

申請日期	89 3 2
案 號	89103688
類 別	C08J 5/18, H01M 6/18

公告本

(以上各欄由本局填註)

568928

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	製造離子性傳導物件之連續熔融方法
	英 文	"CONTINUOUS MELT PROCESS FOR FABRICATING IONICALLY CONDUCTIVE ARTICLES"
二、發明 創作人	姓 名	1.凱利 大衛 巴頓 2.克里斯多佛 馬可 托伊 3.威廉 布朗 法漢 4.查理 大衛 藍 5.安東尼歐 維戴爾
	國 籍	1-5.均美國
三、申請人	住、居所	1.美國賓州雅典市第RR2號信箱323A 2.美國德來懷州赫金森市拉慕諾路115號 3.美國德來懷州赫金森市杜白利路123號 4.美國賓州偉撒斯市第RR2號信箱157 5.美國德來懷州威明頓市羅克福路10號
	姓 名 (名稱)	美商杜邦股份有限公司
代 表 人 姓 名	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號
	代 表 人 姓 名	馬瑞安. 迪. 麥克奈海

裝 訂 線

(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 1999年03月03日 60/122,696 有 無主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明範疇

本發明係關於一種使包含離聚物之傳導性組合物熔融形成多層電化學電池之方法，該電池適於在，如，電池、燃料電池、電解電池、離子交換膜、感測器、電化學電容器及改良電極等電化學應用中使用。其中特別關於的係在鋰電池中的用途。

技藝背景

庫克(Cook)等人之美國專利說明書4,818,643揭示一種聚合物電解質物質及/或陰極物質之擠壓方法，此等物質連續或藉共擠壓作用而視需要地擠壓在電池(包含集電器)之其他組份上。其中之實例8說明在第二擠壓步驟中，碳酸丙二酯對聚氧化乙烯及鹽之熔融摻合物之加入作用。

苟茲帝(Gozdz)等人之美國專利說明書5,418,091揭示一種"乾膜"方法，其包含暫時增塑劑在含亞乙烯氟(VF₂)及六氟丙烯(HFP)之共聚物之電解質組合物中之使用，該暫時增塑劑係用來在除去固體聚合物後，於其內提供空隙，且該暫時增塑劑係在後來步驟中除去，然後接著被收濕性鋰溶液替代。該暫時增塑劑容許電池形成方法之早期步驟進行，而不必過度擔心濕氣。苟茲帝未揭示熔融擠壓方法。

史庫茲(Schmutz)等人之美國專利說明書5,470,357揭示苟茲帝在所例舉工作中之組合物之熔融擠壓作用。史庫茲等人教導一種以聚合物溶液預處理集電器以幫助層疊作用之方法，該聚合物類似於固態聚合物電解質之聚合物。層疊作用可使用壓延滾筒來實行。方法之其他方面類似於苟茲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明(2)

帝的。

凱姆(Chem)等人之WO 97/44847揭示一種形成適於在電池中使用之活性電極之擠壓方法，方法包括將非離子性聚合物、電極-活性物質、鹽及有機碳酸酯混合並將混合物餵入擠壓器之進料區、在其內混合拼料及擠壓成適於與電池之其他組份層疊之膜。

凱勒(Keller)等人之美國專利說明書5,725,822揭示活性電極組合物之擠壓作用，方法包括將(非離子性)聚合物、電極-活性物質、鹽及有機碳酸酯之混合物餵入螺旋擠壓器之上游末端，及在下游氣門餵入另外溶劑(或可能係聚合物和溶劑之混合物)。調整第一個進料步驟中溶劑之量，以提供受到會使良好混合作用發生之充分切變之熔融物，及調整餵入第二個步驟之溶劑之量，以便於使溶劑之總量表示成品電極物質中最終量。擠壓之電極可沉積在集電器上及/或以固態聚合物電解質層之形式塗覆。由如此擠壓之組份製成之鋰電池組合亦揭示。

竇爾(Doyle)等人之WO 98/20573揭示用以形成電化學電池之電極及分離器之全氟離聚物之用途。特定言之，採用鋰離聚物以形成鋰離子電池。電極及分離器係藉由在基質上澆鑄溶液及分散液，接著係乾燥步驟，依次接著係溶劑接觸步驟而形成。使此等組份成為電化學電池之結合亦揭示。

發明概述

本發明提供形成成形物件之方法，該方法包括：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(8)

團，其中 R_f' 係以式 $-(R_f''SO_2N-(M^+)SO_2)_mR_f'''$ 表示之基，其中 $m=0$ 或 1 ，且 R_f'' 係 C_nF_{2n} 而 R_f''' 係 C_nF_{2n+1} ，每一皆視須要被一或多個氫原子替代，其中 $n=1-10$ 。

較佳地， $a=0$ 或 1 、 $R=CF_3$ 、 $R'=F$ 、 $b=1$ 及當 X 係 C 時， Y 及 Z 係 CN 或 CO_2R^3 ，其中 R^3 係 C_2H_5 ，然而當 X 係 N ， Y 較佳係 SO_2R_f ，其中 R_f 係 CF_3 或 C_2F_5 且 M^+ 係 H^+ 或鹼金屬陽離子。 M^+ 最佳係鋰陽離子。最佳的係鋰全氟磺化乙氧基丙基乙烯基醚 (Li-PSEPVE) 及其甲基化物和鹽亞胺衍生物，如前述說明。

更包含在本發明中的係更包含 $0-20$ 莫耳% 選自下列各物之單體單元之聚合物：四氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、氟乙烯、六氟丙烯、全氟甲基乙烯基、全氟乙基乙烯基醚、乙烯、丙烯、1-辛烯、異丁烯、乙基乙烯基醚、丙烯酸及其烷基醚、和甲基丙烯酸及其烷基醚，及其混合物。

適於本發明之實務之質子惰性極性溶劑包括線性及環狀碳酸酯、醚、二醚、內酯、鹽胺、亞砒、砒及酯。較佳溶劑係環狀碳酸酯、二醚或內酯之混合物，如碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸乙基撐酯、琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、 γ -丁內酯、與線性碳酸酯混合之氟或氯取代之環狀碳酸酯，如，碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸乙甲酯、碳酸甲丙酯及氟和氯取代之線性碳酸酯，特別佳的係碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯和 γ -丁內酯，碳酸乙基撐酯和琥珀酸二甲酯及碳酸乙基撐酯和碳酸丙烯酯之混合物。最佳的

五、發明說明(10)

其中下標 "f" 表示部份或完全氟作用。R_f 基團係拉電子的，且可係彼此相同或不同。較佳的係 R_f=CF₃、CF₂CF₃ 或 C₄F₉。最佳的係 LiPF₆ 或 LiN(SO₂CF₂CF₃)₂。

熟諳此藝者將瞭解，此藝中通常採用以幫助加工之其他輔助藥劑給予氧化或光學安定性，或者此藝中通常達到之其他想要改良作用亦可在本發明之實務中使用，只要此等輔助藥劑在本發明之想要結果或用以達成其之方法中不會產生實質改變即可。

本發明之方法中的混合作用可以此藝中悉知之任何習用方法來實現。依所使用之傳導性組合物之熔融或軟化點而定，加熱作用可係必須，以提供足以達成想要可塑成形組合物之混合作用。混合作用可分批或連續實行。適當混合設備之實例係螺旋擠壓機、滾筒碾磨機、高強度分批混合器，如，布蘭班德混合器(Brabenders)。

在本發明之較佳具體本發明中，較佳可塑成形組合物之拼料連續餵入預熱至在 25 至 180°C 範圍內溫度之擠壓器，其中拼料混合以形成均勻組合物，且該組合物接著經由膜壓模以擠壓形成分離膜，其在擠壓時係在電化學活性狀態。為達到最佳結果，必須有的條件係進料及混合等作用係在無水大氣中實例。

熟諳此藝者會瞭解，根據依所使用之特殊拼料及獲致良好混合作用之流變需求而定之此藝中悉知方法，進料作用可在單一步驟或在多個步驟中實行。

成形物件可根據本發明之方法，藉此藝中任何悉知方法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(11)

