

公告本

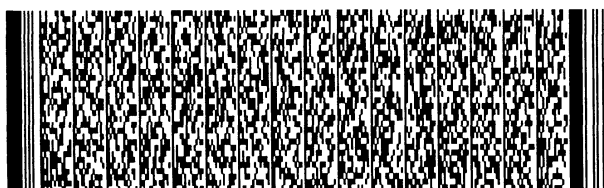
申請日期：91-04-11	案號：91107357
類別：I+OIM 464	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

543225

一、發明名稱	中文	可充電高分子電池之製造方法
	英文	
二、發明人	姓名 (中文)	1. 詹益松 2. 楊長榮 3. 吳茂松
	姓名 (英文)	1. Yih-Song, Jan 2. Chang-Rung, Yang 3. Mao-Sung, Wu
	國籍	1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國
	住、居所	1. 台北市文山區樟新街5巷2號4樓 2. 台中縣太平市太平村12鄰永豐路85巷6號 3. 彰化縣田尾鄉海豐村光榮巷513號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 財團法人工業技術研究院 2. 動能科技股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE 2. EXA ENERGY TECHNOLOGY CO. LTD.
	國籍	1. 中華民國 2. 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 2. 台中市工業區38路210號6樓
	代表人 姓名 (中文)	1. 翁政義 2. 賴文針
	代表人 姓名 (英文)	1. 2.



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)

本發明是有關於一種高分子電池，且特別是有關於一種可充電高分子電池之製造方法。

現今高性能電池的發展已經漸趨成熟，無論是在重量體積或外型可塑性方面都有不錯的表現，但是由於儲能元件的發展是電容量越做越高，充放電的電流也越來越大，導致高性能儲能元件必須更注意安全性。以鋰離子二次電池為例，在安全裝置上除了採用一些外部電子元件如正熱敏電阻(positive-temperature-coefficient, PTC)或電流中斷裝置作為電池的保護器外，其電池內部採用具有安全開關裝置的隔離膜如聚丙烯、聚乙烯、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯等材質，當溫度過高時這些隔離膜因熱膨脹導致其微孔消失並阻礙離子的傳導，達到斷路的目的。但是熱的產生無論是外在環境或電池本身所產出，總是對消費者是一大威脅，特別是溫度高達 100°C 以上時，還是有爆炸燃燒之疑慮。此外現今所採用的高分子鋰二次電池大都採用PVdF-HFP電解質系統，此系統由於大電流放電效率差外，其海綿結構吸取太多的有機電解液，導致安全性相對上反而比鋰離子二次電池危險。(因此本發明便是採用鋰離子二次電池之隔離膜，使大電流放電無虞且安全有一定保障外，又在隔離膜與極板間加入自黏式高分子電解質使極板與隔離膜黏著在一起，並且自黏式高分子電解質因溫度上升而中斷離子傳導來加強其安全性)。

先前專利案號89119332具自黏性高分子電解質之鋰電池，由於採用含浸方式將此高分子電解質植入電池中，此



五、發明說明 (2)

製程最大困難度在於如何精準控制進入極捲中的高分子電解質的重量與其分布。

發明之概述

有鑑於此，本發明之目的就是在提供一種可充電高分子電池之製造方法，係將正極、負極、高分子電解質與隔離膜採用一邊塗膠一邊捲繞或先塗膠再捲繞的方式以形成一可充電高分子電池，可利用塗膠槍、滾筒式塗膠輪、模具塗佈(die)或網印塗佈(Screen print)將高分子膠塗在電池的極板或隔離膜上。塗膠可為單面或雙面塗在電池的極板和隔離膜上。

本發明所衍生的新製程主要採用在塗膠時同時實行同步捲繞製程，此方式除可精準控制高分子電解質在電池中的重量，並可藉由調整塗膠槍或塗佈頭在捲繞機的位置來控制高分子電解質在電池中的分布與覆蓋率，最高的覆蓋率可達100%。

