

公告本

申請日期: 90.12.18

案號: 90131302

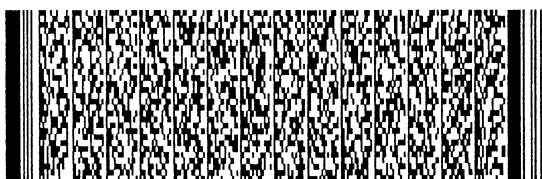
類別: H01M 4/04

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

512554

一、發明名稱	中文	一種用於黏合鋰二次電池中之極捲或極板之方法
	英文	
二、發明人	姓名 (中文)	1. 詹益松 2. 吳盛豐 3. 楊長榮 4. 彭裕民
	姓名 (英文)	1. Yih-Song Jan 2. Sheng-Feng Wu 3. Chang-Rung Yang 4. Yu-Min Peng
	國籍	1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國 4. 中華民國
	住、居所	1. 新竹縣竹東鎮中興路4段195號 2. 新竹縣竹東鎮中興路4段195號 3. 新竹縣竹東鎮中興路4段195號 4. 新竹縣竹東鎮中興路4段195號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 財團法人工業技術研究院
	姓名 (名稱) (英文)	1. Industrial Technology Research Institute
	國籍	1. 中華民國
	住、居所 (事務所)	1. 新竹縣竹東鎮中興路4段195號
	代表人 姓名 (中文)	1. 翁政義
	代表人 姓名 (英文)	1.



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無

五、發明說明 (1)

發明領域

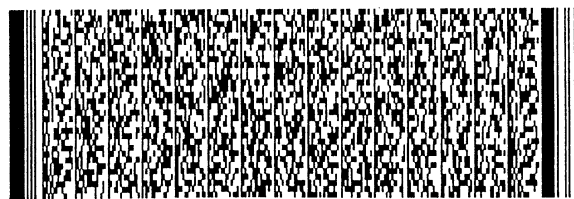
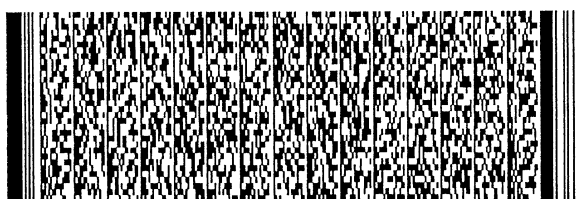
本發明係關於一種用於黏合鋰二次電池中之極捲或極板之方法。該方法之處理步驟簡單，且與目前鋰二次電池製程相容性極佳。

發明背景

鋰離子二次電池自推出以來，已被廣泛用於筆記型電腦、行動電話、攝錄影機、數位相機等相關產品上。但隨著使用功能日漸增強，對於鋰離子電池之能量密度的提升即顯得極度迫切。因此，具有厚度薄、重量輕、安全性佳及形狀設計之可變化性等優點的高分子鋰二次電池將具有一大優勢。

初期鋰二次電池在製作上是將已經過混漿、塗佈、輾壓、分條之正負極板間隔加入二層隔離膜，再以同心軸方式捲繞形成極捲，將極捲放入圓型或方型二種不同形狀之金屬外殼內，加入液態電解液，然後再封口形成電池。此不同外殼之封裝設計一直被沿用。然而，由於市面上對於不具有厚度薄、重量輕之產品的需求與日據增，而鋁箔材料產品因為具備厚度薄、重量輕、形狀可變性等優點，頓時成為市面上之主流。

再者，在極捲的設計上亦不再受限於捲繞方式，因為以捲繞形成之極捲在放入金屬外殼後，會因為外形因素，而無法有效地利用內部的空間，進而降低重量的能量密度，故近來發展出一種堆疊的技術，其可在有限的內部空間堆疊出更大比例的利用率，增加活性物質的重量，藉此提升重

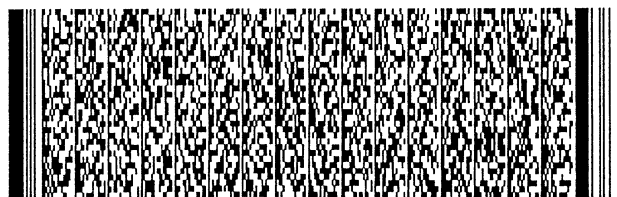
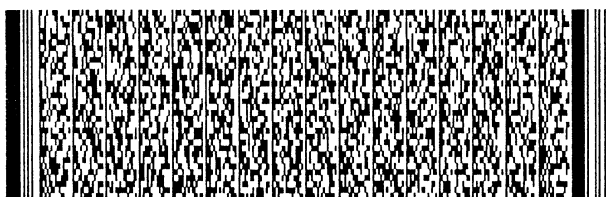


