



(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 201225371 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100140011

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 02 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0525(2010.01)*

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/1391 (2010.01)

(30)優先權：2010/11/02 美國

12/938,073

(71)申請人：安維亞系統公司 (美國) ENVIA SYSTEMS, INC. (US)

美國

(72)發明人：阿米魯汀 夏布 AMIRUDDIN, SHABAB (IN)；文卡塔克蘭 蘇巴曼尼安

VENKATACHALAM, SUBRAMANIAN (IN)；李冰 LI, BING (CN)；洛佩姿 賀

曼 LOPEZ, HERMAN (US)；庫瑪 蘇吉特 KUMAR, SUJEET (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：35 項 圖式數：23 共 91 頁

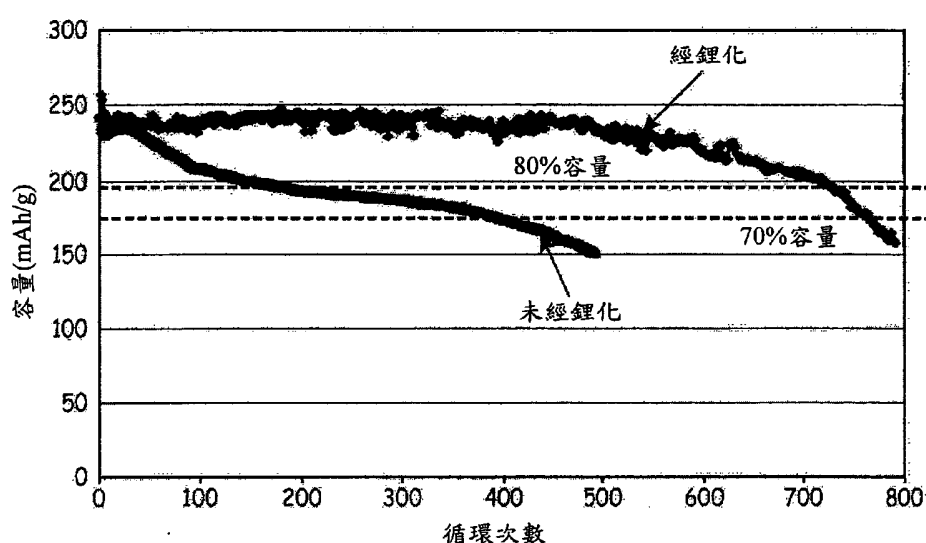
(54)名稱

具額外鋰之鋰離子電池

LITHIUM ION BATTERIES WITH SUPPLEMENTAL LITHIUM

(57)摘要

額外鋰可用於穩定使用富含鋰之金屬氧化物作為正電極活性材料之鋰離子電池。已獲得在長期循環下比容量之顯著改良。該額外鋰可提供給負電極，或另一選擇作為犧牲材料隨後驅入負電極活性材料中。該額外鋰可在電池裝配之前使用電化學沈積提供至負電極活性材料。該等正電極活性材料可包含層狀-層狀結構，該層狀-層狀結構包含錳以及鎳及/或鈷。





(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 201225371 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100140011

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 02 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0525(2010.01)*

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/1391 (2010.01)

(30)優先權：2010/11/02 美國

12/938,073

(71)申請人：安維亞系統公司 (美國) ENVIA SYSTEMS, INC. (US)

美國

(72)發明人：阿米魯汀 夏布 AMIRUDDIN, SHABAB (IN)；文卡塔克蘭 蘇巴曼尼安

VENKATACHALAM, SUBRAMANIAN (IN)；李冰 LI, BING (CN)；洛佩姿 賀

曼 LOPEZ, HERMAN (US)；庫瑪 蘇吉特 KUMAR, SUJEET (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：35 項 圖式數：23 共 91 頁

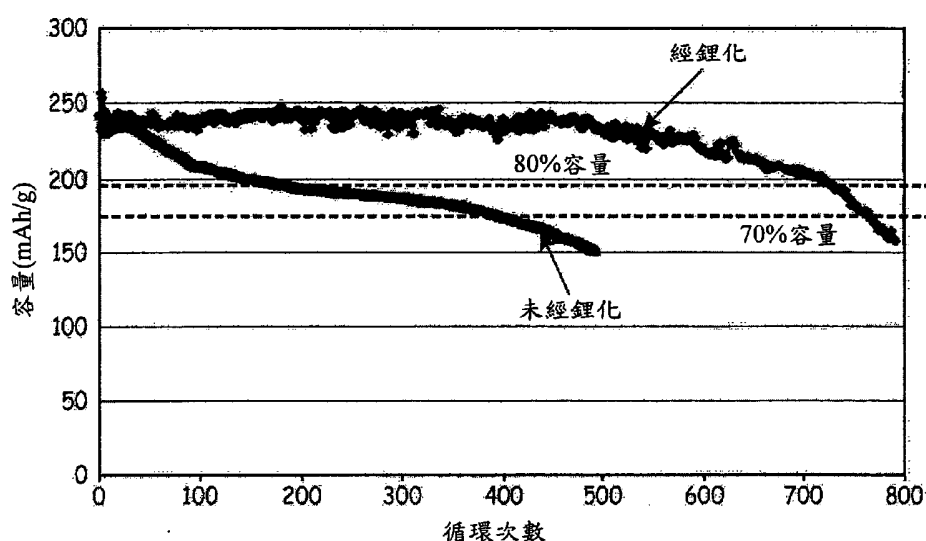
(54)名稱

具額外鋰之鋰離子電池

LITHIUM ION BATTERIES WITH SUPPLEMENTAL LITHIUM

(57)摘要

額外鋰可用於穩定使用富含鋰之金屬氧化物作為正電極活性材料之鋰離子電池。已獲得在長期循環下比容量之顯著改良。該額外鋰可提供給負電極，或另一選擇作為犧牲材料隨後驅入負電極活性材料中。該額外鋰可在電池裝配之前使用電化學沈積提供至負電極活性材料。該等正電極活性材料可包含層狀-層狀結構，該層狀-層狀結構包含錳以及鎳及/或鈷。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於基於鋰之電池，其具有諸如富含鋰之組合物等正電極活性材料及在充電期間可嵌入/合金化鋰之負電極活性材料，其中除由該正電極活性材料提供之可移除鋰以外，該電池亦係由其他不穩定或可脫出鋰形成。本發明進一步係關於在極高比容量下意外地具有極佳循環之高電壓鋰二次電池。

【先前技術】

鋰電池因其相對高能量密度而廣泛用於消費性電子裝置中。可再充電電池亦稱作二次電池，且鋰離子二次電池通常具有嵌入鋰或與鋰合金化之負電極材料。對於一些現有市售電池而言，負電極材料可為石墨，且正電極材料可包含鋰鈷氧化物(LiCoO_2)。實際上，僅可使用中等部分的陰極理論容量。目前在商業應用中還有至少兩種其他基於鋰之陰極材料。該兩種材料係具有尖晶石結構之 LiMn_2O_4 及具有橄欖石結構之 LiFePO_4 。此等其他材料在能量密度方面並未提供任何顯著改良。

鋰離子電池根據其應用通常分為兩類。第一類涉及高功率電池，藉此鋰離子電池經設計以在諸如電動工具及混合電動車(HEV)等應用中遞送高電流(安培)。然而，由於提供高電流之設計通常會降低可自電池遞送之總能量，故如此設計使此等電池單元能量降低。第二類設計涉及高能量電池，其中將鋰離子電池組單元設計為可在諸如蜂巢式電

話、膝上型電腦、電動車(EV)及插電式混合電動車(PHEV)等應用中遞送低至中等電流(安培)且遞送較高總容量。

【發明內容】

在第一態樣中，本發明係關於鋰離子電池，其包含額外鋰、正電極、負電極、位於該正電極與該負電極之間之隔離件及包含鋰離子之電解質。在一些實施例中，該負電極包含鋰嵌入/合金化組合物，且該正電極包含近似地由式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 表示之組合物，其中M係一或多個金屬元素，x係約0.01至約0.33，y係約x-0.2至約x+0.2，前提係 $y \geq 0$ ，且z係0至約0.2。

在又一態樣中，本發明係關於鋰離子電池，其包含包含鋰嵌入組合物之負電極；包含 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 之正電極，其中M係一或多個金屬元素，x係約0.01至約0.33，y係約x-0.2至約x+0.2，前提係 $y \geq 0$ ，且z係0至約0.2；及位於該負電極與該正電極之間之隔離件。在4.5 V及2.0 V之間在600次循環後，該負電極可包含不超過約1重量%來自正電極之金屬。

在另一態樣中，本發明係關於鋰離子電池，其包含正電極、負電極、位於該正電極與該負電極之間之隔離件及包含鋰離子之電解質，該負電極包含鋰嵌入/合金化組合物。該正電極可包含近似地由式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 表示之組合物，其中M係一或多種金屬元素，x係約0.01至約0.33，y係約x-0.2至約x+0.2，前提係 $y \geq 0$ ，且z係0至約0.2。在一些實施例中，在自4.5伏特至2伏特使該電池循環20次循環

後且在使該電池放電至98%放電容量後，可移除負電極並在隨著自負電極相應移除鋰容量為負電極容量的至少約0.5%時，以電化學方式使其脫嵌/去合金化。

在其他態樣中，所主張之發明係關於鋰離子電池，其包含正電極、負電極、位於該正電極與該負電極之間之隔離件及包含鋰離子之電解質，該負電極包含鋰嵌入/合金化組合物，其中當自第5次循環至第200次循環以C/3速率自4.5 V放電至2 V時，該正電極在第200次循環的室溫放電比容量為第5次循環放電比容量的至少約92.5%。

此外，本發明係關於鋰離子電池，其包含正電極、負電極、位於該正電極與該負電極之間之隔離件及包含鋰離子之電解質，該負電極包含鋰嵌入/合金化組合物，其中當自第5次循環至第175次循環以1C速率自4.5 V放電至2 V時，該電池在第175次循環的室溫放電比容量為第5次循環放電比容量的至少約75%。

另外，本發明係關於鋰離子電池，其包含正電極、負電極、位於該正電極與該負電極之間之隔離件及包含鋰離子之電解質，該負電極包含鋰嵌入/合金化組合物，其中當在55°C之溫度下自第5次循環至第45次循環以C/3速率自4.5 V放電至2 V時，該電池在第45次循環的放電比容量為第5次循環放電比容量的至少約90%。

此外，本發明係關於形成鋰離子電池負電極之方法，其中該負電極包含活性鋰嵌入/合金化組合物及聚合物黏合劑，該方法包含：

以電化學方式將鋰經嵌入/合金化至該活性組合物中；

以電化學方式使該鋰自該活性組合物脫嵌/去合金化；

以電化學方式部分地嵌入/合金化該鋰嵌入/合金化組合物至達到該組合物容量的約2%至約75%之程度。

在一些實施例中，該電化學嵌入/合金化步驟包含使鋰嵌入/合金化至該組合物理論容量的至少約80%之程度；及使鋰脫嵌/去合金化步驟，其包含電化學移除鋰至活性材料所具有之鋰的量不超過容量的約25%的狀態之步驟。

另外，本發明係關於形成鋰離子電池之方法，其中額外鋰係儲存於該負電極中，其中該負電極包含鋰嵌入/合金化組合物及聚合物黏合劑，該方法包含閉合電路之步驟以使額外鋰來自犧牲鋰源之負載至該負電極中之鋰嵌入/合金化組合物中。

此外，本發明係關於鋰離子電池，其包含：負電極，其包含鋰嵌入組合物；正電極，其包含 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ ，其中M係一或多個金屬元素，x係約0.01至約0.33，y係約x-0.2至約x+0.2，前提係 $y \geq 0$ ，且z係0至約0.2；及位於該負電極與該正電極之間之隔離件，其中在3 V與2.5 V之間自約300次循環至約600次循環該正電極活性材料具有至少約90 mAh/g之放電比容量。

【實施方式】

已發現對負電極中具有鋰嵌入/合金化組合物之鋰離子電池添加額外鋰源可顯著減小在循環時正電極活性材料(例如，富含鋰之金屬氧化物)之比容量之衰減。此衰減之

減小亦與正電極活性材料之穩定一致，其中溶於電解質中及納入負電極活性材料中之過渡金屬相應減小。正電極活性材料可為富含鋰之正電極活性材料，例如由式 $x \text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3 \cdot (1-x) \text{LiMO}_2$ 表示之材料，其中M表示平均化合價為+3之一或多個金屬元素且M'表示平均化合價為+4之一或多個金屬元素。意外地觀察到使用富含鋰之正電極活性材料可顯著改良循環，預計此可在初次充電期間向負電極供應因正電極活性材料之不可逆變化而無法循環的一些過量鋰。亦觀察到形成更穩定之固體電解質中間相層。基於使用具有額外鋰之富含鋰之正電極活性材料，相應電池可以高容量循環許多次循環且電池容量之衰減顯著減少。

可以多種方式向負電極提供額外鋰。具體而言，適宜方法包括(例如)向電池中引入元素鋰、納入可使活性鋰轉移至負電極活性材料之犧牲材料、或將鋰預負載至負電極活性材料中。鋰源材料起初可與負電極、正電極及/或犧牲電極相關連。若鋰源材料起初與正電極或犧牲電極相關連，則在第一個放電步驟後額外鋰通常與負電極活性材料相關連，但一部分鋰可與不可逆反應副產物(例如固體電解質中間相層)相關連。

鋰已用於一次電池及二次電池二者中。鋰金屬對電池用途有吸引力之特徵在於其重量較輕及其係正電性最強之金屬的事實，且鋰離子電池亦可有利地捕獲此等特徵之態樣。已知某些形式之金屬、金屬氧化物及碳材料可經由嵌入、合金化或類似機制將鋰離子納入其結構中。鋰離子電

池通常係指中負電極活性材料亦為鋰嵌入/合金化材料之電池。本文進一步闡述充當二次鋰離子電池中正電極之電活性材料之合意富含鋰之混合金屬氧化物。

若元素鋰金屬本身用作陽極或負電活性材料，則所得電池通常稱為鋰電池。剛開始循環時鋰電池可具有良好之性能，但在鋰金屬沈積時會形成枝晶，其最終會破壞隔離件並導致電池失效。因此，市售基於鋰之二次電池通常已藉由使用負電極活性材料且使負電極容量相對於正電極稍過量來避免鋰金屬沈積，該負電極活性材料經由嵌入/合金化或諸如此類作業。換言之，適當經設計之鋰離子電池通常可避免形成鋰枝晶。

本文所闡述之電池係非水性電解質溶液包含鋰離子之基於鋰之電池。在充電期間對於二次鋰離子電池而言，在陰極(正電極)中發生氧化，其中脫出鋰離子並釋放電子。在放電期間，在陰極中發生還原，其中嵌入鋰離子並消耗電子。除非另外指明，否則本文所提及之性能值係於室溫下。

當提及週期表中之成員時，詞語「元素」在本文中係以其習用方式使用，其中若該元素存於組合物中，則該元素具有適當氧化態，且其中僅在指明呈元素形式時，該元素才呈其元素形式 M^0 。因此，金屬元素通常僅在其元素形式或金屬元素形式之相應合金中處於金屬態。換言之，除金屬合金外，金屬氧化物或其他金屬組合物通常並非金屬。

當鋰離子電池處於使用狀態時，自正電極及負電極吸收

及釋放鋰會引起電活性材料結構之變化。只要此等變化基本可逆，則材料之容量不會改變。然而，人們發現，活性材料之容量隨著循環而不同程度地降低。因此，在一些循環後，電池之性能降至低於可接受值且需更換電池。另外，在電池之第一次循環時，通常具有不可逆之容量損失，該容量損失顯著大於隨後循環中每次循環之容量損失。不可逆容量損失係新電池之充電容量與第一次放電容量之間的差值。不可逆容量損失導致單元之容量、能量及功率相應降低，此係由於在初始循環期間電池材料之變化所致。

在鋰離子電池中，活性鋰起初通常由正電極活性材料供應。特定而言，陰極材料起初通常係鋰金屬氧化物，使得電池首先放電以自正電極脫出鋰用於轉移至負電極，然後在負電極中鋰可用於電池放電。在電池初次充電期間，不穩定鋰離開正電極活性材料且由負電極活性材料可逆地吸收，但一些鋰可因電池內之不可逆反應而消耗。除由正電極活性材料供應之反應性鋰以外，尤其令人感興趣之電池亦包含初始額外量的活性鋰。令人驚奇的是，該額外鋰源對具有富含鋰之正電極活性材料之電池之循環性能提供顯著改良。具體而言，此額外鋰意外地能夠在正電極活性材料降格方面穩定正電極活性材料。下文實例提供關於穩定正電極活性材料之證據。實例中所給出之數據亦表明起初形成之固體電解質中間相層對具有額外鋰以及富含鋰之正電極活性材料之電池更穩定。

通常，在鋰離子電池第一次放電期間，石墨碳或其他活性材料在其表面處與電解質反應以在活性負電極材料上形成固體電解質中間相(SEI)層作為塗層，據信其包含自可獲得循環之可用鋰消耗的一些鋰。其他經由嵌入、合金化或諸如此類吸收鋰之負電極活性材料通常亦在初次充電期間反應以形成SEI層。SEI層可包含電解質分解之副產物，據信其將鋰離子納入該層中。因此，SEI層通常不可逆地消耗在電池初次充電期間自正電極或自額外鋰源釋放之一些鋰。據信SEI層可穩定電池循環並減少或消除與電解質在負電極活性材料處進一步反應。

已發現富含鋰之正電極材料在適當環境下提供極高之循環放電容量及良好之循環性質。然而，對於本文所述富含鋰之組合物而言，在第一次充電期間發生關於正電極活性材料之重大結構及/或組成變化，且正電極活性材料之該等變化可顯著促進不可逆容量損失。在一些實施例中，對於具有富含鋰之正電極活性材料之電池而言，與正電極活性材料相關之不可逆容量損失可顯著大於與固體電解質中間相層形成相關之不可逆容量損失。

基於初始富含鋰之材料，在初次充電後，所得金屬氧化物通常不能納入所有釋放返回材料中之鋰。故富含鋰之金屬氧化物亦可供應相對於所循環鋰之量過量的鋰。下文實例中所給出之數據證實此過量鋰來自富含鋰之金屬氧化物之不可逆變化。來自正電極活性材料不可逆變化之一些過量鋰在其可用於循環但尚未用於循環時可以氧化鋰(其在

循環期間具有惰性)形式沈積於負電極處SEI層中及/或沈積於負電極活性材料之結構中。

因此，尤其令人感興趣且尤其重要的是，在電池中利用富含鋰之正電極活性材料添加額外鋰可改良性能，此乃因該正電極活性材料之不可逆變化已相對於循環容量向電池供應額外鋰。除本文所述額外鋰以外的任一過量鋰皆係由正電極活性材料之不可逆變化產生。可將正電極富含鋰之組合物充電至高於4.3 V之電壓以使其展示高比容量。具體而言，若正電極及負電極二者之性能穩定且可達成高比容量，則在許多次循環內可達成優異電池性能。

電池之第一次循環因發生不可逆變化而可視為形成循環。藉由添加額外鋰，在第一次循環後負電極活性材料隨著電池放電負載大量之過量鋰。視添加額外鋰之方法而定，此鋰可自發地納入負電極活性材料中或藉由使電流通過外部電路將所添加鋰納入負電極中，視額外鋰源施加或不施加電壓。

當電池循環時，在電池放電後可在負電極中鑒定額外鋰。在放電期間，鋰返回正電極且負電極的鋰空乏。在放電後，一些鋰會因形成循環之不可逆容量損失而留在負電極中。然而，當額外鋰已添加至電池中時，在電池放電後在負電極中發現顯著更大量之鋰。如下文更詳細闡述，可藉由以下方式量測負電極中剩餘鋰之存在：使電池放電，移除負電極並在移除後進一步自負電極移除鋰(脫嵌/去合金化)。雖然在即使未添加額外鋰至電池放電後負電極中

亦有少量鋰剩餘，但所觀察到之電池定性性能不同於在添加額外鋰之情況下所觀察到之性能。因此，即使存在來自正電極活性材料之不可逆容量損失之一些額外鋰，但若在電池中納入附加額外鋰，則可顯著改變性能。

本文所給出之結果表明電池隨著循環會損失容量至少部分係因來自正電極活性材料之過渡金屬溶解所致。若將額外活性鋰提供至負電極中，則可極大地減小此來自正電極之過渡金屬之溶解，但該原因尚無人瞭解。因此，對過渡金屬溶解隨著循環減小之量測可用於評價額外鋰之初始存在。此外，在一些實施例中，在3 V與2.5 V之間穩定放電容量隨著循環增長，從而可連續進行相對較大循環次數。

如本文所述，正電極組合物可包括(例如)可在相對高電壓下作業之富含鋰之金屬氧化物，且在一些實施例中，可具有特定層狀-層狀複合結構。正電極組合物可經塗佈以進一步穩定以相應高比容量在高電壓下循環之組合物。藉由添加額外鋰，經塗佈正電極活性材料在高電壓作業下經許多個充電/放電循環可基本上維持高比容量而幾乎無或無容量衰減。該等材料在較高速率下可亦展示良好之性能，同時仍維持低容量衰減，例如高庫侖效率。

鋰離子電池可使用相對於參考同類電活性鋰金屬氧化物組合物富含鋰的正電極活性材料。一般而言，令人感興趣之富含鋰之組合物可近似地由式 $\text{Li}_{1+b}\text{Mn}_\beta\text{M}_{1-b-\beta}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 表示，其中M係一或多個金屬元素，b係約0.01至約0.33， β 係約0.3至約0.65，且z係0至約0.2。氟係可選陰離子摻雜

