

# 公告本

|      |                                                                                                                                                |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 申請日期 | 90. 7. 31                                                                                                                                      |
| 案 號  | 90 118616                                                                                                                                      |
| 類 別  | COB 1 <sup>2</sup> / <sub>16</sub> , HOIM 1 <sup>1</sup> / <sub>40</sub> , 2 <sup>1</sup> / <sub>16</sub> , HOIS 1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> |

(以上各欄由本局填註)

520387

## 發明專利說明書

|             |               |                                                                                                                                     |
|-------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱  | 中 文           | 聚合物電解質                                                                                                                              |
|             | 英 文           | Polymer Electrolyte                                                                                                                 |
| 二、發明人<br>創作 | 姓 名           | 1.克麗斯汀露斯喬維斯(Christine Ruth JARVIS)<br>2.艾利森珍馬克林(Alison Jane MACKLIN)<br>3.威廉詹姆士馬克林(William James MACKLIN)<br>4.伐滋利冠沃(Fazlil COOWAR) |
|             | 國 籍           | 1.-4.皆屬英國                                                                                                                           |
|             | 住、居所          | 1.英國 OX11 0QJ 牛津郡迪寇特哈威爾 329 號<br>轉阿森特斯股份有限公司之專利部門<br>2.-4.同上所                                                                       |
| 三、申請人       | 姓 名<br>(名稱)   | 阿森特斯股份有限公司<br>Accentus plc                                                                                                          |
|             | 國 籍           | 英國                                                                                                                                  |
|             | 住、居所<br>(事務所) | 英國 OX11 0QJ 牛津郡迪寇特哈威爾 329 號                                                                                                         |
|             | 代 表 人<br>姓 名  | M.J. 洛夫亭<br>(M. J. LOFTING)                                                                                                         |

(由本公司填寫)

承辦人代碼:

大 類:

I P C 分類:

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 7 月 31 日 0018635.3 號

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

## 五、發明說明( 1 )

本發明係關於供使用於電化電池中之聚合物電解質，及關於使用此電解質之電化電池。

許多年來，久已熟知製造具有鋰金屬陽極和可將鋰離子夾雜或插入其中之材料作為陰極之可充電電池。此等電池可使用一種分隔器例如過濾器紙，或使用一種有機液體例如丙烯碳酸酯中，鋰鹽的溶液所飽和之聚丙烯作為電解質，或者可使用以聚合物為基礎之固體電解質。已知使用各種夾雜材料作為陰極材料，例如氧化鈷鋰，並可將此等材料與固體電解質材料混合而形成複合陰極。亦知使用一種夾雜材料例如石墨作為陽極材料代替金屬鋰，亦可將石墨與固體電解質混合而形成複合陽極。

亦建議聚合物電解質中包含使用有機溶劑中之鋰鹽溶液所塑化之聚合物基體，舉例而言，Gozdz等（美國專利案 5 296 318 和 WO 95/15589）記述包含 75 至 92 重量 % 氟亞乙烯和 8 至 25 重量 % 六氟丙烯的共聚物之組合物；可將此共聚物與一種鋰鹽和一種增塑溶劑（例如碳酸乙烯/丙烯碳酸酯）聯合，而產生具有充分電導率之穩定薄膜。英國專利案 2 309 703（AEA 技術公司）中記述使用聚氟亞乙烯(PVdF)的同元聚物來製造電解質；可將此聚合物與一種鹽類和一種增塑溶劑聯合，及自適當溶劑中鑄造而產生良好品質電解質薄膜，同元聚合物之特徵為：具有異常低之熔融流動指數，熔融流動指數通常使用於特定塑膠材料的參數，且係由標準 ASTM（美國材料試驗學會）D 1238 所特定之方法予以量計。

