

公告本

385562

申請日期	87-07-20
案 號	87111801
類 別	H01M7/4, 10/38

A4
C4

385562

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	鋰離子電化學電池
	英 文	LITHIUM ION ELECTROCHEMICAL CELL
二、發明人	姓 名	(1)彼得 R. 莫西思 (3)曾祥明 (2)伊諾奇·王 (4)魏廣巨
	國 籍	(1)(2)美 國(3)(4)中國大陸
	住、居所	(1)美國新罕布夏州溫德韓·坎岱爾旁德路61號 (2)美國麻州漫斯費爾德·海連德道26號 (3)美國麻州諾晤德·塞泰尼爾道53號#9 (4)美國麻州南巴洛·克雷蒙司街5號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·金頂電池公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄克州伯希爾·貝克郡州立公園
	代 表 人 姓 名	陶納 B. 托賓

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期：1997,07,21 案號：08/897,775，☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明係有關於可再充式的鋰離子電化學電池。

一種在一完成的包裝中包含有一或多個自發電池(亦即產生一電性直接電流之電池)的電池組。在每一電池中，二個電極係被一電子絕緣體所分開，但是由一離子攜帶通道所連接。該電池的電子攜帶通道係外接的；該通道經由一導體，通經一於其中工作的裝置。該電池組的電子攜帶通道係內接的且經由一電解質進行。

該等電極通常包括相異的金屬。其中一電解物種接受電極係為正電極，亦指稱為陰極。其中一電解物種逸入溶液中、釋放電子之電極被稱為負極或陽極。該電解質一般主要包括有一溶解於一溶劑中之可離子化的鹽類。

電池組可為可再充式的；此類電池組被稱為"貯存"或"再生"電池組。貯存電池組可藉由以相反於流卸電流的方向傳遞電流經過電池被再充電。該充電電流貯存該電池組的化學狀態，使其備於再被流卸。另一方面，原生電池組意味一旦被流卸至耗盡時，即被丟棄。

一種可再充式電池組的範例為一鋰離子電池。此一電池的正電極可包含有例如一鋰化的金屬氧化物，諸如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 或 LiMn_2O_4 。負電極可為例如一碳或金屬氧化物電極。在鋰離子電池中之電解質可包含一溶解於一諸如(例如)丙撐碳酸酯或乙撐碳酸酯之非質子溶劑中的鋰鹽(e.g. LiPF_6 或 LiClO_4)。一電極分隔器係位於該正電極及負電極之間，以防止該等電極間的物理或電學上接觸。正電極及負電極之間的物理性接觸會導致使電池放電的短路

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

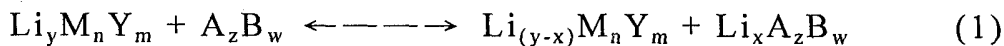
訂

五、發明說明(2)

。該電極分隔器隔絕電極免於接觸。該分隔器係多孔性的(例如一多孔的有機聚合物)並可容許電解質可從一電極遷移至另一電極。

在一鋰-離子電池組中的電化學過程的範例如下：

充電



放電

其中 A_zB_w 表示負電極(例如碳)， $\text{Li}_y\text{M}_n\text{Y}_m$ 表示正電極(例如 LiCoO_2)， $\text{Li}_{(y-x)}\text{M}_n\text{Y}_m$ 表示鋰-消耗的正電極(例如 $\text{LiCoO}_2/\text{CoO}_2$) 以及 $\text{Li}_x\text{A}_z\text{B}_w$ 表示鋰-增高的負電極(例如 Li_xC_6)。鋰化的金屬氧化物提供鋰離子的來源，而當該電池在充電及放電時該鋰離子在陽極及陰極之間來回游走。

一般而言，該充電(或放電)容量係為該電池接受(或提供)而達到充電(或放電)電壓(例如 4.1 V 或 2.8 V)之充電量。充電及放電容量之差是不可回復的充電容量。鋰離子電池傾向於在頭幾次充電/放電循環期間表現出充電容量的減少，其可能是由於鋰的消耗的緣故。該充電容量的減少是不可回復的，且因為該正電極未被完全鋰化而導致在該電池中充電容量的降低。

被用於正及負電極二者之材料的一個特性為他們本身部分的不可回復性。當碳於一鋰離子電池中被用作為一負電極時，該第一充電容量必然顯著地高於該第一放電容量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明(3)

。對一般碳負電極材料而言，該不可回復性的範圍從該第一充電容量的10%到30%(亦即，該第一放電容量僅為該第一充電容量的90%到70%)。對典型的正電極材料而言，不可回復性通常是較低的。例如對 LiCoO_2 而言，該第一充電／放電的不可回復性係低於5%。亦即，該第一放電容量為該第一充電容量之95%。結果，為了設計效率，在一可再充式電池中的電極通常係為平衡的(亦即，每一電極必需具有相同的容量)。當不同的不可回復性的正及負電極被一起使用於一可再充式電池中時，該電池通常是以該二個電極之第一充電容量為相同的方式被平衡。使用時，該電池將僅循環至最不可回復電極之可回復容量。因此，另一電極之完全可回復分未被完全利用。此可致使一比該完成之電化學電池之最大容量更低。

本發明係有關於在一鋰離子電池中置一第1族元素(例如鋰金屬)於一正電極及負電極之間，以有效地平衡該電池之電極。該第1族元素可為一位在一分隔器之表面或位在任一電極之表面上的一薄沈積。本發明提供數個可能的優點。

例如，第1族元素可被用於降低或消除電池中不可回復的充電容量，其係藉由補償一或二電極之不可回復性容量。藉由使得正電極在頭幾次充電／放電循環期間或之前被完全鋰化，該不可回復性充電容量可被降低或減少。一電極可藉由將鋰或鋰離子容併入一諸如碳或金屬氧化物結構格之主體結構格中而被鋰化。該鋰可被傳送至該主體結

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(4)

構格之內或之外。當該主體結構格不能再接收鋰時，該電極係被完鋰化。第1族元素(例如鋰金屬)可提供在頭幾次充電/放電循環期間所消耗的另外的充電物質之一些或者全部；因此，在主體結構格中較少的鋰或鋰離子被消耗。

並且，第1族元素可被用於增加該電池的容量。當藉由使得正電極在充電期間被更完全地鋰化並因此平衡被最適化以供最大容量，使得該第1族元素開始在電極之間攜帶或放置時，該電池的整體不可回復性充電-攜帶容量增加。

並且，第1族元素可被用於增加該電池的充電可回復性。當一電極可攜帶的充電量變化不超過10%，較佳係低於或等於5%時，該充電為可回復的。藉由在該電池之第一次充電循環之前放置一定量的能夠降低該電池之不可回復容量之一第1族元素於該電池之一正電極及一負電極之間，較佳係在分隔器及負電極之間，可增加該電池之充電可回復性。

