

(21)申請案號：100134913

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/36 (2006.01)*

H01M4/13 (2010.01)

H01M4/139 (2010.01)

H01M4/62 (2006.01)

(30)優先權：2011/08/18 美國

13/213,079

(71)申請人：香港應用科技研究院有限公司 (香港地區) HONG KONG APPLIED SCIENCE AND TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE COMPANY LIMITED (HK)

香港

(72)發明人：林葆喜 LIM, PAU YEE (MY)；江英凱 JIANG, YINGKAI (CN)；麥進 丹尼斯 MCKEAN, DENNIS (US)；李英順 LI, YINGSHUN (CN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 15 頁

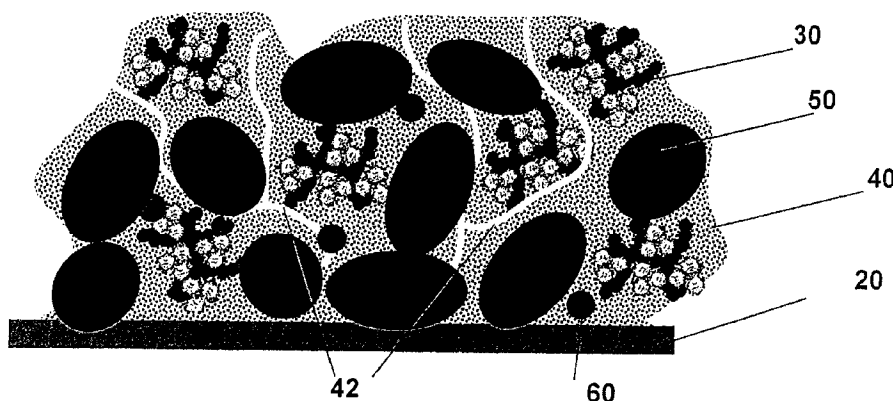
(54)名稱

用於鋰離子電池的多孔導電活性複合電極

POROUS CONDUCTIVE ACTIVE COMPOSITE ELECTRODE FOR LITHIUM ION BATTERIES

(57)摘要

自分散在一導電性多孔基質中之一活性複合材料形成一複合鋰離子電池電極，該導電性多孔基質係形成於一電流收集器上。該活性複合材料包括分散在一導電骨架結構上之活性材料之奈米叢集。該活性材料為包括 Sn、Al、Si、Ti 中之一或多者的金屬基材料或包括石墨、碳纖維、碳奈米管(CNT)中之一或多者的碳基材料或金屬基材料與碳基材料之組合，具有約 1 奈米至約 10 微米之範圍內的一粒徑。該導電骨架包括一導電聚合物或一導電細絲。該活性材料係藉由原位聚合法或化學接枝法而分散在該導電骨架上。該導電性多孔基質包括導電性聚合黏合劑及藉由造孔劑而建立之鋰離子擴散通道。導電顆粒進一步包括於該導電性多孔基質中。



20：電流收集器

30：活性複合材料

40：導電性多孔基質

42：鋰離子擴散通道

50：導電顆粒

60：導電顆粒

(21)申請案號：100134913

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/36 (2006.01)*

H01M4/13 (2010.01)

H01M4/139 (2010.01)

H01M4/62 (2006.01)

(30)優先權：2011/08/18 美國

13/213,079

(71)申請人：香港應用科技研究院有限公司 (香港地區) HONG KONG APPLIED SCIENCE AND TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE COMPANY LIMITED (HK)

香港

(72)發明人：林葆喜 LIM, PAU YEE (MY)；江英凱 JIANG, YINGKAI (CN)；麥進 丹尼斯 MCKEAN, DENNIS (US)；李英順 LI, YINGSHUN (CN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 15 頁

