



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201523985 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：103130839

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 05 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/134 (2010.01)**H01M4/04 (2006.01)**H01M10/052 (2010.01)*

(30)優先權：2013/09/11

南韓

10-2013-0109371

2014/09/01

南韓

10-2014-0115488

(71)申請人：L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：孫炳國 SON, BYOUNGKUK (KR)；張民哲 JANG, MINCHUL (KR)；金有美 KIM, YU MI (KR)；朴奇秀 PARK, GI SU (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 25 頁

(54)名稱

鋰電極及包括彼之鋰二次電池

LITHIUM ELECTRODE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING THE SAME

(57)摘要

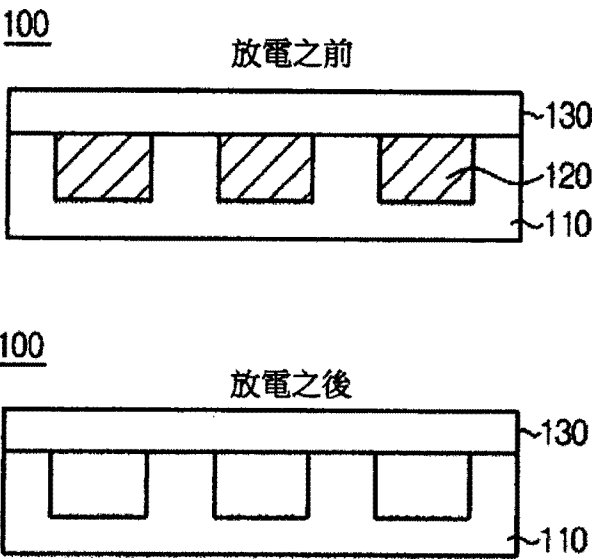
本揭示係關於一種鋰電極，其包括電極複合物，該電極複合物包含多孔金屬集電器和插入存在於該金屬集電器中的孔內之鋰金屬；及用於鋰離子傳導之保護膜，該保護膜係形成在該電極複合物之至少一表面上。

根據本揭示之鋰電極可增加鋰金屬與集電器之間的接觸表面以改良鋰二次電池的性能，且可在其中展現均勻的電子分佈以防止在鋰二次電池的操作期間鋰樹枝狀結晶的生長，從而改良鋰二次電池的安全性。再者，即使該鋰電極在其表面上以用於鋰離子傳導之保護膜被覆，也可防止該保護膜在鋰二次電池的充電和放電期間剝離。

The present disclosure relates to a lithium electrode, comprising an electrode composite comprising a porous metallic current collector, and lithium metal inserted into pores present in the metallic current collector; and a protective membrane for lithium ion conduction, the protective membrane being formed on at least one surface of the electrode composite.

The lithium electrode according to the present disclosure can increase contact surface between lithium metal and a current collector to improve the performances of a lithium secondary battery, and can exhibit uniform electron distribution therein to prevent the growth of lithium dendrites during the operation of a lithium secondary battery, thereby improving the safety of a lithium secondary battery. Furthermore, even though the lithium electrode is coated with a protective membrane for lithium ion conduction on the surface thereof, the protective membrane can be prevented from being peeled off during the charge and discharge of a lithium secondary battery.

圖 3



- 100 . . . 鋰電極
- 110 . . . 多孔金屬集電器
- 120 . . . 鋰金屬
- 130 . . . 用於鋰離子傳導之保護膜

發明摘要

※申請案號：103130839

H01M 4/134 (2010.01)

※申請日：103 年 09 月 05 日

※IPC 分類：H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰電極及包括彼之鋰二次電池

Lithium electrode and lithium secondary battery comprising the same

【中文】

本揭示係關於一種鋰電極，其包括電極複合物，該電極複合物包含多孔金屬集電器和插入存在於該金屬集電器中的孔內之鋰金屬；及用於鋰離子傳導之保護膜，該保護膜係形成在該電極複合物之至少一表面上。

根據本揭示之鋰電極可增加鋰金屬與集電器之間的接觸表面以改良鋰二次電池的性能，且可在其中展現均勻的電子分佈以防止在鋰二次電池的操作期間鋰樹枝狀結晶的生長，從而改良鋰二次電池的安全性。再者，即使該鋰電極在其表面上以用於鋰離子傳導之保護膜被覆，也可防止該保護膜在鋰二次電池的充電和放電期間剝離。

【 英文 】

The present disclosure relates to a lithium electrode, comprising an electrode composite comprising a porous metallic current collector, and lithium metal inserted into pores present in the metallic current collector; and a protective membrane for lithium ion conduction, the protective membrane being formed on at least one surface of the electrode composite.

