

公告本

申請日期	91.9.18.
案 號	91121323
類 別	HoIM 2/10

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

560101

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	包含層合電極及紙分離器構件之電化學電池
	英 文	"ELECTROCHEMICAL CELL COMPRISING LAMINATION OF ELECTRODE AND PAPER SEPARATOR MEMBERS"
二、發明人	姓 名	安東尼 S. 葛滋 ANTONI S. GOZDZ
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所	美國麻州馬伯羅市歐里路24號 24 O'LEARY ROAD, MARLBORO, MA 01752, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商泰克迪亞科技公司 TELCORDIA TECHNOLOGIES, INC.
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	美國新澤西州莫利斯唐市南街445號 445 SOUTH ST., MORRISTOWN, NEW JERSEY, 07960-6438, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	大衛 A. 海 DAVID A. HEY

(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
美國 2001年10月03日 09/970,437 ☒有☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明(1)

發明之背景

本發明係關電化學電池如雙層電容器與能充電的電池，含相對極性電極構件，中間有插入之電絕緣、傳導離子的分離器構件。詳言之，本發明係關此等電池內，電極構件典型包含電化學上活性材料的聚合物底質組合物，其電極構件較佳藉實施加熱與壓力層合於插在中間之分離構件形成單元電池體。更詳言之，本發明係關此等電池中所插分離器構件含一紙片，該紙片有如罐型(canister-type)電化學雙層(EDL)電容器電池裝配時習用者，由編織纖維(matted fiber)之纖維素再生纖維素或其類似物組成，其具有經濟性且有吸收與持留大量常用液體電解質組份的能力，藉以製作併合電池中高度離子傳導性。此外，本發明提供一種製作此等層合電池結構之方法，同時保存紙分離器構件以持留最適量電解質的能力並產生超高離子傳導性。

前已說明許多層合聚合物電極電化學電池製品。例如此型能充電之電池在美國專利5,456,000中研討，超電容器系統在美國專利6,187,061內細述。不過，雖然此等以往系統雖敘述大致如本發明中可利用的相同各別電極組合物，但是，此等早期電池僅限於使用聚合物分離器構件，此係主要為了能使電極與分離器構件間之相似聚合組合物可經熱活化之層合作用。此等聚合物分離器構件經適當處理後雖能持留足量之電解質組份以確保有效作業，但是，聚合物分離器材料及其加工成本則相當更高，且有些用途(例如在高度EDL超電容器)中，電解質持留程度與所得離子傳導性

五、發明說明(2)

比非層合，物理壓縮的罐狀電池裝置內習用之現有低成本紙分離器材料正常可得者大幅減少。

許多紙張產品目前能在電化學系統中用作分離器構件。此類製品包括單張纖維素纖維材料與含有纖維素型及不同密度的其他組合紙張之多層製品表面上產生想望的性質，即電解質吸收，電子絕緣，及各別組份片料之物理強度。此型分離器製品在例如美國專利6,104,600中提到。

此類分離器紙張在預定物理壓縮型電化學電池內雖然成效美好，但是，此等紙張表面對與所期電池電極組合物的界面黏附力，特別在較佳熱層合程序中阻擾此等紙張使用於單元層合電池結構之製作。企圖藉包括在此紙片界面處塗敷補充膠黏劑成分等措施以克服此弱點結果得到更大缺點關閉原本有利的紙張自然多孔性，以致大為減少電解質輸送並降低結合電池之必要離子傳導性。

利用塗覆或就地膠黏組合物作層合單片紙分離器構件與電池電極構件措施的相似企圖製作單元電池結構結果有相仿無法接受之高度電池阻抗。另一方面，本發明提供一種方法避免因以往所塗膠黏劑成分的紙分離器孔隙之有害閉塞而能於電化學電池電極構件間作成強力持久的結合插入紙分離器構件中。

發明之概要

本發明所用電化學電池構件典型具有以往層壓的電池組份，即一對電化學活性組份之薄片狀聚合物底質電極構件，通常由流體塗料組合物澆注，及一中間插入的傳透離子

五、發明說明 (3)

之電子絕緣的分離器構件。正常與電極構件聯結，導電之集流構件，常屬網狀金屬材料者在製作程序中一便利階段經層合或深藏於電極構件內。

本發明一較佳具體例中以各別活性材料組份製備電化學電池的相反電極構件，例如超電容器裝配內活性碳或能充電之電池結構中離子夾入化合物，分散於聚合物底質組合物，例如一聚(偏二氟乙烯)均聚物或其與六氟丙烯的共聚物，氯三氟乙烯，或四氟乙烯與一可混用之初級增塑劑摻併。

