

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 94103791

※ 申請日期： 94. 2. 4 ※IPC 分類：H01M 2/16, 4/02, 4/04, 10/40

一、發明名稱：(中文/英文)

塗覆有機/無機複合孔洞層電極及包含該電極之電化學裝置

Organic/Inorganic Composite Porous Layer-Coated Electrode and
Electrochemical Device Comprising the Same

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

LG 化學公司 / LG CHEM, LTD.

代表人：(中文/英文) 盧岐鎬 / NO, KI HO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國 漢城市 永登浦區 汝矣島洞 20 番地

20, Yoido-dong, Youngdungpo-gu, Seoul 150-721 Republic of Korea

國 籍：(中文/英文) 大韓民國 / Republic of Korea

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

ID：

1. 龍賢姮 / YONG, HYUN HANG

2. 李相英 / LEE, SANG YOUNG

3. 金錫九 / KIM, SEOK KOO

4. 安諄昊 / AHN, SOON HO

國 籍：(中文/英文) 1.2.3.4. 大韓民國 / Republic of Korea

四、聲明事項：

☐主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其實發生日期為： 年 月 日。

☒申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 韓國 ； 2004 年 2 月 7 日 ； 10-2004-0008136
2. 韓國 ； 2004 年 2 月 10 日 ； 10-2004-0008585

☐無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐主張專利法第三十條生物材料：

☐須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種可以改善電化學裝置之性能及安全性之電極，特別是有關於一種具有一塗覆層做為分離器（separator）取代品之電極、製造該電極之方法、以及包含該電極之電化學裝置。

【先前技術】

近來，儲能技術(energy storage technology)越來越受到矚目。電池被廣泛用作為手機、攝錄影機、筆記型電腦、桌上型電腦及電車之能源裝置，因此引起深入的研究與開發。其中，引起最大興趣者為電化學裝置，特別是可充電式二次電池的發展更是矚目的焦點。最近，在二次電池領域中集中於研究與發展能夠增進容量密度和特定能源的新穎電極及電池。

目前所使用的二次電池中，出現於 1990 年代初期之鋰二次電池已經使其電壓及能量密度高於其他採用液體電解質之傳統電池(如鎳氫電池(Ni-MH batteries)、鎳鎘電池(Ni-Cd batteries)、鉛酸電池(H_2SO_4 -Pb batteries)等)，因此，鋰二次電池較有利於使用。然而，這種鋰二次電池中所使用的有機電解質會引起電池爆炸燃燒的安全相關問題，且其電池製造過程複雜。

電池安全性的評估與保證非常重要，首要考量在於

電池不該因不當的操作而對使用者造成傷害。為此，電池著火燃燒方面之安全以安全性標準嚴格地規範著。因此，產生許多企圖解決電池安全相關問題的方法。

5 為避免電池之熱放射，許多方法包括使用保護電路板、使用分離器之熱閉塞(heat occlusion)等都被建議使用。但是，使用保護電路板在組裝電池的尺寸縮小和費用縮減方面有其限制。而分離器之熱閉塞裝置在熱放射快速時，時常沒有作用。

10 近來，有機電解質添加物的使用也被建議使用以解決上述問題。但是，依據電解質添加物之安全裝置有熱值隨充電電流或電池內電阻而變化及時間不均等缺失。此外，利用電池內壓阻斷電流之裝置在電池內需要一個空間來容納之，故較不利於擁有高容量。且，上述習知安全方法總是會伴隨著其他電池品質的降低。

15 韓國專利公告第 0326455、0326457 及 0374010 號揭露塗覆無機顆粒於一陰極活性物質上之方法。然而，該等方法雖然可改善電池的安全性，但卻有降低電池性能的缺失，因為其做為覆蓋劑(coating agent)之無機顆粒不具備鋰離子傳導性。

20 同時，除了上述安全問題外，電化學裝置如鋰離子電池還具有與目前所用分離器相關之問題。例如，目前使用的鋰離子電池和鋰離子高分子電池採用聚烯氫根(polyolefin-based)分離器來防止陰陽極之間的短路。然而，該聚烯氫根分離器有一缺點，即因分離器材料的特性

如在 200°C 或以下聚烯氫根材料會熔解，以及加工特性如伸展材料以控制孔洞大小及孔隙度等原因，該聚烯氫根分離器可經由高溫加熱而收縮至其原來的大小。所以，當一電池因內在/外在因素高溫加熱時，分離器之收縮或熔解極有可能會引起陰陽極之間的短路，而造成意外如電能釋放所引起的電池爆炸。因此，亟需提供一種在高溫時不會熱收縮之分離器。

為解決上述聚烯氫根分離器的缺點，有許多嘗試企圖開發使用無機物質做為習知分離器取代品之電極。該電解質大致可分為兩種。第一種為一單一合成電解質(solid composite electrolyte)，得自於混合不含鋰離子傳導性之無機顆粒與含鋰離子傳導性之高分子。然而，眾所周知，該合成電解質不適於做為習知分離器取代品和液體電解質，因為該合成電解質具有比液體電解質還低之離子傳導性，該無機物質與高分子之間的相抗性在兩者相互混和時很高，該合成電解質在採用過量無機物質時因其易碎性而不易被操控，以及難以組裝使用該合成電解質之電池。參考，日本專利早期公開第 2003-022707 號、<Solid State Ionics> 第 158 期，n. 3，第 275 頁(2003)、<Journal of Power Sources> 第 112 期，n.1，第 209 頁(2002)、<Electrochimica Acta> 第 48 期，n. 14，第 2003 頁(2003)等。

第二種為一電解質，其得自於混合無機顆粒與一由高分子及液體電解質所形成之膠態高分子電解質(gel polymer electrolyte)。參考，美國專利第 6,544,689 號、日

本專利早期公開第 2002-008724 號和第 1993-314995 號、
PCT 專利公告第 WO02/092638 號和第 WO00/038263 號、
<Journal of Electrochemical Society>第 147 期，第 1251 頁
(2000)、<Solid State Ionics>第 159 期，n.1，第 111 頁
5 (2003)、<Journal of Power Sources>第 110 期，n.1，第 38
頁(2002)、<Electrochimica Acta>第 48 期，n.3，第 227 頁
(2002)等。但是，該電解質中所使用的高分子之鍵結能力
差以致於無法使用大量無機物質。所以，無機物質之使用
量相較於高分子與液體電解質來說比較少，並且在液體電
10 解質的鋰離子傳導中只具有輔助功能。再者，該膠態高分
子電解質具有比液體電解質低的離子傳導性，將造成電池
性能的降低。

尤其，至今大部分嘗試發展一獨立膜形式之含無機物
質之合成電解質。然而，該電解質由於其不良機械特性如
15 膜之高易碎性而很難實際應用於電池上。

此外，美國專利第 6,432,586 號揭露一複合膜其包括
塗覆以二氧化矽之聚烯氫根分離器以改善其機械特性如有
機/無機複合膜之易碎性。然因該薄膜仍然使用聚烯氫根分
離器，故在包括避免高溫熱收縮之安全性方面仍無法獲得
20 重大之改善。此外，德人奎阿菲斯·給塞爾紗弗特(Creavis
Gesellschaft)已研發出一種有機/無機複合分離器，其包括
表面塗敷二氧化矽(SiO_2)或氧化鋁(Al_2O_3)等之不織聚酯支
撐物(non-woven polyester support)。但奎阿菲斯之複合分
離器由於其不織物的特性而無法提供良好之機械特性。

且，因為聚酯的化學結構對電化學反應弱，故奎阿菲斯之複合分離器在電池的實際運用上預期將有許多困難(<Desalination>第 146 期，第 23 頁(2002))。

因此，需要能夠促進電化學裝置之性能與安全性之分離器技術研發。

【發明內容】

我們發現藉由直接塗覆一無機顆粒與一以液體電解質膨脹高分子之混合物於一電極之表面所形成之一種有機/無機複合孔洞層可以取代習知分離器。且，上述有機/無機複合孔洞層係鍵結到電極之介面且不會造成熱收縮，也因此可以解決前述有關習知分離器之問題，而可以改善具有經塗覆電極之電化學裝置之性能與安全性。

因此，本發明之目的在提供：一電極其具有一有機/無機複合孔洞層可以改善電化學裝置之性能與安全性、一製造該電極之方法以及一包括該電極之電化學裝置。

依據本發明之一內容，在提供一電極其具有一第一有機/無機複合孔洞層形成在其表面，其中該第一塗覆層包括無機顆粒及一做為連接和固定該無機顆粒之鍵結高分子(binder polymer)，以及具有形成在該無機顆粒間空隙體積(interstitial volumes)之微小孔(micropores)。本發明亦提供一包括該等電極之電化學裝置。

依據本發明之另一內容，在提供一電極其具有一有機/無機複合孔洞層形成在其表面之製作方法，其步驟包括：(a)塗覆包括電極活性物質之漿料於一電流收集器

(current collector)上並將之乾燥以提供一電極；以及(b)塗覆一無機顆粒與一鍵結高分子之混合物於步驟(a)所得之電極表面。

以下本發明將被更詳細的描述。

5 本發明之特徵在提供一新穎的完整分離器(monolithic separator)以及電極，其具有分離器之功能而可以防止一陰極與一陽極之電接觸以及允許離子通過而適合作為一間隔器以及具有電極之功能以實現可逆鋰插入/去插入(reversible lithium intercalation/deintercalation)。

