



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101290983 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 29

(21) 申请号 200710096447. 3

审查员 刘志聪

(22) 申请日 2007. 04. 17

(73) 专利权人 财团法人工业技术研究院

地址 中国台湾新竹县

(72) 发明人 江品季 王宗雄 杨长荣

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6806003 B1, 2004. 10. 19, 全文.

CN 1770344 A, 2006. 05. 10, 说明书 3, 5, 6

页.

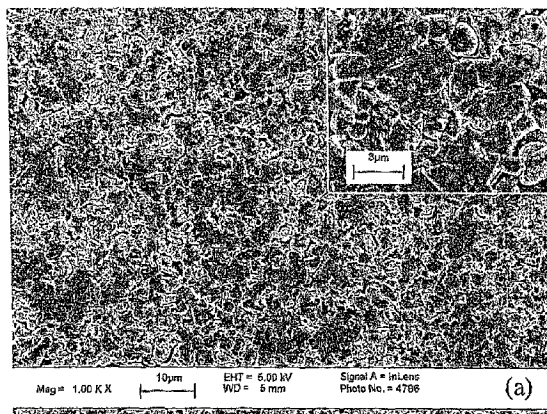
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 7 页

(54) 发明名称

极板导电结构

(57) 摘要

一种极板导电结构, 包含由一或多种第一导电材所形成能提供电子传导机能之类管束型三维电子信道结构; 由一或多种第二导电材所形成能提供活性物质吸附与承载支撑类管束型三维电子信道结构的导电连贯型三维结构; 以及由第一导电材与第二导电材所组成能提供电解液或电解质离子传导通道的三维间隙空间结构。由类管束型三维电子信道结构与导电连贯型三维结构所形成的类网状三维结构 (network-like 3D structure) 内部可作为离子信道, 网状结构本身能增强活性物质于基材上的附着力, 而传导信道亦能促使电子快速导通, 用于制作电池, 可以有效提升电池的充放电率 (C-rate)。



1. 一种极板导电结构,包括:

由一或多种第一导电材所形成能提供电子传导机能的类管束型三维电子信道结构,且该第一导电材的 Z 方向大于 X 方向与 Y 方向,其中,该第一导电材选自管状导电材、条状导电材、杆状导电材、以及纤维状导电材所构成的组群,该第一导电材彼此聚集贴合成串且连串成网状三维结构;

由一或多种第二导电材所形成能提供活性物质吸附与承载支撑类管束型三维电子信道结构的导电连贯型三维结构,且该第二导电材的 X 方向与 Y 方向大于 Z 方向,其中,该第二导电材选自片状导电材、层状导电材、及颗粒状导电材所构成的组群,该第二导电材彼此迭加连结而成三维结构;以及

由第一导电材与第二导电材所组成能提供电解液或电解质离子传导通道的三维间隙空间结构,其中,该一或多种第二导电材使该一或多种第一导电材挤聚而形成三维导电结构网,以加速电子传导,且该一或多种第一导电材造成该一或多种第二导电材起伏或非平面摆置,进而增加该一或多种第二导电材与该活性物质的接触面积。

2. 根据权利要求 1 所述的极板导电结构,其中,该第一导电材为碳质系导电材。

3. 根据权利要求 2 所述的极板导电结构,其中,该碳质系导电材选自碳管以及碳纤所构成的组群。

4. 根据权利要求 1 所述的极板导电结构,其中,该第一导电材为非碳质系导电材。

5. 根据权利要求 4 所述的极板导电结构,其中,该非碳质系导电材选自金属、导电复材、以及导电高分子所构成的组群。

6. 根据权利要求 1 所述的极板导电结构,其中,该第二导电材为碳质系导电材。

7. 根据权利要求 6 所述的极板导电结构,其中,该碳质系导电材选自碳黑、石墨、以及碳六十所构成的组群。

8. 根据权利要求 1 所述的极板导电结构,其中,该第二导电材为非碳质系导电材。

9. 根据权利要求 8 所述的极板导电结构,其中,该非碳质系导电材选自金属、导电复材、以及导电高分子所构成的组群。

10. 根据权利要求 1 所述的极板导电结构,其中,该三维间隙空间结构是指类管束型三维电子信道结构与导电连贯型三维结构以外的间隙空间。

11. 根据权利要求 1 所述的极板导电结构,其中,该活性物质选自锂钴氧化物 (LiCoO<sub>2</sub>)、锂锰氧化物 (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、锂镍氧化物 (LiNiO<sub>2</sub>)、以及磷酸锂铁氧化物 (LiFePO<sub>4</sub>) 所构成的组群。

