

公告本

年 月 日 修正

申請日期：87. 7. 20

案號：89119332

類別：

H01M 4/36

修正

(以上各欄由本局填註)

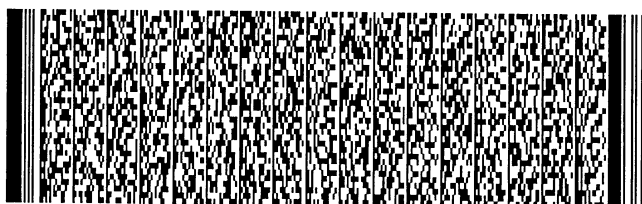
94年1月7日

補充

發明專利說明書

483186

一、 發明名稱	中 文	具自黏性高分子電解質之鋰電池
	英 文	METHOD FOR FABRICATING A LITHIUM BATTERY WITH SELF-ADHESIVE POLYMER ELECTROLYTE
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 詹益松 2. 吳盛豐 3. 楊長榮 4. 陳鑑昌
	姓 名 (英文)	1. Yih-Song Jan 2. Sheng-Feng Wu 3. Chang-Rung Yang 4. Jien-Chang Chen
	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. 台北市文山區樟新街5巷2號4樓 2. 新竹縣竹東鎮世界街59巷17弄20號 3. 台中縣太平市永豐路85巷6號 4. 苗栗縣竹南鎮大埔里公義路815巷1弄21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四段一九五號
	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：

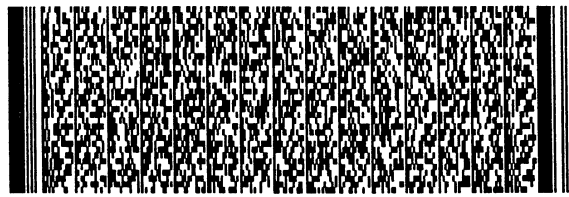
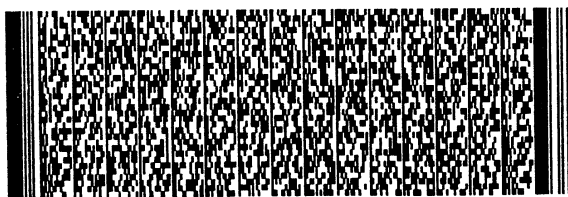
本發明係有關於可充電式鋰電池，特別是以具自黏性高分子電解質製成鋰電池的製造方法。

發明背景：

近年來，可充電式二次電池自推出以後，由於性能受到可攜式電子產品製造業者的肯定，應用產品規格與數量均快速增加，加上電子、資訊與通訊業等產品均朝向更輕薄、短小之實用設計邁進，各項電子產品所需求之電源—二次電池之特性與功能已成為產品競爭優勢的決定性重要因素。

一般充電式電池之正/負極極板的塗佈與組裝方式是將正/負極活性物質與高分子黏接劑(binder)、助導劑等混合後成為正/負極材料，再以塗佈機塗佈於集電板上，其塗佈模式如第1圖及第2圖所示。第1圖為單一材料間斷塗佈方式，第2圖則為單一材料連續塗佈方式，塗佈完成後之正/負極極板10a、10b經碾壓、分條後，由高分子隔離膜將其隔開，再進行圓形捲繞與橢圓型電極捲繞之後，放入圓形或方形金屬外殼21內等之其他後序動作後，再灌入液態電解液後，即完成圓形與方形電池之製作。

由於目前電子產品要求為輕薄短小，因此可充電式二次電池之設計即在電池重量、能量密度與空間利用上比以往的要求更為嚴苛。以二次電池之發展來說，早期二次電池之構造為圓形之構造，如第3圖所示，將上述正極極板/高分子隔離膜/負極極板進行圓形與方形極板捲繞20後，

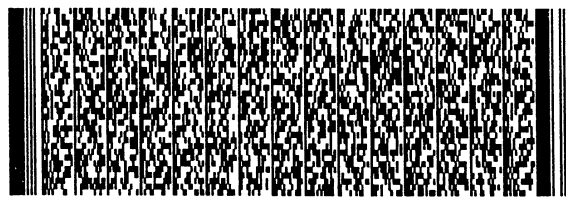
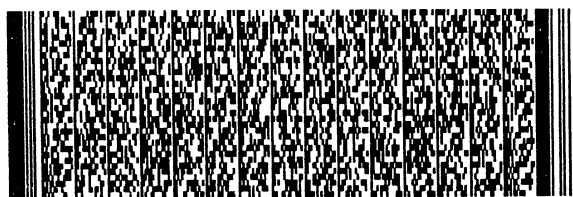


