



(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 201145651 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：100110446

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 25 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/131 (2010.01)

H01M4/134 (2010.01)

H01M4/133 (2010.01)

H01M10/44 (2006.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/03/26

美國

12/732,520

(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)；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：33 項 圖式數：10 共 78 頁

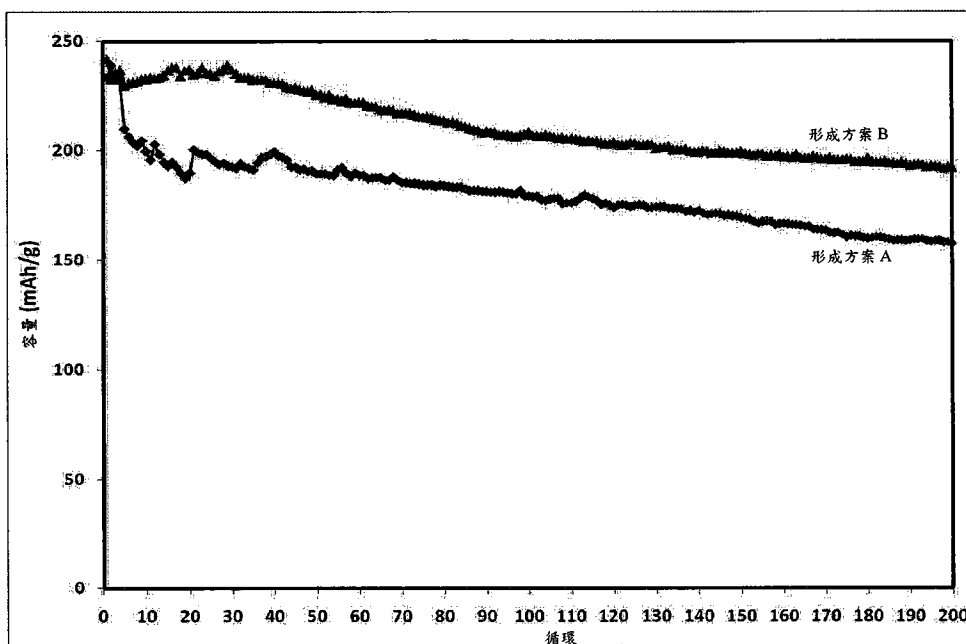
(54)名稱

高電壓電池形成方案及供合意之長期循環效能的充電及放電控制方法

HIGH VOLTAGE BATTERY FORMATION PROTOCOLS AND CONTROL OF CHARGING AND DISCHARGING FOR DESIRABLE LONG TERM CYCLING PERFORMANCE

(57)摘要

藉由使用似乎形成用於後續循環之一較穩定結構之一形成步驟並經由對充電-放電循環之經改良管理來實現高電壓鋰離子電池之經改良循環。特定而言，可在經由充電至電池之指定操作電壓完全啟動該電池之前以一較低電壓來實施對電池之形成充電。關於電池之充電及放電之管理，已發現對於所關注富含鋰之高電壓組合物，一較深放電可在較大數目個循環下保持循環容量。電池管理可經設計以利用藉助對電池之較深放電所獲得之經改良循環容量。





(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 201145651 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：100110446

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 25 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/131 (2010.01)

H01M4/134 (2010.01)

H01M4/133 (2010.01)

H01M10/44 (2006.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/03/26

美國

12/732,520

(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)；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：33 項 圖式數：10 共 78 頁

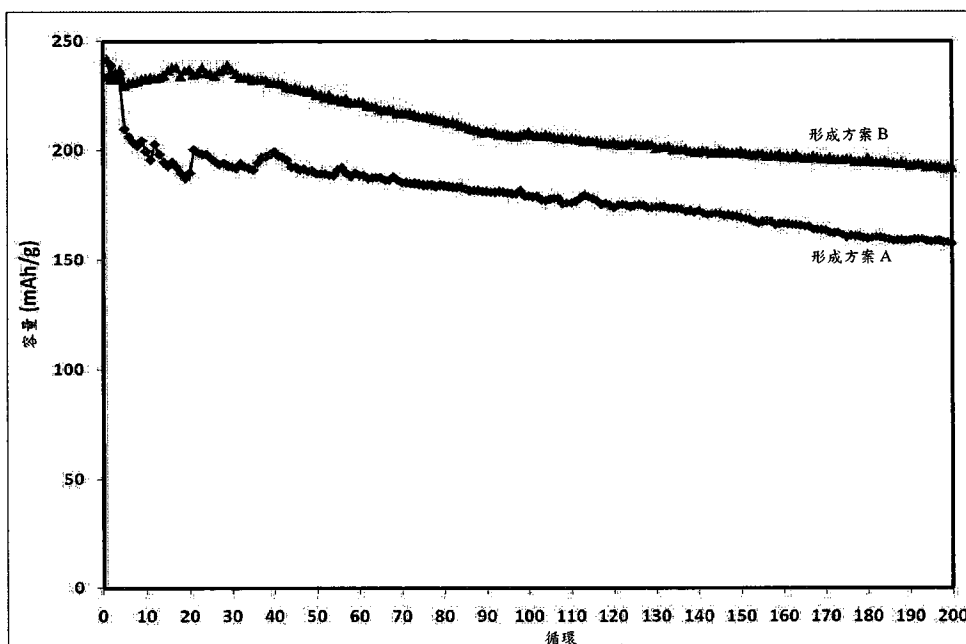
(54)名稱

高電壓電池形成方案及供合意之長期循環效能的充電及放電控制方法

HIGH VOLTAGE BATTERY FORMATION PROTOCOLS AND CONTROL OF CHARGING AND DISCHARGING FOR DESIRABLE LONG TERM CYCLING PERFORMANCE

(57)摘要

藉由使用似乎形成用於後續循環之一較穩定結構之一形成步驟並經由對充電-放電循環之經改良管理來實現高電壓鋰離子電池之經改良循環。特定而言，可在經由充電至電池之指定操作電壓完全啟動該電池之前以一較低電壓來實施對電池之形成充電。關於電池之充電及放電之管理，已發現對於所關注富含鋰之高電壓組合物，一較深放電可在較大數目個循環下保持循環容量。電池管理可經設計以利用藉助對電池之較深放電所獲得之經改良循環容量。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具有提供相對高電壓操作之陰極活性材料之鋰離子電池及用於製備該等電池並使該等電池循環以使得該等電池在高電壓操作中展現良好的循環之程序。本發明進一步係關於操作該電池及關聯充電功能以使得該電池維持相對於更長期循環之更高容量之控制電路。

【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產品中。可再充電電池亦稱作二次電池，且二次鋰離子電池通常具有嵌入鋰之負電極材料。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)。實務中，對於某些商用電池，可使用陰極之理論容量之僅一小部分，例如，大約140 mAh/g。目前在商業應用中還有至少兩種基於鋰之其他陰極活性材料。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 。該等其他材料尚未提供能量密度方面的任何顯著改良。

鋰離子電池基於其應用通常分為兩類。第一類涉及高功率電池，根據其將鋰離子電池設計為可針對諸如電動工具及混合電動車(HEV)等應用遞送高電流(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，故如此設計使該等電池能量降低。第二類設計涉及高能量電池，根據其將鋰離子電池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)且遞送更高總容量。根據這兩種電池設計類型中的任一類型，具有一更大可存取容量以及一更大平均電壓通常係合意的。

【發明內容】

在一第一態樣中，本發明係關於一種用於首先對二次電池充電之方法，該二次電池包含一包含一鋰嵌入組合物之正電極、一包含元素碳之負電極、一位於該等電極之間的分離件及一包含鋰離子之電解質。該方法包含在該第一充電結束之後，對該電池實施一至一不大於約4.3伏之電壓之第一充電，使該電池在開路下保持達一至少約12小時休止期之時間，並在該休止期結束之後實施一至一至少約4.35伏之電壓之第二充電。

在其他態樣中，本發明係關於一種包含一正電極、一負電極、及位於該正電極與該負電極之間的分離件、以及一包含鋰離子之電解質之鋰離子電池。該正電極通常包含一鋰嵌入組合物且該負電極通常包含一鋰嵌入/合金組合物。在某些實施例中，在一初始充電與放電循環之後，該負電極展現一達到至少130°C之相穩定性，如在一示差掃描熱量法中參照一起始溫度所確定。

在另一態樣中，本發明係關於一種包含一監視電路、一充電-放電電路及一處理器之電池管理系統。該監視電路可操作地連接至一鋰離子電池，該鋰離子電池包含一包含一鋰嵌入組合物之正電極、一包含元素碳之負電極、一位

於該等電極之間的分離件及一包含鋰離子之電解質。該處理器通常經程式化以控制該電池充電至一至少約4.35 V之電壓並針對每150個循環中之至少一個循環將該電池放電至一不大於約2.25伏之值。

在另一態樣中，本發明係關於一種包含一監視電路、一充電-放電電路及一處理器之電池控制系統。該監視電路可操作地連接至一鋰離子電池，該鋰離子電池包含一包含一鋰嵌入組合物之正電極、一包含元素碳之負電極、一位於該等電極之間的分離件及一包含鋰離子電解質。此外，該處理器可經程式化以在由電池供電之一關聯電裝置連接至一外部電源供應器時經由一連接與不同於該裝置之電路之放電負載將該電池放電至一不大於約2.25伏之電壓，並隨後將該電池充電至一至少約4.35伏之電壓。

在另一態樣中，本發明係關於一種用於使二次電池循環之方法，該二次電池包含一包含一鋰嵌入組合物之正電極、一包含元素碳之負電極、一位於該等電極之間的分離件及一包含鋰離子電解質。在某些實施例中，該方法包含在第20個充電-放電循環之後，針對一個或多個循環將該電池放電至一不大於約2.25伏之電壓以增加該電池之容量。

【實施方式】

已開發出用以改良設計用於在相對高電壓(在某些實施例中至少約4.35伏)下循環操作之鋰離子電池之循環效能之程序。特定而言，在第一充電循環期間，通常在電池內出

現不可逆變化。對於二次電池，在第一充電步驟期間，鋰離開正電極活性材料且被插入至負電極活性材料中。已發現，對於更高電壓操作，若電池首先充電至一更低電壓且隨後儲存於一開路中，則接著產生改良之循環。已發現，可引入負電極之變化以顯著改良電池之循環。據認為，在初始充電及/或儲存週期期間電池出現不可逆變化。此等變化可合理地與一更穩定且可能更厚之溶劑電解質相間層之形成相關聯。儲存週期之長度令人驚訝地顯著影響電池之後續循環。在實施更低電壓下之充電及儲存之後，至少將電池充電至指定操作電壓以啟動電池。此外，已令人驚訝地發現，若使用一更深放電，則改良高電壓電池之循環容量。此外，甚至更令人驚訝的是，可在首先使電池以一不太陡峭的放電循環之後藉由一更深放電來恢復電池容量。因此，可以一方式來控制電池充電及放電循環以維持一輸出至明顯更長循環數之更高放電容量以增加電池之有效壽命。因此，經改良電池形成及/或電池循環控制可導致更長的電池壽命，從而可相對於一裝置之壽命顯著削減電池成本，尤其在該裝置經歷涉及許多電池充電循環之大量使用時。

本文中所述之電池係其中非水性電解質溶液包含鋰離子之鋰離子電池。對於二次鋰離子電池而言，鋰離子在放電期間自負電極釋放以使得負電極在放電期間用作陽極，同時鋰離子自電極釋放後自鋰之氧化生成電子。相應地，正電極在放電期間經由嵌入或類似過程吸收鋰離子以使得正

電極用作在放電期間消耗電子之陰極。在對二次電池再充電之後，鋰離子流反向流過電池，同時負電極吸收鋰且正電極以鋰離子形式釋放鋰。在一更高充電電壓下操作電池可提供一正電極活性材料量之增大容量以及潛在地平均電壓之一增大以使得可遞送一更大能量。

字詞「元素」在本文中係以其習用方式使用且係指週期表中之成員，其中若元素在組合物中則元素具有適當氧化態，且其中僅在指明呈元素形式時元素方呈其元素形式 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狀態。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係金屬的。

本文中所述之鋰離子電池已達成改良之循環效能，同時展現高比容量及高總容量。用於本文中所述之長循環壽命電池之高容量正電極材料可使用可針對商業生產縮放之技術來生產。合適之合成技術包括(例如)共沈澱方法或溶膠-凝膠合成。在正電極活性材料上使用金屬氟化物塗層、金屬氧化物塗層或其他合適塗層亦可促成增強之循環效能。正電極材料亦可展現相對於放電循環之高平均電壓以便電池具有高能量輸出連同高比容量。此外，在某些實施例中，正電極材料表現出在電池之第一充電及放電之後減少之不可逆容量損失以便可相應地減少負電極材料。

雖然在一更大電壓下操作一電池產生一相應更大容量，但高電壓操作通常產生較差循環效能。特定而言，電池容量往往會因自正電極之更大鋰擷取以達成高容量及高電壓

效能而衰減得更快。本文中所述之經改良程序提供當在一大操作電壓下操作電池時循環效能之改良。由於相對高振實密度及極佳循環效能，相應電池可在循環時展現持續高總容量。極佳循環效能、高比容量及高總容量之組合使得此等所得鋰離子電池成為一經改良電源，尤其對於諸如電動車、插電式混合動力車等高能量應用。

在受到特別關注的某些實施例中，鋰離子電池可使用相對於參考同質電活性鋰金屬氧化物組合物富含鋰之正電極活性材料。特定而言，參考材料可由式 LiMO_2 表示，其中M係具有+3之平均價數之金屬或其組合。舉例而言， LiCoO_2 及 LiNiO_2 係其中Co及Ni分別處於+3氧化態下之正電極活性材料，且相應混合Ni及Co亦可用於鋰離子電池中。額外鋰於富含鋰之材料中之存在可進一步促成正電極材料之容量，即使在初始充電步驟期間正電極材料之不可逆變化可使額外鋰中之至少一些鋰成為不可供循環。特定而言，在充電步驟期間，鋰離子離開正電極材料同時鋰離子由負電極活性材料吸收。當鋰離子離開正電極活性材料時，其他金屬相應地改變氧化態以維持電中性且所釋放電子從正電極流出。若更多鋰可離開正電極活性材料，則容量相應地可變大。

在某些實施例中，本文中受到特別關注的正電極活性材料通常包含錳、鎳及鈷以及額外可選金屬。富含鋰之組合物之初始目標組合物及近似最終組合物可由式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{O}_2$ 表示，其中M可通常係一金屬離子混合物。若 $y=1-x$ ，則M具

有 $(3-x)/(1-x)$ 之平均價數。M 之總價數則大於 +3。該材料可包含少量替換氧之一部分之氟離子摻雜劑。氟摻雜材料可由式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 表示，其中 z 介於自 0 至約 0.2 之範圍。儘管不希望受限於理論，但據認為，在某些實施例中，適當形成之富含鋰之鋰金屬氧化物具有一複合層狀-層狀晶體結構。在其中 $y=1-x$ 之某些實施例中，正電極材料可以雙組分記法表示為 $b \text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-b) \text{LiM}'\text{O}_2$ ，其中 M' 係具有 +3 之平均價數之一個或多個金屬陽離子(其中至少一個陽離子為 Mn^{+3} 或 Ni^{+3}) 且其中 M 係具有 +4 之平均價數之一個或多個金屬陽離子。舉例而言，在富含鋰之材料之某些實施例中，一 Li_2MnO_3 材料可在結構上與一層狀 LiMO_2 組分整合成通常表示過渡金屬元素(例如錳陽離子)連同具有適當氧化態之其他過渡金屬陽離子之一組合。X 光衍射圖支援該結構之此解釋，如 Thackeray 等人之「 Li_2MnO_3 -Stabilized LiMO_2 (M=Mn, Ni, Co) Electrodes for Lithium Ion Batteries,」 J. of Materials Chemistry (April 2007) 17, pp 3112-3125 中所述。此等組合物進一步闡述(例如)於 Thackeray 等人之題為「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。受到特別關注的正電極活性材料具有由式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{M}_\delta\text{O}_2$ 表示之初始目標組合物及最終近似組成，其中 x 介於自約 0.05 至約 0.25 之範圍， α 介於自約 0.1 至約 0.4 之範圍， β 介於自約 0.3 至約 0.65 之範圍， γ 介於自約 0.05 至約 0.4 之範圍，且 δ 介於自約 0 至

約 0.1 之範圍，且其中 M 係 Mg、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb 或其組合。

電池之電壓相依於活性材料之組成。電壓隨著鋰自負電極耗盡且鋰載入於正電極活性材料內而在放電循環期間變化。循環電壓在電池之初始充電期間在一定程度上建立。若電池充電至一更高電壓，則一更大鋰量自正電極耗盡且載入至負電極中。雖然一些材料能夠充電至更高電壓，但觀察到，電池在其充電至更高電壓時具有次循環屬性。因此，當期望較長期循環時，此等材料可在更低電壓下循環以達成具有合理效能之長期循環。使用選定材料來使電池循環穩定，富含鋰之材料已在 -4.2 V 之更低電壓下穩定地循環大於具有相對高容量之 1000 個充電/放電循環，如 Kumar 等人之題為「Lithium Ion Batteries With Long Cycling Performance」之共同待決美國公開申請案第 2011/0017528 號中進一步闡述，該公開申請案以引用方式併入本文中。