## 五、發明說明( 2 )

上述之 AEA 技術公司專利中所述對於使用 PVdF 同元聚合物之限制為：在室溫下，僅有限範圍的鑄造溶劑可供利用於聚合物：二甲基乙醯胺(DMA)、二甲基甲醯胺(DMF)、或 N-甲基-吡咯烷酮(NMP)。此等溶劑具有適度高沸點（大約 150°C），因而需要嚴格的乾燥條件以保證完全移除溶劑，而此等乾燥條件易於移除一些增塑溶劑。使用氟亞乙烯和六氟丙烯之共聚物意指：可使用較大範圍的鑄造溶劑，某些溶劑較具揮發性而因此具有顯著較低沸點，且在鑄造後較易移除。然而，在高於周圍之溫度下，六氟丙烯存在於聚合物中對於所產生之電解質薄膜的機械性質多少有害。

根據本發明，提供一種聚合物電解質，其中包含與增塑溶劑中一種鹽類的溶液聯合之聚合物，其中該聚合物是氟亞乙烯(VdF)、六氟丙烯(HFP)和一氯三氟乙烯(CTFE)的三共聚物。氟亞乙烯的比例至少 85 重量%，該聚合物在 230°C 和 21.6 仟克具有小於 5.0 克/10 分鐘之熔融流動指數。

本發明的聚合物包括許多組合物，許多組合物具有比 Gozdz 等教示較高比例的氟亞乙烯，係用以形成令人滿意薄膜之極大量。雖然如此，關於上文中所討論之 PVdF 同元聚合物，因為其低熔融流動指數（和高分子量），現已發現：可造成機械性強且具有高導電率之良好品質薄膜。六氟丙烯的比例宜在 2 與 8 重量%間，而一氯三氟乙烯的比例宜在 1 至 4 重量%間，較佳之組合

### 五、發明說明( 3 )

物是 6 至 7.5% HFP 和 2 至 3% CTFE，CTFE 補償 HFP 組份的不利效果到某個程度，舉例而言，使聚合物能吸收較多之增塑溶劑及增加熔點溫度。

分子量宜充分高以便在 230°C 和 21.6 仟克時，熔融流動指數係小於 3.0 克/10 分鐘；其相當於在 230°C 和 10 仟克時，小於大約 1.0 克/10 分鐘之熔融流動指數。

本發明亦提供摻合上文中所界定之聚合物電解質作為電解質之一種電化電池，特別是二次鋰電池，於製造電化電池之複合電極時亦可使用三共聚物作為黏合劑。

本發明現在僅經由實例並參照附隨之圖式予以更進一步和更特別敘述，其中：

第 1 圖圖解顯示：在放電期間，摻合有聚合物電解質之電池，電池容量與電壓變更；

第 2 圖圖解顯示：在最先 100 充電/放電循環期間，電池（相似於第 1 圖者）的電池容量與循環次數；

第 3 圖圖解顯示：在放電期間，摻合有聚合物電解質之另種電池，電池容量與電壓變更；

第 4 圖圖解顯示：在放電期間，摻合有聚合物電解質之另種替代電池，電池容量與電壓變更。

下文所述之電解質中所使用之聚合物係由 Solvay公司所造，製造的方法是懸浮聚合程序。在此程序中，使單體在昇高之溫度和壓力下，於一種非界面活性劑懸浮劑存在時，在含水懸浮液中起反應，亦使用一種有機引發劑和一種鏈轉移劑。

## 五、發明說明( 4 )

舉例而言，將 1950 克的去礦質水引入配置有雙壁式加熱介套及以 880rpm 旋轉之經攪拌系統之 4 升壓力容器中，然後將纖維素醚懸浮劑（例如羥丙基甲基纖維素）以水溶液而加入，提供每 100 克的所添加之單體 0.1 克懸浮劑。存在於壓力容器中，大體上所有的氧經由在 14°C 下抽氣 5 次至 40 毫巴 (4 KPa) 而移除，並在最先四次抽氣後，使用氮氣使壓力容器回復至大氣壓。