五、發明說明 (2)

放入圓形或金屬外殼21內，此種圓形構造在工程技術上比較成熟，但由於外殼為金屬罐體，將導致電池的重量增加。因此在未來的發展趨勢將會以鋁箔材料為電池的封裝外殼，以減少電池的重量。

基於上述原因，電池的組裝技術主要有堆疊與捲繞兩種方式，即所謂類似現階段高分子電池（美國貝爾實驗室）之電池堆疊方式，如第5圖所示。理論上由疊壓極板30方式形成之電池，可以達到最密堆積，也就是其空間利用率最大，加上利用鋁箔外殼31包裝，可以降低總體之電池重量，理論上可以達到提升電池能量密度之目的。但是由於在目前電池之設計上，電極極板與高分子隔離膜（PE、PP或不織布）之間沒有任何黏接性，因此目前之充電電池（鎳氫電池、鋰離子電池）均無法以堆疊壓合方式進行。

而高分子電池則由於其高分子電解質膜（類似隔離膜）具有較大黏著性，因此可進行堆疊壓合。但是極板需要和高分子電解質（膜）壓合堆疊，因此需增加在正/負極極板上的高分子黏接劑，而使正/負極極板上之活性物質的比例降低，造成高分子電池之重量能量密度反而比不上鋰離子電池，而且由於在正/負極極板上之高分子黏接劑含量增加後，正/負極極板之電子導電度隨之降低，造成高分子電池之充/放電不易進行。因此，如何能以理論上最密之堆疊壓合方式進行正/負極極板與高分子隔離膜疊合，並且不需增加高分子黏接劑的前提下，是當前所需克服的重要問題。



五、發明說明 (3)

習知已嘗試在電池極板上含黏膠專業技術，可解決上述問題，但是由於堆疊式的高分子電池製程，與目前鋰離子電池之製程設計較不相同，而且堆疊式的高分子電池製程之生產與量產技術尚未普及成熟，所以市場上急需一種可與現有製程相容而製造輕薄短小電池的新製程。

本發明之目的即為提供一種具自黏性高分子電解質之鋰電池的製造方法，使電池之製作不單與現有之捲繞製程相近，且可涵蓋堆疊式的高分子電池製程。

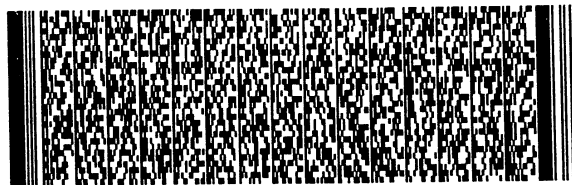
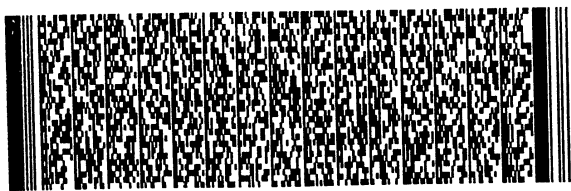
本發明之另一目的為提供一種可與現有電池製程相容的高分子電池製造方法。

又本發明之目的為提供一種既具有黏性又能提供高能量密度的高分子電池。

發明概要：

為了達到上述目的，本發明主要是將含有聚丙烯腈之溶液灌注進入電池之極板和隔離膜中之後，再灌入有機溶劑使原來呈膠狀的聚丙烯腈溶液產生相分離而得極板及隔離膜相黏合的電池。

本發明之特徵在於利用高分子聚丙烯腈 (polyacrylonitrile; PAN) 加熱溶解於溶液中，在含高分子聚丙烯腈的溶液處於融溶狀態或是流動性大的液態時，將其定量灌入捲繞之電池極捲或堆疊之電池極板中。待其冷卻後，再加入有機溶劑。此時原來呈膠態的聚丙烯腈溶液將產生相分離現象，聚丙烯腈將會以高分子膜或塊狀析出，因此可讓電池極捲或堆疊的電池極板黏合在一起，而



