

發明專利說明書

200541129

(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：94100970

※ 申請日期：94.1.13

※IPC 分類：H01M10/40

一、發明名稱：(中文/英文)

含脂肪氟之電化學裝置

Electrochemical Device Comprising Aliphatic Nitrile Compound

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) 盧岐鎬 / NO, KI HO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國 漢城市 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 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 金映洙 / KIM, YOUNG SOO

2. 安諄昊 / AHN, SOON HO

國 籍：(中文/英文) 1.2. 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：

1. 韓國 ； 2004 年 1 月 15 日 ； 10-2004-0002959
- 2.

☐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】

本發明係關於一種含有一錯化物之陰極（正電極），以及一包含該陰極之電化學裝置，其中錯化物（一界面反應）是介於一陰極活性材料表面以及一脂肪族氰類化合物之間。

【先前技術】

近來，當電子裝置趨於無線且便於攜帶化時，一具有高電容以及高能量密度的非水溶性電解質電池，實際上已作為一驅動這類電子裝置的動力來源。然而，當非水溶性電解質的二次電池處於下述各種的情狀時，隨著連續的充電/放電循環，而存在一電容量下降的問題。特別地，當其暴露於一高溫環境中，其電容量將更明顯的降低：

（1）一含有一組成陰極的複合氧化物之過渡金屬溶解在一非水溶性電解質中且沈積在一陰極上時，會導致陰極中複合氧化物的結構損壞、或界面阻力的增加；

（2）溶解於陰極的過渡金屬持續增加時，即在陰極與陽極之間，造成微短路(micro-short)的現象；

（3）陰極過渡金屬沈積在陽極上作為一催化劑時，會促使非水溶性電解質的分解，即導致電池內有氣體產生；

（4）隨著連續充電/放電的循環，陽極的SEI層會變厚而阻礙了 Li^+ 的遷移；以及

（5）陽極活性材料的膨脹以及縮收，會導致SEI層緩

慢的損壞。

非水溶性電解質二次電池，尤其在高溫下，由於下述理由，通常存在電極性能以及效能明顯地降低的問題：(1) 電極阻抗增加，是歸因於一介於一陰極活性材料以及一電解質溶液之間的反應，陰極活性材料可例如：一能夠吸收與釋放鋰及/或鋰離子的含鋰金屬氧化物，且電解質溶液可包含有一碳酸酯溶液以及一鋰鹽；以及(2) 在高溫下，由於連續的充電/放電循環，一形成在陽極活性材料表面上的固態電解質界面(SEI)層會緩慢地損壞，其中陽極活性材料能夠吸收以及釋放鋰及/或鋰離子；當利用碳酸酯溶液製造出一粗劣的SEI層，即會加速了包含Li腐蝕的不可逆反應。期間，在非水溶性電解質二次電池中，一問題的起因在電池過度充電上，如下述：一能夠吸收以及釋放鋰及/或鋰離子的陰極活性材料，例如一含鋰金屬氧化物，在過度充電時，由於鋰釋放而變成熱不穩定的材料。當電池溫度達到關鍵性溫度，其發生不穩定的氧釋放，會造成陰極活性材料的結構損壞。釋放出的氧以及電解質溶液等等，會導致一放熱的連鎖反應，使電池產生熱失控現象。

通常，過度充電下影響電池安全性的因素包含：(1) 經由電解質溶液的氧化引起的放熱，以及(2) 經由陰極的結構損壞引起放熱。這些在連續的過度充電期間，單獨或結合引起的放熱，會導致電池裡溫度增加，而造成電池起火或爆炸。如此所引起的電池安全性問題，是在過度的充電。

同時，鋰二次電池起火或爆炸現象，起因於熱失控且發生於下述事實中：（1）在一外部物理撞擊（例如：加熱後的高溫暴露）所引起區域短路的狀況中，鋰二次電池過度的放電或充電；（2）在高溫下，電池被爆炸，由於一介於一可燃電解質溶液以及一陰極活性材料之間的反應所引起的放熱，而造成電池爆炸；以及（3）由於氧從電極（尤其是陰極）加快地產生，而造成電解質溶液的燃燒。

【發明內容】

本發明人發現，當一保護層藉由一介於陰極活性材料表面以及一脂肪族氰類化合物如丁二腈(succinonitrile, SN)之間所產生的錯化作用，而形成於一陰極時，，可增進對於電池過度充電及/或電池遭受外部物理衝擊（例如：加熱的高溫暴露）的安全性。本發明則是基於上述的發現。

此外，本發明者發現，在充電/放電循環期間，由於穩定的保護層在兩電極（陽極/陰極）間的協同作用(synergistic effect)，所以當一鈍化層經由碳酸亞乙烯酯(VC)、其衍生、或一乙醚化合物而形成於陽極，；且同時，一保護層亦經由一介於陰極活性材料表面以及一脂肪族氰類化合物之間的錯化作用而形成於一陰極時，在高溫下，可增進電池的循環壽命特性且不會損壞電池性能。並且，本發明者也發現這些保護層可防止兩電極的結構損壞，並且可控制副反應的增加以及電解質溶液反應所引起的阻力；如此即改進電池暴露在高溫下的各種安全性問題（例

如：爆炸、脹破等等）。本發明是基於上述的發現。

於本發明之一態樣中，本發明是提供一種具有一錯化物之陰極，以及一種含有此陰極之電化學裝置，其中錯化物是介於一陰極活性材料的表面以及一脂肪族氰類化合物之間。於本發明之另一態樣中，本發明是提供一種電化學裝置，包含：（1）一具有一錯化物之陰極，且錯化物介於一陰極活性材料的表面以及一脂肪族氰類化合物之間；（2）一具有一鈍化層的陽極，且其鈍化層是由一化合物選自碳酸亞乙烯酯、其衍生物以及醚類組成群組所形成；以及（3）一電解質溶液，其包含一鋰鹽以及一溶劑。

在此之後，本發明將被詳細地描述。

在本發明中，在陰極表面上，一用以形成一錯化物之化合物，是一脂肪族氰類化合物。該脂肪族氰類化合物的舉例，包含由下述式1所代表的化合物：



其中，R是為一具有1至15個碳原子的烷基。

在陰極中，一脂肪族氰類化合物中的一高偶極矩(dipole moment)之極性腈基，會與一過渡金屬(例如：鈷)形成一鍵結。特別在高溫下，腈基會強力地鍵結於陰極表面，而形成一錯化物結構(或配位基)，請參照圖1、圖2以及圖12。

圖1即為X-射線光電子儀譜的數據圖，其中顯示，一錯化物是藉由一鍵結所形成，且此鍵結是介於一鈷金屬氧化物以及二腈(dinitrile)化合物的腈基之間。

在陰極表面上，藉由錯化作用造成保護層的形成，不僅防止某些過渡金屬離子溶解於連續充電/放電的循環期間以便沈積在陽極上；而且也抑制了副反應以及氣體產生，其中氣體的產生是來自於一介於電解質溶液以及陰極之間的反應，以使鋰離子甚至在高溫的條件下可被平穩地吸收以及釋放；如此即可避免電池性能的循環壽命降低。特別地，脂肪族氰類化合物有一個好處，是在於它能提供一熱安定的電極，因為相對於室溫下，其在高溫下更能有效地保護電極表面。

此外，藉由脂肪族氰類化合物而形成於陰極表面的錯化物，可控制一介於電解質溶液與陰極間反應所引起的放熱，以及陰極的結構損壞所引起的放熱，並且減少放熱產生。這可以預防電池起火或爆炸的發生，且起火或爆炸乃歸因於燃燒的加速與熱失控的產生，而上述發生的原因一般源自於過度充電造成陰極的結構損壞而產生的氧氣、內部短路造成過熱的產生、或高溫爆炸。

此外，電解質添加劑，例如環己基苯（CHB）、聯苯（BP）以及苯甲醚(anisole)，可作為一般使用3至4.2伏特鋰二次電池其過度充電的抑制劑，且當過度充電時，可在陰極表面形成一鈍化層。甚至當添加劑與脂肪族氰類化合物結合使用時，它們可獨立地作用於鈍化層的形成中，而不會與腈類化合物競爭反應。此類型一般使用3V至4.2V間的鋰二次電池可維持其性能，請參照圖10所示。

同時，因為如式1所示之烷基化合物不具有反應性，所

以使用如式1的化合物時，發生不可逆反應的可能性是低的。由於式1化合物的使用，所以使電池性能變壞的可能性減少。特別地，式1化合物為丁二腈(succinonitrile, SN)是較佳的。

5 雖然本發明以式1化合物作為脂肪族氰類化合物的例子，但是其化合物具有一腈基且僅有一邊腈基如式1的脂肪族氰類化合物，也在本發明範圍內。由於其相對於式1化合物，具有高可能性以顯示相等的安全性及/或改進電池的循環壽命。

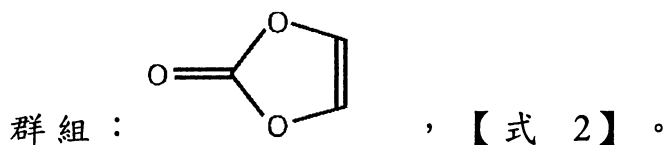
10 在一較佳電池製造程序的單純化中，是將一介於陰極活性材料表面以及脂肪族氰類化合物間的錯化物，導入一電解質溶液中。然而，它也可能是，一具有錯化物形成於表面的陰極是獨立製造的，且再使用於電池的組裝中。

較佳地，介於陰極活性材料表面以及脂肪族氰類化合物間的錯化物其形成方式，是經由將一具有應用於集電器的陰極活性材料之陰極，浸沒在一含有脂肪族氰類化合物的電解質溶液中；且接著於高溫下，處理上述浸沒後的陰極。在此案例中，高溫處理通常可在一低於180°C的溫度下，且電極活性材料與黏結劑不被影響的情況下而實施，
15 或者可在一低於120°C的溫度下，脂肪族氰類化合物的情況下而實施。較佳地，高溫處理在60至90°C的溫度下進行時，其在60°C下至少要處理12小時，且溫度超過80°C以上時，至少要處理12小時。高溫處理的理由是由於脂肪族氰類化合物的腈基與鈷金屬或金屬氧化物可形成一穩固的錯化物
20

