

公告本

申請日期：

89/11/8

案號：

89123614

類別：

1201M 2/14

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

484244

一、 發明名稱	中文	用於電化學電池裝置之分離器
	英文	SEPARATOR FOR USE IN ELECTROCHEMICAL CELL DEVICES
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 安東尼 S. 購茲
	姓名 (英文)	1. ANTONI S. GOZDZ
	國籍	1. 美國
	住、居所	1. 美國新澤西州歐森市歲洛克路8號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商泰克迪亞科技公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. TELCORDIA TECHNOLOGIES, INC.
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國新澤西州莫利斯唐市南街445號
	代表人 姓名 (中文)	1. 大衛 A. 海
	代表人 姓名 (英文)	1. DAVID A. HEY



本案已向

國(地區)申請專利

美國 US

申請日期

1999/11/23 09/447, 772

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



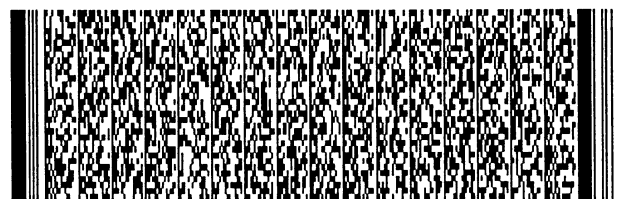
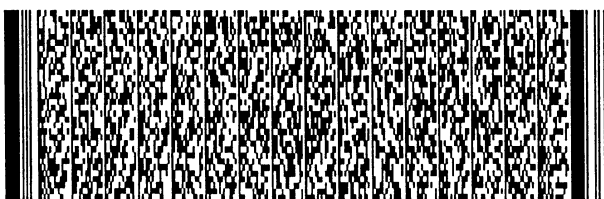
五、發明說明 (1)

發明背景

本發明通常係關於用於製造黏合之多層、平板電化學電池裝置之分離器，例如可再充電之電池及超電容器，更特定言之，本發明記述一種分離器用於建立持久性界面結合在經層合之平面電極與利用於此等電化學裝置中之分離器間其中此項結合係在低溫下達成。

廣泛推廣之原和二次，可再充電之鋰離子蓄電池組電池是與本發明有關之典型電化學裝置。此等電池包含以同延之插置層所組合之各層的各自正和負電極組合物或膜，或電絕緣、離子透過式分離器材料之膜。為了保證在蓄電池組電池之充電和放電循環期間電極隔膜間之基本離子導電率，通常將此多層蓄電池組電池結構包裝以移動離子電解質組合物通常呈流體狀態並部份位於分離器隔膜中。

為了此目的，一種型的分離器是具有單層或多層結構之微孔聚烯烴隔膜，舉例而言，美國專利案5,565,281及5,667,911等中所述。當採用作為可再充電之蓄電池組電池分離器時，此等多孔隔膜不僅有效保持基本流體電池電解質組合物在其多孔結構以內而且彼等提供一個另外之優點即：(彼等具有自動電池"關閉"特徵而可防止未受控制之熱積聚在蓄電池組電池以內)，(舉例而言，在過度電池充電期間，未受控之熱積聚在其他情況可能導致危險之爆炸狀況)。此種內裝式安全機構存在因為於製造分隔器隔膜時所利用之聚烯烴的熔點範圍是在蓄電池組電池熱積聚的危險區之低端。因此，設若超出控制範圍電池加熱偶發事件，



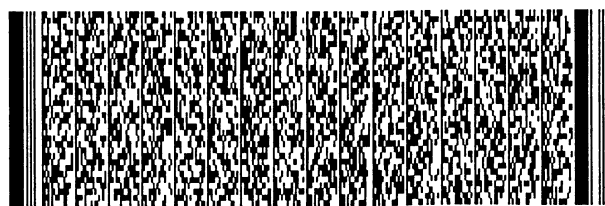
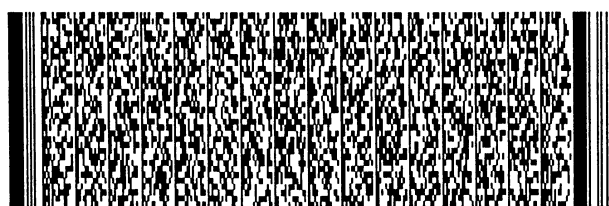
五、發明說明 (2)

多孔之聚烯烴分離器隔膜變成受熱至熔點而其孔隙結構陷縮，藉以中斷電池中之主要離子導電率及在引起危險狀況前終止電化學反應。

蓄電池組電池結構之包裝截至目前為止規則地採取金屬"罐"之形式，舉例而言不論呈伸長之管形或扁平之稜鏡形狀，通常它依賴於不僅含有電解質組份而且授予所需要之顯著堆積壓力來維持個別電池電極與經插置之分離器構件間之密切具體接觸。此項密切接觸連同電解質之組合物，如先前所述，對於蓄電池組電池的操作期間電極間之有效離子傳輸甚為重要。

然而，更最近經由鋰離子電池和相似能量儲存電池所供電之電子裝置的大量且連續小型化產生要求較大數目的電池包形狀和因次，例如具有顯著撓性程度之相當寬但薄，重量輕包裝。舉例而言，甚多最終用途應用認定聚合物薄膜的薄、撓性包跡型式包裝較先前剛性壁之高壓罐容器更需要。然而，此等較具撓性之包裝減少了能獲得並維持所需要之實質上具體壓力來保證顯著之基本密切內層接遍及蓄電池阻電池。

為了將先前依賴於建立電池層間之必須接觸，退化之具體堆積壓力的不利影響減至最小，開發人員進行使用直接層合之黏合劑結合在電極與分離器層間來保證其基本密切接觸。典型的此等創新是利用以聚合物為基礎之層構件之蓄電池組電池，例如美國專利案5,456,000和5,460,904等中所述。在此等製造中，利用聚合物組合物，較佳是聚偏



