

(21)申請案號：101100658

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 06 日

(51)Int. Cl.：

H01M10/0525(2010.01)

H01M4/62 (2006.01)

(71)申請人：國立臺灣科技大學(中華民國) NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (TW)

臺北市大安區基隆路 4 段 43 號

(72)發明人：王復民 WANG, FU MING (TW)；汪鑫毅 WANG, HSIN YI (TW)；鄭錦淑 CHENG, CHIN SHU (TW)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：5 共 30 頁

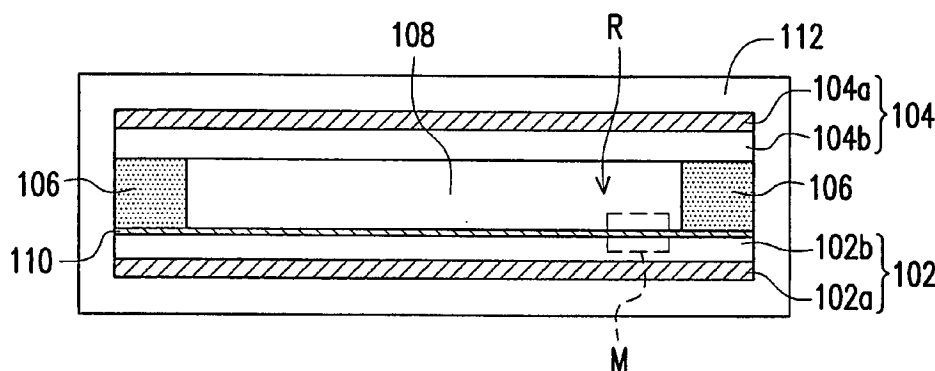
(54)名稱

鋰離子電池其陽極保護層之結構及製造方法

ANODE PROTECTOR OF LITHIUM-ION BATTERY AND METHOD FOR FABRICATING THE SAME

(57)摘要

本發明為一種鋰離子電池其陽極保護層之結構及製造方法，預先以薄膜沈積法，例如原子層狀沈積法(atomic layer deposition, ALD)，在陽極(102)表面製備出鈍性保護層(110)，其中該鈍性保護層(110)係由具立體結構之金屬氧化物組成，該立體結構例如柱狀，使本發明具有在高溫下有效保護陽極電極蕊結構並維持電池循環壽命之功效。



100：鋰離子電池

102：陽極

102a：陽極金屬箔

102b：陽極活性物質

104：陰極

104a：陰極金屬箔

104b：陰極活性物質

106：隔離膜

108：電解質溶液

110：鈍性保護層

112：封裝結構

M：部分

R：容置區域

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種鋰離子電池，且特別是有關於一種具有鈍性保護層之鋰離子電池。

【先前技術】

由於一次電池不符環保需求，因此近年來可充電的二次電池系統逐漸受到重視。現今可攜式電子產品如數位相機、手機、筆電皆需要輕量化的電池，且隨著可攜式電子產品之快速發展和普遍化，這種可重複充電放電的鋰離子電池因兼具重量輕、高電壓值與高能量密度等特點，使得其市場需求量與日遽增。相較於傳統的鉛蓄電池、鎳氫電池、鎳鎘電池、鎳鋅電池，鋰離子電池具有工作電壓高、能量密度大、重量輕、壽命長及環保性佳等優點，也是未來應用在可攜式電池的最佳選擇。因此，對鋰離子電池性能的要求也越來越高，諸如輕質耐用、高電壓、高能量密度與高安全性等，尤其在輕型電動車、電動車、大型儲電產業上的應用及拓展潛力極高。

所謂的二次鋰離子電池，係指利用鋰離子在陰、陽極材料之中做可循環充電與放電之電池。一般市面已商業化之二次鋰離子電池上仍大量使用中間相碳微球(meso carbon micro bead, MCMB)為陽極材料主體，在初始的充放電循環中，中間相碳微球面與電解質發生反應，以於陽極形成固態電解質介面(solid electrolyte interface, SEI)，

此固態電解質介面可避免陽極材料表面崩解與電解質裂解，進而穩定電池充放電循環，因此固態電解質介面對於電池壽命具有決定性影響。

近幾年，隨著鋰離子電池跨入新能源汽車與儲能系統，鋰離子電池在電動車與動力電池的市場規模逐漸成長，因此對於鋰離子電池在高溫操作下的需求也逐漸提升。然而，在高溫環境下操作一般鋰離子電池其固態電解質介面(SEI)極易發生裂解，容易造成電池膨脹或性能衰退，並導致電池的循環壽命受到嚴重影響。

【發明內容】

本發明提供一種鋰離子電池，其中陽極表面上具有鈍性保護層，因而能夠在高溫下運作。

本發明另提供一種鋰離子電池的製造方法，其在陽極表面預先形成鈍性保護層。

本發明提出一種鋰離子電池，包括陽極、陰極、隔離膜、電解質溶液及鈍性保護層。陰極配置於陽極的對向。隔離膜配置於陽極與陰極之間，隔離膜與陽極、陰極共同定義出容置區域。電解質溶液，配置於容置區域內。鈍性保護層配置於陽極的表面上，其中鈍性保護層為薄膜沈積層，且厚度為 1 nm 至 1 μ m。

依照本發明實施例所述之鋰離子電池，上述之薄膜沈積層例如是由選自於由柱狀結構之氧化物、薄膜狀結構之氧化物、片狀結構之氧化物、針狀結構之氧化物、陣列狀

結構之氧化物、不規則纏繞狀結構之氧化物及線狀結構之氧化物所組成的群組中的至少一者所組成。

依照本發明實施例所述之鋰離子電池，上述之鈍性保護層包括金屬氧化物或氧化矽。上述之金屬氧化物例如是三氧化二鋁(Al_2O_3)、二氧化鈦(TiO_2)、二氧化鈺(HfO_2)或上述之混合物。

依照本發明實施例所述之鋰離子電池，上述之陽極包括鋰離子遷入(intercalation, insertion)材料結構之電位小於 2 V 的材料。

依照本發明實施例所述之鋰離子電池，上述之陽極包括選自由人工石墨、天然石墨、碳粉體、碳纖維、奈米碳管、 LiAl 、 LiZn 、 Li_3Bi 、 Li_3Cd 、 Li_3Sb 、 Li_4Si 、 $\text{Li}_{4.4}\text{Pb}$ 、 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 、 LiC_6 、 Li_3FeN_2 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ 、 SnO 、 SnO_2 、 GeO 、 GeO_2 、 In_2O 、 In_2O_3 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Ag_2O 、 AgO 、 Ag_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 SiO 、 ZnO 、 CoO 、 NiO 及 FeO 所組成之群組的材料。

依照本發明實施例所述之鋰離子電池，上述之鋰離子電池於 55°C 以上的溫度下操作。

本發明另提出一種鋰離子電池之陽極保護層的製造方法，其包括下列步驟。預先提供鋰離子電池之陽極。於鋰離子電池之陽極表面上以薄膜沈積法形成具有氧化物的鈍性保護層，且鈍性保護層的厚度為 1 nm 至 1 μm 。

