

公告本

申請日期	90-06-14
案 號	90114404
類 別	H01M 4/64

A4
C4

515126

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	併合多孔膜之電池
	英 文	A cell incorporating a porous membrane
二、發明 人 創作	姓 名	1.法茲利庫瓦 (Fazlil COOWAR)
	國 籍	2.維傑達斯 (Vijay DASS)
		1.英國 2.英國
	住、居所	1.英國 OX11 0QJ 牛津郡狄寇特哈威爾 329 號艾克生特斯 公司專利部門內 2.英國 OX11 0QJ 牛津郡狄寇特哈威爾 329 號艾克生特斯 公司專利部門內
三、申請人	姓 名 (名稱)	AEA 科技股份有限公司 (AEA Technology PLC)
	國 籍	英國
	住、居所 (事務所)	英國 OX11 0QJ 牛津郡狄寇特哈威爾 329 號
	代 表 人 姓 名	M.J.羅夫汀 M.J. Loftig

(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
英
2000 年 6 月 15 日 0014464.2

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)

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明乃有關鋰離子聚合物電池之製法，其中電池之電解質包含多孔聚合物膜，例如是聚偏二氟乙烯所製之多孔聚合物膜，本發明亦有關本製法所得之電池。

多年來已知鋰電池之製法，其陽極為鋰金屬，而陰極為鋰離子可插入或嵌入之物質。此種電池所用的電解質為鋰鹽在有機液體如碳酸丙撐酯中之溶液，而所用之隔板為過濾紙或聚丙烯。亦有人建議用例如鋰鹽和聚氧化乙烯之錯合物之固態離子導電聚合物為電解質。在二次或可充電鋰電池之場合下，採用鋰金屬陽離子是不令人滿意的，因為會長出樹枝狀晶體，而採用例如石墨之嵌入物質則能製得令人滿意之電池。此種電池稱之為“鋰離子電池”或“變換式電池”，因為在充電及放電時，鋰離子在兩嵌入物質之間交換。

Gozdz 等氏在美國專利 5,296,318 號中提另型的聚合物電解質，包含使 75-92%偏二氯乙烯和 8 至 25%六氟丙烯之共聚物混合鋰鹽及例如碳酸乙撐酯 / 碳酸丙撐酯之相溶溶劑，然後以例如四氫呋喃之低沸點溶劑而形成可澆鑄溶液。AEA 科技公司之英國專利 2,309,703 B 記載類似的電解質組成物，其中聚合物為聚偏二氟乙烯 (PVdF)均聚物，而 PVdF 之特性是熔融流動指數很低。如 Elf Atochem 之歐洲專利 0,730,316 A 中所述，此種固態聚合物電解質之製法亦可為先製備聚合物材料之多孔膜，然後將此膜浸入鋰鹽在有機溶劑中之溶液，故電解質溶液可和聚合物膜結合。專利申請案 PCT/GB00/04889

五、發明說明(2)

號記載聚合物微孔膜之製法，其中聚合物主要得自偏二氟乙烯，而膜厚小於 50 微米。但若利用需要壓力及升溫之傳統層合法，膜厚小於如 30 微米者就不易將電解質層貼在電極層上，因為有短路之危險。

本發明提供鋰離子聚合物電池之製法，其中陽極層及陰極層均含有各別的鋰離子嵌入物質，而以多孔膜隔開，而陽極層及陰極層均摻有聚合物粘合劑，本製法包含組合陽極層，多孔膜及陰極層，並將所得組合物浸入鋰鹽在塑化溶劑中之溶液，該溶液亦包含和製造聚合物粘合劑及多孔膜用之聚合物不同的聚合物材料，並可溶於塑化溶劑中。

接著在溶液中之聚合物材料引起溶液凝膠，於是將諸層粘貼在一起。在溶液中之聚合物材料必須和製造多孔膜之聚合物不同，例如是聚丙烯腈，聚偏二氟乙烯(PVdF)均聚物，或單體主要為偏二氟乙烯之共聚物或三元共聚物，並可含有聚合物鏈主要為得自偏二氟乙烯，並在鏈上接枝著單不飽和羧酸，磺酸或膦酸，其酯，醯胺或被取代之醯胺所得之聚合物。此種接枝可改變聚合物之溶解度，亦可改善電解質之粘合性。多孔膜聚合物必須不能溶於塑化溶劑中，在電極層中之聚合物亦然，其可為和溶劑中之聚合物不同，而主要為偏二氟乙烯所組成之聚合物，例如是高分子量 PVdF 均聚物。溶液之膠化可以是由於溫度的下降(由高於室溫降至室溫)，或可能是由於塑化溶劑和多孔膜聚合物互相作用而造成。