然而，在更低電壓下循環可犧牲電池容量之一顯著部分。基於初始電池充電且基於本文中所述之循環方法，當在更高電壓下操作時可顯著改良電池之循環屬性。在初始電池充電期間，通常觀察到電池之不可逆變化。舉例而言，已觀察到一固體電解質相間層形成於負電極活性材料上。該固體電解質相間層可包含鋰離子及電解質、有機溶劑或類似物之反應產物。正電極活性材料亦可在電池之第一充電期間經歷不可逆結構變化。特定而言，充電電壓亦

在一定程度上確定亦可改變循環屬性之正電極活性材料之不可逆變化，通常對於一更大充電電壓預期更大不可逆變化。此等不可逆結構變化通常產生稱作不可逆容量損失之第一充電容量與第一放電容量之間之顯著差。

一般而言，該不可逆容量損失不太大係合意的，但該等材料之不可逆變化未必皆係不合意的。特定而言，一穩定固體電解質相間層被認為藉由減輕電解質及/或溶劑在循環期間於電極處之後續反應來使電池循環穩定。正電極活性材料之結構之變化對於循環既可係有利的亦可不係有利的，但此等變化陪伴富含鋰之材料之高電壓循環。總之，降低不可逆容量損失以致不有害地改變較長期循環係合意的。因此，對於電池之初始容量，具有一更小不可逆容量損失通常係合意的，但在電池之第一循環時展現一更大不可逆容量損失之電池可具有甚於補償不可逆容量損失之顯著改良之較長期循環屬性。特定而言，初始電池效能通常超過效能規範以便自一略微降低之初始效能之減小之衰減可以一略微降低之初始放電容量為代價來顯著增加電池之壽命。一增大之循環比容量亦可甚於補償表示不可逆容量損失之包括可提供於電池中以吸收至少一些鋰之負電極活性材料量之一略微增加。如本文中所述，發現SEI層可在電池之一初始低電壓充電之後在低電壓開路休止期期間很穩定地形成。SEI層之穩定性可經由示差掃描熱量儀量測來量測。SEI層形成之此等改良將預計有利於最終在高於4.35 V之更高電壓下循環之所有鋰離子電池。

在電池之第一充電中出現之不可逆變化產生通常在電池循環時在很大程度上維持之電池之變化。因此，可將第一充電循環稱作一其中至少部分地形成電池之循環形式之形成步驟。電池之更漸進變化可在該形成步驟之後發生。隨著電池之更長循環，電池之容量通常衰減，此可假定由諸如活性材料、電解質、溶劑、固體電解質相間層或其他組分之電池材料之進一步不可逆變化或組合之互動而引起。然而，對於更短循環數，容量可增大、減小或保持大體不變。

已發現，可使用一涉及一在低於電池之指定操作電壓之電壓下之形成步驟之程序針對經改良長期循環形成高電壓電池。如上所述，電池之初始充電通常設定供電池進一步循環之電壓範圍。然而，可逐步地實施電池至其指定操作電壓或更高電壓之充電以啟動電池供進一步使用。已發現具有至少兩個步驟之電池之此逐步製備導致電池之明顯更好循環屬性。亦已發現，通常在初始充電之後具有一開路之電池之儲存對於達成電池之所期望改良之循環亦很重要。

特定而言，可以一例如不大於約4.3伏之電壓來實施一初始充電步驟或形成充電。一般而言，一旦電壓達到例如針對一恆定電流或恆定電壓充電之選定值，則此電壓可保持達一段時間以實現該形成過程。在此初始充電及休止期間，假定出現電池之不可逆變化。在完成處於選定低電壓下之形成步驟之後，使電池在進一步處理之前留在一開

路中達一時間週期。該休止期通常為至少約12小時。基於化學動力學原理，預計用以達成一期望形成過程之休止期之長度隨休息階段期間之溫度之增大而增大。在某些實施例中，可在一自約15°C至約75°C之溫度範圍內實施該休止期。在該休止期之後，例如在一恆定電壓下，進一步將該電池充電至一通常大於約4.35伏之電壓值，且此充電可繼續(例如)至少直至該電池達到一處於該更高選定電壓下之電壓為止。當然，基於此方案，可進一步將此充電程序分成更多步驟。一旦電池完全充電，則電池可放電至一選定電壓。

習用智慧一直為一鋰離子電池之一深放電減少電池之循環壽命。特定而言，據認為，在使電池循環以維持一長循環壽命時，不應將電池放電至一太低之電壓。此外，一直認為，鋰離子電池之特別深放電破壞電池以便其在此一放電之後不正確地循環。然而，已發現，對於本文中所述之富含鋰之高電壓材料，電池之循環實際上隨著一深放電而改良。特定而言，電池在其放電直到一基於放電曲線不大於接近於電池之容量之100%之約2.25伏之電壓時具有良好循環屬性。在電池之放電期間，鋰由正電極活性材料吸收，且一深放電表示鋰至此材料中之更大替換。雖然不希望受限於理論，但此結果表明正電極活性材料之結構因鋰在放電期間更多地嵌入回至正電極活性材料中而相對於電池循環穩定。

如上所述，隨著一更深放電而改良之循環與先前習用智

慧相反。已發現一甚至更令人驚訝的結果，且此結果係若容量實際上在一系列更淺放電之後的一稍後循環階段實施一深放電時恢復。因此，因針對電池壽命之一部分使用一淺放電而引起之損失容量中之至少一些容量可隨後經由使用一深放電來加以恢復。此恢復可用於設計利用此觀察來改良電池壽命之經改良放電組件。

特定而言，該電池控制系統可包含一監視電路、一充電電路、一處理器及適當開關。該處理器可經程式化以控制電池充電及放電來達成電池之合意長期循環效能。在某些實施例中，習用控制系統可藉助適當程式化調適以實施經改良電池控制。此外，在額外或替代實施例中，該電池控制系統可包含一可用於在實施對電池之放電之前將電池耗盡直到一特定放電狀態之耗散負載。對於程式化，該控制系統可在提供一充電電壓以對電池充電時同時監視彼放電狀態。若電池之電壓高於一選定截止值，則該控制系統可將電池連接至一耗散負載以在對電池充電之前使電壓降到一選定值以下。該耗散負載可經選擇以在耗散期間提供一所期望電流。

在使用一鋰離子電池來操作一裝置期間，使用者可揀選在其下實施一再充電步驟之各種充電狀態。在某些實施例中，電池之耗散可在供應充電電壓時電壓不低於一所期望值的情況下在每一充電之前實施。在進一步實施例中，該耗散可間歇地實施以隨著循環維持電池之容量。該間歇耗散可(例如)在其中充電電壓高於選定截止電壓之某一電池

循環數之後或在與關於先前充電步驟之參數無關或使用一替代演算法之某一循環數之後實施。針對複數個循環在充電之前重複該深放電以達成所期望電池容量改良位準可能係合意的。

在某些實施例中，由電池供電之電子裝置對於特定電池使用一高於選定截止值之電壓以便該裝置不提供在對該裝置之標準使用中對該裝置之低於該截止值之自然放電。在此等實施例中，該裝置指示一處於操作電壓之值下之經放電電池，即使在電池實際上保持降到更低電壓之容量。對於此等實施例，該電池控制系統控制是否隨著每一充電或間歇地將電池放電至所期望放電值。舉例而言，充電組件可經設計以至少週期性地將電池放電直到一例如低於2.2伏之低電壓以使得可針對較長期循環改良容量。

經由本文中所述之經改良電池管理程序，可顯著改良高電壓鋰離子電池之循環效能以使得可在電池循環期間利用藉助一更深充電得到之增大容量。因合理循環效能對於大多數電池應用係一重要準則，故此等改良提供針對適當應用由增大容量提供之優點同時在電池壽命期間獲得一適當循環數。

電池結構

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間之分離件106。電池可包含多個正電極及多個負電極(例如在堆疊中)以及適當放置的分離件。與電極接觸之電解質經由相反極性之電

極之間的分離件提供離子導電性。電池通常包含分別與負電極102及正電極104相關聯之電流收集器108、110。

鋰已用於一次電池及二次電池二者中。鋰金屬之一有吸引力的特徵在於其重量較輕及其係正電性最強之金屬的事實，且此等特徵之態樣亦可有利地捕獲於鋰離子電池中。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。本文進一步闡述合意之混合金屬氧化物可用作二次鋰離子電池中正電極之電活性材料。鋰離子電池係指其中負電極活性材料亦係鋰嵌入/合金化材料之電池。若鋰金屬本身用作陽極，則所得電池通常稱作鋰電池。

負電極嵌入材料之性質影響電池之所得電壓，此乃因電壓係陰極及陽極處之半電池電位之間的差。合適之負電極鋰嵌入組合物可包括(例如)石墨、合成石墨、焦炭、富勒烯(fullerene)、五氧化鈮、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 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 、 $0 \leq x \leq 1/3$ 。額外負電極材料闡述於Kumar之題為「Composite Compositions, Negative Electrodes with Composite Compositions and Corresponding Batteries」之共同待決美國公開申請案第2010/0119942號及Kumar等人之題為「Lithium Ion Batteries with Particular Negative Electrode Compositions」之美國公開申請案第2009/0305131號中，該兩個公開申請案皆以引用方式併入本文中。

然而，負電極通常可包含元素碳材料，例如，石墨、合

成石墨、焦炭、富勒烯、碳奈米管、預計能夠在更高電壓下達成長期循環之其他石墨碳及其組合。因此，對於受到特別關注的長期循環高能量密度電池而言，負電極通常包含活性元素碳材料。石墨碳通常包含碳原子以 sp^2 鍵結之石墨烯片材。為簡便起見，本文所用石墨碳係指包含石墨烯片材實質區域之任一元素碳材料。

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，二者在各個電極中藉助聚合物黏結劑保持在一起。黏結劑與電解質接觸時可向活性顆粒提供離子導電性。合適之聚合物黏結劑包括(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。

裝載於黏結劑中之活性微粒可佔更大比例，例如大於約80重量%，在進一步實施例中活性材料為至少約83重量%且在其他實施例中約85重量%至約97重量%。熟習此項技術者應認識到，涵蓋本發明亦涵蓋屬於上述明確範圍之額外微粒裝載範圍且其屬於本發明。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。

正電極組合物且在某些實施例中負電極組合物通常亦可包含不同於電活性組合物之導電粉末。合適之補充導電粉末包括(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%、且在進一步實施例中約2重量%至約20重量%且在其他實施例中約3重量%至約15重量%的不同導電粉末。熟習此項技術者應認識到，涵蓋本發明亦涵蓋屬於上述明確範圍之額外導電粉末量範圍且其屬於本發明。

每一電極通常與一導電電流收集器相關聯以促進電子在該電極與一外部電路之間流動。電流收集器可包含金屬，例如金屬箔或金屬柵格。在某些實施例中，電流收集器可由鎳、鋁、不銹鋼、銅或類似物形成。電極材料可以薄膜形式澆鑄於電流收集器上。然後可例如在烘箱中對電極材料與電流收集器進行乾燥，以自電極移除溶劑。在某些實施例中，可對與電流收集器箔或其他結構接觸之乾燥電極材料施加約2 kg/cm²至約10 kg/cm²(公斤/平方公分)之壓力。

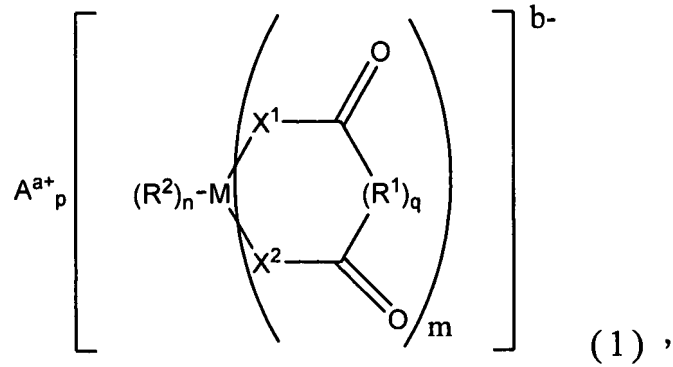
分離件位於正電極與負電極之間。分離件係電絕緣的，同時在該兩個電極之間提供至少選定離子傳導。可使用各種材料作為分離件。市售分離件材料通常由諸如聚乙烯及/或聚丙烯等聚合物形成，該等聚合物係可達成離子傳導之多孔板。市售聚合物分離件包括(例如)由北卡羅來納州夏洛特市之Hoechst Celanese提供之Celgard[®]系列分離件材料。合適之分離件材料包括(例如)12微米至40微米厚三層聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯片材，例如Celgard[®] M824，其具有一12微米之厚度。此外，已針對分離件應用開發出陶瓷-聚合物複合材料。該等複合材料分離件可在更高溫度下穩

定，且該等複合材料可顯著降低燃燒風險。用於分離件材料之聚合物-陶瓷複合物進一步闡述於Hennige等人之題為「Electric Separator, Method for Producing the Same and the Use Thereof」之美國公開申請案第2005/0031942A號中，該公開申請案以引用方式併入本文中。用於鋰離子電池分離件之聚合物-陶瓷複合物係由德國的Evonik Industries以商標Separion[®]出售。

包含溶劑化離子之溶液稱作電解質，且在適當液體中溶解形成溶劑化離子之離子組合物稱作電解質鹽。用於鋰離子電池之電解質可包含一種或多種選定鋰鹽。適當之鋰鹽通常具有相對惰性陰離子。合適之鋰鹽包括(例如)六氟磷酸鋰、六氟砷酸鋰、雙(三氟甲基磺醯基醯亞胺)鋰、三氟甲烷磺酸鋰、三(三氟甲基磺醯基)甲基化鋰、四氟硼酸鋰、高氯酸鋰、四氯鋁酸鋰、氯化鋰及其組合。在該電池之某些實施例中，該電解質包含1 M濃度之鋰鹽，但亦可使用其他更大及更小濃度。

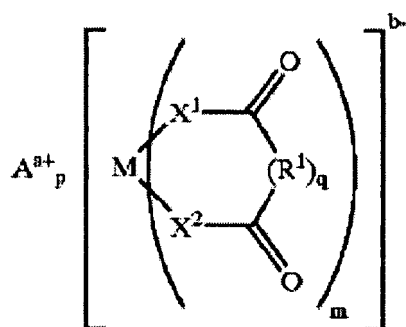
此外，已發現，電解質中之添加劑可進一步使電池穩定。特定而言，如上所述包含離子金屬絡合物及鋰鹽之電解質可向電池提供額外熱穩定性及/或循環穩定性。一類受到特別關注的離子金屬絡合物包括硼酸鋰(螯)且闡述於Tsujioka等人之美國專利第6,783,896號中。題為「Electrolyte for Electrochemical Device」之(「'896專利」)以引用方式併入本文中。特定而言，'896專利中之離子金屬絡合物形成為用於形成具有如下之基於鋰之電解質

之鋰鹽



其中 a 為一自 1 至 3 的數，b 為一自 1 至 3 的數， $p=b/a$ ，m 為一自 1 至 4 的數，n 為一自 1 至 8 的數，q 為 0 或 1，M 為一過渡金屬或一選自週期表之基團 13 至 15 之元素， A^{a+} 為金屬離子、鎘離子或氫離子， R^1 為有機基團， R^2 為鹵素或有機基團， X^1 及 X^2 各自為 O、S 或 NR^4 ，且 R^4 為鹵素或有機基團。 R^1 、 R^2 及 R^3 之合適基團進一步闡述於 '896 專利中。應注意，'896 專利在其式中具有一其中錯誤地將 A^{a+} 表示為 A^{2+} 之明顯錯誤。受到特別關注的組合物係由其中 A^{a+} 為 Li^+ ， R^2 基團為鹵素原子且 X^1 及 X^2 為 O 原子之式表示。'896 專利舉例說明作為電解質或呈與不同鋰鹽之電解質摻和物形式之 $LiBF_2C_2O_4$ (二氟(草酸根合)硼酸鋰)。

基於不具有鹵素之金屬絡合物之具有陰離子之其他鋰鹽進一步闡述於 Tsujioka 等人之美國專利第 6,787,267 號中。題為「Electrolyte for Electrochemical Device」之 ('267 專利) 以引用方式併入本文中。'267 專利闡述由以下式表示之電解質：



(2),

在式(2)中使用對於上式(1)所使用相同之記法。本屬內一種所關注的化合物係 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ，即雙(草酸根合)硼酸鋰。雙(草酸根合)硼酸鋰與包含內酯之溶劑之組合進一步闡述於 Koike 等人之題為「Electrolyte」之美國專利第 6,787,268 號中，該專利以引用方式併入本文中。用於高電壓鋰離子電池之額外或替代適用添加劑闡述於 Amiruddin 等人之題為「Lithium Ion Battery With High Voltage Electrolyte and Additives」之美國專利申請案第 12/630,992 號中，該申請案以引用方式併入本文中。

對於所關注的鋰離子電池，通常使用非水性液體來溶解鋰鹽。溶劑通常為惰性的且不會溶解電活性材料。適當之溶劑通常包含(例如)碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、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、二甲基亞砷、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。然而，對於高電壓操作，已發現包含碳酸乙二酯、室溫液體溶劑(例如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內