五、發明說明 (2)

量能量密度。惟目前堆疊方式的製程仍未驅成熟。因此，不論鋰二次電池的外殼為圓型或方形的，由於其均為金屬罐體，導致電池重量的增加，故未來的發展趨勢將會以鋁箔材料為電池封裝外殼，以減少電池的重量，提升能量密度。

使用鋁箔材料作為封裝外殼雖為主流，但由於其材料為軟性產品，非如金屬罐體般，故極捲之黏結性亦相對重要。尤其是，正、負極板與隔離膜各層間之密合度對於電池在作充放電特性量測時，會嚴重影響循環壽命及較大電流充放電之特性結果。對於以同心軸方式捲繞而成之極捲，其各層間之緊密度係取決於捲繞時之拉力而定，儘管拉力大，緊密度會較佳，但卻易造成正、負極板在捲繞時斷裂。另外，捲繞後所取出極捲，其中心會產生空洞，即使以鋁箔材料真空封口後，再經過真空擠壓，仍會產生空隙，造成能量密度的降低。除了捲繞方式之外，另一種堆疊極板的技術固然可解決極捲緊密度不足及空隙的缺點，並可提高較大空間利用率。但是在進行堆疊壓合時，由於極板需和高分子電解質作壓合。因此，為求有效壓合，需增加正、負極板上的高分子黏結劑。相對地，正、負極板上之活性物質比例則降低，造成極板之導電度隨之降低。綜上所述，前者造成高分子電池之能量密度不升反降，後者造成電池大電流之充放電不易進行。

在EP 0 933 824中，其揭示一種在電池的隔離膜上塗上膠或膠態高分子，使正、負極板與隔離膜黏合在一起之



五、發明說明 (3)

方法。然而，該方法不僅較為複雜，亦在量產上有困難。

在USP 5,723,231中，其揭示將聚苯並咪唑與 H_3PO_4 製成電解質，並加入少量煅製氧化矽以提升電解質與極板之間的黏性。然而，其所揭示之方法仍無法改善捲繞之極捲中，正、負極板與電解質各層間之密合度。

在USP 5,470,357中，其揭示使用聚二氟乙烯/六氟丙烯共聚物，並加入有機塑化劑，塗佈成電解質膜，再與正、負極板壓合成單一電池。然而，其所揭示之方法需要多個單一電池組合成電池，且不僅處理較為複雜，亦僅適用於堆疊方式，因此使用範圍較為狹窄。

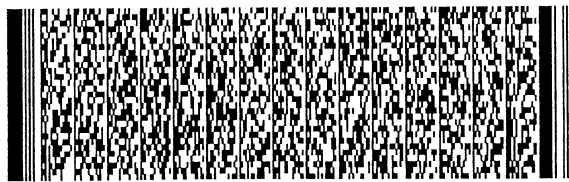
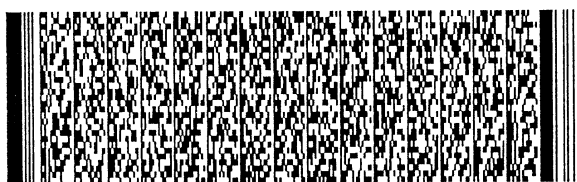
有鑑於此，本發明人致力研究出一種簡單、可與目前鋰二次電池製程相容，且適用範圍廣泛之用於黏合鋰二次電池中之極捲或極板之方法。

發明摘述

本發明之目的在於提供一種用於黏合鋰二次電池中之極捲或極板之方法，其包括：

- (a) 選擇一適當溶劑，將用於極捲或極板中之高分子溶解，
- (b) 將在步驟(a)中所得溶液施用到極捲或極板上，及
- (c) 利用加熱使溶劑揮發，將極捲或極板黏合在一起。

根據本發明之方法，利用溶劑的揮發，可使高分子以條狀形態析出深入極捲或極板內部並將高分子膜孔洞化，而將其黏合在一起，並有助於在後續製程中注入電解液



五、發明說明 (4)

