



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201136001 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：100102940

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 01 月 26 日

(51)Int. Cl.：

H01M10/0525 (2010.01)

H01M4/131 (2010.01)

H01M4/134 (2010.01)

H01M4/38 (2006.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

(30)優先權：2010/01/27 美國

12/694,617

(71)申請人：3 M新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)

美國

(72)發明人：克里斯譚森 里夫 CHRISTENSEN, LEIF (US)；斯卡蘭 傑羅姆 艾德華

SCANLAN, JEROME EDWARD (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：2 共 28 頁

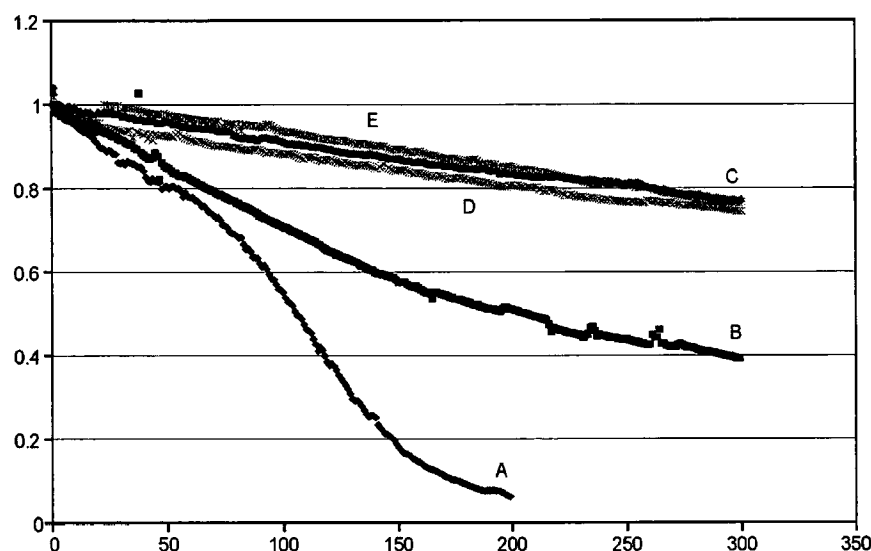
(54)名稱

高容量之鋰離子電化學電池

HIGH CAPACITY LITHIUM-ION ELECTROCHEMICAL CELLS

(57)摘要

本發明提供一種鋰離子電化學電池，其具有高總能量、高能量密度及重複充電-放電循環時之良好性能。該電池包含一複合正電極，其含有金屬氧化物電極材料；一複合負電極，其含有合金陽極活性材料且具有 10%或更高的第一循環不可逆容量；及電解質。該複合正電極之第一循環不可逆容量係於該複合負電極之第一循環不可逆容量之 40%內。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201136001 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：100102940

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 01 月 26 日

(51)Int. Cl.：

H01M10/0525 (2010.01)

H01M4/131 (2010.01)

H01M4/134 (2010.01)

H01M4/38 (2006.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

(30)優先權：2010/01/27 美國

12/694,617

(71)申請人：3 M新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)

美國

(72)發明人：克里斯譚森 里夫 CHRISTENSEN, LEIF (US)；斯卡蘭 傑羅姆 艾德華

SCANLAN, JEROME EDWARD (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：2 共 28 頁

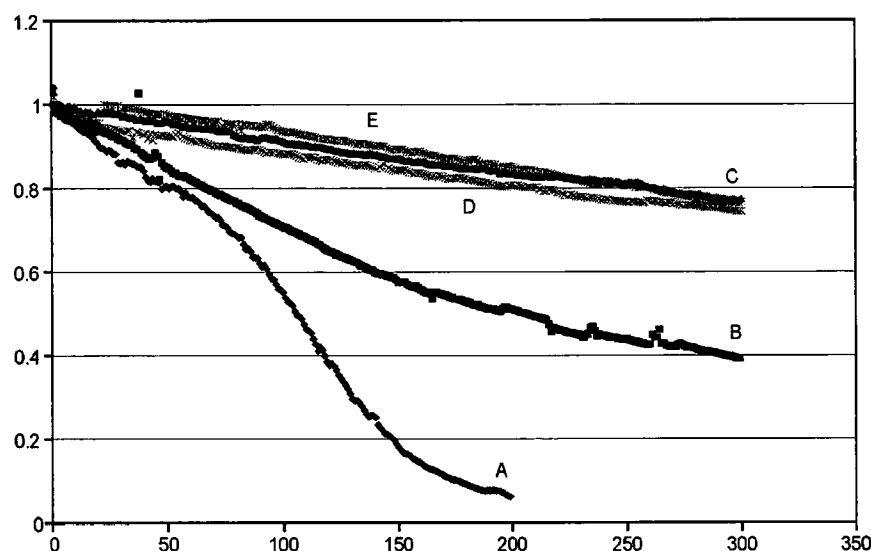
(54)名稱

高容量之鋰離子電化學電池

HIGH CAPACITY LITHIUM-ION ELECTROCHEMICAL CELLS

(57)摘要

本發明提供一種鋰離子電化學電池，其具有高總能量、高能量密度及重複充電-放電循環時之良好性能。該電池包含一複合正電極，其含有金屬氧化物電極材料；一複合負電極，其含有合金陽極活性材料且具有 10%或更高的第一循環不可逆容量；及電解質。該複合正電極之第一循環不可逆容量係於該複合負電極之第一循環不可逆容量之 40%內。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種鋰離子電化學電池。

【先前技術】

鋰離子電化學電池係藉由活性負電極材料(一般而言係碳或石墨)及活性正電極材料(一般而言係層狀或尖晶石結構之過渡金屬氧化物)中之可逆鋰嵌入及提取而運作。鋰離子電化學電池之能量密度已藉由增密負及正電極並利用具低不可逆容量之活性電極材料得以提高。例如，在現有的高能量電池中，正電極材料一般具有小於約20%的孔隙率，及負電極材料一般具有小於約15%的孔隙率，且其等各具有小於約4至8%之不可逆容量。

