



(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 201616710 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：104131303

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 22 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/587 (2010.01)**H01M4/1393 (2010.01)**B22F1/02 (2006.01)*

(30)優先權：2014/09/23 美國

14/493,886

(71)申請人：康寧公司(美國) CORNING INCORPORATED (US)

美國

(72)發明人：嘉德卡里奇索普魯夏坦 GADKAREE, KISHOR PURUSHOTTAM (US)；卡達姆拉
侯索雅坎特 KADAM, RAHUL SURYAKANT (IN)；赫斯特安德魯菲列茲 HUSTED,
ANDREW FLEITZ (US)

(74)代理人：李世章；彭國洋

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：4 共 46 頁

(54)名稱

囊封鋰粒子及其製造方法與用途

ENCAPSULATED LITHIUM PARTICLES AND METHODS OF MAKING AND USE THEREOF

(57)摘要

本發明之囊封鋰粒子包括：核體，其包含鋰、鋰金屬合金及該等之組合中之至少一種；以及殼體，其包含鋰鹽、油及任意的黏合劑；並且，該殼體是將該核體囊封，且該囊封鋰粒子的大小為 10~500 μ m。

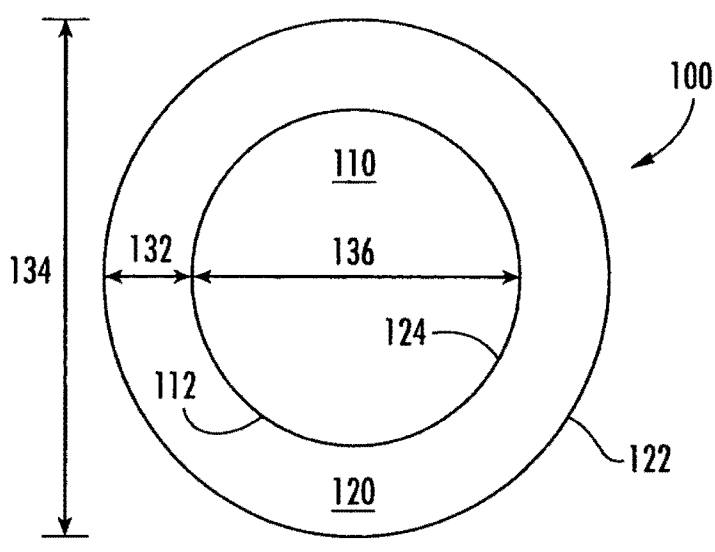
本發明亦揭示一種囊封鋰粒子的製造方法、及將該囊封鋰粒子用於像電容器或電池這樣的電子裝置之方法。

An encapsulated lithium particle including: a core comprised of at least one of: lithium; a lithium metal alloy; or a combination thereof; and a shell comprised of a lithium salt, an oil, and optionally a binder, and the shell encapsulates the core, and the particle size is from 10 to 500 microns.

Also, disclosed is a method of making the particle and using the particle in electrical devices such as a capacitor or a battery.

指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- 100 . . . 囊封鋰粒子
 - 110 . . . 核體
 - 112 . . . 核體外部表面
 - 120 . . . 殼體
 - 122 . . . 殼體外部表面
 - 124 . . . 殼體內部表面
 - 132 . . . 殼體厚度
 - 134 . . . 囊封鋰粒子大小
 - 136 . . . 核體粒子大小



第1A圖

201616710**【發明摘要】****【中文發明名稱】**囊封鋰粒子及其製造方法與用途**【英文發明名稱】**ENCAPSULATED LITHIUM PARTICLES AND METHODS

OF MAKING AND USE THEREOF

【中文】

本發明之囊封鋰粒子包括：

核體，其包含鋰、鋰金屬合金及該等之組合中之至少一種；以及

殼體，其包含鋰鹽、油及任意的黏合劑；並且，

該殼體是將該核體囊封，且該囊封鋰粒子的大小為 10 ~ 500 μm 。

本發明亦揭示一種囊封鋰粒子的製造方法、及將該囊封鋰粒子用於像電容器或電池這樣的電子裝置之方法。

【英文】

An encapsulated lithium particle including:

a core comprised of at least one of: lithium; a lithium metal alloy; or a combination thereof; and

a shell comprised of a lithium salt, an oil, and optionally a binder, and

the shell encapsulates the core, and the particle size is from 10 to 500 microns.

Also, disclosed is a method of making the particle and using the particle in electrical devices such as a capacitor or a battery.

【指定代表圖】第（ 1A ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1 0 0	囊 封 鋰 粒 子
1 1 0	核 體
1 1 2	核 體 外 部 表 面
1 2 0	殼 體
1 2 2	殼 體 外 部 表 面
1 2 4	殼 體 內 部 表 面
1 3 2	殼 體 厚 度
1 3 4	囊 封 鋰 粒 子 大 小
1 3 6	核 體 粒 子 大 小

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】囊封鋰粒子及其製造方法與用途

【英文發明名稱】ENCAPSULATED LITHIUM PARTICLES AND METHODS OF MAKING AND USE THEREOF

【0001】 本專利申請案主張於 2014 年 9 月 23 日提出申請的美國專利申請案序號第 14/493,886 號的優先權權益，該申請案之內容為本案之依據，且該申請案之整體內容是藉由參照來援用於本案中。

【技術領域】

【0002】 本發明是有關一種鋰材料，更具體而言，本發明是有關一種囊封鋰粒子、及將該囊封鋰粒子用於例如鋰離子電容器等之電極。

【先前技術】

【0003】 目前先前技術仍然存在缺陷。本發明之目的在於解決這樣的缺陷及/或提供先前技術之改良。

【發明內容】

【0004】 實施形態中，本發明提供一種囊封鋰粒子、及將該囊封鋰粒子沉積在電極上之方法，此囊封鋰粒子對氧氣及濕氣具有穩定性，且此囊封鋰粒子能夠用於例如鋰離子電容器或鋰電池等之電化學裝置。

【圖式簡單說明】

【0005】 本發明之實施形態中，各圖之說明如下。

【0006】 第 1A 圖及第 1B 圖分別是顯示囊封鋰粒子之例示及具有本發明之囊封鋰粒子的層之電極結構之例示之剖面圖。

【0007】 第 2A 圖及第 2B 圖分別是顯示包含經塗佈 LiPF_6 之鋰金屬粒子之本發明之囊封鋰粒子之 SEM 顯微相片。

【0008】 第 3 圖是顯示具有經不同的囊封鋰粉末手動塗佈之陽極電極或負極電極之鋰離子電容器(LICs)之容量分析的能量比較圖(Ragone plot)。

【0009】 第 4 圖是顯示從本發明之單步噴霧塗佈法及比較實施例之中選出具有經本發明之囊封鋰粉末所塗佈之陽極電極或負極電極之鋰離子電容器(LICs)之容量分析的能量比較圖。

【實施方式】

【0010】 詳細敘述本發明之多種實施形態，若有圖式，則一面參照圖式一面說明。參照多種實施形態並非限制本發明之範圍，本發明之範圍僅受所附申請專利範圍之範圍所限制。並且，本說明書中所記載之任何實施例，僅記載了本發明之數種可能的實施形態中的一部分，且並非限制本發明之實施形態。

[定義]

【0011】 「囊封」、「複合」或該等之類似用語，是表示含鋰核體粒子，且具有囊封殼體，該囊封殼體包括鋰金屬鹽、油及任意的黏合劑。

【0012】 「鋰離子電容器」、「LIC」或該等之類似用語，是表示與超級電容器能量儲存裝置有關之混成型電容器。混成型電容器，具有靜電式及電化學式地儲存電荷之能力。能夠使用活性炭(activated carbon)來作為陰極。LIC之陽極能夠為碳材料，該碳材料能夠經鋰離子源預摻雜。預摻雜會降低陽極的電壓，且與其它超級電容器相比能夠容許相對更高的輸出電壓。電化學雙層電容器(EDLC's)是依據電荷雙層機制來將能量儲存在電極雙方，混成鋰離子電容器與該電化學雙層電容器不同，是通過電荷雙層機制來將能量儲存在陰極，另一方面是通過法拉第(faradaic)機制來將能量儲存在陽極。其結果，當將功率維持在EDLC之約 3~4 倍時，這樣的裝置中，能量密度會較EDLC更高 5 倍。此等裝置會無視能量儲存之法拉第機制，而仍顯示超過 200,000 週期之非常高的週期壽命，使此等裝置能夠有數種應用。LICs是將高表面積(典型例是大於 1000 m^2/g)的碳利用於正極電極，且將低多孔性及低表面積(典型例是小於 300 m^2/g)的嵌入碳利用於陽極，此電極排列支援鋰離子之快速化學嵌入及脫嵌。在充電及放電期間，會在體積大的負極電極內部發生鋰嵌入及脫

