

公告本

申請日期： 88.4.17

案號： 88,07150

類別： H01M 6/16

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

447165

一、 發明名稱	中文	用於非水性電解質可充電電池之亞硝酸酯添加劑
	英文	NITRITE ADDITIVES FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE RECHARGEABLE ELECTROCHEMICAL CELLS
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 侯 根 2. 伊斯特 S. 塔克奇
	姓名 (英文)	1. HONG GAN 2. ESTHER S. TAKEUCHI
	國 籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所	1. 美國紐約州東阿斯特市歐迪沙廣場22號 2. 美國紐約州東阿斯特市山拉福廣場35號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商威森格瑞巴奇公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. WILSON GREATBATCH LTD.
	國 籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國紐約州克拉倫市惠而路10,000號
	代表人 姓名 (中文)	1. 伊斯特 S. 塔克奇
	代表人 姓名 (英文)	1. ESTHER S. TAKEUCHI



447165

本案已向

國(地區)申請專利

美國 US

申請日期

案號

主張優先權

1999/06/23 09/338,887

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

相關申請之交互參照

本申請書請求以1999年1月25日所申請之美國臨時申請序號60/117,104為基礎的優先權。

本發明之背景

本發明一般性地關於一種電化電池，且更特別地，係關於一種可充電的鋰離子電池。更加特別地，本發明係關於一種鋰離子電化電池，以具有添加劑的電解質來活化，所提供的添加劑用來達高充電/放電力、長循環期壽命，並將第一循環不可逆能力減至最低。根據本發明，對活化電解質的較佳添加劑是亞硝酸酯化合物。

鋰離子可充電電池一般包含一個碳質陰極電極及一個鋰化陽極電極。因在完全充電之鋰離子電池中，陽極物質的高電位〔對 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 而言，是高至4.3伏特(V)對 Li/Li^+ 〕，及碳質陰極物質的低電位(對石墨而言，為0.01伏特對 Li/Li^+)，使電解質溶劑系統的選擇是有限的；因為碳酸酯溶劑對一般所用之鋰化陽極物質具有高氧化穩定性，且對碳質陰極物質有良好的動力穩定性；其通常用於鋰離子電池電解質。為了達到最佳的電池表現(高速能力及長循環期壽命)，一般用於商業蓄電池中的是包含環狀碳酸酯(高介電常數的溶劑)及直鏈碳酸酯(低黏度的溶劑)之混合物的溶劑系統。以碳酸酯為基礎之電解質的電池是已知在室溫下傳送大於1,000個充電/放電循環。

美國專利申請序號09/133,799；其頒發給本發明之獲頒人並在此併於本文為參考；指出在用於鋰離子電池之活化

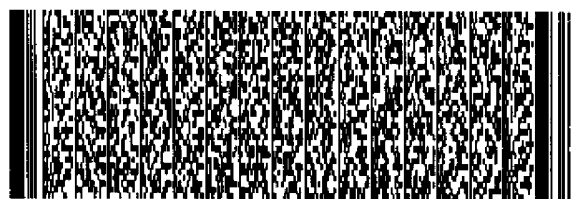


五、發明說明 (2)

電解質中的是有機碳酸酯溶劑的四元混合物；能夠在低於 -20°C 的溫度下放電；在低至 -40°C 時顯示良好的循環特性。該四元溶劑系統包括碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)及碳酸二乙酯(DEC)：

鋰離子電池的設計通常牽涉到一個區域之必要改進；而與另一個互相牽就；取決於目標的電池應用。在起初充電 $[1.0$ 莫耳濃度的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC}:\text{DEC}=45:22:24.8:8.2$ ，約為 65 毫安培(mAh)/克，對 1.0 莫耳濃度的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}=30:70$ ；約為 35 毫安培/克]期間，犧牲了增加第一循環不可逆能力；而達成在低溫能夠有循環力之鋰離子電池，是藉著使用上述的四元溶劑電解質，來取代一般使用的二元溶劑電解質(如： 1.0 莫耳濃度的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}=30:70$ ，體積/體積；其在 -11°C 結凍)來得到。由於此第一循環不可逆能力的存在；鋰離子電池通常陽極是受限的。因為所有的鋰離子，其是源自於鋰化的陽極，在充電及放電期間於陰極及陽極之間來回，第一循環不可逆能力越大；後續循環期中的電池能力越低，且電池的效率越低。因此，想要將鋰離子電池中的第一循環不可逆能力降至最低、或甚至排除，同時維持此電池的低溫循環能力。

根據本發明，這些目的以在四元溶劑電解質中提供有機亞硝酸酯來達成。以這些電解質來活化的鋰離子電池，相對於缺乏亞硝酸酯添加劑之同樣四元溶劑電解質活化的電池而言，顯示較低的第一循環不可逆能力。結果是：包括



五、發明說明 (3)

亞硝酸酯添加劑的電池比控制組的電池存在較高的後續循環能力。本發明電池在室溫下、以及在低溫下：即：低至約 -40°C 下的循環能力，是與以缺乏亞硝酸酯添加劑之四元溶劑電解質活化的電池一樣良好。

本發明之摘要

一般已知的：當在放電條件下：對以碳陰極建構之鋰離子電池起初施以電位；來將該電池充電時，會因陰極表面之鈍態薄膜的形成，而有一些永久性能力喪失。此永久性的能力喪失被稱為第一循環不可逆能力。然而，薄膜形成的過程是高度地取決於在電池充電電位之電解質組份的反應性。鈍態薄膜的電化性質也取決於表面薄膜的化學組成。

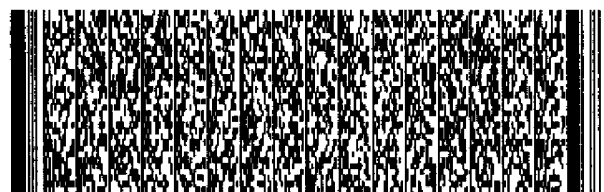
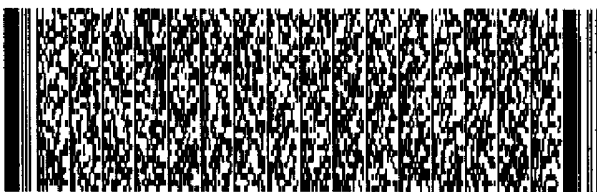
表面薄膜的形成對鹼金屬系統是不可避免的，且特別是對鋰金屬陰極及鋰插入之碳陰極；乃因鋰對有機電解質的相對低電位及高反應性。理想的表面薄膜已知做為固態-電解質介面相(SEI)；必須是電絕緣且傳導離子的。當大部分的鹼金屬；且特別是鋰電化系統符合第一個要求時，卻難以達到第二個要求；這些薄膜的電阻是不可忽視的，且結果是：阻抗因其表面層的形成而在電池內累積；該表面層形成在鋰離子電池的充電及放電期間，引起不可接受的極化。另一方面，若SEI膜是導電的；在陰極表面上的電解質分解反應；不會因鋰化碳電極的低電位而停止。