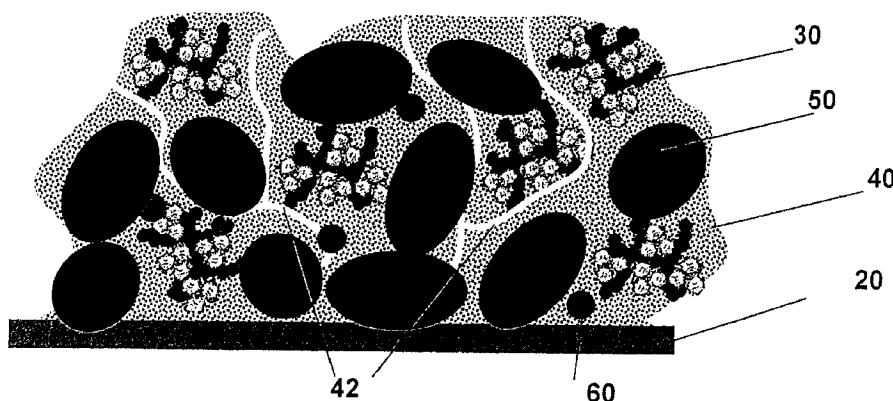
(54)名稱

用於鋰離子電池的多孔導電活性複合電極

POROUS CONDUCTIVE ACTIVE COMPOSITE ELECTRODE FOR LITHIUM ION BATTERIES

(57)摘要

自分散在一導電性多孔基質中之一活性複合材料形成一複合鋰離子電池電極，該導電性多孔基質係形成於一電流收集器上。該活性複合材料包括分散在一導電骨架結構上之活性材料之奈米叢集。該活性材料為包括 Sn、Al、Si、Ti 中之一或多者的金屬基材料或包括石墨、碳纖維、碳奈米管(CNT)中之一或多者的碳基材料或金屬基材料與碳基材料之組合，具有約 1 奈米至約 10 微米之範圍內的一粒徑。該導電骨架包括一導電聚合物或一導電細絲。該活性材料係藉由原位聚合法或化學接枝法而分散在該導電骨架上。該導電性多孔基質包括導電性聚合黏合劑及藉由造孔劑而建立之鋰離子擴散通道。導電顆粒進一步包括於該導電性多孔基質中。



20：電流收集器

30：活性複合材料

40：導電性多孔基質

42：鋰離子擴散通道

50：導電顆粒

60：導電顆粒

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於鋰離子電池之電極，且更特定言之，係關於包括活性複合材料之電極，該活性複合材料分散在多孔導電基質中，該多孔導電基質具有用於鋰離子擴散之通道。

【先前技術】

鋰離子電池用於諸如行動電話及膝上型電腦之眾多攜帶型電子器件中。儘管鋰離子電池具有適當特性以用於攜帶型電子器件，但用於電子車輛之電池通常比當前可用之電池需要更高容量。已使用不同方法來增大鋰離子電池材料之容量，包括形成美國專利公開案第2011/0114254號、第2008/0237536號、第2010/0021819號、第2010/0119942號、第2010/0143798號、第2010/0285365號及第2010/0062338號、WO 2008/021961及EP 1 207 572中揭示之多孔陽極及複合陽極。雖然此等陽極可改良電池效能，但此項技術中仍需要改良之鋰離子電池電極並同時兼顧到電極製做便利性，可容易且低廉地大量生產以供大規模地用於電動車輛及攜帶型電子器件中。

【發明內容】

本發明係關於複合鋰離子電池電極，其係由分散在一導電性多孔基質中之活性複合材料形成，該導電性多孔基質形成於一電流收集器上。該活性複合材料包括分散在一導電骨架結構上之活性材料的奈米叢集。該活性材料係選自

包括 Sn、Al、Si、Ti 及 C 之精細顆粒，其粒徑在約 1 奈米至約 10 微米之間。該導電骨架包括至少一導電聚合物或一導電細絲。該活性材料係藉由原位聚合法或化學接枝法而分散在該導電骨架上。

導電性多孔基質包括一導電性聚合黏合劑及鋰離子擴散通道，該等通道係在將活性複合材料混合在導電性多孔基質內期間由造孔材料建立。導電顆粒進一步包括於該導電性多孔基質中。