來實行。在較佳具體實施例中，可塑成形組合物可經由平板或環狀膜或薄片壓模擠壓。在另可選用方法中，可塑成形組合物可壓縮模製成膜或薄片。如此形成之膜或薄片可藉熱成形作用進一步形成具更複雜形狀之物件。在另一具體實施例中，成形物件可由注模法形成。

在本發明之更佳具體本發明中，陽極係藉由將組合物混合及擠壓成膜而形成，該組合物包含，以重量計，5-20%，較佳係8-10%，較佳鋰離聚物、10-60%，較佳係20-30%，較佳溶劑混合物、40-80%，較佳係60-65%，電極-活性物質及1-10%，較佳係2-4%，傳導性添加物。及於12%惰性填料或及於15%，較佳係及於10%流動鋰鹽(如前述說明)亦可視需要加入，因為可如熟諳此藝者所想要的其他輔助藥劑不會實質上影響本發明想要結果之達成。較佳係不使用填料，及不使用超過5%之流動鋰鹽

適於在形成陽極之方法中使用之電極活性物質包括碳，如，焦炭或石墨、金屬氧化，如，氧化鈦、氧化鐵或氧化錫或錫、矽、銻或鋁之形成鋰合金化合物，如，由O馬歐(Mao)等人在電化學及固態文獻(Electrochemical and Solid State Letters), 2(1), 第3頁, 1999, 中之"作為鋰-離子電池之陽極之活性/鈍性毫微組合物"("Active/Inactive Nano-compositions as Anodes for Li-Ion Batteries")。活性物質之顆粒大小應在從約1至100微米範圍內。較佳的係石墨，如，碳微珠、天然石墨或碳纖維。特別佳的係石墨微珠，如，由日本的大阪氣體(Osaka Gas)製造的那些(MCMB 25-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(13)

Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{3+} 或 Mn^{3+} 及其類似物。適於陰極組合物之其他電極活性物質包括硫化合物，如，固態硫、有機二硫化物或金屬硫化物，如， TiS_2 或 MoS_2 、電傳導性聚合物，如，聚苯胺及其衍生物，聚吡咯衍生物、聚對苯撑衍生物、聚噻吩衍生物或其共聚物或任何前述化合物之混合物。活性物質之顆粒大小應在從約1至100微米範圍內。較佳的係過渡金屬氧化物，如， $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 及 $LiNi_xCo_yO_2$ 。

適於在製造陰極之方法中使用之傳導性添加物係與前述說明之製造陽極中使用之彼等相同。

在本發明之最佳具體實施例中，鋰電池之陽極、陰極及分離器(每一皆如前述說明)皆係藉本發明之擠壓方法製成平板膜或薄片，該膜係在層疊構造中，於無水條件下帶至與置於陽極及陰極膜間之分離及置於層疊構造之任一邊之金屬集電器在一起，一或多個該層疊構造接著熱固定以形成一或多個鋰離子電池。在較佳具體實施例中，集電器係以黏著促進劑(如，含本發明之方法中使用之離聚物之混合物)預處理過金屬篩或薄片。集電器亦可為金屬化塑料物質或金屬化碳纖維織品。對陽極及陰極而言，特別佳的各別係20至100微米厚銅及鋁網形金屬篩。

熱固定含熱塑塑料聚合物之多層疊構造之方法係悉知的。其等包括壓延作用及熱壓作用。熟諳此藝者將瞭解，依特殊應用之特別需要而定，多個後製造作用可在由本發明之方法製成之膜及電極膜上實行。其等可包括但不限於

五、發明說明(16)

聚物(9.0莫耳%，100克，91.5毫當量-SO₂F)、氫化鋰(1.45克，183毫當量)及乾THF(600毫升)。攪拌過混合物冷卻至約7.5°C，並在20分鐘期間內，以在THF(100毫升)中的蒸餾過丙二腈(6.10克，92.4毫當量)滴狀處理。容許混合物加溫至室溫並攪動17小時。混合物冷卻至約5°C，以在15分鐘之內加入2000毫升冰冷蒸餾水(最初係滴狀，接著係較快速率)處理。

當水加入作用完成時，混合物之pH係藉稀釋醋酸之加入而調整至7.8。混合物在65°C下加熱20分鐘，冷卻至35°C，接著穿過尼龍布過濾。所收集之聚合物以8升溫(50°C)蒸餾水部份洗滌。在於減壓下以機械攪動幫助之乾燥作用後，離聚物粉末在旋轉之氮氣清潔容器內，以125°C/10毫米進一步乾燥。如由卡爾費雪滴定法決定，所得係水含量為9 ppm之86克最終產物。¹⁹F NMR(乙酮-d₆)顯示：-77.5至-82.0(m, CF₃及OCF₂, a=7.00)，-91至-97.5(m, 在-92.7、-93.1及-96.6有主要信號，CH₂CF₂, a=16.85)，-109至-119(m, 在-115.0及-117.3(VF₂反轉)，及-117.8(CF₂SO₂-)有主要信號，a=4.85)，-122至-129(m, a=1.44)，-145.8(m, CF, a=1.06)，與9.9莫耳%共單體含量一致。熱分析：TGA顯示250°C下重量損失開始。DSC顯示熔融曲線高峰在161°C(12.1焦耳/克)及非常弱T_g在-37°C(0.017瓦特/克)。

實例

在後文之實例中，離子傳導性係遵照杜爾(Doyle)等人之WO 98/20573來決定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (17)

除另有說明外，所有化學品皆如所瞭解般使用；當使用卡爾費雪水分析法測量，後文中使用之以無水碳酸酯為主之溶劑之水含量少於40 ppm。

實例 1

1 升垂直攪動蒸壓罐裝填以 500 毫升全氟辛酸銨 (7 克) 及全氟-2-(2-氟磺醯乙氧基)丙基乙烯基醚 (PSEPV)(29.0 克, 0.065 莫耳) 之水溶液。關閉容器，兩次加壓至 100 psi 氮氣及排空，冷卻至約 5°C 並抽空。加入亞乙烯氟 (50.0 克, 0.78 莫耳) 且將攪動過 (每分鐘 750 轉) 內容物加熱至 60°C。經過 10 分鐘之間隔後，加入全硫酸鉀溶液 (20 毫升中之 0.08 克)。當壓力減少至約 130 psig 時，加入另外 50 克亞乙烯氟。反應完成後，共聚物分散液加熱至 50°C 並在攪動下加至等體積異丙醇內。凝結產物被過濾，以水清洗及在氮氣清潔過真空烤爐中以 100°C 乾燥。所得係 97.1 克白色共聚物。DSC 顯示廣熔融轉變之最大值在 146°C (22.1 焦耳/克)。組合物被發現係 94.5 莫耳% VF₂ 及 5.5 莫耳% PSEPVE，如由 ¹H 及 ¹⁹F NMR 之組合所決定。¹⁹F NMR (丙酮-d₆) : +45.57(s), -78.0 至 -80.0(m, a=2.968), -90.0 至 -95.0(m's, a=8.646), -108 至 -116(m 之系列, a=2.721), -121 至 -127(m's, a=1.004), -143 至 -144.0(m's, a=0.499)。

97.0 克 (62.9 毫當量) 如此製成之共聚物懸浮在 500 毫升甲醇內，並以 3.92 克 Li₂CO₃ 處理。所產生之混合物攪動並加熱至回流 5 小時。於在室溫下靜置 18 小時後，加入另外 100 毫升甲醇並使回流持續 2 小時。整分之 ¹⁹F NMR 顯示氟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

化磺醯基團成爲磺酸鋰部份之>99%轉變。

在真空下除去部份甲醇(100毫升)，並以2升冷水處理所產生之冷淤漿。所產生混合物受到部式離心隔離作用。傾析水相而所留下充滿水之聚合物相係在氮氣清潔過真空烤爐內以100°C乾燥48小時。低溫碾磨所產生聚合物碎屑以給予較小顆粒，其在成品儲存瓶內，使用氮氣清潔過真空烤爐進一步乾燥至固定重量(24小時，100°C)。