發明詳細說明：

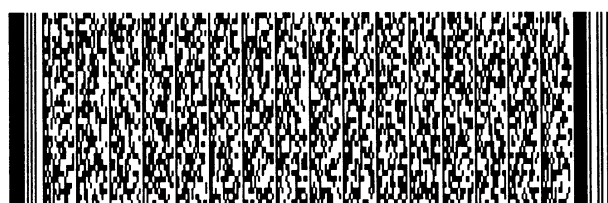
本發明之高分子電解質膜為一種離子型溫度開關，主要利用溫度升高時，其主體內之非溶劑因揮發導此高分子膜會回復至膠態而原有孔洞消失，並且此膠態高分子對極板與隔離膜潤溼性極差會產生一界面空隙，因此阻抗會上升而達到中斷電化學反應的目的。由於此發明為採用離子傳導的特性，因此非常適合電化學電子元件如電容器、電



五、發明說明 (3)

池，特別是超高儲能元件-鋰離子二次電池。由於本發明離子型開關可直接組裝在電化學電子元件中，又選用其電化學反應中電解質作為開關所需離子與溶劑，所以在體積與重量也不增加，換言之採用此離子型開關不會降低其體積能量密度或重量能量密度。此外採用此項設計也不會影響其電化學反應機制與速率，對儲能元件而言，就是此安全裝置可因溫度達設定點而開始產生作用，因而使電子元件避免爆炸與燃燒，此外增加此發明之安全裝置也不會影響儲能元件的充放電特性與使用壽命。第1圖為高分子電解質在電極板上成膜後的掃描式電子顯微影像圖，由圖上可以看出此薄膜具有多孔性微結構，因此不會阻礙鋰離子的傳導，所以電池的電化學特性並不會有影響。

第2圖係顯示此離子型溫度開關之側面結構，其中標號8與標號9為金屬集電材可為金屬箔或金屬網，標號10為高分子多孔隔離膜如聚丙烯、聚乙烯、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯等材質，它主要在隔離標號12與標號13之多孔電極材，避免其短路，而標號11為多孔性高分子載體其具有良好的離子導電度($>10^{-3}$ S/cm)，它存在於隔離膜與電極板之間。而電解液則填充在於高分子多孔載體、極板和隔離膜的空隙內，電解液組成為鹽類AX解離在溶劑中形成 A^+ 與 X^- ，而溶劑組成為 S_1 、 $S_2 \cdots S_n$ 、V等 $n+1$ 種溶劑，其中溶劑 S_1 、 $S_2 \cdots S_n$ 為高分子之溶劑，而V為此高分子之非溶劑，此非溶劑在所有混合溶劑中沸點與蒸汽壓最低，因此在常溫時由於非溶劑V的存在，導致此膠態高分子會因相分離



五、發明說明 (4)

形成多孔薄膜，但是當溫度上升時，此非溶劑會先揮發而離開高分子主體，由於非溶劑逐漸減少並消失，導致此多孔高分子薄膜會回復至膠態，並且孔洞也會消失，由於此時的膠態高分子對極板與隔離膜潤溼性差並因表面張力會形成一界面空隙，此空隙界面會來越大時會造成離子傳導降低最後中斷，所以此離子開關最後會變成斷路，但是非溶劑V既已揮發成氣態，因此難以回復至液態，因此此時電化學反應停止溫度也會逐漸降低至室溫。

正、負極極板製作方式與鋰離子二次電池相同，皆為透過塗佈方式進行，正極漿料為80~95%的 LiCoO_2 、3~15%的乙炔黑與3~10%的黏著劑(PVDF)溶於正位-甲基-2-吡咯啉(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)溶劑所組成，所形成的墨水般漿料均勻塗佈在長300米，寬35公分，厚20 μm 的鋁箔捲，乾燥後的正極捲需要經碾壓以及分條的程序，最後再以110℃真空乾燥4小時。

負極漿料為90%的碳粉體(直徑1 μm ~30 μm)溶於10%的PVDF與NMP所組成的溶液，待攪拌均勻後，塗佈在長300米，寬35公分，厚10 μm 的銅箔捲，所形成的負極捲經碾壓以及分條後，同樣再以110℃真空乾燥4小時。經真空乾燥所製成正、負極卷置於乾燥的環境如手套箱或乾燥室中，並準備將正、負極、高分子電解質與隔離膜組成電池捲如第3圖所示，其中標號99為捲繞機器的捲心軸(mandrel)，標號121、131為電極捲，標號101、102為隔離膜，標號111~114為塗膠槍或滾筒式塗膠輪。高分子電