具有高總能量、能量密度及循環時之放電比容量之鋰離子電池係描述於(例如)美國專利公開案2009/0263707(Buckley等人)中。此等電池使用高能量正活性材料，石墨或碳負活性材料，及極厚的活性材料塗層。然而，由於活性材料塗層厚，若塗層未自集電器剝落、或塗層未破裂，則難以製得捲繞式電池。

目前，已將合金活性材料用作負電極來構造高能量鋰離子電池。此等材料具有較僅石墨更高的重量及體積能量密度。然而，合金活性負材料會因鋰化及去鋰化而發生巨大的體積變化。為盡可能減小此巨大的體積變化，可製造包含電化學活性相(與鋰反應之相)及電化學非活性相(不與鋰反應之稀釋相)之合金活性材料。且，基於合金活性材料

之負電極趨於具有塗覆高孔隙率，及僅可藉由壓延而稍微增密。因此，宜將合金活性材料與石墨，及傳導稀釋劑及黏結劑混合以形成可適當增密之複合電極。與合金混合之石墨之量可為約35重量百分比(重量%)至約65重量%。傳導稀釋劑(碳黑、金屬纖維等)之量一般係介於約2重量%與約5重量%之間，及一般所使用之黏結劑之量係介於約2重量%與約8重量%之間。

【發明內容】

需要一種高容量、高能量的鋰離子電化學電池。亦需要可多次充電及放電而不顯著損失容量之鋰離子電化學電池。

於一態樣中，提供一種鋰離子電化學電池，其包含具有第一循環不可逆容量且包含金屬氧化物複合活性材料之一複合正電極、具有10%或更高的第一循環不可逆容量且包含合金活性材料之一複合負電極，及電解質，其中正電極之第一循環不可逆容量係於負電極之第一循環不可逆容量之40%之內。正電極可包含金屬氧化物材料，其可包括鈷、鎳、錳、鋰或其等組合。負電極可包含合金活性材料，其可包括矽、錫或其等組合，視需要之鋁、至少一過渡金屬、視需要之鈮、鈾系元素、鈾系元素或其等組合，及視需要之碳。

於另一態樣中，提供一種製造具有高容量之電化學電池之方法，其包括，提供具有10%或更高的第一循環不可逆容量且包含合金活性材料之一負電極，選擇具有在該負電

極之第一循環不可逆容量之40%之內之第一循環不可逆容量之一正電極，及組合該負電極、該正電極及電解質以形成電化學電池。

於本發明中：

「活性」或「電化學活性」係指可藉由與鋰反應發生鋰化及去鋰化之材料；

「合金活性材料」係指兩或更多種元素之組合物，其中至少一種係金屬，及所得之材料具電化學活性；

「複合(正或負)電極」係指製得施用至集電器以形成電極及包含(例如)傳導稀釋劑、黏著促進劑及黏結劑之塗料之活性及非活性材料；

「第一循環不可逆容量」係指電極於第一次充電/放電循環期間所喪失之鋰容量之總量，其係以mAh表示或表示為總電極或活性組分容量之百分比；

「孔隙率」係指空氣體積之百分比；及

「比容量」係指電極材料容納鋰之能力且係以mAh/g表示。

所提供之鋰離子電化學電池可提供高體積能量及比能量。於類似18650圓柱模式之小型電池中，電池容量可高達2.8 Ah、3.0 Ah、3.5 Ah或甚至更高。所提供之鋰離子電化學電池可於重複的充電-放電循環後維持此高容量。

以上發明內容非意欲描述本發明各實施方式之各揭示實施例。以下圖式簡單說明及實施方式將更具體地例舉說明性實施例。

【實施方式】

於以下論述中，參照構成論述一部分且以說明數個具體實施例之方式顯示之附圖。應理解涵蓋其他實施例且可在不脫離本發明之範圍或精神下實施。因此，以下詳細論述不應作限制理解。

除非另外說明，否則說明書及專利申請範圍中所使用之表示特徵尺寸、量及物理性質之所有數值應視為於所有情況中均以術語「約」修飾。因此，除非另外說明，否則以下說明書及後接之專利申請範圍中所述之數值參數係近似數，可視熟習本技藝者企圖獲得之所需性質採用本文中所揭示之技術變化。以端點方式使用之數值範圍包括於彼範圍內之所有數值(例如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4及5)及於彼範圍內之任何範圍。

所提供之鋰離子電化學電池包含具有第一循環不可逆容量且包含金屬氧化物活性材料之一正電極，及具有10百分比或更高之第一循環不可逆容量且包含陽極活性合金材料之一負電極，及電解質。一般而言，將電極材料與添加劑混合及隨後塗覆於集電器，諸如本發明隨後描述之集電器上，以形成一複合電極。為製造電化學電池，將至少一正電極及至少一負電極鄰近放置並由一多孔薄膜或隔板隔離。鋰離子電池之常見模式係18650圓柱形電池(18 mm直徑及65 mm長度)或26700圓柱形電池(26 mm直徑及70 mm長度)，其中將正電極-隔板-負電極「夾層體」捲成圓柱體並與電解質一起置於一圓柱形罐中。另一常見模式係扁平

電池，其中將正電極-隔板-負電極「夾層體」層化成扁平矩形並置於亦含有電解質之相同形狀的容器中。

一般而言，市售18650鋰離子電化學電池具有約2.6安時(Ah)之容量。具有此容量之鋰離子電化學電池已藉由壓製(壓延)包含諸如 LiCoO_2 之活性陰極材料之一複合正電極及壓製包含諸如石墨之活性陽極材料之一複合負電極，然後捲繞以製造電池來獲得。壓製後，正電極一般具有約20%空隙體積或更小之孔隙率及石墨負電極一般具有約15%空隙體積或更小之孔隙率。此等材料各具有約4至6%之極低不可逆容量。然而，將石墨用作負電極材料之鋰離子電化學電池將18650電池模式之容量限制於約2.6 Ah。