再者，該第1族元素可被用於改良可再充式電池容量。當一電池被充電及放電時，該電池之充電容量減少。藉由在電池之第一次充電循環之前於該電池之一正電極及負電極之間放置一第1族元素，超過30個充電循環後該電池之充電容量減少低於20%，更佳者係低於10%。藉由在介於分隔器及正電極之間的分隔器表面上包含有第1族元素，該電池容量被較佳地改良。

本發明之其它特徵及優點將由較佳實施例之詳細說明

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

及申請專利範圍中顯現出。

簡單圖式說明：

第 1 圖為一個貯存電池之切面圖；以及

第 2 圖為一個說明供用於一鋰離子電池之各種充電容量之電壓的圖。

第 3 圖為一個說明一具有一個帶有一鋰沈積的分隔器之鋰離子電池及一不帶有一鋰沈積之鋰離子電池之卸載容量的圖。

第 4 圖為一個說明一具有一個帶有一鋰沈積的分隔器之鋰離子電池及一不帶有一鋰沈積之鋰離子電池之第一循環充電／放電容量的圖。

第 5 圖為一個說明一具有一個帶有一鋰沈積的分隔器之鋰離子電池及一不帶有一鋰沈積之鋰離子電池之第一循環充電／放電容量的圖。

第 6 圖為一個說明一具有一個帶有一鋰沈積的分隔器之鋰離子電池及一不帶有一鋰沈積之鋰離子電池之可循環性的圖。

第 7 圖為一個說明一具有一個帶有一鋰沈積的分隔器之鋰離子電池及一不帶有一鋰沈積之鋰離子電池之第一循環充電／放電容量的圖。

第 8 圖為一個說明一具有一個帶有不同厚度之一鋰沈積的分隔器之鋰離子電池及一不帶有一鋰沈積之鋰離子電池之可循環性的圖。

第 9 圖為一個說明一具有一個帶有不同厚度之一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

鋰沈積的分隔器之鋰離子電池及一不帶有一鋰沈積之鋰離子電池之可循環性的。

參照第1圖，該貯存電池或電池組包括有一負電極10與負導線12作電性接觸，一正電極14與正導線16作電性接觸，以及一分隔器18。該電極與分隔器被包裹於匣20中。匣20之一端以帽22及可提供一氣體-緊密及流體緊密封閉之環狀絕緣襯墊24封住。正導線16連接正電極14與帽22。帽22包含一位在帽22之內邊的安全閥26，其構形可在超出預定值時釋放電池內部的壓力。

正電極14可包含例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、經鈷-或鋁-濃液處理的 LiNiO_2 ，或經氟-濃液處理的 LiMn_2O_4 。

負電極10可為諸如一碳性電極，包括有石墨、碳、乙炔黑、中間相碳、多並苯半導體，或者一諸如不定相濃液處理之錫氧化物之金屬氧化物。

該電極物質(例如碳或金屬氧化物)係與一聚合性結合介質混合以產生一種糊漿，其可施於一高度多孔經燒結的、氈合的或發泡基質上。合適大小的電極片可從該基質上被裁下。

隔離器18係為一多孔的聚合物薄膜或薄片，其作為一間隔物且係為相對非反應性的聚合物所組成，該等相對非反應性聚合物諸如聚丙烯、聚乙烯、一種聚醯胺(例如耐龍)、一聚砜或聚氯乙烯(PVC)。該隔離器係為多孔性並且防止電極間的接觸而容許電解質穿越孔洞移動。該隔離器

五、發明說明(7)

具有一介於大約0.1 mm至2.00 mm之間的厚度，較佳者係介於大約0.20 mm至0.50 mm間。該隔離器較佳係帶有包含第1族元素之組成物。該組成物在沈積過程中不能與該第1族元素反應，且對於沈積條件可比該電極材料具有一較佳的耐受力。一被內於一鋰離子電池中具有鋰沈積物的隔離器可提供低的總不可回復性、高的充電容量及好的循環性。

隔離器18被裁成一與電極相同大小的片狀，且被置於負及正電極之間以在電性上隔開二者。該等電極及隔離器被捲入一瑞士捲或膠捲中，如第1圖所示，且被置於一以諸如鎳或鎳板鋼之金屬或者一諸如PVC、聚丙烯、一聚砒、ABS或聚醯胺之塑膠物質所製成的匣中。或者，該等電極及隔離器被裁成一合適的大小且被封於一銅幣電池中。

包含有電極及隔離器之匣20被填入電解質。該電解質可為業界所已知之任何電解質。一較佳的電解質為一種在一乙撐碳酸酯／二甲基碳酸酯混合物中之1 M的 LiPF_6 溶液。

一旦填充入電解質之後，匣20即以帽22及環狀絕緣襯墊24封閉。

高電容碳電極及具有超過500 mAh/g之電容的金屬氧化物陽極可能為高不可回復性的。在第一次充電／放電期間於負電極或正電極中不可回復電容的減失可被降低，其係藉由在該鋰離子電池中之正電極及負電極之間包含一含有一第1族元素之一組成物的薄層沈積。該沈積具有一低

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

於30微米之厚度，較佳者為低於20微米，更佳者係低於10微米。

該沈積可形成一連續層於隔離器之一表面。組成物可被沈積於該正電極之一表面上、該負電極之一表面上、該隔離器之表面，或者其組合。當該組成物係位於隔離器及正電極之間時，該電池與不包含沈積的電池比較上其循環性係被改良的。當該組成物係位於隔離器與負電極之間時，充電／放電循環中的不可回復性係被降低。該電池與一不包含第1族元素之相同電池相比時，其容量可被增加至少10%。第1族元素可以一能消除電池之不可回復容量之量出現。具備有沈積之鋰離子電池與不具備沈積之鋰離子電池比較時可具有改良的60°C貯存性。

正電極之化學或電化學預-鋰化作用可形成於空氣中不穩定的鋰化物質，其係可被避免的。因此，由於可製備出無預-鋰化金屬氧化物材料之電池，其它的高容量金屬氧化物(諸如鎂氧化物之衍生物、釩氧化物或鐵氧化物)或嵌合化合物可被用作為正電極材料。沈積可包含一第1族元素(諸如鋰金屬)，其可降低或消除用於鋰離子電池中之鋰化金屬氧化物的含量。

該組成物包含有第1族元素。該第1族元素包括鋰、鈉或鉀。該第1族元素可為金屬或含金屬合金，諸如鋰金屬、鈉金屬、鉀金屬、鋰矽膠合金或鋰鋁合金。該組成物可被真空沈積以於電池中形成沈積層。由於鋰金屬比其它第1族金屬的反應性低且為典型鋰離子電池之部分，故鋰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

金屬係為較佳者。其它的第1族元素可與合適的正及負電極一起被使用。

該組成物(諸如鋰、鈉、鉀或鋰化合物)之薄沈積層(典型為數微米的厚度)可藉由噴灑、蒸發、電子束蝕刻、真空沈積或蒸氣沈積技術被沈積於碳電極表面。或者,該沈積層以相同的技術可被施於其它電極之表面(亦即,金屬氧化物電極表面)或者隔離器表面。該沈積方法降低了操作易損壞的、微米厚度的金屬性鋰箔的需要,其係非機械性強者。該等方法可被用於施置一薄沈積層至適用於電池組中之任何物質上。