^{19}F NMR(丙酮-d₆)：-77至-82(bd信號，a=7.00)，-91.2(主要係s)，-91.62，-93.39及-95.06(微量s，合併之a=37.171)，-108至-112(db)，在-113.5及-115.8下之db信號，在-117.2下之bd m(合併之a=8.065)，-123(bd m之中央，a=1.148)，-127(bd m之中央，a=0.454)，在-125.8下之微量s(a=0.198)，-145(bd m之中央，a=1.157)，與4.9莫耳% Li-PSEPVE組成之組合物一致。DSC(第2次加熱)顯示廣融轉變之最大值在144.8°C(15.8焦耳/克)。

在氮氣清潔過手套箱中，1克乾燥過離聚物碎屑係於室溫下，管瓶中，以3克碳酸乙烯酯(EC，塞列奇伯>Selectipur)，EM工業)及碳酸丙烯酯(PC，塞列奇伯，EM工業)之1:1，以體積計，混合物處理，並以刮勺用手處理。將管瓶密封並在保持於130°C下的砂浴中加熱。以刮勺定期混合內容物，直至得到均勻組合物。

所產生組合物置於卡普頓®(Kapton®)薄片間，該薄片係置放在密封聚乙烯袋內，接著，將其所有置於125°C之潘沙帝那(Pasadena)水壓機之預熱過壓板間，並使用約1000

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

單體內。TGA(10° /分鐘, N₂) : 至 375°C 前沒有重量損失。DSC(20° /分鐘) : 廣熔融轉變之最大值在 159.1°C (23.1 焦耳/克) ; T_g = -23°C。

備有架空漿式攪動器(鐵弗龍*(Teflon*)軸承)、回流冷凝器及溫度計口之 3 升 3 頸燒瓶裝填以 200 克 VF₂/PSEPVE 共聚物(183.4 毫當量 SO₂F)、甲醇(1700 毫升)及碳酸鋰(13.6 克, 184 毫當量)。混合物在室溫下攪動 24 小時。加入甲苯(300 毫升), 並為除去溶劑而將混合物加熱至回流。在額外甲苯加入以保持未裝填之反應器內體積之同時, 收集甲醇/甲苯共沸混合物。蒸餾作用持續直至聚合物沉澱及餾出物溫度達到約 108°C。加入碳酸丙烯酯(15.8 毫升, 18.8 克蒸餾過, 篩後儲存), 且蒸餾作用持續直至餾出物不含甲醇。使淤漿冷卻至室溫並使用乾的氮氣清潔過壓力漏斗過濾。在氮氣下除去剩餘甲苯, 並在乾大氣內轉移產物以提供 221.7 克似自由流動之白色粉末。

所描述 ¹⁹F NMR(丙酮 -d₆) 特性 : -76 至 -82(bd 信號, a=7.00), -91.2(主要 s), -91.65、-93.4 及 -95.06(微量 s, 合併之 a=18.418), -108 至 -112(bd), 在 -113.5 及 -115.8 之 bd 單一, 在 -117.2 之 bd m(合併之 a=5.328), -123(bd m 之中央), 及 -127(bd m 之中央, 合併之 a=2.128), -145(bd m 之中央, 合併之 a=1.212)。整體與 9.5 莫耳 % Li-PSEPVE 一致。

¹H NMR(丙酮 -d₆) 與每聚合物-鍵結之鋰離子有一個碳酸乙烯酯分子一致。

實例 3

五、發明說明(21)

在氮氣清潔過真空大氣手套箱中，0.5克實例2之鋰離聚合物之乾碎屑與1.5克EC及PC之1:1，以體積計，混合物(EC及PC皆係塞列奇伯級，CM工業)在玻璃管瓶內混合，該管瓶被密封並加熱至100°C數小時以完全混合。接著，冷卻該混合物以形成凝膠，然後接著，仍在氮氣清潔過手套箱內，置於兩片開普頓®(Kapton®)聚醯亞胺膜(杜邦(Du Pont))之5密耳厚薄片間，然後將所產生之三明治般物置預熱至105°C之#3912型卡文水力單元(Carver Hydraulic Unit Model #3912)間並以1,000磅之衝壓力壓平。所產生膜係透明且均勻的，並有約125微米之厚度。一旦冷卻至室溫，用力切割出該膜1.0乘1.5公分樣本而所測定之傳導性為 8.18×10^{-4} S/公分。

實例4

根據蘇(Xue)(博士論文，克利森大學(Ph. D. thesis, Clemson University), 1996)之方法製備之70.9克 $\text{CF}_2\text{BrCFBrOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{K})\text{SO}_2\text{CF}_3$ 溶解在100毫升無水DMF中。將Zn灰(7.05克，108毫莫耳)加至該溶液中並使混合物在室溫下攪動60分鐘。過濾該混合物且在真空下除去大部份溶劑。剩餘物與300毫升6N HCl混合，形成棕色油狀混合物，其攪動5分鐘，然後接著以新鮮100毫升整分二乙醚萃取四次。二乙醚餾份混合並以新鮮100毫升整分去離子水清洗三次。醚在真空下蒸發，而剩餘之棕色油受到兩短程蒸餾以得到50.6克酸產物

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{H})\text{SO}_2\text{CF}_3$ 。

五、發明說明 (22)

如前述合成之 34.08 克 (59.26 毫莫耳) 酸產溶解在 25 毫升去離子水中，接著加入 121.1 毫升 0.489 N LiO 溶液。在真空下除去水，而剩餘物在 100°C 下乾燥 24 小時。出產物係 34.09 克 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_3$ 。在 D_2O 內之 ^{19}F NMR：(8F, -77.8-79.5 ppm; 2F, -86.0 ppm; 1F, -115.5 ppm; 2F, -117.3 ppm; 1F, -123.4 ppm; 1F, -137.7 ppm; 1F, -146.1 ppm)；元素分析：N(2.45%發現值，2.41%理論值)，F(49.43%發現值，52.31%理論值)，Li(1.15%發現值，1.19%理論值)，S(10.83%發現值，11.03%理論值)。

除其中之表面活化劑被忽略外，根據可隆尼(Connolly)等人在所引用之著作中之教導，21.80 克 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_3$ 溶解在 400 克去離子水中並於 50 克去離子水中之 0.200 克全硫酸鉀之 20 毫升溶液加入後，於 60°C 下與 29 克亞乙烯氣反應，VF2-共聚物係藉親液化作用隔離並在 110°C 下乾燥 22 小時以給予具有 4.7 莫耳% 鋰鹽亞胺-官能化共聚物之 40.7 克離聚物，如由 ^{19}F NMR 確定。元素分析：H(2.06%發現值，2.16%理論值)，N(1.78%發現值，0.74%理論值)，Li(0.32%發現值，0.37%理論值)。DSC(N_2 ，10°C/分鐘，第 2 次加熱)顯示熔融點在 164.5°C。 ^1H NMR(丙酮-d6)： CH_2 在 3.60 ppm。 ^{19}F NM(丙酮-d6)：-77.2--79.2 ppm(m)，-91.2--130.0 ppm(m之系列)；-144.6(側鏈 CF)。

在乾氮氣大氣中，0.50 克乾燥過離聚物碎屑在玻璃管瓶中與 0.5 克實例 2 之 VF2/Li-PSEPVE 離聚物及 2.0 克 EC 和 γ -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (25)

合。擠壓條件如下：

轉動件溫度：	110°C
集管溫度：	110°C
轉動件和集管間間隙：	0.13公分
轉動件速度：	每分鐘192轉

該熔融-化合之物質經由直徑為0.32公分之圓形衝模擠壓，然後收集在以乾氮氣清潔過玻璃罐內。擠壓過物質之樣本被密封在玻璃罐內並轉送入具氮氣正壓之真空大氣手套箱內。

除溫度係110°C及衝壓力係20,000磅以形成約125微米厚之膜外，1.0克量前擠壓物係如實例3中般熔融-壓平。具12毫米直徑之陰極膜係使用黃銅衝頭衝出該膜。18毫米直徑分離器膜係由實例4之膜衝出。使用20毫升玻璃管瓶，將此膜二者皆浸入電解質溶液中2小時，該溶液係由在1:1 EC/GBL中的1.0 M LiPF₆組成。