【實施方式】

詳細地轉至圖式，圖 1 描繪根據本發明之複合鋰離子電池電極 10。在圖 1 之實施例中，電極包括電流收集器 20，其通常為諸如銅之導電金屬板。分散在一導電性多孔基質 40 中之活性複合材料 30 安置於電流收集器 20 上。該活性複合材料包括如圖 2 最佳所見分散在導電骨架結構 34 上之活性材料 32 的精細顆粒。活性材料 32 具有精細微粒結構，其粒徑範圍在約 1 奈米至約 10 微米。當該電極用做陽極時，顆粒包括金屬基材料，諸如 Sn、Al、Si、Ti 或碳基材料(如石墨、碳纖維、奈米碳管(CNT))，或其組合。在陽極中，此等材料在充電階段為鋰離子提供極佳之嵌入媒質(intercalation media)。在放電期間，鋰離子自陽極轉移至陰極。由於在鋰離子之插入及移除期間引起之體積變化，在重複之充電及放電循環後，固體金屬活性材料會經受部分分離(裂成較小顆粒)。使用奈米級顆粒活性材料有利地避免了此問題，且亦提供更大之表面積用於鋰嵌入。

導電骨架34包括至少一導電聚合物或導電細絲，其中活性材料32藉由原位聚合法或化學接枝法(將在下文論述)而分散在該導電骨架上。藉由以此方式將活性材料分凝在導電骨架上，活性材料在多孔導電基質40中之聚結得以避免，因此增大了本發明進行大規模生產之可製造性。

導電骨架34之例示性導電聚合物包括吡咯(pyrrole)、苯胺(aniline)或噻吩(thiofuran)；或者，諸如奈米碳管或碳奈米纖維之導電細絲可用作骨架34。如圖2中所見，骨架34與分散之活性材料32組合而成之開放結構建立鋰離子之微擴散通道，從而增強活性材料32之嵌入。所得電池之容量藉由活性複合材料30之結構而增大。當鋰離子在充電及放電期間插入及移除時，微通道亦有助於適應活性材料顆粒之膨脹及收縮。

如圖1中所見，活性複合材料30分散在導電性多孔基質40內。導電性多孔基質40包括導電性聚合黏合劑及鋰離子擴散通道42，該等通道42係在將活性複合材料混合在導電性多孔基質內期間由造孔材料建立(下文將論述)。導電性聚合黏合劑選自經改質之吡咯、苯胺及噻吩中之一或更多者，或其他合適之導電聚合物(尤其導電率高於約10 S/cm之聚合物)。鋰離子通道42有利地提供鋰於電極層移動至活性材料32之轉移通路。另外，當在充電及放電期間分別添加及移除鋰離子時，通道42有助於適應整個活性電極之膨脹及收縮。在一實施例中，通道經選擇以具有小於電極之5%之體積百分比。

為了增強多孔基質40之導電性，諸如顆粒50或60之至少一種導電顆粒包括於導電性多孔基質中。在圖1之實施例中，顆粒50為石墨，且顆粒60為碳黑；然而，亦可選擇其他導電顆粒用在多孔基質40中。

描述用於製造電極10之例示性方法。活性複合材料30之形成包括自合適之前驅體溶液(諸如Sn、Al、Si或Ti前驅體鹽(硝酸鹽、碳酸鹽等))沈澱出活性材料32(諸如Sn、Al、Si或Ti)。將前驅體溶液與添加劑(諸如磺酸鹽、亞胺及氮化物)混合，隨後脫水以獲得沈澱物前驅體粉末，其粒徑約為1-100微米。在低於攝氏1000度之溫度下於空氣或惰性環境中對該沈澱物進行熱處理，產生活性材料之還原/煅燒粉末；研磨並銑磨以將粒徑減小至小於100微米之範圍內，較佳約1奈米至10微米。此技術易複製生產電極活性材料，且具成本效益可大量生產。

