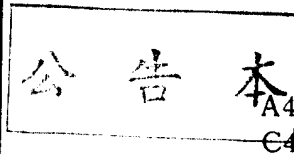


211088

申請日期	80年3月16日
案 號	80102104
類 別	H01M 05/06



(以上各欄由本局填註)

發明 新型專利說明書

一、發明名稱	中 文	使用於電化電池內之電鍍積電極的產製方法
	英 文	Process for producing electrodeposited electrodes for use in electrochemical cells
二、發明人	姓 名	狄諾·狄法朗哥 DiFranco Dino F.
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所	美國俄亥俄州44143梅菲爾村左恩路553號 553 Zorn Lane, Mayfield Village, Ohio 44143, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	古爾德有限公司 Gould Inc.
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國俄亥俄州44095東湖柯堤斯林蔭大道35129號 35129 Curtis Boulevard, Eastlake, Ohio 44095 U.S.A.
	代表人 姓 名	麥可·凡賽 Veysey Michael C.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

錄

四、中文發明摘要(發明之名稱： 使用於電化電池內之電鍍積電極的
產製方法)

一種製法，其中包含可電鍍積之電解質之水溶液，諸如一樹脂或界面活性劑溶液，被利用作為一電解質溶液槽，其中一電極材料之微粒，諸如二氧化錳伴隨碳微粒被分散在溶液槽中，以使當一外加電壓通經一導電性基質及溶液槽時，微粒將沉積於基質上以產製適合使用於電化電池之電極。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱：

PROCESS FOR PRODUCING ELECTRODEPOSITED
ELECTRODES FOR USE IN ELECTROCHEMICAL CELLS

Abstract

A process whereby an aqueous solution containing an electrodepositable electrolyte, such as a resin or surfactant solution, is utilized as an electrolyte bath in which particles of an electrode material, such as manganese dioxide along with particles of carbon are dispersed within the bath so that when a voltage is applied across a conductive substrate and the bath, the particles will be deposited on the substrate to produce an electrode suitable for use in electrochemical cells.

附註：本案已向

美國

國(地區) 申請專利、申請日期：

1990.4.4

案號：

503,996

五、發明說明 (1)

本發明之領域

本發明係關於產製使用於電化電池內之利用於電鍍積技術電極之方法。

本發明之背景

電化電池已被廣泛地使用作為操作工業及消費性物件之電源，包括固定與手提式物件。隨著面臨包裝物件愈小愈實用，在電池工業感受之壓力為產製較小及更強力之電池以裝入此類物件中。圓柱電池構造幾乎自起初或電化電池之引進後即被市場使用。此型式之構造接著因應特定之應用被設計縮小成鈕扣型電池，平板電池及畸零形電池。

隨著面臨較小手提式裝置，諸如照相機，無線電（收音機），電視及類似類型電子用品，超薄，高能量電池已被廣泛地接受。具有高能量密度，高容量之鋰（Li）電池具有一平緩放電，及超過五年之儲存壽命，鋰（Li）平面電池之高級技術擴展了產品設計及性能之潛能。已經利用平面電池之應用包含諸如作為心臟之監示器及溫度計之裝置，工業裝備壽命之氣體流量計，手提式電腦及無線電送話器，及從口袋電視到電子產品之消費性產品。

所有的電池係由正電極，負電極及電解質所構成。陰極電極，諸如二氧化錳，一般而言，其係藉製備一包含二氧化錳之料漿，然後把它製成一電極形狀或將之散佈在一集流器之表面以形成一薄膜電極而製成。

自從1960年早期電鍍積製法被引進供著色金屬物質

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

咏

五、發明說明 (2)

，該製法即被廣泛地適用於全世界之汽車工業及器具工業以塗覆各種產品。此製法之詳細描述可由以下之文章得知。

(1) “聚合物塗料之電澱積之回顧文章” Fritz

Beck所著，刊登於Electrochemica Acta.

Vol. 33 No. 7 pp. 839 to 850, 1980 ;

(2) “顏料於碳黑充填系統之電澱積” Fritzreck

and Harold Guder所著，刊登於 J. Electro-

chem. Soc. Electrochemical Science and

Technology Vol. 134 No. 10 pp.

2416 to 2424, 1987 ; 及

(3) “陰極電澱積製法之物理化學” Percy E.