已嘗試藉由將更多(更厚及/或更稠密)的活性正電極材料塗覆於複合正電極上來進一步提高容量。此方法之論述可參見(例如)美國專利公開案2009/0263707(Buckley等人)。提高鋰離子電化學電池之容量之另一方法係使用合金負電極材料，係因為其等較石墨可併入遠更多的鋰。不幸的是，合金負電極材料塗覆時可具有高孔隙率且其等在第一次循環期間趨於具有較石墨顯著更高的第一循環不可逆容量，一般為約10%至甚至較25%更高的容量損失。然而，已發現，當陽極之第一循環不可逆容量與陰極之第一循環不可逆容量緊密匹配時，可最有效地將能量封裝於鋰離子電池內。已試圖降低合金陽極之第一循環不可逆容量以更佳地匹配 LiCoO_2 正電極-此係極具挑戰的任務。然而，數種其他高容量正電極材料具有較 LiCoO_2 顯著更高的不可逆

容量且當考量不可逆容量時，被視為難以與石墨匹配。然而，此等其他材料更佳地與合金陽極型電極匹配。

此外，合金負電極材料當用於具有諸如 LiCoO_2 之高密度複合正電極之電池中時，趨於發生不良循環。

此外，出乎意料地，複合正電極之孔隙率會顯著地影響具有合金複合負電極之鋰離子電化學電池之長期循環壽命。例如，合金負電極材料當用於諸如包含 LiCoO_2 之具有高密度複合正電極之電池中時，趨於發生不良循環。

因此，陰極活性材料需經選擇以提供高比容量及體積容量，提供與活性陽極材料匹配之不可逆容量及提供具有大於20%之孔隙率之複合正電極。利用此策略，可使鋰離子電化學電池，例如18650模式電池，具有高達約3.0 Ah、高達約3.5 Ah或甚至更高的總電池容量及長循環壽命。所提供之鋰離子電化學電池具有包含活性金屬氧化物材料之複合正電極，該複合正電極具有幾乎與活性合金複合負電極相同之第一循環不可逆容量。

此原理係於圖1中說明，圖1係假想所提供之鋰離子電化學電池之電池電壓對電極容量之圖。該圖顯示鋰離子電化學電池中典型正電極110之第一循環容量及典型負電極120之第一循環容量。第一次充電-放電循環後，正電極具有如箭頭「A」所示之第一循環不可逆容量損失及負電極具有如箭頭「B」所示之第一循環不可逆損失。電池之總不可逆容量損失係A與B之差且係由「C」表示。「C」係電池所損耗的容量且限制電池之總容量。若就第一循環不可逆

容量損失而言，「A」與「B」匹配更緊密，則C變得更小。最佳情況係「A」及「B」具有約相等之值。於此情況中，「C」最小且電池於隨後的充電-放電循環中可使用其全部容量。因此，當設計鋰離子電化學電池時，宜選擇可保證複合正電極與複合負電極之第一循環不可逆容量緊密匹配之電極部件。表1包括各種活性陰極及活性合金陽極材料及其等固有可逆容量(表示為mAh/g)及其等不可逆容量(表示為總容量之百分比)。

表 1

電極材料之容量及不可逆容量

合金活性材料(負)			金屬氧化物活性材料 (正)		
組成	可逆比容量 (mAh/g)	不可逆容量 (%)	組成	可逆比容量 (mAh/g)	不可逆容量 (%)
化合物A	800	15	化合物E	145	4
化合物B	800	10	化合物F	160	10
化合物C	1000	20	化合物G	178	17
化合物D	519	29	化合物H	190	13
			化合物I	220	12
			化合物J	298	26

化合物 A- $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{Ti}_1\text{Sn}_7\text{Mm}_{10}$

化合物 B- $\text{Si}_{71}\text{Fe}_{25}\text{Sn}_4$

化合物 C- $\text{Si}_{57}\text{Al}_{28}\text{Fe}_{15}$

化合物 D- $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$

化合物 E- LiCoO_2

化合物 F- $\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}]\text{O}_2$

化合物 G- $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$

化合物 H- $\text{Li}[\text{Ni}_{0.66}\text{Mn}_{0.34}]\text{O}_2$

化合物 I- $\text{Li}[\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.53}]\text{O}_2$

化合物 J- $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$

參照表 1，宜製造高容量(能量)鋰離子電化學電池，其中活性陽電極材料之不可逆容量(表示為百分比)接近活性負電極材料之不可逆容量(亦表示為百分比)。除活性電極材料之固有不可逆容量外的其他因素，如活性混合添加劑、傳導稀釋劑及甚至特定黏結劑亦可影響複合電極之不可逆容量，且甚至可用於「微調」所匹配之複合電極。

所提供之鋰離子電化學電池包含具有第一循環不可逆容量且包含金屬氧化物陰極活性材料之一正電極。該等金屬可包括(例如)鈷、鎳、錳、鋰、鈮、鐵、銅、鋅及其等組合。可用於所提供之電化學電池中之正電極金屬氧化物陰極活性材料包括(例如) $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMn_2O_4 及 LiCoO_2 ；包含鈷、錳及鋰之混合金屬氧化物之正電極組合物，如美國專利案第 6,964,828 號及第 7,078,128 號(Lu 等人)中所述之彼等物；及奈米複合正電極組合物，如於美國專利案第 6,680,145 號(Obrovac 等人)中所述之彼等物。其他示例性陰極活性材料可包括 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 及 LiVPO_4F 。其他可用的金屬氧化物活性材料可參見(例如)日本專利公開案 11-307094(Takahiro 等人)、美國專利案第 5,160,172 號及第 6,680,143 號(均屬 Thackeray 等人)；第 7,358,009 號及第 7,635,536 號(均屬 Johnson 等人)；美國專利公開案 2008/0280205 及 2009/

0087747(Jiang 等人)；2009/0239148(Jiang 等人)；2009/0081529(Thackeray)；及2009年4月8日申請之U.S.S.N. 12/176,694(Jiang)。

