

發明專利申請書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

※案 由：10000

※ 申請日：

本案一併申請實體審查

一、發明名稱：(中文/英文)

一個提升鋰離子二次電池電極循環壽命的方法

A PROCESS TO ENHANCE THE CYCLE LIFE OF LI-ION BATTERY
ELECTRODE

二、申請人：(共 1 人)(多位申請人時，應將本欄位完整複製後依序填寫，姓名或名稱
欄視身分種類填寫，不須填寫的部分可自行刪除)

(第 1 申請人)

國 籍： 中華民國 大陸地區 (大陸、 香港、 澳門)

外國籍：_____

身分種類： 自然人 法人、公司、機關、學校

ID：03734301

名稱：(中文) 國立臺灣大學
(英文) NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

(簽章)

代表人：(中文) 楊泮池
(英文) Yang, Pan-Chyr

(簽章)

地址：(中文) 臺北市大安區羅斯福路四段一號
(英文) NO.1, SEC.4, ROOSEVELT RD. DA-AN DISTRICT, TAIPEI
106, TAIWAN

註記此申請人為應受送達人

聯絡電話及分機：0935-649-125

◎代收人：(多位代理人時，應將本欄位完整複製後依序填寫)

ID：A120286123

姓名：吳乃立

(簽章)

地址：106 台北市大安區羅斯福路四段 1 號 台大化工系

聯絡電話及分機：02-2362-7158 / 0935-649-125

三、發明人：(共 3 人)(多位發明人時，應將本欄位完整複製後依序填寫)

(第 1 發明人)

ID：A120286123

國籍：中華民國

姓名：姓：吳

名：乃立

Family
name：WU

Given
name：NAE-LIH

ID：H124225829

國籍：中華民國

姓名：姓：邵

名：培賢

Family
name：SHAO

Given
name：PEI-SIAN

ID：F128101211

國籍：中華民國

姓名：姓：朱

名：昀

Family
name：CHU

Given
name：YUN

四、聲明事項：(不須填寫的部分可自行刪除)

主張優惠期：(申請人有多次本項聲明之事實者，應將所主張之事由欄位完整複製後依序填寫)

因實驗而公開者；事實發生日期為 年 月 日。

因於刊物發表者；事實發生日期為 年 月 日。

因陳列於政府主辦或認可之展覽會者；事實發生日期為 年 月 日。

主張優先權：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】(如本局與該國家或 WTO 會員之專利受理機關已合作優先權證明文件電子交換者，並請加註：國外申請專利類別、存取碼)

1.

2.

主張利用生物材料：

須寄存生物材料者：

國內寄存資訊【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外寄存資訊【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

無須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

聲明本人就相同創作在申請本發明專利之同日，另申請新型專利。

五、說明書頁數、請求項數及申請規費：

摘要：(2)頁，說明書：(7)頁，申請專利範圍：(1)頁，圖式：(1)頁，合計共(11)頁。

申請專利範圍之請求項共(5)項，圖式共(1)圖。

規費：共計新台幣 9,700 元整。(規費請參見申請須知)

本案未附英文說明書，但所檢附之申請書中發明名稱、申請人姓名或名稱、發明人姓名及摘要同時附有英文翻譯者，可減收申請規費。

六、外文本種類及頁數：(不須填寫的部分可自行刪除)

外文本種類： 日文 英文 德文 韓文 法文 俄文

葡萄牙文 西班牙文 阿拉伯文

外文本頁數：外文摘要、說明書及申請專利範圍共()頁，圖式()頁，合計共()頁。

七、附送書件：(不須填寫的部分可自行刪除)