酯或其之一混合物)之混合物之溶劑可用於提供更穩定地循環至更高電壓之鋰離子電池。已發現，適當選擇之溶劑組合物避免更高電壓下之氧化，且因此，此等溶劑組合允許以經改良穩定性將電池充電至更高電壓值。在該電池之某些實施例中，該溶劑可包含重量比為1:2之碳酸乙酯：碳酸二乙酯。針對高電壓電池操作之適當溶劑選擇所獲得之改良闡述於Amiruddin等人之題為「Lithium Ion Battery With High Voltage Electrolyte and Additives」之共同待決美國專利申請案第12/630,992號中，該申請案以引用方式併入本文中。

本文中所述之電極可納入至各種市售電池設計中。舉例而言，陰極組合物可用於稜形電池、纏繞圓柱形電池、鈕扣型電池或其他適當的電池形狀。以下各實例中之測試係使用鈕扣型電池實施。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。儘管正電極活性材料可在電池中用於一次或單一充電應用，但所得電池通常具有相對於電池之多重循環之二次電池應用之合意循環屬性。

在某些實施例中，可將正電極及負電極與其間之分離件堆疊，且可將所得堆疊結構捲成圓柱或稜形組態以形成電池結構。可將適當之導電連接片焊接(或類似方式)至電流收集器，且可將所得麵包捲結構(jellyroll structure)放置至金屬罐或聚合物包裝中，其中負極片及正極片焊接至適當之外部觸點上。將電解質添加至罐中，並密封罐以完成電

池。某些目前所使用之可再充電市售電池包括(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)，但可使用其他電池尺寸、以及具有所選尺寸之稜形電池及箔袋電池(foil pouch battery)。

正電極活性材料

正電極活性材料包含插入鋰的金屬氧化物組合物。在某些實施例中，鋰金屬氧化物組合物可包含通常被認為形成層狀複合結構之富含鋰之組合物。正電極活性成份可在鋰離子電池中在實際放電條件下展現令人驚訝地高的比容量及高的振實密度。可使用本文中所述之合成方法來合成所期望電極活性材料。

一般而言，富含鋰之金屬氧化物可大致由式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 表示，其中x介於自約0.05至約0.25之範圍，y介於自約0.99至約0.65之範圍且z介於自0至約0.2之範圍。在所特別關注的某些組合物中，初始目標組合物及最終近似組合物可由式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 描述，其中x介於自約0.05至約0.3之範圍， α 介於自約0.1至約0.4之範圍， β 介於自約0.3至約0.65之範圍， γ 介於自約0(或若不為零則0.001)至約0.4之範圍， δ 介於自約0至約0.15之範圍且z介於自約0至約0.2之範圍，且其中M為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，涵蓋本發明亦涵蓋屬於上述明確範圍之額外參數值範圍且其屬於本發明。氟係摻雜劑，其可促成循環穩定性以及材料之改良之安全性。在其中

$z=0$ 之實施例中，此式簡化為 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_2$ 。已發現，合適之塗層在不使用氟摻雜劑的情況下提供循環屬性之合意改良，但在某些實施例中具有氟摻雜劑可能係合意的。此外，在某些實施例中，具有 $\delta=0$ 係合意的。針對此等實施例，若同樣 $z=0$ ，則該式根據上文所略述之參數簡化為 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{O}_2$ 。

對於本文中所述之材料之某些實施例，Thackery及合作者已提出一些富含鋰之金屬氧化物組合物之複合晶體結構，其中 $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ 組合物與 LiMO_2 組合物在結構上整合成層狀結構。電極材料可以雙組分記法表示為 $b \text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3 \cdot (1-b) \text{LiMO}_2$ ，其中 M 係具有 +3 之平均價數之一種或多種金屬元素且其中至少一種元素為 Mn 或 Ni 且 M' 係具有 +4 之平均價數之金屬元素且 $0 < b < 1$ 。在某些實施例中， $0.01 \leq b \leq 0.4$ ，且在進一步實施例中， $0.02 \leq b \leq 0.3$ 。舉例而言， M 可為 Ni^{+2} 、 Co^{+3} 及 Mn^{+4} 之組合。此等組合物之近似總式可寫為 $\text{Li}_{1+b/(2+b)}\text{M}'_{2b/(2+b)}\text{M}_{2(1-b)/(2+b)}\text{O}_2$ 。為滿足此式連同先前段落之式，正電極活性材料之總和 $x+\beta+\gamma+\delta$ 大致等於 1.0。已觀察到，由此該等材料形成之電池相對於以相應 LiMO_2 組合物形成之電池在更高電壓下且以更高容量循環。此等材料進一步闡述於 Thackery 等人之題為「Lithium Metal Oxide Electrodes for Lithium Cells and Batteries」之美國專利第 6,680,143 號及 Thackery 等人題為「Lithium Metal Oxide Electrodes for Lithium Cells and Batteries」之美國專利第 6,677,082 號中，二者皆以引用方式併入本文中。Thackery

將 Mn、Ti 及 Zr 識別為作為 M' 及 M 之 Mn 及 Ni 值得特別關注。

一些特定層狀結構之結構進一步闡述於 Thackery 等人之「Comments on the structural complexity of lithium-rich $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ electrodes (M=Mn, Ni, Co) for lithium batteries」, *Electrochemistry Communications* 8 (2006), 1531-1538 中, 其以引用方式併入本文中。此文章中所報告之研究回顧了具有式 $\text{Li}_{1+x}[\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}]_{1-x}\text{O}_2$ 及 $\text{Li}_{1+x}[\text{Mn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}]_{1-x}\text{O}_2$ 之組合物。此文章亦闡述層狀材料之結構複雜性。以上實例係基於一具有一初始目標組合物及近似最終組合物 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$ 之材料之效能。此等材料可如下文所述合成, 且在某些實施例中, 且藉助塗層加以改質。合成方法及塗層達成該等材料在容量以及循環屬性方面的優異效能。活性材料之此等經改良屬性連同電池建構方法以及電解質添加劑提供本文中所述之經改良電池效能。

合成方法

可使用本文中所述之合成方法來形成在循環之後具有經改良比容量及高振實密度之富含鋰之層狀陰極活性材料。該等合成方法已針對本文中所述之金屬氧化物組之合物調適。該等合成方式亦適用於商業規模。特定而言, 可使用共沈澱過程來合成具有期望結果之所期望富含鋰之正電極材料。特定而言, 氫氧化物共沈澱方法以及碳酸酯共沈澱方法已產生具有極其合意屬性之活性材料。下面概述氟摻

雜組合物之合成。

在共沈澱方法中，將金屬鹽以所期望莫耳比率溶於水性溶劑(例如純淨水)中。合適之金屬鹽包括(例如)金屬乙酸鹽、金屬硫酸鹽、金屬硝酸鹽、及其組合。通常在1 M與3 M間選擇溶液之濃度。可基於產物材料之所期望式選擇金屬鹽之相對莫耳量。然後可(例如)藉由添加 Na_2CO_3 及/或其他可溶碳酸酯及視情況氫氧化銨來調節溶液之pH以沈澱具有所期望量之金屬元素之金屬碳酸酯或金屬氫氧化物。通常，可將pH調節至介於約6.0與約12.0之間的值。可對溶液進行加熱及攪拌以促進前體金屬碳酸酯或氫氧化物之沈澱。然後可將所沈澱之金屬碳酸酯或金屬氫氧化物可與溶液分離，對其進行洗滌及乾燥以在進一步處理之前形成粉末。舉例而言，乾燥可在處於約 110°C 下之烘箱中實施達約4小時至約12小時。熟習此項技術者應認識到，涵蓋本發明亦涵蓋屬於上述明確範圍之額外過程參數範圍且其屬於本發明。

然後可使所收集之金屬碳酸酯粉末或金屬氫氧化物經受熱處理以將碳酸酯組合物轉化成其中去除二氧化碳或水之相應氧化物組合物。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其中存在氧之氣氛中實施。在某些實施例中，可將材料加熱至至少約 350°C 且在某些實施例中自約 400°C 至約 800°C 之溫度以使碳酸酯前體或氫氧化物前體轉化為氧化物。熱處理通常可實施達至少約15分鐘，在進一步實施例中自約30分鐘自24小時或較長

的，且在額外實施例中自約45分鐘至約15小時。可實施另一熱處理以改良產物材料之晶體度。用於形成晶體產物之此煅燒步驟通常係在至少約650°C，且在某些實施例中自約700°C至約1200°C，且在進一步實施例中自約700°C至約1100°C之溫度下實施。用以改良粉末之結構屬性之煅燒步驟通常可實施達至少約15分鐘、在進一步實施例中自約20分鐘至約30小時或較長的、且在其他實施例中自約1小時至約36小時。若需要，可將加熱步驟與溫度之適當斜升相組合來產生所期望材料。熟習此項技術者應認識到，涵蓋本發明亦涵蓋屬於上述明確範圍之額外溫度及時間範圍且其屬於本發明。

鋰元素可在過程中之一個或多個選定步驟處納入材料中。舉例而言，鋰鹽可在實施沈澱步驟之前或之後經由添加水合鋰鹽來納入溶液中。以此方法，將鋰物質以與其他金屬相同之方式納入碳酸酯或氫氧化物材料中。此外，由於鋰之屬性，鋰元素可在固態反應中納入材料中而不會不利地影響產物組合物之所得屬性。因此，舉例而言，可將適宜量之通常作為粉末之鋰源(例如LiOH·H₂O、LiOH、Li₂CO₃或其一組合)與所沈澱之金屬前體混合。然後經由該(該等)加熱步驟來推進粉末混合以形成氧化物及隨後晶體最終產物材料。

用於富含鋰之鋰金屬氧化物之碳酸酯共沈澱過程進一步闡述於Lopez等人之題為「Positive Electrode Materials for High Discharge Capacity Lithium Ion Batteries」之共同待

決美國公開申請案第2010/0151332號中，該公開申請案以引用方式併入本文中。用於富含鋰之鋰金屬氧化物之氫氧化物共沈澱過程進一步闡述於Venkatachalam等人之題為「Positive Electrode Materials for Lithium Ion Batteries Having a High Specific Discharge Capacity and Processes for the Synthesis of These Materials」之美國公開申請案第2010/0086853號中，該公開申請案以引用方式併入本文中。

在氧化步驟期間使用LiF來引入氟摻雜劑已闡述於Kang等人之美國專利第7,205,072號中。題為「Layered cathode materials for lithium ion rechargeable batteries」之('072專利)以引用方式併入本文中。由於LiF在高反應溫度下具有揮發性，故已提出在更高溫度處理期間減少或消除氟摻雜物納入。參見Luo等人之「On the incorporation of fluorine into the manganese spinel cathode lattice」，Solid State Ionics 180 (2009) 703-707。然而，似乎對反應條件之合理調整應經由高溫過程達成一定的氟摻雜。在富含鋰之金屬氧化物中使用氟摻雜劑來達成改良之效能闡述於Kumar等人之題為「Fluorine Doped Lithium Rich Metal Oxide Positive Electrode Battery Materials With High Specific Capacity and Corresponding Batteries」之共同待決美國公開申請案第2010/0086854號中，該公開申請案以引用方式併入本文中。一般而言，可藉由(例如)在氧化物形成步驟期間使用(例如)LiF及/或MgF₂或(例如)使NH₄HF₂與

已形成之氧化物在大約450°C之溫度下反應來引入氟摻雜劑。

塗層及用於形成塗層之方法

已發現，惰性無機塗層(例如金屬氟化物塗層或金屬氧化物塗層)顯著改良本文中所述之富含鋰之層狀正電極活性材料之效能。特定而言，已發現，由塗有金屬氟化物之鋰金屬氧化物形成之電池之循環屬性相對於未經塗覆之材料製明顯改良。另外，電池之總容量在具有氟化物塗層的情況下亦展示合意之屬性，且減少第一循環之不可逆容量損失。如先前所討論，電池之第一循環不可逆容量損失係新電池之充電容量與其第一放電容量之間的差。第一循環不可逆容量損失的至少一大部分通常歸因於正電極材料。

塗層提供一在本文中所述之富含鋰之高容量成份之效能方面的意外改良。一般而言，對於該塗層可使用一選定金屬氟化物或類金屬氟化物。已提出金屬/類金屬氟化物塗層以使用於鋰二次電池之正電極活性材料之效能穩定。類似地，可使用金屬氧化物塗層。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。氟化鋁可為所期望之塗層材料，此乃因其具有合理成本且被視為環境友好。金屬氟化物塗層概述於Sun等人之題為「Cathode Active Materials Coated with Fluorine Compound for Lithium Secondary Batteries and Method for Preparing the Same」之PCT公開申請案第WO 2006/109930A號中，該公開申請

案以引用方式併入本文中。此專利申請案提供塗覆有 LiF、ZnF₂ 或 AlF₃ 之 LiCoO₂ 之結果。上文所提及之 Sun 之 PCT 申請案特定而言係關於下列氟化物組合物：CsF、KF、LiF、NaF、RbF、TiF、AgF、AgF₂、BaF₂、CaF₂、CuF₂、CdF₂、FeF₂、HgF₂、Hg₂F₂、MnF₂、MgF₂、NiF₂、PbF₂、SnF₂、SrF₂、XeF₂、ZnF₂、AlF₃、BF₃、BiF₃、CeF₃、CrF₃、DyF₃、EuF₃、GaF₃、GdF₃、FeF₃、HoF₃、InF₃、LaF₃、LuF₃、MnF₃、NdF₃、VOF₃、PrF₃、SbF₃、ScF₃、SmF₃、TbF₃、TiF₃、TmF₃、YF₃、YbF₃、TlF₃、CeF₄、GeF₄、HfF₄、SiF₄、SnF₄、TiF₄、VF₄、ZrF₄、NbF₅、SbF₅、TaF₅、BiF₅、MoF₆、ReF₆、SF₆、及 WF₆。

AlF₃ 塗層對 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 之循環效能之影響進一步闡述於 Sun 等人之文章「AlF₃-Coating to Improve High Voltage Cycling Performance of Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ Cathode Materials for Lithium Secondary Batteries」，J. of the Electrochemical Society，154 (3)，A168-A172 (2007) 中。此外，AlF₃ 塗層對 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 之循環效能的影響進一步闡述於 Woo 等人之文章「Significant Improvement of Electrochemical Performance of AlF₃-Coated Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ Cathode Materials」 J. of the Electrochemical Society，154 (11) A1005-A1009 (2007) 中，該文章以引用方式併入本文中。

藉助 Al₂O₃ 塗層來增加容量並降低不可逆容量損失可參見 Wu 等人之「High Capacity，Surface-Modified Layered

Li[Li_{(1-x)/3}Mn_{(2-x)/3}Ni_{x/3}Co_{x/3}]O₂ Cathodes with Low Irreversible Capacity Loss」, Electrochemical and Solid State Letters, 9 (5) A221-A224 (2006), 其以引用方式併入本文中。金屬氧化物塗層(包括 Al₂O₃、MgO及 Bi₂O₃塗層)進一步闡述於 Venkatachalam 等人題為「Metal Oxide Coated Positive Electrode Materials for Lithium Ion Batteries」之共同待決美國專利申請案第 12/870, 096 號中, 該申請案以引用方式併入本文中。使用 LiNiPO₄塗層來獲得經改良循環效能係闡述於 Kang 等人之文章「Enhancing the rate capability of high capacity xLi₂MnO₃ (1-x)LiMO₂ (M=Mn, Ni, Co) electrodes by Li-Ni-PO₄ treatment」 Electrochemistry Communications 11, 748-751 (2009)中, 該文章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效能。通常, 塗層改良電池之容量。參見(例如)以下申請案: Venkatachalam 等人題為「Positive Electrode Materials for Lithium Ion Batteries Having a High Specific Discharge Capacity and Processes for the Synthesis of These Materials」之共同待決美國公開申請案第 2010/0086853 號、Lopez 等人題為「Positive Electrode Materials for High Discharge Capacity Lithium Ion Batteries」之共同待決美國公開申請案第 2010/0151332 號及 Lopez 等人題為「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，該三個申請案皆以引用方式併入本文中。

然而，塗層自身並無電化學活性。當因添加至樣品之塗層量而引起之比容量損失超過添加塗層之益處由其電化學鈍性抵消時，可預期電池容量降低。一般而言，可選擇塗層之量以平衡由塗層所產生之有益穩定性與因通常不直接促成材料之高比容量之塗層材料的重量所引起之比容量損失。一般而言，塗層可具有一不大於25 nm，在某些實施例中自約0.5 nm至約20 nm，在其他實施例中自約1 nm至約12 nm，在進一步實施例中自1.25 nm至約10 nm且在額外實施例中自約1.5 nm至約8 nm之平均厚度。熟習此項技術者應認識到，本發明亦涵蓋屬於上述明確範圍之額外塗層材料範圍且其屬於本發明。