10 根據本發明之電極，即完整分離器及電極，係得自於塗覆一無機顆粒與一鍵結高分子混合物在一預先形成之電極表面而形成一有機/無機複合孔洞層。上述所形成之塗敷層因該無機顆粒間空隙體積而具有一均勻的孔洞結構，就如同一電極之電極活性物質顆粒所形成之孔洞結構一
15 樣。

有機/無機複合孔洞層之特點如下。

(1)根據本發明形成於電極上之有機/無機複合孔洞層可以取代習知分離器，因為其預防陰陽極間之短路並因其孔洞結構而具電解質傳導性。

30 (2)習知聚烯氫根分離器因其熔點為 120-140°C，故高溫時會引起熱收縮。但是，有機/無機複合孔洞層不會造成熱收縮，因為其無機顆粒具有抗熱性。因此，一使用上述包括無機顆粒與一鍵結高分子塗敷層之電極之電化學裝置即使在極端之情況如高溫、過度充電等情況下，也不會造

成陰陽極之間內部短路所引起之安全性降低。因此，相較於習知電池，該電化學裝置具有優良之安全特性。

(3)習知分離器或高分子電解質係為獨立膜(free standing film)狀，然後再以電極組裝在一起。相反地，該有機/無機複合塗覆層係形成於直接將之塗敷於一電極表面，故其可勾扣於電極表面之孔洞，而提供該塗覆層與電極間一堅固之物理鍵結。因此，可以改善機械特性相關問題如易碎性。此外，該電極與塗覆層之間增加之介面黏力可以減小介面間之阻力。事實上，根據本發明之電極包括有機/無機複合塗覆層有機鍵結至電極活性物質。此外，該塗敷層不會影響電極之孔洞結構，故可維持該結構。且，該塗敷層本身具有一由無機顆粒所形成之均勻孔洞結構(見圖3和圖4)。

(4)有機/無機複合孔洞層依無機顆粒之粒徑或無機顆粒與高分子的混合比例而可控制其孔洞大小及孔隙度。該孔洞隨後可注入並使其充滿液體電解質，因而可以大幅降低無機物顆粒間或無機顆粒與鍵結高分子之間的介面阻力。

(5)當使用於該有機/無機複合孔洞層之鍵結高分子係一起電解作用之高分子，且該高分子可以一液體電解質膨脹和/或溶解時，該電池組裝後注入之電解質可滲透至該高分子中，而該電解質滲透其中所形成之高分子具有傳導電解離子之能力。因此，根據本發明之塗覆層相較於習知有機/無機複合電解質，可改善電化學裝置之性能。此外，

該電解質膨脹和/或電解質溶解之高分子對電解質具有優良之親合性，而塗覆該高分子之電極對電解質之親合性也因而增加，故可期改善電池之性能。再者，當該高分子塗敷於含碳的陽極活性物質上時，可減少陽極之不可逆容量，因而增加電池之總容量。

(6)雖然根據先前技術習知電極和分離器運用於組裝之電化學裝置，但是本發明卻僅僅使用具有機/無機複合孔洞層之電極其可以取代分離器。故可簡化電化學裝置之製造程序。此外，採用習知塗覆方法所得之塗覆層可以輕鬆控制其厚度，故該塗覆層可以是一厚度達 $10\ \mu\text{m}$ 或以下之薄膜或是一厚膜。

形成在一電極表面之該有機/無機複合孔洞層在本技藝中目前所使用之一成份係為一顆粒狀無機物質。該無機顆粒可預防陰陽極之間的短路，而取代分離器。因此，無機顆粒的選擇沒有特別之限定，只要其具電化學穩定性即可。換言之，本發明可使用之無機顆粒無特別之限定，只要其不會氧化且/或不會在其所應用之電池之驅動電壓（如依 Li/Li^+ 為 0-5 V）範圍內縮小即可。尤其較佳為使用具離子傳導性越高越好之無機顆粒，因為該無機顆粒可以改善電化學裝置之離子傳導性及性能。此外，使用高密度之無機顆粒時，它們在塗敷步驟時將難以分散並且會增加所要製造的電池之重量。因此，較佳為無機顆粒之密度越低越好。且，使用高介電常數(dielectric constant)之無機顆粒時，可增加液體電解質中之電解質鹽分離度，如鋰鹽，

因而改善電解質之離子傳導性。

基於上述理由，較佳為使用具介電常數 10 或更大之無機顆粒、具鋰傳導性之無機顆粒或其混合物。

該無機顆粒其具有一介電常數 10 或更大之不限定例子包括，鈦酸鋇(BaTiO_3)、 $(\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT))、 $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT))、 $(\text{Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT))、二氧化鈺 (hafnia (HfO_2))、鈦酸鋇(SrTiO_3)、二氧化錫(SnO_2)、氧化鈰(CeO_2)、氧化鎂(MgO)、氧化鎳(NiO)、氧化鈣(CaO)、氧化鋅(ZnO)、氧化鋯(ZrO_2)、氧化釔(Y_2O_3)、氧化鋁(Al_2O_3)、二氧化鈦(TiO_2)或其混合物。

在此，「具鋰離子傳導性之無機顆粒」係指具鋰元素且具傳導鋰離子但不蓄鋰能力之無機顆粒。具鋰離子傳導性之無機顆粒因其結構之缺陷而能夠傳導並移動鋰離子，因而能夠改善鋰離子的傳導性及電池的性能。該具鋰離子傳導性之無機顆粒之不限定例子包括：磷酸鋰(lithium phosphate (Li_3PO_4))、磷酸鈦鋰(lithium titanium phosphate ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$))、磷酸鈦鋁鋰(lithium aluminum titanium phosphate ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$))、氧化磷酸鈦鋁鋰類玻璃($(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ type glass ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$))如 14 氧化鋰-9 氧化鋁-38 氧化鈦-39 氧化磷($14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$)、鈦酸鋰鐳(lithium lanthanum titanate ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$))、硫磷酸鍮鋰(lithium germanium thiophosphate ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$))如 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、氮化鋰(lithium nitrides(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$))如 Li_3N ，二硫矽

類玻璃(SiS_2 type glass ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$))如 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、五硫化二磷類玻璃(P_2S_5 type glass ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$))如 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 或其混合物。

5 根據本發明，以具相當高介電常數之無機顆粒取代不具反應性或具相當低介電常數之無機顆粒。且，本發明亦提供一不曾被使用過之無機顆粒之新穎用法。上述無機顆粒，如($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT))、($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT))、($\text{Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT))、二氧化鈺 (hafnia (HfO_2))等，具高介電常數 100 或更大。該無機顆粒還具有壓電(piezolectricity)，故當其在特定壓力下被牽引或壓縮時，一電位會藉由電荷的結構而產生於兩個表面之間。因此，該無機顆粒可以防止電極之間的內部短路，因而改善電池之安全性。此外，當該具高介電常數之無機顆粒與
10 具鋰離子傳導性之無機顆粒互相結合時，可獲得協同效應 (synergic effects)。

雖然無機顆粒之大小沒有特別之限定，但較佳為 0.001-10 μm ，以形成具均勻厚度之塗覆層及提供一合適之孔隙度。當其尺寸小於 0.001 μm 時，無機顆粒之分散性
20 不佳，以致於無法輕易控制該有機/無機複合孔洞層之物理特性。當其尺寸大於 10 μm 時，則該形成之有機/無機複合孔洞層在相同固成分(solid content)下的厚度增加，造成機械特性之降低。並且，該過大之孔洞在不斷重複的充電/放電循環中，增加了內部短路發生的可能性。

形成在一電極表面之該有機/無機複合孔洞層在本技藝中目前所使用之另一成份係為一鍵結高分子。該鍵結高分子之玻璃轉換溫度(glass transition temperature (Tg))越低越好，最佳為介於-200℃至 200℃之間。如上述具低玻璃轉換溫度之鍵結高分子為較佳，因為其可以改善最後塗覆層之機械特性如易曲性和伸縮性。做為鍵結之高分子連接並固定無機顆粒、無機顆粒和電極活性分子表面及電極之孔洞部分，因而預防降低最後形成之電極之機械特性。

具離子傳導性之鍵結高分子之使用並非一定需要。但是，鍵結高分子具有離子傳導性時，更可改善電化學裝置之性能。故，該鍵結高分子之介電常數越高越好。由於電解質中鹽的分解度係根據電解質中所使用溶劑之介電常數，所以具一高介電常數之高分子可以增加本發明所使用電解質中之鹽之分解度。該高分子介電常數之範圍介於 1.0 至 100(頻率 1 kHz 下所測得)，較佳為 10 或更大。

根據本發明，依所使用之液體電解質之種類，該鍵結高分子可為一溶解或膨脹高分子，或一具混合特性之高分子。該電解質膨脹高分子能吸收電池組裝後注入之電解質，提供電解離子傳導性，因而改善電池性能。此外，一電解質溶解高分子藉電池組裝後注入之液體電解質些微溶解而形成一高黏度電解質，因而可以抑制電極活性物質與電解質之間的副反應，改善電池安全性。較佳為使用一電解質溶解高分子混合以對電解質具優良親合性之電解質膨

脹高分子。當該可以一液體電解質膨脹且/或溶解之起電解質作用之鍵結高分子以混合型態使用時，可協同結合上述效果以改善電池安全性並防止電池性能之降低。

再者，具一些極性群之親水性聚合物(hedrophilic polymers)相較於疏水性聚合物(hedrophobic polymers)如聚烯氫聚合物(polyolefin polymers)更適合做為一鍵結高分子。因此，本發明可使用之高分子較佳為具一溶解度參數(solubility parameter)17.0 [$J^{1/2}/cm^{3/2}$]或更大，最佳為介於17.0 至 30 [$J^{1/2}/cm^{3/2}$]之間。當一高分子之溶解度參數為17 [$J^{1/2}/cm^{3/2}$]或更小時，該高分子在習知電池之電解質中將無法充分膨脹。