示例性金屬氧化物陰極活性材料包括具有式 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{M}^1_y\text{Mn}_{(2-y)/3}]\text{O}_2$ 之材料，其中 $0.083 < y < 0.5$ 及 M^1 表示Ni、Co或其等組合，及其中該金屬氧化物複合活性材料係呈具有O3晶體結構之單相形式。當金屬氧化物複合活性材料併入具有諸如鋰之陽極材料之鋰離子電化學電池中且於30°C下在4.4 V至4.8 V之上限電壓與2.0 V至3.0 V之下限電壓之間進行100次充電-放電循環而不發生轉化為尖晶石晶體結構之相轉化時，此等金屬氧化物複合活性材料特別有效。

示例性金屬氧化物複合活性材料亦包括具有式 $\text{Li}[\text{M}^2_y\text{M}^3_{1-2y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$ 之材料，其中 $0.167 < y < 0.5$ ， M^2 表示Ni或Ni與Li，及 M^3 表示Co，及其中該正電極組合物係呈具有O3晶體結構之單相形式，及具有式 $\text{Li}[\text{M}^4_y\text{M}^5_{1-2y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$ 之材料，其中 $0.167 < y < 0.5$ ， M^4 表示Ni及 M^5 表示Co或Co與Li，及其中該正電極組合物係呈具有O3晶體結構之單相形式。當金屬氧化物活性材料併入具有諸如鋰之陽極材料之鋰離子電化學電池中且於30°C下在4.4 V至4.8 V之上限電壓與2.0 V至3.0 V之下限電壓之間進行100次充電-放電循環而不發生轉化為尖晶石晶體結構之相轉化時，此等材料亦特別有效。

於其他實施例中，所提供之鋰離子電化學電池可包括具有金屬氧化物陰極活性材料之正電極，該等金屬

氧化物陰極活性材料包括(例如) $\text{Li}[\text{Ni}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}]\text{O}_2$ 或 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}]\text{O}_2$ 。於一些實施例中，正電極可具有過量的鋰-2莫耳%或更多，5莫耳%或更多，10莫耳%或更多，或甚至20莫耳%或更多。可用的金屬氧化物複合活性材料可呈O3層狀結構形式。於O3結構中，此等複合物具有鋰-金屬-氧-金屬-鋰交替層。該層狀結構促進鋰可逆地移入及移出該結構。

所提供之鋰離子電化學電池亦包含具有10百分比或更高的第一循環不可逆容量且包含合金活性材料之一負電極。可用的合金活性材料包括矽、錫或其等組合。此外，該等合金包括至少一種過渡金屬。適宜的過渡金屬包括，但非限於，鈦、鈮、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、銦、銱、鉍及其等組合。此等組合物之一些實施例亦可含有鈾、鈾、矽、鋅、銀、鉛、鐵、鎳、鈦、鉍、鋁、磷、鎵及鈹、及其等組合。該等合金活性材料亦可(視需要)包括鋁、鈾、碳或鈮、鈾系元素、鈾系元素中之一或多者或其等組合。適宜的鈾系元素包括鈾、鈾、鎳、鈾、鈾、鈾、鈾、鈾及鈾。適宜的鈾系元素包括鈾、鈾及鈾。一些合金組合物含有選自(例如)鈾、鈾、鎳、鈾或其等組合之鈾系元素。

典型合金活性材料可包含大於55莫耳百分比的矽。其等亦可包含選自鈦、鈷、鐵及其等組合之過渡元素。可用的合金活性材料可選自具有以下組分之材料：

SiAlFeTiSnMm、SiFeSn、SiAlFe、SnCoC及其等組合，其中「Mm」係指包含鐳系元素之混合稀土金屬。一些混合稀土金屬含有(例如)45至60重量百分比銻、20至45重量百分比鐳、1至10重量百分比鏷及1至25重量百分比釹。其他混合稀土金屬含有30至40重量百分比鐳、60至70重量百分比銻、少於1重量百分比鏷、及少於1重量百分比釹。另其他混合稀土金屬含有40至60重量百分比銻及40至60重量百分比鐳。混合稀土金屬常包含少量雜質(例如，少於1重量百分比，少於0.5重量百分比或少於0.1重量百分比)，諸如，例如，鐵、鎂、矽、鉬、鋅、鈣、銅、鉻、鉛、鈦、錳、碳、硫及磷。混合稀土金屬常具有至少97重量百分比、至少98重量百分比或至少99重量百分比之鐳系元素含量。自Alfa Aesar, Ward Hill, MA購置之具有99.9重量百分比純度之一示例性混合稀土金屬含有約50重量百分比銻、18重量百分比釹、6重量百分比鏷、22重量百分比鐳及3重量百分比其他稀土元素。

示例性活性合金材料包括 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{TiSn}_7\text{Mm}_{10}$ 、 $\text{Si}_{71}\text{Fe}_{25}\text{Sn}_4$ 、 $\text{Si}_{57}\text{Al}_{28}\text{Fe}_{15}$ 、 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$ 或其等組合。該等活性合金材料可係包含矽之無定形相與包含金屬間化合物(含錫)之奈米結晶相之混合物。可用於所提供之鋰離子電化學電池中之示例性合金活性材料可參見(例如)美國專利案第6,680,145號(Obrovac等人)、第6,699,336號(Turner等人)、及第7,498,100號(Christensen等人)，及美國專利公開案2007/0148544(Le)、2007/0128517(Christensen等人)、