12. 根据权利要求 1 所述的极板导电结构,其中,该类管束型三维电子信道结构与导电连贯型三维结构间以黏着剂结合定型。

13. 根据权利要求 1 所述的极板导电结构,进一步包括极板基材。

14. 根据权利要求 13 所述的极板导电结构,其中,该极板基材选自铝箔、铝合金箔、镍箔、铂箔、以及铜合金箔所构成的组群。

15. 根据权利要求 13 所述的极板导电结构,其中,该类管束型三维电子信道结构以及导电连贯型三维结构通过高分子黏着剂黏接至极板基材。

16. 根据权利要求 15 所述的极板导电结构,其中,该高分子黏着剂选自聚偏二氟乙烯、聚芳香基砜和聚四氟乙烯所构成的组群。

## 极板导电结构

### 技术领域

[0001] 本发明关于一种极板导电结构,特别是有关于一种含有导电添加物质的极板导电结构。

### 背景技术

[0002] 锂离子二次电池具有高能量密度、高工作电压及放电特性平稳等优点,因此世界各国均积极研发,期能改善电池性能并降低成本,以符合市场需求。为了改善锂氧化物极板导电度欠佳的问题,通常添加高导电的材料,均匀混练于锂氧化物的浆料中,用以提升锂氧化物系列极板的整体导电度

[0003] 关于利用导电添加剂提升极板的整体导电度及电性效能的先前专利或论文主要都是应用在负极极板上,例如美国专利第 6806003 号、美国专利第 2004224232 号、日本专利第 41-55776 号、加拿大专利第 2341693 号、以及台湾专利第 232607B 号等专利文献。其中美国专利第 6806003 号与美国专利第 2004224232 号揭示在负极使用碳纤(carbonfibers)和碳片(carbon flakes)当作导电添加剂,运用两者所展现的协同作用效应(synergistic effect),改善极板对电解液的保留能力和活性体的电导率,用以达到增益极板导电效能和高负载电流的承载能力。台湾专利第 232607 号则揭示使用少量以高温气态沉积法所形成的纳米碳管或碳纤,在负极的极板上形成具介态相石墨混合物(meso-phasegraphite mixture),用以增益极板的导电效能。

[0004] 日本专利第 70-14582 号揭示将碳质性材料添加到正极可以降低电池阻抗。日本专利第 2003-092105 号则揭示正极的低温放电作改善,由于碳纤底端是开放式(ends are opened),可造成均匀的孔洞形状(uniform pore shape),因此能在低温测试时降低阻抗并提升性能。日本专利第 2004-022177 号与日本专利第 70-14582 号均揭示为提升导电度而添加碳质性材料。然而,日本专利第 2004-022177 号揭示全部导电碳质性材料应占正极内所有粉体的 10%,而导电碳质性材料中一定要有片状石墨(graphite)。日本专利第 2006-127823 号揭示导电碳质性材料包含碳纤与碳片,但混合好之后包括导电碳质性材料与黏着剂的浆料,在涂布时须经过一个由外力提供的磁场,让所有导电碳质性材料的方向都与基材面成垂直,之后再借由烘干来固定液体浆料在基材上的分布。

[0005] 上述专利文献并未揭示运用具片状结构的石墨以及具管状结构的碳纤管与锂系氧化物的组配混炼及结构设计制作极板导电结构,藉以提升电池的充放电率。

### 发明内容

[0006] 有鉴于上述问题,本发明的主要目的即在于提供一种具有高效能的极板导电结构。

[0007] 本发明的另一目的是提供一种可以提升电池充放电率的极板导电结构。

[0008] 为达上述及其它目的,本发明提供一种极板导电结构,包含由一或多种第一导电材所形成能提供电子传导机能之类管束型三维电子信道结构;由一或多种第二导电材所形

成能提供活性物质吸附与承载支撑类管束型三维电子信道结构的导电连贯型三维结构；以及由第一导电材与第二导电材所组成能提供电解液或电解质离子传导通道的三维间隙空间结构。由类管束型三维电子信道结构与导电连贯型三维结构所形成的类网状三维结构(network-like 3D structure)内部可作为离子信道,网状结构本身能增强活性物质在基材上的附着力,而传导信道亦能促使电子快速导通,用于制作电池,可以有效提升电池的充放电率(C-rate)。

#### 附图说明

- [0009] 图1为显示本发明比较例1与实施例1的浆料的流变曲线；
- [0010] 图2为显示比较例1的极板结构对照样品的电子显微镜结构；
- [0011] 图3为显示本发明实施例1的极板结构样品的电子显微镜结构；
- [0012] 图4A为显示本发明实施例2的极板结构样品的俯视电子显微镜结构；
- [0013] 图4B为显示本发明实施例2的极板结构样品的仰式电子显微镜结构；
- [0014] 图4C为显示本发明实施例2的极板结构样品的剖面电子显微镜结构；
- [0015] 图5A为显示本发明实施例3的极板结构样品的俯视电子显微镜结构；
- [0016] 图5B为显示本发明实施例3的极板结构样品的仰式电子显微镜结构；
- [0017] 图5C为显示本发明实施例3的极板结构样品的剖面电子显微镜结构；
- [0018] 图6A为显示本发明实施例4的极板结构样品的俯视电子显微镜结构；
- [0019] 图6B为显示本发明实施例4的极板结构样品的仰式电子显微镜结构；
- [0020] 图6C为显示本发明实施例4的极板结构样品的剖面电子显微镜结构；以及
- [0021] 图7为显示使用实施例1与比较例1的极板结构样品作为正极极板所组装的电池的大电流放电电容效能。