The lithium electrode according to the present disclosure can increase contact surface between lithium metal and a current collector to improve the performances of a lithium secondary battery, and can exhibit uniform electron distribution therein to prevent the growth of lithium dendrites during the operation of a lithium secondary battery, thereby improving the safety of a lithium secondary battery. Furthermore, even though the lithium electrode is coated with a protective membrane for lithium ion conduction on the surface thereof, the protective membrane can be prevented from being peeled off during the charge and discharge of a lithium secondary battery.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(3)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100：鋰電極

110：多孔金屬集電器

120：鋰金屬

130：用於鋰離子傳導之保護膜

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰電極及包括彼之鋰二次電池

Lithium electrode and lithium secondary battery comprising the same

【技術領域】

本揭示係關於一種鋰電極及一種括彼之鋰二次電池，更具體地說一種可防止在鋰二次電池操作期間樹枝狀結晶生長之鋰電極，和一種包括彼之鋰二次電池。

本申請案主張 2013 年 9 月 11 日在韓國提出申請之韓國專利申請號 10-2013-0109371 及 2014 年 9 月 1 日在韓國提出申請之韓國專利申請號 10-2014-0115488，彼等以引用方式納入本文中。

【先前技術】

背景技術

近來，能量儲存技術逐漸受到注目。在手機、攝錄影機、筆記型電腦、PC 和電動車之領域中已廣泛使用電化學裝置作為能源，而導致對彼等之深入研究和開發。

在此方面，電化學裝置是極受關注的主題之一。尤其是，充電式二次電池的開發一直是人們關注的焦點。近來，該等電池的研究和開發集中在改良容量密度和比能量之新電極和電池的設計。

目前有許多二次電池可資利用。其中，1990 年早期發展的鋰二次電池由於彼等比習用以水性電解質為主的電池(例如 Ni-MH、Ni-Cd、和 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Pb}$ 電池)高的操作電壓及高很多的能量密度之優點，已引起特別的關注。

通常，二次電池係藉由將由陽極、陰極和置於其間之隔板組成的電極組件以層壓或纏繞結構的形式嵌入電池外殼中且將非水性電解液引入其中而構成。

作為陽極，經常使用鋰電極，該鋰電極通常藉由將鋰箔連接於平面集電器而形成。在具有該鋰電極的電池操作之時，電子轉移通過集電器進入鋰箔以產生單向流。由此看來，在鋰表面上的電子密度變得非均勻，且因此會形成鋰樹枝狀結晶。此等鋰樹枝狀結晶會對隔板造成損壞及在鋰二次電池中造成短路。

為了解決此問題，已嘗試以用於鋰離子傳導之保護膜被覆鋰表面的頂部，從而防止鋰樹枝狀結晶的形成。然而，用於鋰離子傳導之保護膜通常在電池的充電和放電期間因鋰的減少和增加而剝離。

【發明內容】

揭示

技術問題

本揭示旨在解決先前技術的問題，且因此本揭示的目的為提供一種可改良鋰金屬與集電器之間的接觸表面且允許在鋰電極中之均勻電子分佈以防止在鋰二次電池的操作

期間鋰樹枝狀結晶的生長且此外可保留用於鋰離子傳導之保護膜而沒有在電池的充電和放電期間剝離之鋰電極。

技術解決方案

為了實現上述目的，根據本揭示的一方面，提供一種鋰電極，其包括：電極複合物，其包括多孔金屬集電器，及插入存在於該金屬集電器中的孔內之鋰金屬；及用於鋰離子傳導之保護膜，該保護膜係形成在該電極複合物之至少一表面上。