除了上述功能液體電解外，根據本發明之鍵結高分子更有一特徵在於當其以一質膨脹時會產生膠化，因而展現一高膨脹度。因此，該高分子較佳使用量為至少 1 wt%，最佳為依高分子之總重量添加介於 1 至 1000 wt%之間。

本發明可使用之鍵結高分子之非限定例子包括聚乙烯氧化物(polyethylene oxide)、聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯(polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene)、聚偏氟乙烯-三氯乙烯(polyvinylidene fluoride-trichloroethylene)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚丙烯腈-苯乙烯共聚物(polyacrylonitrile-styrene copolymer)、聚氯乙烯(polyvinyl chloride (PVC))、聚乙炔吡咯啉酮(polyvinylpyrrolidone)、聚乙炔乙酯(polyvinyl

acetate)、聚乙烯-乙烯乙酯共聚物(polyethylene-vinyl acetate copolymer)、白明膠(gelatin)、氰乙基三葡萄聚糖(cyanoethylpullulan)、氰乙基聚乙基醇(cyanoethyl polyvinylalcohol)、氰乙基纖維素(cyanoethylcellulose)、氰乙基蔗糖(cyanoethylsucrose)、三葡萄聚糖(pullulan)、纖維素乙酯(cellulose acetate)、纖維素乙基丁酯(cellulose acetate butyrate)、纖維素乙基丙酯(cellulose acetate propionate)、聚乙烯乙二醇(polyethylene glycol)、直鍊醚(glyme)、聚乙烯乙二醇二甲基乙醚(polyethylene glycol dimethylether)、羧甲基纖維素(carboxymetyl cellulose)或其混合物。

根據本發明之有機/無機複合孔洞層，其無機顆粒與高分子之混合比例沒有特別之限定。該混合比例可依據最後所要形成之塗覆層之厚度及結構而調整。其中，無機顆粒與高分子之混合比例較佳範圍為重量百分比介於 10:90 至 99:1 之間，最佳範圍為介於 50:50 至 99:1 之間。當混合比例低於 10:90 時，該高分子將會過量而減小無機顆粒間之空隙體積，因而減小塗覆層之孔洞大小和孔隙度，降低電池之性能。當混合比例大於 99:1 時，高分子量將會過低而減弱無機顆粒間之附著力，降低其所形成之有機/無機複合孔洞層之機械特性。

塗覆一無機顆粒與一鍵結高分子混合物所形成之有機/無機複合孔洞層其厚度沒有特別之限定。該厚度可受控於電池之性能。形成於一陰極與一陽極上之各塗覆層厚度可被獨立控制。根據本發明，該塗覆層較佳為厚度介於 1

至 $100\ \mu\text{m}$ 之間，最佳為介於 1 至 $30\ \mu\text{m}$ 之間，以達減小電池內阻之目的。

此外，該有機/無機複合孔洞層之孔洞大小和孔隙度主要依無機顆粒之大小而定。例如，當使用粒徑為 $1\ \mu\text{m}$ 或更小之無機顆粒時，其所形成之孔洞大小同樣為 $1\ \mu\text{m}$ 或更小。該孔洞結構充滿隨後注入之一電解質，而該電解質用以傳導離子。因此，孔洞大小與孔隙度是控制塗覆層離子傳導性之重要因素。較佳地，根據本發明有機/無機複合孔洞層之孔洞大小與孔隙度分別係介於 0.001 至 $10\ \mu\text{m}$ 之間及 10 至 95% 之間。

根據本發明形成於一電極上之有機/無機複合孔洞層更可包括其他添加物。

該電極其具有有機/無機複合孔洞層可取代一分離器之另一實施例中，該電極更可包括一第二塗覆層，其形成於將一高分子塗覆在部份或全部形成電極之電極活性物質表面。

該第二高分子塗覆層得自於塗覆一高分子於習知方法製得之電極中之電極活性物質表面，該高分子較佳為一起電解作用之高分子，其可以電解質膨脹且/或溶解。當該表面塗覆以一包括可以電解質膨脹且/或溶解之高分子之溶液時，該溶液可透過電極本身的孔洞而滲透至電極中。因此，可以均勻塗覆該高分子於電極中之活性物質上並同時維持該電極之基本結構。此外，因為電極活性物質顆粒間之孔洞結構被維持住，所以電解質可迅速滲透至電極

中，同時厚度為 $1\ \mu\text{m}$ 或更小之高分子薄膜可以將鋰離子流動率之下降程度減到最小。

以下，上述第二高分子塗覆層將被更詳細的說明。

(1)根據本發明形成於一電極中電極活性物質表面之第二高分子塗覆層可改善一電化學裝置之安全性。特別是習知電極活性物質因外在影響如過度充電或高溫儲存而不穩定時，其可能會與一高反應電解質產生反應。但是，根據本發明，該電極中之活性物質表面被高分子包圍，該高分子較佳為可以液體電解質膨脹且/或溶解之高分子。因此，在一電化學裝置組裝後並注入一習知電解質於其中時，該電極活性物質並非直接與該電解質接觸，而是與該高分子接觸，故可大量降低該電極活性物質之反應性。如此一來，該電極與電解質間副反應所產生之發熱量 (calorific value) 就可以減低，因而大量提升電化學裝置之安全性。

(2)根據本發明形成於一電極中電極活性物質表面之第二高分子塗覆層可將一電化學裝置之性能降低減至最小。

根據本發明，一電極先被製成然後再塗覆一高分子於其表面。相反地，根據先前技術，一電極活性物質在被製成一電極前就已被塗覆以一可傳導高分子或無機顆粒，然後再使用以前述方法塗敷之電極活性物質來製作一電極。因此，根據本發明，電極活性物質之聚集或塗覆於活性物質上之高分子之分離並不會發生。此外，由於電極成

分之分佈與結構可確實被維持，故一電化學裝置之基本特性如容量或性能亦可同時被維持。

(3)根據本發明使用於第二高分子塗覆層之高分子可以一液體電解質膨脹且/或溶解。如上述，當一電解質在電池製造過程中注入其中，該高分子可具有電解離子傳導性，因而將電池性能的降低減到最小。

(4)由於該可以一液體電解質膨脹且/或溶解之高分子對電解質具有優良之親合性，所以塗覆該高分子之電極亦可改善其電解質可濕潤性。因此，可以減少一陰極之不可逆容量而增加整體的容量。

(5)根據先前技術，一分離器及電極可以塗覆以一高分子。但是，該塗覆以高分子之分離器可能成為抗鋰離子傳導層，因而具有降低電池性能如離子傳導性之問題。相反地，根據本發明，該以一液體電解質膨脹且/或溶解之高分子只存在於電極活性物質表面上。因此，不會有分離器上之高分子所引起之電池性能降低之相關問題。

一電極中互相連結之電極活性物質顆粒表面之第二高分子塗覆層其所使用之高分子在選擇上沒有特別之限定。較佳為使用與第一有機/無機複合孔洞層鍵結高分子具有相似物理特性之高分子。只要具有上述特性，任何材料均可單獨或混合使用。

塗覆以第二塗覆層高分子之電極活性物質顆粒必須保持活性物質顆粒之間的孔洞結構。該高分子塗覆層較佳為不與習知電極漿料中使用之鍵結劑混合，而是以獨立相

(independent phase)形式存在。

雖然該第二高分子塗覆層之高分子可以使用之容積量可達電極中之孔洞皆完全充滿該高分子之含量，但是該總量仍可依電池性能與安全性之關係而做控制調整。此外，高分子之使用量可以由陰陽極獨自控制。該第二高分子塗覆層之高分子在電極中之量依據電極活性物質之重量，至少應為 0.01 wt%，較佳為介於 0.01 至 50 wt%之間。

做為一獨立相，塗覆於電極中電極活性物質顆粒表面之該第二高分子塗覆層其厚度較佳為介於 0.001 μm (1 nm) 至 10 μm 之間，最佳為介於 10 nm 至 100 nm 之間。當其厚度小於 1 nm 時，將無法有效防止過量充電或高溫儲存情況下電極活性物質與電極之間所產生的副反應和放熱反應。因此，無法改善電池之安全性。當厚度大於 10 μm 時，該高分子要花很長的時間才能以滲透的電解質膨脹或溶解，且其鋰離子傳導性會降低，因而降低電池的總性能。

包括塗覆於電極活性物質表面做為一獨立相之第二高分子塗覆層之電極相較於不含第二塗覆層之電極可減小其孔隙度。包括第二塗覆層之該電極孔隙度較佳為控制在介於 1% 至 50%之範圍內。電極之孔洞是電解質所填滿之部分。當電極孔隙度小於 1%時，電極(E)與電極活性物質(M)之比例，即 E/M 會太低，進而因鋰離子傳導性不足而有損電池性能。當電極孔隙度高於 50%時，電極與電極活性物質之間的副反應在過量充電或高溫儲存情況下會過

度進行，因而有損電池之安全性。

此外，如前所述，第二塗覆層之高分子對電解質具有高度親合性，故包括該第二塗覆層之電極亦因而對電解質具有高度親合性。因此，相較於不含第二塗覆層之電極，
5 該包括第二塗覆層之電極與電解質之間的觸角（contact angle）減小，較佳為 1° 或更大。

