

公告本

申請日期	88 年 10 月 19 日
案 號	88118077
類 別	H01M 6/18

A4
C4

463412

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新型名稱	中 文	非水電解質電池
	英 文	Non-aqueous electrolyte cell
二、發明 創作人	姓 名	(1) 原富太郎
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國東京都品川區北品川六丁目七番三五號 蘇妮股份有限公司內
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 蘇妮股份有限公司 ソニー株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國東京都品川區北品川六丁目七番三五號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 出井伸之

463412

(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 1998 年 10 月 30 日 10-311480 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

發明領域

本發明有關一種非水電解質電池，其中單元電池係放置於由疊層膜所組成之外部封裝材料之中。

相關技術說明

最近，趨勢朝向電子裝置之無線式及手提式，主要地由筆記型個人電腦所例示，且小型輕便之手提式電子裝置正一個接一個地發展。具有漸增之多樣化的電子裝置，功率消耗會增加，使得當作電子裝置之能量源，特別係二次電池之大容量電池之需求正逐漸增加。

到目前為止所使用之二次電池中，有鉛貯存電池及鎳／鎘電池，需實際地正使用鎳／氫電池或鋰離子電池作為新的二次電池。然而，該等二次電池使用液體作為電解質，因此會遭遇液體洩漏自電池之問題。

為克服此問題，已發明出使用由電解質溶液所膨潤之高分子凝膠當作電解質之聚合物鋰離子二次電池。具有該聚合物鋰離子二次電池之發展，會排除液體洩漏自電池之問題，而實現尺寸小及重量輕之高密度能量的薄型二次電池。

現將解說該聚合物鋰離子二次電池之結構。在一由薄鋁片所構成之正電極集流器上係疊層由例如 LiCoO_2 及石墨所構成之活性材料而構成電極；在一由薄鋁片所構成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

之負電極集流器上係疊層由例如碳、焦炭或石墨所構成之活性材料而構成另一電極。在該等電極之間，設置有隔板，例如薄多孔膜；在該等電極與隔板之間則充填有諸如聚丙烯腈(PAN)、聚氧乙烯(PEO)或聚氟化亞乙烯(PVDF)之高分子似凝膠電解質，而完成三明治結構之單元電池。

具有三明治結構之該單元電池係封包於封裝材料，例如由諸如鋁箔之金屬薄膜及例如尼龍、聚乙烯、聚丙烯或聚乙烯對苯二甲酯之塑膠膜所構成之封裝容器中。

概言之，此形式之電池係安裝於電子裝置之小空間中，其中諸組件部分係以高包裝密度整合，因此，企望一種顯示高度可撓性於所有種類之應力的外部封裝材料。本發明人已發展出一種製造卡片型電池之方法，其中單元電池係由高度可撓性封裝材料所封包而維持該電池特徵(日本公開專利H-8-83596)。

同時，揭示於日本公開專利H-8-101356中有一種技術，其中相對於電解質溶液具有優異障壁特性之絕緣層係插置於例如最內層之熱密封塑膠膜與該封裝袋之金屬層之間以改善用於電解質溶液之封裝性質。

然而，外部封裝材料之疊層結構之層數愈多，例如在日本公開專利H-8-101356中所揭示之方法中，則在電池之密封性能中之可靠性呈愈低，此係由於，例如氣體侵入自個別層之接合界面或界面接合部分之剝離。

因為需具有至少5微米(μm)厚度之黏著層供接合

(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)

該等個別層，故整個層厚度會增加，因而整體地增加了傳輸自內層之氣體量。

因此，企望發展一種顯示高度密封與接合性質之薄型電池封裝材料。

發明概述

因此，本發明之目的在於提供一種顯示高度密封及接合性質之薄型電池封裝材料。

本發明之另一目的在於提供一種具有高度可靠性且可進一步地降低厚度之非水電解質電池。

根據本發明，提供有一種非水電解質電池，其具有高度密封及接合性質且在厚度上會降低，其中單元電池係容納於由疊層膜所形成之封裝材料中，該封裝材料含有至少一金屬層及一向內設置之熱熔層，而該熱熔層係由複數之各含相同單體單元之層所組成。