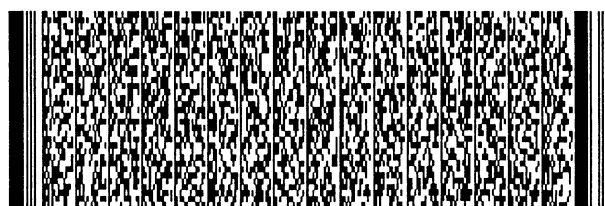
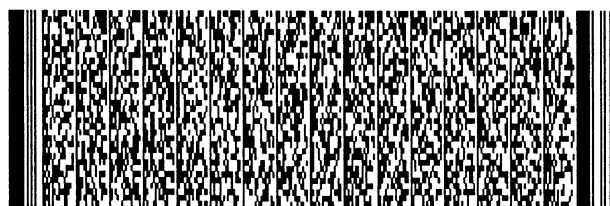
五、發明說明 (3)

氟乙烯共聚物(彼等與有效率之流體電解質組合物可相容)在電極和分離器構件兩者之實體基體中不僅促進主要之離子導電率而且提供共同組合物成份在那些電池構件中，在相當低之層合溫度範圍以內，它促進彼等間之強界面黏著。此等經層合之多層聚合物蓄電池組電池有效地操作而具有穩定，高容量性能即使包裝入撓性，輕重量，聚合膜包封中。

雖然此等經層合之蓄電池組電池及類似之能量儲存裝置在小型化應用之技藝方面有顯著進展，但是在其製造時使用實質上無孔隙之聚合物基體和隔膜使此等裝置不能獲得當使用微孔式聚烯烴分離器隔膜時所獲得之需要的關閉特徵。然而，經由聚烯烴隔膜所顯示之高表面能量致使彼等本性極不相容而因此阻止其強，永久黏著至電極層組合物上，特別在適度之溫度範圍以內(此溫度範圍不會導致聚烯烴膜的多孔結構之熔化或熱陷縮)。

電化學電池製造商已進行一些嘗試經由簡單溶液外塗或擠壓而試圖聯合多孔分離器隔膜的關閉性質與聚合物組合物之層合物黏附性質，舉例而言如美國專利案5,837,015及5,853,916等中所述。然而，通常現已發現：外塗之組合物顯著閉塞或在其他情況干涉聚烯烴隔膜的多孔結構而造成不利的減少電解質移動率和離子導電率。另外，添加甚大數量的外塗覆之物料增加電池中無反應性組份的比例，藉以減損任何所產生之能量儲存裝置的比容量。

作為能併合微孔分離器膜入經層合之電化學電池結構中



五、發明說明 (4)

之另外步驟，試圖經由施加極微層的聚合物組合物而進行將聚烯烴膜的表面改質。該聚合物組合物可能不會具有如此過度厚度以致閉塞隔膜之孔隙度，而毋寧是可能提供一中間過渡而與較佳之電極電池層組合物的基體聚合物可相容。因此，舉例而言，當意欲經由與電極(其中包含相似聚合物的活性組合物)熱層合而將隔膜採用於製造蓄電池組電池時，將來自聚偏氟乙烯共聚物稀溶液之薄層施加至微孔分離器隔膜上。此項變型證明本質上不足以在低於臨界位準之層合溫度下實現電池組份層間之令人滿意之界面結合，其導致分離器孔隙度之陷縮及其有效之離子導電率和所需要之關閉能力的伴隨損失。

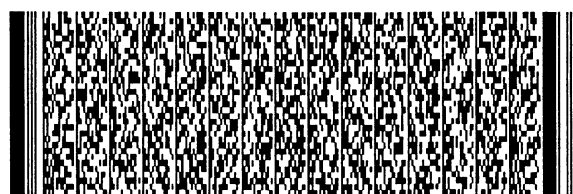
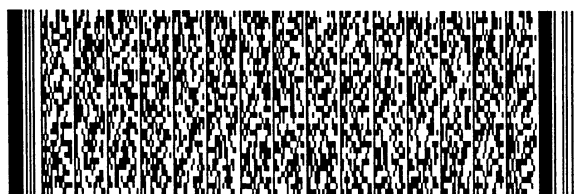
因此，該項技藝中仍然需要提供用於高容量，關閉保護，經層合之電化學電池中之改良式表面改質之微孔分離器隔膜。

發明總結

本發明提供用於電化學電池中之經表面改質之微孔分離器隔膜。

較詳言之，本發明包括透過使用經表面改質之微孔聚烯烴分離器隔膜而便利於在層合之溫度下層合電化學電池之方法，此等層合之溫度產生堅固界面結合在電極與分離器層之間，然而充分的低而避免分離器隔膜的多孔結構之熱陷縮或其他閉塞。本發明之方法協助防止基本離子導電率之損失並維持熱關閉能力。

就大體而論，本發明之方法包括起始施加揮發性有機溶

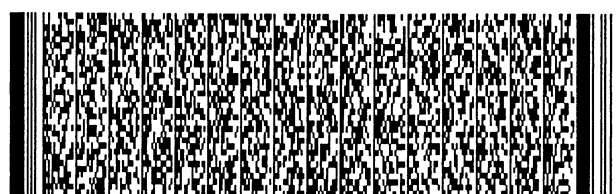
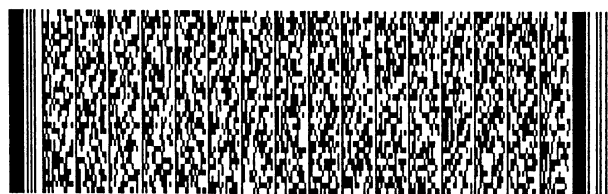