五、發明說明 (5)

解質115之組成為0.1~15%聚丙烯腈(Polyacrylonitrile, PAN)溶於丙烯聚碳酸酯(Propylene Carbonate, PC) + 乙烯聚碳酸酯(Ethylene Carbonate, EC)(1:1)溶劑中。高分子電解質115可以連續或間斷塗佈於極板和隔離膜上。

將正極121、負極131、高分子電解質115與隔離膜101、102採用一邊塗膠一邊捲繞或先塗膠再捲繞的方式以形成一可充電高分子電池，可利用塗膠槍、滾筒式塗膠輪、模具塗佈(die)或網印塗佈(Screen print)將高分子電解質塗在電池的極板或隔離膜上。塗膠可為單面或雙面塗在電池的極板121、131和隔離膜101、102上。高分子電解質115為聚丙烯腈或其共聚合物，其濃度為0.1~15%。一邊塗膠一邊捲繞的方式之覆蓋率為1~100%。上述可充電高分子電池包括二次鋰電池，高分子鋰電池、鎳氫電池或電容器。可充式電池的結構在外殼上可採用金屬罐或高分子鋁箔包。

高分子電解質是利用可溶解高分子之溶劑溶解高分子後再加入不易溶解高分子之溶劑所形成。不易溶解高分子之溶劑包括雙乙烯聚碳酸酯或雙亞甲基聚碳酸酯(Dimethylene Carbonate, DMC)或乙烯亞甲基聚碳酸酯(Ethylene Methylen Carbonate, EMC)，或上述兩項以上之混合物。不易溶解高分子之溶劑亦包括雙乙烯聚碳酸酯或雙亞甲基聚碳酸酯(Dimethylene Carbonate, DMC)或乙烯亞甲基聚碳酸酯(Ethylene Methylen Carbonate, EMC)。



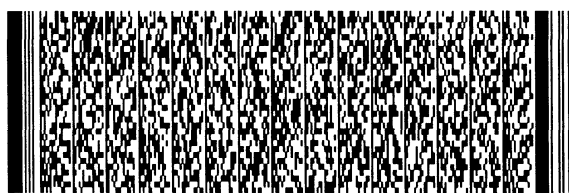
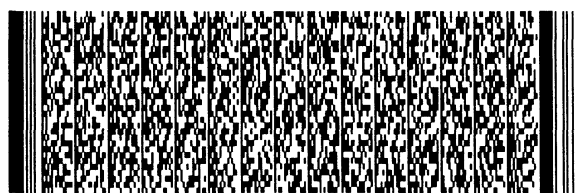
五、發明說明 (6)

EMC)，或上述兩項以上之混合物，加上丙烯聚碳酸酯或乙烯聚碳酸酯或丙烯聚碳酸酯和乙烯聚碳酸酯的混合物。可溶解高分子之溶劑包括丙烯聚碳酸酯或乙烯聚碳酸酯或丙烯聚碳酸酯和乙烯聚碳酸酯的混合物。可溶解高分子之溶劑及不易溶解高分子之溶劑為電池之電解液。

實施例1

將正極、負極與聚丙烯隔離膜(Celgard, 25 μm)依第3圖方式共捲入1.2g高分子溶液(A劑)，其溶液組成為將3.75%的高分子聚丙烯腈溶於丙烯聚碳酸酯與乙烯聚碳酸酯(重量比1:1)的溶液中，緊接灌入2.4g含鋰鹽的低沸點溶劑(B劑)，組成為2M LiPF_6 溶於雙乙烯聚碳酸酯溶劑中。

經上述所組成的電池(電容量大約750 mAh)經50次充放電後，最後將電池充飽電後進行12V過充電測試，充電電流設定定為1A，測試過程中同時測量電池的電壓及溫度變化，電壓量正極和負極間的電壓而溫度則是利用3根熱電藕(k-type thermocouple)分別量測電池表面3處的溫度，第4與第5圖分別為測試過程溫度與時間的關係圖、電壓與時間的關係圖，測試過程中溫度和電壓隨著測試時間增加而上升，在55分鐘時電壓達到12V，溫度達到95 $^{\circ}\text{C}$ ；之後電壓保持在12V，而溫度則逐漸下降至室溫，所以通過安全測試。假如電池無法通過安全測試在12V以前電池便會爆炸燃燒而且溫度會高達數百度，測試完成後觀察電池的變化情形結果為無煙霧、無火花。



