



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96108032

※ 申請日期：96.3.8

※IPC 分類：

H01M 10/36 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具改良效能之鋰二次電池

Lithium Secondary Battery of Improved Performance

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

LG 化學公司 / LG CHEM, LTD.

代表人：(中文/英文) 金磐石 / KIM, PETER BAHNSUK

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國 首爾市 永登浦區 汝矣島洞 20 番地

20, Yoido-dong, Youngdungpo-gu, Seoul 150-721, Republic of Korea

國 籍：(中文/英文) 大韓民國 / Republic of Korea

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 韓昌周 / HAN, CHANGJOO

2. 金鍾桓 / KIM, JONGHWAN

3. 金東洙 / KIM, DONG-SU

4. 全浩辰 / JEON, HOJIN

國 籍：(中文/英文) 1.2.3.4. 大韓民國 / Republic of Korea

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

韓國 ； 2006 年 03 月 08 日 ； 10-2006-0021550

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種具改良效能之鋰二次電池，尤指一種二次電池，其包括一鋰過渡金屬氧化物以做為一陰極活性材料，其中一有機銨化合物係添加至一陰極且/或係塗覆於一隔離膜上。

【先前技術】

行動裝置之技術發展與對其需求之增加使得做為其能量來源之二次電池的需求亦迅速地增加。其中，大部分之研究與調查均集中於具有高能量密度與高放電電壓之鋰二次電池上。這些鋰二次電池亦是商業上可取得且已被廣泛地運用。

一般而言，鋰二次電池採用一過渡金屬氧化物，如 LiCoO_2 ，做為一陰極活性材料，以及一含碳材料做為一陽極活性材料，且鋰二次電池之製造係藉由在陽極與陰極間置入一多孔性聚烯烴隔離膜(porous polyolefin separator)，並於其中注入一含一鋰鹽，如 LiPF_6 ，之非水性電解質。在充電時，鋰離子自陰極活性材料中嵌出，並嵌入陽極之碳層中。相反地，在放電時，鋰離子自陽極之碳層嵌出，並嵌入陰極活性材料中。在此，非水性電解質係做為一介質(medium)，透過此介質可使鋰離子在陽極與陰極間移動。此一鋰二次電池必須在電池之操作電壓範圍內維持基本的穩定，且必須具有快速移動離子之能力。

然而，重複充電/放電此一鋰二次電池會導致陰極活性材料在陰極端之金屬成分溶解，且在陽極端造成這些金屬成分之沈積，因而引起陽極表面上電解質分解之問題。金屬成分之溶解與沈積及電解質之分解，在電池高溫貯存期間變得較為嚴重，因而降低了電池剩餘容量與恢復容量。

為了解決電池剩餘容量與恢復容量降低之問題，已有各種避免鋰二次電池中陰極活性材料之金屬成分溶解之技術被提出。例如，有一技術提議降低活性材料之比表面積 (specific surface area) 以減少金屬成分溶解於電解質中 (Y. Xia, et al. J. of Power Source 24, 24-28 (1998))。但是，此方法必須製備大尺寸之活性材料粒子，因而需要長期之熱處理，且其因反應面積減小和鋰離子移動距離增加，而承受了電極高速放電特性與低溫特性退化之缺點。

除了上述技術外，一表面處理方法亦被廣泛地應用。舉例來說，為了改善高溫貯存之特性，一表面處理技術採用了非均質單元 (heterogeneous elements; Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 及其相似物)。然而，此表面處理方法亦有嚴重減少電池容量與增加複數個製造程序之缺點。

因此，亟需發展出一種能夠根本解決上述問題之技術。

【發明內容】

因此，本發明為解決上述問題，及其他尚未解決之技術問題而產生。

在實行各種大量且密集的研究與實驗以解決上述問題

後，本發明之發明人發現，併入能夠提供一鋰二次電池之陰極和/或隔離膜銨離子之一有機銨化合物，可改良電池高溫貯存後之剩餘容量與恢復容量，且亦可改良電池在低溫與高溫下之電力保持力。本發明基於此等發現而完成。

