

申請日期	91 5 27
案 號	9111/207
類 別	HIM 6/18

(以上各欄由本局填註)

544969

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	電化學電池電解質
	英 文	Electrochemical cell electrolyte
二、發明 創作人	姓 名	1.法茲利庫渥(Fazlil COOWAR) 2.威廉詹姆士瑪金(William James MACKLIN)
	國 籍	1.-2.皆屬英國
	住、居所	1.英國 OX11 0QJ 牛津郡迪寇特哈威爾 329 號 2.同上所
三、申請人	姓 名 (名稱)	阿森特斯股份有限公司 (Accentus plc)
	國 籍	英國
	住、居所 (事務所)	英國 OX11 0QJ 牛津郡迪寇特哈威爾 329 號
	代 表 人 姓 名	M.J. 洛夫亭(M.J. LOFTING)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

本案已向：

英 國（地區） 申請專利，申請日期： 案號 ，☒有 ☐無主張優先權

2001.06.05 01 13544.1

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

五、發明說明（1）

本發明關係一種用於鋰離子電池內之電解質，和併用此電解質之電化學電池。

多年來已知使用鋰金屬陽極和其中可以夾插鋰離子之材料所成之陰極而製成電池。此種電池可用一種在諸如碳酸伸丙酯之有機溶劑中的鋰鹽溶液作為電解質，並用諸如濾紙或聚丙烯作為分隔器。在第二或可再充電之鋰電池之情況中，用鋰金屬陰極者因發生枝蔓結晶之生長問題而未令人滿意，但使用諸如石墨之夾入材料卻可製成令人滿意之電池。此種電池因為鋰離子在充電和放電之際交換於兩夾入材料之間而被視為「鋰離子」電池或「搖盪」電池。電池之電性，尤其關於循環壽期，有明顯程度取決於電解質溶劑之選擇。

如 Gozdz 等人 (US 5 296 318) 所述，凝膠或固體電解質可以製自於 75 至 92% 偏二氟乙烯和 8 至 25% 六氟丙烯所成之共聚物，其為被溶解於諸如四氫呋喃之低沸點溶劑係同鋰鹽和一種諸如碳酸伸乙酯/碳酸伸丙酯混合物之助劑電解質溶劑，並以溶液鑄造而成。如此之電解質只用具有極低熔融指數之均聚物聚偏二氟乙烯 (PVdF)，載於 GB 2 309 703B (AEA Technology)。其亦可以首先製成聚合物材料之多孔膜而後將膜浸入於鋰鹽在有機溶劑內之溶液，使電解質溶液被聚合物膜吸收而製成，如在 EP0 730 316A (Elf Atochem) 中所述。此等電解質，不論製自鑄造或浸漬，具有凝膠或固體之外表，且在下文視為一種分離器。電池之電性，在此狀況中亦明顯受到

五、發明說明（2）

電解質溶劑之選擇所影響。

在選擇方法中有許多思考堪稱可取。溶劑必須不與被溶解之鋰鹽作化學反應，也不應與各電極有化學或電化學之反應。在電池所被希求之操作範圍內應保持液態，但應具有高沸點和高閃點以提高因過度充電之結果致使電池發熱時之安全性。而且不應該太貴。尚無一種有機流體經發現在各方面均為理想者。

根據本發明而提供一種電解質，用於鋰離子電池，其為包含一陽極層和一陰極層，各含特定之鋰離子插入材料，由分隔器分離，電解質含有 γ -丁內酯於10-80容積%範圍內，碳酸伸乙酯於1-30容積%之範圍內，和至少一種或為乙烯基碳酸伸乙酯於1-8容積%範圍內，或碳酸甲氧基乙酯甲酯於8-80容積%範圍內。

雖然 γ -丁內酯(gBL)具備良好的電性，然其傾向與石墨有電化學反應。碳酸伸乙酯(EC)能夠改善充電-放電效率，並有助於形成鈍化層於石墨表面（其為可被視為一種固體/電解質介面或SEI）。此種鈍化層阻止隨後之副作用如電解質之還原作用。使用gBL與作為溶劑之EC之混合物而用於電池電解質為已知，例如從JP10-312825(Toshiba)，但是電池性質可藉加入本發明所規定之其他成分而可提昇。

