

發明專利說明書²⁰⁰⁵²⁷⁷³⁵

(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： 93129031

※申請日期： 93. 9. 24 ※IPC 分類：H01M 10/42

一、發明名稱：(中文/英文)

於過度放電時規範陰極最終電壓之方法以及鋰二次電池用之陰極活性物質

Method for Regulating Terminal Voltage of Cathode during Overdischarge
and Cathode Active Material for Lithium Secondary Battery

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, Yongdungpo-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 8 人)

姓名：(中文/英文)

1. 張誠均 / CHANG, SUNG KYUN

2. 洪承泰 / HONG, SEUNG TAE

3. 金亨珍 / KIM, HYEONG JIN

4. 柳德鉉 / RYU, DUK HYUN

5. 高恩英 / GOH, EUN YOUNG

6. 李鎬春 / LEE, HO CHUN

7. 鄭俊溶 / JEONG, JUN YONG

8. 延珍熙 / YEON, JIN HEE

國籍：(中文/英文) 1.2.3.4.5.6.7.8. 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，其事實發生日期為： 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 ； 2003 年 9 月 26 日 ； 10-2003-0066865

2. 韓國 ； 2003 年 9 月 26 日 ； 10-2003-0066866

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】

本發明是有關於陰極在過度放電下終端電壓的調節方法，也關於了一鋰二次電池，其係於在過度放電下有較小的電容流失以及高效率的電容可回復性，並且具有防止電池在高溫膨脹的效果。

【先前技術】

近年來，行動通訊業以及資訊業於各技術領域進步神速，而重量輕又具有高容量的鋰二次電池之需求即大幅地增加。然而，鋰二次電池卻有在過度充電時，放出大量的熱，或是短路時導致爆炸或是燃燒的問題。而且鋰二次電池在正常的電壓範圍下出現過放度電的情況時，會使電容量明顯地減少導致使用不便。

基於這些因素，具有正溫度係數(PTC)的保護電路一開始被用於鋰二次電池上。但是這種方法具有昂貴的成本以及較大的體積，所以並不是很好的解決之道。所以市場很需要具有較低的製造費用，不需要正溫度係數(PTC)的保護電路，同時又具有較大的電容量之電池。

在傳統方法上，非水溶液的電解質或是在電池的外部結構上添加有機添加物或無機添加物，可以確保電池在過度放電或是短路時更加安全。然而，電池在正常的電壓下而過度放電甚至想要再充電時，會出現電容量減少以致無法再充放電的情況。

發展至今的鋰二次電池具有於過度放電時由陽極限制放電以及終結放電的結構。特別的是當非液相鋰二次電池第一次充電的時候，會形成一層固態的電解質薄膜在陰極表面上。這種情況下，大量的鋰離子會從陰極釋放出來，因此使得參與在充放電的鋰數量變少。當過度放電發生在鋰的數量較少時，在陰極具有活性的鋰位置不會被完全占滿，並且陰極的電壓不會在某些電壓下減少。因此，放電可以被陽極所終結。見圖一。

同時，電池的電量可能因為下述原因而造成減少。電壓的定義為陰陽兩極的電壓差。此外，電池在較低電流下會持續地放電，即使電池電壓低於可正常使用的電壓下。在這種情況下，陽極會因為消耗了鋰離子使得陰極電壓會慢慢減少。換句話說，陽極電壓會迅速上升到3.6伏特，達到陽極銅線被氧化。

因此，銅箔會溶解成銅離子狀態而污染電解質，之後當電池再充電時，銅離子會再次吸附在陽極表面上，使得陽極具有活性的材料變得無法使用。所以當銅箔被氧化後，電池的容量會在過度放電後迅速減少，使電池無法使用。所以製造具有陰極限制電池的方法是最需要的。

20

【發明內容】

就如上述所提及的，當過度放電時，陽極電壓具有相對較高不可逆電容迅速增加的問題，因此銅離子會從陽極集電器中溶解而導致充放電的循環無法成功地進行。

為了防止在過度放電時陽極電壓的上升，希望藉由增加陰極的不可逆電容而迅速地降低陰極電壓。為了增加陰極的不可逆電容，目前的研究是採用加入具有不可逆電容的添加物到陰極上。

5 我們發現當鋰鎳氧化物依照化學式一當作陰極材料的添加物，控制陰陽極的不可逆反應，電池電量不會在過度放電後有明顯的減少。因此本篇的研究就是基於此發現，製造出具有鋰鎳氧化物的陰極材料，而不因為過度放電而導致電量明顯減少的電池。同時，鋰鎳氧化物可能會因為
10 添加量多寡使得在高溫下導致電池膨脹。

因此我們發現當陰極材料上部分的鎳被其他元素取代後，電池電量不會因為過度放電而明顯減少，同時可以維持良好的表現，又可能可以達到良好的電量回充以及不會因為高溫而導致膨脹的問題。

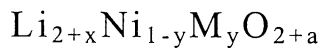
15 我們又發現當化學式一中的鋰鎳氧化物塗上一層其他添加物，並當作陰極材料時，電量不會因為過度放電而明顯減少同時又能維持很好的表現，並且又可以防止電池因過熱而膨脹。

關於這方面的發明，我們提供了調節鋰電池在過度放
20 電時陰陽兩極的電壓差為零伏特時的終端電壓方法，包括包括藉由添加一陰極活性材料形成一陰極，該陰極活性材料包括一能提供鋰離子嵌入/嵌出之第一鋰過渡金屬氧化物，和一添加物，該添加物為一第二鋰過渡金屬氧化物，

且該第二鋰過渡金屬氧化物在第一次充放電時，不可逆電容大於該第一鋰過渡金屬氧化物。

另一方面，也提供在鋰電池上的陰極材料具有可以控制鋰離子嵌入或是嵌出的鋰過渡金屬氧化物，更包括了如化學式一所示之鋰鎳氧化物，其部分鎳元素被其他元素所取代(當Y不是零時)，或是如化學式一所示之鋰鎳氧化物表面塗裝非鋰鎳氧化物，作為添加物。

化學式一：



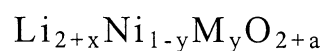
其中，X大於等於負0.5小於等於0.5，Y大於等於0小於等於1，a大於等於0小於0.3，M至少為P、C、Al、Sc、Sr、Ti、V、Zr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Cr、Mg、Nb、Mo、Cd其中一個元素。

依照另一個發明，提供了具有上述陰極活性材料的鋰二次電池。

根據目前所發明的鋰二次電池包括下列幾項：(a)陰極的活性材料根據目前的發明，(b)陽極，(c)分離器，(d)具有鋰鹽類及電解質分子的非液相電解質。目前的發明在之後會有詳細的說明。

根據下列化學式一鋰鎳氧化物被當成添加物使用在陰極的活性材料中。

化學式一：



X大於等於負0.5小於等於0.5，Y大於等於0小於等於1，a大於等於0小於0.3，M至少為P、C、AL、Sc、Sr、Ti、

V、Zr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Cr、Mg、Nb、Mo、Cd其中一個元素。

根據化學式一，P、C、AL、Sc、Sr、Ti、V、Zr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Cr、Mg、Nb、Mo、Cd其中一個元素被
5 用來當成氧化物或是氧化物的組成會比使用鋰鎳氧化物來的更好。

特別的例子是當氧化物或是氧化物的組成是 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 AlPO_4 、 SiO_2 、 TiO_2 、 MgO 但不只有這些例子。

化學式一的分子較屬於空間群 Immm 。較好的是當鎳
10 跟金屬分子的立體結構形成四螯合的平面結構 $(\text{Ni}, \text{M})\text{O}_4$ ，且兩個四螯合的平面結構彼此在相對位置並共用一邊(形成氧氧單鍵)，整體上形成一個主要長鏈。

此外，分子根據化學式一具有下列的晶格常數： $a=3.7 \pm 0.5 \text{ \AA}$ ， $b=2.8 \pm 0.5 \text{ \AA}$ ， $c=9.2 \pm 0.5 \text{ \AA}$ ，而 $\alpha = 90^\circ$ ，
15 $\beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ 。

就如圖6到9所顯示，化學式一的鋰鎳氧化物中，鎳被其他具有X射線繞射係數相似於 Li_2NiO_2 的金屬所取代，可以顯示出雖然部分的鎳被其他元素所取代，但是鋰鎳氧化物的結構並沒有改變。

根據化學式一所顯示的分子結構，鋰離子會在一開始的充放電期間發生嵌入或是嵌出的情形，鎳或是金屬的氧化數變化為正二到正四價，而 $\text{Li}_{2+x}\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2+a}$ 的結構會經過相過渡態變成 $\text{Li}_{2+x-z}\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 \leq z < 2$)。

例如 LiNiO_2 具有空間組態為 R_{3-m} (三角六方晶系) 的晶格結構，當 a 等於 b ， c 不同於 a 、 b ， α 等於 β 等於 90° ， γ 等於 120° 。

5 化學式一所示的分子在一開始的充電循環時會去嵌入至少一莫耳的鋰離子，在一開始的循環中或是之後，會有至少一莫耳甚至更少的鋰離子變成具有嵌入或是去除的物質。例如相對於 LiNiO_2 ， Li_2NiO_2 的例子就是使用一莫耳或是更多的鋰離子在充電期間提供到陽極上，在放電期間一莫耳或是更少的鋰離子被陰極所接受。

10 因此， Li_2NiO_2 再一開始充放電循環的期間只有百分之四十或是更少的放電效率。(一開始的放電電容除以一開始的充電電容再乘以一百) 在化學式一 $\text{Li}_{2+x}\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2+a}$ 的例子，一開始充放電期間的放電效率會因為金屬 M 取代鎳的量而有些微的改變。