結構，請參閱圖11以及圖13所示。

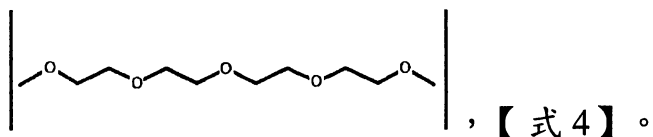
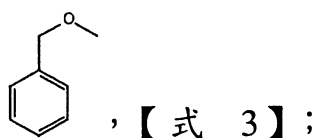
脂肪族氰類化合物在非水溶性電解質溶液的使用上限，是依據它在溶劑中溶解度所決定，但脂肪族氰類化合物過度大量的被使用，會導致過度增加電解質溶液的黏度，並減少電解質溶液的離子導電性。因此，脂肪族氰類化合物較佳的使用量是一少於20%的重量份，更佳是一少於5%的重量份，且是採100%重量份的電解質溶液為基準。脂肪族氰類化合物使用量的下限，是依據根據本發明增進電池安全性目的而變化，且較佳可多於1%的重量份。

在本發明中，一用於在陽極上形成鈍化層的化合物，可選自如下式2所示的碳酸亞乙烯酯（vinyl carbonate；VC）、其衍生物、以及一醚類化合物所組成之



式2化合物(VC)的衍生物可包含一非極性側鏈衍生物，例如一具有一1至5個碳原子的烷基鍵結在式2的環上。

醚類化合物的舉例可包含如下式3所示的苯甲醚、如下式4所示的四乙二醇二甲醚、及其類似物：



在陽極上形成鈍化層的醚類化合物是相似於碳酸亞乙烯酯(VC)的，所以顯示出VC的相等結果。因此，醚類化合物顯示了與脂肪族氰類化合物協同作用的效果，請參照表1。

下表1顯示出，在電池中陽極鈍化的添加劑使用醚類添加劑的效能。

表 1

323456 尺寸全電池試驗			
EC：PC：DEC =3：2：5 1M LiPF6 添加劑 (%)	容量 0.5C/0.2C (mAh)	0.5C 充電 0.5C/1.0C/1.5C 放電 (%)	循環 壽命
VC (0.5 wt%)	586	100/99.2/97.3	佳
BME (0.5 wt%)	588	100/99.0/97.0	佳
TGDE (0.5 wt%)	586	100/98.9/96.9	佳

5 一藉由碳酸酯溶液形成在陽極表面的鈍化層是多孔且非密集的，如此在充電/放電循環週期期間，其可增加不可逆反應而促使鋰的遺失與樹枝狀結晶(dendrite)的產生，導致一電池性能的下降。

10 鈍化陽極的化合物，例如碳酸亞乙烯酯（VC）、其衍生物或一醚類化合物，扮演一重要的角色以改進電池的循環壽命特性，不僅在最初的充電狀態下(通常稱作"化成")形成一緊緻細密的保護層，以便防止碳酸酯溶液以層狀結構共嵌入到活性材料以及電解質溶液的分解反應，即導致在電池中不可逆反應的減少；也僅允許Li⁺穿過所形成的保護層而被吸收與釋放，請參閱圖3所示。然而，由其可得知，
15 在高溫充電/放電循環期間，藉由此化合物所形成的鈍化層(SEI層)，也會慢慢地因活性材料的擴張與收縮而遭受破壞。且當一粗劣的SEI層因碳酸酯溶液所形成的破壞區域，

會加速不可逆反應，且包含Li的侵入；如此電池的循環壽命特性即隨著時間的經過而有顯著地惡化，請參閱圖6所示。結果發現，不能僅藉由陽極的鈍化而增進電池的循環壽命性。

5 同時，當僅有陰極以脂肪族氰類化合物作為保護時，陰極表面可藉由腈類化合物以及陰極之間的相互影響而被穩定。在此案例中，無論如何，仍存有一問題是在於，一藉由碳酸酯溶劑所形成粗劣的SEI層可防止 Li^+ 離子平順地遷移，所以當鋰金屬沈積於陽極表面時，會破壞電池內的平衡，即導致在室溫以及高溫的環境下，電池的循環壽命特性顯著地減少。

10 相對地，無法僅保護陰極與陽極其中之一而保持電池高溫的循環壽命特性(性能與效能)。因此，本發明是提供一種二次電池，且陰極與陽極兩者皆藉由鈍化而保護之，以增進高溫下電池的循環壽命特性。

雖然一電池單純化的較佳製造程序是，將可鈍化兩電極之一的添加劑導入電解質溶液中，且鈍態的陰極與陽極亦可單獨製備出，以用於一電池的組裝中。

20 為了引起一介於保護層間的協同作用，，可藉由一可形成緊密穩固的SEI層之化合物，而形成陽極上的保護層。並且，陰極將被脂肪族氰類化合物保護，而該脂肪族氰類化合物可防止過渡金屬的溶解、且與過渡金屬或金屬氧化物形成一強壯的錯化物。

同時，相較於碳酸亞乙烯酯（VC），一芳香族二腈化

合物較快減少而分解，以形成一粗劣的SEI層，因此阻礙了由VC所形成的一緊密細緻之保護層。然而，脂肪族氰類化合物則不會引起此問題。

當用來鈍化陽極的化合物，例如碳酸亞乙烯酯(VC)、其衍生物或一醚類化合物，使用在非水溶性電解質中而作為電解質添加劑時，無論溶劑的種類，此化合物使用量的上限值已被決定。然而，此化合物的過度使用時，會導致高溫下產生氣體；如此，即導致電池膨脹的問題。相對地，此化合物較佳的使用量可少於5% 的重量份，並以使用100%重量份的電解質溶液為基準。此化合物使用量的下限，是根據本發明電池在高溫中增進其循環壽命特性之目的而改變，且較佳可大於 1%的重量份。

非水溶性電解質溶液通常可包含一可燃性且非水溶性的有機溶劑，例如環型碳酸酯、直線型碳酸酯或其混合。環型碳酸酯舉例可包含乙烯碳酸酯(EC)、丙烯碳酸酯(PC)、 γ -丁內酯(GBL)及其類似物。且直線型碳酸酯的舉例可包含二乙基碳酸酯(DEC)、二甲基碳酸酯(DMC)、乙基甲基碳酸酯(EMC)，及其類似物。

非水溶性電解質溶液可包含一鋰鹽。該鋰鹽的舉例可包含 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 以及 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ，但不限於此。

於本發明所組裝的電化學裝置中，一典型的例子可為一鋰二次電池，且該鋰二次電池可包含：

(1) 一可吸收並釋放鋰離子的陰極；

(2) 一可吸收並釋放鋰離子的陽極；

(3) 一多孔的分隔板；以及

(4) 一含有一鋰鹽與一電解質溶劑的電解質溶液。

通常，鋰二次電池包括有一含鋰的過渡金屬氧化物作為一陰極活性材料，且含鋰的過渡金屬氧化物舉例可為至少一種選自由 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、以及 $\text{LiNi}_{1-X}\text{CoXO}_2$ 所組成之群組，其中 $0 < X < 1$ 。並且，碳或鋰金屬或合金可作為一陽極活性材料。此外，金屬氧化物，例如 TiO_2 或 SnO_2 ，其能夠吸收或釋放鋰離子，且具有一低於鋰2伏特的電壓，亦可作為陽極活性材料。

本發明鋰二次電池的外部形狀可包含一罐狀的圓柱形、一稜柱形、以及一袋形。

【實施方式】

在此之後，本發明將藉由隨後的實施例來詳細說明。然而，應當瞭解以下實施例僅為了說明之目的，並非用以限制本發明之範圍。

實施例1

一1M LiPF_6 溶液具有 $\text{EC} : \text{PC} : \text{DEC} = 3 : 2 : 5$ 的組成份，並作為一電解質溶液。接著，在此電解質溶液中，加入1%重量份的碳酸亞乙烯酯（VC）、以及3%重量份的丁二腈(succinonitrile, SN)。一陽極是由人造石墨所製成，以及一陰極是由 LiCoO_2 所製成。然後，採用習知的方法，將上述電解質溶液、陽極以及陰極，組裝成一323456形式

的鋰高分子聚合物電池，並且與一鋁箔填充材料包在一起。
實施例2

一1M LiPF_6 溶液具有EC：EMC = 1：2 的組成份，且作為一電解質溶液。將1%重量份的VC、以及3%重量份的
5 丁二腈(succinonitrile)加入此電解質溶液中。一陽極是由人造石墨所製成，以及一陰極是由 LiCoO_2 所製成。然後，採用習知的方法，將製備完成的電解質溶液、陽極以及陰極，組裝成一423450-尺寸的方形(prismatic)鋰電池。

實施例3至實施例5

10 一鋰二次電池以相同於實施例1的方法來組裝，除了加入1% 重量份的VC以作為一陽極用的電解質添加劑，且個別加入3%重量份的癸二腈(sebaconitrile)、庚二腈(dicyanopentane)、以及辛二腈(dicyanohexane)來分別取代丁二腈，以作為一陰極用的電解質添加劑。