乙烯基碳酸伸乙酯(VEC)之存在較佳為不多於5容積%，在形成低離子阻抗之鈍化層時為特別有效。碳酸甲氧基乙酯甲酯(MEMC)降低電解質之熔點，因而可以在較低

五、發明說明 (3)

之溫度使用電池。而且在電化學還原作用當中也相信 $-OCH_3$ 基為附著於溶劑分子之要角，能夠在石墨表面形成 SEI 作為緊密之薄膜。

電解質也可以含有碳酸氯二乙酯 (CDEC) (亦即碳酸 1-氯乙酯乙酯)，較佳不多於 5 容積%，其亦有助於形成鈍化層。對於使用此項材料之主要原因之一為其可使石墨材料可用 gBL (和 PC) 循環。其亦對於具有高沸點 ($159-161^{\circ}C$) 和相對較高之閃點 ($65^{\circ}C$) 為有益。電解質也可含有碳酸三氟伸丙酯 (TFPC)，可在最高 80 容積%之範圍，其為更能與石墨相容，與加入之陰極材料也少有反應性。二氧化碳也可以溶於電解質內而有益，因如此將有助於鈍化層之形成。

電解質也可以含有一種二碳酸酯如二碳酸二甲酯、二碳酸二乙酯或二碳酸二-第三-丁酯，或二碳酸二-苯基亞乙烯酯，在各種情形中不多於 10 容積%，較佳為約 2%。此等添加劑也能有助於保護電池免因過度充電而損毀。例如如果電池電壓在 4.3 伏以上時不致冒煙或著火。

如此之電解質可用於與分離器結合，其如微孔性聚乙烯，或微孔性之偏二氟乙烯基聚合物，在後一種情形中形成凝膠或固體之電解質分離器。如 WO01/48063 所述，微孔性隔膜可由溶劑/非溶劑混合物鑄造，或由潛在溶劑鑄造，使整個程序可以進行於無水或濕汽之中，減少有水存在於最後之薄膜或隔膜內之風險（其為對鋰離子電池性質有害）。非溶劑不但應溶於溶劑，而且應實質

五、發明說明（4）

上與溶劑可混合於所有之比例。非溶劑之沸點較佳為高於溶劑者，較佳約為高於 20℃。例如溶劑可為二甲基甲醯胺或二甲基乙醯胺，依此情形則適合之非溶劑為 1-辛醇，其為可溶於此等溶劑且其沸點為約 194℃。

若干適於作為溶劑和作為潛在溶劑之液體而用於偏二氟乙烯基聚合物者列於各表。然而應了認知者並非所有的溶劑均適合所有各等級之聚合物。

表 1

溶劑	沸點 /℃
四氫呋喃	66
甲基乙基酮	80
二甲基甲醯胺	153
二甲基乙醯胺	166
二甲基亞砷	189
N-甲基吡咯烷酮	203

表 2

潛在溶劑	溶解溫度 /℃	沸點 /℃
環己酮	70	157
4-羥-4-甲基-戊酮	100	160
5-甲基-2-己酮	102	144
1-甲氧基-2-丙醇	115	120
碳酸仲丙酯	80	140
酞酸二甲酯	110	280

在乾燥作用當中之蒸發速率不可太快，如果快速乾燥易於產生巨孔，且亦可能導致形成不透氣皮層而妨礙其下之液體蒸發。在使用潛在溶劑時，乾燥程序應進行於低於潛在溶劑溶解溫度之溫度。結果聚合物沈澱，相信發生二相：一為富聚合物相，而一為貧聚合物相。當潛在溶劑蒸發時，富聚合物相之比例逐漸加大，但留存之貧聚合物相滴粒使形成孔洞。

五、發明說明（5）

本發明電解度適合用於有不同形狀範圍石墨和碳之陽極，和有不同材料範圍之陰極。其可例如用於含有氧化物 LiCoO_2 或 LiNiO_2 ，或尖晶石氧化物 LiMn_2O_4 之陰極，陰極可以含有導電性物質如碳黑。電解質須有鹽溶解於其中而提供離子傳導性，此種鹽例如為 LiPF_6 、 LiBF_4 、鋰鹽亞胺 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、鋰甲基化物 ($\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$)，或雙草酸硼酸鋰 ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)，或此等鹽之混合物。