氟化物塗層可使用基於溶液之沈澱方法來沈積。可將正電極材料之粉末混合於合適之溶劑(例如水性溶劑)中。可將所期望金屬/類金屬之可溶性組合物溶於溶劑中。然後，可逐漸向分散液/溶液中添加 NH_4F 以沈澱金屬氟化物。可選擇塗層反應物之總量以形成期望量之塗層，且塗層反應物之比率可基於塗層材料之化學計量。可在塗覆過程期間將塗層混合物加熱至合理溫度(例如對於水溶液介於自約 60°C 至約 100°C 之範圍內)，達自約20分鐘至約48小時，以促進塗覆過程。在自溶液移除經塗覆之電活性材料後，可對該材料進行乾燥並將其加熱至通常自約 250°C 至約 600°C 之溫度，達約20分鐘至約48小時以完成經塗覆材

料之形成。加熱可在氮氣氛或其他大致無氧的氣氛下實施。惰性金屬氧化物塗層(例如金屬氧化物塗層及Li-Ni-PO₄塗層)之形成闡述於上文所引用之參考文獻中。

電池形成方案

本文中所述之高電壓電池可首先藉由針對第一循環使用一多步驟充電程序來製備，該多步驟充電程序涉及一初始充電至一低於電池之操作電壓之電壓後跟一後續充電至少至電池之指定充電電壓。在該等充電步驟之間，將電池儲存於處於初始充電電壓下之開路中以提供電池之所期望形成。該初始充電可包含一其中應用一恆定電壓之週期，且可在一後續充電步驟之前使用具有一開路之可選休止期。第一循環期間之經改良製備程序在電池之較長期循環內提供令人驚訝地改良之電池效能。如本文所使用，表示形式高電壓電池係指經設計以在至少4.35伏，在其他實施例中至少約3.375 V，在額外實施例中至少約4.4 V且在進一步實施例中自約4.425 V至約4.8 V之電壓值下操作之電池。雖然不希望受限於理論，但通常認為，在電池之第一循環期間出現不可逆變化，且此等變化中之一些變化可針對後續循環使電池穩定。特定而言，一固體電解持相間(SEI)層被認為通常形成於負電極之活性材料上。另外，富含鋰之正電極活性材料亦可隨著鋰自材料移除而在電池之第一充電期間經歷不可逆變化。本文中所述之多步驟充電過程可促進在第一充電循環之不可逆變化期間一更穩定結構之形成，此可稱作形成循環或電池啟動。

特定而言，在經改良循環程序中，高電壓電池之第一充電/放電循環包含一用於電池之後續循環之其中將電池充電至小於電池之指定完全充電電壓之選定電壓值之初始充電步驟。在完成該初始充電步驟之後，可允許電池在經歷一至一至少等於電池之指定完全充電電壓之端電壓之第二充電步驟以使得電池相對於其指定操作電壓啟動之前在開路組態中休息。特定而言，對於鋰離子電池，啟動涉及將鋰插入至負電極活性材料中，例如經由嵌入鋰或將鋰與負電極活性材料鑄成合金，且與負電極活性材料相關聯之鋰然後可以用來在放電期間離開負電極活性材料。在充電至一至一至少等於電池之完全充電循環電壓之電壓之後，可對電池放電。在額外或替代實施例中，可在電池之第一充電中包括額外充電步驟。發現針對電池之初始循環使用此經改良程序提供經改良電池循環壽命。

在電池之第一循環期間，電池準備好進行後續循環。特定而言，據認為，電池電極在第一循環中經歷可影響電池之效能特性之材料之不可逆變化。鑒於此等變化，第一充電/放電循環可稱作形成或啟動循環，且用於第一循環之程序可稱作電池之形成。舉例而言，據認為，在電池之形成循環期間，電池中之組合物(例如，溶劑組合物及電解質鹽)可在充電期間分解並沈積於負電極上並形成習知為固體電解質介面(SEI)層之材料層。若所得SEI層實際上係穩定的，則SEI層可進一步減輕關於電池之後續充電循環之電解質分解。另一方面，當不穩定地形成SEI層時，連

續充電循環可進一步不可逆地消耗電池電解質材料或其一組合，且電解質之分解可導致縮短之電池循環壽命。

對於本文中所述之富含鋰之材料，正電極活性材料通常亦在電池之第一充電期間經歷不可逆變化。此等不可逆變化可促成可大於可歸因於SEI層之不可逆容量損失之電池之不可逆容量損失。已發現，塗覆富含鋰之材料可導致大概與正電極活性材料之不可逆變化相關之不可逆容量損失之降低。不過，出現大量與富含鋰之組合物有關係的不可逆變化，且已在此背景下觀察到氧分子損失。

在該形成循環之某些實施例中，初始充電之選定電壓值不大於約4.3伏，在進一步實施例中不大於約4.275伏且在額外實施例中自約4.0伏至約4.25伏。一般而言，可根據一恆定電流充電、一恆定電壓充電或其一組合來實施初始較低電壓充電。在某些實施例中，對於此步驟使用一恆定電壓充電係合意的。不管充電方法如何，皆可調整充電之參數以使得實施此充電之總速率達至少約30分鐘，在進一步實施例中至少約45分鐘，在額外實施例中自約1.0小時至約12小時且在其他實施例中自約1.5小時至約8小時。熟習此項技術者應認識到，本發明亦涵蓋屬於上述明確範圍之額外電壓範圍及充電時間範圍且其屬於本發明。在進一步實施例中，初始充電可經選擇以便電池在形成循環之後續休息階段期間基本上不經歷電壓降。

在至第一選定電壓之初始充電之後，已發現，可在本文中所述之第一充電/放電循環包括一其中使電池在開路組

態中保持達一特定持續時間之休止期時獲得顯著改良之循環結果。在開路組態中，無電荷在電池的兩極之間流動。預計可在升溫下以較短休止期獲得相當的結果。一般而言，電池之休止期可在一高達約75°C，在進一步實施例中自約15°C到65°C，在其他實施例中自約18°C至約60°C，且在額外實施例中自約20°C至約55°C之溫度下實施。該休止期可在室溫(例如22°C至25°C)下實施。熟習此項技術者應認識到，本發明亦涵蓋屬於上述明確範圍之額外溫度範圍且其屬於本發明。

在某些實施例中，該休止期包含將電池置於開路組態中達至少約0.5天。在其他實施例中，該休止期包含將電池置於開路組態中達至少約1天。在進一步實施例中，該休止期包含將電池置於開路組態中達自約2天至約20天，在額外實施例中自約3天至約10天，且在某些實施例中自約4天至約8天。如實驗結果指示如下，在室溫下約7天之休止期提供令人驚訝地改良之循環結果，但將預計更短的休止期產生在相對於室溫之升溫下休止期之合意結果。熟習此項技術者應認識到，本發明亦涵蓋屬於上述明確範圍之休止期之額外時間範圍且其屬於本發明。在此儲存或休止期間，可出現SEI層之進一步形成或可在電池內出現其他穩定變化，但我們不希望受限於理論。若SEI層不隨著一較長的休止期而變厚，則效能根據休止期峰化之觀察表明鋰沿SEI層之移動可在SEI層太厚的情況下受限。此外，厚於需要之SEI層可對電池之自重產生影響。因選定電壓通

常係適當選擇的，故可在適當低的電壓情形下出現SEI層之形成及/或其他形成過程而無已觀察到在初始充電時出現在高電壓下之不期望有的不可逆變化。

下面呈現較長的休止期導致更穩定且可能更厚的SEI層之證據。特定而言，基於在形成之後對負電極之示差掃描熱量儀量測指示組合物不經歷分解直至在SEI層在一較長的開路休止期內形成的情況下溫度升高為止。特定而言，隨溫度而變化之DSC曲線指示負電極組合物可穩定至至少約128°C，在進一步實施例中至少約130°C且在額外實施例中自約132°C至約160°C之溫度。穩定性溫度被視為起始溫度。起始溫度係藉由沿DSC曲線之一峰值之前導邊緣經由拐點繪製一切線而獲得，且起始溫度係在其下該切線相交反映材料之熱容量之基線之溫度。此外，DSC曲線中之一峰值之尖端或最高點可提供另一參考點。一峰值通常指示一變化，例如與負電極材料相關聯之SEI層之分解。為清晰起見，DSC量測係藉由從-30°C之溫度開始來進行且溫度係以每分鐘10°C之速率增加。熟習此項技術者應認識到，本發明亦涵蓋屬於上述明確範圍之額外穩定溫度範圍且其屬於本發明。

一第一充電/放電循環之一後續充電步驟通常包含將一電池充電至一至少與該電池之指定完全充電循環電壓一樣大的端電壓值，此通常跟隨在休止期之後。在該後續充電步驟期間，相對於因在負電極活性材料中納入額外鋰而增加容量進一步啟動電池。用於該後續充電步驟之此電壓大

於第一充電循環之初始充電。另外，該端電壓可經選擇以避免其中電池經歷不合意之不可逆過程之過充電條件。可根據特定電池化學品來確定在其下存在過充電條件之電壓值。對於本文中所述之電池，後續充電電壓通常處於至少約4.35伏，在進一步實施例中自約4.40至約4.8伏，在額外實施例中自約4.425伏至約4.75伏且在其他實施例中自約4.45伏至約4.7伏下。熟習此項技術者應認識到，本發明亦涵蓋額外電壓範圍且其屬於本發明。一般而言，雖然本文中闡述兩個充電步驟以使電池達到一完全啟動電壓，但亦可使用額外充電步驟來使電池達到用於在第一循環期間完全啟動之選定電壓。舉例而言，可使用三個、四個或更多個充電步驟來使電壓升高至用於完全啟動之電壓。此等額外步驟可在休息步驟之前使用，在休息步驟之後使用或其一組合。然而，若使用多於兩個充電步驟，則一個或複數個此等充電步驟通常組合以再現上文針對初始充電步驟所述在充電至完全循環電壓之前具有一休息之條件。若在充電步驟之間使用複數個休息步驟，則該等休息步驟既可在亦可不在同一溫度下實施。類似地，一休息步驟不可在整個休息步驟期間於一恆定溫度下實施，且除非另有指示否則對一休息步驟之一溫度之提及被視為近似平均溫度。

在啟動充電之後，對電池放電以完成第一充電/放電循環。舉例而言，可將電池相對深地放電至一2伏之電壓。在某些實施例中，將電池放電至一低於2.75伏之電壓，在其他實施例中至一自1.5伏至2.65伏之電壓，在額外實施例

中自約 1.75 至約 2.6 伏且在進一步實施例中自約 1.8 伏至約 2.5 伏。熟習此項技術者應認識到，本發明亦涵蓋屬於上述明確範圍之額外放電電壓範圍且其屬於本發明。然後通常在準備好使用時重新對電池充電。可部分地將電池充電至一選定電壓以供分配。

對電池之充電通常係經由跨越電池的兩極施加一合適電壓來實施。該充電可以適當方式來加以控制。舉例而言，該等充電步驟可包含此項技術中已知之標準充電方法，例如恆定電流(CC)充電、恆定電壓(CV)充電及混合充電方法。在一 CC 充電過程期間，藉由將大致恆定電流引過電池直至達到選定電壓值為止來將電池充電至選定電壓值。在 CV 充電過程中，可藉由跨越電池施加恆定電壓直至開路電壓達到選定電壓值為止及/或直至達到選定感應電流為止及/或直至選定時間週期已過為止來將電池充電至選定電壓值。一般而言，若需要，可將該等特定充電步驟分成多個步驟以對於各別步驟使用不同恆定電流及/或恆定電壓。舉例而言，可對於一充電步驟之一部分使用一恆定電流且可對於該充電步驟之另一部分使用一恆定電壓。

在該形成循環之某些實施例中，該初始充電可包含一至選定初始充電電壓之恆定電流充電，其在休止期之後跟有恆定電壓形成步驟。總的來說，該等步驟組合起來實際上係一其中可藉由首先使用一恆定電流步驟來對電池充電直至達到選定電壓值為止且隨後，可藉由在選定電壓值下跨

越電池施加一電壓達一選定時間量及/或直至在電池中感應一選定電流值為止使用一恆定電壓充電方法來進一步對電池充電之混合充電過程。在該形成循環之恆定電流充電步驟中，可以一自約C/40至約5C，在其他實施例中自約C/20至約3C且在進一步實施例中自約C/15至約2C之電流來對電池充電，直至達到一選定電壓值為止。熟習此項技術者應認識到，本發明亦涵蓋屬於上述明確範圍之額外電流範圍且其屬於本發明。用以啟動電池之後續充電步驟可使用一恆定電壓充電來實施，但原則上亦可使用一恆定電流。使用本文中所述之多步驟形成程序可改良高電壓鋰離子電池之循環壽命。

電池管理系統

本文中所述之電池管理系統(BMS)經設計以藉由有利地管理電池之充電/放電循環來改良高電壓鋰離子電池之效能。通常觀察到，二次電池在達到大循環數之充電/放電循環期間經歷容量衰減。如本文所使用，「容量衰減」係指電池隨著使用之容量損失。包括(例如)充電/放電之速率及充電/放電之深度之因素通常被認為影響電池在高充電/放電循環數下經歷之容量衰減量。特定而言，鋰離子電池之深放電通常一直被認為增加容量衰減以使得電池可在電池不再達成令人滿意的效能之前經歷較少循環。本文中所述之BMS管理電池充電/放電循環以便減少此過程期間之容量衰減。特定而言，經改良電池管理係基於一更深的放電改良納入富含正電極活性材料之本文中所述之高電壓鋰

離子電池之長期循環效能之意外結果。此一經改良BMS包含一監視電路、一處理器及與一高電壓電池介接之一充電電路，且該BMS經設計以實施利用更深的放電可改良循環壽命之意外發現之放電/充電程序。已展示使用此一BMS增加達到相對大的循環數之高電壓電池之容量。

如上所述，可在電池之第一充電中出現大量材料變化。在電池之形成/製備之後的正常操作期間，通常對電池放電以提供電流來為諸如通信裝置、馬達、數位處理器或諸如此類之電裝置供電。一般而言，相應電裝置之操作者選擇對電池充電之時間，但裝置或關聯系統可向使用者提供資訊。在本文中之某些實施例中，可至少部分自動地控制充電過程。用於充電之選定時間既可對應於亦可不對應於在其下電池屬性低於由電池供電之電裝置之操作規範之放電狀態。

存在促成容量損失之幾個因素，包括(例如)充電及放電深度。在一充電步驟期間，鋰自正電極活性材料耗盡且納入至負電極活性材料中。對於本文所述之高電壓活性材料，鋰之一大部分可在充電至高電壓期間自正電極活性材料移除。在放電期間，使鋰返回至正電極活性材料，且在一更深放電中，使正電極活性材料返回接近原始組合物。因此，在高電壓操作中，正電極活性材料在其完全充電狀態與完全放電狀態之間經歷大量組成變化。循環衰減通常被視為由電極活性材料及/或電解質之結構之變化而引起。深放電改良循環效能之意外結果表明在一深放電期間

更大量的原始鋰插回至正電極活性材料中之後在某種意義上使正電極活性材料穩定。當然，如上所述，正電極活性材料在高電壓操作下經歷因第一充電-放電循環期間材料之變化而引起之不可逆容量損失，且可在放電期間插回至正電極活性材料中之鋰量相應地小於在電池之第一充電期間針對原始正電極材料移除之鋰量。

本文中所述之BMS管理電池充電/放電循環以便減少電池循環期間之容量衰減。參照圖2，一經設計以實施經改良電池管理之BMS 120通常包含一處理器122、一監視電路124及一充電-放電電路126，其中該MBS與一高電壓鋰離子電池128、電接地130、功能性裝置132及在適當時間一用於充電之外部電源134介接。監視電路124經設計以監視電池之狀態並將彼資訊中繼至BMS 120之處理器122。處理器122接收來自監視電路124之電池狀態資訊以及來自充電電路126之充電功率可用性資訊，且處理器122經程式化以控制電池放電及充電以減少電池衰減。特定而言，處理器122可確定是否在對電池充電之前實施電池放電，且該處理器可將適當充電或放電參數傳送至該充電電路。充電-放電電路126例如根據自處理器122接收之指令來控制電池128之充電及放電。

合適之監視電路(例如)可由習用電池控制電路調適而成。該BMS之監視電路124可以能夠監視電池之狀態並產生一用以將電池之狀態與該處理器相關之監視信號。在該BMS之某些實施例中，一監視電路包含一電壓監視電路，

該電壓監視電路可監視一電池之電壓並產生一將估計電壓值傳送至該處理器之監視信號。在該BMS之額外或替代實施例中，一監視電路可包含一電流監視電路，該電流監視電路監視電池電流並產生一將對電流值之估計傳送至該處理器之監視信號。在BMS之進一步實施例中，該監視電路可包含一電壓監視電路及一電流監視電路。一般而言，一特定電壓監視電路及/或電流監視電路可基於由該電池或該等電池供電之具體電子裝置來設計且可根據電池之指定循環參數來選擇。用於可攜式電子裝置之監視電路之實例進一步闡述於Hornick等人之題為「Energy Source Monitoring and Control System for Power Tools」之美國專利第7,496,460號中，該專利以引用方式併入本文中。具有電流量測電路及電壓量測電路之電池控制系統進一步闡述於Shibuya等人之題為「Remaining Battery Capacity Measuring Device」之美國專利第6,140,928號中，該專利以引用方式併入本文中。