用於沈積之較佳組成物為鋰金屬。當一鋰金屬薄層係低於30微米厚度,較佳係低於20微米厚,且最佳是低於10微米厚(諸如介於3及8微米厚)時,電池中的整體可回復充電容量可增加10%至30%。該薄層可助於將鋰金屬均勻地遍佈至整個電池。

藉由測定欲被沈積(即於隔離器上)之鋰金屬的適當量可有助於電池設計。可利用下列的方程式(2)來計算出該適當量:

$$M_{Li}(\text{克}) = (Q_{irre\ neg}) / Q_{Li\ g} \quad (2)$$

其中 $Q_{irre\ neg}$ 為該負電極材料的總不可回復容量(mAh/g), $Q_{Li\ g}$ 為一克鋰金屬之重量電容(3860 mAh/g)。

或者,欲被沈積(即於隔離器上)之鋰層的適當平均厚

五、發明說明 (10)

度可以下列的方程式(3)計算出：

$$T_{Li} (\text{微米}) = (Q_{irre\ neg}) / Q_{Li\ v} \times 10^{-4} \quad (3)$$

其中 $Q_{irre\ neg}$ 為該負電極材料的總不可回復容量 (mAh/cm^2)， $Q_{Li\ v}$ 為一立方公分鋰金屬之體積電容 ($7283 \text{ mAh}/\text{cm}^3$)。

藉由在沈積中以加入的鋰來補償電極的不可回復性，該電池係被設計為可將此加入之鋰的益處最大化。

該總不可回復電容可藉由取充電容量及放電容量間的差值被測定出。一可逆電化學電池之充電及放電電容量的測定，係藉由將一電池以傳統電源供應器充電或放電，並且結合對應時間的電流計算出由電池所傳送出的總充電量所決定的。

方程式(2)及(3)可利用所用材料的重量電容被修改為其它的組成物。鹼金屬及某些鋰化合物的重量電容為：鋰 = $3861 \text{ mAh}/\text{g}$ ；鈉 = $1166 \text{ mAh}/\text{g}$ ；鉀 = $686 \text{ mAh}/\text{g}$ ；氟化鋰 = $1033 \text{ mAh}/\text{g}$ ；氯化鋰 = $632 \text{ mAh}/\text{g}$ ；溴化鋰 = $309 \text{ mAh}/\text{g}$ ；及碘化鋰 = $200 \text{ mAh}/\text{g}$ 。體積電容可藉由將重量電容以該材料之密度相乘來決定。

在二或三次充電／放電循環之前或之後，鋰沈積會被消耗，導致由鋰化金屬氧化物陰極及碳陽極所構成之鋰離子電池的形成。該沈積材料被容併活性可循環的鋰中。一包含有一具有一此種鋰金屬沈積之隔離器的鋰離子電池可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (11)

能為不被預期的，因為鋰金屬沈積降低該隔離器之多孔性。

在該電池開始充電之前，一些鋰沈積可與對抗其沈積之電極起電化學反應。甚至該鋰沈積並未被完全反應，而有一藉使該沈積可反應的裝置。

不欲使之限於任何理論，當電流流經該在一鋰電解質中之電池時，具有一沈積之隔離器可作為一雙極電極。該電流造成殘留鋰金屬從一邊游離出，而鋰被沈積於另一邊。最後，該被沈積的鋰與鄰近電極產生電接觸，且與該部分充電／放電電極有一直接的接觸。結果，經由該隔離器帶進該電池中之鋰金屬被併為活性的可循環鋰，藉此而增加了可該再充式電池的電容量。

以下實施例說明本發明。

實施例 1

覆層實驗是在一位於一相對濕度低於1.5%之乾燥室中的Denton Vacuum DV-502型高真空蒸發器機器中進行的。該沈積係在一處於 10^{-6} 托耳之槽室中被製備的，且是被一可讓操作者在操作期間看到槽室之內部的透明鐘狀罐所覆蓋。該聚合性隔離器(諸如Celgard 2300隔離器)被置於一被架設於真空槽室之上方部分之中、鋰來源之上的轉動平板上。鋰金屬(0.05克)(99+%純度)被載落於一氧化鋁坩堝中(1.8 cm外徑(OD) x 1.8 cm高，Kurt J. Lesker公司)。包含有鋰的坩堝被載置入一鎢網加熱器中(EVB8A3030W, Kurt J. Lesker公司)。在鋰金屬來源及分隔器之間的距離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不

訂

五、發明說明 (12)

是介於25至10公分的範圍，視所欲的鋰沈積厚度而定。

試驗#1

Celgard 2300隔離器樣品(6 x 9公分)被架設在位於鋰來源上方(25公分)的轉動平板上。在降低槽室中之壓力至大約 10^{-6} 托耳之後，-15 mA電流通過網加熱器2-3分鐘，以將鋰金屬及坩堝預熱。該加熱器轉為紅色幾分鐘。電流逐漸地增加至19-20 mA。在較高的電流位準3-5分鐘之後，鋰金屬被加熱至一在該槽室中之壓力下接近其沸點的溫度，且鋰開始蒸發。此藉由該透明鐘狀罐的變黑可以被確定。繼續該操作再5分鐘。電流逐漸降低至零。在操作期間，在鋰來源上方之平板以一介於5至50轉／分的速度被連續轉動。在30分鐘的冷卻後，該槽室以高純度的氫氣使排放。可在經覆層的隔離器樣品的表面上看到一光澤的、銀似的沈積。

三圓盤(每個直徑1.59公分)從沈積有鋰的隔離器上被擊出並且置於一在暗室中封閉的7 mL小瓶中。在該暗室之外，用一10 mL針筒將5毫升的水引入至每一個小瓶中。沈積於隔離器上的鋰立即與水反應，並且轉變為氫氧化鋰。所得溶液以誘導性耦合漿原子放射光譜計(ICP)分析，並對比於一標準酸溶液來測定鋰的總濃度。

從溶液中的鋰總量、圓盤的總面積及鋰的物理密度計算出沈積於隔離器上之鋰沈積的平均厚度。在試驗#1中之鋰沈積的平均厚度為0.5-1.5 μm 。

試驗#2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

Celgard 2300隔離器樣品(6 x 20公分)被架設在位於鋰來源上方的平板上。介於鋰來源及隔離器樣品之間的距離被降低至15公分。然後進行在試驗#1中所述的流程。

利用試驗#1中所用的相同方法分析在隔離器樣品上之鋰沈積。在試驗#2中之鋰沈積的平均厚度為2.0-2.5 μm 。

實施例2

一包含有中間相碳微珠粒(MCMB)(此後稱為“MCMB”)的碳電極、導電物質、Shawinigan乙炔黑(SAB)，及聚亞乙烯氟(PVDF)結合劑以一大約85:5:10的重量比例(MCMB:SAB:PVDF)藉由下列方法被製備。