五、發明說明 (5)

劑中之適合表面改質之聚合膜塗佈之主塑化劑稀溶液至經表面改質之分離器膜上，及移除揮發性溶劑例如經由空氣中蒸發而沉積塑化劑在分離器之孔隙中。該電池經由施加電極至經表面改質之分離器膜的每一表面上；施加適度數量的熱和壓力至多層組合體而實施結合；及經由熱及/或減壓自組合體中移出任何殘留之塑化劑予以更進一步處理。

處理溶液較佳係由大約10%至30%之塑化劑所組成，更佳是大約15%至20%塑化劑。有用之塑化劑是具有適度揮發性而包括碳酸伸烷酯、酞酸二烷(基)酯、琥珀酸二烷(基)酯、己二酸二烷(基)酯、癸二酸二烷(基)酯、磷酸三烷酯、聚烷二醇醚及其混合物。選擇有機溶劑較塑化劑顯著更易揮發且對於分離器膜的表面改質之聚合物顯示有限之溶解本質。低碳醇、酮類、酯類、脂族烴類、鹵化之溶劑、氯化烴類、氯化之碳氟化合物及其混合物均有用。將充分數量的塑化劑溶液施加至隔膜上以保證將溶液非常顯著吸收在膜之孔隙以內。該處理溶液可經由任何適當方法而施加例如塗佈、浸入或噴射。

電極隔膜可能呈經沉積在金屬箔電流集電器上之高稠化聚合電極的形式，例如使用於液體電解質鋰離子電池中者及/或稠化和非萃取及/或萃取之塑膠鋰離子電極例如下列各美國專利案中所揭示者：5,418,091；5,429,891；5,456,000；5,460,904；5,540,741；5,571,634；5,587,253；5,607,485；其中至少一種電極較佳具有網狀



五、發明說明 (6)

金屬電流集電器其形式是膨脹之金屬格子，網絡，金屬之非織造物料、經蝕刻之箔或多孔之箔。

隨著施加塑化劑/溶劑溶液後，將揮發性溶劑例如經由蒸發而移除，導致沉積塑化劑在表面上及在分離器膜的孔隙中。其後將所塗覆之分離器膜以通常方式組合在正和負電極層間或隔膜間，並將組合體在不顯著影響多孔結構之溫度(此溫度低於分離器膜的關閉溫度)與壓力下，例如在經加熱之壓力輥間層合。舉例而言，層合可在70℃至120℃間，較佳在90℃至110℃間，更佳在大約100℃及具有每線性英寸10至40磅(lb/in)之線性負載(更佳在20至30 lb/in)下予以進行。有利地，當在此等溫度與壓力範圍(予以)處理時，現在存在於及環繞多孔分離器膜之經沉積的塑化劑顯示其溶解本領向著分離器膜的表面改質之聚合物並使此聚合物軟化，以及可相容之電極基體聚合物的接觸表面，及將密切黏附/內聚鍵形成在電極與分離器膜界面之間。

在開始層合操作時，不足以中斷改質聚合物層之較少量的塑化劑可存在在膜的表面上，然而，較大之數量在層合之壓力下被強制離開分離器膜之孔隙並提供充分軟化該等聚合物界面以產生電極的表面聚合物與分離器膜的深混合。隨著層合後及經由層合操作的緩慢散逸熱所影響，其餘之塑化劑揮發而促成強，不軟化之聚合物鍵在電極和分離器膜界面上。

在本發明之另外具體實施例中，將適度揮發性主塑化劑



五、發明說明 (7)

包括在電極聚合物基體組合物中及自該來源可供利用在電極和分離器膜界面上，在層合操作期間，作用在分離器膜的聚合物層上。

圖式之簡述

本發明將參照伴隨之圖式予以敘述，其中：

圖1是根據本發明一具體實施例之電化學電池構件組合體之截面圖，包括在被層合的程序中，經表面改質之微孔分離器構件；及

圖2是更詳細描述本發明之一具體實施例之圖1中微孔分離器構件片段之放大截面圖。

本發明之敘述

如圖1中所示，製造經層合之電化學電池典型包括組合分離器膜或層構件16在第一電極構件12與具有與第一電極構件12相反極性之第二電極構件18之間，及以箭頭之方向施加熱和壓力而軟化聚合電極及分離器組合物及使各構件界面密切黏合接觸而形成單元，結合之層合物電池結構。時常將各自之電極12，18首先形成為個別之部件係經由塗覆或層合電極組合物層13，17在各自之導電電流集電器構件11，19上例如金屬箔或網狀格子。其較佳者為：至少一個集電器構件包括網狀格子以便利於稍後流體製造操作，例如溶劑或蒸發式移除電極組合物塑化劑及插入電解質溶液。

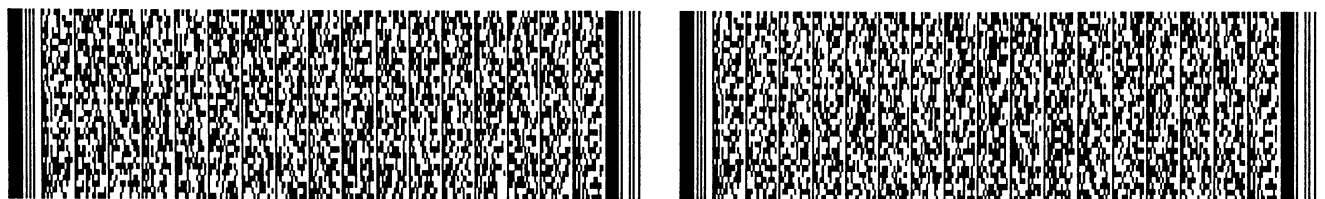
特別，適合用於根據本發明之電化學電池中之複合電極可經由首先溶解一聚合物黏合劑材料在適當溶劑中，添加