該BMS之充電-放電電路106可以能夠控制使用(例如)恆定電荷充電方法及/或恆定電壓充電方法來對電池充電及放電。一般而言，充電-放電電路140可藉助適當修改由習用電池充電放電電路調適而成。電池充電-放電電路進一步闡述(例如)於Eguchi等人之題為「Battery Charge Control Circuit」之美國專利第5,493,197號及Okumura等人之題為「Protection Method, Control Circuit, and Battery Unit」之美國專利第7,276,881號中，這兩個專利皆以引用

方式併入本文中。用於混合動力車及電動車之電池充電系統分別闡述於Kikuchi等人之題為「Secondary Battery Charge and Discharge Control Device」之美國專利第6,075,346號及Nakanishi等人之題為「Power Supply Controller, Electric Vehicle and Battery Control Unit」之美國專利第7,053,588號中，這兩個專利皆以引用方式併入本文中。

參照圖3，在某些實施例中，一充電-放電電路140通常可包含一連接偵測電路142、一充電開關144、一放電開關146及一充電控制器148。如圖3中所示，充電電路144亦連接至電池160、處理器162、電接地164及在適當時間外部電源供應器166。連接偵測電路142可偵測外部電源166是否可以用來向BMS供應電力以對電池充電並產生一用以將此功率可用性資訊傳送至處理器162之信號。放電開關146可電連接至一裝置負載168及一耗散負載170，其中該裝置負載涉及對關聯功能性電裝置供電且耗散負載可對應於一用於在充電之前耗散電池電流之負載。耗散負載170可包含一用於基於電池容量或其他合適負載提供一合理電流之電阻器。放電開關166可包含用以提供所期望功能性之複數個開關。在某些實施例中，在對電池放電及/或充電的同時提供對具有自外部電源供應之電力之功能性電子裝置之使用可能係合意的。

當充電-放電電路126由處理器162以信號告知以對電池160充電時，充電控制器148可以信號告知打開充電開關

144及閉合放電開關146。在該BMS之某些實施例中，充電開關144及放電開關146兩者可同時打開，其中該放電開關與該裝置負載連通以在對電池160充電的同時向該電裝置提供電力，但充電時間可相應地增加。充電控制器148可在一預選電流 I_0 下對一電池充電。在該BMS之其他實施例中，充電控制器148可依序在複數個預選電流值 $\{I_n\}$ 下對一電池充電，其中 $n = 1, \dots, N$ 且其中 N 為預選電流值數。類似地，在BMS之進一步實施例中，充電控制器148可藉由跨越一電池施加一預選電壓 V_0 來對一電池充電。在BMS之其他實施例中，充電控制器148可依序在複數個預選電壓值 $\{V_m\}$ 下對一電池充電，其中 $m = 1, \dots, M$ 且其中 M 為預選電壓值數。類似地，充電控制器148可使用恆定電流與恆定電壓步驟之序列組合來實施該充電。充電開關144可在電池160達成所期望充電狀態時閉合，此可(例如)基於電池之開路電流電壓來評估。

該充電-放電電路之潛在狀態係相依於外部功率之可用性。特定而言，若外部功率不可用，則該電池或該等電池可以用來提供用以操作該電子裝置之電力。若該(該等)電池具有足夠的剩餘容量來操作該電子裝置，則可對或不對該裝置通電。若對該裝置通電，則該處理器向該充電-放電電路提供經由該電裝置來對該電池放電之指令。或者，可對該裝置斷電以使得該裝置處於完全無功率態或處於一低功率監視狀態或休息狀態。因此，當充電-放電電路140自處理器162接收到一用以對電池160放電以為該電子裝置

供電之信號時，該充電-放電電路閉合充電開關144並將放電開關146與該裝置負載連通。在替代或額外實施例中，該放電開關係直接由使用者經由按下一按鈕、移動一手動開關或致動另一適當輸入組件來控制。一般而言，當一外部電源不可用時操作該裝置可係習用的。

一般而言，當一外部電源係連接至該電池管理系統時，連接偵測電路142向處理器162提供一適當信號。此信號通常啟動用以提供對該(該等)電池充電之指令。在某些實施例中，該BMS之處理器162可根據確定一用於對電池充電之有利方法來解釋BMS之狀態。在該BMS之某些實施例中，該處理器可藉由解釋由一監視電路及一充電-放電電路所產生之監視信號來確定BMS之狀態。在此等實施例中，該BMS之狀態可包括(例如)電池之開路電壓。此外，該處理器可至少部分藉由解釋由該處理器保持之儲存電荷歷史資料來評估BMS之狀態。若維持歷史資料，則此資料可包含(例如)用於啟動至少一些先前充電之電池電壓及/或自最後一次放電至較低選定放電電壓值後對電池充電之次數。一般而言，該處理器可藉由解釋來自該等監視電路之監視信號來確定電池之狀態。

另外，為了評估充電參數，該處理器可進一步評估該電子裝置之狀態，即，該電子裝置是否處於一帶電狀態。若對該電子裝置通電，則該處理器可打開連接至該裝置負載之一放電開關及一充電開關兩者以使得該外部電源既為該電子裝置供電亦對該電池充電。若對該電子裝置斷電，則

通常該裝置在至少一低功率模式下操作以為至少處理器及充電-放電電路以及可能狀態顯示器提供功率。在某些實施例中，使用者可確定何時提供一外部電源以啟動電池充電。該電子裝置通常具有一較低截止電池電壓以為電子裝置供電。當電池達到或接近用於操作電子裝置之較低截止電壓時，使用者既可供應亦可不供應外部功率。此外，用於操作該電子裝置之較低截止電壓既可高於亦可不高於目標穩定放電電壓以改良電池長壽。

該BMS之處理器可藉由向一充電-放電電路發送控制信號來控制充電及/或放電過程。該處理器可(例如)藉由向充電電路發送一傳送適當開關連接及/或充電參數之控制信號來控制一電池之充電過程。適當充電參數可包括(例如)充電方法及/或充電速率及/或類似參數。類似地，處理器可藉由向充電-放電電路發送一傳送適當放電參數之控制信號來控制一電池之放電過程。適當放電參數可包括(例如)是否應在實施電池充電之前將電池放電至一耗散負載。

此外，該BMS之處理器通常可在充電及/或放電過程期間繼續自BMS之一充電-放電電路及/或一監視電路接收監視信號。因此，該BMS之處理器可確定何時有利地停止充電及放電過程。該處理器可藉由向充電電路發送一控制信號以停止充電過程(例如，藉由打開充電開關以終止自外部電源施加充電電流)來停止充電過程。類似地，該處理器可藉由向充電-放電電路發送一用以停止放電過程(例

如，藉由打開放電開關)之控制信號來停止放電過程。通常期望避免對電池過充電，此乃因對電池過充電可損害電池。因此，一旦電池已達到電池之指定充電電壓則通常停止充電。補充或替代該處理器可使用一單獨的過充電保護電路來控制充電過程之終止。

該BSM之處理器可經程式化以確定何時有利地對電池充電及放電。此確定及因此處理器程式化之特定實施例高度相依於該BMS之具體實施例。在某些實施例中，該處理器可經程式化以在兩個模式(一唯充電模式及一充電/放電模式)中之任一個模式下操作該系統。該處理器可具有一涉及處理器對是否在充電之前進一步對電池放電以減少電池衰減之評估之預設模式。在某些實施例中，使用者可使用向處理器發送控制信號之輸入裝置來控制可超越處理器之預置模式之處理器之操作模式。當在唯充電模式下操作時，該處理器可確定外部電源供應器是否可用以使得可有利地對電池充電，並隨後開始及停止該充電過程。當在充電/放電模式下操作時，該處理器可首先確定一旦外部電源可用是否可在充電之前有利地對電池放電。

對於本文中所關注的高電壓電池組合物，已令人驚訝地發現，可藉由在充電之前對電池放電以降低電壓值來減少容量衰減。因此，可藉由在電池之開路電壓處於一更大的放電深度下時對電池充電來減少電池之容量衰減。對於本文中所述之高電壓電池，亦已令人驚訝地發現，在充電之前間歇地將電池放電至一目標穩定放電電壓以下可改良電

池容量且相應地減少電池衰減。因此，當外部電源可用時在對電池充電之前對電池放電可能係合意的。通常，相對於一單獨的耗散電路實施耗散，但亦可在電池具有對於功能性電路足夠之電壓的情況下且在具體功能性電路處於一通電狀態下的情況下對供應至該電子裝置或其他功能性電路之電流實施耗散。當在啟動充電過程之前對電池放電時，該放電可實施至一目標穩定放電電壓。對於本文中所述之高電壓電池，可在充電之前將電池放電至一在某些實施例中不大於約2.25伏，在其他實施例中不大於約2.2伏，在進一步實施例中自約2.15伏至約1.5伏且在額外實施例中自約2.05伏至約1.75伏之穩定電壓。熟習此項技術者應認識到，本發明亦涵蓋屬於上述明確範圍之額外電壓範圍且其屬於本發明。

一般而言，在該處理器的控制下，可在提供外部電源時在初始電壓大於一選定目標穩定放電電壓的情況下在每一充電之前實施至該選定穩定放電電壓之耗散放電。然而，此可能出於幾個原因而在某些實施例中係不合意的。舉例而言，耗散放電可增加達到一完全充電電池之時間。此額外時間可在自電池之一相對充電狀態啟動充電過程時尤為顯著。對於某些裝置，使用者可在任一所期望時間(其可在電池達到在其下電池處於該電裝置之最低操作電壓下之電壓之前)供應一外部電源。舉例而言，使用者可在剩下大量電池容量時供應一外部電源，例如插上該裝置的插頭以接通電源。為此在對電池充電之前將電池完全放電可能

有以下不合意之處：能量浪費以及以一合理速率將電池放電所需要之大時間週期。

在某些實施例中，僅在電池電壓低於一選定截止值時啟動充電過程時在充電之前以耗散方式對電池放電。該截止值可基於具體電池設計來選擇，且在某些實施例中該截止值可為約2.8伏，在進一步實施例中約2.75伏且在額外實施例中約2.6伏。在額外或替代實施例中，可至少針對一選定循環數中之一個循環在充電之前對電池放電。舉例而言，可至少在每150個循環當中的一個循環，在進一步實施例中每75個循環當中的至少一個循環，在額外實施例中每50個循環當中的至少一個循環且在其他實施例中每25個循環當中的至少一個循環內在充電之前對電池放電。在充電之前實施與耗散組合在一起之一系列循環以改良電池容量可能係合意的，但此等循環可能在充電過程之其他參數不合意(例如初始電池電壓指示一低初始放電狀態)的情況下並非係直接相鄰的。因此，在某些實施例中上，在10個充電循環中之至少5個循環且在進一步實施例中10個充電循環中之至少約7個循環內在充電之前放電係合意的。熟習此項技術者應認識到，本發明亦涵蓋屬於上述明確範圍之額外電壓或循環選擇範圍且其屬於本發明。

一般而言，電池及BMS影響充電及放電速率。相對於對電子裝置供電期間之放電，一般而言，該(該等)電池、BMS及電子裝置經設計以提供適於以電子裝置之正常操作參數來驅動電子裝置之電流及電壓。特定而言，可適當調

整總電路之阻抗以在對該電子裝置供電期間提供適當電流。在某些實施例中，該電子裝置之平均操作電流通常不大於約一0.5 C放電速率。類似地，該耗散負載可具有一阻抗以提供一用於將電池耗散至該目標穩定電壓之合理電流。舉例而言，該阻抗可針對該耗散負載選擇以使得連同該電路之其餘部分該電流對應於一大致不大於一1 C速率放電，在進一步實施例中不大於一0.5 C放電且在其他實施例中不大於約0.4 C放電之一等值之電流。類似地，可控制充電電流以達成一處於一所期望範圍內之電流。舉例而言，該充電電流可不超越約2 C，在進一步實施例中不大於約1 C且在其他實施例中不大於0.5 C。熟習此項技術者應識別到，本發明亦涵蓋屬於上述明確範圍之額外放電及充電速率範圍且其屬於本發明。

實例

實例1及實例2中之電池測試係使用在此處所概述之一程序之後產生之鈕扣型電池來實施。

正電極包含經塗覆鋰金屬氧化物顆粒(尤其導電顆粒)及塗覆於鋁箔電流收集器上之黏結劑。鋰金屬氧化物顆粒包含富含鋰之層-層組合物，其大致由式 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$ 表示。使用碳酸酯共沈澱過程來合成鋰金屬氧化物組合物，且隨後用厚度自約6 nm到8 nm之氟化鋁(AlF_3)來塗覆鋰金屬氧化物微粒。關於碳酸酯共沈澱及塗覆過程之進一步詳細說明可見於Lopez等人之題為「Positive Electrode Materials for High Discharge Capacity Lithium Ion

Batteries」之共同待決美國公開申請案第2010/0151332號，該公開申請案以引用方式併入本文中。

將經氟化鋁塗覆之鋰金屬氧化物粉末與乙炔黑(Super P™，購自Timcal有限公司，Switzerland)及石墨(KS 6™，購自Timcal有限公司)充分混合以形成均質粉末混合物。單獨地混合聚二氟亞乙烯PVDF(KF1300™，購自Kureha公司，Japan)與N-甲基-吡咯啉酮(Honeywell - Riedel-de-Haen)並攪拌過夜以形成PVDF-NMP溶液。混合物包含至少約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%聚合物黏結劑。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。使用醫用刀片塗覆過程將漿液施加至鋁箔電流收集器上以形成濕潤薄膜。藉由將鋁箔電流收集器與濕潤薄膜在真空烘箱中於110°C下乾燥約2小時以去除NMP來形成正電極材料。將正電極材料在板軋機之輥之間壓製以獲得具有期望厚度之正電極。

鈕扣型電池係由如上文所述形成之正電極形成。將正電極置於氬填充之手套箱中以製造鈕扣型電池。負電極包含至少約75重量%石墨及至少約1重量%乙炔黑而負電極之其餘部分為聚合物黏結劑。首先將乙炔黑與NMP溶劑混合以形成一均勻彌散。將石墨及聚合物添加至該彌散以形成一漿液。將該漿液施加至一銅基板以在乾燥之後形成負電極。使用如Amiruddin等人於2009年12月4日提出申請之題為「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號中所述之經改良電解質，該申請案以引用方式併入本文中。將用電解質浸漬之三層(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯)微孔分離件(2320，購自Celgard，LLC，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。然後使用捲曲過程將電極密封於2032鈕扣型電池五金件(Hohsen公司，Japan)內部以形成鈕扣型電池。藉助Maccor循環測試機來測試所得鈕扣型電池以獲得經多次循環後的充電-放電曲線及循環穩定性。

實例1-電池形成方案對電池容量衰減之影響

此實例展示電池形成方案對電池容量衰減之影響。首先如上所述建構兩個電池。隨後，使用形成方案A來形成一個電池且使用形成方案B來形成另一個電池。形成方案A包含電池在C/10之恆定電流下至4.6伏之第一充電。隨後，使電池在開路組態中休息7天之前在4.6伏之恆定電壓下保持4小時。然後在C/10之恆定電流下將電池放電至2.0伏。形成方案B包含在C/10之恆定電流下至4.2伏之第一充電。隨後，使電池在開路組態中休息7天之前在4.2伏之恆定電壓下保持4小時。下面進一步闡述休止期之替代長度。然後，在C/10之恆定電流下放電至2.0伏之前在C/10之恆定電流下將電池充電至4.6伏。

在形成之後，藉由在恆定電流下將電池充電至4.6伏並在恆定電流下將電池放電至2.0伏來針對每一電池產生容量-循環資料。對於在第一循環形成之後接下來的三個充

電/放電循環，以 C/5 之速率對電池充電並放電。此後，以 C/3 之速率對電池充電並放電。

電池形成方案對電池容量衰減的影響可在圖 4 中看到。形成方案 B 產生相對於形成方案 A 在循環期間顯著減少之容量衰減。特定而言，使用方案 A 形成之電池具有在第 200 個循環下為約 158 mAh/g 之比容量且在其中首先使用 C/3 速率之第 5 個放電循環 (210 mAh/g) 與第 200 個循環之間經歷 25% 至 26% 的容量衰減。另一方面，以形成方案 B 形成之電池具有在第 200 個循環下為約 193 mAh/g 之比容量且在第 5 個放電循環 (232 mAh/g) 與第 200 個循環之間經歷 16% 至 17% 的容量衰減。因此，以形成方案 B 形成之電池具有在第 200 個循環下明顯更大之容量以及在以 C3 速率之循環期間減少之衰減及在電池以更慢速率之初始循環期間減少之衰減。

亦研究開路處之休止期之影響。令人驚訝地，存在相對於休止期之長度之效能之一峰值。用於循環多達 200 個循環之比容量針對上文所述之形成方案 B 期間之 0 天、2 天、4 天、7 天及 10 天休息時間比較於圖 5 中。七天結果相對於更短休止期顯著改良，且 10 天休止期結果係在 200 個循環下表現最差的。此等令人驚訝的結果指示休止期之長度相對於形成過程及長循環穩定性很重要且休止期之特定長度亦很重要。

