

公 本

申請日期	9/10/12
案 號	91117752
類 別	H01M 8/22

A4
C4

544972

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 ~~新型~~ 名稱	中 文	具有改良循環性能之電極組合物
	英 文	ELECTRODE COMPOSITIONS HAVING IMPROVED CYCLING BEHAVIOR
二、發明人 ~~創作~~	姓 名	1. 勞瑞 約瑟夫 庫斯 3. 詹姆斯 雷納德 蘭都希 LARRY JOSEPH KRAUSE JAMES RONALD LANDUCCI
	國 籍	1. -3. 均美國 U. S. A.
三、申請人	住、居所	1. -3. 均美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心 3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA U. S. A.
	姓 名 (名 稱)	美商3M新設資產公司 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
三、申請人	國 籍	美國 U. S. A.
	住、居所 (事務所)	美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心 3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55144-1000, U. S. A.
三、申請人	代 表 人 姓 名	吉拉德 F. 柴爾尼維 GERALD F. CHERNIVEC

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權美國 2001年06月18日 09/883,865 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

優先權利說明

本申請案為2000年12月29日克洛斯(Krause)等人申請的美國專利第09/751,168號(“具有循環性能改良之電極組合物”(Electrode Compositions Having Improved Cycling Behavior))之部分接續，而後者依次引用2000年1月13日申請且支承第60/175,893號之臨時申請案之權利。二專利全文係以引用方式併入本文中。

技術說明

本發明係關於用於鋰蓄電池之電極物質。

發明背景

現已提出有兩類物質作為鋰蓄電池所用陽極。一類包括能夠插入鋰之物質，如石墨及其它形式的碳。雖然插入式陽極一般顯示良好循環壽命及庫倫效率，但其電容量相對較低。

第二類包括與鋰金屬形成合金之金屬。與插入類型陽極比較，雖然此等合金類型陽極一般顯示較高電容量，但卻受相對不良循環壽命及庫倫效率損害。一個原因為，合金類型陽極在充電及放電期間經受大體積變化。這將導致在活性顆粒及與該活性顆粒混合以形成陽極的導電稀釋劑(例如，碳)顆粒之間接觸惡化。接觸惡化反過來又使循環速率性能降低。

發明概要

本發明提供適用於鋰蓄電池之電極組合物，其中該電極組合物具有即使在重複循環後仍然保持的高初始電容量。

五、發明說明(2)

該電極組合物及結合此等組合物之電池亦很容易製造。

達到此等目的，本發明表現為一種電極組合物特徵，該組合物包括一種與複數個導電稀釋劑顆粒(例如，導電碳顆粒)混合之複數個複合顆粒。該組合物可進一步包括一種其中分散該複合顆粒及稀釋劑顆粒之聚合性接著劑(例如，聚亞乙烯基二氟接著劑)。

複合顆粒包括一種電化學活性金屬顆粒及一種部分覆蓋該金屬顆粒之導電層。一方面，該層以不大於該複合顆粒約75重量%之量存在。該層較佳以不大於該複合顆粒約50重量%之量存在，並可以不大於該複合顆粒約25重量%之量存在。第二方面，該層以不大於該複合顆粒約75體積%之量存在，並可以不大於該複合顆粒約50體積%或25體積%之量存在。該層藉由在循環期間減小該電化學活性金屬顆粒和該導電稀釋劑顆粒間之電接觸惡化改良電極效率。

“電化學活性金屬”為一種在鋰電池中充電及放電期間一般遇到的條件下與鋰反應之金屬。與之對比，“電化學非活性金屬”為一種此等條件下不與鋰反應之金屬。在兩種情況下，“金屬”包括有時被為“准金屬”之物質，如，矽。

“導電層”為一種具有體積電導率至少在半導電範圍之層，例如，在約 10^{-6} 歐姆 $^{-1}$ 釐米 $^{-1}$ 或更大之級別上。

“部分覆蓋”指在複合顆粒與一種包含電解質鋰鹽之電解質接觸時，該層允許電解質進入下面的電化學活性金屬顆粒。在某些情形下，這包括其中該層在顆粒上以不連續塗層形式之佈置，使得下面的金屬顆粒物質可用x-射線光電

五、發明說明(3)

子能譜法(XPS)檢測。在其他情形下，該層可為多孔性，以使電解質能夠透過該層並進入下面的金屬顆粒。該層之百分孔隙率係根據以下實例中闡述之步驟測定。該層較佳具有在約90%水平上之孔隙率。

在併入鋰電池時，該電極組合物較佳(a)經30次完全充電-放電循環顯示至少約100毫安培小時/克活性金屬之比電容量及(b)在循環實現約100毫安培小時/克組合物之活性金屬時經30次完全充電-放電循環顯示至少99%(較佳至少99.5%，更佳至少99.9%)之庫侖效率。該性能水平較佳實現500次循環，更佳1000次循環。

在另一較佳具體實施例中，在併入鋰電池時，該電極組合物較佳(a)經30次完全充電-放電循環顯示至少約500毫安培小時/克活性金屬之比電容量及(b)在循環實現約500毫安培小時/克組合物之活性金屬時經30次完全充電-放電循環顯示至少99%(較佳至少99.5%，更佳至少99.9%)之庫侖效率。該性能水平較佳實現200次循環，更佳500次循環。

電化學活性金屬顆粒所用適合金屬之實例包括鋁、矽(例如，無定形矽)、錫、銻、鉛、鍺、鎂、鋅、鎳、鈹及鈾。該顆粒亦可包括一種或多種電化學非活性金屬元素。適用電化學非活性金屬元素之實例包括第IB族至第VIIB族金屬元素以及第VIII族及稀土金屬元素。具體實例包括Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、La、Hf、Ta、W、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Lu、Be及Sm。在此群中，較佳使用鈾、鈹、鎢、

五、發明說明(4)

鈦、鐵、鎳、錳及銅。

在一個較佳具體實施例中，該金屬顆粒在環境溫度基本上由至少一種電化學非活性金屬元素及至少一種電化學活性金屬元素以無定形混合物形式組成。例如，該混合物可基本上由矽、錫及銅組成。在將該電極組合物併入一種鋰電池且在環境溫度通過至少一次完全充電-放電循環時，該混合物仍保持無定形。“無定形”物質為以X-射線衍射、透射電子顯微法或差示掃描量熱法觀測缺乏晶體物質長範圍原子次序特徵之物質。

導電層可採取幾種形式。在一個具體實施例中，該層可包括分散於聚合性接著劑(例如，聚亞乙烯基二氟接著劑)之導電碳顆粒。在其他具體實施例中，該層為一種金屬層，如銀、銅或鉻層。在一特佳具體實施例中，該複合顆粒表現為一種分散於聚亞乙烯基接著劑且部分覆蓋活性金屬顆粒之導電碳顆粒層之特徵，且該電極組合物係藉由將複合顆粒與導電碳稀釋劑顆粒在一種第二聚亞乙烯基二氟接著劑中混合製備。

可將包含上述電極組合物之鋰電池作為電源在多種用途中使用。其實例包括馬達車輛、電腦、電源工具及遠端通信裝置所用的電源。

本發明之其他特徵及優點將自以下較佳具體實施例說明及申請專利範圍明顯看出。

圖式之簡單說明

圖1A顯示如實例1中所述具有及無導電層之電極就可逆

五、發明說明(5)

比電容量而言的循環性能。

圖1B顯示如實例1中所述具有及無導電層之電極就庫倫效率而言的循環性能。

圖2為如實例2中所述在循環前得到的具有導電層之矽-錫-銅樣品之x-射線衍射分佈圖。

圖3顯示如實例2中所述矽-錫-銅樣品及具有導電層之矽-錫-銅樣品就充電靜止電壓和滴流電容量而言的循環性能。

圖4為如實例3中所述在循環前得到的具有導電層之矽樣品之x-射線衍射分佈圖。

圖5顯示如實例3中所述矽樣品及具有導電層之矽樣品就充電靜止電壓和滴流電容量而言的循環性能。

圖6為如實例4中所述在循環前得到的具有導電層之矽樣品之x-射線衍射分佈圖。

圖7顯示如實例4中所述矽樣品及具有導電層之矽樣品就充電靜止電壓和滴流電容量而言的循環性能。

圖8為如實例5中所述在循環前得到的具有導電層之矽樣品之x-射線衍射分佈圖。

圖9顯示如實例5中所述矽樣品及具有導電層之矽樣品就充電靜止電壓和滴流電容量而言的循環性能。

圖10為一系列光學顯微相，此等相比較不用及用導電層製備之樣品之循環前及循環後性能。

圖11顯示實例7中所述不用及用導電銀層製備之樣品就充電靜止電壓而言的循環性能。

圖12顯示實例8中所述具有導電銀層之樣品就充電靜止

五、發明說明(6)

電壓而言的循環性能。

圖13顯示實例9中所述不用及用導電銀層製備之樣品就充電靜止電壓而言的循環性能。

圖14顯示實例10中所述不用及用導電銀層製備之樣品就充電靜止電壓而言的循環性能。

各圖中的類似參考符號表示類似要素。

發明詳細說明

該電極組合物包括與一種導電稀釋劑(如，碳黑)混合的複合顆粒。該組合物可進一步包括一種其中分散複合顆粒及稀釋劑顆粒之聚合性接著劑，如聚亞乙烷基二氟。該複合顆粒具有以上發明概要中所述的化學組合物及微細結構。可將其以薄膜形式用一些技術製備，如化學及氣相沈積、真空沈積(即，濺射)、真空蒸發、熔化旋轉、超急(splat)冷卻、噴射霧化、電化學沈積(例如，無電鍍覆)及類似方法，然後將其磨粉。或者，可在由此等方法磨粉後將該層置於顆粒上。亦可用(如)球磨或化學還原活性金屬技術製備。

該電極組合物特別用於鋰離子電池。為製備電池，將複合顆粒及導電稀釋劑與接著劑(例如，聚亞乙烷基二氟接著劑)和溶劑混合，以形成一種漿料，然後將該漿料用習知塗覆技術塗覆在一種襯材上，並將其乾燥成電極。然後將該電極與電解質及反電極結合。