因此，電解質的組成對鹼金屬系統的放電效率具有重大的影響，且特別是對蓄電池中之永久性能力的喪失。例

五、發明說明 (4)

如：當使用1.0莫耳濃度的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}=30:70$ 來活化鋰蓄電池時：第一循環不可逆能力約為35毫安培/克的石墨。然而，在相同循環的條件下，當使用1.0莫耳濃度的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC}:\text{DEC}=45:22:24.8:8.2$ 做電解質時，第一循環不可逆能力被發現是65毫安培/克的石墨。再者，以碳酸乙烯酯及碳酸二甲酯之二元溶劑電解質活化的鋰離子電池，不能在低於約 -11°C 的溫度下循環。前面參照之專利申請書的四元溶劑電解質：其能使鋰離子電池在低許多的溫度下循環；其為提供較寬使用溫度及可接受之循環效率等觀點的互相妥協。高度想要的是維持鋰離子電池能夠在低至約 -40°C 之溫度操作的優點；同時將第一循環不可逆能力減至最低。

根據本發明：此目的可以在上述的四元溶劑電解質中添加亞硝酸酯添加劑來達到。另外：本發明可以概括其他的非水性有機電解質系統：如：二元溶劑和三元溶劑系統，以及含有除了直鏈或環狀碳酸酯混合物之溶劑的電解質系統。例如：直鏈或環狀醚或酯類也可包括做為電解質組份。雖然對所觀察到之改進的真正理由並不清楚；其假設為：亞硝酸酯添加劑與存在的電解質組份競爭；於起初鋰化期間在碳陰極表面反應；形成有優點的SEI薄膜。因此形成之SEI薄膜，比沒有亞硝酸酯添加劑所形成之薄膜更絕緣，且結果是：鋰化碳電極是較佳地被保護；而免於與其他電解質組份的反應。因此得到較低的第一循環不可逆能力。



五、發明說明 (5)

本發明的這些及其他目的對習知此藝者而言，會以參照下列的敘述及所附的圖示而變得逐漸地更明顯。

圖示之簡要敘述

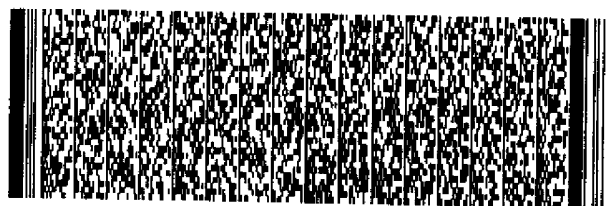
圖1為經過二十個循環期之兩組鋰離子電池顯示平均放電能力的圖形：一組以缺乏亞硝酸酯添加劑之四元碳酸酯溶劑混合物活化；與類似架構、具有亞硝酸酯電解質添加劑之電池組比較。

較佳具體實施例之詳細敘述

根據本發明所建構之電化蓄電池包括選自元素周期表之IA、IIA或IIIB族的陰極活性物質；包括鹼金屬鋰、鈉、鉀等。較佳的陰極活性物質包含鋰。

在電化蓄電池系統中，陰極電極包含能夠插入及去除插入鹼金屬的物質，且該鹼金屬較佳為鋰。碳質陰極包含任何不同形式的碳（例如：焦炭、石墨、乙炔黑、碳黑、玻璃質碳等），能可逆地維持鋰物種的較佳。石墨為特佳，因其相對高的鋰維持能力。不論碳的形式，碳質物質的纖維特別優越，因為該纖維具有特別優良的機械性質，其容許其製造成堅固的電極；能忍受在重覆充電/放電循環期間的分解。再者，碳纖維的高表面積容許快速的充電/放電速率。較佳之用做電化蓄電池陰極的碳質物質敘述於頒發給塔可屋奇(Takeuchi)等人之美國專利第5,443,928號中，其頒發給本發明之獲頒人並在此併於本文為參考。

一般的蓄電池陰極是將約90至97重量百分比的石墨與約3至10重量百分比的黏合物質混合而製成；該黏合物質較



五、發明說明 (6)

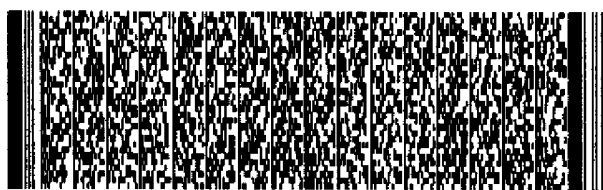
佳的是氟樹脂粉末；如：聚四氟乙烯(PTFE)；聚亞乙烯基氟(PVDF)、聚伸乙基四氟乙烯(ETFE)；聚醯胺及聚亞醯胺、和其混合物。此電極活性混合物在一個電流收集器上提供，該電流收集器如：經鑄造、壓製、滾製或其他接觸活性混合物的鎳、不鏽鋼、或銅箔或網。

陰極組份進一步具有與陰極電流收集器相同材質之延長引線或導線，即：較佳為鎳，在外殼負電組態中，於是以如：熔焊及以焊接接觸到導電金屬之電池外殼，而整合地形成。另外，碳質陰極可以一些其他的幾合形狀下形成，如：線軸形、圓柱形或錠狀，以容許另外的低表面電池設計。

蓄電池的陽極較佳地包含一種鋰化物質，其在空氣中穩定且容易處理。此對空氣穩定之鋰化陽極物質的實例包括：如鈮、鈦、鉻、銅、鋁、鈮、鐵、鎳、鈷及錳此類金屬之氧化物、硫化物、硒化物及碲化物。較佳的氧化物包括： LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.92}\text{Sn}_{0.08}\text{O}_2$ 及

