



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I623129 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：102141040

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 12 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/131 (2010.01)**H01M4/485 (2010.01)**H01M4/1391 (2010.01)*

(30)優先權：2012/11/29

歐洲專利局

12194882.2

(71)申請人：史華曲集團研發有限公司(瑞士) THE SWATCH GROUP RESEARCH AND
DEVELOPMENT LTD. (CH)

瑞士

(72)發明人：史塔德 麥克 STALDER, MICHAEL (CH)；蘇利格 佛列迪 ZULLIG, FREDY
(CH)；麥坦 佑安 METTAN, YOANN (CH)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 101371381A

審查人員：王啟林

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：3 共 19 頁

(54)名稱

電化學電池之撓性電極

FLEXIBLE ELECTRODE OF AN ELECTROCHEMICAL CELL

(57)摘要

本發明關於一種電化學電池之電極，其包含至少一種纖維活性電極材料，其中該活性材料之纖維(34)係經佈置以形成不織布或氈狀自立結構(32)。此外，本發明關於一種個別電化學電池及製造此種電極的方法。

The present invention relates to an electrode of an electrochemical cell, comprising at least a fibrous active electrode material, wherein the fibers (34) of the active material are arranged to form a nonwoven or felt-like self-supporting structure (32). Moreover the invention relates to a respective electrochemical cell and to a method of making such an electrode.