五、發明說明 (8)

粉末狀正或負電極材料和一種傳導電子之添加劑，然後將各組份均質化而獲得平滑、均勻糊，及經由任何數目之方法鑄造此糊在載體基體上，金屬箔上或網狀電流集電器上，例如使用計量桿或刮刀鑄造、模擠壓、篩網印刷、轉移塗佈等。在另外之變更中，亦可將聚合物黏合劑之非揮發性塑化劑包括入鑄造製備中作為處理助劑。在將揮發性鑄造溶劑經由蒸發而移除後，將電極組合物經由在升高之壓力和溫度條件下，利用壓延、壓製或層合將電極組合物機械式壓實並連合至適當金屬之集電器上。

本發明中，分離器構件16是商業上之微孔聚烯烴隔膜例如由Celgard LLC公司所市售其註冊商標是Celgard，它係經由製造商添加聚合物的表面塗層(例如聚偏氟乙烯共聚物)予以改質，它形成此聚合物的薄塗層在和環繞隔膜結構中無數孔隙的表面上，如圖2中所示。分離器膜16包含聚烯烴結構之本體部分22具有經分散遍及其中之孔隙24以便最終含有電解質及建立基本離子導電率在電化學電池以內，同時亦提供電池的熱可陷縮之關閉安全特徵，分離器膜16經由提供經選擇之改質聚合物的塗覆薄膜26予以改質而具有與電池電極膜中所利用之較佳聚合基體材料之相容性。此種變型經由製造商作成其意圖是加強聚烯烴膜黏附至電池電極層之能力，然而，現已發現：此項變型不適合於許多應用，此等應用係經由在充分低之溫度下，熱層合之程序而能與電極膜形成牢固界面結合以避免分離器膜中多孔結構之陷縮及最後中斷所需要之蓄電池組電池關閉特



五、發明說明 (9)

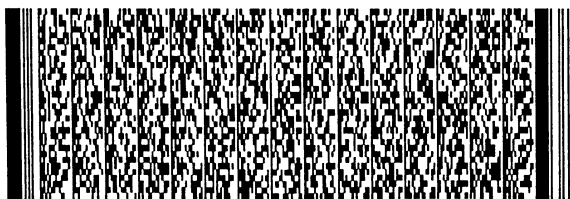
徵。)

(本發明克服上述之各種缺點。特別，依照本發明之一具體實施例，將經改質之隔膜用大約10%至30%的一種有機溶劑中之適度揮發性塑化劑稀溶液處理，其中該塑化劑是適合將分離器膜的聚合物改質之主塑化劑。然後將經處理之隔膜乾燥，移除有機溶劑而沉積一層28的塑化劑在改質之聚合物膜26表面上。然後可將以此方式所處理之微孔分離器膜與任何的甚多共同聚合物電極層或膜組合例如圖1中所示及使用熱和壓力予以層合成立即可供利用之商業裝置。)

因為經局部沉積之塑化劑在層28中的就地塑化結果，充分低於分離器聚烯烴體的正常軟化點之層合溫度將足夠建立所需要之永久鍵在電極與分離器間而不會危及分離器膜的多孔結構。經沉積之塑化劑的適度揮發性使其自層合鍵位置能隨時間而散逸，具有所產生之加固的黏合鍵。

隔膜塗佈溶液中塑化劑的有效濃度可以電池製造時特定隔膜改質及電極基體聚合物為基準而迅速變更，為的是在安全低於分離器膜的聚烯烴體之流動溫度之溫度下，沉積最少最適宜數量之塑化劑足以促進分離器膜的改質聚合物和電極基體聚合物之接觸表面的黏合劑/內聚軟化。選擇特別塑化劑溶液組合物是充分在電池製造技師的通常能力以內。

本發明之另外具體實施例中，其中將塑化劑包括入電極聚合物基體組合物中，欲摻合入電極基體組合物中之塑化



五、發明說明 (10)

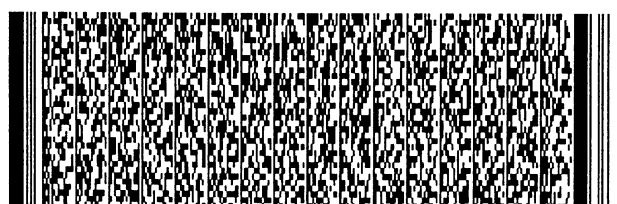
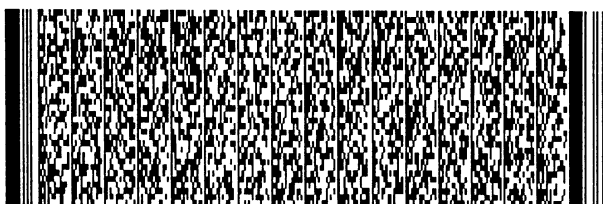
劑的最適宜比例亦在電池製造技師的技巧以內。

下列實例是依照本發明所使用之各種方法的舉例說明及提供對於選擇各成份和組合物之有用聯合之指導以便有效應用本發明。然而，其他具體實施例對於有技巧之技師將顯然可見且一定在有技巧之電池製造技師的能力以內。

實例1塑膠陰極之製備

將74克的商業級 LiCoO_2 ，8克的聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVdF-HFP)共聚物(Kynar PowerFLEX LBG, Elf Atochem)，5克的超級P導電之碳(MMM，比利時)，13克的酞酸二丁酯(DBP, Aldrich)及150毫升之丙酮均化併在45℃下一只氣密密封容器中加熱歷1小時。在實驗室摻合器中另外均化後，將所產生之糊使用間隙在大約0.3 mm之刮刀裝置鑄造在聚酯載體薄膜上。將丙酮在溫空氣氣流中蒸發及特所產生之自立式薄膜自載體上移下。使用該膜的一截面作為正電極隔膜並在大約145℃溫度下，使用經加熱之雙輥層合器與鋁膨脹之金屬格子(MicroGrid, Delker公司)的相似大小之截面層合。在時常採用以加強電解質溶液吸收之輔助操作中，將DBP塑化劑在室溫下使用己烷自電極隔膜中萃取出及將所產生之正電極構件在大約70℃下風乾。