Pierce所著，刊登於 Journal of Coating

Technology Vol. 53, No. 672, January

1981

參考資料在本文中被併入，如同彼等在彼等文中所述者。

本發明之目的為利用電澱積技術以提供一使用於電化電池之電澱積電極之產製方法。

本發明之目的為提供一使用於電化電池之電澱積陰極電極之產製方法。

本發明之另一目的為利用電澱積技術提供一製造平面幾何電極之製法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

本發明之另一目的為利用電澱積技術以產製二氧化錳平面幾何電極。

前述及額外之目的由以下之敘述將變成十分地明白。

本發明係關於一使用於電化電池之電澱積電極之產製方法其包含如下步驟：

a) 製備一具有可電澱積之電解質之水溶液及至少一種型式之粒狀電極材料而於該水溶液中形成該粒狀電極材料之分散液；

b) 使包含粒狀電極材料分散液之水溶液與一導電性基質接觸；及

c) 施賦一電壓通經導電性基質及水溶液以引發粒狀電極材料被電澱積在導電性基質上。

電極材料較佳可為粒狀陰極材料，諸如二氧化錳，伴隨粒狀碳材料，諸如碳或石墨。於某些應用聚（環氧乙烯）（PEO）亦可伴隨電極材料被沉積以供使用於特別類型之電池系統。

如在本文中所使用者，一電解質係一物質，其於水中分解成兩個或更多個離子。電解質之水溶液因此傳導電流且可藉一電流被分解（電解）。一般而言供使用於本發明之電解質可為一漂浮劑，一乳化劑，一樹脂或一界面活性劑，其充當作一多電解質，其係被溶解於水中以製造電澱積製程之電解溶液槽。雖然不必要受限於理論，一般相信當電解質（譬如一樹脂或界面活性劑）分散於水溶液時取得一正電荷，因此當一外加電位能被通經基質及溶液時；

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(4)

樹脂或界面活性劑轉移向負片(導電性之基質)。然而,在外加電位能通經基質及溶液之前,一般相信電解質,諸如一樹脂或一界面活性劑,分子包圍或包覆電極材料之分散微粒以使一適當之外加電位能通經導電性之基質及水溶液,樹脂或界面活性劑分子伴隨電極材料之微粒將轉移向導性之基質並被沉積在表面上。一般相信該沉積並非古典方式之沉積,而是一種如下之沉積,其係經由樹脂或界面活性劑因負極pH值之增加而捕取一電子且/或送出溶液而引發的。特別地,在負極之pH值被增加係因為蒸發之氫氣從溶液中移除了氫離子,因此增加了在負極之溶液之pH值。

其亦有可能電解質分子形成一正電荷且當捕捉,包圍或包覆電極微粒形成之膠體類型微粒時在一適當之電位能之影響下轉移至導電性之基質。此正膠體微粒之質量傳輸被稱為電泳動。於任一觀點,正電荷電解質,諸如樹脂或界面活性劑微粒被相信捕捉或吸引電極微粒並在一適當之外加電位能影響之下攜帶彼等至導電性基質。

電解質,諸如一樹脂或一界面活性劑,供使用於本發明者必須為一種甚至在適當之稀釋下被分解成兩個或更多個離子者,且必須產生正電荷分子,其能包圍,裝入或以其它方法捕捉電極微粒,諸如陰極電極微粒及碳微粒。因此在外加電位能影響之下,陰極及碳微粒能轉移至導電性基質(負極)且被沉積在該導電性基質上。

使用於本發明之合適樹脂之實例係水可分散性四級鉍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

樹脂，在美國專利編號 3, 962, 165 所揭示之類型及可電澱積之環氧樹脂。美國專利編號 3, 962, 165 所揭示者被併入本文中，如同其全文所述者。合適之界面活性劑係陽離子性或兩性界面活性劑諸如正烷基胺之鹽類，四級銨界面活性劑及聚胺界面活性劑。一合適之電解質為包含胺樹脂之環氧樹脂。諸如 H_2SO_4 ， Na_2SO_4 或 K_2SO_4 之酸能被加至電解質以提供樹脂之水可分散性及可電澱積性。合適之環氧樹脂係多元酚類之聚縮水甘油醚，諸如雙酚 A 之二縮水甘油醚。合適之胺類係單胺 (monoamines)，特別是包含羥基之胺類。三級及二級胺類將較一級胺類為佳。合適胺類之實例為烷醇胺類，二烷醇胺類，三烷醇胺類，烷基烷醇胺類，環基烷醇胺類，環基烷基烷醇胺類，烷基胺類，乙醇胺，N-甲基乙醇胺，二乙醇胺，N-苯基乙醇胺，N，N-二甲基乙醇胺，N-甲基二甲醇胺，三乙醇胺，乙胺，丙胺，三乙胺，二乙胺，及類似物。合適之酸類係甲酸，醋酸及乳酸。