5

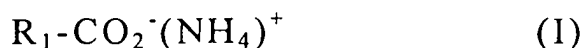
【實施方式】

此後，本發明將獲得較詳細之敘述。

根據本發明之一觀點，上述與其他目的之達成可藉由提供一種二次電池，其包括一鋰過渡金屬氧化物以做為一陰極活性材料，其中一有機銨化合物係添加至一陰極且/或係塗覆於一隔離膜上。

有機銨化合物可釋放出銨離子，銨離子能夠移除電解質中所出現的金屬離子，如錳(Mn)離子，並在陽極上形成一穩定之表面塗層，因而抑制金屬離子之沈積。因此，其能夠抑制因金屬離子沈積所造成之額外的電解質分解反應。如此一來，於陰極中添加有機銨化合物或於隔離膜上塗覆有機銨化合物，就可減小鋰二次電池高溫循環特性之降地，可減小電池高溫貯存所導致之剩餘容量與恢復容量的降低，並可改善低溫與高溫時之電力保持力。

添加至電解質之有機銨化合物之較佳例子包括含一羧基(carboxyl group)之有機銨化合物，其如分子式(I)所示：



其中 R_1 係可被選擇性取代的烷基(alkyl)或可被選擇性取代的芳羰基(aryl)。

若有需要，這些化合物可單獨使用或互相結合使用。

在此，「選擇性取代」包含對應取代基被一或多種基
 群所取代之情況，其一或多種基群係個別獨立地選自烷
 基、環烷基(cycloalkyl)、烯基(alkenyl)、環烯基
 5 (cycloalkenyl)、芳烴基、雜芳烴基(heteroaryl)、雜脂環基
 (heteroalicyclic)、羥基(hydroxy)、環氧基(alkoxy)、芳氧基
 (aryloxy)、硫醇基(mercapto)、烷硫基(alkylthio)、芳硫基
 (arylthio)、氧代基(oxo)、氰基(cyano)、鹵素(halogen)、羰
 基(carbonyl)、硫羰基(thiocarbonyl)、O-氮甲酰基
 10 (O-carbamyl)、N-氮甲酰基(N-carbamyl)、乙酰基(acetyl)、
 O-胺硫甲酰基(O-thiocarbamyl)、N-胺硫甲酰基
 (N-thiocarbamyl)、C-氮基(C-amido)、N-氮基(N-amido)、高
 鹵烷基(perhaloalkyl)、亞磺酰基(sulfinyl)、S-磺酰胺
 (S-sulfonamido)、N-磺酰胺(N-sulfonamido)、三鹵甲烷磺酰
 15 胺(trihalomethanesulfonamido)、可選擇性取代之磺酰基
 (sulfonyl)、C-羧基(C-carboxy)、O-羧基(O-carboxy)、異氰
 酸基(isocyanato)、硫氰酸基(thiocyanato)、異硫氰酸基
 (isothiocyanato)、硝基(nitro)、矽基(silyl)、三鹵甲烷磺酰
 基(trihalomethanesulfonyl)、吡咯烷基(pyrrolidinyl)、哌啶
 20 基(piperidinyl)、哌嗪基(piperazinyl)、吡啶基(pyridinyl)、
 嗎啉基(morpholinyl)、呋喃基(furyl)、噻唑啉
 (thiazolidine)、異噁唑(isoxazole)、氮雜環丁烷基
 (azetidiny)、二氧戊環(dioxolane)、吡嗪基(pyrazinyl)、噻
 吩基(thienyl)、氮雜環丙烷(aziridine)、噁唑烷

(oxazolidine)、咪唑(imidazole)、烷酸(alkanoic acid)、烷酯(alkanoate)、氨基(amino)其包括單取代氨基和雙取代氨基及其保護之衍生物。適當的話，這些取代基亦可被選擇性地取代。

5 在此，「烷基」係指一脂肪族碳氫化合物群組(aliphatic hydrocarbon group)。一烷基組成部分可以係一「飽和烷基」群組，表示其不含烯屬烴(alkene)或炔屬烴(alkyne)部分。或者，烷基組成部分可以係一「不飽和烷基」群組，其包含至少一烯屬烴或炔屬烴部分。「烯屬烴」組成部分係指
10 至少兩個碳原子組成至少一碳-碳雙鍵之一群組。「炔屬烴」組成部分係指至少兩個碳原子組成至少一碳-碳三鍵之一群組。烷基組成部分，不論其係飽和或不飽和，皆可為枝狀、線狀或環狀。

