

公告本

申請日期	90.8.6.
案 號	090119147
類 別	H01M 4/52



中文說明書修正本(91年7月)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		511314
一、發明 新 型 名 稱	中 文	非水溶性電解二次電池
	英 文	"NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL"
二、發明人 創 作 人	姓 名	1.谷崎 博章 HIROAKI TANIZAKI 2.小丸 篤雄 ATSUO OMARU
	國 籍	1.2.均日本
三、申請人	住、居所	1.2.均日本福島縣安達郡本宮町字(7)之口2番地
	姓 名 (名 稱)	日商新力股份有限公司 SONY CORPORATION
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本東京都品川區北品川六丁目七番35號
	代 表 人 姓 名	田中 啟介 KEISUKE TANAKA
O:\71\71608-9\0711.DOC 1		- 1 -

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權

日本 2000年08月14日 特願2000-246023 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明(1)

發明背景

發明領域

本發明係關於可重複充電/放電之非水溶性電解二次電池。

相關技藝之敘述

近來，各種可攜帶式電子裝置如具有數位卡帶紀錄器之數位相機、行動電話及筆記型電腦之發展，使得驅動此等電子之電源用之可重複充電/放電之二次電池之需求增加，取代一級電池。

置於此種二次電池，已知者為鎳-鎘電池及鎳-金屬-氫化物電池，尤其受到矚目者為所謂的鋰-離子二次電池，亦即使用含鋰化合物之陰極活化材料及可摻雜/去摻雜鋰之陽極活化材料之非水溶性電解二次電池。

該鋰-離子二次電池具有高得重量能量密度及高的體積能量密度，且可在降低可移動電子裝置之尺寸及重量上扮演重要之角色。

通常，鋰-離子二次電池包含含Cu之陽極電流收集器。在該鋰-離子二次電池中，當陰極材料為含鋰之複合氧化物(如鋰-鎳複合氧化物或鋰-錳複合氧化物)時，充電前之陰極電位對於鋰電位約為3V。

電池中，充電過程中鋰離子自陰極移向陽極，且放電時則自陽極移向陰極。因為陰極充電/放電效率為99%或超過，因此若所有在充電過程中自陰極移向陽極之鋰離子在放電過程中回到陰極，則陰極電位對鋰電位則約為3V。

五、發明說明 (2)

據此，甚至若電池之電壓變成0V，理論上陽極之電位不會到達陽極電流收集器中所含Cu之分解電位(對鋰電位為3.45V)。

然而，實際上當鋰摻雜於陽極活化材料中時，在陽極活化材料表面上會有所謂的固體電解界面(此後稱之為SEI)。若陽極活化材料表面上形成SEI，則會消耗充電/放電之鋰，使回到陰極之鋰離子降低。

據此，陰極電位會變得比Cu之分解電位差，且陽極電位可能到達Cu之分解電位。尤其當電池電壓在過電荷態時，如0.5或以下時，Cu會自陽極電流收集器溶解出來。充電過程中，溶解之Cu沉積在陽極之上使放電量明顯的降低。

因此，藉由過度放電保護電路，可防止放電量降低。然而，過度放電保護電路可避免干擾，降低行動電子裝置之尺寸及重量。據此，鋰-離子二次電池本身應具有抗過度充電之特性。

發明概要

因此本發明之目的係提供一種可防止陽極電流收集器中所含Cu溶解，且具有極佳之抗過度放電特性及高能密度之非水溶性電解二次電池。

本發明提供一種非水溶性電解二次電池，包含：含鋰化合物當作陰極活化材料之陰極；具有含Cu之陽極電流收集器之陽基；及可摻雜/解摻雜鋰當作陽極活化材料之材料；及非水溶性電解質；含鋰-鎳複合氧化物之陰極活化

五、發明說明 (3)

材料之混合物比 $A/(A+B)$ 係在 0.2 至 1 之間，其中 A 假設為鋰-鎳複合氧化物之重量，B 假設為除鋰-鎳複合氧化物外之陰極活化材料之總重，且陽極活化材料之比表面積在 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間。

藉由使用混合物比 $A/(A+B)$ 在 0.2 至 1 間之含鋰-鎳複合氧化物之陰極活化材料，會使得放電過程中之陰極電位降低速度變得更快，且陰極電位經常會比陽極電流收集器中所含之 Cu 之溶解電位更遲鈍，接著藉由使用比表面積在 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 之陽極活化材料，可能足以壓制 SEI 之形成。再者，陰極活化材料及陽極活化材料之合併可防止陽極電流收集器中之 Cu 溶解出來，降低即使在過度放電過程中之放電能力。

附圖之簡要敘述

圖 1 為本發明非水溶性電解二次電池之剖面圖。

圖 2 顯示非水溶性電解二次電池之電容維持/駐留比及混合物比 R。

較佳具體粒之敘述

以下，將針對本發明之非水溶性電解二次電池詳細說明。

本發明之非水溶性電解二次電池亦稱之為鋰-離子二次電池，且包含具有在陰極電流收集器上含陰極活化材料之陰極活化材料層之陰極，及具有在含 Cu 之陽極電流收集器上形成之陽極活化材料之陽極活化材料層之陽極。

陰極含有當作陰極活化材料之以一般式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (其中

五、發明說明 (4)

x 為 0.01 至 0.5 之間，且 M 代表 Fe, Co, Mn, Cu, Zn, Al, Sn, B, Ga, Cr, V, Ti, Mg, Ca, 及 Sr 之至少之一) 表示之鋰-鎳複合氧化物。