依照本發明實施例所述之鋰離子電池的製造方法，上述薄膜沈積法包括原子層狀沈積法(atomic layer

deposition, ALD)、化學氣相沈積 (chemical vapor deposition, CVD) 或脈衝雷射沈積法 (pulse laser deposition)。

依照本發明實施例所述之鋰離子電池的製造方法，氧化物係選自於由柱狀結構之氧化物、薄膜狀結構之氧化物、片狀結構之氧化物、針狀結構之氧化物、陣列狀結構之氧化物、不規則纏繞狀結構之氧化物及線狀結構之氧化物所組成的群組中的至少一者。

基於上述，本發明之鋰離子電池藉由在陽極表面上配置特定厚度之鈍性保護層，因而能夠使鋰離子電池在高溫 (約 55°C 以上) 環境中操作仍具有良好的電池效率，並能夠改善電池的循環壽命。

此外，本發明之鋰離子電池的製造方法在封裝前預先於陽極表面上形成鈍性保護層，不需要另外改變電池結構或是陽極材料、電解質溶液配方，即可與現有的製程相整合，因此可以有效降低製作成本並同時提升高溫操作下的電池性能。

為讓本發明之上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉實施例，並配合所附圖式作詳細說明如下。

【實施方式】

圖 1A 是依照本發明之一實施例之鋰離子電池的剖面示意圖。圖 1B 是圖 1A 之部分 M 的局部放大示意圖。

請參照圖 1A 及圖 1B，鋰離子電池 100 包括陽極 102、

陰極 104、隔離膜 106、電解質溶液 108 以及鈍性保護層 110。陰極 104 配置於陽極 102 的對向，且隔離膜 106 配置於陽極 102 與陰極 104 之間，使得陽極 102、陰極 104 與隔離膜 106 共同定義出容置區域 R。電解質溶液 108 則配置於容置區域 R 內。鈍性保護層 110 配置於陽極 102 的表面上，其中鈍性保護層 110 為薄膜沈積層，其材料包括氧化物，且其厚度約為 1 nm 至 1 μ m。此外，鋰離子電池 100 更包括封裝結構 112，此封裝結構 112 可為一般的鋁箔封裝袋，用以包覆在陽極 102、陰極 104 以及隔離膜 106 的外側。

陽極 102 包括陽極金屬箔 102a 及陽極活性物質 102b。陽極活性物質 102b 可經由顆粒塗佈或是靶材濺鍍於陽極金屬箔 102a 上而構成陽極電極。陽極金屬箔 102a 例如是銅箔、鋁箔、鎳箔或高導電性不鏽鋼箔。陽極活性物質 102b 例如是鋰離子遷入(intercalation, insertion)材料結構的電位小於 2V 的材料，其可選自由碳化物、LiAl、LiZn、Li₃Bi、Li₃Cd、Li₃Sb、Li₄Si、Li_{4.4}Pb、Li_{4.4}Sn、LiC₆、Li₃FeN₂、Li_{2.6}Co_{0.4}N、Li_{2.6}Cu_{0.4}N、SnO、SnO₂、GeO、GeO₂、In₂O、In₂O₃、PbO、PbO₂、Pb₂O₃、Pb₃O₄、Ag₂O、AgO、Ag₂O₃、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、SiO、ZnO、CoO、NiO 及 FeO 所組成之群組。上述作為陽極活性物質 102b 的碳化物例如是人工石墨、天然石墨、碳粉體、碳纖維、奈米碳管、石墨烯或上述之混合物搭配組合。在一實施例中，當陽極活性物質 102b 為碳粉體時，其粒徑約介於 30 nm 至 30 μ m 之

間。

陰極 104 包括陰極金屬箔 104a 及陰極活性物質 104b。陰極活性物質 104b 可經由塗佈或是濺鍍於陰極金屬箔 102a 上而構成陰極電極芯。陰極金屬箔 104a 例如是銅箔、鋁箔或、鎳箔或高導電性不鏽鋼箔。陰極活性物質 104b 的材料例如是鋰金屬、鋰與過渡金屬混合氧化物(lithium mixed transition metal oxide)，其可為 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 Li_2CrO_4 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiMc}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 或上述材料之組合，其中 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ ， $x+y+z$ 總合為 1，且 Mc 為二價金屬。

在一實施例中，上述之陽極 102 及陰極 104 分別更包括高分子黏著劑(polymer binder)(未繪示)，用以將陽極活性物質 102b 黏著於陽極金屬箔 102a 上以及將陰極活性物質 104b 黏著於陰極金屬箔 104a 上，並增加陽極、陰極電極芯之機械性質。合適之高分子黏著劑可為聚二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)、苯乙烯丁二烯橡膠(styrene-butadiene rubber, SBR)、聚醯胺(polyamide)、三聚氰胺樹脂(melamine resin)或上述之組合物。

位於陽極 102 與陰極 104 之間的隔離膜 106 包括絕緣材料，其例如是聚乙烯(polyethylene, PE)、聚丙烯(polypropylene, PP)或上述材料的多層複合結構如 PE/PP/PE。

電解質溶液 108 之主要成份為有機溶劑、鋰鹽以及添

加劑。有機溶劑例如是 γ -丁基內酯(γ -butyrolactone, GBL)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)、乙酸丙酯(propyl acetate, PA)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)、碳酸甲乙酯(ethylmethyl carbonate, EMC)或上述之組合。鋰鹽例如是 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiGaCl_4 、 LiNO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSCN 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiO_2CCF_3 、 LiSO_3F 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3SO_3 或上述之組合。添加劑例如是碳酸亞乙烯酯(vinylene carbonate, VC)。

如圖 1B 所示，鈍性保護層 110 配置於陽極活性物質 102b 的表面上，且鈍性保護層 110 為薄膜沈積層。鈍性保護層 110 例如是由具有連續三維結構之氧化物均勻分布在陽極活性物質 102b 的表面上而形成，且與容置區域 R 內的電解質溶液 108 相接觸，因而可以利用鈍性保護層 110 減緩電解質溶液 108 在陽極活性物質 102b 的表面上分解。舉例而言，連續三維結構之氧化物係選自於由柱狀結構之氧化物、薄膜狀結構之氧化物、片狀結構之氧化物、針狀結構之氧化物、陣列狀結構之氧化物、不規則纏繞狀結構之氧化物及線狀結構之氧化物所組成的群組中的至少一者。鈍性保護層 110 包括金屬氧化物或二氧化矽(SiO_2)，上述金屬氧化物例如是過渡金屬(B 族)、IIIA 族、IVA 族金屬的氧化物。在一實施例中，鈍性保護層 110 中所含的金屬氧化物可為三氧化二鋁(Al_2O_3)、二氧化鈦(TiO_2)、二

