1,3-二氧戊烷、甲基磺酸、2-甲基四氫呋喃、四氫呋喃、sulforan、2,4-二氯苯甲醚或亞乙烯碳酸酯的非水性溶劑或其混合物。

外薄膜3由一熱熔層14、一諸如鋁箔的金屬層15與一外層16組成，熱熔層14的外邊緣熱密封，以將元件電池2囊封至其內部，外層16由諸如尼龍的絕緣樹脂形成，如圖3所示。因為外薄膜3由此類高分子多層薄膜形成，故它可賦予高氣密性與優異的機械強度至固態電解電池1。

樹脂薄膜6配置在外薄膜3與正極導線4及負極導線5接觸的部分。樹脂薄膜6的提供可以有效防止形成在外薄膜3上的毛邊所導致的短路，以改進在外薄膜3與正極導線4及負極導線5接觸的區域之接觸行為。

樹脂薄膜6的材料型式沒有特殊限制，只要它展現相對於正極導線4及負極導線5的粘合力即可。然而，較佳為使用由聚烯烴樹脂組成的材料，諸如聚乙烯、聚丙烯、變更的聚乙烯、變更的聚丙烯及其共聚物。樹脂薄膜6在熱熔合以前，較佳為具有在20至30微米之範圍的厚度。如果樹脂薄膜6的厚度小於20微米，則樹脂薄膜的易處理性差，反之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

，如果薄膜厚度超過300微米，則薄膜可由水滲透，使得難以維持在電池中的氣密。

本實施例的固態電解電池1，如上述，係以下列方式製備：

首先，製備正極12。一含有正極活性材料與粘合劑的正極混合物均勻塗覆於諸如鋁箔的金屬箔上，金屬箔係充當正極電流收集器10，且在現場乾燥，以形成一正極活性材料層11，以完成一正極片。可以使用任何適當的習知粘合劑，以充當正極混合物的粘合劑。此外，任何適當的習知粘劑可添加至正極混合物。然後，將正極片切成預設的形狀，且一諸如鋁的正極導線4焊接至切割的正極片之一部分，其未承載正極活性材料層11，以完成正極12。

其次，製備負極9。一含有負極活性材料與粘合劑的負極混合物均勻塗覆於諸如銅箔的金屬箔上，金屬箔係充當負極電流收集器7，且在現場乾燥以形成一負極活性材料層8，以完成一負極片。可以使用任何適當的習知粘合劑，以充當負極混合物的粘合劑。此外，任何適當的習知粘劑可添加至負極混合物。然後，將負極片切成預設的形狀，且一諸如鋁的負極導線5焊接至負極電流收集器7之一部分，其未承載負極活性材料層8，以完成負極9。

其次，第一固態電解層13a形成於正極活性材料層11上，如圖4所示。如果凝膠電解質充當固態電解層13，則一電解鹽溶解於非水性溶劑中，以製備塑化劑。在此塑化劑中混入二烯化合物。較佳者為，使不少於二烯化合物總量的75%在這時候混合。然後，一基體聚合物添加至含有二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

烯化合物的塑化劑。將所得的物品充分攪拌，以溶解基體聚合物，以製備溶膠狀電解溶液。然後，預設數量之此電解溶液塗覆於正極活性材料層11。然後，所得的物品可以在室溫冷卻，以允許基體聚合物凝膠化，以在正極活性材料層11形成由凝膠電解質形成的第一固態電解層13a。

前述電解溶液較佳為塗覆，以致於第一固態電解層13a的厚度不大於10微米。藉由製備含有不少於二烯化合物總量之75%的電解溶液，且藉由塗覆此電解溶液，俾使第一固態電解層13a的厚度不厚於10微米，則最佳數量的二烯化合物可以安置在正極12附近。

然後，第二固態電解層13b形成在負極活性材料層8上，如圖5所示。首先，一電解鹽溶解於非水性溶劑中，以製備塑化劑。在此塑化劑中添加形成第一固態電解層13a時所添加之二烯化合物的剩餘部分。然後，一基體聚合物添加至含有二烯化合物的塑化劑，且充分攪拌，以製備溶膠狀電解溶液，然後，該溶液以預設數量塗覆於負極活性材料層8。然後，所得的物品可以在室溫冷卻，以使基體聚合物凝膠化，以在負極活性材料層8形成由凝膠電解質形成的第二固態電解層13b。

