

公告本

412876

申請日期	87.3.25
案 號	87102812
類 別	H2/M1'36

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

412876

發明專利說明書

一、發明 新穎名稱	中 文	熱碳黑作為鋰離子電池陽極材料之用途
	英 文	USE OF THERMAL CARBON BLACK AS ANODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION BATTERIES
二、發明人 創作	姓 名	1. 艾立克 柏頓 昔巴克 2. 查爾斯 雷 荷德
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1. 美國路易斯安那州蒙羅市麥克金區1501號 2. 美國路易斯安那州蒙羅市橡木道2706號
	姓 名 (名稱)	美商哥倫比亞化學公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國喬治亞州亞特蘭大市帕克木區1600號400室
	代 表 人 姓 名	葛瑞 P. 朱諾

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

412876

(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

美國	1997年11月26日	08/979,533	☒ 有 ☐ 無主張優先權
美國	1997年2月26日	60/039,812	☒ 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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明人：

SEBOK，艾瑞克波頓(Eric Burton)與HERD，查爾斯雷(Charles Ray)。

前後參照之相關申請案

本文件申請1997年2月26日註冊之美國臨時專利申請案第60/039,812號的優先權。本文提出此申請案以供參考。

此係11/26/97註冊之美國專利申請案第08/979,533號的連續申請案，於本文提出以供參考。

聯邦調查或發展的相關陳述

無

"縮影附錄"參考資料

無

發明背景

1. 發明領域

本發明裝置有關改良鋰離子電池。詳言之，本發明有關鋰離子電池中之經改良電極，該經改良電極包含特定碳黑，諸如特定熱碳黑。

2. 發明一般背景

鋰離子電池已為本技藝習知，而且通常包括諸如美國專利第5,571,638號(塞托(Satoh)等人提出，鋰蓄電池)所揭示之特徵，本文提出該文獻以供參考。

鋰離子(Li離子)電池係相當新型之蓄(可充電)電池。近來，鎳金屬氫化物/NiMH及鎳-鎘/NiCd電池係日常應用最先進蓄電池技術。然而，因為能源密度更高、電池體積更

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

小，而且可應既定裝置成型之故，Li離子電池已成為膝上型電腦、攝錄放影機及其他手提電子裝置之電池選擇。

Li離子電池通常包括三個主要組件：陰極、陽極與電解質。該陰極通常包括鋰金屬氧化物(例如 LiCoO_2)，而陽極主要包括可自陰極充入鋰離子，及釋放鋰離子至該陰極(分別在充電與放電循環期間)之碳材料。該陽極所使用之碳材料必須是表面積小、循環電容大，而且擴大循環期間之安定絕佳者。該電解質係作為導電介質，經由該介質可將鋰離子送至電極或自電極送出。過去，電解質本質上為液態；然而目前Li離子電池亦使用新穎固態聚合物電解質。

本發明焦點主要在陽極，詳言之，使用特定碳材料作為主要陽極材料。此新穎陽極材料係獨特形式之碳黑，已知為熱碳黑。此新穎碳黑與先前技藝Li離子電池所使用之任何其他形式碳黑不同，其平均粒子大小大於100毫微米(通常~400毫微米)，而且係由本文所述之熱處理製造。因為在陽極使用此型碳黑充入來自陰極的鋰離子，故在Li離子電池陽極中使用此型碳黑亦極獨特，而且其包括幾近100該陽極。先前發明主要揭示僅基於導電目的而使用小百分比之碳黑。

先前有數種材料與含碳材料構成鋰離子電池，作為其陽極與陰極；然而，此等材料性質與本發明所述之碳黑不同。詳言之，先前技藝通常教示使用低濃度含碳材料，其粒子大小較小或表面積較大，而且其石墨等級高於本發明之石墨等級。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

例如，賓德(Binder)等人於美國專利第4,543,305號揭示使用低表面積(60平方公尺/克)與高表面積(1500平方公尺/克)碳黑作為原電池之陰極，其以特夫綸(Teflon)(5至10%)粘合在鎳載體上。此文獻主要申請專利事項係以丙酮清洗該碳黑，以提高操作電壓及電池壽命。此外，此文獻教示需要較大表面積之碳黑(>60平方公尺/克)。本發明中，本發明人已揭示表面積較小之碳黑(<10平方公尺/克)為佳，且其作為蓄電池或可充電鋰離子電池之陽極。

由維斯科(Visco)人提出之其他專利，美國專利第5,162,175號教示使用碳黑作為金屬-有機硫蓄電池之陰極。此專利中，將1至10wt%基準之碳黑添加於該陰極中，其僅作為導電用途。此外，其對於該碳黑之種類並未作說明，而且該碳黑並未如本發明作為充入用。

由福托克斯(Fauteux)提出之其他文獻美國專利第5,219,680號教示使用雜亂之碳，其係選自活性碳、乙炔黑及沙威根(Shawinigan)黑(亦為一種乙炔黑)，其表面積大於大約20平方公尺/克，大於50平方公尺/克為佳。該乙炔黑係較佳碳類。此等研究者亦教示使用比石墨更雜亂之乙炔碳黑。當該乙炔黑比石墨雜亂時，其無法如本發明所揭示之碳黑"A"般雜亂，而且此等碳之比表面積明顯大於本發明所揭示之碳黑。福托克斯等人亦說明該陽極僅使用10至50重量份數碳黑，其明顯低於本發明所提出>85wt%水準。

戴爾尼克(Delnick)等人提出之美國專利第5,426,006號亦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

教示在可充電鋰離子電池陽極中使用雜亂碳：然而此等碳係由"聚合高級內部相乳液"之碳化作用製備，不過其不用以與碳黑之形態及微結構比較。此專利亦說明該雜亂材料介於碳平面之平均層間距離(d_{002})必須 $>3.7\text{\AA}$ ，其大於本發明所述碳黑之 d_{002} (該 d_{002} 自 3.390 至 $3.565\text{\AA}$)。

其他方面，米泰特(Mitate)等人提出之美國專利第5,478,364號教示在鋰離子蓄電池之陽極中使用鍍有銅之石墨以提高充電/放電能力。此專利中教示使用雜亂碳實際上並不恰當，而且石墨:銅比率必須在大約98:2至60:40範圍內。此結構與本發明所說明者大不相同，本發明中碳黑具有適當雜亂度，而且陽極所用之濃度 $>85\text{wt}\%$ 。米泰特等人亦說明陰極使用濃度大約 $50\text{wt}\%$ 之導電材料，其僅作為導電用途。此等材料包括碳黑類(乙炔黑、熱黑及如實施例所提之槽法碳黑)、其他材料中之石墨粉末、金屬粉末。本發明說明於陽極使用濃度 $>85\text{wt}\%$ 之熱碳黑以充入鋰離子。米泰特等人描述於陰極中使用熱碳黑，其僅作為導電用途而非作為充入鋰離子用途。

風(Fong)等人所提出之美國專利第5,028,500號描述使用碳陰極(或其所定義之第一電極)可充電鋰離子電池。此專利教示該陰極中所使用之碳材料必須經特定程度之石墨化，如下式所說明：

$$g = (3.45 - d_{002}) / 0.085 ,$$

五、發明說明 (5)

其中 g 係石墨化程度，其可介於 0 與 1。就其所提出之一種組合物而言，兩相碳組合物之平均 g 必須大約為 0.4，其中一相之 $g > 0.8$ (即，高度石墨化)。此碳組合物係由一種經細磨石墨 (其 g 約為 1.0) 與一種瀝青粘合劑之混合物構成，然後將其加熱使該瀝青轉換成焦碳或部分石墨化型之碳 (此材料意指各向同性石墨，而且此材料之 g 高於大約 0.4，其係由 Graphite Sales, Inc. of Chagrin Falls, Ohio, USA 銷售)。符合上述標準之其他材料係球狀石墨，其亦由 Graphite Co, of Chicago, Illinois, USA 銷售。本發明所述石墨化程度 "A" 與 "B" 之陽極碳的 g 值 < 0 ，其表示此等碳之雜亂度明顯高於風等人之專利所提出者。即，風等人已絕對假設任何用於該陽極之碳的 d_{002} 值少於 $3.450 \text{ \AA}$ 而且大於 $3.365 \text{ \AA}$ ，其清楚地指出石墨化參數 g 係自 0 至 1。如上所述，本發明之陽極碳 "A" 與 "B" 的 g 值會在 0 至 1 範圍外。本發明人於美國專利第 5,028,500 中亦指出，於陽極中使用 1 至 12 wt% 纖狀碳黑以降低該電池循環期間之電容衰退，並避免必須對該電池加壓之需求 (此避免鋰金屬在陽極與陰極之間產生樹枝狀物)。該纖狀碳黑之唯一特性係其表面積，其小於 5.0 平方公尺/克，以 4.0 平方公尺/克為佳。該值明顯高於本發明所述之碳黑。最後，風等人描述使用低表面 (大於 0.03 平方公尺/克且小於 8 平方公尺/克) 焦碳，尤其是石油焦碳作為 g 值小於大約 0.4 之碳陽極材料。此等碳材料經申請專利以降低因表面積小所致之剝落及原始電容損失 (即，不可逆電容)。然而，風等人之揭示僅使用焦碳而非

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

碳黑，而且其未描述或建議本發明例如g值小於0之碳黑陽極。

艾伯拉罕(Abraham)等人提出之美國專利第5,510,209號描述鋰/氧電池，其中該陽極係鋰金屬，而該陰極係取自空氣之氧。將碳粉末與一種聚合物電解質混合作為一種多孔介質，其中將氧還原形成 Li_2O 。該專利教示於聚合物電解質中使用20至40wt%水準之大表面積碳，諸如乙炔黑(表面積大約40平方公尺/克)。其教示指出使用較大表面積者較佳，而且通常該陰極組合物適於與已經鋰化之石墨碳，諸如石墨、石油焦炭、苯或其他碳材料併用。上述乙炔黑(如先前所述者)與本發明所述之陽極碳不同，而且除了與本發明所述者不同外，其對於其他碳材料並未加以描述。

沙托(Satoh)等人在美國專利第5,571,638號中教示使用複合碳陽極作為鋰離子蓄電池，其由70至99wt%石墨粉末與30至1wt%假石墨碳黑組成。此等碳材料係經矽烷偶合劑處理，以降低不可逆電容。該專利中之碳黑被描述為主要粒子平均大小為10至100毫微米，比表面積(由氮吸收作用測量)為10至300平方公尺/克， d_{002} 距離為3.38至3.46Å。此專利亦教示以1500至3000°C範圍優先處理該碳黑，以介於2500至3000°C處理為佳，提供該碳黑較高之石墨等級，但是實際上使用未經處理之碳黑並不恰當。與沙托等人所提出之碳黑相較，本發明特定陽極碳黑之主要粒子均較大，表面積較小，而且雜亂度更高，其 d_{002} 值 $>3.46\text{Å}$ (僅就碳黑"A"與"B"而言)。此外，沙托等人之專

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

利教示該電極中需要至少70wt%石墨材料及30wt%經熱處理碳黑的最大裝填量。本發明陽極不使用石墨材料，而且教示使用>85wt%碳黑。

班德等人在美國專利第5,601,948號中描述電漿處理原電池中之多孔碳黑電極(鋰與其他金屬可作為陽極)。此專利中，該碳黑被稱為Shawinigan(一種碳黑)，其佔裝填量90%(未指出是重量或容積)，並使用10%特夫綸作為粘合劑。該應用及碳黑種類與本發明所述之碳黑不同。

達斯古塔(Dasgupta)等人在美國專利第5,601,952號中描述一種可充電鋰電池用之氧化鋰-鎂電極(陰極)。其描述在陰極中使用高達6體積%之細粉狀碳化合物，其僅作為導電用途。所列出之碳化合物係乙炔黑、石油焦碳或相同但是純度更高之碳。該碳材料之應用與描述與本發明所述之碳黑不同。

Yazami等人在美國專利第5,605,772號中描述於可充電鋰離子電池陽極中使用鋰化前之原焦碳或半焦碳。此外，該陽極包含一種導電用之離子導電聚合物及碳黑。代表性陽極係由大約60%原焦碳、30%塗覆聚合物及10%碳黑組成。該陽極之優點係其產生明顯較高之可逆電容，大約為1000mAh/g。很明顯地美國專利第陽極充入作用所之原碳材料係焦碳而非碳黑。此外，佔該陽極裝填量10%之碳黑僅作為導電用，而且未說明其性質。因此，該陽極與本發明所述者明顯不同，本發明陽極中，充入作用所用之原碳材料係>裝填量85wt%之熱碳黑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

卡斯奇密特(Kaschmitter)等人於美國專利第5,636,437號中描述一種由碳粉末製備電極之一般方法論。其描述以小表面積(<50平方公尺/克)焦炭與石墨製成之電極適於作為鋰離子蓄電池之陽極。其未清楚定義此等材料之規格，但是可以確定的是其係與本發明所述碳黑不同之材料。

一般而言，本發明鋰離子電池包括一個陰極、一個包含或包括特定碳黑之陽極，一種電解質及一個分離器，但是此定義無限制意義。

發明摘要

本發明有關一種可充電電池，其包括一個陰極，一個包含碳黑之陽極，一種電解質及一個分離器。該陽極之碳黑粒子大小大於大約100毫微米，及/或粒子大小介於大約100毫微米與大約800毫微米之間。

此外，該碳黑之平均表面可小於大約20平方公尺/克。該碳黑粒子可由熱處理製造。

該陽極可包括大約85-95%熱碳黑，大約0-10%導電性黑及大約5%粘合劑。該分離可包括以1M LiPF₆碳酸仲乙酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)1:1(U/U)電解質飽和之聚丙烯。該電解質可包括一種有機溶劑與一種該鹼金屬之鹽類。該可充電電池之陰極可包括例如鹼金屬、鋰金屬及鋰金屬氧化物。該陰極亦可包含高達10%導電性黑與5%粘合劑，諸如PVDF(聚二氟至乙烯)。

此外，該陰極與陽極可各自與一種鹼金屬可逆結合。

此外本發明電池可為一個具有一個鹼金屬陰極，一個包

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

括平均粒子大小大於100毫微米熱碳黑之陽極，一種電解質及位於該陰極(可為鋰)與陽極間分離器之可充電電池。

本發明可充電電池亦包括一個鋰金屬氧化物陰極及一個包含碳黑之陽極，該碳黑係製自熱處理，而且碳黑之平均粒子大小大於100毫微米。

本發明亦包括一種鋰蓄電池，其包括一個鋰金屬氧化物陰極，一種電解質及經改良之陽極，該陽極包括至少85%熱碳黑材料，其平均粒子大小介於大約100毫微米與大約800毫微米間，表面積小於大約20平方公尺/克。

此外，本發明有關一種經改良可充電電池，其具有一個陽極，一個鋰陰極及一種電解質，其中該改良包括以平均粒子大小大於100毫微米之熱碳黑製成該陽極。

此外，本發明有關一種用於可充電金屬氧化物電池之經改良陽極，該陽極包含一種平均粒子大小大於100毫微米之熱碳黑。

此外，一般而言，本發明有關一種鋰離子電池，其包括含具有表1所述性質碳黑之陽極。

表1

可充電電池陽極用之碳黑

樣本	平均粒子大小 (毫微米)	熱處理溫度	NSA (平方公尺/克)	STSA (平方公尺/克)	La (Å)	Lc (Å)	d ₀₀₂ (Å)	氮 (ppm)	碳(%)	硫(%)	傳遞率(%)
碳A	408	無	7.0	5.4	45.8	14.1	3.565	4715	98.22	0.34	99.4
碳B	"	1500	6.9	5.6	73.4	27.7	3.493	372	99.45	0.04	99.7

五、發明說明 (10)

碳 C	"	2800	7.2	5.4	322	152	3.390	10	99.76	0.01	100
-----	---	------	-----	-----	-----	-----	-------	----	-------	------	-----

附圖簡述

至於本發明另外傑出性質、目的、及優點必須下列詳述，參考下列附圖，其中相同數目表示相同電池，其中：

A 部分

- 圖 1 以碳 A 製成之三種不同電池 (1a01、1a17、1a22) 之循環壽命曲線。
- 圖 2 表示以碳 A 製成之電池 1a17 循環壽命曲線。
- 圖 3 表示以碳 A 製成之電池 1a22 循環壽命曲線。
- 圖 4 表示以碳 A 製成之三種不同電池 (1a01、1a17、1a22) 之電壓曲線。
- 圖 5 表示以碳 A 製成之電池 1a01 的 dQ/dV 及電池電壓曲線。
- 圖 6 表示以碳 A 製成之電池 1a22 的 dQ/dV 及電池電壓曲線。
- 圖 7 表示以碳 A 製成之電池 1a01 的 #20 循環之電壓曲線。
- 圖 8 表示以碳 A 製成之電池 1a01 的 #20 循環 dQ/dV 及電池電壓之曲線。
- 圖 9 表示以碳 A 製成之電池 1a22 的 #46 循環之電壓曲線。
- 圖 10 表示以碳 A 製成之電池 1a21 於第 3、9 及 15 循環時之訊號曲線。
- 圖 11 表示以碳 A 製成之電池 1a22 於第 3、9 及 15 循環時之訊號曲線。

五、發明說明 (11)

圖 12 以 MCMB 碳製成之兩種不同電池 (u101 與 u105) 之循環壽命曲線。

圖 13 表示以 MCMB 碳製成之電池 u101 的 dQ/dV 及電池電壓曲線。

圖 14 表示以 MCMB 碳製成之電池 u101 與 u105 的循環壽命曲線。

圖 15 表示以碳 B 製成之電池 la03 & la04 循環壽命曲線。

圖 16 表示以碳 B 製成陽極之電池 la03 & la04 的電壓曲線。

圖 17 表示以碳 B 製成之電池 la04 於 25 循環之電壓曲線。

圖 18 表示以碳 B 製成之電池 la04 的 dQ/dV 及電池電壓曲線。

圖 19 表示以碳 B 製成之電池 la23 之訊號曲線。

圖 20 表示以碳 B 製成之電池 la24 之訊號曲線。

圖 21 表示石油焦炭之循環壽命曲線。

圖 22 表示石油焦炭之電壓曲線。

圖 23 表示石油焦炭之 dQ/dV 及電池電壓曲線。

圖 24 以碳 C 製成之三種不同電池 (la06、la15、la19) 之循環壽命曲線。

圖 25 表示以碳 C 製成之電池 la15 的循環壽命曲線。

圖 26 表示以碳 C 製成之電池 la06 的循環壽命曲線。

圖 27 表示以碳 C 製成之電池 la19 的循環壽命曲線。

圖 28 表示以碳 C 製成之三種不同電池 (la06、la15、la19) 之電壓曲線。

圖 29 表示以碳 C 及 MCMB 碳製成兩種不同電池 (la06 及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

u105)的 dQ/dV 及電池電壓。

圖30 表示以碳C及MCMB碳製成兩種不同電池(1a06及u105)的 dQ/dV 及電池電壓。

圖31 表示以碳C製成之電池1a19的電壓曲線。

圖32 表示以碳C製成之電池1a25的訊號曲線。

圖33 表示以碳C製成之電池1a26的訊號曲線。

B 部分

圖34 表示以碳A製成之電池1a31的循環壽命曲線。

圖35 表示以碳A製成之電池1a32的循環壽命曲線。

圖36 表示以碳A製成之電池1a33的循環壽命曲線。

圖37 表示以MCMB碳製成之電池1a30的循環壽命曲線。

圖38 比較以碳A製成電池1a31與以MCMB碳製成之電池1a30的循環壽命資料。

圖39 表示以碳A製成之電池1a31的電壓曲線。

圖40 表示以碳A製成之電池1a32的電壓曲線。

圖41 表示以MCMB碳製成之電池1a30的電壓曲線。

圖42 表示以碳A製成之電池1s31的訊號曲線。

圖43 表示以MCMB碳製成之電池1s30的訊號曲線。

圖44 表示以碳C製成電池1a34的循環壽命曲線。

圖45 表示以碳C製成電池1a35的循環壽命曲線。

圖46 表示以MCMB碳製成之電池1a36的循環壽命曲線。

圖47 表示以MCMB碳製成之電池1a37的循環壽命曲線。

圖48 比較以碳C製成之電池1a37與以MCMB碳製成之電池的放電循環壽命。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

圖49 表示以碳C製成之電池1a34的電壓曲線。

圖50 表示以MCMB碳製成之電池1a37的電壓曲線。

表格明細

表1 表示碳A、B與C之各種性質。

表2 表示以碳A製造之三種不同電池(1a01、1a17、1a22)及以MCMB製造及陰極為鋰金屬的電容及循環效率資料。

表3 表示以碳B製造之兩種不同電池(1a03、1a04)及以石油焦炭製造及陰極為鋰金屬的電容及循環效率資料。

表4 表示以碳C製造之三種不同電池(1a06、1a15、1a19)及以MCMB製造及陰極為鋰金屬的電容及循環效率資料。

表5 表示以碳A製造之三種不同電池(1a31、1a32、1a33)及以MCMB製造(1a30)及陰極為Li金屬氧化物的電容及循環效率資料。

表6 表示以碳C製造之電池1a34及以MCMB製造(1a36)及陰極為Li金屬氧化物的電容及循環效率資料。

較佳具體實例之詳述

經由範例實例，提出下列實施例用以證明本發明各方面及具體實例，其不限制本發明之範疇。

碳黑

如下文製造本發明範例實例之三種碳黑，碳A、B與C，且其性質彙整於表1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

使用習用熱黑方法製造製造樣本碳A。該方法詳述於下列參考資料中：

J.B. 杜內 (Donnet) 等人之 "碳黑"，第二版，Marcel Dekker Inc., 1993，第59-61頁，其於本文中提出以供參考。

樣本碳B與碳C係碳A之經熱處理變化。碳B係以1500°C處理，而碳C係以2800°C處理。熱處理係於高溫爐中於惰性氣氛下進行(以UCAR碳，Parma OH進行處理)。每一實例中，儘快將該爐升至所需溫度，並於該溫度保持30分鐘。然後停止加熱，使該樣本在惰性氣氛中冷卻。

由科耳實驗室(Core Laboratories)(Carrllton, TX)使用菲利浦(Philips) APD 3600 x光繞射計進行x光繞射測量(La, Lc, d₀₀₂)。

由LECO Corportion分析實驗室使用LECO RH-404型單位進行氫、碳及硫之測量。

由哥倫比亞化學公司使用熟知碳黑技藝者習知之試驗進行reaminder碳性質之測量：

- 粒子大小-ASTM D3849-89，使用菲利浦CM12透射電子顯微鏡及匡提曼(Quantimet)970自動化影像分析器。
- NSA(氮表面積)-ASTM D4820，使用Micromeritics Gemini 2370分析器。
- STSA(統計厚度表面積)-ASTM D5816，使用Micromeritics Gemini 2370分析器。

五、發明說明 (15)

· 透射(甲苯變色)-ASTM D1618-95。

含碳A、B與C電極之試驗

A部分：陰極中碳A、B與C及鋰金屬陽極之試驗

使用上述碳類碳A、B與C製造電極，該電極用於鋰金屬作為陽極及含有液態有機電解質之硬幣電池(coin cell battery)。因此，所有電壓曲線之測量均與鋰金屬有關。

硬幣電池

以下列一般方式將試驗碳類製成電極。該試驗碳粉末與大約6%Ensagri Super S碳黑乾燥混合，以改良電極導電性。Ensagri Super S所表現之氮表面積為44平方公尺/克，平均粒子大小為47毫微米。所形成之乾燥混合物與聚二氟亞乙烯(PVDF)以及一種N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合，製得可塗覆漿液。以刮刀將該漿液塗於銅箔上，並於80°C下乾燥。於120°C真空爐中放置1小時進行進一步乾燥。所形成乾燥電極之組成係大約6%Super S、5%PVDF，其餘為試驗碳。

陰極係由上述乾燥電極穿孔成直徑0.5"圓盤製得，除非另有所述，否則在大部分實例中施加2500psi壓力使之緻密化。在惰性氣氛乾燥箱中將電極圓盤(0.005"厚)製成硬幣電池。該硬幣電池之裝配電池堆係由碳陰極、一種以1M LiPF₆碳酸仲乙酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC) 1:1 (V/V)電解質飽和之分離器及一個鋰陽極圓盤組成。該碳電極亦以電解質飽和之。藉由將硬幣電池正極捲至硬幣電池負極，並以一種聚丙烯扣環密封該硬幣電池。以一隔離器及彈簧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (16)

裝配傳遞堆壓(約250 psi)。

循環試驗、電壓曲線及訊號曲線分析

於室溫下對裝配硬幣電池進行介於0.002v與2.0v之定流放電及充電，或於相同條件進行遞減放電。在放電及充電之間及隨後放電作用中，電池開放電路1000秒，用以試驗之電流自C/50至2C。AC等級意指所有標稱電容(mahr)係於1小時內放出。因此C/50係於50小時內之全部電容，而2C係於2/1小時內之全部電容。部分實例中，該電流係以D/5表示，以表示電池之放電作用(鋰與碳結合)。僅於不同電流放電與充電(自碳移除鋰)下進行此作用。若充電與放電速率相同，其係以C速率表示之。以C/2或C之定流放電，然後使該電池保持0.002v 3小時進行遞減放電，此段時間中，電流由原始之極大值(小於C速率)降低至幾近零ma。遞減充電(自碳移除鋰)係市售鋰離子電池之較佳充電方法。

除了上述記錄電壓曲線(相對於時間或電容所繪製之電池電壓)與循環壽命線圖(相對於循環次數所繪製之電容)之循環試驗之外，進行訊號曲線分析。在訊號曲線分析中，對於完全充電之硬幣電池進行較大定流放電至0.002v，開放電路1000秒，進行較小電流放電，開放電路，進行更小電流放電等。重複進行直到最後放電或0.002v約為C/40為止。繪製累積放電電容相對於放電速率之線圖，製得訊號曲線。該線圖係以特定速率之電容進行，該電容係先前較高速率下所有電容總和。若僅以最低速率放電，通常會發

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

現以最低速率繪製之電容，其表示該電池電容已全耗放出，而且表示其標稱電容。該線圖提供試驗材料之速率電容極佳指標。

與上述循環壽命、電壓曲線及訊號曲線線圖相同，使用一條另外線圖作為分析用。 dQ/dV 相對電壓之線圖係狀態指標之主要等式。此線圖中，尖峰表示電壓曲線中之電壓停滯，例如此處發生第一級相轉變。其可藉由觀察各階段石墨看出。傾斜之 dQ/dV 相對於 v 之曲線表示試驗材料中能量狀態之連續分佈。當電流遞減時，並未提供經遞減放電電池之 dQ/dV 曲線，而且隨後電壓提高使得難以觀察不同線圖。

以三種碳材料進行特定量之電極製造，電池製造以及最適放電速率及方法，如此幾乎可完全測定該材料之特性。以下述各別實例試驗該變化。

所有試驗係以複製之硬幣電池進行，如此其電容重現性在5%內。不一定會顯示複製電池之資料。

實施例 1碳 A

碳 A 係上述不經熱處理之碳。圖 1 顯示以此種碳製造之三組不同電池的循環壽命。以 C/50 速率開始對 1a01 放電與充電，然後以 C/12 循環，然後以 d/7 及 C/2 進行第 3 次循環，然後以 d/2 及 C/6 循環，直到試驗結束為止。圖 2 說明 1a17，其中前 5 次循環係 d/2 遞減放電及 C/10 充電。循環 6 至 24 係 C/15 定流放電及之後充電。以於 d/2 及 C/10 下遞減

五、發明說明 (18)

充電及定流充電，直到測試終了。圖3顯示1a22之資料，其係訊號曲線試驗，其中前兩循環係以 $d/2$ 及 $C/10$ 速率進行遞減放電，並以 $C/12$ 定流充電。第3次循環係以 $C/12$ 充電之訊號放電，第9與15次循環亦然。所有其他循環同第1與2次循環。由圖1至3可看出第一循環係不可逆(Qirrev)及可逆(Qrev)，該電容視第一放電速率及第一充電效率(第1次放電電容/第1充電電容 $\times 100\%$)而定，第一充電效率與第一放電效率無關。第一次循環放電速率較高可提高以 $d/2$ 或較佳速率放出之放電電容。此外，若第一循環係以較快速率進行，此經提高之電容不會因較低速率之循環而降低，如圖1與2之1a17資料所示。第一次循環不只造成鋰與碳之可逆結合，其亦不可逆地消鋰，其大部分與該碳表面之鈍化作用有關，致使進一步電解質陰極分解。此現象可由下表所示之第一次循環效率量化。此外，亦依高與低可逆循環比電容列出第一次循環之不可逆與可逆比電容。為比較審售MCMB碳之平均電池電壓與所使用之碳的平均電池電壓差異，將比能量密度列於括號中。假設該碳適於作為為 LiCoO_2 之離子電池的陽極，並計算此等值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

表 2

電池#	第一循環效率 %	第一循環不可逆電容, Qirrev mahr/g (mWhr/g)	第一循環可逆電容, Qrev mahr/g (mWhr/g)	高速率可逆電容, Qrev mahr/g (mWhr/g)	低速率可逆電容, Qrev mahr/g (mWhr/g)
la01	78	102(342)	361(1209)	240((804)	280(938)
la17	79	77(258)	291(975)	305(1022)	355(1189)
la22	79	87(291)	325(1089)	340(1139)	390(1306)
MCMB*	88	43(166)	313(1205)	295	320(1232)