後，鋰離子的傳導及增加電池之性能。

本發明之另一目的在於提供一種鋰二次電池，其包括以前述方法所製造之極捲或極板。

圖式簡單說明

圖1為根據實施例2所得之電池，在不同放電速率下之放電曲線；

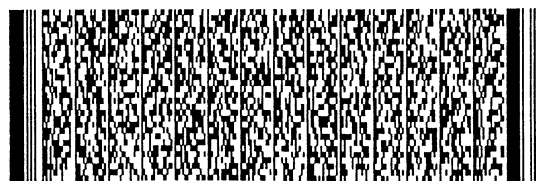
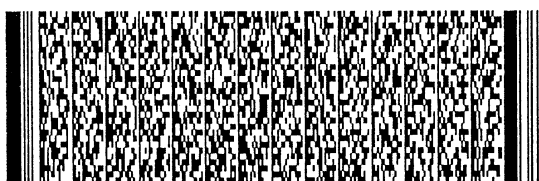
圖2為根據實施例4所得之電池，在不同放電速率下之放電曲線；及

圖3為根據實施例10所得之電池，在不同放電速率下之曲線及放電次數曲線。

發明詳述

在本發明之方法中，對於以聚碳酸酯Z型作為極捲或極板中之高分子而言，係選擇CH₂Cl₂作為溶劑，因為其具有低沸點之特性。為簡化之目的，於以下說明中，申請人將以聚碳酸酯Z型為例來說明本發明之方法。

根據本發明之方法，是將聚碳酸酯Z型(PCZ)溶於CH₂Cl₂溶劑中以得到一澄清溶液。溶解過程可以不需要攪拌，並在室溫下進行。較佳地，可藉由攪拌以加速溶解之進行。接著，將所得到之澄清溶液施用至極捲或極板上，例如藉由灌入所得澄清溶液至極捲或極板上以使所得溶液被施用至極捲或極板上，或藉由塗佈或網印所得澄清溶液到正、負極板上，再將正、負極板與隔離膜捲繞成極捲或堆疊成極板以使所得溶液被施用到極捲或極板上。接著，將極捲或極板放入真空烘箱中予以加熱，並抽真空。因為

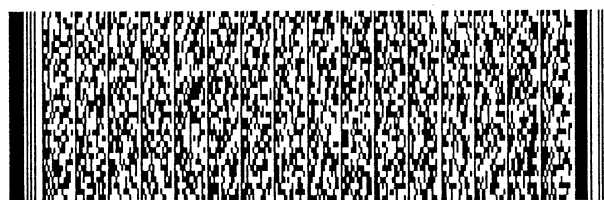


五、發明說明 (5)

CH₂Cl₂之沸點為40℃，因此，加熱溫度係設定為50-100℃。在CH₂Cl₂揮發之後，會留下PCZ高分子以條狀形態析出深入極捲或極板內部，而將其黏合在一起。在極捲或極板黏合之後，再將電解液灌入極捲或極板中，封口而得電池。可使用之電解液為本技藝中習知之電解液，例如LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄等類似物，而內容物可為由碳酸乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸丙酯(PC)、二甲基甲醇(DMC)及氯乙烯(VC)中之二種或二種以上混合所組成。

較佳地，用於溶解高分子之溶劑亦可為混合溶劑。例如，可將不同比例之EC、PC及DEC添加到CH₂Cl₂中以形成混合溶劑，或者添加其中一或兩種。將前述混合溶劑灌入極捲或極板並加熱揮發CH₂Cl₂後，這些添加之溶劑會使PCZ改變以膜的型態析出，以達到黏合的效果。因為CH₂Cl₂的揮發，造成高分子膜孔洞化，可有助於在後續製程注入電解液後，鋰離子的傳導，並增加電池的性能。再者，由於所添加的溶劑為電解液中主要的成分，在發揮其特點時，並不會破壞電解液傳導鋰離子的功能。

值得注意的是，本發明之方法並非僅適用於聚碳酸酯Z型高分子。藉由選擇適當的溶劑，適用於本發明中之高分子包括，例如，聚二氯乙烯(PVDF)，聚二氯乙烯/六氟丙烯共聚物(PVDF/HFP)，雙酚A-雙酚共聚碳酸酯(BPPC)及聚醯胺等。例如，對於PVDF/HFP而言，可使用丙酮與四氫呋喃所成之混合溶劑，對於BPPC而言，可使用四氫呋喃作為溶劑，對於聚醯胺而言，則可選擇甲醇作為溶劑。因



五、發明說明 (6)

