



(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 201228075 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：099144821

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/13 (2010.01)

H01M4/139 (2010.01)

(71)申請人：財團法人工業技術研究院 (中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72)發明人：王宗雄 WANG, TSUNG HSIUNG (TW)；潘金平 PAN, JING PIN (TW)；張中良 CHANG, CHUNG LIANG (TW)；林瑜玲 LIN, YU LING (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：20 項 圖式數：10 共 40 頁

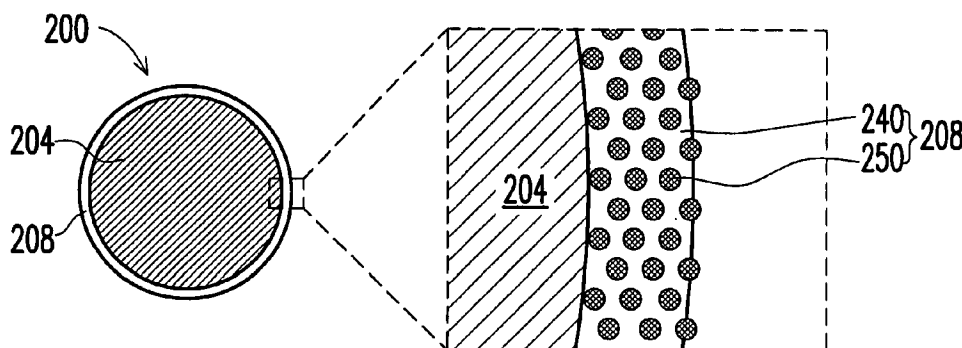
(54)名稱

正極材料結構及其製備方法

CATHODE MATERIAL STRUCTURE AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

(57)摘要

一種正極材料結構，以及其製備方法。此正極材料結構包括材料主體，以及披覆於其表面上的複合膜層，其中材料主體具有 0.1~50 μm 的粒徑，且複合膜層具有多孔結構與導電機能。



200：改質型正極材料

204：材料主體

208：複合膜層

240：高分歧寡/聚合物

250：奈米導電材料

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於鋰電池，特別是關於其中的正極材料的結構及製備方法。

【先前技術】

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。各式電池中，可重複充電之鋰電池的單位重量提供的電量比傳統的鉛蓄電池、鎳氫電池、鎳鋅電池、鎳鎘電池等高三倍，且可快速充電，故已廣為使用。

圖 1 為習知鋰電池結構的示意圖。此結構含正極 100、負極 110，以及二者之間的電解質 120 與分隔板 130。正極 100 包括正極金屬片 102 與正極材料 104，此正極材料 104 之顆粒藉摻有導電材料的黏合劑(binder) 106 固定披覆於正極金屬片 102 上。負極 110 包括負極金屬片 112 與其上的負極材料 114。

鋰電池的正極材料一般為鋰與其他金屬的氧化物，須克服的問題如下。首先，內部短路引發高熱時，正極材料的結晶結構會被破壞而裂解，甚至釋出氧氣而與有機電解液反應，造成燃燒甚至爆炸的嚴重後果。現階段的解決方案是選用熱、化學穩定性高的電極材料(如混摻或使用錳酸鋰、磷酸鋰鐵、鎳鈷錳酸鋰三元系、鈦酸鋰系等)，使其結晶結構不易被破壞，亦不會產生氧氣，而可提高安全性；但如此往往會犧牲電容量、功率密度或工作電壓等。

另外，固態電解質介面(SEI)膜的持續長成會使內阻值

和不可逆率上升，導致電容量、功率密度、循環壽命、工作電壓和充放電效能等的快速減降。

另外，耐過充和耐過放電能力亦須提昇。亦即，在過充或過放電作業與運作中，電極材料須不易產生明顯的膨脹、伸長和收縮，且能避免發生部分的分解和鋰成份在負極沉積的現象。

另外，現行正極材料的內阻大，故高功率輸出時比能量下降快。正極材料結構的機械性能與韌性亦須需強化，以免受到外部擠壓而破裂或損傷，引發負面效應，尤其需避免活性物質脫落直接導通而造成內短路的現象。正極材料的電化學穩定性也很重要，因其不能溶解於電解液中，且須具有穩定的氧化還原反應。

又在高低溫運用的環境條件下，正極材料的不可逆率漸增，電池性能隨之衰減。提高電池的充電終止電壓雖可增加電池的放電容量(比能量)，但如此會減縮電池的壽命。

【發明內容】

本發明提供一種正極材料結構，以及其製備方法。

本發明的正極材料結構包括材料主體及披覆於其表面上的複合膜層，其中材料主體具有 $0.1\sim 50\ \mu\text{m}$ 的粒徑，且複合膜層具有多孔結構與導電機能。

在一實施例中，上述複合膜層具有一網狀結構。

在一實施例中，上述複合膜層包括一高分歧寡/聚合物，以及摻於該高分歧寡/聚合物中的一奈米導電材料。在此須特別說明的是，本說明書中所謂的「高分歧寡/聚合物」

的範圍涵蓋高分歧寡合物、高分歧聚合物，以及高分歧寡合物與高分歧聚合物的混合物。

上述奈米導電材料可選自碳質材料、無機導電材料、有機導電材料，以及其組合。其中，碳質材料可選自碳黑、石墨、乙炔黑，以及其組合；無機導電材料選自鎳粉、鋁粉、鈦粉、不銹鋼粉，以及其組合；有機導電材料包括有機導電高分子。

上述高分歧寡/聚合物例如為骨架含氮的高分子。此骨架含氮的高分子可由選自胺、醯胺、醯亞胺及馬來醯亞胺類化合物的至少一者與具二酮基的化合物聚合而得。其中具二酮基的化合物可選自巴比土酸及其衍生物、乙醯丙酮類化合物，以及其組合。

在一實施例中，上述材料主體之材質選自 Li-M-O 系及 Li-N-X-O 系材料，其中 M 選自鎳、鈷、錳、鎂、鈦、鋁、錫、鉻、釩及鈾，N 選自鐵、鎳、鈷、錳、釩及鈾，且 X 選自磷、矽。

在一實施例中，上述複合膜層亦具有黏合劑的機能。

在一實施例中，上述複合膜層厚度可為 1 nm~10 μ m。

本發明的正極材料製備方法包括：提供一材料主體，其具有 0.1~50 μ m 的粒徑；並於材料主體的表面上披覆一複合膜層，此複合膜層具有多孔結構與導電機能。

在一實施例中，此複合膜層具有一網狀結構。此複合膜層可包括一高分歧寡/聚合物，以及摻於該高分歧寡/聚合物中的一奈米導電材料。

在一實施例中，上述於材料主體的表面上披覆複合膜層的步驟包括：將材料主體含浸於含有該高分歧寡/聚合物與該奈米導電材料的溶液中。

在一實施例中，上述於材料主體的表面上披覆複合膜層的步驟包括：將材料主體含浸於含有該高分歧寡/聚合物的前驅物與該奈米導電材料的溶液中；並使該前驅物聚合而成高分歧寡/聚合物，同時夾帶該奈米導電材料而被覆於材料主體的表面上。

在一實施例中，上述於材料主體的表面上披覆複合膜層的步驟包括：將材料主體含浸於含有該高分歧寡/聚合物的單體與該奈米導電材料的溶液中；並使該些單體聚合而成高分歧寡/聚合物，同時夾帶該奈米導電材料而被覆於材料主體的表面上。

由於本發明在正極材料表面上披覆具有導電機能的多孔複合膜層，所以可以改善先前技術的多項問題，還可以提供足夠的電子傳導性，以免電池的電阻及能量損耗增加。

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 2 為本發明一實施例之正極材料結構的示意圖。

請參照圖 2，正極材料結構 200 包括材料主體 204 及披覆於其表面上的複合膜層 208。材料主體 204 具有 0.1~50 μm 的粒徑，且複合膜層 208 具有多孔結構與導電機能。

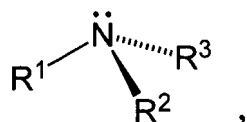
材料主體 204 的材質是選自鋰與其他一或兩種金屬的

氧化物，亦即 Li-M-O 系及 Li-N-X-O 系材料，其中 M 選自鋁、鈷、錳、鎂、鈦、鋁、錫、鉻、釩及鉬，N 選自鐵、鋁、鈷、錳、釩及鉬，且 X 選自磷、矽。

如圖 2 所示，複合膜層 208 可包括一高分歧寡/聚合物 240，以及摻於高分歧寡/聚合物 240 中的一奈米導電材料 250。複合膜層 208 的厚度例如為 1 nm~10 μ m。

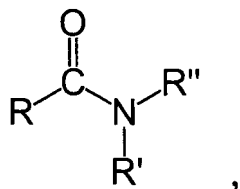
高分歧寡/聚合物 240 例如為骨架含氮的高分子。此骨架含氮的高分子可由選自胺(amine)、醯胺(amide)、醯亞胺(imides)及馬來醯亞胺(maleimide)類化合物中的至少一者與具二酮基的化合物(diketone)聚合而得。此種高分子的範圍涵蓋所謂的自身終止高分歧寡聚物(STOBA)。另外，高分歧寡/聚合物 240 亦可兼具黏合劑的機能。

上述各種單體中，胺的化學結構為：



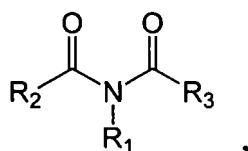
其中 R^1 、 R^2 及 R^3 可為脂族(aliphatic)或芳香族(aromatic)。較佳的胺類為一級胺(primary amines， R^2 及 R^3 均為氫)。

醯胺的化學結構為：



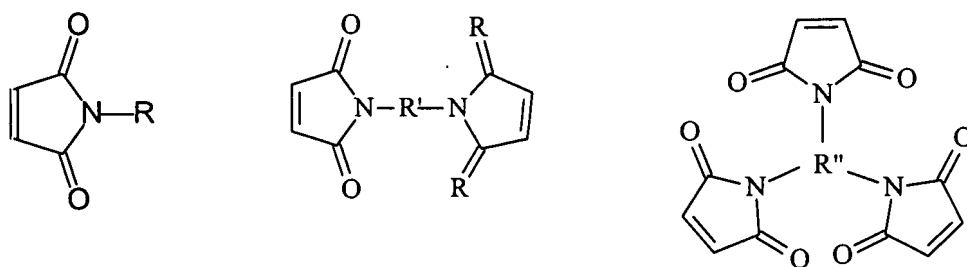
其中 R、 R' 及 R'' 可為脂族或芳香族。較佳的醯胺類一級醯胺(primary amides， R' 及 R'' 均為氫)。