該鋰金屬之插入量以該電極複合物的總重量為基準計為 1 至 50 wt%。

該金屬集電器可由選自下列所組成群組中之任一者所製成：銅、鎳、鐵、鉻、鋅、不銹鋼及其混合物。

該金屬集電器可具有 50 至 99% 的孔隙度。

該等孔可具有 5 至 500 μm 的大小。

該金屬集電器係為金屬網或金屬發泡材的形式。

該用於鋰離子傳導之保護膜可由選自下列所組成群組中之任一者所製成：聚氧化乙烯(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯-共聚-六氟丙烯(PVDF-共聚-HFP)、LiPON、 Li_3N 、 $\text{Li}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 1$)、 Li_2S - GeS - Ga_2S_3 及其混合物。

該用於鋰離子傳導之保護膜可具有 0.01 至 50 μm 的厚度。

根據本揭示的另一方面，提供一種鋰二次電池，其包含：電極組合作件，其包含陰極、陽極、及置於其間之隔板；用於接納該電極組合作件之電池殼；及引進該電池殼中以含浸電極組合作件之非水性電解質溶液，其中該陽極為上述本揭示之鋰電極。

該陰極可包含選自由下列所組成群組之陰極活性材料： LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 、 LiNiMnCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$ (其中 M1 和 M2 係各自獨立地選自由下列所組成之群組：Al、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cr、Ti、W、Ta、Mg 和 Mo，及 x、y 和 z 各自獨立地為形成氧化物之元素的原子分率，其中 $0 \leq x < 0.5$ ， $0 \leq y < 0.5$ ， $0 \leq z < 0.5$ ，及 $x+y+z \leq 1$)，及其混合物。

該隔板可由選自由下列所組成群組中之任一者所製成之多孔基材：聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚戊烯、聚對酞酸乙二酯、聚對酞酸丁二酯、聚酯、聚縮醛、聚醯胺、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫、聚萘二甲酸乙二酯及其混合物。

此外，非水性電解質溶液可包含有機溶劑和電解質鹽。

有機溶劑可為選自由下列所組成群組中之任一者：碳酸仲乙酯(EC)、碳酸仲丙酯(PC)、碳酸 1,2-仲丁酯、碳酸 2,3-仲丁酯、碳酸 1,2-仲戊酯、碳酸 2,3-仲戊酯、碳酸仲乙烯酯、碳酸乙烯基仲乙酯、碳酸仲氟乙酯(FEC)、碳酸

二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、甲醚、乙醚、丙醚、甲基乙基醚、甲基丙基醚、乙基丙基醚、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 σ -戊內酯、 ϵ -己內酯及其混合物。

此外，電解質鹽可包含選自由下列所組成群組之陰離子： F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 和 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 。

電池殼可為圓柱形、稜柱形、袋形、或硬幣形。

有利效果

根據本揭示的鋰電極可增加鋰金屬與集電器之間的接觸表面以改良鋰二次電池的性能。

此外，鋰電極可在其中展現均勻的電子分佈以防止在鋰二次電池的操作期間鋰樹枝狀結晶的生長，從而改良鋰二次電池的安全性。

另外，即使該鋰電極在其表面上以用於鋰離子傳導之保護膜被覆，也可防止該保護膜在鋰二次電池的充電和放電期間剝離。

最佳模式

在下文中，將參考附圖詳細描述本揭示的較佳具體實例。在說明之前，應該理解的是，在說明書和所附申請專利範圍中所使用的詞語或術語不應解釋為限於一般和字典意義，而是應以允許發明人對最佳解釋適當地定義術語之原則的基礎根據對應於本揭示的技術方面的意義和概念來解釋。

因此，附圖和具體實例中所示的結構只是為了說明之較佳實例而已，並不意欲限制本揭示的範圍，所以應理解的是：可在不脫離本揭示的精神和範圍下對其作出其他等效物和改良。

圖 1 示意性顯示習用鋰電極在放電之前和之後的各狀態，該電極係藉由將鋰箔連接於平面集電器而製得。圖 2 為顯示根據本揭示的一具體實例之電極複合物的表面之 SEM 照片，該電極複合物包含插入存在於該金屬集電器中的孔內之鋰金屬。圖 3 示意性顯示鋰電極在放電之前和之後的各狀態，該電極係根據本揭示的一具體實例而製得。