在另外之具體實施例中，將經由上述方法所形成之兩電極薄膜使用上述之層合方法層合在鋁格子的相對表面上而創造具有經埋置之鋁集電器層之正電極結構。



五、發明說明 (11)

關於本發明使用之一種另外交替式正電極構件及包含典型的此等構件之許多現行商業上蓄電池組電池自下列組合物予以相似製備：含有90克的 LiCoO_2 、5克的聚偏氟乙烯同元聚合物(Kynar 741, Elf Atochem)、5克的超級P碳和60毫升之N-甲基吡咯烷酮之組合物。將所產生之糊塗覆在0.03 mm鋁箔上達到大約0.3 mm厚度，在加熱之空氣中乾燥、及將所產生之經塗覆之箔壓延至大約0.1 mm厚度而形成正電極構件。當在下列各實例中取代前述之電極構件時，此交替式電極提供大體上相同物理和電化學之結果。

實例2

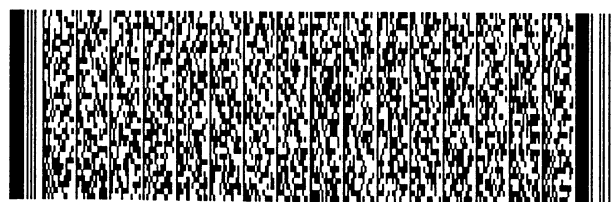
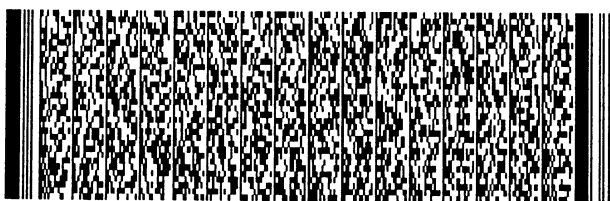
塑膠陽極之製備

將70克之MCMB 25-28微珠液晶相人工石墨(日本大阪氣體公司)，8克之Pvdf-HFP共聚物(Kynar PowerFLEX LBG, Elf Atochem)，4克之超級P導電碳(MMM，比利時)，18克之DBP塑化劑和150毫升之丙酮如實例1中所特舉出之操作予以處理，在大約145℃之溫度下，使用經加熱之雙輥層合器將所形成之電極隔膜的截面與銅，膨脹之金屬格子(MicroGrid, Delker公司)的相似大小之截面層合。將DBP塑化劑以實例1之方式萃取出並將所產生之負電極構件在大約70℃下風乾。

在另外之具體實施例中，可將銅格子埋置在兩電極隔膜之間或以與實例1中所述之相同方式用電極糊蓋覆。

實例3

經塗覆之聚烯烴分離器隔膜之製備

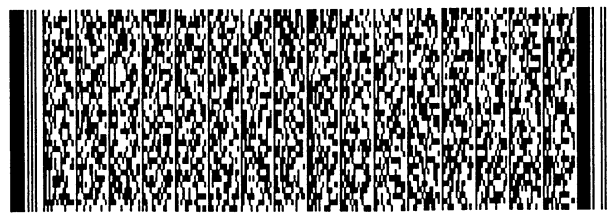
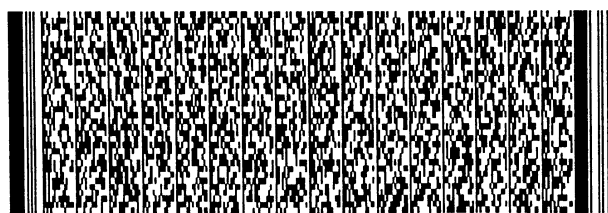


五、發明說明 (12)

將商業上三層，25 μm 微孔聚烯烴分離器膜材料(其已經由製造商(Celgard LLC)使用特殊聚偏氟乙烯共聚物組合物塗層予以表面改質)以下列方式根據本發明之一個具體實施例予以處理而製成電化學電池分離器構件。將較實例1和2的電極構件在側因次方面，切割略大之分離器膜的截面(以保證此等構件間之完全電絕緣)浸沒入甲醇中之碳酸伸丙酯(PC)的15%溶液中歷數秒鐘，然後取出而容許過量溶液自樣品上滴落。原來不透明隔膜顯現半透明，指示：溶液浸漬入隔膜之孔隙中。然後容許將樣品風乾歷數分鐘在此段時間，蒸發甲醇媒液，沉積殘留之PC在隔膜的孔隙之表面上而不危害多孔之膜結構，如經由復歸至隔膜不透明接近原來隔膜之不透明所示。

實例4蓄電池組電池之組合

一種功能層合之可再充電式電化學蓄電池組電池經由組合實例1-3之電池構件(如圖1中所描述)及在大約100°C和25 lb/in 輥壓下在商業上經加熱之相對輥層合器中層合該組合體予以製成。將層合物置入大約70°C下之循環空氣烘箱中歷1小時而移除水份及殘留PC然後在氮大氣中包裝入一氣密密封之多層箔/聚合物包封中附以量計碳酸伸乙酯：碳酸二甲酯(EC：DMC)的等份混合物中 LiPF_6 的活性1M溶液。然後將該電池連接至電池循環器及在採用CCCV充電議定之一般慣例的各種狀況下進行試驗(以C/2率充電至4.2 V之上限截止電壓接著在4.2V之2小時恒壓保持期間)