如此製備的正極12與負極9粘合在一起，以致於第一固態電解層13a與第二固態電解層13b互相面對。然後，所得的物品一起壓至元件電池2。

最後，此元件電池2由外薄膜3夾置，且樹脂薄膜6安置在正與負極導線4、5及外薄膜3的重疊部分。將外薄膜3的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

外邊緣密封，且正與負極導線4、5由正與負極導線4、5及外薄膜3的密封部分支持，而元件電池2密封於外薄膜3中。然後，由外薄膜3如此封裝的元件電池2接受熱處理，以完成固態電解電池1。

固態電解電池1，如上述，含有二烯化合物，其具有捕捉電池中產生的活性氧之功能。於是，可以防止電解成分的氧化分解，以維持優良的電池特徵。

在上述實施例中，包括層壓在一起的正極12與負極9密封於外薄膜中。然而，本發明不限於此繪示的結構。例如，本發明可以應用到一構造，其中條形正與負極12、9層壓在一起，而固態電解層13介於其間，且所得的產品包覆於一線圈中，以形成元件電池2，如圖6所示。本發明也可以應用到一構造，其中條形正與負極12、9層壓在一起，而固態電解層13介於其間，且所得的產品替代地折疊起來，以形成元件電池2，如圖7所示。

同時，如果只具有低性質asa膜片的電解質充當固態電解層，則一分離器可設於正與負極之間，以防止電極的物理性接觸。所使用的分離器可以係多孔性聚烯烴或不織布。

上述實施例的固態電解電池可以係圓柱形、正方形或錢幣形，不限於特別形狀，而亦可以係薄形或大的尺寸。此外，本發明可以應用到初級電池與次級電池二者。

實例

現在將根據實驗結果，參考特例，說明本發明。

<樣品1>

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

首先，一負極如下而製備：

90重量百分比的粉末狀石墨與10重量百分比的聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)混合在一起，以製備負極混合物，然後，其散佈及注漿於N-甲基-2-乙炔羰酮。如此獲得的漿液狀負極混合物以10微米之厚度均勻塗覆於一銅箔，其充當負極電流收集器。使所得的產品乾燥及在一軋輥機中壓縮模製，以形成負極。

然後，製備一正極。

爲了產生正極活性材料(LiCoO_2)，將碳酸鋰與碳酸鈷以0.5莫耳與1莫耳的比例混合在一起，且在空氣中於 900°C 點火五小時。如此獲得之91重量百分比的 LiCoO_2 、6重量百分比的石墨(其充當電化劑)與10重量百分比的聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)混合在一起以形成一正極混合物，然後，其散佈於N-甲基-2-乙炔羰酮中，以形成漿液。如此獲得的漿液狀正極混合物以20微米之厚度均勻塗覆於一條形鋁箔，其充當正極電流收集器。使所得的物品乾燥及在一軋輥機中壓縮模製，以形成正極。每單位面積的正極之活性材料密度係40毫克/平方公分。

然後，製備凝膠電解質。

將30重量百分比的塑化劑、10重量百分比的聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)與60重量百分比的碳酸二乙酯混合且溶解而得的溶液均勻塗覆且注入於負與正極，且保持在室溫八小時，以在將碳酸二乙酯蒸發以後產生凝膠電解質，塑化劑係由31重量百分比的碳酸乙烯、41重量百分比的碳酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (13)

丙烯、10重量百分比的*i*-丁內酯、15重量百分比的LiPF₆與3重量百分比的1,4-環己二烯組成。

將塗覆凝膠電解質的負與正極壓在一起，而凝膠電解質側互相面對，以形成一元件電池，其形式係0.4公分厚度的平板。所得的元件電池在真空中與聚丙烯、鋁及尼龍所形成的三層結構之層壓薄膜包裝在一起，以形成電池。

同時，在如此產生的電池中，每1公克正極活性材料的凝膠電解質中之1,4-環己二烯數量係36毫克(0.00045莫耳)。

<樣品2>

以相同於樣品1的方式製備一電池，不過，將製備凝膠電解質所使用的塑化劑之組合物設定為32重量百分比的碳酸乙烯、42重量百分比的碳酸丙烯、10重量百分比的*i*-丁內酯、15重量百分比的LiPF₆與1重量百分比的1,4-環己二烯。