1、摘要一式 3 份。

2、說明書一式 3 份。

3、申請專利範圍一式 3 份。

4、必要圖式一式 3 份。

5、委任書 1 份。

6、外文摘要一式 2 份。

7、外文說明書一式 2 份。

8、外文申請專利範圍一式 2 份。

- 9、外文圖式一式 2 份。
- 10、優先權證明文件正本及首頁影本各 1 份、首頁中譯本 2 份。
- 11、優惠期證明文件 1 份。
- 12、生物材料寄存證明文件：
 - 國外寄存機構出具之寄存證明文件正本 1 份。
 - 國內寄存機構出具之寄存證明文件正本 1 份。
 - 所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得之證明文件 1 份。
- 13、如有影響國家安全之虞之申請案，其證明文件正本 1 份。
- 14、其他：

八、個人資料保護注意事項：

申請人已詳閱申請須知所定個人資料保護注意事項，並已確認本申請案之附件(除委任書外)，不包含應予保密之個人資料；其載有個人資料者，同意智慧財產局提供任何人以自動化或非自動化之方式閱覽、抄錄、攝影或影印。

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

一個提升鋰離子二次電池電極循環壽命的方法

A PROCESS TO ENHANCE THE CYCLE LIFE OF LI-ION BATTERY ELECTRODE

【中文】

本案揭露一個鋰離子電池電極鍍膜的方法，此方法包括以下步驟：(a) 將鋰離子電池之電極至於一真空腔內；(b) 通入至少一電漿氣體；(c) 同時通入至少一碳氟化合物氣體；(d) 控制腔內壓力低於一大氣壓；以及 (e) 施以一射頻功率激發電漿氣體進行電漿輔助化學氣相沉積鍍膜。此一表面鍍膜可達到提升鋰離子電池在高電壓及高溫下操作的循環壽命。

【英文】

This invention discloses a process for Li-ion battery electrodes, and the process includes the following steps: (a) place the electrode in a vacuum chamber; (b) feed into the chamber with a plasma-generating gas; (c) feed into the chamber with at least one gas that contains both carbon and fluorine elements; (d) adjust the pressure of the chamber to be blow one atmosphere; (e) impose a radio-frequency power to generate plasma within the chamber to carry out coating deposition. The resulting surface coating can enhance the cycle life of the electrodes under charge/discharge under high voltages at high temperatures.

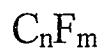
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 11 真空腔
- 12 電漿氣體入口
- 13 碳氟化合物氣體入口
- 14 射頻電極
- 15 電漿
- 16 鋰離子電池電極片
- 17 載台
- 18 排氣口

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



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)

一個提升鋰離子二次電池電極循環壽命的方法

A PROCESS TO ENHANCE THE CYCLE LIFE OF LI-ION BATTERY ELECTRODE

【技術領域】

【0001】 為了提高鋰離子電池的能量密度應用在電動車的使用，鋰離子電池的研發必須朝向開發適用於高電壓與高溫操作範圍的電極方向進行。然而，當鋰離子電池在高電壓及高溫操作範圍範圍操作時，電解液與電極材料的表面容易發生界面反應，導致固體電解質界面膜的生成，除了增加了電子傳遞的阻抗，電解液的損失也會降低離子導電度。此外，電解液反應所產生的酸性物質，也會腐蝕電極材料，這些都會直接影響電池操作的循環壽命。有鑒於此，藉由對電極材料表面進行改質處理，期望能延長電池在高電壓及高溫下操作循環壽命的研究漸漸受到矚目。

【先前技術】

【0002】 利用陶瓷的薄膜製程，在正極氧化物表面形成一鈍性的氧化物薄膜，例如文獻Fey, G.T.-K., C.-L. Hsiao, and P. Muralidharan, Thermal and electrochemical behavior of yttria-stabilized zirconia coated LiCoO₂ during overcharge tests. Journal of Power Sources, 2009. 189(1): p. 837-840. 中，研究者以氧化鈮穩定氧化鋯之陶瓷材料對鋰鈷氧正極材料進行表面改質，使正極材料表面形成一陶瓷薄膜。結果顯示，正極材料經陶瓷表面改質後，其電池在循環壽命上的表現明顯優於未經改質之材料。然而，這種以陶瓷材