再者，陰極可能含除鋰-鎳複合氧化物外之陰極活化材料。例如，除鋰-鎳複合氧化物外之陰極活化材料可為以式 $\text{Li}_y\text{Mn}_{2-x}\text{M}'_z\text{O}_4$ 其中 y 為 0.9 至 1.2，z 為 0.01 至 0.5，且 M' 為 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Sn, Cr, V, Ti, Mg, Ca, 及 Sr 之至少之一)。

鋰-鎳複合氧化物及鋰-錳複合氧化物可以以例如一預定之組合物混合碳酸鹽如鋰、鎳、鎂等，且使混合物在含氧之氣體中，於 600°C 至 1000°C 下燃燒製備。應注意的是起始主要材料並不限於碳酸鹽，其亦可使用氫氧化物、氧化物、硝酸鹽、有機酸鹽、等。

再者，該陰極中，若 A 假設為鋰-鎳複合氧化物之重量，且 B 假設為除鋰-鎳複合氧化物外之陰極活化材料，則以 $A/(A+B)$ 表示之混合物比 (此後稱之為混合物比 R) 係在 0.2 至 1 之間。藉由將混合物比設定在 0.2 至 1 之間，在放電甚至是過度放電過程中會使陰極電位之降低速度變得更快，陰極電位經常比陽極電流收集器中所含之 Cu 之溶解電位慢。當混合比 R 低於 0.2 時，陰極電位之下降速度小於期望之速度。

應了解陰極活化材料如鋰-鎳複合氧化及鋰-錳複合氧化物之平均粒徑較好不大於 30 毫米。

陽極具有在含 Cu 之陽極電流收集器上形成之當作陽極活

五、發明說明(5)

化材料之可摻雜/解摻雜鋰之材料之陽極活化層。應了解陽極電流收集器可單獨由Cu或含Cu之合金製成。

所用之陽極或化材料之比表面積在 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間。當陽極活化材料之比表面積在 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間時，可能足夠抑制陽極表面上SEI之形成。

當陽極活化材料之比表面積小於 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 時，僅小面積可用於鋰之移動，因此，充電過程中，陽極活化材料中之鋰摻雜無法出充分的自放電過程中陽極活化材料解摻雜，因此，會降低充電/份電效率。另一方面，當陽極活化材料之比表面積超過 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 時，無法抑制陽極表面上形成SEI。

陽極活化材料可為任一種在對鋰電位之對位範圍不超過 2.0 V 中，可摻雜/解摻雜鋰之材料。尤其，可使用非石墨化碳材料、人造石墨、天然石墨、焦石墨、焦炭如瀝青焦炭、針晶焦炭及Petroleum焦炭、石墨、各種碳、藉由使酚樹脂、呋喃樹脂等在式當之溫度下燒結且碳化製備之有機聚合物化合物燒結體、碳纖、活性碳、碳黑、及其他碳物質。再者，亦可使用可以與鋰以及合金形成合金之金屬。尤其，可使用氧化鐵、氧化鈦、氧化鈿、氧化鎢、氧化錫、及其他在相對低電壓下可摻雜/解摻雜鋰之氧化物，及其氮化物、3B-族元素、元素Si、Sn等，或以 MxSi 及 MxSn (其中M代表至少一種除Si及Sn外之元素)表示之Si及Sn之合金。此等中最好者係使用Si或Si合金。

電解質可為藉由將電解質鹽溶於非水性溶劑中製備之

五、發明說明 (6)

所謂電解質溶液，或藉由將電解質鹽溶於非水性溶劑中，且該溶液係以聚合物基質維持之聚合物凝膠電解質。當使用該聚合物凝膠電解質當作非水溶性電解質時，聚合物材料可為聚氟化亞乙稀、聚丙烯晴等。

非水性溶劑可為任一種用於該類非水溶性電解二次電池之非水性溶劑。例如，其可能使用碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲基乙酯、 γ -丁內酯、四氫呋喃、1,3-二噁茂烷、4-甲基-1,3-二噁茂烷、二乙醚、環丁碼、甲基環丁碼、乙腈、丙腈等。應了解各此等材料均可單獨使用或與其他併用。

尤其，非水溶性溶劑較好含不飽和酯，如碳酸次亞乙烯酯、碳酸乙稀亞乙稀酯、碳酸乙稀異亞丙稀酯、碳酸二丙酯等、此等中，最佳者為含碳酸次亞乙稀酯者。考量當含不飽和碳酸酯當作非水溶性溶劑時，可得到陰陽及活化材料中產生之SEI特性造成之作用，因此可改善抗過度放電之特性。

再者，電解質中所含之不飽和碳酸酯較好在0.05wt%至5wt%間，且最好在0.5wt%至3wt%之間。當含有上述範圍之不飽和碳酸酯時，非水溶性電解二次電池具有高的起始放電能力及高的能量密度。

電解質鹽並不限於特殊之材料，但可為任一種具有離子導電性之鋰鹽，如 LiClO_4 ， LiAsF_6 ， LiPF_6 ， LiBF_4 ， $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ， LiCl ， LiBr ， $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ， $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ，

五、發明說明 (7)