指定代表圖：

符號簡單說明：

10 . . . 電化學電池

12 . . . 連接件突片

14 . . . 連接件突片

18 . . . 電流收集器

26 . . . 外殼

28 . . . 套筒

30 . . . 套筒

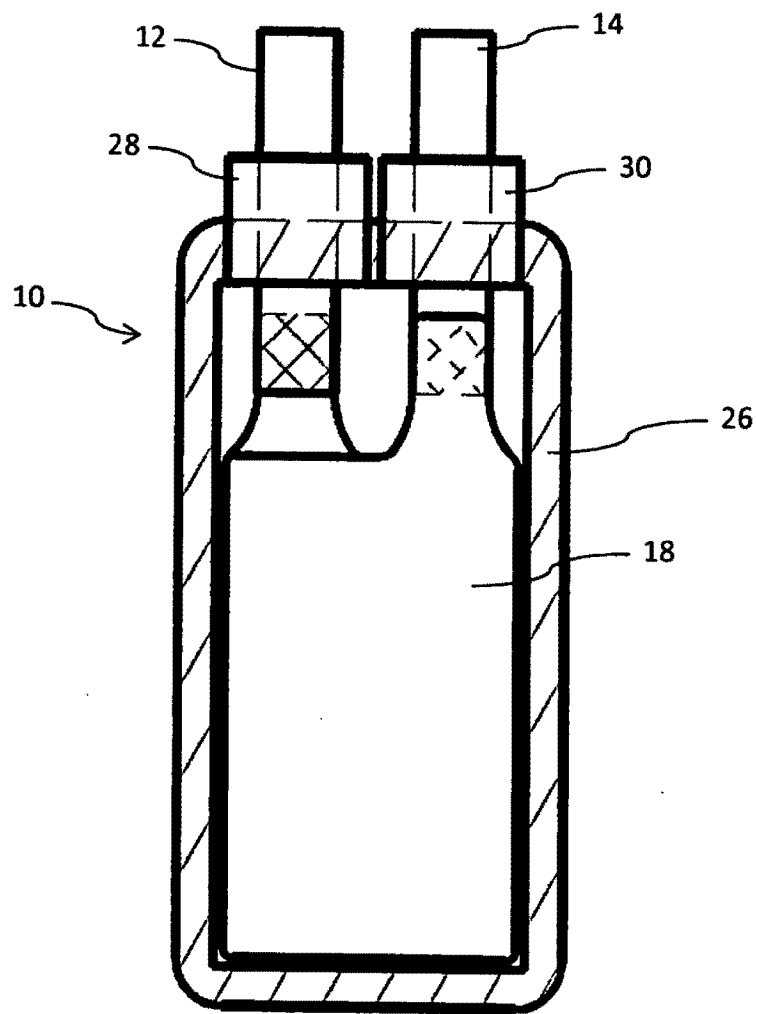


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

電化學電池之撓性電極

Flexible electrode of an electrochemical cell

【技術領域】

本發明關於電化學電池領域，特別是關於電化學電池之電極。此外，本發明關於特徵在於相當大程度之機械可撓性及貯存容量的薄膜電池，及關於製造電化學電池之電極的方法。

【先前技術】

在眾多不同電池類型當中，存在所謂的薄膜電池。該等電池係由厚度在數奈米或數微米範圍之薄材料所構成，使得總電池厚度在 1 mm 或更小之範圍。因此，彼等可展現出小尺寸，因而可應用於大範圍不同應用。通常此等電池或電化學電池可形成任何任意形狀。彼等可經堆疊，並聯使用，且通常提供相當大之能量密度。

薄電化學電池亦提供特別機械可撓性。因此，彼等通常可彎曲及彈性變形至特定程度。該性質對於受到機械應力之可靠可攜性產品(如智慧卡等)而言最為重要。

電化學電池通常包含陽極、陽極電流收集器、陰極、陰極電流收集器、在陽極與陰極之間延伸之隔板，以及電

解質。此外及為了提供所希望之機械可撓性，陽極電流收集器及陰極電流收集器以及夾在其間之電極必須提供對應的撓性性質。

二次電池(諸如鋰離子電池)通常包含與電極接觸之電流收集器。該等電極其中之一(通常為陰極)包含電活性材料，諸如 LiCoO_2 或 LiFePO_4 ，該活性電極材料係以粉末形式或以奈米粒子之黏聚物形式提供。另外，此等電極之複合材料亦包含傳導性添加劑，通常其呈石墨粒子或碳黑之形式以最佳化及改善該電極的導電率。

另外，提供黏合劑以使該電極複合物之組分一起保持機械安定性結構。通常，聚合黏合劑(諸如 PVDF 或 CMC)實質上為電絕緣，因此會使電極的導電率變差。

此外，慣用電極相當易於彎曲且對彎曲敏感。大部分市售電極於彎曲多次時至少在其表面上展現出劣化，如裂縫或龜裂，此導致電性能突然喪失。慣用電極的另一常見劣化途徑係粉末狀材料之磨耗，此導致電性能逐漸喪失。

因此，本發明目的係提供經改良之用於電化學電池的電極及較不易重複彎曲或摺疊操作且對重複彎曲或摺疊操作較不敏感的個別電化學電池。在其他目的中，本發明應提供具有提高體積能量密度之經改良電化學電池。此外，該電化學電池之內部結構應相當簡單、緊密，且其製造應具有成本效益。

【發明內容】

本發明電極之電化學電池的性能。

實際上，該電極之組成甚至可實質上由該至少一種纖維活性電極材料組成或由數種纖維活性電極材料之混合物組成。由於該纖維活性電極材料原來就具有相對低電阻率，故不需要導電性添加劑或黏合劑來形成該電極。

在另一較佳具體實例中，該電極包含厚度在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 與 $150\text{ }\mu\text{m}$ 之間的薄膜或薄片狀結構。或者，該電極之厚度可在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 與 $80\text{ }\mu\text{m}$ 之間，或在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 與 $60\text{ }\mu\text{m}$ 之間。該電極之相對膜狀或薄片狀結構使得該電極能具有相當緊密之設計，因而使個別電化學電池具有相當緊密之設計。此外，由於內部機械張力可保持在低或中度水準，膜狀或薄片狀結構在彎曲及撓曲方面通常有益的。