五、發明說明 (13)

及CC(C/5)定電流放電。該蓄電池組電池顯示高回應性能及顯著穩定電容歷延長之循環。在循環試驗期間之終了時，使經包裝之蓄電池組電池與經加熱之壓板接觸而快速上升其溫度至大約160℃，溫度超過分離器膜的所設計之聚烯烴軟化之關閉溫度。電池的電流輸出在大約135℃之電池溫度下快速停止，指示：電池之微孔結構在層合操作期間持續。

實例5

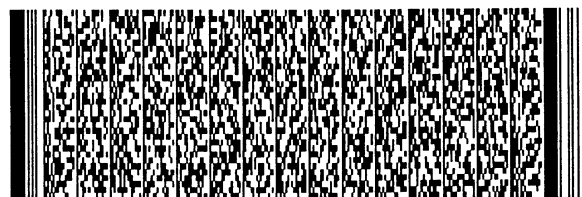
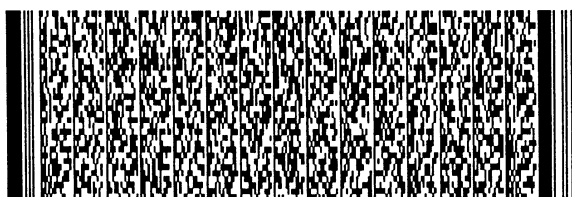
蓄電池組電池之組合

作為本發明的效率之相反實例，將以實例1和2的方式所製備之電極構件樣品與實例3中所採用之商業上經表面改質之微孔分離器膜的截面組合，層合並以實例4的方式和在實例4之條件下形成為蓄電池組電池，但缺少此實例的塑化劑溶液處理。電池構件各層間之層合黏附足以容許在最後包裝操作期間小心處理層合物電池結構。然而，顯然可見：各層在界面上不須過度費力就可迅速分離。此種不充分之界面結合導致在充電放電循環期間蓄電池組電池之性能顯著波動且電池電容量歷許多循環後顯著減少。

實例6

比較之結合強度

試圖以在低溫-關閉溫度下之層合期間所發展之比較性界面結合強度之觀點來定量前述之塑化劑處理的效率時，例如係在根據實例4和5之層合物間，複製此等實例的層合電池結構但是為了提供個別電池構件層的未經黏附之截面



五、發明說明 (14)

(它可充作接近翼片以便續起之剝離強度試驗)，不施加層合壓力在組合體尾端的區域中。其後將每一電池樣品安裝入Instron抗拉強度試驗裝置中因此使個別電極/分離器膜層合偶合體夾在裝置中之其接近翼片上。每次剝離強度/試驗係在室溫下在每分鐘200%的恒定施加之應變速率下予以實施。

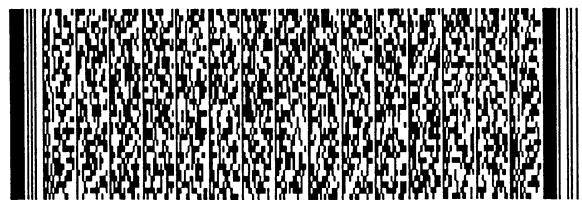
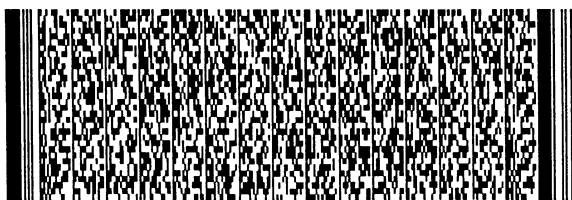
回應於試驗中所施加的應變，根據實例5，未經處理之樣品記錄指示：無實質上之界面結合強度，反而正電極/分離器及負電極/分離器界面迅速分離而無任一表面之顯著毀形，因此指示：極小之結合強度在此等電池構件間。

在另一方面，在相同剝離試驗條件下，在根據本發明之上述具體實施例處理後所製成之實例4樣品的界面偶合體在Instron裝置中記錄指示甚大之結合強度。此數據於測定電極/分離器界面結合強度時是不確定的，因為在每一實例中，結合失敗之發生並非在該界面上而是在各自之電極組合物層的本體以內。因此，經由本發明所產生之電極/分離器界面結合實在超過個別電極組合物層的強度。

實例7

電極之製造

為了製造根據本發明另外具體實施例之經層合之蓄電池組電池，除去以碳酸伸丙酯(PC)代替酞酸二丁酯(DBP)作為聚合物基體塑化劑外，正和負電極構件係以實例1與2中之操作而製成且未採用輔助之塑化劑萃取操作。所產生之電極隔膜包含大約15% PC塑化劑。



五、發明說明 (15)

實例8蓄電池組電池之組合

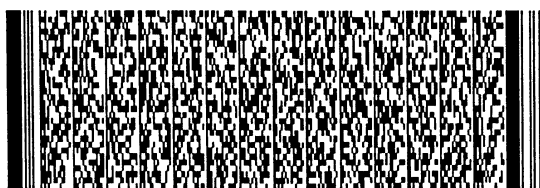
將實例7的電極構件與一片經表面改質之分離器膜層合及以實例5之方式更進一步使用來製造蓄電池組電池。然而，與使用實例5的層合之電池結構所獲得之試驗結果相反，關於強界面之層合物結合及所需要之電化學電池特性兩者，所完成之本結構大體上與實例4者相同。

實例9蓄電池組電池之組合

作為本發明中塑化劑化合物的比較效率之實例，製造實例1和2之電極構件但不歷經輔助之萃取操作。經層合之電池結構和蓄電池組電池樣品使用根據實例8之此等電極構件予以製造及試驗係以相同方式而實施。在大體上所有方面，試驗結果是邊際上令人滿意，顯示塑化劑係如PC之較佳性能，其顯示更積極之溶解本領域或塑化之能力，（關於微孔分離器膜之表面改質之聚合物）。