較佳地，根據本發明之電極具有一結構包括第二高分子塗覆層形成於互相連結之電極活性物質顆粒表面，且第一有機/無機複合孔洞層其可取代分離器形成於該電極表面。
10 因此，兩者可以共同改善電池之安全性與性能。

塗敷一無機顆粒與鍵結高分子混合物於一電極表面之方法可以以任何熟悉該項技藝者所知之習知步驟來完成。

根據本發明電極製作方法之一實施例，其步驟包括：
15 (a)以習知方法塗敷包括電極活性物質與隨意一鍵結劑和/或傳導劑之漿料於一電流收集器(current collector)上以提供一電極；(b)溶解一鍵結高分子於一適當之有機溶劑中以提供一鍵結高分子溶液，添加無機顆粒於該溶液中並混合之，塗敷該混合物於步驟(a)所得之電極，然後再將該被塗
20 覆的電極弄乾。

該溶劑之溶解度參數(solubility parameter)較佳為與所使用之高分子相近且其沸點低。該溶劑可與該高分子均勻混合且在塗覆於該高分子後仍可以輕易被移動。可以使用之溶劑包括丙酮(acetone)、四氫呋喃(tetrahydrofuran)、

二氯甲烷(methylene chloride)、氯仿(chloroform)、二甲基甲醯胺(dimethylformamide)、N-甲基吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone (NMP))、環己烷(cyclohexane)，水及其混合物，但並不限定於此。

5 此外，在添加該無機顆粒至該鍵結高分子溶液後，最好執行一研磨無機顆粒之步驟。研磨所需時間最適宜為1-20小時。研磨過後之顆粒尺寸大小範圍較佳為介於0.01至10 μm 之間。習知研磨方法，較佳為一使用球磨機之方法，可以被使用。

10 為了將無機顆粒與鍵結高分子混合物塗敷於預先形成之電極上，任何熟悉該項技藝者所知之方法皆可使用。可以使用各種製作法包括浸泡式塗佈法(dip coating)、擠壓式塗佈法(die coating)、滾筒式塗佈法(roll coating)、刮刀式塗佈法(comma coating)或其混合方法。

15 塗覆添加無機顆粒之膠態高分子電解質之習知電極可以藉刻意添加並萃取一塑化劑而形成孔洞結構(見圖4b)。然而，在這種情況下，該孔洞之大小具有數個埃($\square$)且其孔隙度低。因此，使用該習知電極之電池性能顯得很差。相反地，以上述方法備製之電極具有一結構其中該電
20 極活性物質層及有機/無機複合孔洞層彼此牢固地並有機地鍵結在一起，同時維持每一塗敷層之各個孔洞結構，如圖3和4a所示。此外，每個塗覆層中之微小孔結構允許鋰離子被順利傳導。因此，電池性能之降低可望被減到最小(見圖1)。

根據本發明電極製作方法之另一實施例，一高分子被塗覆在電極活性物質顆粒表面以形成一第二塗覆層。該第二塗覆層以另一步驟(c)塗覆該第二塗覆層之高分子在電極活性物質顆粒表面，該步驟(c)係介於步驟(a)及步驟(b)之間。

例如，在步驟(c)中，該第二塗覆層之高分子在一適當的溶劑中溶解以提供一高分子溶液，然後將一預先形成之電極浸泡在該溶液中，如圖 2 所示。此外，該第二塗覆層之高分子可以添加並混合以習知電極漿料。

當該第二塗覆層之高分子溶解於一溶劑中時，該溶劑中之高分子含量應被控制，才不會超過完全填滿電極表面孔洞時之濃度。當高分子含量過高時，該溶液之黏性增加，則該高分子可能無法滲透入電極孔洞中而只會在電極表面，因而在電極表面形成另一高分子層。在此情況下，將難以控制該電極與電解質之間的反應。再者，電極表面另外形成之高分子層會引起電池性能之降低。另一方面，當高分子含量過低時，在電極活性物質表面之該高分子量也很低，以致於其不足以控制該電極與電解質間之反應。雖然溶劑中之高分子含量可依其所使用之高分子、溶劑種類、溶液黏性和電極孔隙度而變化，但較佳為控制在範圍介於 0.1 至 20 wt% 之間。

且，本發明提供一電化學裝置其包括一陰極、一陽極和一電解質，其中電極之任一極或兩極包括一有機/無機複合孔洞層其包含無機顆粒和一鍵結高分子且可以取代分離

器，該塗覆層係形成於電極表面。

該電化學裝置包括任何產生電化學反應之裝置，其例子包括所有一次電池(primary batteries)、二次電池(secondary batteries)、燃料電池(fuel cells)、太陽能電池(solar cells)或電容器(capacitors)。

在上述所得電極製作一電化學裝置之方法之一實施例中，該電化學裝置經過一繞組或分層程序(winding or stacking process)使用具上述使用塗覆層之電極組裝成而不需要習知聚烯氫根微小孔分離器，然後再注入一電解質。

根據本發明之電極，其係塗覆以一有機/無機複合孔洞層，可以形成以任何熟悉該項技藝者所知之方法將電極活性物質塗敷於一電流收集器上。特別是，陰極活性物質可以包括任何習知電化學裝置之陰極目前所使用之習知陰極活性物質。特別但不限定之陰極活性物質之例子包括鋰插入物質如鋰錳氧化物(lithium manganese oxides)、鋰鈷氧化物(lithium cobalt oxides)、鋰鎳氧化物(lithium nickel oxides)、鋰鐵氧化物(lithium iron oxides)或其氧化複合物。此外，陽極活性物質可以包括任何習知電化學裝置之陽極目前所使用之習知陽極活性物質。特別但不限定之陰極活性物質之例子包括鋰插入物質如鋰金屬(lithium metal)、鋰合金(lithium alloys)、碳(carbon)、石油焦(petroleum coke)、活性碳(activated carbon)、石墨(graphite)或其他含碳物質。不限定之一陰極電流收集器之例子包括鋁、鎳或其合成物所形成之金屬薄片。不限定之一陽極電

流收集器之例子包括銅、金、鎳、銅合金或其合成物所形成之金屬薄片。

本發明可使用之電解質包括一鹽類其化學式係為 A^+B^- ，其中 A^+ 代表一鹼性金屬陽離子其係選自於包括鋰離子 (Li^+)、鈉離子 (Na^+)、鉀離子 (K^+) 及其化合物之族群者，而 B^- 代表一陰離子其係選自於包括 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_2SO_2)_3^-$ 及其化合物之族群者，該鹽類係溶解或分離於一有機溶劑中，且該有機溶液係選自於包括碳酸丙烯酯 (propylene carbonate (PC))、碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate (EC))、碳酸二乙酯 diethyl carbonate (DEC)，碳酸二乙酯 (dimethyl carbonate (DMC))、碳酸丙酯 (dipropyl carbonate (DPC))、二甲亞楓 (dimethyl sulfoxide)、乙腈 (acetonitrile)、二甲基乙烷 (dimethoxyethane)、二乙氧基乙烷 (diethoxyethane)、四氫呋喃 (tetrahydrofuran)、N-甲基吡咯烷酮 (N-methyl-2-pyrrolidone (NMP))、碳酸乙基甲基酯 ethylmethyl carbonate (EMC)，伽碼丁醯內酯 (gamma-butyrolactone (γ -butyrolactone)) 及其混合物之族群者。但本發明可使用之電解質並不限定於以上之例子。

更特別的是，該電解質依據電化學裝置最終成品之製作過程和其所想要的特性，可在其製作過程中之一適當步驟時被注入其中。換言之，電解質可在一電化學裝置組裝之前或其組裝之最後一步驟時被注入。

且，由於該電極係一完整分離器及電極，故不需額外之分離器。但是，根據本發明塗覆一塗覆層之電極可依最

終電化學裝置產品之使用及性能而與聚烯氫根微小孔分離器一同使用。

較佳地，上述方法所得之電化學裝置係為一鋰二次電池，其中該鋰二次電池包括一鋰金屬二次電池(lithium metal secondary battery)、鋰離子二次電池(lithium ion secondary battery)、鋰高分子二次電池(lithium polymer secondary battery)、鋰離子高分子二次電池(lithium ion polymer secondary battery)等。

【實施方式】

以下將提供一些較佳之實施例以便對本發明更瞭解。該等實施例僅係為了方便說明而舉例而已，本發明所主張之權利範圍並非僅限於該等實施例。

[實施例 1-9]

實施例 1

塗覆有機/無機複合孔洞層之電極及包含該電極之鋰二次電池之製作。

1-1. 具有機/無機複合孔洞層(PVdF-CTFE/ Al_2O_3)之電極

(陽極之製作)

在做為溶劑之 N-甲基吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone (NMP))中，添加 96 wt% 之碳粉做為一陽極活性物質，3 wt% 之 PVDF (聚偏氟乙烯

polyvinylidene fluoride)做為一鍵結物和 1 wt% 之黑碳做為一傳導劑，以形成一陽極之混合漿料。該漿料塗覆於一厚度為 $10\ \mu\text{m}$ 之銅箔(Cu foil)上做為一陽極收集器並將之乾燥以形成一陽極。然後再壓縮該陽極。

5 (陰極之製作)

在做為溶劑之 N-甲基吡咯烷酮

(N-methyl-2-pyrrolidone (NMP))中，添加 92 wt% 之鋰鈷複合氧化物 (LiCoO_2) 做為一陰極活性物質、4 wt% 之黑碳做為一傳導劑和 4 wt% 之 PVDF (聚偏氟乙烯