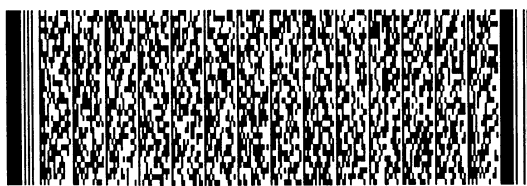
五、發明說明 (7)

實施例2

將比例為8%的高分子聚丙烯腈溶於丙烯聚碳酸酯與乙烯聚碳酸酯(重量比1:1)的A劑取出1.2g,依第3圖方式平均捲入成電極捲,然後後再灌入2.4g的2M LiPF_6 的雙乙烯聚碳酸酯溶劑,最後組成電池,其所採用之隔離膜分別為聚丙烯隔離膜(Celgard, 25 μm)、聚乙烯隔離膜(東燃, 25 μm)與聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三層膜(UBE, 25 μm),此三類電池組成後分別進行活化充放電數次後,最後充飽電緊接進行(1)12V過充電測試,電流定為1安培;(2)穿刺安全測試,釘子直徑為3mm,速度為150mm/sec,所刺深度為電池厚度一半,其測試結果如下:聚丙烯、聚乙烯、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯之12V過充電測試及穿刺安全測試結果為無煙霧、無火花。

實施例3

分別將比例為4%、6%、8%及10%的PAN溶於PC與EC(重量比1:1)形成A劑,然後各取出1.2g,依第3圖方式平均捲入成電極捲,然後後再灌入2.4g的2M LiPF_6 的雙乙烯聚碳酸酯溶劑,最後組成電池並進行不同的C-Rate測試。放電容量為不同C-rate放電時的電容量與0.2C放電時電容量的比值,其C-Rate測試結果如第6圖所示,一般而言放電C-rate越大則放電量就越小。第6圖為不同高分子濃度下的C-rate測試結果,當放電C-rate小於1C時放電量幾乎與



五、發明說明 (8)

高分子濃度無關，而在C-rate大於2C時放電量才有差異，整體而言在測試的濃度範圍內2C的放電量大約是0.2C時的80%左右。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，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。



圖式簡單說明

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

圖式之簡單說明：

第1圖係高分子電解質在電極板上成膜後的掃描式電子顯微影像圖。

第2圖係顯示此離子型溫度開關之側面結構。

第3圖係繪示本發明之可充電高分子電池之製造方法。

第4圖為測試過程溫度與時間的關係圖。

第5圖為測試過程電壓與時間的關係圖。

第6圖為實施例3之C-Rate測試結果。

符號說明：

8、9~金屬集電材可為金屬箔或金屬網；

10~高分子多孔隔離膜；

12、13~多孔電極材；

11~多孔性高分子載體；

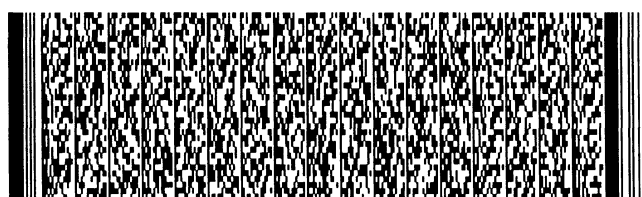
99~捲心軸；

121、131~電極捲；

101、102~隔離膜；

111、112、113、114~塗膠槍或滾筒式塗膠輪；

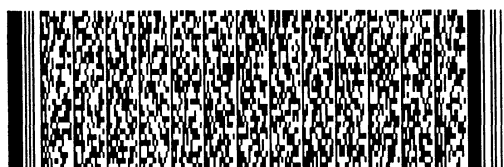
115~高分子電解質。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：可充電高分子電池之製造方法)

本發明提供一種可充電高分子電池之製造方法，係將正極、負極、高分子電解質與隔離膜採用一邊塗膠一邊捲繞或先塗膠再捲繞的方式以形成一可充電高分子電池，可利用塗膠槍、滾筒式塗膠輪、模具塗佈(die)或網印塗佈(Screen print)將高分子膠塗在電池的極板或隔離膜上。塗膠可為單面或雙面塗在電池的極板和隔離膜上。