本發明之封裝材料係多層結構，即使並沒有金屬箔部分之內部的黏著層，也就是說，位於該金屬箔部分之內部的封裝材料係顯示連續層結構之塑膠材料，此連續層結構係由此等材料所構成，該等材料具有類似之分子骨架且其可化學地結合或混合在一起，諸如純體聚合物或共聚合物，藉此形成一難以由物理裝置予以剝離之疊層結構，該疊層結構之該等材料具個別地相異之物理性質，使得該等優異之密封性質可藉組合具優異抵抗性於電解質溶液之材料與具優異熱密封性質之材料予以實現。

五、發明說明(4)

圖式簡單說明

第 1 圖係分解透視圖，顯示實施本發明之固體電解質電池之描繪性結構；

第 2 圖係概略透視圖，顯示第 1 圖中所示之固體電解質電池之描繪性結構；

第 3 圖係橫截面視圖，顯示封裝材料之描繪性結構；
以及

第 4 圖係概略橫截面視圖，顯示熱熔層之描繪性結構。

主要元件對照表

1	單元電池
2	封裝材料
3	負端引線
4	正端引線
2 1	薄金屬膜
2 2、2 3	塑膠膜
2 2 a、2 2 b	層
2 2 c	混合層

較佳實施例說明

參閱該等圖式，將詳細解說實施本發明之非水電解質電池之結構。

如第 1 圖及 2 圖中所示，本發明之非水電解質電池係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

固體電解質或似凝膠電解質電池，且係由封包於疊層膜之封裝材料2中所封包之單元電池1所組成。該單元電池1係由設置在用於正端之活性材料層與用於負端之活性材料層之間的固體電解質或似凝膠電解質所組成，該單元電池1具有其熱密封之外緣部分以便封包於封裝材料2中。

該單元電池1配置有負端引線3，電氣連接於該單元電池1之負電極；以及配置有正端引線4，電氣連接於該單元電池1之正電極，該等引線3、4係從封裝材料2引出。

使用於本發明中之封裝材料2係由接合於薄金屬膜21之塑膠膜22、23所組成，如第3圖中之實例所示。最內層之塑膠膜22係使用於藉由熱熔法在封裝該單元電池1上之封包，及相對應於該熱熔層。

較佳地，由諸如尼龍或聚乙炔對苯二甲酯(PFT)之具有優異強度之塑膠材料所形成之最外層之塑膠膜23，若其由尼龍形成時，則較佳地厚度不小於30微米，然而，倘若可確保封裝材料之足夠強度及阻止金屬箔部分之銹蝕發生，則對於厚度並沒有特別的限制。由諸如鋁之具有優異抵抗性於氣體透過率之金屬材料所形成之薄金屬膜21，較佳地不小於25微米以確保足夠之抵抗性於氣體之透過。

建構位於薄金屬膜21內部之層的塑膠膜22係由具有相同單體單元於其骨架結構中之塑膠材料所形成，藉具有在骨架結構中之相同單體單元，則個別塑膠材料會增加

五、發明說明(6)

介面親和力以允許藉諸如熱熔法之簡單處理來建構連續層而無需使用黏著劑。

特別地，位於薄金屬膜 21 內部之塑膠層 22 包含至少一具有優異抵抗性於氣體透過之層及至少一顯示優異熔合性於加熱上之層，以維持該單元之密封性質，也就是說，較佳地，該塑膠層 22 係多層塑膠材料，該多層塑膠材料之一層係此等性質，即，若該層為 25 微米厚且置於 40℃ 及 90% 之 RH 24 小時而透過該處之蒸汽量為 10 克/平方米或更少及較佳地為 6 克/平方米或更少時；同時，在該多層塑膠材料之此至少一層的材料中，在距該材料之熔點的 5℃ 內之動態黏彈性較佳地係 15% 或更少及更佳地係 13% 或更少時。倘若該動態黏彈性係低於上述範圍，或顯示破裂行為時，則在熔合中會不良而減低了該單元之密封性質之可靠性；若該動態黏彈性係高於上述範圍時，則熱熔部分之疊層結構傾向於損壞。

第 4 圖概略地顯示塑膠膜 22 之結構。在不同層 22a、22b 之間，有一混合層 22c，在該處，該等層 22a、22b 之塑膠材料係一起存在，使得該塑膠膜 22 代表一顯示沒有明顯接界之連續膜。