醯亞胺的化學結構為：



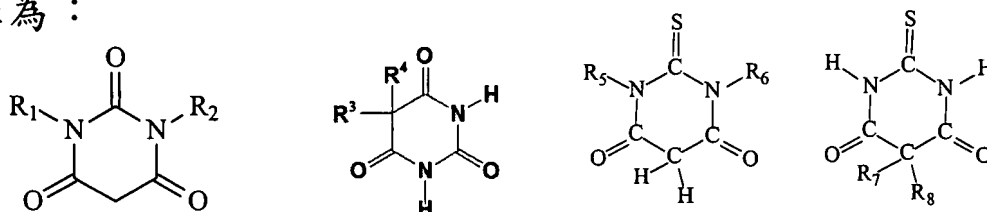
其中 R_1 、 R_2 及 R_3 可為氫、脂族或芳香族。

馬來醯亞胺包括如下所示的單馬來醯亞胺、雙馬來醯亞胺與三馬來醯亞胺，以及多馬來醯亞胺。

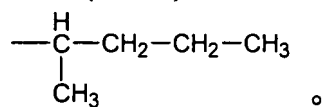


其中 R 、 R' 及 R'' 可為脂族或芳香族。

具二酮基的有機化合物包括巴比土酸和其衍生物，以及乙醯丙酮和其衍生物。其中，巴比土酸和其衍生物化學結構為：

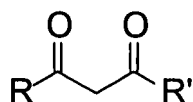


其中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 為相同或不同之取代基，選自氫、甲基、乙基、苯基、異丙基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 及



其中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 均為 H 者即為巴比土酸。

乙醯丙酮和其衍生物的化學結構為：



其中，R、R'可為脂族或芳香族。當 R、R'均為甲基時，該化合物即為乙醯丙酮。

另外，奈米導電材料 250 可選自碳質材料、無機導電材料、有機導電材料，以及其組合。其中，碳質材料可選自碳黑、石墨、乙炔黑，以及其組合；無機導電材料選自鎳粉、鋁粉、鈦粉、不銹鋼粉，以及其組合；有機導電材料可包括有機導電高分子。另外，奈米導電材料 250 的粒徑可為 1~500 nm，較佳為 10~200 nm。

在一實施例中，高分歧寡/聚合物 240 為自身終止高分歧寡聚物(STOBA)，厚度約 40~50 nm，且含量為整個正極的 0.3~0.8 wt%；奈米導電材料 250 為粒徑 30~80 nm 的導電碳黑 Super P[®]，其含量[含黏合劑(圖 1 中 106)中的]為整個正極的 0.01~10 wt%，較佳 0.01~1 wt%，更佳 0.5~2 wt%。

上述正極材料結構 200 例如可以如下方式形成。首先在高分歧寡/聚合物 240 的單體的溶液中添加奈米導電材料 250，並加溫以進行第一階段的單體對奈米導電材料 250 的螯合作用。然後加入正極材料主體 204，在較低的溫度下於其表面引發原場披覆反應 (*in-situ* coating reaction)，以製備均勻披覆的複合膜層 208，此時摻有奈米導電材料 250 的高分歧寡/聚合物 240 的分子也會變長。

在另一實施例中，於材料主體 204 的表面上披覆複合膜層 208 的步驟可包括：將材料主體 204 含浸於含有高分歧寡/聚合物 240 與奈米導電材料 250 的溶液中，於室溫至 150°C 下，攪拌進行高分歧寡/聚合物 240 於材料主體 204

表面上的原場披覆，其中夾帶著奈米導電材料 250。含有高分歧寡/聚合物 240 與奈米導電材料 250 的溶液的製備的例子請參照後述實例。

在又一實施例中，於材料主體 204 的表面上披覆複合膜層 208 的步驟可包括：將材料主體 204 含浸於含有高分歧寡/聚合物 240 的前驅物與奈米導電材料 250 的溶液中，於室溫至 150°C 下，攪拌進行高分歧寡/聚合物 240 的原場合成與材料主體 204 表面之披覆，其中夾帶著奈米導電材料 250。含有高分歧寡/聚合物 240 的前驅物與奈米導電材料 250 的溶液的製備的例子亦請參照後述實例。

本發明一實施例的鋰電池使用上述的正極材料結構 200。此鋰電池的整體結構例如類似圖 1 所示者，除了將習知正極材料 104 換成本發明的正極材料結構 200 以外。另外，黏合劑 106 材質例如為聚偏二氟乙烯(PVDF)或聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)、羧甲基纖維素鈉(CMC)、丁苯橡膠乳液(SBR 乳液)。

[實例]

[高分歧聚合物的溶液合成例]

<高分歧聚合物 a 的合成>

將 2.55 克(0.0071 M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 0.45 克(0.0036 M)巴比土酸置於 250 毫升四頸反應器中，後加 97.00 克的 N-甲基吡咯酮(NMP)攪拌使其溶解。接著於氮氣及 130°C 條件下反應 48 小時，獲得固含量 3.0% 之含氮高分子，其 DSC (10°C/min, N₂ 中)顯示結果熱作動

溫度範圍在 90~260°C，最佳熱作動溫度範圍為 140~200°C。

<高分歧聚合物 b 的合成>

將 16.97 克(0.0474 M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 3.033 克(0.0237 M)巴比土酸置於 250 毫升四頸反應器中，後加 80.00 克的 γ -丁基內酯(GBL)攪拌使其溶解。接著於氮氣及 130°C 條件下反應 6 小時，獲得固含量 20%之含氮高分子，其 DSC (10°C/min，N₂ 中)顯示結果熱作動溫度範圍在 100~240°C，最佳熱作動溫度範圍為 120~180°C。

<高分歧聚合物 c 的合成>

將 6.36 克(0.0178 M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 1.14 克(0.0089 M)巴比土酸置於 250 毫升四頸反應器中，後加 92.50 克的 N-甲基吡咯酮(NMP)與 N,N'-二甲基乙醯胺(N,N'-dimethyl acetamide, DMAC)依重量比為 1：1 所組合的共溶劑系統攪拌使其溶解。接著於氮氣及 130°C 條件下反應 12 小時，獲得固含量 7.5%之含氮高分子，其 DSC (10°C/min，N₂ 中)顯示結果熱作動溫度範圍在 90~260°C，最佳熱作動溫度範圍為 140~200°C。

<高分歧聚合物 d 的合成>

將 2.55 克(0.0071 M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 0.45 克(0.0039 M)乙醯丙酮置於 250 毫升四頸反應器中，後加 97.00 克的二甲基甲醯胺(DMF)溶劑攪拌使其溶解。接著於氮氣及 130°C 條件下反應 48 小時，獲得固含量 3.0%之含氮高分子，其 DSC (10°C/min，N₂ 中)顯示結果熱作動溫度範圍在 150~250°C，最佳熱作動溫度範圍

為 170~210°C。

<高分歧聚合物 e 的合成>

將 2.55 克(0.0071 M)多馬來醯亞胺與 0.45 克(0.0029 M) 1,3 二甲基巴比土酸置於 250 毫升四頸反應器中，後加 97.00 克之丙烯碳酸酯(propylene carbonate)與碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)依體積比為 4:6 所組合的共溶劑系統攪拌使其溶解；接著於氮氣及 130°C 條件下反應 48 小時，獲得固含量 3.0%之含氮高分子，其 DSC (10°C/min, N₂ 中)顯示結果熱作動溫度範圍在 170~280°C，最佳熱作動溫度範圍為 190~240°C。

<高分歧聚合物 f 的合成>

將 1.23 克(0.0026 M)多馬來醯亞胺與 1.77 克(0.014 M) 巴比土酸置於機械攪拌反應器中，於氮氣及 130°C 條件下固態攪拌(500 rpm)反應 30 分鐘，獲得含氮高分子，其 DSC (10°C/min, N₂ 中)顯示結果熱作動溫度範圍在 180~250°C，最佳熱作動溫度範圍為 190~230°C。

<高分歧聚合物 g 的合成>

將 2.8 克(0.0060 M)多馬來醯亞胺與 0.20 克(0.0016 M) 巴比土酸置於機械攪拌反應器中，於氮氣及 130°C 條件下固態攪拌(500 rpm)反應 30 分鐘，獲得含氮高分子，其 DSC (10°C/min, N₂ 中)顯示結果熱作動溫度範圍在 130~240°C，最佳熱作動溫度範圍為 160~220°C。

<高分歧聚合物 h 的合成>

將 2.55 克(0.0071 M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯

亞胺和 1.54 克(0.0071 M)對位馬來醯亞胺苯基酸與 0.91 克(0.0071 M)巴比土酸置於 250 毫升四頸反應器中，後加 95.00 克之 N-甲基吡咯酮(NMP)攪拌使其溶解。接著於氮氣及 130°C 條件下反應 24 小時，獲得固含量 5.0%之含氮高分子，其 DSC (10°C/min, N₂ 中)顯示結果熱作動溫度範圍在 90~220°C，最佳熱作動溫度範圍為 130~180°C。

[前驅物(precursor)溶液的製備]

<前驅物 a 的溶液>

將 10 克(0.0279 M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 0.715 克(0.0056 M)巴比土酸置入機械攪拌反應器，於 25°C 條件下固態攪拌(500 rpm)反應 5 分鐘，所形成的微細粉末即為前驅物 a。然後將此前驅物 a 溶於 200g 的 NMP 溶液中，配製成固含量為 5%的前驅物 a 的溶液。

<前驅物 b 的溶液>

將 8.9 克(0.0249M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 1.6 克(0.0125 M)巴比土酸置於機械攪拌反應器中，於 25°C 條件下固態攪拌(500 rpm)反應 5 分鐘，所形成的微細粉末即為前驅物 b。然後將前驅物 b 溶於 200g 的 NMP 溶液中，配製成固含量為 5%的前驅物 b 的溶液。

<前驅物 c 的溶液>

將 6.1 克(0.0171 M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 4.38 克(0.0342 M)巴比土酸置於機械攪拌反應器中，於 25°C 條件下固態攪拌(500 rpm)反應 5 分鐘，所形成的微細粉末即為前驅物 c。然後將此前驅物 c 溶於 200g 的

NMP 溶液中，配製成固含量為 5%的前驅物 c 的溶液。

<前驅物 d 的溶液>

將 10 克(0.0279 M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 0.715 克(0.0056 M)巴比土酸溶於 200g 的 NMP 溶液，並加溫至 60°C 反應 1 小時，然後冷卻至室溫，從而配製成固含量為 5%的前驅物 d 的溶液。

