

公告本

申請日期	88.4.8
案 號	88106532
類 別	H01M 4/00

A4
C4

499772

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	低阻抗摺疊聚合物片層之可充電電池及其製造方法
	英 文	"LOW IMPEDANCE FOLDED POLYMERIC LAMINATE RECHARGEABLE BATTERY AND METHOD OF MAKING"
二、發明 人	姓 名	保羅 C. 瓦蘭
	國 籍	美國
	住、居所	美國新澤西州法希爾市春哈洛路62號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商泰克迪亞科技公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國新澤西州莫利斯唐市南街445號
	代 表 人 姓 名	大衛 A. 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5月20日

09/315,435

☒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
線

五、發明說明 (1)

發明背景

本發明有關一種可充電電解質電池組，其係由聚合物電極之單一撓性片層電池單元板與隔板元件，以及導電性箔電流收集器元件製得。特別是，本發明有關一種摺疊該片層電池單元板使此種電池組成形且決定大小之方法，其摺疊方式係使該電池組末端位於收集器元件某些位置，其最小化電流流經收集器之距離，因此降低該電池內產生之阻抗。

目前多用途可充電蓄電池組電池(諸如鋰離子插入電池)係由包括電極元件製備，此等電極元件聚合組合物之撓性板，其中分散有細碎粒子材料，其可於電池組充電/放電期間可逆地插入鋰離子。此等材料可能包括鋰金屬氧化物插入化合物(例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 與 LiMn_2O_4)作為正電極組份，以及碳材料(諸如石油焦炭與石墨)作為負電極組份。

該電池結構中包括撓性電極插入隔板層元件，其包括與該電極元件所使用基本上相同種類之聚合物，因此促進元件層之熱層疊作用，以最終形成該電池組複合物。亦於層疊操作時將金屬箔電流收集器元件與該蓄電池組電池結構結合，基本上將此等收集器埋入各電極層元件表面。

代表本結構之片層蓄電池組電池示於本說明書之圖1，蓄電池組電池製造之一般方法細述於美國專利5,460,904，而其相關專利說明書(以提及的方式併入本文中)討論代表性組合物以及調配並層疊複合鋰離子電池之製程。

五、發明說明(2)

該簡單單一電池(其代表性部分示於圖1)通常約0.4毫米厚，而且可製成任何所需面積之個別板，或者若使用一種連續方法，可製成數米長之單一板，因為該片層的撓性之故，於後續處理及轉換成最終電池組大小之前，以捲狀形式貯存。

如前述參考資料所注意，在其他方面，該聚合物片層電池組之一般表現視電極元件之組合物與結構而定。也就是說，蓄電池組電池之操作電壓範圍係由活性材料(包括個別電極)間之動電勢差異決定，然而電能貯存能力視該電池中包含此等材料之數量而定。可藉由依序電連接之電池數改變最終電池組電壓，而且可藉由並聯排列若干單一電池、增加電池中電極層之厚度或是數量，或是增加單一電池之面積(即大小)增加其電容。影響電池組電容之備擇方法中，以後者最方便，因為其需要外部材料最少，諸如連接導體，以及較少處理步驟，而且亦可保持較薄片層之撓性與較高功能速度。

然而，後者實務會產生實際缺點，其中若使其保持平板狀，具有適用電容之單一電池大小極龐大。因此通常使用具有適當寬度之細長條狀板狀之電池，以次要橫軸將該板緊緊捲起，或是與此等軸平行鋸齒狀或摺疊方式重複摺疊該板，製得一種所需矩形大小之多層電池。

不幸的是，此等製程產生其他缺點。值得注意的是，在捲動方法中，需要一種外部絕緣板以避免電池片層相對極性表面接觸產生之短路。另一方面，雖然片層電池之各個

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

摺疊部分表面接觸同極性面而不會受此問題妨礙，但是具有捲筒電池之摺疊電池具有另一缺點，即爲了容易裝置導體電線等，一個末端必須位於該電池片層電池收集器層上，接近該電池條最外側末端處。此種位置之結果，來自該末端之電流必須穿越該電流收集器層整體長度之最長端，因此受到收集器材料中固有阻抗之影響非常大。於存在高電流密度或是次要導電係數之收集器材料(諸如通常與正蓄電池組電池電極結合之鋁)，或是該收集器層元件之厚度大幅降低重量限制之重要性時，此狀態之降解效果最顯著。

因此，本發明目的係利用一種獨特摺疊方法減輕摺疊片層蓄電池組電池末端位置之先前限制所伴隨發生的問題，該方法提供接近位於蓄電池組電池條更中心位置區之電流收集器層部分之外表面。此外，電池片層摺疊方法會提出問題之根源，其大幅減少原有單一電池之過度長度，有利於使一電池具有更等邊之大小。