* 以 2500 °C 熱處理之 MCMB 市售中間相微珠。

該可逆電容之提高與形成該鈍化膜之逗留時間有關。其衰退率，即每循環損之電容極低，不過 la17 可能因慢速循環的關係，其衰退率較高。此外，當充電大於放電時，電池會形成充電不平衡。此可能為鋰金屬循環之故，而且必須在鋰離子電池中證明。

圖 4 描述上述三種電池之電壓曲線。該放電及充電曲線係斜線，對鋰而言其平均電壓約 0.65 伏特。電池 la17 與 la22 電池而言，可看見當最後三小時發生恒定電壓放電時，該電壓隨著遞減放電下降，然後該電壓回跳。La22 顯示迅速電壓急降，隨後於第一循環 d/1 定流放電部分期間回復。同組電池 (companion cell) 顯示相同特徵，但是其較不明顯。其可能為鋰離子電解質之缺量效應 (starvation effect)。

圖 4 顯示介於充電與放電間部分滯後情況。以 la01 最明顯，而且於約 1.0-1.2 伏特時該充電曲線顯示出交替情況。

五、發明說明 (20)

其於1a17與1a22中較不明顯。此效應於圖5與6中更為明顯，其中顯示1a01與1a22於第一次充電之 dQ/dV 對 V 曲線。可清楚看出該尖峰位於約1.0-1.2伏特處，以較低速率放電之電池1a01更為明顯。此特徵到如圖7與8(1a01之#20次循環)所示較後循環中仍存在。圖7顯示1a01之可逆性。該 dQ/dV 對 v 曲線中約1.0-1.2伏特尖峰可表示部分相改變或排序或鋰與某些"特定碳"或雜原子即H、S或O之結合。

圖9顯示1a22於第46循環之電壓曲線。存在於1.0-1.2伏特之特徵。

圖10與11顯示1a21與22於第3、9及15次循環之電壓曲線。兩種電池以相同方式循環，其中以 $d/1$ 定流進行循環遞減放電，然後以0.002v恒定電壓放電3小時。以 $C/12$ 定流充電。兩種電池顯示電容對於速率之依存度相當高，而且隨著循環次數增加，額定電容會有少量損失。

1a21與22之額定電容與在 $C/10$ - $C/3$ 範圍之市售MCMB一樣良好，甚至更佳。就圖12所示之市售MCMB而言，其相同值為74%。表2資料及圖12與13(其顯示市售MCMB碳之循環壽命與電壓曲線)表示碳A與市售MCMB的循環壽命、可逆電容及額定電容之比較。圖13中，以較低平均電壓進行時，後者第一循環電容效率略佳，然而碳具有較大可逆電容。比較1a22與MCMB之比能量密度。碳A之第一循環不可逆比能量密度確實較大，第一循環之可逆能量密度較小，但是其低速率可逆能量密度較大，1308比

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (21)

1232mWhr/g。MCMB之高速率(d/2或以上)可逆循環目前不存在，但是以低速率資料為基準，預期碳黑會較佳。

圖14顯示石墨MCMB之進程。圖12-14顯示MCMB對於電極製造之敏感度。當u105電池未經緻密化時，電池u101係以1250 psi緻密化。

此意指陽極碳A(經試驗且以Li金屬為陰極)可提供比市售MCMB(第一循環，高速率，並以低速率進行延長循環，使衰退最小化)之可逆電容佳；但是其第1次循環效率略低。

實施例2碳B

如上述以1500°C加熱碳B。圖15顯示兩組電池1a03與1a04之循環壽命資料。二者均以C/30循環10次，然後以d/2及C/5循環約50次，然後以d6及C/2進行，直到試驗結束。衰退率極低，但是其電容亦低。

表3

電池#	第一循環效率%	第一循環不可逆電容， Qirrev mahr/g	第一循環可逆電容， Qrev mahr/g	高速率可逆電容， Qrev mahr/g	低速率可逆電容， Qrev mahr/g
1a03	79	54	204	165	190
1a04	78	57	201	172	190
pc01*	81	50	219	160	225

*市售石油焦碳

五、發明說明(22)

圖16顯示此二電池之第一電壓曲線。該電壓曲線係以接近0.65v之平均電壓傾斜。

圖17顯示循環25之電壓曲線，而圖18顯示圖16與17中1a04循環之 dQ/dV 相對於 v 之曲線。至於非熱處理碳，如上述碳A，其特徵係第一循環中 dQ/dV 相對於 v 曲線，但是以1500°C熱處理材料而言，其係0.8v，其主要存在放電中，而且不存在後續循環中。此實例中，該電壓之特徵係其伴隨鈍化膜形成。

圖19與20顯示電池1a23與1a24之訊號曲線資料，其以C/10循環10次，然後於第11次循環中製得訊號曲線。於第17與23次循環中製得更多C/10循環訊號資料。就第24次循環而言，以C/10循環。電容對於速率之依存度相當強，但是有少量額定電容隨著循環次數損失。可得到圖3所示之市售石油焦碳與圖21之電池pc01之比較資料。於C/20、C/3及C速率下，相對正常化電容係1，0.82及0.65。就1a23而言，此等值係1，0.85及0.72。

為作比較，圖22顯示具有市售石油焦碳之電池pc01的第一與第30次循環電壓曲線，而圖23顯示 dQ/dV 對 v 之曲線。

經1500°C熱處理之碳A與碳B實質上表現與市售石油焦碳相同。

此意指陽極之碳B(經試驗且以Li金屬為陰極)可提供與石油焦碳幾乎相當之可逆電容及第一次循環效率。相較之下，碳B之可逆電容遠低於碳A。因此，於1500°C之熱處

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (23)

理明顯降低碳A之陽極性能。

實施例3

碳C

如上述以2800°C熱處理碳C。圖24顯示以此碳材料製成三種代表性電池之循環數資料。該電池以不同方式循環。於圖25、26與27所顯示之循環制度較佳。總而言之，la06係以C/10循環9次，然後以d/3及C/5循環，最後以d/6及C/3循環。此等條件下衰退率低，但是可逆電容低於市售MCMB。作為電極之la15係以上述不同方式製造。該電池係以C/10循環，然後以d/1及C/5作C/5週期性循環。La19係以d/2遞減放電，並以C/2充電。第一循環處理使此材料性能最佳。該電池之資料資料整於表4。當以遞減放電進行第一次放電時可達到最高神逆電容，但是會損耗某些第一循環之充電效率。以d/1遞減放電該材料為佳。與市售MCMB相較，第一循環效率相當良好，但是低速率可逆電容較小。

見顯示所有電池第一次循環舟電壓曲線之圖28，並與MCMB之圖13比較，可看出其相同，並且所有用途顯示為同種類碳。

表 4

電池#	第一循環效率%	第一循環不可逆電容， Qirrev mahr/g	第一循環可逆電容， Qrev mahr/g	高速率可逆電容， Qrev mahr/g	低速率可逆電容， Qrev mahr/g
la06	85	42	230	195	235

五、發明說明 (24)

la15	88	27	194	175	205
la19	82	39	180	250	250**
MCMB*	88	43	313		320

* 以 2500°C 熱處理之 MCMB 市售中間相微珠。

** 來自訊號曲線之資料

然後問題是，何者致使該碳 C 具有較低電容？相同之第一循環不可逆電容暗示二者之表面積相同。該電壓曲線暗示該碳結構相同，但是碳 C 碳材料無法充入相同程度的鋰。檢視顯示 la06 與 MCMB 電池之 dQ/dV 圖的圖 29 與 30，可看出碳 C 與 MCMB 所進行之第一與循環鋰充入與放出不同。該碳 C 具有較高或較低石墨化程度並不明確。該 dQ/dV 圖暗示碳 C 之石墨化較少，但是其係熱處理至 2800°C，而 MCMB 係處理至 2500°C。可能是碳 C 所含有之殘留雜原子使其結構化作用較少。過熱處理可能造成觀察得之結果。

圖 31 顯示 la19 的第一循環與第 10 循環比較。第 10 循環之充電效率幾近 100%，而且電池阻抗降低。圖 32 與 33 顯示 la25 與 26 之訊號曲線，其中訊號資料係於第 3、9 及 15 次循環收集。其他循環全部以 C/10 進行。除 la26 的第三次循環之外，兩種電池之資料相同。此電池於較後循環的表現較佳。該電容與速率之依存度高，但是隨循環損失之額定電容小。與 MCMB 相較，la25 之 C/3 與 C/10 電容係 90%，MCMB 為 82%。

五、發明說明(25)

歸納所有收集資料，其顯示與MCMB相較下，陽極之碳(經試驗且以Li金屬為陰極)提供較低之可逆電容及第一循環反應。此實例中，以2800°C之較高溫熱處理稍微改善碳C與碳A之第一循環效率；但是其可逆電容明顯下降(不過其降低不如以1500°C處理時多)。

B部分：以碳A與C為陽極，而且鋰金屬氧化物為陰極(Li離子電池)之試驗

使用碳A與C製造硬幣電池之電極，以 LiCoO_2 為陰極，其包含一種液態有機電解質。所有電壓曲線係電池電壓，其與鋰金屬無關。

以下列一般方式將試驗碳製成電極。該試驗碳粉末與約6%用以改良電極導電性之Super S碳黑混合。所形成之乾燥混合物與聚二氟亞乙烯(PVDF)及N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合製得一種可塗覆漿液。以刮刀將該漿液塗在銅箔上，並於80°C乾燥。此外，於120°C真空爐進行乾燥1小時。所形成之乾燥電極的組成係大約6% Super S，5% PVDF，其餘為試驗碳。

以相同方式製造 LiCoO_2 陰極。此處Super S碳含量為10%。

由上述乾燥電極塗覆物穿孔成直徑0.5"圓盤之陽極，除非另有所述，否則大部分實例中以2500 psi壓力使之緻密化。在惰性乾燥箱中將陽極電極圓盤(0.001"厚)及陰極電極圓盤(0.003"厚)製成硬幣電池。需要此等薄度之陰極電極使C可額定充電，因此陽極電極比先前提出具有鋰電極

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (26)

之碳評估中所使用者薄。該硬幣電池之裝配電池堆係由碳陽極、1M LiPF_6 碳酸仲乙酯 (EC)/碳酸二甲酯 (DMC) 1:1 (v/v) 電解質飽和分離器及 LiCoO_2 陰極組成。該碳與 LiCoO_2 電極亦以電解質飽和。將硬幣電池正極捲至硬幣電池負極，並以一種聚丙烯扣環密封該硬幣電池。以一隔離器及彈簧裝配傳遞堆壓 (約 250 psi)。

可預期該試驗電池以高速率運轉時，該 LiCoO_2 陰極必須保持比 0.004" 薄。為平衡該陽極與陰極之電容，限制該電池陽極，使用大約 0.001" 之陽極。

鋰離子電池與鋰金屬電池相反，其係以放電狀態構成。該 LiCoO_2 陰極完全鋰化，而且其與鋰金屬之開放電路電位約為 4.0 伏特。此實例碳中之陽極係經完全去鋰化，而且與鋰金屬之開放電路電壓介於 2 與 3 伏特。因此，鋰離子電池於充電前的開放電路電壓少於 2 伏特，該差異介於每個電極電壓與鋰金屬電壓。該鋰離子電池之第一次充電鋰化製造 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 之陰極，並且鋰化該陽極。選擇該材料之平衡，使該碳於充電時完全鋰化成接近 LiC_6 ，並且使該陰極去鋰化，如此使 x 小於 0.5。去除比此更多的鋰會使該陰極速度失效。為達成第一充電之此等鋰平衡，必須明白該陽極之可逆電容與不可逆電容。此等值可由鋰離子電池中之試驗約略估算。

於室溫下以介於 2.0v 與 4.0v，或於相同條件下以遞減充電對裝配電池進行定流放電與充電。在放電與充電之間及隨後之放電時，電池開放電路 1000 秒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (27)

以在鋰金屬電池中試驗之碳A結果為基準，第一批離子電池係以C速率遞減充電1小時，然後於可變電流及4.0v恒定電壓下充電。可發現在遞減充電之C速率定流充電部分可達到實質全部陽極電容(>96%)。因此，以C速率進行所有後續充電時不會有遞減充電現象。

此二種充電作用均難以建立充電上限。其係因鋰金屬電池中陽極材料所建立整電壓曲線與鋰離子電池中所發現之電壓曲線不完全相同。在特定速率下，鋰離子電池之陽極必須放出比鋰金屬電池(其中尤其是高速率下該鋰陽極可受限)更多電容。因此，該離子電池之陽極結果可能不完全最適化。為進行此作用，需要三電極參考電池。此電池中，可測定陽極與鋰金屬陰極之電壓曲線，不需任何鋰金屬限制電極。以此電池獲得碳A材料結果。不使用參考電池情況下獲得陽極與陰極精確電壓曲線之困難度亦意指兩電極電池之電容與性能變化。以每一種碳陽極材料製造三個以上之電池。

實施例4碳A

圖34表示最佳性能離子電池1a31以C速率充電並以D/5速率放電之循環壽命資料。除第一循環外，該充電電容已限定為大約330 mahr/g。其相當於4.0v離子電池電壓。提出此限制係為確使陽極與鋰及沉積鋰金屬不會於0.0v。該電池前幾循環係用以建立該限制。由圖可看出衰退速率相當低。在前20次循環時，該電池之放電電容提高，最後大

五、發明說明 (28)

於該充電電容。圖35與36以此碳作為陽極之兩種其他鋰離子電池la32與la33的相同資料。該充電與放電電容相同，且電容隨著循環次數衰退。

圖37表示中間相微珠陽極鋰離子電池la30之相同資料。

圖38表示介於碳A陽極與中間相微珠陽極鋰離子電池之放電循環壽命資料比較。前100次循環間，兩種電池之電容相同。100次循環後，該微珠電池開始衰退。就la31電池而言，其循環壽命大於微珠陽極電池之壽命。

表5歸納循環壽命資料。

表5

電池#	第一循環效率%	第一循環不可逆電容， Qirrev mahr/g (mWhr/g)	第一循環可逆電容， Qrev mahr/g (mWhr/g)	高速率可逆電容， Qrev mahr/g (mWhr/g)	低速率可逆電容， Qrev mahr/g (mWhr/g)
la31	65	149(447)	274(882)	340(1020)	N/A
la32	65	147(441)	276(828)	318(954)	N/A
la33	65	147(441)	276(828)	315(945)	N/A
MCMB*	76	93(334)	292(1051)	335(1206)	N/A

*以2500°C熱處理之MCMB市售中間相微珠。

第一循環之效率低於鋰金屬電池之效率。其部分係因難以設定電壓及電容上限之故。預期此不可逆電容與該鋰金屬電池中所發現之不可逆電容相同。

表5比較微珠電池與本發明碳電池，以高速率進行之放電

五、發明說明 (29)

電容相同。因微珠電池之平均電壓較高，約為3.6v，而本發明電池約為3.0v之故，前者以mWhr/g表示之能量密度較高。該電池電壓可見圖39至41。就本發明碳電池1a31與1a32而言，該電壓曲線顯示電容均勻自2.0至4.0伏特，而該微珠電池1a30(圖41)大部分電容接近3.8伏特，有些則低至2.5伏特。當此等電池之電容降低時，該電池阻抗會隨非循環次數提高。

圖42與43分別表示本發明碳電池1a31與微珠電池1a30之訊號曲線資料。訊號曲線資料係每種電池於第205、220及240次收集。本發明碳電池1a31之額定性能絕佳。該訊號循環前之充電循環約為340mahr，其係在隨後放電步驟中以大於C/2速率放出。充電該電池，隨後以2C、C、C/1.25、C/1.5、C/2、C/3等至C/40進行放電步驟以收集訊號資料。速率2C至C/2或C/3之訊號曲線係正確者，低於該速率可能存疑。此表示本發明碳A在鋰離子電池中之額定電容極佳。圖43顯示該微珠該之相同資料。其於高速率傳遞之可用電容亦極佳，然而整體傳遞電容低於本發明碳電池。

實施例5碳C

以2800°C熱處理碳C。以C速率定流充電，並以D/5速率放電。圖44與45表示碳C鋰離子電池之資料。在此循環制度下電容低，而且某些電池發生並聯作用，假設其係鋰金屬沉積之故。圖46與47表示微珠鋰離子電池之資料。其電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (30)

容較高，但是使用後期發生並聯作用。圖48表示比較放電循環壽命資料。由此可看出微珠陽極提供之電容較高。表6比較循環壽命資料。

表 6

電池#	第一循環效率 %	第一循環不可逆電容， Q _{irrev} mahr/g	第一循環可逆電容， Q _{rev} mahr/g	高速率可逆電容， Q _{rev} mahr/g	低速率可逆電容， Q _{rev} mahr/g
la34	60	125	190	140	N/A
MCMB*	76	93	292	230	N/A
la36					

*以2500℃熱處理之MCMB市售中間相微珠。

圖49與50分別表示本發明碳陽極及中間相微珠陽極電池之電池電壓圖。此處亦可發現兩種材料之鋰金屬電池電壓圖相同。隨著循環壽命提高之電池阻抗會致使電容損失。圖50中，la37之第60與115次循環中可看出該電池於充電時發生並聯作用。

結 論

低溫碳碳A在鋰離子電池中與在鋰金屬電池中之表現一樣良好。

四、中文發明摘要(發明之名稱：熱碳黑作為鋰離子電池陽極材料之用途)

本發明裝置有關改良鋰離子電池。更特定言之，本發明有關鋰離子電池中之經改良電極，該經改良電極包含特定碳黑，如特定熱碳黑。

英文發明摘要(發明之名稱：USE OF THERMAL CARBON BLACK AS ANODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION BATTERIES)

The apparatus of the present invention relates to improved lithium-ion batteries. More particularly, the present invention relates to improved electrodes in lithium-ion batteries, the improved electrodes containing specific carbon blacks, such as specific thermal carbon blacks.

六、申請專利範圍

1. 一種可充電電池，其包括
 - a) 一個陰極：
 - b) 一個陽極，其包含平均粒子大小大於100毫微米之碳黑：
 - c) 一種電解質：
 - d) 一個分離器。
2. 根據申請專利範圍第1項之可充電電池，其中該碳黑粒子之大小介於100毫微米與800毫微米範圍內。
3. 根據申請專利範圍第1項之可充電電池，其中該碳黑之平均表面積小於20平方公尺/克。
4. 根據申請專利範圍第1項之可充電電池，其中該碳黑粒子係由熱處理法製造。
5. 根據申請專利範圍第1項之可充電電池，其中該陽極包含大約85-95%熱碳黑，0-10%導電性黑及5%粘合劑。
6. 根據申請專利範圍第1項之可充電電池，其中該分離器包括以1M LiPF₆碳酸仲乙酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC) 1:1 (V/V)電解質飽和之聚丙烯。
7. 根據申請專利範圍第1項之可充電電池，其中該陰極包含一種選自：鹼金屬、鋰金屬及鋰金屬氧化物之金屬。
8. 根據申請專利範圍第1項之可充電電池，其中該陰極及陽極分別可與一種鹼金屬進行可逆性結合。
9. 根據申請專利範圍第7項之可充電電池，其中該電解質包括有機溶劑與該鹼金屬之鹽類。
10. 一種可充電電池，其包括

(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

- a) 一個鹼金屬陰極：
 - b) 一個陽極，其包含平均粒子大小大於100毫微米之熱碳黑：
 - c) 一種電解質：及
 - d) 一個位於該陰極與該陽極間之分離器。
11. 一種可充電電池，其包括
- a) 一個鋰金屬氧化物陰極：
 - b) 一個陽極，其包含由熱處理法製成之碳黑，該碳黑之平均粒子大小大於100毫微米。
12. 一種鋰蓄電池，其包括一個鋰金屬氧化物陰極：一種電解質及一個經改良陽極，該陽極包括至少90%熱碳黑材料，其平均粒子大小介於100毫微米與800毫微米，而且表面積小於20平方公尺/克。
13. 一種經改良可充電電池，其具有一個陽極，一個鋰陰極及一種電解質，其中該改良處包括由平均粒子大小大於100毫微米之熱碳黑製成部分陽極。
14. 一種用於可充電金屬氧化物電池之經改良陽極，該陽極包含一種平均粒子大小大於100毫微米之熱碳黑。

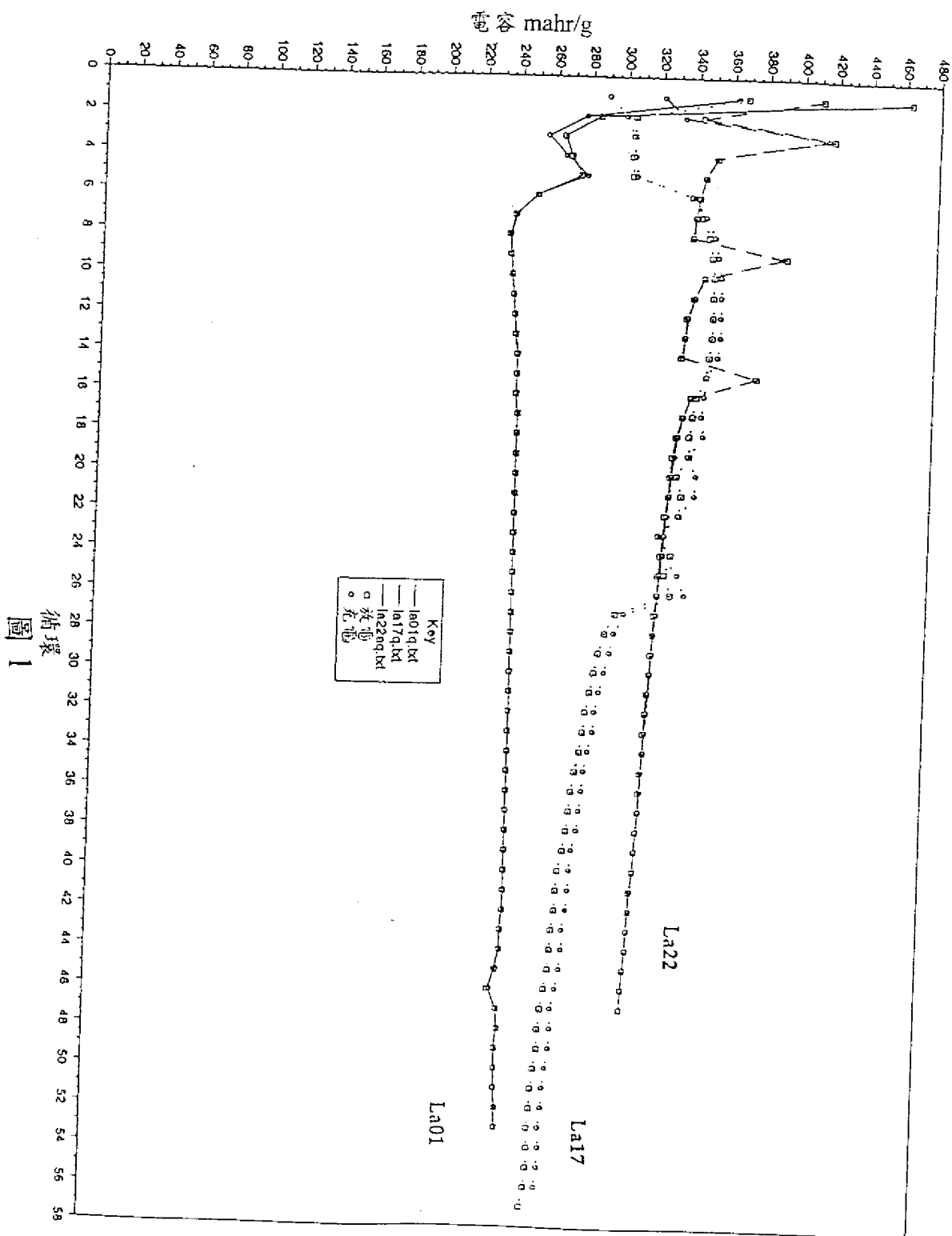
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