電解質可為一種固態或液態電解質。固態電解質之實例包括聚合性電解質，如聚氧化乙烯、聚四氟乙烯、含氟共

五、發明說明(7)

聚物及其組合。液態電解質之實例包括碳酸仲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸仲丙酯及其組合。該電解質係於一種鋰鹽電解質內提供。適合鹽之實例包括 LiPF_6 、 LiBF_4 及 LiClO_4 。

含液態電解質電池所用適合反電極組合物之實例包括 LiCoO_2 、 $\text{LiCO}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 以及 LiMn_2O_4 。含固態電解質電池所用適合反電極組合物之實例包括 LiV_3O_8 及 LiV_2O_5 。

本發明將藉由以下實例進一步描述。

實例

A. 製備電極

根據以下步驟由濺射以薄膜形式製備電極。

濺射步驟#1

用一種改進型柏金-艾爾默阮迪(Perkin-Elmer Randex)2400-8SA型濺射系統由順序或單靶濺射製備薄膜。用自加利福尼亞州，聖地牙哥，材料科學公司(Materials Science of San Diego CA)購得的6英寸直徑dc磁控管濺射源代替原先的8英寸直徑濺射源。該濺射源用以恒定電流模式操作的高級能量(Advanced Energy)MDX-10型dc濺射電源供電。用步進器馬達代替阮迪系統的轉臺驅動裝置，以改良旋轉速度範圍及控制。該系統用由習知旋轉葉輪泵支援的非集油擴散泵泵抽。

濺射在氬氣壓力於3-30毫托(mTorr)之範圍進行。壓力由控制氬氣流與置於擴散泵上的百葉窗型傳導限制器保持。

將一銅箔(厚度=0.001英寸)用雙側接著帶(3M Brand Y9415,自明尼蘇達州，聖保羅，3M公司購得(3M Company

五、發明說明(8)

of St. Paul, MN))結合到阮迪系統的水冷卻基材轉臺上。將該系統關閉並以泵抽吸，一般降至低於 1×10^{-5} 托之基礎壓力(沈積前的基礎壓力不關鍵)。在沈積前，用阮迪系統之“濺射蝕刻”模式以施加到基材轉臺的13.56兆赫茲動力及濺射室中的8毫托氬氣壓力蝕刻樣品。該步驟使該銅箔表面以適度能量氬離子(100-150電子伏特)轟擊，以進一步清潔銅，並保證經濺射薄膜對銅表面的良好接著力。一般清潔循環在循環期間基材台旋轉下為150瓦特30分鐘。

蝕刻後，用濺射源和銅基材間的機械窗板為動濺射源。這將除去自源表面的污染物，而不使其沈積於基材表面上。下一步，將兩個源以預定電流水平為動並引發沈積。在適合沈積時間後，將一個源或兩個源關閉。

濺射步驟#2

用一個由習知網片處理系統組成的濺射塗覆器製備薄膜，該處理系統驅動一個面對三個6英寸長水冷卻濺射靶且位於經水冷卻冷卻輥上之6英寸寬網片。有大量經水冷卻遮罩物限制濺射電漿，並界定移動網片的暴露區域。塗覆器用由習知粗加工泵支援的CTI-CRYOGENICS ON-BORD®高真空低溫泵及Leybold高真空渦輪泵220型抽空。該靶由以恒定功率模式操作的一種超能量(ADVANCED ENERGY)MDX II型dc電源供電。濺射在30毫托於氬氣氣氛中進行。調節濺射功率及網片速度控制所沈積的物質質量(塗層重量)。

濺射步驟#3

在一個P4 Mill Lane濺射系統中用單獨濺射靶製備薄膜。

五、發明說明(9)

濺射源用以恒定功率模式操作的一種超能量(Advanced Energy)MDX-10 dc濺射電源供電。該系統用CTI-CRYOGENICS ON-BORD®高真空低溫泵(一個10英寸泵及五個8英寸泵)抽吸。將一銅箔(厚度=0.001英寸)結到該濺射系統的24英寸冷卻輥上。將該系統關閉並以泵抽吸,一般降至低於 3×10^{-6} 托之基礎壓力。下一步,將兩個源以2分鐘至最終功率水平之功率斜坡啟動並引發沈積。在適合沈積時間後,將矽關上,並打開銅或鉻靶,以產生頂層。

B.X-射線衍射

用配有鉬靶x-射線管及一個衍射束單色器之西門子(Siemens)Kristalloflex 805 D500型衍射計收集衍射圖案。樣品係固定在樣品固定器上。

C.孔隙率

孔隙率用以下公式定義：

$$P = \frac{V_{\text{孔隙}}}{V_{\text{觀測}}} = \frac{V_{\text{觀測}} - V_{\text{理想}}}{V_{\text{觀測}}} = \frac{\frac{m_{\text{觀測}}}{\rho_{\text{觀測}}} - \frac{m_{\text{理想}}}{\rho_{\text{理想}}}}{\frac{m_{\text{觀測}}}{\rho_{\text{觀測}}}} = \frac{\rho_{\text{觀測}}^{-1} - \rho_{\text{理想}}^{-1}}{\rho_{\text{觀測}}^{-1}}$$

在此,P為計算的孔隙率,V指體積,V的下標表示該體積指孔隙體積中的觀測體積及理想體積。體積可由所給組分i之質量除以其密度計算。興趣觀測及理想之質量相當;因此,可單獨自觀測及理想密度計算孔隙率。理想及觀測密度以兩種不同方式達到。理想值係如下計算:

五、發明說明 (10)

$$\rho_{\text{理想}} = m_T / V_T = m_T / \left[\sum_i \frac{m_i}{\rho_i} \right] = \left[\sum_i \frac{w_i}{\rho_i} \right]^{-1}$$

在此，T指含i個部分之理想、全部非孔性層， w_i 指歸於所給部分i的全部層之重量百分比。在該層產生時各層部分之重量百分比係為已知。各部分之密度由製造商或試驗提供，並假定理想部分孔隙率為0。觀測密度係如下計算：

$$\rho_{\text{觀測}} = m_{T_{\text{觀測}}} / V_{\text{觀測}} = m_{\text{觀測}} / [A_{\text{觀測}} t_{\text{觀測}}]$$

在此， $t_{\text{觀測}}$ 指全部孔性層的觀測值，A指面積，t指厚度。一組大面積層之質量係經平均。厚度則為以測微器測量的一組數平均。

D. 無電鍍覆步驟

以下步驟在核上產生具有20重量%銀鍍層之電極。具有不同銀含量之鍍層由改變所用鍍覆試劑之量製備。

製備鍍覆試劑，將0.26克KOH溶於100毫升去離子水，隨後加入1.32克氫氧化銨及0.59克硝酸銀(AgNO_3)。將碳酸銀與氫氧化銨混合生成活性化合物 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ ，在加入還原糖後可自此化合物鍍銀。

將0.5克核物質樣品以顆粒形式放入具有26毫升硝酸銀溶液等分試樣之小瓶中，以足夠速度攪拌，以保持顆粒物質沈澱。選擇試劑之量，以產生具有20重量%銀之鍍層。鍍覆製程開始時，將一種6.6毫升25克/升之葡萄糖溶液快

五、發明說明(11)

速加入經攪拌溶液之渦流旋渦，以快速分散還原糖。鍍覆反應立即開始，在快速攪拌下進行至少30分鐘，隨後用離心機分離顆粒物質。將剩餘消耗溶液濾出。在離心機中水洗數次後，將所鍍覆物質在約70℃烘箱中過夜乾燥。所得物質容易磨粉，並顯示顏色變化，表明鍍覆操作成功。

現在描述特定電極樣品之製備及特徵鑒定。

實例1

將鋁-矽單靶(64重量%鋁及36重量%矽)濺射在一個經清潔、冷卻、1密耳、完全退火、冷卷的110銅襯材上(俄亥俄州，布魯克林，阿弗斯(Allfoils, Brooklyn Hts., Ohio))。遵循濺射步驟#1，在12毫托氬氣下用38轉/分鐘之基材旋轉速率及24埃/千瓦分鐘之速率進行濺射。功率為8千瓦，總濺射時間為4小時。經濺射沈積的薄膜具有4.5微米之厚度，且對銅基材顯示不良接著力。

下一步，將具有1.2微米厚度之銅層濺射沈積於經濺射沈積的鋁-矽薄膜半側。濺射在12毫托氬氣下用38轉/分鐘之基材旋轉速率及200埃/千瓦分鐘之速率進行。功率為2千瓦，總濺射時間為0.5小時。然後將具有及無銅上層之鋁-矽薄膜單獨剝離厚銅襯材，然後由用研鉢及研杵將各薄膜磨粉轉化成薄片。

將2.4克各個經粉化薄膜與0.26克聚亞乙烯基二氟接著劑及0.14克Super S導電碳在N-甲基-2-吡咯啉酮混合，藉以製備一種10%固體分散系。然後將各分散系用陶瓷性介質於輥軋磨中以100轉/分鐘過夜研磨，隨後塗在一個銅箔片

五、發明說明(12)

上，且在真空乾燥數小時，以除去殘餘溶劑。然後用一鋰箔(約300微米厚，自威斯康辛州，密爾瓦基，阿瑞化學公司(Aldrich Chemical Co. of Milwaukee, WI))作為反電極，用所得經塗覆樣品構造1225幣式電池。該電池用一種50微米厚聚乙烯分離器構造。電解質為在1:1體積/體積碳酸仲乙酯及碳酸二乙酯之混合物中的1莫耳濃度 LiPF_6 。銅襯墊係用作電流收集器，並用以填充電池中的空隙區域。

用MACCOR循環器檢測電池之電化學性能。循環由1.0伏特和0.0伏特間的恒定電流充電及放電進行。電池之可逆比電容量及庫倫效率分別顯示於圖1A及1B中。結果證明，與具有缺少此層的鋁-矽顆粒特徵之電極相比，具有部分覆蓋活性鋁-矽顆粒之導電銅層之電極具有優良庫倫效率及循環性能。