根據另一較佳具體實例，該電極之組成實質上不含黏合劑。由於只藉由該纖維活性電極材料之不織布或氈狀佈置就能提供該自立結構之機械安定性，慣用電極複合物所需之黏合劑變得多餘。

另外及根據其他較佳具體實例，該電極形成或包含陰極且包含氧化釩及/或氧化鉬及/或其他過渡金屬氧化物作為纖維活性電極材料或其混合物。較佳地，該纖維活性電極材料可包含具有高離子及電子傳導率之 $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 或相當的釩氧化物。特別是，可獲得呈微纖維形式之 $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ ，其具有在 100 與 200 nm 之間的平均直徑及大於 $10\text{ }\mu\text{m}$ 之平均纖維長度。最佳的實驗已揭露 $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 微纖維適於形成自立不織布或氈狀同向性結構以作為電化學電池之撓性

陰極。在該二次 Li 離子電池之特別情況下，亦可使用經鋰化材料，其具有通式 $\text{H}_{2-x}\text{Li}_y\text{V}_3\text{O}_8$ ，其中 $0 \leq x \leq 2$ 且 $0 \leq y \leq 1$ 。

或者，該電極可形成陽極或可包含陽極，且可具有以碳為底質、以金屬為底質及/或以氧化鈦為底質之纖維或管作為纖維活性電極材料。此處，以碳為底質之纖維活性電極材料可包含奈米碳管或可由奈米碳管組成。該以金屬為底質之纖維可為例如鋰或在 Li 離子電池應用之情況下於放電期間能與鋰形成合金的其他金屬。

在其他較佳具體實例中，該電極可實質上無扭折彎曲至小於或等於 20 mm、15 mm 或甚至小於或等於 10 mm 之彎曲半徑。藉由該纖維活性電極材料之不織結構特別可獲得此種相對小彎曲半徑。

另外及根據其他方面，亦提供包含與陽極電流收集器接觸之陽極及另外包含與陰極電流收集器接觸之陰極的電化學電池。此外，該電化學電池包含夾在或置於該陽極與該陰極之間的隔板。另外，該陽極係置於該隔板與該陽極電流收集器之間，及該陰極係置於該隔板與該陰極電流收集器之間。該陽極及陰極中之至少一者包含或設計為如上述至少包含纖維活性電極材料的電極，其中該材料之纖維係經佈置以形成不織布或氈狀自立結構。

藉由提供具有至少一個或甚至兩個由纖維活性電極材料製成之不織布或氈狀自立結構的電極之電化學電池，該電化學電池的整體可撓性可改善。此外，該電化學電池之

幾何形狀及整體尺寸可縮減，且該等電極之電性質或電化學性質可改善。

在其他具體實例中，電化學電池係設計為一次或二次電池。該電化學電池可特別設計以供不同應用目的。特別是，該電化學電池可應用於時計或錶，應用於智慧卡或應用於行動電話。

根據其他獨立方面，亦提供製造如上述電極之方法。該方法包含以下步驟：將纖維活性電極材料分散於液體，諸如水中；形成至少一層纖維活性電極材料；及將該形成之層與該液體分開。該方法通常與製紙相當，惟獨該纖維材料為活性電極材料以形成電化學電池之電極。

該纖維活性電極材料之該至少一層可利用過濾器基板形成。為形成該至少一層，該過濾器基板可至少部分浸入該液體與該纖維活性電極材料之分散液中以於其上累積纖維活性電極材料層。然後，可將該過濾器基板抬離該分散液以分離該累積之纖維及該液體。該液體亦可利用壓力差異而經由該過濾器抽空。或者，該分散液可遍佈該過濾器基板。該過濾器基板通常包含適用尺寸之微孔以使液體排出。為了改變及控制該纖維層之厚度，該等步驟可重複數次。

根據另一具體實例，該層可形成於非黏著性支撐基板上或形成於不沾黏支撐基板上。該提供及遍布該支撐基板之分散液可曝露於熱能下以使該液體蒸發。然後可將該留下之纖維活性電極材料的不織布或氈狀結構從該支撐基板