參照圖 1，通常藉由將鋰箔 12 連接在平面集電器 11 上形成之鋰電極 10 具有被覆鋰箔 12 的頂部之用於鋰離子傳導之保護膜 13，以致防止鋰樹枝狀結晶的形成，但保護膜 13 在電池的充電和放電期間因鋰的減少和增加而剝離。

參照圖 2 和 3，根據本揭示的一方面之鋰電極 100，其旨在解決該等問題，包括電極複合物，其包含多孔金屬

集電器 110 和插入存在於該金屬集電器 110 中的孔內之鋰金屬 120；及用於鋰離子傳導之保護膜 130，該保護膜係形成在該電極複合物之至少一表面上。

為了將鋰金屬插入存在於多孔金屬集電器中之孔內，將鋰箔放在多孔金屬集電器 110 上，接著輥壓以將鋰箔插入孔內，或將鋰箔熔融和然後引入孔中。此外，將形成金屬集電器之金屬粉和鋰金屬粉彼此混合以獲得漿料並經由刮刀式被覆(Comma Coating)法、棒塗法或縫隙式模具法將漿料被覆在基板上，從而製備本揭示之電極複合物。

本揭示之電極複合物具有鋰金屬插入存在於該金屬集電器 110 中的孔內之結構，且該類結構可增加充當電極活性材料之鋰和集電器之間的接觸表面，以允許電子均勻地分佈在鋰的表面上。此可改良鋰二次電池之性能，且可防止鋰樹枝狀結晶的生長以改良鋰二次電池的安全性。

再者，即使本揭示之鋰電極具有被覆在其表面上的用於鋰離子傳導之保護膜 130，致使防止鋰樹枝狀結晶的生長，該保護膜在電池的充電和放電期間不剝離。

在本揭示中，鋰金屬 120 存在量以電極複合物的總重量為基準計可為 1 至 50 wt%，較佳為 3 至 30 wt%，更佳為 5 至 20 wt%。當符合該等含量範圍時，即使充電和放電過程繼續超過 100 次循環，可防止鋰樹枝狀結晶的生長，從而抑制短路的發生。再者，當形成電極複合物中施加該含量範圍時，用於鋰離子傳導之保護膜 130 可直接與多孔金屬集電器 110 的表面良好接觸，所以保護膜在電池

的充電和放電期間不剝離。同時，如果在鋰金屬 120 的含量低於 1 wt%時，難以用作鋰電極，且如果鋰金屬 120 的含量超過 50 wt%時，鋰金屬 120 會填充多孔金屬集電體 110 的全部孔，使得難以得到使用多孔金屬集電器 110 的效果。

在本揭示中，金屬集電器 110 可由選自下列所組成群組中之任一者所製成：銅、鎳、鐵、鉻、鋅、不銹鋼及其混合物，但如果其由在欲使用之電壓區域中是穩定的金屬製成，則其不受限。

此外，當金屬集電器 110 具有較高孔隙度和較小大小時，可獲得較佳之防止鋰樹枝狀結晶生長的效果。在本揭示中，金屬集電器 110 可具有 50 至 99%的孔隙度，及金屬集電器 110 中所形之孔可具有 5 至 500 μm 之大小。從而，即使充電和放電過程繼續超過 100 次循環，可防止鋰樹枝狀結晶之生長，且因此可抑制短路的發生。

該金屬集電器 110 係為金屬網或金屬發泡材的形式。

該用於鋰離子傳導之保護膜係由選自下列所組成群組中之任一者所製成：聚氧化乙烯(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯-共聚-六氟丙烯(PVDF-共聚-HFP)、LiPON、 Li_3N 、 $\text{Li}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 1$)、 Li_2S - GeS - Ga_2S_3 及其混合物。

此外，就輸出特性而言有利的是用於鋰離子傳導之保護膜 130 具有薄的厚度，但應獲得某程度的厚度以抑制鋰

樹枝狀結晶的生長。在本揭示中，該用於鋰離子傳導之保護膜 130 可具有 0.01 至 50 μm 的厚度，其可防止電池輸出特性被過度變差且可抑制鋰樹枝狀結晶的生長。