實例10比較性層合試驗

使用本發明之個別例示之具體實施例，以前述實例4和8之方式未製造許多層合之蓄電池組電池。將層合之條件自大約80℃變更至110℃及自大約10變更至30 lb/in 輥壓，在分離器界面結合及電化學電池性能兩方面獲得大體上相似結果。

實例11

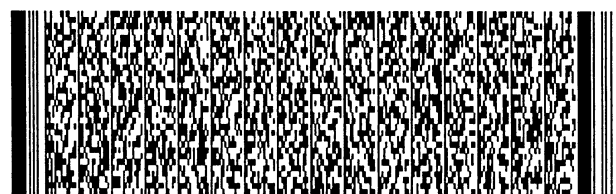
五、發明說明 (16)

比較性塑化劑試驗

將許多蓄電池組電池以實例4之方式製成，即：除去將分離器膜材料使用甲醇中之PC溶液處理(此溶液中具有自大約10%變更至30%之PC)外，使用實例1-3的電池構件。如在先前實例中，試驗結果很少變更而在商業上可接受之範圍以內。

考慮甚多另外，經層合之蓄電池組電池其中包含其他所略述之塑化劑溶質的各種組合物例如，碳酸伸丁酯、酞酸二甲酯、酞酸二乙酯、酞酸二丙酯、酞酸二丁酯、二甘醇之二甲醚、三甘醇之二甲醚、琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯、琥珀酸二丁酯、己二酸二甲酯、己二酸二乙酯、癸二酸二甲酯及其混合物。其中，除去例示之碳酸伸丙(基)酯以外，由於其較有力之塑化能力，包含二甘醇之二甲醚及三甘醇之二甲醚之組合物可能特佳。

在本發明的處理微孔膜之具體實施例中，可採用許多其他有用之溶劑媒液代替例示之甲醇例如：丙酮、甲基乙基甲酮、乙醇、正丙醇、異丙醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、碳酸二甲酯、二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、三氯乙烯、高沸點之含氯氟烴及其混合物。雖然於製造處理微孔膜之組合物時已見到此等其他組份提供大體上相似結果，但是其優先選擇可能以許多輔助考慮為基準，舉例而言例如所需要之溶劑蒸發時間和處理之速率，安全環境之維持及處理設備和條件之韌性。例如，當使用丙酮作為處理溶液媒液時可促進更快速蒸發及較短之處理線；甲醇之



五、發明說明 (17)

較低溶解本領可將影響聚烯烴分離器膜材料的表面改質聚合物的構型或均勻性之趨勢減至最少，因此導致甲醇溶劑之優先。關於具有較小溶解本領之其他溶劑，例如乙醇、正丙醇、異丙醇、二氯乙烷和三氯乙烯亦復如此。其他考慮例如腐蝕性、商業上可利用性、成本、毒性、可燃性及電化學環境中之反應性於選擇最後組份時可能相似地具有重要性。

所預期者：按照前述之說明書，本發明的其他具體實施例和變更對於有技巧之技師將變得顯然可見。意欲將此等具體實施例和變更同樣包括在本發明之範圍以內如附隨之申請專利範圍中所列。



圖式簡單說明

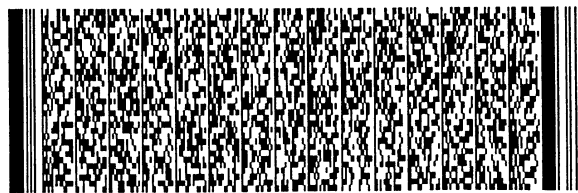


四、中文發明摘要 (發明之名稱：用於電化學電池裝置之分離器)

本發明係關於用於經層合之多層電化學電池裝置結構中之分離器。此等裝置包括聚合基體組合物的正和負電極層構件並具有插置在其中間之微孔聚烯烴膜分離器構件其中該分離器膜包括一聚合物塗佈層。處理該分離器而提供適合聚合物塗層之主塑化劑的經沉積之塗層。然後採裝置電極和分離器構件在壓縮力和溫度下組合及層合在此時，塑化劑膜充分軟化分離器構件之聚合物塗層而與電極構件的基體聚合物建立一強界面結合而藉以形成一經層合之單元電池結構。在另外之具體實施例中，主塑化劑包含電極聚合基體組合物的一個組份。在任一具體實施例中，將塑化劑隨後自結構中揮發而更進一步加強界面結合，然而其臨時存在於多層電池結構的界面區域中使電池構件的層合能

英文發明摘要 (發明之名稱：SEPARATOR FOR USE IN ELECTROCHEMICAL CELL DEVICES)

A separator for use in laminated multi-layer electrochemical cell device structures. The devices comprise positive and negative electrode layer members of polymeric matrix composition having the microporous polyolefin membrane separator member interposed therebetween wherein the separator membrane includes a polymer coating layer. The separator is treated to provide a deposited coating of a primary plasticizer for the polymer coating layer. The device electrode and



四、中文發明摘要 (發明之名稱：用於電化學電池裝置之分離器)

在低於分離器膜之細孔隙陷縮溫度之溫度下進行，藉以保存微孔分離器的熱關閉保護特徵。

英文發明摘要 (發明之名稱：SEPARATOR FOR USE IN ELECTROCHEMICAL CELL DEVICES)

separator members are then assembled and laminated at a compressive force and temperature at which the plasticizer film softens the polymer coating of the separator member sufficiently to establish a strong interfacial bond with the matrix polymers of the electrode members and thereby form a laminated unitary cell structure. In another embodiment, the primary plasticizer comprises a component of the electrode polymeric matrix compositions. In either embodiment, the



四、中文發明摘要 (發明之名稱：用於電化學電池裝置之分離器)

英文發明摘要 (發明之名稱：SEPARATOR FOR USE IN ELECTROCHEMICAL CELL DEVICES)

plasticizer subsequently volatilizes from the structure to further strengthen the interfacial bond, yet its temporary presence in the interfacial region of the multi-layer cell structure enables lamination of the cell members at a temperature below the pore-collapse temperature of the separator membrane, thereby preserving the thermal shut-down protection feature of the microporous separator.