為了將分散之活性材料32形成於骨架結構34上，可選擇若干技術。在一技術中，對碳纖維、奈米碳管及或碳棒進行表面處理，以產生鍵結至碳基骨架之-COOH基團。將活性材料之精細顆粒與添加劑(諸如APTES(胺基丙基三乙氧基矽烷)、APTMS(3-胺基丙基三甲氧基矽烷)或APPA(2-胺基-5-偶磷基-3戊烯酸))混合，且經沖洗及乾燥以形成經活化之活性材料粉末。為了在碳骨架結構上形成-COOH基團，將碳骨架結構與試劑(諸如EDC(N-(3-二甲胺基丙基)-N'-乙基碳化二亞胺)或NHS(N-羥基硫代丁二醯亞胺))混合。將具有-COOH基團之碳基骨架與該經活化之活性材料

粉末之溶液混合，以化學方式將該活性材料鍵結至該碳基骨架。

在形成分散在骨架上之活性材料之一替代實施例中，使用原位聚合。將Sn、Al、Si或Ti之精細顆粒與諸如磺酸、鈉鹽或磺酸鹽之添加劑混合。將此混合物添加至包括吡咯、苯胺或噻吩之聚合溶液；添加選自諸如三氯化鐵或硫酸銨之材料之添加劑。聚合較佳在脫氣之溶液中在低於約攝氏10度以下之溫度發生。所得活性材料複合材料包括分散在一多孔骨架中之活性材料。

以製備活性材料複合物，活性材料之精細顆粒分散於骨架上。可接著將該活性材料複合物併入於導電性多孔基質中而活性材料顆粒不會聚結，因此確保活性材料之大面積用於鋰嵌入。為了建立導電性多孔基質，將諸如吡咯、苯胺或噻吩中之一或多者的導電聚合物表面改質以建立黏合劑，該黏合劑將與活性材料複合物鍵結。將該活性材料複合物、導電聚合物黏合劑及造孔劑(其可為造孔材料及/或發泡材料，諸如碳酸鹽 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 或 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$)連同另外之導電顆粒(諸如顆粒50及/或60(石墨、碳黑))混合在一起。將該混合物塗覆至諸如銅板之電流收集器20，且抽空氣體並蒸發溶劑，從而留下其中分散有活性材料複合物之多孔導電基質。造孔材料導致原位孔形成，從而建立連續之互連多孔通道以增強鋰離子轉移。

雖然已於各實施例描述前述發明，但此等實施例並非限制性的。一般熟習此項技術者將理解眾多變化及修改。應

認為此等變化及修改包括於所附申請專利範圍之範疇內。

【圖式簡單說明】

圖1為根據本發明之一實施例之複合鋰離子電池電極的示意圖。

圖2為用於圖1之電極中的活性複合材料之示意圖。

【主要元件符號說明】

- 20 電流收集器
- 30 活性複合材料
- 32 活性材料
- 34 導電骨架結構
- 40 導電性多孔基質
- 42 鋰離子擴散通道
- 50 導電顆粒
- 60 導電顆粒

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：(00) 34913

※ 申請日：2006. 8. 28

※IPC 分類：H01M 4/36 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

4/13 (2006.01)

4/13P (2006.01)

用於鋰離子電池的多孔導電活性複合電極

4/62 (2006.01)

POROUS CONDUCTIVE ACTIVE COMPOSITE ELECTRODE FOR
LITHIUM ION BATTERIES

二、中文發明摘要：

自分散在一導電性多孔基質中之一活性複合材料形成一複合鋰離子電池電極，該導電性多孔基質係形成於一電流收集器上。該活性複合材料包括分散在一導電骨架結構上之活性材料之奈米叢集。該活性材料為包括Sn、Al、Si、Ti中之一或多者的金屬基材料或包括石墨、碳纖維、碳奈米管(CNT)中之一或多者的碳基材料或金屬基材料與碳基材料之組合，具有約1奈米至約10微米之範圍內的一粒徑。該導電骨架包括一導電聚合物或一導電細絲。該活性材料係藉由原位聚合法或化學接枝法而分散在該導電骨架上。該導電性多孔基質包括導電性聚合黏合劑及藉由造孔劑而建立之鋰離子擴散通道。導電顆粒進一步包括於該導電性多孔基質中。