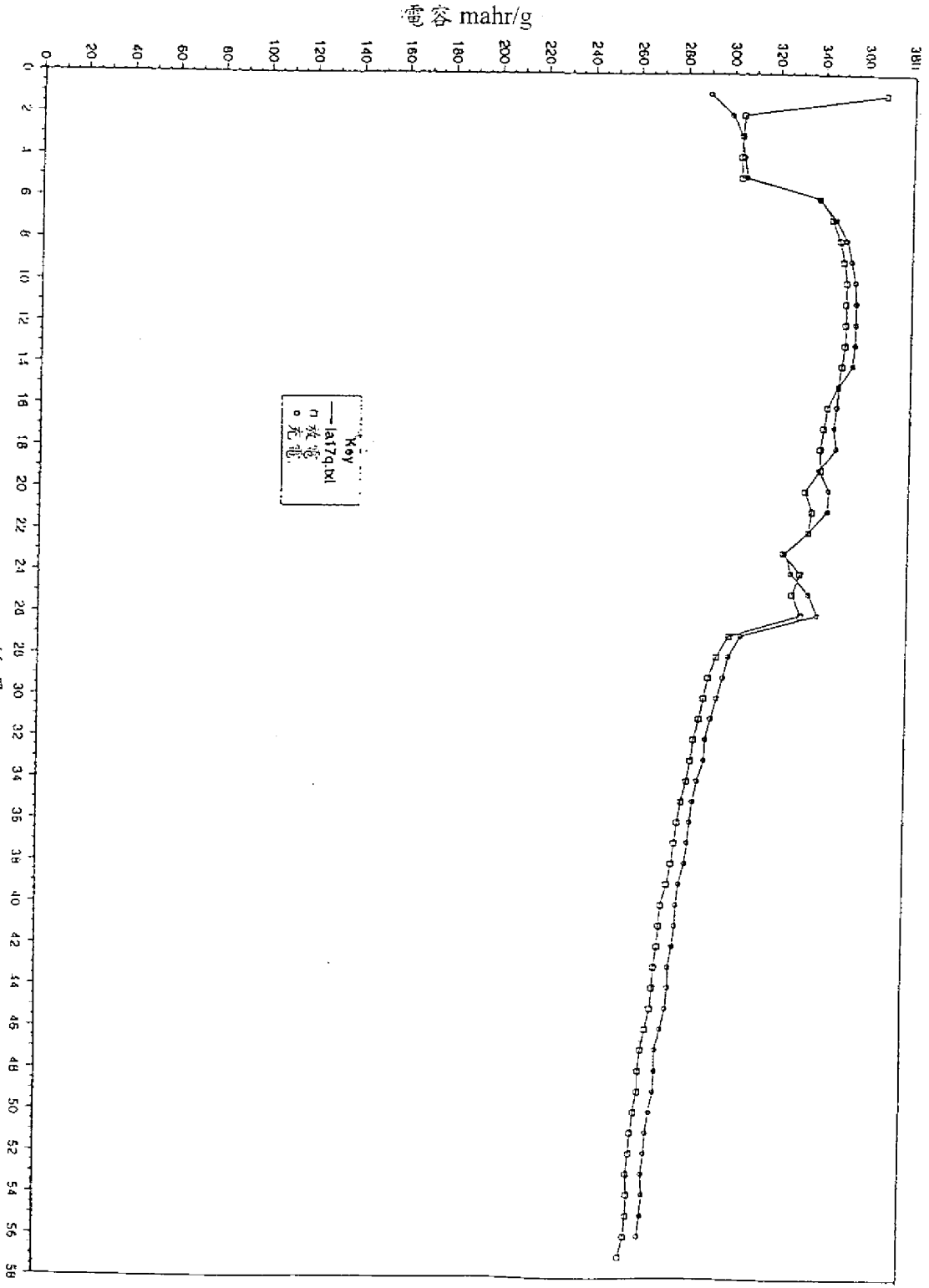
張

訂

412876

27.6.5 57935
p7102812





循環
圖 2

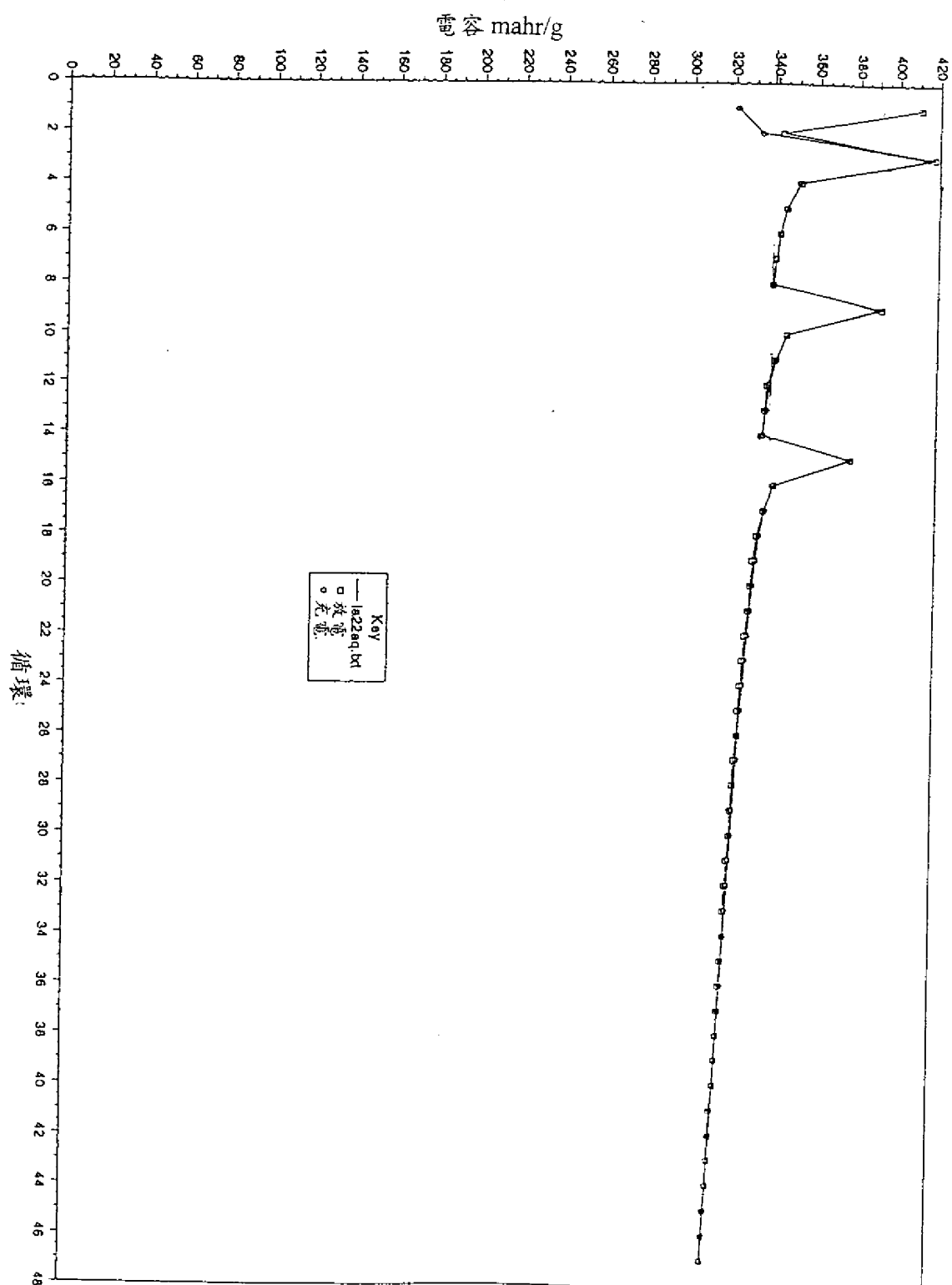


圖 3

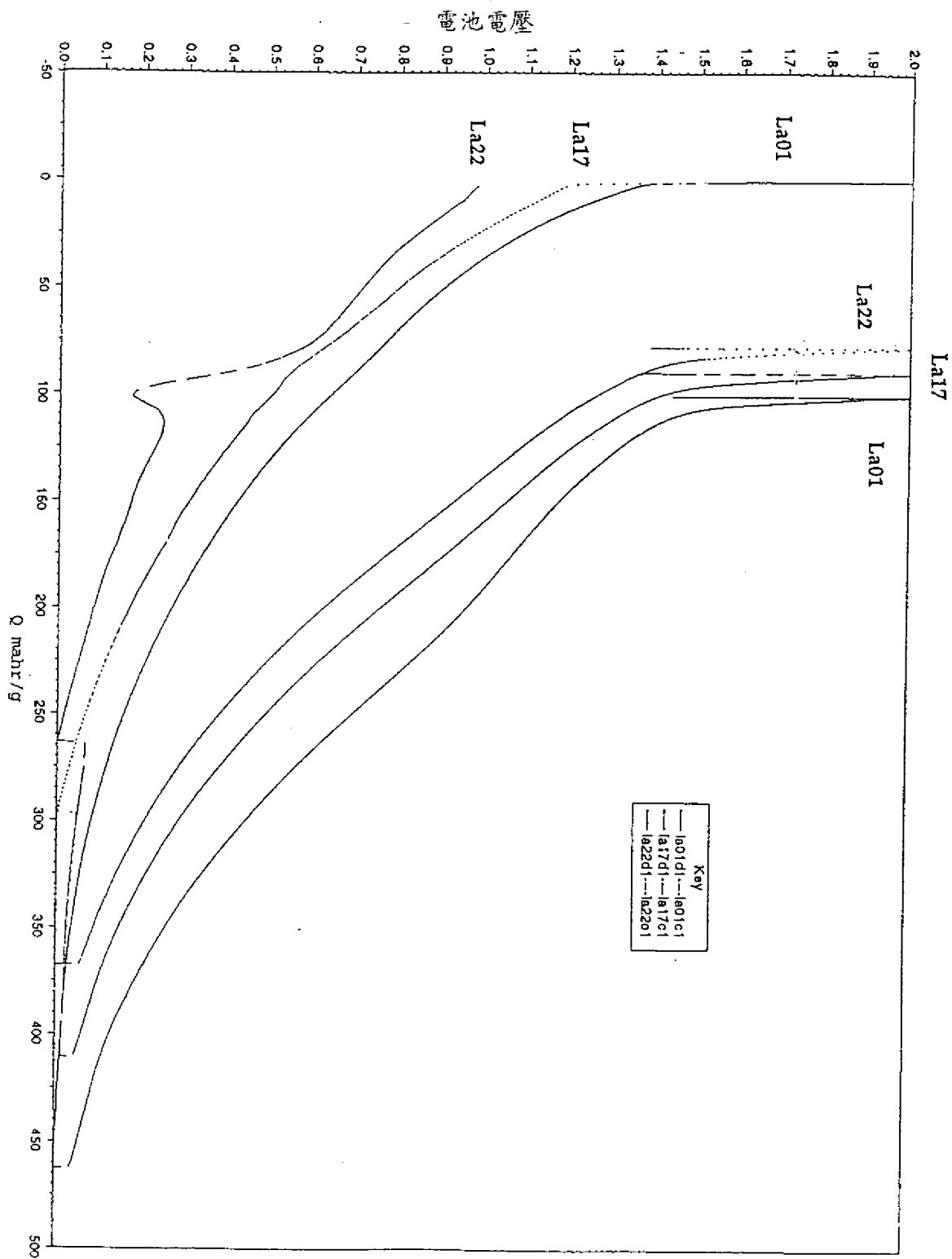


圖 4

412876

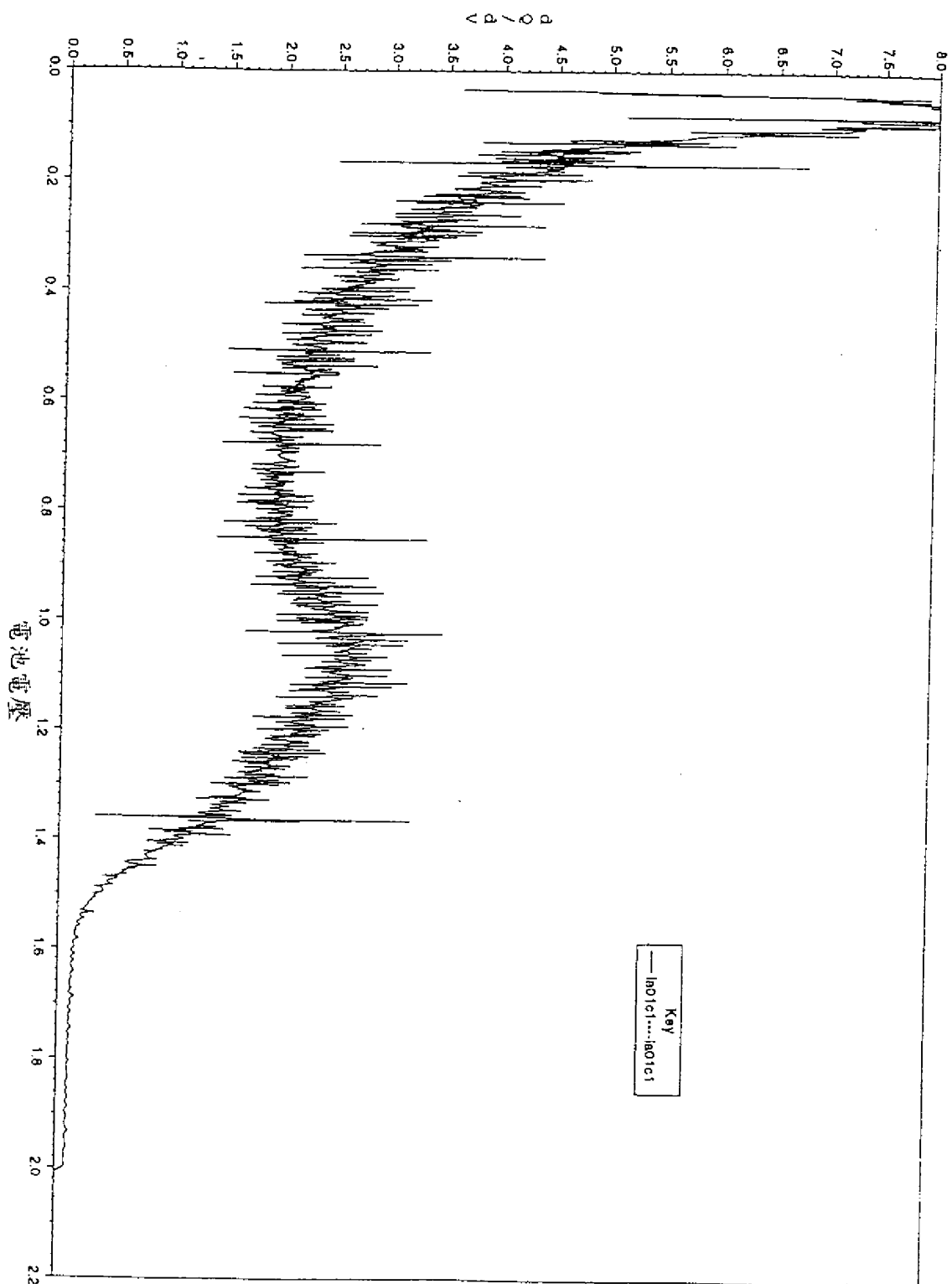


圖 5.