發明總論

根據本發明一具體實例，以大約平行且間隔之橫軸摺疊一細長條形片層蓄電池組電池，以呈現最薄及最有撓性橫剖之單一電池爲佳，其中此等約平行且間隔之橫軸大體上界定等長度之電池部分，使接觸電極收集器表面一直爲相同極性。

此種一般摺疊方式最初與圖2所述之先前技藝鋸齒狀褶相似。然而先前摺疊方法包括重複交錯方向(即前進或後

五、發明說明(4)

退摺疊)之不間斷摺疊串，本方法摺疊串內散佈許多重複相同方向之褶。例如，在圖2之先前製程中，該前進-後退摺疊順序(其可以用順時鐘(CW)與逆時鐘(CCW)之角度更圖像式思考)、所選用避免正電極與負電極各者向外排列單數部分(例如五個部分)係由CW-CCW-CW-CCW之摺疊順序形成。另一方面，如圖3所示，本發明具體實例係由CW-CCW-CCW-CW之摺疊順序形成。

因為本發明不規則摺疊順序之故，位於或是鄰近該電池條中央位置部分之至少一個收集器表面(以較高電阻之收集器材料表面為佳)曝於該摺疊結構外表面，而且其可能產生一個容易獲得之電池組末端。此種末端位置用以最小化收集電流之行進距離以及該收集器層內形成之阻抗。

本發明另一具體實例中，將該原有單一電池片層切成大體上等邊形狀，其立刻最小化一既定表面積之電池上，至任一末端位置之收集電流行進距離。自此原有形狀，沿著平行軸以交錯方向摺疊該電池，獲得奇數部分(以三個部分為佳)，其確使相反極性之收集器表面外向放置。根據本發明，以同樣方式，沿著與原有摺疊軸呈直角之平行軸將如此摺疊之電池再次摺疊成三個部分。此方式中，該原有電池縮小為電池組的九分之一，該曝露之面積具有各種之收集器表面，其上可能附有個別末端，並提供由收集電流行進距離所致之最小阻抗。

圖式簡述

參考附圖描述本發明，其中：

五、發明說明 (5)

圖 1 係適用於本發明應用之代表性鋰離子蓄電池組電池結構之剖面透視圖；

圖 2 係一組呈原有板狀形式與根據先前實務摺疊之片層蓄電池組電池的連續剖面正視圖；

圖 3 係一組呈原有板狀形式與根據本發明具體實例連續摺疊之片層蓄電池組電池的連續剖面正視圖；

圖 4 係一組呈原有板狀形式與根據本發明另一具體實例連續摺疊之片層蓄電池組電池的連續剖面正視圖；以及

圖 5 係一組呈原有板狀形式與根據另一發明具體實例連續摺疊之片層蓄電池組電池的連續剖面正視圖。

發明詳述

經由上述參考專利說明書中所述之技術進步，可以經濟地製得適用之片層鋰離子電池單元電池組。此電池 10 之代表性結構示於圖 1，而且基本上包括正負電極層元件 13，17，其中插入一個電子絕緣但離子可穿透之隔板元件，該元件包括例如一種微孔狀聚合物基質，以聚偏二氟乙烯共聚物，鋰鹽電解質溶液極易吸附於其中，此等電極元件各包括一種鋰化插入化合物，例如 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 與一種可以逆向插入鋰離子之互補材料，例如呈石油焦炭或是石墨形式之碳，其各以細碎粒子形式分散於一種聚合物基質，例如該共聚物中。導電電流收集器 11，19（以鋁與銅為佳），其藉由熱層疊作用分別與個別電極元件 13，17 黏合，形成電極構件，其依序與隔板元件 15 同樣黏合形成一個單一蓄電池組電池。為了促進該電池之後續加工，諸

五、發明說明(6)

如操作鋰鹽溶液電解質，該收集器元件11，19可滲透流體為佳，諸如呈網狀膨脹金屬柵形式。

代表性聚合物片層蓄電池組電池組合物與適用於本發明身元件層與參考說明書中所述者相類，而且可如下列實施例製備。

實施例1

將30重量份數約 380×10^3 MW之88:12偏二氟乙烯(VdF)：六氟丙烯(HFP)共聚物(Kynar FLEX 2801，Atochem)與20份數矽烷化煙霧狀氧化矽懸浮於約200份數丙酮，並於該混合物中添加約40份數苯二甲酸二丁酯(DBP)增塑劑。將該完成混合物加熱至約 40°C ，促進該共聚物溶解，並於一個實驗室球磨機中均化約6小時。將部分形成之淤漿塗覆於一個玻璃板上，其與一個刮刀裝置之間隙約0.5毫米。使該丙酮塗覆載液在室溫且適當流動乾燥空氣下，於塗層圍繞內蒸發約10分鐘，製得一種容易自玻璃板剝除之堅韌、撓性且塑性化薄膜。該約0.1毫米厚度之薄膜容易裁切成任何所需大小與形狀之隔板元件。