英文發明摘要 (發明之名稱：)



六、申請專利範圍

1. 一種可充電高分子電池之製造方法，包括下列步驟：

提供一正極、一負極、一高分子電解質與一隔離膜；
以及

將該正極、該負極、該高分子電解質與該隔離膜採用一邊塗膠一邊捲繞的方式以形成一可充電高分子電池。

2. 如申請專利範圍第1項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該高分子電解質是利用可溶解高分子之溶劑溶解高分子後再加入不易溶解高分子之溶劑所形成。

3. 如申請專利範圍第1項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該一邊塗膠一邊捲繞的方式係使用塗膠槍、滾筒式塗膠輪、模具塗佈或網印塗佈將該高分子電解質塗在該正極、該負極或該隔離膜上。

4. 如申請專利範圍第3項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該一邊塗膠一邊捲繞的方式係採用單面或雙面塗在塗在該正極、該負極或該隔離膜上。

5. 如申請專利範圍第1項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該高分子電解質為聚丙烯腈或其共聚物。

6. 如申請專利範圍第2項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該不易溶解高分子之溶劑包括雙乙烯聚碳酸酯(Diethylene Carbonate, DEC)或雙亞甲基聚碳酸酯(Dimethylene Carbonate, DMC)或乙烯亞甲基聚碳酸酯(Ethylene Methylene Carbonate, EMC)，或上述兩項以



六、申請專利範圍

上之混合物。

7. 如申請專利範圍第2項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該不易溶解高分子之溶劑包括雙乙烯聚碳酸酯或雙亞甲基聚碳酸酯或乙烯亞甲基聚碳酸酯，或上述兩項以上之混合物，加上丙烯聚碳酸酯或乙烯聚碳酸酯或丙烯聚碳酸酯和乙烯聚碳酸酯的混合物。

8. 如申請專利範圍第2項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該可溶解高分子之溶劑包括丙烯聚碳酸酯或乙烯聚碳酸酯或丙烯聚碳酸酯和乙烯聚碳酸酯的混合物。

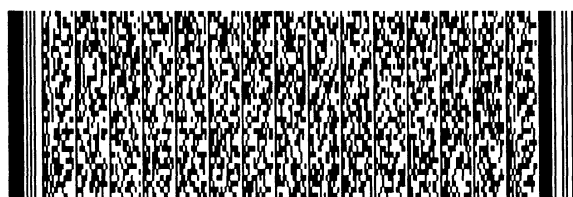
9. 如申請專利範圍第1項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該一邊塗膠一邊捲繞的方式之覆蓋率為1~100%。

10. 如申請專利範圍第1項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該高分子電解質之濃度為0.1~15%。

11. 如申請專利範圍第2項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該可溶解高分子之溶劑及該不易溶解高分子之溶劑為電池之電解液。

12. 如申請專利範圍第1項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該可充電高分子電池包括二次鋰電池，高分子鋰電池、鎳氫電池或電容器。

13. 如申請專利範圍第1項所述之可充電高分子電池之製造方法，更包括於該可充電高分子電池上採用金屬罐或高分子鋁箔包做為外殼。



六、申請專利範圍

14. 一種可充電高分子電池之製造方法，包括下列步驟：

提供一正極、一負極、一高分子電解質與一隔離膜；
以及

將該正極、該負極、該高分子電解質與該隔離膜採用先塗膠再捲繞的方式以形成一可充電高分子電池。

15. 如申請專利範圍第14項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該高分子電解質是利用可溶解高分子之溶劑溶解高分子後再加入不易溶解高分子之溶劑所形成。

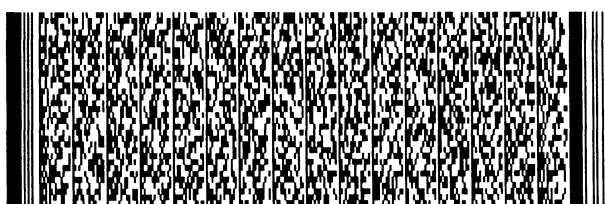
16. 如申請專利範圍第14項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該先塗膠再捲繞的方式係使用塗膠槍、滾筒式塗膠輪、模具塗佈或網印塗佈將該高分子電解質塗在該正極、該負極或該隔離膜上。