$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等。各此等電解質鹽均可單獨使用或與其他鹽合併使用。

至於電池構造，可能藉由經過分離器捲繞陰極與陽極形成螺旋形式，或藉由經分離器積層陰極及陽極形成層構造，但電池構造並不限於特殊之形狀，且可形成圓筒形、菱形、硬幣之樣式、鈕扣之樣式等。

如上述之具有含Cu之陽極電流收集器之非水溶性電解二次電池包含：含有鋰-鎳複合氧化物當作陰極活化材料，且混合物比R為0.2至1之陰極；及含有比表面積在 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 間之材料當作陽極活化材料之陽極。據此，陽極活化材料表面上SEI之形成足以受到抑制，因此放電過程中陰極電位之降低夠快，且足以避免過度放電過程中陽極電流收集器中所含Cu之溶解。因此，非水溶性電解二次電池具有極佳之抗過度放電特性，可避免因過度放電造成放電能力降低。

再者，該非水溶性電解二次電池含不飽和碳酸酯當作電解質，且因此具有極佳之抗過度放電特性，且具有高的能量密度。

實例

此後，本發明將依據特殊之實驗結果詳述。

首先，陰極活化材料係藉由如下列般合成鋰-鎳複合氧化物及鋰-錳複合氧化物製備。

[鋰-鎳複合氧化物之製備]

五、發明說明(8)

首先，混合1.0毫升氫氧化鋰、0.8毫升單氧化鎳、及0.2莫爾單氧化鈷，且於氧氣中750℃下燒結五小時，得到 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。接著，將所得之 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉碎成平均粒徑為10毫米。應了解平均粒徑係以雷射差分法測量。

[鋰-錳複合氧化物之製備]

首先，混合0.25莫爾之碳酸鋰、0.9莫爾之二氧化鎂、及0.05莫爾之三氧化二鉻，且於空氣中850℃下燒結五小時，得到 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 。接著，將所得之 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 粉碎成平均粒徑為20毫米。應了解平均粒徑係以雷射差分法測量。

實例 1

圖1中所示之非水溶性電解二次電池係藉由使用如上述之陰極活化材料製備。

[陽極之製備]

首先，將當作充填劑之100重量份以炭為主之焦炭及當作結合劑之30重量份以煤塔為主之瀝青在約100℃之溫度下混合在一起，接著使用壓著將混合物壓縮模製，得到碳模製體之前驅物。接著，使該前驅物在不超過1000℃之溫度下進行熱處理，得到碳模製體。使該碳模製體浸飽於在溫度不超過200℃下溶化之結合劑瀝青中，再於溫度不超過1000℃下進行熱處理。重複瀝青浸飽/燒結步驟。接著，使碳模製體在2800℃下，於惰性氣體中進行熱處理，得到石墨化模製體。將該石墨化模製體粉碎成石墨樣品粉末。

五、發明說明(9)

使該石墨樣品粉末進行X-射線繞射測量。平面間分離(002)之平面為0.337奈米，且自(002)繞射線計算之C-軸結晶厚度為50.0奈米。再者，使用比重瓶法測量之實際密度為2.23克/cm³。以Brunauer-Emmett-Teller法(此後稱之為BET法)測量之比表面積為2.0 m²/g。再者，以雷射差分法測量之粒徑分布其平均粒徑為10微米。

接著，將90重量份之當作陽極活化材料之石墨樣品預10重量份之當作結合劑之聚氟化次亞乙稀混合，製備陽極複合混合物。隨後，將陽極複合混合物分散在N-甲基吡咯啉酮中，得到陽極複合混合物漿料。將該陽極複合混合物漿料均勻的塗佈在用作陽極電流收集器之厚度10微米之帶狀銅箔兩面上且烘乾。隨後以定壓進行壓縮模製，得到帶狀陽極2。

[陰極之製備]

首先，將20重量份合成之鋰-鎳複合氧化物(LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂)與80重量份之鋰-錳複合氧化物(LiMn_{1.8}Cr_{0.2}O₄)混合，得到混合比R為0.2之混合物當作陰極活化材料。

應了解該混合物比R，亦即A/(A+B)中，A代表鋰-鎳複合氧化物(LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂)之重量，且B代表鋰-錳複合氧化物(LiMn_{1.8}Cr_{0.2}O₄)之重量。

接著，將90重量份之陰極活化材料與7重量份之當作導電劑之石墨及3重量份之當作結合劑之聚氟化次亞乙稀混合，得到陰極複合混合物。隨後，將陰極複合混合物分散於N-甲基吡咯啉酮中，得到陰極複合混合物漿料。將該

五、發明說明 (10)

陰極複合混合物漿料均勻的塗佈在用作陰極電療收集器之厚度20毫米之帶狀鋁箔二表面上，接著烘乾。隨後，以定壓進行壓著模製，得到帶狀陰極3。

[非水溶性電解質溶液之製備]

以相同比例混合碳酸乙二酯及碳酸二甲酯，得到混合物溶劑。接著，將 LiPF_6 以1.5莫爾之比溶於該溶劑中，得到非水溶性電解質溶液。

上述製備之帶狀陽極2即帶狀陰極3經由號度25毫莫之多恐懼乙稀模製成之分離器4積層。此係依陽極2、分離器4、陰極3及分離器4之次序積層，且捲繞多次得到外徑18毫米之螺旋狀電極體。