實施例2

在一個覆蓋蓋子之不鏽鋼摻合機中，以每分鐘2500轉摻合65重量份數之53微米過篩 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (其中 $1 < x \leq 2$ (例如以美國專利5,266,299中描述之方式製備 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$))、10份數實施例1之VdF:HFP共聚物(FLEX 2801)、18.5份數之苯二甲酸二丁酯、6.5份數導電性碳(比利時，MMM Carbon之Super-P Black)與約100份數丙酮之混合物約10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（ 7 ）

分鐘，使之均勻化，製備一正電極組合物。於該混合容器中短暫地施加減壓，使所形成淤漿除氣，然後以一個間隙約0.4毫米之刮刀裝置將一部分塗覆在一個玻璃板上。使塗覆層在室溫且適當流動乾燥空氣下，於塗層圍繞內蒸發約10分鐘，製得一種容易自玻璃板剝除之堅韌、撓性且塑性化薄膜。該薄膜包括約65重量%之微粒子狀活性插入材料，其約為0.12毫米厚，而且容易裁切成任何所需大小與形狀之電極元件。

實施例 3

在一個覆蓋蓋子之不鏽鋼摻合機中，以每分鐘2500轉摻合65重量份數工業用石油焦炭(MCMB 25-10, Osaka Gas)、10份數實施例1之VdF:HFP共聚物(FLEX 2801)、21.75份數之苯二甲酸二丁酯、3.25份數Super-P導電性碳與約100份數丙酮之混合物約10分鐘，使之均勻化，製備一負電極組合物。使所形成淤漿除氣，然後以一個間隙約0.5毫米之刮刀裝置將一部分塗覆在一個玻璃板上。使塗覆層在室溫且適當流動乾燥空氣下，於塗層圍繞內蒸發約10分鐘，製得一種容易自玻璃板剝除之堅韌、撓性且塑性化薄膜。該薄膜包括約65重量%之微粒子狀活性插入材料，其約為0.15毫米厚，而且容易裁切成任何所需大小與形狀之電極元件。

實施例 4

以下列方式製備一種包括前述元件之單一電池單元電池組，諸如圖1所示之10。將一種呈約30-50微米厚之開放

五、發明說明(8)

式篩柵形式之鋁箔11(例如MicroGrid精確膨脹箔, Delker Corp.)修整成所需大小。爲了加強對於結合電極元件層之後續黏合性並改良接觸電阻, 柵11係經氧化物清洗表面, 諸如鹼洗, 並浸漬塗覆一種工業電池組等級導電碳黑(諸如MMM Super P)分散於市售聚乙烯與丙烯酸共聚物水性懸浮液中之導電性起動組合物, 例如Morton International Adcote primer 50C12。充分稀釋該流體組合物以保存該柵之網狀性質, 並在該柵之線上空氣乾燥成約1-5微米厚之塗層。

自實施例2之薄膜裁切成相同大小部分, 形成正電極元件13, 然後依記錄其與柵11, 並於一個工業熱壓滾筒卡層疊裝置中, 以約120-150°C層疊該集合物, 形成複合正電極構件11, 13。自實施例3之薄膜與一片MicroGrid膨脹銅箔板分別裁切成相同大小之負電極元件17與收集器元件19, 同樣層疊之, 形成複合負電極構件17, 19。裁切相同大小部分之實施例1薄膜, 形成隔板元件15, 其中心記錄於先前製備複合電極構件之間, 並於約100-120°C層疊該集合物, 形成單一蓄電池組電池結構10之板。雖然圖1未顯示出來, 但是爲了確使電極元件間有充分之電絕緣作用, 使隔板15之邊緣略超出電極元件13, 17外圍, 或者修整電池10之外圍, 形成約30°至60°之斜邊緣。

在一代表性電池組製造實務中, 利用焊接、聲波焊接、導電黏合等末端將所需最終組合物之電池單元固定於個別

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

電流收集器，此等末端上可能附裝有導線或是類似導體，以連接成一個最終應用裝置。然後，萃取該蓄電池組電池與電解質溶液一同吸收之增塑劑，並以上述參考資料中所述方式密封包裝。

為了提出用以製備本發明發展中之對照摺疊層電池組的樣本，以上述例如參考之美國專利5,460,904中所述之有效率連續網狀製程，形成一種片層單一主電池單元板10，諸如圖1所示。自該主板裁切原始蓄電池組電池板，而且為了製得所需最終電池組大小與形狀，或是"足跡"，根據本發明摺疊各個此種板，並根據先前技藝摺疊作為對照，如圖5與下列實施例所示。然後，將導體導線(未顯示出來)附裝在容易到達之末端外側位置完成所形成蓄電池組電池結構，加工以結合電解質溶液，並以常用方式密封包裝，提供可充電電池組。