研究負電極(陽極)之屬性以更好地瞭解電極在形成之後的屬性及由在充電至一初始電壓之後處於一開路下之休止

期之不同長度而引起之差異。特定而言，在完成形成方案之後獲得關於自電池移除之負電極之示差掃描熱量結果。在一對電池之完全放電之後移除負電極以去除大量鋰。在DSC量測中，以每分鐘 10°C 之速率自 30°C 至 400°C 掃描溫度。高於 250°C ，碳結構塌陷。指示一低於 250°C 之相位變化之量測可與SEI層之分解相關聯。

DSC結果針對具有2天、4天、7天及10天之休止期之電池標繪於圖6中。原始資料根據材料之重量正規化。對於形成期間之一2天休止期，在一約 74°C 之起始溫度下及一約 91°C 之峰值溫度下觀察到陽極材料之一變化。對於形成期間之一4天休止期，陽極材料展現在一約 109°C 之起始溫度情況下且在一約 126°C 之峰值溫度情況下之一反應變化或相位變化。對於7天及10天休止期，陽極材料未展現分別為約 143°C 及 150°C 之起始溫度及約 161°C 及約 165°C 之峰值溫度。

本文中所述之電池之此等DSC結果可解釋為反映一更穩定且可能更厚之SEI層隨著休止期之長度之增加而在負電極活性材料處形成。對SEI形成之此解釋進一步由對不可逆容量損失之量測支援。特定而言，不可逆容量損失隨休止期之增加而增加，此表明隨著休止期之增加額外鋰量因SEI層之形成而被消耗。不可逆容量損失值給出於下表1中。針對以一10天休止期形成之電池所觀察到之顯著減少之比容量表示存在對厚度之合意性或SEI層之穩定性之限制。

為了比較，自兩個商用電池獲得負電極。此等電池係一由LG公司提供之18650電池及一由松下公司提供之18650電池。該等電池將在涉及SEI層之形成之適當啟動步驟之後放入商業流通。該兩個商用電池之DSC結果連同對於本文中所述基於一7天休止期之電池所獲得之DSC結果標繪於圖7中。該等商用電池展現一對應於大概由在相對於如本文中所述由適當休止期形成之電池之負電極之更低溫度下之SEI層分解所引起之反應變化或相位變化之起始溫度。該等商用電池之SEI層之分解展現寬峰值。對該等電池之表徵之結果歸納於表1中。

表 1

形成	起始 (°C)	ΔH (J/g)	峰值位置 (°C)	不可逆容量損失 (mAh/g)
0天				55
2天	74	51	91	60
4天	109	96	126	61
7天	143	99	161	64
10天	150	81	165	65
LG	124	90	159	
松下	70	139	160	

亦檢驗初始充電電壓及最終第一循環充電電壓之影響。參照圖8，針對5個不同形成方案標繪隨循環數而變化之比容量。所有此等方案皆涉及一7天休止期。對於首先充電至4.6 V而不具有一休止期之電池獲得最低比容量。3.8 V及4.0 V之更低初始充電電壓隨著循環提供一定比容量改良，但首先充電至4.2 V之電池之比容量相對於首先充電至更低電壓之電池在循環之後展現大比容量。此可意味一充電至約4.2 V可能對於SEI形成係合意的。對於首先充電

至 4.2 V 之電池，觀察到至 4.8 V 之完全充電相對於完全充電至 4.6 V 之電池降低效能。

實例 2-循環電壓對電池容量衰減之影響

此實例展示循環電壓對電池容量衰減之影響表明一更深放電減少容量衰減。如上所述建構並使用實例 1 中所述之形成方案 A 來形成三個等效電池。然後使用一不同循環方案來使每一電池循環。

對於所有三個循環方案，在充電循環階段期間將該等電池充電至一 4.6 伏之電壓。在放電循環階段將使用第一循環方案循環之電池放電至一 2.5 伏之電壓。在放電循環階段將使用第二循環方案循環之電池放電至一 2.0 伏之電壓。在該 115 個循環期間將使用第三循環方案循環之電池放電至一 2.5 伏之電壓，且因此放電至一 2.0 伏之電壓。使第一電池在形成之後循環大於 203 次。對於在形成之後的前三個充電/放電循環，以一 C/5 之速率對該等電池放電並放電。對於其餘 200 個循環，以一 C/3 之速率對每一電池充電並放電。

參照圖 9，針對前兩個循環方案呈現隨循環數而變化之容量之曲線，其中前三個放電循環係自該等曲線截斷。如圖 9 中所看到，使用第一循環方案循環之電池經歷明顯大於使用第二循環方案循環之電池之容量衰減。在 200 個充電/放電循環結束時，使用第一循環方案之電池經歷大約 60% 容量衰減而使用第二循環方案循環之電池經歷相對於循環 4 期間之容量的僅大約 25% 容量衰減。令人驚訝地，

使用第三循環方案循環之電池在放電截止電壓在循環期間減小時重新獲得容量，如圖10中所示。特定而言，當放電截止電壓為2.5伏時，電池容量-循環行為類似於使用第一循環方案循環之電池。然而，當放電截止電壓自2.5伏改變至2.0伏時，電池容量增加且達到較長循環數之容量-循環行為類似於使用第二循環方案循環之電池。

上述實施例旨在為例示性的而非限制性的。額外實施例歸屬於申請專利範圍。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。提及上述文獻之任何納入皆受限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係裝配於一電池堆疊內之電池電極之一示意透視圖。

圖2係一電池管理系統之一示意圖。

圖3係充電-放電電路之一示意圖。

圖4係以兩個不同形成方案形成之高電壓鋰離子電池之隨循環數而變化之放電比容量之一曲線圖。

圖5係在一至4.2 V之初始充電之後以5個不同長度的開路休止期(0天、2天、4天、7天及10天)形成之電池之隨循環數而變化之放電比容量之一組曲線圖。

圖6係自以不同長度的休止期(2天、4天、7天或10天)形成之電池移除之負電極之示差掃描熱量儀量測之一曲線

圖。

圖7係以一7天休止期形成之負電極之正規化示差掃描熱量儀量測連同來自兩個商用電池之負電極之量測之一曲線圖。

圖8係以5個不同初始及最終充電電壓形成之電池之隨循環數而變化之放電比容量之一組曲線圖。

圖9係具有兩個不同截止放電電壓之電池從第四實際放電開始隨循環數而變化之放電比容量之一曲線圖。

圖10係三個電池(其中兩個電池具有兩個不同截止放電電壓及一其中在第110個循環之後改變截止放電電壓之第三者)從第四個實際放電循環開始隨循環數而變化之放電比容量之一曲線圖。

【主要元件符號說明】

100	電池
102	負電極
104	正電極
106	分離件
108	電流收集器
110	電流收集器
120	電池管理系統
122	處理器
124	監視電路
126	充電-放電電路
128	高電壓鋰離子電池

130	電接地
132	功能性裝置
134	外部電源
140	充電-放電電路
142	連接偵測電路
144	充電開關
146	放電開關
148	放電開關
160	電池
162	處理器
164	電接地
166	外部電源
168	裝置負載
170	耗散負載

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： 100110 446

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01)

※申請日： 100.3.25

※IPC 分類：H01M 4/133 (2010.01)

H01M 10/44 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

高電壓電池形成方案及供合意之長期循環效能的充電及放電控制方法

HIGH VOLTAGE BATTERY FORMATION PROTOCOLS AND
CONTROL OF CHARGING AND DISCHARGING FOR DESIRABLE
LONG TERM CYCLING PERFORMANCE

二、中文發明摘要：

藉由使用似乎形成用於後續循環之一較穩定結構之一形成步驟並經由對充電-放電循環之經改良管理來實現高電壓鋰離子電池之經改良循環。特定而言，可在經由充電至電池之指定操作電壓完全啟動該電池之前以一較低電壓來實施對電池之形成充電。關於電池之充電及放電之管理，已發現對於所關注富含鋰之高電壓組合物，一較深放電可在較大數目個循環下保持循環容量。電池管理可經設計以利用藉助對電池之較深放電所獲得之經改良循環容量。

三、英文發明摘要：

Improved cycling of high voltage lithium ion batteries is accomplished through the use of a formation step that seems to form a more stable structure for subsequent cycling and through the improved management of the charge-discharge cycling. In particular, the formation charge for the battery can be performed at a lower voltage prior to full activation of the battery through a charge to the specified operational voltage of the battery. With respect to management of the charging and discharging of the battery, it has been discovered that for the lithium rich high voltage compositions of interest that a deeper discharge can preserve the cycling capacity at a greater number of cycles. Battery management can be designed to exploit the improved cycling capacity obtained with deeper discharges of the battery.

七、申請專利範圍：

1. 一種鋰離子電池，其包含：
 - 一正電極，其包含一鋰嵌入組合物；
 - 一負電極，其包含一鋰嵌入/合金組合物，其中在一啟動循環之後，該負電極展現如在一差示掃描熱量評估中參考一開始溫度所測得達至少130°C之一相穩定性；
 - 一分離件，其位於該正電極與該負電極之間；及
 - 一電解質，其包含鋰離子。
2. 如請求項1之鋰離子電池，其中該負電極包含一基於碳之負電極活性材料。
3. 如請求項1之鋰離子電池，其中該負電極包含石墨碳。
4. 如請求項1之鋰離子電池，其中該正電極包含一富含鋰之金屬氧化物。
5. 如請求項1之鋰離子電池，其中該負電極展現自約135°C至約155°C之一相穩定性。
6. 如請求項1之鋰離子電池，其中該啟動循環包含充電至一至少約4.425伏之電壓。
7. 一種用於首先對二次電池充電之方法，該二次電池包含一包含一鋰嵌入組合物之正電極、一包含元素碳之負電極、一位於該等電極之間的分離件及一包含鋰離子之電解質，該方法包含：
 - 對該電池實施至不大於約4.3伏之一電壓之一第一充電；
 - 在完成該第一充電之後，將該電池保持在一開路下達

至少約12小時休止期之時間週期；及

在完成該休止期之後，實施至一至少約4.35伏之電壓之一第二充電。

8. 如請求項7之方法，其中在自約15°C至約75°C之一溫度下該休止期為至少約1天。
9. 如請求項7之方法，其中在自約18°C至約55°C之一溫度下該休止期為至少約2天。
10. 如請求項7之方法，其中實施該第一充電至不大於約4.25伏之一電壓。
11. 如請求項7之方法，其中實施該第二充電至至少約4.4伏之一電壓。
12. 如請求項7之方法，其進一步包含在該第二充電之後將該電池放電至不大於約2.5伏之一電壓。
13. 如請求項7之方法，其中該第一充電係以一恆定電流實施且該第二充電係以一恆定電壓實施。
14. 如請求項13之方法，其進一步包含在該第一充電之後且在該將該電池保持在一開路下之前實施之一第三充電，其中該第三充電係在室溫下以低於4.3伏之一恆定電壓下實施達至少1小時。
15. 如請求項7之方法，其中該正電極之該鋰嵌入組合物包含大致由式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{M}^\delta\text{O}_2$ 表示之一化合物，其中 x 介於自約0.05至約0.25之範圍， α 介於自約0.1至約0.4之範圍， β 介於自約0.4至約0.65之範圍， γ 介於自約0.05至約0.35之範圍，且 δ 介於自約0至約0.1之範圍，且其中 M^δ

為 Mg、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb 或其組合。

16. 如請求項 7 之方法，其中該正電極之該鋰嵌入組合物包括大致由式 $x \text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 表示之一化合物，其中 M 表示具有 +3 之一平均價數之一種或多種金屬離子且 M' 表示具有 +4 之一平均價數之一種或多種金屬離子且 $0 < x < 1$ 。
17. 如請求項 7 之方法，其中該電解質包含碳酸乙二酯溶劑。
18. 一種電池管理系統，其包含一監視電路、一充電-放電電路及一處理器，其中該監視電路可操作地連接至一鋰離子電池，該鋰離子電池包含一包含一鋰嵌入組合物之正電極、一包含元素碳之負電極、一位於該等電極之間的分離件及一包含鋰離子之電解質，且其中該處理器係經程式化以控制該電池充電至一至少約 4.35 伏之電壓並在每 150 個循環中之至少一個循環下將該電池放電至不大於約 2.25 伏之一值。
19. 如請求項 18 之電池管理系統，其中該處理器指示該充電-放電電路在每 50 個循環中之至少 1 個循環將該電池放電至不大於約 2.25 伏之一電壓值。
20. 如請求項 18 之電池管理系統，其中該程式化以控制在每 150 個循環中之至少一個循環內將該電池放電至不大於約 2.05 伏之一電壓值。
21. 如請求項 18 之電池管理系統，其中該電池控制系統係由

該電池供電之一電子裝置之一組件且該放電至不大於約2.25伏之一值係在關斷該電子裝置之主要組件之電力時實施。

22. 如請求項21之電池管理系統，其中該電子裝置包含一行動通信裝置。
23. 如請求項21之電池管理系統，其中該電子裝置包含一可攜式計算裝置。
24. 如請求項21之電池管理系統，其中該電子裝置包含一車輛。
25. 如請求項18之電池管理系統，其中該電池控制系統係由該電池供電之一電子裝置之一組件且該放電至不大於約2.25伏之一值係在該裝置連接至一外部電源供應器時實施，其中該放電係在一充電步驟之前實施。
26. 如請求項18之電池管理系統，其中該正電極之該鋰嵌入組合物包含大致由式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{M}^\delta\text{O}_2$ 表示之一化合物，其中x介於自約0.05至約0.25之範圍， α 介於自約0.1至約0.4之範圍， β 介於自約0.4至約0.65之範圍， γ 介於自約0.05至約0.35之範圍，且 δ 介於自約0至約0.1之範圍，且其中 M^δ 為Mg、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb或其組合。
27. 一種電池控制系統，其包含一監視電路、一充電-放電電路及一處理器，其中該監視電路可操作地連接至一鋰離子電池，該鋰離子電池包含一包含一鋰嵌入組合物之正電極、一包含元素碳之負電極、一位於該等電極之間的

分離件及一包含鋰離子之電解質，且其中該處理器係經程式化以在由電池供電之一相關聯電裝置連接至一外部電源供應器時經由連接至不同於該裝置之電路之一放電負載將該電池放電至不大於約2.25伏之一電壓，並隨後將該電池充電至至少約4.35伏之一電壓。

28. 一種用於使二次電池循環之方法，該二次電池包含一包含一鋰嵌入組合物之正電極、一包含元素碳之負電極、一位於該等電極之間的分離件及一包含鋰離子之電解質，該方法包含：

在第20個充電-放電循環之後，在一個或多個循環內將該電池放電至不大於約2.25伏之一電壓以增加該電池之容量。

29. 如請求項28之方法，其中實施該電池之該放電至不大於約2.1伏之一電壓。
30. 如請求項28之方法，其中在該電池之每100個循環中之至少兩個或兩個以上之循環內將該電池放電至不大於約2.25伏之一電壓。
31. 如請求項28之方法，其中該電池供電給一電子裝置且該放電至不大於約2.25伏之一值係在關斷該電子裝置之主要組件之電力時實施。
32. 如請求項31之方法，其中該電子裝置包含一車輛。
33. 如請求項28之方法，其中該正電極之該鋰嵌入組合物包含大致由式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{M}^\delta\text{O}_2$ 表示之一化合物，其中 x 介於自約0.05至約0.25之範圍， α 介於自約0.1至約0.4之

範圍， β 介於自約0.4至約0.65之範圍， γ 介於自約0.05至約0.35之範圍，且 δ 介於自約0至約0.1之範圍，且其中M''為Mg、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb或其組合。