 烷基可包含1至20個碳原子。烷基亦可為包含1至10個
15 碳原子之中鏈長度。此外，烷基還可以是包含1至6個碳原子之低烷基(lower alkyl)。例如， C_1 - C_4 烷基可選自在烷基鏈中包含1至4個碳原子之烴基群組，亦即，此群組由甲基(methyl)、乙基(ethyl)、丙基(propyl)、異丙基(iso-propyl)、正丁基(n-butyl)、異丁基(iso-butyl)、第二丁基(sec-butyl)
20 和第三丁基(t-butyl)所組成。

 典型的烷基代表能夠被一或多個群組個別獨立取代之一碳氫化合物，其一或多個群組係選自甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、戊基(pentyl)、己基(hexyl)、乙烯基(ethenyl)、丙烯基(propenyl)、丁烯基

(butenyl)、環丙基(cyclopropyl)、環丁基(cyclobutyl)、環戊基(cyclopentyl)及環己基(cyclohexyl)。

在此，「芳烴基」係指一芳香群組，此芳香群組具有至少一含共軛(conjugated) π 電子系統之環狀，且包括碳環形芳烴基(carbocyclic aryl；如苯基(phenyl))和雜環芳烴基(heterocyclic aryl；如吡啶(pyridine))。此芳烴基包括單環或稠環(fused-ring)的多環群組(亦即，共有相鄰碳原子對之環狀)。

在此，「雜芳烴基」係指包含至少一雜環之芳烴基。

在此，「雜環」係指一碳環群組，其中環狀碳係被氧、氮或硫原子取代。雜環之例子包括，但不限定於，呋喃(furan)、噻吩(thiophene)、吡咯(pyrrole)、吡咯啉(pyrroline)、吡咯啉啟(pyrrolidine)、噁唑(oxazole)、噻唑(thiazole)、咪唑、咪唑啉(imidazoline)、咪唑啉啟(imidazolidine)、吡唑(pyrazole)、吡唑啉(pyrazoline)、吡唑啉啟(pyrazolidine)、異噻唑(isothiazole)、三唑(triazole)、二噻唑(thiadiazole)、吡喃(pyran)、吡啶、哌啶(piperidine)、嗎啉(morpholine)、硫代嗎啉(thiomorpholine)、吡嗪啉(pyridazine)、嘧啶(pyrimidine)、吡嗪(pyrazine)、哌嗪(piperazine)及三嗪(triazine)。

本發明說明書中所使用之名稱，當無特別指定說明時，取代基「R」係指一取代基其選自由烷基、環烷基、芳烴基、雜芳烴基(透過環碳原子鍵結)和雜脂環基(透過環碳原子鍵結)所組成之群組。