實施例 5

利用正交橫向切割，以角度設定為與主板主要表面垂直之刀片裁切，提供斜邊原始電池單元板21，自該主板製得約200毫米×40毫米之細長條單一蓄電池組電池，簡示為圖2之(2a)中的單層正視圖。沿著縱軸諸如於想像分區線27處測量該板，界定各約40毫米之相等部分，並以先前技藝之鋸齒手風琴方式(如(2b)所示)，以位於分區線27處之橫軸摺疊該板，並壓縮製得一種約40毫米×40毫米之最終電池組。此摺疊製程在先前技藝順序之後，其中摺疊方向在24處順時鐘(CW)與26處逆時鐘(CCW)有規

五、發明說明 (10)

則地交錯。然而，此製程之效果將個別正負末端23，25之易受影響限制在接近電池單元板21末端的位置，並造成電流沿著收集器行進之距離最大，其約為該板之全長，因阻抗累積之故造成有效電容大體降低。該有效末端位置23，25之個別位置可參考圖(2a)有關電池單元板21之原始伸長長度。

實施例 6

另一方面，本發明之本質可見圖3，其中以不規則之CCW摺疊34與CW摺疊36交錯，於分區線37處將圖(3a)之相當大小電池單元板31摺疊成五個部分。此等摺疊最初可能製為圖(3b)所示，然後進一步製為圖(3c)所示，其中可看出不規則交錯的效果使之可以將CCW摺疊34插入CW摺疊36中，並使所需相同極性面接觸整個結構。如圖(3d)所見，進一步壓縮此等摺疊製得一個有效表面積約 8×10^3 平方毫米之40毫米×40毫米電池單元，其與先前技藝之電池單元相似，但是本發明之電池單元產生位於33之正極性末端位置，與先前結構相較，其於收集器中之電流行進距離僅需約一半。該正收集器元件係由兩種材料(例如Al與Cu)中電阻較高者製造，則電池單元中所形成之阻抗較低之事實極為重要。如先前實例中，原始伸長電池單元板上之有效末端位置的相對位置示於圖(3a)中之33，35。

實施例 7

本發明另一具體實例可參見圖4，其顯示摺疊製程，其

五、發明說明 (11)

用以提供電池單元收集器兩面表面上大體上相等之縮短電流行進距離末端位置。將圖(4a)之原始板41裁切成約280毫米×40毫米，並於分區線47處製成40毫米部分。以圖(4b)之方式，不規則交錯CCW 44與CW 46摺疊開始於分區線47處摺疊該板，並如圖(4c)所示，將各個摺疊44，46插入個別相對之摺疊46，44，如此係相同極性電極面接觸並減少至有效末端位置43，45之最大電流行進距離，如圖(4d)中壓縮電池結構所示，均沿著兩面收集器表面約45%。此等沿著 11.2×10^3 平方毫米單一電池單元板41全長之相對末端位置見圖(4a)。

實施例 8

本發明另一具體實例見圖5，其顯示沿著摺疊軸不規則正交進行之其他規則交錯板摺疊。此種製程使本發明之優點擴展至可使用有效電極表面最大面積，而且至末端位所需要之電流行進距離最少，此阻抗係數減少約40%。此一改良之關鍵係可使用約120毫米×120毫米之等邊原始電池單元板51，如圖(5a)所見，其具有正交分區軸57，58，提供各個電極約 14.4×10^3 平方毫米之有效表面積，並使各個收集器上之末端位框(如53)的最大電流行進距離僅約140毫米，以有效電極面積為準，少於前述實施例最佳者所需距離約70%。圖(5b)中之摺疊製程係沿著軸57以平行CCW與CW摺疊54，56處之第一階段開始。為了促進後續摺疊步驟之容易度，在不擾亂該電池單元結構導電係數或物理完整性之下，可於摺疊54，56之末端區

五、發明說明 (12)

縱割爲佳。然後，如圖(5b)，以約正交軸58於CCW與CW摺疊52，59處再次摺疊該壓縮摺疊電池單元板，製得與前述實施例提出相同之40毫米×40毫米最終壓縮蓄電池組電池結構，但是此實例提出值得注意之較大有效面積與較低末端位置阻抗。

可以預期熟悉之技師由前述說明書見解容易明白本發明其他具體實例與變化。此等具體實例與變化同樣係包括在附錄申請專利範圍所界定之本發明範圍內。

(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：低阻抗摺疊聚合物片層之可充電電池及其製造方法)