一PVDF之溶液的製作係藉由將PVDF溶解於N-甲基吡咯烷酮(NMP)中攪拌過夜。MCMB粉末及SAB基於上述的比例被混合於旋轉混合物中20分鐘。該粉末混合物在攪拌下被逐漸加至結合劑溶液中以形成一濕漿泥。將該濕漿泥塗覆於一作為一電流收集器的銅箔基質(大約200 μm 厚)上。該電極在一高達大約200°C之溫度下乾燥10小時，以移去殘留的溶劑。在冷卻至室溫時，該電極以一介於500及2000 psi之壓力在一旋轉器中被輪壓。

在沈積一鋰覆層於表面上之前，該碳電極在150°C下被乾燥至少4小時。該電極被架設在位於鋰來源上方25公分處之蒸發器中的旋轉平板上。利用實施例1中所述的方法製造鋰沈積。一銅箔基質沿著碳電極之邊緣被放置以作為確定鋰之沈積的控制。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

沈積於銅箔及碳電極上之鋰沈積在乾燥的室氛中係至少3天穩定的。相對的，經化學製備的預-鋰化電極在乾燥室氛中是非常不穩定且係解構快速的。沈積於銅箔上之鋰沈積層的厚度係介於1及2微米之間，其係由實施例1中所述之方法所測定的。

具有一鋰金屬電極及一帶有鋰沈積之碳電極的銅幣形式電池可藉由將1.43公分直徑之鋰金屬及碳電極的圓盤薄層化而製得。一Celgard 2300隔離器(直徑1.91公分)被置於該鋰金屬電極及碳電極之間，碳電極帶有鋰覆層的表面對隔離器。該電池以在EC/DMC中的 LiPF_6 (一種非水性電解質)填充。利用一捲邊器封閉該電池以使得電解質不會滲漏出電池外。該銅幣電池的組裝係在一充滿鈍氣之手套盒中被進行的以防止解構或其它因濕氣所導致的不利反應。為了比較用，製造帶有一不具有鋰沈積之碳電極的銅幣電池作為對照組。

將銅幣電池以一0.2 mA (0.12 mA/cm^2)的固定電流放電至對鋰金屬為0.001 V。由具有鋰沈積之碳電極所製之電池及對照電池的放電曲線被顯示於第2圖中。具有鋰覆層碳電極之電池顯示出沒有第一次循環不可回復性電容的減失。不可回復性電容的減失可藉由一鈍化高原推得，諸如出現於對照電池之放電曲線中者。電池的回復性充電電容比一無鋰沈積之比較電池增加了大約10%至20%。

實施例3

鋰離子銅幣電池係從一陽極(MCMB電極)、陰極

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

(LiCoO₂)及Celgard 2300隔離器所組裝的。該隔離器可任擇地具有鋰沈積，如實施例1中所述被製備。鋰係被沈積至一大約3.6 μ m之平均厚度，藉由如實施例1中所述之方法所測定。

該MCMB電極係藉由如實施例2中所述方法被製備的。該LiCoO₂電極係藉由在一具有1.43公分之直徑之模子中壓擠LiCoO₂粉末(92%)、SAB導電性材料(3%)及一聚四氟乙烯(PTFE)結合劑(5%)於一鋁網柵基質上被製備的。

1.59公分直徑的盤狀電極及隔離器被用於組裝銅幣電池。在MCMB電極330 mAh/g及LiCoO₂電極140 mAh/g的第一次鋰化／去鋰化作用(變化)時利用活性材料之容量來平衡該電池。陽極及陰極在大約150°C下分別被乾燥16及4小時。該銅幣電池的組裝係將具有鋰沈積之隔離器的表面分別面向陰極(面陰[face-the-cathode]; FTC)或陽極(面陽[face-the-anode]; FTA)。對照電池係利用一未改良之隔離器被組裝的。電池組裝係在一充滿鈍氣的手套盒中被完成的。在EC/DMC中之LiPF₆被用作為非水性電解質。

鋰離子銅幣電池以一0.5 mA的電流(以陰極表面積為基礎是0.31 mA/cm²)_{在2.8及4.2 V之間被循環。該電池在二種循環條件下被評估，分別如試驗#3及#4中所述者。}

試驗#3

帶有具一鋰沈積及FTC構形之隔離器的銅幣電池在一0.5 mA(0.31 mA/cm²)固定電流隨著在一電壓下慢流被充電至4.2 V。在此試驗中於24小時後停止充電。在充電結

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

束停止一小時之後，該電池以一0.5 mA(0.31 mA/cm²) 的固定電流被放電至2.8 V。下一次的充電／放電循環在前一次放電停止一小時後開始。該充電／放電循環試驗被持續至30次循環。為了比較用，對照組電池在相同的條件下被循環。

第3圖顯示出FTC電池及對照組電池的放電容量。在每一組中有二個電池(亦即FTC及對照組)。電池容量是以活性陽極及陰極材料為基礎以重量電容表現。曲線的最上方一組表示陽極重量電容，而最下方一組曲線表示陰極重量電容。FTC電池比對照組電池具有更高的放電容量。例如在循環5時，具有鋰沈積之電池的陽極放電容量是311 mAh/g (二電池平均)。相對地，無鋰沈積之電池的放電容量為248 mAh/g。

在30循環之後，FTC電池(i.e. 有具有鋰沈積之隔離器)具備一273 mAh/g陽極放電容量，而對照組電池(i.e. 無鋰沈積者)顯示出一200 mAh/g的陽極放電容量。因此，藉由使用具有鋰沈積之隔離器可改良陽極放電容量約25-30%。

試驗#4

FTA及FTC銅幣電池以一固定電流及低電壓去除方式被循環。該電池無滴流在0.5 mA(0.31 mA/cm²以陰極表面積為基礎)被充電至4.1 V，且在相同的電流密度下被放電至2.8 V。充電及放電後的休止時間均係大約一小時。該循環試驗被持續高達30個循環。為了比較用，對照組電池

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

係在相同的條件下被試驗。

第4及5圖顯示當電池電壓改變時，在第一次循環電池充電／放電容量的改變。參照第4圖，具有帶鋰沈積之隔離器的FTA構形電池與對照組電池作比較。FTA電池比對照組電池具有一較低的不可回復性電容。例如，FTA電池及對照組電池中的不可回復電容分別為18及30 mAh/g，FTA電池大約比對照組電池低了40%。參照第5圖，具有帶鋰沈積之隔離器的FTC構形電池與對照組電池作比較。FTC電池比對照組電池具有一較高的充電容量。FTC電池的第一充電容量為125 mAh/g陰極，對照組電池為105 mAh/g陰極。FTC電池中在第一次放電之後的不可回復性電容(40 mAh/g)比對照組電池中者(30 mAh/g)為大。

第6圖為在三種不同構形中以陽極重量放電容量作為施於電池循環數之函數的圖。在FTC或FTA構形中於隔離器上具有鋰沈積之電池比對照組電池具有更高的放電容量。該FTC構形在循環5時具備最高的放電容量(258 mAh/g)。比較上，對照組電池在循環5時具有一203 mAh/g的放電容量。然而，此一試驗放電容量係比試驗#3中在相同循環數時所得到的為低(亦即在循環5時258 mAh/g比311 mAh/g)。此可歸因於在此試驗中去除電壓低且欠缺滴流充電方式(i.e. 4.1 V而非有滴流的4.2 V)。