—「O-羧基」群組係指— $\text{RC}(=\text{O})\text{O}$ -群組，其中R之定義如本說明書所示。

—「C-羧基」群組係指— $\text{C}(=\text{O})\text{OR}$ 群組，其中R之定義如本說明書所示。

5 —「乙醯基」群組係指— $\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ 群組。

—「三鹵甲烷磺酰基」群組係指— $\text{Y}_3\text{CS}(=\text{O})_2$ -群組，其中Y係鹵素。

—「氰基」群組係指— CN 群組。

—「異氰酸基」群組係指— NCO 群組。

10 —「硫氰酸基」群組係指— CNS 群組。

—「異硫氰酸基」群組係指— NCS 群組。

—「亞磺酰基」群組係指— $\text{S}(=\text{O})\text{-R}$ 群組，其中R之定義如本說明書所示。

15 —「S-磺酰胺」群組係指— $\text{S}(=\text{O})_2\text{NR}$ 群組，其中R之定義如本說明書所示。

—「N-磺酰胺」群組係指— $\text{RS}(=\text{O})_2\text{NH}$ -群組，其中R之定義如本說明書所示。

—「三鹵甲烷磺酰胺」群組係指— $\text{Y}_3\text{CS}(=\text{O})_2\text{NR}$ -群組，其中Y與R之定義如本說明書所示。

20 —「O-氮甲酰基」群組係指— $\text{OC}(=\text{O})\text{-NR}$ 群組，其中R之定義如本說明書所示。

—「N-氮甲酰基」群組係指— $\text{ROC}(=\text{O})\text{NH}$ -群組，其中R之定義如本說明書所示。

—「O-胺硫甲酰基」群組係指— $\text{OC}(=\text{S})\text{-NR}$ 群組，其

中R之定義如本說明書所示。

—「N-胺硫甲醯基」群組係指—ROC(=S)NH-群組，其中R之定義如本說明書所示。

5 —「C-氨基」群組係指—C(=O)-NR₂群組，其中R₂之定義如本說明書所示。

—「N-氨基」群組係指—RC(=O)NH-群組，其中R之定義如本說明書所示。

「高鹵烷基」係指所有氫原子均以鹵素原子取代之一烷基群。

10 其他在本說明書中所使用之名稱定義可為本發明所屬技術領域中所普遍熟知之定義。

較佳地，R₁係包含1至10個碳原子之烷基或芳烴基。特別是苯甲酸銨(ammonium benzoate)和吡啶苯甲酸銨(ammonium pyridine benzoate)。

15 以一陰極活性材料為例，有機銨化合物、一傳導材料和一鍵結劑可加入一陰極漿料中，接著再加入陰極中。或者，有機銨化合物可藉由塗覆於應用在一電流收集器之陰極活性材料上而加入陰極中。

20 另一選擇是，有機銨化合物可利用一適當之溶劑而塗覆於一隔離膜表面。於其中可再加入一適當之鍵結劑，以使在此一塗覆過程中能穩固地鍵結有機銨化合物至隔離膜上。

以陰極混合物之總重為基礎，有機銨化合物之含量較佳為在0.01至10重量百分比之範圍內。如果有機銨化合物之

添加量過低，其將無法達到所期望之添加效果。另一方面，如果其添加量過高，將會不預期地增加所製成電池之內部電阻，因而降低電池效能。其添加量更佳地為在0.01至1重量百分比之範圍內。

5 當塗覆有機銨化合物於隔離膜上時，以隔離膜之總重為基礎，有機銨化合物之塗覆量較佳為在0.01至10重量百分比之範圍內。如果有機銨化合物之塗覆量過低，其將無法達到所期望之添加效果。另一方面，如果其塗覆量過高，將會不預期地導致所製成之電池內部電阻增加，因而降低電池效能。其塗覆量更佳地為在0.01至1重量百分比之範圍內。

可用做為陰極活性材料之鋰過渡金屬氧化物之例子包括，但不限定於，層狀化合物如鋰鈷氧化物(LiCoO_2)和鋰鎳氧化物(LiNiO_2)，或以一或多種過渡金屬取代之化合物；鋰錳氧化物，如以分子式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$)所示之化合物、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 及 LiMnO_2 ；鋰銅氧化物(Li_2CuO_2)；鈮的氧化物，如 LiV_3O_8 、 V_2O_5 及 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ；鎳位(Ni-site)型鋰鎳氧化物，如分子式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{鈷}(\text{Co})$ 、 $\text{錳}(\text{Mn})$ 、 $\text{鋁}(\text{Al})$ 、 $\text{銅}(\text{Cu})$ 、 $\text{鐵}(\text{Fe})$ 、 $\text{鎂}(\text{Mg})$ 、 $\text{硼}(\text{B})$ 或 $\text{鎵}(\text{Ga})$ ，且 $0.01 \leq x \leq 0.3$)；鋰錳複合氧化物，如分子式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{鈷}$ 、 $\text{鎳}(\text{Ni})$ 、 鐵 、 $\text{鉻}(\text{Cr})$ 、 $\text{鋅}(\text{Zn})$ 或 $\text{鉭}(\text{Ta})$ ，且 $0.01 \leq x \leq 0.1$)，或分子式 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ($\text{M}=\text{鐵}$ 、 鈷 、 鎳 、 銅 或 鋅)； LiMn_2O_4 ，其中部分之鋰被鹼土金屬離子所取代；二硫化硫化合物(disulfide compound)； $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 LiFe_3O_4 等。

舉例來說，陰極之製成係藉由將包含上述陰極活性材料、一傳導材料與一鍵結劑之一混合物塗覆於陰極電流收集器，接著再將之乾燥並壓製而成。若有需要，一填充物可再加入上述混合物中。