脫離或拆離。通常，該支撐基板可包含不沾黏表面，例如由聚四氟乙烯(PTFE)所製成的不沾黏表面。

【圖式簡單說明】

下文中，茲將參考圖式詳細說明本發明之具體實例，該等圖式中：

圖 1 示意圖示電化學電池，

圖 2 示意顯示根據圖 1 之電化學電池的橫斷面，及

圖 3 顯示以不織纖維為底質之電極的形態之微觀圖解。

【實施方式】

如圖 1 及圖 2 所示之電化學電池 10 包含與陰極 22 接觸之實質上平面形陰極電流收集器 18。在該陰極電流收集器 18 反面，該陰極 22 係與隔板 24 接觸，以將該陰極 22 與該陽極 20 分開。因此，陰極 22 與陽極 20 將隔板 24 夾在其中。陽極 20 另外如圖 2 所示與陽極電流收集器 16 接觸。該電化學電池另外包含填充陽極 20 之孔、陰極 20 之孔及隔板的電解質，其結構將於下文說明。該電解質可由例如碳酸乙二酯及六氟化鋰之混合物形成。通常，隔板 24 可由多孔聚丙烯製成。

該電化學電池另外包含封裝外殼 26 以容納該陽極電流收集器 16、陽極 20、隔板 24、陰極 22 及陰極電流收集器 18 之夾心裝配件。從根據圖 1 之圖示可明瞭，電流

收集器 18 係與連接件突片 14 電連接。如圖 2 另外顯示，電流收集器 16 係與連接件突片 12 電連接。連接件突片 12，14 各利用聚合套筒 28，30 延伸通過該封裝外殼 26。

該等電極中之至少一者(陽極 20 及/或陰極 22)包含佈置成不織布或氈狀自立結構或形成不織布或氈狀自立結構的纖維活性電極材料。因此，即使以小於 20 mm、小於 15 mm 或甚至小於或等於 10 mm 之彎曲半徑彎曲時，該電極在彎曲或撓曲方面相當耐磨。實驗已揭露出，該等電極 20，22 可彎曲及撓曲至至少 500 次、1000 次、5000 次或甚至更多次而不顯示出實質磨損或其光學外觀、導電性或彈性性質方面劣化的程度。

在較佳具體實例中，特別是該陰極 22 包含該不織布或氈狀自立纖維活性電極材料或由該不織布或氈狀自立纖維活性電極材料組成。較佳地，該電極材料包含以下材料或由以下材料組成：氧化釩，諸如 $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ ，或具有通式 $\text{H}_{2-x}\text{Li}_y\text{V}_3\text{O}_8$ 之類似的經鋰化化合物，其中 $0 \leq x \leq 2$ 且 $0 \leq y \leq 1$ 。

圖 3 中，提供此種陰極之電子顯微鏡照片。如圖可看出，該自立不織結構 32 只由相當不規則且同向性佈置之纖維 34 形成，該纖維 34 通常展現出大於 10 μm 之平均纖維長度及在 100 nm 與 200 nm 之間的平均纖維直徑。因此，該等纖維之平均縱橫比大於或等於 50，或甚至大於或等於 100。

【符號說明】

10：電化學電池

12：連接件突片

14：連接件突片

16：電流收集器

18：電流收集器

20：陽極

22：陰極

24：隔板

26：外殼

28：套筒

30：套筒

32：不織結構

34：纖維

發明摘要

※申請案號：102141040

※申請日：102 年 11 月 12 日

※IPC 分類：H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/488 (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

電化學電池之撓性電極

Flexible electrode of an electrochemical cell

【中文】

本發明關於一種電化學電池之電極，其包含至少一種纖維活性電極材料，其中該活性材料之纖維(34)係經佈置以形成不織布或氈狀自立結構(32)。此外，本發明關於一種個別電化學電池及製造此種電極的方法。

【英文】

The present invention relates to an electrode of an electrochemical cell, comprising at least a fibrous active electrode material, wherein the fibers (34) of the active material are arranged to form a nonwoven or felt-like self-supporting structure (32). Moreover the invention relates to a respective electrochemical cell and to a method of making such an electrode.