<前驅物 e 的溶液>

將 8.9 克(0.0249 M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 1.6 克(0.0125 M)巴比土酸溶於 200g 的 NMP 溶液中，並加溫至 60°C 反應 1 小時，然後冷卻至室溫，從而配製成固含量為 5%的前驅物 e 的溶液。

[反應單體組合溶液的製備]

<反應單體組合溶液 a>

將 10 克(0.0279 M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 0.715 克(0.0056 M)巴比土酸溶於 200g 的 NMP 溶液，配製成固含量為 5%的反應單體組合溶液 a。

<反應單體組合溶液 b>

將 8.9 克(0.0249 M) N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺與 1.6 克(0.0125 M)巴比土酸溶於 200g 的 NMP 溶液中，配製成固含量為 5%的反應單體組溶液 b。

[具表面複合膜層之改質型正極材料的製備]

<改質型正極材料 a>

將 10 克導電材料(super P)加入反應單體組合溶液 a，並加溫至 70°C 反應 6 小時後，再置入 100 克鋰鈷氧化物

正極材料，並加溫至 130°C 再持續反應 30 分鐘，即形成具表面複合膜層之改質型正極材料 a 的漿料。將上述漿料取出部份約 5 克，以丙酮萃取並過濾數次後，將過濾物置於 40°C 真空烘箱中抽乾，所得到的微細粉末即為具表面複合膜層之改質型正極材料 a。

<改質型正極材料 b>

將 10 克導電材料(super P)加入反應單體組合溶液 a，並加溫至 70°C 反應 6 小時後，再置入 100 克鋰鎳鈷氧化物(LNC)正極材料，並加溫至 130°C 再持續反應 30 分鐘，即形成具表面複合膜層之改質型正極材料 b 的漿料。將上述漿料取出部份約 5 克，以丙酮萃取並過濾數次後，將過濾物置於 40°C 真空烘箱中抽乾，所得到的微細粉末即為具表面複合膜層之改質型正極材料 b。

<改質型正極材料 c>

將 10 克導電材料(super P)加入反應單體組合溶液 a，並加溫至 70°C 反應 6 小時後，再置入 100 克鋰鎳鈷錳氧化物(LNCM)正極材料，並加溫至 130°C 再持續反應 30 分鐘，即形成具表面複合膜層之改質正極材料 c 的漿料。將上述漿料取出部份約 5 克，以丙酮萃取並過濾數次後，將過濾物置於 40°C 真空烘箱中抽乾，所得到的微細粉末即為具表面複合膜層之改質型正極材料 c。

<具表面複合膜層之改質型正極材料 d>

將 10 克導電材料(super P)加入反應單體組合溶液 a，並加溫至 70°C 反應 6 小時後，再置入 100 克磷酸鋰鐵氧

化物正極材料，並加溫至 130°C 再持續反應 30 分鐘，即形成具表面複合膜層之改質型正極材料 d 的漿料。將上述漿料取出部份約 5 克，以丙酮萃取並過濾數次後，將過濾物置於 40°C 真空烘箱中抽乾，所得到的微細粉末即為具表面複合膜層之改質型正極材料 d。

<具表面複合膜層之改質型正極材料 e>

將 10 克導電材料(super P)加入反應單體組合溶液 a，並加溫至 70°C 反應 6 小時後，再置入 100 克鋰錳氧化物正極材料，並加溫至 130°C 再持續反應 30 分鐘，即形成具表面複合膜層之改質型正極材料 e 的漿料。將上述漿料取出部份約 5 克，以丙酮萃取並過濾數次後，將過濾物置於 40°C 真空烘箱中抽乾，所得到的微細粉末即為具表面複合膜層之改質型正極材料 e。

[改質型正極極板的製備]

<具有改質型正極材料 a 的改質型正極極板>

將 91 克的改質型正極材料 a 的粉末、6 克 KS6 (導電添加劑)、3 克聚偏氟乙烯(PVDF)黏結劑分散於 N-甲基吡咯酮(NMP)中，並將所得漿體塗佈於鋁箔，之後於 130°C 下乾燥，再壓縮並剪裁以形成改質型正極極板 a。

<具有改質型正極材料 b 的改質型正極極板>

將 91 克的改質型正極材料 b 的粉末、6 克 KS6 (導電添加劑)、3 克的 PVDF 黏結劑分散於 N-甲基吡咯酮(NMP)中，並將所得漿體塗佈於鋁箔，之後於 130°C 下乾燥，再壓縮並剪裁以形成改質型正極極板 b。

<具有改質型正極材料 c 的改質型正極極板>

將 91 克的改質型正極材料 c 的粉末、6 克 KS6 (導電添加劑)、3 克的 PVDF 黏結劑分散於 N-甲基吡咯酮(NMP)中，並將所得漿體塗佈於鋁箔，之後於 130°C 下乾燥，再壓縮並剪裁以形成改質型正極極板 c。

<具有改質型正極材料 d 的改質型正極極板>

將 91 克的改質型正極材料 d 的粉末、6 克 KS6 (導電添加劑)、3 克的 PVDF 黏結劑分散於 N-甲基吡咯酮(NMP)中，並將所得漿體塗佈於鋁箔，之後於 130°C 下乾燥，再壓縮並剪裁以形成改質型正極極板 d。

<具有改質型正極材料 e 的改質型正極極板>

將 91 克的改質型正極材料 e 的粉末、6 克 KS6 (導電添加劑)、3 克的 PVDF 黏結劑分散於 N-甲基吡咯酮(NMP)中，並將所得漿體塗佈於鋁箔，之後於 130°C 下乾燥，再壓縮並剪裁以形成改質型正極極板 e。

<具有改質型正極材料 f 的改質型正極極板>

將 91 克的改質型正極材料 c 與改質型正極材料 e 之混合粉末(重量比 7:3)、6 克 KS6 (導電添加劑)、3 克 PVdF 黏結劑分散於 N-甲基吡咯酮(NMP)中，並將所得漿體塗佈於鋁箔，之後於 130°C 下乾燥，再壓縮並剪裁以形成改質型正極極板 f。

[鋰離子電池的組裝製備]

將上述所得之正極極板配合標準制式鋰電池商用 MCMB2528 石墨負極極板 (Osaka Gas Co., Japan 製)，與

PP/PE/PP 三層隔離膜，捲繞形成電池芯，配合鋁外殼形構成 503759 (0.5cm 厚、3.7cm 寬、5.0cm 長) 電池，其間保持三邊封口 (封口壓合條件：4.0 kgf/cm²，180°C/3s) 與一邊未封口；最後將標準鋰電池電解液 [1.1M LiPF₆/EC+PC+DEC (體積比 EC:PC:DEC=3:2:5)]，由另一邊未封口灌入，抽氣後進行最後封口 (封口壓合條件：4.0 kgf/cm²，180°C/3s)，其中電池電解液灌液量為 4.2g/顆，最後再以標準化成程序 (formation) 進行鋰電池活化，即得本發明實例之參考鋰電池成品。

[測試結果]

<以正子消散光譜(PAS)檢析材料之自由體積的變溫試驗>

於不同溫度下對以上所得之高分歧聚合物 a 材料作 PAS 檢析(輻射源為 ²²Na)，以量測其自由體積半徑隨溫度之變化，其結果與聚亞醯胺(PI，得自 DoPont Kapton Film，厚度 25um)、PVDF (得自 Atofina)及作為單體材料之 N,N'-4,4'-二苯基甲烷-雙馬來醯亞胺(BMI，得自 Aldrich)的變溫 PAS 檢測結果一併繪示於圖 3 作比較。

如圖 3 所示，從室溫至 110°C，高分歧聚合物 a 分子結構內的自由體積有增加的趨勢，其中 65°C 時的值最大，很符合電池運作的溫度範圍；110~150°C 之值變化不大；但超過 150°C 時則迅速縮減，而可有效阻斷鋰離子的傳導。詳言之，溶劑化鋰離子的場效半徑為數埃，而上述高分歧聚合物材料在室溫、70°C、110°C、150°C、190°C、230°C 之自由體積半徑依序換算為 2.63 埃、3.14 埃、2.97

埃、2.97 埃、2.78 埃、1.73 埃，所以在超過 150°C 時可有效阻斷鋰離子的傳導。

另由圖 3 可知，BMI 單體的自由體積隨溫度增加而增大，並無高分歧聚合物處於高溫時的自由體積縮減特性；具線性高分子結構的 PI 的自由體積的溫變結果如預期呈正向上揚趨勢；用作鋰電池之電極材料與導電材的接合劑的多孔隙結構材料 PVDF 一般可在 150°C 長期運作。

又由 PVDF 的自由體積溫變結果推論，若 PVDF 經過 110~150°C 的退火作業處理，則可符合 150°C 長期運作的規格性能。雖然自由體積溫變結果顯示 PVDF 在 110~230°C 間體積相較於室溫有減縮的現象，不過仍不具阻擋溶劑化鋰離子的效果。相較於高分歧聚合物，PVDF 的自由體積溫變結果與其差異很大；尤其是對鋰離子電池的安全熱作動機制和應對溫度表現方面，高分歧聚合物均優於 PVDF。

[改質型正極材料溶液中高分歧聚合物成形的檢析]

在上述改質型正極材料的合成反應之前與之後取溶液的上層液，以 0.45 微米的聚四氟乙烯(PTFE)過濾器過濾後，進行 GPC 檢測。結果顯示，無論是高分歧聚合物的反應單體組合或者前驅物系列，經反應作用後，從 GPC 譜圖之譜峰消長研判，絕大部分的單體組合均會組構形成高分歧結構之高分歧聚合物(因已無明顯的單體譜峰)，且該結構體與披覆於正極材料表面與結構內層之結構物相似。

[改質型正極材料的雙束聚焦離子束(DB-FIB)檢析]

以上所得之改質型正極材料 b (使用 LNCO)及 c (使用

LNCM)的 DB-FIB 檢測結果分別見於圖 4、5。

如圖 4、5 所示，具表面複合膜層之鋰鎳鈷錳氧化物正極材料(LNCM)的外層及結構內層表面有一層覆蓋率幾近 100%的高分歧聚合物薄膜，且從側面圖像研判高分歧聚合物為多孔隙的結構材料。此外，LNCM 表面披覆之高分歧聚合物薄膜內嵌有 Super-P 的顆粒，且高分歧聚合物能展現出黏結劑的效能，將 Super-P 接著連結於 LNCM 的表層。
[改質型正極材料的分散性增益效果]