實例2

根據上述濺射步驟#2用三個單獨靶所用的11千瓦總功率進行濺射沈積，由此製備含30重量矽、66重量%錫及4重量%銅之薄膜。濺射在30毫托氬氣下用0.24英尺/分鐘之網片速度進行。將相同矽/錫/銅組合物的三個靶以約3克/千瓦小時之速率濺射沈積。用一個10微米厚銅箔(日本)作為襯材。經濺射沈積的薄膜具有約5微米之厚度及約4克/釐米³之密度。用一個剃鬚刀片自該銅箔刮去薄膜，磨粉，並用一個270號(mesh)篩(美國標準篩尺寸，ASTM E-11-61)過篩。

用所得粉末構造循環試驗用的2325幣式電池。製備一種

五、發明說明(13)

分散系，該分散系在N-甲基-2-吡咯啉酮中具有50重量%粉末、32重量%Super-P碳(比利時，MMM碳公司)及18重量%聚亞乙烯基二氟接著劑。隨後將分散系塗在一種第二銅箔片上，且在真空乾燥數小時，以除去殘餘溶劑。用鋰箔(約300微米厚，自威斯康辛州，密爾瓦基，阿瑞化學公司)作為反電極，用所得經塗覆箔片構造2325幣式電池。該電池用一種50微米厚聚乙烯分離器構造。電解質為在1:1體積/體積碳酸仲乙酯及碳酸二乙酯之混合物中的1莫耳濃度 LiPF_6 。銅襯墊係用作電流收集器，並用以填充電池中的空隙區域。

用MACCOR循環器檢測電池就滴流充電電容量及充電靜止而言的電化學性能。首先將電池以350毫安培/克之高速率放電到700毫安培小時/克之固定電容量，以使該電極鋰化。然後將電池以350毫安培/克之速率充電到1.2伏特之電壓，以自該電極提取鋰。下一步，使電池靜止(零電流)15分鐘，隨後電池電壓可下降低於1.0伏特。將此靜止階段最後的電壓記錄為充電靜止電壓。該電壓提供測量電極中的剩餘鋰量。通常，充電靜止電壓越高，越相對於循環數穩定，鋰被移除越有效。

在靜止階段最後，將電池以35毫安培/克之低速率(“滴流充電”)充電到1.2伏特，以除去在較高速率(350毫安培/克)未除去的鋰。滴流充電電容量為鋰除去程度之量測，因此，與庫倫效率類似。通常，在施加滴流充電期間除去的鋰越多，電極在高速率充電期間放棄鋰越低效。因此，就所

五、發明說明(14)

給循環而言，理想使滴流充電電容量最低，並在重複循環後保持低滴流充電電容量。矽-錫-銅樣品之結果顯示於圖3中。

下一步，重複上述步驟，但在濺射前，銅箔用一種接著劑進行溶液塗覆，該接著劑自溶於N-甲基-2-吡咯啉酮的40重量%Super-P碳及60重量%聚亞乙烯基二氟製備。用一個8密耳缺口棒將接著劑塗覆在該箔片上，然後在真空下於60℃乾燥4小時，以除去溶劑。經乾燥接著劑厚度為約8微米，而經濺射薄膜厚度為5微米。因此，該複合物質中接著劑層之體積%為60%。根據上述步驟測定，該接著劑層具有90%之孔隙率。經組合的接著劑/濺射薄膜複合物質包含87重量%矽-錫-銅薄膜及13重量%接著劑。

樣品之x-射線衍射分佈圖闡明於圖2中。其特徵為缺乏結晶錫及矽。大峰由銅箔電流收集器所致。

用丙酮自該銅襯材除去複合物質，隨後將其自銅箔刮去。將所刮物質磨粉，過篩，與含碳接著劑層混合，並將其塗在一種第二銅箔上，以形成上述電極。最終經乾燥之塗層含50重量%活性矽-錫-銅顆粒、32重量%Super-P碳及18重量%聚亞乙烯基二氟，在此，Super-P碳及聚亞乙烯基二氟之量代表於矽-錫-銅顆粒上之層及用於形成最終電極之分散系二者中此等物質總和。

用該電極構造一個2325幣式電池，並如上述進行檢驗。就滴流充電電容量和充電靜止電壓而言的循環結果與未以導電層製備的相同物質之結果顯示於圖3中。用導電層製備

五、發明說明 (15)

之樣品經很多循環顯示較高充電靜止電壓及較低滴流充電電容量，這證明，以分散於聚亞乙烯基二氟的導電碳層部分覆蓋矽-錫-銅顆粒改良電極之充電效率。

實例 3

如實例 2 中所述用接著劑塗覆銅箔。下一步，遵循濺射步驟 #3，使包含 100 重量 % 無定形矽之薄膜濺射沈積於經乾燥接著劑上。濺射在 13 毫托氬氣下用 3.8 轉/分鐘之基材旋轉速率及 40.10 埃/千瓦分鐘之速率進行。功率為 5.2 千瓦，總濺射時間為 3 小時 48 分鐘。經濺射沈積薄膜具有 4.8 微米之厚度。接著劑厚度為 8 微米。因此，接著劑相對於全部複合物質(即，經濺射薄膜加上接著劑)之量為約 25 重量 % 及約 60 體積 %。經濺射薄膜之組合物用一種柏金-艾爾默 (Perkin-Elmer) Optima 3300 DV 由誘導耦合電漿測定。

濺射後，用丙酮自該銅箔除去複合物質(即，經濺射沈積矽薄膜加上接著劑)，隨後將其自箔片刮去。將所刮物質磨粉，過篩，以形成粉末。

粉末之 x-射線衍射圖案顯示於圖 4 中。其特徵為缺乏結晶矽。

遵循實例 2 之步驟，將粉末與一種接著劑混合，並塗在一種第二銅箔上，以形成一種電極。最終經乾燥之塗層含 50 重量 % 無定形矽、35 重量 % Super-P 碳及 15 重量 % 聚亞乙烯基二氟，在此，Super-P 碳及聚亞乙烯基二氟之量代表矽-錫-銅顆粒及用於形成最終電極之分散系上二層中此等物質總和。如實例 2 中所述，用該電極構造一個 2325 幣式電池

五、發明說明 (16)

，並進行檢驗，但將電池放電到1400毫安培小時/克之固定電容量，而不是700毫安培小時/克，以使該電極鋰化。就滴流充電電容量和充電靜止電壓而言的循環結果顯示於圖5中。

比較起見，現在製備一種電極，製備時，將0.5克無定形矽(Iowa Thin Films, Ames, IA)與在N-甲基-2-吡咯啉酮中包含30重量%聚亞乙烯基二氟及70重量%Super-P碳之接著劑混合，以形成一種分散系。用一個20密耳刀式塗覆器將該分散系塗覆在一種銅箔襯材(0.5密耳)上，並在真空下乾燥4小時。最終經乾燥塗層包含50重量%無定形矽、35重量%Super-P碳及15重量%聚亞乙烯基二氟。然後遵循上述步驟裝配一個2325幣式電池，進行檢驗。就滴流充電電容量和充電靜止電壓而言的結果顯示於圖5中。用分散於聚亞乙烯基二氟的碳導電層製備之樣品經很多循環顯示較高充電靜止電壓及較低滴流充電電容量，這證明，以導電層部分覆蓋無定形矽核改良電極之充電效率。

實例4

遵循濺射步驟#3，用矽靶和鉻靶由濺射沈積製備一種包含82.0重量%無定形矽及18.0重量%鉻之分層薄膜。矽在13毫托氬氣下用3.8轉/分鐘之基材旋轉速率及40.10埃/千瓦分鐘之速率濺射。功率為5.5千瓦，總濺射時間為2小時。經濺射沈積的矽薄膜具有2.65微米之厚度。

鉻在3毫托氬氣下用3.8轉/分鐘之基材旋轉速率及55埃/千瓦分鐘之速率濺射。功率為5.5千瓦，總濺射時間為10

五、發明說明(17)

分鐘。經濺射沈積的鉻薄膜具有0.3微米之厚度。因此，以該複合薄膜之體積計，鉻之量為10體積%。經濺射複合薄膜之組合物用一種柏金-艾爾默(Perkin-Elmer)Optima 3300 DV由誘導偶合電漿測定。

濺射後，由自該箔片刮削使該複合薄膜自銅箔除去。將所刮物質磨粉，過篩，以形成粉末。粉末之x-射線衍射圖案顯示於圖6中。其特徵為缺乏結晶矽。尖峰只由鉻所致。

遵循實例2之步驟，將該粉末與一種接著劑混合，並將其塗在一種第二銅箔上，以形成一種電極。最終經乾燥之塗層包含50重量%矽-鉻、35重量%Super-P碳及15重量%聚亞乙烯基二氟。如實例2中所述用該電極裝配一個2325幣式電池，並進行檢驗，但將電池放電到1400毫安培小時/克之固定電容量，而不是700毫安培小時/克，以使該電池鋰化。為進行比較，就滴流充電電容量和充電靜止電壓而言的循環結果與實例3中所述製備的無定形矽電極之結果顯示於圖7中。用鉻層製備之樣品經多次循環顯示較高充電靜止電壓及較低滴流充電電容量，這證明，以鉻導電層部分覆蓋無定形矽顆粒改良電極之充電效率。

實例5

遵循濺射步驟#3，用矽靶和銅靶由濺射沈積製備一種包含75.3重量%無定形矽及24.7重量%銅之分層薄膜。矽在13毫托氬氣下用3.8轉/分鐘之基材旋轉速率及40.10埃/千瓦分鐘之速率濺射。功率為5.5千瓦，總濺射時間為3小時2分鐘。經濺射沈積的矽薄膜具有4微米之厚度。

五、發明說明 (18)