圖式

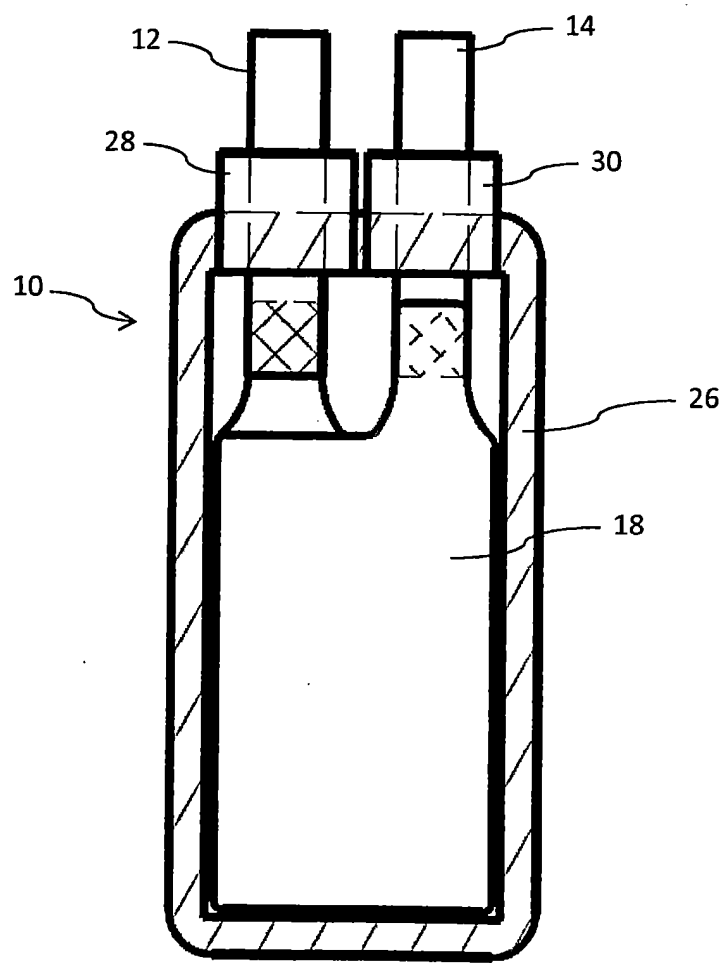


圖 1

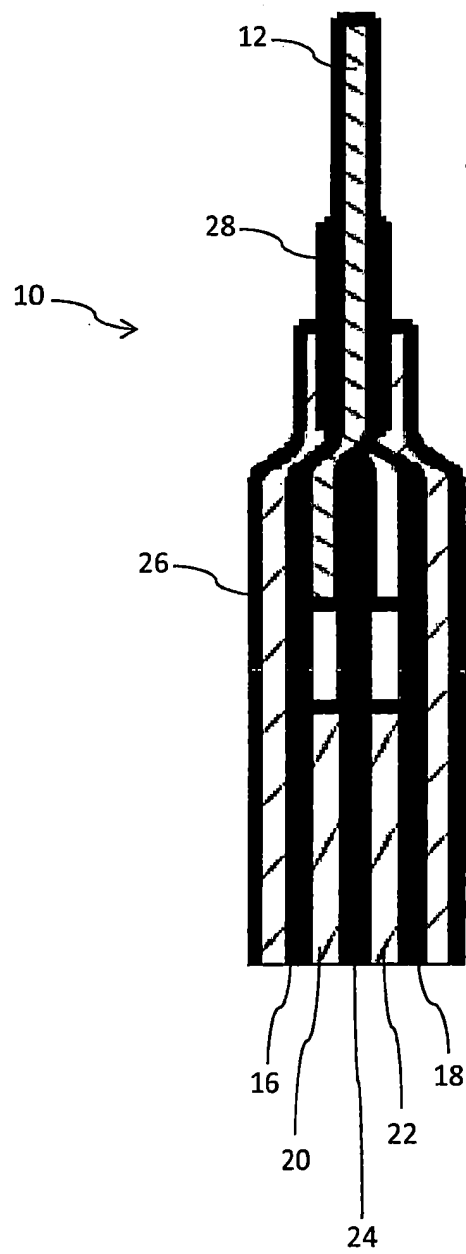


圖 2

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10：電化學電池

12：連接件突片

14：連接件突片

18：電流收集器

26：外殼

28：套筒

30：套筒

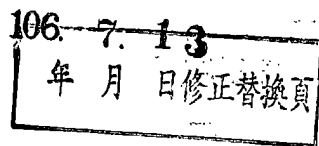
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

在第一方面，本發明關於一種電化學電池之電極。該電極包含纖維電活性材料。因此，該電極(陰極及/或陽極)之電活性材料係以纖維形式提供。因此該纖維活性電極材料(亦稱為纖維電活性材料)可操作以傳導及與帶正電荷之離子及電子反應，或至少與帶正電荷之離子及電子相互作用。此外，該等形成該電活性材料之纖維係經佈置以形成不織布或氈狀自立結構。

藉由以不織布或類似不織布方式佈置該纖維活性電極材料，可在無任何黏合劑之情況下達到電極之機械安定性及自立結構。因此，該電極之整體傳導率不再因黏合劑組分而變差。因此，亦不需要使用導電添加劑。另外，該電極可僅包含一種纖維活性電極材料，但可包含數種不同佈置形成不織布或氈狀自立結構之纖維活性電極材料。以此方式，可獲得包含純纖維活性電極材料而無任何其他添加劑的電極。不過，傳導性添加劑可用於具有低導電率之纖維材料的情況中。