2007/0020522及2007/0020528(均屬 Obrovac 等人)。

所提供之電化學電池需電解質。可採用各種電解質。典型電解質可含有一或多種鋰鹽及呈固體、液體或凝膠形式之載電荷介質。示例性鋰鹽於電池電極可運作之電化學電位窗及溫度範圍(例如，約 -30°C 至約 70°C)內穩定，可溶於所選擇之載電荷介質中，及於所選擇之鋰離子電池中運作良好。示例性鋰鹽包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、雙乙二酸硼酸鋰、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及其等組合。示例性電解質穩定，在電池電極可運作之電化學電位窗及溫度範圍內未凝固或沸騰，可溶解足量鋰鹽以將適量電荷自正電極轉移至負電極。示例性固體電解質包括聚合介質，如聚環氧乙烷、含氟共聚物、聚丙烯腈、其等組合及為熟習本技藝者已知之其他固體介質。示例性液體電解質包括碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸丁二酯、碳酸亞乙烯酯、碳酸伸氟乙基酯、碳酸伸氟丙基酯、 γ -丁內酯、二氟乙酸甲酯、二氟乙酸乙酯、二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚(雙(2-甲氧基乙基)醚)、四氫呋喃、二氧雜環戊烷、其等組合及為熟習本技藝者已知之其他介質。示例性電解質凝膠包括美國專利案第6,387,570號(Nakamura等人)及第6,780,544號(Noh)中所述之彼等物。該電解質可包括為熟習本技藝者已知之其他添加劑。例如，該電解質可含有氧化還原化學穿梭劑，如美國專利案第5,709,968號(Shimizu)、第5,763,119

號(Adachi)、第5,536,599號(Alamgir等人)、第5,858,573號(Abraham等人)、第5,882,812號(Visco等人)、第6,004,698號(Richardson等人)、第6,045,952號(Kerr等人)及6,387,571 B1(Lain等人);及美國專利申請公開案2005/0221168 A1、2005/0221196 A1、2006/0263696 A1及2006/0263697 A1(均屬Dahn等人)中所述之彼等物。

複合電極可含有添加劑,諸如為熟習本技藝者已知者。電極組合物可包含導電稀釋劑以促進電子在複合電極粒子之間及自複合物至集電器之轉移。導電稀釋劑可包括,但非限於,碳黑、金屬、金屬氮化物、金屬碳化物、金屬矽化物及金屬硼化物。典型導電稀釋劑包括碳黑,如SUPER P及SUPER S(均來自MMM Carbon, Belgium)、SHAWANIGAN BLACK(Chevron Chemical Co., Houston, TX)、乙炔黑、爐黑、燈黑、石墨、碳纖維及其等組合。

電極組合物可包括促進該組合物及/或導電稀釋劑黏附於黏結劑之黏著促進劑。黏著促進劑與黏結劑之組合可助益電極組合物更佳地容納重複鋰化/去鋰化循環期間組合物發生之體積變化。或者,黏結劑自身可提供對金屬及合金之充足黏著以致無需添加黏著促進劑。若使用,則可將黏著促進劑製成黏結劑自身之一部分(例如,呈外加的官能基形式),可為複合粒子上之塗層,可添加至導電稀釋劑中,或可為此等措施之組合。黏著促進劑之實例包括矽烷、鈦酸鹽及磷酸鹽,如美國專利申請公開案2004/0058240 A1(Christensen)中所述。

本發明之目的及優點將藉由以下實例進一步說明，然而此等實例中所引述之具體材料及其等量，及其他條件及細節不應視為過度限制本發明。

實例

比較實例 1

利用美國專利公開案 2007/0148544(Le)之實例章節中所述之相同製程以高能量球磨製造 2 kg 合金負電極材料， $\text{Si}_{66.6}\text{Fe}_{11.2}\text{Ti}_{11.2}\text{C}_{11.2}$ 。將合金 (63.4 重量 %) 與 33.6 重量 % MCMB 6-28、及 4 重量 % Li-PAA (以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) 中和之 250,000 MW 聚丙烯酸 (Aldrich)) 混合形成水懸浮液。利用刮刀塗覆器 (Hirano) 將此懸浮液塗覆於 Cu 箔上。將此塗層切成電極並壓延。自 E-one Moli, Vancouver, Canada 獲得具有 3.75 g/cc 密度及 20% 孔隙率之匹配氧化鋰鈷正電極。利用 CELGARD 2400 (25 μm 厚隔板) 將正及負電極纏繞成 18650 電池模式，並在 4.2V 與 2.8 V 之間進行 200 次循環。循環結果顯示於圖 2 中。圖 2 中之曲線 A 顯示為標準化之電池放電容量 (mAh) 對此電池之循環次數。

比較實例 2

藉由熔融紡絲製造 2 kg 合金材料 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{TiSn}_7\text{Mm}_{10}$ 。將 46.5 重量 % 合金 (根據美國專利公開案 2007/0020521 (Obrovac 等人) 之實例 1 中所揭示之製程製造) 與 46.5 重量 % MCMB 6-28、2% KETCHEN 黑及 5% Li-PAA (如上所述) 混合以形成水分散液，將該水分散液塗覆於銅箔上並切成電極。自 GP (臺灣) 獲得具有 3 g/cc 密度及 28% 孔隙率之匹配

氧化鋰鈷正電極。利用 CELGARD 2400 隔板將正及負電極纏繞成 18650 電池模式。使電池在 4.2 V 與 2.8 V 之間循環。圖 2 中之曲線 B 顯示為標準化之電池放電容量 (mAh) 對此電池之循環次數。

實例 1

如比較實例 2 般製造 2 kg 負活性合金 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{TiSn}_7\text{Mm}_{10}$ 。將 46.5 重量 % 該合金與 46.5 重量 % MAGE 石墨 (獲自 Hitachi Chemical, Tokyo, JAPAN)、2 重量 % KETCHEN 黑 (Akzo Nobel Polymer Chemical LLC, Chicago, IL) 及 5 重量 % 聚丙烯酸鋰 (根據美國專利公開案 2008/0187838(Le) 之製備實例 2 中所揭示之製程製造) 混合。將該水性懸浮液塗覆於銅箔上並切成電極。將該等電極壓延至 20% 之孔隙率。以如下方式製造如式 $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 之層狀正電極材料。於氬氣氛圍下將 4 l 1M NH_3OH 去離子 (DI) 水溶液添加至一攪拌槽式反應器中。將該溶液加熱至 60°C 並以 1000 轉 / 分鐘攪拌。以 5.1 ml / 分鐘之速率添加 2M NiSO_4 及 MnSO_4 (2 : 1 之莫耳比) 之 4 L 水溶液。隨後以 0.44 ml / 分鐘之速率添加 NH_3OH (28% NH_3) 之濃縮液, 及以維持 10.1 pH 之速率添加 50% NaOH 溶液。該添加持續 12 小時。隨後再攪拌該溶液 12 小時。攪拌後, 靜置分散液, 於壓力過濾器中以 30 L 蒸餾水清洗沉澱之金屬氫氧化物。於 110°C 下乾燥該金屬氫氧化物 24 小時。乾燥後, 將該金屬氫氧化物與 1.01 莫耳當量的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合及於 500°C 下燃燒 4 小時, 接著在 900°C 下燃