$\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 。

在製成電極用來加入電化電池之前，鋰化活性物質較佳地與導電添加劑混合。適合的導電添加劑包括乙炔黑、碳黑及/或石墨。當與上列之活性物質混合時，如：鎳、鋁、鈦、及不鏽鋼之粉末形式的金屬也可用做導電稀釋劑。電極進一步包含氟樹脂黏合劑，較佳為粉末的形式，如：PTFE、PVDF、ETFE、聚醯胺及聚亞醯胺、和其混合物。

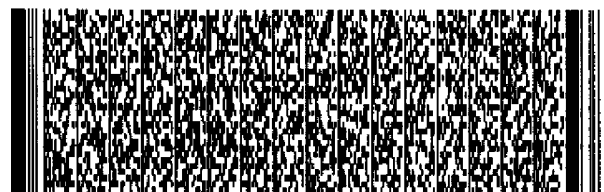
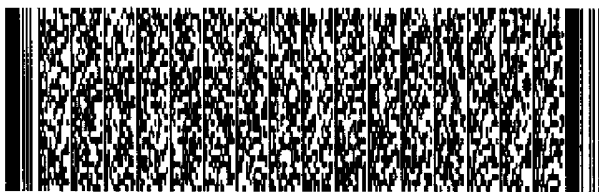


五、發明說明 (7)

為了此蓄電池的放電，包含鋰離子的陽極，以使用外部產生的電位來再充電該電池，而被插入碳質陰極中。所用之可充電的電位用來將鹼金屬離子經由電解質自陽極物質中移出，並進入碳質陰極，以飽和含碳的陰極。所得的 Li_xC_6 電極可具有的 x 範圍在 0.1 及 1.0 之間。然後電池與電位一起提供，且以一般的方式的放電。

另一種蓄電池的結構包含在陰極加入電池之前，將碳質物質與活性鹼金屬物質一起插入。在此情況下，陽極本體可為固態的，且包含但不限於如：二氧化錳、氧化銀鈮、氧化銅銀鈮、二硫化鈦、氧化銅、硫化銅、硫化鐵、二硫化鐵及氟化碳之類的物質。然而，此方式是與關於處理在電池外之鋰化碳的問題互相妥協。當與空氣接觸時，鋰化碳趨於反應。

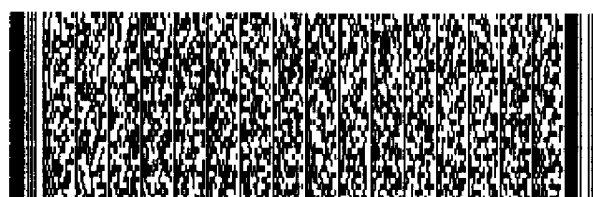
本發明之蓄電池包括一個分隔器，以提供陰極及陽極活性電極之間的物理隔離。該分隔器是電絕緣的物質，以避免在電極之間的內部電力短路，且分隔器的材質也是與陰極及陽極活性物質無化學反應性的，且與電解質無化學反應性且不溶於其中。另外，分隔器的材質具有一定程度的多孔性，足以容許在電池電化反應期間的電解質流過其中。一般分隔器的形式為片狀，其置於陰極及陽極電極之間。此情況是當陰極與許多被置於陰極折疊中間之陽極板被折疊成像彎曲的結構、並在電池的外殼中被接收時，或當電極組合被滾捲或者要不然形成圓柱形"果凍捲(jellyroll)"形態時。



五、發明說明 (8)

示範用的分隔器材質包括：來自聚伸乙基四氟乙烯及聚伸乙基氯基三氟乙烯之氟聚合纖維的纖維性織品，被單獨使用或與氟聚合微多孔薄膜成薄片來使用。其它適當的分隔器材質包括：不織布玻璃、聚丙烯、聚乙烯、玻璃纖維材質、陶瓷、商業上可得自名稱為任特克斯(ZITEX)[肯伯斯特公司(Chemplast Inc.)]的聚四氟乙烯膜；商業上可得自名稱為賽爾加德(CELGARD)[賽勒尼斯塑膠公司(Celanese Plastic Company, Inc.)]的聚丙烯膜及商業上可得自名稱為德西格拉斯(DEXIGLAS)[C. H. 德斯特部門(Dexter Div.)；德斯特公司(Dexter Corp.)]的薄膜。

用於活化鹼金屬電化電池之電解質溶劑系統的選擇是非常有限的，且特別是完全充電的鋰離子電池，因為陽極物質的高電位[對 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 是高至4.3伏特(V)對 Li/Li^+]及陰極物質的低電位(對石墨為0.01伏特對 Li/Li^+)。根據本發明，適當的非水性電解質包含溶解於非水性溶劑中的無機鹽，且更佳的是溶解於有機碳酸鹽溶劑之四元混合物中的鹼金屬鹽，該溶劑包含碳酸二烷酯(非環狀)，是選自碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)及其混合物，及至少一個選自碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丁烯酯(BC)及碳酸次亞乙烯酯(VC)及其混合物的環狀碳酸酯。通常有機碳酸酯在電解質溶劑系統中使用於此電池化學，因為其顯示對陽極物質的高氧化穩定性及對陰極物質的良好動力穩定性。



五、發明說明 (9)

根據本發明之較佳電解質包含EC:DMC:EMC:DEC的溶劑混合物。不同碳酸酯溶劑的最佳體積百分比範圍包括:EC的範圍是約10%至約50%;DMC的範圍是約5%至約75%;EMC的範圍是約5%至約50%;且DEC的範圍是約3%至約45%。包含此四元碳酸酯混合物的電解質顯示凝固點低於 -50°C ,且以此混合物活化之鋰離子電池在室溫下具有非常良好的循環行為,且在低於 -20°C 的溫度下有非常良好的放電及充電/放電循環行為。

可用做從陰極傳送鹼金屬離子到陽極、且再回送之媒介的已知鋰鹽包括: LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiGaCl_4 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{SF}_3)_3$ 、 LiNO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{SF}_3)_2$ 、 LiSCN 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiO_2CCF_3 、 LiSO_3F 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 及 LiCF_3SO_3 、及其混合物。適當鹽濃度的一般範圍是約0.8至1.5莫耳之間。