五、發明說明 (4)

且此黏合程序與目前鋰離子電池製程相容性非常高，因而達成本發明。

上述溶液為碳酸乙烯 (EC) 或碳酸丙烯 (PC) 中之一者，或是上述兩種之混和溶液。

而上述有機溶劑為單獨一種選自碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸乙烯、碳酸丙烯、碳酸丁烯、 γ -丁內酯、二甲氧乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃以及VC之溶劑或是上述至少兩種以上之混和溶劑。

由於電池本身的電化學反應需要含有大量的離子來完成，因此上述溶液以及有機溶劑兩者之一或上述兩者同時含有鋰鹽，例如 LiPF_6 、 LiClO_4 以及 LiBFe 等，以進行充放電的反應，其濃度較佳為 $0.5\text{M}\sim 3\text{M}$ 。

根據本發明之具自黏性高分子電解質鋰電池之製造方法，不僅可賦予電極和隔離膜之間優良的黏接性，亦可同時具有滿足電池本身所需的離子濃度，也就是高能量密度的電池。

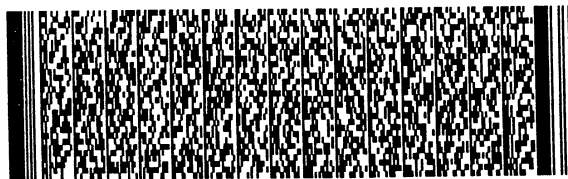
圖式簡單說明：

第1圖及第2圖係顯示一般電池之正負極極板之塗佈方式。

第3圖和第4圖係分別顯示捲繞圓形電池以及橢圓形電池之方式。

第5圖係顯示電池之堆疊方式。

第6圖係顯示根據本發明之實施例1之充放電曲線圖。



五、發明說明 (5)

第7圖線顯示根據本發明之實施例2之充放電曲線圖。

為使本發明之上述目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉一較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

實施例

首先，製備正負極捲繞堆疊電池。將85%之 LiCoO_2 、10%助導劑KS6與5%黏接劑PVdF混合，塗佈於鋁箔上，在經碾壓分條等步驟形成正極極板。將90%MCMB粉體與10%PVdF混合並溶於NMP中形成塗料，將上述塗料塗佈於銅箔上同樣地經碾壓分條等步驟形成負極極板。最後利用隔離膜PP或PE(Colgard)與上述正負極捲繞堆疊成電池。

實施例1

將20g的EC與20g的PC以分子篩除水後，加入7g的 LiPF_6 溶液混合溶解後，加入6g的PAN並加熱至 120°C 使PAN溶解。將此溶液真空灌入正負極捲繞堆疊電池，再加入含1M LiPF_6 之DEC溶液，封口後測量此電池在1kHz下的阻抗，結果示於表1，其充放電曲線如第6圖所示。

拆開電池，觀察極板以及隔離膜的黏接情況。

實施例2

在40g之含1M LiPF_6 的EC溶液中，加熱溶解6g的PAN。

將此溶液真空灌入正負極捲繞堆疊電池之後，再加入含1M LiPF_6 之DEC和PC(60:40)的混和溶液，封口後測量此電池在1kHz下的阻抗，結果示於表1，其充放電曲線如第7圖所示。



五、發明說明 (6)

拆開電池，觀察極板以及隔離膜的黏接情況。

實施例3

在40g之含2M LiPF_6 的PC溶液中，加熱溶解6g的PAN。

將此溶液真空灌入正負極捲繞堆疊電池之後，再加入DEC和PC (60:40) 的混和溶液，封口後測量此電池在1kHz下的阻抗，結果示於表1。

拆開電池，觀察極板以及隔離膜的黏接情況。

實施例4

在40g之含1M LiPF_6 的EC與PC混合溶液中，加熱溶解6g的PAN。將此溶液2g真空灌入正負極捲繞堆疊電池之後，再加入DMC溶液2g，封口後測量此電池在1kHz下的阻抗，結果示於表1。