選擇此項增塑劑之比例使授予電極底質聚合物組份在較佳施用溫度時熱黏附流動的能力，普通在約100°C-140°C範圍內。在熱化合狀態下，電極聚合物成分能於加壓例如用相對壓板或典型層壓輥在約20-40 N/cm下製成與纖維素紙，再生纖維素或罐式電容器設備中廣泛可用之複合纖維素型分離器構件紙的表面之物理結合。而每份共聚物原始含約2-4份初級增塑劑例如碳酸丙烯酯的電極底質組合物，於此層壓條件下發揮充分黏附力流動，達成對分離器構件紙之堅固黏接，滲透入紙張微孔作用不足，有如塗敷流體膠黏組合物所常遭遇者，嚴重關閉微孔而減少其後引進電解質溶液入分離器構件的所期吸收。

另一裝配程序內於電池構件組合前在分離器紙張中存儲較少部分足以引發電極底質聚合物之膠黏劑流的電極成分增塑劑於至少層壓條件下之界面分離器接觸區內。如此移去增塑劑後遂無聚合物餘留封閉分離器紙孔如下說明。舉

五、發明說明 (4)

例，所須量的增塑劑或不摻水或溶於後來層壓前可除脫之溶劑介體內可藉塗覆、浸漬、噴霧或其他普通方式塗敷於分離器紙。

電極構件與中間插入的紙分離器構件層合形成單元電池結構後，使層合黏接於後來暴露易變的加熱時抗拒弱化，藉萃提用選擇之溶劑例如乙醚、甲醇、醋酸乙酯等類對底質聚合物組份實質上惰性者，或用較揮發的增塑劑化合物時藉蒸發脫除底質增塑劑組份。單元電池結構隨後藉吸取典型電解質溶液再密封於包裝構件內，由於作業電池之單元層壓結構無須採取以往硬罐式，但可較佳選一柔韌包裝材料的各形封包，典型含一箔狀聚合物膜壓層。

發明之說明

以下示範成分與裝配程序可代表本發明，除非另註釋、代表性成分之組份為重量基比例。

實例 I

本發明之超電容器具體例係以自37.5份活性碳(ASupra-Norit Co.)2.5份導電碳黑(SP-Erachem Co.)，100份聚(偏氟乙烯-共-六氟丙烯)(PVdF-HFP)(Kynar Power FLEX LBG-Total Fina Elf)，與50.0份碳酸丙烯酯(PC)增塑劑在約100份丙酮中的均勻塗料組合物澆注之0.125 mm厚電極構件層材料製備。風乾脫除丙酮塗料載劑後獲得聚合物底質活性碳電極材料，由此輕易裁切所須大小的電極構件。

將一多孔鋁箔柵條(Microgrid-Delker Corp.)之集電器構件於約140℃及30 N/cm層合在加熱壓縮輥裝置內二電極構

五、發明說明 (5)

件的每一面，有效地埋藏柵條入電極表面內。配置電極構件之其餘表面與一片 $30\text{ }\mu\text{m}$ ， 9 g/m^2 再生纖維素電容器分離器紙 (TF 4030-NKK，日本) 的各別表面接觸，集合物在約 130°C 及 20 N/cm 通過輥筒裝置。冷後層壓之集合物在電極構件間發揮強黏附力，在試圖分開構件時結果紙纖維扯裂。

將層合的單元超電容器電池結構在乙醚內漂洗一次以萃提除去 PC 增塑劑並於真空下約 80°C 使乾。於是在惰氣氛下密封萃提之電池層合物以 1.5 M 四氟硼酸四乙基銨的乙腈液典型超電容器電解質溶液於聚合物包裝膜封中。所得超電容器顯示阻抗 1.7 ohm.cm^2 及電容 0.48 F.cm^{-2} ，並穩定達成許多週程。

實例 II

作一比較實例以顯示本發明之功效，按實例 I 製備一超電容器電極組合物，惟 PC 增塑劑量減少至以往典型用量的約 20 份。所得片料足夠柔韌製作電極構件並與埋藏之鋁柵條集流構件或有效層合於以往聚合物組合物的分離器構件。不過，在實例 I 諸條件下試圖電極副裝配層合於精選之 TF 4030 分離器紙構件僅提供有限可接受的物理黏著。