5 陰極電流收集器通常具有之厚度為3至500 μm 。電流收集器之材料並無特別之限定，只要其具有高傳導性且不會在所製成之電池中引起化學變化即可。陰極電流收集器之材料的例子，可包括不銹鋼、鋁、鎳、鈦(titanium)、燒結碳(sintered carbon)，及經碳、鎳、鈦或銀表面處理過之鋁或不銹鋼。電流收集器可在其表面上具有精密之不規則形，以加強其黏著至陰極活性材料之強度。此外，電流收集器可為各種形式，包括薄膜、薄板、箔片、網狀、多孔結構、泡沫材料和不織布。

10

 以包括陰極活性材料之混合物的總重為基礎，傳導材料典型之添加量為1至50重量百分比。傳導材料並無特別之限定，只要其具有適當之傳導性，而不會在所製成之電池中引起化學變化即可。傳導材料之例子可為傳導性材料，其包括石墨，如天然或人工石墨；碳黑，如碳黑、乙炔黑(acetylene black)、科琴碳黑(Ketjen black)、槽黑(channel black)、爐黑(furnace black)、燈黑(lamp black)及熱解黑(thermal black)；傳導性纖維，如碳纖維及金屬纖維；金屬粉末，如氟化碳粉末(carbon fluoride powder)、鋁粉及鎳粉；傳導性鬚晶(conductive whiskers)，如氧化鋅(zinc oxide)及鈦酸鉀(potassium titanate)；傳導性金屬氧化物，如二氧化

15

20

鈦(titanium oxide)；以及聚苯類共軛聚合物(polyphenylene derivatives)。

鍵結劑係一種成分，其有助於鍵結活性材料與傳導材料，且有助於與電流收集器之鍵結。以包括陰極活性材料之混合物的總重為基礎，鍵結劑典型之添加量為1至50重量百分比。鍵結劑之例子，可包括聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride)、聚乙烯醇(polyvinyl alcohols)、羧甲基纖維素(carboxymethylcellulose; CMC)、澱粉(starch)、羥丙基纖維素(hydroxypropylcellulose)、再生纖維素(regenerated cellulose)、聚乙烯吡咯酮(polyvinyl pyrrolidone)、四氟乙烯(tetrafluoroethylene)、聚乙烯(polyethylene)、聚丙烯(polypropylene)、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(ethylene-propylene-diene terpolymer; EPDM)、硫化之EPDM、丁苯橡膠(styrene butadiene rubber)、氟橡膠(fluoro rubber)及各種共聚物。

填充物係一選擇性成分，其係用以抑制陰極之膨脹。填充物並無特別之限定，只要其不會在所製成之電池中引起化學變化，且係一纖維材料即可。填充物之例子，可採用烯烴聚合物(olefin polymers)，如聚乙烯和聚丙烯；以及纖維材料，如玻璃纖維和碳纖維。

根據本發明之另一觀點，其提供有一包含上述陰極之鋰二次電池。鋰二次電池之組成包括一陰極、一陽極、一隔離膜和一含鋰鹽之非水性電解質，其製造方法係為習知技藝。

陽極之製成係藉由塗覆一陽極材料於一陽極電流收集器上，接著再將之乾燥並壓製而成。若有需要，可添加上述其他成分。

陽極電流收集器通常具有之厚度為3至500 μm 。陽極電流收集器之材料並無特別之限定，只要其具有適當之導電性，且不會在所製成之電池中引起化學變化即可。陽極電流收集器之材料的例子，可包括銅、不銹鋼、鋁、鎳、鈦、燒結碳、經碳、鎳、鈦或銀表面處理過之銅或不銹鋼，以及鋁鎘合金(aluminum-cadmium alloys)。與陰極電流收集器相似，陽極電流收集器可在其表面上形成精密之不規則形，以加強其黏著至陽極活性材料之強度。此外，陽極電流收集器可為各種形式，包括薄膜、薄板、箔片、網狀、多孔結構、泡沫材料和不織布。