#### [0022] 实施方式

[0023] 本发明的极板导电结构主要应用于锂电池正极极板。一般而言,锂电池正极极板主要包括正极活性物质,例如锂钴氧化物(LiCoO<sub>2</sub>)、锂锰氧化物(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、锂镍氧化物(LiNiO<sub>2</sub>)、磷酸锂铁氧化物(LiFePO<sub>4</sub>)、或其混合物;导电添加剂,例如石墨(graphite)、气相成长碳纤(Vapor Grow Carbon Fiber, VGCF)、或碳黑(carbon black);黏着剂,例如聚偏二氟乙烯(Polyvinylidene Fluoride, PVDF)、聚芳香基砜(polyarylsulfone, PAS)、聚四氟乙烯(polytetrafluoro ethylene, PTEF)等;以及溶剂,例如N-甲基吡咯烷酮(N-methyl pyrrolidinone, NMP)。

[0024] 本发明所使用的导电添加剂,可分为第一类导电添加剂,即Z方向大于X方向与方向Y的管状导电材、条状导电材、杆状导电材、或纤维状导电材,以及第二类导电添加剂,即X方向与Y方向大于Z方向的片状导电材、层状导电材、或颗粒状导电材。本发明主要运用第一导电添加剂与第二类导电添加剂之间的结构及性质差异,所产生的空间稳定配位机制,通过异质结构的堆积、迭层和聚集等自身及彼此间的互动作用,形成具有多重功能性之类网状三维结构。活性物质则通过黏着剂均匀地根植于该类网状三维结构上,获得具有高效能的极板结构。

[0025] 本发明所使用的第一类导电添加剂可为碳质系导电材,例如碳管、碳纤、或气相成长碳纤(Vapor Grow Carbon Fiber, VGCF),或为非碳质系导电材,例如金属、导电复材、及

导电高分子,且该第一类导电添加剂可彼此聚集贴合成串且连串成网状三维结构,形成类管束型三维电子信道结构。本发明所使用的第二类导电添加剂可为碳质系导电材,例如碳黑、石墨、及碳六十,或为非碳质系导电材,例如金属、导电复材、及导电高分子,且该第二类导电添加剂可彼此迭加连结而成三维结构,形成导电连贯型三维结构。该类管束型三维电子信道结构与导电连贯型三维结构以外的间隙空间即为三维间隙空间结构。

[0026] 在一具体实例中,分别使用锂钴氧化物与聚偏二氟乙烯作为极板的活性物质与黏着剂,搭配使用具有片状结构的导电材 KS 以及具有管状结构的导电材 VGCF,在溶剂中混练调浆。具有管状结构的导电材 VGCF 经混练调浆后成束地分布于极板基材上,同时包覆具有片状结构的导电材 KS,并通过聚偏二氟乙烯黏着剂牢固连结具有片状结构的导电材 KS,以及具有管状结构的导电材 VGCF,形成具有多重功能的类网状三维结构。通过流变仪测量黏度,以流变曲线判定混合程度。抽真空确认浆料内无残留气泡后,以涂布机 (coater) 将浆料均匀涂布于极板的基材上。该基材的实例包括铝箔基材、铝合金箔基材、镍箔基材、铂箔基材、或铜合金箔基材。在该具体实例中,涂布速度介于 0.1 至 20 公尺 / 每分钟的范围,较佳介于 0.1 至 10 公尺 / 每分钟的范围,更佳介于 0.5 至 5 公尺 / 每分钟的范围。

[0027] 利用烘烤步骤使溶剂挥发,可在 60 至 250℃ 的温度范围进行烘烤步骤,较佳于 100 至 180℃ 的温度范围进行烘烤步骤。而活性物质锂钴氧化物则均匀地根植于片状导电材 KS 与管状导电材 VGCF 所形成的多重功能性类网状三维结构上。待浆料完全干燥后,使用例如圆轴滚轮式压法的辗压方式进行辗压制造方法,使结构更加致密且坚实牢固,制得具有高效能的正极极板。

[0028] 由于结构与密度的关系,具有片状结构的导电材 KS 在混浆后较易浮起,而浮起的片状 KS 能形成极板表面上的电子通路,有助于表面反应。可深入粒子堆积内具有管状结构的导电材 VGCF 则通过立体垂直与水平的成束有序地摆放而连结不同堆积层面的粒子,形成垂直与水平的电子通路网,可连结表面与极板铝箔基材,藉以达到兼具高电子传导效能及高锂离子转换功率的增益效果。

[0029] 另一方面,具有管状结构的导电材 VGCF 的存在,会对具有片状结构的导电材 KS 形成结构空间的立体障碍,而使片状导电材 KS 无法全数平面式的漂浮于极板上层,并造成片状导电材 KS 的起伏或非平面摆置,进而增加片状导电材 KS 与活性物质锂钴氧化物的接触面积,形成极板结构的自由空间,对锂离子的转换效率与进出传输能提供相当的帮助。