15 實施例6

一鋰二次高分子電池以相同於實施例1的方法來組裝，除了使用3%重量份的環己基苯(CHB)、以及1%重量份的聯苯(BP)。

實施例7

20 一方型鋰電池以相同於實施例2的方法來組裝，除了添加1%重量份的VC，且使用1%重量份的丁二腈(succinonitrile)取代了原先3%的重量份。

實施例8

一鋰高分子電池以相同於實施例1的方法來組裝，除了

添加 1% 重量份的 VC，且使用 5% 重量份的丁二腈(succinonitrile)取代了原先 3% 的重量份。

實施例 9

一方形鋰電池以相同於實施例 2 的方法組裝，除了添加 1% 重量份的 VC，且使用 3% 重量份的丁二腈(succinonitrile)取代 5% 重量份。

實施例 10

一鋰高分子聚合物電池以相同於實施例 1 的方法組裝，除了添加 3% 重量份的丁二腈(succinonitrile)，且不加入 VC 到電解質溶液中。

比較例 1

一鋰高分子聚合物電池以相同於實施例 1 的方法組裝，除了 VC 以及丁二腈(succinonitrile)兩者不添加到電解質溶液中。

比較例 2

一鋰高分子聚合物電池以相同於實施例 1 的方法組裝，除了添加 1% 重量份的 VC，且不添加丁二腈(succinonitrile)到電解質溶液中。

比較例 3

一方形鋰電池以相同於實施例 2 的方法組裝，除了添加 1% 重量份的 VC，且不添加丁二腈(succinonitrile)到電解質溶液中。

試驗結果

1、檢驗在陰極表面上形成的配位基

將實施例1以及比較例1與比較例2所組裝的每一電池完全地充電到4.2V，且隨後將大小約為1 cm x 1 cm的陰極由電池中分離出來。該分開的陰極以二甲基碳酸酯(DMC)清潔後，去除殘留在陰極表面的不純物，並且利用一X射線光電子光譜(XPS)系統試驗，以檢驗在陰極表面上形成的配位基。用以分析的X射線光電子光譜(XPS，ESCALAB 250)是一偵測原子結合能以及動能的系統，以便解讀表面至幾個奈米(nm)深度的原子訊息，如此即確認表面的組成成分。配位基形成的檢驗，是經由氮原子波峰的產出而判斷的。如圖1所示，其可確認出，在電池組裝中沒有丁二腈時(比較例1與比較例2，位於圖1中較低的曲線圖)，陰極表面上即沒有偵測氮原子；相反地，在電池組裝中包含丁二腈時(實施例1，位於圖1中較高的曲線圖)，丁二腈即與過渡金屬鈷或金屬氧化物形成一強的鍵結(配位基)，且顯示出氮原子清楚的偵測。從此結果可預期，脂肪族氰類添加劑將與陰極表面活性物質形成一穩固的錯化物，以控制電池隨著連續充電/放電循環所產生的各種副反應。

2、檢驗在陽極表面上形成的SEI層

在實施例1以及比較例1與比較例2所組裝的電池中，以一0.2C的固定電流充電(化成，formation)50分鐘。為了檢驗如果一以人造石墨製成的SEI層形成在陽極上時，是歸因

於碳酸酯溶劑的分解反應，而可獲得在開始充電製程期間的微分電容-電壓 (dQ/dV) 圖，且其結果是顯示在圖3中。圖3中曲線所顯示的波峰，即為分解反應所引起的不可逆反應(例如：在SEI層形成期間的鋰消耗反應)。含有VC電解質溶液所組裝的電池(實施例1以及比較例2)沒有顯示鋰消耗反應所引起的波峰，即推論鈍化層是由VC所產生的。

3、陰極高溫安全性的試驗以及伴隨著配位基形成時的熱控制

將實施例1以及比較例1與比較例2所組裝的每一個電池完全充電到4.2V。本實施例的測量是使用一微差掃描卡儀 (Differential scanning calorimeter; DSC) 以及兩個可抵抗電解質溶液蒸氣壓力的秤盤。在一個秤盤中，裝有5至10 mg的陰極，其是來自每個實施例1以及比較例1與比較例2的組裝電池充電到4.2V所取出的，且另一個秤盤是為空的秤盤。當以5°C/min的速率加熱到400 °C時，分析介於二秤盤之間不同的放熱，以決定放熱溫度波峰。此結果顯示在圖4中。

如圖4所示，無丁二腈組裝的電池(比較例1或2)顯示了大約200 °C以及240 °C的放熱峰。該峰在200 °C時，產生一介於電解質溶液以及陰極間的反應所引起之放熱現象，以及該峰在240 °C時，產生一複雜因素引起的放熱現象，其複雜因素包含一介於電解質溶液以及陰極之間的反應、以及陰極的損壞。另一方面，含有丁二腈非水溶性電解質溶液的電池(實施例1)未顯示上述兩個溫度尖峰。即

推論丁二腈與陰極表面是形成一強的鍵結，以便控制一介於電解質溶液以及陰極間反應所產生的放熱現象，以及陰極的損壞。

實施例2到實施例6中所組裝的電池，也相同於實施例1，其溫度圖中沒有顯示放熱波峰。

4、檢驗高溫循環壽命特性的增進

將實施例1到6組裝的電池(電池中的陰極與陽極皆頓化)、以及比較例1到3與實施例10組裝的電池(電池中的陰極與陽極任一或兩者皆未頓化)，在一45°C的高溫室下，以固定電流(1C/1C)，進行充電/放電的循環。

(1) 圖5顯示，比較例1組裝的電池(未含添加劑)、以及實施例10組裝的電池(只含有SN)兩者的循環壽命。如圖5所示，兩電池的高溫循環壽命特性有一顯著的減少。上述電池高溫循環壽命特性的減少，歸因於僅有陰極以SN作為保護；由於保護層形成在陰極表面時，會成為電池中的阻滯物，進而破壞電池內的平衡。

(2) 圖6顯示了比較例3以及實施例2與實施例7的循環壽命。如圖6所示，相較於比較例3僅含有VC的電池，實施例2與實施例7中含有VC與SN兩者所組裝的電池，會抑制電池中陰極的氣體產生(副反應)；即表示實施例2與實施例7的電池會減少電池厚度的膨脹，並增進高溫循環壽命。

如在圖6中所顯示，實施例2與實施例7的比較結果，當使用較少的SN量時，電池循環壽命以及電池厚度減少的效果會更加傑出。由於保護層是形成於SN與陰極表面之間，

而作為一電池中的阻滯物，所以SN 較佳的使用量是少於5% 重量份的用量。

並且，請參閱圖5與圖6所示，對於電池的高溫循環壽命特性，圖5與圖6中的電池是有所不同的。其中，相對於電池中僅有一個陽極或陰極以鈍化作為保護；陽極以及陰極表面兩者皆以保護層罩住時，即控制由碳酸酯電解質溶液引起的副反應，且該保護層亦控制氣體的產生。在比較例3電池以及比較例7電池之間循環壽命特性的比較中，隨著連續的充電/放電循環，比較例3的電池其放電容量呈現一顯著的減少，且其中比較例7的電池即保持平滑的循環壽命特性。

(3) 圖7至圖9中顯示了45°C下每一電池的循環，包含了各自作為電解質添加劑的癸二腈（實施例3，sebaconitrile）、庚二腈（實施例4，dicyanopentane）、以及辛二腈（實施例5，dicyanohexane），且相較於含有SN的電池。在45 °C下，相較於含有SN的電池時，實施例3至實施例5 的電池顯示一傑出的循環特性但其電容卻減少。

(4) 圖10的圖表顯示出電池的45°C循環，其包含了過度充電時用以鈍化陰極的環己基苯(CHB)以及聯苯(BP)，除了SN(實施例6)之外。從圖10中可知，過度充電時，在陰極表面上形成一鈍化層的添加劑，例如：環己基苯(CHB)、聯苯(BP)、以及苯甲醚(anisole)，可維持鋰二次電池的性能；甚至當它們與脂肪族氰類化合物結合而使用於

電解質溶液中時，亦是如此。

5、電池性能試驗

將實施例1以及比較例2組裝的電池，置於每1天、每2天以及每3天的一60℃放電狀態下，然後接受電化學阻抗光譜(EIS)實驗，且其結果顯示於圖12(實施例1)與圖11(比較例2)中。如圖11以及圖12中所示，經由高溫儲存下，SN與陰極表面形成一穩固的錯化物(實施例1)，且在60℃儲存3天的條件下，顯示出電阻循環的最大增加值，證實其影響最高。

6、熱箱試驗

(1) 將實施例1以及比較例2中組裝的電池，儲存在一60℃、3天的放電狀態下，然後再完全地充電。在熱箱試驗中，完全充電的電池放置在傳統的烘箱內，並以5℃/min的速率，從室溫加熱到160℃。然後，將電池暴露在160℃、1小時下，以便檢驗其中電池是否著火。其結果顯示在圖13中(比較例2)以及圖14中(實施例1)。

比較例2的電池達在160℃後，立即著火(請參閱圖13)，其中實施例1的電池在相同的情況下不會著火(請參閱圖14)。

(2) 將實施例1、2、8、及9以及比較例1中組裝的電池完全地充電。在熱箱試驗中，完全充電的電池放置在傳統的烘箱中，並以5℃/min的速率，從室溫加熱到150℃或160℃。然後，將電池暴露在150℃或160℃、1小時的條件下，以便檢驗其電池是否會著火。

比較例1的電池達到160 °C 後立即著火(請參閱圖17)，其中，實施例1與實施例8的電池(圖15)以及實施例2與實施例9的電池(圖16)在相同的情況下不會著火(請參閱圖14)。

5 熱箱試驗的結果總結於下表2中。

表 2

實施例	暴露溫度	著火
比較例1	150 °C	著火
	160 °C	著火
實施例1與實施例8	150 °C	不會著火
	160 °C	不會著火
實施例2與實施例9	150 °C	不會著火
	160 °C	不會著火

7、過度充電試驗

(1) 由於實施例8與實施例9以及比較例2與比較例3中組裝的電池，過度充電試驗較佳的狀態為 6V與1A、6V與2A、12V與1C、以及 20V與1C，在固定的電流以及固定的電壓形式中，且其溫度變化的結果顯示於圖18中(狀態為20V與1C)、以及圖19中(狀態為6V與1A)。如圖18以及圖19所示，相較於比較例2與比較例3(圖19)，在過度充電時，實施例8與實施例9(圖18)顯示了一安全性的增進。在圖19中(比較例2與比較例3)，即是當電池著火與發生短路時，測量到一超過 200 °C 的波峰溫度，其是由於一電池中的

電解質氧化以及陰極的結構損壞所引起放熱反應造成的影響。另外，內含有丁二腈添加劑的電解質溶液之二次電池(實施例8與實施例9)係顯示一約100 °C的波峰溫度，其是由電池中放熱反應的控制。