然後同時添加一種引發劑，7.42 克之過戊酸第三-戊酯(第三-戊基-過氧-三甲基乙酸酯)和鏈轉移劑，6.97 克的碳酸二乙酯。在 5 分鐘後，添加下列單體：35 克之一氯三氟乙烯、174 克之六氟丙烯和 1184 克之氟亞乙烯，係以此次序將此等單體引入壓力容器中。此等數量相當於 2.5% 一氯三氟乙烯、12.5% 六氟丙烯和 85% 氟亞乙烯。然後將壓力容器累進式地加熱直至 55°C 之最大溫度，並維持此最大溫度歷 5 小時。在此段時間期間，將容器中之壓力經由注射另外之水而維持在 120 巴 (12 MPa)。

在此聚合階段的終止時，將含水懸浮液經由減壓至大氣壓而除氣，並將聚合物經由過濾而回收。然後將聚合物與攪拌槽中之清潔水混合，及在洗滌後，在 60°C 下乾燥櫥中予以乾燥至恆重。單體成為聚合物的總轉化率是 86%。使用所產生之以氟亞乙烯為基之三共聚物在下列電解質的實例中，它含有 7.4 重量 % HFP 和 2.8 重量 % 之 CTFE；它具有在 230°C 和 21.6 仟克時，2.26 克/10 分鐘的熔融流動指數，它具有 281,000 之重量平均分子量。

## 五、發明說明( 5 )

一種塑化之聚合物膜經由溶解等重量的三共聚物和碳酸乙烯酯(每種 8 克)於作為揮發性溶劑之碳酸二甲酯(59 克)中而造成，然後將此溶液經由刮刀塗佈技術以每分鐘 2 米之網片速率塗覆在鋁箔基質上，及在 70 至 100°C 之溫度下通經一具雙區乾燥器，所產生之薄膜是 4 至 5 微米厚，然後將聚合物膜自基質上剝離。

然後將試驗電池使用經夾置在陰極與陽極間之聚合物膜而組合，陰極係由使用 PVdF 同元聚合物的黏合劑將  $\text{LiCoO}_2$  和碳塗覆在鋁箔電流收集器上予以組成，陽極係由使用 PVdF 同元聚合物黏合劑將內消旋碳微珠（粒子大小 10 微米，在 2800°C 下予以熱處理）塗覆在銅箔電流收集器上予以組成，將此等電池組份捲繞成為螺旋形，然後真空填充以一種塑化之液體電解質：在碳酸乙烯酯/碳酸乙基甲酯混合物中含 1.2 莫耳  $\text{LiPF}_6$ ，然後將每一電池儲存歷 16 小時來保證：電解質經由所有之電池組份所吸收，然後真空包裝在撓性包裹材料中。

然後使每一電池歷經重複之充電和放電循環。自每一電池中活性物質之數量，所計算之電池容量是大約 0.7 Ah。將每一電池的額定容量起始經由充電然後在 120mA 之電流時放電數次而量計（換言之，在 c/5 速率，假定容量是 0.6Ah）。然後觀察在不同放電電流時之放電特性。

述及第 1 圖，此圖顯示：在不同放電電流時一種此類電池之隨後放電曲線圖，每一曲線圖顯示：電池電壓之

## 五、發明說明( 6 )

變更與在該放電期間，自電池中所取出之總電荷。顯後可見：放電電流愈小，自電池中可獲得之電荷愈多。在放電電流數值上等於額定電池容量的五分之一（即  $c/5$ ）時，自電池可供應之容量是  $0.65\text{Ah}$ ，而在放電電流數值上等於額定電池容量（即： $c$ ）時，可供應之容量僅大約  $0.54\text{Ah}$ 。另外，放電電流愈大，電池電壓愈低。