氧化鈺(HfO_2)或上述之混合物。此外，形成鈍性保護層 110 的方法例如是在陽極活性物質 102b 表面上進行原子層狀沈積法(atomic layer deposition, ALD)、化學氣相沈積(chemical vapor deposition, CVD)或脈衝雷射沈積法(pulse laser deposition)，只要能夠形成厚度約 1 nm 至 1 μm 的鈍性保護層 110 均為本發明所保護的範圍。在一實施例中，鈍性保護層 110 的厚度約為 10 nm 至 100 nm。

由於本發明實施例採用之鈍性保護層 110 的電子導電度較小，為了兼顧改善高溫操作下的電池壽命以及電池本身充放電的電化學反應，因此鈍性保護層 110 的厚度選擇極為重要。若鈍性保護層 110 的厚度太薄(例如小於 1 nm)，則無法達到有效保護陽極 102 的效果，電池高溫性能依舊衰退迅速。另一方面，若鈍性保護層 110 的厚度太厚(例如超過 1 μm)，則會妨礙陽極 102 與陰極 104 之間的電子、鋰離子傳遞，無論於高溫或是室溫的操作下，電池性能皆不佳。此外，雖然圖 1A 及圖 1B 中的鈍性保護層 110 是以薄膜狀為例，但本發明並不限於此，只要能夠使陽極具有連續三維結構之氧化物所形成之均勻鈍性保護層均為本發明所保護的範圍。

特別說明的是，目前一般的鋰離子電池是在初始的充放電循環中，藉由陽極活性物質與電解質溶液中有機小分子添加劑發生電化學反應，而於陽極表面形成固態電解質介面(solid electrolyte interface, SEI)之特殊有機物質來作為保護層。然而，電化學反應是發生在封裝後的電池內部

而難以控制，使得陽極表面上固態電解質介面(SEI)生成的表面分布程度及厚度皆不均勻。此外，部分生成的固態電解質介面(SEI)在高溫下極易發生裂解，而導致電池性能衰退。即使採用其他解決辦法皆會使得製備電池步驟變為更加繁瑣，如改用不會生成固態電解質介面(SEI)之電極材料、或於電解質溶液中添加不同種類之添加劑以改善固態電解質介面(SEI)之性質、或在製備電極之前就針對電極表面進行改質，進而影響鋰離子電池在高溫環境(如電動車)中的實用性。

相對於此，本發明實施例藉由在陽極 102(陽極活性物質 102b)的表面上預先形成均勻且厚度適中的鈍性保護層 110，可有助於避免由電解質裂解產生的副產物(如氫氟酸，HF)造成陽極活性物質 102b 表面腐蝕、崩解，進而能夠穩定電池充放電循環並改善鋰離子電池在高溫(如 55°C 以上)環境下之循環壽命，因此可有效運用於電動車之引擎使用環境。此外，本發明可以直接在現成商業化陽極電極芯表面使用現有技術來形成人工的鈍性保護層 110，因此在不需要改變任何電池設計、電極材料與電解質溶液的情形下，便能夠有效提高電池在高溫下之充放電循環壽命，極具產業競爭力。

接下來將說明鋰離子電池的製造方法。須注意的是，以下所述之流程主要是為了詳細說明本發明之鋰離子電池的製造方法在組裝鋰離子電池之前先於陽極表面製備出鈍性保護層結構，以使熟習此項技術者能夠據以實施，但並

非用以限定本發明之範圍。至於鋰離子電池的其他構件之材料、組成物、形成方式及順序，均可依所屬技術領域中具有通常知識者所知的技術製作，或依前述實施例，而不限於下述實施例所述。圖 2 是依照本發明之一實施例之鋰離子電池的製造步驟流程圖。

請參照圖 2，進行步驟 S202，製備陰極，其例如是在陰極金屬箔上形成陰極活性物質。在一實施例中，陰極活性物質可經由塗佈或是濺鍍形成於陰極金屬箔上，之後經過適當處理(如乾燥、壓縮並剪裁)而形成陰極電極芯。

進行步驟 S204，製備陽極，其包括先形成陽極電極芯(步驟 S206)以及於陽極電極芯表面上以薄膜沈積法形成鈍性保護層(步驟 S208)，其中鈍性保護層包括氧化物且厚度為 1 nm 至 1 μ m。具體而言，在步驟 S206 中，經由顆粒塗佈或是靶材濺鍍在陽極金屬箔上形成陽極活性物質，並經過適當處理(如乾燥、壓縮並剪裁)而形成陽極電極芯。

之後，在步驟 S208 中，進行如原子層狀沈積法(ALD)、化學氣相沈積(CVD)或脈衝雷射沈積法(pulse laser deposition)等薄膜沈積法，而在陽極活性物質表面上形成均勻且具有連續三維結構之氧化物，以形成作為鈍性保護層的薄膜沈積層，並使其厚度控制在約 1 nm 至 1 μ m 的範圍內。在此說明的是，鈍性保護層中所包含的連續三維結構之氧化物係選自於由柱狀結構之氧化物、薄膜狀結構之氧化物、片狀結構之氧化物、針狀結構之氧化物、陣列狀結構之氧化物、不規則纏繞狀結構之氧化物及線狀結構之

氧化物所組成的群組中的至少一者，其可視所選用之薄膜沈積法的製程條件等參數而有所不同。上述鈍性保護層的材料包括金屬氧化物或氧化矽。在一實施例中，當使用ALD來製備金屬氧化物作為鈍性保護層，所導入之前驅物可為三甲基化鋁(trimethyl aluminum)、四異丙基鈦酸鹽(tetra isopropyl Titanate)、四異丙基鈺酸鹽(tetra isopropyl hafnate)或上述之混合物。在此說明的是，有關陽極表面上鈍性保護層的細節可以依據前述實施例進行調整、變化及應用，故於此不再贅述。

進行步驟 S210，以隔離膜將陽極與陰極隔開，其中陽極、陰極與隔離膜共同定義出容置區域。隔離膜例如可選用 PP 或其他合適材料。

進行步驟 S212，於容置區域內加入電解質溶液，其中電解質溶液包括有機溶劑、鋰鹽以及添加劑。

進行步驟 S214，以封裝結構包覆在陽極、陰極以及隔離膜的外側，因而完成鋰離子電池結構的製作。

特別說明的是，在進行鋰離子電池的封裝之前，預先於陽極表面上形成厚度適中且均勻的鈍性保護層，因此不需要另外改變電池結構、對陽極活性物質表面作改良或是調整電解質溶液的配方，即可在現有的電極芯表面製備出人工鈍性保護層。而在特定高溫度環境下，此人工鈍性保護層的連續三維結構之氧化物組成能夠有效保護陽極電極芯結構並改善電池循環壽命。

為證實用於本發明實施例之鋰離子電池及其製造方

法確實改善鋰離子電池之在高溫環境下之循環壽命，接下來將以實驗例說明其特性。以下實驗例之數據結果僅是用來說明本發明實施例所製作出的鋰離子電池在經過多次充電放電循環測試後的電性量測結果，但並非用以限定本發明之範圍。