嵌，另一方面在正極電極發生陰離子吸附及脫附。在正極電極發生之吸附及脫附為非法拉第反應，較在負極電極發生之鋰離子嵌入及脫嵌相對更快。由於電解質中所含之鋰離子不足以使裝置運作，故需要鋰離子源。鋰離子電容器中之此額外的鋰離子源，能夠藉由在負極電極/陽極電極中插入鋰金屬來獲得。商業上，鋰金屬箔會與負極電極/陽極電極發生短路，而使鋰插入至鋰離子電容器中之負極電極/陽極電極中。此方法需要在裝置中使用鋰金屬電極，而造成數種安全性問題。作為其替代方案，亦可將源自鋰箔之鋰金屬電化學上地預先插入在負極電極/陽極電極中。然而，該短路及電化學技巧，為複雜且困難的乏味技巧，且無實用價值。為了防止由該鋰之短路或電化學摻雜法所造成之問題，本發明提供一種製造方法，其中於在陽極的表面上形成穩定的囊封鋰粒子粉末之層，且此表面鋰粉末會產生作為鋰源之作用來用於在陽極中插入鋰。

【0013】 「包括(include)」或其類似用語，其意義是包含「包含在內(inclusive)」及「不排除」，但並不限於此。

【0014】 本發明之實施形態中所記載之「約」是修飾例如：組成物中之原料的量；成分之濃度、體積、程序溫度、程序時間、產率、流動率、壓力、黏度及該等之類似值以及該等之範圍、或是尺寸及其類似值以及其範圍，且是表示數量能夠透過下述方式來產生之變化，例

如：製備材料、組成物、複合物、濃縮物、成分、零件、製造物件或使用配方時所使用之典型的測量及操作手續；此等手續中之失誤；用於進行方法之起始材料或原料之製品、來源或純度上之差異；以及該等之類似考量事項。該「約」之用語亦包含下述量：起因於組成物或配方之劣化以至於與特定初始濃度或混合物不同的量、及起因於將組成物或配方混合或處理以至於與特定初始濃度或混合物不同的量。

【0015】「任意的(optional)」及「任意地」，是表示能夠發生或能夠不發生之後述事件或情況，且是敘述包括發生及不發生該事件或情況之例子。

【0016】文中所使用之「一」之不定冠詞及與其對應之定冠詞「該」，除非有明確說明，否則是表示「至少一」、或「一或二以上」。

【0017】只要為本發明所屬技術領域中具有通常知識者所熟知，即可使用縮寫(例如：「小時」之縮寫「h」或「hrs」、「克」之縮寫「g」或「gm」、「毫升」之縮寫「mL」、及「室溫」之縮寫「rt」、「奈米」之縮寫「nm」、以及該等之類似縮寫)。

【0018】成分、原料、添加物、尺寸、條件、時間及該等之類似觀點以及該等之範圍所揭示之特定及較佳的值，僅是用以說明，該等並不排除其它已定義的值或具有已定義的範圍之其它值。本發明之組成物及方法能夠包括文中所記載之任何值或該值之任何組合、具體的

值、更具體的值、及較佳值，且該等值包括詳述或隱含之中間值及範圍。

【0019】 鋰金屬已用於非常多種應用，包括：有機金屬及聚合物合成；以及例如可充電的鋰電池、超級電容器及鋰離子電池等之電化學裝置。這樣的電化學裝置能夠用於數種環境中，包括用於：例如電話、平板電腦及筆記型電腦等之行動電子裝置；以及例如電動車輛及混合車輛等之汽車。然而，數種形態之鋰金屬為不穩定的材料，在下述情況下可能會起火並燃燒：包括空氣之含氧環境中、或是在暴露在水或水蒸氣中。並且，鋰火焰難以熄滅且可能會需要乾粉滅火器。於是，鋰金屬之儲存壽命短且儲存時可能會有危險。

【0020】 US 7,588,623 提及一種製造方法，其是用以製造穩定的鋰金屬粉末，此製造方法是由下述步驟所組成：首先將鋰金屬加熱至高於其熔點的溫度，然後透過霧化噴嘴來將熔化的鋰噴灑成液滴，然後開放至大氣中使該粉末表面氟化而使其穩定化。

【0021】 本發明之製造方法，能夠完全在低溫且低於鋰的熔點之溫度進行，與US 7,588,623 所揭示之製造方法明顯不同。相較於US 7,588,623 所揭示之製造方法，本發明之製造方法更安全、更簡單且更低價。本發明之製造方法之另一優點，為Li金屬是經電解質鹽所塗佈，且能夠與電池之電化學特性並存。並且，粒子之外

部保護殼體中有疏水性的油存在，會延長囊封鋰粒子對環境條件所具有之穩定性。

【0022】 Wietelmann的US2013/0122318提及一種表面鈍化的鋰金屬，該鋰金屬具有複合頂層，該複合頂層含有下述或由下述所組成：至少兩種難溶性含鋰成分。表面鈍化的鋰金屬是以下述方式製造：以通式 $\text{Li}\{\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_{x/2}\text{F}_x\}$ 且式中 $x=0、2$ 或 4 之鈍化劑來將鋰金屬在低於 180°C 而在固態下轉換為惰性且非質子性的溶劑。

【0023】 Jonghe等的US2004/0253510提及：藉由以在鋰金屬表面上已併入異價(多價)陰離子之薄層的化學保護層，來將活性金屬陽極(例如Li)表面塗佈，而能夠保護活性金屬陽極免於進行有害反應，且能夠大幅降低或完全減輕活性金屬陽極-固態陰極電池中之電壓延遲。這樣的異價表層對Li鋰子具有導電性，但能夠保護鋰金屬免於與周圍環境中之氧氣、氮氣或濕氣進行反應，藉此容許在例如乾燥室等之受控制之環境以外的環境中對鋰材料進行操作。尤其是，這樣的保護層之較佳例包括磷酸鋰、偏磷酸鋰及/或硫酸鋰之混合物或固溶體。此等保護層能夠藉由以下述酸之稀釋液來進行處理而形成於Li表面： H_3PO_4 、 HPO_3 、及 H_2SO_4 或該等酸之酸性鹽，該等酸能夠藉由各種技巧來在乾燥有機溶劑中與Li並存。對Li或其它活性金屬電極進行這樣的化學保護，能夠大幅增加活性金屬電極之保護並降低電壓

延遲，該電壓延遲是起因於改善受保護之陽極對電解質所具有之穩定性。

【0024】實施形態中，本發明提供一種囊封鋰粒子，其包括：核體，其包含例如鋰金屬；及殼體，其是將該核體囊封。該殼體能夠包括例如：鋰鹽、油及任意的黏合劑。該囊封鋰粒子的粒子大小或直徑能夠為例如約 1 ~ 500 μm 。實施形態中，該囊封鋰粒子的直徑能夠為 1 ~ 100 μm ；且該殼體之平均厚度能夠為 1 ~ 50 μm 。

【0025】實施形態中，以該囊封鋰粒子的總重量為基準時，該核體能夠為例如 50 ~ 90 重量%；並且，以該囊封鋰粒子的總重量為基準時，該殼體能夠為例如 50 ~ 10 重量%，該殼體之平均厚度能夠為例如 0.01 ~ 100 μm ，且以該殼體的總重量為基準時，該殼體包含例如 70 ~ 99.9 重量%鋰鹽及 0.1 ~ 30 重量%油。

【0026】實施形態中，本發明提供一種鋰離子電容器及該鋰離子電容器的製造方法，該鋰離子電容器的製造方法包含下述步驟：形成囊封鋰粉末之步驟；及將該囊封鋰粉末塗佈於陽極電極或負極電極上之步驟。

【0027】實施形態中，本發明提供一種製造方法，其包括下述步驟：以漿液混合物來將陽極電極或負極電極塗佈之步驟，該漿液混合物是在有機溶劑中含有鋰金屬粉末或鋰金屬合金粉末、油及任意的黏合劑，該鋰金屬粉末或鋰金屬合金粉末是分散在鋰鹽之溶液中，該油為例如礦物油等，該黏合劑為例如：例如苯乙烯丁二烯橡

膠 (SBR) 等之熱塑性聚合物。該塗佈法提供一種囊封鋰粒子之黏著層，其是形成於陽極電極或負極電極的表面上。該塗佈法能夠用於製造能量儲存裝置，在能量儲存裝置中需要鋰金屬來對陽極電極或負極電極進行鋰化。本發明亦提供鋰離子電容器之效能之說明例，該鋰離子電容器之陽極電極或負極電極是經本發明之囊封鋰粒子所塗佈。在含有 LiPF_6 之囊封塗層中添加油，能夠獲得下述優點，例如：能夠更高可靠性地製造該囊封鋰粒子、及提高該囊封鋰粒子之效能等。該裝置由於為電源供應裝置，故放電速率效能非常重要，並期待在非常高放電速率下能夠良好地運作。

【0028】 實施形態中，本發明提供一種囊封鋰粒子的製造方法，其包括下述步驟，例如：使經使含鋰核體粒子分散之液體或氣體與殼體成形混合物接觸之步驟，其中該殼體成形混合物包括複合鋰金屬鹽、油、任意的黏合劑及溶劑；以及將溶劑去除而形成囊封鋰粒子之步驟，其中該囊封鋰粒子包含含鋰核體及殼體，該殼體包括複合鋰金屬鹽、油、任意的黏合劑；並且，該殼體是將該核體囊封。依儲存條件，該囊封鋰粒子會對周圍條件具有數小時～數星期的穩定性。