溶劑萃提並以電解質溶液活化後，所得超電容器電池起始展現試驗結果能與早期電池相比，但因電極與分離器構件間界面黏著力快速損耗，此等結果瞬即變動。

實例 III

用實例 II 電極片材料製備另一比較例。為促進電極構件與紙分離器構件間之物理黏著，後者經塗敷一聚合物溶液

五、發明說明 (6)

預處理預期與電極構件組合物的聚合物底質產生一有助於黏合之相容膜面。於是，TF 4030分離器紙以如電極底質所用相同PVdF-HFP共聚物的5%丙酮溶液塗覆。

以上所用加熱層壓程序產生電極與分離器結構間物理黏附中所須改進；但在績效測試下活性化電池展現 1.9 ohm.cm^2 之上升阻抗及 0.24 F.cm^{-2} 的大為降低的電容。其後以含0%(對照)，2%及5% PVdF-HFP之丙酮預處理的分離器紙料實例測試發現各別電解質活性化紙之離子電導率大幅度自 5.77 mS/cm (對照)縮減至 3.79 mS/cm 與 2.22 mS/cm 。因此雖然經分離器紙料吸收的共聚物促進黏附於電極構件之相似聚合物底質，結果紙孔的關閉充份減少必要活化電解質溶液之移動，致使離子電導率不合用於超電容器製作。

實例IV

為更進與以往技術作業比較起見，以實例III之電極構件與根據本發明曾以一約20% PC增塑劑的甲醇液預處理之TF 4030紙的分離器構件製備電池。在大氣中蒸除甲醇載劑後，按前述方式將含PC之分離器紙構件裝配並於實例I的條件下層合。所得單元電池結構，依其實例內萃提，活化，及包裝後於實質測試及其範例電池經過延長試驗期間完成，以實例II之缺乏增塑劑製法觀察未見出現破壞性層離的趨勢。顯然在此例中增充增塑劑在電極界面處由處理過的分離器構件以摻併之電極組合物增塑劑組份足夠提供使電極底質聚合物達成在選層合條件時熱塑黏附於分離器

五、發明說明 (7)

紙上。臨時補充的增塑劑亦易自分離器構件紙中脫除，並不構成對紙孔閉塞之威脅或另外干擾電池電解質溶液的便利吸收。

實例 V

本發明能充電電池之一具體例係以電極構件製備，其中含典型活性交互組份如 LiCoO_2 及石墨等的聚合物底質組合物。根據常例，製備期間調整電極材料層厚度得到最後電極構件內活性陽性對陰性材料比約 2.1。

本例中陽極層材料由一 79.0 份商品級 LiCoO_2 粉 (日本 Seimi 化學—CO22 級)，3.5 份 SP 導電碳黑，6.5 份 PVdF-HFP 及 11.0 份 PC 增塑劑在 90 份丙酮內之均勻塗料組合物澆注。風乾除脫丙酮塗料載劑後得一聚合物底質陽極材料的柔韌片。自此物料片輕易裁出合宜大小之電極構件約 40 cm^2 。按實例 I 方式將此二片材料預先層合於一插入中間的鋁箔柵條集流器成電池之陽電極構件。

同樣自 72.0 份微珠中間相人造石墨 (MCMB 25-28—日本大阪瓦斯公司) 2.5 份 SP 導電碳黑，7.5 份 PVdF-HFP，及 18.0 份 PC 增塑劑在 90 份丙酮中之均勻塗料組合物製備陰極層材料。所得材料的大小層層合於插入中間之銅箔柵條集流器得電池的陰電極構件。

個別陽極與陰電極構件摺併成一單元電池裝配用一 $26 \mu\text{m}$ ， 12.5 g/m^2 輪壓再生纖維素分離器紙 (日本 NKK-CTF 4826) 的插進分離器構件片以實例 I 方式於約 125°C 及 20 N/cm 層壓。層合電池結構之 PC 增塑劑經乙醚單獨按所述方式萃提脫除

五、發明說明 (8)

，然後在真空下約100℃乾燥。於是用一M LiPF₆的1 M電解質溶液在1:1碳酸乙烯酯與碳酸二甲酯之混合物(EC:DMC)內活性化，密封在一典型柔韌包裝材料封袋中。約40 cm²的活化電池隨後在2.8 V與4.2 V間接受C/2與C/5比充電/放電循環試驗，於超過100循環之測試期間顯示約120-125 mAh的穩定電容。