劑。此組合物相對於具有式 LiMO_2 之參考組合物富含鋰。

在一些實施例中，據信適當形成之富含鋰之鋰金屬氧化物具有複雜結晶結構。舉例而言，在富含鋰之材料的一些實施例中，層狀 $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ 材料可與層狀 LiMO_2 組份在結構上進行整合，其中參考結構具有M且M'係錳，但令人感興趣之特定組合物之一部分錳陽離子經具有適當氧化態之其他過渡金屬陽離子取代。M係平均化合價為+3之一或多個金屬陽離子，且M'係一或多種平均化合價為+4之金屬陽離子。通常，對於令人感興趣之特定組合物，M'可視為Mn。常見種類之組合物進一步闡述於(例如)頒予Thackeray等人之標題為「Lithium Metal Oxide Electrodes for Lithium Cells and Batteries」之美國專利第6,680,143號('143號專利)中，該專利以引用方式併入本文中。

在一些實施例中，該類富含鋰之正電極活性材料可近似地由下式表示：

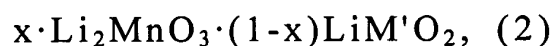


其中b在約0.01至約0.3範圍內， α 在0至約0.4範圍內， β 在約0.2至約0.65範圍內， γ 在約0至約0.46範圍內， δ 在約0至約0.15範圍內，且z在0至約0.2範圍內，前提係 α 及 γ 不同時為零，且其中A係不同於Ni、Mn及Co之金屬元素或其組合。元素A及F(氟)分別係可選陽離子及陰離子摻雜劑。元素A可為(例如)Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V、Li或其組合。氟摻雜劑在富含鋰之金屬氧化物中以達成改良性能之用途闡述於

頒予 Kumar 等人之標題為「Fluorine Doped Lithium Rich Metal Oxide Positive Electrode Battery Materials With High Specific Capacity and Corresponding Batteries」之共同待決美國專利申請案第 12/569,606 號中，該專利以引用方式併入本文中。

本文所給出用於正電極活性材料之式係基於起始材料在合成中可精確測定之莫耳量。就多金屬陽離子而言，通常據信此等多金屬陽離子係定量地納入最終材料中，其中無自產物組合物產生金屬損失之已知重要路徑。當然，該等金屬中多數具有多個氧化態，該等氧化態與其對電池之活性有關。由於存在多個氧化態及多種金屬，故如業內習知，通常僅基於反應物金屬之結晶結構、電化學性能及比例粗略地估計關於氧之精確化學計量。然而，根據結晶結構可合理地估計關於氧之總化學計量。在本段及本文相關問題中所論述之所有方案均係業內慣例且係關於此領域中此等問題之早已確立之方法。

組合物之化學計量選擇可基於組合物中金屬離子之氧化態的一些假定關係。作為初始物質，若在公式(1)中近似地 $b + \alpha + \beta + \gamma + \delta = 1$ ，則該組合物之式可相應近似地以二組份記法寫成：



其中 M' 係平均氧化態為 +3 之一或多種金屬原子。在一些實施例中，M' 包含錳、鎳、鈷或其組合以及可選摻雜劑金屬。然後，二組份記法變成 $x \cdot \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x) \text{LiNi}_u \text{Mn}_v \text{Co}_w \text{A}_y \text{O}_2$ ，

其中 $u+v+w+y \approx 1$ 。同時 Mn、Co 及 Ni 具有多個可獲得之氧化態，此直接與其在活性材料中之用途相關，在此等複合材料中若存在適當量此等元素，則元素可具有氧化態 Mn^{+4} 、 Co^{+3} 及 Ni^{+2} 。然後，若在公式(1)中 $\delta=0$ ，則 $v \approx u$ 時二組份記法可簡化為 $x \cdot \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x) \text{LiNi}_u\text{Mn}_u\text{Co}_w\text{O}_2$ ，其中 $2u+w=1$ 。在一些實施例中，金屬元素之化學計量選擇可基於此等假定氧化態。基於摻雜劑元素 A 之氧化態，可對該式作出相應修改。此外，可認為組合物之組成基於 $v \approx u$ 時的化學計量變化，且此等組合物詳細闡述於頒予 Lopez 等人標題為「Layer-Layer Lithium Rich Complex Metal Oxides With High Specific Capacity and Excellent Cycling」之共同待決美國專利申請案第 12/869,976 號('976 號申請案)中，該專利以引用方式併入本文中。類似組合物已闡述於頒予 Venkatachalam 等人標題為「Positive Electrode Material for Lithium Ion Batteries Having a High Specific Discharge Capacity and Processes for the Synthesis of these Materials」之公開美國申請案第 2010/0086853A 號('853 號申請案)及頒予 Lopez 等人標題為「Positive Electrode Materials for High Discharge Capacity Lithium Ion Batteries」之公開美國申請案第 2010/0151332A 號('332 號申請案)中，二者均以引用方式併入本文中。

就具有複合層狀-層狀材料之電池之充電而言，組合物之鋰錳氧化物 (Li_2MnO_3) 組份可經歷反應以釋放分子氧且伴隨釋放 2 個 Li 離子，如公式(3)中所指示：



在放電時， MnO_2 組合物吸收單一鋰離子及單一電子以形成 LiMnO_2 ，故在初始放電期間因材料之不可逆反應而使得容量整體顯著減少。證據表明公式(3)中之反應在高於約4.4伏特之電壓下發生。因此，利用富含鋰之層-層材料，在高於約4.4 V之第一次循環充電期間，高容量材料中之 Li_2MnO_3 組份分解可導致氧損失及不可逆容量損失。原則上，材料可經歷可與初次充電步驟一致之其他不可逆變化，例如分解反應 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{Li}_2\text{O}$ 。此一分解反應未產生可量測之不可逆容量損失，此乃因在初次充電期間未產生可量測之電子，但相對於特定重量之材料之理論容量，此一形成惰性鋰氧化物之反應可產生可逆容量損失。

已對本文所述之期望富含鋰之金屬氧化物材料實施碳酸鹽及氫氧化物共沉澱製程。通常，溶液係由以期望金屬化學計量沉澱之金屬氫氧化物或碳酸鹽形成。隨後可對共沉澱之金屬氫氧化物或碳酸鹽組合物實施熱處理以形成具有適當結晶度之相應金屬氧化物組合物。可將鋰陽離子納入初始共沉澱製程中，或可在熱處理期間或之後將鋰引入固態反應中以自氫氧化物或碳酸鹽組合物形成氧化物組合物。藉由共沉澱製程形成之所得富含鋰之金屬氧化物材料可具有改良之性能性質。

此外，已發現塗佈正電極活性材料可改良基於鋰之電池之循環。塗佈通常亦可有效減少電池之不可逆容量損失並增加比容量。塗層材料之量可經選擇以加強所觀察到之性

能改良。用於富含鋰之正電極活性材料之塗層材料之改良進一步闡述於'332號申請案及'853號申請案中。適宜塗層材料可包含金屬氟化物、金屬氧化物、金屬非氟鹵化物或金屬磷酸鹽，通常據信該等材料在電池循環期間具有電化學惰性。以下實例中之結果係由經金屬氟化物塗佈之材料獲得。

舉例而言，金屬氟化物組合物作為陰極活性材料(尤其 LiCoO_2 及 LiMn_2O_4)之塗層之一般用途闡述於頒予Sun等人標題為「Cathode Active Material Coated with Fluorine Compound for Lithium Secondary Batteries and Method for Preparing the Same」之公開PCT申請案WO 2006/109930A中，該專利以引用方式併入本文中。具有經適當改造厚度之改良金屬氟化物塗層闡述於頒予Lopez等人標題為「Coated Positive Electrode Materials for Lithium Ion Batteries」之共同待決美國專利申請案第12/616,226號('226號申請案)中，該專利以引用方式併入本文中。適宜金屬氧化物塗層進一步闡述於(例如)頒予Karthikeyan等人標題為「Metal Oxide Coated Positive Electrode Materials for Lithium-Based Batteries」之共同待決美國專利申請案第12/870,096號中，該專利以引用方式併入本文中。非氟化物金屬鹵化物作為陰極活性材料之適宜塗層之發現闡述於頒予Venkatachalam等人標題為「Metal Halide Coatings on Lithium Ion Battery Positive Electrode Materials and Corresponding Batteries」之共同待決美國專利申請案第

12/888,131號中，該專利以引用方式併入本文中。

可經由一或多種方法引入額外鋰。一般而言，可使用複數個額外鋰源且闡述了多種類型額外鋰源。舉例而言，額外鋰可以下列形式供應：位於初始電池結構內之元素鋰金屬，與正電極活性材料分離之犧牲鋰源，及/或在欲循環之具有正電極之電池裝配之前嵌入負電極活性材料中之鋰。當額外鋰源係元素鋰或犧牲鋰源時，在裝配電池後將額外鋰嵌入負電極活性材料中。若額外鋰源位於負電極內或直接與其相關連，則額外鋰可自發地納入負電極活性材料中。若額外鋰源並非位於負電極內或直接與其相關連，則通常在適當電極之間使用電連接來傳輸電子以在將額外鋰納入負電極中的同時在電池內維持電中性。

就將元素鋰納入電池中而言，鋰金屬或合金可與負電極、正電極、不同犧牲電極或其組合相關連。若元素鋰及負電極活性材料與常用電解質溶液接觸且在該等材料之間具有導電性，則可在處於開路組態之電池中發生SEI層形成及/或鋰納入鋰嵌入/合金組合物中之反應，此乃因此等係自發反應。在一些實施例中，可將元素鋰以粉末形式添加至負電極結構中，且在額外或替代實施例中，可使用或不使用黏合劑將元素鋰以箔或粉末形式放置於負電極表面上。

若元素鋰係與正電極或單獨犧牲電極相關連，則將各個電極連接於電路中以發生半反應，該半反應可使鋰淨轉移至負電極活性材料中且可使電子適當流動以維持電中性。

由於元素鋰之正電性性質，故在電極兩端可施加或可不施加電壓以使負電極鋰化。若元素鋰金屬係與正電極相關連，則正電極與負電極之間之電連接可消耗正電極中之元素鋰金屬並使鋰沈積於負電極中，同時提供電中性。將來自正電極中之元素鋰或犧牲電極之鋰嵌入負電極中可與充電步驟一起實施以製備用於循環之正電極活性材料及負電極活性材料。

在將額外鋰放置於鋰離子電池之最終負電極之製程期間，在一些實施例中，負電極可與可包含元素鋰或其合金之犧牲電極及/或具有鋰犧牲材料之正電極相關連。在此等組態中，最終電池之「負電極」可呈如下組態：其中「最終負電極」與基於鋰之電極相對之單元相關連用於將鋰嵌入/合金化至該電極中。對於此一鋰化單元而言，最終負電極可不組態成負電極。然而，無論可涉及預期電化學操作之電極結構之中間處理如何，該電極仍可識別為最終負電極。

此外，可在正電極或犧牲電極中使用犧牲材料以向電池供應額外鋰用於至少部分地納入負電極中。一般而言，任一提供電化學鋰源之材料皆可充當額外鋰之犧牲源，但某些鋰源可能係合意的。選擇預計在電池在其電壓範圍內正常作業期間不循環之犧牲材料可能係合意的。舉例而言，正電性更大之犧牲組合物會在充電循環期間反應，且在第一次循環後此等材料不太可能在正電極中循環。此外，高比容量犧牲材料可能係適用的，此乃因減少量之非循環重

量引入陰極中，故且預計犧牲材料之循環性質不重要。因此，適宜犧牲材料可包括(例如)鋰鈦氧化物、矽化鋰、 LiCoO_2 、 LiFePO_4 及諸如此類。儘管元素鋰金屬具有極高之能量密度，但鋰金屬因鋰之反應性通常涉及特定處理程序。元素鋰會與水分劇烈地反應，從處理之角度來看，用更穩定之鋰源材料替代元素鋰可能係合意的。將來自犧牲材料之鋰轉移至負電極涉及正電極及/或犧牲電極之間之電連接及視情況適宜之施加電壓以驅動反應以使具有來自犧牲材料之鋰之負電極充電，此直接基於各個半反應之電負性。

另一選擇為或另外，可在電池裝配之前預鋰化最終負電極。一般而言，在電池裝配之前此最終負電極活性材料之預鋰化涉及以電化學方式將鋰放置於最終負電極活性材料中。舉例而言，最終負電極經放置可與鋰源(例如鋰箔)電化學接觸。如實例中所顯示，隔離件可放置於陽極與鋰箔之間，且可供應電連接以使鋰沈積於最終負電極活性材料中。允許在元素鋰金屬源與最終負電極之間流動之電流之量可經控制以將期望量之鋰引入最終負電極中。在元素鋰金屬源與最終負電極之間可施加或可不施加電位以促進鋰轉移至最終負電極中。然而，因鋰具有反應性，故可使用鋰反應性以將鋰原子驅入最終負電極活性材料中並形成SEI層。可亦使用其他鋰源以在最終電池裝配之前以電化學方式將鋰驅入最終負電極活性材料中，且可對此等鋰源中之一些使用適當電壓以驅動反應。

如下文所進一步闡述，實驗表明額外鋰在循環期間逐漸消耗。為使額外鋰之有效性維持較長循環次數，使負電極負載適當大量之額外鋰可能係合意的。因此，一般而言，使負電極負載相當於負電極活性材料容量至少約3%的額外鋰係合意的，且可使負電極活性材料負載高達50%或更大容量之額外鋰。負電極活性材料之總容量通常可比來自額外鋰之等效量與正電極活性材料理論容量之總和大至少約3%。

在傳統鋰離子電池中，除通常保留於電解質中之溶解部分以外的所有鋰起初均係由正電極活性材料供應。然後首先使電池充電以在充電電位下使鋰轉移至負電極活性材料中。負電極活性材料經由嵌入、合金化或其他方式使鋰納入其結構中。在使鋰轉移至負電極活性材料後，鋰可用於促進電池放電，當鋰轉移返回至正電極活性材料時釋放可用於產生有用作業之電化學能量。

對於本文所述之電池而言，如在習用鋰離子電池中，首先通常使正電極活性材料完全鋰化以使電池首先充電以製備用於後續放電之正電極。意外地發現將額外活性鋰納入負電極中可在循環期間大大地穩定電池，從而可進行很多次循環。儘管不欲受理論限制，但本文所提供之證據表明此穩定性可能係由於正電極與負電極二者之影響。

已提出構造具有鋰空乏正電極活性材料、與負電極相關連之元素鋰金屬及與負電極相關連之鋰嵌入材料(例如碳)的電池。此電池結構進一步闡述於頒予Gao等人標題為

「Lithium Metal Dispersion in Secondary Battery Anodes」之美國專利第7,276,314號中，該專利以引用方式併入本文中。在此等電池中，用於循環之鋰由負電極中之初始鋰金屬提供。同樣，負電極嵌入材料可以電化學方式負載鋰以便當與鋰空乏正電極組合時，負電極提供用於循環之鋰。此一結構闡述於頒予Kockbang等人標題為「Process for Prelithiation of Carbon Based Anodes for Lithium Ion Electrochemical Cells」之美國專利第5,753,388號中，該專利以引用方式併入本文中。此等電池並非如本文所述提供額外鋰，但此等電池僅提供將初始鋰引入電池中之替代方法。

一般而言，正電極容量與負電極容量相對平衡以避免材料浪費，但負電極材料稍微過量可用於避免鋰金屬在電池充電期間沈積或鍍覆。已提出將鋰金屬納入電池中以補償與SEI層形成相關之鋰，若正電極活性材料並非富含鋰，則其與不可逆容量損失對應。舉例而言，已提出納入與電解質接觸但與電極分離之輔助鋰金屬箔電極以補償不可逆容量損失，如頒予Meissner標題為「Secondary Lithium-Ion Cell With an Auxiliary Electrode」之美國專利第6,335,115號中所闡述，該專利以引用方式併入本文中。類似結構闡述於頒予Herr標題為「Lithium Ion Cell」之美國專利6,025,093中，其中鋰金屬箔係以鋰容器形式放置於單元中與負電極電接觸，該專利以引用方式併入本文中。同樣，已提出鋰層補償用於硬碳相關之大的不可逆容量損

失，如頒予 Gan 等人標題為「Double Current Collector Negative Electrode Design for Alkali Metal Ion Electrochemical Cells」之美國專利第 6,737,191 號中所闡述，該專利以引用方式併入本文中。負電極嵌入材料之部分電化學預鋰化用於補償不可逆容量損失已闡述於頒予 Nazri 等人標題為「Method of Making a Cell Using a Lithium-Deactivated Carbon Anode」之美國專利第 5,743,921 號中，該專利以引用方式併入本文中。

具有複合正電極及複合負電極之電池結構闡述於頒予 Howard 等人標題為「Lithium-Ion Battery」之美國專利第 7,582,387 號中，該專利以引用方式併入本文中。正電極具有兩種活性材料，其中一者起初負載鋰，而另一者未負載鋰，且負電極起初包含鋰金屬及嵌入組合物。據稱此結構在較廣電位範圍內提供充電及放電穩定。另外，已提出元素鋰金屬層用於穩定鋰離子單元循環，如頒予 Beard 標題為「High Energy Electrochemical Cell Having Composite Solid-State Anode」之美國專利 5,147,739 中所闡述，該專利以引用方式併入本文中。出於補償不可逆容量損失並改良循環之目的，亦提出與負電極表面或隔離件之負電極側相關連之元素鋰塗層。參見頒予 Moses 等人標題為「Lithium Ion Electrochemical Cell」之美國專利第 5,948,569 號，該專利以引用方式併入本文中。已提出以電化學方式使鋰納入負電極活性材料或鋰金屬中以藉由替代因不可逆容量損失而損失的鋰來穩定循環，此已闡述於頒

予Herr等人標題為「Electrochemical Secondary Element」之美國專利第5,162,176號中，該專利以引用方式併入本文中。Herr '176號專利闡述使用針狀焦炭作為負電極循環材料具有大的不可逆容量損失。

然而，若不可逆容量損失係由正電極活性材料之不可逆變化而非形成SEI層主導，則添加鋰來補償不可逆容量損失係無用的。具體而言，所添加鋰在放電期間無法納入正電極活性材料中。故在本文所闡述之富含鋰之正電極活性材料之背景下，補償不可逆容量損失之合理性沒有意義。然而，當將額外鋰納入包含富含鋰之金屬氧化物之電池中時已發現更為顯著結果。具體而言，對於顯著穩定正電極活性材料之結構之原因目前尚無人瞭解。

當在較低電壓下作業時，納入富含鋰之金屬氧化物之鋰離子電池經穩定以獲得中等循環性能，如頒予Kumar等人標題為「Lithium Ion Batteries With Long Cycling Performance」之共同待決美國專利申請案第12/509,131號中所闡述，該專利以引用方式併入本文中。特定而言，使用具有 AlF_3 塗層之富含鋰之金屬氧化物，可獲得自2.5 V至4.2 V之適當循環，從而可進行超過1000次循環。然而，以前尚不清楚在較高電壓下具有媲美之長期循環性能及相應地較高容量的原因。此外，在較低電壓下循環性能之其他改良亦將係合意的。

當在較高電壓下作業以獲得正電極活性材料之較大部分容量時，已觀察到循環性能衰減更快速。然而，即使在高

電壓作業下，納入額外鋰之具有富含鋰之正電極活性材料之電池仍令人驚奇地獲得電池循環性質之顯著改良。已發現此意外改良與正電極活性材料穩定有關，但該數據亦證實SEI層穩定性增加。具體而言，對於不具有額外鋰之電池，發現金屬自正電極活性材料遷移至負電極活性材料中，此表明金屬溶於電解質中，由此表明該材料不穩定。若正電極活性材料不穩定，則預計電池容量將衰減，此乃因在放電步驟期間正電極逐漸地將無法吸收相同量的鋰。觀察到，在使具有額外鋰之電池循環數百次循環後，來自正電極活性材料之非鋰金屬原子構成負電極活性材料的不超過約5重量%，此表明正電極活性材料對循環穩定。即使在使電池放電至2伏後，負電極中之額外鋰在循環期間仍在負電極中提供額外容量。因此，在循環20次循環並使電池放電至2伏特後，可移除負電極並進一步對鋰脫嵌/去合金化以移除總負電極容量的至少約0.5%。

如本文所述，將額外鋰納入具有富含鋰之金屬氧化物之電池中可穩定鋰電池之循環性能。即使在高電壓下循環，亦獲得此改良之性能，從而亦獲得高比容量。使用經塗層穩定之正電極材料，可維持高比容量循環性能數百次循環而幾乎無或無容量衰減。具體而言，觀察到高容量富含鋰之正電極組合物與額外鋰具有協同效應，從而產生極其穩定之循環性質。

有用的是應注意，在充電/放電量測期間，材料之比容量取決於放電速率。特定材料之最高比容量係以極慢放電

速率量測。在實際使用時，實際比容量因以較快速率放電而小於最大值。可使用適當放電速率來量測更真實比容量，該等放電速率更類似於在實際使用期間所遇到之速率。舉例而言，在低至中等速率應用中，適當測試速率涉及使電池經3小時放電。在習用記法中，此寫成C/3或0.33C。可視需要使用更快或更慢之放電速率，且可以相同寫法描述該等速率。