在大約平行摺疊軸以不規則交錯方向摺疊單一電池片層聚合物可充電電池板，提供蓄電池組電池結構，其具有所需之收集器構件電流進行距離縮短的有效末端位置，因此大體降低電池組阻抗。一種具體實例可以使用等邊電池單元板，此等板係以約正交軸二維摺疊，製得有效面積對收集器-發端阻抗比率高得出人意料之蓄電池組電池。

英文發明摘要 (發明之名稱："LOW IMPEDANCE FOLDED POLYMERIC LAMINATE RECHARGEABLE BATTERY AND METHOD OF MAKING")

Single cell laminated polymeric rechargeable battery sheets are folded in irregularly alternating directions about parallel fold axes to provide battery cell structures presenting available terminal locations requiring reduced collector element current travel distance to thereby significantly reduce battery impedance. An embodiment enables the use of equilateral cell sheets which are folded about orthogonal axes in two dimensions to yield battery cells with exceptionally high ratios of active area to collector-origin impedance.

六、申請專利範圍

1. 一種可充電電池組之製造方法，該電池組包括正負電極層元件之摺疊電池單元板，此等電極層元件間插入一隔板層元件，各個電極元件包括一種撓性聚合物基質薄膜組合物，而且黏合於該隔板層及個別鄰近電流收集器元件之各別界面上，形成一種片層電池組結構，

其特徵係

- a) 該電池單元板以平行軸且不規則交錯方向摺疊該電池單元板本身，製得一種奇數電池單元部分，其具有相同極性之鄰近收集器表面，而且不同極性之收集器表面外露，及
 - b) 一個固定於個別露出收集器表面之末端，其位於距收集器元件末端距離最小之點。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中電池單元部分數選自五個與七個。
 3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中以CCW、CW、CW及CCW之依序方向將該板摺疊成五個相等部分。
 4. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中以CCW、CW、CW、CCW、CCW及CW之依序方向將該板摺疊成七個相等部分。
 5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該電池單元板具有大體上等邊大小，而且該摺疊作用係以平行軸之第一組以及隨後於平行軸之第二正交放置組進行。
 6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中各組由三個軸組成。

六、申請專利範圍

7. 一種可充電電池組，該電池組包括正負電極層元件之摺疊電池板，此等電極層元件間插入一隔板層元件，各個電極元件包括一種撓性聚合物基質薄膜組合物，而且黏合於該隔板層及個別鄰近電流收集器元件之各別界面上，形成一種片層電池組結構，

其特徵係

- a) 該電池單元板以平行軸且不規則交錯方向摺疊該電池單元板本身，製得一種奇數電池單元部分，其具有相同極性之鄰近收集器表面，而且不同極性之收集器表面外露，及
- b) 一個固定於個別露出收集器表面之末端，其位於距收集器元件末端距離最小之點。
8. 根據申請專利範圍第7項之電池組，其中電池單元部分數選自五個與七個。
9. 根據申請專利範圍第8項之電池組，其中以CCW、CW、CW及CCW之依序方向將該板摺疊成五個相等部分。
10. 根據申請專利範圍第8項之電池組，其中以CCW、CW、CW、CCW、CCW及CW之依序方向將該板摺疊成七個相等部分。
11. 根據申請專利範圍第7項之電池組，其中該電池單元板具有大體上等邊大小，而且該摺疊作用係以平行軸之第一組以及隨後於平行軸之第二正交放置組進行。
12. 根據申請專利範圍第11項之電池組，其中各組由三個軸組成。