粒狀電極材料較佳被製成尺寸在約 50 微米或更小，較佳約 20 微米或更小及最佳約 10 微米或更小。合適之電極材料之實例將包含二氧化錳 (MnO_2)，碳單氟化物，五氧化釩，金屬鉻酸鹽，諸如鉻酸銀及銀鉍鉻酸鹽；金屬氧化物，諸如氧化鎳，氧化鉛，鉍鉛氧化物及銅氧化物；硫化物，諸如銅硫化物及鐵硫化物；及銅。

若使用粒狀碳材料，較佳為被製成碳尺寸在約 50 微米或更小，較佳約 20 微米或更小及最佳約 10 微米或小

(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)

。較佳碳材料係乙炔或爐碳黑。隨導電性碳於分散液中，已沉積之電極材料及碳混合物在基質上產生一導電性之沉積層。因此電鍍沉積製程能繼續直到沉積之電極之任何預期結構被獲得。因此因為沉積層之組成份之一係電子之導體（碳），沉積層可連續維持電流並因此賦與陰極電極及碳混合物之沉積能繼續至任何預期厚度。無若粒狀碳，當外加電壓相等於通經沉積材料之電壓降時不導電性電極材料之沉積將中止。

較佳，導電性之基質，在其上電極所包含之材料被沉積，應為沉積電極所使用之擬製電池之集流器。就平面幾何類型電池言，導電性基質可為一銅片，其功能可為電池之陰極集流器。其他合適之基質可為鎳，不銹鋼，黃銅及鋁。

利用一可電鍍沉積之樹脂之陰極電極之製程涉及以下之步驟：

a) 將粒狀碳及粒狀電極材料，諸如二氧化錳，於碳對二氧化錳之比率為 1 比 40 下混合及以球式混練在一起；

b) 藉加入一丙烯酸樹脂，諸如獲自 Glidden 公司之商標為 K 5 2 6 8 者與一酸，諸如乳酸，其中該酸被加入以提供樹脂之水可分散性；製備一樹脂及酸混合物。

c) 加入粒狀電極材料及粒狀碳至步驟 b) 之含樹脂混合物，而若需要，加入一溶劑，諸如甲基乙基酮，以降低溶液之黏度以使混合物可容易分散；及

(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)

d) 分散步驟 c) 之混合物於水中以產製包含電極微粒及碳微粒之電澱積溶液槽。於步驟 c 中，若溶劑被使用，分散液可再以球式混練以確保微粒適當地摻合遍及溶液，然後溶劑可被蒸發。

電澱積溶液槽能包含 1 百分比到 20 百分比樹脂，0.5 百分比至 4 百分比電極材料及 0.5 百分比至 4 百分比碳，其係以在電澱積溶液槽之固體組成份之重量為基準。

一特定之電澱積溶液槽能包含約 24 公克 V_2O_5 / 碳混合物，其中 V_2O_5 對碳之比率為 1.8 比 1；約 1.8 公克樹脂；及約 4 公克乳酸於 100 毫升水溶液中。

利用一可電澱積之界面活性劑之陰極電極之製程涉及以下之步驟：

a) 將粒狀碳及粒狀電極材料，諸如二氧化錳，於碳對二氧化錳之比率為 1 比 40 下混合及以球式混練在一起；

b) 製備一水溶液包含從 0.1 重量百分比到 5 重量百分比之一陽離子性或兩性界面活性劑並藉加入 H_2SO_4 維持溶液之 pH 值在約 4 至 6；及。

c) 加步驟 a) 中之已混練之摻合微粒至一預期濃度之界面活性劑溶液及在高剪力下混合溶液以於溶液中分散微粒。

一典型之電澱積溶液槽可為約 0.1 重量百分比界面活性劑及約 1 重量百分比碳及電極材料於一水溶液中之混

(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)

合物，其中碳對電極材料之比率係自 1 至 40。

當使用本發明之可電澱積之樹脂或界面活性劑時，溶液槽之外加電位能可在任何電壓下實施諸如介於 10 至 60 伏特。沉積之速率將隨電壓增加而增加。

實例 1

一電澱積槽依如上所述被製備，其產生之組成物包含 18.5 克丙烯酸樹脂 (K 5268 樹脂)；24 克 V_6O_{13} 及碳混合物，其中 V_6O_{13} 對碳之一重量比率為 18:1，及 4 公克乳酸於一 100 公撮 (毫升) 水溶液中。