用雷射粒徑分析儀，對鋰鎳鈷錳氧化物三元系正極材料進行表面改質前後的粒徑及分佈檢析，結果繪示於圖 6。

如圖 6 所示 LNCM 三元系正極材料的粉末最大分佈粒徑約在 $8\ \mu\text{m}$ ，而高分歧聚合物披覆之 LNCM 粉末(即前述改質型正極材料 c)最大分佈粒徑約在 $8.2\ \mu\text{m}$ 。將改質前後之兩種 LNCM 正極材料的粉末，以 NMP 溶液調和配製成 0.1 wt%的混濁溶液，再進行粒徑分佈之檢析，結果顯示未改質之 LNCM 正極材料的最大分佈粒徑約 $15\ \mu\text{m}$ ，顯示其在 NMP 中有集聚的現象；而具表面複合膜層之改質型 LNCM 正極材料之最大分佈粒徑約 $8.9\ \mu\text{m}$ ，雖仍有些微膨脹，但無明顯集聚現象，顯示其在 NMP 溶劑中的分散效果較佳。

[改質型正極材料的電子導電性能提升效果]

取一定體積量的正極材料、高分歧聚合物材料、導電材料(Super-P)、高分歧聚合物披覆之導電材料、高分歧聚合物披覆之正極材料，及具表面複合膜層(高分歧聚合物

+Super-P)之改質型正極材料，各置入壓錠治具內，施加每平方公分 8 噸的力量壓合成直徑 1cm，厚度約 2mm 的扁平圓錠，再用三用電錶量測各組材料圓錠表面距離 0.5 公分處的電阻值。結果顯示於下表 1。如表 1 所示，具表面複合膜層之改質型正極材料顆粒之間有良好的電子導電性。

表 1

材料 (壓錠)	正極 材料	高分歧 聚合物	Super-P	高分歧聚 合物披覆之導 電材料	高分歧聚 合物披覆之正 極材料	高分歧聚 合物 +Super-P 披覆之 正極材料
導電性	× ^a	×	√ ^b	√	×	√

^a: >20 MΩ; ^b: <1 MΩ

[改質型正極材料的耐熱性提升與放熱量減降之效果]

將未改質 LCO 極板與先前所得之含改質型正極材料 a 的 LCO 極板分別組成鈕扣型半電池，在 4.3V 充飽電後，於充滿氫氣的手套箱中拆解電池，將含電解液極板刮取 7~10 mg 放入可耐壓 150 bar 之量測熱分析的樣品盤中，作差示掃描量熱儀(DSC)測試，並對清洗和乾燥後的 LCO 極板做熱重分析。由 DSC 結果發現，改質之正極材料與電解液間的放熱起始溫度不僅延後發生，且放熱反應量也降低。

另外，將改質型正極材料與未改質型正極材料所用的 LCO 正極材料粉末改成 LiNiCoO_2 (LNCO)、 LiMn_2O_4 (LMO)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (LNCM)或 $[\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 + \text{LiMn}_2\text{O}_4]$ (LNCM+LMO)，製備出改質與未改質的 LNCO、LMO、LNCM 和[LNCM + LMO]極板並組成鈕扣型半電池，在 4.3V 充飽電後，於充滿氫氣的手套箱中拆解

電池，將含電解液極板刮取 7~10 mg 放入可耐壓 150 bar 之量測熱分析的樣品盤中作 DSC 測試，結果請見下表 2。

表 2

DSC 分析對象	項目	正極極板所用之正極材料				
		LCO	LNCO	LMO	LNCM	[LNCM+LMO]
未改質正極材料	放熱量(ΔH_1 , J/g)	935	180	743	870	788
	On-set 峰值溫度($^{\circ}\text{C}$)	221	152	225	221	283
改質之正極材料	改質劑添加重量比(wt%)	2.5	1.0	2.0	2.0	0.3
	放熱量(ΔH_2 , J/g)	503	158	359	700	522
	On-set 峰值溫度($^{\circ}\text{C}$)	223	187	208	218	289
放熱量減幅	$(\Delta H_1 - \Delta H_2) / \Delta H_1 \times 100\%$	46.2%	12.2%	51.7%	19.5%	33.8%

*電解液系統：1.0 M 的 LiPF_6 ，EC:PC:DEC=3:2:5 (體積比)

*DSC 檢測條件：1.氣體切換成 N_2 (20 ml/min)；2.從 30°C 加熱到 850°C ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

由表 2 可知，改質後的正極材料樣品其放熱量較低，相較於未改質者的減降幅度至少有百分之十幾。

[6-7 XPS 表面分析]

將上述具未改質正極材料的正極極板和具改質正極材料者分別組裝成鈕扣型半電池，在 4.3V 充飽電後，於充滿氫氣的手套箱中拆解電池。拆下的正極極板以 DMC 清洗再乾燥，然後做兩種正極極板之 XPS (X-ray photoelectron spectrometer) 表面分析。

以鋰鈷氧化物(LCO)正極材料為例，圖 7A 為其 Co-2p XPS 分析結果，圖 7B 為 N-1s XPS 分析結果，圖 7C 為含 2% 高分歧聚合物的 LCO 電極表面(剛做好)隨時間變化的 Co-2p XPS 分析結果，圖 7D 為含 2% 高分歧聚合物的 LCO 電極表面(電池形成後)隨時間變化的 Co-2p XPS 分析結果。

[比較例]

<鋰離子電池之交流阻抗和循環壽命試驗>

將實例和比較例之鋰離子電池置入 55°C 高溫環境

下，進行 480 次充放電循環後，其充電過程的交流阻抗分別如圖 8B 所示。使用含有表面複合膜層之改質型正極材料之鋰電池的交流阻抗上升幅度遠小於使用未改質正極材料者，因此該表面複合膜層之改質型正極材料亦對鋰電池之循環壽命有增益的效果，如圖 9 所示，其中標示 VC 的曲線是在碳酸亞乙烯酯(vinylene carbonate, VC, 為鋰電池的電解液所使用的溶劑之一)存在下，表面未改質之正極材料的實驗結果。

<鋰電池之過電壓模擬內短路試驗>

當鋰電池發生內短路而在產生瞬間高電流及高熱的不正常狀況時，即會因應啟動多道場效作動的安全防護機制，進行同步且全面的結構孔隙閉鎖，並配合隔離膜的第一道封孔安全防衛，以達到瞬間快速阻斷極板間鋰離子的擴散傳導和電化學反應。如此可有效降低電解質與正極材料界面之反應熱超過 45%和抑制氧氣的釋出，進而避免產生熱失控(thermal runaway)現象。

一般而言，傳統鋰電池發生內部短路時，如圖 10A 之比較例之鋰電池的測試結果[測試條件：過度充電(20V)，電流 133 mAh]所示，正極溫度會上升高過 550°C，負極溫度亦會達 300°C 以上，且有超過一大氣壓的氧氣產生，這亦是電池會燃燒甚至爆炸的關鍵主因。然而，含高分歧聚合物的鋰電池在發生內部短路時，其正極溫度約 140°C，負極亦僅為 127°C，氧氣的產生也受到明顯的抑制，如圖 10B 之本案實例之鋰電池的測試結果(測試條件相同)所示。

因此，高安全鋰電池高分歧聚合物材料技術所建構出的多道型安全防衛網，能將傳統鋰電池因短路產生超過 500°C 的高熱，有效減降至 150°C 以下，而不再有燃燒爆炸的安全問題。也因為可大幅減少電解質與正極材料界面之反應而抑制氧氣釋出，所以沒有明顯的電池鼓脹現象。

再則，將使用改質型和未改質型[LNCM+LMO] (重量比 7:3)正極材料之鋰電池，以 6C/30V 進行過電壓放電試驗。試驗後取出正極極板，進行 SEM/EDX 的成分檢析，結果請見下表 3。

表 3

	正極材料	最初含氧量對鎳/鈷/錳含量的比例	試驗後含氧量對鎳/鈷/錳含量的比例
比較例	未改質	4.0%~1.4%	1.2%~1.5%
實例	改質型	4.3%~4.8%	3.8%~4.3%

由表 3 可知，本發明的改質型正極材料可以有效地抑制氧氣的產生與釋出。

<鋰電池安全性測試>

將以 LCO 系統作為鋰電池的主要正極材料，其改質前後對照之比較例與實例所得之 503759 鋰電池經 4.2V 活化後，實例的活化後電池以 0.2 C 放電速率所得的平均電容量為 1274 mAh，比較例的活化後電池以 0.2 C 放電速率所得的平均電容量為 1340mAh。

對比較例與實例的 503759 鋰電池進行穿刺實驗，並將熱偶溫度計鑲埋在穿刺的釘子上，穿刺實驗結果如下表 4

所示，經過含氮高分子改質之正極極板可以提升電池安全性，並降低穿刺時的電池短路點溫度，且遠低於比較例。

表 4

	樣品數量/穿刺結果	電池短路點溫度(°C)
比較例	2/2 失敗	>600°C
實例	5/5 通過	105~200°C

此外，對含有改質型及未改質之 LMO、LCO 和 LNCM 三種正極材料之鋰電池進行針刺試驗，其結果請見下表 5。

表 5

正極材料		LMO	LCO	LNCM
電池能量密度(Wh/kg)		132	195	150~180
電池形態		18650	503759 (軟性包裝)	2799130, 7799130 (軟性包裝)
電力容量(Ah)		1.4, 2.8	1.4	3, 10
針(直徑 2.5 mm)刺試驗	比較例	著火、爆炸	著火、爆炸	著火、爆炸
	實例	通過	通過	通過

如表 5 所示，含有改質型正極材料之鋰電池在針刺後，並沒有燃燒和爆炸的現象，相較於使用傳統正極材料會產生高熱而燃燒爆炸的情形，顯示在正極材料表面披覆之複合膜層，對鋰離子電池具有安全作動的防護機制。

在本發明的上述實施例及實例中，由於正極材料表面上披覆具導電機能的高分歧聚合物膜層，所以可以得到前述高分歧聚合物的安全防護及其他功能，還可以提供足夠

的電子傳導性，以免電池的電阻及能量損耗增加。

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 1 為習知鋰電池結構的示意圖。

圖 2 為本發明一實施例之正極材料結構的示意圖。

圖 3 繪示本發明實例之高分歧聚合物 a 的自由體積半徑隨溫度的變化，是由正子消散光譜(PAS)分析而得。

圖 4、5 分別顯示本發明實驗例之改質型正極材料 b (使用 LNCO)及 c (使用 LNCM)的 DB-FIB 檢測結果。

圖 6 繪示用雷射粒徑分析儀對鋰鎳鈷錳氧化物三元系正極材料進行表面改質前後的粒徑及分佈檢析的結果。

圖 7A 為本發明實例之 LCO 正極材料的 Co-2p XPS 分析結果，圖 7B 為其 N-1s XPS 分析結果，圖 7C 為含 2% 高分歧聚合物的 LCO 電極表面(剛做好)隨時間變化的 Co-2p XPS 分析結果，圖 7D 為含 2% STObA 的 LCO 電極表面(電池形成後)隨時間變化的 Co-2p XPS 分析結果。