412876

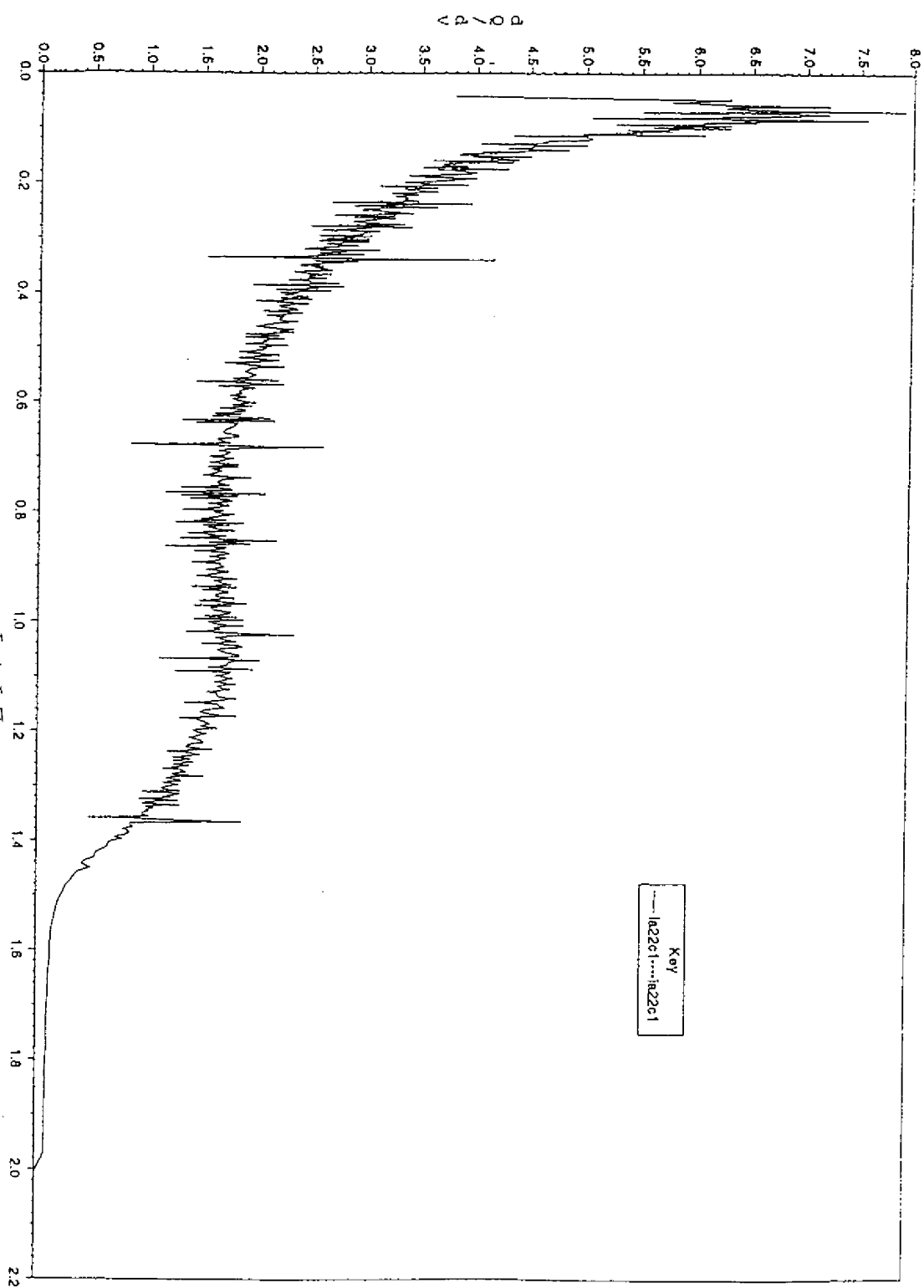


圖 6

412876

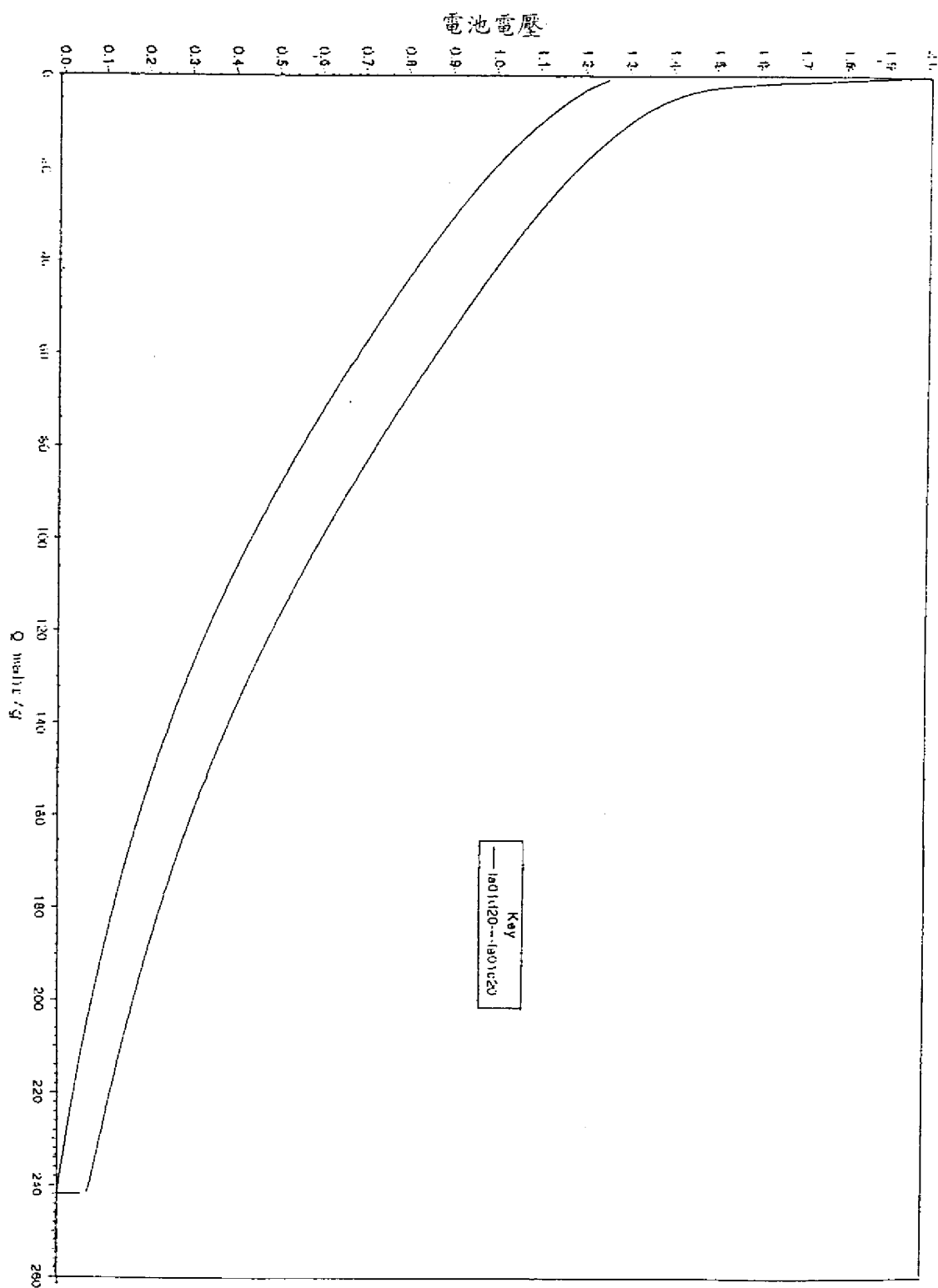


圖 7

412876

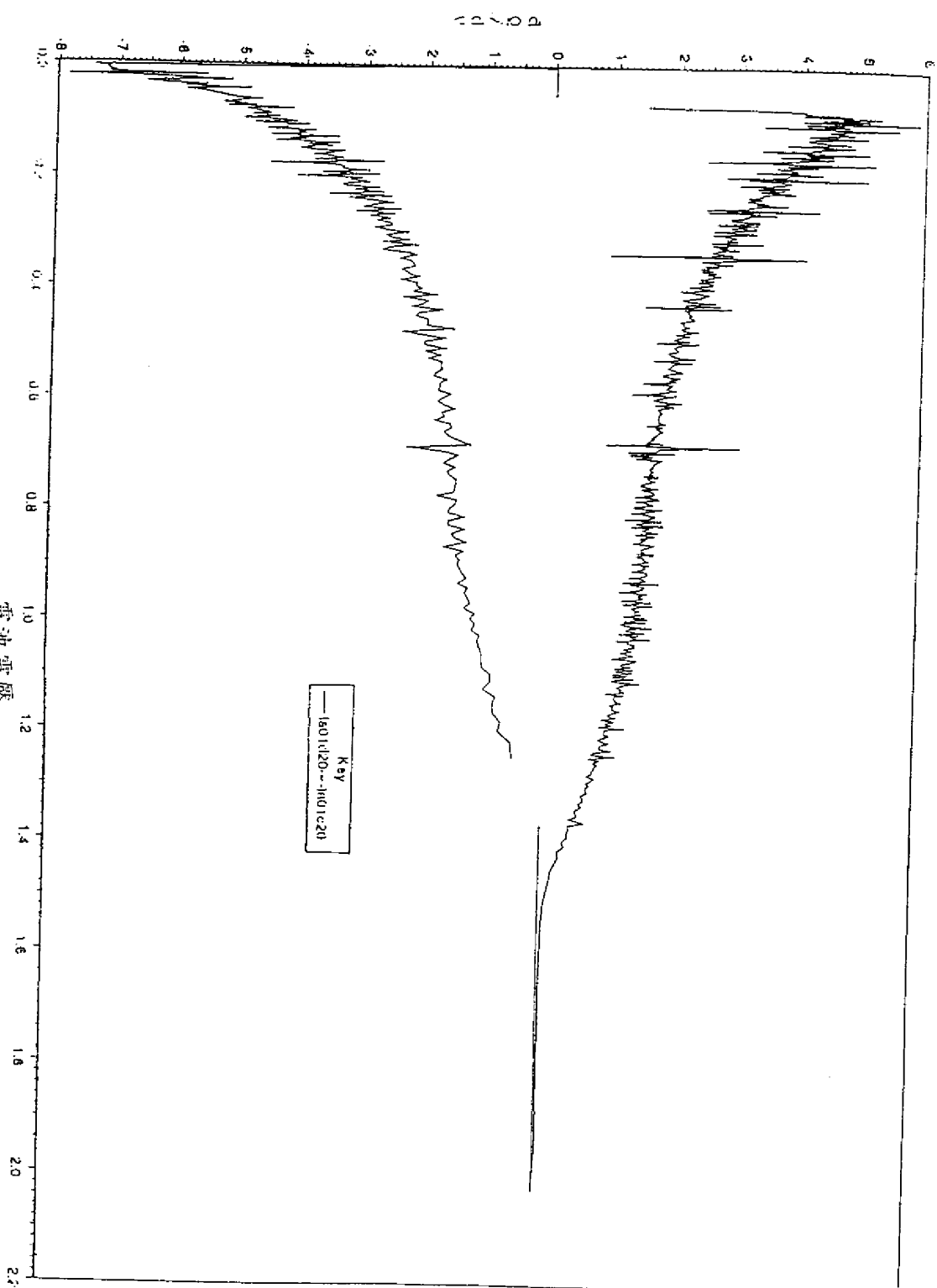


圖 8

412876

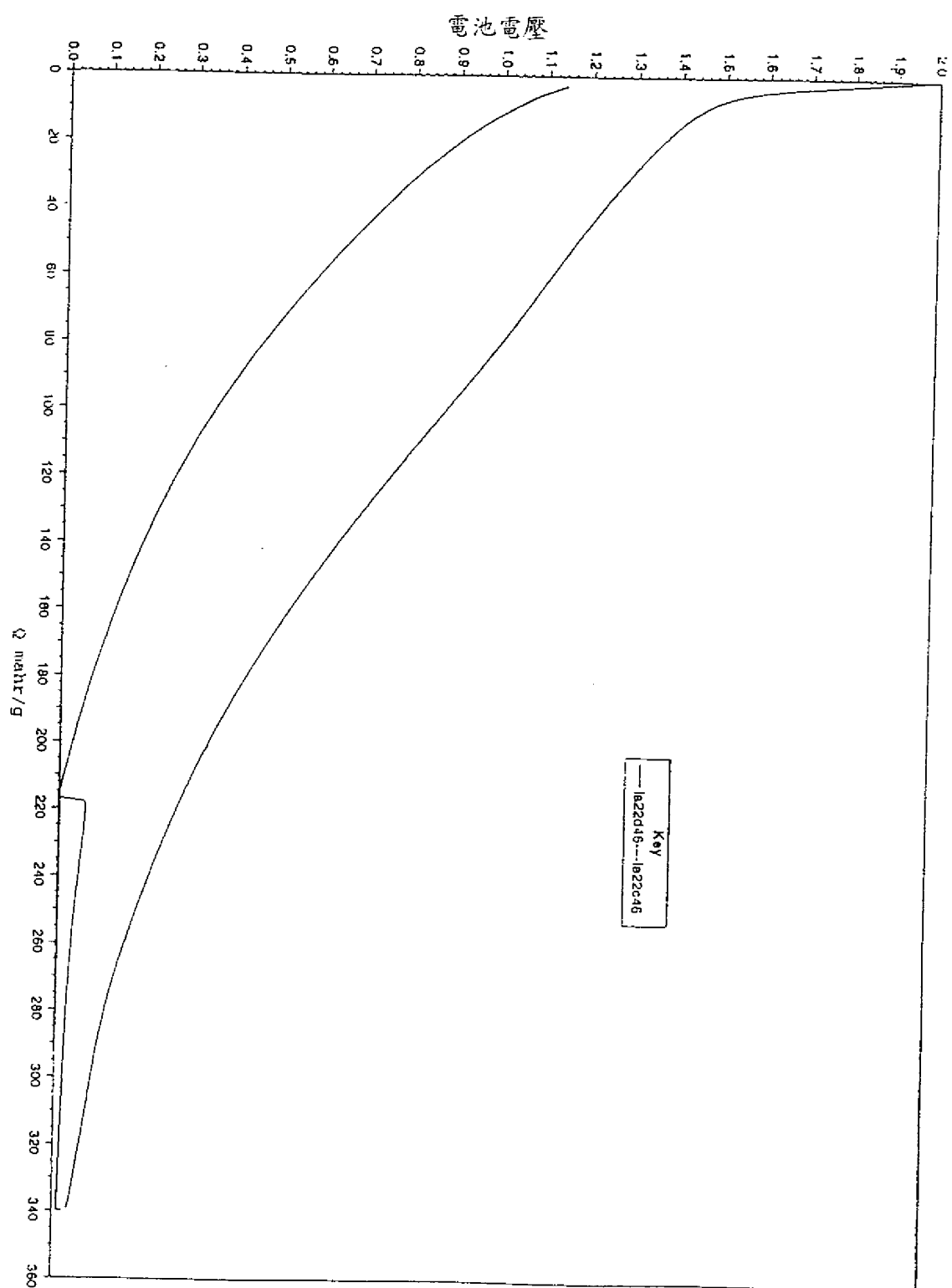


圖 9

412876

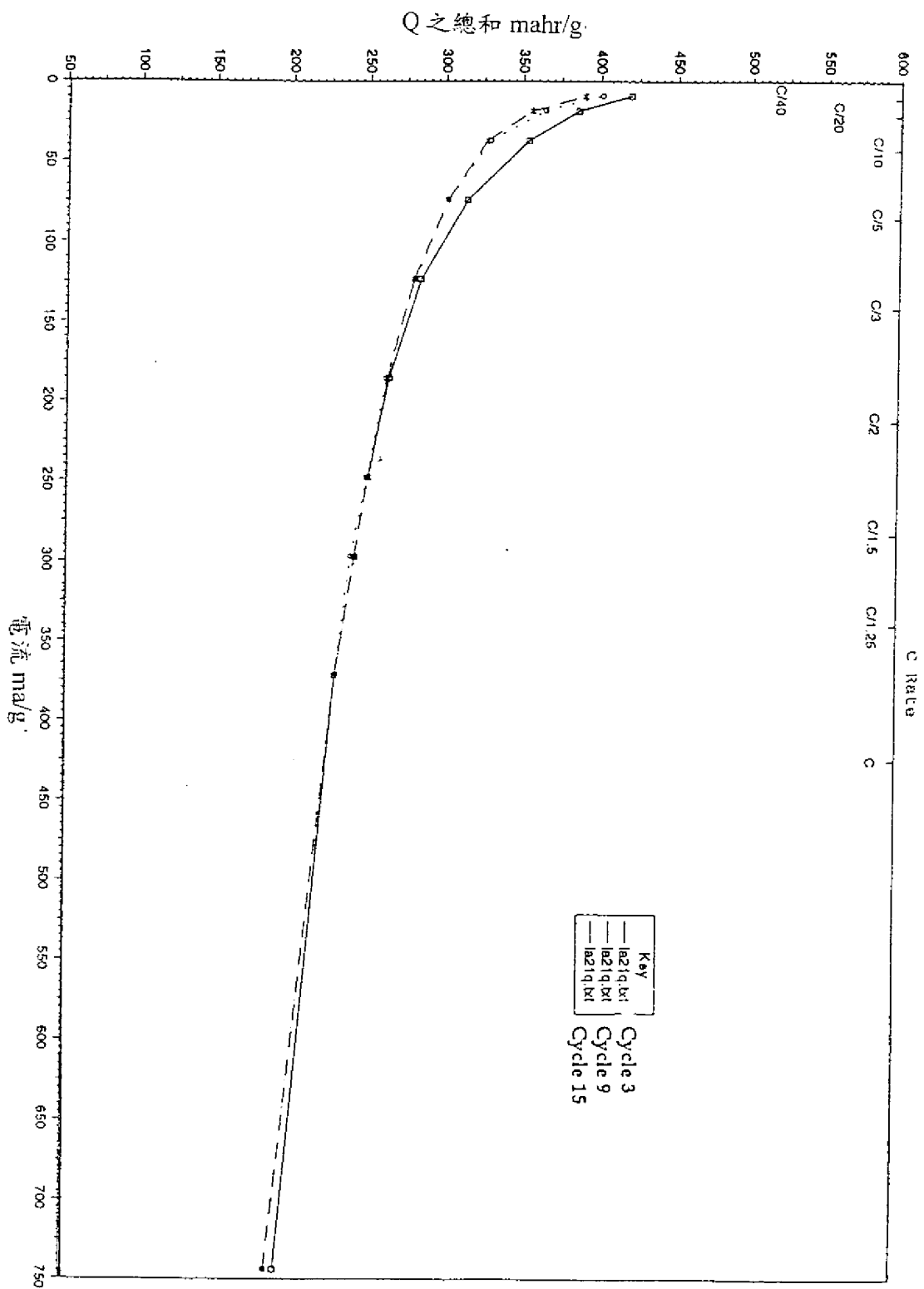


圖 10

412876

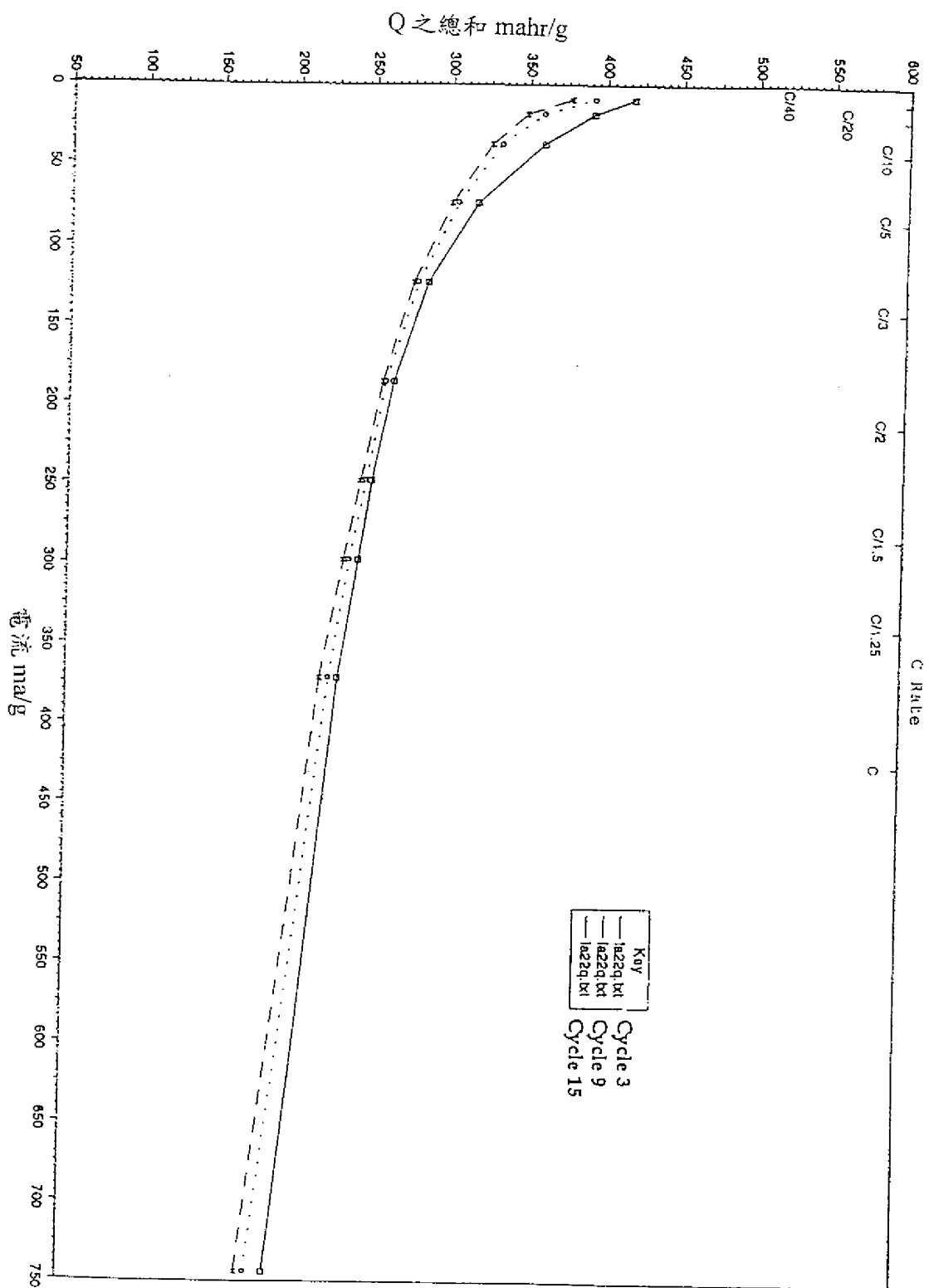


圖 11

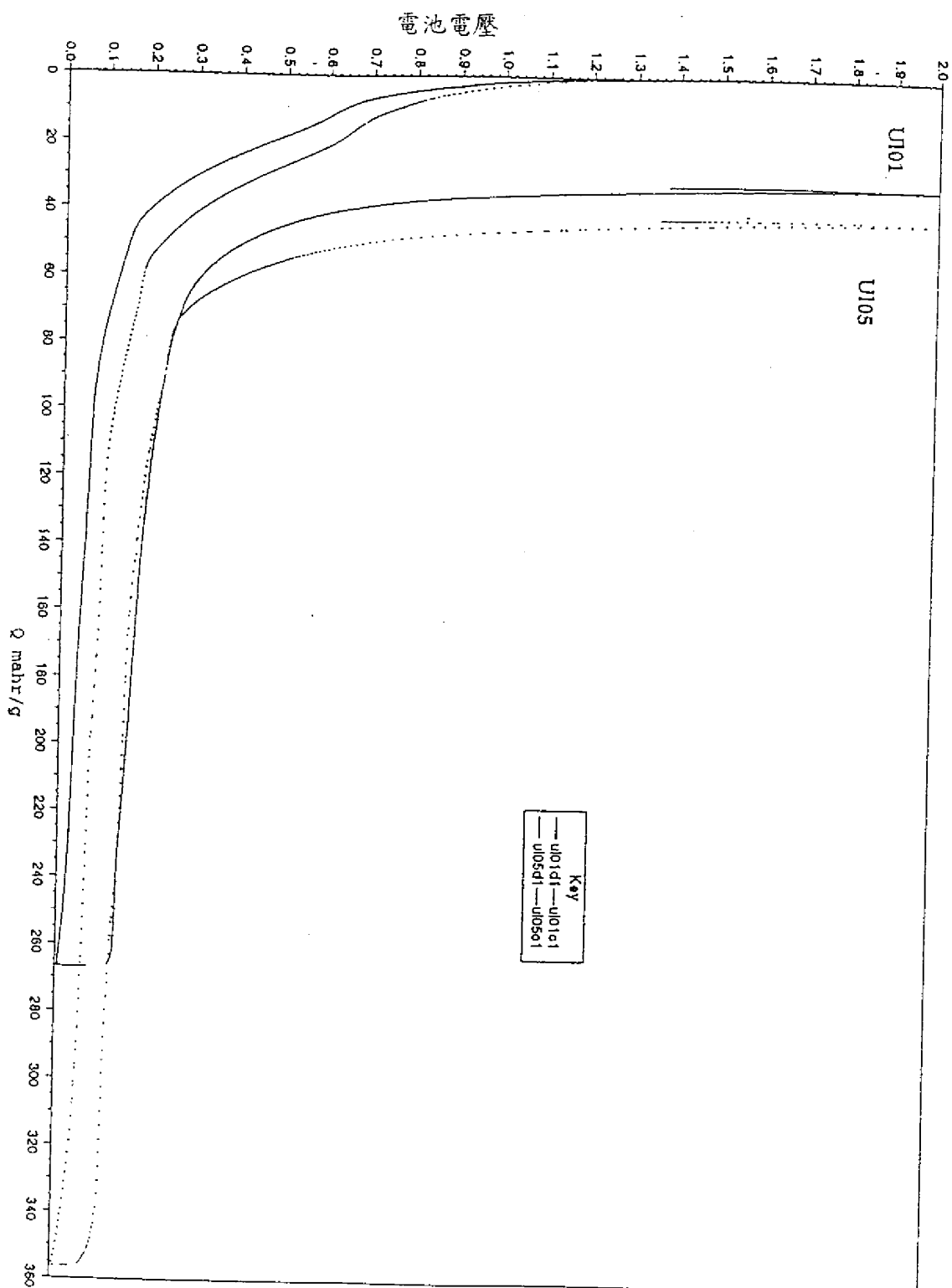


圖 12

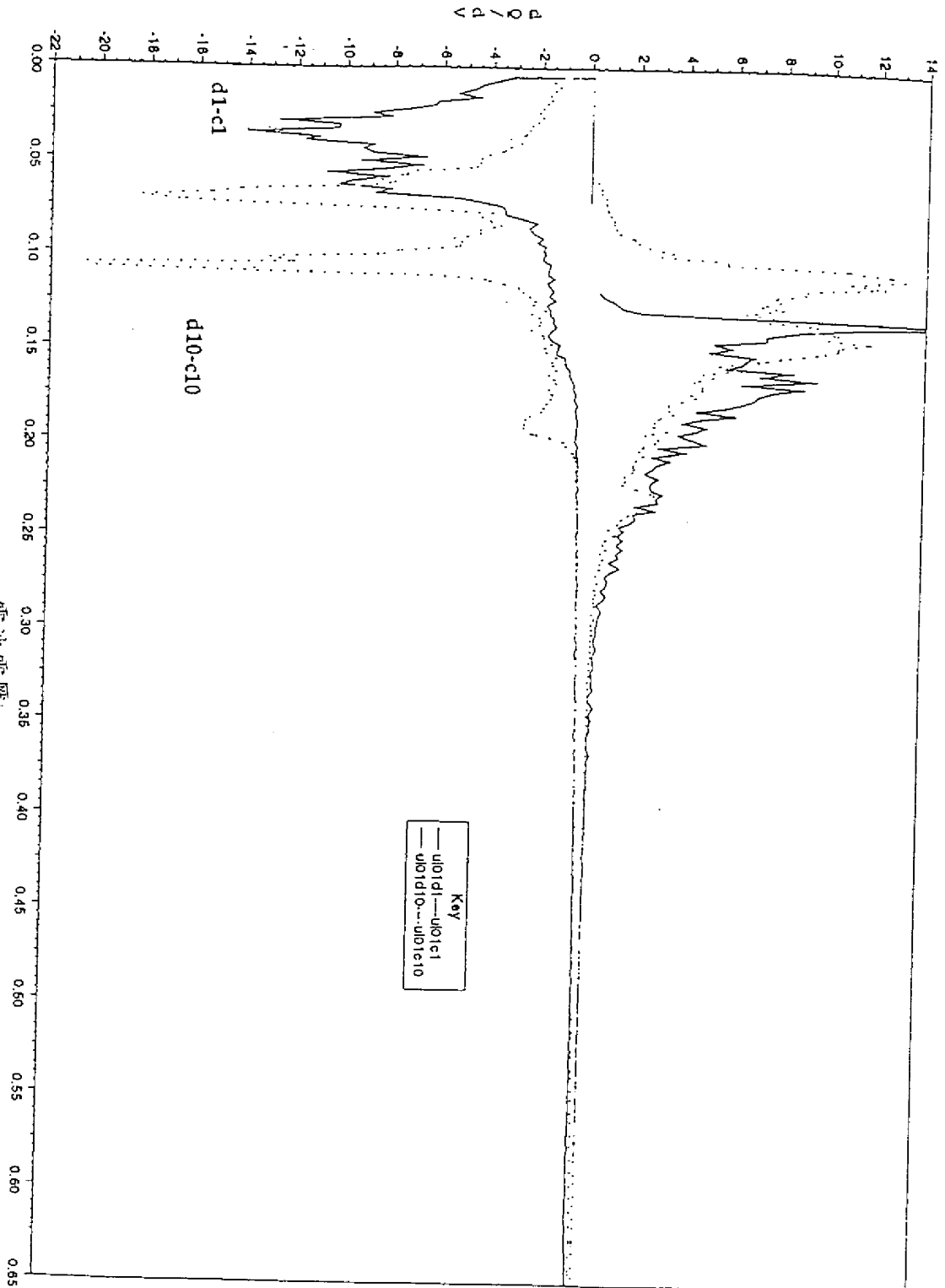
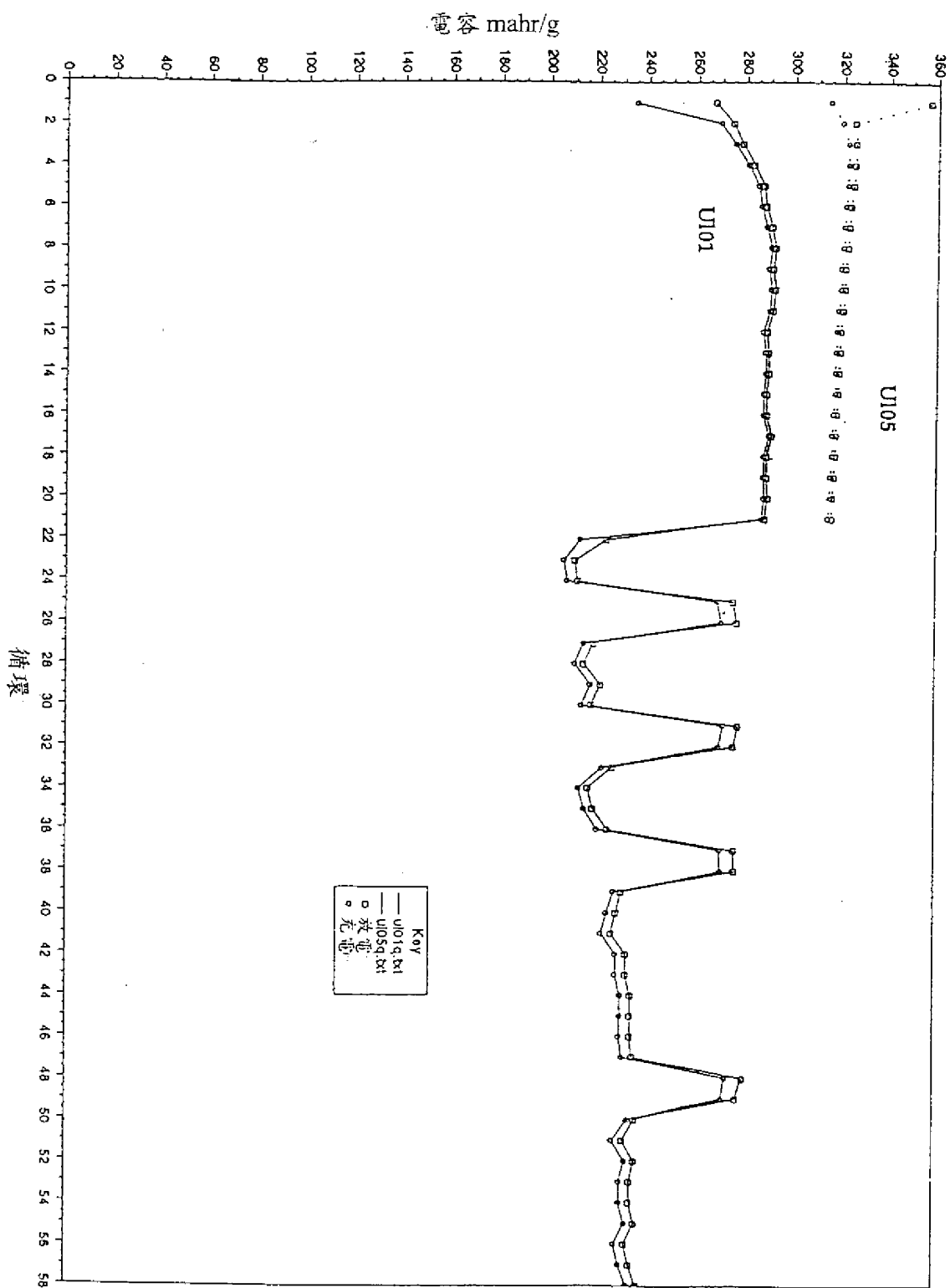