五、發明說明 (3)

若要用接枝聚合物，則欲接枝在聚合物鏈上的單體必須在碳鏈 R-上只有一支雙鍵，及一或多個羧基 -COOH，磺酸基 -SO₂OH，膦酸基 -PO(OH)₂，酯基 -COOR'，或醯胺基 -CONH₂ 或 -CONR'₂。通常較佳為採用碳鏈 R-上少於 C₅ 之小單體；例如是丙烯酸；丁烯酸，乙烯醋酸，甲基丙烯酸(其為丁烯酸之異構物)；戊烯酸之異構物，如丙烯醋酸等。亦可採用對應之醯胺(被取代之醯胺)。在酯中，R'基可為甲基、乙基或丁基；可用的酯例如丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯。接枝用之某些較佳的單體有丙烯酸或二甲基丙烯醯胺，但亦可用含有乙烯基之其他各種單體。

此項接枝可利用照射完成之。例如聚合物鏈基材及接枝單材料可一起連續或間歇式地照射；尤佳為基材和單體材料接觸之前，就先做預照射。照射可利用電子束或 X 光線。照射可活化基材(聚合物鏈)，由產生游離基即可明瞭。接枝度由數因素決定之，最重要的是聚合物鏈經照射後預活化之程度，活化聚合物和接枝單體材料接觸的時間，單體滲入聚合物之程度，及聚合物和單體接觸之溫度。所得材料之接枝率較佳為佔最後重量的 2 至 20%，尤佳為 3 至 12%，例如是 5% 或 10%。

在含有鋰鹽之溶液中的塑化溶劑必須不能妨害電池的電氣性能。較佳的塑化溶劑包含碳酸乙撐酯(EC)及碳酸二甲酸(DMC)或碳酸甲丙酯(MPC)。此種溶劑不但可對所得電池提供良好的電氣性質，又可在例如 50℃ 以

五、發明說明(4)

上之高溫做為許多聚合物之溶劑。

多孔膜較佳為具有微孔，其孔徑較佳為 0.1 至 10 微米，尤佳為 0.5 至 2 微米。此種微孔膜可由溶劑 / 非溶劑混合物或由惰性溶劑澆鑄而得，故整個製程可在無水或溼氣之條件下進行，而沒有水存在最後之薄膜產品時所發生的危險(水會有害於鋰電池的性能)。非溶劑必須不僅可溶於溶劑中，亦必須依實質上所有比例和溶劑相溶。非溶劑之沸點較佳為比溶劑的高，較佳為高 20℃ 或以上。例如溶劑可為二甲基甲醯胺或二甲基乙醯，在此種場合下，合適的非溶劑為可溶於此溶劑中之 1-辛醇，其沸點為約 194℃。另一非溶劑為 1-庚醇(沸點約 175℃)；2-辛醇(沸點約 179℃)；4-辛醇(沸點約 175℃)；或 3-壬醇(沸點約 193℃)。

在製造微孔膜時，乾燥時之蒸發速率不可太快，因為快速乾燥會產生大孔，亦會形成不滲透的表皮，而阻止下方的液體蒸發。若採用惰性溶劑，則乾燥操作必須在低於惰性溶劑溶解溫度以下的溫度進行。於是沈澱析出聚合物，而相信有兩相形成：富聚合物相及寡聚合物相。在惰性溶劑蒸發時，富聚合物相逐漸增加，而殘留的寡聚合物相小滴就造成孔隙。

茲以非限制本發明之實例做更詳盡的說明，而附圖則畫出本發明電池之充電及放電圖。

多孔膜之製造

在 40℃ 於二甲基甲醯胺(DMF)中攪拌溶解

五、發明說明(5)