15 根據先前所說的，當鋰鎳氧化物如化學式一所示被用在陰極活性材料中，陰極材料根據目前的發明表現出在起始電容量以及放電量有很大差異。這種不可逆的電容提供鋰離子至少有一定的量，可以彌補不可逆鋰因為在一開始充電期間 SEI 膜在陽極表面生成的消耗反應。所以它可以
20 彌補陽極在充放電循環中有高的不可逆電容。

此外，依照目前的發明陰極活性材料由鋰過渡金屬氧化物所組成，可以使鋰離子嵌入或是嵌出，而且由化學式一所示的鋰鎳電氧化物可以防止由於過度放電所造成的

電容還原現象，是因為化學式一所式的鋰鎳氧化物在一開始的充放電循環時的不可逆性。圖一顯示出此機制。

電壓的定義為陰陽兩極的電壓差。電池的過度放電會一直持續發生直到電壓為零，也就是陰陽極的電壓是一樣的。

5

就如上述，通常陽極的電壓有較高的不可逆電容，當在過度放電發生時會迅速地增加，因此銅離子會從陽極集電器溶解，所以充放電的循環可能會無法成功地進行。上述過度放電的問題是因為陰極活性材料中鋰過渡金屬氧化物的不可逆性比一般炭活性材料陽極還小的因素所引起。為了防止陽極電壓在過度放電期間增加，我們想要增加陰極的不可逆電容，也就是快速地減少陰極電壓。為了增加陰極的不可逆電容，我們的發明採用加入具有高不可逆電容的添加物到陰極上。

10

15

關於這方面的發明，鋰二次電池的陰極藉由加入陰極活性材料而形成，具有第一鋰過渡金屬氧化物可以嵌入或是嵌出的材料，以及在第一次充放電時不可逆電容的第二鋰過渡金屬氧化物，這種方法比只使用第一鋰過渡金屬氧化物為添加物來的較好。結果可以調節陰極在過度放電時，陰陽兩極電壓差為零的終端電壓。

20

在一開始充放電循環的不可逆電容添加物必須大於百分之四，也就是一般陰極活性材料的不可逆電容。較好的不可逆電容添加物大概是百分之三十或是更大。

此外，為了減少添加物的量，較喜歡不可逆電容添加物是相對地較高。(本身確實的電容取代電容比)

較喜歡使用一些添加物提供不可逆鋰離子至少有一定的量，可以彌補不可逆鋰因為在一開始充電期間SEI膜在陽極表面生成的消耗反應。

通常陽極不可逆電容有百分之八，但較喜歡不可逆電容添加物有百分之八或是更多，可以減少其他添加物的量。

根據目前的發明，如化學式一所示的分子，加入到可以彌補陽極不可逆電容的量到陰極上，可以維持在SCF(沒有保護的電路)電池過度放電測試中有非常好地表現。SCF電池是最近電池產品公司最熱門的研究。

同時，當鋰鎳氧化物被當作陰極活性材料添加物，加到鋰二次電池的陰極時，鎳為氧化數為正四的氧化態時，可能會在電荷產生氣體的期間跟電解質反應。因此電池在高溫下發生膨脹可能是因為加入一定量的鋰鎳氧化物。然而陽極和陰極必須彼此地靠近，因為非液相電池有較低的離子導電度。於是當電池發生膨脹時，陰陽兩極的接觸度可能減少，因此造成電組的增加。

為了解決此問題，根據目前的發明，提供了鋰二次電池的陰極活性材料，具有鋰過渡金屬氧化物可以使鋰離子嵌入/嵌出的功能，而化學式一所示的鋰鎳氧化物，部分鎳被其他元素所取代，或是氧化物的表面塗裝上非鋰鎳氧化物的添加劑。

在化學式一中，部分的鎳至少被下列其中任一個元素所取代P、B、C、Al、Sc、Sr、Ti、V、Zr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Cr、Mg、Nb、Mo、Cd，以較強的鍵結取代原先較弱的鋰鎳氧化物，以防止高溫所造成的電池膨脹。

化學式一的分子可以經由跟鹽類、金屬鹽類、有機金屬鹽類反應而得，或是和含有下列至少一個元素的氧化物(P、B、C、Al、Sc、Sr、Ti、V、Zr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Cr、Mg、Nb、Mo、Cd)搭配鋰鹽和鋁鹽進行固態反應、共參與方法和溶膠方法而得到。其他不同於上述所提的方法也用於製備化學式的分子。

此外，根據目前的發明，陰極活性材料的添加物可以藉由鋰鎳氧化物和其他非鋰鎳的氧化物進行表面塗裝而得(化學式一中，包括Y等於壹)，這些氧化物或是氧化物的成分至少包括下列一個元素Al、Mg、Si、P、C、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Zr和Nb。上述所提的表面塗裝可以防止四價鎳跟電解質反應，因此可以防止鎳跟電解質反應所產生的氣體，因此可以防止電池因為高溫而膨脹。

化學式一所示的鋰鎳氧化物表面塗裝上一層非鋰鎳氧化物可以藉由跟含有鹽類的溶液、金屬鹽類，表面塗裝在鋰鎳氧化物上製備而成，或是和含有下列至少一個元素，混合成膠態物質或是溶在有機溶劑或是水中的有機金屬鹽

類製備而成(Al、Mg、Si、P、C、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Zr、Nb)。

5 表面塗裝的方法包括沉澱方法、過濾方法、真空乾燥法、氣相沉積法(化學氣相沉析)、濺散方法，但是不只有上述這些。

10 沉澱方法是把鋰鎳氧化物加入到含有下列至少一個元素的溶液中(Al、Mg、Si、P、C、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Zr、Nb)，例如鋁異丙氧化物、鋇丙氧化物、乙酸乙酯鎂等等混合成膠態溶液或是溶解到有機溶劑或水中，因此就可以產生泥狀的沉澱。此外，過濾方法是藉由減壓過濾把泥狀物質分離。而真空乾燥方法是把泥狀物質在真空中完全去除溶劑而得。

15 根據目前的研究，陰極活性材料的添加物比較喜歡使用0.1到10的數量，定義為陰極活性材料的重量為100個單位。當陰極活性材料的添加物小於0.1個重量單位時，陽極的電壓會增加，在過度放電測試期間陰極還原電壓之前。

20 因此，當陽極的電壓大於3.6伏特達到某一個範圍時，會出現帶狀電池、分光電池和筒狀電池之銅離子發生溶解的問題。結果電池會損壞，以至於在過度放電後電池的充放電循環會受阻礙。此外，當陰極活性材料的添加物超過10過單位重，陰極的電壓會在過度放電測試期間迅速減少，因此電池可以表現出優良的效果。然而，電解質可能會在陰極的表面發生還原，電量可能減少。因此為了解決

陰陽極這兩個問題，當整體電壓為零伏特時，陰極電壓最好介於2到3.6伏特，而陽極電壓最好為3.6伏特或是更少。

過度放電的測試依照下述方法實行：在300毫安培過度放電到3伏特，在3毫安培過度放電至2.7伏特，在一毫安培過度放電至零伏特。

目前的發明所使用的陰極活性材料是一般傳統的陰極材料，但是最好的效果是使用鋰過渡金屬氧化物例如下列鋰過渡金屬氧化物中至少使用一種： LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 且 $a+b+c=1$)、 $\text{LiNi}_{1-d}\text{Co}_d\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$ ($0 \leq d < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_4$ ($0 < x < 2$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 2$ 且 $x+y+z=2$)、 $\text{LiMn}_{2-n}\text{Ni}_n\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-n}\text{Co}_n\text{O}_4$ ($0 < n < 2$)、 LiCoPO_4 、 LiFePO_2 等等，其中 LiCoO_2 效果較好。至於陽極活性材料為石墨、鋰金屬和合金等等，具有鋰離子嵌入嵌出的功能。而人造石墨比較喜歡被使用。陰極可能會含有黏著劑，黏著劑較優先使用 PVDF(聚偏氟乙烯)或是 SBR(苯胺丙二烯塑膠)材料。

至於分離器，多孔性分離器優先被使用。例如：聚丙烯、聚乙烯或是聚烯多孔性分離器，不過並不限於這些。

目前發明中的電解質是一種非液相電解質，由環狀碳酸鹽和線性碳酸鹽所組成。環狀的碳酸鹽包括乙烯碳酸鹽(EC)、丙烯碳酸鹽(PC)和加瑪環內酯。線性碳酸鹽較喜歡至少使用下列一種碳酸鹽：二乙基碳酸鹽、二甲基碳酸鹽、甲乙基碳酸鹽和甲丙基碳酸鹽。

此外，目前發明中的電解質除了碳酸鹽外由鋰鹽所組成，較特別的是鋰鹽比較喜歡是下列的組成： LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 。

5 目前發明中的鋰二次電池是利用傳統的方法製造，也就是插入多孔性分離器在陰陽極之間，並加入電解質。

根據本次的發明，鋰二次電池最好是筒狀電池、分光電池或是袋狀電池。

進階效應

10 根據前面的敘述，化學式一的分子被當作陰極活性材料添加物加入到陰極，藉以改進過度放電特性。這陰極活性材料添加物可以提供至少一定量的鋰離子，以彌補陽極的不可逆電容。於是，可以藉由增加陰極不可逆性使陰極電壓迅速減少，以防止陽極電壓在過度放電期間升高，因此再過度放電後可以達到百分之九十或是更多的電池電容回充性。