- 5 (2)重複數次過渡充電的試驗，且其結果的平均值總結於下表3中。

表 3

	6V與1A	6V與2A	12V與1C	20V與1C
實施例8	通過	通過	通過	通過
實施例9	通過	通過	通過	通過
比較例2	失敗	失敗	失敗	失敗
比較例3	失敗	失敗	失敗	失敗

- 10 如上所描述，本發明提供一種電化學裝置，且其包含一具有保護層的陰極，其保護層是經由介於陰極表面活性物質以及脂肪族氰類化合物之間的錯化物所形成。本發明之電化學裝置可控制一介於電解質溶液以及陰極間的發熱反應所引起之發熱，以及一經由陰極的結構損壞所引起的發熱，並且減少其放熱的產生。因此，本發明之電池藉此
15 可防止電池過度充電而造成過度放熱的環境，避免電池內部短路而著火。

並且，本發明之電化學裝置是包含一具有鈍化層的陽極，其鈍化層是經由VC、其衍生物、或醚類化合物而形成在陽極表面上；以及一具有保護層的陰極，其保護層是經

由介於陰極表面活性材料以及脂肪族氰類化合物間的錯化物所形成。本發明電化學裝置可防止由於介於電解質溶液以及陰極上高溫循環(45°C)間的反應、以及經由陽極鈍化層的結構損壞所引起的副反應，而造成的電池性能降低(例如：氣體產生所引起電容減少、以及厚度改變)。並且，此電化學裝置可由於所述的副反應所引起的放熱產生，而防止電池著火以及脹破；且同時，引起一協同效應以維持高電容以及高效能，藉此可增進電池的循環壽命特性。另外，本發明電化學裝置可具有傑出的高溫安全性。

上述實施例僅係為了方便說明而舉例而已，本發明所主張之權利範圍自應以申請專利範圍所述為準，而非僅限於上述實施例。

【圖式簡單說明】

圖1係為本發明一較佳實施例X-射線光電子儀譜的數據圖，顯示一介於陰極表面以及丁二腈(succinonitrile; SN)間的反應，且丁二腈是一作為電解質添加劑之脂肪族氰類化合物。

圖2係為本發明一較佳實施例由脂肪族氰類化合物的腈基團鍵結到陰極的鈷金屬上，其形成的錯化物結構之概要圖示。

圖3係為本發明微分電容-電壓差 (dQ/dV) 圖，依據起始充電程序中VC的添加與否，其圖示包含檢查不可逆性以及陽極的反應力。

圖4係為微差掃描熱量儀 (DSC) 分析的結果圖，其是檢查含有脂肪族二腈 (實施例) 電池、以及未含有脂肪族二腈 (比較例) 電池的熱安全性。

圖5係為電池45 °C循環條件下，比較一內含有碳酸酯溶液與1M $LiPF_6$ 鹽類的電解質溶液之電池、以及一內含有丁二腈 (SN) 加入碳酸酯溶液與1M $LiPF_6$ 鹽類的電解質溶液之電池。

圖6係為電池45 °C循環條件下，比較一藉於VC與SN而鈍化的電池、以及一僅伴隨有VC且無SN而鈍化的電池。

圖7係為電池45 °C循環條件下，比較一含有脂肪族氰類化合物的癸二腈作為電解質添加劑之電池(實施例4)、以及一含有SN作為電解質添加劑的電池。

圖8係為電池45 °C循環條件下，比較一含脂肪族氰類化合物的庚二腈作為電解質添加劑之電池(實施例5)、以及一含有SN作為電解質添加劑之電池。

圖9係為電池45 °C循環條件下，比較一含脂肪族氰類化合物的辛二腈作為電解質添加劑之電池(實施例6)、以及一含有SN作為電解質添加劑之電池。

圖10係為電池45 °C循環且過度充電條件下，比較一含有環己基苯(CHB)與聯苯(BP)與否、且連同SN作為陰極鈍化添加劑之電池(實施例6)。

圖 11 係為比較例 2 的電池在一充電狀態之後，儲存於 -60°C 的放電狀態下，每 1 天、每 2 天、以及每 3 天的電化學阻抗光譜(EIS)結果圖。

圖 12 係為實施例 1 的電池在一充電狀態之後，儲存於 -60°C 的放電狀態下，每 1 天、每 2 天、以及每 3 天的電化學阻抗光譜(EIS)結果圖。

圖 13 係為比較例 2 電池的熱箱試驗結果，其電池經由完全充電狀態後，再儲存於 -60°C 、3 天的放電狀態中。

圖 14 係為實施例 1 電池的熱箱試驗結果，其電池經由完全充電狀態後，再儲存於 -60°C 、3 天的放電狀態中。

圖 15 係為實施例 1 或實施例 8 的電池在 160°C 熱箱試驗的結果。

圖 16 係為實施例 2 或實施例 9 的電池在 160°C 熱箱試驗的結果。

圖 17 係為比較例 1 的電池在 160°C 熱箱試驗的結果。

圖 18 係為實施例 8 與實施例 9 組裝的電池在 20V 以及 1C 過度充電下的試驗結果。

圖 19 係為比較例 2 與比較例 3 組裝的電池在 6V 以及 1A 過度充電下的試驗結果。

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明是提供一種含有一錯合物之陰極以及一含有此陰極之電化學裝置；其中，錯合物是介於陰極活性材料表面與脂肪族氰類化合物之間。並且，本發明亦提供一種電化學裝置，包含：（1）一含有錯合物的陰極，且錯合物是介於一陰極活性材料的表面以及一脂肪族氰類化合物之間；（2）一具有一鈍化層的陽極，且其鈍化層是由一化合物選自碳酸亞乙烯酯、其衍生物以及醚類組成群組所形成；以及（3）一電解質溶液，其包含一鋰鹽以及一溶劑。

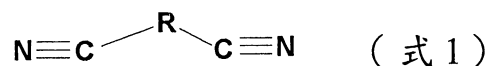
六、英文發明摘要：

The present invention provides a cathode having a complex between the surface of a cathode active material and an aliphatic nitrile compound, as well as an electrochemical device comprising the cathode. Also, the present invention provides an electrochemical device comprising: (1) a cathode having a complex between the surface of a cathode active material and an aliphatic nitrile compound; (2) an anode having a passivation layer formed by a compound selected from the group consisting of vinylene carbonate, its derivative and an ether compound; and (3) an electrolyte solution containing a lithium salt and a solvent.

十、申請專利範圍：

1. 一種具有一錯化物之陰極，且該錯化物係介於一陰極活性材料的表面以及一脂肪族氰類化合物之間。

2. 如申請專利範圍第1項所述之陰極，其中該脂肪族
5 氰類化合物係為一如下式1所示之化合物：



其中，R係為一具有1到15個碳原子的烷基。

3. 如申請專利範圍第2項所述之陰極，其中該脂肪族
10 氰類化合物係為丁二腈。

4. 如申請專利範圍第1項所述之陰極，其中該介於陰極活性材料表面以及脂肪族氰類化合物之間的錯化物之形成，係將該具有一應用於一集電器的陰極活性材料之陰極，浸沒在一含有該脂肪族氰類化合物的電解質溶液中；且接著於高溫下，處理該陰極。

5. 如申請專利範圍第1項所述之陰極，其中，在電池
15 組裝前或組裝後，該高溫處理的溫度係介於60°C至90°C的範圍。

6. 一種電化學裝置，其係包含：

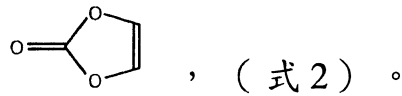
一如申請專利範圍第1到第5項中任一項所述之陰極；

一陽極；以及

一電解質溶液，係包含一鋰鹽以及一溶劑。

7. 如申請專利範圍第6項所述之電化學裝置，其中該陽極具有一化合物所形成的鈍化層，且該化合物係選自由如下式2所示的碳酸亞乙烯酯、其衍生物、以及醚類化合物

所組成之群組，



8. 如申請專利範圍第7項所述之電化學裝置，其中該醚類化合物係為苯甲醚、或四乙烯二乙醇二甲醚。

5 9. 如申請專利範圍第6項所述之電化學裝置，其中該溶劑係為至少一種選自由乙烯碳酸酯（EC）、丙烯碳酸酯（PC）、以及 γ -丁內酯（GBL）所組成的環型碳酸酯類；至少一種選自由二乙基碳酸酯（DEC）、二甲基碳酸酯（DMC）、乙基甲基碳酸酯（EMC）、以及甲基丙基碳酸酯（MPC）所組成的直線型碳酸酯類；或一該環型碳酸酯與該直線型碳酸酯之混合。

10 10. 如申請專利範圍第7項所述之電化學裝置，其中該電解質溶液係包含有一作為添加劑之化合物，且該化合物係選自由碳酸亞乙烯酯、其衍生物與醚類化合物、以及一脂肪族氰類化合物所組成之群組。

11. 如申請專利範圍第10項所述之電化學裝置，其中該陰極上的錯化物或該陽極上的鈍化層，係藉由該電解質溶液中所包含之添加劑所形成。

12. 如申請專利範圍第10項所述之電化學裝置，其中該用於形成該陰極上錯化物之添加劑，係於該電解質溶液中佔有一0.1% 至20% 重量份的含量；且該用於形成該陽極上鈍化層之添加劑，係於該電解質溶液中佔有一0.1% 至5% 重量份的含量。