銅在13毫托氬氣下用3.8轉/分鐘之基材旋轉速率及250埃/千瓦分鐘之速率濺射。功率為2.0千瓦，總濺射時間為10分鐘。經濺射沈積的銅薄膜具有5微米之厚度。因此，以該複合薄膜之體積計，銅之量為56體積%。經濺射複合薄膜之組合物用一種柏金-艾爾默(Perkin-Elmer)Optima 3300 DV由誘導耦合電漿測定。

濺射後，由自該箔片刮削使該複合薄膜自銅箔除去。將所刮物質磨粉，過篩，以形成粉末。粉末之x-射線衍射圖案顯示於圖8中。其特徵為缺乏結晶矽。

遵循實例2之步驟，將該粉末與一種接著劑層混合，並將其塗在一種第二銅箔上，以形成一種電極。最終經乾燥之塗層包含50重量%矽-銅、35重量%Super-P碳及15重量%聚亞乙烯基二氟。如實例4中所述用該電極裝配一個2325幣式電池，並進行檢驗。為進行比較，就滴流充電電容量和充電靜止電壓而言的循環結果與如實例3中所述製備的無定形矽電極之結果顯示於圖9中。用銅層製備之樣品經多次循環顯示較高充電靜止電壓及較低滴流充電電容量，這證明，以銅導電層部分覆蓋無定形矽顆粒改良電極之充電效率。

實例6

如實例2中所述，用及不用導電層製備樣品。製備以此等樣品為基礎之電極，並於1毫安培/釐米²循環到700毫安培小時/克之固定電容量。在循環前後攝取電極的光學顯微相。結果顯示於表10中。顯微相顯示，活性金屬顆粒在無

五、發明說明(19)

導電層下容易推過聚亞乙烯基二氟接著劑，幾乎獨立於該接著劑移動，結果，循環後顯微相顯得與循環前顯微相極為不同。但在具有導電層之樣品中，循環前及循環後的顯微相很相似，證明該顆粒相對於其他移動很小，因為在循環時活性金屬顆粒膨脹及收縮相當均勻。這一性能依次轉換為電極性能改良。

實例 7

如實例 2 中所述由濺射沈積製備一種包含 30 重量%矽、66 重量%錫及 4 重量%銅之薄膜。用一個剃鬚刀片自該銅箔刮去薄膜，磨成粉末，用一個具有 53 微米孔的篩網過篩，並在一個具有 20 微米孔之篩中保持。然後根據上述無電鍍覆步驟用不同量銀鍍覆該粉末，以形成若干樣品。在最終經銀鍍覆的銀-錫-銅粉末上的銀之靶量為 5、10、15 及 20 重量%。由元素分析測定，銀之實際量分別為 2.5、8.6、12.3 及 4.5 重量%。

遵循實例 2 之步驟，將所得各個鍍銀樣品與一種接著劑層混合，並將其塗在一種第二銅箔上，以形成一種電極。最終經乾燥之塗層包含 50 重量%無定形矽-錫-銅、35 重量%Super-P 碳及 15 重量%聚亞乙烯基二氟。如實例 2 中所述用各電極構造一個 2325 幣式電池，並進行檢驗。將各電池放電到 700 毫安培小時/克經鍍銀的矽-錫-銅，然後以 C/2 速率重複充電到 1.2 伏特。就充電靜止電壓而言的循環結果與不用銀層製備的相同物質之結果一起顯示於圖 9 中。結果顯示，鍍銀樣品經多次循環顯示較高充電靜止電壓，這證明，

五、發明說明(20)

以導電銀層部分覆蓋矽-錫-銅顆粒改良電極之充電效率。較佳整個顆粒表面用多孔性銀鍍層覆蓋。

實例 8

如實例 2 中所述由濺射沈積製備一種包含 30 重量%矽、66 重量%錫及 4 重量%銅之薄膜。用一個剃鬚刀片自該銅箔刮去薄膜，磨成粉末，並將其分成三個樣品，各樣品以不同方法過篩，以改變樣品之顆粒大小。樣品(a)通過具有 53 微米孔之篩網過篩，然後在具有 20 微米孔之篩中保持。樣品(b)通過具有 20 微米孔之篩網過篩，然後在具有 10 微米孔之篩中保持。樣品(c)通過具有 53 微米孔之篩網過篩。然後根據上述無電鍍覆步驟用銀鍍覆各個樣品，以分別生成具有 5、5 及 10 重量%銀之樣品。

遵循實例 2 之步驟，將所得各個鍍銀樣品與一種接著劑混合，並將其塗在一種第二銅箔上，以形成一種電極。最終經乾燥之塗層包含 50 重量%無定形矽-錫-銅、35 重量%Super-P 碳及 15 重量%聚亞乙烯基二氟。如實例 2 中所述用各電極構造一個 2325 幣式電池，並進行檢驗。將各電池放電到 700 毫安培小時/克經鍍銀的矽-錫-銅，然後以 C/4 速率重複充電到 1.2 伏特。就充電靜止電壓而言的循環結果顯示於圖 12 中。結果顯示，以導電銀層部分覆蓋矽-錫-銅顆粒產生具有顯示優良充電效率之電極。

實例 9

遵循濺射步驟 #3，由濺射沈積製備一種包含 31.72 重量%矽、62.20 重量%錫及 6.07 重量%銀之薄膜。矽及錫交替濺

五、發明說明(21)

射，以形成其中所測各單獨層不大於5埃之分層結構。下一步，使銀薄膜濺射到最上層，以形成具有8.2微米總厚度之分層結構。用一個剃鬚刀片自該銅箔刮去薄膜，磨成粉末，用具有53微米孔之篩網過篩，並在具有20微米之篩中保持。然後遵循實例2之步驟，將該粉末與一種接著劑混合，並將其塗在一種第二銅箔上，以形成一種電極。最終經乾燥之塗層包含50重量%無定形矽-錫-銅、35重量%Super-P碳及15重量%聚亞乙烯基二氟。如實例2中所述用該電極構造一個2325幣式電池，並進行檢驗。將電池放電到700毫安培小時/克矽-錫-銅，然後以C/4速率重複充電到1.2伏特。就充電靜止電壓而言的循環結果與實例8中所述結合具有10重量%無電鍍覆銀的電極之電池之結果一起顯示於圖13中。結果顯示，雖然兩種電極均產生具有高充電效率之電池，但無電鍍覆之樣品顯示更優良性能。

實例10

如上述無電鍍覆步驟中所述，將由化學氣相沈積形成的無定形矽粉末之樣品(Iowa Thin Films, Ames, IA)用銀鍍覆。銀之靶量為10重量%。遵循實例2之步驟，將所得粉末與一種接著劑混合，並將其塗在一種第二銅箔上，以形成一種電極。最終經乾燥之塗層包含50重量%無定形矽、35重量%Super-P碳及15重量%聚亞乙烯基二氟。如實例2中所述用該電極構造一個2325幣式電池，並進行檢驗。將電池放電到1400毫安培小時/克經銀塗覆矽，然後以C/4速率重複充電到1.2伏特。就充電靜止電壓而言的循環結果與其中

五、發明說明(22)

電極包含相同無定形矽粉末而無銀塗層之電池之結果一起顯示於圖14中。實例14中所示結果證明，以導電銀層部分覆蓋無定形矽顆粒改良電極之充電效率。

現已描述本發明的多種具體實施例。但應懂得，可在不脫離本發明之主旨和範圍內作出各種修飾。

四、中文發明摘要(發明之名稱: 具有改良循環性能之電極組合物)

一種電極組合物，其包括一種複數個複合顆粒以及一種複數個與該複合顆粒混合之導電稀釋劑顆粒。各個複合顆粒包括一種電化學活性金屬顆粒及一種部分覆蓋該顆粒之導電層。一方面，該層以不大於該複合物質約75重量%之量存在，而在另一方面，該層以不大於該複合物質約75體積%之量存在。另一特徵為，鋰離子電池具有用此等組合物製成之電極。

英文發明摘要(發明之名稱: ELECTRODE COMPOSITIONS HAVING IMPROVED CYCLING BEHAVIOR)

An electrode composition that includes a plurality of composite particles and a plurality of electrically conductive diluent particles admixed with the composite particles. Each of the composite particles includes an electrochemically active metal particle and an electrically conductive layer partially covering the particle. In one aspect, the layer is present in an amount no greater than about 75 wt.% of the composite, while in another aspect the layer is present in an amount no greater than about 75 vol.% of the composite. Also featured are lithium ion batteries featuring electrodes made from these compositions.