拆開電池，觀察極板以及隔離膜的黏接情況。

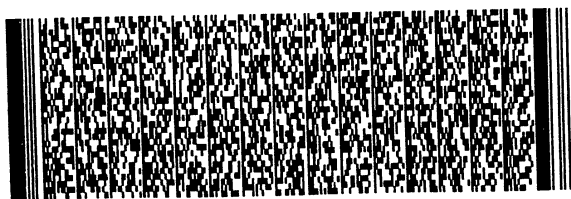
實施例5

在40g之含1M LiPF_6 的EC與PC混合溶液中，加熱溶解6g的PAN。將此溶液2g真空灌入正負極捲繞堆疊電池之後，再加入EMC溶液2g，封口後測量此電池在1kHz下的阻抗，結果示於表1。

拆開電池，觀察極板以及隔離膜的黏接情況。

比較例1

將20g之EC與20g之PC以分子篩除水後，再以7g的 LiPF_6 溶液混合溶解後，加入6g的PAN並加熱至120℃使PAN溶解。將此溶液真空灌入正負極捲繞堆疊電池，封口後測量此電池在1kHz下的阻抗，結果示於表1。



五、發明說明 (7)

比較例2

在40g之含1M LiPF₆的EC溶液中，加熱溶解6g的PAN。

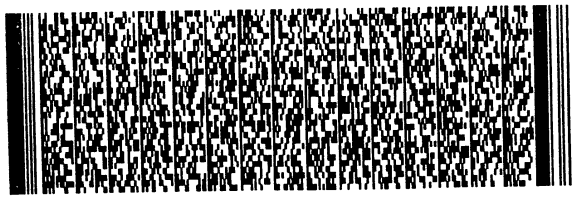
將此溶液真空灌入正負極捲繞堆疊電池，封口後測量此電池在1kHz下的阻抗，結果示於表1。

表1

	阻抗	極板與隔離膜黏接情況
實施例 1	35 mΩ	黏接
實施例 2	30 mΩ	黏接
實施例 3	40 mΩ	黏接
實施例 4	35 mΩ	黏接
實施例 5	38 mΩ	黏接
比較例 1	>3MΩ	不黏接
比較例 2	>4MΩ	不黏接

由表1的結果可看出實施例1~5所製成的電池，不僅可達到所需的電力，且極板與隔離膜之間黏接性優良。而比較例1~2所製成的電池阻抗過大，無法進行充放電實驗，此外極板與隔離膜間的黏接並不足。

上述結果充分顯示根據本發明之高分子鋰電池之製造方法，可製出同時滿足充放電所需之能量密度以及極板與



五、發明說明 (8)

隔離膜間優良的黏接性的電池。

本發明雖以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此項技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可做些許的更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

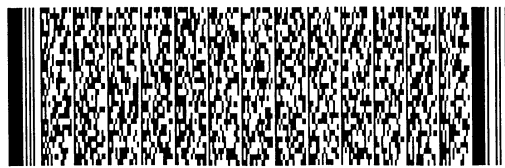
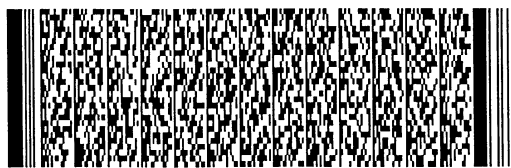


四、中文發明摘要 (發明之名稱：具自黏性高分子電解質之鋰電池)

本發明乃揭示一種具自黏性高分子電解質鋰電池之製造方法，其特徵在於將含有聚丙烯腈之溶液灌注進入電池之極板和隔離膜之後，再灌入有機溶劑使原來呈現膠狀的聚丙烯腈溶液產生相分離而得極板以及隔離膜黏合在一起的鋰電池。

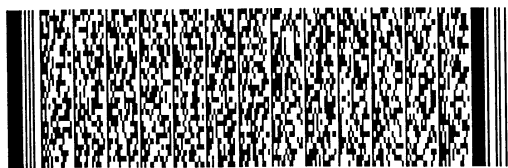
英文發明摘要 (發明之名稱：METHOD FOR FABRICATING A LITHIUM BATTERY WITH SELF-ADHESIVE POLYMER ELECTROLYTE)

The present invention discloses a method for preparing a lithium battery with self-adhesive polymer electrolyte. The characteristic of the method is to pour a polyacrylonitrile-based solution into a battery with plates and separators. An organic solvent is then poured into the battery, during which time the polyacrylonitrile-based solution is phase-separated, resulting in the adhesion of the plates and separators.