本發明可使用之陽極材料之例子，包括碳，如非石墨化碳(non-graphitizing carbon)和石墨基碳(graphite-based carbon)；金屬複合氧化物，如 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$)和 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me：錳、鐵、鉛(Pb)或鍺(Ge)；Me'：鋁、硼、磷(P)、矽、元素週期表中之第一類、第二類及第三類元素、或鹵素； $0 < x \leq 1$ ； $1 \leq y \leq 3$ ；且 $1 \leq z \leq 8$)；鋰金屬；鋰合金；矽基合金；錫基合金(tin-based alloy)；金屬氧化物，如 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 及 Bi_2O_5 ；導電性聚合物，如聚乙炔(polyacetylene)；以及鋰-鈷-鎳基材料。

隔離膜係插入於陰極與陽極之間。隔離膜可採用一具有高離子滲透性和機械性強度之絕緣薄膜。隔離膜通常具有0.01至10 μm 之孔洞直徑和5至300 μm 之厚度。隔離膜可採用由一烯烴聚合物，如聚丙烯和/或玻璃纖維或聚乙烯，所製成之薄片或不織布，此等材料具有抗化性(chemical resistance)和疏水性(hydrophobicity)。當使用一固態電解質，如聚合物，做為電解質時，此固態電解質可同時用做為隔離膜與電解質。

非水性電解質可採用一非水性電解液、一固態電解質或一無機固態電解質。

本發明可使用之非水性電解液包括非質子有機溶劑(aprotic organic solvents)，如N-甲基-2-吡咯酮(N-methyl-2-pyrrolidone)、環狀或線狀碳酸化合物，其例子包括碳酸丙烯酯(propylene carbonate; PC)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate; EC)、碳酸丁烯酯(butylene carbonate; BC)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate; DMC)及碳酸二乙酯(diethyl carbonate; DEC)， γ -丁酸內酯(gamma-butyro lactone; GBL)、1,2-二甲氧基乙烷(1,2-dimethoxy ethane)、四羥基法蘭克(tetrahydroxy Franc)、2-甲基四氫呋喃(2-methyl tetrahydrofuran)、二甲基亞砷(dimethylsulfoxide)、1,3-二氧戊環(1,3-dioxolane)、甲醯胺(formamide)、二甲基甲醯胺(dimethylformamide)、二氧戊環、乙腈(acetonitrile)、硝基甲烷(nitromethane)、甲酸甲酯(methyl formate)、乙酸甲酯(methyl acetate)、乙酸乙酯(ethyl acetate)、磷酸三酯

(phosphoric acid triester)、三甲氧基甲烷(trimethoxy methane)、二氧戊環衍生物、環丁砜(sulfolane)、甲基環丁砜(methyl sulfolane)、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone)、碳酸丙烯酯衍生物、四氫呋喃衍生物、
 5 乙醚(ether)、丙酸甲酯(methyl propionate; MP)以及丙酸乙酯(ethyl propionate; EP)。在這些溶劑組成物中，較佳為使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯(BC)、碳酸亞乙烯酯(vinylene carbonate; VC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(ethylmethyl
 10 carbonate; EMC)、 γ -丁酸內酯(GBL)、環丁砜、乙酸甲酯(MA)、乙酸乙酯(EA)、丙酸甲酯(MP)以及丙酸乙酯(EP)。

本發明可使用之有機固態電解質之例子包括聚乙烯衍生物、聚乙烯氧化衍生物、聚丙烯氧化衍生物、磷酸酯聚合物、聚離胺酸(poly agitation lysine)、聚酯硫化物
 15 (polyester sulfide)、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯以及包含離子解離基之聚合物。

本發明可使用之無機固態電解質之例子包括鋰之氮化物(nitrides)、鹵化物(halides)及硫酸化物(sulfates)，如
 20 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 及
 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 。

鋰鹽係一可輕易溶解於上述非水性電解質中之材料，其可包括 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、

CF₃SO₃Li、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、
氯硼鋰 (chloroborane lithium)、低脂族羧酸鋰 (lower
aliphatic carboxylic acid lithium)、四苯硼鋰 (lithium
tetraphenyl borate)及醯亞胺 (imide)。在這些材料當中，較
5 佳者為LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、
LiN(C₂F₅SO₂)₂及LiN(CF₃SO₂)₂。