觀察到，納入添加元素鋰金屬增加在所選操作電壓下之可逆容量，使得生產性比容量增加。因此，對於本文所述富含鋰之高容量材料而言，放電比容量可較高，例如，大於約240 mAh/g。可維持此高正電極比容量多次循環而幾乎無或無衰減。在一些實施例中，當自第5次循環至第200次循環以C/3速率放電時，正電極在第200次循環時室溫放電比容量為第5次循環放電比容量的至少約92.5%。在其他實施例中，已發現在甚至更大放電速率1C及2C下以及在高溫(例如55°C)下仍維持放電比容量之循環穩定性。

可再充電電池具有各種用途，例如移動式通信裝置(例如電話)、移動式娛樂裝置(例如MP3播放器及電視)、可攜式電腦、具有廣泛應用之此等裝置之組合、以及運輸裝置(例如車輛及堆高機)。本文所述納入在比容量、振實密度及循環方面改良之正電極活性材料之電池可向消費者提供改良之性能，尤其用於中等電流應用。對於諸如混合車輛、插電式混合車輛及電動車等一些應用而言，電池成本十分高，故電池循環之改良可顯著減小車輛使用之壽命成

本，使得車輛變得更易為廣大公眾獲得。

鋰離子電池結構

鋰離子電池通常包含正電極、負電極、位於該負電極與該正電極之間之隔離件及包含鋰離子之電解質。電極通常與金屬集電器(例如金屬箔)相關連。鋰離子電池係指負電極活性材料係在充電期間吸收鋰且在放電期間釋放鋰之材料的電池。參照圖1，示意性展示電池100，其具有負電極102、正電極104及位於負電極102與正電極104之間之隔離件106。電池可包含多個正電極及多個負電極(例如以堆疊形式)及適當放置之隔離件。與電極接觸之電解質經由相反極性電極之間之隔離件提供離子導電性。電池通常包含集電器108、110，二者分別與負電極102及正電極104相關連。在本節中闡述了基本電池結構及組合物且在下文中將進一步闡述與額外鋰納入相關之修改。

負電極嵌入/合金化材料之性質影響所得電池之電壓，此乃因電壓係陰極與陽極之半電池電位之間的差值。適宜負電極(陽極)鋰嵌入/合金化組合物可包括(例如)石墨、合成石墨、焦炭、富勒烯、其他石墨碳、五氧化二銻、錫合金、矽、氧化鈦、氧化錫及氧化鋰鈦(例如 Li_xTiO_2 ， $0.5 < x \leq 1$ 或 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ， $0 \leq x \leq 1/3$)。石墨碳與金屬氧化物之負電極組合物經由嵌入或類似過程吸收及釋放鋰。使矽及錫合金與鋰金屬形成合金，以自可相應地釋放鋰之合金吸收鋰並釋放鋰。其他負電極材料闡述於頒予Kumar標題為

「Composite Compositions, Negative Electrodes with

Composite Compositions and Corresponding Batteries」之公開美國專利申請案第2010/0119942號及頒予Kumar等人標題為「High Energy Lithium Ion Batteries with Particular Negative Electrode Compositions」之公開美國專利申請案第2009/0305131號中，二者均以引用方式併入本文中。

正電極活性組合物及負電極活性組合物通常係粉末組合物，其在相應電極中利用聚合物黏合劑固定在一起。黏合劑與電解質接觸時向活性顆粒提供離子導電性。適宜聚合物黏合劑包括(例如)聚二氟亞乙烯、聚環氧乙烷、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯酸酯、橡膠(例如，乙烯-丙烯-二烯單體(EPDM)橡膠或苯乙烯丁二烯橡膠(SBR))、其共聚物、或其混合物。黏合劑中之顆粒負載可較大，例如大於約80重量%。為形成電極，可將粉末與聚合物在適宜液體(例如用於聚合物之溶劑)中摻和。可將所得膏糊壓製成電極結構。

正電極組合物且可能負電極組合物通常亦包含與電活性組合物不同之導電粉末。適宜額外導電粉末包括(例如)石墨、炭黑、金屬粉末(例如銀粉末)、金屬纖維(例如不銹鋼纖維)及諸如此類、及其組合。通常，正電極可包含約1重量%至約25重量%、且在其他實施例中約2重量%至約15重量%之不同導電粉末。熟習此項技術者應認識到，本發明揭示屬於以上明確範圍內之其他導電粉末及聚合物黏合劑之量之範圍且其屬於本發明揭示內容。

電極通常與導電集電器相關連以促進電子在電極與外部

電路之間流動。集電器可包含金屬，例如金屬箔或金屬柵格。在一些實施例中，集電器可由鎳、鋁、不銹鋼、銅或諸如此類形成。電極材料可以薄膜形式澆鑄於集電器上。然後可例如在烘箱將電極材料與集電器乾燥，以自電極移除溶劑。在一些實施例中，可對與集電器箔或其他結構接觸之乾燥電極材料施加(例如)約 2 kg/cm^2 至約 10 kg/cm^2 (千克/平方公分)之壓力。

隔離件位於正電極與負電極之間。隔離件係電絕緣的，同時在兩個電極之間提供至少所選離子導電性。可使用各種材料作為隔離件。市售隔離件材料通常自諸如聚乙烯及/或聚丙烯等聚合物形成，該等聚合物係可提供離子導電性之多孔片材。市售聚合物隔離件包括(例如)購自 Hoechst Celanese, Charlotte, N.C 之 Celgard[®] 系列隔離件材料。此外，已研發出用於隔離件應用之陶瓷-聚合物複合材料。此等複合材料隔離件可在較高溫度下穩定，且該等複合物材料可顯著降低燃燒風險。用於隔離件材料之聚合物-陶瓷複合物進一步闡述於頒予 Hennige 等人標題為「Electric Separator, Method for Producing the Same and the Use Thereof」之美國專利申請案第 2005/0031942A 號中，該專利以引用方式併入本文中。用於鋰離子電池隔離件之聚合物-陶瓷複合物係以商標 Separion[®] 由 Evonik Industries, Germany 出售。

將包含溶劑化離子之溶液稱為電解質，且將在適當液體中溶解形成溶劑化離子之離子組合物稱為電解質鹽。用於

鋰離子電池之電解質可包含一或多種所選鋰鹽。適當鋰鹽通常具有惰性陰離子。適宜之鋰鹽包括(例如)六氟磷酸鋰、六氟砷酸鋰、雙(三氟甲基磺基亞胺)鋰、三氟甲烷磺酸鋰、叁(三氟甲基磺基)甲基化鋰、四氟硼酸鋰、高氯酸鋰、四氯鋁酸鋰、氯化鋰、二氟草酸硼酸鋰及其組合。傳統上，電解質包含1 M濃度的鋰鹽，但可使用更大或更小濃度。

對於令人感興趣之鋰離子電池而言，通常使用非水性液體來溶解鋰鹽。該溶劑通常不溶解電活性材料。適宜溶劑包含(例如)碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、2-甲基四氫呋喃、二氧戊環、四氫呋喃、碳酸甲乙酯、 γ -丁內酯、二甲亞砜、乙腈、甲醯胺、二甲基甲醯胺、三甘醇二甲醚(三(乙二醇)二甲醚)、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、DME(甘醇二甲醚或1,2-二甲氧基乙烷或乙二醇二甲醚)、硝基甲烷及其混合物。尤其適用於高電壓鋰離子電池之溶劑進一步闡述於2009年12月4日申請之頒予Amiruddin等人標題為「Lithium Ion Battery With High Voltage Electrolytes and Additives」之共同待決美國專利申請案第12/630,992號('992號申請案)中，該專利以引用方式併入本文中。

本文所闡述之電極可納入各種市售電池設計中。舉例而言，陰極組合物可用於棱形電池、纏繞圓柱形電池、鈕扣電池或其他適當電池形狀。電池可包含單一陰極結構或複數個以並聯及/或串聯電連接裝配之陰極結構。

在一些實施例中，可堆疊正電極及負電極並使該隔離件位於其之間，且可將所得堆疊結構放置於圓柱形或棱形構造中以形成電池結構。可將適當導電片焊接(或類似方式)至集電器上，並可將所得捲繞或堆疊結構放置於金屬罐或聚合物包裝中，其中負電極片及正電極片係焊接至適當外部觸點上。將電解質添加至罐中，並密封罐以完成電池。一些目前所用可再充電之市售電池包括(例如)圓柱形18650電池(直徑為18 mm且長65 mm)及26700電池(直徑為26 mm且長70 mm)，但亦可使用其他電池尺寸。袋狀電池可如頒予 Buckley 等人標題為「High Energy Lithium Ion Secondary Batteries」之公開美國專利申請案第2009/0263707號中所述進行構造，該專利以引用方式併入本文中。

正電極活性組合物

在一些實施例中，鋰離子電池正電極材料可為任一適當正電極活性材料，例如具有六方晶格結構之化學計量層狀陰極材料，例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 或諸如此類；立方尖晶石陰極材料，例如 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 或諸如此類；橄欖石 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Mn 、其組合及諸如此類)型材料；層狀陰極材料，例如 $\text{Li}_{1+x}(\text{NiCoMn})_{0.33-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x < 0.3$)系統；層-層複合物，例如 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ，其中 M 可為 Ni 、 Co 、 Mn 、其組合及諸如此類；及複合結構，如層狀尖晶石結構，例如 $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \cdot \text{LiMO}_2$ 。在其他或替代實施例中，可相對於組合物 LiMO_2 提及富含鋰之組合

物，其中M係平均氧化態為+3之一或多種金屬。通常，富含鋰之組合物可由式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 近似地表示，其中M表示一或多種非鋰金屬且y與x相關，其係基於該等金屬之平均化合價。在一些實施例中，x係約0.01至約0.33，且y係約x-0.2至約x+0.2，前提係 $y \geq 0$ 。在層狀-層狀複合組合物中，x近似地等於y。一般而言，在較高電壓下獲得富含鋰之組合物中之額外鋰以使初次充電發生在相對較高電壓下以獲得額外容量。

尤其令人感興趣之富含鋰之正電極活性材料可近似地由式 $\text{Li}_{1+b}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 表示，其中b在約0.01至約0.3範圍內， α 在約0至約0.4範圍內， β 在約0.2至約0.65範圍內， γ 在約0至約0.46範圍內， δ 在約0至約0.15範圍內且z在約0至約0.2範圍內，條件係 α 與 γ 不同時為0，且其中A係Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V、Li或其組合。熟習此項技術者應認識到，本發明涵蓋屬於以上明確組成範圍內之其他參數值範圍且其屬於本發明揭示內容。為簡化此部分中之以下論述，不再對可選氟摻雜劑予以進一步論述。合意之具有氟摻雜劑之富含鋰之組合物進一步闡述於頒予Kumar等人標題為「Fluorine Doped Lithium Rich Metal Oxide Positive Electrode Battery Materials With High Specific Capacity and Corresponding Batteries」之共同待決美國專利申請案第12/569,606號中，該專利以引用方式併入本文中。以A為鋰之組合物作為摻雜劑用以取代Mn闡述於頒予

Venkatachalam 等人標題為「Lithium Doped Cathode Material」之共同待決美國專利申請案第12/870,295號中，該專利以引用方式併入本文中。由+2金屬陽離子摻雜劑(例如 Mg^{+2})獲得之特定性能性質闡述於頒予Karthikeyan等人標題為「Doped Positive Electrode Active Materials and Lithium Ion Secondary Batteries Constructed Therefrom」之共同待決美國專利申請案第12/753,312號中，該專利以引用方式併入本文中。

若 $b+\alpha+\beta+\gamma+\delta$ 等於1，則具有上述之正電極材料可近似地以二組份記法表示為 $x \text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ，其中 $0 < x < 1$ ，在一些實施例中，M係平均化合價為+3之一或多個金屬陽離子，至少一個陽離子係Mn離子或Ni離子且其中M'係平均化合價為+4之一或多個金屬陽離子，例如 Mn^{+4} 。據信該層狀-層狀複合晶體結構具有利用過量鋰來維持材料穩定性之結構。舉例而言，在富含鋰之材料之一些實施例中， Li_2MnO_3 材料可在結構上與層狀 LiMO_2 組份結為一體，其中M表示所選非鋰金屬元素或其組合。該等組合物通常闡述於(例如)頒予Thackeray等人標題為「Lithium Metal Oxide Electrodes for Lithium Cells and Batteries」之美國專利第6,680,143號中，該專利以引用方式併入本文中。

最近，已發現可基於組合物化學計量之特定設計來改造正電極活性材料之性能性質。尤其令人感興趣之正電極活性材料可近似地以二組份寫法表示為 $x \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ，其中M係平均化合價為+3之一或多個金屬元素且

該等金屬元素中之一者係Mn且另一金屬元素係Ni及/或Co。一般而言， $0 < x < 1$ ，但在一些實施例中， $0.03 \leq x \leq 0.55$ ，在其他實施例中， $0.075 \leq x \leq 0.50$ ，在額外實施例中， $0.1 \leq x \leq 0.45$ ，且在其他實施例中， $0.15 \leq x \leq 0.425$ 。熟習此項技術者應認識到，本發明涵蓋屬於以上參數x之明確範圍內之其他範圍且其屬於本發明揭示內容。舉例而言，M可為鎳、鈷及錳之組合，舉例而言，在初始鋰錳氧化物中其可處於氧化態 Ni^{+2} 、 Co^{+3} 及 Mn^{+4} 。該等組合物之總式可寫成 $\text{Li}_{2(1+x)/(2+x)}\text{Mn}_{2x/(2+x)}\text{M}_{(2-2x)/(2+x)}\text{O}_2$ 。在該總式中，錳之總量具有以二組份寫法列舉之兩種成份之貢獻。因此，在某種意義上該等組合物富含錳。

在一些實施例中，M可寫成 $\text{Ni}_u\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{A}_y$ 。對於其中 $y=0$ 之實施例而言，此簡化為 $\text{Ni}_u\text{Mn}_v\text{Co}_w$ 。若M包括Ni、Co、Mn及視情況A，則組合物可替代地以二組份寫法及單組份寫法寫成下列：

$$x \text{ Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x) \text{ Li Ni}_u\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{A}_y\text{O}_2, \quad (1)$$

$$\text{Li}_{1+b}\text{Ni}_a\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_2, \quad (2)$$

其中 $u+v+w+y \approx 1$ 且 $b+\alpha+\beta+\gamma+\delta \approx 1$ 。調和該兩個式產生以下關係：

$$b=x/(2+x),$$

$$\alpha=2 u(1-x)/(2+x),$$

$$\beta=2 x/(2+x)+2 v(1-x)/(2+x),$$

$$\gamma=2 w(1-x)/(2+x),$$

$$\delta=2 y(1-x)/(2+x),$$

且同樣，

$$x=2b/(1-b),$$

$$u=\alpha/(1-3b),$$

$$v=(\beta-2b)/(1-3b),$$

$$w=\gamma/(1-3b),$$

$$y=\delta/(1-3b)。$$

在一些實施例中，使 $u \approx v$ 可能係合意的，以使 $\text{Li Ni}_u\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{A}_y\text{O}_2$ 近似地變成 $\text{Li Ni}_u\text{Mn}_u\text{Co}_w\text{A}_y\text{O}_2$ 。在此組合物中，當 $y=0$ 時，Ni、Co及Mn之平均化合價為+3，且若 $u \approx v$ ，則此等元素可具有近似於 Ni^{+2} 、 Co^{+3} 及 Mn^{+4} 之化合價以達成平均化合價。假設鋰完全脫出時，所有元素均變為+4價。當該材料在電池中循環時，Ni與Mn之平衡可使Mn保持在+4價。此平衡可避免形成 Mn^{+3} ，其與Mn溶於電解質中及相應容量損失相關。

在其他實施例中，該組成可基於上式有所變化，以使 $\text{Li Ni}_{u+\Delta}\text{Mn}_{u-\Delta}\text{Co}_w\text{A}_y\text{O}_2$ ，其中絕對值 Δ 通常不超過約0.3(即， $-0.3 \leq \Delta \leq 0.3$)，在額外實施例中不超過約0.2 ($-0.2 \leq \Delta \leq 0.2$)，在一些實施例中不超過約0.175 ($-0.175 \leq \Delta \leq 0.175$) 且在其他實施例中不超過約0.15 ($-0.15 \leq \Delta \leq 0.15$)。上文給出 x 之合意範圍。使 $2u+w+y \approx 1$ ，合意之參數範圍在一些實施例中係 $0 \leq w \leq 1$ 、 $0 \leq u \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ (條件係 $u+\Delta$ 及 w 不同時為0)，在其他實施例中， $0.1 \leq w \leq 0.6$ 、 $0.1 \leq u \leq 0.45$ 、 $0 \leq y \leq 0.075$ ，且在額外實施例中 $0.2 \leq w \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq u \leq 0.4$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 。熟習此項技術者應認識到，本發明涵蓋屬於上述明確範圍內之

其他組成參數範圍且其屬於本發明揭示內容。本文所用寫法(值 $1 \leq \text{變量} \leq \text{值} 2$)隱含假定值1及值2係近似數量。改造組合物以獲得期望電池性能性質進一步闡述於上文所引用之'976號申請案中。

已對本文所述期望富含鋰之金屬氧化物材料實施共沉澱製程，該材料在組合物中具有鎳、鈷、錳及額外可選金屬陽離子並展示高比容量性能。除高比容量以外，該等材料亦可展示良好之振實密度，使得材料在固定體積應用中產生高總容量。特定而言，藉由共沉澱製程形成之富含鋰之金屬氧化物組合物可以經塗佈形式使用以產生下文實例中之結果。

特定而言，已採用基於共沉澱之合成方法來合成如上文所述具有式 $\text{Li}_{1+b}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{AsO}_{2-z}\text{F}_z$ 之組合物。在共沉澱製程中，將金屬鹽以期望莫耳比率溶於水性溶劑(例如純淨水)中。適宜金屬鹽包括(例如)金屬乙酸鹽、金屬硫酸鹽、金屬硝酸鹽及其組合。通常選擇介於1 M與3 M之間之溶液濃度。可基於產物材料之期望式來選擇金屬鹽之相對莫耳量。同樣，可以適當莫耳量引入摻雜劑元素以及其他金屬鹽以使摻雜劑納入沉澱材料中。然後可(例如)藉由添加 Na_2CO_3 及/或氫氧化銨來調節溶液之pH以沉澱具有期望量金屬元素的金屬氫氧化物或碳酸鹽。通常，可將pH調節至約6.0與約12.0之間之值。可加熱溶液並攪拌以促進氫氧化物或碳酸鹽沉澱。然後可自溶液分離出所沉澱之金屬氫氧化物或碳酸鹽，洗滌並乾燥以形成粉末，隨後實施進一步

處理。舉例而言，可在烘箱中在約110°C下實施乾燥約4小時至約12小時。熟習此項技術者應認識到，本發明涵蓋屬於上述明確範圍內之其他製程參數範圍且其屬於本發明揭示內容。

然後可對所收集金屬氫氧化物或碳酸鹽粉末實施熱處理以將氫氧化物或碳酸鹽組合物轉化成相應氧化物組合物並消除水或二氧化碳。通常，熱處理可在烘箱、爐或諸如此類中實施。熱處理可在惰性氣氛或存在氧氣之氣氛中實施。在一些實施例中，可將材料加熱至至少約350°C之溫度且在一些實施例中約400°C至約800°C以使氫氧化物或碳酸鹽轉化為氧化物。熱處理通常可實施至少約15分鐘，在其他實施例中約30分鐘至24小時或更長，且在其他實施例中約45分鐘至約15小時。可在第二較高溫度下進一步實施熱處理以改良產物材料之結晶度。此用於形成結晶產物之煅燒步驟通常在至少約650°C之溫度下實施，且在一些實施例中約700°C至約1200°C，且在其他實施例中約700°C至約1100°C。改良粉末之結構性質的煅燒步驟通常可實施至少約15分鐘、在其他實施例中約20分鐘至約30小時或更長時間、且在其他實施例中約1小時至約36小時。視需要，加熱步驟可與適當溫度斜坡上升組合以產生期望材料。熟習此項技術者應認識到，本發明涵蓋屬於上述明確範圍內之其他溫度及時間範圍且其屬於本發明。

鋰元素可在製程之一或多個所選步驟中納入材料中。舉例而言，可在實施沉澱步驟之前或之後經由添加水合鋰鹽

將鋰鹽來納入溶液中。以此方法，將鋰物質以與其他金屬相同之方式納入氫氧化物或碳酸鹽材料中。另外，由於鋰之性質，鋰元素可在固態反應中納入材料中而不會不利地影響所得產物組合物之性質。因此，舉例而言，可將適當量的通常為粉末之鋰源(例如 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiOH 、 Li_2CO_3 或其組合)與所沉澱之金屬碳酸鹽或金屬氫氧化物混合。然後對粉末混合物繼續實施加熱步驟以形成氧化物且然後形成結晶終產物材料。

氫氧化物共沉澱製程之其他詳細內容闡述於上文提及之'853號申請案中。碳酸鹽共沉澱製程之其他詳細內容闡述於上文提及之'332號申請案中。

塗層及塗層之形成

儘管據信諸如金屬鹵化物塗層及金屬氧化物塗層等無機塗層對電池循環具有惰性，但已發現該等塗層顯著改良鋰離子電池之性能。具體而言，已發現，由經塗佈鋰金屬氧化物形成之電池之循環性質比由未經塗層材料形成之電池之循環性質顯著改良。另外，塗層亦使得電池之比容量展示合意性質，且在一些實施例中電池之第一次循環之不可逆容量損失可有所降低。在下文實例中，獲得經氟化鎂(MgF_2)及經氟化鋁(AlF_3)塗佈之活性材料之性能性質。