燒12小時，以製造 $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 。將3 kg此材料(92.5重量%)與SUPER P(2.5重量%)及聚偏二氟乙烯(PVDF)(5重量%)，Aldrich Chemical, Milwaukee, WI)混合以形成懸浮液。利用刮刀塗覆器(Hirano)將該懸浮液塗覆於鋁箔上以製造一塗覆膜。切割該塗覆膜並壓延成具有2.8 g/cc密度及36%孔隙率之電極。將該等正電極與來自比較實例2之複合合金負電極纏繞成18650模式電池，及使該等電池於4.35與2.8 V之間循環。圖2中之曲線C顯示為標準化之電池放電容量(mAh)對此電池之循環次數。

實例2

如以上實例1般塗覆基於 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{TiSn}_7\text{Mm}_{10}$ 之合金負電極。根據以上實例1中描述之方法製造如式 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 之層狀正電極材料，並塗覆、切割及壓延成具有36%孔隙率之電極。將正電極與複合合金負電極纏繞成18650模式電池，及使該電池在4.35與2.8 V之間循環。圖2中之曲線D顯示為標準化之電池放電容量(mAh)對此電池之循環次數。

實例3

如以上實例1般塗覆基於 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{TiSn}_7\text{Mm}_{10}$ 之合金負電極。以商標名BC618C自3M, St. Paul, MN購置之如式 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 之層狀正電極材料係經塗覆、切割及壓延成具有28%孔隙率之電極。將該等正電極與複合合金負電極一起纏繞成18650模式電池，及使該等電池於4.30與2.8 V之間循環。圖2中之曲線E顯示為標準化之電池放

電容量(mAh)對此電池之循環次數。

圖2係關於比較實例1及2及實例1至3之示例性電池之標準化之電池放電容量對循環次數之複合圖。比較實例1係包含合金活性負電極及作為正電極之氧化鋰鈷(具有20%之孔隙率)之電池之循環性能之圖。自圖2之曲線A可見，電池之容量衰減甚為嚴重。比較實例2係具有與比較實例1之電池相同的負電極但具有孔隙率為25%之氧化鋰鈷正電極以在循環期間鋰嵌入時容許更大的電池膨脹之鋰離子電化學電池之性能圖。自曲線B可見，容量衰減較比較實例1慢但於300次循環內仍顯著。

實例1(以曲線C顯示性能)具有合金負電極材料及孔隙率為36%之混合金屬氧化物正電極材料。以此等電極製造之電池循環甚佳且於300次循環後維持其初始容量之約78%。實例2及3(以曲線D顯示性能)具有與實例1相同之負電極及孔隙率分別為36%及28%之不同的鋰混合金屬氧化物正電極。此等實例在300此循環後亦維持初始容量之約78%。

於不脫離本發明之範圍及精神下，熟習本技藝者明瞭本發明之多種修改及變化。應理解，本發明無意過度地受本文中所述之說明性實施例及實例限制且此等實例及實施例僅以實例之方式存在，且本發明之範圍僅由如下所述之專利申請範圍限制。於本發明中所引述之所有參考文獻之全文均係以引用之方式併入本文。

【圖式簡單說明】

圖 1 係假想所提供之鋰離子電化學電池之電池電壓對比容量 (mAh/g) 之圖；及

圖 2 係所提供之鋰離子電化學電池之數個實施例之標準化之電池放電容量對循環次數之複合圖。

【主要元件符號說明】

110 典型正電極之第一循環容量

120 典型負電極之第一循環容量

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：100102940

※ 申請日：100.1.26

※IPC 分類：H01M ^{10/6525} (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

高容量之鋰離子電化學電池

HIGH CAPACITY LITHIUM-ION ELECTROCHEMICAL CELLS

二、中文發明摘要：

本發明提供一種鋰離子電化學電池，其具有高總能量、高能量密度及重複充電-放電循環時之良好性能。該電池包含一複合正電極，其含有金屬氧化物電極材料；一複合負電極，其含有合金陽極活性材料且具有10%或更高的第一循環不可逆容量；及電解質。該複合正電極之第一循環不可逆容量係於該複合負電極之第一循環不可逆容量之40%內。

三、英文發明摘要：

A lithium-ion electrochemical cell is provided that has high total energy, high energy density and good performance upon repeated charge-discharge cycles. The cell includes a composite positive electrode that comprises a metal oxide electrode material, a composite negative electrode that comprises a alloy anode active material having a first cycle irreversible capacity of 10 percent or higher and an electrolyte. The first cycle irreversible capacity of the composite positive electrode is within 40 percent of the first cycle irreversible capacity of the composite negative electrode.