10 polyvinylidene fluoride)做為一鍵結物以形成一陰極之漿料。該漿料塗覆於一厚度為 $20\ \mu\text{m}$ 之鋁箔(Al foil)上做為一陰極收集器並將之乾燥以形成一陰極。然後再壓縮該陰極。

(電極表面之塗覆)

15 聚偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚高分子(PVdF-CTFE polymer (polyvinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene copolymer)) 加入丙酮(acetone)中約 5wt%之量並在溫度為 50°C 時在其中溶解約 12 小時或更久以形成一高分子溶液。在上述所得之高分子溶液中添加氧化鋁(Al_2O_3)粉末使其濃度為 20 wt%。然後，該氧化鋁粉末使用球磨方式研磨
20 並分散約 12 小時或更久以形成漿料。漿料中氧化鋁之顆粒大小可依球磨機中珠子顆粒之大小粒徑和球磨時間來決定。在此實施例中，該氧化鋁被研磨成粒徑約為 500 nm 以提供漿料。然後，該漿料以浸泡式塗佈法分別塗覆於陰

極及陽極之表面達約 $15\ \mu\text{m}$ 之厚度。

1-2. 鋰二次電池

上述所得之被塗覆之陰極及陽極被組合形成一配件，而不使用習知聚烯氫根分離器。然後，在其中注入一液體電解質（包含 $1\ \text{M}$ 之六氟磷酸鋰(lithium hexafluorophosphate (LiPF_6)-碳酸乙烯(EC)/碳酸丙烯酯(PC)/碳酸二乙基酯 diethyl carbonate (DEC)= 30/20/50 (wt%))以提供一電池。

實施例 2

重複實施例 1 以提供一電極其具一有機/無機複合孔洞層(PVdF-CTFE/BaTiO₃)及一鋰二次電池，唯鈦酸鋇(BaTiO_3)粉末取代氧化鋁粉末做為電極表面塗覆物質中之無機顆粒。

實施例 3

重複實施例 1 以提供一電極其具一有機/無機複合孔洞層(PVdF-CTFE/PMN-PT) 及一鋰二次電池，唯 PMN-PT(lead magnesium niobate-lead titanate)粉末取代氧化鋁粉末做為電極表面塗覆物質中之無機顆粒。

實施例 4

重複實施例 1 以提供一電極其具一有機/無機複合孔洞層(PVdF-CTFE/TiO₂) 及一鋰二次電池，唯二氧化鈦

(TiO₂)粉末取代氧化鋁粉末做為電極表面塗覆物質中之無機顆粒。

實施例 5

5 重複實施例 1 以提供一電極其具一有機/無機複合孔洞層(PVdF-CTFE/LiTi₂(PO₄)₃) 及一鋰二次電池，唯磷酸鋰鈦(lithium titanium phosphate (LiTi₂(PO₄)₃))粉末取代氧化鋁粉末做為電極表面塗覆物質中之無機顆粒。

10 實施例 6

重複實施例 1 以提供一電極其具一有機/無機複合孔洞層(PVdF-CTFE/Al₂O₃) 及一鋰二次電池，唯一厚度為 20 μm 之聚乙烯(polyethylene)分離器也在電池組裝時使用。

15 實施例 7

7-1. 包括氰乙基三葡萄聚糖(cyanoethylpullulan)在陰極活性物質表面高分子塗覆層之形成

20 氰乙基三葡萄聚糖(其聚合度約為 600)在溫度約為 30°C 下加入丙酮中溶解約 1 小時以提供一溶液。該高分子溶液之濃度係為 1 wt%。上述實施例 1-1 中所得之陰極以浸泡式塗佈法塗覆以該氰乙基三葡萄聚糖溶液。特別是，該陰極被浸泡於該高分子溶液中約 1 至 3 分鐘，直到孔洞中所有的氣泡皆消失為止，然後在室溫且真空下乾燥該被

塗覆之陰極。

7-2. 陰極和陽極上有機/無機複合孔洞層(CTFE/ Al_2O_3)之形成

三氟氯乙烯(CTFE)高分子添加約 5wt%之量至丙酮中並在 50°C 時溶解約 12 小時或更久以形成一高分子溶液。在該高分子溶液中，添加固成分 20 wt%之氧化鋁粉(粒徑 = 300 nm) 並分散於其中以提供一混合溶液。該混合溶液以浸泡式塗佈法塗覆於上述所得之陰極與陽極表面以形成一厚度約為 15 μm 之塗覆層。

7-3. 鋰二次電池之組裝

堆疊上述塗覆完成之陰極與陽極以形成一配件。然後在其中注入一液體電解質(包含 1 M 之六氟磷酸鋰(lithium hexafluorophosphate (LiPF_6)-碳酸乙烯(EC)/ 碳酸丙烯酯(PC)/ 碳酸二乙基酯 diethyl carbonate (DEC)= 30/20/50 (wt%))以形成一電池。

實施例 8

重複實施例 7 以提供一電池，唯氰乙基聚乙醇(cyanoethylpolyvinyl alcohol)取代氰乙基三葡萄聚糖做為一陰極活性物質之高分子塗覆劑，且鈦酸鋇(BaTiO_3 ，粒徑 = 100 nm)取代氧化鋁做為陰極與陽極表面有機/無機複合孔洞層之無機顆粒。

實施例 9

重複實施例 7 以提供一電池，唯聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate)(平均分子量 = 120,000)取代氰乙基三葡萄聚糖做為一陰極活性物質之高分子塗覆劑，且二氧化鈦(TiO_2 ，粒徑 = 100 nm)取代氧化鋁做為陰極與陽極表面有機/無機複合孔洞層之無機顆粒。

[比較例 1-2]

比較例 1

重複實施例 1 以提供一電極及電池，唯該電極不使用有機/無機複合孔洞層在其上卻使用習知之聚丙烯/聚乙二醇/聚丙烯 (poly propylene/polyethylene/polypropylene (PP/PE/PP))三層分離器來製造一電池。

比較例 2

電池其包括高分子(氰乙基三葡萄聚糖)塗覆層之陰極、陽極和聚烯氫根分離器

重複實施例 7 以提供一電極及電池，唯氰乙基三葡萄聚糖被用來形成一高分子塗覆層在陰極活性物質上，並且使用一習知陽極及習知聚烯氫根 (PP/PE/PP) 分離器。

實驗例 1 電極表面評估

下列測試之操作是為解析根據本發明具一有機/無機複合孔洞層之電極表面。

本測試中所使用的例子是根據實施例 1 所得之具一

有機/無機複合孔洞層($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVdF-CTFE}$)之電極。

當使用掃描式電子顯微鏡(SEM)分析時，根據本發明之電極顯現一結構，其中電極活性物質顆粒及有機/無機複合孔洞層互相勾扣固定(見圖 3)。特別是，根據本發明之電極中，其電極活性物質顆粒所形成之孔洞結構被維持住，而無機顆粒和鍵結高分子所形成之該有機/無機複合層由於無機顆粒間空隙體積的關係而顯示一均勻的孔洞結構(見圖 3 和 4a)。

實驗例 2 電極孔隙度及收縮評估

根據本發明所得之電極在高溫下評估其孔隙度及收縮程度。

根據實施例 1-6 所得之具一有機/無機複合孔洞層之電極被使用。而比較例 1 所使用之分離器則做為一對照物。

在使用孔隙計(porosimeter)測量每一電極及分離器之孔隙度後，根據本發明明具一有機/無機複合孔洞層之該電極顯示其孔隙度較習知分離器為高(見表 1)。

此外，根據實施例 1 至 6 之具一有機/無機複合孔洞層之電極和根據比較例 1 之分離器各存放在高溫 150°C 下一小時以檢視其熱收縮程度。習知聚烯氫根分離器顯示一熱收縮度約為 60%並且在分離器製造過程中張力應用的方向上具極高之熱收縮(見圖 5)。另一方面，根據實施例 1 至 6 之有機/無機複合孔洞層即使在高溫存放後仍不會收縮。且，該塗覆層顯示一防火特性，其甚至經酒精燈加熱

都不會起火燃燒。可見根據實施例 1 至 6 之有機/無機複合孔洞層具有優良之熱穩定性(見表 1)。

[表 1]

	孔隙度 (%)	收縮 (%) (150℃，存放 1 小時)
實施例 1	60	0
實施例 2	64	0
實施例 3	60	0
實施例 4	59	0
實施例 5	51	0
實施例 6	53	0
比較例 1	41	60

5

實驗例 3 鋰二次電池性能評估

為了評估根據實施例 1 至 6 及比較例 1 之各個鋰二次電池之性能，每一電池之電容量和 C-rate 皆被測量。

每一具有電容量 760 mAh 之電池在放電率 0.2C, 0.5C, 1C 和 2C 下循環。下表 2 顯示各個電池之放電量，該電容量以 C-rate 基準表示。

依據實施例 1 至 6 之每一鋰二次電池顯示其 C-rate 特性皆可比得上依據比較例 1 之電池之 C-rate 特性(見表 2、圖 6(實施例 1)、圖 7(實施例 6)及圖 8(實施例 1 和比

較例 1))。如表 2 所示，倍率為 1C 時之電容量等同於 0.5C 時之電容量。2C 時之電容量也顯現優良之高倍率放電特性，以 0.5C 時之電容量為基準，其為 90%或以上。

此外，每一電池的循環特性亦被決定。根據實施例 1 具有一有機/無機複合孔洞層之鋰二次電池顯現出壽命長之特性，其至少與依據比較例 1 具一習知分離器之電池相同(見圖 9)。

[表 2]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1
0.2C	756	758	757	755	758	755	759
0.5C	753	756	756	754	755	755	757
1C	741	740	738	740	739	741	745
2C	689	690	681	688	691	690	695