[0030] 相对的,具有片状结构的导电材 KS 的存在,亦会对具有管状结构的导电材 VGCF 形成结构空间的立体障碍,而使管状导电材 VGCF 无法平均垂直的插于粒子之间的孔隙内,也无法横跨粒子表面,反而被推到粒子交接界面的沟槽内,挤聚而形成大束的管状导电材结构。这种大束的导电材结构会形成具大条电子通路的三维导电结构网,加速极板表面与铝箔基材的电子传递。

[0031] 本发明即运用具有管状结构的导电材添加剂 VGCF 与具有片状结构的导电材添加剂 KS 在极板铝基材的表面,彼此交错分布,并与接着剂和活性物形成错综复杂具四通八达的类网状三维导电结构。该种类网状三维导电结构内有小条的网状通路,也有大条的束线信道,结构间隙亦能形成离子的流动通道 (flow channel)。因此,将该种类网状三维导电结构应用于制作电极极板,可同时提高电子及离子传导率。再者,具有该种类网状三维导电结构的极板的结构中所形成的小条的网状通路与大条的束线通道,也会造成锂钴氧化物的小

聚集,因而可形成多孔性结构,此种多孔洞的结构能促使离子的通行,增加电容量的释放与累积。

[0032] 以下通过特定的具体实施例进一步说明本发明的特点与功效,但非用于限制本发明的范畴。

[0033] 实施例

[0034] 比较例 1

[0035] 使用 N-甲基吡咯烷酮作为溶剂,添加 89 重量%的锂钴氧化物、4 重量%的聚偏二氟乙烯、以及 7 重量%具有片状结构的导电材 KS。使用流变仪确认浆料黏度,将浆料流变曲线即如图 1 所示。浆料以 1 公尺 / 每分钟的速度涂布至极板基材,使用总长 3 公尺的烘箱,在 110℃ 与 130℃ 的温度条件下进行两阶段烘烤步骤。待溶剂挥发完全干燥后,进行碾压,制得极板结构对照样品 1,如图 2 所示。

[0036] 实施例 1

[0037] 使用 N-甲基吡咯烷酮作为溶剂,添加 89 重量%的锂钴氧化物、4 重量%的聚偏二氟乙烯、以及 7 重量%的导电添加剂,其中包括 4 重量%具有片状结构的导电材 KS,以及 3 重量%具有管状结构的导电材 VGCF(直径为 100 至 200 微米,长度为 10 至 20 微米)。使用流变仪确认浆料黏度,将浆料流变曲线即如图 1 所示。浆料以 1 公尺 / 每分钟的速度涂布至极板基材,使用总长 3 公尺的烘箱,在 110℃ 与 130℃ 的温度条件下进行两阶段烘烤步骤。待溶剂挥发完全干燥后,进行碾压,制得本发明的极板结构样品 1,如图 3 所示。

[0038] 实施例 2

[0039] 重复实施例 1 的步骤,锂钴氧化物改为 91 重量%的、聚偏二氟乙烯改为 3 重量%、具有片状结构的导电材 KS 改为 4 重量%、以及具有管状结构的导电材 VGCF 改为 2 重量%。制得本发明的极板结构样品 2,如第 4A 至 4C 图所示。

[0040] 实施例 3

[0041] 重复实施例 1 的步骤,锂钴氧化物改为 91 重量%的、聚偏二氟乙烯改为 3 重量%、具有片状结构的导电材 KS 改为 3 重量%、以及具有管状结构的导电材 VGCF 改为 3 重量%。制得本发明的极板结构样品 3,如第 5A 至 5C 图所示。

[0042] 实施例 4

[0043] 重复实施例 1 的步骤,锂钴氧化物改为 91 重量%的、聚偏二氟乙烯改为 3 重量%、具有片状结构的导电材 KS 改为 2 重量%、以及具有管状结构的导电材 VGCF 改为 4 重量%。制得本发明的极板结构样品 4,如第 6A 至 6C 图所示。

[0044] 分别使用实施例 1 与比较例 1 的极板结构样品作为正极极板,组装为电池后测量大电流放电电容效能。如图 7 所示,增加 VGCF 添加量的正极极板所组装的电池具有较高的大电流放电电容量。

[0045] 上述实施例与比较例仅做例示性说明本发明的原理及其功效,而非用于限制本发明。任何熟悉该项技艺的人士均可在不违背本发明的精神及范畴下,对上述实例进行修饰与变化。因此,本发明的权利保护范围,应如后述的申请专利范围所列。