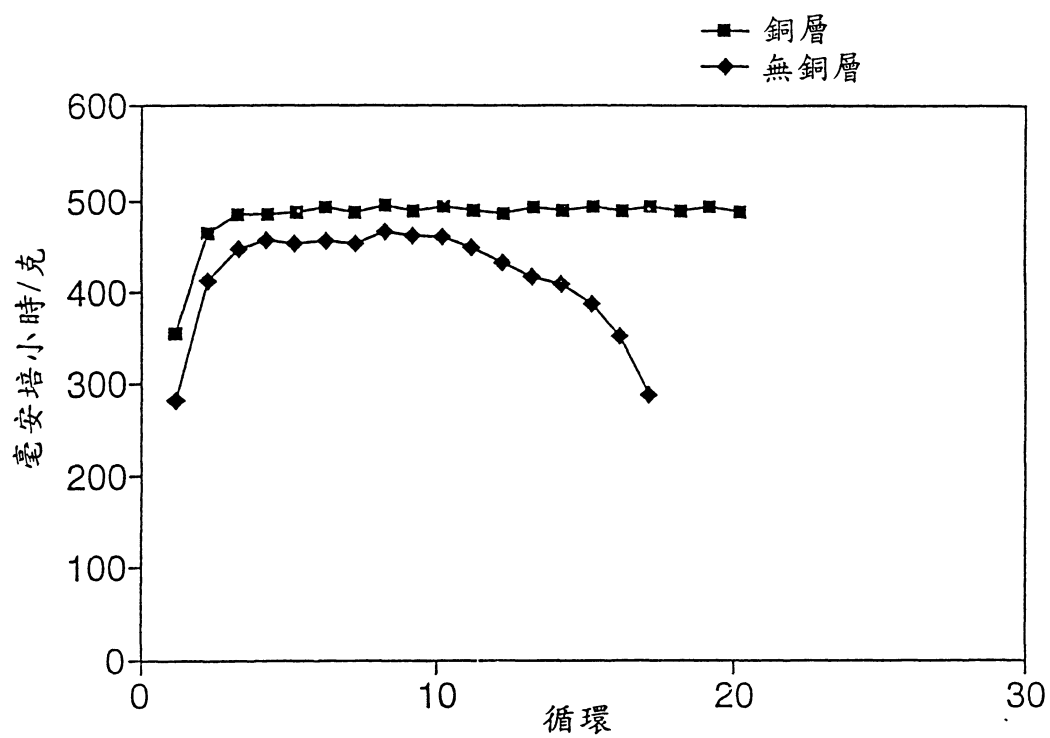


圖 1A

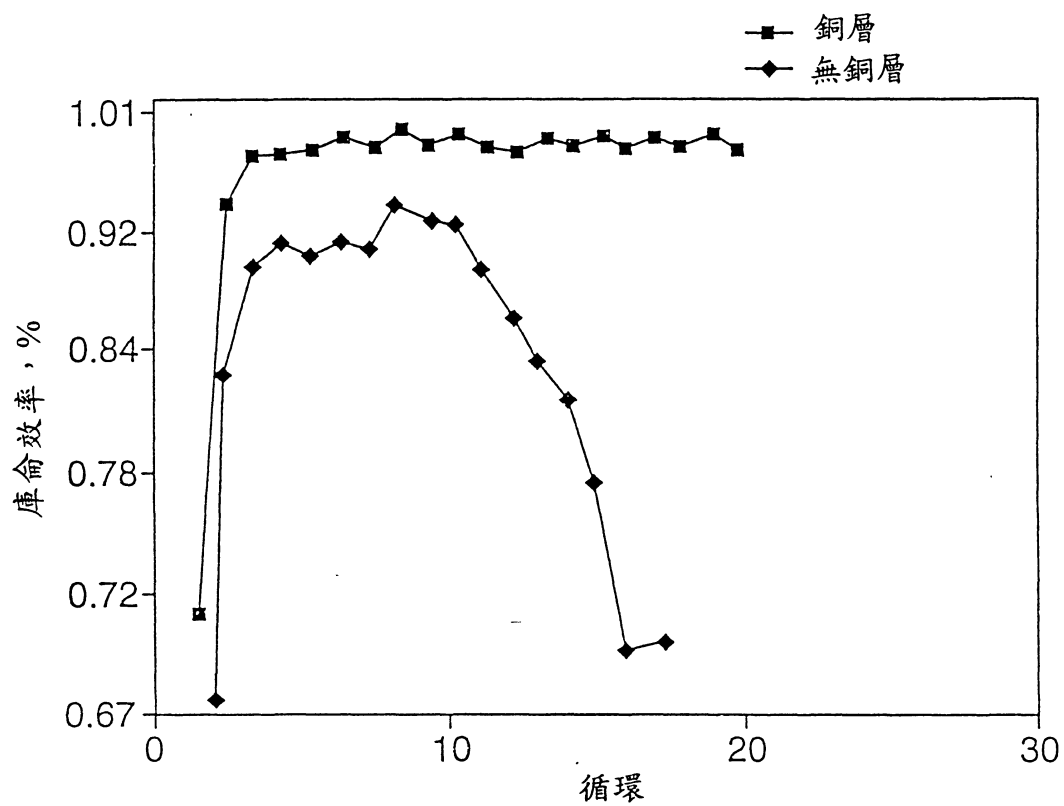


圖 1B

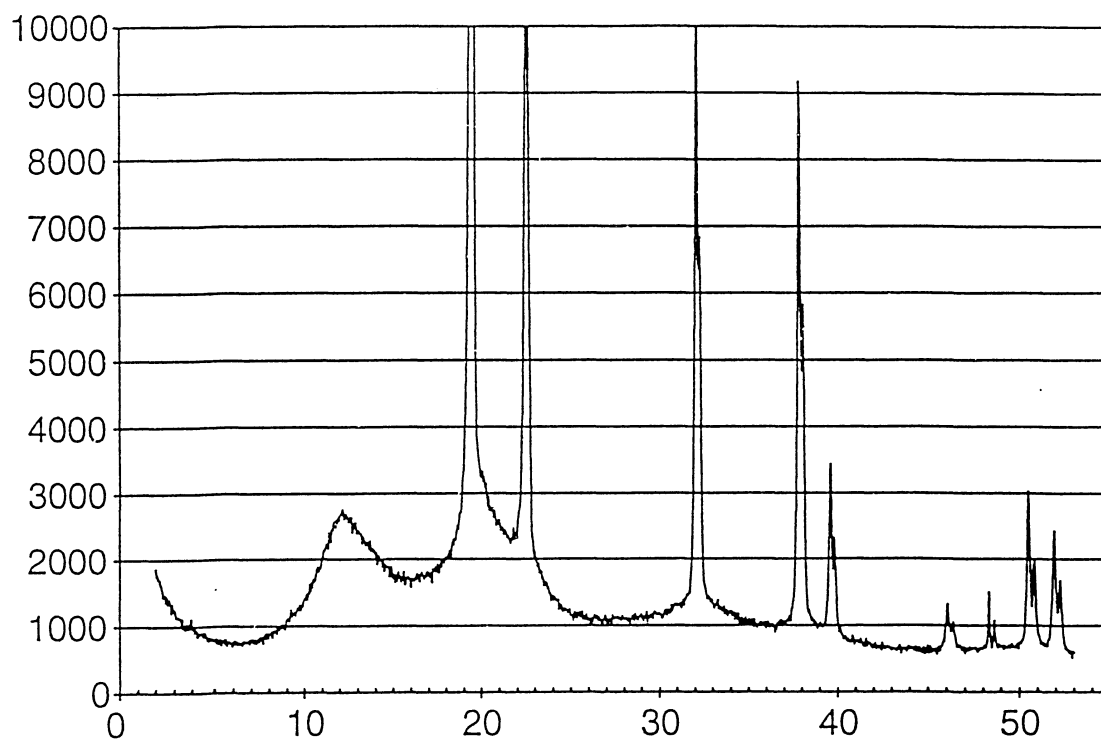


圖 2

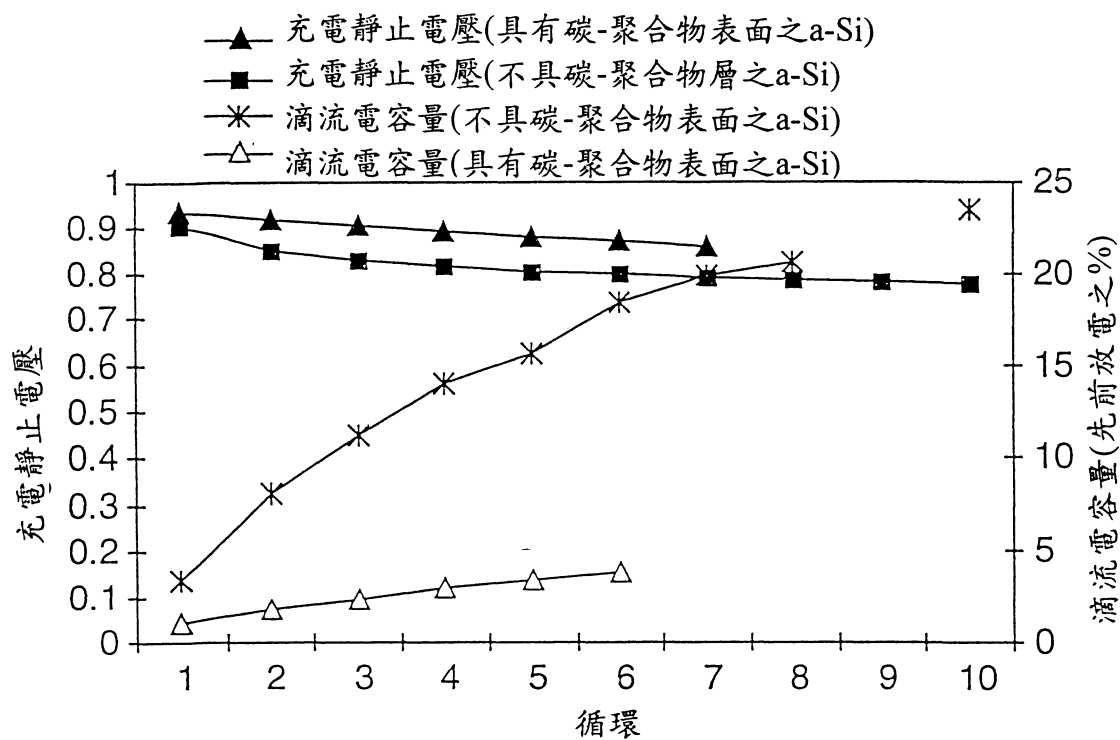


圖 3

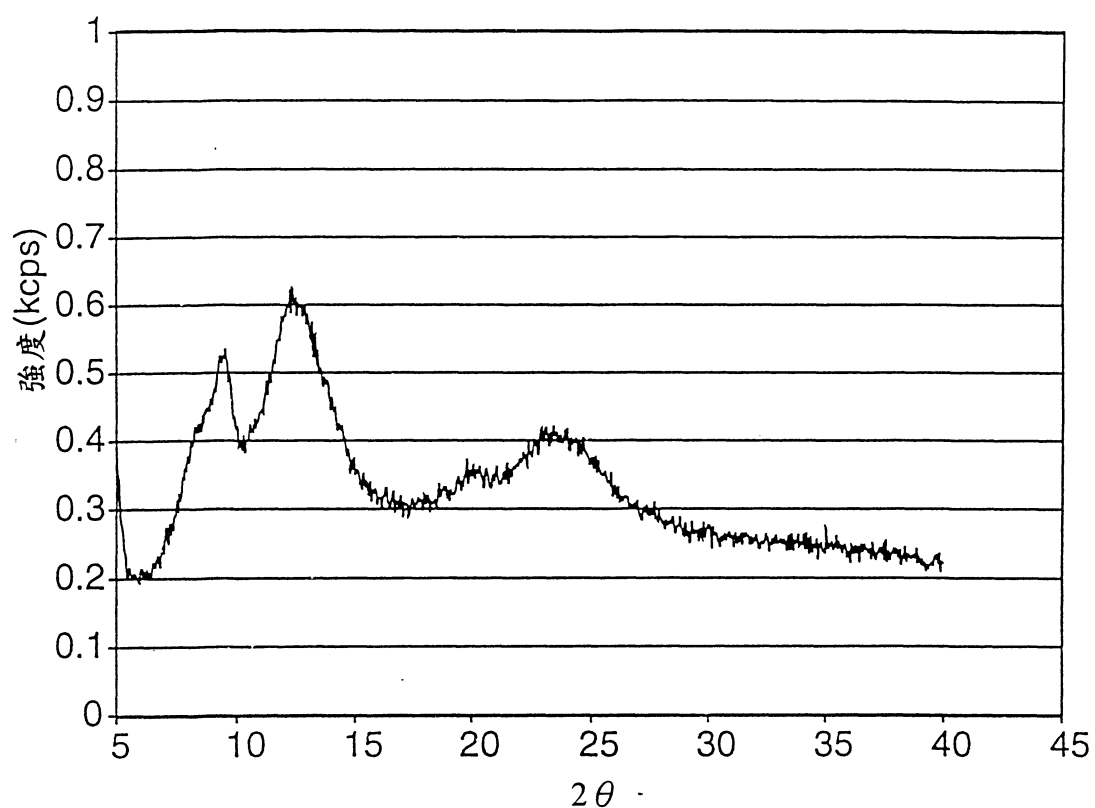


圖 4

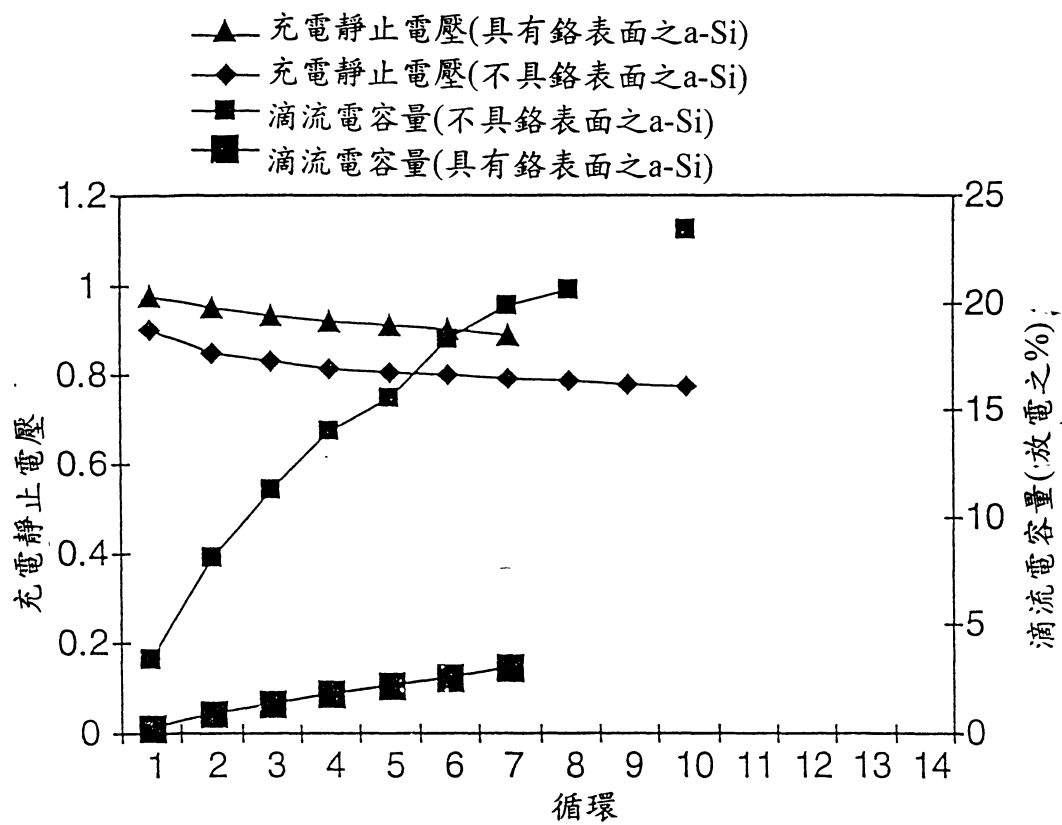


圖 5

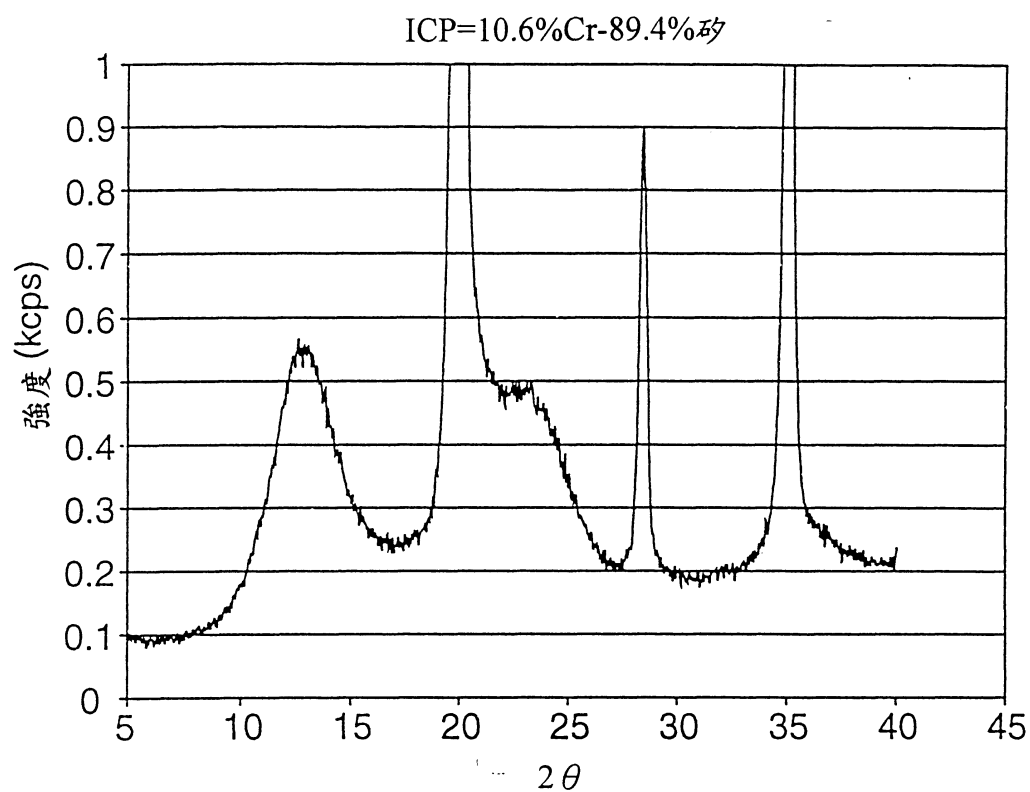


圖 6

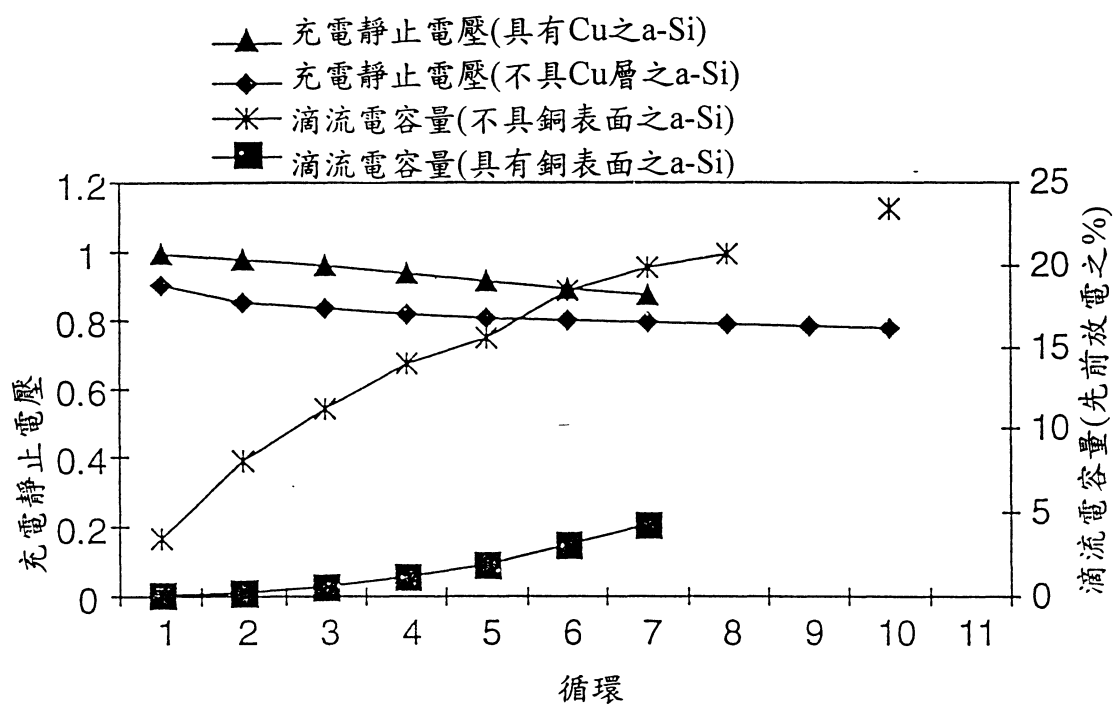


圖 7

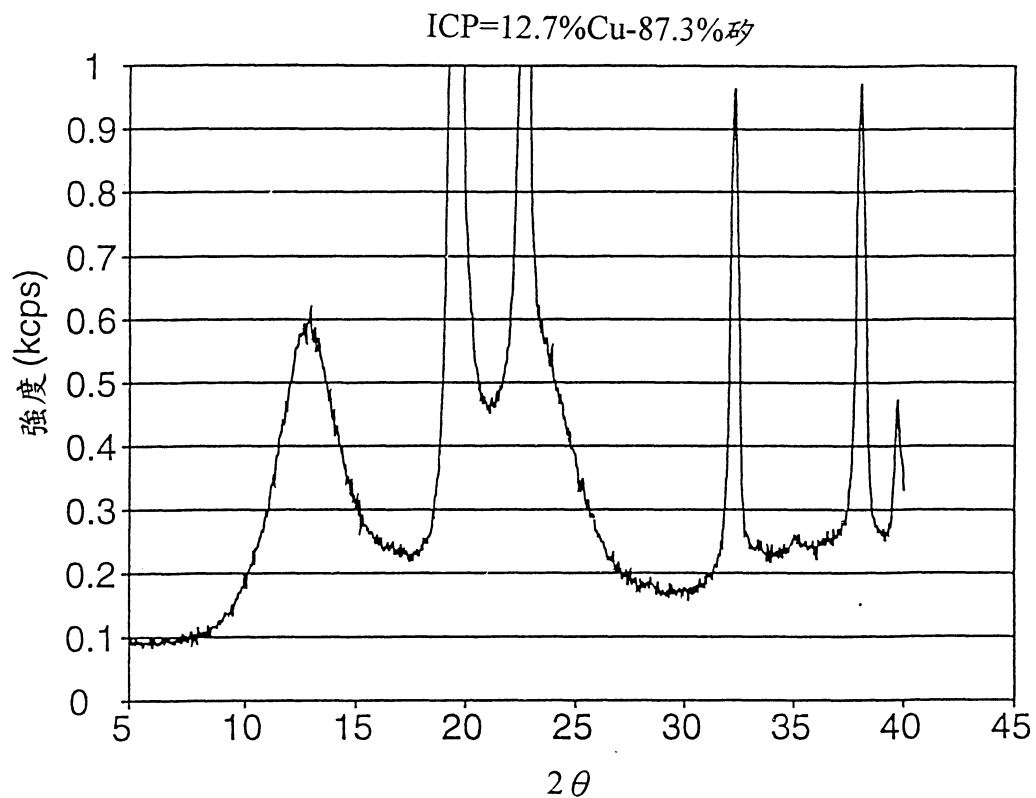


圖 8