本發明茲以僅為實施例者作進一步說明，並參考附圖，其中：

第 1 圖以曲線表示於不同的放電率，本發明電池電壓隨充電之變化；和

第 2 圖以曲線表示在不同的放電率，本發明另一種電池電壓隨充電之變化。

1. 非積層之電池

製成多孔隔膜

具有低熔融指數值（在 10 公斤和 230°C 時小於 0.7 克/10 分）之均聚物 PVdF（Solvay 等級 6020），於 45°C 之溫度在攪拌中溶於 N-甲基吡咯烷酮（NMP），以 15 克 PVdF 溶於 85 克 NMP。然後逐滴小量加入 9 克之 1-辛醇至聚合物溶液內，在加入時小心混合以保混合物均勻。1-辛醇之量不可太大，否則溶液成為凝膠。然後混合混合物於另 2 小時以保證其均勻性。所得三成分混合物用醫師刮刀於輥輪上鑄於鋁箔基質而形成一初始厚度為 0.25 微米之層，然後通過具有兩個連續乾燥區分別為 65

五、發明說明（6）

℃ 和 100℃ 之 7 米長乾燥坑道。通過乾燥坑道之移動為 0.5 米/分。在各乾燥區內薄膜曝於 14 米/秒速度之乾燥空氣氣流，除去蒸發之任何溶劑與非溶劑。乾燥空氣獲自於使空氣通過除濕機，使其露點為 -40℃。

於薄膜通過乾燥坑道當中，經歷 14 分鐘，溶劑和非溶劑逐漸蒸發（雖然兩者均遠低於其沸點），溶劑傾向於更快速而蒸發，因而獲得白色的聚合物隔膜，厚度約 20 微米，用掃描電子顯微鏡分析表現其有微孔性。孔之大小在 0.5-2.0 微米之範圍內，一般直徑約為 1 微米，至少在表面上為如此。隔膜已被發現具有約為 53% 之多孔度。

製造電極

陰極製自一混合物，包括 LiCoO_2 （獲自 Nippon Chemical），小比例之導電性碳，和作為膠合劑之均聚物 PVdF 6020（如上所述）等於 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中之溶液。混合物用醫師刮刀在鋁箔上鑄造，並通過具有例如為 80℃ 和 120℃ 之溫度區域之乾燥器以確使 NMP 之蒸發。然後重複此程序而產生雙面之陰極。隨後以真空乾燥進一步確使全部 NMP 之除去。

陽極製自粒度為 10 微米之消旋碳之微珠混合物，經過在 2800℃ 熱處理者 (MCMB 1028)，與小量之石墨、和作為膠合劑之均聚物 PVdF 6020 於 NMP 中之溶液。此混合物鑄造於銅箔上，以與上述相關於陰極之方式為之。

五、發明說明（7）

電池總成

然後用厚度為 20 微米之多孔隔膜分離陽極於陰極而纏繞成電池總成。各個電池總成被入於一密封之鋁層積物封套內，然後真空充入塑性液體電解質，例如為 1 莫耳濃度之 LiBF_4 於含 60.83% gBL、24.33% EC、12.16% MEMC 和 2.68% 之 VEC（均為容積百分比）等之溶劑混合物內。貯存 16 小時確使電解質已被所有的電池零件吸收後，然後真空包裝於撓性包裝材料內。

然後充電於電池，陳化兩週，再接受五次放電與充電之循環，充、放電電流（安培）在 $C/5$ 值（ C 代表電池電容量之安培小時）之估計，用以決定電池電容量 C ，此值視認為是額定之電池電容量。已發現此等電池具有 0.61 安培小時之額定電容量。然後使電池放電於一範圍內不同的放量電流。

茲參考第 1 圖，以曲線表示電池在不同之放電電流： $C/5$ 、 $C/2$ 、 C 和 $2C$ ，在放電當中電壓之變化。放電電流大者，電池電壓較低。雖然電池在較高之放電電流時不產生較小的電容量，但是甚至其在最高的放電電流 $2C$ ，電容量仍高（約為 95%）。