同時，根據本揭示的另一方面，提供一種鋰二次電池，其包含：電極組套件，其包含陰極、陽極、及置於其間之隔板；用於接納該電極組套件之電池殼；及引進該電池殼中以含浸電極組套件之非水性電解質溶液，其中該陽極為上述本揭示之鋰電極。

陰極包括陰極集電器和在該陰極集電器之一或二表面上形成之陰極活性材料層。陰極集電器的非限制例包括鋁鎳或其組合製成之箔。該陰極活性材料層可包含選自由下列所組成群組之陰極活性材料： LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 、 LiNiMnCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$ (其中 M1 和 M2 係各自獨立地選自由下列所組成之群組：Al、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cr、Ti、W、Ta、Mg 和 Mo，及 x、y 和 z 各自獨立地為形成氧化物之元素的原子分率，其中 $0 \leq x < 0.5$ ， $0 \leq y < 0.5$ ， $0 \leq z < 0.5$ ，及 $x+y+z \leq 1$)，及其混合物。

陰極活性材料層可進一步包含導電材料，以提高導電性。如果導電材料為在電化學裝置中不會引起化學變化之導電材料，則其並沒有限制。作為導電材料，通常可使用碳黑、石墨、碳纖維、碳奈米管、金屬粉末、及導電金屬氧化物，且市售導電材料的例子包括乙炔黑系列(Chevron 化學公司或 Gulf 石油公司)、科琴(Ketjen)黑 EC 系列

(Armak 公司)、Vulcan、XC-72(Cabot 公司)及超級 P(MMM 碳公司)。特別地，可提及乙炔黑、碳黑、石墨、等等。

此外，作為可將陰極活性材料保留在陰極集電器中且可充當活性材料之間的接合物之黏合劑，可使用各種黏合劑，例如，聚偏二氟乙烯-共聚-六氟丙烯(PVDF-共聚-HFP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、羧甲基纖維素(CMC)、等等。

同時，本揭示中可使用之隔板包括該技藝中習用之任何一者，例如，以聚烯烴為主之聚合物製成之多孔膜或非織物，但並不限於此。

以聚烯烴為主之多孔膜可得自選自下列之聚合物：聚乙烯類諸如高密度聚乙烯、線性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯和超高分子量聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚戊烯、及其混合物。

非織物可為以聚烯烴為主之非織物，或由選自下列之聚合物製成的非織物：聚對酞酸乙二酯、聚對酞酸丁二酯、聚酯、聚縮醛、聚醯胺、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫、聚萘二甲酸乙二酯及其混合物。非織物可為結構中由長纖維組成之紡黏或熔噴織物。

多孔基材可具有 1 至 100 μm 的厚度，較佳為 5 至 50 μm ，但不特別限定於此。

此外，多孔基材可具有 0.01 至 50 μm 的孔徑和 10 至 95 % 的孔隙度，但不特別限定於此。

同時，本揭示中所使用之非水性電解質溶液包括鋰鹽作為電解質鹽。該鋰鹽可為習用於鋰二次電池用之電解質溶液中的任一者。例如，鋰鹽的陰離子可選自由下列所組成群組中之任一者： F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 和 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 。

本揭示中所使用之非水性電解質溶液包括習用於鋰二次電池用之電解質溶液中的有機溶劑，例如，醚類、酯類、醯胺類、直鏈碳酸酯類、環狀碳酸酯類、及其混合物。

此等之中，代表性地使用直鏈碳酸酯、環狀碳酸酯、或其混合物。

環狀碳酸酯可選自由下列所組成之群組：碳酸伸乙酯(EC)、碳酸伸丙酯(PC)、碳酸 1,2-伸丁酯、碳酸 2,3-伸丁酯、碳酸 1,2-伸戊酯、碳酸 2,3-伸戊酯、碳酸伸乙烯酯、碳酸乙烯基伸乙酯、其鹵化物及其混合物。鹵化物的例子包括碳酸伸氟乙酯(FEC)等等，但並不限於此。