圖 13



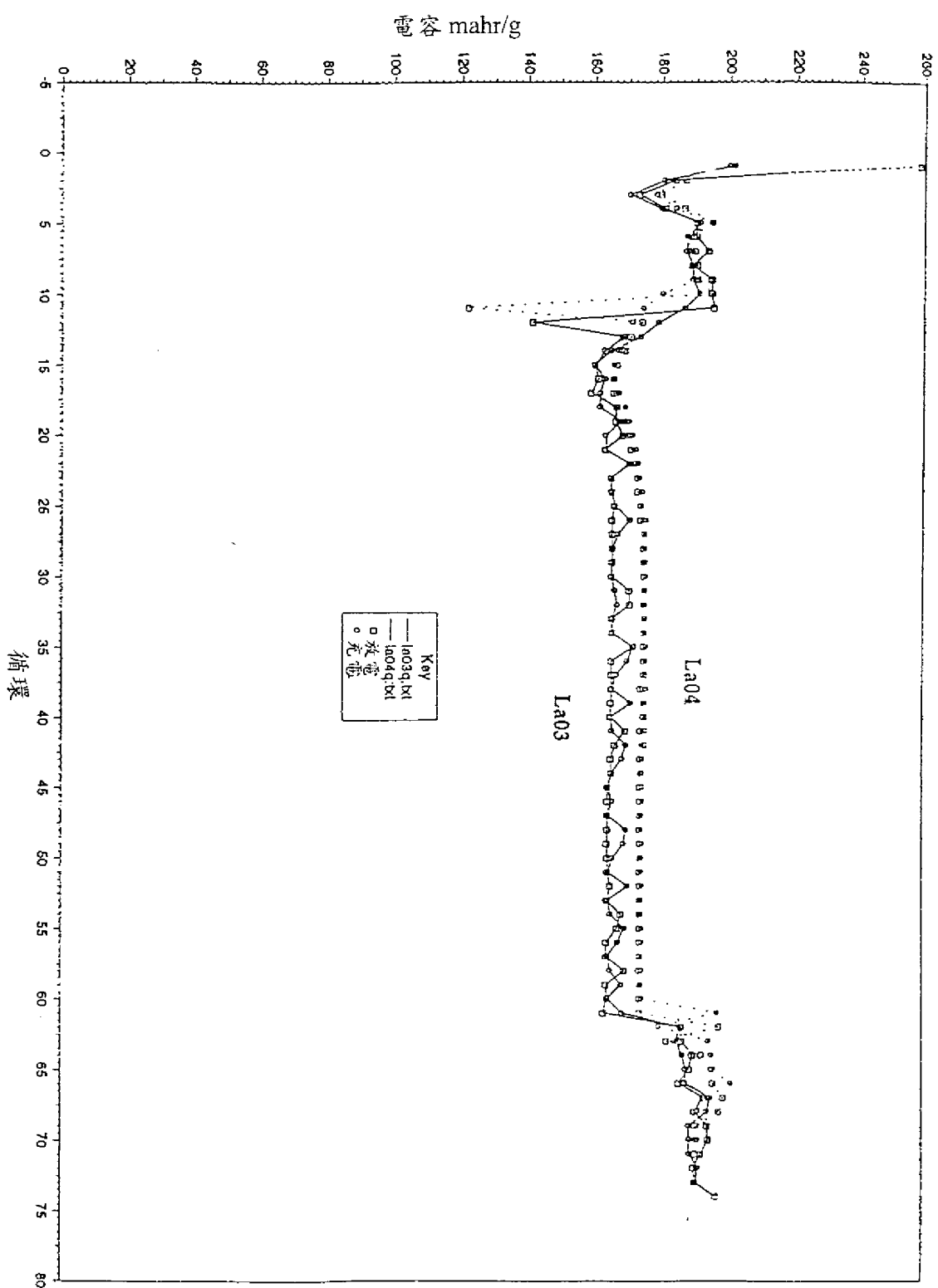


圖 15

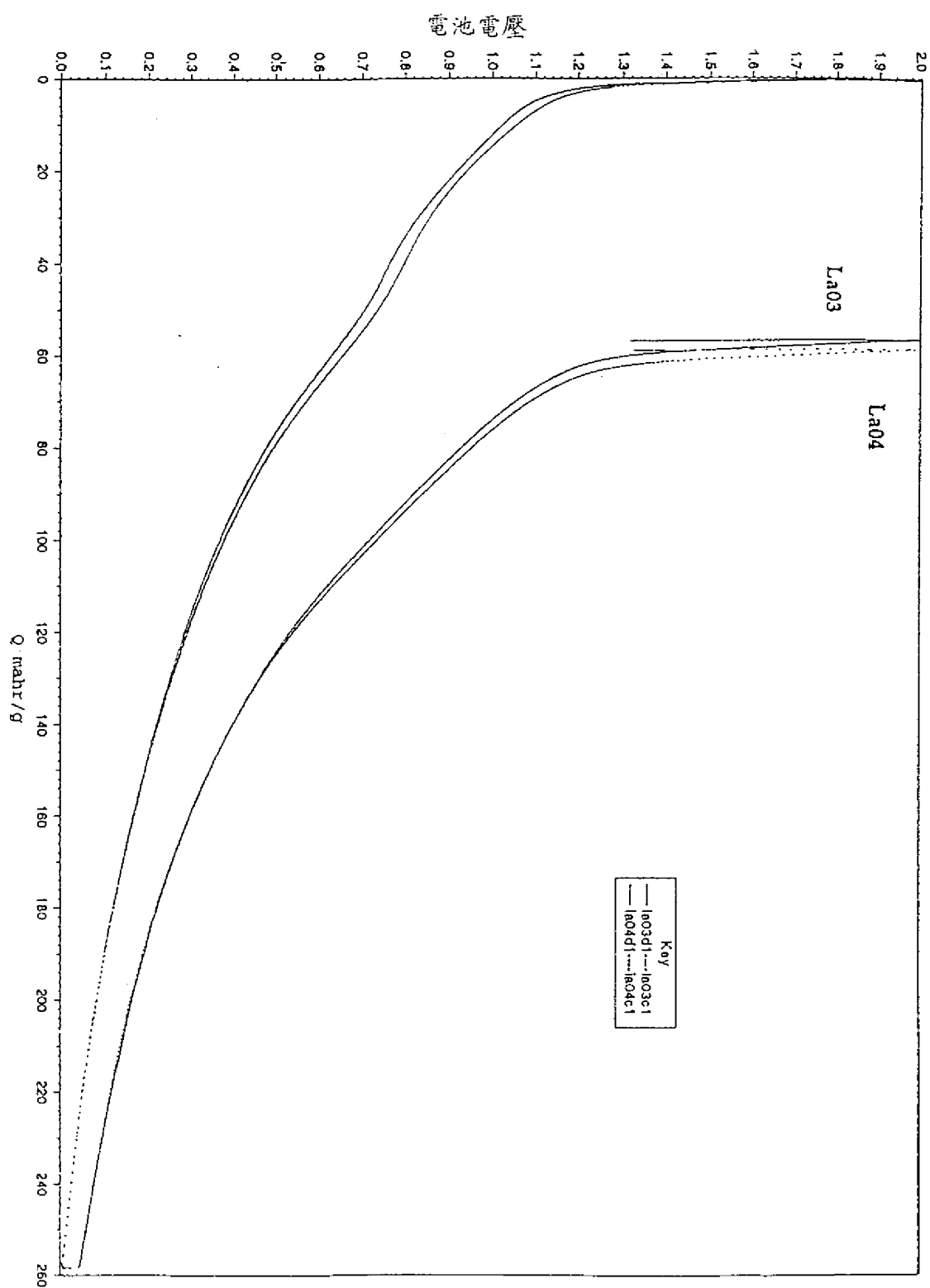


圖 16

412876

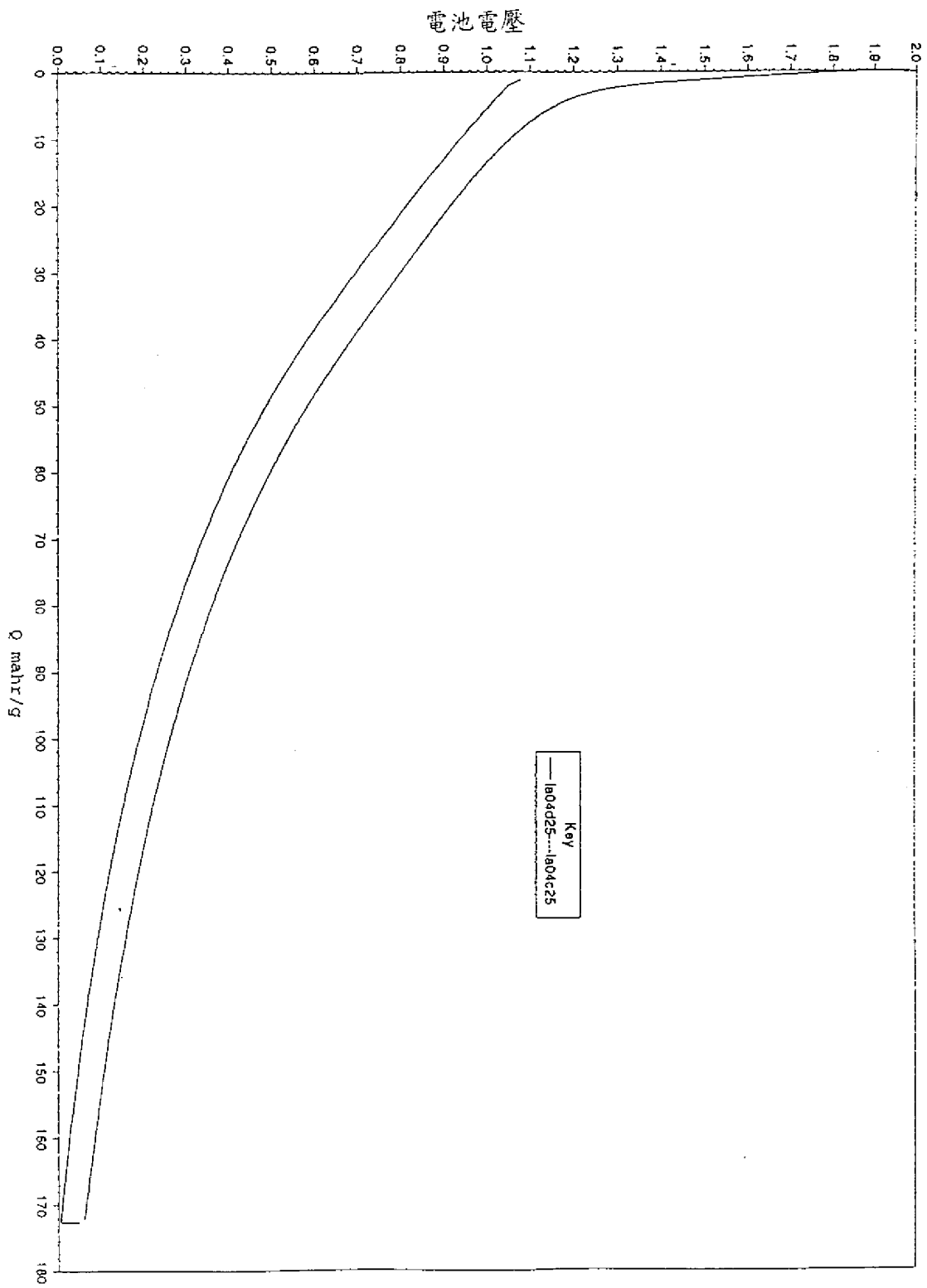


圖 17

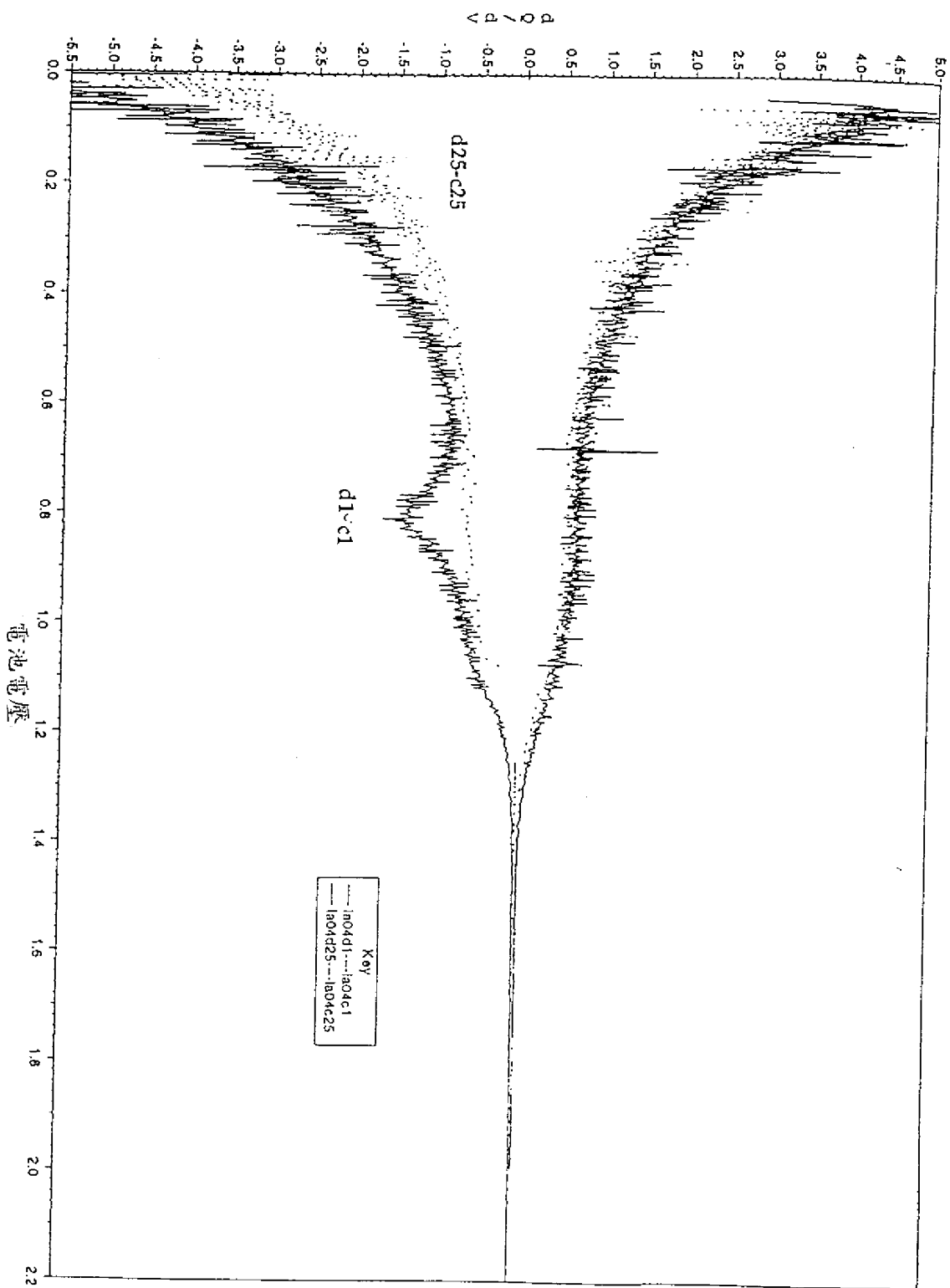


圖 18

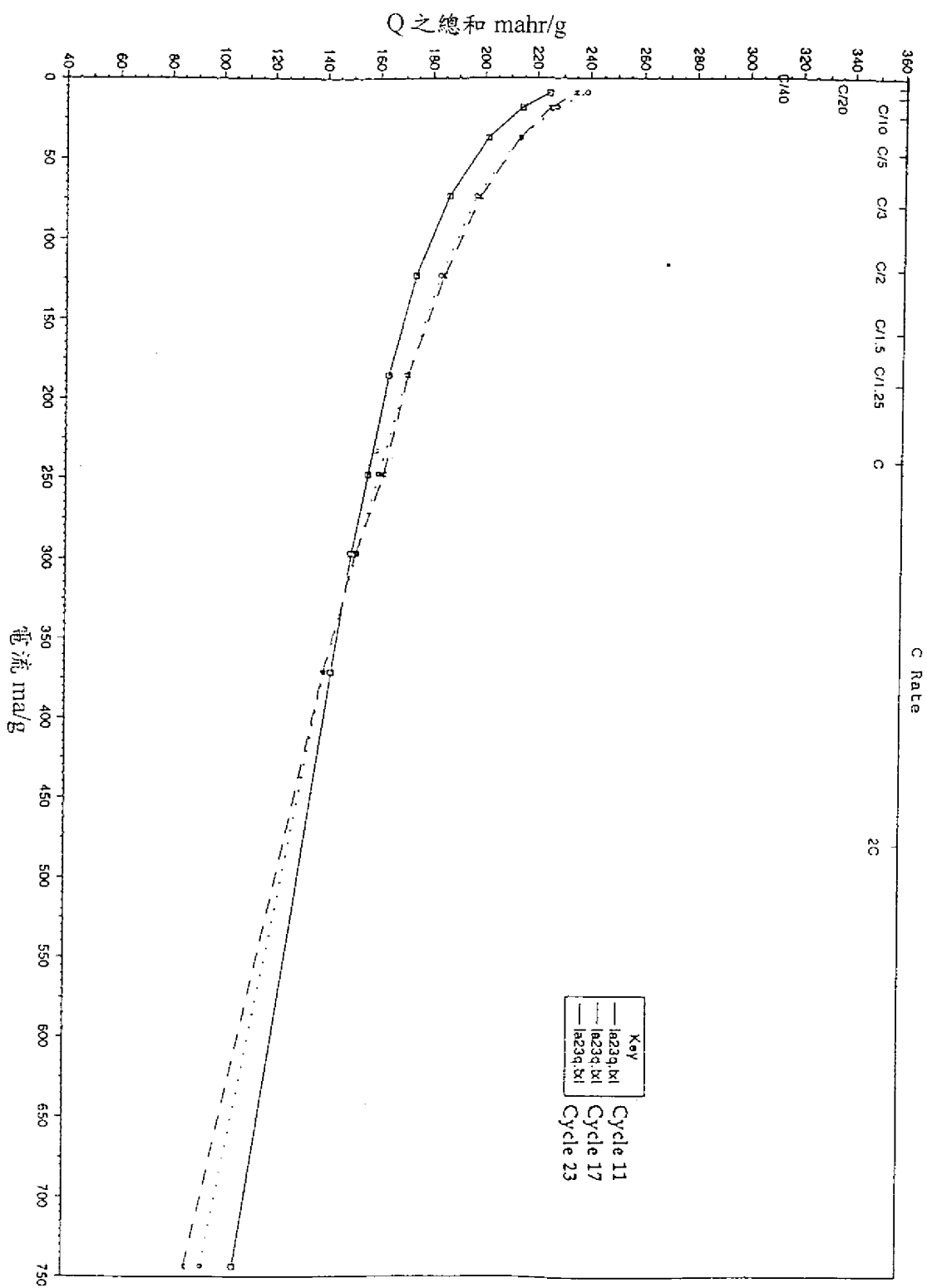


圖 19

412876

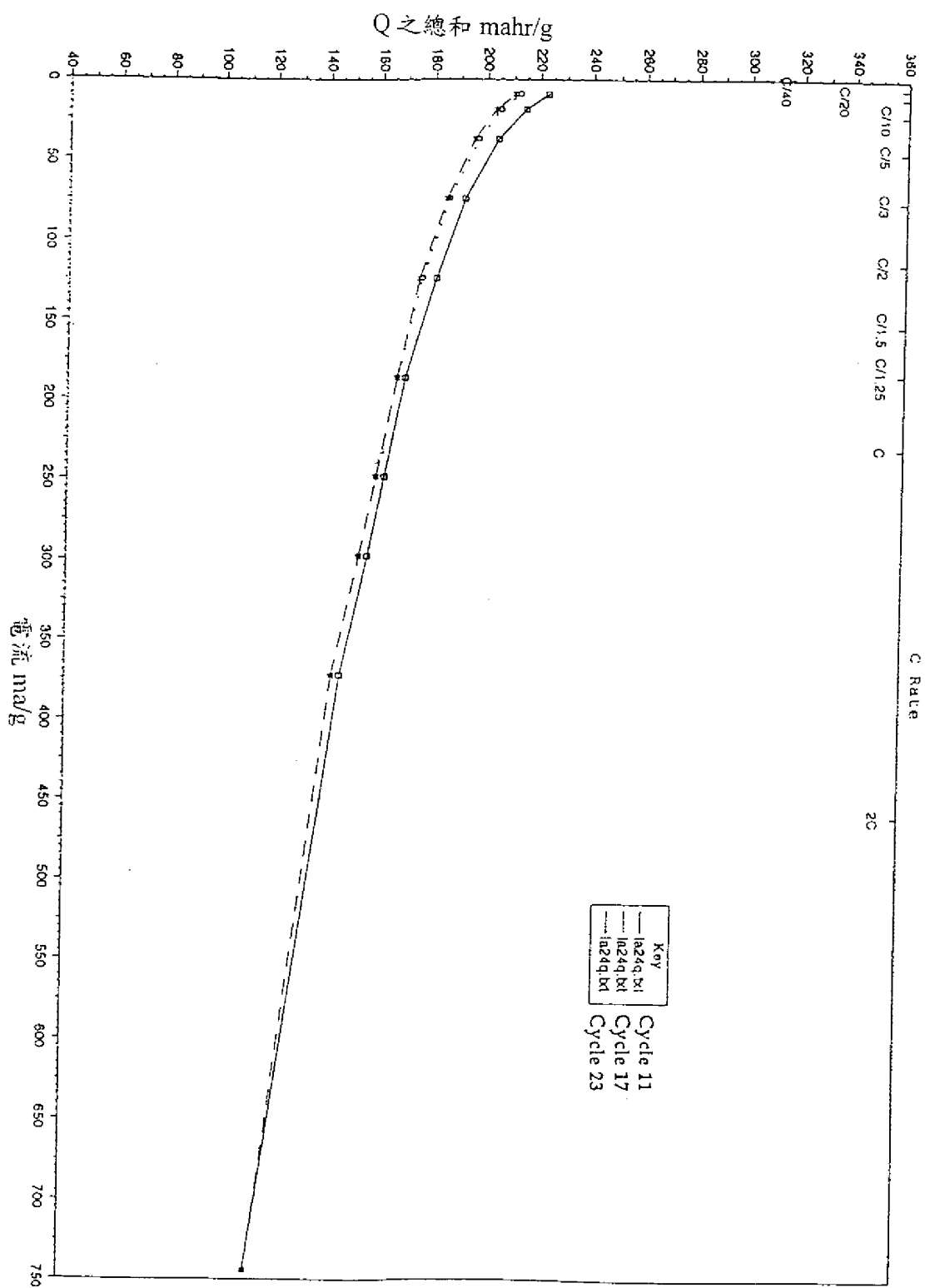


圖 20

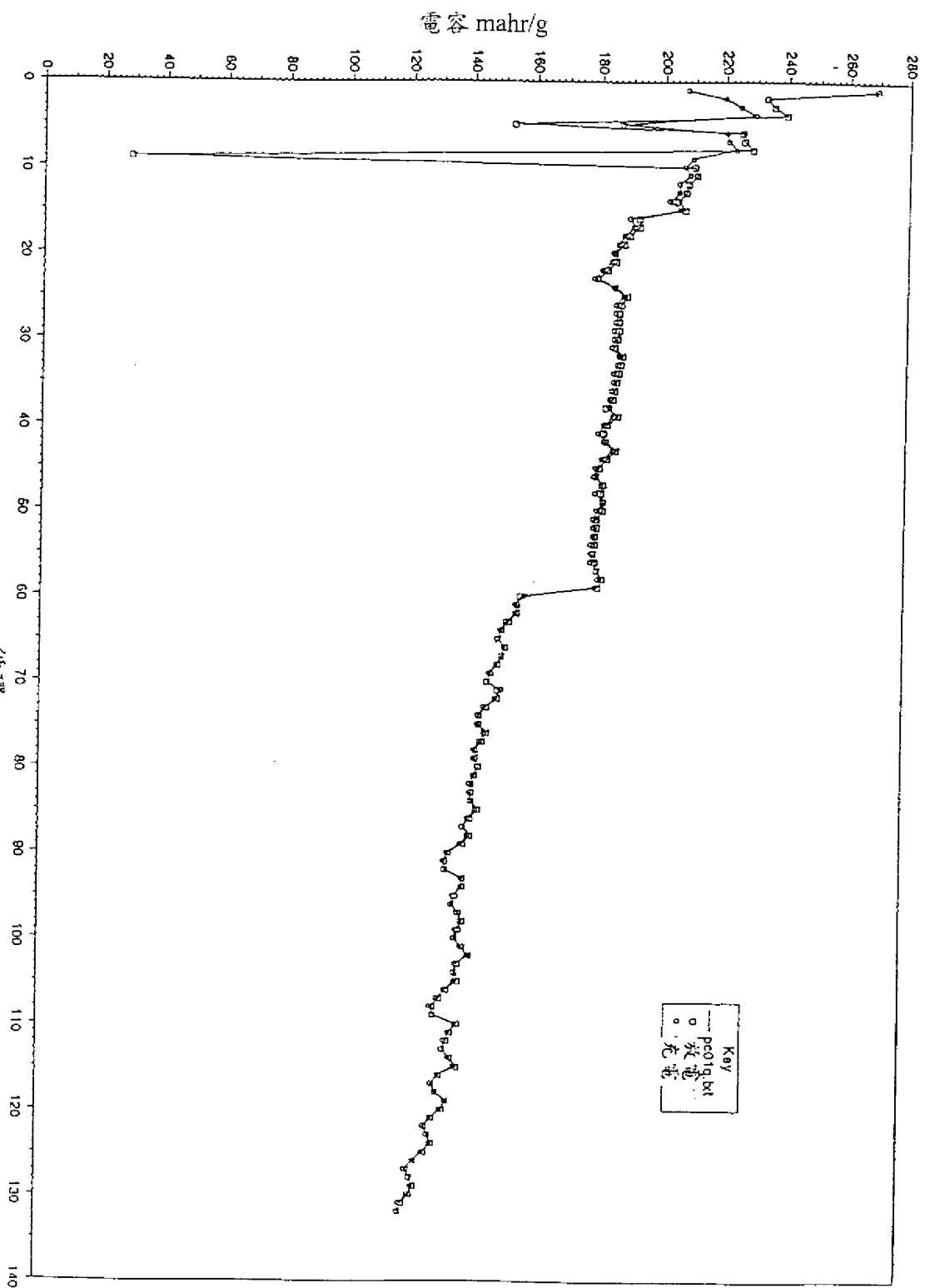
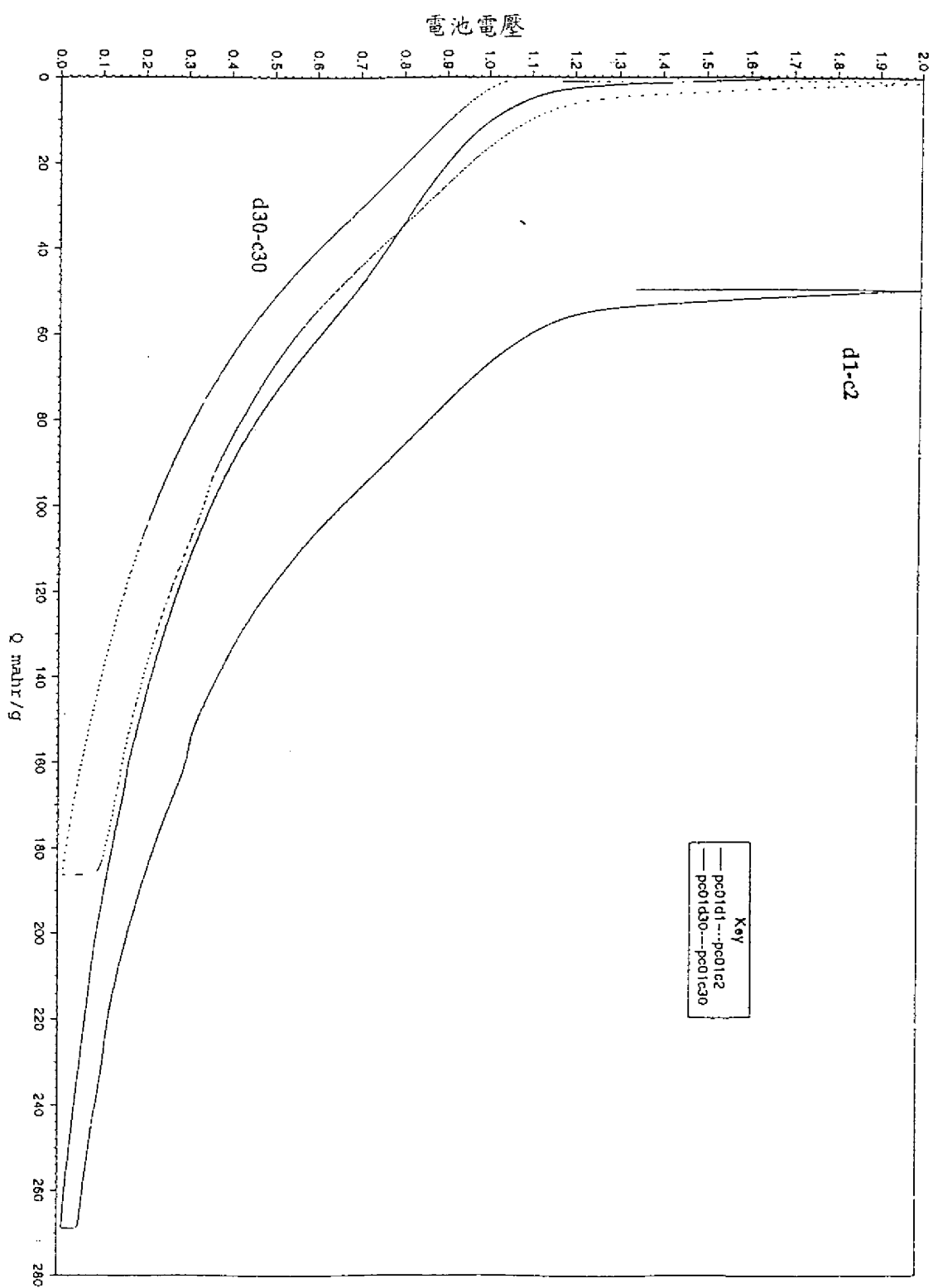