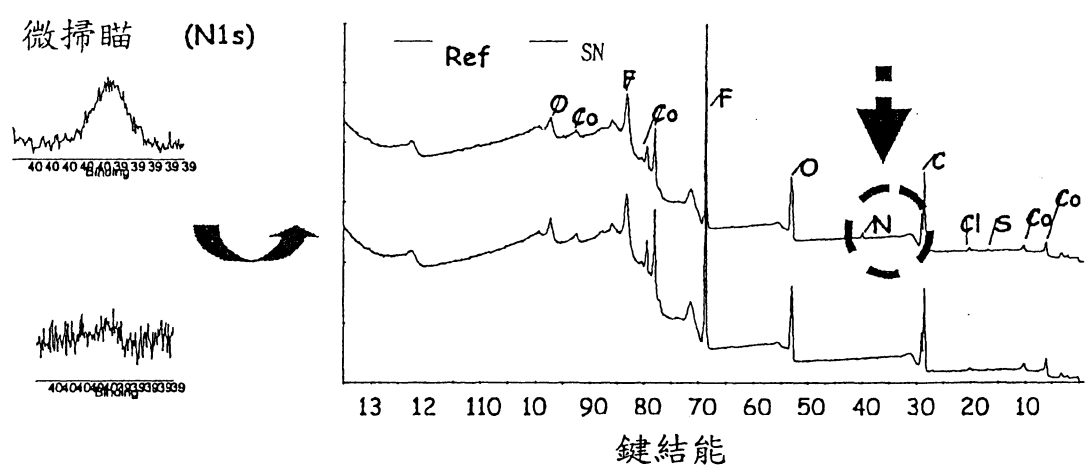
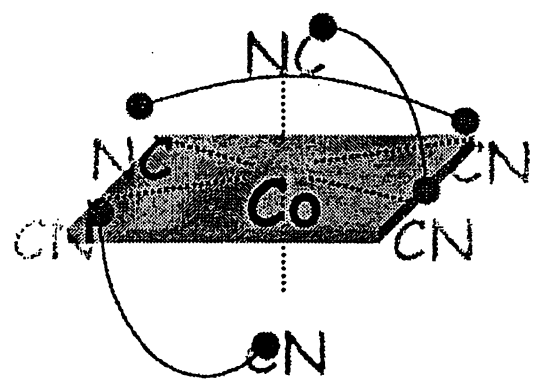