【0029】 實施形態中，本發明提供一種經塗佈之電極的製造方法，其包括下述步驟：

將本發明之囊封鋰粒子粉末塗佈於電化學裝置之陽極電極或負極電極上，該電化學裝置為例如鋰離子電容器或鋰離子電池等。

【0030】 本發明之製造方法具有高可再現性且容易擴大規模。該單步塗佈能夠以不同的塗佈技巧來完成，例如噴霧塗佈或浸漬塗佈等。該單步塗佈能夠包括例如：於陽極電極或負極電極的至少一部分從漿液混合物來塗佈，該漿液混合物是在有機溶劑中使鋰金屬粉末分散在鋰鹽、油及任意的黏合劑之混合物或溶液中而成，該油為例如礦物油等，該黏合劑為例如：例如苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)等之聚合物。在塗佈法中能夠使用各種適合的乾燥有機溶劑，包括例如：四氫呋喃(THF)、乙二醇二甲基醚(monoglyme)、二乙二醇二甲基醚(diglyme)、N-甲基吡咯啉酮、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺及該等之類似乾燥溶劑、或該等之混合物。有機溶劑對所溶解或所分散之所有固體或所有液體的重量%能夠以下述方式變更，例如：從50重量%有機溶劑對50重量%溶質(固體、液體或其雙方，該等是分散或溶解在該有機溶劑中)，變更為95重量%有機溶劑對5重量%溶質(固體、液體或其雙方，該等是分散或溶解在該有機溶劑中)。

【0031】 實施形態中，特定例中，作為鋰鹽之 LiPF_6 對作為油成分之礦物油的重量%能夠以下述方式變更，例如：從98重量% LiPF_6 對2重量%礦物油，變更為

70 重量% LiPF_6 對 30 重量% 礦物油。該鋰金屬粉末、鋰鹽、油及黏合劑之混合物的重量% 能夠以下述方式變更，例如：從 99.9 重量% 該鋰金屬粉末、鋰鹽及油之混合物對 0.1 重量% 黏合劑(例如 SBR 等)，變更為 98 重量% 該鋰金屬粉末、鋰鹽及油之混合物對 2 重量% 黏合劑。本發明亦提供鋰離子電容器之效能結果，該鋰離子電容器之陽極電極或負極電極經本發明之囊封鋰複合粉末粒子所塗佈。

【0032】 實施形態中，本發明提供囊封鋰粒子，其通常包含核體及殼體，並且，該殼體是將該核體囊封而使該核體穩定化。該核體能夠包含鋰金屬或鋰金屬合金。該殼體包含鋰鹽、油及任意的黏合劑，並且，該殼體是將該核體囊封。該殼體較佳為密封的且防止或實質上抑制水或包括氧氣之空氣與該核體接觸及進行反應。該囊封鋰粒子對暴露在環境中具有穩定性。

【0033】 參照圖式，第 1A 圖為囊封鋰粒子之例示之剖面圖之示意圖(並非實際比例)。第 1A 圖是示意地顯示單一囊封鋰粒子(100)之剖面。囊封鋰粒子(100)包括核體(110)及殼體(120)，並且，該殼體是將該核體囊封。核體(110)能夠包含單一主體，該主體是用以定義外部表面(112)。殼體(120)是沿著其塗層(120)之內部表面(124)來與核體(110)之外部表面(112)直接物理性接觸。該殼體塗層包含並存的無機或有機鹽、油、及任意的黏合劑。

【0034】 實施形態中，核體(110)包含元素鋰金屬。實施形態中，該核體能夠包含鋰之合金。這樣的合金之例子包含：鋰；以及Al、Si、Ge、Sn、Pb、Bi中的一種或兩種以上或該等之混合物。

【0035】 實施形態中，殼體(120)包含鋰鹽，該鋰鹽包括例如：LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、雙(草酸)硼酸鋰、氟(草酸)硼酸鋰、或該等之混合物。鋰鹽能夠為任何離子性化合物，該離子性化合物包含鋰及額外的金屬、類金屬或非金屬原子，該額外的金屬、類金屬或非金屬原子本身不會解離且可溶或可分散在適合的溶劑中。例如：LiPF₆含有鋰及磷作為金屬原子，但磷不會單獨解離。當然，磷是會解離成PF₆⁻離子。進一步的例子中，LiBF₄含有鋰金屬及類金屬硼。雖然鋰會解離(Li⁺)，但硼不會單獨解離，但會解離成BF₄⁻離子。再進一步的例子中，LiClO₄含有鋰金屬及非金屬原子氯及氧。該非金屬原子會解離成過氯酸離子(ClO₄⁻)。適合的溶劑能夠例如：從由THF、二氯甲烷、甲苯、二乙醚、乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚、N-甲基吡咯啉酮、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺及該等之類似溶劑、或該等之混合物之中選出。

【0036】 實施形態中，該囊封鋰粒子的製造方法較佳是完全在低於鋰的熔點之溫度完成。

【0037】 鋰鹽，包括複合鋰鹽，能夠作為液體電解質之成分而用於鋰離子電池及鋰離子電容器中。該複合鋰

鹽能夠溶於溶劑中而形成電解質溶液，來在與電化學裝置連接時使用。用以形成電解質之溶劑之例子包括下述有機溶劑或有機溶劑之混合物，例如：碳酸二甲酯、丙酸甲酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯及適合於電解質中使用之其它溶劑等，該電解質中鋰離子為電荷載體。

【0038】 該油能夠從例如由礦物油、變壓器油或絕緣油、矽氧油、矽氧基底油(silicone-based oil)、氟化烴、菜基油(vegetable based oil)、白油、液態石蠟、凡士林油(paraffinum liquidum)、液態石油及該等之組合所組成之群組中選出。其它礦物油名稱包括：白油、液態石蠟、凡士林油、及液態石油。精煉的礦物油有下述三種基本分類：石蠟基油(paraffinic oil)，其是以正烷類為基底；環烷油(naphthenic oil)，其是以環烷類為基底；以及芳香油，其是以芳香烴類為基底。季戊四醇四脂肪酸天然及合成酯為常見的替代品。

【0039】 再次參照第 1A 圖，核體(110)為粒子大小(136)，且囊封鋰粒子(100)為粒子大小(134)。「粒子大小」是表示與粒子相關之最大線性尺寸。當為球形粒子時，例如：粒子大小為直徑。當為橢圓形時，粒子大小為粒子的「長度」。多個囊封鋰粒子(100)之平均粒子大小之例子能夠為例如：約 1~500 μm ，例如 5、10、20、50、100、150、200、300、400 及 500 μm 等，且其中包括該等之中間值及範圍，且能夠為了既

定的材料批次，而超出上述值中之任兩個之範圍來定義。

【0040】殼體(120)之厚度能夠為厚度(132)，厚度(132)是定義為在該殼體的內部表面(124)與該殼體的外部表面(122)間之平均最短距離。實施形態中，該殼體之厚度能夠為：實質上均勻的厚度、或依例如用於形成該殼體之方法來改變之厚度。殼體(124)之平均厚度之例子能夠為約 10 nm ~ 100 μm，例如 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 及 100 μm 等，且其中包括該等之中間值及範圍，且能夠為了既定的材料批次，而超出上述厚度值中之任兩個之範圍來定義。

【0041】實施形態中，囊封鋰粒子(100)能夠復包含含有黏合劑之殼體，該黏合劑是從例如由苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、丙烯酸系聚合物、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚環氧乙烷(PEO)、聚伸乙亞胺(PEI)、聚矽氧烷及該等之組合所組成之聚合物群組中選出，且以該囊封鋰粒子的總重量為基準時，該黏合劑的量為例如 0.1 ~ 2 重量%。

【0042】實施形態中，囊封鋰粒子(100)能夠實質上為球形。然而，能夠考慮後述其它形狀，例如：非對稱形、球狀體、融合球狀體或纏繞球狀體(例如花生形)、爆米花形(例如次級凝集粒子)及該等之類似形狀、或該等之混合物。

【0043】 囊封鋰粒子(100)若暴露在空氣、氧氣或水中，則實質上為非反應性或不可燃性。殼體(120)是將鋰核體(110)囊封來實質上抑制或防止鋰暴露及與周圍氣體或液體進行反應。囊封鋰粒子(100)能夠對下述情況實質上為化學惰性，例如：暴露在環境中；或在高溫(例如 50、100、150 或甚至 200℃)暴露在空氣、氧氣、水蒸氣或該等之組合中。該囊封鋰粒子可對儲存在空氣中至少 1 週、2 週、1 個月或甚至 1 年具有充分的穩定性，而不會發生實質上的化學降解、燃燒或其雙方。

【0044】 實施形態中，本發明提供一種囊封鋰粒子，其是實質上由下述所組成：

核體及殼體，且該殼體是將該核體囊封，

該核體是實質上由元素鋰金屬所組成，

該殼體是實質上由鋰鹽、油及黏合劑所組成；並且，

該殼體是直接與該核體接觸；且

該囊封鋰粒子的大小為 1 ~ 100 μm 。

【0045】 實施形態中，本發明提供一種囊封鋰粒子的製造方法，其是製造上述囊封鋰粒子，且包含下述步驟，例如：

使含鋰核體粒子與殼體原料接觸之步驟，其中該殼體原料包含複合鋰金屬鹽、油及溶劑；以及

將溶劑去除而製造囊封鋰粒子之步驟，其中該囊封鋰粒子包含含鋰核體及殼體，該殼體是將該核體囊封，該殼體包含該複合鋰金屬鹽及該油。

【0046】 實施形態中，該殼體是實質上由元素鋰金屬所組成。

【0047】 實施形態中，該囊封鋰複合粒子能夠藉由使含鋰金屬粒子與殼體原料接觸來製造，該殼體原料包括鋰金屬鹽、油及黏合劑且是溶於溶劑中。該殼體原料能夠包括上述之鋰鹽或複合鋰鹽。該接觸步驟能夠藉由下述方式來進行：將鋰核體粒子浸漬在該殼體原料溶液中；或例如噴霧塗佈等其它手段。在以該殼體原料來塗佈該粒子後，將溶劑去除而於整個鋰金屬粒子上形成層或殼體。將溶劑去除之步驟，能夠藉由下述方法來進行，例如蒸發、過濾、離心及該等之類似適合方法。