六、申請專利範圍

1. 一種具自黏性高分子電解質鋰電池之製造方法，包括：
將聚丙烯腈溶解於一溶液；
將上述溶液灌注進入電池之極板和隔離膜中；
再灌入一有機溶劑，使該聚丙烯腈溶液產生相分離呈膠狀，而得到該極板和該隔離膜相黏合之鋰電池。
2. 如申請專利範圍第1項所述之具自黏性高分子電解質鋰電池之製造方法，其中該電池之極板和隔離膜之結構可為捲繞或堆疊。
3. 如申請專利範圍第1項所述之具自黏性高分子電解質鋰電池之製造方法，其中該溶液為碳酸乙烯、碳酸丙烯或上述之混合溶液。
4. 如申請專利範圍第1項所述之具自黏性高分子電解質鋰電池之製造方法，其中該有機溶劑為單獨一種或至少兩種選自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙烯、碳酸丙烯、碳酸丁烯、 γ -丁內酯、二甲氧乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、碳酸甲乙酯以及VC所組成之組群。
5. 如申請專利範圍第1項所述之具自黏性高分子電解質鋰電池之製造方法，其中該溶液更包含鋰鹽。
6. 如申請專利範圍第1項所述之具自黏性高分子電解質鋰電池之製造方法，其中該有機溶劑更包括鋰鹽。
7. 如申請專利範圍第1項所述之具自黏性高分子電解質鋰電池之製造方法，其中該溶液與該有機溶劑皆包括鋰鹽。
8. 如申請專利範圍第5、6或7項所述之具自黏性高分子電



六、申請專利範圍

解質鋰電池之製造方法，其中該鋰鹽的濃度為0.5~3M。

9. 如申請專利範圍第5、6或7項所述之具自黏性高分子電解質鋰電池之製造方法，其中該鋰鹽係選自LiPF₆、LiClO₄以及LiBF₄。

10. 一種具自黏性高分子電解質之鋰電池，其包括：

- 一正極板；
- 一負極板；以及
- 一隔離膜；

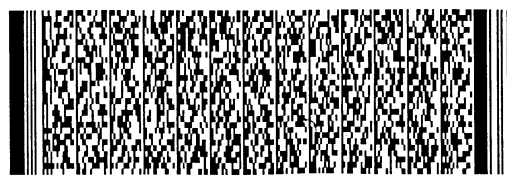
該正、負極板及隔離膜中依序灌入聚丙烯腈溶液及有機溶液，使產生高分子相分離現象，而使得該正、負極板及該隔離膜相黏合。

11. 如申請專利範圍第10項所述之具自黏性高分子電解質之鋰電池，其中該電池之極板和隔離膜之結構可為捲繞或堆疊。

12. 如申請專利範圍第10項所述之具自黏性高分子電解質之鋰電池，其中該溶液為碳酸乙烯、碳酸丙烯或上述之混合溶液。

13. 如申請專利範圍第10項所述之具自黏性高分子電解質之鋰電池，其中該有機溶劑為單獨一種或至少兩種選自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙烯、碳酸丙烯、碳酸丁烯、 γ -丁內酯、二甲氧乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、碳酸甲乙酯以及VC所組成之組群。

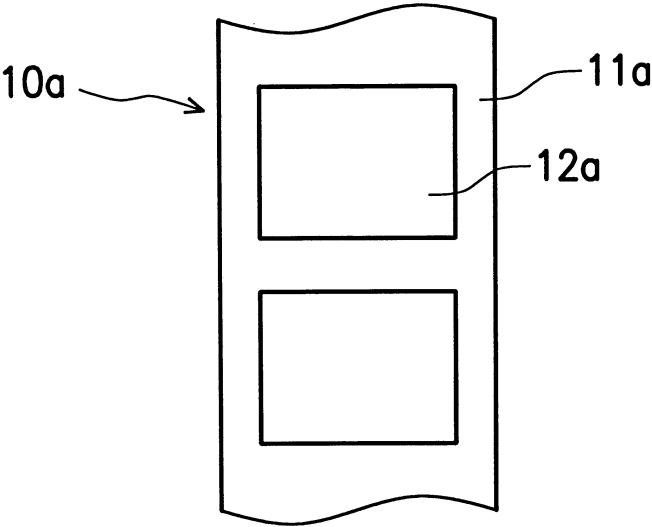
14. 如申請專利範圍第10項所述之具自黏性高分子電解質之鋰電池，其中該溶液更包含鋰鹽。