如上述，最內層 22a 係由一具有在距熔點 5℃ 內之溫度處，動態黏彈性未高於 15% 之材料所形成。在相反側之層 22b 則由其中當該材料之膜係置於 40℃ 溫度及 90% 之 RH 之環境中 24 小時而透過該處之蒸汽量不大於 10 克/平方米時之塑膠材料所形成。

(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）

較佳地，滿足上述條件之塑膠材料係具有聚丙烯為主要骨架之塑膠材料，具有優異抵抗性於氣體透過之層為具有平均分子量不小於 150,000 且較佳地不小於 180,000 之聚丙烯聚合物基之材料，具有優異熱熔合性質之層係聚丙烯共聚合物基之材料，較佳地，該共聚合物之共聚成分係聚丙烯及相對於聚丙烯不小於 3 w t % 且較佳地不小於 5 w t % 之相當量的聚乙烯。具高於此範圍之聚乙烯含量，則會引起有關抵抗性於電解質溶液或膜塑造中之強度的問題；具低於此範圍之聚乙烯含量，則無法充分地降低該動態黏彈性。

在固體電解質電池或似凝膠電解質電池中，使用於該單元電池 1 之高分子固體電解質之高分子材料可藉矽凝膠、丙烯酸凝膠、丙烯酸腈凝膠、聚光氣改質聚合物、聚氧乙烯、聚氧丙烯、及其化合物，交聯或改質聚合物、氟基聚合物，諸如聚（氟化亞乙烯）、聚（氟化亞乙烯—共—六氟丙烯）、聚（氟化亞乙烯—共—三氟乙烯）及其混合物，僅利用作實例。

疊層在用於正電極之活性材料層之上或用於負電極之活性材料層上之固體電解質或似凝膠電解質係獲得於浸漬用於正電極之活性材料層或用於負電極之活性材料層有一由高分子化合物，電解質鹽及溶劑（在似凝膠之情況中具有增塑劑）所組成之溶液；去除該溶劑及使所生成之團塊凝固。疊層在用於正電極之活性材料層之上或用於負電極之活性材料層上之固體電解質或似凝膠電解質具有其藉浸

五、發明說明(8)

漬在用於正電極之活性材料或用於負電極之活性材料中所凝固之部分。若該電池元件2之高分子材料係交聯，則接著交聯以光或熱來凝固。

該似凝膠電解質係由含增塑劑及不少於2 w t %至30 w t %或更少之母質高分子材料的鋰鹽所組成。注意的是，酯類、醚或碳酸酯可單獨使用或作為該增塑劑之成分。

例如在製備似凝膠電解質中使用於凝膠化該等碳酸酯之母質高分子材料，可使用供構成該似凝膠電解質之各種高分子材料。鑑於還原／氧化之穩定性，企望於使用諸如聚（氟化亞乙烯）或聚（氟化亞乙烯－共－六氟丙烯）之氟基高分子材料。

該高分子固體電解質係由鋰鹽及用於溶解該鋰鹽之高分子化合物所組成。作為該高分子化合物，較佳地可使用醚基高分子化合物，諸如聚（氧乙烯）或其交聯化合物、聚（甲基丙烯酸）酯、丙烯酸酯、或氟基高分子化合物，諸如（氟化亞乙烯）或聚（氟化亞乙烯－共－六氟丙烯），可單獨使用或當作混合物。鑑於氧化／還原中之穩定性，較佳地，可使用聚（氟化亞乙烯）或聚（氟化亞乙烯－共－六氟丙烯）。

例如將含於似凝膠電解質或高分子固體電解質之鋰鹽，可使用該等使用於常式電池電解質溶液之中者，僅利用為實例，該等鋰化合物（鹽）可藉氯化鋰、溴化鋰、碘化鋰、氟酸鋰、高氟酸鋰、溴酸鋰、碘酸鋰、硝酸鋰、四氟

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(9)

硼酸鋰、六氟磷酸鋰、醋酸鋰、雙(三氟甲基磺化物)亞氨基鋰、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 及 LiSiF_6 予以例示。