直鏈碳酸酯可選自由下列所組成之群組：碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯

(EMC)、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯及其混合物，但並不限於此。

特別是，上述以碳酸酯為主之有機溶劑中，環狀碳酸酯諸如碳酸仲乙酯和碳酸仲丙酯具有高黏度和高介電常數，以更容易離解在電解液中的鋰鹽。該類環狀碳酸酯可與低黏度和低介電常數的直鏈碳酸酯(如碳酸二甲酯和碳酸二乙酯)以適當比例混合以提供具有高導電性之電解質溶液。

此外，可用作有機溶劑之醚係選自由下列所組成群組中之任一者：甲醚、乙醚、丙醚、甲基乙基醚、甲基丙基醚、乙基丙基醚及其混合物，但並不限於此。

此外，可用作有機溶劑之酯係選自由下列所組成群組中之任一者：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 σ -戊內酯、 ϵ -己內酯及其混合物，但並不限於此。

非水性電解質的引入取決於製造方法和最終產品的所要物理性能，可在電化學裝置的製造期間以任何適當步驟進行。具體而言，電解質可在組裝電池之前或組裝的最後步驟中引入。

此外，本揭示之鋰二次電池可藉由隔板和電極的堆疊(層壓)、折疊和堆疊/折疊，以及習用纏繞方法製備。此外，該電池殼可為圓柱形、稜柱形、袋形、或硬幣形。

在下文中，將透過具體實例詳細描述本揭示。然而，本文中提出的描述僅僅是為了說明之較佳實例而已，並不

意欲限制本發明的範圍，所以應該理解的是，提供實例是為了對一般技藝人士更好解釋。

【圖式簡單說明】

附圖顯示本揭示的較佳具體實例，且與前述揭示一起，用於提供本揭示的技術精神之進一步理解。然而，本揭示不應解釋為限於該等圖式。

圖 1 示意性顯示習用鋰電極在放電之前和之後的各狀態，該電極係藉由將鋰箔連接於平面集電器而製得。

圖 2 為顯示根據本揭示的一具體實例之電極複合物的表面之 SEM 照片，該電極複合物包含插入存在於該金屬集電器中的孔內之鋰金屬。

圖 3 示意性顯示鋰電極在放電之前和之後的各狀態，該電極係根據本揭示的一具體實例而製得。

【實施方式】

1. 實例 1

(1) 陰極的製備

將作為陰極活性材料的 LiCoO_2 、作為導電材料的超級 P、聚偏二氟乙烯(PVDF)以分別 95 wt%、2.5 wt%和 2.5 wt%之量混合，以獲得陰極活性材料之漿料，並將該漿料被覆在鋁集電器上，接著乾燥以製備陰極。

(2) 陽極的製備

將鋰箔放在為銅發泡材形式並具有 400 μm 的平均孔徑和 90% 的孔隙度之集電器上，並以輥壓機將鋰箔插進銅發泡材之孔中，以獲得電極複合物。此時，鋰的量以電極複合物的重量為基準計為 5 wt%。然後，在電極複合物上形成作為用於鋰離子傳導之保護膜的 5 μm -厚聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-共聚-HFP)，以製備陽極。

(3) 鋰二次電池的製備

將以丙烯為主的多孔膜置於上述製備的陰極和陽極之間以獲得電極組合作件。將電極組合作件插入袋型電池殼中，其中非水電解質溶液 (1M LiPF_6 ，EC : EMC = 3 : 7 (vol/vol)，接著完全密封，以製備鋰二次電池。

2. 實例 2

重複實例 1 的步驟以製備鋰二次電池，但鋰的量以在陽極製備中的電極複合物之重量為基準計為 10 wt%。

3. 實例 3

重複實例 1 的步驟以製備鋰二次電池，但鋰的量以在陽極製備中的電極複合物之重量為基準計為 20 wt%。

4. 實例 4

重複實例 1 的步驟以製備鋰二次電池，但鋰的量以在陽極製備中的電極複合物之重量為基準計為 30 wt%。

5. 實例 5

重複實例 1 的步驟以製備鋰二次電池，但鋰的量以在陽極製備中的電極複合物之重量為基準計為 50 wt%。

6. 比較例 1

重複實例 1 的步驟以製備鋰二次電池，但在陽極製備中不在電極複合物上形成用於鋰離子傳導之保護膜。

7. 比較例 2

重複實例 1 的步驟以製備鋰二次電池，但使用銅製成之一般平面集電器來代替銅發泡材形式，其上順序層壓鋰箔和作為用於鋰離子傳導之保護膜的 5 μm -厚聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-共聚-HFP)。