八、圖式：

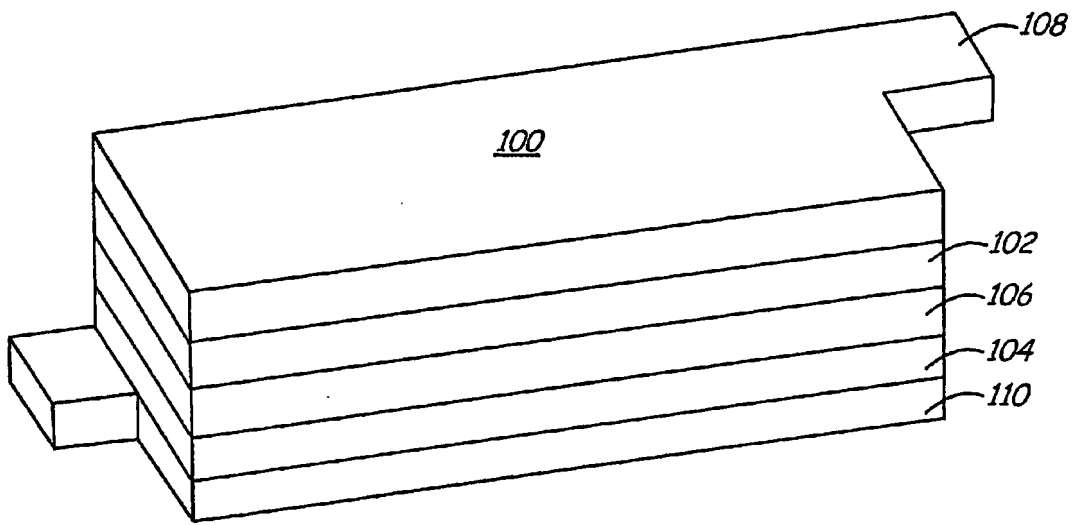


圖 1

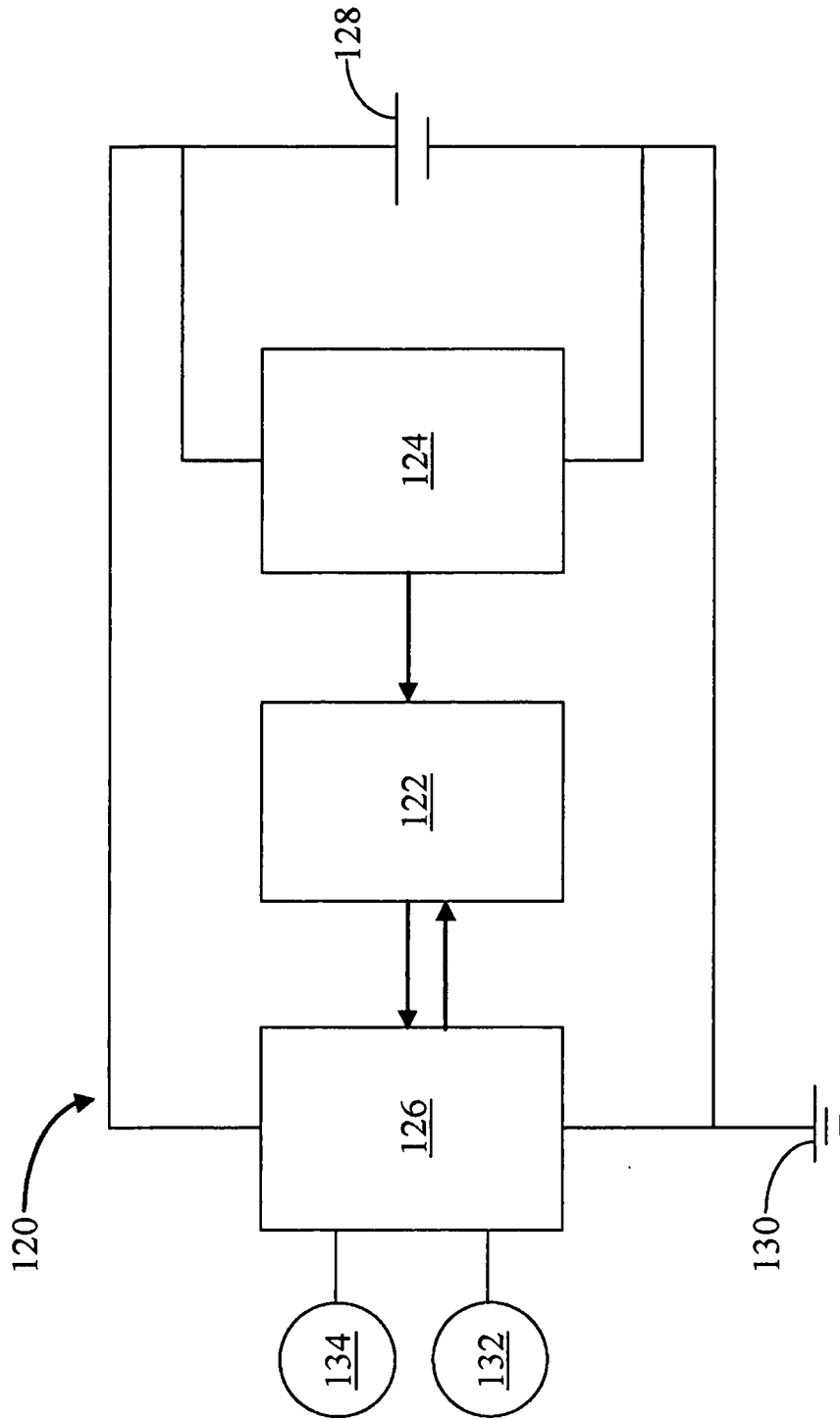


圖 2

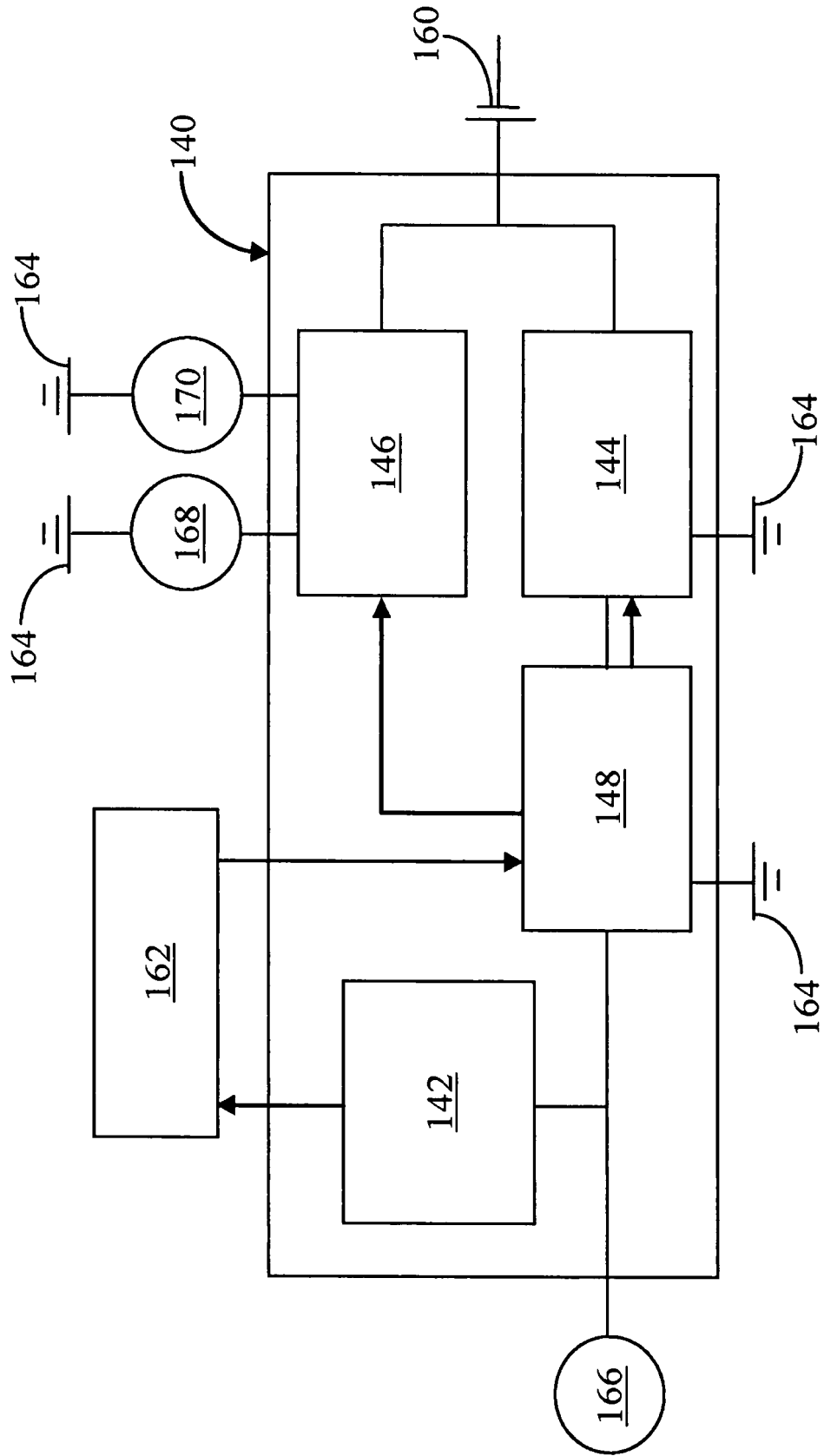


圖 3

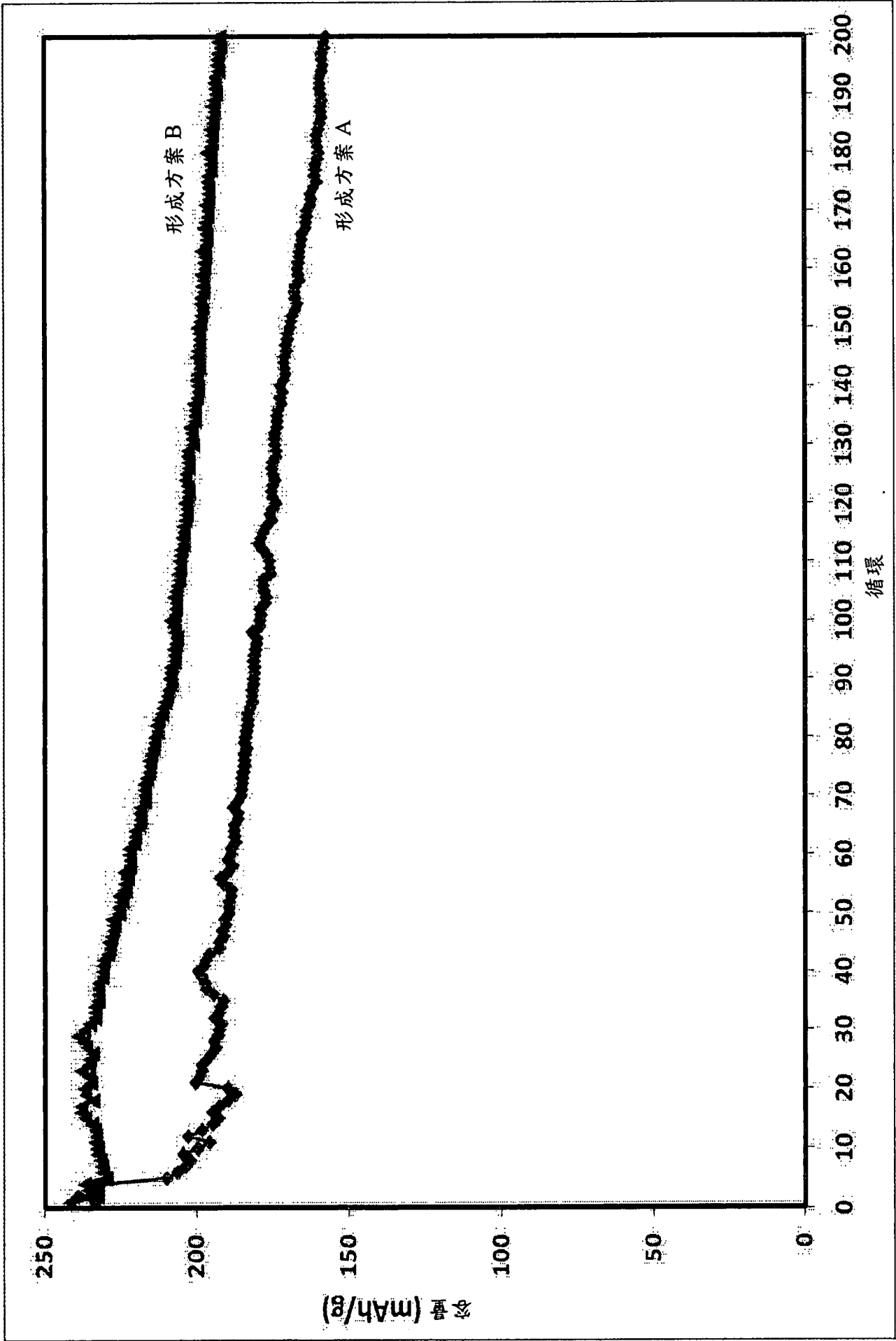


圖 4

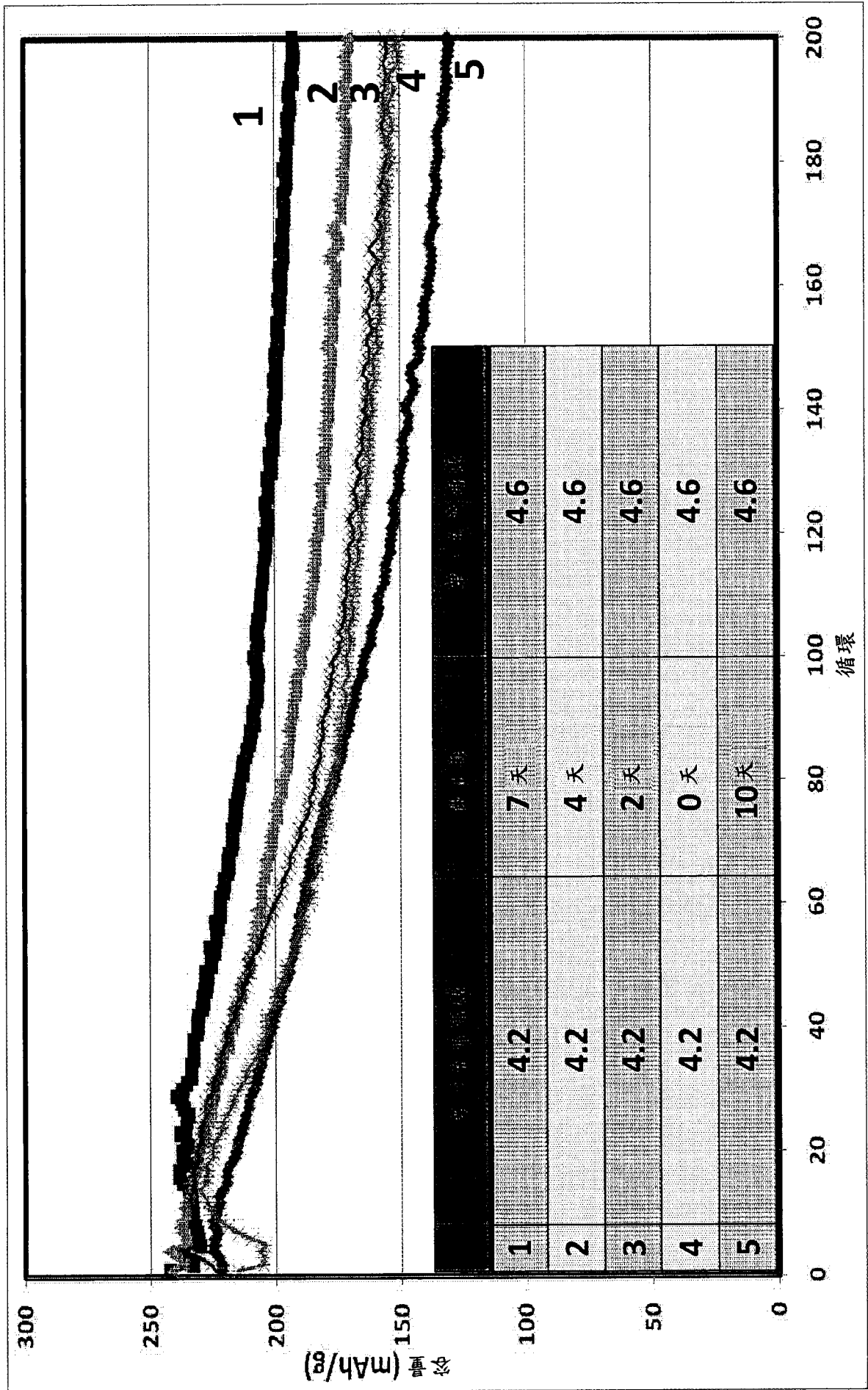
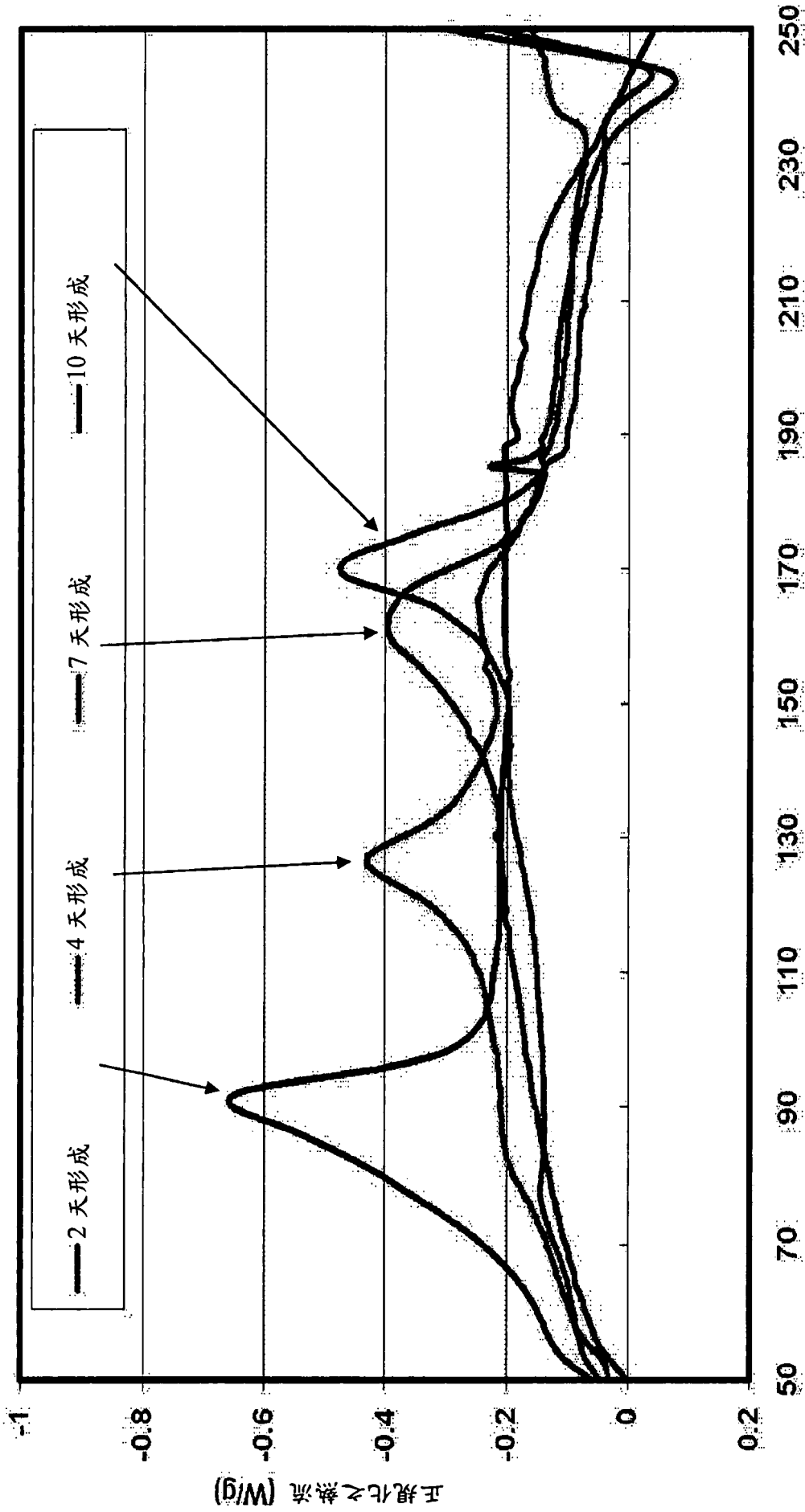