現在述及第 2 圖，此圖顯示：關於一種此類電池歷經 100 次以上之連續電荷和放電循環後，在放電期間所量計之可供應之容量，在 11-17 循環時所獲得之容量的較低數值是因為使用較高速率之放電在此等循環期間；所有其他放電係以  $c/5$  速率予以實施。所見到者：超過此等 100 次循環，容量降低僅約 14%，自大約  $0.63\text{Ah}$  至  $0.54\text{Ah}$ 。

一種另外型式的聚合物膜係由溶解 1 重量份數的三共聚物（如上所述）在由 9 份之丙酮和 1.25 份之 2-丁醇所組成之混合溶劑中而造成，丙酮是聚合物之溶劑，而 2-丁醇非是聚合物之溶劑但是它溶入丙酮中。然後將此溶液經由刮刀塗佈技術以 0.6 米/分鐘的網片速率塗覆在鋁箔基質上，並在 50 至 70℃ 之溫度下通過一個兩區域乾燥器。將所產生之聚合物膜真空乾燥歷 16 小時來確定已蒸發所有的丙酮和 2-丁醇，然後將薄膜自基質上剝離。此程序相似於審理中之申請案 PCT/GB00/04889，當丙酮和 2-丁醇兩者蒸時，預期形成微孔薄膜。

## 五、發明說明( 7 )

然後，將試驗電池使用經夾置在陰極與陽極間之聚合物膜而組合，陽極和陰極係如上所述。將此等電池組份捲繞成爲螺旋形，然後真空填充以一種塑化之液體電解質之在碳酸乙烯酯/碳酸乙基甲酯混合物中含 1.2 莫耳  $\text{LiPF}_6$ 。然後將每一電池儲存歷 16 小時來確定電解質經由所有之電池組份所吸收，然後真空包裝在包裹材料中。

然後使每一電池歷經重複之充電和放電循環。如上所述，首先將電池以估計爲  $c/5$  速率而放電，在此放電期間所觀察之容量能更準確量計欲獲得之電池容量  $c$ 。然後將電池以不同速率放電。述及第 3 圖，此圖顯示：在不同放電電流時，一種此類電池之隨後放電曲線圖，該圖顯示電池電壓之變更與在該放電期間自電池所取出之總電荷。如關於第 1 圖所述之電池，放電電流愈小，自電池中可獲得之電荷愈多。在放電電流數值上等於額定電池容量的五分之一（即： $c/5$ ）時，自電池可供應之容量大約爲 0.68Ah，甚至在放電電流等於額定電池容量（即： $c$ ）時，可供應之容量仍是大約 0.61Ah，因此，較關於第 1 圖所述之電池，此電池顯然具有顯著較大之容量及較佳之速率特性。

產生甚至更佳電性質之微孔薄膜經由首先製造三共聚物在二甲基甲醯胺中的 15 重量 % 溶液予以製成，在附以連續攪拌下，將 50 克之辛醇逐滴加至 200 克之此溶液中，在充分攪拌此混合物後，將它經由刮刀塗佈技術以

## 五、發明說明( 8 )

每分鐘 0.5 米之網片速率鑄造在鋁箔基質上（使用 0.25 毫米之刮刀片間隙），將此膜通過 55°C 和 100°C 溫度下之兩區域乾燥器，薄膜在其中與除濕之空氣接觸，以便蒸發二甲基甲醯胺溶劑和辛醇非溶劑，產生具有大約 50% 孔隙度之約 20 微米厚之薄膜。

以上述之方式，使用此微孔薄膜來製造試驗電池，如前，將此等電池真空以碳酸乙烯酯/碳酸乙基甲酯混合物中含 1.2M 之  $\text{LiPF}_6$  的塑化液體電解質填充，然後使每一電池以上述之方式歷經充電和放電循環。現在述及第 4 圖，此圖顯示：在不同放電電流時一種此類電池之隨後放電曲線圖，係依放電期間之電壓與額定電容量的 % 所繪。應了解在較高放電速率時之電池容量較先前所述之電池中者顯著較佳，係甚至在 2c 的放電速率時高於 90%。