實驗例 4 鋰二次電池之安全性評估

下列測試用以評估根據實施例 1-9 和比較例 1-2 之每一鋰二次電池之安全性。

4-1. 過量充電測試

每一電池在 6V/1A, 6V/2A, 10V/1A 及 12V/1A 之情況下充電，然後檢驗。

檢驗之後，根據比較例 1 中目前使用 PP/PE/PP 分離

器之電池爆炸了(見表 3 和圖 10 及 12)。可見聚烯氫根分離器在電池過量充電時會收縮而引起電極間之短路，造成電池安全性之降低。相反地，根據本發明具一有機/無機複合孔洞層之每一鋰二次電池在過量充電時卻仍顯現出優良之安全性(見表 3 和圖 11 及 12)。

[表 3]

	過量充電測試條件			
	6V / 1A	6V / 2A	10V / 1A	12V / 1A
實施例 1	通過	通過	通過	通過
實施例 2	通過	通過	通過	通過
實施例 3	通過	通過	通過	通過
實施例 4	通過	通過	通過	通過
實施例 5	通過	通過	通過	通過
實施例 6	通過	通過	通過	通過
實施例 7	通過	通過	通過	通過
實施例 8	通過	通過	通過	通過
實施例 9	通過	通過	通過	通過
比較例 1	通過	未通過	未通過	未通過
比較例 2	通過	通過	通過	未通過

4-2. 熱箱測試

10 將每一電池存放在高溫 150℃、160℃ 及 170℃ 下

一小時，然後測試。其結果顯示於下表 4。

高溫存放後，根據本發明實施例所得之每一電池顯現防止起火燃燒之安全狀態，而根據比較例 1 具一習知分離器之電池在相同條件下卻開始燃燒(見表 4)。

5 因此，根據本發明明具一有機/無機複合孔洞層之電極可以取代具貧乏熱安全性之習知分離器，並因而改善電池之安全性。

[表 4]

	熱箱(°C / 1 hr)		
	150°C	160°C	170°C
實施例 1	通過	通過	通過
實施例 2	通過	通過	通過
實施例 3	通過	通過	通過
實施例 4	通過	通過	通過
實施例 5	通過	通過	通過
實施例 6	通過	通過	通過
實施例 7	通過	通過	通過
實施例 8	通過	通過	通過
實施例 9	通過	通過	通過
比較例 1	未通過	未通過	未通過
比較例 2	通過	通過	未通過

產業利用性

由上列敘述可見，根據本發明形成於電極表面之有機/無機複合孔洞層可以取代習知分離器且在高溫儲存下不會產生熱收縮。因此，該塗覆層即使在高溫儲存時也能防止陰陽極間之內部短路，因而改善電化學裝置之安全性。此外，依據本發明之塗覆層具有優良之物理特性及離子傳導性，因此能夠改善電化學裝置之性能。

上述實施例僅係為了方便說明而舉例而已，本發明所主張之權利範圍自應以申請專利範圍所述為準，而非僅限於上述實施例。

【圖式簡單說明】

本發明之上述及其他目的、特徵與優點從以上詳細敘述並配合圖示將更清楚：

圖 1 係一示意圖，顯示運用於電池中之本發明之一具有一有機/無機複合孔洞層之電極；

圖 2 係一示意圖，顯示本發明電極製作過程中，形成一第二塗覆層在電極活性物質表面之步驟；

圖 3 係掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope (SEM))所拍攝之照片，顯示根據本發明具有一有機/無機複合孔洞層之電極解剖圖；

圖 4a 和 4b 係掃描式電子顯微鏡(SEM)所拍攝之照片，分別顯示本發明具有一第一有機/無機複合孔洞層之電極解剖圖；其中，圖 4a 係根據本發明形成之具一塗覆層之電極

之照片，而圖 4b 係依先前技術(塑化劑萃取物用以塗敷一膠態高分子電解質在一電極上)而形成之具一塗覆層之電極之照片；

圖 5 係一照片，顯示根據實施例 1(PVdF-CTFE/ Al_2O_3)之第一有機/無機複合孔洞層及根據比較例 1 之聚烯氫分離器置於 150°C 下達一小時後之收縮比較；

圖 6 係一曲線圖，顯示根據實施例 1 中包括具有一第一有機/無機複合孔洞層之電極之鋰二次電池其充電/放電特性；

圖 7 係一曲線圖，顯示根據實施例 6 中包括具有一第一有機/無機複合孔洞層及聚烯氫根分離器之鋰二次電池其充電/放電特性；

圖 8 係一曲線圖，顯示根據實施例 1 和比較例 1 之鋰二次電池其高倍率放電特性(C-rate)；

圖 9 係一曲線圖，顯示根據實施例 1 和比較例 1 之鋰二次電池其循環特性；

圖 10 係一曲線圖，顯示根據比較例 1 之鋰二次電池其過量充電測試(10V/1A)之結果；

圖 11 係一曲線圖，顯示根據實施例 1 之鋰二次電池其過量充電測試(10V/1A)之結果；及

圖 12 係一照片，顯示在同樣條件下，根據實施例 1 之鋰二次電池與根據比較例 1 之鋰二次電池其過量充電測試(10V/1A)之比較結果。

【主要元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

本發明所揭露的是一電極其包括一第一有機/無機複合孔洞層形成於其表面，其中該第一塗覆層包括無機顆粒和一做為連接和固定該無機顆粒之鍵結高分子，以及具有形成在該無機顆粒間空隙體積之微小孔。同時亦揭露包含該電極之一電化學裝置。且，還揭露一具有一有機/無機複合孔洞層於其表面之電極之製造方法，其步驟包括：(a)塗覆一電流收集器以包括一電極活性物質之漿料並將之乾燥以提供一電極；及(b)塗覆步驟(a)所得之電極表面以無機顆粒與一鍵結高分子之混合物。一包括該電極之鋰二次電池顯示安全性之改善及電池性能的最小降低。

六、英文發明摘要：

Disclosed is an electrode comprising a first organic/inorganic composite porous coating layer formed on its surface, wherein the first coating layer includes inorganic particles and a binder polymer for interconnecting and fixing the inorganic particles, and has micropores formed by interstitial volumes among the inorganic particles. An electrochemical device including the same electrode is also disclosed. Further, disclosed is a method for manufacturing an electrode having an organic/inorganic composite porous coating layer on the surface thereof, comprising the steps of: (a) coating a current collector with slurry containing an electrode active material and drying it to provide an electrode; and (b) coating the surface of electrode obtained from step (a) with a mixture of inorganic particles with a binder polymer. A lithium secondary battery including the electrode shows improved safety and minimized degradation in battery performance.

至 1,000% 之間。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之電極，其中每一在第一塗覆層之鍵結高分子和在第二塗覆層之高分子係獨自選自包含：聚乙烯氧化物 (polyethylene oxide)、聚偏
 5 氟乙烯 (polyvinylidene fluoride)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene)、聚偏氟乙烯-三氯
 乙烯 (polyvinylidene fluoride-trichloroethylene)、聚甲
 基丙烯酸甲酯 (polymethylmethacrylate)、聚丙烯腈
 (polyacrylonitrile)、聚丙烯腈-苯乙烯共聚物
 10 (polyacrylonitrile-styrene copolymer)、聚氯乙烯 (polyvinyl chloride (PVC))、聚乙烯吡咯啉酮 (polyvinylpyrrolidone)、
 聚乙烯乙酯 (polyvinyl acetate)、聚乙烯-乙烯乙酯共聚物 (polyethylene-vinyl acetate copolymer)、白明膠 (gelatin)、
 氰乙基三葡萄聚糖 (cyanoethylpullulan)、氰乙基聚乙基醇
 15 (cyanoethyl polyvinylalcohol)、氰乙基纖維素 (cyanoethylcellulose)、氰乙基蔗糖 (cyanoethylsucrose)、
 三葡萄聚糖 (pullulan)、纖維素乙酯 (cellulose acetate)、纖
 維素乙基丁酯 (cellulose acetate butyrate)、纖維素乙基
 丙酯 (cellulose acetate propionate)、聚乙烯乙二醇
 20 (polyethylene glycol)、直鏈醚 (glyme)、聚乙烯乙二醇二甲
 基醚 (polyethylene glycol dimethylether) 和羧甲基纖維
 素 (carboxymethyl cellulose) 之至少一者。

8. 如申請專利範圍第 2 項所述之電極，其中該第二塗覆層包括含量介於 0.01 wt% 至 50 wt% 之高分子，其係

以電極活性物質之 100 wt% 為基準。

9. 如申請專利範圍第 2 項所述之電極，其中形成於第二塗覆層之該高分子層具有一厚度介於 0.001 至 $10\ \mu\text{m}$ 之間。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之電極，其中該無機顆粒係選自包括：(a) 無機顆粒其具一介電常數 10 或更大；和 (b) 無機顆粒其具鋰離子傳導性之至少一者。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之電極，其中該具有一介電常數 10 或更大之無機顆粒，其係選自包括：鈦酸鋇 (BaTiO_3)、 $(\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT))、 $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT))、 $(\text{Pb}(\text{Mg}_{3/5}\text{Nb}_{2/5})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT))、二氧化鈦 (hafnia (HfO_2))、鈦酸鋇 (SrTiO_3)、二氧化錫 (SnO_2)、氧化鈾 (CeO_2)、氧化鎂 (MgO)、氧化鎳 (NiO)、氧化鈣 (CaO)、氧化鋅 (ZnO)、氧化鋯 (ZrO_2)、氧化釔 (Y_2O_3)、氧化鋁 (Al_2O_3)、二氧化鈦 (TiO_2) 之至少一者。