實驗例 1

將鋰金屬剪裁至適當形狀後置放於鋁箔或是不銹鋼片上以形成陰極電極芯。如以鈷酸鋰-石墨全電池而言，則 LiCoO_2 為電池的陰極電極芯。

將 91 重量份之中間相碳微球(meso carbon micro bead, MCMB)(人造石墨)、6 重量份之 PVDF 及 5 重量份之乙炔黑分散於 NMP 中，並將此漿體塗佈於銅箔後乾燥、壓縮並剪裁以形成陽極電極芯。將陽極電極芯靜置在高濕度環境下(如相對溼度>95%) 24 小時待其表面吸附足夠水氣之氫氧官能基。之後，將此陽極電極芯置入 ALD 儀之腔體中緊閉，控制溫度為 120°C ，並以下所述之順序操作：(1)由氫氣導入金屬氧化物之前驅物，此前驅物為三甲基化鋁(trimethyl aluminum)，待至腔體內壓升為 10torr 後維持此壓力 4 秒；(2)抽去腔體內氣體使內壓降至 0.5 torr 後維持 12 秒；(3)導入水分子蒸汽，待至腔體內壓升為 10 torr 後維持此壓力 4 秒；(4)抽去腔體內氣體使內壓降至 0.5 torr 後維持 12 秒。在本實驗例中，此循環共進行 50 次而於陽極表面形成約 5 nm 至 20 nm 厚度厚度之三氧化二鋁(Al_2O_3)

作為鈍性保護層。經實驗證實，鈍性保護層厚度可為反應循環次數所控制，本技術經 500 次的循環反應測試後，可以得到約 50 nm 至 200 nm 的厚度。

在陽極表面形成鈍性保護層之後，以掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)觀測並進行元素分析來鑑定。圖 3A 及圖 3B 分別是根據實驗例 1 之鋰離子電池陽極表面在進行 ALD 處理形成鈍性保護層之前及之後的 SEM 影像。圖 4A 為實驗例 1 之鋰離子電池陽極表面的柱狀物 SEM 影像，圖 4B 為圖 4A 中 Spectrum 12 區域的元素分析數據圖。如圖 3B 所示，在高結晶性陽極中間相碳微球顆粒之間及表面確實有形成非結晶性的金屬氧化物(Al_2O_3)薄膜與結構。而利用 X 光能量分散光譜(energy-dispersive x-ray spectroscopy, EDS)對陽極中間相碳微球顆粒表面的柱狀物(Spectrum 12 區域)進行元素分析，其結果顯示電極表面的柱狀物具有鋁元素存在，此顯示 ALD 表面處理的成功性與成份精確性，如圖 4A 及圖 4B 所示。

另外，混合 2 體積份之碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)、3 體積份之碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)及 5 體積份之碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)為電解質溶液之有機溶劑。電解質溶液中添加的鋰鹽為 LiPF_6 ，濃度為 1 M。

接著，在使用 PP 作為隔離膜將陽極及陰極隔開並定義容置區域之後，於陽極及陰極之間的容置區域內加入上

述之電解質溶液。最後以封裝結構封住上述結構，而完成鋰離子電池的製造，並在模擬一般電動車使用時引擎周圍溫度(約 55°C)下進行電池充放電測試。

實驗例 2

除了將上述實驗例 1 在 ALD 儀腔體中由氫氣導入之金屬氧化物前驅物替換為四異丙基鈦酸鹽(tetra isopropyl titanate)而於陽極表面形成二氧化鈦(TiO_2)作為鈍性保護層之外，其餘利用 ALD 對陽極表面進行處理的步驟、電極之製作以及電解質溶液之溶劑、鋰鹽種類和比例均與實驗例 1 相同，而完成鋰離子電池的製作，並在約 55°C 高溫下進行電池充放電測試。

實驗例 3

除了將上述實驗例 1 在 ALD 儀腔體中由氫氣導入之金屬氧化物前驅物替換為四異丙基鈣酸鹽(tetra isopropyl hafnate)而於陽極表面形成二氧化鈣(HfO_2)作為鈍性保護層之外，其餘利用 ALD 對陽極表面進行處理的步驟、電極之製作以及電解質溶液之溶劑、鋰鹽種類和比例均與實驗例 1 相同，而完成鋰離子電池的製作，並在約 55°C 高溫下進行電池充放電測試。

比較實驗例 1

除了並未將上述實驗例 1 中製備好的陽極電極芯經過 ALD 處理形成鈍性保護層之外，其餘電極之製作以及電解

質溶液之溶劑、鋰鹽種類和比例均與實驗例 1 相同，而完成鋰離子電池的製作，並在約 55°C 高溫下進行電池充放電測試。

比較實驗例 2

除了使用溶膠-凝膠(sol-gel)法來製備表面具有金屬氧化物之陽極電極芯以外，其餘以類似比較實驗例 1 的製程來完成鋰離子電池的製作，並在約 55°C 高溫下進行電池充放電測試。詳言之，溶膠-凝膠法是先取中間相碳微球顆粒(MCMB)與相對於中間相碳微球顆粒重量之百分之二的四異丙基鈦酸鹽於純酒精中分散均勻 10 小時，接著於 120°C 烤箱中烤乾，再升溫至 450°C 中鍛燒八小時。之後，將使用溶膠-凝膠法於表面包覆二氧化鈦(TiO_2)之中間相碳微球顆粒按照上述實驗例 1 之作法塗佈於銅箔後乾燥、壓縮並剪裁而形成陽極電極芯，且製備好之陽極電極芯並未經過 ALD 處理。

電性量測

充電放電循環測試：

在約 55°C 的高溫環境下，將實驗例 1-3 及比較實驗例 1-2 之鋰離子電池以固定電流/電壓進行充電放電。首先，以 0.7 mA 之固定電流將電池充電至 0.01 V，直到電流小於或等於 0.07 mA。接著，再以固定電流 0.7 mA 將電池放電至截止電壓 2 V，並重複上述過程 20 次。量測到的實驗例 1-3 及比較實驗例 1-2 之電池電容量(milliamp hours

per gram, mAh/g)與電池效率(%)如下表 1 所示。另外，圖 5 繪示實驗例 1-3 及比較實驗例 1-2 之鋰離子電池的充電放電循環次數及電池電容量的關係曲線圖。

表 1

配方	第 1 輪之 電池放電 電容量 (mAh/g)	第 1 輪充 放電效率 (%)	第 5 輪之 電池放電 電容量 (mAh/g)	第 5 輪充 放電效率 (%)	第 10 輪之 電池放電 電容量 (mAh/g)	第 10 輪充 放電效率 (%)	第 20 輪之 電池放電 電容量 (mAh/g)	第 20 輪充 放電效率 (%)
實驗例 1	325.51	100.00	322.41	99.05	319.07	98.02	310.79	95.48
實驗例 2	335.11	100.00	332.96	99.36	329.96	98.46	323.44	96.52
實驗例 3	328.67	100.00	329.18	100.15	326.98	99.49	320.30	97.45
比較實驗 例 1	328.32	100.00	308.17	93.86	297.51	90.62	251.84	76.71
比較實驗 例 2	314.39	100.00	227.09	72.23	243.88	77.57	160.53	51.06