接著，將電極體收納在鐵電池罐5中，且將鎳板加於其中，且將絕緣板6排列在電極體之底部。再者，自陰極電流收集器向外拉之旅陰極線7捲繞在安全閥裝置8上，且自陽極電流收集器向外拉之鎳陽極線9經過絕緣板6捲繞在電池罐5之上。

將如上述製備之非水溶性電解質溶液倒入電池罐5中，接著電池罐5以漆上瀝青之密封墊片10填隙，將電池鈣11固定，以維持電池中之氣密。

因此製備直徑18毫米，且高度65毫米之圓柱形非水溶性電解二次電池1。

實例 2

如實例1般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但使用粉碎成平均粒徑為13毫米，且比表面積為 $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 之石墨

五、發明說明 (11)

樣品粉末石墨模製體制備之陽極活化材料。

實例 3

如實例 1 般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但使用粉碎成平均粒徑為 20 毫米，且比表面積為 $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 之石墨樣品粉末石墨模製體制備之陽極活化材料。

實例 4

如實例 1 般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但使用粉碎成平均粒徑為 30 毫米，且比表面積為 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 之石墨樣品粉末石墨模製體制備之陽極活化材料。

實例 5

如實例 1 般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但使用由碳模製體在惰性氣體中， 3000°C 下進行熱處理製備，得到粉碎成平均粒徑為 30 毫米，且比表面積為 $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 之石墨樣品粉末當作陽極活化材料。

實例 6

如實例 1 般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但使用粉碎成平均粒徑為 20 毫米，且比表面積為 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 之石墨樣品粉末石墨材料製備之陽極活化材料。

實例 7

如實例 1 般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但使用 40 重量份之鋰-鎳複合氧化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) 及 60 重量份之鋰-錳複合氧化物 ($\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$)，且混合比 R 為 0.4 之混合物當作陰極活化材料。

實例 8

五、發明說明 (12)

如實例1般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但使用70重量份之鋰-鎳複合氧化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)及30重量份之鋰-錳複合氧化物($\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$)，且混合比R為0.7之混合物當作陰極活化材料。

實例 9

如實例1般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但僅使用鋰-鎳複合氧化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)，混合比R為1當作陰極活化材料。

比較例 1

如實例1般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但使用粉碎成平均粒徑為5毫米，且比表面積為 $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 之石墨樣品粉末石墨模製體製備之陽極活化材料。

比較例 2

如實例1般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但使用粉碎成平均粒徑為15毫米，且比表面積為 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 之石墨樣品粉末石墨模製體製備之陽極活化材料。

比較例 3

如實例1般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但使用粉碎成平均粒徑為30毫米，且比表面積為 $0.04 \text{ m}^2/\text{g}$ 之石墨樣品粉末石墨模製體製備之陽極活化材料。

比較例 4

如實例1般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但使用粉碎成平均粒徑為30毫米，且比表面積為 $0.04 \text{ m}^2/\text{g}$ 之石墨樣品粉末石墨材料製備之陽極活化材料，及混合19重量

五、發明說明 (13)

份之鋰-鎳複合氧化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)及81重量份之鋰-錳複合氧化物($\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$)，且混合物比R為0.19之混合物製備之陰極活化材料。

比較例 5

如實例1般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但使用15重量份之鋰-鎳複合氧化物($\text{LiNi}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)及85重量份之鋰-錳複合氧化物($\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$)，且混合物比R為0.15之混合物製備陰極活化材料。

比較例 6

如實例1般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但僅使用鋰-錳複合氧化物($\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$)，混合物比R為0製備陰極活化材料。

比較例 7

如實例1般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但使用粉碎成平均粒徑為5毫米，且比表面積為 $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 之石墨樣品粉末、石墨材料製備之陽極活化材料，及混合19重量份之鋰-鎳複合氧化物($\text{LiNi}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)及81重量份之鋰-錳複合氧化物($\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$)，且混合物比R為0.19之混合物製備之陰極活化材料。

使實例1至9及比較例1至7之非水溶性電解二次電池如下述般進行過度放電循環，以評估其抗過度放電特性。但應了解過度放電循環係在二不同過度放電條件下進行。

[過度放電循環試驗(1)]

首先，在 23°C 之溫度下，以充電電流 1.0 A 及充電電壓

五、發明說明 (14)

上限為4.2 V進行定電流及定電壓充電3小時。接著，以放電電流0.5 A及最終電壓3.0 V進行定電流放電。進行該充電及放電一循環，且測量第一次循環之放電容量，亦即起初之放電容量。

隨後，以1 mA之定電流放電降到0.5 V，接著以0.5 V之定電壓放電過度放電(1)24小時。過度放電(1)後，再進行充電/過度放電循環，且測量第5次循環之放電容量。測量第5次循環之放電容量與起始放電容量之比(%)，得到容量維持/駐留比，以評估過度放電特性。

[過度放電循環特性(2)]

首先，在23℃之溫度下，以充電電流1.0 A及充電電壓上限為4.2 V進行定電流及定電壓充電3小時。接著，以放電電流0.5 A及最終電壓3.0 V進行定電流放電。進行該充電及放電一循環，且測量第一次循環之放電容量，亦即起初之放電容量。

隨後，以1 mA之定電流放電降到0.01V，接著以0.01V之定電壓放電過度放電(2)100小時。過度放電(2)後，再進行充電/過度放電循環，且測量第5次循環及第10次循環之放電容量。測量第5次循環及第10次循環之放電容量與起始放電容量之比(%)，得到容量維持/駐留比，以評估過度放電特性。