此外，為了改善充電/放電特性及阻燃性，可於非水性
電解質中添加吡啶、亞磷酸三乙酯 (triethylphosphite)、三乙
醇胺 (triethanolamine)、環醚 (cyclic ether)、乙二胺
10 (ethylenediamine)、n-甘醇二甲醚 (n-glyme)、六磷酰三胺
(hexaphosphoric triamide)、硝基苯衍生物 (nitrobenzene
derivatives)、硫、醌亞胺染料 (quinone imine dyes)、N-取代
噁唑烷酮 (N-substituted oxazolidinone)、N,N-取代咪唑啉啶
(N,N- substituted imidazolidine)、乙二醇二烷醚 (ethylene
15 glycol dialkyl ether)、銨鹽 (ammonium salts)、吡咯、二甲
氧基乙醇 (2-methoxy ethanol)、三氯化鋁 (aluminum
trichloride)或其相似物。若有需要，為了提供不燃性，此非
水性電解質更可包括含鹵素溶劑，如四氯化碳 (carbon
tetrachloride)及三氟乙烯 (ethylene trifluoride)。

20

實施例

現在，本發明將配合下列實施例而獲得更詳細之敘述。此等實施例僅係為了方便說明而舉例而已，而非限定本發明所主張之權利範圍與精神。

25

[實施例1]

1-1. 陰極之製造

將做為一陰極活性材料之 LiMn_2O_4 94重量百分比，做為一傳導材料之超級P(Super-P)2.5重量百分比，做為一鍵結劑之聚偏氟乙烯(PVdF)1.5重量百分比，與2重量百分比之苯甲酸銨一起加入一溶劑NMP(N-甲基-2-吡咯酮)中，以製備一陰極混合漿料。接著，將所得之陰極漿料塗覆於一鋁箔上，再將之乾燥並壓製而製得一陰極。

10 1-2. 陽極之製造

將做為一陽極活性材料之人工石墨95重量百分比，做為一傳導材料之超級P 2重量百分比，與做為一鍵結劑之PVdF 3重量百分比一起加入NMP中，以製備一陽極混合漿料。接著，將所得之陽極漿料塗覆於一銅箔上，再將之乾燥並壓製而製得一陽極。

1-3. 電池組裝

將1-1所得之陰極與1-2所得之陽極依序堆疊，並於其中插入一CelgardTM隔離膜。接著，將所得之電極組合固定於一電池盒中，於其中注入1M LiPF_6 EC/EMC電解質，以製得一鋰二次電池。

[實施例2]

以與實施例1相同之方法製得一二次電池，惟添加4重量百分比之苯甲酸銨。

[實施例3]

以與實施例1相同之方法製得一二次電池，惟添加2重量百分比之吡啶苯甲酸銨以取代苯甲酸銨。

5

[實施例4]

以與實施例1相同之方法製得一二次電池，惟添加4重量百分比之吡啶苯甲酸銨以取代苯甲酸銨。

10 [實施例5]

1-1. 陰極之製造

將做為一陰極活性材料之 LiMn_2O_4 94重量百分比，做為一傳導材料之超級P 3.5重量百分比，與做為一鍵結劑之PVdF 2.5重量百分比一起加入一溶劑NMP(N-甲基-2-吡咯酮)中，以製備一陰極混合漿料。接著，將所得之陰極漿料塗覆於一鋁箔上，再將之乾燥並壓製而製得一陰極。

15

1-2. 陽極之製造

將做為一陽極活性材料之人工石墨95重量百分比，做為一傳導材料之超級P 2重量百分比，與做為一鍵結劑之PVdF 3重量百分比一起加入NMP中，以製備一陽極混合漿料。接著，將所得之陽極漿料塗覆於一銅箔上，再將之乾燥並壓製而製得一陽極。

20

25 1-3. 電池組裝

塗覆2重量百分比之苯甲酸鉍於一Celgard™隔離膜之表面上。將1-1所得之陰極與1-2所得之陽極依序堆疊，並於其中插入已塗覆完成之隔離膜。接著，將所得之電極組合固定於一電池盒中，於其中注入1M LiPF₆ EC/EMC電解質，以製得一鋰二次電池。

[實施例6]

以與實施例5相同之方法製得一二次電池，惟塗覆於一Celgard™隔離膜表面的為3重量百分比之吡啶苯甲酸鉍。

[比較例1]