此陰極及分離器膜與3層約100微米厚作為負電極之鋰金屬一起組合成尺寸2325合金電池。該合金係在室溫下，於4.2伏和2.8伏之電壓極限間以C/5速率充電及放電循環。LiCoO₂陰極之第一次充電期間容量係157.2毫安培小時/克，而第一次放電容量係149.7毫安培小時/克，給予95.2%之轉變性。在第10次放電時容量係147.1毫安培小時/克，且接近100次循環後，合金電池達到其初容量之80%。

實例 7

微流體公司 (Microfluidics Inc.) 之微流化器 (Micro-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(26)

Fluidizer)之儲存器裝填以在600毫升軟水中的35克全氟辛酸銨之溶液。起動泵並容許流動循環以使表面活化劑溶液與保留在設備之內的50毫升純軟水混合。150克PSEPVE加至儲存器內並容許系統循環20分鐘以製成良好分散之PSEPVE乳液。流出物接著集中於1升容量燒瓶。於儲存器水位泵抽下降後，150毫升軟水加入並泵送過系統以衝洗剩餘PSEPVE乳液並使容量燒瓶內水位上升至標準。

具機械攪動器之4升水平蒸壓罐以氮氣清潔並裝填以如此形成之預乳化PSEPVE。反應器係藉接著以亞乙烯氣加壓至0 psig之排空作用之三次循環而衝洗。反應器再度排空並加熱至60°C，以亞乙烯氣加壓至300 psig，及以每分鐘200轉攪動。含水全硫酸鉀之溶液(0.6%，50毫升)係在5分鐘期間內加入。反應器壓力保持在300 psi，直至攪動器加入後餵入220克預乳化PSEPVE溶液。攪動作用停止且反應器冷卻並排放。所產生之乳狀分散液冷凍及融化以使產物凝結，該產物已經由尼龍布過濾及以水重清洗以除去表面活化劑。空氣乾燥後，聚合物碎屑在氮氣清潔過真空烤爐內以100°C乾燥24小時，以給予364克產物。¹⁹F NMR(丙酮)：+45.2(s, a=1.00)，-78至-80.0(m's, a=7.000)，-90至-95(m's, a=17.59)，-108至-116(m之系列, a=5.848)，-122.0至-127.5(m's, 合併之a=2.357)，-145.4(bd s, a=1.155)，與莫耳% PSEPVE=9.5%一致。TGA(10°/分鐘, N₂)：至375°C前沒有重量損失。DSC(20°/分鐘)：廣熔融轉變之最大值在162°C(23.2焦耳/克)；T_g=-20°C。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(27)

實例8

備有架空漿式攪動器、回流冷凝器及溫度計口之3升3頸燒瓶裝填以200克如此形成之VF2/PSEPVE共聚物、1600毫升甲醇及13.71克碳酸鋰。該混合物在室溫下攪動24小時。加入400毫升甲苯，並為除去溶劑而將混合物加熱至回流。在將額外甲苯加入以保持未裝填之反應器內體積之同時，收集甲醇/甲苯共沸混合物。蒸餾作用持續直至聚合物沉澱及餾出物溫度達到約108°C。16.7克碳酸乙烯酯溶解在甲苯中並加入，且蒸餾作用持續直至餾出物不含甲醇。使殘留淤漿冷卻至室溫並使用乾的氮氣清潔過壓力漏斗過濾。在氮氣下除去大部份所吸收甲苯，並在減壓下除去殘餘量。產物係在乾大氣內轉移以提供218.0克似自由流動之白色粉末。包含測定180°C下放出之水量之卡爾費雪滴定法顯示，所產生之白色粉末之水含量係約24 ppm。

所描述¹⁹F NMR (丙酮-d6)特性：-77至-82(bd信號，a=7.00)，-91.2(主要s)，-91.64及-95.06(微量s，合併之a=17.045)，-106至-112(bd)，在-113.5及-115.8之bd單一，在-117.2之bd m(合併之a=5.243)，-122至-127.5(bd m之中央，合併之a=1.988)，-145(bd m之中央，合併之a=1.095)。整體與9.5莫耳% Li-PSEPVE一致。

陽極物質係藉由使下列物質在乾氮氣大氣下稱重及於在手套箱之內的225毫升玻璃罐內用手混合而製備。

5.4克如此形成之鋰離聚物，

34.8克MCMB 6-28石墨，來自大阪氣體化學公司，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(28)

2.4克超級P碳黑，來自MMM碳，及

17.4克雙(全氟乙烯基磺醯)醯亞胺鋰鹽之0.1M溶液，其溶解在碳酸乙烯酯及碳酸丁烯酯之2/1，以重量計，混合物內。

如此形成之混合物係在CS-194型，CSI-馬克思擠壓器內熔融-化合。擠壓條件如下：

轉動件溫度：	125°C
集管溫度：	125°C
轉動件和集管間隙：	0.13公分
轉動件速度：	192

熔融-化合過物質係經由0.32公分直徑單一線股衝模擠壓，並收集在以乾氮氣清潔過玻璃罐內。

除餵入擠壓器之組合物係由下列各物組成外，陰極物質係遵從和陽極相同之步驟製備：

5.1克(8.5重量%)和前述陽極中使用之相同Li離聚物，

34.8(58重量%) LiCoO_2 ，來自EM工業，

4.2克(7重量%)超級P碳黑，來自MMM碳，及

15.9克(26.5重量%)在EC/BC之2/1混合物中 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 之0.1M溶液。

除轉動件及集管溫度係130°C外，擠壓條件相同。

分離器物質係由下列各物組成之組合物形成：

7.5克(25重量%)在陽極及陰極中使用之Li離聚物，

3克(10重量%) Cab-O-Sil TS-530，來自卡伯特公司(Cabot Co.)及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

19.5 克 (65 重量 %) 在 EC/BC 之 2/1 混合物中的 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 之 0.1M 溶液。

除轉動件及集管溫度係 110°C 外，擠壓條件和陽極物質相同。

陰極、陽極及分離器之擠出線股置入第二氮氣清潔過乾燥箱中。樣本置入開普頓®袋中，接著在熱不鏽鋼滾筒間壓製以形成約 60 毫米寬的膜。黃銅箔填隙片用來使滾筒保持最小分隔距離。壓製滾筒之溫度各別係陰極、陽極及分離器之 135°C 、 125°C 及 125°C 。陰極膜有 37 毫克/公分² 之重，陽極係 18 毫克/公分²，而分離器係約 75 微米厚。在乾燥箱之內， 45×55 毫米長方形電極係來自如此製備之陽極及陰極膜。雙電池係藉由將層層疊在一起以製成由 Al/C/S/A/Cu/A/S/C/Al 組成之堆積來製造，其中 C 係陰極，S 係分離器，A 係陽極，Al 係鋁網而 Cu 係銅網。層疊作用後，雙電池立刻包裝入薄片層壓袋內，沒有擠壓或電解液加入等步驟。雙電池在 2.7 及 4.15 伏之電壓極限間循環。第一次充電容量係 148 毫安培小時 (LiCoO_2 之 142 毫安培小時/克)，第一次放電容量係 102 毫安培小時，而第 61 次循環容量係 76 毫安培小時。

實例 9

在周圍實驗室條件中，58.0 克 (58 重量 %) LiCoO_2 ，來自 FMC 公司、5.00 克超級 P 碳黑，來自 MMM 碳、2.00 克因西寇 (Ensaco) 350 碳黑，來自 MMM 碳、8.00 克以實例 2 之方法製備之 VF2-Li-PSEPVE 離聚物在罐中用手混合。粉末接著

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(30)