料進行改質的方法，其缺點為製程溫度高，能源消耗率高提高了製程成本，且陶瓷氧化物材料不具有彈性，在電池充放電體積膨脹收縮時，會造成脆裂而導致電極的破壞。

【0003】 利用溶液法，在正極氧化物表面披覆上高分子薄膜，例如文獻 Cho, J.H., et al., A polymer electrolyte-skinned active material strategy toward high-voltage lithium ion batteries: a polyimide-coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel cathode material case. *Energy & Environmental Science*, 2012. 5(5): p. 7124-7131.中，研究者以溶液法在鋰鎳錳氧正極材料表面披覆一層聚酰亞胺薄膜，結果顯示，經披覆後之正極材料其電池在高溫穩定性及循環壽命皆優於未經披覆之正極材料。相較於陶瓷薄膜而言，高分子薄膜具有彈性，較能忍受電池在充放電中體積收縮膨脹的問題，使材料不易發生脆裂。然而，高分子薄膜通常導電度較低，披覆在電極粉體上再組成電極，易導致電極內粉體粒子間電子導電性能的下降，且以溶液法改質，其製程較為繁瑣，也會導致製造成本的提高。

【發明內容】

【0004】 本專利揭示一個創新的提升鋰離子二次電池在電壓及高溫操作電極循環壽命的方法。此方法包括以下步驟：將電極置於一真空腔內，並通入一碳氟化物前驅物與電漿氣體，以及施以一射頻功率激發電漿氣體以進行電漿輔助化學氣相沉積，最後在電極表面形成一保護膜，此保護膜可達到提升鋰離子電池在高溫高壓下操作的循環壽命。

【圖式簡單說明】

【0005】 第1圖：其係包含本發明鍍膜方法實施例之示意圖。

【實施方式】

【0006】 本案所提出之實施例說明而得到充分瞭解，使得熟習本技藝之人士可以據以完成之，然而本案之實施並非可由下列實施例而被限制其實施型態，熟習本技藝之人士仍可依據除既揭露之實施例的精神推演出其他實施例，該等實施例皆當屬於本發明之範圍。

[實施例1]

電極粉體 $\text{Li}_{1.25}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.2}$ 製備:

第一步驟:在連續式攪拌槽反應器(Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR)中經由共沉技術合成碳酸鎳錳粉末。首先，配製以 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 為反應物的 1M 水溶液，其中 Mn 比 Ni 的莫爾數比為 3 : 2。此外配製 1M 的 Na_2CO_3 水溶液與 0.1M 的 NH_4OH 水溶液，並同時將此三種溶液以蠕動幫浦導入反應器中。反應器的體積為 2.1 公升，進料的體積流率為每分鐘 18 毫升。在整個製程中，反應溫度皆控制在 50 °C，且以合適的功率進行攪拌。在 CSTR 中，反應物的居留時間約為 10 小時。其後將所得的固體粉末經由去離子水重複清洗以去除殘留的離子，最後將粉體置入 100 °C 真空烘箱內乾燥 24 小時。

第二步驟:利用固相反應法合成 $\text{Li}_{1.25}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.2}$ 正極粉體。將計量的碳酸鋰粉末與第一步驟中的碳酸鎳錳粉體以 100 毫升的去離子水混合，經過一小時的攪拌後利用迴旋濃縮機將溶液置於 50 °C 水浴中減壓蒸餾。混和的粉末在空氣氣氛下經由管型爐以 900 °C 持溫 15 小時進行燒結，即可得 $\text{Li}_{1.25}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.2}$ 正極粉體。

電極製備:

電極的製備為將電極粉體 $\text{Li}_{1.25}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.2}$ 正極材料、石墨粉、碳黑與黏著劑(Polyvinylidene difluoride; PVDF)，分別以 80 : 8 : 4 : 8 % 的比例均勻混和。混和後的漿料利用刮刀塗佈在集電板鋁箔上，其厚度約 80~100 微米之間，經過輾壓後厚度約 40~50 微米之間，最後以直徑 12 mm 裁刀裁切成圓形電極。所得電極至入真空烘箱內以 150 °C 進行乾燥 8 小時。

以電漿輔助化學氣相沉積法對電極表面進行改質:

利用低溫電漿裝置系統以電漿輔助化學氣相沉積法(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)進行電極表面的鍍膜，首先將如以上步驟製備好的電極置於真空腔內，通入氬氣(Ar)作為電漿氣體；八氟環丁烷(C_4F_8)作為前驅物氣體。上述兩氣體分別以 50 及 25sccm 的體積流率通入真空腔體中，再施以 15W 之射頻功率激發氬氣形成電漿。在充滿電漿的氣氛中，電漿會與 C_4F_8 分子產生交互作用，進而將 C_4F_8 分子上之碳碳鍵打斷形成的自由基單體 CF_x 。此單體藉由擴散作用沉積於電極表面並聚合形成碳氟高分子膜。電極鍍膜時間持續為 3 分鐘。

電性測試:

將製備之電極以鋰金屬作為對電極組成鈕扣型半電池。電解液為 1 M 六氟磷酸鋰(LiPF_6)溶於碳酸乙烯酯(EC)與碳酸二甲酯(DMC)以 1 比 2 的比例，再加上 4%氟代乙烯碳酸酯(FEC)。半電池首先在常溫下以電極中每克正極材料 10 毫安培(mA/g)的速率充放電一圈進行電極活化，電壓範圍為 2.0~4.9 V，第二~四圈則以 20mA/g 的速率進行充放電測試，電壓範圍為 2.0~4.6 V。最後將電池在 55°C 下以 67.5 mA/g 的電流速率進行循環充放電

測試，電壓範圍為 2.0~4.6V。

[實施例2]:

步驟同[實施例1]，電極鍍膜時間持續為5分鐘。

[實施例3]:

步驟同[實施例1]，電極鍍膜時間持續為7分鐘。

[比較例1]

步驟同[實施例1]，除未進行任何電極鍍膜處理。

表一為電池循環壽命比較

表一:

	第50圈	第100圈
	電容量殘餘率%	電容量殘餘率%
實施例1	84.42 %	61.36 %
實施例2	85.71 %	62.12 %
實施例3	84.70 %	64.85 %
比較例1	82.65 %	50.00 %

由以上數據顯示，經過本發明電漿鍍膜處理的實施例1-3的電極，在經過相同的充放電循環圈數後，其殘餘電容量均高於未經過鍍膜處理比較例的電極，顯示本發明所揭示之鋰離子電極表面鍍膜的方法，確實能提升鋰離子電池在高溫、高電壓下操作的循環壽命。

綜上所述，本發明可以增加鋰離子電極表面鍍膜的方法，能提升鋰離子電池在高溫高壓下操作的循環壽命。深具產業價值，爰依法提出申請。本創作得由熟悉技藝之人任施匠思而為諸般修飾，然皆不脫如附申請專利

範圍所欲保護者。例如，可以設計改裝真空腔體，將整卷的電極片至於真空腔內，再加以傳動機制，使得整捲電極片在真空腔內完成連續捲繞鍍膜，仍不脫如附申請專利範圍所欲保護者。