圖 8A 繪示將本發明實例與比較例之正極極板組裝成半電池，進行充電活化測試之過程中的交流阻抗；圖 8B 則繪示改在 55°C 高溫環境下進行 480 次充放電循環後，充電過程中的交流阻抗。

圖 9 繪示本發明實例之鋰電池以及比較例之鋰電池的

電力容量隨充放電循環次數的變化。

圖 10A 繪示習知鋰電池發生內部短路時，其電壓、正負極溫度和壓力的變化。

圖 10B 繪示本發明實例之鋰電池發生內部短路時，其電壓、正負極溫度和壓力的變化。

【主要元件符號說明】

- 100：正極
- 102：正極金屬片
- 104：正極材料
- 106：黏合劑（binder）
- 110：負極
- 112：負極金屬片
- 114：負極材料
- 120：電解質
- 130：分隔板
- 200：改質正極材料
- 204：材料主體
- 208：複合膜層
- 240：高分歧寡/聚合物
- 250：奈米導電材料

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：99/44821

※ 申請日：99.12.20

※IPC 分類：H01M 4/13 (2006.01)
4/39 (2006.01)

一、發明名稱：

正極材料結構及其製備方法

CATHODE MATERIAL STRUCTURE AND METHOD
FOR PREPARING THE SAME

二、中文發明摘要：

一種正極材料結構，以及其製備方法。此正極材料結構包括材料主體，以及披覆於其表面上的複合膜層，其中材料主體具有 0.1~50 μm 的粒徑，且複合膜層具有多孔結構與導電機能。

三、英文發明摘要：

A cathode material structure and a method for preparing the same are described. The cathode material structure includes a material body and a composite film coated thereon. The material body has a grain size of 0.1-50 μm . The composite film has a porous structure and has an electrical conduction function.

四、指定代表圖：

七、申請專利範圍：

- 1.一種正極材料結構，包括：
一材料主體，具有 0.1~50 μm 的粒徑；以及
一複合膜層，披覆於該材料主體的表面上，且具有多孔結構與導電機能。
- 2.如申請專利範圍第 1 項所述之正極材料結構，其中該複合膜層具有一網狀結構。
- 3.如申請專利範圍第 2 項所述之正極材料結構，其中該複合膜層包括一高分歧寡/聚合物，以及摻於該高分歧寡/聚合物中的一奈米導電材料。
- 4.如申請專利範圍第 3 項所述之正極材料結構，其中該奈米導電材料選自碳質材料、無機導電材料、有機導電材料，以及其組合。
- 5.如申請專利範圍第 4 項所述之正極材料結構，其中該碳質材料選自碳黑、石墨、乙炔黑，以及其組合。
- 6.如申請專利範圍第 4 項所述之正極材料結構，其中該無機導電材料選自鎳粉、鋁粉、鈦粉、不銹鋼粉，以及其組合。
- 7.如申請專利範圍第 4 項所述之正極材料結構，其中該有機導電材料包括有機導電高分子。
- 8.如申請專利範圍第 3 項所述之正極材料結構，其中該高分歧寡/聚合物為骨架含氮的高分子。
- 9.如申請專利範圍第 8 項所述之正極材料結構，其中該骨架含氮的高分子是由選自胺、醯胺、醯亞胺及馬來醯

亞胺類化合物的至少一者與具二酮基的化合物聚合而得。

10.如申請專利範圍第 9 項所述之正極材料結構，其中該具二酮基的化合物是選自巴比土酸及其衍生物、乙醯丙酮類化合物，以及其組合。

11.如申請專利範圍第 1 項所述之正極材料結構，其中該材料主體之材質選自 Li-M-O 系及 Li-N-X-O 系材料，其中 M 選自鎳、鈷、錳、鎂、鈦、鋁、錫、鉻、釩及鉬，N 選自鐵、鎳、鈷、錳、釩及鉬，且 X 選自磷、矽。