同時，在如此產生的電池中，每1公克正極活性材料的凝膠電解質中之1,4-環己二烯數量係12毫克(0.00015莫耳)。

<樣品3>

以相同於樣品1的方式製備一電池，不過，在製備凝膠電解質所使用的塑化劑之組合物中，使用3重量百分比的1,5-環己二烯取代3重量百分比的1,4-環己二烯。

每1公克正極活性材料的凝膠電解質中之1,5-環己二烯數量係36毫克(0.00033莫耳)。

<樣品4>

首先，以相同於樣品1的方式製備負與正極。

將30重量百分比的塑化劑、10重量百分比的聚(偏二氟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

乙烯-共-六氟丙烯)與60重量百分比的碳酸二乙酯混合且溶解而得的溶液均勻塗覆且注入於正極，且保持在室溫八小時，以在將碳酸二乙酯蒸發以後產生凝膠電解質，塑化劑係由32.2重量百分比的碳酸乙烯、42.2重量百分比的碳酸丙烯、10重量百分比的 α -丁內酯、15重量百分比的 LiPF_6 與0.6重量百分比的1,4-環己二烯組成。

將30重量百分比的塑化劑、10重量百分比的聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)與60重量百分比的碳酸二乙酯混合且溶解而得的溶液均勻塗覆且注入於正極，且保持在室溫八小時，以在將碳酸二乙酯蒸發以後產生凝膠電解質，塑化劑係由31.3重量百分比的碳酸乙烯、41.3重量百分比的碳酸丙烯、10重量百分比的 α -丁內酯、15重量百分比的 LiPF_6 與2.4重量百分比的1,4-環己二烯組成。

將塗覆凝膠電解質的負與正極壓在一起，而凝膠電解質側互相面對，以形成如同樣品1的電池。

在產生的電池中，每1公克正極活性材料的凝膠電解質中之1,4-環己二烯數量係36毫克(0.00045莫耳)。在形成於側正極上的凝膠電解質中，含有所添加之1,4-環己二烯總量的約80%。

<樣品5>

以相同於樣品1的方式製備一電池，不過，將製備凝膠電解質所使用的塑化劑之組合物設定為42.5重量百分比的碳酸乙烯、42.5重量百分比的碳酸丙烯與15重量百分比的 LiPF_6 ，而1,4-環己二烯不使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

<樣品 6>

以相同於樣品 1 的方式製備一電池，不過，將製備凝膠電解質所使用的塑化劑之組合物設定為 27 重量百分比的碳酸乙烯、36 重量百分比的碳酸丙烯、9 重量百分比的 α -丁內酯、15 重量百分比的 LiPF_6 與 13 重量百分比的 1,4-環己二烯。

每 1 公克正極活性材料的凝膠電解質中之 1,4-環己二烯數量係 150 毫克 (0.00188 莫耳)。

<樣品 7>

以相同於樣品 4 的方式製備一電池，不過，形成凝膠電解質於正極上，而非如同樣品 4 之形成凝膠電解質於負極上，另外，形成凝膠電解質於負極上，而非如同樣品 4 之形成凝膠電解質於正極上。

同時，在形成於正極上的凝膠電解質中，含有所添加之 1,4-環己二烯總量的約 20%。

如上述而製備的電池經由初始充電，而在 100 毫安培等電流 / 4.2 伏特等電壓充電，且在 100 毫安培與 3 伏特測量其初始放電能力。然後，經由充電 / 放電測試，使電池承受 500 循環的 250 毫安培等電流充電 / 放電，且在 300 循環與 500 循環以後，進行體積維持比例測量。在充電 / 放電循環測試期間，藉由目視檢查而評估放氣的狀態。至於放氣的狀態，如果未放出氣體，則判斷未發生放氣，如果放出氣體且層壓薄膜膨脹而損害電池外觀，則判斷發生放氣。結果顯示於表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

	初始能力 (mAh)	體積維持比例 (%)		放氣
		300循環以後	500循環以後	
樣品 1	450	94	85	未發生
樣品 2	450	92	80	未發生
樣品 3	450	90	78	未發生
樣品 4	450	95	87	未發生
樣品 5	450	86	71	未發生
樣品 6	450	90	80	發生
樣品 7	450	88	79	未發生