七、申請專利範圍：

1. 一種鋰離子電化學電池，其包含：

一複合正電極，其具有第一循環不可逆容量且包含金屬氧化物活性材料；

一複合負電極，其具有10百分比或更高的第一循環不可逆容量且包含合金活性材料；及

電解質，

其中該複合正電極之該第一循環不可逆容量係於該複合負電極之該第一循環不可逆容量之40百分比內。

2. 如請求項1之鋰離子電化學電池，其中該複合負電極具有15百分比或更高的第一循環不可逆容量。

3. 如請求項1之鋰離子電化學電池，其中該金屬氧化物活性材料包含鈷、鎳、錳、鋰或其等組合。

4. 如請求項3之鋰離子電化學電池，其中該金屬氧化物活性材料具有式 $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{M}^1_y\text{Mn}_{(2-y)/3}]\text{O}_2$ ，其中 $0.083 < y < 0.5$ 及 M^1 表示Ni、Co或其等組合，及其中該金屬氧化物活性材料係呈具有O3晶體結構之單相形式。

5. 如請求項4之鋰離子電化學電池，其中該金屬氧化物活性材料當併入鋰離子電化學電池中及在30°C下於2.0 V至3.0 V之低限電壓與4.4 V至4.8 V之高限電壓之間進行100次充電-放電循環時，不會發生轉化為尖晶石晶體結構之相轉化。

6. 如請求項3之鋰離子電化學電池，其中該金屬氧化物活性材料具有式 $\text{Li}[\text{M}^2_y\text{M}^3_{1-2y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$ ，其中 $0.167 < y < 0.5$ ，

M^2 表示Ni或Ni與Li，及 M^3 表示Co，及其中該金屬氧化物活性材料係呈具有O3晶體結構之單相形式。

7. 如請求項6之鋰離子電化學電池，其中該金屬氧化物活性材料當併入鋰離子電化學電池中及在30°C下於2.0 V至3.0 V之低限電壓與4.4 V至4.8 V之高限電壓之間進行100次充電-放電循環時，不會發生轉化為尖晶石晶體結構之相轉化。
8. 如請求項3之鋰離子電化學電池，其中該金屬氧化物活性材料具有式 $Li[M^4_yM^5_{1-2y}Mn_y]O_2$ ，其中 $0.167 < y < 0.5$ ， M^4 表示Ni及 M^5 表示Co或Co與Li，及其中該金屬氧化物活性材料係呈具有O3晶體結構之單相形式。
9. 如請求項8之鋰離子電化學電池，其中該金屬氧化物活性材料當併入鋰離子電化學電池中及在30°C下於2.0 V至3.0 V之低限電壓與4.4 V至4.8 V之高限電壓之間進行100次充電-放電循環時，不會發生轉化為尖晶石晶體結構之相轉化。
10. 如請求項1之鋰離子電化學電池，其中該合金活性材料包含：
 - 矽、錫或其等組合；
 - 視需要，鋁；
 - 至少一過渡金屬；
 - 視需要，鈮、鈷系元素、鈷系元素或其等組合；及
 - 視需要，碳。
11. 如請求項10之鋰離子電化學電池，其中若存在矽，則其

係以大於55莫耳百分比存在。

12. 如請求項10之鋰離子電化學電池，其中該過渡金屬係選自鈦、鈷、鐵及其等組合。
13. 如請求項10之鋰離子電化學電池，其中該合金活性材料係選自具有以下組分元素之材料：SiAlFeTiSnMm、SiFeSn、SiAlFe、SnCoC及其等組合，其中Mm係包含鐳系元素之混合稀土金屬。
14. 如請求項13之鋰離子電化學電池，其中該負電極包含 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{TiSn}_7\text{Mm}_{10}$ 、 $\text{Si}_{71}\text{Fe}_{25}\text{Sn}_4$ 、 $\text{Si}_{57}\text{Al}_{28}\text{Fe}_{15}$ 、 $\text{Sn}_{30}\text{Co}_{30}\text{C}_{40}$ 或其等組合。
15. 如請求項10之鋰離子電化學電池，其中該活性合金材料係包含矽之無定形相與包含金屬間化合物(含錫)之奈米結晶相之混合物。
16. 如請求項1之鋰離子電化學電池，其中該複合正電極、該複合負電極進一步包含石墨、傳導稀釋劑或黏結劑中之至少一者。
17. 如請求項1之鋰離子電化學電池，其中該複合正電極、該複合負電極或兩者具有大於約20%之孔隙率。
18. 如請求項1之鋰離子電化學電池，其具有大於約3.0 Ah之容量。
19. 如請求項13之鋰離子電化學電池，其具有大於約3.5 Ah之容量。
20. 一種包含如請求項1之電化學電池之電子裝置。
21. 一種製造具有高容量之電化學電池之方法，其包含：