就金屬氧化物及金屬鹵化物塗層而言，具有金屬及/或類金屬元素之組合之塗料可用於塗層組合物。適用於氟化物塗層之金屬及類金屬元素包含(例如)Al、Bi、Ga、Ge、In、Mg、Pb、Si、Sn、Ti、Tl、Zn、Zr及其組合。氟化鋁

可為合意塗層材料，此乃因其具有適當成本且視為環境友好。金屬氟化物塗層概述於頒予Sun等人標題為「Cathode Active Materials Coated with Fluorine Compound for Lithium Secondary Batteries and Method for Preparing the Same」之公開PCT申請案WO 2006/109930A中，該專利以引用方式併入本文中。已發現，金屬/類金屬氟化物塗層可顯著改良用於二次鋰離子電池之富含鋰之層狀組合物的性能。參見(例如)上文所引用之'853號申請案及'332號申請案以及'226號申請案。非氟化物金屬鹵化物塗層之合意性能結果已闡述於頒予Venkatachalum等人標題為「Metal Halide Coatings on Lithium Ion Battery Positive Electrode Materials and Corresponding Batteries」之共同待決美國專利申請案第12/888,131號中，該專利以引用方式併入本文中。

使用 Al_2O_3 塗層來增大容量並降低不可逆容量損失闡述於Wu等人「High Capacity, Surface-Modified Layered $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x/3}\text{Co}_{x/3}]\text{O}_2$ Cathodes with Low Irreversible Capacity Loss」, *Electrochemical and Solid State Letters*, 9 (5) A221-A224 (2006)中，該文章以引用方式併入本文中。使用 LiNiPO_4 塗層來獲得改良之循環性能闡述於頒予Kang等人之文章「Enhancing the rate capability of high capacity $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$ $(1-x)\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) electrodes by Li-Ni-PO_4 treatment」*Electrochemistry Communications* 11, 748-751 (2009)中，該文章以引用方式併入本文中，且

關於金屬磷酸鹽塗層之形成通常可參考此文章。金屬氧化物塗層對富含鋰之正電極活性材料之合意性質進一步闡述於頒予 Karthikeyan 等人標題為「Metal Oxide Coated Positive electrode Materials for Lithium-Based Batteries」之共同待決美國專利申請案第 12/870,096 號中，該專利以引用方式併入本文中。

在一些實施例中，即使塗層本身並無電化學活性，但塗層亦會改良電池之比容量。然而，塗層亦影響活性材料之其他性質，例如平均電壓、熱穩定性及阻抗。塗層性質之選擇可納入與材料之總體性質範圍有關之額外因素。

一般而言，塗層之平均厚度可不超過 25 nm，在一些實施例中約 0.5 nm 至約 20 nm，在其他實施例中約 1 nm 至約 12 nm，在其他實施例中 1.25 nm 至約 10 nm 且在額外實施例中約 1.5 nm 至約 8 nm。熟習此項技術者應認識到，本發明涵蓋屬於上述明確範圍內之其他塗層材料範圍且其屬於本發明。達成電池性能預期改良之塗層材料之量可與未經塗層材料之粒徑及表面積相關。塗層厚度對經塗佈富含鋰之鋰金屬氧化物性能性質之影響之其他論述見於上文所引用之 '226 號申請案。

金屬氟化物塗層可使用基於溶液之沉澱方法進行沈積。可將正電極材料之粉末混合於適宜溶劑(例如水性溶劑)中。可將期望金屬/類金屬之可溶性組合物溶於該溶劑中。然後，可逐漸向分散液/溶液中添加 NH_4F 以沉澱金屬氟化物。塗層反應物之總量可經選擇以形成期望厚度之塗

層，且塗層反應物之比率可基於塗層材料之化學計量。在塗佈過程期間可將塗層混合物加熱至適當溫度(例如對於水溶液而言在約60°C至約100°C範圍內)，保持約20分鐘至約48小時以促進塗佈過程。在自溶液中取出經塗佈電活性材料後，可將該材料乾燥並加熱至通常約250°C至約600°C之溫度，保持約20分鐘至約48小時以完成經塗層材料之形成。加熱可在氮氣氣氛或其他實質上無氧氣氛下實施。

氧化物塗層通常係經由在活性材料粉末上沈積前體塗層來形成。然後加熱前體塗層以形成金屬氧化物塗層。適宜前體塗層可包含相應金屬氫氧化物、金屬碳酸鹽或金屬硝酸鹽。可經由沉澱製程沈積金屬氫氧化物及金屬碳酸鹽前體塗層，此乃因添加氫氧化銨及/或碳酸銨可用於沉澱相應前體塗層。金屬硝酸鹽前體塗層可經由以下方式沈積：將活性陰極粉末與金屬硝酸鹽溶液混合且然後將該溶液蒸發至乾燥以形成金屬硝酸鹽前體塗層。可加熱具有前體塗層之粉末以分解塗層，從而形成相應金屬氧化物塗層。舉例而言，可將金屬氫氧化物或金屬碳酸鹽前體塗層加熱約300°C至約800°C之溫度並通常保持約1小時至約20小時。此外，通常可在約250°C至約550°C之溫度下將金屬硝酸鹽前體塗層加熱至少約30分鐘以分解塗層。熟習此項技術者可根據本文揭示內容針對特定前體塗層組合物調節此等處理條件。

最終負電極及額外鋰

上文闡述了鋰離子電池最終負電極之一般形成。亦如上

文所述，可使用多種方法將額外鋰引入電池中，但在相應初始反應及/或充電之後，最終負電極逐漸裝載來自額外鋰之用於循環之過量鋰。就具有額外鋰之電池中之最終負電極而言，在第一次循環後以及在額外循環後最終負電極之結構及/或組成相對於其初始結構及組成會有所變化。視引入額外鋰之方法而定，正電極起初可包括額外鋰源及/或可引入包含額外鋰之犧牲電極。

就最終負電極之初始結構而言，在一些實施例中，負電極未因額外鋰而變化。具體而言，若額外鋰起初負載於正電極或單獨電極中，則負電極可為未改變形式，其中直到電池充電時或至少直到在電解質及隔離件存在下最終負電極與具有額外鋰之電極之間之電路閉合時才存在鋰。舉例而言，正電極或額外電極可包含元素鋰、鋰合金及/或其他犧牲鋰源。

最終負電極外部具有鋰源之單元之示意圖顯示於圖2中。單元112包含最終負電極114、正電極116、位於最終負電極114與正電極116之間之第一隔離件118、可選犧牲電極120及位於最終負電極114與犧牲電極120之間之可選第二隔離件122。單元112進一步包含分別與最終負電極114、正電極116及犧牲電極120相關連之集電器124、126、128。在一些實施例中，除正電極活性材料132以外，正電極116亦包含額外鋰源130。外部電路134連接最終負電極114與正電極116，且外部電路136連接最終負電極114與犧牲電極120。犧牲電極120可包含鋰箔及/或其他

額外鋰源，其可由聚合物黏合劑支撐。

在裝配中可在適當器皿(例如電池外殼、燒杯或其他適宜器皿)中使單元(例如示意性地顯示於圖2中者)與適當電解質接觸，以將電極固定在一起(若不能用外殼固定在一起)。若存在犧牲電極，則可閉合外部電路136以將來自犧牲電極之鋰嵌入/合金化至最終負電極中。一般而言，犧牲電極可具有所選分數的最終負電極容量以便可將期望量之額外鋰沈積至負電極中。在SEI層形成期間會消耗犧牲電極之一部分鋰，在自犧牲電極放電期間可部分地或完全形成SEI層。可在恆定電流、恆定電壓或其他期望速率下使電流在犧牲電極投與最終負電極之間流動。在完成使用犧牲電極對最終負電極塗底漆後，外部電路136通常斷開且不進一步使用。

若正電極中包括犧牲鋰，則來自犧牲鋰源之鋰在充電反應期間負載至負電極中。基於犧牲鋰源充電期間的電壓可顯著不同於基於正電極活性材料實施充電時電壓。舉例而言，由於元素鋰氧化可驅動反應，故正電極中之元素鋰可在未施加外部電壓之情況下使負電極活性材料充電。對於一些犧牲鋰源材料而言，施加外部電壓以氧化正電極中之犧牲鋰源並將鋰驅入負電極活性材料中。通常可使用恆定電流、逐步恆定電壓充電或其他習用充電方案實施充電。然而，在充電過程結束時，電池應充電至預期電壓(例如4.5 V)。

在其他實施例中，至少一部分額外鋰起初與負電極相關

連。舉例而言，額外鋰可呈元素鋰、鋰合金或其他負電性大於負電極活性材料之鋰源形式。在負電極與電解質接觸後可發生反應，且額外鋰轉移至負電極活性材料中。在此過程期間，亦形成SEI層。由此將額外鋰負載至負電極活性材料中，其中至少一部分在形成SEI層時消耗。自富含鋰之正電極活性材料釋放出之過量鋰亦可在電池最終充電期間沈積至負電極活性材料中。由於無法經由施加電壓使額外鋰源與同一電極中之活性材料反應，故放置於負電極中之額外鋰應比負電極中之活性材料具有更大之負電性。

與負電極相關連之額外鋰可以粉末形式納入負電極中，且此一結構示意性地顯示於圖3中。參照圖3，負電極140與集電器142相關連。負電極140包含位於聚合物黏合劑基質148內之活性負電極組合物144及額外鋰源146，且未顯示任一導電粉末(若存在)。在額外或替代實施例中，額外鋰係沿電極表面放置，如圖4A及4B中所示。參照圖4A，負電極150係放置於集電器152上。負電極150包含具有活性負電極組合物156之活性層154及位於活性層154表面上之額外鋰源層158。額外鋰源層158可包含鋰或鋰合金箔片材、位於聚合物黏合劑內之額外鋰粉末及/或嵌於活性層154表面上之額外鋰源材料顆粒。替代組態顯示於圖4B中，其中額外鋰源層160係位於活性層162與集電器164之間。此外，在一些實施例中，負電極可在活性層之兩個表面上均包含額外鋰源層，其基本上係圖4A及4B中實施例之組合。

在額外實施例中，可在電池裝配之前將至少一部分額外鋰供應至最終負電極活性材料。部分地預負載鋰之電極示意性地顯示於圖5中。如圖5中所顯示，最終負電極170與集電器172接觸。最終負電極170包含部分地經負載之活性材料174，其中該部分地經負載之活性材料經由嵌入/合金化或諸如此類具有所選程度的鋰負載。

舉例而言，對於最終負電極活性材料之預負載而言，可使最終負電極活性材料與電解質及鋰源(例如元素鋰、鋰合金或其他負電性大於最終負電極活性材料之犧牲鋰源)接觸。實施此一鋰預負載之實驗性配置示意性地顯示於圖6中。形成於集電器184上之具有活性材料182之電極180係放置於器皿186中，該器皿含有電解質188及接觸電極180之鋰源材料之片材190。鋰源材料之片材可包含鋰箔、鋰合金箔或視情況與導電粉末一起存於聚合物黏合劑中之鋰源材料，其與欲預負載鋰之最終負電極直接接觸，以使電子可在該等材料之間流動以在各個反應發生的同時維持電中性，且最終負電極180亦應與電解質188接觸以提供離子轉移。在隨後反應中，可經由嵌入、合金化或諸如此類將鋰負載至最終負電極活性材料中。在替代或額外實施例中，可將最終負電極活性材料混入電解質及鋰源材料中以在與聚合物黏合劑形成電極之前納入額外鋰，以使各個材料可在電解質中自發地反應。

在一些實施例中，可將電極內之鋰源裝配至具有欲預負載鋰之最終負電極之單元中。可在各個電極之間放置隔離

件。可使電流在電極之間流動。視鋰源組成而定，可需要或可不必施加電壓來驅動在最終負電極活性材料內之鋰沈積，儘管施加電壓可能係合意的，然而，應控制反應速率。實施此鋰化製程之設備示意性地顯示於圖7中。參照圖7，容器200盛放電解質202及單元204。單元204包含最終負電極206、集電器208、隔離件210及包含鋰源之犧牲電極212。習用犧牲電極包含鋰箔、嵌於聚合物中之鋰粉末或鋰合金，但可使用任一具有可脫出鋰之電極。

鋰化單元之容器可包含習用電池外殼、燒杯或任一其他習用結構。同時習用電池外殼因適當設計可提供低內部阻抗，最終打開該電池外殼以移除負電極用於最終電池結構之裝配。只要電極電絕緣，則無需隔離件，但電極緊鄰可減少內部阻抗。此構造之優點在於能夠量測電流流動以計量最終負電極之鋰化程度。此外，可使最終負電極循環一次或一次以上，其中最終負電極活性材料負載之鋰接近滿載。以此方式，在最終負電極活性材料預負載鋰期間可利用期望程度之控制來形成SEI層。以此方式，在具有所選預負載鋰之最終負電極製備期間完全形成最終負電極。

總之，裝配至用於循環之電池中之初始負電極可具有以下結構：無額外鋰與電極相關連之結構、額外鋰未與用於循環之活性材料相關連之結構、或至少一部分額外鋰係插入負電極活性材料中且部分地或完全形成SEI層的結構。若負電極起初與額外鋰相關連，該額外鋰未與用於循環之活性材料相關連，則通常可在對電池灌輸電解質後開始將

額外鋰插入活性材料中及形成SEI之反應。在任一情形下，在完成第一個放電循環之前，額外鋰通常與負電極活性材料相關連，且通常形成SEI層。

一般而言，鋰源可包含(例如)元素鋰、鋰合金或可自組合物釋放鋰之鋰組合物(例如鋰金屬氧化物)。元素鋰可呈箔及/或粉末形式。元素鋰(尤其呈粉末形式)可經塗佈以穩定鋰以用於處理用途，且市售鋰粉末(例如購自FMC公司之粉末)係以具有專有塗層之形式出售以達成穩定性。塗層通常不改變鋰粉末之電化學應用性能。鋰合金包括(例如)鋰矽合金及諸如此類。在一些實施例中可使用具有嵌入鋰之鋰組合物，且適宜組合物包括(例如)鋰鈦氧化物、鋰錫氧化物及諸如此類。

一般而言，預負載或可負載至負電極活性組合物中之額外鋰的量可為容量的至少約2.5%之量，在其他實施例中為容量的約3%至約90%且在額外實施例中為負電極活性材料容量的約5%至約80%。另一令人感興趣參數涉及負電極活性材料相對於總可用活性鋰之總平衡，總可用活性鋰係額外鋰與正電極理論容量之總和。在一些實施例中，總可用活性鋰可不超過負電極容量的約110%，在其他實施例中不超過105%，且在其他實施例中約65%至約100%，且在其他實施例中為負電極活性容量的約70%至約97.5%。在一些傳統電池中，負電極處於正電極容量的107%時達到平衡，此對應於活性鋰相對於負電極容量為93.5%。當活性鋰之值大於負電極容量的100%時可導致鋰鍍覆於負電極

中，本文證據表明鋰隨著循環而消耗，故可鍍覆於負電極中之中等量的初始鋰可在枝晶(dendrite)形成之前消耗。熟習此項技術者應可理解，本發明涵蓋屬於上述明確範圍內之其他鋰預負載範圍且其屬於本發明揭示內容。

在使電池循環後可檢測負電極中之額外鋰。在使電池放電後，正電極活性材料基本上負載鋰，在單元操作電壓範圍內該鋰可經接受返回正電極活性材料中。在一些實施例中，可使電池放電至2 V，或作為替代表述達放電容量的98%放電的狀態。若電池中不包括額外鋰，則在形成及循環之後，一些過量鋰留在負電極中，此大概係由於在所消耗用於SEI層形成之過量鋰中正電極中富含鋰之活性組合物之不可逆變化所致。若包括額外鋰，則在放電後可在負電極中檢測到顯著更大量的過量鋰。已發現過量鋰之量隨著進一步循環而減小。可藉由移除負電極並對負電極之鋰金屬脫嵌/去合金化來測定過量鋰。在電池之所選電壓範圍內(例如在4.5 V與2 V之間)經20次循環後，可使電池放電，並收穫負電極以量測其剩餘容量。具體而言，在拆卸之前可使電池放電至放電容量的98%。在取回負電極後，負電極之剩餘容量可為總容量的至少約0.5%，在其他實施例中至少約1%且在額外實施例中至少約2%。因可針對電極之一部分評價%容量，故不必收穫整個負電極。在脫嵌/去合金化後，可使電極滿載鋰直到適當電壓以量測全容量以獲得百分比剩餘容量。在4.5 V與2 V之間經500次循環後，負電極可具有0.2%容量，在其他實施例中至少約

0.25%且在額外實施例中至少約0.5%。熟習此項技術者應可理解，本發明涵蓋屬於上文明確範圍內之其他放電負電極剩餘容量範圍且其屬於本發明揭示內容。

觀察到在循環期間額外鋰之存在可穩定電池循環且尤其針對正電極之穩定性而言。具體而言，已發現過渡金屬自富含鋰之正電極材料浸出進入電解質中。電解質中之過渡金屬可沈積於負電極中。額外鋰穩定正電極活性材料中之過渡金屬以使過渡金屬納入電解質中並相應地減少或消除負電極。因此，在一些實施例中，在4.5 V與2 V之間使電池進行500個充電/放電循環，負電極包含不超過約5重量%過渡金屬，在其他實施例中不超過約2.5重量%，在額外實施例中不超過約2重量%且在其他實施例中在負電極中不超過約1重量%過渡金屬。熟習此項技術者應認識到，本發明涵蓋屬於上述明確範圍內之其他過渡金屬濃度範圍且其屬於本發明揭示內容。

差示掃描量熱法之量測值表明，若存在額外鋰，則起初形成之SEI層更穩定。具體而言，若在形成電荷步驟後移除陽極材料，則若存在額外鋰，低於110°C時負電極活性材料不具有高於基線熱容量之熱流量升高。若SEI層係由富含鋰之負電極活性材料形成且無額外鋰，則已觀察到低至約100°C時熱流量升高。若藉由電化學鋰化與陰極活性材料分開之負電極活性材料來形成SEI層，則已發現SEI層尤其穩定，觀察到高於130°C時仍具有穩定性。

電池性質

在實際放電條件下，由富含鋰之正電極活性材料及額外鋰形成之電池已展示合意之性能。特定而言，在電池以中等放電速率循環時活性材料已展示高比容量。具體而言，當納入額外鋰時，正電極活性材料之初始比容量近似不變。第一次循環之不可逆容量損失減小。此外，納入額外鋰顯著改良循環之比容量。

如上所述，不可逆容量損失係第一次充電比容量與第一次放電比容量之間的差值。就本文中所述值而言，不可逆容量損失係在正電極活性材料背景下相對於鋰金屬負電極進行評價。在一些實施例中，不可逆容量損失不超過約30 mAh/g，在其他實施例中不超過約25 mAh/g，且在其他實施例中不超過約15 mAh/g。熟習此項技術者應認識到，本發明涵蓋其他不可逆容量損失範圍且其屬於本發明揭示內容。

一般而言，可使用各種類似測試程序來評價電池正電極材料之容量性能。適宜之測試程序將在下文實例中予以更詳細闡述。特定而言，可使電池在室溫下在4.5伏特與2伏特之間循環，但可使用其他範圍，相應地具有不同結果，且除非另外說明以C/3充電，否則第一次循環係以C/10之速率充電及放電，第二個及第三次循環具有C/5之充電/放電速率，且後續循環係以C/3之速率。如上文所述，放電比容量極大地依賴於放電速率。同樣，記法C/x意味著電池係以電池在x小時內充分放電至所選電壓最小值的速率放電。

在一些實施例中，初始比容量主要依賴於富含鋰之正電極活性材料之組成。由於納入額外鋰，故比容量之衰減相對於不具有額外鋰之相應電池顯著減少。在一些實施例中，以C/3速率自4.5伏特至2伏特時，在第200次循環時室溫放電比容量為第5次循環放電比容量的至少約92.5%，且在其他實施例中，以C/3之放電速率循環時，在第400次循環時為第5次循環放電容量的至少約90%。此外，在較高速率下額外鋰可有效減少衰減。特定而言，在室溫下以1C速率自4.5 V放電至2.0 V時，正電極活性材料在第175次循環時放電比容量可為第5次循環比容量的至少約75%，且在其他實施例中，在室溫下以1C速率自4.5伏特放電至2伏特時，為第5次循環比容量的至少約85%。亦發現在55°C下循環良好。特定而言，當在55°C之溫度下以C/3速率自第5次循環至第45次循環放電時，在第45次循環時正電極活性材料之比容量可為第5次循環放電比容量的至少約90%，且在其他實施例中至少約95%。熟習此項技術者應認識到，本發明涵蓋其他比容量範圍且其屬於本揭示內容。

下文結果表明在2.5 V至3 V電壓範圍內放電容量增長。當存在額外鋰時，此電壓範圍之容量隨著循環相對穩定，而在無額外鋰之情況下會導致容量隨著循環相對快速減小。在一些實施例中，在3 V與2.5 V之間自約300次循環至約600次循環正電極活性材料具有至少約90 mAh/g之放電比容量，在其他實施例中至少約100 mAh/g，且在其他實