由表 1 及圖 5 的結果可知，在第 1 輪充放電循環中，實驗例 1-3 及比較實驗例 1 之鋰離子電池的電容量相近，但比較實驗例 2 之鋰離子電池的電容量則略低於其餘者。隨著鋰離子電池經過 20 次充放電循環之後，比較實驗例 1-2 之鋰離子電池的電容量在高溫操作下明顯下降很快，而實驗例 1-3 之鋰離子電池的電容量則皆能穩定維持在原始電容量之 90%以上。另外，雖然比較實驗例 2 使用溶膠-凝膠法預先於中間相碳微球顆粒表面包覆二氧化鈦(TiO_2)作為陽極電極芯，但因使用溶膠-凝膠法形成之二氧化鈦(TiO_2)厚度過厚，導致電子及鋰離子無法有效在陽極與陰極之間傳遞。如圖 5 所示，使用溶膠-凝膠法形成的二氧化鈦(TiO_2)造成比較實驗例 2 之鋰離子電池在經過 2 次充放電循環以後的電容量明顯比使用 ALD 於陽極表面形成二氧化鈦(TiO_2)之實驗例 2 下降許多，甚至也比未經過任何

陽極表面處理之比較實驗例 1 還低。

由上述數據可知，相較於未經 ALD 處理的比較實驗例 1-2，即使在約 55°C 的高溫環境下經過 20 次充放電循環以後，經 ALD 表面處理的實驗例 1-3 之鋰離子電池依然具有良好的穩定電池效率，且整體電池性能經計算可以提升約 21% 的能量密度。換言之，經過 ALD 表面處理而形成金屬氧化物(人工鈍性保護層)之陽極電極芯在模擬一般電動車使用時引擎周圍溫度下的循環壽命高於未經過任何表面處理的陽極電極芯，更遠優於使用溶膠-凝膠法表面處理而形成金屬氧化物之陽極電極芯。因此，使用 ALD 預先在陽極表面製備出的鈍性保護層對鋰離子電池之循環壽命有顯著增益的效果。

綜上所述，本發明之鋰離子電池及其製造方法在進行封裝前預先於陽極表面上形成均勻且厚度適中的鈍性保護層，而可避免由電解質裂解或陽極活性物質崩解等問題發生。再者，具有人工鈍性保護層的鋰離子電池即使在高溫操作下仍具有良好且穩定的電池效率，並可有效提升鋰離子電池之充放電循環壽命，因此可有效運用於電動車之引擎使用環境。此外，在不需要改變任何電池設計、電極材料與電解質溶液配方的情形下，即可藉由對現有陽極進行表面處理形成氧化物來改善電池效率及性能，因此能夠與現有的製程相整合，可降低電池製作成本而極具產業競爭力。

雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定

本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，故本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1A 是依照本發明之一實施例之鋰離子電池的剖面示意圖。

圖 1B 是圖 1A 之部分 M 的局部放大示意圖。

圖 2 是依照本發明之一實施例之鋰離子電池的製造步驟流程圖。

圖 3A 及圖 3B 分別是根據實驗例 1 之鋰離子電池陽極表面在進行 ALD 處理之前及之後的 SEM 影像。

圖 4A 為實驗例 1 之鋰離子電池陽極表面的柱狀物 SEM 影像，圖 4B 為圖 4A 中 Spectrum 12 區域的據元素分析數據圖。

圖 5 繪示實驗例 1-3 及比較實驗例 1-2 之鋰離子電池的充電放電循環次數及電池電容量的關係曲線圖。

【主要元件符號說明】

100：鋰離子電池

102：陽極

102a：陽極金屬箔

102b：陽極活性物質

104：陰極

104a：陰極金屬箔

104b：陰極活性物質

106：隔離膜

108：電解質溶液

110：鈍性保護層

112：封裝結構

M：部分

R：容置區域

S202、S204、S206、S208、S210、S212、S214：步驟

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101100658

※申請日：101.1.6

※IPC 分類：

H01M 10/0525 (2006.01)
4/62 (2006.01)

一、發明名稱：

鋰離子電池其陽極保護層之結構及製造方法
ANODE PROTECTOR OF LITHIUM-ION BATTERY AND
METHOD FOR FABRICATING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明為一種鋰離子電池其陽極保護層之結構及製造方法，預先以薄膜沈積法，例如原子層狀沈積法(atomic layer deposition, ALD)，在陽極(102)表面製備出鈍性保護層(110)，其中該鈍性保護層(110)係由具立體結構之金屬氧化物組成，該立體結構例如柱狀，使本發明具有在高溫下有效保護陽極電極蕊結構並維持電池循環壽命之功效。

三、英文發明摘要：

An anode protector of a lithium-ion battery and a method for fabricating the same are provided. A passivation protector (110) is formed on a surface of an anode (102) in advance by film deposition, such as atomic layer deposition (ALD). The passivation protector (110) is composed of metal oxide having three dimensional structures,

such as columnar structures. Accordingly, the present invention is provided with effective protection of the anode electrode structure and maintenance of battery cycle life under high-temperature operation.

四、指定代表圖：

(一) 本案之指定代表圖：圖 1A

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

100：鋰離子電池

102：陽極

102a：陽極金屬箔

102b：陽極活性物質

104：陰極

104a：陰極金屬箔

104b：陰極活性物質

106：隔離膜

108：電解質溶液

110：鈍性保護層

112：封裝結構

M：部分

R：容置區域

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

七、申請專利範圍：

1. 一種鋰離子電池，包括：
一陽極；
一陰極，配置於該陽極的對向；
一隔離膜，配置於該陽極與該陰極之間，該隔離膜與該陽極、該陰極共同定義出一容置區域；
一電解質溶液，配置於該容置區域內；以及
一鈍性保護層，配置於該陽極的表面上，其中該鈍性保護層為一薄膜沈積層，且厚度為 1 nm 至 1 μ m。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之鋰離子電池，其中該鈍性保護層係由選自於由柱狀結構之氧化物、薄膜狀結構之氧化物、片狀結構之氧化物、針狀結構之氧化物、陣列狀結構之氧化物、不規則纏繞狀結構之氧化物及線狀結構之氧化物所組成的群組中的至少一者所組成。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之鋰離子電池，其中該鈍性保護層包括一金屬氧化物或氧化矽。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之鋰離子電池，其中該金屬氧化物為三氧化二鋁(Al_2O_3)、二氧化鈦(TiO_2)、二氧化鈦(HfO_2)或上述之混合物。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之鋰離子電池，其中該陽極包括鋰離子遷入材料結構之電位小於 2 V 的材料。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之鋰離子電池，其中該陽極包括選自由人工石墨、天然石墨、碳粉體、碳纖維、奈米碳管、 LiAl 、 LiZn 、 Li_3Bi 、 Li_3Cd 、 Li_3Sb 、 Li_4Si 、 $\text{Li}_{4.4}\text{Pb}$ 、