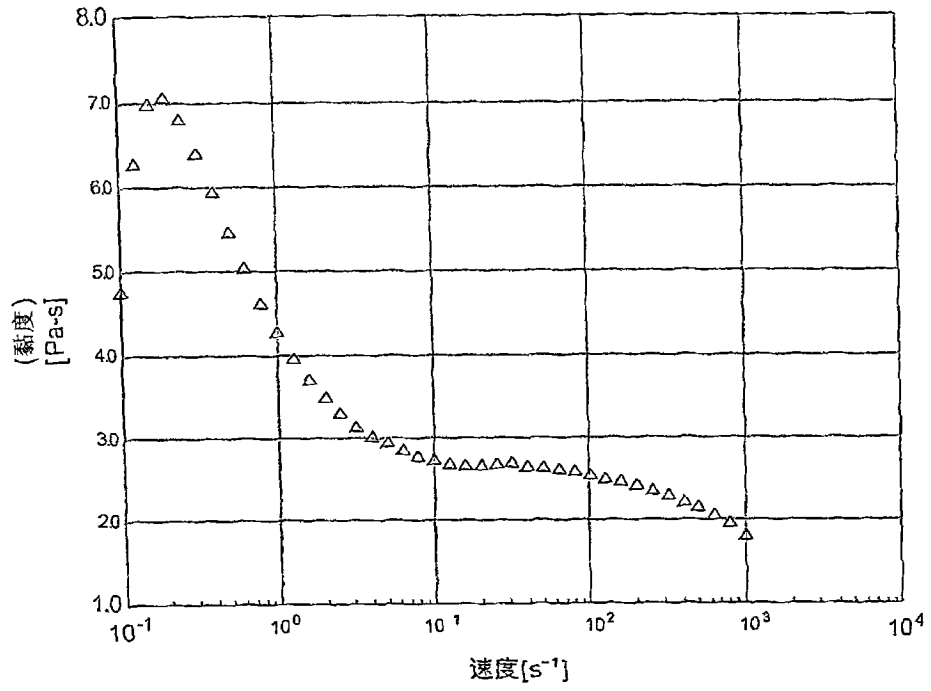


图 1

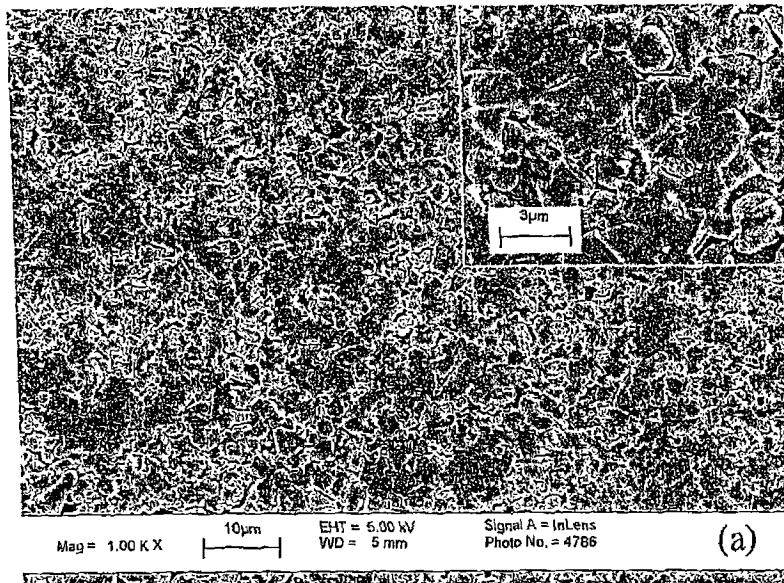


图 2

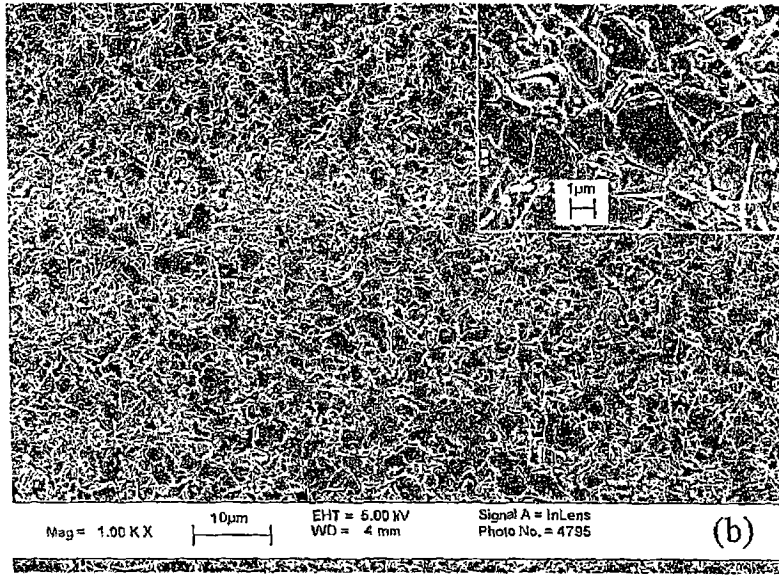


图 3