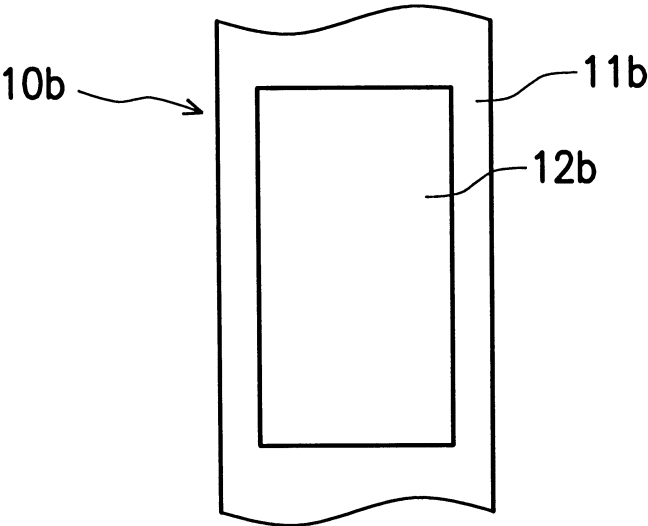
六、申請專利範圍

15. 如申請專利範圍第10項所述之具自黏性高分子電解質之鋰電池，其中該有機溶劑更包括鋰鹽。
16. 如申請專利範圍第10項所述之具自黏性高分子電解質之鋰電池，其中該溶液與該有機溶劑皆包括鋰鹽。
17. 如申請專利範圍第14、15或16項所述之具自黏性高分子電解質之鋰電池，其中該鋰鹽的濃度為0.5~3M。
18. 如申請專利範圍第14、15或16項所述之具自黏性高分子電解質之鋰電池，其中該鋰鹽係選自LiPF₆、LiClO₄以及LiBFe。