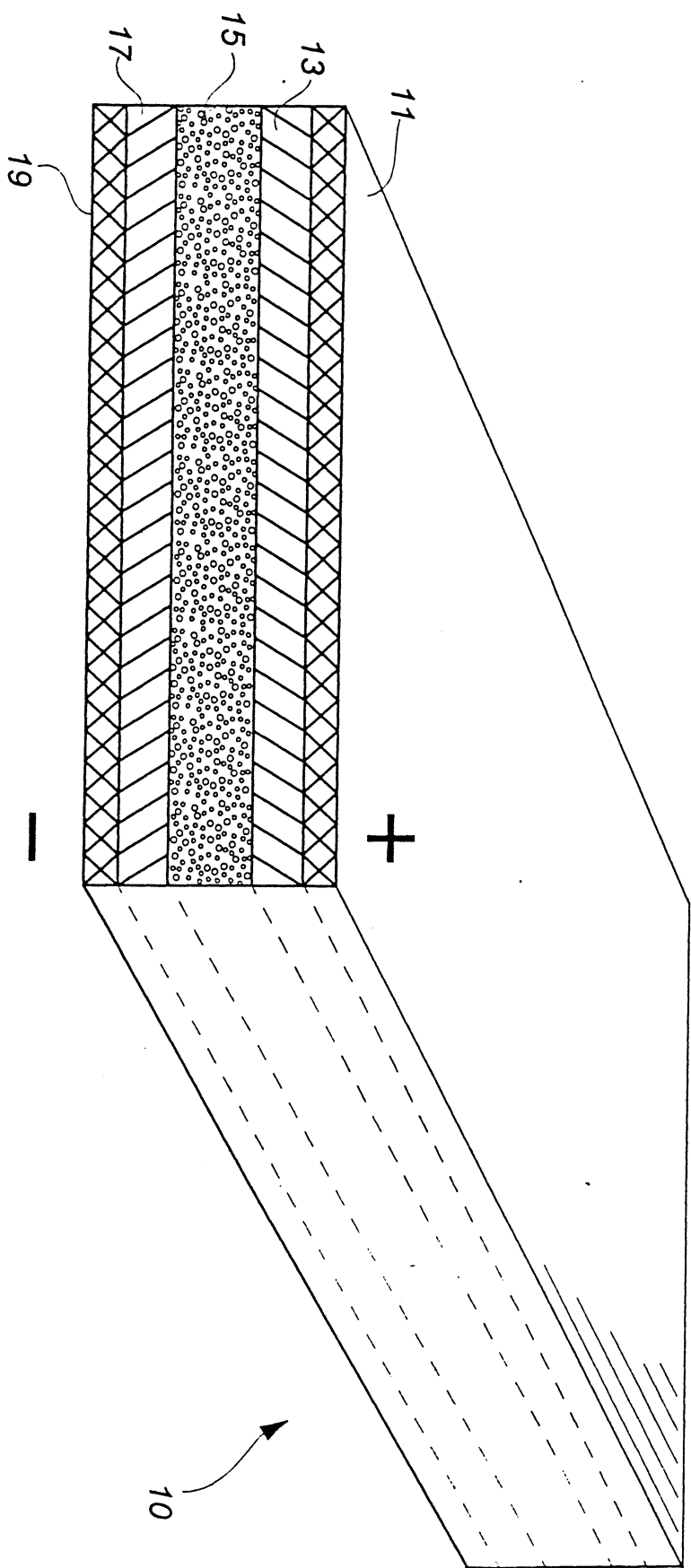
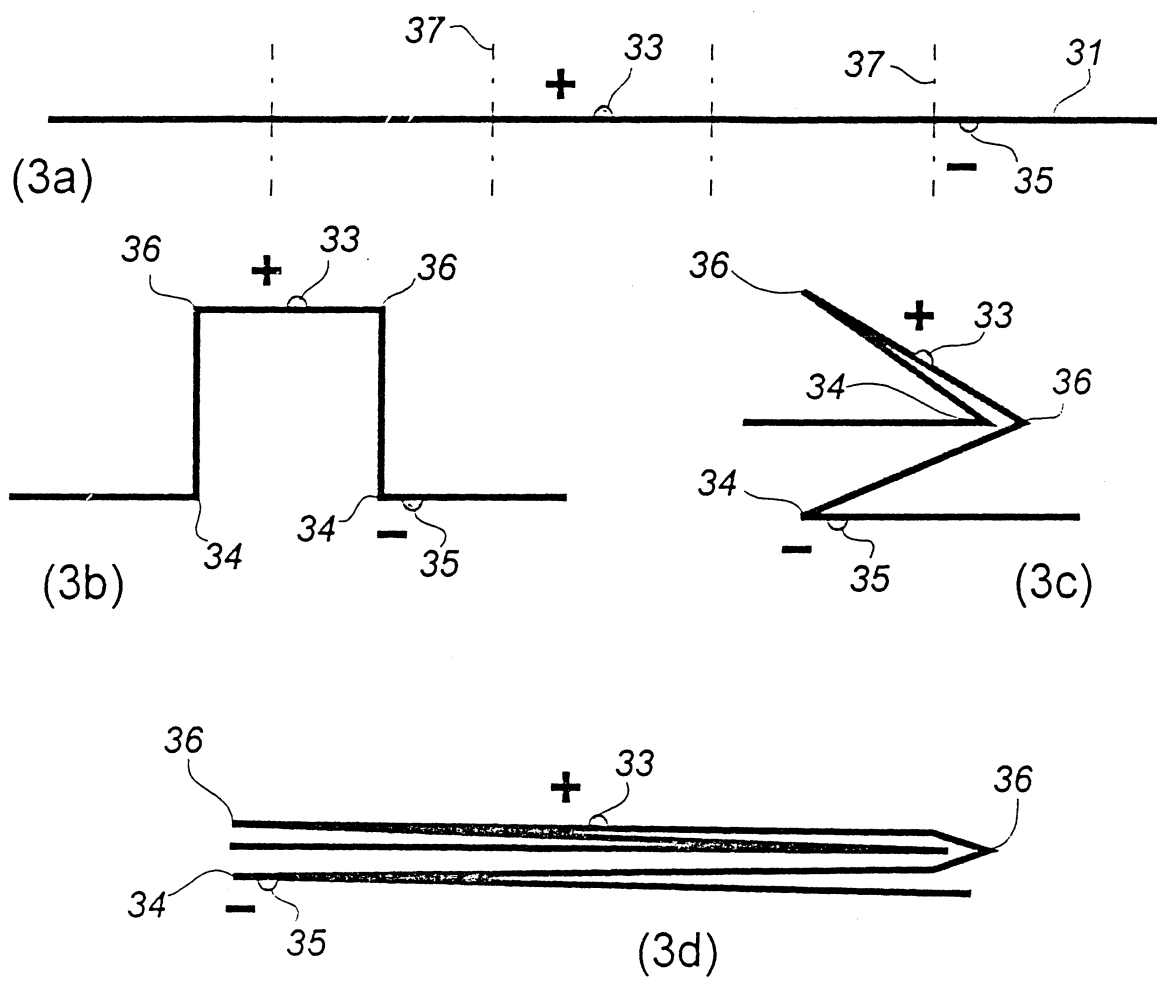