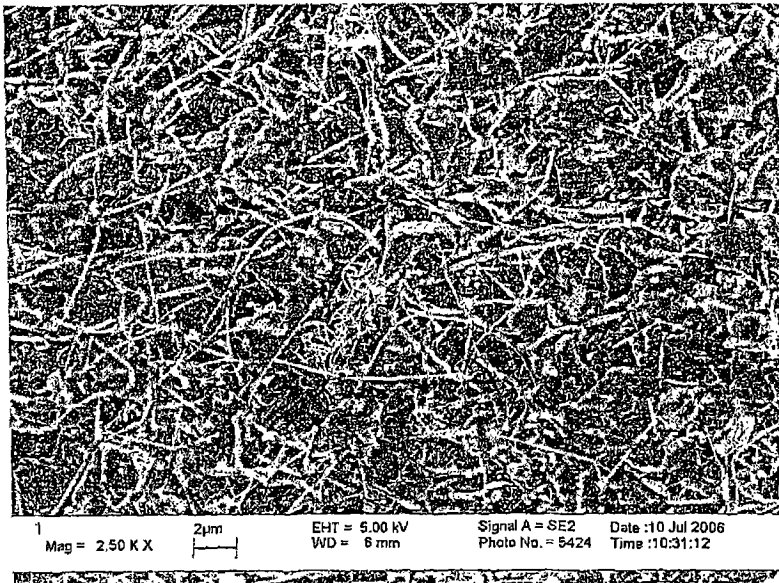


图 4A

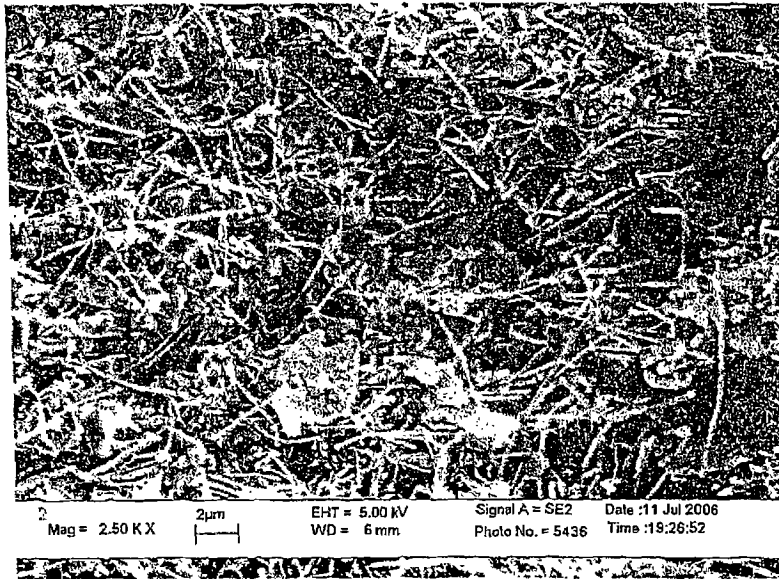


图 4B

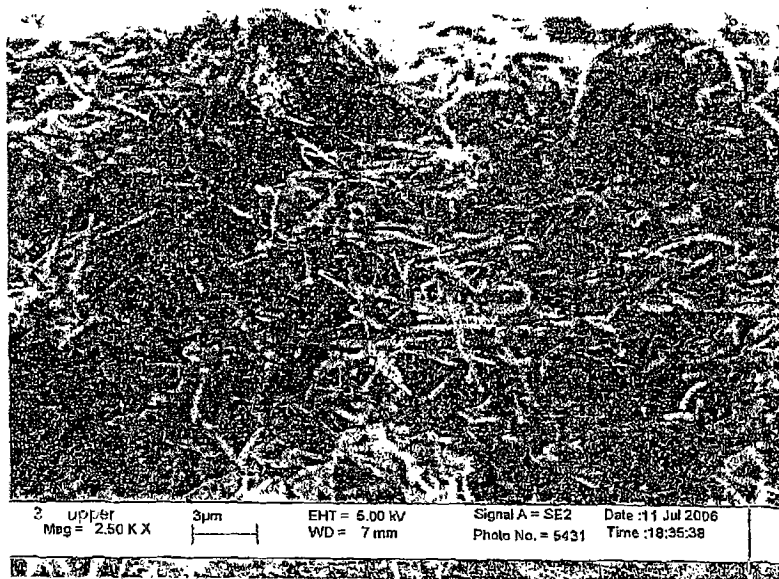


图 4C

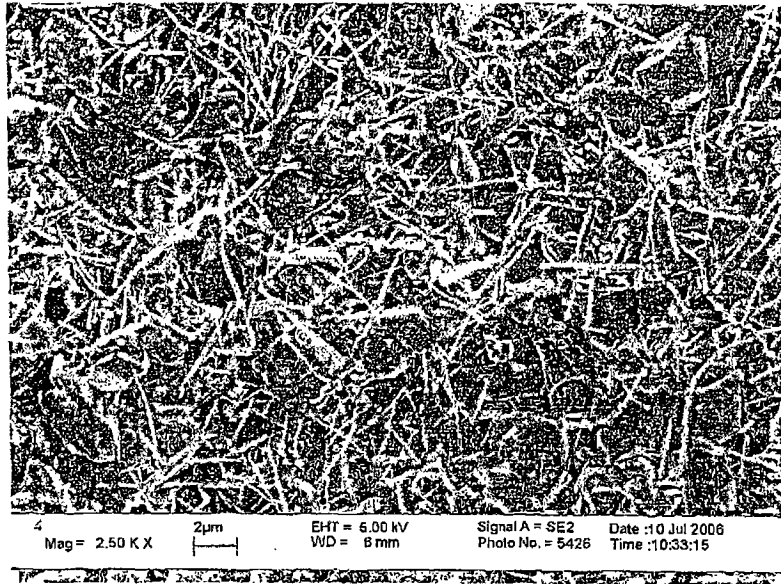


