

# 鋰電池保護膜

李家同

國立清華大學資工系 榮譽教授

我們最近從媒體上看到很多航空公司禁止某些存在消防安全隱患的電腦上飛機，理由無非是這些電腦的電池可能會出現過熱甚至產生燃燒爆炸的危險狀況。飛機上是絕對不能有東西爆炸的，所以如何使得電池更加安全，乃是一件重要且必須解決的事。

我今天要介紹的是一種我們國家工程師所研發出來的保護膜，這種保護膜可以使鋰電池比較不會發熱而爆炸。我首先要說明為何鋰電池會發熱。

鋰電池裡面並不是只有鋰，其實鋰電池裡面的正極活性材料粒子是一種多成分金屬氧化物，高鎳型三元鋰正極材料除了鋰以外，還含有鎳、

錳和鈷，而鎳的含量不低於 50%，現階段佔比更要求在 80% 甚至更大；不過，隨著鎳含量的提高，雖可提增電容量，但熱穩定性及循環性能均會變差，也有安全性的問題。高鎳三元鋰正極材料表面含有大量的鎳離子 ( $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{4+}$ )，導致材料呈氧化性，在受到電解液的接觸侵蝕產生反應，過程中會放出氣體和熱，造成電池的膨脹及發熱，且會觸發鋰離子和溶劑與鋰鹽產生化學作用，這種化學作用是不好的，它會產生很多化合物，這些化合物會逐漸聚在正極材料表面形成不好的沉積複合膜層，導致電阻上升和性能下降，且也有錳離子溶出的問題，使得鋰電池的作用受負面的影響，如圖 1 所示。

我們的工程師因此先要製造一種薄膜，披覆

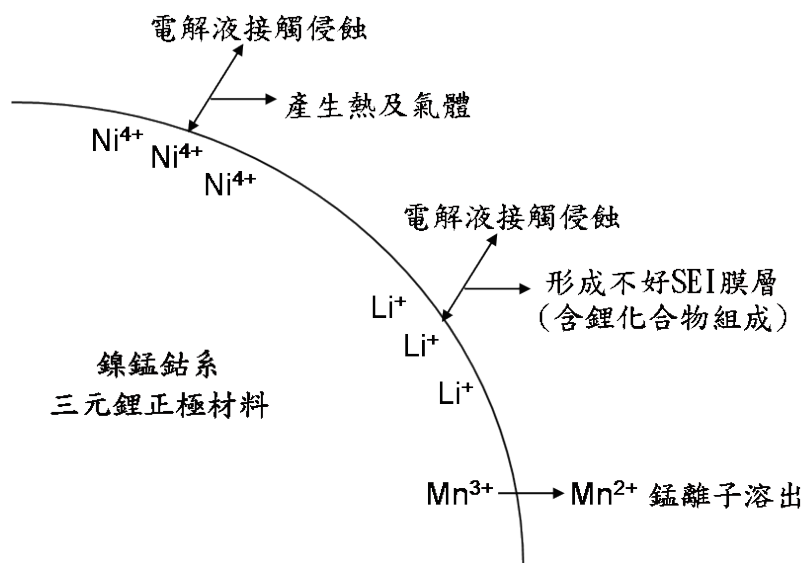


圖 1 鎳錳鈷系三元鋰正極材料受電解液接觸侵蝕的作用示意圖

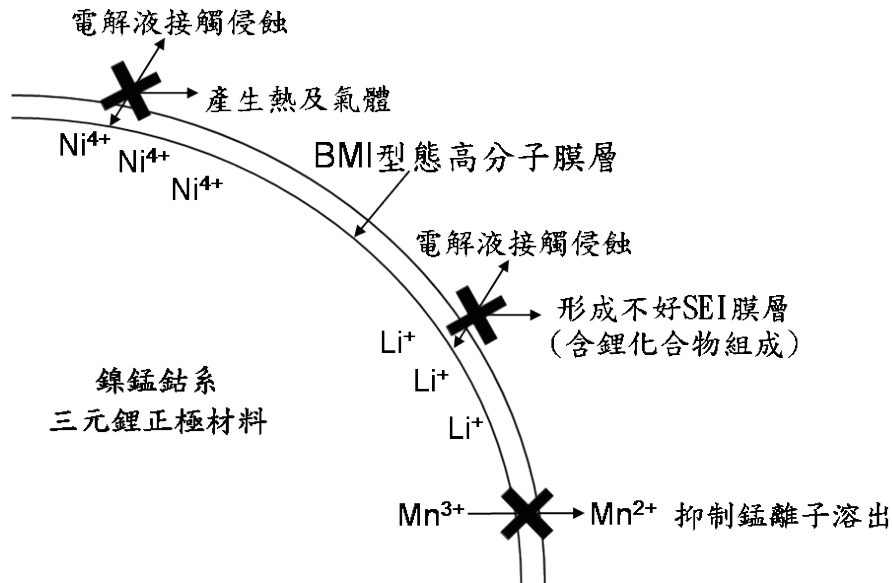


圖 2 BMI 高分子膜層可防護鎳錳鈷系三元鋰正極材料受電解液侵蝕作用示意圖

在正極材料表面，能夠穩定其結構組成，減少受電解液侵蝕而產生的氧化還原反應作用，有效抑制不好的 SEI 膜層之形成和錳離子的溶出。這種薄膜的厚度是奈米級的，必須小於 10 奈米，1 奈米等於十億分之一米。這種薄膜的主要成份是 BMI 型態高分子化合物，BMI 是一種航空用的材料，如圖 2 所示。

BMI 可以抓住很多的金屬離子，使他們不會跑出去和溶劑起化學作用，但是又可以讓鋰離子離開，因為鋰離子的半徑是非常小的。這種薄膜還有一個非常好的特性，那就是溫度到了攝氏 180 度，薄膜所有的孔會自動關閉，鋰離子當然也就不能離開。整個電池就不會產生電了，不產生電，當然就不會產生熱。