8. 比較例 3

重複實例 1 的步驟以製備鋰二次電池，但使用一般銅箔作為集電器來代替銅發泡材形式，其上層壓鋰箔。

9. 評估鋰二次電池之短路

評估實例和比較例中所製備之鋰二次電池短路發生的時間。為此，將電池重複地用 0.1 C 的電流密度進行充電和用 0.1 C 的電流密度進行放電。其結果顯示於表 1 中。

表 1

	短路之發生(循環)
實例 1	300
實例 2	>400
實例 3	>400
實例 4	340
實例 5	280
比較例 1	190
比較例 2	150
比較例 3	130

如表 1 中所示，短路發生的時間在比較例的電池中比實例的電池短。也就是說，因為實例的電池包含在包含多孔金屬集電器之電極複合物上具有用於鋰離子傳導之保護膜的鋰電極，所以已確認彼等由於其多孔結構而防止鋰樹枝狀結晶的生長。鋰樹枝狀結晶的生長在電池充電/放電期間未剝離的保護膜存在下可被更有效地防止，且最終電池的短路可被有效地降低。

上述揭示係只經由說明的方式給予，且在本揭示的精神和範圍內的各種改變和修正對熟習該項技術者而言從此詳細描述將變得顯而易見。因此，應該理解的是：本揭示的實例僅供說明之目的，及對具有一般技藝之人士提供更好的解釋，並非用於限制本揭示之範圍。所要保護的範圍應由申請專利範圍來界定，所有與其等效之技術精神應解釋為落在本揭示的範圍內。

【符號說明】

10、100：鋰電極

11：集電器

12：鋰箔

13、130：用於鋰離子傳導之保護膜

110：多孔金屬集電器

120：鋰金屬

.

.

.

.

.

.

.

.

申請專利範圍

1. 一種鋰電極，其包括：

電極複合物，其包括多孔金屬集電器，及插入存在於該金屬集電器中的孔內之鋰金屬；及

用於鋰離子傳導之保護膜，該保護膜係形成在該電極複合物之至少一表面上。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鋰電極，其中該鋰金屬之插入量以該電極複合物的總重量為基準計為 1 至 50 wt%。

3. 如申請專利範圍第 1 項之鋰電極，其中該金屬集電器係由選自下列所組成群組中之任一者所製成：銅、鎳、鐵、鉻、鋅、不銹鋼及其混合物。

4. 如申請專利範圍第 1 項之鋰電極，其中該金屬集電器具有 50 至 99% 的孔隙度。

5. 如申請專利範圍第 1 項之鋰電極，其中該等孔具有 5 至 500 μm 的大小。

6. 如申請專利範圍第 1 項之鋰電極，其中該金屬集電器係為金屬網或金屬發泡材的形式。

7. 如申請專利範圍第 1 項之鋰電極，其中該用於鋰離子傳導之保護膜係由選自下列所組成群組中之任一者所製成：聚氧化乙烯(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯-共聚-六氟丙烯(PVDF-共聚-HFP)、 LiPON 、 Li_3N 、 $\text{Li}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 1$)、 $\text{Li}_2\text{S-GeS-Ga}_2\text{S}_3$ 及其混合物。

8. 如申請專利範圍第 1 項之鋰電極，其中該用於鋰離子傳導之保護膜具有 0.01 至 50 μm 的厚度。

9. 一種鋰二次電池，其包含：

電極組套件，其包含陰極、陽極、及置於其間之隔板；

用於接納該電極組套件之電池殼；及

引進該電池殼中以含浸電極組套件之非水性電解質溶液，

其中該陽極為如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之鋰電極。

10. 如申請專利範圍第 9 項之鋰二次電池，其中該陰極包含選自由下列所組成群組之陰極活性材料： LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 、 LiNiMnCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$ (其中 M1 和 M2 係各自獨立地選自由下列所組成之群組：Al、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cr、Ti、W、Ta、Mg 和 Mo，及 x、y 和 z 各自獨立地為形成氧化物之元素的原子分率，其中 $0 \leq x < 0.5$ ， $0 \leq y < 0.5$ ， $0 \leq z < 0.5$ ，及 $x+y+z \leq 1$)，及其混合物。