17. 如申請專利範圍第16項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該先塗膠再捲繞的方式係採用單面或雙面塗在塗在該正極、該負極或該隔離膜上。

18. 如申請專利範圍第14項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該高分子電解質為聚丙烯腈或其共聚合物。

19. 如申請專利範圍第15項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該不易溶解高分子之溶劑包括雙乙烯聚碳酸酯或雙亞甲基聚碳酸酯或乙烯亞甲基聚碳酸酯，或上述兩項以上之混合物。

20. 如申請專利範圍第15項所述之可充電高分子電池



六、申請專利範圍

之製造方法，其中該不易溶解高分子之溶劑包括雙乙烯聚碳酸酯或雙亞甲基聚碳酸酯或乙烯亞甲基聚碳酸酯，或上述兩項以上之混合物，加上丙烯聚碳酸酯或乙烯聚碳酸酯或丙烯聚碳酸酯和乙烯聚碳酸酯的混合物。

21. 如申請專利範圍第15項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該可溶解高分子之溶劑包括丙烯聚碳酸酯或乙烯聚碳酸酯或丙烯聚碳酸酯和乙烯聚碳酸酯的混合物。

22. 如申請專利範圍第14項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該先塗膠再捲繞的方式之覆蓋率為1~100%。

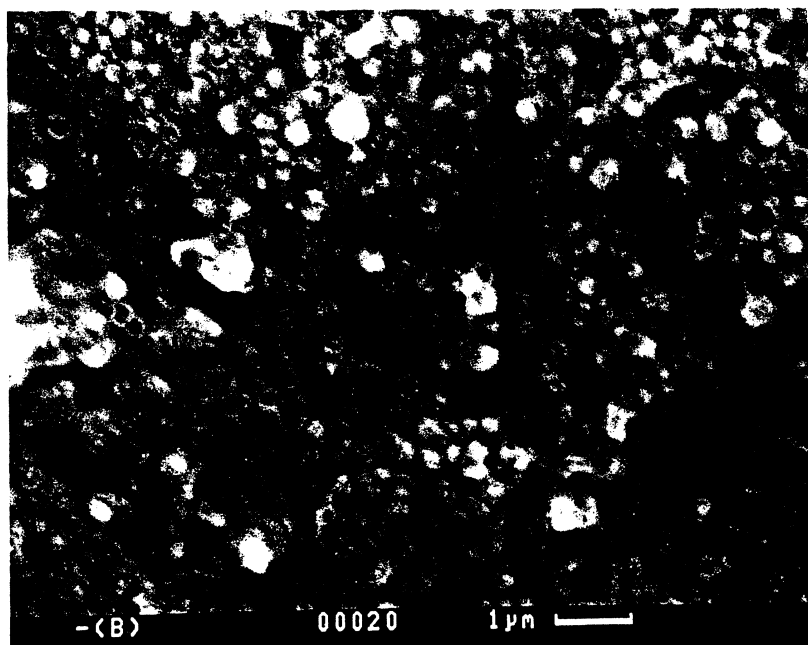
23. 如申請專利範圍第14項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該高分子電解質之濃度為0.1~15%。

24. 如申請專利範圍第15項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該可溶解高分子之溶劑及該不易溶解高分子之溶劑為電池之電解液。

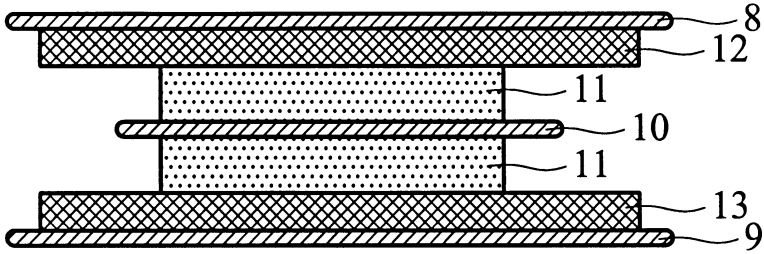
25. 如申請專利範圍第14項所述之可充電高分子電池之製造方法，其中該可充電高分子電池包括二次鋰電池，高分子鋰電池、鎳氫電池或電容器。