施例中至少約 105 mAh/g。熟習此項技術者應認識到，本發明涵蓋屬於上文明確範圍內之其他放電容量範圍且其屬於本發明揭示內容。

實例

實例 1-陰極活性材料之合成

此實例證實使用碳酸鹽或氫氧化物共沉澱製程來形成期望正電極活性材料。

將化學計量量之金屬前體與金屬鹽以期望莫耳比溶於蒸餾水中以形成水溶液。單獨製備含有 Na_2CO_3 及 / 或 NH_4OH 之水溶液。為形成樣品，將一種或兩種溶液逐漸添加至反應器皿中以形成金屬碳酸鹽或氫氧化物沉澱。攪拌反應混合物，並將反應混合物之溫度保持在室溫與 80°C 之間。反應混合物之 pH 在 6 至 12 之範圍內。一般而言，過渡金屬水溶液具有 1 M 至 3 M 之濃度，且 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液具有 1 M 至 4 M 之 Na_2CO_3 濃度及 / 或 0.2 M 至 2 M 之 NH_4OH 濃度。過濾金屬碳酸鹽或氫氧化物沉澱，用蒸餾水洗滌多次，並在 110°C 下乾燥約 16 小時以形成金屬碳酸鹽或氫氧化物粉末。用於製備樣品之反應條件之特定範圍進一步概述於表 1 中，其中該溶液可不包括 Na_2CO_3 及 NH_4OH 二者。

表 1

反應處理條件	值
反應pH	6.0-12.0
反應時間	0.1至24小時
反應器類型	間歇式
反應器攪動速率	200-1400 rpm
反應溫度	室溫至80°C
金屬鹽濃度	1-3 M
Na ₂ CO ₃ 濃度	1-4 M
NH ₄ OH濃度	0.2-2 M
金屬鹽流動速率	1-100 mL/min
Na ₂ CO ₃ 及NH ₄ OH之流動速率	1-100 mL/min

將適當量之Li₂CO₃或LiOH粉末與乾燥金屬碳酸鹽或氫氧化物粉末組合，並利用罐磨機、雙行星式混合機、或乾燥粉末旋轉式混合機充分混合以形成均勻粉末混合物。在形成氧化物之步驟中煅燒一部分(例如5克)均質化粉末，隨後實施額外混合步驟以進一步均質化粉末。再次煅燒經進一步均質化之粉末以形成高度結晶鋰複合氧化物。煅燒條件之特定範圍進一步概述於表2中(scfh係標準立方英尺/小時)。

表 2

	煅燒製程條件	值
第一步驟	溫度	400-800°C
	時間	1-24小時
	保護氣體	氮氣或空氣
	保護氣體之流動速率	0-50 scfh
第二步驟	溫度	700-1100°C
	時間	1-36小時
	保護氣體	氮氣或空氣
	保護氣體之流動速率	0-50 scfh

由此形成之正電極複合材料顆粒通常具有大致球形形狀且尺寸相對均勻。假定產物組合物對應於金屬反應物用於形成組合物之部分，同時調節氧以產生總目標氧化態。此等組合物之總式可寫成 $x \text{ Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x) \text{ Li Ni}_u\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{O}_2$ (式 I) 或 $\text{Li}_{1+b}\text{Ni}_a\text{Co}_y\text{Mn}_\beta\text{O}_2$ (式 II)。在以下實例中，使用符合 $X=0.3$ 與 51.90 莫耳 % 錳 或 $X=0.5$ 與 65.63 莫耳 % 錳 之正電極活性材料。

實例 2-經金屬氟化物塗佈之正電極材料之形成

如此實例中所闡述，用氟化鋁 (AlF_3) 或氟化鎂 (MgF_2) 薄層塗佈如實例 1 中所述合成之鋰金屬氧化物 (LMO) 組合物之一部分。就氟化鋁塗層而言，對於所選量之氟化鋁，在水性溶劑中製備適當量之飽和硝酸鋁溶液。然後將鋰金屬氧化物顆粒添加至硝酸鋁溶液中以形成混合物。將該混合物劇烈混合一段時間以均質化。混合時間的長短取決於混合物體積。均質化後，將化學計量量之氟化銨添加至均質化混合物中以形成氟化鋁沉澱，同時保留氟源。在沉澱完成後，在 80°C 下將混合物攪拌 5 h。然後過濾混合物並反覆洗滌所獲得之固體以移除任何未反應之材料。在 400°C 下於氮氣氣氛中將固體煅燒 5 h 以形成經 AlF_3 塗佈之鋰金屬氧化物材料。已針對此等研究使用低於 25 nm 之不同厚度 AlF_3 。

用 0.5 莫耳 % MgF_2 塗佈如實例 1 中所述合成之鋰金屬氧化物 (LMO) 顆粒樣品。將化學計量量之硝酸鎂溶於水中並在恆定攪拌下使其與相應量之鋰金屬氧化物混合。然後，向

混合物中緩慢添加氟化銨，同時繼續攪拌。在添加過量的氟化銨後，將混合物加熱至約80℃，保持約5小時。在完成沈積後，過濾混合物並在氮氣氛及450℃下煅燒5小時。使用x-射線繞射及透射電子顯微鏡表徵具有MgF₂塗層之富含鋰之LMO顆粒闡述於'226號申請案中。通常，正電極顆粒包括小於25 nm之奈米塗層厚度。

實例3-電池形成

此實例闡述鈕扣單元電池之形成，該電池包含包含鋰金屬氧化物(LMO)之正電極及包含石墨碳之負電極。

正電極由LMO氧化物粉末形成。鋰金屬氧化物粉末係如實例2中所述合成。將LMO粉末與乙炔黑(Super P™，購自Timcal有限公司，Switzerland)及石墨(KS 6™，購自Timcal有限公司)充分混合以形成均勻粉末混合物。單獨將聚二氟亞乙烯PVDF(KF1300™，購自Kureha公司，Japan)與N-甲基-吡咯啉酮(Sigma-Aldrich)混合並攪拌過夜以形成PVDF-NMP溶液。然後將均勻粉末混合物添加至PVDF-NMP溶液中並混合約2小時以形成均勻漿液。將漿液施加至鋁箔集電器上以形成濕薄膜並藉由在真空烘箱中在110℃下將經層壓之集電器乾燥約2小時以移除NMP。將正電極材料在軋片機之輥之間壓製以獲得具有期望厚度之正電極。乾燥電極包含至少約75重量%活性金屬氧化物、至少約3重量%乙炔黑、至少約1重量%石墨及至少約2重量%聚合物黏合劑。

負電極由石墨碳形成。負電極包含至少約75重量%石墨

及至少約1重量%乙炔黑，且負電極之其餘部分為聚合物黏合劑。首先使乙炔黑與NMP溶劑混合以形成均勻分散液。將石墨及聚合物添加至分散液中以形成漿液。在乾燥後將漿液施加至銅箔以形成負電極。

在下文一些實例中，形成具有額外鋰之電池。以電化學方式或藉由將鋰金屬直接添加至負電極中向電池提供額外鋰。以電化學方式添加額外鋰包含在最終電池形成之前將鋰嵌入負電極中。具體而言，形成鋰化鈕扣單元，其包含如上文所述之石墨碳電極、由鋰箔形成之電極及佈置於該石墨碳電極與該鋰箔電極之間之隔離件。使鋰化鈕扣單元循環三次。每一循環包含將鋰嵌入至石墨中達5 mV及脫嵌達1.5 V，其中初始開路電壓為約3 V。在此組態中，石墨碳電極充當正電極且鋰電極充當負電極。在最終脫嵌後，部分地嵌入鋰化單元以獲得期望百分比鋰化之石墨碳電極。基於石墨碳電極之放電(脫嵌/去合金化)容量及在最終部分充電期間所量測之嵌入量測定期望百分比鋰化。在部分鋰化後，自鋰化鈕扣單元移除石墨碳電極並使用經部分地鋰化之石墨碳電極作為負電極如下文所述形成最終鈕扣單元電池。

另一選擇為，添加鋰金屬包含在鈕扣單元電池形成之前將元素鋰粉末直接添加至負電極中。在第一方法中，將期望量之SLMP®(FMC公司)(經穩定之鋰金屬粉末)負載至小瓶中且然後將該小瓶用包含耐綸(nylon)或不銹鋼之篩網蓋上，其中網眼尺寸介於約40 μm 至約80 μm 之間。然後藉由

在負電極上方搖動或敲擊負載小瓶將SLMP®(FMC公司)沈積至負電極上。在其他實施例中，藉由將SLMP®細緻粉末懸浮於對-二甲苯中來形成漿液。然後將該漿液施加至所形成負電極，並乾燥經塗佈負電極。對於任一向負電極中添加鋰粉末之方法，然後均壓縮經塗佈負電極以確保機械穩定性。

所添加鋰(「額外鋰」)之量係相對於負電極之嵌入容量來表示。具體而言，假定在負電極處之鋰嵌入反應由 $\text{Li} + \text{C}_6 \rightarrow \text{LiC}_6$ 描述，則%過量鋰由下式表示

$$\% \text{鋰化} = \frac{\text{wt}_{\text{Li}}}{\left(\frac{\mathcal{M}_{\text{LiC}_6}}{\mathcal{M}_{\text{C}_6}} \right) \times \text{wt}_{\text{活性}} - \text{wt}_{\text{活性}}} \times 100$$

其中 wt_{Li} 係施加至負電極之鋰之重量， $\mathcal{M}_{\text{LiC}_6}$ 係 LiC_6 之分子量， $\mathcal{M}_{\text{C}_6}$ 係 C_6 之分子量，且 $\text{wt}_{\text{活性}}$ 係負電極中活性負電極材料之重量。

通常，除非另有說明，否則形成負電極以獲得相對於正電極約107%之負載平衡。負載平衡藉由單位面積負電極之理論容量與單位面積正電極之理論容量之比率來確定，其可寫成

$$\frac{z \times \left[a \left(1 - \frac{\% \text{鋰化}}{100} \right) \times b \right]}{y \times (c \times d)}$$

其中a及b分別係活性負電極材料之重量及理論比容量，y係負電極面積，c及d分別係活性正電極材料之重量及理論比容量，且z係正電極面積。正電極活性材料之理論容量係基於所有初始鋰之完全脫出來計算。

為形成鈕扣單元電池，將正電極及負電極放置於充滿氫氣之手套箱內部。電解質經選擇以在高電壓下穩定，且適當電解質闡述於'992號申請案中。將經電解質浸漬之三層(聚丙烯/聚乙烯/聚丙稀)微孔隔離件(2320，購自Celgard有限責任公司，NC, USA)置於正電極與負電極之間。在電極之間添加幾滴額外的電解質。然後使用捲曲製程將電極密封於2032鈕扣單元電池五金件(Hohsen公司，Japan)內部以形成鈕扣單元電池。使用Maccor循環測試機來測試鈕扣單元電池且結果闡述於以下實例中。另外，除非另有說明，否則性能數據係在室溫下獲得。另外，除非另有說明，否則在第一次循環內使電池在4.5 V與2 V之間以C/10之速率充電及放電且後續循環以C/3之速率充電及放電。

實例4-電池性能：使用元素鋰在鋰化情況下長期循環

此實例證實鈕扣單元電池之長期循環性能，該電池係由以電化學方式添加至負電極中之過量鋰形成。

為證實長期循環性能，製作鈕扣單元電池並使其循環。鈕扣單元電池係如實例3中所述進行製作且如下文所指示改變正電極組合物、過量鋰及負載平衡。具體而言，此實例中所用之電池包含由經奈米塗佈之LMO(其中 $X=0.5$ 或 $X=0.3$)形成之正電極。

循環及容量

看到改變正電極組合物時具有額外鋰之電池在適度放電速率下具有改良之循環性能。圖8及9係比較在C/3之充電/放電速率下具有或不具有額外鋰之電池在4.5 V與2 V之間

之循環性能的曲線圖，對於陰極活性材料而言，其中 $X=0.5$ (圖 8)及 $X=0.3$ (圖 9)。第一循環充電及放電速率係 $C/10$ 。在圖 8 及 9 二者中，具有額外鋰之負電極由 30%額外鋰形成。參照圖 8，具有額外鋰之電池在約 720 次循環內經歷 20%比容量損失，而在不具有額外鋰之電池中觀察到在約 180 次循環內具有同樣容量損失。同樣，參照圖 9，具有額外鋰之電池在 260 次循環內經歷小於 1%之容量損失，而不具有額外鋰之電池在相同次數循環內經歷 19%容量損失。

具有額外鋰之電池在較高放電速率及較高溫度下亦具有改良之循環性能。為在 1C 速率下評價電池，電池由 30%額外鋰形成。圖 10 係比較在 1C 之循環放電速率下具有或不具有額外鋰之電池之循環性能的曲線圖。在 180 次循環內，不具有額外鋰之電池相對於具有額外鋰之電池展示顯著增加之容量衰減。形成等效電池以評價在較高溫度下之性能。圖 11 係比較在 55°C 之溫度下循環之具有或不具有額外鋰之電池之循環性能的曲線圖。在 50 次循環內，不具有額外鋰之電池相對於具有額外鋰之電池展示顯著增加之容量衰減。

容量及電壓

儘管進行相對較高次數循環，但具有額外鋰之電池仍極佳地維持其容量。圖 12 係具有或不具有額外鋰之電池在四個所選循環下電壓隨容量變化之放電曲線的曲線圖。具有額外鋰之電池之負電極由 30%額外鋰形成。獲得該兩個電

池在循環次數10、50、300及500期間之放電曲線。下文表3包括針對於圖12中所顯示之放電曲線在不同電壓範圍內獲得之累積放電容量。通常，對於具有或不具有額外鋰之電池二者而言，在4.0 V至3.5 V電壓範圍內放電容量隨著循環單調減小。另一方面，在3.0 V至2.5 V電壓範圍內具有或不具有額外鋰之電池二者之放電容量隨著循環單調增加。觀察到在3.5 V至3.0 V電壓範圍內容量隨著循環衰減較慢，在較低次數循環時具有小平臺或少量增加。自圖12中之放電曲線觀察到，在500次循環內，不具有額外鋰之電池之容量隨著循環經歷顯著降低，而具有額外鋰之電池之容量經歷極小降低。

表 3

循環	負電極	容量 4.0 V至3.5 V (mAh)	容量 3.5 V至3.0 V (mAh)	容量 3.0 V至2.5 V (mAh)
10	經鋰化	85	70	40
	非鋰化	65	70	50
100	鋰化	60	80	60
	非鋰化	45	70	45
300	鋰化	40	50	120
	非鋰化	22	45	85
500	鋰化	35	45	130
	非鋰化	12	40	70

實例5-電池性能：在長期循環期間藉由直接添加鋰金屬之額外鋰之量之影響及負電極與正電極之平衡之影響

此實例證實負載平衡及藉由直接添加鋰金屬粉末引入之額外鋰之量對鈕扣單元電池長期循環性能之影響。

為證實經許多次循環之性能，製作鈕扣單元電池並使其

循環。鈕扣單元電池係如實例3中所述自包含經奈米塗佈之LMO(其中 $X=0.5$)之正電極製成。電池之負載平衡及額外鋰有所變化。具體而言，電池在107%或120%時達到負載平衡。另外，形成具有及不具有額外鋰之電池，該額外鋰係以SLMP®鋰粉末(FMC公司)形式添加。所形成具有額外鋰之電池包含5%、30%或50%額外鋰。

通常，在107%及120%負載平衡二者時，具有額外鋰之電池均具有改良之循環性能。圖13及14分別係比較具有及不具有額外鋰之電池在107%及120%時平衡之電池循環性能的曲線圖。參照圖13，具有5%額外鋰之電池之循環性能與不具有額外鋰之電池相當。另一方面，具有30%及50%額外鋰之電池顯著優於不具有額外鋰之電池，其中進行200次循環具有少量容量衰減。

參照圖14，顯示具有額外鋰及120%陽極容量平衡之電池之放電比容量隨循環之變化。在此負電極平衡情況下，包含5%、30%及50%額外鋰之電池相對於不具有額外鋰之電池具有顯著改良之循環性能。獲得不具有額外鋰之電池在107%陽極容量平衡時之曲線圖，但預計在120%陽極容量時結果與無額外鋰類似。對於較高量之鋰化，陽極平衡未顯著改變循環性能。

實例6-電池性能：在長期循環期間藉由以電化學方式添加鋰之額外鋰之量之影響及負電極與正電極之平衡之影響

此實例證實所形成具有額外鋰之鈕扣單元電池之長期循環性能，該額外鋰係藉由電化學鋰化引入。此實例中所用

電池係如實例3中所述形成。具體而言，電池包含自經奈米塗佈之LMO(其中 $x=0.5$)製成之正電極。形成具有及不具有額外鋰之電池，額外鋰係以電化學方式添加。

通常，負電極起初以電化學方式鋰化之電池相對於不具有額外鋰之電池展示優異的長期循環性能。形成具有5%、15%、30%或50%額外鋰之電池，額外鋰係以電化學方式添加至負電極中。有選擇地使電池在106%、120%或140%相對負電極容量時達到平衡，並使電池循環150次。圖15係當自4.5 V至2 V循環時在第4個及第150個放電循環時獲得之各電池之比容量的柱狀圖。在第150次循環時結果以深陰影繪製，而第1次循環之結果疊加於150次循環結果上以淺陰影繪製。通常看到納入額外鋰可增加初始電池容量，但額外鋰之一些較大負載會導致初始容量相對較小減小。然而，具有額外鋰之電池相對於不具有額外鋰之電池展示減小之容量衰減。

實例7-額外鋰對正電極及負電極之影響

此實例證實在循環時額外鋰對鈕扣單元電池之正電極及負電極之影響。

此實例中所用之電池係如實例3中所述形成且包含由經奈米塗佈之LMO(其中 $X=0.5$)形成之正電極。形成不具有額外鋰或具有5%額外鋰之電池，額外鋰係以SLMP®鋰粉末形式供應且係供應至負電極表面上。負電極在107%時達到平衡。使電池充電及放電，在第一次循環內以C/10之速率，在第二個及第三次循環內以C/5之速率，且在後續

循環內以 C/3 之速率。除非另有說明，否則在此實例中使用剛才所述之電池組合物及循環參數來獲得下文數據。

負電極穩定性

額外鋰對負電極之影響起初藉由測定在循環後電池中所存在過量鋰之量來表徵。具體而言，已看到即使在大循環次數時，放電電池中仍存在過量鋰且具有額外鋰之電池相對於不具有額外鋰之電池具有顯著更大量之過量鋰。形成十個鈕扣單元電池：7個具有額外鋰之電池及3個不具有額外鋰之電池。使每一電池循環0至1000範圍內之預定次數。在循環後，將每一電池放電至2 V，並移除負電極。隨後藉由裝配自每一電池移除之負電極並自鋰箔電極橫跨隔離件放置來形成鈕扣單元電池。然後使每一測試鈕扣單元充電單次以自石墨碳電極脫出鋰。圖16係在鋰脫出期間充電至1.5 V之測試鈕扣單元電壓對容量的曲線圖。結果揭示，相對於自不具有額外鋰之經循環電池回收之負電極，在自具有額外鋰之經循環電池回收之負電極中具有顯著更大量之鋰。具體而言，相對於僅循環5次之不具有額外鋰之回收負電極，循環550次之具有額外鋰之回收負電極具有顯著更大量之鋰。在1000次循環時，由於負電極展示低剩餘容量，故具有額外鋰之電池之額外鋰基本上空乏。

此外，看到納入額外鋰可增加於石墨電極上形成之固體電解質介面(SEI)層之穩定性。製備三個負電極。第一負電極係如實例3中所述進行製備，藉由首先形成具有以電化

學方式添加之30%額外鋰及包含經奈米塗佈之LMO(其中 $x=0.5$)之正電極之電池。使具有額外鋰之電池循環30次，並將負電極充電至4.5 V並移除。製備第二負電極，藉由首先如實例3中所述形成不具有額外鋰之電池，其中正電極包含經奈米塗佈之LMO(其中 $X=0.5$)。將不具有額外鋰之電池充電至4.5 V，並移除負電極。製備第三負電極，藉由首先如實例3中所述形成鋰化單元，該鋰化單元包含石墨電極、鋰箔電極及佈置於該等電極之間之隔離件。然後使該鋰化單元循環三次且然後放電至5 mV以便以電化學方式鋰化石墨電極。隨後自鋰化單元移除鋰化負電極。圖17係顯示於該三個負電極上實施差示掃描量熱法(「DSC」)分析之結果的曲線圖。相對於第二負電極，第一負電極在較高溫度下展示更大之穩定性。在約90°C與100°C之間之溫度下第二負電極相對於該材料之熱展示增加之熱流量，而在120°C與130°C之間第一負電極展示增加之熱流量。另外，相對於第一及第二電極二者，第三電極展示顯著更大之穩定性，其中直到約150°C才觀察到熱流量增加，此表明更穩定之SEI層直到相對較高溫度。

正電極穩定性

額外鋰對正電極之影響部分地藉由分析其對正電極結構之影響來表徵。不具有額外鋰之電池之形成步驟包含兩步形成製程，其由以下組成：首先充電至4.2V，將電池在開路中保持7天，且然後將電池充電至4.6 V。兩步形成製程進一步闡述於頒予Amiruddin等人標題為「High Voltage