該等鋰化合物可單獨或組合使用，鑑於氧化穩定性，可企望於該等之 LiPF_6 及 LiBF_4 。

鋰鹽之濃度係每公升0.1至3.0莫爾且較佳係每公升增塑劑0.5至2.0莫爾。

根據本發明一實施例之非水電解質電池1之電池元件2可以以相同於習知之鋰離子電池之方式來構成，除了使用上述似凝膠電解質或固體電解質之外。

也就是說，此一能摻離／去摻雜鋰之材料可使用為鋰離子電池之負電極，例如用於負電極之組成材料，可使用諸如碳材料之難以石墨化之碳材料或石墨材料。更特別地，可使用含有焦碳、焦炭（瀝青焦、針狀焦或石油焦）、石墨、玻璃態碳，一種燒結之有機高分子化合物（燃燒及碳化酚樹脂或呋喃樹脂於適當溫度處），碳纖維、及活性炭。其他能摻離／去摻雜鋰之材料含有高分子化合物，可使用聚乙炔或聚吡咯，或諸如 SnO_2 之氧化物。在製備負電極中，若需要時，可添加熟知形式之結合劑。

正電極可利用諸如金屬氧化物、金屬硫化物或特定之高分子材料的高分子化合物作為用於正電極之活性材料，根據將製備之電池形式予以建構。例如，若將製備鋰離子電池時，則諸如 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 或 V_2O_5

（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)

不含鋰之金屬硫化物或氧化物，或主要地由 LiMO_2 所組成之鋰之化合物氧化物，其中 M 表示至少一過渡金屬及根據該電池之充電／放電狀態之通常為 0.05 至 1.10 之 X，可使用為用於正電極之活性材料。較佳地，鋰之化合物氧化物之過渡金屬 M 為 Co、Ni、或 Mn，該鋰之化合物氧化物之特定實例含有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ，其中 $0 < y < 1$ ，或

LiMn_2O_4 。該鋰化合物氧化物能產生高電壓及作為用於具有優異能量密度之正電極的材料，複數種類之供正電極用之活性材料可使用於正電極。在製備正電極中，若需要時，可添加熟知形式之導電性材料及結合劑。

單元電池 1 之結構的實例含有：堆疊型，其中正與負電極係交替地堆疊而具固體電解質於其間；繞捲型，其中正與負電極係堆疊而具固體電解質於其間且繞捲而形成繞捲總成；以及摺疊型，其中正與負電極係堆疊而具固體電解質於其間且交替地摺疊。

視需要，本發明可應用於一次電池或應用於二次電池，然而，若本發明係應用於非水電解質二次電池時，則可實現最大之功效。

實例

用於執行本發明之特定實例及比較性實例係根據實驗結果來解說於下文中。

使用於評估之單元電池係三明治結構，其中正電極係

五、發明說明 (11)

鋰化亞鈷及石墨，負電極係石墨，正電極集流器係鋁箔，負電極集流器為銅箔，以及固體電解質為聚氟化亞乙烯（P V D F），分別具有 5 公分 × 4 公分 × 4 公分之該單元電池外部大小及 4 5 0 m A h 之容量。

各單元電池 1 係以此一方式封裝於各封裝材料中，即，端點可導出至外部之方式，具有該單元電池之橫向側密封於 2 1 0 °C 及 3 . 5 k g f / c m ² 處及 5 毫米之密封寬度。

在該封裝材料中，當作朝向金屬箔之層的第一層係聚丙烯純體聚合物（P P），具有 1 8 2 0 0 0 之平均數分子量及 1 8 0 °C 之熔點以及展延至一具 2 0 微米厚度之膜；當作熔合層之第二層係聚丙烯共聚合物（C P P），具有 1 5 5 0 0 0 之平均數分子量及 1 4 3 °C 之熔點以及展延至一具有 1 2 微米厚度之膜。該兩膜係相互壓合於 2 0 0 °C 及 5 . 0 k g f / c m ² 處而形成一具有連續層之膜，實質地免於膜對膜之介面（P P - C P P，具 3 0 微米之厚度）。

塑造之 P P - C P P 膜係藉押出機而緊固於鋁（A l）膜，厚度 4 0 微米，而給定一封裝材料。以類似方式，緊固具 2 5 微米厚度之尼龍膜（N y）供使用為封裝材料。

藉類似之技術，變化該封裝材料之結構如第 1 表中所示而製備樣品電池 1 至 5。在第 1 表中，L D P E 及 P E T 分別表示低密度聚乙烯及聚乙烯對苯二甲酯。

（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)