圖 21



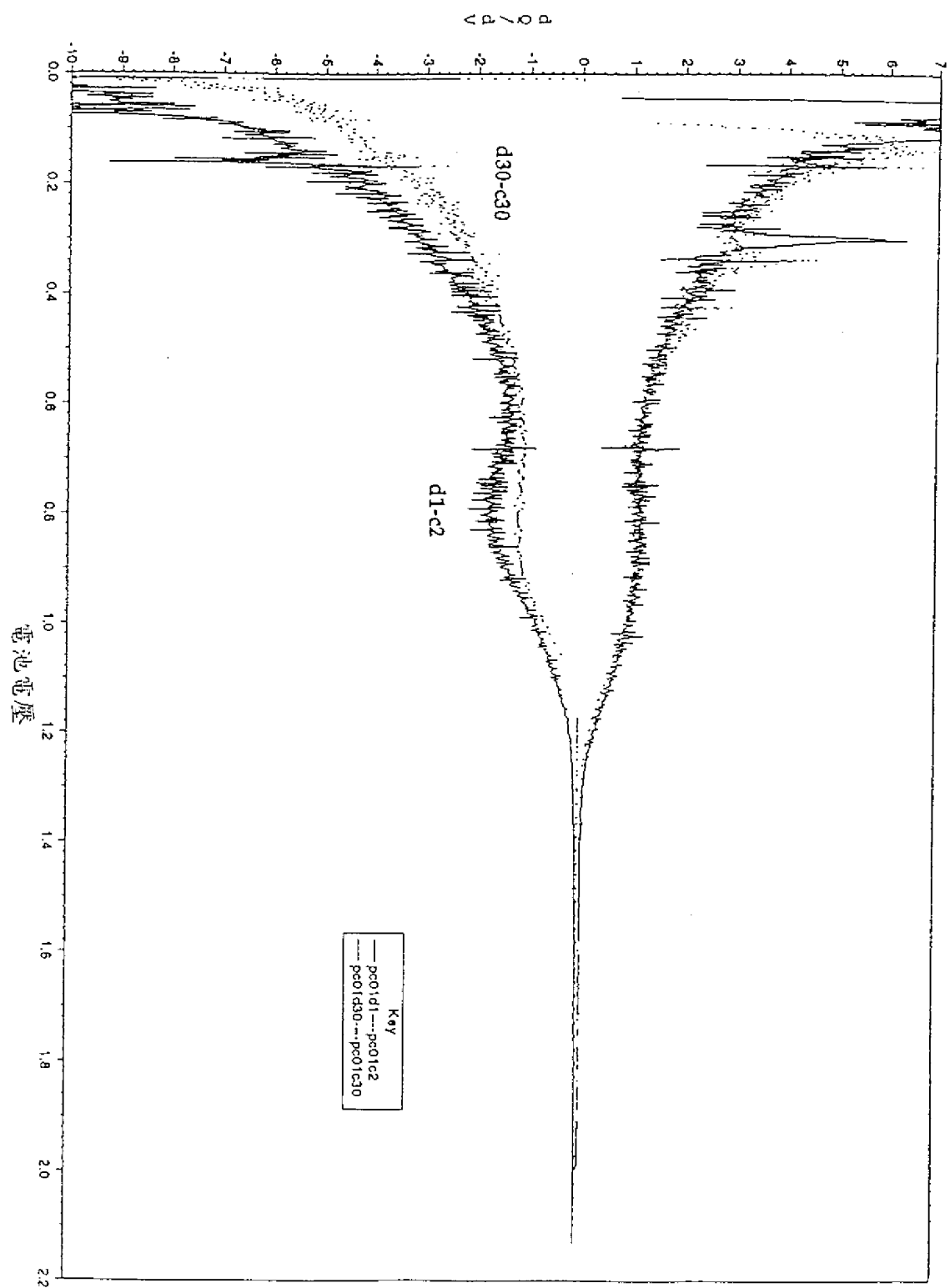


圖 23

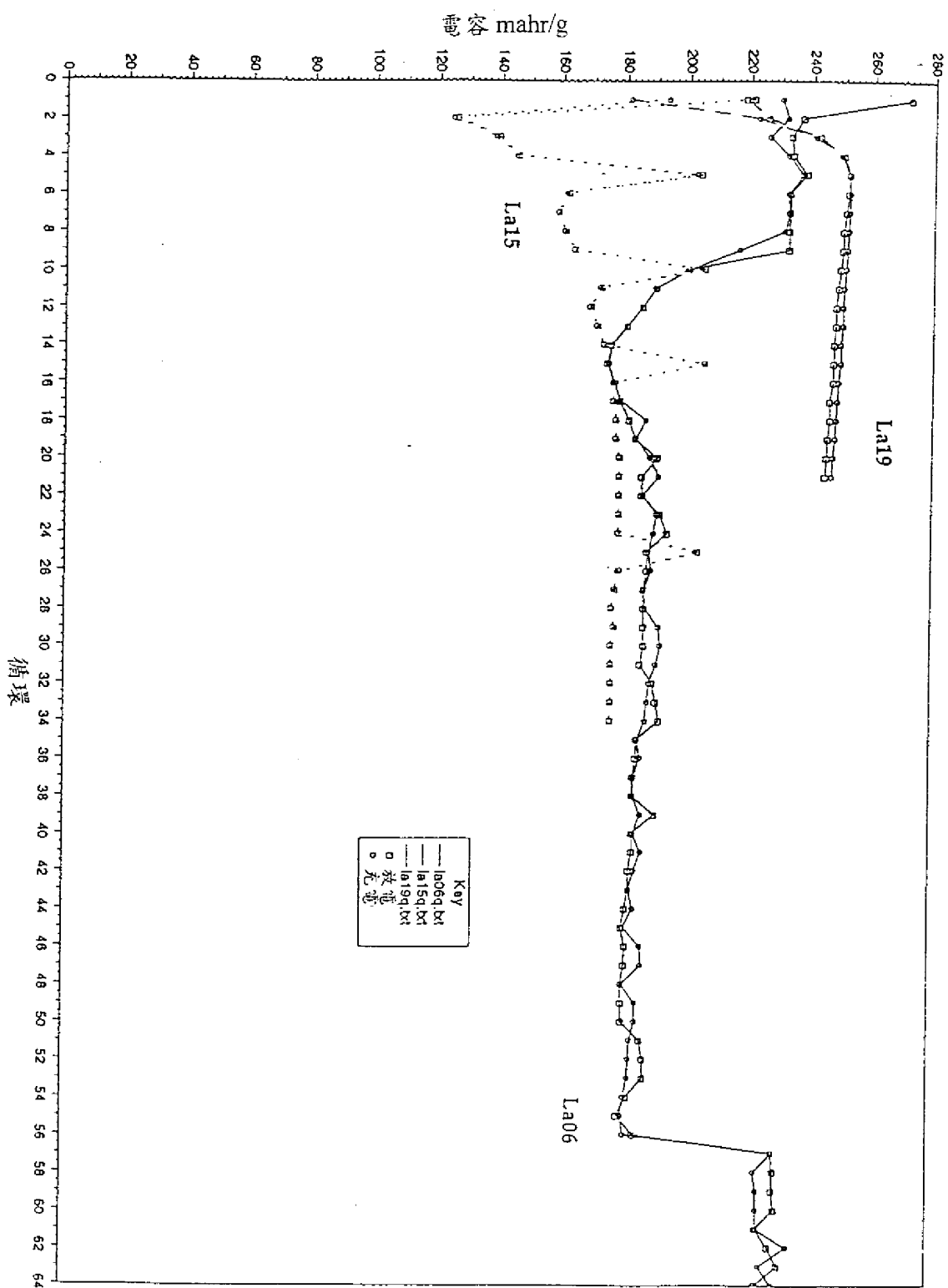


圖 24

412876

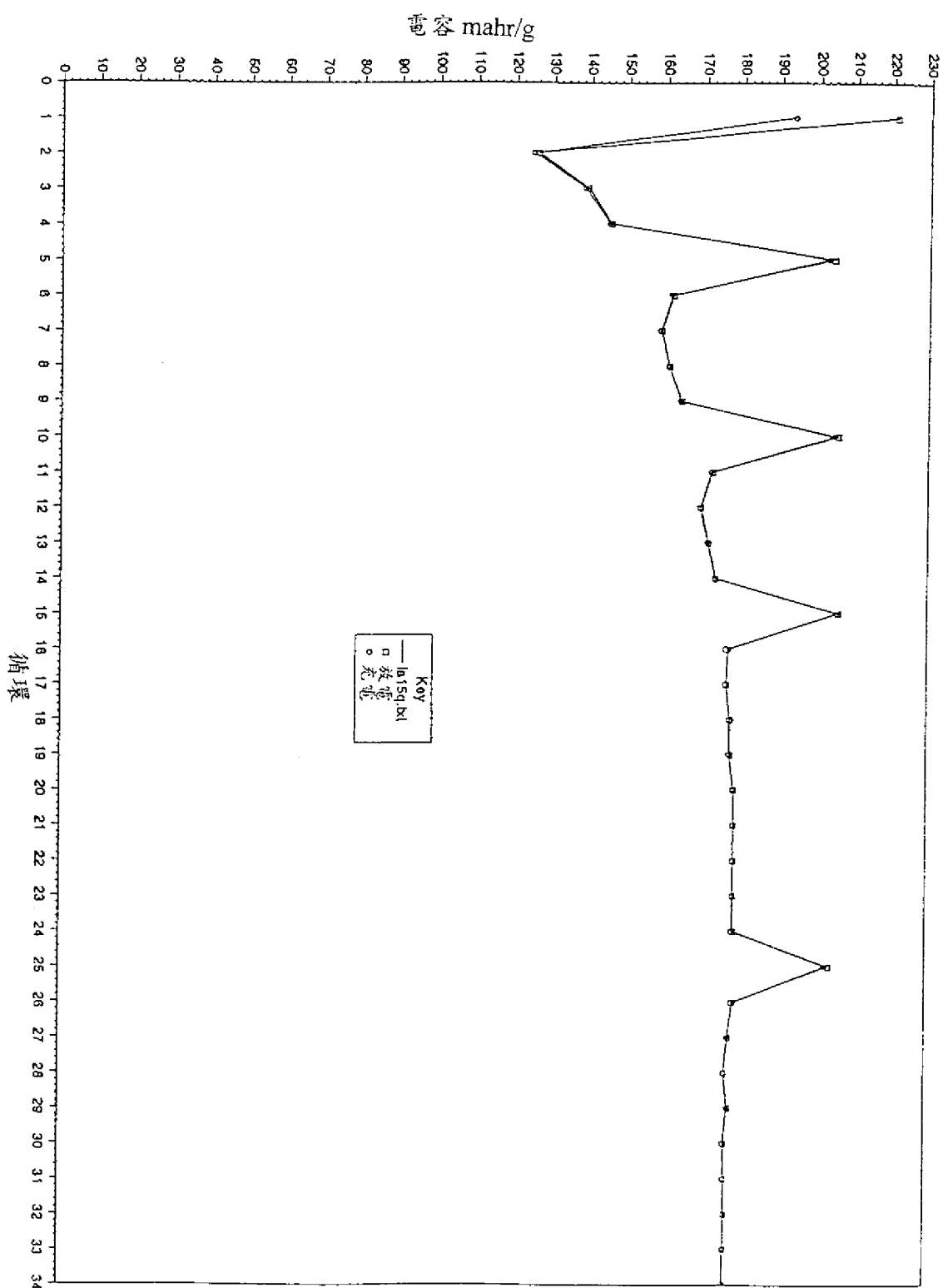


圖 25

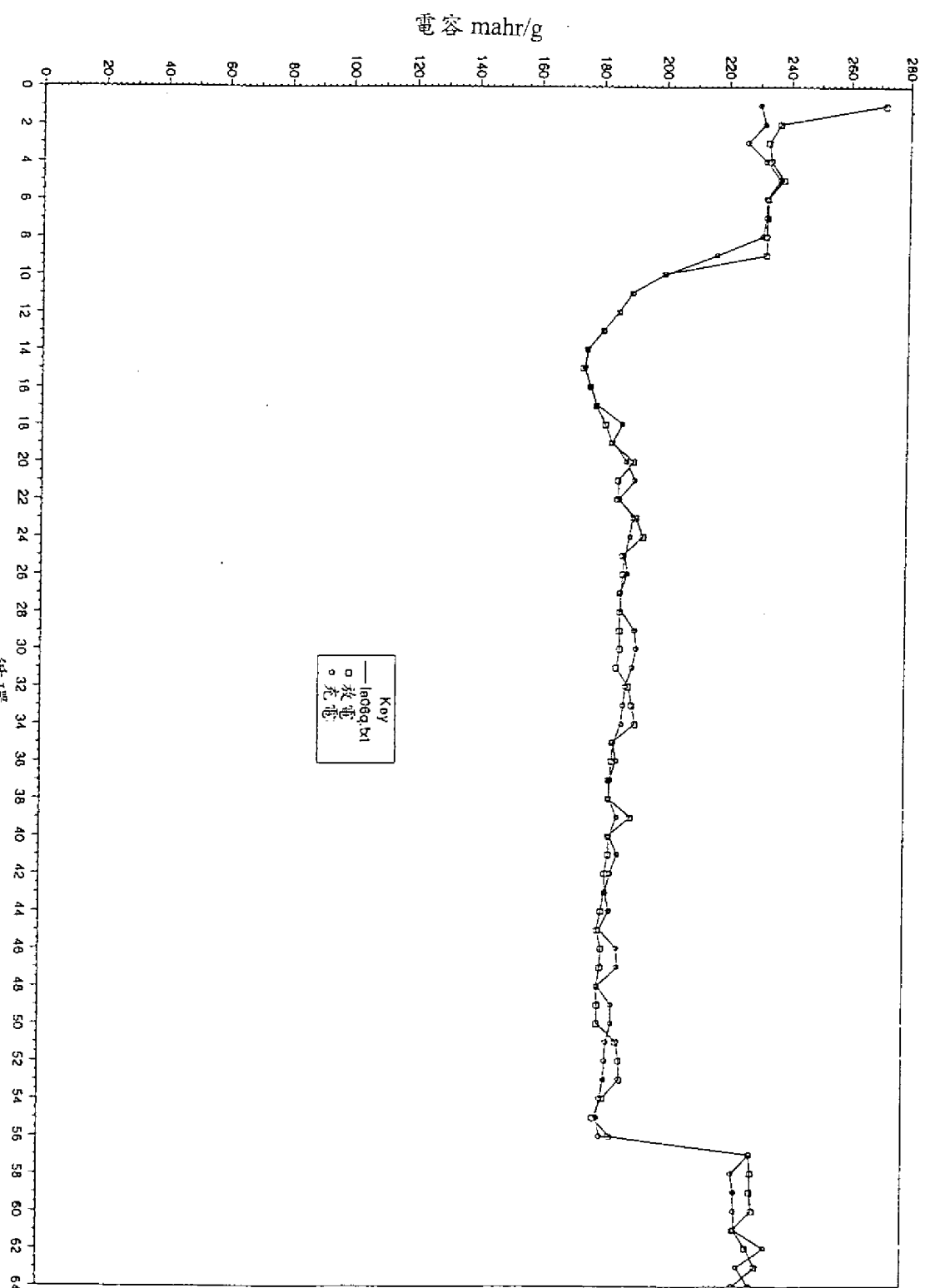


圖 26

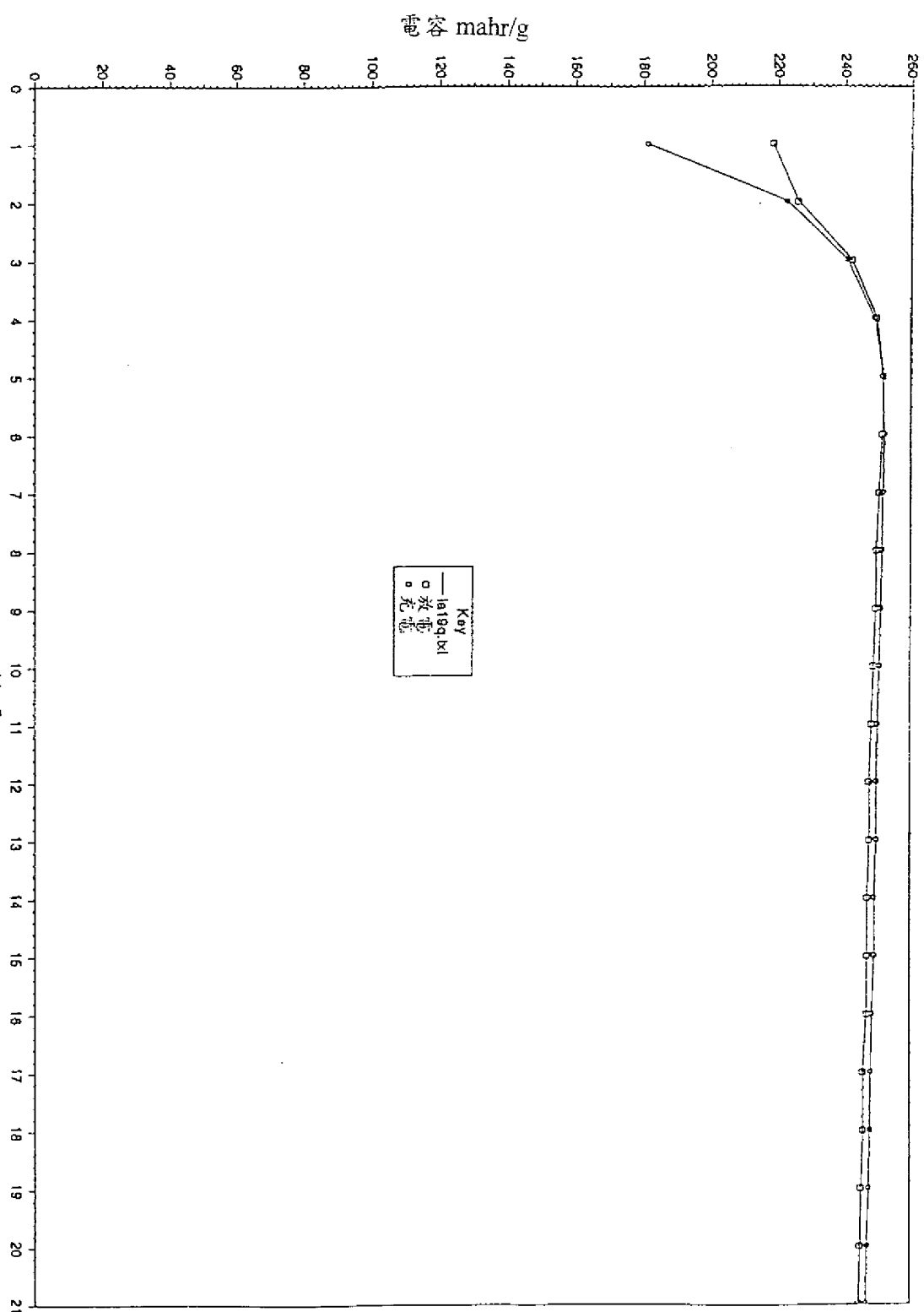
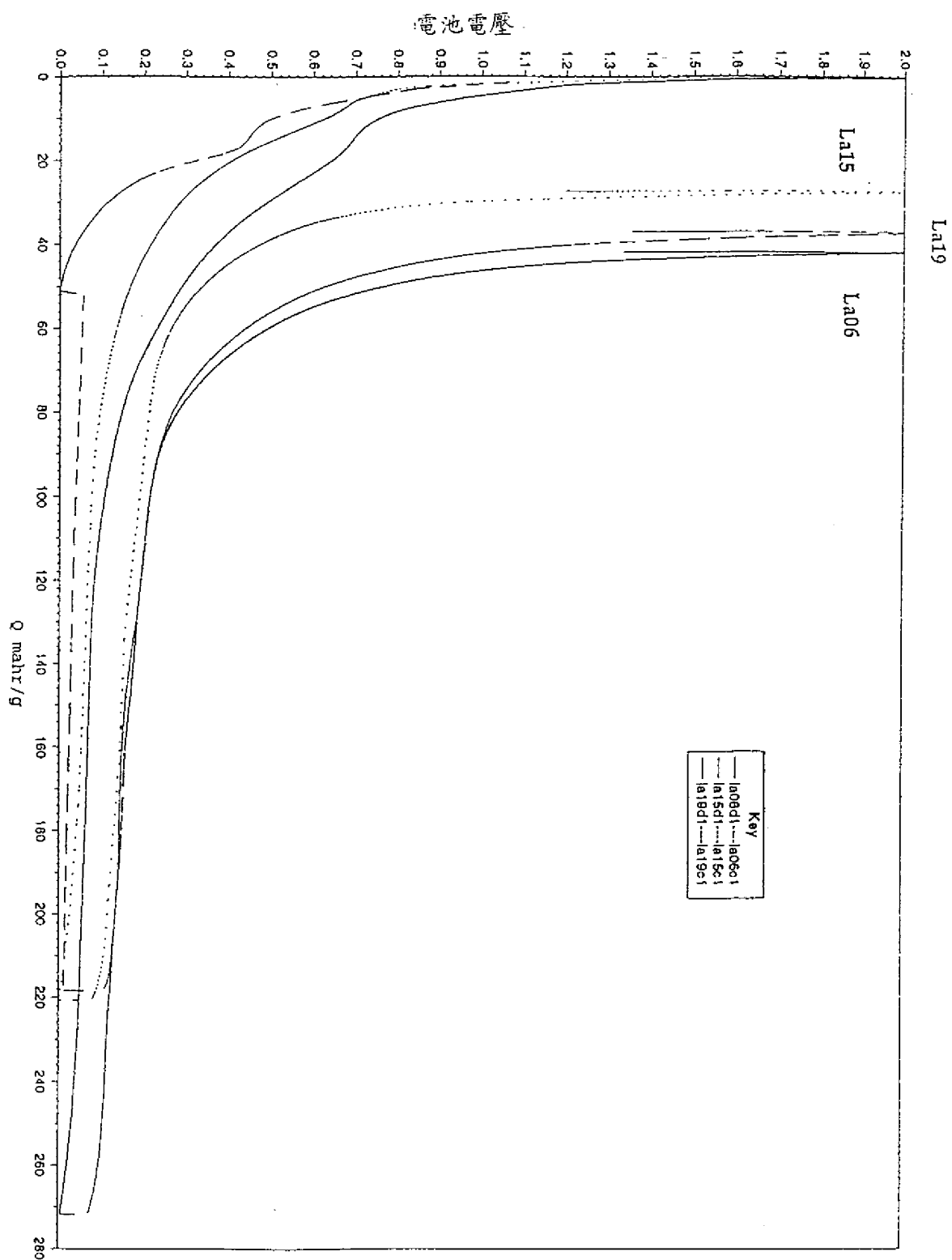


圖 27

412876



412876

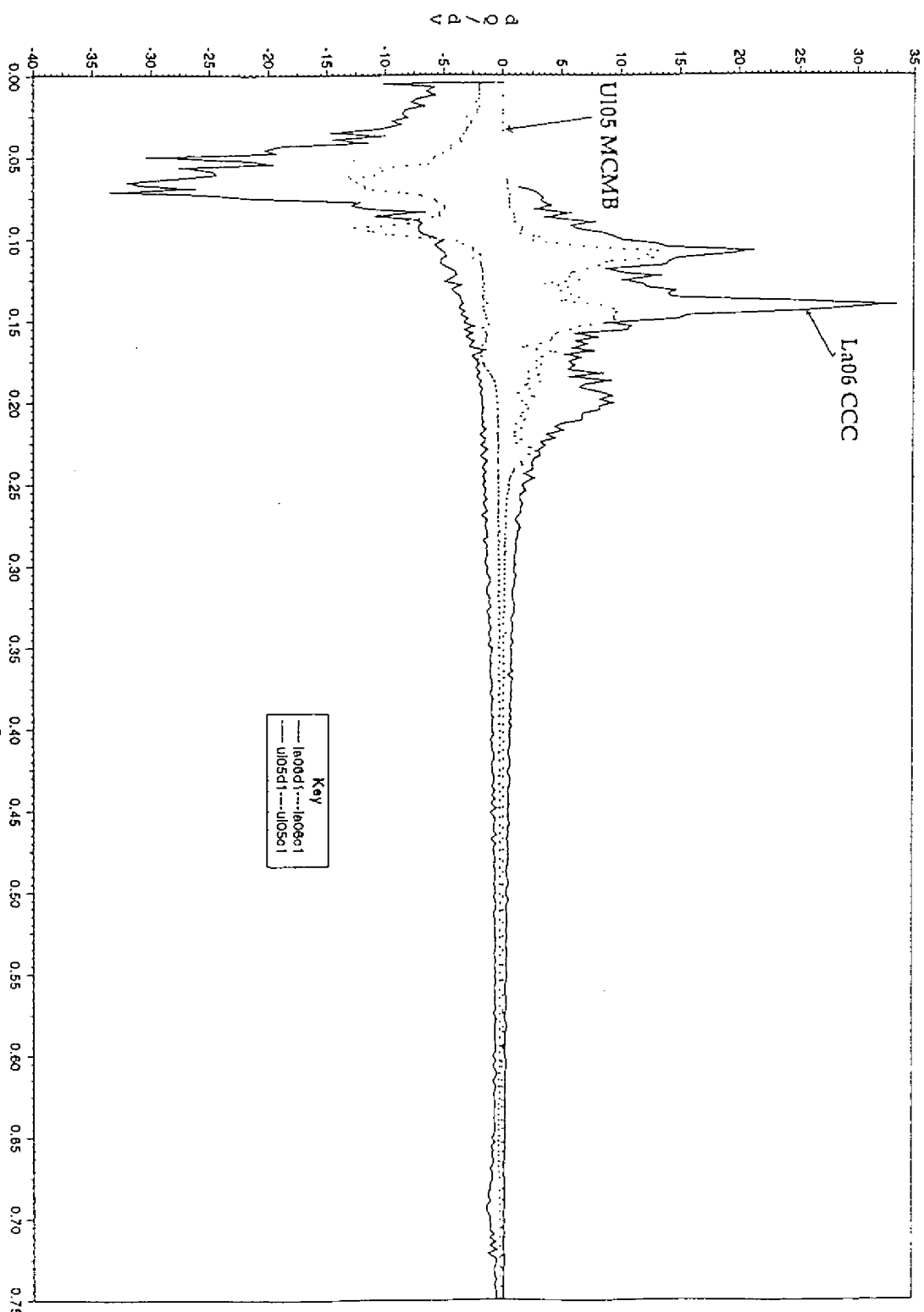


圖 29

412876

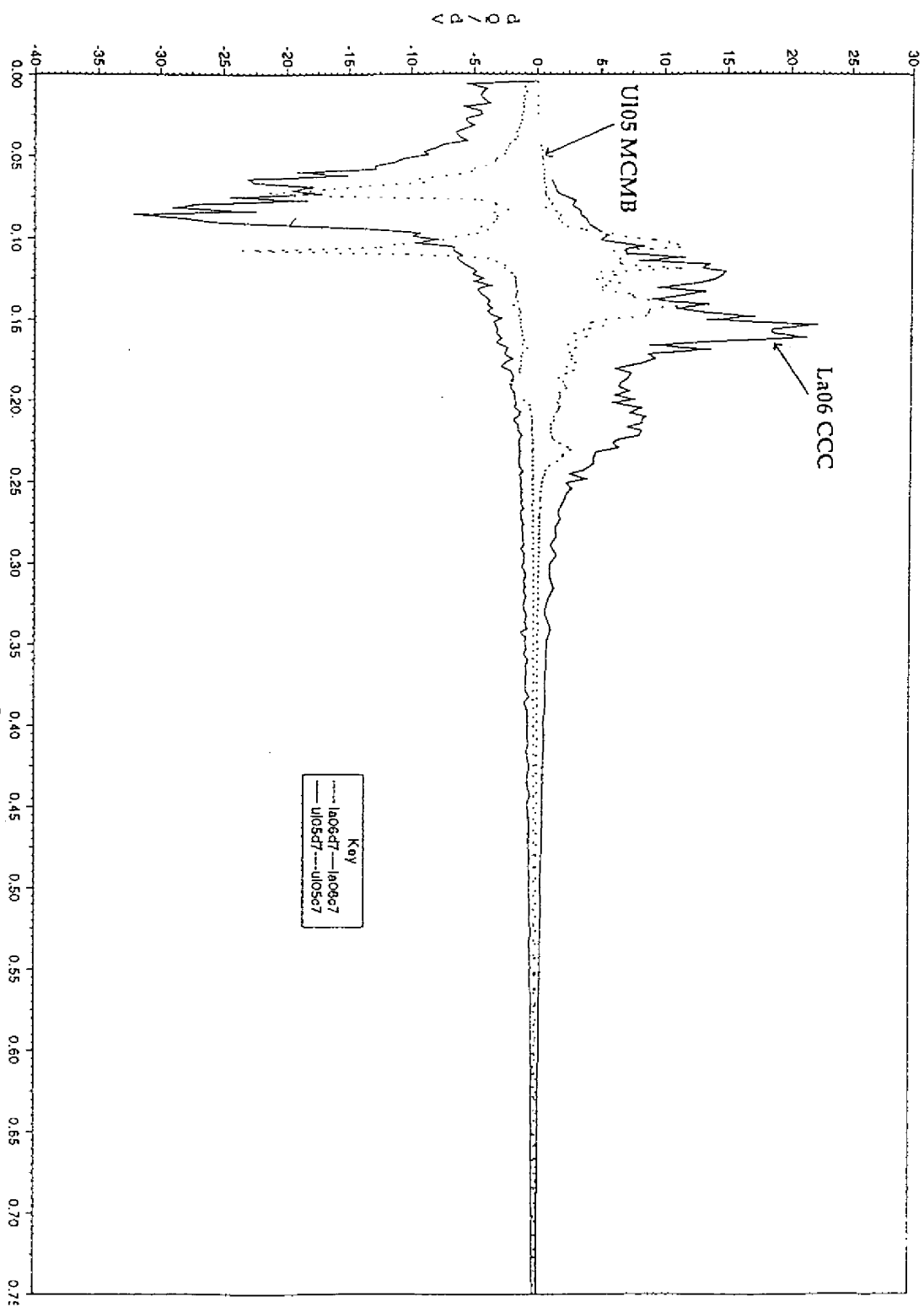


圖 30

412876

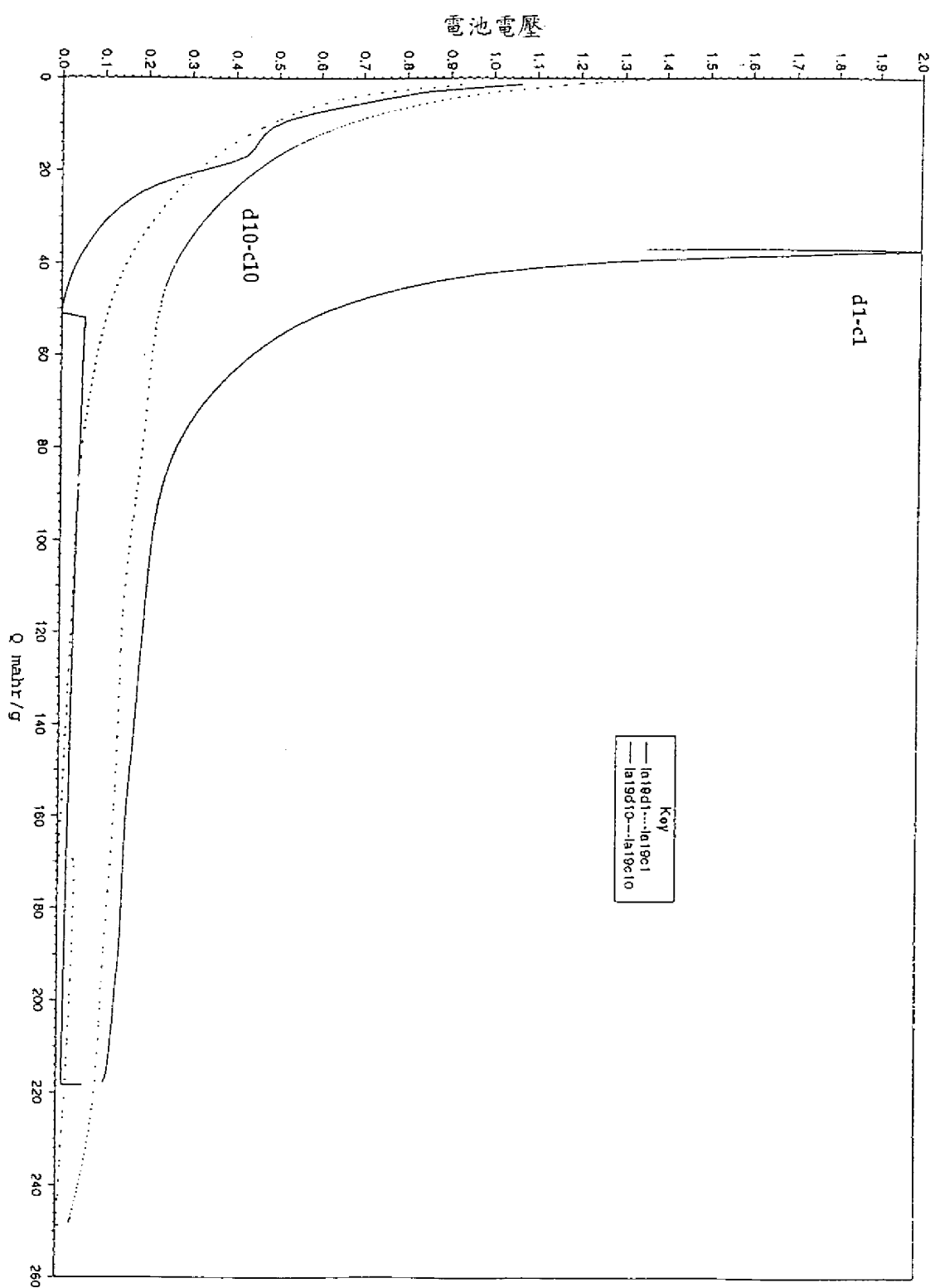
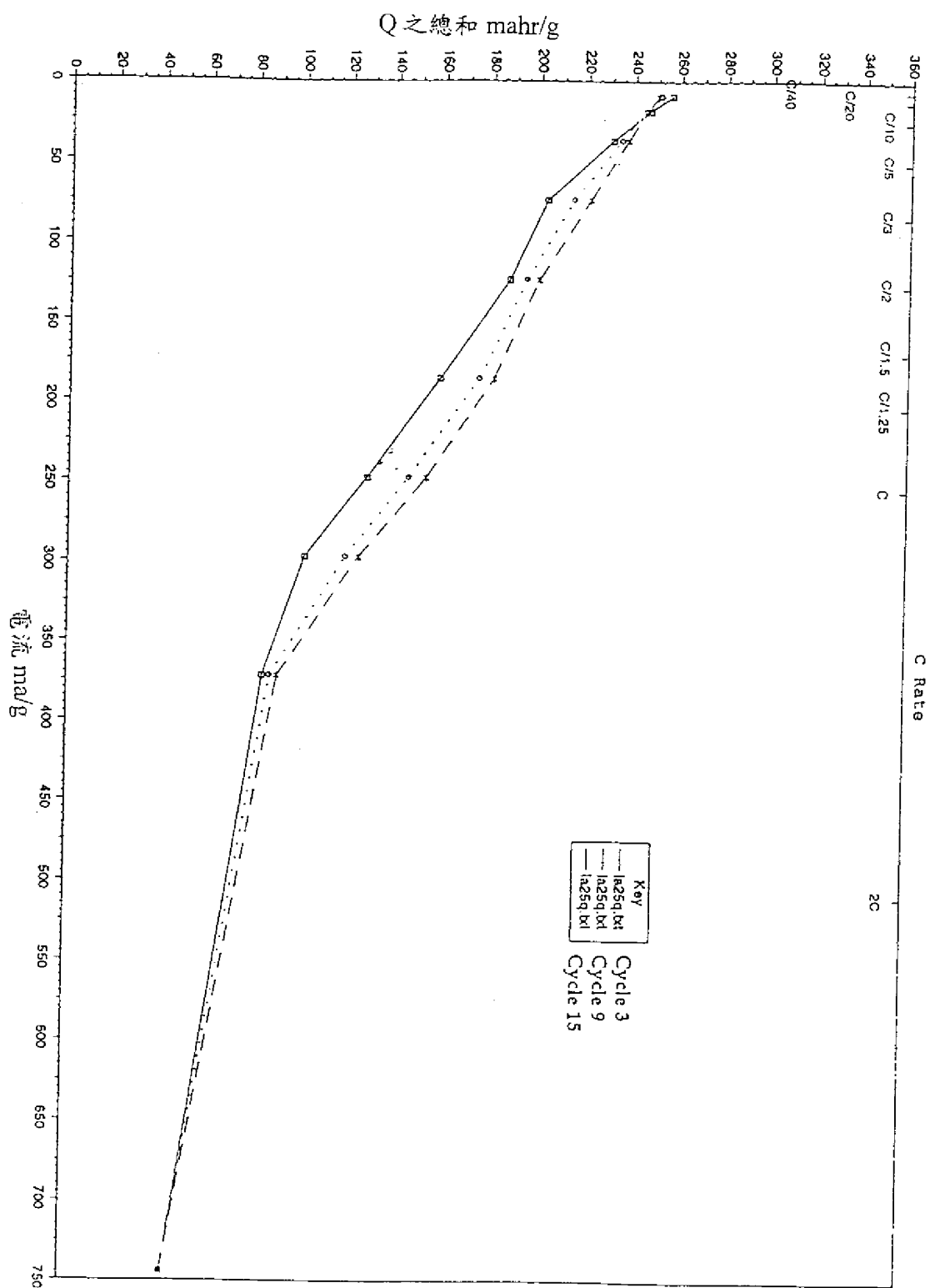


圖 31:

412876



412876

412876

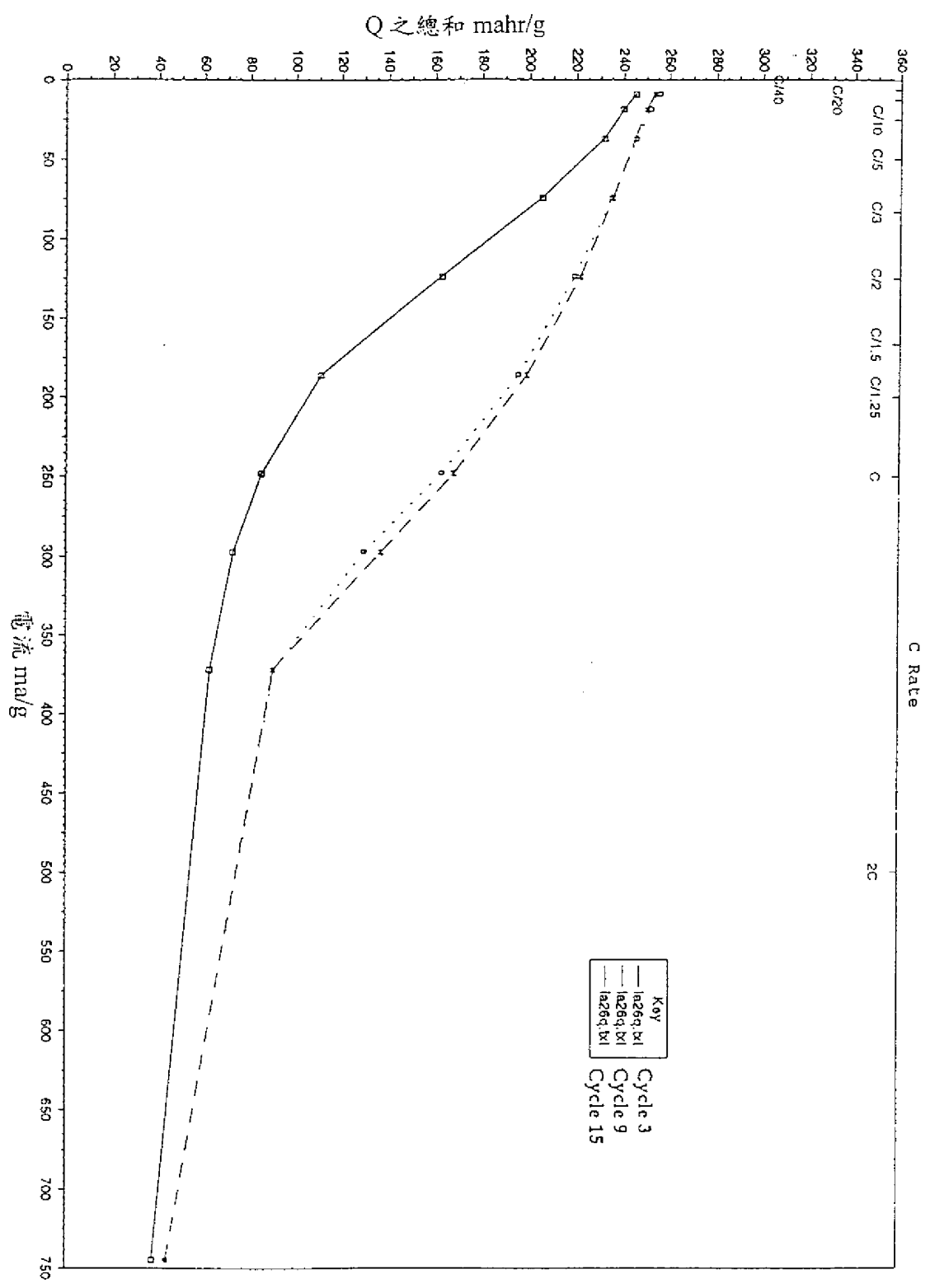


圖 33

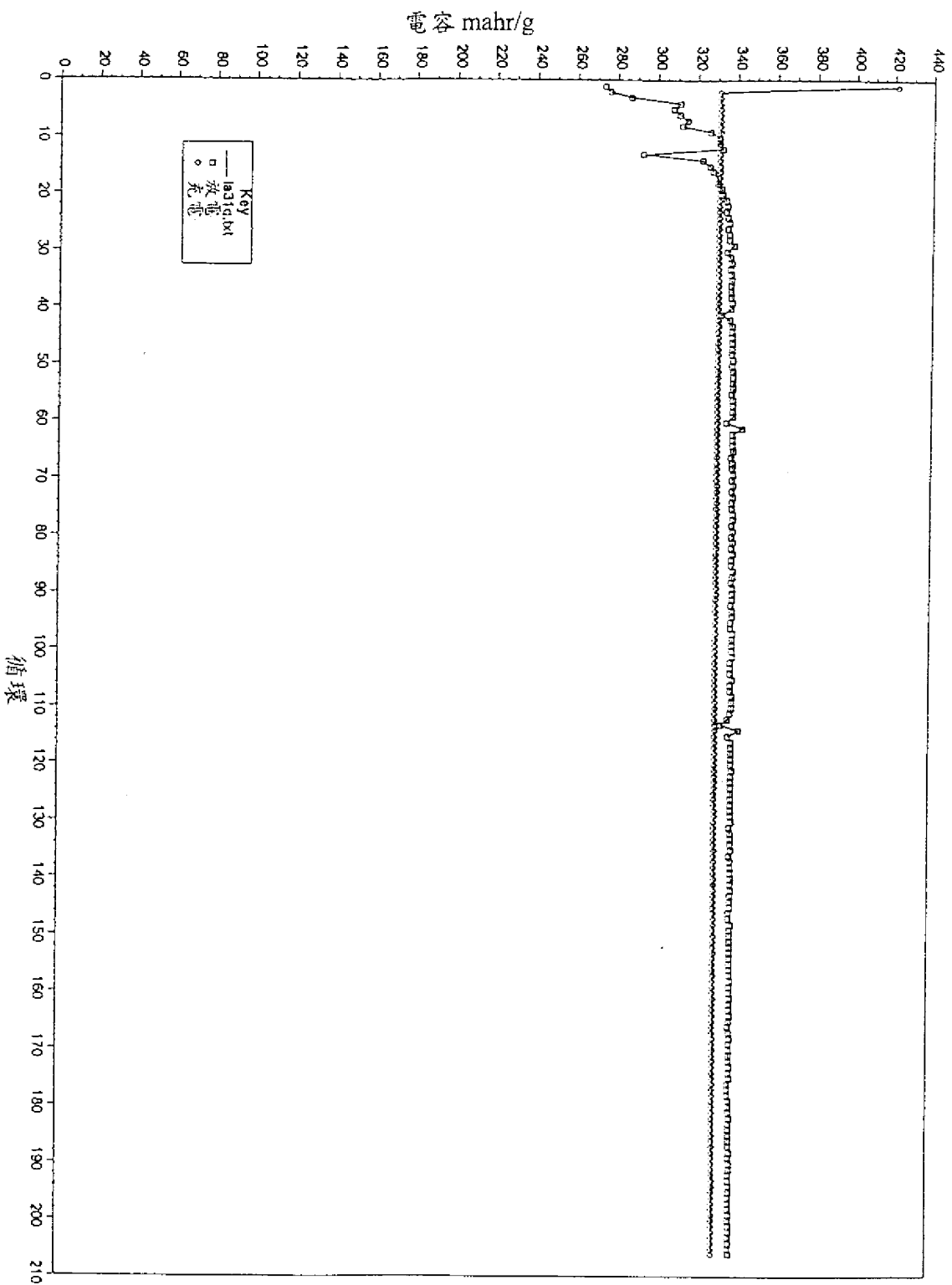


圖 34

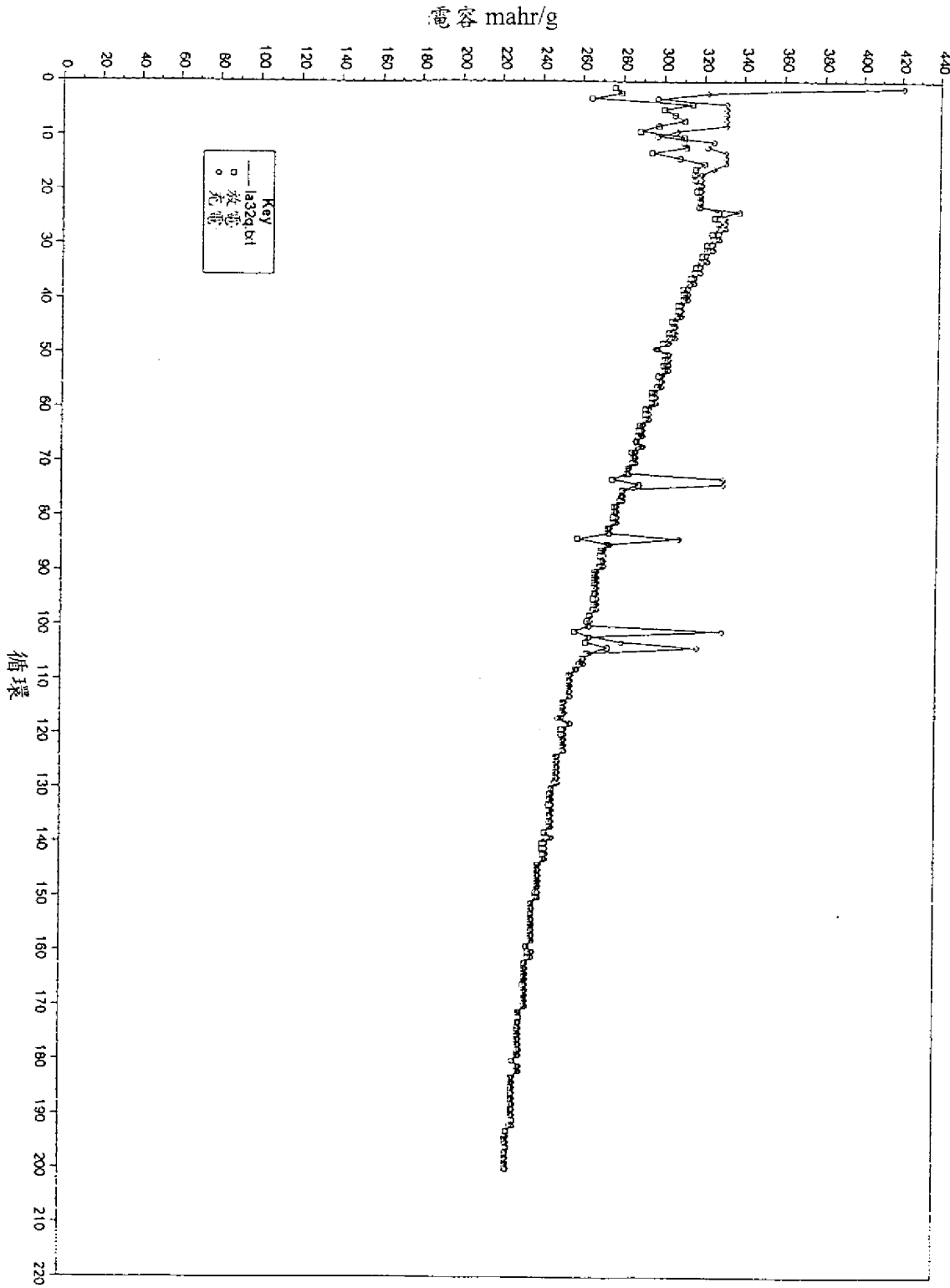


圖 35

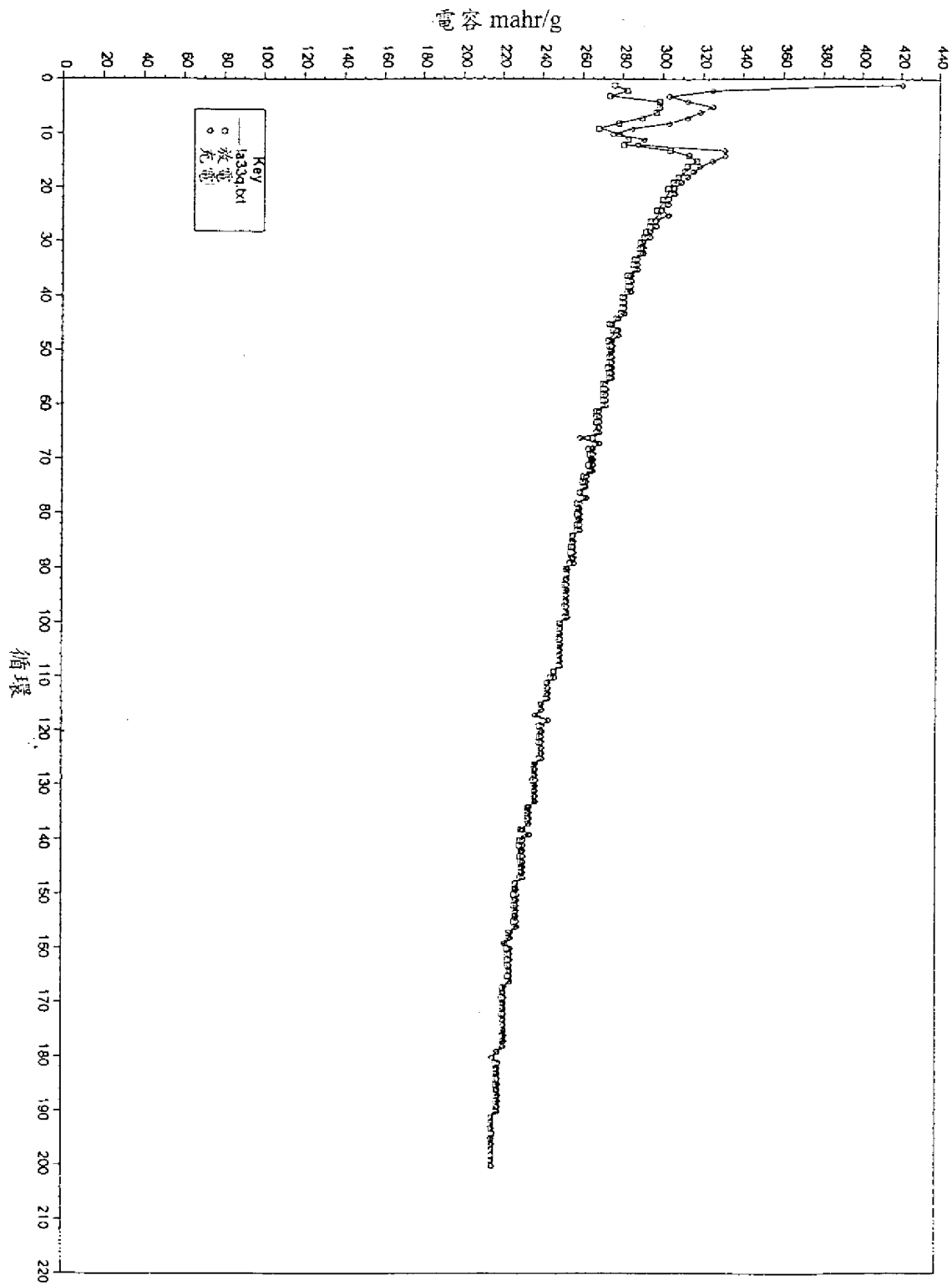


圖 36

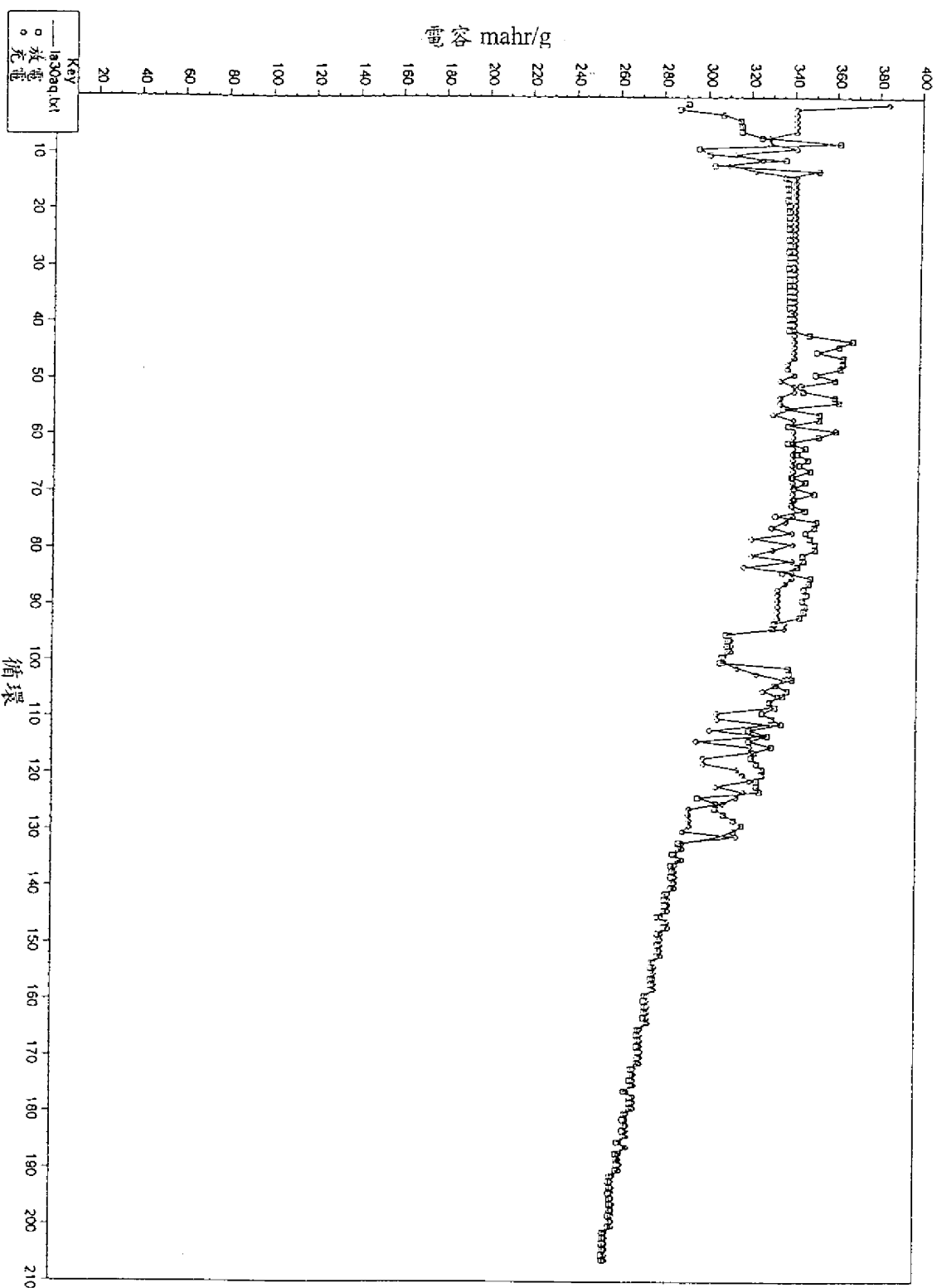


圖 37

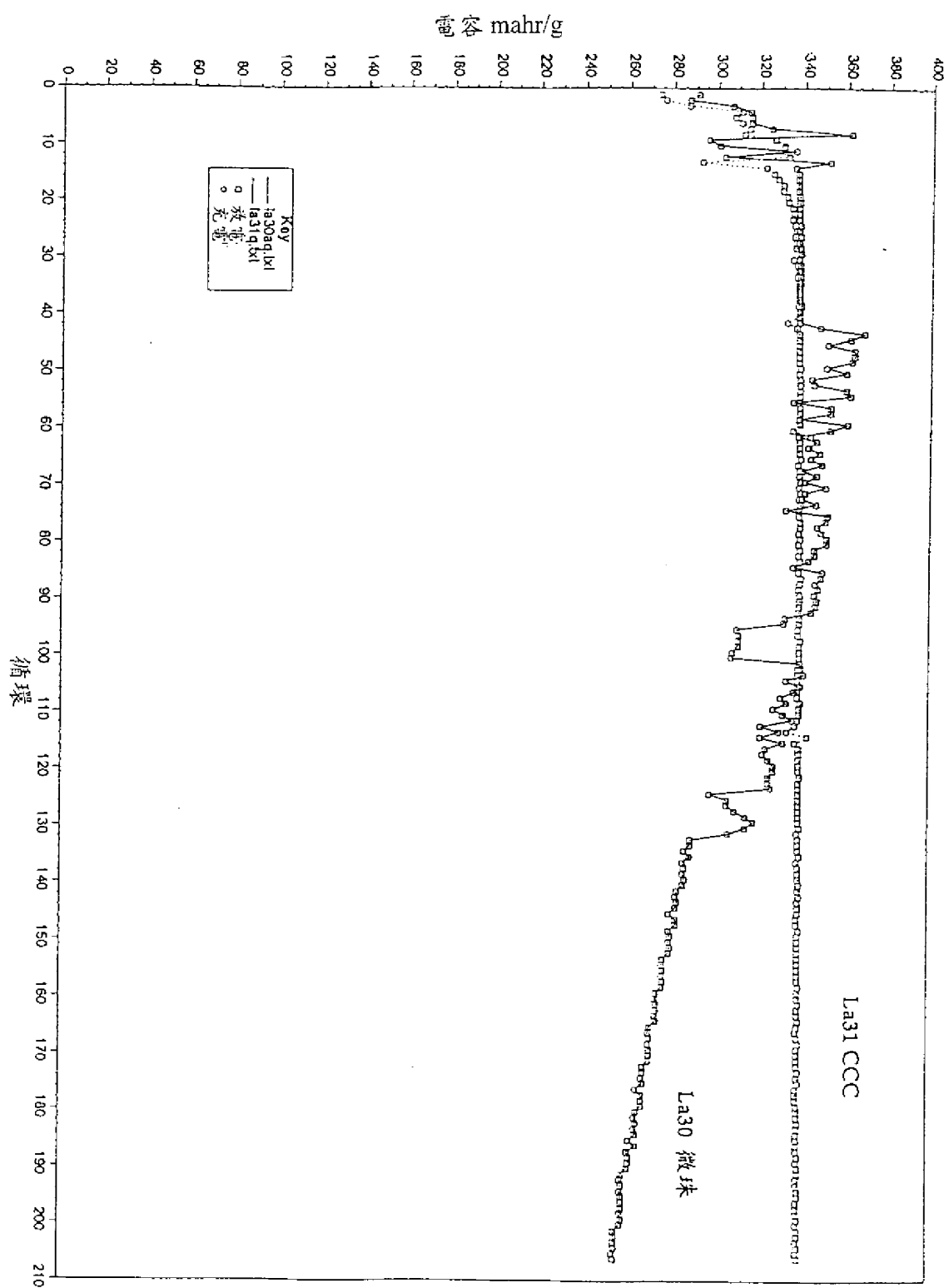


圖 38

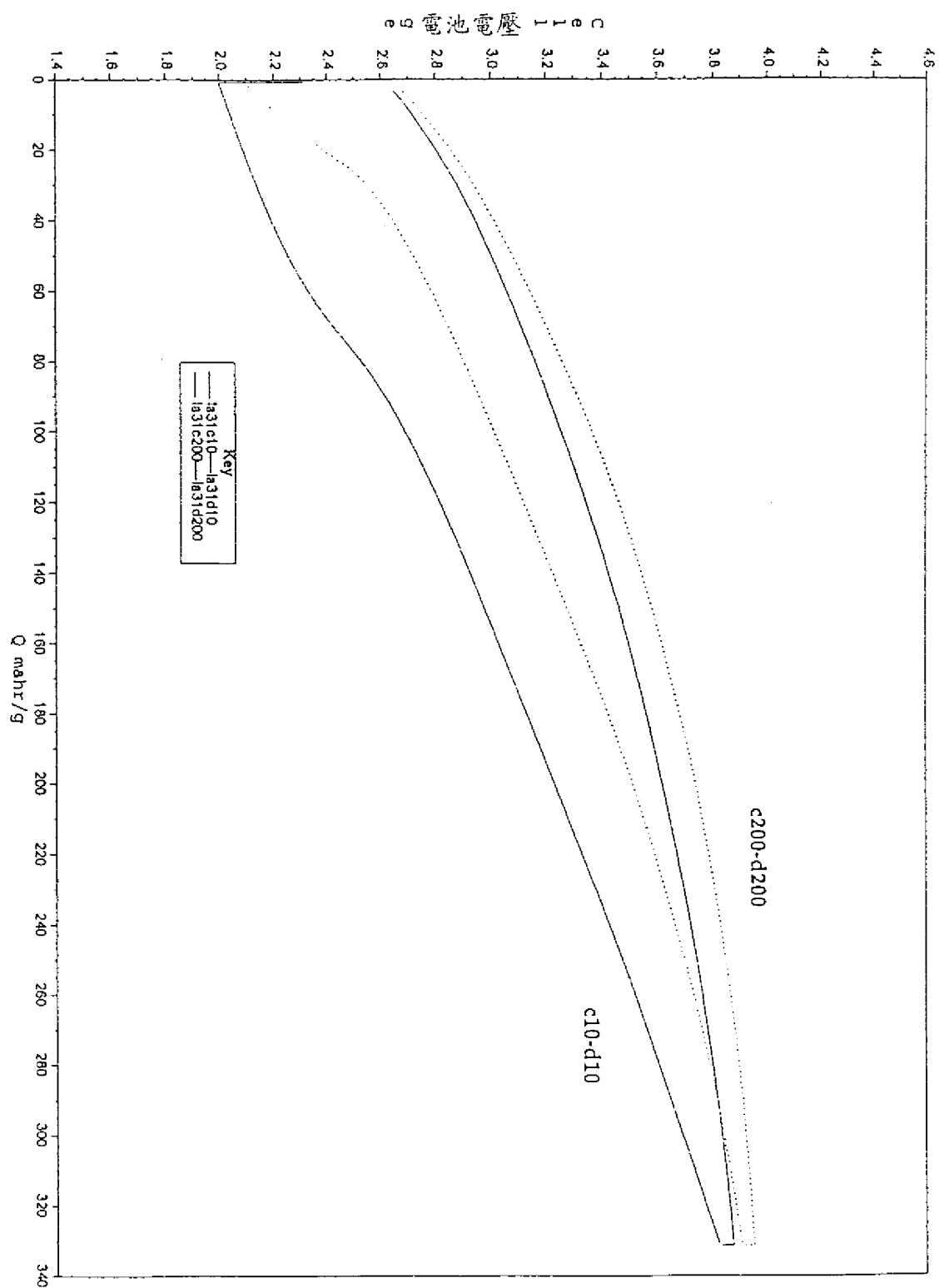


圖 39

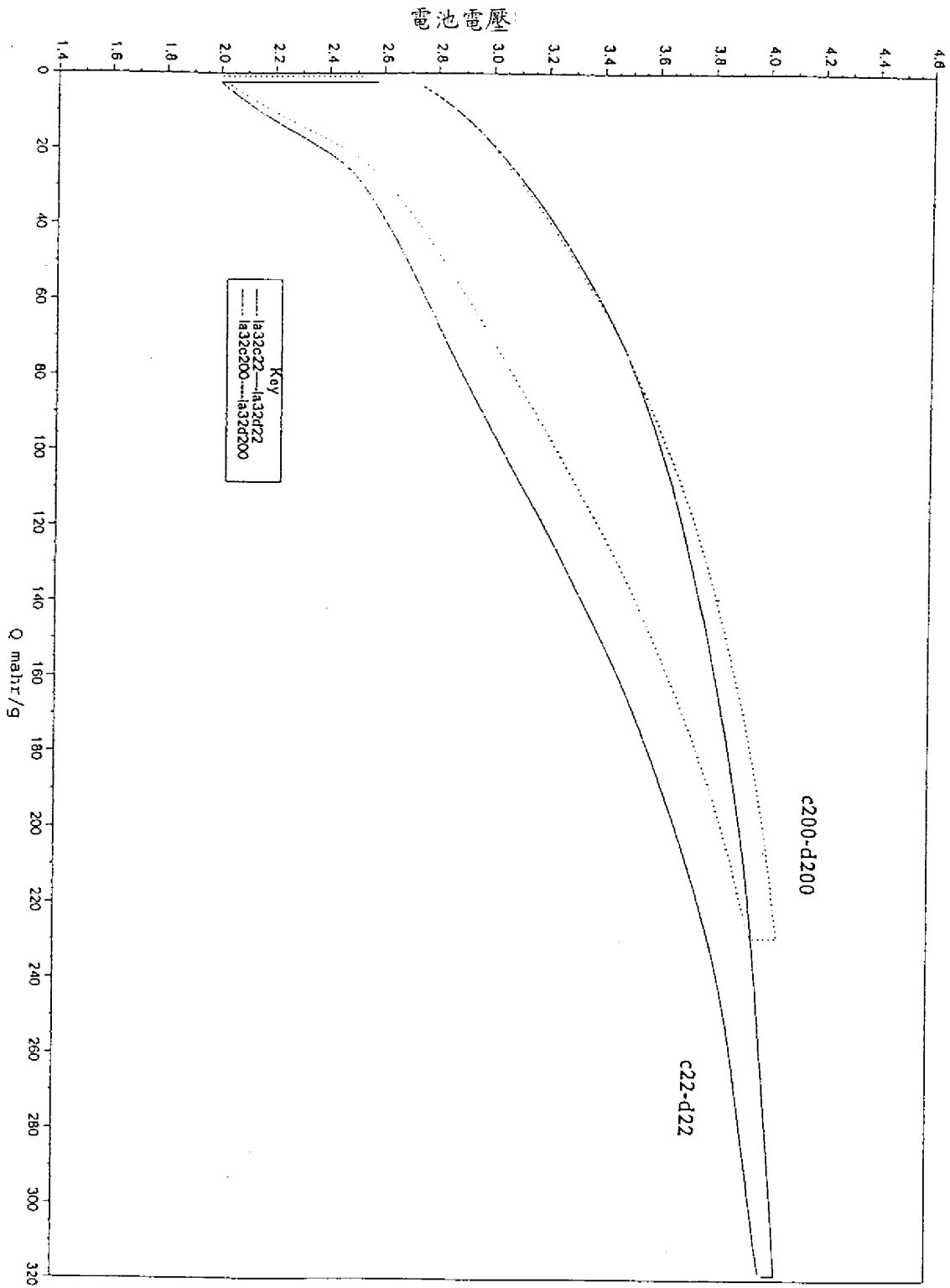


圖 40

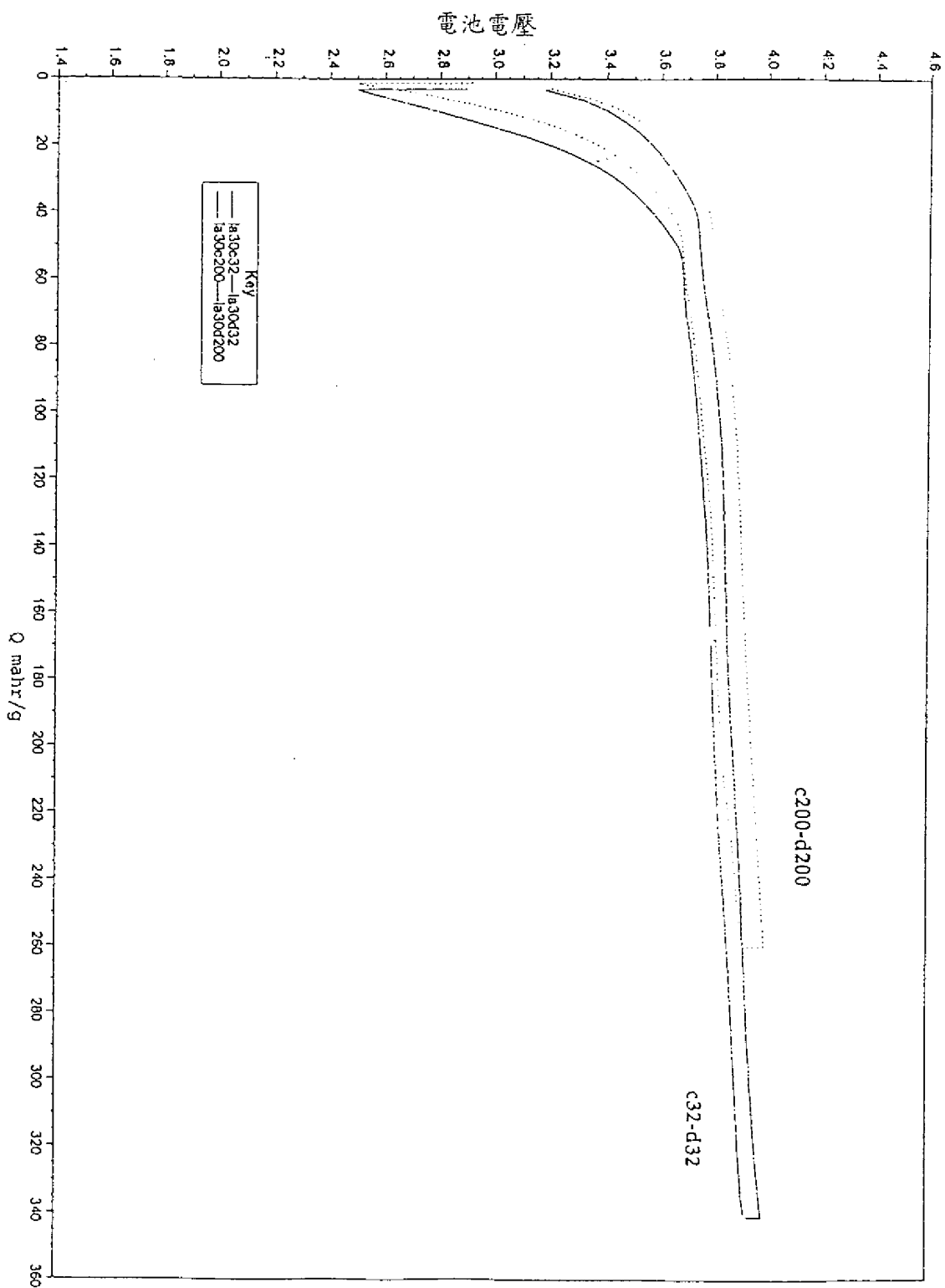
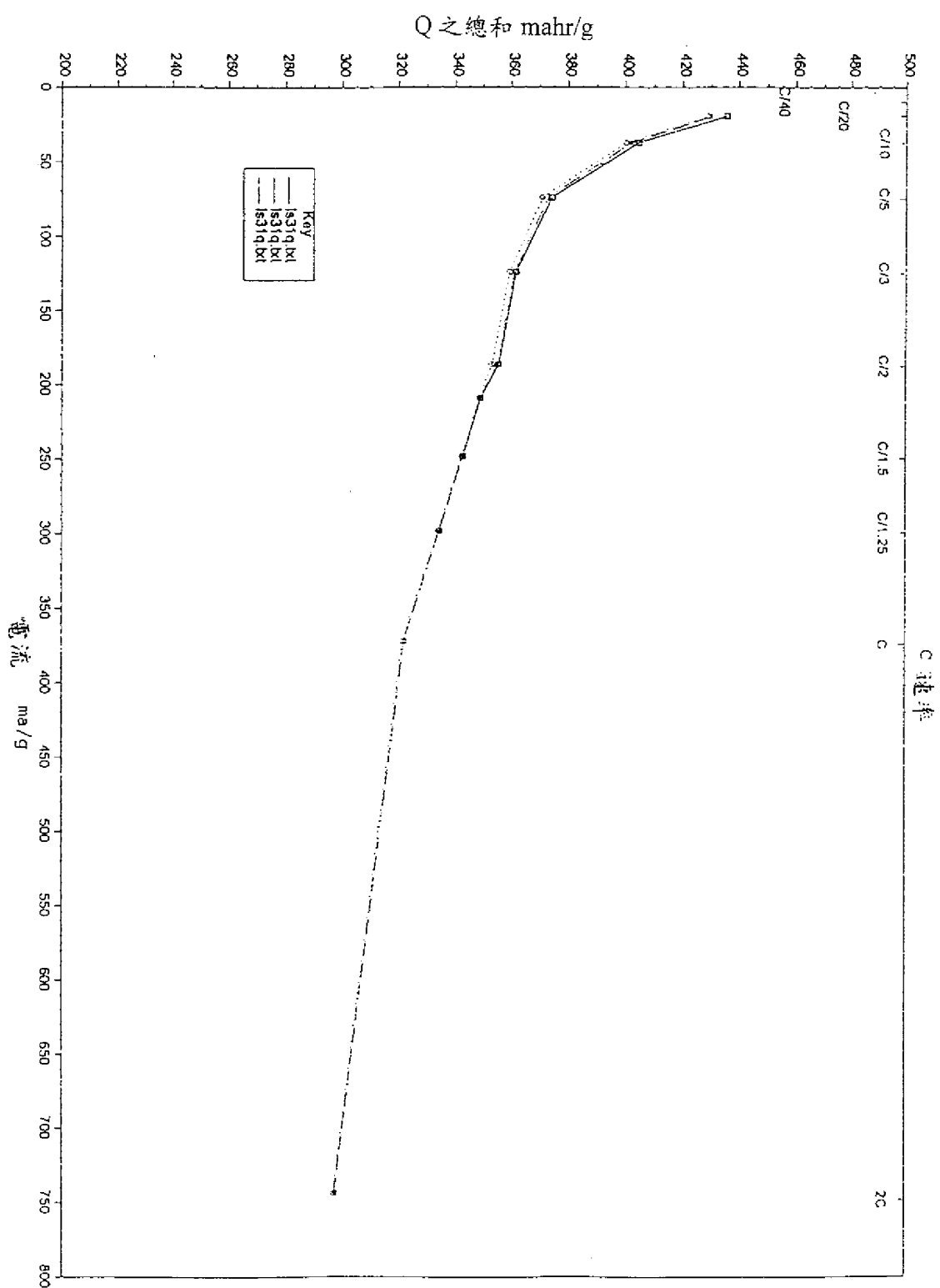