使用該纖維活性電極材料不只在特別薄或細線佈置方面有利，亦可提供整個電極之所希望彈性及可撓性。纖維活性電極材料之不織布或氈狀自立結構使得電極即使在相對小的彎曲半徑下亦能耐磨彎曲及撓曲。另外，纖維不織電極遠比顆粒材料不易磨耗。

在較佳具體實例中，活性電極材料之纖維包含在 2 μm 至 200 μm 範圍內，較佳係在 5 至 100 μm 範圍內，及在更佳具體實例中係在 10 μm 至 50 μm 範圍內的平均纖維



長度。

在另一具體實例中，活性電極材料之纖維包含在 10 nm 與 400 nm 之間，及較佳係在 50 nm 與 250 nm 之間，及更佳係在 100 與 200 nm 之間的平均纖維直徑。

在給定之平均纖維長度及平均纖維直徑下，即使不使用黏合劑，該活性電極材料之纖維可機械性接合或交纏而形成機械安定性的自立結構。

在另一較佳具體實例中，平均縱橫比及因此纖維之長度與纖維之直徑的平均比係在 20 與 1000 之間，較佳係在 50 與 200 之間，更佳係在 100 與 150 之間。

實驗已揭露，當纖維係實質上同向性佈置成不織布或氈狀方式時，在 10 μm 與 50 μm 之間的平均纖維長度及小於 100 或 200 nm 的平均纖維直徑以及在 50 與 150 之間的平均縱橫比提供機械安定性自立結構。該活性電極材料之纖維的機械性相互作用及摩擦以及彈性性質提供可彎曲及可撓而且亦機械安定性及堅固的電極結構。