Battery Formation Protocols and Control of Charging and Discharging for Desirable Long Term Cycling Performance」之共同待決美國專利申請案第12/732,520號中，該專利以引用方式併入本文中。在第一次循環中使具有額外鋰之電池以C/10之速率充電及放電。該兩個電池均係在4.5 V與2 V之間以C/3之充電及放電速率循環550次且隨後拆除。使用高解析透射電子顯微鏡(「TEM」)來分析每一電池之正電極。圖18及19係自不具有額外鋰(圖18)及具有額外鋰(圖19)之經循環鈕扣單元電池獲得之正電極材料之TEM影像。圖18顯示在循環後，自不具有額外鋰之電池獲得之正電極經歷結構變化而具有無序結構且其中多孔性之一些證據與來自顆粒之材料之溶解一致。另一方面，自具有額外鋰之電池獲得之正電極在循環後顯示高度有序結構，如圖19中所指示，此與幾乎無任一來自顆粒之材料之溶解一致。此等結果與圖20中所顯示之電子繞射結果一致，該圖係複合繞射圖案，其中在使不具有額外鋰(左面板)及不具有額外鋰(右面板)之正電極材料循環後自電子繞射光譜量測獲得。具有額外鋰之材料之x射線繞射圖案展示與高度結晶結構一致之極有序圖案，而不具有額外鋰之材料之x射線繞射圖案展示與低結構有序一致之圖案。

組合分析顯示正電極在循環期間之結構變化伴隨化學組成變化。在具有及不具有額外鋰之電池循環550次循環後，分析正電極及負電極之化學組成。特定而言，自正電極取出樣品並使用能量色散x射線(「EDS」)進行分析。正

電極之EDS結果顯示於表4中。

表 4

元素	來自不具有額外鋰之電池		來自具有額外鋰之電池	
	重量%	原子%	重量%	原子%
Mn	33.8	18.49	43.12	22.62
Co	9.48	5.29	8.1	3.96
Ni	14.75	9.86	11.03	5.41
O	41.97	63.92	37.75	68.01

EDS分析顯示在具有額外鋰之電池中來自正電極之Mn之溶解減少。自具有及不具有額外鋰之電池回收之負電極之輝光放電質譜(「GDMS」)分析之結果顯示於表5中。

表 5

元素	來自不具有額外鋰之電池	來自具有額外鋰之電池
Mn	8.6 wt%	0.12 wt%
Co	2 wt%	85 (ppm)
Ni	2.7 wt%	360 (ppm)

GDMS分析顯示在自具有額外鋰之電池獲得之負電極中Mn、Co及Ni之濃度遠遠更小。對於不具有額外鋰之電池而言，在負電極中發現大量錳及較少但仍相當大量之鈷，且在負電極中亦發現鎳。

使用對電池循環期間微分容量量測之分析來確定上述組成變化對電池性能之影響。使具有額外鋰及不具有額外鋰之電池循環400次。圖21係顯示不具有額外鋰之電池在第一個300次循環內充電微分容量(正值)及放電微分容量(負值)的曲線圖。圖21之插圖係在充電期間於微分容量中所見在約3.05 V至3.25 V時存在之峰的放大圖。看到在第一個300次循環內2.5 V至3 V放電活性增加，而在相同次數循環內3.25 V至4 V放電活性減小。圖22係在第300個及第400

次循環時產生之曲線圖，其係顯示該兩個電池之微分容量的曲線圖。在放電期間，看到具有額外鋰之電池相對於不具有額外之鋰電池活性增加2.5 V至3 V。另外，看到在放電期間具有額外鋰之電池相對於不具有額外鋰之電池活性增加3.25 V至4 V。此外，圖22顯示就放電期間2.5 V至3 V活性而言，包含額外鋰之電池相對於不具有額外鋰之電池在第300個與第400次循環之間微分放電容量差值較小。此等結果表明額外鋰進一步穩定相應電池之正電極。

此外，上文實例4中所證實之鋰化電池之改良之循環性能可至少部分地由正電極因過量鋰之存在而穩定來解釋。分別使具有及不具有額外鋰之電池循環500次及600次。圖23係顯示正電極中離子活性對放電容量之影響的曲線圖。

上文實施例意欲進行闡釋而非限制。額外實施例屬於申請專利範圍內。另外，儘管本文已參照特定實施例對本發明進行闡述，但熟習此項技術者應認識到，可在形式及細節上作出改動，此並不背離本發明之精神及範疇。對提及上述文獻之任一納入加以限制以便不會納入與本文明確揭示內容相反的標的物。

【圖式簡單說明】

圖1係具有陰極及陽極及位於該陰極與該陽極之間之隔離件之電池堆疊的示意性透視圖。

圖2係在陰極(即正電極)內具有可選犧牲電極及可選額外鋰之電極堆疊的示意性側視圖。

圖3係位於集電器上之陽極(即，負電極)之示意性側視

圖，其中該負電極在該電極主體內包含額外鋰源。

圖4A係位於集電器上之負電極之示意性側視圖，其中該負電極在該負電極之表面上包含額外鋰層。

圖4B係位於集電器上之負電極之示意性側視圖，其中該負電極在該負電極與該集電器之間包含額外鋰層。

圖5係位於集電器上之負電極之示意性側視圖，其中該負電極活性材料部分地經鋰化。

圖6係盛放負電極之具有電解質之器皿的示意圖，其中使鋰源材料之片材接觸負電極以實施負電極鋰化。

圖7係具有電解質及單元之器皿的示意圖，該單元包含由隔離件分離之欲鋰化之電極及鋰源電極且經由外部電路連接，其中該欲鋰化之電極隨後將用作最終電池中之負電極。

圖8係比較具有及不具有額外鋰之電池之放電比容量對循環次數之曲線圖的圖形，該等電池係自正電極活性材料(其中 $X=0.5$)形成。

圖9係比較具有及不具有額外鋰之電池之放電比容量對循環次數之曲線圖的圖形，該等電池係自正電極活性材料(其中 $X=0.3$)形成。

圖10係比較具有及不具有額外鋰之電池之放電比容量對循環次數之曲線圖的圖形，該等電池以1C之充電/放電速率循環。

圖11係比較具有及不具有額外鋰之電池之放電比容量對循環次數之曲線圖的圖形，該等電池係在55°C之溫度下循

環。

圖 12 係比較在不同循環次數時具有及不具有額外鋰之電池之放電電壓對累積放電容量之曲線圖的圖形。

圖 13 係比較電池之放電比容量對循環次數之曲線圖的圖形，該等電池在 107% 陽極時達到平衡且包含不同量之額外鋰。

圖 14 係比較電池之放電比容量對循環次數之曲線圖的圖形，該等電池在 120% 陽極時達到平衡且包含不同量之額外鋰。

圖 15 係比較在 106%、120% 及 140% 陽極時達到平衡之電池之放電比容量對額外鋰之量之柱狀圖的圖形。

圖 16 係比較測試鈕扣單元之充電電壓對充電容量之曲線圖的圖形，該測試鈕扣單元係自正電極形成，該正電極係自具有及不具有額外鋰之循環電池獲得。

圖 17 係比較藉由差示掃描量熱法獲得之鋰化及非鋰化石墨電極之正規化熱流量對溫度的圖形。

圖 18 係在長期循環後自不具有額外鋰之電池獲得之正電極之高解析透射電子顯微鏡影像。

圖 19 係在長期循環後自具有額外鋰之電池獲得之正電極之高解析透射電子顯微鏡影像。

圖 20 係自正電極之電子繞射光譜量測獲得之複合電子繞射圖案，該等正電極係在循環後自具有額外鋰(右面板)及不具有額外鋰(左面板)之電池獲得。

圖 21 係比較不具有額外鋰之電池在不同循環次數時微分

容量對電壓之曲線圖的圖形。

圖 22 係比較具有及不具有額外鋰之電池在不同循環次數時微分容量對電壓之曲線圖的圖形。

圖 23 係比較具有及不具有額外鋰之電池在不同循環次數時離子貢獻之比容量對電壓之曲線圖的圖形。

【主要元件符號說明】

100	電池
102	負電極
104	正電極
106	隔離件
108	集電器
110	集電器
112	單元
114	最終負電極
116	正電極
118	第一隔離件
120	犧牲電極
122	第二隔離件
124	集電器
126	集電器
128	集電器
130	額外鋰源
132	正電極活性材料
134	外部電路

136	外部電路
140	負電極
142	集電器
144	活性負電極組合物
146	額外鋰源
148	聚合物黏合劑基質
150	負電極
152	集電器
154	活性層
156	活性負電極組合物
158	額外鋰源層
160	額外鋰源層
162	活性層
164	集電器
170	最終負電極
172	集電器
174	活性材料
180	電極
182	活性材料
184	集電器
186	器皿
188	電解質
190	片材
200	容器

202	電解質
204	單元
206	最終負電極
208	集電器
210	隔離件
212	犧牲電極

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：100140011

※申請日：100.11.2

※IPC 分類：H01M ^{10/2525} (2006.01)
^{4/505} (2006.01)
^{4/1391} (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具額外鋰之鋰離子電池

LITHIUM ION BATTERIES WITH SUPPLEMENTAL LITHIUM

二、中文發明摘要：

額外鋰可用於穩定使用富含鋰之金屬氧化物作為正電極活性材料之鋰離子電池。已獲得在長期循環下比容量之顯著改良。該額外鋰可提供給負電極，或另一選擇作為犧牲材料隨後驅入負電極活性材料中。該額外鋰可在電池裝配之前使用電化學沈積提供至負電極活性材料。該等正電極活性材料可包含層狀-層狀結構，該層狀-層狀結構包含錳以及鎳及/或鈷。

三、英文發明摘要：

Supplemental lithium can be used to stabilize lithium ion batteries with lithium rich metal oxides as the positive electrode active material. Dramatic improvements in the specific capacity at long cycling have been obtained. The supplemental lithium can be provided with the negative electrode, or alternatively as a sacrificial material that is subsequently driven into the negative electrode active material. The supplemental lithium can be provided to the negative electrode active material prior to assembly of the battery using electrochemical deposition. The positive electrode active materials can comprise a layered-layered structure comprising manganese as well as nickel and/or cobalt.

七、申請專利範圍：

1. 一種鋰離子電池，其包含額外鋰、正電極、負電極、位於該正電極與該負電極之間之隔離件及包含鋰離子之電解質，該負電極包含鋰嵌入/合金化組合物，其中該正電極包含鋰金屬氧化物組合物，其近似地由式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 表示，其中M係一或多種金屬元素，x係約0.01至約0.33，y係約x-0.2至約x+0.2，前提係 $y \geq 0$ ，且z係0至約0.2。
2. 如請求項1之鋰離子電池，其中該額外鋰中之至少一些最初與負電極嵌入/合金化。
3. 如請求項1之鋰離子電池，其中該額外鋰中之至少一些與該負電極相關連。
4. 如請求項1之鋰離子電池，其中該額外鋰包含元素鋰。
5. 如請求項4之鋰離子電池，其中該元素鋰中之至少一些最初以薄膜形式提供於該負電極上。
6. 如請求項4之鋰離子電池，其中該元素鋰中之至少一些最初以粉末形式提供。
7. 如請求項4之鋰離子電池，其中該元素鋰中之至少一些與該正電極相關連。
8. 如請求項1之鋰離子電池，其進一步包含犧牲電極及位於該犧牲電極與該負電極之間之隔離件，其中該額外鋰中之至少一些與該犧牲電極相關連。
9. 如請求項1之鋰離子電池，其中該負電極包含石墨碳。
10. 如請求項1之鋰離子電池，其中該鋰金屬氧化物組合物

可近似地由式 $\text{Li}_{1+b}\text{Ni}_a\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_2$ 表示，其中 b 在約 0.05 至約 0.3 範圍內， a 在 0 至約 0.4 範圍內， β 在約 0.2 至約 0.65 範圍內， γ 在 0 至約 0.46 範圍內，且 δ 在約 0 至約 0.15 範圍內，且其中 A 係 Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V、Li 或其組合。

11. 如請求項 1 之鋰離子電池，其中該鋰金屬氧化物組合物可近似地由式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 表示，其中 M 表示平均化合價為 +3 之一或多種金屬離子，且 $0 < x < 1$ 。
12. 如請求項 1 之鋰離子電池，其中在自 4.5 伏特至 2.0 伏特使該電池循環 20 次循環後且在使該電池完全放電至 2.0 伏特後，可移除該負電極並隨著自該負電極相應地移除鋰使其以至少約 1 mAh/g 之比容量放電。
13. 如請求項 1 之鋰離子電池，其中在 4.5 V 與 2.0 V 之間在 600 次循環後，該負電極包含不超過約 1 重量% 過渡金屬。
14. 如請求項 1 之鋰離子電池，其中當自第 5 次循環至第 200 次循環以 C/3 速率放電時，該正電極在第 200 次循環時之室溫放電比容量為第 5 次循環放電比容量的至少約 92.5%。
15. 一種鋰離子電池，其包含：
 - 負電極，其包含鋰嵌入組合物；
 - 正電極，其包含 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ ，其中 M 係一或多種金屬元素， x 係約 0.01 至約 0.33， y 係約 $x-0.2$ 至約 $x+0.2$ ，前提係 $y \geq 0$ ，且 z 係 0 至約 0.2；及

位於該負電極與該正電極之間之隔離件，

其中在4.5 V與2.0 V之間在600次循環後，該負電極包含不超過約1重量%來自該正電極之金屬。

16. 如請求項15之鋰離子電池，其中在600次循環後，該負電極包含不超過約0.25重量%過渡金屬。

17. 一種鋰離子電池，其包含正電極、負電極、位於該正電極與該負電極之間之隔離件及包含鋰離子之電解質，該負電極包含鋰嵌入/合金化組合物，其中該正電極包含近似地由式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 表示之組合物，其中M係一或多種金屬元素，x係約0.01至約0.33，y係約x-0.2至約x+0.2，前提係 $y \geq 0$ ，且z係0至約0.2，且其中在自4.5伏特至2伏特使該電池循環20次循環後並在將該電池放電至放電容量的98%後，可移除該負電極並在隨著自該負電極相應地移除鋰容量為負電極容量的至少約0.5%時，以電化學方式使其脫嵌/去合金化。

18. 如請求項17之鋰離子電池，其中在自4.5伏特至2伏特使該電池循環20次循環後並在使該電池放電至容量的98%後，可移除該負電極並在隨著自該負電極相應地移除鋰容量為該負電極容量的至少約2.5%時，以電化學方式使其脫嵌/去合金化。

19. 如請求項17之鋰離子電池，其中在自4.5伏特至2伏特使該電池循環550次循環後並在使該電池放電至容量的98%後，可移除該負電極並在隨著自該負電極相應地移除鋰容量為該負電極容量的至少約0.5%，以電化學方式使其

脫嵌/去合金化。

20. 一種鋰離子電池，其包含正電極、負電極、位於該正電極與該負電極之間之隔離件及包含鋰離子之電解質，該負電極包含鋰嵌入/合金化組合物，其中當自第5次循環至第200次循環以C/3速率自4.5 V放電至2 V時，該正電極在第200次循環時之室溫放電比容量為第5次循環放電比容量的至少約92.5%。
21. 如請求項20之鋰離子電池，其中當自第5次循環至第400次循環以C/3速率放電時，該正電極在第400次循環時之室溫放電比容量為第5次循環放電比容量的至少約90%。
22. 如請求項20之鋰離子電池，其進一步包含額外鋰。
23. 一種鋰離子電池，其包含正電極、負電極、位於該正電極與該負電極之間之隔離件及包含鋰離子之電解質，該負電極包含鋰嵌入/合金化組合物，其中當自第5次循環至第175次循環以1C速率自4.5 V放電至2 V時，該電池在第175次循環時之室溫放電比容量為第5次循環放電比容量的至少約75%。
24. 如請求項23之鋰離子電池，其中當自第5次循環至第175次循環以1C速率自4.5 V放電至2 V時，該電池在第175次循環時之室溫放電比容量為第5次循環放電比容量的至少約85%。
25. 如請求項23之鋰離子電池，其進一步包含額外鋰。
26. 一種鋰離子電池，其包含正電極、負電極、位於該正電極與該負電極之間之隔離件及包含鋰離子之電解質，該

負電極包含鋰嵌入/合金化組合物，其中當在55°C之溫度下自第5次循環至第45次循環以C/3速率自4.5 V放電至2 V時，該電池在第45次循環時之放電比容量為第5次循環放電比容量的至少約90%。

27. 如請求項26之鋰離子電池，其中當在55°C之溫度下自第5次循環至第45次循環以C/3速率自4.5 V放電至2 V時，該電池在第5次循環時之放電比容量為至少約260 mAh/g 且在第45次循環時之放電比容量為第5次循環放電比容量的至少約95%。

28. 一種形成鋰離子電池負電極之方法，其中該負電極包含鋰嵌入/合金化活性組合物及聚合物黏合劑，該方法包含：

以電化學方式將鋰嵌入/合金化至該活性組合物中；

以電化學方式使該鋰自該活性組合物脫嵌/去合金化；

以電化學方式部分地嵌入/合金化該鋰嵌入/合金化組合物至該組合物容量的約2%至約75%之程度。

29. 如請求項28之方法，其中該電化學嵌入/合金化步驟包含使鋰嵌入/合金化至該組合物理論容量的至少約80%之程度，及使鋰脫嵌/去合金化至活性材料所含有鋰之量不超過該容量的約25%的狀態。

30. 如請求項28之方法，其進一步包含重複以下步驟至少一次：

以電化學方式將鋰嵌入/合金化至該活性組合物中；及

以電化學方式使該鋰自該活性材料脫嵌/去合金化。

31. 如請求項28之方法，其中實施該以電化學方式部分地嵌入/合金化該鋰嵌入/合金化組合物之步驟至該組合物容量的約5%至約60%之程度。

32. 一種形成鋰離子電池之方法，其中額外鋰儲存於負電極中，其中該負電極包含鋰嵌入/合金化組合物及聚合物黏合劑，該方法包含：

閉合電路以將來自犧牲鋰源之額外鋰加載至該負電極中之該鋰嵌入/合金化組合物中。

33. 如請求項32之方法，其中該犧牲鋰源位於正電極中，該正電極進一步包含正電極活性材料及黏合劑。

34. 如請求項32之方法，其中該電池進一步包含正電極，該正電極包含正電極活性材料及犧牲電極，其中該犧牲鋰源位於該犧牲電極中。

35. 一種鋰離子電池，其包含：

負電極，其包含鋰嵌入組合物；

正電極，其包含 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ ，其中M係一或多種金屬元素，x係約0.01至約0.33，y係約x-0.2至約x+0.2，前提係 $y \geq 0$ ，且z係0至約0.2；及