如上述所製備之樣品電池係在 70℃ 之恆常溫度容器中維持 500 小時，以及測量係由汽化之電解質成分之量及侵入之水分之量來作成，而個別層之剝離狀態已予以檢查。該等結果係顯示於第 1 表之中。

表 1

	結構(個別層之厚度,毫米)	電解質成分之汽化量(wt%)	侵入水分之量(ppm)	外觀
樣品 1	Ny/Al(PP-CPP) (30/40/30)	2.5	230	沒改變
樣品 2	PET/LDPF/Al/LDPF (12/20/30/50)	75	1080	A ^L /LDPF 介面剝離
樣品 3	PET/Al/Ny/LDPF (30/40/20/50)	32	890	A ^L /LDPF 介面部分剝離
樣品 4	Ny/Al/LDPF (30/40/25)	71	940	A ^L /LDPF 介面部分剝離
樣品 5	Ny/Al/PET/LDPF/PP (30/40/20/10/10)	22	770	LDPF/PP 介面部分剝離

在本發明之樣品電池 1 之中，會維持充分之密封，即使是降低了該封裝材料之厚度，使得電解質成分之汽化量極小，而未顯示介面之剝離。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱: 非水電解質電池)

一種非水電解質電池，具有高度密封及接合性質且其在厚度上會減少，該非水電解質電池之單元電池係容納於一由疊層膜所形成之封裝材料中，該封裝材料含有一金屬層及一設置於該金屬層內側上之熱熔層，該熱熔層係由各含有相同單體單元之複數層所組成，該等複數層之塑膠材料共存之混合層係形成於該等複數層之間，使得該熱熔層係不具有明確接界表面之連續層之形式。

英文發明摘要(發明之名稱: Non-Aqueous Electrolyte Cell)

A non-aqueous electrolyte cell having high hermetic sealing and hermetic sealing properties and which is reduced in thickness. A unit cell of the non-aqueous electrolyte cell is accommodated in a packaging material formed by a laminated film. The packaging material includes at least a metal layer and a heat fused layer arranged on an inner side of the metal layer. The heat fused layer is made up of a plurality of layers each containing the same monomeric unit. A mixed layer where plastic materials of the plural layers co-exist is formed between the plural layers such that the heat fused layer is in the form of a continuous film not having a definite boundary surface.

六、申請專利範圍

1. 一種非水電解質電池，其中單元電池係容納於由疊層膜所形成之封裝材料中，其特徵係：

該封裝材料含有至少一金屬層及一設置於該金屬層內部之熱熔層；

該熱熔層係由各含有相同單體單元之複數層所組成。

2. 如申請專利範圍第1項之非水電解質電池，其中該等複數層之塑膠材料共存之混合層係形成於該等複數層之間，使得該熱熔層係不具有明確接界表面之連續層之形式。

3. 如申請專利範圍第2項之非水電解質電池，其中該熱熔層具有20至40微米(μm)之厚度。

4. 如申請專利範圍第1項之非水電解質電池，其中該熱熔層之該等複數層之最內者係由具有在距熔點 5°C 內之動態黏彈性不高於15%之塑膠材料所形成。

5. 如申請專利範圍第1項之非水電解質電池，其中該熱熔層含有一層塑膠材料，使得若由該塑膠材料所形成之厚度25微米之膜係置於 40°C 溫度及90% RH之環境中24小時，該膜透過10克/平方米或更少之蒸汽。

6. 如申請專利範圍第1項之非水電解質電池，其中該層係由含有丙烯作為單體單元之聚丙烯或丙烯共聚物。

7. 如申請專利範圍第6項之非水電解質電池，其中該丙烯共聚物含有乙烯作為共聚物成分。

六、申請專利範圍

8 . 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質電池，其中該單元電池之電解質係含有鋰鹽及母質高分子聚合物之似凝膠電解質或固體電解質。