在另一較佳具體實例中，該電極之組成包含 100 重量 % 之纖維活性材料，至少 50 重量 %，以及至少一種填料材料。該填料材料視其應用而定，可為加強電極之效率所需的傳導性材料。例如，若該纖維活性材料為五氧化二釩且所需之功率為約 1 mW，該填料材料可為在 5 重量 % 至 20 重量 % 範圍內之碳。該填料可包含不同電活性材料，較佳係呈粉末形式。為此，該填料材料之粉末粒子的尺寸將經選擇，以便使用該纖維活性材料填充間隙，從而改善包括

申請專利範圍

106. 7. 13
年 月 日修正本

1. 一種電化學電池之電極，其包含至少一種纖維活性電極材料，其中該電活性材料之纖維(34)係經佈置以形成不織布或氈狀自立結構(32)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該活性電極材料之纖維(34)包含在 $2\ \mu\text{m}$ 至 $200\ \mu\text{m}$ 之範圍內的平均纖維長度。

3. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該活性電極材料之纖維(34)包含在 $5\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 之範圍內的平均纖維長度。

4. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該活性電極材料之纖維(34)包含在 $10\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$ 之範圍內的平均纖維長度。

5. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該活性電極材料之纖維包含在 $10\ \text{nm}$ 與 $400\ \text{nm}$ 之間的平均纖維直徑。

6. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該活性電極材料之纖維包含在 $50\ \text{nm}$ 與 $250\ \text{nm}$ 之間的平均纖維直徑。

7. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該活性電極材料之纖維包含在 $100\ \text{nm}$ 與 $200\ \text{nm}$ 之間的平均纖維直徑。

8. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該等纖維之長度與該等纖維之直徑的平均縱橫比係在 20 與 1000 之

間。

9. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該等纖維之長度與該等纖維之直徑的平均縱橫比係在 50 與 200 之間。

10. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該等纖維之長度與該等纖維之直徑的平均縱橫比係在 100 與 150 之間。

11. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該電極之組成包含至少 50 重量%之該纖維活性材料，其餘為填料材料。

12. 如申請專利範圍第 11 項之電極，其中該填料材料包括奈米碳管。

13. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該電極之組成包含 100 重量%之該纖維活性材料。

14. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其包含具有在 1 μm 與 150 μm 之間，或在 10 μm 與 80 μm 之間，或在 20 μm 與 60 μm 之間的厚度之膜狀或薄片狀結構。

15. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該電極之組成實質上無黏合劑。

16. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該電極為陰極，且其中該纖維活性電極材料係選自過渡金屬氧化物。

17. 如申請專利範圍第 16 項之電極，其中該纖維活性材料為氧化釩及/或氧化鉬。

18. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該電極為陽

極，且其中該纖維活性電極材料為以碳為底質、以金屬為底質及/或以氧化鈦為底質之纖維或管。

19. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其可實質上無扭折地彎曲至彎曲半徑小於或等於 20 mm、15 mm 或 10 mm。

20. 一種電化學電池，其包含

- 與陽極電流收集器(16)接觸之陽極(20)，
- 與陰極電流收集器(18)接觸之陰極(22)，
- 配置在該陽極(20)與該陰極(22)之間的隔板(24)，其中該陽極(20)係配置在該隔板(24)與該陽極電流收集器(16)之間，且其中該陰極(22)係配置在該隔板(24)與該陰極電流收集器(18)之間，
- 其中陽極(20)與陰極(22)中之至少一者包含根據前述申請專利範圍中任一項的電極。

21. 如申請專利範圍第 20 項之電化學電池，且其係設計為一次電池或二次電池。

22. 一種製造如申請專利範圍第 1 項之電極的方法，其包括下列步驟：

- 將纖維活性電極材料分散在液體中，
- 形成至少一層之該纖維活性電極材料，及
- 從該液體分離該層。

23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該層係在多孔過濾器基板上形成。

24. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該層係在

非黏著性支撐基板上形成，且其中該液體係被蒸發。