【0048】 鋰金屬由於為高反應性及可燃性，故通常儲存在經例如礦物油等黏性烴類所覆蓋之情況下。當該礦物油囊封材料抑制鋰金屬之降解時，通常不與大部分的固態裝置並存。以該穩定化方法，即能夠將鋰粒子安全地進行操作及儲存，且由於油成分已被囊封在殼體內部而不會妨礙該裝置，故能夠將該粒子直接以其穩定形態來併入鋰離子裝置中。

【0049】 實施形態中，囊封鋰粒子能夠藉由最初提供浸漬在油中之鋰金屬或含鋰金屬粒子。例如：該油能夠包含矽氧油。懸浮在矽氧油中之鋰金屬粒子，在商業上

能夠從美國密蘇里州聖路易之Sigma-Aldrich公司取得。

【0050】 真空過濾系統，例如能夠用於清洗鋰粒子。由於鋰之揮發性，故清洗來將溶劑去除之步驟、及使鋰金屬粒子與包含鋰金屬鹽之殼體原料接觸來形成無機殼體之步驟兩者，均能夠在例如套手工作箱等受控制之環境中進行，該受控制之環境中無或實質上無氧氣及水。在使鋰金屬粒子與殼體原料接觸之前，能夠在惰性環境中將該經清洗之鋰粒子乾燥。該經清洗之粒子能夠藉由將該粒子加熱至例如100℃來使溶劑蒸發而乾燥。

【0051】 為了形成無機殼體，而在最初使鋰鹽、油及任意的黏合劑溶於殼體溶劑中來形成殼體原料溶液。能夠使鋰鹽溶解之適合的乾燥溶劑、經脫氣溶劑或其雙方，包括例如：THF、N-甲基吡咯啉酮(NMP)、二氯甲烷及該等之類似溶劑、或該等之組合。

在使該鋰粒子與該殼體原料之溶液接觸後，能夠將該殼體溶劑去除來在整個粒子上形成鋰鹽之殼體。該溶劑能夠藉由例如蒸發來去除，該蒸發可在製備方法之環境條件下自然發生、或透過包括應用真空之各種技巧來加速。例如：THF可透過在室溫蒸發來釋出，且無須真空。另外的例子中，NMP可藉由在應用真空下任意加熱來去除。實施形態中，將殼體塗佈溶劑去除，能夠在室溫、或藉由加熱至最多約150℃來進行，例如約30、

50、75 或 100℃，且其中包括該等之中間值及範圍。實施形態中，接觸及去除是在 15℃～150℃ 進行。

【0052】 第 1A 圖所示之殼體塗層 (120) 之厚度 (132)，能夠藉由控制鋰鹽在殼體塗佈溶液中的濃度來決定。通常，溶液中之鹽含量越高，會產生越厚的殼體塗層。鋰鹽在殼體塗佈溶液中的濃度，能夠為約 0.1～4 M，例如 0.1、0.2、0.5、1、2、3 或 4 M。實施形態中，該殼體塗佈溶液包含：鋰鹽、油及任意的黏合劑之飽和溶液。

【0053】 所得之囊封鋰粒子中，該鋰鹽殼體能夠包含該囊封鋰粒子的總質量之約 1～50 重量%，例如：該殼體塗層能夠包含例如該囊封鋰粒子的總質量之 0.1、0.5、1、2、5、10、20、30、40 或 50 重量%，且其中包括該等之中間值及範圍。選擇此厚度的殼體，而能夠與該核體粒子組成物同樣地有效阻擋空氣、氧氣及水擴散。

【0054】 所得之囊封鋰粒子中，以該殼體的總重量為基準時，該油之含量能夠為 0.1～30 重量%。所得之囊封鋰粒子中，以該囊封鋰粒子的總重量為基準時，該油之含量能夠為 0.01～15 重量%。

【0055】 實施形態中，本發明提供一種電極物件，其包含：

上述囊封鋰粒子與黏合劑之混合物，該混合物是沉積在碳電極的至少一部分表面上。

【0056】 實施形態中，本發明提供一種鋰電極物件的製造方法，其包含下述步驟：

將包含上述囊封鋰粒子之混合物噴霧在碳電極的至少一部分表面上之步驟，其中該囊封鋰粒子包含含鋰核體及殼體，該殼體包含鋰鹽、油、黏合劑及有機溶劑。

【0057】 實施形態中，該將該囊封鋰粒子之混合物噴霧之步驟，能夠在例如 $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 完成。該混合物在噴霧在碳電極的至少一部分表面上後，能夠任意乾燥 1 分鐘 $\sim$ 12 小時。

【0058】 實施形態中，本發明提供一種經塗佈之電極的製造方法，該經塗佈之電極具有在周圍環境中具有穩定性之囊封鋰粒子，該製造方法包含下述步驟：

將漿液混合物塗佈於陽極電極/負極電極上來直接於該鋰金屬粉末上然後於該電極上形成塗層之步驟，其中該漿液混合物是在有機溶劑中包括鋰金屬粉末、礦物油及苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)黏合劑，該鋰金屬粉末是分散在鋰複合鹽之溶液中，該塗層為鋰鹽、礦物油及黏合劑之塗層。像這樣形成於該陽極電極/負極電極上之該囊封鋰粒子，是由核體所組成，該核體是經囊封且經 LiPF_6 及礦物油之保護塗層所包圍。該囊封鋰粉末之核體是由鋰金屬或與一些其它金屬所形成之鋰金屬合金所組成，該其它金屬是例如從由鋁、矽、鍺、錫、鉛、銻及該等之組合所組成之金屬群組中選出。該保護塗層是由鋰鹽、油及任意的黏合劑所組成，且將鋰金屬或鋰金

屬合金核體囊封及包圍。該塗層會在環境條件與核體之間產生障壁之功能。若不藉由具有保護性之鋰鹽及油來將該鋰金屬核體囊封及包圍，則該鋰金屬核體會激烈地進行反應。該苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)會產生黏合劑之功能，來保持及幫助使該囊封鋰粉末黏著在陽極電極/負極電極的表面。該單步塗佈法能夠藉由例如噴霧塗佈或浸漬塗佈等之各種塗佈手續來完成。本發明之將電極塗佈之單步法，其包含下述步驟：當以漿液混合物來塗佈陽極電極/負極電極的表面時直接於該鋰金屬粉末的周圍形成保護塗層之步驟，其中該漿液混合物是在有機溶劑中有鋰金屬粉末、油及任意的黏合劑，該鋰金屬粉末是分散在鋰鹽之溶液中。

【0059】 礦物油為能夠使用之數種油中之一個例子。能夠使用不同級的礦物油來作為用於殼體(例如外部保護塗層)之油成分。礦物油能夠選擇無色、無味、亮的C₁₅~C₄₀的烷類之混合物。該核體粒子具有反應性且不穩定的鋰基底核體，該鋰基底核體經保護塗層所塗佈，該保護塗層為鋰鹽、油及任意的黏合劑之混合物。該鋰鹽及油會保護內部鋰基底核體免於暴露在環境條件下且避免與環境條件激烈地進行反應。由於礦物油及其類似油本質上為疏水性，該油會提供排斥環境空氣中之濕氣之額外優點，而能夠增加鋰核體上之保護塗層之效率。

【0060】 參照第1B圖，第1B圖為經塗佈之電極結構(150)之例示之示意剖面圖(並非實際比例)，該電極結

構具有電流收集器(155)(例如Cu或Al等金屬)、薄碳層(160)(例如 $1 \sim 20 \mu\text{m}$)、厚碳層(165)(例如硬碳粒子及PVDF黏合劑；例如厚度為例如 $100 \mu\text{m}$ 等之約 $50 \sim 200 \mu\text{m}$)、以及包括囊封鋰粒子(100)及黏合劑之層(170)。在藉由單步法來製備及適用於陽極結構時，該囊封鋰粒子能夠在粒子殼體中及在粒子之間包括黏合劑。

【0061】 直接形成於陽極電極/負極電極的表面上之該囊封鋰粉末在環境條件下及在例如高達 200°C 等之高溫具有相當高的穩定性。經本發明之囊封鋰粉末所塗佈之陽極電極/負極電極，在儲存在空氣中時實質上穩定。當在鋰離子裝置中能夠使用鋰鹽作為電解質鹽時，使用鋰鹽及油來作為保護塗層，會提供額外的優點，且該塗層不會阻礙裝置之效能。一旦用於電化學裝置中，該殼體塗層就能夠立即溶於電解質溶劑中，該溶劑能夠包括例如碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、丙酸甲酯、其它該等之類似溶劑，且能夠適當用於電解質中來作為鋰離子電荷載體。