加至在200毫升混合碗中之沃林(Waring)捏合器內。乾粉末係在捏合器內以由50%之變阻器設定值設定之低速混合~1分鐘。碳酸乙烯酯及碳酸丙烯酯，皆來自EM工業，之27.00克1:1，以重量計，混合物加至粉末混合物中。該混合物再度捏合~1分鐘，然後置入玻璃罐。

如此形成之陰極混合物接著加至漢克(Haake) EU5型轉矩電流計之75毫升混合碗中。混合碗之熔融溫度設定在120°C。陰極混合物以小部份加至具有設定在每分鐘18轉之混合傳動之碗內。粉末加入作用在2分鐘之期間內完成。接著，漢克電流計設定在每分鐘25轉，並處理陰極混合物另外10分鐘。接著收集所產生之陰極混合物並密封。

陰極混合物之樣本接著在製箔壓製機中以約120°C預稠化。接著，壓縮樣本以具有不鏽鋼滾筒之韋斯特美娜(Western Magnum)層疊機壓製成膜狀。滾筒設定在110°C。黃銅填隙片係用來控制兩個不鏽鋼滾筒之最小分離及因此產生之膜厚。所產生之陰極膜有42毫克/公分²之重量，及0.163毫米之厚度。膜之電導性測量為292毫S/公分。

陽極混合物亦以類似於陰極混合物之方式，在漢克轉矩電流計中處理。陽極混合物之組成係自大阪氣體化學品公司之64.00克MCMB 25-28石墨、8.00克VF2-Li-PSEPVE離聚物、4.5克來自MMM碳之超級P碳黑及23.5克碳酸乙烯酯及碳酸丙烯酯(兩者皆來自EM工業)之1:1，以重量計，混合物。除所使用之膜壓製溫度係90°C及使用較薄黃銅填隙片來達到為了電池容量平衡目的之較薄陽極膜外，所使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(31)

之熔融處理條件與陰極混合物之相同。所產生之陽極膜係0.116毫米厚。膜之電傳導性測量為1480毫S/公分。

在乾氮氣清潔過真空大氣乾燥盒之內，3.00克碳酸乙烯酯(EM工業)/碳酸丁烯酯(漢酯曼化學公司(Huntsma Chemical Co.))之2:1，以重量計，混合物加至1.00克VF2-Li-PSEPVE離聚物中以形成分離器混合物。該混合物在玻璃管瓶中以刮勺手動混合。在相同乾燥盒之內，該分離器混合物之樣本以具不鏽鋼滾筒之層疊機壓製成膜狀。所產生之分離器膜有0.080毫米之厚度。

直徑為12.7毫米之圓形膜係以打孔工具從壓平之陰極及陽極膜之中切割。電極膜係藉使用過量二乙醚之溶劑萃取作用從其之碳酸乙烯酯及碳酸丙烯酯內容物之中萃取。接著，該電極膜在充滿乾氮氣之乾燥盒之前室中乾燥，並在盒之內移動。19毫米直徑之圓形膜係切割自分離器膜並藉玻璃管瓶移送至充滿氫氣之乾燥盒內。由於在乾燥盒內製備，所以分離器膜未穿過前室乾燥。在充滿氫氣之乾燥盒之內，0.0167克及0.0075克碳酸乙烯酯/碳酸丁烯酯之2:1，以重量計，混合物各別加至陰極及陽極片中。乾燥過、不含碳酸酯之12.7毫米直徑陰極及陽極片之重量各別係0.0491克及0.0225克。陰極、分離器及陽極膜組合成尺寸2325合金電池。該合金電池在室溫下，於2.8伏及4.2伏之電壓極限間充電及放電。對第一次充電及第一次放電而言，合金電池之容量各別係LiCoO₂之155.4毫安培小時/克及LiCoO₂之103.4毫安培小時/克。

(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： 製造離子性傳導物件之連續熔融方法)

本發明係關於一種使包含離聚物之傳導性組合物熔融形成多層電化學電池之方法，該電池適於在，如，電池、燃料電池、電解電池、離子交換膜、感測器、電化學電容器及改良電極等電化學應用中使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱： "CONTINUOUS MELT PROCESS FOR FABRICATING IONICALLY CONDUCTIVE ARTICLES")

The invention concerns a process for melt forming conductive compositions comprising ionomers into multi-layer electrochemical cells suitable for use in electrochemical applications such as batteries, fuel cells, electrolysis cells, ion exchange membranes, sensors, electrochemical capacitors, and modified electrodes.

訂
線

五、發明說明 (3)

在容器中結合聚合物及極性質子惰性液體以形成組合物，該聚合物包含亞乙烯氟單體單元及 2-50 莫耳% 具側基團之全氟烯基單體單元等單體單元，該側基團係從聚合物鏈側出且包含以式 (I) 表示之基：



其中

R 及 R' 各別選自 F、Cl 或具有 1 至 10 個碳原子之全氟烷基基團，其視須要被一或多個醚氧替代；

a = 0、1 或 2；

b = 0 至 6；

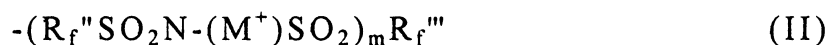
M⁺ 係 H⁺ 或單價金屬陽離子；

X 係 O、C 或 N，只要當 X 係 O 時，d = 0 而其他係 d = 1，及當 X 係 C 時，c = 1 而當 X 係 N 時，c = 0 即可；

當 c = 1 時，Y 及 Z 係一種拉電子基團，其選自包括：CN、SO₂R_f、SO₂R³、P(O)(OR³)₂、CO₂R³、P(O)R³₂、C(O)R_f、C(O)R³ 及其形成之環狀烯基團，其中 R_f 係視需要包含一或多個醚氧之具 1-10 個碳原子之全氟烷基基團；

R³ 係視需要以一或多個醚氧替代之具 1-6 個碳原子之烷基基團，或視需要進一步替代芳基團；

或者，當 c = 0 時，Y 可係以式 -SO₂R_f' 表示之拉電子基團，其中 R_f' 係以式 (II) 表示之基：



其中 m = 0 或 1，且 R_f'' 係 -C_nF_{2n}- 而 R_f''' 係 -C_nF_{2n+1}，其中 n = 1-10；

92.2.25

五、發明說明 (4)

混合該組合物至少至其係可塑成形的；及
藉由熱及/或壓力對其之應用而由該可塑成形組合物形成成形物件。

單價金屬陽離子宜於係鹼，最佳係鋰。在前述方法之一較佳具體實施例中，X 係 C，而 Y 及 Z 每一係 CN 抑或 CO_2R^3 ，其中 R^3 係 C_2H_5 。在另一個中，X 係 N，而 Y 係 SO_2R_f ，其中 R_f 係 CF_3 或 C_2F_5 。

本發明更提供一種由本發明之方法製成之成形物件。

本發明更提供一種由一或多個本發明之成形物件形成之電化學電池。

本發明還要更提供一種形成電化學電池之方法，該方法包括在容器中結合聚合物及極性質子惰性液體，該聚合物包含亞乙烯氟及 2-50 莫耳% 具側基團之全氟烯基單體單元等單體單元，該側基團包含以式 (I) 表示之基：



其中

R 及 R' 各別選自 F、Cl 或具有 1 至 10 個碳原子之全氟烷基團，其視須要被一或多個氧原子取代；

a = 0、1 或 2；

b = 0 至 6；

M^+ 係 H^+ 或單價金屬陽離子；

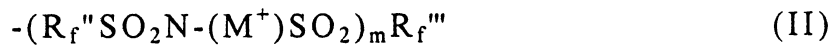
X 係 O、C 或 N，只要當 X 係 O 時，d = 0 而其他係 d = 1，及當 X 係 C 時，c = 1 而當 X 係 N 時，c = 0 即可；

當 c = 1 時，Y 及 Z 係一種拉電子基團，其選自包括：CN、

五、發明說明 (5) 92. 2. 25

SO_2R_f 、 SO_2R^3 、 $\text{P}(\text{O})(\text{OR}^3)_2$ 、 CO_2R^3 、 $\text{P}(\text{O})\text{R}^3_2$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}_f$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}^3$ 及其形成之環狀烯基團，其中 R_f 係視需要包含一或多個氧原子之具 1-10 個碳原子之全氟烷基團；