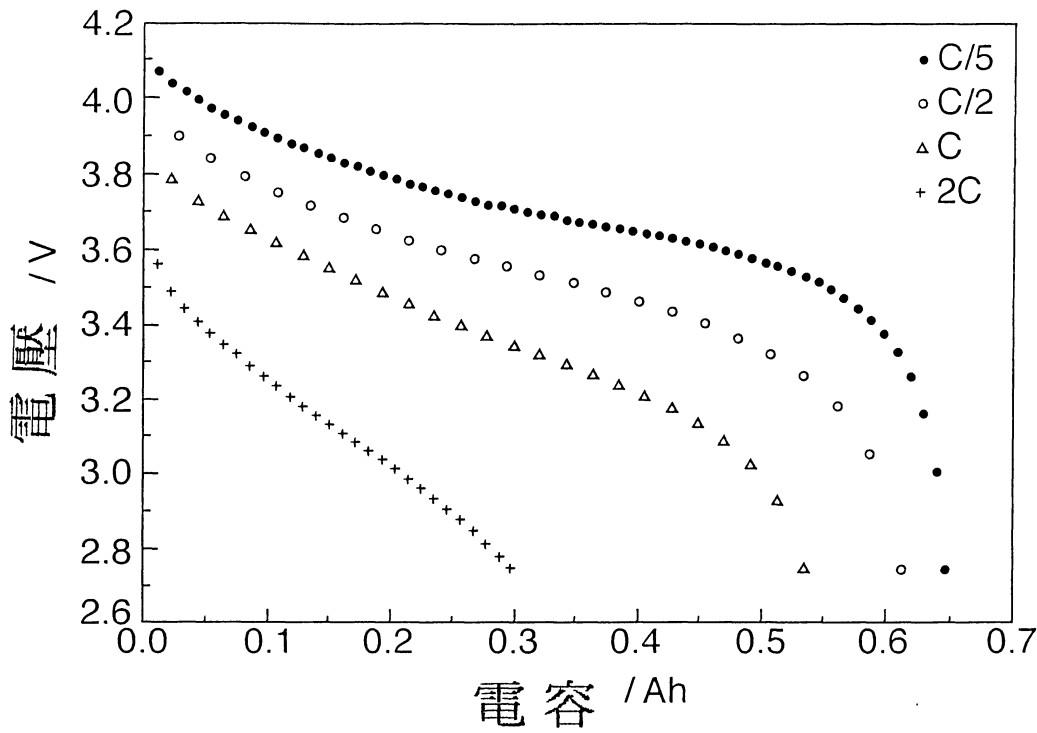
## 四、中文發明摘要 (發明之名稱： 聚合物電解質 )

聚合物電解質包括與增塑溶劑中一種鹽類的溶液聯合之聚合物，該聚合物是氟亞乙烯(VdF)、六氟丙烯(HFP)和一氯三氟乙烯(CTFE)的三共聚物。氟亞乙烯的以重量計比例是至少 85%。該聚合物具有十分大之分子量以致在 230°C 和 21.6 仟克時，其熔融流動指數是小於 5.0 克/10 分鐘。所產生之聚合物電解質可稱為固體電解質或膠化電解質，且適合使於電化電池中，例如二次鋰離子電池中作為分隔器/電解質。