在試驗#3及#4中的結果指示出在隔離器上的鋰沈積可降低鋰離子電池的不可回復性，並且增加可逆的放電容量超過30個充電／放電循環。在包含有具有鋰沈積之隔離器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (18)

的電池中循環存期顯著地得到改善。該電池有優異的可循環性其顯示在20個循環之後有10%的電容衰退。對照組電池在相同的循環條件下電容大約衰退了20%。並不存在有鍍鋰或是陰極過度充電的直接證據。在銅幣電池中在大約六個充電／放電循環之後，並沒有可能造成在電池中短路之鋰樹狀突形成的證據。

試驗#5

得自試驗#3之具有帶或不帶鋰沈積之隔離器的電池在五次充電／放電循環之後在一氫-充滿的手套盒中被檢驗以審查該隔離器之情況。在充電狀態時結束循環以使得若有任何鋰鍍層的話可被觀察出。在檢驗時，以溶劑及透明物潤濕樣品，結果在循環期間鋰沈積已被消耗。在陽極或者隔離器上並未發現有鋰鍍層的證據。

以化學分析來測定陰極材料(LiCoO_2)的鋰及鈷內含物。得自受測電池的陰極材料在 $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中被加熱至少4小時至沸騰。過濾該溶液並稀釋至一已知體積。以ICP分析該溶液並對照基質-相稱標準物決定出該電極的鋰及鈷含量。表I顯示出對FTC電池及對照組電池的分析結果。取自於FTC電池的陰極材料比對照組電池具有更高的鋰濃度，如較大的莫耳比例所示。較高的鋰濃度表示面對陰極的鋰沈積可在循環期間輸送過量的充電容量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (19)

表 I

電池型態	鋰含量(%)	鈷含量(%)	Li : Co (莫耳比)
對照組	0.42	7.38	0.48 : 1
FTC	0.47	6.85	0.58 : 1

試驗#6

試驗#4之銅幣電池在三十次循環之後在一氫-充滿的手套盒中被檢驗以審查該隔離器之情況並找尋可能的鋰樹狀突形成。在充電及放電二狀態中結束循環以研究鋰鍍層(如果有的話)及在陰極材料中的鋰濃。結果指示出該隔離器樣品被以溶劑及透明物潤濕。在陽極上並未發現有鋰鍍層。這些結果與試驗#5中的結果結合後可得知，鋰沈積或樹狀突於循環期間不會在陽極或隔離器上保留或形成。

實施例4

如在實施例3中所述鋰金屬被沈積於Celgard 2300隔離器上。藉由實施例1中所述之方法所測定的，該沈積分別具有4及8 μm 的平均厚度。該鋰離子銅幣電池係由一MCMB陽極、一尖晶石 LiMnO_4 陰極及該Celgard 2300隔離器所製成的。一無鋰沈積之隔離器被用來製備對照組電池。

陽極及陰極係藉由實施例2及3中所述之方法被製造的。具有二種鋰沈積厚度的隔離器(1.59公分直徑)被用於電池組裝。該電池被設計成在第一次鋰化及去鋰化作用循環期間被一10%過量的陽極容量所補償，以活性材料的電容為基礎(e.g. MCMB電極為330 mAh/g且 LiMn_2O_4 電極為120

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

mAh/g)。在實施例3中所用之條件之下乾燥陽極及陰極之後，組裝FTC、FTA及對照組銅幣電池。非水性的電解質是於EC/DMC中的 LiPF_6 。

電池被循環在介於4.3及2.8 V之間，以1 mA(0.62 mA/cm²以陰極的表面積為基礎)的固定電流充電，2 mA(1.25 mA/cm²)放電。第7圖顯示分別具有4及8 μm 厚之鋰沈積的FTC電池及對照組電池在第一次循環時充電／放電容量對電壓的圖。在第一次充電期間大約在3 V發現一電壓高原，其被視為鋰插入尖晶石結構中的一個指標。其中出現一電壓高原的容量態勢顯示為幾乎是正比於鋰沈積之平均厚度。充電容量亦隨著鋰沈積的平均厚度而增加。

第8及9圖說明FTA、FTC及對照組電池的可循環性。該FTC及FTA電池帶有比對照組電池更高的放電容量超過三十個循環。該FTC及FTA電池具有幾乎相同的可循環性超過三十個循環。

其它的實施例係在申請專利範圍中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (21)

元 件 標 號 對 照

10...負電極	12...負導線
14...正電極	16...正導線
18...分隔器	20...匣
22...帽	24...環狀絕緣襯墊
26...安全閥	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

四、中文發明摘要(發明之名稱： 鋰離子電化學電池)

一在正電極(14)及負電極(10)之間具有一種一定量之第一族元素之鋰離子電池被說明。該第一族元素可在一電極隔離器之一表面上為一沈積層。該第一族元素可增加該電池的充電容量，消除該電池的不可回復性容量，改良該可再充式電池的可循環性，或者增加該電池的充電可逆性。

英文發明摘要(發明之名稱： LITHIUM ION ELECTROCHEMICAL CELL)

A lithium ion cell having an amount of a Group 1 element between the positive electrode (14) and the negative electrode (10) is described. The Group 1 element can be on a surface of an electrode separator (18) as a deposit. The Group 1 element can increase the charging capacity of the cell, eliminate the irreversible capacity of the cell, improve the rechargeable cell cyclability, or increase the charging reversibility of the cell.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種電極隔離器，其包含有一包含一第一族元素且具有一低於 30 微米的厚度的沈積，該沈積係沈積於該隔離器之一表面上。
2. 如申請專利範圍第 1 項之電極隔離器，其中該第一族元素為鋰。
3. 如申請專利範圍第 2 項之電極隔離器，其中該沈積在該隔離器之表面上形成一連續層。
4. 如申請專利範圍第 3 項之電極隔離器，其中該隔離器包含有一多孔的聚合物。
5. 如申請專利範圍第 4 項之電極隔離器，其中該隔離器為一具有一介於 200 及 500 微間之厚度的薄片。
6. 如申請專利範圍第 5 項之電極隔離器，其中該沈積具有一低於 20 微米的厚度。
7. 如申請專利範圍第 6 項之電極隔離器，其中該沈積具有一低於 10 微米的厚度。
8. 一種製造一電極隔離器的方法，其包含有將一包含一第一族元素之沈積置放於一隔離器之一表面上，該沈積具有一低於 30 微米的厚度。
9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該第一族元素為鋰。
10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中置放包含有真空沈積。
11. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中置放包含有蒸氣沈積。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

12. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中置放包含有蒸發法。
13. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中置放包含有噴灑。
14. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中置放包含有電子束蝕刻。
15. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該沈積具有一低於 20 微米的厚度。
16. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該沈積具有一低於 10 微米的厚度。
17. 一種可再充式的鋰離子電池，其包含有：
 - 一正電極；
 - 一負電極；
 - 一數量的一種第一族元素，其在該電池之該正極及該負極之間能夠消除該電池之一不可復電容；及
 - 一介於該電池之該正電極及該負電極之間的隔離器。
18. 如申請專利範圍第 17 項之可再充式鋰離子電池，其包含有一包含該第一族元素且具有一低於 30 微米的厚度之沈積。
19. 如申請專利範圍第 18 項之可再充式鋰離子電池，其中該第一族元素為鋰。
20. 如申請專利範圍第 19 項之可再充式鋰離子電池，其中該沈積係位於該正電極之一表面上。
21. 如申請專利範圍第 19 項之可再充式鋰離子電池，其中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂裝

訂

六、申請專利範圍

- 該沈積係位於該負電極之一表面上。
- 22.如申請專利範圍第 19 項之可再充式鋰離子電池，其中該沈積係位於該隔離器之一表面上。
- 23.如申請專利範圍第 22 項之可再充式鋰離子電池，其中該沈積係位於該隔離器及該正電極之間。
- 24.如申請專利範圍第 22 項之可再充式鋰離子電池，其中該沈積係位於該隔離器及該負電極之間。
- 25.一種在一可再充式電池中增加充電容量的方法，其包含有在該電池之第一次充電循環之前，將一包含有一第一族元素之組成物置放於該電池之一正電極及一負電極之間，藉此在與不包含有該第一族元素之可比較電池相比時，該電池之電容被增加至少 10%。
- 26.如申請專利範圍第 25 項之方法，其中該第一族元素係以一能夠消除該電池之一不可回復電容之量存在。
- 27.如申請專利範圍第 25 項之方法，其中該組成物被置放於該正電極之一表面上且具有一低於 30 微米之厚度。
- 28.如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該組成物被置放於該負電極之一表面上且具有一低於 30 微米之厚度。
- 29.如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該電池包含有一介於該電池之正電極及負電極之間的隔離器。
- 30.如申請專利範圍第 29 項之方法，其中該組成物被置放於該隔離器之一表面上且具有一低於 30 微米之厚度。
- 31.如申請專利範圍第 30 項之方法，其中該組成物係位於該隔離器及該正電極之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

- 32.如申請專利範圍第 30 項之方法，其中該組成物係位於該隔離器及該負電極之間。
- 33.如申請專利範圍第 30 項之方法，其中該第一族元素為鋰。
- 34.一種改良可再充式電池之可循環性的方法，其包含有在該電池之第一次充電循環之前，將一包含有一第一族元素之組成物置放於該電池之一正電極及一負電極之間，藉此在超過 30 個充電循環時，該電池之充電容量的減損低於 20%。
- 35.如申請專利範圍第 34 項之方法，其中該電池包含有一介於該電池之正電極及負電極之間的隔離器。
- 36.如申請專利範圍第 35 項之方法，其中該組成物被置放於該隔離器之一表面上且具有一低於 30 微米之厚度。
- 37.如申請專利範圍第 36 項之方法，其中該組成物係位於該隔離器及該正電極之間。
- 38.如申請專利範圍第 37 項之方法，其中在超過 30 個充電循環時，該充電容量的減損低於 10%。
- 39.如申請專利範圍第 34 項之方法，其中該第一族元素為鋰。
- 40.一種增加一可再充式電池之充電可逆性的方法，其包含有在該電池之第一次充電循環之前，將一數量之一包含有一能夠降低該電池之不可回復電容之第一族元素的組成物置放於該電池之一正電極及一負電極之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

- 41.如申請專利範圍第 40 項之方法，其中該電池包含有一介於該電池之正電極及負電極之間的隔離器。
- 42.如申請專利範圍第 41 項之方法，其中該組成物被置放於該隔離器之一表面上且具有一低於 30 微米之厚度。
- 43.如申請專利範圍第 42 項之方法，其中該組成物係位於該隔離器及該負電極之間。
- 44.如申請專利範圍第 40 項之方法，其中該第一族元素為鋰。

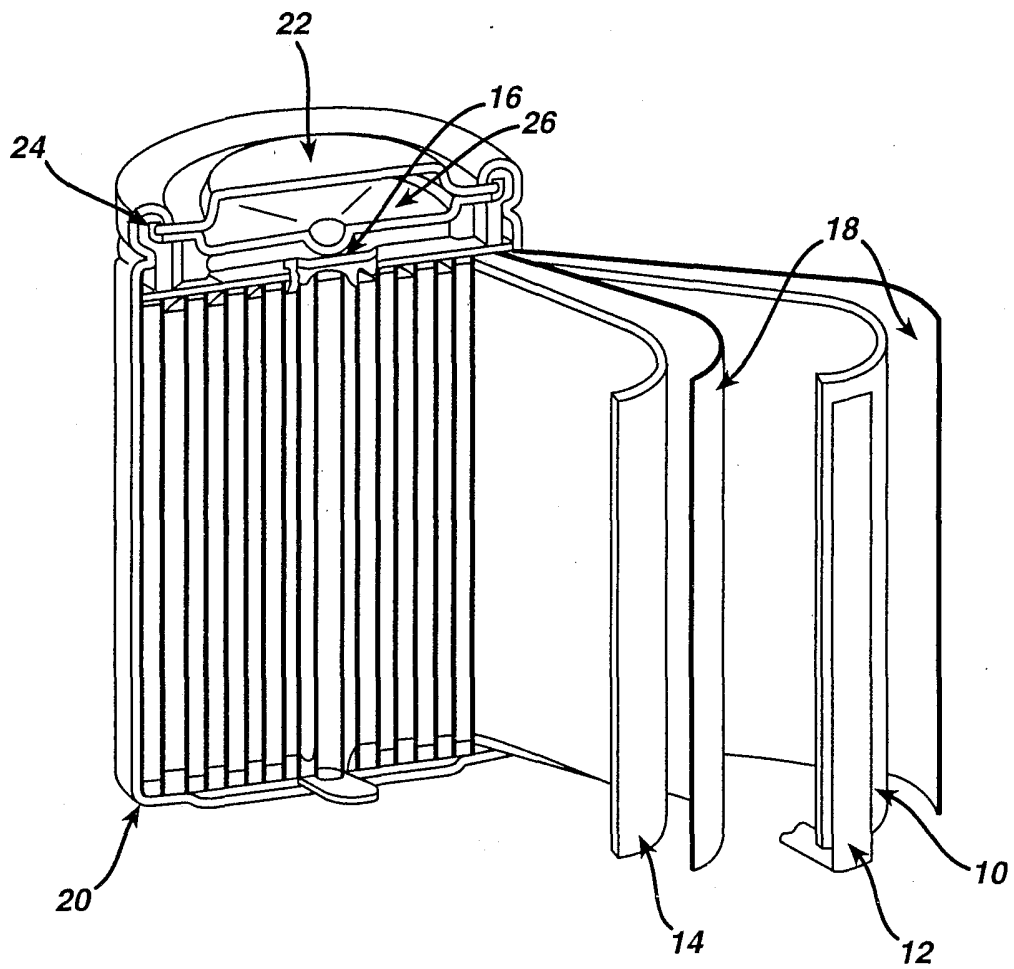
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