$\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 、 LiC_6 、 Li_3FeN_2 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ 、 SnO 、 SnO_2 、 GeO 、 GeO_2 、 In_2O 、 In_2O_3 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Ag_2O 、 AgO 、 Ag_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 SiO 、 ZnO 、 CoO 、 NiO 及 FeO 所組成之群組的材料。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之鋰離子電池，其中該鋰離子電池於 55°C 以上的溫度下操作。

8. 一種鋰離子電池之陽極保護層的製造方法，包括：

預先提供一鋰離子電池之陽極；以及

於該鋰離子電池之陽極表面以一薄膜沈積法形成具有一氧化物的一鈍性保護層，且該鈍性保護層的厚度為 1 nm 至 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之鋰離子電池之陽極保護層的製造方法，其中該薄膜沈積法包括原子層狀沈積法(atomic layer deposition, ALD)、化學氣相沈積(chemical vapor deposition, CVD)或脈衝雷射沈積法(pulse laser deposition)。

10. 如申請專利範圍第 8 項所述之鋰離子電池之陽極保護層的製造方法，其中該氧化物係選自於由柱狀結構之氧化物、薄膜狀結構之氧化物、片狀結構之氧化物、針狀結構之氧化物、陣列狀結構之氧化物、不規則纏繞狀結構之氧化物及線狀結構之氧化物所組成的群組中的至少一者。