應了解過度放電循環(1)比較上為溫和之過度放電特性評估法，且其需達到容量維持/駐留比不低於90%。再者，過度放電循環(2)比較上為嚴苛之過度放電評估法，

五、發明說明 (15)

且當到達容量維持/駐留比不低於80%時，可為達到足夠之過度放電特性。

表1顯示上述之測量結果：陽極活化材料之比表面積及混合物比R。

[表 1]

	陰極混合物比 R	陽極活化材料比 表面積(m ² /g)	過度放電循環 試驗(1)
實例 1	0.2	2.0	91
實例 2	0.2	1.8	91
實例 3	0.2	1.4	92
實例 4	0.2	0.8	92
實例 5	0.2	1.9	92
實例 6	0.2	0.05	93
實例 7	0.4	2.0	95
實例 8	0.7	2.0	97
實例 9	1.0	2.0	99
比較例 1	0.2	2.1	91
比較例 2	0.2	3.0	91
比較例 3	0.2	0.04	73
比較例 4	0.19	0.04	69
比較例 5	0.15	2.0	73
比較例 6	0	2.0	51
比較例 7	0.19	2.1	89

裝
訂
線

五、發明說明 (16)

	過度放電循環試驗(2)容量維持/駐留比(%)	
	第 5 次循環	第 10 次循環
實例 1	81	70
實例 2	85	75
實例 3	91	81
實例 4	92	86
實例 5	91	74
實例 6	91	76
實例 7	95	71
實例 8	96	75
實例 9	98	82
比較例 1	78	6
比較例 2	30	5
比較例 3	20	3
比較例 4	15	2
比較例 5	42	15
比較例 6	25	5
比較例 7	74	5

由表 1 可明顯的看出，包含混合物比在 0.2 至 1 之間之陰極，及含比表面積在 0.05 m²/g 至 2 m²/g 間之陽極活化材料之陽極之實例 1 至 9 在過度放電後具有明顯高的容量維持/駐留比，呈現極佳之抗過度放電特性。

相對的，混合物比 R 低於 0.2，且比表面積低於 0.05 m²/g

裝
訂
線

五、發明說明 (17)

之比較例4及混合物比R低於0.2，且比表面積超過 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比較例7在過度放電後具有相反之容量維持/駐留比，亦即沒有抗過度放電特性。

再者，含混合物比R為0.2，但比表面積超過 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 之陽極之實例1及2在過度放電循環試驗(2)中具有不良之容量維持/駐留比，亦即不良之抗過度放電特性。其理由為可能為其並無法充分的抑制在陽極活化材料上形成SEI。

另一方面，包含含混合物比R為0.2，但比表面積低於 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 之陽極活化材料之陽極之比較例3因過度放電而使放電容量明顯的降低，且無法呈現所需之抗過度放電特性。

再者，使用比表面積在 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間，但混合物比R低於0.2之陽極活性材料之比較例5及6由於過度放電而呈現明顯降低之放電容量，且無法具有所需之抗過度放電特性。其理由係考量其陰極電位降低速度比所期望之速度慢。

本文中，圖2顯示實例1、7至9與比較例5及6之過度放電循環試驗(1)中，第5次循環時之混合物比R與容量維持/駐留比間之關係，與過度放電循環試驗(2)中第10次循環時之容量維持/駐留比。應了解圖2中，左邊垂直軸顯示過度放電循環試驗(1)中第5次循環時之容量維持/駐留比(%)，且右邊垂直軸顯示過度放電循環試驗(2)中第10次循環時之容量維持/駐留比(%)。再者，水平軸代表陰極活化材料之混合物比R。

五、發明說明(18)

由圖2可明顯的看出，包含含比表面積為 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 但混合物比R低於0.2之陽極活化材料之陽極之比較例5及6呈現因過度放電而使放電容量明顯的降低。

上述顯示藉由使用混合物比R在0.2至1間之陰極與含有比表面一在 $0.05\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 間之材料當作銀及活化材料之陽極合併，可得到極佳之抗過度放電特性。

接著，為了評估在電解質中添加各種不飽和碳酸酯時之電池特性，因此製備含不同量不飽和碳酸酯之非水溶性電解二次電池。

實例 10

如實例1般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但非水溶性電解質溶液中添加0.03wt%之碳酸次乙稀二酯。

實例 11

如實例1般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但非水溶性電解質溶液中添加0.05wt%之碳酸次乙稀二酯。

實例 12

如實例1般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但非水溶性電解質溶液中添加0.5wt%之碳酸次乙稀二酯。

實例 13

如實例1般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但非水溶性電解質溶液中添加3.0wt%之碳酸次乙稀二酯。

實例 14

如實例1般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但非水溶性電解質溶液中添加5.0wt%之碳酸次乙稀二酯。

五、發明說明 (19)

實例 15

如實例 1 般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但非水溶性電解質溶液中添加 6.0 wt% 之碳酸次乙稀二酯。

實例 16

如實例 1 般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但非水溶性電解質溶液中添加 3.0 wt% 之碳酸吡咯啉二酯。

比較例 8

如比較例 5 般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但非水溶性電解質溶液中添加 3.0 wt% 之碳酸次乙稀二酯。

比較例 9

如比較例 3 般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但非水溶性電解質溶液中添加 3.0 wt% 之碳酸次乙稀二酯。