此，只要選擇適合之溶劑，本發明之方法所適用範圍並不侷限於前面所列之高分子。並且，本發明之方法簡單且與目前鋰二次電池之製程相容性極大。

以下說明將藉由實施例之方式，更詳細說明本發明，其中該等實施例僅為例示性之目的，並非為限制本發明之範疇。

極捲或極板之製作

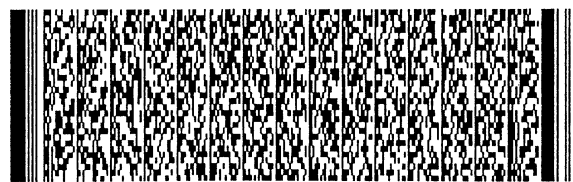
1. 正極板之製作：取91%LiCoO₂，5%KS6助導劑和3%PVDF黏結劑作為正極材料，再混合溶於N-甲基吡咯烷酮(NMP)中形成漿料，塗佈於鋁箔上，經輾壓，分條等步驟成為正極板。

2. 負極板之製作：取90%MCMB與10%PVDF作為負極材料，再混合溶於NMP中形成漿料，塗佈於銅箔上，經輾壓，分條等步驟成為負極板。

3. 將正、負極與隔離膜(聚丙烯、聚乙烯、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯層)捲繞以形成電池極捲或堆疊成電池極板。

實施例1

取3克PCZ溶於60克CH₂Cl₂中，將此溶液注入極捲或極板，以50℃真空烘乾20分鐘，取出後，極捲或極板已密合黏結在一起，真空注入含1MLiPF₆電解液後，封口即得電池。量測此電池在1KHz下的阻抗為2kΩ，由於阻抗過高，充放電特性極差，拆解電池後，發現極捲或極板經過充放電後仍黏結在一起，而且高分子PCZ未與電解液起任何化



五、發明說明 (7)

學反應。

實施例2

取3克PCZ溶於48克CH₂Cl₂及12克DEC之混合溶液中，將此溶液注入極捲或極板，以50℃真空烘乾1小時，取出後，極捲或極板已密合黏結在一起，真空注入含1MLiPF₆電解液後，封口。此電池在1KHz下的阻抗為46mΩ，充放電曲線如圖1所示。拆解電池後，高分子以膜形態將極捲或極板黏結在一起，且未與電解液起化學反應。

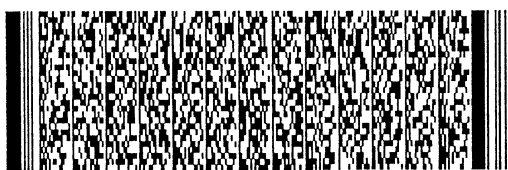
實施例3

取2克PCZ溶於55克CH₂Cl₂與5克DEC之混合溶液中，將此溶液注入極捲或極板內，以70℃真空烘乾1小時，取出後，極捲或極板已黏結在一起，真空注入含1MLiPF₆電解液後，封口成電池。此電池在1KHz下的阻抗為42mΩ。拆解電池後，發現極捲或極板亦黏結在一起。

實施例4

取1.5克PCZ溶於55克CH₂Cl₂與5克DEC之混合溶液中，溶解後，將此溶液注入極捲或極板內，以70℃真空烘乾1小時，取出後，真空注入1MLiPF₆電解液，此電解液經調配改變內容物比例為EC:DEC:PC=3:5:2(體積比)，封口。此電池在1KHz下的阻抗為39mΩ，經過充放電後(曲線如圖2)，拆解電池後，發現雖然高分子的量減少，極捲或極板仍可黏結在一起，而PCZ也未因電解液內容物比例的改變而起化學變化。

實施例5



五、發明說明 (8)

取1.5克PCZ溶於55克CH₂Cl₂與5克DEC之混合溶液中，注入極捲或極板內，以70℃真空烘乾1小時，調配電解液內含鋰鹽為LiBF₆，而內容物為EC:DMC:PC=2:1:1(體積比)，注入極捲或極板，封口。此電池在1KHz下的阻抗為42mΩ，拆解電池，因高分子已滲入極捲或極板內部，且形成膜而將其黏結在一起。因此，改變電解液鋰鹽成分與溶劑，並未影響PCZ高分子應用於鋰二次電池，使用性極廣。