R^3 係視需要包含氧之具 1-6 個碳原子之烷基團，或視需要進一步替代芳基團；或者，當 $c=0$ 時， Y 可係以式 $-\text{SO}_2\text{R}_f'$ 表示之拉電子基團，其中 R_f' 係以式 (II) 表示之基：



其中 $m=0$ 或 1，且 R_f'' 係 $-\text{C}_n\text{F}_{2n}-$ 且 R_f''' 係 $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ，其中 $n=1-10$ 。及，極性質子惰性液體以形成組合物；混合該組合物至少至其可塑成形的；及藉由熱及/或壓力對其之應用而由該可塑成形組合物形成成形物件；使該成形物件與所需之其他成形物件層疊以製成電化學電池；及，強化該層疊之成形物件以形成電化學電池。

詳細說明

在電化學應用(如，鋰電池)中使用時，含氟化離聚物之高傳導性組合物提供許多優點。它們係單一離子傳導體，不容易感受到降低性能之電荷極化作用、顯示高安定性及可與質子惰性極性溶劑結合以提供高傳導性組合物。充分瞭解的係電池組份之連續熔融加工能力，在依溶液及分散液之澆鑄及乾燥而定之加工期間製造成本方面提供明顯減少。特別有利的係與其經由多個溶劑處理步驟，不如以單一加工步驟製造電活性組份。可是，此藝中悉知之氟化離聚物(其中最悉知的係那馮[®](Nafion[®])全氟離聚物及樹脂(杜邦公司 (E.I. Du Pont de Nemours and Company)，

五、發明說明 (6) 92.2.25

威明頓(Wilmington), DE之註冊商標)未顯示熔融加工能力,因此使此藝之氟化離聚物置於與不容許熔融加工之此藝中另可選用研究方法有關之缺點。此藝中悉知之可熔融加工離聚物(如,由杜邦,威明頓,DE以商標名余利®(Surlyn®)販售之陽離子-中和之乙烯-甲基丙烯酸共聚物),在與極性溶劑混合時,未提供具有想要高水準傳導率之傳導性組合物。

本發明提供一種形成傳導性成形物件之方法,該方法包括使氟化離聚物極性質子惰性液體結合、混合拼料以形成可塑成形組合物及使該組合物形成成形物件。方法依組合物之顯著可塑成形能力而定。本發明提供超越此藝之無限利益。第一次,氟化離聚物可在一種方法中加工成適於供電化學電池中使用之傳導性組份,該方法不含形成溶液或液體或凝膠分散液及液體澆鑄步驟及萃取步驟。在本發明之方法中,傳導性組合物必須形成一種電化學組份,其具有由在單一方法步驟中製備之氟化離聚物提供之所有優點。

本發明之方法特別有利於作為製造方法,因為其在過去此藝所教導之方法上給予大量組成控制之改良。為要提供鋰電池中實際利用中所需之傳導性,適於在鋰電池中使用之氟化離聚物必須與後文所述之溶劑結合。可是,適當離聚物經常容易吸收過量溶劑,因此實際降電池性能低。所以,控制溶劑吸收力之方法係重要品質議題。本發明之方法容許與過去此藝之溶劑澆鑄法不同的組成之嚴格控制。

在本發明之方法中,氟化離聚物與極性質子惰性液體結

五、發明說明(7)

92.2.25

合及混合以製成可塑成形組合物。可塑成形組合物係一種組合物。其可藉熱及/或壓力之應用模製成成形物，且在藉由使其形成之熱及/或壓力除去時，其會保有其被模製之形狀。混合作用係在離聚物/液體可結合形成可塑成形黏滯團塊之溫度下實行。

適於本發明之實務的係聚合物，其包含亞乙烯氟及2-50莫耳%，較佳係2-20莫耳%，更佳係4-12莫耳%，具有側基團之全氟鏈烯基單體單元等單體單元，該側基團包含以式表示之基：



其中R及R'各別選自F、Cl或具有1至10個碳原子之全氟烷基團，其視須要被一或多個氧原子取代；

a=0、1或2；

b=0至6；

M⁺係H⁺或單價金屬陽離子；

X係O、C或N，只要當X係O時，d=0而其他係d=1，及當X係C時，c=1而當X係N時，c=0即可；

當c=1時，Y及Z係一種拉電子基團，其選自包括：CN、SO₂R_f、SO₂R³、P(O)(OR³)₂、CO₂R³、P(O)R³₂、C(O)R_f、C(O)R³及其形成之環狀烯基團，其中R_f係視需要包含一或多個氧原子之具1-10個碳原子之全氟烷基團；

R³係視需要包含氧之具1-6個碳原子之烷基團，或視需要進一步替代芳基團；

或者，當c=0時，Y可係以式-SO₂R_f'表示之拉電子基

五、發明說明 (9)

係重量比從 50 : 50 至 80 : 20 之碳酸乙烯酯和碳酸丁烯酯之混合物。

在一較佳具體實施例中，採用本發明之方法來製造離子傳導性分離膜。在該具體實施例中，包含，以重量計，10-50%，較佳係 15-30% 較佳鋰離聚物及，以重量計，90-50%，較佳係 85-70 較佳溶劑混合物之組合物形成。如此形成之混合物可視須要包含濃度少於離聚物 / 溶劑混合物之總重量之，以重量計，50%，較佳係少於 20% 之惰性填料。另外，較佳係加入少量流動性鋰鹽至結合物，該量少於離聚物 / 溶劑混合物之總重量之，以重量計，15%，較佳係少於 10%。

適當惰性填料包括不膨脹性聚合物、纖維或多孔基質，如，聚偏二氟乙烯 (PVDF) 均聚物、聚四氟乙烯 (PTFE) 均聚物，或聚烯烴、溶劑可膨脹之聚合物，如，聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚胺基甲酸乙酯、聚烯化氧、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯或任何其之共聚物及非傳導性陶瓷顆粒，如， TiO_2 、 SiO_2 、沸石或 Al_2O_3 。亦包括的係有機化合物，如，芳香族化合物，如，苯衍生物，如，為與安全有關之目的或電池之過度充電或過度放電保護而加入之替代過茴香醚，或不離解鹽，如， LiX ，其中 X = 鹵素或碳酸鹽。

與最佳鋰離聚物結合之適當流動性鹽包括 $LiPF_6$ 、 $LiPF_xR_{fy}$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、硼酸鋰、 $LiSO_3R_f$ 、 $LiN(SO_2R_f)(SO_2R_f)$ 、 $LiC(SO_2R_f)(SO_2R_f)(SO_2R_f)$ 及其混合物，

五、發明說明 (12) 92.2.25

28, 10-28, 或6-28)。

陽極組合物之適當傳導性添加物包括碳，如，焦炭、碳黑、碳纖維及天然石墨、金屬薄片或銅顆粒、不鏽鋼、鎳及其他相對惰性金屬、傳導性金屬氧化物，如，氧化鈦或氧化鈿或電傳導性聚合物，如，聚苯或聚吡咯。較佳係具有約100平方米/克或以下之相當低表面積之碳黑，如，由貝金(Belgium)之MMM碳(MMM Carbon)供應之超級P及超級S。超級P碳黑有60平方米/克之表面積。

在本發明之更佳具體本發明中，陰極係藉由將組合物結合及擠壓成膜而形成，該組合物包含，以重量計，5-15%，較佳係8-10%，較佳鋰離聚物、10-50%，較佳係20-30%，較佳混合物、40-80%，較佳係60-65%，電極-活性物質及1-12%，較佳係5-8%，傳導性添加物。及於12%惰性填料或及於10%，較佳係及於10%流動鋰鹽(如前述說明)亦可視需要加入，因為可如熟諳此藝者所想要的其他輔助藥劑不會實質上影響本發明想要結果之達成。較佳係不使用填，及不使用超過5%之流動鋰鹽。