2. 變更的層積電池構造

製成薄的共聚物層

兩薄的微孔共聚物層是製自於相似之方法，一種 PVdF/GHFP（偏二氟乙烯和 6% 重量之六氟丙烯）之共聚物，其 12 重量 % 之溶液，製自於以 12 克共聚物溶於

五、發明說明（8）

88 克 DMF。然後逐滴加入小量之 1-辛醇至共聚物溶液內。在加入當中小心混合以保混合物均勻，然後繼續攪拌 2 小時。再以所得三成分混合物用醫師刮刀於輥輪上鑄造於鋁箔基質上而成初始為 0.06 毫米厚之一層，然後確實乾燥如上述。

依此形成厚度約 2 微米之微孔性層，各孔洞與上述隔膜者相似。

製成各電極

陽極和陰極製自與上述相同之方法，雖然在此情形中在陰極內之 LiCoO_2 是由 FMC 公司提供。在兩種情形中各電極均為雙面。

電池總成

陰極被夾於兩片薄的共聚物層之間，使其各表面完全被覆蓋，且此等零件以接受在兩輥輪所給予 20 牛頓之壓迫力強於 120°C 之升高溫度，此時其係被置於離形紙之間，而被層積於一起。

陰極亦被夾於兩片厚的共聚物層之間，以相同方法層積於一起。

然後以厚度為 16 微米之多孔聚乙烯隔膜分隔陽極與陰極而纏繞成電池總成，隔膜由 Tonen Chemical 公司供給。各個如此之電池被容入一密封之鋁/塑膠層積物封套，並用如 0.5 克之少量丙酮噴入於封套內。然後將裝有電池之封套保持於 30°C 之溫度至少 5 分鐘。此升高之溫度加強丙酮對於共聚物層表面之溶合作用。

五、發明說明（9）

冷卻至大氣溫度後，從封套取出電池，然後真空乾燥於 60℃ 3 小時以確使任何殘存之丙酮已被除去。

然後以上述四成分之塑化液體電解質以真空充入於電池總成，所用電解質為 1 莫耳濃度之 LiBF_4 在含有 60.83%gBL、24.33% EC、12.16% MEMC 和 2.68% VEC 之溶劑混合物內。貯存 16 小時確使電解質已被所有各電池零件所吸收後，然後真空包裝於撓性包裝材料內。

已發現陽極和陰極兩者已積合於多孔隔膜。顯然此係因為各共聚物層在被丙酮局部溶合於 30℃ 時有足夠之黏性而接著於多孔隔膜。因為層積作用發生而無需外加壓力，無使多孔隔膜穿破之虞。令人驚奇者為局部溶合並不影響各共聚物膜之多孔性，而且整個方法並不影響隔膜之多孔性，使電池在加入塑化液體電解質後具有良好電性。

使以此方式製成之電池充電，並陳化兩週，然後量測其電容量如前述。參考第 2 圖，其中表示積層電對於各種不同的放電率中電壓對電容量之變化。電池是在 2.75 伏與 4.25 伏之間充、放電。對於此特別之電池在此情形中之額定電池電容量約為 0.66 安培小時。以如上所述之電池而言，電容量稍為降低於放電率增大，但是甚至在放電率為 2C 之時，所得電容量約為額定電容量之 95%。

將受肯定者為此型積層電池可以配合不同的微孔分隔器以代替聚乙烯隔膜，例如 6020 PVdF 或 1015 PVdF 之

五、發明說明（10）

微孔均聚物隔膜，製自與上述非積層電池相關之說明。此兩均聚物 PVdF 均有極低的熔融指數：典型之數值獲自於 230℃ 和 21.6 公斤：SOLEF 1015：在 2.8 與 4.6 克/10 分之間；而 SOLEF 6020：≤ 2 克/10 分，後者所量測近乎可測之極限。均聚物之分子量分別為 240000 與 300000。微孔性分隔器必須是一種不為丙酮明顯溶合之材料，其主要性在於其多孔性不受影響。

本發明之優點為：(i)高沸點和高閃點電解質為安全問題所必需；和(ii)使用此電解質之電池之低脹大性。從各圖中之放電曲線明顯得知非積層與積層兩種電池均有良好的電性。