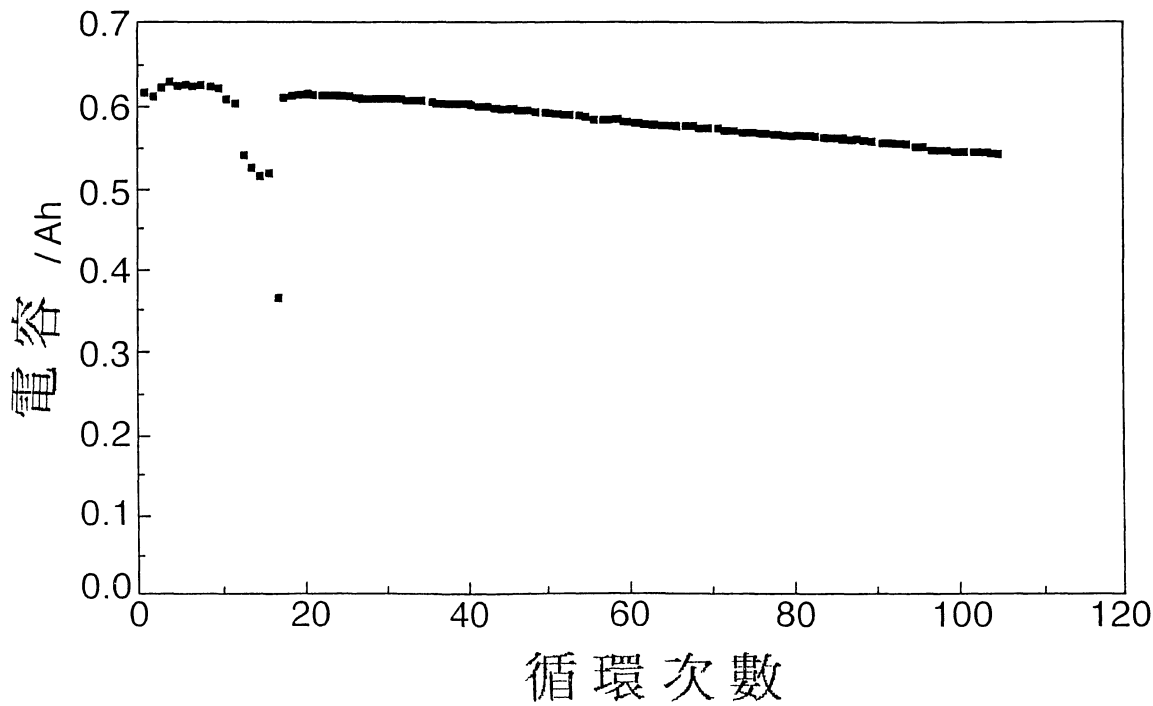
## 英文發明摘要 (發明之名稱： Polymer Electrolyte )

A polymer electrolyte comprises a polymer combined with a solution of a salt in a plasticising solvent, and the polymer is a terpolymer of vinylidene fluoride (VdF), hexafluoropropylene (HFP), and chlorotrifluoroethylene (CTFE). The proportion by weight of vinylidene fluoride is at least 85%. The polymer has a large enough molecular weight that its melt flow index, at 230°C and 21.6 kg, is less than 5.0 g/10 min. The resulting polymer electrolyte may be referred to as a solid electrolyte or a gelled electrolyte, and is suitable for use as the separator/electrolyte in an electrochemical cell, such as a secondary lithium ion cell.