三、英文發明摘要：

A composite lithium ion battery electrode is formed from an active composite material dispersed in a conductive porous matrix formed over a current collector. The active composite material includes nano-clusters of an active material dispersed on a conductive skeleton structure. The active material is a metal-based material including one or more of Sn, Al, Si, Ti or a carbon-based material including one or more of graphite, carbon fibers, carbon nanotubes (CNT) or combinations thereof, having a particle size ranging from approximately 1 nanometers to approximately 10 microns. The conductive skeleton includes a conductive polymer or a conductive filament. The active material is dispersed on the conductive skeleton through an in situ polymerization process or a chemical grafting process. The conductive porous matrix includes a conductive polymeric binder and lithium ion diffusion channels created by a pore-forming agent. Conductive particles are further included in the conductive porous matrix.

七、申請專利範圍：

1. 一種複合鋰離子電池電極，其包含：

分散在一導電性多孔基質中之一活性複合材料，該導電性多孔基質形成在一電流收集器上，該活性複合材料包含分散在一導電骨架結構上或分散在該結構中之活性材料，該活性材料選自精細顆粒，該等精細顆粒具有小於約10微米之一粒徑，且包括選自以下各者之至少一材料：金屬基材料，包括Sn、Al、Si、Ti中之一或多者；或碳基材料，包括石墨、碳纖維、碳奈米管(CNT)中之一或多者；或該金屬基材料與該碳基材料之組合；且該導電骨架包括至少一導電聚合物或一導電細絲；該活性材料係藉由一原位聚合法或一化學接枝法而分散在該導電骨架上；

該導電性多孔基質包括一導電性聚合黏合劑及鋰離子擴散通道，該等鋰離子擴散通道係在將該活性複合材料混合在該導電性多孔基質內期間由造孔劑建立，該導電性多孔基質進一步包括微粒狀導電顆粒。

2. 如請求項1之複合鋰離子電池電極，其中該電流收集器為一個銅片。
3. 如請求項1之複合鋰離子電池電極，其中該等導電顆粒為碳黑及/或石墨。
4. 如請求項1之複合鋰離子電池電極，其中該導電骨架為碳纖維及或碳奈米管。
5. 如請求項1之複合鋰離子電池電極，其中該導電骨架為

導電聚合物。

6. 如請求項1之複合鋰離子電池電極，其中該電極為一陽極。
7. 如請求項1之複合鋰離子電池電極，其中該導電性聚合黏合劑包括吡咯、苯胺或噻吩中之一或多者。
8. 如請求項1之複合鋰離子電池電極，其中該造孔劑包括一造孔材料或發泡材料中之至少一者。
9. 一種製造如請求項1之複合鋰離子電池電極之方法，其中：藉由自Sn、Al、Si或Ti前驅體鹽或其混合物之前驅體溶液沈澱出Sn、Al、Si或Ti中之一或多者而形成該金屬基活性材料；將該等前驅體溶液與選自磺酸鹽、亞胺或氮化物中之一或多者的添加劑混合；對該等沈澱物脫水以獲得粒徑為約1微米至100微米之沈澱物前驅體粉末；隨後在大致低於攝氏1000度以下之溫度於空氣或一惰性環境中對該等沈澱物進行熱處理，以產生該活性材料之一經還原/煅燒之粉末；且進一步研磨或銑磨或者研磨且銑磨該粉末以將該活性材料之一粒徑減小至小於約100微米。
10. 一種製造如請求項1之複合鋰離子電池電極之方法，其中該活性材料之該粒徑在約1奈米至10微米之一範圍內。
11. 一種製造如請求項1之複合鋰離子電池電極之活性複合材料之方法，其包含：藉由試劑來活化包括碳纖維、碳奈米管或碳棒之一骨架材料以形成鍵結至該骨架材料