水溶液被放置於 150 毫升水溶液中且一銅片被使用作為導電性基質 (負極)。一由鈦塗覆之鈦製得之尺寸性穩定陽極被使用作為如一相對電極。外加電壓隨 V_6O_{13} / carbon 混合物在銅基質上之電澱積而改變。活性陰極銅片之面積為 0.89 在電澱積製程 65 秒時之電流之數據被列於表 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 (9)

表 1

電 極					65秒時
樣 品	電 壓	電 鍍 時 間	沉 積 重 量	峰 電 流	之 電 流
	(伏 特)	(秒)	(公 克)	(安 培)	(安 培)
1	10	65	.045	.077	.042
2	10	130	.057	.082	.053
3	10	260	.070	-	-
4	20	65	.093	.18	.08
5	40	65	.131	.38	.18
6	60	65	.266	.53	.37

實 例 2

多個二氧化錳電極被製造，首先以 1 比 39 之重量比率將碳 (C) 及粒狀二氧化錳 (MnO_2) 混合在一起。四 (4) 克 C / MnO_2 混合物被加入 2.0 公升陽離子性界面活性劑之 0.4 重量百分比溶液，其係獲自 Akzo 化學公司，商標為 Armac # 336。溶液及混合物被均質化以使碳之微粒及二氧化錳分散於溶液中。在其背部罩住之銅片被放置於溶液中作為伴隨不銹鋼陽極讓一電流流經電鍍積電池之陰極基質 (負極)。銅片活性陰極之面積為 1.95 公寸且陽極 - 陰極間隔為 0.5 吋。1.5 公升包含混合物之溶液最初被放置於電鍍系統，然後在各種沉積之後，額外數量之含混合物之溶液被加入以補充被沉積之材料。沉積經兩 (2) 分鐘之期間在 30 伏特下進行同

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (10)
時維持溶液槽在 pH 值介於 5 至 5.5。平均電流，在溶液槽之平均安培-分鐘，平均電流密度，電鍍後之 pH 值，及已沉積電極之重量和厚度被列於表 2。溶液槽之 pH 值藉加入 H_2SO_4 被維持。

表 2

溶液槽						
電極 樣品	平均 電流	之平均 安培-時間	平均 電流密度	電鍍後 pH 值	沉積 質量	沉積 厚度
	(安培)	(安培-時間)	(安培 / DM*DM)		(公克)	(毫英吋)
1	2.35	4.7	1.21	4.85	2.4	9.0
2	3.07	12.28	1.60	4.07	2.49	9.0
3	3.46	20.76	1.77	3.2	2.55	9.0
4*	4.56	36.48	2.34	3.2	1.73	6.0
5*	5.49	54.9	2.79	3.05	1.03	4.75
6*	5.87	70.44	3.02	3.05	.54	1.00
7**	5.13	71.82	2.62	3.12	1.65	7.00

* 加 100 毫升於溶液槽中
** 加 200 毫升於溶液槽中

為提供產製沉積電極之連續製法將需要使用一集液池，供給一溶液槽溶液之連續加成到電鍍電池，控制溶液槽

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (11)

溶液 pH 值至一範圍介於 4 至 6 之方法及盡可能於線上均化器加壓以攪動溶液槽溶液以確保粒狀電極材料之適當分散遍及溶液槽溶液。控制溶液槽溶液之 pH 值之可能之途徑係：

(a) 於電澱積時放置一陰離子交換薄膜圍繞陽極以防止富有氫離子之溶液免於與全體溶液混合；

(b) 加入 NaOH 或其他合適之材料至溶液中以維持溶液 pH 值；及

(c) 使用一（超過濾膜）以自溶液槽移除酸。超過濾膜係一密質之過濾膜，其被使用供一膠體溶液之過濾以回收非液體之分散微粒。

實例 3

如實例 2 所述之電極樣本製得之樣本電極被使用作為電化電池之二氧化錳 (MnO_2) 電極。銅基質係電池之集流器且具有一膠黏性已塗覆之框架在周邊之部份，以使 MnO_2 被只沉積在框架內區域。集流器之背部於電鍍時被用鐵弗龍膠帶罩住，以使無二氧化錳被沉積在背部。在電鍍之後，鐵弗龍膠帶被移除以暴露銅表面，其作為電池之端子。兩滴乙碳酸乙烯及碳酸丙烯混合物被施賦於包含在膠粘性框架內之已沉積之二氧化錳電極之暴露表面。一薄片固體電解質（分離器）被放置於膠黏性框架內之二氧化錳電極之頂端。固體電解質之組成物係：