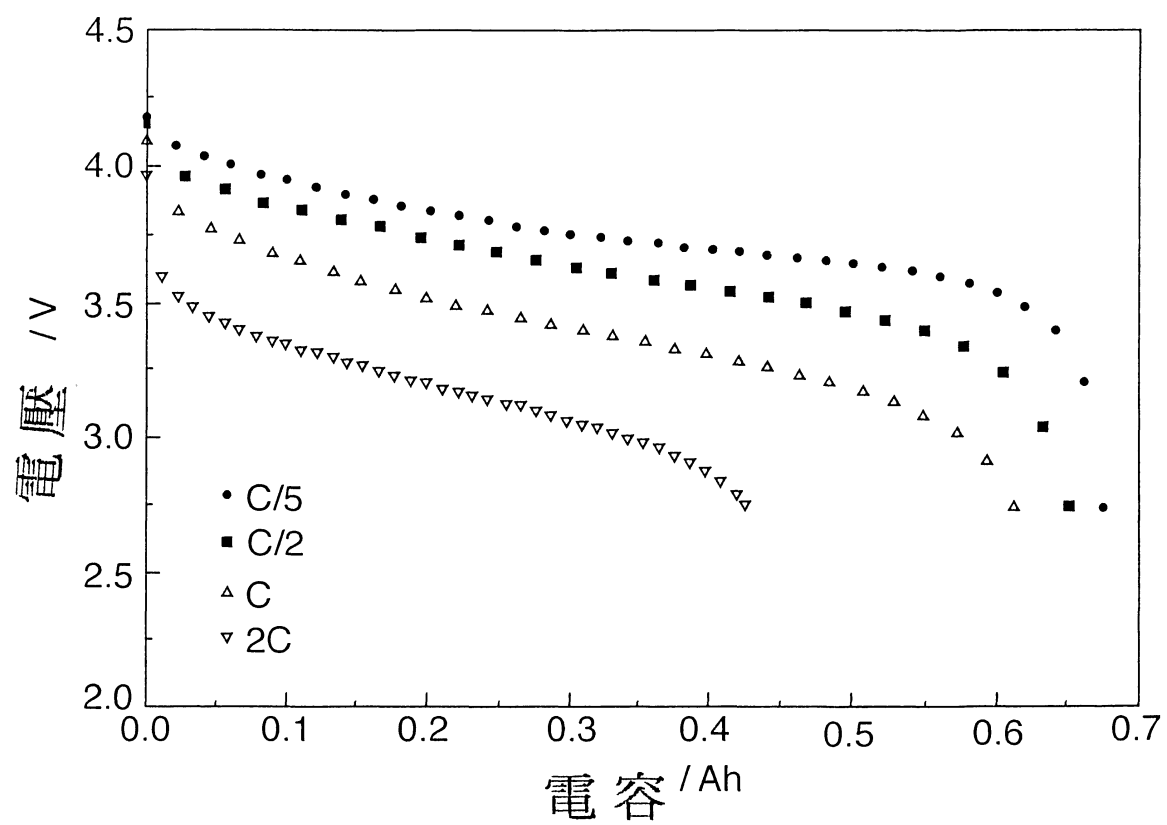
第 1 圖



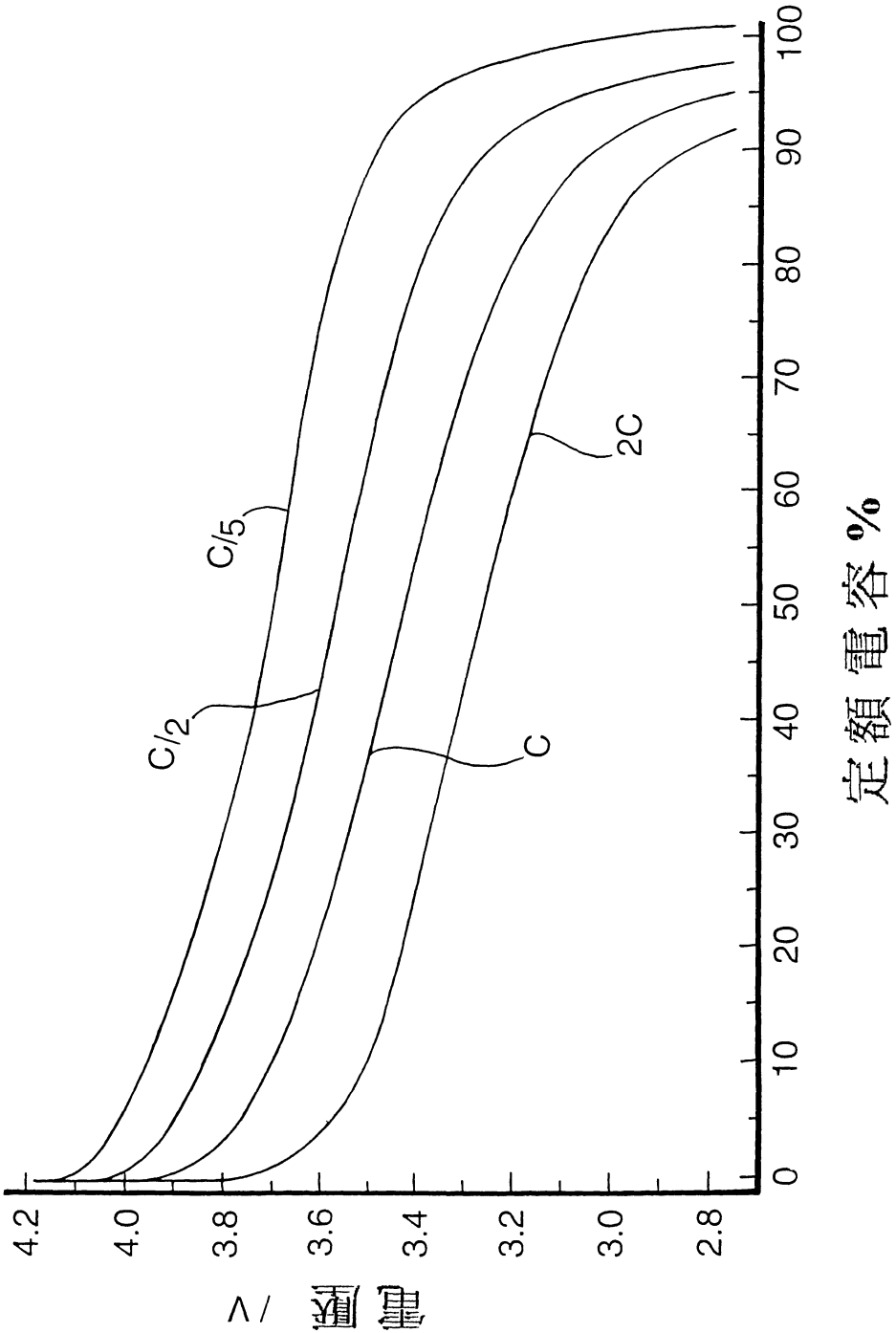
第 2 圖



第 3 圖



第4圖



## 六、申請專利範圍

第 90118616 號「聚合物電解質」專利案 (90 年 11 月修正)

### 六 申請專利範圍

1. 一種聚合物電解質，包括與增塑溶劑中一種鹽類溶液聯合之聚合物，其中該聚合物是氟亞乙烯(VdF)、六氟丙烯(HFP)和一氯三氟乙烯(CTFE)的三共聚物，氟亞乙烯的比例是至少 85 重量%、該聚合物在 230℃和 21.6 仟克時具有小於 5.0 克/10 分鐘之熔融流動指數。
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物電解質，其中六氟丙烯的比例係在 2 與 8 重量%間。
3. 如申請專利範圍第 2 項之聚合物電解質，其中六氟丙烯的比例係在 6 與 7.5 重量%間。
4. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物電解質，其中一氯三氟乙烯的比例係在 1 與 4 重量%間。
5. 如申請專利範圍第 4 項之聚合物電解質，其中一氯三氟乙烯的比例係在 2 與 3 重量%間。
6. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物電解質，其中分子量是充分高以致在 230℃和 21.6 仟克時，其熔融流動指數係小於 3.0 克/10 分鐘。
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之聚合物電解質，係由聚合物的微孔薄片浸入增塑電解質溶液中予以形成。
8. 一種電化電池，其中摻合有前述申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之聚合物電解質作為電解質。
9. 一種聚合物組合物之使用，其包含氟亞乙烯、六氟丙烯和一氯三氟乙烯的三共聚物以製造電化電池。