圖 5



溫度 (°C)

圖 6

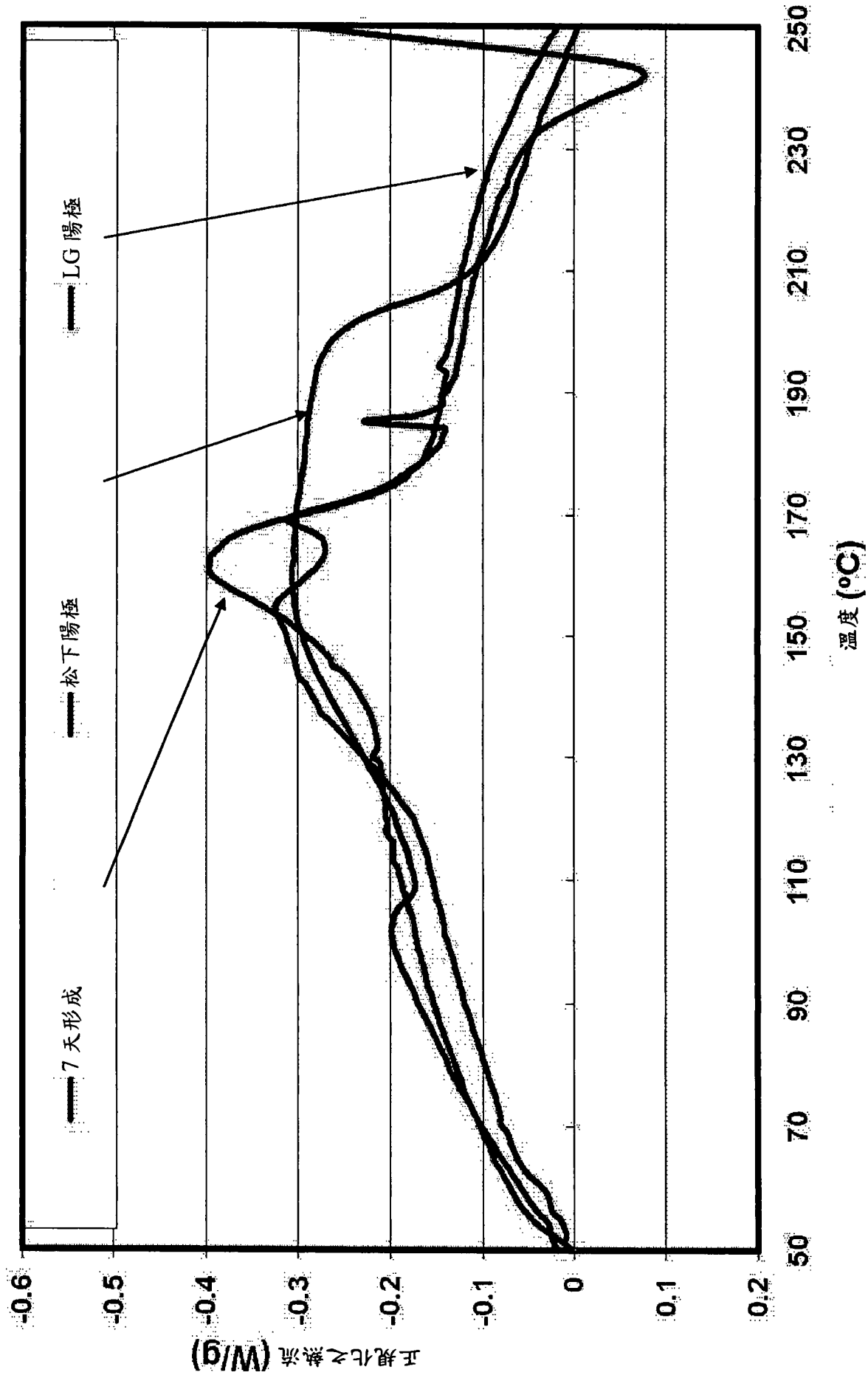


圖 7

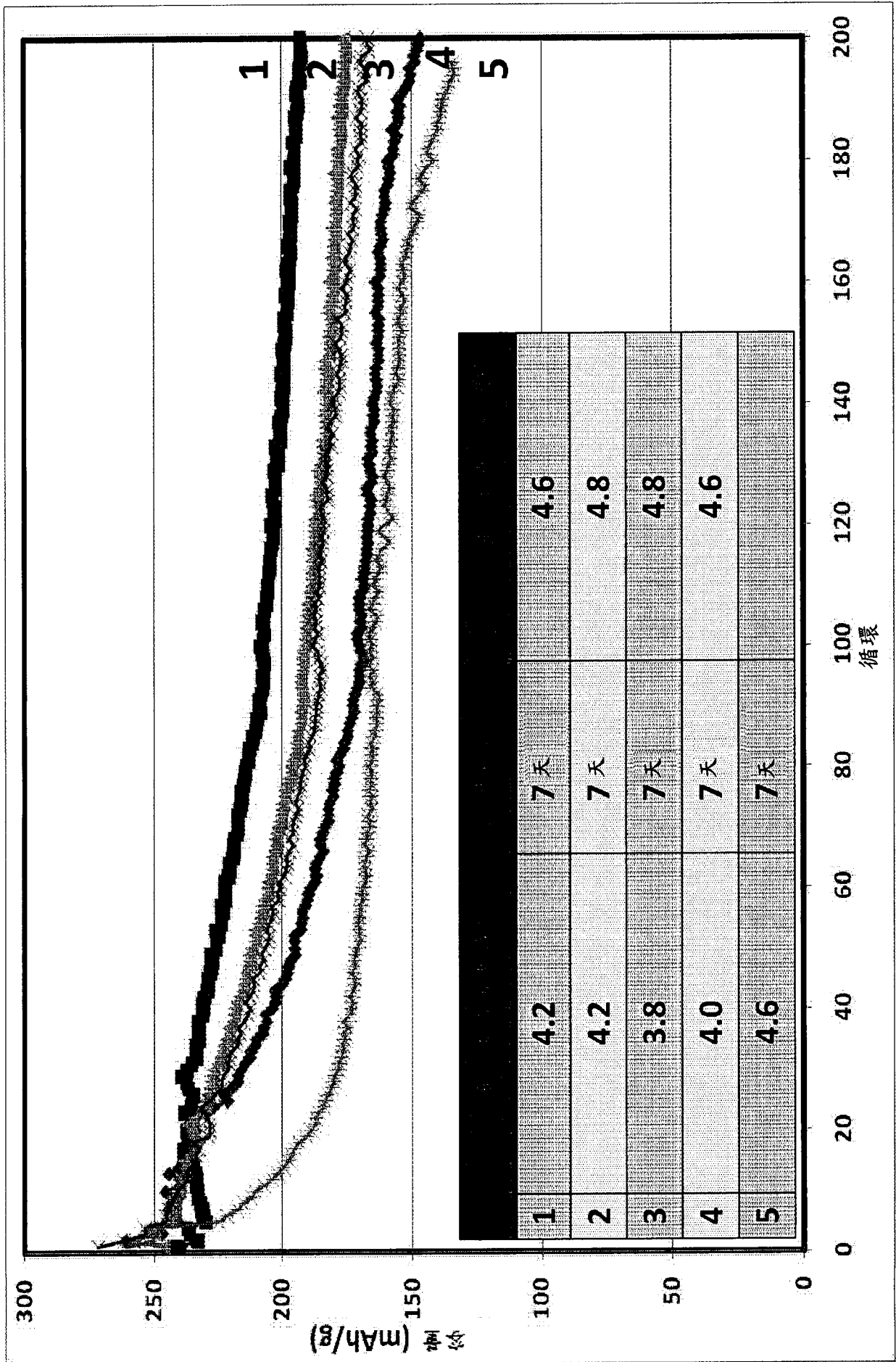


圖 8

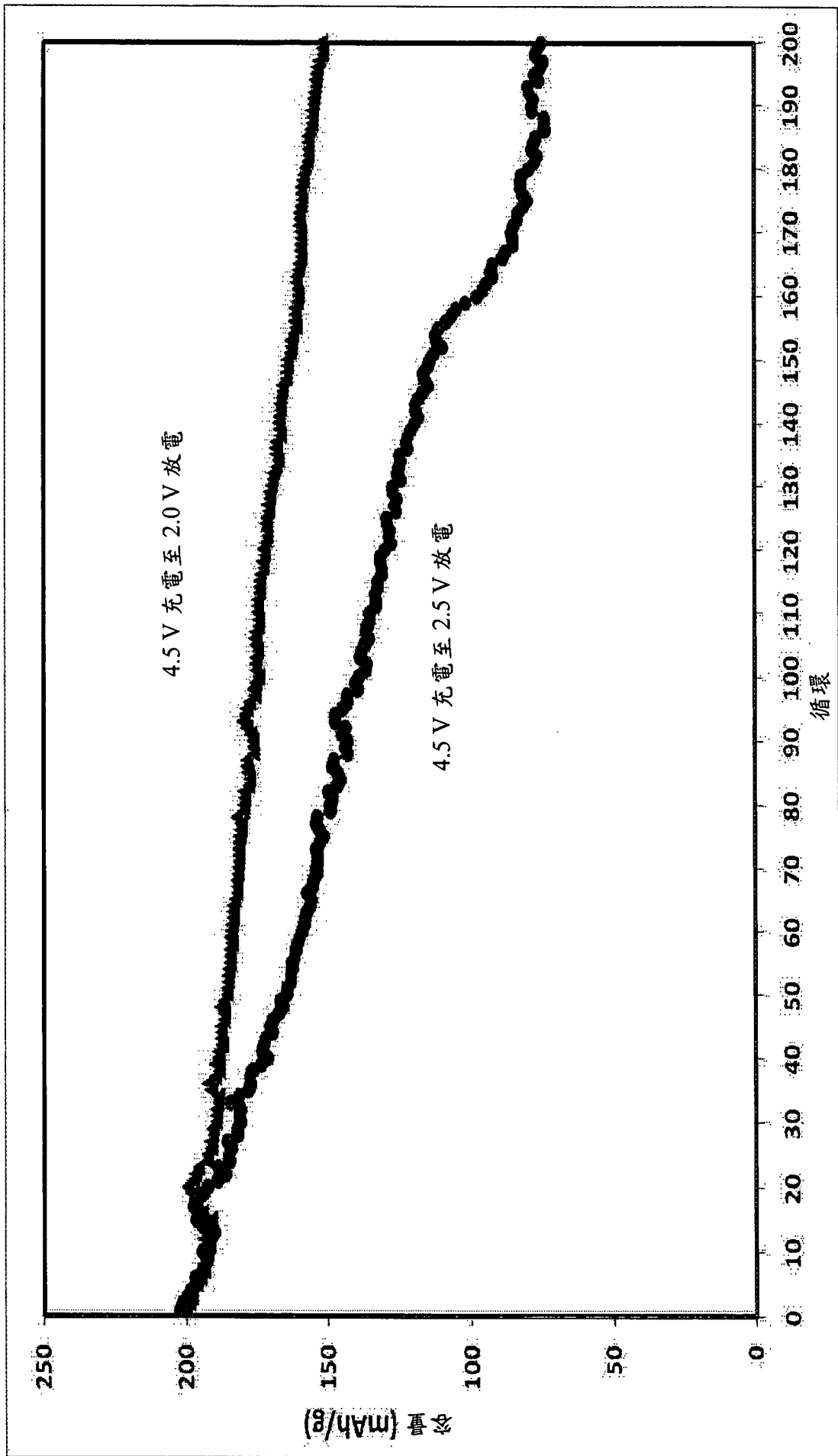


圖 9

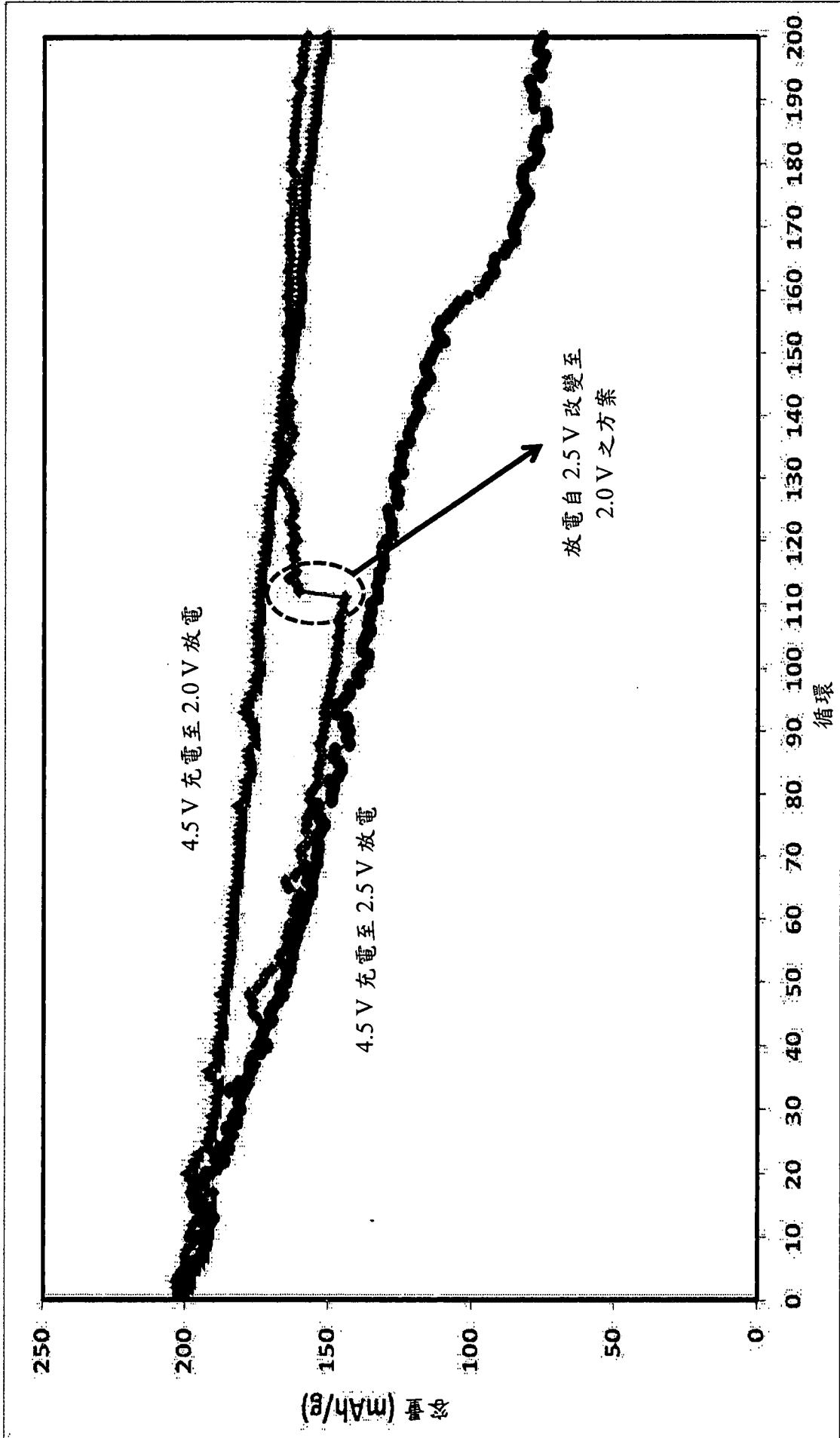


圖 10

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(4)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)