（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)

3. 0 克聚氧化乙烯之錯合體

0. 1 2 克鋰鹽 LiClO_4

4. 5 克碳酸乙烯

0. 7 4 克碳酸丙烯

— 1 . 5 毫英吋厚鋰 (Li) 片被放置於固體電解質之頂端，接著幾乎相同尺寸之銅片被作為銅基質。電池被放置於加壓之下並加熱至一溫度約 300°F ，以使在銅基質上之周邊膠黏性框架被封合於上方銅片之周邊之邊緣部份，因此提供一密封之 Li / MnO_2 電池。小電池通經 75 歐姆負載被放電且電壓隨時間變化之觀察值被列於表 3。開路電壓為 2. 9 伏特。

(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)

表 3

L i / M n O₂ 電池放電

時間	電壓
(分鐘)	(伏特)
20	2.5
50	2.2
90	2.0
150	1.8
200	1.6
260	1.5
380	1.3
750	1.1
850	1.0

其被了解修正及改變在本文中所述之本發明之較佳具體實例，可被進行而不致偏離本發明之精神及範圍。

(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

附件一 A:第 80102104 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 82 年 5 月修正

1. 一種產製供使用於電化電池之電鍍積電極之方法，其包含如下步驟：

a) 製備一可電鍍積之電解質及至少一種型式之粒狀電極材料的水溶液，而形成該粒狀電極材料於該水溶液中分散液，其中可電鍍積之電解質係一可電鍍積之樹脂，或一可電鍍積之界面活性劑，電極材料係選自由二氧化錳及釩氧化物所組成之族群；

b) 使包含該粒狀電極材料分散液之水溶液與一導電性基質接觸，其中導電性基質係選自由銅及黃銅所組成之族群；及

c) 施賦一電壓通經導電性基質及 pH 值被維持在 4 至 6 之該水溶液以引發粒狀電極材料被電鍍積在導電性基質上。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 a) 中電極材料被與粒狀碳材料混合。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中粒狀材料被製成尺寸在約 50 微米或更小。

4. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中可電鍍積之樹脂包含一水可分散性四級胺樹脂。

5. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中於步驟 a)

(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

中粒狀電極材料及粒狀碳材料被加入一包含溶劑之可電澱積樹脂及酸之混合物且在其中混合，然後溶劑被蒸發而殘餘物被分散於水中，而於水溶液中產製粒狀電極材料及粒狀碳材料之分散液。

6．如申請專利範圍第5項之方法，其中自約10至60伏特之外加電壓被通經導電性基質及水溶液。

7．如申請專利範圍第5項之方法，其中導電性基質為銅。

8．如申請專利範圍第7項之方法，其中粒狀材料被製成尺寸在50微米或更小。

9．如申請專利範圍第7項之方法，其中粒狀電極材料係二氧化錳而粒狀碳材料被選自包括碳及石墨。

10．如申請專利範圍第7項之方法，其中粒狀電極材料係 V_6O_{13} 而粒狀碳材料被選自包括碳及石墨。

11．如申請專利範圍第1項之方法，其中可電澱積之界面活性劑被選自包括陽離子性及兩性界面活性劑。

12．如申請專利範圍第11項之方法，其中於步驟a)中一界面活性劑之水溶液被製備具有一pH值自4至6，然後粒狀材料被加入界面活性劑水溶液而於該界面活性劑水溶液中形成粒狀材料之分散液。

13．如申請專利範圍第12項之方法，其中一酸被加入界面活性劑溶液以維持溶液之pH值自4至6。

14．如申請專利範圍第13項之方法，其中酸被選自包括 H_2SO_4 及 Na_2SO_4 和 K_2SO_4 。

(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

1 5 . 如申請專利範圍第 1 2 項之方法，其中自 1 0 至 6 0 伏特之外加電壓被通經導電性基質及水溶液。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 2 項之方法，其中基質為銅。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 2 項之方法，其中粒狀材料被製成尺寸 5 0 微米或更小。

1 8 . 如申請專利範圍第 1 2 項之方法，其中粒狀電極材料係二氧化錳而粒狀碳材料被選自包括碳及石墨。

1 9 . 如申請專利範圍第 1 2 項之方法，其中粒狀電極材料係 V_6O_{13} 而粒狀碳材料被選自包括碳及石墨。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線