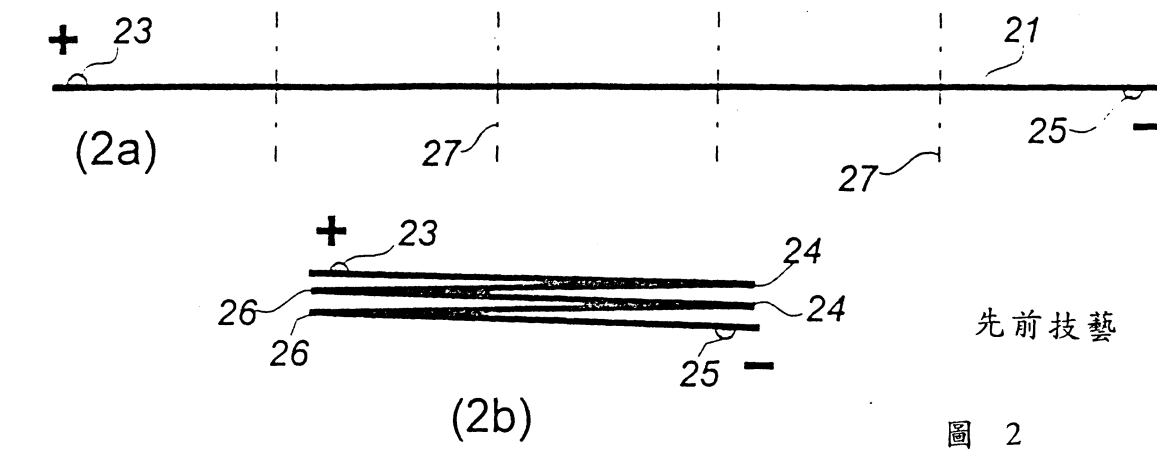