圖 1



有機-無機
錯合結構

圖 2

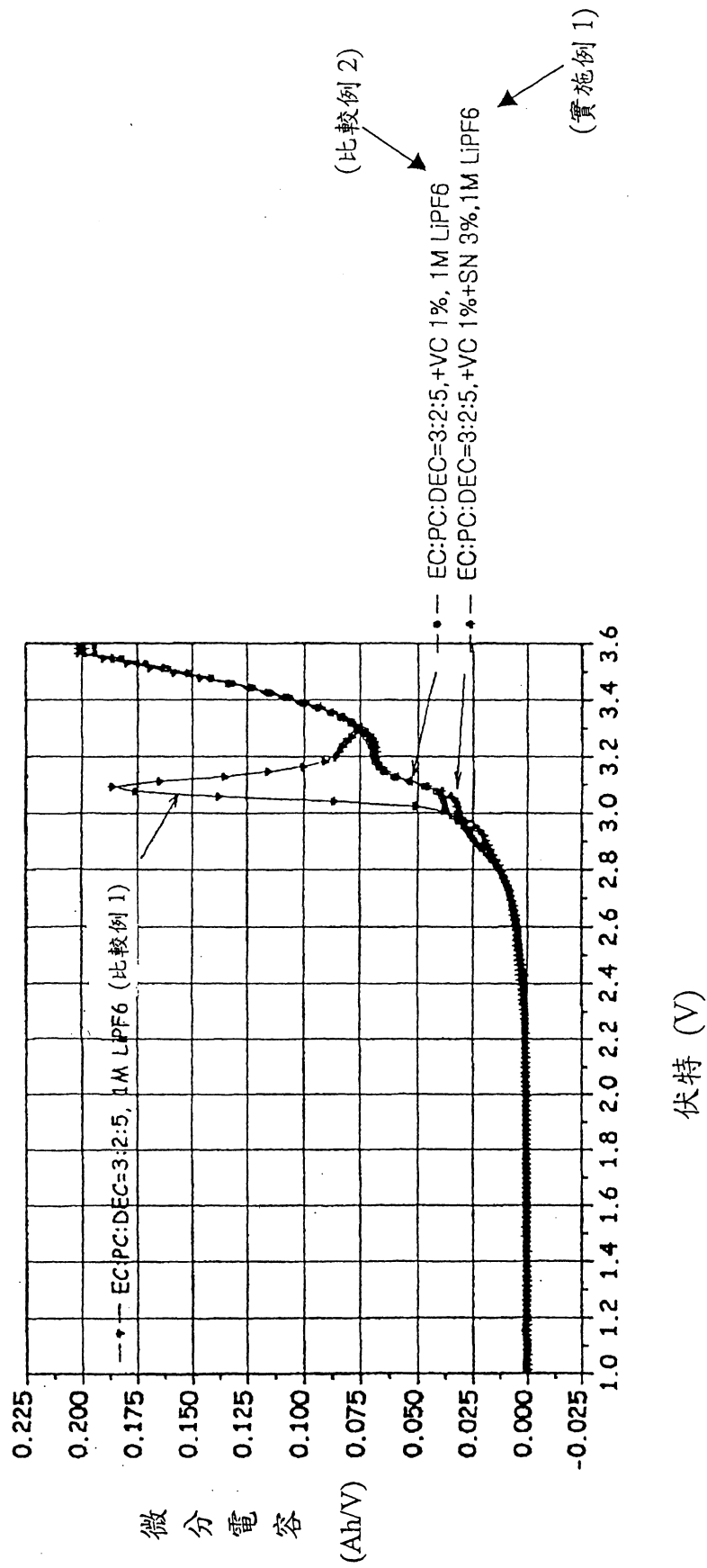


圖 3

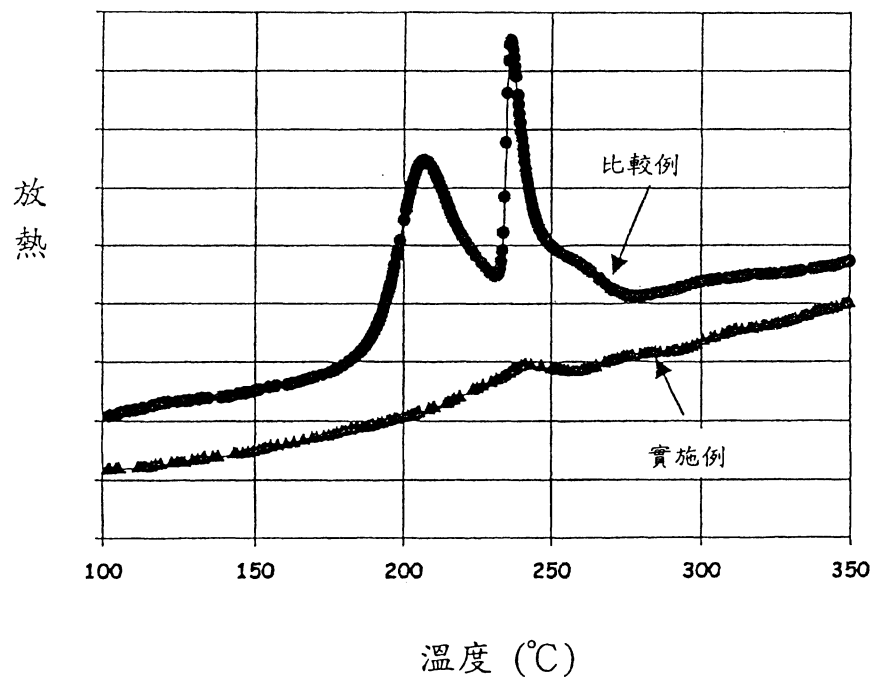


圖 4

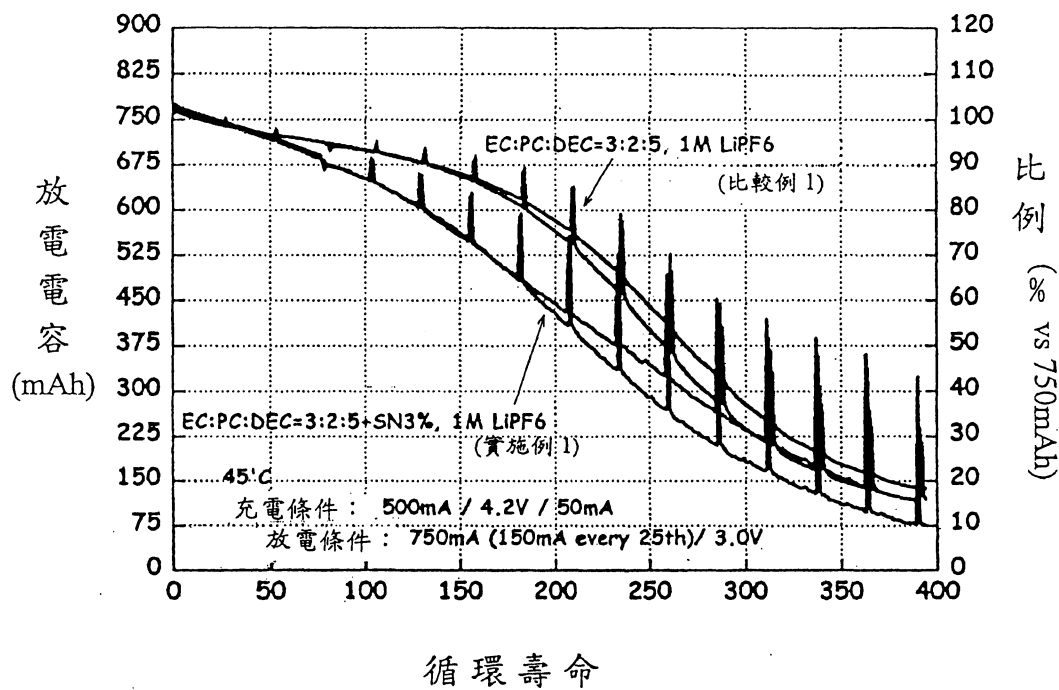


圖 5

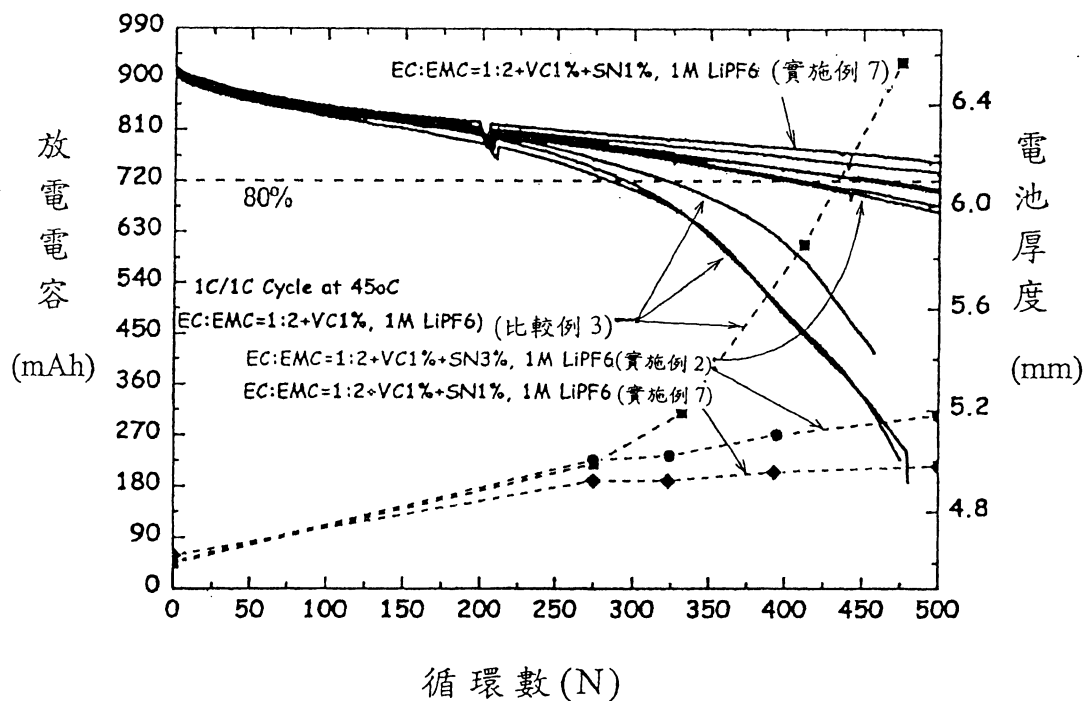


圖 6

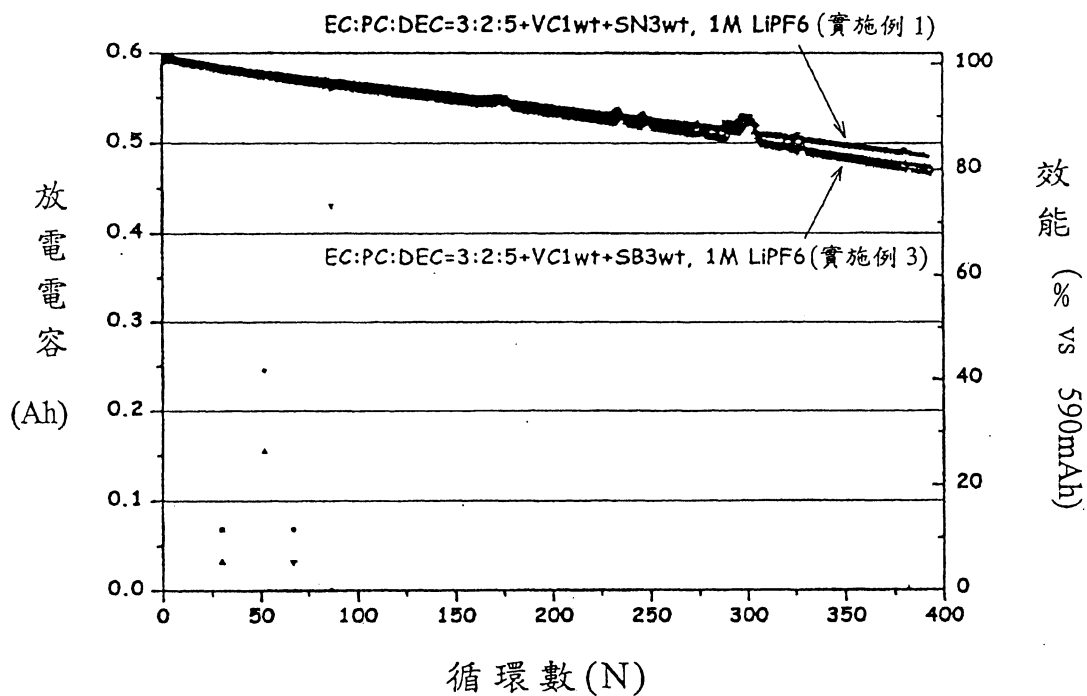


圖 7

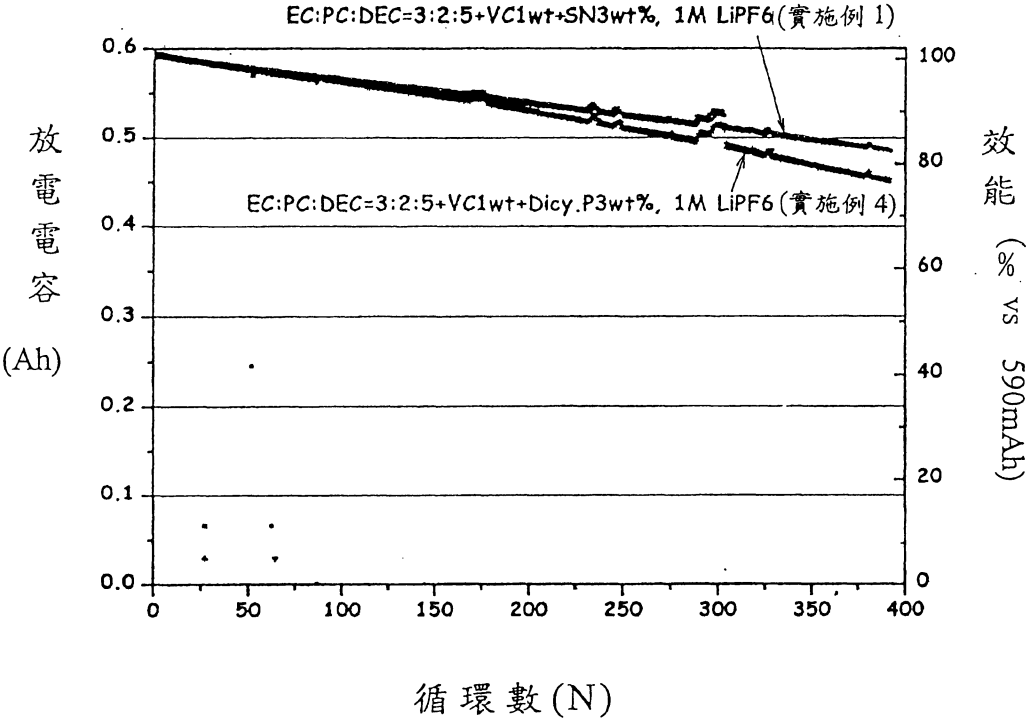


圖 8