【0062】 該囊封鋰粉末能夠藉由最初從美國密蘇里州聖路易之Sigma-Aldrich公司取得之分散在礦物油中之鋰金屬粉末來製造。鋰金屬在礦物油中穩定。用以製備用於陽極表面沉積之鋰金屬粉末之習知製備程序，需要去除所有的礦物油。作為其替代方法，當該油部分殘留在表面上時能夠清洗粉末來將該礦物油中的一部分去

除，然後能夠將該粒子用於另外的處理而無須稍後再添加礦物油。藉由以有機溶劑來清洗該鋰金屬粉末，即能夠將該礦物油的全部或一部分從鋰金屬粉末去除，該有機溶劑為例如己烷、THF、二氯甲烷、甲苯及庚烷等。為了有效清洗之目的，而應該以有機溶劑來將分散在礦物油中之鋰金屬粉末攪拌，然後能夠使用真空過濾組件或重力過濾組件來過濾，該有機溶劑為例如己烷、庚烷、甲苯、氯仿、苯、THF、二氯甲烷、二乙醚及該等之混合物等。起因於鋰金屬粉末之揮發性及反應性，以有機溶劑來清洗鋰金屬粉末而將礦物油去除之步驟、以及用以於陽極電極/負極電極的表面上形成囊封鋰粒子粉末之該單步塗佈法，能夠在無水且無氧氣之氬氣套手工作箱中進行。在該方法中能夠將其它油與適當的溶劑一起使用，該其它油是取代礦物油來使用或額外使用，該其它油為例如矽氧油、菜油、或其它合成或天然油等。

【0063】 無礦物油之該鋰金屬粉末，能夠分散在溶於有機溶劑中之鋰鹽、油及黏合劑之混合物中來形成漿液。能夠使用下述方法來將該漿液塗佈於陽極電極/負極電極上，例如噴霧塗佈或浸漬塗佈。該陽極電極/負極電極在塗佈後，能夠在例如 120℃ 在真空中乾燥，來將有機溶劑去除。

【0064】 該鋰金屬粉末之該保護殼體之厚度，能夠依鋰鹽及油的濃度來改變。該鹽的濃度越高，則該鋰金屬

基底核體上之保護塗層越厚。由有機溶劑中之鋰鹽及油所組成之塗佈溶液，通常為鋰鹽及油之飽和溶液。

【0065】 實施形態中，本發明提供一種複合電極，其是依照本發明之方法來製造。針對用於鋰離子能量儲存裝置中之情況來說明該複合電極。實施形態中，該電極是由例如具有兩層或三層以上塗層之金屬製電流收集器所組成。與該電流收集器相鄰的第 1 塗佈層，能夠為例如：低表面積碳材料、黏合劑及碳黑。第 1 層上之第 2 層能夠為例如：本發明之囊封鋰粒子粉末，包含經鋰鹽及油之囊封或囊封材料混合物所塗佈之鋰金屬核體粒子。

【0066】 實施形態中，本發明提供一種創造方法，其是在電極結構的表面上創造含有囊封鋰粒子之層。實施形態中，本發明提供一種單步法，其是直接在鋰金屬核體粒子周圍產生保護塗層或膠囊，並以所得之含有該囊封鋰粒子之漿液混合物來將陽極電極/負極電極塗佈。首先，使該鋰金屬粉末分散在有機溶劑中之適合的鋰鹽、適合的油及任意的適合的黏合劑之溶液中來直接形成囊封鋰粒子，該黏合劑為例如：例如 SBR 等之聚合物。所得之含有該囊封鋰粒子之混合物，能夠用於直接使該囊封鋰粒子沉積在陽極結構之表面上。

【0067】 [該殼體囊封粒子之 SEM 影像] 參照第 2A 及 2B 圖，第 2A 及 2B 圖分別顯示陽極電極/負極電極之俯視圖或平面圖之掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像 (第 2A

圖)及剖面圖之掃描式電子顯微鏡(SEM)影像(第2B圖),該陽極電極/負極電極是經藉由單步塗佈法以囊封鋰粒子粉末所塗佈。第2A圖是顯示放大100X的經塗佈 LiPF_6 之鋰金屬粒子,該鋰金屬粒子是由本發明之單步塗佈法來噴霧塗佈於碳電極上。第2B圖是顯示囊封鋰粒子粉末之剖面圖,該囊封鋰粒子粉末是藉由本發明之單步塗佈法來噴霧塗佈於碳電極上。本發明之囊封鋰粒子之影像顯示鋰金屬粉末的表面上之均勻的鋰鹽及礦物油之保護塗層,該鋰金屬粉末之平均粒子大小為 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ 。該保護塗層之厚度為 $10 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ 。未塗佈之粒子由於為高發火性,故無法獲得顯微相片。

【0068】第3圖是顯示具有經不同的囊封鋰粉末手動塗佈之陽極電極或負極電極之鋰離子電容器(LICs)之容量分析的能量比較圖(Ragone plot)。該囊封鋰粉末是使用不同等級的油(比較實施例:0%油;本發明實施例:17%及22%礦物油)來製備。該圖是說明,相較於使用0%油之例子,以油來製備之本發明之囊封鋰粉末能夠以高功率來達成電源裝置非常需要之非常高的能量。

【0069】第4圖是顯示從本發明之單步噴霧塗佈法及比較實施例之中選出具有經本發明之囊封鋰粉末所塗佈之陽極電極或負極電極之鋰離子電容器(LICs)之容量分析的能量比較圖。

[實施例]

【0070】 下述實施例是說明本發明之囊封鋰複合粒子、經塗佈之電極之製造、使用、分析、以及依照上述一般手續來製造及使用的方法。

[比較實施例 1]

【0071】 [THF 溶劑 - 無礦物油] 從 Sigma Aldrich 取得儲存在礦物油中之鋰金屬粉末。礦物油中之鋰金屬之分散液，是經以 41 號 Whatman 紙並透過漏斗來進行重力過濾，來將大部分的礦物油從鋰分離出。在氫氣中以己烷來清洗濾紙上之鋰粉末直到無礦物油為止。然後在氫氣環境中將清洗後之鋰金屬粉末乾燥 12 小時。秤量鋰粉末。在分開的小玻璃瓶中秤量 LiPF_6 。以將鋰金屬粉末對 LiPF_6 之比例維持在 80 : 20 (重量%)。然後，當 THF 對 LiPF_6 之比例維持在 80 : 20 (重量%) 時，將 LiPF_6 溶於 THF 中。將 THF 溶液中之 LiPF_6 攪拌直到 LiPF_6 完全溶解。藉由將 THF 中之 LiPF_6 溶液倒在鋰金屬粉末上，來使 THF 中之 LiPF_6 溶液與鋰金屬粉末接觸。將鋰金屬粉末與 THF 中之 LiPF_6 之混合物攪拌直到溶劑蒸發。然後在真空中在 100°C 將所得之經塗佈之鋰金屬粉末乾燥 12 小時來將 THF 完全去除。獲得囊封鋰粉末樣品之 SEM 影像 (未圖示；可參照相關申請案 USSN 13/673019 中之第 2 圖)。在構成鋰離子電容器時，使用所得之囊封鋰粉末來作為鋰金屬源。將鋰鹽囊封鋰粒子或鋰複合粉末 (LCP) 手動散佈在陽極電極的表面上。鋰離子電容器是以 CR2032 電池 (硬幣電池) 形

式來構成。鋰離子電容器是藉由將陰極電極堆疊來構築，該陰極電極是由 85 重量%麵粉基底鹼活化碳所製造。活化碳是由麵粉前驅物所製造。將麵粉碳化至 650 ~ 700 °C。將經碳化之碳研磨成約 5 μm 的粒子大小。然後在 750 °C 以 KOH (鹼) 以 KOH : 碳之重量比 2.2 : 1 來對研磨後之經碳化之碳進行活化 2 小時。進而以水來清洗鹼活化碳，而將殘留的 KOH 去除。然後以 0.1 M 的 HCl 水溶液來對所得之活化碳進行處理，而將任何微量 KOH 中和，然後以水來清洗而將碳中和至 pH 7。然後在氮成形氣體 (例如 98 體積% N₂ 及 2 體積% H₂) 中在 900 °C 對活化碳進行熱處理 2 小時。鋁包覆硬幣電池中有：所得之由 85 重量%麵粉基底鹼活化碳所組成之電極；具有 10 重量%聚四氟乙烯 (PTFE) (Dupont 601A Teflon PTFE) 及 5 重量%的 Cabot Black Pearl 2000 之 NKK-4425 間隔件；5 mg 囊封鋰粒子粉末 (手動散佈在陽極上且是用於對陽極進行預摻雜)；以及 NPC-15 (Needle Coke) 陽極。PVDF 基底陽極電極是由下述所組成：90 重量% Asbury Carbons 公司的 NPC-15、5 重量% Timcal Super C-45 導電性碳、及 5 重量% 作為黏合劑的 KYNAR 761 級 PVDF (分子量 300,000 ~ 400,000)。使用下述來作為電解質：碳酸仲乙酯：碳酸二甲酯：丙酸甲酯之比為 20 : 20 : 60 (重量：重量：重量) 的 120 mL 的 1 M LiPF₆；及 5 重量% 碳酸氟仲乙酯。電池是處於下述狀