20 此外，鋰二次電池的陰極材料的組成為化學式一所示，部分的鎳被其他元素取代，或是化學式一中的鋰鎳氧化物在表面塗裝上非鋰鎳的氧化物，此陰極活性材料添加物不會使電池的電容在過度放電後有明顯的減少，並保持整體的表現性，進一步地可能可以達到卓越的電容回充性以及防止電池在高溫膨脹。

【實施方式】

參考資料將會根據目前發明以具體的方式詳細說明，了解下列的例子只是說明，而且目前的發明不限於此。

[例 1]

袋狀雙槽電池經由傳統方法製備， LiCoO_2 被使用為
5 陰極活性材料，且基於陰極活性材料100個單位重， $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}$
的添加量為2個單位重並被當成添加物。較特別地是，重量
百分比為78.4的 LiCoO_2 、重量百分比為1.6的 Li_2NiO_2 、重量
百分比為10的KS-6(導電媒)和重量百分比為10的PVDF(黏
10 著劑)加入到當作溶劑的NMP中而形成陰極泥狀混合物，此
泥狀物塗到鋁集電器上形成陰極。此外，人造石墨和銅被
使用為陽極活性材料和陽極集電器，以及包含一莫耳溶度
 LiPF_6 的EC/PC/DEC溶液被使用為傳統方法製備的電池之
電解質。

[例 2]

15 重複例一的方法，除了基於陰極活性材料100個單位重
時， $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}$ 的添加量為5個單位重。

[例 3]

20 重複例一的方法，除了基於陰極活性材料100個單位重
時， $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}$ 的添加量為9個單位重。

[對照組例 1]

重複例一的方法，但是沒有在陰極加入陰極活性材料
添加物($\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}$)。

[實驗組例 1]

根據例一至例三和對照組例一，三極測試使用在雙槽電池上，結果顯示在圖二到圖五。一般而言，電池的表現由電容來評估時，會使用整體電池電壓的想法。整體電池電壓的定義為一電池具有一個陽極和一個陰極，其兩極的電壓差。除了陰陽極之外，包含鋰金屬的三極電池系統會插入到電池裡當做參考電極。此三極系統是用來量定真正電池之陰極和陽極在充放電期間的行為，基於參考電極(鋰金屬)，量測陰極和參考電極(鋰金屬)的電壓差，以及陽極和參考電極(鋰金屬)的電壓差。

圖二所顯示的，在過度放電測試中，當銅離在陽極電壓上升後會發生溶解時，

對照組例一會表現出穩定的狀態圖譜。相對地在圖三到圖五，並不會因為銅離子溶解而出現穩定的圖譜。

[例 4]

利用鋰、鎳氧化物當作鋰鎳鹽，以及硝酸鋁當作鋁鹽，以一適當比例做為鎳的取代物，然後在攝氏六百度進行固態相反應，可以獲得陰極活性材料添加物 $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 。

然後，重量百分比92.12的 LiCoO_2 、重量百分比1.88的陰極活性材料添加物、重量百分比3的超級P(導電媒)和重量百分比3的PVDF(黏著劑)一起加入到NMP上當作溶劑，以形成陰極泥狀混合物，之後塗裝到鋁集電器上形成陰極。此外，人造石墨和銅被使用為陽極活性材料和陰陽集電器，具有莫耳濃度為一的 LiPF_6 之EC/PC/DEC溶液藉由傳

統的方法被使用為電池的電解質。充放電的電池電容顯示在圖十。

進一步地，袋狀電池從室溫加熱一小時至攝氏九十度，在九十度儲存四小時後一小時內冷卻到室溫，充電至
5 4.2伏特 / 0.2庫倫。這段時間可以測量電池的厚度改變量，結果顯示在圖十一。電池的過度放電測試結果顯示在表一和圖十二。

[例 5]

重複例四方法，但鎳由鎂取代可以得到陰極活性材料
10 添加物 $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ ，陰極活性材料添加物的X射線繞射模式顯示在圖七。用例四方法可以製備出在陰極活性材料中加入添加物的電池，電池的充放電電容顯示在圖十。

利用例四的方法，袋狀電池在高溫儲存後的厚度變化可以被量測到，結果顯示在圖十一。此外，電池的過度放
15 電測試結果顯示在表一和圖十二。此外，電池的過度放電測試結果顯示在表一和圖十二。

[例 6]

重複例四方法，但鎳由硼取代可以得到陰極活性材料
20 添加物 $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.97}\text{B}_{0.03}\text{O}_2$ ，陰極活性材料添加物的X射線繞射模式顯示在圖八。用例四方法可以製備出在陰極活性材料中加入添加物的電池，電池的充放電電容顯示在圖十。

利用例四的方法，袋狀電池在高溫儲存後的厚度變化可以被量測到，結果顯示在圖十一。此外，電池的過度放電測試結果顯示在表一。

[例 7]

5 鋰鹽和鎳鹽以一適當比例混合並和冶鍊電爐一起反應可以得 Li_2NiO_2 ，可以當作陰極活性材料的添加物，此陰極材料添加物的X射線繞射模式顯示在圖九。利用例四方法可以製備出在陰極活性材料中加入添加物的電池，其充放電電容顯示在圖十。利用例四的方法，袋狀電池在高溫儲存後的厚度變化可以被量測到，結果顯示在圖十一。此外，電池的過度放電測試結果顯示在表一和圖十二。

[對照組例 2]

10 重複例四方法製備電池，但是不加入添加物至陰極活性材料中，其電池之過度放電測試顯示在表一和圖十三。

[表 1]

	在過度放電前 之放電量 (0.2C)/mA	在過度放電後 之放電量 (0.2C)/mA	在過度放電後電容回 充性(%)
例 7	732	682	93.2%
對照組例 2	728	464	63.7%
例 4	742	699	94.2%
例 5	738	687	93.1%
例 6	729	673	92.3%

15 從表一和圖十、圖十二可以看出，例四到例七所製備的電池具有相似的充放電效率。電池的電量不會在過度放電後明顯減少，並且具有卓越的電量回充性。此外如表一和圖十三所示，經由對照組例二所得的電池(改進過度放電

特性的添加物沒有加入到陰極活性材料中)相對於其他電池有較差的過度放電特性

然而如圖十一所示，為了改善過度放電特性，例四使用 $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 做為陰極活性材料的添加物，而電池厚度只改變一些。例五和例六使用 $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.97}\text{B}_{0.03}\text{O}_2$ 做為陰極活性材料添加物，相較例七使用 Li_2NiO_2 做為添加物有較小的厚度改變。這顯示出陰極活性材料添加物可以改進過度放電特性，例四到例六相較於例七提供了卓越的防止電池在高溫膨脹效果。

10 [例 8]

以 Li_2NiO_2 為基礎，三莫耳百分比的異丙氧基鋁溶於乙醇中。 Li_2NiO_2 藉由鋰鹽和鎳鹽在六百度的冶鍊電爐中反應成泥狀而得。藉由減壓過濾可以過濾此泥狀物質，過濾後的產物在八十度烘箱中完全乾燥可以得到最後產物。最後的產物經由SEM和EDS分析，結果顯示在圖十四和十五。下一步把重量百分比為90.24的 LiCoO_2 、重量百分比為1.88的上述做為陰極活性材料添加物的最終產物、重量百分比為三的超級P(導電媒)和重量百分比為三的PVDF(黏著劑)一起當作溶劑加入到NMP，以形成陰極混合泥狀物質，並把此泥狀物質塗裝到集電器鋁上而可得到陰極。此外，人造石墨和銅被當作陽極活性材料和陽極集電器，包含一莫耳濃度 LiPF_6 的EC/PC/DEC溶液藉由傳統方法被當成電解質，而製備出電池。其充放電電量顯示在圖二十。

進一步地，袋狀電池從室溫加熱一小時至攝氏九十度，在九十度儲存四小時後一小時內冷卻到室溫，充電至4.2伏特 / 0.2庫倫。這段時間可以測量電池的厚度改變量，結果顯示在圖二十一。電池的過度放電測試結果顯示在表二和圖二十二。

[例 9]

重複例八的方法製備陰極活性材料的添加物，但是改用減壓過濾方法把溶劑從泥狀物質中分離，其電池的充放電電量顯示在圖二十。

藉由例八相同的方法，可以測量電池在高溫儲存後的厚度改變量，結果顯示在圖二十一。此外，電池的過度放電測試結果顯示在表二和圖二十二。

[例 10]

重複例八的方法製備陰極活性材料的添加物和電池，但是取代減壓過濾方法，改用減壓乾燥器把泥狀物質乾燥，其電池的充放電電量顯示在圖二十。

藉由例八相同的方法，可以測量電池在高溫儲存後的厚度改變量，結果顯示在圖二十一。此外，電池的過度放電測試結果顯示在表二和圖二十二。

[例 11]

重複例八的方法製備陰極活性材料的添加物，但是取代異丙氧基鋁，改用氧氧基鋇，此添加物利用SEM和EDS分析，結果顯示在圖十六和十七。利用例八的方法使用此添加物來製備電池，其充放電電量顯示在圖二十。

藉由例八相同的方法，可以測量電池在高溫儲存後的厚度改變量，結果顯示在圖二十一。此外，電池的過度放電測試結果顯示在表二和圖二十二。

[例 12]

- 5 鋰鹽在六百度的冶鍊電爐中和鎳鹽一起反應可以得到 Li_2NiO_2 ，並由 SEM 和 EDS 分析，結果顯示在圖十八和十九。利用例八方法來製備電池，但是使用 Li_2NiO_2 做為陰極材料的添加物，其過度放電電量顯示在圖二十。