實例 VI

一不同製程內按實例IV方式層合所製可充電之電池在溫和真空下於約70℃加熱代替用選擇溶劑萃提以脫除電極底質聚合物中的作業增韌劑，藉以降低後來暴露不定加熱下電池對層離作用之敏感度。電池同樣以電解質溶液活化供作業包裝，然後同前電池測試產生實質相仿結果。

實例 VII

另一不同電池配方內修正實例V陽極組合物以10份酞酸二丁酯(DBP)取代較早組合物的PC增塑劑組份。電池電極構件之其他製法大致相同。所得電極構件以一50 μm，15 g/m²牛皮紙/蕉麻纖維摻合物電容器分離器紙(FLM 50/0.3-SPO Cascadec，德國)裝配，按前例條件施加層壓。電極與分離器構件間的黏附力勉可接受。由各別電極片材料製備第二組電極構件。此等電極構件以一相同紙之分離器構件裝配，此紙曾根據本發明如實例IV內先以補充PC增塑劑的20%甲醇液預處理及重複層合手續。電極構件之界面黏附力足夠，以電解質萃提增塑劑及活性化後電池績效實質地完成如實例V。

五、發明說明 (9)

本發明物質可實現達致商品紙纖維化學電池分離器片與許多聚合物及共聚物底質電極成分及補充增塑劑材料的組合間之熱層合黏附力。此項適宜組份聚合物及增塑劑物質之廣範圍顯然可見，例如在許多此型有效的週知化合物已在諸如美國專利 5,540,741 技術上敘述。氯乙烯、丙烯腈、氟乙烯、醋酸乙烯酯、苯乙烯、偏二氯乙烯等之適用聚合物及共聚物組合物，與此等聚合材料的許多實用可相容之增塑劑，例如以上示範的碳酸丙烯酯及其與同系碳酸乙烯及丁烯酯、己二酸丁酯、醋酸溶纖劑酯、二甘醇或三甘醇之二甲基醚之類的範圍使能供本發明採用的有利作業無數此類組合中以上示範小數在此處所述者不切實際。

單講此等電極底質聚合物與相容增塑劑的選擇適當組合係在所須電化學電池製品的個別配方者或製造者優先例行能力與目標，此項選擇僅須跟隨本發明所述基本參數規定引進電極聚合物底質組合物之分離器 - 鄰近區充分量的能相容補充增塑劑使此等物料組合能於層合所須加熱與壓力條件下能實質黏附於分離器紙，並較佳後來藉蒸發或選擇萃提至少一部分補充增塑劑以升高組合物之流動溫度，從而確保在不定加熱情況下對抗層離作用。

預料本發明的其他具體例及變易鑒於以上說明與實例對技術人士將易顯見，擬將此等具體例與變易亦包含在本發明後附申請專利範圍所述發明範圍中。

四、中文發明摘要(發明之名稱：包含層合電極及紙分離器構件之電化學電池)

在雙層電容器與能充電電池之電化學電池系統中，將包含聚合物底質組合物之相對電極構件，及見有一摻併電解溶液且插入電絕緣傳導離子之分離器構件，經加熱層合將電極構件與插入的紙分離器，形成一單元電池結構，可藉由起始在分離器/電極界面，以摻入電極組合物或在分離器構件中放置足量之能與電極底質聚合物相容之補充增塑劑而達成，其能使電極組合物的至少表面部分能於層合加熱及壓力之所選條件下黏合流動。層合後，藉蒸發或選擇萃提除去充分量的補充增塑劑，以確保於暴露不定加熱時電池結構不致剝離。

英文發明摘要(發明之名稱："ELECTROCHEMICAL CELL COMPRISING LAMINATION OF ELECTRODE AND PAPER SEPARATOR MEMBERS")

In double-layer capacitor and rechargeable battery electrochemical cell systems comprising opposed electrode members of polymeric matrix composition having an interposed electrically insulative, ion-conductive separator member incorporating electrolyte solution, thermal lamination of the electrode members to an interposed paper separator member to form a unitary cell structure is enabled by initially providing in the region of the separator/electrode interface, either incorporated into the electrode composition or situated in the separator member, a sufficient amount of a supplemental plasticizer compatible with the electrode matrix polymer to render at least the surface portion of the electrode composition capable of adhesive flow under the selected conditions of laminating heat and pressure. After lamination, a sufficient amount of the supplemental plasticizer is removed, by evaporation or selective extraction, to ensure against delamination of the cell structure in the event of exposure to vagrant heating.