現在要談一下這種薄膜是如何做成的，這是一種高分子化合物，麻煩的是，它當初造的時候是要讓薄膜黏貼覆在正極材料表面的，所以工程師必須要知道正極材料的鹼度，因它會影響到反應性及結構性質；而且正極材料裡面其實有很多的孔隙，會左右所添加的濃度大小，所以還要先測量孔隙的數量多寡，這是可以有一種儀器得

到的，知道了這些參數以後，工程師要經過很長時間的實驗及驗證，才能決定整個製程的最優化溫度、時間，以及 BMI 的濃度。任何一個製程的參數有誤或失真，所做出來的薄膜厚度就不可能控制在奈米尺度，尤其是在 10 奈米以下的均勻薄膜。

設計和做了第一層薄膜以後，為了穩定第一層薄膜並強化安全性能，必須再加一層比較厚的膜，尺度約在 50~100 奈米，這種膜為 BMI 和 BTA 所組構的高分子特殊 3 維度多孔隙結構體，對鋰電池而言，具有安全防護的功能，如圖 3 所示。

BTA 是一種生醫用材料，能快速捕捉鋰離子，平常穩定在 BMI/BTA 組構的分子結構中，不容易單獨遊走，因此不會影響到鋰離子的傳輸；不過，當電池發生異常現象，如溫度超過 150°C 或是產生電流過大情形時，BMI/BTA 組構的分子會啟動反應，將結構緊縮產生閉孔，阻斷鋰離子的傳輸管道，同時也會釋出 BTA，以捕捉大量的鋰離子，使得鋰離子完全不能自由移動。鋰電池若沒有鋰離子的持續遊走，就不會再產生電流了，所以電

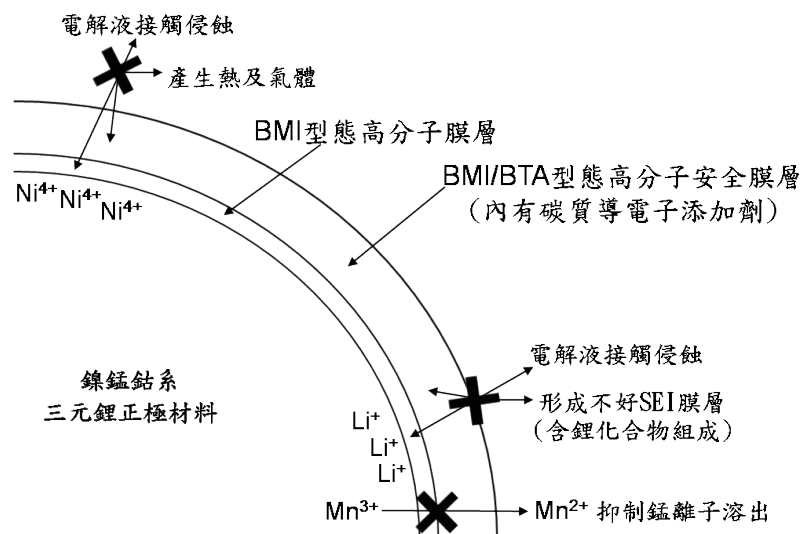


圖 3 BMI/BTA 高分子膜層可穩定第一層薄膜並強化導電及安全性能示意圖

池受到保護，不會出現因過熱或過電流所引發的燃燒甚至爆炸的情形，電池也就更安全了，這是一種安全措施。大家不要以為電池不會發生電流過大的現象，其實這很容易發生的，因為任何電池在同樣的電壓下，如果電阻過小，電流就會大，有時使用者不小心使得電池發生短路狀況，電流就會忽然暴增，電流暴增當然會引起高熱，這是相當危險。有了 BTA，會減少這種事情發生。至於 BTA 為何有這種功能，其作用機理複雜相當難懂，我就不解釋了。

相信大家一定會問，為何要有兩層膜？假如一開始就用了第二層膜行不行？其實是不行的，理由是若第二層膜與正極材料直接接觸，會產生負面影響的反應副作用，而間接損耗正極材料表面的鋰含量，造成電容量的損失。可是第二層膜對第一層的 BMI 沒有惡感，可以和它合作，這是有其技術性、技巧性和總體效能的設計考量。

天下沒有十全十美的事，第二層膜絕對對於導電是不利的，所以第二層膜內要加上導電材料如石墨、石墨烯、導電碳管、奈米碳球等等，這些玩意兒會因靜電效應而容易聚集在一起，我們

必須不能使它們結坨，因此要用適當的分散劑。分散劑的種類相當之多，適用的介質屬性和分散效果各有不同，用錯了也是不行的。

還有一點，石墨等等這些東西都是所謂的無機物，BMI+BTA 屬於有機物，無機和有機有接著的問題，所以又要加適當的接著劑。

以上講的都是正極材料部分，負極材料的做法也是雷同類似。

我們的工程師使得鋰電池的放熱量減少了 30% 以上甚至達到 50%，這絕對是可以提高安全性的。還有一個實驗，那就是在高溫攝氏 55 度的環境下，循環壽命從原來的 700~800 次提升到 1200 次以上。因此，這個發明在 2016 年得到國家發明獎，更於 2017 年在國際上得到了有科技業奧斯卡之稱的全球百大科技研發獎（R&D 100 Awards）。

希望大家知道，任何成就都需要工程師努力的，這些膜的製作成功，時間長達四年。也希望大家知道，這種研究牽涉到化學，當然也牽涉到材料，都不是容易的事。我們有這種肯認真工作而又有耐心的工程師，是值得慶幸的。