12. 如申請專利範圍第 10 項所述之電極，其中該具鋰離子傳導性之無機顆粒，其係選自包括：磷酸鋰 (lithium phosphate (Li_3PO_4))、磷酸鈦鋰 (lithium titanium phosphate ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$))、磷酸鈦鋁鋰 (lithium aluminum titanium phosphate ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$))、氧化磷酸鈦鋁鋰類玻璃 ($(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ type glass ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$))、鈦酸鋰鐳 (lithium lanthanum titanate ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$))、硫磷酸鍺鋰 (lithium germanium thiophosphate ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$))、氮化鋰 (lithium nitrides (Li_xN_y , $0 < x < 4$,

0<y<2))、二硫矽類玻璃(SiS₂ type glass (Li_xSi_yS_z, 0<x<3, 0<y<2, 0<z<4))及五硫化二磷類玻璃(P₂S₅ type glass (Li_xP_yS_z, 0<x<3, 0<y<3, 0<z<7))之至少一者。

5 13. 如申請專利範圍第 1 項所述之電極，其中該無機顆粒具有一粒徑介於 0.001 至 10 μ m 之間。

14. 如申請專利範圍第 1 項所述之電極，其中該第一塗覆層具有一厚度介於 1 至 100 μ m 之間。

10 15. 如申請專利範圍第 1 項所述之電極，其中該形成於第一塗覆層上之孔洞大小範圍介於 0.001 至 10 μ m 之間。

16. 如申請專利範圍第 1 項所述之電極，其中該第一塗覆層具有一孔隙度介於 10 至 95%之間。

15 17. 如申請專利範圍第 1 項所述之電極，其中該無機顆粒與鍵結高分子在第一塗覆層上之混合比例介於 10:90 至 99:1 重量百分比之間。

20 18. 如申請專利範圍第 1 項所述之電極，其包括一陽極活性物質或一陰極活性物質鍵結至一電流收集器上，其中該陰極活性物質係選自包括：鋰錳氧化物(lithium manganese oxides)、鋰鈷氧化物(lithium cobalt oxides)、鋰鎳氧化物(lithium nickel oxides)、鋰鐵氧化物(lithium iron oxides)之至少一者，而該陽極活性物質係選自包括鋰金屬(lithium metal)、鋰合金(lithium alloys)、碳(carbon)、石油焦(petroleum coke)、活性碳(activated carbon)、石墨(graphite)和金屬氧化物之至少一者。