10 藉由例八相同的方法，可以測量電池在高溫儲存後的厚度改變量，結果顯示在圖二十一。此外，電池的過度放電測試結果顯示在表二和圖二十二。

[對照組例 3]

15 利用例八方法來製備電池，但是不加入陰極活性材料添加物。藉由例八相同的方法，可以測量電池在高溫儲存後的厚度改變量，結果顯示在圖二十一。此外，電池的過度放電測試結果顯示在表二和圖十三。

[表 2]

	在過度放電前 之放電量 (0.2C)/mA	在過度放電後 之放電量 (0.2C)/mA	在過度放電後電容回 充性(%)
例 12	734	712	97.0%
對照組例 3	728	464	63.7%
例 8	729	715	98.1%
例 9	717	704	98.2%
例 10	728	702	96.4%

例 11	715	685	95.8%
------	-----	-----	-------

從圖十五、十七和十九可以看出，例八和例十一方法所得的每一個陰極活性材料添加物，可以改善過度放電特性，是由非鋰鎳氧化物材料表面塗裝在鋰鎳氧化物上組成的。然而從圖十四、十六和十八可以明顯地看出，表面塗裝不會改變可以改善過度放電特性之陰極活性材料添加物的結構。

此外，表二和圖二十、二十二顯示出由例八到例十二的的電池，有相似的充放電效率。電池電容不會明顯地減少，即使在過度放電後，且在過度放電後有卓越的電容回充性。另一方面，表二和圖十三所示，對照組例三(本篇發明可以改進過度放電特性的陰極材料添加物沒有加到此電池裡)所製備的電池相較於其他電池表現出較差的過度放電特性。

然而，圖二十一顯示出例八表現出較少的電池厚度變化。例九到例十一相對於例十二表現出較小的電池厚度改變量。這指出例八到例十一所使用每一個可以改進過度放電特性的陰極材料添加物，相較於例十二的添加物提供了防止電池在高溫膨脹的卓越效果。

本篇發明敘述連接目前最實用和優先使用的具體例子，必須了解本發明不侷限於以被揭發的具體例子和圖譜。相對地，意圖要涵蓋各種不同的修改和變數，包含延伸聲明的精髓和範疇。

【圖式簡單說明】

圖1係本發明一較佳實施例之。

5 圖一為陰極和陽極根據目前的研究在加入陰極活性材料添加物之前和之後的電壓。

圖二顯示出對照於比較組一之雙槽電池之三極測試結果。

圖三顯示出根據目前研究之例一的雙槽電池之三極測試結果。

10 圖四顯示出根據目前研究之例二的雙槽電池之三極測試結果。

圖五顯示出根據目前研究之例三的雙槽電池之三極測試結果。

圖六顯示藉由例四方法製備出的陰極活性材料添加物之X射線繞射模式。

15 圖七顯示藉由例五方法製備出的陰極活性材料添加物之X射線繞射模式。

圖八顯示藉由例六方法製備出的陰極活性材料添加物之X射線繞射模式。

20 圖九顯示藉由例七方法製備出的陰極活性材料添加物之X射線繞射模式。

圖十顯示藉由例四至例七方法製備之電池充放電的結果。

圖十一顯示藉由例四至例七方法製備含有陰極活性添加物之袋狀電池在高溫後的厚度改變。

圖十二顯示藉由例四、例五、例七方法製備含有陰極活性添加物之袋狀電池在過度放電的測試結果。

圖十三顯示藉由對照組例二方法製備含之袋狀電池在過度放電的測試結果。

5 圖十四、十五顯示藉由例八方法製備之陰極活性材料添加物的SEM(電子掃描顯微器)、EDS(能量分散X射線光譜儀)分析結果。

圖十六、十七顯示藉由例十一方法製備之陰極活性材料添加物的SEM(電子掃描顯微器)、EDS(能量分散X射線光譜儀)分析結果。

10 圖十八、十九顯示藉由例十二方法製備之陰極活性材料添加物的SEM(電子掃描顯微器)、EDS(能量分散X射線光譜儀)分析結果。

圖二十顯示藉由例八、十二方法製備之電池的充放電容。

15 圖二十一顯示藉由例八至例十二方法製備含有陰極活性添加物之袋狀電池在高溫後的厚度改變。

圖二十二顯示藉由例八、十二方法製備之袋狀電池的過度放電測試結果。

20 圖二十三為使用下列例子和對照組的一般袋狀電池之截面圖，參考數字1為袋狀、2為液態、3為陰極、4為陽極、5為陰極電流集電器、6為陽極電流集電器、7為分離器、8為金屬鋰、9為電解質。

【主要元件符號說明】

袋狀 1

液態 2

陰極 3

陽極 4

陰極電流集電器 5

陽極電流集電器 6

分離器 7

金屬鋰 8

電解質 9

五、中文發明摘要：

本發明係有關於一種調節在過度放電期間的陰極終端電壓之方法。另外，本發明亦提供一種鋰二次電池，此鋰二次電池在過度放電後鋰二次電池有低的電量流失，且有卓越的電量回充性，並表現出防止電池在高溫膨脹的效果。

六、英文發明摘要：

Disclosed is a method for regulating terminal voltage of a cathode during overdischarge. Also disclosed is a lithium secondary battery, which is low in capacity loss after overdischarge, having excellent capacity restorability after overdischarge and shows an effect of preventing a battery from swelling at a high temperature.

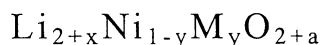
十、申請專利範圍：

1. 一種在過度放電時陰陽兩極的電位差為零伏特時調節鋰二次電池陰極終端電壓之方法，包括：藉由添加一陰極活性材料形成一陰極，該陰極活性材料包括一能提供鋰離子嵌入/嵌出之第一鋰過渡金屬氧化物，和一添加物，該添加物為一第二鋰過渡金屬氧化物，且該第二鋰過渡金屬氧化物在第一次充放電時，不可逆電容大於該第一鋰過渡金屬氧化物。

2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該添加物至少加到一添加量至能提供不可逆鋰離子，以彌補在第一次充電時，一陽極表面形成之SEI薄膜所造成的不可逆的鋰-消耗反應。

3. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該添加物為化學式一所示之鋰鎳氧化物，或是化學式一所示之鋰鎳氧化物並在其表面塗上一層非鋰鎳氧化物之氧化物：

[化學式 一]



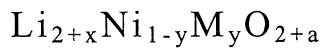
其中，X 大於等於負0.5小於等於0.5，Y大於等於0小於1，a大於等於0小於0.3，M為下列元素中所組成之群組中至少一個：P、B、C、Al、Sc、Sr、Ti、V、Zr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Cr、Mg、Nb、Mo和Cd。

4. 如申請專利範圍第3項所述之方法，其中該非鋰鎳氧化物之氧化物為一元素之氧化物或是一元素之氧化物組成物，其中該元素係選自下列元素所組成之群組至少一

個：Al、Mg、Si、P、C、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Zr和Nb。

5. 一種鋰二次電池的陰極活性材料，包括一能提供鋰離子嵌入/嵌出之鋰過渡金屬氧化物，該陰極活性材料更包括有一添加物，該添加物為化學式一所示之鋰鎳氧化物，且部分的鎳被其他元素取代(y不為0)，或是一化學式一所示之鋰鎳氧化物在表面塗上非鋰鎳氧化物。

[化學式 一]



- 10 其中，X大於等於負0.5小於等於0.5，Y大於等於0小於1，a大於等於0小於0.3，M係選自下列元素所組成之群組中至少一個：P、B、C、Al、Sc、Sr、Ti、V、Zr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Cr、Mg、Nb、Mo和Cd。

- 15 6. 如申請專利範圍第5項所述之陰極活性材料，其中該非鋰鎳氧化物之氧化物為一元素之氧化物或是一元素之氧化物組成物，係選自下列元素所組成之群組中至少一個：Al、Mg、Si、P、C、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Zr和Nb。

- 20 7. 如申請專利範圍第5項所述之陰極活性材料，其中該化學式一所示之化合物屬於空間群組Immm。

8. 如申請專利範圍第7項所述之陰極活性材料，其中該化學式一所示之化合物形成一個四配位的平面結構(Ni,M)O₄，並且每兩個平面結構面對面互相排列並共用氧鍵以形成主要長鏈。

9. 如申請專利範圍第7項所述之，其中該化學式一
式之化合物具有下列的晶格常數： $a=3.7\pm 0.5 \text{ \AA}$ ， $b=2.8\pm 0.5$
 \AA ， $c=9.2\pm 0.5 \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 90^\circ$ and $\gamma = 90^\circ$ 。

10. 如申請專利範圍第5項所述之陰極活性材料，其中
5 鋰過渡金屬材料氧化物至少為下列化合物之一： LiCoO_2 、
 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-d}\text{Co}_d\text{O}_2$ 、
 $\text{LiCo}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_4$ 、
 $\text{LiMn}_{2-n}\text{Ni}_n\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-n}\text{Co}_n\text{O}_4$ 、 LiCoPO_4 和 LiFePO_4 ，而
 $0 < a < 1$ ， $0 < b < 1$ ， $0 < c < 1$ ， $a+b+c=1$ ， $0 \leq d < 1$ ， $0 < x < 2$ ，
10 $0 < y < 2$ ， $0 < z < 2$ ， $x+y+z=2$ ，和 $0 < n < 2$ 。

11. 如申請專利範圍第5項所述之陰極活性材料，其中
該陰極活性材料之該添加物含量介於0.1到10個單位重基於
陰極活性材料100個單位重。

12. 一種鋰二次電池，包含一陰極、一陽極、一分離器
15 以及一含有鋰鹽和電解質化合物之非液相電解質，其中該
陰極包含一根據申請專利範圍第5到10項所定義的陰極活
性材料。