12.如申請專利範圍第 1 項所述之正極材料結構，其中該複合膜層亦具有黏合劑 (binder) 的機能。

13.如申請專利範圍第 1 項所述之正極材料結構，其中該複合膜層的厚度為 1 nm~10 μm 。

14.一種正極材料的製備方法，包括：

提供一材料主體，其具有 0.1~50 μm 的粒徑；以及

於該材料主體的表面上披覆一複合膜層，該複合膜層具有多孔結構與導電機能。

15.如申請專利範圍第 14 項所述之正極材料的製備方法，其中該複合膜層具有一網狀結構。

16.如申請專利範圍第 15 項所述之正極材料的製備方法，其中該複合膜層包括一高分歧寡/聚合物，以及摻於該高分歧寡/聚合物中的一奈米導電材料。

17.如申請專利範圍第 16 項所述之正極材料的製備方法，其中於該材料主體的表面上披覆該複合膜層的步驟包括：將該材料主體含浸於含有該高分歧寡/聚合物與該奈米

導電材料的溶液中。

18.如申請專利範圍第 16 項所述之正極材料的製備方法，其中於該材料主體的表面上披覆該複合膜層的步驟包括：

將該材料主體含浸於含有該高分歧寡/聚合物的前驅物與該奈米導電材料的溶液中；以及

使該前驅物聚合而成該高分歧寡/聚合物，同時夾帶該奈米導電材料而被覆於該材料主體的表面上。

19.如申請專利範圍第 16 項所述之正極材料的製備方法，其中於該材料主體的表面上披覆該複合膜層的步驟包括：

將該材料主體含浸於含有該高分歧寡/聚合物的單體與該奈米導電材料的溶液中；以及

使該些單體聚合而成該高分歧寡/聚合物，同時夾帶該奈米導電材料而被覆於該材料主體的表面上。

20.如申請專利範圍第 16 項所述之正極材料的製備方法，其中該奈米導電材料選自碳質材料、無機導電材料、有機導電材料，以及其組合。

36156TW_W

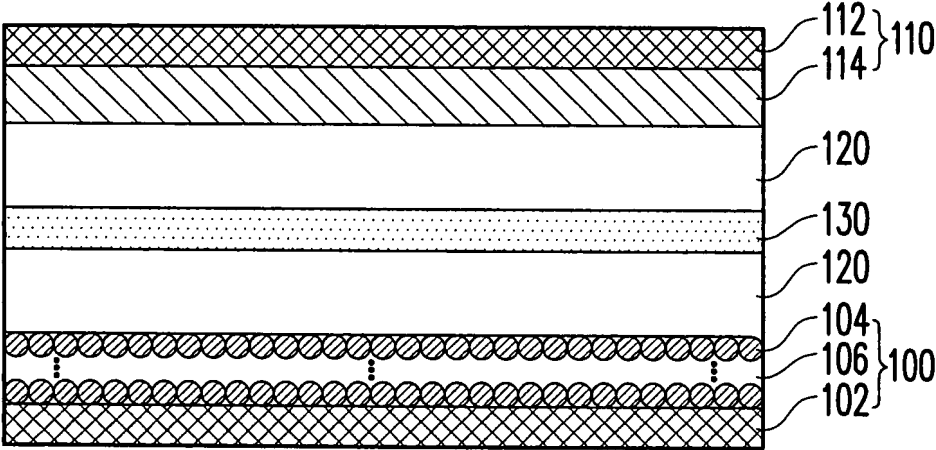


圖 1

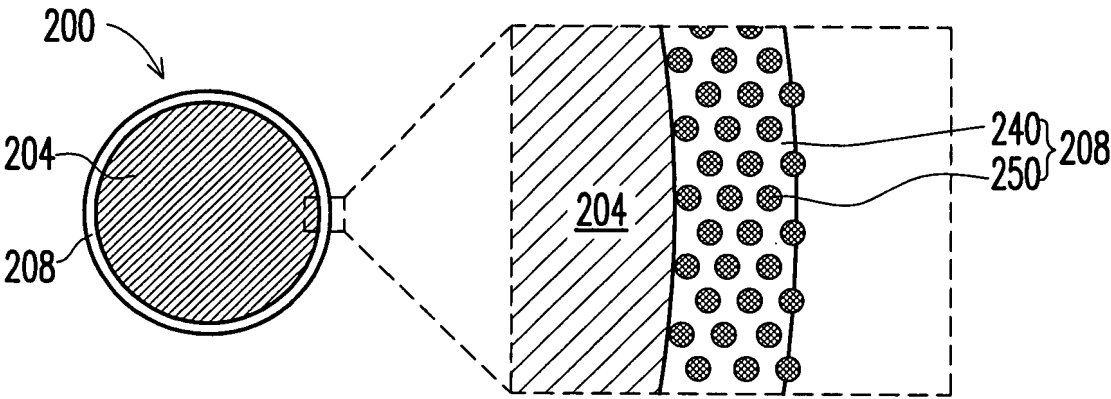


圖 2

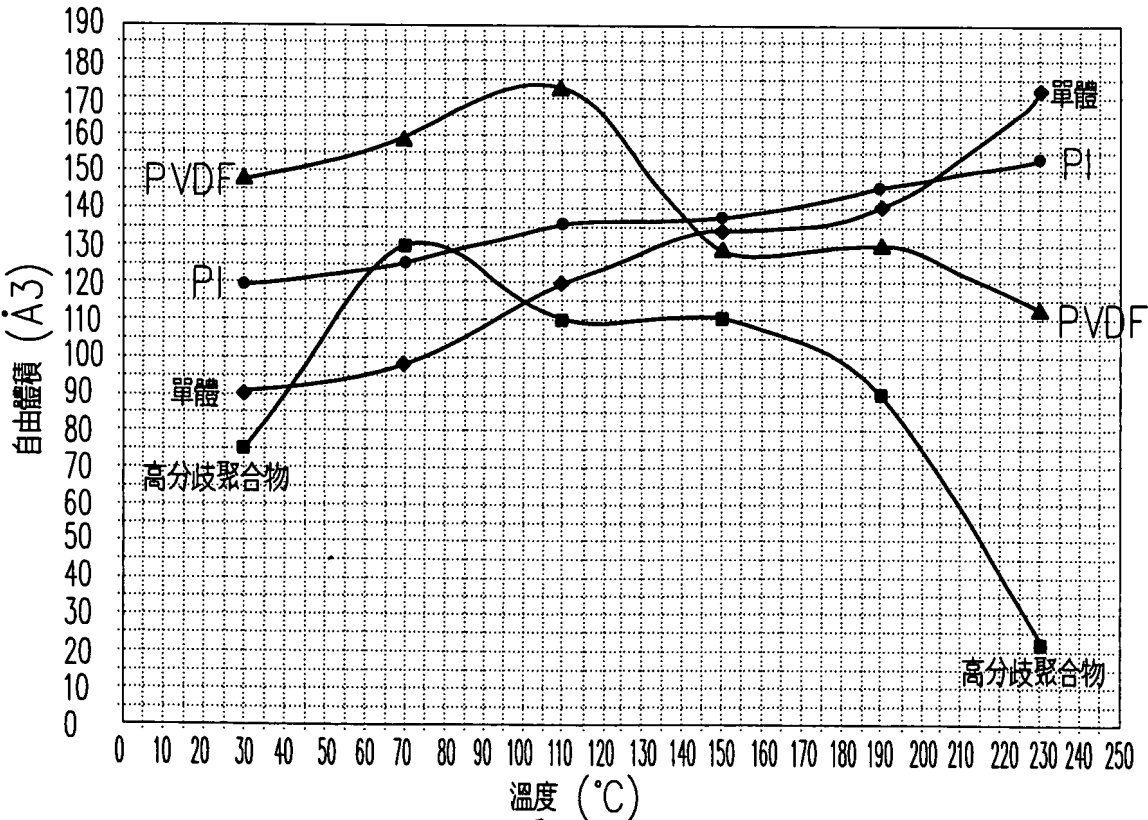


圖 3

36156TW_W

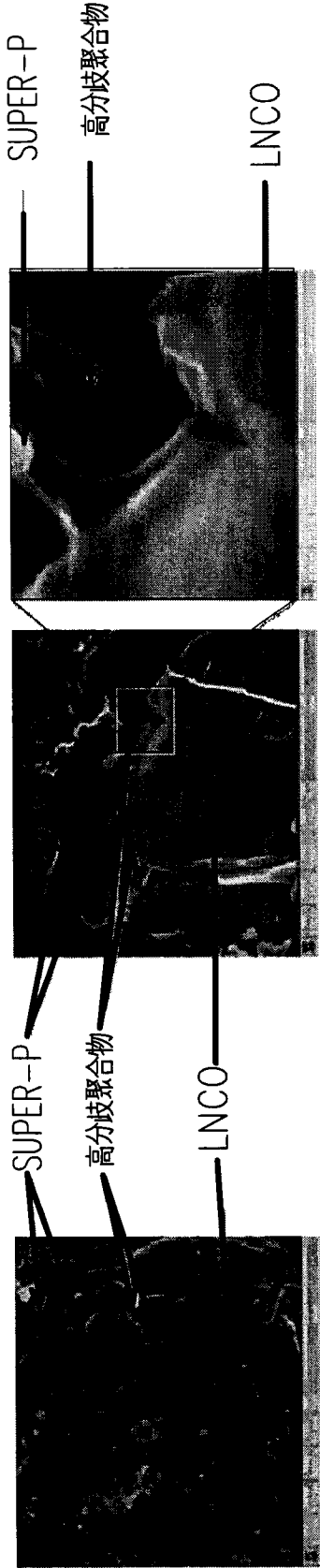


圖 4

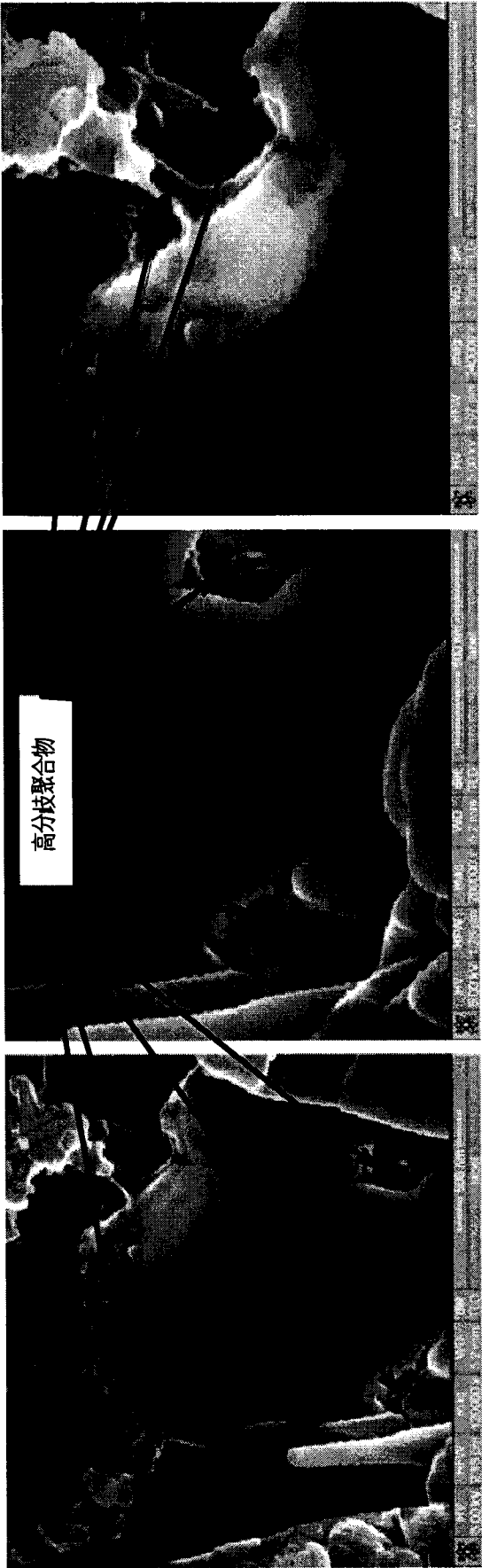
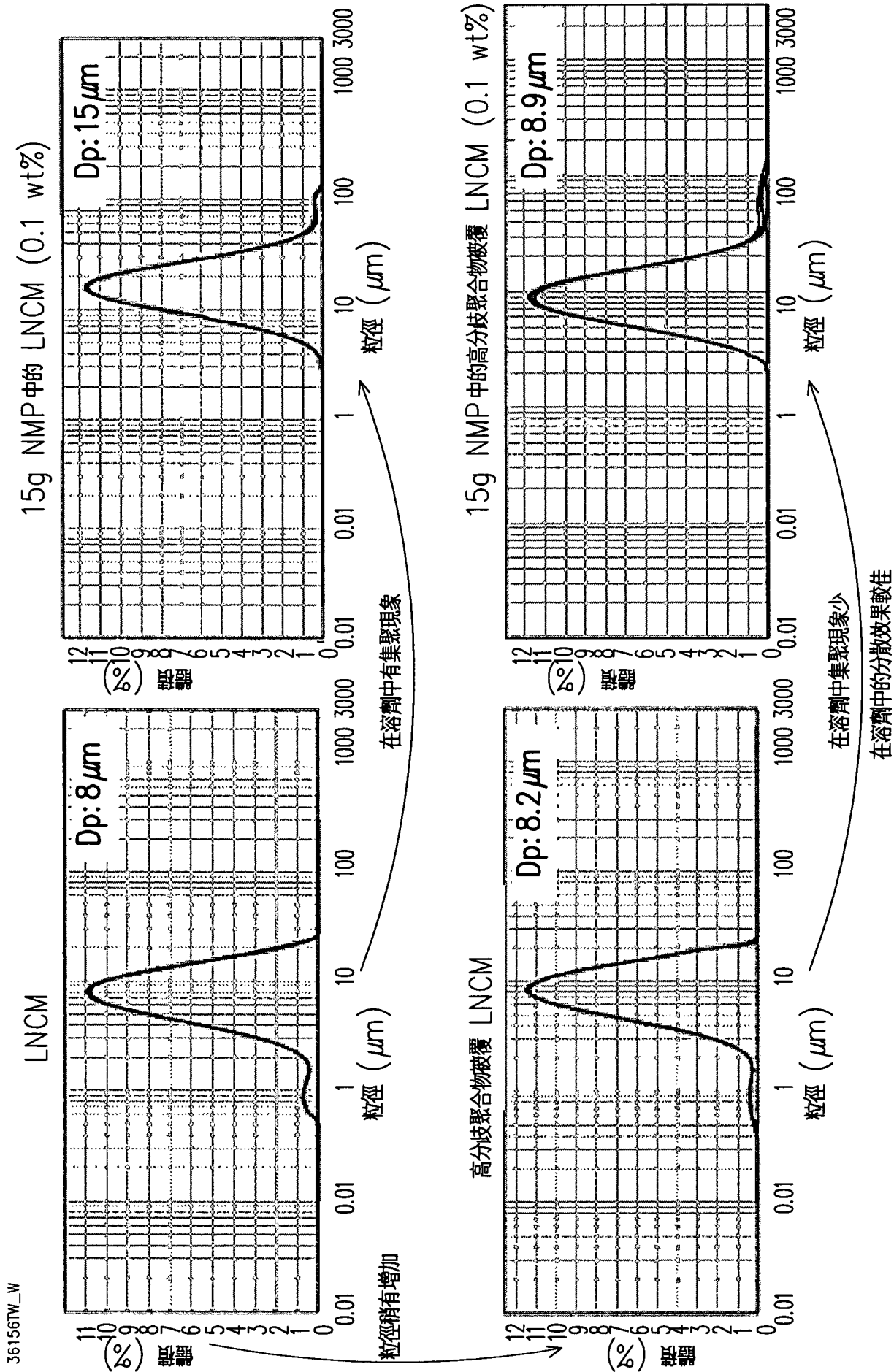