位於該負電極與該正電極之間之隔離件，

其中在3 V與2.5 V之間自約300次循環至約600次循環，該正電極活性材料具有至少約90 mAh/g之放電比容量。

八、圖式：

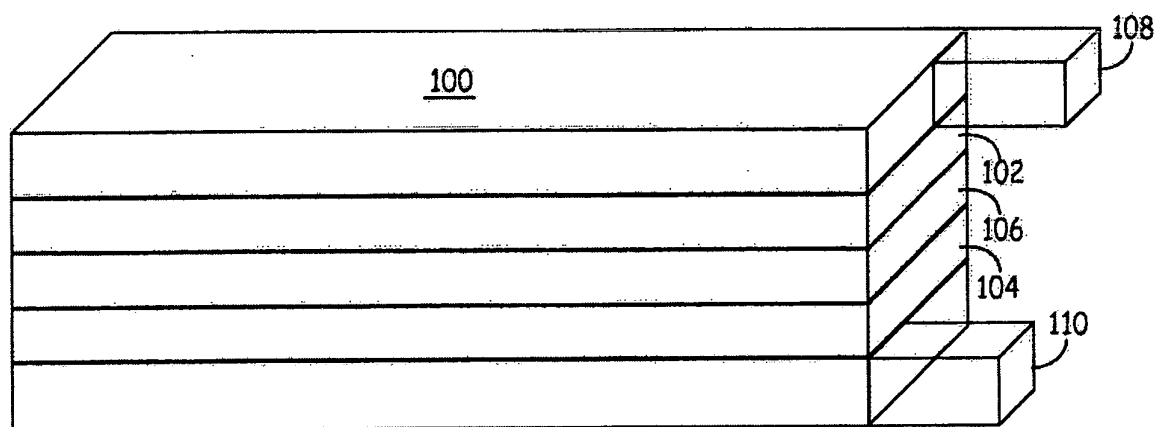


圖 1

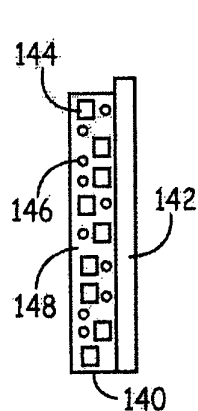


圖 3

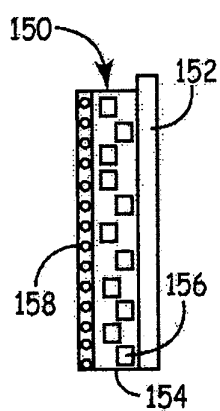


圖 4A

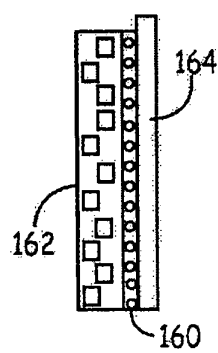


圖 4B

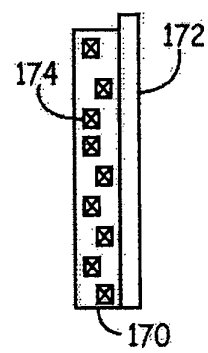


圖 5

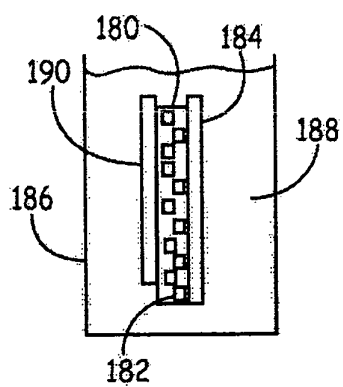


圖 6

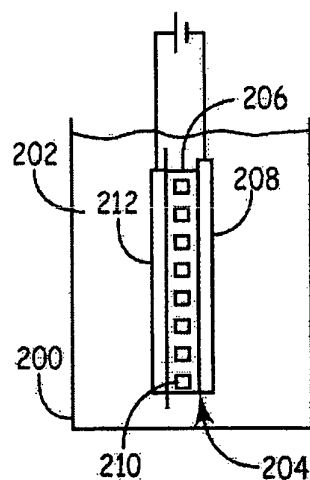


圖 7

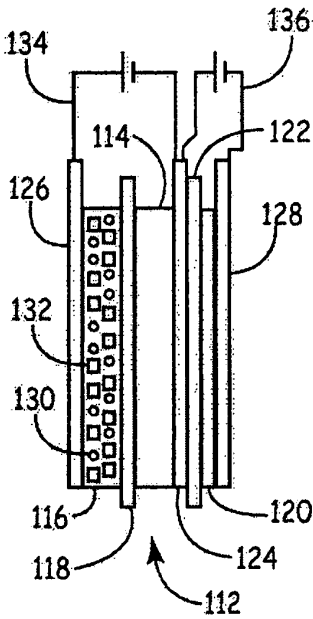


圖 2

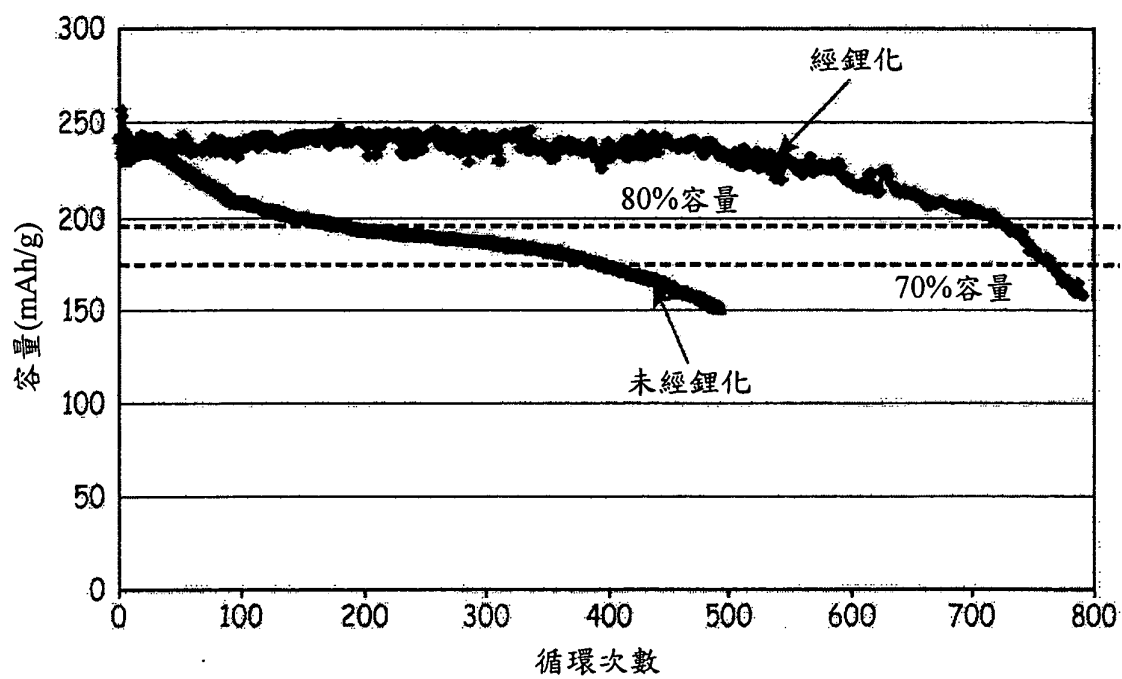


圖 8

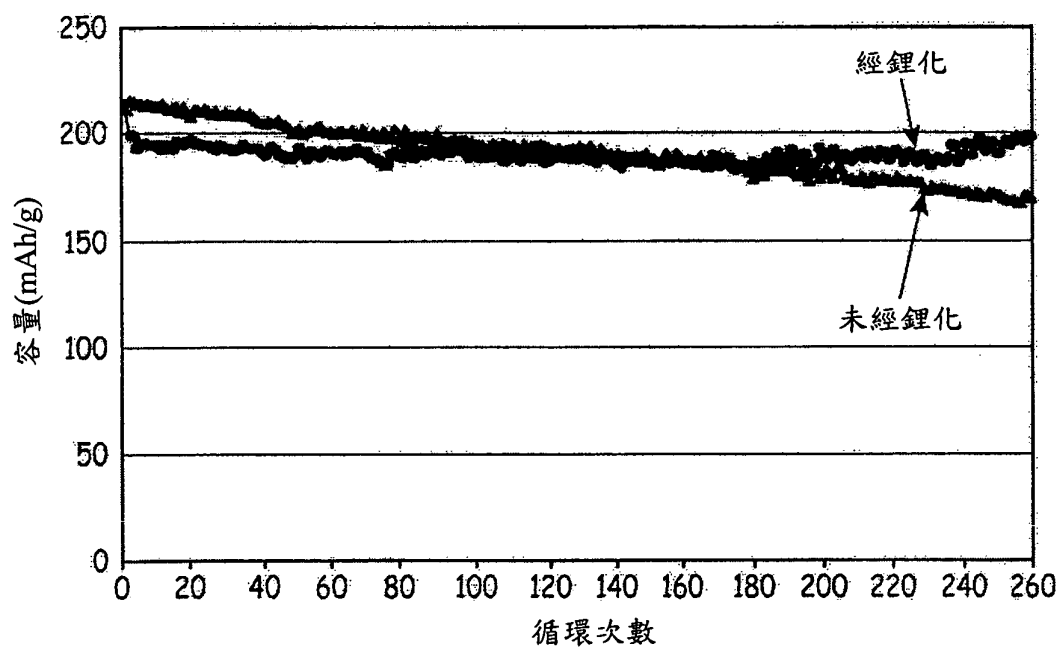


圖 9

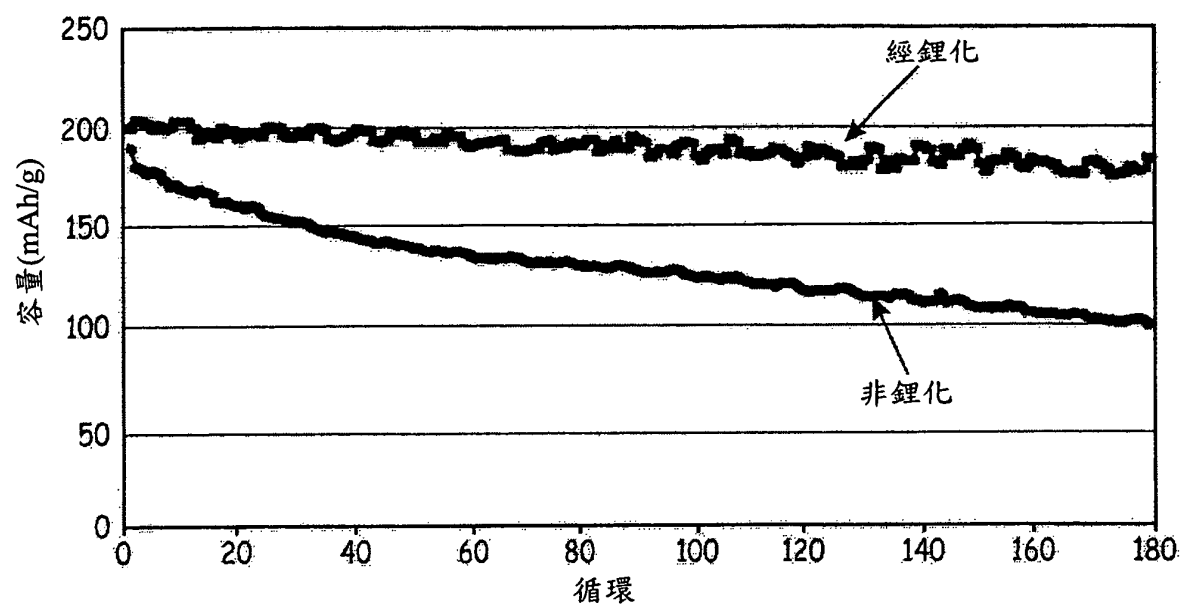


圖 10

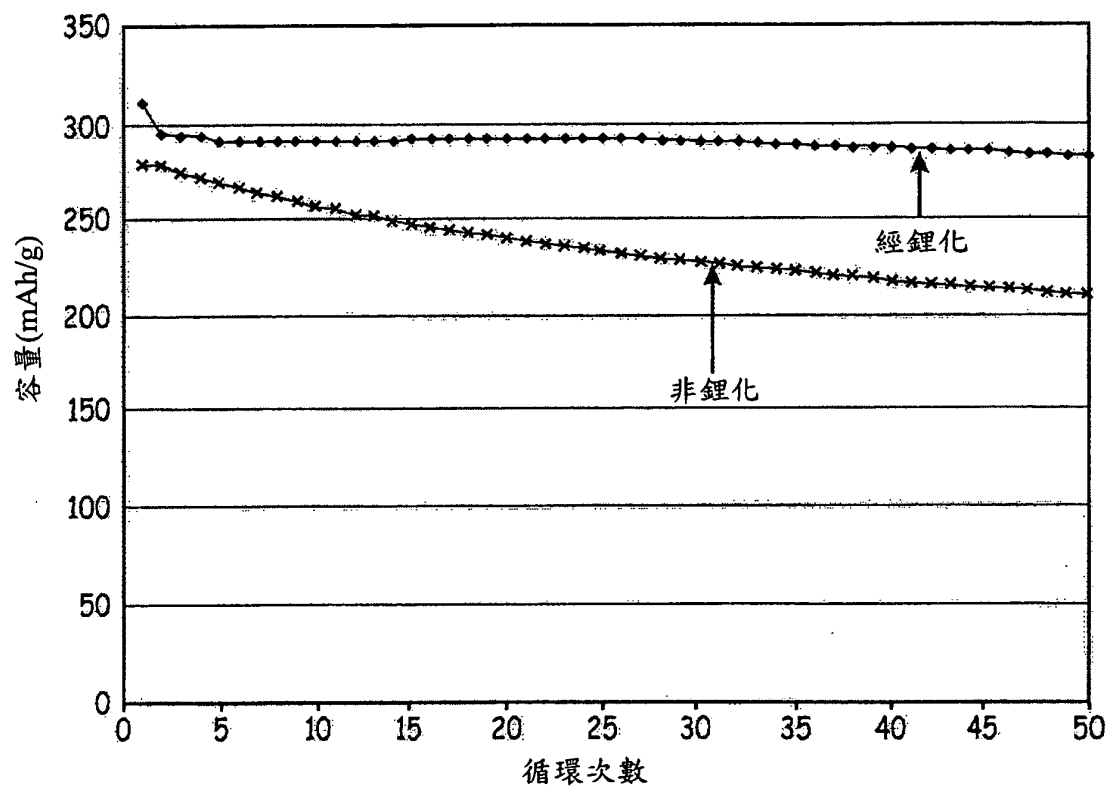


圖 11