26. 如申請專利範圍第14項所述之可充電高分子電池之製造方法，更包括於該可充電高分子電池上採用金屬罐或高分子鋁箔包做為外殼。

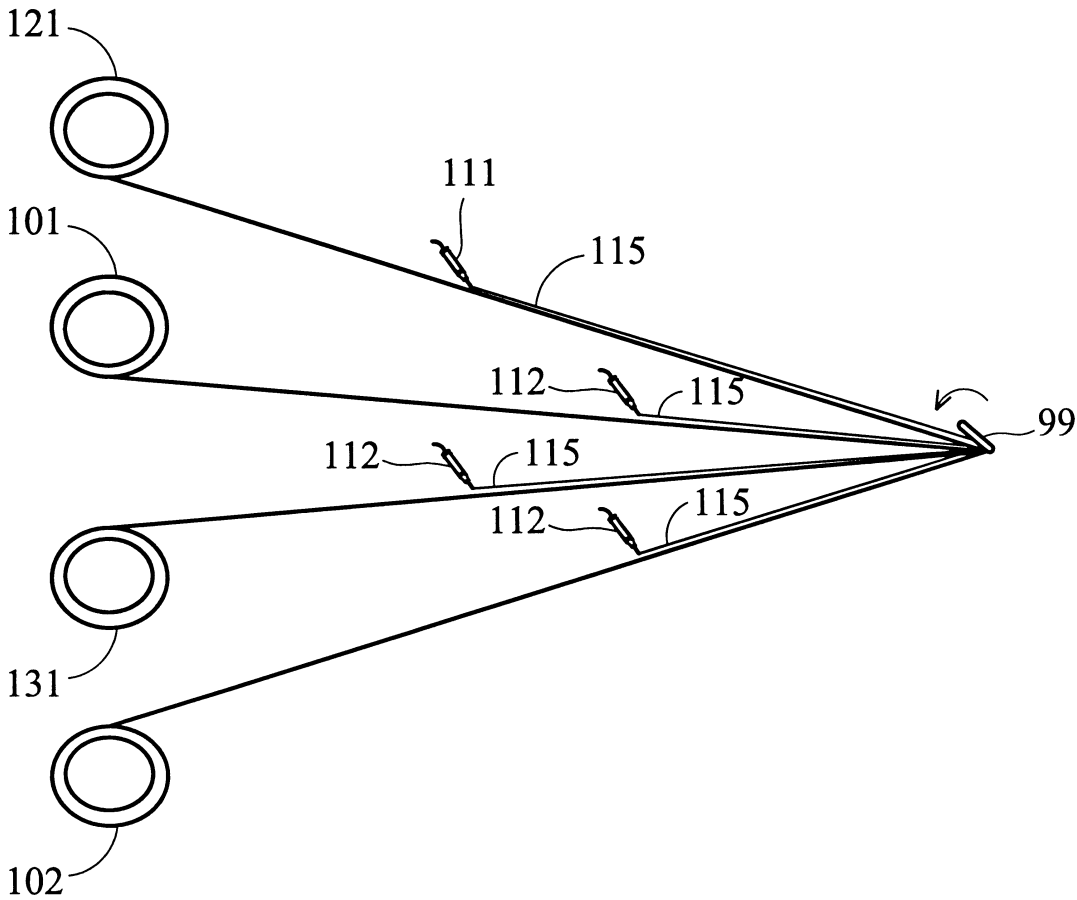




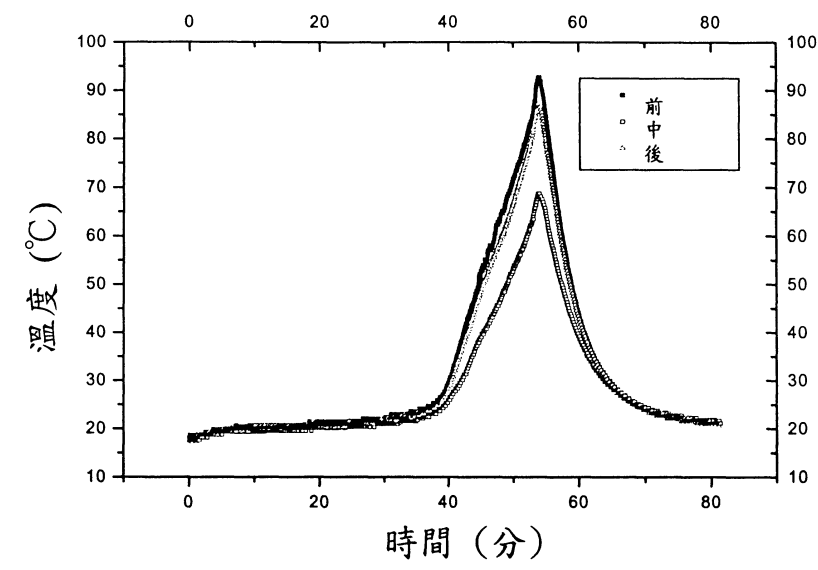