13. 如申請專利範圍第12項所述之鋰二次電池，其中該
鋰鹽至少是下列元素之一： LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、
20 LiBF_4 、 LiAsF_6 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ，而電解質化合物至少是下
列之一：碳酸乙烯(EC)、碳酸丙烯(PC)、加瑪丁內酯(GBL)、
碳酸二乙基(DEC)、碳酸二甲基(DMC)、碳酸甲乙基(EMC)
和碳酸甲丙基(MPC)。

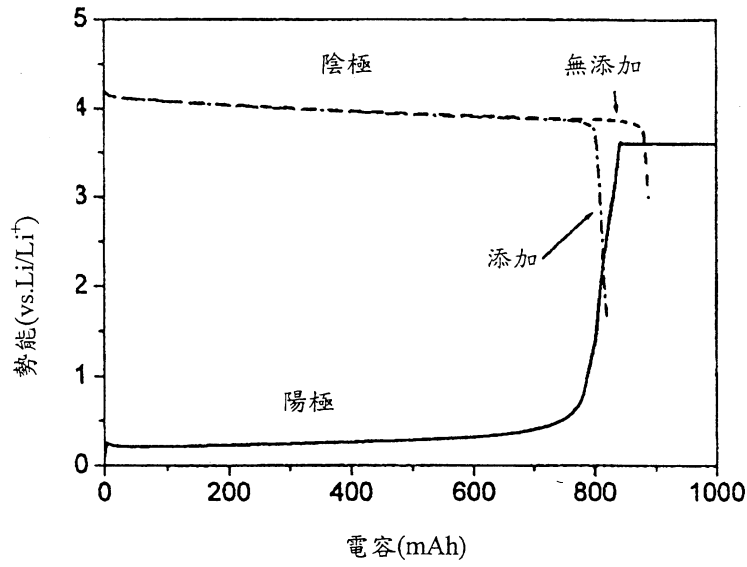


圖 一

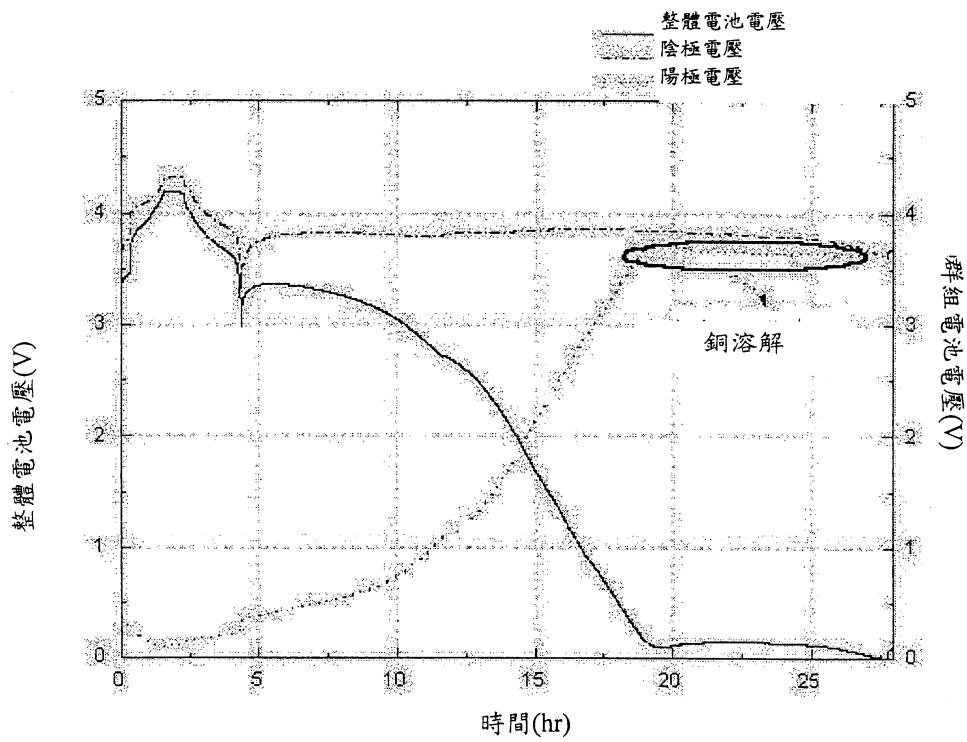


圖 二

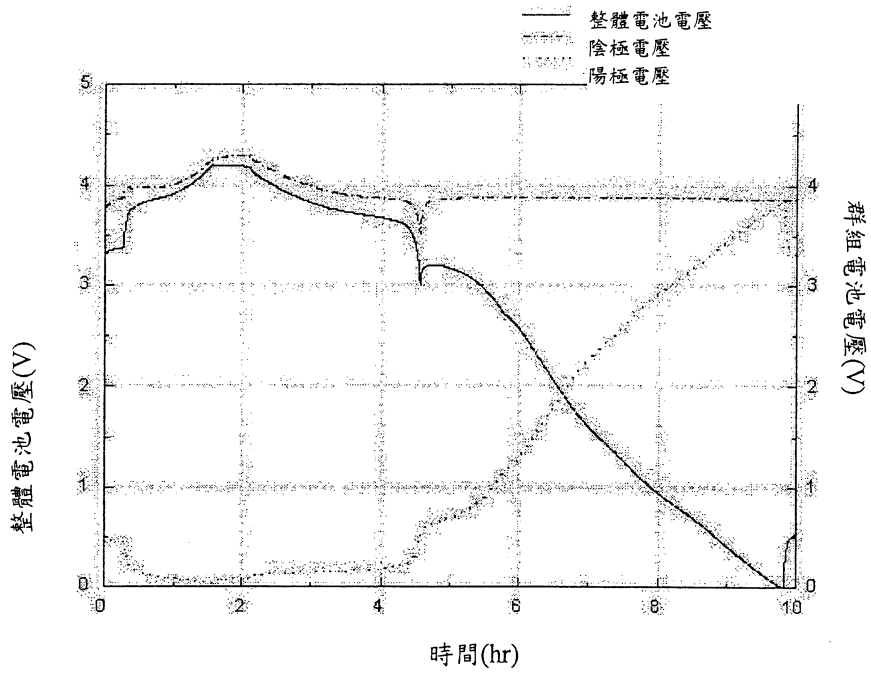