圖 5



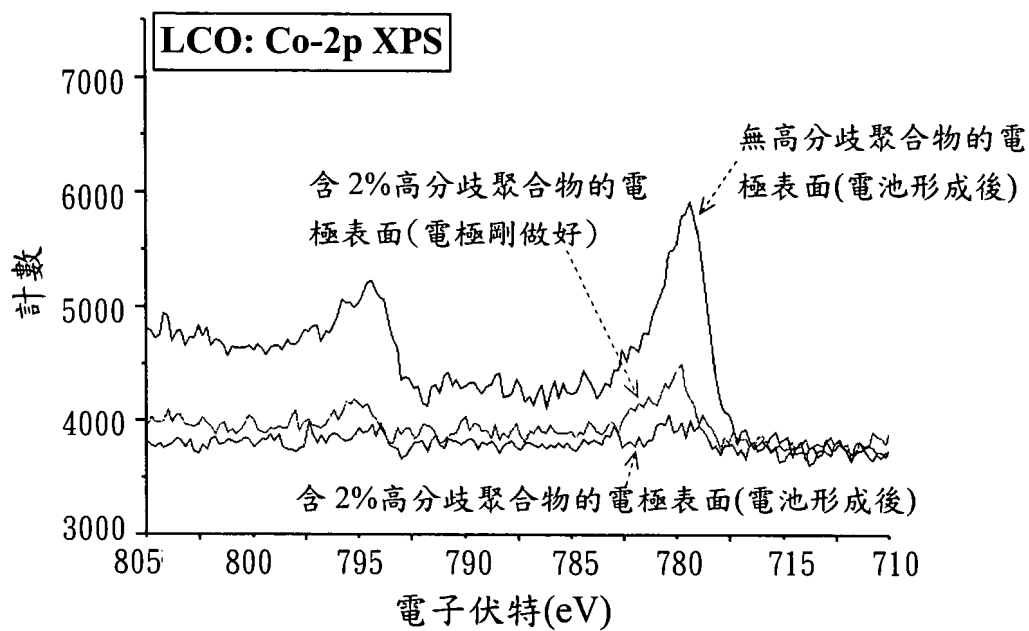


圖 7A

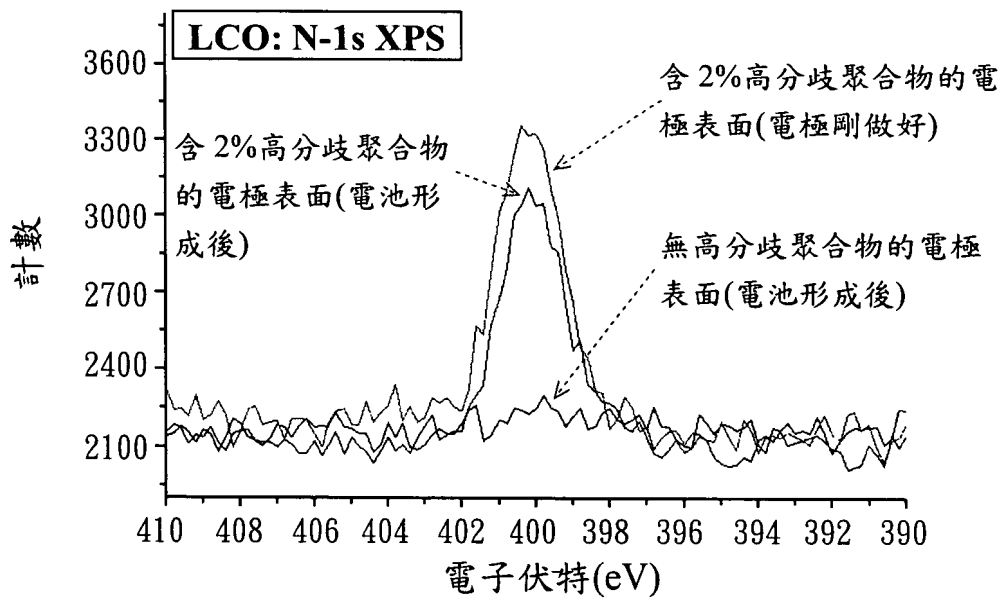


圖 7B

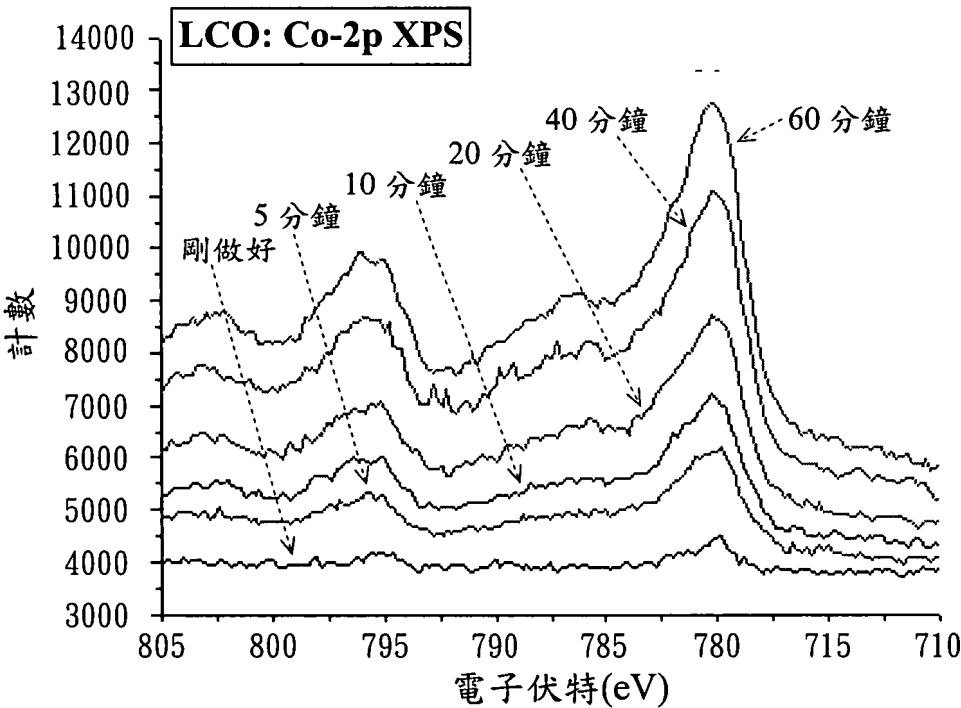


圖 7C

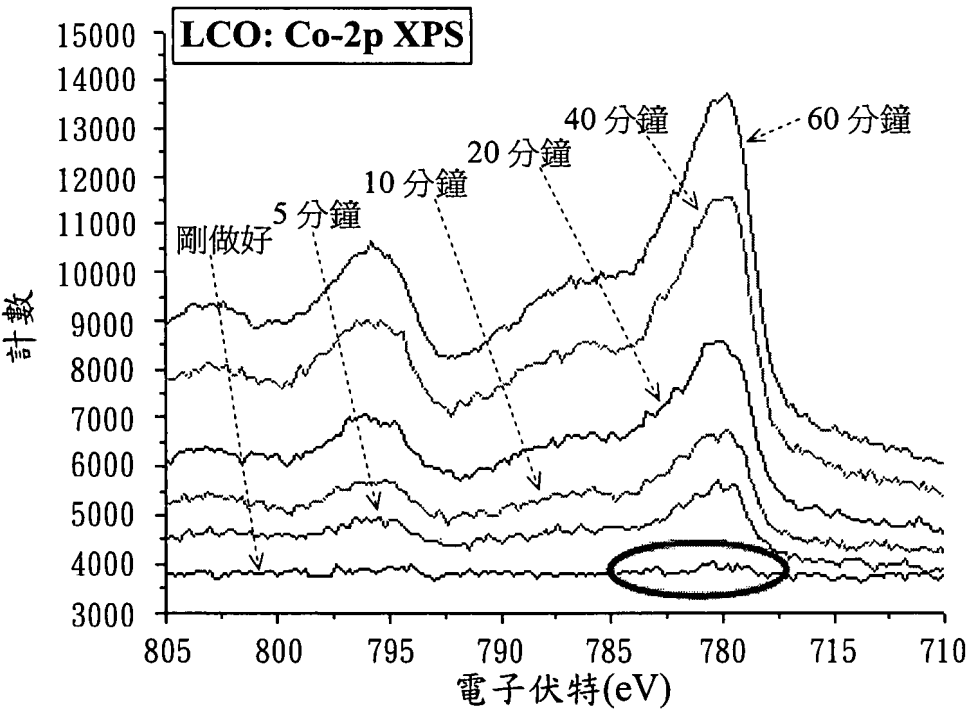


圖 7D

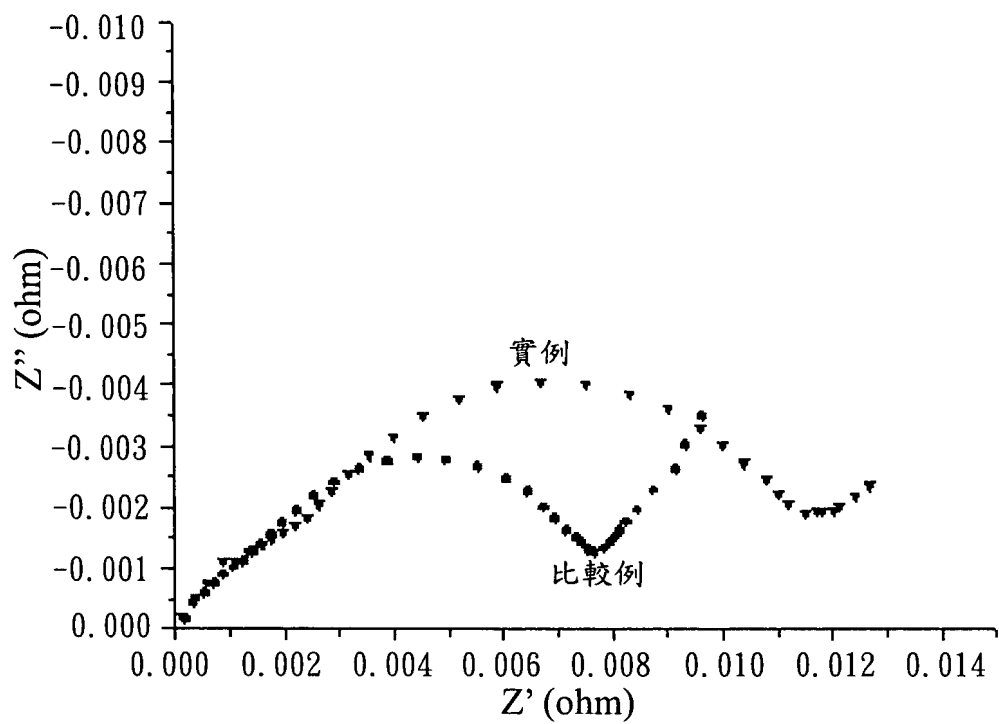


圖 8A

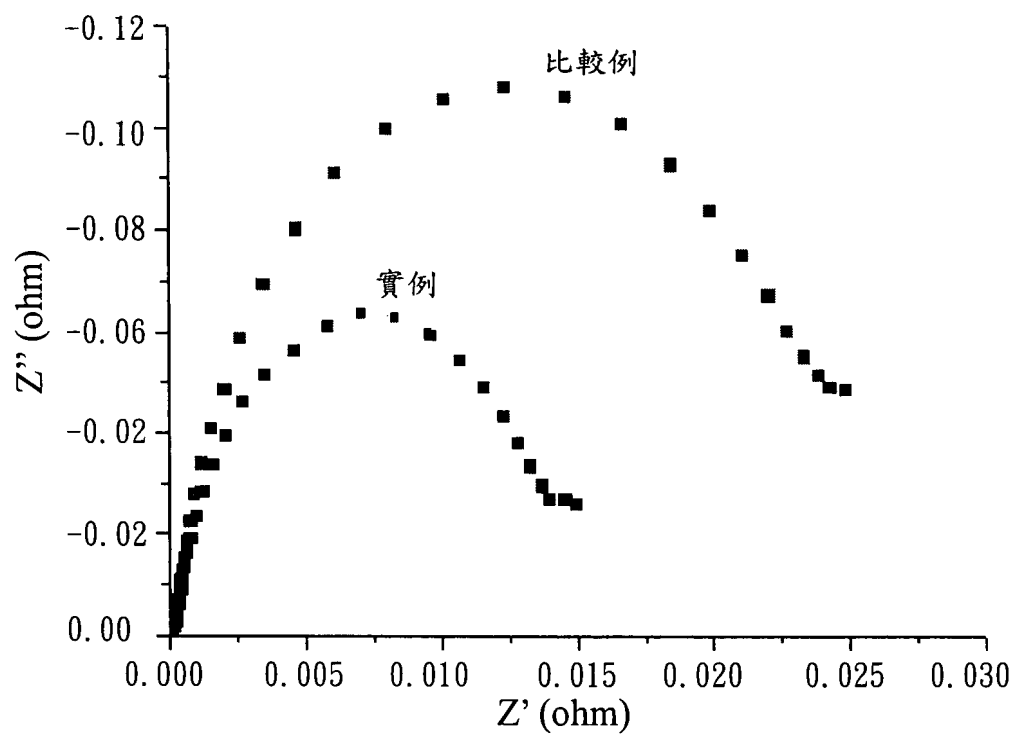


圖 8B