提供包含合金活性材料之一複合負電極，該負電極具有10百分比或更高的第一循環不可逆容量，及；

選擇包含金屬氧化物活性材料之一複合正電極，該正電極具有該負電極之第一循環不可逆容量之40百分比內之第一循環不可逆容量；及

將該複合負電極、該複合正電極及電解質組合以形成一電化學電池。

22. 如請求項21之製造電化學電池之方法，其中該複合正電極具有該複合負電極之第一循環不可逆容量之20%內之第一循環不可逆容量。

23. 如請求項21之製造電化學電池之方法，其中該金屬氧化物活性材料包含鈷、鎳、錳、鋰或其等組合。

24. 如請求項21之製造電化學電池之方法，其中該合金活性材料包含：

矽、錫或其等組合；

視需要，鋁；

至少一過渡金屬；

視需要，鈮、鈷系元素、鈷系元素或其等組合；及

視需要，活性碳。

25. 如請求項24之製造電化學電池之方法，其中該過渡金屬係選自鈦、鈷、鐵及其等組合。

八、圖式：

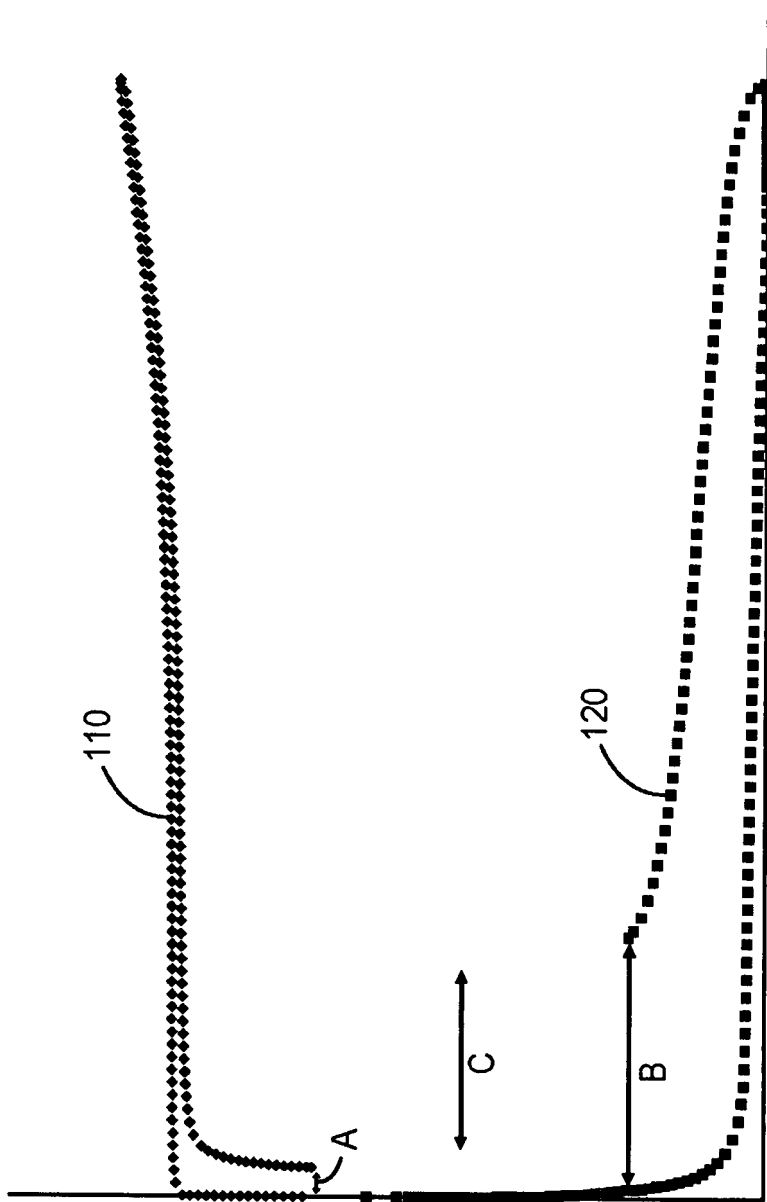


圖 1

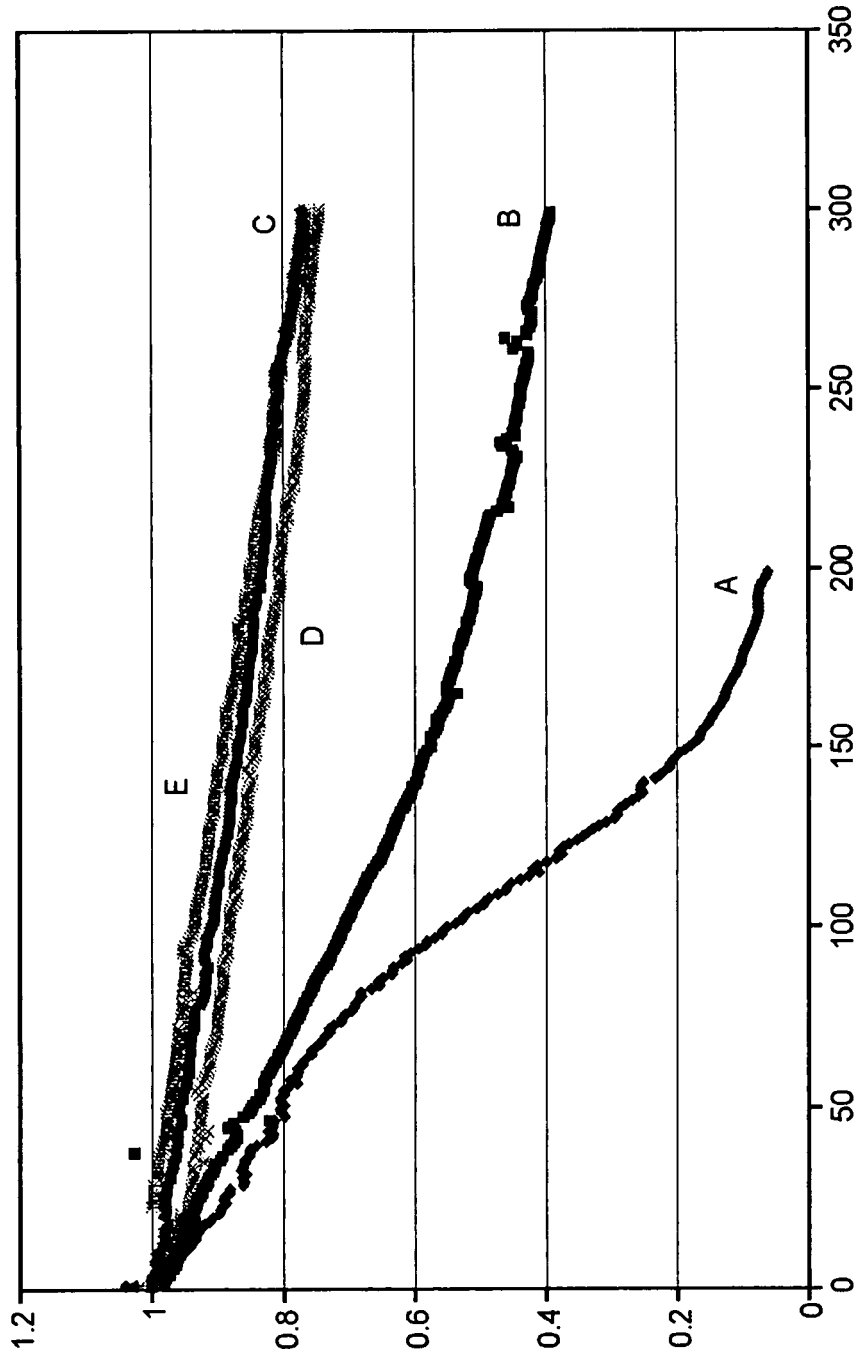


圖 2

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)