比較例 10

如比較例 4 般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但非水溶性電解質溶液中添加 3.0 wt% 之碳酸次乙稀二酯。

比較例 11

如比較例 1 般製備圓柱形非水溶性電解二次電池，但非水溶性電解質溶液中添加 3.0 wt% 之碳酸次乙稀二酯。

藉由上述之測量方法測量因此製備之實例 10 至 16 及比較例 8 至 11 之非水溶性電解二次電池之容量維持/駐留比，以評估過度放電循環試驗(1)及(2)後之過度放電循環特性。表 2 顯示陽極活化材料之比表面積、混合物比 R 及添加之不飽和碳酸酯之量之測量結果。

裝
訂
線

五、發明說明 (20)

[表 2]

	陰極混合物比 R	陽極活化材料比表面積(m ² /g)
實例 10	0.2	2.0
實例 11	0.2	2.0
實例 12	0.2	2.0
實例 13	0.2	2.0
實例 14	0.2	2.0
實例 15	0.2	2.0
實例 16	0.2	2.0
比較例 8	0.15	2.0
比較例 9	0.2	0.04
比較例 10	0.19	0.04
比較例 11	0.2	2.1

	不飽和碳酸酯	
	化合物名稱	添加量(wt%)
實例 10	碳酸次亞乙稀二酯	0.01
實例 11	碳酸次亞乙稀二酯	0.05
實例 12	碳酸次亞乙稀二酯	0.5
實例 13	碳酸次亞乙稀二酯	3.0
實例 14	碳酸次亞乙稀二酯	5.0
實例 15	碳酸次亞乙稀二酯	6.0
實例 16	碳酸亞丙烯二酯	3.0

五、發明說明 (21)

比較例 8	碳酸次亞乙稀二酯	3.0
比較例 9	碳酸次亞乙稀二酯	3.0
比較例 10	碳酸次亞乙稀二酯	3.0
比較例 11	碳酸次亞乙稀二酯	3.0

	過度放電循環試驗 (1)	過度放電循環試驗(2)容量維持/駐留比 (%)	
		第 5 次循環	第 10 次循環
實例 10	91	88	71
實例 11	97	95	82
實例 12	98	99	94
實例 13	98	99	98
實例 14	99	99	98
實例 15	97	99	98
實例 16	90	97	94
比較例 8	91	23	15
比較例 9	73	20	3
比較例 10	69	15	2
比較例 11	91	78	10

再者實例 1 及實例 10 至 16 中亦測量起初容量。表 3 顯示測量結果。

	起初容量(mAh)
實例 1	1605

五、發明說明 (22)

實例 10	1637
實例 11	1644
實例 12	1652
實例 13	1651
實例 14	1642
實例 15	1592
實例 16	1611

由表 2 及表 3 可看出，包含混合物比 R 在 0.2 至 1 間之陰極，及比表面積在 0.05 m²/g 至 2 m²/g 間之陽極活化材料之陽極，且電解質含不飽和碳酸酯，過度放電後之容量維持 / 駐留比與具有相同混合物比 R 及比表面積，但為含不飽和碳酸酯之實例 1 相比係增加。再者，實例 10 至 16 中，起始容量與實例 1 相比係增加。

此顯示當電解質含不飽和碳酸酯時，抗過度充電特性可進一步的改善，且可得到高能量密度。

再者，含碳酸次亞乙稀二酯當作不飽和碳酸酯之實例 13 顯示起始容量大於含碳酸亞丙烯二酯當作不飽和碳酸酯之實例 16。據此，較好使用碳酸次亞乙稀二酯當作不飽和碳酸酯。

再者，與含 0.01wt% 不飽和碳酸酯之實例 10 比較，含 0.05% 不飽和碳酸酯之實例 11 顯示較大之起始容量。另一方面，含 5 wt% 不飽和碳酸酯之實例 14 與含 6 wt% 不飽和碳酸酯之實例 15 相比呈現較大之起始容量。據此，使電解質中含 0.05wt% 至 5 wt% 不飽和碳酸酯，可使非水溶性電

五、發明說明 (23)

解二次電池具有極佳之抗過度放電特性，以及高的能量密度。

相反的，混合物比R低於2之比較例8及10、使用比表面積低於 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 之陽極活化材料之比較例9，及使用比表面積超過 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 之陽極活化材料之比較例11雖然在電解質中添加不飽和碳酸酯，亦無法呈現所需之抗過度放電特性。

由前述可看出本發明之非水溶性電解二次電池包含含鋰-鎳複合氧化物當作陰極活化材料且混合物比R在0.2至1間之陰極，及含比表面積在 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 間之材料當作陽極活化材料之陽極。據此，可充分的防止過度放電過程中，陽極電流收集氣中所含Cu溶解。因此，該非水溶性電解二次電池具有極佳之抗過度放電特性及高的能量密度。

四、中文發明摘要(發明之名稱:非水溶性電解二次電池)

本發明提供一種非水溶性電解二次電池，包含：當作陰極活化材料之鋰-鎳複合氧化物，及當作陽極活化材料之比表面積在 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 之材料。當假設鋰-鎳複合氧化物之重量為 A，且與鋰-鎳複合氧化物材料不同之陰極活化材料重量為 B，則以 $A/(A+B)$ 表示之混合比 R 為 0.2 至 1。陰極活性材料及陽極活性材料之該結合可得到改善之抗過度放電特性，甚至是當電流收集氣含 Cu 時亦然。