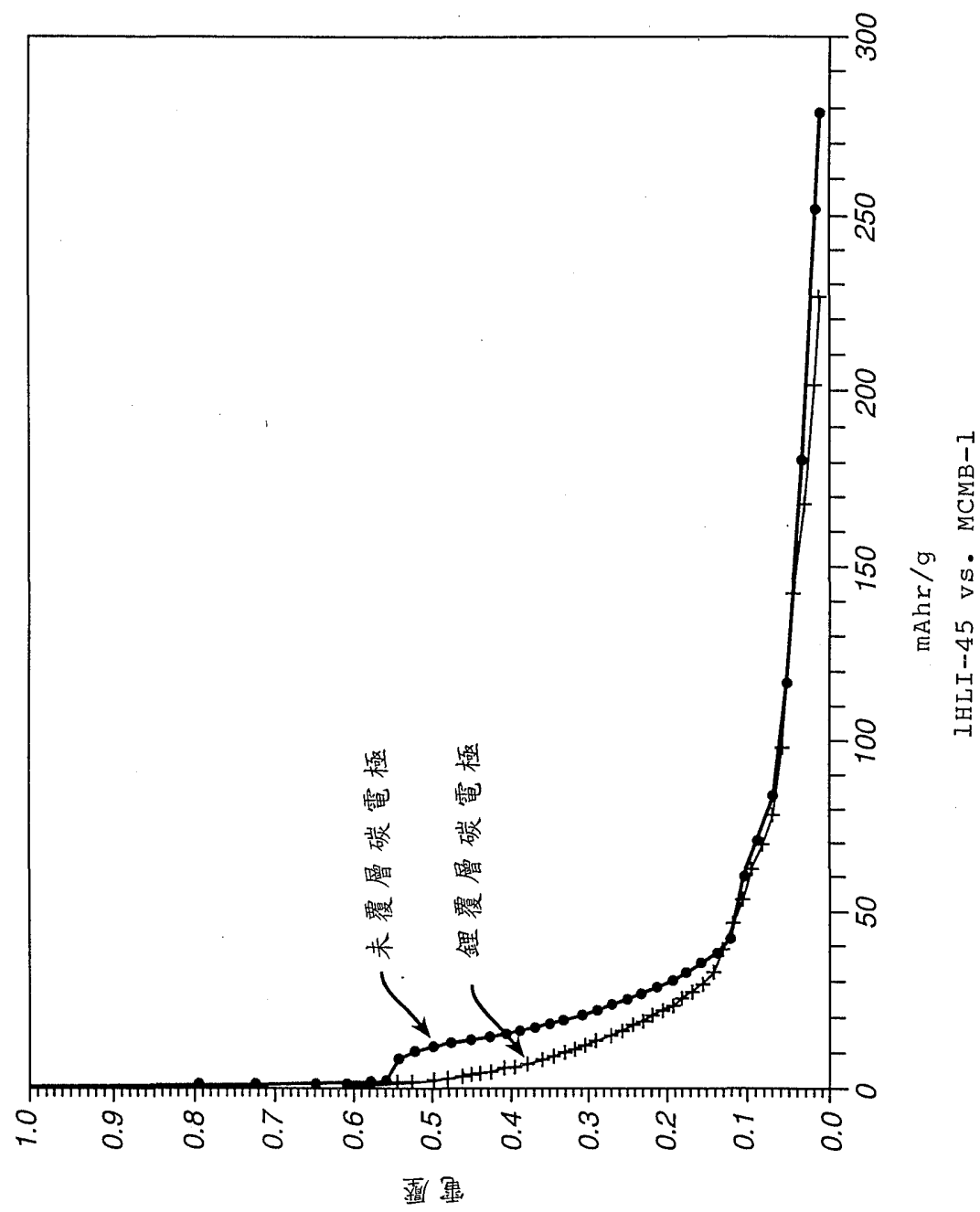
訂

線

第 1 圖

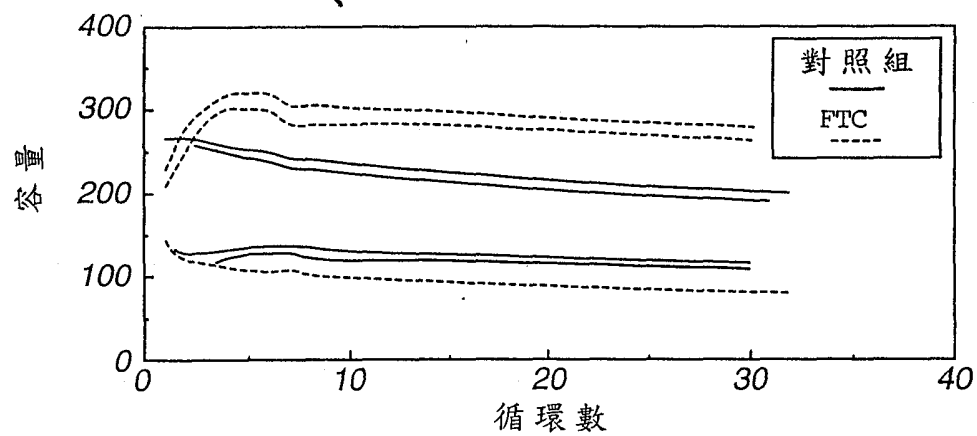


第2圖

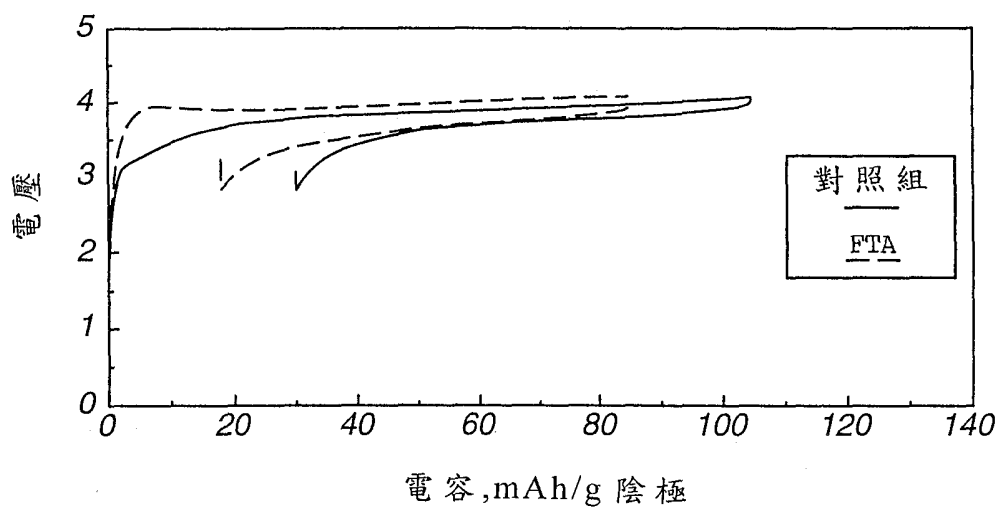


385562

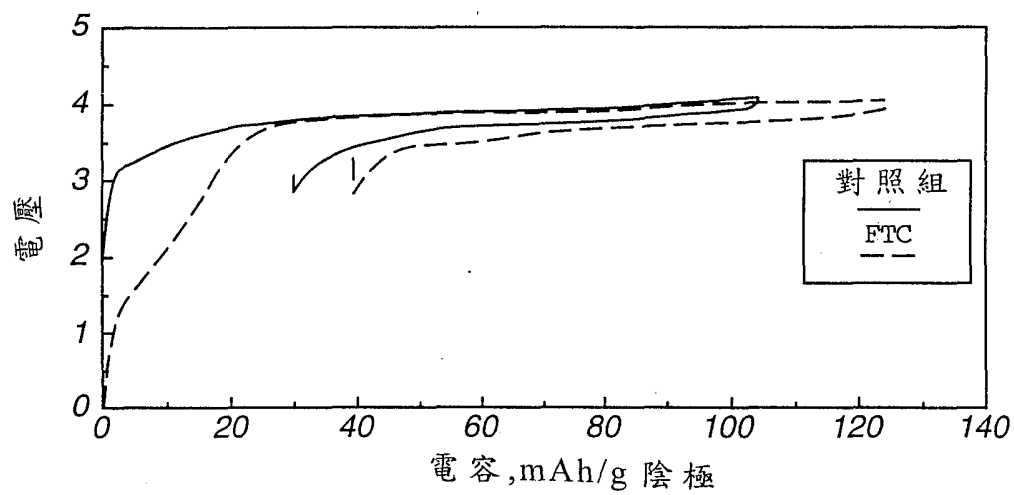
第 3 圖