圖 三

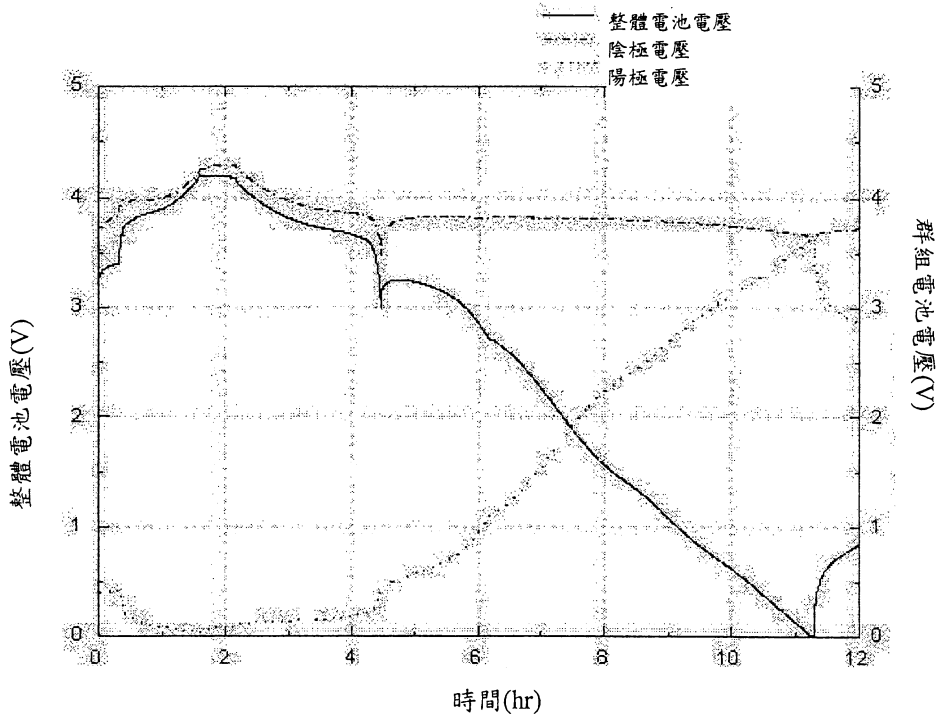


圖 四

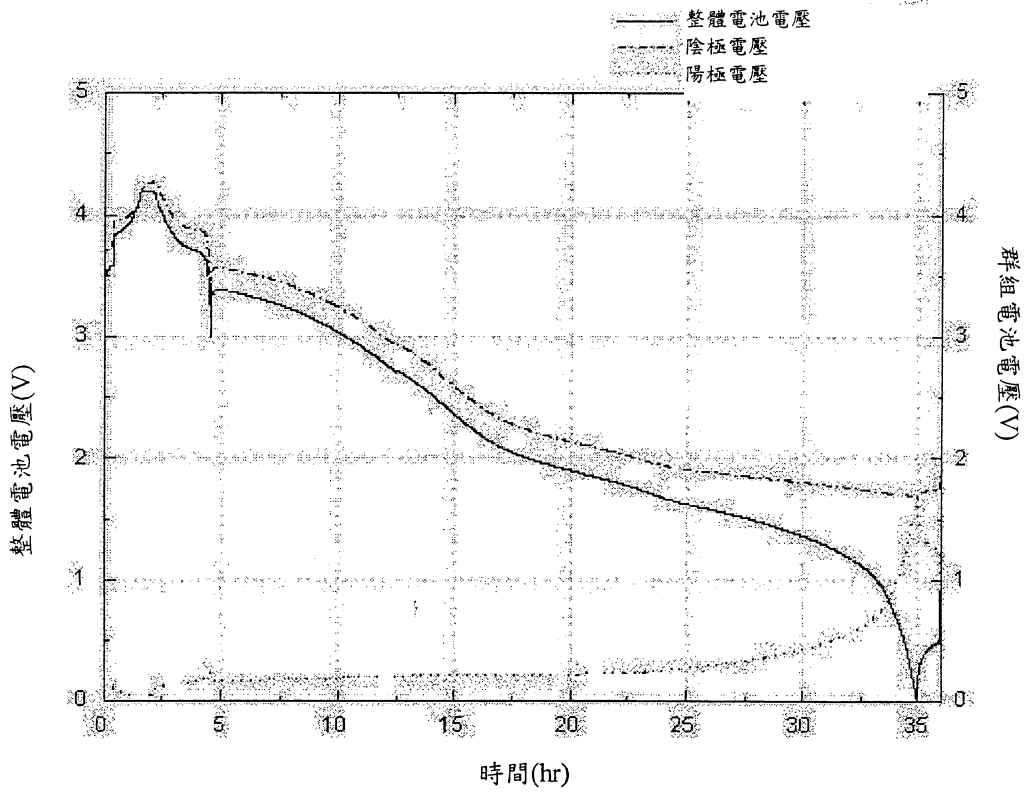


圖 五

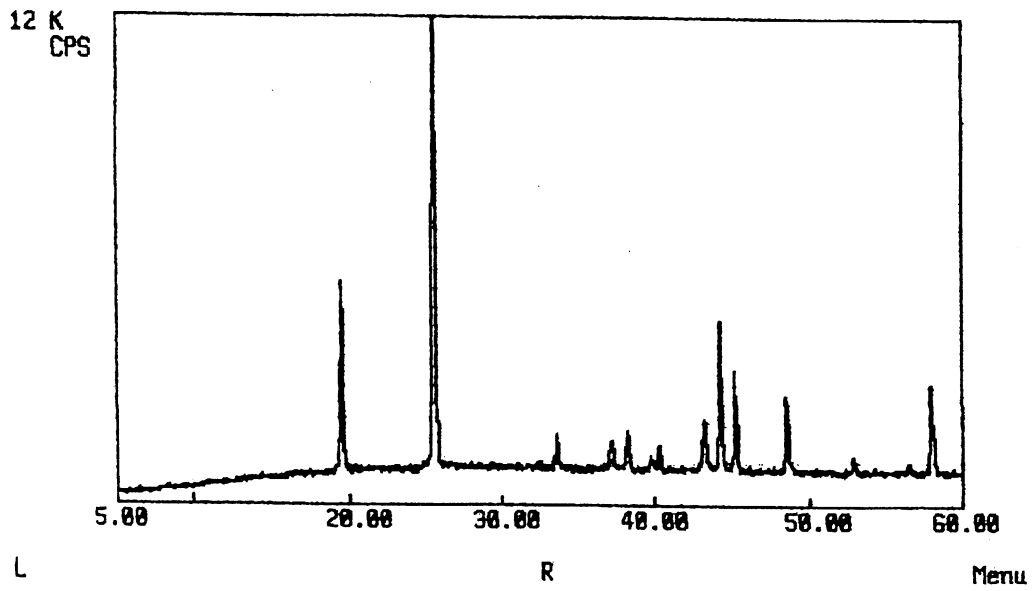


圖 六

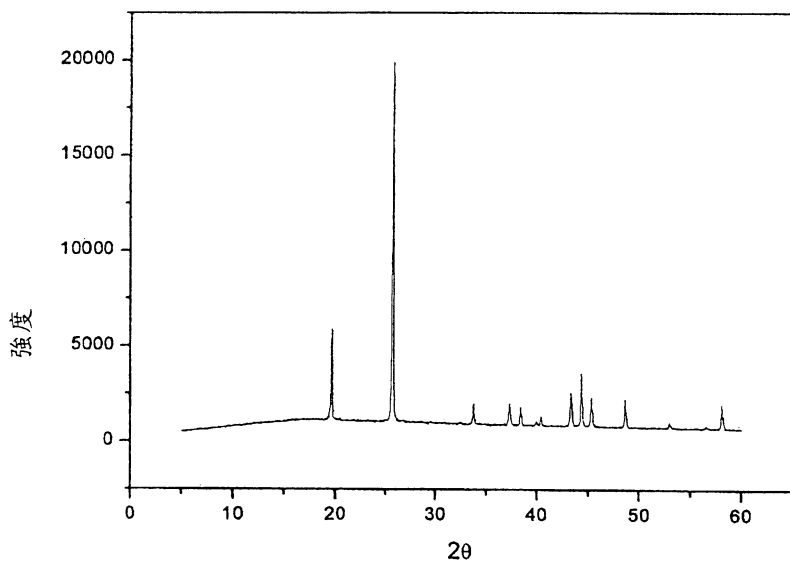


圖 七

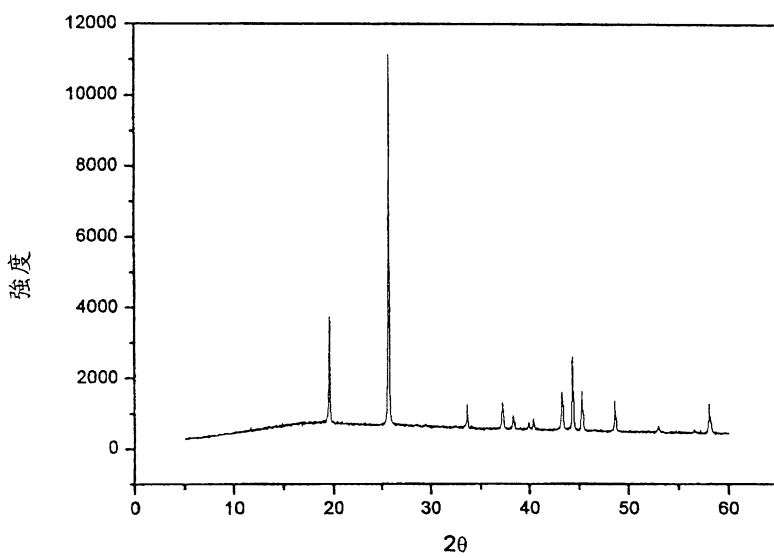


圖 八

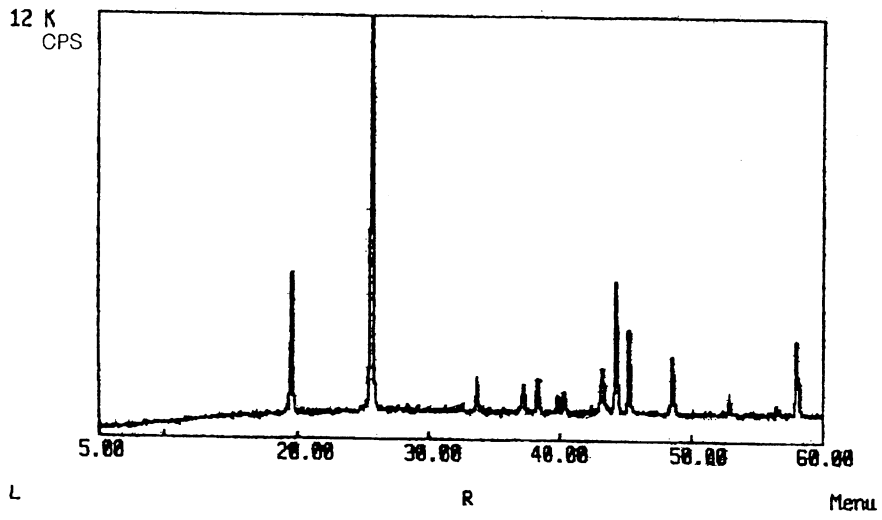


圖 九

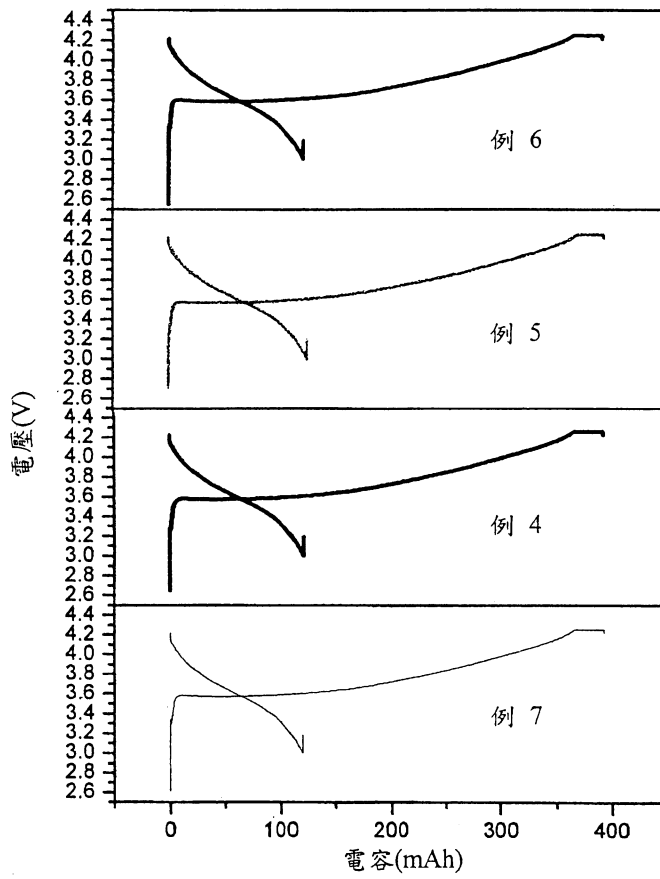


圖 十

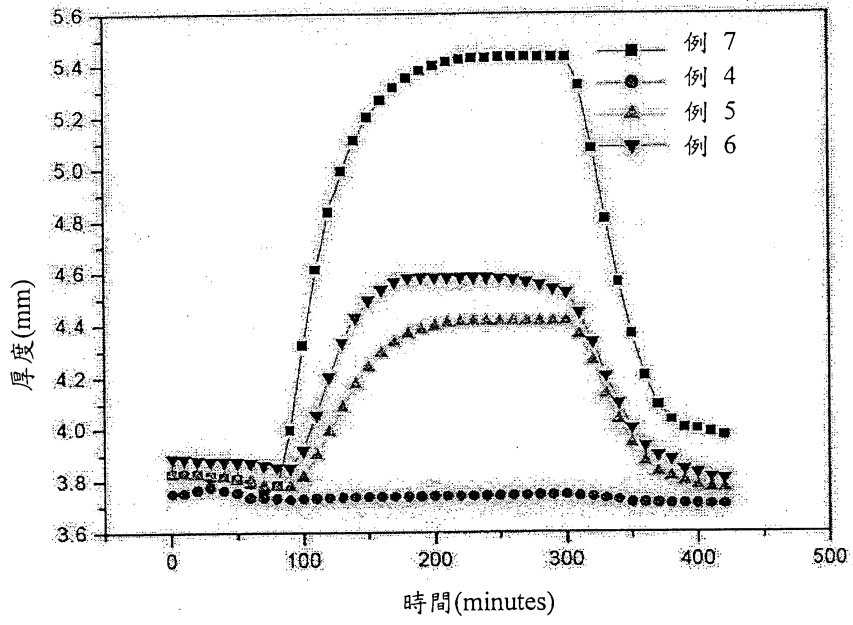