"NON-AQUEOUS ELECTROLYTE
英文發明摘要(發明之名稱:SECONDARY CELL)"

The present invention provides a non-aqueous electrolyte secondary cell including: a lithium-nickel composite oxide as a cathode active material and a material having a specific surface in the range from $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ to $2 \text{ m}^2/\text{g}$ as an anode active material. When A is assumed to be the weight of the lithium-nickel composite oxide and B is assumed to be the weight of the cathode active material other than the lithium-nickel composite oxide, the mixture ratio R expressed $A/(A+B)$ is in the range from 0.2 to 1. This combination of the cathode active material and the anode active material enables to obtain an improved anti-over discharge characteristic even when an anode current collector contains Cu.

六、申請專利範圍

1. 一種非水溶性電解二次電池，包括：
含鋰化合物當作陰極活化材料之陰極；及
一陽極具有含Cu之陽極電流收集器，及可摻雜/解摻雜鋰當作陽極活化材料之材料；及
非水溶性電解質；
該陰極活化材料含鋰-鎳複合氧化物，其混合物比 $A/(A+B)$ 係在0.2至1之間，其中A假設為鋰-鎳複合氧化物之重量，B假設為除鋰-鎳複合氧化物外之陰極活化材料之總重；且
陽極活化材料之比表面積在 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間。
2. 如申請專利範圍第1項之非水溶性電解二次電池，其中陰極活化材料含鋰-鎳複合氧化物及鋰-錳複合氧化物。
3. 如申請專利範圍第2項之非水溶性電解二次電池，其中含鋰-鎳複合氧化物之化合物係以一般式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (其中x為0.01至0.5之間，且M代表Fe, Co, Mn, Cu, Zn, Al, Sn, B, Ga, Cr, V, Ti, Mg, Ca, 及Sr之至少之一)表示。
4. 如申請專利範圍第3項之非水溶性電解二次電池，其中之鋰-鎳複合氧化物含 $\text{LiNi}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_2$ 。
5. 如申請專利範圍第3項之非水溶性電解二次電池，其中之含鋰-錳複合氧化物之化合物係以一般式 $\text{Li}_y\text{Mn}_{z-x}\text{M}'_z\text{O}_4$ (其中y為0.9至1.2；z為0.01至0.5；且M'為Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Sn, Cr, V, Ti, Mg, Ca, 及Sr之至少之一)表示。

六、申請專利範圍

6. 如申請專利範圍第5項之非水溶性電解二次電池，其中之鋰-錳複合氧化物為 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ 。
7. 如申請專利範圍第1項之非水溶性電解二次電池，其中之電解質含不飽和碳酸酯。
8. 如申請專利範圍第7項之非水溶性電解二次電池，其中電解質中所含不飽和碳酸酯為0.05 wt%至5 wt%。
9. 如申請專利範圍第7項之非水溶性電解二次電池，其中之不飽和碳酸酯為碳酸次亞乙稀二酯。
10. 如申請專利範圍第1項之非水溶性電解二次電池，其中之陽極活化材料使用至少一種選自碳材料、可以與鋰或其合金形成合金之金屬。
11. 如申請專利範圍第1項之非水溶性電解二次電池，其中之陽極活化材料為石墨。
12. 如申請專利範圍第1項之非水溶性電解二次電池，其中之陰極及陽極係經分離物捲繞多次，變成螺旋狀電極體。
13. 如申請專利範圍第1項之非水溶性電解二次電池，其中之電解質係選自藉由將電解質鹽溶於非水溶性溶劑中製備之非水溶性電解質溶液，含電解質鹽之固體電解質，或藉由將電解質鹽溶於非水溶性溶劑中，且以聚合物基質維持之聚合物凝膠電解質。
14. 如申請專利範圍第13項之非水溶性電解二次電池，其中之非水溶性溶劑包括選自碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、碳酸二乙酯、

六、申請專利範圍

碳酸二甲酯、碳酸甲基乙酯、 γ -丁內酯、四氫呋喃、1,3-二噁茂烷、4-甲基-1,3-二噁茂烷、二乙醚、環丁碼、甲基環丁碼、乙腈及丙腈之至少一種。

15. 如申請專利範圍第13項之非水溶性電解二次電池，其中之電解質鹽包括選自 LiClO_4 ， LiAsF_6 ， LiPF_6 ， LiBF_4 ， $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ， LiCl ， LiBr ， $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ， $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 之至少一種。