根據本發明,至少一個有機亞硝酸酯添加劑,較佳為烷基亞硝酸酯化合物,在前述鹼金屬離子或可充電電化電池中的電解質溶液裡被提供做為共溶劑。亞硝酸酯添加劑較佳的是具有通式 $(\text{RO})\text{N}(=\text{O})$ 的烷基亞硝酸酯化合物,其中R是飽和或不飽和烴的有機基、或經雜原子取代之含1至10個碳原子的飽和或不飽和有機基。最大效果被發現是在電解質中使用甲基亞硝酸酯、乙基亞硝酸酯、丙基亞硝酸酯、異丙基亞硝酸酯、丁基亞硝酸酯、異丁基亞硝酸酯、第三-丁基亞硝酸酯、苄基亞硝酸酯及苯基亞硝酸酯、及其混合物做為添加劑時。



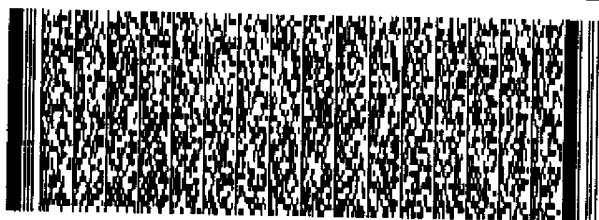
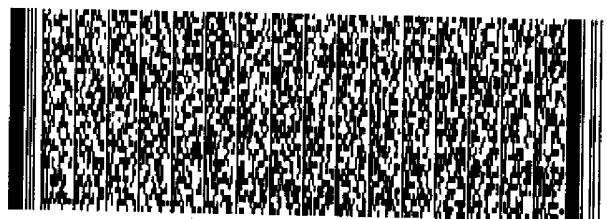
五、發明說明 (10)

上述的化合物只意於做為用於本發明之示範，且不被解釋為限制。習知此藝者會容易了解由來自上面所發表之通式範圍內的亞硝酸酯化合物，且根據本發明，其用做電解質的添加劑，以達到高充電/放電力、長循環期壽命並將第一循環不可逆能力減至最小。

當不意於被任何特別的反應機構所局限時，相信由於在亞硝酸酯官能基中 $N=O$ 鍵的存在，在氧及R之間有鍵結，且亞硝酸酯中間體能有效地與其他電解質溶劑或溶質競爭，與鋰反應並在碳質陰極的表面上形成亞硝酸酯，即：亞硝酸鋰或亞硝酸酯還原產物的鋰鹽。所得的SEI層比缺乏有機亞硝酸酯添加物所形成之SEI層，更為離子化導電。結果是：化學組成及可能之碳質陰極表面保護層的形態，相信是與伴隨著對電池循環特性的優點而被改變。

在此所述之電池的組合，較佳的是以捲曲要件電池的形式。也就是所製造的陽極、陰極及分隔器是以"果凍捲(jellyroll)"之類的形式、或"捲曲要件電池堆疊(wound element cell stack)"的形態捲在一起，使得陰極是在該捲的外面，用來使電與電池外殼在外殼負電的形態下接觸。使用適當的頂部及底部絕緣體，捲曲要件電池堆疊被插入適當尺寸大小的金屬外殼。金屬外殼可包含如：不鏽鋼、軟鋼、包覆鎳的軟鋼、鈦或鋁等材質，但不限於此，只要金屬材質與電池的組份可相容使用。

電池頂部包含一個金屬碟狀的本體，其有用來容納玻璃對金屬的封口/終端針進料過道的第一孔，及用做電解質



五、發明說明 (11)

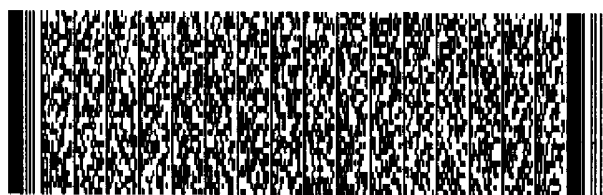
填充的第二孔。所用的玻璃是抗腐蝕的種類，具有高至約50%重量的砂，如：可玻(CABAL)12、TA 23、富賽特(FUSITE) 425或富賽特(FUSITE) 435。正電終端針進料過道較佳地包含鈦，雖然也可使用鈿、鋁、鎳合金、或不鏽鋼。電池的頂部包含與電化電池之其他組份具有相容性的要件，且為抗腐蝕的。陽極鉛在玻璃對金屬的封口中被焊到正電的終端針，且頂部被焊到含有電極堆疊的外殼上。之後電池以含有至少一個上述亞硝酸酯添加劑的電解質溶液來填充，且密閉地封住，如以封閉焊接不鏽鋼球在填充孔上方，但不限於此。

上面的組合敘述外殼負電的電池，其為本發明之示範電池的較佳結構。如習知此藝者已熟知的，本發明示範的電化系統也可以是外殼正電的形態來建構。

下列的實例敘述根據本發明之電化電池的方式及製程，且發表本發明人進行本發明所預期的最佳形態，但不解釋為限制。

實例 I

五個鋰離子電池被架構做測試媒介。該電池被分成兩組。一組三個電池以缺乏亞硝酸酯添加劑之四元碳酸酯溶劑系統電解質來活化，同時所餘的兩個電池具有相同的電解質，但包括亞硝酸酯添加劑。除了電解質之外，電池是相同的。特別地，陽極的製備是將 LiCoO_2 陽極混合物鑄在鋁箔上。陽極混合物包含91%重量的 LiCoO_2 、6%重量的石墨添加劑及3%重量的PVDF黏合劑。陰極的製備是將含



五、發明說明 (12)

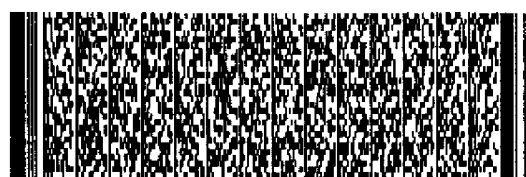
91.7%重量石墨及8.3%重量黏合劑之陰極混合物鑄在銅箔上。電極組合物的結構是將一層聚乙烯分隔器置於陽極及陰極之間，並螺旋形地捲曲該電極，以適入AA尺寸的圓柱形不鏽鋼罐中。電池以具有1.0莫耳濃度的 LiPF_6 溶解其中之 $\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC}:\text{DEC}=45:22:24.8:8.2$ 電解質活化(第1組)。根據本發明所製的第2組電池進一步具有0.05莫耳濃度的第三-丁基亞硝酸酯(TBNI)溶解其中。最後，電池是密閉地封住。