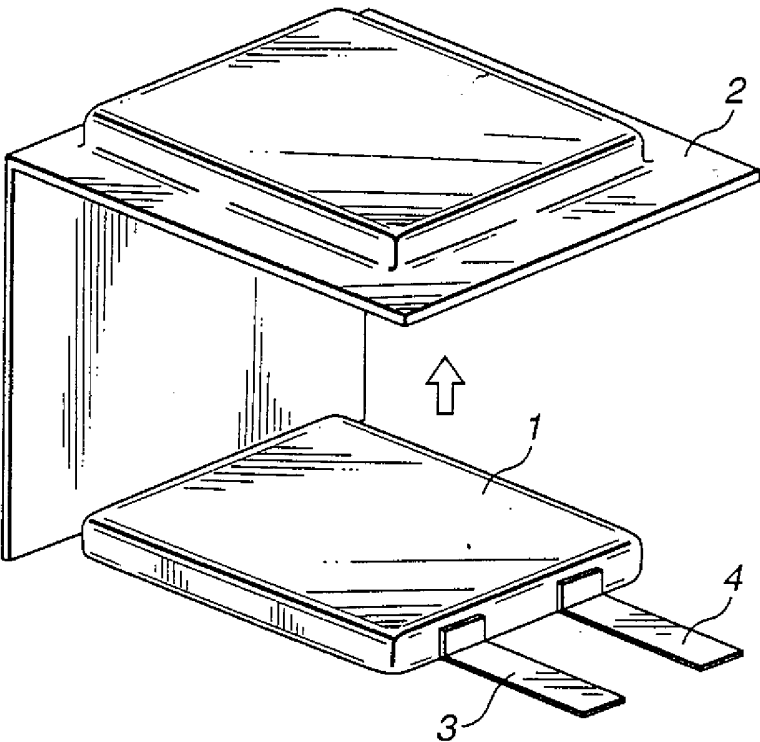
9 . 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質電池，其中該單元電池之負電極含有能摻雜／去摻雜鋰之材料。

10 . 如申請專利範圍第 9 項之非水電解質電池，其中能摻雜／去摻雜鋰之材料係碳材料。

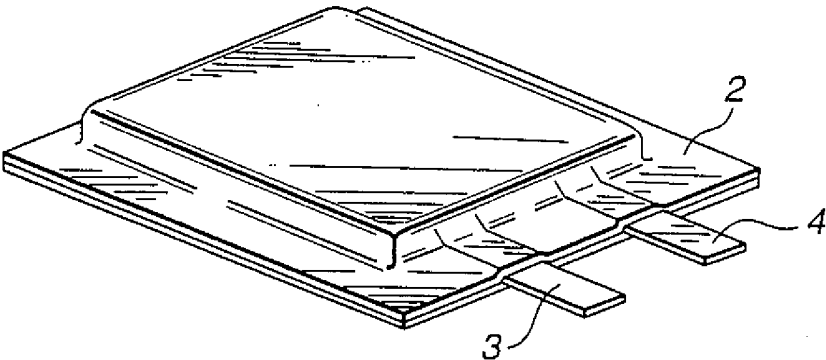
11 . 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質電池，其中該單元電池之正電極含有鋰及過渡金屬之複合氧化物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

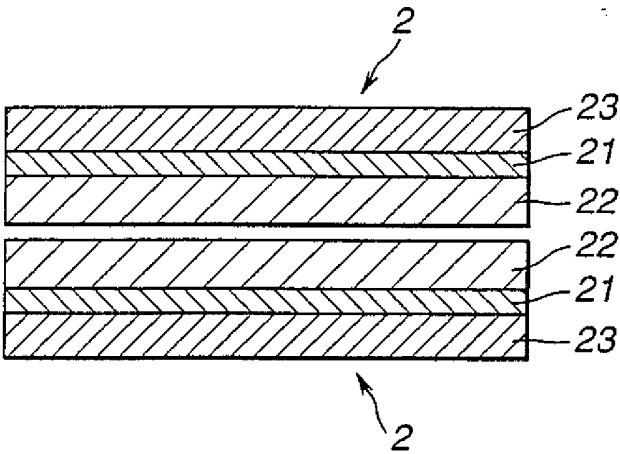
訂



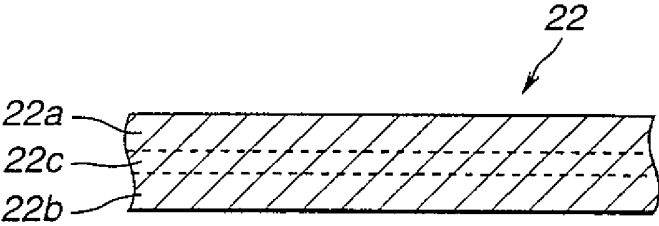
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