圖 41



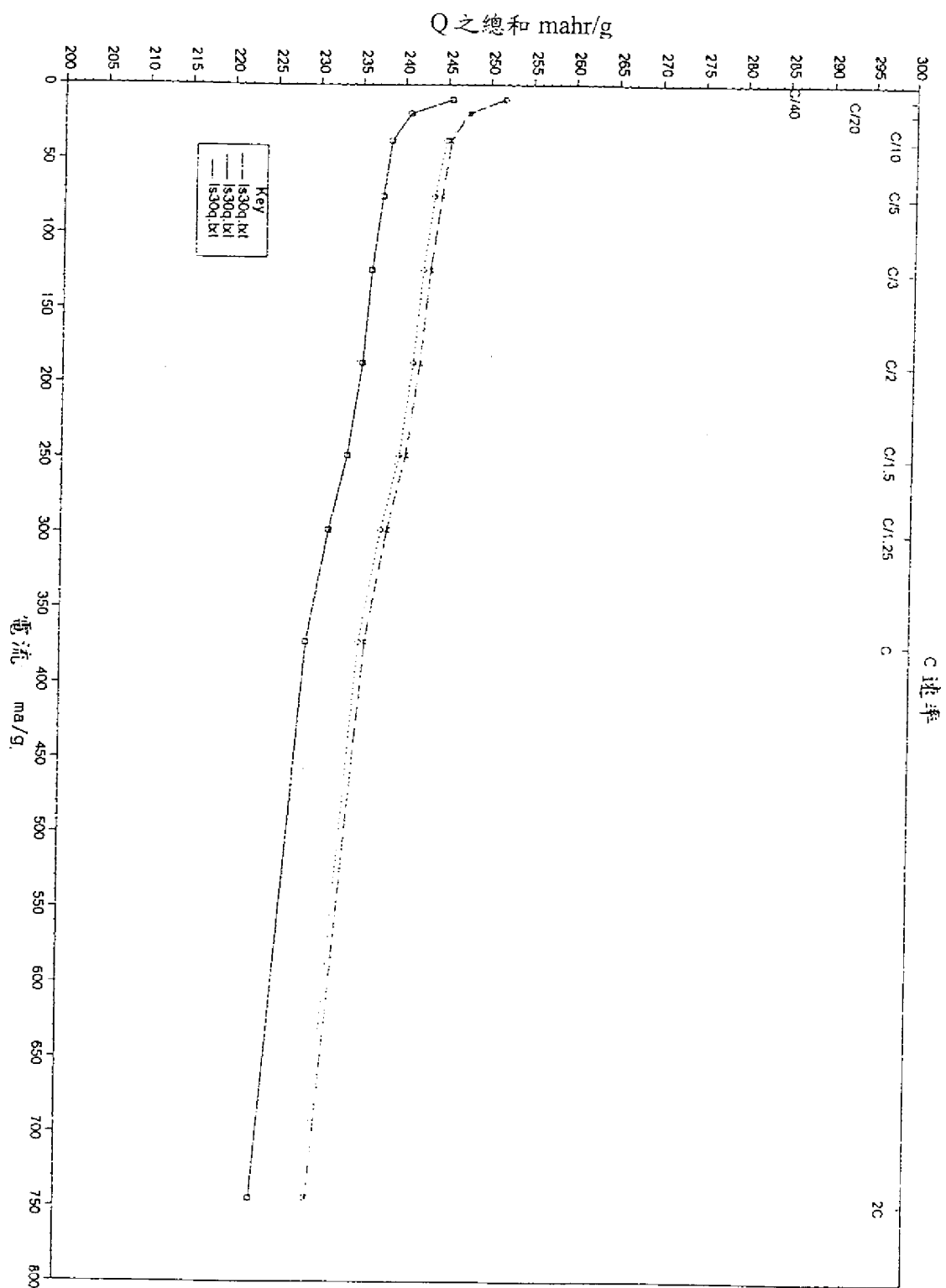


圖 43

412876

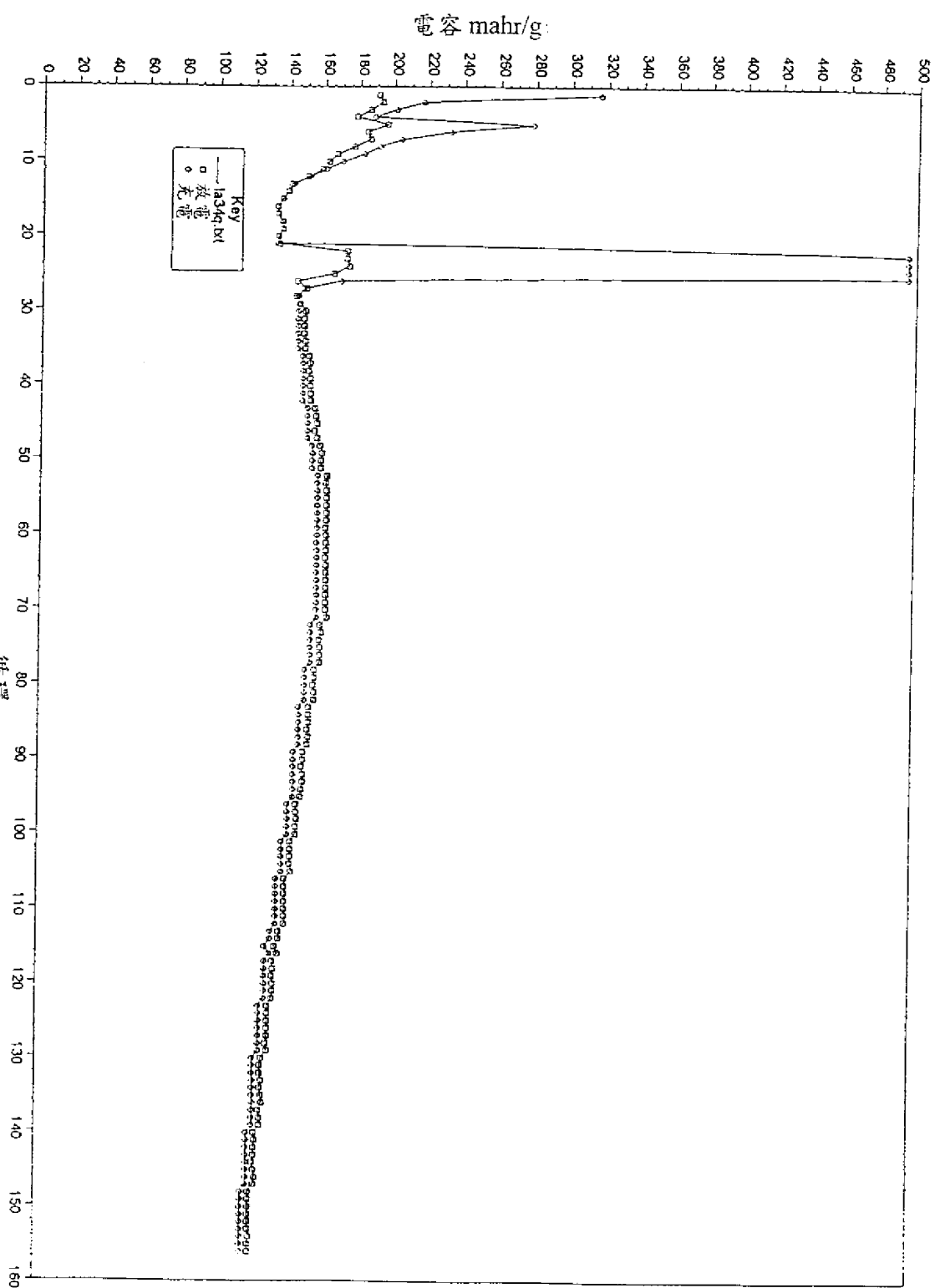


圖 44

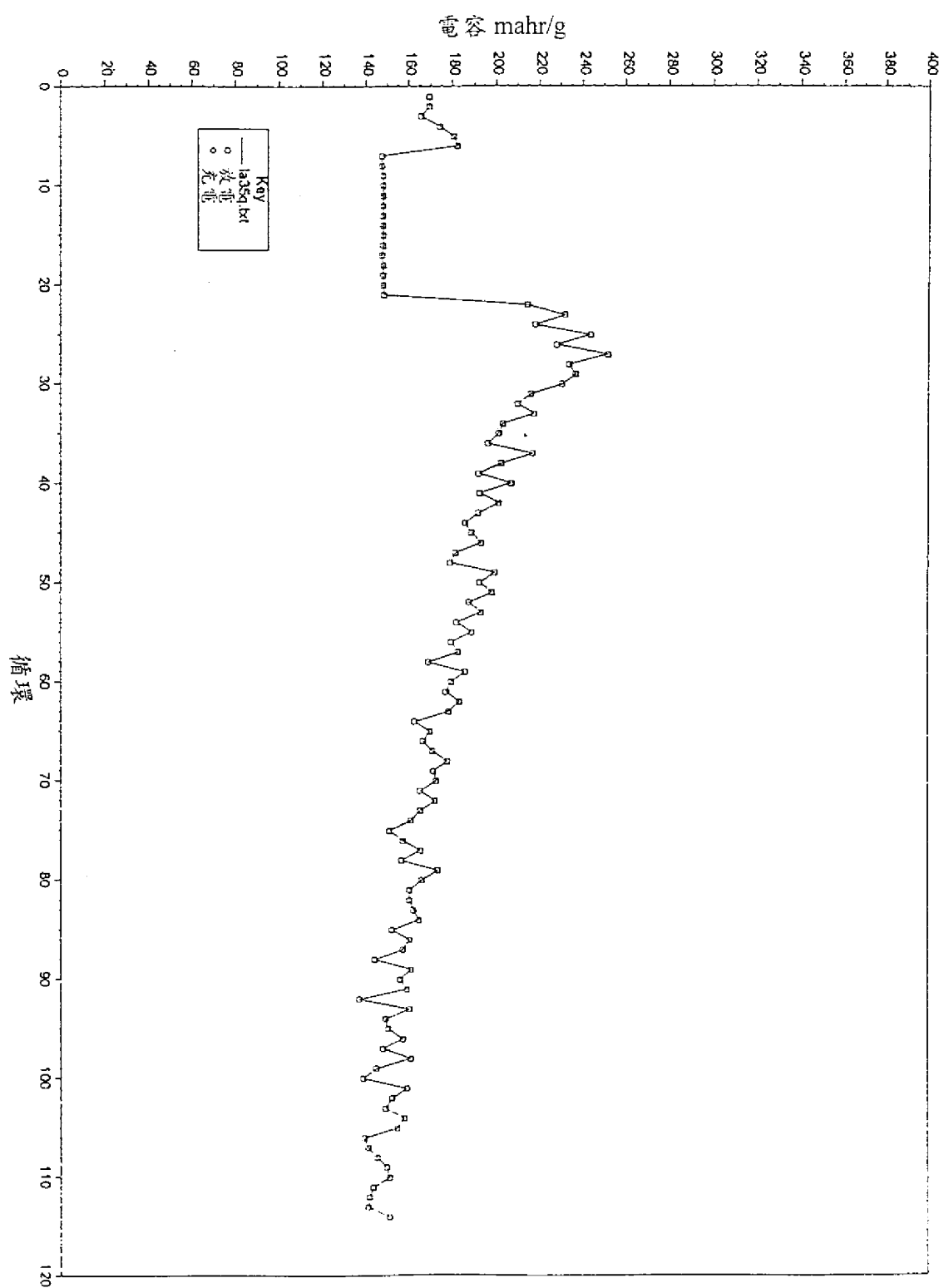


圖 45

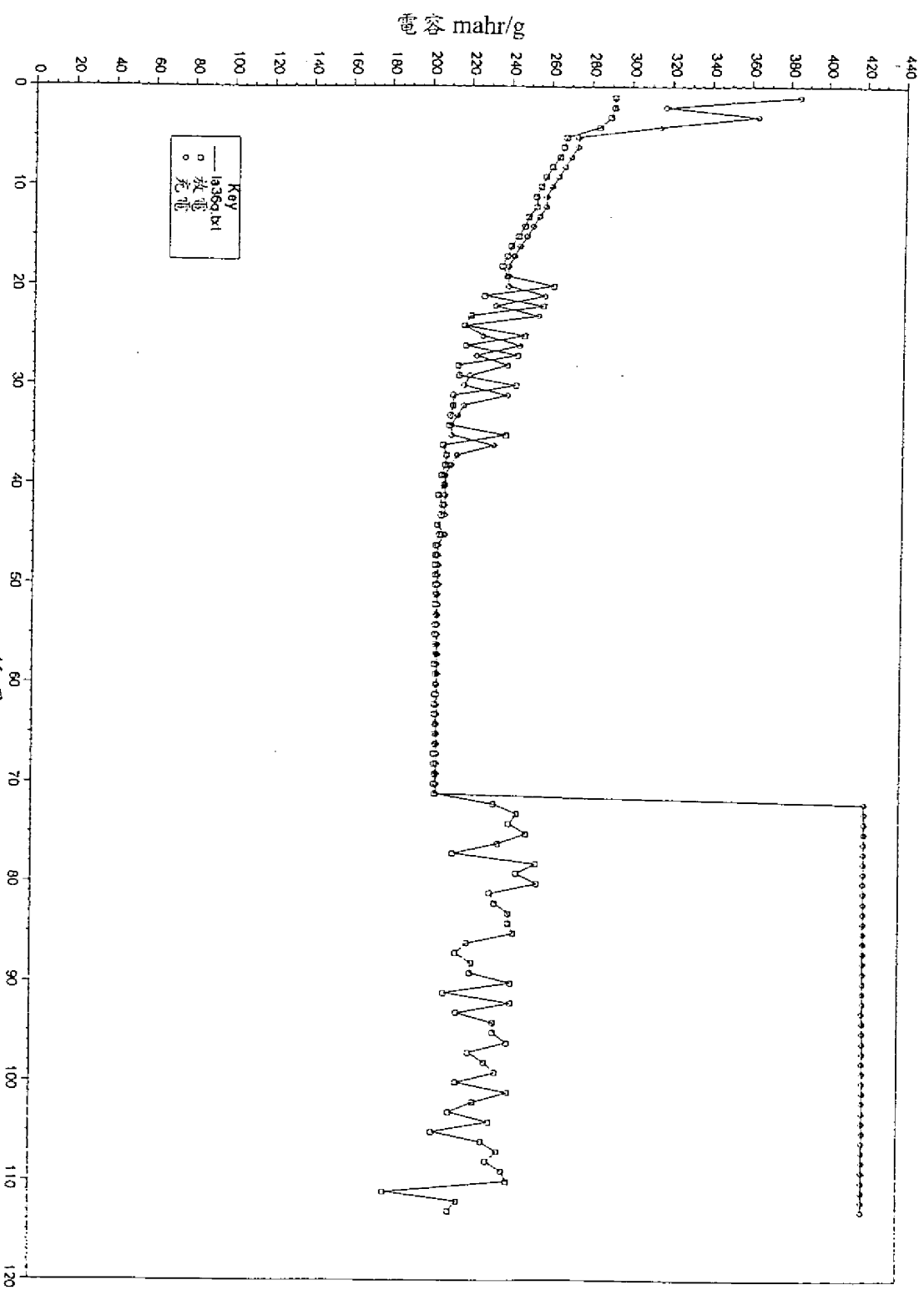


圖 46

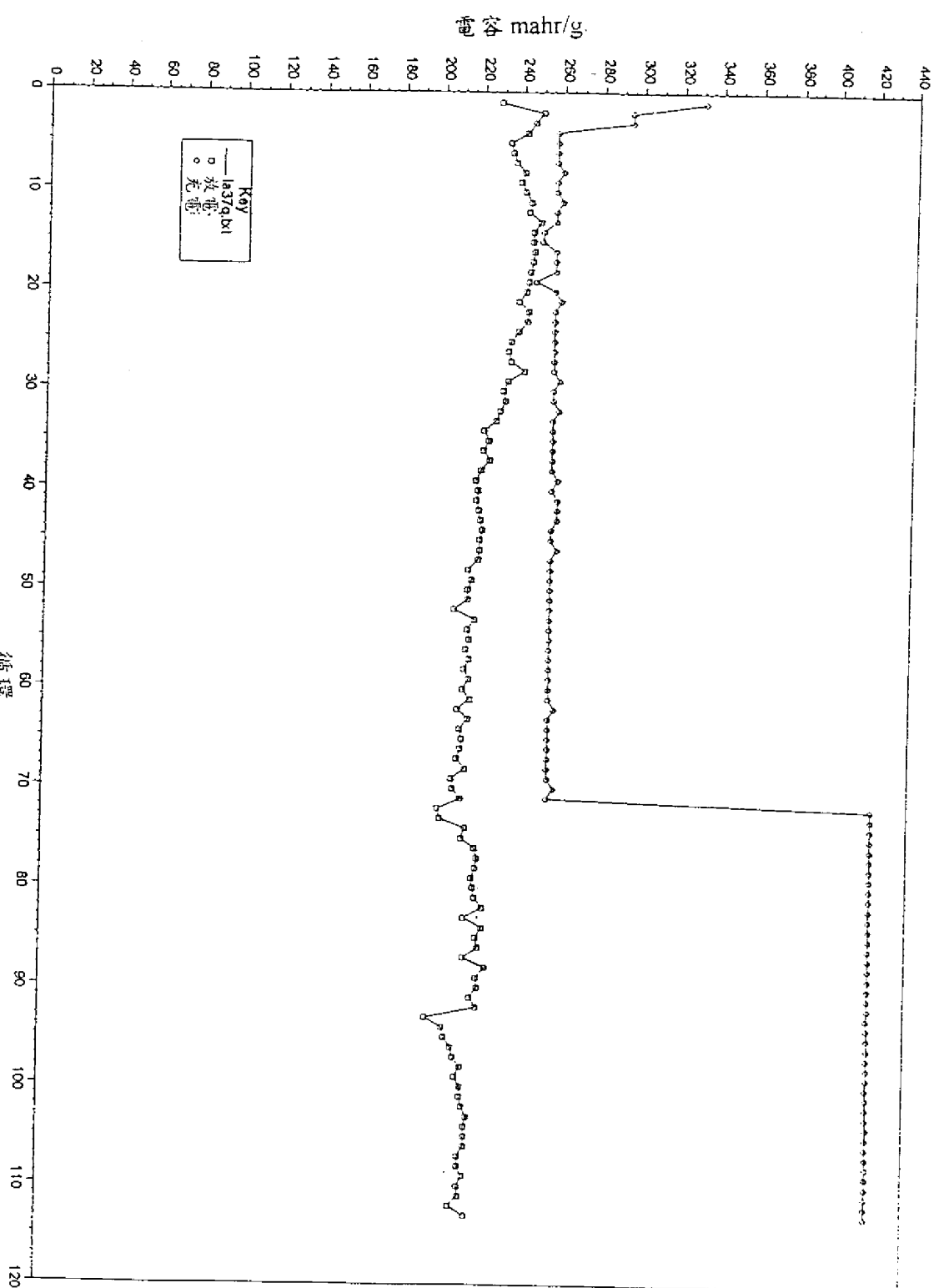


圖 47

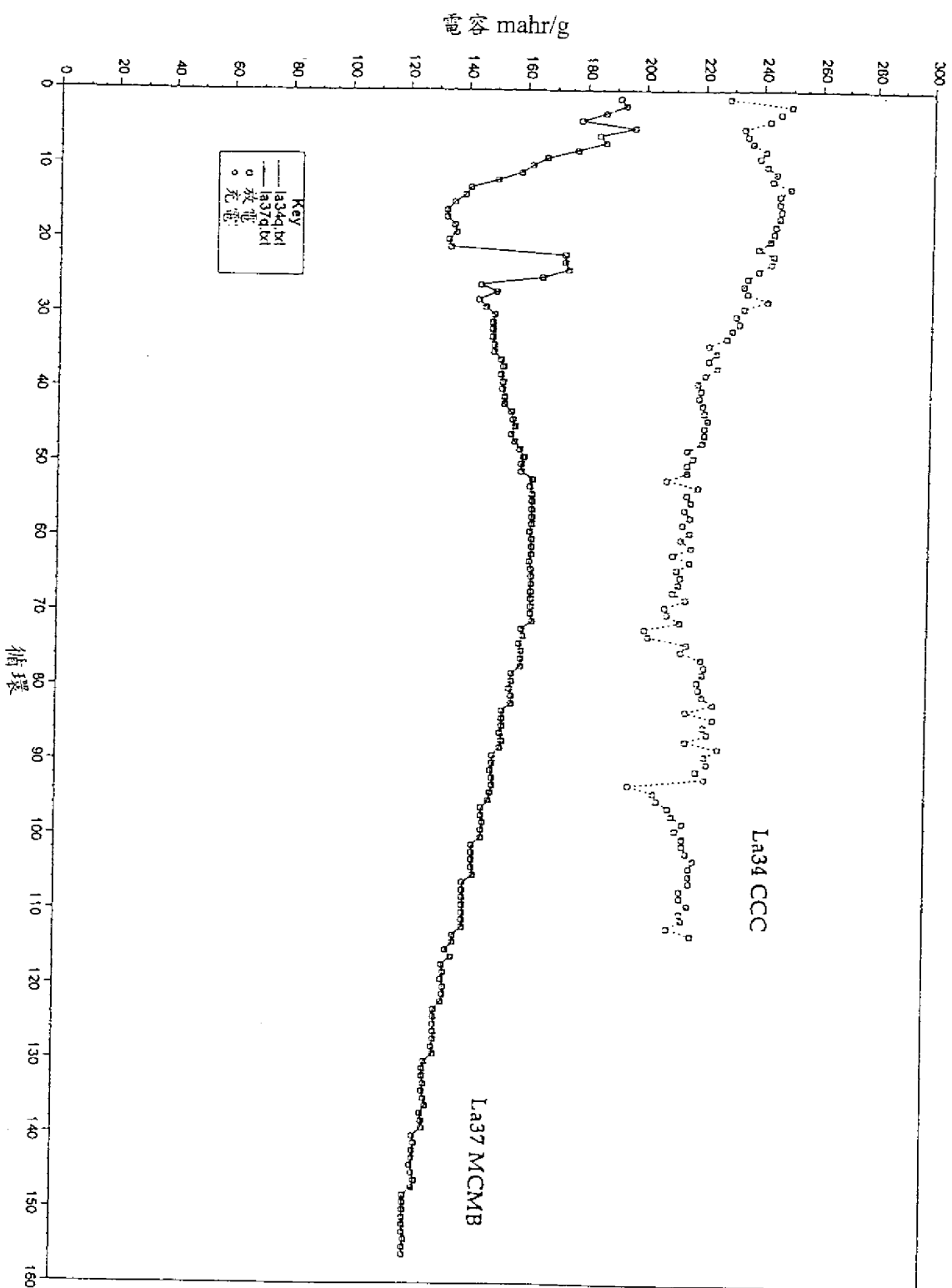


圖 48

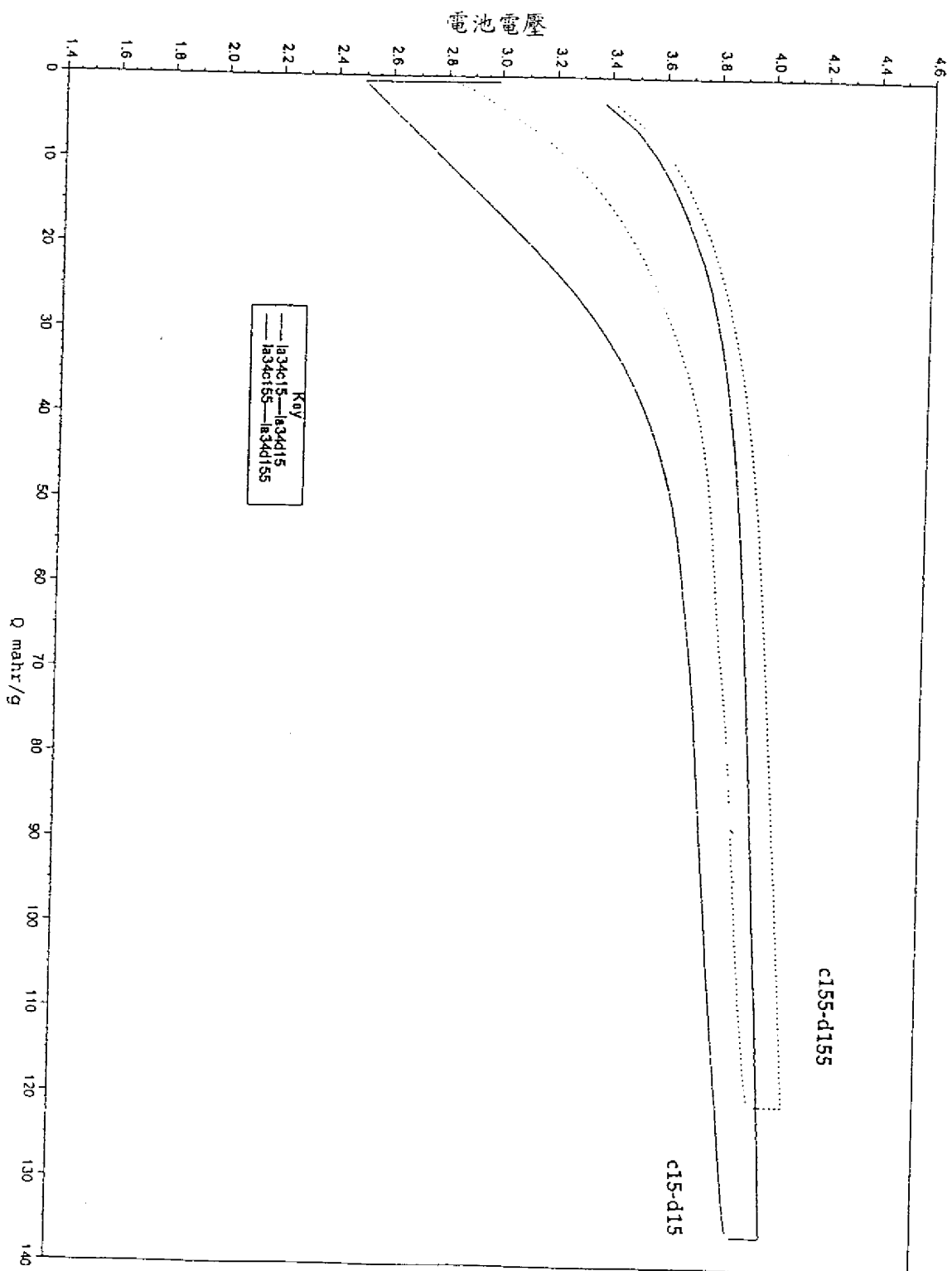


圖 49