第 1 圖



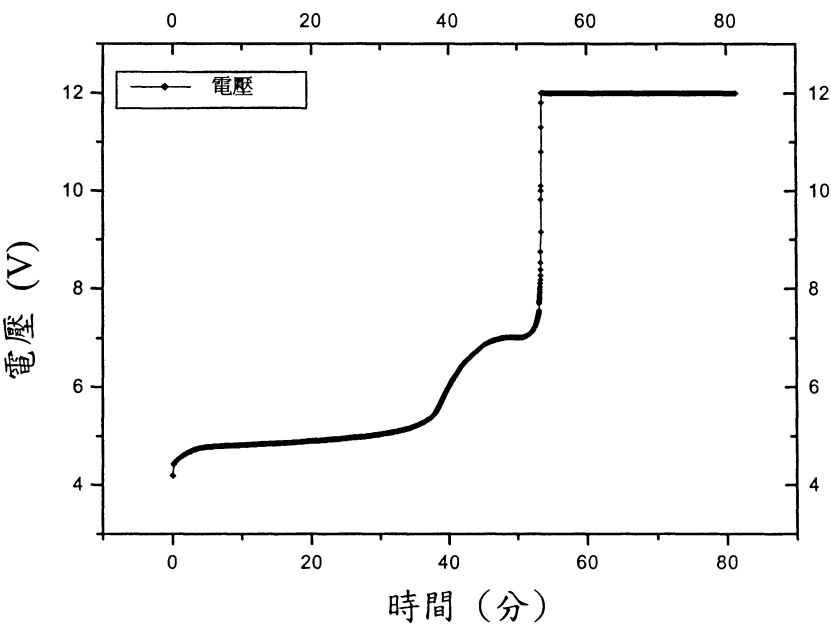
第 2 圖



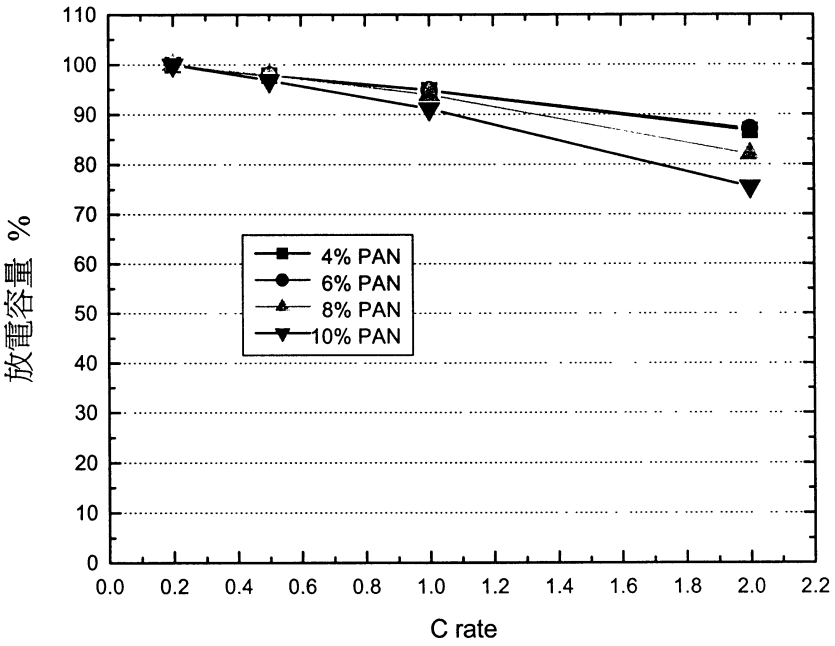
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