90119147

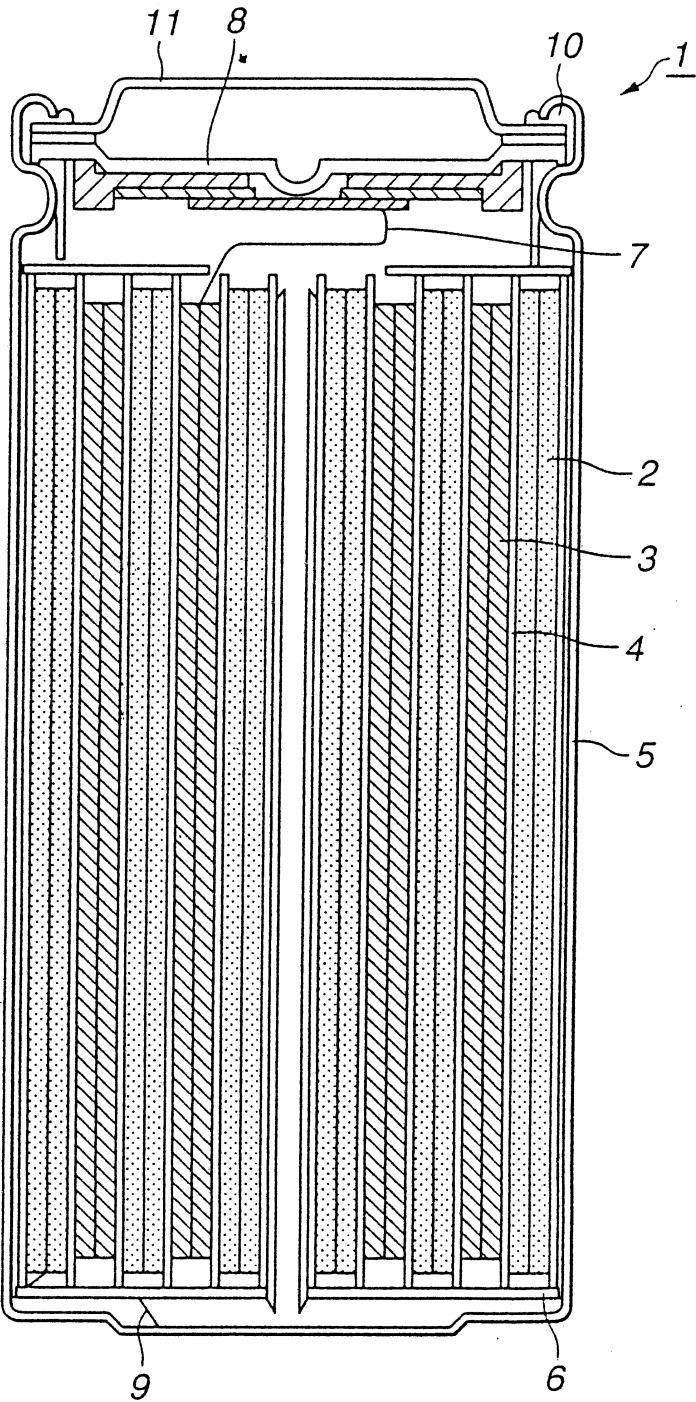


圖 1

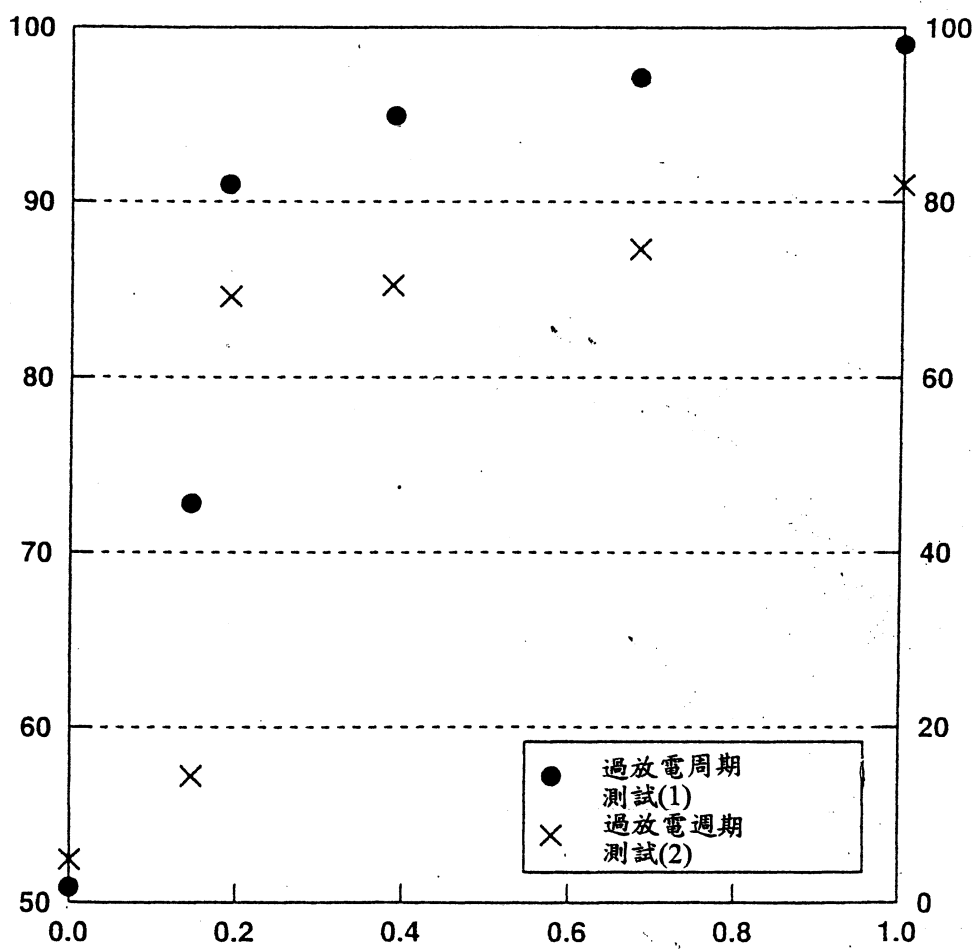


圖 2