適於使用作為陰極組合物中電極-活性物質的包括過渡金屬氧化物，如，尖晶石 LiMn_2O_4 、層疊 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 及鈿氧化物，如， LiV_2O_5 、 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ 或改良過之前述化合物，因為其之組合物係非化學計量、無序、無定形、過度氧化鋰化或不足氧化鋰化等形態，如，此藝中所悉知。適當化合物可藉摻雜以少於5%二價或三價金屬陽離子來進一步改良，該陽離子係如， Fe^{2+} 、 Ti^{2+} 、

五、發明說明 (14) 92.2.25

壓延作用、摺疊作用、乾燥作用或擠壓作用、溶劑曝露及其類似作用。

本發明之方法可整合成一個較大方法，其亦包括第一次水解非離子性母體聚合、實行必須之離子交換步驟以形成鋰離聚物、萃取質子惰性溶劑污垢物等步驟，且更包括，如，電池組合及包裝等步驟。

在整個方法中提供無水條件係達到優異電池性能之重要特性。對本發明之目的而言，用語"乾"應意謂具有少於約 100 ppm 之水含量，較佳係少於約 50 ppm，離聚物之收濕本性使水先於電池溶劑除去係困難的事。較佳係直接在電極及分離器配方之熔融加工前，使乾離聚物與其他乾組份(如，電池溶劑及活性物質)混合及化合。接著，所有後續電池方法步驟皆應藉使用此藝中悉知方法保持在無水條件下，該方法係如，以氮或其他惰性氣體清除之密閉環境、乾室條件或乾燥劑。離聚物與其他電池組份可使用此藝中悉知方法各別或結合乾燥，該方法係如，真空、如熱或萃取後接著真空及/或加熱。

適於本發明之實務之離聚物，在質子惰性溶劑(最特定係水及甲醇)之製備期間通常係曝露的。此藝中悉知之質子惰性溶劑係即使在非常小濃度下仍使鋰電池性能被損害的那些。熟諳此藝者會瞭解剩餘質子惰性溶劑形成帶有適於在本發明中使用之離子部份之溶劑化物。依其之特定濃度而定，此等溶劑化物會改變安定性。在本發明之實務中曾發現，在某種溶劑化物(如，含磺酸鹽的些)之情形中，

92. 2. 25

五、發明說明 (15)

習用乾燥方法(如,在真空下乾燥)在除去最緊密結合溶劑方面係無效的。

在真空下乾燥作用係無效之彼等情形中,較佳係在步驟預備中使離聚物與本發明之方法中想要之質子惰性液體結合、使離聚物受到額外溶劑去除方法,如下列。離聚物與不會使離聚物輕易膨脹之惰性液體(如,甲苯或二甲苯)接觸。導入混合物中的係至少一種額外物質,其係以其之鋰離子配位能力、與其他電池組份之配伍性及蒸氣-液體平衡性質為基準選擇,該物質係以充分量加入,以使質子惰性溶劑因此從鋰離子被置換,然後接著藉蒸餾或共沸蒸餾作用自系統實質除去。頃瞭解到溶劑化物形成作用係其他離聚物應用之理由,及瞭解到其可能需要離子束縛物質加入之其他選擇。適當額外物質包括有機碳酸酯、砒、磷酸酯、磷化氧,如,碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、磷酸三丁酯、碳酸丁烯酯、氟代碳酸乙烯酯、 γ -丁內酯或環砒烷,或其他未帶電荷、電子對施體物質。

水含量慣例係由在離聚物粉末之固態樣本上的卡爾費雪(Karl Fisher)滴定法來決定。使用前述說明方法乾燥離聚物粉末,少於100 PPM之水含量可輕易達到。對離聚物粉末而言,50 PPM以下之水含量係較佳的。

製造原料離聚物之方法之一具體實施例說明如下。

PSVF2-甲基化物製備法

VF₂/PSEPVE(9.0莫耳%)成為-C(CN)₂Li衍生物之轉變

保持在氮氣大氣下,乾的3升燒瓶裝填以VF₂/PSEPVE共

五、發明說明 (19)

磅應用力壓平以產生厚度為約1.5密耳(mil)之約10平方公分膜樣本。壓平後，將膜轉送至氮氣清潔過之真空大氣手套箱內並打開。用刀切割出該膜之1.0乘1.5公分²樣本而所測定之傳導性為 3.73×10^{-4} S/公分。

實例 2

VF2及PSEPVE之聚合物係根據下列方法合成。150克PSEPVE液體係藉使用微應用流體公司(Microfluidics, Inc.)之微液化器與在600毫升蒸餾水內的35克全氟辛酸銨之溶液結合而懸浮在水乳液中。接著，以額外蒸餾水將懸浮液稀釋至1升總體積。如此形成之懸浮液與額外1500毫升蒸餾水一起裝填至備有機械攪動器之氮氣清潔過4升水平蒸壓罐內。反應器被排空，接著以亞乙烯氟施壓至400 psig三次，並以每分鐘200轉攪動。含水全硫酸鉀之溶液(0.6%，50毫升)在5分鐘期間內加入。起始劑加入後，反應器壓力維持在400 psig直至餵入220克VF2。攪動停止並使該反應器冷卻及排放。所產生之乳狀分散液冷凍及融化以使產物凝結，該產物係經由尼龍布過濾並以水重複清洗，以除去表面活化劑。空氣乾燥後，聚合物碎屑在氮氣清潔過真空烤爐內以100°C乾燥24小時，以給予350克產物。¹⁹F NMR數據(丙酮-d6)：+45.2(s, a=1.00)，-78.0至-80.0 (m's, a=7.876)，-90.0至-95(m's, a=21.343)，-108至-116(m之系列, a=6.446)，-122.0至-127.5(m's, 合併a=2.4296)，-143.0 (bd s, a=1.283)，與莫耳% PSEPVE=9.1%一致。在試驗誤差內，裝填入反應器內的所有液態共單體皆計入所收集之產物共

五、發明說明 (23)

丁內醯胺(GBL, 塞列奇伯, EM工業)之1:1, 以體積計, 混合物結合。內容物係用手使用刮勺混合, 接著將管瓶密封, 加熱至100°C並保持數小時直至產生均勻且透明之混合物。

冷卻該混合物以形成凝膠並除了溫度係105°C外, 如實例3般熱壓。所產生之膜係透明且均勻並有105-120微米之厚度。一旦冷卻至室溫, 用刀由該熱壓過膜切割出1.0公分乘1.5公分膜樣本而所測定之離子傳導性為 8.27×10^{-4} S/公分。

實例 5

在乾氮氣清潔過真空大氣手套箱之內, 2.375克實例2之乾燥過VF₂/Li-PSEPVE離聚物係在50毫升玻璃罐內與15.5克(62重量%)LiCoO₂, 來自EM工業、1.75克超級P碳黑, 來自MMM碳(Carbon)、5.375克碳酸乙烯酯及碳酸丙烯酯之1:1, 以體積計, 混合物, 塞列奇伯, EM工業, 結合以形成可擠壓陰極組合物。

該混合物係在CS-194型, CSI-馬克思(CSI-Max)擠壓器內熔融-化合。擠壓條件如下:

轉動件溫度:	120°C
集管溫度:	120°C
轉動件和集管間隙:	0.13公分
轉動件速度:	每分鐘140轉

熔融-化合之物質經由直徑為0.32公分之圓形衝模擠壓, 然後收集在以乾氮氣清潔過玻璃罐內。擠壓過物質之樣本

五、發明說明 (24)

被收集並轉送入內有密封容器之具氮氣正壓之真空大氣手套箱。

除溫度係 130°C 及衝壓力係 20,000 磅以形成約 150 微米厚之膜外，1.0 克量擠壓物係如實例 3 中般熔融-壓平。12 毫米直徑樣本係使用黃銅衝頭衝出該膜。18 毫米直徑分離器膜係使用實例 3 之熔融壓平膜衝出。此等膜皆沒有曝露於或包含任何流動鋰鹽。