【符號說明】

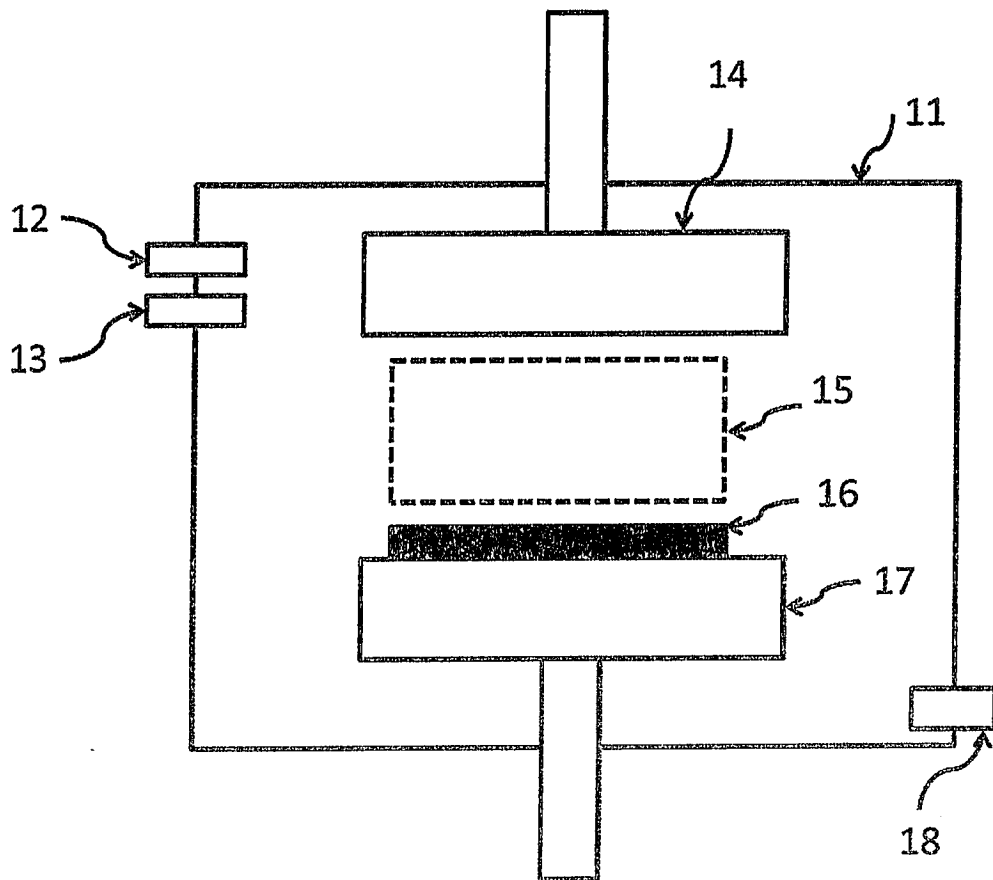
【0007】

- 11 真空腔
- 12 電漿氣體入口
- 13 碳氟化合物氣體入口
- 14 射頻電極
- 15 電漿
- 16 鋰離子電池電極片
- 17 載台
- 18 排氣口

申請專利範圍

1. 一個提升鋰離子二次電池電極循環壽命的方法，此方法包括以下步驟：
 - (a) 將鋰離子電池之正極置於一真空腔內；
 - (b) 通入至少一電漿氣體；
 - (c) 同時通入至少一碳氟化合物氣體；
 - (d) 控制腔內壓力；以及
 - (e) 施以一射頻功率，激發電漿氣體，進行電漿輔助化學氣相沉積鍍膜。
2. 根據申請專利範圍第1項所述的方法，其中(b)步驟電漿氣體至少包含氫氣，氮氣或其任一組合。
3. 根據申請專利範圍第1項所述的方法，其中(c)步驟之碳氟化合物氣體至少包含 C_2F_4 ， C_3F_6 ， C_4F_8 ，或其任一組合。
4. 根據申請專利範圍第1項所述的方法，其中(d)步驟之腔內壓力範圍為0.01托耳至5托耳，較佳者為0.1托耳至2托耳。
5. 根據申請專利範圍第1項所述的方法，其中(e)步驟之射頻功率範圍介於1瓦至50瓦，較佳者為5瓦至30瓦，更佳者為10瓦至20瓦。

圖式



第 1 圖