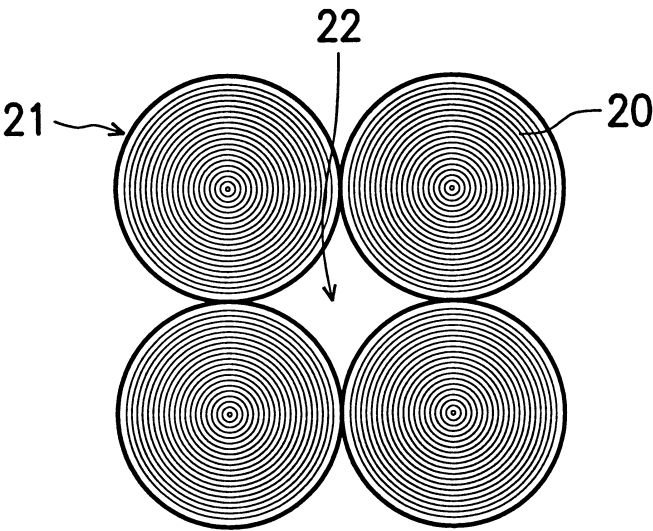




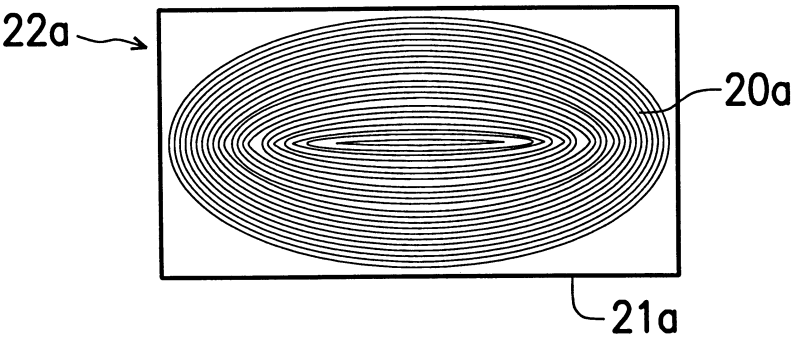
第 1 圖



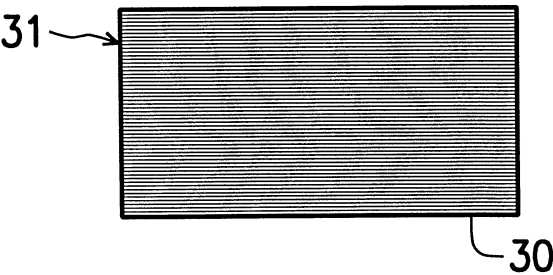
第 2 圖