圖 1



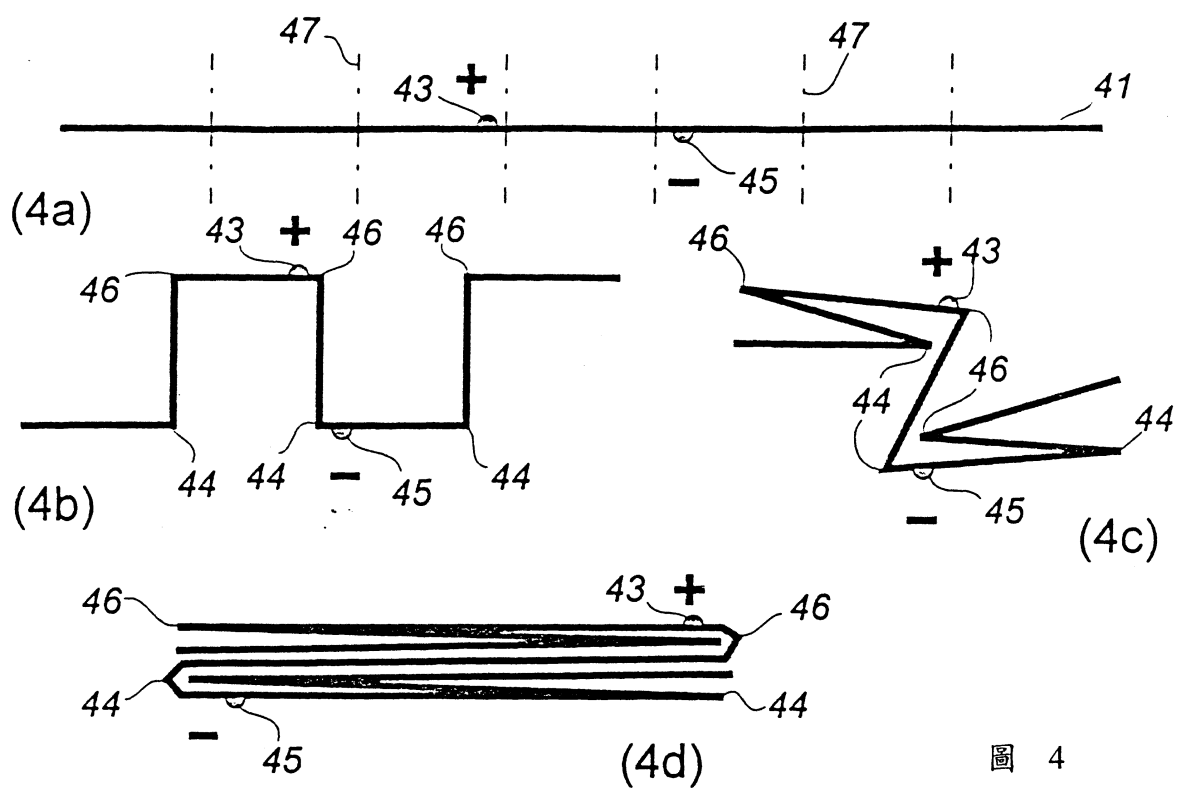


圖 4

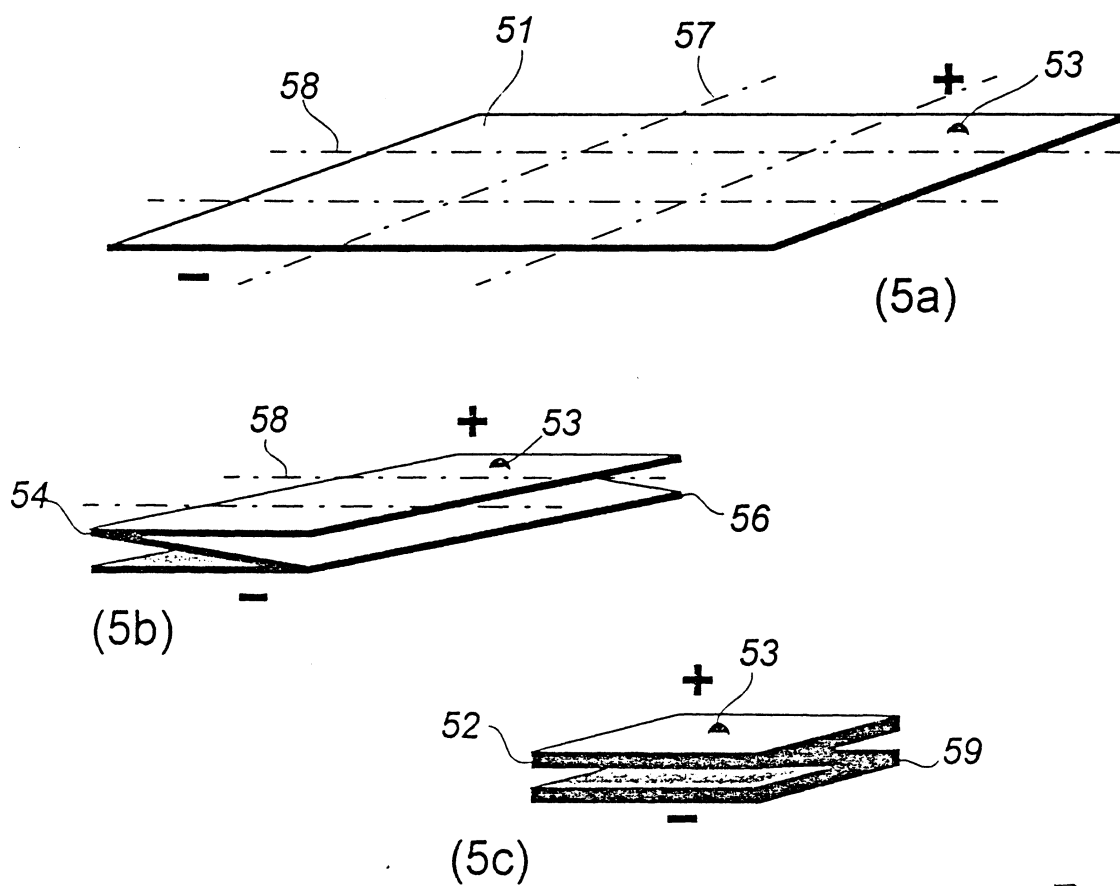


圖 5