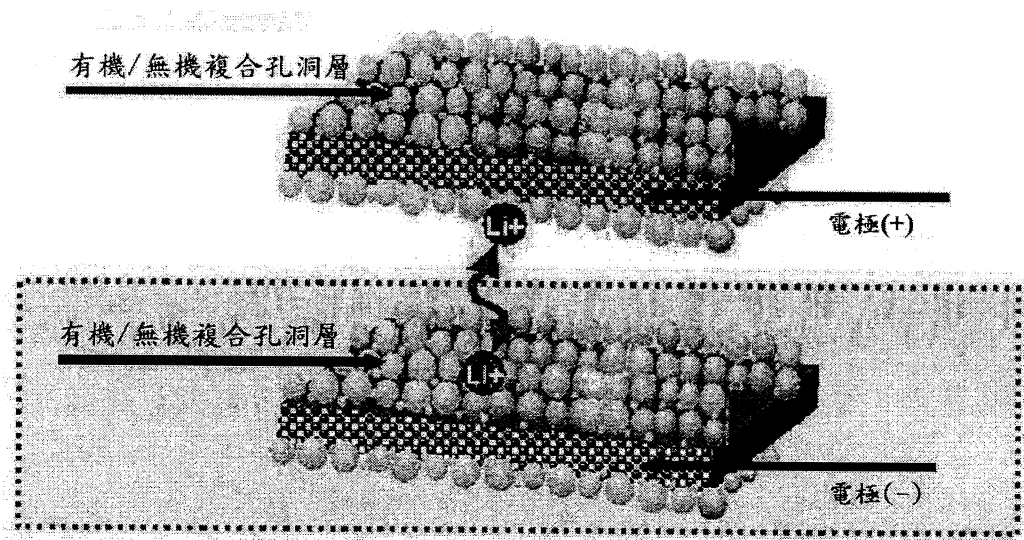


圖 1

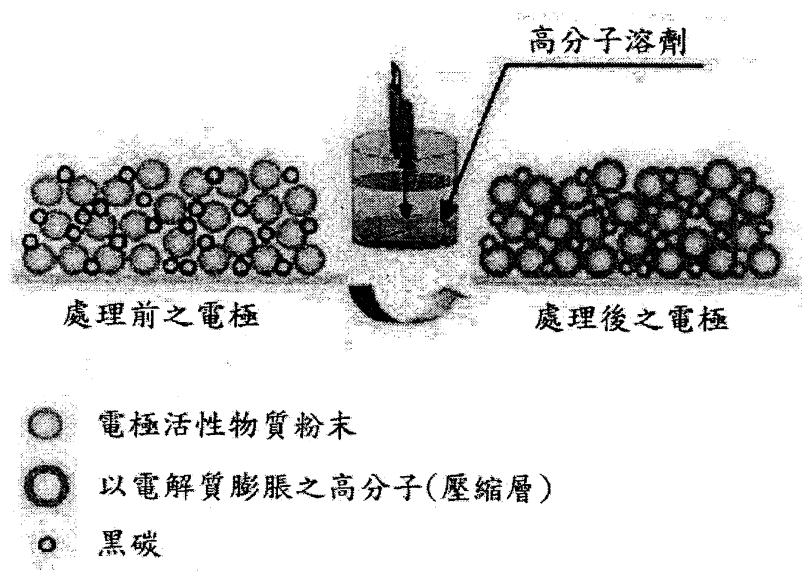


圖 2

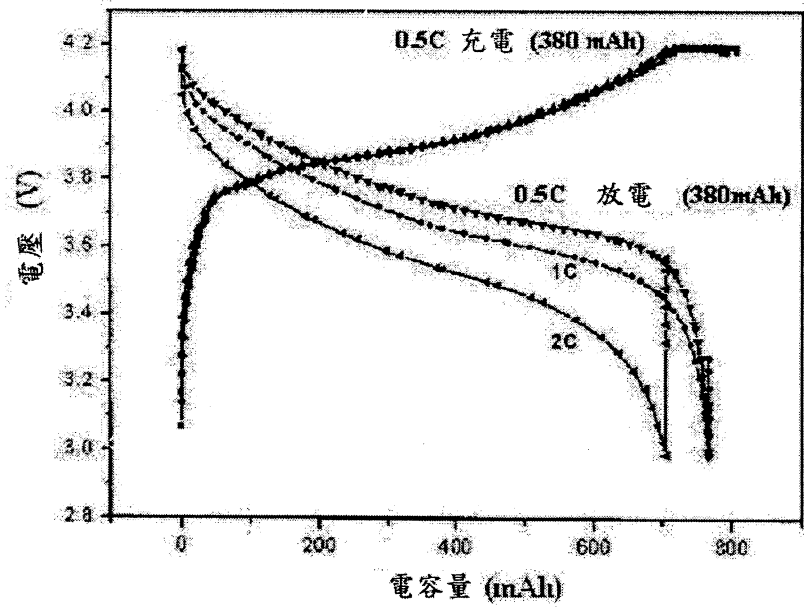


圖 6

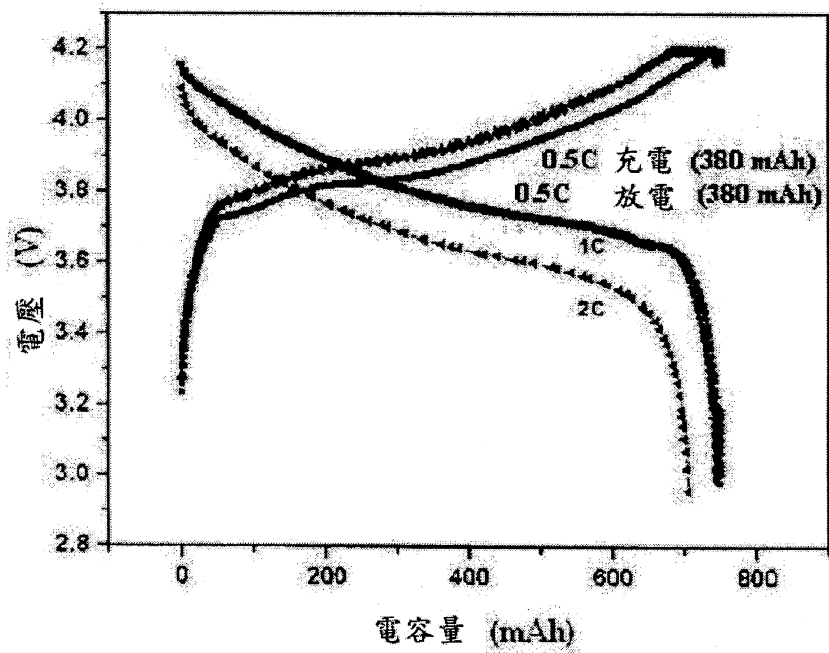


圖 7

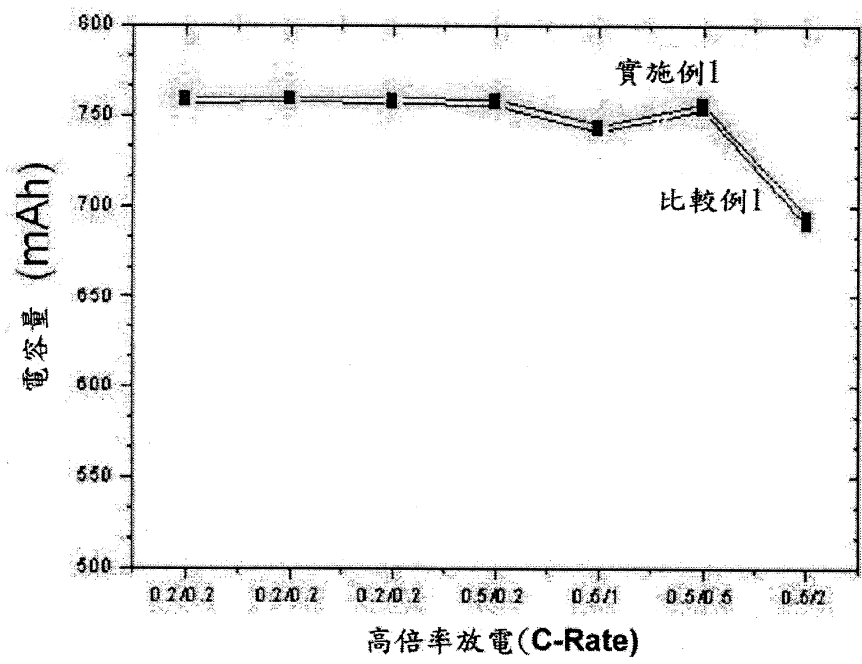


圖 8

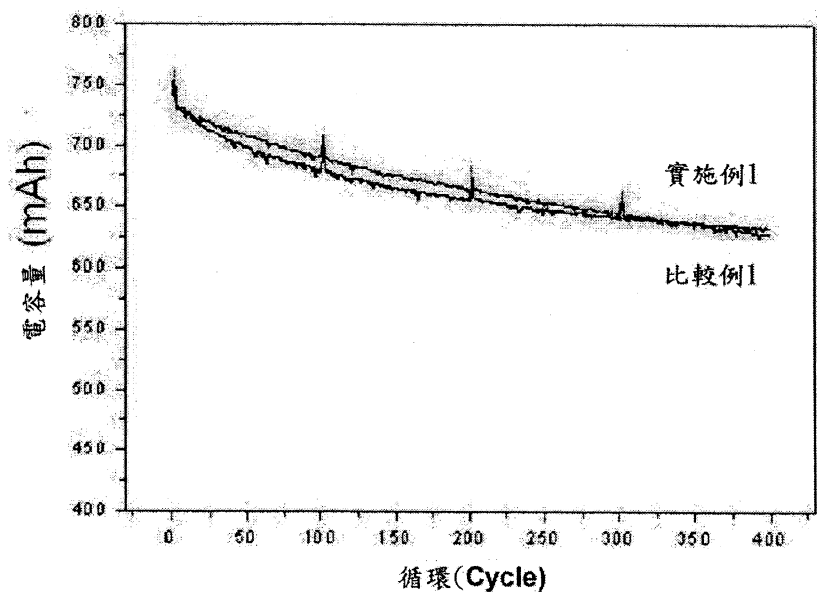


圖 9

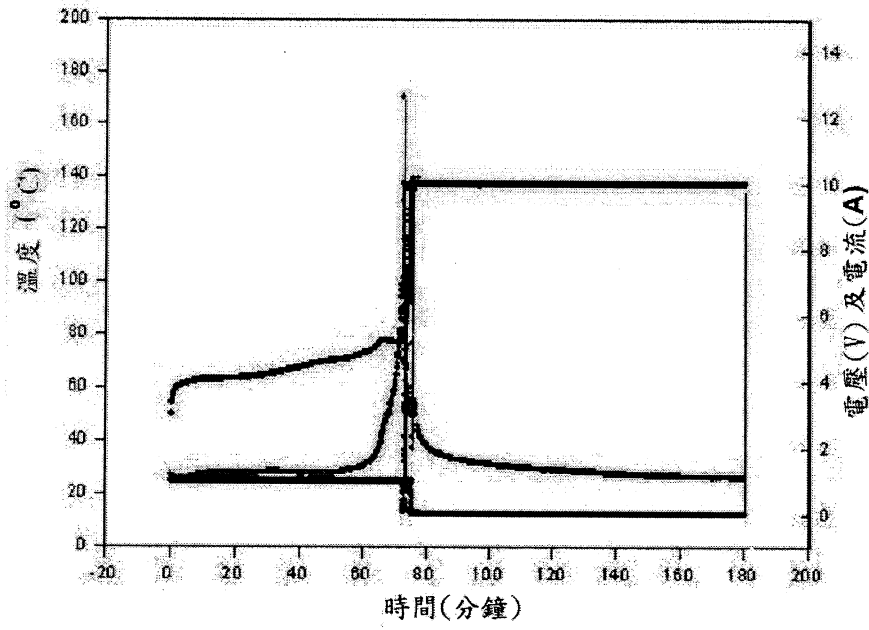


圖 10

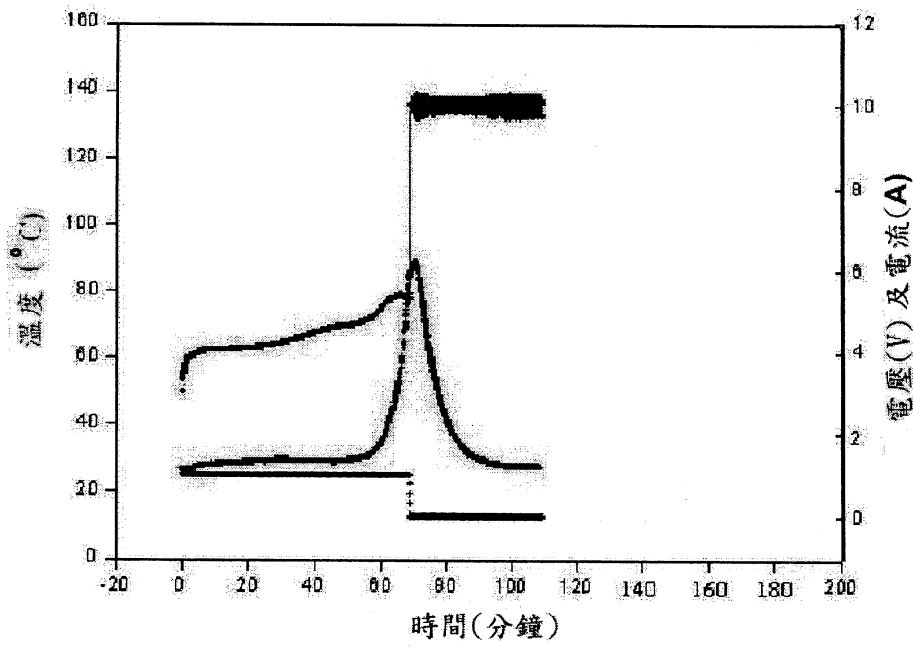


圖 11

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

十、申請專利範圍：

1. 一種電極，包括一第一有機/無機複合孔洞層形成在其表面，其中該第一塗覆層包括無機顆粒及一做為連接和固定該無機顆粒之鍵結高分子(binder polymer)，以及具有形成在該無機顆粒間空隙體積(interstitial volumes)之微小孔(micropores)。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之電極，其更包括一部分或全部形成在電極上之電極活性物質顆粒表面之第二高分子塗覆層。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之電極，其中當形成一孔洞結構時該電極活性物質係鍵結到一收集器，且該第一有機/無機複合孔洞層與該電極表面係相互勾扣固定。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之電極，其中每一在第一塗覆層之鍵結高分子和在第二塗覆層之高分子具有一溶解度參數(solubility parameter)介於 17.0 至 30 $[J^{1/2}/cm^{3/2}]$ 之間，其係由所使用之電解質決定。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之電極，其中每一在第一塗覆層之鍵結高分子和在第二塗覆層之高分子具有一介電常數(當在頻率為 1 KHz 時測量)介於 1 至 100 之間。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之電極，其中每一在第一塗覆層之鍵結高分子和在第二塗覆層之高分子係以一液體電解質膨脹，依據高分子之重量，其比例係介於 1

19. 一電化學裝置，包括一陰極、一陽極和一電解質，其中該陰極與陽極之任一個或兩個係申請專利範圍第1或2項所述之電極。

20. 如申請專利範圍第19項所述之電化學裝置，其係一鋰二次電池。

21. 如申請專利範圍第19項所述之電化學裝置，其更包括一微小孔高分子分離器。

22. 一製作申請專利範圍第1或2項所述之電極之方法，其步驟包括：

(a) 塗覆一電流收集器以包含一電極活性物質之漿料並將之乾燥以提供一電極；及

(b) 塗覆步驟(a)所得之電極表面以一無機顆粒與鍵結高分子混合物。

23. 如申請專利範圍第22項所述之方法，其更包括步驟(c)，塗覆步驟(a)所得之電極中之電極活性物質表面以一以電解質膨脹且/或溶解之高分子，該步驟(c)係介於步驟(a)與步驟(b)之間。

24. 如申請專利範圍第22或23項所述之方法，其中塗覆步驟(b)和(c)係個別溶解或散佈以電解質膨脹且/或溶解之高分子及無機顆粒與一鍵結高分子之混合物於一溶劑中以提供一溶液，塗覆該溶液，然後從溶液中移除該溶劑。