11. 如申請專利範圍第 9 項之鋰二次電池，其中該隔板係由選自由下列所組成群組中之任一者所製成之多孔基材：聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚戊烯、聚對酞酸乙二酯、聚對酞酸丁二酯、聚酯、聚縮醛、聚醯胺、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫、聚萘二甲酸乙二酯及其混合物。

12. 如申請專利範圍第 9 項之鋰二次電池，其中該非水性電解質溶液包括有機溶劑和電解質鹽。

13. 如申請專利範圍第 12 項之鋰二次電池，其中該有機溶劑係選自由下列所組成群組中之任一者：碳酸伸乙酯(EC)、碳酸伸丙酯(PC)、碳酸 1,2-伸丁酯、碳酸 2,3-伸丁酯、碳酸 1,2-伸戊酯、碳酸 2,3-伸戊酯、碳酸伸乙烯酯、碳酸乙烯基伸乙酯、碳酸伸氟乙酯(FEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、甲醚、乙醚、丙醚、甲基乙基醚、甲基丙基醚、乙基丙基醚、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 σ -戊內酯、 ϵ -己內酯及其混合物。

14. 如申請專利範圍第 12 項之鋰二次電池，其中該電解質鹽包括選自由下列所組成群組之陰離子： F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 和 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 。

15. 如申請專利範圍第 9 項之鋰二次電池，其中該電池殼為圓柱形、稜柱形、袋形、或硬幣形。

圖式

圖 1

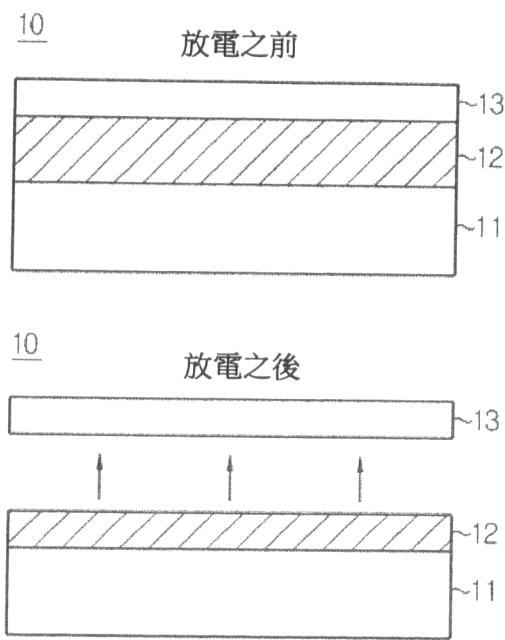


圖 2

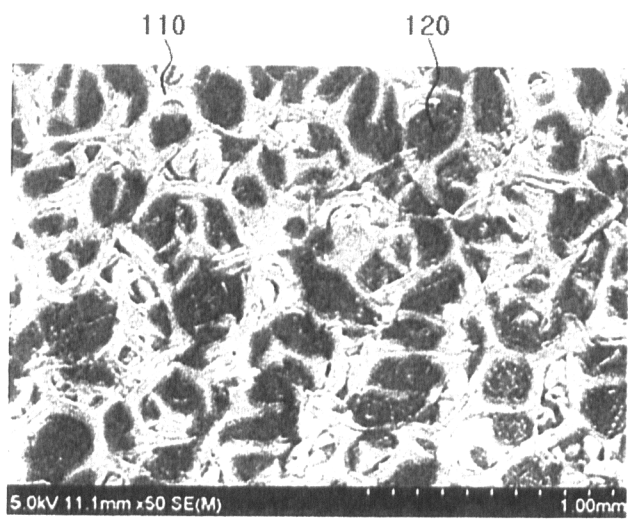


圖 3