實施例6

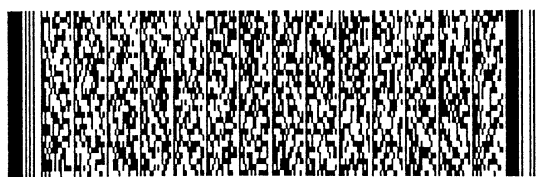
取20克丙酮與5克四氫呋喃混合，加入20克PVDF/HFP共聚合物高分子，攪拌溶解後，灌入極捲或極板內，以40℃真空烘乾30分鐘，此時，丙酮揮發，PVDF/HFP則形成膜，而將極捲或極板黏合，真空注入1MLiPF₆電解液，封口。此電池在1KHz下的阻抗為56mΩ。拆解電池後，高分子膜因已灌入極捲或極板內部而將其黏結在一起。

實施例7

取200克CH₂Cl₂與DEC混合，加入12克PCZ，攪拌溶解後，將極捲或極板完全浸入溶液中，整個溶液放入真空乾燥器，抽真空10分鐘，取出極捲或極板，以50℃真空烘乾1小時。此時，極捲或極板已黏結在一起，再真空注入含1MLiPF₆電解液，封口成電池。

實施例8

取220克CH₂Cl₂與15克DEC混合，加入10克PCZ，攪拌溶解後，將極捲或極板完全浸入溶液中，整個溶液放入真



五、發明說明 (9)

空乾燥器，抽真空10分鐘，取出極捲或極板，以100℃真空烘乾2小時。此時，極捲或極板已黏結在一起，真空注入實施例4所述之電解液後，封口成電池。

實施例9

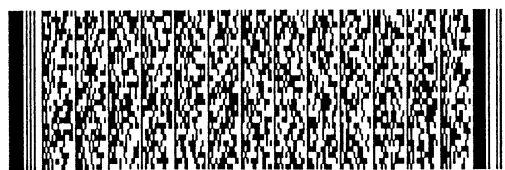
取2克BPPC高分子，加入80克四氫呋喃溶液，攪拌溶解後，將極捲或極板完全浸入溶液中，整個放入真空乾燥器，抽真空10分鐘，取出極捲或極板，以70℃真空烘乾1小時。此時，極捲或極板已黏結在一起，真空注入1MLiPF₆電解液，而內容物比例為EC:DEC:PC=3:5:2(體積%)，封口成電池。圖3所示為不同放電速率下之曲線及放電次數曲線。

實施例10

取2克聚醯胺，加入80克甲醇溶液，攪拌溶解後，將極捲或極板完全浸入溶液中，整個溶液放入真空乾燥器，抽真空10分鐘，取出極捲或極板，以70℃真空烘乾3小時。此時，極捲或極板已黏結在一起，真空注入1MLiPF₆電解液，而內容物比例為EC:DEC:PC=3:5:2(體積%)，封口成電池。

實施例11

取3克PCZ溶於80克CH₂Cl₂中，將此溶液以塗佈方式塗於正、負極板之二側，再與隔離膜捲繞成極捲或堆疊成極板，以60℃真空烘乾1小時，取出後，極捲或極板已密合黏結在一起，真空注入含1MLiPF₆電解液，封口即得電池。



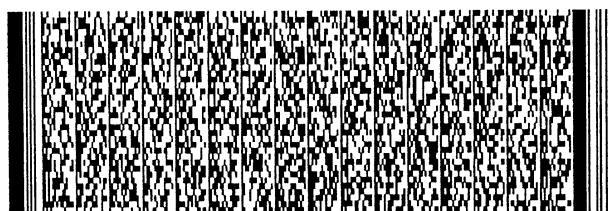
五、發明說明 (10)

實施例12

取3克BPPC放入70克四氫呋喃中，攪拌溶解後，將此溶液以網印方式塗於正、負極板上，再與隔離膜捲繞成極捲或堆疊成極板，以80℃真空烘乾2小時，取出後，極捲或極板已密合黏結在一起，真空注入含1MLiPF₆電解液，封口即得電池。

由前述實施例可得知，根據本發明之方法可將鋰二次電池中之極捲及極板良好地黏結在一起，且所得電池亦具有所欲之充放電特性。

以上實施例僅為示範本發明方法的例子，其並非用來限定本發明為特定形式，熟習該項技術者在瞭解本發明之後，可依此進行任何修飾或改變，而該等修飾與改變應包括於本案申請專利範圍之範疇內。