六、申請專利範圍

1. 一種電化學電池系統，包含：

由聚合物底質組合物組成之對立的平坦電極構件；與
一插入中間之平面分離器構件；

其中該分離器構件係一編織纖維紙。

2. 根據申請專利範圍第1項之系統，其又含足量能與該聚合物底質組合物相容的增塑劑以降低該聚合物底質組合物之原有流動溫度，並使該聚合物底質組合物能於預先選定的加熱與施壓條件下黏附液流。

3. 根據申請專利範圍第2項之系統，其中該增塑劑摻併於該聚合物底質組合物內。

4. 根據申請專利範圍第2項之系統，其中該增塑劑係配置在該分離器構件內。

5. 根據申請專利範圍第1項之系統，其中該編織纖維紙係選自由含纖維素、再生纖維素、複合纖維素纖維及其等混合物的單層與多層片製品組成的群組中。

6. 根據申請專利範圍第1項之系統，其中該聚合物底質組合物係選自由偏二氟乙烯、六氟丙烯、一氟三氟乙烯、四氟乙烯、氟乙烯、氯乙烯、醋酸乙烯酯、苯乙烯、及丙烯腈等之聚合物與共聚物的組合所組成的群組中。

7. 根據申請專利範圍第2項之系統，其中該增塑劑係選自由碳酸丙烯酯及其與碳酸乙烯酯及碳酸丁烯酯之混合物，己二酸丁酯、醋酸溶纖劑酯、二甘醇與三甘醇的二甲基醚，及其混合物等組成的群組中。

8. 一種製作電化學電池系統之方法，包含步驟有：

六、申請專利範圍

製備一對由聚合物底質組合物構成的對立平坦電極構件；

製備一插在該對電極構件中間之平面編織纖維紙分離器構件；及

層合該電極與分離器構件一起形成單元電池結構。

9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中該電極構件的製備步驟包括製備由一聚合物底質組合物組成之電極構件，該組合物選自由偏二氟乙烯、六氟丙烯、一氯三氟乙烯、四氟乙烯、氟乙烯、氯乙烯、醋酸乙烯酯、苯乙烯及丙烯腈等的聚合物與共聚物組合所組成的群組中。

10. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中該分離器構件的製備步驟包括製備該編織纖維紙之分離器構件，該編織纖維紙選自由含纖維素、再生纖維素、複合纖維素纖維、及其混合物等的單層與多層片製品所組成的群組中。

11. 根據申請專利範圍第8項之方法，其又包含以下步驟：
供應足量能與該聚合物底質組合物相容的增塑劑以降低該聚合物底質組合物之原有流動溫度，使該聚合物底質組合物於預定加熱與壓力條件下具黏附流動；及該層合步驟包括實施該預定加熱與壓力條件於該電極及分離器構件。

12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該供應增塑劑的步驟包括供應一選自由碳酸丙烯酯及其與碳酸乙烯酯及碳酸丁烯酯之混合物，己二酸丁酯，醋酸溶纖劑酯，二甘醇與三甘醇的二甲基醚，及上述混合物等組成之群組

六、申請專利範圍

中之增塑劑。

- 13.根據申請專利範圍第11項之方法，其中供應該增塑劑的步驟包括摻併該增塑劑於該聚合物底質組合物內。
- 14.根據申請專利範圍第11項之方法，其中供應該增塑劑的步驟包括配置該增塑劑於該分離器構件內。
- 15.根據申請專利範圍第11項之方法，其中該層合步驟包括以加熱輥設備實施該預定的加熱與壓力條件。
- 16.根據申請專利範圍第11項之方法，其中該預定加熱條件在約100℃-140℃範圍內，該預定壓力條件在20-40 N/cm範圍中。
- 17.根據申請專利範圍第11項之方法，其中該層合步驟另含除脫該增塑劑的步驟。
- 18.根據申請專利範圍第17項之方法，其中該脫除步驟包括以一對該聚合物底質組合物具微弱溶解能力的溶劑藉選擇萃提作用脫除該增塑劑。
- 19.根據申請專利範圍第17項之方法，其中該脫除步驟包括藉蒸發除脫該增塑劑。