之-COOH基團；及將活性材料之精細顆粒與一或多種添加劑混合，以形成一經活化之活性材料粉末，隨後藉由將於溶液中之具有鍵結之-COOH基團的該骨架材料與該經活化之活性材料粉末混合而以化學方式將該活性材料鍵結至該骨架材料。

12. 一種製造如請求項1之複合鋰離子電池電極之活性複合材料之方法，其包含：將該活性材料之精細顆粒混合至包括一導電聚合物之一聚合溶液中，以藉由一多孔導電骨架分散該活性材料。
13. 如請求項12之方法，其中該導電聚合物包括吡咯、苯胺或噻吩中之一或多者。
14. 一種製造如請求項1之複合鋰離子電池電極之方法，其包含：藉由將該活性材料分散在一導電骨架上或該導電骨架中而形成該活性複合材料；及將該活性複合材料添加至包括一導電聚合物之一混合物中，該導電聚合物已經表面改質以建立黏合劑，該黏合劑將與該活性材料複合物鍵結以形成一導電聚和黏合劑，且該混合物進一步包括選自一造孔材料或發泡材料或其組合之造孔劑且進一步包括導電顆粒；及將該混合物塗覆至該電流收集器以建立一多孔導電基質，其中該活性複合材料及導電顆粒分散在該多孔導電基質中。
15. 如請求項14之方法，其中該導電聚合物包括吡咯、苯胺或噻吩中之一或多者。

八、圖式：

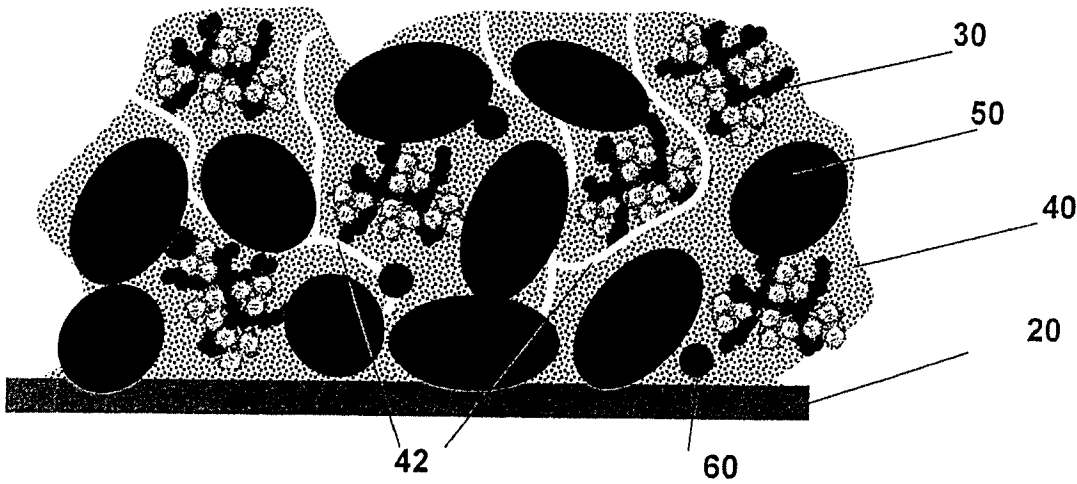


圖 1

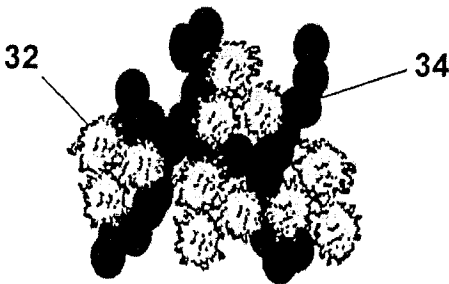


圖 2

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

20	電流收集器
30	活性複合材料
40	導電性多孔基質
42	鋰離子擴散通道
50	導電顆粒
60	導電顆粒

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)