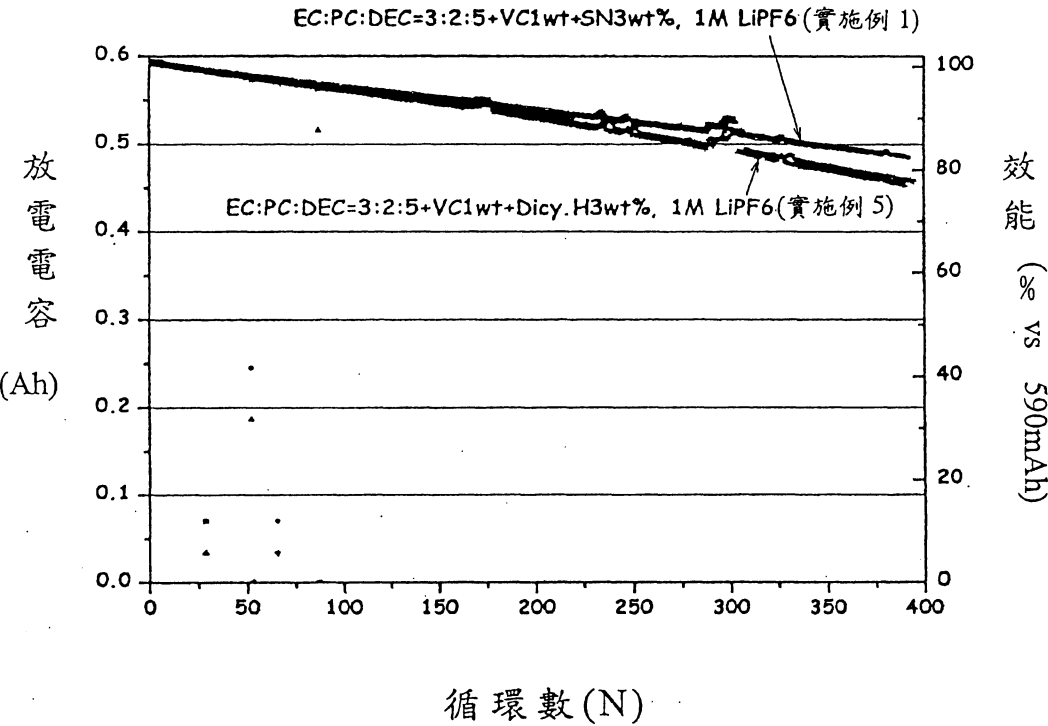


圖 9

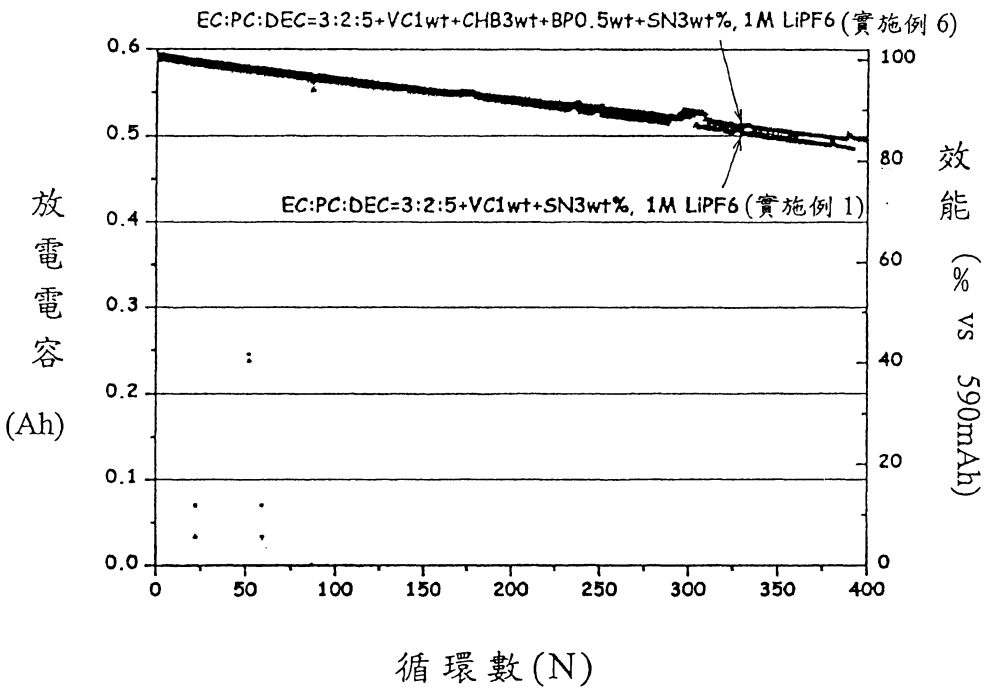


圖 10

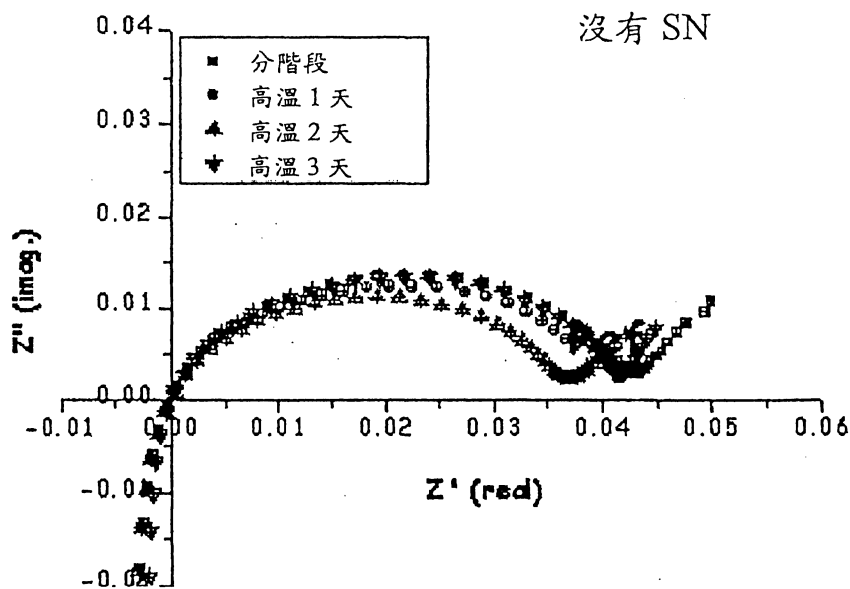


圖 11

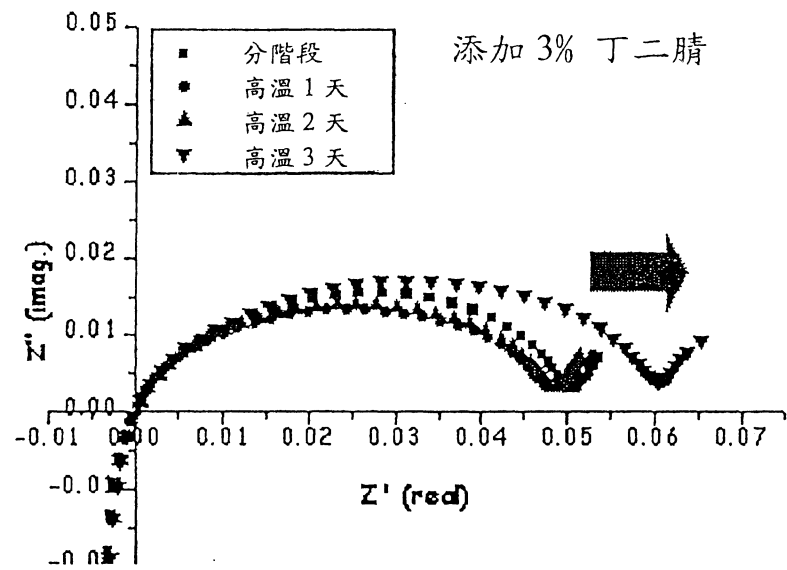


圖 12

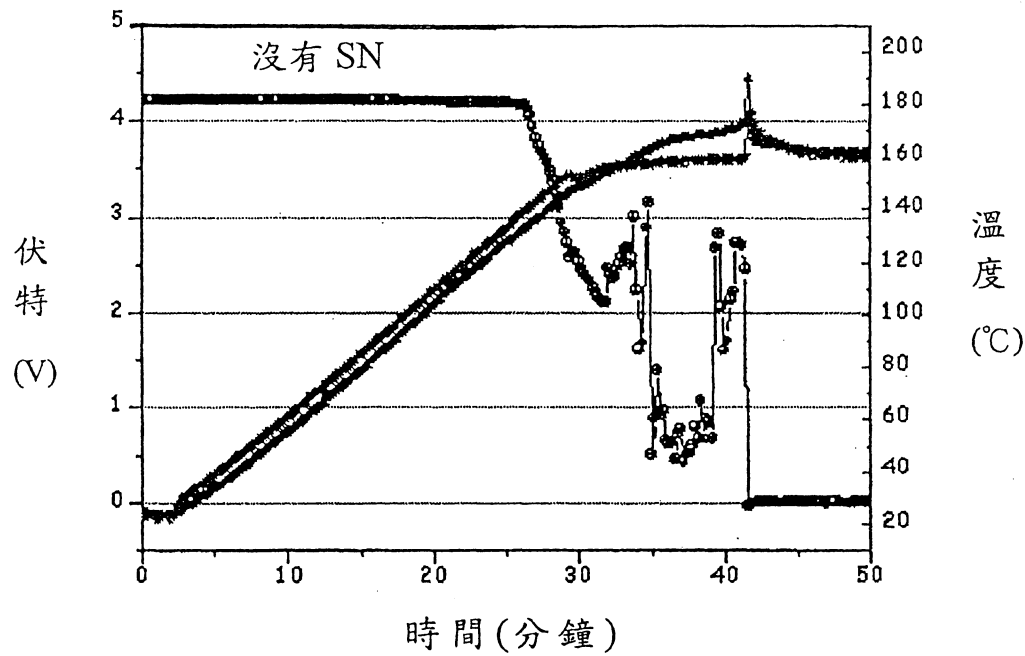


圖 13

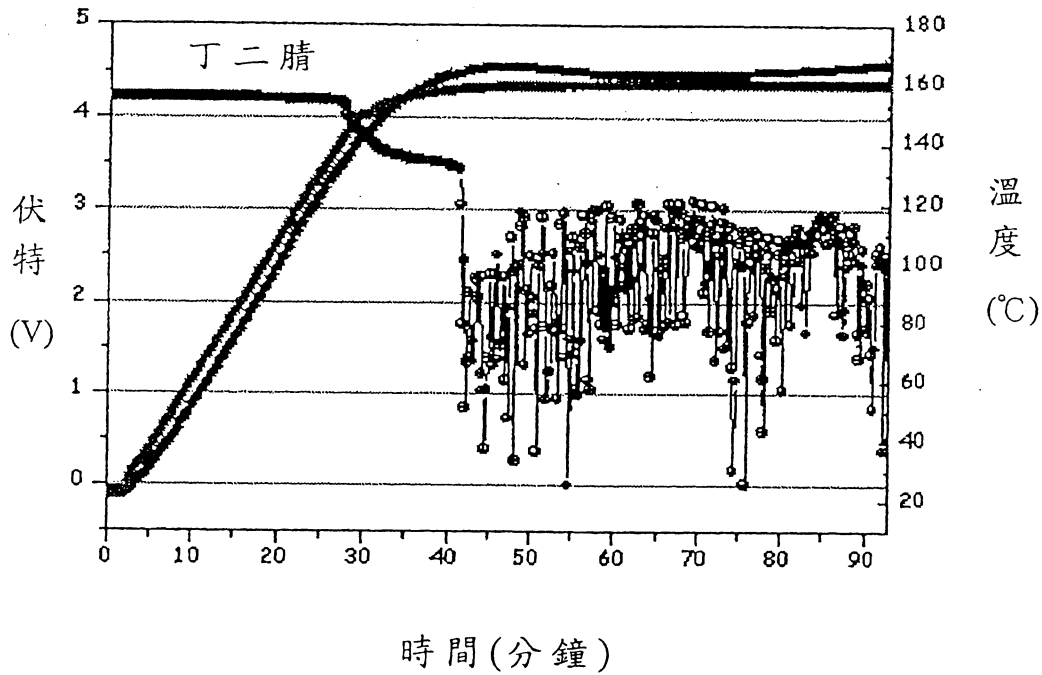


圖 14

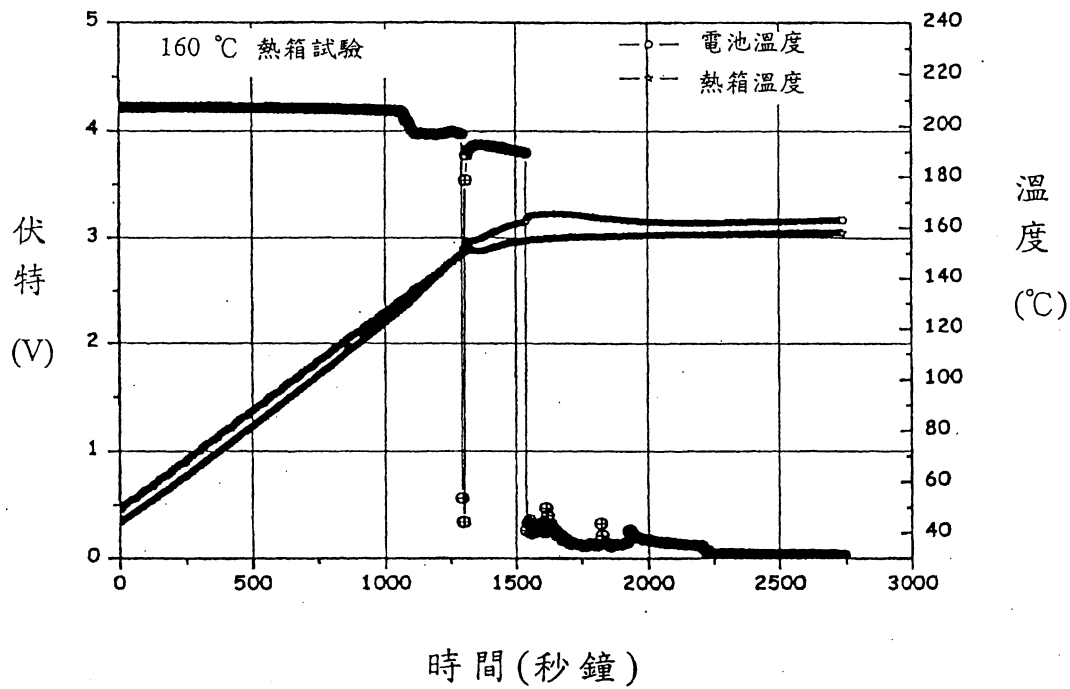