四、中文發明摘要（發明之名稱： 電化學電池電解質

）

一種鋰離子電池，包含一陽極層和一陰極層，各含特定鋰離子插入材料，由分隔器分隔，其中之電解質含有在 10-80 容積%範圍內之 γ -丁內酯，在 1-30 容積%範圍內之碳酸伸乙酯，和在 1-8 容積%範圍內之乙烯基碳酸伸乙酯，或在 10-80 容積%範圍內之碳酸甲氧乙基甲酯兩者至少其一。如此之電池因為電解質各成分具有高沸點和高閃點具有良好電性，且若過度充電時比較安全。

英文發明摘要（發明之名稱：

）

Electrochemical cell electrolyte

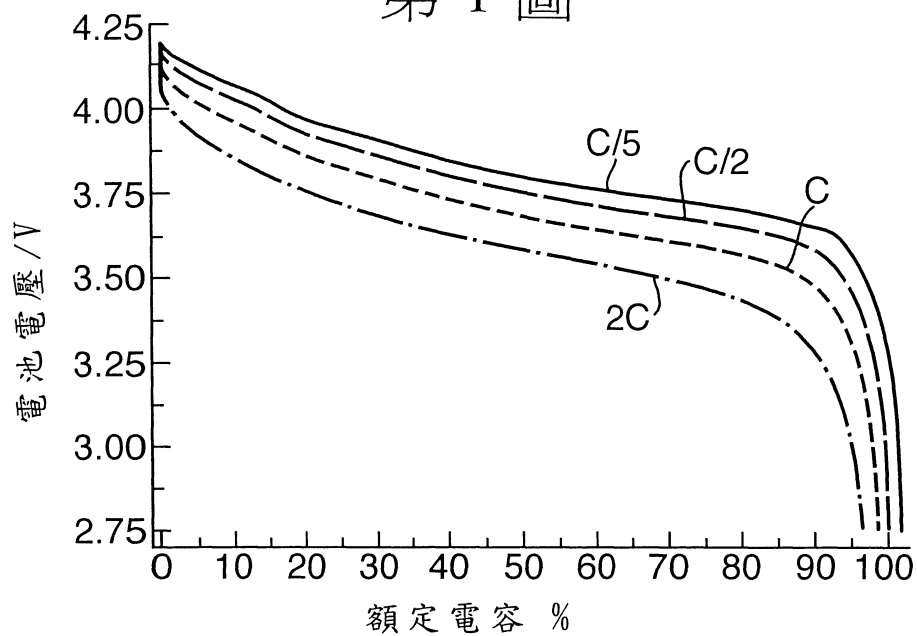
A lithium ion cell comprising an anode layer and a cathode layer each comprising respective lithium ion insertion materials, separated by a separator, in which the electrolyte comprises gamma-butyrolactone in the range 10-80% by volume, ethylene carbonate in the range 1-30% by volume, and at least one of either vinyl ethylene carbonate in the range 1-8% by volume or methoxyethyl methyl carbonate in the range 10-80% by volume. Such a cell has good electrical properties, and is comparatively safe if over-charged because the electrolyte components have high boiling point and high flash points.

六、申請專利範圍

1. 一種用於鋰離子電池之電解質，該電池包括分別含有特定之鋰離子插入材料之陽極層和陰極層，由分隔器分隔；電解質含有在 10-80 容積%範圍內之 γ -丁內酯，在 1-30 容積%之碳酸伸乙酯，和在 1-8 容積%範圍之乙烯基碳酸伸乙酯或在 8-80 容積%範圍內之碳酸甲氧乙基甲酯兩者至少其一。
2. 如申請專利範圍第 1 項之電解質，亦含有碳酸氯二乙酯。
3. 如申請專利範圍第 1 項之電解質，亦含碳酸三氟伸丙酯。
4. 如申請專利範圍第 1 項之電解質，亦含一種二碳酸酯。
5. 如申請專利範圍第 4 項之電解質，其中之二碳酸酯為二碳酸二甲酯、二碳酸二乙酯或二碳酸二-第三-丁酯。
6. 如申請專利範圍第 1 項之電解質，亦含有不多於 10 容積%之碳酸 1,2-二~~本~~^{第 1 至 6}基伸乙烯酯。
7. 一種鋰離子電池，含有申請專利範圍~~前述各項~~^{其特徵在於}中任一項之電解質。

宣海

第 1 圖



第 2 圖