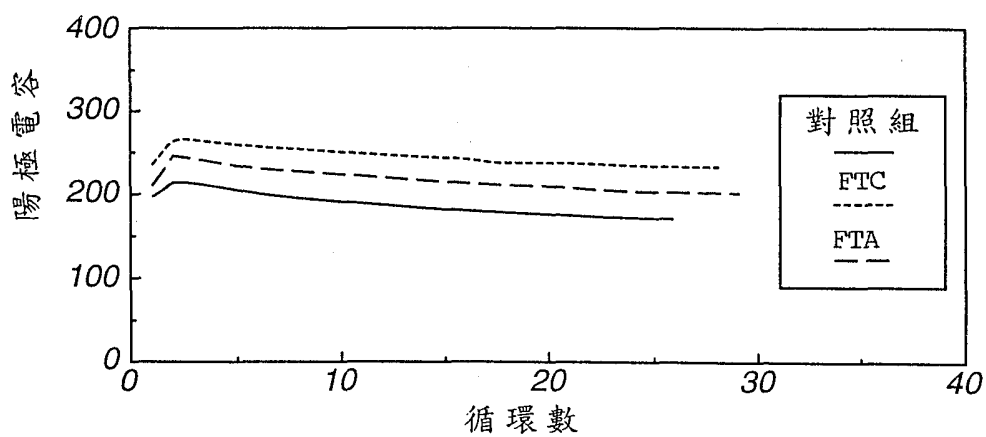
第 4 圖



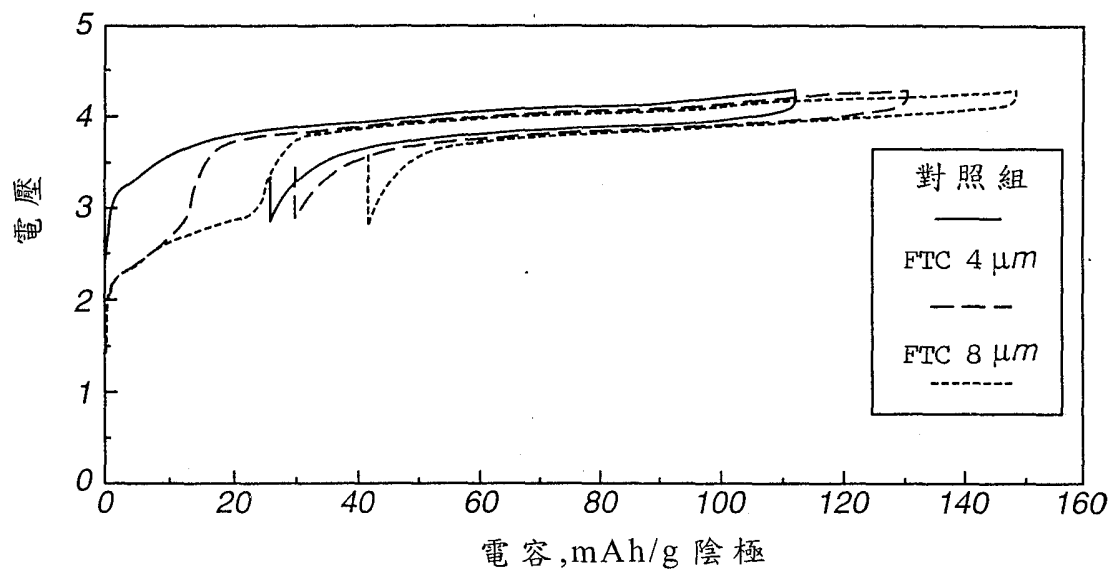
第 5 圖



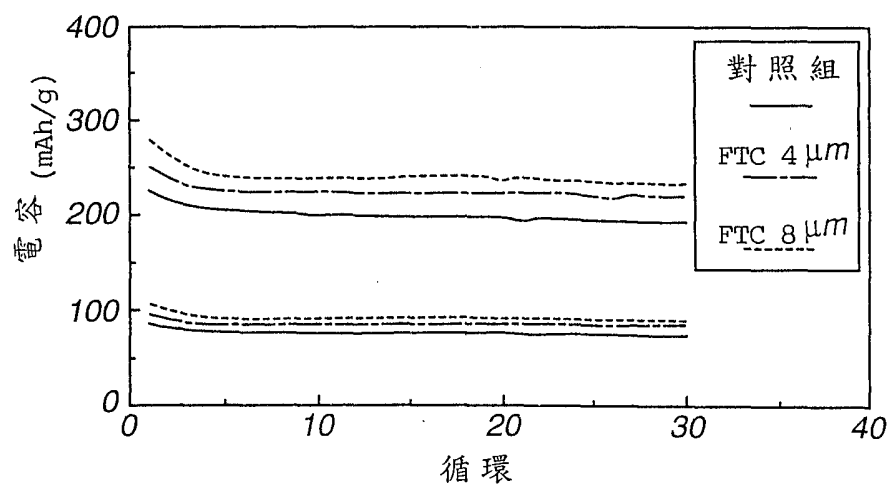
第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖



第 9 圖