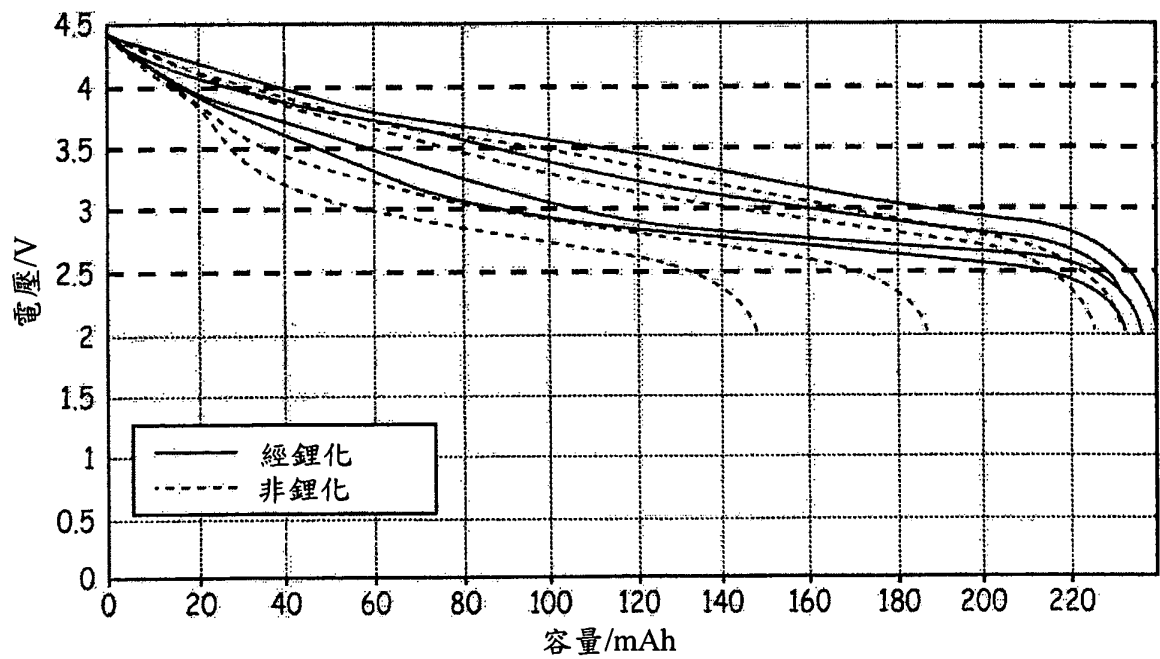


圖 12

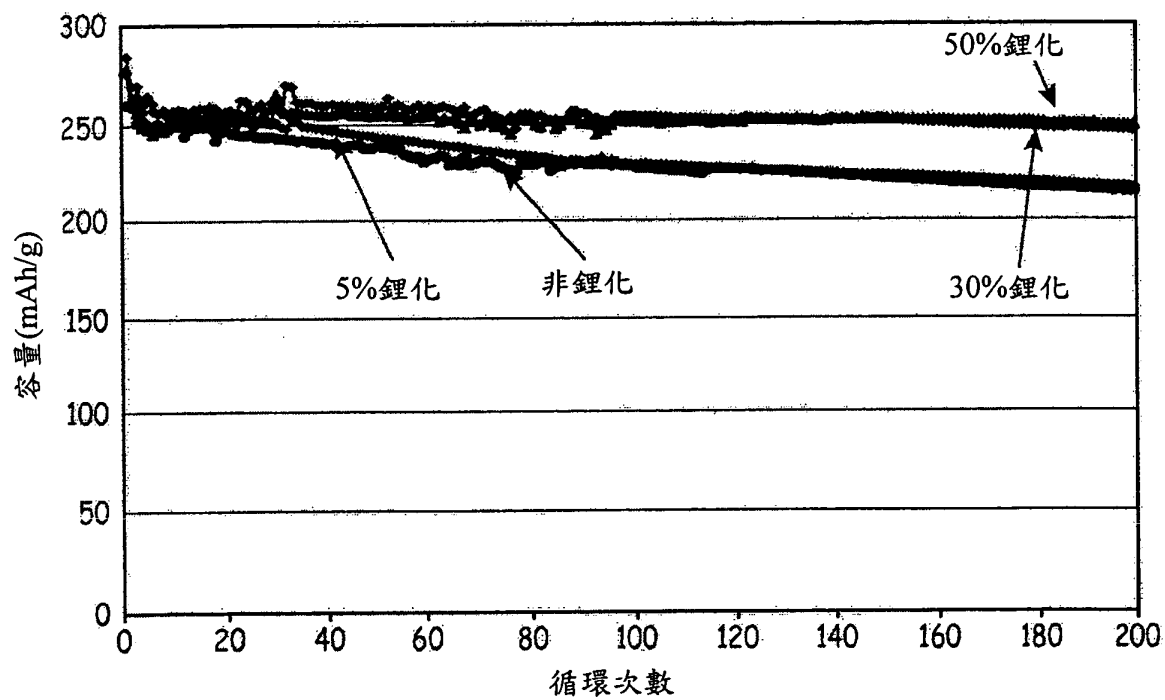


圖 13

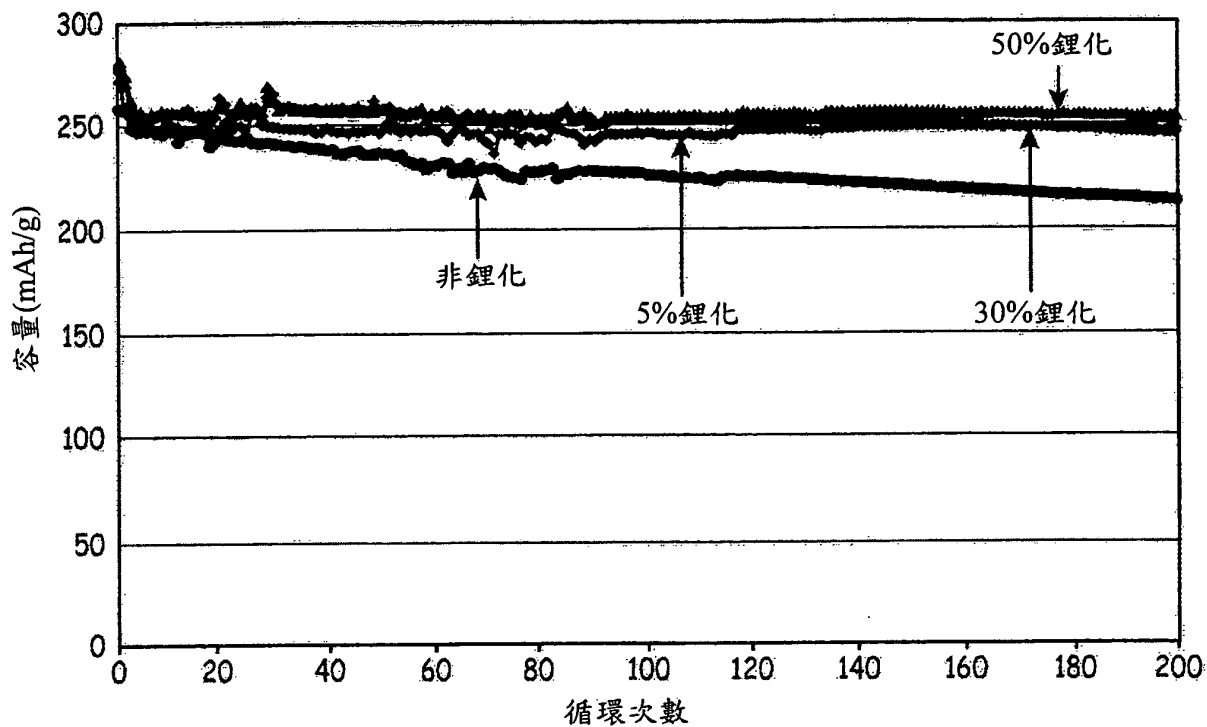


圖 14

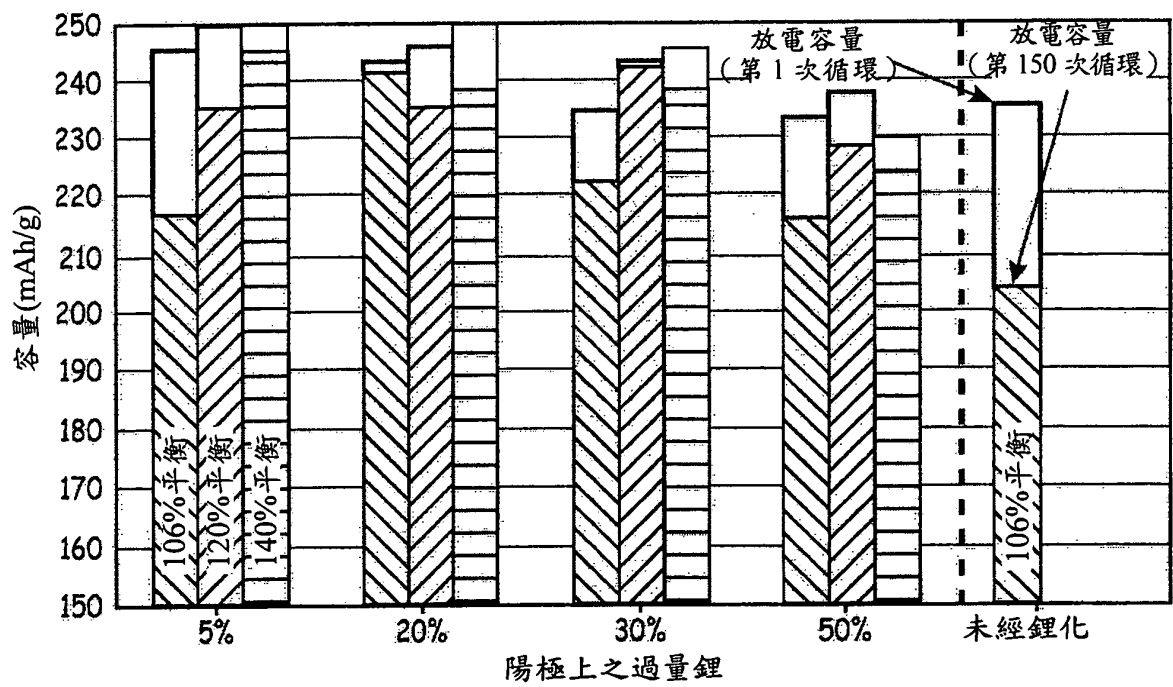


圖 15

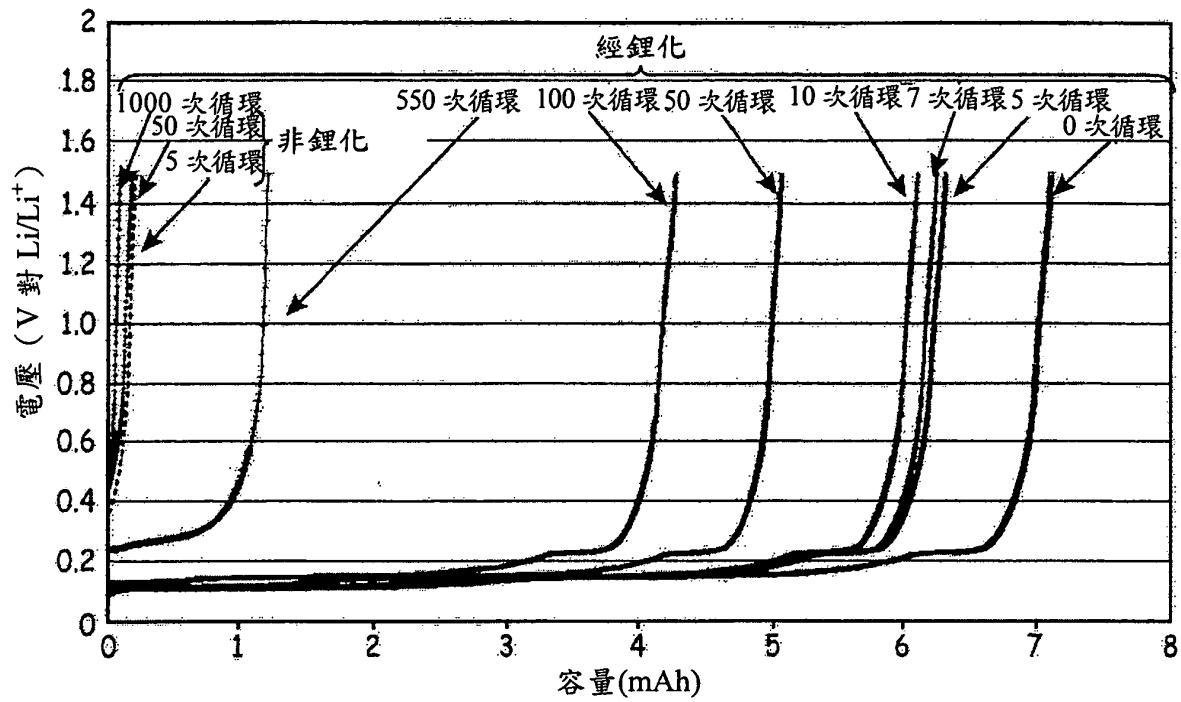


圖 16

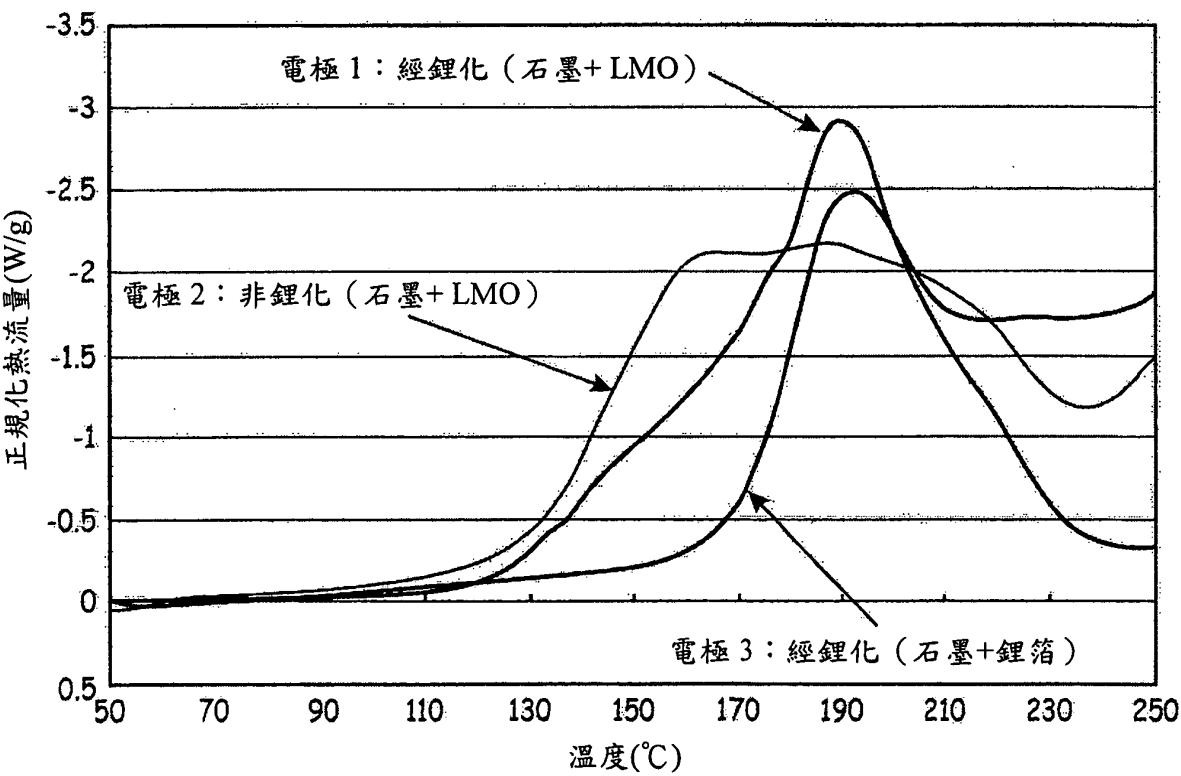


圖 17

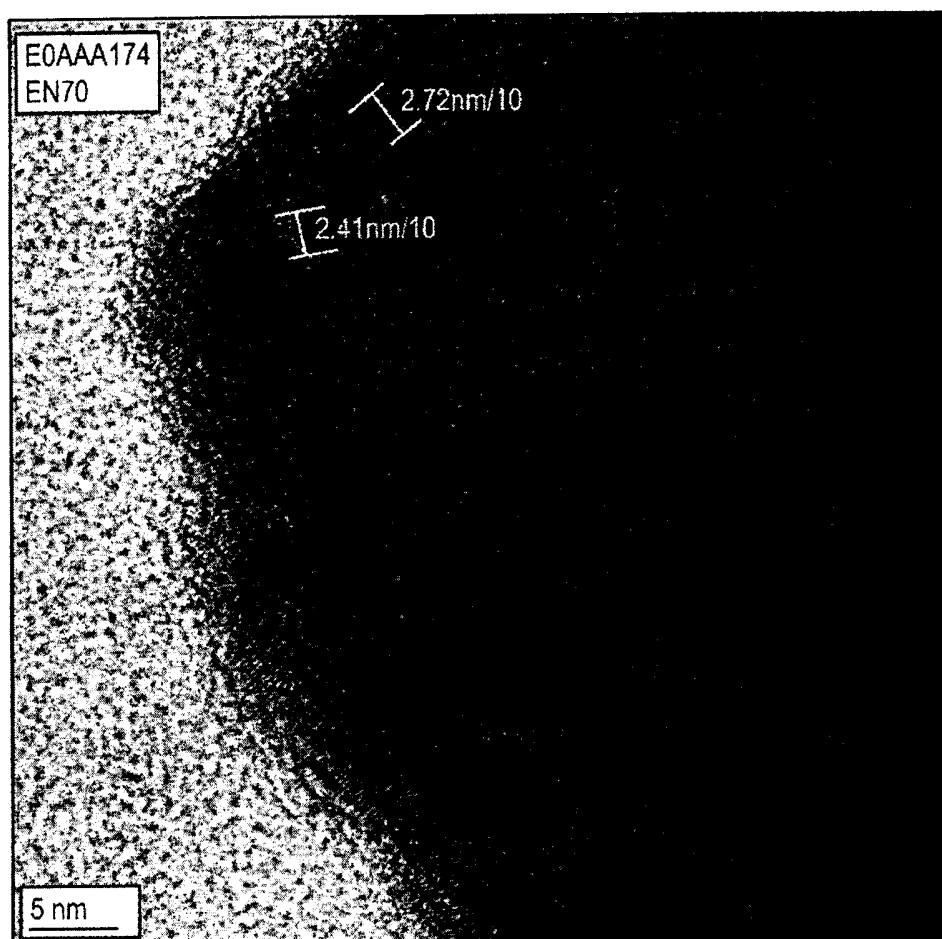


圖 18

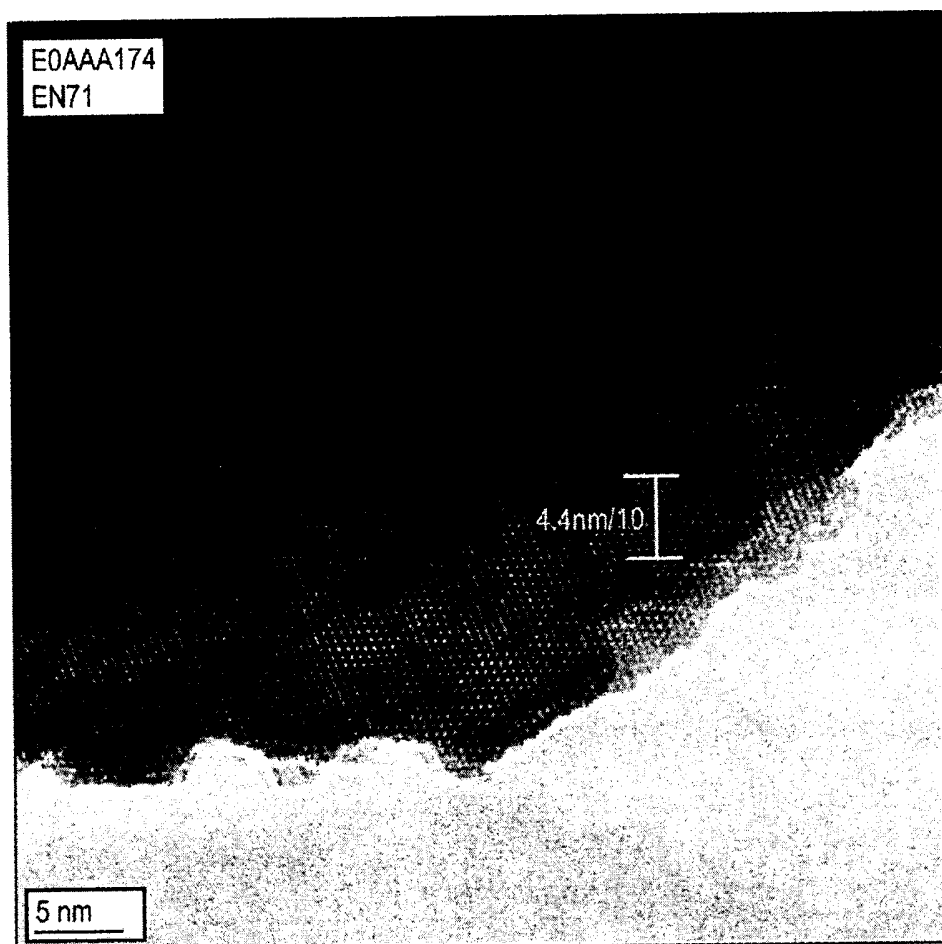


圖 19

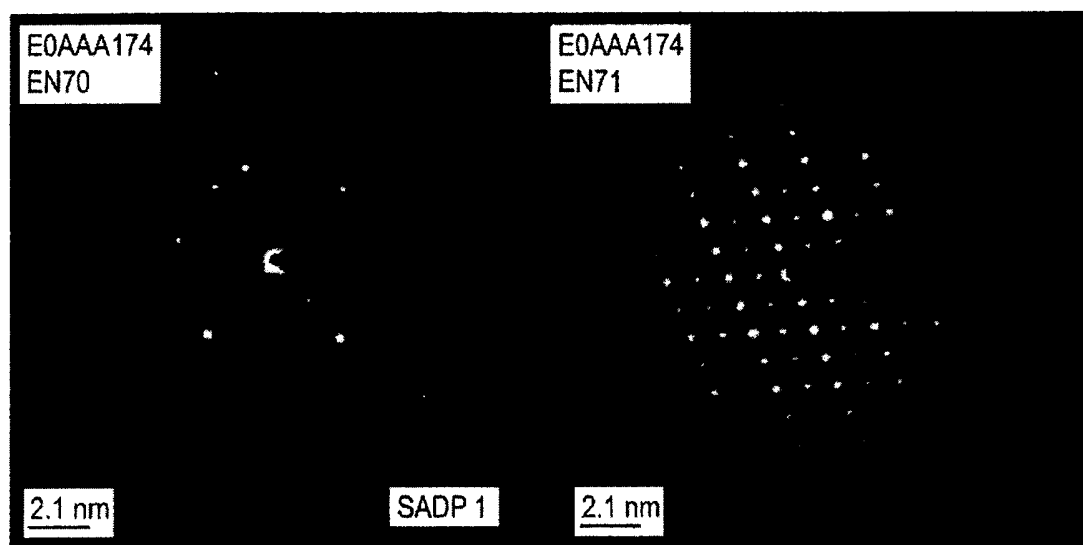


圖 20

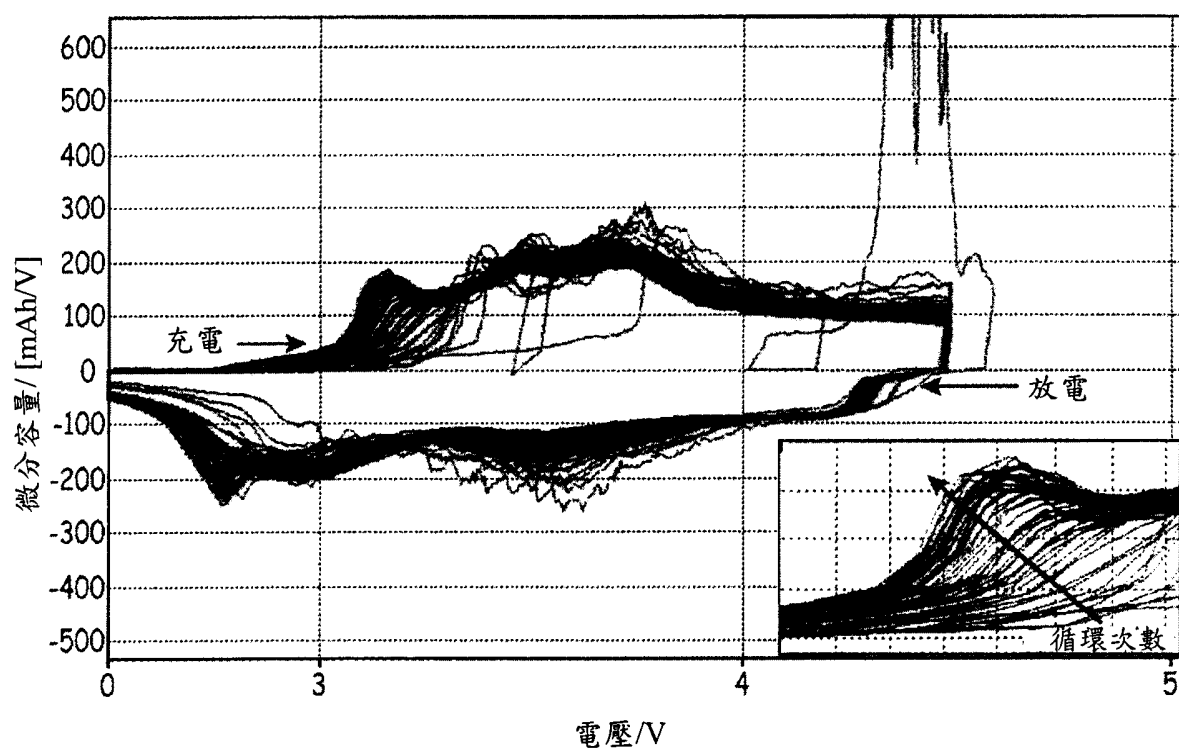


圖 21

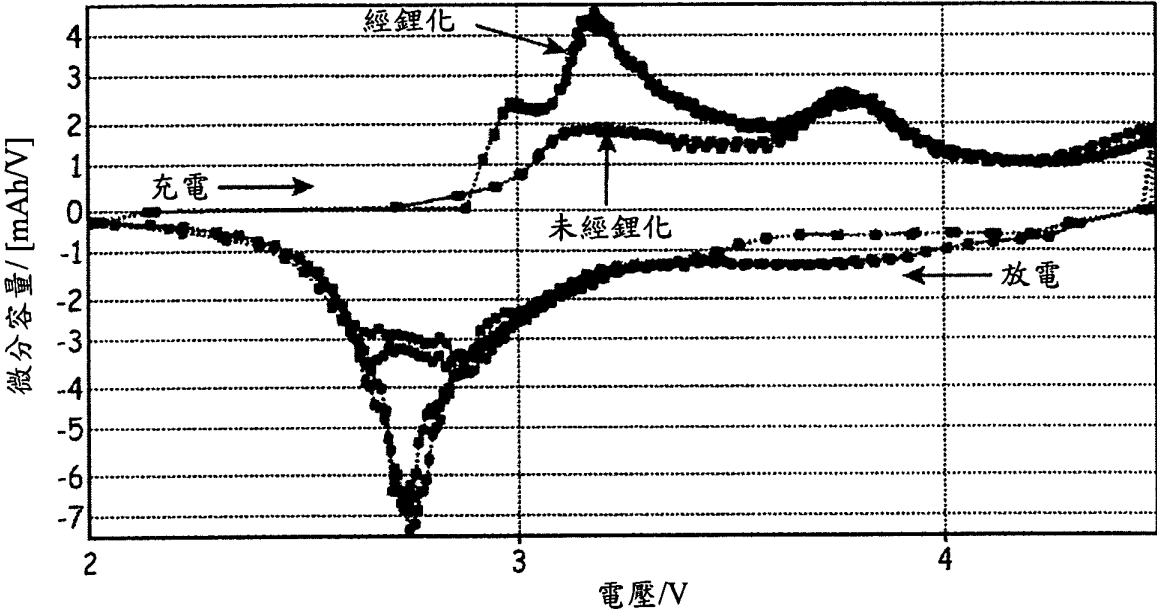


圖 22

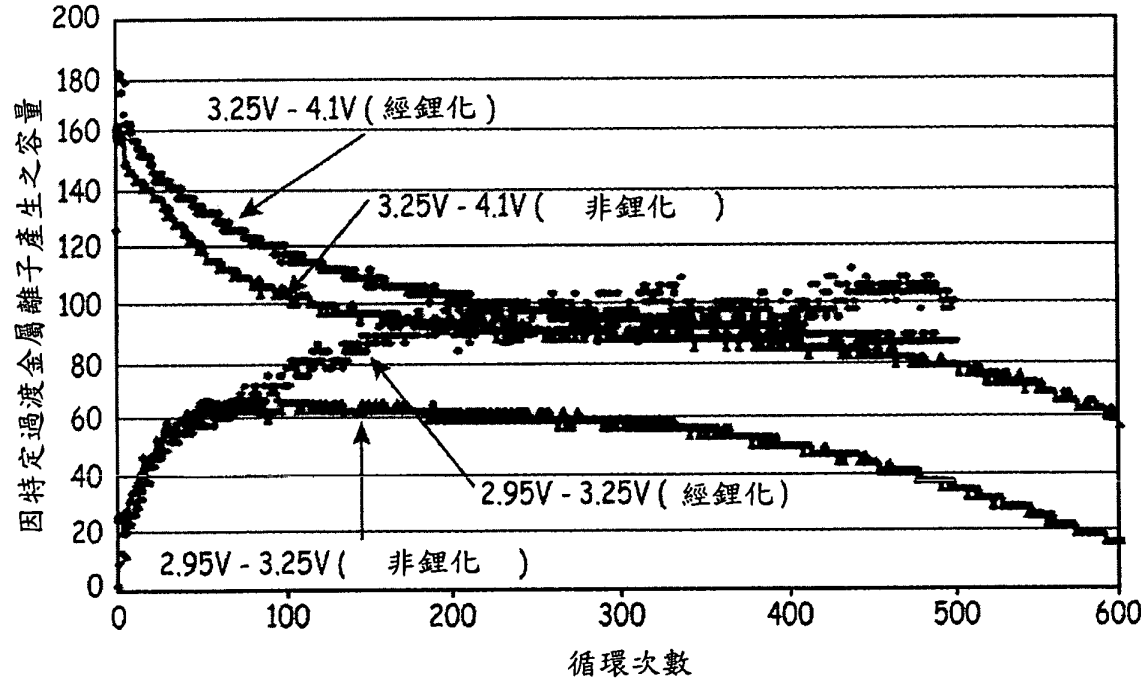


圖 23

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (8) 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)