於仍在手套箱環境之同時，此等陰極及分離器膜與 3 層約 100 微米厚作為陽極之鋰金屬一起組合成尺寸 2325 合金電池。該合金電池在室溫下，於 4.2 伏 (V) 和 2.8 伏之電壓極限間以 C/5 速率充電及放電循環。LiCoO₂ 之第一次充電期間容量係 156.2 毫安培小時/克，而第一次放電期間容量係 135.8 毫安培小時/克，給予 86.9% 之轉變性，即使在 100 次相同充電-放電循環後，電池仍保有其初容量之 80%。

實例 6

在乾氮氣清潔過真空大氣手套箱之內，VF2 與實例 4 中製備之 PSEPVE 之鋰磺醯亞胺衍生物之 1.75 克乾燥過離聚物共聚物係在 50 毫升玻璃罐內與 0.625 克其那費烈克[®] (Kynar Flex[®]) 2801 聚亞乙烯氟-六氟丙烯共聚物，來自歐透芘姆 (Autochem)、15.5 克 LiCoO₂，來自 EM 工業、1.625 克超級 P 碳黑，來自 MMM 碳 (Carbon) 及 5.5 克 EC 與 γ -丁內醯胺 (GBL)，塞列奇伯，EM 工業，之 1:1，以體積計，混合物結合以形成可擠壓陰極組合物。

該混合物係在 CS-194 型，CSI-馬克思擠壓器內熔融-化

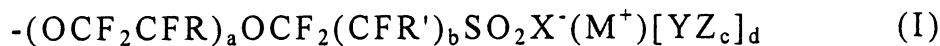
六、申請專利範圍

修正替換本
92年2月 日

公告本

1. 一種形成成形物件之方法，其包括：

在容器內使聚合物與極性質子惰性液體結合以形成一種組合物，該聚合物包含亞乙烯氟及具有側基團之 2-50 莫耳% 全氟烯基單體單元等單體單元，該側基團包含以式 (I) 表示之基：



其中

R 及 R' 各別選自 F、Cl 或具有 1 至 10 個碳原子之全氟烷基團，視須要被一或多個醚氧取代；

a = 0、1 或 2；

b = 0 至 6；

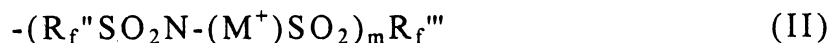
M⁺ 係 H⁺ 或單價金屬陽離子；

X 係 O、C 或 N，只要當 X 係 O 時，d = 0 而其他係 d = 1，及當 X 係 C 時，c = 1 而當 X 係 N 時，c = 0 即可；

當 c = 1 時，Y 及 Z 係拉電子基團，其選自包括：CN、SO₂R_f、SO₂R³、P(O)(OR³)₂、CO₂R³、P(O)R³₂、C(O)R_f、C(O)R³ 及其形成之環狀烯基團，其中 R_f 係視需要以一或多個醚氧取代之具 1-10 個碳原子之全氟烷基團；

R³ 係視需要以一或多個醚氧取代之具 1-6 個碳原子之烷基團，或視需要進一步取代之芳基團；

或者，當 c = 0 時，Y 可係以式 -SO₂R_f' 表示之拉電子基團，其中 R_f' 係以式 (II) 表示之基：



其中 m = 0 或 1，且 R_f'' 係 -C_nF_{2n}- 而 R_f''' 係 -C_nF_{2n+1}，其中 n = 1-10，視需要以一或多個醚氧取代；

六、申請專利範圍

混合該組合物至少至其係可塑成形的；及

藉由熱及/或壓力對其之應用而由該可塑成形組合物形成成形物件。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中 M^+ 係鹼金屬陽離子。
3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中 M^+ 係鋰陽離子。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中 $a=0$ 或 1 ， $R=CF_3$ ， $R'=F$ 及 $b=1$ 。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該聚合物更包含及於20莫耳%單體單元，其選自包括：四氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、氟乙烯、六氟丙烯、全氟甲基乙烯基、全氟乙基乙烯基醚、乙烯、丙烯、1-辛烯、異丁烯、乙基乙烯基醚、丙烯酸及其烷基醚和甲基丙烯酸及其烷基醚，及其混合物
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該質子惰性液體選自包括：線性及環狀碳酸酯、酯、二酯、內酯、醯胺、亞砒、砒及醚。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中更包含至多15重量%(基於離聚物加質子惰性液體之總重量為基準)之流動鋰鹽，其選自包括： $LiPF_6$ 、 $LiPF_xR_{fy}$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiSO_3R_f$ 、 $LiN(SO_2R_f)(SO_2R_f)$ 、 $LiC(SO_2R_f)(SO_2R_f)(SO_2R_f)$ 及其混合物，其中下標"f"表示部份或完全氟作用，其中 R_f 基團係拉電子的，並可各別係彼此相同或不同。
8. 根據申請專利範圍第1-7項中任何一或多項之方法，其中混合作用係在組合物之熔點以上之溫度下施行。

六、申請專利範圍

9. 根據申請專利範圍第1-7項中任何一或多項之方法，其中容器係連續式塑煉擠壓機。
10. 根據申請專利範圍第1-7項中任何一或多項之方法，其中成形物件係藉壓平、熱成形、注射模塑或壓縮模製等作用而由可塑成形組合物形成。
11. 根據申請專利範圍第1-7項中任何一或多項之方法，其中該組合物包含5-20%，以重量計，離聚物、10-60%，以重量計，質子惰性液體、更包含45-80%，以重量計，一或多種電極活性物質，其係選自包括：碳、金屬氧化物、形成鋰合金之化合物、過渡金屬氧化物、硫化合物及電導性聚合物；及1-12%一或多種導電性顆粒，其係選自包括：碳、金屬、導電性金屬氧化物及電導性聚合物。
12. 一種成形物件，其係由根據申請專利範圍第1-7項中任何一或多項之方法製成。
13. 一種電化學電池，其包含由根據申請專利範圍第1-7項中任何一或多項之方法製成之成形物件。
14. 一種形成電化學電池之方法，該方法包括在容器內使聚合物與質子惰性液體結合以形成一種組合物，該聚合物包含亞乙烯氟及具有側基團之2-50莫耳%全氟烯基單體單元等單體單元，該側基團包含以式(I)表示之基：



其中

R及R'各別選自F、Cl或具有1至10個碳原子之全氟烷基團，其視須要被一或多個氧取代；

a=0、1或2；

六、申請專利範圍

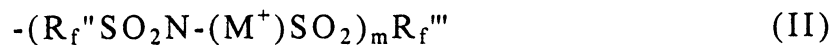
$b = 0$ 至 6 ；

M^+ 係 H^+ 或單價金屬陽離子； X 係 O 、 C 或 N ，只要當 X 係 O 時， $d = 0$ 而其他係 $d = 1$ ，及當 X 係 C 時， $c = 1$ 而當 X 係 N 時， $c = 0$ 即可；

當 $c = 1$ 時， Y 及 Z 係拉電子基團，其選自包括： CN 、 SO_2R_f 、 SO_2R^3 、 $P(O)(OR^3)_2$ 、 CO_2R^3 、 $P(O)R^3_2$ 、 $C(O)R_f$ 、 $C(O)R^3$ 及其形成之環狀烯基團，其中 R_f 係視需要包含一或多個氧之具 $1-10$ 個碳原子之全氟烷基團；

R^3 係視需要以一或多個醚氧取代之具 $1-6$ 個碳原子之烷基團，或視需要進一步取代之芳基團；

或者，當 $c = 0$ 時， Y 可係以式 $-SO_2R_f'$ 表示之拉電子基團，其中 R_f' 係以式 (II) 表示之基：



其中 $m = 0$ 或 1 ，且 R_f'' 係 $-C_nF_{2n}-$ 而 R_f''' 係 $-C_nF_{2n+1}$ ，其中 $n = 1-10$ ，及極性質子惰性液體以形成組合物；混合該組合物至少至其係可塑成形的；及藉由熱及/或壓力對其之應用而由該可塑成形組合物形成成形物件；使該成形物件與如所需之至少一種此其他成形物件層疊以製成電化學電池，該電池選自包括：正電極、分離器、負電極及集電器；及，強化該層疊之成形物件以形成電化學電池。