图 5A

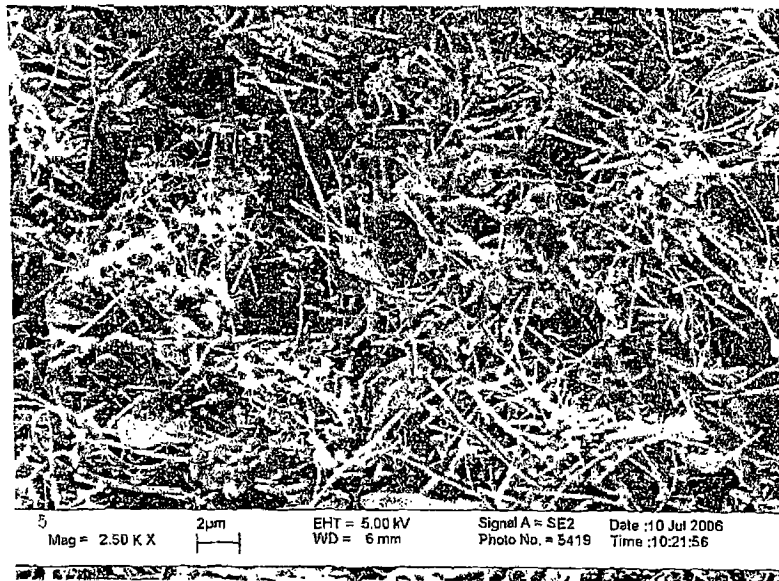


图 5B

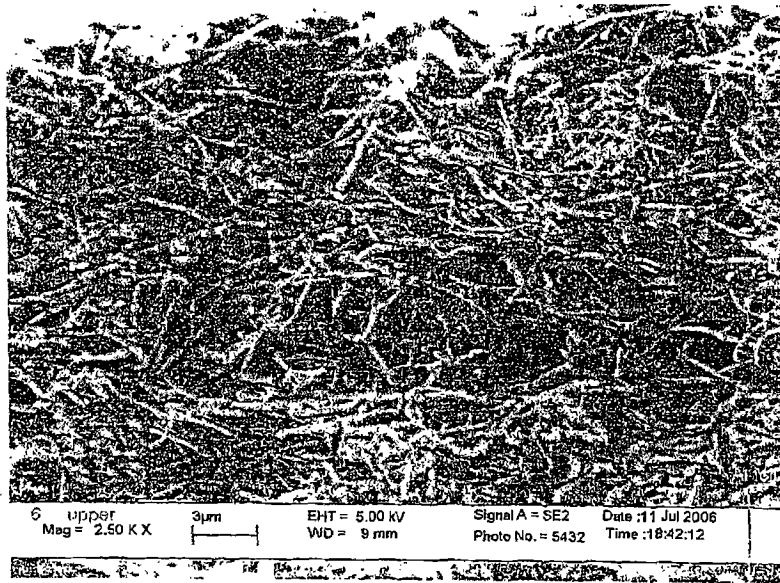


图 5C

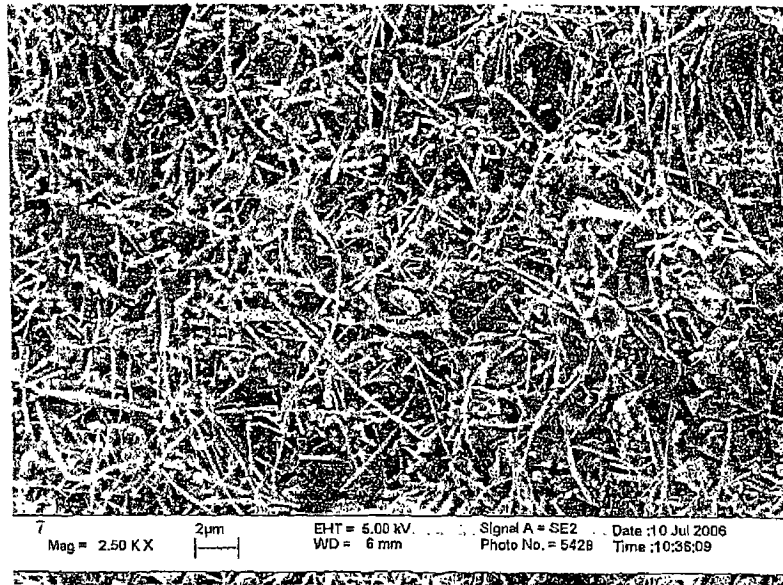