態：在 Arbin BT2000 從 3.8 V ~ 2.2 V 以 0.5 mA 電流來進行定電流充/放電。然後以電化學阻抗法在 Gamry potentiostat/galvanostat 以 Framework 5 軟體來對電池進行測試。在 Arbin BT2000 藉由以 1C 速率來對電池充電並以不同 C 速率來對電池放電，來測試電池的速率效能。第 3 圖是顯示在鋰金屬核體上具有 100 重量% LiPF_6 及 0 重量% 礦物油之殼體塗層之比較實施例之囊封鋰粉末之能量密度對功率密度之圖。LIC 在 1C 速率顯示 58.39 Wh/l 能量密度。LIC 在 100C 速率顯示 6.71 Wh/l 能量密度。

【0072】 實施例 2、3、4 是說明：含有礦物油之囊封鋰粉末；該囊封鋰粉末於裝置中之應用；以及利用該等囊封鋰粉末而成之電極在裝置中之更高放電速率效能。

[實施例 2]

【0073】 除了在鋰金屬核體上具有 83 重量% 六氟磷酸鋰 (LiPF_6) 及 17 重量% 礦物油之殼體塗層但無黏合劑以外，其餘與比較實施例 1 相同。鋰金屬核體對殼體塗層之總比例為 80 : 20 (重量%)。第 3 圖是顯示此囊封鋰粉末之能量密度對功率密度之圖。LIC 在 1C 速率顯示 51.99 Wh/l 能量密度。LIC 在 100C 速率顯示 18.94 Wh/l 能量密度。關於在能量密度以相同速率增加之三個交叉，是顯示含有礦物油之塗層，相較於塗層無礦物油之比較實施例 1 而言之效能優點。

[實施例 3]

【0074】除了在鋰金屬核體上具有 79 重量% LiPF_6 及 21 重量% 礦物油但無黏合劑之殼體塗層以外，其餘與實施例 2 相同。鋰金屬核體對殼體塗層之總比例為 80 : 20 (重量%)。第 3 圖是顯示此囊封鋰粉末之能量密度對功率密度之圖。LIC 在 1C 速率顯示 52.21 Wh/l 能量密度。LIC 在 100C 速率顯示 17.84 Wh/l 能量密度，而再次顯示添加礦物油之優點。表 1 列出經塗佈及未經塗佈礦物油來將囊封鋰粉末手動塗佈或手動散佈之電極之效能之比較。

[表 1] 經塗佈及未經塗佈礦物油來將囊封鋰粉末手動塗佈或散佈之電極之效能之比較

實施例	陽極電極組成			殼體組成			殼體: 核體 (重量: 重量)	所有固 體:溶劑 比例 ¹ (重量: 重量)	囊封鋰 粒子載 重(mg)	LIC 在 100C 速 率之能 量密度 (Wh/l)
	碳前 驅物	PVDF 型 (KYNAR 級)	導電性 碳	LiPF_6 (重量 %)	礦物油 (重量 %)	SBR 黏 合劑 (重量%)				
比較 1	Coke	761	Timcal Super C-45	100	0	0	20:80	20:80	5	6.71
2	Coke	761	Timcal Super C-45	83	17	0	20:80	20:80	5	18.94
3	Coke	761	Timcal Super C-45	79	21	0	20:80	20:80	5	17.84

1.所有固體為殼體成形混合物及包括併入有油之殼體之鋰金屬核體之重量。溶劑為THF。

【0075】下述實施例是說明：使鋰鹽、油及黏合劑以及囊封或塗佈鋰粒子與電極接觸之方法；以及所得之電極在裝置中之效能。該接觸方法在例如製造大型電池及連續製造電極時為較佳。較佳是在殼體塗層配方中使用黏合劑來將粒子與電極表面充分黏接，以確保本發明之電極之高堅固度。

[實施例 4]

【0076】 從Sigma-Aldrich公司取得儲存在礦物油中之鋰金屬粉末，並以41號Whatman紙並透過漏斗來進行重力過濾而使其分散。在氬氣中以己烷來清洗濾紙上之鋰粉末直到無礦物油為止。然後在氬氣環境中將清洗後之鋰金屬粉末乾燥12小時。然後將乾燥鋰金屬粉末秤量1.5 g至噴霧塗佈容器中。在分開的小玻璃瓶中秤量THF中之0.33375 g LiPF_6 、0.04125 g礦物油及0.942 g的SBR之黏合劑1重量%溶液。以使溶質(殼體成形材料混合物及不溶的鋰金屬核體)對有機溶劑(THF)之重量比成為20:80之方式在殼體成形材料混合物中添加3.46 g的THF。將殼體成形混合物攪拌10分鐘來使THF中之 LiPF_6 、礦物油及SBR黏合劑完全溶解。將殼體成形材料溶液添加至含有鋰金屬粉末之噴霧容器中。將結合後之鋰金屬粉末及殼體成形漿液攪拌來維持均質分散。然後將漿液噴霧塗佈在14 mm圓盤陽極電極/負極電極上，該陽極電極/負極電極是由90重量%焦炭(coke)基底碳(Asbury Carbons公司的NPC-15)、5重量%Timcal Super C-45(Timcal公司的導電性碳)、及5重量%作為黏合劑的KYNAR HSV 900所製造。在120℃在真空中將經噴霧塗佈之電極乾燥12小時來將THF去除。乾燥後在陽極電極/負極電極上獲得載重8 mg的囊封鋰粉末。電極顯示無剝落且囊封鋰粉末極良好地黏著在電極表面。

【0077】 鋰離子電容器是藉由在鋁包覆硬幣電池中將陰極電極堆疊，而以CR2032電池(硬幣電池)形式來構成，該陰極電極是由下述所製造：85重量%上述麵粉基底鹼活化碳、10重量%PTFE(Du Pont 601A Teflon PTFE)、5重量%的Cabot Black Pearl 2000之NKK-4425(Nippon Kodoshi公司)纖維素基底間隔件、以及經作為黏合劑的KYNAR HSV 900噴霧塗佈之焦炭基底陽極。使用下述來作為電解質：碳酸伸乙酯：碳酸二甲酯：丙酸甲酯之比為20：20：60(重量：重量：重量)的120 mL的1 M LiPF_6 ；及5重量%碳酸氟伸乙酯。電池是處於下述狀態：在Arbin BT2000從3.8 V~2.2 V以0.5 mA電流來進行定電流充/放電。在Arbin BT2000藉由以1C速率來對電池充電並以不同C速率來對電池放電，來測試電池的放電速率效能。

【0078】 第4圖是顯示在鋰金屬核體上具有以87重量% LiPF_6 及10.5重量%礦物油及2.5重量%SBR黏合劑來製備之實施例4之囊封鋰粉末之能量密度對功率密度之圖。鋰金屬核體對殼體塗層之總比例為80：20(重量%)。實施例4之鋰離子電容器(LIC)在1C速率顯示34.56 Wh/l能量密度。LIC在100C速率顯示18.20 Wh/l能量密度。

【0079】 將像這樣製備之經噴霧塗佈之電極之另一套組從套手工具箱(氬氣環境)之儲存中取出後，在環境條

件下放置於培養皿中並加蓋後，在光學顯微鏡下監測該等電極之穩定性。塗佈於陽極電極/負極電極上之本發明之囊封鋰粉末，在環境條件下顯示 2 小時的穩定性。

[實施例 5]

【0080】除了將漿液噴霧在 14 mm 圓盤陽極電極/負極電極上且該陽極電極/負極電極是由所有固體(殼體成形混合物及鋰金屬核體)對有機溶劑(THF)之重量比 30 : 70 所組成且乾燥後在陽極電極/負極電極上獲得載重 7.1 mg 的囊封鋰粉末以外，其餘與實施例 4 相同。

【0081】第 4 圖是顯示在鋰金屬核體上具有以 87 重量% LiPF_6 及 10.5 重量% 礦物油及 2.5 重量% SBR 黏合劑來製備之實施例 5 之囊封鋰粉末之能量密度對功率密度之圖。鋰金屬核體對殼體塗層之總比例為 80 : 20 (重量%)。實施例 5 之鋰離子電容器(LIC)在 1C 速率顯示 38.67 Wh/l 能量密度。LIC 在 100C 速率顯示 13.37 Wh/l 能量密度。

【0082】將像這樣製備之經噴霧塗佈之電極之另一套組從套手工具箱(氬氣環境)中取出後，在環境條件下放置於培養皿中並加蓋後，在光學顯微鏡下監測該等電極之穩定性。塗佈於陽極電極/負極電極上之本發明之囊封鋰粉末，在環境條件下顯示 2 小時的穩定性。

[表 2] 經囊封鋰粉末單步塗佈之電極之比較

實施例	陽極電極組成			殼體組成			殼體: 核體 (重量: 重量)	所有固 體:溶劑 ¹ (重量:重 量)	囊封鋰 粒子載 重(mg)	LIC 在 100C 速 率之能 量密度 (Wh/l)
	碳前 驅物	PVDF 型 (KYNAR 級)	導電性 碳	LiPF ₆ (重量 %)	礦物油 (重量 %)	SBR 黏 合劑 (重量%)				
4	Coke	HSV 900	Timcal Super C-45	87	10.5	2.5	20:80	20:80	8.0	18.20
5	Coke	HSV 900	Timcal Super C-45	87	10.5	2.5	20:80	30:70	7.1	13.37