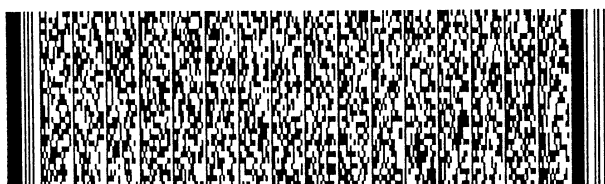


四、中文發明摘要 (發明之名稱：一種用於黏合鋰二次電池中之極捲或極板之方法)

一種用於黏合鋰二次電池中之極捲或極板之方法揭示一種用於黏合鋰二次電池中之極捲或極板之方法，其包括：(a)選擇一適當溶劑，將用於極捲或極板中之高分子溶解，(b)將在步驟(a)中所得溶液施用到極捲或極板上，及(c)利用加熱使溶劑揮發，將極捲或極板黏合在一起。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

A method for adhesion of wound electrodes or electrode laminate for use in lithium-ion secondary battery
A method for adhesion of wound electrodes or electrode laminate for use in lithium-ion secondary battery, comprising: (a) selecting a suitable solvent to dissolve the polymer used in the wound electrodes or electrode laminate; (b) applying the solution obtained in step (a) on the wound electrodes or electrode laminate; and (c)



四、中文發明摘要 (發明之名稱：一種用於黏合鋰二次電池中之極捲或極板之方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：)

vaporizing said solvent under heating to adhere the wound electrodes or electrode laminate is disclosed.



六、申請專利範圍

1、一種用於黏合鋰二次電池中之極捲或極板之方法，其包括：

(a) 選擇一適當溶劑，將用於極捲或極板中之高分子溶解，

(b) 將在步驟(a)中所得溶液施用到極捲或極板上，及

(c) 利用加熱使溶劑揮發，將極捲或極板黏合在一起。

2、根據申請專利範圍第1項所述之方法，其中在步驟(a)中，當用於極捲或極板中之高分子為聚碳酸酯Z型時，該溶劑為 CH_2Cl_2 。

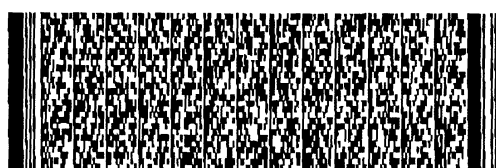
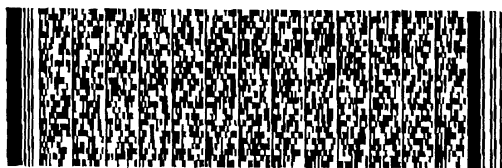
3、根據申請專利範圍第2項之所述之方法，其中該溶劑亦可為 CH_2Cl_2 與選自碳酸乙酯、碳酸丙酯及碳酸二乙酯所組成之族群中的一種或一種以上所形成之混合溶劑。

4、根據申請專利範圍第1項所述之方法，其中在步驟(a)中，當高分子為聚二氟乙烯/六氟丙烯共聚物時，該溶劑為丙酮與四氫呋喃所形成之混合溶劑。

5、根據申請專利範圍第1項所述之方法，其中在步驟(a)中，當高分子為雙酚A-雙酚共聚碳酸酯時，該溶劑為四氫呋喃。

6、根據申請專利範圍第1項所述之方法，其中在步驟(a)中，當高分子為聚醯胺時，該溶劑為甲醇。

7、根據申請專利範圍第1項所述之方法，其中在步驟(b)中，藉由灌入在步驟(a)中所得溶液至極捲或極板上以使該溶液被施用至極捲或極板上。



六、申請專利範圍

8、根據申請專利範圍第1項所述之方法，其中在步驟(b)中，藉由塗佈在步驟(a)中所得溶液到正、負極板上，再將正、負極板與隔離膜捲繞成極捲或堆疊成極板以使該溶液被施用到極捲或極板上。

9、根據申請專利範圍第1項所述之方法，其中在步驟(b)中，藉由網印將在步驟(a)中所得溶液轉印到正、負極板上，再將正、負極板與隔離膜捲繞成極捲或堆疊成極板而使該溶液被施用到極捲或極板上。

10、根據申請專利範圍第1項所述之方法，其中在步驟(c)之後，進一步包括加入電解液到極捲或極板中。

11、根據申請專利範圍第10項所述之方法，其中該電解液為選擇自由 LiPF_6 、 LiBF_4 或 LiClO_4 所組成之族群中。

12、根據申請專利範圍第11項所述之方法，其中該電解液之內容物為選自碳酸乙酯、碳酸二乙酯、碳酸丙酯、二甲基甲醇及氯乙烯所組成之族群中之二種或二種以上所形成之溶劑。