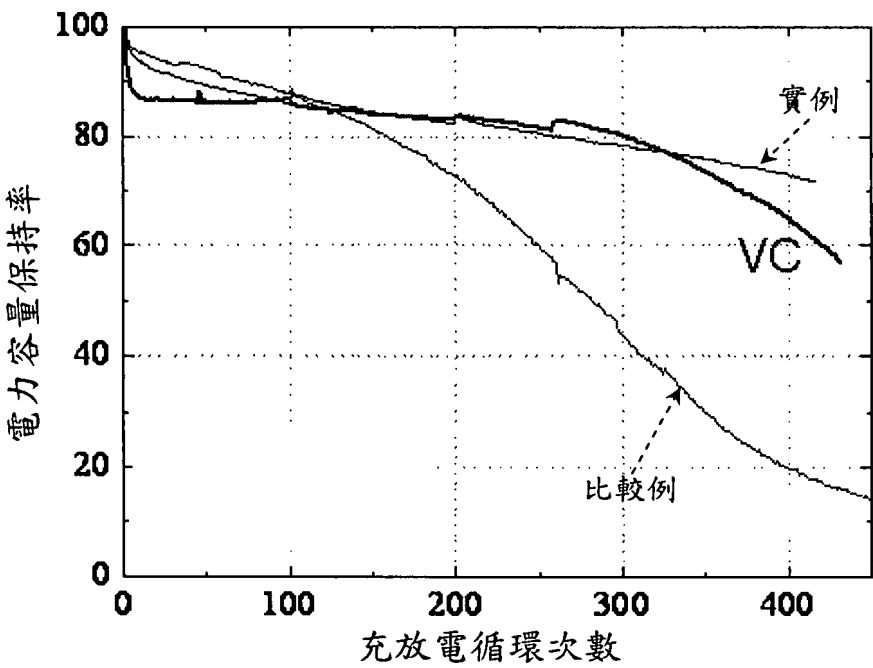


圖 9

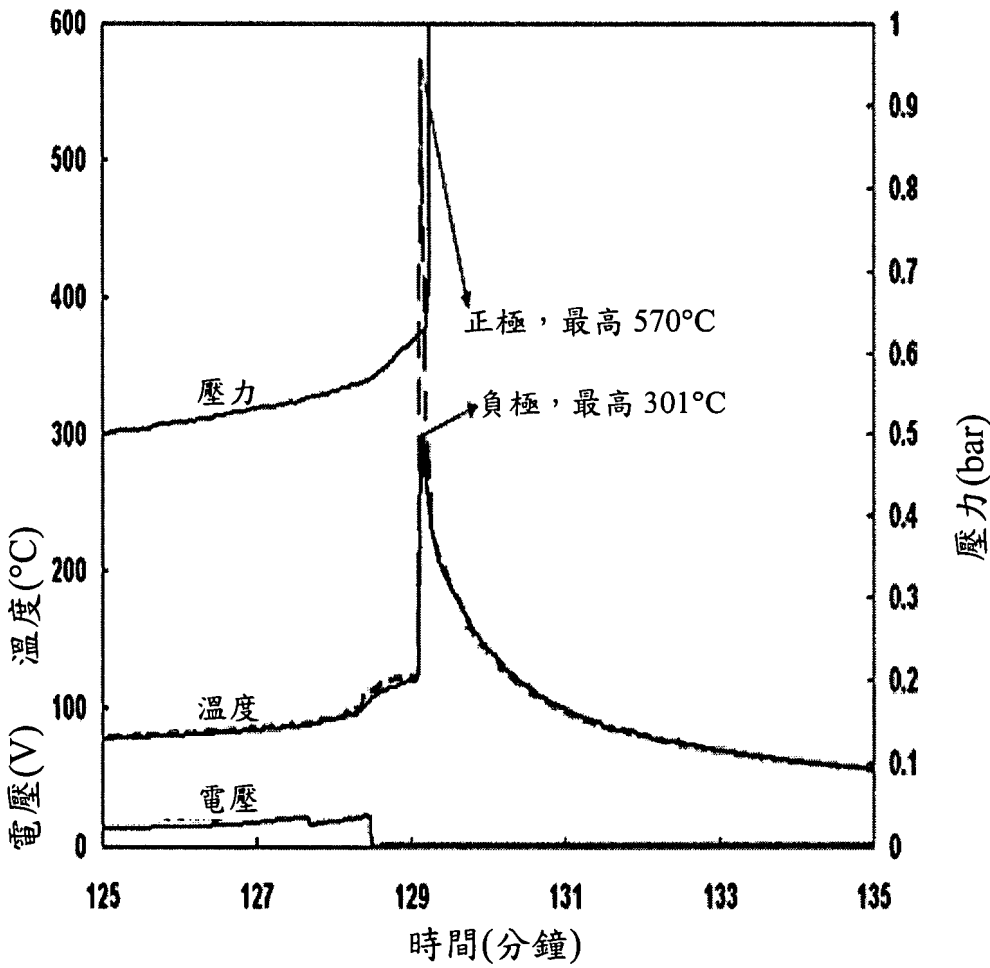


圖 10A

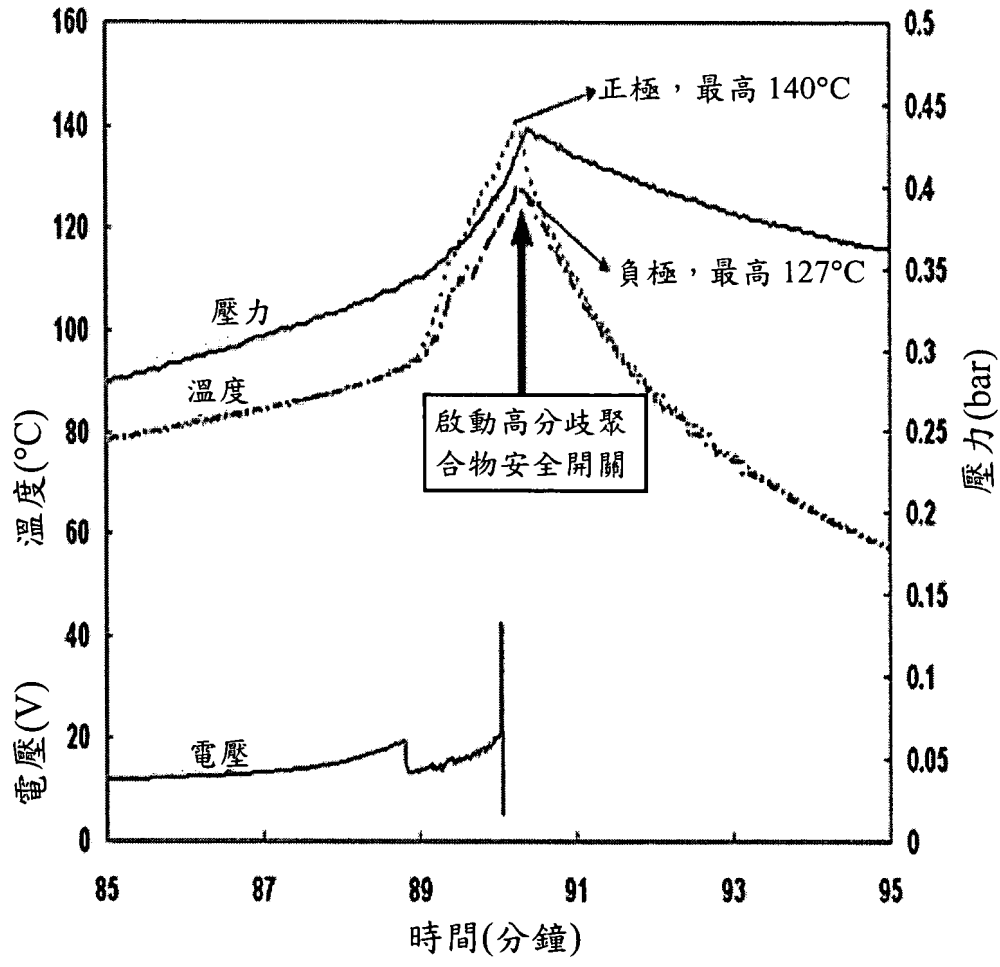


圖 10B

(一) 本案之指定代表圖：圖 2

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

200：改質型正極材料

204：材料主體

208：複合膜層

240：高分歧寡/聚合物

250：奈米導電材料

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。