六、申請專利範圍

1. 一種用於多層電化學電池裝置中之分離器，該分離器包括：

具有聚合物塗佈層之微孔基體；及

經沉積在該聚合物塗佈層上之聚合物塗佈層的主塑化劑薄膜。

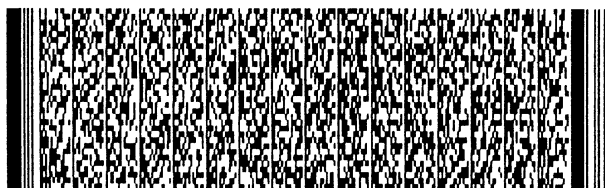
2. 如申請專利範圍第1項之分離器，其中基體是微孔聚烯烴分離器。

3. 如申請專利範圍第1項之分離器，其中聚合物塗佈層包含聚偏氟乙烯共聚物。

4. 如申請專利範圍第1項之分離器，其中塑化劑係由下列各化合物中選出：碳酸伸烷(基)酯、酞酸二烷(基)酯、己二酸二烷(基)酯、琥珀酸二烷(基)酯、磷酸三烷(基)酯、聚烷二醇醚及其混合物。

5. 如申請專利範圍第4項之分離器，其中塑化劑係由下列各化合物中選出：碳酸伸丙(基)酯、碳酸伸丁(基)酯、二甘醇之二甲醚、三甘醇之二甲醚、酞酸二甲酯、酞酸二乙酯、酞酸二丙酯、酞酸二丁酯、琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯、琥珀酸二丁酯、己二酸二甲酯、己二酸二乙酯、癸二酸二甲酯及其混合物。

6. 如申請專利範圍第5項之分離器，其中塑化劑係由下列各化合物中選出：碳酸伸丙酯、二甘醇之二甲醚、三甘醇之二甲醚及其混合物。



圖式

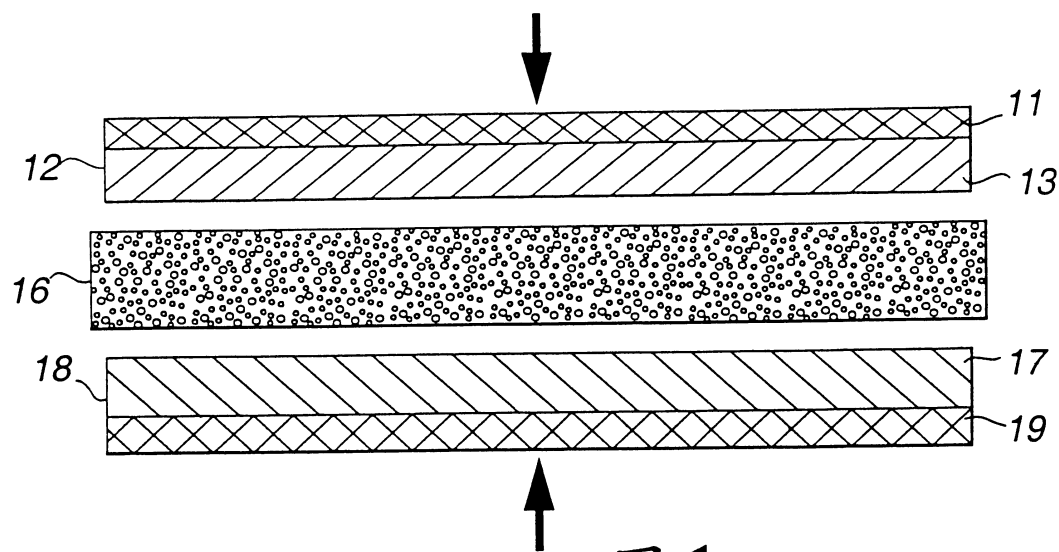


圖 1

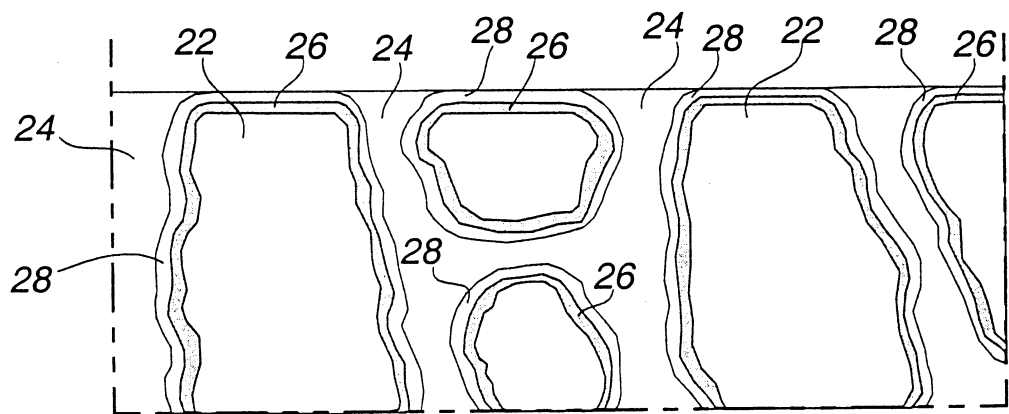


圖 2

16