然後五個電池全部在4.1伏特及2.75伏特之間循環。充電循環是在100毫安培恆定電流下進行，直到電池達到4.1伏特。然後，充電的循環在4.1伏特下繼續，直到電流掉到20毫安培。在休息5分鐘之後，電池在100毫安培恆定電流下被放電成2.75伏特。在下一個循環之前，電池再休息5分鐘。

兩組電池的起初平均充電及放電力被摘要於表1中。第一循環不可逆能力被計算成第一充電力及第一放電力之間的差別。

表 1

組	第一循環能力及不可逆能力		
	第一充電 (毫安培)	第一放電 (毫安培)	不可逆 (毫安培)
1	641.4 ± 1.5	520.2 ± 9.5	121.2 ± 10.7
2	621.7 ± 5.3	547.0 ± 2.4	74.7 ± 7.7



五、發明說明 (13)

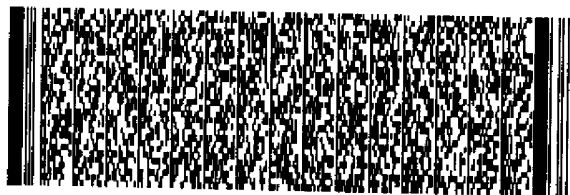
表1中的資料清楚地說明兩組電池具有相似的第一循環充電力。然而：第一循環放電力是相當不同的。以含第三-丁基亞硝酸酯添加劑之電解質活化的第2組電池，比第1組的電池，具有高出許多的第一循環放電力(約高出5.2%)。結果是：第2組電池也比第1組電池，具有約38%較低的第一循環不可逆能力。

實例II

在起始循環之後，五個電池的循環在如實例I所述的相同循環條件下繼續共10次。每一個循環之放電能力及能力維持摘要於表2中。能力維持被定義為每一個放電循環相對於第一循環放電能力的能力百分比。

表 2
循環放電能力及能力維持

循環數	第 1 組		第 2 組	
	能力 (毫安培)	維持(%)	能力 (毫安培)	維持(%)
1	520.2	100.0	547.0	100.0
2	510.2	98.1	542.0	99.1
3	503.4	96.8	536.9	98.1
4	497.6	95.7	532.1	97.3
5	493.2	94.8	528.2	96.6
6	489.4	94.1	524.6	95.9
7	486.1	93.4	521.7	95.4
8	483.2	92.9	518.7	94.8
9	480.2	92.3	516.3	94.4
10	478.2	91.9	513.9	93.9



五、發明說明 (14)

表2中的資料說明：有第三-丁基亞硝酸酯添加劑之第2組電池，在所有的循環中一致地顯示較高的放電能力。另外，此較高能力在較低循環壽命的消耗上不被了解。第1及2組電池基本上在經過不同循環時，具有相同的循環能力維持。

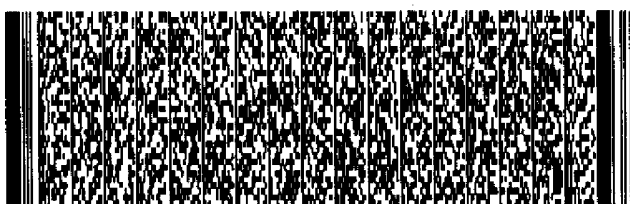
實例III

在實例II所述的上述循環測試之後，根據實例I所述的步驟將電池充電。然後，電池在1000毫安培的恆定電流下被放電成2.75伏特，然後有五分鐘的開放電路休息，續以500毫安培的恆定電流放電成2.75伏特，然後有五分鐘的開放電路休息，續以250毫安培的恆定電流下放電成2.75伏特，然後有五分鐘的開放電路休息，且最後，續以100毫安培的恆定電流下放電成2.75伏特，然後有五分鐘的開放電路休息。在每一個放電速率下的平均總能力摘要於表3中，且在不同的恆定電流下，比較平均放電效率(定義為100毫安培的恆定電流下放電的%能力)而摘要於表4中。在表3中，放電能力是從一個放電電流到下一個的累積：

表 3

在不同電流下的放電能力(毫安培)

組	1000 毫安培	500 毫安培	250 毫安培	100 毫安培
1	277.8	439.8	459.8	465.9
2	262.2	479.0	499.9	505.8



五、發明說明 (15)

表 4

在不同電流下的放電效率(%)

組	1000 毫安培	500 毫安培	250 毫安培	100 毫安培
1	59.7	94.4	98.1	100.0
2	51.8	94.7	98.8	100.0

表3中的資料指出：有亞硝酸酯添加劑之第2組電池，在放電速率等於或小於500毫安培（約1C的速率）下，與第1控制組電池比較，傳送增加的放電能力。然而，在較高的放電速率（1000毫安培，約2C的速率）下，第1控制組電池比第2組電池傳送更高的能力。在表4中也顯示相同的趨勢。在500毫安培或更低放電電流下，第2組電池與第1組電池顯示類似的放電效率。在更高的放電電流（即：1000毫安培）下，第1控制組電池比第2組電池能有較高的放電效率。

實例IV

在上述放電速率能力測試之後，根據實例I所述的步驟將所有的電池充電。然後將五個測試電池儲存在37°C的開放電路伏特(OCV)下十三天。最後，將電池放電並再循環八次。計算自身放電的%及能力維持，並顯示於表5中。

表 5

自身放電的速率及儲存後的能力維持

組	自身放電(%)	能力維持(%)
1	12.6	93.4
2	12.6	93.4



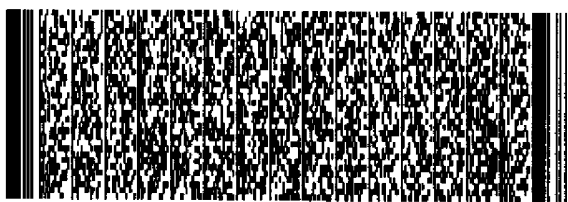
五、發明說明 (16)

表5中的資料說明：兩組電池顯示類似的自身放電速率及類似的儲存後能力維持速率。然而，因為第2組電池比第1組電池具有較高的放電能力，雖然其顯示類似的自身放電及能力維持速率，第2組電池的能力仍比第1組電池較高。共得到20個循環，且結果摘要於圖1中。特別地，曲線10是由缺乏亞硝酸酯添加劑之第1組電池的平均循環資料所架構，而曲線12是由含第三-丁基亞硝酸酯添加劑之第2組電池的平均所架構。經過二十個循環的增加放電能力是清楚明確的。