PVdF(Solvay 公司之 #1015，其熔融流動指數低，在 230℃，10 仟克荷重下約 0.7 克/10 分鐘)，而得 15 克 PVdF/85 克 DMF 溶液。在聚合物溶液中滴入少量(9 克)的 1-辛醇，在滴入時，小心混合以確保混合均勻。1-辛醇之量必須不可太多，否則溶液會凝膠。然後利用輥筒上之刮刀將所得三元混合物澆鑄在鋁箔基材，而得原厚度為 0.25 毫米之塗層，然後通過包含溫度分別為 65℃ 及 100℃ 之兩連續乾燥區的 7 米長乾燥隧道。在乾燥隧道中移動的速度 0.5 米/分鐘。在乾燥區中，薄膜曝露在速度為 14 米/秒之乾燥空氣流，使任何溶劑及非溶劑蒸發移除。乾燥空氣乃得自通過除溼器之空氣。

薄膜通過乾燥隧道花 14 分鐘，雖然隧道之溫度遠低於其沸點，但在乾燥空氣流動之條件溶劑及非溶劑均會逐漸蒸發，而溶劑則較快速蒸發。如此得厚度約 20-25 微米之白色聚合物膜，然後自基材剝下來，以掃描電子顯微鏡觀察知其呈多孔性。孔徑為 0.5-2.0 微米，典型上是約 1 微米。

接著，使微孔膜在真空中乾燥，以移除所有痕量的溶劑及非溶劑。

電極之製法

陰極之製法是先混合尖晶石 LiMn_2O_4 ，少量導電碳黑及 PVdF #1015 均聚物(如前述，做為粘合劑)，溶於 N-甲基吡咯烷酮(NMP，其為 PVdF 之溶劑)中，做為澆鑄溶液。利用刮刀澆鑄在鋁箔上，並通過例如 80℃ 及

五、發明說明(6)

120°C 加熱區之乾燥箱，以確保所有的 NMP(其沸點約 203°C)蒸發。重覆此製程，而得雙面陰極。再做真空乾燥以確保進一步移除 NMP。

陽極之製法是先混合中碳微粒(粒徑 10 微米，在 2800°C 熱處理，MCMB 1028)，少量石墨及做為粘合劑之 PVdF #1015 均聚物；然後仿照陰極的做法，由其在 NMP 中之溶液澆鑄在銅箔上得之。

電池之組合

利用多孔膜隔離陽極及陰極，依稜柱形纏繞之方式組合成偏平電池。在 60°C 真空乾燥電池數小時，以確保所有的溶劑及痕量的水之移除。

電解質溶液之製備

偏二氟乙烯和 6%重量六氟丙烯共聚物(PVdF/6HFP)之 10%重量溶液之製法是使聚合物溶於碳酸乙撐酯和碳酸二甲酯(DMC)之混合液中。例如在 55°C 之溫度攪拌，於 19 克 DMC 及 15 克碳酸乙撐酯之混合液中溶解 3.75 克 PVdF/6HFP。溫度保持在此值，在聚合物溶液中可摻入碳酸乙撐酯、碳酸二甲酯及一或多種的鋰鹽之電解質混合物，以形成澄清的均勻溶液。此等鋰鹽例如是 LiPF_6 及 / 或 LiBF_4 。在本例中，電解質混合物在最後溶液中之比例為 50%，但亦可為 25%至 75%之間，而鋰鹽在最後溶液中之濃度為 0.5M，但亦可為 0.3M 至 1.5M 之間。

電池製作完成

五、發明說明(7)

然後在 55°C 之溫度下，將含鋰鹽及 PVdF/6HFP 之溶液注入乾電池中，在室溫浸泡電池數小時，使所有成分均可充分地浸在溶液中。

由於溶液之凝膠化，故將所有的層(陰極層，陽極層及多孔分隔膜)均粘合在一起。不需有各別貼合操作，並可避免使用熱及壓力。無論如何，由厚度僅有 20-25 微米之電解質層可得知品質良好的電池。然後例如用軟質塑膠層合之鋁箔包裝將每個電池真空包裝並密封之。