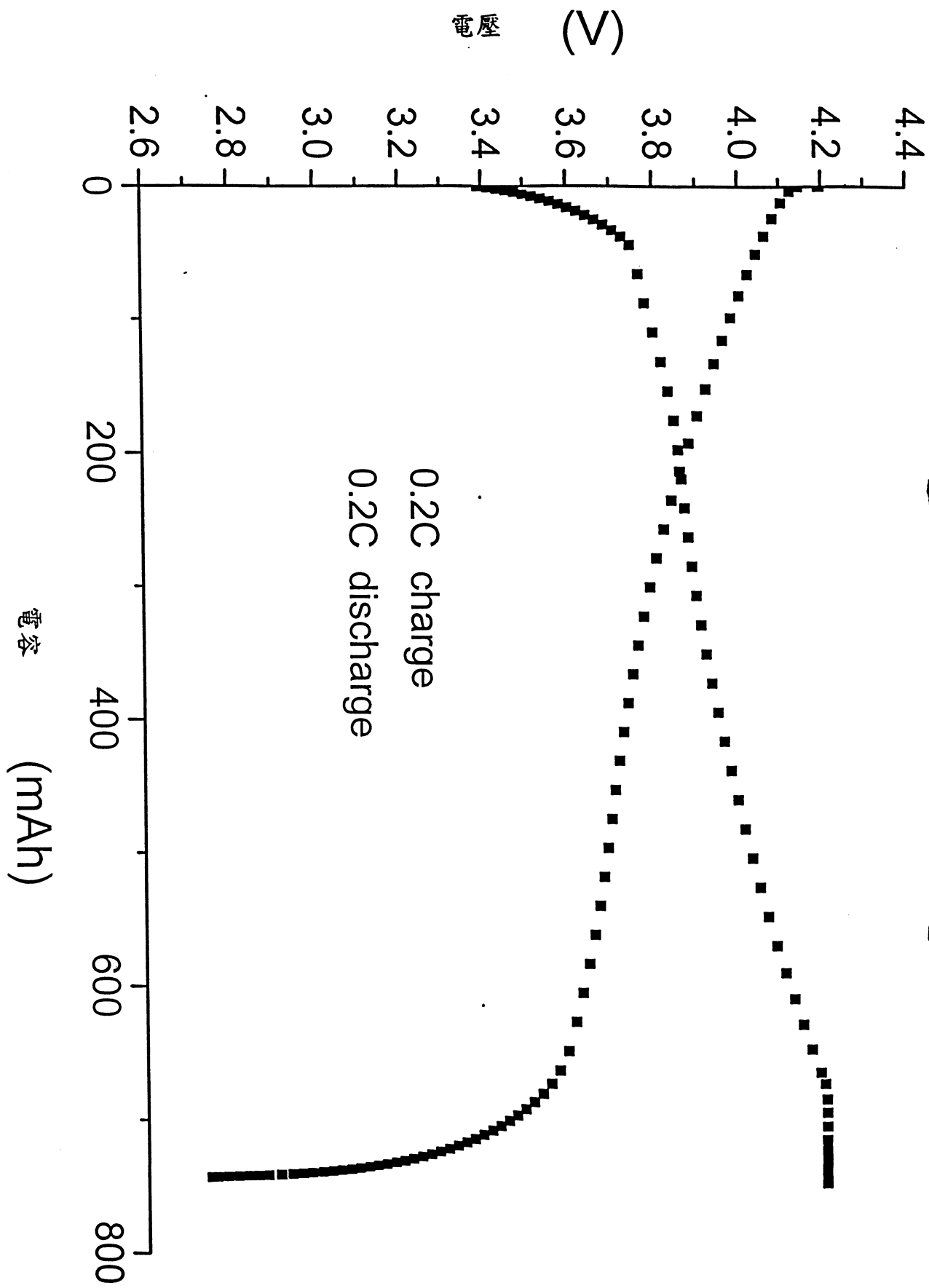
第 3 圖



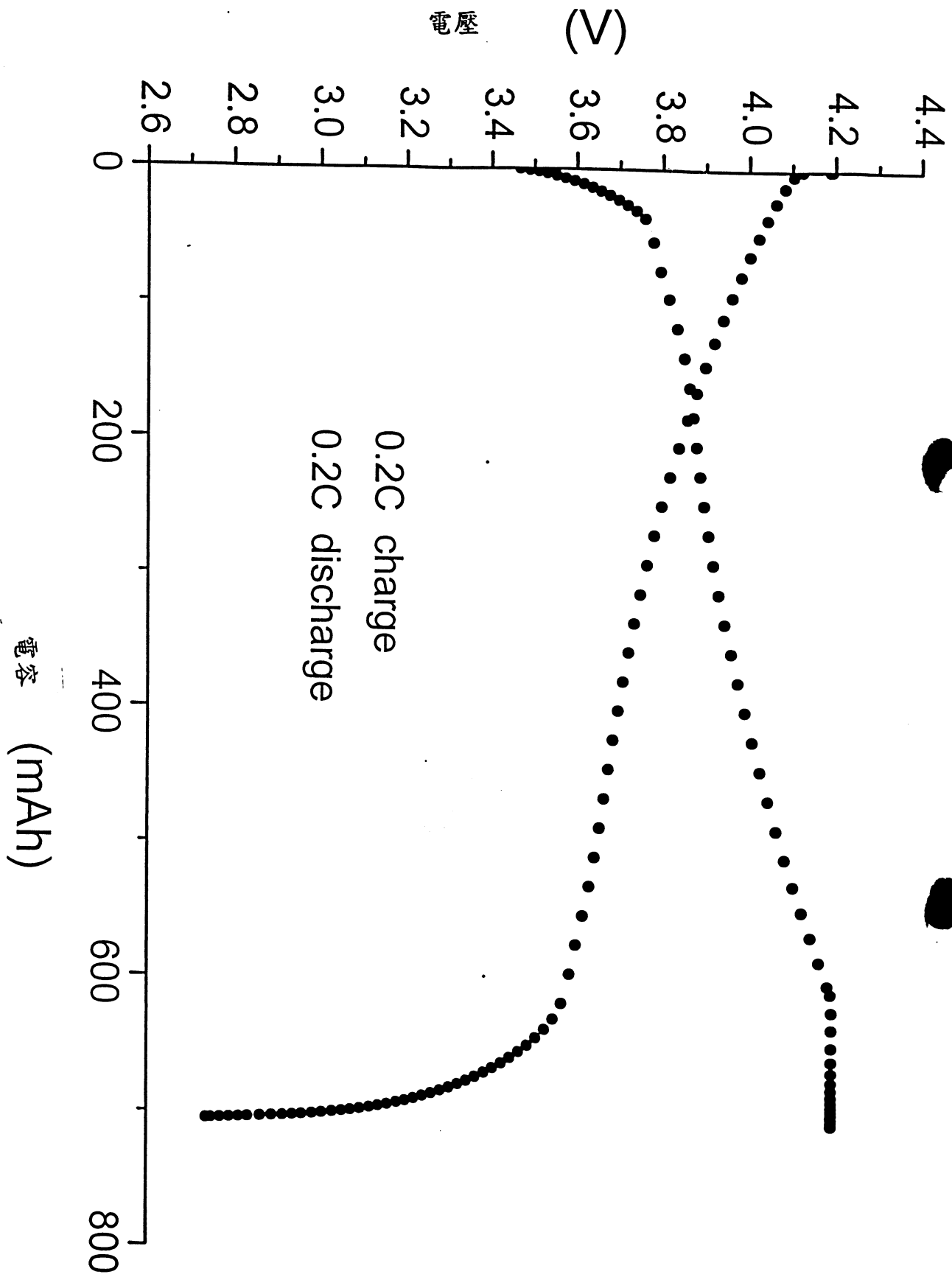
第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖



第7圖