圖 15

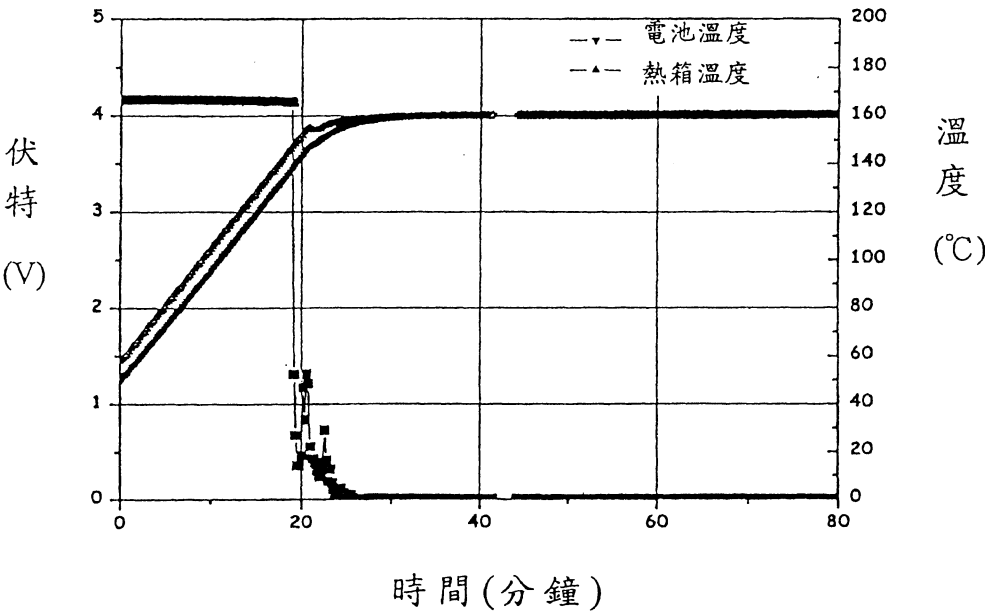


圖 16

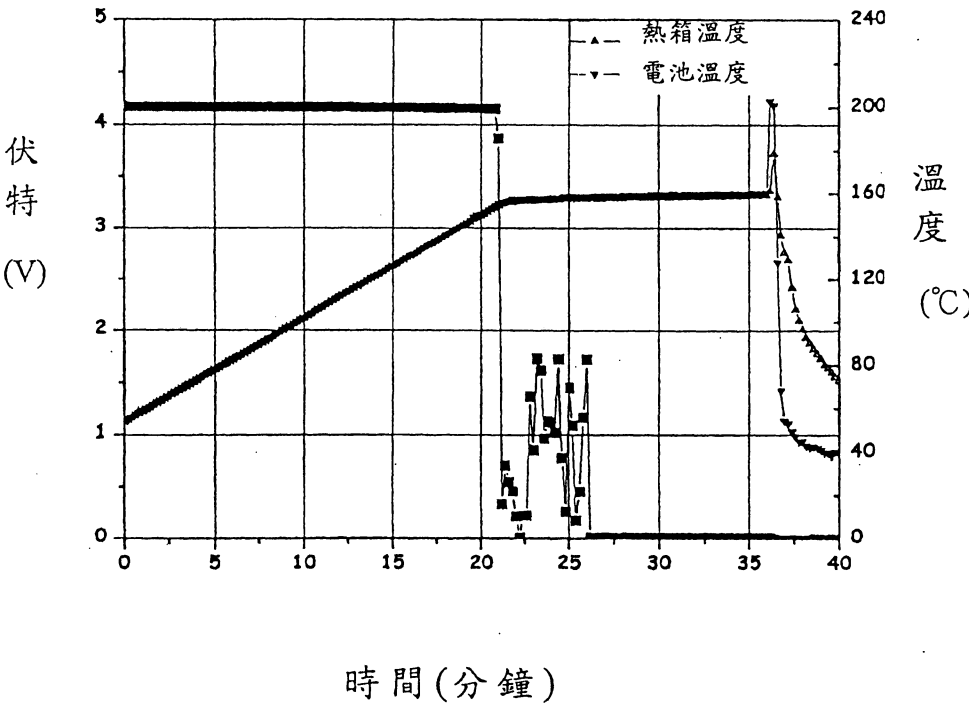


圖 17

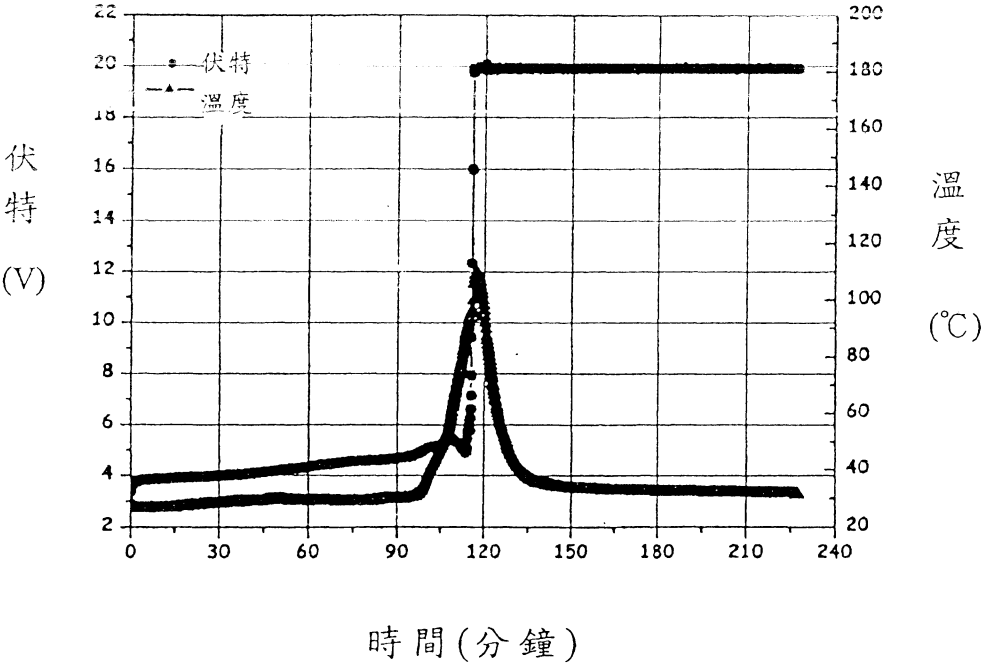


圖 18

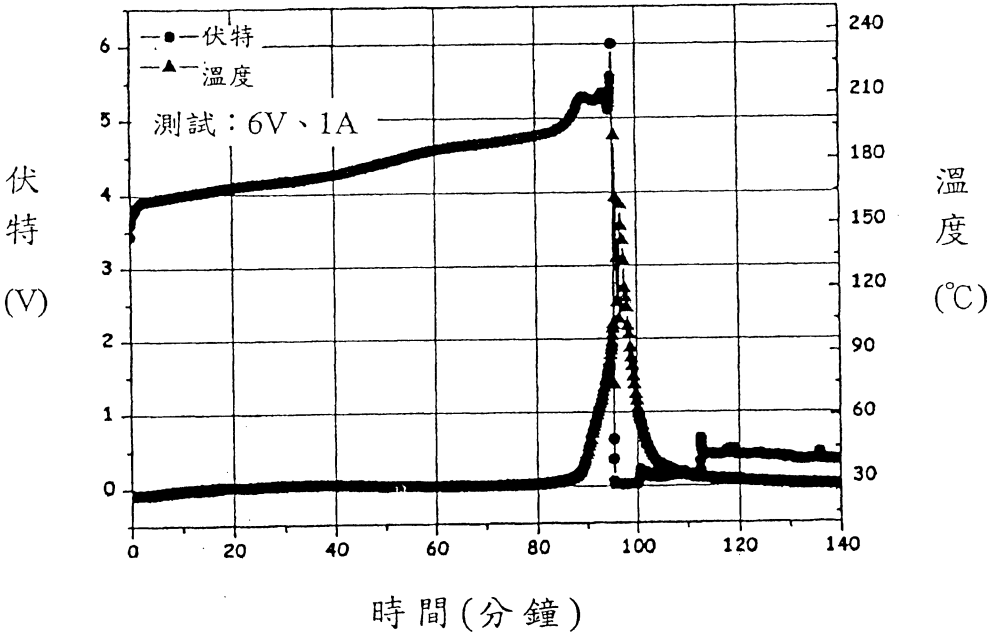


圖 19

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖(4)。

(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：

「無」