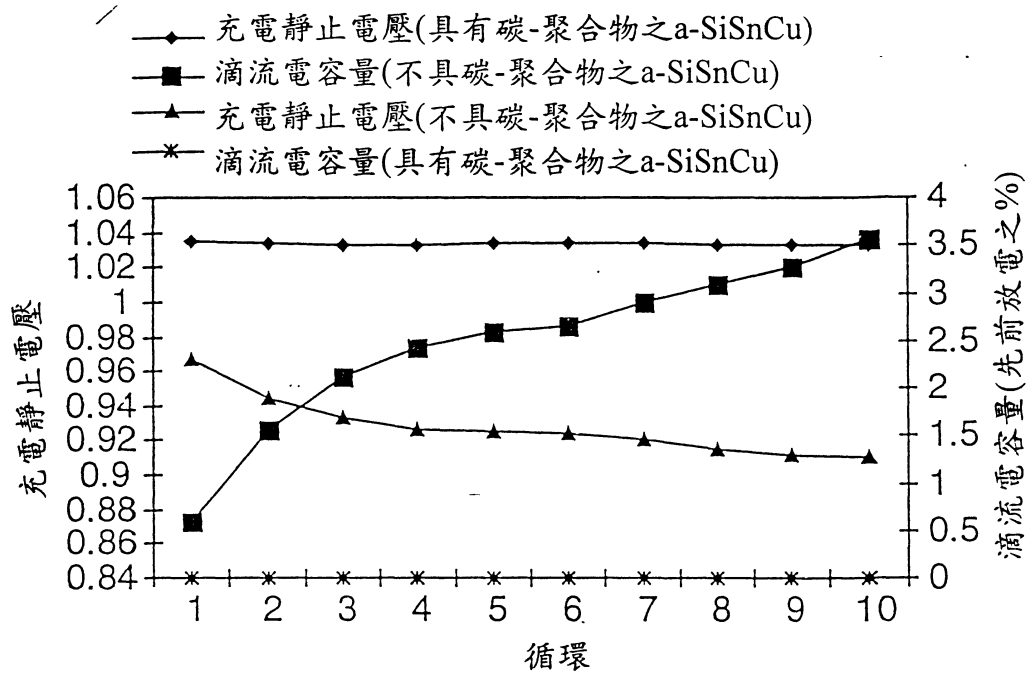


圖 9

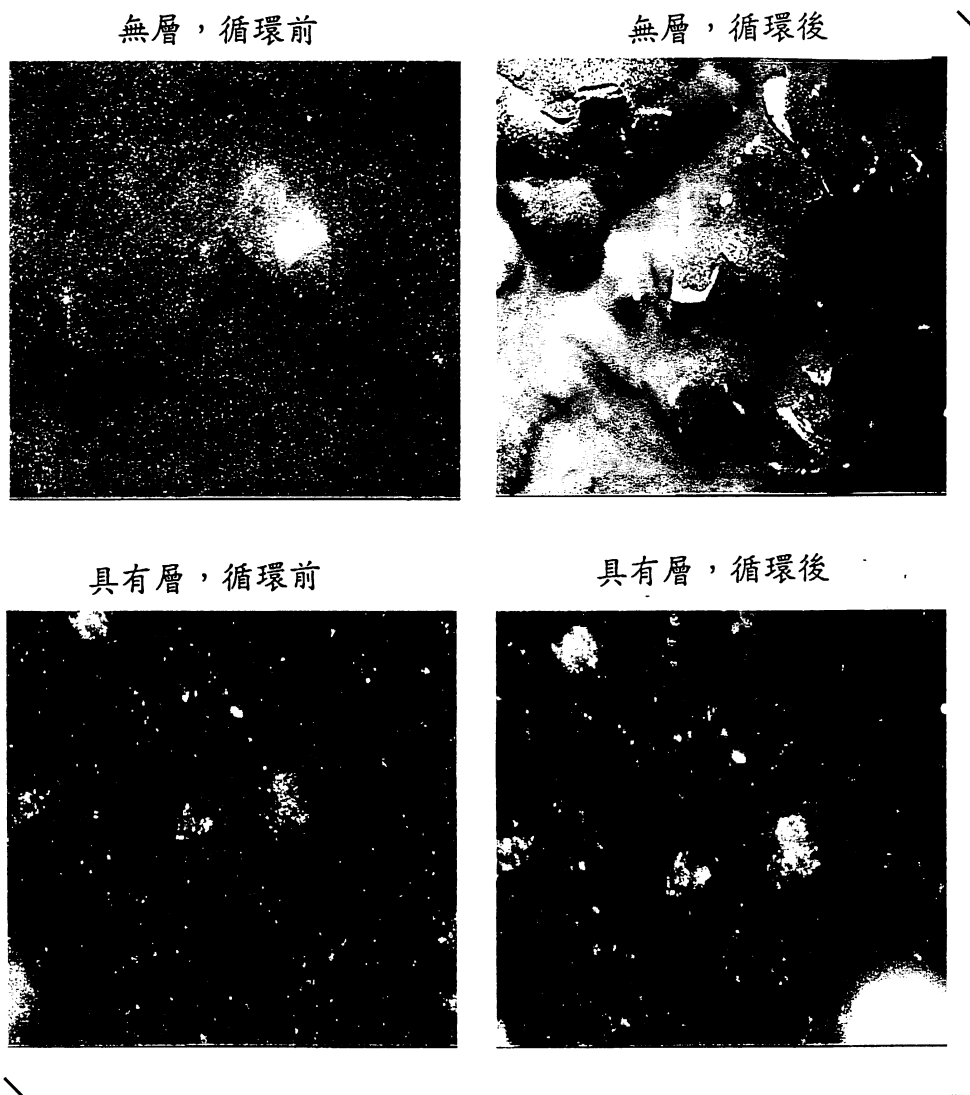


圖 10

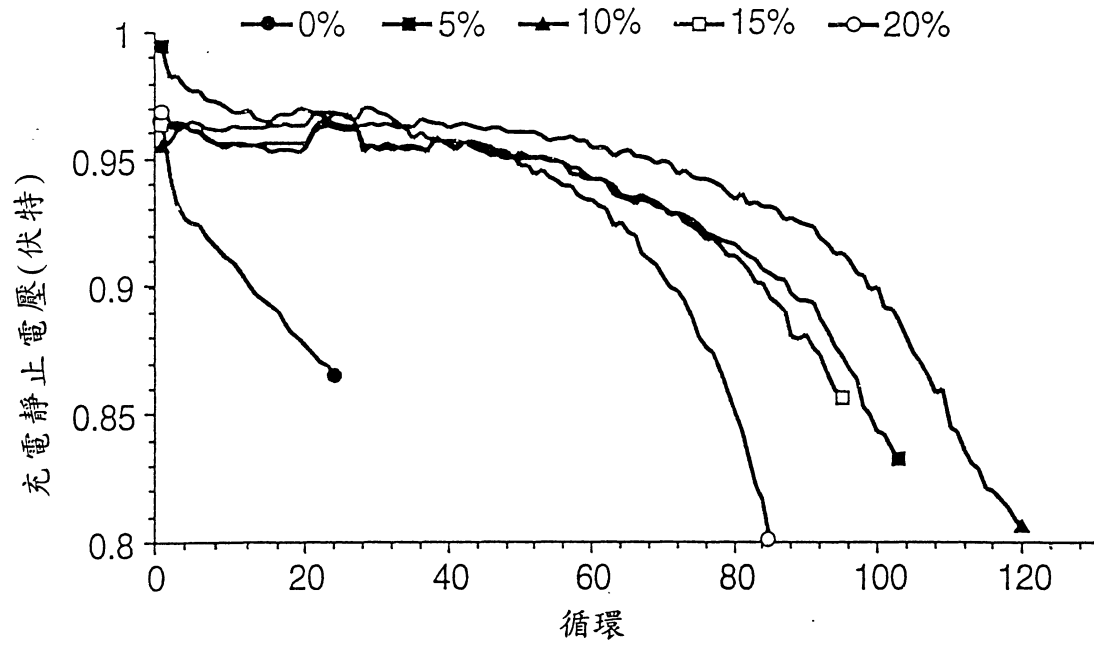


圖 11

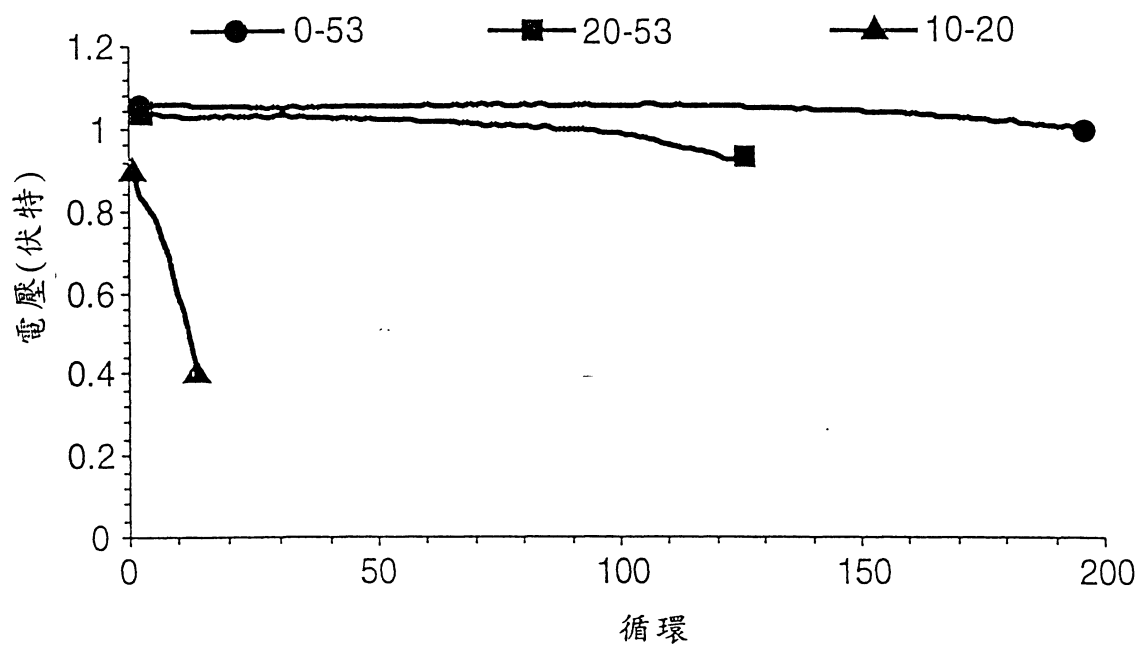


圖 12

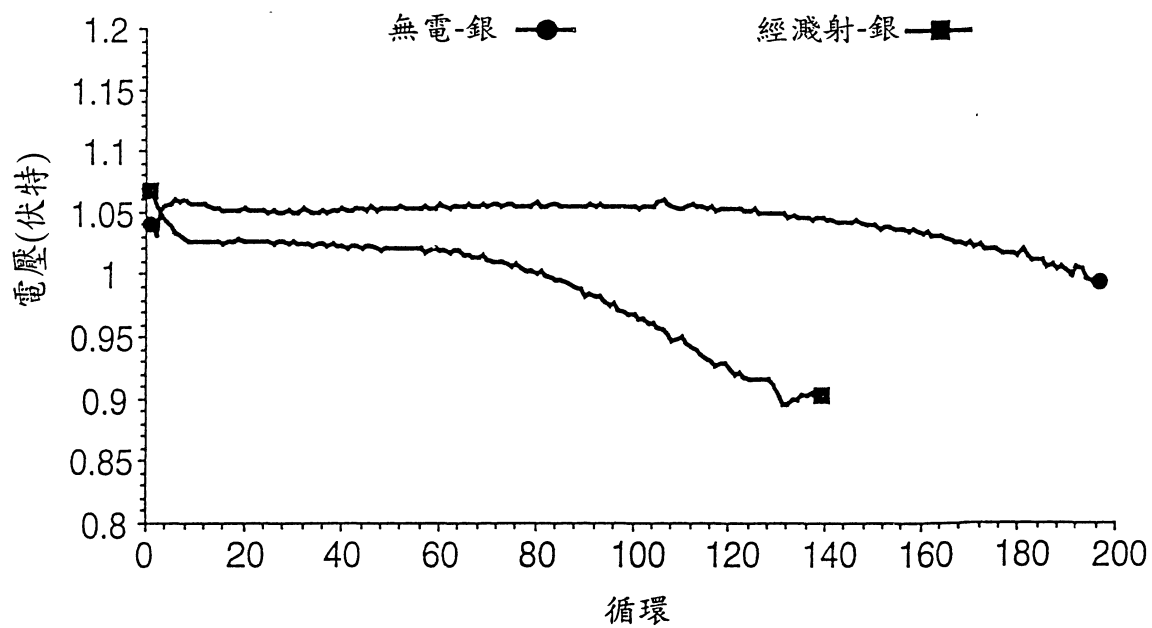


圖 13

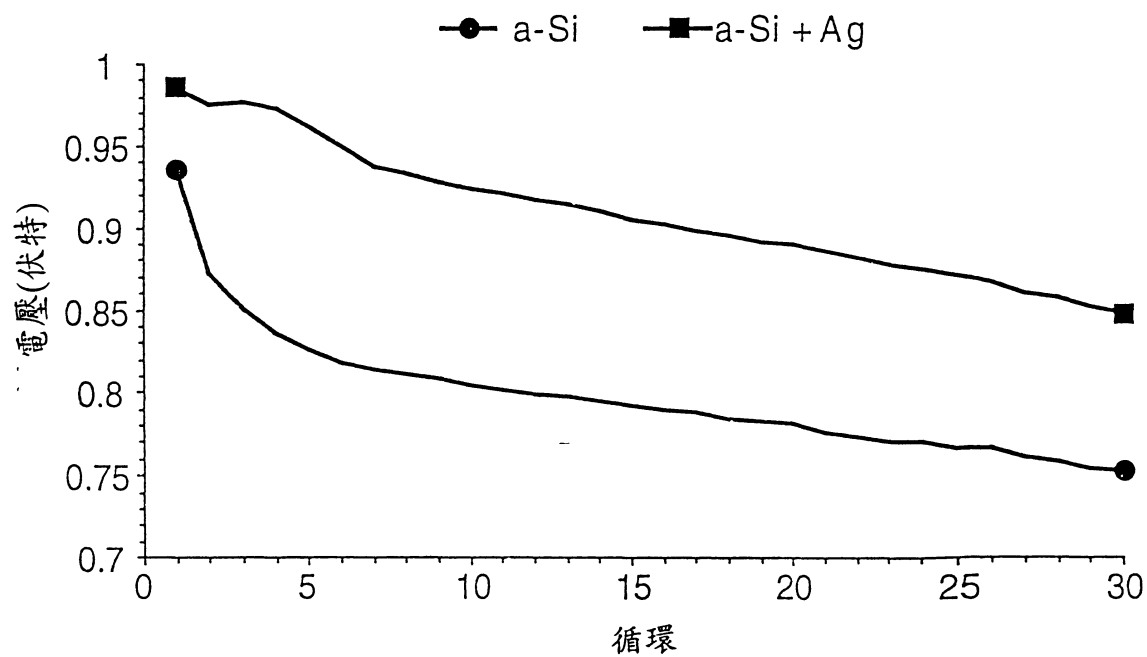


圖 14

六、申請專利範圍

1. 一種電極組合物，其包括：
 - (a)一種複數個複合顆粒，各顆粒包括(i)一種電化學活性金屬顆粒及(ii)一種部分覆蓋該顆粒之導電層，
其中該層係以不大於該複合物質(i)約75重量%或(ii)約75體積%之量存在；及
 - (b)一種複數個與該複合顆粒混合之導電稀釋劑顆粒。
2. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該金屬顆粒包括一種選自由鋁、矽、錫、銻、鉛、鍺、鎂、鋅、鎢、鉍及銻組成之群之金屬。
3. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該金屬顆粒進一步包括一種選自由鈾、鈮、鎢、鉭、鐵、鎳、錳及銅組成之群之電化學非活性金屬元素。
4. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中將該電極組合物併入一種鋰電池且在環境溫度通過至少一次完全充電-放電循環時，該金屬顆粒在保持無定形之環境溫度基本上由至少一種電化學非活性金屬元素及至少一種電化學活性金屬元素以無定形混合物形式組成。
5. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該層包括分散於一種聚合性接著劑之導電碳顆粒。
6. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該層包括一種金屬。
7. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該層為非石墨性。
8. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其進一步包括

六、申請專利範圍

一種分散該複合顆粒及該稀釋劑顆粒之聚合性接著劑。

9. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該層係以不大於該複合物質(i)約50重量%或(ii)50體積%之量存在。
10. 根據申請專利範圍第1項之電極組合物，其中該層具有約90%之孔隙率。
11. 一種鋰離子電池，其包括一電極、一種反電極，及一種分離該電極及該反電極之電解質，其特徵在於該電極係包含根據申請專利範圍第1項之電極組合物。