由表1的結果可以看到，與未含有二烯化合物的樣品5相比，含有二烯化合物的樣品1至4在300循環與500循環以後之體積維持比例皆較優。

(體積維持比例較優的樣品1與2在充電/放電循環無放氣。另一方面，關於1公克正極活性材料含有0.00188莫耳1,4-環己二烯的樣品6，其體積維持比例令人滿意。然而，隨著充電/放電循環的進行，注意到發生放氣，於是影響電池的外觀。因此，可以看出，每1公克正極活性材料中的二烯化合物含量較佳為在0.0001莫耳至0.0005莫耳的範圍。)

(由樣品1與3的比較已看出，1,4-環己二烯之使用於二烯化合物中，對於改進充電/放電循環特別有效。)

亦已看出，與樣品7(其中在正極材料側與負極材料側中之1,4-環己二烯的相對數量和樣品4相反)相比，樣品4(其中1,4-環己二烯總量的80%包含於正極側凝膠電解質中)顯示特別高的充電/放電特徵。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要（發明之名稱： 固態電解電池)

一種固態電解電池，其中電解成分的氧化分解係被抑制以維持優良的電池性能。固態電解質包含一負極9、一正極12及一固態電解質13，負極9具有一負極電流收集器7與一負極活性材料8，正極12具有一正極電流收集器10與一正極活性材料11，固態電解質13配置於負極9與正極12之間，且由一浸入基體聚合物中的電解鹽組成。二烯化合物包含於正極12與固態電解質13二者至少之一中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要（發明之名稱： SOLID ELECTROLYTE CELL)

A solid electrolyte cell in which oxidative decomposition of electrolyte components is suppressed to maintain the superior cell performance. The solid electrolyte includes a negative electrode 9 having a negative electrode current collector 7 and a negative electrode active material 8, a positive electrode 12 having a positive electrode current collector 10 and a positive electrode active material 11 and a solid electrolyte 13 arranged between the negative electrode 9 and the positive electrode 12 and which is comprised of an electrolyte salt dispersed in a matrix polymer. A diene compound is contained in at least one of the positive electrode 12 and the solid electrolyte 13.

六、申請專利範圍

1. 一種固態電解電池，包括：
 - 一正極，其具有一正極電流收集器與一正極活性材料；
 - 一負極，其具有一負極電流收集器與一負極活性材料；及
 - 一固態電解質，其由一浸入基體聚合物中的電解鹽組成，該固態電解質配置於正極與負極之間；其中二烯化合物包含於正極、負極與固態電解質三者至少之一中。
2. 如申請專利範圍第1項之固態電解電池，其中該二烯化合物係1,4-環己二烯。
3. 如申請專利範圍第1項之固態電解電池，其中該二烯化合物包含於該固態電解質中。
4. 如申請專利範圍第3項之固態電解電池，其中該二烯化合物以0.0001莫耳至0.0005莫耳的數量包含於1公克之該正極活性材料中。
5. 如申請專利範圍第4項之固態電解電池，其中該固態電解質係由至少二層組成，即，一形成在側正極的第一固態電解層與一形成在側負極的第二固態電解層；及於該第一固態電解層中的二烯化合物數量不少於其總量的75%。
6. 如申請專利範圍第1項之固態電解電池，其中該固態電解質含有一非水性溶劑，且係在凝膠狀態。
7. 如申請專利範圍第1項之固態電解電池，其中該基體聚合物係選自於由聚乙烯氧化物、聚丙烯氧化物、聚四氯