圖 十一

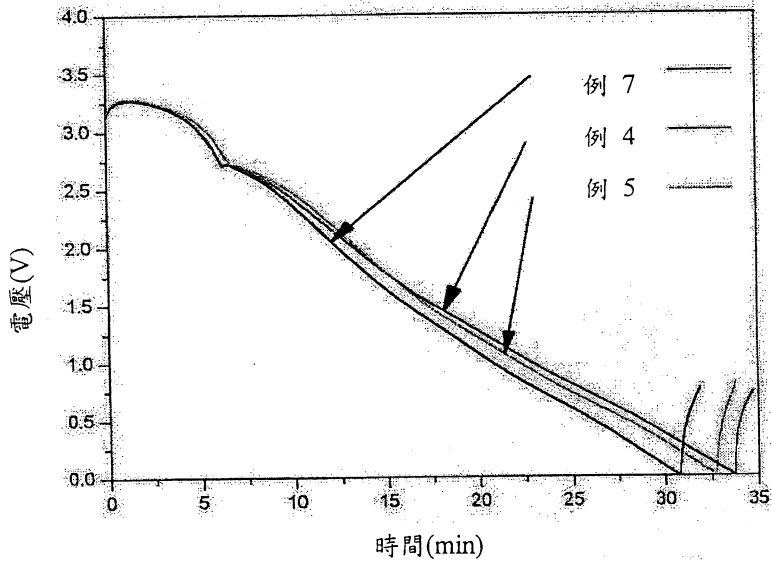


圖 十二

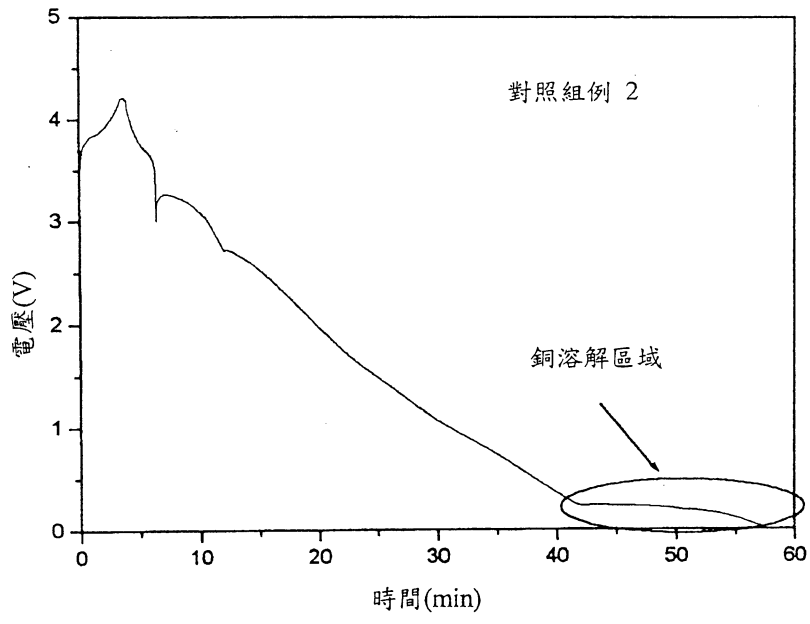


圖 十三

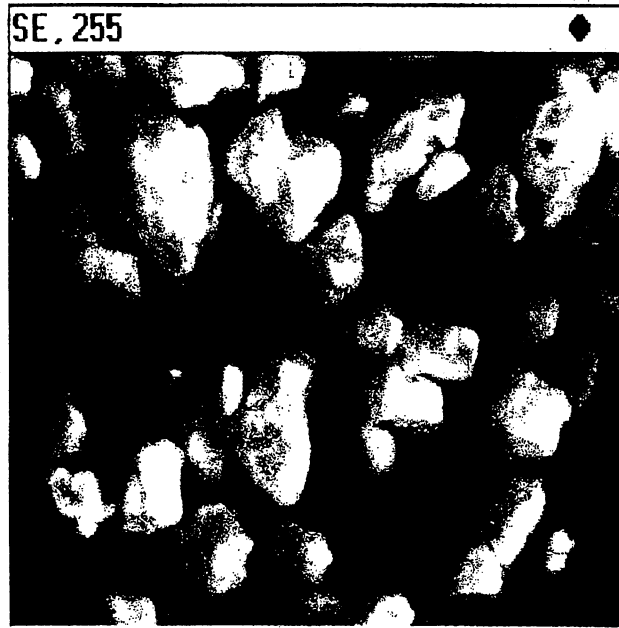


圖 十四

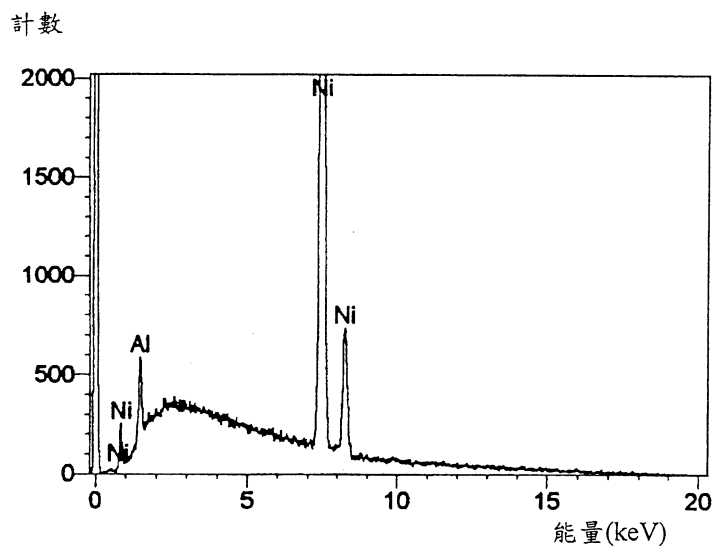


圖 十五



圖 十六

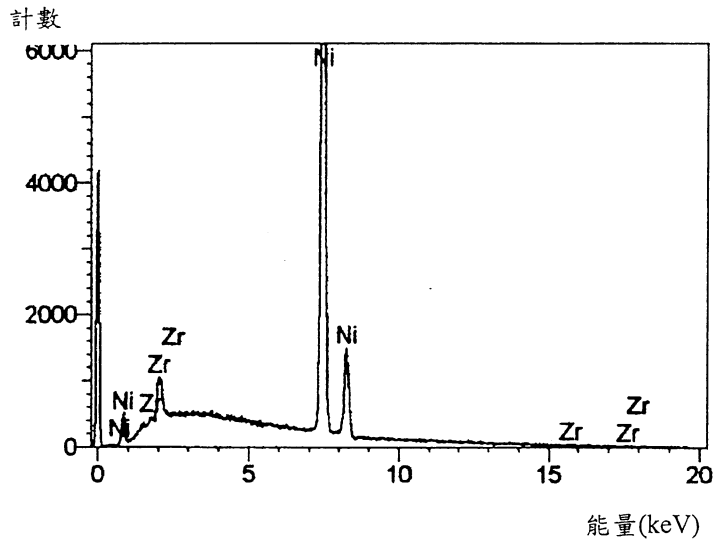


圖 十七

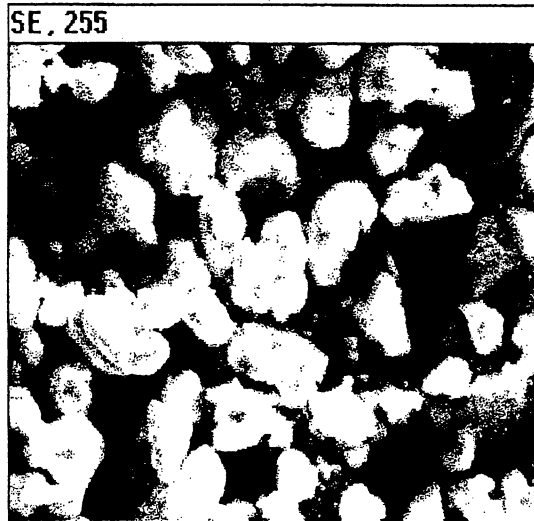


圖 十八

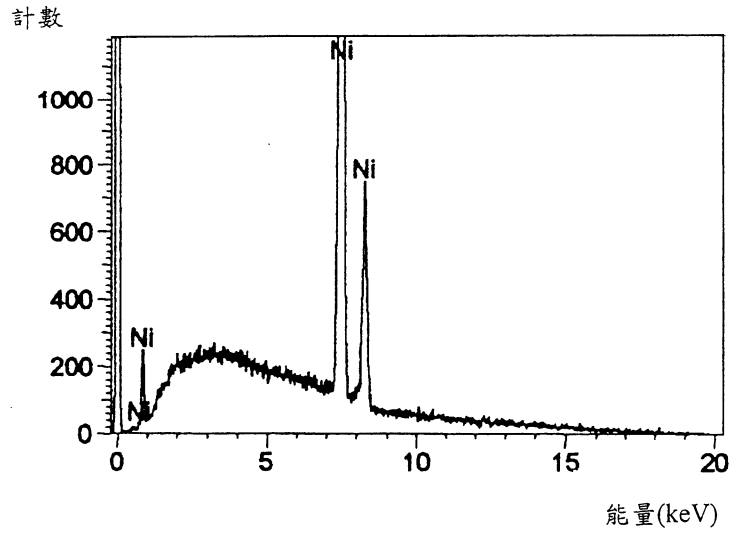


圖 十九

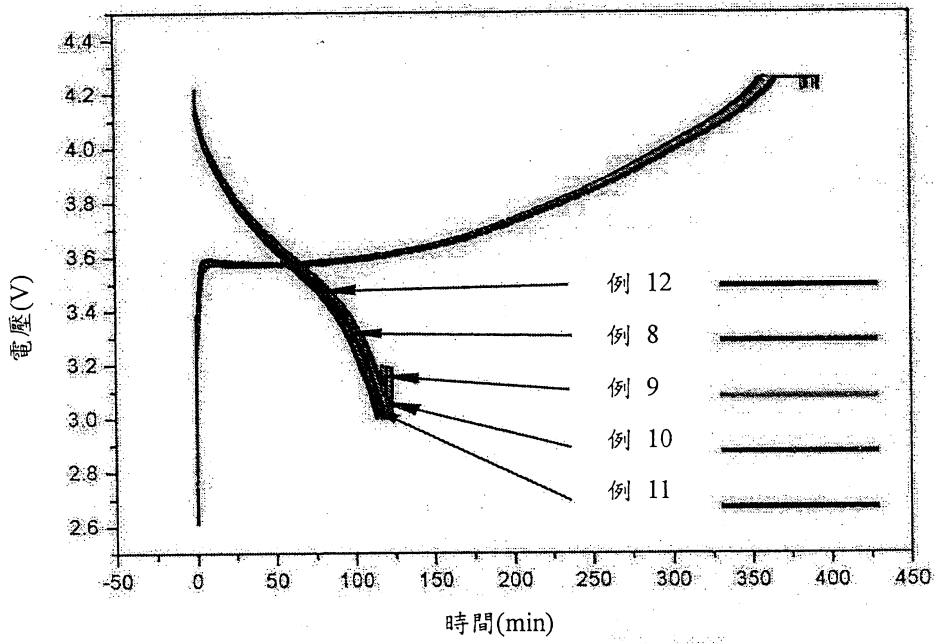