图 6A

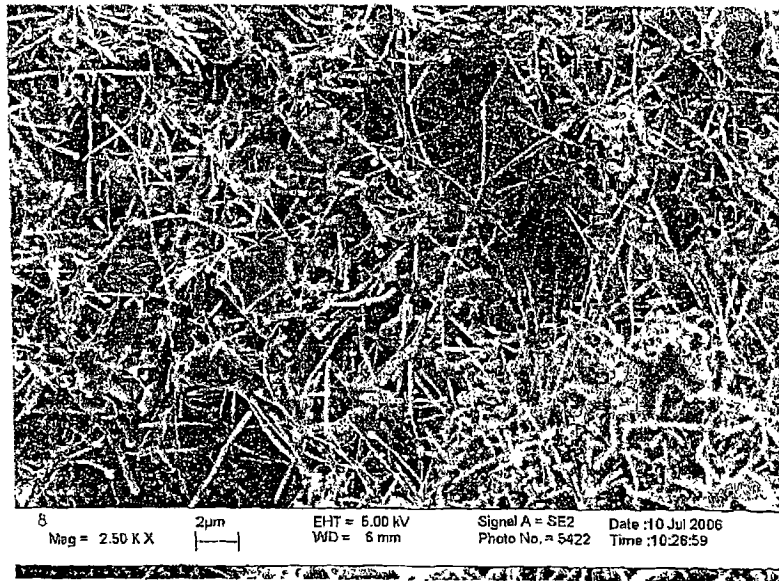


图 6B

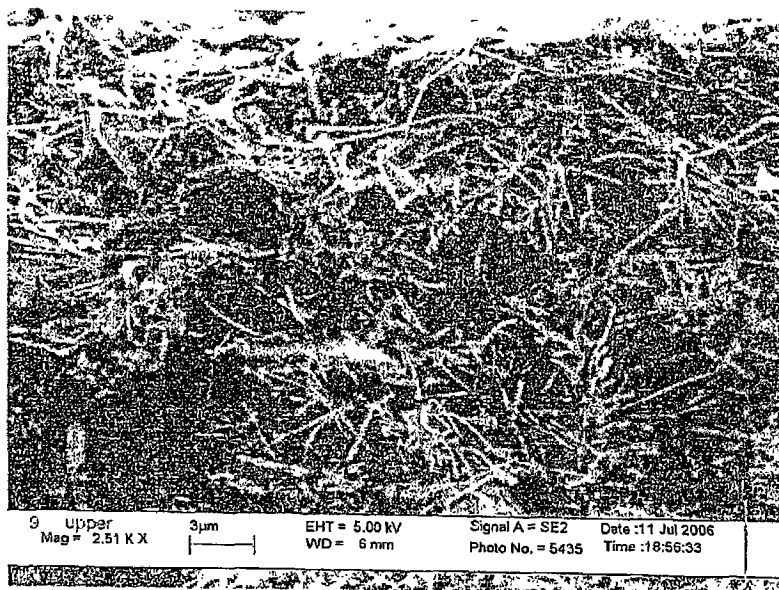


图 6C

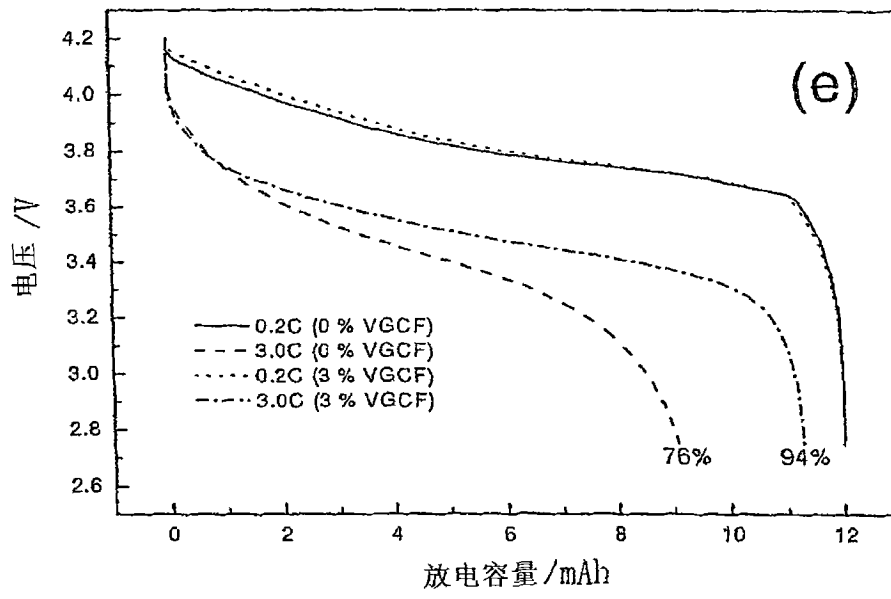


图 7