為了產生含有根據本發明之亞硝酸酯添加劑還原產物的不導電SEI層，亞硝酸酯添加劑的還原反應，必須有效地在陰極表面與其他電解質組份的反應競爭。在該方面，在具有 $(RO)N(=O)$ 通式之亞硝酸酯添加劑中的R-O鍵必須是微弱或有反應性的。

此點已在美國專利申請序號09/108,143中說明，其頒發給本發明之獲頒人並在此併於本文為參考。在該申請書中敘述：當亞硝酸酯添加劑具有相當弱的C-O鍵時，如第三-丁基亞硝酸酯，對電壓延遲還原及還原之Rdc成長的項目而言，在氧化鋰/銀鈦原電池可觀察到的優良效果。

基於類似的理由，相信：對鋰原電池之放電表現有優點的相同種類亞硝酸酯添加劑，由於在碳陰極表面上形成良好的SEI薄膜，也會對鋰離子電池的第一循環不可逆能力及循環效率有優點。因此，對鋰離子電池而言，具有 $(RO)N(=O)$ 通式之亞硝酸酯添加劑中的R基必須是含1至10



五、發明說明 (17)

個碳原子的飽和或不飽和有機基。

而不意於限於任何特別的理論，若R基是(例如：以第三-丁基)活化，O-R鍵是相當弱且相信：由於存在有亞硝酸酯官能基 $[-O-N(=O)]$ 中的 $N=O$ 鍵，在氧與R基之間的鍵結被切斷。亞硝酸酯中間物然後能有效地與其他的電解質溶劑或溶質競爭與鋰的反應，且在陰極的表面上形成亞硝酸酯，即：亞硝酸鋰或亞硝酸酯還原產物的鋰鹽。沉積於陰極表面之所 $(O=)N-(OLi)_n$ ($n=1$ 或 2) 之形成賦予鋰離子電池改良之性能。所得的鹽比氧化鋰更呈離子性導電；而氧化鋰在缺乏有機亞硝酸酯添加劑時會在陰極上形成。結果是：化學組成及可能之陰極表面保護層的形態，相信與伴隨著對電池放電特性的優點而被改變。此相信是所觀察到之鋰離子電池改進的理由，如同具有TBNI添加劑之類所示範的。

亞硝酸酯添加劑的濃度限制是較佳約為0.001莫耳濃度至約0.20莫耳濃度；若添加劑濃度小於約0.001莫耳濃度，則亞硝酸酯添加劑的優點效果並不明顯。另一方面，若添加劑濃度大於約0.20莫耳濃度；則由於形成較厚的陰極表面薄膜及較低的電解質導電性，添加劑的優點效果會被較高之內部電池電阻的有害效果相消。

要了解：對在此所述之本發明觀念的不同改變，對習知此藝者是明顯的，如所附之申請專利範圍所定義的，而不背離本發明之精神及範疇。

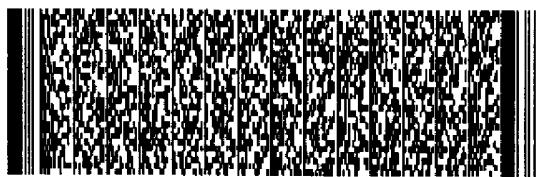


四、中文發明摘要 (發明之名稱：用於非水性電解質可充電電池之亞硝酸酯添加劑)

敘述一種鋰離子電池，具有高充電/放電力、長循環期壽命並顯示減少的第一循環不可逆能力。所述的優點是以添加至少一種亞硝酸酯添加劑到電解質中來實現，該電解質包含溶解於溶劑混合物中的鹼金屬鹽，該溶劑混合物包括碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯及碳酸二乙酯。較佳的添加劑是烷基亞硝酸酯化合物。

英文發明摘要 (發明之名稱：NITRITE ADDITIVES FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE RECHARGEABLE ELECTROCHEMICAL CELLS)

A lithium ion electrochemical cell having high charge/discharge capacity, long cycle life and exhibiting a reduced first cycle irreversible capacity, is described. The stated benefits are realized by the addition of at least one nitrite additive to an electrolyte comprising an alkali metal salt dissolved in a solvent mixture that includes ethylene carbonate, dimethyl carbonate, ethylmethyl carbonate and diethyl carbonate. The preferred additive is an alkyl nitrite compound.



六、申請專利範圍

1. 一種電化電池，其包含：
 - a) 一個負極，其插入鹼金屬；
 - b) 一個正極，包含插入鹼金屬的電極活性物質；
 - c) 一種非水性電解質活化負極及正極；及
 - d) 在電解質中所提供的亞硝酸酯添加劑。
2. 如申請專利範圍第1項之電化電池，其中該亞硝酸酯添加劑具有式： $(RO)N(=O)$ ，其中的R基是含1至10個碳原子之飽和或不飽和烴、或雜原子基團的有機基。
3. 如申請專利範圍第1項之電化電池，其中該亞硝酸酯添加劑是選自包括甲基亞硝酸酯、乙基亞硝酸酯、丙基亞硝酸酯、異丙基亞硝酸酯、丁基亞硝酸酯、異丁基亞硝酸酯、第三-丁基亞硝酸酯、苄基亞硝酸酯及苯基亞硝酸酯及其混合物。
4. 如申請專利範圍第1項之電化電池，其中該亞硝酸酯添加劑存在於電解質中的範圍是約0.001莫耳濃度至約0.20莫耳濃度。
5. 如申請專利範圍第1項之電化電池，其中該亞硝酸酯添加劑為第三-丁基亞硝酸酯，存在於電解質中的濃度是高至約0.05莫耳濃度。
6. 如申請專利範圍第1項之電化電池：其中該電解質包括四元、非水性碳酸酯溶劑混合物。
7. 如申請專利範圍第1項之電化電池，其中該電解質包含至少一個直鏈碳酸酯，是選自包括：碳酸二甲酯；碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯及碳酸乙

六、申請專利範圍

丙酯和其混合物。

8. 如申請專利範圍第7項之電化電池，其中該電解質包含至少三個直鏈碳酸酯。

9. 如申請專利範圍第1項之電化電池，其中該電解質包含至少一個環狀碳酸酯，是選自包括：碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯及碳酸次亞乙烯酯和其混合物。