所得電池具有良好電氣性質。例如參考附圖可看出在 2.75 伏特及 4.25 伏特之間，依 C/5(電容/5)速率先充電，然後放電之過程中，此種電池之電壓隨著電容之變化情形。(電池先依預估之 C/5 速率充電，在充電時觀察而得之電容，可更精確的測量電池之電容 C)。充電圖標成 P，而放電圖標成 Q。如此得放電電容為 0.647 安培·小時，而庫倫效率為 83%。然後使此電池再依 C/5 速率做充電-放電循環數次，得知經 10 次循環後，電容仍保持 0.62 安培·小時以上。

溶液之膠化可以是只由於溫度的下降，亦即溶液原先是在 50°C 以上之溫度冷卻至室溫。或是塑化溶劑被多孔膜吸收之結果。實際上，此兩現象均會發生。

值得一提的是和前述不同之電池亦可屬於本發明之範圍內。詳而言之，電極材料可和前述者不同，例如陰極材料亦可為 LiCoO_2 或， LiNiO_2 ，或 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ，式中 M 為另種金屬，或氧化釩系材料。陽極材料亦

91.9.19
年 月 日

五、發明說明(8)

可爲例如鋰合金，氧化錫，鈦酸鋰，天然石墨，合成石墨或硬碳。PVdF/6HFP亦可溶於碳酸甲丙酯/碳酸乙撐酯，或 γ -丁內酯/碳酸乙撐酯之混合液(代替DMC/EC混合液)。溶於溶液中之聚合物可爲不同的聚合物，例如是PVdF/2HFP(亦即偏二氟乙烯和2%之六氟丙烯之共聚物)。電池之組裝亦可用折疊或堆積，以代替纏繞。

【圖式之簡說明】

第1圖爲表示在本發明電池實施例之一中電容與電池電壓之關係曲線圖。

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 併合多孔膜之電池)

本發明提供含有例如微孔膜之多孔聚合物膜之鋰離子電池。該多孔聚合物膜乃被包夾在由粒狀嵌入材料和聚合物粘合劑所形成之兩片電極層之間；其次將組合之電池接觸包含鋰鹽、一或多種有機助塑劑及可溶於助塑劑之另種聚合物的溶液，故溶液被吸入多孔膜及電極層中，然後溶液可凝膠化而將各層粘合在一起得之。此法可用例如厚度小於 30 微米之薄電極層製造電池。

英文發明摘要 (發明之名稱： A cell incorporating a porous membrane)

A lithium ion cell incorporates a porous polymer membrane, for example a microporous membrane. The porous polymer membrane is sandwiched between electrode layers comprising particulate insertion materials and a polymer binder. The assembled cell is then contacted with a solution comprising lithium salt, one or more organic plasticisers, and a different polymer soluble in the plasticisers, so the solution is absorbed into the porous membrane and into the electrode layers, and the solution then gels so that the components are bonded together. This procedure enables cells to be made with thin electrolyte layers, for example less than 30 μm thick.

六、申請專利範圍

第 90114404 號「併合多孔膜之電池」專利案

(91 年 9 月修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種鋰離子電池之製法，包含陽極層和陰極層，各含有各別的鋰離子嵌入材料，並以多孔膜分隔之，其中陽極層及陰極層均摻有聚合物粘合劑，本製法包含組合陽極層、多孔膜及陰極層，並將組合物浸入鋰鹽在塑化溶劑中之溶液中，其特徵為溶液中亦包含和聚合物粘合劑及多孔膜之聚合物不同的聚合物材料，該材料可溶於塑化溶劑中，以使得在浸漬之後，溶液轉變成爲膠體。
2. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中在溶液中之聚合物材料包含聚丙烯腈，聚偏二氟乙烯(PVdF)均聚物，或單體主要爲偏二氟乙烯之共聚物或三元共聚物，或是單不飽和羧酸、磺酸或膦酸，其酯、醯胺或被取代之醯胺接枝在主要由偏二氟乙烯組成之聚合物鏈所得之聚合物。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製法，其中多孔膜之聚合物和電極層之聚合物粘合劑雖然和溶液中之聚合物不同，但可爲主要由偏二氟乙烯所構成之聚合物。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之製法，其中塑化溶劑包含碳酸乙撐酯(EC)及碳酸二甲酯(DMC)或碳酸甲丙酯(MPC)。

第 1 圖