1.所有固體為殼體成形混合物及鋰金屬核體的重量。溶劑為THF。

【0083】 以上已參照多種特定實施形態及技巧來敘述本發明。然而，上述內容應理解為在不超出本發明之範圍內可進行數種變化及修飾。

【符號說明】

【0084】

- 100 囊封鋰粒子
- 110 核體
- 112 核體外部表面
- 120 殼體
- 122 殼體外部表面
- 124 殼體內部表面
- 132 殼體厚度
- 134 囊封鋰粒子大小
- 136 核體粒子大小
- 150 電極結構
- 155 電流收集器
- 160 薄碳層

- 1 6 5 厚 碳 層
- 1 7 0 包 括 囊 封 鋰 粒 子 及 黏 合 劑 之 層

【生物材料寄存】

【 0 0 8 5 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 0 8 6 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種囊封鋰粒子，其包含：

核體，其包含鋰、鋰金屬合金及該等之組合中之至少一種；以及

殼體，其包含鋰鹽及油；並且，

該殼體是將該核體囊封，且該囊封鋰粒子的直徑為 1 ~ 500 μm 。

【第2項】 如請求項 1 所述之囊封鋰粒子，其中：

以該囊封鋰粒子的總重量為基準時，該核體為 50 ~ 90 重量%；並且，

以該囊封鋰粒子的總重量為基準時，該殼體為 50 ~ 10 重量%，

該殼體之平均厚度為 0.01 ~ 100 μm ，且

以該殼體的總重量為基準時，該殼體包含 70 ~ 99.9 重量%鋰鹽及 0.1 ~ 30 重量%油。

【第3項】 如請求項 1 所述之囊封鋰粒子，其中，該鋰鹽是從由 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiF_3SO_3 、雙(草酸)硼酸鋰、氟(草酸)硼酸鋰及該等之組合所組成之群組中選出，且該油是從由礦物油、變壓器油或絕緣油、矽氧油、矽氧基底油、氟化烴、菜基油、白油、液態石蠟、凡士林油、液態石油及該等之組合所組成之群組中選出。

【第4項】 如請求項 1 所述之囊封鋰粒子，其中，該囊封鋰粒子復包含含有黏合劑之殼體，該黏合劑是從由苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、丙烯酸系聚合物、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚環氧乙烷(PEO)、聚伸乙亞胺(PEI)、聚矽氧烷及該等之組合所組成之聚合物群組中選出，且以該囊封鋰粒子的總重量為基準時，該黏合劑的量為0.1～2重量％。

【第5項】 如請求項 1 所述之囊封鋰粒子，其中，該鋰金屬合金是從由鋁、矽、鍺、錫、鉛、鉍及該等之組合所組成之金屬群組中選出。

【第6項】 如請求項 1 所述之囊封鋰粒子，其中：

該囊封鋰粒子的直徑為 1～100 μm ；且

該殼體之平均厚度為 1～50 μm 。

【第7項】 如請求項 1 所述之囊封鋰粒子，其中，該囊封鋰粒子實質上為球形。

【第8項】 如請求項 1 所述之囊封鋰粒子，其中，該囊封鋰粒子在周圍環境中實質上為化學惰性，該周圍環境包含氧氣、水蒸氣或該等之組合。

【第9項】 一種囊封鋰粒子，其是實質上由下述所組成：

核體及殼體，且該殼體是將該核體囊封，

該核體是實質上由元素鋰金屬所組成，

該殼體是實質上由鋰鹽、油及黏合劑所組成；並且，

該殼體是直接與該核體接觸；且

該囊封鋰粒子的大小為 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

【第10項】 一種囊封鋰粒子的製造方法，其是製造請求項1所述之囊封鋰粒子，且包含下述步驟：

使含鋰核體粒子與殼體原料接觸之步驟，其中該殼體原料包含複合鋰金屬鹽、油及溶劑；以及

將溶劑去除而製造囊封鋰粒子之步驟，其中該囊封鋰粒子包含含鋰核體及殼體，該殼體是將該核體囊封，該殼體包含該複合鋰金屬鹽及該油。

【第11項】 如請求項10所述之囊封鋰粒子的製造方法，其中，該殼體是實質上由元素鋰金屬所組成。

【第12項】 如請求項10所述之囊封鋰粒子的製造方法，其中，

該鋰鹽是從由 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiF_3SO_3 、雙(草酸)硼酸鋰、氟(草酸)硼酸鋰及該等之混合物所組成之群組中選出，

該溶劑是從由 THF、二氯甲烷、甲苯、二乙醚、乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚、N-甲基吡咯啉酮、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺及該等之混合物所組成之群組中選出，且

該製造方法是完全在低於鋰的熔點之溫度完成。

【第13項】 如請求項 10 所述之囊封鋰粒子的製造方法，其中，以該殼體的總重量為基準時，該殼體原料中之該鋰鹽的濃度為 $0.1 \sim 4 \text{ M}$ ，且該殼體原料中之該油的濃度為 $0.1 \sim 30 \text{ 重量}\%$ 。

【第14項】 如請求項 10 所述之囊封鋰粒子的製造方法，其中，該接觸及去除是在 $15^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 進行。

【第15項】 如請求項 10 所述之囊封鋰粒子的製造方法，其中，將溶劑去除之步驟，是藉由蒸發、過濾、離心或該等之組合來完成。

【第16項】 如請求項 10 所述之囊封鋰粒子的製造方法，其在使含鋰核體粒子與殼體原料接觸之步驟前復包含下述步驟：使用清洗溶劑來清洗含鋰粒子之步驟，其中該清洗溶劑是從由己烷、庚烷、甲苯、氯仿、苯、THF、二氯甲烷、二乙醚及該等之混合物所組成之群組中選出。

【第17項】 一種電極物件，其包含：

請求項 1 所述之囊封鋰粒子與黏合劑之混合物，該混合物是沉積在碳電極的至少一部分表面上。

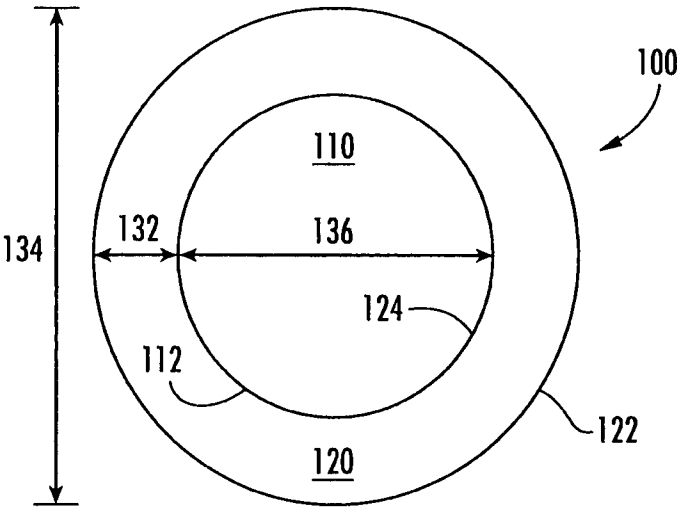
【第18項】 一種鋰電極物件的製造方法，其包含下述步驟：

將包含請求項 1 所述之囊封鋰粒子之混合物噴霧在

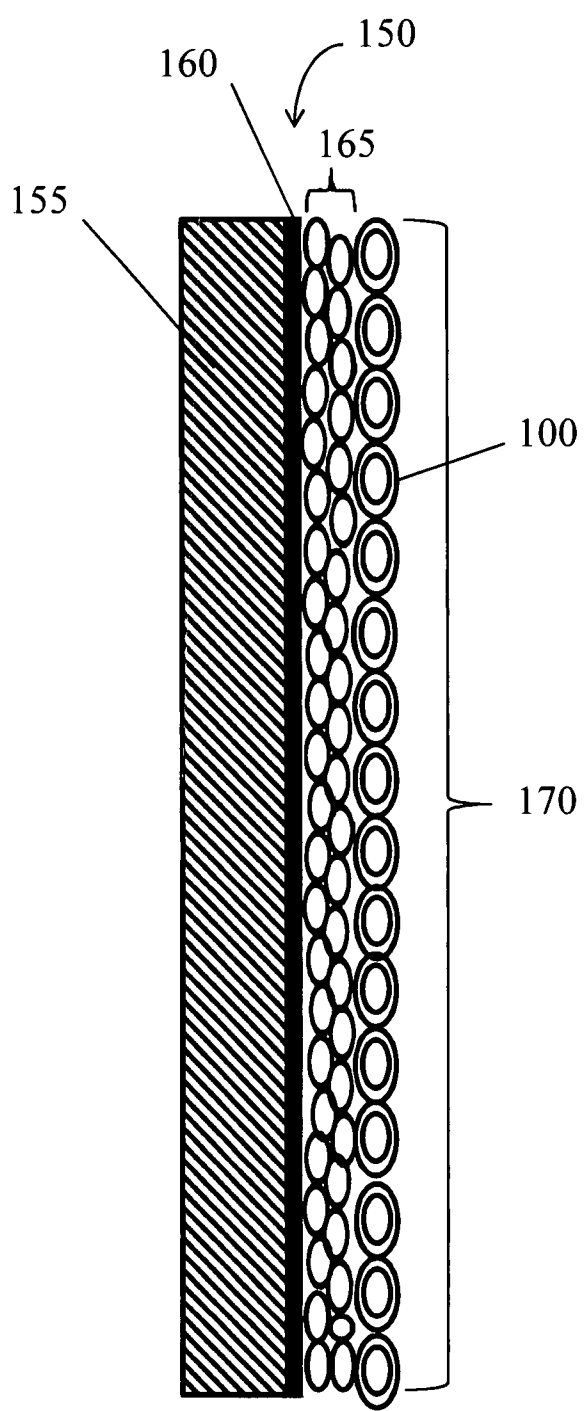
碳電極的至少一部分表面上之步驟，其中該囊封鋰粒子包含含鋰核體及殼體，該殼體包含鋰鹽、油、黏合劑及有機溶劑。