10. 如申請專利範圍第1項之電化電池，其中該電解質包含碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯及碳酸二乙酯。

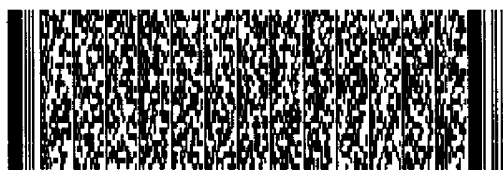
11. 如申請專利範圍第10項之電化電池，其中以體積計，碳酸乙烯酯的範圍是約10%至約50%，碳酸二甲酯的範圍是約5%至約75%，碳酸甲乙酯的範圍是約5%至約50%；且碳酸二乙酯的範圍是約3%至約45%。

12. 如申請專利範圍第1項之電化電池，其中該電解質包含選自包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiGaCl_4 、 LiNO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSCN 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiO_2CCF_3 、 LiSO_3F 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 及 LiCF_3SO_3 及其混合物的鹼金屬鹽。

13. 如申請專利範圍第1項之電化電池，其中該鹼金屬是鋰。

14. 如申請專利範圍第1項之電化電池，其中該負極包含一個負極活化物質，是選自包括：焦炭、碳黑、石墨、乙炔黑、碳纖維及玻璃質碳和其混合物。

15. 如申請專利範圍第1項之電化電池，其中該負極活化物質與氟樹脂黏合劑混合。



六、申請專利範圍

16. 如申請專利範圍第1項之電化電池，其中該正極包含一個正極活化物質，是選自包括：鈮、鈦、鉻、銅、鋇、鋳、鐵、鎳、鈷及錳之鋰氧化物、鋰硫化物、鋰硒化物、及鋰碲化物和其混合物。

17. 如申請專利範圍第16項之電化電池，其中該正極活化物質與氟樹脂黏合劑混合。

18. 如申請專利範圍第16項之電化電池，其中該正極活化物質是與選自包括乙炔黑、碳黑、石墨、鎳粉、鋁粉、鈦粉及不鏽鋼粉和其混合物之導電性添加物混合。

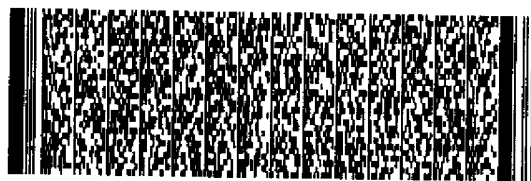
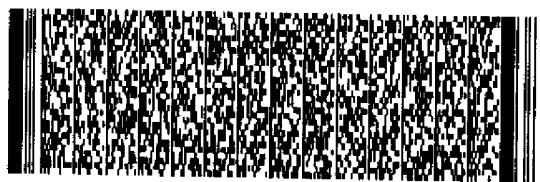
19. 一種電化電池，其包含：

- a) 一個負極，其插入鋰；
- b) 一個正極，包含一種電極活性物質且其插入鋰；及
- c) 一種電解質溶液活化負極及正極，該電解質包括溶解於四元、非水性碳酸酯溶劑混合物中的鹼金屬鹽，該溶劑混合物為碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯及碳酸二乙酯；及

d) 在電解質中所提供的亞硝酸酯添加劑。

20. 如申請專利範圍第19項之電化電池，其中該亞硝酸酯添加劑具有式： $(RO)N(=O)$ ，其中的R基是含1至10個碳原子之飽和或不飽和烴、或雜原子基團的有機基。

21. 如申請專利範圍第19項之電化電池，其中該亞硝酸酯添加劑是選自包括甲基亞硝酸酯、乙基亞硝酸酯、丙基亞硝酸酯、異丙基亞硝酸酯、丁基亞硝酸酯、異丁基亞硝酸酯、第三-丁基亞硝酸酯、苄基亞硝酸酯及苯基亞硝酸



六、申請專利範圍

酯及其混合物。

22. 如申請專利範圍第19項之電化電池：其中，以體積計，碳酸乙烯酯的範圍是約10%至約50%，碳酸二甲酯的範圍是約5%至約75%，碳酸甲乙酯的範圍是約5%至約50%；且碳酸二乙酯的範圍是約3%至約45%。

23. 如申請專利範圍第19項之電化電池，其中該電解質包含選自包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiGaCl_4 、 LiNO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSCN 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiO_2CCF_3 、 LiSO_3F 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 及 LiCF_3SO_3 及其混合物的鹼金屬鹽。

24. 一種電化電池，其包含：

- a) 一個碳質物質的負極，能夠插入鋰；
- b) 一個正極，包含氧化鋰鈷；及
- c) 一種非水性電解質活化負極及正極：該非水性電解質包含一種亞硝酸酯添加劑，其與電解質接觸而在鋰插入之陰極的表面上，提供亞硝酸鋰或亞硝酸酯還原產物的鋰鹽。

25. 一種提供電化電池的方法，包含的步驟為：

- a) 提供一個負極，其插入鹼金屬；
- b) 提供一個正極，包含插入鹼金屬的電極活性物質；
- c) 以一種非水性電解質活化負極及正極；及
- d) 在電解質中提供亞硝酸酯添加劑。

26. 如申請專利範圍第25項之方法，包括提供具有式： $(\text{RO})\text{N}(=\text{O})$ 的亞硝酸酯添加劑，其中的R是含1至10個碳原



六、申請專利範圍

子之飽和或不飽和烴、或雜原子基團的有機基。

27. 如申請專利範圍第25項之方法，其中包括自包含甲基亞硝酸酯、乙基亞硝酸酯、丙基亞硝酸酯、異丙基亞硝酸酯、丁基亞硝酸酯、異丁基亞硝酸酯、第三-丁基亞硝酸酯、苄基亞硝酸酯及苯基亞硝酸酯和其混合物的族群中，選擇該亞硝酸酯添加劑。

28. 如申請專利範圍第25項之方法，其中該亞硝酸酯添加劑存在於電解質中的範圍是約0.001莫耳濃度至約0.20莫耳濃度。

29. 如申請專利範圍第25項之方法，其中該亞硝酸酯添加劑為第三-丁基亞硝酸酯，存在於電解質中的濃度是高至約0.05莫耳濃度。

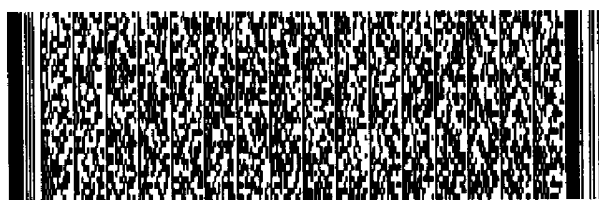
30. 如申請專利範圍第25項之方法，包括提供含四元、非水性碳酸酯溶劑混合物的電解質。