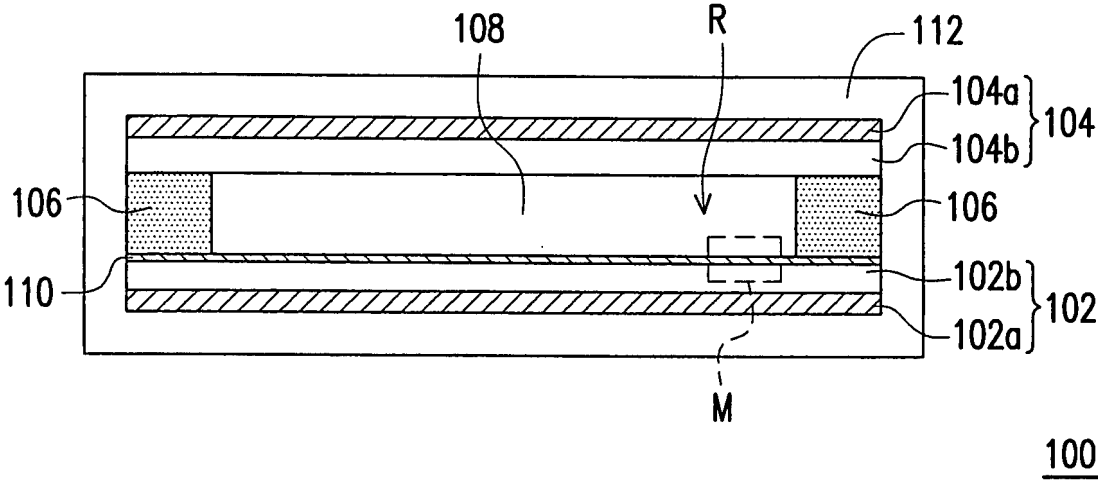


圖 1A

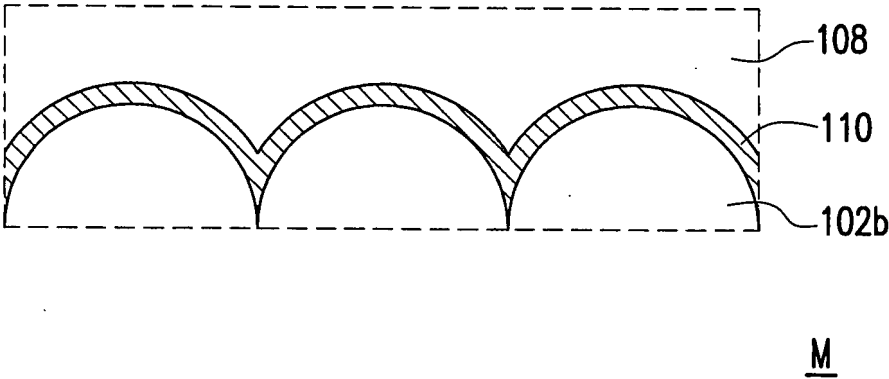


圖 1B

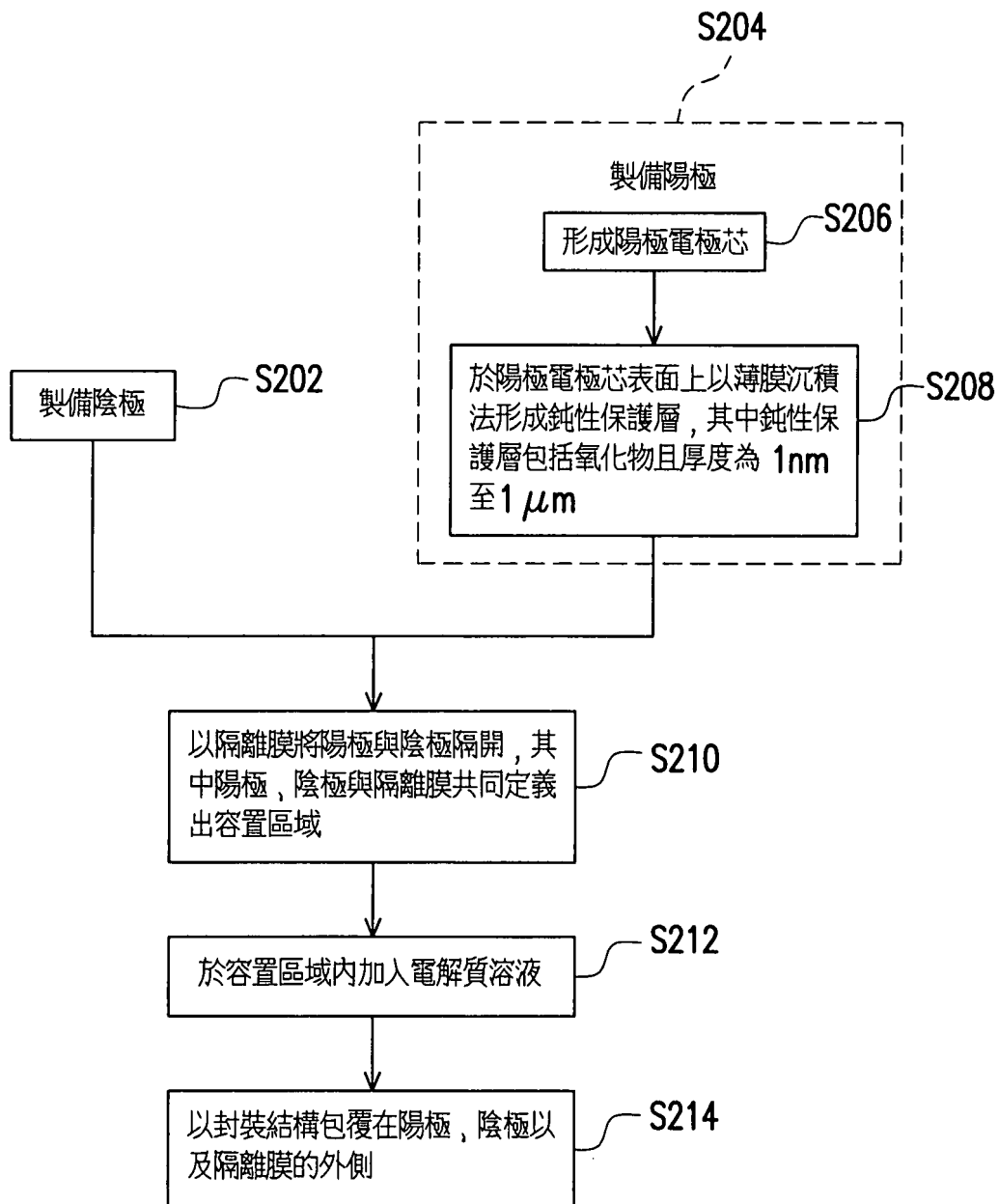


圖 2

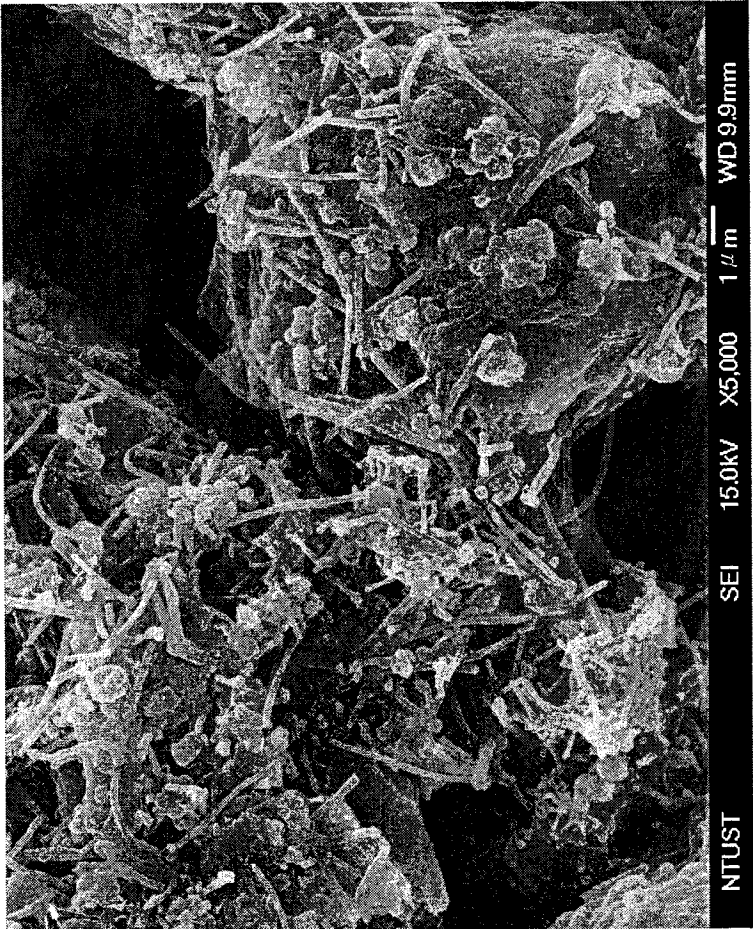


圖 3B

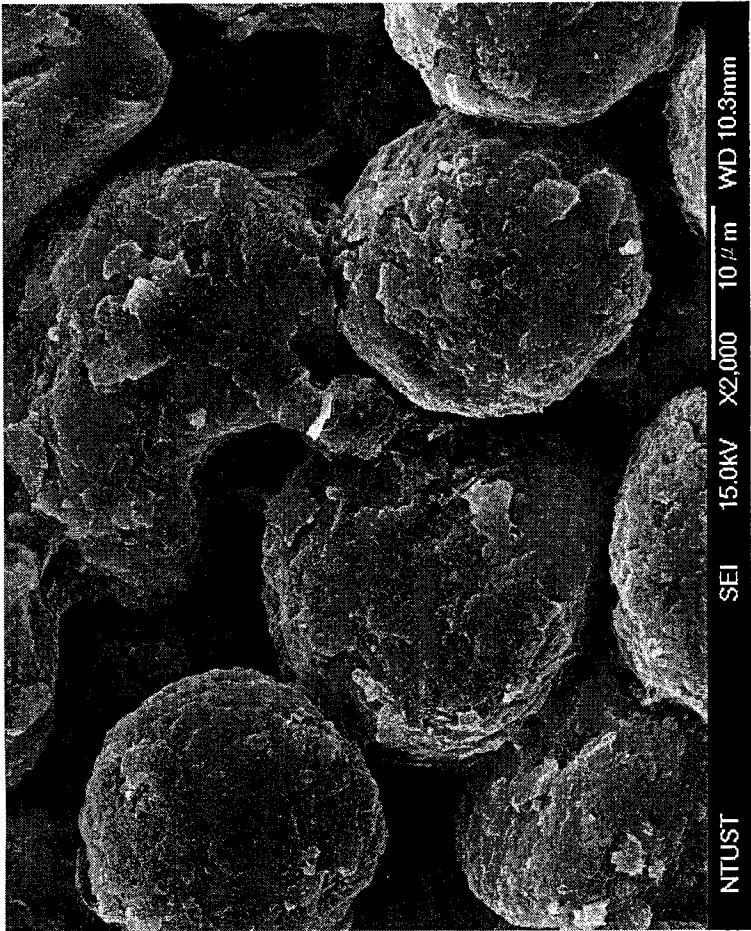


圖 3A

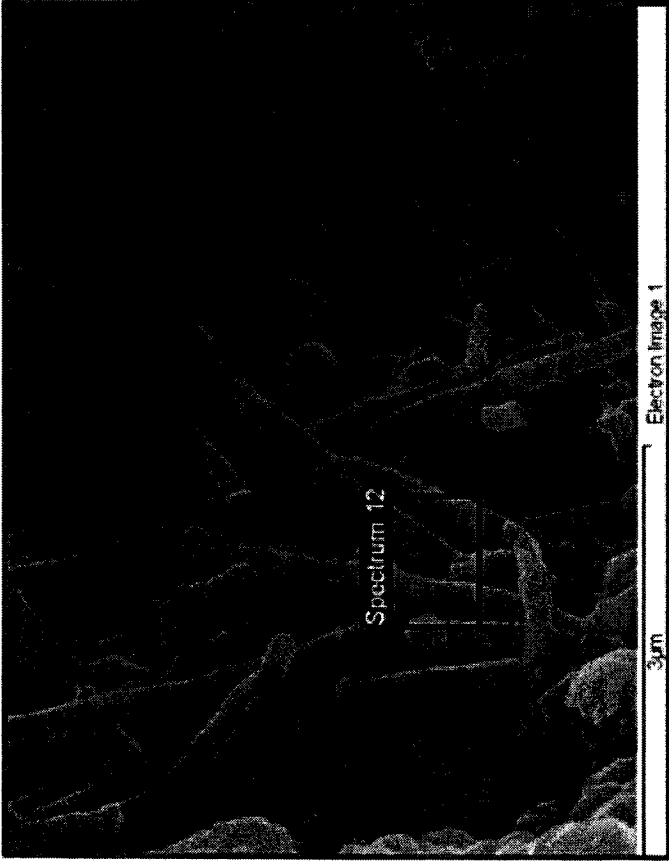


圖 4A

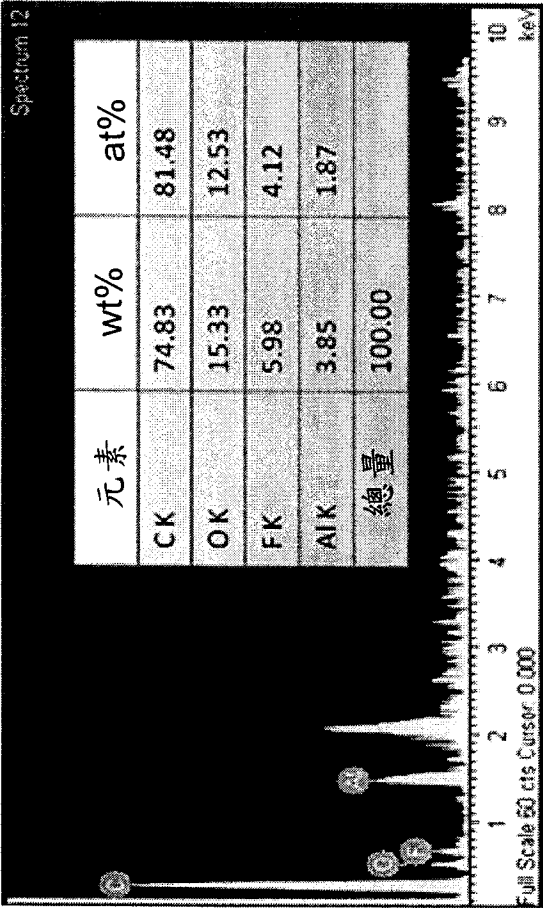


圖 4B

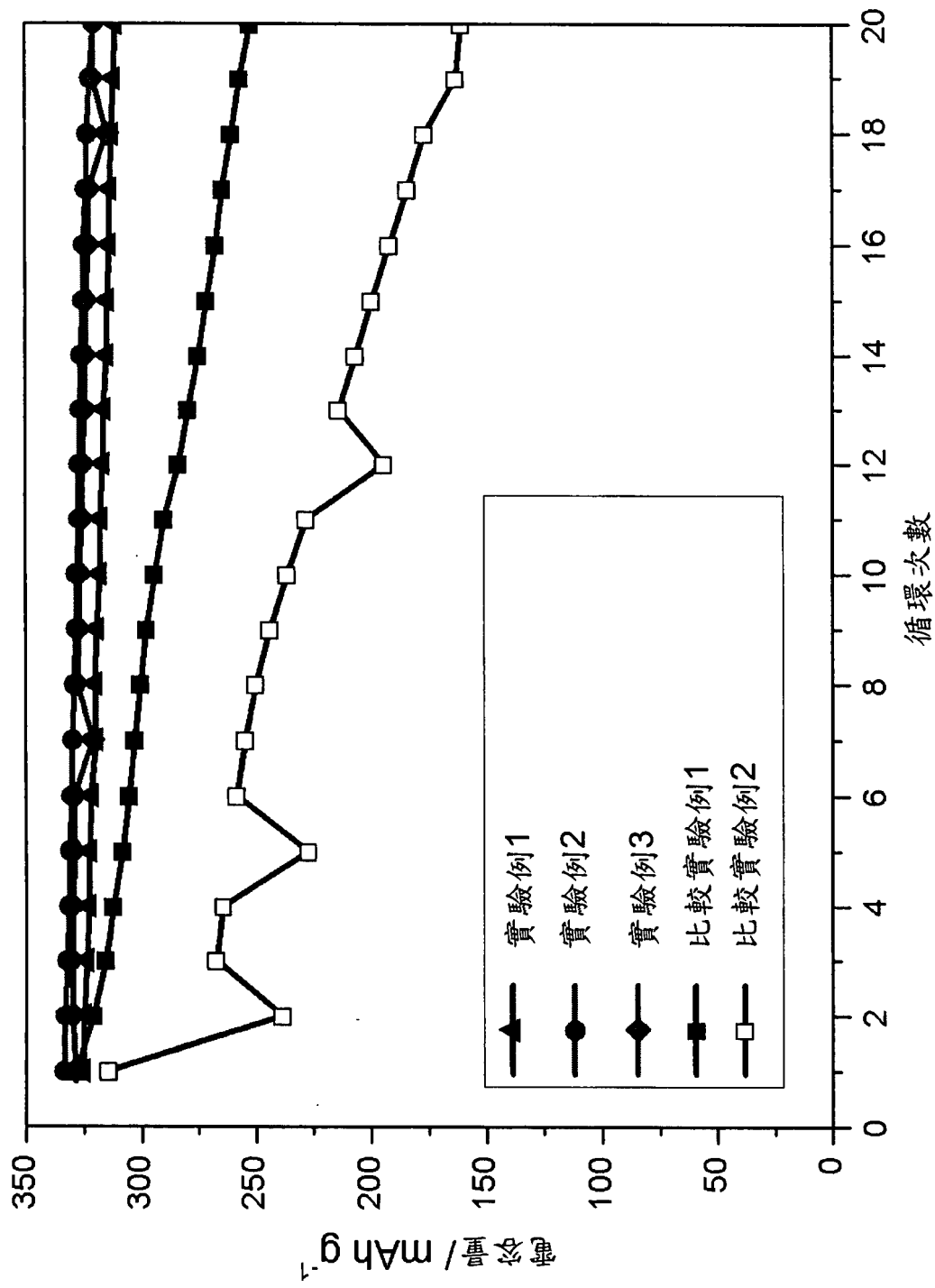


圖5

such as columnar structures. Accordingly, the present invention is provided with effective protection of the anode electrode structure and maintenance of battery cycle life under high-temperature operation.

四、指定代表圖：

(一) 本案之指定代表圖：圖 1A

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

100：鋰離子電池

102：陽極

102a：陽極金屬箔

102b：陽極活性物質

104：陰極

104a：陰極金屬箔

104b：陰極活性物質

106：隔離膜

108：電解質溶液

110：鈍性保護層

112：封裝結構

M：部分

R：容置區域

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