以與實施例1相同之方法製得一二次電池，惟無添加苯甲酸鉍。

[實驗例1]

將實施例1至6和比較例1所製得之電池在65℃之溫度下貯存7天，並分別測得其剩餘容量與恢復容量。其所得之結果如下表1所示。

<表 1>

電池	最初容量 (mAh)	剩餘容量 (mAh)	恢復容量 (mAh)	剩餘率 (%)	恢復率 (%)
實施例 1	5.71	3.99	4.45	69.88	77.93
實施例 2	5.00	4.12	4.44	82.40	88.80
實施例 3	5.76	4.06	4.51	70.49	78.30
實施例 4	5.75	4.11	4.52	71.48	78.61

實施例 5	5.81	4.14	4.55	71.26	78.31
實施例 6	5.51	3.85	4.32	68.06	77.31
比較例 1	5.61	3.45	3.92	61.50	69.88

由上表 1 可看出，相較於比較例 1 之電池，實施例 1 至 6 之電池在剩餘容量與恢復容量方面顯示出約 10% 之改善程度。而且，根據另外的實驗結果顯示，實施例 1 至 6 之電池與比較例 1 之電池隨著其貯存期間之增加，其電池剩餘容量與恢復容量方面之不同亦隨之增加。

產業利用性

從上列敘述可明顯看出，本發明之二次電池即使在經過高溫貯存之後，仍可改善其剩餘容量與恢復容量，同時在低溫與高溫時改善電池之電力保持力。

上述本發明之較佳實施例僅係為了方便說明而舉例而已，但是其他熟知此項技藝者所能想到之各種修改、添加及取代都不無可能，且不悖離本發明所主張之權利範圍與精神。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明揭露一種二次電池，其包括一鋰過渡金屬氧化物以做為一陰極活性材料，其中一有機銨化合物係添加至一陰極且/或係塗覆於一隔離膜上。因此，即使電池在經過高溫貯存之後，本發明之二次電池仍可改善其剩餘容量與恢復容量，同時在低溫與高溫時改善電池之電力保持力。

六、英文發明摘要：

Disclosed is a secondary battery comprising a lithium transition metal oxide as a cathode active material, wherein an organic ammonium compound is added to a cathode and/or is coated on a separator. Therefore, the secondary battery according to the present invention can achieve improvements in residual capacity and recovery capacity even after high-temperature storage of the battery, simultaneously with improved power retention of the battery at low and high temperatures.

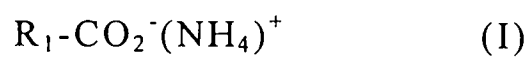
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

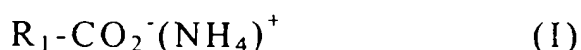
八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



100年1月5日修(送)正本

十、申請專利範圍：

1. 一種二次電池，其包括一鋰過渡金屬氧化物(lithium transition metal oxide)以做為一陰極活性材料，其中一有機
銨化合物(organic ammonium compound)係添加至一陰極且/
5 或係塗覆於一隔離膜(separator)上，以及該有機銨化合物係
至少一種選自如分子式(I)所示之化合物：



其中 R_1 係可被選擇性取代的烷基(alkyl)或可被選擇性
取代的芳羰基(aryl)。

2. 如申請專利範圍第1項所述之電池，其中該有機銨化
合物係苯甲酸銨(ammonium benzoate)和/或吡啶苯甲酸銨
(ammonium pyridine benzoate)。

3. 如申請專利範圍第1項所述之電池，其中，該有機
銨化合物係在製備一陰極漿料時，與一陰極活性材料一起
15 添加至該陰極中，或者該有機銨化合物係塗覆在應用於一
電流收集器之陰極活性材料上。

4. 如申請專利範圍第1項所述之電池，其中，以該陰
極混合物之總重為基礎，該有機銨化合物之添加量為0.01
至10重量百分比。

5. 如申請專利範圍第1項所述之電池，其中，以該隔
離膜之總重為基礎，該有機銨化合物塗覆於隔離膜表面之
20 量為0.01至10重量百分比。

6. 如申請專利範圍第1項所述之電池，其中，該陰極
活性材料係一鋰過渡金屬氧化物，而該陽極活性材料係由

一含碳材料所組成。