【第19項】 如請求項 18 所述之鋰電極物件的製造方法，其中，該混合物在噴霧後，乾燥 1 分鐘～12 小時。

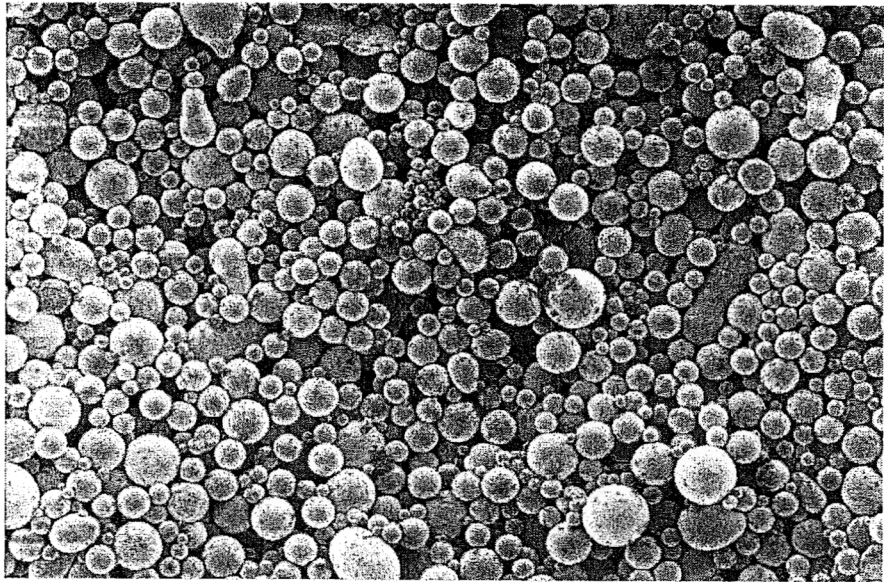
圖式



第1A圖

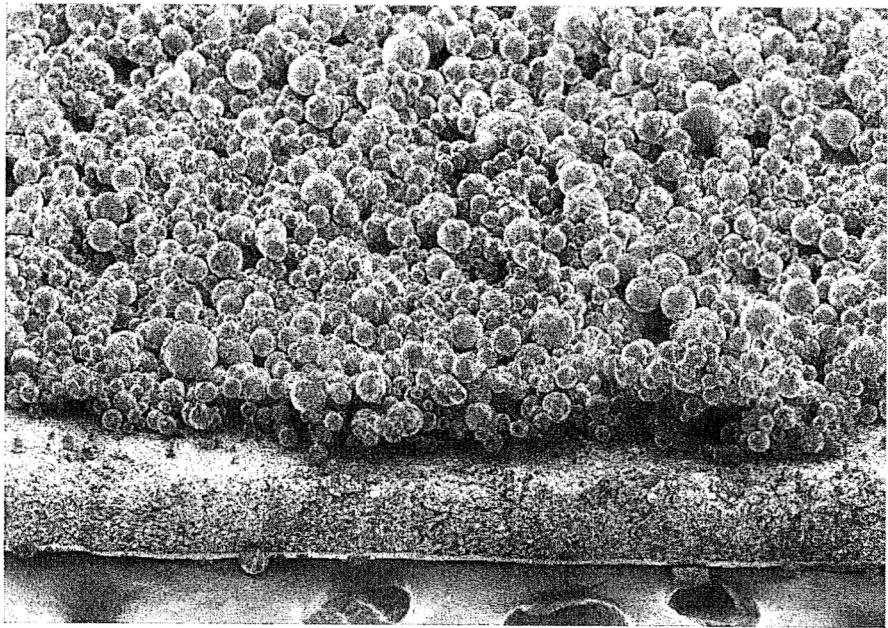


第1B圖



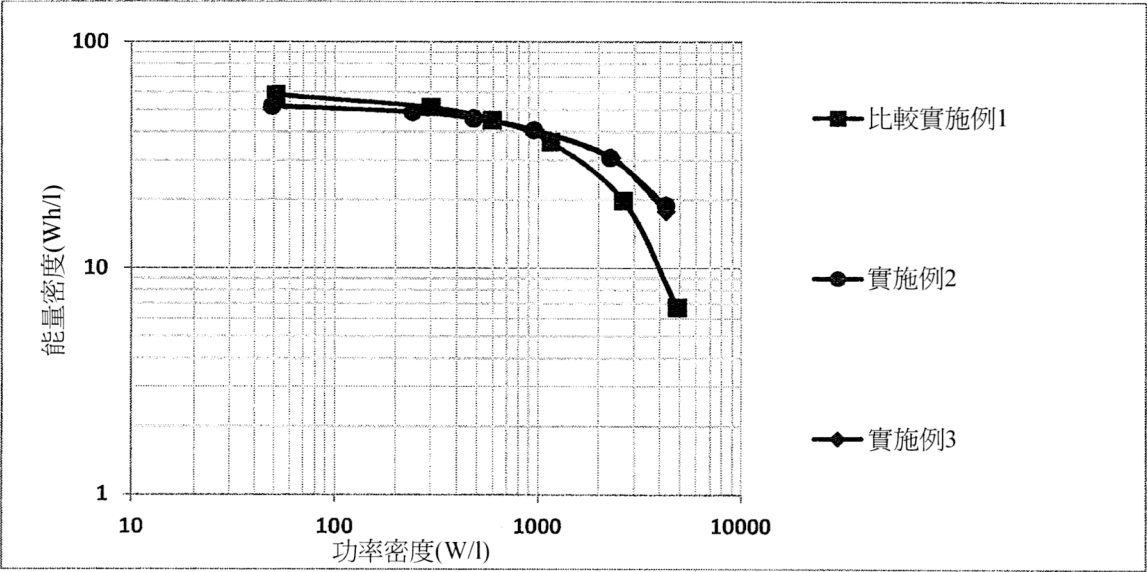
500 μm

第2A圖

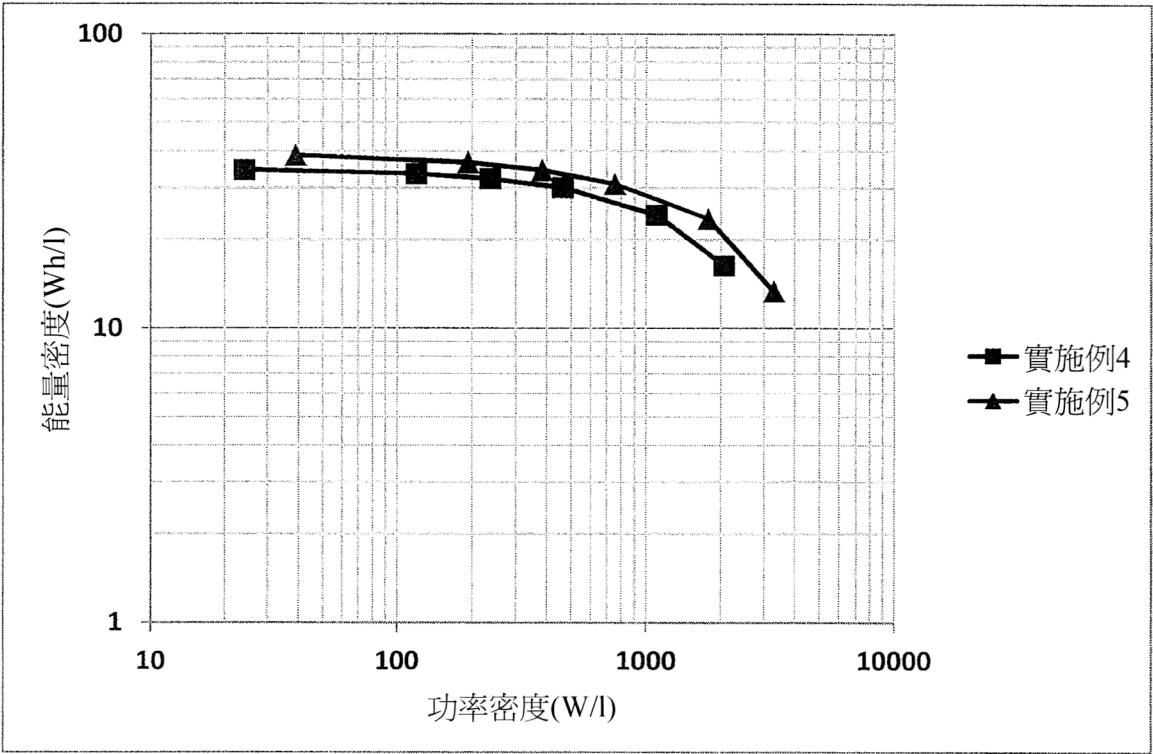


500 μm

第2B圖



第3圖



第4圖