31. 如申請專利範圍第25項之方法，其中該電解質包含至少一個直鏈碳酸酯，是選自包括：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯及碳酸乙丙酯和其混合物。

32. 如申請專利範圍第31項之方法，其中該電解質包含至少三個直鏈碳酸酯。

33. 如申請專利範圍第25項之方法，其中該電解質包含至少一個環狀碳酸酯，是選自包括：碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯及碳酸次亞乙烯酯和其混合物。

34. 如申請專利範圍第25項之方法，其中該電解質包含



六、申請專利範圍

碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯及碳酸二乙酯。

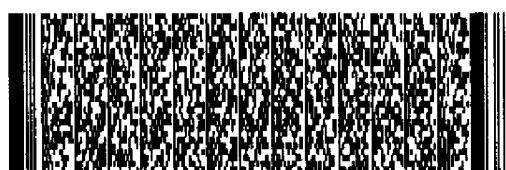
35. 如申請專利範圍第34項之方法，其中以體積計，碳酸乙烯酯的範圍是約10%至約50%，碳酸二甲酯的範圍是約5%至約75%，碳酸甲乙酯的範圍是約5%至約50%；且碳酸二乙酯的範圍是約3%至約45%。

36. 如申請專利範圍第25項之方法，其中該電解質包含選自包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiGaCl_4 、 LiNO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSCN 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 LiO_2CCF_3 、 LiSO_3F 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 及 LiCF_3SO_3 及其混合物的鹼金屬鹽。

37. 如申請專利範圍第25項之方法，包括提供如鋰的鹼金屬。

38. 如申請專利範圍第25項之方法，包括提供包含一個正極活化物質的正極，該正極活化物質是選自包括：鈮、鈦、鉻、銅、鉬、鈮、鐵、鎳、鈷及錳之鋰氧化物、鋰硫化物、鋰化硒化物、及鋰化碲化物和其混合物。

39. 如申請專利範圍第25項之方法，包括提供包含一個負極活化物質的負極，該負極活化物質是選自包括焦炭、碳黑、石墨、乙炔黑、碳纖維、和玻璃質碳和其混合物。



圖式

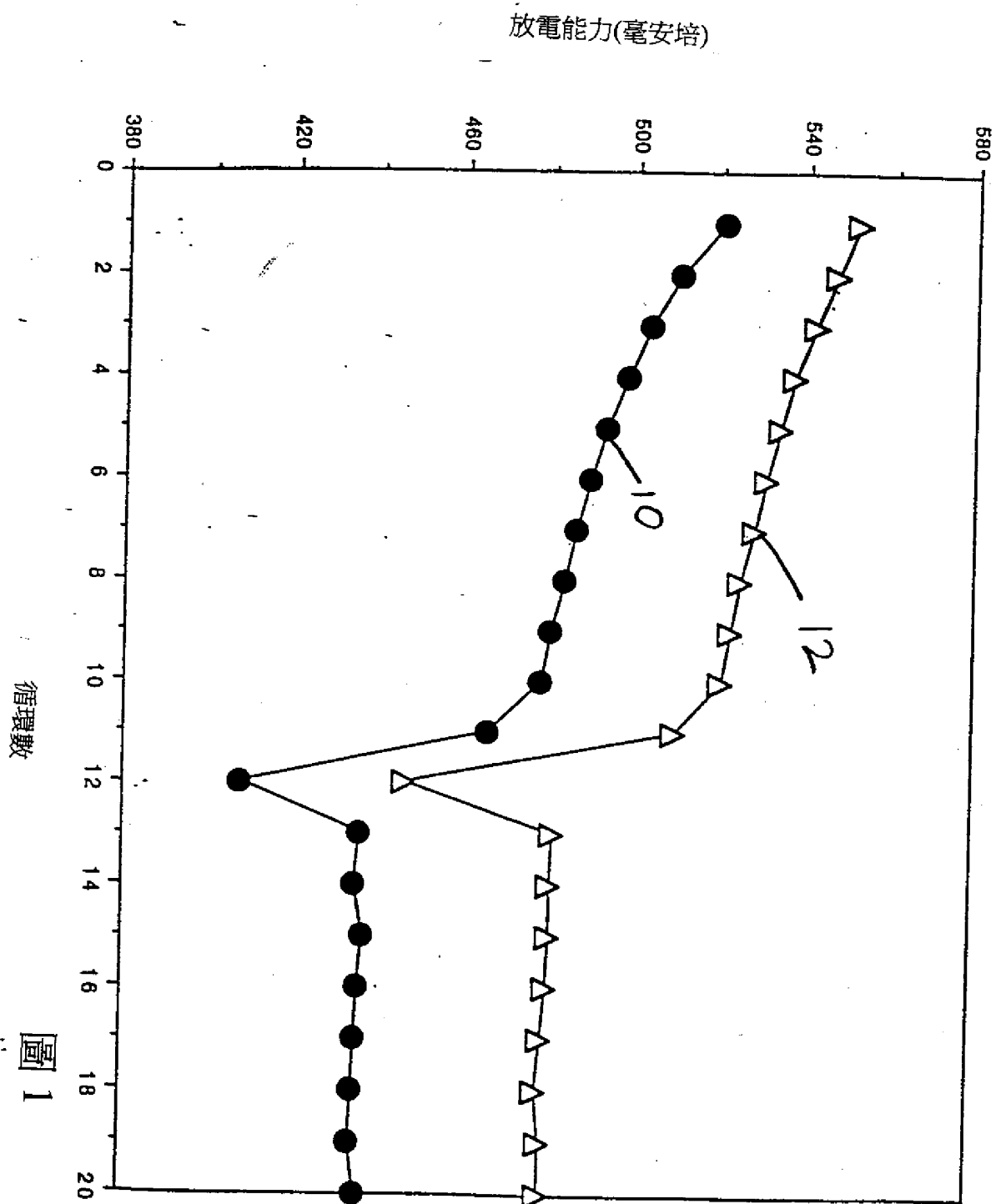


圖 1