圖 二十

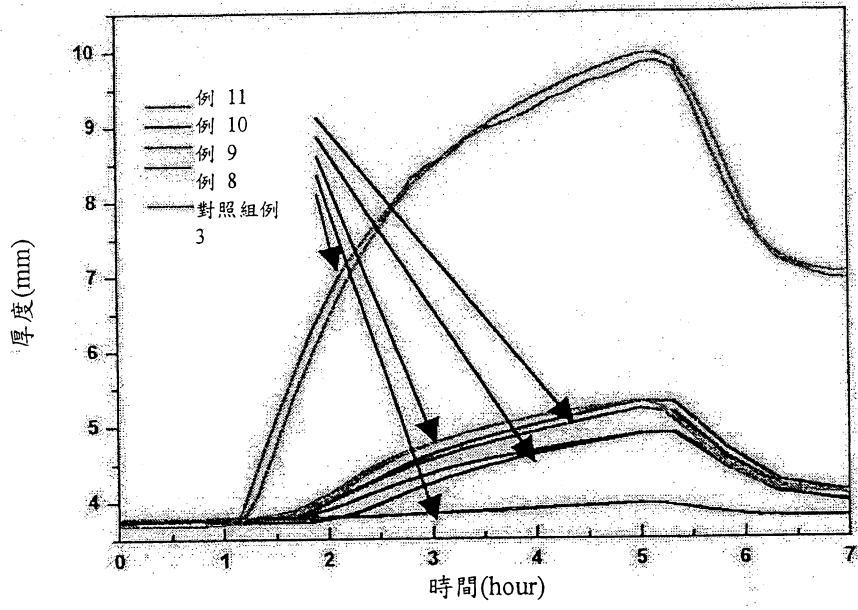


圖 二十一

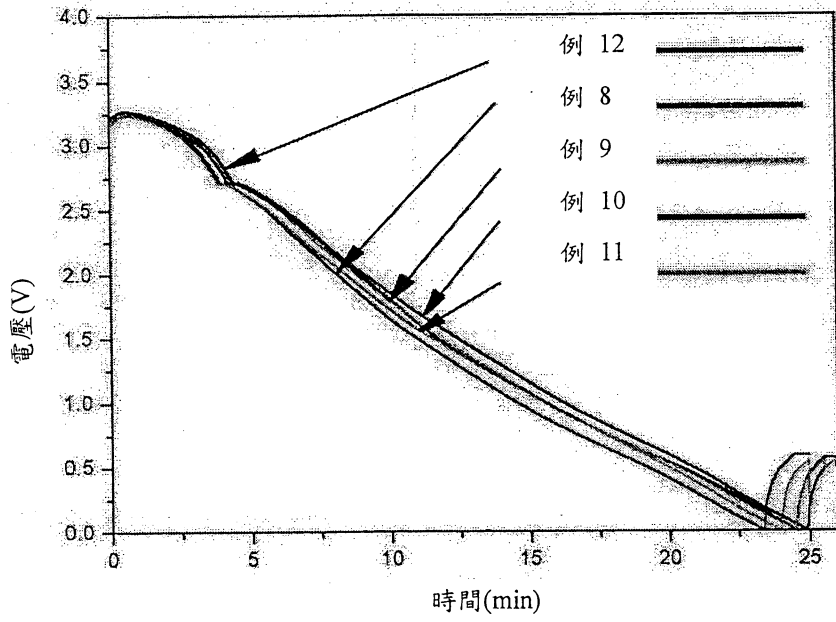


圖 二十二

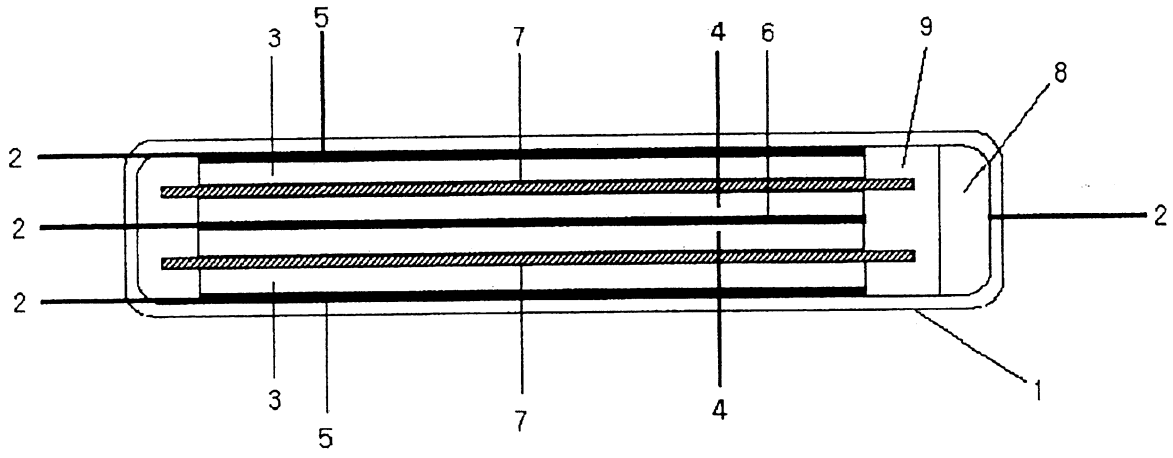


圖 二十三

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 (23)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

袋狀 1

液態 2

陰極 3

陽極 4

陰極電流集電器 5

陽極電流集電器 6

分離器 7

金屬鋰 8

電解質 9

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」