六、申請專利範圍

乙烯、聚偏二氟乙烯、聚偏二氯乙烯、聚甲基丙烯酸、聚丙烯醯胺、聚碳酸酯、聚砜與聚醚砜組成的群組。

8. 如申請專利範圍第1項之固態電解電池，其中該電解鹽係選自於由 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiF 、 LiBr 組成的群組。
9. 如申請專利範圍第6項之固態電解電池，其中該非水性溶劑係選自於由碳酸乙烯、碳酸丙烯、 γ -丁內酯、氰化甲烷、二乙醚、二乙基碳酸酯、二甲基碳酸酯、1,2-二甲氧基甲烷、二甲基亞砜、1,3-二氧戊烷、甲基磺酸、2-甲基四氫呋喃、四氫呋喃、sulforan、2,4-二氟苯甲醚與亞乙烯碳酸酯組成的群組。
10. 如申請專利範圍第1項之固態電解電池，其中該正極與負極係層壓且捲繞在一起，而該電解質介於其間。
11. 如申請專利範圍第1項之固態電解電池，其中該正極與負極係層壓且堆疊在一起，而該電解質介於其間。
12. 如申請專利範圍第1項之固態電解電池，其中，分離器配置於該正極與負極之間。

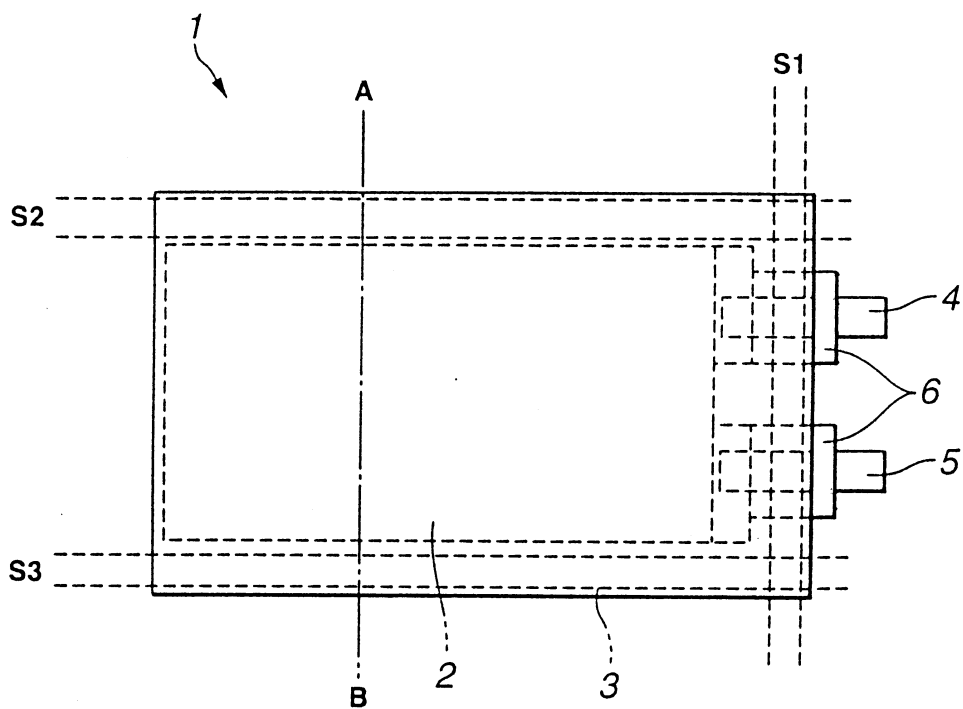


圖 1

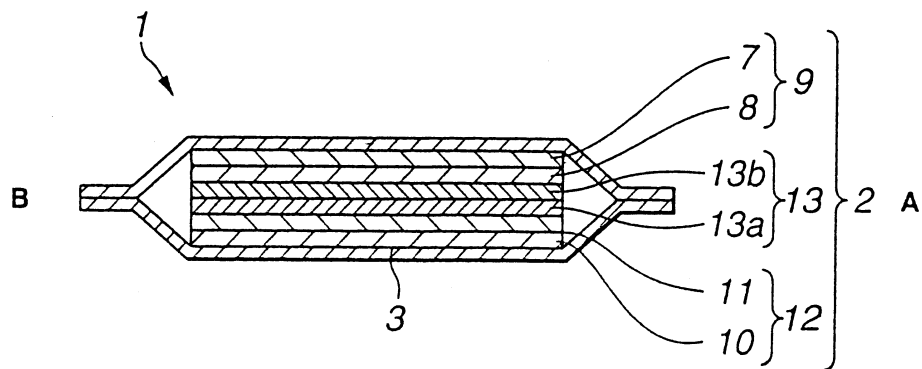


圖 2

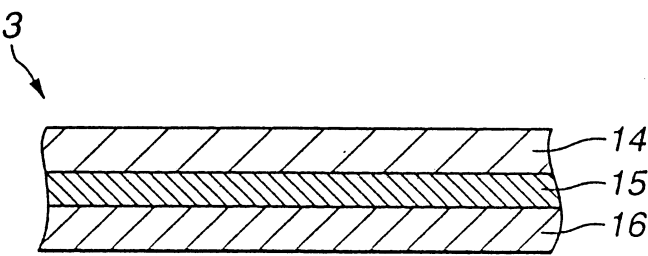


圖 3

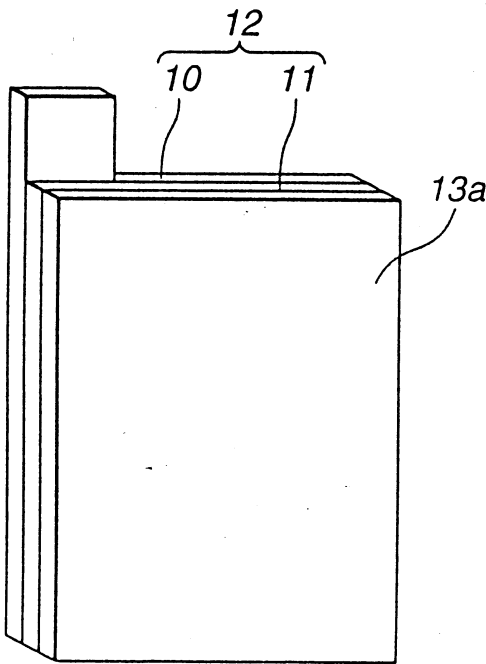


圖 4

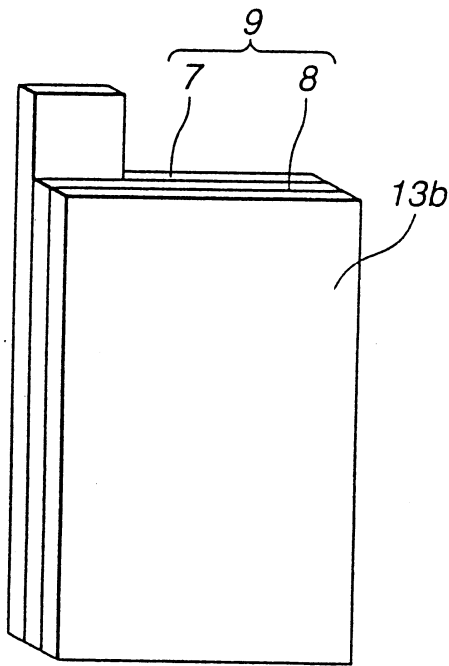


圖 5

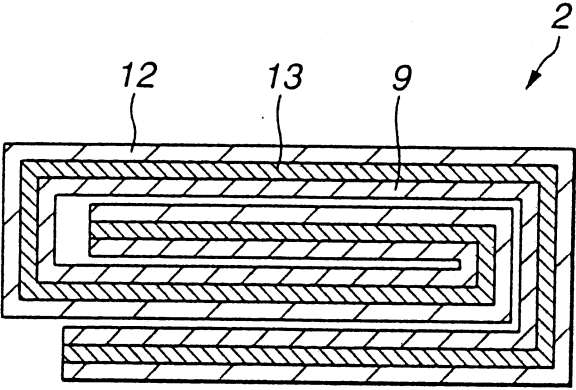


圖 6

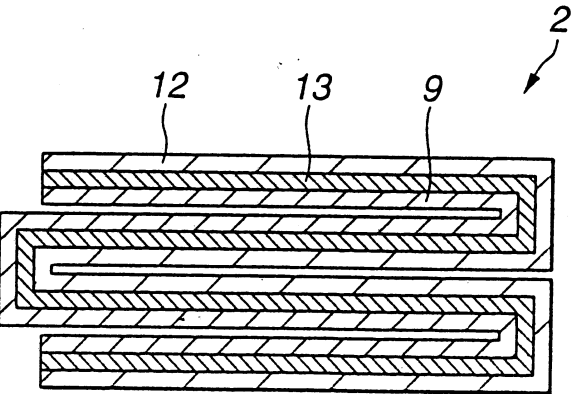


圖 7